

ビスマス(III) 標準溶液によるアルミニウムの EDTA 滴定

桐原 博孝*, 有坂 宣朗, 中川 元吉, 小玉 数信**

(1975 年 12 月 25 日受理)

アルミニウムはその性質上, EDTA で直接滴定する方法は誤差を生じやすいので望ましくない. 既報¹⁾で銅(II) 標準溶液で逆滴定する方法を検討し, 比較的よい方法であることを明らかにしたが, まだいくつかの欠点がある. 本報では銅(II) 標準溶液の代わりに, EDTA キレートが無色であるビスマス(III) 標準溶液を用いる方法を検討し, 現在のところ最良の方法として提案した.

1 緒 言

既報¹⁾で EDTA 法によるアルミニウムの定量に, 銅(II) 標準溶液を用いる逆滴定法を検討し, 優れた方法であることを明らかにした. すなわち, 銅(II) のように EDTA との安定度定数がアルミニウム(III) よりも大きな金属溶液で滴定しても差し支えなく, 更にアルミニウム(III)-EDTA キレートと銅(II) イオンとの置換反応が遅いために, pH 3.0~3.5 のように低い pH で滴定することができ, 妨害元素が少なくなる. しかし, 銅(II)-EDTA キレートは有色であるため, EDTA の過剰量が多くなると終点の判別が困難になる. EDTA キレートが無色の逆滴定金属として, 上述の条件を満たすものとしては, ビスマス(III)²⁾, 水銀(II)³⁾, 鉛(II)⁴⁾, トリウム(IV)⁵⁾⁶⁾, ジルコニウム(IV) などが考えられる. 従来の滴定はいずれも pH 5 付近で行われているが, 水銀(II) は特に公害の面で問題があり, 鉛(II) では硫酸塩が妨害する. 又, 酢酸緩衝液を加えると条件安定度定数が小さくなる. トリウム(IV) も硫酸塩が妨害する. ジルコニウム(IV) の標準溶液は強酸性でないと保存できない. よって, EDTA との安定度定数が以上のうちでジルコニウム(IV) に次いで大きいビスマス(III) ($\log K_{\text{Bi-EDTA}} = 26.5^7)$) を選び, 標準溶液の調製と滴定の種々の条件について検討した結果, 非常に優れた滴定法が見いだされた.

2 実 験

2.1 試 薬

XO (キシレノールオレンジ) と, MTB (メチルチモ

ールブルー), Cu-PAN (Cu-EDTA ピリジルアゾナフトール混合指示薬) 及び PV (ピロカテコールバイオレット) 溶液: ドータイト試薬を用いて調製した.

XO 溶液, PV 溶液は 1% 水溶液とし, Cu-PAN 溶液は 70% メタノールの 1% 溶液とした. 又, MTB は分解しやすいので 1% 水溶液に塩酸を少量加え, 新鮮なうちに使用した.

アルミニウム(III) 標準溶液 (10^{-2}M): 99.999% 金属アルミニウム 0.2698 g を (1+1) 塩酸 30 ml 及び硝酸 (比重 1.38) 5 ml に溶解した後, 過塩素酸 (60%) 20 ml を加え, 加熱蒸発して過塩素酸の白煙を発生させ, 水を加えて正確に 1 l とした⁸⁾.

ビスマス(III) 標準溶液 (10^{-2}M): 文献にある硝酸酸性溶液⁷⁾は酸度が強すぎる. 過塩素酸溶液が安定である⁹⁾. 特級の硝酸ビスマス 5 水塩 4.85 g を過塩素酸 (60%) 6 ml とともに水に溶解して加熱蒸発し, 過塩素酸の白煙を約 5 分間発生させた後水で全量を 1 l とし, EDTA 標準溶液で XO を指示薬として標定した. この溶液の pH は約 1.6 で 3 か月後でも力価は変わらなかった.

EDTA 標準溶液 (10^{-2}M): エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 2 水塩を水に溶解し, 亜鉛標準溶液で標定した.

その他の試薬はすべて市販特級品を用いた.

2.2 装 置

日立-堀場 H5 型 pH メーター, 181 型分光光度計, 平沼 RAT-2PS 型自動滴定装置, M-11 型自動滴定装置, M-11 型分光光度滴定付属装置.

2.3 操 作

一定量のアルミニウム(III) 溶液を 200 ml のビーカーにとり, 過剰の EDTA 溶液を正確に加え, 沸点近くまで加熱し, スターラーでかくはんしながら 1 M 酢酸ナトリウムを加えて, 滴定 pH に調節し, 更に緩衝溶液 20 ml を加え, 常温まで冷却する. 緩衝液は pH 3.0,

* 東洋曹達工業株式会社: 山口県新南陽市富田 4560

** 名古屋工業大学: 愛知県名古屋市昭和区御器所町

3.5では全濃度が1Mのモノクロロ酢酸-モノクロロ酢酸ナトリウム系を、pH 4.0では酢酸-酢酸ナトリウム系を用いた。そして全量をおよそ100 mlとして指示薬を加えビスマス(III)標準溶液で滴定し、指示薬補正を行ってアルミニウム(III)の定量値を求めた。

Fig. 2は上記の操作に従って調節した溶液100 mlに指示薬を加え、光度滴定装置で滴定して求めた変色曲線である。又、Fig. 3では過剰のEDTAに対して、ビスマス(III)が当量及び1%過剰の場合の吸光度の経時変化を測定し、指示薬の復色の様子を調べた。

3 理 論

Fig. 1は、アルミニウム(III)に過剰のEDTAを加え、その過剰量をビスマス(III)溶液で滴定したときの pY' 変化を既報¹⁾の理論を用いて表したものである。ここで、 $\alpha_{Al}=1$, $\log \alpha_{Bi}=1.4$ (pH 3.0), 1.9 (pH 3.5), 2.4 (pH 4.0)¹⁰⁾, $\log K_{Bi-EDTA}=26.57$ とした。アルミニウム(III)-EDTAキレートが不活性であるとすれば、当量点における pY' ジャンプはビスマス(III)とEDTAとの条件安定度定数によって決定される。又、

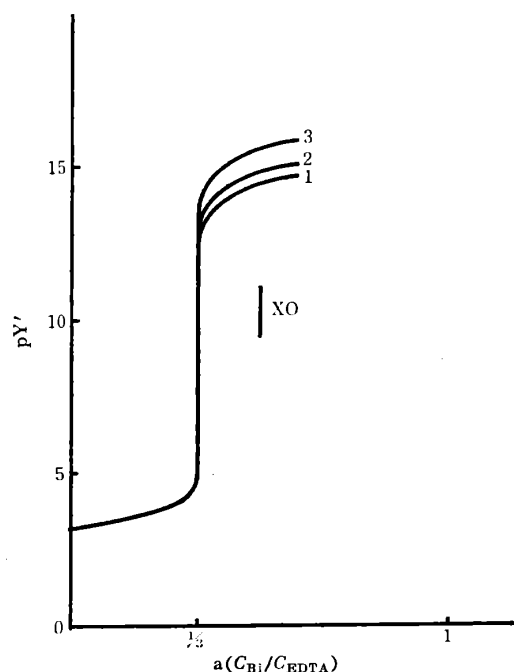


Fig. 1 Theoretical titration curves of excess of EDTA with bismuth(III) solution in the presence of Al-EDTA assuming the replacement reaction of Al-EDTA with Bi(III) does not occur

Curve 1: pH 3.0; Curve 2: pH 3.5; Curve 3: pH 4.0; $C_{Al}=10^{-3}$ M; $C_{EDTA}/C_{Al}=1.5$; $\alpha_{Al}=1$; $\log \alpha_{Bi}=1.4$ (pH 3.0), 1.9 (pH 3.5), 2.4 (pH 4.0)

Fig. 1, Fig. 4にはXOのpH 3.0における変色域をも併せて示した。

4 結果及び考察

ビスマス(III)溶液によるアルミニウム(III)のEDTA滴定についてはCulpによる報告²⁾があるが、滴定条件について十分な検討がなされていない。そこで本研究では指示薬、滴定pH、滴定温度、EDTAの過剰量及び共存物質の影響について詳細に検討した。

4.1 指示薬及び滴定pHの検討

本研究では、ケイ酸塩の実試料に応用するために、マンガン(II)の許容量を知ることが一つの目的である。従って、できるだけ低いpHで滴定するのが望ましい。それゆえpHについては3~4について検討した。

2.3の操作に従って、アルミニウム(III)の定量値に及ぼすpHの影響と指示薬の適否を調べたところ、PVは変色が緩慢で指示薬としての用をなさなかった。XO, MTB, Cu-PANについての結果をTable 1に示した。

Table 1 Determination of aluminum at various pH using XO, MTB, or Cu-PAN as an indicator

pH	Al taken (mg)	XO		MTB		Cu-PAN	
		Al found (mg)	Difference (mg)	Al found (mg)	Difference (mg)	Al found (mg)	Difference (mg)
3.0	2.73 ₉	2.73 ₇	-0.00 ₂	2.72 ₈	-0.01 ₁	2.72 ₁	-0.01 ₈
3.5	"	2.74 ₂	+0.00 ₃	2.72 ₆	-0.01 ₃	2.73 ₁	-0.00 ₈
4.0	"	2.74 ₅	+0.00 ₆	2.73 ₄	-0.00 ₅	2.73 ₁	-0.00 ₈

$C_M=10^{-3}$ M; $C_{EDTA}/C_{Al}=1.5$

Fig. 2は光度滴定装置を用いて、pH 3.0, 3.5, 4.0で滴定した場合の終点におけるXOの変色曲線である。

Table 1, Fig. 2から分かるように、これら3種の指示薬はいずれもpH 3.0~4.0で満足しうる結果を与えた。しかし、MTBは変色が黄→青で見にくく、Cu-PANは黄→赤の変色ではあるが変色にやや時間がかかった。XOは変色が黄→赤で鋭敏であるので、3種の指示薬のうちでは変色が最も見やすい。なおいずれの指示薬の場合にもいったん変色した後、時間の経過とともに遊離指示薬の色にもどる。この復色はpHが低いほど速い傾向があったが、終点を判別するには十分な時間的余裕があるので、実際の滴定では差し支えない。この復色については、滴定温度の検討(4.3)のところでふれる。以下ではXOを指示薬として選び、滴定pHを3.5とした。

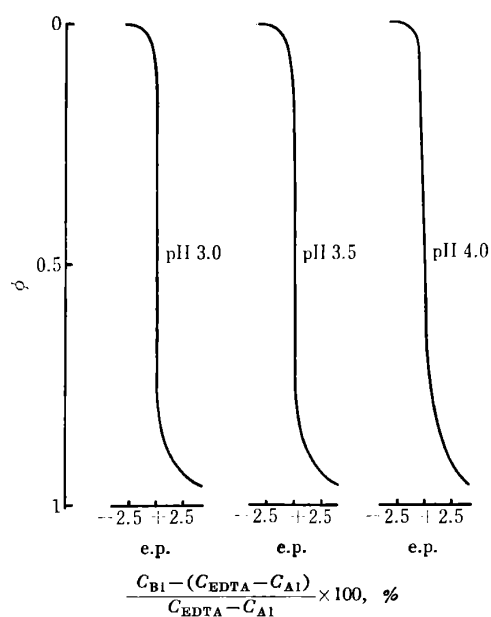


Fig. 2 Effect of pH on the color transition of XO

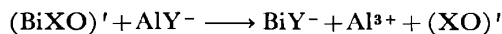
$C_{Al} = 10^{-3} M$; $C_{EDTA}/C_{Al} = 1.5$; Titrant: Bismuth(III) solution; Wavelength: 570 nm

4.2 EDTA 過剰量の影響

アルミニウムに対する EDTA の過剰量の影響を調べた結果, 1.1~1.5 倍量の範囲では正確に定量できた。

4.3 滴定温度の影響

4.1 でも述べたように, この滴定においては当量点でビスマス(III) が XO と結合して呈色した後, 次の反応でアルミニウム(III)-EDTA キレートと徐々に置換し, アルミニウム(III) と XO が遊離するため, 徐々に復色が認められるが, その置換反応は遅い。



5°C から 70°C にわたって温度による影響を検討して, Table 2 の結果を得た。

Fig. 3 は 10°C と 30°C における指示薬の復色の経時変化を示した。30°C までは滴定後 1 分間を経ても指示

Table 2 Effect of temperature

T (°C)	Al taken (mg)	Al found (mg)	Difference (mg)
5	2.73 ₉	2.74 ₂	+0.00 ₃
10	"	2.74 ₂	+0.00 ₃
15	"	2.74 ₂	+0.00 ₃
20	"	2.73 ₇	-0.00 ₂
25	"	2.74 ₀	+0.00 ₁
30	"	2.74 ₀	+0.00 ₁
50	2.69 ₅	2.68 ₀	-0.01 ₅
70	"	2.67 ₇	-0.01 ₈

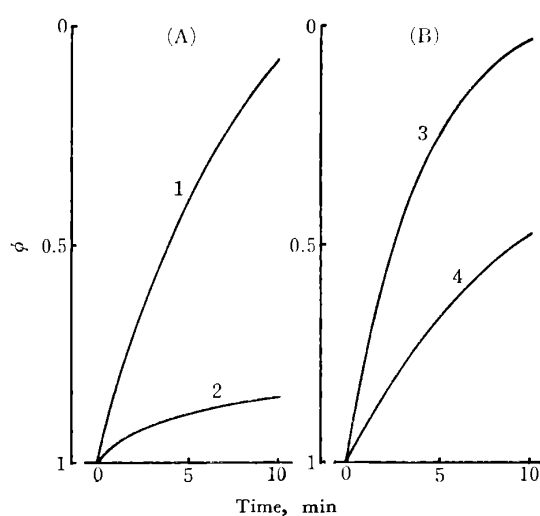


Fig. 3 Decolorization of XO-Bi with time

(A) 10°C; (B) 30°C; 1, 3: $C_{Bi}/(C_{EDTA}-C_{Al})=1.00$; 2, 4: $C_{Bi}/(C_{EDTA}-C_{Al})=1.01$; $C_{Al} = 10^{-3} M$; $C_{EDTA}/C_{Al} = 1.5$; Wavelength: 570 nm

薬の復色はわずかであり, 定量値に影響はなかったが, 50°C, 70°C では定量値はやや低い値となっている。ただし, 復色はより低温のほうが遅いことを考慮すると, 常温以下で滴定するのが望ましい。

4.4 共存物質の影響

共存物質として, 硫酸ナトリウム, 塩化ナトリウム, マンガン(II), チタン(IV), リン酸について調べた。

硫酸ナトリウムは 10 g 添加しても 定量値に影響はなかった。塩化ナトリウムは 5 g では影響はなかったが, 10 g 添加すると終点の判別ができなくなる。これはビスマス(III) と塩化物イオンとの錯形成によるものと思われる。

マンガン(II) が共存した場合の理論滴定曲線の 1 例を Fig. 4 に示す。アルミニウム(III)-EDTA キレートはかなり不活性であるが, マンガン(II)-EDTA キレートはビスマス(III) によって速やかに置換される。Fig. 4 に示すように, マンガン(II) の当量点以降アルミニウム(III) の当量点までの pY' はマンガン(II) と EDTA との条件安定度定数によって支配されるが, マンガン(II) と EDTA との安定度定数は, $\log K_{Mn(II)-EDTA} = 14.07$ で小さいから, pH 3.0~4.0 ではマンガン(II) はほとんど妨害しない。従って, マンガン(II) は滴定前のアルミニウム(III) と EDTA との反応を抑制するほど存在しないかぎり, 妨害しないと予想される。マンガン(II) の影響についての結果を Table 3 に示す。

マンガン(II) は 4.3 mg まで妨害しなかったが, 8.6

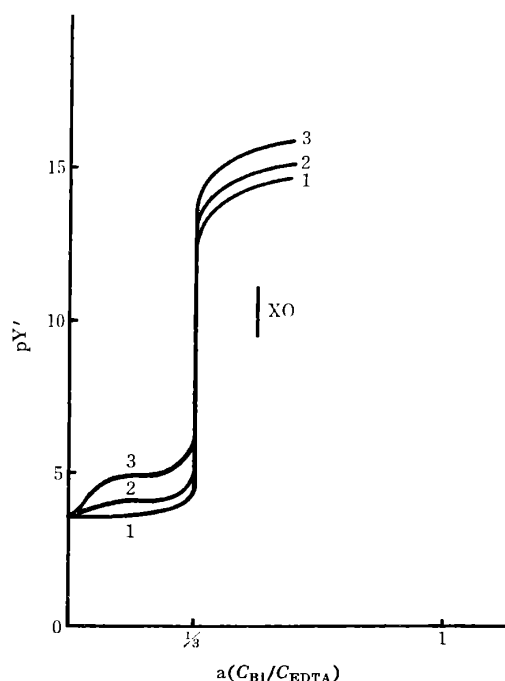


Fig. 4 Theoretical titration curves of aluminum with bismuth(III) solution in the presence of manganese(II) and excess of EDTA assuming the replacement reaction of Al-EDTA with Bi(III) does not occur immediately

Curve 1: pH 3.0; Curve 2: pH 3.5; Curve 3: pH 4.0; $C_{Al} = 10^{-3}$ M; $C_{Mn} = 8 \times 10^{-4}$ M; $C_{EDTA}/C_{Al} = 1.5$; $\alpha_{Al} = 1$; $\log \alpha_{Bi} = 1.4$ (pH 3.0), 1.9 (pH 3.5), 2.4 (pH 4.0), $\alpha_{Mn} = 1$

Table 3 Effect of manganese(II)

Mn(II) added (mg)	Al taken (mg)	Al found (mg)	Difference (mg)
0.4	2.73 ₀	2.74 ₁	+0.01 ₁
1.3	"	2.73 ₆	+0.00 ₆
2.2	"	2.73 ₀	±0.00 ₀
3.0	"	2.72 ₂	-0.00 ₈
4.3	2.69 ₅	2.68 ₈	-0.00 ₇
8.6	"	2.61 ₀	-0.08 ₅

Indicator: XO; pH: 3.5; $C_{EDTA}/C_{Al} = 1.5$

mg になるとアルミニウム(III)の定量値がやや低くなっている。この場合は EDTA の過剰量を増すことによって、実質上マンガン(II)の共存によるこの滴定への影響はなくなると思われる。

土屋¹¹⁾によると、試料溶液に過剰の EDTA を加え、pH を 3.0~3.5 に調節し、加熱した場合にはチタン(IV)と EDTA との反応は不完全であり、又リン酸は 1.5mg までは妨害しないと言われている。しかしながら、2.3 のように、EDTA を加え加熱した後、pH 調節を行うとチタン(IV)と EDTA との反応は完全であ

り、又リン酸 10mg 程度までは妨害しなかった。従って、この条件ではチタン(IV)はアルミニウムと含量として定量されることになる。土屋の方法では、冷時にはチタン(IV)及びアルミニウム(III)と EDTA との反応が遅く、pH を上げると、水酸化チタンあるいはリン酸アルミニウムが一部沈殿するためと思われる。しかしながら、著者らの方法によってもチタン(IV)とリン酸が共存する時は終点が不明りょうであった。乳酸を加えてチタン(IV)をマスクすること²⁾、及び過剰の EDTA を加えて加熱した後、リン酸二水素ナトリウムを加えてチタンをデマスクする方法⁷⁾は成功しなかった。

4.5 種々の量のアルミニウム(III)の定量

適量の EDTA を加え、XO を指示薬として種々の量のアルミニウム(III)を pH 3.5 で定量した結果、(1.4~6.8) mg の範囲のアルミニウム(III)が正確に定量できた。

5 結 言

本研究では、アルミニウム(III)の滴定に、過剰の EDTA を加え、XO を指示薬として、ビスマス(III)溶液により pH 3.0~4.0 で逆滴する方法を提案した。従来の亜鉛(II)溶液による方法ではマンガン(II)が妨害し、銅(II)溶液による方法ではマンガン(II)の存在はアルミニウム(III)の定量値に影響を及ぼさないが、その量が増加するに従って、多量の EDTA を用いるため終点が不明りょうとなる。このビスマス(III)溶液による方法では、ビスマス(III)-EDTA キレートが無色なので EDTA の大過剰を用いることができる。従って、多量のマンガン(II)が共存しても、アルミニウム(III)とマンガン(II)の含量より EDTA を過剰に加えれば、マンガン(II)はこの滴定に影響を及ぼさない。それゆえこの方法は、アルミニウム(III)の EDTA 滴定法としては、現在のところ最も優れていると思われる。

(1975年4月、日本化学会第32)
(春季年会において一部発表)

文 献

- 1) 村手重則, 中川元吉, 小玉数信: 本誌, **23**, 242 (1974).
- 2) S. L. Culp: *Chemist-Analyst*, **56**, 29 (1967).
- 3) H. Khalifa, M. M. Khater, M. A. Zayed: *Z. Anal. Chem.*, **266**, 365 (1973).
- 4) 今井 博, 渡辺倭文子: 本誌, **19**, 117 (1970).
- 5) H. Flaschka, K. ter Haar, J. Bazen: *Mikrochim. Acta*, **1953**, 345.
- 6) K. ter Haar, J. Bazen: *Anal. Chim. Acta*, **10**,

- 23 (1954).
- 7) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 262, 481 (1972), (南江堂).
 - 8) 若松重雄: 本誌, **9**, 238 (1960).
 - 9) 小玉数信: 同上, **4**, 447 (1955).
 - 10) A. リングボム: “錯形成反応”, p. 41, 330 (1973), (産業図書).
 - 11) 土屋陽平: 本誌, **11**, 517 (1962).

☆

EDTA titrimetric determination of aluminum with a standard bismuth(III) solution. Hirotaka KIRIHARA*, Nobuaki ARISAKA, Genkichi NAKAGAWA and Kazunobu KODAMA** (*Toyo Soda Co., Ltd., 4560, Tonda, Shinnanyo-shi, Yamaguchi; **Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

In the previous paper it was shown that a standard Cu(II) solution, whose stability constant with EDTA is larger than that of Al(III), is preferable to a Zn(II) solution commonly used for the EDTA titration of aluminum. The Cu(II)-EDTA color, however, makes the end-point obscure if a large excess of EDTA is used. The larger the stability constant is, the larger the pM jump becomes, if substitution of Al-EDTA with titrant metal ion is slow. Therefore, a standard Bi(III) solution, which forms a colorless EDTA complex, was chosen as the back-titrant in the present study ($\log K_{\text{Bi-EDTA}} = 26.5 > \log K_{\text{Cu-EDTA}} = 18.8 > \log K_{\text{Zn-EDTA}} = 16.5 \sim \log K_{\text{Al-EDTA}} = 16.3$). There are following additional advantages in the use of Bi(III) solution. First, the end-point is clear because of colorless Bi(III)-

EDTA even when a large excess of EDTA is added. Second, Mn(II) does not interfere when an excess of EDTA over Al(III) and Mn(II) is added. Xylenol orange was the best indicator tested at pH 3.0 to 4.0.

The standard solution of about pH 1.6 was prepared by evaporating 4.85 g of bismuth nitrate pentahydrate with 6 ml of 60% perchloric acid to fumes and diluting to 1 l with water. The recommended procedure is as follows; to an acidic sample solution add an excess of a standard EDTA solution, heat to boiling, adjust the pH to 3.5 with 1 M sodium acetate, add 20 ml of 1 M sodium monochloroacetate buffer (pH 3.5), dilute to 100 ml with water, and titrate with the standard Bi(III) solution using XO as an indicator.

Ti(IV) was titrated together with Al(III). The presence of 10 mg phosphoric acid did not interfere if the sample solution was heated before the adjustment of pH as suggested above. However, when both Ti(IV) and phosphoric acid were present, the end-point was obscure. Masking of Ti(IV) with lactic acid and demasking from Ti-EDTA with phosphate were unsuccessful.

(Received Dec. 25, 1975)

Keywords

Aluminum

EDTA titration

Standard bismuth (III) solution

XO indicator

=====