

技術報告

イオン交換体の交換容量及び滴定曲線の測定のための
自動滴定装置

大庭 茂樹*

(1990年12月5日受理)

平衡に達するまでに比較的長時間を要する反応を簡便に測定するために、各滴定ごとの経過を記録し、それらの結果を用いて滴定曲線を描くものとして自動滴定装置を試作した。この装置を用いてリン酸ジルコニウムのイオン交換反応を測定した結果、得られた第一、第二当量は各々 0.328, 0.662 meq/g であり、理論値とよく一致し、少量の試料で満足できる結果が得られることが分かった。この装置は、滴下量、終了条件、測定時間を自由に設定でき、更に測定中に、次の滴下量が前の pH の変化率で、又、測定時間が終了条件に応じて自動的に設定されるなどの機能を有するので、沈殿、酸化還元滴定など様々な反応に応用が期待できる。

1 緒 言

イオン交換反応はイオンの、溶液から交換体の表面、内部への拡散、被交換イオンとの置換、被交換イオンの内部、表面、更には溶液中への拡散の段階を経ると考えられ、溶液反応のみで進行する強酸、強塩基の中和反応に比べ、反応の完結に長時間を要する。このため、イオン交換反応の滴定曲線の作成は、各測定点ごとに新たな試料を所定の濃度のイオンを含む一定のイオン強度の溶液に長時間浸すことにより行われており¹⁾、試料を多量に要し操作が煩雑かつ長時間を要する。本研究では、少量の試料で短時間に滴定曲線を得ることを目的に、連続滴定できる自動滴定装置を試作し、リン酸ジルコニウム^{1)~6)}のイオン交換能を測定した。市販の自動滴定装置には、測定結果を保存するメモリ容量が小さく、かつ測定時間の設定も短いなどの制約がある。そこで、イオンメーター、自動ビュレット、デジタルマルチメーター及びパーソナルコンピューターを組み合わせることにより目的の自動滴定装置を作製した。この装置は測定時間、滴定量、測定の終了条件などを任意に設定でき、各滴定量ごとにコメントなどを付けファイルを作成、磁気ディスクに記録し、更に各滴定結果をまとめて滴定曲線を作成し表示、記録する。

2 実 験

2・1 イオン交換自動滴定装置の製作

自動滴定装置は以下の3部から構成されている。それぞれ、滴定部は京都電子工業製 APB-117 自動ビュレット、pH 測定部は GP-IB を取り付けられたタケダ理研製 TR6841 マルチメーターを組み合わせた電気化学計器製 IOC-10 イオンメーター、制御記録部は滴定装置を制御するための自作の電子回路を取り付けたマイクロサイエンス製 DIO-2298 PC 基板を組み込んだ日本電気製 PC-9801 である。これらを組み合わせて、滴下と水素イオン濃度測定が自動的にできる自動滴定装置を作製した。pH の測定にはイオンメーターの電圧出力を用いた。

この装置の性能を以下に示す。

- ① 自動ビュレットの最小滴定量は 0.05 ml で、滴定量、滴下速度がコンピューターで設定、制御できる。
- ② 測定部の pH 分解能は 0.01 で、pH を逐次コンピューターに取り込むことができる。

この装置の特徴を以下に示す。

- ① 滴定機能と pH 測定とを 1 台のコンピューターで制御できる。
- ② 測定間隔、滴定ごとの終了時間 (測定時間)、及び終了条件 (平衡に達したとする判定基準) が任意に設定でき、必要があれば設定された終了条件に応じて測定時間を自動的に変更することもできる。
- ③ 現滴定中の pH 変化とそれまでの各滴定の終了時の

* 科学技術庁無機材質研究所: 305 茨城県つくば市並木 1-1

pH が同時に表示できる。又、各滴定量ごとの各々の測定時刻と pH などの内容とするファイル、各測定（滴定）の滴定量、終了時の pH と測定時刻などを内容とする滴定曲線のファイルが作成され、記録、表示できる。

2・2 自動滴定装置によるナトリウムイオンのイオン交換の連続測定

2・2・1 試薬 滴定液としてメルク製の 1 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム溶液を希釈、それに 1 mol dm^{-3} の塩化ナトリウム溶液を加え、それぞれの濃度が 0.1 mol dm^{-3} になるように調整した。その他の試薬は和光純薬工業特級試薬をそのまま使用した。

2・2・2 リン酸ジルコニウムの合成 リン酸ジルコニウムはオキシ塩化ジルコニウム、リン酸水素二ナトリウム、水酸化ナトリウム及びフッ化アンモニウムの混合水溶液から固形物を析出せしめ、 80°C の恒温槽中で、約 1 か月かき混ぜ熟成することにより合成し、遠心分離器で水溶液から分離し、数回水洗した。得られた合成物からナトリウムを除くためにこれを水に分散し、 1 M 塩酸水溶液を滴下、かき混ぜる操作を溶液の pH が約 2 になるまで繰り返した後水洗し、 80°C で乾燥した。得られた粉末の XRD 測定を理学製ガイガーフレックス RAD2-B 型で行った結果、リン酸ジルコニウム $\{\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}^3$ の回折図とよく一致した。

2・2・3 滴定 リン酸ジルコニウム約 0.15 g と 0.1 mol 濃度の塩化ナトリウム水溶液 50 ml を、pH 電極及び滴定ノズルを取り付けた容器に入れて密封し、 25°C の恒温槽に入れ、かき混ぜた。pH が一定値になった後、本装置による滴定を開始した。滴定液を一定量滴下し、pH を測定しながら、pH が一定になるまで放置する。一定になった後、この滴定量と測定時刻、電圧、pH などの内容とするファイルが作成され、ディスクに記録される。更に、滴定液を加え、上記の操作を繰り返し、最後に、全体の滴定曲線を得るため各滴定量、pH と測定時刻などを内容とするファイルが作成され、

記録される。なお滴定開始後の操作はすべて自動化されている。設定したリン酸ジルコニウムの測定条件を Table 1 に示す。

3 結果及び考察

3・1 標準測定条件の設定

各滴定の標準測定時間（終了時間）を 4 時間としたが、時間内に終了条件が満たされない場合には、最大 6 時間まで延長する。滴下量は 0.5 ml を標準とするが、pH の変化率（滴定量 1 ml 当たりの pH の変化量）が 0.8 以上になった場合、次の滴定量は 0.1 ml とする。次の 0.5 ml を加えると累積滴定量が整数を超える場合はその滴定量から小数点以下を切り捨てた整数となる累積滴定量になるように、滴下量が自動的に設定される。終了条件は、最新の測定値と 10 回前の値との差が 1% 、かつ最新の 10 回の平均値とその前の 10 回の平均値の差が 0.25% （ただし電圧が 20 mV 以下では 0.5% ）以下とする。

標準測定時間 4 時間（試料 0.15863 g ）の滴定曲線を Fig. 1 に示す。又 Fig. 2 に各滴定量において、終了条件を満たしたときの pH（終了 pH）と、6 分、1 及び 4 時間の pH との差を示す。累積滴定量が $5\sim 6 \text{ ml}$ では、1 時間以内ではほぼ 0.02 以下に達しているが、 $9\sim 12 \text{ ml}$ では 4 時間経過後も pH の差が 0.02 以上ある場合もある。この場合には自動的に測定時間が延長されており、実際、5 時間経過後にはこれ以下になり十分に平衡に達したと考えられる。なお、Fig. 2 において、pH の差が負になっている部分は pH 測定中に滴定液がノズルから落下したためと推定され、今後解決すべき問題である。

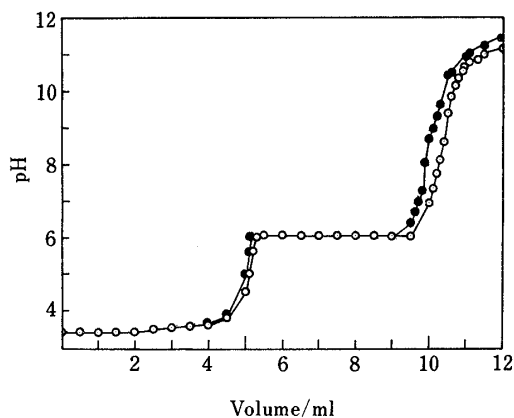


Fig. 1 Titration curve of zirconium phosphate using sodium ion $\{0.1 \text{ M}(\text{NaOH} + \text{NaCl})\}$
Standard measurement time: (●) 1 h, (○) 4 h

Table 1 Measurement condition

Time interval of pH measurement :	6 min
Each titration volume :	0.1~0.5 ml
Standard measurement time for each titration volume :	4 h (upon necessity within 6 h)
Condition of end for each titration (average of change in volt) :	$\pm 0.25\%$ (± 0.5 below 0.02 V)
Total titration volume :	12 ml

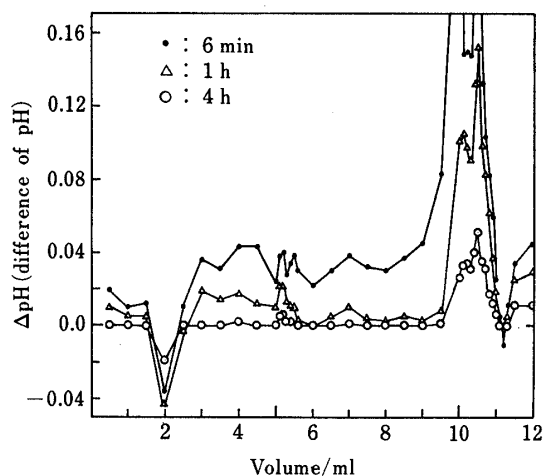


Fig. 2 Difference in pH between each elapse time of each titration and final stage as a function of titration volume

Standard measurement time is 4 h.

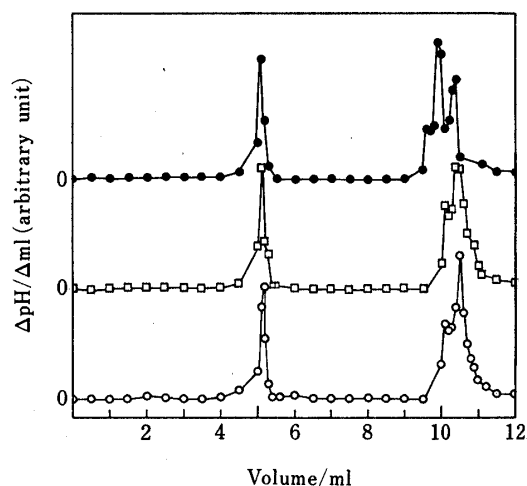


Fig. 3 pH value converted to per ml of each titration volume

Standard measurement time: (●) 1 h, (□) 2 h, (○) 4 h

この物質は、リン酸基の2個の水素がイオン交換する。Fig. 1より、得られた滴定曲線は二段階であり、一段階目は、pH約3.5、二段階目は、pH約6で各々ほぼ一定であり、Inoueらの結果¹⁾と一致した。

pHの変化率をFig. 3に示す。当量点をこのpHの極大値をとる滴定量とすれば、それぞれ5.2, 10.5 mlであり、各々、計算値5.23, 10.46とよく一致した。これらの結果よりこの自動滴定装置はイオン交換測定に有効

であることが分かった。

3・2 測定時間の短縮

更に、この結果に基づき、より短時間に滴定曲線を得るため0.15371 g及び0.15797 gの試料を用いて標準測定時間を各々1時間、2時間とし、最大測定時間を4時間とする測定を行った。これらの結果もFig. 1, 3に示した。標準測定時間1時間においてはFig. 3に見られるように、第二当量点の前に大きいピークが現れている。これは標準測定時間1時間ではまだ平衡に達していないためと考えられる。しかし当量点付近のピークは計算値とよく一致する位置に明確に観測された。これにより短時間の測定でも容易に当量点が決定できることが分かった。測定で得られた当量点は標準測定時間1時間においては、各々5.1 ml (計算値5.07), 10.4 ml (計算値10.14), 標準測定時間2時間においては、各々5.1 ml (計算値5.21), 10.4 ml (計算値10.42)であった。

測定点数及び全測定時間は、それぞれ標準測定時間1時間では38点、57時間、標準測定時間2時間では38点、102時間、標準測定時間4時間では42点、204時間であった。

以上のことから、反応の遅いイオン交換においても使用できる連続滴定法を開発し、測定時間を短縮し、リン酸ジルコニウムの滴定曲線を正確に得ることができた。本方法はpHメーターの代わりに他の測定装置を取り付けることにより沈殿滴定、酸化還元滴定にも使用できるものと考えられる。

終わりに本研究において、電子回路作製などに協力頂いた当研究所の赤羽隆史、室町英治両主任研究官、又御助言頂いた佐藤忠夫、岡林富士夫両主任研究官に感謝いたします。

文 献

- 1) Y. Inoue, Y. Yamada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 3528 (1979).
- 2) A. Clearfield, J. A. Stynes: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 117 (1964).
- 3) A. Clearfield, S. P. Pack: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1283 (1975).
- 4) A. Clearfield, H. Hagiwara: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 907 (1978).
- 5) Y. Hasegawa, G. Yamamine: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3765 (1983).
- 6) 津波古充朝, 堀井洋子, 成相裕之, 本岡 達: 日化, **1987**, 1541.



An automatic titrator for measurement of exchange capacity and titration curve of ion-exchanger. Shigeki Ooba (National Institute for Research in Inorganic Materials, Science and Technology Agency, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

An automatic titrator which allows the titration under the condition of a slow exchange rate was trially manufactured and tested using zirconium phosphite. This instrument consists of an ion meter, auto-piston burette, digital multimeter and a personal computer. The results of each titration volume, pH and titration curve were recorded using the automatic titrator. The measurement time, of each titration volume and end point condition were variable in order to accommodate the user's request. In this study, standard measurement times (smt) for each titration volume were 1, 2 and 4 h. When the smt did not satisfy the condition for an end point in each series of titration experiment, these smt were extended within the maximum measurement termination times (mmtt). These mmtt were set at 4 h for smt of 1, 2 and 6 h for smt of 4 h, respectively. The titration curve for zirconium phosphite using sodium hydroxide indicates two steps. At smt of 1 h, the system did not reach equilibrium, which can be detected by two peaks appearing at the second equivalence point. It is possible to identify the second equivalence point by careful analysis of the titration record. The results are satisfactory for the smt of 1, 2 and 4 h, though the curve of smt at 1 h shows little difference from others, except for a more complicated structure at the second equivalence point.

(Received December 5, 1990)

Keyword phrases

ion exchange; titration; automatic titrator.
