

Determination of microamounts of potassium in sodium iodide by atomic absorption spectrometry. Ken OGASAWARA, Masatoshi OHTA and Kenzo ABE (United Resources Industry Co., Ltd., Research and Development Center, 3936, Shimoohtaki, Ohtaki-cho, Isumi-gun, Chiba)

Microdetermination of potassium in sodium iodide was developed by the standard addition method. Twenty grams of sample were dissolved in 50 ml of water in a quartz beaker. To the solution, 30 ml of concentrated hydrochloric acid and 30 ml of 30 % hydrogen peroxide were added, and evaporated to dryness. By this process sodium iodide was converted into sodium chloride. The cake thus obtained was dissolved in water and diluted to exactly 200 ml. To 25 ml aliquots of the solution, the standard potassium and cesium chloride solutions were added and diluted to 50 ml with water; the concentration of potassium was 0~1 mg/l and that of cesium 4 mM. These solutions were introduced into an air-propane

flame and the absorbances were measured at 769.9 nm. During the conversion reaction, hydrochloric acid was completely decomposed, and remained hydrogen peroxide had no influence for absorbance, and other backgrounds were negligible. The linear calibration curve was obtained in the range 0~2 mg of potassium per liter. Potassium in sodium iodide was determined by this method within the coefficient of variation of $\pm(20\sim3)\%$ in the range (1.7~32.5) ppm.

(Received Mar. 31, 1980)

Keywords

Atomic absorption spectrometry

Cesium chloride

Potassium

Sodium chloride

Sodium iodide

エチレンジアミン四酢酸とキシレノールオレンジを用いる鉄(III)のキレート滴定法

西山 雅祥*®, 岸田 早苗**

(1980 年 3 月 12 日受理)

キシレノールオレンジ(XO)を用いる鉄(III)のエチレンジアミン四酢酸(EDTA)直接滴定法は従来、当量点で変色を起こさないブロッキング現象を示すため不可能と思われていた。しかし、実際には 50°C 以上では特別の操作を必要とせず、pH 1.2~2.3 で鉄(III)の定量が可能であること、更に鉄(III)の加水分解防止のために酢酸を加えれば pH 1.2~5.3 と広い pH 領域で可能なことを明らかにした。

1 緒言

鉄(III)の滴定法として、簡単に迅速分析の可能な金属指示薬を用いる EDTA 直接滴定法が望ましいが、当量点で鋭敏に変色する指示薬が少なく、わずかにバリアミンブルー B (VBB) などの酸化還元指示薬のみが好結果を得ているにすぎない¹⁾。この VBB 法でさえ、分析可能な pH 領域は 1.7~2.8 と狭いなど、実用的に少し問題がある²⁾。

そこで、これまでの方法に代わる有用な方法を開発す

る目的で検討したところ、XO を指示薬とする EDTA 直接滴定法が鉄(III)の定量法として、これまでブロッキング現象を起こすなどの理由によって不可能であると思われていたが¹⁾³⁾、広い pH 領域で有用であり、かつ当量点で鋭敏な変色を示し、実用的に優れていることを見いだした。

分析ひん度の大きい鉄(III)の滴定法として、本法は実用上有用と考えられるので、これまでに判明した事項について報告する。

2 実験方法

2.1 試薬、器具及び装置

* 大阪大学工作センター：大阪府豊中市待兼山町 1-1

** 大阪大学基礎工学部：大阪府豊中市待兼山町 1-1

鉄(III)の標準溶液は、鉄(99.99%の純度)を過塩素酸に溶解し酸化後、水酸化鉄(III)として精製し、これを所定濃度の過塩素酸、又は塩酸に溶解し0.03 Mの鉄(III)に調製した。この溶液を酸化鉄(III)重量法で標定し、この値を理論値とした。

XO, EDTA, 酢酸などの試薬は半井化学製の特級品をそのまま用いた。pHメーターは日立-堀場 F-5 型、分光光度計は日立 124 型を使用し、ビュレット(1目盛, 0.025 ml)は25°Cで検定し、その温度に保って使用した。

2.2 定量条件の検討

所定量の鉄(III)標準溶液を三角フラスコに分取し、必要があれば所定量の酢酸を加える。次に XO を 1 μmol 加えた後、所定量の水酸化ナトリウム、塩酸、過塩素酸などを加えて水で 200 ml にする。この溶液の pH を測定した後、所定の温度に保ちながら、亜鉛(II)標準溶液と XO を用いて標定した 0.01 M の EDTA 標準溶液により滴定を行い、理論値からの誤差を求め、温度、pH、酢酸濃度、陰イオンの影響などの定量条件について検討した。

滴定の終点は、実際に滴定する場合のことを考慮し、変色後2分間放置しておいても元の色にもどらない点とした。

2.3 条件安定度定数の測定⁴⁾⁵⁾

鉄(III)と XO が 1:1 錯体のみを生成すると仮定し、鉄(III)の吸収を無視できるとすると、全吸光度 A は式(1)で与えられる。

$$A = \epsilon_{\text{XO}}(b-x) + \epsilon_{\text{C1}}x \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ϵ_{XO} 、及び ϵ_{C1} はそれぞれ XO 及び生成した鉄(III)-XO 錯体のモル吸光係数であり、 b 及び x はそれぞれ XO の初濃度及び生成した鉄(III)-XO 錯体の濃度である。

次に、一定酸濃度における条件安定度定数 $K_{\text{Fe(XO)}}'$ は式(2)で表される。

$$K_{\text{Fe(XO)}}' = \frac{x}{(a-x)(b-x)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 a は鉄(III)の初濃度である。

従って、式(1)、(2)から式(3)が得られる。

$$\frac{ab}{A - \epsilon_{\text{XO}}b} = \frac{a+b}{\epsilon_{\text{C1}} - \epsilon_{\text{XO}}} + \frac{1}{K_{\text{Fe(XO)}}'(\epsilon_{\text{C1}} - \epsilon_{\text{XO}})} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 x^2 の項は無視した ($x \ll b$)。

式(3)から、 $(a+b)$ 及び $ab/(A - \epsilon_{\text{XO}}b)$ をそれぞれ横軸、縦軸にプロットしたグラフは直線を与え、切片と傾斜から $K_{\text{Fe(XO)}}'$ の値が得られる。

3 実験結果及び考察

3.1 定量条件

3.1.1 温度 滴定温度 20°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 90°C のそれぞれの場合について、過塩素酸鉄(III) $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ を分取し、酢酸 0.7 mol を加え、水酸化ナトリウムと過塩素酸を用いて pH 5.5 に調整して滴定を行った。

その結果、50°C, 60°C, 70°C では当量点で EDTA を (1~2) 滴 {(0.5~1) μmol } 加えた瞬間に鮮明な変色を示し、理論値からの誤差は $\pm 0.2\%$ で実用的に定量可能であった。

又、20°C, 40°C における滴定では、当量点をかなり過ぎてから変色が見られた。しかし、当量点において数十分間放置しておけばより高温の場合と同様の変色が起こることが確認できた。従って、低温においても鉄(III)と EDTA は定量的に反応するが、この温度での滴定は実用的でないことが分かった。

90°C では、当量点に達する前に変色が起こった。これは、鉄(III)が加水分解して鉄(III)と EDTA が定量的に反応しないためである。

3.1.2 pH 鉄(III)の量、温度を一定に保ち、pH と誤差の関係を調べた結果を Fig. 1 に示す。

変色は pH 1~3 で赤紫色から黄色、pH 3~5.5 では青紫色から赤かっ色であった。ここで、pH によって溶液の色が異なるのは、解離する XO のスルホン酸基

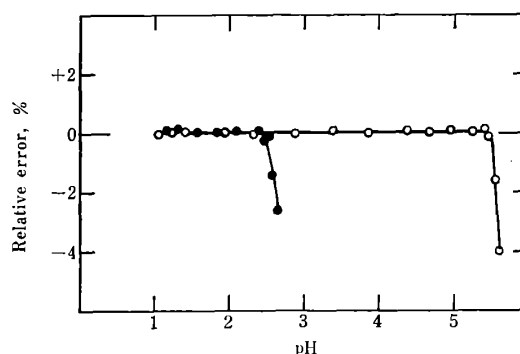


Fig. 1 Relationship between pH and relative error in chelatometric iron(III) determination

$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ taken : $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$; Titration temp. : 80°C; pH adjustment : With HClO_4 and NaOH ; Total volume before titration : 200 ml; ○ In the presence of acetic acid (0.7 mol); ● In the absence of acetic acid

などのプロトンが pH によって異なるためである。又、pH 6 以上では XO 自身が赤紫色となり変色が不明りようになる。

酢酸を加えない場合は pH 1~2.5 及び酢酸を加えた場合は pH 1~5.5 の領域において理論値からの誤差が $\pm 0.2\%$ で定量可能であることが分かる。ここで、酢酸を加えない場合 pH 2.5 以上、及び酢酸を加えた場合 pH 5.5 以上で負の誤差となっているのは鉄(III)の加水分解が起こるためである。又、pH 1 以下では鉄(III)-EDTA 錯体の条件安定度定数が 10^8 以下となり定量的に反応しない。

3.1.3 酢酸濃度 鉄(III)の量、pH を一定に保ち、酢酸濃度と誤差の関係を調べた結果を Fig. 2 に示す。70 °C の場合、酢酸が 0.5 mol 以上存在すれば誤差は $\pm 0.2\%$ で定量可能と結論できるが、90 °C の場合、酢酸が 0.75 mol {鉄(III)の約 5×10^8 倍に当たる} 以上存在しなければ定量できないことが分かる。これは高温ほど加水分解が起こりやすいためである。

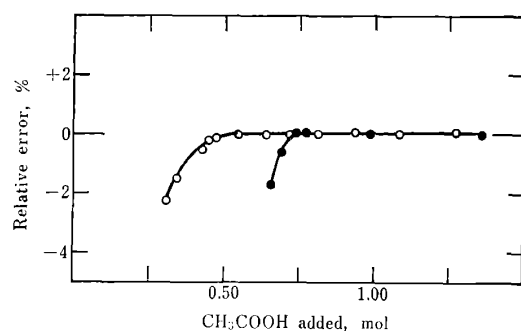


Fig. 2 Relationship between acetic acid concentration and relative error in chelatometric iron(III) determination

Fe(ClO₄)₃ taken : 1.8×10^{-4} mol; pH : 5.3 (with HClO₄ and NaOH); Titration temp. : ○ 70 °C, ● 90 °C

3.1.4 陰イオンの影響など 硫酸イオン、塩化物イオン、過塩素酸イオンは妨害しなかったが、リン酸イオンは鉄(III)と沈殿を生成し妨害となった。

鉄(II) が共存すれば定量可能という結果がこれまでに報告されており、本実験において使用した試薬などより鉄(II) が混入して定量可能な結果となっている可能性もありうると考え、当量点直前まで EDTA を加えた試料溶液に過酸化水素水を加えて鉄(II)を鉄(III)に酸化したうえで滴定したが、過酸化水素水を加えない場合と同様の結果であった。

本実験に用いた XO, EDTA, 酢酸などの試薬について同仁化学研など他の数社より入手し、これらの試薬をそのまま用いて本法で滴定したが同様の結果であった。更に、イオン強度 (μ) を 0.1~10 まで変化させた試料について滴定したが同様の結果であった。

本法による鉄(III)の分析結果の一部を Table 1 に示す。

3.2 条件安定度定数及び滴定可否の判定

測定した吸光度をもとに、 $(a+b)$ と $ab/(A-\epsilon_{XO}b)$ をプロットしたグラフは Fig. 3 のようになる。この直線の切片と傾斜から求めた鉄(III)と XO 試薬の 585 nm に吸収極大を持つ 1:1 錯体の条件安定度定数を Table 2 に示した。

次に、補助キレート剤なしで指示薬 XO を用いた金属イオン(M)の EDTA (Y) 直接滴定が可能かどうかの判定方法は通常、変色指数 d_1, d_2 を式 (4), (5) のように定義し、金属イオン濃度が 0.01 M 溶液の場合、 d_1, d_2 が (6) の関係を満足すれば滴定可能と判定できるとされている³⁾⁶⁾⁷⁾。

$$d_1 = \log K_{M(XO)}' + \log C_M \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$d_2 = \log K_{MY}' - \log K_{M(XO)}' \quad \dots\dots\dots (5)$$

Table 1 Chelatometric iron(III) determination using XO as an indicator

Fe(III) taken ($\times 10^{-4}$ mol)	Added as	Condition			Fe(III) found ($\times 10^{-4}$ mol)	
		pH	Temp. (°C)	CH ₃ COOH added (mol)	XO indicator	VBB indicator
2.218	FeCl ₃	2.0 (NH ₄ OH, HCl)	60	0	2.22	2.22
2.182	Fe(ClO ₄) ₃	2.0 (NH ₄ OH, HCl)	60	0	2.18	2.18
2.169	FeCl ₃	2.0 (HClO ₄)	60	0	2.17	2.17
0.910	FeCl ₃	2.7 (HCl)	60	0	0.91	0.91
2.612	FeCl ₃	3.5 (Hexamine)	70	0.85	3.61	3.61
1.821	FeCl ₃	5.3 (HClO ₄)	70	1.26	1.81	1.81
1.258	Fe(ClO ₄) ₃	5.3 (Hexamine)	80	0.68	1.26	1.26
1.758	Fe(ClO ₄) ₃	1.6 ^{a)}	90	0.78	1.76	1.76
1.758	Fe(ClO ₄) ₃	2.2 ^{b)}	90	0.78	1.76	1.76
1.758	Fe(ClO ₄) ₃	5.3 ^{c)}	90	0.78	1.76	1.76

a) 10 ml of 96 % H₂SO₄ was added; b) 10 ml of 30 % HCl was added; c) 10 ml of 60 % HClO₄ was added.

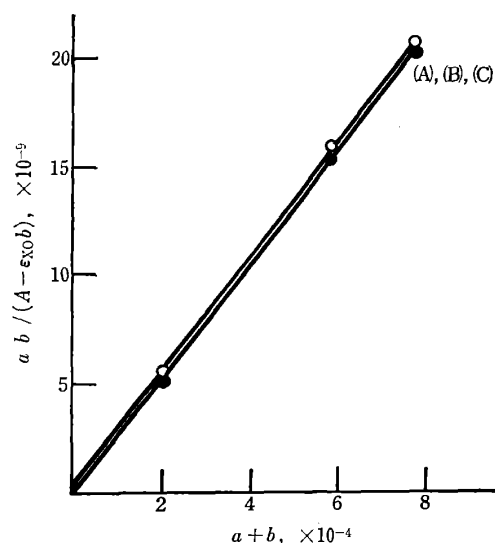


Fig. 3 Relationship between $(a+b)$ and $ab/(A-\epsilon_{XOb})$

XO taken: 1.3×10^{-5} M; $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ taken: $(1.9 \sim 7.8) \times 10^{-4}$ M; $\mu = 0.1$ (with NaClO_4); Temp.: 25°C ; pH adjustment: With HClO_4 and NaOH ; Wavelength: 585 nm; pH: ○ 1.0, ● (A) 1.5, (B) 2.0, (C) 2.5

Table 2 Conditional stability constants and values of d_1 and d_2

pH	$K_{\text{Fe}(\text{XO})'}$	$K_{\text{FeY}}^{(8)}$	d_1	d_2
1.0	$10^{6.0}$	$10^{9.0}$	4.0	3.0
1.5	$10^{6.7}$	$10^{10.5}$	4.7	3.8
2.0	$10^{6.7}$	$10^{12.0}$	4.7	5.3
2.5	$10^{6.7}$	$10^{13.2}$	4.7	6.5

$$\left. \begin{array}{l} 2.5 < d_1 < 3 \text{ のとき } d_2 \geq 4 \\ \text{又は } d_1 \geq 3 \text{ のとき } d_2 \geq 3 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

ここで, C_M は M の総濃度, $K_{M(\text{XO})'}$ 及び $K_{MY'}$ はそれぞれ M-XO 及び M-Y 錯体の条件安定度定数である。

そこで, 測定した鉄(III)-XO 錯体の条件安定度定数と文献値の鉄(III)-EDTA 錯体の条件安定度定数⁸⁾を用いて d_1 , d_2 を求めてみると, Table 2 のように (6) の関係を満足しているという結果が得られる。

4 結 言

XO を金属指示薬とする鉄(III) の EDTA 直接滴定法について検討した結果, 鉄(III) を 1×10^{-4} mol 以上

含む溶液に, XO を $1 \mu\text{mol}$ 加えた後, そのままでは pH 1.2~2.3, 又, 酢酸を加えて加水分解を防止すれば pH 1.2~5.3 において温度 ($50 \sim 90$) $^\circ\text{C}$ で, 0.01 M EDTA により滴定できることが分かった。

終わりに, 本研究を行うに当たり御助言, 御協力をいただいた大阪大学基礎工学部森本英樹助教授, 理学部中南元講師及び基礎工学部宮崎源太郎助手に感謝します。

(1973 年 11 月, 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”, p. 42, 134, 307, 310 (1979), (南江堂).
- 2) バリアミンブルー B 試薬解説資料 (同仁化学研究所).
- 3) 小友 允: 分化, **14**, 457 (1965).
- 4) H. S. Frank, R. L. Oswalt: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1321 (1959).
- 5) 小友 允: 分化, **14**, 677 (1965).
- 6) C. N. Reilley, A. Vavoulis: *Anal. Chem.*, **31**, 243 (1959).
- 7) C. N. Reilley, R. W. Schmid: *Anal. Chem.*, **31**, 889 (1959).
- 8) A. Ringbom (田中信行, 杉 晴子訳): “錯形成反応”, p. 45 (1965), (産業図書).

☆

Chelatometric titration of iron(III) with ethylenediaminetetraacetic acid and Xylenol Orange.
Masayoshi NISHIYAMA and Sanae KISHIDA (Osaka University, 1-1, Machikaneyama-cho, Toyonaka-shi, Osaka)

The chelatometric titration of iron(III) with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and Xylenol Orange (XO) was tested. The recommended procedure is as follows: The pH of a sample solution containing more than 1×10^{-4} mol of iron(III) was adjusted to 1.2~2.3 in the absence of acetic acid, or to 1.2~5.3 in the presence of acetic acid added at 1×10^4 -fold molar ratio to iron(III) for preventing hydrolysis of iron(III). After addition of about $1 \mu\text{mol}$ of XO as the indicator, the solution was titrated with 0.01 M EDTA solution at ($50 \sim 90$) $^\circ\text{C}$. At the equivalence point the very sharp color change from reddish violet to yellow was observed at pH 1.2~3, and from blueish violet to reddish brown at pH 3~5.3. No blocking phenomenon was observed.

(Received Mar. 12, 1980)

Keywords

Chelatometric titration

Ethylenediaminetetraacetic acid

Iron(III)

Xylenol Orange indicator