neutralizing the resulting solution to dissolve magnesium hydroxide, pH of the solution is made to 10, and it is titrated for magnesium using the same indicator to the photometric end point. In spite of the drawback that the proposed method needs a photometric titration assembly, the successive determi-

nation of calcium and magnesium can be done with single indicator by simple procedure. The method is applied to the analysis of natural water such as sea- or river water with satisfactory result.

(Received Sept. 2, 1969)

ビスマスを指示電極として用いるキレート滴定の研究

野村 毅, 中川 元吉*

(1969 年 9 月 9 日受理)

酒石酸塩 (pH 4~4.5) 溶液中から白金線に金属ビスマスを電着させたビスマス電極をキレート滴定の指示電極として用いた。指示イオンに微量のビスマス-EDTA を加え各種金属イオンをキレート滴定した場合, pH<2.5 では電位変化は滴定金属イオンの条件生成定数によって表わされる。一方ビスマスは加水分解しやすく, $3 < \text{pH} < 6.5$ の間では電位はオキシ水酸化ビスマスの溶解度によって制約され, pH>7.5 では酸化ビスマスの生成に基因する電位とよく一致した結果が得られた。

本電極は塩素イオンの妨害が小さいので, 水銀電極ではごく微量の塩素イオンによって妨害を受けるような強酸性溶液中でトリウム, インジウム, ジルコニウムなどを精度よくキレート滴定することができた。

1 緒 言

キレート滴定に用いられる指示電極には種々の金属電極¹⁾²⁾, 酸化物電極³⁾, 膜電極⁴⁾などが報告され, それぞれ特長ある結果が得られている。

Reilly ら⁵⁾によって提案された水銀電極法は, すみやかに平衡電位に達し, 比較的広い pH 範囲にわたって電位が pM に対応するので指示電極としてはすぐれている。しかし強酸性溶液での滴定では塩化第一水銀の溶解度が著しく小さいため, 塩素イオンが共存する場合には当量点前の電位が塩化第一水銀の電位におさえられ当量点でじゅうぶんな電位変化が得られない。

本報では EDTA 錯体の安定度定数⁶⁾が水銀よりさらに大きいビスマスを指示電極として用い, 各種金属イオンをキレート滴定した結果, 強酸性溶液中で塩素イオンの妨害が少ない点で水銀電極と比較してすぐれていることが明らかになった。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ビスマス標準溶液: 特級硝酸ビスマスをできるだけ少

量の硝酸を用いて溶解して 0.01M 溶液を調製し, キレート滴定で標定した。

トリウム標準溶液: 特級硝酸トリウムを 0.3M 硝酸に溶解して 0.01M 溶液を調製した。

インジウム, ジルコニウム標準溶液: 特級三塩化インジウムおよびオキシ塩化ジルコニウムをそれぞれ少量の過塩素酸に溶解し, 加熱しながら過塩素酸の白煙がでるまで濃縮して再蒸留水で希釈し, 0.01M 溶液を調製した。

ビスマス-EDTA 溶液: ビスマスおよび EDTA が正確に 1:1 になるように混合して $10^{-3}M$ 溶液を調製した。

緩衝溶液: pH 緩衝溶液としては次の各種緩衝溶液を用いた。

pH 1~3 0.2M 硝酸カリウム-硝酸溶液

pH 4~6 0.2M 酢酸-酢酸ナトリウム溶液

pH 7~8 飽和ほう砂-酢酸溶液

pH 9~10 飽和ほう砂-水酸化ナトリウム溶液

または 0.5M 硝酸アンモニウム-アンモニア溶液

2.2 装 置

指示電極として用いるビスマス電極は pH 4~4.5 の酒石酸塩溶液から, ら線状白金線に金属ビスマスを電着させじゅうぶん水洗したものを用いた。

参照電極に用いた飽和カロメル電極には, 滴定中に溶出する塩化カリウムが電極電位にほとんど影響しないこ

* 名古屋工業大学: 名古屋市昭和区御器所町

とがわかったので、特に硝酸カリウムなどの塩橋は用いなかった。

3 実験と考察

3.1 ビスマス電極を用いたときの電極電位

金属イオン M^{n+} を EDTA で滴定する場合、指示イオンとして微量のビスマス-EDTA を加えておくと当量点前での平衡は式 (1), (2) で示される。

$$K = \frac{[\text{MY}^{n-4}][\text{Bi}^{3+}]'}{[\text{BiY}^-][\text{M}^{n+}]'} = \frac{K_{\text{M}'\text{Y}}}{K_{\text{Bi}'\text{Y}}} \quad \dots (2)$$

ここで $K_{\text{M}'\text{Y}}$ は金属 M の副反応を考慮した MY の条件生成定数を, $[\text{M}^{n+}]'$ は溶液中の EDTA と結合していない M^{n+} の全濃度を表わす。

滴定が当量点の 1/2 まで進行した点では $[\text{MY}^{n-4}] = [\text{M}^{n+}]'$ であるから式 (2) は,

$$[\text{Bi}^{3+}] = \frac{K_{\text{M}'\text{Y}}}{K_{\text{Bi}'\text{Y}}} [\text{BiY}^-] \quad \dots (3)$$

となり, $K_{\text{M}'\text{Y}} < K_{\text{Bi}'\text{Y}}$ のときには $[\text{BiY}^-] = C_{\text{Bi}}$ とみてさしつかえないので, ビスマスイオン濃度は $K_{\text{M}'\text{Y}}/K_{\text{Bi}'\text{Y}}$ によって決まる。

また, 当量点後では $[\text{Bi}^{3+}]$ は過剰に加えた EDTA の全濃度 $[\text{Y}^{4-}]'$ とビスマス-EDTA の条件生成定数より式 (4) で与えられる。

$$[\text{Bi}^{3+}] = \frac{[\text{BiY}^-]}{K_{\text{Bi}'\text{Y}}[\text{Y}^{4-}]'} \quad \dots (4)$$

ビスマス電極電位は式 (5) で示すことができ,

$$E = E^\circ + 0.0197 \log [\text{Bi}^{3+}] \quad \dots (5)$$

$$E^\circ = 0.215 \text{ V vs. N. H. E.}$$

式 (2) または式 (4) と式 (5) から 当量点前および当量点後における電位が与えられる。

一方, ビスマスは pH 2 以上では加水分解によってオキシ水酸化ビスマス, 酸化ビスマスなどの水酸化物を生ずることが知られており⁶⁾, このような場合の電位は水酸化物の溶解度によって制約され, オキシ水酸化ビスマスおよび酸化ビスマスについてそれぞれ式 (6), 式 (7) が得られる。

$$E = E^\circ + 0.0592 \log [\text{H}^+] \quad \dots (6)^*$$

$$* \frac{[\text{BiOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Bi}^{3+}]} = 10^{-2} \quad (6')^{\text{7)},} \quad \frac{[\text{BiO}^+][\text{H}^+]}{[\text{BiOH}^{2+}]} = 10^{-3.37} \quad (6'')^{\text{7)}$$

および $[\text{BiO}^+][\text{OH}^-] = 10^{-9.49}$ を式 (5) に代入して式 (6) が得られる。

$$E^\circ = 0.411 \text{ V vs. N. H. E.}$$

$$E = E^\circ + 0.0592 \log [\text{H}^+] \quad \dots (7)^{\text{8)}$$

$$E^\circ = 0.478 \text{ V vs. N. H. E.}$$

また溶液中に塩素イオンが共存する場合には, ビスマスは難溶性の塩化ビスマスを生成して電位を制約する。

$$E = E^\circ - 0.0197 \log [\text{Cl}^-] + 0.0394 \log [\text{H}^+] \quad \dots (8)^{**}$$

$$E^\circ = 0.159 \text{ V vs. N. H. E.}$$

溶存塩素イオンの影響は式 (8) によって示され, 電位は塩素イオン濃度のほかに pH によっても変化する。

Fig. 1 は式 (7) より求めたビスマス-酸化ビスマス系 (直線 1) および式 (6) より求めた Bi-BiO⁺ 系 (直線 2) のビスマス電極電位と pH の関係および溶存塩素イオン濃度 0.1M のときの電位と pH の関係 (直線 3) を式 (8) より求めた値を示したものである。さらに 0.2M 硝酸カリウムを含む 10⁻³M トリウム溶液に 5×10⁻⁴M EDTA を加え, 指示イオンとして 10⁻⁵M ビスマス-EDTA を加えて, 窒素ガスを通気しながら pH を

Fig. 1 Relation between pH and the potential

1: Bi_2O_3 system; 2: BiOOH system; 3: BiOCl system at Cl^- 0.1M; 4: Th^{3+} 10^{-3}M , Bi-EDTA 10^{-5}M , 0.2M KNO_3 , EDTA $5 \times 10^{-4}\text{M}$; 5: Th^{3+} 10^{-3}M , Bi-EDTA 10^{-5}M , 0.2M KNO_3 , EDTA $2 \times 10^{-3}\text{M}$; 6: Cd^{2+} 10^{-3}M , Bi-EDTA 10^{-5}M , 0.2M KNO_3 , EDTA $5 \times 10^{-4}\text{M}$

** 式 (6'), (6'') および $[\text{BiO}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-8.210}$ を式 (5) に代入して式 (8) が得られる。

硝酸または水酸化ナトリウムで変化させたときの電極電位の変化を曲線 4 に示した。

Fig. 1 より明らかなように $3 < \text{pH} < 6.5$ の間では曲線 3 は直線 2 にほぼ一致し、電位は水酸化ビスマルの溶解度によって制約されることがわかった。また $\text{pH} > 8$ では直線 1 とほぼ一致する電位を示した。

一方, Fig. 1 曲線 5 はトリウムの当量点後の電位が式 (4) から求めたビスマス電極電位よりかなり正の値を示した。

3.2 滴定曲線に対する pH の影響

ビスマス-飽和カロメル電極を用い, $10^{-3}M$ トリウムをとり, $0.2M$ 硝酸カリウム-硝酸緩衝溶液中で指示イオンとして $10^{-5}M$ ビスマス-EDTA を加え, 窒素ガスを通しながら $0.05M$ EDTA で滴定する場合, 溶液の pH を $0.3 \sim 2$ の間で変化させたときの滴定曲線を Fig. 2 に示した。

$10^{-3}M$ カドミウムをとり, 指示イオンとして $10^{-5}M$ ビスマス-EDTA を加え, 酢酸-酢酸ナトリウムまたは酢酸-ほう砂緩衝溶液で pH を $4 \sim 7$ に変化させ, 0.05

Fig. 2 Effect of pH on the titration curve of thorium

1: $\text{Th}^{3+} 10^{-3}M$, $\text{BiY}^{+} 10^{-5}M$, $\text{KNO}_3 0.2M$ ($\text{pH}=0.31$); 2: $\text{Th}^{3+} 10^{-3}M$, $\text{BiY}^{+} 10^{-5}M$, $\text{KNO}_3 0.2M$ ($\text{pH}=0.86$); 3: $\text{Th}^{3+} 10^{-3}M$, $\text{BiY}^{+} 10^{-5}M$, $\text{KNO}_3 0.2M$ ($\text{pH}=1.41$); 4: $\text{Th}^{3+} 10^{-3}M$, $\text{BiY}^{+} 10^{-5}M$, $\text{KNO}_3 0.2M$ ($\text{pH}=2.05$)

M EDTA を用いて滴定したときの滴定曲線を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 Effect of pH on the titration curve of cadmium

1: $\text{Cd}^{2+} 10^{-3}M$, $\text{BiY}^{+} 10^{-5}M$, $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COO}-\text{Na}$ buffer soln. $\text{pH}=3.74$; 2: $\text{Cd}^{2+} 10^{-3}M$, $\text{BiY}^{+} 10^{-5}M$, $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ buffer soln. $\text{pH}=5.62$; 3: $\text{Cd}^{2+} 10^{-3}M$, $\text{BiY}^{+} 10^{-5}M$, $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ buffer soln. $\text{pH}=6.13$; 4: $\text{Cd}^{2+} 10^{-3}M$, $\text{BiY}^{+} 10^{-5}M$, $\text{NaOH}-\text{Na-borate}$ buffer soln. $\text{pH}=7.72$

トリウムの滴定では $\text{pH} 2$ 以下で滴定が行なわれるので、当量点前の電位はほとんど pH の影響を受けない。一方、当量点後の電位は pH が大きくなるとともにビスマス-EDTA の条件生成定数が大きくなるため電位が負に移行し、当量点における電位変化が大きくなる。

カドミウムを滴定する場合 $\text{pH} < 7$ では当量点の電位は $K_{\text{Cd}^{2+}\text{Y}}$ によって決まり、pH が大きくなると負側に移る。しかし $\text{pH} > 7$ では Fig. 1 直線 1 に制約された形となる。

3.3 指示イオン濃度の影響

$0.2M$ 硝酸カリウム-硝酸緩衝溶液 ($\text{pH} 2.3 \sim 2.5$) を用い, $10^{-3}M$ トリウムを $0.05M$ EDTA で滴定するとき, 指示イオンとして加えるビスマス-EDTA 濃度を $10^{-4}M$ から $10^{-6}M$ まで変化させたときの滴定曲線を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 Effect of indicator ion concn. on the titration curve of thorium

1: Th^{3+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-4}M$, KNO_3 $0.2M$ ($\text{pH}=2.30$); 2: Th^{3+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-5}M$, KNO_3 $0.2M$ ($\text{pH}=2.39$); 3: Th^{3+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-6}M$, KNO_3 $0.2M$ ($\text{pH}=2.44$)

指示イオンとして加えるビスマス濃度が大きいと水酸化物を生成するので、実験では $10^{-5}M$ 濃度を用いた。

3.4 陰イオンの影響

溶液中に塩素イオンを含む場合ビスマスは溶解度の小さい塩化ビスムチルを生成して電極電位に影響する。

硝酸カリウム-硝酸緩衝溶液中でトリウムを滴定する場合、共存する塩素イオンの影響を Fig. 5 に示した。

水銀電極を指示電極とした場合には水銀イオンは著しく溶解度の小さい塩化第一水銀を生成するため、比較的強い酸性溶液中の滴定では塩素イオンによって強い妨害を受ける。しかし Fig. 1 直線 3 より明らかなようにビスマス電極電位は塩素イオンのほかに水素イオン濃度にも依存するが、かなりの量の塩素イオンが共存しても滴定が可能である。

硝酸イオン、硫酸イオンなどはまったく影響しない。

3.5 酸性溶液中における滴定

硝酸カリウム-硝酸緩衝溶液中でインジウム、ジルコニウムおよびカドミウムと共存するインジウムを滴定し

Fig. 5 Interference from chloride ion with the titration of thorium

1: Th^{3+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-5}M$, KNO_3 $0.2M$ ($\text{pH}=2.39$) Cl^{-} ~ 0 ; 2: Th^{3+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-5}M$, KNO_3 $0.2M$ ($\text{pH}=2.32$) Cl^{-} $0.01M$; 3: Th^{3+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-5}M$, KNO_3 $0.2M$ ($\text{pH}=2.33$) Cl^{-} $0.02M$; 4: Th^{3+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-5}M$, KNO_3 $0.2M$ ($\text{pH}=2.40$) Cl^{-} $0.1M$

たときの結果を Fig. 6 に示した。

硝酸緩衝溶液中ではビスマス、インジウム、トリウム、ジルコニウム (IV) などが滴定できる。ジルコニウムを滴定する場合、加水分解による影響を除くため溶液を酸性とし滴定前に一度沸騰するまで加熱したのち、ゆっくり滴定を行なった¹¹⁾。

鉄はビスマスとの混合電位を示し、バナジウム (IV) は平衡がおそいため正確な終点が得られない。

3.6 中性、アルカリ性溶液中における滴定

各種 pH 緩衝溶液中で銅、カドミウム、カルシウムを滴定したときの結果を Fig. 7 に示した。

ビスマス電極を用いた場合、酸性溶液中に比べて中性およびほう砂緩衝溶液中では電位平衡がおそい。しかしアンモニア緩衝溶液中では電位平衡が速く、当量点後の電位も大きく負側に移った。

中性緩衝溶液中では銅、カドミウム、鉛、亜鉛、コバルトなどが滴定できる。またアンモニアアルカリ性溶液中では銅、カドミウム、亜鉛、コバルトのほかカルシウ

Fig. 6 Titration curve of various cations

1: Zn^{2+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-5}M$, $0.2M$ KNO_3 ($pH=2.05$); 2: In^{3+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-5}M$, $0.2M$ KNO_3 ($pH=2.58$); 3: In^{3+} $10^{-3}M$, Cd^{2+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-5}M$, $0.2M$ KNO_3 ($pH=2.02$)

Fig. 7 Titration curve of various cations

1: Cd^{2+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-5}M$, $CH_3COOH-CH_3COONa$ buffer soln. ($pH=5.65$); 2: Cu^{2+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-5}M$, $CH_3COOH-CH_3COONa$ buffer soln. ($pH=6.10$); 3: Ca^{2+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-5}M$, sodium borate-NaOH buffer soln. ($pH=9.80$); 4: Ca^{2+} $10^{-3}M$, BiY^{+} $10^{-5}M$, $NH_4NO_3-NH_3$ buffer soln. ($pH=10.03$)

ム, ストロンチウムなどが滴定できた.

4 結 言

ビスマス電極を指示電極として用いるキレート滴定法を検討した結果, ビスマス-EDTA の生成定数が大きいため, かなり強い酸性溶液中でトリウム, インジウム, ジルコニウムなどの滴定を行なうことができた. 一方, ビスマスは加水分解しやすく, $pH>3$ では電極電位はオキシ水酸化ビスマス, 酸化ビスマスなどの水酸化物の溶解度によって制約され, 電位平衡もおそくなる.

酸性溶液中では水銀電極法に比べて塩素イオンの妨害がかなり小さく, $0.1M$ 濃度の塩素イオンが溶存してもじゅうぶん滴定することができた.

(昭和41年4月, 日本化学会第19年会上において講演)

文 献

- 1) R. W. Schmid, C. N. Reilly : *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5513 (1956).
- 2) J. S. Fritz, B. B. Garralda : *Anal. Chem.*, **36**, 737 (1964).
- 3) 野村 毅, 中川元吉: 本誌, **16**, 1314 (1967).
- 4) G. A. Rechnitz, W. R. Kresz, S. B. Zamochnick : *Anal. Chem.*, **38**, 973 (1966).
- 5) T. R. Bhat : *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **335**, 331 (1965).
- 6) H. M. Sammour, A. A. Moussa : *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1762.
- 7) M. Pourloaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", p. 534 (1966), (Pergamon Press).
- 8) M. Pourloaix : *ibid.*, p. 535 (1966), (Pergamon Press).
- 9) L. Meites : "Handbook of Analytical Chemistry", p. 1~15 (1963), (McGraw Hill).
- 10) L. Meites : *ibid.*, p. 1~14 (1963), (McGraw Hill).
- 11) R. Pribil, V. Veseley : *Z. Anal. Chem.*, **200**, 332 (1964).

Potentiometric titration with EDTA using metallic bismuth indicator electrode. Tsuyoshi NOMURA and Genkichi NAKAGAWA (Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya-shi)

Complexometric titration of various metal cations by a potentiometric end-point detection with metallic bismuth indicator electrode was studied.

Bismuth electrode was prepared by electrodeposition of bismuth on a spiral wire platinum electrode from an acidic tartrate solution. The potential of the bismuth indicator electrode is expressed by the equation,

$$E = E^\circ + 0.0197 \log[Bi^{3+}]$$

Bismuth ion is easily hydrolyzed and the upper limit of the electrode potential is limited with the solubility product of $BiOOH$ and/or Bi_2O_3 above $pH\ 3$.

Because of the formation of a stable complex by bismuth and EDTA and a very small interference from chloride ion with the electrode potential, the titration is done in a fairly acidic medium as compared with various other electrodes.

The titration of Bi, In, Th and Zr with EDTA can be carried out at pH between 0.5 to 2 in a

potassium nitrate-nitric acid medium. Cu, Cd, Pb, Zn and Co can be determined in a sodium acetate medium at pH 6, and Cu, Cd, Zn, Co, Ca and Sr can be determined in an ammoniacal medium at pH about 10.

(Received Sept. 9, 1969)

J. A. Dean, T. C. Rains 編

“Flame Emission and Atomic Absorption Spectroscopy” Vol. 1 Theory

152 mm×128 mm 436p. (\$ 21.75) Marcel Dekker, Inc., New York (1969)

3巻よりなるフレイム分析、原子吸光分析のシリーズの第1巻で、この巻では理論的内容を取り扱っている。第2巻では機器とその操作について、第3巻では個々の元素についての解説が行なわれる予定になっている。この3巻を通してフレイム分析、原子吸光分析を完全には握させようとするものである。

第1巻ではフレイム分析、原子吸光分析の基礎となる原理、理論をかなりていねいに取り扱っており、13の章から成り、16人が分担執筆している。それぞれの章は独立してまわっている。各章の内容は次のとおりである。1. フレイム分析法 (その発展と応用)、2. フレイム発光、原子吸光、けい光法の基礎原理、3. フレイム発光の問題、4. フレイム中での試料の分解、アトマイザー、励起の基礎概念、5. フレイムガス中のラジカルと分子、6. 原子吸光、発光分光のためのフレイム、7. フレイムの温度の測定と計算、8. フレイム中における原子の濃度分布、9. スペクトルの妨害、10. フレイム発光法、原子吸光法における物理的妨害、11. 蒸気相における化学的妨害、12. 固液相における化学的妨害、13. 正確さと精度。

本書ではフレイム分析法の歴史的展望からときおこし、他の分析法とフレイム分析法との比較、およびフレイムを利用する発光法と吸光法の比較検討がなされている。フレイムを用いる分析法に関しては、励起のメカニズム、フレイム発光のスペクトル、フレイム中に存在する化学種、妨害、干渉の物理的・化学的要因などについて解説し、これらの内容を通読することにより現在直面しているフレイムを用いる分析法の諸問題を理解させようとしている。

特に第3章においては30余ページをさいてスペクトルについて詳細な解説が行なわれている。すなわち古典的量子論から誘導してスペクトル項を解説し、これに加えて Schrödinger の波動方程式による電子密度にふれ、ベクトルモデルによる Russell-Saunders coupling について述べている。そのほか回転、振動スペクトルとしての帯スペクトルの解説、励起状態における化学種の濃度分布、エネルギー分布からスペクトル線の強度の説明がなされている。これらはフレイム分析をはじめて学ぶ者にもじゅうぶん理解できるように配慮されている。

また、定量分析における妨害についても、試料溶液のフレイムへの流量、溶液の蒸発速度、粘度、液温、表面張力などの物理的因子による影響と溶液中における陽イオン、陰イオンの相互作用による影響とに分けて解説されている。また有機溶媒のフレイム中での行動についても記述されている。これらを総合的に見ると、ある元素を定量しようとするときに溶媒の選択、フレイムの選択、妨害の除去、コントロールに対するイメージができるのではないだろうか。さらにこの本でふれているようなフレイム分析の基礎的内容に目を向けることにより、分析者が時として陥りやすい欠点、すなわち実用性の面から実験事実、内容を重視し、原理を忘れたために労を多くする条件の検討をなくすことができよう。またこのような本を参考にすることによりフレイムの本質を知り、よりよき分析法の開発を行なうことができるのではないだろうか。そういう意味で一読の価値のある本のようなである。

(綿抜邦彦)