

報 文

Ce・EDTAを用いる置換滴定

天満照郎

Ce・EDTA を用いる置換滴定法を確立するとともに、従来滴定の終点があまり明瞭でなかった金属、たとえばニッケル、パラジウムなどに対してきわめて正確な滴定を可能ならしめること、これが本研究の目的である。この置換滴定法の特長は、第一に操作が簡単であり画一的な操作手順により多くの金属を定量できること、第二に滴定終点が明瞭であること、第三に Ce・EDTA の純品を簡単につくることができ、用いる器具や試薬が低廉なものばかりであること、などである。

この置換滴定法をニッケル、鉄合金、伸銅および金パラジウム合金の分析に応用し、よい結果を得ることができた。ただし多成分系の分析のさい、各金属を分離しなければならない。今後マスキング剤の活用などにより迅速化をはかることが課題として残されている。

1. 緒 言

米国の Stanley 山村¹⁾は Ce・EDTA を用いる置換滴定法を紹介し、あわせてこの方法による画一的な操作手順を発表した。山村は一定の操作手順でもって多くの金属を滴定することを試み、35 種類の金属の定量が可能であるとした。その主なものを Table 1 に示す。また滴定ができない主なものを Table 2 に示す。

筆者は山村の操作方法にかなりの改良を加え、より簡易化するとともに実際試料についての分析を試みた。さらに溶液化学的な考察を加えて、より合理的な操作方法を確立し、もってその応用面を開拓することを目的として研究をすすめた。

Table 1 Main elements,possible titrating with Ce・EDTA

Metal	Stability Constant (Log K _{MY})
Bi (III)	26.5
Cd (II)	16.5
Co (II)	16.3
Cu (II)	18.8
Fe (III)	25.1
Ni (II)	18.6
Pb (II)	18.0
Pd (II)	18.5*
Zn (II)	16.5

Palladium is not in Yamamura's list.

Table 2 Main Elements,impossible titrating with Ce・EDTA

Metal	Stability Constant (Log K _{MY})
Al (III)*	16.1
Ba (II)	7.8
Ca (II)	10.8
Cr (III)	20.
Mg (II)	8.7
Sn (II)	22.1
Sr (II)	8.6
Th (IV)	23.2

Not really impossible, but end point is no clear .
(c.f. Fig.5)

2. 実 験

2.1 操作方法

共存する金属イオンの影響を除くためイオン交換法などを用いて目的イオンを分離する。ごく微量の共存イオンにはマスキング剤を用いることもあるが、できるだけ分離することが望ましい。

金属イオンとして 0.05m mole 程度含む溶液をはかりとり、200ml 容ビーカーに入れる。ごく少量の硝酸または過塩素酸を滴加して pH2 くらいにする。Ce・EDTA の粉末 0.5g または Ce・EDTA の 0.05M 溶液 20ml を加えて約 3 分間よくふりませる。Ce・EDTA の粉末は長期間安定であるが、溶液は不安定なのでアスコルビン酸を安定剤として加えておく。従って還元を受け

やすい金属イオン、たとえば鉄()、パラジウムには溶液状で用いることができない。

水を加えて液量を 70~80ml とし、ヘキサミンを加えて pH5.2~5.6 に調節する。指示薬としてキシレンオレンジ(XO)の 0.1% 水溶液を 2~3 滴加える。銅を滴定する場合のみネオトリリンの食塩希釀粉末を少量加える。0.01M の EDTA 標準溶液で滴定する。終点の変色は XO を用いたとき赤紫から黄色、ネオトリリンを用いたとき紫色から橙色である。

2・2 試薬および器具

EDTA 標準溶液 ; 0.01M および 0.05M

Ce · EDTA ; 後述の方法でつくる。

金属指示薬 ; XO の 0.1% 水溶液、ネオトリリンの食塩希釀粉末(1 : 100)

金属イオンの標準溶液 ; それぞれ純金属を酸に溶解してつくる。

強塩基型陰イオン交換樹脂 ; ダイヤイオン SA # 100
その他の試薬 ; 市販の特級品

ミクロビュレット ; 10ml 容, 0.05ml 刻み

pH メーター

透過式滴定台

2・3 C A · E D T A のつくりかた²⁾

硝酸第一セリウム 87g を 150ml の水にとかす(A)。EDTA · 2Na 74.5g を 1600ml の水にとかす(B)。(A)液を静かに(B)液に加える。この場合マグネチックスターラーを用いて攪拌し pH メーターで監視しながら pH が 5~7 になるよう苛性ソーダ水溶液を滴加する。(A)液を加え終ったら、反応液の 10ml をはかりとり XO 指示薬を加える。溶液の色が赤紫色になれば EDTA 溶液で、溶液の色が黄色になれば硝酸第一セリウム溶液で滴定する。その滴定量から換算した量を反応液に加え、再び 10ml はかりとりテストをくりかえす。このようにして滴定量が 0.01ml 以下になれば最終的に pH7 に調節し、反応液の 2 倍量のアセトンを注ぎ入れる。生成した白色沈殿をブナーロトでこし分け、風乾する。この塩は空気中できわめて安定である。しかし水溶液にすれば酸化作用により不安定となるが、アスコルビン酸を溶液中に少量加えれば長期間安定を保つ。

Ce · EDTA の分子式はつきのとおりで、その元素測定値を Table 3 に示す。

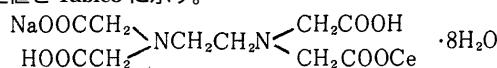


Table 3 Estimation of Elements of Ce · EDTA

元素 元素測定値% 計算値%

C	19.50*	20.10
H	4.35*	5.06
N	4.51*	4.69
Ce	23.30	23.45

by CHN-Corder

2・4 ニッケル・鉄合金の分析

試料 0.5g をはかりとり、混酸にとかし 9N 塩酸溶液 25ml とする。その 1 ml を強塩基型陰イオン交換樹脂に注ぎ入れる。カラム内径は 8 mm, 樹脂柱の高さ 15 cm とし、あらかじめ 9N 塩酸で処理しておく。溶離液として 9N 塩酸で先ずニッケル、4N 塩酸でコバルト、さいごに 0.5N 塩酸で鉄()が流出する。³⁾

流出したニッケルおよび鉄の溶液をそれぞれ加熱して塩酸を完全に追出したのち、硝酸少量加え pH を 2 程度の水溶液とし、2・1 の操作方法に従ってニッケルおよび鉄の定量をする。ニッケルの場合には Ce · EDTA の 0.05M 溶液(アスコルビン酸含有)を用い、加熱して交換反応を促進する。鉄の場合に Ce · EDTA 溶液を用いることはできない。なお pH 調節のさい苛性ソーダおよびアンモニア水を用いてはならない。セリウム()イオンとそれらが反応し不溶性の沈殿をつくりのちの滴定を不可能にするからである。

ニッケル・鉄合金の分析例および標準試料による回収試料の結果を Table 4 および Table 5 に示す。なおニッケルをムレキシド指示薬を用いて直接滴定すると終点の変色が明瞭でなく、個人誤差を生じやすい。本法によれば明瞭な変色を示し、終点の見誤りを生ずることはない。一方、鉄の場合はバリアミンブルー(VB)指示薬を用いる直接滴定で得た値とよい一致を示した。

Table 4 Typical results of Nickel-Iron Alloys

Sample No.	Ni %	Fe %
1	46.95	49.17
2	46.30	49.35
3	43.21	26.53
σ : 0.14		σ : 0.17 (7 times)
R : 1.28		R : 0.86 (7 times)

Table 5 Recovery, Ni and Fe

Sample No.	Present, mg		found, mg	
	Ni	Fe	Ni	Fe
1	3.30	1.26	3.39	1.25
2	3.30	2.51	3.28	2.50
3	3.30	5.02	3.29	5.05

2.5 Brass Ingots の分析⁴⁾

試料 0.5g をはかりとり, 稀硝酸にとかし加熱して硝酸分を揮散させ, 試料溶液を 1.77M 塩酸・65%エタノール溶液とする。50ml 定容としその 2ml をとて強塩基型陰イオン交換樹脂に注ぎ入れる。カラムの内径および樹脂柱の高さは 2・4 と同じである。あらかじめ 1.77M 塩酸・65%エタノール溶液で前処理しておく。

溶離液として 1.77M 塩酸・65%エタノール溶液で先ずアルミニウムとニッケルが流出 2.5M 塩酸で銅が流出し, さいごに水で亜鉛が流出する。鉄()は 0.5M 塩酸で流出するが, 銅および亜鉛の溶出液中に少量づつ混入してくるので, 鉄()の分離をやめて適当なマスキング剤を用いて鉄()をマスクすることにした。

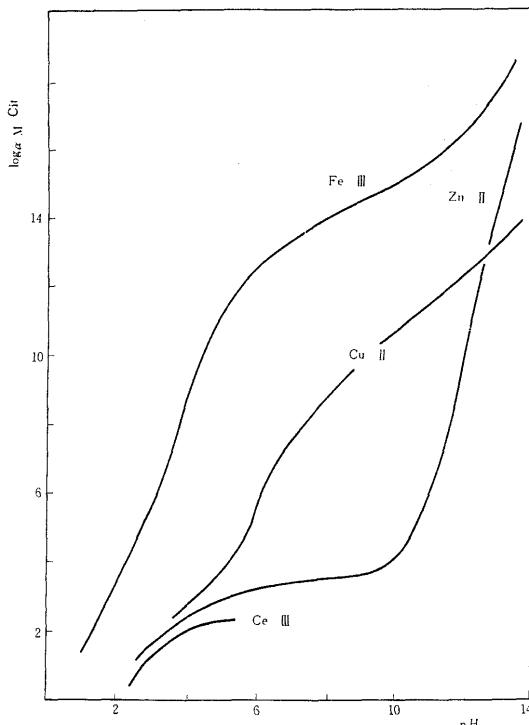


Fig.1 log M(cit.) ~ pH Curve

マスキング剤としてクエン酸, 酒石酸を用いた場合の $\log M(A)$ ~ pH 曲線をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示す。pH 5 ~ 6 において鉄()とセリウム(), 銅, 亜鉛の間隔は相当ひらいていることから, 鉄()のみマスクされることが推測される。実際にはクエン

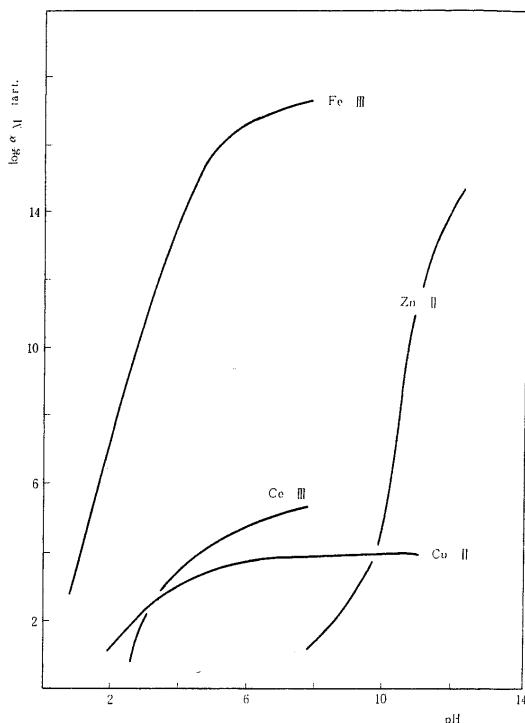


Fig.2 log M(tart.) ~ pH Curve

酸の 10%水溶液を 1ml 程度加えれば十分である。

Brass Ingots の分析例を Table 6 に示す。これらの定量値はイオン交換法で分離したのち測定したもので, 直接法とは銅の場合には PAN を指示薬とし pH 4 ~ 5 でメタノールを加えて EDTA 滴定し, 亜鉛の場合には XO を指示薬とし pH 5.5 で EDTA 滴定したものをいう。いずれもクエン酸を加えて鉄()をマスクしている。直接法および置換法の相関関係をしらべた結果, 銅および亜鉛の定量値は両法ともかたよりがなく, また精度の差がないことが検定された。

2.6 金・パラジウム合金の分析

金・パラジウム合金は白金の代りに最近よく用いられ歯科用合金, 装飾品, 反射鏡のコーティングなどに賞用されている。従来は金とパラジウムを完全に分離することは困難とされていた。それはパラジウムのつよい吸着性による。筆者は Rhoda と Atkinson⁵⁾の研究からヒントをえて, 2N 塩酸溶液として還元剤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とどまることを見出した。Fig. 3 にみると 0.1N 塩酸溶液ではパラジウムの大部分が金に吸着されて

Table 6 Typical results, Imported Brass Ingots

Sample No.	Cu %		Zn %	
	A	B	A	B
1	67.81	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
	: 0.06		: 0.07	

R : 0.40(8times) R : 0.80(7times)

A : Presented method

B : Direct titration method

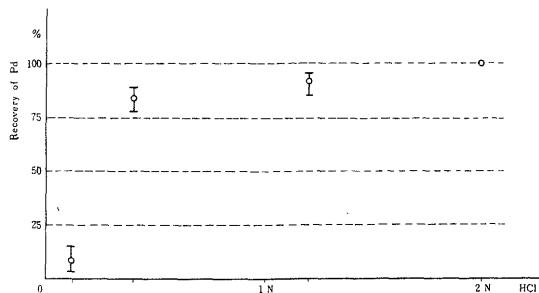


Fig.3 Relationship between Pd recovery and HCl concentration

しまう。還元剤としてアルコルビン酸を用いた。室温で30分間放置すれば、金の析出はほとんど完了する。分離された金を発光分光分析法でしらべた結果、パラジウムを全く検出しなかった。-万パラジウム溶液を原子吸光法でしらべた結果、痕跡程度の金を検出した。

2・6・1 操作方法

試料0.25gをはかりとり、王水にとかして加熱しほとんど乾固したのち水で100mlとし、その10mlを分取する。濃塩酸5ml、水15mlアスコルビン酸0.1gを加えたのち30分間放置する。濾過して金を分離し、濾液を熱して塩酸を揮散させる。硝酸少量加え水で100mlとしその20mlを分取する。そのpHを2に保ち、Ce・EDTA0.5gを加え以下2・1操作方法に従う。終点における変色はきわめて明瞭である。

2・6・2 分析結果

金・パラジウムの分析例をTable 7に、合成試料の回収試験結果をTable 8に示す。この操作法の精度および回収率は満足すべき値を示した。本法と原子吸光法の間にはかたよりはなく、精度の差のないことが検定されている。

Table 7 Typical results, Gold-Palladium Alloys

Sample %	Palladium %		Gold %
	A	B	B
1	63.51	63.50	36.50
2	63.86	63.83	36.15
3	63.53	63.54	36.47
4	63.57	63.55	36.45
5	63.58	63.54	36.45

: 0.09

R : 0.12(8 times)

A : Presented method

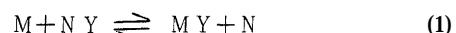
B : Atomic adsorption method

Table 8 Recovery, Palladium

No.	Pd	Present,mg found,mg difference	
		Au	Pd
1	2.64	1.84	2.65 +0.01
2	2.59	1.84	2.59 0
3	4.13	2.89	4.13 0
4	5.27	3.69	5.30 +0.03
5	8.43	5.90	8.43 +0.05
6	10.05	7.34	10.14 +0.09

3. 考察

置換滴定の平衡式はつきのとおりである。



滴定開始点では $C_Y = C_N$ である。

一般に条件生成定数 $K_{MY'}$ と $K_{NY'}$ の差が 10^3 以上であることが置換滴定可能の条件である。

$$\frac{K_{MY'}}{K_{NY'}} > 10^3 \quad (2)$$

当量点で pN 値が大きくあるためには

$$C_M K_{NY'} \geq 10^6 \quad (3)$$

(2),(3)式より

$$C_M K_{MY'} \geq 10^9 \quad (4)$$

(4)式が置換滴定の可能条件といつうことができる。

つぎに滴定中の $[Y]$ および $[N]$ の変化はそれぞれ(5), (6)式のようにあらわされる。

$$a = \frac{C_Y}{C_M} = 1 - \frac{(M)}{[Y] K_{MY}} + \frac{H, N(Y)}{C_M} \quad (5)$$

$$a = \frac{C_Y}{C_N} = 1 - \frac{[N]}{C_N} + \frac{[Y]}{[N] K_{NY}} \quad (6)$$

(5)および(6)式を用いて滴定曲線($a \sim pY$ および $a \sim pN$ 曲線)を描くことができる。

一例として Ce・EDTA を用いてパラジウム()を置換滴定する場合の滴定曲線を Fig.4 に示す。Y は

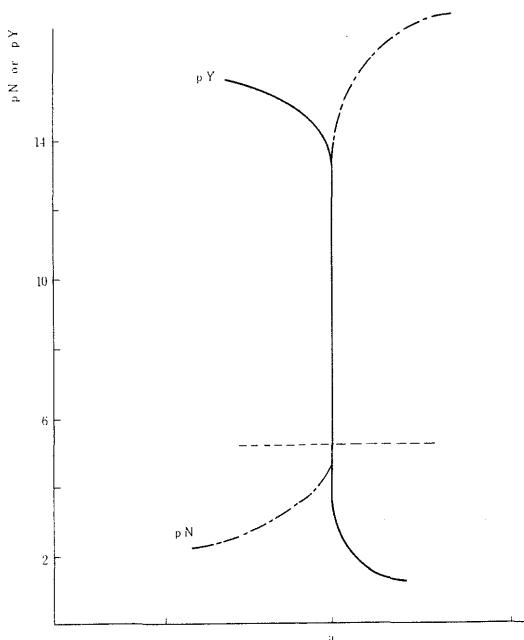


Fig.4 $pY \sim a$, $pN \sim a$ Curve

Y : EDTA, N : Cerium()

EDTA, N はセリウム()をあらわす。当量点における pY および pN が大きいことから、滴定の終点における変色が明瞭であろうと推測される。横の点線は XO 指示薬の pH 5.5 における変色下限をあらわしている。

アルミニウムは Ce・EDTA を用いる置換滴定が実施できないとされているが、全く不可能というわけではない。終点における変色がダラダラして正確な滴定値を求めえない。Fig.5 にアルミニウム・EDTA の条件生成定数と pH 関係図を示す。この図から Ce・EDTA よりも La・EDTA のほうが具合よさそうに思わ

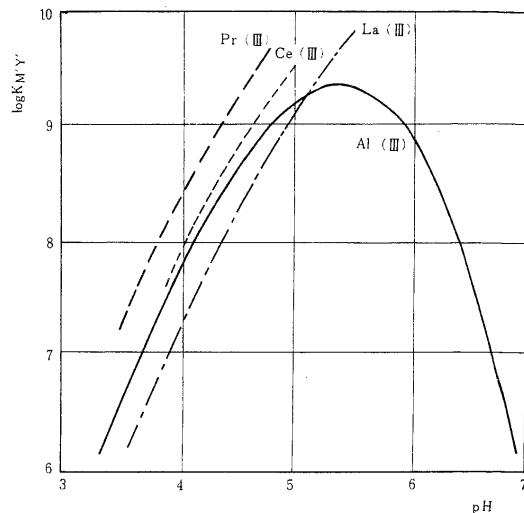


Fig.5 Relationship of $\log K_{M(Y)}$ between pH

れる。一般に希土類元素は原子番号が増すにつれて EDTA との生成定数が増加する。置換滴定に用いるのはランタン、セリウムそしてプラセオジムまでであろう。それらの生成定数 ($K_{M(Y)}$) の対数値は 15.50, 15.98 および 16.40 である。

本研究において、Ce EDTA 8H₂O の元素分析をして頂いた当所前田宏副分析官に感謝の意を表する。

本研究は日本分析化学会第 18 年会(札幌市)において発表された。

文 献

- 1) S. S. YAMAMURA ; Anal. Chem., 40, 1898 (1968)
- 2) S. S. YAMAMURA ; Anal. Chem., 36, 1858 (1964)
- 3) 関税中央分析所定分析法「ニッケル合金、コバルト合金の分析試験法」(1968)
- 4) 天満、佐々木、武藤 ; 本誌, 9, P.39 (1969)
- 5) R. N. RHODA, R. H. ATKINSON ; Anal. Chem., 28, 535 (1956)

Use of Ce-EDTA for Titrimetric Determination of Metallic Elements with EDTA

Teruo TENMA

The Central Customs Laboratory
531, Iwase MATSUDO City

A method of replacement titration using Ce.EDTA has been studied. By this method some metals, for example, Nickel and Palladium which were impossible to titrate with direct chelatometric method

hitherto because of their indistinct color-change at the end point, turned to be possible.

This method was applied to Nickel-Iron alloys, Remelted brass ingots and Gold-Palladium alloys. Results of their determinations were satisfactory.

It is remained, however, as a problem to be resolved to make this method more rapid. It is expected that some modifications, for example, application of masking agents are used.

Received Sep.29, 1969