二、三の金属イオンと共存するカドミウムの光度滴定

井出野 栄吉，宇野 明子*

(1970 年 11 月 7 日受理)

少量の鉄および比較的多量の二、三の金属イオンが存在するとき微量カドミウムを pH 5.0 付近、波長 562 m μ ，金属指示薬としてキシレノールオレンジを用い、 $1.00_3 \times 10^{-2}$ および $1.00_3 \times 10^{-3} M$ の EDTA 溶液で試料溶液を光度滴定したのち、固体ヨウ化カリウムを加え、カドミウムと当量の EDTA を遊離させ、これを $1.02 \times 10^{-3} M$ 硝酸亜鉛標準溶液で逆光度滴定して簡単迅速に定量した。

水銀と銅はチオ尿素でいんぺいした。ナトリウム、マグネシウム、銀、鉛、コバルトおよび亜鉛はカドミウムの定量を妨害しなかった。約 10 μg の鉄の存在はカドミウムの定量に影響を与えないが、鉄の存在量がさらに増すとカドミウムの定量に困難をきたす。

相対誤差 11% 以内で定量できるカドミウムの下限値は 5.8 μg であった。

1 緒 言

キレート滴定は簡単かつ迅速であるため、金属イオンの分析に広く用いられているが、試料溶液中に数種の金属イオンが含まれているとき、この中の特定イオンを簡単迅速にキレート滴定することは困難をとまなうことが多い。よって目的金属イオンを、溶媒抽出、イオン交換分離などによりあらかじめ他の金属イオンから分離したりあるいは適当ないんぺい剤で妨害イオンをいんぺいするなどの方法が採られている。

妨害イオンをいんぺいしておき、目的金属イオンを定量する方法は非常に広く用いられているが、数種の金属イオンが目的金属イオンと共存し、しかもそれらの量に比べ目的金属イオンが微量であると、いんぺい剤の選択や終点の判定のうえで種々の困難をとまなうことが多い。

さて、カドミウムは微酸性溶液中でキシレノールオレンジを指示薬として容易にキレート滴定できるが、比較的多量の亜鉛、鉛、水銀、銅などの金属イオンが共存していると、カドミウムを簡単迅速にキレート滴定することは困難であるといえる。

著者らは、カドミウムが EDTA よりもヨウ素イオンとさらに安定な錯体を生成する点に着目し、鉄ならびに比較的多量のナトリウム、マグネシウム、銀、鉛、水銀、銅、コバルトおよび亜鉛の存在のもとで、pH 5.0 付近においてチオ尿素で水銀および銅をいんぺいしキシレノールオレンジを指示薬とし、硝酸亜鉛標準溶液

($1.02 \times 10^{-3} M$) で微量のカドミウムを逆光度滴定することにより定量したのでここに報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

硝酸亜鉛標準溶液：関東化学特級金属亜鉛（純度 99.9%）6.6754 g を 6N 硝酸 100 ml に溶解し、水で希釈し 1 l とした ($1.02 \times 10^{-1} M$)。実験には必要に応じてこれを 10 倍および 100 倍に水で希釈したものを使用した。

硝酸カドミウム標準溶液：関東化学特級金属カドミウム（純度 99.9%）1.1518 g を 6N 硝酸 20 ml に溶解し、水で希釈し 1 l とした ($1.02 \times 10^{-2} M$)。実験にはこれを水で希釈しカドミウム 5.75 $\mu g/ml$ としたものを使用した。

EDTA 標準溶液：ドータイト特級エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（純度 99.5% 以上）を水に溶解し $1.00_3 \times 10^{-2} M$ とした。硝酸亜鉛標準溶液で常法により標定した。実験にはこの EDTA 標準溶液およびこれを 10 倍に水で希釈したものを使用した。

キシレノールオレンジ溶液：ドータイト特級キシレノールオレンジを水に溶解し $1.53 \times 10^{-3} M$ とした。

緩衝溶液：0.1M 酢酸ナトリウム溶液と 0.1M 酢酸により pH 5.0 の緩衝溶液を調製した。

マグネシウム、銀、鉛、水銀(II)、銅、コバルト、ナトリウムおよび鉄(III)の溶液：いずれも特級硝酸塩を水に溶解し 0.01M とした。実験にはこれらを必要に応じて水で希釈したものを使用した。

ヨウ化カリウム：特級品を用いた。

チオ尿素溶液：特級チオ尿素を水に溶解し 5% 溶液とした。実験にはこのチオ尿素溶液およびこれを 5 倍に水で希釈したものを使用した。

* 一橋大学商学部：東京都国立市中 2 丁目

2.2 装置

pH メーター：東亜電波 HM5A.

光電比色計：平間式光電比色計 IIB 型，フィルター 562 m μ .

3 実験および結果

3.1 定量条件の検討

3.1.1 波長の決定 pH 5.0 付近において，キシレノールオレンジ水溶液はそれ自身黄色を呈する．一方，キシレノールオレンジとナトリウム，マグネシウム，銀および水銀を含む溶液はそれぞれ黄色を，鉛，亜鉛，カドミウムおよびコバルトを含む溶液はそれぞれ赤色を，また鉄および銅を含む溶液はそれぞれ赤紫色を呈する．これら赤および赤紫色の溶液は EDTA の添加により黄変する．この結果 および亜鉛-キシレノールオレンジ錯体の極大吸収波長²⁾が 562 m μ 付近であることから，著者らは本光度滴定の際に波長 562 m μ のフィルターを用いた．

3.1.2 pH の影響 既報²⁾の結果により，pH 5.0 付近で光度滴定することにした．

3.2 実験方法

硝酸カドミウム標準溶液の一定量および試料溶液を発色させるため $1.02 \times 10^{-3} M$ 硝酸亜鉛標準溶液 1 ml をとり，ついで金属イオン溶液 1 ml，pH 5.0 の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 20 ml，チオ尿素溶液 5 ml を加え，水で全量約 50 ml とし，キシレノールオレンジ指示薬を滴加する． $1.00_3 \times 10^{-2} M$ EDTA 標準溶液を試料溶液の赤色がほとんど消えるまで加え，ついで $1.00_3 \times 10^{-3} M$ EDTA 標準溶液で，波長 562 m μ において，正

確に光度滴定する．固体ヨウ化カリウム約 2~3 g を加え，カドミウムと当量の EDTA を遊離させ，これを $1.02 \times 10^{-3} M$ 硝酸亜鉛標準溶液で逆光度滴定し，試料中のカドミウムを定量した．

3.3 共存イオンの影響

3.3.1 銅イオンの影響 銅イオンが存在すると，光度滴定中特に当量点付近での滴定反応速度が小さく，終点が不明確となり，したがってその存在は好ましくない．

著者らは，銅イオンをチオ尿素でいんぺいしカドミウムを定量した．結果を Table I に示す．

Table I から明らかなように，92.6 μg の銅(II)は 1% チオ尿素溶液 20 ml の添加により完全にいんぺいされる．

3.3.2 水銀イオンの影響 水銀(II) はカドミウムと同様 EDTA 存在下でもヨウ素イオンと安定な錯体を生成するため，本法により水銀(II) 共存中のカドミウムを定量する際，その存在は好ましくない．

著者らは，水銀(II) をチオ尿素でいんぺいしカドミウムを定量した．結果を Table II に示す．

Table II から明らかなように，104.8 μg の水銀(II)は 1% チオ尿素溶液 1 ml の添加により完全にいんぺいされる．

3.3.3 鉄(III) イオンの影響 鉄(III)はキシレノールオレンジと赤紫色の安定な錯体を生成し，閉そく現象を起こすことが知られている．しかしながら，pH 5.0 付近において鉄(III)を含む溶液にキシレノールオレンジを加えたのちただちに鉄(III) とほぼ当量の EDTA を加えればこの現象が除去されることがわかった．

pH 5.0 付近で 56.0 μg の鉄(III)を含む溶液にキ

Table I Effect of Cu(II) ion

Cu(II) added (μg)	Thiourea(1%) added (ml)	Number of determination	Cd taken (μg)	Cd found (μg)	Standard deviation
92.6	0	3	57.5	—	—
92.6	10	3	57.5	—	—
92.6	20	7	57.5	59.0	1.8
92.6	30	4	57.5	57.6	2.6
92.6	50	4	57.5	58.6	1.3

Table II Effect of Hg(II) ion

Hg(II) added (μg)	Thiourea(1%) added (ml)	Number of determination	Cd taken (μg)	Cd found (μg)	Standard deviation
104.8	0	3	57.5	—	—
104.8	0.2	4	57.5	60.9	2.9
104.8	1.0	3	57.5	59.8	2.4
104.8	2.0	3	57.5	58.2	2.4

シレノールオレンジを加え, これに種々の量の $1.00 \times 10^{-3} M$ EDTA 標準溶液をただちに加えたときの波長 $562 m\mu$ における鉄(III)-キシレノールオレンジ-EDTA 混合溶液の透過率の経時変化を Table III に示す. Table III に示したように, 試料溶液中の鉄(III)と当量付近およびそれ以上の EDTA を加えた場合には, この溶液の透過率は徐々に増し数分後に一定値を示すが, それ以下の量の EDTA を加えた場合には時間の経過とともに透過率は徐々に減少し, 一定の透過率が得られないのみならず, その後, 鉄(III)と当量以上の EDTA を加えてもこの溶液の変色は認められなかった. よって著者らは鉄(III)を含む試料溶液にキシレノールオレンジを加えて発色後ただちに赤紫色がほとんど消えるまで EDTA を加えることにより閉そく現象を除去しカドミウムを定量した. 結果を Table IV に示す.

Table III Variation of transmittance with time for Fe(III)-XO-EDTA mixture

$1.00 \times 10^{-3} M$ EDTA added(ml)	Transmittance Standing time(sec)									
	0	10	20	30	60	120	180	240	300	
0	63.5	56.2	49.3	43.7	38.7	37.6	37.3	37.0	36.8	
0.5	61.0	63.8	—	59.3	57.4	55.2	54.5	54.0	53.7	
0.8	62.3	72.0	72.8	72.8	72.8	72.8	72.8	—	—	
0.9	61.6	71.5	72.9	73.0	73.0	73.0	73.0	—	—	
1.0	68.0	—	—	—	73.0	73.9	74.1	74.1	74.1	
2.0	67.0	—	—	—	72.1	72.9	73.1	73.1	73.1	
3.0	69.0	—	—	—	73.8	74.5	75.0	75.0	75.0	

Table IV Effect of Fe(III) ion

Fe(III) added (μg)	Number of determination	Cd taken (μg)	Cd found (μg)	Standard deviation
11.2	6	11.5	12.2	0.7
11.2	5	57.5	56.5	2.1
33.6	3	57.5	57.4	2.0
56.0	3	57.5	58.1	2.3

3.3.4 亜鉛, コバルト, 鉛, マグネシウム および 銀イオンの影響 亜鉛, コバルトおよび鉛は, チオ尿素

が存在してもカドミウムとともに EDTA で滴定される. しかし, 滴定後ヨウ素イオンを添加してもこれら金属イオンと EDTA との錯体から EDTA は遊離されないで, カドミウムの定量に対して妨害はなかった. また, マグネシウムおよび銀の存在もカドミウムの定量を妨害しなかった. 結果を Table V に示す.

Table V Effect of Zn, Co, Pb, Mg and Ag ion

Foreign ions	Amount added (mg)	Thiourea (1%) added (ml)	Number of determination	Cd taken (μg)	Cd found (μg)	Standard deviation
Zn	0.67	10	4	57.5	57.9	1.2
Co	0.61	10	3	57.5	56.2	1.1
Pb	1.98	10	3	57.5	57.9	2.4
Mg	0.24	10	3	57.5	58.1	1.9
Ag	1.07	10	3	57.5	57.9	1.4

3.3.5 ナトリウムイオンの影響 試料溶液 50 ml 中に 0.3 g および 4 g の硝酸ナトリウムが存在している場合のカドミウムの定量値を Table VI に示す.

Table VI Effect of Na ion

Na added (as $NaNO_3$) (g)	Number of determination	Cd taken (μg)	Cd found (μg)	Standard deviation
0.3	3	57.5	57.8	1.8
4	3	57.5	58.2	1.9

Table VI から明らかなように, ナトリウムは多量に存在してもカドミウムの定量値に影響は与えない.

4 定 量 結 果

ナトリウム, マグネシウム, 鉛, 水銀(II), 銀, 銅, コバルト, 亜鉛および鉄(III) の各金属イオン共存中のカドミウムを 3.2 に記した実験方法で定量した結果を Table VII に示す.

5 結 言

微量カドミウムが比較的多量のナトリウム, マグネシ

Table VII Analytical results

Foreign ions	Amount added (μg)	Number of determination	Cd taken (μg)	Cd found (μg)	Standard deviation
Na	23.7	9	57.5	59.0	1.7
Mg	24.1				
Pb	198.4	9	11.5	11.4	1.2
Hg(II)	209.6				
Ag	107.3				
Cu	61.7	14	5.8	6.4	0.8
Co	61.0				
Zn	66.7				
Fe(III)	11.2				

Thiourea (5%) added : 5 ml

ウム、銀、鉛、水銀(II)、銅、コバルトおよび亜鉛イオンと共存するとき、pH 5.0 付近、波長 562 m μ 、金属指示薬としてキシレノールオレンジを用い、試料溶液中の銅および水銀(II)をチオ尿素でいんぺいしたのち、最初に試料溶液の赤色がほとんど消えるまで $1.00_3 \times 10^{-2} M$ EDTA 標準溶液を加える。ついで $1.00_3 \times 10^{-3} M$ EDTA 標準溶液で試料溶液を正確に光度滴定したのち固体ヨウ化カリウムを加えてカドミウムと当量の EDTA を遊離させ、これを $1.02 \times 10^{-3} M$ 硝酸亜鉛標準溶液で逆光度滴定して微量カドミウムを定量した。

11.2 μg の鉄(III)を含んでいる試料溶液については、キシレノールオレンジ添加直後、試料溶液の赤色がほとんど消えるまで $1.00_3 \times 10^{-2} M$ EDTA 標準溶液を加えれば閉そく現象が除去され、したがってカドミウムの定量は可能である。しかし試料溶液中に存在する鉄(III)の量が増すにつれ、 $1.00_3 \times 10^{-2} M$ EDTA 標準溶液を加えた際の試料溶液の赤色の退色が認めにくくなり、カドミウムの定量に支障をきたした。

5.8 μg 以下のカドミウムの定量は $1.00_3 \times 10^{-4} M$ EDTA 標準溶液および $1.02 \times 10^{-4} M$ 硝酸亜鉛標準溶液を用いて試みたが、光度滴定の際の終点がはっきり認

められず成功しなかった。

(1970 年 10 月、本会第 19 年会において講演)

文 献

- 1) 上野景平：“キレート滴定法”，p. 233 (1960)，(南江堂)。
- 2) 井出野栄吉，穂積 薫：本誌，17，727 (1968)。

☆

Photometric titration of cadmium in presence of several metal ions. Eikichi IDENO and Akiko UNO (Faculty of Commerce, Hitotsubashi University, Kunitachi-shi, Tokyo)

After photometric titration at 562 m μ of a sample solution containing cadmium and several other metals with 0.01 M or 0.001 M EDTA at pH about 5.0 with Xylenol Orange as an indicator, the solution was treated with potassium iodide to liberate EDTA equivalent with cadmium which was then back-titrated photometrically with a standard zinc solution. The method was simple and rapid. Mercury(II) and copper were masked with thiourea. More than 10 μg of iron(III) interfered but larger amounts of sodium, magnesium, silver, lead, cobalt and zinc did not.

As little as 6 μg of cadmium in the mixture of the above metal ions could be determined.

(Received Nov. 7, 1970)

吸光光度法による水溶液中トリエチル鉛イオンの定量

井村 信一， 福 高 清， 青 木 肇， 酒井 俊成*

(1970 年 11 月 10 日受理)

1-ヒドロキシ-4(*p*-ニトロフェニルアゾ)-2-ナフトエ酸ナトリウム (以下 HNPAN-Na と略記) は、弱アルカリ性水溶液中でトリエチル鉛イオン (以下 Et_3Pb^+ と略記) と反応し、そのクロロホルム抽出液は黄色を呈する。この性質を利用して、 Et_3Pb^+ の定量条件を検討した結果、その最大吸収波長は 440 m μ にあり、抽出に最適な pH は 8.1~8.3 であることがわかった。本法によると、抽出液は長時間安定で、分子吸光係数は 1.9×10^4 であり、無機鉛イオンやジエチル鉛イオン (以下 Et_2Pb^{2+} と略記) の共存においても試料液中 0.2 ppm までの Et_3Pb^+ を選択的に定量することが可能である。

1 緒 言

Et_2Pb^{2+} および Pb^{2+} の共存下における Et_3Pb^+ の吸光光度法による定量法は、Henderson らりによるジチゾン法がある。この方法は感度が高い利点があるが、

* 東洋エチル株式会社：山口県新南陽市大字富田

反面生成した Et_3Pb^+ のジチゾン錯体が光線に対して不安定であること、上記各イオンを同時にジチゾン錯体とし、これをクロロホルムで抽出することから、組成比の変化による誤差を生じやすい難点があった。

著者らは、 Et_2Pb^{2+} および Pb^{2+} の共存下で Et_3Pb^+ のみを選択的に定量することを目的として実験に着手