

電位差滴定による塩化物の滴定

分野

一般分析化学、水、廃水、環境保護、製薬産業、食品、覚醒剤、飲料、香料、金属、電気めっき、肥料、基礎材料、爆薬、洗剤、界面活性剤、化粧品、繊維、紙、セラミックス

キーワード

滴定；電位差滴定；塩化物；水；食品；branch1；branch2；branch4；branch7；branch10；branch 11；branch 12；branch 13；6.0430.100；6.0430.100S；6.0470.300；6.0470.300S；6.0450.100；6.0450.100S；6.0450.300；6.0350.100；6.0450.300S；6.0726.100；Ag-Titrode、iAg-Titrode；複合Ag リング電極；iAg-リング複合電極；セパレートAg リング電極；Ag/AgCl DJ参照電極

概要

酸塩基滴定に加え、塩化物滴定法は最も頻繁に用いられる滴定分析法の一つです。本稿では、自動滴定装置を用いて幅広い濃度の塩化物を測定する方法について説明します。滴定液としては通常、硝酸銀が使用されます（環境上の理由から、硝酸水銀の使用は控えるべきです）。滴定液の濃度は、分析対象試料の塩化物含有量に依存します。特に、塩化物含有量の低い試料では、適切な電極を選択することが重要です。

装置

- ・ タイトレーター (DETモード)
- ・ 10 mL ビュレットもしくは 20 mL ビュレット(サンプル中の滴定液と塩化物の濃度によって異なります)
- ・ スターラー

電極

Ag-ティトロード*	6.0430.100
iAg-ティトロード*	6.0470.300
複合Ag リング電極*	6.00450.100
複合iAg リング電極*	6.0450.300
分離Ag リング電極	6.00350.100
Ag/AgCl参照電極	6.0726.100

* 必要に応じて、Ag₂SまたはAgBrコーティング付き

試薬

- ・ 純水

以下の試薬は特殊な用途にのみ使用されます。

- ・ アセトン (p.a.、塩化物を含まないもの)
- ・ 酢酸 (w(CH₃COOH)=80%、1.9 g/Lアミド硫酸を含む)
- ・ 保護コロイド：ポリビニルアルコール (PVA)、例えばMerck No.114266、0.2%水溶液（熱蒸留水に溶解）

溶液

滴定液	$c(\text{AgNO}_3) = 0.001 \cdots 0.1 \text{ mol/L}$ 可能であれば、この溶液はサプライヤーから購入してください。
酸性化溶液	$c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ もしくは $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$

標準溶液

塩化カリウム	$c(\text{KCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 、例えばメトローム6.2301.060またはその希釈液
塩化ナトリウム	塩化ナトリウムを乾燥炉で120°Cで2時間乾燥させ、デシケーター内で冷却します。

サンプルの準備

サンプルの準備は、サンプルの種類と塩化物含有量によって異なります。

分析

力価

必要な量のNaClまたはKCl標準液（表1参照）を、秤量、ピペット、または適切なビュレットを用いて分注する。適量の $c(HNO_3) = 2 \text{ mol/L}$ または $c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/L}$ （表1参照）と約60 mLの蒸留水を加える。電極を浸漬し、 $c(AgNO_3)$ を滴定液としてmV測定範囲で滴定する。

$c(AgNO_3)$	0.1 mol/L		0.01 mol/L	
Buret	10 mL	20 mL	10 mL	20 mL
Liquid KCl std.	5 mL	10 mL	0.5 mL	1.0 mL
$c(KCl) = 0.1 \text{ mol/L}$				
Solid NaCl std.	30 mg	60 mg	*	*
$c(HNO_3) = 2 \text{ mol/L}$	5 mL		0.5 mL	
$c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/L}$	5 mL		0.5 mL	

* 低濃度の滴定液には、固体標準液を直接使用することは推奨されません。

表1：使用するビュレットのサイズと滴定液の濃度に応じた標準液と酸の量

サンプル

一般的な手順

試料またはその一部を滴定容器に入れ、 $c(HNO_3) = 2 \text{ mol/L}$ または $c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/L}$ の適切な量を加えます（表2参照）。50~100 mLの蒸留水で希釈します。塩化物濃度が高い場合は、PVA溶液2 mLを加えます。電極を浸漬し、適切な濃度の $AgNO_3$ 溶液を滴定液として用い、mV測定範囲で滴定します。

$c(AgNO_3)$	0.1 mol/L		0.01 mol/L	
$c(HNO_3) = 2 \text{ mol/L}$	2 mL		0.2 mL	
$c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/L}$	2 mL		0.2 mL	

表2: 滴定液の濃度に応じた酸の量

パラメーター

力価 / サンプル

Mode	DET U
Meas. point density	4
Min. increment	10 μL
Max. increment	off μL
Signal drift	50 mV/min
Max. waiting time	26 s
EP criterion (ERC)	5
EP recognition	all

計算

液体KCl標準液を用いた力価

$$\text{Titer} = \frac{c(KCl) \times V_{KCl}}{V_{EP1} \times (AgNO_3)}$$

Titer : 滴定液の力価
 $c(KCl)$: KCl標準液の濃度 (mol/L) ;
 ここでは $c(KCl) = 0.1 \text{ mol/L}$
 V_{KCl} : 標準液の容量 (mL)
 V_{EP1} : 最初の当量点までの滴定量 (mL)
 $c(AgNO_3)$: 滴定液の濃度 (mol/L) ;
 ここでは $c(AgNO_3) = 0.01 \text{ mol/L}$

固体NaCl標準液による力価

$$\text{Titer} = \frac{M_s}{V_{EP1} \times c(AgNO_3) \times M_A}$$

Titer : 滴定液の力価
 M_s : 標準物質の質量 (mg)
 V_{EP1} : 最初の当量点までの滴定量 (mL)
 $c(AgNO_3)$: 選択した滴定液の濃度 (mol/L) ;
 ここでは $c(AgNO_3) = 0.1 \text{ mol/L}$
 M_A : 分析対象物質の分子量 ;
 ここでは58.443 g/mol

サンプル

$$\beta(\text{Chloride}) = \frac{V_{EP1} \times c(\text{AgNO}_3) \times f \times M(\text{Cl}) \times 1000}{V_s}$$

$\beta(\text{Chloride})$: 塩化物含有量 (mg/L)

$V_{\text{last EP}}$: 最初の当量点までの滴定量 (mL)

$c(\text{AgNO}_3)$: 滴定液の濃度 (mol/L) ;
ここでは $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$

f : 単位なしの補正係数 (力値)

$M(\text{Cl})$: Clのモル質量: 35.453 g/mol

1000 : gからmgへの変換係数

V_s : Sample volume in mL

滴定例

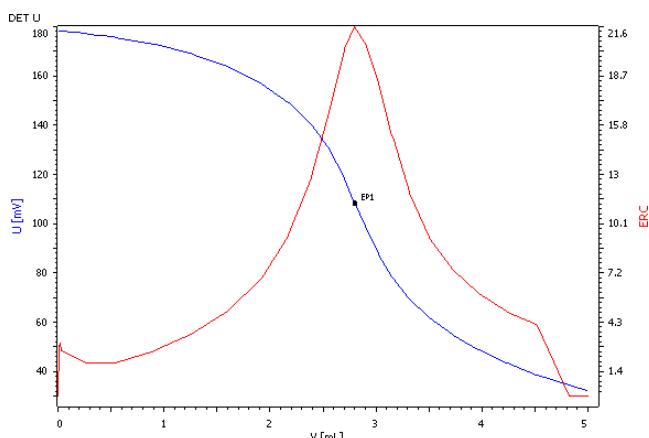


図1: Agティトロードを用いた酸性銅浴中の塩化物の電位差測定

(青=滴定曲線、赤=ERC)

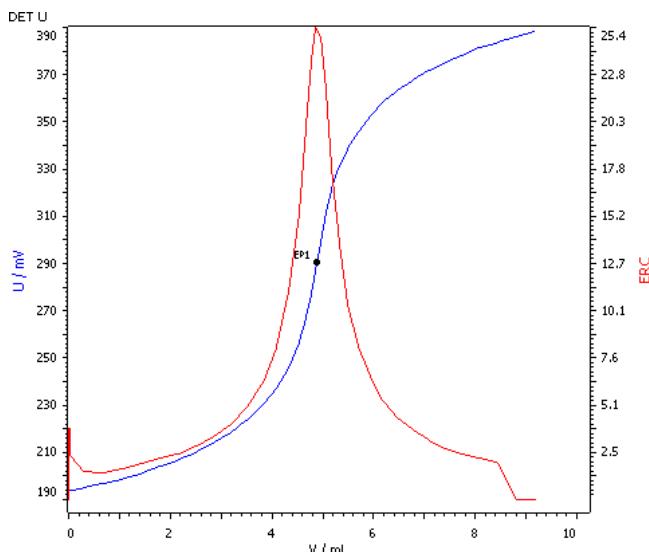


図2: 複合Agリング電極を用いた水溶液中の塩化物の電位差測定

(青=滴定曲線、赤=ERC)

コメント

- Agティトロード電極とAgリング電極の参照系が異なるため、滴定曲線は互いに逆の方向を示します（図1と図2を参照）
- 硝酸銀は多くの陰イオンと難溶性の沈殿を形成します。そのため、異なる陰イオンを含む混合物では、得られた滴定曲線は複数の当量点を示すことがあります。まず、Ag+イオンと最も溶解度の低い化合物を形成する陰イオンを測定します。

Ag salt	$K_L / (\text{mol}^2/\text{L}^2) \text{ or } (\text{mol}^3/\text{L}^3)$
AgBr	7.7×10^{-13}
Ag_2CO_3	6.15×10^{-12}
AgCl	1.56×10^{-10}
AgCN	2.2×10^{-12}
AgCNS	1.16×10^{-12}
Agl	1.5×10^{-16}
Ag ₂ S	1.6×10^{-49}

表3: 各種銀塩の水に対する溶解度積 (KL)

したがって、塩化物、臭化物、ヨウ化物の混合物では、Cl-イオンは最後に滴定されます。陰イオン混合物を定量的に分離するには、対応する銀化合物の溶解度積が少なくとも5桁異なる必要があります。さらに、分析対象となる陰イオンの濃度に大きな差があってはなりません。場合によっては、酢酸バリウムおよび／またはアセトンを添加することで分離が容易になることがあります。Application Bulletin27および119では、塩化物、臭化物、ヨウ化物が共存する溶液中の測定手順について説明しています。

- 一般に、滴定は酸性溶液 (HNO_3 または H_2SO_4 で酸化) 中で行います。
- 塩化物滴定の前に、存在するシアン化物、硫化物、およびチオ硫酸塩を、例えば H_2O_2 を用いて酸化除去する必要があります。
- 試料に過酸化物が含まれている場合（例えば、分解後）、滴定前にこれらを破壊する必要があります。
- 塩化物含有量の高いサンプル（塩水、塩類）は直接滴定

せず、まず中間希釈液を調製します。適量のサンプルを秤量し、蒸留水で規定量まで希釈します。このサンプル溶液の一部（一定分量）を滴定に使用します。

- AgCl 沈殿物の凝固を防ぐため、サンプル溶液に保護コロイドを添加することができます。サンプル溶液100 mLあたり0.2%ポリビニルアルコール溶液5 mLを添加すると、介在物の混入を防ぎ、電極表面への析出を実質的に防ぎます。
- Ag ティトロードは、電解液の補充が不要で、隔膜の問題もないため、最適です。
- 微量塩化物濃度の測定や、腐食性の高い媒体中の塩化物滴定には、 Ag_2S コーティングを施した Ag 電極の使用をお勧めします。
- 温度滴定法による塩化物測定も可能です（AN-H-033参照）。

参考文献

電位差滴定法を用いた塩化物滴定に関する標準的な方法は数多く存在します。以下にいくつかの例を挙げます。

- Metrohm Application Bulletin 27
塩化物と臭化物が共存する場合の電位差滴定
- Metrohm Application Bulletin 119
塩化物中の微量臭化物およびヨウ化物の電位差滴定
- AOAC 963.05 (2005)
タバコ中の塩化物
- AOAC 971.27 (2005)
缶詰野菜中の塩化ナトリウム
- AOAC 976.18 (2005)
魚介類中の塩（塩化ナトリウムとしての塩素）
- AOAC 980.25 (2005)
水溶性着色料中の塩化物。手動および自動電位差滴定法
- ASTM D 1570-95 (1995)
脂肪族アルキル硫酸塩のサンプリングおよび化学分析のための標準試験方法。
- ASTM D 1820-95 (1995)
塩素化芳香族炭化水素（アスカルレル）中の加水分解性塩素化合物の標準試験方法。
- ASTM D 1847-93 (1998)

エポキシ樹脂の全塩素含有量の標準試験方法。

- ASTM D 3673-89 (1995)
 α -オレフィンスルホン酸塩の化学分析のための標準試験方法。
- ASTM D 4929-07 (2007)
原油中の有機塩化物の定量のための標準試験方法。
- DIN EN 196 - 2 (2005)
セメント試験方法 – 第2部：セメントの化学分析
- ISO 457: 1983
石鹼 – 塩化物含有量の測定
- ISO:4573: 1978
プラスチック – エポキシ樹脂及びグリシジルエステル – 無機塩素含有量の測定
- ISO 5810: 1982
デンプン及びその派生製品 – 塩化物含有量の測定
- ISO 5943: 1988
チーズ及びプロセスチーズ製品 – 塩化物含有量の測定
- ISO 6227: 1982
工業用化学製品 – 塩化物イオンの一般測定法
- ISO 9197-1: 1989
紙、板紙及びパルプ – 水溶性塩化物の測定。第1部 一般測定法
- スイス食品衛生法 第13章 (1981) 調味料、スープ、ソース中の塩化物測定
- スイス食品衛生法 322.1 (1999) 肉及び肉製品中の塩化物測定
- UOP 456-80 (1980)
精製水中の塩化物

著者

メトローム国際本社 滴定コンピテンスセンター

付録

その他の応用例のためのサンプル調製

1. 飲料水中の塩化物

飲料水100 mLに2 mol/Lの硝酸銀 ($c(HNO_3)$) 2 mLを加え、Ag₂SコーティングのAgティトロードを用いて硝酸銀 ($c(AgNO_3)$) = 0.01 mol/Lで滴定する。

2. 透析液および／または輸液中の塩化物

サンプル5.0 mLに2 mol/Lの硝酸銀 ($c(HNO_3)$) 2 mLと蒸留水30～50 mLを加える。Agティトロードを用いて硝酸銀 ($c(AgNO_3)$) = 0.1 mol/Lで滴定する。

3. 六価クロム (Cr(VI)) めっき浴中の塩化物

浴サンプル5.0 mL、蒸留水20 mL、エタノール20 mLをガラスビーカーにピペットで入れる。濃硝酸銀0.5 mLを加えた後、硝酸銀 ($c(AgNO_3)$) = 0.01 mol/Lで滴定する。H₂SO₄で溶液を加熱し、5分間煮沸してすべてのCr(VI)をCr(II)に変換します。冷却後、Ag₂SコーティングのAgティトロードを用いて、 $c(AgNO_3)$ = 0.01 mol/Lで滴定します。

4. 酸性銅めっき浴中の塩化物

浴サンプル20 mL、 $c(HNO_3)$ = 2 mol/L 2 mL、蒸留水50 mLをガラスビーカーにピペットで入れます。Ag₂SコーティングのAgティトロードを用いて、 $c(AgNO_3)$ = 0.01 mol/Lで滴定します。

5. ニッケルめっき浴中の塩化物 (硫酸ニッケル／スルファミン酸ニッケル)

予想される塩化物含有量に応じて、浴サンプル1.0～5.0 mLをガラスビーカーにピペットで入れます。蒸留水50 mLを加えます。セメントおよびクリンカー中の微量塩化物

試料2.500gを正確に量り取り、ガラスビーカーに入れ、蒸留水30mLで懸濁する。濃硝酸6mLを注意深く加え、攪拌しながら、ガラスビーカーを超音波洗浄器に1～2分間浸す。塩化物を含まないろ紙でろ過し、100mLメスフラスコに移し、ろ紙を蒸留水で十分にすすぎ、標線まで満たして混合する。調製した試料溶液50.0mL（元の試料1.25gに相当）をガラスビーカーにピペットで量り、氷酢酸20mLと約1.5mLの硝酸銀を加える。酢酸ナトリウム0.5gを加え、滴定装置のMETモードを用いて、 $c(AgNO_3)$ = 0.01 mol/Lで滴定する。

7. 肉類 (干し肉、ソーセージ、ハム、燻製魚など) の塩分濃度

試料をナイフで細かく切る。この試料約10gを正確に量り取り、ミキサーに入れ、蒸留水190gを加え、1～2分間攪拌して均一にする。均一化した混合物50.0gをガラスビーカーに入れ、蒸留水50mLと $c(HNO_3)$ = 2 mol/L 2mLを加える。Agティトロードを用いて $c(AgNO_3)$ = 0.1 mol/Lで滴定する。

自動システムを使用する場合のみ、試料をナイフで細かく切り、適量の肉をサンプルビーカーに量り取る。その後、ポリトロンを備えた自動システムがサンプル調製と滴定の全工程を実行します。

8. 吸收性ハロゲン化炭化水素 (AOX)

微量の吸收性ハロゲン化炭化水素の分析は特殊なケースです。サンプルを燃焼させた後、発生したガスを80%酢酸と1.9g/Lのアミド硫酸に吸收させます。80%酢酸溶液中で $c(\text{AgNO}_3) = 2\text{mmol/L}$ となるように滴定します。

指示電極：6.0331.010S Ag2Sコーティングされた分離Agロッド電極

参照電極：6.0726.100 Ag/AgCl参照電極 (長さ 12.5 cm)

[ブリッジ電解液 $c(\text{NaCH}_3\text{COO}) = 2\text{mol/L}$ (80%酢酸溶液)]