

サリチルアルデヒドエチレンジアミンによる鉄の光度定量

(有機試薬による比色分析の研究 第4報^{*})

大井 信 一

Photometric Determination of Microquantities of Iron (III)
with Salicylaldehydeethylenediamine.

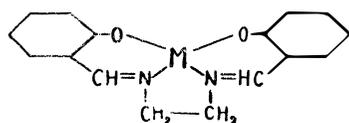
(Studies on the Colorimetric Analysis with Organic Reagents. IV.)

Nobuichi OI.

The well-known complexing reagent, Salicylaldehydeethylenediamine serves to form colored precipitate or Solution with iron (III). This iron (III) Complex is extractable employing such Organic solvents as Chloroform and Others. For this reason the microdetermination of iron is made more effective. In the present work, the several conditions in photometric determination of micrograms of iron with extraction method have been investigated.

I. 緒 言

サリチルアルデヒドとエチレンジアミン又はその他の脂肪族及芳香族ジアミン類との縮合物による金属キレート化合物〔I〕の合成並びに配位化学的研究は既に古く P.Pfeiffer, 妻木等によつて行われているが分析試薬として用いられた報告はない。本試薬は微量の金属イオン, 特に銅, 鉄, ニツ



〔I〕

ケルに対して沈澱又は呈色反応を呈し同じ官能基を有するサリチルアルデヒド²⁾, サリチルアルドキシム³⁾, スルフォサリチル酸等と同様に鋭敏であり且、キレートの安定度も大きく然もこれら同族体による金属キレートが有機溶媒に溶けにくいのに反して、本試薬による沈澱若しくは呈色はクロロフォルムその他の有機溶媒に容易に抽出され妨害元素の影響を最少に喰止め且感度をあげうる利点がある。この点については G.Beck⁵⁾が同種の試薬であるチオサリチルアルデヒドエチレンジアミンと多数の金属イオンとの有機溶媒による定性的抽出試験を行つた報告があるが撰択性が乏しく試薬の合成が面倒等の難点がある。本試薬の合成は容易であり純品を得やすく、且つ空気酸化をうけにくく長期保存しても安定である。本試薬による鉄(III)のキレートはかなり広いPH範囲に於て生じ酸性側にては赤紫色、中性乃至アルカリ性側にて橙色の沈澱又は呈色を生じ、クロロフォルムその他の有機溶媒に容易に抽出されるので鉄の微量を吸光光度法により定量することが出来る。

II. 試薬及測定装置

(1) 第二鉄標準溶液

市販特級鉄明礬 0.4318g を秤取し 1N 硫酸 50ml に溶解し水で 500ml に稀釈し 100 γ /ml の溶液となし使用にあたり適宜稀釈して用いた。

(2) サリチルアルデヒドエチレンジアミン1% NaOH 溶液

市販のサリチルアルデヒド 5g をアルコール 10ml に溶解し、市販の 80%エチレンジアミン 1.5g を加え(モル比で 2:1) 加温反応せしめ冷却すると黄色鱗片状のシッフ塩基を生ずる。これをアル

コールから再結しその 1g をとり NaOH10%溶液 10ml に溶解し 100ml に希釈して使用した。長期間の保存にたえる。

(3) 5%酒石酸ナトリウム溶液

試薬特級品 25g を 500ml の水にとかす。

(4) 緩衝溶液

塩酸-酢酸ナトリウム及塩化アンモニウム-アンモニア水緩衝溶液を使用した。塩酸、アンモニア水は夫々蒸溜して用いた。又全操作中の蒸溜水はすべて再蒸溜水を用いた。

(5) 有機溶媒

クロロフォルムは特級品その他は一級品を蒸溜又はそのまま用いた。

測定装置

コタキ製 Sp-G1 型可視部分光光度計にて吸光度を測定した。液槽は巾 1cm のものを使用。PH 測定には柳本製ガラス電極 PH メーターを使用した。

Ⅲ. 実 験

実験操作

容量 100ml の分液漏斗に試料溶液を採取し、酒石酸溶液 1ml 試薬サリチルアルデヒドエチレンジアミン溶液 1ml 緩衝溶液 10ml を添加し、クロロフォルム 5ml を加えて約 1 分間激しく振盪し二層に分離した後、クロロフォルム層を分液し 1cm セルに入れてその吸光度を、同時同様に抽出した空試験溶液を対照として測定する。抽出比色定量に必要な諸条件を以下検討した。

(1) 吸収曲線

実験操作に従つて鉄-試薬キレートは容易にクロロフォルムその他の有機溶媒に抽出されるがその呈色は抽出時の PH によつて異なる。即ち PH 5 附近を境として、それ以下では赤紫色を呈するが 6 以上では橙黄色である。鉄 10 γ をクロロフォルム 5ml を以て抽出した場合の PH 3.6 と 8.2 の場合の吸収曲線を夫々第 1 図の曲線 (I) 及 (II) に示した。PH 3.6 の場合はその吸収の最大は 495m μ にあり PH 8.2 の場合は 465~470m μ にある。PH 5 附近においてはその中間色を呈するものと思はれる。両曲線とも 400m μ 以下に更に大きな吸収を示しているが後述の如く試薬の吸収の影響を強くうけるので採らない事とした。

次に試薬のみの吸収を検討した。吸収はやはり PH によつて影響をうける。鉄のみを含まない上述の如き組成の溶液を同様にクロロフォルムに抽出したものを溶媒クロロフォルムを対照として測定した吸収曲線を第 III, IV, V 曲線にて示した。その吸収の最大は 400m μ 以下の紫外部にあるが可視部にもその吸収がみられる。即ち中性附近で抽出した場合(曲線 III)と PH 9 以上で抽出した場合(曲線 IV)とはほぼ同形の吸収曲線を示すが後者の場合はやや吸収が小さく且短波長側へずれている。PH 4 以下の酸性側では明かに試薬が分解をうけその為吸収の形も変つている。(曲線 V)。然し何れもその吸収の最大は 350m μ 附近にあり前二者は 400m μ までにはかなりの吸収を示している。従つて鉄の吸収最大として 350m μ 附近を採用すると大きく試薬の影響をうけて誤差はまぬがれない。495m μ , 470m μ 附近の吸収を用いればほとんど試薬の影響は無視してもよいので誤差も非常に小さくなる。以上の理由から鉄の吸光度測定の為の波長は

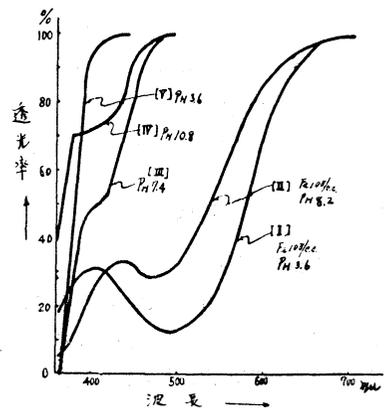


図-1

495 μ 若しくは 470 μ と決定した。

(2) P_H の影響

次に抽出時の P_H の影響を検討した。実験操作に従つて種々の P_H 溶液を添加した後抽出しその抽出液の吸光度を空試験液を対照として測定した。鉄試料 5 γ を採取し抽出した場合の 470 μ 及 495 μ の二つの波長で測定した結果が第二図 (I) 及 (II) である。かなり広い P_H 範囲にわたつて抽出されるが P_H 5 附近を境としてそれ以下では 495 μ の吸光度が大きく 5 以上では 470 μ の吸光度が大きくなる。それは (I) の吸光曲線の変化によるものである。P_H 5 附近にてはこれら二つの混合色を呈する。酸性側抽出の方がアルカリ性側抽出の場合より吸光度は大きい。問題は酸性側における試薬分解の影響であるが P_H 2 以上ではその吸光度は一定値を示している。即ち明かに過剰試薬の分解を生ずる様な P_H においても一度生成した鉄キレートは酸に対して強い抵抗を示して安定であることがわかる。試薬の影響を出来るだけのぞく為にはキレート自身は安定で過剰に存在する試薬は分解を受ける様な P_H を選定すれば未知試料に対して試薬の影響を心配せずに充分添加できるわけである。以上の理由から P_H を 3~4 附近に選定し且つ吸光度測定波長を 495 μ と決定した。尚 P_H の調節は最後に行うのがよい。

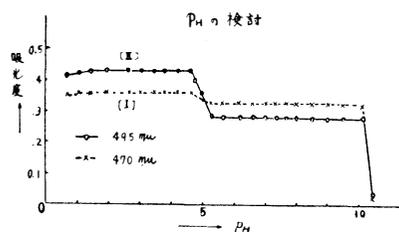


図-2

(3) 加熱及放置時間

温浴上で加熱し冷却して後抽出した場合と室温で直ちに抽出した場合と吸光度の差異は認めなかつた。又抽出液の安定度をみる為 6hs 迄放置した場合の各時間の吸光度を測定したが変化はなかつた。従つて室温で直ちに抽出を行い測定することとした。

(4) 抽出溶媒の比較

抽出に適する有機溶媒を選定するため幾つかの有機溶媒について同一条件でその抽出能をその吸光度を比較することによつて検討した。実験操作は前述の如くし鉄 5 γ を用いて有機溶媒各 5ml を以て 1 回抽出しその空試験値を対照として吸光度を測定した結果を第 1 表に示した。クロロフォルムの吸光度が最大であつた。又クロロフォルム 5ml で 1 回抽出だけで充分であつた。

表-1 溶剤抽出能の比較

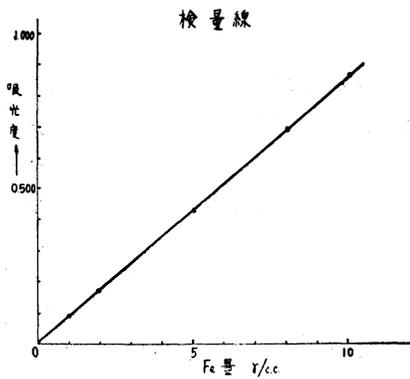
| 溶 剤 | 吸 光 度 | 分子吸光係数 |
|---------|-------|--------|
| クロロフォルム | 0.430 | 4709 |
| ベ ン ゼ ン | 0.255 | 2793 |
| ト ル エ ン | 0.227 | 2486 |
| イソアミール | 0.095 | 1041 |
| アルコール | 0.090 | 987 |
| キシレン | 0.090 | 987 |
| 二硫化炭素 | 0.065 | 912 |
| 四塩化炭素 | 0.050 | 548 |

(5) 検 量 線

以上検討した結果分析法として次の如く決定した。容量 100ml の分液漏斗に試料溶液を採取し酒石酸塩 (5%) 溶液 1ml, サリチルアルデヒドエチレンジアミン溶液を添加し P_H 溶液を加えるか又は P_H 調節を行つて P_H 3~4 に規制しクロロフォルム 5ml を加えて約 1 分間激しく振盪し二層に分かれるのを待つてクロロフォルム層を抜きとり巾 1cm の液槽を用い 495 μ の波長で空試験液を対照としてその吸光度を測定する。以上の方法により鉄採取量を種々に変えて検量線を作製した。第 III 図に示す。鉄 0~1

0 γ の範囲において Beer の法則に適合する直線関係を示している。定量限界を透光率 95% と仮定すれば鉄 0.5 γ /ml 迄が標準偏差 2% 以下で定量可能である。

(6) 妨害塩類及イオン



図—3

E.D.T.A の存在ではこの反応は行はれない。 F^- , CN^- , も妨害する。その他の塩類は多量でない限り妨害しない。金属イオンとしては Ni^{++} , Mn^{++} , V^{+5} , UO_2^{++} , Co^{++} , Cd^{++} , Zn^{++} 等は同様に本試薬と反応し中性付近では微量存在しても妨害するが P_H 3~4 ではほとんど影響はない。(500倍量迄)。但し Cu^{++} は微量でも妨害する。

IV. 要 約

サリチルアルデヒドエチレンジアミンを用いて微量の鉄の有機溶媒抽出法による光度定量を行った。

(1) 鉄キレートのカロフォルム抽出液の吸収は P_H 5 を境としてそれ以下では $495m\mu$ それ以上では $470m\mu$ 附近に最大吸収をもつが $495m\mu$ を採用した。

(2) 抽出時の P_H は感度及試薬の影響の除去, 妨害イオンの除去等の点から 3~4 にした。

(3) 抽出に用いる有機溶媒はカロフォルムが最良で 5ml を用いて 1 回の抽出で完全であつた。

(4) 本法にては鉄 0~10 γ /ml. の範囲で検量線は直線関係を示し 0.5 γ /ml. の鉄が誤差 2% 以下で定量できる。

(5) 妨害イオンは Cu^{++} 及 F^- , CN^- , E.D.T.A 等である。

本研究に当り光度計の使用に御便宜を賜つた金属工学科森陳隆弘教授に深謝する。

(昭和32年4月 日本化学会第10年会講演)

文 献

※前報 日本化学雑誌 76, 413 (1955)

1) P. Pfeiffer. 妻木, Ann., 503, 84 (2933)

妻木徳一: 日化, 58, 1288 (1937); Bull. Chem. Soc. Japan, 13, 252 (1938)

2) F. R. Duke; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 750 (1944)

F. Feigl; Tüpfelreaktion; 3Auf. 281.

3) Feigl. F., "Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions." (1949)

石橋, 岸, 日化, 55, (1934), 1060; 1065.

Howe, D.E. Mellon, M.G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 448 (1940)

4) Alten, F. Weiland, W., Hille, E., Z. anorg. u. allgem. Chem., 215, 81 (1933).

5) G. Beck; Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta 33, 188 (1947)