電量滴定法による標準試薬の純度の直接分析

吉森 孝良， 樋川 いく子*

精密電量滴定法によって市販の中和滴定用標準試薬すなわちフタル酸水素カリウム，スルファミン酸および炭酸ナトリウムの純度の直接分析を試みた。使用した装置はさきの報告⁴⁾とほぼ同様であるが，終点はガラス電極 pH 計を用い，作図法によって決定した。フタル酸水素カリウムにおいてはわずかに低い結果が得られたが，スルファミン酸および炭酸ナトリウムについては，表示値とかなりよく一致した結果を得た。それぞれの試料に対する標準偏差の推定値は，上記の順に約 0.034%，0.017% および 0.044% であった。これらのばらつきは，終点における pH 変化の大きいものほど小さくなっていることから，終点を決定するときの誤差に特に影響されているように思われる。

1 緒 言

電量滴定法を精密分析法として，各種物質特に容量分析用の一次標準物質の純度を直接に分析しようとする試みは，米国の NBS における Taylor らの研究¹⁾をはじめ，定沸点塩酸の分析²⁾などの報告がある。また最近著者の一人も，容易に入手できるような装置を用いた電量滴定法によって，酸化還元標準溶液の標定や，重クロム酸カリウム試薬の純度分析を行ない，満足すべき精度を得た⁴⁾。この方法によれば，JIS で定められているような，基準物質を基にしてそれに対する相対的純度を求める方法³⁾とはまったく独立して，ファラデー定数を基準として，直接に各種物質の純度を精度よく決定することができる。

ここでは既報⁴⁾と同様の，市販の比較的容易に入手しうる装置を用いた電量滴定法によって，中和滴定の一次標準物質として使用されている，フタル酸水素カリウム，スルファミン酸，および炭酸ナトリウムについて，その純度の直接分析を行なったので，それらの結果を報告する。

2 装置，試薬および実験方法

2.1 電量滴定装置および試薬

定電流装置は，既報に示したものと同じであるが，交流電源を鉄共振型定電圧装置で一応安定にして，いっそう安定度をよくすることができた。電解電流の測定は，既報と同様に 1Ω の標準抵抗器を直列に入れたときの電圧降下を精密級電位差計（横河製 P-1 型）で測定した。この電位差計は総合精度 0.05% とされているが，これは保証値であるから，かりにこの値を 3σ とみなす

と，電流測定の精度は標準抵抗器の正確度を考慮しても 0.02% 程度と思われる。またこの方法で電流を測定したときには，標準抵抗器や標準電池の電気単位についてもじゅうぶん注意すべきことは既報⁴⁾で述べたとおりである。

電解時間の測定は，NEC 製エレクトロニックストップウォッチ 102 型を用い，0.1 秒のけたまで正確に読んだ。したがって，電解時間は 1000 秒以上になるように試料採取量を増加し，時間測定の誤差を小さくすると同時に，ひょう量誤差もできるだけ小さくするようにした。試料採取にはメトラー製セミマイクロ直示天びん H-16 型を，計量研究所検定の基準分銅によって補正して使用し，また空気の浮力による補正を施した。

電量滴定装置の大略は Fig. 1 に示したとおりで，セルおよび対極そうはスチロール樹脂製である。対極そうの底面には多数の小穴をあけ，その上に塩化カリウム飽和寒天を約 1cm の厚さに詰めて隔膜とした⁵⁾。また酸の定量においては，対極そう内の水の電解によって酸が発生し，アルカリの定量においてはアルカリが対極そう内に発生するから，それぞれ炭酸バリウムおよび無水タングステン酸を対極そう中に加えた。電解用電極とし

Fig. 1 Apparatus

A : Potentiometer, B : pH meter, C : Constant current source, D : Timer

* 東京理科大学工学部：東京都新宿区神楽坂

ては発生極に 25 mm 角の白金板を、発生対極には直径 0.5 mm, 長さ約 50 mm の白金線を用いた。

電解終点の決定は、ガラス電極 pH 計を用いたが、いうまでもなくこれは真空管電圧計による電位差測定法であり、既報⁴⁾でも示したとおり、この pH 計の精度は終点決定の精度に大きく影響する。したがって、pH 計には特に精度と安定度の高いものを用いなければならない。本報では東芝ベックマン製 pH 計 76-A 型を使用した。

試薬はすべて特級品を、また水もイオン交換水を用い、それ以上の精製を行なわなかった。

2.2 実験方法

酸の定量においては、電解液として 1M 塩化カリウム溶液 250 ml を電解セルにとり、対極そうにも同じ溶液を入れて Fig. 1 のように装置を組み立てる。電解液中に少量の塩酸を加えて pH を約 5 にし、約 30 分間窒素ガスを通して炭酸ガスを除く。次に Fig. 2 の滴定曲線の変曲点まで溶液を中和する。著者らの場合この pH は、フタル酸水素カリウムでは pH 8.5, スルファミン酸では pH 6.7 とした。これに試料をはかり入れ、窒素ガスを通じながら約 10 分間かき混ぜて完全に溶解し、200~225 mA の定電流で電解中和を行なう。終点付近では何回も電解を止め、約 2 分間後に pH 計の指示が安定してからそれまでの電解時間と pH とを読みとって記録する。この操作をくりかえしてゆき、終点を過ぎて電解液の pH が 10 ぐらいになったところで電解を終了し、 $\Delta\text{pH}/\Delta t$ と t (電解時間) との関係を作図して終点を決め、電解時間を求める。

炭酸ナトリウムの分析では、1M 硫酸ナトリウムを電解液とし、試料を加えるときの pH は 7 にし、また発生極を陽極に、対極を陰極にした以外は酸の定量の場合と同じである。

Fig. 1 からわかるように、この装置においては pH 計の電極を電解液に入れたまま電解を行なうのであるから、電解中は pH 計の指示は大きく変化する。この変化の程度は電極の位置、pH 計の入力抵抗、定電流装置を接地しておくかどうか、またその接地点をどこにとるかなどによって変化するから、なるべくその影響が小さくなるように電極の位置や接地などを適当に選ばなければならない。しかし、この pH 計の指示がかなり変化しても、安定度のよいもの、すなわちくりかえし精度のよい pH 計であれば、電解電流を切ってから 2~3 分間後にその指示が安定したところで pH 計を読みとるようにすれば、問題はなかった。

Fig. 2 Titration curves and differential titration curves of potassium biphthalate (a) and sulfamic acid (b)

3 実験結果および考察

3・1 フタル酸水素カリウムの純度分析

市販特級品, ならびに和製および NBS の標準試料を分析した結果を Table I に示した.

Table I Purity test of potassium biphthalate
(Current : about 0.200~0.225 A)

Sample	Sample taken (mg)	KHC ₈ H ₄ O ₄ found (mg)	Purity (%)	Deviation from mean (%)
Guaranteed reagent (Commercial) KHC ₈ H ₄ O ₄ (Desiccant : H ₂ SO ₄)	388.99	387.52	99.62 ₂	-0.18 ₂
	388.76	387.93	99.78 ₇	-0.01 ₇
	528.56	527.30	99.76 ₂	-0.04 ₂
	541.79	541.34	99.91 ₇	+0.11 ₃
	562.48	561.46	99.81 ₄	+0.01 ₅
	564.37	563.36	99.82 ₁	+0.01 ₇
	557.49	556.93	99.90 ₅	+0.09 ₂
	Mean 99.804%			R = 0.295% σ = 0.109%
Standard reagent KHC ₈ H ₄ O ₄ (100.00%†) (Desiccant : H ₂ SO ₄)	626.72	626.62	99.98 ₄	-0.00 ₃
	553.23	553.45	100.04 ₀	+0.04 ₇
	622.73	622.46	99.93 ₇	-0.03 ₂
	567.68	567.72	100.00 ₇	+0.01 ₁
	608.79	608.66	99.97 ₂	-0.01 ₁
	Mean 99.993%			R = 0.083% σ = 0.036%
NBS (U. S. A.) standard sample No. 84g KHC ₈ H ₄ O ₄ (Desiccant : H ₂ SO ₄)	580.69	580.86	100.02 ₉	+0.03 ₈
	428.03	428.00	99.99 ₃	-0.00 ₂
	472.63	472.83	100.04 ₁	+0.05 ₀
	561.36	561.10	99.95 ₄	-0.03 ₇
	610.99	610.67	99.94 ₈	-0.04 ₃
	549.44	549.32	99.97 ₈	-0.01 ₃
	512.02	512.22	100.03 ₇	+0.04 ₆
	546.42	546.23	99.96 ₅	-0.02 ₂
	513.78	513.60	99.96 ₅	-0.02 ₂
	319.71	319.70	99.99 ₇	+0.00 ₂
	Mean 99.991%			√V = 0.030%
NBS standard sample No. 84g KHC ₈ H ₄ O ₄ (Desiccant : Mg(ClO ₄) ₂)	529.46	529.32	99.97 ₄	-0.01 ₇
	497.01	497.13	100.02 ₂	+0.03 ₁
	522.85	522.61	99.95 ₄	-0.03 ₇
	539.02	539.23	100.03 ₇	+0.04 ₆
	536.88	536.70	99.96 ₅	-0.02 ₂
	Mean 99.991%			R = 0.083% σ = 0.036%

† Certified value by Industrial Inspection Institute (Japan).

すなわち市販特級品の分析結果は, 純度が少し低いばかりに結果がばらついている. このばらつきは本法の精度によるものよりも, ほかの結果と比較して, 試料の不均一さに原因があるものと思われる. 和製標準試料の 100.00% というものについての結果もわずかに低くなっている. 乾燥条件は 1951 年の JIS²⁾ に決められたとおり, 120°C で 5 時間乾燥したのち硫酸デシケーター中に保存した. また NBS 標準試料を JIS 2 通り乾燥したものを分析した結果も 100.00% よりわずかに低い. この原因については, もちろん本法にこの程度のかたよりが生じていることが考えられないでもない. しかし Taylor らの研究¹⁾においては, NBS の No. 84d という試料について, 従来同所で行なった方法によって 100.04% の値が得られていたものが, 電量滴定法によると 99.976% となり(その後の再計算によると 99.989

% となったという¹⁾), その後 Eckfeldt ら³⁾によって 99.999% と測定された. また Bates らが特に精製した安息香酸を基準物質として同じ試料の純度を求め, 99.987% の結果を得ているため, むしろ 100% をわずかながら下回っているこれらの値のほうが妥当ではないかといっている. 著者らの試料は No. 84g で上記のものとは異なっており, また標準偏差が 0.03% であるため, 軽々しく結論を出すことはできないが, 上記のようなことがあったのかもしれない.

JIS²⁾ においてはもっぱら濃硫酸を入れたデシケーターを使用しているのであるが, これは取り扱いがきわめてめんどうであるから, 乾燥剤に過塩素酸マグネシウムを用いたデシケーターを使用した場合について検討したが, 両者の乾燥剤については, 差がないようであった.

3・2 スルファミン酸の純度分析

わが国で標準物質として用いているスルファミン酸についてその純度を求めてみた. 試料は市販の標準試薬で乾燥条件は JIS²⁾ に従って, 硫酸入りの真空デシケーター中に 48 時間以上保存した. その一定量をはかりとって本法により純度を求めた結果は Table II のとおりで, A, B いずれも純度として示された値よりもわずかに高くなった. 結果のばらつきはさきのものよりずっと小さいが, これは Fig. 2 に示したようにスルファミン酸が強酸であるため, 終点付近での pH 変化が大きくて, 終点を決めて電解時間を求めるときの誤差が小さくなったためと思われる.

Table II Purity test of sulfamic acid
(Current : about 0.225 A)

Sample	Sample taken (mg)	H ₂ NSO ₂ OH found (mg)	Purity (%)	Deviation from mean (%)
Standard sample H ₂ NSO ₂ OH (A : 99.90%†)	257.00	256.78	99.91 ₄	-0.00 ₄
	274.57	274.38	99.93 ₀	+0.01 ₂
	278.46	278.17	99.89 ₆	-0.02 ₂
	213.23	213.09	99.93 ₄	+0.01 ₆
	231.70	231.50	99.91 ₄	-0.00 ₄
	Mean 99.918%			R = 0.038% σ = 0.016%
Standard sample H ₂ NSO ₂ OH (B : 99.91%†)	237.66	237.44	99.90 ₇	-0.02 ₂
	310.22	310.00	99.92 ₉	-0.00 ₆
	265.65	265.47	99.93 ₂	+0.00 ₃
	279.46	279.31	99.94 ₆	+0.01 ₇
	314.51	314.30	99.93 ₃	+0.00 ₄
	Mean 99.929%			R = 0.039% σ = 0.017%

† cf. footnote to Table I

3・3 炭酸ナトリウムの純度分析

炭酸ナトリウムは標準物質として古くから用いられているが, その滴定曲線は Fig. 3 のように, 終点の pH

変化がゆるやかで、特に第2の終点がわかりにくい。そこで、第1の終点から結果を出したのが Table III である。

Fig. 3 Titration curve and differential titration curves of sodium carbonate

Table III Purity test of sodium carbonate
(Current : about 0.225 A)

Sample	Sample taken (mg)	Na ₂ CO ₃ found (mg)	Purity (%)	Deviation from mean (%)
Standard sample Na ₂ CO ₃ (99.99%†)	157.12	157.10	99.98 ₇	-0.00 ₄
	170.00	169.99	99.99 ₄	+0.00 ₃
	157.80	157.72	99.94 ₉	-0.04 ₂
	158.01	158.09	100.05 ₁	+0.06 ₀
	163.20	163.16	99.97 ₅	-0.01 ₆
Mean 99.991%				R=0.10 ₂ % s=0.044%

† cf. footnote to Table I

試料は市販の標準試薬で、乾燥条件は JIS⁵⁾ に従って、白金るつぼ中で約 600°C に 50 分間保ち、硫酸デシケーター中で放冷したものを用いた。求めた純度の平均値は、指示されている純度とよく一致しているが、結果のばらつきがかなり大きい。その原因としてはスルファミン酸のところで述べたように、終点付近での pH 変化が小さいために、終点を作図により決定するときの誤差が大きくなったものと思われる。しかしこの場合には炭酸ナトリウムの当量が小さいために、試料採取量が少なく、そのために、さきの 2 種類の物質に比較して、小

量天秤のひょう量誤差が大きくなったことも考えられる。いずれにせよ著者らが使用した程度の装置を用いた場合の本分析方法の誤差としては、終点決定の誤差がきわめて小さいときには、標準偏差として 0.016~0.017% 程度であり、この精度はさきの重クロム酸カリウムの純度分析において⁴⁾、終点決定に高感度電流法を採用した場合と同程度である。また本報のように電位差法による場合には、終点付近での電位差の変化 (pH の変化) が小さいと、かなり高精度の真空管電圧計を用いても多少の誤差の増加は避けられないようであった。

終わりに本研究を進めるにあたり、種々のご指導を賜った、宗宮尚行、平野四蔵、武内次夫の諸先生に、心からのお礼を申し上げる。

(昭和 41 年 10 月、本会第 15 年会において講演)

文 献

- 1) J. K. Taylor, S. W. Smith : *J. Research Natl. Bur. Standards*, **63A**, 153 (1959).
- 2) G. Marinenko, J. K. Taylor : *ibid.*, **67A**, 31, 453 (1963).
- 3) E. L. Eckfeldt, E. W. Shaffer : *Anal. Chem.*, **37**, 1534 (1965).
- 4) 吉森孝良, 日野義久, 武内次夫 : 本誌, **15**, 1234 (1966).
- 5) JIS K 8005 (1966).
- 6) 武内次夫, 吉森孝良 : “電量滴定分析法”, p. 19 (1965), (南江堂).
- 7) JIS K 8005 (1951).

☆

Purity tests of some standard reagents by the coulometric titration. Takayoshi YOSHIMORI and Ikuko HIKAWA (Science University of Tokyo, Faculty of Engineering, Shinjuku-ku, Tokyo)

Purities of some standard reagents for volumetric analysis were determined directly by the coulometric titration method. The apparatus used was nearly the same as that in the previous paper {Yoshimori *et al.*: This Journal, **15**, 1234 (1966)}, but the end points were located by a pH meter with glass electrode.

A little lower results were obtained for standard potassium biphthalate reagents, with coefficient of variation about 0.034%. Results obtained for the standard samples of sulfamic acid and sodium carbonate were satisfactorily coincided with their certificated values. Coefficients of variation for them were about 0.017% and 0.044%, respectively.

It seems that these differences in coefficients of variation depend largely on the magnitude of change in pH through the end points.

(Received Feb. 10, 1967)

☆

☆