

1. 測定の概要

りん酸は、化学工業薬品の原料および肥料原料として大切な薬品であり、その使用分野は広く、かつ生産量も多いです。りん酸の純度測定法は、「JIS K 9005 : 2006 りん酸(試薬)」に水酸化ナトリウム標準液を用いて電位差滴定することが記載されており、この方法によって測定した例を紹介します。

りん酸は、三塩基酸であるため水酸化ナトリウムとは(1)~(3)式のように反応します。理論的には三つの変曲点を持つ滴定曲線となりますが、実際の水溶液中での滴定曲線は二つの変曲点しか示しません。この理由は、三つ目の解離定数が $pK_a : 12.35$ となるため、三つ目の変曲点が強塩基では滴定できない pH を示すためです。本測定では、二つ目の変曲点まで滴定を行って、りん酸の純度を求めます。



2. 装置構成および試薬

(1) 装置構成

本体	:	平沼自動滴定装置	COM シリーズ
電極	:	ガラス電極	GE-101B
		比較電極	RE-201

※ガラス電極および比較電極の代わりに、ガラス比較複合電極も使用可能です。
ガラス比較複合電極としては以下のようなものがあります。

- ・ GR-501B(固定スリーブ型)
- ・ GR-511B(可動スリーブ型)

(2) 試薬

滴定液 : 1mol/L 水酸化ナトリウム標準液

3. 測定手順

- ① 試料約 1.5g をビーカー 100mL に採取し、質量を正確に秤量します。
- ② 二酸化炭素を含まない純水 40mL を加えます。
- ③ 電極を浸漬して滴定を開始し、1mol/L 水酸化ナトリウム標準液で滴定します。また、空試験を同様に行ってブランクを求めます。

4. 測定条件例および測定結果

滴定条件例

ブランクの測定

コンディションNo.	1	コンスタントNo.	1	制御モードNo.	14
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0.0000 mL	山越えタイム	0 秒
ビュレットNo.	1	B:ブランクmL	0.0000 mL	滴加係数	0
アンプNo.	1	M:滴定液濃度	1.0000 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	pH	F:ファクタ	1.0050	待ち時間	5 秒
スタートタイム	10 秒	K:係数1	0.000	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L:係数2	0.000	ビュレット速度	2
反応タイム	0 秒	結果単位	mL	最小滴加量	8
検出開始 mL	0 mL	計算式	D		0.01 mL
検出感度	250	小数点以下桁数	3		
過滴加 mL	0.1 mL	自動入力先パラメータ	無し		
最大滴加mL	1 mL				

試料の測定

コンディションNo.	2	コンスタントNo.	2	制御モードNo.	4
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0.0000 g	山越えタイム	0 秒
ビュレットNo.	1	B:ブランクmL	0.0150 mL	滴加係数	9
アンプNo.	1	M:滴定液濃度	1.0000 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	pH	F:ファクタ	1.0050	待ち時間	3 秒
スタートタイム	10 秒	K:係数1	49.000	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L:係数2	0.000	ビュレット速度	2
反応タイム	0 秒	結果単位	%	最小滴加量	40
検出開始 mL	20 mL	計算式	(D-B)*K*M/(S*10)		0.05 mL
検出感度	250	小数点以下桁数	3		
過滴加 mL	0.2 mL	自動入力先パラメータ	無し		
最大滴加mL	40 mL				

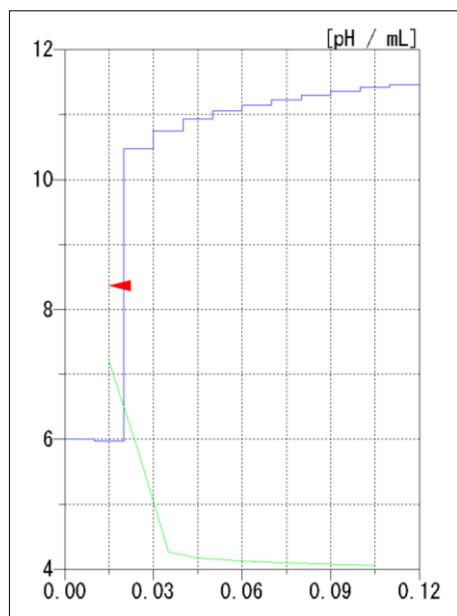
測定結果

ブランクの測定

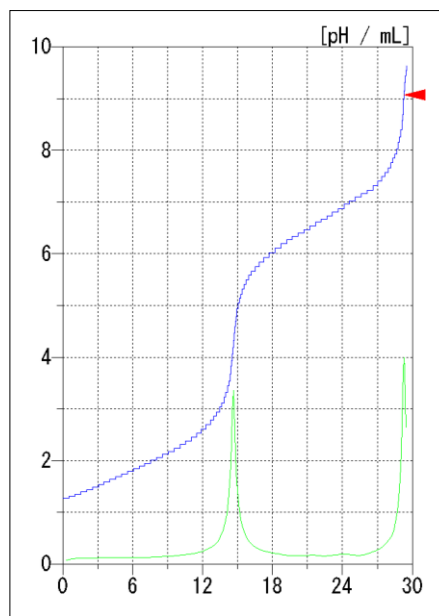
測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)
1	—	0.015
2	—	0.015
平均値 (ブランク)		0.015 mL

試料の測定

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	純度 (%)
1	1.6693	29.094	85.784
2	1.6743	29.142	85.669
3	1.6797	29.277	85.790
平均値			85.75 %
標準偏差			0.07 %
変動係数			0.08 %



ブランクの測定



試料の測定

滴定曲線例

5. 摘要

(1) 試料の採取について

本測定の試料採取方法は、試料を 100mL ビーカーに直接採取して精秤するため、試料の秤量精度が測定精度に大きく影響しますので、試料採取に注意を要します。

(2) 滴定液の管理について

本測定の滴定液には、高濃度の水酸化ナトリウム標準液を用います。水酸化ナトリウムは、空気中の炭酸ガスを吸収しやすいため(4式)、定期的に試薬瓶の炭酸ガス吸収剤(ソーダライム)を交換することが大切です。



(3) 滴定終点検出と濃度計算について

りん酸の強塩基(水酸化ナトリウム)による滴定曲線は、測定の概要で述べたように、二つの変曲点を持つ滴定曲線となります。本測定では、約 pH4 に現れる一つ目の変曲点については検出を行わず(滴定条件の検出開始 mL を 20mL と設定)、約 pH9 に現れる二つ目の変曲点を終点検出して得られる滴定値から濃度計算を行っています。

(4) 測定時間の短縮について

本測定は滴定値が 25mL 以上となり、測定時間が 8 分 30 秒程です。そのため連続滴加 mL という機能を使用して、20mL まで水酸化ナトリウム標準液を連続的に滴加することで測定時間の短縮が可能になります。本測定例では連続滴加 mL を使用することで測定時間が 4 分 30 秒程となります。

キーワード：りん酸、中和滴定、純度