

Title	Ethylenediamine Di (o-Hydroxyphenylacetic Acid)を用いたFe(III)の微量定量
Sub Title	Semimicro determination of Fe (III) with ethylenediamine Di (o-hydroxyphenylacetic acid).
Author	早川, 倫子(Hayakawa, Michiko) 鹿島, 哲 (Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1965
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.10 (1965.) ,p.52- 55
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000010-0052

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

Ethylenediamine Di (*o*-Hydroxyphenylacetic Acid)

を用いた Fe (III) の微量定量

早川 倫子, 鹿島 哲

Semimicro Determination of Fe (III) with Ethylenediamine
Di (*o*-Hydroxyphenylacetic Acid).

Michiko HAYAKAWA and Tetsu KASHIMA

Fe (III) and EDDHA reagent produce a dark-red colored chelated compound which has the maximum absorption at about 480 m μ at a wide range of pH 5~10 and its molar extinction coefficient is almost constant ($\epsilon=6900$). From these evidences, semimicro determination of Fe (III) was found to be feasible by spectroscopic method.

It was confirmed, moreover, that the exact end point can be obtained by spectrophotometric titration.

まえがき

我国では、古来の風俗習慣としておはぐろが用いられていた。おはぐろを塗布した歯牙は一般に強固なものが多くまた齲蝕にかかりにくいといひ伝えられている。近年齲蝕の原因としてキレート学説が唱えられている。口腔内に存在する酵素または細菌の働き等種々の条件を考えなければならぬが、先に行なつた実験の結果歯牙におはぐろを塗布した場合口腔内のキレート試薬たとえばグルタミン酸等の存在下では、それらがおはぐろ中の Fe (III) とまずキレート化合物をつくり、歯牙の主成分である $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の溶出を防ぎ、歯牙の脱灰を防止する傾向があるといわれている。そこでその原因を探るためおはぐろの 1 成分である Fe (III) の微量定量法を確立する目的で Fe (III) の種々のキレート化合物の吸収スペクトルについて検討を行なつた。最初銅と鉄と選択的に結合するキレート試薬として EDTP (ethylenediaminetripropionic acid)^{1,2)} を用い種々の条件で実験を行なつたが、Fe (III) のキレート化合物は余り得られないことがその吸収スペクトルの測定結果で確かめられた。そこで次に鉄と選択的に結合するキレート試薬 EDDHA (ethylenediamine di (*o*-hydroxyphenylacetic acid)³⁾ を用い、それと Fe (III) とのキレート化合物の性質を分光分析法で検討したので、その結果をここに報告する。

実験材料および測定装置

標準鉄溶液：標準物質に次の 2 種を用いて溶液を調製した。(1)標準鉄線 (ピアノ線) を用いて 0.01M 濃度のキレート滴定用 Fe (III) 標準液 (a) を調製した。(塩酸溶液) (2)硫酸鉄アンモニウム (特級試薬) を用い 0.01 M Fe (III) 標準液 (b) を調製した。

EDDHA 試液：約 50 ml の水に試薬 1.8 g を浮游させ、6M-NaOH を滴下し pH メーターで測定しながら溶液を揺り動かしつつ徐々に溶解する。pH が 9.0 の安定な値に達したとき試薬はほとんど溶けた。これを 100 ml メスコルベンに入れ純水を加えた。この実験ではその 1/5 濃度の 0.01M 溶液を用いた。

緩衝溶液：最初は 0.2 M 酢酸ナトリウム塩を調製し使用していたが、数回の実験以後は次に示す方法によ

1) A. E. Martel, S. Chaberek : J. A. C. S., 72, 5357 (1950).

2) Richard, L. Gustafson : J. Chem. Educ, 37, 603 (1950).

3) A. L. Underwood : Anal. Chem., 30, 44 (1958).

酢酸塩緩衝溶液を用いた。

酢酸：特級氷酢酸を蒸留したもの，bp 118°。水酸化ナトリウム：特級試薬を常法により精製し炭酸ナトリウムを除いた 0.1 M 溶液⁴⁾。以上の方法で精製した 1 M 酢酸 50 ml に 0.1 M-NaOH を pH 5.0 になるまで滴下し全量 500 ml まで希釈した^{3,4)}。

塩酸：特級試薬を蒸留した定沸点塩酸。

自記分光光度計：日立製；EPS-2 型

pH メーター：東亜電波製，ガラス電極 HM-5 A。

ただし，ガラス電極は Beckman 1190~1180。

分光光度計：島津製，EPU-2A。

実験方法ならびに実験結果

(A) Fe(III)キレート化合物の吸収スペクトル標準鉄溶液 (a) 2 ml に EDDHA 試液 2 ml および 0.2M 酢酸塩緩衝溶液 2 ml を加え，これを全量 100 ml になるように水で希釈し，室温 (20~25°C) で自記分光光度計を用いその吸収スペクトルを記録したところ，480 m μ の波長において吸収極大を示した。同時に Fe(III) を含まないブランク溶液についてスペクトル測定を行なつて，吸収は小さくこの波長ではほとんど影響がないことを確かめた。

(B) 鉄キレート化合物の時間的变化

鉄標準溶液 (a) 1 ml に EDDHA 1 ml さらに酢酸塩緩衝溶液 5 ml を加え，0.1 M-NaOH で pH を調整し全量 50 ml に希釈した試料の 1 時間以内における時間的变化を測定した。

(C) pH 変化によるキレート生成効果

鉄標準溶液 (a) 1 ml, EDDHA 試液 1 ml ついで酢酸塩緩衝溶液 5 ml を加えた。これらの一連の溶液を調

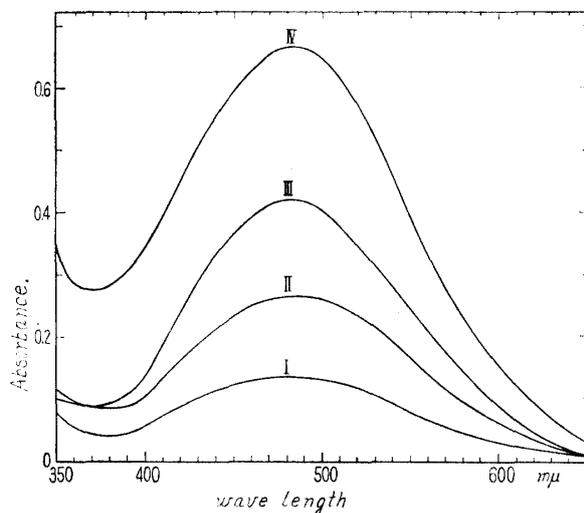


Fig. 1. Fe(III)-EDDHA の吸収スペクトルの pH による変化

- | | |
|-----|------------|
| I | pH=1.7 |
| II | pH=1.9 |
| III | pH=3.3 |
| IV | pH=5.0~9.0 |

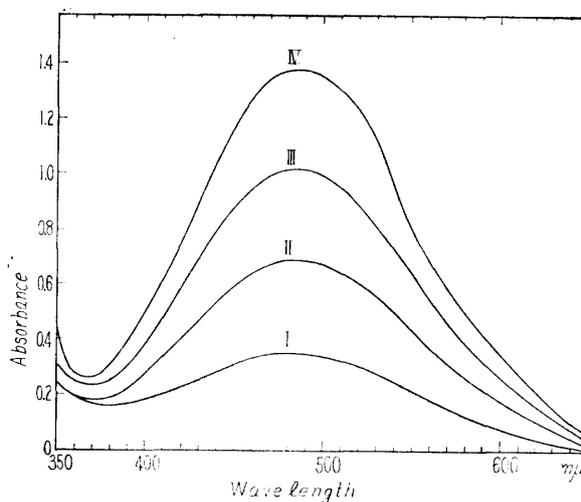


Fig. 2. Fe(III)-EDDHHA 錯塩の吸収スペクトル

- | Fe(III) : EDDHHA | |
|------------------|-------|
| I | 2 : 1 |
| II | 2 : 2 |
| III | 2 : 3 |
| IV | 2 : 4 |

4) 緒方 章，野崎泰彦：化学実験操作法，続Ⅱ。

製し、これに $0.1M\text{-HCl}$ または $0.1M\text{-NaOH}$ を加えてその pH を種々変化させ、全量を 50 ml に希釈したのち、この pH を測定した試料のスペクトルを測定した。(Fig. 1)

(D) 鉄標準溶液の一定量に対する EDDHA 試液の量の変化とその効果

(i) 鉄標準溶液 (a) 1 ml に EDDHA 試液をまず 0.1 ml 加え、つぎつぎに加える試液の量を増加し、それぞれに酢酸塩緩衝溶液 5 ml を加え、さらに pH を 5.4 になるように $0.1M\text{-NaOH}$ で調整しスペクトルを測定した。なお、試料中の鉄が完全に Fe(III) になるようにするため分析用特級試薬 30% 過酸化水素少量を加えて処理した。

(ii) 次にモル塩鉄標準溶液 (b) を用い (i) の場合と同様に試料調製ならびに操作を行ない測定した。(Fig. 2)

(E) 鉄キレート化合物の濃度と吸光度の関係

鉄キレート化合物が示す吸収極大 $480\text{ m}\mu$ の波長における吸光度を測定し、そのキレート化合物の量と吸光度との関係を Fig. 3 に示す。

考 察

EDDHA 試液は Fe(III) に対し吸収極大 $480\text{ m}\mu$ の波長を示す濃紅色キレート化合物を作る。これは時間的にもほとんど変化しない化合物である。それは Fig. 1 に示したように pH を $4\sim 6$ (酢酸塩緩衝溶液) と変化してもその吸収スペクトルの形と吸光度はあまり変化しないことがわかった。ただしこの報告では $5.4\sim 5.6$ の間の pH 範囲で主として測定を行なった。鉄標準溶液をつくる標準物質にピアノ線を使用した場合は加えた EDDHA 試液濃度に比例せず不規則なスペクトルを示した。これは標準鉄線を少量の塩酸で溶解し調製したため、その塩素イオンの影響が表われた結果と考えられる。それに対して、モル塩を標準鉄溶液とした場合その実験結果は Fig. 2 に示す通り Fe(III) 溶液に対しおよそペールの法則が成立し、2当量の EDDHA 試液を加えたとき、吸光度が極大に達した。 $480\text{ m}\mu$ では Fe(III) および EDDHA のいずれもほとんど吸収せず、それらよりなるキレート化合物の吸光度が大きいため Fe(III) と EDDHA とは 1対2の比率でキレート化合物を生成するものと考えられる。鉄線を標準液に使用した場合、その鉄イオンの一部が Fe(II) の状態で存在するものと考え 30% H_2O_2 を加えこれを酸化した

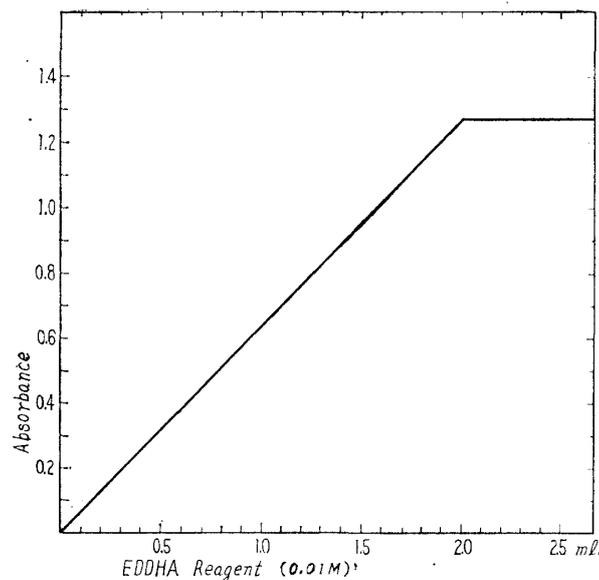


Fig. 3. Fe(III) -EDDHA 錯塩の生成量と吸光度との関係

が、 H_2O_2 を加える順序または酸化剤を完全に分解させるための熱処理等これらの条件によつてその測定結果がいくらか異なるため、 H_2O_2 添加による方法は研究を重ねなければならない問題が残されている⁵⁾。標準鉄溶液にモール塩を用いた場合 Fe (III)-EDDHA の吸収極大の表われる 480 $\text{m}\mu$ における吸光度を測定すると Fig. 3 に示したように Fe (III) は EDDHA 試液とが 1 対 2 で結合し、その吸光度は生成するキレート化合物の量に比例することが確かめられ、かつ過剰の EDDHA 試液を加えても吸光度はほとんど増加しなかつた。これにより光度法で Fe (III) を EDDHA で滴定できると考えられる。なお、試料に Ca (II), Mg (II), Zn (II), Co (II), Cr (III) および PO_4 (III) が共存した場も、Fe (III) の濃度の 10 倍まではほとんど妨害しなかつた。しかし、Cu (II) の共存はかなりの妨害をすることがわかつた。

結 論

Fe (III) と EDDHA 試薬とは pH 5 ~ 10 の広い範囲で 480 $\text{m}\mu$ 付近に吸収極大をもつた濃紅色のキレート化合物を作り、そのモル吸光係数 ($\epsilon=6900$) がおよそ一定であることがわかつた。それにより分光分析法で Fe (III) の微量定量ができることがわかつた。また分光光度滴定法によりその正確な終点を求めることが可能であることも確かめた。なお、他種のイオンが共存した場合も、Fe (III) の濃度の 10 倍まではほとんど妨害しなかつたが、Cu (II) だけは妨害をすることがわかつた。

5) G. den Boef, M. F. Riemersa : Anal. Chem. Acta, 31, 185 (1964).