

7-Nitroso-8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonate 에 의한 Co(Ⅱ)의 吸光光度定量

全南大學校 文理科大學 化學科

李 東 炯

(1965. 5. 18 受理)

Spectrophotometric Determination of Co(Ⅱ) with 7-Nitroso-8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonate.

by

Dong Hyung Lee

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Chonnam National University

(Received May 18, 1965)

Abstract

Spectrophotometric method for the determination of Co(Ⅱ) is developed based on the fact that Co(Ⅱ) forms a stable red complex with 7-nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonate at pH 4.5.

The absorbance is measured at 528 m μ , 25°C. Beer's law is followed in the concentration range of 0.3 to 6.0 p. p. m. of Co(Ⅱ) and molar extinction coefficient of the complex was 1.1×10^4 . Of the diverse ions checked, Fe(Ⅱ), Fe(Ⅲ), Cu(Ⅱ), Mn(Ⅱ), Hg(Ⅰ), CN⁻, EDTA interfere.

The composition of the complex is found to be 3:1 ligand to metal species by mole ratio and continuous variation methods.

要 約

7-Nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonate (NHQS)는 pH 4.5에서 Co(Ⅱ)와 安定한 赤色 complex를 形成하므로 이것을 利用하여 NHQS에 依한 Co(Ⅱ)의 吸光光度定量方法을 檢討하였다. 吸光度는 528m μ , 25°C에서 測定하였다. Co(Ⅱ)의 濃度 0.3~6 p. p. m.에서 Beer의 法則은 成立하며 complex의 分子吸光係數는 1.1×10^4 이었다. 共存이온中 Fe(Ⅱ), Fe(Ⅲ), Cu(Ⅱ), Mn(Ⅱ), Hg(Ⅰ), CN⁻, EDTA 등은 本定量에서 妨害가 된다.

Complex의 組成을 몰比法과 連續變化法으로 檢討한 結果 NHQS와 Co(Ⅱ)의 몰比는 3:1이었다.

1. 緒 言

7-Nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonate(NHQS)는 Fe(Ⅱ)와 安定한 綠色의 complex를 形成하며 이 complex의 基本的인 性質에 關하여는 既報하였다¹⁾. 한

便 NHQS는 Cobalt의 比色定量試藥으로 알려진 nitro-R-salt²⁾나 2-nitro-1-naphthol-4-sulfonic acid³⁾ 등의 경우와 類似하게 Co(Ⅱ)와는 赤色の 水溶性 complex를 形成한다. 이와같은 性質은 Co(Ⅱ)의 比色定量에 利用될 수 있을 것이 期待되었기에 Co(Ⅱ)-NHQS의 化學

組成을 檢査하고 아울러 NHQS 에 의한 Co(II)의 吸光度定量方法을 發展시킬 수 있었으므로 이에 그 結果를 報告한다.

2. 裝置 및 試藥

Spectrophotometer: Beckman model DB 및 1cm quartz cell

pH meter: Beckman model G

NHQS: 既報한⁴⁾ 方法에 依하여 合成하여 使用하였다.

Co(II)標準溶液: E. Merck 製 질산코발트(II) 溶液을 使用하였으며 濃度는 EDTA 로 標定하였다.

其他의 試藥: E. Merck 製 또는 日本, 和光製 特級試藥을 使用하였다.

3. 實 驗

3.1 Co(II)-NHQS Complex 및 NHQS 의 吸光曲線

코발트 147 μ g 을 包含한 Co(II) 溶液을 50ml 의 volumetric flask 에 取하고 1.0×10^{-2} M NHQS 溶液 2ml 을 加한 다음 醋酸-초산나트륨 緩衝溶液으로 pH 를 4.5 로 調節 하였다. 其後 물로서 標線까지 옮긴 다음 30 min. 間 放置後 Co(II) 를 除外하고 他條件은 같은 NHQS 溶液을 對照液으로 하여 求한 Co(II)-NHQS complex 의 吸光曲線은 Fig. 1 의 A 와 같다. Fig. 1 의 B 는 물을 對照液으로 한 NHQS 溶液의 吸光曲線이다. Co(II)-NHQS complex 는 $\lambda=524 \sim 528m\mu$ 의 波長域에 極大吸光帶를 나타내고 있으며 NHQS 溶液의 吸光度는 $\lambda=528m\mu$ 에서 더 無視할 수 있는 程度이므로 本研究에서 Co(II)-NHQS complex 의 吸光度測定波長으로는 $\lambda=528m\mu$ 을 選定하였다.

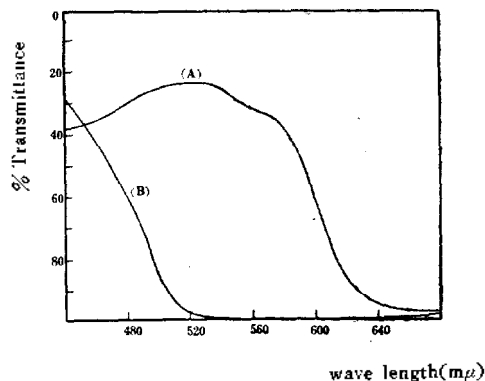


Fig. 1 Absorption spectra of Co(II)-NHQS complex and NHQS.

A: Co(II)-NHQS B: NHQS

3.2 Co(II)-NHQS Complex 生成에 對한 pH 및 時間의 影響

Complex 의 形成에 對한 pH 및 時間의 影響을 檢査하기 爲하여 吸光曲線을 求할 때와 같이 調製한 Co(II)-NHQS complex 의 各 pH 下에서 時間의 經過에 따른 吸光度의 變化를 測定한 結果는 Table I 과 같다. Table I 에서 complex 는 pH 4~4.5 에서 發色後 20~40min. 에 最高의 吸光度를 나타내며 pH 4.5 에서는 12hr. 經過後에도 吸光度는 變하지 않음을 알 수 있다. 따라서 本研究에서 complex 溶液의 pH 는 恒時 4.5 로 調節하였으며 吸光度는 溶液을 調製하여 30 min. 放置後 25°C 에서 測定하였다.

Table I Effect of pH and Time. [Co(II) 14 μ g/50ml]

Time	pH				
	3.0	4.0	4.5	5.0	6.0
5min.	0.541	0.544	0.552	0.552	0.552
10	.544	.548	.563	.565	.552
15	.547	.560	.572	.569	.547
20	.550	.565	.575	.569	.546
25	.552	.570	.570	.570	.544
30	.554	.572	.572	.570	.542
40	.557	.575	.575	.575	.540
12 hr.			0.575		

3.3 溫度의 影響

前記 complex 溶液을 water bath 上에서 100°C 로 30 min. 加熱後 25°C 로 冷却시켜 다시 吸光度를 測定한 結果는 Table II 와 같다.

加熱前後를 通하여 吸光度에는 別로 變化가 없으므로 이 complex 는 熱에 對하여도 安定하다는 것을 알 수 있다.

Table II Effect of Temperature.

Heating (water bath)	Absorbance
before	0.575
after	0.573

3.4 吸光度의 再現性

吸光度의 再現性을 調査코져 50ml 의 volumetric flask 에 Co(II) 147 μ g 을 取하여 前記한 바와 같이 調製한 Co(II)-NHQS complex 溶液 10種에 關하여 그 吸光度를 測定한 結果는 Table III 과 같다. Table III 에서 보는 바와 같이 coefficient of variation 은 吸光度測定 自體가 再現性을 支配함을 알 수 있다.

Table III. Reproducibility of Absorbance.

[Co(II) 147 μg/50ml]			
Absorbance		X - \bar{X}	
0.580		+ 0.003	
0.582		+ 0.005	
0.575		- 0.002	
0.575		- 0.002	
0.580		+ 0.003	
0.375		- 0.002	
0.378		+ 0.001	
0.372		- 0.005	
0.580		+ 0.003	
0.574		- 0.003	
mean	0.577	Stand. dev.	0.0036
Av. dev.	0.0029	Coeff. of Variation	0.62%

3. 5 Complex 의 組成

Co(II)-NHQS의 complex의 組成을 몰比法⁵⁾과 連續變化法⁶⁾에 依하여 檢討 하였다.

3. 5. 1 몰比法 一定量의 Co(II)溶液에 $1.0 \times 10^{-3}M$ NHQS溶液을 少量씩 加하여 [NHQS]/[Co(II)]의 몰比를 變化시켜 Fig.2의 A, B를 얻었다. A, B에서 Co(II)의 採取量은 各各 156μg 및 93.7μg이다. 두 吸光曲線의 折點은 NHQS와 Co(II)의 몰比가 約 3:1인 點이다. 또한 吸光曲線의 變化로 보아 過剩의 NHQS는 complex의 生成에 아무런 影響을 미치지 않음을 아올러 알 수 있다.

한편 一定量의 NHQS溶液에 $5.3 \times 10^{-4}M$ Co(II)溶液을 少量씩 加하여 [Co(II)]/[NHQS]의 몰比를 變化시켜 吸光度를 測定하여 吸光曲線을 求한 結果는 Fig.3

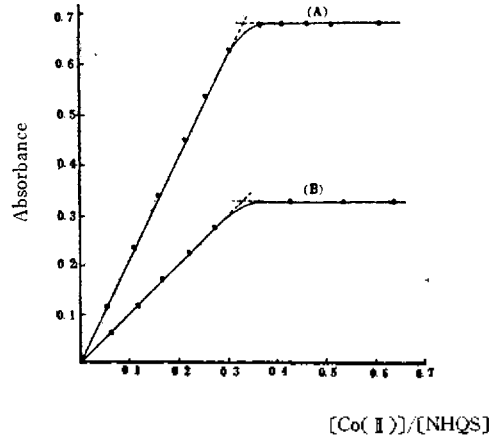


Fig. 3 Molar ratio test at const. [NHQS].

A: NHQS $2.0 \times 10^{-4}M$

B: NHQS $1.0 \times 10^{-4}M$

의 A, B와 같다. A, B에서 NHQS의 濃度는 各各 $2.0 \times 10^{-4}M$, $1.0 \times 10^{-4}M$ 이다. 두 吸光曲線의 折點은 [Co(II)]/[NHQS]의 값이 約 3.3인 點이며 따라서 NHQS와 Co(II)는 몰比가 3:1인 complex를 形成한다고 結論지을 수 있다.

3. 5. 2 連續變化法 Co(II)와 NHQS의 全濃度를 各各 $2.4 \times 10^{-4}M$ 및 $1.6 \times 10^{-4}M$ 로 一定하게 維持하며 NHQS의 濃分率을 變化시켜 吸光度를 測定하여 [NHQS]/[NHQS]+[Co(II)]와의 關係를 圖示하면 Fig.4의 A, B와 같다. 여기에서 [NHQS]/[NHQS]+[Co(II)]의 값이 約 0.75일 때 最大吸光度를 나타내므로 Co(II)-NHQS complex의 組成은 NHQS와 Co(II)의 몰比가 3:1임이 再確認되었다.

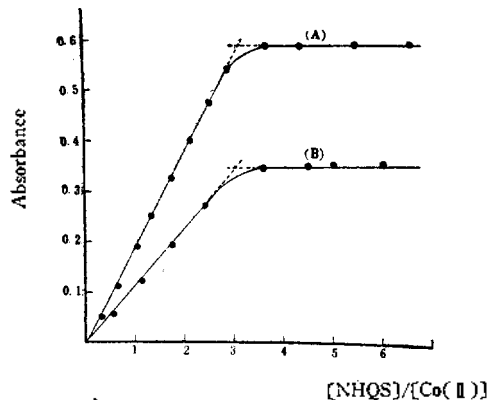


Fig. 2 Molar ratio test at const. [Co(II)].

A: Co(II) 156 μg/50ml

B: Co(II) 93.7 μg/50ml

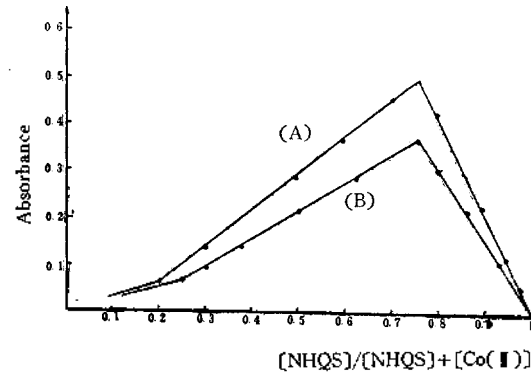


Fig. 4 Continuous variation test.

A: Total conc. $2.4 \times 10^{-4}M$

B: Total conc. $1.6 \times 10^{-4}M$

3.7 檢量線

以上の實驗結果에서 얻은 最適의 條件(吸光度測定 波長 528m μ , pH=4.5, 測定時間 發色後 30min.)下에 Co(II)의 各濃度에 對하여 $1.0 \times 10^{-2} M$ NHQS 溶液 1~2ml를 加하고 물로서 全容을 50ml로 稀한 다음 生成된 complex의 吸光度를 測定하여 檢量線을 求한 結果는 Fig. 5와 같다. Co(II)의 濃度 0.3~6 p. p. m.에서 Beer의 法則이 成立한다. 6 p. p. m. 以上の 濃度에 對하여서는 吸光度가 너무 크기(>1.2)때문에 檢討 하지 않았다. 檢量線으로 부터 求한 分子係數는 1.1×10^4 이었다.

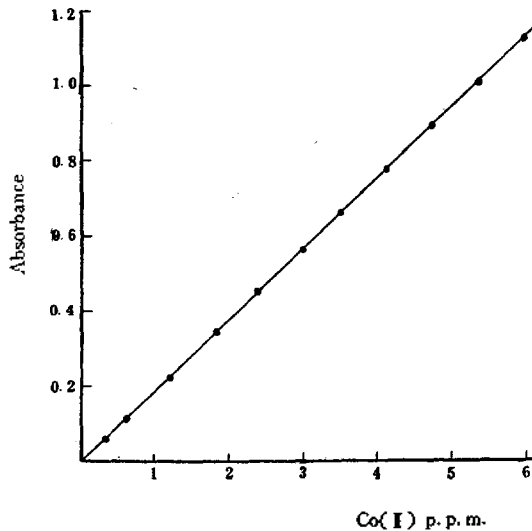


Fig. 5 Calibration curve.

3.8 共存이온의 影響

Co(II) 156 μ g을 取하고 여기에 濃度既知의 cation

Table IV Effect of Foreign Cations.

[Co(II) 156 μ g/50ml]

Cations	Amount of added μ g/50ml	Abs.	Relative error(%)
Cu ⁺⁺	31.8	0.602	2.38
Ni ⁺⁺	40.5	.585	0.51
Fe ⁺⁺	13.2	.598	1.70
Fe ⁺⁺⁺	21.9	.598	1.70
Pb ⁺⁺	20.7	.592	0.68
Ag ⁺	10.8	.585	0.51
Ca ⁺⁺	40.1	.588	0.00
Mn ⁺⁺	11.2	.572	2.72
Zn ⁺⁺	130.8	.582	1.02
Hg ⁺	40.1	.565	2.38
Bi ⁺⁺⁺	83.6	.595	1.19
Al ⁺⁺⁺	27.0	.595	1.19

Table V Effect of Foreign Anions.

Anions	Amount of added (mg/50ml)	Abs.	Relative error(%)
HPO ₄ ⁻⁻	9.598	0.592	0.68
F ⁻	1.358	.588	0.00
Br ⁻	7.992	.593	0.85
I ⁻	12.691	.592	0.68
CN ⁻	19.970	no color	obtained
SCN ⁻	38.140	.596	1.36
Citrate	19.215	.588	0.00
Tartrate	14.907	.599	1.87
EDTA	2.902	.123	79.09

또는 anion을 一定量씩 加한 後 前述한 바와 같이 調製한 complex의 吸光度를 測定하여 吸光度에 나타나는 差異로서 그 影響을 檢討하였으며 結果는 Table IV 및 V와 같다.

Fe(II), Fe(III), Mn(II)는 比較의 少量 存在할 때에도 相當한 影響을 나타내며 Cu(II)와 Hg(I)도 他 ion에 比해 妨害가 된다는 것을 알 수 있다. Anion의 境遇에는 CN⁻과 EDTA의 影響은 顯著하며 他 ion들은 相當히 많은 量이 存在할 때에도 別로 妨害되지 않는다.

3.9 合成試料의 定量

濃度 既知의 硫酸코발트(II) 溶液 一定量을 取하여 前述한 最適의 條件下에 NHQS로 定量한 結果를 Table V에 收錄하였다. 本法은 그 操作이 簡便하며 定量值는 普通의 吸光度定量法에 있어서의 正確度를 나타낸다. 따라서 NHQS는 새로운 Co(II)의 比色定量 試藥으로 使用될 수 있을 것으로 생각 된다.

Table VI Determination of Co(II) in Synthetic Samples.

No.	Cobalt taken (μ g/50ml)	NHQS method cobalt found	Relative error(%)
1	60.49	61.20	+1.2
2	44.62	45.12	+1.1
3	34.72	35.35	+1.8

4. 結 論

1) Co(II)-NHQS의 赤色 complex는 $\lambda=528m\mu$ 附近에서 吸光極大를 나타낸다.

2) Complex의 吸光度는 pH 4.0~4.5에서 最大值를 나타내며 時間의 經過(12hr.) 및 溫度의 變化($\leq 100^\circ C$)에 對하여도 安定하다.

3) Complex의 組成을 物比法과 連續變化法으로 檢

討한 結果 NHQS 와 Co(II)의 物比는 3:1 이었다.

4) Co(II)의 濃度 0.3~6 p. p. m 에서 Beer 의 法測이 成立하며 NHQS 는 이러한 濃度範圍의 Co(II)의 定量에 利用 될 수 있다.

5) Fe(II), Fe(III), Cu(II), Mn(II), Hg(I) 등의 共存은 Co(II)의 定量에 妨害가 되기 쉬우며 CN-EDTA 等도 妨害作用을 한다.

끝으로 本研究遂行에 있어서 여러가지로 指導助言을 해 주신 서울大學校 崔圭源 博士와 吳俊錫 博士 그리고 實驗에 協助해 준 金屬燃料綜合研究所 趙榮子 嬢에게 感謝 드린다. 本研究의 費用의 一部는 全南大學校研究補助費로 充當하였다.

5. 參考文獻

- 1) 李東炯, 本誌, 9, 41(1965)
- 2) E. B. Sandell, *Colorimetric Metal Analysis* (Interscience Publishers, Inc., New York, 1959), p. 415
- 3) W. M. Wise, W. W. Brandt, *Anal. Chem.* **26**, 693 (1954)
- 4) 李東炯, 本誌, 9, 37 (1965)
- 5) J. H. Yoe, H. L. Jones, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **16**, 11(1944)
- 6) W. C. Vosburgh, G. R. Copper, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 437(1941)
- 7) G. A. Pearse Jr., R. T. Pflaum., *Anal. Chem.* **32**, 213(1960)