

チオシアン酸塩及び界面活性剤を用いるコバルト(II)の吸光光度定量

林 謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 伊藤和晴*, 鈴木光泰**

(1977 年 8 月 15 日受理)

コバルト(II) イオンとチオシアン酸塩とを含む溶液にトリトン X-100 溶液を加えると安定な青色を呈し、この溶液は 628nm に吸収極大を示す。この現象を利用したコバルト(II) の吸光光度定量法について検討した。その結果、pH 4.7, トリトン X-100 濃度 2.5(v/v)%, 及びチオシアン酸塩濃度 1.25 mol dm^{-3} の条件下で $(1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}) \text{ mol dm}^{-3}$ のコバルト(II) を定量できることが分かった。カドミウム(II), 鉄(III), 銅(II), 亜鉛(II), 及びニッケル(II) が妨害するが、このうち、カドミウムの妨害はトリトン X-100 濃度を高めることにより避けることができる。又、鉄及び銅の妨害は、それぞれフッ化物イオン及び塩酸ヒドロキシルアミンの添加により除去される。本法は迅速、簡便、かつ選択性の高い定量法である。トリトン X-100 の添加による発色機構についても検討した。

1 緒 言

チオシアン酸塩を用いるコバルト(II) の吸光光度定量法は古くからよく知られている。この場合、水溶液中で錯体が解離するためほとんど呈色しないが、十分量のエタノール¹⁾あるいはアセトン²⁾³⁾を加えると青色の錯体 $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ が生成し、コバルトの定量が可能となるとされている。しかし、この方法ではいずれも呈色が不安定で退色するため、発色後速やかに吸光度を測定する必要がある。一方、コバルト錯体を発色させるのに、イソペンチルアルコール⁴⁾、イソペンチルアルコール-酢酸エチル混合溶媒⁵⁾、イソペンチルアルコール-ジエチルエーテル混合溶媒⁶⁾、メチルイソブチルケトン⁷⁾、アセチルアセトン⁸⁾⁹⁾ あるいはリン酸トリブチル¹⁰⁾ を用いる溶媒抽出法がある。又、テトラフェニルアルソニウムイオン¹¹⁾¹²⁾、トリブチルアンモニウムイオン¹³⁾ あるいはアンチピリン^{14)~16)} を添加して、水に難溶の青色錯体を生成させ、これを有機溶媒で抽出する方法も提案されている。溶媒抽出された錯体の有機相中での呈色は安定であることも知られている。

一方、界面活性剤を用いて水に難溶の錯体を可溶化させることを利用した吸光光度法が最近行われている¹⁷⁾。その際、呈色の安定性¹⁸⁾や感度¹⁹⁾が改善される場合もあることが知られている。

又、ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤はコバルト-チオシアン酸錯体と反応し青色複合体を生成することが知られており、この複合体をベンゼンで抽出する界面活性剤の吸光光度定量法²⁰⁾がある。

そこで、著者らは界面活性剤を共存させることにより溶媒抽出することなしに、チオシアン酸錯体を生成させコバルト(II) を吸光光度定量する方法を検討した。その結果、本法により $(1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}) \text{ mol dm}^{-3}$ のコバルトを、共存塩の影響をほとんど受けずに安定な呈色の下で簡便に定量できることが分かったので報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

コバルト貯蔵溶液：市販の特級硝酸コバルト六水和物を精ひょうし、イオン交換-蒸留水に溶解し、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 溶液を調製した。使用に際しては、水で適当に希釈して用いた。

トリトン X-100：和光純薬製トリトン X-100 (アルキルフェノールポリオキシエチレンエーテル)を用いた。その他の試薬：すべて市販の特級品を使用した。

2.2 装 置

吸収スペクトル及び吸光度の測定には 1 cm 石英セル付き島津 UV-200 形分光光度計を用いたが、一定温度での測定には恒温セル室を取り付けた日立 139 形分光光度計を用いた。又、pH の測定には東亜電波製 HM-9A 形ガラス電極 pH メーターを使用した。

* 山口大学文理学部：山口県山口市吉田 1677-1

** 山口大学教養部：山口県山口市吉田 1677-1

3 実験結果と考察

3.1 発色に及ぼす諸因子の検討

3.1.1 pH 25 cm³ 容共せん付きメスシリンダー (最小目盛 0.2 cm³) に最終濃度が 3×10^{-4} mol dm⁻³ になるように硝酸コバルト溶液を採り, 最終濃度が 0.50 mol dm⁻³ になるようチオシアン酸カリウム溶液を加える. 溶液の最終 pH が種々の値になるよう硝酸溶液あるいは水酸化カリウム溶液を加え, 水で全容を 18 cm³ にする. 最後に, 10(v/v)% トリトン X-100 溶液 2 cm³ を加え, 溶液をよく混合する. こうして得られた溶液はいずれも青色を呈し, 波長 628 nm に吸収極大を示す. 波長 628 nm における吸光度に及ぼす pH の影響は Fig. 1 に示すとおりである.

pH 0.7~9 の間で一定最大の吸光度を与えるが, pH が 9 以上になると吸光度は減少し, 更に pH が 10.6 以上になると白色沈殿が生ずる. 従って, 以後の実験で酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を用いて pH を 4.7 に保った.

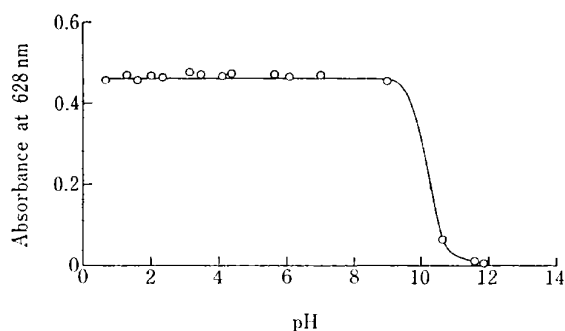


Fig. 1 Effect of pH on the absorbance

[Co²⁺]: 3×10^{-4} mol dm⁻³; [KSCN]: 0.50 mol dm⁻³;
[Triton X-100]: 1.0(v/v)%; Reference: Water

3.1.2 トリトン X-100 濃度 コバルトの最終濃度を 3×10^{-4} mol dm⁻³ にして, チオシアン酸カリウムの最終濃度がそれぞれ 0.50 及び 1.25 mol dm⁻³ の場合についてトリトン X-100 濃度の影響を調べた (Fig. 2). チオシアン酸塩が 1.25 mol dm⁻³ の場合にはトリトン X-100 濃度が (0.75~5) (v/v)% の範囲内で一定の吸光度を示すが, チオシアン酸塩が 0.50 mol dm⁻³ の場合では, トリトン X-100 濃度の減少とともに吸光度も徐々に減少する. いずれの場合でもトリトン X-100 濃度が 0.5(v/v)% 以下では溶液が乳濁し, 透明な溶液は得られなかった.

3.1.3 チオシアン酸塩濃度 コバルトの最終濃度を 3×10^{-4} mol dm⁻³ にして, トリトン X-100 濃度がそれぞれ 1.0 及び 2.5(v/v)% の場合について, チオシ

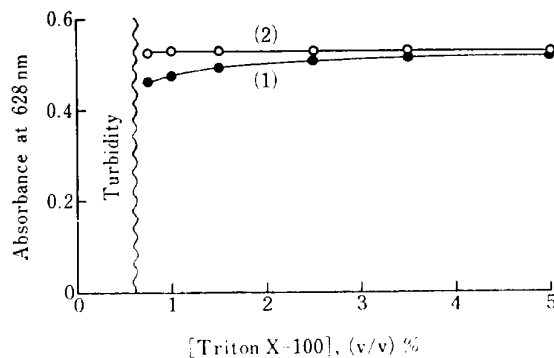


Fig. 2 Effect of the concentration of Triton X-100 on the absorbance

[Co²⁺]: 3×10^{-4} mol dm⁻³; [KSCN]: (1) 0.50, (2) 1.25 mol dm⁻³; pH: 4.7

アン酸カリウム濃度の影響を調べた. 結果はそれぞれ Fig. 3 の曲線 1 及び曲線 2 に示すように, いずれの場合でも 1 mol dm⁻³ 以上のチオシアン酸塩存在下で一定の吸光度を示す.

又, これとは別に, トリトン X-100 濃度を 2.5(v/v)% とし, 硝酸カリウムを用いてイオン強度を 1.0 mol dm⁻³ として, 25.5°C 及び 16.6°C においてチオシアン酸塩濃度の影響を調べた. その結果はそれぞれ Fig. 3 の曲線 3 及び曲線 4 に示す. チオシアン酸塩が低濃度の領域では硝酸カリウムの添加により吸光度が増加し, 又, 温度の低いほうが高い吸光度を示す. しかし, いずれの場合もチオシアン酸塩濃度が 1 mol dm⁻³ の点において同一の吸光度を与える.

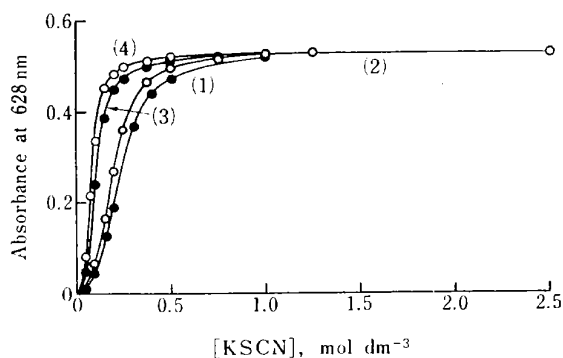


Fig. 3 Effect of the concentration of thiocyanate on the absorbance

[Co²⁺]: 3×10^{-4} mol dm⁻³; [Triton X-100]: (1) 1.0, (2), (3), (4) 2.5(v/v)%; Ionic strength: (3), (4) 1.0 mol dm⁻³; Temp.: (1), (2) Room temp (ca. 25°C), (3) 25.5, (4) 16.6°C; pH: 4.7

3.2 定量条件及び検量線

以上の検討結果より, 定量条件として, pH 4.7, トリトン X-100 濃度 2.5(v/v)% 及びチオシアン酸カリ

ウム濃度 1.25 mol dm^{-3} が適当であることが分かった。そこで、この条件下でコバルトの検量線を作成したところ、少なくともコバルト濃度が $(1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}) \text{ mol dm}^{-3}$ の間ではコバルト濃度と吸光度との間に原点を通る良い直線関係が得られた。628nm におけるモル吸光係数は $1.77 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ であった。なお、イソペンチルアルコール⁴⁾、クロロホルム¹¹⁾ 及びメチルイソブチルケトン-ベンゼン混合溶媒¹⁶⁾ に抽出した場合のモル吸光係数は、それぞれ 1.20×10^3 (625nm), 1.75×10^3 (620 nm) 及び 2.40×10^3 (625 nm) $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ であり、本法と類似の値を示す。

3.3 共存塩の影響

コバルトの濃度を $3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ とし、3.2 の定量条件下における共存塩の影響について調べた。結果をまとめて Table 1 に示す。

Table 1 から分かるように Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , 及び Fe^{3+} の妨害が大きいが、これらのうち、 Cd^{2+} はトリトン X-100 の濃度を高めることにより、 Cu^{2+} は塩酸ヒドロキシルアミンを加えることにより、又、 Fe^{3+} はフッ化物イオンを加えることにより、いずれも $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ までの共存は許される。

3.4 発色機構

水溶液中におけるコバルト(II)-チオシアン酸錯体の生成定数は $\beta_1=9$, $\beta_2=40$, $\beta_3=60$ 及び $\beta_4=0.5$ と報告されている²¹⁾。この値を用いて、チオシアン酸塩濃度が 1.25 mol dm^{-3} のときの各化学種の存在割合を計算すると $[\text{Co}(\text{SCN})]^+ : 6\%$; $[\text{Co}(\text{SCN})_2] : 33\%$; 及び $[\text{Co}(\text{SCN})_3]^- : 61\%$ となり、コバルトは大部分が 1:2 及び 1:3 錯体として存在していることになる。

一方、Lehn²²⁾ は、 $[\text{Co}(\text{SCN})_n]^{2-n}$ において、 $n=1, 2$ 及び 3 のときのコバルトの配位数は 6 であり、それら八面体型錯体はいずれも薄い赤色を呈するが、 $n=4$ になるとコバルトの配位数は 4 に変化し、その四面体型錯体は濃い青色を呈すると報告している。

本実験において、トリトン X-100 を加える前の溶液が薄い赤色を呈しているが、トリトン X-100 の添加により速やかに青色を呈する事実や前述の諸報告を併せ考えると、トリトン X-100 の添加によりコバルトの配位数が 6 から 4 に変化するものと思われる。

又、Fig. 3 の曲線 2 と曲線 3 で示されるように、チオシアン酸塩濃度の低いとき、硝酸カリウムを添加すると吸光度は増加する。同様の現象は、塩化リチウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウムあるいは臭化カリウムの添

Table 1 Effect of diverse ions

Diverse ion	Added as	Added amount (mol dm ⁻³)	Absorbance at 628 nm	Remark
—	—	—	0.530	
Na^+	NaNO_3	0.01	0.530	
		0.1	0.533	
NH_4^+	NH_4NO_3	0.01	0.532	
		0.1	0.530	
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01	0.532	
		0.1	0.533	
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.01	0.532	
		0.1	0.531	
Ba^{2+}	BaCl_2	0.01	0.532	
		0.1	0.533	
Mn^{2+}	MnCl_2	0.01	0.530	
		0.02	0.532	
Ag^+	AgNO_3	0.001	0.532	
		0.01	0.529	
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.001	0.533	
		0.01	0.532	
Al^{3+}	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	0.001	0.535	
		0.01	0.535	
V^{5+}	NH_4VO_3	0.001	0.536	
		0.01	0.535	
Cr^{6+}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.001	0.527	
		0.01	0.531	
Mo^{6+}	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	0.001	0.532	
		0.01	0.538	
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.002	0.530	
		0.01	—	Turbidity
		0.002	0.532	[Triton X-100] = 5(v/v)%
		0.005	0.528	ditto
		0.01	0.533	ditto
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.001	0.560	
		0.01	—	Turbidity
		0.002	0.529	[Triton X-100] = 5(v/v)%
				[$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$] = 0.1 mol dm ⁻³
		0.005	0.531	ditto
		0.01	0.535	ditto
Fe^{3+}	$(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	0.001	1.84	
		0.002	0.529	[Triton X-100] = 5(v/v)%
				[F^-] = 0.1 mol dm ⁻³
		0.005	0.530	ditto
		0.01	0.528	ditto
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0.001	0.545	
		0.01	0.627	
		0.002	0.531	[Triton X-100] = 5(v/v)%
				[F^-] = 0.1 mol dm ⁻³
		0.005	0.557	ditto
		0.01	0.590	ditto
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0.001	0.537	
		0.002	—	Turbidity
Cl^-	KCl	0.01	0.532	
		0.1	0.532	
F^-	NaF	0.01	0.531	
		0.1	0.527	
NO_3^-	KNO_3	0.01	0.528	
		0.1	0.532	
NO_2^-	NaNO_2	0.01	0.532	
		0.1	0.531	
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	0.01	0.532	
		0.1	0.534	
SO_3^{2-}	Na_2SO_3	0.01	0.531	
		0.1	0.532	
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.01	0.525	
		0.1	0.529	
PO_4^{3-}	KH_2PO_4	0.01	0.527	
		0.1	0.528	
CO_3^{2-}	NaHCO_3	0.01	0.528	
		0.1	0.527	

[Co^{2+}]: $3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

加によっても起こる。その際、吸光度の増加の程度は $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ の順に大きくなる。しかし、臭化テトラエチルアンモニウムを添加しても吸光度は全く変化しない。これらのことはイオン強度の変化からでは理解できず、ルイス酸としての陽イオンが呈色錯体の生成平衡になんらかの形で関与していることを示唆するものである。

そこで、カリウムイオン濃度の影響を避けるためにカリウムイオン濃度を 1 mol dm^{-3} に保ちながら、チオシアン酸塩濃度のみを変化させてその吸光度に及ぼす影響を調べたのが Fig. 3 の曲線 3 及び曲線 4 である。このグラフを $\{\log\{A/(A_{\max}-A)\}\}$ を縦軸に、 $\log[\text{SCN}^-]$ を横軸にして書き直したのが Fig. 4 である。ただし、 A は吸光度、 $A_{\max}$ は最大の吸光度で 0.530 を用いた。Fig. 4 においてチオシアン酸塩濃度の低い領域ではこの配 3 の直線関係が得られた。このことから発色に関与しているチオシアン酸イオンの数は 3 であると推定される。

チオシアン酸塩濃度が高くなるに従って、 $\log\{A/(A_{\max}-A)\} \sim \log[\text{SCN}^-]$ プロットはしだいにこの配 3 の直線からずれてきて、ある一定値に収れんする傾向を示す。これは、陽イオンやトリトン X-100 が呈色錯体となんらかの相互作用を示すと考えると理解できる。

結局、八面体型錯体である $[\text{Co}(\text{SCN})_3]^-$ 中の水分子の代わりにトリトン X-100 のポリオキシエチレン鎖の酸素原子がコバルトに配位し、このとき、コバルトは配位数 6 から 4 に変化し、青色を呈するものと思われる。

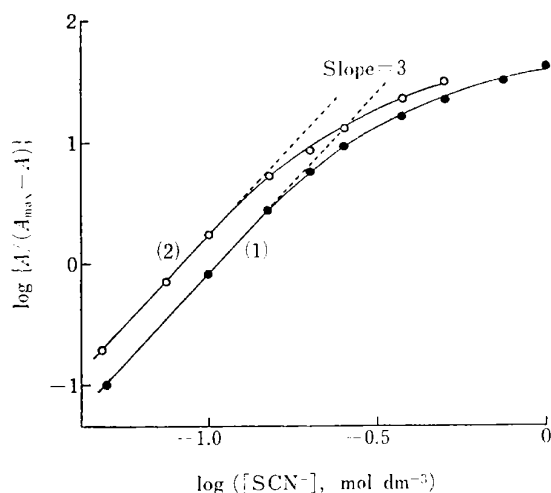


Fig. 4 Plot of $\log\{A/(A_{\max}-A)\}$ vs. $\log [\text{SCN}^-]$

$[\text{Co}^{2+}]$: $3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{Triton X-100}]$: 2.5 (v/v)%; pH: 4.7; Ionic strength: 1.0 mol dm^{-3} (with KNO_3); Temp.: (1) 25.5°C, (2) 16.6°C

4 結 語

チオシアン酸塩及びトリトン X-100 を用いるコバルト(II)の吸光光度定量法について検討した。その結果、チオシアン酸塩濃度 1.25 mol dm^{-3} 、トリトン X-100 濃度 2.5(v/v)% 及び pH 4.7 の定量条件で $(1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}) \text{ mol dm}^{-3}$ のコバルトを定量できることが分かった。本法は、これまでのエチルアルコールやアセトンを用いるときに見られるような退色現象がなく、又、溶媒抽出法に比べて操作が簡便である。亜鉛及びニッケルが妨害するが、それ以外の物質はほとんど妨害しないか又は適当な方法でその妨害をマスクすることができる。

トリトン X-100 を添加することにより青色を呈するのは、八面体型の $[\text{Co}(\text{SCN})_3]^-$ 中の水分子をトリトン X-100 のポリオキシエチレン鎖の酸素原子が置換し、それに伴って同時に八面体型錯体から四面体型錯体へと構造が変化するためと考えられる。

文 献

- 1) N. Uri: *Analyst*, **72**, 478 (1947).
- 2) H. M. Putsché, W. F. Malooly: *Anal. Chem.*, **19**, 236 (1947).
- 3) R. E. Kitson: *ibid.*, **22**, 664 (1950).
- 4) R. Lundquist, G. E. Markle, D. F. Bolts: *ibid.*, **27**, 1731 (1955).
- 5) 池田重良: 本誌, **2**, 218 (1953).
- 6) 平野四蔵, 鈴木正巳: 同上, **2**, 316 (1953).
- 7) 後藤秀弘, 柿田八千代, 並木美智子: 金属, **25**, 178, 181 (1961).
- 8) W. B. Brown, J. F. Steinbach: *Anal. Chem.*, **31**, 1805 (1959).
- 9) J. O. Hibbits, A. F. Rosenberg, R. T. Williams: *Talanta*, **5**, 250 (1960).
- 10) E. Jackwerth, E. L. Schneider: *Z. Anal. Chem.*, **207**, 188 (1964).
- 11) H. E. Affsprung, N. A. Barnes, H. A. Potratz: *Anal. Chem.*, **23**, 1680 (1951).
- 12) L. P. Pepkowitz, J. L. Marley: *ibid.*, **27**, 1330 (1955).
- 13) M. Ziegler, O. Glemser, E. Preisler: *Angew. Chem.*, **68**, 436 (1956).
- 14) 須藤恵美子: 日化, **74**, 658 (1953).
- 15) 横須賀繁: 本誌, **6**, 690 (1957).
- 16) 前川静弥, 米山善夫, 藤森英一: 同上, **9**, 475 (1960).
- 17) 林謙次郎: ぶんせき, **1977**, 119.
- 18) 林謙次郎, 佐々木義明, 中西三千男, 伊藤三郎: 本誌, **19**, 1673 (1970).
- 19) 林謙次郎, 佐藤恭子, 越智正子: 同上, **24**, 156 (1975).
- 20) R. A. Greff, E. A. Setzkorn, W. D. Leslie: *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 180 (1965). (CA, **62**, 13393).

- 21) S. Tribalat, C. Zeller : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1962**, 2041.
- 22) M. Lehné : *ibid.*, **1951**, 76.



Spectrophotometric determination of cobalt (II) with thiocyanate and surfactant. Kenjiro HAYASHI, Yoshiaki SASAKI, Shoji TAGASHIRA, Kazuharu ITOH* and Mitsuyasu SUZUKI** (*Faculty of Literature and Science, Yamaguchi University, Yoshida, Yamaguchi-shi, Yamaguchi; **Faculty of Liberal Arts, Yamaguchi University, Yoshida, Yamaguchi-shi, Yamaguchi)

Blue color was developed by the addition of Triton X-100 (alkylphenol-polyoxyethylene ether) to the solution containing cobalt(II) and thiocyanate. This colored solution gave an absorption maximum at the wavelength of 628 nm, and showed no fading. This color development was applied to the spectrophotometric determination of traces of cobalt(II). The effects of several factors on the absorbance at 628 nm were examined. Conditions of pH 4.7, Triton X-100 concentration 2.5 (v/v)%, and thiocyanate concentration 1.25 mol dm^{-3} gave the excellent results. Beer's law obeyed over the range $(1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}) \text{ mol dm}^{-3}$ of cobalt(II). The molar absorption coefficient at 628 nm was $1.77 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$. It was found that

Cd(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II), and Ni(II) interfered. In these interferences, that of cadmium(II) was avoided by the further addition of Triton X-100. The interferences of iron(III) and copper(II) were removed by the addition of fluoride ion and hydroxylamine hydrochloride, respectively. The proposed method is rapid, simple, and selective. The mole ratio of cobalt(II) to thiocyanate in the blue colored complex was estimated to be 1 : 3 from the plot of $\log\{A/(A_{\text{max}} - A)\}$ vs. $\log [\text{SCN}^-]$, where A_{max} and A were absorbances at a large excess of SCN^- and at arbitrary concentration of SCN^- , respectively. Consequently, it was assumed that the water molecules in the triaquatris(thiocyanato)cobaltate-(II) ion was replaced by the oxygen atom in polyoxyethylene chain of Triton X-100, the structure of the complex with octahedral was converted to tetrahedral one at the same time, and the blue color was developed.

(Received Aug. 15, 1977)

Keywords

Cobalt
Spectrophotometry
Surfactant
Thiocyanate
Triton X-100