資 料

指示薬変色の理論 UDC
543.001-4:535.6.004.14Principles of Indicator Color Changes in
Titrimetric Analysis

藤 永 太 一 郎*・松 井 正 和*

FUJINAGA Taitiro MATSUI Masakazu

定量分析化学において呈色反応はきわめて重要であって、大別して2つの応用がある。1つは比色分析法への応用であり、もう1つは滴定に際して終点を決定する指示薬としての応用である。古くは両法ともに視覚にたっていたが、最近では前法に関する限りもっぱら吸光度を電氣的に測定するようになり、その解析はきわめて明快なものとなった。したがって本稿においては比色分析法(光電比色, 分光光度法)については成書にゆずることとし、もっぱら宿命的に視覚によらざるを得ない指示薬滴定法に限って論じることにした。指示薬滴定法といえども光電的方法を用いるもの(光度滴定法)は取扱わない。それは本来、簡便さにおいて視覚による滴定法にまさるものではない。

さて、中和滴定、酸化還元滴定、錯滴定などにおける滴定終点の指示作用については2つの観点がある。1つは滴定および指示反応の化学平衡と反応速度に関連するいわゆる試料と試薬および指示薬の間の化学反応の問題であり、他は指示薬の呈色の生理的刺激に関する問題である。従来この2点については単に鋭敏であるとかないとかいったあいまいな言葉で表現され、定量的な尺度で表現されないうらみがあつた。最近 Reilley ら^{2,3)}はこの両点についてすぐれた考察をしたので、それらを中心にしてこの問題を論ずることにする。なおその際、今日容量分析法における最も大きな貢献をしてきている錯滴定、ことにキレート滴定法における金属指示薬を中心として論ずることにした。

1. 化学平衡より考察した終点

中和滴定や酸化還元滴定の終点については、その滴定曲線と変色域に関する簡単な理論で比較的明らかに説明される⁴⁾。しかしキレート滴定の場合には、指示薬、試薬が金属と形成する錯体の安定度の他に、緩衝溶液、マスキング剤、共存する他金属イオンなどの組成、濃度などに複雑に関連するから、前2者の場合のように単に pH・

添加量曲線または電位・添加量曲線で表わすように pM・添加量曲線のみによってすべてが明らかになる訳ではない。たとえば図1右はマグネシウムをエチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)溶液を用いて滴定した時の滴定曲線、すなわち $-\log[Mg^{++}]$ を EDTA 添加量に対して記録した pM・添加量曲線であって、滴定はA点から始まり、B点を経て試薬過剰点Cに達する。この際斜線部がエリオクロムブラック T (EBT) なる指示薬の変色域である。いま指示薬が 50% 変色した点をBで示すとすれば、この点が滴定曲線の変曲点と一致することが最も望ましいということになる。それではこのような滴定条件はどのようにして求め得るであろうか。

1.1 pM-pH 曲線 図1左に Mg-EDTA 滴定における pM-pH 曲線が画いてある。いま仮に Mg^{++} 溶液の初濃度を 0.01 M であるとし、その溶液の単に pH のみを変化させたとすれば pM=2 から直線Dに従って変化する。この直線は $Mg(OH)_2$ の沈殿生成であってその溶解積から求めることができる。次に EBT を指示薬とし、EDTA を用いて滴定を行なう問題の場合について考えよう。EBT を I, EDTA を Y で表わせば、金属 M との間に次の平衡が成立する。

および

ゆえに、それぞれの平衡定数は次式で示される。

$$K_{MI} = \frac{[MI]}{[M][I]} \quad (3)$$

および

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad (4)$$

いま、EBT および EDTA の溶液中の全濃度をそれぞれ $[I']$ および $[Y']$ で表わせば、それらは次の2式で示される。

$$[I'] = [I] + [HI] + [H_2I] + \cdots \quad (5)$$

$$[Y'] = [Y] + [HY] + [H_2Y] + \cdots \quad (6)$$

ゆえに

$$[I'] = [I]\alpha_I \quad (7)$$

昭 35. 12. 13 受理

* 京都大学理学部 化学教室

図1 Eriochrom Black T を用いる Mg の滴定

左 pM-pH 図 右 pM 滴定曲線

$$[Y'] = [Y]\alpha_Y \quad (8)$$

したがって、それぞれの α は次式の内容をもつ。

$$\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{k_n} + \frac{[H^+]^2}{k_n k_{n-1}} + \dots + \frac{[H^+]^n}{\pi_n k_n} \quad (9)$$

ゆえに有効安定度定数 (effective stability constant)

K' はつぎのようになる。

$$K'_I = K_I / \alpha_I \quad (10)$$

$$K'_Y = K_Y / \alpha_Y \quad (11)$$

また、 C_I , C_M , C_Y をおのおの指示薬、金属イオン、キレート試薬の全濃度とすれば

$$\begin{aligned} C_I &= [MI] + [I], \quad C_M = [MY] + [MI] + [I], \\ C_Y &= [MY] + [Y] \end{aligned} \quad (12)$$

したがって

$$K'_{MY} = \frac{[MY]}{(C_M - [MY] - [MI])(C_Y - [MY])} \quad (13)$$

$$K'_{MI} = \frac{[MI]}{(C_M - [MY] - [MI])(C_I - [MI])} \quad (14)$$

これらの式を C_Y について解き、 $a \equiv C_Y / C_M$, $y \equiv [I] / C_I$ とおけば次式を得る。

$$\begin{aligned} a = 1 - \left(\frac{1-y}{y} \right) \frac{1}{C_M K'_{MI}} + \left(\frac{y}{1-y} \right) \frac{K'_{MI}}{K'_{MY}} \\ - \frac{[MI]}{C_M} - \frac{K'_{MI}(C_I - [MI])}{K'_{MI} C_M} - \frac{1}{C_M K'_{MY}} \end{aligned} \quad (15)$$

さて、試薬の 50% が変色した時の金属イオンの pM は次式のようになる。

$$pM_B = \log K_{MI} - \log \alpha_I = \log K'_{MI} \quad (16)$$

また完全に滴定が終了し、指示薬のすべてが変色した点の pM は次式で示される。

$$pM_C = \log K_{MY} - \log \alpha_Y = \log K'_{MY} \quad (17)$$

たとえば、EBT, EDTA の酸解離定数を用いて (16), (17) 式を各 pH について計算し記点すれば、図 1 左の曲線 B および C として表わされる。

1.2 色変化曲線 図 1 左の pM-pH 曲線において、

各 pH における AB, BC 間の距離をそれぞれ Δ_1 , Δ_2 とすれば、それらはそれぞれ次式で示される。

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= pM_B - pM_A \\ &= \log K'_{MI} + \log C_M = \log K_{MI} - \alpha_I + \log C_M \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \Delta_2 &= \log K'_{MY} - \log K'_{MI} \\ &= \log K_{MY} - \log K_{MI} - \log \alpha_Y + \log \alpha_I \end{aligned} \quad (19)$$

そして、 Δ_1 は金属と指示薬の結合のかたさを、 Δ_2 はキレート試薬が指示薬から金属を引離す強さを示しているといえることができる。ゆえに Δ_1 , Δ_2 の大きいほど変色が鋭敏であるということになる。滴定の進行度 a を示す (15) 式を Δ_1 , Δ_2 用いて書き改めると次式を得る。

$$\begin{aligned} a = 1 - \left(\frac{1-y}{y} \right) \frac{1}{10^{\Delta_1}} + \left(\frac{y}{1-y} \right) \frac{1}{10^{\Delta_2}} \\ - \frac{1}{C_M 10^{\Delta_2}} (10^{\Delta_2} [MI] + C_I - [MI]) - \frac{1}{10^{\Delta_1 + \Delta_2}} \end{aligned} \quad (20)$$

通常キレート滴定では $\Delta_1 + \Delta_2 > 4$ であり、したがって次のようになる。

$$\begin{aligned} a = 1 - \left(\frac{1-y}{y} \right) \frac{1}{10^{\Delta_1}} + \left(\frac{y}{1-y} \right) \frac{1}{10^{\Delta_2}} \\ - \frac{C_I}{C_M 10^{\Delta_2}} \{1 + 10^{\Delta_2} (1-y)\} \end{aligned} \quad (21)$$

指示薬濃度が試料濃度に比べてはるかに小さければ、さらに次式を得る。

$$a = 1 - \left(\frac{1-y}{y} \right) \frac{1}{10^{\Delta_1}} + \left(\frac{y}{1-y} \right) \frac{1}{10^{\Delta_2}} \quad (22)$$

図 2 は (20) 式を用いて種々の Δ_1 , Δ_2 の値について滴定曲線の形状 a を求めたものである。たとえば、 Δ_1 , Δ_2 とともに 4 のとき呈色変化の誤差は 0.1% 以下であるといえることがわかる。さて変色の鋭敏度は次式で示される。

$$\frac{dy}{da} = \left[\frac{1}{10^{\Delta_1} y^2} + \frac{1}{10^{\Delta_2} (1-y)^2} \right]^{-1} \quad (23)$$

図 3 は $\Delta_1 + \Delta_2 = 6$ のときのこの値を記録したものであ

図2 終点指標 Δ_1, Δ_2 の種々の値に対する色変化曲線

図3 色変化の鋭敏度

当量点が短い垂直線
指示薬：濃度を無視

る。 $\Delta_1 = \Delta_2 = 3$ のときには当量点と 50% 変色点 (極大値) とが一致し、一般的には最も望ましいといえる。しかし、一方の色調が他方より強くて 80% で変色点を示すと感じられるような指示薬では $\Delta_1 = 2.5$, $\Delta_2 = 3.5$ が最も好ましく、ついで 2-4, 3-3 の順になることがわかるであろう。

さて希薄な溶液、比較的濃厚な指示薬を用いると (21) 式において C_I/C_M の比が無視できなくなり、 $C_I = 0.1C_M$ にもなると、 $a \sim y$ 曲線は図2よりはるかにゆるやかに終点が全くあいまいなものになる。

1.3 共存物質の影響 滴定に際してはしばしば緩衝溶液が用いられる。このものが金属イオンと錯形成を行なう可能性があるのみでなく、また時には故意に錯形成剤を別途に添加することがあり、これらは当然 pM の値に影響する。

図4はエリオクロムブルーブラック R (EBBR) を指示薬とし、亜鉛イオンを EDTA を用いて滴定を行なう際におけるアンモニウム・イオンの影響を示している。この際、亜鉛は $Zn(NH_3)^{++} \sim Zn(NH_3)_4^{++}$ の間の逐次錯形成をする。また指示薬は $MINH_3$ といった混合錯体をつくることが知られている。したがって、pM-pH 曲線上

図4 終点指標の緩衝液による影響 EDTA, Eriochrome Blue Black R を用いて $10^{-3} M$ Zn 滴定の NH_3 の影響

添字 1. $10^{-2} M$

2. $10^{-3} M$

3. $1 M$ ammonia

— — — ammonia が共存しない時の指示薬の色変化

..... $Zn(OH)_2$ の沈殿

矢 印 pH 10 の時の各々の ammonia 濃度に対する Δ_n

において $[\text{NH}_3]$ が変化すると pM_A 曲線は A_1, A_2, A_3 のように変化し, 50% 変色点 pM_B は B_1, B_2, B_3 のように変化する。 ZnY はアンモニウムと錯体をつくらなから常に C で示される。ゆえに指示薬変色に及ぼすアンモニウム濃度の影響は, 各曲線間の pM の差によって判断される。図中矢印の距離は $\text{pH}=10$ における Δ_1 のアンモニウム濃度の影響を示したものである。またこのような図を利用すれば, キレート剤が混在している時, それぞれのキレート剤の金属による分別滴定の可能性を予測する根拠ともなりうるであろう。

1.4 2 種以上の金属が共存する場合 $\text{pM} \cdot \text{pH}$ 曲線是一種の金属イオンのみを含む系の滴定終点の pH , 緩衝溶液, 指示薬などの影響を知るには好都合であるが, 2 種以上の金属が共存する時は $\text{pY} \cdot \text{pH}$ 曲線を解析する方が明瞭である。

$\text{pY} \cdot \text{pH}$ 曲線も $\text{pM} \cdot \text{pH}$ 曲線と同様に考えて表わされる。但し滴定の当初は $[\text{Y}]=0$ であり, pY は無限大となるから, 滴定の半分完了した時の pY を pY_A とし, pM 曲線の場合と同様次の 3 曲線を求める。

$$\text{pY}_A = \log K_{MY} - \log \beta_{MX} \quad (24)$$

$$\text{pY}_B = \log K_{MY} + \log \alpha_I - \log C_M - \log K_{MI} \quad (25)$$

$$\text{pY}_C = \log \alpha_Y - \log C_M \quad (26)$$

この実例としてカルシウム (またはマグネシウム) 共存下の亜鉛の EDTA による滴定曲線を図 5 に示した。

図 5 Ca の当量存在下の $\text{Zn}(10^{-3}\text{M})$ の選択的滴定

緩衝液: Pyridine 滴定液: EDTA

指示薬: 7-(sulpho-1-naphthylazo)-8-quinolinol-5-sulphonic acid

Ca^{++} および Zn^{++} の濃度は 10^{-3}M であって, 金属指示薬としては 7-(4-sulpho-1-naphthylazo)-8-quinolinol-5-sulphonic acid が使われた。この滴定の $\text{pH}=6$ における滴定曲線 ($\text{pY} \cdot$ 添加量曲線) は図 5 右の曲線 II のようになる。この際共存 Ca^{++} がなければ曲線 I のようになる。本滴定の Δ_1, Δ_2 の値は同図左で示されるように Zn^{++} 単独の場合は pH が大であるほど大であって, 好ましい結果が期待される。しかし Ca^{++} が共存すれば Δ_1 は $A(\text{Ca})$, B 曲線間距離となるから $\text{pH}=6$ でなければ

ならない。 $\text{pH}=6$ では $\Delta_1 = \Delta_2 = 2.9$ であって十分分別滴定が可能であることを示している。 Mg^{++} の共存は Ca^{++} ほど妨害にならないことは同図から明らかであるが, 濃度が 10 倍増加すれば 1 pY だけ $A(\text{Mg})$ が上から 10^{-1}M では $[\text{Ca}^{++}] = 10^{-3}\text{M}$ と同程度の妨害をすることがみられる。

注目金属イオンの選択的な滴定は, このように共存金属イオンのキレート安定度が十分低い時にのみ可能であるが, また共存イオンに特異的に働くマスキング剤を加えることによって可能になってくる。この有様も $\text{pY} \cdot \text{pH}$ 曲線から明らかにされる。図 6 はテトラエチレンペンタミン (TEP) をマスキング剤として 10^{-3}M の金属イオンを EDTA によって滴定する場合の $\text{pY} \cdot \text{pH}$ 曲線を示したものである。同図において $\text{pH}=10$ では $\text{Hg}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$ などは曲線 C の下にあり有効にマスクされることを示している。ゆえに $\text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}$ の隔たりより考えて, Mg の EDTA による滴定は上記金属イオン共存のまま滴定が可能であるということになる。また $\text{pH}=5$ においては, $\text{Cu}, \text{Hg}, \text{Mg}$ および少量の Ca が共存してい

図 6 Tetraethylenepentamine (tetren) によるマスキング

0.1M-tetren の共存下で 10^{-3}M 金属イオンの EDTA 滴定の $\text{pY} \cdot \text{pH}$ 図

— — — マスキング剤の効果 (水酸化物の生成は無視)
 Mg-Eriochrome T の色変化
 ————— $\log K_{M-EDTA}$ の値

図 8 右: Eriochrome Black T を用いる各種の金属イオンの滴定に対する補色点, Q_r
 左: 各種金属指示薬を用いる Zn の滴定に対する補色点, Q_r

- 金属と結合した指示薬の色点
 + 金属と結合していない指示薬の色点
 1. Methylthymol Blue, pH=10
 2. Eriochrome Black T, pH=10

3. PAN, pH=6
 4. Eriochrome Red B, pH=10
 5. Pyrocatechol Violet, pH=10
 6. Zineon, pH=9.5

尺度は $D=(\delta\psi/\delta J)_{J=0}$ で示すことが適当であり, この値は次のようになる。

$$D = \frac{V_1 Q_2^a - V_2 Q_1^a}{V_1^2 + V_2^2} \quad (33)$$

2.2 滴定終点の色変の評価 滴定に際しての指示薬の色変の性格については3つの因子が考えられる。その1は距離因子 (distance factor) である。すなわち終点前後の色が色度図上において離れているほど鋭敏であるということである。第2に実際の色変は中間色を経て徐々に起こるから, その色に対する識別力の差の大きいものほど鋭敏であるということがいえる。これを識別因子 (memory factor) という。最後に暗度因子 (grayness) がある。同じ色合であっても, 明るい色の方が鋭敏に区別しうる。

さて図8右は EBT なる色素指示薬の各種金属とつくる色の補色点 Q_r の位置を色度図上に示したものであるが, いずれも同位置よりほぼ同方向に移っているから, 変色の度合は距離因子にのみ支配され, $Mg=Mn>Zn>Pb$ の順に鋭敏であることがわかる。仮定の話であるが, 図8左において 1, 2, 5 は距離因子は等しくなっているけれども方向が異なっている。また 1' と 1, 2' と 2 の場合は, 距離も方向も同じであるが色度図上の位置が異なっている。すなわち 1', 2' では色変が生じているが, 1, 2' は色変はなくて主として暗度因子のみが働いているということになる。3, 4 はほとんど同程度の遷移で

あるが, 6 になると上記のすべての因子が加算的に働いている理想的な変色であるということができる。

2.3 隠ぺい作用(screening) 滴定終点の前後における変色が最も鋭敏であるのは, 色が発現—消失(終点)—発現という経過をたどることにあることは当然である。すなわち終点において灰色点を通過するように色変を選ぶのが理想であり, そのために適当な色素または指示薬を添加することを隠ぺいという。これはいわゆる混合指示薬の思想の定量化ということになるわけであるが, これは上記した理論に基づいて計算により求めることができる。

呈色溶液のある一定濃度における座標はおのおのの色の $\vec{VE}$ のベクトル和で得られ, また $\vec{V}, J$ は G を原点とした座標であるから, 灰色点を得るにはそのベクトル和が0になればよいということになる。終点前後における指示薬のモル分率を q および $1-q$ とし, 2種の隠ぺい色素(不活性染料)を使用したとすれば, 次式が成立せねばならない。

$$qV_{r,a}Ja + (1-q)V_{r,b}Jb + V_{r,I}JI + V_{r,II}JII = 0 \quad (34)$$

本式をそのまま解いて隠ぺい剤の特性, 組成を決定することもできるが, 色度図を利用すればより簡単に適確な結果を予測することができる。図9において $V_{r,a}, V_{r,b}, V_{r,e}$ は指示薬の滴定前, 終点, 滴定後の補色点であるとする。いま終点が灰色点と一致するためには, まず染料混

図 9 隠ペイ作用の原理を示す色度図

化合物の補色点が $V_{r,e}$ と G の延長線上にくる必要がある。Reilley らはこのような補色点を色度図上の広い範囲をおおいうように同図上 1, 2, 3, 4 で示すような4種の染料を選んでいる。

図 10 は本法応用の一例であって、中和滴定における

図 10 Methyl Red の隠ペイ

上図 Methyl Red の吸収スペクトル
 下図..... 隠ペイされた指示薬の酸の形
 同 塩基の形
 ——— 終点における計算による吸収曲線
 - - - - 実際の滴定終点の吸収曲線

図 11 Cu-DAN 終点の隠ペイ作用

下図—— 隠ペイされた終点の計算による吸収スペクトル
 実際に滴定を行った場合の終点吸収スペクトル

指示薬としてメチルレッド (MR) を用いた時の隠ペイ効果を示している。すなわち同図上は MR 単独の場合の滴定前後の吸収スペクトルであるが、これに適当な混合比で、キルトンイエロー 7 GB とブリリアントブルー FCF (いずれも CIBA 製薬商品名) を加えた場合の滴定前、終点、滴定後の吸収スペクトルが同図下に記録されている。隠ペイした指示薬の終点における吸収スペクトルは計算値のそれとときわめてよく一致していることがみられるであろう。数多くの実験を本混合指示薬を用いて行なった結果、単独の MR では 0.16 pH の変化が識別しうる下限であるが、本指示薬では 0.03 pH の区別が可能であったといわれる。図 11 は同じくキレート滴定に応用した例であって、Cu-PAN の終点における隠ペイされた溶液の吸収スペクトルを示している。

以上きわめて簡単に指示薬変色の定量的取扱いについて最近の収穫を紹介した。今後応用面においても、経験的なものでなく、このような観点にたつて溶液吸収の色質が取上げられるようになれば、定量分析化学のみでなく広く益するところがあろう。

文 献

- 1) たとえば武藤義一著：比色分析法 (共立全書)
- 2) C. N. Reilley, R. W. Schmidt: Anal. Chem., 31, 887 (1959)
- 3) C. N. Reilley, H. A. Flaschka, S. Laurent, B. Laurent: Anal. Chem., 32, 1218 (1960)
- 4) たとえば石橋雅義著：定量分析実験法 (富山房) または H. A. Laitinen: Chemical Analysis, McGraw Hill.