

液膜型 NN 金属指示薬イオン選択性電極の作製とキレート滴定への応用

片岡正光, 岸上 真, 神原富民*[Ⓔ]

(1979 年 11 月 19 日受理)

1 緒 言

カルシウムイオンのキレート滴定における金属指示薬として広く利用されている NN 金属指示薬 {2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸} は四塩基酸で、スルホン基の水素は、かなり強酸性の溶液でも解離している。この試薬 (H_3NN^- と略記) の酸解離指数¹⁾は、 $pK_3=9.26$ 及び $pK_4=13.67$ と報告されているが、 pK_2 に関する報告はない。しかし、金属指示薬溶液の pH を変化させると pH が 2.5 から 3.0 の間で薄紫色から濃い紫色へと明りょうに変化する。この事実より、 pK_2 は 2.5 から 3.0 の間に存在することが予想される。著者らは、数種の金属指示薬イオン選択性電極の試作と応用について報告^{2)~4)}してきたが、今回、ゼフィラミン (塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム, $Zeph^+Cl^-$ と略記)、又は塩化ベンジルセチルジメチルアンモニウム ($BCMA^+Cl^-$ と略記) と NN 金属指示薬イオンとの 1 対 1 のイオン対のニトロベンゼン (NB) 抽出液をイオン交換膜とした、

* 北海道大学理学部化学科 : 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

液膜型 NN 金属指示薬イオン選択性電極を作製し、その特性と H_2edta^{2-} を滴定剤とするカルシウム(II) の電位差滴定への応用について検討した。

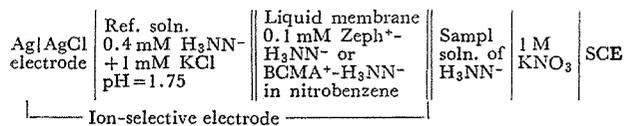
2 試薬及び装置

2.1 試 薬

NN 金属指示薬溶液は、同仁化学研究所製のドータイト NN 純末を脱イオン水に溶解して調製した。その純度は試薬とカルシウムイオンが 1 対 1 の安定なキレートを形成することを利用して、モル比法により求めたところ、約 82.5% であった。又、 $Zeph^+Cl^-$ 及び $BCMA^+Cl^-$ 溶液は、硝酸銀を用い、電位差滴定法により標準した。

2.2 装 置

電位差はタケダ理研 エレクトロメーター、TR-8651 型に、堀場 2535-05 T ダブルジャンクション型飽和カロメル電極と、既報⁵⁾⁶⁾の外筒を用いて作製したイオン電極を接続して測定した。イオン電極を含む電池の構成図を以下に示す。



試料溶液の pH を 1.8 に保つと、電池の起電力は次の Nikolsky-Eisenman 式⁷⁾により示される。

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{H_3NN^-} + \sum K_{H_3NN^-,j} a_j^{1/z_j}) \quad (1)$$

式中、 E_0 は定数、 $a_{H_3NN^-}$ 、 a_j はそれぞれ、 H_3NN^- 及び共存イオンの活量、 $K_{H_3NN^-,j}$ は選択係数、 z_j は共存イオンの電荷の絶対値である。

3 実 験

3.1 イオン交換液の調製

イオン交換液の調製手順を以下に示す。容量が 100 ml の分液漏斗に 1 mM NN 金属指示薬溶液 10 ml と 1 mM $Zeph^+$ 又は $BCMA^+$ 溶液 10 ml, Britton-Robinson 緩衝液 (pH 1.8) 3 ml, 脱イオン水 17 ml を加えた後、ニトロベンゼン 10 ml を加える。この溶液を 10 分間振り混ぜた後約 1 時間静置し、ニトロベンゼン層を分取する。この溶液に無水硫酸ナトリウムを少量加えて脱水し、ニトロベンゼンで 10 倍に希釈してイオン交換液とした。

4 結果及び考察

4.1 イオン対濃度の検討

イオン交換液中のイオン対濃度を変化させ、その最適

濃度について検討した。ゼフィラミンを対イオンとし、イオン対濃度を 0.1 mM としたイオン交換膜を用いた電極の検量線は、Fig. 1 に示すように、 H_3NN^- イオン濃度 10^{-3} M から $10^{-6.5}$ M の範囲で Nernst の傾斜を示し、電極の応答速度、電位の安定性及び再現性が良好であった。又、 BCMA^+ - H_3NN^- イオン対濃度を 0.1 mM とした電極は、目的イオン濃度が 10^{-3} M から 10^{-7} M の範囲で検量線は直線となり、 Zeph^+ を対イオンとした電極よりやや感度が高かった。イオン対の組成を連続変化法により検討したところ、NN 金属指示薬が BCMA^+ より過剰になると水層に残存することから、1 対 1 のイオン対を形成してニトロベンゼン層に抽出されていることが分かった。

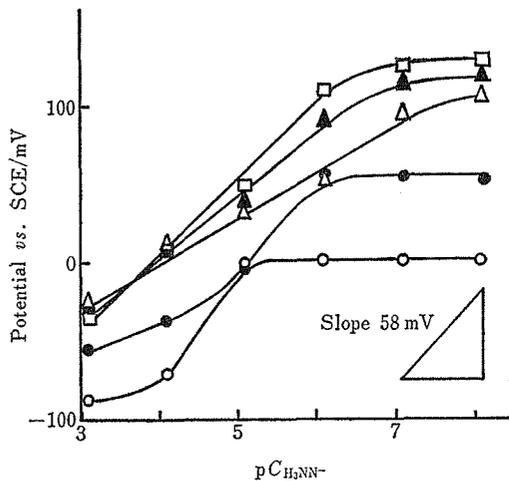


Fig. 1 Selection of Zeph^+ - H_3NN^- ion-pair concentration

Ion-pair concentration: \circ — 5 mM, \bullet — 1 mM, \triangle — 0.5 mM, \blacktriangle — 0.1 mM, \square — 0.05 mM; pH of the sample solution: 1.8; Temp.: 21.5°C; Internal reference electrode: Ag|AgCl; Internal reference solution: 0.4 mM H_3NN^- in 1 mM KCl (pH 1.75)

銀、銀-塩化銀、白金及び白金黒付き白金電極の内部参照電極としての特性について比較検討したところ、銀-塩化銀及び白金黒付き白金電極を内部電極としたイオン電極が安定で再現性の良い電位を示すので、前者を内部電極として採用した。又、内部参照溶液は、1 mM の塩化カリウムを含む pH を 1.75 に保った 0.4 mM NN 金属指示薬溶液とした。

4.2 起電力の pH 依存性

塩化ナトリウムでイオン強度を 0.1 M とした 0.1 mM H_3NN^- を含む試料溶液に、同濃度の目的イオンを

含む 0.1 M 塩酸又は 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を調整し、電位の pH 依存性について検討した結果を Fig. 2 に示す。ゼフィラミンを対イオンとした電極は、pH 範囲が 4.5 から 13.0 で電位は一定値を示したが、 BCMA^+ を対イオンとした電極では、その範囲は 4.5 から 11 であった。NN 指示薬を用いたカルシウム(II)の $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ によるキレート滴定は、pH を 12 から 13 に保つ必要があるので Zeph^+ を対イオンとした電極が適当である。作製した電極は pH が 1 から 10 の範囲にある試料溶液の測定では、1 週間程度の使用が可能であった。しかし、キレート滴定の指示電極として用いる場合には、被滴定溶液の pH が 12 以上となるため、数回の滴定に使用した後はもはや正常な電位を示さず、作り替えを必要とした。

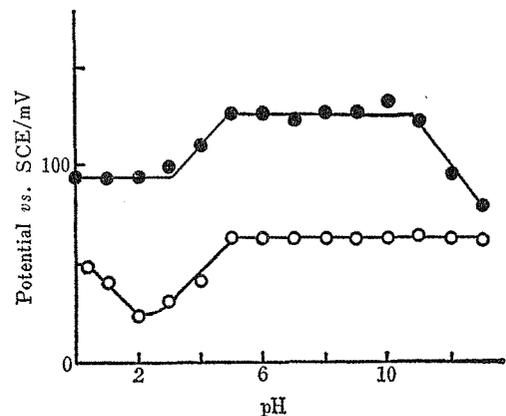


Fig. 2 Electrode response as a function of pH

Counter ion: \bullet — BCMA^+ , \circ — Zeph^+ ; Ion-pair concentration: 0.1 mM; Ionic strength: 0.1 M with NaCl; Temp.: 20.5°C

4.3 妨害イオンの検討

試料溶液中に共存する陰イオンの妨害の程度は式 (1) 中の $K_{\text{H}_3\text{NN}^-,j}$ によって示される。選択係数は Rechnitz⁸⁾ の混合溶液法により算出した。又イオンの活量は、Kielland⁹⁾ の表を用いて求めた。Table 1 に示すよう

Table 1 Selectivity coefficient for H_3NN^- ion-selective electrode using H_3NN^- - Zeph^+ ion-pair as an ion exchanger

Anion	$-\log K_{\text{H}_3\text{NN}^-,j}$	Anion	$-\log K_{\text{H}_3\text{NN}^-,j}$
BrO_3^-	2.52	IO_4^-	0.44
ClO_3^-	2.85	ClO_4^-	-0.13
NO_3^-	2.69	SO_4^{2-}	2.70
CH_3CO_2^-	3.02	H_2PO_4^-	2.82
Cl^-	3.25	OH^-	3.30
Br^-	3.85	BO_2^-	2.21
I^-	0.89		

に、過塩素酸、過ヨウ素酸及びヨウ化物イオンが妨害するが、塩化物、硫酸、硝酸及び酢酸イオンなどは妨害の程度がかなり小さく、これらのイオンの共存の下で電位差滴定が可能である。

4.4 キレート滴定への応用

作製した電極を指示電極とし、カルシウム(II)の H_2edta^{2-} 標準溶液による滴定を行った。カルシウムイオンを含む試料溶液に水酸化カリウムを加えて pH を 12 から 12.5 にした後、0.1 mM NN 金属指示薬溶液を 1 ml と水を加えて全量を 50 ml とする。この溶液に電極を浸し H_2edta^{2-} 溶液で滴定すると、終点では EDTA が NN 指示薬より安定なカルシウム錯体を形成するため、NN 指示薬イオンは遊離する。この pH 領域では金属指示薬は HNN^{3-} の形で溶液中に存在し、 H_3NN^- の形のイオン種はほとんどないと考えられる。しかし、作製した電極は HNN^{3-} にも十分な応答を示し、Fig. 3 に示すような良好な滴定曲線が観測された。本法と目視法により約 0.1 M の塩化カルシウム溶液をそれぞれ 5 回滴定し、F 及び t 検定を行ったところ、有意水準 95% で両法に差がなかった。著者らは、エリオクロムブラック T に感応する液膜型イオン選択性電極の試作と、カルシウム(II)、マグネシウム(II)、亜鉛(II)などの金属イオンのキレート滴定への応用について報告²⁾したが、目視法と同様に、カルシウム(II)とマグネ

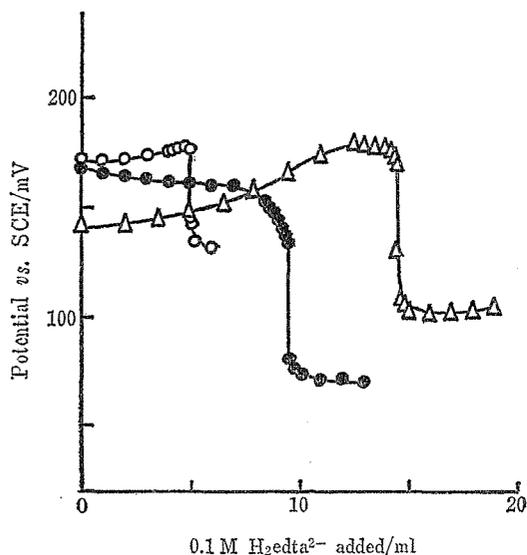


Fig. 3 Chelatometric titration curves of 0.1 M calcium(II) with 0.1000 M H_2edta^{2-} using NN ion-selective electrode

Ca(II) taken: \circ — 5 ml, \bullet — 10 ml, \triangle — 15 ml; Concentration of NN indicator: 2 μ M; pH: 12.5 with KOH

シウム(II)を含む溶液中のカルシウム(II)の滴定は困難であった。しかし、NN 金属指示薬は pH が 12 以上でもカルシウム(II)と安定な錯体を形成し、しかもマグネシウム(II)は水酸化物となり EDTA とは反応しないため、本法では、マグネシウム(II)を等量含む試料溶液中のカルシウム(II)の定量が可能であった。又、一般にイオン電極を用いたキレート滴定は、着色試料中の目的イオンの定量には特に有用である。

(1978 年 10 月、本会第 27 年会において一部発表)

文 献

- 1) A. Itoh, K. Ueno: *Analyst* (London), **95**, 583 (1970).
- 2) A. R. Rajput, M. Kataoka, T. Kambara: *J. Electroanal. Chem.*, **66**, 67 (1975).
- 3) 片岡正光, 塚本美津子, 神原富民: *電化*, **45**, 100 (1977).
- 4) M. Kataoka, M. Shin, T. Kambara: *Talanta*, **24**, 261 (1977).
- 5) M. Kataoka, T. Kambara: *J. Electroanal. Chem.*, **73**, 279 (1976).
- 6) 片岡正光, 神原富民: *電化*, **43**, 654 (1975).
- 7) G. Eisenman: "Glass Electrode for Hydrogen and Other Cations", p. 63 (1967), (Dekker, New York).
- 8) K. Srinivasan, G. A. Rechnitz: *Anal. Chem.*, **41**, 1203 (1969).
- 9) J. Kielland: *J. Phys. Chem.*, **59**, 1675 (1937).

☆

Construction of a liquid membrane type NN metallochromic indicator ion-selective electrode and its application to chelatometric titration. Masamitsu KATAOKA, Makoto KISHIGAMI and Tomihito KAMBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Kita 10, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

A liquid membrane type NN metallochromic indicator ion-selective electrode is constructed and its application to chelatometric titration of calcium(II) is described. The familiar NN indicator {2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulpho-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid, Patton and Reeder's dye} is widely used as a metallochromic indicator for the chelatometric titration of calcium(II). With zephiramine (benzyltrimethyltetradecylammonium chloride, abbreviated as Zeph⁺Cl⁻) or benzylcetyltrimethylammonium chloride (abbreviated as BCMA⁺Cl⁻), the NN indicator ion forms an ion-pair in aqueous phase, which is easily extracted into nitrobenzene (NB) phase. The extracts show the property of H_3NN^- ion-sensitive membrane. The calibration curve of the electrode composed of Zeph⁺- H_3NN^- membrane shows the Nernstian response for H_3NN^- ion in the range of negative logarithm of the concentration from 3 to 6.5 and the slope of which is 58 mV per activity decade. Effect of pH on the electrode potential was observed and the potential of the electrode composed of Zeph⁺- H_3NN^- membrane is constant over the pH range from 4.5

to 13.0. Selectivity coefficients of the electrode were evaluated by means of the mixed solution method. The present electrode shows good selectivity over most common inorganic anions. Calcium(II) was successfully titrated with the aid of the present electrode and the result showed a good agreement with that obtained by visual method.

(Received Nov. 19, 1979)

Keywords

Calcium

Chelatometric titration

Ion-selective electrode

NN metallochromic indicator

Patton and Reeder's dye
