

Title	Fe(III)微量分光分析におけるキレート試薬の選択と錯体の性質
Sub Title	Spectrophotometric microdetermination of Fe (III) : the character of some complexes of chelating agents and Fe (III)
Author	早川, 倫子(Hayakawa, Michiko) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1967
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.12 (1967.) ,p.62- 65
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000012-0062

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.

Fe (III) 微量分光分析におけるキレート 試薬の選択と錯体の性質

早川 倫子, 鹿島 哲

Spectrophotometric Microdetermination of Fe (III) —The Character of Some Complexes of Chelating Agents and Fe (III)

Michiko HAYAKAWA and Tetsu KASHIMA

In the complexes of Fe (III) and EDDHA or CyDTA or GEDTA which were employed for the absorptionmetric analysis of Fe (III), their molar extinction coefficients at the maximum wave length of absorption were 6900, 8400 and 8900 respectively. Although each of these complexes has its specific character, it was recognized by spectrophotometric determination that GEDTA makes more stable complex compared to the other two reagents in composition and influence of coexisting ions, etc.

まえがき

Fe(III) の微量定量を行なう目的で数種類のキレート試液を用いて鉄キレート錯体を生成し、これを分光光度法により測定した。その実験結果はすでに報告¹⁾した通りである。用いたこれらのキレート試薬はそれぞれ異った条件で鉄錯体を生成するが、いずれが最もよく Fe(III) と選択的に結合し、Fe(III) の微量定量法に最適なキレート試薬であるか比較検討したのでここに報告する。

実験材料および測定装置

標準鉄溶液：硫酸鉄(III)アンモニウム (特級試薬) を用い、 $10^{-2}M$ 溶液を調製した。

キレート試液：次の3種類の試液を調製した。²⁾

- (a) EDDHA 試液：同仁化学の Ethylene diamine-di(*o*-hydroxyphenylacetic acid) の $10^{-2}M$ 溶液
- (b) CyDTA 試液：同仁化学の Cyclohexane diamine tetraacetic acid の $10^{-2}M$ 溶液
- (c) GEDTA 試液：同仁化学の Ethyleneglycol-bis(2-amino ethylether)-*N,N,N',N'*-tetra acetic acid の $10^{-2}M$ 溶液。

緩衝溶液：酢酸塩緩衝溶液³⁾

酢酸：特級氷酢酸を蒸留したもの。bp. 118°.

水酸化ナトリウム：特級試薬をさらに常法により炭酸ナトリウムを除いた溶液

以上の方法で精製した酢酸と水酸化ナトリウムを混合し所要の pH に調整した。

装 置

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

1) 早川倫子, 鹿島 哲：共立薬科大学研究年報 (1965, 1966).

2) 上野景平：キレート滴定, 改訂版 (1960).

3) 緒方 章, 野崎泰彦：化学実験操作法, 続 (II), (1963).

実験方法ならびに実験結果

吸収スペクトル

Fe(III) キレート化合物は、 $10^{-2}M$ Fe(III) 標準溶液 1 ml を 100 ml のメスフラスコにとり、 $10^{-2}M$ GEDTA 試液を 1.5 ml 加え、酢酸塩緩衝溶液で pH を調節した後、精製水で標線まで稀釈し、純水を対照液としてその吸収スペクトルを記録した。同時に Fe(III) を含まないキレート試液のスペクトルの測定を行なった。吸収が小さく、その測定波長ではほとんど影響のないことを確かめた。EDDHA, CyDTA 錯体の調整は前号に示した操作で行った。

(A) 可視吸収スペクトル⁴⁾

Fe(III)-EDDHA 錯体は $480 m\mu$ の波長において吸収極大を示した。

(B) 紫外吸収スペクトル⁵⁾ Fig. 1

Fe(III)-CyDTA 錯体は吸収極大 $265 m\mu$ の波長を示した。

Fe(III)-GEDTA 錯体も吸収極大波長 $265 m\mu$ の吸収スペクトルを示した。

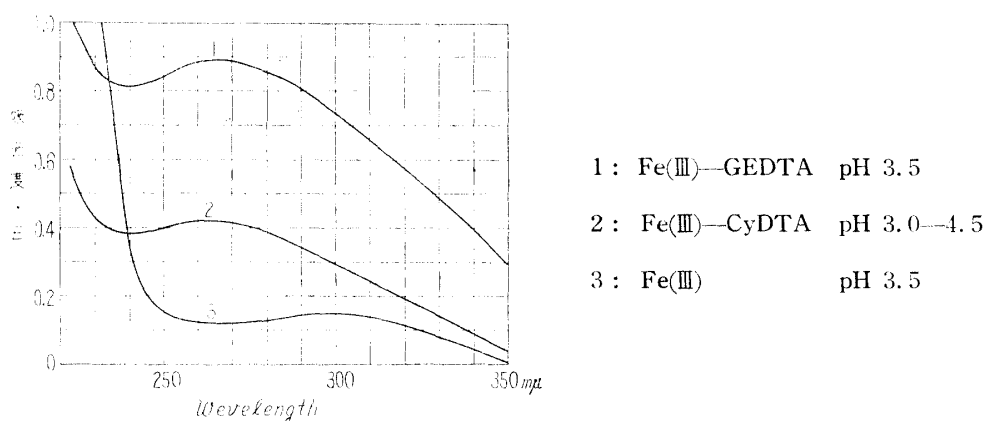


Fig. 1 鉄錯体の紫外吸収曲線

pH の影響

EDDHA 試液は pH 5.0~9.0 の広い範囲でほぼ一定の吸光度を示した。CyDTA 試液の場合 pH 領域 3.0~6.0 で吸光度は一定であったが、pH 9.0 以上では吸光度は著しく低下した。GEDTA 試液も pH 3.0~6.0 範囲で吸光度は一定であった。実際には pH 3.5~4.0 を用いた。

鉄キレート化合物の時間的变化

Fe(III)-EDDHA 錯体は 1 時間以内ではその吸光度は変化しなかった。さらに pH を変化させてその影響を検討したが、測定に用いた pH 5.0~5.5 領域では安定で経時変化を示さなかった。

Fe(III)-CyDTA 錯体は pH 3.0~5.3 範囲では、調整後大体 5 分で錯体が完成されており、30 分後も吸光度は一定であった。

Fe(III)-GEDTA 錯体もまた安定な pH 3.5~5.0 で 30 分以上経過後も吸光度は一定であった。

鉄キレート化合物の濃度と吸光度の関係

Fe(III)-EDDHA 錯体

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

5) 出森雅子: 日化, **85**, 331 (1964).

吸収極大波長 $480 \text{ m}\mu$ における Fe(III) -EDDHA 錯体の生成量と吸光度の関係を検討した結果 Fe(III) に対し 2 当量の EDDHA を加えたとき吸光度が極大に達した. この結果から 1:2 の組成でキレート化合物を生成するものと考えられる.

Fe(III) -CyDTA 錯体⁶⁾

吸収極大波長 $265 \text{ m}\mu$ において, Fe(III) に対し当量の CyDTA 試液を加えたとき吸光度は極大に達した. この結果 Fe(III) と CyDTA 試薬の結合比は 1:1 のモル比であることがわかった. Fe(III) に対し 10 倍モル過剰に CyDTA 試薬が存在しても変化しなかった. 20 倍以上加えたときは吸光度はやや増加した.

Fe(III) -GEDTA 錯体

Fe(III) と GEDTA 試液の結合比を連続変化法で調べた. Fe(III) と GEDTA 試液の濃度を $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ と一定にした混合溶液を調整し, $265 \text{ m}\mu$ で精製水を対照として吸光度を測定した. 結合比を 1:1 と仮定し, 混合溶液の組成から過剰の Fe(III) の吸光度を差し引いた. その結果は Fig. 2, 3 に示すように 1:1 の結合比を比した.

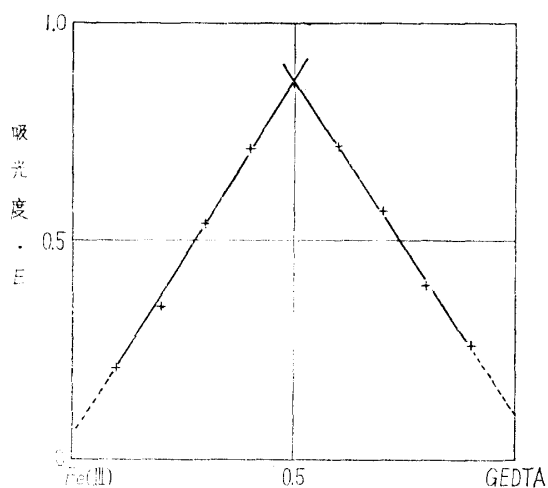


Fig. 2 連続変化法による Fe(III) -GEDTA 組成
組成 $265 \text{ m}\mu$
pH 3.5
 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$

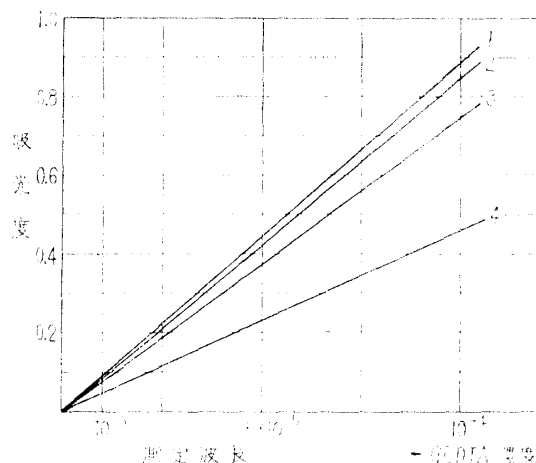


Fig. 3 Fe(III) -GEDTA 錯体の濃度と吸光度の関係
1: $265 \text{ m}\mu$
2: $280 \text{ m}\mu$
3: $300 \text{ m}\mu$
4: $340 \text{ m}\mu$

共存イオンの影響

Ca(II) , Mg(II) に対して Fe(III) -EDDHA 錯体ならびに Fe(III) -GEDTA 錯体は Fe(III) の 10 倍モル以下, Fe(III) -CyDTA 錯体は 5 倍モル以下で妨害しなかった. また Co(II) , Zn(II) , Cr(III) もこれらの錯体に対しほとんど妨害しなかった. すべての錯体の妨害イオンは Cu(II) が最も著しく, Hg(II) も多少妨害した.

考 察

EDDHA 試液は $480 \text{ m}\mu$ の最大吸収波長を示す濃紅色のキレート錯体である. pH 5.0~5.5 の領域で 1:2 の組成で Fe(III) -EDDHA 錯体を生成するものと考えられる. 共存イオンの影響は Ca(II) , Mg(II) は Fe(III) の 10 倍モル以下では妨害しなかった. また, Co(II) , Zn(II) , Cr(III)

6) Baiwant Singh, M. S. Mankotia and H. S. Lamba: Bull. Chem. Soc., Japan, 37, 1412(1964).

もほとんど妨害しなかった。Cu(II) はいちじるしく妨害した。Fe(III)-EDDHA 錯体のモル吸光係数は、極大波長 $480\text{ m}\mu$ で 6900 のほぼ一定値を得ることができた。CyDTA ならびに GEDTA 試液は、Fe(III) に対して吸収極大波長 $265\text{ m}\mu$ を示す錯体 Fe(III)-CyDTA, Fe(III)-GEDTA を生成し、いずれも安定な pH 領域 3.0—4.0 で 1:1 のモル比を示した。極大吸収波長 $265\text{ m}\mu$ におけるモル吸光係数は Fe(III)-CyDTA 錯体が 8400, Fe(III)-GEDTA 錯体が 8900 の値を示した。共存イオンの影響は Fe(III)-CyDTA 錯体に対して Ca(II), Mg(II), Cr(III) は Fe(III) の 5 倍モル量以下, Zn(II), Co(II) は等量モル以下ならば測定誤差範囲内で Fe(III) を定量することができた。これに比べ Fe(III)-GEDTA 錯体は Ca(II), Mg(II), Cr(III), Co(II), Zn(II), Mn(II), Al(III) ならびに Cl^- に対し Fe(III) の 10 倍モル以下ではほとんど妨害しなかった。 $265\text{ m}\mu$ で吸収して妨害するイオンはやはり Cu(II) であった。これらの実験結果よりアルカリ土類金属をはじめ、他の主な金属イオンに対し、Fe(III)-GEDTA 錯体は共存イオンの影響が少なく、吸光係数が比較的大きく、Fig. 2, 3 に示す通り Fe(III) 溶液に対しベールの法則が成立し、1 当量の GEDTA 試液で吸光度が極大に達し、波長のわずかな変化であまり変わらないため、GEDTA 試液は錯体の安定性、選択性に関しすぐれていることが分光光度法でわかった。一般に Fe(III) キレート化合物の生成反応速度はあまり速くない。Fe(III)-CyDTA 錯体の完結に数分かかったが、Fe(III)-GEDTA 錯体は一定時間 (30 秒毎) 後の吸光度は一定で再現性があるので、一定滴定条件のもとで、この Fe(III)-GEDTA 錯体の $265\text{ m}\mu$ における吸収を利用すれば、Fe(III) の微量定量が可能である。さらに分光光度滴定により一層正確な定量ができていますがこれは別に報告する。

結 論

Fe(III) の吸光光度法に用いた EDDHA, CyDTA および GEDTA 試液の Fe(III) 錯体の極大吸収波長におけるモル吸光係数は 6900, 8400, 8900 の一定値を示し、それぞれ特性をもっているが、錯体の組成、共存イオンの影響などを比較したとき、GEDTA 試液は錯体の安定性にすぐれている点を分光光度法で認めた。