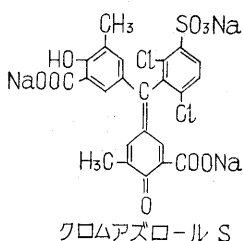


EDTA 滴定法による鉄とアルミニウムの同時定量法

岡 宗次郎・武藤義一・和田芳裕

工業分析において鉄とアルミニウムを定量する方法としては、定量法により両者の酸化物の含量を求め、容量法で鉄を定量した後、その含量から差引いて、それぞれを定量するのであるが、長時間を要する欠点がある。

EDTA法による鉄とアルミニウムの定量法においても鉄は適当な指示薬で定量できるが、アルミニウムは単独に存在している場合でも良法はなく、また Fe⁺⁺⁺ が共存していれば妨害を受けるのでこれを除去しなければならない等の不便がある。また近年発表されたロゾール酸



系のクロムアズロール S は Fe⁺⁺⁺³⁾, Al⁺⁺⁺¹⁾, Cu⁺⁺²⁾ 等の指示薬であるが、Al⁺⁺⁺ に対しては滴定終点は鋭敏でなくまた Fe⁺⁺⁺ の共存によって妨害を受ける。

著者等はこの指示薬を使用して鉄とアルミニウムを同時に定量する方法を研究した。すなわち Fe⁺⁺⁺ と Al⁺⁺⁺ の混合溶液を EDTA 溶液を用いて、最初に pH 1.5~2.5 にして Fe⁺⁺⁺ を滴定し、Al⁺⁺⁺ は pH5~6 位にして小過剰の EDTA 液を加え、Cu⁺⁺ 溶液で逆滴定することによって両者の同時定量が可能であることを見出した。また Cu⁺⁺ 溶液で逆滴定する際にジクロルベンゼン、四塩化炭素等の有機溶媒を加えて滴定すれば当量点において Cu⁺⁺ が青色の Cu 色素キレート化合物として抽出され容易に終点が判別できることを確めた。

1) 操 作

i Fe⁺⁺⁺ の定量

Fe⁺⁺⁺ と Al⁺⁺⁺ の混合溶液を採取し、0.05% クロムアズロール S を数滴加え 1:5 NH₄OH あるいは 35% 醋酸ナトリウム溶液を滴下し pH 1.5~2.2 位に調節して 40°C (以下) に加温して 0.01~0.05M EDTA で滴定し青色から橙色に変わったところで終点とする。

ii Al⁺⁺⁺ の定量

鉄を定量した溶液を加熱しながら 1:5 NH₄OH を赤紫色を呈するまで滴下し (pH 4 位) これに橙色を呈するまで EDTA 液を注加し、さらに NH₄OH あるいは 35% 醋酸ナトリウムに液を加えて加熱を続ける。EDTA 液が過剰であれば黄色を呈する。これをさらに反応を完結させるために 30 秒位煮沸し、次に冷却して 2~3 cc の上記有機溶媒を加えて、0.02M CuSO₄ または Cu(NO₃)₂ 溶液で逆滴定を行い、青色が抽出されたところを終点と

する。

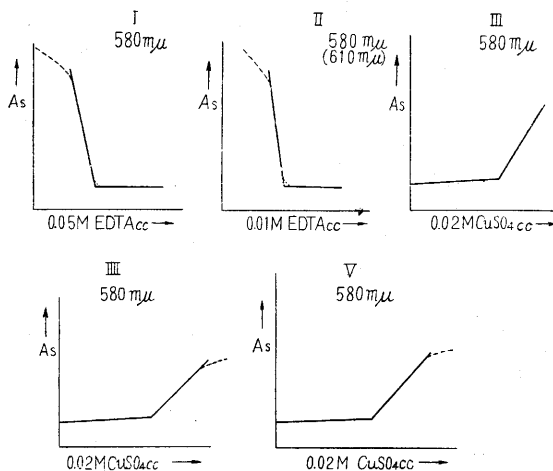
2) 標準液の標定

i 0.01~0.05M EDTA 溶液の Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ に対する濃度標定は、標準 Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ 液を用いて上記の操作に準じて行う。

ii 0.02M CuSO₄ または Cu(NO₃)₂ 溶液 1 cc に対応する溶液の標定は Cu⁺⁺ 溶液に指示薬を加え、1:5 NH₄OH を滴下すると溶液は青色を呈する (pH 5 以上)。これを EDTA 溶液で pH を 5 以上に保ちながら滴定し青から黄緑色に変わったところを終点とする。

3) 光度滴定法による基礎的考察

柳本光度滴定装置 Model PT-1 を使い、クロムアズロール S を指示薬として、鉄およびアルミニウムの光度滴



第 1 図

第 1 表 鉄アルミニウム混合液中の Fe⁺⁺⁺ Al⁺⁺⁺ の定量

| No | 添 加 量 | | 実 測 値 | | | |
|----|----------------------|----------------------|----------------------|--------|----------------------|-------|
| | Fe ⁺⁺⁺ mg | Al ⁺⁺⁺ mg | Fe ⁺⁺⁺ mg | △mg | Al ⁺⁺⁺ mg | △mg |
| 1 | 1.118 | 1.07 | 1.12 | 0 | 1.08 | +0.01 |
| 2 | 5.59 | 1.104 | 5.60 | +0.01 | 1.10 | 0 |
| 3 | 22.36 | 1.104 | 22.37 | +0.01 | 1.11 | -0.01 |
| 4 | 55.9 | 1.104 | 56.3 | +0.4 | 1.15 | +0.05 |
| 5 | 5.59 | 5.52 | 56.0 | +0.01 | 5.51 | -0.01 |
| 6 | 22.36 | 5.52 | 22.38 | +0.02 | 5.50 | -0.02 |
| 7 | 1.118 | 11.04 | 1.115 | 0 | 11.06 | +0.02 |
| 8 | 1.118 | 22.08 | 1.11 | -0.01 | 22.20 | +0.12 |
| 9 | 1.118 | 44.16 | 1.13 | +0.01 | 44.35 | +0.19 |
| 10 | 1.118 | 66.24 | 1.05 | -0.015 | 66.4 | +0.2 |

研究速報

定曲線を求めた結果を第1図に示す。波長はいずれも580 mμ を使用した。

I : Fe⁺⁺⁺ を pH 1~1.5 で 0.05M EDTA で滴定した結果を示す。

II : Fe⁺⁺⁺ 1 : Al⁺⁺⁺ 50 の重量比の混合液中の Fe⁺⁺⁺ を pH 2.2 (緩衝液としてモノクロル酢酸を使用) において 0.01M EDTA で滴定した結果を示す。

III : 0.02M EDTA を 0.02M CuSO₄ で pH 6.2 (緩衝液として酢酸ナトリウムを使用) において滴定した結果を示す。

IV : Al⁺⁺⁺ と反応した過剰の EDTA を 0.02M CuSO₄ で pH 6.2~8.2 (緩衝液として NH₄OH + 酢酸ナトリウムを使用) において滴定した結果を示す。

V : Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ と反応した過剰の EDTA を 0.02M CuSO₄ で pH 6.2~8.2 (緩衝液として NH₄OH + 酢酸ナトリウムを使用) において滴定した結果を示す。

以上の結果から Fe⁺⁺⁺ 単独の場合は、終点は明瞭に求められるが、Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ 混合液の場合は、終点がやや不明瞭であり、かつ視覚滴定に比し長時間を要する欠点があった。

4) 考察

第1表は濃度既知の Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ 混合液を本法によって定量した結果を示すものである (3~4 回行った平均値を示す)。

第2表 合成溶液中の Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ の定量

| No | 添加量 | | 実測値 | |
|----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Fe ⁺⁺⁺ mg | Al ⁺⁺⁺ mg | Fe ⁺⁺⁺ mg | Al ⁺⁺⁺ mg |
| 1 | 1.118 | 5.52 | 1.12 | 5.53 |
| 2 | 2.24 | 5.52 | 2.22 | 5.51 |
| 3 | 5.59 | 5.52 | 5.60 | 5.54 |
| 4 | 2.24 | 11.04 | 2.24 | 11.08 |
| 5 | 22.4 | 5.52 | 22.4 | 5.51 |

第2表は多量の MgCl₂, CaCl₂ (Mg⁺⁺ として 100 mg, Ca⁺⁺ として 50 mg) と共存する混合液から Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ を常法によって分離したのについて定量を行った結果を示すものであるが、いずれも満足すべき結果を得ることができた。

Fe⁺⁺⁺ はキレート滴定では pH 3 位で滴定するのが最適であるが、Al⁺⁺⁺ が多量に存在する場合は影響を受け易いから、pH 1.5~2.2 位で滴定を行う方がよい。また Fe⁺⁺⁺ 単独の場合は pH 1 でも十分滴定可能である。

Al⁺⁺⁺ と EDTA とのキレート生成は常温では反応が遅く加熱することによって、反応を迅速に進めることができるが、この際の指示薬の変色はたとえ滴定の当量点近くで pH を 5 以上に上げて滴定しても紫~黄色に変る終点が不明瞭であり、さら Fe⁺⁺⁺ にも共存すれば、これの判別は困難である。そのために Cu⁺⁺ 溶液で逆滴定を行うのであるが、Al·EDTA より Cu·EDTA の方がキレート生成が高いため、Al⁺⁺⁺ が遊離するおそれがあるが上記 pH では Al⁺⁺⁺ は遊離することはない。

Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ は pH 5 位では EDTA とはほとんどキレート生成を行わないが、Al⁺⁺⁺ を定量する際に溶液を加熱するため Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ の一部が EDTA と反応するために、多量の Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ の存在する時は Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ を NH₄OH で分離しなければならないのである。

5) むすび

従来 Al⁺⁺⁺ の定量法としては良好な方法がなかったが、本法によって Fe⁺⁺⁺ と Al⁺⁺⁺ の同時定量が可能であることが確められ、硫酸礬土等の工業薬品、あるいはセメント等珪酸塩の酸化鉄、アルミナの迅速定量法に應用できることが期待されるのである。(1957.6.4)

文献

- 1) M. Theis; Z. anal. Chem. : 144, 106~8 (1955)
- 2) ibid. 276~8 (")
- 3) A. Musil and M. Theis; ibid, 351~3 (")

次号予告 (8月号)

解説

摩耗試験における接触電気抵抗測定...松永 正久 伊藤 正義
 視測ロケット用気圧計としてのピラニ・ゲージ...富永 五郎
 一サブ・ミニアチュエ管回路の改造とトランジスタ化した回路...岡田 繁

海外事情

欧州雑見 (その4)高橋 武雄

研究速報

脂肪酸ビニルエステルとアクリロニトリルとの共重合に関する研究...浅原 照三 (第1報) 三橋 啓了
 ロケット搭載電子機器のB電源用トランジスタ D.C. コンバータ...高木 昇 石橋 泰雄

正誤表 (6月号)

| 頁 | 段 | 行 | 種別 | 正 | 誤 |
|----|---|------|---------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 10 | 左 | 25 | 式(5)の分母 | $1 + \frac{J}{J+J_d}$ | $1 + \frac{J_d}{J+J_d}$ |
| " | 右 | 第12図 | | $\frac{1+T'p}{(J+J_d)(1+\alpha'T'p)}$ | $\frac{1+T'p}{(J+J_d)(1+\alpha'Tp)}$ |
| " | 右 | 16 | 本文 | p^2 | P^2 |

予告: 本誌11月号は、ロケット(カップⅢ型)特集号です