

## ノート

鉄、アルミニウム及び亜鉛混合系のキレート  
滴定による定量法※

天 満 照 郎\*\*\*

## 1 緒 言

鉄、アルミニウム及び亜鉛の混合系は、合金や鋅滓（さい）などになりにくく存在する。従来は、それぞれを分離して定量する方法が常法とされていた。たとえば、塩酸酸性溶液にして硫化水素を通じて硫化亜鉛を沈殿させ、次に口液にアンモニア水を加えて鉄及びアルミニウムを水酸化物として沈殿させ、亜鉛はキレート滴定により、鉄及びアルミニウムは吸光光度法でそれぞれ定量する。<sup>1)</sup> 一方、キレート滴定法はマスキング剤の利用によって分離手段を省略できる点に着目して、酒石酸またはクエン酸を添加して鉄及びアルミニウムをマスクし、亜鉛のみを定量する方法が工夫された。<sup>2)</sup> さらにマスキング剤の利用を拡張して、亜鉛、鉄、アルミニウムの順に連続的にキレート滴定によって定量する方法が考案された<sup>3)</sup>。すなわち、三元素を含む溶液を微酸性とし、EDTA標準溶液を各成分元素の当量よりも過剰に加え、鉛標準溶液で逆滴定して亜鉛量を求める。同一溶液にトリエタノールアミン（TEA）及びサリチル酸溶液を加え、一旦アルカリ性としたのち、硝酸で pH を 1～2 にして、標準ビスマス溶液で逆滴定して鉄量を求める。含量から亜鉛量及び鉄量を差引いてアルミニウム量とする。または、含量を求めたときの溶液にフッ化物を加えて、遊離した EDTA を標準鉛溶液で逆滴定してアルミニウム量を求める。含量から亜鉛及びアルミニウム量を差引いて鉄量とする。

筆者は上記の連続滴定法をさらに改良して分析精度を高めることができた。実用的にも満足できると思われるので報告する。

## 2 実験及び実験結果

## 2.1 試 薬

0.05M・EDTA、0.05M 硝酸ビスマス、0.05M 硝酸鉛（1 mg/ml）の第二鉄硫酸アンモニウム、（1 mg/ml）のアルミニウム明ばん各溶液は特級試薬から調製し、また亜鉛の標準溶液（1 mg/ml）は特級亜鉛粒をとかして調製し、それぞれ正確に力価を求めておく。そのほか 20% 及び 1% のトリエタノールアミン（TEA）溶液、2M 水酸化ナトリウム溶液、（1:3）及び（1:1）の硝酸溶液、（1:10）の希アンモニア溶液、10% サリチル酸ナトリウム溶液、10% フッ化水素アンモニウム溶液、0.2% キシレノールオレンジ（XO）溶液、1、10・フェナンスロリンの 20% メタノール溶液、ヘキサミン（固形）及び酢酸ナトリウム（固形）。いずれも特級品を使用。

## 2.2 器具

pH メーター：東亜電波 H5 形、マイクロビュレット：0.01ml 刻みのもの。

## 2.3 亜鉛の定量

まず亜鉛、鉄及びアルミニウムの含量を求める。

溶液を希硝酸で微酸性とし、三者の当量よりも過剰に標準 EDTA 溶液を加え、煮沸する。鉄とアルミニウムは EDTA との反応速度が遅いから、加熱によって完全に反応させる。この際溶液が中性またはアルカリ性であると鉄、アルミニウムは水酸化物の沈殿を生ずるので、必らず微酸性にしておく。冷却後、ヘキサミンまたは酢酸ナトリウム（固形）を加えて pH5.5 に調節する。（pH メーター使用）。XO を 3 滴添加、標準鉛溶液で逆滴定する。完全に赤紫色になった点が終点である。若干の結果を Table 1 に示す。

この溶液に 1、10・フェナンスロリン（Phen）溶液を加える。添加量は亜鉛 5 mg に対して 1ml、10 mg に対し

※ 本稿を「キレート滴定による金属の定量法（I）」とする。

\*\*\* 大蔵省関税中央分析所：東京都千代田区霞ヶ関 3-2

Table 1. Back titration of iron, aluminium and zinc with  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 

| (1)<br>Metal solution (mg/ml)<br>taken, mg |      |      | (2)<br>EDTA (0.05M)<br>added ml | (3)<br>Back titr. with<br>0.05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , ml | (4)<br>(2) - (3) | (5)<br>Calculate<br>value | (6)<br>Difference<br>(5) - (4) |
|--------------------------------------------|------|------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Fe                                         | Al   | Zn   |                                 |                                                                 |                  |                           |                                |
| 4.97                                       | 5.04 | 5.00 | 10.10                           | 3.01                                                            | 7.09             | 7.10                      | +0.01                          |
| 0                                          | 0    | 5.00 | 5.05                            | 3.52                                                            | 1.53             | 1.53                      | $\pm$                          |
| 3.98                                       | 4.03 | 4.00 | 10.10                           | 4.38                                                            | 5.62             | 5.63                      | +0.01                          |
| 1.00                                       | 1.01 | 5.00 | 10.10                           | 7.45                                                            | 2.63             | 2.62                      | -0.01                          |

て2ml程度である。<sup>3)</sup> 試料溶液に Phen 溶液を始め少量目に加える。溶液の色は黄色に戻る。これを標準鉛溶液で逆滴定し、赤紫色になったところで、さらに Phen 溶液を滴加し、黄色になればまた鉛標準溶液で滴定を続けるもはや Phen 溶液を1滴添加しても黄色に戻らなければそこを終点とする。亜鉛の定量結果を Table 2 に示す

Table 2. Determination of zinc in the presence of iron and aluminium

| Metal solution (mg/ml)<br>taken, mg |      |      | Found, mg | Difference, mg |
|-------------------------------------|------|------|-----------|----------------|
| Fe                                  | Al   | Zn   | Zn        |                |
| 4.97                                | 5.04 | 5.00 | 5.01      | +0.01          |
| 0                                   | 0    | 5.00 | 5.00      | $\pm$          |
| 3.98                                | 4.03 | 4.00 | 3.99      | -0.01          |
| 1.00                                | 1.01 | 5.00 | 4.99      | -0.01          |
| 2.00                                | 4.03 | 5.00 | 5.01      | +0.01          |

## 2.4 鉄の定量

試料溶液を希硝酸で微酸性とし、水で100ml程度とし、これにサリチル酸溶液及び TEA 溶液を添加する。それらの添加量は、アルミニウム1mgに対して、それぞれ2ml程度が適当であり、若干多目に加えても差支えない。<sup>3)</sup> 溶液は紫色を呈する。これに2N水酸化ナトリウム溶液を注意しながら滴加してゆけば、色は鮮かな赤色となり、ついで無色透明となる。よくかきまぜながら(1:3)硝酸を滴加し、pH1~2とする。溶液はほとんど無色である。これに鉄の当量より過剰の標準EDTA溶液を加え、XO指示薬3滴加え、溶液の温度を20°C以下に保って標準ビスマス溶液で逆滴定する。終点の変色は黄→赤色。終点近くでは一滴ずつ加え、1分経過しても退色しない点を終点とする。鉄の定量結果を Table 3 に示す。

Table 3. Determination of iron in the presence of aluminium and zinc

| metal solution (mg/ml)<br>taken, mg |       |       | Found, mg | Difference, mg |
|-------------------------------------|-------|-------|-----------|----------------|
| Fe                                  | Al    | Zn    | Fe        |                |
| 4.97                                | 5.04  | 5.00  | 5.05      | +0.08          |
| 4.97                                | 10.08 | 5.00  | 5.02      | +0.05          |
| 4.97                                | 20.16 | 5.00  | 5.02      | +0.05          |
| 4.97                                | 5.04  | 30.00 | 5.03      | +0.06          |
| 2.00                                | 2.02  | 10.00 | 2.07      | +0.07          |
| 2.50                                | 2.55  | 5.00  | 2.54      | +0.04          |

## 2.5 アルミニウムの定量

2.3の操作の前半すなわち含量を求めたのち、フッ化水素アンモニウム溶液を加える。アルミニウム1mgに対してフッ化物溶液0.4mlの添加を要する。<sup>3)</sup> フッ化物はアルミニウムばかりでなく、鉄(III)をもマスキングするので、添加量は十分に注意せねばならない。煮沸して

Table 4. Determination of aluminium in the presence of iron and zinc

| metal solution (mg/ml)<br>taken, mg |      |       | Found, mg | Difference, mg |
|-------------------------------------|------|-------|-----------|----------------|
| Fe                                  | Al   | Zn    | Al        |                |
| 4.97                                | 5.04 | 5.00  | 5.04      | $\pm$          |
| 4.00                                | 4.03 | 4.00  | 4.06      | +0.03          |
| 2.00                                | 2.02 | 10.00 | 2.05      | +0.03          |
| 10.00                               | 2.52 | 10.00 | 2.56      | +0.04          |

Table 5. Analysis of mixture of iron,aluminium and zinc.(zinc dross),comparison with other methods

| Sample | Gravimetric method |        |                   | colorimetric method |        |
|--------|--------------------|--------|-------------------|---------------------|--------|
|        | Fe (%)             | Al (%) | Zn (%)            | Fe (%)              | Al (%) |
| A      | 3.18               | 5.40   | 90.4 <sub>0</sub> | 2.83                | 5.75   |
| B      | 3.50               | 0.07   | 97.5 <sub>1</sub> | 3.38                | 0.12   |

アルミニウムとフッ化物を反応させる。溶液は黄色に戻る。冷却後、溶液の pH を再びヘキサミン又は酢酸ナトリウムで 5.5 に調整し、標準鉛溶液で逆滴定してアルミニウム量を求める。その結果を Table 4 に示す。

## 2.6 亜鉛ドロスの適用

亜鉛ドロスを電気ドリルで索孔して細末とし、その 2g を精秤し、希硝酸・希塩酸混液に溶かし加熱する。蒸発乾涸させ、塩酸を加えて再び蒸発乾涸する。この操作でドロスに含まれるスズをとばす。水にとかしたのち、少量の硫酸を加えて白煙が立つまで加熱し、冷後水を加え、沈殿があれば口過する。もし鉛の定量が必要であれば、重量法またはキレート滴定法によって求めることができるが、ここでは触れない。亜鉛定量には、溶液中の亜鉛量が約 5~10 mg になるよう秤取する。鉄の場合は鉄が 2~5 mg、アルミニウムの場合には、2~5 mg になるよう秤取する。口液に含まれる鉄、アルミニウム及び亜鉛を 2.3, 2.4 及び 2.5 に従って定量した結果を Table 5 に示す。なお亜鉛を重量法、アルミニウム及び鉄を吸光光度法によって求めた値と比較した。

キレート滴定を理論的に考察する場合、一つの金属を EDTA で滴定するような単純なものであれば、その金属キレート化合物の安定度定数 ( $K_{MY}$ ) と pH、及び緩衝剤または補助錯化剤の濃度がわかっておれば、滴定の可否をある程度定量的に判定することができる<sup>4)</sup> しかし、多くの金属が共存し、補助錯化剤の種類が多くなると、定量的な取扱いが困難になる。従って、以下の考察は定性的なものとならざるをえない。

## 3 考察

### 3.1 Phen の作用

Phen は鉄 (II) の比色試薬として古くから知られているが、亜鉛に対するマスキング剤として用いられるようになったのは、比較的新しい。

Phen と各種金属との化合物の安定度定数及び EDTA と各種金属との化合物の安定度定数を Table 6 に示

す。

いま、鉄、アルミニウム、亜鉛及び鉛が EDTA と当量に結合している溶液中に、Phen 溶液が加えられた場合を考えてみる。各金属元素が EDTA に結びつくか、Phen に結びつくかは、正確にはそれらの元素と EDTA または Phen との化合物の条件安定度定数の大小によって決まる。条件安定度定数は、溶液の pH 及び共存する補助錯化剤の種類と濃度によって算出されるが、この場合安定度定数に大きな差のある鉄 (III)、アルミニウム及び鉛は問題なく EDTA に結合すると考えてよい。亜鉛 EDTA 化合物の条件安定度定数を求めると、8.5 となり、Phen との化合物の安定度定数より小さくなる。

Table 6. Stability constants of some metal Chelate compounds

| metal ion        | Chelating agent |                     |
|------------------|-----------------|---------------------|
|                  | EDTA            | 1:10 Phenanthroline |
| Fe <sup>2+</sup> | 14.3            | 21.5                |
| Fe <sup>3+</sup> | 25.1            | 14.1                |
| Pb <sup>2+</sup> | 18.0            | 4.6                 |
| Al <sup>3+</sup> | 16.1            | —                   |
| Zn <sup>2+</sup> | 16.5            | 17.0                |

(Phen・亜鉛化合物の条件安定度定数を正確には算出していないが、10 よりは大い。) 従って亜鉛だけが EDTA から離れて、Phen に結びつく。カドミウムは亜鉛と全く同様に行動するから、もし試料溶液中にカドミウムが存在する場合は、亜鉛とカドミウムの含量が求まることになるので注意を要する。しかし、亜鉛ドロスに含まれるカドミウムは、10<sup>-2</sup>% のオーダーである<sup>1)</sup> から無視して差支えない。

### 3.2 サリチル酸ナトリウム及び TEA の作用

サリチル酸がアルミニウム及び鉄と安定な化合物をつくることはよく知られている。しかし酸性においては、アルミニウムとサリチル酸の化合物は不安定である。ところが一旦アルカリ性で生成させた化合物は、酸性にしてもきわめて安定である。<sup>5)</sup> TEA を加える理由は、アルカリ溶液の添加によって水酸化物の沈殿が生ずることを防ぐためと、鉄をサリチル酸から離して鉄・TEA 化合物を生成させるためである。硝酸を加えて酸性にすれば鉄は TEA から離れて遊離する。EDTA を加えると鉄 EDTA 化合物を生成する。pH1~2 の領域では、亜鉛は EDTA と全く反応しないが、アルミニウムは僅かながら反応するので、サリチル酸化合物としてマスクするのである。なお、塩素イオン及び硝酸イオンが共存すると妨碍するので、試料調製のとき完全に除いておかねばならない。

### 3.3 フッ化物の作用

フッ素イオンは鉄及びアルミニウムと結合して安定な水溶性錯体を生成する。アルミニウムとフッ素の錯体のほうが鉄、フッ素錯体よりも安定度定数が高いことを利用し、アルミニウム量に応じた量のフッ化物を添加する。もし過剰にフッ化物を加えると、鉄のフッ化物錯体を生成して大きな誤差を生ずる。フッ化物添加量と定量誤差の関係を Fig.1 に示す。またフッ化物添加後の温度の影響（加熱温度であって、滴定は常温で行なう。）を Fig.2 に示す。

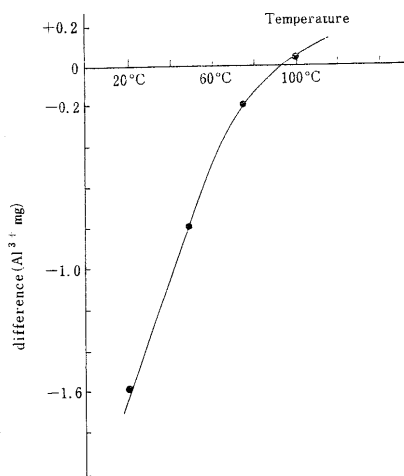
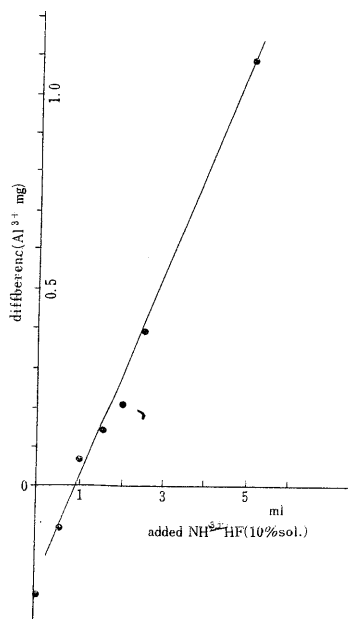


Fig 2 Effect of Temperature on the Formation of  $\text{Al}=\text{F}$  complex compound  $\text{Al}^{3+}$  solution (2.5mgAl)+1ml of  $\text{NH}_4\text{HF}$  sol(10%)

フッ化物添加によるアルミニウムの定量法は、操作が簡単であるが、添加量の加減がむづかしく、誤差を生じやすいので、なるべく 2.4 の方法で鉄を求め、差引法でアルミニウムを算出することが望ましい。

本法は迅速性、精度ともに十分満足できる方法であることを明言できる。

なお、本研究の一部は昭和 39 年度化学関係学会秋季合同研究発表大会で発表した。

## 文 献

- 1) 天満照郎：税関鑑査資料, No.13,21 (1964)
- 2) 天満, 前田：全 上, No.14,178 (1964)
- 3) 天満照郎：全 上, No.15,77 (1965)
- 4) " : 本誌, 1, (1965)
- 5) R.Pribil,etal,Talanta,10,383 (1963)

## Determination of iron.aluminium and zinc in the presence of each other by chelometric titration

TERUO TEMMA

(Central Customs Laboratory,  
3-2,Kasumigaseki,Chiyodaku,Tokyo)

(Received Aug.15.1965)