

Spectrophotometric Determination of Iron (III) with Methylxlenol Blue

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/22457

メチルキシレノールブルーによる 鉄(III)の吸光光度定量

上田 穰一*・井原良訓*・正井恵美子**・笠松裕子***

Spectrophotometric Determination of Iron (III) with Methylxlenol Blue

Joichi UEDA, Yoshinori IHARA, Emiko MASAI and Yûko KASAMATSU

Abstract

Spectrophotometric determination of iron(III) with methylxlenol blue (MXB) has been studied. Iron(III) reacts with MXB to form a water-soluble reddish-violet complex. The colored solution shows a nearly constant absorbance over the pH range from 1.1 to 1.3. The relation between the absorbance of the complex and the concentration of iron(III) is linear over the range of 5~50 $\mu\text{g Fe}/25\text{ml}$ at 580 nm, and the sensitivity for $\log(I_0/I)=0.001$ is 0.004 $\mu\text{g Fe}/\text{cm}^2$ at concentration of 30 $\mu\text{g Fe}/25\text{ml}$. The reproducibility of the method, expressed by the relative standard deviation of absorbances which were obtained from five repeat determinations, were 0.65%.

The presence of twenty-eight diverse ions such as alkali metals, alkaline earth metals, zinc, cadmium, mercury(II), yttrium, cerium, chromium(III), manganese(II), cobalt and nickel does not interfere with the determination. Gallium, bismuth(III), scandium, zirconium and vanadium(V), however, interfere seriously. The standard procedure for the determination is as follows.

A sample solution containing 5 to 50 μg of iron(III) is taken into a 25ml volumetric flask. Then, 2 ml of 0.05% MXB solution and 10 ml of buffer solution of 0.2 mol/l sodium acetate-0.2 N hydrochloric acid are added. After making up the volume to 25 ml (the final pH 1.2) and allowing it to stand for 20 min., the absorbance is measured at 580 nm against the reagent blank.

緒 言

メチルキシレノールブルー (以下MXBと略記する) はキシレノールオレンジ (以下XOと

略記する) とメチルチモールブルー (以下MTBと略記する) に類似した構造をもつ化合物で、種々の金属イオンと反応して水溶性錯体を生成し、これまで、水銀(II)¹⁾、ビスマス(III)^{2,3)}、セ

昭和56年4月30日受理

* 金沢大学教育学部化学教室

** 福井市四十谷町

*** 池田小学校：大阪府寝屋川市池田町

リウム(III)⁴⁾、鉄(III)⁵⁾、トリウム³⁾、ジルコニウム⁶⁾などの光度定量試薬として使用されている。著者らも、さきに本試薬によるカルシウム⁷⁾、ジルコニウム⁸⁾、ガリウム⁹⁾、ランタノイド¹⁰⁾、スカンジウム¹¹⁾、イットリウム¹¹⁾、カドミウム¹²⁾、アルミニウム¹³⁾、ベリリウム¹³⁾、パラジウム¹⁴⁾の光度定量法を報告したが、今回は鉄(III)の定量法について検討を行なった。MXBを用いる鉄(III)の光度定量法に関しては、これまで出口ら⁵⁾によって検討されており、鉄(III)がMXBとpH1.4~1.5で青色の水溶性錯体を生成し、Beerの法則には610nmにおいて5~40 μ g/25mlの範囲でしたがうことなどが報告されている。一方、著者らは精製したMXBを用いて、鉄(III)とMXBとの呈色反応を詳細に検討したところ、発色に最適のpH範囲は1.1~1.3であり、また生成する錯体も赤紫色であることなど市販品をそのまま用いた場合⁵⁾とは異なった結果を得、かつ既報⁵⁾に比べ分析感度がほぼ1.3倍に増大し、さらに等吸収点の580nmで測定を行なうことにより、Beerの法則にしたがう鉄(III)の濃度範囲も5~50 μ g/25mlと拡大され、精製したMXBを用いることにより、定量法が改良されうることを見出した。以下、その詳細な検討結果を報告する。

I 試薬および装置

1 試薬

鉄(III)標準溶液：特級硝酸第2鉄を少量の硝酸に溶かし、水で希釈して、鉄(III)量約1mg/mlの溶液を調製した。濃度はXOを指示薬とするEDTA-トリウム逆滴定法によって正確に決定し、この溶液を適当にうすめて使用した。

MXB溶液：市販のMXBをセルロースカラムを用いて精製し、その50mgを水に溶かして100mlにした。

緩衝溶液：0.2N塩酸溶液と0.2mol/l酢酸ナトリウム溶液を適当に混合して、pH0.5~2.0の緩衝溶液を調製した。

その他の試薬：すべて特級品を用いた。

2 装置

吸光度の測定：日立-Perkin Elmer139型分光光度計(光路長10mmのガラスセル)を使用した。

pHの測定：日立一堀場製M-5型pHメーターを使用した。

II 定量操作

5~50 μ gまでの鉄(III)を含む試料溶液を25mlメスフラスコにとり、0.05%MXB溶液2ml、0.2mol/l酢酸ナトリウム-0.2N塩酸緩衝溶液10mlを加え、蒸留水で標線まで希釈する(最終pH:1.2)。ついで、約20分間放置し鉄(III)錯体を完全に発色させたのち、別に同様の操作で得られた鉄(III)だけを含まない溶液を対照液として波長580nmで吸光度を測定する。

III 実験結果

1 錯体の吸収曲線

鉄(III)30 μ gをとり、IIの定量操作にしたがって発色させ、試薬ブランクを対照液とし、波長490~690nmの範囲で吸光度を測定した。なお、試薬ブランクの吸光度は水を対照液として同様に測定した。結果をFig. 1に示す。

Fig. 1より、鉄(III)30 μ gに対し、0.05%MXB溶液2mlの添加では、590~595nm付近に吸収極大波長が存在するのがわかる。なお、図には示さなかったが、0.05%MXBの添加量を2mlより増加すると吸光度の減少をともないながら極大波長は短波長側にシフトし、また、0.05%MXBの添加量を2mlより少なくすると吸収極大波長は吸光度の増加をともないながら長波長側にシフトするのが認められ、MXBの添加量が1~5mlの範囲内において、580nm付近に等吸収点が認められた。本法ではMXB自身の吸収が比較的少なく、かつMXBの添加量により吸光度に変化のうけない580nmの等吸収点を測定波長とした。

2 pHの影響

鉄(III)-MXB錯体の580nmにおける吸光

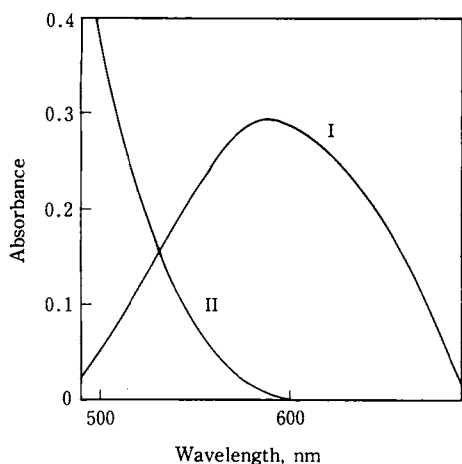


Fig. 1 Absorption curves

Fe(III) : $30\mu\text{g}/25\text{ml}$, 0.05% MXB : 2 ml, pH : 1.2

I : Fe(III) complex (against reagent blank)

II : Reagent blank (against water)

度とpHの関係を定量操作IIにしたがい、pH 0.8~2.0の範囲で調べた。なお、pHの調節には0.2mol/l酢酸ナトリウム-0.2N塩酸緩衝溶液を用いた。結果をFig. 2に示す。

鉄(III)錯体の吸光度はpH0.8~1.1まで急激に増加するが、pH1.1~1.3の範囲でほぼ一定最大値に到達し、pH1.3以上では次第に減少する。したがって、本法ではpH1.2を発色pHとした。

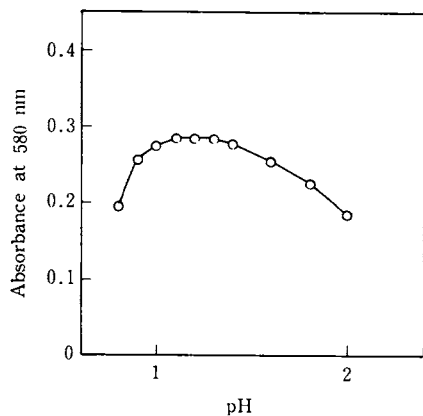


Fig. 2 Effect of pH

Fe(III) : $30\mu\text{g}/25\text{ml}$, 0.05% MXB : 2 ml

Reference : Reagent blank

3 試薬添加量の影響

鉄(III)錯体の生成に必要な試薬濃度を検討するため、MXB溶液の添加量を種々変化させ、IIの定量操作にしたがって吸光度を測定した。結果はFig. 3に示すように鉄(III) $30\mu\text{g}/25\text{ml}$ に対し0.05% MXB溶液 1 mlの添加で吸光度は最大値に到達し、これ以上すくなくとも5 mlまではほぼ一定値を示す。したがって、本法では2 ml添加することにした。

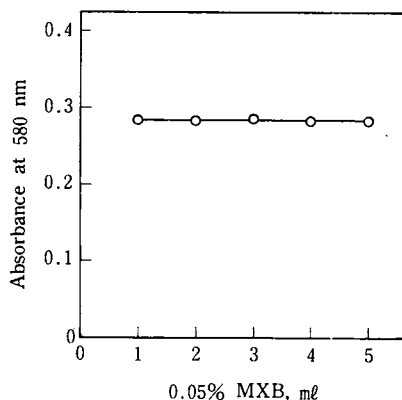


Fig. 3 Effect of a reagent concentration

Fe(III) : $30\mu\text{g}/25\text{ml}$, pH : 1.2

Reference : Reagent blank

4 呈色の安定性

錯体の呈色の安定性を検討するため、鉄(III)を $30\mu\text{g}$ とり、IIの定量操作にしたがって発色させ、波長580nmにおける吸光度の経時変化を測定した。結果はFig. 4に示すように、鉄(III)-MXB錯体の吸光度は徐々に増加し、溶液調製後、約15分で最大値に到達する。その後の呈色は安定であり、少なくとも2時間はほぼ一定の吸光度を示す。したがって、本法では溶液調製後20分間放置し、呈色の安定化を計ったのち、測定を行なった。

5 温度の影響

鉄(III)錯体の吸光度におよぼす温度の影響を15~90°Cの範囲で調べたところ、この範囲内では、吸光度にほとんど変化はみられなかった。したがって、本実験はすべて室温で行なった。

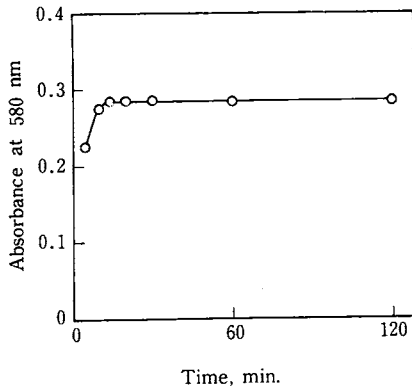


Fig. 4 Effect of time of standing
 Fe(III): $30\mu\text{g}/25\text{ml}$, 0.05% MXB : 2 ml, pH : 1.2
 Reference : Reagent blank

6 緩衝溶液の添加量の影響

0.2mol/l 酢酸ナトリウム-0.2N 塩酸緩衝溶液の添加量を5~15mlの範囲で変化させ、錯体の吸光度におよぼす影響を検討した。その結果、この範囲内の添加では錯体の吸光度に増減はなく、ほぼ一定値を示す。したがって、本法では緩衝能力を考慮して10ml添加し、溶液の最終pHを1.2に合わせることにした。

7 検量線

以上の結果に基づき、IIの定量操作にしたがって検量線を作製した。結果をFig. 5に示す。

鉄(III)量5~50 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ の範囲で直線性を示し、よくBeerの法則にしたがう。この場合、検量線から求めた吸光度0.001に対する感度は0.004 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、分析感度はこれまでの値⁵⁾のほぼ1.3倍である。なお、測定値の再現性も良好であり、5回のくり返し実験により求めた鉄(III)量30 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ の吸光度の相対標準偏差は0.65%であった。

8 共存イオンの影響

鉄(III)30 μg をとり各種のイオンをそれぞれ単独で共存させ、IIの定量操作にしたがって吸光度を測定した。ただし、他イオンの添加の限度を500 μg とした。結果はTable 1に示すように、アルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、

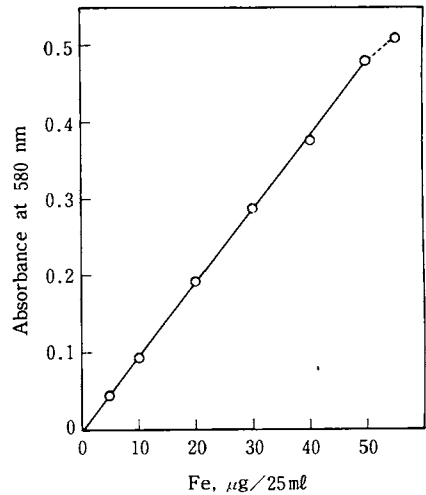


Fig. 5 Calibration curve
 0.05% MXB : 2 ml, pH : 1.2
 Reference : Reagent blank

カドミウム、水銀(II)、イットリウム、セリウム、ガドリニウム、クロム(III)、マンガン(II)、コバルト、ニッケル、ロジウム、白金(IV)など19種のイオンは500 μg すなわち鉄(III)の約16倍量共存しても妨害せず、また、アルミニウム、鉛は100 μg 、銅、モリブデン(VI)は30 μg 共存しても相対誤差5%以内で定量できる。一方、ガリウム、ビスマス(III)、スカンジウム、ジルコニウム、バナジウム(V)は本法を顕著に妨害する。また、陰イオンの影響については、フッ化物イオンは100 μg 、リン酸イオンは1 mg、硫酸イオン、酒石酸イオンおよびクエン酸イオンは10 mg共存しても本法を妨害しないことがわかった。

Table 1 Effect of diverse ions

Diverse ion	Amount added (μg)	Iron(III) found (μg)
—	—	30.0
Li ⁺	500	29.9
K ⁺	500	30.0
Be ²⁺	500	29.8
Mg ²⁺	500	29.9

Ca ²⁺	500	29.9
Sr ²⁺	500	30.0
Ba ²⁺	500	30.0
Al ³⁺	100	29.9
Ga ³⁺	20	33.2
Pb ²⁺	100	29.8
Bi ³⁺	30	34.8
Cu ²⁺	30	30.0
Zn ²⁺	500	30.1
Cd ²⁺	500	30.1
Hg ²⁺	500	30.0
Sc ³⁺	30	32.0
Y ³⁺	500	30.1
Ce ³⁺	500	30.2
Gd ³⁺	500	29.7
Zr ⁴⁺	30	34.5
V(V)	30	33.5
Cr ³⁺	500	29.0
Mo(VI)	30	29.4
Mn ²⁺	500	29.8
Co ²⁺	500	30.3
Ni ²⁺	500	30.2
Rh ³⁺	500	29.5
Pt(IV)	500	30.0
F ⁻	100	29.7
PO ₄ ³⁻	1,000	29.7
SO ₄ ²⁻	10,000	29.9
Tartrate	10,000	29.8
Citrate	10,000	29.7

参 考 文 献

- 1) 出口正一, 坂井紘治: メチルキシレノールブルーによる水銀(II)の比色定量. 分析化学, 19, 241 (1970).
- 2) 出口正一, 奥村逸男, 坂井紘治: メチルキシレノールブルーによるビスマスの比色定量. 分析化学, 19, 836 (1970).
- 3) 榎 健寿, 森 逸男, 山崎美紗子, 井上美智子: メチルキシレノールブルーを用いるビスマス(III)とトリウム(IV)の定量. 分析化学, 21, 31 (1972).
- 4) 森 逸男, 榎 健寿: メチルキシレノールブルーと塩化セチルピリジニウムによるセリウム(III)の吸光光度量. 薬誌, 90, 494(1970).
- 5) 出口正一, 山吹末広, 屋敷幹雄: メチルキシレノールブルーによるドロマイト中の鉄の吸光光度定量. 分析化学, 20, 891 (1971).
- 6) 出口正一, 国重忠男: メチルキシレノールブルーによるジルコニウムの吸光光度定量. 分析化学, 21, 392 (1972).
- 7) 北野 貢, 上田穰一: メチルキシレノールブルーによるカルシウムの吸光光度定量. 日本化学雑誌, 92, 168 (1971).
- 8) 上田穰一: メチルキシレノールブルーを用いるジルコニウムの吸光光度定量. 日化会誌, 1972, 584.
- 9) 上田穰一: メチルキシレノールブルーによるガリウムの吸光光度定量. 日化会誌, 1972, 1422.
- 10) 上田穰一: メチルキシレノールブルーによるランタノイドの吸光光度定量. 日化会誌, 1973, 724.
- 11) 上田穰一: メチルキシレノールブルーによるスカンジウムおよびイットリウムの吸光光度定量. 日化会誌, 1973, 1467.
- 12) 上田穰一: メチルキシレノールブルーによるカドミウムの吸光光度定量. 金沢大学教育学部紀要, 21, 69 (1972).
- 13) 上田穰一: メチルキシレノールブルーによるアルミニウムおよびベリリウムの吸光光度定量. 日化会誌, 1974, 273.
- 14) 上田穰一, 北谷外志雄: メチルキシレノールブルーによるパラジウムの吸光光度定量. 金沢大学教育学部紀要, 27, 9 (1978).

本研究の経費の一部は、昭和55年度文部省特定研究経費によった。記して謝意を表する。