

電位差滴定におけるステンレス電極の 有用性について

— 沈 殿 滴 定 —

圓 堂 稔

要 旨

電位差測定による定量法において、その簡易法として一般的に使用されているのが双金属電極系による方法である。

著者は陰極に飽和甘こう電極を使用し、陽極に銀、カーボン、タングステン、白金そしてステンレスを電極として用いた双金属系を作成して沈殿滴定を行なった。

その際の電位差滴定曲線を作成し、ステンレス電極と他の電極とを比較検討し、ステンレス電極の有用性について検討を行なった。

その結果、銀、白金電極に次ぐ安定性を示し、ステンレスも充分電極として使用できることがわかった。

1. 緒 言

電位差測定を利用した定量法についてはすでに多数の報告がなされており、多くの成書^{1)~5)}に収録されている。

たとえば、最近では白金—白金による銅のキレート滴定⁶⁾、白金—飽和カロメロ電極によるヨウ素およびヨウ化カリウムの同時定量⁷⁾、水銀—飽和カロメロ電極による鉛とビスマスのキレート滴定⁸⁾、白金—飽和カロメロ電極によるプラトニウムの定量⁹⁾、飽和カロメロ電極—テトラフェニールアルズニウムクロライド、過塩素酸イオン特殊電極による過塩素酸の定量¹⁰⁾、銀—飽和カロメロ電極によるキレート滴定¹¹⁾、などの報告がみられる。

また、沈殿滴定に電位差測定を利用した例としては白金—ニッケル、銀、タングステン、アンチモンの組合わによる双金属電極を比較した報告¹²⁾がみられる。

しかし、ステンレスを電極に用いた場合の報告はみられないようである。

著者はこの点に着目し、飽和甘こう電極を陰極とし、陽極に白金、銀、タングステン、カーボン、そしてステンレスを電極とした場合の沈殿滴定における電位差滴定曲線を作成し、ステンレス電極と他の電極とを比較検討した。

これらの結果を報告する。

2. 実 験

2. 1 装 置

使用した電極および電極の寸法は Table 1 に示した。

Table 1. 電極および電極の寸法

電 極	寸 法
ステンレス(18-8)	85 mm×17 mm×0.45 mm
銀	φ0.5 mm×450 mm
タングステン	φ0.5 mm×200 mm
カーボン	φ8 mm×570 mm
白金	φ1 mm×150 mm

電位差を測定するために使用した電位差計は次のとおりである。

島津製作所 携帯用直流電位差計

PD-83 型 (感度 $4 \times 10^{-7} \text{ A}$)

2. 2 試 薬

塩化ナトリウム溶液；

塩化ナトリウム特級品(和光純薬工業)を用い、

250°C~300°Cで約1時間乾燥し、その5.8455 gを精秤して水に溶かし、1 l 溶液とした。

硝酸銀溶液；

硝酸銀1級品(和光純薬工業)を用い、約17gを秤量して水に溶かし、1 l 溶液とした。

なお、本液の標定はMohr法で行なった。

それぞれの溶液の規定度と規定度系数は Table 2. に示した。

2. 3 電位差測定

滴定にあたり、各電極はろ紙でよく磨き、後メタノールで洗浄し、再びろ紙でよくふいた。

N/10 硝酸銀溶液 10 mL を N/10 塩化ナトリウム溶液で滴定した場合には、硝酸銀溶液の入っているビー

カーを黒紙で包んで遮光し、反対に N/10 塩化ナトリウム溶液 10 mL を N/10 硝酸銀溶液で滴定した場合には褐色ビューレットを使用して酸化銀が生成するのを防いだ、そして、電位の安定するのをまって始めは 1 mL ずつ滴加してゆき、終点付近においては 0.1 mL ずつ滴加して測定を行なった。

測定は室温 ($12 \pm 2^\circ$) で行ない、攪拌にはガラス棒を使用した。

なお、各試料1回あたりの測定所用時間は約30分であった。

Table 2. 試薬の規定度と規定度系数

試 薬	規定度	規定度 系数
塩化ナトリウム溶液	N/10	1.000
硝酸銀溶液	N/10	0.996

3. 結 果 と 考 察

3. 1 Hg-Ag 電極による滴定

陰極に飽和甘こう電極を使用し、陽極に銀を電極として用いた場合の電位差測定曲線を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 から明らかなように、N/10 硝酸銀溶液を N/10 塩化ナトリウム溶液で滴定した場合、滴定値 9.9 mL では電位 330.3 mV を示すのに対して、10 mL では 178.3 mV となり、著しい電位の降下が見られた。

また反対に、N/10 塩化ナトリウム溶液を N/10 硝酸銀溶液で滴定した場合、滴定値 9.9 mL

では電位 182.4 mV を示すのに対して、10 mL では 329.5 mV となり、著しい電位の上昇がみられた。

この電極は著者が行なった組合わせの電極の中では最も鋭い感度を示した。

また、電位の安定性も良く、電位差測定も容易で、終点の判定も容易であった。

3. 2 Hg-C 電極による滴定

陰極に飽和甘こう電極を使用し、陽極にカーボン電極として用いた場合の電位差測定曲線を Fig 2 に示した。

Fig 2 から明らかなように、N/10 硝酸銀溶液を N/10 塩化ナトリウム溶液で滴定した場合、滴定値 9.9 mL では電位 316.6 mV を示すのに対して、10 mL では 292.3 mV となり、若干の電位降下しかみられなかった。

また反対に、N/10 塩化ナトリウム溶液を N/10 硝酸銀溶液で滴定した場合、滴定値 9.9 mL は電位 319.3 mV を示すのに対して、10 mL では 357.6 mV となり、若干の電位上昇しかみられなかった。

この電極は、著者が行なった組合わせの電極の中では最も低い感度を示し、したがって終点の判定も困難であった。

また N/10 塩化ナトリウム溶液を N/10 硝酸銀溶液で滴定した場合、Hg-Ag 電極にくらべ終点に若干のずれを生じており、これらのことからカーボン電極として使用することは適当でないことがわかった。

3. 3 Hg-W 電極による滴定

陰極に飽和甘こう電極を使用し、陽極にタングステンを電極として使用した場合の電位差測定曲線を Fig. 3 に示した。

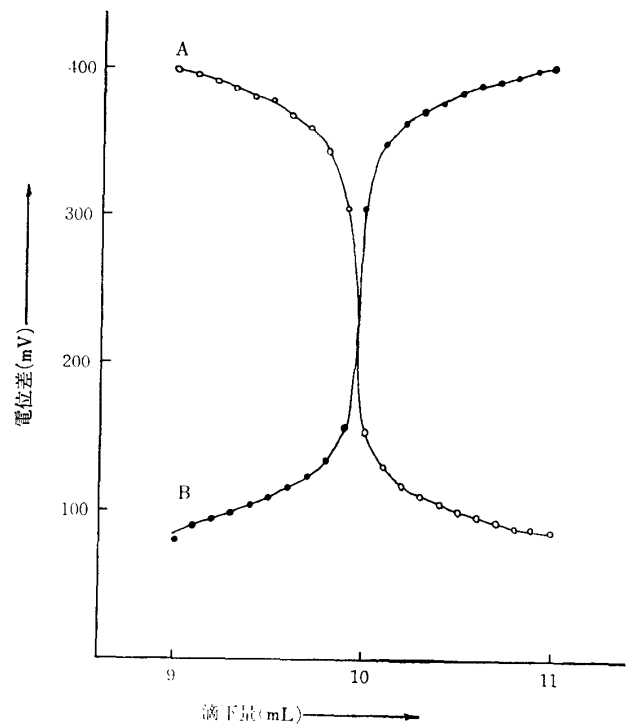


Fig. 1; Hg-Ag

A; N/10 AgNO₃ Soln 10 mL を N/10 NaCl Soln で滴定
B; N/10 NaCl Soln 10 mL を N/10 AgNO₃ Soln で滴定

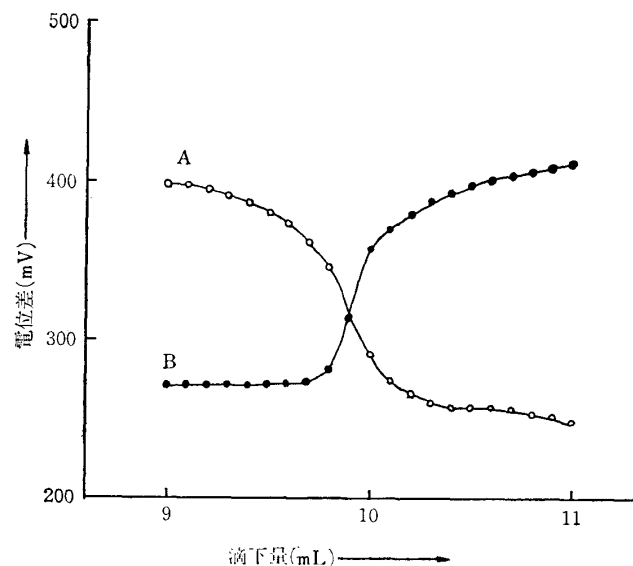


Fig. 2; Hg-C

A; N/10 AgNO₃ Soln 10 mL を N/10 NaCl Soln で滴定
B; N/10 NaCl Soln 10 mL を N/10 AgNO₃ Soln で滴定

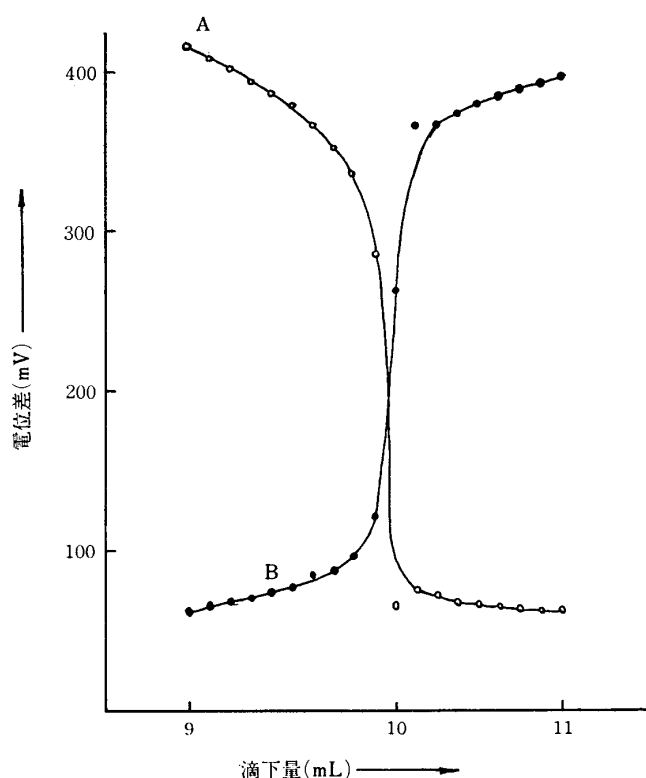


Fig. 3; Hg-W
 A; N/10 AgNO_3 Soln 10 mL を N/10 NaCl Soln で滴定
 B; N/10 NaCl Soln 10 mL を N/10 AgNO_3 Soln で滴定

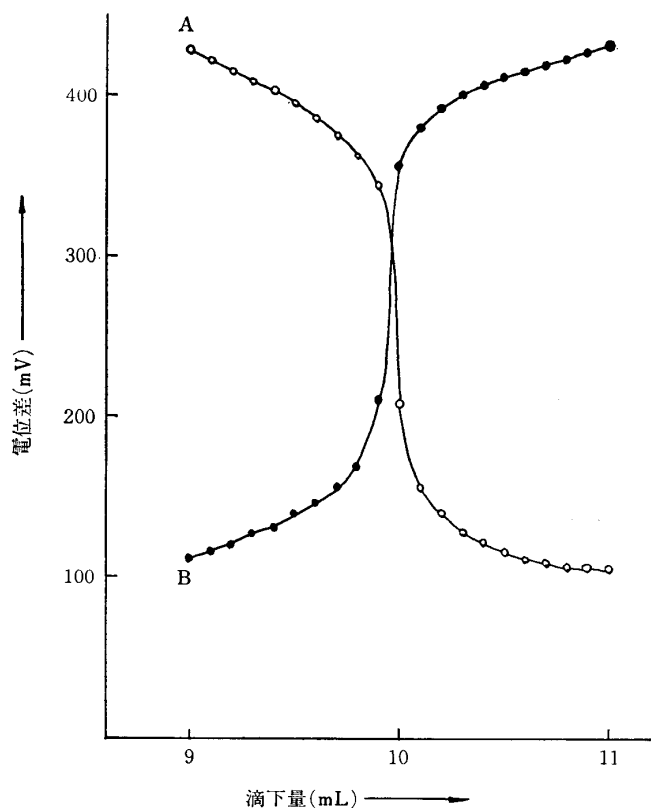


Fig. 4; Hg-Pt
 A; N/10 AgNO_3 Soln 10 mL を N/10 NaCl Soln で滴定
 B; N/10 NaCl Soln 10 mL を N/10 AgNO_3 Soln で滴定

Fig. 3 から明らかなように、N/10 硝酸銀溶液を N/10 塩化ナトリウム溶液で滴定した場合、滴定値 9.9 mL では 288.2 mV を示すのに対して、10 mL では 69.5 mV となり著しい電位の降下がみられた。

また反対に、N/10 塩化ナトリウム溶液を N/10 硝酸銀溶液で滴定した場合、滴定値 9.9 mL では電位 121.7 mV を示すのに対して、10 mL では 263.2 mV となり、著しい電位の上昇がみられた。

この電極は著者が行なった組合わせの電極の中では電位の安定性は最も悪く、電位差の測定においても容易ではなかった。

N/10 硝酸銀溶液を N/10 塩化ナトリウム溶液で滴定した場合、N/10 塩化ナトリウム溶液を N/10 硝酸銀溶液で滴定した場合のいずれにおいても終点を過ぎた点で不規則な電位降下、上昇を生じた。

このような現象は他の電極においてはみられなかった。

3.4 Hg-Pt 電極による滴定

陰極に飽和甘こう電極を使用し、陽極に白金を電極として用いた場合の電位差測定曲線を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 からあきらかなように、N/10 硝酸銀溶液を N/10 塩化ナトリウム溶液で滴定した場合、滴定値 9.9 mL では電位 342.7 mV を示すのに対して、10 mL では 205.0 mV となり著しい電位の降下がみられた。

また、反対に N/10 塩化ナトリウム溶液を N/10 硝酸銀溶液で滴定した場合、滴定値 9.9 ml は電位 212.3 mV を示すのに対して、10 mL では 356.8 mV となり著しい

電位の上昇がみられた。

この電極は著者が行なった組合わせの電極の中では銀電極とほぼ同様の結果が得られた。電位の安定性もよく、電位差の測定も容易で、終点の判定も容易であった。

3.5 Hg-ステンレス電極による滴定

陰極に飽和甘こう電極を使用し、陽極にステンレスを電極として用いた場合の電位差測定曲線を Fig. 5 に示した。

Fig. 5 から明らかなように、N/10 硝酸銀溶液を N/10 塩化ナトリウム溶液で滴定した場合、滴定値 9.9 mL では電位 316.7 mV を示すのに対して、10 mL では 208.2 mV となり、著しい電位降下がみられた。

また反対に、N/10 塩化ナトリウム溶液を N/10 硝酸銀溶液で滴定した場合、滴定値 9.9 mL では電位 301.2 mV を示すのに対して、10 mL では 350.3 mV となり、若干の電位の上昇しかみられなかった。

このようなことからすると、ステンレスを電極として使用することは、N/10 硝酸銀溶液を N/10 塩化ナトリウム溶液で滴定する場合に限って可能であり、N/10 塩化ナトリウム溶液を N/10 硝酸銀溶液で滴定する場合においては不適當であるということがわかった。

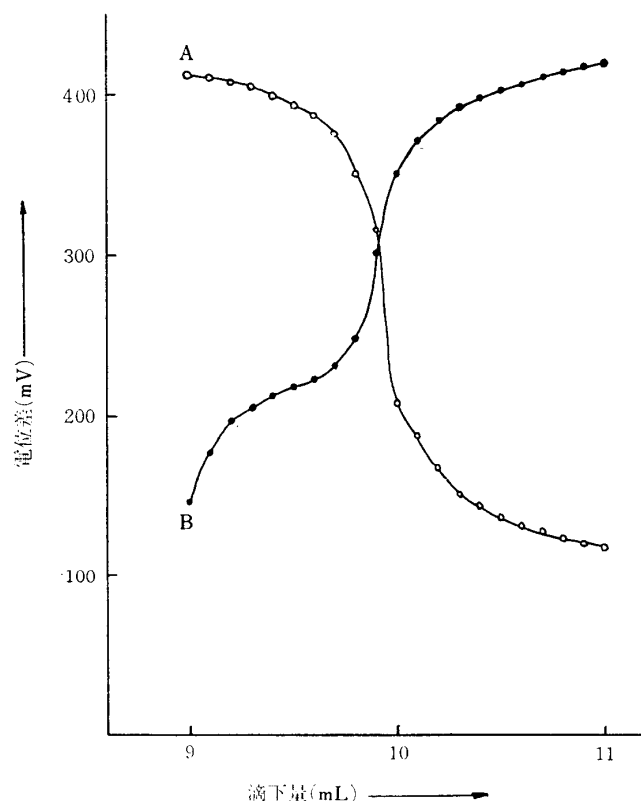


Fig. 5 ; Hg-スティンレス (18-8)

A ; N/10 AgNO₃ Soln 10 mL を N/10 NaCl Soln で滴定
B ; N/10 NaCl Soln 10 mL を N/10 AgNO₃ Soln で滴定

4. ま と め

以上のことからあきらかなように、Ag-Hg, Pt-Hg に比らべてステンレス-Hg の場合、いくぶん電位降下のはばは狭まかったが、Ag-Hg, Pt-Hg とほぼ同様の結果が得られた。

沈殿滴定にステンレスを電極として使用することは、硝酸銀溶液を塩化ナトリウム溶液で滴定する場合についてのみ可能であることがわかった。

ステンレスは銀、白金よりも身近なもので、入手することも容易であり、しかも耐食性に優れているので今後の利用が期待されるもののひとつと思われる。

尚、N/10 硝酸銀溶液を N/10 塩化ナトリウム溶液で滴定した際の Hg-Ag, Hg-C, Hg-W, Hg-Pt, Hg-ステンレス電極系によって得た滴定曲線 $\Delta E/\Delta V$ を滴定液の量に対してプロットし

て得た示差曲線とから求めた終点, および N/10 塩化ナトリウム溶液を N/10 硝酸銀溶液で滴定した際の Hg-Ag, Hg-C, Hg-W, Hg-Pt, Hg-ステンレス電極系によって得た滴定曲線と $\Delta E/\Delta V$ を滴定液の量に対してプロットして得た示差曲線とから求めた終点を Table. 3 に示した.

Table 3. 種々の電極による終点

	Hg-Ag	Hg-U	Hg-W	Hg-Pt	Hg-ステンレス
N/10 AgNO ₃ Soln を N/10 NaCl Soln で滴定	9.96	9.96	9.96	9.96	9.96
N/10 NaCl Soln を N/10 AgNO ₃ Soln で滴定	9.96	9.92	9.96	9.96	9.92

もし, N/10 硝酸銀溶液 10 mL を N/10 塩化ナトリウム溶液で滴定した場合の値を正しいとすると, N/10 塩化ナトリウム溶液 10 mL を N/10 硝酸銀溶液で滴定した場合の値は計算結果より, 10.04 となり, 反対に N/10 塩化ナトリウム溶液 10 mL を N/10 硝酸銀溶液で滴定した場合の値を正しいとすると, N/10 硝酸銀溶液 10 mL を N/10 塩化ナトリウム溶液で滴定した値は計算結果より 9.96 となる.

この計算値と滴定値は矛盾している様に思われるが, この矛盾については塩化銀の沈殿が銀イオンを吸着したため, 等の理由も考えられるが, 本実験の範囲では明らかでないので更に今後の実験において検討をつづける予定である.

最後に, 本研究を行なうにあたり御指導をいただいた理学部長, 江見浩一理学博士に, 研究の場を与えて下さった教授, 江田幹夫工学博士に深謝いたします.

文 献

- 1) 江見浩一, 原 正, 川手昭平; 基礎分析化学 (理論と実際). 広川書店 213 (1969).
- 2) 上田 陽; 機器分析 (増補版). 広川書店 57 (1966).
- 3) 武藤義一, 荒木 峻; 機器分析概論, 日刊工業新聞社, 71 (1967).
- 4) 高橋武雄, 江面竹彦; 機器分析大意, 産業図書 37 (1969).
- 5) 日本分析化学会北海道支部編; 増補, 分析化学実験, 220 (1967).
- 6) 中島, 佐々木, 古川; EDTA を用いる銅の定電流電位差滴定, 分析化学, 9 1061 (1968).
- 7) 入谷, 滝野, 黒田; 電位差滴定によるヨウ素およびヨウ化カリウムの同時定量, 分析化学, 5, 583 (1969).
- 8) 高橋; 電位差法による鉛およびビスマスの直接キレート滴定 分析化学, 10, 1251 (1969).
- 9) 中野, 大西, 大内; ウラン存在時のプルトニウムの電位差滴定, 分析化学, 9, 1293 (1970).
- 10) R. J. Baczuk and R. J. Dubois; Potentiometric Titration of Perchlorate with Tetraphenyl-arsonium Chloride and Perchlorate Ion Specific Electrode. Analytical Chemistry. Vol. 40. No. 4: 685 (1968)
- 11) Jamess. Fritz and Barbarab. Garralda; Potentiometric Titration of Metal Ion Using a Silver Electrode. Analytical Chemistry. Vol. 36 No. 4: 737 (1964).
- 12) 上野, 太刀川; 電位差滴定における双金属電極の選択について. 分析化学 Vol. 7. 757 (1958).