



ヨウ素イオン選択性電極の動作特性と標準液添加法によるヨウ素イオンの定量

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 北海道教育大学 公開日: 2012-11-07 キーワード: 作成者: 鷲塚, 重成 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.32150/00002105

ヨウ素イオン選択性電極の動作特性と標準 液添加法によるヨウ素イオンの定量

鷲 塚 重 成
北海道教育大学旭川分校化学教室

Dynamic Property of Iodide-Selective Electrode and Standard
Addition Technique for Determining Iodide

Shigenari WASHIZUKA

Department of Chemistry, Asahikawa Branch, Hokkaido University
of Education

Abstract

A dynamic property of the iodide-selective electrode has been carried out for the determination of iodide by means of direct potentiometric measurement of the iodide activity in a sample solution adjusted to constant ionic strength with potassium nitrate. A solid-state electrode for iodide (Tôa, model I-125) and a double junction type reference electrode (Tôa, model HC-305D) were used. An almost linear calibration curve was obtained to the iodide concentration down to $10^{-6} M$, and the slope of the curve was slightly less than Nernstian: 58.5 mV at 25°C per decade of the concentration range of iodide 10^{-5} to $10^{-3} M$.

The iodide membrane electrode was preconditioned by soaking in a ca. $10^{-3} M$ potassium iodide solution for an hour. The electrode potential was equilibrated by stirring within several ten seconds after dipping the electrodes into the test solution having the concentration range of iodide 10^{-6} to $10^{-2} M$. The selectivity was measured in $10^{-1} M$ solution of the interference, and measured selectivity ratios for anions were thus listed: $CN^{-} > S_2O_3^{2-} > SCN^{-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Br^{-} > IO_3^{-} > Fe(CN)_6^{3-}$, OH^{-} , $SO_4^{2-} > Cl^{-}$, CO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-} > BrO_3^{-}$, CrO_4^{2-} , $HPO_4^{2-} > ClO_4^{-}$, $CH_3CO_2^{-}$, ClO_3^{-} , $Cr_2O_7^{2-} > H_2PO_4^{-} > NO_3^{-}$. The electrode does not respond to most common anions such as OH^{-} , SO_4^{2-} , Cl^{-} , CO_3^{2-} , NO_3^{-} but responds to silver complex ions such as CN^{-} and $S_2O_3^{2-}$.

Regarding the standard addition technique in analysis with the iodide-selective electrode, a simple method for the determination of the response slope was tested as follows: To a standard iodide solution in which the iodide and the reference electrodes were immersed, known amounts of a standard solution were added and the potential difference, e , was successively recorded. The response slope, k , was calculated by the following equation: $e = k \cdot \log(C_0V_0 + CV)/(V_0 + V)C_0$. Where C_0V_0 and CV are, respectively, the concentration and volume of the initial standard solution, and of the added standard solution. Then, the usual standard addition method was applied to a sample solution using the modified Gran's plots. These known addition techniques offer the double advantage of being rapid and easy to perform.

1. 緒 言

近年、特定のイオンに応答する各種イオン選択性電極(以下イオン電極と称する)が開発され、実用化されている¹⁻³⁾。イオン電極は感応膜、内部液(または内部電極と電気的に接続する固体電解質)および内部電極からなる膜電極で、感応膜の種類によりガラス膜電極、固体膜電極、液状イオン交換膜電極に分けられる。対象イオン種もハロゲンほか数種の陰イオン、アルカリ金属ほか数種の重金属イオンなど多種にわたっている。難溶性塩ヨウ化銀固体膜電極⁴⁾は銀塩の構成イオンであるヨウ素イオンに응答する電極で、その性能とあいまって取り扱いも容易である。 10^{-1} ~ $10^{-7} M$ イオン濃度範囲で Nernst 式にしたがう電位こう配をもつとされ、応答の速いこと、妨害イオンの少ないなどの特性を備え、応用面で有用である。

イオン電極の指示電位はイオン活量に対応するから、直接定量の目的にイオン電極を用いるには濃度を求める特別の工夫が必要である。たとえば Liberti らは Gran プロットによりフツ素イオンの定量をおこない⁹⁾、Karlberg は Gran プロットの変形式を用い計算図表で濃度を求めた¹⁰⁾。これらの方法は標準液添加法といわれる。標準液添加法で濃度を求めるには、使用するイオン電極の電位応答こう配を予め実験的に求める必要がある。

著者はヨウ素イオン電極の感度、応答速度、イオン選択性などの性能を検討し、その実態から標準液添加法によりヨウ素イオン濃度を求めるに必要な測定条件を設定した。本実験では各種濃度の標準液を測定のと度取り替える繁雑さをさけ、標準液添加の連続操作で応答こう配を求め、変形 Gran プロット^{10,11)}よりイオン濃度を求めた。

2. 実 験 方 法

2.1 装置および試薬

指示電極：東亜電波製ヨウ素イオン電極 I-125。

参照電極：同社製ダブルジャンクション型飽和カロメル電極 HC-305D。外部液に10%硝酸カリウムまたは飽和硝酸カリウム溶液を用い、電極内部液の塩素イオンが試料溶液中に混入するのを防いだ。

電位測定は東亜電波製 pH 計 HM-5A に記録計 EPR-3T をブリボックス PB-20A で接続し、記録紙巾のフルスケールを 100 mV とし、1 mV/1 目盛で電極電位を記録した。試料溶液の温度調節は大洋科学工業製サーモユニット C-550 型によった。

試薬類は特級品をそのまま使用した。イオン強度調節のため、添加塩は電位応答の最も弱い硝酸カリウムを用いた。標準溶液は次のように調製した。0.1 M ヨウ化カリウム溶液を 0.1 M 硝酸カリウム溶液で 10 倍に希釈する操作を順次繰り返し、イオン強度 0.1 の標準溶液とした。またイオン強度 0.5 の場合は、ヨウ化カリウムについて 0.1 M、硝酸カリウムについて 0.4 M の溶液を 0.5 M 硝酸カリウムで 10 倍に希釈する操作を順次繰り返した。

2.2 測定操作

試料溶液をサーモユニット中で予め 25°C に保ち、温水を循環した二重壁ビーカーに移し、マグネチックスターラーでかき混ぜながらイオン電極と参照電極を浸し、 $25 \pm 0.1^\circ C$ において電位の安定をまって記録紙目盛を読み取った。試料溶液の体積は電極の寸法から 50~100 ml とした。長時間の連続測定でもスターラーの発熱による試料溶液の温度変化は無かった。

3. ヨウ素イオン電極の動作特性

イオン電極では pH 測定ガラス電極のようにイオン感應膜を試料溶液中に浸し、参照電極を組み合わせて次のような膜電池を構成し、溶液中の目的イオンの活量を測定する。

$$\text{参照電極 (SCE)} \parallel \text{試料溶液} \mid \text{イオン電極} \quad (1)$$

この電池の指示電位は

$$E = E_{\text{in}} + E_{\text{m}} + E_{\text{ju}} - E_{\text{cal}} \quad (2)$$

で与えられる。ここで E_{in} : イオン電極系の内部電極の電位, E_{m} : 膜電位, E_{ju} : 試料溶液と参照電極の飽和塩化カリウム溶液との間の液間電位, E_{cal} : SCE の電位。ヨウ素イオン電極はヨウ化銀を膜物質とするイオン電極で、ヨウ素イオンのみでなく銀イオンにも応答する。イオン感應膜に接する試料溶液中に膜構成イオン種 Ag^+ , または I^- イオンと電位応答の無関係な塩を含むとき、可逆膜電位は銀イオン活量できまるから、膜電位は

$$E_{\text{m}} = E_{\text{m}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (3)$$

で表わされ、液間電位 E_{ju} が無視できる程度に小さいとき

$$E = E_{\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (4)$$

となる。ただし

$$E_{\text{Ag}}^{\circ} = E_{\text{in}} + E_{\text{m}}^{\circ} - E_{\text{cal}}$$

あるいは、ヨウ化銀の溶解度積 K_{sp} とより

$$E = E_{\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{I}^-} = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{I}^-} \quad (5)$$

3.1 膜電位とイオン活量

Fig. 1 にヨウ素イオンおよび銀イオン濃度の対数と指示電位との関係を示す。電位測定はイオン強度一定のヨウ化カリウムおよび硝酸銀の各種標準液について 2.2 の操作によった。Fig. 1 の実線は理論こう配 (59.1 mV, 25°C) にしたがう直線を示し、ヨウ素および銀イオンのいずれについても、 $10^{-6} M$ まで測定値はこれに一致する。 $10^{-7} M$ 以下となれば直線からはずれるので、これを測定値を結ぶ破線であらわした。この濃度域では測定の再現性もわるい。活量の測定は $10^{-7} M$ 付近が限界となる。電極電位の Nernst 式のこう配よりのずれは、イオン電極の膜表面における固液界面電位がヨウ化銀の溶解度に制限されるためである。試料溶液中に極く小過剰の銀またはヨウ素イオンを含むとき、溶解度の影響が無視できなくなる。したがって電極電位式は次のように表わされる^{4,5)}。

$$E = E_{\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{2} \{a_{\text{Ag}^+} + (a_{\text{Ag}^+}^2 + 4K_{\text{sp}})^{1/2}\} \quad (6)$$

あるいは

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{2} \{a_{\text{I}^-} + (a_{\text{I}^-}^2 + 4K_{\text{sp}})^{1/2}\} \quad (7)$$

ここで K_{sp} はヨウ化銀の溶解度積である。 $(K_{\text{sp}} = 8.3 \times 10^{-17}, 25^{\circ}\text{C})$ ⁶⁾。溶液中のイオン活量が膜物質ヨウ化銀の溶解度よりはるかに大きいとき、すなわち $a_{\text{Ag}^+} \gg \sqrt{K_{\text{sp}}}$ あるいは $a_{\text{I}^-} \gg \sqrt{K_{\text{sp}}}$ であれば、(6), (7) 式は (4), (5) 式となる。

また $a_{\text{Ag}^+} \ll \sqrt{K_{\text{sp}}}$ あるいは $a_{\text{I}^-} \ll \sqrt{K_{\text{sp}}}$ となれば、電位は限界値、 $E = E^{\circ} - RT/F \ln \sqrt{K_{\text{sp}}}$ で表わされる。Fig. 1 の破線はこれを表わす。

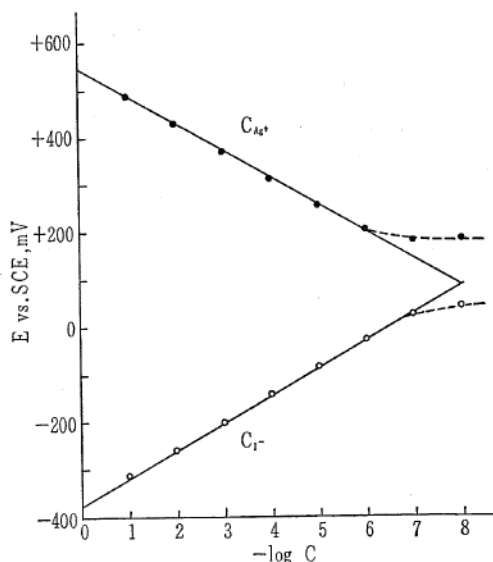


Fig. 1 Response of iodide-selective electrode to I^- and Ag^+ at $25^\circ C$, $\mu=0.1$
Reference electrode: double junction type SCE with 10% KNO_3 salt bridge; —●— $AgNO_3$; —○— KI

3.2 電極表面の流動効果と電位応答速度

イオン電極の使用にさいし、各種濃度のヨウ化カリウム溶液に電極を浸し、かき混ぜによる応答電位の安定性を試験した。まず 10 倍高濃度の溶液にイオン電極をなじませてから脱塩水で洗浄、ろ紙をあてて水滴をぬぐい、参照電極とともにヨウ化カリウム標準液に浸し、ただちに電位の指示を 30 分間記録した。かき混ぜを行なったときの電位対時間の記録結果を Fig. 2 に示す。 $10^{-1} M$ では時間経過につれて電位は徐々に + 側へ移り、30 分経過しても平衡値に達しなかった。この傾向はかき混ぜないときも同様であった。しかし $10^{-2} \sim 10^{-6} M$ ではほとんど 1 分以内に一定電位に達し、以後 30 分間安定した電位が記録された。またかき混ぜの速さを変えても電位の変動はなく、再現性もよかった。試料液の 10 分の 1 の濃度の希溶液で前処理した場合も同様な結果がえられた。かき混ぜを行なわないと、 $10^{-2} \sim 10^{-4} M$ では安定電位に達する待ち時間もとくに変わりなく一定電位に達するが、かき混ぜたときに比べて 2~3 mV の差がみられ、また $10^{-5} M$ より低濃度になると 30 分経過しても一定値を示さなかった。このようにかき混ぜによる電極表面の流動効果は、とくにヨウ素イオンの希薄溶液において期待されるので、測定にあたってかき混ぜを行なわなければならない。しかしヨウ化カリウムのみを含む溶液では、 $10^{-3} M$ 以下では電位のふれが激しく測定は不能となるので、硝酸カリウムなどを添加する必要がある。

次に測定中の急激な濃度変化に指示電位が迅速に対応するかをみるため、試料液 50 ml にイオン強度の等しい 100 倍濃度の標準液を 1 または 5 ml ホールピペットで注加した。結果は Fig. 3 に示すように、電位対時間曲線は初めの濃度に関係なく急激な変化を示し、ピペットからの流入完了と同時に平衡電位に達する迅速な応答性がみられた。

電極を使用しない時は水洗後風乾状態もしくは脱塩水に浸して保存したが、これを試料液に急に浸すと、 $10^{-5} M$ 以下の低濃度では安定電位に達するまで 5~10 分を要した。したがって測定に先立って $10^{-3} M$ 程度のヨウ化カリウム溶液に約 1 時間浸すことにした。

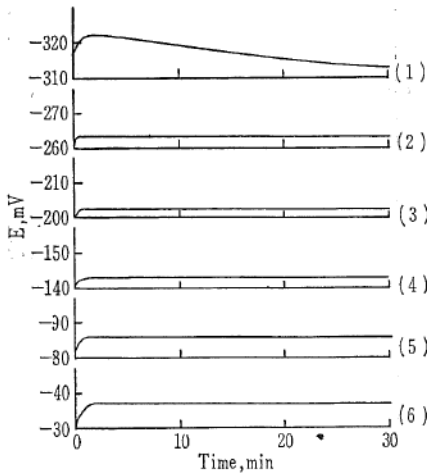


Fig. 2 Time tracks of the electrode potentials at different concentrations of iodide
 KI: (1) $10^{-1} M$, (2) $10^{-2} M$,
 (3) $10^{-3} M$, (4) $10^{-4} M$, (5) $10^{-5} M$,
 (6) $10^{-6} M$

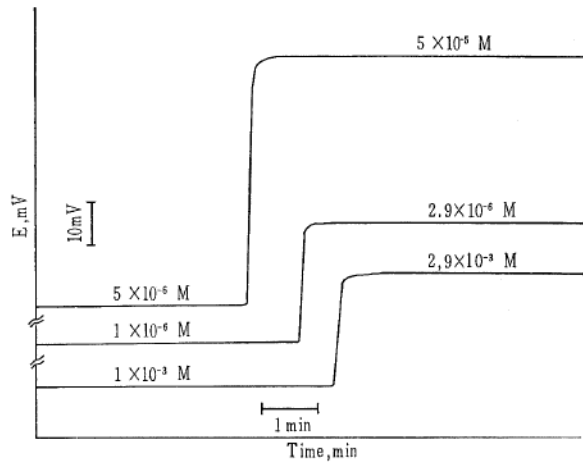


Fig. 3 Dynamic response of iodide-selective electrode

3.3 イオン選択性

種々の陰イオンに対するヨウ素イオン電極の応答性を検討するため、電位測定より Rechnitz らの方法^{7,8)}によって選択比を求めた。ヨウ素イオン i の溶液に他の 1 価陰イオン j が共存すると、電極電位は次式で与えられる。

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_i + K_{sel} \cdot a_j) \quad (8)$$

a_i, a_j は i および j のイオン活量で、 K_{sel} はヨウ素イオンに対するイオン j の選択比である。選択比を i および j を別々に含む溶液の電極電位が等しいときのイオン活量の比とする。イオン i を単独に含む溶液の電位は

$$E_i = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_i \quad (9)$$

またイオン j の単独溶液の電位は (8) 式で $a_i = 0$ とおき

$$E_j = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_{sel} \cdot a_j \quad (10)$$

となるから (9), (10) 式より

$$\frac{(E_i - E_j)}{RT/F} + \ln \frac{a_i}{a_j} = \ln K_{sel} \quad (11)$$

を得る。 $E_i = E_j$ のとき $K_{sel} = a_i/a_j$ となり、選択比は $a_i = a_j$ とおいたときの E_i, E_j を (11) 式に用い、

$$K_{sel} = \exp\left\{\frac{E_i - E_j}{RT/F}\right\} \quad (12)$$

より求められる。この方法で種々の陰イオンのカリウムまたはナトリウム塩 $0.1 M$ 溶液の電位と $0.1 M$ ヨウ化カリウム溶液の電位から、これらの陰イオンの選択比を求めた。結果を Table I に示す。ここではイオン活量への補正は行なわず、また多価陰イオンについても活量はヨウ素イオンのそれと等しくないで、 $0.1 M$ 溶液のみかけの選択比として求めたものである。

Table I Apparent selectivity ratios of various anions for iodide-selective electrode

Anion	$-A$ mV	K_{sel}^*
NO_3^-	436	4.1×10^{-8}
CO_3^{2-}	329	2.7×10^{-6}
Cl^-	320	3.8×10^{-6}
SO_4^{2-}	314	4.8×10^{-6}
Br^-	236	1.0×10^{-4}
ClO_3^-	404	1.4×10^{-7}
ClO_4^-	388	2.7×10^{-7}
BrO_3^-	361	7.6×10^{-7}
IO_3^-	266	3.1×10^{-5}
H_2PO_4^-	431	4.9×10^{-8}
HPO_4^{2-}	374	4.6×10^{-7}
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	404	1.4×10^{-7}
CrO_4^{2-}	371	6.5×10^{-7}
CH_3CO_2^-	398	1.8×10^{-7}
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	336	2.0×10^{-6}
OH^-	302	7.6×10^{-6}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	301	8.0×10^{-6}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	198	4.3×10^{-4}
SCN^-	204	3.5×10^{-4}
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	86	3.5×10^{-2}
CN^-	20	4.6×10^{-1}

* Calculated from values of A mV ($=E_i - E_j$) measured at a concentration of 0.1 M

選択比の順序は $\text{CN}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SCN}^-$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Br}^- > \text{IO}_3^- > \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, OH^- , $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} > \text{BrO}_3^-$, CrO_4^{2-} , $\text{HPO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$, CH_3CO_2^- , ClO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{NO}_3^-$ となった。 K_{sel} は j イオン濃度の i イオン濃度への換算率の形をとるので、 K_{sel} の小さいほどヨウ素イオンへの影響は小さい。

他イオンが 0.1 M 共存する場合のヨウ素イオンに対するイオン電極の応答を Fig. 4 に示した。 選択比の系列で $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ イオンより K_{sel} の小さい陰イオン ($K_{sel} < 10^{-5}$) は 0.1 M 共存しても、 10^{-6} M のヨウ素イオンの電位にほとんど影響のないことがわかる。 (8) 式からも明らかのように、 $a_i \ll K_{sel} \cdot a_j$ のとき対数項の a_i が無視でき電位は (10) 式にしたがい、もし a_j が一定ならば電位は一定となる。 $a_i > K_{sel} \cdot a_j$ となるにしたがって次第にヨウ素イオンへの応答を示す。 ヨウ化銀に対する錯化剤 CN^- 、

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ イオンはヨウ素イオン電極に強く応答するので、影響はとくに著しい^{1,4)}。 これら単独の

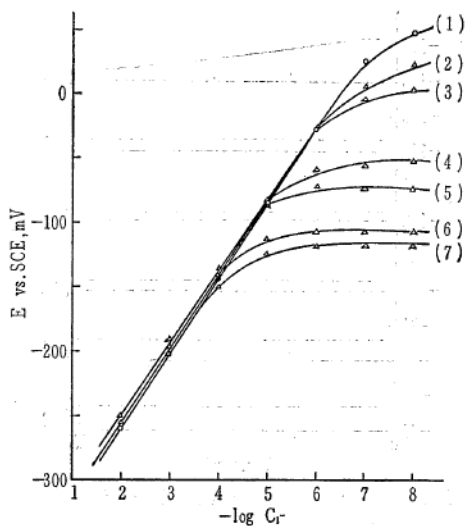


Fig. 4 Response of iodide-selective electrode to I^- in the presence of anions
(1) 0.1 M KNO_3 ; (2) 0.1 M K_2SO_4 ;
(3) 0.1 M KCl ; (4) 0.1 M KIO_3 ;
(5) 0.1 M KBr ; (6) 0.1 M KSCN ;
(7) 0.1 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

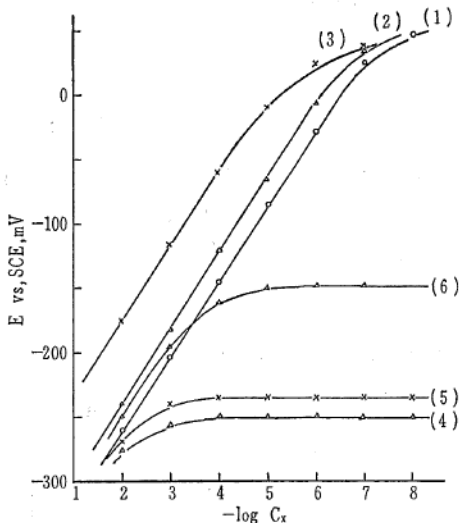


Fig. 5 Response of iodide-selective electrode to CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, and to I^- in I^- - CN^- and I^- - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ binary mixtures
(1) $\text{X} = \text{I}^-$; (2) $\text{X} = \text{CN}^-$, at pH 11; (3) $\text{X} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
(4) 10^{-2} M KCN in I^- solution, at pH 11, $\text{X} = \text{I}^-$;
(5) 10^{-1} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in I^- solution, $\text{X} = \text{I}^-$;
(6) 10^{-4} M KI in CN^- solution, at pH 11, $\text{X} = \text{CN}^-$

溶液およびヨウ素イオンとの共存溶液のイオン電極の応答を Fig. 5 に示す。曲線 (1), (2), (3) はそれぞれ I^- , CN^- , $S_2O_3^{2-}$ イオンのイオン強度 0.1 における検量線を表わす。 CN^- について $10^{-6} M$ まで, $S_2O_3^{2-}$ について $10^{-4} M$ までほぼ Nernst ころ配にしたがう。曲線 (6) は $10^{-4} M$ ヨウ化カリウム溶液中の CN^- イオンに対する応答を表わす。 $a_i < K_{sol} \cdot a_j$ となるにしたがって CN^- イオンへの応答を示す。

4. 標準液添加法によるヨウ素イオンの定量

イオン濃度 C_0 の試料溶液 $V_0 ml$ をとりその電位 E_1 を測定する。次に濃度 C の標準液 $V ml$ をこれに添加して電位 E_2 を測定する。添加後の濃度を C' , 応答ころ配を k , 溶液のイオン強度を一定にしたときのイオン活量係数を γ とすれば, (5) 式より

$$E_1 = E^0 - k \cdot \log C_0 \gamma \quad (13)$$

$$E_2 = E^0 - k \cdot \log \frac{(C_0 V_0 + CV) \gamma}{V_0 + V} = E^0 - k \cdot \log C' \gamma \quad (14)$$

が成立するから, $E_1 - E_2 = e$ とおけば

$$e = k \cdot \log \frac{(C_0 V_0 + CV)}{(V_0 + V) C_0} = k \cdot \log \frac{C'}{C_0} \quad (15)$$

が得られる。(15) 式から

$$\frac{V_0 + V}{V_0} \cdot 10^{e/k} = 1 + \left(\frac{C}{C_0} \right) V \quad (16)$$

を導き, $(V_0 + V)/V_0 \cdot 10^{e/k}$ 対 V プロットの $(V_0 + V)/V_0 \cdot 10^{e/k} = 1, V = 0$ の点を通る直線のころ配より試料溶液の濃度 C_0 を求める¹¹⁾。なお (15) 式より $C_0 = C / \{10^{e/k}(1 + V_0/V) - V_0/V\}$ として C_0 を算出¹⁰⁾することもできるが, 本実験では (16) 式をプロットする方法をおこなった。

4.1 応答ころ配

濃度 C_0 の標準液 $V_0 ml$ に濃度 C の標準液 $V ml$ を添加する操作を前述と同様に行なえば, (15) 式によって e 対 $\log C'/C_0$ または E 対 $\log C'$ プロットの直線のころ配 k が求められる。本実験では $C = 10^2 \cdot C_0, V_0 = 50 ml$ とした。標準液の最終添加量 V を $5 ml$ とすれば, 添加後のイオン濃度 C' は C_0 の 10 倍となる。実験の一例として $10^{-5} M$ の標準液に $10^{-3} M$ の標準液を $1 ml$ ずつ添加して得た結果を Fig. 6 に示す。イオン強度 0.1 の測定では参照電極の外部液に 10% 硝酸カリウム, 0.5 の測定では飽和硝酸カリウムを用いた。Fig. 6 において破線は $10^{-5} M$ を通る理論ころ配を表わす。測定値を通る実線のころ配 k を求めると $58.5 mV$ となった。この方法で

Table II Determination of iodide in solution by the standard addition method (Sample solution: $50 ml, \mu = 0.5$)

Sample taken, M	Found, M	Error, %
2.0×10^{-6}	1.99×10^{-6}	-0.5
5.0×10^{-6}	4.93×10^{-6}	-1.4
2.0×10^{-5}	2.04×10^{-5}	+2.0
5.0×10^{-5}	4.95×10^{-5}	-1.0
2.0×10^{-4}	2.02×10^{-4}	+1.0
5.0×10^{-4}	5.10×10^{-4}	+2.0
2.0×10^{-3}	1.99×10^{-3}	-0.5
5.0×10^{-3}	5.00×10^{-3}	0

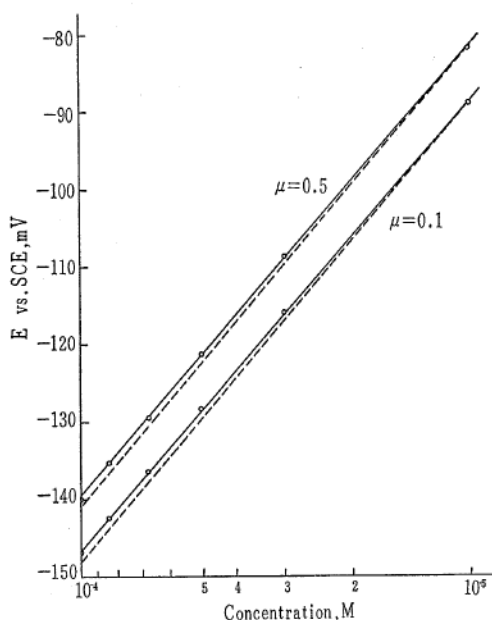


Fig. 6 Calibration plots for iodide
---: Nernstian slope of 59.1 mV at 25°C

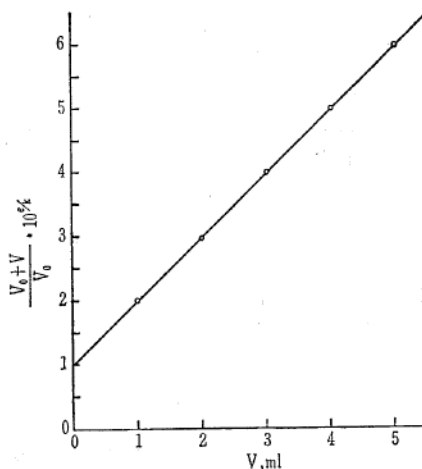


Fig. 7 $\frac{V_0 + V}{V_0} \cdot 10^4$ vs. V plot
Sample solution: 50 ml of $2 \times 10^{-6} M$ iodide; Iodide standard solution added: $1 \times 10^{-4} M$

10倍濃度範囲の k を求めると、 $10^{-6} M \sim k=57.3 \text{ mV}$ 、 $10^{-5} M \sim k=58.5 \text{ mV}$ 、 $10^{-4} M \sim k=58.5 \text{ mV}$ 、 $10^{-3} M \sim k=58.0 \text{ mV}$ がえられた。

4.2 イオン定量

実験の一例として、 $2 \times 10^{-6} M$ のヨウ化カリウム試料液 50 ml に $1 \times 10^{-4} M$ の標準液を 1 ml ずつ添加した結果を Fig. 7 に示す。 k は 4.1 で求めた 57.3 mV とした。直線のこう配より濃度を求めると $1.99 \times 10^{-6} M$ 、誤差は -0.5% となった。 k を理論値 59.1 mV として濃度を求めると $2.08 \times 10^{-6} M$ 、誤差は $+4\%$ になる。各種濃度のヨウ素イオンの定量に本方法を検討した結果を Table II に示す。標準液の濃度は試料液の 20~100 倍とし、4.1 で求めた k の値を用いた。これらの結果 2% 以内の誤差で定量できることがわかる。試料液の指示電位から検量線を用いて直接に濃度を求めると、 $-17 \sim +5\%$ の範囲に誤差がばらつき、本方法の標準液添加法が精度は良好であった。

本方法は、応答こう配と濃度を求める実験は別個に行なうので、測定濃度範囲で応答こう配が一定で、イオン活量係数の変動のないこと、液間電位の変動のないことが精度をあげるために必要である。活量係数の変動を無視できるくらい小さくするため、イオン強度は 0.5 として一定に保った。

要 約

ヨウ素イオン電極を用いてその指示電位とイオン活量、応答速度、他陰イオンの選択比などのイオン電極の性能を検討し、ヨウ化カリウム溶液の指示電位を測定することにより、直接にヨウ素イオンの濃度を求めることを試みた。電位とヨウ素イオン活量の対数との間に $10^{-1} \sim 10^{-6} M$ 範囲でよい直線関係が存在し、電位こう配は理論値より僅かに小さく、 $10^{-3} \sim 10^{-5} M$ では 58.5 mV (25°C) であった。 $10^{-7} M$ 以下では電位は低下し、この濃度付近が検出限界である。 $0.1 M$ 溶液の指示電位から求めた陰イオンの選択比は $\text{CN}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SCN}^-$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Br}^- > \text{IO}_3^- > \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 OH^- 、

$\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} > \text{BrO}_3^-$, CrO_4^{2-} , $\text{HPO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$, CH_3CO_2^- , ClO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{NO}_3^-$ の順序に小さくなり, シアン, チオ硫酸イオンの妨害は著しい. また, 標準液添加の方法で, まず, ヨウ素イオン電極の応答こう配を求め, この実測値を用いて $10^{-2} \sim 10^{-6} M$ 範囲のヨウ化カリウム試料溶液のイオン濃度を算出して求めると, 誤差 $\pm 2\%$ となった.

文 献

- 1) E. Pungor, K. Tóth, *Analyst*, **95**, 625 (1970).
- 2) 浅野泰一, 電化, **37**, 611 (1969).
- 3) 水町邦彦, 電化, **38**, 955 (1970).
- 4) E. Pungor, *Anal. Chem.*, **39**, 28A (1967).
- 5) R. P. Buck, *Anal. Chem.*, **40**, 1432 (1968).
- 6) H. Freiser, Q. Fernando, 藤永太郎, 関戸栄一, “イオン平衡”, p. 250 (1967), (化学同人).
- 7) G. A. Rechnitz, M. R. Kresz, S. B. Zamochnick, *Anal. Chem.*, **38**, 973 (1966).
- 8) K. Srinivasan, G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **41**, 1203 (1969).
- 9) A. Liberti, M. Mascini, *Anal. Chem.*, **41**, 676 (1969).
- 10) Bo Karlberg, *Anal. Chem.*, **43**, 1911 (1971).
- 11) 松下 寛, 古田慎作, 分化, **21**, 1639 (1972).