

分析化学講義資料（容量分析）

林 讓 (Lin, Rang)

容量分析概要

容量分析法 (volumetric analysis) は滴定分析法 (titrimetric analysis) とも呼ばれている。この方法は、フラスコ中の試料液の成分とビュレットに入れた濃度既知の標準液 (standard solution) を反応させ、適当な方法によって終点 (end point) を検出し、消費した標準液の量から試料中の目的成分の量を知る方法である。次のような利点と欠点があるが、日本薬局方でも 450 以上の医薬品がこの方法で定量されるほど普及している。

利点：簡単な器具で行える；標準試料を要しない。

欠点：手間がかかる；感度が低い；比較的大量の試料を必要とする。

試料成分と標準液の反応により、滴定分析法は次のように分類される：

酸塩基反応： 酸塩基滴定 (acid-base titration) (中和滴定 (neutralimetry))
非水滴定 (nonaqueous titration)

キレート生成反応： キレート滴定 (chelatometric titration), 陽イオンの定量。

沈澱反応： 沈澱滴定 (precipitation titration), 陰イオンの定量。

酸化還元反応： 酸化還元滴定 (oxidation reduction titration)

滴定の操作は次のパターンである：

直接滴定：試料約 X グラムを精密に量り、溶媒に溶かし、指示薬 I を数滴加え、標準液 Y で滴定する。

逆滴定：試料約 X グラムを精密に量り、試薬 Z ミリリットルを正確に加え、指示薬 I を数滴加え、過量の Z を標準液 Y で滴定する。

キーワード

「精密」：量るべき最小単位を考慮し、0.1mg, 0.01mg, 0.001mg まで量る。

「正確」：規定された数値の質量をその桁まで量る。

「約」：記載された量の±10%の範囲。

「標準液」：濃度が正確に求められている溶液で、試料溶液に加えて、分析を行う。

「標定」と「標準試薬」：ファクター f は、標準液の表示濃度に乗じると、その正確な濃度を表わす。f を求める操作を標定といい、標準試薬を対象にした滴定によって評定する。

「対応量」： $f \times (\text{対応量}) \times (\text{滴定値 (mL)}) = \text{目的物質の量 (mg)}$ ；対応量は、標準液 1mL に対応する質量 (mg)。

中和滴定の原理，操作法および応用例を説明できる

強酸または強塩基を滴定の標準液として用い，試料中の酸または塩基の量を求める。

炭酸水素ナトリウムの定量

炭酸ナトリウムを乾燥し，その約 1.2g を精密に量り，水 25mL に溶かし，0.5mol/L 硫酸で滴定し，液の青色が黄緑色に変わったとき，注意して煮沸し，冷後，帯緑黄色を呈するまで滴定する（ブロモクレゾールグリーン試液 2 滴）。

アスピリンの定量

アスピリンの定量は，逆滴定に用いた硫酸について計算する。そのため，水酸化ナトリウムの量は計算には必要なく，操作中に溶け込んだ二酸化炭素は計算から除外される。

CO ₂	アスピリン 1.5000g
0.5mol/L 水酸化ナトリウム液 50.00mL	
0.25mol/L 硫酸 17.00mL	

CO ₂	
0.5mol/L 水酸化ナトリウム液 50.00mL	
0.25mol/L 硫酸 49.70mL	

非水滴定の原理，操作法および応用例を説明できる

滴定反応の種類は酸塩基反応である（カールフィッシャー法は除く）。弱酸，弱塩基で $K < 10^{-7} \sim 10^{-8}$ のものは，水の解離を無視できなくなるため，水溶液中では滴定できない。そこで水の代わりに非水溶媒を使うと，水に溶けにくい弱酸や弱塩基の定量が可能になる。

非水溶媒中の酸塩基反応

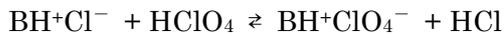
- 水よりプロトンを供与する力の強い溶媒中では，弱塩基性物質の塩基性は強くなり，水よりプロトンを受け取る力の強い溶媒中では，弱酸性物質の酸性は強くなる。
- 水より誘電率の低い非水溶媒では酸や塩基の解離は大きく低下する。そのため，強酸の酸の強さを比較できる：過塩素酸 > 臭化水素酸 > 硫酸 > 塩酸 > 硝酸。

弱酸の定量

半プロトン性溶媒 N,N-ジメチルホルムアミド中，テトラメチルアンモニウムヒドロキシド液 ((CH₃)₄NOH) またはナトリウムメトキシド液 (CH₃ONa) で試料を滴定する。

塩基性医薬品の塩酸塩の滴定

塩基性医薬品を B とすると，その塩酸塩は BH⁺Cl⁻ となる。これを過塩素酸と混ぜると，



の平衡に達する。水溶液中では、塩酸と過塩素酸の酸としての強さは同じである（水平効果）が、酢酸溶液中では、塩酸は過塩素酸に比べはるかに弱い酸であるので、この平衡は右に偏る。Bの定量は、当量点を過ぎて生じるプロトンを指示薬クリスタルバイオレットで検出する。

キレート滴定の原理，操作法および応用例を説明できる

金属イオンの定量分析法であり，エチレンジアミン四酢酸（EDTA）を標準液として用いる。陽イオンの定量法。金属イオンとEDTAは必ずモル比1：1で反応する。

滴定終点の検出

酸塩基滴定では当量点付近ではpHが急激に変化すると同様に，キレート滴定では被滴定物質である金属イオンの濃度が急激に変化する。そこで，金属イオンと結合・解離で色が変わる化合物（金属指示薬）を指示薬とする。ただし，指示薬とイオンの安定度定数より，金属イオンと滴定試薬（EDTA）の安定度定数が大きいことが条件である。

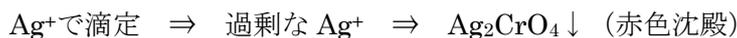
沈殿滴定の原理，操作法および応用例を説明できる

銀イオンを含む溶液を標準液として用い，銀イオンと容易に難溶性の塩を生成するイオン（ハロゲン化物イオン，シアン化物イオン，チオシアン酸イオン）を定量する。陰イオンの定量法。

滴定終点の検出

測定対象は銀などと沈殿をつくるものに限定されていて，反応終点を見極めるための方法が工夫されている。Mohr法，Fajans法とLiebig-Deniges法では滴定終点を示す色はAg⁺が関与しているが，Volhard法でAg⁺は関与していない。

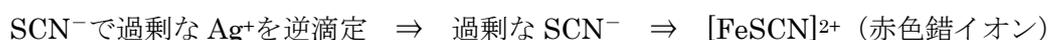
Mohr法



Fajans法



Volhard法（チオシアン酸塩滴定）



指示薬として硫酸アンモニウム鉄 (III) 試液を使う。

Liebig-Deniges 法 (HCN の定量) Ag^+ で沈殿を生じない滴定。

Ag^+ で滴定 $\Rightarrow \text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \Rightarrow$ 過剰な $\text{Ag}^+ \Rightarrow \text{AgI} \downarrow$ (黄色沈殿)

Liebig 法で生じる白色沈殿 $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$ はアンモニアにより溶解させる。

酸化還元電位の原理, 操作法および応用例を説明できる

強い酸化剤あるいは還元剤を標準液として用い, これらと定量的に酸化還元反応を行う被酸化物質や被還元物質を測定対象とする。

酸化剤で滴定: (酸化還元電位の低い) 相手を酸化し, 自分は還元される。

還元剤で滴定: (酸化還元電位の高い) 相手を還元し, 自分は酸化される。

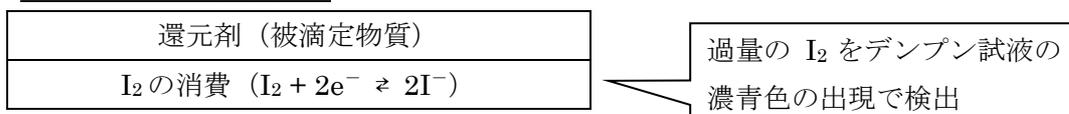
滴定終点の検出

ヨウ素滴定はどちらも, I_2 の量を測定する。

ヨウ素酸化滴定 (ヨージメトリー, iodimetry)

I_2 を酸化剤として使用する滴定方法。

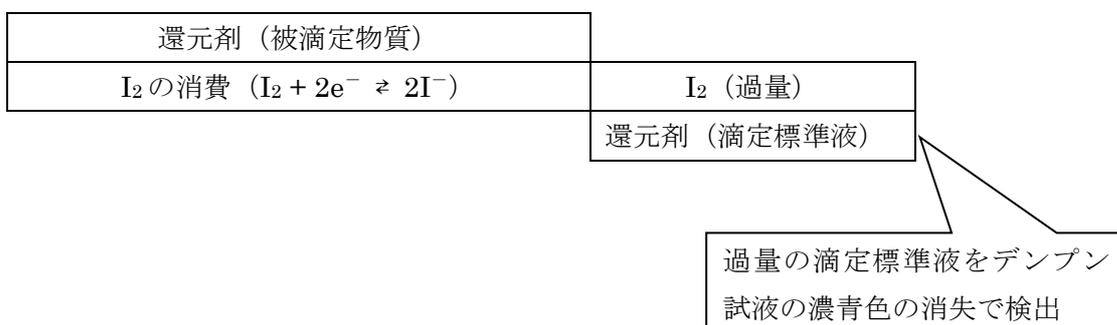
ヨウ素液による直接滴定



例: アスコルビン酸の定量

過量のヨウ素の逆滴定

一定過量のヨウ素液により試料を酸化し, 残存するヨウ素をチオ硫酸ナトリウム液で逆滴定する。 $\text{I}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$



例: ホルマリンの定量 (滴定標準液はチオ硫酸ナトリウム液)

ヨウ素還元滴定 (ヨードメトリー, iodometry)

I^- を還元剤として使用する滴定方法。

酸化剤を含む試料に一定過量のヨウ素化物イオンを加え, その酸化剤に対応する当量分

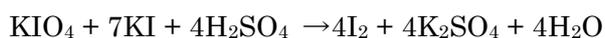
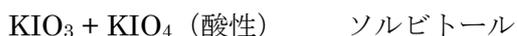
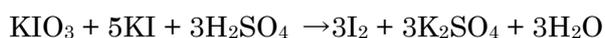
だけ I₂ が生成する。この I₂ をチオ硫酸ナトリウムで滴定すれば、初めに存在した酸化剤を定量することができる。

酸化剤 (被滴定物質)	
I ₂ の生成 (I ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻)	I ⁻ (過量)
還元剤 (滴定標準液)	

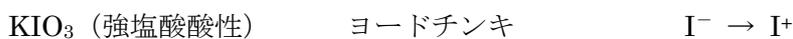
過量の滴定標準液をデンプン試液の濃青色の消失で検出

酸化剤を含む試料に

酸化剤の例：



その他：



酸化還元滴定

過マンガン酸塩滴定

酸化剤, 過剰の標準液による反応液の呈色(赤紫色)

還元剤 (analyte) : オキシドール

ヨウ素酸化滴定 iodimetric titration

酸化剤

還元剤 (analyte) : アスコルビン酸, ホルマリン

ヨウ素還元滴定 iodometric titration

還元剤

酸化剤 (analyte) : サラシ粉 (Cl₂), フェノール (Br₂)

過ヨウ素酸塩を用いる滴定

酸化剤

還元剤 (analyte) : ソルビトール

ヨウ素酸塩を用いる滴定

強塩酸酸性の条件で酸化剤

還元剤 (analyte) : ヨードチンキ