



Ag/S-イオン電極によるチオシアン酸およびハロゲンイオンのGranプロット滴定

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/10.32150/00002204

Ag/S- イオン電極によるチオシアン酸および ハロゲンイオンの Gran プロット滴定

鷺 塚 重 成

北海道教育大学旭川分校化学教室

Gran's Plot Titrations of Thiocyanate and Halogenides
with Ag/S Ion-Selective Electrode

Shigenari WASHIZUKA

Department of Chemistry, Asahikawa Branch,
Hokkaido University of Education

Abstract

Calculated titration curve shapes and errors using Gran's graphical method in potentiometric precipitation titrations with ion-selective electrode are presented here. The method chosen for these calculations is the argentometry of $(2\sim 50) \times 10^{-6}$ M level of thiocyanate and halogenides in which Ag/S-electrode is used as the indicator electrode.

Considering the effects of solubility of the precipitate after the equivalence point, theoretical titration curves can be derived from the equation represented below.

$$F_2(f) = V_0(1 + rf) e^{(E-E')/(RT/F)}$$
$$= \frac{V_0}{2} \left[C_0(f-1) + \{C_0^2(f-1)^2 + 4K_{sp}(1+rf)^2\}^{1/2} \right]$$

Where C_0 and V_0 are initial concentration and volume of the sample, and r , f , K_{sp} denote dilution factor, fraction titrated, and solubility product of the precipitate respectively.

Titration curve shapes are evaluated from plots of the function $F_2(f)$ at increment of $f = 0.1$. From these curves, computation of the fraction titrated at the end point (f_{ep}) from which theoretical per cent titration errors can be determined is carried out as follows.

$$f_{ep} = f - \frac{F_2(f)}{F_2'(f)}$$

$$\% \text{ error} = 100(f_{ep} - 1) = 100 \epsilon$$

Where $F_2'(f)$ is the derivative of the function $F_2(f)$, and f_{ep} is the point at which a tangent at f on the curve will intercept the horizontal axis ($F_2(f) = 0$).

The calculated titration error (ϵ) increases as the sample ion concentration (C_0) decreases and as K_{sp} and dilution factor (r) increase. In general, the errors are negligible only in the limit of very sparing solubility of the precipitate. These conditions require that $C_0 \geq 2 \times 10^{-5}$ M in the titration of SCN^- , I^- , Br^- and $C_0 \geq 2 \times 10^{-4}$ M in that of Cl^- .

In the method, the end point errors in the titration of $(2 \sim 10) \times 10^{-5}$ M Cl^- can be diminished as much as several per cent.

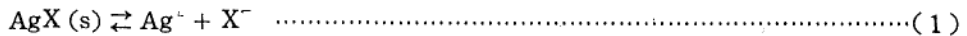
1 緒 言

イオン電極の開発は、分析化学における電位差法にその有効な手段を与えた。イオン電極で直接測定される物理量はイオン活量であるが、分析的必要から多くの場合、イオン濃度を求める直接電位測定法と電位差滴定法がおこなわれる。電位差滴定法は正確さと精度においてよりすぐれ、妨害イオンの影響は直接電位測定法より小さいとされるが、Schultz¹⁾、Carr²⁾ は、イオン電極を指示電極とする沈殿滴定の $E-V$ 理論滴定曲線の妨害イオンによる形状の変化および変曲点のずれ、すなわち滴定誤差を計算によって求めた。

Gran プロット法^{3) 4)} は、 $(V_0 + V) \exp \{E/(RT/F)\} - V$ 曲線の直線補外によって当量点を求める方法で、 $E-V$ 曲線の変曲点から当量点を求める従来法にかわって近年広く用いられるようになり、例えば Liberti ら⁵⁾ によってフッ素イオンの定量に応用され、また実用化されている^{6) 7)}。しかし Gran プロット法の理論的誤差、とくに $\Delta E/\Delta V$ の小さいときの直線補外法については明らかにされていない。著者はこれらの問題から、銀滴定における Gran プロット滴定曲線の解析を試み、滴定率 f と理論誤差 ϵ との関係を明らかにした。Gran プロット式^{3) 5)} に沈殿の溶解度を考慮し、Schultz¹⁾ の理論滴定曲線の誘導法を用いた。

2 理 論

チオシアン酸、ヨウ素、臭素、または塩素イオンを X^- で表わすと、銀滴定の過程で溶液と固相中のイオン間に次式で示される平衡が存在する。



$$K_{sp}^0 = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{X^-} \dots\dots\dots(2)$$

ここで K_{sp}^0 は沈殿 $\text{AgX}(s)$ の活量溶解度積を、 a_{Ag^+} および a_{X^-} は銀および X^- イオンの活量を示す。Ag/S-イオン電極を銀イオン活量の指示電極として固相と共存する反応溶液の起電力を測定すれば、起電力 E はイオン強度一定において活量の代わりに濃度を用いると、

$$E = E' + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+] \dots\dots\dots(3a)$$

あるいは

$$e^{E/(RT/F)} = e^{E'/(RT/F)} [\text{Ag}^+] \dots\dots\dots(3b)$$

で与えられる。ここで

$$E' = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{Ag}^+} - E_{\text{ref}} + E_j \dots\dots\dots(4)$$

さらに γ_{Ag^+} は銀イオンの活量係数を、 E_{ref} は参照電極 SCE の電位、 E_j は液間電位を表わす。

今、 X^- イオンの初濃度 C_0M の試料溶液 $V_0\text{ml}$ をとり、濃度 $C_{\text{Ag}}M$ の硝酸銀滴定液で滴定する過程において、滴定液の添加量を $V\text{ml}$ とする。 $\text{AgX}(s)$ の溶解度は大過剰 X^- イオンのもとでは副次的な錯形成平衡をなすことより、溶解度は複雑となることが AgCl ⁸⁾、 AgSCN ⁹⁾ について知られているが、当量点を過ぎて銀イオン濃度がしだいに増しても、 $10^{-3}M$ 以下の濃度の過

剩銀イオンを含む系を取り扱うから、 Ag^+ イオンとの錯形成平衡なども考慮しなくてよい。溶解度は(1), (2)式の平衡のみによるものとして、当量点以後の銀イオン濃度は化学量論的過剰量 C_{Ag} と沈殿 $\text{AgX}(s)$ の溶解度 S を考慮して(5a), (5b)式で表わされる。

$$[\text{Ag}^+] = C_{\text{Ag}} + S \dots\dots\dots(5a)$$

$$= \frac{C_{\text{Ag}} + (C_{\text{Ag}}^2 + 4K_{\text{sp}})^{1/2}}{2} \dots\dots\dots(5b)$$

$$C_{\text{Ag}} = \frac{C_{\text{Ag}}^0 V - C_0 V_0}{V_0 + V} \dots\dots\dots(6a)$$

$$= \frac{C_{\text{Ag}}^0 (V - V_0)}{V_0 + V} \dots\dots\dots(6b)$$

ただしここで K_{sp} は濃度溶解度積、 $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{X}^-] = K_{\text{sp}}^0 (\gamma_{\text{Ag}^+} \cdot \gamma_{\text{X}^-})$ を表わし、 V_0 は当量点における硝酸銀の滴定量である。(5a), (6b)式より

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_{\text{Ag}}^0 (V - V_0) + S (V_0 + V)}{V_0 + V} \dots\dots\dots(7)$$

が得られる。ここで関数 $F_1(V)$ を式(8a)で定義する。

$$F_1(V) = (V_0 + V) e^{E/(RT/F)} \dots\dots\dots(8a)$$

したがって(3b), (7), (8a)式より

$$F_1(V) = e^{E/(RT/F)} \{C_{\text{Ag}}^0 (V - V_0) + S (V_0 + V)\} \dots\dots\dots(8b)$$

となる。 $F_1(V)$ を V に対してプロットすると、滴定過程において E' が一定であれば、溶解度 S が無視できるとき、すなわち $C_{\text{Ag}} \gg 2\sqrt{K_{\text{sp}}}$ であれば、 $F_1(V)$ は V に関し傾斜 $dF_1(V)/dV = C_{\text{Ag}}^0 \exp\{E/(RT/F)\}$ の直線関係を示す。実験的にはこの直線を補外し、 $F_1(V) = 0$ 軸との交点 V_0 が当量点として得られる。

従来の Gran プロット式^{3) 6)}は、(8b)式の溶解度 S を考慮していない。当量点付近で溶解度の影響が無視できない場合の $F_1(V) - V$ 滴定曲線の性質を明らかにするため、 $F_1(V)$ を滴定率 f の関数に変形する。滴定率を

$$f = \frac{C_{\text{Ag}}^0 V}{C_0 V_0} \dots\dots\dots(9)$$

また試料溶液と滴定液との濃度比を

$$r = \frac{C_0}{C_{\text{Ag}}^0} \dots\dots\dots(10)$$

とすれば、(6a)式より

$$C_{\text{Ag}} = \frac{C_0 (f - 1)}{1 + rf} \dots\dots\dots(11)$$

を得る。(5b), (11)式は変数 f, r, C_0 および K_{sp} によって滴定過程の $[\text{Ag}^+]$ が変化することを示し、 $E - V$ 滴定曲線の解析に Schltz¹⁾ の用いたものと同一形式である。したがって(8a)式を f の関数で表わせば

$$F_1(f) = V_0 (1 + rf) e^{E/(RT/F)} \dots\dots\dots(12a)$$

となるから、(3b), (5b), (11), (12a)式より

$$F_1(f) = e^{E/(RT/F)} \frac{V_0 [C_0 (f - 1) + \{C_0^2 (f - 1)^2 + 4K_{\text{sp}} (1 + rf)^2\}^{1/2}]}{2} \dots\dots\dots(12b)$$

ここで関数 $F_2(f)$ を次式で定義する。

$$F_2(f) = V_0 (1 + rf) e^{(E-E')/(RT/F)} \dots\dots\dots(13a)$$

$$F_2(f) = \frac{V_0}{2} [C_0(f-1) + \{C_0^2(f-1)^2 + 4K_{sp}(1+rf)^2\}^{1/2}] \quad \dots\dots\dots(13b)$$

もし $C_0(f-1)/(1+rf) \gg 2\sqrt{K_{sp}}$ であれば,

$$F_2(f) = V_0 C_0 (f-1) \quad \dots\dots\dots(13c)$$

となる。これらによって、与えられた K_{sp} , C_0 , r , V_0 について $F_2(f)$ を f の関数として計算し、 $F_2(f) - f$ プロットにより滴定曲線を図形表示する。Fig. 1 にその一例を示す。

Gran プロット滴定曲線上の一点 $(f, F_2(f))$ における接線

$$Y - F_2(f) = F_2'(f)(X - f) \quad \dots\dots\dots(14)$$

の $Y = 0$ における X 座標を f_{ep} とし、当量点 ($f = 1$) との偏差を ϵ とおけば、

$$\% \text{ 誤差} = 100(f_{ep} - 1) = 100\epsilon \quad \dots\dots\dots(15)$$

によって滴定誤差を与えるものとする。ここで $F_2'(f)$ は関数 $F_2(f)$ の導関数である。(14), (15) 式より ϵ は次式で与えられる。 ϵ はまた f の関数で、 $\epsilon \leq 0$ である。

$$-\epsilon = \frac{F_2(f)}{F_2'(f)} - (f - 1) \quad \dots\dots\dots(16)$$

3 実 験

3.1 装置および試薬

指示電極：東亜電波工業製イオン電極 S-125。

参照電極：東亜電波工業製ダブルジャンクション型 SCE HC-305 D。外部液に 10% 硝酸カリウム溶液を用いた。

電位測定は東亜電波工業製 pH/mV 計 HM-20 B による。試料溶液の温度調節は既報¹⁰⁾ のように大洋科学工業製サーモユニット C-550 型によった。

試薬類はいずれも特級品をそのまま使用した。

3.2 操 作

チオシアン酸カリウムまたはヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウムの $(2 \sim 50) \times 10^{-5}$ M 溶液 50 ml を採り、マグネチックスターラーでかき混ぜながら、 $(1 \sim 10) \times 10^{-3}$ M 硝酸銀溶液を自動ビュレットで 0.5 または 1 ml ずつ添加し、安定した電位を読み取った。試料溶液と滴定液のイオン強度は、硝酸カリウムまたは過塩素酸ナトリウム、硫酸カリウムですべて 0.1 に調節した。測定温度は $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ とした。

3.3 計 算

(8a), (13b), (16) 式はシャープ PC 1801 型電子卓上計算機により計算した。(13b) 式の滴定曲線は $f = 1$ から $f = 2$ までの範囲は $f = 0.1$ 間隔で、 $f = 2$ から $f = 4$ までは $f = 0.2$ 間隔で計算した。電位こう配を、 $k = (\ln 10 \times RT)/F$ とおけば、

$$F_1(V) = (V_0 + V)e^{E/(RT/F)} \quad \dots\dots\dots(8a)$$

$$= (V_0 + V)e^{E \ln 10/k} \quad \dots\dots\dots(17)$$

となる。使用したイオン電極の応答こう配を測定し、(4.2.1) に示すように理論値に近い値がえられたので、すべて $k = 59.15$ (25°C) として (17) 式より $F_1(V)$ を計算した。

4 結果および考察

4.1 理論滴定曲線および誤差

Fig. 1 に計算によって求めた滴定曲線の一例を示す。 $K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$, $V_0 = 50$ ml, $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ M, $r = 0.05$ として (13b) 式から計算したものは曲線 (1) である。 $C_0 \gg \sqrt{K_{sp}}$ のとき, (13b) 式の K_{sp} が無視できるので (13c) 式となる。これを直線 (2) に示す。曲線 (1) 上の一点における接線 ($f = 2$ における接線を示した) と横軸との交点 f_{ep} は f を大きくとると, 当量点 ($f = 1$) に接近するが, 当量点と一致しない。 $K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$ において C_0 および r の変化による ϵ 値を (13b), (16) 式より計算し, その結果を Fig. 2 および 3 に示す。 Fig. 2 より C_0 の大きいほど $|\epsilon|$ は小さくなり, また Fig. 3 から r の小さいほど $|\epsilon|$ は小さいことがわかる。しかし $r = 0.05$ から $r = 0.5$ までについてみると, r の変化の ϵ 値に及ぼす影響は C_0 の変化の及ぼす影響に比して小さい。また ϵ は f とともに連続的に変化し, f 値を大きくとれば $|\epsilon|$ が小さくなる。 $K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$, $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ M, $r = 0.05$ (Fig. 1 曲線 (1)) のとき $f = 4$ において $\epsilon = -0.033$, $C_0 = 1 \times 10^{-4}$ M, $r = 0.1$ では $f = 2$ において $\epsilon = -0.025$ となる。 $C_0 = (2 \sim 5) \times 10^{-4}$ M であれば $f = 2$ で $\epsilon = -0.01$ 以下となる。 $C_0 = 2 \times 10^{-5}$ M, $r = 0.02$ の滴定では $f = 10$ における ϵ は -0.068 である。

$E - V$ 滴定曲線の Schultz¹⁾ の解析によれば, 試料濃度 C_0 が小さく K_{sp} が大きいほど曲線は平坦となり, 変曲点は当量点より前にあらわれる。すなわち滴定誤差は負で大きい。 $E - V$ 曲線の形が平坦な滴定条件のとき, Gran プロット滴定曲線では $f = 1$ における $|\epsilon|$ が大きくなる。実験的に $C_0 = 2 \times 10^{-5}$ M, $r = 0.02$ の塩素イオン ($K_{sp, AgCl} = 3.2 \times 10^{-10}$)¹¹⁾ の電位差滴定の終点を $E - V$ 滴定曲線の変曲点より求めることは困難であるが, Gran プロット法によって容易に終点を求め得る。

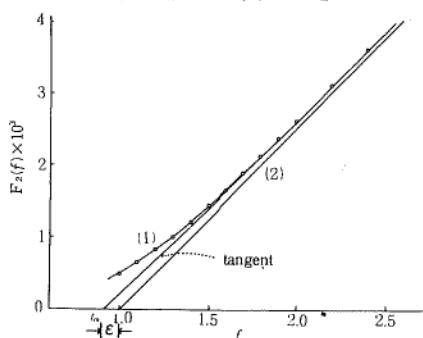


Fig. 1 Theoretical titration curve by Gran's plot
 $K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$; $V_0 = 50$ ml; $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ M;
 $r = 0.05$; %error = 100 ($f_{ep} - 1$) = 100%; Curve (1): Theoretical curve calculated by eq. (13b); (2): calculated by eq. (13c)

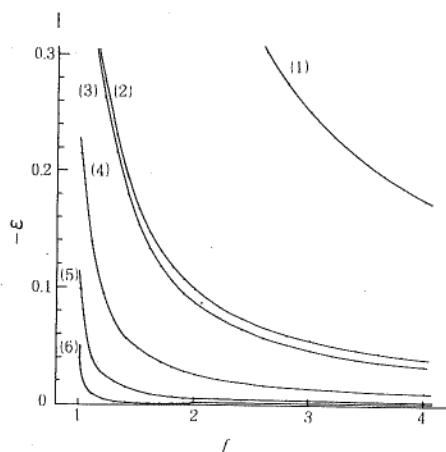


Fig. 2 Effect of sample ion concentration varied on the titration error
 $K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$; Values of C_0 M: (1) 2×10^{-5} ($r = 0.02$), (2) 5×10^{-5} ($r = 0.1$), (3) 5×10^{-5} ($r = 0.05$), (4) 1×10^{-4} ($r = 0.1$), (5) 2×10^{-4} ($r = 0.1$), (6) 5×10^{-4} ($r = 0.1$)

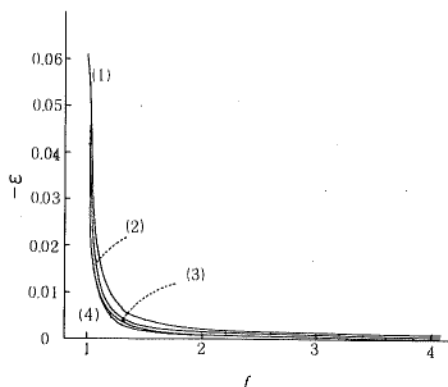


Fig. 3 Effect of dilution factor varied on the titration error
 $K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$; $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ M; Values of dilution factor, $r = C_0/C_0^{Ag}$: (1) 0.5, (2) 0.25, (3) 0.1, (4) 0.05

4.2 チオシアン酸およびハロゲンイオンの Gran プロット電位差滴定

4.2.1 イオン電極の応答電位こう配 Fig. 4に銀イオン濃度 $[Ag^+]$ と応答電位 E の関係を示す。脱イオン水 50 ml に $1 \times 10^{-3}M$ または $1 \times 10^{-2}M$ 硝酸銀溶液を 0.5 ml ずつ 5.0 ml まで添加し、その都度、安定に達した電位を測定した。温度は $25^\circ C$ とし、脱イオン水試料および硝酸銀溶液とも添加塩として硝酸カリウム、過塩素酸ナトリウムまたは硫酸カリウムを用い、すべて全イオン強度を 0.1 とした。その結果は Fig. 4 に示すように、無関係電解質の種類に関係なく一定イオン強度のもとで、銀イオン濃度に関し同じ傾きの直線がえられた。電位こう配は $(58.8 \pm 0.7) mV$ である。測定に使用したイオン電極 S-125 は銀イオンに対して理論値に近い応答を示すことがわかる。

Gran プロット滴定の $F_1(V)$ の計算において、銀イオン濃度の扱う範囲で k が一定でなければならぬ。使用するイオン電極の k を予め測定しておく。一般にイオン電極の応答はイオン検出の活量限界に近づくと、電位の応答は低下する。使用した電極についても銀イオン濃度が $(1 \sim 10) \times 10^{-5}M$ で応答は厳密に Nernst 式の直線性を示さない。したがって k を過小にとりて $F_1(V)$ を計算すれば、傾斜 $dF_1(V)/dV = C^0_{Ag} \exp\{E'/(RT/F)\} = C^0_{Ag} \exp(E' \ln 10/k)$ が大きくなることにより $F_1(V) - V$ 曲線は V の増すにつれ上方に湾曲し、終点の決定に正の誤差を与える。

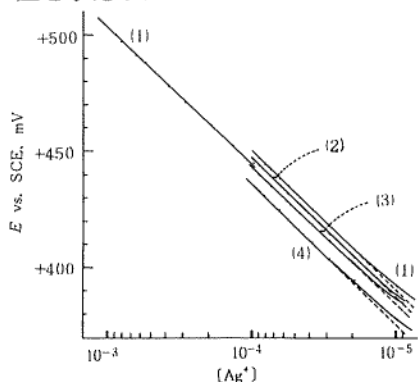


Fig. 4 Response of Ag/S ion-selective electrode to Ag^+ ion at $25^\circ C$
Total ionic strength: 0.1; Compositions of the salt added: (1) KNO_3 (0.1 M), (2) KNO_3 (0.04 M), $NaClO_4$ (0.06 M), (3) KNO_3 (0.04 M), K_2SO_4 (0.02 M), (4) K_2SO_4 (0.033 M)

4.2.2 チオシアン酸イオンおよびハロゲンイオンの滴定 チオシアン酸イオンおよびヨウ素、臭素、塩素イオンの電位差滴定の終点を Gran プロットによって求めた。添加塩はすべて硝酸カリウムを用いた。結果を Table 1 および Figs. 5, 6 に表わす。Table 1 は $C_0 = 2 \times 10^{-5}M$, $r = 0.02$ の塩素イオンの滴定における起電力の測定および関数 $F_1(V)$ の計算を示し、その Gran プロットは Fig. 5 曲線 (2) である。Fig. 5 に示すように、当量点 ($V = 1 ml$) における塩化銀の溶解度は無視できないが、硝酸銀の添加量をほぼ 10 ml まで滴定を続ければ、当量点にほとんど一致する補外直線がえられる。 $C_0 = 2 \times 10^{-5}M$, $r = 0.02$; $C_0 = 5 \times 10^{-5}M$, $r = 0.05$ のチオシアン酸カリウム、ヨウ化カリウムおよび臭化カリウムの滴定を Fig. 6 a, b, c

に示す。これらの沈殿の溶解度積はイオン強度 0.1 において、 $K_{sp, AgSCN} = 2.0 \times 10^{-12}$, $K_{sp, AgI} = 1.5 \times 10^{-16}$, $K_{sp, AgBr} = 8.7 \times 10^{-13}$ ¹¹⁾ である。したがって当量点における溶解度は無視できる。滴定は塩素イオンの滴定より正確である。塩素イオンにおいても、 $C_0 \geq 2 \times 10^{-4}M$ となれば、Fig. 6 d に示すように当量点における溶解度を無視することができる。

4.2.3 添加電解質の影響 Gran プロット直線の傾斜は (8b) 式より $dF_1(V)/dV = C^0_{Ag} \exp(E' \ln 10/k)$ で与えられ、 k , C^0_{Ag} を一定にしても E' の変化によってその傾斜は異なる。Fig. 4 に示したように、添加した硝酸カリウム、過塩素酸ナトリウム、硫酸カリウムによって E' の変わるのは、(4) 式に含まれる液間電位 E_j の変化によると考えられる。

$$E' = E^0 + \frac{RT}{F} \ln y_{Ag^+} - E_{ref} + E_j \dots \dots \dots (4)$$

前述の (4.2.1) の測定の結果を Fig. 7 に $F_1(V) - V$ プロットで示す。この結果は、添加塩の

種類により傾斜は異なるが、滴定中溶液のイオン強度とイオンの組成を一定に保てば、 $F_1(V) - V$ プロットは直線となり、その直線を補外すれば当量点が得られることを示している。イオン強度0.1で添加塩を硫酸カリウムに変えたチオン酸カリウムの滴定曲線を Fig. 8 に示す。添加塩が硝酸カリウムの場合と一致する終点が得られた。

Ag/S-イオン電極は硫化物イオン選択性電極で、他イオンの妨害のないイオン電極である。これを指示電極として過剰銀イオンを測定する電位差滴定をおこなえば、他イオンが共存しても銀および X^- イオンと沈殿反応および錯形成反応の無い場合、共存の影響は

(3a) 式の E' 項に含まれると考えられる。イオン電極による電位差沈殿滴定に関し、Schultz¹⁾ は試料成分陰イオンの応答電位から、また Carr²⁾ は試料または滴定液の成分イオンの応答から、それぞれ滴定曲線の形状と滴定誤差を論じたが、これらはすべて $E - V$ 滴定曲線を解析したもので、妨害イオンの共存の影響は Nernst 式の対数項に含めて理論式を誘導した。この結果、 $E - V$ 滴定曲線の変曲点の移動、したがって滴定誤差に最も影響する因子の一つは指示電極のイオン選択比であった。

硫化物イオン選択性電極による銀滴定において、Gran プロット法による著者の解析によれば、これらの障害の除かれることを暗示するが、なお詳細については今後の課題としたい。

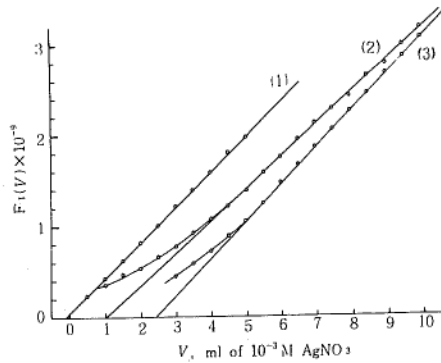


Fig. 5 Potentiometric titration of Cl^- with $AgNO_3$
 V_0 : 50 ml; Concentration of Cl^- , C_0M :
 (1) Blank, (2) 2×10^{-3} ($r=0.02$), (3) 5×10^{-3} ($r=0.05$)

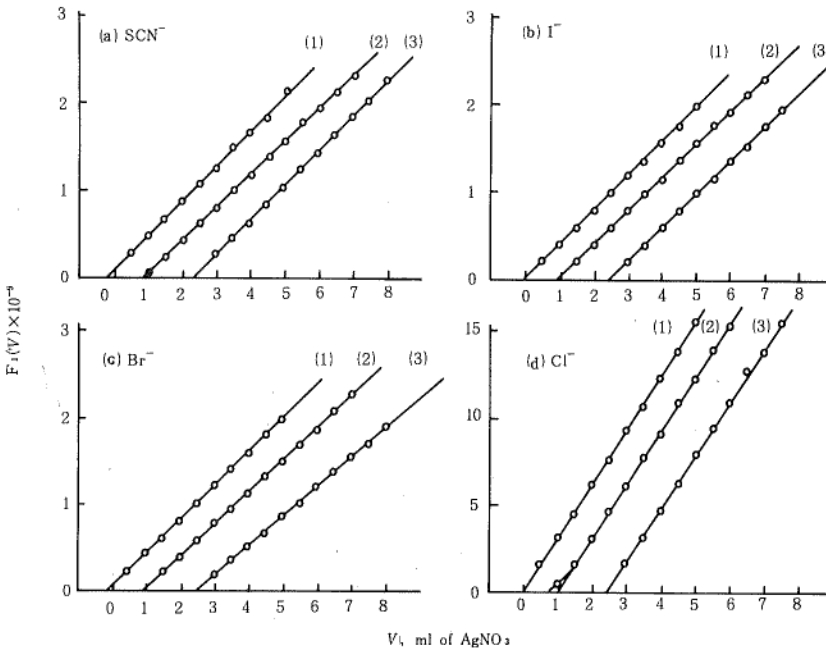


Fig. 6 Potentiometric titration of SCN^- , I^- , Br^- and Cl^- with $AgNO_3$
 V_0 : 50 ml; Concentration of SCN^- , I^- , Br^- , C_0M : (1) Blank, (2) 2×10^{-3} ($r=0.02$), (3) 5×10^{-3} ($r=0.05$); Concentration of Cl^- , C_0M : (1) Blank, (2) 2×10^{-4} ($r=0.02$), (3) 5×10^{-4} ($r=0.05$)

Table 1 Potentiometric titration of 50 ml of $2 \times 10^{-3}M$ KCl with $1 \times 10^{-3}M$ $AgNO_3$ ^{a)} using Ag/S ion-selective electrode

	V (ml)	$V_0 + V$ (ml)	E (mV)	$F_1(V) \times 10^{-9}$ ^{b)}
	0	50.0	+ 328	
E.P.	1.0	51.0	405	0.3585
	1.5	51.5	412	0.4754
	2.0	52.0	415	0.5395
	2.5	52.5	420	0.6618
	3.0	53.0	424	0.7807
	3.5	53.5	428.5	0.9389
	4.0	54.0	432	1.0860
	4.5	54.5	435	1.2319
	5.0	55.0	438	1.3972
	5.5	55.5	441	1.5845
	6.0	56.0	443.5	1.7622
	6.5	56.5	446	1.9597
	7.0	57.0	448	2.1371
	7.5	57.5	449.5	2.2855
	8.0	58.0	451	2.4440
	8.5	58.5	453	2.6647
	9.0	59.0	454	2.7941
	9.5	59.5	455.5	2.9872
	10.0	60.0	457	3.1935

(a) Ionic strength of 0.1 with KNO_3

(b) $F_1(V) = (V_0 + V) \exp(E \ln 10/k)$, $k = 59.15$

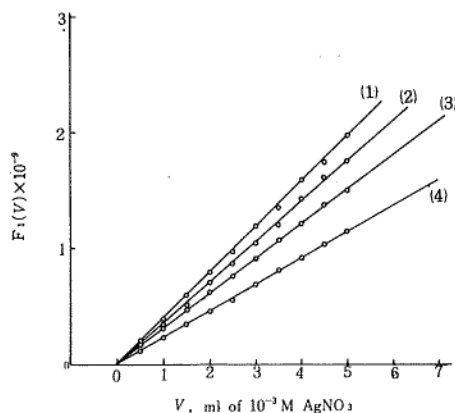


Fig. 7 Gran's plot using known addition procedure (cf. Fig. 4)

V_0 : 50ml; C_{Ag}^0 : $1 \times 10^{-3}M$; Total ionic strength of the sample: 0.1; Compositions of the salt added: (1) KNO_3 (0.1M), (2) KNO_3 (0.04M), $NaClO_4$ (0.06M), (3) KNO_3 (0.04M), K_2SO_4 (0.02M), (4) K_2SO_4 (0.033M)

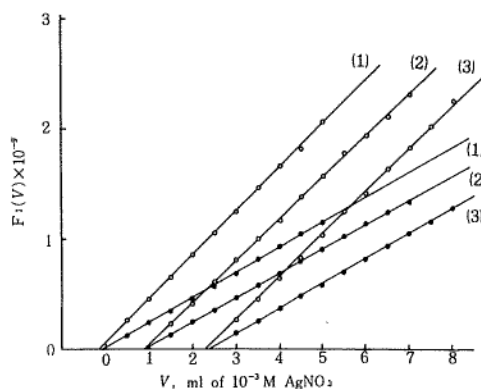


Fig. 8 Effect of the salt added on potentiometric titration of SCN^- with $AgNO_3$

V_0 : 50ml; C_{Ag}^0 : $1 \times 10^{-3}M$; salt added: \circ — KNO_3 ($I=0.1$), \bullet — K_2SO_4 ($I=0.1$); Concentration of SCN^- , C_0M : (1) Blank, (2) 2×10^{-3} ($r=0.02$), (3) 5×10^{-3} ($r=0.05$)

5 結 語

指示電極に Ag/S-イオン電極を用いる $(2 \sim 50) \times 10^{-3}M$ チオシアン酸およびヨウ素、臭素、塩素イオンの Gran プロット電位差滴定の理論滴定曲線を導き、理論滴定誤差について考察した。

(1) 試料イオンの初濃度 C_0 の小さいほど、沈殿体銀塩の溶解度積および試料イオンの初濃度/滴定液の濃度比 r の大きいほど、理論誤差は増大する。

(2) 理論誤差は滴定率 f の関数で、当量点における溶解度が試料イオンの初濃度に対し無視できないとき、 f を大きくとれば理論誤差は減少する。

(3) 溶解度が無視できるとき (SCN^- , I^- , Br^- について $C_0 \geq 2 \times 10^{-5}\text{M}$, Cl^- について $C_0 \geq 2 \times 10^{-4}\text{M}$), 当量点付近で滴定曲線は直線で表わされ, 理論誤差なく定量できる.

参 考 文 献

- (1) F. A. Schultz: *Anal. Chem.*, **43**, 502 (1971).
- (2) P. W. Carr: *ibid.*, **43**, 425 (1971).
- (3) G. Gran: *Analyst*, **77**, 661 (1952).
- (4) F. J. C. Rossotti, H. Rossotti: *J. Chem. Educ.*, **42**, 375 (1965).
- (5) A. Liberti, M. Mascini: *Anal. Chem.*, **41**, 676 (1969).
- (6) *Specific ion electrode technology newsletter*, **2**, Nos. 11—12, pp. 49—55 (1970); **3**, Nos. 1—2 pp. 1—7 (1971), (Orion Research Inc.).
- (7) *Analytical methods guide*, 5th Ed., pp. 6—9 (1973), (Orion Research Inc.).
- (8) J. H. Jonte, Don S. Martin, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2052 (1952).
- (9) G. C. B. Cave, D. N. Hume: *ibid.*, **75**, 2893 (1953).
- (10) 鷺塚重成: 北教大紀要, IIA, **24**, 71 (1974).
- (11) A. Ringbom, 田中信行, 杉 晴子, “錯形成反応”, p. 317 (1965), (産業図書).