

Title	鉛イオン選択性電極を用いる混合試料中の鉛イオンの定量：電位差測定法と電位差滴定法の比較
Sub Title	Determination of lead ion in the mixture using lead ion-selective electrode comparison of electromotive force measurement and potentiometric titration method
Author	鹿島, 哲(Kashima, Tetsu) 伊藤, 千枝(Ito, Chie) 内田, 美佐(Uchida, Misa) 児玉, 節子(Kodama, Setsuko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1974
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.19 (1974.) ,p.1- 12
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000019-0001

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.

鉛イオン選択性電極を用いる混合試料中の鉛イオンの定量*
電位差測定法と電位差滴定法の比較

鹿島 哲, 伊藤千枝, 内田美佐, 児玉節子

Determination of Lead Ion in the Mixture using Lead
Ion-selective Electrode
Comparison of Electromotive Force Measurement
and Potentiometric Titration Method

Tetsu KASHIMA, Chie ITO, Misa UCHIDA and Setsuko KODAMA

(Received September 29, 1974)

Lead ion in 0.01M acetate buffer can be determined by the measurement of electromotive force between Orion lead ion-selective electrode and Razaran calomel reference electrode. The response of the electrode is linear over the concentration ranges from 10^{-2} to $10^{-5}M$ and an Nernstian slope of 29 mV per concentration decade at 25.0°C (Fig. 1). The influence of the coexisting cations are represented in Table II—XI and Fig. 2—3, and the effects to the determination of lead ion are summarized in Table XII. It may be said that Sr (II) and Ba (II) considerably disturb the determination of lead ion by the electromotive force measurement method.

Lead ion in the mixture at pH 5.5 can be titrated potentiometrically by 0.01M EDTA. The effects of Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Al (III) and Mn (II) to the determination of lead ion are negligible, but Co (II), Ni (II) and Zn (II) are titrated simultaneously with Pb (II). It may be concluded that the electromotive force measurement method is more advantageous than the potentiometric titration method when Co (II), Ni (II) and Zn (II) are coexisted in the sample solution, but the latter method is more favorable than the former when Sr (II) and Ba (II) are present.

1. まえがき

著者らは1969年以来イオン選択性電極を使う研究¹⁾を行って来ている。一般的にいて特定イオンを定量するのに電位差測定法によれば迅速簡便にできるが、まだ測定誤差が大きく、また電位差滴定法によれば比較的正確に定量できるが、手数がかかる。そこで、鉛イオン選択性電極²⁾を用いて混合試料中の鉛イオンの定量をする場合を例にとり、この2測定法を比較するため、Pb (II) に Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Al (III), Cr (III), Mn (II), Co (II), Ni (II) および Zn (II) が共存する試料について検討したので報告する。

* 日本薬学会第94年会 (1974年4月) で発表

2. 実 験

2.1. 試 薬

鉛イオン試料溶液： $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の特級試薬で1Mの保存溶液をつくり，用時希釈使用。
マグネシウムイオン溶液： $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で0.5M保存溶液を調製。
カルシウムイオン溶液： $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で0.2Mの保存溶液を調製。
ストロンチウムイオン溶液： $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の特級試薬で1Mの保存溶液を調製。
バリウムイオン溶液： $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の特級試薬で0.2Mの保存溶液を調製。
アルミニウムイオン溶液： $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で1Mの保存溶液を調製。
クロムイオン溶液： $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で1Mの保存溶液を調製。
マンガンイオン溶液： $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の一般試薬で1Mの保存溶液を調製。
コバルトイオン溶液： $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の一般試薬で1Mの保存溶液を調製。
ニッケルイオン溶液： $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で1Mの保存溶液を調製。
亜鉛イオン溶液： $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で1Mの保存溶液を調製。
酢酸塩緩衝液：0.1M酢酸と0.1M水酸化ナトリウム溶液を混合してpH5.5にしたもの。
EDTA試薬溶液： $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ の特級試薬を80°Cで5時間加熱乾燥したもので0.1M溶液を調製。

2.2. 装 置

鉛イオン選択性電極：オリオン社製94-82型。
比較電極：ベックマン社製Lazaran電極。
電位差計：電気化学計器製デジタルpHメーターHG-2型，最小値1mV。
電位差滴定装置：メトローム社製ポテンショグラフE436型，電動式ピストンビューレット5ml。
電子恒温槽：小松-ヤマト製，クールニックスCTE-2型，25.0°C。
スターラー：エムエス機器製アクロバットスターラー。

2.3. 実験方法

2.3.1. 電位差測定法

1M~ 10^{-5} M濃度の鉛イオン試料溶液10mlに酢酸塩緩衝液10mlを加え，水で全量を100mlとした溶液を測定用トルビーカーに入れ，鉛イオン選択性電極と比較電極を挿入し25.0°Cの恒温槽につけた。アクロバットスターラーで試料液をかきまぜ恒温槽の温度に等しくなったのち，その起電力を液をゆっくりかきまぜながらデジタルpHメーターで測定した。鉛イオン以外のイオンが共存する混合溶液の場合には，そのイオンの溶液を鉛イオンの濃度と等しくなるように加えてから全量を水で100mlとして測定した。

2.3.2. 電位差滴定法

0.01M鉛イオン試料溶液を正確に2mlはかりとって滴定フラスコに入れ，酢酸塩緩衝液10mlを加えてから水で全量を25mlとした。このときの試料溶液のpHは約5.5であった。この溶液に鉛イオン選択性電極と比較電極を挿入し，ポテンショグラフを使って0.01MEDTAをピストンビューレットより約0.4ml/minで滴下し，室温でゆっくりかきまぜながら，その滴定曲線を記録させた。共存イオンの影響を求めるときには，鉛イオン試料溶液2mlに 10^{-2} Mまたは 10^{-3} Mの共存イオンの溶液2mlを加えてから酢酸塩緩衝液を加え水で全量を25mlとして

滴定した。

2.4. 実験結果

2.4.1. 電位差測定法

鉛イオンのみを含む試料では $10^{-1} M \sim 10^{-5} M$ までこの方法で測定可能である。ただし、 $10^{-1} M \sim 10^{-2} M$ の範囲では $Pb(II)$ の活動度が低下するため起電力変化が 21 mV/pC と減少するため濃度を求めるには補正が必要であった。 $10^{-2} M \sim 10^{-5} M$ の範囲では理論値にほとんど一致したし、電位の標準偏差も $0.9 \sim 1.7 \text{ mV}$ で、pH メーターの精度 1 mV と同程度であった。 $10^{-5} M$ 以下では起電力の変化が小さいうえ電位も安定しなかった (Table I, Fig.1).

Table I. Relationship between the concentration of $Pb(II)$ and the electromotive force of lead ion-selective electrode and calomel reference electrode

Pb (II)	E. M. F. (mV)	S. D.	mV/pC	pH
$10^{-1} M$	-72	1.8	21	4.1
$10^{-2} M$	-93	0.9	30	5.0
$10^{-3} M$	-123	1.7	30	5.4
$10^{-4} M$	-153	1.4	28	5.5
$10^{-5} M$	-181	0.9	8	5.5
$10^{-6} M$	-189	7.4		5.6

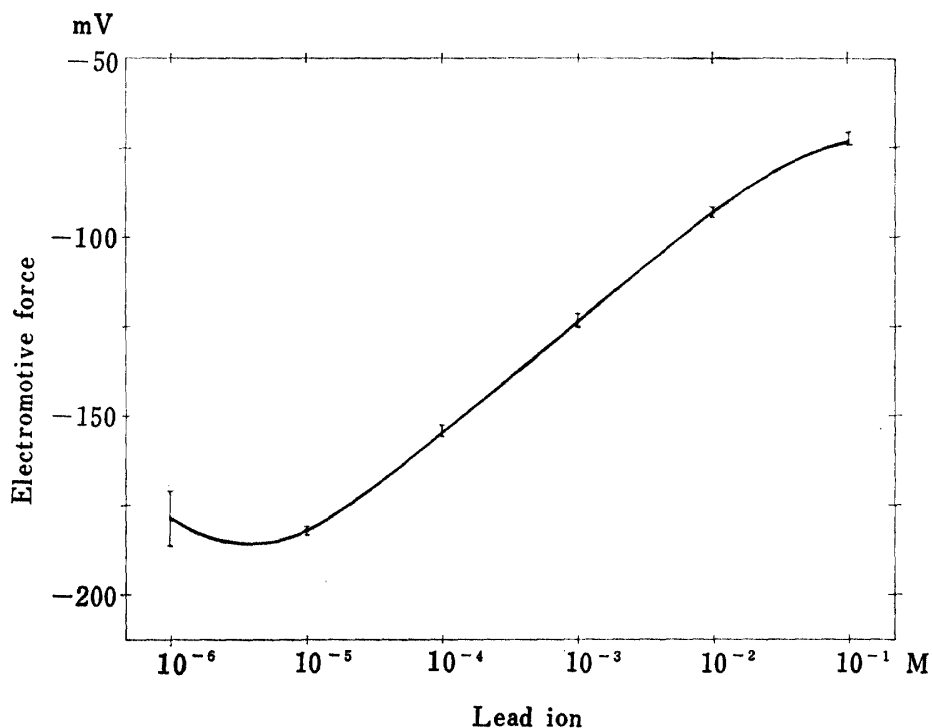


Fig. 1 Electromotive force of lead ion-selective electrode and calomel reference electrode in solution of $Pb(II)$ (pH 4.1~5.6, 25.0°C)

電極膜は $\text{Ag}_2\text{S-PbS}$ の混晶と考えられ³⁾, Ag(I) , Hg(I, II) , Cu(II) は微量共存していても Pb(II) の測定の妨害をし, Ca(II) および Fe(III) もかなり妨害することが知られているので, その他のイオン10種について検討した.

その成績は Table II~XI および Fig. 1 と差の大きいものを Fig. 2~3 で示した. それらのまとめが Table XII である. それによると, Pb(II) の濃度が $10^{-2}M \sim 10^{-4}M$ の範囲では, Mg(II) あるいは Ca(II) が等濃度で共存しても Pb(II) の定量値は10%程度の誤差に納まるが, 他のイオンの共存は20~40%の誤差を生じるので定量不能ともいえる. もっとも, 濃度による起電力変化は, 多くの場合 Pb(II) のみの場合と比較して数パーセントしか変動しないから, 各イオンごとに補正すれば定量可能となろう. しかし一般的にいて, Pb(II) の濃度が $10^{-2}M \sim 10^{-4}M$ の範囲にあるとき, その Pb(II) を5%以内の精度で定量するには, Mg(II) および Ca(II) は2分の1の濃度で, Sr(II) および Ba(II) は10分の1, Al(III) , Cr(III) , Mn(II) , Co(II) , Ni(II) および Zn(II) は5分の1以内の濃度の共存しか許されないとはいえよう. なお, 酢酸塩緩衝液の濃度は pH 緩衝能を最低必要な程度もち, できるだけ薄い濃度である $0.01M$ 濃度で総て行なったが, それでも比較的安定な測定ができた.

Table II The electromotive force of lead ion-selective electrode in the mixture of Pb(II) and Mg(II) [1/1]

Pb(II)	E.M.F.(mV)	mV/pC	pH
$10^{-1}M$	-73	} 22	4.1
$3 \times 10^{-2}M$	-84		4.6
$10^{-2}M$	-95		4.9
$10^{-3}M$	-123	28	5.3
$10^{-4}M$	-152	29	5.4
$10^{-5}M$	-179	27	5.4
$3 \times 10^{-6}M$	-178	—	5.5

Table IV The electromotive force of lead ion-selective electrode in the mixture of Pb(II) and Sr(II) [1/1]

Pb(II)	E.M.F.(mV)	mV/pC	pH
$10^{-1}M$	-79	} 21	4.4
$3 \times 10^{-2}M$	-88		4.9
$10^{-2}M$	-100		5.3
$10^{-3}M$	-130	30	5.7
$10^{-4}M$	-159	29	5.8
$10^{-5}M$	-183	24	5.9
$3 \times 10^{-6}M$	-174	—	5.9

Table III The electromotive force of lead ion-selective electrode in the mixture of Pb(II) and Ca(II) [1/1]

Pb(II)	E.M.F.(mV)	mV/pC	pH
$10^{-1}M$	-75	} 21	4.3
$10^{-2}M$	-96		5.1
$10^{-3}M$	-124		5.4
$10^{-4}M$	-153	28	5.5
$10^{-5}M$	-177	24	5.5
$3 \times 10^{-6}M$	-182	—	5.5

Table V The electromotive force of lead ion-selective electrode in the mixture of Pb(II) and Ba(II) [1/1]

Pb(II)	E.M.F.(mV)	mV/pC	pH
$10^{-1}M$	-82	} 20	4.5
$3 \times 10^{-2}M$	-92		4.9
$10^{-2}M$	-102		5.3
$10^{-3}M$	-129	27	5.7
$10^{-4}M$	-158	29	5.8
$10^{-5}M$	-186	28	5.8
$3 \times 10^{-6}M$	-187	—	5.8

Table VI The electromotive force of lead ion-selective electrode in the mixture of Pb(II) and Al(III) [1/1]

Pb(II)	E.M.F.(mV)	mV/pC	pH
$10^{-1} M$	-78	} 20	3.0
$3 \times 10^{-2} M$	-88		3.5
$10^{-2} M$	-98	28	3.8
$10^{-3} M$	-126	29	4.9
$10^{-4} M$	-155	23	5.6
$10^{-5} M$	-178	—	5.8
$3 \times 10^{-6} M$	-179	—	5.8

Table IX The electromotive force of lead ion-selective electrode in the mixture of Pb(II) and Co(II) [1/1]

Pb(II)	E.M.F.(mV)	mV/pC	pH
$10^{-1} M$	-80	} 24	4.1
$3 \times 10^{-2} M$	-93		4.8
$10^{-2} M$	-104	24	5.3
$10^{-3} M$	-128	29	5.7
$10^{-4} M$	-157	28	5.8
$10^{-5} M$	-185	—	5.8
$3 \times 10^{-6} M$	-189	—	5.8

Table VII The electromotive force of lead ion-selective electrode in the mixture of Pb(II) and Cr(III) [1/1]

Pb(II)	E.M.F.(mV)	mV/pC	pH
$10^{-1} M$	-76	} 22	2.7
$3 \times 10^{-2} M$	-86		3.2
$10^{-2} M$	-98	31	3.6
$10^{-3} M$	-129	31	5.0
$10^{-4} M$	-160	24	5.7
$10^{-5} M$	-184	—	5.7
$3 \times 10^{-6} M$	-186	—	5.8

Table X The electromotive force of lead ion-selective electrode in the mixture of Pb(II) and Ni(II) [1/1]

Pb(II)	E.M.F.(mV)	mV/pC	pH
$10^{-1} M$	-74	} 25	4.0
$3 \times 10^{-2} M$	-86		4.6
$10^{-2} M$	-99	29	4.9
$10^{-3} M$	-128	29	5.4
$10^{-4} M$	-157	27	5.4
$10^{-5} M$	-184	—	5.5
$3 \times 10^{-6} M$	-186	—	5.5

Table VIII The electromotive force of lead ion-selective electrode in the mixture of Pb(II) and Mn(II) [1/1]

Pb(II)	E.M.F.(mV)	mV/pC	pH
$10^{-1} M$	-76	} 22	4.2
$3 \times 10^{-2} M$	-85		4.8
$10^{-2} M$	-98	28	5.3
$10^{-3} M$	-126	29	5.7
$10^{-4} M$	-155	24	5.8
$10^{-5} M$	-179	—	5.8
$3 \times 10^{-6} M$	-184	—	5.8

Table XI The electromotive force of lead ion-selective electrode in the mixture of Pb(II) and Zn(II) [1/1]

Pb(II)	E.M.F.(mV)	mV/pC	pH
$10^{-1} M$	-76	} 20	4.0
$3 \times 10^{-2} M$	-81		4.5
$10^{-2} M$	-96	32	4.8
$10^{-3} M$	-128	29	5.3
$10^{-4} M$	-157	27	5.4
$10^{-5} M$	-184	—	5.5
$3 \times 10^{-6} M$	-186	—	5.5

Table XII Determination of Pb(II) in the mixture coexisting equimolar concentration of the other ion by electromotive force measurement of lead ion-selective electrode

Pb (II) <i>M</i>	Coexisting ion										
	Mg (II)	Ca (II)	Sr (II)	Ba (II)	Al (III)	Cr (III)	Mn (II)	Co (II)	Ni (II)	Zn (II)	
1.0×10^{-1}	0.9	0.6	0.35	0.25	0.4	0.5	0.5	0.3	0.7	0.5	$\times 10^{-1}$
3.0×10^{-2}	2.7	2.0	1.5	1.1	1.5	1.8	2.0	1.0	1.8	2.8	$\times 10^{-2}$
1.0×10^{-2}	0.9	0.9	0.6	0.5	0.6	0.7	0.7	0.5	0.65	0.9	$\times 10^{-2}$
1.0×10^{-3}	1.0	0.9	0.6	0.65	0.8	0.65	0.8	0.75	0.7	0.7	$\times 10^{-3}$
1.0×10^{-4}	1.1	1.0	0.7	0.65	0.9	0.6	0.9	0.75	0.75	0.8	$\times 10^{-4}$
1.0×10^{-5}	1.2	1.4	0.9	0.7	1.3	0.8	1.2	0.75	0.8	0.8	$\times 10^{-5}$

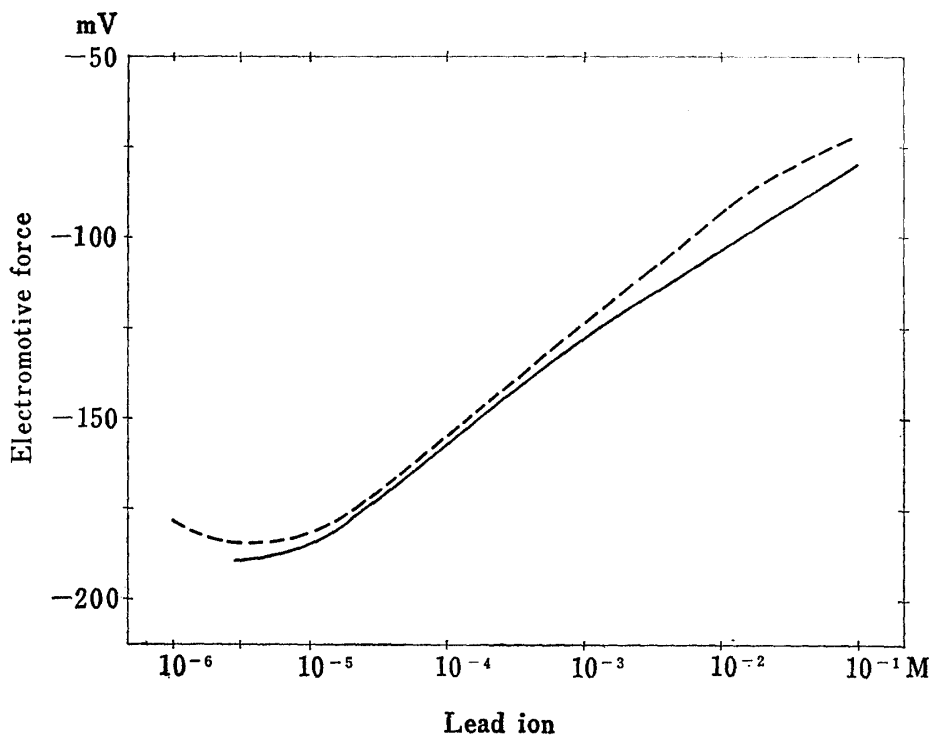


Fig. 2 Influence of Ba(II) on response characteristics of lead ion-selective electrode

— Pb(II)+Ba(II) [1/1]
 --- Pb(II) only

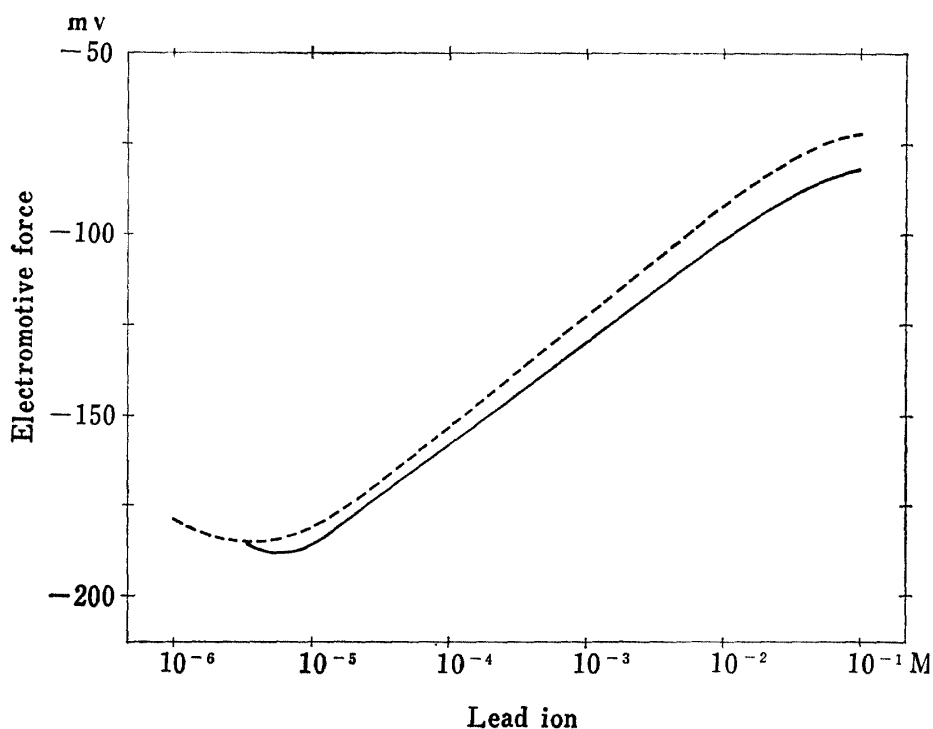


Fig. 3 Influence of Co(II) on response characteristics of lead ion-selective electrode

— Pb(II) + Co(II) [1/1]
 --- Pb(II) only

Table XIII EDTA potentiometric titration of Pb(II) in the mixture coexisting equimolar concentration of the other ion using lead ion-selective indicator electrode

Coexisting ion	EDTA (ml)	Found (%)	pH change before → after	Stability constant pH 5.5, $\mu=0.01$
None	1.96	100.0	5.4 → 5.3	10.3
Mg(II)	1.98	101.0	5.4 → 5.2	1.2
Ca(II)	1.97	100.5	5.5 → 5.2	3.0
Sr(II)	1.97	100.5	5.7 → 5.3	1.1
Ba(II)	1.97	100.5	5.8 → 5.4	0.6
Al(III)	1.99	101.5	5.4 → 5.1	8.7
Cr(III)	2.00	102.0	5.6 → 5.3	—
Mn(II)	2.00	102.0	5.7 → 5.2	6.3
Co(II)	3.88	198.0	5.7 → 5.2	8.6
Ni(II)	3.88	198.0	5.4 → 5.0	10.9
Zn(II)	3.93	200.5	5.4 → 5.1	8.8

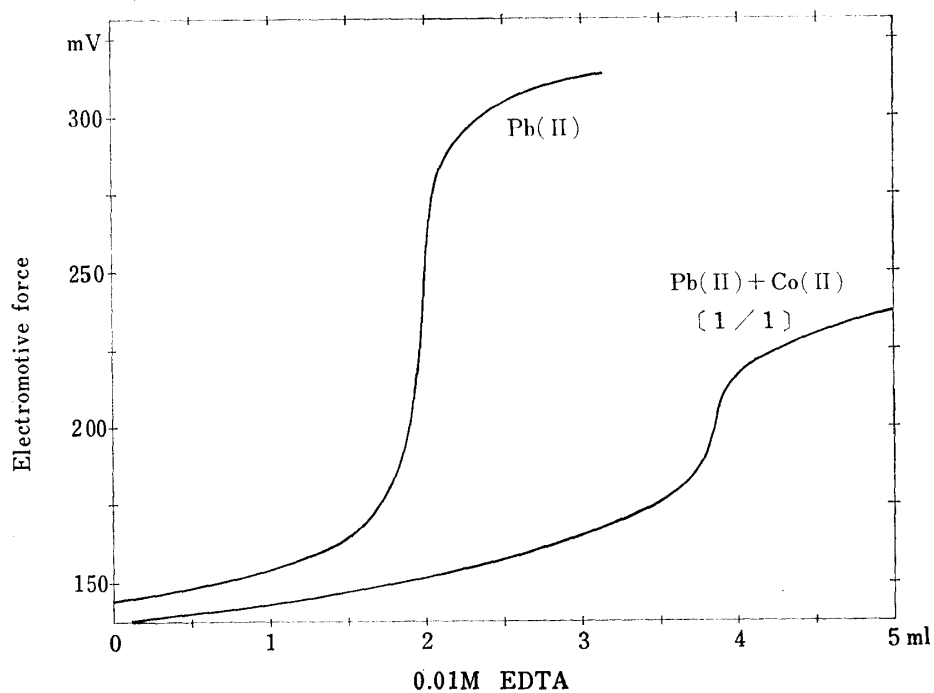


Fig. 4 Potentiometric titration curves of Pb(II) or Pb(II) and Co(II) with 0.01M EDTA using lead ion-selective indicator electrode

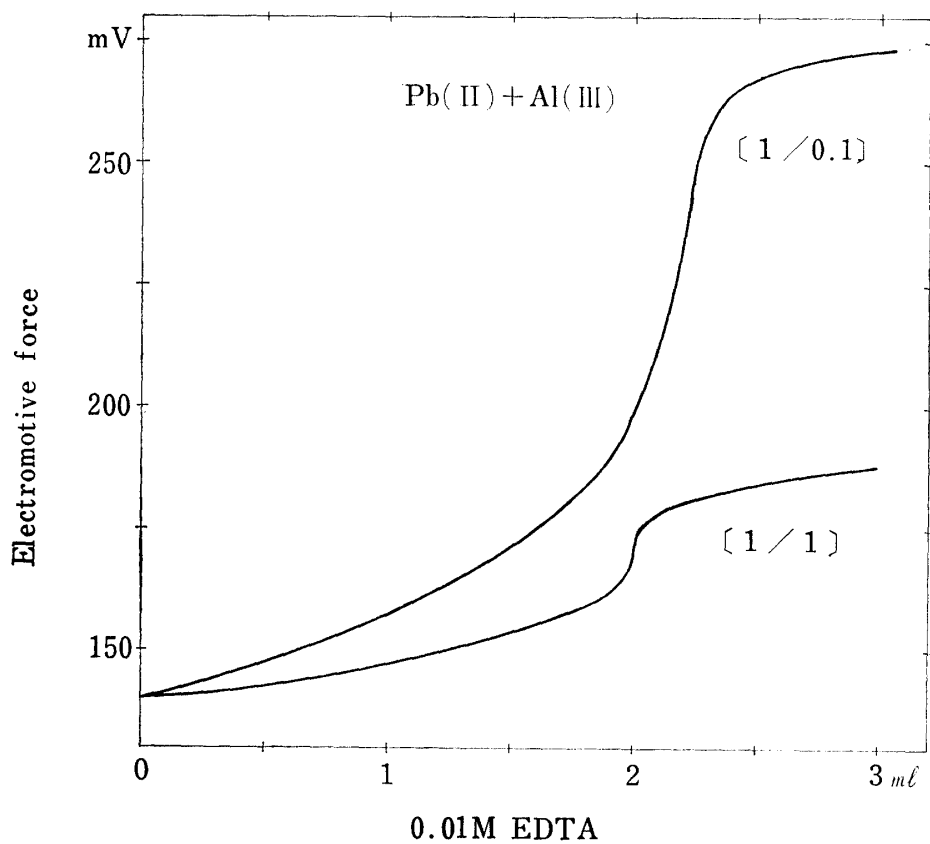


Fig. 5 Potentiometric titration curves of Pb(II) and Al(III) with 0.01M EDTA using lead ion-selective indicator electrode

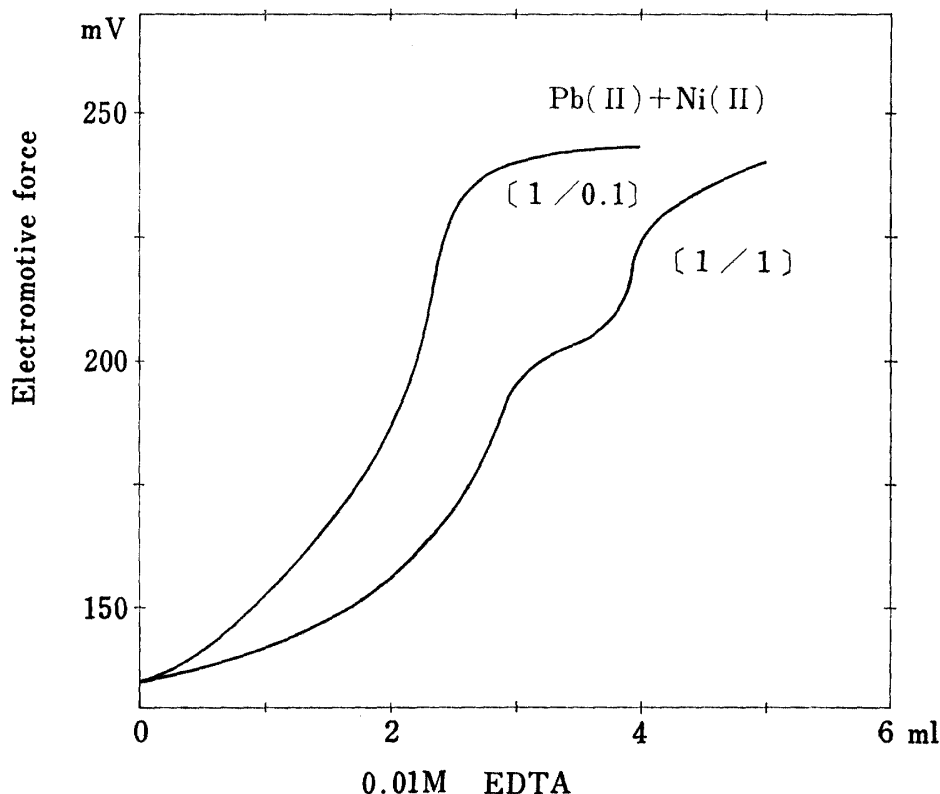


Fig. 6 Potentiometric titration curves of Pb(II) and Ni(II) with 0.01M EDTA using lead ion-selective indicator electrode

2.4.2. 電位差滴定法

鉛イオン選択性電極を指示電極として Pb(II) のみ、および他のイオンの共存のもとで、Pb(II) を 0.01M EDTA で滴定したところ、Mg(II), Ca(II), Sr(II) および Ba(II) は同量共存していても 1% 程度の誤差で Pb(II) が滴定され、Al(III), Cr(III) および Mn(II) が共存するときは 2% 程度の誤差で滴定された。しかし、Co(II), Ni(II) および Zn(II) が共存するときは同時に滴定されるので、Pb(II) との合計量が求まることになり、その誤差は 2% 程度であった (Table XIII, Fig. 4~6)。したがって、それらのイオンが共存するときは滴定法では Pb(II) は定量できない。

2.4.3. 電位差測定法と電位差滴定法の比較

Pb(II) に Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Al(III), Cr(III) および Mn(II) が等濃度程度共存するときは、滴定法のほうが Pb(II) の定量に適しているが、それらのイオンの濃度が Pb(II) の 10 分の 1 以下しか共存しない場合には電位差測定法でも実用になることがわかった。しかし、Co(II), Ni(II) および Zn(II) が共存するときには Pb(II) と同時に滴定されてしまうので、それらの共存イオンを別の方法で定量しないと Pb(II) の定量は不可能であるが、電位差測定法では誤差が 20% 程度になるが定量は可能といえよう。

3. 考 察

3.1. pH の影響と緩衝液の選択

0.01M Pb(II) 溶液は pH 7.5 になるまでは水酸化鉛の沈澱が生じないといわれているが⁴⁾、1M Pb(II) を試料の原液にしたので、pH 6 を越えると沈澱が生じたので、試料液の pH を

No.19 (1974)

5.5として測定することにした。しかし、滴定の場合には EDTA と Pb(II) との条件定数はできるだけ大きいことが望ましいので、5.5よりも少し pH を高くしたいところである。pH を調節するために使用する緩衝液としてリン酸塩、フタル酸塩、エタノールアミン-塩酸およびクエン酸塩緩衝液を使ってみたところいずれも沈殿が生じたので、酢酸塩を使うことにした。その濃度は高いほど pH 緩衝能が大きくなるが、Pb(II) の濃度が低くなるにつれて緩衝液の濃度が相対的に高くなって電極の反応性などが低下するので、できるだけ低濃度であることが望ましい。そこで 0.05M, 0.02M および 0.01M の酢酸塩を検討したところ、濃度の低下につれて起電力変化 (mV/pC) が増大し理論値に近付いていったので、酢酸塩を 0.01M 濃度で使うことにした。Pb(II) の濃度と酢酸塩の濃度比を一定に保って電位を測定した場合と、酢酸塩の濃度をいつも 0.01M に保った場合と比較したところ、後者のほうが安定な測定ができた。それは緩衝液の濃度があまり低くならないためと、Pb(II) の濃度が $10^{-2} M$ 以下ではほぼ一定のイオン強度で測定しているためであろう。また、いずれの陽イオンも程度の差はあるが酸性を示すので、その濃度の高いほど試料液の pH は低下していった。特に Al(III) および Cr(III) の場合は 0.1M では pH 4 以下にまで低下した。しかし、滴定の場合には EDTA·2Na を加えていくのだから、滴定による pH の低下は 0.5 以内であった。

3.2. 電位差測定法

電位差測定法で Pb(II) の濃度を測定する場合は、求められた起電力の値そのものが問題である。ところが鉛イオン選択性電極の膜面の状態は使用するにつれて少しずつ変化していくので、数日に一度は表面を粗にしたプラスチックペーパーに 1 滴の Pb(II) 液を落としてその面で電極膜面を少しこすってから⁵⁾、その電極で Pb(II) 標準液の起電力を測定して正常な値を示すかを確かめながら使用する必要があった。したがって、測定誤差を最小限に止めるためには、試料液の濃度、pH およびイオン強度の近い Pb(II) 標準液と比較対照して測定する必要がある。なお、イオン強度は試料液の電導度を測定することによって、そのおよその値を求めることができる⁶⁾。

一般的にいて、Pb(II) の濃度が $10^{-2} M$ より以上に高いときは、イオンの活動度が落ちるため起電力の値が低下し、 $10^{-4} M$ より低いときは pH 調節用のイオンの濃度が相対的に 100 倍以上になってくると電極の反応性や再現性が悪くなるので、Pb(II) の濃度が $10^{-2} \sim 10^{-4} M$ で測定することが望ましい。アルカリ土類金属イオンでは原子番号の増加につれて妨害作用が大きくなり、アルミニウム以外も比較的原子番号が大きいものは妨害も大きかった。Al(III) および Cr(III) は pH 5.5 以下で水酸化物が沈殿する傾向が強いが、それが Pb(II) を吸着共沈するためか、かなりの妨害作用をした。しかし、妨害作用の原因はあまり明らかではない。

3.3. 電位差滴定法

EDTA で滴定しているので、各金属イオンとの pH 5.5, $\mu=0.01$ における安定度定数 (条件定数) の値が当然非常に参考になる⁷⁾。したがって、Mg(II), Ca(II), Sr(II) および Ba(II) が同量共存していても滴定の妨害にならず、滴定曲線も Pb(II) のみときと殆んど同じだったのは、Pb(II) に対する条件定数が 10.3 であるのに対し、それらの条件定数が 3.0 以下で小さいためである。また、Al(III) および Cr(III) は pH 5.5 でそれらの水酸化物が沈殿するため、Mn(II) の条件定数は 6.3 とそれほど大きくないので 1~2% 過量に滴定されるに過ぎなかった。しかし、Al(III) および Mn(II) が等濃度で共存するときは、起電力の変化値が終点付近で

小さく、更に滴定を続けると分別滴定されそうな変化を示したが、今回の条件では第2終点を求めることができなかった。Co(II)、Ni(II)およびZn(II)はPb(II)とほとんど同時に滴定されたが、それは各条件定数に少ししか差がないからである。Ni(II)が等量共存する場合の滴定曲線の異常については原因がわかっていない。(Fig. 6)

なお、EDTA以外のキレート試薬で、Pb(II)と共存イオンとの安定度定数の差の大きいものを選択し、それを使って適当な条件下で滴定すれば更により成績をうることができよう。

3.4. 電位差測定法と電位差滴定法の比較

電位差測定法によってPb(II)の濃度を測定するとき共存するイオンの影響は主として鉛イオン選択性電極の選択性に左右される。したがって、共存イオンをその影響の大きさの順に並べるとMg(II) < Ca(II) < Mn(II) < Al(III) < Co(II) < Zn(II) < Ni(II) < Cr(III) < Sr(II) < Ba(II)となり、それはまた電極の選択性の逆の順といえよう。もっともAl(III)およびCr(III)はpH、イオン強度条件によって水酸化物を生成する場合がある。

それに対して電位差滴定では鉛イオン選択性電極は終点検出の役割りを果すのであるから、むしろ滴定条件下における滴定試薬と金属イオンの安定度定数のほうが重要になってくる。したがって、目的イオンであるPb(II)と最も大きな安定度定数を持つキレート試薬を選び、最適滴定条件を求めることが必要となってくる。EDTAで滴定した場合は、条件定数の小さいSr(II)およびBa(II)が共存してもPb(II)が正確に滴定できたわけである。つまりPb(II)-EDTAは生成しても、Sr(II)-EDTAおよびBa(II)-EDTAはほとんどできないから、鉛イオン選択性電極は終点指示の役割りを果たすわけである。しかし鉛イオン選択性電極はSr(II)およびBa(II)に対して選択性が悪いから電位差測定法では、それらの共存下ではPb(II)の濃度は測定しにくいことになる。他方、Co(II)、Ni(II)およびZn(II)のようにPb(II)の条件定数と大差のない値を持つイオンはEDTAで同時に滴定されてしまうが、電極の選択性はそれらに対して比較的良いので電位差測定法によればPb(II)のみを定量することが可能になるわけである。したがって、この両法を使い分け、条件を検討すれば、おのこの方法の長所を生かして少ない誤差でPb(II)を定量することが可能である。

4. 結 論

酢酸塩緩衝液の濃度を0.01Mになるように試料液に加え、鉛イオン選択性電極とラザラン比較電極を組合わせて起電力を測定することにより、Mg(II)およびCa(II)はPb(II)の2分の1の濃度で、Al(III)、Cr(III)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)およびZn(II)は5分の1の濃度で、Sr(II)およびBa(II)は10分の1濃度で共存していても、 10^{-2} ~ 10^{-4} MのPb(II)を実用上定量することができた。

また、 2μ moleのPb(II)に0.025Mになるよう酢酸塩緩衝液を加えたpH約5.5の試料液を0.01M EDTAで電位差滴定したところ、Mg(II)、Ca(II)、Sr(II)およびBa(II)が等量共存していても1%の精度でPb(II)が定量され、Al(III)、Cr(III)およびMn(II)が等量共存するときは約2%過量に滴定された。しかし、Co(II)、Ni(II)およびZn(II)が共存するときはPb(II)と同時に滴定されてしまった。

一般的に滴定のほうがPb(II)はよい精度で定量され、特にSr(II)およびBa(II)が共存するときは滴定が有利である。しかし、Co(II)、Ni(II)およびZn(II)が共存する場合には、滴定では別の方法でそれらのイオンを定量する必要があるから電位差測定法が有利であるといえ

よう.

文 献

- 1) 河村倫子, 鹿島哲ら: 共立薬大年報, **15**, 11 (1970); **16**, 1 (1971); **17**, 38 (1972); **18**, 21, 29 (1973).
- 2) G. A. Rechnitz, C. N. K. Kenny: *Anal. Lett.*, **3**, 259 (1970).
- 3) G. J. Moody, J. D. R. Thomas: "Selective Ion-Sensitive Electrodes", 1971, Merrow, England.
- 4) G・シャルロー (曾根, 田中訳): "定性分析学—溶液中の化学反応" 改訂版, 1969, 共立出版.
- 5) Orion Research Incorporated の説明書.
- 6) 伊藤千枝, 坂本裕子, 鹿島 哲: 共立薬大年報, **18**, 29 (1973).
- 7) A. Ringbom: "Complexation in Analytical Chemistry", 1963, Interscience, New York.