ノ　　ト

シュウ酸塩を陰べい剤としたカドミウム、亜鉛およびマンガン(II)のEDTAによる電流滴定

野崎　亨, 小柴訓治, 中井新一,

津村　忠, 吉村克巳*

(1969 年 2 月 7 日受理)

1 緒　　言

一般にキレート滴定ではアルカリ金属あるいはアルカリ土類以外の共存金属イオンの妨害を受けるので、猛毒なシアン化カリウムが陰べい剤としてよく用いられている。カドミウム、亜鉛およびマンガン(II)のオキザラト錯体の安定度定数は鉄(III)、アルミニウム、バナジウム(V)およびウラン(VI)などのオキザラト錯体よりかなり小さく¹⁾、シュウ酸を陰べい剤として用いた場合、EDTA錯体の条件安定度定数の差から、これら金属の共存下でカドミウム、亜鉛およびマンガン(II)のEDTAによる電流滴定の可能性が考えられるので、これらを試みた。なお、カドミウム²⁾、亜鉛³⁾およびマンガン(II)⁴⁾のEDTAによる電流滴定は報告されているが、陰べい剤を併用したものはみられない。

2 実　　験

2.1 試　　薬

金属標準溶液：それぞれ特級硫酸カドミウム、特級硫酸亜鉛および特級硫酸マンガン(II)を一定量の硫酸を含む水に溶解し、EDTA法により標定して、 $1.00 \times 10^{-2} M$ 溶液を調製した。

EDTA標準溶液：ドータイト試薬エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩を $80^{\circ}C$ で2時間乾燥後、精ひょうし、蒸留水に溶解して、 $1.00 \times 10^{-2} M$ 溶液を調製した。

シュウ酸溶液：特級シュウ酸を水に溶解して、 $0.8 M$ 溶液を調製した。

その他の試薬：すべて試薬特級品を用いた。

2.2 装　　置

拡散電流の測定には島津製ポーログラフ SH-U1 型

を使用した。溶存酸素の除去には高純度窒素ガスを常法により精製して、はじめは5分間通じ、滴定中はEDTA滴下後、各1分間通じた。pHの測定には東亜電波製 HM-5A 型 pH 計を使用した。また、ビュレットは全容 $10 ml$ のものを使用した。

3 実験結果

3.1 滴定条件の検討

濃度 $4.0 \times 10^{-4} M$ のカドミウム、亜鉛あるいはマンガン(II)の一種を含む液量 $50 ml$ の溶液のシュウ酸濃度および pH を種々変化させ、陰極電位をカドミウム、亜鉛およびマンガン(II)ではそれぞれ -0.80 、 -1.60 、 $-1.75 V$ vs. S. C. E. に設定し、 $1.00 \times 10^{-2} M$ EDTA 標準溶液でそれらの金属の電流滴定を行ない、滴定曲線から最適条件を求めた。

3.1.1 シュウ酸濃度の影響 カドミウムおよび亜鉛では pH 6.0 で、マンガン(II)では pH 8.0 でシュウ酸濃度を変化させた結果、これら金属の 600 倍すなわち $2.4 \times 10^{-1} M$ までは典型的 L 型滴定曲線が得られて、シュウ酸濃度の影響はみられなかった。これ以上ではシュウ酸塩の溶解度の制限により行なえなかった。

3.1.2 pH の影響 シュウ酸濃度を $2.4 \times 10^{-1} M$ に一定にして、pH を種々変化させた結果、カドミウムおよび亜鉛では pH が 5.5 より低いときは当量点以後も電流値は減少し、誤差が大きくなる。pH 5.5~6 付近では当量点で反応がほぼ完結して、滴定曲線は典型的 L 型となる。マンガン(II)では pH 8 以上で典型的 L 型曲線が得られた。

以上の結果から以後の実験ではシュウ酸の濃度は $2.4 \times 10^{-1} M$ に、pH はカドミウムおよび亜鉛では 6.0 に、マンガン(II)では 8.0 に調節した。これらの条件で、カドミウムでは 6 ppm、亜鉛、マンガンでは 3 ppm の下限まで定量できた。

3.2 共存イオンの影響

濃度 $4.0 \times 10^{-4} M$ のカドミウム、亜鉛あるいはマンガン(II)の一種を含む溶液につき、各種金属イオンの共存量を変化させて、3.1 の最適条件で電流滴定を行ない、誤差 2% 以内での金属共存許容量を求めた。その結果を Table I に示す。また、Table I のおもな二、三の例について滴定曲線を Fig. 1 に示す。

4 考　　察

シュウ酸塩溶液中で金属 M_1 を金属 M_2 の共存下で EDTA (H_4X) で滴定するとき、当量点では次式で示す平衡が成立する。

* 愛媛大学工学部工業化学科：松山市文京町

Table I Tolerance limits of diverse ions

M	[M]/[Cd]	[M]/[Zn]	[M]/[Mn]
Fe(III)	30	30	3
Al	200	80	30
Cr(III)	350	5	1
Sb(III)	1	1	0.3
Cu(II)	15	10	0
Zn	25		0
Mn(II)	15	15	
Co(II)	5	3	2
Ti(IV)	60	10	0
Sn(IV)	5	0.5	0.3
Th(IV)	0.5	0.5	0.5
V(V)	100	10	0.5
U(VI)	10	15	3
Ni	0.5	0.5	0.1
Pb(II)	0	0.1	0
Hg(II)	1	0.3	0
Mg	*3000	100	10
Ca	0.1	0.1	0

Fig. 1 Amperometric titration curves

● Fe, △ Cu, ▲ Al, ○ Sb, □ Mg, ■ Hg, × Pb

ここで、 M_1' 、 M_2' は EDTA 錯体以外の金属 M_1 、 M_2 の全種を表す。この条件平衡定数 K^* は (2) 式で表わされる。

$$K^* = \frac{[M_1X] \cdot [M_2']}{[M_1'] \cdot [M_2X]} = \frac{\frac{K_{M_1X}}{\alpha_{M_1}}}{\frac{K_{M_2X}}{\alpha_{M_2}}} = \frac{K_{M_1'X}}{K_{M_2'X}} \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

ただし、 α_M は (3) 式で表わされ、

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} = 1 + [C_2O_4^{2-}] \cdot K_1 + [C_2O_4^{2-}] \cdot K_1 \cdot K_2 \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

$K_{M'X}$: 金属 EDTA 錯体の条件安定度定数である。

2% 以内の誤差が許容される場合、(2) 式より (4) 式

$$\log K^* = \log K_{M_1'X} - \log K_{M_2'X} \\ = 3.4 + \log \frac{[M_2]_t}{[M_1]_t} \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$

が得られる。ただし、 $[M]_t$ は全金属濃度を表す。

すなわち、金属 M_1 、 M_2 の EDTA 錯体の条件安定度定数の差より式 (4) によって、金属 M_2 の共存下での M_1 滴定の可能性および M_2 の共存許容量が推定される。Table I の 6 種の金属共存の場合について計算した条件安定度定数の対数の差と (4) 式より計算した M_2 の共存許容量を Table II に示す。鉄 (III)、アルミニウム、バナジウム (V) およびマグネシウムの共存下で、それぞれカドミウム、亜鉛およびマンガン (II) の滴定の可能性は推定されるが、共存許容量の実験値 (Table I) と計算値 (Table II) との間にはかなりの差があることがわかった。これは主として文献値から計算した条件安定度定数の対数の差にわずかな差異があっても、共存許容量の計算値 $[M_2]_t/[M_1]_t$ には大きく影響するためと思われるが、鉄の共存では当量点前後の滴定曲線の傾斜が接近してきて終点が求められにくくなり、

Table II Tolerable amount of metals (calcd.)

M	$\Delta \log K_{M'X}$			$[M_2]_t/[M_1]_t$		
	Cd	Zn	Mn	Cd	Zn	Mn
Fe(III)	6.9	5.7	4.7	3×10^3	2×10^2	20
Al	11.0	9.8	8.9	4×10^7	2.5×10^6	3×10^5
Cu(II)	4.1	4.0	1.9	5	4	0
Co(II)	3.9	2.8	0.8	3	0.3	0
V(V)	9.0	7.9	6.8	4×10^5	3×10^4	2.5×10^3
Mg	7.4	6.2	5.1	1×10^4	6×10^2	50

また、200 倍以上のアルミニウム共存下でのカドミウムの滴定ではシュウ酸イオンが不足して陰べい作用がふじゅうぶんとなることも考えられる。銅、コバルトなどでは Table I の実験で求めた共存許容量が計算値より大きいのは、シュウ酸配位子と EDTA との置換反応速度が銅、コバルトなどではカドミウム、亜鉛、マンガンよりおそいためではなからうかと思われるが、この点については今後さらに検討しなければならない。

(昭和 43 年 10 月、本会第 17 年会において講演)

文 献

- 1) A. E. Martell: "Stability Constant of Metal-ion Complexes", p. 360 (1964), (The Chem. Soc., London).
野崎 亨, 三瀬皓愛, 秋山隆城, 山本克彦: 日化, **86**, 925 (1965).
- 2) N. Tanaka, I. T. Oiwa, M. Kodama: *Anal. Chem.*, **28**, 1555 (1956).
- 3) R. Pribil, B. Matyska: *Chem. Listy*, **44**, 305 (1950).
- 4) C. N. Reilly, W. G. Scribner, C. Temple: *Anal. Chem.*, **28**, 450 (1956).
- 5) A. Ringbom: "Treatise on Analytical Chemistry", Part I, Vol. 1, p. 562 (Interscience Publishers, New York).

☆

Amperometric titrations of cadmium, zinc and manganese(II) with EDTA using oxalate as a masking agent. Toru NOZAKI, Kunji KOSHIBA, Shinichi NAKAI, Tadashi TSUMURA and Katsumi YOSHIMURA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Ehime University, Bunkyo-cho, Matsuyama-shi)

Amperometric titrations of cadmium, zinc and manganese(II) with EDTA using oxalate as a masking agent were investigated.

Fifty milliliters of 0.2M oxalate solution adjusted to pH 6.0 for cadmium and zinc or 8.0 for manganese(II) was amperometrically titrated with 0.01M EDTA solution at a potential of -0.80, -1.60 and -1.75 V vs. S. C. E., respectively, for Cd, Zn and Mn.

The lower limits of determination were 6 ppm for cadmium and 3 ppm for zinc and manganese(II). Permitted amounts of 18 metal ions with errors of 2% were tabulated and they were compared with values calculated from the conditional equilibrium constants.

(Received Feb. 7, 1969)

電位差法によるクロム, マンガン, 鉄の直接キレート滴定*

高橋 武雄**

(1969年3月22日受理)

1 緒 言

前報について同様にクロム, マンガン, 鉄の 0.01M

* 滴定記録装置による混合金属のキレート滴定法の研究 (第4報). 第3報は高橋武雄: 本誌, **18**, 1255 (1969)

** 明治大学: 東京都杉並区和泉

EDTA によるキレート直接滴定法を他の重金属の共存下において探求した。

2 クロムのキレート滴定

Cr^{3+} は普通多くの緩衝液中ではキレート剤との反応速度が小であるため室温では直接滴定することはできない (一般に逆滴定法が採用されている)。本研究のように滴定ビュレットに 0.01M EDTA を用いる直接滴定においては Cr^{3+} の滴定は目的ではなく, 共存する他の重金属を滴定する場合の緩衝液の研究が目的である。その結果を Table I に示した。記載方法は前報に準じた。

Table I Suitable kinds of buffers in EDTA-titration of chromium and non-chromium metals in their mixtures

Binary mixture	Buffers for co-titration of both metal ions	Buffers for titration	
		of Cr^{3+}	of non-chromium ion
$\text{Cr}^{3+} + \text{Co}^{2+}$	...	...	D, E
$\text{Cr}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$	...	...	B, C, A
$\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	...	...	A
$\text{Cr}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$	...	...	C, F
$\text{Cr}^{3+} + \text{Th}^{4+}$	...	A	G_1, G_2
$\text{Cr}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$	...	...	...
$\text{Cr}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$	C	A	...
$\text{Cr}^{3+} + \text{Hg}^{2+}$	A	...	B, C, D, E, F, H_1, G_2
$\text{Cr}^{3+} + \text{Cd}^{2+}$	...	...	A, B, C, D
$\text{Cr}^{3+} + \text{Zn}^{2+}$	...	...	A, B, C, D, E
$\text{Cr}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$	...	...	A, B, E
$\text{Cr}^{3+} + \text{Bi}^{3+}$	...	...	A, C, E, $\text{G}_1, \text{G}_2, \text{G}_3$
$\text{Cr}^{3+} + \text{Pb}^{2+}$	A	...	B-T, D, H_2

Cr^{3+} と共存する重金属の滴定は Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} においては多くの適当な緩衝液が見いだされる。しかし Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Th^{4+} においては適当な緩衝液の種類は 2~3 種にすぎない。なお Cr^{3+} 単独では滴定されないにもかかわらず Th^{4+} , Ce^{3+} の共存下では Cr^{3+} が直接滴定されることが認められ, また Hg^{2+} , Pb^{2+} の共存下では Cr^{3+} はそれら重金属と共滴定されるなど興味がある結果が得られた。

3 マンガンのキレート滴定

Mn^{2+} は単独では酢酸, HMTA のような酸性緩衝液ではキレート滴定されないが, ホウ酸+水酸化ナトリウム, TEA, 水酸化アンモニウム-塩化アンモニウム, グリシン+水酸化ナトリウムなどのアルカリ性緩衝液中では滴定される。重金属との共存下の Mn^{2+} の滴定において共滴定, 分別滴定について最適緩衝液の種類を前報の方法で実験した結果を Table II に示した。