

多量の塩化ナトリウムと共存するカルシウムと マグネシウムのキレート滴定

佐藤 寿 邦*

(1976年3月23日受理)

多量の塩化ナトリウムと共存するカルシウムとマグネシウムをキレート滴定法によって精度よく定量する方法を検討した。試料溶液の一部についてカルシウムを pH 11 (グリシン-水酸化カリウム), フタレイコンプレキソン指示薬により, 0.01 M EGTA 標準溶液で光度滴定し, 滴定曲線の屈折点を終点とする。別の試料溶液について pH 10 (アンモニア-塩化アンモニウム), カルマタイト指示薬により, 0.01 M EDTA 標準溶液で光度滴定し, 透過率-滴加量データとカルシウム当量とから最小自乗計算によってマグネシウム終点を求める。この方法によって, 塩化ナトリウム 1 M までで, $(10^{-4} \sim 10^{-3})$ M のカルシウムとマグネシウムを変動係数 1% 程度で定量することができた。

1 緒 言

共存するカルシウムとマグネシウムのキレート滴定については多くの報告がある。通常は, その含量を pH 10 付近で EBT 指示薬, カルシウムを pH 12 以上で NN 指示薬により, それぞれ EDTA 滴定する方法がよく行われる¹⁾。この場合, 食塩電解用塩水とかアルカリ溶融などの前処理を経た試料のように, 多量の塩化ナトリウムが共存すると滴定終点が不明りょうになることもよく知られている¹⁾。松井ら²⁾は食塩電解用塩水中のカルシウムとマグネシウムの含量を上述の方法で求めるときの塩化ナトリウムの影響を調べ, カルシウムとマグネシウムの含量に対して 1000 倍以上の塩化ナトリウムが共存すると, それによる滴定誤差は無視できないものになるとしている。この場合, 滴定終点の判定には熟練を要するので, 塩化ナトリウム濃度の増加とともに個人差が大きくなることも考えられる。

多量の塩化ナトリウムの影響は, 主として, EDTA とナトリウムイオンとの弱いキレートの形成が滴定時の主反応の条件定数³⁾を小さくすることにあると考えられる⁴⁾。その結果, 滴定当量点付近での指示薬の変色が緩やかになるため終点決定の精度が悪くなる。従来, このような試料のキレート滴定に関していくつかの試み^{5)~7)}がなされているが, 微量のカルシウムとマグネシ

ウムの定量法として簡単に精度のよい方法はなかったと言える。

著者ら⁸⁾は先にカルシウムとマグネシウムの連続光度滴定法について報告したが, 多量の塩化ナトリウムの共存はカルシウムの EGTA による滴定にほとんど影響せず, マグネシウムの DCTA による滴定を妨害することを知った。一方, キレート光度滴定の終点を精密に求めるための, 計算機を用いる curve fitting 法⁹⁾は多量の塩化ナトリウムが共存する場合のマグネシウムの EDTA 滴定に適用可能と考えられた。そこで, これらの方法を組み合わせて, 多量の塩化ナトリウムと共存するカルシウムとマグネシウムをキレート滴定することを考え, 必要な検討を加えた。その結果, 試料溶液 50 ml 中塩化ナトリウム 1 M までなら, $(10^{-4} \sim 10^{-3})$ M のカルシウムとマグネシウムを変動係数 1% 程度で定量することができた。マグネシウムの滴定終点決定については, 上記の計算機を利用する方法の外に図的方法も合わせて検討した。

実際の試料として数種の工業用原塩を取り上げ, その中のカルシウムとマグネシウムを定量して本法の適用性を確かめた。

2 実 験

2.1 試 薬

用いた試薬類はほとんどすべて市販特級品である。水は混床式イオン交換樹脂カラムにより精製したものを用いた。指示薬のカルマタイトは Lindstrom ら¹⁰⁾の方法

* 横浜国立大学工学部工業分析化学教室：神奈川県横浜市南区大岡 2-31-1

に従って精製した。

10^{-2} M EDTA 溶液は 10^{-2} M 亜鉛(II) 標準溶液により、pH 10 でカルマタイトを指示薬として光度滴定し⁹⁾、標定した。 10^{-2} M カルシウム(II)、 10^{-2} M マグネシウム(II) 溶液は、それぞれ、pH 11 でフタレインコンプレキソン(PC)、pH 10 でカルマタイトを用い、 10^{-2} M EDTA 標準溶液により標定した。 10^{-2} M EGTA 溶液は pH 11 で PC を指示薬として 10^{-2} M カルシウム(II) 溶液により標定した。緩衝溶液は、pH 10 のアンモニア-塩化アンモニウム¹⁾、pH 11 のグリシン-水酸化カリウム⁸⁾ のものを用いた。重金属イオンのマスキング剤として、1回の滴定に、シアン化カリウム約 30mg とトリエタノールアミン約 0.1 ml を用いた。試薬などから混入するブランク値は標定時に求めておき、滴定値から差し引いた。

2.2 光度滴定

平間理化製の分光光度計 6 型のセル室に 3 cm 幅の角型滴定用ガラスセルと参照用セルをセットし、セル室のふたに小型モーターとガラスペラを取り付けてかくはん器とした。滴定液はメトローム製手動ビュレット(5 ml)により加えた。分光光度計の出力は横河電機製デジタルボルトメーター (type 2802) により透過率として測定した。

2.2.1 カルシウムの滴定 セルに試料溶液、 10^{-3} M PC 溶液 0.5 ml, pH 11 の緩衝溶液 5 ml をとり、マスキング剤を加えて、水で全容を 50 ml にして、波長 570 nm で光度滴定した。滴定終点は滴定曲線の折り曲がった点として求めた。

2.2.2 マグネシウムの滴定 セルに試料溶液、 10^{-3} M カルマタイト溶液 0.7 ml, pH 10 の緩衝溶液 2 ml をとり、マスキング剤を加えて、水で全容を 50 ml にして、波長 520 nm で光度滴定した。あらかじめ 10^{-2} M EDTA 標準溶液のカルシウム当量を算出しておいて、この量だけ滴定液を加えた点をマグネシウムの滴定開始点とした。滴定終点は電子計算機を利用する curve-fitting 法⁹⁾ 及び 2 種類の図的方法によって求めた。計算機は東京大学大型計算機センターの HITAC 8700/8800 システムを利用した。

3 結果と考察

3.1 カルシウムの滴定

既に報告した⁹⁾ ように、この場合の滴定曲線はほとんどナトリウムイオン濃度に関係なく、カルシウム量とそれに対するマグネシウム量とで決まる。ナトリウムイオンと EGTA とのキレート生成定数は、EDTA キレートのそれに比べても、かなり小さいと考えられる。一方、ナ

トリウムイオンと PC とのキレートのモル吸光係数はかなり大きい、生成定数は小さい。従って、カルシウム終点で、PC はマグネシウムイオンとモル吸光係数の小さいキレートを形成しているため、ナトリウムイオンの影響が小さいと考えることができる¹¹⁾。マグネシウムイオンが少なくナトリウムイオンが多い場合には、カルシウム終点まで減少した吸光度が再び増加する。ただ、この滴定ではストロンチウムイオンとバリウムイオンの影響が避けられないが、滴定曲線からこれらの影響の有無を知ることができる。又、それらの濃度がカルシウムの 1 モル%以下ならその影響は非常に小さい。

3.2 マグネシウムの滴定

3.2.1 カルシウムの影響 pH 10 でカルマタイトを指示薬としてカルシウムイオンとマグネシウムイオンを EDTA 滴定する場合、各生成キレートの条件生成定数の大きさから考えて、滴定終点付近では、ほとんどマグネシウムのみ滴定と同じであると見なせる。従って、カルシウムイオンが共存する場合でも、加えた EDTA 標準溶液量からカルシウム当量を差し引いておくことによって既報の計算機を用いる curve-fitting 法⁹⁾ が適用できると考えた。

そこでカルシウムイオンとマグネシウムイオンの濃度をいろいろに変えた組立試料について実験し、計算処理してマグネシウム量を求めたところ、Table 1 のような結果を得た。

Table 1 End-points of EDTA titrations for calcium and magnesium mixtures by the curve-fitting method

Taken		10^{-2} M EDTA equivalent to calcium (ml)	Found magnesium ($\times 10^{-5}$ mol)	σ^2 ($\times 10^{-7}$)
Calcium ($\times 10^{-5}$ mol)	Magnesium ($\times 10^{-5}$ mol)			
1.767	0.079	1.767	0.080	19.4
		+0.010	0.073	68.9
		-0.010	0.090	1.17
1.374	0.275	1.374	0.276	1.95
		+0.010	0.266	1.86
		-0.010	0.285	5.63
0.982	0.471	0.982	0.471	0.65
		+0.050	0.422	3.39
		-0.050	0.521	3.77
0.196	0.864	0.196	0.863	0.50
		+0.050	0.812	0.84
		-0.050	0.913	0.97

Table 1 には正しいカルシウム当量とそれを少し増減させた場合の計算結果を合わせて示した。これから、カルシウムに当量の EDTA 標準溶液量はできるだけ正確であるべきであるが、その誤差がある程度小さいときは

ほとんどそのままマグネシウム量に反対符号の誤差として反映することが分かった。Table 1 の最後の列の σ^2 は curve-fitting の際の残さ平方和を自由度で割った分散を表し、その値には多少の幅があって、特にマグネシウムイオンの少ないときは大きくなり適合性の悪いことを示している。

3.2.2 ナトリウムの影響 試料中に多量の塩化ナトリウムが存在するとき注意すべきことは、指示薬がすべてキレート化されていないときの吸光度 (A_I) の測定である。これは、ナトリウムイオンの存在が主として EDTA とマグネシウムイオンとのキレートの条件生成定数を小さくし、そのため当量点後大過剰の EDTA を加えなければマグネシウムイオンとカルマタイトのキレートが残ってしまうからである。既報⁹⁾の結果はこの A_I の測定があまり正しくなかったため、いくぶん精度が悪かった。ここでは、 10^{-2} M EDTA による滴定を吸光度の変化がかなり小さくなるまで行ってから、0.5 M EDTA を 0.05 ml ずつ吸光度がほとんど変化しなくなるまで加える方法をとった³⁾。塩化ナトリウム濃度 1 M 程度の場合、マグネシウム濃度にもよるが、(0.5~2) ml で十分であった。こうすることによって、塩化ナトリウム 1 M でも 0 M と大差ない精度で終点を求めることができた。その例を Table 2 に示す。

Table 2 Titration of magnesium in the presence of sodium chloride

Run	NaCl (M)	Mg-taken (mg)	Mg-found (mg)	$K_{MI}^{*b)}$ ($\times 10^5$)	$K_{MY}^{*c)}$ ($\times 10^7$)	Dev. (mg)
1	0.2	0.2409	0.2425 \pm 0.0001 ^{a)}	1.77	3.07	0.0016
2	0.4	0.2409	0.2442 \pm 0.0002	1.43	1.25	0.0033
3	1.0	0.1210	0.1280 \pm 0.0002	1.27	0.40	0.0070
4	1.0	0.2409	0.2475 \pm 0.0005	1.27	0.39	0.0066
5	1.0	0.3607	0.3675 \pm 0.0004	1.24	0.38	0.0068
6	1.0	0.4806	0.4876 \pm 0.0004	1.11	0.36	0.0070
7	1.0	0.2451	0.2488 \pm 0.0002	0.80	0.48	0.0037
8	2.0	0.2451	0.2518 \pm 0.0004	0.79	0.26	0.0067
9	4.0	0.2451	0.2553 \pm 0.0002	0.91	0.23	0.0102

a) Confidence interval, 3σ ; b) Conditional formation constant for Mg-Calmagite; c) Conditional formation constant for Mg-EDTA

Table 2 において、マグネシウムの採取量と得られた結果との差が大きいが、これは試薬特級の塩化ナトリウム中の不純物、特にアルカリ土類による blank と考えられる。run 1~6 と run 7~9 は異なるロットの塩化ナトリウムを用いたので blank 値も異なる。run 1~6 の結果から平均値として blank 値を推定すると、1 M 塩化ナトリウム 50 ml 当たり、マグネシウム換算で 7.3 μ g (試薬塩化ナトリウム中 2.5 ppm) となった。

塩化ナトリウム濃度が 1 M 以上になると、Table 2 の run 7~9 の結果からも分かるように、正偏差が塩化ナトリウム濃度に比例しなくなる。このことから、なんらかの原因で曲線あてはめが正しく行えなくなっていることが推定できる。この原因の一つには、滴定时、溶液のイオン強度とナトリウムイオン濃度が変化し、滴定曲線の理論式⁹⁾¹²⁾ が成り立たなくなっているのではないかと考えられた。この点について検討するため、計算機プログラム、HALTAFALL¹³⁾ を用いて、 $K_{MgI}^{*}=10^5$, $K_{MgY}^{*}=10^8$, $K_{NaY}^{*}=10^{1.2}$, $C_{Mg}=(10^{-4}\sim 10^{-3})$ M, $C_{Na}=(1\sim 4)$ M について理論的滴定データを求め、モル吸光係数に適当な仮定を設けて curve-fitting 法によって処理してみた。その結果、 $C_{Na}=0$ の場合に比べると、 $C_{Na}\geq 2$ M では曲線のあてはめがやや悪く、終点の正確度も悪くなった。そこで、curve-fitting プログラムを改良して、滴定时の C_{Na} の希釈による変化を考慮したものにしたら、正しい結果を得ることができた。それに対して、実際のデータでは改良プログラムを用いても、 $C_{Na}>1$ M では妥当な結果を得ることはできなかった。従って、本法では塩化ナトリウム濃度 1 M までを適用範囲とした。

3.3 図的方法によるマグネシウムの終点決定

以上のように、計算機を利用する curve-fitting 法によってマグネシウム終点を求めることができるわけであるが、カルシウム終点を図的に求めること、及び、計算機を手軽に利用できない場合も考慮して、マグネシウム終点を図的に求める方法を検討した。図的方法として、Still の方法¹⁴⁾ と改良直線プロット法¹⁵⁾ を取り上げ、Table 2 の結果を求めた同じデータに適用してみた。

Still の方法は、まず滴定曲線上で変曲点近傍の接線と当量点以後の吸光度ほぼ一定の部分の延長線との交点として見掛け上の終点を求める。これに金属イオン濃度 (C_M) の近似値と条件定数 K_{MI}^{*} , K_{MY}^{*} の推定値から誤差ダイアグラムにより補正量を求める。従って、条件定数のある程度正確に知っている必要がある。これに対して、改良直線プロット法では、 C_M , K_{MI}^{*} , K_{MY}^{*} の値は必要ではなく、指示薬がすべて金属キレートになっているときの吸光度 (A_{MI}) とすべて遊離の状態にあるときの吸光度 (A_I) と指示薬濃度の値が分かればよい。

Table 3 に結果を示したように、Still の方法では Table 2 にあげた K_{MI}^{*} と K_{MY}^{*} の値を利用して一応終点を求めたが、補正量が大きくなるとその信頼性は低くなる。一方、改良直線プロット法では、塩化ナトリウム濃度 0.4 M で既にプロットの直線性が悪くなり、1 M

Table 3 Graphical end-points for magnesium in the presence of sodium chloride

Run	NaCl (M)	Mg taken (mg)	Mg found (mg) by Still's mtd.	Mg found (mg) by lin. plot.
1	0.2	0.2409+0.0015 ^{a)}	0.2426(3.5%) ^{b)}	0.2429
2	0.4	0.2409+0.0029	0.2436(6.2%)	0.2443
3	1.0	0.1210+0.0073	0.1239(16.5%)	—
4	1.0	0.2409+0.0073	0.2434(13.5%)	—
5	1.0	0.3607+0.0073	0.3616(12.5%)	—
6	1.0	0.4806+0.0073	0.4801(11.5%)	—

a) Estimated blank from NaCl reagent; b) Relative correction value

では適用困難となる。結局、これらの図的方法は塩化ナトリウム濃度 0.4 M 以下でのみ実用性があると言える。

3・4 各種工業用塩中のカルシウムとマグネシウムの定量

上述した方法によって、メキシコ、オーストラリア、中国から輸入された工業用原塩に含まれているカルシウムとマグネシウムの定量を試みた。3種類の工業用塩は、船から陸揚げする際に約 5 kg 抜き取ったものから約 100 g を分取し、メノウ乳ばちですりつぶし、110°C で乾燥させて、分析試料とした。メキシコ塩については、表面を水で洗うと無色透明できれいな結晶となるので、これも別に分析試料とした。サンプリングの方法は厳密ではないが、いずれの工業用塩も (0.5~1)cm³ の結晶で、かなり均質な試料と考えられる。ここでは実際の試料に対する上述の方法の適用性を調べることが主目的で、これはカルシウムの場合滴定曲線の形、マグネシウムの場合 curve-fitting の精度などによっても判断できるわけである。

定量に際しては、4種類の分析試料の一部をひょう取りし、250.0 ml の水溶液として、その上澄液 10.00 ml をピペットで取り、緩衝溶液、マスク剤、指示薬、水を加えて 50 ml 溶液とし滴定した。Table 4 の結果は各 2 回ずつの滴定結果の平均値である。

4種類の試料のうちオーストラリア塩を除いて、カル

Table 4 Determination of calcium and magnesium in industrial salt

Sample origin	Sample soln. (g/l)	Calcium (%)	Magnesium (%)		
			Curve fit.	Still's m.	Lin. plot.
Australia	35.212	0.405	1.300	1.310	1.305
China	17.964	2.155	0.557	0.563	0.561
Mexico	53.844	0.557	0.088	0.089	0.089
Mexico ^{a)}	61.032	0.299	0.039	0.039	0.041

a) Sample cleaned by washing with water

シウムの滴定曲線は終点付近でやや丸みを呈し、ストロンチウム又はバリウムの存在が推定されたが、その量は少ないと考えられる。一方、マグネシウムの滴定における curve-fitting の精度は組立試料による結果と同様であった。ここでは滴定時の塩化ナトリウム濃度をあまり大きくしなかったため、3・3 項で述べた図的方法によっても終点を求めたが、その結果は curve-fitting 法による結果とよく一致している。

4 結 語

多量の塩化ナトリウムと共存するカルシウムとマグネシウムのキレート滴定法を検討し、1組の有用な方法を提案した。特にマグネシウムの滴定は、条件生成定数の小さい場合のキレート滴定法の限界を示す実的なデータとしても、より一般的な意義があるものと考えられる。

(1973年11月23日、日本分析化学会第22年会において一部発表)

文 献

- 1) 上野景平：“キレート滴定法”，(1962)，(南江堂)。
- 2) 松井進作，上田忠雄，勝又 茂：工化，**59**，588 (1956)。
- 3) A. Ringbom：“錯形成反応”，田中信行・杉 晴子訳，(1965)，(産業図書)。
- 4) G. Nakagawa, M. Tanaka : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **37**, 27 (1964)。
- 5) 高木利治，井本 博：本誌，**7**，565 (1958)。
- 6) E. P. Parry, G. W. Dollman : *Anal. Chem.*, **36**，1783 (1964)。
- 7) M. Whitfield, J. V. Leyendekkers, J. D. Kerr : *Anal. Chim. Acta*, **46**，63 (1969)。
- 8) H. Sato, K. Momoki : *Anal. Chem.*, **44**，1778 (1972)。
- 9) H. Sato, K. Momoki : *ibid.*, **42**，1477 (1970)。
- 10) F. Lindstrom, R. Isaac : *Talanta*, **13**，1003 (1966)。
- 11) G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann, G. Schwarzenbach : *Helv. Chim. Acta*, **37**，113 (1954)。
- 12) J. M. H. Fortuin, P. Karsten, H. L. Kies : *Anal. Chim. Acta*, **10**，356 (1954)。
- 13) N. Ingri, W. Kakolowicz, L. G. Sillen, B. Warnqvist : *Talanta*, **14**，1261 (1967)。
- 14) E. Still : *Soum. Kemistilehti B*, **41**，33 (1968)。
- 15) H. Sato, K. Momoki : *Anal. Chem.*, **43**，938 (1971)。

☆

Chelatometric determination of calcium and magnesium in the presence of large amounts of sodium chloride. Hisakuni SATO (Laboratory for Industrial Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University, 2-31-1, Ooka, Minami-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

Calcium is titrated, at first, by ethyleneglycol-bis(2-

aminoethylether)-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid (EGTA) with phthalein complexon as an indicator in glycine-KOH buffer at pH 11. The end-point is located at the break point on the photometric titration curve. Magnesium is titrated separately by ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA) with Calmagite as an indicator at pH 10. The end-point can be obtained by processing the photometric titration data with a digital computer. The influences of calcium and sodium ions to the EDTA titration of magnesium ion were examined with theoretical calculations and with experimental works. In the present method, calcium and magnesium $\{(10^{-4}\sim 10^{-3})\text{ M}\}$ can be determined with a relative standard

deviation of 1% or less in the presence of 1 M sodium chloride. Present method was applied to the industrial salts.

(Received Mar. 23, 1976)

Keywords

Chelatometry of calcium

Chelatometry of magnesium

Photometric titration

Sodium chloride

多元素放射化分析用標準溶液の調製の簡略化及び保存性の検討

大歳 恒彦, 塩見 哲也*, 戸村 健児**, 橋本 芳一*

(1976年3月16日受理)

中性子放射化分析の多元素同時分析における標準試料の簡易調製法及び、その保存性について検討した。大気中浮遊粒子状物質の非破壊分析に用いる標準試料を例として、短寿命核種の11元素及び長寿命核種の24元素について、そのグルーピングによる調製の簡易化をはかるとともに、約半年間の期間における各々の単一元素標準溶液(単一標準液)及び多元素混合標準溶液(混合標準液)の保存性を調べた。その結果、i) 混合標準液の保存性は単一標準液と差異が認められない。ii) 22元素(銀, アルミニウム, 金, バリウム, 臭素, カルシウム, 塩素, コバルト, クロム, セシウム, ユウロピウム, 鉄, ガリウム, インジウム, カリウム, ナトリウム, ニッケル, スカンジウム, サマリウム, チタン, タングステン, 亜鉛)については約6か月にわたって濃度が不変であった。iii) 11元素(ヒ素, セリウム, 銅, ハフニウム, ランタン, ルテチウム, マグネシウム, マンガン, セレン, トリウム, パナジウム)についてはわずかではあるが濃度が減少した。iv) アンチモンについては標準液の保存は不適当であることが結論された。又、混合溶液の使用によって、これまで標準溶液の調製に必要とした延べ人員約10人日の労働力が(2~3)人日に減少した。

1 緒 言

微量元素分析に威力を発揮する中性子放射化分析は半導体検出器及び大型電子計算機の使用によって長足の進歩を遂げ、特に多元素同時分析をいわゆる非破壊法¹⁾²⁾によって行う場合には、現在のところその精度において最も優れた方法と考えられる。しかし、通常は既知量の標準物質との比較によって定量分析を行うので、1元素に対して最低1標準が必要となり、この標準物質の調製

には多大の労力及び時間が費やされることとなる。又、このようにして調製された標準物質用溶液は多くの場合、1回の使用のみで廃棄されてしまう。

標準物質の調製に当たっての適切な注意³⁾、あるいは単元素の標準溶液の保存性についての研究⁴⁾があるが、現在のところ多元素の標準溶液調製の簡略化あるいは保存性についての知見は一般に与えられていない。本研究では、標準物質を含む測定用試料(以下標準試料と呼ぶ)の調製の簡易化と長期間の保存を行うために、個々に調製した単一元素標準溶液(以下単一標準液と呼ぶ)の保存の可能性を調べ、又、同時に数種の元素をまとめた多元素混合標準溶液(以下混合標準液と呼ぶ)の使用の可能性について検討した。多元素中性子放射化分析される

* 慶応義塾大学工学部：神奈川県横浜市港北区日吉832

** 立教大学原子力研究所：神奈川県横須賀市長坂2-5-1