

Title	Titroprocessorを用いる銅イオン電極およびカドミウムイオン電極によるCu(II)またはCd(II)とそれらの混合試料の分別滴定
Sub Title	Potentiometric titration of Mg(II), Ca(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) or Cd(II) and the mixtures of Cu(II) or Cd(II) and the other ions using a titroprocessor with cupric or cadmium ion electrode
Author	黒崎, 美佐(Kurosaki, Misa) 柗山, 智子(Fukiyama, Tomoko) 福士, 孝子(Fukushi, Takako) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1980
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.25 (1980.) ,p.11- 26
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000025-0011

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.

Titroprocessor を用いる銅イオン電極およびカドミウムイオン電極 による Cu(II) または Cd(II) とそれらの混合試料の分別滴定*

黒崎 美佐, 柘山 智子, 福士 孝子, 鹿島 哲

Potentiometric Titration of Mg(II), Ca(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) or Cd(II) and the Mixtures of Cu(II) or Cd(II) and the Other Ions Using a Titroprocessor with Cupric or Cadmium Ion Electrode

Misa KUROSAKI, Tomoko FUKIYAMA, Takako FUKUSHI, and Tetsu KASHIMA

(Received October 1, 1980)

15 μmol of Mg(II), Ca(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) or Cd(II) in 0.1 *M* hexamine-hydrochloric acid buffer at pH 6.5, or 0.1 *M* ammonia-ammonium ion buffer at pH 10 can be potentiometrically titrated by 0.01 *M* EDTA using Metrohm titroprocessor with Orion cupric or cadmium ion electrode. The reproducibility of the titration is about one per cent, but that of Co(II) is about three per cent, and the data is indicated in Table I and III, and the titration curves represent in Figs. 1, 2, 6, 7 and 8.

The mixtures of Cu(II) and Mg(II), Ca(II) or Zn(II) at pH 6.5 can be differentially titrated with 0.01 *M* EDTA by the cupric ion electrode, in Table II, Figs. 3—5 and the mixtures of Cd(II) and Mg(II) or Ca(II) at pH 6.5 or 10 can be also titrated, but that of Cd(II) and Zn(II) can be titrated at pH 10 only by the cadmium ion electrode in Table IV, Figs. 9—12. The reproducibility of the differentiating titration is about a few per cent.

1. ま え が き

昨年¹⁾に続いて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マグネシウム, カルシウム, コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛またはカドミウム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。今回は一層精密な測定のできる microcomputer 付の titroprocessor を使って滴定したので報告する。

2. 実 験

2.1. 試 薬

銅 (II) イオン試料溶液: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で, 1 *M* の保存溶液を調製し, 用時希釈使用

マグネシウム (II) イオン溶液: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で, 1 *M* の保存溶液を調製

カルシウム (II) イオン溶液: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で, 1 *M* の保存溶液を調製

コバルト (II) イオン溶液: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で, 1 *M* の保存溶液を調製

* 日本薬学会第 100 年会 (1980年 4 月) で発表

¹⁾ 黒崎美佐, 大須賀肇子, 鹿島哲: 共立薬大年報, No. 24, 1 (1979)

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

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

EDTA 試料溶液 : EDTA \cdot 2Na の特級試薬を 80°C で 7 時間加熱乾燥したもので 0.1 M の保存溶液を調製し, 0.01 M を使用

Cu-EDTA : Cu-EDTA の試薬で 10^{-2} M の溶液を調製

Cd-EDTA : 0.1 M の $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液と当量の 0.1 M の EDTA \cdot 2Na 水溶液を混合して両成分をつりあわせたもの

ヘキサミン-塩酸緩衝液 : $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 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

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を用い, それぞれ 1 M 溶液を調製し, 混合して pH 9 と pH 10 にしたもの

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 94-48 型

参照電極 : METROHM 社製 銀-塩化銀電極

滴定装置 : METROHM 社製 Titroprocessor E 636 型

電子恒温槽 : 池田科学株式会社 小型恒温循環クーラーサーキュレーター・ミニ

ビューレット : METROHM 社製 Dosimat E 635 型

スターラー : METROHM 社製 E 649 型

2.3. 実験方法

2.3.1. 銅イオン電極使用の場合

Cu(II), Mg(II), Ca(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) または Cd(II) 単独試料溶液の場合には, 3×10^{-3} M の各溶液 5 ml をとり緩衝液 2 ml と水とを加えて 20 ml とした。この溶液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°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 5 ml のピストンビューレットより 10^{-2} M EDTA を滴下した。試料の電位差滴定曲線, 一次微分曲線および標準液量と起電力を titroprocessor で記録した。同時に終点も滴定曲線上にスター印で表示された。滴定は約 20 分で行なわれるようにした。また, Cu-EDTA を添加した場合には 3×10^{-3} M の各溶液 5 ml と 10^{-3} M の Cu-EDTA 5 ml をとり緩衝液 2 ml と水とを加えて 20 ml とした。

混合試料溶液の場合には 3×10^{-3} M の Cu(II) および他の各イオン溶液をそれぞれ 5 ml ずつとり緩衝液 2 ml と水とを加えて 20 ml とし, 単独の場合と同様の方法で滴定した。このときには約 30 分を要した。

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に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微量の Cu-EDTA を添加して²⁾ Cu(II), Mg(II), Ca(II), Co(II),

²⁾ J. W. Ross, M.S. Frant : *Anal. Chem.*, **41**, (13), 1,900 (1969)

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

Sample	pH 6.5			pH 10			Conditional stability constant	
	EDTA ml	Found %	ΔE mV	EDTA ml	Found %	ΔE mV	pH 6.5	pH 10
Cu(II)	1.569	100.0	158	1.554	100.0	195	14.7	10.1
(Cu(II) only)	(1.508 ± 0.003)	(96.1)	(152)	(1.544 ± 0.003)	(99.4)	(195)		
Mg(II)	1.578	100.6	42	1.525	98.1	102	4.6	8.2
(Mg(II) only)	(1.585 ± 0.009)	(101.0)	(41)	(1.587 ± 0.017)	(102.1)	(48)		
Ca(II)	1.577	100.5	42	1.510	97.2	109	6.6	10.1
(Ca(II) only)	(1.581 ± 0.018)	(100.8)	(43)	(1.550 ± 0.007)	(99.7)	(60)		
Co(II)	1.465	93.4	107	1.427 (pH 9)	91.8	190	12.2	(pH 9) 13.9
(Co(II) only)	(1.519 ± 0.043)	(96.8)	(72)	(1.454 ± 0.014)	(93.6)	(65)		
Ni(II)	1.497	95.4	130	1.480	95.2	179	14.5	14.3
(Ni(II) only)	(1.576 ± 0.024)	(100.4)	(58)	(1.494 ± 0.009)	(96.1)	(54)		
Zn(II)	1.512	96.4	101	1.491	95.9	179	12.4	11.3
(Zn(II) only)	(1.534 ± 0.005)	(97.8)	(97)	(1.544 ± 0.007)	(99.4)	(61)		
Cd(II)	1.491	95.0	108	1.481	95.6	196	12.4	13.0
(Cd(II) only)	(1.549 ± 0.005)	(98.7)	(68)	(1.482 ± 0.002)	(95.4)	(168)		

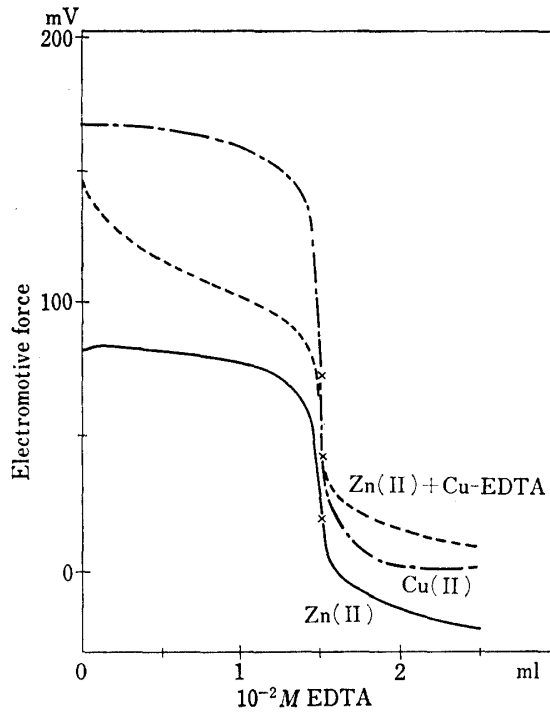


Fig. 1. EDTA titration of Cu(II), Zn (II) or Zn(II)+Cu-EDTA at pH 6.5 using cupric ion electrode

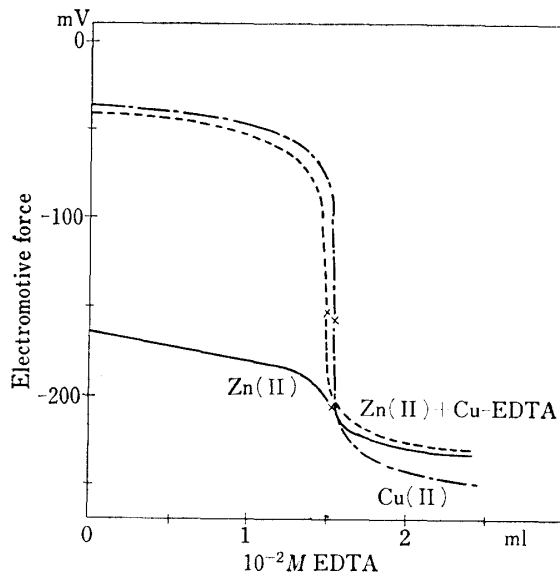


Fig. 2. EDTA titration of Cu(II), Zn (II) or Zn(II)+Cu-EDTA at pH 10 using cupric ion electrode

Ni(II), Zn(II) および Cd(II) 単独溶液を pH 6.5~10 にして $10^{-2} M$ EDTA で滴定したところ, pH 6.5 と pH 10 で良い結果が得られた (Table I, Fig. 1 & 2)。ただし, Co(II) は pH 10 で不安定で定量不可能となり pH 9 で測定した。以後 Co(II) に関しては pH 10 のかわりに pH 9 を用いた。また Cu-EDTA を添加しないで滴定したところ pH 6.5¹⁾ と同様に pH 10 でも測定することができた (Table I, Fig. 1 & 2)。pH 6.5 では Ni(II), Zn(II) または Cd(II) の測定値は Cu-EDTA を添加した方がより理論値 (1.5 ml) に近く, 起電力変化 (E 1/2 e. p. と E 3/2 e. p. の差) も 100 mV (Cu(II) の 2/3) 位に増加し, 滴定曲線は弱酸の滴定の形に似ていた (Fig. 1)。Mg(II) と Ca(II) の測定値, 起電力変化および滴定曲線は Cu-EDTA を添加してもしなくてもほとんど同じだった。pH 10 では Cu-EDTA を添加した Mg(II) と Ca(II) の場合に起電力変化が2倍になり滴定曲線も弱酸の滴定の形になった。他のイオンの起電力変化は Cu(II) の値 (195 mV) に近くなり滴定曲線も大体同じ形になった (Fig. 2)。

Cu(II) と他の金属イオンとの等量混合溶液の組合せのうち pH 6.5 における Cu(II) と Mg(II), Ca(II) または Zn(II) の場合のみ分別定量ができた (Table II, Fig. 3 & 4)。また, これらの試料液を pH 10 に上げると Zn(II) の第1終点は完全に消失して Cu(II) と Zn(II) との合計量のみが得られ, Mg(II) または Ca(II) との混合の場合は2個の終点が得られたが分別定量はできなかった (Fig. 5)。Cu(II) と Co(II), Ni(II) または Cd(II) との混合の場合には pH 6.5 で2個の終点が得られたが分別定量はできなかったし, pH 10 にしても Zn(II) と同様に終点が1個で Cu(II) との合計量のみが得られた。

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として微量の Cd-EDTA を添加して Cd(II), Mg(II), Ca(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) および Zn(II) 単独溶液を pH 6.5~10 にして $10^{-2} M$ EDTA で滴定したところ, pH 6.5 と 10 で良い結果が得られた (Table III, Fig. 6 & 7)。また, Cd-EDTA を添加しなくても pH 6.5¹⁾ と同様に pH 10 でも測定することができた (Table III, Fig. 6 & 7)。ただし Co(II) は銅イオン電極の場合と同様に pH 10 では定量できず pH 9 で測定し, 以後 pH 9 を用いた。Cu(II) 以外の遷移金属イオンは pH 6.5 と 10 の両方とも Cu-EDTA を添加した方が理論値 (1.5 ml) に近い値を示したが, Ni(II) は両方とも2段になってしまった (Fig. 6 & 7)。また, 起電力変化は Co(II) の pH 6.5 と 9, Zn(II) の pH 6.5 で Cd-EDTA を添加した方が単独の場合の2倍になり, 滴定曲線は Cd(II) に似ていた。Cu(II) 単独の場合の起電力変化は pH 6.5 より pH 10 の方が 100 mV 少なくなったがまだ 350 mV の変化があった (Fig. 8)。Cd-EDTA を添加した pH 6.5 では終点が3~4点も出て不安定だった。

Cd(II) と Mg(II), Ca(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) または Zn(II) との等量混合溶液の組合せのうち pH 6.5 と pH 10 における Cd(II) と Mg(II) または Ca(II) および pH 10 の Cd(II) と Zn(II) の場合のみ分別定量が可能だった (Table IV, Fig. 9~11)。他の場合には Cd(II) との合計量のみが得られたが, pH 6.5 の Cd(II) と Cu(II) との混合の場合にはスター印が3個 (Fig. 12) 出る場合と4個出る場合があり不安定だった。特に4個のときの方が再現性も悪かった。

Table II EDTA potentiometric titration of Cu (II) in the mixture coexisting equimolar of Mg(II), Ca(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) or Cd(II) using cupric ion electrode

Sample	pH 6.5			pH 10			Conditional stability constant			
	ml EDTA	S.D.	Found %	ΔE mV	ml EDTA	S.D.	Found %	ΔE mV	pH 6.5	pH 10
Cu(II)	1.508	0.003	100.0	152	1.544	0.003	100.0	195	14.7	10.1
+Mg(II)	{ 1.542 3.124	{ 0.001 0.012	{ 102.3 207.2	{ 136 36	{ 1.831 3.063	{ 0.008 0.015	{ 118.6 198.4	123	4.6	8.2
+Ca(II)	{ 1.547 3.110	{ 0.003 0.011	{ 102.6 206.2	{ 134 36	{ 1.878 3.045	{ 0.050 0.001	{ 121.6 197.4	123	6.6	10.1
+Co(II)	{ 1.975 3.050	{ 0.016 0.002	{ 131.0 202.2	125	{ (pH 9) 3.046	0.003	197.4	201	12.4	(pH 9) 13.9
+Ni(II)	{ 2.912 3.116	{ 0.025 0.043	{ 193.1 206.6	127	3.070	0.004	198.8	188	14.5	14.3
+Zn(II)	{ 1.592 3.034	{ 0.011 0.008	{ 105.6 201.1	{ 53 121	3.055	0.006	197.4	195	12.4	11.3
+Cd(II)	{ 1.810 3.069	{ 0.026 0.006	{ 120.0 203.5	121	3.025	0.009	195.9	196	12.4	13.0

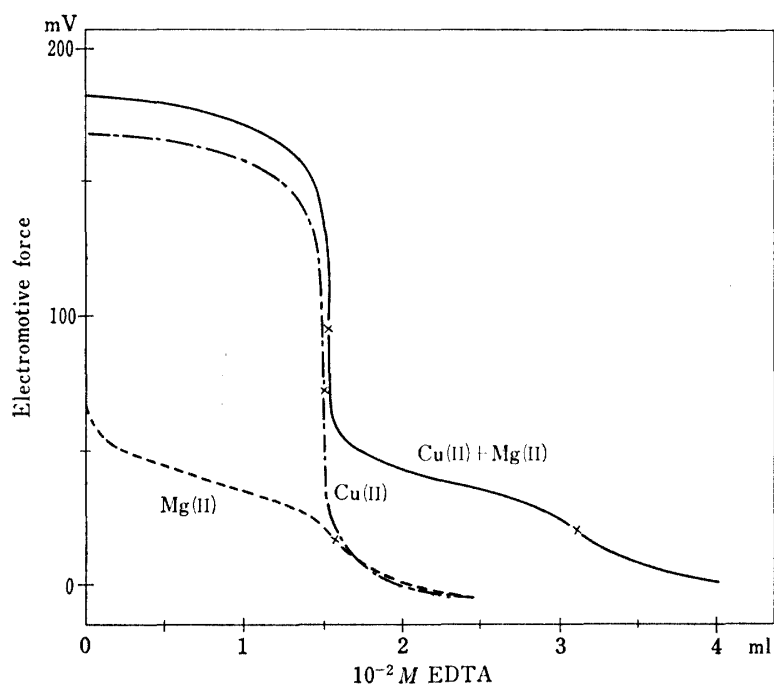


Fig. 3. EDTA titration of Cu(II), Mg(II) and the mixture at pH 6.5 using cupric ion electrode

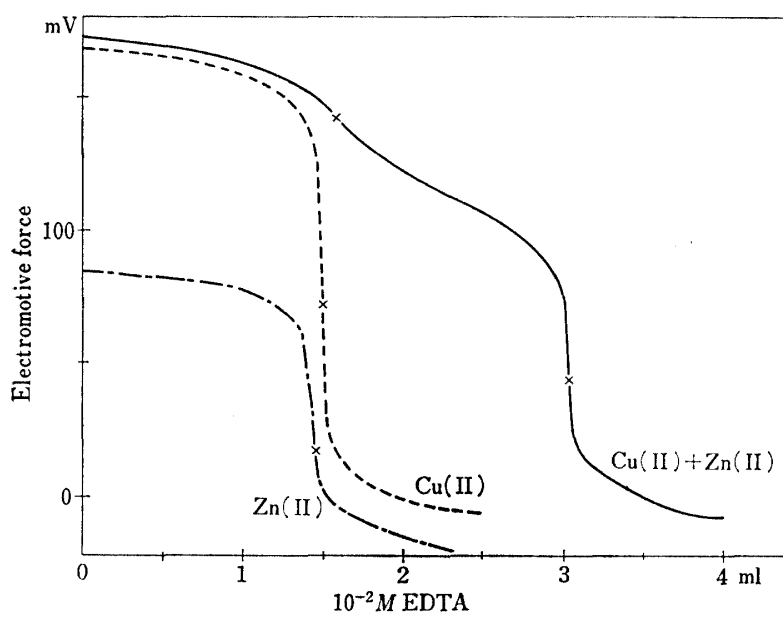


Fig. 4. EDTA titration of Cu(II), Zn(II) and the mixture at pH 6.5 using cupric ion electrode

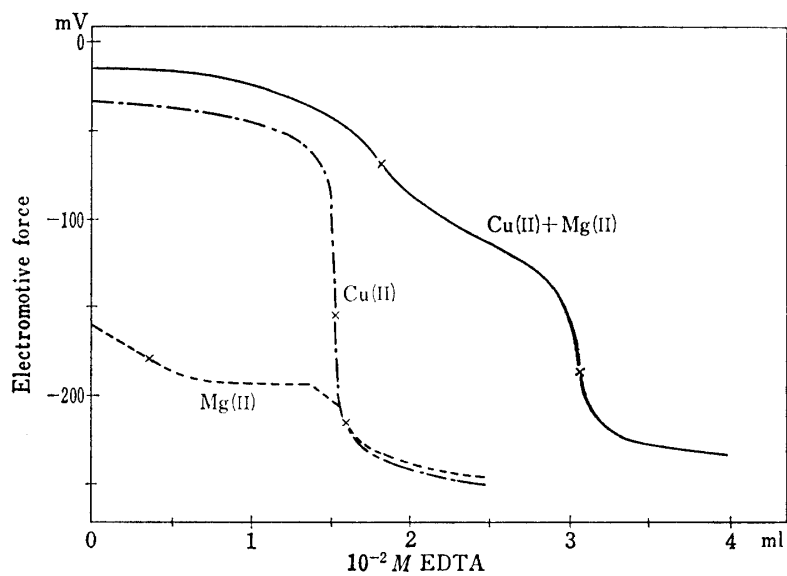


Fig. 5. EDTA titration of Cu(II), Mg(II) and the mixture at pH 10 using cupric ion electrode

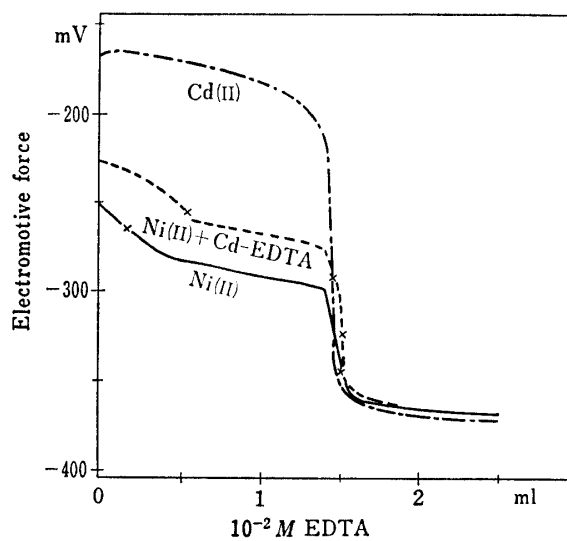


Fig. 6. EDTA titration of Cd(II), Ni(II) or Ni(II)+Cd-EDTA at pH 6.5 using cadmium ion electrode

Table III EDTA potentiometric titration of Cd(II), Mg(II), Ca(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) or Zn(II) using cadmium ion electrode

Sample [+Cd-EDTA]	pH 6.5				pH 10				Conditional stability constant	
	EDTA ml	Found %	ΔE mV		EDTA ml	Found %	ΔE mV		pH 6.5	pH 10
Cd(II)	1.493	99.5	192		1.496	99.7	186		12.4	13.0
(Cd(II) only)	(1.481 ± 0.003)	(98.7)	(192)		(1.479 ± 0.004)	(98.6)	(181)			
Mg(II)	1.530	102.0	47		1.524	101.6	76		4.6	8.2
(Mg(II) only)	(1.510 ± 0.006)	(100.7)	(38)		(1.544 ± 0.012)	(102.9)	(69)			
Ca(II)	1.517	101.1	42		1.547	103.1	74		6.6	10.2
(Ca(II) only)	(1.513 ± 0.012)	(100.9)	(41)		(1.510 ± 0.013)	(100.7)	(78)			
Co(II)	1.487	99.1	147		1.488 (pH 9)	99.2	152		12.2	(pH 9)
(Co(II) only)	(1.555 ± 0.005)	(103.7)	(75)		(1.458 ± 0.018)	(97.2)	(76)			13.9
Ni(II)	1.505	100.3	105		1.537	102.5	99		14.5	14.3
(Ni(II) only)	(1.528 ± 0.016)	(101.9)	(81)		(1.541 ± 0.002)	(102.7)	(78)			
Cu(II)	1.589	106.4	431		1.534	104.5	327		14.7	10.1
(Cu(II) only)	(1.542 ± 0.002) (1.624 ± 0.003)	(102.8) (108.3)	(440)		(1.568 ± 0.004)	(102.3)	(350)			
Zn(II)	1.508	100.5	174		1.513	100.9	101		12.4	11.3
(Zn(II) only)	(1.545 ± 0.021)	(103.0)	(77)		(1.529 ± 0.014)	(101.9)	(78)			

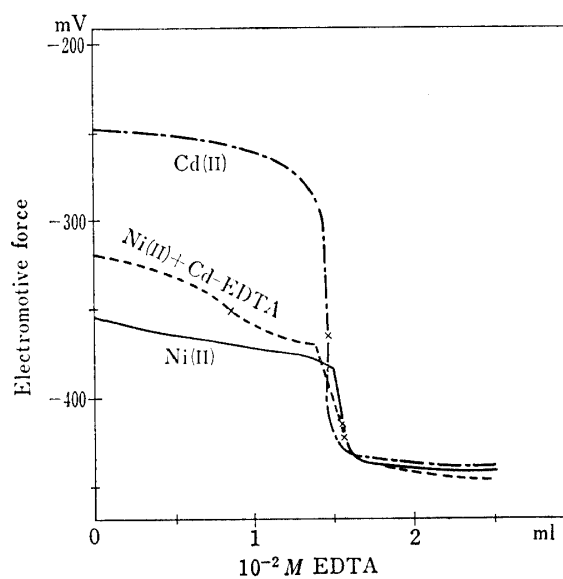


Fig. 7. EDTA titration of Cd (II), Ni (II) or Ni(II)+Cd-EDTA at pH 10 using cadmium ion electrode

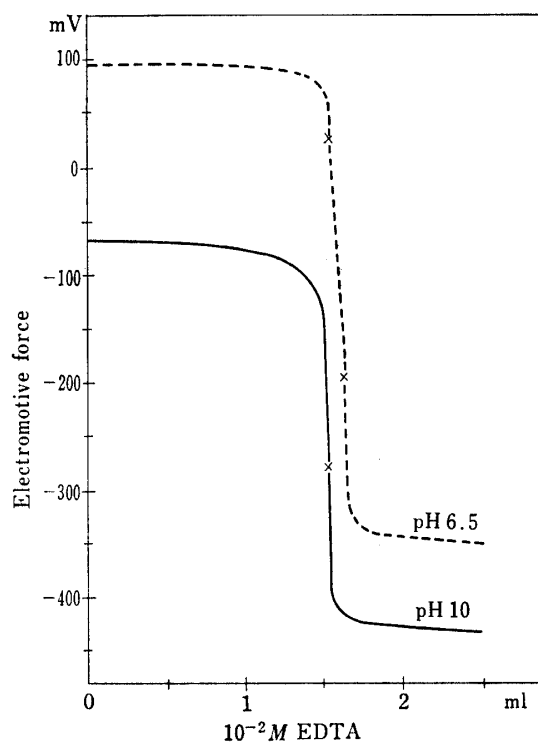


Fig. 8 EDTA titration of Cu (II) using cadmium ion electrode

Table IV EDTA potentiometric titration of Cd(II) in the mixture coexisting equimolar of Mg(II), Ca(II), Co(II), Ni (II), Cu(II) or Zn(II) using cadmium ion electrode

Sample	pH 6.5				pH 10				Conditional stability constant	
	ml EDTA	S.D.	Found %	ΔE mV	ml EDTA	S.D.	Found %	ΔE mV	pH 6.5	pH 10
Cd(II)	1.481	0.003	100.0	192	1.479	0.004	100.0	181	12.4	13.0
+Mg(II)	{ 1.485 3.003	{ 0.001 0.016	{ 100.3 202.8	{ 151 36	{ 1.510 3.009	{ 0.002 0.010	{ 102.1 203.4	{ 105 79	4.8	8.2
+ Ca(II)	{ 1.484 2.984	{ 0.003 0.004	{ 100.2 201.5	{ 139 40	{ 1.514 2.986	{ 0.004 0.008	{ 102.4 201.9	{ 104 74	6.4	10.2
+Co(II)	2.980	0.014	201.2	171	{ 2.953 (pH 9) 3.000	{ 0.005 0.003	{ 202.8	{ 158	12.2	{ 13.9 (pH 9)
+Ni(II)	{ 2.750 3.041	{ 0.014 0.015	{ 205.3	{ 158	{ 2.895 3.008	{ 0.020 0.012	{ 203.4	{ 182	14.5	14.3
+Cu(II)	{ 2.028 2.991 3.052	{ 0.014 0.019 0.010	206.1	384	3.021	0.002	2.043	338	14.7	10.1
+Zn(II)	2.990	0.005	202.2	154	{ 1.633 2.968	{ 0.005 0.003	{ 110.4 200.7	{ 56.3 131.2	12.4	11.3

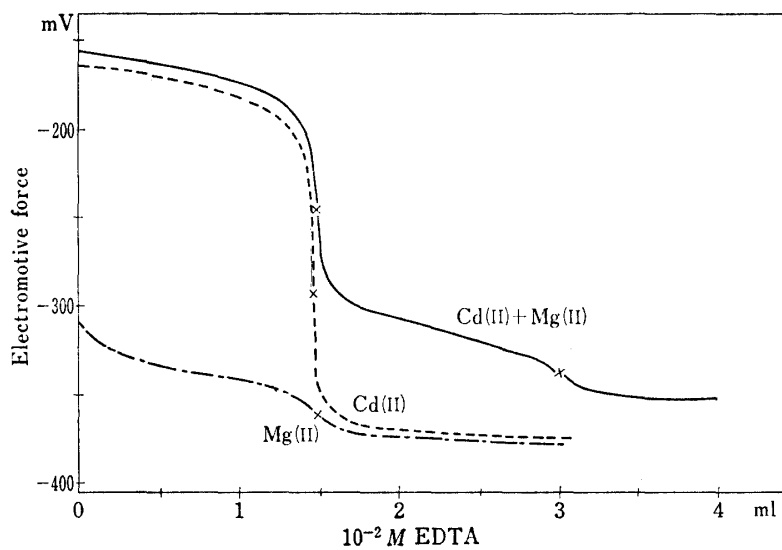


Fig. 9. EDTA titration of Cd(II), Mg(II) and the mixture at pH 6.5 using cadmium ion electrode.

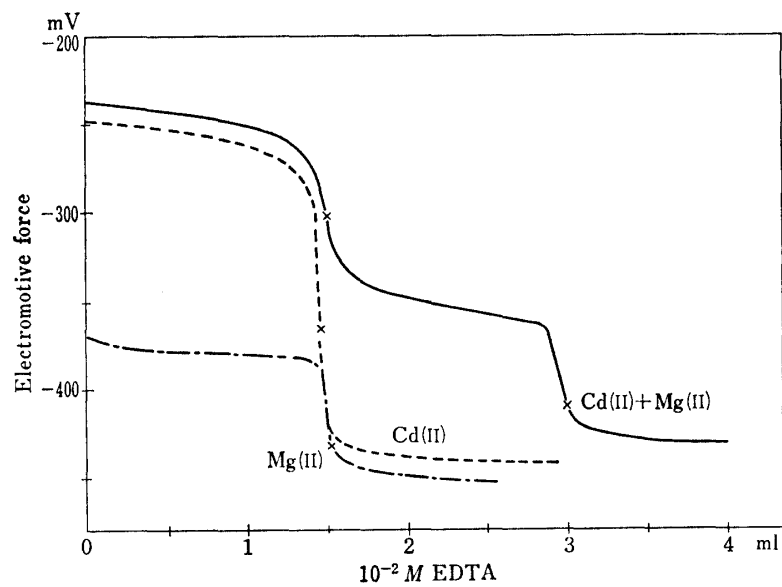


Fig. 10. EDTA titration of Cd(II), Mg(II) and the mixture at pH 10 using cadmium ion electrode.

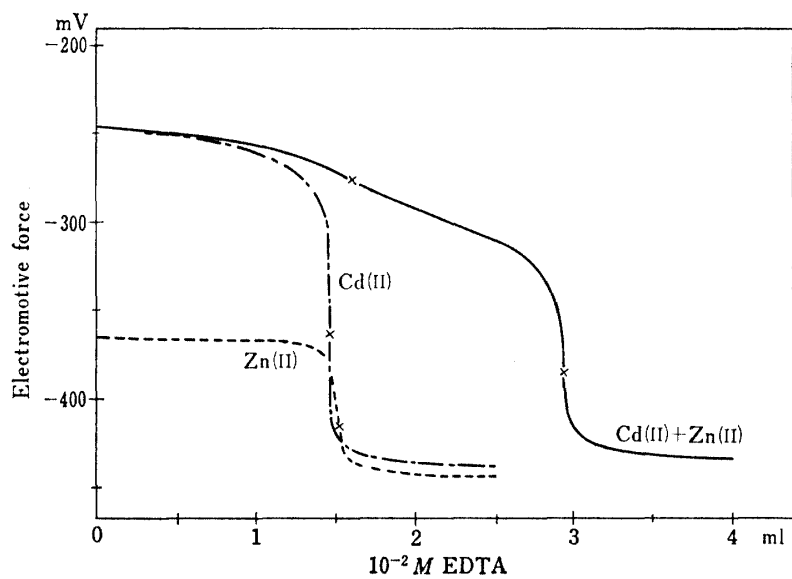


Fig. 11. EDTA titration of Cd(II), Zn(II) and the mixture at pH 10 using cadmium ion electrode.

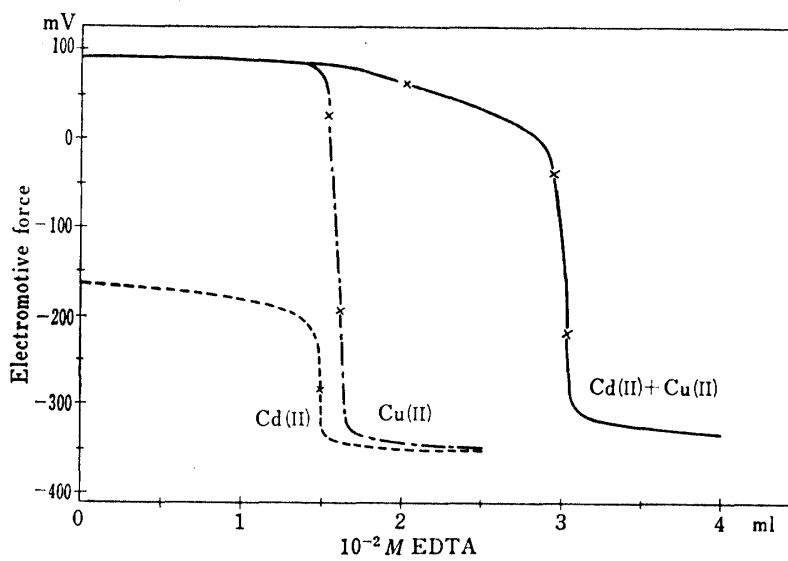
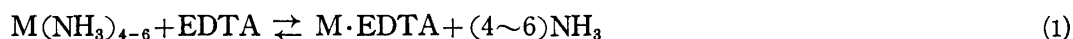


Fig. 12. EDTA titration of Cd(II), Cu(II) and the mixture at pH 6.5 using cadmium ion electrode.

3. 考 察

3.1. pH の影響と緩衝液の選択

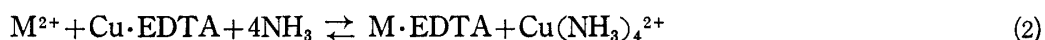
試料液の pH が高いほどキレート試薬との結合が強くなり安定となるが、 $10^{-3} M$ Cu(II) 溶液は pH 6.8 以上³⁾ で、Cd(II) は pH 8.5 以上⁴⁾ で水酸化物を生じて正確な測定ができなくなるので試料液の pH を 6.8 以下に保つ必要がある。そこで昨年銅イオンまたはカドミウムイオン電極を用いた電位差滴定法で良い結果を得ている¹⁾ $0.1 M$ ヘキサミン-塩酸緩衝液で試料液の pH を 6.5 にして測定することにした。また、トリエタノールアミン-塩酸緩衝液で試料液の pH を 7 と 8 に、アンモニウム塩緩衝液で pH 9 と 10 にして検討したところ pH 10 のときにも良い結果が得られたので同時にこれも用いることにした。トリエタノールアミン緩衝液を用いた場合にもいずれの金属イオンとも沈殿を生成せずに滴定されたが、pH 6.5 のときと同程度かむしろ悪い結果となり、滴定による pH 変化も大きくなった。これはトリエタノールアミンが弱いながらも金属イオンと結合し、これが影響するものと思われる。アンモニウム塩緩衝液を用いた場合には試料液中の金属イオンがアンモニアと結合してアンミン錯イオンを形成し、そのアンモニアが EDTA によって置換されるために pH が高いのに水酸化物も生成されずにうまく測定ができた。この場合、(1)式で 2 モルの反応系から



5 ~ 7 モルの生成系ができるために(1)式は右の方向に反応は進行する。

3.2. 銅イオン電極使用の場合

pH 6.5 および pH 10 の各金属イオン単独試料溶液を EDTA で滴定した場合には pH が高いほど EDTA との結合が強くなるわけだが、緩衝液として使ったアンモニアとの結合が生じるために Mg(II) と Ca(II) 以外のイオンでは pH 10 の条件定数は pH 6.5 の場合とほとんど変わらず (Table V³⁾), Cu(II) では逆に小さくなる。このため pH による起電力変化の違いは Cd(II) 以外では大してなかった。また、従来通り Cu-EDTA を添加した場合、Cu(II) 以外の遷移金属イオンの pH 6.5 ではこれらのイオンに対する電極の応答がよくなり ΔE の値が大きくなった。pH 10 では Cu(II) のアンモニアとの結合が他のイオンより強いために EDTA との条件定数は遷移金属イオンの中では Cu(II) が一番小さくなり、



式(2)の反応が右の方向へ進行し、この銅アンミン錯体のアンモニアと EDTA が置換して滴定が行なわれるために遷移金属イオンの起電力変化が Cu(II) と同じ位になったと考えられる。Mg(II) と Ca(II) は pH 6.5 では EDTA との条件定数が小さいので Cu-EDTA を添加してもしなくても同じ結果になったが、pH を 10 に上げると条件定数も大きくなり、またアンモニアとの結合もほとんどないので pH 6.5 の Cu(II) 以外の遷移金属イオンの結果と同じになった。

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 EDTA との条件定数の差が問題になる。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 段に分別定量できるためには各金属イオンとキレート試薬との条件定数の差が 5 以上あることが望ましい⁶⁾ が、

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⁾ A. Ringbom, 田中, 杉田訳: “錯形成反応” (1965) 産業図書

⁶⁾ 内田美佐, 原田恵子, 鹿島 哲: 共立薬大年報, No. 21, 16 (1976)

Table V Conditional stability constant of EDTA complex ($\mu=0.1$)

Metal	pH	$\log K_{MY}$	$\log \alpha_{M(NH_3)}$	$\log \alpha_{Y(H)}$	$\log K'_{M'Y'}$
Mg(II)	6.5	8.7	—	4.1	4.6
	10		—	0.5	8.2
Ca(II)	6.5	10.7	—	4.1	6.6
	10		—	0.5	10.2
Co(II)	6.5	16.3	—	4.1	12.4
	9		1.0	1.4	13.9
Ni(II)	6.5	18.6	—	4.1	14.5
	10		3.8	0.5	14.3
Cu(II)	6.5	18.8	—	4.1	14.7
	9		6.7	1.4	10.7
	10		8.2	0.5	10.1
Zn(II)	6.5	16.5	—	4.1	12.4
	10		4.7	0.5	11.3
Cd(II)	6.5	16.5	—	4.1	12.4
	9		2.0	1.4	13.1
	10		3.0	0.5	13.0

$\log K_{MY}$: Stability constant

$\log K'_{M'Y'}$: Conditional stability constant

$$= \log K_{MY} - (\log \alpha_{M(NH_3)} + \log \alpha_{Y(H)})$$

microcomputer 付きの titroprocessor を使って定量する場合には滴定曲線といっしょに終点も示され、この示し方は $4E/4V$ の極大値によるために攪拌速度や電極への応答のし方等にすぐ影響されるが、作図法では求められない起電力変化の小さいものの終点も求められ、条件定数が約 2 でも分別定量が可能となった。しかし測定には条件定数だけでなく各金属イオンの電極に対する応答性も問題となるので条件定数の差が約 2 あっても必ずしも分別定量できるとは限らない。pH 6.5 の場合には Cu(II) と Mg(II), Ca(II) または Zn(II) との混合溶液で分別定量ができたただけだった。Zn(II) の場合には pH 10 にすると Cu(II) とアンモニアとの結合が強いために条件定数が逆転して Zn(II) の方が大きくなり、滴定曲線における第 1 終点が消失して Cu(II) と Zn(II) の合計量のみが求まる。Co(II), Ni(II) または Cd(II) の場合も pH 10 ではアンミン錯イオンが形成されるために Zn(II) の場合と同様に第 1 終点が消失した。Mg(II) と Ca(II) の場合には、Cu(II) とアンモニアとの結合が強く Mg·EDTA または Ca·EDTA の条件定数とあまり違わないため、pH 10 における第 1 終点が EDTA 過剰の方になりずれてしまった。

3.3. カドミウムイオン電極使用の場合

各金属イオン単独溶液における pH 6.5 と pH 10 の違いは銅イオン電極の場合と同様に Mg(II) と Ca(II) の場合には pH 10 の条件定数が大きくなるために起電力変化も 2 倍くらいになったわけだが、他のイオンでは条件定数があまり変わらないので起電力変化も変わらなかった。Cu(II) の条件定数は逆に小さくなるので起電力変化も 100 mV ほど小さくなったが、pH 10 でも電極膜と反応して 1 価イオン相当の起電力変化を示した¹⁾。Cd-EDTA は市販のものがなかったので硝

¹⁾ 上野景平：“キレート滴定法” 1972, 南江堂

酸カドミウム溶液と EDTA·2Na 溶液から調製⁷⁾した。Cd-EDTA を添加した場合、pH 6.5 の Co(II) と Zn(II) の条件定数は Cd(II) と同じくらいなので試料液中では



式(3)の反応がおこって電極への応答がスムーズに行なわれるために理論値に近い測定値が得られ、起電力変化も Cd(II) に近くなったと考えられる。pH 10 では Co(II) は pH 6.5 と同様に条件定数が Cd(II) と同じくらいでアンモニアとの結合もどちらもそれほど強くないので pH 6.5 と同様の結果を示した。また、Zn(II) はアンモニアと強く結合しているので pH 6.5 より条件定数が 1 小さくなり、Cd(II) より 2 ほど小さくなるので銅イオン電極 pH 6.5 のときと同様の条件となり滴定曲線も同じ弱酸の滴定の形をしている。Ni(II) の pH 6.5 では条件定数が Cd(II) より大きいので式(3)の反応は右の方向に進み、遊離された Cd(II) が電極に応答し次に残りの Ni(II) が応答するために滴定曲線が 2 段になったと考えられる。また、pH 10 ではアンモニアの結合も Ni(II) の方が Cd(II) より強いので式(3)の右への反応も pH 6.5 ほどにはスムーズに行かないため pH 6.5 ほどはっきりした 2 段の滴定曲線にはならなかった (Fig. 7 & 8)。

Cd(II) と他のイオンとの混合溶液の場合には Cd(II) とアンモニアとの結合がそれほど強くない (Table V) ので pH の変化による違いは銅イオン電極ほどではない。Mg(II) または Ca(II) との混合溶液では pH 6.5 と pH 10 の両方で分別定量ができ、pH を高くすると Mg(II) または Ca(II) の条件定数が大きくなるが Cd(II) はあまり変わらないので第 2 終点の起電力変化が大きくなった。Zn(II) との混合の場合には pH 6.5 では条件定数が同じであるために合計量のみ測定されたが、pH 10 では条件定数に少し差ができて分別定量が可能になった。他のイオンの場合には合計量のみ定量できた。

4. 結 論

15 μ mol の Mg(II), Ca(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) または Cd(II) 単独溶液を 0.1 M ヘキサミン-塩酸緩衝液で pH 6.5 または 0.1 M アンモニウム塩緩衝液で pH 10 にして Cu-EDTA を加えて銅イオン電極または Cd-EDTA を加えてカドミウムイオン電極を用いて 10^{-2} M EDTA で METROHM 社の titroprocessor を使い滴定したところ、銅イオン電極では Co(II) 以外のものでカドミウムイオン電極ではすべてのもので再現性が約 1% で、Co(II) は 3% で滴定することができた。

混合試料では銅イオン電極を使い pH 6.5 で Cu(II) と Mg(II), Ca(II) または Zn(II), カドミウムイオン電極を使い pH 6.5 と pH 10 で Cd(II) と Mg(II) または Ca(II) および pH 10 で Cd(II) と Zn(II) の組合せで数%の誤差で分別滴定することができた。