

pH 滴定法による酸の定量(pH-titration)^{1), 2), 3)}

1 はじめに

酸塩基平衡は化学ではもちろんのこと、農学、生物学、医学など化学を利用しているほかの分野でも極めて重要な問題である。分析化学で酸塩基平衡を学ぶことにより、今までの化学平衡に関する理解がより一層深められ、またいろいろな問題に応用しようとする自信を得る。塩酸や酢酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和する定量実験を行い、酸塩基滴定（pH滴定）の原理について学習する。

2 原理

2. 1 pHの定義

Sorensen は 1909 年水素イオン濃度の表示法として今日表示されている pHなる概念をはじめて導入した。⁴⁾

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \cdots (1)$$

しかしながら、実用上の pHは次のように定義されている。

$$\text{pH}(\text{X}) - \text{pH}(\text{S}) = (E_{\text{X}} - E_{\text{S}}) / 2.3026 (RT / F) \quad \cdots (2)$$

ここで pH(X)、pH(S)はそれぞれ試料溶液Xおよび標準溶液Sの示す pHであり、 E_{X} 、 E_{S} はそれぞれ次に示す水素電極と飽和カロメル電極とを組み合わせた電池における起電力である。また、 $R (=8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ は気体定数、 $T (\text{K})$ は絶対温度であり、 $F (=9.65 \times 10^4 \text{ C/mol})$ はファラデー定数である。

$$\text{Pt} : \text{H}_2, \text{溶液 X} \mid \text{飽和 KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 : \text{Hg} \quad \cdots (3)$$

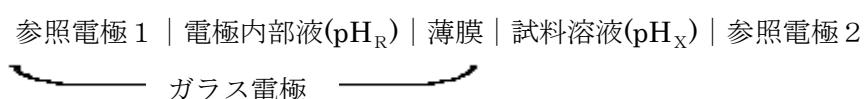
$$\text{Pt} : \text{H}_2, \text{溶液 S} \mid \text{飽和 KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 : \text{Hg} \quad \cdots (4)$$

したがって、pH 既知の標準緩衝溶液 S の起電力 E_{S} と pH 未知の溶液 X の起電力 E_{X} が測定できれば (2) 式から試料溶液 X の pH が求まることになる。

最近では米国はじめ多くの国で pH を (2) 式のような物理化学的な値として定義せず、単に定義で定められる量であるとしており、わが国でも J I S は 1958 年以来、pH の表現法を採用した。なお J I S では pH をピーエッチと読むことも定めた。⁵⁾

2. 2 ガラス電極による pH 測定

ガラス電極による pH 測定の原理は、特殊なガラス薄膜の両側に水素イオン濃度(活量)に比例して生じる電位(膜電位)を、適当な参照電極 2 と組み合わせた次のような電池の起電力から測定しようとするものである。



この電池の温度 T(K)での起電力 V は、発生する膜電位にネルンストの式が成立する範囲で次によって示される。

$$V = b + 1.983 \times 10^{-4}T (\text{pH}_X - \text{pH}_R) \quad \dots (5)$$

ここで定数 b は参照電極とガラス膜の性質によって決まる。まったく同じ参照電極と溶液を用いたとしても膜の両面がまったく同じではないために pH とは無関係な電位を生じる。この電位は不斉電位といい、ガラス電極一本一本あるいは同じ電極でも日によって異なるので計算によって求めることは困難である。したがって、ガラス電極を使用して pH を測定する際は、測定のたびごとに、あらかじめ pH 既知の標準溶液を用いて補正する必要がある。

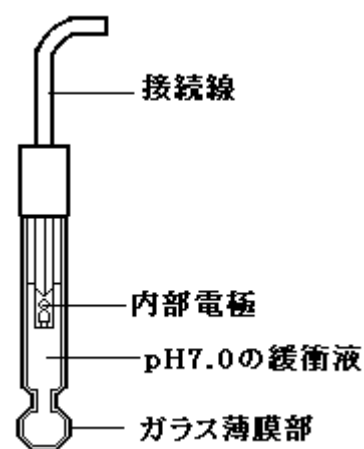


図1 ガラス電極

〈参考〉

ガラス電極は、広い濃度範囲で他のイオンの影響を受けずに水素イオンだけに非常に再現性よく応答する、優秀な高選択性膜電極の一つであるが、pH が 1 以下の強酸性や 11 以上の強アルカリ性では誤差を生じることがある。このような場合は補正をしたり、特別に開発された強アルカリ溶液用電極を使用する。

また、最近市販されているガラス電極は指示電極であるガラス電極と参照電極とが 1 本化され、参照電極も水銀を使用したカロメル電極の代わりに銀電極が多く使用されているので、各人実物を見てその仕組みを学習されたい。

最近ではガラス電極のほかに、水素イオン以外の特定のイオンと選択的に応答するいろいろなイオン電極が開発市販されているが、これらはいずれも原理的にはガラス電極による水素イオンの場合と同じであり、各人参考文献などで学習されたい。

2. 3 pH 標準溶液

0.001 単位まで読める pH メーターの発達と、対照 HCl 溶液の活動度補正の習慣を取り入れることによって、pH 単位で小数第 3 位まで値を示した標準緩衝液の表示ができるようになった。⁶⁾ これらの標準の室温での値を表 1 に示す。

表 1 pH の標準溶液⁷⁾

温度℃	標準溶液				
	シュウ酸塩	フタル酸塩	中性リン酸塩	ホウ酸塩	水酸化カルシウム
20	1.675	4.002	6.881	9.225	12.627
25	1.679	4.008	6.865	9.180	12.454
30	1.683	4.015	6.853	9.139	12.289

なお 0.1N HCl は 0～40℃で pH=1.10 である。

標準溶液の調製法

シュウ酸塩標準液：JIS K 8474 規定の四シュウ酸カリウム $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (=254.20)12.71g を純水に溶解し 1 L とする。これは 0.05M 溶液である。

フタル酸塩標準液：JIS K 8809 規定のフタル酸水素カリウム $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$ (=204.22)10.21g を純水に溶解し 1 L とする。これは 0.05M 溶液である。

中性リン酸塩標準液：JIS K 9007 規定のリン酸一カリウム KH_2PO_4 (=136.09)3.40g と JIS K 9020 規定のリン酸二ナトリウム NaHPO_4 (=118.97)3.55g を純水に溶解し 1 L とする。これは 0.025M 溶液である。

ホウ酸塩標準液：JIS K 8866 規定のホウ砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (=381.38)3.81g を純水に溶解し 1 L とする。これは 0.01M 溶液である。

水酸化カルシウム標準液：25℃で 1 級水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (=74.10)を純水に飽和させる。下記の数値(表 2)は各温度において 100 g の飽和溶液中に溶存する各物質の量をグラム (g) で表したものである。

表 2 水酸化カルシウムの水に対する溶解度⁸⁾

物質	化学式	0℃	25℃	40℃	60℃	70℃	99℃
水酸化カルシウム	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.143	0.129	0.107	0.0917	0.0800	0.0523

2. 4 pH 滴定

定量分析の一種で、酸と塩基との中和反応を利用する滴定。塩基標準液（例えば水酸化ナトリウム）で酸を滴定する場合を酸滴定、酸標準液（塩酸、硫酸など）で塩基を滴定する場合をアルカリ滴定という。反応の終点を適当な手段で決め、このときまでに消費された標準液の容積から試料液中の酸あるいは塩基の量を算出する。滴定に使われる反応は、反応に関係する両物質の間に一定の関係があり、かつ定量的に反応することが必要である。両者の当量数が等しくなった点を当量点とよび、実験で観察される反応の終了点を終点といい、両者ができるだけ一致するような条件を選んで滴定することがこの方法の重要な点である。とくに色変化を肉眼で観察し終点を決定する（指示薬を使って終点を決める）場合には、その指示薬の選定が重要である。

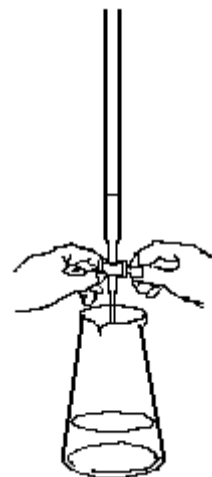


図2 滴定時の操作

3 実験：市販濃塩酸、氷酢酸、濃リン酸の定量

酸を塩基で滴定してゆくと水素イオンがしだいに中和され、当量点で急激な pH の変化が起こるので、加えた塩基の量と pH の変化を pH メーターで追跡することによって得られる pH 滴定曲線上の当量点から酸の濃度が求められる。

3. 1 試薬の調製と標定

- (イ) 市販特級シュウ酸の結晶を精秤して 0.1N 標準溶液 100ml 調製せよ。
- (ロ) 水酸化ナトリウムの固体を純水に溶かして 0.1N 水酸化ナトリウム 250ml をつくり、その一部をフェノールフタレインの指示薬とし (イ) で調製した 0.1N シュウ酸標準溶液で通常の中和滴定の操作により滴定、標定せよ。
- (ハ) 市販の 1 級もしくは特級の濃塩酸、氷酢酸、濃リン酸のそれぞれについて濃度(%）、比重を考慮しながら、0.1N 付近の濃度になるようピペットと 250ml メスフラスコを利用して純水で希釈せよ。
- (ニ) 0.1~0.5 g の乾燥した純水な CaCO_3 を秤取し、HCl を少し過剰に加えて Ca を全て CaCl_2 に変化させよ。加え終わった後にウォーターバス上で加熱し、 CO_2 の発生が全くなくなるまでにせよ。溶液を冷却せよ。

3. 2 pH 滴定

(イ) まず pH メータの取り扱い説明書をよく読んでから、操作練習を兼ねて、pH4 および pH 7 の標準緩衝溶液でガラス電極の補正を行ない pH メータの操作に慣れよ。

(ロ) ホールピペットを使って 200ml ビーカーに 3. 1 (ハ) の溶液 20ml をとり、これにメスシリンダーで純水 100ml~150ml を加えてマグネチックスターラでかき混ぜながら、ビュレットから 3. 1 (ロ) の水酸化ナトリウム溶液を滴下し、pH の変化を記録して塩酸、氷酢酸、リン酸についてそれぞれ図 3 ~ 5 に示すような pH 曲線を描け。

(ハ) 3.1(二)で調製した溶液に含まれる過剰な HCl を 3.2(ロ)と同様に水酸化ナトリウム溶液で滴定せよ。その際 pH の変化を確認せよ。滴定後、Ca の量を算出せよ。指示薬は、メチルオレンジとする。

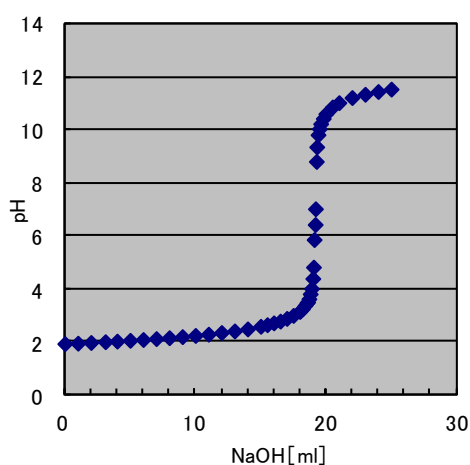


図 3 塩酸の滴定曲線(例)

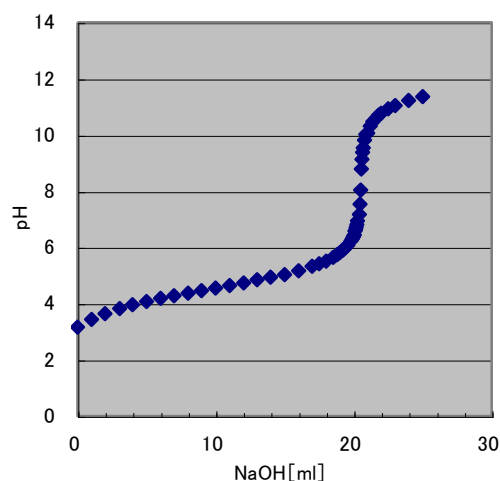


図 4 酢酸の滴定曲線(例)

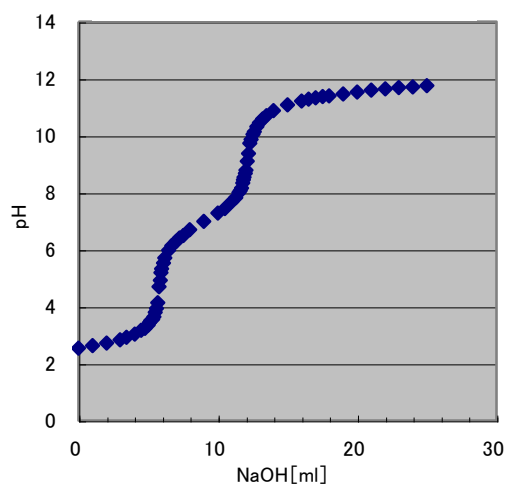


図 5 リン酸の滴定曲線(例)

4 考察

課題1 作図により pH 曲線から当量点を求め、もとの濃塩酸、氷酢酸、濃リン酸の濃度を計算し、文献、ラベルなどに表示されている濃度と比較考察せよ。

課題2 酢酸のような弱酸における酸解離定数 pK_a の近似値は 1/2 当量点における pH の読みから求まる。各人得られた pH 滴定曲線を利用して酢酸、リン酸の酸解離定数の近似値を求め、その原理を考えながら文献値と比較考察せよ。

5 参考文献

- 1) 日本化学会編 1977 『分析化学』 丸善
- 2) 高木誠司著 1961 『機器分析実験法』 共立出版
- 3) グンサー著 1973 『定量分析化学』 廣川書店
- 4) S.P.L. Sorensen Biochem.Z.,21,131(1909)
- 5) 計量単位令 <http://law.e-gov.go.jp/htmldata/H04/H04SE357.html> (2009/12/10 アクセス)
- 6) R.G.Bates,J.Res.Nat.Bur.Std.66A,179(1962)
- 7) 日本化学会編 1993 『化学便覧』 丸善
- 8) 国立天文台編 2005 『理科年表』 丸善
- 9) 石橋雅義著 1952 『実験分析化学』 共立出版