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

Title	新しい方法による微量カドミウムの分光光度キレート滴定
Sub Title	Recording spectrophotometric titration of micro amount Cd (II) with CyDTA using the new titration apparatus and measuring method
Author	鹿島, 哲(Kashima, Tetsu) 谷原, 範子(Tanihara, Noriko) 笹木, 貴子(Sasaki, Takako) 鈴木, 祐子(Suzuki, Yuko) 河村, 倫子(Kawamura, Michiko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1985
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.30 (1985.) ,p.7- 14
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000030-0007

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.

新しい方法による微量カドミウムの分光光度キレート滴定*

鹿島　哲，谷原範子，笹木貴子，鈴木祐子，河村倫子

Recording spectrophotometric titration of micro amount Cd (II) with CyDTA using the new titration apparatus and measuring method

Tetsu KASHIMA, Noriko TANIHARA, Takako SASAKI,
Yuko SUZUKI and Michiko KAWAMURA

(Received September 30, 1985)

1～8 μmol of Cd(II) with xylenolorange indicator and maleate buffer of pH 6.5～6.7 are titrated photometrically at 429 nm with 10^{-3} *M* CyDTA standard solution with accuracy of about one per cent.

The end point of the titration is determined on the graph with the numerical values of absorbance and the volume of the standard solution. The new titration apparatus is consisted of a cylindrical cell and a separated magnetic stirrer in the measuring chamber of recording spectrophotometer.

Cd(II) in the presence of equimolar Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) or Cr(III) is determined with the accuracy of two per cent. Ni(II), Cu(II) or Hg(II) disturbs the titration of Cd(II) a little, and Mn(II), Co(II) or Pb(II) interferes the determination of Cd(II). Zn(II) and Cd(II) are titrated simultaneously.

1. まえがき

前2報[1)2)]で分光光度滴定装置の改良をしてきたが，今回も更に改良を加え一層安定で再現性の得られる装置を組立て，終点決定法にも改良を加え良い成績が得られた。その適用例として微量のカドミウムイオンをそれと最も高い安定度定数を持つキレート試薬 CyDTA を使って分光光度滴定を試み，キシレノールオレンジを指示薬としてマレイン酸塩緩衝液で pH 6.4～6.7 として滴定し良い結果が得られたので報告する。

2. 実　験

2.1 試　薬

Cd(II) 試料溶液：特級硝酸カドミウム $Cd(NO_3)_2$ [和光純薬製] 3.0872 g をはかりとり，純水で溶かしたものを保存溶液 (2×10^{-2}mol/kg) とし，用時純水で希釈使用。

CyDTA 標準溶液：*trans*-1,2-Cyclohexanediaminetetraacetic acid (和光純薬製) 3.460 g をはかりとり，常法により炭酸塩を除いた 0.2 *M* NaOH 100 ml を加えて溶解し，純水で全量を 500 ml としたものを保存溶液 (2×10^{-2}*M* CyDTA) とし，純水で希釈し 5～20×10^{-4}*M* CyDTA 標準溶液として使用。

Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II), お

* 日本薬学会第105年会 (1985年4月) で一部発表

よび Pb(II) はいずれも特級試薬の硝酸塩を純水で希釈して使用。

キシレノールオレンジ指示薬溶液：キシレノールオレンジ（和光純薬製）0.1792 g をはかりとり純水で 250 g としたものを保存溶液（1×10^{-3}mol/kg）とし，用時希釈使用。

マレイン酸塩 pH 緩衝液：0.1 M マレイン酸溶液（特級試薬使用）と 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液を用時混合してつくったもの。マレイン酸と NaOH を 7 対 4 に混合した溶液の pH は約 6.7である。

純水：イオン交換法で精製したものを直ちに使用。

2.2 装 置

自記分光光度計：島津デジタルダブルビーム分光光度計 UV 210-A 型，吸収スペクトルおよび吸光度を記録。

自動ビュレット：ラジオメーター AB Ue 型（全量 2.5 ml，最小目盛 1 μl)。

光度滴定装置：光路に光学石英板を張った層長 45 mm の石英ガラス製の円筒状セルを用い，マルチスターラーの回転部分のみを自記分光光度計の試料室部に入れてセル内の試料溶液をかき混ぜるようにした。回転速度は接続した外部の本体で滴定前に調節した。キレート試薬は自動ビュレットよりテフロン製毛細管を直接試料溶液内に挿入して加え，遮光を完全にした。

pH メーター：Metrohm pH Meter E 603，電極ベックマン1190-80型。

直示はかり：Mettler HL 52（秤量 150 g，感量 0.01 mg)。

電子はかり：Sartorius 1264型（秤量 3000 g，感量 10 mg）および Sartorius 1265型（秤量 400 g，感量 1 mg）いずれもプリンター付き。

2. 実験結果

2.1 Cd(II) の滴定

Cd(II) 試料溶液 (a_1)，キシレノールオレンジ (XO)[3] 指示薬溶液 (a_2)，Cd(II) 溶液と等モルの XO 溶液にマレイン酸塩緩衝液を加えて pH 6.6 とした溶液 (b，滴定試料溶液）並びに滴定試料溶液に CyDTA 標準溶液を当量加えた溶液 (c，滴定後の試料溶液）のスペクトルを Fig.1 に示した。なお，CyDTA 標準溶液およびマレイン酸塩緩衝液も測定波長範囲では吸収しなかっ

Table. I Detrmination of Cd(II) with CyDTA by spectrophotometric titration

	Cd(II) μmol	XO μmol	pH	E	Found %	SD
(577nm)	0.25	0.2	6.5	0.203	102.5	5.4
	0.5	0.2	6.5	0.351	104.1	2.0
	1.0	0.2	6.5	0.486	100.8	1.2
	2.0	0.2	6.5	0.596	98.6	0.8
(429nm)	0.25	0.2	6.6	0.095	101.9	1.4
	0.5	0.2	6.6	0.140	101.6	0.8
	1.0	0.2	6.6	0.166	97.7	0.6
	2.0	0.2	6.6	0.173	97.1	0.6
	2.0	0.5	6.6	0.451	98.4	0.3
	4.0	0.5	6.6	0.452	97.6	0.4
	8.0	0.5	6.6	0.454	97.5	0.5

た。滴定試料溶液 (b) と滴定後の試料溶液 (c) との示差スペクトルを滴定試料溶液 (b) ととったところ，示差極大波長として 429 nm，示差極小波長として 577 nm を得た。その 2 つの波長を使って，それぞれ滴定したときの 2 種の滴定曲線を Fig.2 に示し，それぞれの滴定成績を Table I にまとめた。その成績から，429 nm の単色光を使って滴定すれば Cd(II) は 0.5～8 μmol の範囲で 1 %以内の再現性を以って定量できるといえよう。

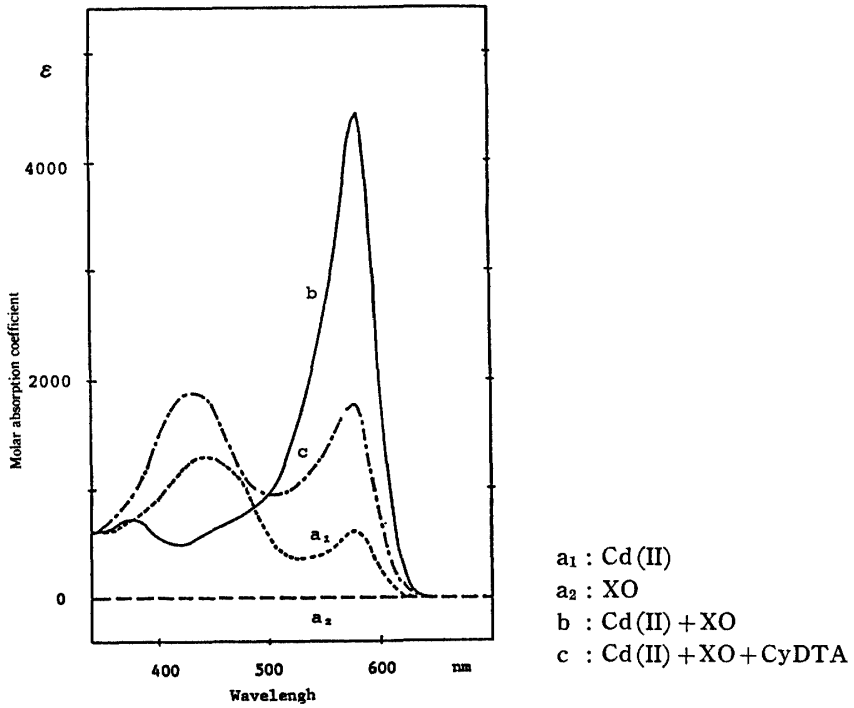

Fig. 1 Absorption spectra of the solutions at pH 6.6

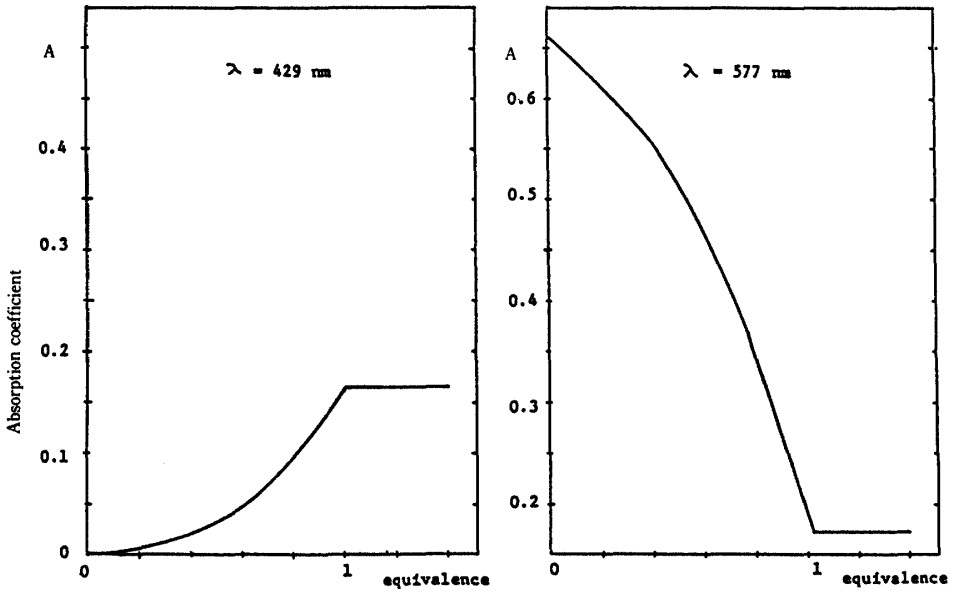

Fig. 2 Spectrophotometric titration curves of Cd(II) with 2×10^{-3} *M* CyDTA at different wavelength
Cd(II) 1 μmol, XO 0.2 μmol, pH 6.6

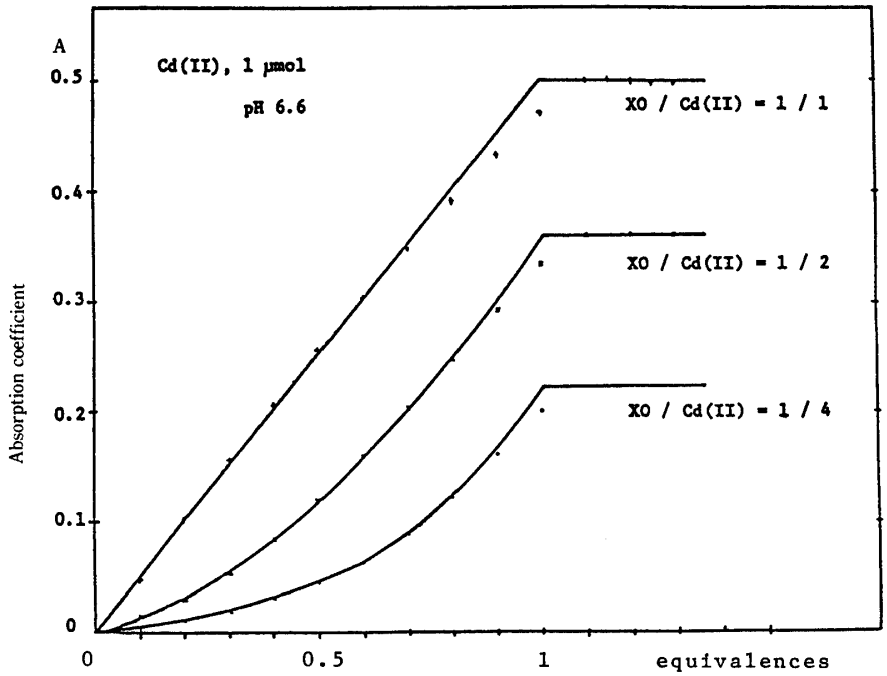

Fig. 3 Spectrophotometric titration curves of Cd(II) at different concentration of xylenolorange indicator at 429 nm

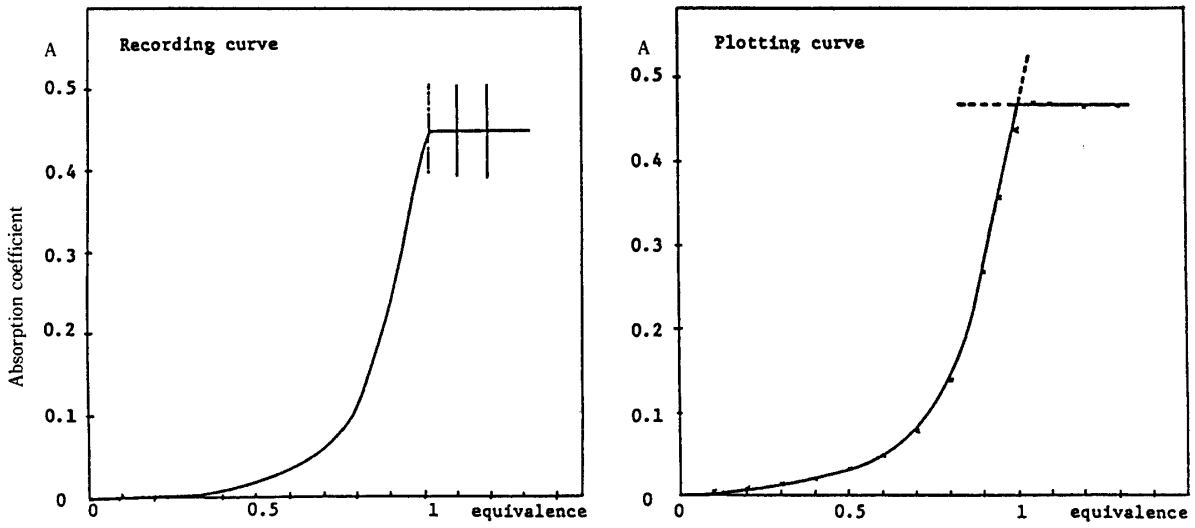

Fig. 4 Determination of the end point

Cd(II) 溶液に XO 指示薬をモル比で1対1加えて CyDTA 標準溶液で滴定していった場合，429 nm の単色光を使ったときは，滴定の進行につれて増加する吸光度はかなりベールの法則に従った。ところが XO 指示薬の割合が減少するにつれて Fig.3 で示すように吸光度の増加はベールの法則から大きく離れ，通常指示薬を加えたときに見られるような滴定曲線の形になった。

また，滴定終点を記録用紙上で決定するときは，滴定開始点および用紙の伸縮などによる誤差を押さえるため，Fig.4 の (a)Recording curve で示したように終点以後の一定の滴定量の1ヶ処か2ヶ処を基準として終点における標準液の値を求める方法で精度を上げることができた。次

に，加えた標準溶液の体積に対する吸光度，E をデジタルでいずれも 3 ケタで記録できるので，それらの数値をやや大きな方眼紙にプロットすると Fig.4 の (b)Plotting curve が得られ終点が更に精密に求められた。後者の方法は，たて軸およびよこ軸のスケールおよび長さを自由に選べ終点における 2 直線の角度を小さくできる利点があった。

2.2 共存イオン存在下における Cd(II) の定量

Cd(II) に共存してもあまり影響しないイオンを等モル加えたときの成績を Table II に示したが，それらの影響は 1 ～ 3 %であった。等モル加えたとき Cd(II) が定量できなかったイオンを Cd(II) の10分の 1 モル加えたときの成績を Table III に示した。Ni(II)，Cu(II) および Hg(II) が共存したときは，2 %程度の誤差で Cd(II) が定量できた。しかし，Mn(II)，Co(II) および Pb(II) が共存したときは Cd(II) の定量は不可能だった。Cd(II) に Zn(II) が共存した場合には，Table IV で示したように，それらの合計量のみが求まり分別定量できなかった。

なお，試料溶液の pH を一定にするために加える pH 緩衝液は，測定波長範囲内で吸吸がなく，使用 pH 範囲 6.4～6.7 付近に最大緩衝能を有するマレイン酸塩緩衝液を低濃度($2\sim10\times10^{-3}$ mol/kg) で加え，そのキレートの生成を最小限に止めた。

Table. II Effecct of equimolar coexisted ion to the determination of Cd(II)

Cd(II) 0.5μmol, XO 0.2μmol

Ion	Cd(II)/M(II) molar ratio	Found %	E (429nm)	pH
Cd (II)	1/0	100.6	0.226	6.6
Mg(II)	1/1	97.1	0.057	6.7
Ca (II)	1/1	101.6	0.140	6.6
Sr (II)	1/1	99.1	0.080	6.6
Ba (II)	1/1	98.4	0.083	6.7
Cr (III)	1/1	97.4	0.087	6.7

Table. III Effect of coexisted ion to the determination of Cd(II)

	Cd(II) μmol	Cd(II)/M(II) molar ratio	pH	(577nm) Cd(II) Found %	E	pH	(429nm) Cd(II) Found %	E
Mn(II)	1.0	10/1	6.8	109.3	0.245	6.8	121.0	0.115
Co (II)	0.5	1/1	6.6	218.2	0.659	6.7	240.8	0.186
	0.5	10/1	6.6	120.6	0.469	6.7	240.8	0.149
Ni (II)	0.5	10/1	6.5	98.0	0.350	6.8	98.9	0.045
Cu (II)	0.5	10/1	6.6	99.9	0.397	6.8	100.9	0.056
Hg (II)	0.5	10/1	6.6	96.6	0.307	6.8	100.6	0.041
Pb (II)	0.5	10/1	6.6	105.7	0.410	6.5	120.7	0.167

(XO 0.2μmol)

3. 考 察

光度滴定装置を使い再現性のある滴定を行なうためには，試料溶液に標準溶液を加えたとき速やかに均一な濃度になり，その吸光度が正確に測定できる必要がある。そのため滴定セルとして

Table. IV Determination of Cd(II)+Zn(II) with CyDTA by spectrophotometric titration

Cd(II) 10^{-3}m	Zn(II) 10^{-3}m	XO 10^{-3}m	pH	Found %
2.000g	1.999g	0.508g	6.6	195.6
1.993	2.000	0.508	6.6	199.7
1.991	2.008	0.498	6.6	198.0
1.996	2.002	0.509	6.6	197.5
2.000	2.000	0.508	6.6	199.4
(about 2μmol	2μmol	0.5μmol)		Av. 198.0$_4$
				SD 1.46
				E 0.489
0.500g	0.500g	0.200g	6.5	198.2
0.500	0.505	0.201	6.6	201.1
0.500	0.500	0.201	6.6	201.5
0.500	0.500	0.200	6.6	200.7
0.500	0.500	0.200	6.6	198.7
(about 0.5μmol	0.5μmol	0.2μmol)		Av. 200.0$_4$
				SD 1.33
				E 0.549

光学ガラス板2枚を光通過路に張りつけた円筒状セルを使った。そのセルは治具を用いて分光光度計測定室内に固定した。試料溶液をマグネチックスターラーでかき混ぜるため，駆動部とコントロール部が分離できる装置を使い，駆動部のみを測定室に入れ，スターラーの回転中心とセルの中心を一致させ試料溶液を適切な一定速度で円滑にかき混ぜることができた。

577 nm の単色光を使って滴定したときは，滴定の進行につれて Cd(II)-XO の濃度が低下し吸光度が減少するが[3]，Fig.1 でわかるように，その変化はベールの法則に従わない。429 nm の光を使ったときは吸光度の変化は減少するが，Fig.1 および Fig.3 でわかるように滴定による吸光度の変化はかなりベールの法則に従う。そのため終点の再現性は 429 nm を使ったときのほうが良かった。なお，429 nm を使って滴定した報告は見つからなかった。

また，Fig.4(a) の方法によれば記録用紙の伸縮および記録スタート点のずれ，および長さで終点を測定するときの誤差を減少することができるし，Fig.(b) の方法によれば，比較的大きな方眼紙に縦軸および横軸の長さを適切に選んでプロットすることにより (a) の方法より更に再現性のある終点決定ができた。

Table I からわかるように 429 nm の光を使って測定した場合，各測定値の標準偏差は Cd(II) が 0.5～8 μmol の範囲で 0.8% 以下であるが，その定量値は 0.5 μmol のとき大きな値を示すから，むしろ Cd(II) は 1～8 μmol の範囲で 97.6%(97.64±0.48)，標準偏差 0.6%(±1.1%) で定量できるといったほうがよい。

金属イオン溶液とそのキレート溶液のスペクトルが 300～900 nm の範囲で大きな吸光度の差を示す場合には，指示薬を使わずに滴定できるが，紫外部に吸収の差があっても多くの妨害が生じるので[4] 指示薬を加えて行なうことになるので滴定反応が複雑になる。今回は指示薬としてキシレノールオレンジ(XO) を使ったが，滴定途中の2分の1当量点での反応は (1) 式で表わされ

る。

$$Cd(II)\text{-}XO + 0.5\,CyDTA \rightleftharpoons 0.5\,Cd(II)\text{-}XO + 0.5\,Cd(II)\text{-}CyDTA + 0.5\,XO \quad (1)$$

当量点では

$$Cd(II)\text{-}XO + CyDTA \rightleftharpoons Cd(II)\text{-}CyDTA + XO \quad (2)$$

滴定するときの溶液の pH 6.5 では Cd(II)-CyDTA の安定度数（条件定数）は13.7[5] と大きく，Cd(II)-XO および Cd(II)-マレイン酸の安定度定数はそれぞれ6.3[6] と2.4[7] と小さいので，主たるキレート反応はほとんど完全に進行する。キシレノールオレンジの色は pH 6.3 以下では黄色，pH 6.4 以上では赤色であることは[6] 実験でも確かめられた。したがって，安定な測定をするためには溶液の pH を6.6～6.7に保つことが必要だが，それ以上 pH を上げると金属イオン水酸化物の生成が低濃度でも問題になってくる。

XO を Cd(II) に対し当量以下，たとえば2分の1当量加えたときの，滴定による2分の1当量点および当量点における反応をそれぞれ(3)式および(4)式で表わす。

$$0.5\,Cd(II) + 0.5\,Cd(II)\text{-}XO + 0.5\,CyDTA \rightleftharpoons 0.5\,Cd(II)\text{-}CyDTA + 0.5\,Cd(II)\text{-}XO \quad (3)$$

$$0.5\,Cd(II) + 0.5\,Cd(II)\text{-}XO + CyDTA \rightleftharpoons Cd(II)\text{-}CyDTA + 0.5XO \quad (4)$$

Cd(II) に対し XO が 0.5 当量しか加えられなかった場合，(1)式から(2)式への反応と(3)式から(4)式への反応を比較すると，当量点付近で Cd(II)-XO→XO の変化が多く生じ，滴定曲線が変曲してきて終点誤差が大きくなる。そのため XO を Cd(II) に当量より多く加えることが望ましいが，そうすると吸光度が高くなり測定が困難になるので，通常セルに試料溶液を入れたとき吸光度をゼロにできる程度の指示薬を加えて行なう。[8]

pH 緩衝液として，塩酸-ヘキサミン緩衝液，酢酸塩緩衝液およびマレイン酸塩緩衝液などを検討したが，使用 pH 範囲 6.4～6.7 で最も大きい緩衝能を有するマレイン酸塩緩衝液（pH 緩衝域，6.2±1）を，Cd(II) とキレートの生成を押えるためできるだけ低い濃度で使用した。

Cd(II) に XO などの指示薬を加えて，その吸光度の値を測定して定量する方法[3] は他の金属イオンが存在するときは誤差が大きくて Cd(II) を定量することができない。その点，光度滴定[9] すれば比較的他の金属イオンの共存の影響を受けずに Cd(II) を定量することができる。キレートの安定度定数の値が近い Zn(II) などの影響は避けられないので，それらをマスクしたり，[10][11] 安定度定数の差の大きなキレート試薬，EGTA[12] などを使い条件を選択して滴定することが必要であるが，今回はそれらについて検討しなかったが，マレイン酸塩がややマスクする作用を示した（Table III）。

4. 結　論

1～8 μmol の Cd(II) にキシレノールオレンジ指示薬 0.2～1 μmol 加え，マレイン酸塩緩衝液で試料溶液の pH を6.5～6.7として $10^{-3}\,M$ 前後の濃度の CyDTA 標準溶液で滴定したところ1％以内の正確さで定量することができた。

終点はそれぞれ3ケタの数字で表わされる吸光度およびマイクロビュレットの数値を方眼紙にプロットして求めた。滴定装置には光学ガラスを光路に張りつけた円筒状石英セルを用い，分離型マグネチックスターラーの駆動部を記録式分光光度計のセル室に入れて試料溶液を円滑にかき混ぜた。

Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) および Cr(III) が Cd(II) と等モル共存しても2％以内の再現性で Cd(II) が滴定できた。Ni(II), Cu(II) および Hg(II) の共存は Cd(II) の定量をかなり妨害

し，Mn(II)，Co(II) および Pb(II) が共存すると Cd(II) の定量はできなかった。Zn(II) と Cd (II) の混合試料は合計量が求まった。

文 献

1) 鹿島　哲，河村倫子，熊谷佳子：共立薬大年報，No. 28，17 (1983)
2) 鹿島　哲，河村倫子，谷原範子，小出裕子：同誌，No. 29，1 (1984)
3) Makoto Otomo : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 504 (1964)
4) P.S. Sweeter, C.E. Bricker : *Anal. Chem.*, **26**, 525 (1954)
5) A. Ringbom, E. Wanninen : "Complexation Reactions", Treatise on analytical chemistry, 2nd ed., Part I, Chap. 20 (1975)
6) A. Ringbom : "Complexation in analytical chemistry", (1963), Interscience Publ., New York.
7) A.E. Martell : "Stability constants of metal-ion complexes", Section II (1964), The Chemical Society, London.
8) 鹿島　哲，河村倫子：共立薬大年報，No. 16，9；17 (1971).
9) M.A. Leonard : "Photometric titrations", Comprehensive analytical chemistry, edited by G. Svehta, Vol. VIII, Chap. III (1977), Elsevier, Amsterdam.
10) 中川元吉，野村　毅，道野鶴松：日化，**85**，207 (1964)
11) 井出野栄吉，穂積　薫：分析化学，**17**，727 (1966)
12) H. Flaschka, J. Ganchoff : Talanta, **9**, 76 (1964)