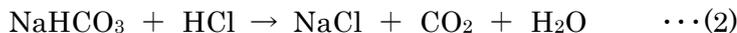


| | | | | |
|----------------------------------|--------------------------|-------|----|---------|
| HIRANUMA APPLICATION DATA | 滴定データ COMシリーズ | データNo | O1 | 22/2/03 |
| ファクタ | 塩酸標準液の ファクタ標定 | | | |

1. 測定概要

塩酸標準液を用いた中和滴定により塩基性物質を測定する方法は、滴定法において広く用いられております。市販試薬の容量分析用グレードの標準液にはファクタが付属されておりますが、必要に応じて定期的にファクタの確認をすることが望ましく、また実験室内で標準液を調製した場合はファクタ標定が必要となります。また、滴定装置の動作確認をしたい場合にも、標準試料を用いたファクタ標定による繰り返し精度の確認が有効です。塩酸標準液のファクタ標定には、容量分析用標準物質の炭酸ナトリウムを用いることが JIS K8001 や日本薬局方に定められています。

本データシートでは、標準物質である炭酸ナトリウムを純水に溶解して、0.1 mol/L 塩酸標準液で電位差滴定を行ってファクタを標定しました。炭酸ナトリウム 1 mol と塩酸 2 mol は式(1)と(2)により定量的に反応し、滴定曲線は二つの変曲点を示します。第一変曲点と第二変曲点は、それぞれアルカリ性 pH と酸性 pH の領域に現れます。本データシートでは、終点は式(2)の終了点、第二変曲点を検出します。



参考文献：日本産業規格 JIS K8001 試薬試験方法通則
日本薬局方 第18改正

2. 装置構成および試薬

(1) 装置構成

| | | | |
|----|---|--------|----------|
| 本体 | ： | 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 |

(2) 試薬

| | | |
|------|---|---------------------------------------|
| 滴定液 | ： | 0.1 mol/L (0.1 N) 塩酸標準液 (ビュレット No. 1) |
| 標準試料 | ： | 炭酸ナトリウム 容量分析用標準物質 (認証値 純度 100.00 %) |

3. 測定手順

- ① 100 mL ビーカーに炭酸ナトリウム約 0.15 g を採取し、0.1 mg の桁まで精秤します。
- ② 純水 50 mL と攪拌子を加え、試料を溶解します。
- ③ 電極を浸漬し 0.1 mol/L 塩酸で滴定を行ないます。滴定曲線は二つの変曲点を示し、終点は第二変曲点を検出します。第一変曲点を検出しない設定方法については、5 項で解説します。
- ④ 同様の操作で空試験を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. | 16 *1 |
| メソッド | 変曲点検出 | S:試料量 | 0 g | 山越タイマ | 0 秒 |
| ビュレット No. | 1 | B:ブランク mL | 0 mL | 滴加係数 | 0 |
| アンプ No. | 1 | M:滴定液濃度 | 0.1 mol/L | 滴加感度 | 0 mV |
| 表示単位 | pH | F:ファクタ | 1 | 待ち時間 | 3 秒 |
| スタートタイマ | 20 秒 | K:係数 1 | 0 | 待ち感度 | 3 mV |
| 連続滴加 mL | 0 mL | L:係数 2 | 0 | ビュレット速度 | 2 |
| 反応タイマ | 0 秒 | 結果単位 | mL | 最小滴加量 | 16 |
| 検出開始 mL | 0 mL | 計算式 | D | | |
| 検出感度 | 300 | 小数点以下桁数 | 3 | | |
| 過滴加 mL | 0.3 mL | | | | |
| 最大滴加 mL | 1 mL | | | | |

*1：このブランクでは、滴定 1 滴目で電極電位の最大変化を示すため、終点は 1 滴目以下になる。この終点を検出する場合は、Mode No.にブランクモードの機能が割り当てられている No.を設定する。COM-A19 ならば Mode No.12~19

炭酸ナトリウムによる標定

| | | | | | |
|-------------|--------|------------|------------------------------------|-----------|------|
| 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 g | 山越タイマ | 0 秒 |
| ビュレット No. | 1 | B:ブランク mL | 0.01 mL | 滴加係数 | 9 |
| アンプ No. | 1 | M:滴定液濃度 | 0.1 mol/L | 滴加感度 | 0 mV |
| 表示単位 | pH | F:ファクタ | 1.0000 *2 | 待ち時間 | 3 秒 |
| スタートタイマ | 20 秒 | K:係数 1 | 52.995 *3 | 待ち感度 | 3 mV |
| 連続滴加 mL | 20 mL | L:係数 2 | 0 | ビュレット速度 | 2 |
| 反応タイマ | 20 秒 | 結果単位 | Fact2 | 最小滴加量 | 40 |
| 検出開始 mL | 0.5 mL | 計算式 | $S * F * 1000 / (K * M * (D - B))$ | | |
| 検出感度 | 300 | 小数点以下桁数 | 4 | | |
| 過滴加 mL | 0.5 mL | | | | |
| 最大滴加 mL | 40 mL | | | | |

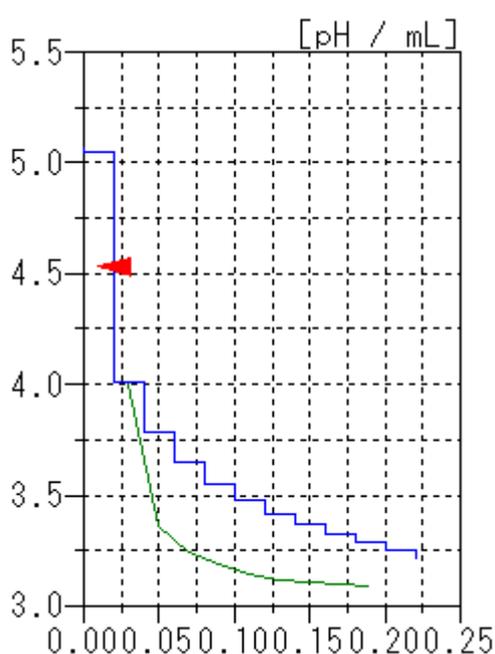
*2：炭酸ナトリウムの純度／100

*3：1 mol の塩酸と反応式(1)および(2)により反応する炭酸ナトリウムの質量 (g)
炭酸ナトリウムの式量(105.99)を 2 で除した値となる

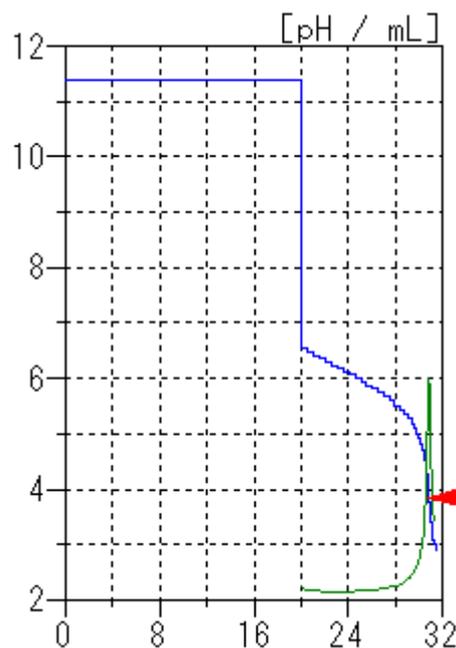
測定結果

塩酸標準液のファクタ標定結果

| 試料 | 測定数 | 試料量 (g) | 滴定値 (mL) | ファクタ | 統計結果 | |
|---------|-----|---------|----------|--------|------|---------|
| ブランク | 1 | - | 0.010 | - | 平均値 | 0.01 mL |
| | 2 | - | 0.010 | - | | |
| | 3 | - | 0.010 | - | | |
| 炭酸ナトリウム | 1 | 0.1482 | 27.684 | 1.0105 | 平均値 | 1.010 |
| | 2 | 0.1486 | 27.765 | 1.0103 | 標準偏差 | 0.001 |
| | 3 | 0.1646 | 30.825 | 1.0079 | 変動係数 | 0.14 % |



ブランクの測定



ファクタの標定

滴定曲線例

5. 摘要

(1) 測定条件の設定について

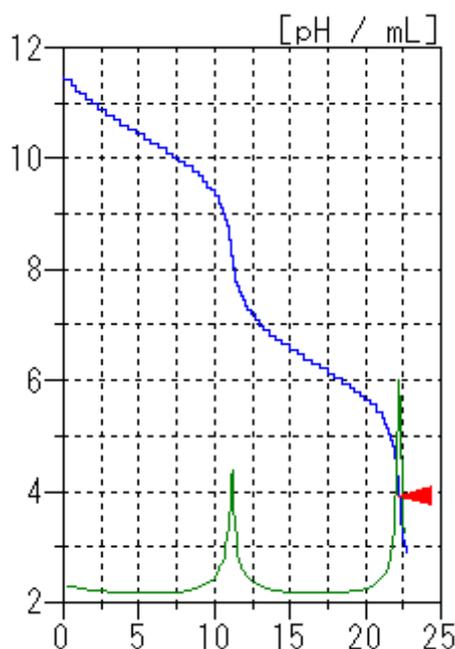
炭酸ナトリウムの中和反応は1項の反応式(1)と(2)に示すように2段階で進行します。測定開始時から滴加制御を行いながら滴定を行うと、次ページの図に示すように変曲点が二つ得られます。第二変曲点を終点として検出する場合は、第一変曲点を検出しない設定が必要になります。本データシートではパラメータ「連続滴加 mL」を設定し、測定開始時に第一変曲点を超える量の滴定液を分注し、その後に滴加制御を行いながら滴定して第二変曲点を検出しました。連続滴加 mL に設定した 20 mL は、以下に示す既知の塩酸と炭酸ナトリウムの反応比と予備試験により決定しました。

0.1 mol/L 塩酸 1 mL = 5.2995 mg 炭酸ナトリウム

すなわち、炭酸ナトリウム 0.15 g は第二変曲点までに滴定液を約 28 mL 消費することとなり、第一変曲点はその半分であるため約 14 mL と予想することができます。

連続滴加 mL の設定値は、終点より 2 mL 程度手前(本事例では 26 mL)に設定することができますが、試料採取量の変動を考慮して 20 mL に設定しました。

連続滴加を行わずに下図のような滴定曲線のまま、第一変曲点を終点として検出しないようにするには、連続滴加 mL の代わりにパラメータ「検出開始 mL」に 20 mL と設定します。設定した滴定値を超える前に滴定曲線に現れた変曲点を、終点として検出しなくなります。



連続滴加 mL を設定せず、二つの変曲点を示す滴定曲線

(2) 連続滴加の効果について

連続滴加 mL は測定時間短縮の効果があります。本事例において連続滴加 mL を設定しない場合の測定時間が 9~10 分であったのに対して、連続滴加 20 mL の設定では 5~6 分となりました。また、測定開始時の試料溶液は強アルカリ性であり、空気中の二酸化炭素を吸収して炭酸ナトリウムを生成し、中和滴定のばらつき要因となり得ます。連続滴加によって、測定開始時の強アルカリ性試料を速やかに中性 pH にすることで、繰り返し精度の向上につながります。

キーワード：ファクタ標定、中和滴定、塩酸、炭酸ナトリウム