

Title	GEDTAを用いる微量のFe(III)およびFe(III)とHg(II)との混合物の分光光度滴定
Sub Title	Spectrophotometric titrations of micrograms of Fe (III) and mixtures of Fe (III) and Hg (II) with GEDTA
Author	鹿島, 哲 (Kashima, Tetsu) 河村, 倫子 (Kawamura, Michiko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1971
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.16 (1971. ) ,p.9- 16
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000016-0009">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000016-0009</a>

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.

GEDTA を用いる微量の Fe (III) および Fe (III) と Hg (II)  
との混合物の分光光度滴定\*

鹿島 哲, 河村倫子

Spectrophotometric titrations of micrograms of Fe (III) and  
mixtures of Fe (III) and Hg (II) with GEDTA

Tetsu KASHIMA and Michiko KAWAMURA

10–50  $\mu\text{g}$  of Fe(III) being buffered by acetate at about pH 3.5, can be titrated spectrophotometrically at 265  $m\mu$  with 0.001 M- GEDTA reagent. A small constant volume of titrant is added to the sample solution every 30 seconds, because the reaction of metal ion and chelate reagent is rather slow. The determination of Fe (III) is not disturbed by the coexisting ions—namely Mg(II), Ca(II), Al(III), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cl, but Cu(II), Hg(II) and  $\text{PO}_4^{3-}$  disturbed the determination.

The mixture of Fe(III) and Hg(II) is also titrated spectrophotometrically at 280  $m\mu$  of monochromatic light, which is absorbed by the complex of Fe(III)–GEDTA, but not by that of Hg(II)–GEDTA.

まえがき

Fe (III) の微量定量をするため数種のキレート試薬と反応させ、生じた鉄キレート錯体を分光分析した<sup>1,2,3)</sup>。その実験から Fe (III) に対しては GEDTA, Ethyleneglycol-bis-(2-aminoethylether)-N, N, N', N'-tetraacetic acid<sup>4,5,6)</sup> が最も安定な錯体をつくり、比較的共存イオンの影響を受けないキレート試薬であることがわかった<sup>3)</sup>。しかし、分光光度法では共存イオンのある場合測定誤差がやや大きくなるので、その影響の少ない分光光度滴定法<sup>7,8,9,10)</sup> により微量の鉄の定量を試みることにした。ところが、Fe (III) は水溶液としたときは pH 4 以下でできるだけ低くしないと水酸化鉄などが生じること<sup>11)</sup>、鉄キレート錯体が形成されるのにかなりの時間がかかる点が光度滴定をするための隘路であった。しかし、一応の成績がえられたので報告する。

実験材料

0.01M-GEDTA 標準溶液：Ethyleneglycol-bis (2-aminoethylether)-N, N, N', N'-tetraacetic acid (同仁化学製) 0.380g をとり、炭酸塩を除いた 0.1M-NaOH, 20ml を加えて溶かし純水を加えて 1,000ml とし (pH 8.75), Fe (III) 標準溶液で標定。

0.001M-GEDTA 標準溶液：用時 0.01M-GEDTA を純水で希釈 (pH 6.8)。

0.01M-Fe (III) 標準溶液：特級硫酸鉄 (III) アンモニウム,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 4.8219g を量りとり、特級硫酸数滴を加えた純水に溶かし、全量を 1,000ml とする。

0.01M-Hg (II) 溶液：硝酸水銀 (II) を純水に溶解。

0.01M-Ca (II) 溶液：特級  $\text{CaCO}_3$  を特級硝酸に溶解。

\* この報文の一部は昭和41年4月の日本化会会第19年会および10月の第23回日本薬学大会で発表

0.01M-Mg (II) 溶液：特級  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を純水に溶解。

Cr (III), Co (II), Ni (II), および Zn (II) は硝酸塩, Cu (II) は硫酸塩,  $\text{Cl}^-$  は塩化ナトリウム,  $\text{PO}_4^{3-}$  はリン酸水素ナトリウムを純水に溶解。

### 実験装置

自記分光光度計：日立 ESP-2 型。

分光光度計：島津 QV-5 型。

光度滴定装置：分光光度計に光度滴定付属装置をつけ、滴定セルには円筒形石英製のものを用い、GEDTA 標準溶液は Metrohm 製の微量ビュレット (全量 1ml, 1目盛り 1 $\mu$ l) より加え、遮光を完全にした。

pH メーター：東亜電波 HM-5A 型、ただし、電極は Beckman 1190-80 型。

### 実験方法ならびに実験結果

#### 吸収スペクトル

Fe (III)-GEDTA の吸収スペクトルは 0.01M Fe (III) 標準溶液 1ml を 100ml のメスフラスコにとり、0.01M GEDTA 標準溶液を 1.5ml 加え振りまぜてから酢酸塩緩衝溶液で pH を約 3.5 に調節したのち、純水で標線まで希釈し、純水を対照液として自記分光光度計で記録した。(Fig. 1)

Cu (II), Hg (II), Mg (II), Ca (II), Al (III), Cr (III), Mn (II), Co (II), Ni (II), および Zn (II) と GEDTA との錯体の吸収スペクトルも前と同じようにして測定した、Cu (II)-GEDTA 錯体の吸収スペクトルは 265~350 $\mu$  でかなりの吸収を示したが (Fig. 2), 他のイオンの錯体は Hg (II) の錯体の吸収スペクトル (Fig. 3) のように 265 $\mu$  以上の長波長ではほとんど吸収を示さなかった。

錯体が完全に生成するには数分から30分ほどを要したが、一度錯体が生成すると数時間以上安定であった。Fe (III)-GEDTA ( $10^{-4}\text{M}$ ) の吸光度の時間的变化を Fig. 4 に表わした。なお、

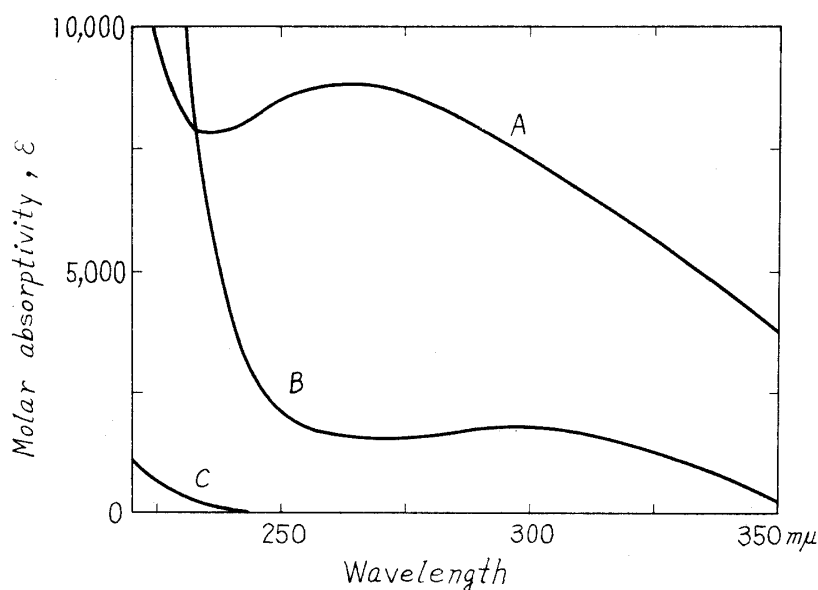


Fig. 1 Absorption spectra of solutions of Fe (III)-GEDTA complex [A], Fe (III) [B] and GEDTA [C] at pH 3.5

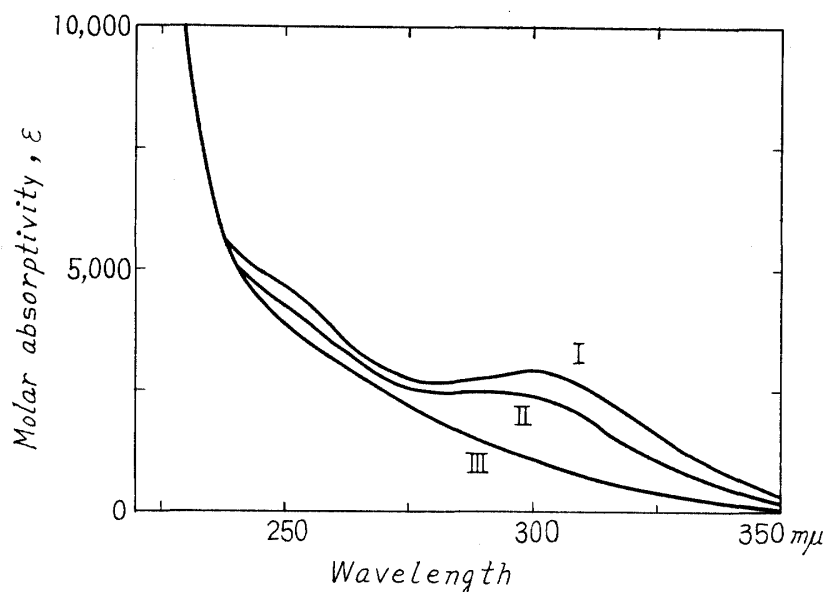


Fig. 2 Absorption spectra of solutions of Cu (II)-GEDTA complex at pH 8.6 [I], pH 5.0 [II] and pH 3.7 [III]

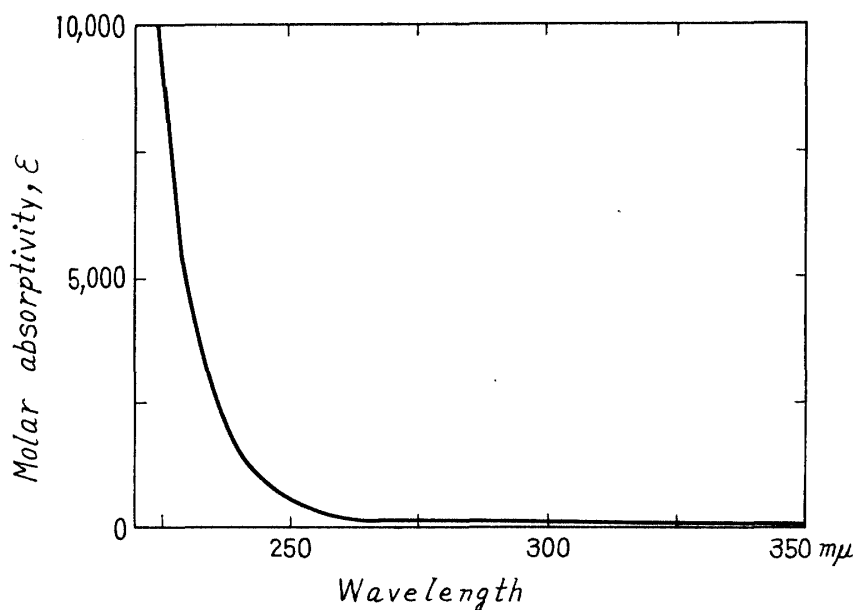


Fig. 3 Absorption spectra of solutions of Hg (II)-GEDTA complex at pH 3.5~8.5

GEDTA 試薬はほとんど吸収しなかった。

#### 分光光度滴定

滴定セルに鉄標準液 0.2  $\mu\text{mole}$ ~0.8  $\mu\text{mole}$  をとり、酢酸塩緩衝液を加え pH 3.4~3.8, イオン強度 0.005 ~ 0.02 で全液量を 30 ml とし, 光度滴定装置にセットし, 遮光に注意しながら 0.001M-GEDTA 標準溶液をマイクロビュレットから一定量を 30 秒毎に加え, 試料液をマグネチックスターラーでかき混ぜながら 265m $\mu$  における吸光度を測定していった。その結果えられた

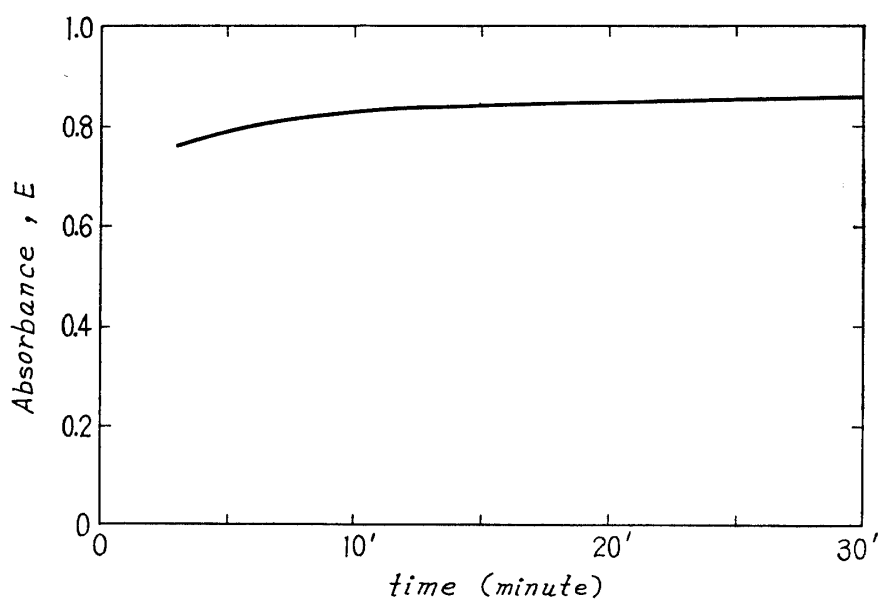


Fig. 4 Change in absorbance at  $265\text{m}\mu$  of  $10^{-4}\text{M}$  Fe (III)-GEDTA complex by time

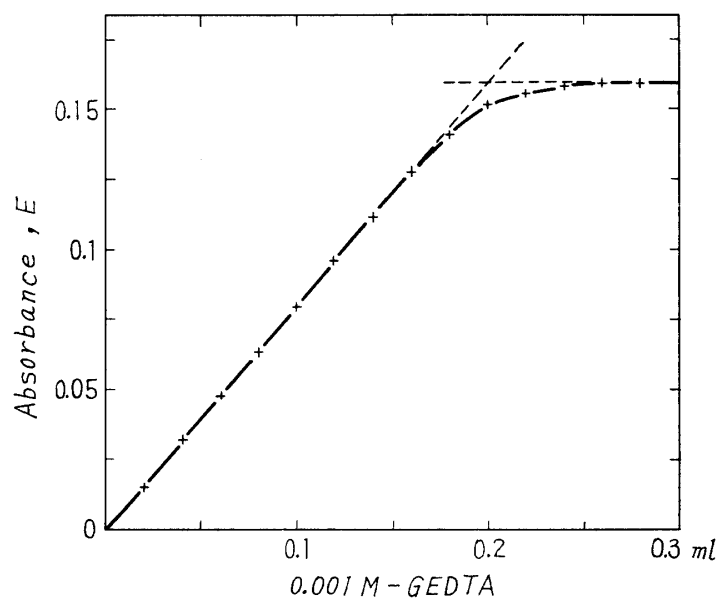


Fig. 5 Spectrophotometric titration curve of Fe (III) with 0.001M-GEDTA ( $265\text{m}\mu$ , pH 3.5,  $\mu=0.01$ )

滴定曲線は Fig. 5 のようで、終点は簡単正確に求められた。その定量結果は Table I にまとめた。

イオン強度を 0.003~0.06 まで変えて、生成した錯体の吸光度と滴定成績を Table II にまとめた。吸光度は試料液のイオン強度が高まるにつれて低下していったが、滴定成績はあまり変化しなかった。

Fe (III) に Mg (III), Ca (II), Al (III), Cr (III), Mn (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) および

Table I Determination of Fe (III) by spectrophotometric titration using GEDTA reagent

Fe (III), Taken	0.001M-GEDTA Consumed, ml	Fe (III) Found, %	
0.2 $\mu$ mole (11.7 $\mu$ g)	0.198	0.200 $\pm$ 0.002	100.0 $\pm$ 1.0
	0.200		
	0.200		
	0.201		
	0.201		
	0.201		
0.4 $\mu$ mole (23.4 $\mu$ g)	0.398	0.401 $\pm$ 0.003	100.3 $\pm$ 0.75
	0.402		
	0.402		
	0.403		
0.8 $\mu$ mole (46.8 $\mu$ g)	0.796	0.797 $\pm$ 0.002	99.6 $\pm$ 0.25
	0.796		
	0.798		
	0.799		

Table II The effect of ionic strength of sample solutions to determination of Fe (III) by absorptiometry and spectrophotometric titration

Ionic strength	Fe (III)-GEDTA absorbance, E	0.001M-GEDTA titrant, ml	pH
0.003	0.333 (100.0%)	0.396 ( 99.0%)	3.5
0.01	0.333 (100.0%)	0.401 (100.3%)	3.55
0.02	0.330 ( 94.8%)	0.395 ( 98.8%)	3.6
0.04	0.298 ( 90.3%)	0.398 ( 99.5%)	3.55
0.06	0.285 ( 86.4%)	0.400 (100.0%)	3.6

Table III The effect to the volume of titrant of coexisted ions in the sample solution of Fe (III), pH 3.5

Coexisted ion	equivalent ion existed	10 times of equivalent ion existed	Coexisted ion	equivalent ion existed	10 times of equivalent ion existed
none	0.200ml	0.200ml	Mn (II)	0.203ml	0.200ml
Mg (II)	0.199	0.199	Co (II)	0.198	0.199
Ca (II)	0.203	0.204	Ni (II)	0.198	0.199
Al (III)	0.202	0.202	Zn (II)	0.199	0.199
Cr (III)	0.198	0.204	Cl <sup>-</sup>	0.202	0.203

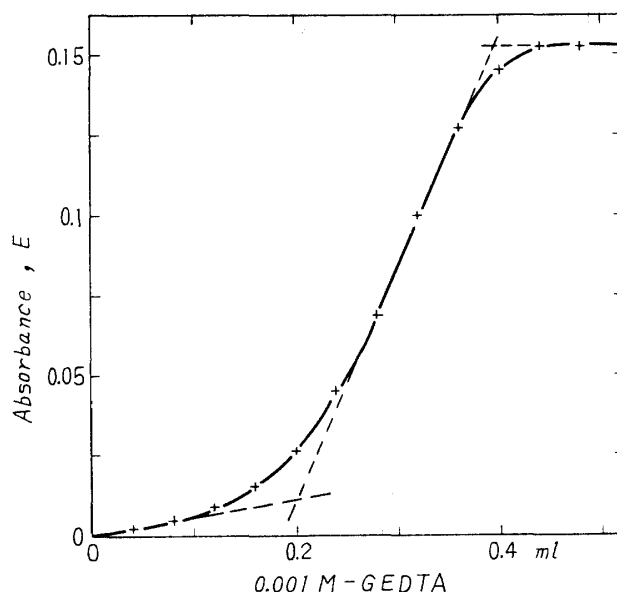


Fig. 6 Spectrophotometric titration curve of solution of Fe (III) with 0.001M-GEDTA (280m $\mu$ , pH 3.5,  $\mu=0.01$ )

Cl<sup>-</sup>を当量および10当量共存させた試料液を滴定した成績を Table III にまとめた。これらのイオンは Fe (III) の定量の妨害をほとんどしなかったが、Cu (II), Hg (II) および PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の共存は妨害をした。

なお、金属イオンと GEDTA との反応速度が遅いので、キレート試薬の一定量 10~50 $\mu$ l を一定時間ごとに加えて、一定時間 (30秒) ごとに吸光度を読みとることによって、1% 以内の再現性をえることができた。

#### Fe (III) と Hg (II) との混合物の滴定

Fe (III), 0.25  $\mu$ mole に Hg (II), 0.25  $\mu$ mole, とを混ぜ、酢酸または酢酸塩緩衝液を加えて、鉄錯体が吸収し、水銀錯体が吸収しない波長 280m $\mu$  で分光光度滴定したところ、Hg (II)-GEDTA の安定度定数のほうが Fe (III)-GEDTA の安定度定数より3ほど大きいので、まず水銀が滴定され、ついで鉄が滴定された。その滴定曲線を Fig. 6 に、その滴定成績を Table IV で示した。

#### 考 察

前報で Fe (III) と GEDTA が1対1の錯体を形成し、Cu (II), Hg (II) およびリン酸イオンは妨害するが、多くのイオンの妨害をあまり受けずに、錯体の吸収スペクトルの吸収極大波長 265m $\mu$  の吸光度を測定することによって定量できることを報告したが、更に共存イオンの影響を少なくするため、分光光度滴定を試みたわけである。

Fe (III) 水溶液は pH が3以上になると水酸化鉄やその多核錯体が生成してくるので<sup>11,12</sup>、保存液の pH は2以下にした。したがって、滴定時の Fe (III) 溶液は濃度が 10<sup>-4</sup>M と低いけ

Table IV Spectrophotometric titration of mixtures of Fe (III) and Hg (II), using 0.001M-GEDTA, 280m $\mu$ 

Condition	GEDTA ml	Hg (II) Found	GEDTA ml	Fe (III) Found
pH 3.4	0.1025	103.5 $\pm$ 1.0%	0.0945	93.5 $\pm$ 1.0%
$\mu=0.01$	0.103		0.093	
acetic acid	0.1045		0.0925	
pH 3.6	0.1005	102.5 $\pm$ 2.5%	0.099	96.5 $\pm$ 2.5%
$\mu=0.01$	0.101		0.0965	
acetate buffer	0.105		0.094	

れども pH は 3.5 前後なので用時調製した。また、GEDTA と金属イオンとの錯体形成が完結するにはかなりの時間を必要とするので、普通滴定に使うのが困難と考えられるが、一定の時間ごとに一定量の試薬を加えることによって再現性よく滴定することができ、試薬を加えてから30秒たって測定したとき最もよい成績がえられた。

Cu (II)-GEDTA の安定度定数は Fe (III)-GEDTA のそれより約3だけ小さいだけなので Cu (II) は Fe (III) の滴定の妨害をするし、265 m $\mu$  の光もかなり吸収するので吸光光度法するときも妨害をした。また、Hg (II)-GEDTA はその波長の光を吸収しないが、安定度定数が Fe (III)-GEDTA のそれより約3大きいので、吸光光度法では Hg (II) の妨害を除くことが可能であるが、滴定では完全に妨害作用をする。しかし、その性質を利用して、鉄錯体が吸収し、水銀錯体が吸収しない波長 280m $\mu$  を使うことによって Fe (III) と Hg (II) の混合物の分別滴定ができたわけである。

Mg (II) と GEDTA との安定度定数は非常に小さく、Ca (II), Cr (III), Mn (II), Co (II), Ni (II) および Zn (II) と GEDTA との錯体の安定度定数<sup>4,5)</sup> も Fe (III)-GEDTA のそれより6以上小さく、265m $\mu$  の光もほとんど吸収しないので、これらの金属イオンは、Fe (III) の吸光光度法および光度滴定の妨害をしないわけである。しかし、Fe (II) が水酸化鉄になるのを防ぐため溶液の pH を高くすることができず、pH 3.5 前後にするため、一般的にいつてそれらの安定度定数は半分以下になると考えられるから<sup>1)</sup>、文献値はそのままでは役に立たないわけだが、それらの値はおよそ皆比例して低下すると考えられるので問題はないと思うし、実際もそのことを証明した。なお、Al (III)-GEDTA の安定度定数は不明であった。

Fe (III) と Hg (II) の混合物の滴定のとき、両者の錯体の安定度定数の差が約3と小さいので、Hg (II) が完全に滴定されないうちに Fe (III) が滴定され始めるため、Hg (II) は実際より多く、Fe (III) は数パーセント少く定量されることになってしまう。

吸光光度法では、Fe (III)-GEDTA のモル吸光係数を基にして、試料液の吸光度を比較して定量するため、試料液の吸光度がその pH, イオン強度および共存イオンの影響を受けないことが必要条件である。しかし、イオン強度を変えただけでも、その吸光度はかなり変化する (Table IV) が、常に同じ条件で測定できれば吸光光度法はよい再現性を示す。しかし、一般にそれは望めないから、試料に試薬を加えることによって生じる変化から終点を求める滴定法のほうが通例よい定量値を与える。

吸光光度法で精度よく定量するためには、試料液の吸光度の値が 0.2~0.5 である必要がある



が、光度滴定の場合は終点さえ正確に求められればよいので、吸光度は 0.1 で充分である。また、吸光度が大きい濃い試料液の場合には、モル吸光係数の低い波長を使って滴定すればよい成績がえられた。

滴定セルは円筒形であるが、僅か変心しているので、常に一定位置に置き、波長幅をできるだけ狭めた単色光を使うことが精度と再現性を上げるうえで必要である。また、滴定セルの攪拌棒はできるだけ一定速度で回転させることが大切で、またあまり早く回転すると水面がへこんで、光度計の針が一定値を示さなくなる。なお、ビュレットのガラス管で多重反射して、光度計内部に光が入るので遮光は完全にする必要があった。

なお、Fe (III) は還元されるおそれがあるので酸化剤を加えて Fe (III)-EDTA (or DTPA)- $H_2O_2$ <sup>13,14)</sup> 錯体として定量する例があるが、一応の成績が挙げられたので、それについては検討しなかった。

### 結 論

10~50 $\mu$ g の Fe (III) を酢酸塩緩衝液で pH を約 3.5 とし、0.001M-GEDTA の一定量 (10~50 $\mu$ l) を一定時間 (30 秒) ごとに加えることによって、Fe (III)-GEDTA の吸収極大の波長 265m $\mu$  の単色光を使って 1% 以内の誤差で光度滴定することができた。Mg (II), Ca (II), Al (III), Cr (III), Mn (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) および  $Cl^-$  は Fe (III) の 10 当量まで共存していてもほとんど滴定の妨害をしなかったが、Cu (II), Hg (II) および  $PO_4^{3-}$  は妨害をした。

Fe (III) と Hg (II) との混合試料は、Fe (III)-GEDTA が吸収し、Hg (II)-GEDTA が吸収しない波長 280m $\mu$  で光度滴定したところ数%の誤差で分別定量することができた。

謝辞 実験に協力された広瀬 (旧姓桶田) 十美子氏に感謝します。

### 文 献

- 1) 早川倫子, 鹿島 哲: 共立薬大年報, **10**, 52 (1965).
- 2) 早川倫子, 鹿島 哲: 共立薬大年報, **11**, 10 (1966).
- 3) 早川倫子, 鹿島 哲: 共立薬大年報, **12**, 62 (1967).
- 4) G. Schwarzenbach, H. Senn, G. Anderegg: *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1886, (1957).
- 5) J. H. Holloway, C.N. Reilley: *Anal. Chem.*, **32**, 249 (1960).
- 6) 出森雅子: 日化, **85**, 331 (1964).
- 7) A. L. Underwood: *Anal. Chim. Acta*, **20**, 228 (1959).
- 8) J. B. Headridge: "Photometric titrations," Pergamon Press, Oxford (1961).
- 9) G. Schwarzenbach, H. Flaschka, translated by H. M. N. H. Irving: "Complexometric titrations," Methuen, London (1969).
- 10) 鹿島 哲, その他: 食衛誌, **7**, 222 (1966).
- 11) Anders Ringbom: "Complexation in analytical chemistry", Interscience, New York (1963).
- 12) W. Schneider, Chr. Wehle: *Arch. Pharm.*, **299**, 289 (1966).
- 13) A. Ringbom, S. Siitonem, B. Saxon: *Anal. Chim. Acta*, **16**, 541 (1957).
- 14) G. den Beaf, M.F. Riemersa: *Anal. Chim. Acta*, **31**, 185 (1964).