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

Title	銅イオン電極およびカドミウムイオン電極を用いる銅またはカドミウムイオンとコバルト, ニッケルおよび亜鉛イオンの分別滴定
Sub Title	Potentiometric titration of Cu (II), Cd (II), Co (II), Ni (II) or Zn (II) and the mixture of Cu (II) and Zn (II) using cupric or cadmium ion electrode
Author	黒崎, 美佐(Kurosaki, Misa) 大須賀, 肇子(Osuga, Shoko) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1979
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.24 (1979.) ,p.1- 8
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000024-0001

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
Annu. Rep. Kyoritsu Coll. Pharm.

原　　報

銅イオン電極およびカドミウムイオン電極を用いる銅またはカドミウムイオンとコバルト，ニッケルおよび亜鉛イオンの分別滴定*

黒崎　美佐，大須賀肇子，鹿島　　哲

Potentiometric Titration of Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) or Zn(II) and the Mixture of Cu(II) and Zn(II) using Cupric or Cadmium Ion Electrode

Misa Kurosaki, Shoko Osuga and Tetsu Kashima

(Received October 1, 1979)

Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) or Zn(II) in hexamine-hydrochloric acid buffer at about pH 6.5 can be titrated potentiometrically using Orion cupric ion indicator electrode with 0.01 *M* EDTA, and the accuracy of the measurement is about one per cent. The e.m.f. change at the titration of Cu(II) using cadmium ion electrode is very large, and the value is twice at that of divalent ion. It can be assumed that Cu(II) in the solution will probably change the Ag(I) in the membrane (Ag_2S–CdS).

The mixture of Cu(II) and Zn(II) is differentially titrated with 0.01 *M* EDTA using cupric ion electrode, if the ion-strength of the solution is lower than 0.02. And the total mole of Cu(II) and Zn(II) is determined with EDTA titration in the presence of oxycarboxylic acid–namely, tartaric, salicylic or citric acid at about pH 10. And Cu(II) in the mixture is titrated with EDDP separately.

1. まえがき

現在，コバルト，ニッケルおよび亜鉛イオンに選択的に応答する電極は市販されていない。しかし，これらの金属イオンの測定は特に公害問題および医薬品（ビタミンB_{12}中のコバルト，インシュリン亜鉛等）の領域で必要とされている。亜鉛イオンに関しては定量的に応答する電極を作製し成果を得ている[1]が，今回は市販の銅イオン電極またはカドミウムイオン電極を用いてコバルト，ニッケルおよび亜鉛イオンの単独溶液および銅イオンまたはカドミウムイオンとの混合溶液中の各イオンの定量について検討したところ，各単独溶液および銅イオンと亜鉛イオンとの混合溶液において良い結果を得たので報告する。

2. 実　　験

2.1. 試　　薬

銅(II)イオン試料溶液：$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$の特級試薬で1 *M*の保存溶液を調製し，用時希釈使用

カドミウム(II)イオン試料溶液：$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$の特級試薬で1 *M*の保存溶液を調製し，用時希釈使用

コバルト(II)イオン溶液：$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$の特級試薬で1 *M*の保存溶液を調製

* 日本薬学会第99年会（1979年8月）で発表

1) 内田美佐，池田恵美，大庭いづみ，鹿島　哲；共立薬大年報，No. 23, 19 (1978)

ニッケル(II)イオン溶液：$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の特級試薬で 1 M の保存溶液を調製

亜鉛(II)イオン溶液：$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の特級試薬で 1 M の保存溶液を調製

酒石酸カリウムナトリウム（ロッセル塩）溶液：$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ の特級試薬で 0.1 M 溶液を調製

サリチル酸溶液：$C_6H_4(OH)COOH$ の特級試薬で 0.01 M 溶液を調製

クエン酸溶液：$C_3H_4(OH)COOH$ の特級試薬で 0.1 M 溶液を調製

ヘキサミン-塩酸緩衝液：$(CH_2)_6N_5$ の特級試薬と HCl の特級試薬を蒸留した定沸点塩酸を用い，それぞれ 1 M 溶液を調製し，混合して pH 6.5 にしたもの。

EDTA 試料溶液：EDTA・2Na の特級試薬を 80 °C で 5 時間加熱乾燥したもので 0.1 M の保存溶液を調製

EDDP 試料溶液：ドータイト EDDP $\left(\begin{matrix}HOOCH_2CH_2C\\ \qquad\qquad H\end{matrix}\!\!>\!NCH_2CH_2N\!<\!\!\begin{matrix}CH_2CH_2COOH\\ H\end{matrix} \cdot 2\,HCl\right)$

で 10^{-2} M 溶液を調製

2.2. 装　　置

銅イオン電極：Orion 社製第二銅イオン電極 94-29 型

カドミウムイオン電極：Orion 社製カドミウム電極 94-92 型

参照電極：Metrohm 社製カロメル電極，硝酸カリウム塩橋を使用

電位差計：Orion 社製デジタル pH/mV イオンメーター 801 A型

記録装置：Orion 社製デジタルプリンター 751 型

電子恒温槽：小松-ヤマト株式会社製クールニクス・サーモバス CTE-2 型

スターラー：アクロバットスターラー

ビュレット：Metrohm 社製ピストンビュレット E 274, 5ml.

2.3. 実験方法

2.3.1. 銅イオン電極使用の場合

Cu(II)，Co(II)，Ni(II)，Zn(II) または Cd(II) 単独試料液の場合には 10^{-2} M の各溶液 10 ml に 1 M ヘキサミン-塩酸緩衝液を 10 ml 加えてから水で全量 100 ml とした。この試料液 20 ml を電子恒温槽と直結させたウォータージャケット付き滴定フラスコに入れ，これに銅イオン電極と参照電極を挿入して 25.0 °C でマグネチックスターラーを用いてゆっくり一定速度で攪拌しながらピストンビュレットより $10^{-2}$$M$ EDTA を滴下し，その起電力をデジタルプリンターで記録した。測定値は 30 秒間の変動が 1 mV 以内となったときの値をとった。また混合試料液の場合には 10^{-2} M の Cu(II) および他の各イオン溶液をそれぞれ 10 ml ずつとり単独の場合と同様の方法で滴定した。

Cu(II) と Zn(II) の混合溶液に酒石酸，サリチル酸またはクエン酸を添加する場合の試料液は混合溶液に 0.1 M または 0.01 M の各溶液を 10 ml と 0.1 M アンモニア水を加えたのち水で全量 100 ml とし，この試料液の pH を約 10 にした。

EDDP で滴定する場合は EDTA の代りに EDDP を用い，その他の条件は EDTA の場合と同様の方法で滴定した。

2.3.2. カドミウムイオン電極使用の場合

前記の Cu(II) を Cd(II) に，銅イオン電極をカドミウムイオン電極として前と同様の方法で

滴定した。

2.4. 実験結果

2.4.1. 銅イオン電極使用の場合

銅イオン電極を指示電極として Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) および Cd(II) 単独試料液を 10^{-2} *M* EDTA で滴定したところ，微量の Cu-EDTA を添加[2] しなくても測定することができた(Table I, Fig. 1)。ただし Cu(II) 以外の試料の起電力変化は Cu(II) の半分程度だった。

Table I EDTA potentiometric titration of Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) or Cd(II) using cupric ion indicator electrode

Sample	⊿E	EDTA consumed		Found	pH change		Conditional stability constant
		ml	S.D.	%	before	after	
Cu(II)	170.6	2.06	0.01	100.0	6.5	6.2	14.7
Co(II)	84.0	1.93	0.01	95.7	6.8	6.3	12.2
Ni(II)	74.8	2.12	0.02	102.9	6.6	6.2	14.5
Zn(II)	70.9	2.04	0.01	99.0	6.8	6.3	12.4
Cd(II)	65.9	2.00	0.01	97.1	6.7	6.3	12.3

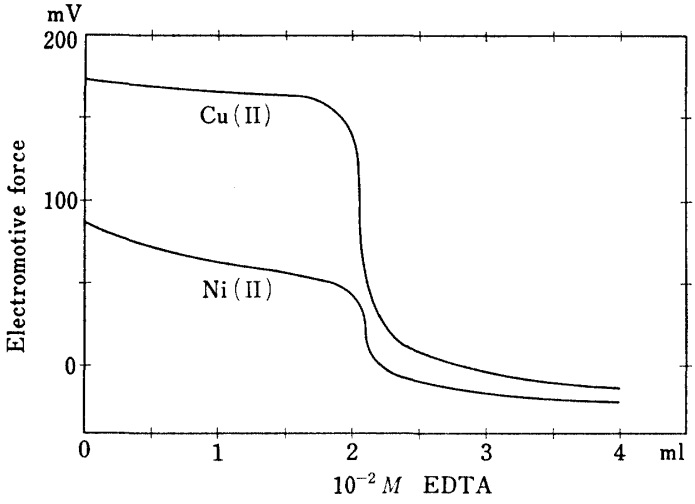

Fig. 1 EDTA titration of Cu (II) or Ni (II) using cupric ion electrode

Cu(II) と Co(II), Ni(II), Zn(II) または Cd(II) の等量混合溶液の組合せのうち Cu(II) と Zn(II) の場合にのみ2段に滴定され，ヘキサミン-塩酸緩衝液を用いてイオン強度を0.1から0.02に下げて滴定したところ第1終点 (Cu(II)) を求めることができた (Fig. 2)。

また，Cu(II) と Zn(II) の混合溶液に酒石酸，サリチル酸またはクエン酸を添加し，試料液の pH を10付近にして滴定すると第1終点は完全に消失して Cu(II) と Zn(II) の合計量のみが得られた (Table II, Fig. 3)。

Cu(II) と他のイオンとの2種の混合試料液を EDTA の代りに 10^{-2} *M* EDDP で滴定したところ Cu(II) のみが滴定された (Table III, Fig. 4)。測定精度は EDTA とほとんど同じ程度だったが，終点における起電力変化が少し (約20 mV) 減少した。

2) J. W. Ross, M. S. Frant : Anal. Chem. **41**, (13), 1900 (1969)

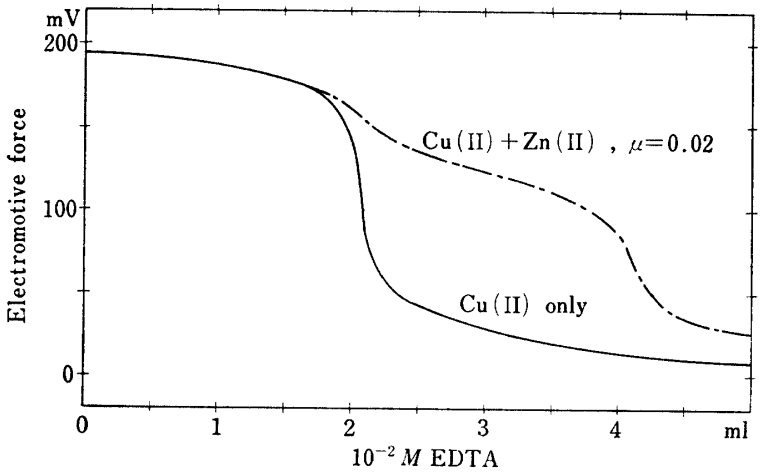

Fig. 2 EDTA titration of Cu (II) and Zn (II) using cupric ion electrode

Table II The effects of some hydroxycarboxylic acids of EDTA titration of Cu(II) and Zn(II) mixture

Added	ΔE	EDTA ml	pH change before	after
Tartaric acid	138.2	4.05	10.2 →	9.6
Salicylic acid	180.3	4.08	10.6 →	10.4
Citric acid	149.1	4.08	9.6 →	9.5

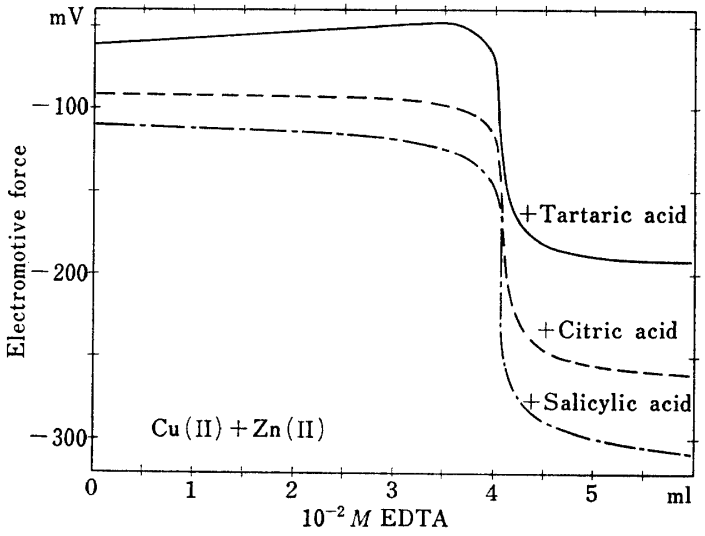

Fig. 3 The effects of some hydroxycarboxylic acids of EDTA titration of Cu (II) and Zn (II) mixture

Table Ⅲ EDDP potentiometric titration of Cu(Ⅱ) in the mixture coexisting equimolar of Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Zn(Ⅱ) or Cd(Ⅱ) using cupric ion indicator electrode

Sample	⊿E	EDDP		Found	pH change	Stability constant (30°C)
		ml	S.D.	Cu(Ⅱ) %	before after	
Cu(Ⅱ)	127.1	2.08	0.01	100.0	6.3 → 5.8	15.1
+Co(Ⅱ)	137.7	2.06	0.01	99.0	6.3 → 5.8	7.3
+Ni(Ⅱ)	110.9	2.08	0.01	100.0	6.3 → 5.6	9.3
+Zn(Ⅱ)	117.4	2.07	0.02	99.5	6.3 → 5.8	7.6
+Cd(Ⅱ)	132.9	2.04	0.01	98.1	6.4 → 5.8	5.6

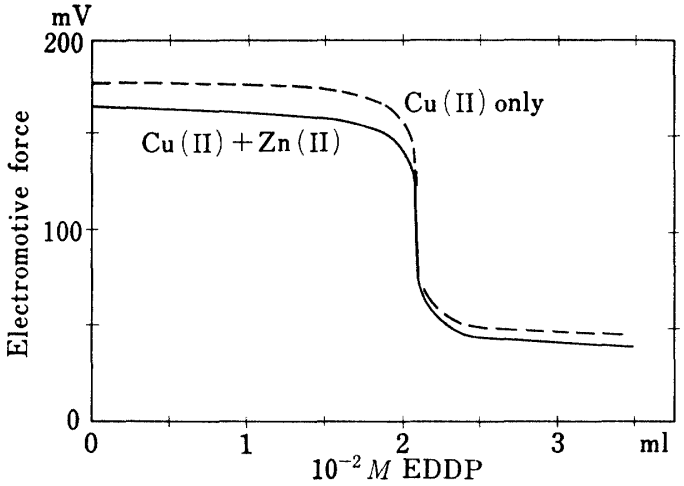

Fig. 4 EDDP titration of Cu (II) in the mixture of Cu (II) and Zn (II) using cupric ion electrode

2.4.2. カドミウムイオン電極使用の場合

カドミウムイオン電極を指示電極として Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) および Zn(II) 単独試料液を 10^{-2} *M* EDTA で滴定したところ，微量の Cd-EDTA を添加[2] しなくても各イオンを定量することができた (Table IV, Fig. 5)。Cu(II) は Cd(II) より滴定による起電力変化がかなり大きくなった (Fig. 6)。

Table Ⅳ EDTA potentiometric titration of Cd(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ) or Zn(Ⅱ) using cadmium ion indicator electrode

Sample	⊿E	EDTA		Found	pH Change	Conditional stability constant
		ml	S.D.	%	before after	
Cd(Ⅱ)	179.9	2.00	0.01	100.0	6.6 → 6.2	12.3
Cu(Ⅱ)	435.6	2.06	0.01	103.0	6.6 → 6.2	14.7
Co(Ⅱ)	70.9	1.88	0.01	94.0	6.5 → 6.2	12.2
Ni(Ⅱ)	76.6	2.05	0.01	102.5	6.5 → 6.2	14.5
Zn(Ⅱ)	74.3	2.05	0.01	102.5	6.5 → 6.2	12.4

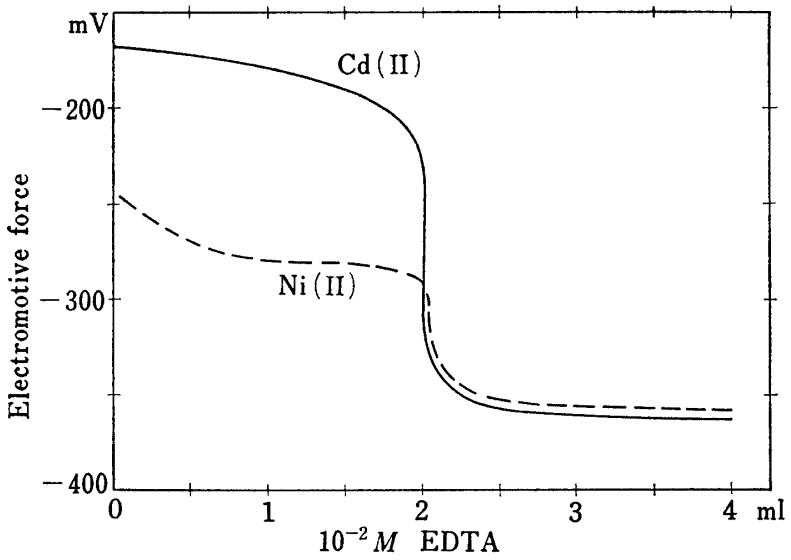

Fig. 5 EDTA titration of Cd (II) or Ni (II) using cadmium ion electrode

混合試料液の場合には Cu(II) の場合のみ少し2段になったが終点は求められず，すべての場合に合計量しか求まらず分別定量ができなかった (Fig. 6)。

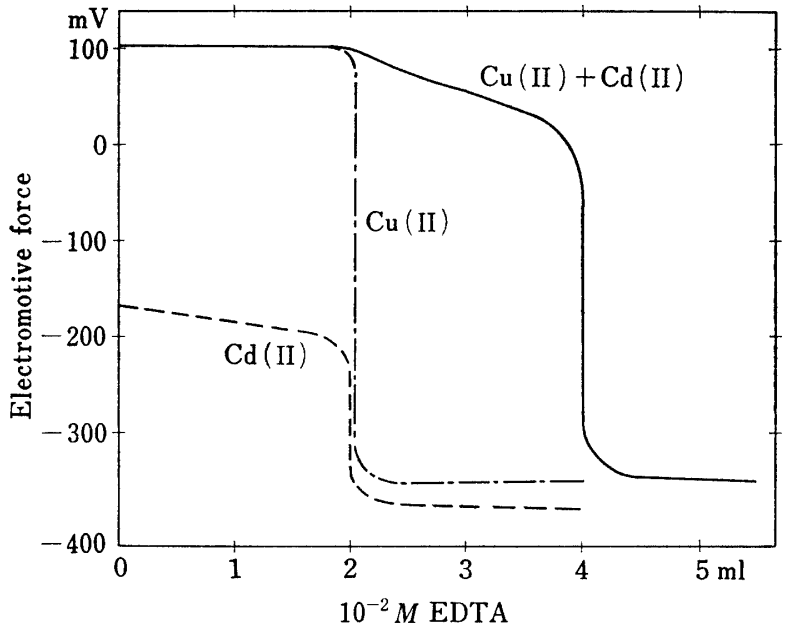

Fig. 6 EDTA titration of Cd (II), Cu (II) and the mixture using cadmium ion electrode

3. 考　　察

3.1. pH の影響と緩衝液の選択

試料液の pH が高い程キレート試薬との結合が強く安定となるが，$10^{-3}M$ Cu(II) 溶液は pH

6.8 以上[3]で，Cd(II) 溶液は pH 8.5 以上[4]で水酸化物を生じて測定ができなくなるので試料液の pH を 6.8 以下に保つ必要がある。そこで以前に銅イオン電極またはカドミウムイオン電極を用いての実験[5,6]で良好な結果を得ている酢酸塩緩衝液とその他にエタノールアミン-塩酸緩衝液，酢酸アンモニウム緩衝液またはヘキサミン-塩酸緩衝液を使って pH 5.5～6.5 の範囲で検討したところ，ヘキサミン-塩酸緩衝液で試料液の pH を 6.5 にした時が最も滴定による起電力変化が大きくなり良い結果が得られたのでこれを用いることにした。試料液中の緩衝液の濃度を 0.1 *M* にして滴定したところ pH 低下は使用した試薬が EDTA のときは 0.5 以内に，EDDP でも 0.7 以内に収まったので安定度定数の変化は小さいとみなせる。

3.2. 銅イオン電極使用の場合

各金属イオン単独溶液を EDTA で滴定した場合にはかなりの安定度定数をもって 1：1 で定量的に結合するので各金属イオンの電極に対する応答性がむしろ問題である。Cu(II) に比べて他のイオンは滴定による起電力変化が Cu(II) の半分以下の 70 mV であるのはそれらイオンに対する電極の応答性が悪く，そのため電位差測定法では Cu(II) しか定量できないので[5]滴定することになった。

Cu(II) と他のイオンとの混合溶液の場合には Cu(II) または他のイオンとの EDTA との条件定数（安定度定数）の差が問題となる。一般に 2 種の金属イオンの混合溶液をキレート試薬で 2 段に分別滴定できるためには各金属イオンとキレート試薬との安定度定数（条件定数）の差が 5 以上あることが望ましい[6]。しかし，Co(II)，Ni(II)，Zn(II) および Cd(II) と Cu(II) との差はせいぜい 2 位しかないため，Zn(II) のみが少し 2 段になり分別可能となっただけだった。Zn(II) と Cu(II) の混合溶液の場合，イオン強度を検討し 0.02 に下げたところ第 1 終点が明瞭になった。これはまず条件定数の高い Cu(II) が EDTA と結合する際に，緩衝液の濃度を下げることによって Cu-EDTA の結合を妨害する他のイオンのイオン強度が低下したことになり，EDTA と Cu(II) がより迅速にかつ強く結合しうるため第 1 終点が明瞭になると考えられる。第 2 終点はイオン強度 0.1 の方が明瞭だった。

一方，酒石酸，サリチル酸またはクエン酸を添加した場合，これらのオキシカルボン酸イオンは Zn(II) よりも Cu(II) により強く結合する[7]。このことより EDTA との条件定数を考えた場合，Cu(II) と Zn(II) の差はさらに狭くなり滴定曲線における第 1 終点が消失し，Cu(II) と Zn(II) の合計量が求まるのであろう。また，アンモニア水で pH を 10 付近に上げると Cu(II) は可溶性錯体をも形成し，水酸化物を沈殿することなく安定な滴定ができ終点付近の起電力変化も大きくなった。

銅イオン電極もカドミウムイオン電極も固体膜電極でその組成は $MS \cdot Ag_2S$ の混晶[8]と思われるので，Ag(I)，Hg(I) および Hg(II) は微量存在しても影響することは当然である。また，CN^- は膜の成分の Ag(I) と反応して AgCN がある程度水に溶解するために電極を破損する。したがって CN^- を Cu(II) を含む混合試料中の Cu(II) のマスク剤として使うことはできなか

3) Orion Research Incorporated の銅イオン電極の説明書
4) Orion Research Incorporated のカドミウム電極の説明書
5) 内田美佐，鈴木礼子，遠井美智子，鹿島　哲：共立薬大年報，No. 20，18 (1975)
6) 内田美佐，原田恵子，鹿島　哲：共立薬大年報，No. 21，16 (1976)
7) A. Ringbon，田中，杉田訳："錯形成反応" (1965) 産業図書
8) G. J. Moody, J. D. R. Thomas，宗森，日色訳："イオン選択性電極" (1977) 共立出版

った。

また，固体膜電極は含水溶媒中でも応答しうるので，50％エタノール溶液として Cu(II) と Zn(II) の等量混合溶液の滴定を試みたところ，両者の EDTA に対する条件定数の差は狭くなるようで分別滴定はできなかった。

EDTA の代りに EDDP を用いた場合にはキレート生成定数が Cu(II) のみが高くて他のイオンと6以上差があり[9]，他のキレートの生成定数が小さいため混合試料液において Cu(II) のみが滴定されたと思われる。EDDP はまだ試作品であるが測定精度も EDTA とあまり違わなかった。

他に EDTA 類似の試薬—TEPA, GEDTA, TTHA—も試みたが，いずれも Zn 属との結合比が一定でないため実際への応用はむずかしかった。

3.3. カドミウムイオン電極使用の場合

Co(II), Ni(II) および Zn(II) 単独試料の場合には銅イオン電極と同様の結果が得られたが，Cu(II) の場合には Cd(II) より応答性が高く試料液による起電力変化は Cd(II) の倍以上となった。これは前に報告したヨウ素イオン電極を用いる Hg(II) の定量[10]と同様に試料液中の Cu(II) が電極の Ag_2S の Ag(I) と置きかわり2倍量の Ag(I) が溶出し，

$$Cu^{2+}+Ag_2S \longrightarrow CuS+2Ag^+$$

これが電極に応答するためと考えられる。またハロゲンイオンを Cu(II) に共存させて試料液とした場合には I^-—Br^-—Cl^- の順に影響がみられ，特に I^- の時には大きな妨害を示したので，

$$Ag^++X^- \longrightarrow AgX_{(S)}$$

上の式の反応が進行して電位が低下すると考えられる。

4. 結　　論

0.1 *M* ヘキサミン-塩酸緩衝液で pH を 6.5 にした 10^{-3} *M* Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) または Cd(II) 単独溶液を銅イオン電極またはカドミウムイオン電極を用いて 10^{-2} *M* EDTA で滴定したところ，銅イオン電極と Ni(II) との組合わせ以外では1％以内の精度で，また Ni(II) は2％以内で定量することができた。なお，Cu(II) をカドミウムイオン電極を使って EDTA で滴定したところ，Cu(II) が電極膜と反応して1価のイオン相当の大きな起電力変化を示した。

また混合溶液では Cu(II) と Zn(II) の組合せのみイオン強度を 0.02 にすることで直接分別滴定することができた。また，イオン強度を 0.1 にするか，酒石酸，サリチル酸またはクエン酸を添加してから EDTA で滴定することにより Cu(II) と Zn(II) の合計量を求め，さらに別に EDTA の代りに EDDP で滴定して Cu(II) のみを求めることにより分別定量することができた。

9) R. C. Courtney, S. Chaberek, Jr., A. E. Martell : J. Am. Chem. Soc. *75* 4814～8 (1953)
10) 内田美佐，秋葉　恵，和田智子，鹿島　哲：共立薬大年報，No. 22, 9 (1977)