

チオシアン酸鉄(III)の退色防止剤として用いられる 非イオン性界面活性剤の化学的作用

円角千加子， 高 本 進^{®*}

(1985 年 1 月 9 日受理)

チオシアン酸法による鉄の比色分析の際の退色防止剤として，非常に効果の大きな非イオン性界面活性剤の化学的機能について研究した．水溶液中の酸素の溶解度は界面活性剤の有無には影響されない．界面活性剤が存在すれば，30℃でも2時間は色が十分安定であるが，脱気した溶液は徐々に退色する．一方チオシアン酸鉄(II)錯体は通常空気酸化されないのに，界面活性剤があると鉄(III)錯体になって赤色が現れる．このことから界面活性剤によって活性化された酸素が鉄(III)錯体を安定化していることが分かる．更に界面活性剤が比色感度を増大させる理由は，各種の事実から鉄錯体がミセル内に取り込まれるためと推定した．しかしこの呈色反応における吸光度の温度変化が界面活性剤によって助長されることは，実際の比色分析の際に注意を要する．

1 緒 言

チオシアン酸による鉄(III)イオンの比色分析法は，簡便なわりに感度が高く，妨害イオンも少ないこともあって，昔から広く使われてきたが，この錯体の強い赤色は時間とともに徐々に退色するという大きな欠点があった．この退色はチオシアン酸によって鉄(III)イオンが還元されるためであり，今までにも退色防止のために種類の酸化剤を添加する方法が提案されてきた¹⁾．しかしチオシアン酸自身が酸化されやすく黄色物質を生ずるため，酸化剤の種類と添加量の加減が難しく，なかなか完全な方法が見いだせなかった．ところが林ら²⁾は非イオン性界面活性剤の添加により退色防止に成功したばかりか，比色感度も増大した．しかし酸化性のない界面活性剤にどうしてこのような効果があるのかは全く不明であるため，その化学的作用を明らかにする目的で以下の実験を行い，新しい知見が得られたので報告する．

2 実 験

2.1 試 薬

それぞれの試薬を蒸留水に溶解し，以下に示す濃度の貯蔵溶液を作る．

鉄(III)溶液：特級硫酸鉄(III)アンモニウム $2.06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (硫酸 0.5 mol dm^{-3} を含む)．

鉄(II)溶液：特級硫酸鉄(II)アンモニウム $2.06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (硫酸 0.5 mol dm^{-3} を含む)．

チオシアン酸塩溶液：特級チオシアン酸カリウム 5 mol dm^{-3} ．

非イオン性界面活性剤溶液：Rohm and Haas 社製 Triton X-100 の 20% (w/v) 水溶液．これと比較するために，日本サーファクタント工業製ニッコール各種，及び旭電化工業製 アデカトール 各種も同じ濃度で使った．

2.2 吸光度測定

日立自記分光光度計 330 型を用い，セル室には恒温水槽から 30℃ 及び 0℃ の水を流して恒温で測定した．特に 0℃ のときにはセル室に多量のシリカゲルを入れて，セル表面の結露を防止した．

2.3 基本操作

林ら²⁾の実験条件になるべく準拠した．ただし各試薬の添加量は変化させる必要がないので，溶液を調製するたびに pH を中和調節することなく，必要量の硫酸をあらかじめ貯蔵溶液に加えておいた．

前記の鉄(III)又は鉄(II)溶液 5 cm^3 ，チオシアン酸塩溶液 5 cm^3 ，界面活性剤溶液 10 cm^3 をホールピペットで採取して 25 cm^3 のメスフラスコに入れ，標線まで蒸留水で希釈する．すり合わせ栓付き試験管に移して 30℃ 又は 0℃ の恒温槽中に保存し，測定時刻の度に一部を 10 mm 分光光度計用セルに入れて吸光度を測定する．測定波長はそれぞれ可視部吸収帯の極大波長を用い，界面活性剤を入れた場合には 485 nm，入れない場

* 学習院大学理学部：171 東京都豊島区目白 1-5-1

合には 476 nm 付近であった。

なおこの錯体の退色反応は光によっても影響を受けるが、完全な暗室で実験するのは実際の分析条件とあまりにも隔絶するし、日光は天候や時刻に左右されるので、以下の実験は日光の入らない部屋の一定の蛍光灯照明下で行った。

2.4 溶存酸素の定量

通常の水分析の方法³⁾に従い、試料に酒石酸カリウムを加えた後、指示薬としてメチレンブルーを用い、 0.01 mol dm^{-3} 硫酸鉄(II) アンモニウム溶液で滴定した。滴定中に空気を遮断するため、ビュレット中の溶液の上部にはリグロインを、試料溶液の上層には流動パラフィンを浮かべ、ビュレット先端はその流動パラフィン相中に挿入した。

3 結果と考察

本法によるチオシアン酸鉄(III) 錯体の顕著な退色防止効果は、それ自身酸化性を持たない界面活性剤を、通常の界面化学的使途よりもずっと高濃度で用いることによりもたらされる。このことから、溶存酸素が界面活性剤を通して何らかの還元防止に寄与しているか、鉄(III) イオンと過剰に存在するチオシアン酸イオンとの間の電子の授受を界面活性剤が妨げているかのどちらかであると推定される。

チオシアン酸鉄(III) 法による比色分析では酸も塩も高濃度なので、8% もの界面活性剤を加えて濁りや色を生じないためには、イオン性の活性剤は使えないし、疎水基の構造によってポリオキシエチレン鎖の重合度 n がそれぞれ適当な範囲に限定される。林ら²⁾が使用した Triton X-100 は n が 10 で疎水基がオクチルフェニルエーテル型のものであるが、非イオン性界面活性剤にも疎水基の化学構造が全く違ったものも多種あり、鉄(III) に配位しうる官能基を含むものもあるので、構造や n の違いによる退色防止能力の差を調べる必要がある。そこで疎水基としてはオクチルフェニルエーテルの他にも、ノニルフェニルエーテル、セチルエーテル、モノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ヒマシ油、硬化ヒマシ油などをもち、 n の数が上記の範囲内で異なるニッコール各種とアデカトル各種の中から 12 種を選んで、Triton X-100 の代わりに同濃度使用して実験した。その結果、錯体の吸収帯がわずかに移動するぐらいで、退色防止効果は非イオン性界面活性剤の種類にはよらなかった。

ただ気になるのは、Triton X-100 以外の界面活性剤

がヨウ化カリウム水溶液から少量のヨウ素を遊離することであった。この現象は Triton X-100 と同一構造をもつ他社の製品にも見られたので製造元に問い合わせたところ、特に酸化剤を添加していないとのことで、製造過程で酸化性物質が生じたものと思われる。その量は種類によって多少差があるが、従来の退色防止剤として使われた過酸化水素やペルオキシ硫酸、硝酸の添加量¹⁾に比べればはるかに少ないし、このような酸化性が認められない Triton X-100 でも同じ退色防止効果があることから、このような酸化性物質が主役ではない。ちなみに古くなったエトオキシエタノールでもヨウ化物からヨウ素を遊離するし、エーテル類が空気中の酸素により徐々に過酸化物を生ずることもよく知られているから、ポリオキシエチレン鎖を有する界面活性剤も、製造過程で空気酸化されて少量の過酸化物が生じて不思議はない。

次に酸素の溶解量を界面活性剤の有無で変化するかどうかを分析した結果は、それぞれ $0.25 \text{ mmol dm}^{-3}$ と $0.24 \text{ mmol dm}^{-3}$ になり、ほとんど有意の差はなかった。

更に溶存酸素の効果を確かめるために、酸素を含まない溶液を調製した。界面活性剤溶液は発泡しやすいので完全に脱気するのは困難であったが、少しずつ減圧と窒素通気とを交互に何回も繰り返して、溶存酸素を上記の $1/10$ ($0.024 \text{ mmol dm}^{-3}$) にまで減ずることができた。

界面活性剤の有無、脱気したものとししないもの、界面活性剤の代わりに発色を安定化するといわれる有機溶媒を同量添加したものなどについて、 30°C における吸光度の時間変化を比較したのが Fig. 1 である。脱気した

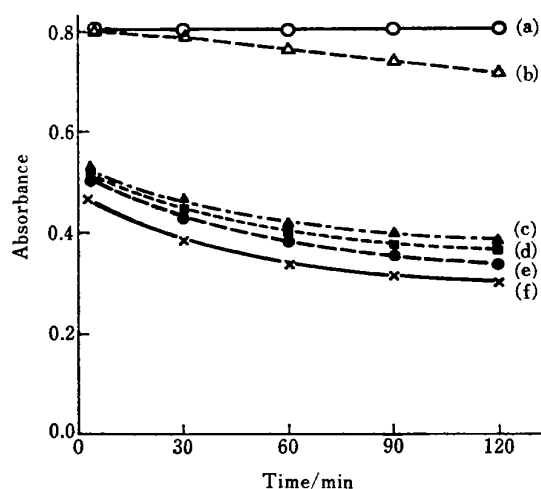


Fig. 1 Effect of standing time

$[\text{Fe}^{3+}] : 4.13 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{KSCN}] : 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$; 30°C . (a) 8% surfactant, (b) 8% surfactant deaerated, (c) 8% acetone, (d) 8% dioxane, (e) 8% 2-methoxyethanol, (f) 0%

ければ界面活性剤を含む溶液は2時間吸光度が変わらないのに、脱気すると退色が起こることから、溶存酸素が退色防止の主役であることが分かる。しかし界面活性剤がなければいくら空気を通して退色するから、界面活性剤が溶存酸素を活性化していることは確かであるが、界面活性剤溶液に空気を通じても、すぐにはヨウ化物を酸化する過酸化物質などは検出できなかった。

従来アセトン、2-メトキシエタノール、ジオキサンのように水溶液の誘電率を下げる有機溶媒を多量添加すると錯体が安定化するといわれるが¹⁾⁴⁾⁶⁾、Fig. 1に見られるように、8%程度の添加では感度がわずかに上がるものの退色防止効果はほとんどない。

しかし界面活性剤が存在しても30℃で3時間以上経過するとゆっくり退色が始まり、ことにセルのふたをパラフィンで完全に密封して連続測定すると退色が速くなる。数時間後の10%程度退色した溶液に新鮮な空気を触れさせると、ほぼ元どおりに復色することから、溶存酸素が徐々に消費されていることが分かる。1晩以上放置した溶液では空気を通じても完全には復色しないので、もはや鉄(III)錯体が不可逆な反応を起こしたことを暗示する。24時間後には吸光度が最初の70%ぐらいになるが、これ以上放置しても見掛けの吸光度はあまり変化しなくなる。吸収スペクトルでは吸収帯の短波長側がせり上がり、溶液からは硫化水素臭を発するので、酸性で不安定な大過剰のチオシアン酸が分解を始めたことが分かる。

更に興味深いのは鉄(III)の代わりに鉄(II)を用いた実験である。Fig. 2に見られるように、界面活性剤がなければ有機溶媒があってもなくても、から試験液の赤

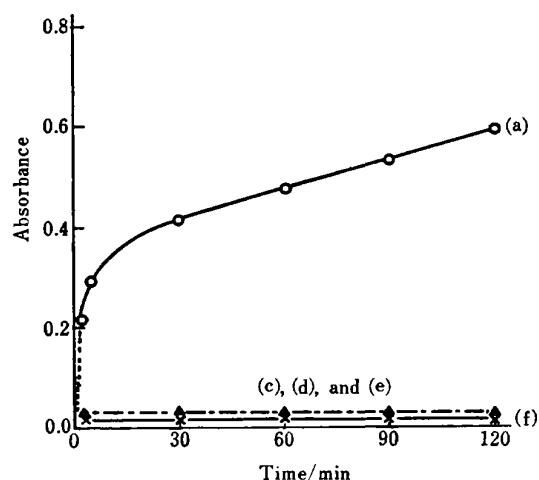


Fig. 2 Air-oxidation of iron(II) thiocyanate

[Fe²⁺]: $4.12 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; [KSCN]: 1.0 mol dm^{-3} ; 30°C. (a) 8% surfactant, (c) 8% acetone, (d) 8% dioxane, (e) 8% 2-methoxyethanol, (f) 0%

色が退色するだけであるのに、界面活性剤が存在すれば鉄(II)は速やかに酸化されて赤色になり、3時間後には吸光度が極大になるが、それ以後は鉄(III)の場合と同様に再び退色が始まる。

チオシアン酸の標準酸化還元電位が鉄(II)/鉄(III)のそれとほとんど変わらないところに⁶⁾、鉄(III)錯体のゆっくりした退色の原因があり、その反応機構も複雑である⁷⁾。以上の事実から界面活性剤のポリオキシエチレン基が過酸化物質を作る前段階として溶存酸素を活性化することにより、通常の水溶液とは逆に鉄(III)のチオシアン酸錯体を鉄(II)のそれよりも安定化していることが分かる。しかしその酸化力は弱いので、従来退色防止剤として使われた酸化剤のように、短時間ではチオシアン酸を酸化して黄色化合物¹⁾を生成しないから、添加量の微妙な調節も必要としない。しかしその溶存酸素も徐々に大過剰のチオシアン酸と反応して退色防止効力を失う。少量の酸化剤によるチオシアン酸の分解は大変複雑でよくは分からないが、生じた黄色化合物の吸収帯の一部が比色分析に使う吸収波長に重なって、見掛け上退色を補うように働く。同時に硫化水素やシアン化水素などもゆっくり生成するので⁸⁾、安定度の低いチオシアン酸鉄(III)錯体に変化して空気酸化では元に戻らない形になると考えられる。

次に考察すべきことは、界面活性剤の添加による比色感度の著しい増大である。この分析に使われる錯体の吸収帯はd-d電子遷移によるものではないので、吸光度や吸収波長に対する定量的な議論は難しいが、鉄(III)の配位数6は容易に変化しないと考えれば、濃色効果が最大であるチオシアン酸イオン*と最小である水分子とが配位した混合錯体では、前者が多く配位した錯体ほど分子吸光係数は大きくなる。又両者の配位子場強度が非常に近いので配位能も同程度と考えられ、チオシアン酸鉄(III)錯体の安定度は小さい⁹⁾。従って溶液条件によって錯生成平衡は容易に移動し、水分子が多量存在する水溶液では、鉄(III)は微量でも高濃度のチオシアン酸を加えないと錯体濃度が上がらず、発色が安定しなくなる。

しかし界面活性剤を8%加えただけで吸光度は倍以上になり(Fig. 1)、これはアセトンを60%以上加えた場合に匹敵する。このことは界面活性剤が普通の極性溶媒のように水分子を吸い着けて水分子の活量を低下させ、チオシアン酸の配位を有利に導くというだけでは説

* チオシアン酸イオンは窒素原子で鉄などに配位するから、厳密にはイソチオシアン酸と呼ぶべきであるが、以下は慣習に従って“イソ”を省略する。

明がつかない。この効果はチオシアン酸コバルト(II)錯体の場合にもっと顕著に現れる。この錯体の水溶液は薄赤色であるが、アセトンなどを50%以上加えると青色の4配位四面体錯体になることはよく知られている。しかるに林らはわずか1%の界面活性剤を添加することにより青色錯体を作り、コバルトの比色分析に応用した¹⁰⁾。

水溶液では大過剰のチオシアン酸が存在していても、その低い安定度定数⁹⁾から計算すると鉄(III)にはせいぜい二つか三つのチオシアン酸しか配位しないのに、水に混ざらない有機溶媒に抽出された色の濃い錯体では鉄の3倍から4倍のチオシアン酸を含んでいる¹¹⁾。コバルト(II)錯体でも同様である¹²⁾。錯体の吸光度や吸収スペクトルの類似性からみて、界面活性剤を含む水溶液中では、多量のアセトンを含む水溶液中や、有機溶媒抽出液中とよく似た組成の錯体が存在するものと考えられる。

又コバルト(II)の青色錯体は無極性のベンゼン層には移らないが、界面活性剤があればその量に比例してベンゼン層に抽出されるため、古くから非イオン性界面活性剤の微量比色分析にも利用されてきた¹³⁾¹⁴⁾。このとき抽出される青色錯体1モルに対する界面活性剤のモル数は、ポリオキシエチレン鎖の重合度 n によって違いますが、少なくとも2.5モル以上であることは、Nozawa らによって詳細に研究されている¹⁵⁾。同様に鉄(III)錯体の赤色も普通はベンゼン層には移らないのに、少量の界面活性剤があれば完全にベンゼンで抽出できる。又 Triton X-100 と同じ疎水基をもち n が6や8になったアデカトールを濃厚なチオシアン酸溶液に加えると2液層に分離してしまうが、このとき鉄(III)錯体の赤色は界面活性剤層に移る。一方、内海¹⁶⁾によれば鉄(III)のほうがチオシアン酸よりも過剰にあれば、エーテルやアミルアルコールには赤色錯体は抽出されないという。

以上の事実を総合すれば、 π 電子のあるチオシアン酸を水溶液よりも多く配位した錯体のほうが、有機溶媒や界面活性剤とより大きな親和力をもつようである。しかし界面活性剤をこの程度添加しても、水溶液の誘電率はそれほど低下しないであろう。それでも界面活性剤はミセルを形成しているから、その内部は疎水基が集まって有機溶媒と性質の似たマイクロカプセルになっている。その中へはチオシアン酸を多く配位した、すなわち吸光度の高い錯体が選択的にマイクロ抽出されるであろう。水溶液中にはチオシアン酸が大過剰にあるから、錯生成平衡は抽出されやすい錯体を生成する方向に移動し、結果的に水溶液全体の吸光度が増大すると考えられる。

ところがチオシアン酸が鉄(III)の4倍モル以上、コバルト(II)なら3倍モル以上配位した錯陰イオンが抽出されるとすると、その対イオンとしてアルカリ金属イオンも同時に抽出されねばならないから、あまり大きな電荷をもった錯陰イオンは抽出されにくくなる。アルカリ金属の代わりに親油性の陽イオン、ゼフィラミンその他のアンモニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩などがあれば、錯体とイオン対を作って溶媒抽出を助けることは既に知られている^{17)~19)}。大環状エーテルがアルカリ金属イオンを包接して有機溶媒に溶けやすくする効果は有名であるが、ポリエチレングリコール類も同様な働きのあることが報告されている²⁰⁾。従って界面活性剤中のポリオキシエチレン鎖が同じ作用をすることは十分考えられる。そうすればアルカリ金属が同濃度の場合に、水和エネルギーの減少する順序、すなわち水分子を排除しやすい順に、リチウム、ナトリウム、カリウムと錯体の吸光度が少しずつ増加する傾向¹⁰⁾もうまく説明できる。又 Fig. 1 に見られるように、脱気した界面活性剤溶液でも活性剤のないときよりは退色が遅いところを見ると、ミセル中に閉じこめられた錯体は、有機溶媒中ほどではないにしても、水溶液中のチオシアン酸との電子の授受から保護されているのかもしれない。

従来この比色分析法では鉄(III)イオンの加水分解を防ぐための強酸として、硫酸は好ましくないとされていた¹⁾。実際 Sultan らの実験⁸⁾によれば、配位能力のほとんどない過塩素酸を用いた場合に比べると、硫酸を用いたときの錯体の吸光度は半分以下である。しかるに界面活性剤を添加すれば、強酸の種類によらず一定の高い吸光度を示す²⁾。これは配位力の弱い硫酸イオンが多量に存在していても、それが配位した親油性の小さな鉄(III)錯体よりもチオシアン酸錯体のほうが、ミセル内に抽出されやすいからであろう。未知試料中に共存する強酸の種類が限定されないことは、比色分析の応用範囲を非常に広くする。

林ら²⁾が開発したこの比色法は、退色を防ぎ、感度が倍増され、妨害も少ないという極めて優秀な鉄の分析法であるが、唯一の欠点は吸光度の温度変化が大きいことである。Fig. 3 に 0°C と 30°C における5分後と長時間放置後の吸収スペクトルの変化を示す。高温で退色速度が大きくなるのは当然であるが、5分後の極大吸光度を 30°C と 0°C とで比較すれば、界面活性剤のないときは7%、あるときは15%も高温のほうが低い。このような顕著な温度変化の原因は、低温になるほど水素結合により構造形成する水分子が増えるために水の活動度が減り、間接的にチオシアン酸の配位を助けて、見

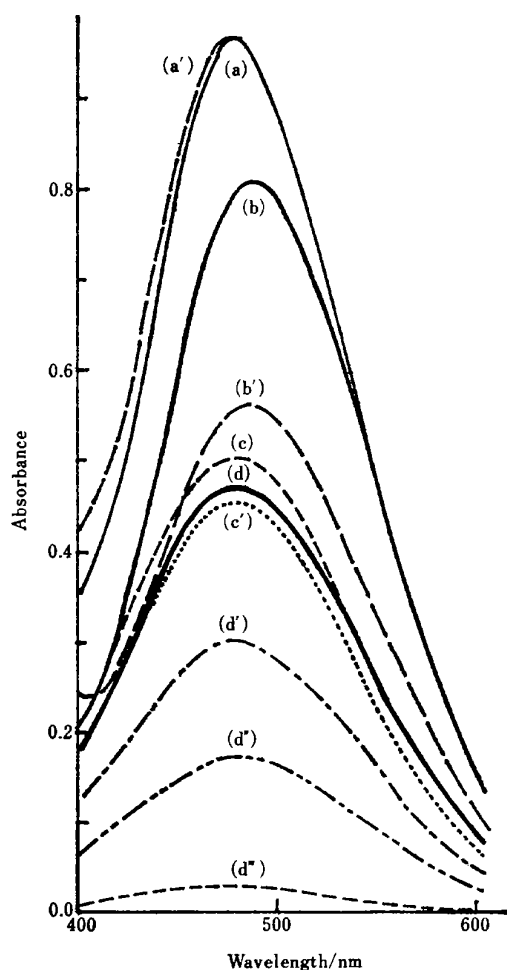


Fig. 3 Absorption spectra on standing at 0 °C or 30 °C

[Fe³⁺]: 4.13×10^{-5} mol dm⁻³; [KSCN]: 1.0 mol dm⁻³; (a)~(b'): 8 % surfactant; (c)~(d'''): 0 %.
 (a): 0 °C, 5 min; (a'): 0 °C, 24 h; (b): 30 °C, 5 min; (b'): 30 °C, 24 h; (c): 0 °C, 5 min; (c'): 0 °C, 24 h; (d): 30 °C, 5 min; (d'): 30 °C, 2 h; (d''): 30 °C, 6 h; (d'''): 30 °C, 24 h

掛け上錯体の安定度が増大する結果と考えられる。これも水とチオシアン酸との配位能力が接近しているために効果が拡大されたわけで、その極端な場合がチオシアン酸錯体のサーモカラー現象として知られている。界面活性剤はこの温度変化を助長するので、この比色分析の際には検量線作成時と試料分析時との温度を同一にすることが望ましく、特に温度制御の難しい野外分析では、鉄(III)標準溶液を持参して未知試料測定の際に検量線を補正すべきである。

非イオン性界面活性剤は、チオシアン酸鉄(III)錯体の還元防止剤としては今までにない優れた試剤であるが、鉄(III)錯体の退色の原因は短期の可逆的な還元だけではなく、長期ではチオシアン酸自身が複雑な分解と反応を起こして、吸収スペクトルにも変化を及ぼすの

で、前記の温度変化とともに退色防止効果の過信にも留意すべきであろう。

この研究に当たり、多種の界面活性剤を御恵与いただき、有用な助言を賜った日本サーファクタント工業株式会社の園田敏夫氏、大沼俊雄氏、野沢昭男氏、旭電化工業株式会社の宮治 智氏、ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社の北野正俊氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Metals", 3rd. Ed., p. 524 (1959), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 2) 林謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 原田京子, 岡村恵子: 分化, **27**, 338 (1978).
- 3) 新良宏一郎: "水分析", 分析化学講座 6-C, p. 9 (1957), (共立出版).
- 4) J. T. Woods, M. G. Mellon: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 551 (1941).
- 5) H. W. Winsor: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 452 (1937).
- 6) 日本化学会編: "化学便覧, 基礎編 II", 改訂 2 版, p. 1205 (1975), (丸善).
- 7) R. H. Betts, F. S. Dainton: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5721 (1953).
- 8) S. M. Sultan, E. Bishop: *Analyst* (London), **107**, 1060 (1982).
- 9) L. G. Sillén, A. E. Martell: "Stability Constants of Metal-ion Complexes", p. 119 (1964); "ibid., Supplement No. 1", p. 63 (1971), (The Chemical Society, London).
- 10) 林謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭三, 伊藤和晴, 鈴木光泰: 分化, **27**, 204 (1978).
- 11) A. G. Maddock, L. O. Medeiros: *J. Chem. Soc. (A)*, 1946 (1969).
- 12) C. H. Brubaker, C. E. Johnson: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5057 (1956).
- 13) E. G. Brown, T. J. Hayes: *Analyst* (London), **80**, 755 (1955).
- 14) M. Kurata: *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **4**, 293 (1955).
- 15) A. Nozawa, T. Ohnuma, T. Sekine: *Analyst* (London), **101**, 543 (1976).
- 16) 内海 諭: 日化, **73**, 835 (1952).
- 17) 松尾 博, 茶木正吉, 原 茂樹: 本誌, **15**, 692 (1966).
- 18) 小沢敏夫, 平岡宣久, 奥谷忠雄, 内海 諭: 分化, **27**, 368 (1978).
- 19) 田中元治: "溶媒抽出の化学", p. 119 (1977), (共立出版).
- 20) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1386 (1977).

☆

Chemical actions of nonionic surfactants used as a fading-inhibitor of the iron(III)-thiocyanate color. Chikako ENKAKU and Susumu TAKAMOTO (Faculty of Science, Gakushuin University, Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171)

Some chemical actions of nonionic surfactants have been studied which used as a prohibiting agent for

the fading of iron(III)-thiocyanate color in the spectrophotometric determination of iron. Solubility of oxygen is not affected with the surfactant. The color is stable enough in the presence of the surfactant for two hours at 30 °C, but it fades gradually when the solution is deaerated. Whereas the iron(II)-thiocyanate complex, which is usually not air-oxidized, changes into iron(III) complex in the surfactant solution, and red color appears. Therefore it is obvious that iron(III) thiocyanate is stabilized by dissolved oxygen activated with the surfactant. The reason why the surfactant remarkably enhances the color intensity has been assumed that the highly colored iron(III) complex coordinated with three or more thiocyanates is included

in the micell of the surfactant just as the same complex is extracted with ether. Polyoxyethylene group of the surfactant might assist the extraction of the colored ion-pair by complexation with an alkali-metal ion. It would be noticed in the colorimetric use of this method that the large temperature dependence of the color reaction is promoted with the surfactant.

(Received January 9, 1985)

Keyword phrases

spectrophotometry of iron with thiocyanate; nonionic surfactant as fading-inhibitor of iron thiocyanate.

[illegible]