二刺激式光度滴定装置および酸塩基滴定への応用*

伊藤 三夫，武者 宗一郎**

complementary tristimulus colorimetry による二成分系同時定量法の原理を簡略化した光度滴定を考案し，装置の試作，その性能の検討および酸塩基滴定への応用を行なった．装置は複光路複光電管方式の光学系と，二つの設定した波長における透光度を加算する増幅器回路から成っている．滴定は標準液滴加ごとの両光電管出力の和と，いずれか一方の光電管出力との比 x を測定することによりなされたが，その曲線の型は通常的光度滴定と類似の曲線を示し，解析の結果 x の飛躍の 1/2 に終点のあることがわかった．酸解離指数が 2.2～5.5 の弱酸を標準水酸化ナトリウム溶液で滴定したが，その相対標準偏差は 0.32% 以下で，ガラス電極 pH 計を用いて滴定した結果と同程度ないしはそれよりも良好であった．この方法で数種の指示薬の酸解離指数も測定できた．

1 緒 言

さきに Reilley らは，CIE 表色系とベールの法則とを関連づけた complementary tristimulus colorimetry (以後 CTC 法と略記)¹⁾ を発表し，滴定終点における指示薬の変色を目視で検知する場合の難しさについて，数学的な解析を行ない，43 種にのぼる指示薬の特性を検討し，さらにこの方法を screening indicator の調製，多成分系の同時定量，指示薬の酸解離指数 (pK) 測定などに応用した²⁾．本報は CTC 法の一方法である二成分系同時定量に関する簡便法概念を採用したもので，二つの光電管の前に透過波長の異なる二つのフィルターを置き，両光電管出力の和と，いずれか一方の光電管出力との比を指示電流計で読み取ろうとするものである．いま，もし三刺激値とこの装置の応答成分とを対比するならば，二光電管出力の和は二刺激値の和であり，これと一方の光電管出力との比は刺激座標に相当する．表題において“二刺激式”と呼んだのはこのような理由による。

2 装置および試薬

2.1 光学系

概要を Fig. 1 に示す．複光路複光電管方式で，トリーエキサイタールンプ (10V 5A) L の光は，シボリ S₁，滴定ビーカー B を通り，鏡 M_r によってその光束の一部が直角方向に反射され光電管 V_Y に，他の光束は直通して光電管 V_X にはいるようにした．V_X，V_Y の前には適

当な波長域に選定された干渉フィルター F_X，F_Y が置かれている．なお，B はその底部に磁気かくはん機が設けられており，また滴定以外の実験を行なう場合には，B 中に厚み 1 cm の吸収セルをそう入できるアタッチメントが取り付けられるようになっている．

Fig. 1 Schematic diagram of an optical system

L: Light source, S₁, S₂: Diaphragm, M_r: Mirror, F_X, F_Y: Interference filters for the primary stimuli of X and Y, respectively, B: Titration beaker, V_X, V_Y: Phototube

2.2 増幅部

光電管 V_X，V_Y (いずれも浜松テレビ製 PV-23) および双三極管 (12AU7) からなる簡単な回路 (Fig. 2) で，双三極管は差動増幅器として動作し，おのおののグリッドには，互いに極性が逆になった光電管が接続されている．いま，指示電流計 M (100 μA または 150 μA 直流電流計) に表われる電流を i_M とするなら，

$$i_M = \frac{-e_X - e_Y}{\left(1 + \frac{1}{\mu}\right) + \frac{1}{g_m} \left(2 + \frac{R_M}{R_K}\right)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

* 二刺激式光度滴定 (第 1 報)

** 大阪府立大学工学部応用化学教室：堺市百舌鳥梅町

であらわされる³⁾。ここで R_M は電流計の内部抵抗を含む感度調節器の抵抗, R_K はカソード抵抗, g_m , μ はそれぞれ真空管の相互コンダクタンス および増幅率である。分母は測定条件下ではほぼ一定とみなしうるから

$$i_M = -K(e_X + e_Y) \dots\dots\dots (2)$$

となり、電流計には両光電管出力の加算に比例した電流が指示される。

Fig. 2 Amplifier circuit

2.3 試薬

Table II にあげた 9 種の酸塩基指示薬のうち、クレゾールレッド、メチルオレンジ、トロペオリン O O は蒸留水について、ほかはエタノールについて約 0.1% 溶液として調製し貯蔵した。x-pH 曲線の作製に際しては緩衝液として McIlvaine, Menzel, Britton-Robinson⁴⁾ 緩衝液などを用い、滴定に際しては 0.4F 水酸化ナトリウム標準液およびクロル酢酸、ギ酸、フマル酸、アジピン酸の 0.1F 貯蔵液を作製したが、すべて特級試薬を用いた。

3 滴定操作

① 滴定に先だち、干渉フィルター F_X , F_Y は 4.2 における検討を考慮に入れて、適当な波長域のものを選び装置内にセットする。② 試料のアリコートを含む溶液を滴定ビーカーにとり、B にそう入したのち両光束を閉じて、ゼロ電流調節用ポテンショメーター R_Z で m の指針をゼロにする。V_X 側の光路を閉じて V_Y 側だけ開いたのち、感度調節用抵抗 R_M を用いて、m の全目盛り (100 目盛り) の半分 (50 目盛り) に指針がくるように調節する。次に両光束を開いた状態でシボリ S_2 を用いて、指針が 100 目盛りを示すようにする (ここで B, V_X, V_Y, S_2 は Fig. 1, m, R_M , R_Z は Fig. 2 参照)。その後、指示薬一定少量をビーカー内に加える。指示薬の添加により、指針は二つの設定波長における透光度の和に相当する値を示すが、③ R_M によってふたたび 100

目盛を指示するように調節したのち V_Y 側の光路を閉じて、そのときの指針の指示を刺激座標 x とする。④ 標準液滴加ごとに ③ の操作をくり返し、それぞれの x から滴定曲線を描く。

4 結果と考察

水酸化ナトリウム標準液による酢酸 (指示薬: クレゾールレッド) およびアジピン酸 (チモルブルー) の滴定曲線を Fig. 3 に示す。通常の光度滴定と類似の曲線を得たが、終点が曲線のどの位置にあるかを検討するため、以下若干の定量的な吟味を行なった。

Fig. 3 Titration curves of acetic and adipic acids with sodium hydroxide solution

a: Acetic acid; indicator, Cresol Red
b: Adipic acid; indicator, Thymol Blue

4.1 CTC 法と本法の x 値

CTC 法によれば色度点 P_r は (3) 式で示される。この式は CIE 表色系における刺激座標 x, y, z {(4a), (4b), (4c) 式} の一般式 (4) 式にベールの法則 {(5) 式} を代入し、テイラー展開し、 K に関して二次以上の高次の項を省略して誘導されたものである。ここで G_r は gray point と呼ばれ、 $T=1$ すなわち白色点の刺激座標を表わしており、 Q は complementary color point と呼ばれ、 P_r の補色の位置にくらいし濃度に関して無関係で、ある色を特性づける色度点を示し、CTC 法の基礎となる値である。また、 K は各波長における吸光係数を積算したもので、total absorptivity と呼ばれ、 E は肉眼で観測したときの吸光係数に相当するもので、effective absorptivity と命名されている。

$$P_r = G_r - CE(Q_r - G_r) \dots\dots\dots (3)$$

$$P_r = \frac{\int \Psi_r T d\lambda}{\sum_{r=1}^3 \int \Psi_r T d\lambda} \dots\dots\dots (4)$$

CTC 法

本 法

$$P_1 = x = \frac{X}{X+Y+Z} \dots (4a)$$

$$\frac{X}{X+Y}$$

$$P_2 = y = \frac{Y}{X+Y+Z} \dots (4b)$$

$$\frac{Y}{X+Y}$$

$$P_3 = z = \frac{Z}{X+Y+Z} \dots (4c)$$

$$T = e^{-CK(\lambda)} \dots\dots\dots (5)$$

$$G_r = \frac{\int \Psi_r d\lambda}{\sum_{r=1}^3 \int \Psi_r d\lambda} \dots\dots (6)$$

$$\frac{1}{2}$$

$$Q_r = \frac{\int \Psi_r A d\lambda}{\sum_{r=1}^3 \int \Psi_r A d\lambda} \dots\dots (7)$$

$$\frac{A_X}{A_X+A_Y} \text{ または } \frac{A_Y}{A_X+A_Y}$$

$$E = 2.303 \frac{\sum_{r=1}^3 \int \Psi_r K d\lambda}{\sum_{r=1}^3 \int \Psi_r d\lambda} \dots (8)$$

$$\frac{2.303(k_X+k_Y)}{2}$$

P_r : 色度点, G_r : gray point, Q_r : complementary color point, C : 試料濃度, E : effective absorptivity, Ψ_r : スペクトル刺激値, T : 透光度, サフィックス $r: 1 \equiv x, 2 \equiv y, 3 \equiv z$, (x, y, z : 刺激座標), λ : 波長, X, Y, Z : 刺激値, K : total absorptivity, A : 各波長における吸光度, A_X, A_Y : 本法の二つの設定波長におけるそれぞれの吸光度, k_X, k_Y : 本法の二つの設定波長におけるそれぞれの吸光係数.

CTC 法が著者らの試作した装置および操作方法について同様に考慮されるなら, (4a)式は滴定操作③によって $X/(X+Y)$ すなわち x 値を示し, (6) 式は滴定操作①②により $\int \Psi_r d\lambda \rightarrow 1$ から $1/2$ となる. また, A_X, A_Y, k_X, k_Y を二つの設定波長におけるそれぞれの吸光度および吸光係数とすれば, (7)式は $A \rightarrow A_X$ あるいは A_Y から $A_X/(A_X+A_Y)$ または $A_Y/(A_X+A_Y)$, (8) 式は $K \rightarrow k_X$ または k_Y から $2.303(k_X+k_Y)/2$ の値を得る. したがってこれらの値を (3) 式に代入すれば, ある着色溶液の刺激座標 x {(9)式} が求められる.

$$x = 0.5 - 0.58(A_X - A_Y) \dots\dots\dots (9)$$

4.2 装置の吟味

試作した装置が (9) 式で示される x 値を指示するか否

かについて, 二, 三の検討を加えた. まず $x = X/(X+Y)$ は, 滴定操作②によってアナログ計算されるはずであるが, $A_X = A_Y$ であるかぎり吸光度の大小にかかわらず, 常に 0.5 を示さなければならない. この事実は次のような実験によって立証できた. 透過極大が $510 \text{ m}\mu$ にある干渉フィルターをこの実験にかぎりセルの前にそう入し, セルに蒸留水を入れたのち X と Y が 50 目盛り: 50 目盛りになるように R_M, S_2 を調節したのち, 蒸留水を種々の濃度 ($2.5 \sim 15 \times 10^{-3} \text{ F}$) の過マンガン酸カリウム溶液に置き替え, その都度指針が 100 目盛りを指すように, すなわち $X+Y=100$ になるように R_M を調節し, V_Y 側を閉じてそのときの指針の読みをとった. Fig. 4-a は, x が過マンガン酸カリウム濃度に関係なく常に 0.5 であることを示している. ちなみに Fig. 4-b は V_X 側だけで, Fig. 4-c は両方の光電管でそれぞれ受光したときの透光度曲線で, いずれもベールの法則に従っており, $A_X = A_Y$ の条件を満足している.

Fig. 4 Constancy of x and transmittancy curves for solutions of potassium permanganate when one of primary stimuli is equal to other

a: x value, b: Transmittancy curve measured with the one side of phototubes, c: Transmittancy curve measured with both sides

次に, x は F_X, F_Y のフィルターの選択によっていかに変化するかを検討した. いま, F_X として過マンガン酸カリウムの吸収極大に近い波長に透過極大をもつ $510 \text{ m}\mu$ のフィルターを固定して用い, F_Y として $436 \text{ m}\mu$ (過マンガン酸カリウム吸収スペクトルのすそ部に相当), $540 \text{ m}\mu$ (あん部), $584 \text{ m}\mu$ (すそ部) に透過極大をもつフィルターを取り替えて用い, 滴定操作に準じて x と過マンガン酸カリウムの濃度との関係を求めた. Fig. 5

はその結果で、 F_X 510 $m\mu$ - F_Y 540 $m\mu$ および F_X 510 $m\mu$ - F_Y 584 $m\mu$ の組み合わせにおいては直線的で (9) 式を満足している。しかしながら、 F_X 510 $m\mu$ - F_Y 436 $m\mu$ の組み合わせにおいてはやや曲率を帯びようになった。この曲率の起因は、式の誘導の過程において一次近似を行なったこと、フィルターの透過特性として、ある波長分布を有するためと推察した。これらの事実から x 値が 0.2 以上、0.8 以下 (F_X , F_Y が交換された場合を考慮して) の範囲、ないしは (9) 式の $A_X - A_Y$ が 0.7 以下であるように着色溶液の濃度およびフィルターの選定を行なえば、本装置が必要かつ十分な条件で作動するものと考えた。

Fig. 5 Linearity between x and concentration of potassium permanganate solution. Numerals represent the wavelengths at the maximum transmittancy of filter

4.3 滴定曲線の解析

滴定曲線を解析するために、指示薬を pH の異なる緩衝液に含ませてセルに入れ、その x -pH 曲線を作製した。指示薬の場合の x 値は、(9) 式から次のように計

算される。

$$x = 0.5 - 0.58 \{ q(A_{aX} - A_{aY}) + (1-q)(A_{bX} - A_{bY}) \} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで q は指示薬酸型の分率、 A_a , A_b は指示薬が完全に酸型または塩基型になったときの吸光度、サフィックス X, Y はフィルターの設定波長を示す。Fig. 6-a はクレゾールレッドの x -pH 曲線を示しているが、この曲線は (10) 式の A_{aX} , A_{aY} , A_{bX} , A_{bY} を実測し、 q を計算で求めて x 値を算出した曲線とよく一致した。したがって滴定曲線は、試料である酸の解離定数と指示薬のそれとが接近していないかぎり (10) 式に従うものと推察され、終点は $q = 0.5$ 、すなわち曲線の飛躍の 1/2 にあたることとがうかがわれた。ついでに通常の pK 測定と同様な手法によって $\log \{ (x - x_B) / (x_A - x) \}$ 対 pH 図 (x_B , x_A : 指示薬が完全に塩基型、酸型になったときの x 値) を作成したが、Fig. 6-b, 6-c, 6-d に示すように容易に pK を求めることができた。

Table I はこの方法によって求めた 10°C における種々の指示薬の pK 測定結果である。ここで A 型とは等吸収点を有する指示薬、B 型とは酸型から塩基型になる

Fig. 6 Determination of pK of indicator

—○—: Observed value —□—: Calculated value
a: Cresol Red, b: Methyl Orange, c: Bromocresol Purple, d: o-Cresolphthalein

Table I Determination of pK of acid-base indicators

Indicators		Wavelengths at maximum transmission of filters ($m\mu$)		Present method		Literature value	
		F_X	F_Y	pK	Ionic strength	pK	Ionic strength
A {	Bromcresol Purple	584	436	6.1	0.4	6.1	0.1
	Cresol Red	566	436	8.1	0.1	8.1	0.1
	Thymol Blue	584	436	9.0	0.1	9.0	0.1
B {	Methyl Orange	510	436	3.7	0.05	3.5	0.05
	Tropeolin OO	436	540	1.8	0.01	—	—
	Neutral Red	436	540	7.1	0.1	6.9	—
C {	<i>o</i> -Cresolphthalein	436	566	9.3	0.1	9.4	—
	Phenolphthalein	436	566	9.4	0.1	9.6	0.1
	γ -Dinitrophenol	436	510	5.0	0.1	5.1	0.1

Table II Titration of organic acids

Samples		Distimulus photometric titration			Glass electrode pH titration	
Acid	Taken (ml)	Indicator	Found† equivalent $\times 10^4$	Coefficient of variation (%)	Found† equivalent $\times 10^4$	Coefficient of variation (%)
Chloroacetic acid	25.00	Cresol Red	5.25	0.09	5.25	0.39
Formic acid	25.00	Cresol Red	6.43	0.07	6.43	0.21
	10.00	Cresol Red	2.53	0.06	2.59	0.17
Acetic acid	25.00	Cresol Red	5.17	0.18	5.18	0.11
Fumaric acid	20.00	Cresol Red	7.28	0.28	7.28	0.08
	10.00	Cresol Red	3.69	0.32	3.69	0.20
Adipic acid	20.00	Thymol Blue	6.99	0.11	6.96	0.07

† Mean of 5 determinations

に従いその吸収極大が移行する指示薬, C型とは一色性の指示薬を示している。なおフィルター F_X, F_Y の設定波長は, A型, B型指示薬では酸型および塩基型における吸収極大波長を, C型では塩基型の吸収極大とその吸収曲線のあん部における適当な波長をもってした。文献値⁶⁻⁸⁾は 20°C における値を 10°C に換算補正した値で, 両者とも同様な値を示している。

4.4 滴定結果

上述の考察に基づいて酸解離指数が 2.8~5.5 の 5 種の酸試料について 0.4 F 水酸化ナトリウム標準液で滴定した。あわせてガラス電極 pH 計による滴定結果と比較したが, Table II に示すように変動係数が 0.32% 以下であり, pH 滴定と同程度ないしはやや良好な精度で滴定することができた。

5 結 言

本装置は通常の光度滴定装置と同様に取り扱うことができ, さらに特色として, 指示計の目盛りが均一であるので, 吸光度目盛りのような目盛りの不均一からくる読み取り誤差の不均一性がないこと, 試薬滴加ごとに透光度の 0 合わせ, 100 合わせに相当する操作をくり返しているから, 通常の光電光度計に潜在するドリフトが常に補償できること。吸光度差の小さい滴定にかえて効果があることなどがあげられる。

終りに本研究を行なうにあたって, 終始実験に協力くださった鹿野恒夫君に深甚な謝意を表するしだいである。

(昭和 38 年 4 月, 日本化学会第 16 年会において講演)

文 献

- 1) C. N. Reilley, H. A. Flaschka, S. Laurent, B. Laurent: *Anal. Chem.*, **32**, 1218 (1960).
- 2) C. N. Reilley, E. S. Smith: *ibid.*, **32**, 1233 (1960).
- 3) W. C. Elmore, M. Sands: "Electronics, Experimental Techniques", p. 55 (1949),

(McGraw-Hill Book Co., New York).

- 4) 日本化学会編: "実験化学講座", 24 卷 (生物化学 II), p. 219, 220, 224 (1958), (丸善).
- 5) 武者宗一郎, 杉本健一: 本誌, **8**, 81 (1959).
- 6) I. M. Kolthoff, H. A. Laitinen: "pH and Electro Titrations", p. 41, 43 (1952), (John Wiley and Sons, Inc., New York).
- 7) "International Critical Tables", Vol. 1, 81 (1926).
- 8) 日本分析化学会編: "機器による化学分析", p. 9 (1954), (丸善).

☆

Apparatus based on the distimulus colorimetry and its application to acid-base titration. (Photometric titration based on the distimulus colorimetry. I.) Mitsuo ITO and Sôichirô MURAHARA (Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

A photometric titration of two-color mixture modifying the complementary distimulus colorimetry is proposed.

An instrument available for this purpose is described, and its application to acid-base titration is discussed. The optical system consists essentially of two phototubes and two interference filters. Each interference filter in the front of the phototubes give a primary stimulus, and the meter current in an amplifier indicates the value corresponding to the resultant stimulus. Titration of weak acid with standard sodium hydroxide solution was carried out by measuring x , the ratio of one stimulus to the resultant stimulus.

The shape of titration curve was analogous to that obtained in the conventional photometric titration. When the dissociation constant of an acid is much larger than that of an indicator, it has been found as the result of analysis based on the principle of complementary tristimulus colorimetry that the end point locates at a half-jump of x .

Titration of weak acids of pK from 2.2 to 5.5 gave satisfactory results with coefficient of variation less than 0.32%, which is approximately equal to that for pH titration with a glass electrode. The pK of several acid-base indicators were determined from an x -pH diagram.

(Received May 2, 1964)