The Japan Society for Analytical Chemistry

界面活性剤共存下 2-(2-ベンゾオキサゾリルアゾ)-1-ナフトール指示薬を用いるカドミウムの EDTA 滴定

大川 眞一郎*

(1987 年 2 月 10 日受理)

水に難溶性の 2-(2-ベンゾオキサゾリルアゾ)-1-ナフトール (α-BOAN) 及びその Cd キレートを非イオン性界面活性剤 (Brij 35) で可溶化し，α-BOAN を金属指示薬とする EDTA 滴定の最適条件を検討した．キレートと試薬から試験液の差スペクトルから滴定終点における最も鋭敏な変色をする範囲 (pH 5～6) を推定し，更に光度滴定に用いる波長を，滴定終点の判別可能な pH 範囲が広い 607 nm に決定した．α-BOAN-Cd キレートの生成定数 ($\log K^{R}_{CdR}=6.37$, $\log K^{R}_{CdR_2}=7.77$) を測定し，理論上の滴定曲線を計算したところ，目視滴定では pH 5 以上で滴定可能なことが分かった．実際に，1 mg 程度の Cd の光度滴定可能な範囲は pH 4.5～8.5 であった．滴定終点の判別に客観性を持たせ，信頼性を高めるため Simplex 法を試みたところ，その目的を果たすことができた．

1 緒 言

従来，Cd の EDTA 滴定の金属指示薬としてエリオクロムブラック T(BT) やキシレノールオレンジ (XO) がよく用いられてきた．しかし，これらの指示薬ではアルカリ土類イオンや微量の Fe(III), Al(III) イオンの妨害を受けやすいことが知られている[1]．又，BT を用いアンモニアアルカリ性で滴定すると，Cd の水酸化物の容器への吸着のため低値を与えることがあり，より低い pH で使用可能な金属指示薬が必要である．水に難溶性の 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) 類似化合物に水溶性を増すような基を導入した化合物が金属指示薬として合成され検討されているが，導入基のため酸解離定数や生成定数などが親化合物と変わり，金属指示薬としての有用性が低下することがある[2]．しかし，PAN 類似化合物の一つで水に難溶性の 2-(2-ベンゾオキサゾリルアゾ)-1-ナフトール (α-BOAN) と，その金属キレートを非イオン性界面活性剤 (Brij 35) で可溶化し，α-BOAN を指示薬とする Zn の EDTA 滴定方法[3]は親水性導入基の大きな影響を避け，α-BOAN の特性を大きく変えることなく用いることができる．

α-BOAN は低い pH でも Cd とキレートを生成する．しかし，その条件生成定数は小さく，EDTA 滴定の場合終点が明りょうでなく pH を中性近くまで上げる必要がある．pH が高いと，α-BOAN は酸解離して目視滴定での終点判別は困難となる．しかし，滴定曲線を微分すると終点判別の可能な pH 範囲が広がり，かつ終点判別が容易になる．又，光度滴定することにより広い範囲で終点判別が可能となる[3]．

本報では，α-BOAN を指示薬とする Cd の EDTA 滴定で測定条件の最適化を図り，更に終点判別を客観的なものとするために，AAS, MS, NAA や NMR などで用いられている Simplex 法[4)~6)]を用いることを検討し，その有用性を明らかにした．

* 日本大学文理学部化学科：東京都世田谷区桜上水 3-25-40

2 試薬及び装置

カドミウム標準液：特級硝酸カドミウムを 0.1 M 硝酸溶液に溶解し，10^{-1} mol dm^{-3} 溶液とした．

α-BOAN, EDTA, 非イオン性界面活性剤 (Brij 35) 及び緩衝液は既報[3]に準じて調製した．

調製したカドミウム標準液及び EDTA 溶液の濃度はキレート滴定法[1]を用いて決定した．

その他の試薬は特級試薬を用い，必要に応じて精製して用いた．

光度滴定には京都電子製 APB-118 型電動ビュレットと平間理化研究所製分光光度計 6C 型とを組み合わせて用いた．又，吸収スペクトルの測定には島津製作所製 UV-240 型を用いた．それらの計器の GP-IB あるいは RS-232C を通してのコントロール，及び実験結果の整理には日本電気製パーソナルコンピューター PC-9801M2 型を用いた．測定及び実験結果は理化電機製 X-Y プロッター RY-102 型に図示した．

使用した 5 ml ビュレットの精度を確認するため液温

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

30.0±0.1 °C, 4·1 の操作で用いる滴下速度 15 s/ml で検定し，精度 −0.0014 ml 及び相対標準偏差 0.05% を得た（カタログによる再現性は ±0.003 ml）.

実験はすべて 30.0±0.1 °C で行った.

3　α-BOAN と Cd の反応

3·1　pH の影響

滴定開始及び終点付近における α-BOAN-Cd キレートの生成に及ぼす pH の影響を検討した. 0.8% (w/v) Brij 35 溶液中，イオン強度 μ=0.1, 液温 30.0±0.1° C において，α-BOAN と Cd の混合の割合が，モル比で 1 : 50 及び 10 : 1 の溶液の pH を塩酸で 8.5 から 2 まで変化させそのスペクトルを測定した. 混合比 1 : 50 の溶液では，その吸収極大が 562 及び 596 nm にあり，等吸収点は 516 nm にあった (Fig. 1). 混合比 10 : 1 の溶液の吸収極大波長は溶液の pH が高いところでは試薬とほぼ同じであったが，溶液の pH の変化に伴い，pH 5 付近より酸性側になると，596 nm 付近に肩が現れ，等吸収点は 503 から 516 nm に移動した. 596 nm の吸光度と pH の関係を図示したところ，前者は pH 5.5～8.5 の間で一定の吸光度を示した (Fig. 2). 又，金属過剰で生成したキレートは pH 5 以下で発色後 20 分以上経過すると退色し始めた.

3·2　光度滴定に用いる波長の選択

滴定開始前と終点での吸光度の差は，キレートと試薬から試験値の差に等しいから，滴定終点における最も鋭敏な変色をする pH 範囲は差スペクトルの pH 変化から推定できる.

3·1 で測定した α-BOAN と Cd の混合の割合が異なるいずれの溶液についても，試薬から試験液を対照液とした差スペクトルにおいては，612 及び 564 nm にある吸収極大は溶液の pH の低下に伴い，それぞれ 596 nm と 562 nm にシフトした. pH と吸光度の関係を 596, 607 及び 612 nm の 3 波長で比較した結果 (Fig. 3),

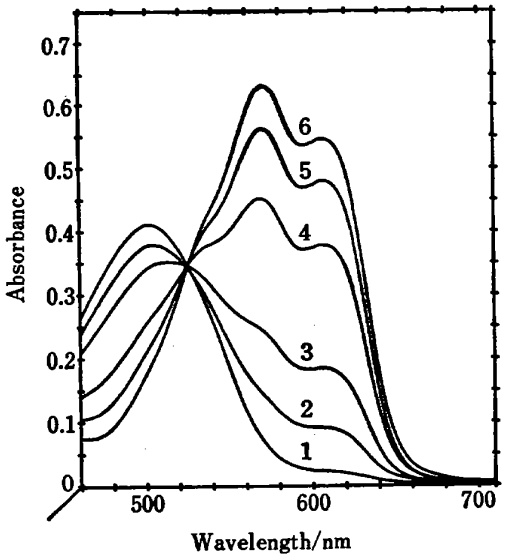

Fig. 1　Effect of pH on absorption spectra

[α-BOAN] : 2×10^{-5} mol dm^{-3}; [Cd] : 1×10^{-3} mol dm^{-3}; 0.8%(w/v)Brij 35; 1 : pH 2.32, 2 : pH 2.77, 3 : pH 3.03, 4 : pH 3.54, 5 : pH 4.00, 6 : pH 8.49

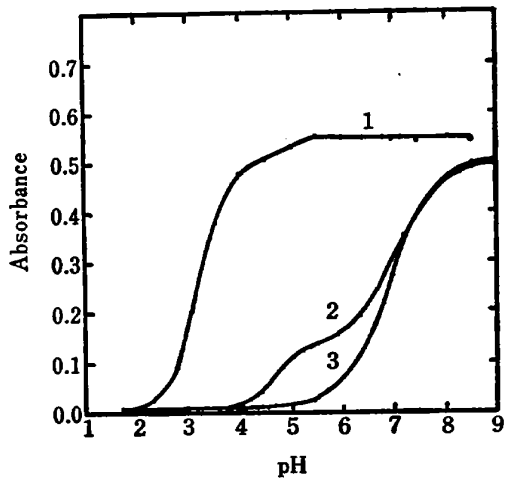

Fig. 2　Effect of pH on absorbance

1 : [Cd] = 1×10^{-3} mol dm^{-3}; 2 : [Cd]=2×10^{-6} mol dm^{-3}; 3 : [Cd]=0; [α-BOAN]=2×10^{-5} mol dm^{-3}; Brij 35 : 0.8%(w/v); Abs.at 596 nm; Reference : water

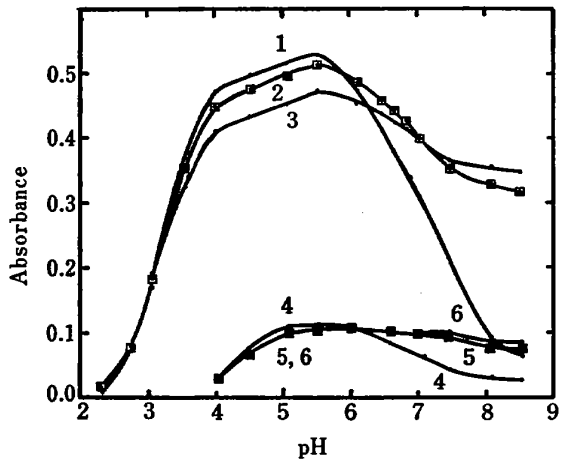

Fig. 3　Effect of pH on absorbance

1, 2, 3 : [α-BOAN]=2×10^{-5} mol dm^{-3}, [Cd] =1×10^{-3} mol dm^{-3}; 4, 5, 6 : [α-BOAN]= 2×10^{-5} mol dm^{-3}, [Cd]=2×10^{-6} mol dm^{-3}; 1, 4 : Abs. at 596 nm; 2, 5 : Abs. at 607 nm; 3, 6 : Abs at 612 nm; Brij 35 : 0.8%(w/v); Reference : reagent blank

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

光度滴定に 596 nm を用いると，pH 6 より高 pH では滴定終点での吸光度の変化が急激に小さくなり，終点の判別ができなくなる．607 nm とすると pH 5～6 で大きな吸光度の変化があり，かつ pH 8.5 付近まで鋭敏な変色が期待できるのでこの波長を光度滴定に用いることにした．

3・3 生成定数及び錯体の組成

α-BOAN-Cd キレートの生成定数を，同一組成のキレートを生成していると推定できる pH 範囲のデータを用い log プロット法[7]で計算した．同一組成のキレートの生成は等吸収点により確認した．金属が試薬に対して大過剰の条件で，得られた生成定数 $\log K^{R}_{CdR}$ は 6.37 で，直線のこう配は 1 であり，キレートの組成が 1：1 であることを示している．又，試薬が金属に対して過剰の条件で得られた $\log K^{R}_{CdR_2}$ は 7.77 で，直線のこう配は 2 であり，キレートの組成は 1：2 (Cd：α-BOAN) であることを示している．

α-BOAN-Cd キレートの組成を連続変化法とモル比法で検討した．その結果，pH 6 付近では Cd と α-BOAN の結合比は 1：2 であることが分かった．

以上のことから，α-BOAN-Cd キレートの組成は金属が試薬に対して過剰のとき 1：1，試薬過剰では 1：2 になると推定した．

3・4 非イオン性界面活性剤 Brij 35 の添加量

4・1 の定量操作で用いる 4×10^{-6} mol dm^{-3} の α-BOAN 及びその Cd キレートを可溶化するのに必要な Brij 35 の濃度を pH 6 で検討した．そのとき，生成する α-BOAN-Cd キレートの組成が主に 1：1 あるいは 2：1 になるように Cd の濃度を調節して実験を行った．いずれの場合も，可溶化に必要な Brij 35 の最終濃度は 0.24%(w/v) となった．又，α-BOAN については，既報[3]同様 0.02%(w/v) であった．

4 Cd の光度滴定条件

4・1 定量操作

Cd を約 1 mg 含む試料を光路長 32 mm のセルに取り，緩衝液 (pH 6.0) 10 ml，10%(w/v) Brij 35 2 ml 及び 10^{-3} mol dm^{-3} α-BOAN 0.2 ml を加え，水で 55 ml とした．この溶液を 10^{-2} mol dm^{-3} EDTA で滴定し，607 nm における吸光度の変化を測定した．EDTA 溶液の 0.002 ml を滴下した後，その前後の吸光度の変化が 0.001 以内か，あるいは 30 秒以上かき混ぜられたか，いずれかの条件を満たした後，更に滴定を続けた．ただし，滴下前後の吸光度の変化が 0.004 以上のときは更に 30 秒かき混ぜた．EDTA の滴下の都度，その量と 607 nm の吸光度を測定し，吸光度と EDTA の滴下量との関係曲線を X-Y プロッターで記録図示した．なお，それらのデータはフロッピーディスクに記録し，保存した．滴定終点は，指示薬の変色率が 80% となる点（変色率法），又は滴定曲線をテーラー展開して，滴定曲線の一次微分曲線を求め，滴定量に対する吸光度変化が最大となる点（微分法）とし，それぞれ EDTA の量を計算した．その後，更に後述する Simplex 法で統計的にその量を求めた．

4・2 滴定条件の検討

理論上の滴定曲線及び滴定終点を，既報[3]に準じ，EDTA の平衡定数は水溶液中における値を，又 α-BOAN と Cd の生成定数 K^{R}_{CdR}，$K^{R}_{CdR_2}$ は 3・3 で得た値を用い計算した．その計算は，滴定終点付近での変色に主に 1：2 キレートが関与することを中川ら[8]の方法で判定し，次式[8]で行った．

$$a=1-\frac{1-\phi}{\phi^2}\frac{f_1}{2}+\frac{\phi^2}{1-\phi}2f_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

ここで

$$f_1=\alpha_{(M)}/(C_M C_I K^{R}_{CdR}{}' K^{R}_{CdR_2}{}')$$
$$f_2=\alpha_{(Y)} C_I K^{R}_{CdR}{}' K^{R}_{CdR_2}{}'/K_{MY}$$

ただし，K_{MY} は Cd-EDTA の生成定数，$\alpha_{(M)}$ と $\alpha_{(Y)}$ は金属及び EDTA の副反応係数[9]，C_M と C_I は金属及び指示薬の濃度，a は滴定率，ϕ は変色率である．又，α-BOAN-Cd キレートの条件生成定数 $K^{R}_{CdR}{}'$，$K^{R}_{CdR_2}{}'$ を計算するために用いた α-BOAN の酸解離定数は先に報告した値[3]を使用した．

その結果，目視滴定では pH 5 以上で滴定可能なことが分かった (Fig. 4)．

EDTA 溶液の本装置による最小添加量 (0.002 ml) の滴下で変色が最大となる点を次により求めた．式(1) を微分し[8]，

$$d^2a/d\phi^2=(\phi-3)/\phi^4 f_1+4/(1-\phi)^3 f_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

を得る．

ここで $\partial a/\partial\phi$ の極大値は $\partial^2 a/\partial\phi^2=0$ のときであるから式(2) を 0 とおき整理すると

$$\frac{3}{4}\phi^{-4}-\frac{5}{2}\phi^{-3}+3\phi^{-2}-\frac{3}{2}\phi^{-1}+\frac{1}{4}=\frac{f_1}{f_2} \quad \cdots\cdots\cdots (3)$$

式(3) の両辺を Y_1，Y_2 とおき，その交点から ϕ の値を

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

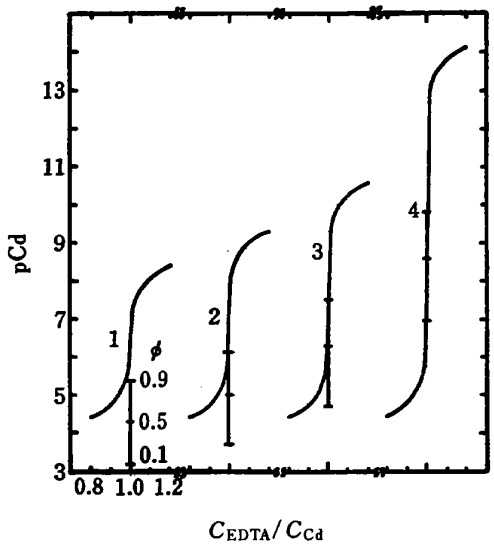

Fig. 4 Simulation of titration curves for the Cd-EDTA-α-BOAN system

1 : pH 4.59, 2 : pH 5.06, 3 : pH 5.78, 4 : pH 8.74 ; C_{EDTA}/C_{Cd} : (Cd found/Cd taken) ; ϕ : indicator transition

Table 1 Comparison of end point simulated by different calculating methods

pH	C_{EDTA}/C_{Cd}		
	Method A	Method B	Method C
3.96	0.934	0.980	0
4.59	0.992	0.990	0.939
5.06	0.998	0.995	0.995
5.78	1.000	1.000	1.000
6.00	1.000	1.000	1.000
8.74	1.000	1.000	1.005

A) $a(\partial a/\partial\phi)_{max}$: $d^2a/d\phi^2$ (Ref. 7); B) Minimum point of first derivative curve; C) Color change of indicator at 80%; C_{EDTA}/C_{Cd} : Cd found/Cd taken

求め式(1)により $a(\partial a/\partial\phi)_{max}$ を得た．先に報告[2]した Zn の場合と同様に微分法の終点は $a(\partial a/\partial\phi)_{max}$ にほぼ一致する結果が得られた (Table 1)．

以上の理論的考察に基づき，実験により確認を行った．4·1 に準じ，試料を調製して，pH 3.5～9.0 の間の一定の pH で光度滴定した．各 pH 値における滴定曲線の例を Fig. 5 に示した．変色率法では 1% の誤差範囲で滴定終点判別が可能となる pH 範囲は 4.5～8.7 であった．微分法では酸性側に終点判別可能な範囲が広がり，pH 3.8 からとなった．終点で最も鋭敏な変色を示す pH は 5.5～6.0 であった．又，目視滴定を pH 4～8.5 の間で行ったところ，pH 5～6 で青からオレンジ色への鋭敏な変色が認められ，pH 5.5～6.0 で最も鋭敏であった．pH 5 以下では終点以前に変色し，6 以上の pH では試薬自身のイオン化による強い発色により終点判別は困難であった．

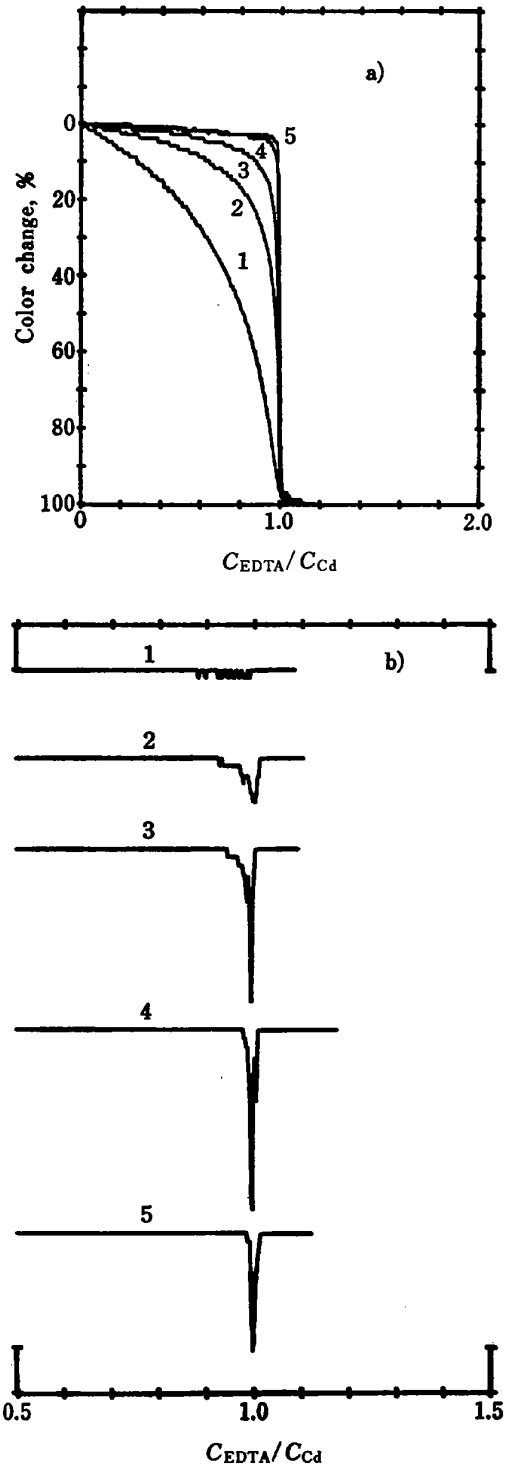

Fig. 5 Observed titration curves simulated for spectrophotometric method

a) titration curves, b) first derivative curves; 1 : pH 3.81, 2 : pH 4.60, 3 : pH 5.06, 4 : pH 5.94, 5 : pH 8.74; Brij 35 : 0.8% (w/v); Abs at 607 nm

4·1 の操作に準じ，終点判別に及ぼす共存金属イオン

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

の影響を検討した．その結果，XO では Fe(III)，Al(III) による変色の妨害があり使用できないが，α-BOAN を用いるときに pH 5～6 において滴定の終点判別が可能である．ただし，Fe(III) は 100 μg の存在では水酸化物の沈殿生成のため終点判別はできないが，滴定の pH を 5 に下げると，Fe(III) は 100 μg，Al(III)，Ca 50 μg の存在では誤差の範囲内で滴定値に影響を与えない．

4·1 に準じ pH 6.0 で試料を調製し，Brij 35 の濃度の影響を検討した．滴定可能な範囲は，その最終濃度が 0.1～2%(w/v) で，0.36～0.55%(w/v) の間で最も鋭敏な変色をした．その濃度が高過ぎると鋭敏な変色は得られず，又界面活性剤が存在しないと，キレートは微細な沈殿となり，終点判別は不可能であった．

4·3 Simplex 法を用いる終点判別法

目視滴定では終点判別に用いられるデータは，指示薬が変色し，終点としたときの EDTA 添加量のみである．又，光度滴定の終点判別法の一つである変色率法 (4·1) において終点は経験的に指示薬が 80% 変色した点として求めるが，用いられるデータは滴定前後の最大及び最小の吸光度のみである．これらの終点判別法は用いられるデータが少なく，又客観性に欠ける．

多くのデータを用い (信頼性を高める)，統計的 (客観性を増す) に終点を求めるため，Simplex 法[4)～6)] を終点判別に応用することを検討した．Simplex 法は非線形最適化法の一つである直接探索法に基づく方法で，計算が簡単なうえ比較的効率もよい．又，初期値の影響を他の非線形最適化法に比べ受けにくい[11)]．Simplex 法によって終点を判別するには，まず光度滴定によって得られた滴定曲線と理論上の滴定曲線の，一定の範囲の滴定率 a における両曲線の変色率 ϕ の差 U の和 (残差平方和) を式(4)で計算する．

$$U=\sum(\phi_{2i}-\phi_{1i})^2 \qquad (0<\phi<1) \qquad \cdots\cdots(4)$$

ここで，ϕ_1 及び ϕ_2 は，それぞれ滴定率 a における変色率の測定値と，式(5) によって計算された理論値である．

$$a=1-\frac{1-\phi}{\phi^2}\frac{f_1}{2}\alpha+\frac{\phi^2}{1-\phi}2f_2\beta \qquad \cdots\cdots(5)$$

ここで式(5) は，式(1) の第 2 項と第 3 項にそれぞれ係数 α, β を乗じた式である．次に，式(4) で求めた残差平方和が，最小になるような α, β を Simplex 法で求める．得られた α, β, 最小値になった残差平方和 U_2, EDTA と α-BOAN の副反応係数及び pH を独立変数と考え，相関関係を調べるため滴定終点を従属関係として pH を変えて，重回帰分析[10)] し，得られた回帰曲線を用い終点の判別をする．

実験は 4·1 の操作に準じ，pH 4.5～8.5 の間の pH 値で 30 回の光度滴定の結果について，それぞれ滴定終点前後 20 箇所の滴定率における変色率の残差平方和 U_1 を計算する．次いで残差平方和が最小になるような α, β を Simplex 法を用い求める．ただし，その係数は重回帰分析では，ϕ_2 を求める式が非線形であるので直接求めることはできない．

次に，得られた α, β などについて相関関係を調べるため微分法 (4·1) の滴定終点を従属関係として重回帰分析した．その結果，重相関係数は 0.686 で，係数 α と β は pH に最も相関が高かった．ここで得られた回帰曲線を用い，pH を変え終点の判別をした結果を Table 2 に示した．pH を変え終点を判別して得られた値と微分率法との平均の差は 0.2% であった．

Table 2 Comparison of end point by different calculating methods

pH	C_{EDTA}/C_{Cd}		
	Method A	Method B	Method C
4.59	1.001	1.005	1.005
4.76	1.001	1.003	1.005
5.06	1.002	1.008	1.008
5.75	1.003	1.003	1.005
6.86	0.997	0.995	1.005
7.87	0.993	0.995	1.005
5.11	1.005	1.010	1.013
5.72	1.003	1.005	1.013
6.02	1.006	1.008	1.015
8.74	1.003	1.000	1.003

A) Simplex method; B) Minimum point of first derivative curve; C) Color change of indicator at 80%

一方 pH 5.75 における滴定の繰り返し精度を各終点判別法によって求めた．滴定は Cd 約 1 mg について，18 回の繰り返し滴定を行った結果，Simplex 法では C_{EDTA}/C_{Cd} の平均値は 0.996，相対標準偏差は 0.250%，微分法ではそれぞれ 0.993 と 0.428%，変色率法では 0.997 と 0.456% であり，他の終点判別法に比べ Simplex 法が最も良好であった．以上のことより，Simplex 法と重回帰分析とを用いた統計的な終点判別法は可能なことが分かった．

微分法による終点判別法では，最大変曲点を終点の前後の数点の滴定データから計算するのでデータのばらつきの影響を受けやすいのに比べ，Simplex 法ではその数

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

が 20 個で，その影響を受けにくくなり得られた滴定終点の信頼性は高くなったと考えられる．

この報告をまとめるに当たりご指導いただいた化学技術研究所川瀬　晃氏並びに金属材料技術研究所大野勝美氏に深く感謝いたします．

文　献

1) 上野景平：“キレート滴定法”，p. 277 (1972)，(南江堂)．
2) 和田弘子：分析化学，**21**，543 (1972)．
3) 大川眞一郎，小南文四郎，川瀬　晃：分析化学，**34**，404 (1985)．
4) S. N. Deming, S. L. Morgan : *Anal. Chem.*, **45**, 278A (1973).
5) S. L. Morgan, S. N. Deming : *Anal. Chem.*, **46**, 1170 (1974).
6) 今野　浩，山下　浩：“非線形計画法”，p. 284 (1984)，(日本科学技術連盟)．
7) 坂口武一，上野景平：“金属キレート，I”，p. 278 (1970)，(南江堂)．
8) 日本化学会編：“実験化学講座”，続 7，p. 46 (1966)，(丸善)．
9) 田中信行，杉　晴子訳：“錯形成反応”，p. 328 (1965)，(産業図書)；{A. Ringbom : *“Complexation in Analytical Chemistry”*, (1963), (J. Wiley & Sons, New York)}．
10) 田中　豊，脇本和昌：“多変量統計解析法”，p. 1 (1980)，(現代数学社)．
11) 南　茂夫：“波形データー処理”，p. 191 (1986)，(CQ 出版社)．

☆

EDTA titration of cadmium using 2-(2-benzoxazolylazo)-1-naphthol as indicator in the presence of a surface active agent. Shin-ichiro OKAWA (Department of Chemistry, College of Humanities and Sciences, Nihon University, 3-25-40, Sakurajosui, Setagaya-ku, Tokyo 156)

2-(2-Benzoxazolyazo)-1-naphthol (α-BOAN) reacts with cadmium in an aqueous solution containing non-ionic surfactant (Brij 35 [polyoxyethylene(23)lauryl ether]), to form a soluble 1 : 2 complex. The apparent formation constants of the complex were determined as $\log K^{B}_{CdR}=6.37$ and $\log K^{B}_{CdR_2}=7.77$, in the presence of 0.8%(w/v) Brij 35 at 0.1 mol dm^{-3} ($NaClO_4$) ionic strength at 30 °C. The titration curves were simulated for the Cd-EDTA-α-BOAN system, a sharp change was seen at pH 5.0 or above. The sharp color change at pH 5.5～6.0 was observed by photometric titration. Application of the Simplex method for detecting the end point was studied. The proposed procedure is as follows: To a sample solution containing Cd (*ca.* 1 mg), add 10 ml of acetic acid/sodium acetate buffer solution(pH 6.0), 2 ml of Brij 35 solution(0.1 g ml^{-1}) and 0.2 ml of α-BOAN(10^{-3} mol dm^{-3}). The solution was made up to 55 ml in an 32 mm-cell with water, and then titrated with a standard EDTA solution (10^{-2} mol dm^{-3}).

(Received February 10, 1987)

Keyword phrases

EDTA titration of Cd with 2-(2-benzoxazolylazo)-1-naphthol; non-ionic surfactant of Brij 35; Simplex method.

NII-Electronic Library Service