塩 素 量 測 定 に 関 する 滴 定 誤 差

(昭 和 39 年 7 月 4 日 受 理)

藤 永 太 一 郎・高 木 修 司

塩素量測定の国際方式は標準海水を用いる Mohr 法銀滴定であるが、これまでそれについての詳しい滴定誤差の検討が行なわれていなかった。著者らは塩化ナトリウムと硝酸銀の濃度を種々に変えて滴定誤差を求め、 Cl^- の濃度が大きくなるにつれて誤差は大きくなるが、硝酸銀の濃度には関係しないことを見いだした。この誤差が塩素量決定に及ぼす影響を与えるかを見るために標準海水を標準とする場合の誤差を理論的に求めたが、それらの滴定誤差が許容誤差 $\pm 0.01\%$ の範囲内におさまることがわかった。

1 緒 言

塩素量測定の国際方式は終点の指示薬としてクロム酸カリウムの使用を決めているが、Kolthoff¹⁾、三宅²⁾らによればこの滴定法はかなり大きい滴定誤差をとまうとされている。そこで国際方式は標準海水を使用してこの滴定誤差を消去させる方式を採用しているが、その方式から生ずべき誤差についての検討が不十分であった。なおまた Knudsen も Hydrographical Tables の作製にあたって滴定誤差を考慮に入れなかったため、著者らは塩化ナトリウム溶液を用いて Cl^- の各種濃度における滴定誤差を求め、この誤差が国際方式による塩素量測定におよぼす影響を検討した。

2 装 置

銀滴定の場合、電位差滴定の終点が当量点を正確に指示することはすでに Lang³⁾ によって詳しく報告されているが、海水の塩素イオンの濃度決定にこの方法を用いた West, Robinson⁴⁾ や Hindman⁵⁾ らも同様の成果を発表している。とくに Hindman らは銀-塩化銀電極を用い $\pm 0.0005\%$ の精度で終点を決めることができるとしている。しかし著者らの実験結果によれば、高インピーダンスのポテンシオメーターを使えば銀電極の方が感度安定度にはすぐれていることを見いだしたので本実験では銀電極を使用した。ただし銀電極は使用が重なりとちじりしく不安定度を増すので、使用ごとに濃硝酸で洗浄し比抵抗 $10^{-6}\Omega$ 以上の水に 2 日以上浸したものを使用した。対照電極として飽和カロメル電極 (SCE) を用い寒天橋で滴定ビーカーに液絡した。ポテンシオメーターとしては日立 M-4 型 pH メーターを使用した。

3 実 験

3.1 Mohr 法滴定

クロム酸カリウムの濃度は終点で $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ になるように 0.25 mol/l のクロム酸カリウム溶液を加えた。

まずピペットで 25 ml の塩化ナトリウム溶液をとり、これに計算量のクロム酸カリウム溶液を加えたのち、ピペットで濃度一定の硝酸銀溶液を加えるが、終点の少し手前になるようにあらかじめ

塩化ナトリウムの濃度をやや濃くつくる。3 分間マグネチックスターラーでかきまぜたのち、マイクロビュレットで 0.01 ml を $10 \sim 15$ 秒のはやきで加えた。温度は $26^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ である。クロム酸銀の終点の視覚に基づく判定は容易であり、かつその再現性はすぐれている。各滴定の偏差は $0.01 \sim 0.05\%$ であった。

3.2 電位差滴定

Mohr 法とほとんど同一であるが、当量点の $0.02 \sim 0.05 \text{ ml}$ 手前で硝酸銀溶液の滴下をやめ、スターラーで 4 分間かきまぜたのち、銀電極を浸し 0.01 ml 加えるごとに 1 分間かきまぜて終点を決定した。本定量法も再現性はすぐれておりその偏差は $0.01 \sim 0.06\%$ であった。

4 結 果

Mohr 法滴定の終点と電位差滴定の終点との容積差は図 1 に示すように、濃度一定の硝酸銀溶液については Cl^- の濃度が増すにつれてほぼ直線的に増加する。これから計算された指示薬感度 $[E]^*$ を図 2 に示すが、感度は硝酸銀の濃度には無関係に Cl^- の濃度によって決ることがわかる。

Kolthoff¹⁾ によれば、 $[E] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ で一定である

図 1 塩化ナトリウムが容積誤差に与える影響

† Taichiro FUJINAGA, Osamu TAKAGI 京都大学理学部化学教室、京都市左京区吉田本町

1) I. M. Kolthoff, *Z. anal. Chem.* **70**, 369 (1927).

2) 三宅, 気象 **14**, 185 (1936).

3) E. Lang, E. Schwartz, *Z. physik. Chem.* **129**, 111 (1927).

4) L. E. West, R. J. Robinson, *J. Marine Research* **4**, 1 (1941).

5) J. C. Hindman, L. J. Anderson, E. G. Moberg, *ibid.* **8**, 30 (1949).

*1 過剰に加えられた硝酸銀溶液の容積 ΔV , その濃度 $[R]$, 終点時の溶液の量 V とすると

$$[E] = [R] \frac{\Delta V}{V}$$

6) I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, "Volumetric Analysis I" Interscience Publishers Inc., New York (1942) p. 145.

表 1 0.1N 硝酸銀で種々の濃度の塩化ナトリウム溶液を滴定

NaCl(N)	$JV(\text{ml})^a$	$[E](10^{-4}N)$
0.02	0.028 ± 0.004	0.93 ± 0.13
0.04	0.044 ± 0.008	1.26 ± 0.23
0.06	0.061 ± 0.007	1.53 ± 0.18
0.08	0.076 ± 0.008	1.69 ± 0.18
0.10	0.103 ± 0.007	2.06 ± 0.14
0.14	0.128 ± 0.011	2.14 ± 0.18

注 a) JV : 過剰に加えられた硝酸銀溶液の量。

表 2 0.20N 硝酸銀で種々の濃度の塩化ナトリウム溶液を滴定

NaCl(N)	$JV(\text{ml})$	$[E](10^{-4}N)$
0.04	0.020 ± 0.003	1.33 ± 0.20
0.08	0.032 ± 0.007	1.83 ± 0.40
0.12	0.046 ± 0.006	2.30 ± 0.30
0.16	0.053 ± 0.006	2.36 ± 0.27
0.20	0.066 ± 0.008	2.64 ± 0.32
0.32	0.095 ± 0.007	2.92 ± 0.22

表 3 0.22N 硝酸銀で種々の濃度の塩化ナトリウム溶液を滴定

NaCl(N)	$JV(\text{ml})$	$[E](10^{-4}N)$
0.000	0.004 ± 0.001	0.35 ± 0.09
0.044	0.017 ± 0.003	1.25 ± 0.22
0.088	0.028 ± 0.003	1.76 ± 0.19
0.176	0.051 ± 0.008	2.50 ± 0.39
0.220	0.063 ± 0.008	2.77 ± 0.35
0.352	0.091 ± 0.008	3.08 ± 0.27
0.440	0.118 ± 0.005	3.46 ± 0.15
0.528	0.136 ± 0.010	3.53 ± 0.26
0.616	0.173 ± 0.015	4.01 ± 0.35

5 誤差に関する検討

5.1 直接滴定

Cl^- を含む溶液を標準硝酸銀溶液で直接滴定する場合、その滴定誤差 J_d は Cl^- の濃度を $[S_a]$ とすれば

表 4 0.22N 硝酸銀で滴定したとき温度の滴定誤差に与える影響

0.22N NaCl		0.44N NaCl	
温度($^{\circ}\text{C}$)	$JV(\text{ml})$	温度($^{\circ}\text{C}$)	$JV(\text{ml})$
16	0.060 ± 0.002	10	0.121 ± 0.002
22	0.068 ± 0.002	14	0.118 ± 0.003
26	0.065 ± 0.001	25	0.120 ± 0.002

$$J_d = [S_a]_{\text{exp}} - [S_a]_{\text{true}}$$

であらわされる。試薬の採取量を v_{sa} 、これを滴定するに要した硝酸銀溶液の量およびその濃度をそれぞれ v_R , $[R]$ 、クロム酸カリウムの Ag^+ に対する感度を $[E]$ とすれば、 $[S_a]_{\text{exp}}$ は $[R]v_R/v_{sa}$ に等しい。この場合滴定に要した試薬の過剰分 JV は $[E](v_{sa} + v_R)/[R]$ であり、 v_R から JV を減じたものが当量点での試薬の消費量と考えられるから $[S_a]_{\text{true}}$ は $[R]\{v_R - [E](v_{sa} + v_R)/[R]\}/v_{sa}$ になる。そこで、

$$J_d = \frac{[E](v_{sa} + v_R)}{v_{sa}}$$

Mohr 法銀滴定は硝酸銀の濃度が既知の場合 Cl^- の濃度が J_d だけ大きく算定される。表 5 は $[E] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ とした Kolthoff のものと著者らの実験値から得られた J_d の比較を示している。奥水⁷⁾は塩素量の誤差を計算するのに Kolthoff のこの値を用いているが、その直接滴定誤差は著者らの値にくらべて塩素量が高くなるにつれていじむるしく低く算出されることになる。たとえば塩素量 19% ($[\text{Cl}^-] = 0.55 \text{ mol/l}$) の近傍では約 13 倍著者らの値が高くなる。したがって標準海水を用いて決定する塩素量の誤差に対しても詳しい検討が必要である。

表 5 0.22N 硝酸銀で種々の濃度の塩化ナトリウムを滴定したときの誤差 J_d

NaCl(N)	$J_d(10^{-4} \text{ mol/l})$: $[E] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$	$J_d(10^{-4} \text{ mol/l})$: $[E]$ は一定でない
0.000	0.30	0.35
0.044	0.36	1.50
0.088	0.42	2.46
0.176	0.54	4.50
0.220	0.60	5.55
0.352	0.77	9.25
0.440	0.90	10.4
0.528	1.01	12.0
0.616	1.14	15.2

5.2 間接滴定^{*2}

濃度 $[S_i]$ の標準溶液を滴定して第 2 次標準の硝酸銀の濃度 $[R]$ を決め、この硝酸銀溶液で試料を滴定してその濃度 $[S_a]$ を求めたとすれば、滴定誤差 J_i は

$$J_i = [S_a]_{\text{exp}} - [S_a]_{\text{true}}$$

7) 奥水, 日本海洋学会誌 17, 208(1961).

*2 塩素量測定の場合のように、未知 Cl^- の溶液を標準 Cl^- 溶液 (標準海水) で、濃度を決めた第 2 次標準硝酸銀溶液で滴定するような方法を間接滴定と呼ぶこととする。

としているが、この値は Cl^- の濃度が 0 のところで著者らの実験結果と一致し、 Cl^- の濃度が増すにつれていじむるしい偏差を示すことがわかった。たとえば標準海水の近傍 $\text{Cl}^- = 19.00$ における直接滴定の誤差は 0.05% にもおよぶことが本実験から明らかになった。温度の影響については低温の場合、クロム酸銀から塩化銀の移行にやや時間がかかるが本実験のように時間をかけて行なえばほとんどその影響が見られなかった。

標準溶液 および 試料溶液滴定時の 硝酸銀溶液の量をそれぞれ $v_R, v_{R'}$, 標準溶液採取量を v_{st} とすれば, 標準溶液を滴定した値から硝酸銀の濃度の実験値は $[R] = [S_i]v_{st}/v_R$, 真の値はほぼ $[S_i]v_{st}/\{v_R - [E]_{st}(v_{st} + v_R)/[R]\}$ と考えられる。つぎに試料溶液 v_{sa} をこの硝酸銀溶液で滴定した値が $v_{R'}$ だから

$$[S_a]_{exp} = \frac{v_{R'}}{v_{sa}} [R] = \frac{v_{R'}}{v_{sa}} \frac{v_{st}}{v_R} [S_i]$$

試料溶液の真の濃度も同様に考えられるから

$$J_i = \frac{v_{R'}}{v_{sa}} \frac{v_{st}}{v_R} [S_i] - \frac{v_{st}}{v_R - [E]_{st} \frac{v_{st} + v_R}{R}} \frac{v_{R'} - [E]_{sa} \frac{v_{sa} + v_{R'}}{[R]}}{v_{sa}} [S_i]$$

塩素量測定の場合 $v_{st} = v_{sa} = v$ だから

$$J_i = \left\{ \frac{v_{R'}}{v_R} - \frac{[R]v_{R'} - [E]_{sa}(v + v_{R'})}{[R]v_R - [E]_{st}(v + v_R)} \right\} [S_i]$$

5.3 塩素量

標準海水を滴定したときの海水ビュレットの読取値を A , そのときの滴定誤差を同じ単位であらわしたものを JA , 試水の場合を同様に a, Ja とする。標準海水の塩素量を $N\%$, その 15° 比重を S_{15} , 塩素の原子量を A とすれば $[S_i] = NS_{15}/A$ で単位は mol/l になる。さて J_i を $\%$ になおすには A を乗じ試水の比重 S_{15}' で除すればよい。 $v_{R'} = 2a, v_R = 2A, [E]_{sa}(v + v_{R'})/R$ は試水滴定時に当量点を越える過剰量だから $2Ja$ に等しい。したがって

$$J_{Cl} = \left(\frac{a}{A} - \frac{a - Ja}{A - JA} \right) N \frac{S_{15}}{S_{15}'}$$

A はほとんど N に等しく調製するので $A \approx N, JA \approx N$ における直接滴定の誤差 JN に近似的に等しい。 $S_{15} \approx S_{15}'$ 。

$$J_{Cl} = \left(\frac{a}{N} - \frac{a - Ja}{N - JN} \right) N$$

$N = 19.374, JN = 0.046$ とし著者らの得た結果からの計算値を表 6 に示す。すなわち直接滴定では $Cl\% = 19$ で約 0.05% の正誤差を含んでいるが, 標準海水との比較による間接滴定ではこの誤差はほぼ相殺されてすべて塩素量測定の許容誤差 $\pm 0.01\%$ 以内におさまっていることがわかる。

表 6 $N = 19.374, JN = 0.046$ として計算した塩素量誤差

$V_R(\text{ml})^a$	$a(\%)$	$JV(\text{ml})$	$Ja(\%)^b$	$J_{Cl}(\%)$
0.000	0.000	0.002	0.001	+0.001
3.000	1.500	0.010	0.005	+0.001
6.000	3.000	0.017	0.008	+0.001
12.000	6.000	0.031	0.015	+0.001
15.000	7.500	0.038	0.019	+0.001
24.000	12.000	0.055	0.023	-0.001
30.000	15.000	0.071	0.035	-0.001
36.000	18.000	0.082	0.041	-0.002
42.000	21.000	0.104	0.052	+0.002

注 a) 0.22N 硝酸銀で 15 ml の試水を滴定したときの値。

b) 塩素量滴定時の硝酸銀の濃度は約 0.217N であるが滴定値の精度から考えて 0.22N の値を用い得る。

6 結 論

Mohr 法銀滴定の結果を電位差滴定の結果と比較してその滴定誤差を求めた。直接滴定における誤差の値はかなり大きい。塩素量測定は標準海水の滴定値と試水の滴定値を比較する間接法である。そこでこの滴定法に対する誤差の理論式を求め、塩素量決定において生ずべき誤差を計算した。その結果直接滴定の誤差の大きさにもかかわらず Knudsen の Tables は $\pm 0.01\%$ 以内において正しいことを見いだした。なお最近わが国では Fajans 法による滴定がよく行なわれている⁹⁾。著者らは同法についても詳細な検討を行なった。その結果については続報する。

焦点クロマトグラフ法によるミリグラム量の希土類元素の相互分離

(昭和 39 年 7 月 18 日 受理)

亀本 雄一郎・関 公 子†

焦点クロマトグラフ法を希土類元素相互の分離に適用し、分離におよぼす諸条件を検討した。なるべく多量の希土類元素を本法で分離するために、厚手ろ紙を使用したところ、つぎのような条件のときにもっとも満足のいく結果を得た。(1)陽極液: pH 3.3 に調製した 0.01N 塩酸, (2)陰極液: pH 4.4 に調製した 0.1 mol/l クエン酸, (3)ろ紙: 東洋濾紙 No. 527, (4)加電圧: 100 V/30 cm, (5)通電時間: 20 分。

本法により約 1 mg 程度の希土類元素の数種の混合物を放射化学的に純に分離することができた。

1 緒 言

放射化学分析法による希土類元素の定量は、その分析感度の高いこと、汚染のおそれが少ないことなどの利点を持ち、すでにいくつかの報告をみることができる。しかし大部分の報告は、希土

類元素相互の分離が困難であるため、照射条件、測定条件を変化させたり、壊度曲線を解析したりすることにより、いくつかの希土類元素を定量しているにすぎない。希土類元素はいずれも中性子放射化断面積が大きいので相互の分離法が完成されれば個々の定量が可能と考えられる。

従来希土類元素の分離には、主としてイオン交換樹脂法¹⁾が満

† Yuichiro KAMEMOTO, Kimiko SEKI 日本原子力研究所原子力工学部, 茨城県那珂郡東海村

1) 中井, 矢島, 藤井, 亀本, 柴, 日化 82, 197(1961); T. Kawashima, M. Osawa, Y. Mochizuki, H. Hamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 701(1961); J. V. Jakovlev, *A/Conf.*, Geneva(1955)15/p/632.

2) L. R. Bunney, E. C. Freiling, L. D. McIsaac, E. M. Scadden, *Nucleonics* 15, No. 2, 81(1957); A. K. Lavrukina, F. I. Pavlotskaya, A. A. Pozdnyakov, I. M. Grechishcheva, *Zhur.*