

ナトリウムイオン選択性ガラス電極を銀滴定の終点検出に用いる有機ハロゲンの微量定量

穂積 啓一郎[®]，川上 久美子^{*}，秋元 直茂^{**}

(1978 年 6 月 13 日受理)

有機ハロゲンを酸素フラスコで分解し，吸収液にアセトンを加え Na^+ 選択性ガラス電極を指示電極として 0.005 M 硝酸銀液で電位差滴定する方法について，分析精度，金属イオン共存の影響，陽イオン交換樹脂による金属イオン除去効果などについて検討した．本法では電極電位が当量点までは試料液の H^+ 活量に支配され，当量点で遊離 Ag^+ の出現による鋭い屈折点として記録されるので終点の判定が明確であり，再現性が高い．金属元素を含まない有機ハロゲン試料に関してはハロゲン量と滴定値の回帰分析からばらつきとして標準偏差 0.01 (ml) 前後が得られた．金属イオン，特に Na^+ ， K^+ はハロゲンイオンの 2 倍モルの存在で当量点における屈折後の電位の立ち上がりにかかなり影響が出はじめ，5 倍モルではほとんど屈折点の判定ができなくなる．陽イオン交換樹脂を水素形とし，湿潤品のままその 1 g を滴定前に添加することで滴定値の低下なく明快な終点の屈折パターンを得ることができた．

1 緒言

有機ハロゲンの定量分析はフラスコ燃焼後ジフェニルカルバゾンを示示薬とする水銀滴定法¹⁾²⁾が一般化し，滴定精度も高く，日本薬局方でも第 8 改正³⁾よりこれを採用している．しかし近年実験廃水の規制が厳しく，水銀塩の使用は極力避ける傾向となっているにもかかわらず，ハロゲンの定量の機会にはなほ多いことを考え合わせると，安全で精度の高い他の方法への切り替えが早期に要望される．

著者らは先に Na^+ 選択性ガラス電極が Ag^+ に特に強い感応を示すことを利用して中性又は弱酸性のハロゲンイオン試料液にこの電極を入れ，0.005 M 硝酸銀液で自動電位差滴定したところ，当量点で鋭い屈折点を与え，屈折点の読みからハロゲン量を精密に測定しうることを知った⁴⁾．又，この方法を有機ハロゲンの定量分析に利用できることを簡単に述べた．

著者らはその後有機ハロゲンの定量精度の実態と，試料中に金属元素の存在する場合の滴定パターンに及ぼす妨害的影響やその除去法について更に検討を加えたので以下に報告する．

2 実験

2.1 試薬

0.005 M 硝酸銀-2-プロパノール標準液：850 mg の特

級硝酸銀を 200 ml の水に溶かし，1 l のメスフラスコに入れ，特級 2-プロパノールで標線まで満たす．

5% 抱水ヒドラジン

アセトン：試薬 1 級品を蒸留

陽イオン交換樹脂：アンバーライト IR-120B (平均直径 0.5 mm) を 1 M 硝酸に 1 夜浸せきし，水洗して水素形とし，水を切って密せんに貯える．湿潤品をそのまま用いる．

2.2 器材

燃焼フラスコ：容量 400 ml，パイレンス製，白金バスケット付き

電位差滴定装置：メトロームポテンショグラフ E 536 形及び付属滴定台 E 575 形

指示電極：コーニング NAS 11-18 ガラス電極 (Catalog No. 476210) 又は堀場 Na^+ 選択性ガラス電極 1512-A-05T 形

参照電極：堀場硫酸水銀電極 2640-05T 形，電極液は 0.5 M 硫酸

2.3 定量操作法

試料 (3~5) mg を正確に汚紙片に採り，一方燃焼フラスコに吸収液 (水 5 ml，5% 抱水ヒドラジン 5 滴) を入れて常法により燃焼させる．30 分後アセトン 50 ml を用いて吸収液を 100 ml ビーカーに移し，指示電極及び参照電極を浸して 0.005 M 硝酸銀-2-プロパノール標準液で電位差滴定を行う．試料中に金属元素を含むものは滴定前に陽イオン交換樹脂約 1 g を加え，時々揺り動かして 10 分後滴定する．

電位差滴定装置の記録計感度はフルスパン 500 mV，

* 京都薬科大学：京都府京都市山科区御陵中内町 5

** 京都大学薬学部：京都府京都市左京区吉田下阿達町

チャート紙送り速度は 4 cm/ml, 滴定速度は 0.5 ml/min 程度が適当である. 滴定曲線は当量点まで電極が試料液の H^+ 活量に反応しているため平滑な直線状を示すが, 当量点で遊離の Ag^+ が出現するので鋭い屈折となって Ag^+ 活量への応答に移行する.

滴定は強い光を避け, 電極は 1 日の滴定終了後 0.01 M 硝酸銀水溶液に浸せきしておく. 長期使用により電極面は銀の沈着で黒ずんでくるが, このときは少時 1 M 硝酸で洗浄すれば除去できる.

3 滴定精度と金属イオン共存の影響

3.1 塩化物イオン

滴定精度と標準液ファクターの日間変動を知るために 0.005 M 塩酸を正確に 5 ml ホールピペットで採取し, トリス緩衝液 (pH 5~6) 1 ml を加えた後アセトンを加え 50 ml とした後 0.005 M 硝酸銀液で滴定した. 毎日 10 回の繰り返し滴定を 4 日行った結果を Table 1 に示す.

Table 1 Repeated titrations of 5 ml of 0.005 M hydrochloric acid

Sequential date	Number of runs	Mean volume of 0.005 M $AgNO_3$ (ml)	Standard deviation (ml)	Coefficient of variation (%)
1	10	4.934	0.022	0.44
2	10	4.958	0.022	0.44
3	10	4.961	0.014	0.28
4	10	4.978	0.016	0.31

滴定値の読み取りは 0.01 ml の精度で行ったが, これはチャート紙上 0.4 mm に相当し, 容易に判定できかつほとんど読み取り誤差のない値である. Table 1 の平均値においては日間変動が多少現れており, この程度の希薄硝酸銀液は (2~3) 日ごとにファクターを検定し直す必要がある. 標準偏差は既報⁴⁾ に比べやや大きい, これは実用目的から 0.01 ml の精度で簡単な読み取りを試みたためと思われる. しかしこれで変動係数の平均は 0.37% であり, 数 mg の有機試料中の塩素定量には支障のない精度である.

本滴定の当量点における屈折パターンは多くの金属イオンの共存によって影響を受ける.

Na^+ については, Fig. 1 のように変化し, 0.005 M Cl^- の 2 倍モル濃度の存在まで終点の判定可能であるが, 5 倍モルではほとんど判定できない. 滴定値の再現性に関しては, Table 2 のようになり, 2 倍モルまでよい精度で滴定できる.

K^+ はこの指示電極に関して選択係数が Na^+ の 1/

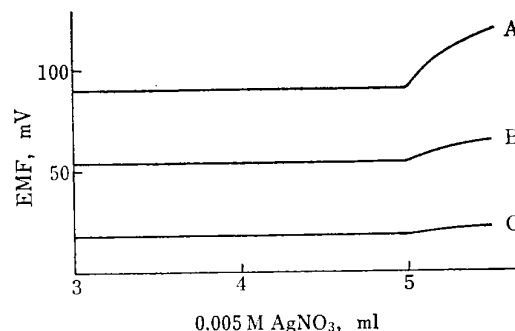


Fig. 1 Titration curves of 5 ml of 0.005 M HCl under varying concentrations of coexisting Na^+

A : $[Na^+]/[Cl^-]=1$; B : $[Na^+]/[Cl^-]=2$; C : $[Na^+]/[Cl^-]=5$

Table 2 Effect of coexistence of Na^+ and K^+ to end point detection

Molarity ratio†	Number of runs	Mean volume of 0.005 M $AgNO_3$ (ml)	Standard deviation (ml)	Coefficient of variation (%)
$Na^+/Cl^- = 1$	10	4.970	0.012	0.24
$Na^+/Cl^- = 2$	10	4.950	0.011	0.22
$Na^+/Cl^- = 5$		End point indiscernible		
$K^+/Cl^- = 1$	10	4.983	0.017	0.34
$K^+/Cl^- = 2$	10	4.972	0.018	0.36
$K^+/Cl^- = 5$		End point indiscernible		

† $[Cl^-]=0.005$ M

1000 程度であり共存の影響は極めて小さいと考えられたが, 予想に反し Na^+ の場合とほとんど同様の障害を与えた. 滴定値の再現性に関しては Table 2 に示した.

その他の陽イオンに関しては Table 3 に要約した. NH_4^+ については銀アンミン錯イオンの形成が懸念されたが, Cl^- の 100 倍モルの存在まで全く影響なく, 200 倍で多少屈折後の電位飛躍が乏しくなった. このことは銀アンミン錯イオンの解離濃度以下の Ag^+ で十分屈折パターンが得られることを示唆している. 1000 倍モルになると屈折点の判定が困難になった.

Table 3 Effect of diverse cations to end point detection

Cation	Safety limit of coexistence (cation/ Cl^-)†
NH_4^+	200
Li^+	100
Ca^{2+}	100
Mg^{2+}	100
Cu^{2+}	50
Ba^{2+}	50
Fe^{3+}	<1
$NH_3NH_3^{2+}$	100††

† $[Cl^-]=0.005$ M; †† Five drops of 5% hydrazine = 15 (cation/ Cl^-)

Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} は 100 倍モルまで, Cu^{2+} , Ba^{2+} は 50 倍まではほとんど滴定パターンや滴定値に影響を与えない. Fe^{3+} は Cl^- と等モルの存在で既に滴定値が (0.2~0.3) ml 低く, 2 倍モル以上で屈折点が丸くなり終点の判定が困難になる. 滴定条件の pH 5~6 は水酸化物の生ずる域であり, 目に見えない微細なコロイド沈殿への Cl^- の吸着効果ではないかと思われる. 試料液に硝酸を加え pH 4 としてもあまり改善されず, これ以下では本電極の応答は H^+ 活量に支配されてしまう.

ヒドラジンの影響は燃焼フラスコの吸収液に含まれているので検討した. 5% ヒドラジン水溶液 5 滴 (Cl^- の 15 倍モル) が操作法に指定されているが, 1 ml (60 倍モル) まで滴定パターン, 滴定値, 精度について全く影響がなかった. 2 ml を加えると屈折後の電位飛躍がやや乏しくなる.

3.2 臭化物及びヨウ化物イオン

0.005 M 臭化アンモニウム溶液 5 ml についての滴定パターンは屈折後の電位飛躍が Cl^- の場合より大きくシャープな屈折点が得られる. Na^+ の影響は Br^- の 5 倍モルの存在でかなり屈折後の立ち上がりが乏しくなり, 10 倍モルが測定できる限度である. K^+ に関しては Na^+ よりわずかに影響は小さくなるが 20 倍モルが限度であった. いずれの場合も滴定平均値, 精度に変化はない. その他の陽イオンについては検討を省略したが, Table 3 と類似の傾向があるものと予想される.

0.005 M ヨウ化アンモニウム溶液 5 ml について同様の実験を行ったが, Br^- の場合と全く同じ結果が得られた. 総体に Br^- , I^- は当量点までの解離 $[\text{Ag}^+]$ が Cl^- の場合よりかなり小さいことから屈折は鋭く, 屈折後の電位飛躍が大きいので共存金属イオンの影響も多少軽減される.

3.3 イオン交換樹脂による金属イオンの除去

試料液中から金属イオンを除去すれば滴定パターンは改善されるが, これには陽イオン交換樹脂カラムを通過させるのが常法である. しかしハロゲンイオンを定量的に回収するにはかなり多量の水で溶出しなければならず, この濃縮の手数や濃縮中ハロゲン化水素酸の揮発など問題がある. そこで著者らは試料液に直接イオン交換樹脂を投入し金属イオン濃度を下げてそのまま滴定することを試みた.

試料液の樹脂内浸透を少なくするためアンバーライト IR-120B を硝酸で水素形とし, 蒸留水でよく洗い, 軽く水を切ってガラスびんに密栓して貯えた. 一方,

0.005 M 塩酸 5 ml とアセトン 50 ml をビーカーに採り, 樹脂の量をかえてこれに添加し, 時々揺り動かして 10 分後滴定した. これによると 2 g 添加までは滴定値の低下は全くなく, Cl^- の樹脂内取り込みはないことが確認できた. 又, 樹脂の添加は滴定パターンにほとんど変化を示さないことから, 当量点後の微量の遊離 Ag^+ の樹脂への結合はタイミングが遅れており, それまでに十分電極への感応がなされているものと解釈される. 3 g 以上添加すると恐らく樹脂が試料液のかき混ぜとともに電極膜面に衝突する機会が多くなり, 滴定曲線上にノイズが多くなった.

Table 4 Removal of Na^+ in sample solution by cation exchange resin

Resin added (g)	Safety limit of coexistence (cation/ Cl^-)†
0.25	20
0.5	40
1	40
2	40

† $[\text{Cl}^-] = 0.005 \text{ M}$

樹脂量と Na^+ 除去効果については Table 4 に要約した. 0.5 g 以上添加しても効果はあまり向上しないことから, 1 g 添加が適当と考えられる. この量は厳密を要しないので, 一度 1 g をスパチュラ上に目分量で覚えておき, あとは似た量を採用すればよい. なお樹脂添加後の放置時間は, 時々揺り動かして約 5 分後ほぼ平衡に達するので, 10 分を規定すればよい.

4 フラスコ燃焼による有機ハロゲンの定量

4.1 標準試料による回帰分析

数種含ハロゲン標準試料を (1~5) mg の範囲で正確に採取し, ハロゲンの計算量 ($x \text{ mg}$) と 0.005 M 硝酸銀滴定量 ($y \text{ ml}$) について回帰分析を行った. 原点を通らない回帰直線として Table 5 の結果が得られ, y 軸における切片を見掛けの空試験値とすれば平均 0.036 ml となった. 回帰直線に対する滴定値の精度としては標準偏差の単純平均 0.011 (ml) が得られこれが読み取り精度に近いところから試料採取量や燃焼, 吸収過程に由来するばらつきの割合は小さいことが判明した. なお回帰直線の傾き係数は硝酸銀液のファクターの変化や液の更新などの影響があり, 異なる試料は異なる日に測定したので相互に厳密には一致していない.

4.2 含金属試料の分析

ハロゲン量に比べ金属元素の量の多い乾燥酵母及びウ

Table 5 Regression analysis with standard organic halogen samples

Sample	Regression line†	Standard deviation along regression line (ml)
<i>s</i> -Benzylthiuronium chloride	$y = 5.679x + 0.044$	0.011
<i>p</i> -Chlorobenzoic acid	$y = 5.620x - 0.010$	0.020
2, 4-Dinitrochlorobenzene	$y = 5.493x + 0.077$	0.003
2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid	$y = 5.506x + 0.071$	0.005
α -Bromoisovalerylurea	$y = 2.490x + 0.049$	0.006
Hexabromocyclohexane	$y = 2.525x - 0.006$	0.015
<i>p</i> -Bromoacetanilide	$y = 2.593x - 0.014$	0.026
<i>o</i> -Iodobenzoic acid	$y = 1.579x + 0.035$	0.008
Iodoform	$y = 1.574x + 0.023$	0.008

† x : Cl (mg) in sample; y : 0.005 M AgNO₃ (ml) consumed

サギ乾燥血しょうを分析した結果を塩素%として Table 6 に示した。乾燥酵母はハロゲン量が少ないので 10 mg 以上採取したが、30 mg で分析値が低下しはじめ、40 mg では燃え残りが生じた。乾燥血しょうはナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄など各種の金属を含んでおり、イオン交換樹脂を添加しないときはほとんど屈折点を表さないが、樹脂の添加によって明確な終点が得られた。

Table 6 Determination of halogens in organic samples containing metal elements

Sample	Sample weight (mg)	0.005 M AgNO ₃ (ml)	Cl (mg)	Cl (%)
Dry yeast	11.096	0.20	0.026	0.23
	14.019	0.25	0.034	0.24
	20.247	0.33	0.048	0.24
	30.652†	0.37	0.054	0.18
Rabbit dry plasma	7.256	2.61	0.445	6.13
	7.622	2.59	0.442	5.80
	7.988	2.75	0.470	5.88
	11.292	3.77	0.647	5.73
	15.338	5.20	0.896	5.84

† Poor recovery was yielded from 30 mg sample and carbonaceous residue was observed in combustion flask with 40 mg.

4.3 クロルプロマジン中の無機、有機塩素の分別定量

有機塩基のハロゲン化水素酸塩は極性溶媒中でハロゲンイオンを解離するのでそのまま銀滴定が可能である。クロルプロマジン塩酸塩中の無機塩素と有機塩素の分別定量をこの方法で試みた。

試料を 5 ml の水に溶解し、アセトン 50 ml を加え滴定すれば無機塩素の含量が求められ、一方フラスコ燃焼後の滴定値から総塩素含量が得られる。有機塩素は両者の差で与えられる。Table 7 はその結果であり、理論値とよい一致を示している。

Table 7 Determination of inorganic and organic chlorine in chlorpromazine hydrochloride

Object	Sample weight (mg)	0.005 M AgNO ₃ (ml)	Cl (mg)	Cl (%)	Statistics
Hydrochloride	2.850	1.62	0.283	9.93	Mean = 9.89% Standard deviation = 0.06 (%)
	3.189	1.79	0.313	9.81	
	2.778	1.57	0.274	9.86	
	3.394	1.93	0.338	9.96	
	2.687	1.53	0.266	9.90	
Total chlorine	6.889	7.73	1.375	19.96	Mean = 20.03% Standard deviation = 0.09 (%)
	4.550	5.14	0.911	20.02	
	5.198	5.85	1.038	19.97	
	3.412	3.90	0.689	20.19	
	6.730	7.60	1.351	20.07	
	5.531	6.22	1.104	19.96	

Inorganic chlorine = 9.89% (Calc. = 9.98%); Organic chlorine = 20.03 - 9.89 = 10.14% (Calc. = 9.98%)

5 考 察

Na⁺ 選択性ガラス電極を用いるハロゲンイオンの銀滴定を実用的な読み取り精度で行い、有機ハロゲンのフラスコ燃焼による定量分析に活用できることを知った。

0.005 M 硝酸銀のファクターは液だめをしゃ光しても日間変動を避けえないので、(2~3) 日ごとに再検定が望ましいが、有機分析では定常的な他の誤差要因も加わるので、実用本位から硝酸銀液のファクターの絶対値は求めず、有機標準試料による回帰分析で得た回帰式を利用するのが安全かつ合理的である。

試料液中の金属イオンの滴定パターンに対する影響は、この電極のイオン選択性序列から予想されるものと異なっている。水溶液中では Na⁺ に対する選択係数として $K_{NaAg}^{Pot} = 1500$, $K_{NaH}^{Pot} = 10$, $K_{NaLi}^{Pot} = 0.004$, $K_{NaK}^{Pot} = 0.001$, $K_{NaNH_4}^{Pot} = 0.0003$ が報告されており⁵⁾、含水アセトン中では多少異なると思われるが Li⁺, K⁺, NH₄⁺ の選択係数は著しく小さい値である。しかるに本滴定では Table 2 及び Table 3 に示すように Na⁺ と K⁺ の妨害程度は類似し、Li⁺, NH₄⁺ は Table 4 のように小さい。むしろ非感応イオンである Ca²⁺, Ba²⁺ などのほうが妨害は大きいくらいである。

この現象は Na⁺ と K⁺ の場合、イオン選択性の相違はガラス膜本体内での両イオンの易動度の差が主因であり、ガラス膜表面の水和ゲル層におけるイオン交換率は両者で大きな差がないとすることで説明できる。実際 Eisenman⁶⁾ によれば水-アルミノケイ酸系イオン交換平衡の標準自由エネルギー変化は陽イオン i, j について次のように表され

$$\Delta F_{ij}^0 = (F_i^h - F_j^h) + (F_j^f - F_i^f)$$

F_i^h , F_j^f をそれぞれイオンの水和の部分モル自由エネルギー、交換体の部分モル自由エネルギーとして計算し

た場合, $\Delta F_{K^+Cs^+}^0 = -3.1$ kcal/mol, $\Delta F_{Na^+Cs^+}^0 = -9.8$ kcal/mol, $\Delta F_{Li^+Cs^+}^0 = -25.9$ kcal/mol, $\Delta F_{H^+Cs^+}^0 = -87.4$ kcal/mol の順に交換体が不安定になっている. この予測は水分子とアルミノケイ酸モノマーをモデルにしたものであり, 試料溶液中のアセトン含量や電極のガラス組成で多少違ってくると思われるが, Na^+ 又は K^+ を多量に含む中性又は弱酸性溶液中ではゲル層内のアルミノケイ酸サイトがいずれの場合もかなり高率でこれら金属によってイオン交換されると考えてもよい. 従って, 当量点で微量の Ag^+ が遊離しても表面ゲル層の Ag^+ に対するイオン交換は進行し難く, 結果として滴定パターンの屈折は乏しくなる. Li^+ , H^+ の妨害の小さいことは水和イオンの自由エネルギーが小さく溶液内で安定であり, 従って, ゲル層内でのイオン交換率の低いことで理解でき, その他のイオンについてはデータはないが, 恐らく同様の性質によるものと思われる. 金属イオンの含まれない試料液では当量点で出現する微量の Ag^+ で速やかに空席の陰イオン性サイトが中和され, 更に膜内ガラス本体に拡散して易動度の大きい Ag^+ で電位飛躍が発現する.

試料液中に直接イオン交換樹脂を添加するバッチ法では, 金属イオンを完全に除去することが困難な点はあるが, 本滴定に支障のない程度には容易に濃度を低下させることができるので, 簡便で実用的な処理方法であると考えられる.

文 献

- 1) F. W. Cheng : *Microchem. J.*, **3**, 537 (1959).
- 2) D. C. White : *Mikrochim. Acta*, **1961**, 449.
- 3) 厚生省: “第8改正日本薬局方”, p. 806 (1971).
- 4) K. Hozumi, N. Akimoto : *Anal. Chem.*, **42**, 1312 (1970).
- 5) G. Eisenman : “Electrochemistry of Cation-Sensitive Glass Electrodes” in “*Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*”, C. N. Reilly Ed., Vol. 4, p. 213 (1965), (Interscience, New York).
- 6) G. Eisenman : “*Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*”, p. 71 (1967), (Marcel Dekker, New York).



Microdetermination of organic halogens using a sodium ion-selective glass electrode as an end point sensor for the argentometric titration.
Keiichiro HOZUMI, Kumiko KAWAKAMI* and Naoshige AKIMOTO** (*Kyoto College of Pharmacy, 5, Misasagi-

nakauchi-cho, Yamashina-ku, Kyoto-shi, Kyoto;
**Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, 46-29, Yoshidashimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

A method for the microdetermination of organic halogens involving the oxygen flask combustion and the subsequent potentiometric titration of the neutral or weakly acid absorption liquid using a sodium ion-selective glass electrode and 0.005 M silver nitrate solution is described. The end point of the titration was marked as a sharp inflection at the vicinity of the equivalence point for which an interpretation was made that the electrode potential was sustained by the hydrogen ion activity before the end point but was suddenly raised with a small increment of the silver ion activity after it, because the electrode was responsive extraordinarily to the silver ion activity. Regression analysis with some standard organic samples ranging (1~5)mg resulted in acceptable reproducibility given as the standard deviation around 0.01 (ml) along the regression lines, while the sampling error was assumed to be negligible. Coexistence of sodium and potassium ions seriously interfered with the end point detection when their molar concentration exceeded five times as high as that of halogenides, while ammonium, lithium, calcium, magnesium, copper(II), and barium ions gave practically no effect until (50~200) times higher concentrations. High interference from the potassium ion in spite of its 1/1000 low selectivity to the electrode relative to sodium ion was also elucidated. The ion-exchange phenomena of the two cations at the alumino-silicate anionic sites dispersed within the surface gel layer were supposed to be nearly the same degree whereas the mobility of the potassium ion in the dry glass bulk was significantly lower than in the case of sodium ion. The former reason seemed to function as the cause of higher interference from the potassium ion while the latter reason characterized the electrode in low selectivity to the same ion. Transportation of the silver ion through the electrode membrane after the equivalence point seemed to be interrupted by the metal-exchanged gel layer. Removal of the metal ions was simply achieved by an addition of 1g of wet cation-exchange resin into the test solution and the solution with the floating resin was titrated after 10 min standing.

(Received June 13, 1978)

Keywords

Ion selective electrode
Organic halogens
Oxygen flask combustion
Potentiometric titration