

総 説

数種の金属（II，III）のキレート滴定に関する溶液化学及び分析化学的研究

天満照郎，関川義明*

目 次

緒論

- 第1章 マスキング剤を利用する直接キレート滴定の溶液化学とその分析化学への応用
- 第2章 連続キレート滴定の溶液化学とその分析化学への応用
- 第3章 置換キレート滴定の溶液化学とその分析化学への応用
- 第4章 間接キレート滴定の溶液化学とその分析化学への応用
- 第5章 酸化ニッケル中の金属ニッケル定量へのキレート滴定の応用
- 第6章 銅電位差滴定法
- 謝辞
- 文献

緒 言

キレート滴定における当量点は、 pM 値の大きな変化をもたらすので、当量点をみつけるにはなんらかの手段で pM 値の変化を知ればよい。キレート滴定法の創生期以来最も広く用いられる手段は、金属指示薬の変色を利用する方法である。当量点附近では、1 滴の滴定剤によって pM 値が大きく変化する。それに伴って指示薬が変色する。このときの pM 値は、直接的な測定手段によって求めることもあるが、一般に滴定の条件さえ判っておれば、理論的に推察することができる。逆に当量点における大きな pM 変化を得るためには、どのような条件で滴定をすればよいか、予測することも可能である。金属指示薬の変色を光度計を用いて記録する光度滴定法、指示薬の代りに水銀電極を用いるポテンシオメトリック法などは、当量点の判定を精密にする優れた手段である。本稿では肉眼による指示薬の変色判定とポテンシオメトリック法に限ることにする。

キレート滴定法は大きく分けて、直接滴定法、逆滴定

法、置換滴定法及び間接滴定法がある。これらの方法を詳しく解説した著書は少なくないが、統一的に連けいをもたせてそれぞれを説いたものはない。本稿では直接滴定法を軸として、それに関連づけて他の滴定法を考察したい。

理論的考察の裏付けとして、実験との照合を行なう。実験例には、著者らが工夫したものをとりあげることにした。すなわち、直接滴定法では、マスキング剤の利用と亜鉛ドロスの亜鉛定量を例とし、逆滴定法では亜鉛、鉄、アルミニウムの連続滴定を、置換滴定法ではセリウム-EDTA を、間接滴定の例として硫酸イオンとクロム酸イオンをとりあげた。

キレート滴定の理論的取扱いには、溶液内平衡の理論を出発点とする J.Bjerrum, G.Schwarzenbach¹⁾ の流れをくむが、C.N.Reilly,⁶⁾ A.Ringbom,²⁾ 田中元治・中川元吉³⁾ では方法に若干違いがある。三者の理論を活用したことを付記する。

第1章（序章）

マスキング剤を利用する直接キレート滴定の溶液化学とその分析化学への応用

*大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

1・1 概要

キレート滴定は現場分析に広く利用されている。ルーチンワークでは直接滴定が最も精度が高く、したがって重要性が大きい。直接滴定法はキレート滴定の基本であるので、その理論的取扱いは逆滴定法、置換滴定法及び間接滴定法を理論的に取扱う場合の基礎となる。

一般にキレート滴定の対象となる試料溶液は、単一の金属イオンのみであることはまれであって、多くの場合、数多くの金属イオン種が共存している。目的金属イオン以外の金属イオン種を何らかの手段によって取り除き、目的金属イオンのみの溶液としてのち、直接キレート滴定する方法は最もオーソドックスな方法である。沈殿生成、イオン交換分離などが多く利用される。これらの分離手段を用いることなく、適当なマスキング剤を選び、妨害する共存イオンをマスクし、目的金属イオンを直接キレート滴定する方法は、迅速分析法として優れている。

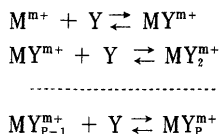
マスキング剤が妨害イオンをどのようにマスクするか、また目的金属イオンにどの程度影響するかを理論的に推測することは、実験計画をたてるうえで重要である。条件生成定数の概念を柱としてこの推測は可能であり、とりもなおさず、そのことがキレート滴定の大きな特徴ともなっている。

実例として、亜鉛ドロッソをとりあげ、共存する鉄及びアルミニウムをくえん酸でマスクしたのち、亜鉛をEDTA 滴定する場合、滴定が可能である条件を検討する。併せて、金属指示薬の変色と滴定の当量点との関係を検討する。

理論的考察が実験結果と対応するか否か照合する。

1・2 理論

溶液中で金属イオンは単イオンとして存在することはなく、種々の錯イオンとして存在する。いま、水溶液中でアコイオンとして存在する金属イオン M^{m+} がキレート化剤 Y と反応し、次の平衡が成立した場合を考える。簡単にするため Y には荷電がないものとする。



上式の各反応の平衡定数は次のようにあらわされる。

$$\begin{aligned} K_{aMY} &= \frac{aMY}{aM \cdot aY} \\ K_{aMY_2} &= \frac{aMY_2}{aMY \cdot aY} \end{aligned}$$

$$K_{aMY_p} = \frac{aMY_p}{aMY_{p-1} \cdot aY}$$

a は活量をあらわす。上式は熱力学的逐次生成定数である。分析化学の立場からすれば、濃度表示が便利であり、実際に求められている金属キレート化合物の生成定数は濃度定数である。濃度定数 (K_{MY}) と熱力学的定数 (K_{aMY_p}) との関係は次式で示される。

$$K_{aMY_p} = K_{MY_p} \frac{f_{MY_p}}{f_{MY_{p-1}} \cdot f_Y}$$

f は活量係数である。濃度定数はある一定のイオン強度で求められているため、それぞれのイオン強度における活量係数を求めなければならないが、単イオンの活量係数を熱力学的に求めることは不可能である。イオン強度が 0.1 以下の希薄な溶液については、Debye Hückel の拡張方程式をもとに計算して作成された Kielland の表を用いて上式から求めることができる。しかし、実際のキレート滴定ではイオン強度が 0.1 以下であることはまれであって、活量係数によるイオン強度の補正を厳密に行なうことは非常に困難である。A.Ringbom²⁾によれば、幸いなことに、イオン強度が 0.1 から 0.5 までの活量係数の変化は、イオン強度が 0 から 0.1 までの変化に比べてはるかに小さい。したがって、イオン強度 0.1 以上で求められた濃度定数を補正することなしに、生成定数として扱っても大きな誤りは生じないし、キレート滴定で分析化学的立場で考察する場合の支障とはならない。

以上の観点から、本稿では濃度定数を用いる。簡略化のため、金属イオンの荷電も以後省略する。

以下の各章で共通して用いる記号をここに総括しておく。記号は主として G.Schwarzenbach,¹⁾ A.Ringbom,²⁾ 田中元治・中川元吉,³⁾ U.Hannema⁴⁾ 及び H.Flaschka⁵⁾ の論文又は著書で瀬用されるものに統一した。

Table 1 記号の総括

$[M], [N]$	キレート化剤と結びついていない金属イオン種の濃度
$[Y]$	金属イオンと結びついていないキレート化剤 (EDTA) の濃度
$[MY], [NY]$	金属キレート化合物の濃度
C_Y	加えられた EDTA の総濃度
C_M, C_N	各金属イオンの総濃度
K_{MY}, K_{NY}	各金属キレートの生成定数
$K_{MY'}, K_{NY'}$	各金属キレートの条件生成定数
f	滴定率, $f = C_M / C_Y$
f'	金属指示薬 I の変色率 $f' = [I] / C_I$
$\alpha H(Y)$	Y のプロトネーションを考慮した副反

	応係数
$\alpha H, N(Y)$	Y のプロトンーションと共存イオン N の影響を同時に考慮した副反応係数
$\alpha(M)$	補助錯化剤の影響を考慮した副反応係数 $\alpha(M) = [M]' / [M]$
$\alpha(N)$	同上 $\alpha(N) = [N]' / [N]$

1・2・1 滴定中の [Y] の変化

滴定曲線を描くために、滴定率 f と $[Y]$ の関係を求めることが先決である。 f と $[M]$ 及び f と $[N]$ の関係は f と $[Y]$ の関係式から誘導することができる。

$$C_M = [MY] + [M]' \quad (1)$$

$$C_N = [NY] + [N]' \quad (2)$$

$$C_Y = [MY] + [NY] + [Y]' \quad (3)$$

以上3式は、Nの共存下でMをYで滴定する場合、滴定開始後の関係式である。MYの条件生成定数と(1)式から次の関係が導かれる。

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{(C_M - [MY])[Y]'} \quad (4)$$

$$[MY] = C_M \left(1 + \frac{\alpha(M)}{[Y]K_{MY}} \right)^{-1} \quad (5)$$

同様に、

$$[NY] = C_N \left(1 + \frac{\alpha(N)}{[Y]K_{NY}} \right)^{-1} \quad (6)$$

(5), (6)式を(3)式に入れて整理し、次式を得る。

$$f = \frac{C_Y}{C_M} = \left(1 + \frac{\alpha(M)}{[Y]K_{MY}} \right)^{-1} + \frac{C_N}{C_M} \left(1 + \frac{\alpha(N)}{[Y]K_{NY}} \right)^{-1} + \frac{[Y]\alpha H(Y)}{C_M} \quad (7)$$

補助錯化剤 (マスティング剤) A と M, N のと副反応係数は、 $\alpha(N) \gg \alpha(M)$ であり、M の当量点近くでは $\alpha(N) \gg [Y]K_{NY}$, $\alpha(M) \ll [Y]K_{MY}$ であるとするれば、(7)式は次の式に書き改められる。

$$f = 1 - \frac{\alpha(M)}{[Y]K_{MY}} + \frac{[Y]}{C_M} \left(\frac{C_N K_{NY}}{\alpha(N)} + \alpha H(Y) \right) \quad (8)$$

$$f = 1 - \frac{\alpha(M)}{[Y]K_{MY}} + \frac{[Y]\alpha H, N(Y)}{C_M} \quad (8')$$

(8)' 式から、N をマスクした場合の滴定曲線 ($f \sim [Y]$ 曲線) を描くことができる。 $[Y]$ と f の関係が決まれば、 $[M]$ と f の関係は次式から求めることができる。

$$[M] = \frac{C_M}{[Y]Y_{MY} + 1} \quad (9)$$

(9)式は MY の条件生成定数と(1)式から導かれる。

以上は M のほかに N だけが共存する場合であるが、さ

らに P が共存する場合には、(7)式は次のようになる。

$$f = \frac{C_Y}{C_M} = \left(1 + \frac{\alpha(M)}{[Y]K_{MY}} \right)^{-1} + \frac{C_N}{C_M} \left(1 + \frac{\alpha(N)}{[Y]K_{NY}} \right)^{-1} +$$

$$\frac{C_P}{C_M} \left(1 + \frac{\alpha(P)}{[Y]K_{PY}} \right)^{-1} + \frac{[Y]\alpha H(Y)}{C_M} \quad (10)$$

$\alpha(N)$ 及び $\alpha(P)$ が十分に大きく、 $\alpha(M)$ が非常に小であるとすれば、(10)式は次のようになる。

$$f = 1 - \frac{\alpha(M)}{[Y]K_{MY}} + \frac{[Y]\alpha H, N(Y)}{C_M} + \frac{[Y]\alpha H, P(Y)}{C_M} \quad (11)$$

$\alpha(N) > \alpha(P)$ であれば、(11)式の右辺の第4項は無視できるから、(11)式は(8)式となる。

(8)式において、当量点では $f = 1$ であるから、

$$[Y]_{e.p.} = \left(\frac{C_M \alpha(M)}{K_{MY} \alpha H, N(Y)} \right)^{1/2} \quad (12)$$

となる。

実際に滴定曲線を描くさい、まず(12)式により当量点における $[Y]_{e.p.}$ 値を求め、 $[Y]_{e.p.}$ の近くの数を(8)' 式に入れてゆく。 $f \sim [Y]$ に対応して $f \sim [M]$ 曲線を描く。(8)式において、当量点までは右辺の第3項は無視でき、当量点を過ぎると右辺の第2項が無視できる。

補助錯化剤又はマスティング剤が含まれない場合の単一金属イオン M の滴定曲線は、 $f \sim [Y]$ 曲線と $f \sim [M]$ 曲線が左右対称となる。第2金属イオンが存在し、マスティング剤を加えた場合には、両曲線は上下にずれる。また当量点における pM の立上り幅は小さくなる。

1・2・2 金属指示薬による滴定の終点の決定

キレート滴定の終点決定には金属指示薬の変色を利用する方法が一般によく用いられている。終点付近における金属指示薬の変色に関する理論は、C.N.Reilly ら⁶⁾ 中川、田中ら^{7), 8)} によって詳しく論ぜられており、上野景平⁹⁾ の著書に要領よくまとめられている。

通常キレート滴定において、金属イオン濃度は 10^{-1} ないし $10^{-3} M$ であるのに対し、金属指示薬の濃度は 10^{-5} ないし $10^{-6} M$ であって、両者の濃度差は大きい。金属指示薬は H_2I であらわされ、溶液中でいろいろなイオン種に解離する。いま金属イオン M と金属指示薬 I とが 1 対 1 で結びつくとするれば、条件生成定数 K_{MI}' は、

$$K_{MI}' = \frac{[MI]}{[M][I]'} \quad (13)$$

であるから、

$$[M] = \frac{[MI]\alpha H(I)}{[I']K_{MI}} \quad (14)$$

を得る。 C_I を金属指示薬の総濃度、 ϕ を指示薬の変色率とすれば、

$$C_I = [MI] + [I]' \quad (15)$$

$$\phi = \frac{[I]'}{C_I} \quad (16)$$

であるから、(15)・(16)式を(14)式に入れて整理すれば

$$[M] = \frac{1-\phi}{\phi} \cdot \frac{\alpha H(I)}{K_{MI}} \quad (17)$$

を得る。(17)式は $[M]$ と ϕ の関係式である。指示薬が半分だけ変色した点、つまり $\phi = 0.5$ においては、

$$[M]_{\phi=0.5} = \frac{\alpha H(I)}{K_{MI}} \quad (18)$$

となる。すなわち、(17)式は pH の変化が $[M]$ 値に影響することを示している。

(18)式を次式のように書き改める。

$$pM_B = \log K_{MI} - \log \alpha H(I) \quad (18')$$

滴定開始前の pM を pM_A であらわせば、

$$pM_A = -\log C_M \quad (19)$$

となる。

次に、当量点を過ぎて 100%過剰に Y が加えられた点

($f=2$) の pM 値を滴定終了後の pM の目安にし、これを pM_C であらわせば、この点では $[M'] = [MY]$ とみなしてよいから、

$$pM_C = \log K_{MY} = \log K_{MY} - \log \alpha H(Y) - \log \alpha(M) \quad (20)$$

となる。Reilley は pM_A 、 pM_B 及び pM_C を用いて変色指数を次のように定義した。

$$d_1 = pM_B - pM_A = \log K_{MI} + \log C_M \quad (21)$$

$$d_2 = pM_C - pM_B = \log K_{MY} - \log K_{MI} \quad (22)$$

一方、MY 及び MI の条件生成定数 C_M 、 C_Y 及び C_I の式から次の 2 式が導かれる。

$$K_{M'Y'} = \frac{[MY]}{(C_M - [MY] - [MI])(C_Y - [MY])} \quad (23)$$

$$K_{M'I'} = \frac{C_I - [I]'}{(C_M - [MY] - [MI])[I]'} \quad (24)$$

(23)、(24)両式から $[MY]$ を消去し、 C_Y について解くと、

$$C_Y = \left\{ C_M - (C_I - [I]') \cdot \frac{1}{K_{M'I'}} \cdot \frac{C_I - [I]'}{[I]'} \right\} \cdot \left(\frac{[I]'}{C_I - [I]'} \cdot \frac{K_{M'I'}}{K_{M'Y'}} + 1 \right) \quad (25)$$

$$f = \frac{C_Y}{C_M} = \frac{1}{C_M} \left\{ C_M - (1-\phi) \cdot C_I \cdot \frac{1-\phi}{\phi} \cdot \frac{1}{K_{M'Y'}} \right\} \cdot \left(\frac{\phi}{1-\phi} \cdot \frac{K_{M'I'}}{K_{M'Y'}} + 1 \right) \quad (25')$$

(25')式に(21)、(22)を入れて書き改めると、

$$f = 1 - \frac{1-\phi}{\phi} \cdot \frac{1}{10^{d_1}} + \frac{\phi}{1-\phi} \cdot \frac{1}{10^{d_2}} \quad (26)$$

が最終的に得られる。ただし、 $d_1 + d_2$ は 4 ないし 5 程度、 C_I/C_M は十分に小さい値になるとして式を簡略した。(26)式から当量点の前後における指示薬の変色状態を推測することができる。変色指数 d_1 及び d_2 はともに 2 以上でなければ精度よく終点を得ることはできない。 K_{MY} 、 K_{MI} の値は種々の金属イオン、錯化剤及び金属指示薬について求められているので、pH と補助錯化剤がわかれば、それらの条件生成定数 K_{MY} 及び K_{MI} が求められ、したがって d_1 及び d_2 の値を容易に求めることができる。逆に d_1 及び d_2 の値を十分に大きくし、滴定終点の判定を精度よいものにするには、与えられた指示薬について pH と補助錯化剤はいかにすべきか、推測することができる。小友^{1,2)} はキシレノールオレンジ(XO)を指示薬として、主要な金属イオンを EDTA で滴定する場合の滴定条件を検討している。

1・3 実験

亜鉛ドロスは亜鉛びき鋼板の製造過程で熔融亜鉛の下層にたまった沈滓のことをいう。洗浄、予熱された鋼板は熔融鉛の層をくぐったのち、熔融亜鉛の層に漬けられてめっきされる。この工程で生ずる亜鉛ドロスには鉄、鉛が混入する。最近、大手メーカーでは熔融鉛層を通さない工程を採用しているので、その亜鉛ドロスには鉛はほとんど含まれない。中にはアルミニウムをかなりの量含むドロスもある。亜鉛ドロスは亜鉛華の原料とされる。

亜鉛ドロス中の亜鉛含有量は 90%を超えるものが多い。従来、微酸性溶液に硫化水素を通して亜鉛を ZnS として沈殿させ、沈殿を酸で分解したのちキレート滴定法で定量する方法が一般に行なわれていた。¹¹⁾ 大貫ら¹⁰⁾ は、亜鉛基ホワイトメタル(亜鉛含有量約 30%)中の亜鉛の定量に、ふっ化アンモニウムを用いて鉄、アルミニウム及びわずをマスクしたのち直接キレート滴定法を行なった。天満、前田¹³⁾ はくえん酸ナトリウムで鉄とアルミニウムをマスクし、pH5.5 においてキシレノールオレンジ(XO)を金属指示薬とし EDTA 直接滴定を行ない、亜鉛ドロス中の亜鉛を迅速に、精度よく定量した。

以下その定量方法を述べる。

1・3・1 試薬

0.01M EDTA 標準溶液

マスキング剤 : 10%くえん酸ナトリウム溶液

緩衝剤 : 酢酸-酸ナトリウム溶液 (pH5.5)

又はヘキサメチレンテトラミン(粉末)

金属指示薬 : 0.1%キシレノールオレンジ (XO) 溶液

標準亜鉛溶液 : 金属亜鉛(最純品) 1.000g を硫酸 (1

+5)に溶かし、水を加えて11とする。
その他の金属標準溶液：アルミニウム、鉄及び鉛の金属片（最純品）各1.000gを酸に溶かし、水を加えて11とする。

1・3・2 操作

試料0.5gを酸で溶かし、過酸化水素水少量を加えて加熱する。鉛の含有量が多ければ、硫酸少量を加えて加熱して過酸化水素を分解したのち冷却し、生成した硫酸鉛の沈殿をろ別しておく。11に希釈し、亜鉛量がおおよそ5mgになるように分取する。この溶液にくえん酸ナトリウム溶液を1ないし2ml、緩衝溶液10mlを加え、水で容量約50mlとし、XO溶液2ないし3滴加えたのち、EDTA標準溶液で滴定する。溶液の色が赤紫色から黄色に変化した点を終点とする。

1・4 結果と考察

1・4・1 くえん酸ナトリウム溶液添加量の影響

Table2には、亜鉛だけを含む溶液に対するくえん酸ナトリウム溶液添加量の影響を示す。2mlまでは全く影響しないが、3mlを超えると終点の判定がかなりあいまいとなる。しかし、5mlを加えても、終点判定が全く不可能になることはない。

Table 2 Influence of the addition of the sodium citrate (1)

Zn, mg	Citrate, ml	EDTA, ml
5.0	0	7.53
5.0	0.2	7.53
5.0	0.5	7.53
5.0	0.8	7.53
5.0	1.0	7.53
5.0	2.0	7.53
5.0	3.0	7.54*
5.0	4.0	7.54*
5.0	5.0	7.54**

* Confirmation of end point is slightly obscure

** Confirmation of end point is fairly obscure

次に合成試料溶液を用いて、くえん酸ナトリウム溶液添加量の影響をしらべた（Table3）。亜鉛100に対してアルミニウム、鉄をそれぞれ4含む溶液の場合、マスキング剤は1ないし3ml添加すればよいことがわかった。

1・4・2 くえん酸ナトリウム溶液のマスキング効果

くえん酸ナトリウムの10%水溶液1mlによって、鉄及びアルミニウムイオンは、どの程度までマスキされるか

しらべた（Table4）。鉄（III）は0.3mg以上になると、キシレノールオレンジ指示薬を閉塞するので滴定不能となる。アルミニウム（III）はかなり多く含まれても十分マスクできる。

Table 3 Influence of the addition of the sodium citrate (2)
(Synthetic solution Zn : Fe : Al=100 : 4 : 4)

Zn, mg	citrate, ml	EDTA, ml
5.0	0.3	7.63**
5.0	0.5	7.59*
5.0	1.0	7.53
5.0	2.0	7.53
5.0	3.0	7.54
5.0	4.0	7.53*
5.0	5.0	7.53*

* Color transition occurs after the end point

**Color transition fairly occurs after the end point

Table 4 Masking effect of sodium citrate on iron and aluminum ions

Co-exist ion	Taken (mg)	Zn (mg)	EDTA (ml)	Zn, Found (mg)
Al (III)	0.2	5.0	7.54	5.0 ₀
	0.3	5.0	7.53	5.0 ₀
	0.4	5.0	7.54	5.0 ₀
	0.5	5.0	7.54	5.0 ₀
	0.1	5.0	7.54	5.0 ₀
Fe (III)	0.2	5.0	7.54	5.0 ₀
	0.3	5.0	7.59*	5.0 ₀
	0.4	5.0	>7.6**	5.0 ₀
	0.5	5.0	>7.8**	5.2
	0.5	5.0	>7.8**	5.2

* It is difficult to identify the colour change

** It is very difficult to identify the colour change

1・4・3 合成試料及び実際試料の分析

実際試料の成分に似た合成試料中の亜鉛の定量結果をTable5に、実際試料中の亜鉛の定量結果をTable6に示す。

Table 5 Analytical results of Zn in synthetic sample

No.	Zn : Al : Fe : Pb	Zn Taken (mg)	EDTA (ml)	Zn Found (mg)
1	100 : 4 : 4 : 2	5.0	7.53	5.0 ₀
2	100 : 3 : 4 : 3	5.0	7.54	5.0 ₀
3	100 : 6 : 5 : 3	5.0	7.53 ₀	5.0 ₀

合成試料について、測定個数6個の標準偏差（σ）は0.07であった。

1・4・4 滴定曲線からの吟味

上記の実際試料及び合成試料の溶液中の各種イオン濃度は、おおよそM : 10⁻²M, N : 10⁻⁴M, Y : 10⁻²M,

Table6 Analytical results of zinc dross

Sample	Presented method, Zn %	Another method*Zn %
A	98.3	98.0
B	96.7	96.1
C	89.5	89.2
D	95.6	95.5
E	94.6	94.1
F	90.9	90.9

*After forming precipitation of ZnS by H₂S, the precipitate is decomposed with acid, and determined by chelatometric method

A : 10^{-2} M, I : 10^{-6} M のオーダーである。(8)及び(12)式から f~Y 及び f~M 曲線を描く(Fig. 1)。Fig. 1において、共存金属イオンが存在しない場合には、点線の曲線となり、当量点における立上り幅が大きい。共存金属イオンが存在すれば、立上り幅 (pM 幅) が小さくなる。この幅は、2 以上であることが滴定終点確認のための条件である。¹⁵⁾ 亜鉛ドロスの亜鉛は、1・3・2の方法によって十分滴定終点の確認が可能であることが Fig. 1に示されている。亜鉛-XO の変色域は図の右側に示され、変色率 $\phi=0.9$ における f 値は 0.9 と 1.0 の間にあり、当量点近くで変色することを示している。

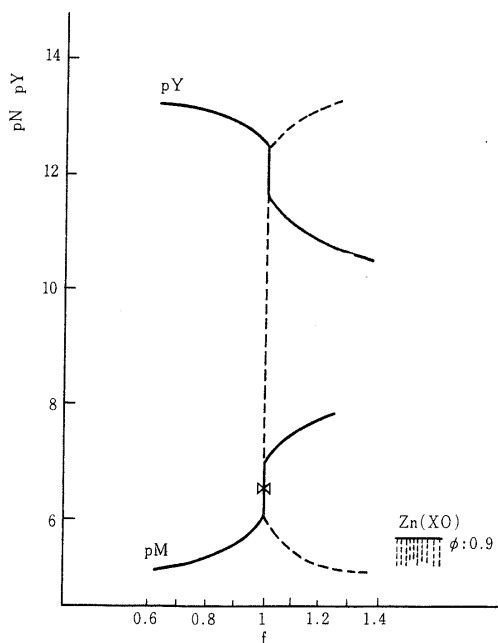


Fig.1 Titration curves

Zn : 2×10^{-3} , Citrate : 4×10^{-2}

Fe : 2×10^{-4} , pH : 5.5

Al : 2×10^{-4} .

1・4・5 くえん酸ナトリウム溶液のマスキング効果からの吟味

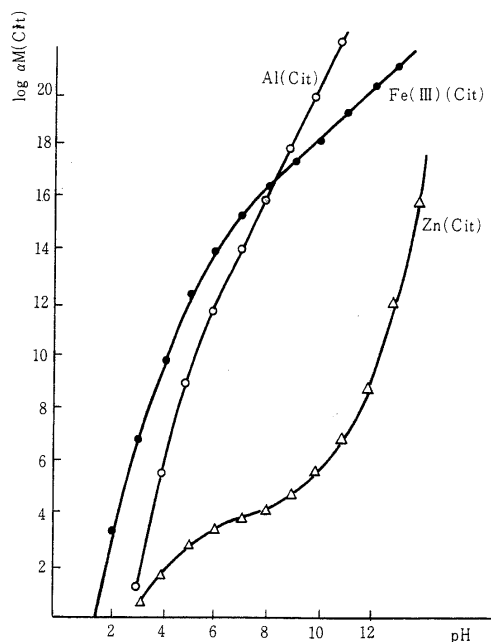
pH により、またマスキング剤の存在によって金属イオン・EDTA キレート化合物の条件生成定数は変化する。一般に、条件生成定数は、

$$K_{M'Y} = \frac{K_{MY}}{\alpha M(A) \cdot \alpha H(Y)}$$

であらわされる。 K_{MY} の値は成書¹⁷⁾から引用し、 $\alpha M(A)$ 及び $\alpha H(Y)$ の値は、pH、A 及び Y の酸解離定数、A と金属イオンの条件生成定数から計算して求められるが、およそその値は、A.Ringbom の著書²⁾の appendix 掲載の数値から求める。 $K_{Fe(III)Y}$ 、 K_{AlY} 及び K_{ZnY} はそれぞれ 10^4 、 10^{-1} 及び 10^9 となる。一般に、キレート滴定が精度よく行なわれるためには条件生成定数が 10^7 以上でなければならない。¹⁶⁾ から、Fe(III)及び Al はくえん酸ナトリウムによって完全にマスクされ、Zn のみが定量可能であることを知ることができる (Fig. 2, 3)

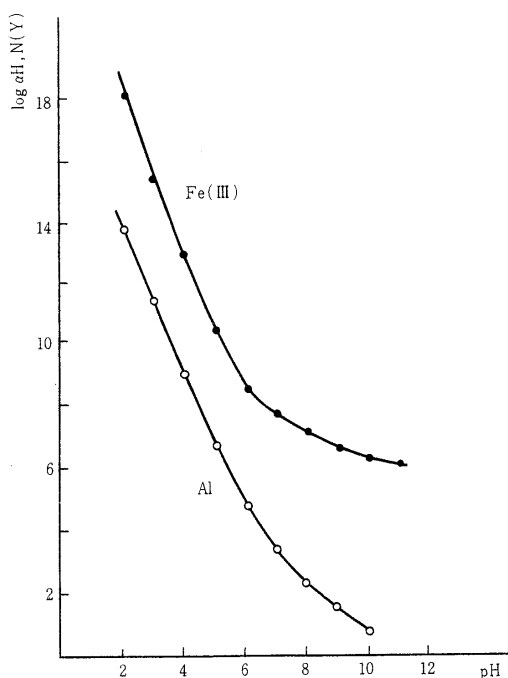
1・4・6 指示薬の変色指数からの吟味

(21)式から変色指数 d_1 を(22)式から d_2 を求める場合、 $K_{ZnY} = 10^9$ 、 $C_M = 10^{-2}$ とする。 K_{M1} の値は既知のもの

Fig.2 Relationship between $\log \alpha M(A)$

and pH

A : Citric acid

Fig.3 $\log \alpha_{\text{H}}, N(Y) \sim \text{pH}$ curves

が少ないが, $K_{\text{Zn} \cdot \text{XO}} = 10^{17.6}$ を採用する。 10^{-2}M のくえん酸イオン共存下, $\text{pH} 5.5$ において $K_{\text{Zn} \cdot \text{XO}} = 10^5$ であるから, $d_1 = 5 - 2 = 3$, $d_2 = 9 - 5 = 4$ となる。 d_1 , d_2 の和は4を超え, $d_2 > d_1$ であるから非常にシャープに変色が期待される。

1・5 第1章のまとめ

他金属イオンが共存する状態において, 目的金属イオンを EDTA 滴定する場合, 他金属イオン (鉄(III)及びアルミニウム) をくえん酸でマスクし, $\text{pH} 5.5$ において XO 指示薬を用いて滴定すればよいことがわかった。その理論的推測には, (1)中川, 田中の方法に従い滴定曲線 ($f \sim Y$ 及び $f \sim M$ 曲線) を描くこと, (2)A.Ringbom に従いマスクング効果を定量的にしらべる。(3)C.N.Reilley の方法に従い指示薬の変色指数を求める, 以上三つの方法がある。これら三つの方法によって滴定可否の判定を行なうことができる。(2)の方法は最も簡便であり, 解離定数又は生成定数の既知の場合にはおおよその見当をつけるには具合がよい。(1)の方法からは, 当量点における pM の立上り幅がわかるので, 滴定の精度を推測することができる。さらに指示薬の変色領域 (多くの場合, $\phi = 0.8$ 又は 0.9 における変色点を pM であらわす。) を付

記すれば, 指示薬の適否を推測することができる。したがって, (3)の方法とは一部重複する。以下の章では, (1)又は(2)の方法によって理論的推測を行なうことにする。

第2章 連続キレート滴定の溶液化学とその分析化学への応用

2・1 概要

鉄, アルミニウム及び亜鉛の各イオンを含む溶液に対し, EDTA 標準溶液でもって連続的に滴定する方法を列にとり, その溶液内の反応を理論的に推測する。キレート滴定を溶液化学的に考察するさい, 第1章で述べたとおり, 金属キレート化合物の条件生成定数及び金属指示薬の変色領域を知ることが必要である。

上記三金属イオンを逐次的に直接滴定することは難しいので, 逆滴定を利用する。まず逆滴定の一般式を導き, これに基づいて理論滴定曲線を描き, 次に金属指示薬の変色点と金属イオン濃度の関係に触れ, 滴定可否の条件を求める。以上の理論的推測を実験結果と照合する。

実験は, まず亜鉛, 鉄, アルミニウムの含量を求めたのち, マスキング剤として 1-10 オルトフェナンスロリン (以下 Phen と略記する。) を加え, 亜鉛をマスクし逆滴定して亜鉛を求め, 次にふっ化物(F)を加え, アルミニウムをマスクし逆滴定してアルミニウムを求める。鉄は計算して求める。

2・2 逆滴定における (Y) 及び (N) の変化^{19), 20)}

M_1 , M_2 及び M_3 の三金属を含む溶液を別の金属イオン N で逆滴定する場合を考える。三種類の金属イオンを含む場合にはそれら同士の副反応を考慮しなければならず, 単イオンの場合に比べて複雑になるが, 基本的には単イオンの場合と異なるない。

N を除く金属イオンの総濃度を C_M , N の総濃度を C_N とすれば,

$$C_M = C_{M1} + C_{M2} + C_{M3} \quad (27)$$

$$C_M = [M_1 Y] + [M_2 Y] + [M_3 Y] + [M_1] + [M_2] + [M_3] \quad (28)$$

条件生成定数の式から次式を得る。

$$[M_1 Y] + [M_2 Y] + [M_3 Y] = C_M \left(1 + \frac{1}{[Y] K_{M_1 Y}} \right)^{-1} + C_{M2} \left(1 + \frac{1}{[Y] K_{M_2 Y}} \right)^{-1} + C_{M3} \left(1 + \frac{1}{[Y] K_{M_3 Y}} \right)^{-1} \quad (29)$$

Y の総濃度 C_Y は次のようにあらわすことができる。

$$C_Y = [M_1Y] + [M_2Y] + [M_3Y] + [NY] + [Y]' \quad (30)$$

$$C_Y = \sum_{i=1}^3 C_{M_i} \left(1 + \frac{1}{[Y] K'_{M_i Y}} \right)^{-1} + C_N \left(1 + \frac{1}{[Y] K'_{N Y}} \right)^{-1} + [Y]' \quad (31)$$

(31)式をCNについて解き、整理して次式を得る。

$$C_N = \left\{ C_Y - \sum C_{M_i} \left(1 + \frac{1}{[Y] K'_{M_i Y}} \right)^{-1} - [Y]' \right\} \left(1 + \frac{1}{[Y] K'_{N Y}} \right)^{-1} \quad (32)$$

$[Y]' K'_{M_i Y} > 1$, $[Y]' K'_{N Y} > 1$ であるとすれば(32)式は近似的に次のように簡素化できる。

$$C_N = (C_Y - C_M) - [Y]' + \sum \frac{C_{M_i}}{[Y]' K'_{M_i Y}} + (C_Y - C_M) \frac{1}{[Y]' K'_{N Y}} \quad (33)$$

滴定率 f は次式であらわされる。

$$f \equiv \frac{C_N}{C_Y - C_M} = 1 - \frac{[Y]'}{C_Y - C_M} + \frac{1}{[Y]'} \left\{ \frac{1}{K'_{N Y}} + \sum \frac{C_{M_i}}{(C_Y - C_M) K'_{M_i Y}} \right\} \quad (34)$$

当量点では $f=1$ であるから、 $[Y]_{e.p.}$ は次のようになる。

$$[Y]_{e.p.} = \left\{ \frac{C_Y - C_M}{K'_{N Y}} - \sum \frac{C_{M_i}}{K'_{M_i Y}} \right\} X \quad (35)$$

(35)及び(34)式から $[Y]$ に関する滴定曲線を描くことができる。

一方、 $[N]$ に関する滴定曲線は次式から描くことができる。

$$[N]' = \frac{C_N}{[Y]' K'_{N Y} + 1} \quad (36)$$

2・3 実験^{21), 22)}

2・3・1 試薬

1-10 オルトフェナンスロリン(Phen)の5%メタノール溶液

EDTAの0.01M標準溶液

キシレノールオレンジ(XO)の0.1%水溶液

トリエタノールアミン(TEA)の10%(v/v)水溶液

サリチル酸ナトリウムの10%水溶液

ふっ化ナトリウム(F⁻)の10%水溶液

酢酸ナトリウム又はヘキサメチレンテトラミン(ヘキサミン)

硝酸鉛の0.01M標準溶液

硝酸ビスマスの0.01M標準溶液

そのほか、鉄、アルミニウム、亜鉛の各1mg/ml溶液

2・3・2 分析操作

亜鉛、アルミニウム、鉄(III)各イオンを含む溶液にEDTA標準溶液を過剰に加え、加熱する。冷却後、ヘキサミン又は酢酸ナトリウムを加えpH5.5に調節し、XO指示薬を数滴加える(溶液は黄色)。硝酸鉛の標準溶液で滴定し、完全に赤紫色に変わった点を終点とする。これにより、亜鉛、アルミニウム、鉄(III)各イオンの含量を求める(aml)。

引き続きphen溶液を加える。おおよその目安は亜鉛の10mgに対して約2mlである。溶液の色は再び黄色となる。硝酸鉛の標準溶液で滴定し、完全に紫紅色に変わった点を終点とする。この滴定量(bml)から亜鉛量を求める。

次に鉄又はアルミニウムの定量をする。一方を知れば計算から他方を知ることができる。まず鉄の定量をする場合、上記の滴定に引き続き硝酸(1+3)数滴を加えて溶液を微酸性とし、サリチル酸ナトリウム溶液2ml及びTEA溶液2mlを順次加え、さらに3N水酸化ナトリウム溶液を加えてpH12~13とする。²³⁾これに硝酸(1+3)を加えて再びpH2~3に下げる。この間に、溶液の色は濃紫(pH13)→赤(pH7)→青紫(pH3~4)→黄(pH1~2)と変化する。硝酸ビスマスの標準溶液で滴定し、完全に赤紅色に変わった点を終点とする。この滴定量(cml)から鉄の量を求める。ビスマスとEDTAの反応は緩慢であるから、終点付近では1滴加えるごとによく振りまぜ、1分経過しても変色しない点を終点とする。

アルミニウムの滴定量は(a-b-c)mlとなるから、これからアルミニウムの量を求めることができる。

鉄の代わりにアルミニウムを連続的に滴定する場合は次のようにする。亜鉛量を求めた直後、引き続きその溶液にふっ化ナトリウム溶液を加える。おおよその目安は、アルミニウム2mgに対して1ml程度である。ふっ化ナトリウムを過剰に加えると、ふっ素イオンは鉄とも反応するから、添加量は最少限にとどめる。数分間煮沸してアルミニウムイオンとふっ素イオンを完全に反応させる。冷却後、pH5.5になるよう酢酸ナトリウムを加え、鉛標準溶液で滴定する。完全に赤紫色に変わった点を終点とする。滴定量(dml)からアルミニウム量を求め、(a-b-d)mlを鉄の滴定量とし、鉄量を計算する。

2・4 結果

2・4・1 Phen添加量の影響

亜鉛量に対応するPhenのマスティング効果と、鉄及びアルミニウムに対する影響をしらべる。

Table7はその結果をあらわす。亜鉛量5mg, 10mgに

Table7 Influence of concentration of “Phen”

Taken metal ion (mg)			Added Phen	Found (mg)			
Zn	Al	Fe(III)	(ml)	Zn	Difference	Al	Fe(III)
5.00	1.00	1.00	0.7	4.75	-0.25		1.11
5.00	1.00	1.00	0.8	4.77	-0.23	1.04	
5.00	1.00	1.00	1.0	4.93	-0.07	0.95	
5.00	1.00	1.00	1.5	5.09	+0.09	1.07	
5.00	1.00	1.00	2.0	5.12	+0.12		1.04
10.00	2.50	2.50	2.0	10.27	+0.27	2.54	
9.80	5.34	10.50	2.0	9.80	—		10.50
9.80	5.34	10.50	2.0	9.80	—	5.50	
9.80	13.35	26.31	1.8	9.64	-0.16		
9.80	13.35	26.31	1.5	9.58	-0.22	13.41	

Table8 Influences of the additions of sodium salicylate and TEA

Taken metal ion (mg)		Added masking reagent (ml)		Found (mg)	
Al	Fe (III)	Salicylate	TEA	Fe	Difference
1.00	0.50	1.0	1.0	0.50	—
2.00	0.50	2.0	2.0	0.49	-0.01
3.00	0.50	3.0	3.0	0.50	—
4.00	0.50	4.0	4.0	0.53	+0.03
1.00	1.00	1.0	1.0	1.00	—
1.00	1.00	2.0	2.0	1.01	+0.01
1.00	1.00	3.0	3.0	1.01	+0.01
1.00	1.00	10.0	10.0	1.01	+0.01
2.00	2.00	1.0	1.0	1.98	-0.02
2.67	2.63	3.0	3.0	2.66	+0.03
2.67	2.63	0	0	3.14	-0.5

対して、Phen 溶液はそれぞれ 1ml 及び 2ml が適量であり、この程度の添加量では鉄及びアルミニウムに対してほとんど影響しないことがわかる。

2・4・2 サリチル酸及び TEA 添加量の影響

R. Pribil²³⁾ は鉄(III)及びアルミニウム混合物中の両イオンをサリチル酸でマスクする方法を検討した。サリチル酸とアルミニウムの錯体は、TEA がサリチル酸とほぼ同濃度存在する場合に非常に安定であり、pH が 2 付近になっても解離しない。Table8 にサリチル酸及び TEA の添加量と鉄定量値の影響を示す。添加量が多くなり多くと、鉄には大きな影響を与えない。

2・4・3 ふっ化物添加量の影響

アルミニウム定量にさいし加えるふっ化物の添加量の影響をしらべ、その結果を Table9 に示す。Table10 には温度の影響を示す。

2・4・4 実際試料の分析結果

亜鉛ドロスを実際試料とし、2・3・2 の操作方法により連続的に亜鉛、鉄及びアルミニウムを定量した結果を Table11 に示す。実際試料にアルミニウム及び鉄を添加し、その回収率をしらべた結果は Table12 に示される。

2・5 考察

まず鉄(III)、アルミニウム及び亜鉛の含量を逆滴定法で求めるところの滴定曲線を(34)、(35)及び(36)式から描く。Fig.4—(1)は鉛標準溶液を用いて滴定したさいの滴定曲線で、左側は $C_M=10^{-2}$ 、右側は $C_M=10^{-3}$ の場合である。Fig.4—(2)はランタン標準溶液を用いた曲線である。○印は当量点を示し、点線の横線は XO の変色点を示す。滴定誤差を求めると、N が鉛のとき、 $C_M=10^{-2}$ では 0.01%以下、 $C_M=10^{-3}$ では 0.01%である。N がランタンのとき、 $C_M=10^{-2}$ では 0.01%以下、 $C_M=10^{-3}$ では 0.2%であり、いずれもシャープな終点の変色が期待できる。

Table 9 Influence of the addition of the fluorine ion

Taken (mg)			Found (mg)	
Al	Fe	NaF soln. (ml)	Al	Difference
2.67	2.63	0.5	2.38	-0.29
2.67	2.63	1.0	2.68	+0.01
2.67	2.63	1.5	2.71	+0.04
2.67	2.63	2.0	2.70	+0.03
2.67	2.63	2.5	2.77	+0.10
2.67	2.63	3.0	3.16	+0.49

次に Phen 溶液を加えたさいの状況を考察する。pH5.5 における $\alpha_M(\text{Phen})$ と $[\text{Phen}]$ との関係を Fig.6 に示す。これは Phen の解離定数及び金属イオンとの逐次生成定数から求めることができる。¹⁶⁾ Al は Phen と安定な錯体をつくらない。Table13 は Phen の濃度変化と各金属イオンとの条件生成定数の変化を示す。 $[\text{Phen}] = 10^{-2}$ では亜鉛はほぼ完全にマスクされるが、鉄(III)も少しマスクされる。 $[\text{Phen}] = 10^{-2.5}$ ないし 10^{-3} が適当である。

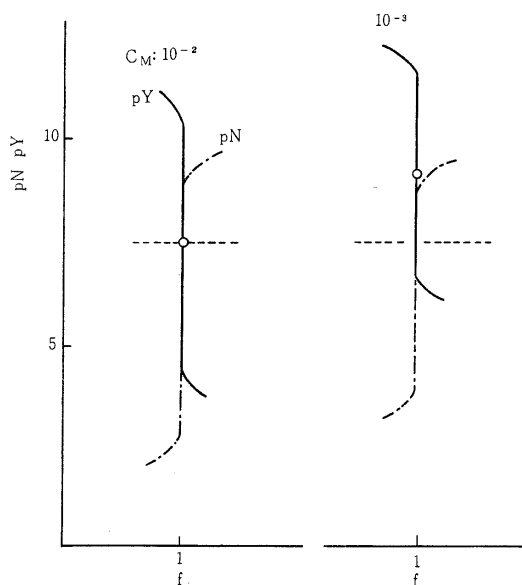


Fig.4-(1) Back titration curves of solution containing Fe^{3+} , Al^{3+} and Zn^{2+}
N : Pb

Phen を加えて亜鉛をマスクし、遊離した Y を鉛標準溶液で逆滴定するときの滴定曲線を Fig. 5 に示す。

$[\text{Phen}] = 10^{-2.5}$, pH5.5 において、滴定誤差は $C_M = 10^{-2}$ で 0.01% 以下、 $C_M = 10^{-3}$ で 0.04% でありいずれも明瞭な終点の変色が期待できる。

次にふっ素イオンを加えた場合について考察する。Fig. 7 は pH5.5 における $[\text{F}^-]$ と $\alpha_M(\text{F}^-)$ の関係を示す。亜鉛及び鉛イオンはふっ素イオンと安定な錯体をつくらない。Table14 は Phen を含む溶液にふっ素イオンを加えて連続的に滴定を行なうとき、Table15 は Phen を含まない溶液にふっ素イオンを加えて滴定を行なうときの $[\text{F}^-]$ と $K_M' Y'$ の関係を示す。Table14 では、アル

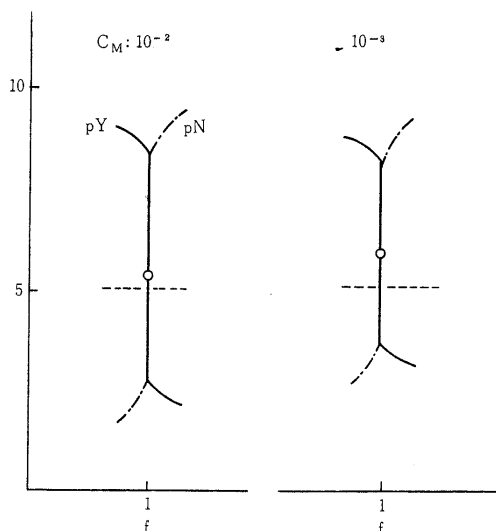


Fig.4-(2) Back titration curves of solution containing Fe^{3+} , Al^{3+} and Zn^{2+}
N : La

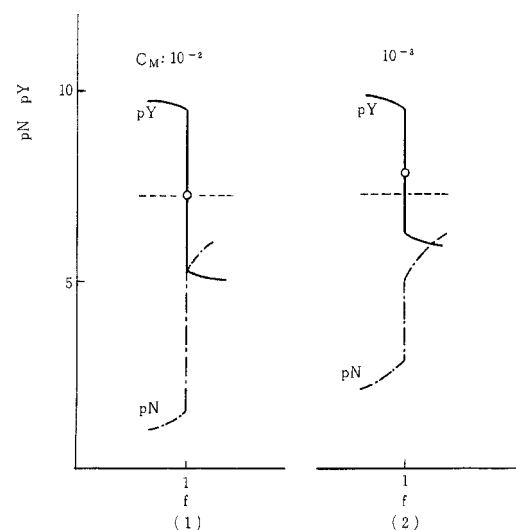


Fig.5 Back titration curves after "Phen" added
N : Pb

ミニウムを完全にマスクしようとすれば、鉄(III)も少なからずマスクされ、滴定がうまく行かないことを暗示している。Table 15 では $[F^-] = 10^{-2}$ においてアルミニウムだけが完全にマスクされ、滴定がうまくすすむことを示

している。

Fig. 8 は Phen を含まない溶液にふっ素イオンを加え、鉛の標準溶液で逆滴定するときの滴定曲線である。

$[F^-] = 10^{-2}$, pH 5.5 とする。 $C_M = 10^{-2}$ では滴定誤差

Table 10 Influence of temperature

Taken (mg)			temperature *	Found (mg)	
Al	Fe(III)	NaF (ml)	°C	Al	Difference
2.67	2.63	1.5	20	0.78	-1.89
2.67	2.63	1.5	50	1.60	-1.07
2.67	2.63	1.5	75	2.45	-0.22
2.67	2.63	1.5	100	2.70	+0.03

*After constant temp. for five minutes, titration at room temperature

Table 11 Analytical results

Sample	Presented method (%)			Another method		
	Zn	Al	Fe	Zn	Al	Fe
A	89.4	6.81	1.86	89.5		
A	89.4	6.90	1.55	89.5		
B			2.72	av.	av.	av.
B	94.9	0.50	2.75	94.6	0.45	2.68
B	94.9	0.50	2.67			
C		1.20	3.40	av.		
C		1.20	3.40	95.6		
C	95.3	1.20	3.40			

Table 12 Results of recovery test

Sample weight (mg)	Taken (mg)		Analytical result (mg)		Recovery result (mg)	
	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe
B 12.00	1.00	1.00	1.06		1.00	
B 12.00	1.00	1.00		1.32		1.00
C 5.00	0.50	0.50	0.56		0.50	
C 5.00	0.50	0.50		0.67		0.50

Table 13 Influence of concentration of "Phen"

[Phen] (M)	10^{-1}	10^{-2}	$10^{-2.5}$	10^{-3}	10^{-4}
$\log \alpha_{Fe}(\text{Phen})$	11	8.1	6.6	5.1	2.1
$\log \alpha_{Al}(\text{Phen})$	—	—	—	—	—
$\log \alpha_{Zn}(\text{Phen})$	14	11	9.5	8	5
$\log \alpha_{Pb}(\text{Phen})$	6	3.8	3.0	2.2	1.1
$\log K_{Fe, Y'}$	3.7	6.6	8.1	9.6	12.6
$\log K_{Al, Y'}$	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
$\log K_{Zn, Y'}$	-3.2	-0.2	1.3	2.8	5.8
$\log K_{Pb, Y'}$	6.3	8.5	9.3	10.1	11.2

は 0.01%, $C_M=10^{-3}$ では 0.2% である。

Fig.9 は Fig.8 と同じく, Phen を含まない溶液にふっ素イオンを加えたのち, 鉛又はランタンの標準溶液で逆滴定した場合の滴定曲線である。(1)は含量を求めるときに鉛, ふっ素イオンを加えたのち滴定に鉛標準溶液を用いた場合, (2)は含量にはランタン, そのあと鉛, (3)

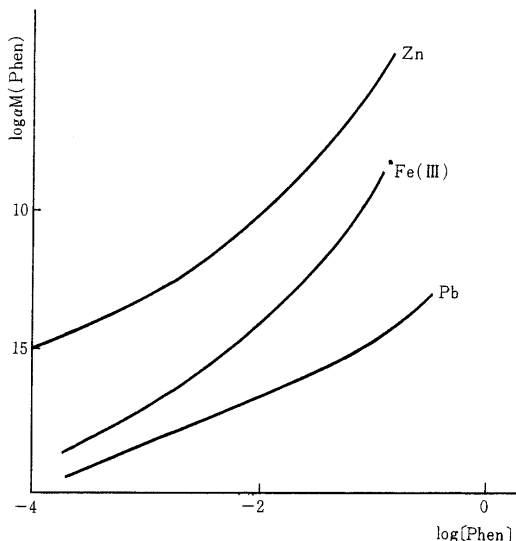


Fig.6 Relationship between $\log \alpha M(\text{Phen})$ and $\log [\text{Phen}]$

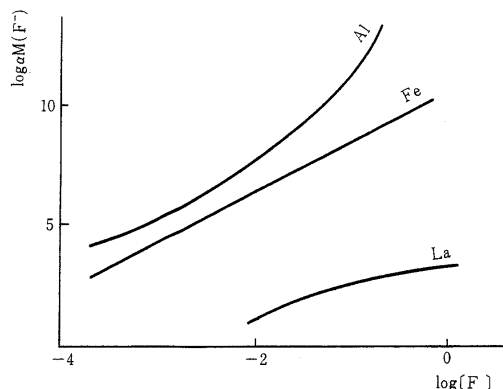


Fig.7 Relationship between $\log \alpha M(\text{F}^-)$ and $\log [\text{F}^-]$

は含量には鉛, そのあとランタン, (4)は両方ともランタン標準溶液を用いて滴定した場合をあらわしている。滴定誤差は, $C_M=10^{-2}$ では(1)の場合 0.01%, (3)の場合は 0.2%, また $C_M=10^{-3}$ では(2)の場合 0.03%, (4)の場合は 0.3% である。

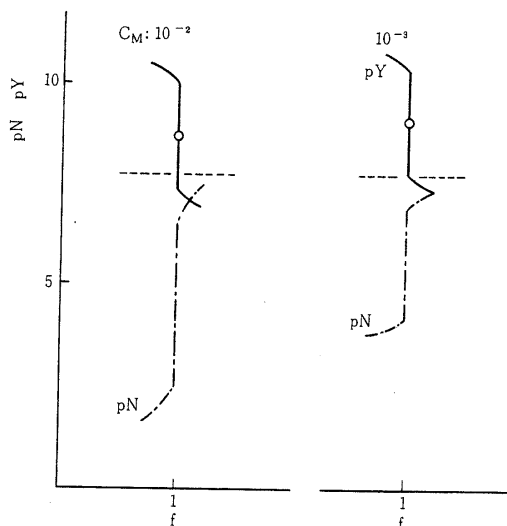
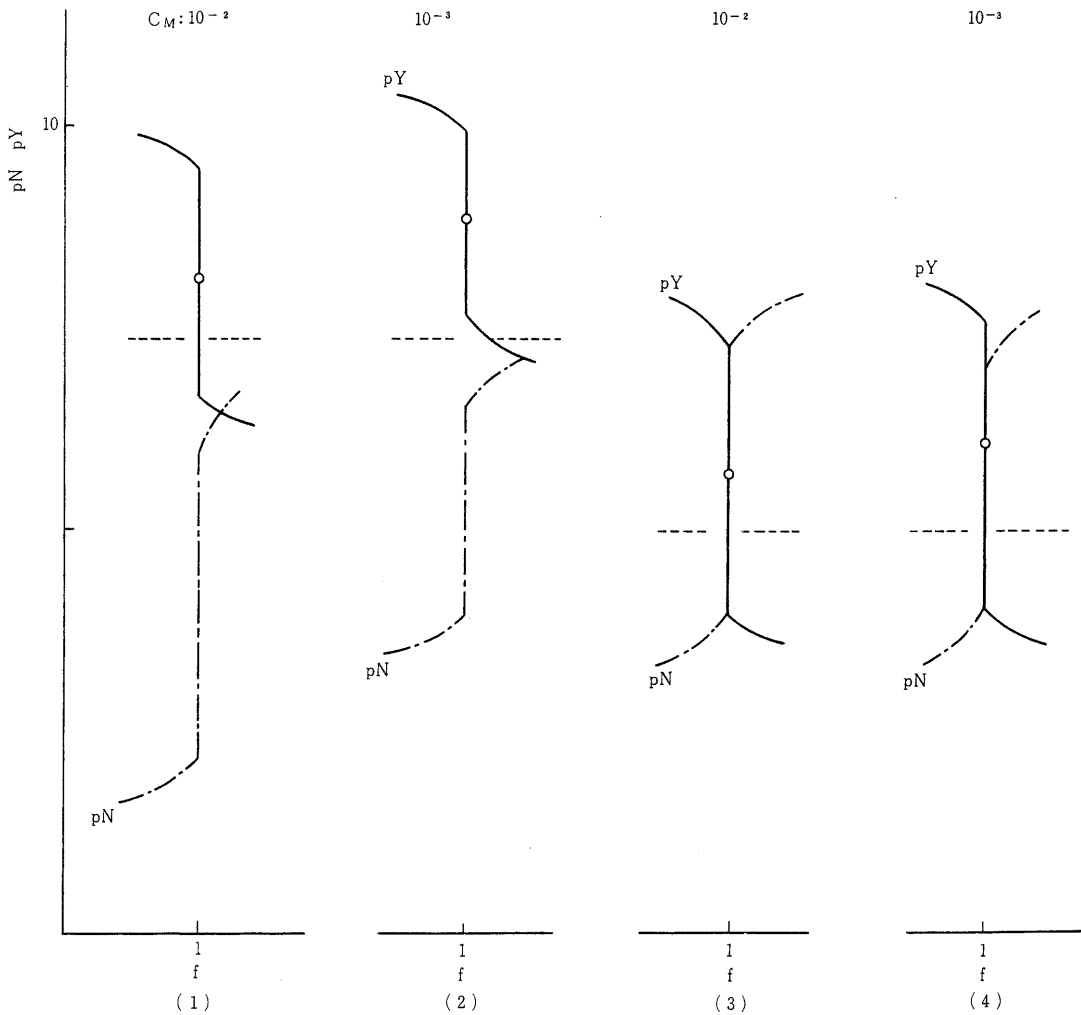


Fig.8 Back titration curves after $[\text{F}^-]$ added
 $[\text{F}^-] = 10^{-2}$, $N : \text{Pb}$

2・6 第2章のまとめ

亜鉛, 鉄(III)及びアルミニウムを含む溶液を連続的に滴定する方法を種々工夫し, マスキング剤を利用して逆滴定で次々に定量することができた。連続滴定は後段になると, 他イオンが多く含まれるため目的金属イオンと EDTA との条件生成定数が小さくなり, 滴定の終点をあいまいにする。したがって, 連続滴定はせいぜい 2 段までが限度であり, 3 段では無理を生ずる。実際分析に当たっては, 3 段目は切りはなして, 別個に試料溶液を採り, 目的金属だけを滴定するのが常道である。^{2,4)}

サリチル酸と TEA を用いて鉄のみを滴定する方法は, R.Pribil が詳細に検討しているので, その考察は省略し, ふっ化物によるアルミニウムのマスキングについて触れた。ふっ化物の添加量に留意すれば, 鉄に影響を与えることなく, アルミニウムだけをマスクすることができる。

Fig.9 Back titration curves after $[F^-]$ added and effect of the sort of "N"

(1) Pb·Pb, (2) La·Pb, (3) Pb·Pb·La, (4) La·La

Table 14 Influence of concentration of F^- on $K_M' Y'$

(1) with "Phen"

	$[Phen] = 10^{-3}$			$[Phen] = 10^{-4}$		
	$[F^-] :$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
$\log a_{Fe} (F^-)$		8.9	6.0	2.7		
$\log a_{Al} (F^-)$		14.5	9.9	5.8		
$\log a_{Zn} (F^-)$		—	—	—		
$\log a_{Pb} (F^-)$		—	—	—		
$\log K_{Fe} Y'$		0.7	3.6	6.9		
$\log K_{Al} Y'$		-4.2	0.1	4.2		
$\log K_{Zn} Y'$		2.8	2.8	2.8		
$\log K_{Pb} Y'$		10.1	10.1	10.1		

Table 15 Influence of concentration of F^- on $K_M' Y'$

(2) without "Phen"

$[F^-]$:	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
$\log \alpha_{Fe} (F^-)$	8.9	6.0	2.7
$\log \alpha_{Al} (F^-)$	14.5	9.9	5.8
$\log \alpha_{Zn} (F^-)$	—	—	—
$\log \alpha_{Pb} (F^-)$	—	—	—
$\log \alpha_{La} (F^-)$	17.0	0.7	—
$\log K_{FeY'}$	5.8	8.7	12.7
$\log K_{AlY'}$	-4.5	0.1	4.5
$\log K_{ZnY'}$	10.8	10.8	10.8
$\log K_{PbY'}$	12.3	12.3	12.3
$\log K_{LaY'}$	8.0	9.0	9.7

第3章 置換キレート滴定の溶液化学とその分析化学への応用

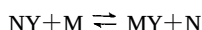
3・1 概要

キレート滴定において直接滴定が最も多く用いられるが、次のような場合には直接滴定を行なうことができない。(i)金属イオンとキレート化剤との反応が遅い場合、(ii)金属イオンが水酸化物などとして沈殿する場合、(iii)目的金属イオンに対してよい金属指示薬がないか、仮にあって終点における変色に難点がある場合などである。このような場合、逆滴定又は置換滴定が用いられる。最近は金属・EDTAの種々のものが市販され、また合成も容易に行なわれるところから、置換滴定が広く行なわれるようになった。

置換滴定において、キレート化剤1種類、金属イオン2種類のケースが一般である。これら各種イオンの溶液内における挙動は、2種類の金属イオンを次々に滴定する方法、すなわち逐次滴定におけるのと似ている。逐次滴定の前半つまり片方の金属イオンを滴定し終えた時点が置換滴定の出発点に相当する。置換反応の完了時点である。逐次滴定の後半が置換滴定の過程にはかならない。ただし、逐次滴定と異なり、置換滴定では目的金属イオンを滴定するのではない。

置換滴定を可能にする条件として次の三つがあげられる。

(i)置換反応が完全に行なわれること。すなわち、次の反応において右へ大きく移動することが必要である。



(ii)MYの条件生成定数 $K_M' Y'$ がNYの条件生成定数 $K_N' Y'$ よりも 10^3 倍以上大きいことが望ましい。当量点におけるpN幅が十分に大きくあるためには、 $C_N \cdot K_N' Y' > 10^6$ であることが望ましいから、 $C_M \cdot K_M' Y' > 10^9$ であることが必要である。

(iii)金属イオンNに対して適当な金属指示薬があり、当量

点における変色を目的金属イオンMが妨害しないこと。

これらのなかで(i)がとくに重要である。室温で置換反応がすすまないときには、加熱して反応を促進することがある。

本稿において、まず置換滴定に関する一般式を導き、置換滴定の当量点における滴定精度を検討し、種々の金属・EDTAを用いる滴定の実際に触れ、理論との照合を行なう。

3・2 理論^{24), 25)}

3・2・1 滴定中における[Y]の変化

キレート滴定全般にわたる指導理念は、G. Schwarzenbach¹⁾により確立されているが、そのあとC.N.Reilly⁶⁾、田中元治³⁾及びA.Ringbom²⁾によって発展された。以下の理論的取扱いは、これらの先達の著書に負うところが多い。溶液内平衡の問題は、目的に応じて式をできるだけ簡略化することにつとめた。

置換滴定では、目的金属イオンMを金属・EDTA(NY)でもって置換するさい、NYを過剰に加える。あとの考察を容易にするため、 C_M の2倍の濃度のNYが加えられるとする。したがって $2C_M = C_N$ である。 $C_N = [NY] + [N]$ (37)
 $C_M = [MY] + [M]$ (38)
 $C_Y = [NY] + [MY] + [Y]$ (39)
MYの条件生成定数と(38)式から次式を得る。

$$[MY] = \frac{C_M [Y] K_{MY}}{[Y] K_{MY} + \alpha(M)} \quad (40)$$

同様に、

$$[NY] = \frac{C_N [Y] K_{NY}}{[Y] K_{NY} + \alpha(N)} \quad (41)$$

(39)式に(40)、(41)両式を代入して整理する。

$$C_Y - 2C_M = C_N - C_M - \frac{C_N \cdot \alpha(M)}{[Y] K_{MY}} - \frac{C_N \cdot \alpha(N)}{[Y] K_{NY}} + [Y] \alpha H(Y) \quad (42)$$

したがって滴定率fは、

$$f = \frac{C_Y - 2C_M}{C_N - C_M} = 1 - \frac{C_M \alpha(M)}{(C_N - C_M) [Y] K_{MY}} - \frac{C_N \cdot \alpha(N)}{(C_N - C_M) [Y] K_{NY}} + \frac{[Y] \alpha H(Y)}{C_N - C_M} \quad (43)$$

(43)式は次のように簡略にすることができる。

$$f = 1 - \frac{\alpha(M)}{[Y] K_{MY}} - \frac{2\alpha(N)}{[Y] K_{NY}} + \frac{[Y] \alpha H(Y)}{C_M} \quad (44)$$

当量点では $f=1$ であるから、

$$[Y]_{e.p.} = \left\{ \frac{C_M \cdot \alpha(M)}{K_{MY} \cdot \alpha H(Y)} + \frac{2C_M \cdot \alpha(N)}{K_{NY} \cdot \alpha H(Y)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (45)$$

(45)及び(44)式から[Y]に関する滴定曲線を描くことができ

る。

3・2・2 滴定中における〔N〕及び〔M〕の変化 NY の条件生成定数と(37)式から次式を得る。

$$[N] = \frac{C_N}{K_{NY}[Y] + \alpha(N)} \quad (46)$$

同様にして、

$$[M] = \frac{C_M}{K_{MY}[Y] + \alpha(M)} \quad (47)$$

〔Y〕が決まれば、(46)、(47)式から〔N〕及び〔M〕をそれぞれ求めることができ、〔N〕又は〔M〕に関する滴定曲線を描き得る。

3・3 実験と結果

セリウム・EDTA を用いる置換滴定を主としてとりあげる。従来、適当な金属指示薬がないため直接滴定が難しかったニッケル及びパラジウムなどに適用してよい結果を得ている²⁶⁾。Stanley Yamamura²⁷⁾ は統一キレート滴定法の試みとしてセリウム・EDTA をとりあげ、35 種類の金属イオンを同一の画一的操作で滴定可能であるとしている。

3・3・1 試薬

0.01M 及び 0.05M の EDTA 標準溶液

金属指示薬：0.1%の XO 水溶液

金属イオンの標準溶液：それぞれ純金属を溶かして調製セリウム・EDTA：次項の手法により合成

3・3・2 セリウム・EDTAの合成法²⁸⁾

硝酸セリウム 87g を 150ml の水に溶かす (A 液)。
EDTA・2Na74.5g を 1.6l の水に溶かす (B 液)。A 液を静かに B 液に加える。pH5 ないし 7 に保ちつつ、ときどき検液 5ml をとり、XO 指示薬を加える。溶液の色が赤紫色になれば EDTA 溶液で、黄色になれば硝酸第一セリウム溶液で滴定し、滴定量から換算した量を反応液に加え、再びテストを繰り返す。最終的に pH7 とし、反応液の 2 倍量のアセトンに注ぎ入れ、生成した白色沈殿をろ別、風乾する。セリウム・EDTA は空气中できわめて安定である。合成品は元素分析の結果、理論値とよい一致を示した²⁹⁾。

3・3・3 金・パラジウム合金中のパラジウムの定量²⁶⁾

金とパラジウムの分離は、Rhoda ら³³⁾ の方法を改良して、次のように行なった。試料溶液を 2N 塩酸酸性とし、還元剤 (アスコルビン酸) を加えると、金のみが還元されて析出し、パラジウムは溶液中に残る。室温で 30

分間放置すれば、金は完全に析出する。ろ別したのち、ろ液を加熱し塩酸を揮散させ、硝酸を少量添加する。pH2 に保ち、セリウム・EDTA 粉末約 0.05g を加え、よく振りまぜたのち、ヘキサミンで pH5.5 に調節し、XO 指示薬を滴加し、0.01MEDTA 標準溶液で滴定する。

合成試料による回収テストの結果を Table16 に、実際試料の分析結果を Table17 に示す。

3・3・4 ニッケル・鉄合金中のニッケル及び鉄の定量²⁶⁾

試料を混酸に溶かしたのち、9N 塩酸溶液とし、一定量を強塩基形陰イオン交換樹脂柱に注ぎ、9N 塩酸でニ

Table16 Recovery of Pb in synthetic sample

Taken(mg)		Found(mg)	
Pd	Au	Pd	Difference
2.64	1.84	2.65	+0.01
2.59	1.84	2.59	0
4.13	2.89	4.13	0
5.27	3.69	5.30	+0.03
8.43	5.90	8.43	+0.05
10.05	7.34	10.14	+0.09

Table17 Analytical results

Sample No.	Pd (%)		Au (%)
	A	B	B
1	63.51	av.	av.
2	63.86	63.55	36.45
3	63.53		
4	63.57		
5	63.58		

$\sigma : 0.09$

A : Presented method

B : Atomic adsorption method

ッケルを、4N 塩酸でコバルトを、0.5N 塩酸で鉄を流出し³¹⁾、それぞれをセリウム・EDTA・置換キレート滴定法で定量する。合成試料溶液中のニッケル及び鉄の回収テストを Table18 に、実際試料の分析例を Table19 に示す。

3・3・5 Brassingotの分析³²⁾

試料を硝酸に溶かし、加熱して硝酸を揮散したのち、試料溶液を 1.77M—65%エタノール溶液とする³³⁾。その一定量を取り、強塩基形陰イオン交換樹脂に注ぎ込む。

Table 18 Recoveries of Ni and Fe in synthetic solution

Taker (mg)		Found (mg)	
Ni	Fe	Ni	Fe
3.30	1.26	3.39	1.25
3.30	2.51	3.28	2.50
3.30	5.02	3.29	5.05

Table 19 Typical results, Ni-Fe alloys

Sample	Ni %	Fe %
A	46.95	49.17
B	46.30	49.35
C	43.21	26.53

 σ (7 times) Ni : 0.14

Fe : 0.17

1.77M 塩酸—65%エタノール溶液でまずアルミニウムとニッケルを流出させ、2.5N 塩酸で銅を、0.5M 塩酸で鉄を、最後に水で亜鉛を流出させる。鉄の分離は十分でなく、銅及び亜鉛の流出液中に混入することがあるので、マスキング剤として酒石酸、くえん酸が適当である。

Brass ingot の分析結果を Table 20 に示す。これらの定量値はすべてイオン交換分離したのち測定されたもので、直接法は銅の場合は PAN を指示薬とし、pH4 でメタノールを加えて EDTA 直接滴定する。亜鉛の場合は XO を指示薬とし pH5.5 で EDTA 直接滴定する。いずれもくえん酸で鉄をマスクしている。直接法及びセリウム・EDTA 置換滴定法を比較した結果、亜鉛及び銅定量値は両方法に有意の差がないことが検定されている。

Table 20 Analytical results of brass ingots

Sample No	Cu %		Zn %	
	A	B	A	B
1	67.80	67.79	30.40	30.36
2	67.30	67.26	27.67	27.64
3	67.55	67.52	31.26	31.25
4	68.59	68.57	29.97	29.94
5	66.50	66.45	32.19	32.21
6	67.66	67.64	30.57	30.55
7	67.61	67.71	32.82	32.80
8	68.33	68.31	30.56	30.54
9	67.39	67.37	34.04	34.00
10	67.91	67.86	32.61	32.59

 σ (8 times) by the presented method

Cu : 0.06, Zn : 0.07

A : Presented method

B : Direct titration method

3・4 考察

3・4・1 セリウム・EDTAを用いる置換滴定

pH5.5 に固定し、金属指示薬として XO を用い、補助錯化剤を含まない状態において滴定する場合に限定する。 $K_{Pd,Y}$ は大きい ($10^{18.5}$)。Fig. 10 はセリウム・EDTA によるパラジウムの置換滴定、Fig. 11 はランタン・EDTA によるパラジウムの置換滴定の滴定曲線である。Table 21 に指示薬のシャープさを d_1 及び d_2 の値で示す。セリウム・EDTA もランタン・EDTA も滴定終点の判定が精度よく行ない得ることを示している。また、当量点までは変色がだらだらするが、当量点では変色がシャープであることがわかる。 $C_M = 10^{-3}$ の場合でも、 $\phi = 0.9$ の点は当量点のごとく近くであるから、滴定誤差は非常に小さい。さらに、当量点付近では pM 値が大きいからパラジウムイオンは変色の妨害にならない。 $C_M = 10^{-2}$ では当量点まで若干影響するおそれがある。

Fig. 12 はニッケルのセリウム・EDTA による置換滴定、Fig. 13 は鉄(III)のセリウム・EDTA による置換

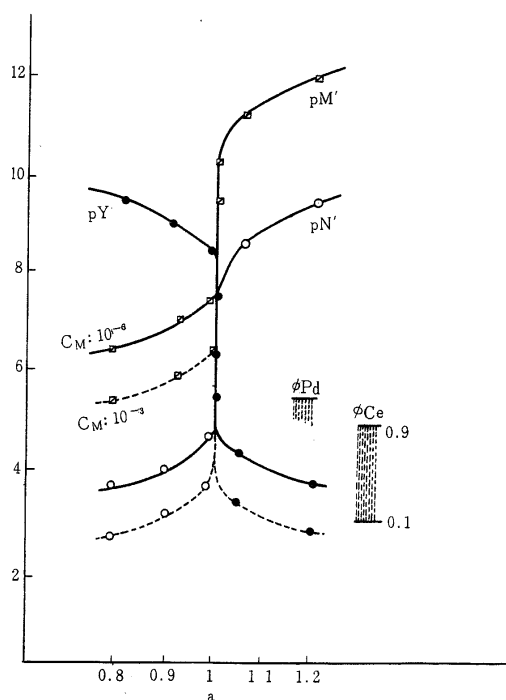


Fig. 10 Substitution titration curves of Pd using Ce·EDTA and transition range of indicator (XO) pH : 5.5

滴定の滴定曲線である。Table 21 で検討すると、ニッケル、鉄とも d_1 が小さく、 d_2 が大きいから、当量点における変色はシャープである。ニッケルの pM にくらべ、鉄の pM 値は当量点付近で指示薬の変色領域と重なるので、 $C_{Fe}=10^{-2}$ では妨害がおこるおそれがある。 $C_{Fe}=10^{-3}$ より小さいことが望ましい。

3・4・2 亜鉛・EDTA, マグネシウム・EDTA 及びマンガン・EDTAを用いるバリウムの置換滴定

バリウムは EDTA との生成定数が小さい ($K_{Ba \cdot Y}=10^7$) から、直接滴定よりも置換滴定が有利である。アンモニウム系緩衝溶液 (pH 11) を用い、金属指示薬としてエリオクロムブラック T (EBT) を用い、バリウムの総濃度 $C_{Ba}=10^{-2}$ 及び 10^{-3} として計算し、Fig. 14 に亜鉛・EDTA, Fig. 15 にマグネシウム・EDTA, Fig. 16 にマンガン・EDTA によるバリウムの滴定曲線を示す。

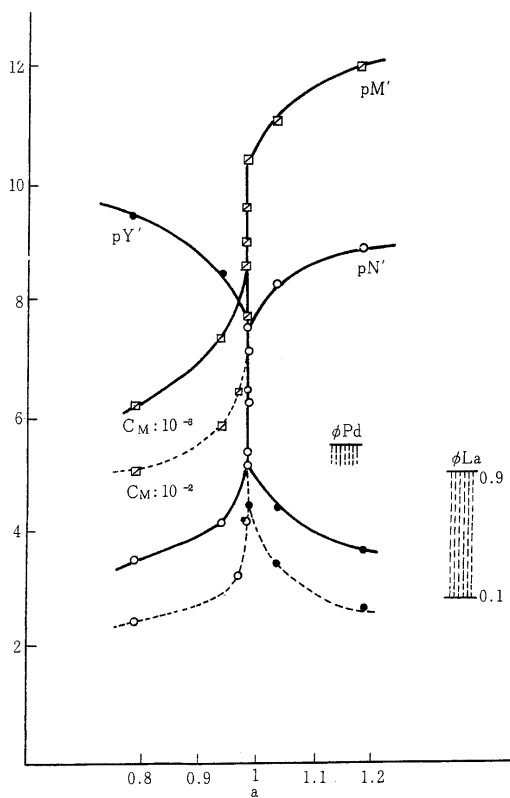


Fig. 11 Substitution titration curves of Pd using La·EDTA and transition range of indicator (XO) pH : 5.5

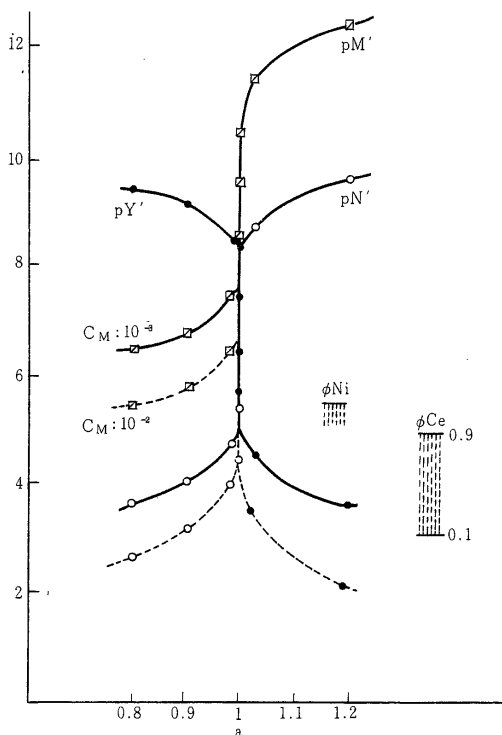


Fig. 12 Substitution titration curves of Ni using Ce·EDTA and transition range of indicator (XO) pH : 5.5

Table 21 Sharpness of color change at eq. pt.

Metal ions	MY	C _M	logf ₁	−logf ₂ −logf ₁ ·f ₂	
Pd	CeY	10 ^{−3}	1.3	6.4	7.7
Pd	CeY	10 ^{−2}	2.3	6.4	8.7
Pd	LaY	10 ^{−3}	1.8	5.5	7.3
Pd	LaY	10 ^{−2}	2.8	5.5	8.3
Fe (Ⅲ)	CeY	10 ^{−3}	1.3	6.1	7.4
Fe (Ⅲ)	CeY	10 ^{−2}	2.0	6.1	8.1
Ni	CeY	10 ^{−3}	1.3	6.1	7.4
Ni	CeY	10 ^{−2}	2.3	6.1	8.4
Ba	ZnY	10 ^{−3}	1.9	3.5	5.4
Ba	ZnY	10 ^{−2}	2.9	3.5	6.4
Ba	MgY	10 ^{−3}	3.8	1.4	5.2
Ba	MgY	10 ^{−2}	4.8	1.4	6.2
Ba	MnY	10 ^{−3}	4.6	5.0	9.6
Ba	MnY	10 ^{−2}	5.6	5.0	10.6

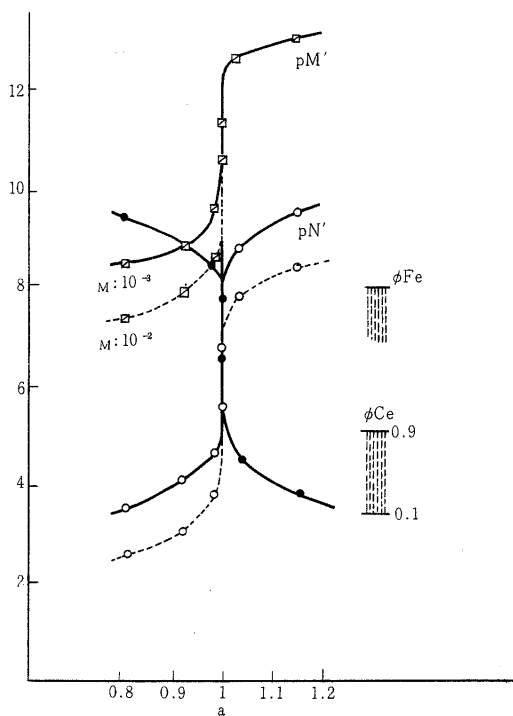


Fig.13 substitution titration curves of Fe(III) using Ce·EDTA and transition range of indicator (XO) pH : 5.5

Table21 からみて、亜鉛・EDTA の場合は当量点まえ、マグネシウム・EDTA の場合は当量点後に変色がだらだらおこる。EBT 指示薬に対する亜鉛イオンの pN' 値の変色域は、ちょうど当量点にあたっており、終点の正確な判定が期待される。一方、バリウムイオンの PN 値の変色域は EBT の変色点とかなり離れているので妨害は全くおこらない。マグネシウム・EDTA の場合もほぼ同様である。マンガン・EDTA の場合、 d_1 及び d_2 の値は大きいですが、Fig. 16 によれば当量点における pN 値は pM 値より非常に大きい。 $K_{M'Y'} < K_{N'Y'}$ が原因である。 $C_M = 10^{-3}$ では、当量点まえでほとんど変色してしまう。 $C_M = 10^{-2}$ では、当量点まえでバリウムイオンによる EBT の変色がおこり、妨害する。したがってマンガン・EDTA にするバリウムの置換滴定はかなり困難であることが予想される。

3・5 第3章まとめ

主としてセリウム・EDTA を用いる置換滴定について考察した。滴定曲線を描くための一般式を導き、これ

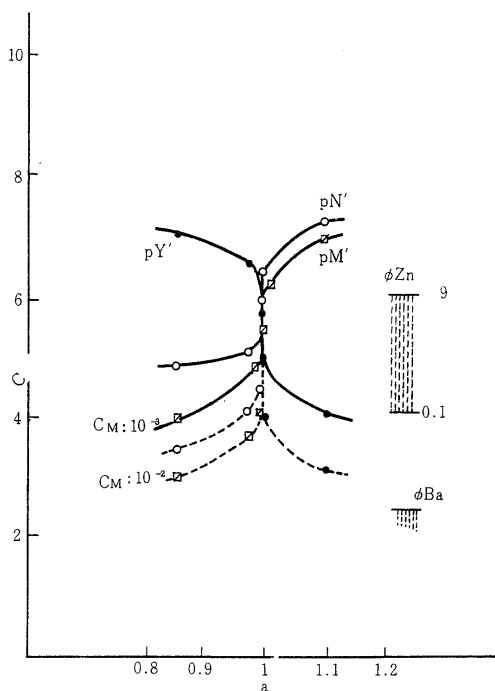


Fig.14 Substitution titration curves of Ba using Zn·EDTA and transition range of indicator(BT) pH : 11

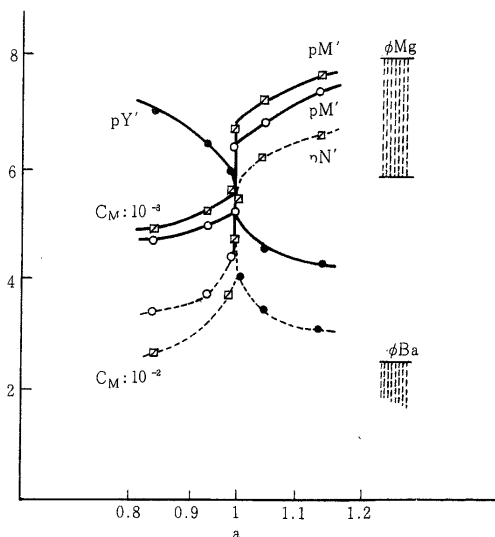


Fig.15 Substitution titration curves of Ba using Mg·EDTA and transition range of indicator (BT) pH : 11

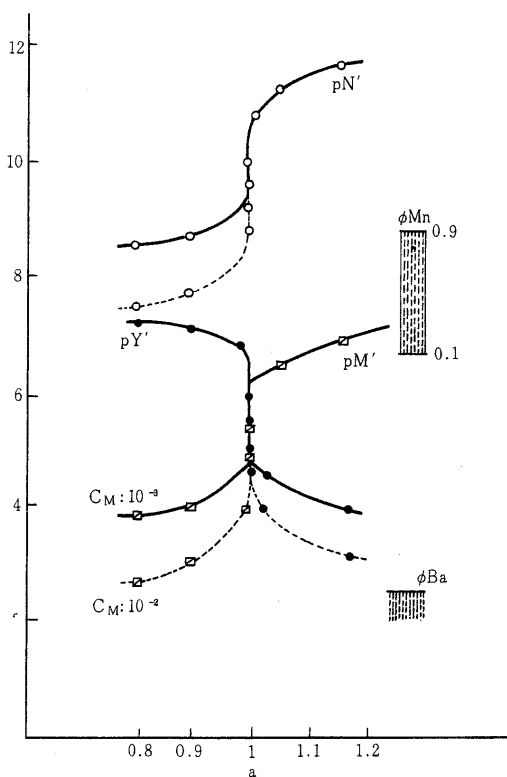


Fig.16 Substitution titration curves of Ba using Mn·EDTA and transition range of indicator (BT) pH: 11

に基づく滴定曲線と指示薬の変色域とから、滴定の可否を判定することができる。終点付近の変色のシャープさを推測し、適当な滴定条件をみつけることができる。また滴定誤差の推測も可能である。

セリウム・EDTAを用いてパラジウム、ニッケル、鉄(III)、銅及び亜鉛などのイオンを置換滴定し、精度よく定量値が得られた。これは理論的予測を完全に裏付けるものであった。

また、バリウムの置換滴定に亜鉛・EDTA、マグネシウム・EDTA及びマンガン・EDTAを用い、滴定曲線から滴定可否を検討した。その結果、亜鉛・EDTA及びマグネシウム・EDTAは滴定可能だが、マンガン・EDTAを用いると滴定誤差が大きいことが推測された。

第4章 間接キレート滴定の溶液化学とその分析化学への応用

4・1 概要

溶液中の陰イオンを直接キレート滴定することは一般に無理である。しかし、金属イオンを仲介して間接的に陰イオンを定量することができる。金属イオンが目的陰イオンと結合して、のちの溶液化学反応の域外に去り得るものであること、そのためには結合体の素性が明らかでなければならない。これが間接キレート滴定を可能にする一般的な条件である。最も単純で、かつ広く行なわれているのは、沈殿を生成させる方法である。たとえば、オルトリン酸を $\text{MgNH}_4\text{PO}_4^{34)}$ とし、硫酸イオンを硫酸鉛³⁵⁾ とし、塩素イオンを塩化銀として³⁶⁾ 沈殿させ、過剰分の金属イオンを定量することによって目的陰イオンを定量する方法は、既に一般化している。複合化学調味料の中に含まれるグルタミン酸の定量に銅イオンを介した間接キレート滴定法を利用した例³⁷⁾ もある。

本稿では沈殿生成を利用する陰イオンの間接キレート滴定についてのみ考察する。

溶液中の陰イオンが金属イオンと結合して難溶性の沈殿を生成した場合、その沈殿の溶解度はpHと共存イオンの影響をつよく受ける。もし溶解度が大きければ、滴定誤差は大きくなるであろう。一方、溶解度がいかに小さくとも、溶液のpH又は共存イオンがキレート滴定を困難にする場合には、問題とならない。一般にキレート滴定の条件は金属イオンによって決められるから、金属イオンについて最適滴定条件を決め、次に溶解度を考慮する。

以下、実例としてルーチンワークでひん度の高い硫酸イオンとクロム酸イオンをとりあげる。これらの陰イオンをバリウムイオン又は鉛イオンで沈殿させ、EDTA滴定を行なう。まず理論的考察をし、実験との照合をする。

4・2 理論³⁸⁾

4・2・1 滴定中における[Y]の変化

目的陰イオンをA、EDTAをY、溶液中の金属イオンをM、生成した沈殿NAから溶け出た金属イオンをNであらわす。MとNは同一種のイオンであっても差支えない。

$$C_M = [M]' + [MY] \quad (48)$$

$$C_Y = [Y]' + [MY] + [NY] \quad (49)$$

$$C_N = [N]' + [NY] \quad (50)$$

沈殿NAの溶解度積(S_{NA})と条件溶解度積 S_{NA}' を次式のように定義する。

$$S_{NA}' = S_{NA} \cdot \alpha(N) \cdot \alpha(A) = C_N [A]' \quad (51)$$

NとAが1:1であるとき $C_N = [A]'$ とみなすことができるから、(51)式は次のように書き直される。

$$S_{NA}' = (C_N)^2 \quad (52)$$

(48)式と MY の条件生成定数から、

$$K_{M'Y} = \frac{[MY]}{(C_M - [MY])[Y]'} \\ \therefore [MY] = \frac{C_M[Y]K_{MY}}{[Y]K_M + \alpha(M)} \quad (53)$$

同様に

$$[NY] = \frac{C_M[Y]K_{NY}}{[Y]K_{NY} + \alpha(N)} \quad (54)$$

(53), (54)両式を(49)式に入れて整理する。

$$f \equiv \frac{C_Y}{C_M} = \frac{[Y]K_{MY}}{[Y]K_{MY} + \alpha(M)} + \frac{C_N}{C_M} \frac{[Y]K_{NY}}{[Y]K_{NY} + \alpha(N)} \\ + \frac{[Y]\alpha(Y)}{C_M} \quad (55)$$

当量点の近くでは、 $\alpha(M)/[Y]K_{MY} \ll 1$ 、また $\alpha(N)/[Y]K_{NY} \ll 1$ であると考えられるから、(55)式は次のように変形できる。

$$f = \left\{ 1 - \frac{\alpha(M)}{[Y]K_{MY}} \right\} + \frac{C_N}{C_M} \left\{ 1 - \frac{\alpha(N)}{[Y]K_{NY}} \right\} \\ + \frac{[Y]\alpha(Y)}{C_M}$$

これは、さらに簡略にして、

$$f = \left\{ 1 - \frac{\alpha(M)}{[Y]K_{MY}} \right\} \left\{ 1 + \frac{C_N}{C_M} \right\} + \frac{[Y]\alpha(Y)}{C_M} \quad (56)$$

もし、 S_{NA} が非常に小であって C_N/C_M が無視できるならば、(56)式は次のようになる

$$f = 1 - \frac{\alpha(M)}{[Y]K_{MY}} + \frac{[Y]\alpha(Y)}{C_M} \quad (57)$$

(57)式は、他金属イオンが共存しない場合の直接キレート滴定の一般式にほかならない。当量点において $f=1$ だから、

$$[Y]_{e.p.} = \left\{ \alpha(M) \cdot \frac{C_M}{K_{MY}} \cdot \alpha(Y) \right\}^{\frac{1}{x}} \quad (58)$$

となる。

(56)式に(52)式を入れると、

$$f = \left\{ 1 - \frac{\alpha(M)}{[Y]K_{MY}} \right\} \left\{ 1 + \frac{(S_{NA})^{\frac{1}{x}}}{C_M} \right\} + \frac{[Y]\alpha(Y)}{C_M} \quad (56')$$

を得る。(56)'式が滴定中における $[Y]$ の変化に関する一般式であり、滴定の全域に適用することができる。一般に共存イオンがあると溶解度は大きくなる。したがって共存陰イオンをできるだけ小にすること、沈殿はろ過して除いてしまうのがよい。

4・2・2 滴定中における $[M]$ の変化

(49)式を変形して次式を得る。

$$C_Y = C_M - [M]' + [MY] + [Y]' \quad (59)$$

当量点近くでは $[NY] = C_N$ とみなし得るから(59)式は、

$$C_Y = C_M - [M]' + C_N + [Y]' \quad (59')$$

となる。次の条件生成定数の式から、

$$[Y]' = \frac{[MY]}{[M]'K_{M'Y}} = \frac{C_M - [M]'}{[M]'K_{M'Y}} \quad (60)$$

が得られる。(60)式を(59)'式に入れて整理すれば、

$$f \equiv \frac{C_Y}{C_M} = 1 - \frac{[M]'}{C_M} + \frac{C_N}{C_M} + \frac{1}{[M]'K_{M'Y}} \\ - \frac{1}{C_M K_{M'Y}} \quad (61)$$

(61)式の右辺の最後の項は、当量点付近では無視できるから、

$$f = 1 - \frac{[M]\alpha(M)}{C_M} + \frac{C_N}{C_M} + \frac{\alpha(Y)}{[M]K_{MY}} \quad (61)$$

これが滴定中の $[M]$ の変化に関する一般式である。式中の $C_N \ll C_M$ のとき右辺の第3項は無視することができる。

$$f = 1 - \frac{[M]\alpha(M)}{C_M} + \frac{\alpha(Y)}{[M]K_{MY}} \quad (62)$$

この式は他に金属イオンが存在しないときの直接キレート滴定の一般式にほかならない。当量点においては、

$$[M]_{e.p.} = \left\{ C_M / K_{MY} \right\}^{\frac{1}{x}} \quad (63)$$

又は、

$$[M]_{e.p.} = \left\{ C_M \cdot \alpha(Y) / K_{MY} \cdot \alpha(M) \right\}^{\frac{1}{x}} \quad (63)$$

4・3 実験と結果³⁸⁾

4・3・1 バリウムイオンによる硫酸イオンの間接滴定

硫酸イオンを含む溶液を pH1~2 に調節し、煮沸したのち、0.01M の塩化バリウム溶液を過剰に加え、生成した沈殿を熟成し、溶液を中和してろ過する。ろ液の pH を 10~11 とし、金属指示薬としてチモールフタレインコンプレクソン(TPC)を用い、補助錯化剤を含まない状態で、0.01M の EDTA 標準溶液で滴定する。そ

Tadle 22 Relationship between the amounts of added barium ion and recovery of sulphate ion by the indirect titration

Added 0.01M BaCl ₂ soln. (ml)	Used 0.01M EDTAsoln. (ml)	Taken SO ₄ ²⁻ (mg)	Found SO ₄ ²⁻ (mg)	Difference
15	5.80	9.15	9.42	+0.27
18	8.86	9.15	9.55	+0.40
20	10.94	9.15	9.58	+0.43
25	16.14	9.15	9.70	+0.55
30	21.35	9.15	9.81	+0.66

Table 23 Influence of coexistent ions on the indirect titration

Coexistent ion (M/l)	Added 0.01M BaCl ₂ soln. (ml)	Taken SO ₄ ²⁻ (ml)	Found SO ₄ ²⁻ (mg)
Fe(III) 10 ⁻⁵	20	9.15	9.52
10 ⁻⁴	20	9.15	9.71
10 ⁻³	20	9.15	Difficult
Al 10 ⁻⁴	20	9.15	9.53
10 ⁻³	20	9.15	9.53
2 × 10 ⁻³	20	9.15	9.73
NO ₃ ⁻ 10 ⁻⁴	20	9.15	9.17
10 ⁻³	20	9.15	8.65

Table 24 Recovery of sulphate ion by the indirect titration

Added 0.01M BaCl ₂ soln. (ml)	Used 0.01M EDTA soln. (ml)	Taken SO ₄ ²⁻ (mg)	Found SO ₄ ²⁻ (mg)
8	3.48	4.58	4.67
25	6.20	18.31	18.93
35	6.62	27.46	24.94
55	7.70	45.77	47.13
100	5.57	45.77	47.02

の結果を Table22～24 に示す。バリウムイオンの過剰分が多すぎると定量値は高くなり、共存イオンとして鉄、アルミニウム及び硝酸イオンは影響する。

4・3・2 鉛イオンによる硫酸イオンの間接滴定

硫酸イオンを含む溶液を pH4.5 に調節し、メタノールを加え、0.01M の硝酸鉛溶液を過剰に加え、生成した沈殿を熟成したのちろ別する。ろ液の一部を分取し、ヘキサミンで pH5.5 に調節し、金属指示薬として XO を用い、補助錯化剤を含まない状態で、0.01M の EDTA 標準溶液で滴定する。その結果を Table25, 26 に示す。

バリウムイオンに比べると、鉛イオンのほうが正確さ、

Table 25 Recovery of sulphate ion by the indirect titration

Added 0.01M Pb(NO ₃) ₂ soln. (ml)	Used 0.01M EDTA soln. (ml)	Taken SO ₄ ²⁻ (mg)	Found SO ₄ ²⁻ (mg)	Difference (mg)
50	2.72	22.89	23.00	+0.11
75	2.82	45.77	45.85	+0.08
100	2.98	68.66	68.80	+0.14

Table26 Influence coexistent ions on the indirect titration

Coexistent ion (mg)	Added 0.01M Pb(NO ₃) ₂ soln. (ml)	Taken SO ₄ ²⁻ (mg)	Found SO ₄ ²⁻ (mg)
Fe(III) 0.2	50	22.89	33.19
1.7	50	22.89	23.65
8.4	50	22.89	23.47
17.0	50	22.89	23.28
Ce ⁺ 0.1	50	22.89	23.34
10.6	50	22.89	23.19
106.0	50	22.89	23.28
Ae 0.8	50	22.89	23.19
8.1	50	22.89	17.25
81.0	50	22.89	Difficult
CN ⁻ 10 ⁻⁴ M	50	22.89	23.10
10 ⁻³	50	22.89	23.19
10 ⁻²	50	22.89	23.28

精度ともに優っている。妨害イオンとしては、Fe(III), Cl⁻, CN⁻は大して影響せず、アルミニウムイオンがかなり影響を与える。

4・3・3 バリウムイオン又は鉛イオンによるクロム酸イオンの間接滴定

クロム酸イオンを含む溶液を加熱し、0.01M の塩

Table 27 Recovery of chromate ion by the indirect titration through lead ion

Added 0.01M Pb(NO ₃) ₂ soln. (ml)	Used 0.01M EDTA soln. (ml)	Taken CrO ₄ ²⁻ (mg)	Found CrO ₄ ²⁻ (mg)	Difference (mg)
5	3.58	1.17	1.37	+0.20
10	4.42	5.70	5.96	+0.26
15	4.60	11.50	11.50	0
25	4.34	23.00	23.20	+0.20

Table 28 Repeatability of determination of chromate ion by the indirect titration through barium ion

Added 0.01M BaCl ₂ soln. (ml)	Used 0.01M EDTA soln. (ml)	Taken CrO ₄ ²⁻ (mg)	Found CrO ₄ ²⁻ (mg)	Difference (mg)
25	5.12	23.00	23.45	+0.45
25	4.99	23.00	23.60	+0.60
25	5.00	23.00	23.58	+0.68
25	5.04	23.00	23.47	+0.47
25	5.06	23.00	23.51	+0.51
25	5.04	23.00	23.47	+0.47
25	5.06	23.00	23.51	+0.51

Table 29 Repaetability of determination of chromateion
by the indirect titration

Added 0.01M Pb(NO ₃) ₂ soln. (ml)	Used 0.01 M EDTA soln. (ml)	Taken CrO ₄ ²⁻ (mg)	Found CrO ₄ ²⁻ (mg)	Difference (mg)
25	4.31	23.00	23.24	+0.24
25	4.30	23.00	23.24	+0.24
25	4.33	23.00	23.22	+0.22
25	4.33	23.00	23.22	+0.22
25	4.29	23.00	23.27	+0.27
25	4.36	23.00	23.20	+0.20
25	4.34	23.00	23.20	+0.20

化バリウム溶液又は 0.01M 硝酸鉛溶液を加え、生成した沈殿を熟成したのち、ろ過し、pH を調節し（バリウムイオンのときは pH10~11、鉛イオンのときは pH5.5）、金属指示薬（バリウムイオンのときは TPC、鉛イオンのときは XO）を加え、0.01M EDTA 標準溶液で滴定する。補助錯化剤は含まない。その結果は Table27~29 に示される。この滴定も鉛イオンのほうがバリウムイオンより優れている。

4・4 考察

(56) 及び(58)式から [Y] に関する滴定曲線を、(61) 及び(63) 式から [M] に関する滴定曲線を描く。近似的に当量点における [Y] 及び [M] の値を p 値として求めて、その前後の [Y] 又は [M] の値に対応する f 値を計算して求めてゆく。硫酸イオンをバリウムイオンで間接滴定する場合を Fig. 17 に、鉛イオンの場合を Fig. 18 に、クロム酸イオンをバリウムイオンを用いて間接滴定する場合を Fig. 19 に、鉛イオンを用いる場合を Fig. 20 に示す。滴定曲線

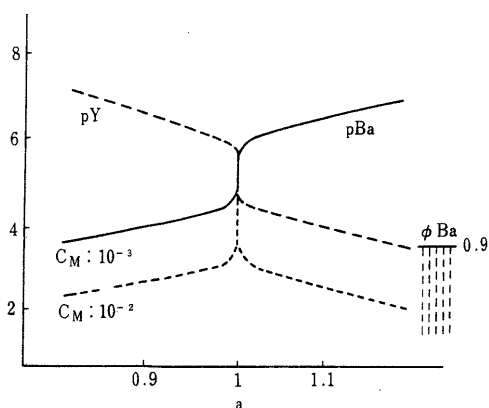


Fig.17 Indirect titration curves of SO₄²⁻ using
barium ion and transition range of
indicator (TPC) pH : 10~11

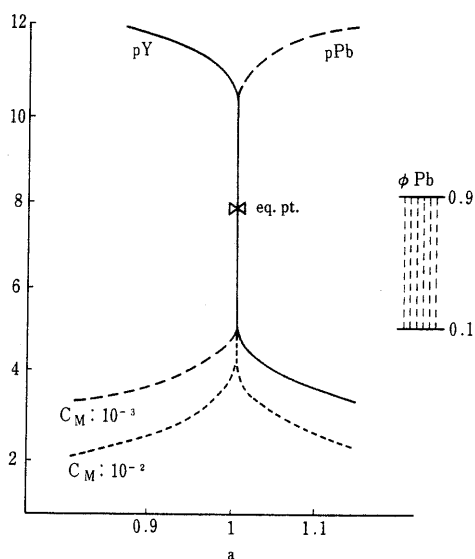


Fig.18 Indirect titration curves of SO₄²⁻
using lead ion and transition range of
indicator (XO) pH : 5.5

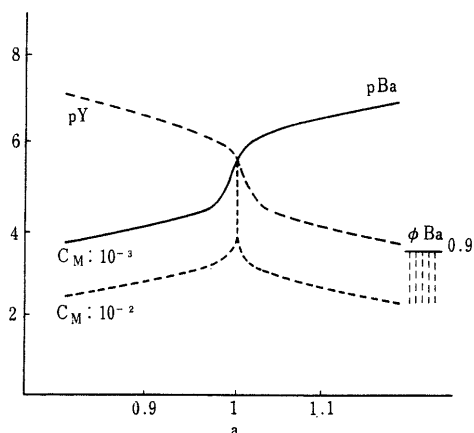


Fig.19 Indirect titration curves of chromate ion
using barium ion and transition range
of indicator (TPC) pH : 10~11

の右側に金属指示薬の変色域が示されている。たとえば ϕ_{Ba} はその指示薬のバリウムに対する変色域をあらわし、0.9は90%変色するさいの pM 値（この場合は pBa 値）をあらわす。肉眼では 80%変色した点を終点とみなす傾向がつよいといわれるから、その辺りに当量点が一致するならば、シャープな終点判定が期待される。Fig.17 と 18 をくらべると、 S_{Na} 値は $S_{BaSO_4} < S_{PbSO_4}$ であるにもかかわらず、pM, pY 値ともに当量点における立上

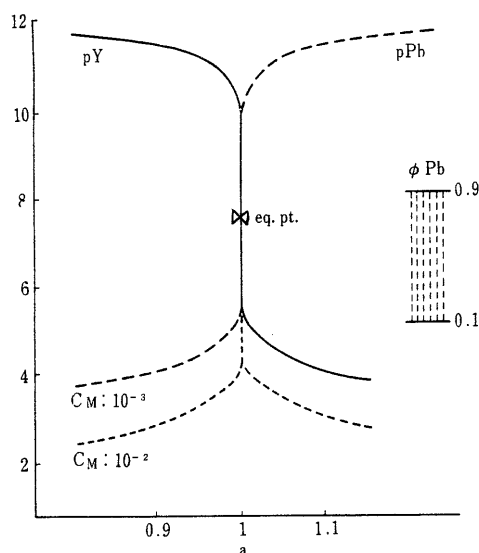


Fig.20 Indirect titration curves of chromate ion using lead ion and transition range of indicator (XO) pH: 5.5

り幅は鉛イオンを用いたほうが大である。

実際は、 PbSO_4 の沈殿はメタノールのような誘電率の小さい有機溶媒を加えることによって一層溶け難くなるので、理論滴定曲線の立上り幅はさらに大きくなることが期待される。沈殿を除去することによって $\text{S}_{\text{N}}'\text{A}'$ を小さく抑えることができれば、滴定曲線に効いてくるのは、 $\text{S}_{\text{N}}'\text{A}'$ よりも $\text{K}_{\text{M}}'\text{Y}'$ であることが明らかである。

4・5 第4章のまとめ

目的陰イオンを金属イオンと反応させて水に不溶の沈殿を生成させ、過剰の金属イオンをキレート滴定法で定量することにより、間接的に陰イオンを定量する方法を理論的に検討し、二・三の実験例に適用した。間接キレート滴定は目的の陰イオンが金属イオンと全く不溶の沈殿をつくる場合、その滴定は金属イオンに対する直接滴定とみなすことができる。しかし、一般的には生成した沈殿の溶解度積を考慮しなければならない。まず間接キレート滴定に関する基本的な一般式を導き、これに基づいて $[\text{Y}]$ 及び $[\text{M}]$ の理論滴定曲線を描いた。また、金属イオンの指示薬の変色のシャープさを推測した。上記の一般式は、沈殿生成を利用する間接キレート滴定について、滴定の全域にわたって適用することができる。したがって、これにより滴定を可能にする条件を予測することができ、また、おおよその滴定誤差を知ることができる。

実例として、ルーチンワークの上で重要な硫酸イオン

及びクロム酸イオンをとりあげた。前者は鉛又はバリウムイオンで、後者はクロム酸イオンに酸化したのち鉛又はバリウムイオンで間接キレート滴定を行なった。バリウムイオンよりも鉛イオンを用いるほうが滴定誤差が少ないことが理論的に予測されたが、実験結果もまたそのことを裏付けた。

第5章 酸化ニッケル中の金属ニッケル定量へのキレート滴定の応用³⁹⁾

5・1 概要

キューバの Nicaro 産のラテライト系低品位ニッケル鉱からアンモニア浸出法を経て、ばい焼して酸化ニッケルを生産する場合、硫黄含有量に応じて加熱の程度が異なり、そのため金属ニッケルが数%から 20%まで含まれるといわれる。ブラッセルに本部がある関税協力理事会からの要請で、多種類の Nicaro 産酸化ニッケル試料中の金属ニッケルの定量分析を行なった過程で、分析法を確立することができた。

従来、金属酸化物中の金属状態元素の分離、定量には、塩化第二水銀法^{40) 41) 42)}、臭素メタノール法^{43) ~49)}、よう素メタノール法^{50), 51)}、酸分解法^{43) 50)}、X線回折法^{49) 52), 53)} などがある。これらの方法はいずれも酸化ニッケル中の金属ニッケルの定量に応用することができる。これらのうち、臭素メタノール法は操作が最も簡単であり、溶媒を容易に除去し得るため、抽出した金属ニッケルを吸光光度法、キレート滴定法、原子吸光光度法又はポーラログラフ法など多種類の定量方法によって定量することが可能である。臭素メタノールによって酸化ニッケル中の金属ニッケルを分離し、セリウム・EDTAを用いる置換キレート滴定法によってニッケルを定量する方法について検討した。この方法を塩化第二水銀法による分離・吸光光度定量法と比較した。

5・2 実験

5・2・1 試薬

臭素メタノール溶液：臭素の 4%及び 1%メタノール溶液

セリウム・EDTA：合成品²⁸⁾

0.01MEDTA 標準溶液

キシレノールオレンジ(XO)の 0.1%水溶液

標準ニッケル溶液：最純ニッケル金属から調製 (1mg/ml)

塩化第二水銀の 10%水溶液

5・2・2 分離操作

200mesh より細かく粉碎された試料粉末 1g を 300ml 容の共せんつき三角フラスコにはかりとり、4%臭素メタノール溶液 50ml を加え、旋栓後振とう機で 30 分間、室温で振り混ぜる。ろ紙 (No. 5 B) を用いてろ過し、1% 臭素メタノール溶液で数回洗浄する。ろ液と洗液を合し、さらに塩酸 5ml を加え、温浴上で乾固する。濃硝酸数滴を加えて溶解し、水を加えて 100ml とする。

5・2・3 キレート滴定法による定量

5・2・2 で得たニッケル抽出液の一部をビーカーにとり、希硝酸で溶液を pH2 とし、セリウム・EDTA 粉末 0.05g を加えて約 5 分間よく振り混ぜる。ヘキサミン粉末を加えて、溶液を pH5.5 に調節する。XO 指示薬を滴加し、0.01M EDTA 標準溶液で滴定する。

5・2・4 結果と考察

5・2・4・1 臭素メタノール法の検討

各種濃度の臭素メタノール溶液 50ml を用いて、濃度、振とう時間及び金属ニッケルの回収率の関係をしらべた。その結果を Fig.21 に示す。試料として、酸化ニッケル

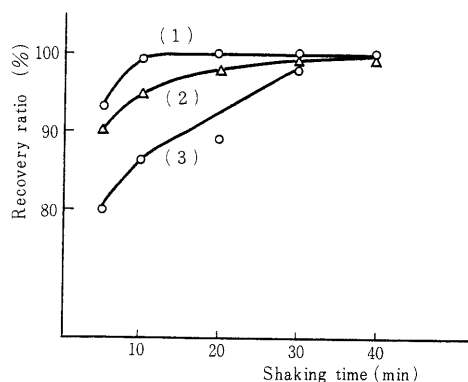


Fig.21 Relationship between recovery ratio of metallic nickel and shaking time
(1)4% bromine methanol solution 50ml
(2)2% " " 50ml
(3)1% " " 50ml

(特級品, Green nickel oxide)に金属ニッケル粉末(特級)を 5%の割合で混合したもの 0.3g を用い、ニッケルの定量はキレート滴定法で行なう。

臭素 1%及び 2%の場合は、金属ニッケルを完全に回収するためには振とう時間を 30 分以上としなければならない。臭素 4%の場合は、20 分間で完全に金属ニッケルが回収された。

東原⁴⁷⁾は金属銅と酸化ニッケルの混合物から酸化ニッケルを回収するのに種々の濃度の臭素メタノール溶液を用いて検討し、35°Cで 20 分間分解させると、酸化ニッケルの焼成温度の差に関係なく、また臭素濃度に関係なく、一定の回収率を得ている。焼成温度の異なる酸化ニッケル (800°C及び 1,000°C) を用いてその臭素メタノール溶解性を検討した。その結果を Table30 に示す。800°C焼成品は振とう時間が長ければ、ごく僅かながら溶解する傾向が認められる。臭素メタノール溶液に水が混入する場合の影響について検討した結果、水が少量であれば全く問題にならないことがわかった。

5・2・4・2 臭素メタノール法と塩化第二水銀法の比較

酸化ニッケルと金属ニッケルの混合割合の異なる合成試料 6 種について、それぞれ両方法で分解し、吸光度法で定量した結果を Table31 に示す。

Table31 Relationship between the bromine-methanol method and the mercury chloride(II) method on determination of the nickel in synthetic sample

Ratio of mixture NiO : Ni		Nickel (μg) Taken	Found (μg)	
			A	B
100	0.1	4	4	4
100	0.9	36	36	36
100	1.0	40	40	38
100	230	920	919	921
100	231	926	923	926
100	235	940	943	942

A : Bromine—methanol method

B : Mercury chloride method

Table 30 Solubility of the nickel oxide(II) into the bromine—methanol solution

Bromine-methanol Soln., Br (%)	Added water (%)	Added bromine-methanol soln.	Shaking time (min.)	Recovery 1000°C burned	NiO (%) 800°C burned
1	0	100	40	99.91	99.80
4	0	50	15	99.90	99.84
4	0	50	40	99.90	99.78
4	4	50	15	99.93	99.88

Table 32 Analytical reliability of determination of metallic nickel in Cuban Nicaro nickel oxide

No	Nickel (%)		
	A	B	C
1	2.71	2.97	2.87
2	2.79	2.99	2.87
3	2.61	3.05	2.89
4	2.68	3.00	2.89
5	2.93	3.10	2.88
6	2.75	3.07	2.90
Average	2.75	3.03	2.88
σ	0.099	0.046	0.011
Coefficient of variation	3.9%	1.6%	0.4%

A: After mercury chloride method, by photometric method

B: After bromine—methanol method, by photometric method

C: After bromine—methanol method, by chelatometric method

Table 31 から、両方法とも定量値は計算値とよく一致し、両方法による分離には差がないことがわかる。

実際試料として Nicaro 産の酸化ニッケルを用い、臭素メタノール分離・キレート滴定法、臭素メタノール分離・吸光光度法及び塩化第二水銀分離・吸光光度法の三方法を比較した。その結果を Table 32 に示す。三方法のうち、臭素メタノール分離・キレート滴定法が最もばらつきが小さく、精度が高いことがわかる。

有意限界 5% における各分析法の間の F 検定を行なった結果、臭素メタノール・キレート滴定法と塩化第二水銀・吸光光度法の間に有意の差があることがわかった。臭素メタノール・吸光光度法と塩化第二水銀・吸光光度法の間には有意の差はないことがわかった。臭素メタノール法、塩化第二水銀法の金属ニッケル抽出精度は差がないのであるから、キレート滴定法と吸光光度法の間に差があることになる。発色までの操作が複雑で pH 調節が厳格を要する吸光光度法に精度上問題点があると考えられる。

5.3 第5章のまとめ

臭素メタノール溶液を用いて、酸化ニッケル中に介入する金属ニッケルを分離、抽出し、ニッケルをセリウム・EDTA を用いる置換キレート滴定法によって定量する方法を研究した。その結果、介入金属ニッケルの多寡に関係なく、精度よく定量できる分析操作法を確立することができた。この方法を従来の方法・塩化第二水銀溶液で分離し、ニッケルをジメチルグリオキシム発色によ

る吸光光度法で定量する方法と比較した。その結果、分離方法には差はないが、定量方法として、キレート滴定法のほうが吸光光度法よりも優れていることがわかった。

ニッケルの定量にはセリウム・EDTA 用いる置換滴定法が優れていることは、第3章に詳しく論じた。

第6章 錯電位差滴定法

6.1 概要

キレート滴定の終点確認手段として、金属指示薬を用いる方法が最も一般的である。微酸性領域ではキシレノールオレンジ(XO)、アルカリ性領域ではエリオクロムブラック T(EBT)が広く活用されている。金属イオンの中には、これらの金属指示薬では終点の確認が難しいものがあり、それらの金属イオンに対して他の金属指示薬(たとえば、MX、VB など)を用いることがある。しかし、クロムのような金属イオンには適当な金属指示薬がないので、色による終点確認は諦めざるをえない。アルミニウムも同様である。これらの金属イオンは、金属指示薬と結合して、非常に強固なキレートをつくり、EDTA のような錯化剤が加わっても容易に解離しない。したがって、終点時に色調が全く変化しない。さらに不都合なことは、クロム、アルミニウムなどのイオンは EDTA との反応が非常に遅い。この種のイオンに対して、逆滴定法¹⁹⁾、間接滴定法³⁸⁾が工夫され、よい分析結果が得られている。これらの方法は、目的金属イオンを直接滴定する代りに、他の金属イオン、たとえば鉛、亜鉛のような色調変化によって容易に終点確認の可能なイオンを滴定するのである。

一方、機器を用いて終点を確認する方法が発展しつつある。分光光度計を用いる光度滴定法、終点における電流値の変化を測定する電流滴定法、終点時の温度変化を測定する温度滴定法、今回紹介する電位差滴定法などである。

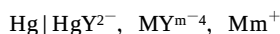
キレート滴定の有用性の一つに、ビュレットと試薬のほかに高価なものは何一つ使わないという点あげられている。この見地からすれば、機器を用いる方法は邪道といえるかもしれない。しかし、機器を用いたほうがよい場合も多々あるので、余りに潔く過ぎるのは感心しない。機器は大いに利用すべきである。

電位差滴定法は戦前から中和滴定や酸化還元滴定に広く利用されていた。これが戦後一そう発達したのは、エレクトロニクス発展に負うところが大きい。キレート滴定に電位差滴定法を適用する試みは多くの学者によってなされたが、確固とした方法を築いたのは C.N.Reilly である。彼は 1958 年、第二水銀イオンを指示イ

オンとする錯電位差滴定法を創案した。⁵⁴⁾

6.2 理論

ここに金属イオン M^{m+} を含み、適切な pH に調節された水溶液がある。この M^{m+} を EDTA 標準溶液を用いて滴定するさい、ごく少量の水銀 EDTA を添加しておき、水銀電極を挿入してやると、次の半電池が形成される。



ただし、Y は EDTA をあらわす。この半電池の電位 (E_{Hg}) は、Nernst の式から次のように導かれる。

$$E_{Hg} = E_{Hg}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg}}{a_{Hg}^{2+}} \quad (64)$$

この式で、 E_{Hg}° は水銀の標準電位、 a は活量、 R は気体定数 ($8.314 \text{ V} \cdot \text{クーロン}$)、 F はファラデー定数 (96500 クーロン)、 T は絶対温度をあらわす。 $a_{Hg}=1$ 、 $T=298$ ($^{\circ} \text{K}$) とし、常用対数に改めると、(64)式は次のようになる。

$$E_{Hg} = E_{Hg}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log a_{Hg}^{2+} \quad (65)$$

この水溶液中で生成している各種キレートイオンの条件生成定数を考えると、

$$K_{HgY} = \frac{[HgY]}{[Y][Hg]} \quad (66)$$

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad (67)$$

(66)、(67)式を(65)式に代入すれば、

$$E_{Hg} = E_{Hg}^{\circ} + 0.0296 \log \frac{[M][HgY]}{[MY]} \cdot \frac{K_{MY}}{K_{HgY}} \quad (68)'$$

が得られる。(68)式において、 $[HgY]$ 、 K_{MY} 、 K_{HgY} はすべて既知数であり、終点付近では $[MY]$ も一定になるから、 E_{Hg} は $\log [M]$ と直線関係にあることが明らかとなる。

$$E_{Hg} = E_{Hg}^{\circ} + 0.029 \log \frac{[HgY]K_{MY}}{[MY]K_{HgY}} - 0.0296pM \quad (68)'$$

とかくことができる。いま、水銀、硫酸水銀(II)電極を参照電極として、水銀電極との間の電位差(E_{Hg})を測定すれば、 pM の値を求めることができる。縦軸に電位差をとり、横軸に滴定率(f)をとれば、滴定曲線を得る。実際には、滴定率の代りに、滴定剤溶液の滴定数 (ml) をとることが多い。

C.N.Reilley らは、水銀 EDTA の添加による直接滴定がうまくいかない場合、水銅(II)イオン水溶液による逆

滴定法を推奨している。逆滴定法の滴定曲線は、直接滴定と同じく(68)式から描くことができる。カルシウム、マグネシウム、バリウムの定量には、逆滴定法が有利である。

U. Hannema らは、逆滴定法による錯電位差滴定法を溶液化学的に考察した⁴⁾ 55)式の導入過程を一切省略して結論だけを記しておく。

$$f = \left(1 + \frac{1}{[Y]K_{MY}} \right) \left(1 - \frac{[Y]}{C_Y} - \frac{C_N}{C_Y} \cdot \frac{[Y]K_{NY}}{1 + [Y]K_{NY}} - \frac{C_P}{C_Y} \cdot \frac{[Y]K_{PY}}{1 + [Y]K_{PY}} \right) \quad (69)$$

(69 式は $f \sim [Y]$ 曲線に対応する式である。 $f \sim [M]$ 又は $f \sim [MY]$ に対応する式は、次式から求められる。

$$[M] = \frac{f \cdot C_Y}{1 + [Y]K_{MY}} \quad (70)$$

$$[MY] = \frac{f \cdot [Y]C_Y \cdot K_{MY}}{1 + [Y]K_{MY}} \quad (71)$$

実際の計算は次のようにして行なう。まず $[Y]$ の値を設定し、その値を(69)に代入して f の値を計算する。

$[Y]$ と f の値を(70)式に入れて $f \sim [M]$ の関係を、(68)式に入れて $f \sim [MY]$ の関係を導く。

$f \sim [Y]$ の関係をグラフに表示するためには(69)式を次のように書き改めておくと便利である。

$$\begin{aligned} f &= f_M (1 + f_C + f_N + f_P) & (69) \\ f_M &= 1 + \frac{1}{[Y]K_{MY}} \\ f_C &= -\frac{[Y]}{C_Y} \\ f_N &= -\frac{C_N}{C_Y} \cdot \frac{[Y]K_{NY}}{1 + [Y]K_{NY}} \\ f_P &= -\frac{C_P}{C_Y} \cdot \frac{[Y]K_{PY}}{1 + [Y]K_{PY}} \end{aligned} \quad (72)$$

f_M 、 f_C 、 f_N 及び f_P を別々にプロットし、 $(1 + f_C + f_N + f_P)$ を求め、最終的に f_M をそれに乗ずる。

最も簡単な実例として、銅イオンを水銀(II)イオンで逆滴定する場合を考える。銅イオン(N)の濃度を $0.0008N$ 、EDTA の濃度を $0.001M$ 、緩衝溶液は $0.1M$ の酢酸ナトリウム($pH5$)とする。この条件では $\log K_{CuY} = 9.0$ 、 $\log K_{CuY} = 11.3$ である。(69)式は $f = f_M \cdot (1 + f_C + f_N)$ となる。 $[Y]$ を 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} ……と設定し、(72)式から f_M 、 f_C 及び f_N を求め、最終的に f を求める。 f と $[Y]$ の値を(70)式に入れて $[M]$ を求める。この計算例を Table33 に、 $f \sim pM$ 及び $f \sim pY$ 曲線を、Fig.22 に示す。 $[M]$ は次式から、 mV に変換される。したがって $f \sim mV$ 曲線を描くことができる(Fig.23)。

$$E_{\text{Hg}} - E_{\text{Hg}}^{\circ} + 0.00296 \log [\text{Hg}] \cdot \alpha_{\text{Hg}} \quad (73)$$

ここで α_{Hg} は副係数でこの場合 $\log \alpha_{\text{Hg}} = 6.2$ である。

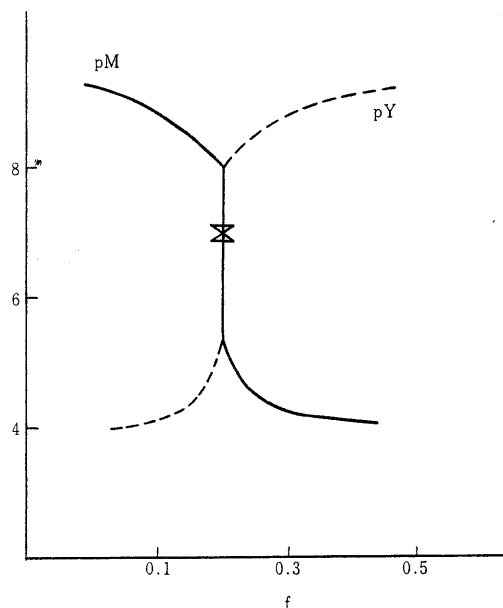


Fig.22 pM, pY~f curves

Table 33 Example of calculations

[Y]	f	[M]	mV
10^{-4}	1×10^{-1}	10^{-8}	162
10^{-5}	2×10^{-1}	2×10^{-8}	200
10^{-6}	2×10^{-1}	2×10^{-7}	231
10^{-7}	2×10^{-1}	2×10^{-6}	256
10^{-8}	2.2×10^{-1}	2×10^{-5}	290
10^{-9}	4×10^{-1}	2×10^{-4}	320

6・3 実験

6・3・1 装置及び試薬

滴加制御式滴定記録装置：RAT-11S（平沼産業製）
水銀指示電極：金電極（平沼産業製）を水銀池に浸し、金の表面にアマルガムをつくる。

参照電極：甘汞電極に硫酸カリウム飽和水溶液の塩橋をつくる。又は水銀・硫酸水銀電極を用いることもできる。

水銀（II）イオン標準溶液：硝酸第二水銀を少量の硝酸を含む水で溶かし、 10^{-3}M 溶液とする。EDTA 標準溶液を用いて標定しておく。

緩衝溶液：酢酸ナトリウムの 0.1M 溶液（pH 5～5.5）又はヘキサミン（粉末）、トリエタノールアミン 10% 水

溶液（pH10）

6・3・2 滴定操作

溶液中の目的金属イオンの濃度が 10^{-3}M 程度になるように、試料溶液の一定量を 200ml 容ビーカーに入れ、次に EDTA 標準溶液（ 10^{-3}M ）を目的金属イオンの濃度の 2 倍以上になるよう添加する。クロム、アルミニウムのように反応速度の遅い場合には、湯せん上で加熱する。緩衝溶液を 5ml 加え、水銀電極及び参照電極を挿入し、マグネチックスターラーを用いて攪拌しながら、水銀（II）イオン溶液で滴定する。レコーダーに記録された滴定曲線は Fig.23 に対応する。立上りの鋭いところを当量点とし、滴定数（又は f 値）を求める。

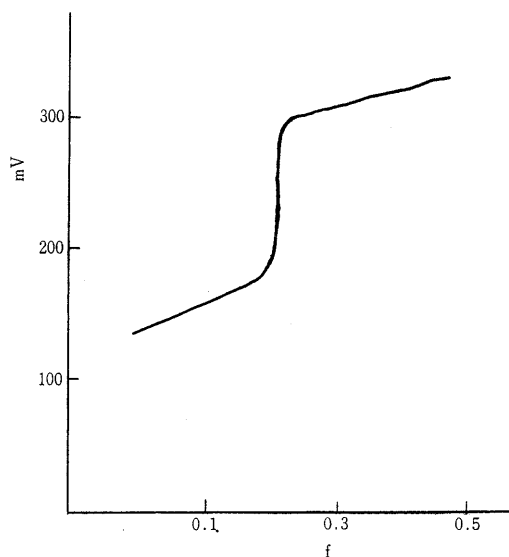


Fig.23 mV~f curve

滴加制御式滴定記録装置の代りに、pH メーターを用いて実験することはもちろん可能である。電極が異なる点を除けば、酸、塩基の電位差滴定法と何ら変わらない。

6・3・3 実験結果

銅、ニッケル、クロム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、マグネシウムの標準溶液を試料として、水銀（II）イオン溶液による電位差逆滴定を行なった。カルシウム、バリウム、マグネシウムは緩衝溶液としてトリエタノールアミンの 10% 溶液（pH10）を用い、他の金属イオンに対しては酢酸ナトリウム溶液（pH 5～5.5）又はヘキサミンを用いた。

実際例として、グルタミン酸ナトリウム中に含まれるカルシウムの定量について述べる。試料 1g を正しくはかってピーカーに入れ、水約 25ml で溶かし、EDTA 標準溶液 (10^{-3}M) 20ml を正しく添加し、緩衝溶液 5ml を加える。電極を挿入し、水銀 (II) 標準溶液 (10^{-3}M) で滴定する。試料中にカルシウムが 200 ないし 500ppm 存在する場合には、シャープな終点が得られる。カルシウム量の少ない場合には、試料採取量を増加しなければならない。ある銘柄のグルタミン酸ナトリウム中のカルシウム含有量を本法で測定した結果、175ppm であった。同じ試料を原子吸光度法で定量した結果は 175ppm であった。

6・4 考察

電位差滴定法は低い濃度の金属イオンを定量する手段として極めて優れた方法である。とくに、逆滴定法を用いれば、クロム、アルミニウムのような金属イオンも精度よく定量することができる。

目的金属イオン (N) の条件生成定数 K_{NY} が滴定剤 (水銀イオン溶液) の条件生成定数 K_{MY} よりも大きい場合には、当量点における立上 (mV) は大きく、1 段である。 $K_{NY} \ll K_{MY}$ の場合には、当量点を過ぎてから K_{NY} の解離が起り、2 段の立上りを示し、立上り幅は小となる。したがって、補助錯化剤の添加や pH 調整などによって、 $K_{NY} \gg K_{MY}$ を維持することが必要である。

さて、N と P の二種類の金属イオンがあり、これらを M で逆滴定する場合を考える。 $K_{MY} \ll K_{PY} \ll K_{NP}$ とし、N と P は 10^{-2} 、Y は $2.2 \times 10^{-2}\text{M}$ 、 $\log K_{MY}=8$ 、 $\log K_{NY}=20$ 、 $\log K_{PY}=14$ とする。この場合には、pY の立上りは 1 段で、当量点では過剰の Y、すなわち $C_Y - C_N - C_P$ が M と反応する。 K_{MY} は小さいから、M が N や P と置換することはいえない。この pY 立上りの低い限界 pY₋ の値は次のようになる。

$$f_- = 1 - \frac{C_N}{C_Y} - \frac{C_P}{C_Y} - 10^{-2} \left(\frac{C_N + C_P}{C_Y} \right) = f_M \cdot (1 + f_c + f_N + f_P) \quad (74)$$

よい滴定曲線を得る場合、低い限界において $f_M=1$ である。 f_N 、 f_P に関して、それらは全滴定中、 $-C_N/C_Y$ 、 $-C_P/C_Y$ の値をもつ。したがって、(74)式は

$$1 - \frac{C_N}{C_Y} - \frac{C_P}{C_Y} - 10^{-2} \left(\frac{C_N + C_P}{C_Y} \right) = 1 - \frac{[Y]_-}{C_Y} - \frac{C_N}{C_Y} - \frac{C_P}{C_Y} \quad (75)$$

と書くことができる。したがって次のように $[Y]_-$ が求められる。

$$[Y]_- = 10^{-2} (C_N + C_P) \\ pY_- = -\log (C_N + C_P) + 2 \quad (76)$$

pY の立上りの高い限界 pY₊ の値に関して、この値では $f_c=0$ となるから、

$$f_+ = 1 - \frac{C_N}{C_Y} - \frac{C_P}{C_Y} + 10^{-2} \frac{C_N + C_P}{C_Y} = f_M \left(1 - \frac{C_N}{C_Y} - \frac{C_P}{C_Y} \right)$$

したがって、

$$f_M = 1 + \frac{1}{[Y]_+ \cdot K_{MY}} = 1 + 10^{-2} \frac{C_N + C_P}{C_Y - C_N - C_P}$$

又は

$$[Y]_+ K_{MY} = 10^2 \frac{C_Y - C_N - C_P}{C_N + C_P} \quad (77)$$

実際の逆滴定において、 $(C_Y - C_N - C_P) / (C_N + C_P)$ は一般に 1 とみなし得るから、

$$[Y]_+ \cdot K_{MY} = 10^2$$

又は

$$pY_+ = \log K_{MY} + 2 \quad (78)$$

シャープな終点を得るための条件は、 $pY_+ - pY_- = 2$ である (立上り幅が pY=2 以上でなければならない) から、(77)、(78)式から次の結論が導き出される。

$$(C_N + C_P) K_{MY} = 10^6 \quad (79)$$

すなわち、(79) 式が電位差滴定法により 2 種金属共存の状態において逆滴定する場合の必要条件である。上の例をあてはめると、 $(C_N + C_P) K_{MY} > 10^6$ であり、滴定可能であると判定される。

実例としてあげたグルタミン酸ナトリウム中のカルシウムの場合には $C_N=10^{-4}$ 、 C_P なし、 $K_{MY}=10^{10}$ であるから 10^{-6} となり、限界ぎりぎりである。pH が高いので K_{MY} は大きいはずなのに、グルタミン酸が水銀 (II) と副反応をするため、 K_{MY} の値は大幅に減少するのである。

謝 辞

本研究を行なうにあたり、始終懇切なご指導を賜った九州大学理学部教授三角省三先生に心からの謝辞を捧げます。九州大学名誉教授松浦新之助先生のご鞭撻のお蔭で研究を続けることができたことを思い深甚の感謝を申し述べます。また、常に激励を賜った大蔵省関税中央分析 所長松垣俊一氏に感謝の意を表します。本総説第 5 章は同所加藤時信分析官に負うところが大きかったことを記し、同氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) G. Schwarzenbach : “ Compleximetric titrations, ” Interscience, (NY) (1957).
- 2) A. Ringbom : “ Complexation in Analytical Chemistry Appendix ”, Interscience, (NY) (1963).
- 3) 田中元治, 中川元吉 : 実験化学講座続 7 “ 分析化学の反応と新技術 ” 丸善 (1966).
- 4) U. Hannema, G. Den Boef : *Anal. Chem. Acta*, **49**, 35 (1970). *ibid* **39**, 167 (1967)
- 5) H. Flaschka : *Talanta*, **8**, 381 (1961).
- 6) C. N. Reilly, R. W. Schmid : *Anal. Chem.*, **31**, 887 (1959).
- 7) 中川元吉, 田中元治 : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 27 (1964).
- 8) 田中元治, 中川元吉 : *Anal. Chem. Acta*, **32**, 123 (1965).
- 9) 上野景平 : “ キレート滴定法 ” P. 58, 南江堂 (1972).
- 10) 大貫佐一郎 : 分析化学, **13** 462 (1964).
- 11) たとえば, 日本化学編, 実験化学講座 15, “ 分析化学(下) ”, P. 482, 丸善 (1958).
- 12) 小友允 : 分析化学, **14** 457 (1965).
- 13) 天満, 前田 : 税関鑑査資料 No.14, 178 (1964).
- 14) “ : 日本分析化学会第 13 年会要旨集 (1964).
- 15) 天満照郎 : 税関鑑査資料 No.13, 21 (1964).
- 16) U. Hannema, G. Den. Boef : *Anal. Chim. Acta*, **49**, 43 (1970).
- 17) A. Ringbom : “ Complexation in Analytical Chemistry ” Interscience. (NY) (1963).
- 18) L. G. Sillen, A. E. Martell : “ Stability Constants of Metal— ion Complexes, ” The Chem Society, London (1964).
- 19) K. Stadlar, I. Janousek : *Talanta*, **8**, 203 (1961).
- 20) 天満照郎 : 本誌, No.7, 7 (1968).
- 21) 全上 : 分析機器, No.66, 669 (1968).
- 22) 全上 : 税関鑑査資料, No.15, 77 (1965).
- 23) 全上 : 本誌, No.1, 71 (1965).
- 24) R. Pribil : *Talanta*, **10**, 383 (1963).
- 25) 天満照郎 : 日本化学会中国四国支部大会講演要旨集 (1967).
- 26) 全上 : 本誌, No.11, 13 (1971).
- 27) 全上 : *ibid*, No.9, 9 (1969).
- 28) S. Yamamura : *Anal. Chem.*, **40**, 1898 (1968).
- 29) Stanley Yamamura : *Anal. Chem.*, **36**, 1858 (1964).
- 30) 天満照郎 : 日本分析化学第 18 年会講演要旨集 (1969).
- 31) R. N. Rhoda, R. H. Atkinson : *Anal. Chem.*, **28**, 535 (1956).
- 32) K. A. Kraus, F. Nelson “ Anion Exchange Studies of Metal Complexes ”, W. J. Hamer, ed., The Structure of Electrolytic Solutions, Wiley, N. Y. (1959).
- 33) 天満, 佐々木, 武藤 : 本誌 No.9, 39 (1969).
- 34) 垣花秀武 : “ イオン交換 ” P. 191, 南江堂 (1963).
- 35) 石橋, 田伏 : 分析化学, **7**, 376 (1958).
- 36) 入谷, 田中, 大石 : 分析化学, **8**, 30 (1959).
- 37) H. Flaschka, F. Hudits : *Z. Anal. Chem.*, **137**, 104 (1952).
- 38) 天満照郎, 石黒昌孝 : 本誌, No.3, 25 (1966).
- 39) 天満照郎, 関川義明 : *ibid*, No.13, 27 (1973).
- 40) 加藤時信, 天満照郎, 佐々木俊文 : *ibid*, No.13, 7 (1973).
- 41) 鷺見清, 畑俊彦, 萩原敏雄 : 分析化学, **21**, 94 (1972).
- 42) The Report of the Research Center of the Cuban Ministry of Mines, Fuels and Metallurgy (1972).

- 42) 日本學術振興會編：“鉄鋼化学分析全書”下巻, P.6, 日刊工業新聞社(1952).
- 43) 束原巖：分析化学, **18**, 1229 (1969).
- 44) 束原, 山本, 外村：日本分析化学, **18**, 1236 (1969).
- 45) 束原巖：*ibid*, **19**, 1496 (1970).
- 46) 全上：*ibid*, **19**, 1502 (1970).
- 47) 全上：*ibid*, **20**, 596 (1971).
- 48) 全上：*ibid*, **2**, 370 (1972).
- 49) 貴家恕夫, 加藤勝弘：*ibid*, **19**, 542 (1970).
- 50) 前川静弥：鉄と鋼, No.55, 381 (1969).
- 51) 前田, 武山, 後藤：分析化学, **16**, 54 (1967).
- 52) 貴家恕夫：*ibid.*, **16**, 894 (1967).
- 53) 加藤時信, 天満照郎：本誌 No.14, 171 (1973).
- 54) C. N. Reilley, et al：*Anal. Chem.*, **30**, 947, 953 (1958).
- 55) U. Hannema, et al：*ibid*, **49**, 43, (1970).

A Solution—Chemical Study on Complexometric Titration of Several Metallic Ions(II,III)and Its Application to Analytical Chemistry

Teruo TEMMA, Yoshiaki SEKIKAWA

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo—shi, Chiba—ken, Japan

—Received June, 30, 1973—