



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



カルシウム及びマグネシウムの比色分析について

| | |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小松, 藤男 メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/10258/3041 |

カルシウム及びマグネシウムの 比色分析について

小松 藤 男

On the Colorimetric Analysis of Calcium and Magnesium

Fujio Komatsu

Abstract

During the course of studies on the prevention of boiler scale deposits, it was necessary to research the interfering effect of accompanied ions on the analysis of calcium and magnesium. The analysis was based upon the alizarin and oleate methods and carried on colorimetrically and nephelo-metrically. The results were compared with those obtained by volumetric and gravimetric methods.

I 序 文

最近汽缶が高温高圧の下で操作されており、其れに伴つて生ずる缶石の除去が問題になつてゐる。其研究の必要上、缶石缶泥或は給水等に含まれる成分組成を分析するにあたり、其の主成分のカルシウム、マグネシウム分析が可なり重要視されるに到つたので、最近頃に発達してきた比色分析特に Alizarin法、Oleate法に就いて、二三の妨害イオンの影響並びにそれと容量重量分析との比較に就いて調査研究した所を報告する。

II カルシウムの分析法に就いて

(a) Alizarin法によるCaの比色分析

(1) 概 要

この方法はLaidlaw及びPayne¹により、血液中のCaの分析に利用され、その測定範囲は0.1mg~0.002mg/c.cである。試料はCa含有量が此範囲内にある様にとり、蓚酸塩として、重量分析法と同様一応Mgと分離する。蓚酸カルシウムの沈澱に1N-HCl 0.5ccを加え溶解せしめ之にアルコールアリザリン溶液を過剰に加え、Calcium-Alizarinateにして沈澱せしめ、之を稀薄アンモニア水(0.1%)で洗滌し、蓚酸の50%アルコール溶液で分解せしめ、遊離したAlizarinを95%のアルコールに溶解せしめる。この溶液はAmmonium-Alizarinate溶液の標準溶液と比色に依つて決定する。Alizarinate中のCaはAlizarinの%の質量に相当するので容易にCa分を決定しうる。

¹ P. P. Laidlaw, and W. W. Payne; Biochem. J. 16, 494-8 (1922)

(2) 実験操作

(A) 準備

Alizarin試薬—0.1gの純粋なAlizarinを95%アルコール100gに溶解する。

標準アリザリン溶液—純粋なAlizarinを95%アルコールに溶解せしめ、0.001mol溶液にする。この溶液2mlを50ccの容量フラスコに入れ、50%アルコール酢酸溶液1ccを加え、更に分析に使用の際にグーチフィルターでAlizarin抽出に用いた容量に等しいだけの95%アルコールを加え、更に、少量の水を加え、稀薄アンモニア水で微アルカリ性にし、50ccに稀釈する。

(B) 操作

Ca含有量0.2mg~0.3mgの試料を灼熱し、その灰分を1N-HCl 0.5ml 加え、遠心分離器用試験管に入れ2ccの洗滌水を加え、醋酸ソーダ飽和溶液2ccを加え、よく混和し、三時間後遠心分離器で4000R. P. Mで2分間廻転、上澄液を沈澱物が懸濁せぬ様に採り、更に0.1%の醋酸アンモン3ccを加え、沈澱物を攪拌、上澄液を取除き、沈澱物に0.5ccの1N-HClを注ぎ溶解せしめ、試験管に移し、数回洗滌した遠心分離器管の溶液を合し、8—10ccにする。之にAlizarin試薬の過剰を加え、Water-bathにて80°Cに温ため、conc-NH₄OH 溶液5滴加え、よく混和する。その際加えるAlizarin溶液はCa0.1mgに対し、1ml程度である。次に紫色に変じた此溶液を1hr温め、一昼夜静置す。Caは青黒色の微視的針状のCalcium-Alizarinateを生ずる。之をグーチフィルターで徐々に吸引濾過し、此沈澱物をdil-NH₄OH 溶液で洗滌、次に試験管におき換え、50%アルコール酢酸溶液を沈澱物に注ぎ、更にフィルターにも注ぎ、液を合併する。青黒色のCalcium-Alizarinateは直ちに分解し、遊離のAlizarinのオレンジ色を呈する。このAlizarinを95%温アルコールでフィルターを通し、洗滌し、試験管に入れ、50ccの容量フラスコに移し、その溶液をdil-NH₄OH溶液で微アルカリ性にし、50ccに稀釈する。よく混和し比色管に入れ比色する。

(3) 各種イオンの影響に就いて

妨害イオンとしては種々あるが、Mg, Feに就いて中間報告する。Mgに就いては重量分析同様、醋酸法で取り除けば、影響はないが、若しもMg共存の場合は、Mg-Alizarinateの結晶をつくる故に除く必要がある。併しまた、此性質を利用し、Ca, Mg共存のMg定量には、Ca除去後の濾液に就いてAlizarinによる比色定量が可能である。

今Mg⁺⁺共存の場合

試料—CaCl₂·2H₂O, Mg⁺⁺としてMgCl₂·6H₂Oを用う。第一表に色調及びCa%が示される。

Fe⁺⁺⁺共存の場合、Fe⁺⁺⁺としてFeCl₃·6H₂Oを用いた。

色調とCa, Feの含有量及びCaの%との関係を第二表に示す。

第 1 表 Mg⁺⁺ の 影 響

| Ca | Mg | 色 調 | Ca % |
|----------|---------|-----------|---------|
| 0.1mg | 1mg | 濃 赤 褐 色 | 比 色 不 可 |
| | 0.12mg | 濃 赤 褐 色 | " |
| | 0.002mg | 赤 青 色 | 95% |
| | 0.015mg | 赤 青 色 | 93% |
| 0.05mg | 0.1mg | 赤 青 褐 色 | 比 色 不 可 |
| | 0.05mg | 濃 赤 青 褐 色 | 80% |
| | 0.002mg | 赤 青 色 | 95% |
| 0.01mg | 0.12mg | 赤 褐 色 | 比 色 不 可 |
| | 0.015mg | 赤 青 色 | 70% |
| | 0.002mg | 赤 青 色 | 92% |
| 0.0015mg | 0.15mg | 赤 褐 色 | 比 色 不 可 |
| | 0.015mg | 赤 褐 色 | " |
| | 0.002mg | 赤 青 色 | 70% |

第 2 表 Fe⁺⁺⁺ の 影 響

| Ca | Fe | 色 調 | Ca % |
|----------|---------|-------|---------|
| 0.1mg | 0.13mg | 青 黒 色 | 比 色 不 可 |
| | 0.02mg | 青 赤 色 | 80% |
| 0.05mg | 0.13mg | 青 黒 色 | 比 色 不 可 |
| | 0.02mg | 青 赤 色 | 70% |
| 0.01mg | 0.13mg | 青 | 比 色 不 可 |
| | 0.02mg | " | " |
| | 0.001mg | 青 赤 色 | 85% |
| 0.0015mg | 0.13mg | 青 | 比 色 不 可 |
| | 0.02mg | " | " |
| | 0.001mg | 青 赤 色 | 60% |

(4) 時 間 の 影 響

時間的には殆ど影響がない事が分つた。即ち Alizarin 溶液はアルカリ性で安定で空气中に放置すれば幾分水分及び炭酸ガスを吸収する傾向はあるが、殆ど色調に変化を来たさなかつた。一般に Fe⁺⁺⁺ の影響により比色出来ぬ場合が多い事が分つた。その他の phosphate, Al, SO₄⁼等の影響に就いては今後の研究の分野である。

(b) Oleate 法による Ca の比色分析²⁾

(1) 概 要

此方法は Ca の含有量 0.005mg-0.01mg/cc にある溶液に於て、オレイン酸カリを加えて得られる灰黄色のコロイド溶液の発色度を比色する方法である。之に関して妨害イオンの影響が発

2 A. Romeo and V. Gamdardella; Chim. ind. agr. biol., 17, 471-61 (1941)
E. I. du Pont de Nemours and Co., Ind., Dyestuffs Departments, Wilmington; Del.

表されていないので、二三のイオンに就いて報告する。

(2) 実験操作

(A) 準備 試薬A………20g. ロツシエル塩, 7.5gKOH

試薬B……… 2g. オレイン酸, 0.5g-KOH/600cc アルコールに溶解, 蒸留水にて1000c.cにする。

(B) 実験操作

50cc容量フラスコに試料を約45ccに稀釈し, 他の容量フラスコに5ccのCa標準溶液 (0.05N-HNO₃ 1ml中Ca 0.02mgの溶液)を入れ, 45c.cに稀釈する。各々のフラスコに試薬A 1ml宛加え混合し, 次に試薬Bを1ml宛加え, 50mlに稀釈する。1hr後, 比色計に比濁計を附設し, 比色する。Mgも同様に発色する故, 白金皿にてHNO₃にて蒸発乾涸し, CaO・MgOの形にしてCO₂を含まぬ蒸留水にてCaOのみを溶解させる。

(C) 改良法³

(1) 概要

4gのステアリン酸とオレイン酸0.5gを425mlの95%アルコールに溶解し, 20gの(NH₄)₂CO₃を100ccの蒸留水に溶解させた溶液を加え, 此混合溶液を冷却, 425mlのアルコールを加え, 50mlの蒸留水及び20mlのNH₄OHを加え, 濾過する。此試薬はslag中のCa決定に利用さる。

(2) 実験操作

普通の方法でCaを含むslagを溶解させ, 三価の金属は水酸化物の形で沈澱せしめ, 濾液を重量分析で行える修酸法でCaを修酸塩にし, 沈澱物を白金坩堝で灼熱し得られるCaOを2~3滴HNO₃と水で溶解し, 乾涸する。その残渣を50mlの水に溶解, 一部分をとり, 10mlの水と充分の試薬(上記調整)を加え, 50mlにし, 15分間煮沸し, 30°C~40°Cに冷却し, 光電比濁法にて決定する。0.02mg-0.6mg/c.cが良い結果であると報告されている。

(C) 実験結果

著者はオレイン酸のみによる方法, (b)法に於けるPO₄³⁻, Fe²⁺の影響に就いて実験結果を報告する。標準溶液は前記同様, 試料として修酸カシウムを水に溶解, CaOにし, (数滴のHNO₃にて)水に溶解して用いた。第三表はPO₄³⁻の影響を示す。第四表はHexametaphosphateの影響を, 第五表はFe²⁺の影響を示す。第六表は時間の影響を示す。PO₄³⁻の影響としては白沈を生ずる場合があるが, Hexametaphosphateの場合はその現象が起きず前者は黒黄色を呈するに対し, 後者は輝黄色を呈する傾向を示す事が分つた。誤差の傾向は前者は(-)で, 後者は(+)の傾向があり, Feの影響も当量程度では誤差少きも, それ以上では誤差は多くなり,

³ N. M. Milostavskii. and E. G. Vavilova, Zavodskaya Lab ; 6, 28-33 (1937)

Feの共存の際は除去する必要がある。

第 3 表 PO_4^{3-} (NaH_2PO_4) の影響

| Sample Ca p. p. m | 試薬 A c. c | 試薬 B c. c | PO_4^{3-} p. p. m | 沈 澱 | 色 調 | CaError % |
|----------------------|--------------|--------------|------------------------|-------|-------|-----------|
| 7.4 | 1c, c | 1c. c | 80p. p. m | 白沈 | 稍 黒 色 | -40.0% |
| 7.4 | " | " | 8 | なし | 灰 黄 色 | + 4.0% |
| 7.4 | " | " | 64 | 白沈 | 稍 黒 色 | -30.0% |
| 7.4 | " | " | 40 | " | " | -10.0% |
| 7.4 | " | " | 20 | なし | 灰 黄 色 | + 2.0% |
| 7.4 | " | " | 10 | " | " | - 1.0% |
| 7.4 | " | " | 35 | 白沈(僅) | 稍 黒 色 | - 2.5% |

第 4 表 Hexametaphosphate の影響

| Ca p. p. m Sample | 試薬 A | 試薬 B | Hexa —metaphosphate p. p. m | 色 調 | CaError % |
|----------------------|-------|-------|-----------------------------------|-----|-----------|
| 7.6 p. p. m | 1c. c | 1c. c | 3.97 p. p. m | 灰黄色 | + 0.9% |
| 7.6 | " | " | 7.76 | " | - 1.1% |
| 7.6 | " | " | 19.85 | " | + 0.6% |
| 7.6 | " | " | 39.70 | 輝黄色 | + 2.0% |
| 7.6 | " | " | 198.50 | " | + 3.5% |
| 7.6 | " | " | 397.00 | " | + 10.5% |

第 5 表 Fe^{++} の影響 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

| Ca p. p. m Sample | 試薬 A | 試薬 B | Fe ++ p. p. m | 色 調 | Error % |
|----------------------|-------|-------|------------------|-----|----------|
| 7.5 p. p. m | 1c. c | 1c. c | 2.8 p. p. m | 灰黄色 | + 10.0% |
| 7.5 | " | " | 28.0 " | " | + 25.0% |
| 7.5 | " | " | 140.2 " | " | + 100.0% |
| 7.5 | " | " | 840.0 " | " | + 200.0% |
| 7.5 | " | " | 0.5 " | " | + 2.0% |

第 6 表 時 間 の 影 響

| 時 間 | 10分間後 | 30分間後 | 1 時 間 後 | 5 時 間 後 | 5 0 時 間 後 |
|---------|-------|-------|---------|---------|-----------|
| Error % | -50% | -20% | 0 | 0 | - 5 % |

(D) 比色分析と容量重量分析との比較

重量法では蓚酸法により、蓚酸アンモンの飽和溶液を微酸性試料溶液に加え蓚酸カルシウムの沈澱を作り、液をアンモニアで中和後、稀蓚酸アンモニア溶液で洗滌、白金坩堝にて灼熱し、800°C以上に於いては、CaO、500°C~600°CではCaCO₃、200°C~300°CではCaC₂O₄として秤量するが、CaC₂O₄は低温で時間的に容易であるが、完全脱水が行はれず、4~5%の誤差が屢々出来る。CaCO₃の場合は炭素の焼き切れるのに相当時間を要し、またCaOは手取り早く灼熱し得るも吸湿性が強く、CO₂の影響ある点が欠点である。此に対し、Alizarine 法は100°C以上に加

熱する場合がなく、即ち炉を要しない点が利点であるが、Ca-Alizarinateの生長時間が長い点が欠点である。併し微量分析特に1mg以下のCa含有量の場合に適用するのが良好と思われる。オレイン酸法はAlizarin法同様妨害イオンの影響もあり、一度蓚酸法を適用後、黄色に依る比色法(比濁法)は特に精度のよい光電比濁法を用いれば、Alizarin法又は他の重量法より容易であると思う。更に此方法は一層改善されつゝあるので、これを採用したい。次に容量分析であるが、既知量の蓚酸アンモンをSampleに加え、その過剰を過マンガン酸溶液で滴定を行うか、又は蓚酸カルシウムを一旦濾別、硫酸に溶解し、蓚酸を酸化滴定する方法も重量分析に比較し、簡便ではあるが、測定の熟練を要し、酸化滴定の終点が明瞭ならざる欠点がある。以上はCaに関し、二三の比色分析に関し述べたのであるが、重量分析、容量分析同様妨害イオンは必ず除去後、比色に供するのが望ましい。

III Mgの分析法に就いて

Mgの分析はCaと同様硬度に関係し、その分析法も種々あるが、簡便と思われるオレイン酸に依る比色法⁴に就いて報告する。

(1) 実験概要

この方法はCaと同様、オレイン酸カリで黄色で比色する。それに関する試薬は下記の通りである。

(A) 試薬…………… 100gのNH₄Clと9gのNH₃とを水に溶解し、1lにする。

(B) 試薬…………… 2gオレイン酸/600ml
0.5g KOH / alcohol + 400cc水

(2) 実験操作

MgO 0.1mg~0.008mgを含む溶液に2mlのA試薬と1mlのB試薬とを加えて、その混合物を50mlに稀釈し、二時間後にMg既知の標準溶液の色調と比色する。Caは妨害作用を有するので蓚酸法で除去する必要がある。

次にphosphateの影響に就いて報告する。特に最近、清浄剤として用いられているHexametaphosphateの影響を第七表に示す。即ち標準液及びSampleとも0.01813mg/c.cで、経過時間4hr、温度20°Cの条件の下で行つた。此実験はhexametaphosphateがその儘の状態ではなく、二三の簡単な形のPhosphateになる場合である。

Mgの0.1mg~0.008mg内の各濃度に就いて行わなかつたが、一般にHexametaphosphateに依る妨害作用は殆ど起きない様に思われる。SO₄⁼、Fe⁺⁺、Al⁺⁺⁺、その他のイオンに就ては研究中故一部を報告するに止める。その他、Magneson(o-p-Dihydroxyazo-p-nitro-benzene)により、Mgを決定する田中、芦沢両氏の方法もあり、0.2mg Mg/L迄測定出来る。此方法

4 A. Gregovie and T. Sola ; Bull. soc. chim. Belg., 32, 131 (1923)
M. M. Raines and A. I. Krupkin, Zavodskaya. La., 8, 399-404 (1939)

第 7 表 Hexametaphosphateの影響

| Sample | A Reagent | B Reagent | Hexameta-phosphate | Error % |
|---------------|-----------|-----------|--------------------|---------|
| 18.13 p. p. m | 2 c. c | 1 c. c | 99.0 p. p. m | + 2 % |
| " | " | " | 49.5 | + 1.3% |
| " | " | " | 13.4 | 0 % |
| " | " | " | 999.0 | + 2.0% |
| " | " | " | 3960.0 | + 2.1% |
| " | " | " | 3000.0 | + 2.0% |
| " | " | " | 4950.0 | + 2.2% |

ではFe⁺⁺はMgの半分以上の場合に誤差を生じ、1.2mgMg/Lの定量には、20mgSiO₂/L迄、Mn⁺⁺の影響では1mgMn/L共存で、2mgMg/Lの定量が可能である。Caの影響は殆どないと言う良法である。これに就いての妨害作用は十分に研究されていない。

(3) 重量分析、容量分析との比較

重量分析としてMgの精確な測定法は、塩酸で Sample を微酸性にし、之に醋酸アンモンと過剰の磷酸一水素ナトリウムを加え、煮沸し、アルカリ性となるまでNH₃を加え、冷却後更にNH₃を加え一夜静置し、グーチ坩堝で濾過、NH₃水で洗滌乾燥、Mg₂P₂O₇として、灼熱秤量する方法で、操作に長時間を要し、複雑な方法であり、灼熱温度も600°C以上であるので、短時間に信頼し得る分析としては難点がある。又オキシ法もあるが、灼熱温度に制限があるので、難点である。容量分析としては、上記重量分析の操作中、磷酸アンモンマグネシウムとして沈澱させ、遊りのNH₃を除く為、アルコールで洗滌し、Methylorangeで2MgNH₄-PO₄+4HCl = 2MgCl₂+2NH₄H₂PO₄の反応で、酸の標準溶液で滴定する方法も時間を要しないので、重量分析よりも、相当便利であるが、滴定に熟練を必要とする。また上記の重量分析で、磷酸アンモンマグネシウムの沈澱を作り、硝酸に溶解し、モリブデン酸アンモンを加え、黄色を発せしめ、磷酸を定量するMgの間接定量法もあるが、SiO₂の妨害作用に依り誤差が大となる傾向がある。それに就いては研究の余地があり、未だ余り採用されていない。

IV 結 び

以上Ca, Mgの二三の比色分析に就て報告したが、缶石、缶泥、給水等その他に対する比色分析の応用には是非とも妨害イオンの影響が重要で、今後その研究を続行する積りである。本研究は富士製鉄株式会社室蘭製鉄所の依頼によつて開始されたもので、同所前所長香春常務、平田工務部長、大沼動力課長、加藤忠氏及び菊地望君等の多大の御援助を受けた。また本研究の費用も同社の負担によるものであり、今回発表を許可せられたことに対しても、上記の方々と共に同社の御好意に厚く感謝の意を表する次第である。最後に御指導戴いた佐藤久次教授に深く感謝の意を表する。

(昭和29年6月19日受付)