

ビオルル酸とゼフィラミンによるコバルトの抽出吸光光度定量

松 崎 浩 司*

The Extraction Spectrophotometric Determination of Cobalt with Violuric acid and Zephiramine

Koji MATSUSAKI

Abstract

The extraction spectrophotometric determination of cobalt with violuric acid and zephiramine has been investigated. The cobalt - violuric acid - zephiramine complex can be extracted into chloroform. The complex extracted into organic layer has an absorption maximum at 372 nm.

An aqueous cobalt solution was transferred to a 100 ml separation funnel, and 5 ml of 4×10^{-3} M violuric acid was added. The pH was adjusted to between 7.5 and 8.5 with $\text{H}_3\text{BO}_4\text{-KCl-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ buffer, and the volume was made up to 50 ml with water. After 30 minutes, 3 ml of 5×10^{-2} M zephiramine was added, and the solution was shaken for 3 minutes with 10 ml of chloroform. The organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4 , and the absorbance was measured at 372 nm against reagent blank. Beer's law is obeyed up to 12 μg cobalt per 10 ml of chloroform. The molar absorptivity of the complex is $2.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ at 372 nm. The molar ratio of cobalt to violuric acid in the extracted species was estimated to be 1 : 3 by the continuous variation method.

1. 緒 言

ビオルル酸と金属は中性から弱アルカリ性で有機溶媒に不溶の安定な錯体を生成する。このことを利用した金属の吸光光度定量^{1)~3)}がなされており、著者らはコバルト⁴⁾と銅⁵⁾について報告した。

第4級アンモニウムイオンと金属キレート陰イオンの会合錯体の溶媒抽出は、分離手段として、また高い定量感度を与えるものとして注目されている。コバルトについても多くの報告^{6)~9)}がある。この観点からコバルト-ビオルル酸錯体と第4級アンモニウムイオンとしてゼフィラミン(塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム)のイオン会合体の溶媒抽出を試みた。この会合体はクロロホルムにより抽出されることを見出し、吸光光度定量法として応用するための基礎的検討を行った。その結果ゼフィラミンの添加による増感効果は認められなかったが、抽出による濃縮効果のためより高感度の定量法であることがわかった。

2. 試薬および装置

2.1 試 薬

コバルト標準溶液：金属コバルト(99.99%)を少量の塩酸に溶解し、水でうすめて0.01Mとし、必要に応じ適当にうすめて用いた。

ビオルル酸溶液：片山化学製ビオルル酸0.3142gを水に溶解し500mlとした。

ゼフィラミン溶液：同仁薬化学製ゼフィラミン1.840gを水に溶解し100mlとした。

緩衝液：ホウ酸-塩化カリウム-ホウ砂系の溶液を所定のpHに調節して用いた。

クロロホルム：市販特級クロロホルムをそのまま用いた。

その他の試薬：すべて特級品を用いた。

2.2 装 置

pHの測定：日立-堀場 M-5 形ガラス電極 pHメーターを使用した。

振り混ぜ：入江商会 TS 形シェーカーを用いた。

吸光度の測定：日立 139 形分光光度計により光路長

* 工業短期大学部工業化学科

1 cmの石英セルを用いて行った。

3. 実験および結果

3.1 標準操作

コバルト 1~12 μ g を含む水溶液を 100ml の分液漏斗に取り, 4×10^{-3} M ビオール酸溶液 5.0ml を加える。ホウ酸と塩化カリウムが各々 0.2M である溶液と 0.05M ホウ砂溶液の混合液 5 ml を用いて pH を 7.5~8.5 に調節し, 全量を 50ml とする。約 30 分間放置後 5×10^{-2} M ゼフィラミン 3 ml と 10ml のクロロホルムを加え 3 分間振り混ぜる。クロロホルム相を分取後少量の無水硫酸ナトリウムを加え脱水する。同様に処理して作った試薬ブランクを対照に 372nm で吸光度を測定する。

3.2 吸収曲線

標準操作法に従って, コバルト 11.8 μ g が存在する場合のクロロホルム抽出相, および試薬ブランクの吸収曲線を Fig. 1 に示す。吸収極大は 372nm であり, この吸収曲線は コバルト-ビオール酸錯体水溶液の吸収曲線⁴⁾ とほぼ一致する。

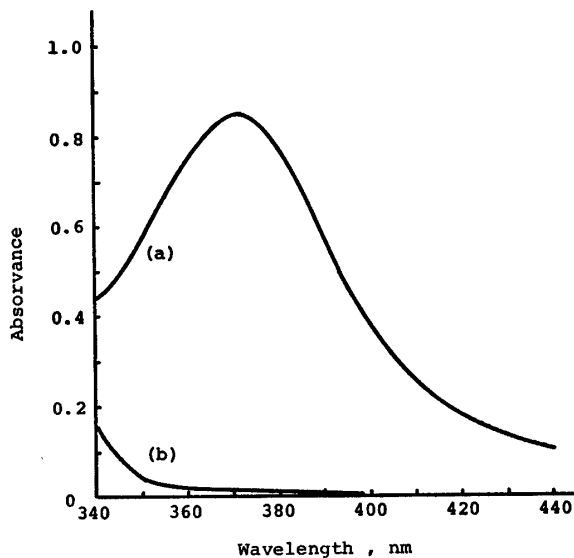


Fig. 1 Absorption spectra of Co - Violuric acid - Zephiramine complex in the organic phase
(a) Co : 11.8 μ g, Reference : reagent blank
(b) Co : 0 μ g, Reference : chloroform
[Violuric acid]_w : 4×10^{-4} M, [Zephiramine]_w : 3×10^{-3} M
 V_o : 10 ml, V_w : 50 ml, pH : 8.2

3.3. pH の影響

標準操作法で pH を変化させ, 吸光度に及ぼす pH の影響を調べた。Fig. 2 に示すように pH 7.2~8.6 で吸光度は一定となった。pH 緩衝液としてはコバル

ト-ビオール酸錯体水溶液を利用する場合⁴⁾ ホウ酸-塩化カリウム-ホウ砂系が最良であったので, 本実験でもこの系を用い, 抽出 pH は 7.5~8.5 の範囲とした。

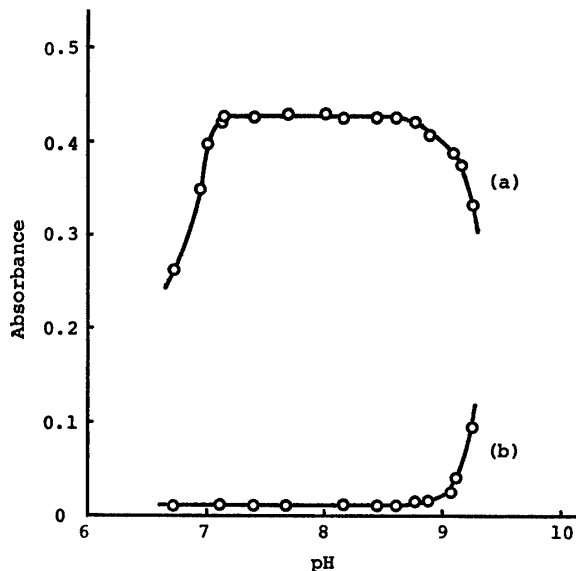


Fig. 2 Effect of pH on the extraction of Co - Violuric acid - Zephiramine complex
(a) Co : 5.9 μ g, Reference : reagent blank
(b) Co : 0 μ g, Reference : chloroform
[Violuric acid]_w : 4×10^{-4} M, [Zephiramine]_w : 3×10^{-3} M, V_o : 10ml, V_w : 50 ml

3.4. ビオール酸濃度の影響

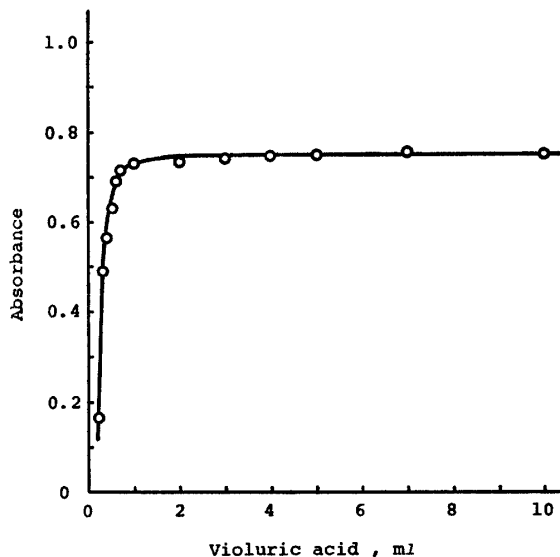


Fig. 3 Effect of violuric acid concentration on the extraction of Co - Violuric acid - Zephiramine complex
Violuric acid : 4×10^{-3} M, Co : 11.8 μ g, Reference : reagent blank, pH : 8.2, [Zephiramine]_w : 3×10^{-3} M, V_o : 10 ml, V_w : 50 ml

標準操作法に従いピオール酸の濃度を变化させて吸光度を測定した。結果を Fig. 3 に示す。コバルト 11.8 μg に対し $4 \times 10^{-3} M$ ピオール酸溶液 2 ml 以上加えれば吸光度は一定となった。本実験ではピオール酸溶液 5 ml を加えることにした。

3.5 ゼフィラミン濃度の影響

ピオール酸の濃度を $1 \times 10^{-3} M$ とし、標準操作法に従いゼフィラミンの濃度を变化させて吸光度を測定した。結果を Fig. 4 に示す。コバルト 11.8 μg に対し $5 \times 10^{-2} M$ ゼフィラミン溶液 2 ml 以上加えれば吸光度は一定となった。本実験ではゼフィラミン溶液 3 ml 加えることにした。

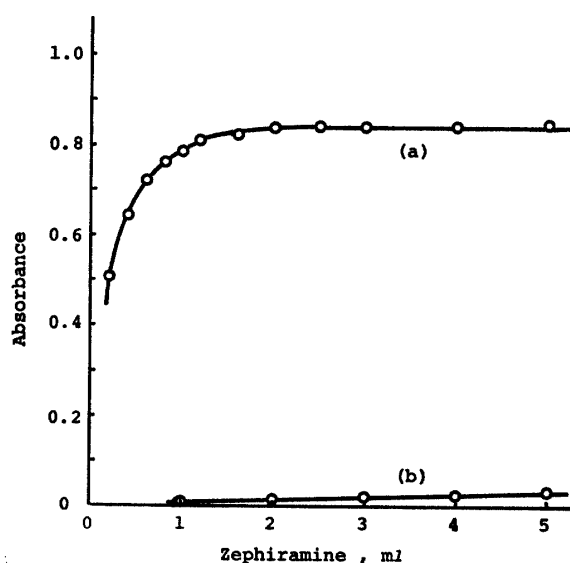


Fig. 4 Effect of zephiramine concentration on the extraction of Co - Violuric acid - Zephiramine complex

Zephiramine : $5 \times 10^{-2} M$

(a) Co : 11.8 μg , Reference : reagent blank

(b) Co : 0 μg , Reference : chloroform

[Violuric acid]_w : $1 \times 10^{-3} M$, V_o : 10ml,

V_w : 50ml, pH : 8.2

3.6 有機溶媒

抽出溶媒としてベンゼン、四塩化炭素、酢酸 n-ブチル、メチルイソブチルケトン (MIBK) およびクロロホルムについて検討した。ベンゼン、四塩化炭素および酢酸 n-ブチルでは錯体は抽出されず、界面にゼフィラミンが析出した。MIBK では抽出は不完全であり界面にゼフィラミンを析出した。クロロホルムでは界面にゼフィラミンの析出も認められず抽出は完全であった。クロロホルムを用いる本実験での抽出率は

約98%であった。

3.7 放置時間の影響

コバルト-ピオール酸錯体の生成速度は遅く、完全に発色させるには15分以上を要する⁴⁾。本実験においてピオール酸とゼフィラミンを同時に加えて抽出すれば、ピオール酸を加えてしばらく放置した後にゼフィラミンを加えて抽出した場合よりも低い吸光度を示した。従って 3.1 の操作法における緩衝液を加え全量を 50ml とした後ゼフィラミンを加えるまでの時間を变化させて吸光度を測定した。その結果、時間を長くする程吸光度は増加し20分以上で一定となった。この結果より、コバルト-ピオール酸錯体の生成を完全にした後ゼフィラミンを加える方が優利であると考えられる。本実験ではこの放置時間を30分間とした。

抽出分相後の放置時間の影響について調べたが、4時間以上放置しても吸光度の変化は認められず、抽出錯体は安定であることがわかった。

3.8 振り混ぜ時間の影響

コバルト 11.8 μg が存在する場合、標準操作法における振り混ぜ時間を 2分間以上にすれば吸光度は一定となった。本実験では振り混ぜ時間を 3分間とした。

3.9 検量線

以上検討の結果、コバルトの抽出条件としては 3.1 の標準操作法が適当であることがわかった。検量線を作り、Fig. 5 に示す結果を得た。コバルト 12 μg まで

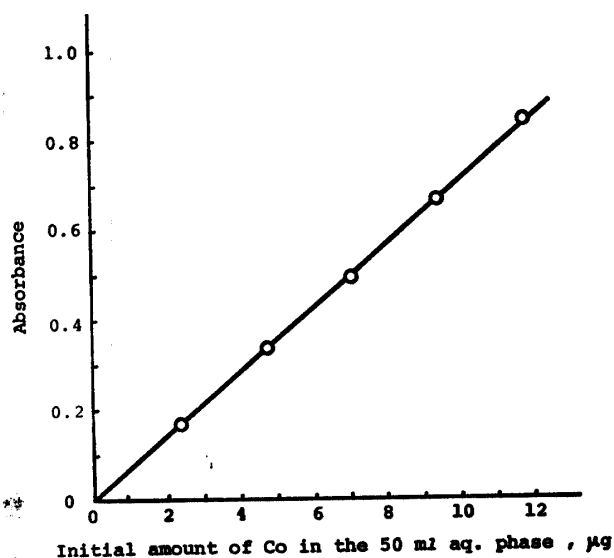


Fig. 5 Calibration curve for cobalt

Reference : reagent blank, pH : 8.2,

[Violuric acid]_w : $4 \times 10^{-3} M$, [Zephiramine]_w : $3 \times 10^{-3} M$, V_o : 10 ml, V_w : 50 ml

ベールの法則に従う。検量線から求めた分子吸光係数は 372nm において $2.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot l$ であり, Sandell 表示法による感度は $2.8 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ となった。これは抽出しないコバルト-ビオルル酸錯体水溶液による吸光光度定量法の約 5 倍である。この結果から, コバルトの定量に対してゼフィラミンの添加は増感効果を示さず, 抽出による濃縮効果のみを示すものと考えられる。

共存イオンの影響については, 水溶液の場合と同様 EDTA 等の添加によって妨害が抑制できるものと考えられる。

3・10 抽出錯体の組成

ゼフィラミンの濃度を一定にし, 連続変化法により抽出錯体のコバルトとビオルル酸の組成比を求めた。結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 によれば〔コバルト〕

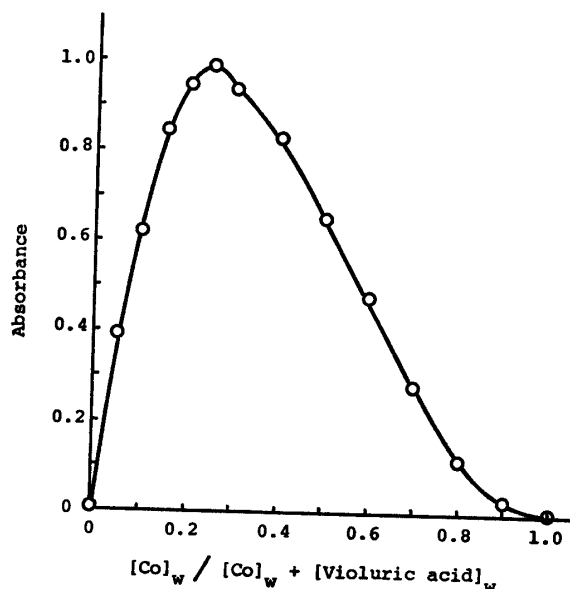


Fig. 6 Continuous variation method to
Co - Violuric acid - Zephiramine system
{ [Co]_w + [Violuric acid]_w } : $4.0 \times 10^{-5} M$,
Reference : chloroform, [Zephiramine]_w :
 $3 \times 10^{-3} M$, pH : 8.2, V_o : 10 ml, V_w : 50 ml

/〔コバルト〕 + 〔ビオルル酸〕の値が 0.25 において吸光度は最大となる。すなわちこの錯体は銅とビオルル酸が 1 : 3 で結合していると推定される。この結合比は Leermarkers ら¹⁾によって求められたコバルトとビオルル酸錯体の結合比と一致する。一方ビオルル酸濃度を一定にし, コバルトとゼフィラミンの結合比を同様に連続変化法により求めたが, 明瞭な結果は得られなかった。

4. 結 言

コバルト-ビオルル酸-ゼフィラミン錯体抽出によるコバルトの吸光光度定量法を見出した。ゼフィラミン添加による増感効果は認められないが, 抽出による濃縮効果のためコバルト-ビオルル酸水溶液を用いるより高感度である。

文 献

- 1) P. A. Leermarkers, W. A. Hoffman : *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5663 (1958)
- 2) M. Ziegler : *Anal. Chem.*, **164**, 387 (1958)
- 3) E. Antnesu, S. Plostinara : *Rev. Rumanie Chim.*, **11**, 947 (1966)
- 4) 原沢四郎, 松崎浩司 : 分化, **19**, 981 (1969)
- 5) 松崎浩司, 原沢四郎 : 山口大学工学部研究報告, **20**, 219 (1969)
- 6) 四ツ柳隆夫, 山下隆二, 青村和夫 : 分化, **19**, 981 (1970)
- 7) T. Kambara, M. Sugawara : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1430 (1972)
- 8) 新山和人, 菅原正雄, 神原富民 : 日化, **1974**, 2336
- 9) 大河内春乃 : 分化, **21**, 51 (1972)

(昭和52年9月2日受理)