

Title	鉛イオン選択性電極を用いる微量の硫酸イオンの電位差滴定
Sub Title	Micro-potentiometric titration of sulfate ion using lead ion-selective electrode
Author	鹿島, 哲 (Kashima, Tetsu) 河村, 倫子 (Kawamura, Michiko) 小貫, 美知子 (Onuki, Michiko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1977
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.22 (1977. ) ,p.1- 8
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=AN00062898-00000022-0001">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000022-0001</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.

## 鉛イオン選択性電極を用いる微量の硫酸イオンの電位差滴定\*

鹿島 哲, 河村倫子, 小貫美知子

### Micro-potentiometric Titration of Sulfate Ion using Lead Ion-selective Electrode

TETSU KASHIMA, MICHIKO KAWAMURA  
and MICHIKO ONUKI

(Received September 26, 1977)

0.2 ~ 10mg of sulfate ion in  $10^{-4}$  M nitric or perchloric acid can be titrated with  $5 \times 10^{-3}$  ~ 0.1M  $Pb(NO_3)_2$  or  $Pb(ClO_4)_2$  standard solution using Orion lead ion-selective electrode with  $NaNO_3$  salt bridge in water-ethanol solvent. (Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 & Table I) The more the ethanol proportion in the sample solution increases, the more the change of electromotive force of the titration increases, but the ethanol content of the standard solution slightly affects to the titration, because the volume of the titrant is about five hundredth of the test solution at the end point.

The influence of  $10^{-4}$  M of  $HNO_3$  or  $HClO_4$  in the sample solution is negligible to the determination and  $5 \times 10^{-3}$  M of chloride ion is. (Fig. 5, Fig. 6 & Fig. 7)

#### 1. まえがき

微量の硫酸イオンを定量するため、既にその特性について検討した鉛イオン選択性電極<sup>1)</sup>を使って鉛イオン標準溶液で硫酸イオンを沈殿滴定することにした。硫酸鉛の溶解度積は水溶液ではあまり小さくないので、今回は含水エタノールを使い、その含水量や濃度を検討し至適条件を求める努力をした。<sup>2)3)4)</sup>

また、試料に共存する陽イオンはイオン交換機脂を使って比較的簡単に除去できるので、陰イオンの妨害のみを検討したので報告する。

#### 2. 実験

##### 2.1. 試薬

鉛イオン標準溶液、次の2種を用いた。

過塩素酸鉛： $Pb(ClO_4)_2$ 〔オリオン社製，94-82-06〕0.1M水溶液（ $25 \pm 5^\circ C$ ）を用時エタノールおよび水で希釈調製。

\* 日本薬学会第96年会（1976年4月）で発表

1) 鹿島 哲, 伊藤千枝, 内田美佐, 児玉節子：共立薬大年報, **19**, 1 (1974).

2) J.W. Ross, Jr., M.S. Frant : Anal. Chem, **41**, 967 (1969).

3) Marco Mascini : Analyst, **98**, 325 (1973).

4) A. Hulanicki, R. Lewandowski, A. Lewenstam : Ibid. **101**, 939 (1976).

硝酸鉛： $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  特級試薬〔国産化学製〕， $\text{MW}=331.23$ ， $1\text{ M}$ 水溶液を保存溶液とし，用時エタノールおよび水で希釈調整。

硫酸イオン試料溶液： $\text{Na}_2\text{SO}_4$  特級試薬〔和光純薬製〕， $\text{MW}=142.04$ ， $0.1\text{ M}$ 水溶液を保存溶液とし，用時エタノールおよび水で希釈調整。

過塩素酸： $\text{HClO}_4$  特級試薬〔国産化学製〕（含量 $70\text{ v/v}\%$ ）， $\text{MW}=100.47$ 。

塩化チリウム：特級試薬〔Merck 製〕 $\text{MW}=42.39$ 。

エタノール： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，局方品を蒸留した $95.57\%$ の共沸混合物，溶媒として用いたエタノールの含量は体積パーセント， $\text{v/v}\%$ を用いた。

## 2.2. 装置

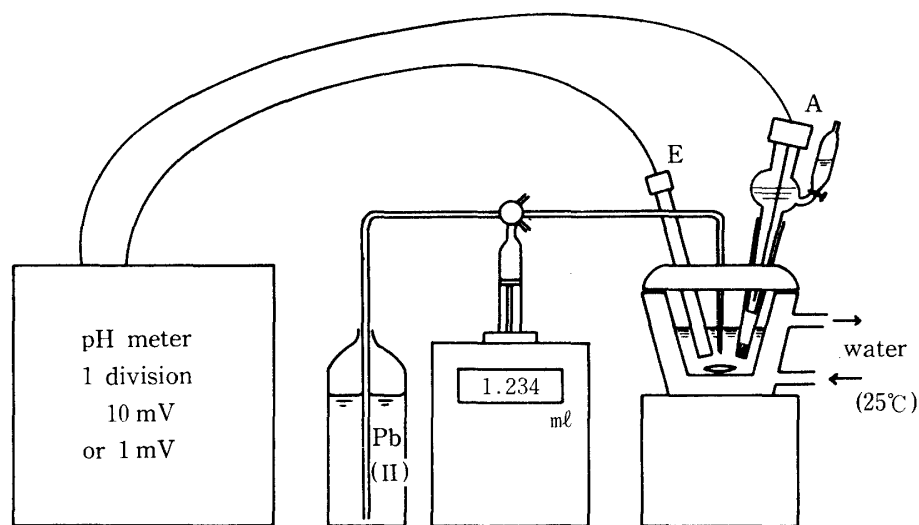
鉛イオン選択電極：オリオン社製，94-82型。

比較電極：銀・塩化銀電極（メトロノーム社製，E A-427）ただし電解質溶液は $3\text{ M}$   $\text{LiCl}$ の $75\%$ エタノール溶液。

塩橋： $\text{NaNO}_3$ の $50\%$ エタノール飽和溶液。

電位差滴定装置：メトロノーム社製コンビタイトレーター，ウォータージャケット付滴定器使用，容量 $20\text{ ml}$ および $5\text{ ml}$ 用。

電子恒温槽：クールニクス，小松-ヤマト製，CTE-21型（ $25.0^\circ\text{ C}$ ）。



E : Lead-ion selective electrode

A : Ag-AgCl reference electrode

LiCl ethanol solution

$\text{NaNO}_3$  ethanol solution bridge

Fig. 1 The apparatus of titration of sulfate ion

## 2.3. 実験方法

$0.02\sim 0.001\text{ M}$ の硫酸ナトリウム水溶液 $5\text{ ml}$ を $25^\circ\text{ C}$ のウォータージャケット付き滴定容器にとり，エタノール，水あるいは陰イオンおよび硝酸あるいは過塩素酸を $10^{-4}\text{ M}$ となるようにした $20\sim 25\text{ ml}$ 溶液をメトロノーム社製コンビタイトレーターに鉛イオン選択性電極と塩化チリウムの含水エタノールを使った銀・塩化銀電極および硝酸ナトリウムの塩橋を組み合わせて，

全量 2 ml のピストンビュレットから 0.1~0.01 M 鉛イオン標準溶液を約 0.3 ml/min の速度で加えた。

試料溶液はマグネチックスターラーで一定速度でかき混ぜながら標準溶液を 0.1 ml ずつ加え 2 分間以上たつてミリボルト計の指針が落ち着いたところで目盛りを読みとり、その電位と標準溶液の量から滴定曲線を描き、その変曲点を終点とした。

## 2.4. 実験結果

### 2.4.1. エタノール含量の影響

$5 \times 10^{-3} M$  の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 20 ml ( $\text{SO}_4^{2-}$  として  $100 \mu\text{mol}$ , 9.6 mg) を 0.1 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  水溶液で滴定したときの試料溶液中のエタノール含量の起電力変化に及ぼす影響を Fig. 2 に示した。

標準溶液の溶媒を水から 50% エタノールに変えたときの起電力の変化はほとんど認められなかったが、標準溶液の濃度を 0.1 M から 0.01 M にした場合には当然起電力変化は減少し、その大きさは 140 mv 程度になった。( Fig. 3 )

標準溶液を 0.01 M  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  の 30% エタノール溶液に変え、試料溶液の含水量を変えたときの滴定曲線を Fig. 4 に示した。

なお、標準溶液のエタノール含量を  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  では 50% 以上、 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  では 30% 以上にしたり、その鉛イオンの濃度を  $5 \times 10^{-3} M$  以下にすると、起電力の値の再現性が悪くなった。

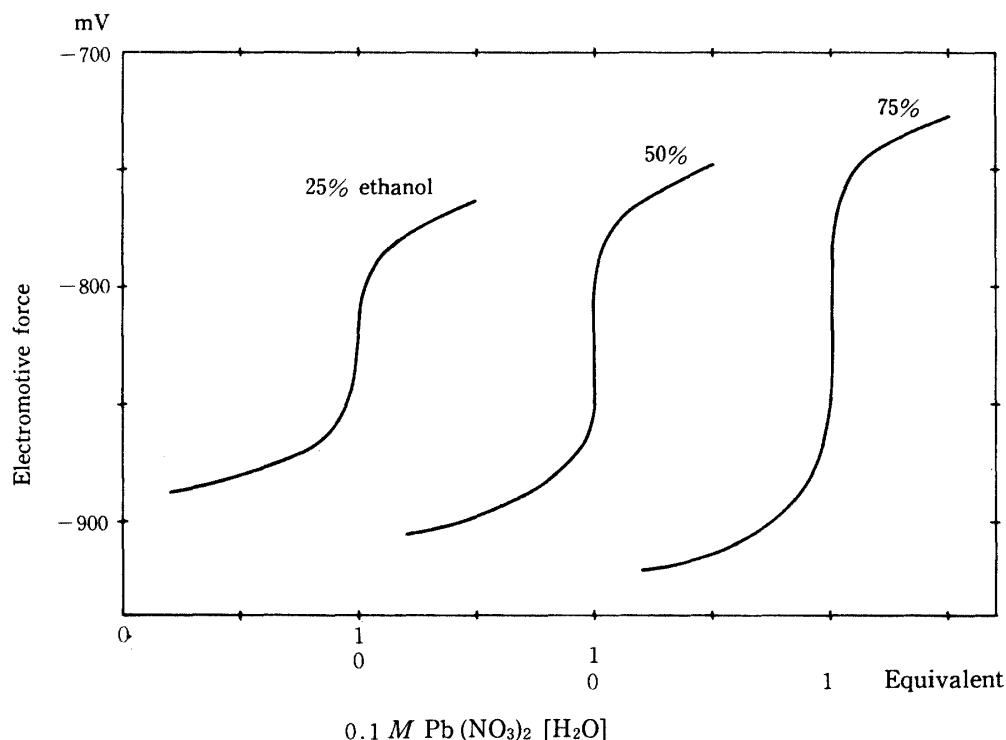


Fig. 2 The effects of the solvent of the sample solution

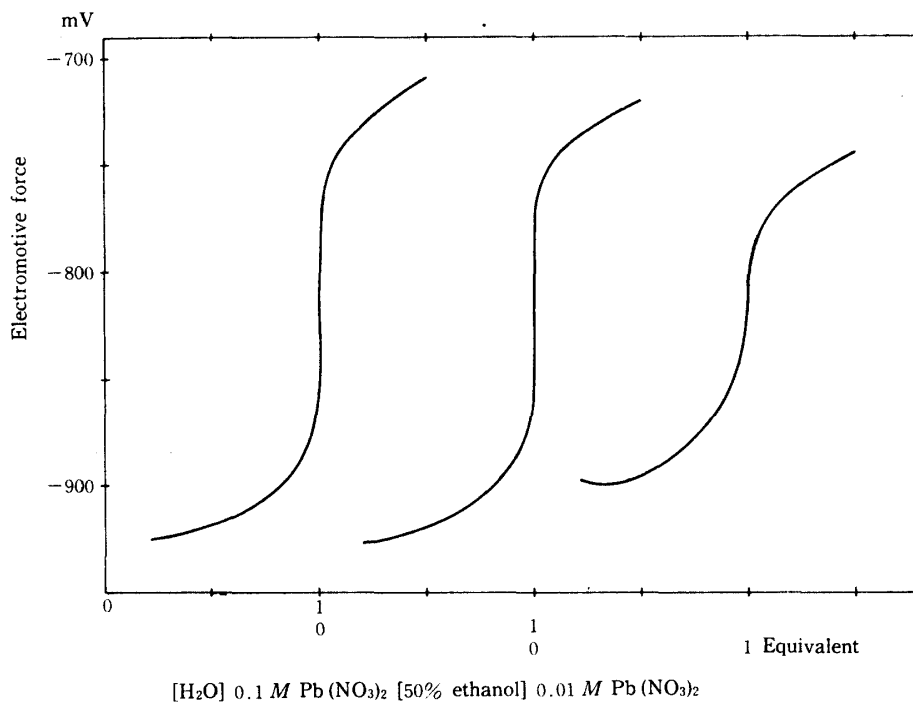


Fig. 3 The effects of the solvent and concentration of the titrant

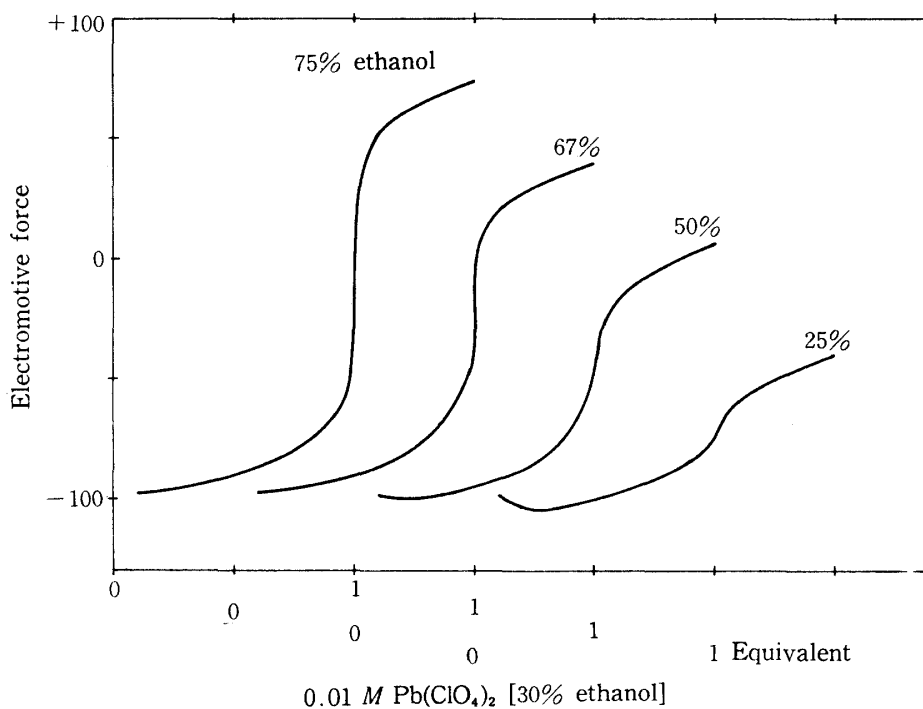


Fig. 4 The effects of the solvent of the sample solution

10 $\mu$ mol つまり 0.96 mg の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> を含む試料を 50%~80% エタノールを溶媒として滴定した成績を Table I に示したが、定量値と反応速度からいって、50% エタノールが最もよい成績を示

した。

Table I. Titration of  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $10\mu\text{mol}$ ) with  $0.01M$   $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  (30% ethanol)

$\text{SO}_4^{2-}$	Solvent	$\Delta E$ mV	Found	
			%	$\sigma$
0.96mg	50% ethanol	76.3	99.8	1.2
0.96mg	60% ethanol	94.3	99.3	1.3
0.96mg	70% ethanol	128.5	98.7	1.3
0.96mg	80% ethanol	154.0	95.8	1.3

#### 2.4.2. 共存陰イオンの影響

試料溶液の溶媒は50%エタノールとし、標準溶液は $0.01M$   $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  の30%エタノールを使って共存陰イオンの影響を検討した。

試料溶液中の  $\text{HClO}_4$  の濃度を  $5 \times 10^{-4} M$  まで高めると、滴定における起電力の変化が明らかに減少した。(Fig. 5) これはまた水素イオン濃度の影響とみなすことができよう。

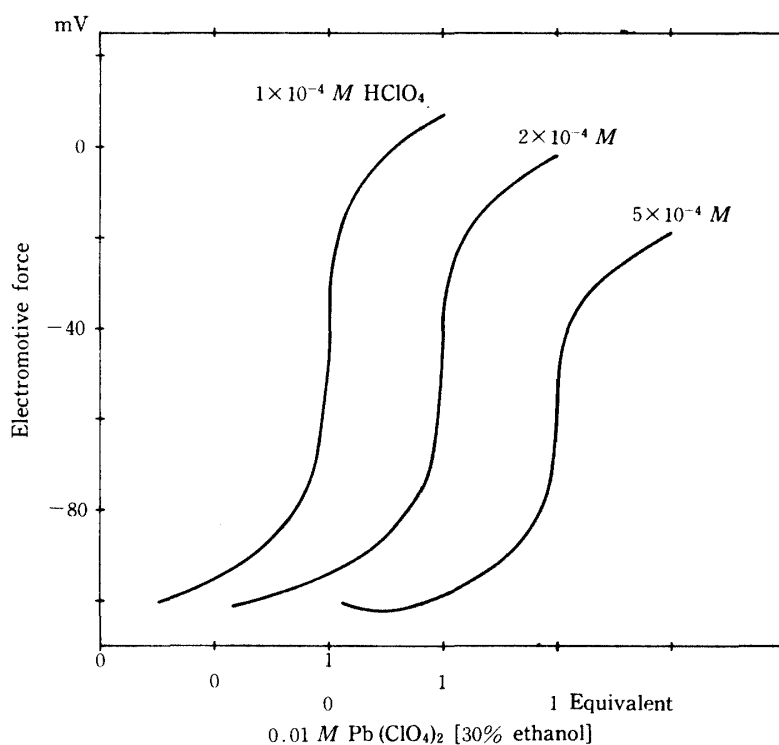


Fig. 5 The effects of  $\text{HClO}_4$  in the sample solution

試料溶液中の  $\text{HNO}_3$  の濃度は  $1 \times 10^{-3} M$  となると明らかに影響がみられた。(Fig. 6)

試料溶液中の  $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度を  $5 \times 10^{-4} M$  と一定にし、 $\text{Cl}^-$  の濃度を  $\text{SO}_4^{2-}$  の10~100倍に変

えたときの変化を Fig. 7 に示したが、10倍まではほとんど影響しなかった。

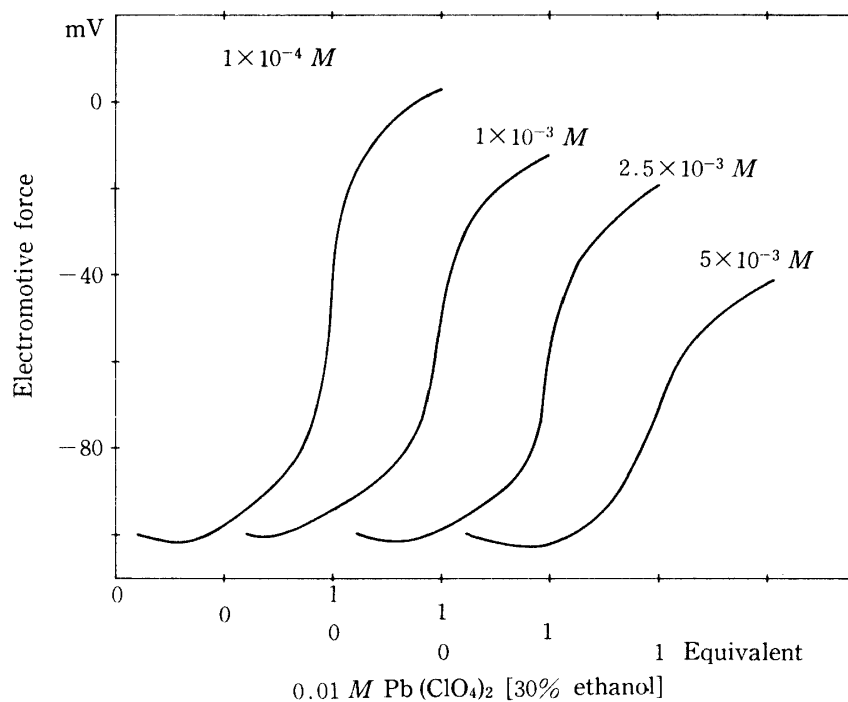


Fig. 6 The effects of HNO<sub>3</sub> in the sample solution

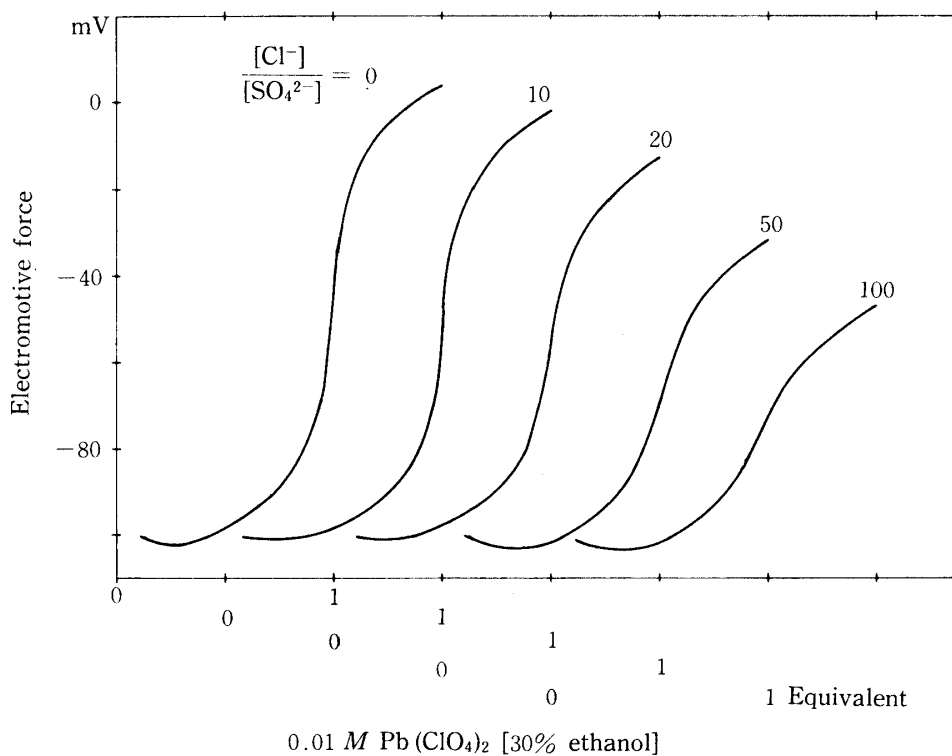
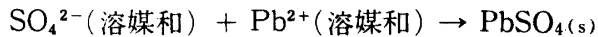


Fig. 7 The effects of chloride ion in the sample solution

### 3. 考 察

前報<sup>1)</sup>の成績を参考にして酢酸塩緩衝液を加えた試料溶液を0.1M 硝酸鉛で滴定してみたところ、水溶液中におけるPbSO<sub>4</sub>の溶解度積が大きいため滴定不能だった。そこで試料の溶媒を含水エタノールに変えたところ滴定できるようになった。

これは水の高い誘電率(78.54, 25°C)がエタノール( $\epsilon = 24.3$ )を加えることによって、50%エタノール(モル分率, 約0.25)で50前後になり、溶媒和の変化による安定度の低下も加わり、2価の陰陽イオン間の強いクーロン力によって電気的中性のイオン結晶が生じ易くなるので



上の反応の平衡定数  $K = [\text{PbSO}_4] / [\text{SO}_4^{2-}] [\text{Pb}^{2+}]$  が大きくなり、つまり溶解度積  $K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$  が小さくなって沈殿が事実上完結するからである。しかし、エタノール含量が50%を越えるにつれて反応速度が落ち、再現性が悪くなっていったが、それはイオン対が増すためであろう。

標準溶液のエタノール含量を増してみたが、このほうは滴定による起電力変化にほとんど影響しなかった。それは試料溶液が20~25 ml であるのに、加わる標準溶液の量は終点で1 ml (5~4%)なので、沈殿反応の生じる溶液中のエタノール含量はあまり変化しないためである。また、溶解度の関係でPb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>では50%、Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>では30%以上にエタノール含量を上げることは困難であった。なお、水溶液中ではPb<sup>2+</sup>はかなり解離しているが、含水エタノールではPb<sup>2+</sup>・SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とイオン対状態の割合が増して反応速度が落ちてくるので、標準溶液の溶媒は水にして、その量を減らす、つまり高い濃度のものを使ったほうがよいように思われた。

試料溶液や標準溶液のpHが7を超えると水酸化鉛の沈殿が生じ、pH 4より高いと空気中の二酸化炭素が溶けて比較的溶解度積の小さい炭酸鉛の沈殿が生じるおそれがあるので、起電力変化に影響がほとんどない程度に、つまり10<sup>-4</sup>Mになるように過塩素酸または硝酸を添加した状態で滴定した。これは試料の濃度が10<sup>-3</sup>M オーダーの低濃度であるからである。

できるだけ微量で定量するため、1 $\mu$  molのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を滴定してみた。その場合は5 ml用のウォータージャケット付きの滴定容器を使ったが、それでも試料の濃度が2 $\times$ 10<sup>-4</sup>Mとなり、5 $\times$ 10<sup>-3</sup>Mの標準溶液を終点で、0.20 ml消費することになる。そのときも添加する過塩素酸の濃度を10<sup>-4</sup>Mとしたが、滴定するにつれてPb<sup>2+</sup>の濃度がすぐ10<sup>-4</sup>M以下になるので、前報<sup>1)</sup>で知られたように測定力の値が再現性が悪く不安定になった。その原因としては、炭酸鉛の生成以外にガラス容器のイオンの吸着およびイオン交換作用が原因ではないかと思われる。

試料溶液中に共存するHClO<sub>4</sub>やHNO<sub>3</sub>の濃度が10<sup>-4</sup>Mを越えると、滴定による起電力が低下するのは、水素イオンの濃度が増加すると沈殿が溶解するためとも考えられる。

Cl<sup>-</sup>の共存は、その濃度が1 $\times$ 10<sup>-2</sup>Mまで高まるまで、その影響が無視できたが、それ以上の高濃度では比較的溶解度の高いPbCl<sub>2</sub>が生じるためであろう。なお、比較電極の液間電位を小さく安定するため、3M LiClの75%エタノール溶液を使うことによって安定な測定ができたが、試料の濃度が5 $\times$ 10<sup>-4</sup>Mと低下すると、電極から漏れ出るCl<sup>-</sup>の影響が出たので、NaNO<sub>3</sub>の50%エタノール飽和溶液を塩橋に使うことによって好結果をうることができた。

鉛イオン選択性電極は滴定前と滴定間には10<sup>-3</sup>Mの鉛イオン水溶液に漬けて、測定中の含水エタノールによる脱水作用の影響を防いだ。また、膜面上に沈殿物が少し付着し光沢が減少し



たときは、水につけたキムワイプなどでこすって回復させることができた。

#### 4. 結 論

鉛イオン選択性電極と含水エタノールを溶媒とした塩化リチウムを用いた銀・塩化銀電極および硝酸ナトリウムを使った塩橋を使用することにより、含水エタノールを溶媒とした0.2~10 mg の硫酸イオンを $0.1 \sim 5 \times 10^{-3} M$  の過塩素酸鉛または硝酸鉛で滴定することにより1%程度の誤差で定量できた。

試料溶液のエタノール含量は多いほど滴定による起電力変化  $\Delta E$  が大きくなったが、その反面反応速度が落ち不安定になり再現性が悪くなったので、50%程度が実用上最適と思われる。鉛イオン標準溶液は試料溶液の液量に対し5%程度で終点に達するので、エタノール含量の増加による利点はほとんどみられなかった。

共存する過塩素酸および硝酸の影響は $10^{-4} M$  まではみられず、むしろその程度溶液を酸性にするほうが好成績がえられた。塩化物イオンの共存は硫酸イオンの10倍濃度の $5 \times 10^{-3} M$  までは影響しなかった。