- 高橋昭, 山本啓太, 山下熙: 計測, 5, 190, 347 (1955).
- 3) 井上敏: “無機化学製造実験”, p. 486 (1948), (裳華房).
- 4) K. G. Stone, H. G. Scholten: *Anal. Chem.*, 24, 671 (1952).
- 5) 田中信行: 本誌, 4, 640 (1955).

☆

Continuous coulometric determination of oxygen in a gas. Isamu SAKAMAKI and Shinzo YUKI (Kurosaki Factory, Mitsubishi Chemical Industries Limited)

A method has been developed for the continuous

determination of oxygen in a sample of a gaseous substance. The stream of gaseous sample is continuously bubbled in the cell, where the oxygen is absorbed by the electrolytically generated chromous ion. The electrolytic current is so controlled that a very small excess of the absorbing agent is maintained in a definite concentration in the cell. The control of the concentration of that absorbing agent is achieved by means of a vacuum tube amplifier, using the principle of a servomechanism. From, experimental results, it is proved that the oxygen content corresponds with electrolytic current.

(Received June 28, 1957)

鉄 鉱 石 中 の 亜 鉛 の 定 量

(陰イオン交換-ポーラログラフ法)

梅 崎 芳 美*

鉄鉱石を塩酸で分解し珪酸を除去したロ液を2*N*塩酸酸性とし、これを強塩基性イオン交換樹脂柱に流入し、ひきつづき2*N*塩酸を加える。流出液80 mlをとり、ついで0.5*N*硝酸で溶離を行い溶出液80 mlをとる。前者中にニッケル、コバルトなどの全量と大部分の鉄が含まれ、後者中に少量の鉄および亜鉛の全量が含まれる。硝酸による溶出液を水酸化ナトリウム溶液でほとんど中和したのち、ピリジンを加えて残存する少量の鉄を沈澱させ、そのロ液のポーラログラムをとり亜鉛の定量を行う。この方法はアンモニア水を用いて水酸化鉄をつくる場合よりも、はるかに亜鉛の損失が少ない。なお必要な場合には塩酸流出液からニッケル、コバルトの定量を行うことが可能である。本法は試料1 gをとった場合1%ないしはそれ以下の亜鉛含量に対して最適である。

1 緒 言

鉄鉱石中の亜鉛の定量に対してポーラログラフ法は有力な手段であるが、一般に行われているようにアンモニア水によって鉄を水酸化鉄として除去する場合には共沈による亜鉛の損失がいちじるしく、補正が必要である。

また、磁硫鉄鉱および硫酸滓などには、かなりの量のコバルトを含むものがあり、しかも亜鉛とコバルトは種々の支持塩において半波電位が近接しているので分離定量が困難で相互に妨害をおよぼしあうことが多い。

これらの問題について検討した結果、強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて亜鉛を妨害物質の大部分から分離したのち、ピリジンを支持塩としてポーラログラムをとり

良好な結果をえたので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

亜鉛標準溶液 (0.01 *M*) : メルク社製粒状金属亜鉛約0.6 gをとり、希塩酸で酸化物皮膜を溶解除去したのち、エチルアルコールで洗浄し常温乾燥後、精秤した。これを1*N*塩酸約100 mlに加温溶解し、水を加えて正確に1 lとした。この濃度は0.5574 g/l, *f*=1.025である。

EDTA 溶液 (0.01 *M*) : 特級EDTA 2ナトリウム約3.8 gを水1 lにとかして調製した。上記亜鉛標準溶液を用い、少量の緩衝溶液でpH 10としたのちEBTを指示薬として標定を行った。*f*=1.050

EBT 溶液 : Eriochrome Black T 約0.5 gをエチル

* 工業技術院資源技術試験所：川口市寿町 188

アルコール 100 ml にとかし、よくかきまぜたのち不溶物をロ別し、ロ液は褐色ビンに保存する。この 5~7 滴を使用する。

緩衝溶液 (約 pH 10) : 塩化アンモニウム 70 g を約 300 ml の水にとかし濃アンモニア水 (s. g. 0.90) 570 ml を加え口過したのち水で 1 l とする。

塩化アンモニウムアンモニア水溶液 : 塩化アンモニウム 214 g を約 500 ml の水にとかし濃アンモニア水 270 ml を加え、口過後、水で 1 l とする。

ピリジン水溶液 : 1 : 1 (v/v)

4 N 塩酸 : 濃塩酸 (S. G. 1.18) 1 容を水 2 容と混合する。

硫酸亜鉛, 塩化コバルト, 塩化ニッケル, 塩化第二鉄は一級品以上を用いポーラログラフ的に不純物の有無を検し適宜補正を加えた。

2.2 装置および器具

ポーラログラフ装置 : 柳本製ポーラログラフ P-EL 型およびペン記録装置を使用し、測定は $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で行った。

pH メーター : Analytical Measurements Inc. 製のガラス電極 pH メーターを使用した。

陰イオン交換樹脂カラム : 25 ml ビューレットの上部を切って適当な長さとし、これに Dowex-1, X 8 (50~100 メッシュ) 約 10 ml を充填した。溶液溜としてビューレットの上端に 100 ml 分液漏斗をゴム管で連結した。塩酸および水酸化ナトリウムの各 2 N 溶液を交互に用いて賦活を行い最後に 2 N 塩酸約 150 ml を通して樹脂を Cl 形とした。樹脂柱の部分は $0.82\text{ cm}^2 \times 11\text{ cm}$ である。

細流注加用分液漏斗 : ガラス管を引き伸ばして先端を細くしたものをゴム管で分液漏斗の脚に連結する。このガラス管は、あまり細くすると細流とならず、滴下するようになるから適当な細さにする必要がある。

3 実 験

3.1 アンモニア水を用いた場合の亜鉛の共沈

鉄(III)と亜鉛が共存するときアンモニア水で水酸化鉄を沈澱させ、上澄液またはロ液のポーラログラムをとる方法は広く行われているが、この場合かなりの量の亜鉛が共沈によって失われるのでなんらかの補正、たとえば JIS, M 8124 にみるごとく検量線の作製にあたって同一試料に異なる既知亜鉛量を添加し添加量と波高の関係直線をつくり、しかるのち原点を通してこの線に平行線を引くというごとき繁雑な操作が必要である。実用にあたってこれははなはだ不便である。

すでに真島¹⁾、山本²⁾が水酸化鉄による亜鉛の共沈について発表しているが、これらはいずれも亜鉛、鉄の量が現在の目的には適当でない範囲におけるものであるのでつぎのごとき実験を行った。

共沈量を減少させるには一般に沈澱生成温度を高くすることが有利とされている³⁾。

300 ml ビーガーに亜鉛、鉄溶液の既知量を取り水を加えて約 50 ml にする。これを加熱しほとんど沸騰させ、ふりまぜながら細流注加用分液漏斗から塩化アンモニウムアンモニア水溶液⁴⁾ 25 ml を流下する。添加後、放冷し 100 ml メスフラスコに沈澱とともに移し標線まで水を加える。乾燥口紙で口過し、ロ液の一定量を取り緩衝溶液 2 ml を加えて約 pH 10 としたのち EBT を指示薬として 0.01 M EDTA 溶液で亜鉛を滴定する。この結果を Tab. 1 に示す。

Tab. 1 からわかるように亜鉛の損失率は Zn/Fe の増大にともなって減少するが、鉄の低濃度においてもなお相当の損失がみられる。No. 3 と No. 7, No. 4 と No. 8 の比較から亜鉛の損失率は Zn/Fe にほぼ支配されていると考えられる。

Tab. 1 水酸化鉄による亜鉛の共沈 (アンモニア水)

No.	試 料			0.01 MEDTA 消費量† (ml)	定 量 値 Zn (mg)	損 失 率 (%)	pH
	Zn(mg)	Fe(mg)	Zn/Fe				
1	50.0	500	0.10	5.39	37.0	26.0	8.5
2	50.0	300	0.17	5.15	35.4	29.2	8.0
3	50.0	100	0.50	6.41	44.0	12.0	8.4
4	50.0	50	1.0	6.78	46.6	6.8	8.5
5	50.0	20	2.5	6.91	47.4	5.2	8.0
6	50.0	10	5.0	7.08	48.6	2.8	8.5
7	250.0	500	0.50	15.35††	210.7	15.7	8.2
8	250.0	100	2.5	17.34††	238.1	4.8	8.4

† ロ液 10 ml について、 $\rho=1.050$ †† ロ液 5 ml について、数値は 3 回の平均値。

3.2 ビリジンをういた場合の亜鉛の共沈

鉄鋼中のニッケル，コバルトの定量法として100mlの溶液中に濃塩酸 2ml ビリジン 5ml を含む条件で水酸化鉄を沈澱除去しそのロ液からポーログラムをとる方法が知られている⁹⁾。この場合ロ液の pH は約5でありニッケル，コバルトの共沈による損失はきわめて少ない。

亜鉛に対してこの方法を適用した場合，半波電位は $-1.06\text{ V (vs. S. C. E.)}$ であり濃度と波高の比例性はきわめて良好である。なおニッケル，コバルトの半波電位はそれぞれ -0.78 V ， $-1.07\text{ V (vs. S. C. E.)}$ でコバルトと亜鉛の半波電位はきわめて接近していて，共存するときは合成波を生じる。

水酸化鉄の生成条件をいろいろ変えて実験を行った結果，希薄溶液を高温で反応させた場合が，もっとも亜鉛の損失が少ないことが認められた。したがってつぎのごとき条件で水酸化鉄を生ぜしめ亜鉛の損失率を求めた。

300 ml ビーカーに亜鉛，鉄の既知量を含む溶液をとり，水を加えて約 50 ml とする。これを加熱してほとんど沸騰させる。これをふりまぜながらビリジン水溶液 (1:1) 10 ml を細流注加する。添加後，流水で急冷し沈澱とも 100 ml メスフラスコに移し標線まで水を加える。乾燥ロ紙でロ過後，ロ液の一定量について 0.01 M EDTA 溶液で亜鉛を定量する (Tab. 2-A)。一方低濃度亜鉛の場合はメスフラスコに移してのち，ゼラチン 0.2% 水溶液 5 ml を加え水を加えて 100 ml とし，乾燥ロ紙でロ過，

ロ液の一部を電解ビンにとり約 10 分間水素を通じたのち， $-0.8 \sim -1.2\text{ V}$ 間のポーログラムをとり別につくった検量線から亜鉛量を求めた (Tab. 2-B)。

Tab. 1 と Tab. 2 を比較すると，あきらかにビリジンをういた場合の方が亜鉛の損失が少ないことが認められる。しかし，この場合でもある程度 (50 mg Fe/100 ml 以下) まで鉄を減少させることが必要であり，たとえばエーテル抽出法で鉄量をこの限度以下に減少させてのち，ビリジン法を用いるとかなり正確に亜鉛が定量される。しかし後述するようにイオン交換樹脂法によれば一回の操作でコバルトをも分離しうるので現在の目的にはより適切である。

3.3 陰イオン交換樹脂による亜鉛，コバルトの分離

すでに述べたように，ポーログラフ法においては，多くの支持塩で亜鉛とコバルトの半波電位が近接しているので相互に妨害をおよぼすことになり共存する場合には分離が必要である。

Kraus ら⁶⁾は塩酸酸性においてマンガン，鉄，コバルト，ニッケル，銅，亜鉛のクロロ錯塩の安定度の差を巧みに利用して陰イオン交換樹脂による相互分離に成功している。彼らによれば 2 N 塩酸溶液で亜鉛の溶離定数は極小値，約 0.001 であり，鉄(III)，コバルトの溶離定数はそれぞれ約 0.1 および 2.5 である。したがってこの条件において最も効率よく亜鉛の分離が行われることが

Tab. 2-A 水酸化鉄による亜鉛の共沈 (ビリジン)

No.	試 料			0.01 M EDTA 消 費 量† (ml)	定 量 値 Zn (mg)	損 失 率 (%)	pH
	Zn(mg)	Fe(mg)	Zn/Fe				
1	50.0	500	0.10	6.89	47.3	5.4	4.2
2	50.0	300	0.17	6.78	46.6	6.8	4.8
3	50.0	100	0.50	7.00	48.1	3.4	4.8
4	50.0	50	1.0	7.15	49.1	1.8	5.0
5	50.0	20	2.5	7.21	49.5	1.0	5.0
6	50.0	10	5.0	7.26	49.8	0.4	5.0

† ロ液 10 ml について，数値は 3 回の平均値。

Tab. 2-B 水酸化鉄による亜鉛の共沈 (ビリジン)

No.	試 料			波 高† (mm)	定 量 値 Zn (mg)	損 失 率 %
	Zn(mg)	Fe(mg)	Zn/Fe			
1	6.56	500	0.013	62.4	6.18	5.8
2	6.56	300	0.022	61.8	6.12	6.7
3	6.56	100	0.066	67.4	6.68	+1.8
4	6.56	50	0.13	67.6	6.70	+2.1
5	6.56	25	0.26	64.9	6.43	2.0

† 0.10 $\mu\text{A/mm}$ 数値は 2 回の平均値。

予想される。

2 N 塩酸約 5 ml 中に亜鉛 109 mg, コバルト 17 mg, 鉄(III) 400 mg を含有させ, これを 2・2 に述べた陰イオン交換樹脂カラムに流入し, ひきつづき 2 N 塩酸を流速 1 ml/min で通過させる。流出液 100 ml をえてのち, 水を同一流速で通過させる。フラクション 10 ml について定量を行った。鉄はチオシアン酸塩による吸光々度法, 亜鉛, コバルトはピリジン支持塩とするポーラログラフ法によった。この結果を Fig.1 に示す。図に示されるようにコバルトと亜鉛の分離は完全であるが, 鉄と亜鉛の分離は不完全である。すなわち, 2 N 塩酸をつづけて用いた場合, 160 ml の流出液についてもなお約 0.3 mg Fe/10 ml が検出される。しかし 80 ml までにその 96 %が流出し残る鉄量は 10~20 mg にすぎない。一方亜鉛は単独に行った溶出試験の結果では 2 N 塩酸では少くとも 200 ml までは全く溶出しない。これは diethylaniline とフェリシアンカリウムによる点滴分析で確認した⁷⁾。溶離剤を水にすると速かに溶出が始まるが長く尾を引く傾向がみられる。コバルトは鉄よりも早く溶出し 50 ml 以後は認められなかった。

Fig.1 Co, Zn の分離

3.4 混合溶液について

3.3 によって亜鉛, コバルトの分離の可能性が立証されたので, 既知濃度の亜鉛, コバルト, 鉄の混合溶液をつくり, 前記カラムに流入したのち, 2 N 塩酸および水

を通過させ, 流速, フラクションの量を変化させて分離回収条件を検討した。これを Tab.3 に示す。

鉄が存在しないときは, コバルトおよび大部分の鉄は 2 N 塩酸 80 ml 中に, 亜鉛と少量の鉄は水 80 ml 中に入るが, 鉄が共存するときは亜鉛を完全に回収するには多量の水が必要である。これはカラム中に残存する鉄の妨害によるものと考えられ, 事実, 水で溶離をつづけてゆくとカラムの淡黄色が赤褐色に変じ, 鉄の加水分解のごとき現象がおこっているのであろう。水のかわりに希硝酸を用いると No.5 の示すように亜鉛は完全に回収される。ここに用いる硝酸は以下の操作の妨害とならぬようにできるだけ低濃度のものが望ましい。0.1~1.0 N の硝酸を用いて亜鉛の溶出を行った結果, 0.3 N 以上では比較的すみやかに溶離が行われることを認めた。亜鉛の溶出については小玉ら⁸⁾が詳細な検討を行っているがこの場合は採取溶液量を少量にするため 0.5 N を用いることにした。この場合, 流速 1 ml/min では 70 ml, 2~3 ml/min では 80 ml の溶出液中に亜鉛は完全に回収される。

3.5 分離後の取扱について

かくしてえられた亜鉛溶液中には塩酸と硝酸が混在するから蒸発乾固によって過剰の酸を除去することが望ましいが, 所要時間を短縮するために水酸化ナトリウムによる中和を行った。すなわち, 既知量の亜鉛を含む溶液に 0.5 N 硝酸 70 ml, 2 N 塩酸 10 ml (これは間隙水などの総量に相当する) を加え加熱濃縮して約 50 ml とし, チモールブルーを指示薬として 20 %水酸化ナトリウム溶液で中和し, これに 4 N 塩酸 6 ml を加え, さらにピリジン水溶液 (1:1) 10 ml を加える。室温に冷却したのち 100 ml メスフラスコに移し, 0.2 %ゼラチン溶液 5 ml を加え, その一部を電解ビンにとり約 10 分間水素を通したのち -0.8~-1.2 V 間のポーラログラムをとる。この結果 5.33 mg の亜鉛 (検量線は 4 N 塩酸 6 ml, ピリジン水溶液 10 ml を支持塩として作製した) の定量値が 5.40, 5.32 mg で中和の結果生じた過剰の塩類によ

Tab.3 亜鉛, コバルトの分離回収

No.	Zn (10.2 mg)					Co (1.46 mg)					Fe 添加量 (mg)
	溶離剤	液量 (ml)	流速 (ml/min)	回収量 (mg)	差 (mg)	溶出剤	液量 (ml)	流速 (ml/min)	回収量 (mg)	差 (mg)	
1	水	80	1.5	10.0	-0.2	2 N HCl	60	1.5	1.44	-0.02	0
2	"	60	1.6	8.6	-1.6	"	60	1.6	1.53	+0.07	400
3	"	150	1.5	8.7	-1.5	"	100	1.5	1.46	0	"
4	"	200	2.0	9.6	-0.6	"	80	2.5	1.46	0	"
5	1 N HNO ₃	80	2.9	10.3	+0.1	"	80	2.9	1.53	+0.07	"

Tab. 4 既知量の亜鉛（コバルト，ニッケル）添加試験

試料	採取量 (g)	添 加 量			定 量 値			添加量に対する回収率		
		Zn (mg)	Co (mg)	Ni (mg)	Zn (mg)	Co (mg)	Ni (mg)	Zn (%)	Co (%)	Ni (%)
下川	1	—	—	—	0.26	0.22	0	—	—	—
〃	1	2.67	5.40	—	2.87	7.67	0	98	101	—
〃	1	5.33	2.70	—	5.62	4.72	0	101	93	—
〃	1	5.33	5.40	5.15	5.47	†	5.04	98	—	98
幌満	1	—	—	—	0.10	0.71	4.04	—	—	—
〃	1	2.67	2.70	2.58	2.72	3.24	6.78	98	94	106
〃	1	5.33	5.40	5.15	5.15	5.93	9.30	95	97	102
〃	1	8.00	5.40	2.58	8.06	6.42	6.56	100	105	98

† 波形不良.

る影響は認められなかった。

同様の実験を塩酸流出液についても行って見たが，この場合はコバルトの波高は若干減少を示し半波電位は陽に移行するのが認められた．これはおそらく多量に存在する塩素イオンの影響と思われる⁹⁾。

4 操 作

細粉試料 1g をピーカーにとり，塩酸，要すれば硝酸などを加え常法にしたがって分解する．塩酸分解の場合は少量の過酸化水素水（3%）を加えて鉄を酸化する．珪酸を分離したのちろ液を湯煎上でほとんど乾固する（硝酸を用いた場合は塩酸によって硝酸を完全に駆逐する）．これに 2N 塩酸 5~10ml を加えて加温溶解し，陰イオン交換樹脂カラムに流入し，少量の 2N 塩酸で容器を洗浄したのち，溶液溜に移しひきつづきカラム中に流入する．この部分の液がなくなってから 2N 塩酸を流入し，流速約 2.5ml/min で通過させる．流出液 80ml をえたのち，受器をかえ溶離剤を 0.5N 硝酸とし同一流速で溶離を行い溶出液 80ml を採取する．

硝酸溶出液 80ml を加熱濃縮して約 50ml とし，20% 水酸化ナトリウム溶液を少量ずつ加え水酸化鉄のかすかな濁りを生じさせる．4N 塩酸 6ml を加え加熱する．ほとんど沸騰に近い状態ではげしくふりまぜつつピリジン水溶液（1:1）10ml を細流注加する．添加後，水で急冷し沈澱ともに 100ml メスフラスコに移し標線まで水を加える．乾燥口紙でろ過し，ろ液の一部を電解ビンにとり約 10 分間 水素を通じたのち -0.8~-1.2V 間のポーラログラムをとり検量線から亜鉛量を求める．

この方法において亜鉛濃度があまり高いと（たとえば 100mg Zn/100ml）針状結晶が析出し，50mg Zn/100ml でも長時間放置すると結晶を生じる．したがって，1mg Zn/100ml 以下になるように分液する必要がある．しか

し鉄鉱石中の亜鉛は通常 1% 以下である．このとき生じる結晶は $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ であろう．

必要があれば，2N 塩酸流出液を蒸発乾固したのち常法⁹⁾にしたがってコバルトおよびニッケルを定量しうる．なおニッケルはいずれのフラクションに入っても妨害とはならないからとくに記述しなかったが完全に塩酸流出液中に含まれる．

5 既知量の亜鉛（コバルト，ニッケル）添加試験

下川，幌満産の磁硫鉄鉱 1g を塩酸で分解し鉄を酸化したのち，珪酸を除去し既知量の亜鉛，コバルト，ニッケルをろ液中に加え 4 の方法で定量を行いこれらの回収率を求めた．これを Tab. 4 に示す．

この結果亜鉛に関しては良好な結果がえられるが，ニッケル共存の場合は，これがコバルトより前放電であり通常銅も存在するので若干コバルトの波形が悪くなり誤差を増大する結果となっているようである．

6 結 言

陰イオン交換樹脂，ポーラログラフ法による鉄鉱石中の亜鉛（コバルト，ニッケル）の定量について述べた．

従来鉄鉱石中に共存する亜鉛，コバルトの定量については良法が少なく複雑な操作を必要としたので，この方法によって磁硫鉄鉱，硫酸滓等の分析が簡易化されると考えられる．

終りに本研究に関して終始，御指導をいただいた当試験所第二部長木内俊二，同第二課長清康平，実験に御協力をいただいた高荷智の諸氏に深く感謝の意を捧げる．

（昭和 32 年 日本化学会第 10 年会にて講演）

文 献

- 1) 真島美智雄：本誌，5，324（1954）．
- 2) 山本勝巳：本誌，6，94（1957）．

- 3) 石橋雅義：“分析化学綜論”，II, p.36 (1945), (裳華房).
- 4) JIS, M 8124.
- 5) J. J. Lingane, H. Kerlinger: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 77 (1941).
- 6) K. A. Kraus, G. E. Moore: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1460 (1953).
- 7) F. Feigl: “*Spot Tests*”, 4th Ed., Vol. 1, 170 (1954), (Elsevier Pub. Co., New York).
- 8) 小玉敦信, 蟹江照行: 本誌, **4**, 627 (1955).
- 9) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: “*Polarography*”, 2nd Ed., Vol. 2, (1952), (Interscience Publishers, New York).

☆

Determination of Zn in iron ores in the presence of Co. Yoshimi UMEZAKI (Resources Research Institute)

A method for the determination of Zn in iron ores in the presence of Co has been investigated. Ordinarily, the polarographic method is suitable for the determination of Zn; but in these cases it has disadvantages: (1) When Fe is precipitated as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ with NH_4OH , Zn is coprecipitated to

some extent; (2) since Co has a closed half-wave potential to that of Zn, overlapped wave is apt to appear. A recommended procedure is as follows: Dissolve the sample in HCl. After removing SiO_2 , evaporate the filtrate to dryness on a water-bath. Dissolve it in 5 ml of 2 N HCl and pour this solution into the anion-exchange resin (Dowex-1 X8) column. Elute the resin with 2 N HCl successively until 80 ml effluent is obtained. Then, change the eluent to 0.5 N HNO_3 , and continue the elution until 80 ml of effluent is obtained. The former contains the Co and almost all of the Fe, and the latter the Zn and traces of Fe. Neutralize the 0.5 N HNO_3 effluent with NaOH, and then add to it 6 ml of 4 N HCl and 10 ml of pyridine (1:1), thus precipitating the traces of Fe. Dilute the solution to 100 ml. This supernatant solution produces a well-developed Zn-wave which is suitable for the determination. Furthermore, the amounts of Zn coprecipitated with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ is negligible. This method is most suitable for the determination of Zn in quantities less than 1%.

(Received July 2, 1957)

EDTA-Ba による硫酸イオンの容量分析*

入谷 信彦・田中 共生**

硫酸イオンを含む試料溶液を稀アンモニア水にて pH 9~10 として少過剰の EDTA-Ba 試液を加え、稀薄な塩酸を徐々に加えて硫酸バリウムの沈澱を生成する。この沈澱をロ別して、ロ液を塩化バリウム標準液あるいは塩化マグネシウム標準液で滴定する方法で実験を行い、約 10 mg の硫酸イオンに対して誤差約 -0.1 mg で定量することができた。なおこの方法によるとカリウムやナトリウムイオンが多量に共存しても障害されなかった。

1 緒 言

硫酸イオンを容量分析的に定量する試みはベンチジン塩酸法¹⁾、クロム酸バリウム法^{2)~4)}、テトラヒドロオキシキノ⁵⁾あるいはロジゾン酸ナトリウム⁶⁾を指示薬として滴定する方法、EDTA によるキレート滴定法^{7)~}など多数の報告がある。しかしベンチジン塩酸法¹⁾,

クロム酸バリウム法^{2)~4)}、テトラヒドロオキシキノ⁵⁾あるいはロジゾン酸ナトリウム⁶⁾を指示薬として滴定する方法などは低濃度の硫酸イオンの定量に用いる場合には誤差もかなり大きく、操作も複雑で、時間がかかる欠点がある。キレート滴定法は比較的操作も簡単で、正確に、かつ迅速に定量することができ最もすぐれた方法と思われるが、今までに行われている方法^{7)~}はいずれも硫酸イオンを含む試料に過剰の塩化バリウム標準液を加え、硫酸バリウムの沈澱を生成せしめ、過剰のバリウム

* EDTA による硫酸イオンの定量 (第1報)

** 静岡薬科大学: 静岡市小島 160