

Title	微量のCa(II)とMg(II)またはFe(III)との混合物のカルコンを指示薬とするキレート分光光度滴定
Sub Title	Determination of micro-quantity of Ca (II) and Mg (II) or Fe (III) in mixtures by spectrophotometric titration with GEDTA and DCTA
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.17- 24
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000016-0017

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.

微量の Ca (II) と Mg (II) または Fe (III) との混合物の
カルコンを指示薬とするキレート分光光度滴定*

鹿島 哲, 河村倫子

Determination of micro-quantity of Ca (II) and Mg (II) or Fe (III)
in mixtures by spectrophotometric titration with GEDTA and DCTA

Tetsu KASHIMA and Michiko KAWAMURA

10–100 μg of Ca(II) and Mg(II) in the mixture can be determined by spectrophotometric titration with DCTA and GEDTA with the accuracy of about 5 per cent. Total quantity of Ca(II) and Mg(II) is titrated with DCTA and only Ca(II) is done with GEDTA, at pH 9–10 using indicator calcon.

Ca(II) and Fe(III) in the mixture can be also determined by spectrophotometric titration with GEDTA, with and without indicator calcon with the accuracy of about 10 per cent. Fe(III) is titrated at pH 3.5, and successively Ca(II) is done at pH 12 using indicator calcon.

まえがき

カルシウムイオンやマグネシウムイオンと GEDTA^{1,2)} および DCTA^{2,3)} との錯体の吸収バンドは 225m μ より短波長にあるので, その吸収極大の波長を使って光度滴定^{4,5,6)} することは難しい. そこでカルコン⁷⁾ など適当な指示薬⁸⁾ を加えて, カルシウムイオンは両試薬^{9,10)} で, マグネシウムイオンは DCTA で滴定されている¹¹⁾. ここでは Ca-GEDTA と Mg-GEDTA 両者の安定度定数の差を利用して, この 2 種のイオンの混合物を二分し, それぞれを GEDTA および DCTA で滴定した結果から両者を定量することを試みた. また, カルシウムイオンと鉄(III) イオン¹²⁾ の混合物は Ca-GEDTA と Fe (III)-GEDTA 両者の安定度数の差を利用するばかりでなく, 指示薬の有無および pH 条件を変えるなどして, 両イオンの分別滴定を試みたので報告する.

実験材料

0.01M-GEDTA 標準溶液: Ethyleneglycol bis-(2-aminoethylethether)-N, N, N', N'-tetraacetic acid (同仁化学製) 3.80g をとり, 炭酸塩を除いた 0.1M-NaOH, 20ml を加えて溶かし, 純水で 1,000ml に希釈し (pH 8.75), Ca (II) 標準溶液で標定.

0.005M-GEDTA 標準溶液および

0.0025M-GEDTA 標準溶液: 用時 0.01M-GEDTA 標準溶液を純水で希釈.

0.01M-DCTA 標準溶液: 同仁化学製の transdiaminocyclohexanetetraacetic acid 3.46g をとり, 炭酸塩を除いた 0.1M-NaOH, 200ml を加えて溶かし, 純水で 1,000ml に希釈し, Ca (II) 標準溶液で標定.

0.005M-DCTA 標準溶液: 用時 0.01M-DCTA 標準溶液を純水で希釈.

Calcon 指示薬溶液¹³⁾: 同仁化学製の 2-hydroxy-1-naphthyl-azo-2'-hydroxy-4'-naphtha-

* この報文の一部は昭和42年4月の第24回日本薬学大会で発表

lene-sulfonic acid のナトリウム塩, 0.03934g に 80ml のメタノールを加えて 2 時間振盪してからメタノールを加えて 100ml とする. (濃度 $9.46 \times 10^{-4}M$).

0.01M-Ca (II) 標準溶液: 特級 $CaCO_3$ をデシケーター内に放置し乾燥したもの 0.5130g を量りとり, の特級 NH_3 (比重 1.38) 1ml に加温溶解して CO_2 を追出してから純水で 500ml とする.

0.01M-Mg (II) 溶液: 特級 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 2.4650g を量りとり, 純水を加えて 1,000ml の溶液とする.

0.01M-Fe (III) 標準溶液: 特級硫酸鉄 (III) アンモニウム, $NH_4Fe (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 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.

アンモニウム塩緩衝溶液: 特級アンモニア水および特級塩化アンモニウムより, それぞれの 0.1 M 溶液を作っておき, 用時混合希釈して用いる.

酢酸塩緩衝溶液: 常法により精製した酢酸に炭酸塩を除いた水酸化ナトリウム溶液を加える.

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 または DCTA 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.

実験方法および実験結果

吸収スペクトル

pH 9~10 で, 10分の1モル当量のカルコンを含む Ca (II) 溶液のスペクトル [I], それに当

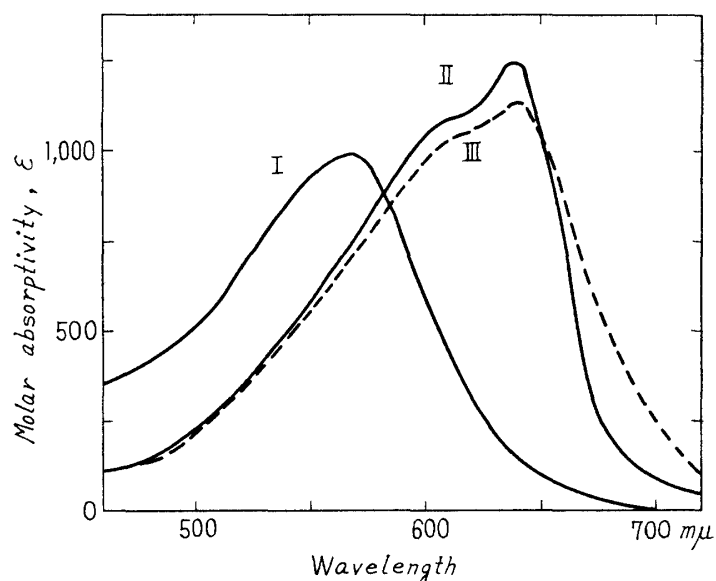


Fig. 1 Absorption spectra of solutions of metal and calcon [I], metal, calcon and GEDTA [II], and metal, calcon and DCTA [III] (Metal: Ca (II) or Mg (II))

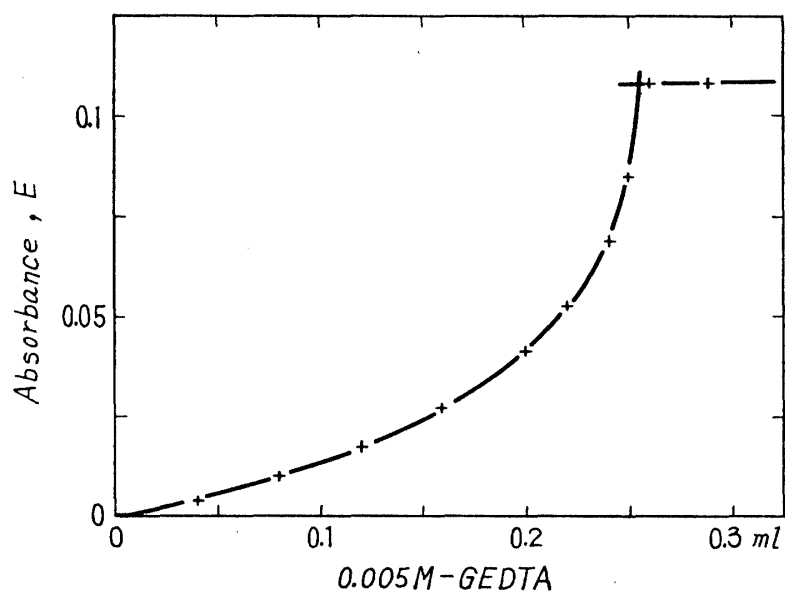


Fig. 2 Spectrophotometric titration curve of Ca (II) with 0.005M-GEDTA [Indicator, calcon; $640m\mu$, pH 9.5, $\mu=0.002$]

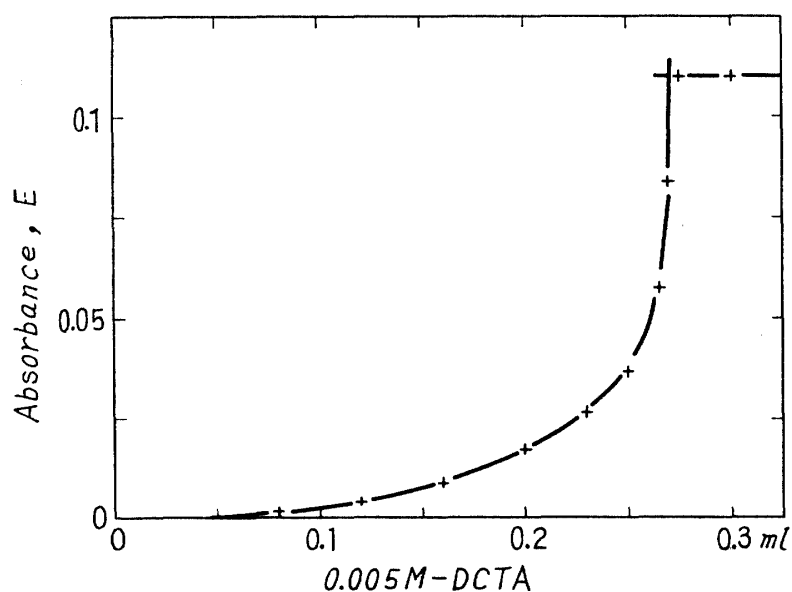


Fig. 3 Spectrophotometric titration curve of Ca (II) with 0.005 DCTA [Indicator, calcon; $640m\mu$, pH 9.5, $\mu=0.002$]

量の GEDTA を含む溶液のスペクトル [II], および 10 分の 1 モル当量のカルコンおよび 1.5 当量の DCTA を含む Ca (II) または Mg (II) 溶液のスペクトルを Fig. 1 にまとめて示した。溶液の pH は 12.2 まで高くしてもスペクトルに大きな変化がなかったが、pH 8 と低くすると吸収極大の波長 $640m\mu$ には変わりがなかったが吸光度が低下し、pH 5.3 まで低下すると吸収極大の波長は $520m\mu$ と短波長にずれ吸光度も低くなった。また、Ca (II) または Mg

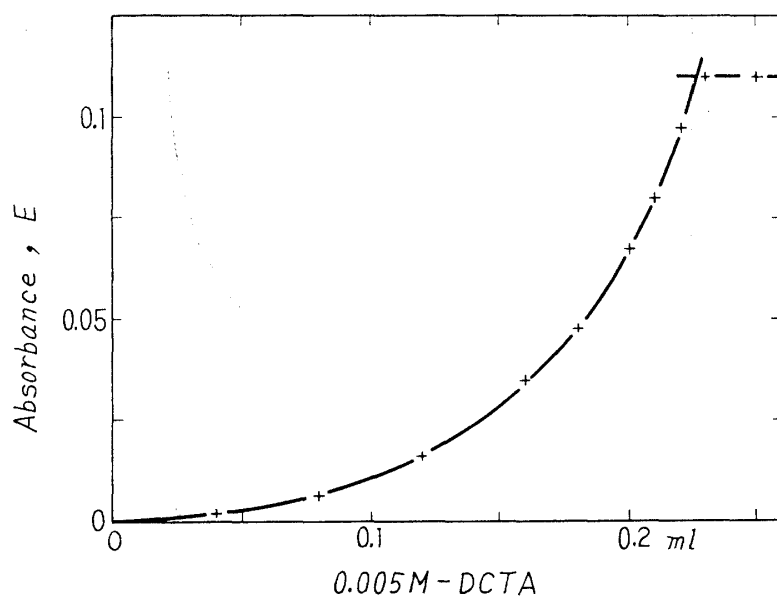


Fig. 4 Spectrophotometric titration curve of Mg (II) with 0.005M-DCTA [Indicator, calcon; 640m μ , pH 9.5, $\mu=0.002$]

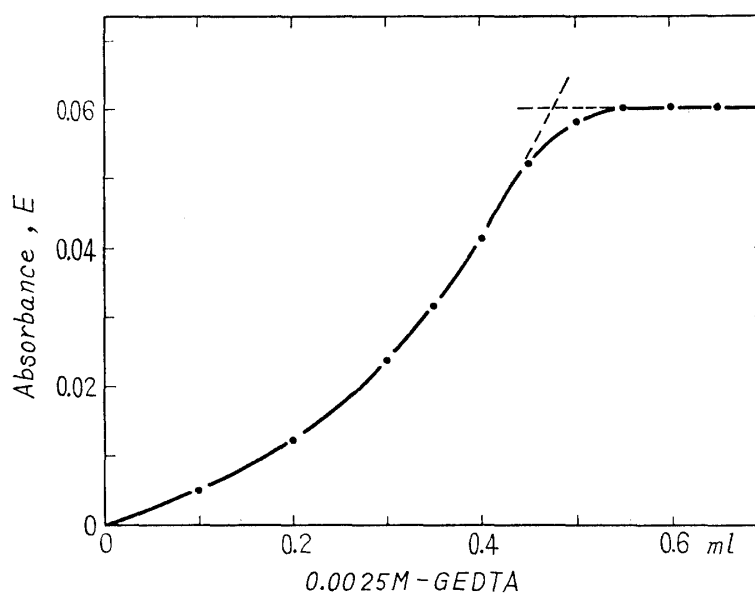


Fig. 5 Spectrophotometric titration curve of Ca (II) with 0.0025M-GEDTA [Indicator, calcon; 640m μ , pH 12, $\mu=0.02$]

(II) とカルコンの濃度比を変えると、両者を含む溶液の吸収極大の波長は 560~570m μ と僅か変化するだけであったが吸光度はかなり大きく変化した。

光度滴定

吸収スペクトルの結果から、Ca (II) または Mg (II) とカルコンを含む溶液のスペクトルと、それらの溶液に GEDTA または DCTA を当量以上加えた溶液の吸収極大の波長 640m μ にお

Table I Determination of Ca (II) with GEDTA or DCTA by spectrophotometric titration (pH 9.0~9.5 Indicator, calcon)

Ca (II) Taken	0.005M-GEDTA ml	Found %	0.005M-DCTA ml	Found %
20 μ g (0.5 μ mole)	0.1305 \pm 0	104.0 \pm 0	0.1458 \pm 0.0003	107.0 \pm 0.3
40 μ g (1.0 μ mole)	0.2512 \pm 0.0007	100.3 \pm 0.3	0.2710 \pm 0.001	100.0 \pm 0.4
60 μ g (1.5 μ mole)	0.3755 \pm 0.0015	100.0 \pm 0.4	0.4040 \pm 0.003	97.9 \pm 0.8
80 μ g (2.0 μ mole)	0.5025 \pm 0.0015	100.4 \pm 0.3	0.5240 \pm 0.001	96.6 \pm 0.2
120 μ g (3.0 μ mole)	0.7530 \pm 0.0020	99.8 \pm 0.3	0.7830 \pm 0	96.2 \pm 0

Table II Determination of Mg (II) with DCTA by spectrophotometric titration (pH 9.0~9.5; Indicator, calcon)

Mg (II) Taken	0.005M-DCTA ml	Found %	
24 μ g (about 1.0 μ mole)	0.227	0.2276 \pm 0.0006	100.7 \pm 0.2
	0.228		
	0.227		
	0.228		
	0.228		
36 μ g (about 1.5 μ mole)	0.335	0.3358 \pm 0.0017	99.9 \pm 0.5
	0.3375		
	0.335		
48 μ g (about 2.0 μ mole)	0.446	0.4495 \pm 0.0035	99.4 \pm 0.8
	0.452		
	0.447		
	0.453		
72 μ g (about 3.0 μ mole)	0.675	0.6750 \pm 0	99.6 \pm 0
	0.675		
	0.675		

ける吸光度の差が大きいことがわかったので、その波長で光度滴定をすることにした。

カルコンを指示薬として pH 9.5 で Ca (II) を GEDTA の一定量を 30 秒毎に加えて滴定したときの滴定曲線を Fig. 2 に、また Ca (II) または Mg (II) を DCTA で滴定したときの滴定曲線を Fig. 3 および Fig. 4 に示した。なお、両者の混合物を DCTA で滴定したときの滴定曲線は Fig. 3 と大差がない形を示した。Ca (II) を GEDTA または DCTA で、Mg (II) を DCTA で滴定した成績は Table I および Table II にまとめた。また、Ca (II) および Mg (II) の混合物は両者の合計を DCTA で滴定し、Ca (II) のみの含量を GEDTA で滴定して得られた両イオンの定量結果を Table III にまとめた。

pH 12 で Ca (II) に 10 分の 1 モル当量のカルコンを加えて GEDTA で滴定したときの滴定曲線 (Fig. 5) は pH 9.5 で行なったとき (Fig. 2) とはやや違った形を示した。Fe (III) と Ca (II) との混合物の滴定では、まず試料液を酢酸塩緩衝液で pH 3.5 とし、265 μ m の単色光を使

Table III Determination of Ca (II) and Mg (II) in the mixture with DCTA and GEDTA and GEDTA by spectrophotometric titration (pH 9.1~9.4; Indicator, calcon)

Ca (II), 40 μ g Added Mg (II)	Ca (II) Mg (II) mole	0.005M-DCTA ml [Ca (II)+Mg (II)]	0.005M-GEDTA ml [Ca (II) only]	Found Ca (II)+Mg (II) (Total)
Mg (II), 6 μ g	$\frac{4}{1}$	0.3335 \pm 0.0015	0.253 \pm 0.001	100.7+108.2
Mg (II), 12 μ g	$\frac{2}{1}$	0.387 \pm 0.005	0.259 \pm 0.001	103.1+ 96.1
Mg (II), 24 μ g	$\frac{1}{1}$	0.496 \pm 0.004	0.263 \pm 0.002	104.7+ 94.7
Mg (II), 36 μ g	$\frac{1}{2}$	0.6125 \pm 0	0.263 \pm 0.001	104.7+ 97.9
Mg (II), 48 μ g	$\frac{1}{4}$	0.723 \pm 0.003	0.265 \pm 0.001	105.5+ 97.6

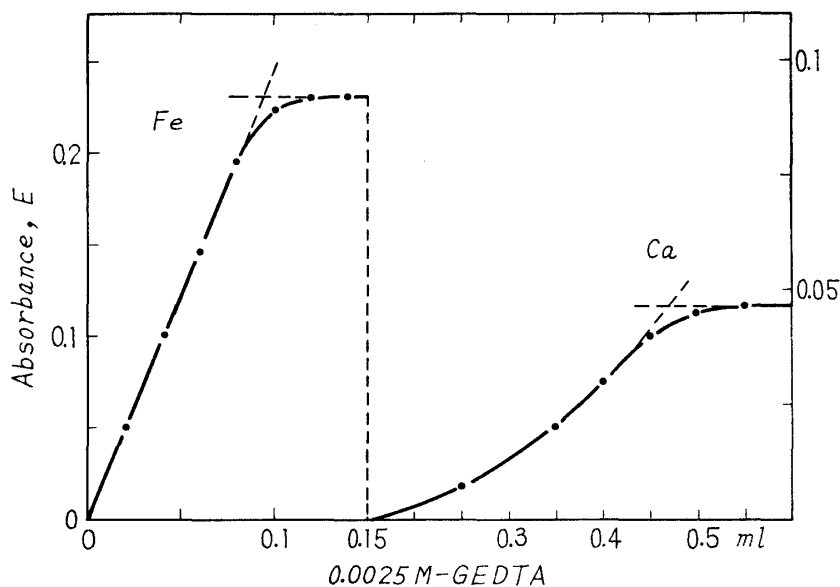


Fig. 6 Differentiating spectrophotometric titration curves of mixtures of Ca (II) and Fe (III) with 0.0025M-GEDTA [Fe (III), 265 μ g, pH 3.5, $\mu=0.01$; Ca (II), 640 μ g, pH 12, $\mu=0.02$]

って Fe (III) を GEDTA で滴定し、ついで溶液に 1M-NaOH を加えて pH を 12 に上げ、指示薬としてカルコンを加えるばかりでなく鉄のマスク剤としてトリエタノールアミンを加えてから、引続いて 640 μ の単色光で Ca (II) を GEDTA で滴定した。その滴定曲線を Fig. 6 に、Fe (III) と Ca (II) の定量結果を Table IV にまとめた。また、Fe (III), 16 μ g および Ca (II), 40 μ g [モル比, 1/4] にカルコンを加え pH 12 で GEDTA を用いて Ca (II) を滴定したときの GEDTA 標準液の消費量と終点における吸光度に対するトリエタノールアミンの鉄に対するマスク効果を示した。

Table IV Determination of Fe (III) and Ca (II) in the mixture with GEDTA by spectrophotometric titration

Fe/Ca		Fe (III)		Ca (II)	
molar ratio	weight ratio μg	Found %	pH ()	Found %	pH ()
1/4	16/40	94.0 \pm 0.5	(3.5)	95.3 \pm 0.5	(12.0)
1/6	16/60	94.0 \pm 0.5	(3.6)	102.7 \pm 0.8	(12.0)
1/8	16/80	94.0 \pm 0.5	(3.6)	103.3 \pm 0.3	(12.1)
1/16	16/160	91.0 \pm 0.5	(3.5)	106.9 \pm 0.3	(11.8)

Table V The masking effect of triethanolamine to the spectrophotometric titration of Ca (II) with GEDTA in co-existence of Fe (III)

$\frac{\text{TEA}}{\text{Fe}} \left(\frac{\text{Ca}}{\text{Fe}} = \frac{4}{1} \right)$ molar ratios	Absorbancy	GEDTA ml	pH ($\mu=0.02$)
40	0.0325	0.375	12.0
100	0.0375	0.375	12.0
200	0.0425	0.381	12.0
400	0.046	0.381	12.0
800	0.0375	0.351	12.0

考 察

金属イオンとキレート試薬とで生じる錯体の吸収スペクトルの吸収極大の波長が 250m μ より短波長になると、共存物の吸収が起こるなど光度滴定するときの条件が悪くなる。そのような場合には指示薬を加えて行なうとよい。

Ca (II) および Mg (II) と GEDTA との錯体の安定度定数^{1,2)} はそれぞれ 11.0 および 5.21 なので、その差は 6.8 あるが、DCTA との錯体^{2,3)} ではそれぞれ 12.50 および 10.32 なので、その差は 2.18 しかないことを利用して、Ca (II) および Mg (II) の混合物の定量を試みることにした。Ca (II) 40 μg に Mg (II) をモル比で 4 対 1 から 1 対 4 の比でまぜた混合物の定量をカルコンを加えてから、まず両者の合計量を DCTA で滴定することにより、また Ca (II) のみを GEDTA で滴定することにより求めた (Table III) わけであるが、その結果 Ca (II) の量が総て過量に求めたのは、Mg (II) も少し GEDTA を消費するためであろう。そのことは Mg (II) の含量比が増すにつれて Ca (II) の見かけの含量が増すことから推定される。この分別定量の成績は $\pm 5\%$ で、Ca (II) が過剰に、Mg (II) が過少に求まるといえよう。

なお、Ca (II) のみをカルコンを加え GEDTA または DCTA で滴定するとき、GEDTA のほうがよい成績がえられ (Table I)、試料液の pH は 9~9.5 のほうが 12 付近のときより良い結果がえられた (Fig. 2 および Fig. 5)。Mg (II) の滴定は GEDTA ではうまく行かなかったが、DCTA ではかなりの成績をあげることができた (Table II)。

Ca (II) および Fe (III) と GEDTA との錯体の安定度定数はそれぞれ 11.0 および 20.5 な

ので、その差が9.5もあるので分別滴定を試みたわけである。前報に従い指示薬を加えず pH 3.5 で Fe (III) を GEDTA で滴定したところ、Ca (II) が共存するためと考えられるが94%と低く出た。Fe (III) が滴定されてからその妨害を避けるため溶液の pH を12に上げ、カルコンを加えてから引き続いて Ca (II) を滴定したところ、あまりよい成績がえられなかったのも、更に Fe (III) をマスクするためトリエタノールアミンを加えて滴定したところ一応の成績がえられた (Table IV)。それでも鉄の含量比が増すにつれて Ca (II) の見かけの含量が増加した。なお、加えるトリエタノールアミンの量は Fe (III) の200倍~400倍がよいことがわかった (Table V)。なお、適当量の酸化剤を加えると更によい結果がえられるかも知れないが、それは試みなかったが、Ca (II) と Fe (III) の混合試料は約10%の測定精度で求められると云ってよからう。

なお、吸光光度法で定量するより、滴定のほうがよいことは、Table V の吸光度の変化が滴定値より変動が激しいことからでも推測されよう。また、共存イオンの影響は前報¹²⁾ から推定すると、GEDTA による Fe (III) の滴定には妨害するイオンは少ないが、Ca (II) および Mg (II) の滴定には安定度定数からいって多くの金属イオンは妨害をする。

滴定速度は前と同じく30秒ごとに一定量の標準溶液を加えることによって再現性がえられた。その他滴定条件に関することは前報¹¹⁾ と同じであるので省略する。

結 論

Ca (II) および Mg (II) がモル比で1対4から4対1で混合している試料中の、両イオンの合計量をカルコンを指示薬として DCTA 試薬で、Ca (II) のみを GEDTA 試薬で 640m μ の単色光で光度滴定することによって、両者を5%以内の測定精度で定量できたが、常に Ca (II) が過量に、Mg (II) は過少に求まった。

Ca (II) および Fe (III) がモル比で4対1から16対1で混合している試料は、まず試料液の pH を酢酸塩緩衝液で約3.5として Fe (III) を GEDTA 試薬で 265m μ の単色光で光度滴定してから、Ca (II) を定量するため試料液に NaOH を加えて pH 12 とし、指示薬としてカルコンおよびトリエタノールを加えてから、引き続き GEDTA で滴定することによって、両者を約10%の精度で定量できたが、常に Fe (III) は過少に、Ca (II) は過量に求まった。

文 献

- 1) G. Schwarzenbach, H. Senn, G. Anderegg: *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1886 (1957).
- 2) J. H. Holloway, C. N. Reilley: *Anal. Chem.*, **32**, 249 (1960).
- 3) G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg: *Helv. Chim. Acta*, **39**, 937 (1954).
- 4) J. B. Headridge: "Photometric titration", Pergamon Press, Oxford, 1961.
- 5) S.P. Eriksen, K. A. Connors: *J. Pharm. Sic.*, **53**, 465 (1964).
- 6) G. Schwarzenbach, H. Flaschka; translated by H. M. N. Irving: "Complexometric titrations", 2nd Eng. Ed., Methuen, London, 1969.
- 7) G. P. Hildebrand, C. N. Reilley: *Anal. Chem.*, **29**, 258 (1957).
- 8) 高間博子, 上野景平: 分化, **12**, 1194, (1963).
- 9) H. Flaschka, J. Ganchoff: *Talanta*, **8**, 720 (1961).
- 10) G. Nakagawa, H. Wada. M. Tanaka: *Talanta*, **10**, 325 (1963).
- 11) H. Flaschka, P. Sawyer: *Talanta*, **9**, 249 (1962).
- 12) 鹿島 哲, 河村倫子: 共立薬大年報, **16**, 9 (1971).
- 13) G. P. Hildebrand, C. N. Reilley: *Anal. Chem.*, **29**, 258 (1957).