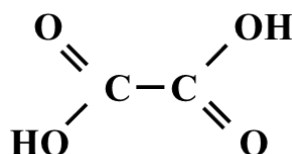


有機酸

しゅう酸の純度測定

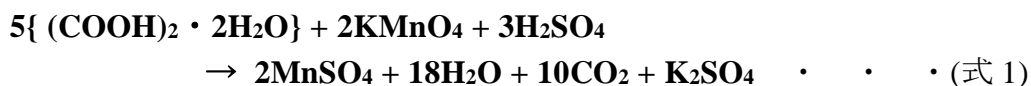
1. 測定の概要

しゅう酸は、分子内に2個のカルボキシル基(-COOH)を有する酸で、ジカルボン酸とよばれています。分子内に2分子の結晶水を持ち、次のような構造を持つオルト酸で、ギ酸よりも強い酸で酸化されやすい性質があります。



しゅう酸は有機合成化学の原料として、また、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤と定量的に反応し、かつ安定に保存できるので、しゅう酸のナトリウム塩は定量分析用標準物質として使用されています。しゅう酸の定量法はJIS K 8519に規定されており、硫酸酸性において過マンガン酸カリウム滴定液によって定量されます。

本稿では、しゅう酸二水和物の純度を、上記の酸化還元滴定(式1)と、水酸化ナトリウム滴定液による中和滴定(式2)によって測定した例を紹介します。



2. 装置構成および試薬

(1) 過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定

①装置構成

本体	:	平沼自動滴定装置	COMシリーズ
電極	:	白金電極	PT-301
		比較電極	RE-201

※白金電極および比較電極の代わりに、以下の白金-比較複合電極も使用可能です。

・比較白金複合電極 PR-701B

②試薬

滴定液	:	0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム標準液
添加液	:	硫酸(1+1)

(2) 水酸化ナトリウムによる中和滴定

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 : 1 mol/L 水酸化ナトリウム標準液

3. 測定手順

(1) 過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定

- ①約 0.2 g の試料を 0.1 mg の桁まではかりとり、300 mL ビーカーに入れます。
- ②ビーカーに攪拌子を入れ、200 mL の純水と 20 mL の硫酸(1+1)を加えます。
- ③スターラーでかき混ぜながら 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム標準液を 30 mL 分注します。
- ④ビーカー内を 60°C程度に加熱します。
- ⑤電極をビーカー内に浸漬させて、0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム標準液で滴定します。また、同様の操作で空試験を行い、ブランクを測定します。

(2) 水酸化ナトリウム溶液による中和滴定

- ①約 1.0 g の試料を 0.1 mg の桁まではかりとり、100 mL ビーカーに入れます。
- ②ビーカーに攪拌子と 50 mL の純水を加え、スターラーでかき混ぜて試料を溶解させます。
- ③電極をビーカー内に浸漬させて、1 mol/L 水酸化ナトリウム標準液で滴定します。

4. 測定条件例および測定結果

(1) 過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定

滴定条件例

①ブランクの測定

コンテ`イ`ション No.	1	コンスタ`ン`ト No.	1	制御モ`ー`ド No.	18
メ`ソ`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.	2	M:滴`定`液濃度	0.02 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:フ`ア`ク`タ	1.003	待`ち`時`間	5 秒
ス`タ`-`ー``タ`イ`マ	5 秒	K:係`数` 1	0	待`ち`感`度	5 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	100	小`数`点`以`下`桁`数	3		
過`滴`加 mL	0.3 mL	自`動`入`力`先`パ`ラ`メ`タ	無`し		
最`大`滴`加 mL	20 mL				

②0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム標準液の分注

コンテ`イ`ション No.	2
メ`ソ`ド	分注
ビュ`レ`ット No.	1
ス`タ`-`ー``タ`イ`マ	5 秒
分`注`量	30 mL

③しゅ`う`酸`二`水`和`物`の`滴`定

コンテ`イ`ション No.	3	コンスタ`ン`ト No.	3	制御モ`ー`ド No.	22
メ`ソ`ド	変曲点検出	S:試料量	0.2000 g	山越`タ`イ`マ	0 秒
ビュ`レ`ット No.	1	B:ブ`ラ`ン`ク mL	0.0740 mL	滴加係数	0
ア`ン`プ No.	2	M:滴`定`液濃度	0.02 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:フ`ア`ク`タ	1.003	待`ち`時`間	5 秒
ス`タ`-`ー``タ`イ`マ	10 秒	K:係`数` 1	126.07	待`ち`感`度	5 mV
連`続`滴`加 mL	0 mL	L:係`数` 2	2.5	ビュ`レ`ット速度	2
反`応`タ`イ`マ	0 秒	結`果`単`位	%	最`小`滴`加`量	40
検`出`開`始 mL	0.1 mL	計`算`式	$(D+30-B)*K*M*L/(S*10)$		
検`出`感`度	500	小`数`点`以`下`桁`数	3		
過`滴`加 mL	1.00 mL	自`動`入`力`先`パ`ラ`メ`タ	無`し		
最`大`滴`加 mL	20 mL				

※B(ブランク)に空試験の測定値、K(係数1)にしゅ`う`酸`二`水`和`物`の`分`子`量、L(係数2)にしゅ`う`酸`二`水`和`物`と過マンガン酸カリウムの反応比を入力します。

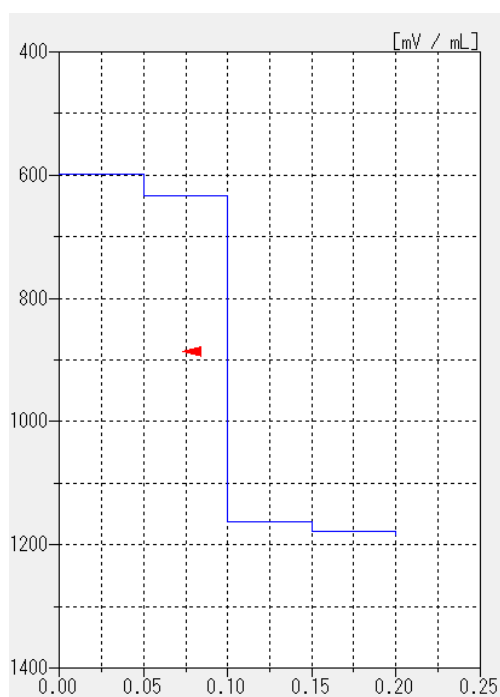
測定結果

ブランクの測定

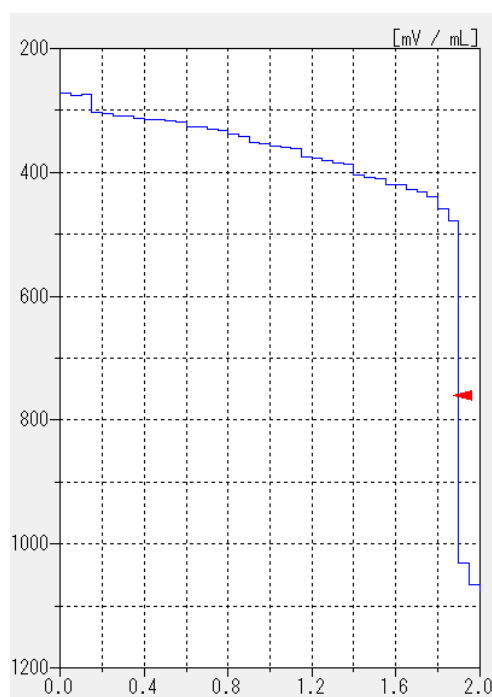
測定回数	試料量 (g)	測定値 (mL)
1	—	0.073
2	—	0.074
平均値 (ブランク)		0.074

試料の測定

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	純度 (%)
1	0.2007	1.779	99.876
2	0.2017	1.976	99.999
3	0.2012	1.876	99.933
平均値		99.94	%
標準偏差		0.0616	%
変動係数		0.0616	%



ブランクの測定



試料の測定

滴定曲線例

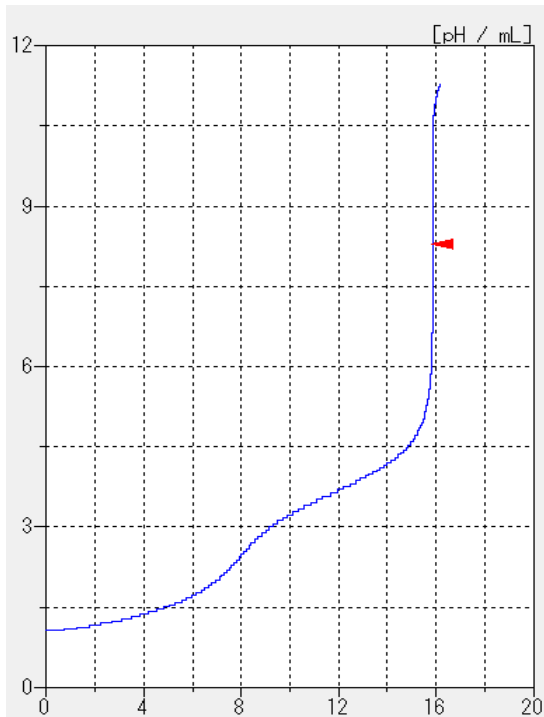
(2) 1 mol/L 水酸化ナトリウムによる中和滴定

滴定条件例

しゅう酸二水和物の滴定

コンディション No.	4	コンスタント No.	4	制御モード No.	8
メソッド	変曲点検出	S:試料量	1.0000 g	山越タイム	0 秒
ビュレット No.	1	B:ブランク mL	0.0 mL	滴加係数	5
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	1.005	待ち時間	5 秒
スタートタイム	5 秒	K:係数 1	126.07	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L:係数 2	2.0	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	0 mL	計算式	$(D-B)*K*F*M/(S*10*L)$		
検出感度	1000	小数点以下桁数	3		
過滴加 mL	0.3 mL	自動入力先パラメータ	無し		
最大滴加 mL	20 mL				

※K(係数 1)にしゅう酸二水和物の分子量、L(係数 2)にしゅう酸二水和物の価数を入力します。



測定結果

測定回数	試料量 (g)	滴定値 (mL)	純度 (%)
1	1.0067	15.874	99.893
2	1.0024	15.822	99.993
3	1.0001	15.775	99.925
	平均値	99.94	%
	標準偏差	0.0511	%
	変動係数	0.0511	%

滴定曲線例

5. 摘要

(1) 測定結果について

本測定では、過マンガン酸カリウムを用いた酸化還元滴定と、水酸化ナトリウムを用いた中和滴定のそれぞれ2つの方法でしゅう酸二水和物の純度を求めました。2つの結果に差はなく、どちらの方法でも問題なく滴定することができました。特に、中和滴定は前処理も必要なく、廃液も少ないので、容易に測定が可能です。

(2) 試料の採取について

本測定の試料採取方法は、試料を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。

(3) 滴定液の管理について

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(式3)、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。炭酸ガスを吸収した水酸化ナトリウム標準液には炭酸ナトリウムを含んでおり、酸性試料との反応(式4)で生成する炭酸水素ナトリウムの緩衝作用により変曲点は不明瞭となる可能性があります。



キーワード：しゅう酸、過マンガン酸カリウム、水酸化ナトリウム、酸化還元、中和、JIS K 8519