

Title	カドミウムイオン選択性電極を用いる混合試料中のカドミウムイオンの定量およびカルシウムまたはマグネシウムイオン共存試料のEDTA分別滴定
Sub Title	Determination of cadmium ion in the mixture by cadmium ion-selective electrode and EDTA differentiate titration of cadmium and calcium or magnesium ion mixtures
Author	内田, 美佐(Uchida, Misa) 原田, 恵子(Harada, Keiko) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1976
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.21 (1976. ) ,p.11- 24
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=AN00062898-00000021-0011">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000021-0011</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.

カドミウムイオン選択性電極を用いる混合試料中のカドミウムイオンの定量  
およびカルシウムまたはマグネシウムイオン共存試料の EDTA 分別滴定

内田美佐, 原田恵子, 鹿島 哲

Determination of cadmium ion in the mixture by cadmium ion-selective  
electrode and EDTA differentiate titration of cadmium and calcium  
or magnesium ion mixtures

Misa UCHIDA, Keiko HARADA and Tetsu KASHIMA

Summary

Cadmium ion in 0.01 *M* acetate buffer can be determined by the measurement of electromotive force between Orion cadmium ion electrode and Razaran calomel reference electrode. The response of the electrode is linear over the concentration ranges from  $10^{-1}$  to  $10^{-5}$  *M* and an Nernstian slope of 29 mV per concentration decade at 25.0°C (Table I, Fig. 1). The influence of the coexisting cations are represented in Table II–XIII and Fig. 2. It may be said that  $10^{-1}$  to  $10^{-5}$  *M* cadmium ion can be determined even if equimolar Mg (II), Ca (II), Sr (II), K (I), Al (III), Mn (II), Cr (III), Co (II) and Zn (II) ions are coexisted, but Ni (II) slightly, and Fe (III) and Pb (II) ions considerably disturb the determination of cadmium ion.

Mixture of 20  $\mu$  mole of cadmium and equimolar calcium ions in 0.02 *M* ammonium buffer at about pH 9 can be differentially titrated potentiometrically using cadmium ion electrode as indicator with 0.01 *M* EDTA. In mixture of cadmium and magnesium ions, calcium ion can be titrated in the same manner, and adding 1 ml of ammonia in the solution, magnesium ion can be successively titrated at about pH 10.

## 1. ま え が き

一般的にいて特定イオンを定量するのにイオン選択性電極を用いる電位差測定法によれば迅速簡便にできる。そこでこの方法によりカドミウムイオン選択性電極を用いて混合試料中のカドミウムイオンを定量するとき、共存するイオン—Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), K(I), Al(III) Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) および Pb(II)—の影響について検討した。

さらに、この電極を用いて電位差測定法では分別定量しにくい混合試料中の各成分を電位差滴定により定量する条件を見出すため、Cd(II) と Ca(II), Cd(II) と Mg(II) の2種の混合試料の分別滴定を試み、条件を適切に選ぶことにより分別定量できたので報告する。

## 2. 実 験

### 2.1. 試 薬

\* 日本薬学会第96年会 (1976年4月) で発表

カドミウムイオン試料溶液： $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の特級試薬で  $1M$  の保存溶液を調製し、用時希釈使用。

マグネシウムイオン試料溶液： $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の特級試薬で  $0.5M$  の保存溶液を調製。

カルシウムイオン試料溶液： $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の特級試薬で  $0.2M$  の保存溶液を調製。

ストロンチウムイオン試料溶液： $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  の特級試薬で  $0.5M$  の保存溶液を調製。

バリウムイオン試料溶液： $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  の特級試薬で  $0.2M$  の保存溶液を調製。

カリウムイオン試料溶液： $\text{KNO}_3$  の特級試薬で  $1M$  の保存溶液を調製。

アルミニウムイオン試料溶液： $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の特級試薬で  $1M$  の保存溶液を調製。

クロム(III)イオン試料溶液： $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の特級試薬で  $1M$  の保存溶液を調製。

マンガン(II)イオン試料溶液： $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の一級試薬で  $1M$  の保存溶液を調製。

鉄(III)イオン試料溶液： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の特級試薬を特級硝酸数滴を加えた純水に溶解し、 $1M$  の保存溶液を調製。

コバルト(II)イオン試料溶液： $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の一級試薬で  $1M$  の保存溶液を調製。

ニッケル(II)イオン試料溶液： $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の特級試薬で  $1M$  の保存溶液を調製。

亜鉛(II)イオン試料溶液： $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の特級試薬で  $1M$  の保存溶液を調製。

鉛(II)イオン試料溶液： $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  の特級試薬で  $1M$  の保存溶液を調製。

酢酸塩緩衝液： $0.1M$  酢酸と  $0.1M$  水酸化ナトリウム溶液（炭酸塩を含まないもの）を混合して pH 5.8 にしたもの。

アンモニウム塩緩衝液：アンモニア水の特級試薬と塩化アンモニウムの特級試薬でそれぞれ  $0.1M$  溶液を調製し、用時混合して適当な pH にしたもの。

ヘキサミン-塩酸緩衝液： $(\text{CH}_2)_6\text{N}_5$  の特級試薬と  $\text{HCl}$  の特級試薬を蒸留した定沸点塩酸を用い、それぞれ  $0.1M$  溶液を調製し、混合して pH 6.9 にしたもの。

EDTA試薬溶液： $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$  の特級試薬を  $80^\circ\text{C}$  で5時間加熱乾燥したもので  $0.1M$  溶液を調製。

## 2.2. 装置

カドミウムイオン選択性電極：オリオン社製94-48型。

比較電極：ベックマン社製 Lazaran 電極。

電位差計：電気化学計器製デジタル pH メーター HG-2 型、最小値  $1\text{mV}$ 。

電位差滴定装置：メトローム社製ポテンショグラフ E 436 型、電動式ピストンビューレット  $5\text{ml}$  容量。

電子恒温槽：小松一ヤマト製クールニクス CTE-2 型、 $25.0^\circ\text{C}$ 。

スターラー：エムエス機器製アクロバットスターラー。

## 2.3. 実験方法

### 2.3.1. 電位差測定法

$1M \sim 10^{-5}M$  のカドミウムイオン試料溶液  $10\text{ml}$  に pH 5.8 の酢酸塩緩衝液  $10\text{ml}$  を加えてから水で全量を  $100\text{ml}$  とした溶液をビーカーに入れ、カドミウムイオン選択性電極と比較電極を挿入し、 $25.0^\circ\text{C}$  の恒温槽につけた。アクロバットスターラーで試料溶液を攪拌して恒温槽の温度と等しくなったのち、ゆっくり一定速度でかきまぜながらその起電力をデジタル pH メーターで測定した。カドミウムイオン以外のイオンが共存する混合試料の場合には、そのイオンの溶

液をカドミウムイオンの濃度と等しくなるように加えてから水で全量を 100 ml として測定した。ただし、Fe(III)と Pb(II) の場合には、Cd(II) の濃度を  $10^{-3}M$  に一定にして共存イオンの濃度を Cd(II) の10分の1, 4分の1, 2分の1として測定した。

### 2.3.2. 混合試料溶液の分別滴定

$10^{-2}M$  カドミウムイオン試料溶液と、等濃度のカルシウムイオン溶液あるいはマグネシウムイオン溶液をそれぞれ正確に 5 ml はかりとって滴定フラスコに入れ、pH 9.1に調製したアンモニウム塩緩衝液 10 ml を加えて全量を 20 ml とした。この試料溶液にカドミウムイオン選択性電極と比較電極を挿入し、ポテンショグラフを使って  $10^{-2}M$  EDTA をピストンビューレットより約 0.4 ml/min の速度で滴下し、室温でゆっくり一定速度でかき混ぜながらその滴定曲線を記録させた。ただし、マグネシウムイオン混合の場合には、EDTAを約 3 ml 滴下させた後 1 M アンモニア水を 1 ml 加えて pH を10以上にして滴定を続けた。

## 2.4. 実験結果

### 2.4.1. 電位差測定法

カドミウムイオンのみを含む試料では  $10^{-1}M \sim 10^{-5}M$  までの範囲では起電力の変化が理論値にほとんど一致し、この方法で測定可能である。得られた電位の標準偏差も 0.9 ~ 1.3 mV で pHメーターの精度 1 mV と同程度であり、起電力の変動も約 2%であった。 $10^{-5}M$  以下では起電力変化も小さいうえに電位も安定しなかった。(Table I, Fig 1)

電極膜は  $Ag_2S-CdS$  の混晶と考えられ<sup>1)</sup>、Cu(II), Hg(I, II) および Ag(I) は微量共存していても Cd(II) の測定の妨害をするので、その他のイオン13種についてまず検討した。ただし、Fe(III)と Pb(II) はその濃度が Cd(II) 濃度より高い場合にのみ妨害する<sup>2)</sup> ことが知られているので、Cd(II)より低い濃度について検討した。

その成績は、Table II~XIII および共存イオンの影響の大きかったものを Fig. 2 で示した。それによると、Cd(II) の濃度が  $10^{-1}M \sim 10^{-5}M$  の範囲では、Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), K(I), Cr(III), Co(II) および Zn(II) が等濃度で共存していても Cd(II) の測定にはほとんど影響がなかったが、Al(III) および高い濃度の Mn(II) と Ni(II) の場合には少し影響を示した。後者においては、Mn(II) は  $10^{-1}M$ , Ni(II) は  $10^{-1}M \sim 10^{-2}M$  濃度の場合に少し妨害を示したが、他の濃度ではほとんど影響がなかった。また、前者においては pH を 4 に下げたところ妨害を示さなかった。Fe(III)と Pb(II) が共存する場合には、Pb(II) が 1/4量共

Table I Relationship between the concentration of Cd (II) and the electromotive force of cadmium ion-selective electrode and calomel reference electrode (25.0°C)

Cd (II)	E. M. F. (mV)	S. D	mV/pC	pH
$10^{-1}M$	- 62.3	1.0	28.3	5.2
$10^{-2}M$	- 90.8	0.9	28.0	5.7
$10^{-3}M$	-118.6	1.3	29.1	5.8
$10^{-4}M$	-147.7	1.3	28.7	5.9
$10^{-5}M$	-176.4	1.3	} 17.6	5.9
$3 \times 10^{-6}M$	-187.6	3.3		5.9
$10^{-6}M$	-194.0	1.3		5.9

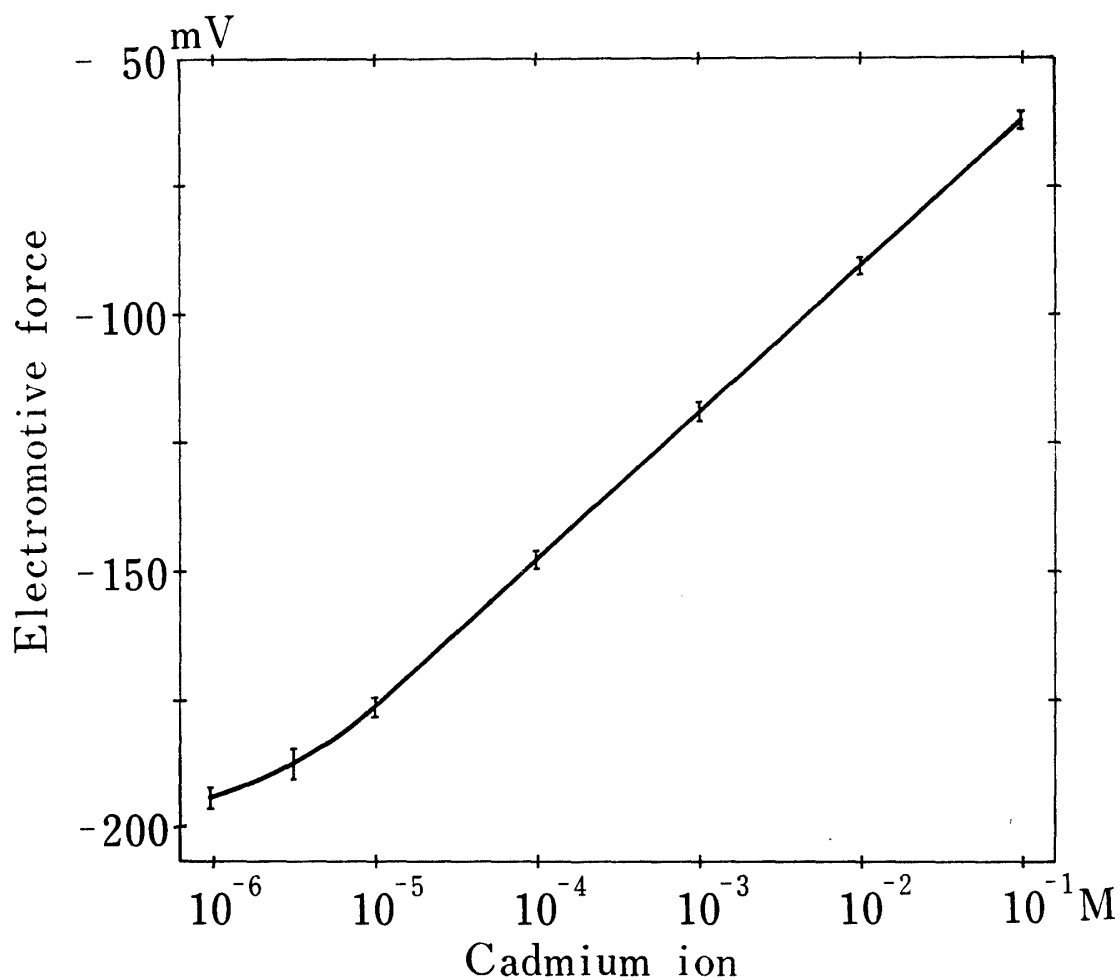


Fig. 1 Electromotive force of Cadmium ion-selective electrode and calomel reference electrode in solution of Cd(II) (pH 5.2~5.9, 25.0°C)

Table II The electromotive force of cadmium ion-selective electrode in the mixture of Cd(II) and Mg(II) [1/1]

Cd(II)	E.M.F. (mV)	mV/pC	pH	Cd(II) only(mV)
$10^{-1}M$	- 64		5.1	- 63
$10^{-2}M$	- 93	29	5.6	- 91
$10^{-3}M$	-120	27	5.8	-120
$10^{-4}M$	-146	26	5.9	-147
$10^{-5}M$	-174	28	5.9	-177

Table III The electromotive force of cadmium ion-selective electrode in the mixture of Cd(II) and Ca(II) [1/1]

Cd(II)	E.M.F. (mV)	mV/pC	pH	Cd(II) only(mV)
$10^{-1}M$	- 59		5.3	- 58
$10^{-2}M$	- 89	30	5.6	- 88
$10^{-3}M$	-119	30	5.8	-116
$10^{-4}M$	-147	28	5.9	-150
$10^{-5}M$	-176	29	5.9	-176

Table IV The electromotive force of cadmium ion-selective electrode in the mixture of Cd(II) and Sr(II) [1/1]

Cd(II)	E.M.F. (mV)	mV/pC	pH	Cd(II) only(mV)
$10^{-1}M$	- 66		5.1	- 65
$10^{-2}M$	- 95	30	5.5	- 93
$10^{-3}M$	-122	27	5.7	-121
$10^{-4}M$	-150	28	5.8	-150
$10^{-5}M$	-178	28	5.8	-178

Table V The electromotive force of cadmium ion-selective electrode in the mixture of Cd(II) and Ba(II) [1/1]

Cd(II)	E.M.F. (mV)	mV/pC	pH	Cd(II) only(mV)
$10^{-1}M$	- 61		5.3	- 60
$10^{-2}M$	- 91	36	5.6	- 89
$10^{-3}M$	-117	26	5.8	-118
$10^{-4}M$	-147	30	5.9	-148
$10^{-5}M$	-175	28	5.9	-177

Table VI The electromotive force of cadmium ion-selective electrode in the mixture of Cd(II) and K(I) [1/1]

Cd(II)	E.M.F. (mV)	mV/pC	pH	Cd(II) only(mV)
$10^{-1}M$	- 65		5.3	- 64
$10^{-2}M$	- 92	27	5.7	- 91
$10^{-3}M$	-120	28	5.9	-119
$10^{-4}M$	-147	27	5.9	-148
$10^{-5}M$	-177	30	5.9	-175

Table VII The electromotive force of cadmium ion-selective electrode in the mixture of Cd(II) and Al(III) [1/1]

Cd(II)	E.M.F. (mV)	mV/pC	pH	Cd(II) only(mV)
$10^{-1}M$	- 63		2.6	- 64
$10^{-2}M$	- 92	29	3.5	- 91
$10^{-3}M$	-121	29	4.0	-197
$10^{-4}M$	-148	27	4.2	-145
$10^{-5}M$	-175	27	4.2	-172

Table VIII The electromotive force of cadmium ion-selective electrode in the mixture of Cd(II) and Cr(III) [1/1]

Cd(II)	E.M.F. (mV)	mV/pC	pH	Cd(II) only(mV)
$10^{-1}M$	- 60		2.5	- 61
$10^{-2}M$	- 92	32	3.8	- 91
$10^{-3}M$	-119	27	5.0	-117
$10^{-4}M$	-148	29	5.8	-146
$10^{-5}M$	-177	29	6.0	-176

Table IX The electromotive force of cadmium ion-selective electrode in the mixture of Cd(II) and Mn (II) [1/1]

Cd(II)	E.M.F. (mV)	mV/pC	pH	Cd(II) only(mV)
$10^{-1}M$	- 65		4.8	- 61
$10^{-2}M$	- 90	25	5.7	- 89
$10^{-3}M$	-118	28	5.9	-118
$10^{-4}M$	-148	30	6.0	-149
$10^{-5}M$	-178	30	6.0	-176

Table X The electromotive force of cadmium ion-selective electrode in the mixture of Cd(II) and Co(II) [1/1]

Cd(II)	E.M.F. (mV)	mV/pC	pH	Cd(II) only(mV)
$10^{-1}M$	- 62		4.6	- 62
$10^{-2}M$	- 92	30	5.5	- 91
$10^{-3}M$	-119	27	5.8	-118
$10^{-4}M$	-147	28	5.8	-147
$10^{-5}M$	-177	30	5.8	-177

Table XI The electromotive force of cadmium ion-selective electrode in the mixture of Cd(II) and Ni(II) [1/1]

Cd(II)	E.M.F. (mV)	mV/pC	pH	Cd(II) only(mV)
$10^{-1}M$	- 52		4.9	- 61
$10^{-2}M$	- 89	37	5.6	- 93
$10^{-3}M$	-122	33	5.8	-122
$10^{-4}M$	-151	30	5.9	-151
$10^{-5}M$	-180	29	6.0	-179

Table XII The electromotive force of cadmium ion-selective electrode in the mixture of Cd(II) and Zn(II) [1/1]

Cd(II)	E.M.F. (mV)	mV/pC	pH	Cd(II) only(mV)
$10^{-1}M$	- 64		4.9	- 64
$10^{-2}M$	- 91	27	5.5	- 92
$10^{-3}M$	-120	29	5.9	-121
$10^{-4}M$	-150	30	5.9	-153
$10^{-5}M$	-177	27	5.9	-174

Table XIII The electromotive force of cadmium ion-selective electrode in the mixture of  $10^{-3}M$  Cd(II) and  $5 \times 10^{-4}M \sim 10^{-4}M$  Fe(III) or Pb(II)  
 $10^{-3}M$  Cd(II) only :  $-119 \pm 1mV$ 

	Fe(III)		Pb(II)	
	E.M.F. (mV)	pH	E.M.F. (mV)	pH
$5 \times 10^{-4}M$	-116	4.2	—	—
$2.5 \times 10^{-4}M$	-116	4.5	-114	5.8
$10^{-4}M$	-117	4.6	-117	5.8

存していても少し妨害し、Fe(III)も $1/4$ 量の共存で安定化に時間がかかり少し影響した。なお、酢酸塩緩衝液の濃度はpH緩衝能を最低必要程度保ち、できるだけ薄い濃度である $0.01M$ 濃度で総て行なったが、それでも比較的安定な測定ができた。

#### 2.4.2. 混合試料溶液の分別滴定

カドミウムイオン選択性電極を指示電極として $0.1M$ EDTAで分別滴定を行なったところ、Ca(II)混合の場合にはpH8~9において3%以内の誤差で2段に滴定されたが、Mg(II)混合の場合にはpH10以下では第2当量点が、pH9.5以上では第1当量点が不明瞭となったので。



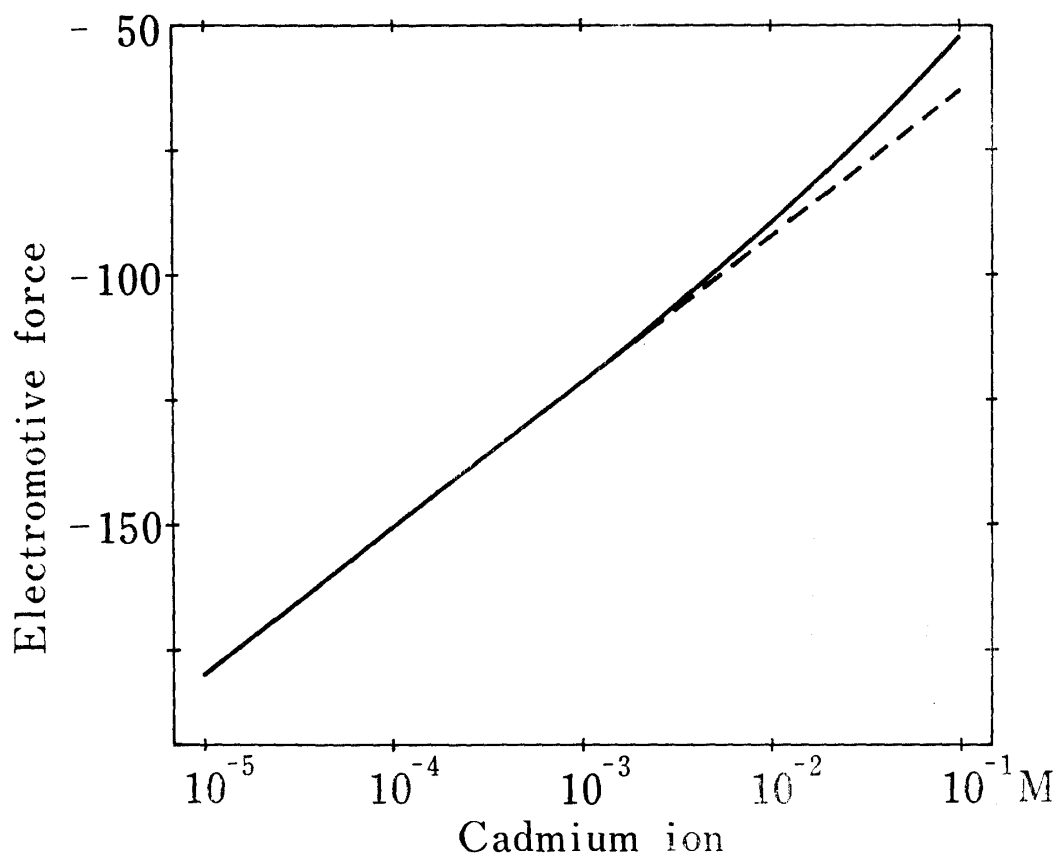


Fig. 2 Influence of Ni(II) on response characteristics of cadmium ion-selective electrode

Cd(II)-Ni(II) [1/1] —————  
 Cd(II) only                   .....

Table XIV EDTA potentiometric titration of Cd(II) in the mixture coexisting equimolar concentration of Ca(II) or Mg(II) using cadmium ion-selective indicator electrode.

Sample	EDTA (ml)	Found (%)	pH Change before → after	Stability constant pH9, $\mu=0.01$
Cd(II)	1.96	100.0	8.9 → 8.6	13.2
Cd(II) + Ca(II) [1/1] (+1M NH <sub>3</sub> aq)	2.01	102.6	9.1 → 8.3	7.3
	3.93	200.5		
	2.00	102.0	9.1 → 10.6	
	3.93	200.5		
Cd(II) + Mg(II) [1/1] (+1M NH <sub>3</sub> aq)	1.92	98.0	8.9 → 10.4	5.3
	4.03	205.6		

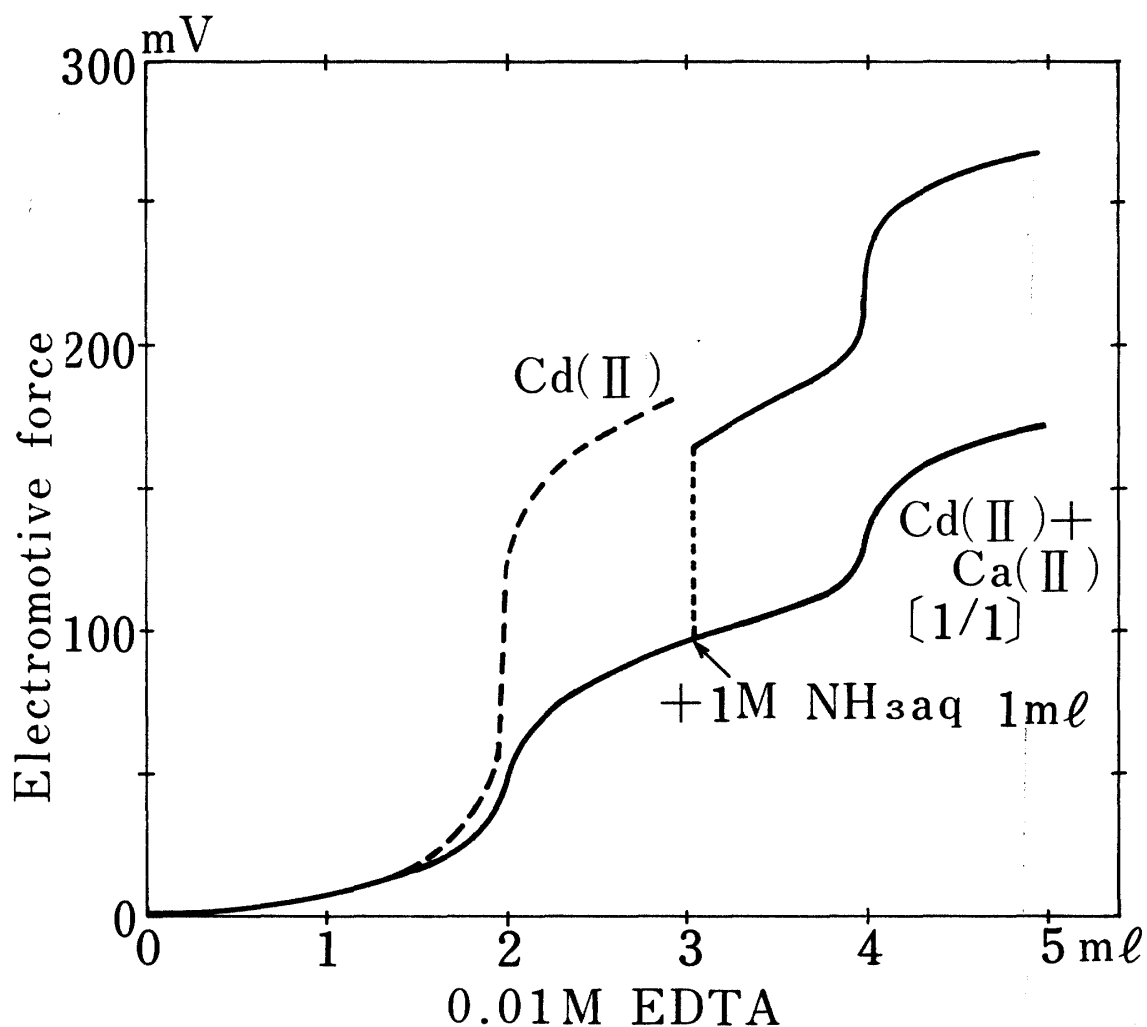


Fig. 3 Potentiometric titration curves of Cd(II) or Cd(II) and Ca(II) with 0.01M EDTA using cadmium ion-selective indicator electrode.

pH 9 で滴定を始め、まずカドミウムイオンが滴定されてから、1 M濃度のアンモニア水を 1 ml 加えて pH を 10 以上に高めたところ、引き続き Mg(II) が滴定された。(Table XIV, Fig. 3 and 4)

### 3. 考 察

#### 3.1. pH の影響と緩衝液の濃度の選択

##### 3.1.1. 電位差測定法

0.1M Cd(II) 溶液は pH 6.5 以上で水酸化物を生じ、薄い溶液の場合には pH が 2 以下になると水素イオンの影響を受ける<sup>2)</sup>ので、試料液の pH を 2~6.5 に保つ必要がある。そこで、昨年、一昨年とイオン選択性電極を用いた電位差測定法<sup>3),4)</sup>で測定するとき、良好な結果を得てい

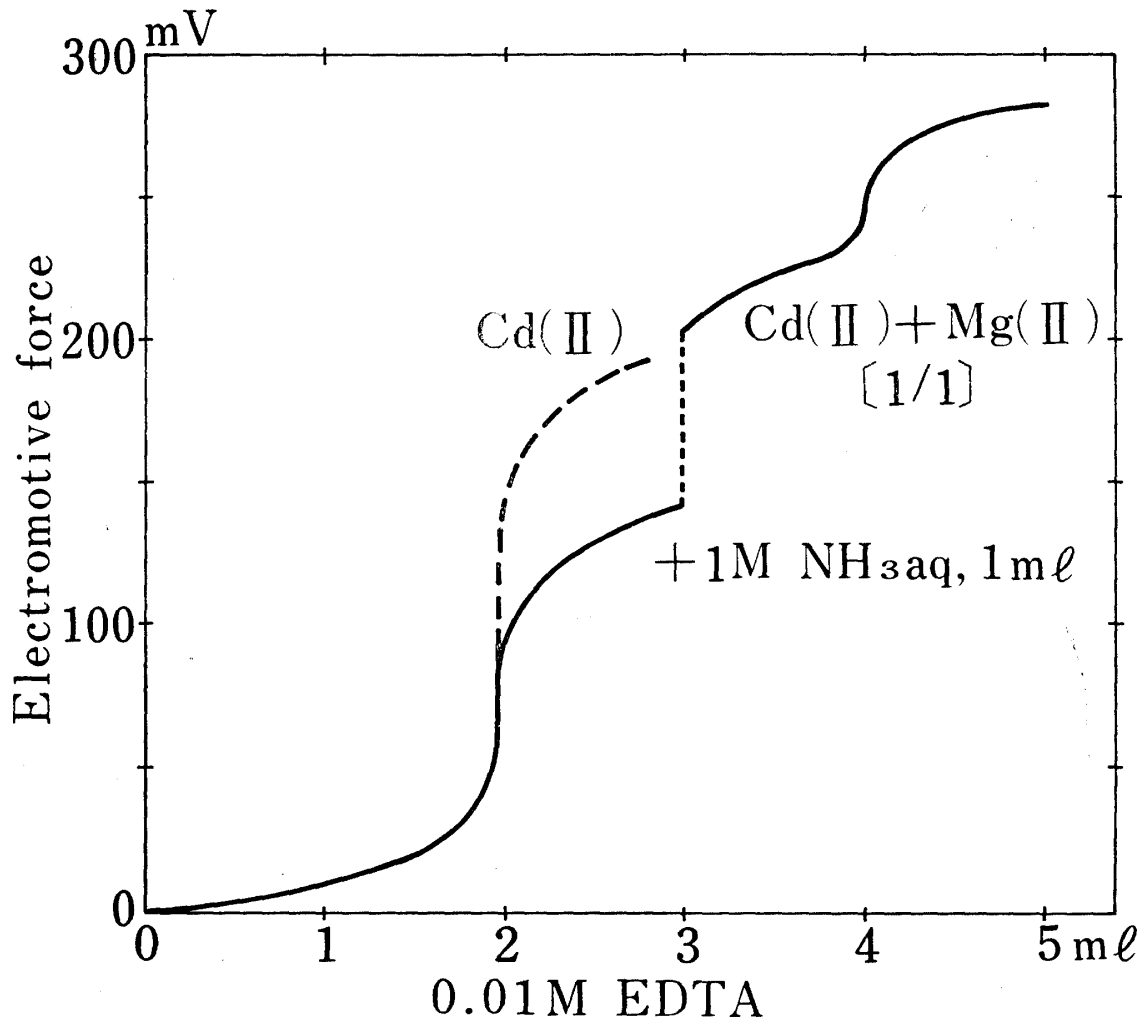


Fig. 4 Potentiometric titration curves of Cd(II)  
or Cd(II) and Mg(II) with 0.01M EDTA  
using cadmium ion-selective indicator electrode

る酢酸塩緩衝液を用いて試料液の pH を 5.8 にして測定することにした。また、緩衝液の濃度は高いほど pH 緩衝能が大きくなるわけだが、Cd(II) の濃度が低くなるにつれて緩衝液の濃度が相対的に高くなって電極の応答性などが低下するので、できるだけ低い濃度であることが望ましい。そこで、0.01M および 0.005M の酢酸塩を検討したところ、前者の方がより良好な再現性を示したので 0.01M の酢酸塩を使うことにした。次に、Cd(II) の濃度と緩衝液の濃度の比を一定に保って電位を測定する場合と、緩衝液の濃度をいつも 0.01M に保った場合とを比較したところ、後者の方が安定な測定ができた。それは、緩衝液の濃度があまり低くならず、また Cd(II) の濃度が  $10^{-2}M$  以下ではほぼ一定のイオン強度で測定することになるためであろう。

### 3.1.2. 分別滴定法

緩衝液として、ヘキサミン 塩酸とトリエタノールアミンを試みたが、 $\text{Cd(II)}$  と  $\text{Ca(II)}$  の混合試料液の場合は pH 7 以下では第 2 当量点が現われず良い結果は得られなかった。 $10^{-3}M$   $\text{Cd(II)}$  溶液は約 pH 8 以上で水酸化物の沈澱を生じる<sup>2)</sup>とされているが、アンモニウム塩緩衝液を用いて pH を 8 以上にしたところ、沈澱が生じない状態で、pH 9 付近で二段に滴定された。pH が高くなるにつれて低い  $\text{Ca(II)}$ —EDTA の安定度定数が高くなるので第 2 当量点は明瞭になったが、第 1 当量点はしだいに不明瞭となった。これは眼では見分けられないが微量の  $\text{Cd(OH)}_2$  が生じてくるためであろう。また、緩衝液の濃度については、 $0.01M$  では滴定に伴う pH 低下が著しく第 2 当量点が不明瞭となったので、 $0.02M$  として滴定したところ pH 8~9 に保つことができ滴定可能となった。 $\text{Cd(II)}$  と  $\text{Mg(II)}$  の混合試料液の場合には、同様に pH 9 で滴定したところ第 2 当量点が不明瞭となり、pH を上げると  $\text{Cd(OH)}_2$  の白濁を生じ第 1 当量点が不明瞭となった。しかし、pH 10 以上で第 2 当量点が明瞭となったので、pH 9 で第 1 当量点を測定した後、濃アンモニア水を少量加えて液量をあまり変えずに pH を 10 以上にして滴定を続けたところ、良い結果が得られたわけである。

### 3.2. 滴定速度の影響

滴定速度が滴定曲線にどのような影響を与えるか検討した。 $\text{Cd(II)}$   $10^{-3}M$ , pH 6.9 に調製した  $2 \times 10^{-2}M$  のヘキサミン—塩酸緩衝液を含む溶液 20ml を滴定フラスコに入れて分別滴定の時と同様に操作し、滴定速度を 0.17~1.77ml/min と変化させて測定した。その結果、0.8ml/min 以上の速さでは滴定曲線は不安定であり、当量点における変化も小さく誤差を生じやすい。遅いほど正確に測定できるが、0.6 ml/min 程度までは再現性もよく誤差も小さいので、滴定能率も考慮すると 0.4~0.5 ml/min の速度が適当と思われる。しかし、滴定速度は滴定されるイオンの反応速度により適宜決定すべきである。(Table XV, Fig. 5)

### 3.3 電位差測定法

電位差測定法による  $\text{Cd(II)}$  濃度の測定は比較的簡便な定量法である。この方法は求められた起電力の値そのものが問題なので電極の膜面は常に一定の状態にしておく必要がある。ところが、膜面へのイオンや化合物などの付着及びその物理的状态の変化などにより応答性に変化がおこる。このため、柔らかい紙(キムワイプ)に精製水をしみ込ませて電極の膜面をこすってから<sup>2)</sup>、その電極で  $\text{Cd(II)}$  標準液の起電力を測定して正常な値を示すかどうか確かめながら使用

Table XV Change of the electromotive force to end point by speed of titration of  $\text{Cd(II)}$  with  $0.01M$  EDTA using cadmium ionselective indicator electrode.

Titration speed (ml/min)	E.M.F. change (mV)
0.17	105
0.36	99
0.75	91
1.58	73

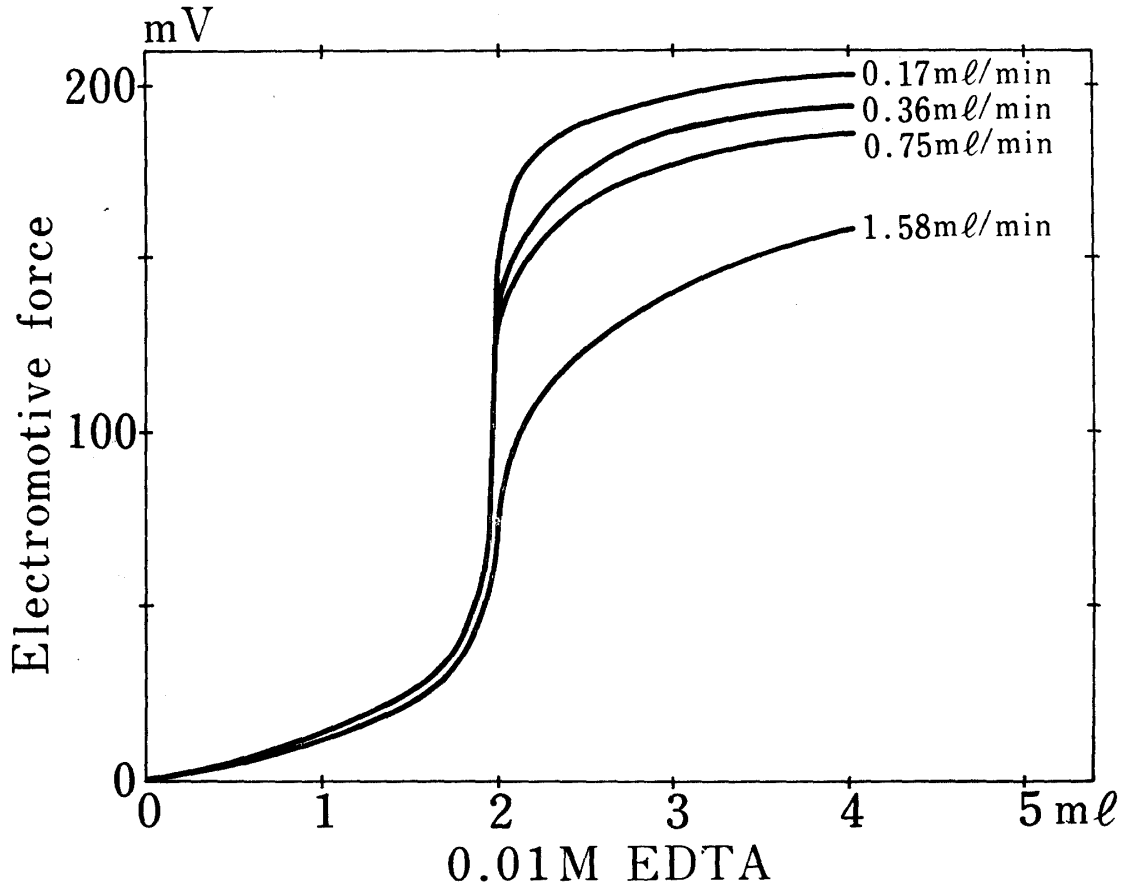


Fig. 5 Influence of titration speed on potentiometric titration curves of Cd(II) with 0.01M EDTA using cadmium ion-selective indicator electrode

する必要があった。著しい起電力値の変化がある場合にはオリオン社製のプラスチックペーパーに Cd(II) 液を落として、それで膜面をこすると回復した。したがって、測定誤差を最小限にするためには、試料液の濃度及び pH の近い標準液と比較対照しながら測定する必要がある。

一般的に、Cd(II) の濃度が  $10^{-5}M$  より低いと pH 調節用のイオンの濃度が相対的に 100 倍以上になり、電極の応答性や再現性が悪くなるので、Cd(II) の濃度が  $10^{-1}M \sim 10^{-5}M$  で測定することが望ましい。アルカリ土類金属イオンの妨害はほとんどみられなかったが、遷移金属イオンの場合には多少妨害するものもあった。Al(III) は pH 4 以下にすることによって妨害を防ぐことができた。Al(III) は pH 4 以上で水酸化物を生成する傾向が強いので、それが Cd(II) を

吸着共沈するために妨害作用を示すのであろう。また、Fe(III)とPb(II)は膜面への影響が大であるが、 $1/10$ 量以下の共存では妨害作用を示さなかった。Al(III)及びFe(III)の共存で安定化に時間がかかったのはこの水酸化物が膜面に付着し、Cd(II)のイオン交換が妨げられるためと考えられる。

#### 3.4. 混合試料溶液の分別滴定

Cd(II)とCa(II)の混合試料液の混合比を変えて滴定したところ、初めに、Cd(II)次にCa(II)が滴定されることがわかった。これは、EDTA錯体の安定度数が大きいCd(II)が先に滴定され、それからCa(II)が滴定されるためであろう。pH 7以下でCa(II)の当量点が現われなかったのはCa(II)のEDTA錯体の安定度定数が小さすぎたのであろう。Mg(II)の場合は、EDTA錯体の安定度定数がCa(II)よりさらに小さいので、pH 10以上でないとき当量点が現われなかった。

Ca(II)—EDTA錯体のpH 8における安定度定数は6.4、Mg(II)—EDTA錯体のpH 10においては6.2、すなわち滴定できる最も低いpHにおけるEDTA錯体の安定度定数の値がほぼ同じである。このことから、EDTAに対する安定度定数が大きいイオン(たとえばCd(II))と共存している安定度定数が小さいイオン(たとえばCa(II)、Mg(II))が分別滴定される条件の1つとして、EDTAに対する安定度定数の差がある程度(約6以上)あることと、安定度定数が一定値(約6)以上であることをあげることができよう。(Table XVI)

Table XVI Stability constant of EDTA complex

( $\mu=0.01$ )

Metal \ pH	pH						
	6	7	8	9	10	11	
Cd (II)	9.7	11.1	12.2	13.2	14.0	14.4	
Ca (II)	3.9	5.3	6.4	7.3	8.2	8.6	
Mg (II)	1.9	3.3	4.4	5.3	6.2	6.6	

#### 4. 結 論

酢酸塩緩衝液の濃度を0.01Mとなるように試料溶液に加えてカドミウムイオン選択性電極とラザラン比較電極を組み合わせて起電力を測定することにより、Mg(II)、Ca(II)、Sr(II)、Ba(II)、K(I)、Al(III)、Cr(III)、Co(II)およびZn(II)は等濃度で共存していても $10^{-1}M \sim 10^{-5}M$ 、Mn(II)は $10^{-2}M \sim 10^{-5}M$ 、Ni(II)は $10^{-3}M \sim 10^{-5}M$ の範囲で1%以内の精度で定量することができた。また、Fe(III)およびPb(II)は10分の1濃度の共存で $10^{-3}M$  Cd(II)を定量することができた。

また、20  $\mu$ moleのCd(II)と等量のCa(II)にpH 9.1に調節したアンモニウム塩緩衝液を0.01Mとなるように加えた試料液を0.01M EDTAで電位差滴定したところ、初めにCd(II)

が、次に  $\text{Ca}(\text{II})$  が 3% 以内の精度で定量された。 $\text{Cd}(\text{II})$  と  $\text{Mg}(\text{II})$  の混合の場合も同様に操作し、 $\text{Cd}(\text{II})$  が滴定された後、1 M アンモニア水を 1 ml 加えて pH を 10 以上にしてさらに滴定を続けたところ、数% 以内の精度で定量された。

文 献

- 1) G. J. Moody, J. D. R. Thomas : "Selective Ion-Sensitive Electrodes", 1971, Merrow, England.
- 2) Orion Research Incorporated の説明書.
- 3) 鹿島哲, 内田美佐, 鈴木礼子, 遠井美智子 : 共立薬大年報, **20**, 15~25 (1975).
- 4) 鹿島哲, 伊藤千枝, 内田美佐, 児玉節子 : 共立薬大年報, **19**, 1~12 (1974).
- 5) Anders Ringbom, 田中, 杉田訳 : "錯形式反応" 分析化学における応用, 1965, 産業図書.
- 6) Marco Mascini and Arnaldo Liberti : Anal. Chim. Acta, **64** (1), 63~70 (1973).