

ファクタ

過マンガン酸カリウム
標準液のファクタ標定

1. 測定の概要

過マンガン酸カリウムは強い酸化力を持つことより、過マンガン酸カリウム標準液は二価の鉄などの還元剤の定量の他に、過酸化水素や化学的酸素要求量(COD)の滴定液として用いられています。

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は必須となります。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。過マンガン酸カ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しゅう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。

測定手順は概ね次のようになります。三角フラスコまたはコニカルビーカーにしゅう酸ナトリウムを秤取り、硫酸を加えて酸性化します。ついで、ホットスターラを用いて液温がおよそ 35°C になるように加熱します。過マンガン酸カリウム標準液を終点の約 2 mL 手前まで一度に加え、液色が透明になるまで反応させます。液温が 55~60°C になるように加熱し、残りのしゅう酸ナトリウムを過マンガン酸カリウム標準液でゆっくりと滴定します。反応は式(1)のようになり、過マンガン酸カリウム 2 mol はしゅう酸ナトリウム 5 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
- ビュレット : 三角フラスコ対応のため、ビュレットチップ変更およびチューブオサエ他の追加部品の改造が必要となります。(図 1 参照)
- スターラ : ホットスターラ (市販品)
実験用スタンド (市販品、電極ホルダー用シャフトを取付, 図 2 参照)
- * 具体的な設置事例についてはお問い合わせください。

(2) 試薬

滴定液	:	0.02 mol/L (0.1 N) 過マンガン酸カリウム標準液
標準試料	:	しゅう酸ナトリウム (容量分析用標準物質, 純度 99.96 %)
添加試薬	:	(1+1) 硫酸

3. 測定手順

- ① 200 mL 三角フラスコにしゅう酸ナトリウム約 0.15 g を秤取します。
- ② 純水 100 mL、(1+1)硫酸 10 mL と攪拌子を加えます。
- ③ フラスコをホットスターラに載せ、穏やかにかき混ぜながら液温 35° C に加熱します。
- ④ 電極を浸漬し、過マンガン酸カリウム標準液 20 mL をフラスコに分注します。
- ⑤ 滴定装置の反応タイマ 600 秒をカウントしている間に、フラスコを加熱して液温を 55~60° C にします。
- ⑥ 過マンガン酸カリウム標準液で滴定を行ない、滴定曲線に現れる変曲点を終点として検出します。

4. 測定条件例および測定結果

滴定条件例

しゅう酸ナトリウムによる標定

コンディション No.	1	コンスタント No.	1	制御モード No.	6
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0.0 g	山越タイマ	0 秒
ビュレット No.	1	B:ブランク mL	0.0 mL	滴加係数	2
アンプ No.	1	M:滴定液濃度	0.02 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	0.9996 *1	待ち時間	3 秒
スタートタイマ	5 秒	K:係数 1	335 *2	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	20.00 mL	L:係数 2	0.0	ビュレット速度	2
反応タイマ	600 秒	結果単位	Fact2	最小滴加量	40
検出開始 mL	0.20 mL	計算式	$S * F * 1000 / (K * M * (D - B))$		
検出感度	200	小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0.50 mL				
最大滴加 mL	40 mL				

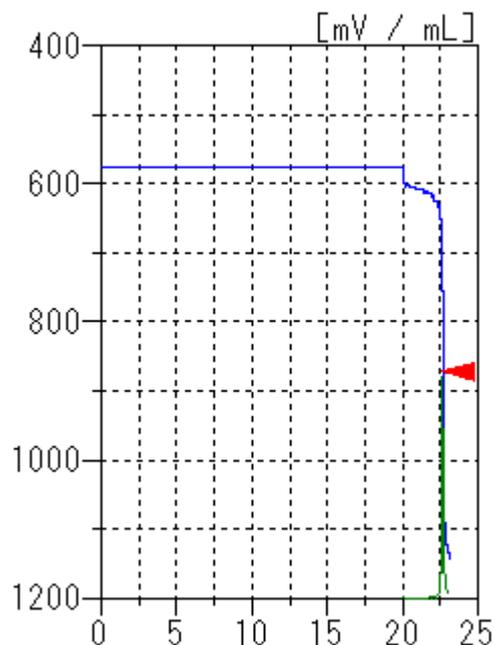
*1: しゅう酸ナトリウムの純度 / 100

*2: 反応式 (1) により 1mol の過マンガン酸カリウムと反応するのはシュウ酸ナトリウムの質量 (g) 値はシュウ酸ナトリウムの分子量 (134) の 2.5 倍となる

測定結果

過マンガン酸カリウム標準液のファクタ標定結果

測定数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	ファクタ	統計結果	
1	0.1568	23.554	0.9932	平均	0.993
2	0.1510	22.620	0.9959	標準偏差	0.003
3	0.1554	23.424	0.9898	変動係数	0.31 %



滴定曲線例

5. 摘要

(1) 標準物質のサンプリングについて

しゅう酸ナトリウムは酸化還元滴定における過マンガン酸カ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するため、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。

しゅう酸ナトリウムの秤取量は、日本薬局方では約 0.3 g、JIS K8001 では 0.20~0.24 g と記載されています。下式(2)に示す反応比より予想される滴定値は、それぞれ 45 mL と 30~35 mL となります。本アプリケーションデータシートでは、滴定値を約 20 数 mL に減らすために秤取量を 0.15 g に減じて測定を行いました。

$$0.02 \text{ mol/L 過マンガン酸カリウム } 1 \text{ mL} = \text{しゅう酸ナトリウム } 6.700 \text{ mg} \quad \dots \text{式(2)}$$

(2) 三角フラスコとホットスターラに合わせた、電極の選択と、ビュレットチップ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 を使い、ビュレットチップをチューブタイプに変更しました(図 1 参照)。フラスコを加熱したまま滴定する必要があるためホットスターラを用意し、実験スタンドに電極ホルダー用シャフトを取り付けて、ホットスターラ上で電極昇降ができるようにしました。設置例の写真を図 2 に示します。具体的な設置事例については、弊社までお問い合わせください。容量 200 mL のコンカルビーカーを使用する場合、電極は単電極タイプ (PT-301 と RE-201)でも使用可能です。

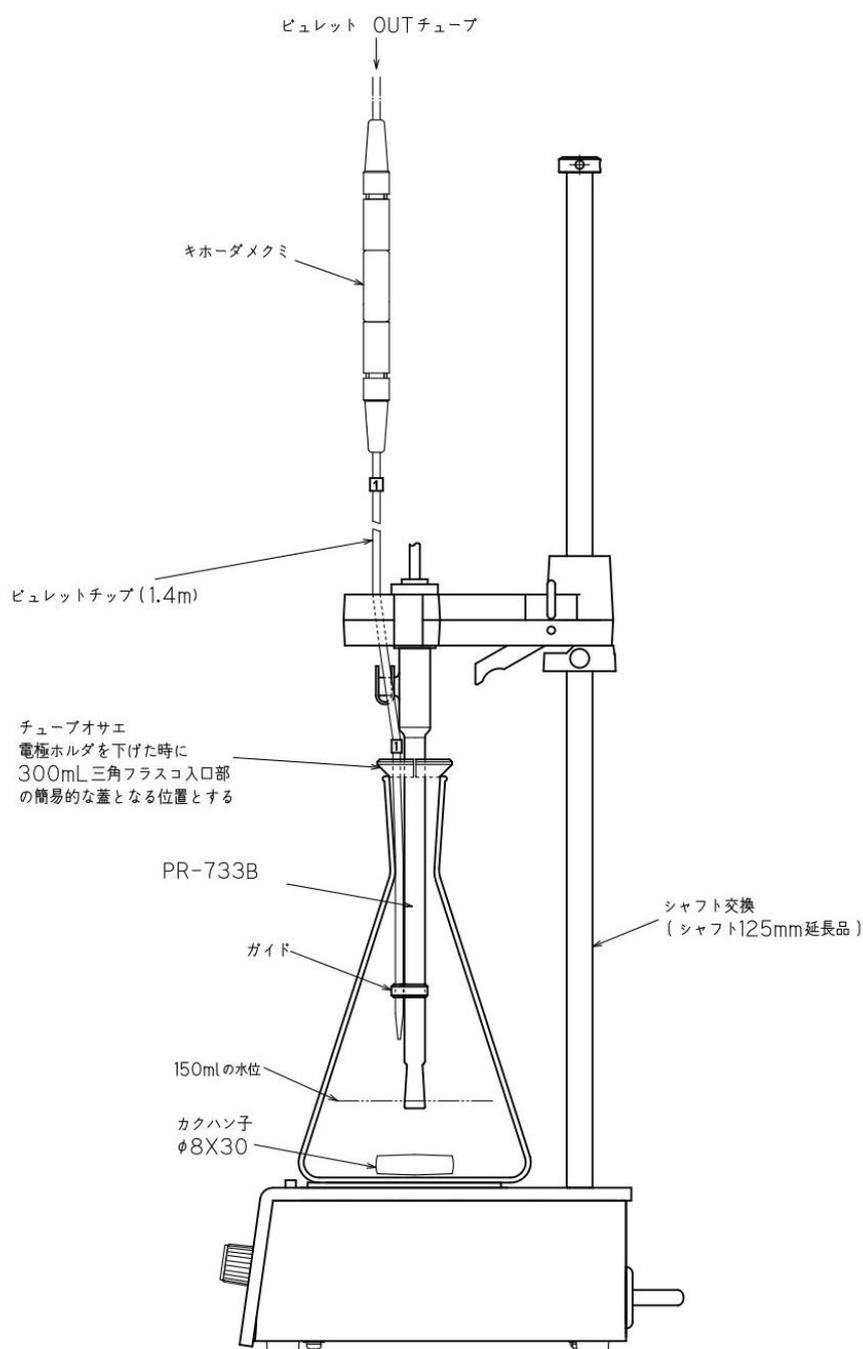


図 1 三角フラスコに対応したビュレットチップとスターラ部品変更の一例

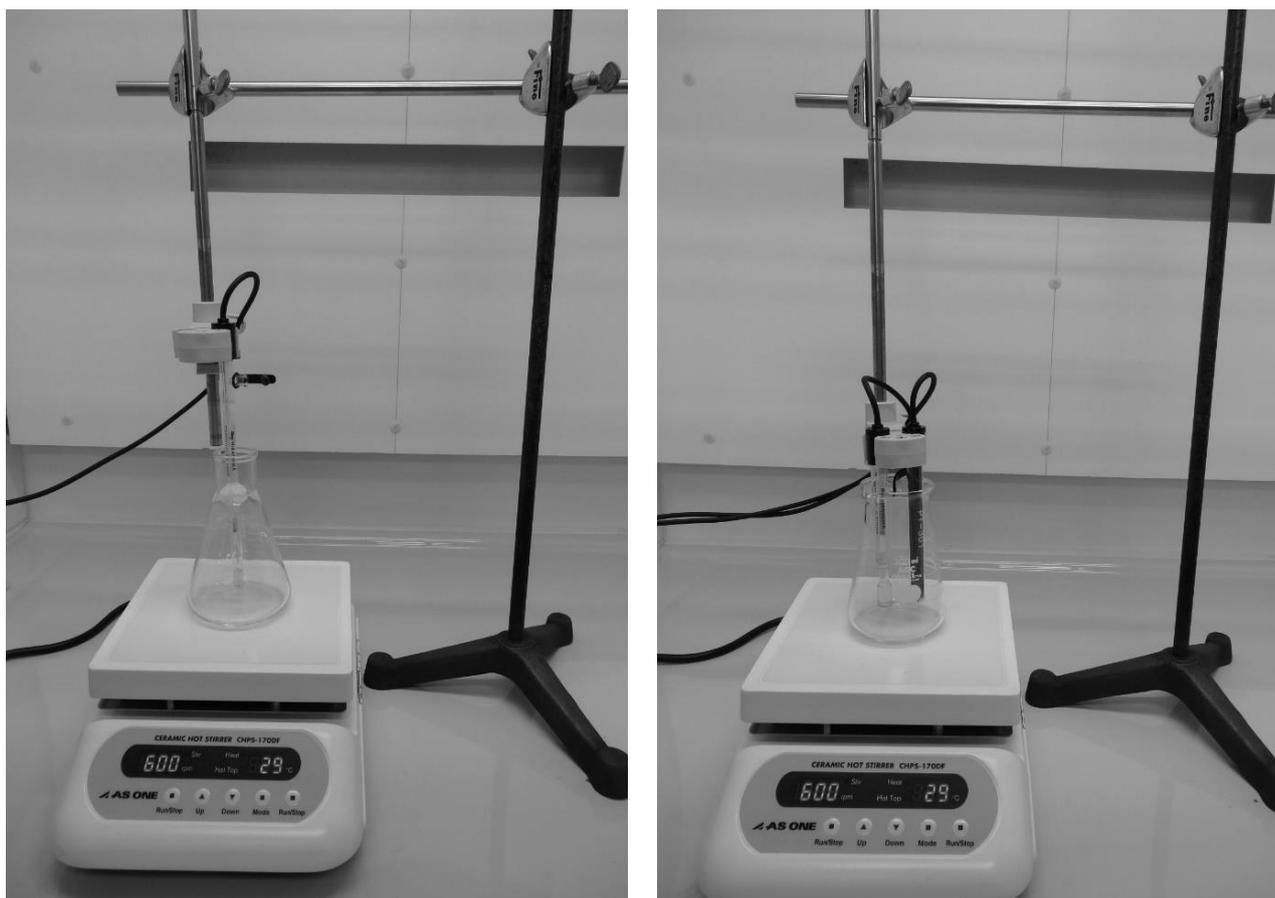


図 2 ホットスターラに対応した電極の設置例

- (左) 200 mL 三角フラスコ, 白金比較複合電極 PR-733B(長尺タイプ)
 (右) 200 mL コニカルビーカー, 白金電極(PT-301), 比較電極(RE-201)

(3) 過マンガン酸カリウム標準液を用いる滴定装置において、ホットスターラ不要な性能確認方法
 過マンガン酸カリウム標準液のファクタ標定が目的ではなく、滴定装置一式(装置、電極、過マンガン酸カリウム標準液)の性能確認をしたい場合、測定手順を簡易化することが可能です。標準試料に硫酸アンモニウム鉄(II)標準液を用いることで、ホットスターラによる加熱が不要になることから、滴定容器はビーカーを用いることができます。これにより電極も長尺かつ複合タイプではなく、単電極タイプ(PT-301 と RE-201)でも適用可能となります。

ただし、硫酸アンモニウム鉄(II)標準液はしゅう酸ナトリウムに比べて安定性に劣るため、過マンガン酸カ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.09 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、過マンガン酸カリウム、しゅう酸ナトリウム