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

| | |
|---|---|
| Title | 銅イオンによるクエン酸イオンおよびシュウ酸イオンの分光光度滴定 |
| Sub Title | Determination of citrate and oxalate ions by spectrophotometric titration with cupric ion |
| Author | 河村, 倫子(Kawamura, Michiko)<br>稲村, 香寿子( Inamura, Kazuko)<br>柳, 雅子( Yanagi, Masako)<br>鹿島, 哲( Kashima, Tetsu) |
| Publisher | 共立薬科大学 |
| Publication year | 1975 |
| Jtitle | 共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.20 (1975. ) ,p.27- 32 |
| JaLC DOI | |
| Abstract | |
| Notes | 原報 |
| Genre | Technical Report |
| URL | https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000020-0027 |

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.

〔共立薬科大学研究年報
No. 20, 27～32(1975)〕

# 銅イオンによるクエン酸イオンおよびシュウ酸イオンの分光光度滴定*

河村倫子，稲村香寿子，柳　雅子，鹿島　哲

# Determination of Citrate and Oxalate Ions by Spectrophotometric Titration with Cupric Ion

Michiko KAWAMURA, Kazuko INAMURA, Masako YANAGI and Tetsu KASHIMA

(Received September 30, 1975)

0.1–0.5 mg of citrate ion in hexamine-HCl buffer at pH 5.5 can be titrated photometrically using the wavelength of 255 nm that is the inflection point of the resulting complex, with standard solution of $5\times10^{-3}M$ cupric ion at the first end point. About 0.1 mg of oxalate ion can be also titrated in the same method with the $10^{-3}M$ standard solution at the absorption maximum of 255 nm.

## 1. まえがき

一般に有機酸の定量は水溶液または非水溶液としてプロトン部分による中和滴定が用いられているが，有機酸の医薬品[1~3]としての作用は酸根部分によることが多いので，今回は金属イオンで酸根部分をキレート滴定することを試みた．そこでまず，有機酸イオンとしてクエン酸イオン，シュウ酸イオンを用い，これを銅(II)イオンで滴定した．銅(II)とクエン酸イオンおよび銅(II)とシュウ酸イオンとの錯体の吸収スペクトル測定より，吸収の強い紫外域の吸収バンドを使って滴定することとし，一定量の有機酸イオンを含む溶液を銅(II)標準溶液で直接分光光度滴定した結果，約1％の測定精度で定量できることがわかったので報告する．

## 2. 実　験

### 実験材料

銅(II)イオン標準溶液：硝酸銅（結晶）特級試薬を用いて，1$M$保存溶液を調製する．

クエン酸イオン溶液：クエン酸特級試薬を乾燥し，0.1$M$の保存溶液とする．

シュウ酸イオン溶液：シュウ酸特級試薬を乾燥し，0.1$M$の保存溶液とする．これら以上の溶液を適宜希釈して用いた．

ヘキサミン－塩酸緩衝液：ヘキサミンの0.1$M$水溶液に0.1$M$定沸点塩酸を加え，pH 5.8～5.5の各種緩衝液を調製した．

### 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

---

* 日本薬学会第95年会（1975年4月）で発表

光度滴定装置：分光光度計に光度滴定装置をつけ，円筒石英製滴定セルを用い，メトローム社製の微量ビュレット（全量1 m$l$，1目盛1 $\mu l$）を用いた．

pH メーター：東亜電波 HM-5A 型

**実習方法ならびに実験結果**

吸収スペクトル

クエン酸イオン，Cu(II) および Cu(II)-クエン酸錯体[4,5,7] の pH 5.8～5.5 における吸収スペクトルを測定した．この錯体は波長 255 nm に変曲点を示し，モル吸光係数 2,750 であった．また，Cu (II)-シュウ酸錯体の吸収スペクトル (pH 5.8) は吸収極大波長 255 nm を有し，モル吸光係数 2,200 であった．なお，255 nm においてクエン酸イオン，シュウ酸イオン[6,7] および Cu (II)溶液のいづれもほとんど吸収を示さなかった．その結果を，Fig. 1, 2 に示した．

光度滴定[6]

吸収スペクトルの結果から，有機酸 - 銅(II) 錯体の吸収の変曲点 255 nm のところのモル吸光係数が高いことと，銅(II) と錯体との吸収の差が大きいことから波長 255 nm で光度滴定を行なった．有機酸イオンの 0.5～2.5 $\mu$ mole を含む溶液にヘキサミン - 塩酸緩衝液で pH 5.8 または pH 5.5 に調整し，純水を加えて全量を約 35 m$l$ とした．さらに，光度計内部に光が入らないように遮光して滴定を行なった．実際には余り高い濃度の Cu(II) 溶液を使用することは滴定方法として好ましくないため，クエン酸イオンの滴定には $5\times10^{-3}M$ Cu(II) 標準溶液を用い，シュウ酸イオンは $10^{-3}M$ Cu(II) 標準溶液で，ゆるやかな一定速度でかきまぜながら，1分毎に Cu(II)標準溶液を滴下した．この結果を Fig. 3, 4 および Table I，II に示した．

クエン酸イオンを滴定するときは一般に pH 5.5 に調整する方が滴定値の再現性もよく，特に濃度の比較的高いクエン酸イオンに対しては pH 5.8 に比べて測定精度のよい結果がえられた．

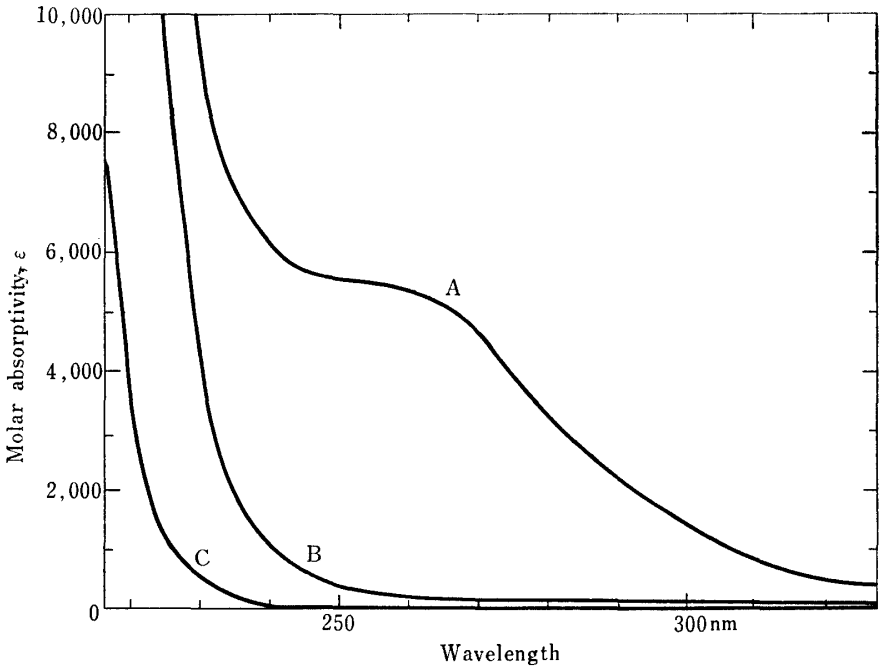


Fig. 1 Absorption spectra of solutions of Cu (II) Complex of Citrate〔A〕, Cu(II) 〔B〕 and citric acid 〔C〕 at pH 5.4～5.8

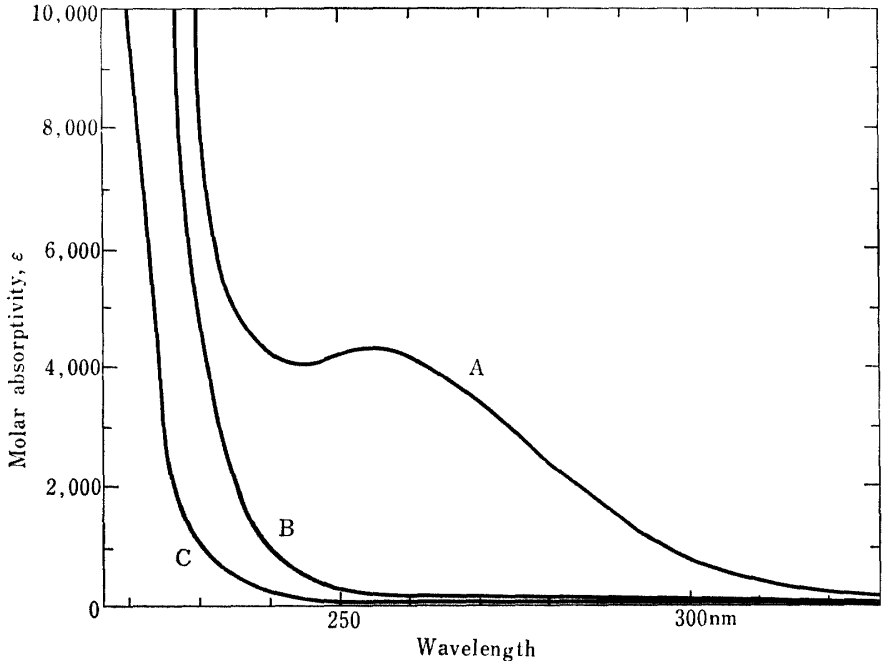


Fig. 2 Absorption spectra of solutions of Cu (II) complex of oxalate [A], Cu(II) [B] and oxalic acid [C] at pH 5.8

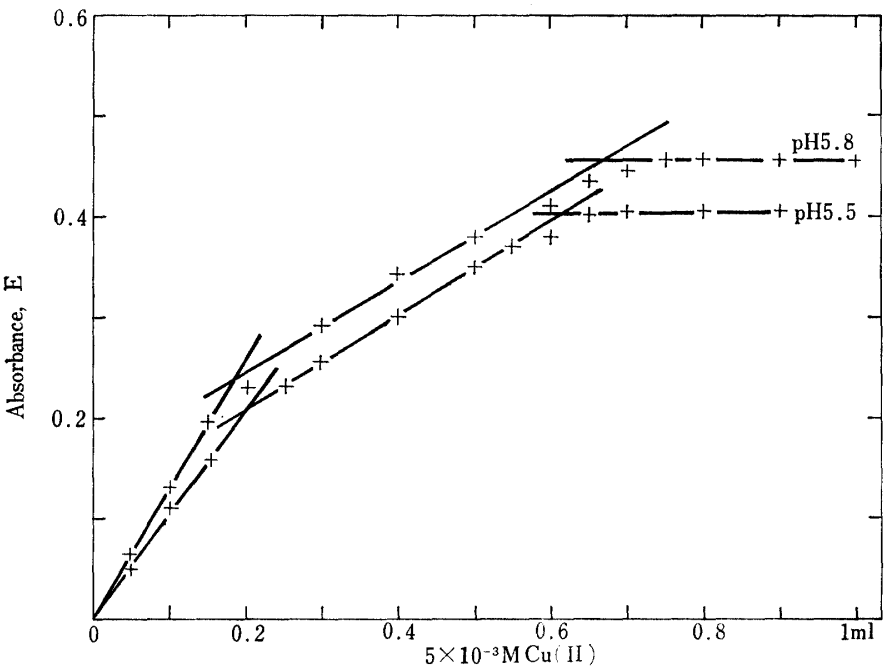


Fig. 3 Spectrophotometric titration curves of $2\times10^{-4}M$ citrate ion with $5\times10^{-3}M$ Cu(II) (255 nm, pH 5.5, or pH 5.8)

第1終点では 1対1の錯体が形成され，さらに第2終点は 1対3付近で見かけ上の終点がえられ，その吸光度は一定になった．1.0 $\mu$ mole，約 $2\times10^{-4}M$ クエン酸イオンを Cu(II) で直接分光光度滴定をするとき±1%の測定誤差で定量することができた．シュウ酸イオンはやや高目の pH 5.8 で滴定を行なう方が再現性もあり，精度のよい結果がえられた．シュウ酸イオンの濃度

を高くすると 255 nm における吸収が大きくなり定量が不可能となるので 0.5 μ mole (90 μg) が限度であった．この時の測定精度は±0.65%で 1 対 1 で反応することがわかった．

### 3. 考　察

有機酸イオンと Cu(II) が 1 対 1 の錯体を形成し，錯体の吸収スペクトルの吸収帯の中心波長は 255 nm であったので，共存イオンの影響を少なくし，正確に終点を求めるために，分光光度滴定法で酸根の定量を試みた．溶液中での錯形成反応[7,9]には，pH や緩衝液の種類およびイオン強度は大きな影響を与える．pH が高くなるにつれ特に電荷の高い金属イオンは加水分解を受け

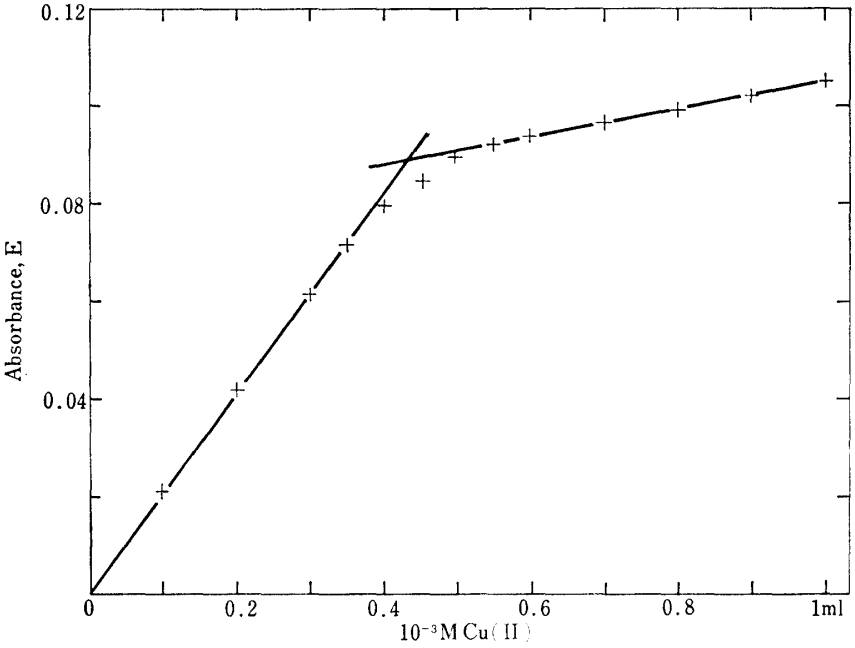


Fig. 4 Spectrophotometric titration curve of $10^{-4}M$ oxalate ion with $10^{-3}M$ Cu(II) (255 nm, pH 5.8)

Table I Determination of citric acid by spectrophotometric Titration with $5\times10^{-3}M$ Cu(II) (255nm, pH 5.8 or pH 5.5)

| Citric acid Taken, μ mole | Cu (II) ml | pH | Citric acid Found, % |
|---|---|---|---|
| 0.5 | 0.099 | 5.8 | 99.0 |
| ($10^{-4}M$) | 0.097 | 5.5 | 97.0 |
| 1.0 | 0.192 | 5.8 | 96.0 |
| [0.21 mg] ($2\times10^{-4}M$) | 0.200±0.002 | 5.5 | 100.0±1.0 |
| 2.0 | 0.378 | 5.8 | 94.0 |
| ($4\times10^{-4}M$) | 0.380 | 5.5 | 95.0 |
| 2.5 | 0.333 | 5.8 | 66.0 |
| ($5\times10^{-4}M$) | 0.475 | 5.5 | 95.0 |

Table II Determination of oxalic acid by spectrophotometric titration with $10^{-3}M$ Cu(II) (255 nm, pH 5.8)

| Oxalic acid Taken, $\mu$ mole | Cu (II) m$l$ | | Oxalic acid Found, % |
|---|---|---|---|
| 0.5 | 0.461 | | |
| | 0.456 | | |
| [90 $\mu$g] | 0.461 | 0.459±0.003 | 91.8±0.65 |
| $10^{-4}M$ | 0.461 | | |
| | 0.456 | | |

やすく，水酸化物生成の割合やその生成速度などが問題となる．そこでまず，緩衝液について検討を行なった．酢酸塩緩衝液をはじめトリエタノールアミン－塩酸緩衝液，リン酸塩緩衝液およびヘキサミン－塩酸緩衝液を用いて吸収スペクトルを求めたが，リン酸塩やトリエタノールアミン－塩酸緩衝液は Cu(II) と錯体を形成するらしい．酢酸塩緩衝液も遊離の Cu(II) に作用し測定の妨害となった．さらに検討の結果ヘキサミン－塩酸緩衝液を用いることにした．Fig. 1, 2 に示したように Cu(II) は 240 nm より長い波長では吸収が僅かであり，クエン酸，シュウ酸およびヘキサミン－塩酸緩衝液は 240 nm 以上では吸収されないことがわかった．有機酸－銅キレート化合物は吸収が強く，吸収帯の 255 nm のところでモル吸光係数が高いこと，Cu(II) と錯体との吸収の差が大きいことからその波長で測定することにした．錯体は pH が高いほど安定であるが，Cu(II)-クエン酸錯体または Cu(II)-シュウ酸錯体は pH 6.4 以上では吸光度の急激な減少を生じた．これはさきに述べた加水分解により水酸化物が生成され，妨害されたためと考えられる．そこで水酸化物を生じない程度に pH のなるべく高いところで測定条件を検討した．ところが，一定な錯体をつくるためには pH 5.8 または 5.5 とやや低い方が良い結果がえられた．水溶液で金属と安定なキレート化合物を形成するとみられるクエン酸のようなヒドロカルボン酸は EDTA や NTA キレート化合物に比べると安定度定数もかなり低く，種々の錯体が形成されるため，相当量使用が必要な場合が多い，吸光光度法では一度に多量の滴定剤を加えるため，安定な1対1の結合が生じると思われるが，滴定法では少量づつ加えるので添加の条件が異なる．またさらに，この場合のように金属イオンを滴定剤に用いることは滴定条件の検討がかなり困難となる．クエン酸の四座配位子と通常配位数4の Cu(II) とではその座数と配位数が丁度釣り合うと考えられるが，クエン酸の安定度定数からみて，第4段目の解離が小さい．しかし金属中で銅に対しては最も安定な錯体を形成し解離を増大するとみなされている．pH 5.8 では数種の混合錯体が生成する可能性は十分あると考えられる．Fig. 3, Table II に示した通り pH 5.5 で滴定したとき再現性もよく誤差 ±1%以内で1対1で第一終点が求められ，さらに1対3付近で見かけ上の第二終点がえられた．この点についてはまだ検討を行なっていないが，この錯形成反応における条件定数が明らかでない．シュウ酸イオンも1対1の錯体を形成し1%以内の誤差範囲で測定可能であった．終点より少過剰に Cu(II) を加えるとき吸光度がやや傾斜するのは，多分試薬の純度か乾燥状態の不備なためと考えられる．シュウ酸イオンの測定はやや pH を高くして pH 5.8 としたときはるかに再現性のある精度のよい結果がえられたのは，pH が高いほど安定度定数が増すためであろう．以上のように有機酸と金属イオンとの錯体の反応は，多種

類の錯体を生じるため，金属イオンと EDTA との反応と違って滴定条件が非常に困難であった．

## 4. 結　論

Cu(II)-クエン酸錯体の吸収帯の中心波長 255 nm に設定し，クエン酸 0.1～0.5 mg を含む試料液をヘキサミン－塩酸緩衝液で pH 5.5 に調整して，$5\times10^{-3}M$ Cu (II) 溶液の一定量を一定時間（1分）毎に加え直接分光光度滴定した結果，第一終点および第二終点と二段階に滴定曲線がえられた．1.0 $\mu$ mole=0.21 mg のクエン酸に対し，第一終点における測定精度はほぼ1対1の理論値に近い値を求めることができた．またクエン酸イオンの濃度が高くなると測定精度は非常に悪くなることがわかった．クエン酸イオンと同様の測定方法でシュウ酸 90 $\mu$g を含む試料液をヘキサミン－塩酸緩衝液で pH 5.8 に調整して，$10^{-3}M$ Cu (II) 溶液で滴定するとき±0.65 %の測定精度で定量することができた．

## 文　献


1) 岩本振武：化学の領域，**20**，282 (1966)
2) 横山，田中：化学の領域，**21**，354 (1966)
3) 中原昭次：化学，**21**，396 (1966)
4) Warner, R. C., I Weber, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5086 (1953)
5) Hamm, R. E., C. M. Shull, D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2111 (1954)
6) Schubert, J., E. L. Lind, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4799 (1958)
7) A. Ringbom, (田中，杉田訳)："錯形成反応" (1965) 産業図書
8) 鹿島　哲：共立薬大年報，**12**，66 (1967)
9) 上野景年："入門キレート化学"，(1969) 南江堂