

- (1975).
 9) L. R. Snyder : *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 200 (1972).
 10) D. H. Sisson, V. A. Mode, D. O. Campbell : *J. Chromatogr.*, **66**, 129 (1972).

☆

Cation-exchange chromatography of rare earths.

(Application of controlled potential coulometry to the automatic recording of liquid chromatography. VII.)
 Yoshinori TAKATA and Yoshijiro ARIKAWA (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 4026, Oomika, Kuji-machi, Hitachi-shi, Ibaraki)

Rapid separation of rare earths by cation-exchange chromatography was studied with the use of a coulometric detector. Sulfonated polystyrene resins of 8, 10, and 12% cross-linkage were used with lactate solution as eluents. The elution of rare earths was very much affected by the pH of the eluent. The results indicate that the pH-gradient elution is effective for rapid separation. Good separation was achieved by the pH-gradient elution of initial pH 3.4 and final pH 5.0. The elution of rare earths was accelerated with the

addition of sodium chloride to the eluent. Some heavy metals which interfere under ordinary conditions were mostly eliminated by controlling the sodium chloride concentration of the eluent. Concentrations higher than 0.1 M of sodium chloride decrease the column efficiency. The raise of temperature improves the column efficiency and the increase of cross-linkage improves the separation factor between Y and Dy. Taking into account of these results, it was possible to separate 16 rare earths (Sc and Y included) in less than 80 min. with the use of strong cation-exchange resin of particle size (8~11) μm and of a steep pH-gradient lactate solution method.

Keywords

Cation-exchange chromatography

Coulometric detector

pH-gradient elution

Rare earth elements

短絡電流滴定法による亜硫酸イオンとチオ硫酸イオンの定量

山崎 澄男*, 大浦 博樹*, 中森 一誠**

(1975 年 4 月 8 日受理)

亜硫酸イオンとチオ硫酸イオンを回転白金電極と SCE を対極とする短絡電流滴定法を用いて, 両成分の示差滴定で定量する方法を確立した. すなわち, 塩化水銀(II) 標準液を用い, 硝酸カリウムを支持電解質とし, pH 7~8 でまずチオ硫酸イオンと亜硫酸イオンの合計量を求め, 次にもう一方の同じ試料溶液には亜硫酸イオンに対して同モル以上のホルムアルデヒドを添加して, 亜硫酸イオンをマスクし, pH 7~8 に調節しチオ硫酸イオンのみの量を求める. この二つの量の差により, 各々を定量する.

その基礎的検討として, 支持電解質, 試料溶液の pH, 温度, マスク剤 (ホルムアルデヒド) の必要量, 共存塩類などの影響について検討を行った.

本実験によると両成分の混合溶液において, 各々イオンのモル濃度が $5 \times 10^{-4} \text{M}$ (測定濃度 $5 \times 10^{-5} \text{M}$) 程度でも $\pm 3\%$ の誤差で定量できた.

1 緒 言

亜硫酸イオン, チオ硫酸イオンなどの分析は従来から

よく研究^{1)~4)}されているが, 混合溶液の分離定量に関する報告は少なく, ヨウ素滴定を用いての電位差滴定法⁵⁾などが報告されている. しかし, ヨウ素滴定法は酸化還元物質である亜硝酸イオンや塩素酸イオンなどが共存した場合は測定が困難とされている.

そこで著者らはチオ硫酸ナトリウムと亜硫酸ナトリウムの各イオンと塩化水銀(II) 溶液とがそれぞれ錯生成反

* 九州産業大学工学部工業化学教室: 福岡県福岡市東区松香台

** 九州大学工学部化学機械教室: 福岡県福岡市東区箱崎

応* を起こすことを利用して、混合溶液を短絡電流滴定法により、塩化水銀(II)標準液中で中性の支持電解質中でチオ硫酸イオン、亜硫酸イオンの合計量を滴定した。一方、他の試料にホルムアルデヒドを加え、亜硫酸ナトリウム-ホルムアルデヒド付加物を生成させ、亜硫酸イオンをマスクすることにより、チオ硫酸イオンのみを滴定し定量した。亜硫酸イオンの量は両滴定値の差より算出する。このように、混合溶液を示差滴定法で検討し良好な結果を得たので報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

亜硫酸ナトリウム溶液：市販特級試薬無水亜硫酸ナトリウムをあらかじめ十分窒素ガスを通気して、除酸素した5%グリセリン溶液に溶解（亜硫酸イオンの酸化防止のため）して、0.1M溶液を調製した。濃度はヨウ素標準液で標定した。なお、希釈する場合は十分窒素ガスを通気して、除酸素した蒸留水を用いた。

チオ硫酸ナトリウム溶液：市販特級試薬チオ硫酸ナトリウムを除酸素水に溶解し、ヨウ素標準液で標定した。

塩化水銀(II)標準液：市販特級試薬塩化水銀(II) 13.575 g を5%グリセリン溶液に溶かし、これを除酸素水で1 l すると約0.05M標準液が得られ、濃度はキレート滴定⁷⁾(BT指示薬を用いMg-EDTAによる置換滴定)により標定した。0.005M, 0.0005Mの溶液はこれを適当に希釈して用いた。

その他使用した試薬はすべて市販特級試薬を用い、除酸素水で溶解した。

2.2 装置

電流滴定装置及びpHメーターは既報⁸⁾と同様のものを使用した。

3 実験及び結果

3.1 電流滴定操作（実験操作）

滴定容器（ビーカー 200 ml）に（0.1～0.001）M 亜硫酸ナトリウム溶液とチオ硫酸ナトリウム溶液をそれぞれ5 ml ずつ正確に分取し、1M硝酸カリウム溶液10 ml と0.2%ゼラチン10 ml を添加し、後述するように、pH 7～8 に調節した後、除酸素水で全量を100 ml とする。この試料溶液に（0.05～0.0005）M 塩化水銀(II)標準液を滴下し、回転白金電極（1000 rpm）を指示電極、SCE を対極とする短絡電流滴定法により、チオ硫酸イオンと亜硫酸イオンの合計量を求める。一方、同じように調製した試料溶液に1Mホルムアルデヒド溶液を2 ml 添

加し、過塩素酸でpH 7～8 に調節し亜硫酸イオンをマスクした後、チオ硫酸イオンのみを同様に滴定する。なお、この時、滴定曲線のプロットは水銀(II)イオンの滴下時に指示電流が上昇しきって、一時停止した点を記録した。この2回の滴定値の差が亜硫酸イオン量に相当する。

1回滴定に要する時間は約10分である。

3.2 電流滴定曲線

電流滴定曲線の1例をFig. 1に示す。3.1の操作に従って、支持電解質及びゼラチンを添加して滴定すれば両イオンが水銀(II)イオンと反応し滴定曲線(B)を示し、一方同一試料にホルムアルデヒドを亜硫酸イオン量に対して当量以上添加して、亜硫酸イオンをマスクした後、滴定するとチオ硫酸イオンが水銀(II)イオンと反応し滴定曲線(A)のようになる。従って、滴定曲線(B)の終点から(A)の終点を差し引いたものが亜硫酸イオン量に相当する。

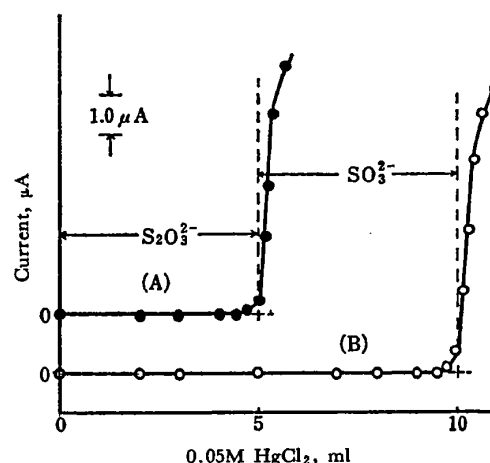


Fig. 1 Typical titration curves of thiosulfate and sulfite ions

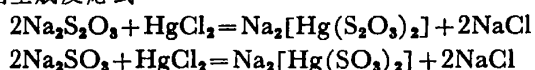
100ml of 0.005M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.005M Na_2SO_3 , 0.02% gelatin and 0.1M KNO_3 as supporting electrolyte at 20°C, pH=7~8; (A) with 0.02M HCHO ; (B) without HCHO

本方法で定量した際、チオ硫酸イオンと亜硫酸イオンの各イオンと水銀(II)イオンとの滴定において、亜硫酸イオン及びチオ硫酸イオンが1モルに対して水銀(II)イオンは1/2モルの比で錯生成反応を起こしていることを確認した。

3.3 支持電解質の検討

適当な支持塩として硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム及び酢酸ナトリウムについて、

* 錯生成反応式⁹⁾



それぞれ 0.1M 溶液を支持電解質として, 0.01M 亜硫酸イオンとチオ硫酸イオンを各 5 ml 加え, 3.1 の操作方法で 0.005M 塩化水銀(II) 標準液で滴定した. その結果, いずれも $\pm 1\%$ 以内の誤差で定量でき終点後の電流値の立ち上がりもほぼ同じような傾向を示した. なお, 塩化カリウムを用いた場合には塩化水銀(II) 溶液との逐次錯形成反応の影響により終点後の立ち上がりが緩やかで, 塩化カリウム濃度が高い場合は終点の誤差が大きくなった.

そこで, 一般に用いられている硝酸カリウムについて適当な濃度を検討した結果, (0.05~0.4)M の濃度範囲では良好な測定値を与えた. なお, 支持電解質を添加しない場合は終点後の立ち上がりは大きい曲線を描き, 滴定標準液の読みの誤差を与えた.

以上の外に, メタノール及びアセトン添加の影響を検討したが, 常温においては 0~40 v/v% 添加しても混合溶液の分析値に対する影響は認められなかったが, 添加量が多くなるにつれ指示電流値が低くなる傾向が認められた.

3.4 pH の影響

試料溶液としての亜硫酸イオン及びチオ硫酸イオンの単独イオンでの pH と分析値の関係について検討した. 酸性側は過塩素酸, アルカリ側は水酸化ナトリウムを用いて pH 調整を行った. その結果を Fig. 2 に示す. 亜硫酸イオンの場合は pH 7 以下では亜硫酸ガスの発生が盛んになり負の誤差を生じ, pH 10 以上においては正の誤差を生ずる. これはアルカリ溶液中では水酸イオンが

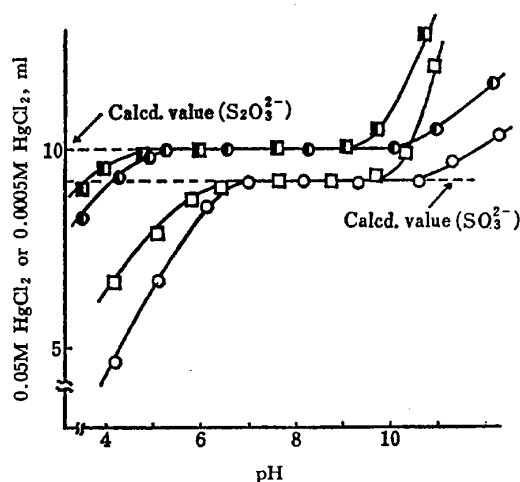


Fig. 2 Effect of pH

● 0.1M ($f=1.021$) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10 ml; ■ 0.001M ($f=1.021$) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10 ml; ○ 0.1M ($f=0.921$) Na_2SO_3 10 ml; □ 0.001M ($f=0.921$) Na_2SO_3 10 ml

水銀(II) イオンに配位した, ある種の混合配位子錯体を生成すると推察される. 一方, チオ硫酸イオンも同様に pH 5 以下で分解が起こり, pH 9 以上で正の誤差を生じた. このように単独イオンでの定量には pH 7~9 範囲で滴定値と計算値がよく一致したので, 混合溶液の示差定量には pH を 7~8 に調整して滴定することにした.

3.5 亜硫酸イオンのマスク剤 (ホルムアルデヒド) の必要量

亜硫酸イオンのマスク剤として用いられているホルムアルデヒド⁹⁾の必要量をチオ硫酸イオンと亜硫酸イオンの混合溶液によって検討した.

上記の 3.1 の操作方法で, 0.1M 亜硫酸イオンとチオ硫酸イオンを各 5 ml 加え, 0.1M ホルムアルデヒド溶液の添加量を変えて, pH 7~8 に調節し除酸素水を加えて全量を 100 ml とする. これらを 0.05M 塩化水銀(II) 標準液で電流滴定し, その滴定値を添加したホルムアルデヒドに対してプロットすると, Fig. 3 のようになる. ここで亜硫酸イオンとホルムアルデヒドのモル比が 1:1 (0.1M 亜硫酸イオン 5 ml, 0.1M ホルムアルデヒド 5 ml) の場合は亜硫酸イオンは完全にマスクされ, 滴定値はチオ硫酸イオンの計算値と一致した. 又, ホルムアルデヒドを 2, 3 倍加えた場合の滴定値も同様であった. すなわち, 過剰のホルムアルデヒドも pH を 7~8 に調節すれば妨害しないことが分かった.

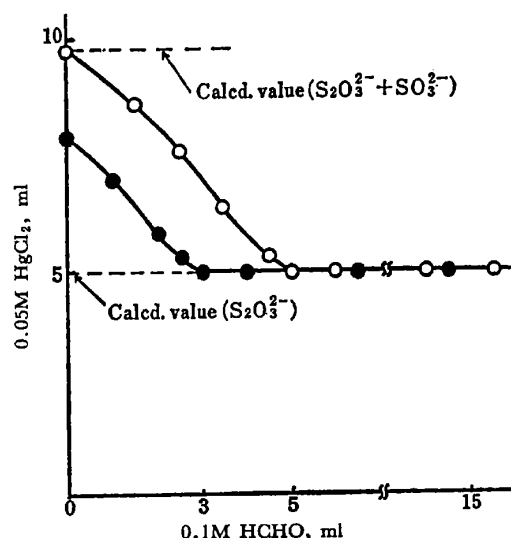


Fig. 3 Masking of sulfite ion with HCHO

● 0.1M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 5 ml, 0.1M SO_3^{2-} 3 ml; ○ 0.1M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 5 ml, 0.1M SO_3^{2-} 5 ml; pH=7~8

3.6 温度の影響

チオ硫酸イオンと亜硫酸イオンの混合試料溶液の濃度

Table 1 Amperometric titration of a mixture of thiosulfate and sulfite ions

Concentration		Hg ²⁺		Obs. (ml)†††		Relative error (%)	
S ₂ O ₃ ²⁻ (M)	SO ₃ ²⁻ (M)	Concn. (M)	Theoretical (ml)††	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻ †	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻
0.005	—	0.05	5.11	—	—	-0.2	—
—	0.005	0.05	—	4.61	—	—	+0.2
0.025	0.005	0.1	12.77	2.31	12.65	-0.9	+1.7
0.005	0.025	0.1	2.56	11.53	2.54	-0.8	+1.5
0.005	0.0001	0.01	25.60	0.46	27.80	+8.6	-23.5
0.0005	—	0.005	5.11	—	5.08	+0.6	—
—	0.0005	0.005	—	4.61	—	—	-1.0
0.0005	0.0005	0.005	5.11	4.61	5.18	+1.4	-1.7
0.0025	0.0005	0.01	12.77	2.31	12.92	+1.2	-2.0
0.0005	0.0025	0.01	2.56	11.53	2.61	+1.9	-1.8
0.005	0.0005	0.01	25.60	2.31	25.91	+1.2	-2.5
0.00005	0.00005	0.0005	5.11	4.61	5.20	+1.8	+3.2
0.0005	0.00005	0.001	25.60	2.31	26.08	+1.8	-6.5

† $\text{SO}_3^{2-}{}_{\text{obs.}} = (\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-})_{\text{obs.}} - (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{obs.}}$; †† Determined with iodometry; ††† Average value for 4 titrations

をそれぞれ 0.001M とし、3・1 の操作で、各温度 (5, 10, 20, 30°C) において 0.0005M 塩化水銀(II) 標準液で滴定し、滴定曲線 (終点) に及ぼす温度の影響を検討した (Fig. 4).

30°C の場合には当量点以前から指示電流が急激に増大して負の誤差を与える。一方、5°C においては当量点を過ぎてから指示電流が増加しはじめ、しかも電流値も小さく正の誤差を与える傾向がある。これらの現象は亜硫酸イオンの酸化や塩化水銀(II) と混合試料との錯生成反応速度、温度変化による拡散電流が関係しているものと思われる。(10~20)°C においては当量点まで指示電流はほとんど流れず、当量点付近からほぼ直線的に電流値が増加して、明確な終点を示し滴定値も計算値と一致した。従って、20°C 前後で滴定すべきであることが分かった。

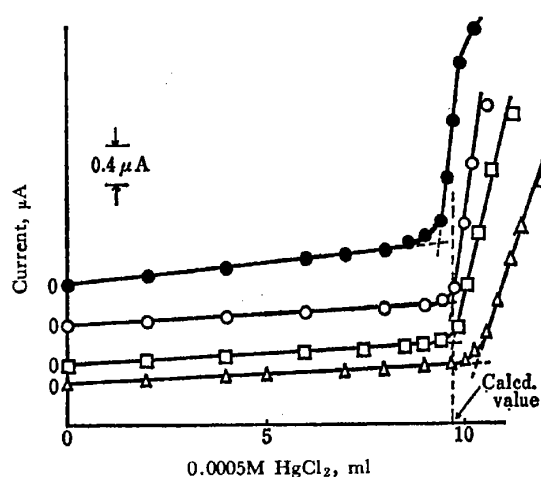


Fig. 4 Effect of temperature

0.001M S₂O₃²⁻ 5ml, 0.001M SO₃²⁻ 5ml; △ 5°C; □ 10°C; ○ 20°C; ● 30°C

3・7 二成分の混合比

3・1 の方法を用いて、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオンの各イオンを定量した結果を Table 1 に示す。濃度及び混合比などによって、各イオンの定量値の誤差に多少の変動はあるが、ほぼ ±3% 以内で定量できる。しかし濃度が小さい場合は両イオンの濃度比が 50 倍を越すと比較的うすい塩化水銀(II) 標準液を用いたときは希釈効果による誤差、濃厚な場合は読み取り誤差が大きく、両イオンの滴定精度が相当わるくなった。

3・8 共存イオンの影響

チオ硫酸イオン、亜硫酸イオンを各 $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-4}$ M の混合溶液に各種の塩を共存させて、3・1 の操作法に従って検討した結果を Table 2 に示す。

Table 2 より、酸化還元物質である亜硝酸イオン、塩素酸イオンが共存した場合、ヨウ素滴定法では定量は不可能であるが、本滴定法では塩素酸イオンは 100 倍量存

Table 2 Effect of diverse ions in thiosulfate and sulfite ion mixtures

Diverse ion ($\times 10^{-3}\text{M}$)	Theoretical value $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$ ($\times 10^{-3}\text{M}$)	Obs. value $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$ ($\times 10^{-3}\text{M}$)	Error (%)
SO_4^{2-} 516.034	9.720	9.70	-0.2
Cl^- 504.307	9.720	9.675	-0.4
ClO_3^- 501.112	9.720	9.611	-1.2
N_3^- 514.011	9.720	9.860	+1.5
NO_2^- 0.513	0.097	0.099	+2.0
5.130	0.972	0.979	+0.9
513.021	9.720	9.360	-4.1
Br^- 25.11	9.720	9.810	+0.95
SCN^- 5.038	9.720	9.853	+1.4
$\text{S}^{2-}\dagger$ 5.080	9.720	9.521	-2.1
25.10	9.720	9.613	-1.0

† ZnS was precipitated with ZnCO₃ (solid 2g).

在では精度よく定量でき, 又亜硝酸イオンは 10 倍量存在では精度よく定量でき, 100 倍量でも誤差は 4% 前後であった。次に硫酸イオン, アジ化物イオン, 塩化物イオン, 炭酸イオンなどは試料濃度の 100 倍量存在しても, ほとんど妨害しなかった。

試料中に硫化物イオンが共存した場合は水銀(II) イオンとの相互反応により拡散電流値が一定せず, 測定が不可能であった。この欠点は, 常法¹⁰⁾ により炭酸亜鉛(固体)を多く添加することにより, 硫化物イオンを沈殿させて除いた後, 溶液を 3:1 の方法により滴定した結果, 混合総濃度に対して 5 倍量が存在しても精度よく定量できた。水銀(II) イオンと錯生成物を生ずる陰イオンとして, 臭化物イオンは 5 倍量, チオシアン酸イオンは同量まで存在してもほとんど妨害しなかった。

4 結 言

チオ硫酸イオン, 亜硫酸イオンを中性で, 硝酸カリウムを支持塩とし塩化水銀(II) 標準液を滴定液とした短絡電流滴定を検討し, 両イオンの混合溶液の示差滴定法を確立した。

なお, 共存イオンの影響として, 例えば, 一般工場排水が水溶液に溶けて生成する炭酸イオン, 硫酸イオン, 塩化物イオン, 塩素酸イオン, 亜硝酸イオン, 硝酸イオン, アジ化物イオンなどが共存しても良好な精度で測定ができ, 十分実用価値があると思われる。

終わりに, 本実験に協力をいただいた当研究室の住吉正史氏に感謝する。

(1974 年 11 月, 本会第 23 年会において一部講演)

文 献

- 1) D. B. Aulenbach, J. L. Balmat: *Anal. Chem.*, **27**, 562 (1955).
- 2) 池田早苗, 平田純子, 佐竹 弘: 分析機器, **10**, 504 (1972).
- 3) S. A. Kiss: *Z. Anal. Chem.*, **182**, 251 (1961).
- 4) 奥谷忠雄, 内海 諭: 日化, **86**, 1149 (1965).
- 5) V. K. Dubovaya, A. D. Miller: *Nekotorye Vopr. Khim. Tekhnol. i Fiz. - Khim. Analiza Neorgan. Sistem, Akad. Nauk Uz. SSR, Otd. Khim. Nauk*, 1848 (1963).
- 6) P. W. West, G. G. Gaeke: *Anal. Chem.*, **28**, 1816 (1956).
- 7) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 269 (1960), (南江堂).
- 8) 山崎澄男, 大浦博樹, 中森一誠: 本誌, **22**, 843 (1973).
- 9) 井本 稔, 垣内 弘, 黄 敬雲編: “ホルムアルデヒド”, p. 505 (1965), (朝倉書店).

- 10) 日本分析化学会編: “分析化学便覧”, 改訂 2 版, p. 221 (1971), (丸善).

☆

Determination of sulfite and thiosulfate ions by short-circuited amperometric titration. Sumio YAMASAKI, Hiroki OHURA* and Issei NAKAMORI** (*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, Matsugadai, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka; **Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka)

The differential titration of sulfite and thiosulfate ions with mercuric chloride (HgCl_2) solution has been studied by short-circuited amperometry using a rotating platinum wire electrode (1000 rpm) as the indicator and SCE as the reference electrode.

Sulfite and thiosulfate ions, respectively, from $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ and $\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ quantitatively at pH 7~8. But, in the presence of large excess of formaldehyde to sulfite ion, $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ is not formed. On the basis of these phenomena, sulfite or thiosulfate ion in their mixture is determined differentially. To prevent air oxidation of sulfite ion, glycerin is added to ca. 5 (v/v) % in the sodium sulfite solution. The recommended procedure is as follows: To a sample solution, ca. 10 ml of 1 M KNO_3 and ca. 10 ml of 0.2% gelatin are added. The solution is adjusted to pH 7~8 with the diluted perchloric acid or sodium hydroxide. The solution is diluted to 100 ml with deaerated water. The sample solution is titrated amperometrically with (0.05~0.0005) M HgCl_2 standard solution by Pt rotating electrode (1000 rpm) at ca. 20°C. The concentration of sum of sulfite and thiosulfate ions is found by this titration.

The second sample solution, to which 2 ml of 1 M formaldehyde is added, is titrated with HgCl_2 standard solution, then the concentration of thiosulfate ion is found. The sulfite ion can be determined from the difference of the two concentrations. The whole titration procedure requires about 10 minutes. Each ion of sulfite and thiosulfate can be determined at the concentration range of ca. 5×10^{-5} M~ 10^{-3} M, and the relative errors are ca. $\pm 3\%$, even in the case of lower concentration (5×10^{-5} M). Sulfate, carbonate, chloride, azide, nitrite and chlorate ions in the concentration ranges up to 100 times of the mixture of sulfite and thiosulfate ions do not interfere the determination. It is an advantage of this method that the titration is applicable to the solution containing oxidation reduction substances such as nitrite and chlorate ions.

(Received Apr. 8, 1975)

Keywords

Amperometric titration
Mercury(II)chloride
Sulfite
Thiosulfate