

電位差滴定を用いた積分法による弱酸または陽イオン 混合物の組成の決定

石川 徳久*, 松下 寛*

Determination of Composition of Mixtures of Weak Acids or Cations by Integral Method Using Potentiometric Titration

Norihisa ISHIKAWA* and Hiroshi MATSUSHITA*

(Received September 12, 1977)

The principles of the integral method previously reported were employed in order to determine the composition of mixtures of weak acids or cations. Acid or cation components in the mixture are denoted by $m=1, 2, \dots, m$ and their concentrations by c_m ($m=1, 2, \dots, m$). The procedure is as follows: Titration curves for the mixture and its components were obtained at a constant ionic strength by using an ion-selective electrode. Based on the integral method, areas (A) of the titration curve surrounded with two electrode potentials ($E=E_a$ and E_b) were obtained at various concentrations for each component, and calibration curves of concentration vs. A were prepared. From the titration curve of the mixture, the area surrounded with $E=E_a$ and $E=E_b$ was read off and denoted by A' . The concentrations, c'_m ($m=1, 2, \dots, m$), at $A=A'$ were determined from the above calibration curves. On the other hand, the relation between c_m and c'_m is expressed by

$$\sum_{m=1}^m c_m/c'_m = 1 \quad (1)$$

When at least m determinations of c'_m ($m=1, 2, \dots, m$) are made at different E_a and E_b values, c_m ($m=1, 2, \dots, m$) are determined by solving the simultaneous equations based on Eq. (1).

1 緒言

著者ら¹⁾は、さきに pH 滴定曲線を利用し、解離定数の値が近い弱酸の混合物の分別定量を行なった。この方法は、既報²⁾の定電位法の原理を利用したものであるが、さらにこの方法を錯滴定に利用し、陽イオン混合物の分別定量も可能であることを示した。この方法の原理は、理論上なんら近似関係なしに導出されたもので、したがって従来の方法^{4)~12)}に比し任意の酸または陽イオ

ンの多成分混合物に適用できるという利点があった。

一方、既報³⁾で、一成分の定量について定電位法をさらに拡張した積分法について検討し、本法が変曲点が明瞭に現われない酸・塩基、錯形成および沈殿滴定のすべてに十分満足的に適用できることを示した。

本報では、既報³⁾の積分法の原理が弱酸または陽イオン混合物の分別定量にも利用できることを理論的に示し、本法をアルミニウム-ベリリウム混合物のフッ化物滴定へ応用した結果について報告する。

*工業化学科(Department of Industrial Chemistry)

2 理論と操作

以下, 簡単のため電荷は省略し, 濃度は〔 〕で表わす。また, 溶液のイオン強度は一定とし, これによってイオン活量係数を一定にする。

2.1 酸・塩基滴定 (酸混合物の分別定量)

体積 V , 濃度 c_m の im 塩基酸 $H_{im}A^m$ の混合物溶液 ($m=1, 2, \dots, m$, は酸の種類を表わす) を, 濃度 c_B の強一酸塩基 BOH 液で滴定し, 滴定量を v とする。一般に, 酸 $H_{im}A^m$ の全解離定数を β_{mj} とすれば,

$$H_{im}A^m \rightleftharpoons j \cdot H + H_{im-j}A^m; \beta_{mj} = \frac{[H]^j \cdot [H_{im-j}A^m]}{[H_{im}A^m]},$$

$$\begin{cases} m=1, 2, \dots, m \\ j=1, 2, \dots, im \end{cases} \quad (1)$$

である。この場合, 既報¹⁾の (9) 式から次式の関係が成立する。

$$\sum_{m=1}^m P_m \cdot c_m = Q \cdot v + R \quad (2)$$

ここで,

$$P_m = \frac{\sum_{j=1}^{im} j \cdot \beta_{mj} \cdot [H]^{-j}}{1 + \sum_{j=1}^{im} \beta_{mj} \cdot [H]^{-j}} \quad (3)$$

$$Q = c_B + \frac{[H] - [OH]}{V}, R = [H] - [OH] \quad (4)$$

(2) 式は, 任意の酸混合物の滴定に対して, 一般的に成立するものである。(2) 式を変形すれば,

$$v = \sum_{m=1}^m g_m \cdot c_m + h \quad (5)$$

$$\text{ここで, } g_m = P_m/Q, h = -R/Q \quad (6)$$

一方, 電位 E (または pH) 対滴定量 v の滴定曲線, あらかじめ定められた 2 つの電位値, E_a と E_b (または pH 値, pH_a と pH_b) の間で積分すれば, 以下のように酸混合物を分別定量することができる。この積分値は, $E=E_a$, $E=E_b$, E 軸および滴定曲線によって囲まれる面積 A に相当する。すなわち,

$$A = \left| \int_{E_a}^{E_b} v \cdot dE \right| \text{ または } A = \left| \int_{pH_a}^{pH_b} v \cdot dpH \right| \quad (7)$$

ここで, 絶対値の記号は, 面積 A を常に正にするためである。

さらに, 滴定曲線を求めるときに使用するガラス電極の電位 E は次式で与えられる (イオン強度は一定であるため, 活量の代わりに濃度を用いる)。

$$E = E^0 + S \cdot \log [H] \quad (8)$$

ここで, E^0 は見掛けの標準電位, S は応答勾配である。(8) 式から,

$$dE = \frac{S}{2.303} \cdot \frac{d[H]}{[H]} \quad (9)$$

(5), (9) 式を (7) 式に代入すれば,

$$A = \frac{S}{2.303} \cdot \left| \int_{[H]_a}^{[H]_b} \left\{ \sum_{m=1}^m (u_m \cdot c_m) + w \right\} \cdot d[H] \right| \quad (10)$$

ここで, $[H]_a$ と $[H]_b$ は, それぞれ E_a と E_b に相当し

た水素イオン濃度であり, また,

$$u_m = g_m/[H], w = h/[H] \quad (11)$$

である。被積分関数である u_m と w は $[H]$ の関数で与えられるため, (10) 式の積分は可能である。そこで, u_m と w の原始関数をそれぞれ U_m, W で表わせば, (10) 式から,

$$A = \frac{S}{2.303} \cdot \left| \left[\sum_{m=1}^m (U_m \cdot c_m) + W \right]_{[H]_a}^{[H]_b} \right|$$

$$= \frac{S}{2.303} \cdot \left| \left\{ \sum_{m=1}^m (U_{mb} - U_{ma}) \cdot c_m + (W_b - W_a) \right\} \right|$$

$$= \left| \sum_{m=1}^m (M_m \cdot c_m) + N \right| \quad (12)$$

ここで, 下つき記号 a, b は, それぞれ $[H]=[H]_a, [H]=[H]_b$ のときの値を表わし, また,

$$M_m = \frac{S}{2.303} \cdot (U_{mb} - U_{ma}), N = \frac{S}{2.303} \cdot (W_b - W_a) \quad (13)$$

である。一方, 体積 V の純 $H_{im}A^m$ 液についての滴定曲線から (イオン強度は酸混合物のそれと同じにする), 同様に $[H]_a$ と $[H]_b$ の間における面積 A_m を測定すれば, 一般に (12) 式から次の関係が成立する。

$$A_m = |M_m \cdot c_m + N|, m=1, 2, \dots, m \quad (14)$$

(14) 式から, 純 $H_{im}A^m$ 液 ($m=1, 2, \dots, m$) について, ある一定電位巾における A_m 対 c_m の直線検量線を求めることができる。次に, 酸混合物の滴定曲線について, 同じ電位巾での面積を測定し, これを A' とする。各純 $H_{im}A^m$ 液 ($m=1, 2, \dots, m$) についての検量線から, 同じ面積 A' に対する濃度 c'_m ($m=1, 2, \dots, m$) を読みとる。このとき, (14) 式から,

$$A' = |M_m \cdot c'_m + N|, m=1, 2, \dots, m \quad (15)$$

が成立する。酸 1 と酸 m について, (15) 式の A' と N は一定値であるため (E_a, E_b , したがって $[H]_a, [H]_b$ は一定であるため, (13) 式から N は一定となる),

$$\frac{c'_1}{c'_m} = \frac{M_m}{M_1}, m=2, 3, \dots, m \quad (16)$$

一方, $A=A'$ とした (12) 式と $m=1$ とした (15) 式から,

$$\sum_{m=1}^m M_m c_m = M_1 c'_1 \text{ すなわち } \sum_{m=1}^m \frac{M_m}{M_1} \cdot \frac{c_m}{c'_1} = 1 \quad (17)$$

となる。ゆえに, (16) 式の M_m/M_1 を (17) 式に代入すれば, 次式のような簡単な関係がえられる。

$$\sum_{m=1}^m \frac{c_m}{c'_m} = 1 \quad (18)$$

(18) 式が分別定量の基本式である。同様に, 別の一定電位巾について上記の操作を行えば, (18) 式と同じ形の式がえられる (c_m 対 A の検量線から求めた濃度を c''_m と

すれば、(18) 式で c'_m の代わりに c''_m とした式が成立する。したがって、最低 m 個の異なる電位巾 (または pH 巾) について上記の操作を行えば、 $c_m (m=1, 2, \dots, m)$ に関する (18) 式の連立方程式をうる。

これを解けば $c_m (m=1, 2, \dots, m)$ が求められる。(18) 式の導出過程においては、なんら近似関係を用いていないため、(18) 式は解離定数の異なる任意の酸の混合物に対して一般的に成立するものである。また、本法では解離定数の値を必要としない利点がある。なお、2 成分系のときには、(18) 式から、

$$c'_1 = c_2 \times \frac{c'_1}{c'_2} + c_1 \quad (19)$$

となる。したがって、 c'_1 対 (c'_1/c'_2) の直線プロットの切片と勾配から c_1, c_2 が決定できる。

2.2 錯滴定 (陽イオン混合物の分別定量)

体積 V 、濃度 c_m の陽イオン M^m の混合液 ($m=1, 2, \dots, m$ はカチオンの種類を表わす) を、濃度 c_N の錯形成剤陰イオン N 液で滴定し、滴定量を v とする。錯体 $M^m N_n$ の安定度定数および条件安定度定数をそれぞれ β_{mn} 、 β'_{mn} とすれば、一般に、

$$M^m + nN \rightleftharpoons M^m N_n; \beta'_{mn} = \frac{[M^m N_n]}{[M^m][N]^n} = \frac{\beta_{mn}}{\alpha_M^m \cdot \alpha_N^n} \quad (20)$$

$$m=1, 2, \dots, m; n=1, 2, \dots, n_m$$

ここで、 $[M^m]$ は錯体 $M^m N_n (n=1, 2, \dots, n_m)$ 以外の M^m を含むすべての種の総濃度を (多核錯体は無視できるものとする)、また $[N]$ は錯体 $M^m N_n (m=1, 2, \dots, m; n=1, 2, \dots, n_m)$ 以外の N を含むすべての種の総濃度を表わす。 M^m, N の副反応係数¹³⁾ を α_M^m, α_N とすれば、

$$\alpha_M^m = [M^m]/[M^m], \alpha_N = [N]/[N] \quad (21)$$

である。この場合、既報¹⁾ の (22) 式から、全滴定曲線は次式で表わされる。

$$\sum_{m=1}^m P'_m \cdot c_m = Q' \cdot v + R' \quad (22)$$

$$\text{ここで } P'_m = \frac{\sum_{n=1}^{n_m} n \cdot \beta'_{mn} [N]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n_m} \beta'_{mn} [N]^n} \quad (23)$$

$$Q' = \frac{c_N - [N]}{V}, R' = -[N] \quad (24)$$

(22) 式はなんら近似関係なしに導出されたもので、したがって一般的に成立するものである。(22) 式は (2) 式と同じ形であるため、滴定量 v は酸・塩基滴定についての

(5) 式と同じ形で表わされる。したがって、 N イオン選択性電極を用いて滴定し、2.1 節で述べた定量操作を行えば、結局 (18) 式がえられることになる (溶液のイオン強度、pH などの条件をすべて一定にすれば、 α_N の値は一定となる。 N イオン選択性電極の電位は、イオン強度一定の場合 $[N]$ の関数となるが、 α_N が一定であるかぎり (21) 式から電位は見掛け上 $[N]$ の関数となる。したがって、電位を一定にすれば $[N]$ は一定となる)。すなわち、この場合も (18) 式から安定度定数の異なる任意の陽イオン混合物を分別定量することができる。

3 定量例

既報¹⁾ の Al-Be 混合物のフッ化物滴定のデータを、本積分法に適用してみた (試料液はすべて無関係電解質として、0.3mol/l 酢酸、0.06mol/l 酢酸ナトリウム、0.25mol/l 過塩素酸ナトリウムを添加した。滴定液は、0.3mol/l 過塩素酸ナトリウムを含む)。ここで、面積は内田洋行製 906-1100 掃零複式プランメーターで測定した (操作は既報¹⁾ と同じである)。

ある一定 $pF (= -\log[F])$ 範囲における滴定曲線の面積 A と濃度 c との関係すなわち検量線は、(14) 式から、

$$c = a \cdot A + b \quad (25)$$

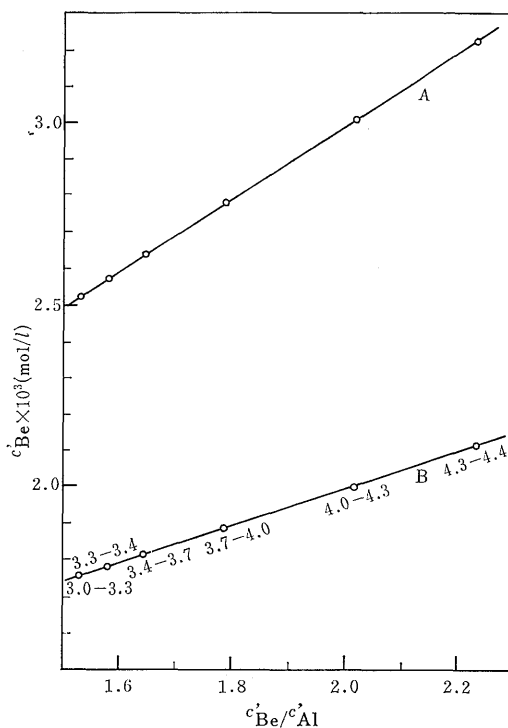
の形で表わした。この場合、面積を求めるためにプロットした滴定曲線の pF 軸と滴定体積軸のスケールは、それぞれ 0.1pF/cm, 0.1ml/cm とした。 $c = 5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l Al}^{3+}$ または Be^{2+} について、一定 pF 範囲における a, b の値および (25) 式の相関係数を表 1 に要約する。表 1 の相関係数からわかるように、いずれの場合も検量線の直線性はきわめてよかた。(19) 式の実験検証の例を図 1 に示す。図 1 から、(19) 式の直線関係がよく成立することがわかる。混合物の分別定量の結果を表 2 に示す (試料は 5 個)。本例は滴定曲線上に変曲点が明瞭に現われず、したがって通常容量分析法では分別定量がまったく不可能なものであるが、表 1 からこのような場合でも本法で十分分別定量できることがわかる。

表 2 の結果と既報¹⁾ の定電位法の結果を比較すると、いずれも同程度の精度がえられた。したがって、本例の場合には、精度の点で両法の優劣はつけがたかった。しかし、もともと定電位法は滴定曲線上のいくつかの滴定点を用いて定量するのに対し、積分法はある一定範囲の滴定曲線をすべて用いて定量するため、理論上は後者の方がランダム誤差が小さくなるものと考えられる。もともと、操作の点では積分法の方が煩雑であったが、しかしこの点は自動積分器を併用すれば解決できるであろう。

Table 1 Calibration curves for aluminum and beryllium at various pF ranges

pF range	Aluminum			Beryllium		
	$a \times 10^5$ (mol/l·cm ²)	$b \times 10^4$ (mol/l)	r^*	$a \times 10^5$ (mol/l·cm ²)	$b \times 10^4$ (mol/l)	r^*
3.00—3.30	1.103	-2.763	0.999998	1.689	-4.236	0.999997
3.30—3.40	3.531	-1.822	0.9999990	5.578	-2.872	0.999997
3.40—3.70	1.258	-1.230	0.9999994	2.071	-2.025	0.999997
3.70—4.00	1.405	-0.694	0.9999990	2.512	-1.225	0.999998
4.00—4.30	1.585	-0.401	0.999998	3.197	-0.815	0.999996
4.30—4.40	5.193	-0.254	0.999995	11.64	-0.620	0.999993

*Correlation coefficient.

**Fig. 1** Plots of c'_{Be} vs. $c'_{\text{Be}}/c'_{\text{Al}}$ for the determination of composition of mixtures of aluminum and beryllium. Figures adjacent to plots are pF ranges used for the calculation of c' -values.A; 1.00×10^{-3} mol/l Al and 1.00×10^{-3} mol/l Be.B; 5.00×10^{-4} mol/l Al and 1.00×10^{-3} mol/l Be.**Table 2** Determination of composition of mixtures of aluminum and beryllium^{a)}

Components	$c_{\text{Taken}} \times 10^3$ (mol/l)	$c_{\text{Found}} \times 10^3$ (mol/l)	Error (%)	C.V. ^{b)} (%)
(1) {Al	1.00	1.00 ₈	0.60	0.13
{Be	1.00	0.990 ₀	-1.0	0.46
(2) {Al	1.00	1.00 ₈	0.80	0.28
{Be	0.500	0.491 ₀	-1.8	0.31
(3) {Al	0.500	0.501 ₄	0.28	0.15
{Be	1.00	0.992 ₀	-0.80	0.20

a) Based on five samples.

b) Coefficient of variation.

引用文献

- 1) 松下寛, 石川徳久, 日化, 1971, 673.
- 2) 松下寛, 石川徳久, 日化, 1976, 436.
- 3) 松下寛, 石川徳久, 日化, 1976, 1710.
- 4) 油井敬夫, 斎藤正三郎, 日化, 76, 1266 (1955).
- 5) P. Ingman, E. Still, *Talanta*, 13, 1431 (1966).
- 6) N. Purdie, M. B. Thomson, G. K. Cook, *Anal. Chem.*, 44, 1525 (1972).
- 7) A. Ivaska, *Talanta*, 21, 1167 (1974).
- 8) A. Ivaska, *ibid.*, 21, 1175 (1974).
- 9) C. McCallum, D. Midgley, *Anal. Chim. Acta*, 78, 171 (1975).
- 10) F. Ingman, A. Johansson, S. Johansson, R. Karlsson, *ibid.*, 64, 113 (1973).
- 11) A. Johansson, *Analyst*, 95, 535 (1970).
- 12) A. Ivaska, *Talanta*, 22, 995 (1975).
- 13) A. Ringbom 著, 田中信行, 杉崎子訳, “錯形成反応” 産業図書 (1966) p. 35.