

Title	四フェニルホウ酸ナトリウムによるカリウムイオンの電位差滴定
Sub Title	Potentiometric titration of potassium ion with sodium tetraphenylborate
Author	河村, 倫子(Kawamura, Michiko) 平塚, 夫佐子( Hiratsuka, Fusako) 鹿島, 哲( Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1973
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.18 (1973. ) ,p.21- 28
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000018-0021">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000018-0021</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

四フェニルホウ酸ナトリウムによる  
カリウムイオンの電位差滴定\*

河村倫子, 平塚夫佐子, 鹿島 哲

Potentiometric Titration of Potassium Ion  
with Sodium Tetraphenylborate

MICHIKO KAWAMURA, FUSAKO HIRATSUKA and TETSU KASHIMA

(Received September 28, 1973)

Potassium ion can be potentiometrically titrated with sodium tetraphenylborate using potassium ion-selective electrode within twenty minutes. The sample solution is buffered with glycine and hydrochloric acid between pH 4 and 5, because potassium and sodium salts cannot be used in this case.

Sodium and lithium ions don't practically disturb the titration of potassium ion, but magnesium and calcium ions slightly interfere, and ammonium ion appreciably inhibits the determination. The higher the temperature of the solution is, and the faster the precipitation reaction proceeds, the more the solubility product of the complex is increased, so the titration takes place at 25°C.

## 1. まえがき

前回報告したカリウムイオン選択性電極を用いた電位差測定によるカリウムイオンの定量法に引き続き、今回は共存イオンの影響を少なくするために四フェニルホウ酸ナトリウム (カリボール試薬)<sup>1,2,3)</sup> でカリウムイオンの電位差滴定<sup>4)</sup> を行なうことを試みた。まずカリウムイオンのみを含む試料液の沈殿反応における温度の影響を検討した結果、標準温度である 25°C が適当であった。また共存イオンとしてナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオンおよびアンモニウムイオンの K<sup>+</sup> との混合比の沈殿反応におよぼす影響が大きいことがわかったのでここに報告する。

## 2. 実 験

## 2.1. 試 薬

カリウムイオン試料溶液：塩化カリウム特級試薬を乾燥し、1M の保存溶液をつくり、これを適宜希釈して用いた。

四フェニルホウ酸ナトリウム (カリボール滴定試薬)：カリボール (略号 Na-TPB) の  $2 \times 10^{-1}$  M 水溶液を保存溶液とする。標準溶液としては  $2 \times 10^{-2}$  M 濃度に調整して用いた。

グリシン-塩酸緩衝溶液：0.1M グリシン水溶液 50 ml に 0.1M 塩酸 2 ml を加え水で全量 100 ml とする。pH 3.7。

その他のイオン試料溶液：ナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオンおよび

\* 日本薬学会第 93 年会 (1973 年 4 月) で発表

アンモニウムイオン等の 1M 水溶液をそれぞれ調製し、これを適宜希釈調整して用いた。

## 2.2. 装 置

カリウムイオン選択性電極：コーニング社製，Catalog No. 471632.

参照電極：ベックマン社製 Lazaran 電極.

ポテンショグラフ：メトローム社製 E 436 型，自動ピストンビュレット滴定装置 (5 ml 用).

電子恒温循環槽：小松-ヤマト科学 CTE 2 型  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ .

## 2.3. 実験方法ならびに実験結果

### 2.3.1. カリウムイオン単独試料の沈殿反応

まず標準となる  $\text{K}^+$  を含む単独試料液の沈殿反応の温度の影響について検討を行なった。一定温度の  $\text{K}^+$  試料液に 0.1M グリシン-塩酸緩衝液 2 ml を加え，精製水で全量を 50 ml とした， $\text{K}^+$  濃度は  $2 \times 10^{-3} \text{M}$  となる。その  $\text{K}^+$  溶液 20 ml を恒温水循環測定用ウォータージャケット付きビーカーに入れ温度を一定にして，前処理を行なったカリウムイオン選択性電極とラザラン参照電極を溶液中に挿入し，恒温槽より一定温度の循環水を測定用ビーカー外側に循環させ，マグネチックスターラーで試料液を攪拌しながら滴定を行なった。以上の操作にしたがって

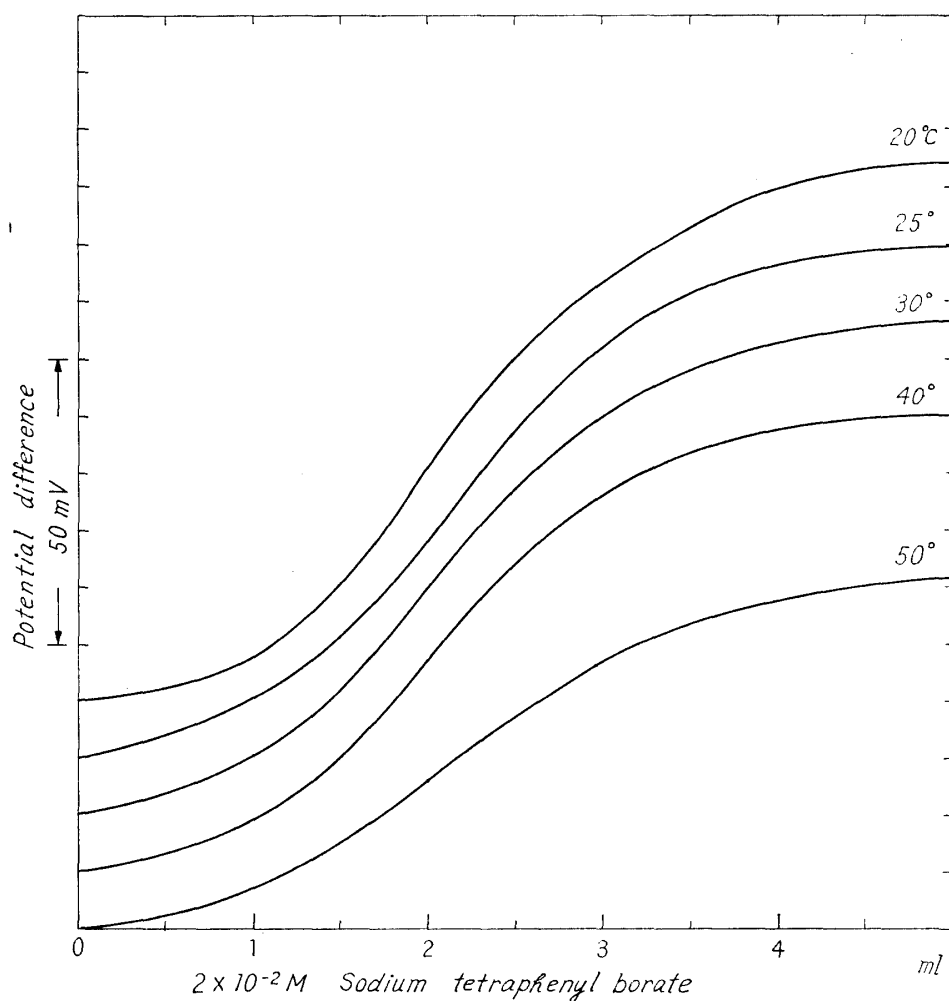


Fig. 1. Effect of temperature on the potentiometric titration of  $\text{K}^+$  (pH 4.0~5.2)

Table I Effect of temperature

Temperature °C	pH	Na-TPB ml	Potential difference mV
20.0	4.0~4.7	2.08	93.5
25.0	4.0~5.0	2.10	90.5
30.0	4.0~5.0	2.10	85.5
40.0	4.0~5.0	2.13	80.0
50.0	4.0~5.2	2.20	62.5

20°C, 25°C, 30°C, 40°C, 50°C とそれぞれ反応温度条件を変えて測定を行なった。その結果温度が高くなると溶解度が大きくなり、それにつれて起電力変化が小さくなるが、逆に温度を低くすると溶解度は小さくなるが、やや反応速度が遅れる傾向があった。25°~30°C の範囲内がよい成績であったので、実験は標準温度である 25°C に設定し滴定を行なうこととした。それぞれの温度における  $K^+$  の滴定曲線および起電力変化を Fig. 1, Table I に示す。

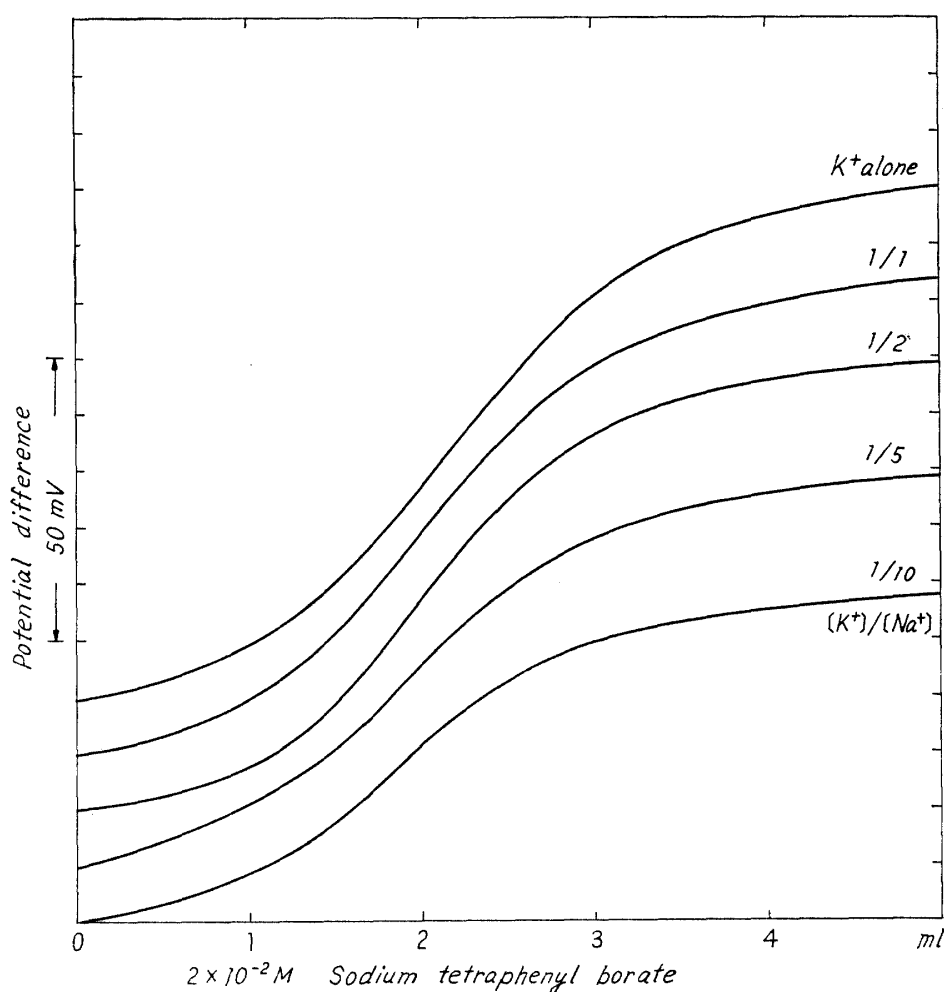


Fig. 2. Potentiometric titration Curve of potassium ion in the mixture of  $K^+$  and  $Na^+$  using potassium ion-selective electrode and Lazaran reference electrode (pH 3.9~5.0), 25°C

Table II Effect of Na<sup>+</sup> in the K<sup>+</sup> solution

[K <sup>+</sup> ]/[Na <sup>+</sup> ]	pH	Na-TPB ml	Potential difference mV
1/1	3.9~4.8	2.10	84.5
1/2	4.0~4.9	2.00	79.0
1/5	4.1~5.4	1.90	69.0
1/10	4.0~4.8	1.83	57.0

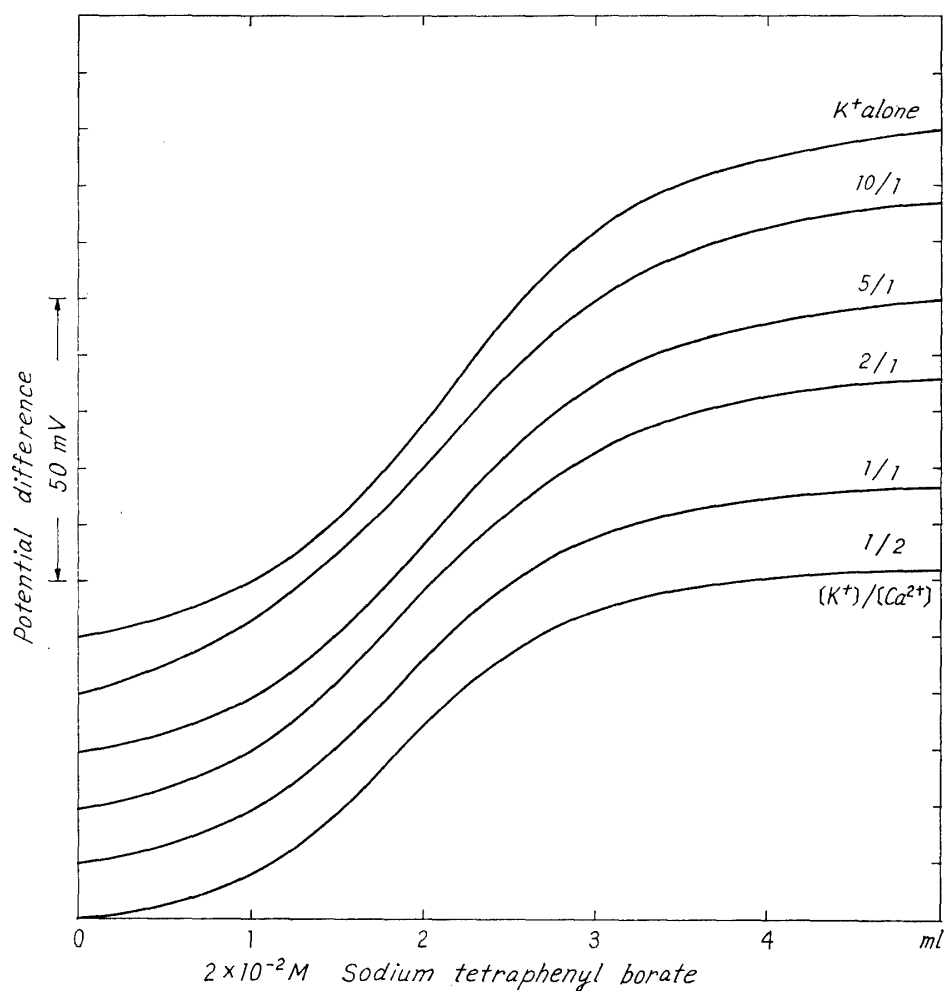


Fig. 3. Potentiometric titration curve of potassium in the mixture of K<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> using potassium ion-selective electrode and Lazaran reference electrode (pH 3.9~5.0), 25°C

Table III Effect of Ca<sup>2+</sup> in the K<sup>+</sup> solution

[K <sup>+</sup> ]/[Ca <sup>2+</sup> ]	pH	Na-TPB ml	Potential difference mV
10/1	3.9~5.0	2.02	86.5
5/1	4.1~5.0	2.02	80.0
2/1	4.0~4.7	1.95	76.0
1/1	3.9~4.7	1.93	67.5
1/2	3.9~4.7	1.80	62.0

### 2.3.2. 緩衝液および pH について

さきに  $K^+$  濃度の電位差分析の結果からカリウムイオン選択性電極はグリシン-塩酸緩衝液を用いて pH 4 前後に調整したとき、かなり良好な測定精度であったため、今回もまず同じ条件で滴定を行なった。さらに反応速度は低速で行なう方が良好な滴定曲線が得られることがわかったので、約 20 分で滴定を行なうこととした。以下すべての滴定操作については同様の条件で検討を行なった。

### 2.3.3. 共存イオンの影響について<sup>1)</sup>

#### (a) $Na^+$ との共存

$K^+$  と等濃度の  $Na^+$  が共存した場合は、2~3% 以内の誤差で  $K^+$  の滴定は可能であることがわかった。 $Na^+$  が  $K^+$  濃度の 10 倍以上共存するときは、起電力変化が小さく滴定値が非常に低く著しく影響が表われた。これらの結果を Fig. 2, Table II に示す。

#### (b) $Ca^{2+}$ との共存

$Ca^{2+}$  の共存に対しては滴定値および起電力変化にかなり影響が表われた。 $K^+/Ca^{2+}$  の濃度化

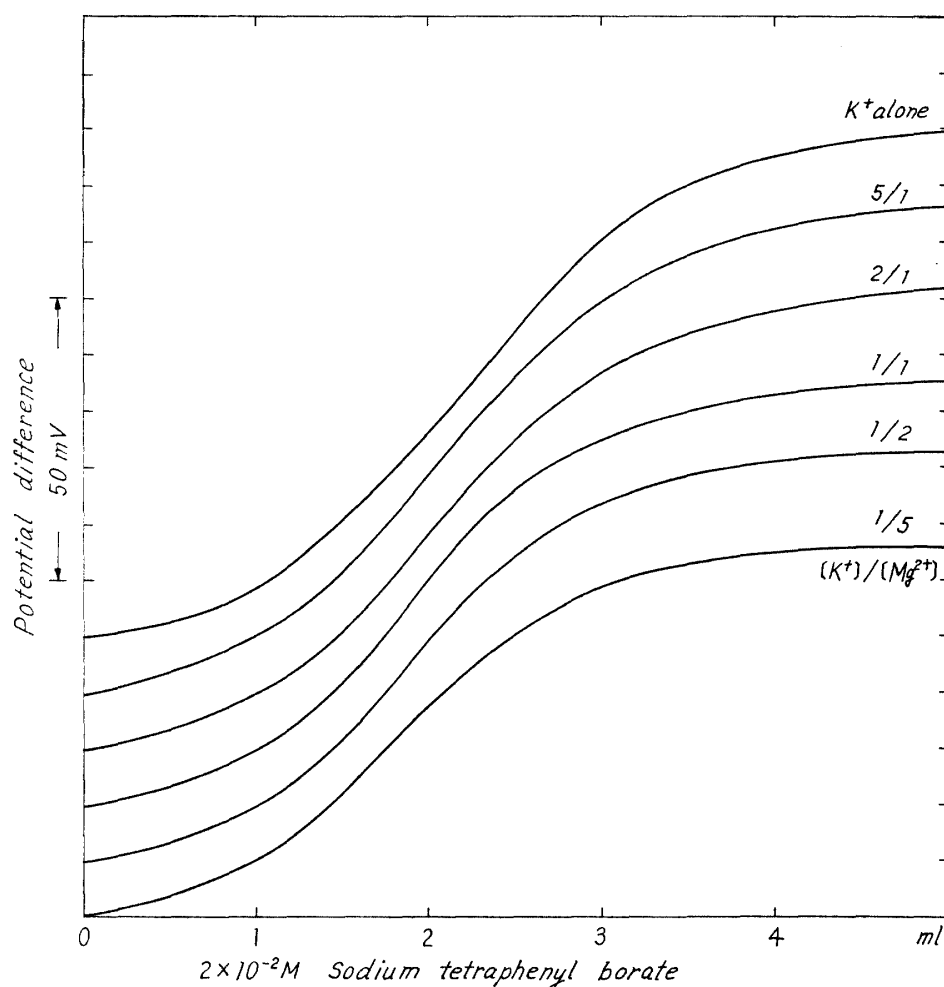


Fig. 4 Potentiometric titration curve of potassium in the mixture of  $K^+$  and  $Mg^{2+}$  using potassium ion-selective electrode and Lazaran reference electrode (pH 4.0~5.0), 25°C

Table IV Effect of  $Mg^{2+}$  in the  $K^+$  solution

$[K^+]/[Mg^{2+}]$	pH	Na-TPB ml	Potential difference mV
5/1	4.0~4.9	2.05	87.5
2/1	4.0~5.0	2.03	82.0
1/1	3.9~4.8	1.98	76.5
1/2	3.9~4.8	1.88	73.5
1/5	3.9~4.7	1.80	64.5

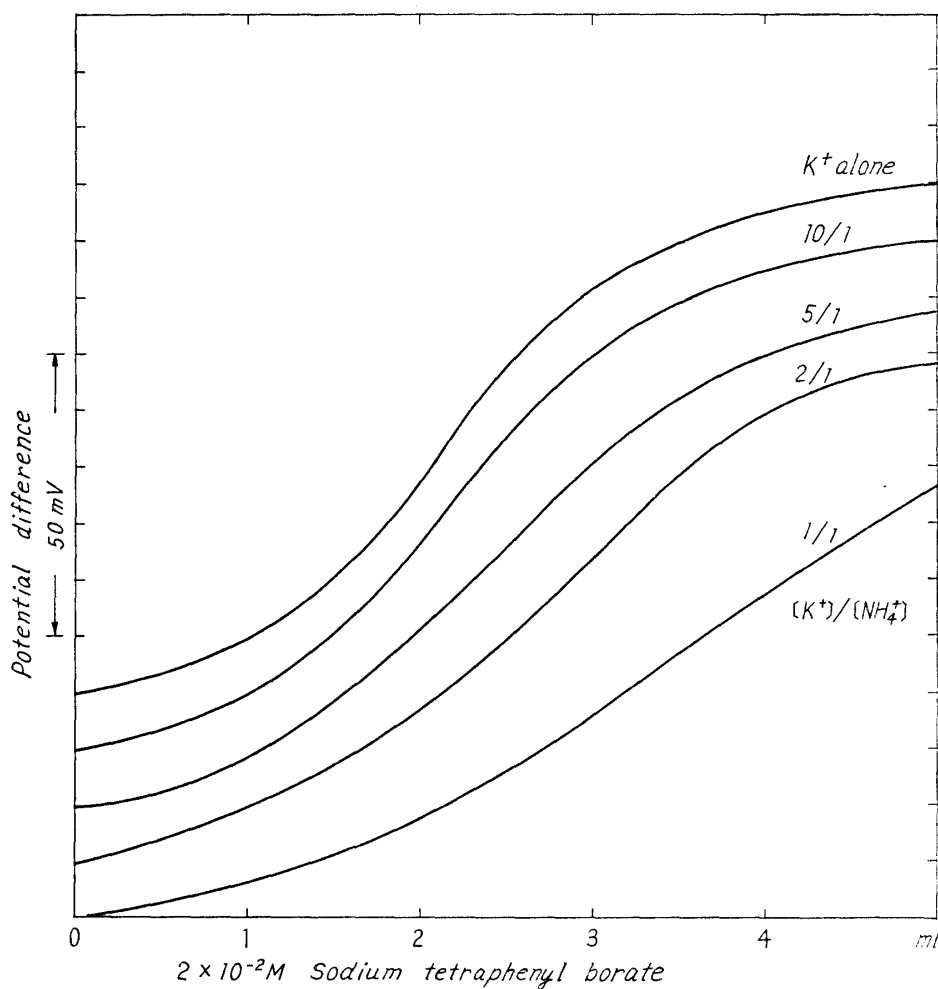


Fig. 5. Potentiometric titration curve of potassium ion in the mixture of  $K^+$  and  $NH_4^+$  using potassium ion-selective electrode and Lazaran reference electrode (pH 4.0~4.1), 25°C

Table V Effect of  $NH_4^+$  in the  $K^+$  solution

$[K^+]/[NH_4^+]$	pH	Na-TPB ml	Potential difference mV
10/1	4.0~5.0	2.20	90.5
5/1	4.0~4.9	2.30	87.0
2/1	4.1~5.0	2.65	89.5
1/1	4.0~5.0	—	—

が 10/1 以下であればほとんど妨害なく滴定を行なうことができたが、5/1 の濃度比では起電力変化が数 % 低く、やや測定精度が低下した。これらの結果は Fig. 3, Table III に示す。

(c)  $Mg^{2+}$  との共存

$Mg^{2+}$  は  $Ca^{2+}$  に比べるとやや妨害が少なかった。 $K^+$  濃度の約 1/5 以下の  $Mg^{2+}$  を含む濃度では 5% 以内の誤差で滴定できた。この場合起電力変化もほとんど影響は表われなかった。その結果は Fig. 4, Table IV に示す。

(d)  $NH_4^+$  との共存

$NH_4^+$  が共存するときは  $K^+$  の単独試料液の場合と比較して滴定および起電力変化は増加した。濃度の割合が  $K^+/NH_4^+=10/1$  以下であれば比較的妨害が少なく定量できることがわかった。Fig. 5, Table V に示す。

(e)  $Li^+$  との共存

$Li^+$  に対しては  $K^+$  と等濃度共存するとき、妨害なく  $K^+$  の滴定を行なうことができた。

### 3. 考 察

一般に用いられている従来の  $K^+$  の定量方法は、例えば公定法に採用されている過塩素酸法等は正確で信頼性はあるが、操作が複雑であり、また危険性もともなう。その他重量法を含め数種の定量方法が行なわれ、現在はフレーム分析、原子吸光法等の機器分析法が数多く用いられている。以上の方法より非常に簡単で原理を異にしたカリウムイオン選択性電極<sup>5,6)</sup>を用いた電位差測定法に引続き、 $K^+$  に  $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$  および  $Ca^{2+}$  など共存する試料でそれらの共存イオンの影響をさらに少なくするため、今回は電位差滴定法<sup>5,7,8)</sup>の検討を行なった。最初は過塩素酸を滴定試薬に用いた。この場合水溶液またはエタノールを溶媒に用い沈殿反応を試みたが、よい結果はえられなかった。次に過塩素酸バリウムを滴定試薬に用いた。このとき溶媒をエタノールとし含水溶媒状態にしたところ白沈を生じた。しかし電極は有機溶媒中には使用できないので、さらに検討の結果、一種の錯体である四フェニルホウ酸ナトリウム (カリボール) で  $K^+$  の沈殿滴定を試みた。カリボール試薬はその陰イオンが高分子量であるため、きわめて少量の陽イオンでも捕捉できる置換能力をもち、さらにカリボールによる沈殿は水にきわめて難溶性であることが滴定法に適している。試料液および標準溶液の濃度の決定は、 $K^+$  溶液  $1\sim 4\times 10^{-3}M$  の数種の濃度について試みた結果、 $2\times 10^{-3}M$   $K^+$  溶液に対し、 $2\times 10^{-2}M$  カリボール水溶液を滴定液の濃度とした。試料液の pH は前の電位差測定法に基づき検討を行なった。緩衝能をよくし、イオン強度をあまり高くせず、そして低い濃度の  $K^+$  の活動度を低下させないように緩衝液の濃度の検討を十分行なった。前に使用して良好な結果をえた 0.1M グリシン-塩酸緩衝液を再び用い、pH 4~5 に試料の調節を行なった。また沈殿反応であるので滴定速度および反応温度についても十分検討を行なった。ゆっくりと 5 分以上時間をかけて、マグネチックスターラーで攪拌混合を続け滴定を行なうことが必要であった。通常温度が高くなると溶解度が大きくなり、逆に温度が低くなると溶解度は小さくなるが、反応速度も遅くなる傾向がある。そこで 20°~50°C (液膜型電極の使用最高温度) の温度範囲で検討を行なった。温度が高くなると、溶解度が大きくなるばかりでなく、実際には起電力変化が一般に小さくやや不安定になった。それに加えて 30°C 以上になると試料内に気泡が多数生じ、電極膜面に付着する不都合な面も生じた。そこで実際には標準温度である 25°C に設定した。共存イオンを含む混合液の中の  $K^+$  が K-TPB (カリボール塩) として生成するにともなって  $K^+$  濃度が減少し相対的に共存イオンの濃度がまし、終点付近



でそのイオンとカリボールが結合し、その影響が滴定曲線に示される。そこで各条件における滴定曲線を測定し、その終点<sup>9)</sup>までの起電力変化について検討を行なった。当然  $K^+$  を  $K$ -TPB として沈殿させる際共存する陽イオンの種類により妨害作用は異なった。 $NH_4^+$  はごく少量存在しても滴定値は増加し、起電力変化も大きくなった。これは  $K^+$  と一緒に  $NH_4^+$  も不溶性<sup>10,11)</sup> の沈殿を生成し、その合計量が滴定されたためであろう。この測定条件では  $K^+$  と  $NH_4^+$  との混合試料中の  $K^+$  を定量することは困難であった。 $NH_4^+$  を完全にマスクするためには塩基性溶液で行なう方法が応用されている。これはカリウムイオン選択性電極に対し  $K^+$  の感度が低下するおそれがあるので、実際には望ましくない。 $Mg^{2+}$  あるいは  $Ca^{2+}$  が共存するときは、これら共存イオンの濃度のほうが高いとき測定精度が低下した。特に  $Ca^{2+}$  は  $Ca$ -TPB として沈殿を生成しやすいので、 $K^+$  より高い濃度の  $Ca^{2+}$  を含むときは手段として、 $K^+$  と作用しない EDTA 試薬を  $Ca^{2+}$  のマスク剤として用いてみたが、その結果はかなり誤差を生じよい結果はえられなかった。この場合も試料の pH を塩基性に保たなければならないので、カリウムイオン選択性電極に対する  $K^+$  の感度が低下したためであろう。アルカリ金属の中で  $Na^+$ ,  $Li^+$  は  $K^+$  と等モル量存在しても影響なく滴定できた。これも共存イオンの程度により、過剰に共存するときは妨害がないわけではなかったが、 $K^+$  の約 10 倍モル程度までは問題なく滴定できることがわかった。

#### 4. 結 論

$K^+$  に  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  および  $Ca^{2+}$  そして  $NH_4^+$  などが共存する試料をグリシン-塩酸緩衝液で pH 4~5 とし、カリウムイオン選択性電極を用いて、四フェニルホウ酸ナトリウム標準液(カリボール試液)で  $K^+$  を電位差滴定したところ、 $Na^+$  が  $K^+$  と等濃度共存した場合は、ほとんど妨害なく滴定できた。 $Mg^{2+}$  は  $K^+$  の 1/5 モル量で、 $Ca^{2+}$  は  $K^+$  の 1/10 モル量以下の濃度を含む試料については影響はなかった。また  $NH_4^+$  はかなり妨害したが、 $K^+$  濃度の 1/10 モル量以下であれば比較的妨害は少なかった。その他  $Li^+$  は  $K^+$  と等濃度で共存するとき、 $K^+$  の定量は可能であることがわかった。

#### 文 献

- 1) 上野景平ほか：分析化学、**17**, 1549~1560 (1968).
- 2) 玉奥克巳：化学の領域、**17**, 39~53 (1963).
- 3) Theodore S. Prokopov: *Anal. Chem.*, **43**, 793 (1971)
- 4) 河村倫子, 清水久世, 鹿島 哲：共立薬大年報、**17**, 38~48 (1972).
- 5) 石橋信彦：分析化学、**20**, 749 (1971).
- 6) M. S. Frant, J. W. Ross, JR.: *Science*, **167**, 987 (1970).
- 7) 鈴木繁喬ほか：分析化学進歩総説、**21**, 43 R (1972).
- 8) 武者宗一郎ほか：化学、**27**, 66~70 (1971).
- 9) Peter W. Carr: *Anal. Chem.*, **43**, 425 (1971).
- 10) J. E. McClure, G. A. Rechnitz: *Anal. Chem.*, **33**, 136 (1966).
- 11) W. J. Kriston, A. Berggron, K. Nilsson: *Anal. Chem.*, **30**, 1237 (1958).