

Title	鉛イオン電極を用いる微量の硫酸イオンの電位差滴定
Sub Title	
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.171- 172
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	学会講演要旨
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000022-0166">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000022-0166</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.

## クーロン滴定による含水エタノール中における有機酸の微量定量

鹿島 哲, 大脇久子, 荻原和子, 松沼節子

〔日本薬学会 第97年会 (1977年4月) で発表〕

〔目的〕 水溶液中での中和反応を利用したクーロン滴定について昨年報告したが, 今回は, 含水エタノール中で微量の有機酸及び有機酸と無機の強酸との混合物の分別定量について検討する。

〔方法〕 Metrohm 社製クーロスタット E 524 にタイトレーター E 526 を接続し, 発生セルに 1 M 塩化リチウム, 反応セルに 0.1 M 塩化リチウム及び試料を入れ, セルの周囲に 25.0°C の定温水を循環させ, 窒素ガスを反応セルの溶液中に通じながら数 mA の定電流で電解し, 発生する OH<sup>-</sup> で試料の酸を滴定した。ガラス電極を指示電極, 飽和の塩化リチウム含水エタノール溶液に挿入した銀・塩化銀電極を参照電極とした電池の電位の値から滴定曲線を描いた。その滴定曲線より決定した終点の電位の値をタイトレーター E 526 に設定し, 各試料をクーロン滴定したときの  $\mu$  当量数をドジプリント E 533 で記録した。なお, 滴定のたびごとに電解用の白金電極はアンモニア水で洗った。各酸 10~50  $\mu$  当量 (数 mg / 25 ml) をモル比で 2 対 1 及び 1 対 1 の含水エタノール中に溶解したものを試料として定量した。

〔結果〕 50  $\mu$  当量の 11 種類の有機酸について 0.1~3.0% の標準偏差で滴定できた。シュウ酸, 酒石酸, フマル酸は第 1 当量点は不明瞭で, 第 2 当量点でのみ定量できた。マロン酸, マレイン酸, o-フタル酸は, 水溶液中に比べ, 第 1 当量点が明瞭となり精度も増した。パルピタール類に関しては, 測定精度においてはエタノール含量の少ない方がよかった。過塩素酸とマロン酸及びマレイン酸の当量混合物においては, 第 2 当量点では過塩素酸と有機酸 1 当量の合計が, 第 3 当量点では 2 種の酸の合計が定量できた。

## 鉛イオン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

〔日本薬学会 第97年会 (1977.4) で発表〕

〔目的〕 微量の硫酸イオンを鉛イオン標準溶液で鉛イオン電極を指示電極として電位差滴定するため, 標準溶液および試料溶液のエタノール含量を調節して, できるだけ微量の硫酸イオンを精確に定量する。

〔方法〕 硫酸イオン 0.2~10 mg を含む試料溶液 5~25 ml を 25°C のウォータージャケット付き滴定容器に入れ, オリオン社製鉛イオン電極とメトローム社製 銀・塩化銀電極を挿入し, メトローム社製コンピタイトレーターを使って 0.1 M~ $5 \times 10^{-3}$  M の硝酸鉛または過塩素酸鉛を全量 2 ml のピストンビュレットから加える方法で電位差滴定した。

〔結果〕 標準溶液および試料溶液とも水のみを溶媒としたときは終点が不明確であったが、試料溶液のエタノール含量を体積で50%以上にすれば滴定による起電力変化が100 mv を越え、終点が明確に求められるようになり、そのエタノール含量が増すほど起電力変化が大きくなり200 mv 近くにもなった。鉛イオン標準液のエタノール含量を増すほど、やはり起電力変化が少し増加したが、溶解度から硝酸鉛ではその含量が50%、過塩素酸鉛では30%が実用上限界であった。つまり $\text{PbSO}_4$  の沈殿反応が行なわれる試料溶液のエタノール含量が、その溶解度積に最も影響するものと思われる。

含水エタノールを溶媒とするときは、銀・塩化銀電極の電解質溶液に飽和塩化リチウムの含水エタノールを、塩橋に硝酸ナトリウムの含水エタノール溶液を用いると安定な測定ができた。硝酸イオンおよび塩化物イオンは20倍まで共存しても滴定にはほとんど影響しなかった。試料の限度が $10^{-5} M$  以下になるとガラス容器のイオン交換、吸着作用および空気中の二酸化炭素の影響が無視できなくなった。

### ヨウ素イオン選択性電極を用いる微量の水銀イオンの定量

鹿島 哲, 内田美佐, 秋葉 恵, 和田智子

〔日本薬学会 第97年会 (1977年4月) で発表〕

〔目的〕 ヨウ素イオン選択性電極を使って数 mg の水銀(II)イオンを定量すること、および共存する種々の金属イオンおよび陰イオンの影響について電位差測定法で検討し、あらゆる条件下で水銀イオンをできるだけ微量で正確に定量できる方法を求める。

〔方法〕 オリオン社製ヨウ素イオン選択性電極と硝酸カリウム塩橋をつけたベックマン社製パーマ・プローベ参照電極とを用い、オリオン社製デジタルpH/mV メーター801A型を使って、試料液をマグネチックスターラーでゆっくり一定速度でかき混ぜながら $25.0 \pm 0.1^\circ \text{C}$  で起電力を測定した。この場合、試料は $0.1 M$  硝酸溶液として測定した。

〔結果〕 試料液の硝酸の濃度を種々検討したところ、 $0.1 M$  濃度が最も安定で再現性がよかった。そのとき、水銀(II)イオンの濃度範囲 $10^{-4} M \sim 3 \times 10^{-7} M$  で約54mV/pC の起電力変化を示し、 $3 \times 10^{-8} M$  まで測定可能であった。この起電力変化は、水銀が2価であるにもかかわらず、1価に近い値を示した。電極が水銀イオンに応答する機構については検討中である。共存する金属イオン〔Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Al(III) および Pb(II)〕と陰イオン〔硫酸イオン, 酢酸イオンおよびシュウ酸イオン〕は水銀(II)イオンの100倍濃度で共存していても2%以内の誤差で測定できた。しかし、塩素イオンは10倍濃度、臭素イオンおよびシアンイオンは等濃度の共存で数%の妨害を示した。また、銀イオンが共存する場合には水銀(II)イオンとの合計量近くが測定され、水銀(I)イオン共存の場合には水銀(II)イオンの約1.5倍量が測定された。