慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	1, 2-Cyclohexanediaminetetraacetic Acidを用いたFe(III)の分光分析
Sub Title	Spectrophotometric determination of Fe (III) with 1, 2-cyclohexanediaminetetraacetic acid
Author	早川, 倫子(Hayakawa, Michiko) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1966
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.11 (1966.) ,p.10- 12
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000011-0010

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.

1, 2-Cyclohexanediaminetetraacetic Acid を用いた Fe(Ⅲ) の分光分析

早川倫子, 鹿島　哲

Spectrophotometric Determination of Fe (Ⅲ) with 1,2-cyclohexanediaminetetraacetic Acid

Michiko HAYAKAWA and Tetsu KASHIMA

Fe (Ⅲ) combines with CyDTA reagent to form a chelate compound which has the maximum absorption at 265 mμ. This compound has a constant absorption curve at pH ranging from 3.0 to 6.3, and, in specimens containing Fe(Ⅲ), the absorption was not disturbed by coexistence of even equal quantity of Ca (Ⅱ), Mg (Ⅱ), Cr (Ⅲ), Co (Ⅱ) and Zn(Ⅱ) to that of Fe(Ⅲ). However, Cu(Ⅱ) was found to disturb the absorption showing a considerable absorption at around 270 mμ. PO_4^{-3} also disturbed the absorption at 265 mμ. From these results, it was confirmed that micro-quantitative determination of Fe(Ⅲ) is possible by ultraviolet spectrophotometry with least influence of coexisting ions within the pH stable for the chelate compound employing a molar extinction coefficient of $\varepsilon=8400$ at the maximum absorption (265 mμ).

1. まえがき

Fe(Ⅲ) の微量定量を行なうにあたり, 先きに Fe(Ⅲ) と選択的に結合するキレート試薬 Ethylenediamine-di (o-hydroxyphenylacetic acid)[1] を用いて Fe(Ⅲ) とのキレート化合物の性質を検討したが, その結果さらに選択的に Fe(Ⅲ) と結合するキレート試薬を求めて Fe(Ⅲ) を定量するための実験を行なった. 今回実験に用いたキレート試薬 1,2-Cyclohexanediaminetetraacetic acid[2,3] (略称 CyDTA) は Fe(Ⅲ) と 1:1 のモル比で安定なキレート化合物を生成し, またこのキレート化合物は, 可視部に吸収バンドを有する前のキレート化合物と異なり, 紫外部に吸収バンド[4] を有し, かなり安定度の高いキレート化合物を生成する試薬として注目されている. そこでキレート試薬 CyDTA と Fe(Ⅲ) とのキレート化合物の性質を分光光度法で検討し共存イオンの影響を見たので, その結果をここに報告する.

2. 実験材料および測定装置

2-A 試　薬

標準鉄溶液: 硫酸鉄 (Ⅲ) アンモニウム[5] (特級試薬) を用い, 0.01 M 溶液として保存する. 実験の際は, 5×10^{-4} M 濃度に希釈して使用した.

CyDTA 試液[2,5]: ドータイト CyDTA 試薬 3.46 g に対し, 0.1 M NaOH 200 ml[6] (常法に

1) A. L. Underwood: Anal. Chem. **30**, (441958).
2) 出森雅子: 日化, **85**, 331—335 (1964).
3) Balwant Singh, M. S. Mankotia and H. S. Lanba: Bull. Chem. Soc, Japan, **37**, 1412—1414 (1964).
4) 日本化学会編: 実験化学講座, 錯塩化学, **11**. (1959), 丸善.
5) 上野景平: キレート滴定, 改訂版 (1960), 南江堂.
6) 緒方　章, 野崎泰彦編: 化学実験操作法, 続編 Ⅱ, (1963), 南江堂.

より精製した NaOH 溶液を使用）を加えこれを精製水で全量 1 l に希釈し 0.01 M 溶液として保存する．実際には，5×10^{-4} M 濃度に希釈して用いた．

緩衝溶液： 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，以上の方法で精製した 1 M 酢酸と 0.1 M 水酸化ナトリウムを混合し所要の pH に調整した[6]．その他の試薬類もすべて特級品を用い，水はイオン交換樹脂で精製した純水を用いた．

2-B 装　置

自記分光度計： 日立 ESP-2 型，分光光度計： 島津 QV-5 型，pH メーター： 東亜電波ガラス電極 HM-5A ただし，ガラス電極は Beckman 1190-80 を使用した．

3. 実験方法ならびに実験結果

3-A 吸収スペクトル

標準鉄溶液（5×10^{-4} M 溶液）5 ml を 50 ml のメスフラスコにとり，これに 5×10^{-4} M CyDTA 溶液 6 ml，酢酸塩緩衝液（pH 5.3）5 ml を順次加え，水で標線まで希釈する．よく振りまぜ 10 分以上放置後長さ 1 cm の石英セルにとり，純水を対照液としてその吸収スペクトルを記録したところ，265 mμ の波長において吸収極大を示した．

3-B CyDTA 濃度の影響

3-A と同一条件で CyDTA 濃度だけを変化させた結果 Fig. 1 に示すように 5×10^{-4} M Fe(Ⅲ) 5 ml に対し 5×10^{-5}MCyDTA と 10 倍過剰に存在してもさしつかえないが，20 倍以上加えたときは，その吸光度はやや増加した．

3-C pH の影響

標準鉄溶液（5×10^{-4} M 溶液）5 ml をとり，前述の 3-A と同様の操作を pH だけを変化させて試料のスペクトルを測定した．Fig. 2 に示す．Fig. 2 から明らかなように，pH 3.0～6.3 の範囲で吸光度はほぼ一定であったが，pH 9.0 以上では吸光度は低下した．そこで実験は pH 3.0～5.3 の範囲で行なった．

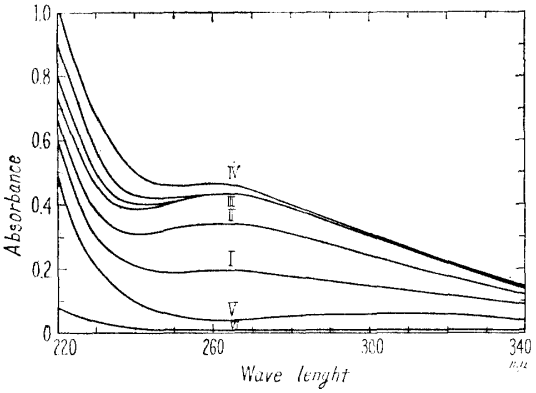

Fig. 1 Fe(Ⅲ)-CyDTA 錯体の吸収スペクトルと Fe(Ⅲ) に対する CyDTA の濃度の影響

Ⅰ	1/5 量	Ⅳ	20倍
Ⅱ	3/5 量	Ⅴ	5×10^{-5}M Fe(Ⅲ)
Ⅲ	等量～10倍	Ⅵ	5×10^{-5}M CyDTA

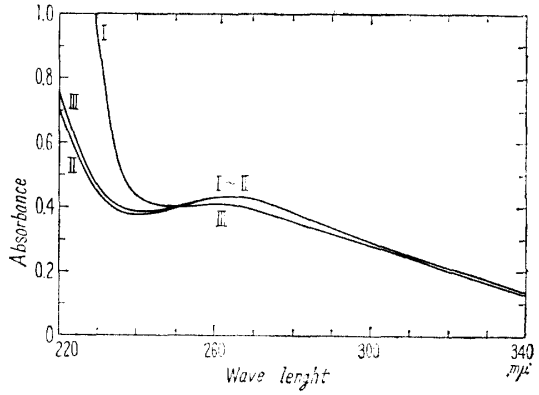

Fig. 2 pH の変化による Fe(Ⅲ)-CyDTA の吸収スペクトル

Ⅰ	pH＝3.0
Ⅱ	pH＝6.3
Ⅲ	pH＝9.3

3-D　鉄キレート化合物の吸光度と時間の関係（安定性）

Fe-CyDTA 錯体を pH 3.0～5.3 の範囲に調整し，10 分間の吸光度の変化を測定し，さらに 30 分経過後のその吸光度を調べた結果，Fe-CyDTA 錯体は約 5 分後にほぼ完成されており，30 分後も安定であった．

3-E　共存イオンの影響

共存イオンの影響を検討するために，5×10^{-4} M Fe(Ⅲ) 5 ml. に共存イオンを混合し，前述の 3-A の標準操作に準じてその各々の吸収スペクトルを測定した．Fe(Ⅲ) を含む試料に Ca (Ⅱ), Mg(Ⅱ), Cr(Ⅲ) が共存した場合も Fe(Ⅲ) の濃度の 5 倍まではほとんど妨害しなかったが，Co (Ⅱ), Zn(Ⅱ) が共存した場合は多少の妨害をした．Cu(Ⅱ) および PO_4^{3-} はさらに妨害し，中でも Cu(Ⅱ) は CyDTA と波長 270 mμ 付近で吸収を示すことがわかった．結果を Table 1 に示す．

Table. 1.　共存イオンの影響

（共存イオンを含む鉄キレート化合物の吸光度を表わす）

Fe : Metal	Ca(Ⅱ)	Mg(Ⅱ)	Cr(Ⅲ)	Co(Ⅱ)	Zn(Ⅱ)	Cu(Ⅱ)	PO_4^{3-}
1 : 1	0.420	0.420	0.420	0.430	0.410	0.390	0.372
1 : 2	0.420	0.420	0.420	0.460	0.355	0.400	0.330
1 : 5	0.420	0.420	0.430	0.475	0.350	0.405	0.270
1 : 10	0.428	0.420	0.440	0.480	0.325	0.445	0.270

共存イオンを含まない鉄キレート化合物の吸光度 E＝0.420

4. 考　察

Fe(Ⅲ) と CyDTA 試薬とにより生成されたキレート化合物は，極大吸収波長 265 mμ でかなり安定度の高い錯体を形成するので，分光光度法で定量することができた．このキレート化合物は時間的にほとんど変化なく，安定な pH 領域は 3.0～6.3 (酢酸塩緩衝溶液) で吸収曲線も一定であった．ただし試料溶液の pH が 6.3 以上になると水酸化鉄を生ずると予測される．そのため定量的にキレート生成がしなくなり，265 mμ における吸光度が下ると考えられる．Fe(Ⅲ) と CyDTA 錯体の組成を定めるため，その吸収曲線を記録した．CyDTA も溶液は吸収せず，Fig. 1 に示すように当量の CyDTA 試液を加えて行なったとき，波長 265 mμ で吸収極大に達しそれ以上増加しなかったので，Fe(Ⅲ) と CyDTA 試薬との結合比は 1 : 1 のモル比であることがわかった．吸収極大の波長 265 mμ におけるモル吸光係数は 8400 のほぼ一定の値であることが確かめられた．これらの結果より直接紫外分光光度法で Fe(Ⅲ) の微量定量ができることが確認できた．また試料にアルカリ土類金属イオンや Cr(Ⅲ) が共存した場合でも分光分析の妨害はしない．Co(Ⅱ), Zn(Ⅱ) は Fe(Ⅲ) の濃度とほぼ同量共存する場合までは妨害しないが，それ以上共存する場合は吸光度が下りやや妨害する．Cu(Ⅱ) は 270 mμ 付近でかなり吸収を示すので，妨害をした．