

# Spectorophotometric Determination of Cadmium 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	<a href="http://hdl.handle.net/2297/22316">http://hdl.handle.net/2297/22316</a>

# メチルキシレノールブルーによるカドミウム の吸光度定量\*

上 田 稜 一

## 緒 言

メチルキシレノールブルー (3,3'-bis [N,N-dicarboxymethyl aminomethyl]-p-xylenol sulfonphthalein) (以下MXBと略記)はキシレノールオレンジ (XO) とメチルチモールブルー (MTB) の中間的な性質を示し、種々の金属のキレート滴定指示薬として使用することができる。また、これを光度定量試薬として水銀 (II)<sup>1)</sup>、ビスマス (III)<sup>2)3)</sup>、セリウム (III)<sup>4)</sup>、鉄 (III)<sup>5)</sup>、トリウム<sup>6)</sup>、ジルコニウム<sup>6)</sup> などに応用した報告がある。著者も、さきに本試薬によるカルシウム<sup>7)</sup>、ジルコニウム<sup>8)</sup>、ガリウム<sup>9)</sup> の光度定量法を報告したが、今回はカドミウムの定量法について検討を行なった。その結果、本試薬は中性付近でカドミウムと水溶性の安定な青色錯体を生成し、かつ定量感度も比較的高く、微量カドミウムの定量に適しているのを認めた。定量に適當な pH は 6.8~7.2 でモル吸光係数は  $1.74 \times 10^4$ 、吸光度 0.001 に対する感度は  $0.0064 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  である。なお、この分析感度は MXB と類似の化合物である XO (モル吸光係数  $1.8 \times 10^4$ )<sup>10)</sup> と大差ない。

21種の共存イオンについて検討した結果、多数のイオンが妨害することがわかった。しかしカドミウムは低濃度の塩酸により塩素錯イオンを生成するので比較的多数のイオンから容易にイオン交換分離することができる<sup>11)-13)</sup>。したがって、これらの方法を本法に併用すれば容易に他のイオンの妨害を除去することができる。

## I 装置および試薬

### 1 装 置

吸光度の測定には日立-Perkin Elmer 139型分光光電光度計を、吸収セルは光路長10mmのガラスセルを使用した。

pHの測定には日立-堀場製M-5型pHメーターを使用した。

### 2 試 薬

カドミウム標準溶液：特級硝酸カドミウムを水に溶かし、カドミウム量約1mg/mlの溶液をつくり、XO指示薬によるキレート滴定法でカドミウム濃度を正確に決定した。この溶液を適当にうすめて使用した。

MXB溶液：市販のMXBをセルローズカラムによって精製しその50mgを水に溶かして100mlにした。

緩衝溶液：1mol/lヘキサメチレンテトラミン溶液と1N塩酸溶液を混合し、所要のpHに調節した。

その他の試薬：すべて特級品を用いた。

## II 定 量 操 作

10~130 $\mu\text{g}$  までのカドミウムを含む試料溶液を25mlメスフラスコにとり、緩衝溶液5mlを加えてpH6.9に調節する。ついで、0.05%MXB溶液2mlを加えて全容を25mlとし、約10分間放置しカドミウム-MXB錯体を完全に発色させる。そののち、別に同様の操作で得られたカドミウムだけを含まない溶液を対照液として波長605nmで吸光度を測定する。

## III 実 験 結 果

### 1 錯体の吸収曲線

カドミウム50 $\mu\text{g}$ をとり、IIの定量操作にした

\* 昭和47年9月16日受理

がって発色させ、試薬ブランクを対照液とし、波長490~680nm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。

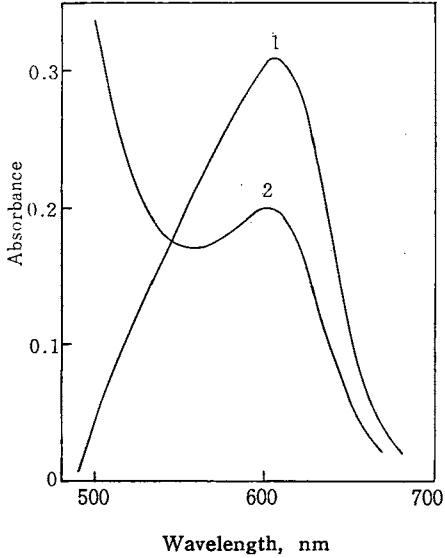


Fig. 1 Absorption spectra of cadmium-MXB complex and MXB at pH 6.9

- 1: Cadmium-MXB complex (against reagent blank)  
2: Reagent blank (against water)

Fig. 1 より、試薬ブランクを対照としたときの錯体の吸収極大波長は604~607nmに存在する。したがって、本法では605nmを測定波長として選定した。

## 2 pHの影響

カドミウム-MXB錯体の605nmにおける吸光度とpHの関係を定量操作IIにしたがいpH5.5~7.9の範囲で求めた。結果をFig. 2に示す。

カドミウム錯体の吸光度はpH5.5~6.8まで急激に増加するがpH6.8~7.2の範囲ではほぼ一定最大値に到達し、pH7.2以上では急激に減少する。したがって、本法ではpH6.9を測定pHとした。

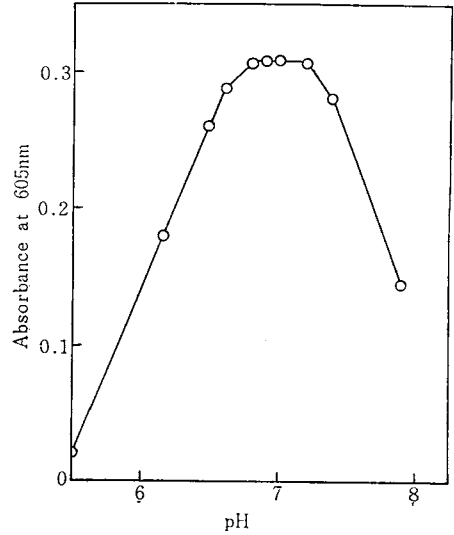


Fig. 2 Effect of pH

## 3 試薬添加量の影響

カドミウム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吸光度を測定した。結果をFig. 3に示す。

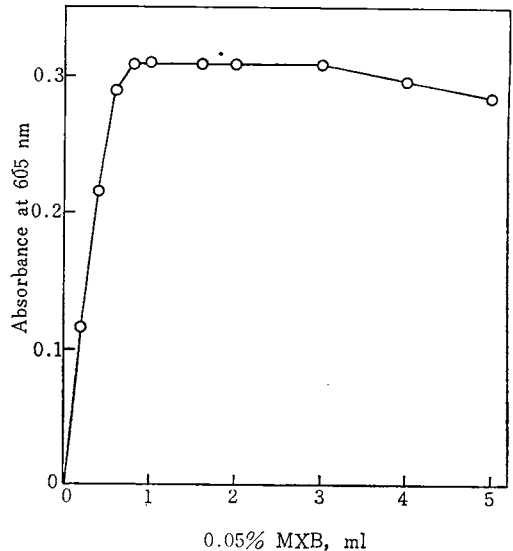


Fig. 3 Effect of the reagent concentration

カドミウム50μgに対し、0.05%MXB溶液0.8 mlまでの添加では吸光度の急激な増加がみら

れるが、0.8～3 ml までの添加でほぼ一定最大値を示す。しかし、3 ml 以上添加すると吸光度は次第に減少する。したがって本法では 2 ml 添加することにした。

4 呈色の安定性

錯体の呈色の安定性を検討するためカドミウム 50 μg をとり、II の定量操作にしたがって発色させ波長 605 nm 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、反応開始後 5 分以上、すくなくとも 2 時間まで一定の吸光度を示し、錯体は安定であった。したがって、発色後約 10 分間放置し吸光度の測定を行なった。

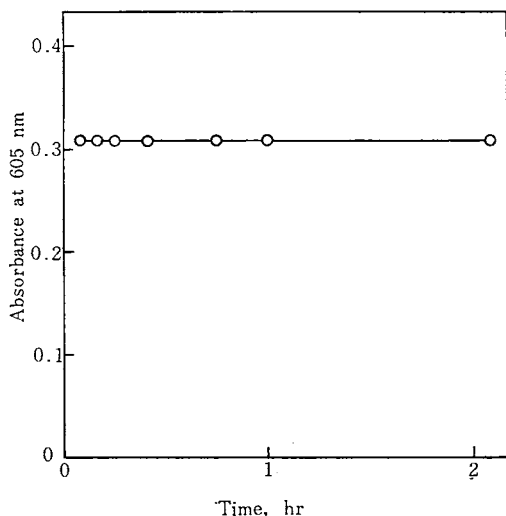


Fig. 4 Effect of time of standing

5 緩衝溶液の添加量の影響

1 mol/l ヘキサメチレンテトラミン-1 N 塩酸緩衝溶液の添加量を 2～10 ml の範囲で変化させ、吸光度におよぼす影響を検討した。結果は Fig. 5 に示すように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、緩衝能力を考慮して 5 ml 添加し、pH を 6.9 に合せることにした。

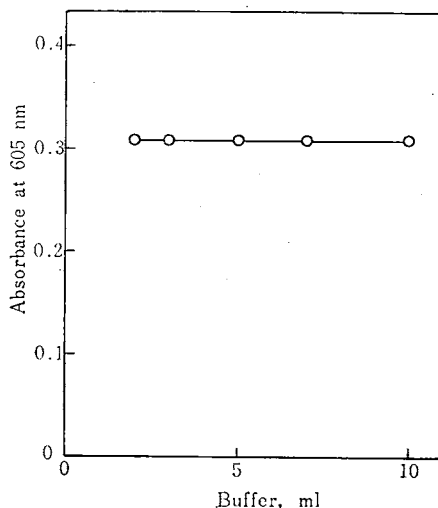


Fig. 5 Effect of the amount of buffer solution

6 検量線

以上の実験結果に基づき、II の定量操作にしたがって検量線を作製した。結果は Fig. 6 に示すようにカドミウム量 10～130 μg/25 ml の範囲で直線性を示し、よく Beer の法則にしたがう。

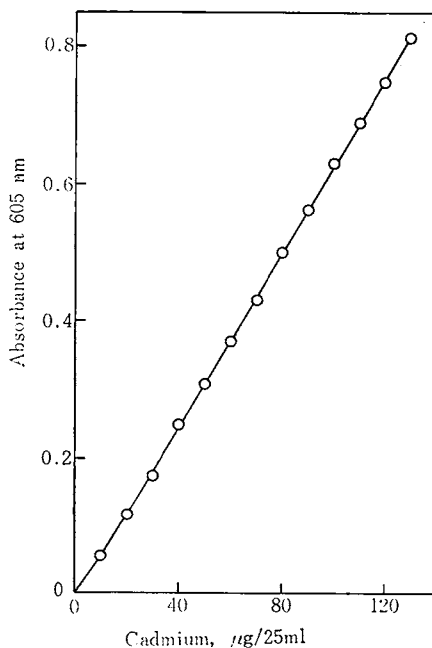


Fig. 6 Calibration curve

また、この場合のモル吸光係数は  $1.74 \times 10^4$ ,

吸光度0.001に対する感度は $0.0064 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ で分析感度は良好である。なお、5回のくり返し実験により求めたカドミウム量 $50 \mu\text{g}/25\text{ml}$ の吸光度の相対標準偏差は0.87%であった。

#### 7 共存イオンの影響

カドミウム  $50 \mu\text{g}$ につき、各種の共存イオンの影響をしらべた。ただし、共存量は $100 \mu\text{g}$ を限度とし、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。得られた結果を Table 1 に示す。

妨害イオンは多く、検討した21種の共存イオンのうち、ベリリウム、アルミニウム、ビスマス(III)、バナジウム(V)は負誤差を、マグネシウム、スズ(IV)、鉛、銅、亜鉛、水銀(II)、イットリウム、ランタン、マンガン(II)、鉄(III)、コバルト、ニッケルは正誤差を与え顕著に妨害する。

しかし、カドミウムは低濃度の塩酸により、塩素錯イオンを生成するので、比較的多数のイオンから容易にイオン交換分離することができる<sup>11)-13)</sup>。したがって、本法を実試料に適用する場合は、あらかじめこれらの方法によりカドミウムを他のイオンから分離しておけばよい。

Table 1 Effect of diverse ions

Diverse ion	Amount added ( $\mu\text{g}$ )	Cadmium found ( $\mu\text{g}$ )
—	—	50.0
Li <sup>+</sup>	100	50.0
K <sup>+</sup>	100	50.0
Be <sup>2+</sup>	100	0.0
Mg <sup>2+</sup>	100	69.0
Ca <sup>2+</sup>	50	51.3

Sr <sup>2+</sup>	100	50.0
Ba <sup>2+</sup>	100	50.9
Al <sup>3+</sup>	50	37.3
Sn <sup>4+</sup>	50	56.0
Pb <sup>2+</sup>	50	63.6
Bi <sup>3+</sup>	50	38.7
Cu <sup>2+</sup>	50	115.4
Zn <sup>2+</sup>	50	126.4
Hg <sup>2+</sup>	50	61.0
Y <sup>3+</sup>	50	115.4
La <sup>3+</sup>	50	100.0
V(V)	50	36.3
Mn <sup>2+</sup>	50	149.5
Fe <sup>3+</sup>	50	52.9
Co <sup>2+</sup>	50	115.4
Ni <sup>2+</sup>	50	139.2

#### 参考文献

- 1) 出口正一, 坂井絃治; 分析化学, **19**.241. (1970).
- 2) 出口正一, 奥村逸男, 坂井絃治; 分析化学, **19** 836. (1970).
- 3) 榎 健寿, 森 逸男, 山崎美紗子, 井上美智子; 分析化学, **21**.31. (1972).
- 4) 森 逸男, 榎 健寿; 薬誌, **90**.494. (1970).
- 5) 出口正一, 山吹末広, 屋敷幹雄; 分析化学, **20** 891. (1971).
- 6) 出口正一, 国重忠男; 分析化学, **21**.392. (1972).
- 7) 北野 真, 上田稷一; 日化, **92**.168. (1971).
- 8) 上田稷一; 日本化学会誌, **1972**.584.
- 9) 上田稷一; 日本化学会誌, **1972**.1422.
- 10) 小友 允; 分析化学, **21**.439. (1972).
- 11) 吉野諭吉, 小島益生; 分析化学, **4**.311. (1955).
- 12) 山辺武郎; “イオン交換樹脂”, 金原出版(1962). p. 104.
- 13) E. P. Shkrobot, L. M. Bakinovskaya; *Zav. Lab.*, **32**.1452. (1966); *Anal. Abstr.*, **15**.1341. (1968).

## Spectrophotometric Determination of Cadmium with Methylxyleneol Blue

Joichi UEDA

A method is described for spectrophotometric determination of cadmium with methylxyleneol blue (MXB).

Cadmium produces a water-soluble blue complex with MXB. The complex shows a definite absorption over the pH range from 6.8 to 7.2, and its maximum absorption lies at between 604 and 607nm. The absorbance of the complex obeys Beer's law over 0.4~5.2 $\mu$ g./ml of cadmium. The molar extinction coefficient of the complex and the sensitivity of the determination are  $1.74 \times 10^4$  and 0.0064 $\mu$ g.Cd/cm<sup>2</sup> for  $\log(I_0/I)=0.001$ , respectively. The standard procedure for the determination is as follows.

A sample solution containing 10 to 130 $\mu$ g of cadmium is taken into a 25 ml volumetric flask and pH is adjusted to 6.9 by adding 5 ml of buffer solution. Then, 2 ml of 0.05% MXB solution is added. After making up the volume to 25 ml and allowing it to stand for 10 min., an absorbance is measured at 605nm against a reagent blank.

The effect of twenty-one diverse ions was also investigated.