

新しい試薬によるカルシウムの直接比色定量法 及び直接滴定法

声 澤 峻

緒言： 従来行われている微量のカルシウムの比色法は、いずれもカルシウムを沈澱として分離後、間接に之を比色する法であり、一方又滴定法は修酸カルシウムの沈澱を過マンガン酸カリで滴定する法、又はアルカリメトリックであつて、直接カルシウムを滴定するものではない。筆者はオルト-カルボキシ-ベンゾール-アゾ-ベータ-ナフトール-3,6-ジ-スルホン酸がカルシウムのみと反応する事を見出し、直接比色法並びに、之を指示薬として用いる直接滴定法を試み、よい結果を得たのでここに報告する。

1. 従来の比色法概要：

従来の比色法としてはアリザリン、プルプリン、キナリザリン、等のアンスラキノン系色素がカルシウムと結合する事を利用し、修酸カルシウムとして沈澱させた後、之を色素化合物に變へて比色する方法、磷酸鹽として分離後、磷酸基を各種の反応を利用して比色する方法、高級脂肪酸による比濁法、又はピクロン酸鹽として分離後、臭素で呈色させ、比色する方法等があるが、いずれもカルシウムを一度沈澱として分離し、過剰の試薬を除去する煩雑な方法である。

2. カルシウムの呈色試薬：

筆者は直接カルシウムと呈色する試薬を探究し、構造簡単な且つ純粹に得られるアンスラニル酸とベータ-ナフトール-3,6-ジ-スルホン酸鹽 (R 鹽) の結合したアゾ色素 (アゾカル A) がカルシウムのみと反応する事を見出

した。又餘り有効ではないが、デフェニル又はデ-トリル-ヂス-アゾ-ビス-ベータ-ナフトール-3,6-ジ-スルホン酸鹽も使用される。

3. 合成法：

アンスラニル酸及び R 鹽の合成法は省略する。R 鹽も濃硫酸とベータ-ナフトールより容易につくられる。アンスラニル酸 0.12 g をアルカリに溶解後、鹽酸で酸性とし、水道で冷却しつつ亞硝酸ソーダ 0.08 g の濃溶液を注射し、しかる後 R 鹽のアルカリ溶液に加へる。生成した赤色液を約 10 cc に濃縮し放置すると、絹絲狀結晶を容易に生ずる故、再結晶し、試薬としてはその飽和水溶液を微アルカリ性として使用する。

4. 検出限量と限界濃度：

白色点滴皿にて苛性ソーダ性で 0.23 ガンマー、アンモニウム性で 2 ガンマー、限界濃度は前者は 1:125000、後者は 1:17500 である。

5. 妨害イオン：

妨害イオンとしてはウラン、鉄、ニッケル、コバルト、水銀、銀等の如きアルカリで着色沈澱を生ずる元素、多量のアンモニウム鹽とマグネシウム、クエン酸、酒石酸、修酸等がある。又妨害しない元素はバリウム、アルミニウム、亜鉛、弗素、醋酸、珪酸、少量のマグネシウムである。ストロンチウムは多量なら妨害する。

6. 比色定量法：

カルシウムを 0.05 mg 以上含まない試料液

をとり、アンモニアで鉄を除去し、苛性ソーダを加へて濃縮し、アンモニア臭が無くなつたら僅かに鹽酸を酸性として比色管にとる。鉄が微量の際は除去しなくてもよい。試薬溶液 0.1 cc 又は 1 cc を正確に試料及び標準比色管に加へ、6 規定苛性ソーダを 1 cc 加へ。アルカリ性にして比色する。5 cc 中カルシウム 5 ガンマー迄は 0.5 ガンマーの差で、10 ガンマー迄は 1 ガンマー、30 ガンマー迄は 2 ガンマー、500 ガンマー迄は 20~50 ガンマーの差で定量しうる。本法に對する共存物質の影響を検すると次の様である。イ) マグネシウムの影響。10 ガンマー以下のカルシウムになると修酸カルシウムの沈澱が認められなくなるのでマグネシウムを水酸化物として分離する法を試みたが、カルシウム 2, 5, 10 ガンマー、マグネシウム 1 mg を含む溶液では、カルシウムは全部マグネシウムの沈澱に吸着される。修酸カルシウムとしての分離は不可能なのでマグネシウム共存で比色を試みるに、5 cc 中 10 ガンマーの測定に於ては 2 mg 共存では除去する必要はなく、標準液にもマグネシウムを加へて濁濁させるとよい結果が得られる。例へば海水の際はこの法によると正確である。ロ) 鉄の影響。1 l 中數 mg の時は影響しない。苛性ソーダで水酸化鉄をつくる時はカルシウムはマグネシウムの場合と全く同様に吸着されるので、アンモニアで除去する必要がある。それには苛性ソーダで沈澱を生ずる迄中和後、再び鹽酸に溶解し少量のアンモニアで水酸化鉄を除去する。ハ) アルミニウム及び亜鉛の影響。10 mg 共存しても苛性ソーダを過剰に加へれば妨害しない。ニ) バリウム及びストロンチウムの影響。硫酸鹽として除去しておくがよい。色素と反應しない。

ホ) マンガンの影響。5 mg を 1 l 中に含む際は少し影響するが、2 mg は全く影響しない。ヘ) アンモニウム鹽の影響。5 cc 中カルシウム 10 ガンマーの定量に鹽化アンモニウム 50 mg は妨害しないが 0.1 g になると妨害する。一般の分析では殆どアンモニウム鹽が存在するので除去する必要がある。これがあると常に低い値を與へる。ト) 珪酸鹽の影響。5 cc 中 10 mg でカルシウム 10 ガンマーの定量には全く妨害しない。チ) 炭酸鹽の影響。5 cc 中 10 mg 共存でも影響しない。リ) 弗素の影響。多くのレーキと異り妨害しない。

7. 應用例:

河川水にて 1 l に 5~50 mg のカルシウムを含む時、試水 10 cc 又は 5 cc 用い比色した値と 500 cc 用いて修酸カルシウムとして分離し、過マンガン酸カリ滴定によつたものとは一桁目では一致した。海水 0.01 cc 用いて 1 l 中 0.4 g、常法にて 200 cc 用いた時は 0.38 g で一致した。三朝温泉の 1 例では 10 cc 用い 18 mg、常法で 500 cc 用い 17.8 mg で一致を示した。此の試水は珪酸 50 mg、重炭酸イオン 190 mg を含有した。血液 0.1 cc 用いて實驗するに鉄の除去、アンモニウム鹽の影響等、操作複雑となり正確な値を求めるには従來法より劣つている。比色法で 100 cc 中 5 mg、常法で 4.8 mg を示した。岩石を常法により分解處理してカルシウムとマグネシウムの部分を取り、それについて比色法と常法による修酸カルシウム滴定及び炭酸カルシウムのアルカリメトリーを比較するによく一致した。アルカリメトリー後の酸溶液で比色が行はれる。

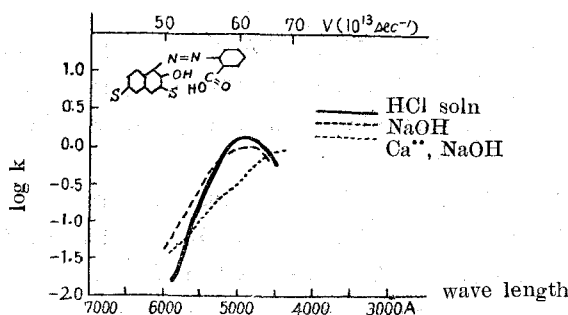
8. 直接滴定法及びその検討:

カルシウムを 5 乃至 100 mg 含む酸性液をエレンマイヤーコルペンにとり、指示薬とし

飽和色素液 1 cc 又は 0.5 cc 加へ、メチルオレンジの酸アルカリ滴定の際の色と同程度とする。溶液は赤色を呈す。これにメチルアルコール又はエチルアルコールを溶液 40 cc に對して 10 cc 以上加へ、6 N 苛性ソーダを 0.5 cc 又は 1 cc 加へる。アンモニア不含でカルシウムが存在すれば黄色になる。ピュレットから 0.1 N 修酸鹽標準液を普通の様に攪拌しつつ滴下する。終點近く 0.5 cc 近くなると橙色を帯びてくる。それから 15 秒に 1 滴位の

割合で加えて行き、明らかに紅色になつた所を終點とする。修酸過剰によつて紅色になるが、不足なら 1 分間放置しても紅色にならないので不足は避けられる。アルコールの不足は修酸カルシウムの生成を遅くするので誤差の原因となる。鉄は 5 mg 共存しても妨害しないがそれ以上は終點を不明にする。石灰岩にては鉄除去の必要はなかつた。不注意な滴定によつても誤差は ±5% 程度である。實驗例を示すと次の如くである。

Extinction coef.



溶液は 40 cc 使用した。0.1 N 修酸鹽 1 cc は 2.0 mg のカルシウムに相當する。カルシウム 5 mg に對し滴定に要した修酸の cc 数は 2.49, 2.50, 2.50, 10 mg で 5.0, 5.1; 20 mg で 10.0, 10.1, 鉄 2 mg とカルシウム 10 mg で 5.0, 5.1 を示し充分一致している。

9. 呈色機構について:

カルシウムと色素とから複雑な多核錯鹽のレーキを作ると思われる。カルシウムが典型的分子内錯鹽を形成するとは考へられないし又この呈色反應は赤色から黄色への淺色的な變化であり、遷移元素のこの系列のヒドロキシル基、アゾ基、カルボキシル基による錯鹽

は深色的である。この色素のスルフォン基を欠いたものはカルシウムと反應しない。又カルボキシル基、水酸基も他の基で置換しては反應しない。特にスルフォン基は必要である。色素の酸性液は赤色で 4900 Å に吸収を示し、アルカリ溶液は赤色で 5000 Å に吸収を示し、カルシウムとの反應物は黄色で 4300 Å に吸収を示す。

結言: アゾカル A によるカルシウムの直接比色定量法を考案し、之が天然水に適用される事を實證した。又アゾカル A を指示薬として多量のカルシウムを直接修酸で滴定する方法をも考案した。

Direct colorimetric and volumetric determination of calcium
with new reagent.

By

Takashi Ashizawa.

The author found that azocal-A reacts only with calcium, and devised a direct colorimetric, and a direct titration method for calcium determination using azocal-A as an indicator, and obtained a satisfactory result.

Accuracy : detectable amount in NaOH.....0.28 γ , of Ca ; detectable amount in NH_4OH2 γ , of Ca. Sensibility.....1 : 125,000 & 1 : 17,500 respectively.

Interfering substances : Fe, U, Ni, Co, Hg, Ag, citrate, tartarate, oxalate, large amount of NH_4 salts, Sr, Mg. Not interfering subst. : Ba, F, acetate and silicate.

Reagents : Saturated soln. of azocal-A in weak NaOH soln.. Spot test procedure : Place a drop of the acid or neutral test soln. upon white spot plate, add 1 drop of azocal-A soln., and mix them. If a yellow color appears, calcium is present.

Colorimetric method : Transfer water sample containing not more than 0.05 mg of calcium, and not more than 5 mg of Fe, Mn, Mg, etc. to a 20 cc colorimetric tube, add 0.5—1 cc of azocal-A soln. and 0.5 cc of 6N-NaOH soln.. Allow it to stand for 10 minutes. Then compare the resulted yellow color with standard Ca soln. prepared similarly and simultaneously.

Volumetric method : Amount determinable : 0.1 g of calcium. Transfer 40 cc of sample containing 5—100 mg to a 100 cc Erlenmeyer's flask, add 0.5 cc of 6N-HCl, add azocal-A to the amount of pink color as caused by methyl orange in acid soln.. Make alkaline with 1 cc of 6N-NaOH. Add 10 cc alcohol to every 40 cc of the sample solution. Then its color turns to yellow. Titrate with 0.1 N oxalate soln.. 1.0 cc of 0.1 N oxalate soln. is equivalent to 2.0 mg of Ca.

Absorption band of the acid soln. at 4900 \AA , alkaline soln. at 5000 \AA , Ca-compound at 4300 \AA .

The azocal-A is o-carboxy-benzol-azo-2-naphthol 3,6-disulfonic acid prepared from anthranilic acid and R-salt.