

## 分析化学

### イオン選択性電極を用いた電位差滴定

近年、イオン電極についての活発な研究は、二、三の成書<sup>1-4)</sup>にまとめられており、種々のイオンに感応する電極が試作、市販されている。イオン電極は、取扱いが簡単であり高価な機器を必要としない、連続測定が可能であるなどの利点から、さまざまな分野で活用され、電気分析の分野を拡張している。しかし、一般に、イオン電極を使用し、検量線を用いて目的イオン濃度を測定する場合、1価のイオンで4%、2価のイオンで8%前後の誤差は避けられない。これは、イオン電極の電位の再現性と、使用する電位差計の精度によるが、市販の電位差計では1mV またはそれ以上の精度の製品が多いようである。

イオン電極による濃度測定法を次に示す。

(a) 検量線法 目的イオンを含む溶液を用いて検量線を作成し、試料溶液の電位から、その濃度を求める方法である。イオン電極の電位は、溶液の温度、イオン強度、共存イオン、pHなどで大きく変化するため、試料溶液と同一の共存成分の溶液によって検量線を作成する必要がある。

(b) 標準添加法 検量線の不要な簡便法で、試料溶液に濃度既知の目的イオン溶液を加え、その電位変化から濃度を算出する方法で、イオン強度、共存イオンの影響などは検量線法と比較して少ない。

(c) ゼロ電位差法 2本の同一特性の指示電極を、試料溶液と対照溶液とに浸し、両液を塩橋などを用いて短絡して、試料または対照溶液の濃度を变化させ、電池の起電力がゼロとなったところで、両溶液の濃度が等しくなる。

(d) 電位差滴定法 イオン電極に感応するイオンの、滴定の終点における濃度変化に伴う急激な電位変化から終点を決定する方法で、滴定剤、被滴定剤またはその両方のイオンに応答する電極が、指示電極として有効であ

る。この方法では、イオン電極の電位は、滴定剤または被滴定剤の濃度を示しているが、定量されるイオンの濃度は、標準溶液の濃度を尺度として決定されるため、イオン電極の電位の再現性、検量線の直線性や電位差計の精度などは、定量値の正確さに大きな影響を及ぼさない。このように電位差滴定法では、適当な滴定剤の選択により、定量の精度を著しく向上させることが可能となる。以下、種々のイオン電極を用いた電位差滴定法について記す。

(1) ハロゲン化物イオン電極 塩化物、臭化物およびヨウ化物イオン電極を指示電極として用いた硝酸銀による沈殿電位差滴定は、飲料水、ポイラー水、工場廃水および土壌中のハロゲン化物イオンの定量<sup>5)</sup>にしばしば適用されている。またフッ化物イオン電極を用いて、フッ化物イオンをランタン(III)標準液で滴定した報告<sup>6)</sup>もある。

(2) 銀・硫化銀イオン電極 硫化物イオンおよび銀イオンに感応するイオン電極が市販されており、メッキ浴中の銀や、パルプ廃水中の硫化物イオンの測定に使用される。この電極を使用した硫化物イオンの硝酸銀による滴定では、1V以上の電位飛躍が観測される。また感度はやや劣るが、ハロゲン化物イオンを硝酸銀で滴定する際の指示電極としても使用可能である。

(3) シアン化物、チオシアン酸イオン電極 数種のシアン化物イオン電極が市販されているが、ヨウ化物イオン電極を用いてシアン化物イオン濃度を測定することが可能である。チオシアン酸イオン電極は、固体膜型電極が市販されているが、液膜型電極の報告も多い。著者らが試作した、液膜型チオシアン酸イオン電極<sup>6)</sup>を指示電極とした、水銀(II)標準液によるチオシアン酸イオンの電位差滴定を図1に示す。この電極は、イオン交換液として、メチレンブルーとチオシアン酸イオンとのイオン対のニトロベンゼン抽出液を用いている。内部参照電極は銀・塩化銀電極、内部参照溶液は0.1Mチオシアン酸アンモニウム溶液である。イオン電極の外筒はガラス管の先端にサインペンの芯を封入した簡単な構造<sup>6,7)</sup>で、銀・塩化銀電極とともに手軽に作成できる。さて図1に示した滴定曲線は、一般的なS字曲線を示さないが、これは $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 、 $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$ などのイオンが、作製

1) G. A. Moody, J. D. R. Thomas 著, 宗森信, 日色和夫訳, 「イオン選択性電極」, 共立出版 (1977). 2) K. Cammann, "Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden," Springer-Verlag (1973): 2nd Ed. (1977). 3) J. Kolyta, "Ion-selective electrodes," Cambridge University Press (1974). 4) P. L. Bailey, "Analysis with ion-selective electrodes," Heyden (1976). 5) J. J. Lingane, *Anal. Chem.*, **39**, 881 (1967). 6) 片岡正光, 神原富民, *電化*, **43**, 654 (1975). 7) M. Kataoka, T. Kambara, *J. Electroanal. Chem.*, **73**, 279 (1976).

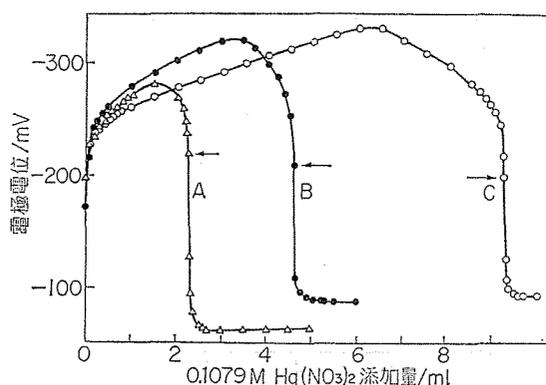


図1 チオシアン酸アンモニウムの水銀(II)による電位差滴定

99.2 mM  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液採取量: (A)5, (B)10, (C)15 ml  
指示電極: 液膜型チオシアン酸イオン電極  
矢印は, 添加した  $\text{Fe}^{3+}$  指示薬の変色点を示す。

した液膜型電極に, より敏感に感応するためであり, 滴定分率の2/3にピークを持つ滴定曲線の形からも理解できよう。

(4) カルシウム, 銅, カドミウムおよび鉛イオン電極 これらの市販イオン電極を用いた電位差滴定の報告は多く, そのほとんどはEDTAを用いたキレート滴定である。従来の金属指示薬を使用した目視滴定法と比較して, 滴定可能なpH範囲が広い, 金属指示薬を必要としない, 終点の判別における個人差が少ない, 着色試料もそのまま滴定可能であるなどの長所がある。

(5) 金属指示薬イオン電極 著者らによって, エリオクロムブラックT<sup>8)</sup>, ピロカテコールバイオレット<sup>9)</sup>, クロマズロールS<sup>10)</sup>などの金属指示薬イオンに感応する液膜型イオン電極が試作され, EDTAをキレート剤とした種々の金属イオンの電位差滴定に応用された。緩衝溶液によりpHを調節された被滴定溶液に少量添加された金属指示薬イオンは, 終点においてEDTAによって金属イオンから遊離される。作製した電極は, 遊離の金属指示薬イオンに感応し, 電位飛躍が観測される。これらの電極により, カルシウム, 銅, コバルト, 鉄, 鉛, 亜鉛などが滴定された。

(6) 界面活性剤イオン電極 種々の界面活性剤に感応するイオン電極が報告されているが, その検量線は必ずしもNernst式に従わず, 一般に電位も不安定であるため, (a)~(c)までの方法は, 界面活性剤の定量にはあまり適さない。これらの電極は, 陰および陽イオン性

界面活性剤に感応するものが多く, これらのイオン間で滴定を行うと, 大きな電位変化が観測される<sup>11,12)</sup>。

(7) テトラフェニルホウ酸イオン電極<sup>13)</sup> テトラフェニルホウ酸ナトリウム( $\text{NaTPB}$ )は, カリウムの沈殿試薬として広く利用されているが, この試薬に感応するイオン電極を作製することにより, K, Rb, Cs, Tl, Agなどの1価の金属イオンや, 第四級オニウム塩を含むアミン類など,  $\text{TPB}^-$ と沈殿する100種類を越すイオンの滴定が可能である。試薬によっては溶解度積が大きいため, 逆滴定の操作を必要とする。塩化テトラフェニルアルソニウムと $\text{TPB}^-$ および硝酸銀による電位差滴定を図2に示す。滴定の終点における電位飛躍は,  $\text{pTPB}^-$ イオン電極による方法が, 銀電極による方法の3倍以上であり, より明確な終点を与える。これは作製した電極が,  $\text{TPB}^-$ と第四級オニウム塩の両方に感応するため, 銀滴定法では不可能な希薄溶液の滴定も可能である。

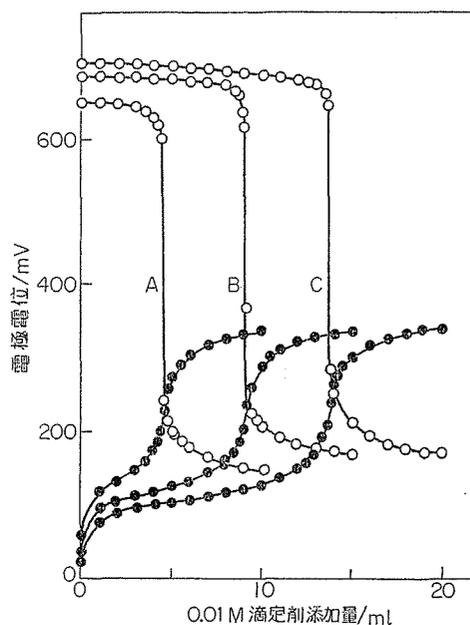


図2 塩化テトラフェニルアルソニウムのテトラフェニルホウ酸および硝酸銀による電位差滴定

9.19 mM 塩化テトラフェニルアルソニウム溶液  
採取量: (A)5, (B)10, (C)15 ml

指示電極: —○— テトラフェニルホウ酸イオン電極  
—●— 銀電極

(神原 富民: KAMBARA Tomihito  
北海道大学理学部)  
(片岡 正光: KATAOKA Masamitsu  
北海道大学理学部)

8) A. R. Rajput, M. Kataoka, T. Kambara, *J. Electroanal. Chem.*, **66**, 67 (1975). 9) 片岡正光, 塚本美津子, 神原富民, *電化*, **45**, 100 (1977). 10) M. Kataoka, M. Shin, T. Kambara, *Talanta*, **24**, 261 (1977). 11) 片岡正光, 神原富民, *分化*, **23**, 1081 (1974). 12) N. Ciocan, D. F. Anghel, *Anal. Lett.*, **9**, 705 (1976). 13) M. Kataoka, M. Kudoh, T. Kambara, 26th IUPAC Congress, Tokyo, 8A612 (1977); *電化*, 投稿中。