

a red iron(III)-XO complex was faded. By the addition of hydrogen peroxide to this solution, the iron(III)-XO complex was formed again. From the difference of the absorbance of the both solutions, iron was determined. The procedure is as follows: To the sample solution in a test tube, add 1.0 ml of 2.5 M hydrochloric acid and 5.0 ml of 0.2% XO solution. Dilute to 25 ml with water. After heat for 25 min in a boiling water bath and cool to room temperature. Transfer an aliquot of the solution into a cell to use as a reference solution. To the remainder of the solution in the test tube, add 0.1 ml of 30% hydrogen peroxide, and measure the absorbance of this solution at 535 nm against the reference solution. The slope of the calibration curves obtained was decreased in the presence of copper and large amounts of nickel and zinc. In this case, therefore, the amount of iron was obtained by the standard addition method. The other cations did not interfere, but titanium interfered seriously. The precision for the determination of (0.12~1.2) ppm of iron was found to be (0.6~8)% as the relative error and (0.7~8)% as the coefficient of variation.

(Received Oct. 26, 1978)

Keywords

Iron

Spectrophotometry

Xylenol Orange

細管式等速電気泳動法による EDTA 錯体の泳動挙動

吉田仁志[®], 糠塚いそし, 藝目清一郎*

(1978年8月4日受理)

1 緒言

細管式等速電気泳動法は、高分解能、高感度の点と定量も可能であることから近年注目され、その利用も多い。しかし、これまでの主要な対象はアミノ酸やペプチドなどの有機物であり、無機物ではハロゲン化物イオンや単純な金属イオンなどに限られ、金属錯体への応用例はほとんどみられない¹⁾。

著者らは、この方法の金属錯体の分離定量法としての有用性を知ることがを目的として、幾つかの実験を行っ

* 北海道大学理学部化学科：北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

た。すなわち数種の金属-EDTA 錯体を選び、その安定度定数、リーディング液の pH、リーディング液中のカウンターイオンなどがこれら錯体の泳動挙動に与える影響について検討した。又、それらの相互分離の可能性などについても検討した。

その結果、II 価金属の EDTA 錯体よりも III 価金属の EDTA 錯体のほうが移動度が小さいことが示された。又、EDTA 錯体の泳動挙動は中心金属とカウンターイオンとの錯形成に大きく影響されるが、この効果を利用して分離能を高めることができた。更に、移動度と分子量の関係も IIB 族元素の錯体につき良い直線性が認められた。

2 装置及び試薬

装置は島津細管式等速電気泳動分析装置 IP-1B 型を使用した。泳動管 (PTFE 製) は内径 0.5 mm, 長さ 20 cm であり、泳動電流は 75 μ A, 恒温槽は 20°C に設定した。

リーディング液とターミナル液の組成を Table 1 に示す。

各種 EDTA 錯体は同仁化学研究所製のものから 0.01 M 水溶液を調製し、マイクロシリンジで、実験条件に応じて (1~9) μ l を注入した。

Table 1 Electrolyte systems

	Leading electrolyte	Terminating electrolyte
I	Histidine-HCl (0.01M) pH4.2	Glutamic acid (0.01M)
II	Histidine-HCl (0.01M), Histidine	Glutamic acid (0.01M)
III	Histidine-HCl (0.01M), Histidine (0.01M)	Glutamic acid (0.01M)
III'	Histidine-HCl (0.01M), Histidine (0.01M)	TES† (0.01M), Histidine
IV	Histidine-HCl (0.01M), Histidine (0.07M)	Glutamic acid (0.01M)
IV'	Histidine-HCl (0.01M), Histidine (0.07M)	TES (0.01M), Histidine
IV''	HCl (0.01M), Tris†† (ca. 0.01M)	Glutamic acid (0.01M)
V	HCl (0.01M), Tris (0.015M)	Glutamic acid (0.01M), Tris, Ba(OH) ₂
VI	HCl (0.01M), Tris (0.05M)	Glutamic acid (0.01M), Tris, Ba(OH) ₂

† N-Tris(hydroxymethyl) methyl-2-aminoethanesulfonic acid;

†† 2-Amino-1,3-dihydroxy-2-hydroxymethylpropane

3 実験結果と考察

3.1 EDTA 錯体の電位こう配値に及ぼす pH の影響

リーディング液の pH を変化させたときの各種 EDTA 錯体の泳動挙動を Fig. 1 及び Table 2 に示す。なお、Fig. 1 では縦軸にはリーディングイオンの電位こう配値と試料の電位こう配値の比, PR 値 (potential gradient ratio value) をとった。この値は両者の

移動度の比の逆数に相当する²⁾。

実験した II 価金属の錯体の中では水銀(II)-EDTA の PR 値が最も小さいが、その他の II 価金属錯体の PR 値には大きな差はない。

III 価金属の EDTA 錯体の PR 値は II 価金属錯体に比べ小さい。Table 3 に電解質系 III' 及び IV' を用いたときの鉄(III)、ビスマス(III) 及びランタン(III) の EDTA 錯体の PR 値を示す。なお、この際グルタミン酸ではその移動度が大きく、ターミナルイオンとして用いることができないので、電解質系 III' 及び IV' ではターミナルイオンとして別種のものを用いた。

アルカリ土類金属の EDTA 錯体のように、その安定度定数が小さいものでは、pH の降下とともにイソタコフログラム上に錯体による電位こう配値の外に、解離した EDTA による電位こう配値がみられた。又、マグネシウム(II)-EDTA とストロンチウム(II)-EDTA は pH 5 において、バリウム(II)-EDTA では pH 6 において試料の PR 値と EDTA のそれとがほぼ一致した。これらの pH 以下では錯体がほぼ完全に解離し、

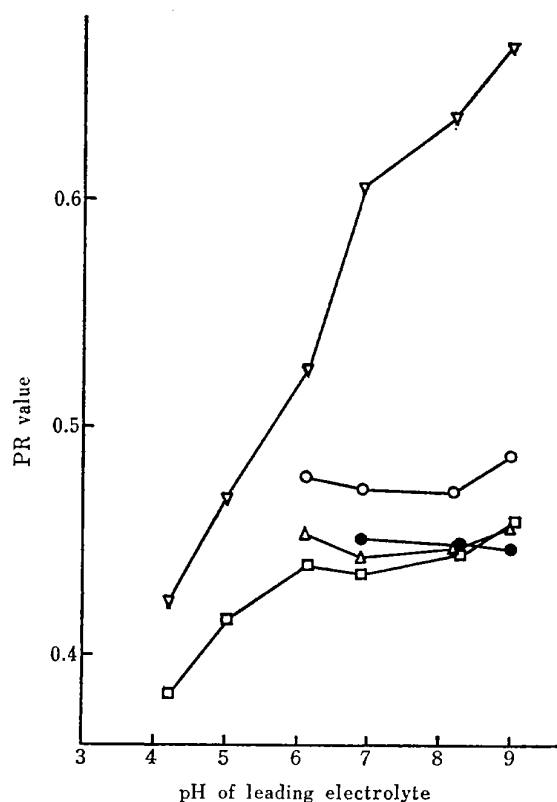


Fig. 1 PR value vs. pH curves of EDTA-complex of IIA elements

—▽— EDTA; —○— Mg(II)-EDTA; —□— Ca(II)-EDTA; —△— Sr(II)-EDTA; —●— Ba(II)-EDTA; Electrolyte system: I, II, III, IV, V, VI in Table 1; PR value=Potential gradient of leading ion/Potential gradient of sample ion

EDTA がゾーンを形成しているものと考えられる³⁾。

鉛(II)-EDTA ではその安定度定数が大きいので泳動中の解離は考えられないが、pH 5 以下で錯体の PR 値が EDTA の値とほぼ一致した (Table 2)。

Table 2 PR values of M(II)-EDTA complexes

Electrolyte system	I	II	III	IV	IV''	V	VI
pH	4.2	5.0	6.1	6.9	6.9	8.2	9.0
Mn(II)-EDTA	0.40	0.45	0.46	0.45	0.47	0.47	0.48
Co(II)-EDTA	0.41	0.44	0.47	0.43	0.49	0.49	0.51
Ni(II)-EDTA	0.43	0.46	0.45	0.40	0.49	0.49	0.50
Cu(II)-EDTA	0.43	0.46	0.45	0.40	0.51	0.49	0.50
Zn(II)-EDTA	0.43	0.48	0.46	0.42	0.49	0.49	0.51
Cd(II)-EDTA	0.42	0.43	0.42	0.39	0.47	0.47	0.45
Hg(II)-EDTA	0.33	0.35	0.32	0.37	0.40	0.40	0.42
Pb(II)-EDTA	0.45	0.47	0.48	0.49	0.49	0.49	0.51
EDTA	0.42	0.47	0.53	0.61	0.62	0.64	0.67

Table 3 PR values of M(III)-EDTA complexes

Electrolyte system	III'	IV'
pH	6.1	6.9
Bi(III)-EDTA	0.20	0.24
Fe(III)-EDTA	0.23	0.27
La(III)-EDTA	0.22	0.21

3.2 カウンターイオンとの錯形成の影響

EDTA 錯体の中心金属がリーディング液中のカウンターイオンと錯形成能を持つときは、EDTA 錯体の移動度が小さくなると考えられる。Table 2 には、pH 6.9 でカウンターイオンとしてヒスタジンをを用いたとき (電解質系 IV) の PR 値と Tris を用いたとき (電解質系 IV'') の PR 値の両方を比較のために載せた。鉛(II)の錯体を除く他の錯体ではヒスタジンをを用いた際の PR 値がかなり減少している。更に、ヒスタジンとの相互作用が大きいものほど PR 値が減少する傾向があり、ヒスタジンと EDTA 錯体の中心金属との相互作用の影響が明白に示されている。又、このことは Tris を用いた条件ではそれぞれの錯体の PR 値は非常に接近しているが、ヒスタジンをを用いることで各錯体の PR 値の差を拡大しうることを示すものである。

3.3 EDTA 錯体の相互分離

III 価金属の EDTA 錯体と II 価金属の EDTA 錯体の分離は容易である。しかしながら、II 価金属の EDTA 錯体の移動度は相互に接近しており、それらの相互分離は困難である。このような場合には、上述したようにカウンターイオンとの相互作用を積極的に利用することで移動度を調節することにより、分離能を高

めることができる。例えば Table 2 に示すように、カウンターイオンとして Tris を用いた条件 (電解質系 IV''), すなわち、カウンターイオンと錯体の中心金属との相互作用が無視できる場合にはカドミウム(II)と鉛(II)の EDTA 錯体の PR 値は非常に接近しており、それらの分離は困難である。しかし、カウンターイオンとしてヒスチジン (電解質系 IV 及び IV') を用いることにより両者の PR 値が拡大され、分離が可能となる。この際、ヒスチジンの等電点が 7.59 であるため、リーディング液の pH がこの付近以上ではヒスチジンをカウンターイオンとして用いることができない。又、リーディング液の pH が低くなると EDTA 錯体への効果が低下し、pH 7 付近が最もヒスチジンの効果が現れる。

このようにしてランタン(III)、カドミウム(II)及び鉛(II)の EDTA 錯体の 3 成分系を分離した例を Fig. 2 に示す。なお、0.1% Triton X-100 のリーディング液への添加が分解能の向上に有効であった。

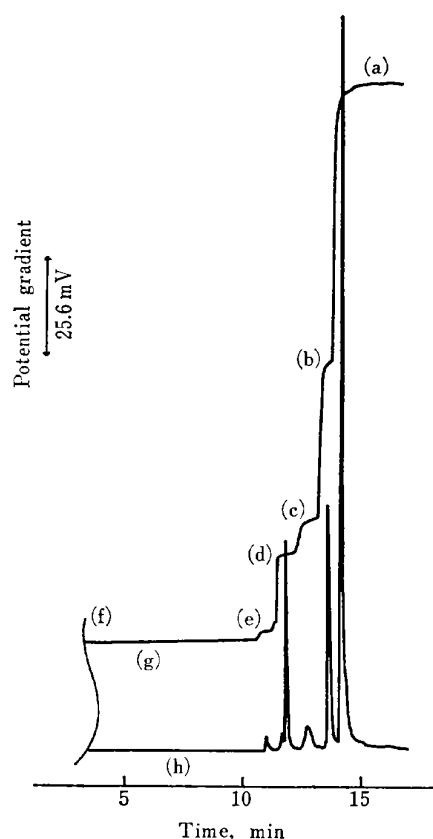


Fig. 2 Isotachopherogram of EDTA complexes

(a) TES; (b) La(III)-EDTA; (c) Cd(II)-EDTA; (d) Pb(II)-EDTA; (e) Impurity; (f) Cl⁻; (g) PG; (h) Differential PG; Electrolyte system: IV' (0.1% Triton X-100 was added to leading electrolyte) in Table 1; Samples—La(III)-EDTA(0.01M): Cd(II)-EDTA(0.01M): Pb(II)-EDTA(0.01M)=1:1:1, 6 μ l

3.4 EDTA 錯体の分子量と移動度の関係

Table 1 の電解質系 VI を用いた際における錯体の分子量の平方根の逆数と PR 値の関係を Fig. 3 に示す。移動度が分子量の平方根に逆比例することはよく知られているが⁴⁾, PR 値を移動度の指標とすることにより、一部を除き良い直線関係が得られた。

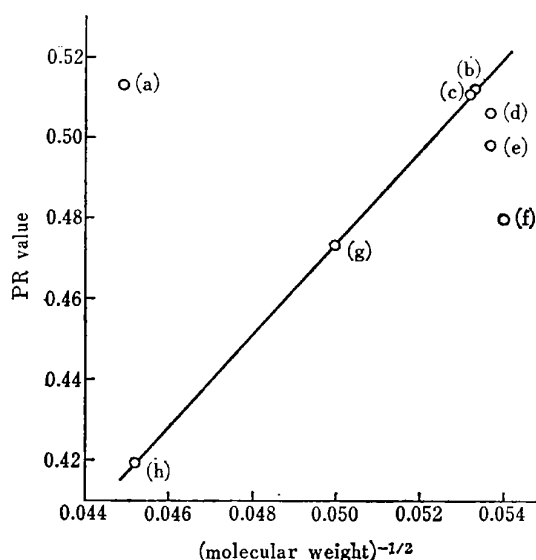


Fig. 3 Relation between PR value and molecular weight

(a) Pb(II)-EDTA; (b) Cu(II)-EDTA; (c) Zn(II)-EDTA; (d) Co(II)-EDTA; (e) Ni(II)-EDTA; (f) Mn(II)-EDTA; (g) Cd(II)-EDTA; (h) Hg(II)-EDTA; Electrolyte system: VI in Table 1; Samples: 0.01M aq. solution, 3 μ l

マンガン(II)と鉛(II)の錯体は直線から外れている。特に鉛(II)の錯体では、検討した II 価金属錯体の中で分子量が最も大きいにもかかわらず、最も大きな移動度を持つという、極めて特徴的な挙動がみられたが、この原因については検討中である。

(1978年6月, 第38回分析
化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) F. M. Everaerts, M. Gevirts, F. E. P. Mikkers, Th. P. E. M. Verheggen: *J. Chromatogr.*, **119**, 129 (1976).
- 2) M. Deml, P. Bocek, J. Janak: *J. Chromatogr.*, **109**, 49 (1975).
- 3) Y. Kiso: *J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A-II*, **27**, 23 (1963).
- 4) 木曾義之: “ゾーン電気泳動”, p. 60 (1972), (南江堂).

☆

Behavior of some EDTA complexes on capillary tube isotachopheresis. Hitoshi YOSHIDA, Isoshi

NUKATSUKA and Seiichiro HIKIME (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Nishi 8, Kita 10, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

The results of the application of capillary tube isotachopheresis technique to some EDTA complexes are shown. The stability constant and the kind of counter ion affect to the PR values (Potential gradient of the leading ion/Potential gradient of the sample ion). Different kinds of electrolyte system were used depending on the pH values of the electrolyte. About (1~9) μ l of 0.01 M EDTA complex solution was introduced into the instrument. The migration current was stabilized at 75 μ A. The results obtained indicate that the PR values are mainly governed by the valency of the cations. PR values of the EDTA complexes of IIA elements, which have relatively small stability constants, approached to that of the free EDTA when the pH of the leading electrolyte was lowered. This fact might be due to the gradual dissociation of the complexes. When the counter ion in the leading electrolyte had the complexing ability with central metal of EDTA complexes, the PR values of the complexes decreased. The difference in the PR values of each EDTA complexes is increased by this effect, thereby the separation ability of this method is enhanced. Thus, the separation of bivalent and trivalent metal EDTA complexes were easily performed by this method. The linear relation between square root of molecular weights and PR values was obtained for EDTA complexes of IIB elements.

(Received Aug. 4, 1978)

Keywords

Capillary tube isotachopheresis
Counter ion
EDTA complex
Separation

1,3-ジフェニルグアニジニウム存在下 2-ブロモ-4,5-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウムによるガリウム(III)の溶媒抽出-吸光光度定量

若松 義信*

(1978年9月28日受理)

1 緒言

著者らは分析の感度上昇と選択性の向上の目的で第4級アンモニウム塩の存在下 2-ブロモ-4,5-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム (BDAS) を用いて、微量の金属の吸光光度定量法について検討してきた^{1)~4)}。BDAS は各種の金属イオンと反応して赤色の水溶性錯体を生成する。これらの錯体は金属-チロン⁵⁾あるいはアリザリンレッド S 錯体⁶⁾などと同様に 1,3-ジフェニルグアニジニウム (DPG) イオンの存在で、水に難溶性の会合錯体を生成してアルコール系の有機溶媒に抽出される。今回、ガリウム(III)-BDAS-DPG 会合錯体が 1-ブタノールに抽出され、ガリウム(III)の吸光光度定量に応用できることを認めた。又、抽出種の組成についても調べたので報告する。ガリウム(III)-BDAS 二元錯体の性質については Basargin ら⁷⁾によって検討されているが、その抽出、及び、それを利用したガリウムの定量法については報告が見当たらない。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

ガリウム(III)標準液は特級酸化ガリウムを塩酸に溶かし、ガリウム(III)について約 0.01M 溶液とした後キレート滴定法⁸⁾によって標定した。

BDAS 溶液は既報⁹⁾と同様のものを調製した。

DPG 溶液は特級 1,3-ジフェニルグアニジンを塩酸に溶かして調製した。

2.2 装置

吸光度の測定には日立 124 型分光光度計、吸収セルは光路長 10mm の石英セルを使用した。水相の pH の測定には東亜電波 HM-5A 型ガラス電極 pH 計を用いた。又、抽出のための振り混ぜはイワキ製 V-D 型振り

* 八戸工業高等専門学校工業化学科：青森県八戸市田面木字上野平 16-1