

日本化学会編

実験化学講座

15

分析化学

54.15
141
=15

4708

日本化学会編

実験化学講座

15

分析化学(上)

8/C642/11



丸善株式会社

序

戦後、化学のあらゆる分野はめざましい進展を示したが、分析化学もその変遷の最も著しい分野の一つであろう。特に飛躍的發展をした機器分析法については、その理論や装置を理解するためにも、われわれはたえず努力を払っていないと取残されてしまうというのが今日の実情である。

新しい分析機器を使いこなすには、光学、電気学などの物理的な知識も高度に要求され、その操作は従来の化学的分析法から次第に物理的分析法に移行しつつあるとみることができよう。本書では多くの新しい分析法のうちから、光電光度法、炎光光度法、ポーラログラフ法、電気滴定法、電解分析法などの機器による分析法および新しい分析用有機試薬としてのキレート化合物の応用など、今後も広く用いられるようなものをとりあげた。新しい分析法としては他にも、クロマトグラフィー、赤外線吸収スペクトル分析、ラマンスペクトル分析、質量分析、放射化学分析などいろいろあるが、これらに関連したものは本講座の他の巻で記載されている。ただし分析化学編は機器による分析を主体とした上巻（本書）と元素の分析法を主体とした下巻の二冊とすることとした。

執筆者はそれぞれ専門の分析技術に豊かな経験をもつ斯界の第一線の学者であるから、記述もていねいでわかりやすく、したがって本書は機器分析の実験指導書としては最良のものと思う。

なお本書の編纂にあたって熱心に協力して下さった武藤義一氏、ならびになみなみならぬお骨折を願った丸善出版部の方々に厚く御礼申し上げる。

昭和 32 年 9 月

岡 宗 次 郎

01923

15. 分 析 化 学 (上)

執筆担当者

池 田 重 良	東北大学金属材料研究所
上 野 景 平	岡仁薬化学研究所 所長, 工学博士
岡 好 良	東北大学選鉱製錬研究所 教授, 理学博士
後 藤 秀 弘	東北大学金属材料研究所 教授, 理学博士
品 川 睦 明	広島大学理学部 教授, 理学博士
田 中 信 行	東北大学理学部 教授, 理学博士
玉 虫 伶 太	東北大学理学部 助教授, 理学博士
松 尾 博	広島大学理学部化学教室
丸 山 正 生	三共株式会社高峰研究所, 工学博士
武者 宗一郎	大阪府立大学工学部 教授, 理学博士
武 藤 義 一	東京大学生産技術研究所 助教授

(五十音順)

装 幀 原 弘

目 次

1. キレート滴定法と溶媒抽出法	1
1・1 キレート化合物の基礎的事項	1
1・2 キレート滴定法	9
1・3 金属イオンの溶媒抽出	31
2. 光電光度法Ⅰ(総論および無機化合物)	51
2・1 総 論	51
2・2 無機分析	68
3. 光電光度法Ⅱ(有機化合物)	151
3・1 緒 言	151
3・2 分光光度法において使用する術語、記号および吸収の法則	152
3・3 測定装置および実験法	155
3・4 定性分析	170
3・5 定量分析	174
4. 蛍光光度法	199
4・1 緒 言	199
4・2 装 置	201
4・3 光 源	229
4・4 蛍光分析における諸干渉現象	237

4・5	炎光光度定量法	244
4・6	主要元素各論	250
4・7	炎光光度法の応用	258
5.	ポーラログラフ法Ⅰ(総論および無機化合物)	267
5・1	装置と器具の管理	267
5・2	操作法と関連事項	286
5・3	定性分析の基礎	291
5・4	定量分析の基礎	303
5・5	試料の前処理法	311
5・6	定性、定量分析法	321
6.	ポーラログラフ法Ⅱ(有機化合物)	329
6・1	緒言	329
6・2	概論	330
6・3	各論	340
6・4	電解液の調製	360
6・5	定性分析法	375
6・6	定量分析法	377
6・7	電極反応に関与する電子数の算定	398
6・8	拡張した領域	403
7.	電気滴定法	409
7・1	電位差滴定	410
7・2	電流滴定	430
7・3	伝導率滴定	447
7・4	高周波滴定	459

8. 電解分析法	469
8・1 緒 論	469
8・2 従来の電解法	478
8・3 水銀陰極電解法	484
8・4 定電位電解法	488
8・5 クーロメトリー	498

キレート滴定法 と溶媒抽出法

上野景平

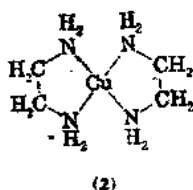
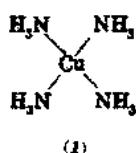
1.1 キレート化合物の基礎的事項

1.1.1 序 論

キレート化合物の分析化学における応用は非常に広範囲であって、たとえばジメチルグリ
オキシムによる Ni^{2+} の呈色反応や沈殿反応、あるいはチタンエローによる Mg^{2+} の比
色定量、ジチゾン-クロロホルムによる重金属の抽出、さらには EDTA 試薬によるキレ
ート滴定など、かぞえあげれば限りなく、有機試薬を用いる分析化学のすべての操作にキ
レート化合物の関係していない場合はないといってもよい。このように広範囲にわたるキ
レート化合物の分析化学への応用について、その全部をこのかぎられた紙面にのべること
は不可能であり、またある分野では本巻中の他章にもものべられているので、本章では主と
して下記の項目について述べることにする。

1. 水溶性キレート化合物の化学
2. キレート滴定法
3. 金属イオンの溶媒抽出

まずはじめに二、三の用語の定義をしておこう。いま Cu^{2+} の水溶液にアンモニア水
を加えると銅アンモニア錯塩の濃青色を呈する。この錯塩は(1)で示すような構造をと



っているものと考えられる。もしアンモニア水の代りにエチレンジアミンを加えると、やはりアンモニアの場合と同様な色を呈して、(2) で示すような錯塩を生成する。この場合エチレンジアミンの二つのアミノ基は、アンモニアと同様に銅イオンに配位結合しているわけである。この配位結合は N の遊離電子対を金属イオンに与えてできる結合で、一般に電子を与える側を電子給体 (electron donor)、電子を受けとる側を電子受体 (electron acceptor) と呼ぶ。電子給体は N のほかに O、S、P などの元素から構成されていることが知られており、こ

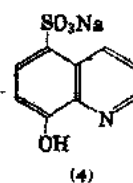
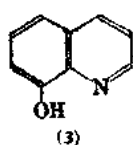
のように金属と配位結合をする能力をもった電子給体を含む基を配位基と呼び、配位基をもった分子を配位子 (ligand) と呼ぶ。アンモニアのように 1 個の分子内に 1 個の配位基をもった配位子を一価配位子 (monodentate ligand)、エチレンジアミンのように 2 個の配位基をもったものを二価配位子 (bidentate ligand)、一般に 2 個以上の配位基をもったものを多価配位子 (polydentate ligand) と呼ぶ。多価配位子が金属イオンと配位結合するときは、中心金属が配位子によってつつみ込まれるようになり、一価配位子による配位化合物と区別して金属キレート化合物 (metal chelate compound) と呼び、このような多価配位子をキレート試薬 (chelating agent) と呼ぶ。これに対し一価配位子による配位化合物を金属錯塩 (metal complex) と呼びキレート化合物と区別することがある。

次に金属イオンについていえば、金属イオンが配位基から受けとる電子の数は、その金属イオンの電子配列状態によって一定しており、結合しうる配位基の数は、一般に 2~8 個である。したがって配位子と金属イオンとの組合わせによって数多くの配位化合物ができるわけで、それらの関係を表示すれば表 1・1 のようになる。

再びはじめの例にもどって、(1) は銅のアンモニア錯塩であり、(2) は銅のエチレンジアミンキレート化合物と呼ばれるわけである。そして両者の安定度をくらべるとき、(1) より (2) の方がはるかに安定で、一般に配位基の性質が同じであれば配位子の配位基の数の多いほどキレート化合物が安定であることが知られている。金属イオンはこのような配位化合物を生成することによって金属イオンとしての特性を失い、ある場合には特有の色を呈し、またある場合には沈殿を生成する。キレート化合物が水溶性であるか不溶性であるかは、主として配位子たるキレート試薬の性質によるもので、たとえば、オキシシン (3) の錯塩は不溶性であるが、オキシシンにスルホン酸を導入した (4) の場合は水溶性に

表 1・1 配位化合物の分類

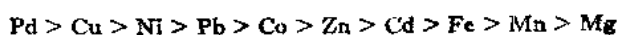
		一般式	
		配位数 4	配位数 6
金属配位化合物 (広義の錯塩)	金属錯塩 (金属と一座配位子からできたもの)		
	二座配位子		
	三座配位子		
	四座配位子		



なる。

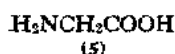
キレート化合物が不溶性の沈殿となる場合はその溶解度がひくければひくいほど平衡は生成系側に移るのでキレート化合物の安定度はあまり問題にならないが、可溶性の場合はキレート生成反応の平衡はキレート化合物の安定度によって左右されるゆえ、キレート化合物の安定度が重要な意味をもってくることになる。

さてキレート化合物の安定度は金属イオンの種類およびキレート試薬の種類によって異なるもので、金属イオンの種類についていえば、一般にキレート化合物の安定度はキレート試薬の種類に関せず、

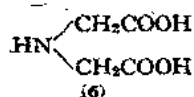


の順序になることが知られている。一方キレート試薬については、キレート生成能の弱いキレート試薬は上記金属イオン系列の上位の金属イオンのみと安定なキレート化合物を生成するのに対し、キレート生成能の強いキレート試薬では上位の金属イオンはもちろん、右端の金属イオンとも安定なキレート化合物を生成する。たとえば次のようなグリシンおよびグリシンより誘導されたアミノ酸のキレート生成能を比較すると、

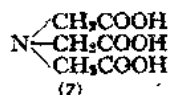
グリシン < イミノ二酢酸 < ニトリロ三酢酸 < エチレンジアミン四酢酸



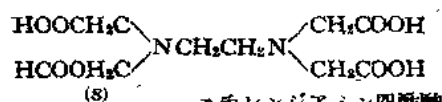
グリシン



イミノ二酢酸



ニトリロ三酢酸



エチレンジアミン四酢酸

の順に強くなり、キレート生成能のもっとも強いエチレンジアミン四酢酸では前記金属イオンはもちろん、通常キレート化合物を生成しないと考えられていたアルカリ土類金属とも安定なキレート化合物を生成し、分析化学においても非常に重要な地位を占めている。

このような水溶性キレート化合物を生成するキレート試薬は水溶液中にて金属イオンと結合し、しかも沈殿などを生成することなく遊離金属イオンとしての特有の性質を奪い去るわけで、この反応が定量的にすすむ場合は金属イオンを容量分析的に定量することが可能になり、あるいは溶液中の遊離金属イオンの濃度を調節することもでき、分析化学において水溶性キレート化合物の果たす役割は非常に大きいものがある。

一方、不溶性キレート化合物はいわゆる金属イオンの沈殿試薬としてキレート試薬が用いられる場合であり、このようなキレート化合物は多くの場合有機溶媒に可溶であって、水溶液中の金属イオンを有機層に移すことが可能になる。有機試薬と有機溶媒の組合わせによる金属イオンの抽出法はこの原理にもとづいたものにほかならない。

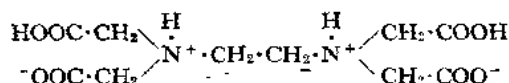
また、N, S, P などを含む無機陰イオンは多くの重金属に配位結合して安定な錯陰イオンまたは錯陽イオンを生成する。これらの錯イオンは多くの場合水溶性で、水溶性キレート化合物と同様、金属イオンを隠べいする目的に用いられ、その錯イオンの安定度が非常に高い場合は、キレート滴定におけるキレート試薬と同じ用途に用いることもできる。

キレート試薬は、金属イオンに対して親和力をもつのとまったく同じようにまた水素イオンに対しても親和力をもつ。すなわちキレート試薬は酸としての性質ももっており、金属キレート化合物の生成は金属イオンと水素イオンとがキレート試薬に結合する競争と考えることができる。したがって金属キレート化合物の生成は、1) キレート試薬と水素イオンとの親和力すなわち、キレート試薬の酸解離定数、および 2) キレート試薬と金属イオンとの親和力すなわちキレート化合物の安定度定数、の二つの要素によって左右される。この二つの要素は水溶性キレート化合物を応用する場合、つねに考慮しなければならないことである。

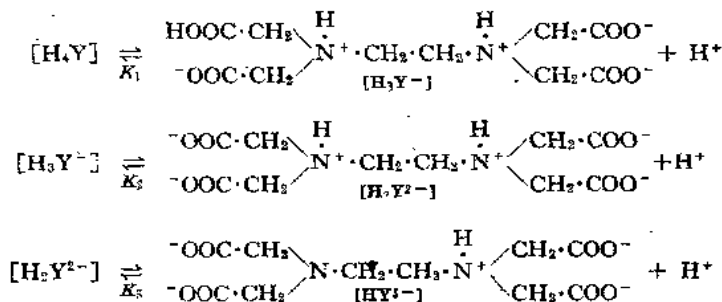
The graph shows a sigmoidal curve on a coordinate system where the vertical axis is labeled 'pH' (縦軸) and ranges from 5 to 11. The horizontal axis represents an unlabeled property. The curve begins at a low value for pH 5, rises steeply between pH 6 and 8, and then plateaus at a high value for pH 10 and above.

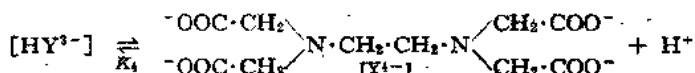
イオン強度 $\mu = 0.1$, 20°C
EDTA 濃度 0.001 M
 a : EDTA 1 mol に対して加えられた KOH の mol 数

図 1・1
EDTA の KOH による滴定曲線



このものを H_2Y であらわせば、次のように解離するものと考えられる。





これら各解離段階に応じて次の式で与えられる酸解離平衡定数が存在する。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{Y}^-]}{[\text{H}_3\text{Y}]} \quad (1.1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]} \quad (1.2)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} \quad (1.3)$$

$$K_4 = \frac{[\text{H}^+][\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]} \quad (1.4)$$

したがって理論的には滴定曲線には四つの変曲点があられなければならないが、実際には図 1.1 に示された通りで、滴定曲線から直ちに求められる K の値は $\alpha = 2.5$ における K_3 のみであって、 K_1 , K_2 および K_4 は多少面倒な計算を必要とする*。このようにしてえられた解離定数は一定イオン強度で求められたもので、活動濃度をもってあらわした真の熱力学的解離定数はいくつかの異なったイオン強度で測定された測定値からイオン強度 0 の値を補外して求めねばならぬが、多くのキレート試薬について測定された解離定数、キレート生成定数は一定イオン強度（多くの場合 $\mu = 0.1$ ）についてえられた値で、このような定数を比較するには同じイオン強度における測定値を比較しなければならない。EDTA ならびにニトリロ三酢酸 (NTA) およびシクロヘキサンジアミン四酢酸 (CyDTA) について測定された解離定数をまとめて示せば表 1.2 のようになる。

表 1.2 EDTA, NTA および CyDTA の解離定数
(20°C, イオン強度 $\mu = 0.1$)

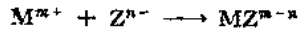
	$pK_1^\dagger$	pK_2	pK_3	pK_4
EDTA	2.0	2.67	6.16	10.26
NTA	1.9	2.49	9.73	—
CyDTA	2.4	3.52	6.12	11.70

$$\dagger \quad pK = \log \frac{1}{K}$$

* 計算の実例はたとえば上野豊平, “キレート滴定法” (1956) または Martell, A.E., Calvin, M., “Chemistry of the Metal Chelate Compounds” (1951) を参照されたい。

1・1・3 キレート生成定数

さて、これらのキレート試薬が金属イオンと結合してキレート化合物を生成する場合、つぎの平衡式が成立する。



ここに M^{m+} は m 価の金属イオン、 Z^{n-} はキレート試薬をあらわし、簡単にするため金属イオンとキレート試薬とが 1:1 で結合しているとする。そうすると生成したキレート化合物の安定度は、

$$K_{MZ} = \frac{[MZ^{m-n}]}{[M^{m+}][Z^{n-}]} \quad (1.3)$$

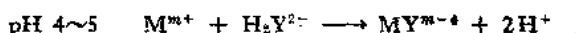
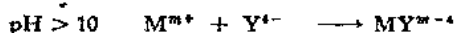
なる平衡定数であらわすことができ、この値をキレート生成定数 (formation constant) または安定度定数 (stability constant) と呼び、キレート化合物を論ずる場合、重要な数値である。このキレート生成定数は、各種の物理化学的方法で測定することができるが、解離定数の測定の場合と同様に、一定イオン強度のもとに測定される。キレート生成定数はキレート試薬、および金属イオンの種類によって一定した値であるが、測定法の詳細は、本講座“11. 錯塩化学”にゆずる。主なキレート試薬について測定された各種金属イオンに対するキレート生成定数は表 1・3 のようになる。

しかしながら、これらの生成定数は平衡式から明らかなように最終解離段階のキレート試薬イオンが関与しており、たとえば EDTA の場合では Y^{4-} と金属イオンとの反応で、EDTA のこのイオン種は pH 10.2 以上でないとは存在しないから、これ以下の pH 領域

表 1・3 EDTA, NTA, CyDTA のキレート生成定数

	log K				log K		
	EDTA	NTA	CyDTA		EDTA	NTA	CyDTA
Ca	10.70	6.41	12.1	Cu(II)	18.80	12.96	21.3
Mg	8.69	5.41	10.3	Hg(II)	21.80	—	—
Ba	7.76	4.82	8.0	Pb(II)	18.04	11.39	19.7
Sr	8.63	4.98	—	V(II)	12.7	—	—
Mn(II)	13.79	7.44	16.8	Al	16.13	—	17.6
Fe(II)	14.33	8.84	—	Fe(III)	25.1	15.87	—
Cd	16.46	9.83	19.2	Ga	20.3	—	—
Zn	16.50	10.67	18.7	In	24.9	—	—
Co(II)	16.31	10.38	18.9	Th	23.2	—	—
Ni(II)	18.62	11.53	—	Ag	7.3	5.4	—

におけるキレート生成定数は (1・5) 式で与えられるものとは異なってくる。すなわち各 pH 値における平衡は次のような平衡式で代表される。



したがって一般にある pH 値における H_nZ と M^{m+} とのキレート生成反応は、

$$K_H = \frac{[\text{MZ}]}{[\text{M}][\text{Zn}']} \quad (1 \cdot 6)$$

であらわすことができる。ここに $[\text{Zn}']$ はこの pH 値において金属イオンに結合していない各解離段階のキレート試薬イオンの総濃度で次式であらわすことができる。

$$[\text{Zn}'] = [\text{Z}^{n-}] + [\text{HZ}^{1-n}] + [\text{H}_2\text{Z}^{2-n}] + \dots + [\text{H}_i\text{Z}^{i-n}] + \dots + [\text{H}_n\text{Z}] \quad (1 \cdot 7)$$

$$= [\text{Z}^{n-}] \{ 1 + [\text{H}]K_{\text{HZ}} + [\text{H}]^2 \cdot K_{\text{H}_2\text{Z}} \cdot K_{\text{H}_3\text{Z}} + \dots + [\text{H}]^i \cdot K_{\text{H}_i\text{Z}} \cdot K_{\text{H}_{i+1}\text{Z}} \dots \dots$$

$$K_{\text{H}_i\text{Z}} + \dots + [\text{H}]^n \cdot K_{\text{H}_n\text{Z}} \cdot K_{\text{H}_{n+1}\text{Z}} \dots \dots K_{\text{H}_n\text{Z}} \} \quad (1 \cdot 8)$$

$$\alpha_H = 1 + [\text{H}]K_{\text{HZ}} + [\text{H}]^2 \cdot K_{\text{H}_2\text{Z}} \cdot K_{\text{H}_3\text{Z}} + \dots + [\text{H}]^n \cdot K_{\text{H}_n\text{Z}} \cdot K_{\text{H}_{n+1}\text{Z}} \dots \dots K_{\text{H}_n\text{Z}} \quad (1 \cdot 9)$$

とおけば、(1・8) 式は、

$$[\text{Zn}'] = \alpha_H [\text{Z}^{n-}] \quad (1 \cdot 10)$$

と簡単にかきかえることができる。そうすると (1・6) 式は、

$$K_H = \frac{[\text{MZ}]}{[\text{M}][\text{Z}]\alpha_H} = \frac{K_{\text{MZ}}}{\alpha_H} \quad (1 \cdot 11)$$

となり、ある pH 値におけるキレート生成定数 K_H と (1・5) 式で与えられたキレート生成定数とを関係づけることができる。(1・5) 式で与えられた K_{MZ} を真のキレート生成定数と称するのに対し、(1・11) 式で与えられる K_H をみかけのキレート生成定数と称する。

(1・9) 式および (1・11) 式から明らかなように、pH が低くなると α_H が大きくなりみかけのキレート生成定数は次第に小さくなる。このことは pH がひくくなるとともに、キレート試薬に対する金属イオンと水素イオンの結合の競争が、水素イオンの濃度が増加するため、金属イオンにとって不利になってくることから定性的に予想されるところである。ある pH 以下では金属キレート化合物は事実上完全に解離してしまい、換言

すれば、キレート試薬のキレート生成能力がなくなってしまう。この限界 pH 値はキレート試薬および金属イオンの種類によって定まり、その金属のキレート生成定数およびそのキレート試薬の α_H の値から知ることができる。NTA, EDTA および CyDTA について (1・9) 式にしたがって算出した α_H の値は表 1・4 のようになる。

逆に pH が高くなると α_H は 1 に近くなりみかけのキレート生成定数 K_H は真のキレート生成定数 K_{MZ} に近くなる。しかしながら多価金属イオンは pH が高くなると水酸化物または水酸化イオンを生成するものが多いため、これら水酸化物の安定度がキレート試薬のキレート生成定数 K_{MZ} よりも高くなると再びキレート化合物の解離がおこる。したがって一般に安定なキレート化合物が生成するのは、ある pH 領域内に限られていることがわかる。

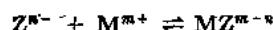
表 1・4 α_H の pH による影響

pH	log α_H			pH	log α_H		
	EDTA	NTA	CyDTA		EDTA	NTA	CyDTA
3	10.60	7.16	12.53	8	2.27	1.74	3.71
4	8.44	5.74	9.95	9	1.28	0.80	2.70
5	6.45	4.73	7.87	10	0.45	0.16	1.71
6	4.65	3.73	6.06	11	0.07	0.02	0.78
7	3.32	2.73	4.75	12	0.01	0.00	0.18

1・2 キレート滴定法*

1・2・1 滴定の原理

キレート試薬 Z と金属イオン M とがつぎの反応にしたがって MZ なるキレート化合物を生成する場合、



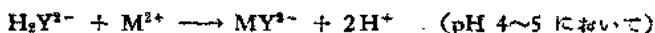
このキレート化合物の安定度が充分高く、またその組成 MZ^{m-n} が一定しておれば（換言すれば Z と M の結合の割合が一定であれば）M に反応した Z の量から M の量を知ることができる。すなわち、M を含む濃度未知の試料液に、濃度既知の Z の標準溶液を滴下してゆくと、適当な方法で遊離金属イオンの消失した点すなわち当量点を知ること

* 本節についての詳細な解説は次巻を参照されたい。上野景平, “キレート滴定法” (1956); Schwarzenbach, G., “Die komplexometrische Titration” (1955).

ができれば、その点まで滴下したキレート試薬の標準溶液の量によって、試料中の M の量を算出することができる。

上記キレート生成反応が容量分析に応用できるためには、みかけのキレート生成定数は少なくとも 10^8 以上であり、また、Z と M の結合比は 1:1 であることがのぞましいが*、このような条件にかなったものがエチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ニトリロ三酢酸 (NTA) およびシクロヘキサンジアミン四酢酸 (CyDTA) である。それらのキレート生成定数は表 1・3 に示すようにほとんど 10^8 以上であり、ことに、EDTA, CyDTA では従来錯塩の概念からは錯塩を生成しないと考えられていたアルカリ土類金属とも安定なキレート化合物を生成するため、キレート滴定の応用範囲も非常にひろく、2~3 価の金属イオンはほとんど全部滴定できるようになった。

さて、すでにのべたように各金属イオンについて、これらキレート試薬と安定なキレート化合物を生成するために最適な pH 領域があり、これら金属イオンの滴定もこの pH 領域でおこなう必要がある。一方このようなキレート試薬が金属と反応する場合にはたとえ

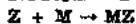


のようにキレート試薬のプロトンが金属イオンと置換するため、反応の進行にともなって H^+ が放出される。すなわち滴定の途中に pH が低くなるため、目的の金属とのキレート生成反応が順調にすすまなくなる。したがって滴定途中溶液の pH を一定に保つため、適当な緩衝液を加えておかねばならない。

次に滴定の当量点においては、遊離金属イオンが急減するのにともない、溶液の物理的、化学的性質が変化するから、次のような方法によって当量点を知ることができる。

a. 金属指示薬による方法 もっとも広く用いられている方法である。金属指示薬とは遊離金属イオンの濃度変化にともなって変色する色素で、ちょうど pH 指示薬が水素イオン濃度変化にともなって変色するのと全く同様である。いま金属イオンとキレート試薬のキレート生成反応を Lewis の概念にしたがって酸と塩基の中和と考えれば、キレート滴定における金属指示薬は中和滴定における pH 指示薬と全く同様の役割を果してい

* もしたとえば Z と M の結合比が 2:1 である場合にはキレート化合物は、



と 2 段に進むため、当量点における M の濃度変化がゆるやかになり、したがって滴定終点が不明瞭になる傾向がある。くわしくは上野景子, “キレート滴定法”, p. 22 (1956) 参照。