報 文

コバルト(II) 接触分析に利用されるヒドロキシナフトール ブルー分解反応に及ぼす温度の影響

渡辺 邦洋^{®*}, 崎山真奈美^{*}, 中台 文夫^{*}, 板垣 昌幸^{*}

Effect of temperature on the decomposition reaction of hydroxy naphthol blue
in the presence of cobalt(II) and hydrogen peroxide

Kunihiro WATANABE, Manami SAKIYAMA, Fumio NAKADAI and Masayuki ITAGAKI^{*}

^{*}Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
2641, Noda-shi, Chiba 278-8510

(Received 6 October 1998, Accepted 5 December 1998)

Hydroxy naphthol blue (HNB) has been a well-known reagent for Mn(II) catalytic analysis, and decomposes with only Mn(II) in the presence of hydrogen peroxide. When tiron is used as an activator, HNB is available for the determination of a trace amount of cobalt(II). By investigating the determination conditions for cobalt(II), it was found that the reaction rate of HNB decomposition decreased with increasing temperature above 25°C. The interesting effect of the temperature on the decomposition reaction was investigated by spectrometry. Azo dyes, like HNB, were decomposed by the hydroxy radical obtained with cobalt(II) and hydrogen peroxide. The behavior of tiron as an activator was to suppress the formation of the Co : HNB = 1 : 2 complex, which acts as an inert intermediate relating to hydroxy radical formation. The active intermediate was estimated to be a Co(II) : HNB = 1 : 1 complex containing the tiron. High temperature accelerated the formation of a 1 : 2 complex. As a result, the rate of the decomposition reaction decreased above 25°C. The formation of an inert Co complex explained the decrease in the reaction rate under a high concentration of HNB. The complex ratio was determined by the molar-ratio method. The shape of the spectrum on the Co : HNB = 1 : 2 complex was different from those of the Mn and Cu complexes. A calculation using ZINDO showed the structure of Co : HNB = 1 : 2 complex. HNB's has connected with cobalt(II) at a large twisted angle, respectively.

Keywords : hydroxy naphthol blue; cobalt complex; effect of temperature; tiron; catalytic analysis.

1 緒 言

化学工業の発展に伴って原材料及び製品中の微量成分

分析に対する要求は感度, 精度においてますます厳しさを増している. そのような中で ppt レベルの超微量分析が容易に行えることから, 化学発光分析を含めた接触分析法が注目されている¹⁾. 接触分析法は反応速度を測定し分析する方法で, 古くより高感度で知られているが,

^{*} 東京理科大学理工学部工業化学科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

十分な再現性を得るためには分析条件の厳密なコントロールが必要である。特に温度の影響は著しく、高温になるほど反応速度が増大するのが一般的である。したがって、高温での測定は感度の増大をもたらすことから望ましいことであるが、通常はコントロールのしやすさから、室温より5℃程度高い20～30℃で行われる。著者らは既報でヒドロキシナフトールブルー(HNB)によるCo(II)分析法を報告した²⁾。このHNBはMn(II)の特異的接触分析試薬であるが、アクチベーターとしてタイロンが存在すると高感度であり、かつ選択的Co(II)の分析試薬に変化する。その興味あるタイロンの挙動を検討する中で本反応系では高温になるに従い反応速度は減少し、通常とは異なることを見いだした。HNBはアゾ基を含む三座配位子であり、代表的発色試薬である。したがって、多くのアゾ化合物のラジカル分解反応を利用する分析法で、このように温度係数が負になることが予想される。

しかしHNBと同様な温度の影響を示すものは3-(2-ヒドロキシフェニルアゾ)ピリジン-2,6-ジオールがMn(II)定量時に³⁾、またCo(II)共存下でのスチルバゾの接触酸化反応で見られるなど極少数である⁴⁾。一方、温度の上昇によって反応速度が増大する一般の反応は言うまでもなく多く、実際の測定でも60～70℃で行われる例も見られる⁵⁾。温度の効果は同じHNBであっても、Mn(II)定量時にはCo(II)の場合と逆になり⁶⁾、金属イオン種による差異も見られ、その現象に対する解明はなされていない。接触分析法はその詳細な反応機構が明らかにされている例は少なく、そのことが接触分析法を系統的に研究し、開発、発展させていくことへの障害になっている⁷⁾。そこで、本研究では超微量分析法として利用されるアゾ化合物分解反応に関し有益な知見を与える現象として、この温度の影響をとらえ検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

HNB: 同仁化学製の2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3,6-ナフタレン-ジスルホン酸三ナトリウム塩を再蒸留水で溶解したものを使用した。

緩衝液: 同仁化学製の*N*-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸(CAPS)を再蒸留水で溶解し使用した。

タイロン: 同仁化学製の1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,5-ジスルホン酸二ナトリウム塩、一水塩を再蒸留水に溶解し使用した。

水酸化ナトリウム: 和光純薬製の試薬特級NaOHを

再蒸留水で溶解したものを使用した。

塩酸: 和光純薬製の有害金属測定用HClを再蒸留水で希釈したものをを用いた。

過酸化水素: 三菱瓦斯化学製の試薬特級過酸化水素水を再蒸留水で希釈したものをを用いた。

Co(II)標準溶液: 和光純薬製の原子吸光分析用Co(1000 ppm)を再蒸留水で希釈して使用した。

phen: 和光純薬製の試薬特級1,10-フェナントロリン一水塩を再蒸留水で溶解したものをを用いた。

その他の試薬は市販の特級試薬を使用した。

2.2 装 置

吸光度の測定には島津製作所製自記分光光度計UV-2100Sを、pHメーターは東亜電波製HM-20E型を、恒温槽にはタイテックサーモミンスターDx-100(精度±0.02～0.08℃)を使用した。ZINDOによる計算はソニーテクトロニクス製のCACheシステムを使用した。

2.3 基本操作

見掛けの反応速度定数 $\ln(A_1/A_5)$ を求めるための操作は次のように行った。HNB 1 ml, Co(II) 試料溶液 10 ml, 緩衝剤(CAPS) 5 ml, タイロン 2.5 mlを含む溶液のpHを水酸化ナトリウム溶液で調整し、再蒸留水で全量を25 mlとする。これをマグネチックスターラーでかくはんしながら恒温槽中で25℃とした。その溶液に、25℃の過酸化水素溶液1 mlを添加し退色反応を開始させた。吸収極大波長650 nmにおける1分と5分後の吸光度 A_1 , A_5 を測定した。Fig. 1～9に示した試薬濃度は最終濃度(正確には全量を25 mlとして計算)をもって示した。また、Fig. 2はフロー法により測定した。

2.4 基本反応

HNBの分解はヒドロキシルラジカル又はヒドロペルオキシラジカルによって攻撃され、分解すると言われている。Co(II)共存下でのラジカル生成は次に示すFenton反応による⁸⁾。

この CoOH^{2+} が解離した OOH^- と反応し還元され再生されるとともに $\cdot\text{OOH}$ を生成する⁹⁾。この式(1)において、HNB共存下ではCoとHNBが反応し、更にアクチベーターが関与してラジカル生成を促進する¹⁰⁾。このラジカルによる分解反応を利用する分析原理は、分解速

Fig. 1 Effect of temperature on $\ln(A_1/A_5)$
HNB: 2.4×10^{-5} M; CAPS: 5.0×10^{-2} M; Tiron: 3.0×10^{-3} M; H_2O_2 : 0.48%; pH: 10.8; Wavelength: 650 nm; ○: Blank; ●: Co(II) 12 ppb

度が HNB の擬一次反応に従うとする速度式から導かれた式(2)による。

$$\ln(A_0/A_t) = kt \quad (2)$$

ここで A_0 は HNB の初期濃度に相当する吸光度, A_t は t 時間後の吸光度であり, k は速度定数である。 k は分析化学種である触媒の Co(II) 濃度の関数となる。したがって, k を求め作成した検量線より, Co(II) 濃度を求めることができる。実験では t を一定とし, kt の値をもって分解速度の評価を行った。

3 結果及び考察

3.1 HNB 分解反応に対する温度の影響

HNB は Mn(II) の特異的接触分析試薬として知られている。Mn(II) の接触分析においては, アクチベーターは不要で, 温度の上昇に伴いその反応速度も大きくなる⁶⁾。一方, Co(II) の場合は, 既報で示したように²⁾, アクチベーターとしてタイロン又は phen を必要とする。アクチベーターには種々のキレート試薬が効果を発揮するが, 本反応系ではタイロンと phen が著しく, 更に Fig. 1 に示したように, 本来反応温度の上昇とともに上昇する反応速度定数が, 25°C 付近で増加から減少に転ずる。この反応速度定数が温度の上昇に伴って減少するという現象は, 先に述べたようにスチルバゾの接触

Fig. 2 Effect of temperature on the absorbance of HNB in the presence of Co(II)

HNB: 5.0×10^{-5} M; CAPS: 5.0×10^{-2} M; Tiron: 6.0×10^{-3} M; pH: 10.8; Wavelength: 650 nm; Co(II): 1.5 ppm; Temp.: ① 15°C, ② 25°C, ③ 35°C, ④ 45°C, ⑤ 55°C

酸化反応などにも見られる⁴⁾。しかし, 一般的な現象ではなく, そのメカニズムについても明らかにされていない。この興味ある現象のメカニズムが明らかになれば高感度接触分析の開発指針が得られるものと期待される。そこで, このメカニズムの解明のため次の実験を行った。

指示反応である HNB の分解反応と, ラジカル生成に関与すると考えられる Co-HNB 錯体の生成反応は, 対応しているかどうかを確認した。つまり温度を変化させ Co-HNB 錯体の生成速度を示す吸光度変化を測定した (Fig. 2)。過酸化水素の共存しない条件下で, 650 nm の吸光度の減少速度は Co と HNB の錯体の生成速度を示している。この錯体の生成の様子は後述 (3.4) するが, 接触分析に利用される ppb レベルの Co ではなく, 吸光度によって検出するために 1.5 ppm という高濃度の Co を使用した。したがって分析に利用される条件とは異なり, 間接的結果ではあるが, Fig. 2 から見る限り, 高温により Co-HNB 錯体の生成速度が減少することはない。また, 既報で示したようにタイロンが共存しない場合は Co-HNB 錯体の生成が極めて速く²⁾, Fig. 2 に見られる 55°C の結果と同じような曲線が得られている。以上の結果より, タイロン共存下で生成する Co-HNB 錯体は 2 種以上の存在が予想され, 少なくともラジカル生成を促進する Co-HNB (1:1 錯体) と, 不活性な $Co-(HNB)_2$ (1:2) 錯体が存在する。この $Co-(HNB)_2$ 錯体の生成を抑制する役割を果たしているのがタイロンであり, 高温になると不活性錯体 $Co-(HNB)_2$

Fig. 3 Effect of temperature on $\ln(A_1/A_5)$
 HNB: 2.4×10^{-5} M; CAPS: 5.0×10^{-2} M; 1,10-phen: 5.0×10^{-4} M; H_2O_2 : 0.48%; pH: 10.8; Wavelength: 650 nm; ○: Blank; ●: Co(II) 12 ppb

の生成が促進されると考えられる。一方、タイロン以外で HNB に対して著しい効果を示す、もう一つのアクチベーターである phen を使用した温度の影響を Fig. 3 に示した。タイロンをアクチベーターとしたときと異なり、温度の上昇に伴う反応速度の減少は見られなかった。しかし、phen には多量の不純物が含まれており（高い空試験値）、ネット値を見る限り高温では減少しているように見える。従って phen の役割もタイロンと同じであると考えられる。そこでタイロンの場合と同様に 650 nm の吸光度減少速度を測定したが、タイロンのような $Co \cdot (HNB)_2$ 錯体の生成速度を抑制する明確な結果は得られなかった。

3.2 HNB 濃度の影響

本反応系が擬一次反応式に従うならば、 $\ln(A_1/A_5)$ の値は HNB 濃度に左右されず一定となる。タイロンをアクチベーターとしたときには一定とならず、擬一次反応式は成立しなかった。そこでタイロンとの差異を期待してアクチベーターとして phen を使用したときの、HNB 濃度の影響を調べた。しかし、タイロン同様、phen においても全く同じ傾向が見られ、HNB 濃度の増加に従って反応速度定数が減少した (Fig. 4)。この擬一次反応に従わない理由は HNB の濃度が増大することにより、Co, HNB の反応が進み $Co \cdot (HNB)_2$ 錯体が生じ、ラジカル分解反応速度が減少したためと考えられ

Fig. 4 Effect of HNB concentration on $\ln(A_1/A_5)$
 CAPS: 5.0×10^{-2} M; 1,10-phen: 5.0×10^{-4} M; H_2O_2 : 0.48%; pH: 10.8; Temp.: 25°C; Wavelength: 650 nm; ○: Blank; ●: Co(II) 12 ppb

る。すなわちタイロン共存下と同様の反応である。ところで Mn(II) においては、HNB はアクチベーターを必要とせずに接触分解反応が進行する。Mn(II) の場合には後述するが 1 : 1 錯体だけが生成し、 $Mn(II) \cdot (HNB)_2$ 生成の反応を遅らせる必要がない。従って、Mn(II) における HNB の濃度の効果は Co(II) と異なったものが得られると予想される。そこで Co(II) の場合との差異を確認するために、Co と同様に HNB 濃度の影響を調べた。結果を Fig. 5 に示す。予想されたとおり、Mn(II) に対する HNB 濃度は見掛けの速度定数に影響せず擬一次反応に従い、特別なアクチベーターを必要としないことと一致した。

また、Co の接触分析でその分解反応が HNB の擬一次反応と見なせないことは、検量線の直線性に関する重要な問題である。通常擬一次式に従わない場合は検量線の直線性は失われる。しかし、既報に述べたように本反応系では広い範囲で検量線は直線性を示した。このことは HNB に関しては一次であるが、Co 濃度が変化し、その変化量は HNB の初期濃度に依存することが推定される。つまり、一部の Co がラジカル生成に関与しない錯体に変化することを示している。

3.3 錯体組成

ラジカル生成反応に関与しない不活性な錯体が、 $Co : HNB = 1 : 2$ の組成を持つことは前述の結果から推定される。また、Fig. 2 の結果でも $Co : HNB = 1 : 1$

Fig. 5 Effect of HNB concentration on $\ln(A_1/A_5)$
CAPS: 5.0×10^{-2} M; H_2O_2 : 0.48%; pH: 10.8;
Temp.: 25°C; Wavelength: 650 nm; ○: Blank; ●: Mn(II) 12 ppb

Fig. 7 Determination of the Mn complex composition by mole ratio method
Mn(II): 1.15 ppm; CAPS: 5.0×10^{-2} M; pH: 10.0;
Temp.: 25°C; Wavelength: 458 nm

Fig. 6 Determination of the Co complex composition by mole ratio method
Co(II): 1.15 ppm; CAPS: 5.0×10^{-2} M; pH: 10.0;
Temp.: 25°C; Wavelength: ○, 470 nm; ●, 530 nm

の組成は非平衡状態で存在すると推定されるのみで、その組成の確認は困難である。ただ、Co とタイロンの錯体はよく知られており¹¹⁾、また Co と HNB の錯体の最終生成物が 1:2 錯体であれば、中間体であるアクチベーターを含む 1:1 錯体の存在は疑う余地はない。そこ

で最終生成物の組成をモル比法により検討した。結果を Fig. 6(a), 7 に示す。HNB と金属の錯体組成は Sugawara らにより詳細に検討されており、特に銅錯体は 1:1 であり、ヒドロキシルラジカルで分解されないことを報告している¹²⁾。Cu-HNB 以外においても類似の金属キレートを生成するアゾ化合物の錯体組成は 1:1 であることも示している。そこで銅イオン標準溶液を用いて HNB の試薬純度を確認 (71%) し、補正した HNB 濃度を用いてモル比法を適用した結果は、Mn(II) の場合 1:1.25 = Mn(II) : HNB であり (Fig. 7), Co では 1:1.20 = Co : HNB の結果を得た [Fig. 6(a)]。この結果は予想された組成と Mn(II) では一致し、Co(II) では異なっている。測定波長は生成錯体のものと考えられ、かつ高感度に測定可能な波長として Co(II) では 530, Mn(II) では 458 nm を使用している。650 nm 付近で測定すれば Fig. 6, 7 に示した縦軸に当たる吸光度は負になり、図の様子は著しく変化する。Fig. 8, 9 は、Co(II), Mn(II) 錯体のスペクトルを HNB 濃度を变化させ、試薬空試験液対照として測定した結果である。Co(II) と Mn(II) で大きく異なっていることが分かる。そこでこのスペクトルの差が何を意味するか次に検討した。

3・4 Co(II)-HNB のスペクトル

pH 10.8 における HNB の吸収極大波長が 650 nm で

Fig. 8 Spectra of HNB in the presence of Co(II)
CAPS: 5.0×10^{-2} M; Co(II): 1.15 ppm; pH: 10.0;
Temp.: 25°C; Ref.: HNB solution; Standing time:
15 min; HNB: ① 5.0×10^{-6} , ② 1.5×10^{-5} , ③ 2.5×10^{-5} ,
④ 3.5×10^{-5} , ⑤ 6.0×10^{-5} , ⑥ 7.5×10^{-5} , ⑦
 1.0×10^{-4} M

Fig. 9 Spectra of HNB in the presence of Mn(II)
CAPS: 5.0×10^{-2} M; Mn(II): 1.15 ppm; pH: 10.0;
Temp.: 25°C; Ref.: HNB solution; Standing time:
15 min; HNB: ① 5.0×10^{-6} , ② 2.5×10^{-5} , ③ 5.0×10^{-5} ,
④ 7.5×10^{-5} , ⑤ 1.0×10^{-4} M

あり、Mn-HNB系では生成錯体の吸収スペクトルはブルーシフトするため、錯体生成に従って650 nm付近の吸収が減少する。同時に420から500 nmに吸収が現れるのは、生成錯体のものである (Fig. 9)。これらのスペクトル変化は、520 nm付近に等吸収点を持ち、Mn(II)とHNBが1:1錯体を形成したことを示唆している。この結果はモル比法のものとも一致している。また、このスペクトル変化の様子はCu(II)-HNBの場合と同様であり、この点からも1:1錯体生成を支持して

Co(HNB)₂ complex

Mn-HNB complex

Cu-HNB complex

Fig. 10 Structures of metal-HNB complexes calculated by ZINDO

いる。

これに対し、Fig. 8のCo(II)-HNB系ではHNBの濃度によって、スペクトルの変化する様子が異なっている。650 nm付近で吸収が減少し、440から560 nmに吸収が現れるのは同じであるが、Mn(II)-HNB錯体と異なり、低濃度のHNBで現れた等吸収点不明りようになっている。このようなスペクトルの変化は複数の錯体生成を意味し、1:1錯体から始まり、1:2錯体を生成していくことが推定される。Fig. 6(a)に示したモル比法の結果は測定波長が530 nmであり、1:1錯体の吸収が主として現れるところである。また、470 nmでの測定であれば1:2の結果が得られるものと考えられる。そこでFig. 6(b)に470 nmの結果を示した。これらの

結果は Co-HNB が 1:2 錯体を生成することを示している。しかし、生成錯体のモル吸光係数はそれぞれの最適波長においてもほぼ同一の値である。通常、1:1 錯体と 1:2 錯体でのモル吸光係数は 2 倍程度の違いが見られる¹³⁾。そこでこの Co-HNB 錯体の異常が何に起因しているのか次に検討した。

3.5 金属錯体の構造

同一の配位子であっても、金属キレート錯体に変化した場合、金属の電子配置の影響を受けることは言うまでもないが、生成錯体の構造により大きく影響される。そこで CAChe ワークシステムで ZINDO によりその構造について計算より求めた (Fig. 10)。計算は Mn(II), Cu(II) は 1:1 錯体について行った。Co(II) は 1:2 錯体について計算した。Mn(II), Cu(II) の 1:1 錯体は類似の構造を示している。一方、Co では HNB は 1:1 錯体に見られる平面構造とは異なり、図に示すように大きく折れ曲がっている。1:2 錯体のこの折れ曲がった HNB の配位の仕方が異常なモル吸光係数を示す原因であり、またモル比法、吸収スペクトルにおいても通常では見られない興味ある現象を示す原因と考えられる。水溶液中では得られないが、試みに 1:2 錯体の構造について計算した結果は、Mn(II) は平面の HNB が互いに直角に Mn(II) を通して結合した構造であり、Cu(II) は Z 軸が延びひずんだ形で Co(II) 錯体に類似した構造で HNB は結合していた。

Co : HNB = 1 : 2 錯体はラジカル生成反応に不活性で、接触分析には不都合な錯体である。25℃ を境に高温になるとこの 1:2 錯体生成が促進され、ラジカル分解反応の速度定数に対し負の温度効果を示す。また、負

の温度効果を示さない Mn(II) 錯体の組成は 1:1 であった。Co(II) の 1:2 錯体構造は ZINDO による計算結果では HNB が折れ曲がった状態で Co(II) と結合していた。更にモル比法において測定波長が異なることにより、結果が異なる例を示した。

(1998 年 3 月, 日本化学会)
第 74 春季年会で一部発表

文 献

- 1) 渡辺邦洋: 色材, **70**, 724 (1997).
- 2) 渡辺邦洋, 中台文夫, 崎山真奈美, 山口和映, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 231 (1999).
- 3) P. Tarin, M. Blanco: *Analyst* (London), **113**, 433 (1988).
- 4) 出口俊雄, 竹下良一, 田中 明, 実政 勲: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **37**, 248 (1988).
- 5) T. Deguchi, A. Higashi, I. Sanemasa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 295 (1986).
- 6) 山根 兵, 深沢 力: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **26**, 300 (1977).
- 7) 阿部重喜, 遠藤昌敏: ぶんせき (*Bunseki*), **1992**, 623.
- 8) 松浦輝男: “酸素酸化反応”, p. 118 (1977), (丸善).
- 9) O. S. Fedrova, S. E. Olkin, V. M. Berdnikov: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **263**, 529 (1982).
- 10) K. Watanabe, F. Nakadaï, M. Sakiyama, M. Itagaki: *Anal. Sci.*, in preparation.
- 11) M. Otto, G. Werner: *Anal. Chim. Acta*, **147**, 255 (1983).
- 12) M. Sugawara, Y. Rokugawa, T. Kambara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 3206 (1977).
- 13) 田中元治, 中須賀徳行, 小島 功, 舟橋重信訳, Yu. A. Zolotov 著: “キレート化合物の抽出”, p. 154 (1972), (培風館).

要 旨

ヒドロキシナフトールブルー (HNB) は過酸化水素共存下で Co(II) の接触作用を受けて生成するラジカルにより、分解退色する。これを利用する Co(II) の接触分析法は選択性、感度に優れている。この方法は温度の上昇とともに反応速度が減少する特徴を有する。また、Co(II) の分析にはタイロンなどの活性化剤を必要とする。タイロンの役割はラジカル生成反応に対し不活性な Co(II) 錯体の抑制である。この錯体の組成は Co(II) : HNB = 1 : 2 であることがモル比法により確認された。この 1:2 錯体は高温で生成が促進されるため反応速度定数に対し温度係数が負になることが明らかにされた。ラジカル生成反応に活性な Co(II) : HNB = 1 : 1 錯体以外に 1:2 錯体が生成することにより、本反応系は HNB に関する擬一次反応式に従わず、HNB 濃度が低濃度ほど感度は増大した。また、ZINDO により計算で求めた構造から、Co(II)-HNB のスペクトルの特徴が HNB のひずんだ結合状態により説明された。