EDTA による鉛の定量法

久田 正典， 柏川 嘉一*

迅速にして精度の高い鉛分析法を導入するため実験をおこない目的を達したので報告する。試料を硝酸、硫酸で分解し硫酸鉛をこしわけたのち酢酸-酢酸アンモニウム抽出液に溶解しふたたびこしわけ、ロ液に Cu-PAN 指示薬を加えて煮沸し EDTA 標準溶液により滴定し、紅色が最後の 1 滴で黄色になる点を終点として鉛を定量した。なおこの方法では滴定は酸性でおこなうから、被滴定液中にカルシウムが共存しても影響なかった。バリウムが含有される試料では結果は低くなるので、あらかじめ鉛と分離する必要がある。鉍石試料および鉛製煉関係試料に応用し、従来のクロム酸鉛法と比較して分析精度、正確度もよく、分析所要時間は 2～3 時間ですみ、操作もきわめて簡単で良好な結果が得られた。

1 緒 言

鉛の容量分析法にはクロム酸鉛法 (JIS¹⁾) およびモリブデン酸アンモニウム法²⁾ などがあり、クロム酸鉛法はすべての試料に適用でき、かつ正確な優れた方法でもっとも広く採用されているが、操作にやや長時間を要する欠点がある。モリブデン酸アンモニウム法は簡単であるが、滴定に外部指示薬を必要とするため滴定操作が困難である。このような理由から現場の操業管理上簡便迅速でしかも正確な分析法が要望されてきた。

迅速分析法の一つとしてキレート滴定法が考えられ、EDTA を用いた多くの研究^{3,4)} が報告されている。筆者らはさきに EBT を指示薬とする滴定法 (鉛を硫酸鉛として分離したのち、酢酸アンモニウムに溶解し、鉛の沈殿を防ぐため酒石酸を加え、つぎにアンモニアを加えて pH を約 10 とし、EBT を指示薬として EDTA で滴定する) を鉍石、その他の試料に応用するため基礎実験をおこない満足すべき結果を得たので日常分析に適用実施してきたが、最近酸性で金属イオンの滴定に優れた性質を持つ試薬として現われた PAN⁵⁾ に少量の Cu-EDTA を加えた指示薬 Cu-PAN が EBT 指示薬より優れていると報じられている⁶⁾。よってさらに進んで Cu-PAN 指示薬を用いる基礎実験をおこない、鉍石および鉛製煉関係試料に応用したところ、EBT 指示薬より終点の変色は鋭敏かつ明瞭であり、滴定は酸性でおこなうためカルシウムの共存は影響なく、クロム酸鉛法と比較してきわめて迅速であり、分析精度、正確度もよく、鉛の定量法として満足し得るものであることがわかったので報告する。

2 試 薬

- (1) 鉛標準溶液：純金属鉛 2.5 g を正確に秤量し、硝酸 (1 : 3) 50 ml に溶解し、正確に 500 ml となし、1 ml 5 mg 鉛相当液をつくった。
- (2) EDTA 標準溶液：特級 EDTA 9.0 g を純水に溶解し 1 l とする。本標準溶液 1 ml は約 5 mg の鉛に相当する。標準液の力価は純鉛で標定する。
- (3) Cu-PAN 指示薬液：Cu-PAN 指示薬 0.2 g を 50% イソプロピルアルコール 10 ml に溶解する。実際には完全に溶けないので飽和溶液の上澄液を用いる。
- (4) 酢酸アンモニウム抽出液 (JIS 組成)：酢酸アンモニウム 250 g を純水に溶解し全量を 1 l とし、これに氷酢酸 25 ml を加える。
- (5) その他の試薬：酒石酸、硝酸、硫酸はいずれも一級品を使用した。

3 基礎実験

3.1 滴定液の pH の影響

滴定時液の pH は文献には 3～3.5 がよいとなっているが鉛を硫酸鉛として分離し、これを溶解するには酢酸アンモニウムを用いるので pH を酢酸アンモニウムと酢酸で調整し、そのときの pH の変化による影響を実験した。鉛 50 mg 相当量を取り硫酸を加えて加熱し硫酸の白煙を発生させる。冷後水を加えて加温し室温に冷却する。硫酸鉛をこしわけ冷希硫酸洗液 (1 : 10) で洗浄し、沈殿をもとのピーカーに洗い落とし 25% 酢酸アンモニウム溶液 30 ml を加えて煮沸し硫酸鉛を完全に溶解する。つぎに、もとのロ紙を用いてこしわけ洗浄する。ロ液に Table I のように氷酢酸を加え液量を 150 ml とし、

* 三菱金属鉱業(株)明延鉱業所：兵庫県朝来郡朝来町

pH を測定し Cu-PAN 指示薬を加えて煮沸し EDTA 標準溶液で滴定した。終点は紅色→黄色である。その結果は、Table I に示すとおりで pH 4~7 において明瞭な終点が得られ、結果もよくあうことがわかった。pH 4 以下では終点は不明瞭で滴定できない。JIS 法に用いられる酢酸-酢酸アンモニウム抽出液で抽出した鉛の溶液は pH が大体 5 以上であるのでこの抽出液を用いることにした。

Table I pH の変化による影響

添加鉛 (mg)	25% 酢酸アンモニウム (ml)	水酢酸 (ml)	pH	EDTA 滴定数 (ml)
50	30	0	7.25	10.40
"	"	0.5	5.72	10.45
"	"	2.5	5.12	10.50
"	"	10.0	4.45	10.40
"	"	30.0	3.94	10.30
"	"	60.0	3.62	終点不明瞭

3.2 酢酸アンモニウム抽出液の添加量の影響

酢酸アンモニウム抽出液 (JIS¹⁾ 組成) の添加量の影響を実験したところ 10~60 ml の間において影響ないことがわかった。

3.3 滴定液量の影響

滴定時の液量の変化について試験したがほとんど影響ない。大体において 100~200 ml の間で滴定すればよい。

3.4 滴定温度の影響

常温では反応速度が遅く終点は不明瞭で過剰の EDTA を消費し滴定できない。したがって高温で滴定することが必要である。すなわち指示薬を加えたのち 1~2 分間煮沸しただちに滴定する。なお EDTA を多量に消費する場合は途中で 1 度加熱し温度を保持することが必要である。

3.5 鉛量と EDTA 滴定数との関係

鉛量と EDTA 標準溶液の滴定 ml 数との関係を実験したところ、鉛 400 mg まではほぼ直線的な相関関係にあり、したがって比較的高品位の鉛試料にいたるまで広範囲に定量できることがわかった。

3.6 共存金属の分離および影響

3.6.1 鉛と他金属の分離 EDTA は単一金属の場合は滴定法により簡単に定量できるが、非常に広い範囲の金属イオンと安定な金属キレート化合物を生成するた

めに、応用範囲が広い半面選択性にかかるから滴定液中の共存金属イオンに対しては特別の考慮が必要である。鉛を硫酸鉛として沈殿させることによりケイ酸、バリウム、カルシウムおよびタングステン以外のほとんどすべての金属と分離ができるわけである。しかし多量のアンチモン、ビスマス、スズおよび銀などの金属が含有される場合硫酸鉛とともに沈殿、または混入される。よって一応硫酸による主要金属と鉛の分離実験をおこなった。鉛 50 mg 相当量を取りこれに他金属を Table II のとおり加え、つぎに硫酸を加えて加熱し硫酸の白煙を強く発生させる。冷後水を加えて加温し室温に冷却する。硫酸鉛をこしわけ冷希硫酸洗浄液 (1:10) で洗浄し、沈殿はもとのビーカーに洗い落とし酢酸アンモニウム抽出液で溶解し、もとの口紙を用いてこしわけ洗浄する。口液を 200 ml となし Cu-PAN 指示薬を加えて煮沸し EDTA 標準溶液で滴定した。なおアンチモンは硫酸塩としてのちに水に溶解すると沈殿を生ずるので酒石酸を加えて溶解した。またスズは同じく硫酸塩を水に溶解して強く加温すると沈殿を生じ酢酸アンモニウム抽出液で完全に鉛を溶解することができないのでわずかに加温して沈殿を生じないようにしておこなった。その結果は Table II に示すとおりタングステン以外ほとんどすべての金属は誤差範囲内で分離できることがわかった。タングステンの結果がきわめて低くなったのはタングステンの沈殿に鉛がつつま込まれて酢酸アンモニウム抽出液で鉛の抽出が不完全になるためと考えられる。したがってタングステンを含有する場合は初め塩酸、硝酸でタングステンを沈殿させてこしわけ口液に硫酸を加えて硫酸塩とし、硫酸鉛を沈殿させることが必要である。

Table II 鉛 (添加量 50 mg) と他金属の分離

金属添加量 (mg)	EDTA 滴定数 (ml)	鉛測定値 (mg)	誤差 (mg)
Cu 1000	10.40	50.00	0
	10.35	49.76	-0.24
Zn 1000	10.35	49.76	-0.24
	10.45	50.24	+0.24
Fe 1000	10.45	50.24	+0.24
	10.40	50.00	0
Mg 500	10.40	50.00	0
	10.45	50.24	+0.24
Al 300	10.45	50.24	+0.24
	10.40	50.00	0
Mn 300	10.40	50.00	0
	10.40	50.00	0
As 300	10.40	50.00	0
	10.50	50.48	+0.48
Bi 300	10.50	50.48	+0.48
	10.30	49.52	-0.48
Sb 200	10.30	49.52	-0.48
	10.60	50.96	+0.96
Cd 200	10.60	50.96	+0.96
	10.60	50.96	+0.96
Ni 200	10.60	50.96	+0.96
	10.40	50.00	0
Co 200	10.40	50.00	0
	10.35	49.76	-0.24
Cr 200	10.35	49.76	-0.24
	10.30	49.52	-0.48
Sn 200	10.30	49.52	-0.48
	10.35	49.76	-0.24
Mo 200	10.35	49.76	-0.24
	10.40	50.00	0
Ag 100	10.40	50.00	0
	0.90	4.33	-45.67
WO ₃ 200	0.90	4.33	-45.67

3・6・2 カルシウム共存の影響

カルシウムは硫酸で硫酸カルシウムを沈殿するが、溶解度がかなり大きいのである程度のカルシウムを含有しても沈殿を水に溶解したとき硫酸鉛から分離できる。しかし多量に含有すると鉛とともに滴定液中に共存されるのでその影響実験をおこなった。酢酸アンモニウム抽出液で抽出した鉛溶液に酢酸カルシウム溶液を Table III のとおり加え、EDTA 標準溶液で滴定した。その結果は Table III に示すとおりで、カルシウムは酸性で EDTA と反応しないので約 300 mg までカルシウムが共存してもほとんど影響ないことがわかった。400 mg では終点がやや不明瞭となり結果は高くなった。なおカルシウムが多くなるにしたがって結果はわずかに高くなる傾向がある。

Table III カルシウム共存の影響

添加鉛 (mg)	添加カルシウム (mg)	EDTA 滴定数 (ml)	測定鉛 (mg)	誤 差 (mg)
50	20	10.35	49.76	-0.24
"	50	10.40	50.00	0
"	100	10.50	50.48	+0.48
"	200	10.55	50.72	+0.72
"	300	10.65	51.20	+1.20
"	400	10.90†	52.40	+2.40

† 終点やや不明瞭

3・6・3 バリウムの影響

試料中にバリウムが共存すれば硫酸により硫酸バリウムを沈殿し、これは酢酸アンモニウムにとけない。したがってバリウムが共存すると硫酸鉛は酢酸アンモニウムに完全に溶解されない。とくにバリウムが鉛に比し多くなるとこの傾向がいちじるしくそのため結果は低くなると考えられる。それでバリウム共存の影響をしらべた。鉛およびバリウムを Table IV に示すようにとり硫酸を加えて加熱し以下 3・6・1 のとおりおこない EDTA で鉛を滴定した。その結果は Table IV に示すとおりでいずれも低い結果を示しバリウムが多いほどその差は大きくなった。バリウムを含有する試料に対しては鉛を硫化水素分離または電解分離をおこなったのち本分析法を適用しなければならない。

Table IV バリウムの影響

添加鉛 (mg)	添加バリウム (mg)	EDTA 滴定数 (ml)	測定鉛 (mg)	誤 差 (mg)
50	10	7.80	37.50	-12.50
"	20	6.30	30.89	-19.11
"	50	2.80	13.46	-36.54
"	100	1.70	8.17	-41.83
"	150	1.00	4.81	-45.19

4 定量方法

基礎実験の検討にもつぎ各種の試料に応用した結果つぎのような定量法を設定した。

第1法 細粉試料 0.5~1g をビーカーにはかりとり、硝酸(比重約 1.40)10~15 ml を徐々に加えて加温し溶解させる。はげしい反応が終れば硫酸(比重約 1.84) 20 ml を加え強熱して硫酸の白煙を発生させる。これにアンチモンなどを還元させるために口紙の小片(通常 9 cm の口紙の 1/8~1/16 を用いる)を投入し加熱をつづけ溶液がほとんど無色になるまで強熱する。つぎに熱溶液に硝酸(比重約 1.40)の数滴を加えて口紙および他の有機物質を分解し、ふたたび少時間加熱し硫酸の白煙を十分に発生させて硝酸を駆逐する。放冷後水約 100 ml を用いてビーカーの内壁を洗い、つぎに酒石酸約 2g を加え加温して静かに煮沸し可溶性塩を完全に溶解したのち室温に冷却する。冷却後ちみつな口紙を用いて沈殿などをこしわけ、冷希硫酸洗浄液(1:10)を用いて十分に洗浄し、温湯を用いてもとのビーカーに洗い落とし温酢酸アンモニウム抽出液 30~40 ml を加え徐熱して静かに煮沸させ、硫酸鉛を完全に溶解し、もとの口紙を用いてビーカーにこしわけ。口紙および不溶解残サは温湯を用いて十分に洗浄しロ液を 150~200 ml とする。ロ液に Cu-PAN 指示薬溶液 8~10 滴を加え煮沸し EDTA 標準溶液を用い紅色が最後の 1 滴で黄色になる点を終点とし鉛を定量する。

第2法(迅速法) 本法は酸分解した不溶解残サ(主としてケイ酸およびケイ酸塩)をこしわけることなく操作するもので、滴定液中に白色不溶解物が存在するので多少滴定に不便を感じるが、口過操作を 1 回省略した迅速な方法である。

細粉試料 0.5~1g をビーカーにはかりとり、第1法と同様分解し硫酸鉛をこしわけ洗浄し、沈殿をもとのビーカーに洗い落とし、ロトの下に受け、口紙上より沸騰した酢酸アンモニウム抽出液 30~40 ml を加え、口紙に付着した硫酸鉛を完全に溶解し洗浄する。液量を 150~200 ml に希釈し、Cu-PAN 指示薬溶液 8~10 滴を加え煮沸し第1法と同様 EDTA 標準溶液を用いて滴定する。

5 定量結果

上記定量方法により鉍石試料および鉛製煉関係試料に適用し鉛の分析品位および分析精度を求めクロム酸鉛法による品位と比較すると Table V, Table VI に示すとおりで満足すべき結果が得られた。分析所要時間は 2~3 時間で操作はきわめて簡単である。

Table V 鋳石試料の定量結果

試料名	採取量 (g)	第1法定量値			第2法定量値			クロム酸鉛法 定量値 (%)
		測定値(%)	平均値(%)	σ	測定値(%)	平均値(%)	σ	
鉛原鉱	1	$\left\{ \begin{array}{l} 1.93 \\ 1.95 \\ 1.90 \\ 1.90 \end{array} \right\}$	1.90	0.02	$\left\{ \begin{array}{l} 1.93 \\ 1.90 \\ 1.95 \\ 1.90 \end{array} \right\}$	1.92	0.02	1.90
鉛拾石	2	$\left\{ \begin{array}{l} 0.20 \\ 0.20 \\ 0.19 \\ 0.20 \end{array} \right\}$	0.20	0.004	$\left\{ \begin{array}{l} 0.21 \\ 0.20 \\ 0.20 \\ 0.20 \end{array} \right\}$	0.20	0.004	0.18
鉛精鉱	0.2	$\left\{ \begin{array}{l} 56.30 \\ 56.30 \\ 56.30 \\ 56.62 \end{array} \right\}$	56.38	0.138	$\left\{ \begin{array}{l} 56.62 \\ 56.62 \\ 56.43 \\ 56.30 \end{array} \right\}$	56.49	0.135	56.49
銅精鉱	0.5	$\left\{ \begin{array}{l} 3.27 \\ 3.33 \\ 3.37 \\ 3.27 \end{array} \right\}$	3.30	0.042	$\left\{ \begin{array}{l} 3.38 \\ 3.33 \\ 3.27 \\ 3.33 \end{array} \right\}$	3.33	0.039	3.41
亜鉛精鉱	0.5	$\left\{ \begin{array}{l} 1.36 \\ 1.39 \\ 1.41 \\ 1.41 \end{array} \right\}$	1.39	0.020	$\left\{ \begin{array}{l} 1.41 \\ 1.41 \\ 1.41 \\ 1.44 \end{array} \right\}$	1.42	0.014	1.40

Table VI 鉛製煉関係試料の定量結果

試料名	採取量 (g)	第1法定量値			第2法定量値			クロム酸鉛法 定量値 (%)
		測定値(%)	平均値(%)	σ	測定値(%)	平均値(%)	σ	
焼 鋳	0.2	$\left\{ \begin{array}{l} 62.35 \\ 62.35 \\ 62.22 \\ 62.22 \end{array} \right\}$	62.29	0.065	$\left\{ \begin{array}{l} 62.35 \\ 62.47 \\ 62.60 \\ 62.35 \end{array} \right\}$	62.44	0.103	62.48
焼 塊	0.2	$\left\{ \begin{array}{l} 53.15 \\ 53.27 \\ 53.40 \\ 53.40 \end{array} \right\}$	53.31	0.104	$\left\{ \begin{array}{l} 53.27 \\ 53.53 \\ 53.53 \\ 53.53 \end{array} \right\}$	53.47	0.113	53.45
鋅	1	$\left\{ \begin{array}{l} 3.73 \\ 3.78 \\ 3.68 \\ 3.78 \end{array} \right\}$	3.74	0.041	$\left\{ \begin{array}{l} 3.83 \\ 3.73 \\ 3.73 \\ 3.78 \end{array} \right\}$	3.77	0.041	3.87
鋅	0.5	$\left\{ \begin{array}{l} 21.86 \\ 21.86 \\ 21.86 \\ 21.92 \end{array} \right\}$	21.88	0.026	$\left\{ \begin{array}{l} 21.92 \\ 21.86 \\ 21.97 \\ 21.97 \end{array} \right\}$	21.93	0.045	21.97
分銀密陀	0.5	$\left\{ \begin{array}{l} 31.84 \\ 31.89 \\ 31.84 \\ 31.79 \end{array} \right\}$	31.84	0.027	$\left\{ \begin{array}{l} 31.84 \\ 31.89 \\ 31.84 \\ 31.89 \end{array} \right\}$	31.87	0.025	31.49
電解スライム	0.5	$\left\{ \begin{array}{l} 17.68 \\ 17.73 \\ 17.73 \\ 17.78 \end{array} \right\}$	17.76	0.035	$\left\{ \begin{array}{l} 17.63 \\ 17.68 \\ 17.78 \\ 17.73 \end{array} \right\}$	17.76	0.061	17.41
貴 鉛	0.5	$\left\{ \begin{array}{l} 21.31 \\ 21.46 \\ 21.36 \\ 21.56 \end{array} \right\}$	21.42	0.065	$\left\{ \begin{array}{l} 21.51 \\ 21.36 \\ 21.61 \\ 21.66 \end{array} \right\}$	21.54	0.114	21.43
アノード	0.2	$\left\{ \begin{array}{l} 98.49 \\ 98.62 \\ 98.49 \\ 98.62 \end{array} \right\}$	98.56	0.065	$\left\{ \begin{array}{l} 98.74 \\ 98.87 \\ 98.74 \\ 98.62 \end{array} \right\}$	98.74	0.088	98.88
粗 鉛	0.2	$\left\{ \begin{array}{l} 98.37 \\ 98.49 \\ 98.62 \\ 98.37 \end{array} \right\}$	98.46	0.103	$\left\{ \begin{array}{l} 98.74 \\ 98.49 \\ 98.62 \\ 98.62 \end{array} \right\}$	99.62	0.088	98.44

6 結 言

硫酸鉛を酢酸アンモニウム抽出液で抽出した溶液に Cu-PAN を指示薬として EDTA で滴定すれば明瞭かつ鋭敏な終点で滴定することができた。鋳石試料および

鉛製煉関係試料に適用し従来のクロム酸鉛法と比較して分析精度、正確度もよく迅速で満足すべき結果が得られた。また EBT 指示薬を用いる場合よりさらに優れていることが認められた。

文 献

- 1) JIS M 8123.
- 2) W. W. Scott: "Standard Methods of Chemical Analysis", Vol. 1, 511 (1952).
- 3) 上野景平: "キレート滴定法", 180 (1956), (南江堂).
- 4) J. L. Pinkston, C. T. Kenner: *Anal. Chem.*, **27**, 446 (1955).
- 5) K. L. Cheng, R. H. Bary: *ibid.*, **27**, 782 (1955).
- 6) 上野景平: "最新の分析化学", **9**, 89 (1958).

☆

Determination of lead by titration with EDTA.
Masanori HISADA and Kaichi KASHIKAWA (Akenobe Mine, Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd.)

A rapid, simple accurate method for a determination of lead was attempted by titration with EDTA using Cu-PAN as an indicator.

Conditions for titration and for separation from the interfering substances were investigated, and

a suitable procedure was established. The outline is as follows:

The sample was treated with HNO_3 and H_2SO_4 , and lead was precipitated as lead sulfate. After separating by filtration, the precipitate was dissolved in $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{-HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ solution. The solution was boiled for a few minutes and titrated immediately with a standard solution of EDTA at about pH 5 using Cu-PAN as an indicator. The end point was noticed by a sharp change from red to yellow.

By this procedure, the interfering metals were removed with an exception of Ba, Ca, W and some insoluble matters. Ca does not interfere the determination at the proposed pH. Since Ba and W both interfere and give lower values, they must be separated preliminarily from lead. The various samples can be analysed by this method with reliable results. The time required for an analysis is about 2~3 hours.

(Received June 9, 1959)

EDTA を用いるコバルトのポーラログラフ分析法*

中川 元吉, 野村 毅**

ポーラログラフ法によって銅, ニッケル, 亜鉛などと共存するコバルトを定量する目的で EDTA を加えた支持電解質中で過酸化鉛を用いてコバルトを酸化し, 生ずる Co(III)-EDTA キレート化合物の還元波を利用してコバルトを定量する方法について検討した. Co(III)-EDTA キレート化合物は 0 V (S. C. E.) 付近で Co(II) に還元されるポーラログラフ波をあらわし, 限界電流は拡散律速によるものである. 使用する EDTA の濃度は 0.04~0.06 M が適当であり, 電解液の pH 8~9 の範囲で良好なポーラログラフ波が得られた.

上記の条件でコバルトの濃度と波高の間には良好な比例性が認められた. 銅, マンガン, ニッケル, 亜鉛などはコバルトの定量を妨害しない. 鉄, クロムはコバルトの定量を妨害する. 多量の硫酸塩はコバルトの波高を減少させる.

1 緒 言

ポーラログラフ分析法によってコバルトを定量する場合にはピリジン, チオシアン酸カリウム, アンモニア-塩化アンモニウムなどの支持電解質が一般に用いられている¹⁾.

しかしながら上記支持電解質中ではいずれもコバルトと亜鉛のポーラログラフ波が重なるために, ポーラログ

ラフ分析法の前に亜鉛をコバルトから分離しておかねばならない. また多量のニッケルがコバルトと共存する場合にもコバルトの定量は不可能となる.

錯化合物形成剤が存在する場合には, コバルトは適当な酸化剤を用いることによって容易に 3 価のコバルト錯化合物に酸化することができる. このさい生じたコバルト (III) 錯化合物は 2 価のコバルトにくらべて正電位で 3 価から 2 価に還元されるポーラログラフ波をあらわすのでこの波を用いてコバルトを定量する方法が研究されている.

Watters²⁾ らはアンモニア-塩化アンモニウム溶液中で過ホウ酸ナトリウムを用いてコバルトを酸化し, でき

* 錯化合物形成剤を使用するポーラログラフ分析法の研究 (第 3 報)

** 名古屋工業大学工業化学科: 名古屋市昭和区御器所町