

ファクタ

酢酸ナトリウム標準液の  
ファクタ標定

## 1. 測定概要

過塩素酸標準液(酢酸溶媒)を用いた非水滴定(以下、過塩素酸滴定)は、日本薬局方における化合物の純度測定や、JIS K2501 石油製品及び潤滑油－中和価試験方法で採用されています。過塩素酸滴定では、水を溶媒とした場合に反応しにくい弱塩基性の成分の定量が可能となります。さらに、過塩素酸標準液による直接滴定では明瞭な変曲点が得られない場合は、逆滴定法が用いられます。

逆滴定法では、滴定液に酢酸ナトリウム標準液(酢酸溶媒)が用いられます。試料に対して過量の過塩素酸標準液を添加して反応させ、残った過塩素酸を酢酸ナトリウム標準液で滴定することにより、試料中の目的成分を間接的に定量します。よって逆滴定を行う前に、酢酸ナトリウム標準液の標定が必要となります。

酢酸ナトリウム標準液のファクタ標定には、あらかじめ標定済みの過塩素酸標準液が標準試料として用いられます。過塩素酸標準液の標定方法については、アプリケーションデータ No. B20をご覧ください。

酢酸ナトリウム標準液の調製と標定方法は、日本薬局方と JIS K2501 で異なる方法が採用されています。日本薬局方では、酢酸ナトリウムを試料として滴定容器に添加し、過塩素酸で滴定します。対して、JIS K2501 では、過塩素酸を試料として酢酸ナトリウムで滴定します。なおかつ JIS K2501 には標定に滴定溶媒の量が異なる A 法と B 法の二つの方法が記載されています。本データシートでは、日本薬局方と JIS K2501(A 法)それぞれの方法で、酢酸ナトリウム標準液のファクタを標定しました。過塩素酸 1 mol と酢酸ナトリウム 1 mol は式(1)により定量的に反応し、滴定曲線は変曲点を示します。



参考文献：日本薬局方 第18改正

日本産業規格 JIS K2501 石油製品及び潤滑油－中和価試験方法

## 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  
追加ビュレット 1 台

電極 : ガラス電極 GE-101B  
比較電極 RE-201 (内部液 : 飽和過塩素酸ナトリウム・酢酸溶液)  
\* ガラス比較複合電極 GR-511B でも適用可能です

## (2) 試薬

滴定液 : 0.1mol/L (0.1 N) 酢酸ナトリウム標準液(ビュレット No.2)  
(日本薬局方の調製法)  
酢酸ナトリウム (無水) 8.2 g を酢酸に溶解し、1 L に定容する  
(JIS K2501 の調製法)  
炭酸ナトリウム (無水) 5.3 g を酢酸に溶解し、1 L に定容する  
標準試料 : 0.1mol/L (0.1 N) 過塩素酸標準液( $f = 1.000$ , ビュレット No.1)  
滴定溶媒 : (日本薬局方) 酢酸  
(JIS K2501) 酢酸とトルエンの容量比 1 : 2 による混合溶剤

## 3. 測定手順

### (1) 日本薬局方による標定手順

- ① 酢酸 50 mL と攪拌子を 100 mL ビーカーに加えます。
- ② 電極を浸漬し、測定を開始します。
- ③ ビュレットを用いて酢酸ナトリウム標準液 10 mL(\*a)をビーカーに分注します。
- ④ 0.1 mol/L 過塩素酸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。
- ⑤ 操作③を除いた同様の操作により、空試験を行ってブランクを求めます。

\*a : 日本薬局方においては 25 mL と規定されています。

本データシートでは省試薬のため、10 mL に設定しました。

### (2) JIS K2501 による標定手順 (A 法)

- ① 滴定溶媒 120 mL(\*b)と攪拌子を 200 mL トールビーカーに加えます。
- ② 電極を浸漬し、測定を開始します。
- ③ビュレットを用いて過塩素酸標準液 10 mL(\*c)をビーカーに分注します。
- ④ 0.1 mol/L 酢酸ナト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。
- ⑤ 操作③を除いた同様の操作により、空試験を行ってブランクを求めます。

\*b : JIS K2501 の A 法においては 120 mL、B 法においては 60 mL と規定されています。

\*c : JIS K2501 の A 法においては 8 mL、B 法においては 4 mL と規定されています。

本データシートでは手順(1)と揃えるため 10 mL に設定しました。

## 4. 測定条件例および測定結果

### 滴定条件例

#### (1) 日本薬局方のブランク測定条件

|             |         |            |           |                 |
|-------------|---------|------------|-----------|-----------------|
| マスタファイル     | 1       |            |           |                 |
| コンディション No. | 1       |            |           |                 |
| メソッド        | 変曲点検出   | コンスタント No. | 1         | 制御モード No. 16 *1 |
| ビュレット No.   | 1       | S:試料量      | 0 mL      | 山越タイマ 0 秒       |
| アンプ No.     | 1       | B:ブランク mL  | 0 mL      | 滴加係数 0          |
| 表示単位        | mV      | M:滴定液濃度    | 0.1 mol/L | 滴加感度 0 mV       |
| スタートタイマ     | 5 秒     | F:ファクタ     | 0         | 待ち時間 3 秒        |
| 連続滴加 mL     | 0.0 mL  | K:係数 1     | 0         | 待ち感度 5 mV       |
| 反応タイマ       | 0 秒     | L:係数 2     | 0         | ビュレット速度 2       |
| 検出開始 mL     | 0.0 mL  |            |           | 最小滴加量 16        |
| 検出感度        | 200     | 結果単位       | mL        |                 |
| 過滴加 mL      | 0.50 mL | 計算式        | D         |                 |
| 最大滴加 mL     | 1 mL    | 小数点以下桁数    | 4         |                 |

\*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

#### (2) 日本薬局方の標定の測定条件

|             |          |            |           |              |
|-------------|----------|------------|-----------|--------------|
| マスタファイル     | 2+3      |            |           |              |
| コンディション No. | 2        |            |           |              |
| メソッド        | 分注       |            |           |              |
| ビュレット No.   | 2        |            |           |              |
| スタートタイマ     | 5 秒      |            |           |              |
| 分注量         | 10.00 mL |            |           |              |
| コンディション No. | 3        |            |           |              |
| メソッド        | 変曲点検出    | コンスタント No. | 3         | 制御モード No. 21 |
| ビュレット No.   | 1        | S:試料量      | 10 mL     | 山越タイマ 0 秒    |
| アンプ No.     | 1        | B:ブランク mL  | 0.01 mL   | 滴加係数 5       |
| 表示単位        | mV       | M:滴定液濃度    | 0.1 mol/L | 滴加感度 0 mV    |
| スタートタイマ     | 5 秒      | F:ファクタ     | 1.000 *2  | 待ち時間 3 秒     |
| 連続滴加 mL     | 0.0 mL   | K:係数 1     | 0         | 待ち感度 5 mV    |
| 反応タイマ       | 0 秒      | L:係数 2     | 0         | ビュレット速度 2    |
| 検出開始 mL     | 1.00 mL  |            |           | 最小滴加量 40     |
| 検出感度        | 200      | 結果単位       | Fact      |              |
| 過滴加 mL      | 0.50 mL  | 計算式        | (D-B)/S*F |              |
| 最大滴加 mL     | 20 mL    | 小数点以下桁数    | 4         |              |

\*2: 0.1mol/L 過塩素酸標準液のファクタ

(3) JIS K2501 のブランク測定条件

|             |         |            |           |
|-------------|---------|------------|-----------|
| マスタファイル     | 4       |            |           |
| コンディション No. | 4       |            |           |
| メソッド        | 変曲点検出   | コンスタント No. | 4         |
| ビュレット No.   | 2       | S:試料量      | 0 mL      |
| アンプ No.     | 1       | B:ブランク mL  | 0 mL      |
| 表示単位        | mV      | M:滴定液濃度    | 0.1 mol/L |
| スタートタイマ     | 5 秒     | F:ファクタ     | 0         |
| 連続滴加 mL     | 0.0 mL  | K:係数 1     | 0         |
| 反応タイマ       | 0 秒     | L:係数 2     | 0         |
| 検出開始 mL     | 0.0 mL  |            |           |
| 検出感度        | 200     | 結果単位       | mL        |
| 過滴加 mL      | 0.50 mL | 計算式        | D         |
| 最大滴加 mL     | 1 mL    | 小数点以下桁数    | 4         |
|             |         | 制御モード No.  | 16 *3     |
|             |         | 山越タイマ      | 0 秒       |
|             |         | 滴加係数       | 0         |
|             |         | 滴加感度       | 0 mV      |
|             |         | 待ち時間       | 3 秒       |
|             |         | 待ち感度       | 5 mV      |
|             |         | ビュレット速度    | 2         |
|             |         | 最小滴加量      | 16        |

\*3: 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

(4) JIS K2501 の標定の測定条件

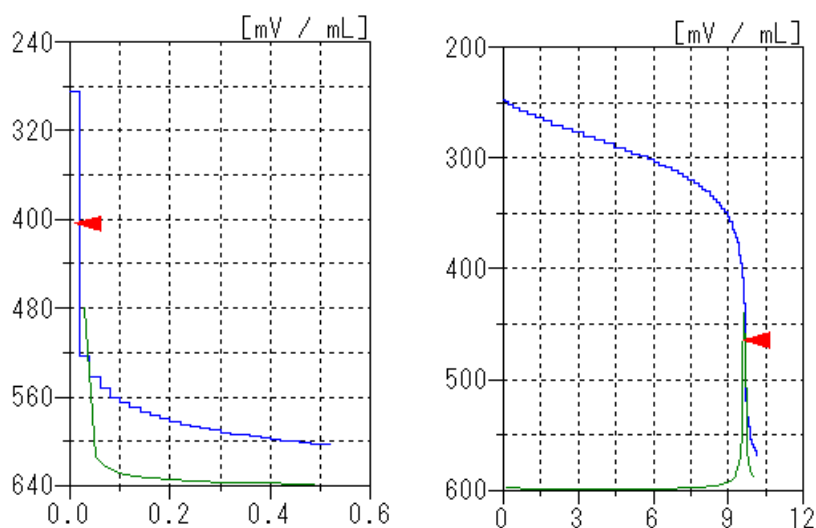
|             |          |            |           |
|-------------|----------|------------|-----------|
| マスタファイル     | 5+6      |            |           |
| コンディション No. | 5        |            |           |
| メソッド        | 分注       |            |           |
| ビュレット No.   | 1        |            |           |
| スタートタイマ     | 5 秒      |            |           |
| 分注量         | 10.00 mL |            |           |
| コンディション No. | 6        |            |           |
| メソッド        | 変曲点検出    | コンスタント No. | 6         |
| ビュレット No.   | 2        | S:試料量      | 10 mL     |
| アンプ No.     | 1        | B:ブランク mL  | 0.01 mL   |
| 表示単位        | mV       | M:滴定液濃度    | 0.1 mol/L |
| スタートタイマ     | 5 秒      | F:ファクタ     | 1.000 *4  |
| 連続滴加 mL     | 0.0 mL   | K:係数 1     | 0         |
| 反応タイマ       | 0 秒      | L:係数 2     | 0         |
| 検出開始 mL     | 1.0 mL   |            |           |
| 検出感度        | 200      | 結果単位       | Fact1     |
| 過滴加 mL      | 0.50 mL  | 計算式        | S/(D-B)*F |
| 最大滴加 mL     | 20 mL    | 小数点以下桁数    | 4         |
|             |          | 制御モード No.  | 21        |
|             |          | 山越タイマ      | 0 秒       |
|             |          | 滴加係数       | 5         |
|             |          | 滴加感度       | 0 mV      |
|             |          | 待ち時間       | 3 秒       |
|             |          | 待ち感度       | 5 mV      |
|             |          | ビュレット速度    | 2         |
|             |          | 最小滴加量      | 40        |

\*4: 0.1mol/L 過塩素酸標準液のファクタ

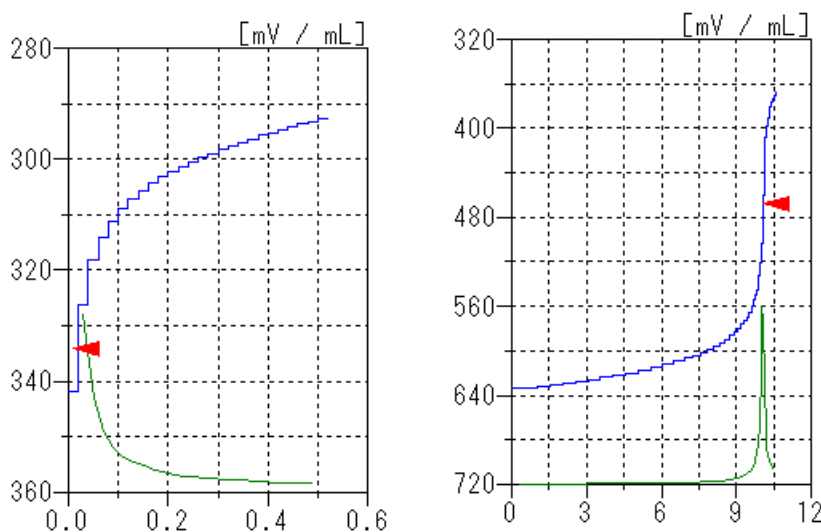
## 測定結果

### ファクタの標定

| 手順        | 試料   | 測定数 | 試料量 (mL) | 滴定値 (mL) | ファクタ   | 統計結果 |                    |
|-----------|------|-----|----------|----------|--------|------|--------------------|
| 日本薬局方     | ブランク | 1   | -        | 0.010    | -      |      |                    |
|           | 標定   | 1   | 10       | 9.628    | 0.9618 | 平均   | 0.962              |
|           |      | 2   | 10       | 9.630    | 0.9620 | 標準偏差 | 0.000 <sub>1</sub> |
|           |      | 3   | 10       | 9.629    | 0.9619 | 変動係数 | 0.01 %             |
| JIS K2501 | ブランク | 1   | -        | 0.010    | -      |      |                    |
|           | 標定   | 1   | 10       | 10.034   | 0.9976 | 平均   | 0.997              |
|           |      | 2   | 10       | 10.039   | 0.9971 | 標準偏差 | 0.000 <sub>4</sub> |
|           |      | 3   | 10       | 10.042   | 0.9968 | 変動係数 | 0.04 %             |



日本薬局方 (左)ブランク、(右)ファクタの標定



JIS K2501 (左)ブランク、(右)ファクタの標定

### 滴定曲線例

## 5. 摘要

### (1) 日本薬局方の酢酸ナトリウム標準液のファクタ計算式について

滴定液の標定では、ファクタを標定しようとする滴定液を用いて、標準試料を滴定する方法が多く見られます。日本薬局方の酢酸ナトリウム標準液の場合はこれと逆であり、標定しようとする酢酸ナトリウム標準液を試料として、標定済みの過塩素酸標準液で滴定する方法が記載されています。

そのため、測定結果であるファクタの計算式は $[(D-B)/S \cdot F]$ のように設定します。この計算式は、滴定装置に初期設定されていないため、計算式の編集機能を用いて作成する必要があります。

計算式は次の関係式(2)を元に導出されます。左辺(下付文字  $s$ )は滴定液であり標定済みの過塩素酸、右辺(下付文字  $t$ )は標定しようとする酢酸ナトリウムを示します。

$$n_s \times M_s \times F_s \times (D - B) = n_t \times M_t \times F_t \times S \quad \dots (2)$$

| 過塩素酸  |                  | 酢酸ナトリウム |              |
|-------|------------------|---------|--------------|
| $n_s$ | : 価数 (1)         | $n_t$   | : 価数 (1)     |
| $M_s$ | : モル濃度 (0.1)     | $M_t$   | : モル濃度 (0.1) |
| $F_s$ | : ファクタ (既知)      | $F_t$   | : ファクタ (未知)  |
| D-B   | : 終点における滴定値 (mL) | S       | : 試料採取量 (mL) |

### (2) 過塩素酸滴定における注意点

過塩素酸滴定は非水滴定であるため、試料に水が混入した場合、終点における変曲点が不明瞭になる傾向があります。このため、比較電極の内部液を標準の塩化カリウム水溶液から、飽和過塩素酸ナトリウム・酢酸溶液に変更します。

また、過塩素酸標準液と酢酸ナトリウム標準液は酢酸溶媒であるため、水溶液に比べて温度変化による体積変化が  $1^\circ\text{C}$  あたり  $0.11\%$  と大きい値を示します。そのため過塩素酸標準液の標定から、酢酸ナトリウム標準液の標定、さらに試料の測定まで通して、可能な限り同じ測定温度とすることが重要です。

これらについては、アプリケーションデータ No. B19, 20 にて説明されています。併せてご確認ください。

キーワード：ファクタ標定、過塩素酸滴定、逆滴定、酢酸ナトリウム、過塩素酸