

EDTAによる鉛の電位差滴定

| | |
|--------------------|---|
| その他（別言語等） のタイトル | Potentiometric Titration of Lead with EDTA |
| 著者 | 太刀川 哲平 |
| 雑誌名 | 室蘭工業大学研究報告 |
| 巻 | 4 |
| 号 | 2 |
| ページ | 473-478 |
| 発行年 | 1963-06-30 |
| URL | http://hdl.handle.net/10258/3191 |

EDTA による鉛の電位差滴定*

太刀川 哲平

Potentiometric Titration of Lead with EDTA

Tetsuhei Tachikawa

Abstract

The potentiometric titration of lead with EDTA and the reverse titration were carried out by use of three bimetallic electrode couples; platinum-tungsten, platinum-molybdenum, and platinum-silver-amalgam. The titration curves were constructed and the magnitudes of change in potential at the end point were determined for the three couples.

In case of titration of lead with EDTA, the shapes of titration curve for three couples represented an S-shaped curve and the change in potential at the end point increased suddenly. The magnitudes of the change in potential at the end point at pH 4 were greater than that at pH 10.

Platinum-tungsten couple was the best of the three couples in both M/10 and M/100 solutions. However, platinum-silver-amalgam couple gave no good indication of the end point in M/100 solution.

I 緒 論

一般にキレート滴定法における電氣的終点決定法として電位差滴定法、電流滴定法、伝導度ならびに高周波滴定法などがある。そのうち、電位差滴定法については C. N. REILLEY & R. W. SCHMID¹⁾ は水銀電極が各種の金属イオン濃度の指示電極として用いられることを見出すとともに、さらに、理論的に考察している。同様に C. N. REILLEY²⁾らはアルカリ土金属、希土類、遷移ならびに重金属など29種類の金属の EDTA 滴定に使用しうることがわかった。S. SIGGIA, D. W. EICHLIN & R. C. RHEINHART³⁾ は白金-甘コウ電極、銀-甘コウ電極、水銀 on 白金-甘コウ電極を用い金属イオンによるキレート試薬 (EDTA および ATA) の電位差滴定ならびにその逆滴定を行ない、その滴定条件および使用電極系につき比較検討を加えている。L. M. BUDANOVA & O. P. PLATANOVA⁴⁾は白金-タングステンの組合わせを用いて、鉛、銅などをアンモニア溶液中において電位差法により定量可能なことを見出している。現在まで電位差法に使用できる電極系としては白金-甘コウ電極、水銀 on 白金-甘コウ電極、金アマルガム-甘コウ電極、銀アマルガム-甘コウ電極ならびに双金属極として水銀-水銀、白金-タングステンのおのおのの組合わせである。著者らはさきに、白金-タングステン、白金-ジルコニウム、

*本報を双金属電位差滴定法における電極についての第15報とする。

白金—銀, 白金—銀アマルガム, 白金—パラジウム, 白金—金, 白金—モリブデンおよび白金—ニッケルなどの組合わせを用い, 蒼鉛, 鉄(Ⅲ)のEDTA滴定を行ない, 滴定の可能性, 滴定曲線および終点における電位変化($\Delta E/\Delta V$)の大きさについて比較検討した。ひきつづき, 白金—タングステン, 白金—モリブデンおよび白金—銀アマルガムの3組合わせを用いて鉛のEDTA滴定ならびにその逆滴定を行ない, 滴定曲線, 終点における電位変化($\Delta E/\Delta V$)ならびに滴定条件を求め, 知見をえたので報告する。

II 実 験

II.1 試薬

II.1.1 EDTA溶液

0.1M EDTA 溶液は特級エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム(二水塩) 37,225gを水にとかし, 1 lとした。また, 0.01M EDTA 溶液は0.1M 溶液と同じ要領で調製した。

II.1.2 鉛試料溶液

0.1N硝酸鉛溶液は特級硝酸鉛 16.5 gを水にとかし, 500mlとした。0.01N 溶液も0.1N 溶液の場合と同じ要領で調製した。

II.1.3 緩衝溶液

酢酸—酢酸ナトリウム緩衝溶液は0.1M酢酸と0.1M酢酸ナトリウム溶液を1:1の割合でまぜて作った。pHは4.85~5.10であった。また, アンモニア—塩化アンモニウム緩衝溶液は1Mアンモニア水と1M塩化アンモニウム溶液とを1:1の割合で混合した。pHは9.75~10.35であった。

II.1.4 1Mロッシェル塩

ロッシェル塩(和光純薬) 282.23 gを水にとかし, 1 lとした。

II.2 装置

II.2.1 堀場pHメーター

II.2.2 島津K-2型精密級電位差計

II.3 電極

実験に使用した電極の寸法はつぎのとおりである。(ただし, 直径×長さ)

白金: 1×20mm, タングステン: 0.5×20mm, モリブテン: 11×17mm, 銀アマルガム: 1×10mm, なお, 銀アマルガム極はあらかじめ前処理をした銀極を単に純水銀にしたし, 蒸留水で洗ってから使用した。銀アマルガム極以外の電極は滴定ごとにエメリー研磨紙0/5~0/6でみがき, ベンゼンで洗い, ロ紙でふきとった。

II.4 電位差測定要領

酢酸—酢酸ナトリウム緩衝溶液の使用の場合は鉛試料溶液あるいは EDTA 溶液（逆滴定）5 ml を 200ml ビーカーにとり、これに緩衝溶液 45ml を加え、全量を 50ml とした。（pH 4.9 5~5.10）。

一方、アンモニア—塩化アンモニウム緩衝溶液の使用の場合は鉛あるいは EDTA 溶液 5 ml を 200ml ビーカーにとり、これに 1 M ロッシェル塩 2~10ml を加え、さらに緩衝溶液を 45ml 加えた。（pH 9.75~10.35）。

以上のように調製した試料溶液にあらかじめ処理をした電極系をいれ、電位の安定をまち、最初は 1 ml きざみに、終点近傍においては 0.02ml ごとに電位を測定した。ただし、アンモニア—塩化アンモニウム緩衝溶液により調製した試料溶液の場合、35~45°C に加温し、測定に供した。滴定中は磁気かきませ機で一定速度でかきませた。1 回の滴定所要時間は 20~30 分であった。

III 実験結果および考察

III. 1 滴定曲線

滴定は II. 4 の項で述べたように調製した試料溶液すなわち、0.1N および 0.01N 鉛溶液を 0.1M および 0.01M EDTA 溶液でそれぞれ行なった。また、逆滴定の場合も同じ要領で行なった。3 組合わせの滴定開始あるいは滴定中の電位は滴定のつど一定の値を示さず、数 mV から数十 mV 位の範囲の差があった。しかし、終点はよく一致し、また、前述の電位の違いに応じ滴定曲線の再現性があった。電位が正を示す場合、おのおのの組合わせの白金極が電位差計に対して+（プラス側）に接続され、負の場合はその極性が逆になったことを示している。

第 1 図、第 2 図および第 3 図は酢酸—酢酸ナトリウムおよびアンモニア—塩化アンモニウム両緩衝溶液において、0.1N 鉛溶液の 0.1M EDTA 溶液による滴定の際の白金—タングステン、白金—モリブデンおよび白金—銀アマルガムのおのおのの組合わせの滴定曲線である。

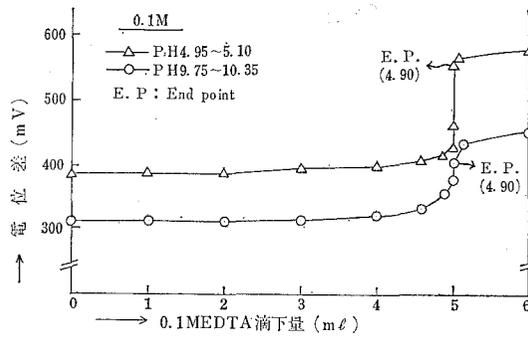


図-1 Pt—W滴定曲線

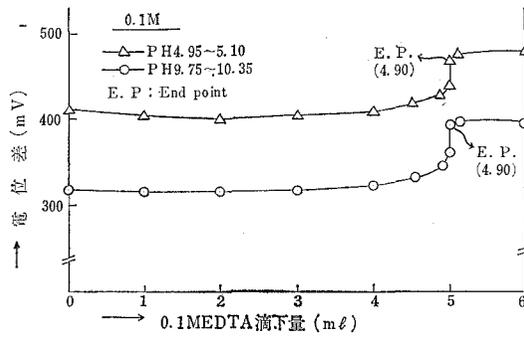


図-2 Pt—Mo滴定曲線

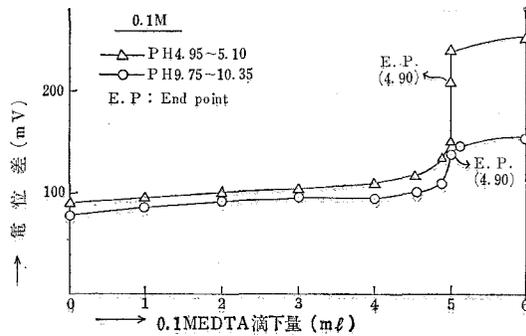


図-3 Pt—Ag—Amalgam滴定曲線

第1図、第2図および第3図の示すように、3組合わせはいずれもS字形の滴定曲線を示した。また、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液における電位とアンモニア-塩化アンモニウム緩衝溶液のそれと比較すると、3組合わせいずれも前者の方が高い電位を示した。この逆滴定および0.01N鉛溶液の0.01M EDTA溶液による両緩衝溶液における滴定ならびに逆滴定の際の3組合わせの曲線の形は電位の差はあるが、ほとんどS字形および逆S字形(逆滴定)を示した。(図は省略)

III.2 終点における電位変化の大きさ

両緩衝溶液において、鉛溶液をEDTA溶液で滴定した際、終点において、白金-タングステン、白金-モリブデンおよび白金-銀アマルガムの3組合わせはいずれも電位上昇を示した。一方、逆滴定においては急激に電位降下を示した。つぎにその大きさ($\Delta E/\Delta V$)を示すと第1表のとおりである。

第1表 終点における電位変化の大きさ ($\Delta E/\Delta V: mV, \Delta V: ml$)

| 濃度 | 緩衝溶液の種類 | 白金-タングステン | | 白金-モリブデン | | 白金-銀アマルガム | |
|-------|---------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| | | 酢酸-酢酸アンモニウム (4.95~5.10) | アンモニア-塩化アンモニウム (9.75~10.35) | 酢酸-酢酸アンモニウム (4.95~5.10) | アンモニア-塩化アンモニウム (9.75~10.35) | 酢酸-酢酸アンモニウム (4.95~5.10) | アンモニア-塩化アンモニウム (9.75~10.35) |
| 0.1M | 正滴定 | 50~80 | 20~30 | 20~30 | 20~30 | 50~80 | 20~30 |
| | 逆滴定 | 20~30 | 10~20 | 10~20 | 10~20 | 10~20 | <10 |
| 0.01M | 正滴定 | 20~30 | <10 | 10~20 | <10 | 明確ならず | 明確ならず |
| | 逆滴定 | 10~20 | <10 | <10 | <10 | 明確ならず | 明確ならず |

第1表より分るように、EDTA溶液による鉛溶液の滴定すなわち、正滴定とその逆滴定と比較すると、3組合わせにおいて前者の終点における電位変化の大きさは後者の大きさより大きかった。また、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液とアンモニア-塩化アンモニウム緩衝溶液の $\Delta E/\Delta V$ の大きさを同様比較すると、前者すなわち、酸性側の方が大きい。換言すれば、正逆両滴定を行なう場合いずれも酸性側がよいと云うことができる。

さらに、3組合わせによりえられた0.1M溶液の終点における電位変化の大きさと0.01M溶液のそれと比較すると前者の場合の方が大きい値を示した。とくに、白金-タングステンおよび白金-銀アマルガムが明瞭な電位変化を示した。しかし、0.01M溶液の場合、白金-タングステンおよび白金-モリブデンの組合わせが20~30mV程度の大きさを示したが、0.1M溶液の場合明瞭な終点を示した白金-銀アマルガムの組合わせは正逆いずれの滴定においても明確な電位変化を示さなかった。

アンモニア-塩化アンモニウム緩衝溶液の場合、水酸化鉛の沈殿の生成を防ぐため、補助キレート剤としてロッシェル塩を加え滴定を行なったところ、その添加量が増加すると、終点に

おける電位変化の大きさは小さくなる傾向を示した。従って、滴定に必要量以上に過剰に加えない方が望しい。

IV 結 言

実験結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 鉛溶液の EDTA 溶液による滴定の曲線の形は 3 組合わせいずれも S 字形を示し、終点において電位上昇を示した。一方逆滴定の場合は正滴定の場合の逆の傾向を示した。

(2) 終点における電位変化の大きさは酢酸-酢酸アンモニウム緩衝溶液の方がアンモニア-塩化アンモニウム緩衝溶液の場合より大きかった。すなわち、酸性側において滴定を行なう方がよい。また、正逆両滴定のその大きさを比較すると、正滴定の方が逆滴定より大きい。

(3) 3 組合わせのうち、白金-タングステンが一番よく、白金-銀アマルガムおよび白金-モリブデンの 2 組合わせがこれらについてよかった。ただし、白金-銀アマルガムの組合わせは 0.01M 溶液の滴定の場合、明瞭な終点における電位変化を示さなかった。

(4) 補助キレート剤のロッシェル塩の添加量は所要量以上に加えない方が望しい。すなわち、その添加量増加とともに終点における電位変化は小さくなる傾向を示した。

(5) 3 組合わせを用いた電位差法により鉛 16~160 mg/ml を定量することができる。さらに、鉛溶液で EDTA 溶液を滴定することができる。終りに本研究は文部省科学研究費の一部によって行なったものであることを付記し、深く感謝の意を表する。

(昭和37年4月 日本化学会第15年会講演)

(昭和38年4月30日受理)

文 献

- 1) REILLEY, C. N. and SCHMID, R. W.: *Anal. Chem.*, **30**, 947 (1958).
- 2) REILLY, C. N., SCHMID, R. W., and LAMSON, D. W.: *Anal. Chem.* **30**, 953 (1958).
- 3) SIGGIA, S., EICHLIN, D. W., and RHEINHART, R. C.: *Anal. Chem.*, **27**, 1745 (1955).
- 4) BUDANOVA, L. M. and PLATANOVA, O. P.: *Zavodskaya Lab.*, **21**, 1294(1955); *C. A.*, **50**, 7003(1956)