



# EDTAをいんぺい剤として銅，亜鉛の同時吸光光度定量

|     |   |
|-----|---|
| 著者  | 林 貞雄  |
| 雑誌名 | 紀要  |
| 巻   | 17  |
| ページ | 11-15   |
| 発行年 | 1963-02   |
| URL | <a href="http://id.nii.ac.jp/1118/00001023/">http://id.nii.ac.jp/1118/00001023/</a> |

# EDTAをいんぺい剤として

## 銅，亜鉛の同時吸光光度定量

林 貞 雄\*

### 緒 言

銅および亜鉛の光度定量法にはジチゾン法を初めとして、多数発表されているが、いずれも有機溶媒<sup>1) 2)</sup>を必要としている。ところが、Rushによって発表されたジンコン<sup>3)</sup> (2-Carboxy-2'-hydroxy-5'-Sulfoformazylbenzene) は、銅、亜鉛と1:1の青色の水溶性錯イオンを生成し、特に亜鉛とは鋭敏でかつ特異的に反応する。しかも有機溶媒を必要としない利点がある。それによると亜鉛錯イオンはPH8.5~9.5の範囲で620~625m $\mu$ に、また銅錯イオンはPH5.0~9.5の範囲で600m $\mu$ において、それぞれ吸収の極大を示すことが報告されている。

そして共存する銅、亜鉛の同時定量方法として、まずPH5.2で銅のみを定量し、次にpH9.0で両者の合計量を求めて、その差から亜鉛を定量している方法が案出されている。けれども試料を二分し、PHの異なる緩衝液で調整して測定することは煩雑で、特に試料が少量の場合には困難をともなってくる。

そこで著者は、銅および亜鉛とジンコン更にEDTA (Ethylene diamine tetra acetic acid di sodium) とのおのおのの間にキレート安定度に差があることに注目し、亜鉛ジンコンの青色キレートが、EDTAの添加により亜鉛EDTAとなって、ジンコンが遊離して橙赤色 (ジンコン溶液の色調) に戻ることを知った。特にEDTAの溶液を直接に被測定液に加えたのでは、液量が増加して吸光度の減少をきたすので、EDTAの粉末を添加して吸光度の減少を防ぎ、再現性の良好な結果が得られたのでここに報告する。

### 実験および考察

#### 1 装置および試薬

平間光電比色計ⅡB型 セル1cm, フィルター610m $\mu$

日立一堀場pHメーターH型

銅標準溶液  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を再結晶して用いた。1.9645g/500ml この溶液1ml中にはCuとして1mgを含む。

亜鉛標準溶液  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の特級品をそのまま用いた。2.1992g/500mlこの溶液1ml中にはZnとして1mgを含む。

ジンコン溶液 ドータイトージンコン0.1gを1N-NaOH 2mlにとかし、全量を100mlにした。日が経つと橙赤色から黄色に褪色する。

EDTA ドータイトー2Naをそのまま用いた。

\* 化学助手

4)  
pH9.0緩衝液 Clark—Lubsの緩衝液に充分な緩衝能をもたせるために、うすめないで用いた。すなわちホ—酸として0.2M, KClとして0.2Mの溶液50mlに対して、0.2N—NaOH溶液21.3mlの割合で混合した（原法では、これに水を加えて全量を200mlとしている）。なおガラス電極で実測の結果 pH9.0 (20°C) を示した。

## 2 いんべいの効果

添加するEDTA粉末の必要量は計算によると、0.01M—EDTA 1 ml (3.72mgEDTA) が $10^{-5}$ g 原子の金属に相当するゆえ、これに当るZnの量は 0.65mg である。後述するごとく検量線が Lambert—Beerの法則に従うのは、Cu, Zn共に約3PPm以下であるから、被検液の全量を 50ml とすればその中にはZnとして0.15mg含むことになる。したがってそれに要するEDTAの量は 0.86mg であるから、それ以上のEDTAを加えれば亜鉛をいんべいすることができる訳けである。ところで著者の検討では1000倍量のEDTAを加えても測定液量の増加による吸光度の減少はみられなかった。このことは必要量以上の概量を加えるだけでよいことを意味している。

CuおよびZnを含むそれぞれの溶液に緩衝液 5 ml とジコン 2 mlを加えてよく振り、水でうすめて全量を50mlとし、その1部をとって吸光度を測定した。次にこれにEDTA粉末約0.01gを加え、よく振盪してEDTAを完全にとかしてから再び吸光度を測定し、その結果を表1に示す。

表1で明らかなように、EDTAによりZnはいんべいされるが、Cuはされないと見える。

なお補足的にEDTAでいんべいしたZn溶液を 24hr 放置した後で、再び吸光度を測定してみたところ、吸光度の増加がみられず、いんべいが完全であることが確認された。

## 3 ジコンの添加量

ジコンの添加量の多少によって、吸光度に差があるかどうかをみるために、次の実験をした。Znの一定量を取り、緩衝液 5 ml とジコンを 1~5 ml加えて、その吸光度をみた。その結果を表2に示す。

表2によると、加えたジコンが 1 mlの時は、Zn, Cu共に 2 ppm以上あると不足が感じられる、しかし 2 ml以上ではおおむね良くなっている。したがってジコンも正確に計り取る必要がなく、いくぶん過剰の約3ml位が適当と思われる。しかし余りに多量を加えると、ジコン溶解用に用いた NaOHのためにpHが高い方にずれることは注意すべきである。

## 4 緩衝液の添加量

緩衝液の多少によって吸光度に変化があるかどうかをみるため、次の実験をした。

Znの一定量に緩衝液をそれぞれの量だけ加え、ジコン 2 mlをさらに加えて測定に供した。その結果を表3に示す。

表3からほとんど吸光度に増減が認められないことがわかった。しかし緩衝液が 1 ml以下ではpH9.0より高くなり、不足を意味し、緩衝の効果が期待できなかった。また緩衝液も正確に計り取る必要はなく、約 5 ml前後を全量50mlにうすまる程度でよい。

## 5 検量線について

Cu, Znがそれぞれ規定量だけ含むようにとり、緩衝液 5 mlを加え、さらにジコン 3 mlを加えて全量を50mlとして、よく振盪して発色させ610m $\mu$ で検量線を作ってみると図2のごとくであった。

さらにCu, Znを別々の検量線を使うより、一つの検量線でまに合わせた方が、より便利のため、Cu, Znの混合比を変えて、上記と同じく操作し、そこえEDTA約0.01gを加えてよく振り、完全にとかしてZnをいんべいして再び吸光度を測定して、その検出量が混合比通りになるかどうかをみた。その結

果は図3～5のごとくである。

銅、亜鉛の検量線が直線となる部分は<sup>5)</sup>0.1～2.4ppmと報告されているが、著者においても一応検討した処、図2のごとくよく一致した。しかし直線の勾配は必ずしも一致しなかった、これはCu、Znの極大吸収のずれに対するフィルターの選択に巾のあるためやむを得ないことである。

図3～5でわかるごとく、Cu、Znの混合比によく一致した検出量を示したことから、Cuの検量線でZnも定量でき、その場合3%の誤差で一致する。

#### 6 ジンコンと緩衝液の混合について

化学分析の性質上、迅速に操作がおこなわれることが望ましいので、著者はジンコン3mlと緩衝液5mlの割合で混合し、その8mlを全量50mlに対して用い、前記の実験方法と比較してみた結果を表4に示す。

表4のごとくいずれの場合にも吸光度に大きな差がみられず、実験操作上別々に加えてもよし、また混合して加えてもよいといえる。なほ混合液の安定性については、ジンコン溶液の場合と変わらず約一週間は安定であった。

#### 結 語

以上の実験の結果より、銅、亜鉛の共存する試料において、亜鉛をEDTAでいんべいすることにより、たやすく両成分の定量ができるようになったので、まとめてその方法を記す。

吸光度法 妨害イオンのない試料について、Cu、Znの合計量が最終濃度において、2.5ppm以下になるように試料を調整し、できるだけ強酸性、強アルカリ性をさける。これに緩衝液5mlを加え、液全体をpH9.0に保つ、次にジンコン3ml加えて(混合液を用いる場合は8ml)振り動かし、Cu、Znと十分反応させる。最後に全量を50ml(試料が少ない場合は2.5ppm以内において全量をもっと少くしてよい)となし、その一部を1cmセルにとり、ジンコン溶液を同様に処理したものをBlankとして610m $\mu$ で透過率または吸光度を測定し、Cu、Znの量とする。次に残液にEDTA粉末の約0.01gほどを加え(試料が少ない場合には合計量を測定したそのまゝのセルに直接加えてもよい)よく振り動かして、EDTAが完全にとけたら、再びその一部をとって610m $\mu$ で測定して、Cuの量とする。その差をZnの量とする。

そこでこの方法が他の方法と比較した場合とか、銅、亜鉛合金中、動、植物中、食品中、水中などの応用例については後誌にゆずるが、今までに予備的実験によって得られた知見をまとめて記す。

(1) Ni<sup>++</sup>、Co<sup>++</sup>はジンコンにより青色または緑青色となり、EDTAによりいんべいされないまた<sup>6)</sup>Hg<sup>++</sup>はいんべいされて青色がきえる。これは定量の際の妨害イオンとなり、イオン交換樹脂やシアン化カリウム<sup>7)</sup>によって除去しているのがみられる。

(2) ジンコンはPHが低くなると、色調が橙赤色から赤紫色に変化する。また赤血塩や塩化第一スズで脱色することもわかった。

(3) 銅、亜鉛のジンコンキレートがPH9でブタノールで抽出されるが分離に時間がかかることも知り得た。

これらは今後詳しく検討してみたいと思っている。終りに外国の文献の調査に応じて下さった同仁薬化学研究所に御礼申し上げる。

#### 文 献

- 1) 日本分析化学会; 分析化学便覧, 丸善 396, 377 (1961)

- 2) E.B.Sandell; *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd.Ed, Interscience Publishers Inc.N.Y.941, (1959)
- 3), 5), 6) R. M. Rush, J. H. Yoe; *Anal. Chem.* 26. 1345 (1954)
- 4) 日本化学会; 化学便覧, 丸善, 1097 (1958)
- 7) J. A. Platte, V. M. Marcy; *Anal. Chem.* 31. 1226 (1959)

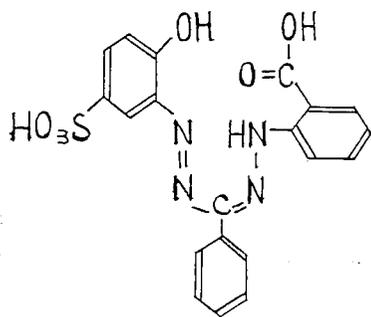


図1 Zinconの構造式

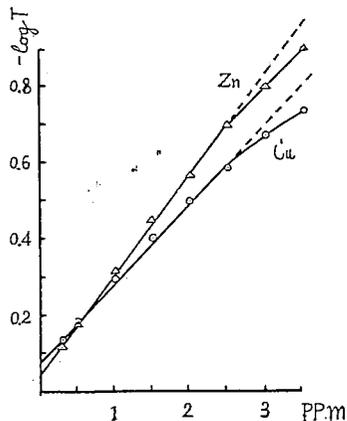


図2 CuおよびZnの換算線

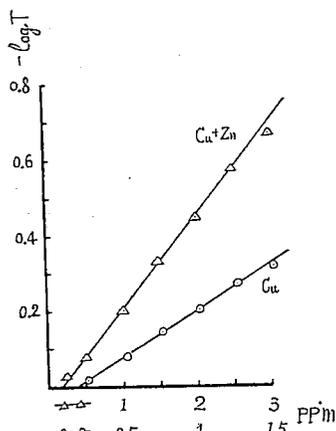


図3 Cu 1: Zn 1 混合の場合

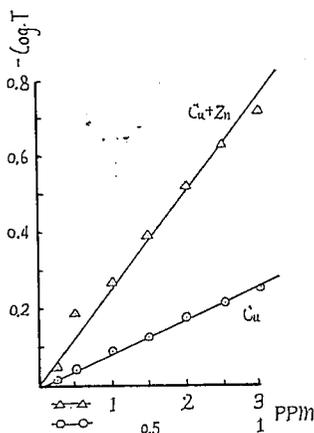


図4 Cu 1: Zn 2 混合の場合

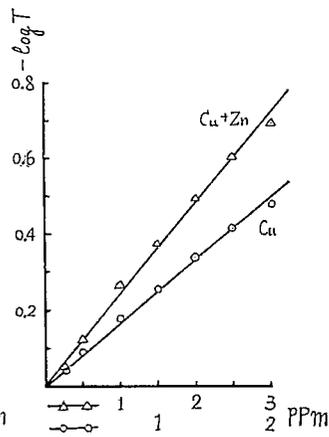


図5 Cu 2: Zn 1 混合の場合

表1

| PPm       | Cu     |        | Zn     |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           |        | +EDTA  |        | +EDTA  | 24hr後  |
| 0 (Blank) | 0.0334 | 0.0315 | 0.0410 | 0.0376 | 0.0372 |
| 0.5       | 0.1605 | 0.1593 | 0.1811 | 0.0381 | 0.0376 |
| 1         | 0.2882 | 0.2874 | 0.3279 | 0.0367 | 0.0376 |
| 2         | 0.4935 | 0.4908 | 0.6021 | 0.0381 | 0.0391 |

表 2

| ZnPPm \ ジンロン ml | 1              | 2              | 3              | 4              | 5              |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1<br>(pH)       | 0.3468<br>9.05 | 0.3507<br>9.10 | 0.3872<br>9.18 | 0.3809<br>9.10 | 0.3747<br>9.20 |
| 2<br>(pH)       | 0.6180<br>9.08 | 0.6536<br>9.05 | 0.6615<br>9.15 | 0.6737<br>9.18 | 0.6799<br>9.22 |

表 3

| ZnPPm \ 緩衝液 ml | 0.5            | 1              | 2              | 5              | 10             |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1<br>(pH)      | 0.3487<br>9.70 | 0.3439<br>9.42 | 0.3439<br>9.19 | 0.3439<br>9.06 | 0.3429<br>9.01 |
| 2<br>(pH)      | 0.6383<br>9.41 | 0.6517<br>9.41 | 0.6576<br>9.17 | 0.6517<br>9.05 | 0.6737<br>9.03 |

表 4

| Zn<br>PPm | 混合しない場合 |        |        | 混合した場合 |        |        |
|-----------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1         | 0.3595  | 0.3478 | 0.3468 | 0.3565 | 0.3536 | 0.3546 |
| 2         | 0.6383  | 0.6440 | 0.6435 | 0.6517 | 0.6421 | 0.6402 |