エチレンジアミン四酢酸の存在における 還元法を利用するモリブデンの定量*

林 滋 彦**

エチレンジアミン四酢酸および酒石酸塩の存在において、亜鉛アマルガムでモリブデンを定量的に還元するのに適当な pH を求めた結果、pH 4.0 および 5.0 で還元するのが最もよく、還元時間 2 分で 3 価に定量的に還元することができる。この方法で還元した溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えたのちインジゴカーミンを指示薬として赤血塩標準溶液で滴定してモリブデンを定量することができる。

1 緒 言

エチレンジアミン四酢酸(EDTA と略称する)を用いたモリブデンの定量法には、Feltham ら¹⁾のポーラログラフ法、Sousa²⁾のモリブデン酸カルシウムの沈殿をつくり、カルシウムを EDTA 溶液で滴定する間接定量法、Lassner らの一定量の EDTA の存在でヒドラジンにより還元して 5 価モリブデンキレートをつくり、過剰の EDTA を銅標準溶液で滴定する方法³⁾および 5 価モリブデンキレートの呈色を利用する吸光光度法⁴⁾などが知られている。

Pecsok ら⁵⁾は 5 価および 6 価モリブデンキレートにつきモリブデン対 EDTA の結合比はともに 2:1 であることを報告しているが、Lassner らの滴定法は 5 価モリブデンキレートは銅キレートより安定であることを示している。

著者は EDTA の存在のもとに各種の金属イオンを液状金属アマルガムで還元して低い酸化数の金属キレートに変えることを試みた。一般にアマルガムによる還元は酸性溶液で行なわれ、弱酸性ないしアルカリ性ではあまり行なわれていない。これは金属イオンおよびアマルガムから溶出する金属イオンが沈殿することなどの理由による。したがって、この酸性度における還元では、沈殿の生成を阻止する適当な錯化剤の存在が必要であり、吉村⁶⁾はピロリン酸ナトリウムの存在のもとに pH 8 で亜鉛アマルガムによりモリブデンなどを還元している。

EDTA の存在のもとにこの酸性度で還元するときは、EDTA は金属イオン および溶出金属イオンとキレート

をつくるのでキレートが加水分解しないかぎり沈殿を生ずることはない。

金属イオンには、その酸化還元電位に溶液の水素イオン濃度が関与するものと関与しないものがある。一方、EDTA が存在するときは酸化形および還元形金属イオン濃度はキレートのみかけの生成定数によって規制される。したがって、後者では酸化還元電位に対する水素イオン濃度の影響は間接的であり、前者ではその上さらに水素イオン濃度の影響が直接加わることになる。

後者の例に鉄イオンをとると、その酸化還元電位は

$$E_{\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{RT}{F} \times \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

2 価および 3 価鉄キレートの生成定数として次の値⁷⁾が与えられている。EDTA を H_4Y で表わせば、

$$K_{\text{FeY}^{2-}}^{\text{Fe}^{2+}} = \frac{[\text{FeY}^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{14.33},$$

$$K_{\text{FeY}^-}^{\text{Fe}^{3+}} = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{25.1}$$

2 価および 3 価の鉄イオン濃度を求めて前式に代入すると、

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}} &= E_{\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{RT}{F} \times \ln \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{FeY}^{2-}]} \times \frac{K_{\text{FeY}^{2-}}^{\text{Fe}^{2+}}}{K_{\text{FeY}^-}^{\text{Fe}^{3+}}} \\ &= E_{\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{RT}{F} \times \ln 10^{-10.77} \times \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{FeY}^{2-}]} \end{aligned}$$

$[\text{FeY}^{2-}] = [\text{FeY}^-]$ のとき、

$$E_{\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{RT}{F} \times \ln 10^{10.77}$$

これは FeY^{2-} 、 FeY^- 間の標準酸化還元電位を示す⁸⁾。すなわち、EDTA の存在では鉄イオンの酸化還元電位

* エチレンジアミン四酢酸を利用する金属の分析法に関する研究 (I)

** 福井大学学芸学部：福井市牧の島町

は $RT/F \times \ln 10^{10.77} V$ 高くなるので 2 価鉄イオンの還元力は強くなり⁹⁾, 3 価鉄イオンの還元は困難になる. EDTA の存在による酸化還元電位の変化は酸化形および還元形イオンキレート¹⁰⁾の生成定数の大小で決定され, 還元形イオンキレートの方が安定なときは電位は低くなるので還元は容易になる.

前者の例としてバナジリウムイオンをとると, EDTA の存在における酸化還元電位は次式で表わされる.

$$V^{3+} + H_2O = VO^{2+} + 2H^+ + e$$

$$E_{V^{3+}-VO^{2+}} = E_{V^{3+}-VO^{2+}}^0 - \frac{RT}{F} \times \ln \frac{[VOY^{2-}]}{[VY^-]} \times \frac{K_{V^{3+}-VY^-}}{K_{VO^{2+}-VOY^{2-}}} \times [H^+]^2$$

3 価バナジウムおよびバナジリウムキレートの生成定数の対数値はそれぞれ 25.9 および 18.77¹¹⁾であり, $[VOY^{2-}] = [VY^-]$ とすると,

$$E_{V^{3+}-VO^{2+}} = E_{V^{3+}-VO^{2+}}^0 - \frac{RT}{F} \times \ln 10^{7.13} \times [H^+]^2$$

同一水素イオン濃度においては, 電位が $RT/F \times \ln 10^{7.13} V$ 低くなるのでバナジリウムイオンの還元は EDTA が存在するときの方が容易である. しかし, 水素イオン濃度が低くなると EDTA が存在しても還元は困難になる.

金属アマルガムについても溶出イオンはキレートをつくってイオン濃度が低くなるのでその電位は高くなる. また, 溶液の水素イオン濃度が低くなるにつれて, みかけの生成定数が大きくなって電位は高くなる.

したがって, 還元時の溶液の水素イオン濃度, 金属アマルガムの種類および還元時間を適当に選択することにより, 金属イオンを任意の低酸化数金属キレートに変えることが予想される.

著者は EDTA の存在において亜鉛アマルガムでモリブデンを還元することを試み, 還元時の pH 4.0 および 5.0 において短時間で 3 価に定量的に還元でき, アルカリ性にして赤血塩標準溶液で滴定して定量することができた.

2 試薬および装置

モリブデン標準溶液: 450~500°C で恒量にした三酸化モリブデンを精ひょうし, 2N 水酸化ナトリウム溶液を滴加して溶解する. 2N 塩酸で中和し, 水を加えて定容にして 0.1, 0.05 および 0.03M 溶液を調製した.

緩衝溶液: pH 3.0 の溶液は酢酸ナトリウム 27 g を水に溶解し, 6N 塩酸を加えて pH メーターにより pH 3.0 に調節し, 全容を 500 ml にした. pH 4.0 ないし 6.0 の溶液は酢酸ナトリウム 19 g を水に溶解し, 酢酸

を加えてそれぞれ所要の pH に調節し, 全容を 500 ml にした. 以下 pH 7.0 および 8.0 の溶液は第一リン酸カリウム 13.6 g から, pH 9.0 の溶液はホウ砂 15.8 g と第一リン酸カリウム 1.3 g から, pH 10.0 の溶液はホウ酸 6.2 g と塩化カリウム 7.4 g から, pH 11.0 および 12.0 の溶液は第二リン酸ナトリウム 13.5 g から上にのべた方法で水酸化ナトリウム溶液によりそれぞれ所要の pH に調節し, 全容を 500 ml にした.

酒石酸緩衝溶液(酒石酸溶液と略称する): 上にのべた緩衝溶液と同組成同濃度でしかも pH 3.0 および 4.0 の溶液は酒石酸ナトリウムで 0.25M, pH 5.0 の溶液は同じく 0.5M, また, pH 6.0 以上の溶液はロッシェル塩で 0.5 または 1M になるように調製した.

EDTA 溶液: エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩で 0.1M 溶液を調製した. なお, pH 6.0 以上で使用するときは酒石酸溶液と同じく緩衝溶液にすると便利である.

赤血塩標準溶液: Kolthoff¹⁰⁾¹¹⁾にしたがい, 0.02 および 0.05N 溶液を調製した.

10N 水酸化ナトリウム溶液: 煮沸して溶存酸素を駆出した蒸留水に水酸化ナトリウムを溶解して調製した.

1% インジゴカーミン指示薬溶液: バイエル製標準色素のインジゴカーミンを水に溶解して調製し, 1 滴当りの赤血塩標準溶液の消費量をあらかじめ決定しておく.

亜鉛アマルガム: 水銀を 0.1M EDTA 溶液でおおって湯浴上で加熱する. 水銀 100 g に対し亜鉛約 4 g を加えて十分に加熱溶解し, 0.1M EDTA 溶液中に保存する. 分液ロートで固状アマルガムを分離して使用した.

水素: 20% 水酸化ナトリウム溶液を電解し, ピロガロール水酸化ナトリウム溶液および硫酸第一バナジウム溶液で洗浄して使用した.

アマルガム還元器: 容量 300 ml のものを使用した.

ヤマト製水平振とう機(振幅 15 cm, 振とう数 100 回/36 秒): 還元条件を一定にするために還元器を横置きに固定できるようにした振とう機を使用した.

堀場製 T 形ガラス電極 pH メーター.

3 実 験

3.1 実験操作

還元器のアマルガム受器に溶存酸素を駆出した蒸留水を満たす. 還元器中に蒸留水*を満たし, 枝管から水素を送って蒸留水と置換する. 還元器中に液状亜鉛アマルガム約 5 ml, モリブデン標準溶液, EDTA 溶液, 緩衝溶液および 2N 塩酸または 2N 水酸化ナトリウム溶液を加えて所要の pH に調節するとともに全容を 45 ml にする. 別にビーカー中で同じ混合溶液をつくり, 所要の pH に調節するために必要な 2N 塩酸または 2N 水酸化ナトリウム溶液の添加量をあらかじめ決定しておく.

pH が高くなると還元中に沈殿を生ずるので, これを阻止するために補助錯化剤として酒石酸溶液を加え, 緩衝

* 溶存酸素を駆出しなくてよい.

溶液をその量だけ減らして全容を 45 ml にする。還元器を振トウ機に固定して一定時間振トウ還元する。アマルガムを3回にわけて分離し、10N 水酸化ナトリウム溶液をアルカリにつき 1.5 ないし 2N になるように添加したのちインジゴカーミンを指示薬として赤血塩標準溶液で滴定する。同じ方法で白試験を行ない、指示薬に対する赤血塩標準溶液の消費量とをあわせ差引いて滴定値を決定した。

3.2 モリブデンの還元

3.2.1 pH の影響 上にのべた方法によりモリブデン標準溶液 5 ml に 0.1M EDTA 溶液 20 ml を加えて亜鉛アマルガムで 30 分間還元する操作を pH 3.0 ないし 12.0 で行ない、赤血塩標準溶液で滴定した結果を Table I に示した。なお、pH 7.0 以上では沈殿の生成を阻止するため 0.5M 酒石酸溶液 5 ml を全容 45 ml 中に含めた。

Table I 還元時の pH と滴定値

還元時の pH	添加した錯化剤	滴定値 (ml)
3.0	EDTA	18.80
4.0	"	19.33
5.0	"	19.39
6.0	"	19.19
7.0	EDTA+酒石酸	17.99
8.0	"	15.19
9.0	"	0.80
10.0	"	0.32
11.0	"	0.21
12.0	"	0.00

0.02730M Na_2MoO_4 5ml, 還元時間 30分, 0.02114N $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
 計算上の滴定値 { 3 価まで還元した場合 19.37ml
 { 5 価まで還元した場合 6.46ml

Table I において、還元時の pH 4.0 および 5.0 でモリブデンは3価に定量的に還元されるが、pH が高くなるにしたがって還元率は低下し、pH 12.0 では全く還元されない。

モリブデン酸イオンの還元には溶液の水素イオン濃度が強く影響し、水素イオン濃度が低くなるにしたがって還元は困難になる。緒言で述べたように、このことは EDTA が存在する場合にもあてはまり、pH 4.0 ないし 12.0 の滴定値はこのことを示している。しかし、pH 3.0 の滴定値は pH 4.0 のそれより小さく、pH 3.0 では還元が困難なことを示している。これは3価ないし5価モリブデンキレート不安定度に差異があることによるものも予想されるが、これらキレートの化学的性質が明らかでない現状では安易に結論することはできない。な

お、滴定時のアルカリ度が 1N 以下では指示薬の変色が必要でないため 1.5N 以上にすることが必要である。また、3 価モリブデンは空気中の酸素により容易に酸化されるので、滴定中還元器内に空気が流入しないように注意しなければならない。

3.2.2 EDTA の添加量 3.2.1 における EDTA の添加量は対モリブデンのモル比で約 15 倍量であったが、EDTA の添加量を変えた場合、還元状態にどのような影響をおよぼすかにつき検討した。還元時の pH を 5.0 とし、EDTA の添加量に応じて緩衝溶液を増減して全容を 45 ml とし、還元時間、滴定方法など前に述べた方法にしたがった。結果を示すと Table II のようになる。

Table II EDTA 添加量と還元状態

EDTA 添加量(EDTA/Mo モル比)	滴定値(ml)	還元液の色
1	14.52	茶かっ色
2	15.04	茶緑色
3	15.29	緑色
4	15.30	"
8	15.31	"
16	15.30	"

0.05100M Na_2MoO_4 5ml, pH 5.0, 還元時間 30 分,

0.05003N $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

計算上の滴定値 { 3 価まで還元した場合 15.29ml
 { 5 価まで還元した場合 5.10ml

3 価モリブデンキレートの結合比は 1:1 であり、その生成定数は亜鉛キレートのそれより大であると仮定すれば、EDTA の添加量がモル比で 2.5 倍量のときモリブデンおよび溶出亜鉛イオンに当量の EDTA が存在するから添加量が 2.5 倍量以下では遊離の亜鉛イオン濃度が高くなり、その電位が低くなって還元が不完全になるものと考えられる。Table II から EDTA 添加量をモル比で 3 倍量にすれば十分ことがわかる。

次に、EDTA の添加量をモル比で 3 倍量として pH と還元率の関係につき検討した。EDTA の添加量が異なることと pH 6.0 以上で酒石酸溶液を添加した場合は 3.2.1 の方法と同じく操作した。結果を Table III に示した。なお、還元率は 3 価に還元されるものとして滴定値から算出した。

結果は Table I と同じ傾向を示している。酒石酸溶液を添加しないとき pH 6.0 以上で生ずる沈殿はキレートの加水分解生成物と思われる。Table I では pH 7.0 以上で酒石酸溶液を添加したことから、過剰の EDTA は加水分解を抑制することがわかる。キレートの加水分解定数は金属水酸化物の溶解積とキレートの生成定数と

Table III 還元時の pH と滴定値

還元時の pH	添加錯化剤	滴定値 (ml)	還元率 (%)	還元液の色
3.0	EDTA	14.83	97.0 ₀	茶 緑 色
4.0	"	15.30	100.0 ₆	緑 色
5.0	"	15.29	100.0 ₀	"
6.0	EDTA+酒石酸	14.64	95.7 ₄	茶 緑 色
7.0	"	13.83	90.4 ₅	茶 黄 色
8.0	"	11.98	78.3 ₅	"
9.0	"	0.83	5.4 ₂	"
10.0	"	0.31	2.0 ₂	淡 黄 色
11.0	"	0.04	0.2 ₃	"
12.0	"	0.00	0.0 ₀	無 色

0.05100M Na₂MoO₄ 5ml, 還元時間 30分, 0.05003N K₃Fe(CN)₆.計算上の滴定値 { 3 価まで還元した場合 15.29ml/
5 価まで還元した場合 5.10ml

の積の逆数で表わされ¹²⁾, 3 価モリブデンキレート¹²⁾の生成定数は大きいことが推察されるので*, 3 価モリブデン水酸化物の溶解積は非常に小さいことが想像される.

Table I および III から, pH 4.0 または 5.0 および 12.0 と同一還元条件で一定状態に定量的に還元される金属がモリブデンと共存するときは示差滴定により両者を定量できることがわかる.

3.2.3 酒石酸の添加量 pH 6.0 以上では酒石酸溶液を添加したが, 酒石酸が還元におよぼす影響につき検討した. EDTA の添加量は 3 倍量とし, 酒石酸溶液の添加量を変えて還元してみた. 酒石酸溶液の添加量だけ緩衝溶液を減らして全容を 45 ml とし, 還元時間は pH 4.0 および 5.0 では 2 分, そのほかの pH では 30 分とし, ほかの操作はすでに述べた方法にしたがい, 結果を Table IV および V に示した.

pH 4.0 および 5.0 では 20 ないし 30 倍量, pH 6.0 では 60 ないし 80 倍量酒石酸溶液を添加すればそれぞれ還元時間 2 分および 30 分で 3 価に定量的に還元できる. pH 7.0 以上でも添加量を増すにしたがって還元率は高くなり, pH 9.0 以上ではその度合は特に著しい.

3.2.4 還元時間 還元時間と還元状態との関係につき検討した. pH 4.0 および 5.0 で EDTA および酒石酸の添加量をモル比でそれぞれ 3 倍量および 30 倍量とし, 結果を Table VI に示した.

還元時間 2 分で 3 価に定量的に還元できる. なお, pH 5.0 でモル比で 3 倍量の EDTA を添加し, 酒石酸溶液を加えないときは還元時間 3 分を要した.

* キレートの生成定数は同一金属では酸化数が高いほど大きい¹³⁾, たとえば, チタニウムおよびバナジウムでは 3 価キレートの生成定数は 4 価のそれより大きい⁷⁾.

Table IV 酒石酸添加量と還元状態 (その 1)

還元時の pH	酒石酸添加量 (EDTA/Mo モル比)	滴定値 (ml)	還元率 (%)	還元液の色
4.0	0	14.72	96.2 ₇	茶緑色
	10	14.84	97.0 ₆	"
	20	15.29	100.0 ₀	緑 色
	30	15.26	99.8 ₀	"
5.0	0	14.68	96.0 ₁	茶緑色
	10	14.94	97.7 ₁	"
	20	15.29	100.0 ₀	緑 色
	30	15.30	100.0 ₆	"

0.05100M Na₂MoO₄ 5ml, 還元時間 2 分, 0.05003N K₃Fe(CN)₆.
3 価に還元したときの計算上の滴定値 15.29ml

Table V 酒石酸添加量と還元状態 (その 2)

還元時の pH	酒石酸添加量 (酒石酸/Mo モル比)					
	40		60		80	
	滴定値 (ml)	還元率 (%)	滴定値 (ml)	還元率 (%)	滴定値 (ml)	還元率 (%)
6.0	14.75	96.4 ₆	15.29	100.0 ₀	15.28	99.9 ₃
7.0	14.51	94.8 ₉	14.68	96.0 ₁	14.83	96.9 ₆
8.0	13.32	87.1 ₁	14.26	93.2 ₆	14.29	93.4 ₈
9.0	3.35	21.9 ₁	10.31	67.4 ₃	11.69	76.4 ₅
10.0	1.02	6.6 ₇	2.80	18.3 ₁	—	—
11.0	0.07	0.4 ₆	0.24	1.5 ₇	—	—
12.0	—	—	0.00	0.0 ₀	—	—

0.05100M Na₂MoO₄ 5ml, 還元時間 30分, 0.05003N K₃Fe(CN)₆.
3 価に還元したときの計算上の滴定値 15.29ml

Table VI 還元時間と還元状態

還元時間 (分)	還 元 時 の pH			
	4.0		5.0	
	滴定値 (ml)	還元率 (%)	滴定値 (ml)	還元率 (%)
1	14.29	93.4 ₁	14.81	96.8 ₆
2	15.26	99.8 ₀	15.28	99.9 ₃
3	15.28	99.9 ₃	—	—
4	15.28	99.9 ₃	15.31	100.1 ₃
30	15.30	100.0 ₆	15.31	100.1 ₃
120	15.29	100.0 ₀	15.28	99.9 ₃

0.05100M Na₂MoO₄ 5ml, 0.05003N K₃Fe(CN)₆.
3 価に還元したときの計算上の滴定値 15.29ml

3.3 分析例

EDTA および酒石酸の添加量をそれぞれ 3 倍量および 20 倍量としていろいろ異なった量のモリブデンにつき定量を試み, 結果を Table VII に示した.

Table VII モリブデンの定量

Mo の採取量 (mg)	還元時の pH	還元時間 (分)	定量値 (mg)	誤 差 (mg)
49.5	4.0	30	49.5	±0.0
"	5.0	"	49.4	-0.1
26.2	4.0	"	26.0	-0.2
"	5.0	"	26.1	-0.1
"	"	4	26.0	-0.2
13.1	4.0	"	13.2	+0.1
"	5.0	"	13.1	±0.0
4.9	4.0	30	4.9	±0.0
"	5.0	"	4.9	±0.0

硫酸溶液で亜鉛アマルガムによりモリブデンを3価に還元する通常法では還元時間は1分以下でよく¹⁴⁾、EDTAの存在で還元する方法は還元時間の点でわずかに劣るにすぎない。前に述べたように、モリブデンと共存する金属によっては示差滴定により両者を定量しうる可能性が認められることはこの還元法の一特徴である。なお、示差滴定による定量についてはおって検討する予定である。

本実験に終始協力された広田比呂子氏に謝意を表する。

文 献

- 1) R. D. Feltham, E. L. Martin: *Anal. Chem.*, **25**, 1935 (1953).
- 2) A. de Sousa: *Anal. Chim. Acta*, **12**, 215 (1955).
- 3) E. Lassner, R. Scharf: *Z. anal. Chem.*, **167**, 114 (1959).
- 4) E. Lassner, R. Scharf: *ibid.*, **168**, 30 (1959).
- 5) R. L. Pecsok, D. T. Sawyer: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5496 (1956).
- 6) 吉村長蔵: 日化, **76**, 411 (1955).
- 7) J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillen: "Stability Constants", Part I, p. 76 (1957), (The Chemical Society, London).
- 8) G. Schwarzenbach, J. Heller: *Helv. Chim. Acta*, **34**, 576 (1951).
- 9) K. L. Cheng: *Anal. Chem.*, **27**, 1165 (1955).

- 10) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell: "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", p. 595 (1936).
- 11) I. M. Kolthoff, R. Belcher: "Volumetric Analysis", Vol. 3, p. 236 (1957), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 12) F. J. Welcher: "The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic Acid", p. 7 (1957), (Van Nostrand Co., Inc., Princeton).
- 13) M. J. Cabell: *Analyst*, **77**, 859 (1952).
- 14) 大幸勇吉: "化学実験学", 第1部, 分析化学II, p. 30 (1942), (河出書房).

☆

Reduction in the presence of ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA) and titrimetric determination of molybdenum. (Application of ethylenediaminetetraacetic acid to the determination of metal. I.) Shigehiko HAYASHI (Faculty of Liberal Arts, Fukui University)

The optimum pH giving the quantitative reduction of molybdenum with zinc amalgam in the presence of EDTA and tartrate was sought, and it was found that molybdenum could be reduced quantitatively to the tervalent state at pH 4.0 and 5.0 by shaking with the reagent for 2 min. After an addition of sodium hydroxide solution to the reduced solution, molybdenum was determined by titration with a standard potassium ferricyanide solution using indigocarmine as an indicator.

(Received Jan. 13, 1962)

矩形波ポーラログラフによる微量マンガンの定量*

藤永 太一郎, 萩原 一芳**

矩形波ポーラログラフによって微量のマンガン定量するため、数種の支持電解質について検討した結果、トリエタノールアミンを用いる方法がもっともすぐれていることを認め、これについて基礎的な検討を行なった。マンガンは0.2Mトリエタノールアミン、0.5M水酸化アルカリ溶液中で、空気を吹込みながら約20分間沸とう水中で加熱することにより3価となり、良好な還元波を示す。ピークは-0.50V(対S.C.E.)にあらわれ、 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}M$ の範囲で検量線は直線となる。銅は妨害するが、 $1 \times 10^{-5}M$ 以下の存在は許される。

本法を試薬級硫酸第二鉄アンモニウム中のマンガンの分析に適用して好結果を得た。

1 緒 言

マンガンのポーラログラフによる定量には、従来 $Mn^{2+} \rightarrow Mn$ の還元波を利用する方法と、適当な錯化剤

共存時において酸化し、 $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ の還元波を利用する方法とがよく知られている。

前者としては、塩化カリウム、アンモニア-塩化アンモニウム、シアン化カリウムなどが検討されているが、いずれも半波電位が比較的負であり、共存他元素の妨害をうけやすい¹⁾。

* ポーラログラフ法による分析化学的研究(第41報)

** 京都大学理学部化学教室: 京都市左京区吉田本町