

ファクタ

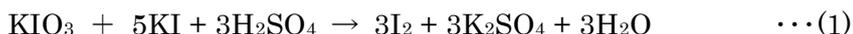
チオ硫酸ナトリウム標準液の
ファクタ標定

1. 測定概要

チオ硫酸ナトリウム標準液はよう素還元滴定法による滴定液として用いられております。よう素還元滴定では、試料に含まれる測定成分の酸化剤と、添加したよう化カリウムを反応させることで、当量のよう素を生成させます。生成したよう素はチオ硫酸ナトリウム標準液によって滴定され、間接的に酸化剤の滴定が可能となる方法です。

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、安定性や均質性の担保された標準試料の測定による繰り返し精度の確認が有効です。チオ硫酸ナトリウム標準液のファクタ標定には、容量分析用標準物質のよう素酸カ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容量分析用標準物質から調製した 1/60 mol/L よう素酸カリウム標準液を標準物質として用いました。

測定手順は概ね次のようになります。共栓付き三角フラスコによるよう素酸カリウム標準液を分取し、硫酸を加えて酸性化、ついでよう化カリウムを加えます。共栓をして 10 分間静置すると式(1)によりよう素酸カリウムと当量のよう素が生成します。このよう素を式(2)によりチオ硫酸ナトリウム標準液で電位差滴定を行うことでファクタを標定します。チオ硫酸ナトリウム 6 mol は間接的によう素酸カリウム 1 mol と定量的に反応したことになり、滴定曲線に変曲点を示します。



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 : 白金比較複合電極 PR-733B
スターラ : 三角フラスコに対応した長尺電極を取り付けるため、自動滴定装置付属のスターラの部品追加・変更が必要となります。
詳細は 5. (3) をご確認ください。

(2) 試薬

滴定液	:	0.1 mol/L (0.1 N)*1 チオ硫酸ナトリウム標準液 (ビュレット No. 1)
標準試料	:	1/60 mol/L (0.1 N)*1 よう素酸カリウム標準液 (f = 1.003) 容量分析用標準物質(純度 99.97 %)を純水に溶解して調製
添加試薬	:	(1+9) 硫酸 よう化カリウム

*1: 濃度単位の規定度(N)については、5.(2)項にて説明します。

3. 測定手順

- ① ホールピペットを用いて 1/60 mol/L よう素酸カリウム標準液 10 mL を 200 mL 共栓付き三角フラスコに採取します。
- ② 純水 25 mL、(1+9)硫酸 10 mL と攪拌子を加え穏やかに振り混ぜます。
- ③ ヨウ化カリウム 2 g を加え、フラスコに共栓をして穏やかに振り混ぜます。
- ④ フラスコを 10 分間静置します。
- ⑤ 純水を 100 mL 加えます。
- ⑥ 電極を浸漬し 0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウムで滴定を行ない、滴定曲線に現れる変曲点を終点として検出します。
- ⑦ 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.	18 *2
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 N	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	0	待ち時間	3 秒
スタートタイマ	5 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	40
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	0.5 mL				
最大滴加 mL	1 mL				

*2: このブランクでは、滴定 1、2 滴目で電極電位の最大変化を示すため、滴定曲線に明瞭な変曲点が現れません。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

よう素酸カリウム標準液による標定

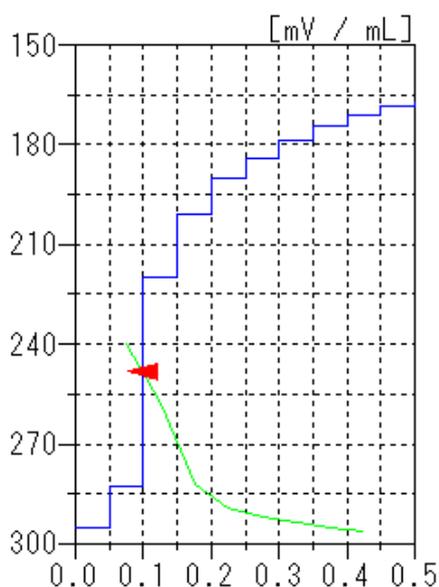
コンディション No.	2	コンスタント No.	2	制御モード No.	5
メソッド	変曲点検出	S:試料量	10 mL	山越タイム	0 秒
ビュレット No.	1	B:ブランク mL	0.076 mL	滴加係数	5
アンプ No.	1	M:滴定液濃度	0.1 N	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	1.003 *3	待ち時間	3 秒
スタートタイム	5 秒	K:係数 1	0	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L:係数 2	0	ビュレット速度	2
反応タイム	0 秒	結果単位	Fact1	最小滴加量	40
検出開始 mL	1.0 mL	計算式	S/(D-B)*F		
検出感度	300	小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0.50 mL				
最大滴加 mL	20 mL				

*3: 1/60 mol/L よう素酸カリウム標準液のファクタ

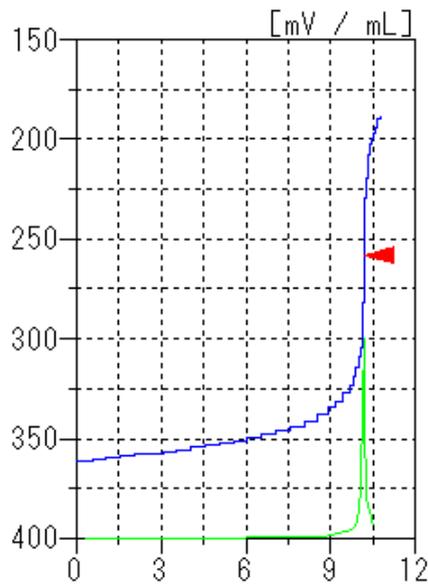
測定結果

チオ硫酸ナトリウム標準液のファクタ標定結果

試料	測定数	試料量 (mL)	滴定値 (mL)	ファクタ	統計結果
ブランク	1	-	0.074	-	平均値 0.076 mL
	2	-	0.078	-	
よう素酸カリウム 標準液	1		10.165	0.9942	平均 0.994
	2	10	10.176	0.9931	標準偏差 0.001
	3		10.172	0.9935	変動係数 0.06 %



ブランクの測定



よう素酸カリウム標準液による標定

滴定曲線例

5. 摘要

(1) 標準物質のサンプリングについて

よう素酸カリウムは酸化還元滴定におけるチオ硫酸ナトリウム標準液の標定に用いられます。容量分析用標準物質として供給されるものは、純度と不確かさが記載された認証書が付属します。例えば品質記録など、試験結果の運用上これらが必要とされる場合は容量分析用標準物質を用います。標準物質は使用前にこれらの説明書に記載される乾燥などの前処理を実施してください。

本アプリケーションデータシートでは、容量分析用標準物質のよう素酸カリウムから調製した標準液を標準試料としましたが、固体のよう素酸カリウムをそのまま標準試料とすることも可能です。ただしその場合は、以下式(3)に示す反応比より、よう素酸カリウムの秤取量は多くとも約 50 mg と少量にする必要があるため、正確に秤量することに注意が必要です。

$$0.1 \text{ mol/L チオ硫酸ナトリウム } 1\text{mL} = \text{よう素酸カリウム } 3.567 \text{ mg} \quad \dots (3)$$

(2) 標準試料として標準液を用いる場合の濃度の選択について

ファクタ標定の標準試料として標準液を用いる場合、その濃度は滴定液の濃度と規定度(N)において同じものを選択します。規定度とはモル濃度に価数を乗じた値で示されます。価数とは、酸化還元滴定においては 1 mol の酸化剤(還元剤)が何 mol の電子の受け渡しをするか、を意味します。本アプリケーションデータで用いた試薬の規定度(N)と価数は次のようになります。

チオ硫酸ナトリウム	: 0.1 mol/L = 0.1 N, (価数 1)
よう素酸カリウム	: 1/60 mol/L = 0.1 N, (価数 6)

標準試料として標準液を用いる場合、滴定液のファクタの計算式(Fact1)は $[S/(D-B) \times F]$ で示されます。これは次の関係式(4)を元に導出されます。左辺(下付文字 s)は標準試料、右辺(下付文字 t)は滴定液を示します。

$$n_s \times M_s \times F_s \times S = n_t \times M_t \times F_t \times (D - B) \quad \dots (4)$$

標準試料		滴定液	
n_s	: 価数	n_t	: 価数
M_s	: モル濃度	M_t	: モル濃度
F_s	: ファクタ(既知)	F_t	: ファクタ(未知)
S	: 試料採取量(mL)	$D-B$: 終点における滴定値(mL)

標準試料と滴定液の規定度(N)が等しい場合、 $[n_s \times M_s = n_t \times M_t]$ となって省略でき、式(4)を未知の F_t を求める形に変換すると、Fact1 の式 $[S/(D-B) \times F]$ が得られます。このことから、計算式に Fact1 を選択する場合、標準試料と滴定液の規定度(N)が同じものを選択する必要があります。

(3) 測定容器に合わせた電極とスターラの変更について

本アプリケーションデータでは、測定容器に 200 mL 三角フラスコを用いるため、電極は長尺で複合タイプである白金比較複合電極 PR-733B を用いました。長尺の電極に合わせて、滴定装置に付属のスターラも図 1 に示すように三角フラスコ対応用に変更しました。下図は滴定装置 COM-A19 に付属するスターラ K-3000T での例となります。

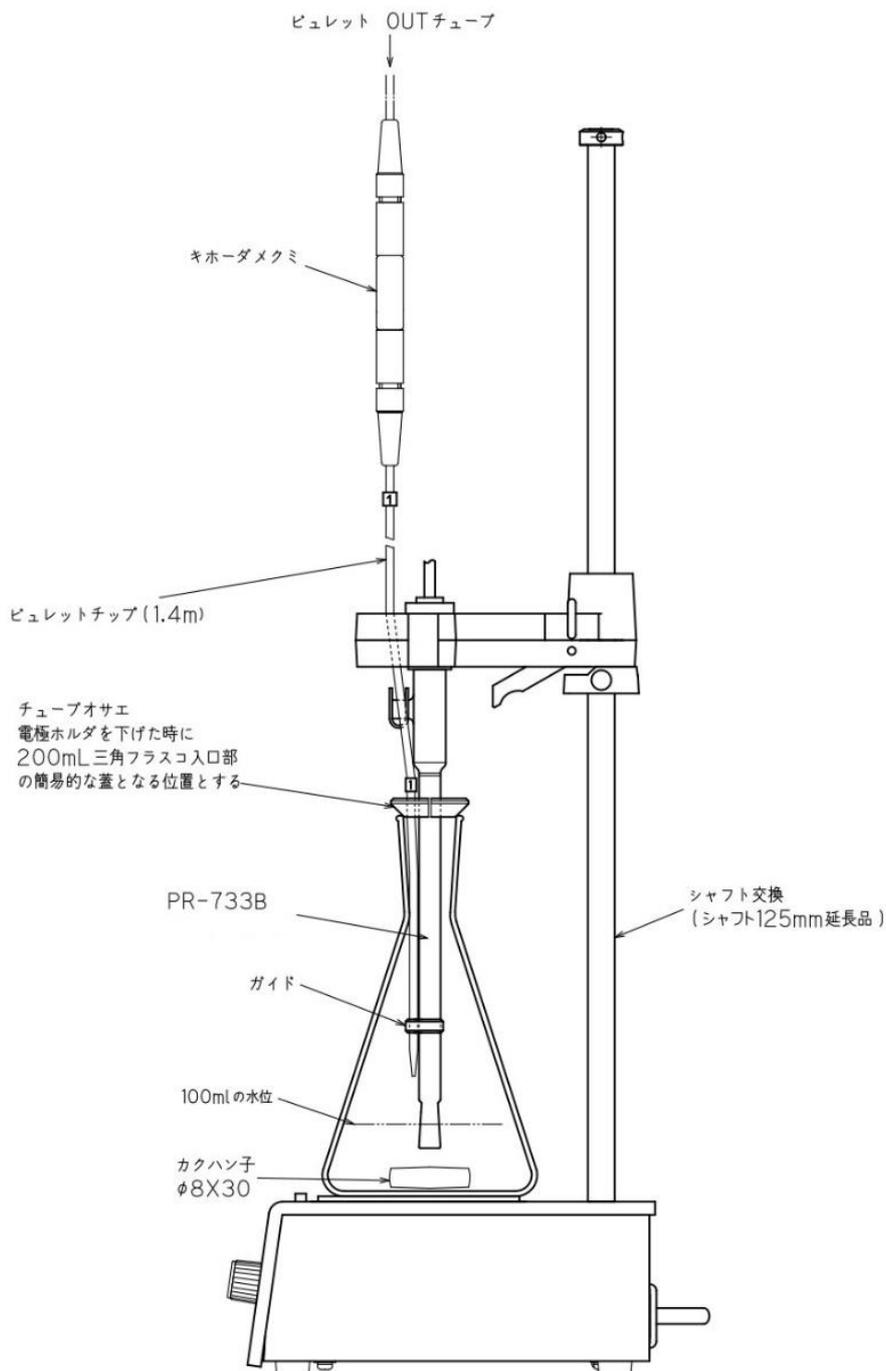


図 1 三角フラスコに対応した電極とスターラ部品一式

(4) 三角フラスコ対応が不要な滴定装置とチオ硫酸ナトリウム標準液の性能確認方法

本アプリケーションデータでは、容量分析用標準物質のよう素酸カリウムから当量のよう素を生成させるため、滴定容器は密閉できる共栓付き三角フラスコが用いられます。それに伴い、(3)に示すように電極とスターラの部品交換・追加が必要となります。

チオ硫酸ナトリウムのファクタ標定が目的ではなく、滴定装置一式(装置、電極、チオ硫酸ナトリウム標準液)の性能確認をしたい場合、標準試料による素標準液を用いることで、滴定容器はビーカーを用いることができ、電極も長尺かつ複合タイプである必要はなくなり、単電極タイプ(PT-301とRE-201)も使用可能となります。

ただし、よう素標準液はよう素酸カリウムに比べて安定性に劣るため、チオ硫酸ナトリウムのファクタ標定には用いず、繰り返し精度による装置の性能に用いてください。詳しくはアプリケーションデータ No.07に記載されています。併せてご確認ください。

キーワード：ファクタ標定、酸化還元滴定、チオ硫酸ナトリウム、よう素酸カリウム