

2019 年版

高校生ものづくりコンテスト化学分析部門
ブロック大会標準テキスト
(キレート滴定編)

2019.7 高校生ものづくりコンテスト化学分析部門研究委員会

日本工業化学教育研究会

高校生ものづくりコンテスト化学分析部門研究委員会

本テキストを制作するにあたり

日本工業化学教育研究会 会長
愛知県立愛知工業高等学校長 蜂須賀 豊

日本工業化学教育研究会の皆様におかれましては、日頃より本会の充実・発展のためにご尽力いただき、心より感謝申し上げます。

さて、平成 24 年度日本工業化学教育研究会第 2 回全国理事会におきまして、高校生ものづくりコンテスト全国大会が話題となり、多くの課題や問題点が指摘されました。そこで、技術・技能・審査等一定の基準のもとで競技が行われるよう標準化をはかることを目的に、各ブロックから選出された代表委員で構成された「ものづくりコンテスト化学分析部門研究委員会」の発足が決定されました。

第 1 回委員会は、平成 25 年 7 月、日本工業化学教育研究会宮城大会にあわせて開催されました。審査の内容とその基準、審査結果の配点等が不明確であること、審査や運営に透明性をもたせ、誰もが納得できる大会にすること等、多くの意見が出されました。

平成 25 年度第 2 回全国理事会で、全国大会がどのブロックで開催されても一定の基準のもとで運営・審査ができるよう、研究委員会の委員の中から 4 名を選出して研究小委員会を結成し、統一化のためのテキストを制作することが決まりました。

研究小委員会は平成 26 年度中に 5 回開催され、テキスト案を作成しました。テキストは教員が生徒を指導するための資料となり、生徒が基本となる操作法や器具の取り扱い方法を身に付け、技量が高められることを目指しており、研究委員会で十分に審議・検討してつくりあげました。標準化を図るという当初の目的は、テキストを制作することによって一応の目処が立ったと思います。しかし、まだスタート地点に立ったに過ぎません。今後も随時改定作業を行い、内容の充実に努めていく必要があります。

最後に、今回制作しましたテキストに基づいて各ブロック大会が実施され、高校生ものづくりコンテスト全国大会が化学分析の技術・技能を高め、より一層素晴らしい大会になることを願うとともに、今後とも各地区、各学校が高い意識を持って指導や内容の充実に努めていただき、工業化学教育の進展に繋がるようお願いいたします。

目 次

第1節 実験を行うに際し安全や精度に対する操作で気を付けるべき内容

- 1 作業態度について
- 2 技術度について
- 3 完成度・結果について

第2節 ガラス体積計の使用方法

- 1 ビュレット
- 2 ホールピペット
- 3 メスフラスコ

第3節 試料溶液中の硬度の測定操作方法

- 1 0.01mol/L-EDTA 標準溶液の調製
- 2 試料溶液の予備試験
- 3 希釈操作
- 4 全硬度の滴定
- 5 カルシウム硬度の滴定

第4節 大会準備器具及び試薬等

第5節 補足説明

- 1 試薬
- 2 準備
- 3 器具
- 4 ガラス器具の検定方法
- 5 ガラス器具の校正方法
- 6 予備試験

参考資料

- 1 キレート滴定法の原理
- 2 指示薬の性質
- 3 器具の構造と規定
- 4 実験時に注意すべき内容

第 1 節 実験を行うに際し安全や精度に対する操作で配慮すべき内容

実験を行うに際し、けがや事故を防ぐために常に安全な作業を心がける必要がある。また、ビュレットやホールピペット、メスフラスコ等の器具は、特に正確に取り扱い、分析精度のある操作ができるように実験を行う必要もある。

これらのことより、以下に操作上最低限の配慮すべき項目について示した。

1 作業態度について

(1) 安全

- (ア) 服装・作業姿勢が適切である。
- (イ) 安全を配慮した実験ができている。

(2) 実験環境

- (ア) 廃液等の処理が適切にされている。
- (イ) 実験台が清潔に保たれている。
- (ウ) 器具・薬品類の配慮が適切である。

(3) 実験マナー

- (ア) 迷惑行為・危険行為がない。
- (イ) 破損器具・こぼした薬品等の後始末が適切である。
- (ウ) 使用後の後始末が適切である。

2 技術度について

(1) 計画性

- (ア) 実験手順が正しい。
- (イ) 状況を判断し、適切な行動がとれている。

(2) 器具・機器類

- (ア) 器具・機器類の選択が正しい。
- (イ) 器具・機器類の配置が適切である。
- (ウ) 器具・機器類の取扱いが適切である。

(3) 計量・秤量

- (ア) 計量・秤量の方法が適切である。
- (イ) 目盛を読み取る姿勢が正しい。

(4) 試薬・薬品類

- (ア) 試薬・薬品類の選択が正しい。
- (イ) 試薬・薬品類の配置が適切である。
- (ウ) 試薬・薬品類の取扱いが適切である。

(5) 滴定・終点操作

- (ア) 手際よく滴定操作ができています。
- (イ) 終点の判断が適切である。

3 完成度・結果について

1 報告書

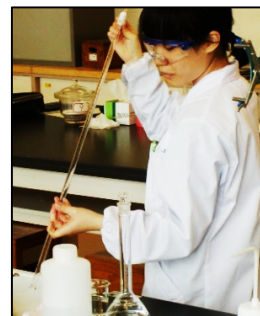
- (1) 反応式・計算式など必要なものが記入されている。
- (2) 反応式に基づいた計算が正しくされている。
- (3) 誤差を考慮している。
- (4) 測定値が正しい。

第2節 ガラス体積計の使用法

ガラス体積計のうち、使用方法に精度を要する以下の3種類について、下記の操作法を基準とする。

1 ビュレット

- (1) 乾いてないときは、使用する液の少量を入れ、傾けながら回転して管壁を洗浄した後、コックを開いて液を排出し、この操作を3回くらい行った後コックを閉じる。



- (2) ビュレットを目線より低い位置でわずかに傾けてゼロ目盛りの約10mm上まで静かに入れる。このとき、目盛り部分を手で持たないようにし、気泡が管壁に付かないように注意する。

(ロートを用いて液を満たしてもよいが、使用時には取り去っておく。)

- (3) ビュレットを垂直に保持し、コックを少し開いて液を少量ずつ排出させて液面を正しくゼロ目盛りに合わせる。

※JIS K 0050 附属書 C(e) より、容量分析の一般的操作では約30秒後の値を読み取り結果とする。(手で持って垂直な状態で合わせてもよい。また、安全が確保できるなら、状況により踏み台を使用して目盛りを読んでもよい。)

コックより下のノズル部分に気泡が残っていないことを確かめ、もし残っているときはコックを全開にし、液を強く出して気泡を取り除き、再びゼロ目盛りに液面を合わせる。



- (4) 指示薬を添加し、右手でコニカルビーカーを持ち、左手でビュレットのコックを緩まないよう少し押し気味にして静かに回し、標準溶液を滴下する。添加の都度、コニカルビーカーの底面が円を描くように回して溶液を振り混ぜ、指示薬の変色点になるまでこの操作を繰り返す。

標準溶液は、初めはコックを半ば開いて2～3mLずつ加え、終点が近づいたならば2、3滴、最後には1、半滴ずつ加える。1滴以下を加えるときは、ビュレットのコックをわずかに開いて溶液が滴下しない程度に少し出し、内壁に付けてコニカルビーカーを傾けて液中に入れるか、ガラス棒の先端で受けて試料液中に浸す。(キレート滴定については洗びんの水で洗い流す方法もあるが、中和の場合は、pHの変化を伴うため洗い流す操作をしないこと。)



- (5) 終点に達したならば、一定時間経ってから、最小目盛りの 1/10 (小数第 2 位) mL までを目分量で読み、滴定結果を記録する。

※JIS K 0050 附属書 C(d) 終点はビュレットの内壁に付着した滴定液が流下し終わるのに通常 30~60 秒かかるので、目盛りの読みが最小目盛りの 1/10 まで安定するのを待ってから読み取る。

JIS K 0050 附属書 C(e) 終点に達したとき、約 30 秒後ビュレットの目盛りを 1 mL 単位で小数点以下 2 桁まで読み取り、滴定後の使用量を求める。

- (6) 特に指定されていないときは、操作は 3 回繰り返し、平均を求める。

2 ホールピペット

- (1) ピペットに最初から全量を採取するのではなく、使用する液の少量を入れピペットの共洗いをを行う。

- (2) 採取する液の少量をピペットに採り、これを水平にし、軸方向に回転するなどしてピペットの内面全体に行き渡るようにして、いったん捨てる。同じ動作を 3 回程度繰り返すことにより、内面が採取液に入れ替わる。なお、容量が小さいピペットでは全量を採取し、共洗いを行っても良い。

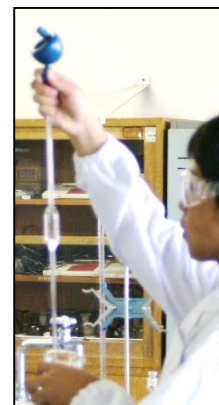


- (3) ピペットの上端近くを親指と中指、薬指で支え、下端を液中 20~30mm 程浸し、安全ピペッターを用いて液を吸い上げる。

- (4) 液を標線の上約 20mm のところまで吸い上げ、ピペットを液面から持ち上げ、垂直に保持してビーカー内壁に軽く触れ、人差し指を少し緩めて液をごくわずかずつ排出させ、液面を標線に正しく合わせた後、人差し指の力を入れて液の排出を完全に止める。

人差し指でふさいだ際に上端や指が濡れてはいけません。

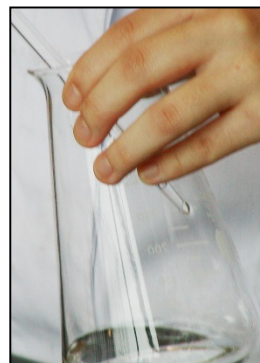
安全ピペッターで液の排出をする場合は、排出が正しく行われるように操作する。



- (5) コニカルビーカーにピペットを静かに移動し、その内壁に軽く触れながら人差し指を離して液を排出する。

- (6) 排出が終わったら、そのまま約一定時間保った後、上端を人差し指でふさぎ球部を手で握りしめて暖め、内部の空気の膨張で液を完全に排出させる。

※JISでは、約 15 秒と記載してある。



3 メスフラスコ

(1) 完全に溶解した EDTA 溶液をこぼさないようにメスフラスコへ移し、純水で EDTA 溶液の入っていた容器を数回洗い、その溶液も全てメスフラスコへ入れる。

(2) 標線の下 10mm くらいまで時々振り混ぜながら水を満たし、最後は標線に正しく合うまで少しずつ純水を滴下する。

試料が泡立ちやすいものについては、泡立ってメニスカスを確認するのに影響のないよう配慮する。



(3) 水平な机上に置いた状態又は、手で持ってメスフラスコが垂直な状態で、メニスカスが垂直になっていて、わん曲を水平の位置で見えて確認する。

第3節 試料溶液中の硬度の測定操作方法

1 0.01mol/L-EDTA 標準溶液の調製

- (1) 秤量びんを精秤する。
- (2) EDTA \cdot 2Na \cdot 2H₂O を約 1.0[g]を上皿天秤で採取し、その後精秤する。
- (3) はかりとった EDTA \cdot 2Na \cdot 2H₂O をビーカーに移し、秤量びんに付いた EDTA を純水で完全に洗い落としした後、適量の純水を加え溶解する。
- (4) メスフラスコ 250mL に(3)の溶液を全て移し、標線まで純水を加えてキャップをし、溶液が均一になるまで反転する。
- (5) 調製した 0.01mol/L-EDTA 標準溶液を試薬びんに移し、ラベルを書く。
(調製溶液の名称、濃度、ファクター、調製日及び調製者氏名等)

2 試料溶液の予備試験

- (1) ビュレットを 0.01mol/L-EDTA 標準溶液で共洗いした後、目盛りを 0.00mL に合わせる。
- (2) 試料溶液 5 mL を駒込ピペットでコニカルビーカーに採取する。
- (3) 純水を加え、全量を 50mL にする。
- (4) 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を 1 mL と EBT 指示薬を適量加え、攪拌した後、0.01mol/L-EDTA 標準溶液で滴定をする。
- (5) 試料溶液の色が青になったところを終点とする。
- (6) 全硬度を計算により求め、定量範囲に入るよう希釈倍率を決定する。
- (7) 希釈する必要のない場合は(3)の操作を省いてもよい。

3 希釈操作

- (1) ホールピペットを用いて試料溶液をメスフラスコ 250mL に採取し、純水を標線まで加えてキャップをし、溶液が均一になるまで反転する。

4 全硬度の滴定

- (1) 試料溶液の適量をホールピペットでコニカルビーカーに採取する。
- (2) 純水を加え、全量を 50mL にする。
- (3) 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を 1 mL と EBT 指示薬を適量加え、振り混ぜた後、0.01mol/L-EDTA 標準溶液で滴定をする。
- (4) 試料溶液の色が青になったところを終点とする。

5 カルシウム硬度の滴定

- (1) 試料溶液の適量ホールピペットでコニカルビーカーに採取する。
- (2) 純水を加え、全量を 50mL にする。
- (3) 8 mol/L-KOH 溶液 4 mL を加え振り混ぜた後、5 分間静置する。
- (4) HSN 指示薬を適量加え、よく攪拌した後、0.01mol/L-EDTA 標準溶液で滴定をする。
- (5) 試料溶液の色が青になったところを終点とする。

第4節 標準的な準備器具及び試薬等

1 実験室内2カ所に準備の場合

品名	規格	数	備考
電子上皿天秤	0.01g	2	
電子化学天秤	0.1mg	2	
廃液用タンク		1	
純水用タンク	10L	2	
薬さじ	中	6	
ミクロスパーテル	小	2	HSNN粉末を使用する場合
薬包紙		2箱	
ろ紙	No2 φ110mm	2箱	
シャーレ		2	EDTA採取用
ゴミ箱	大	1	
ゴミ箱	小	2	
EDTA・2Na・2H ₂ O粉末	500g	1	
塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液	100mL	2	
水酸化カリウム溶液	100mL	2	
EBT溶液	指示薬びん	2	
HSNN指示薬	指示薬びん	2	
駒込ピペット	2mL	2	緩衝溶液用
駒込ピペット	5mL	2	KOH溶液用

2 各競技者に準備

品名	規格	数	備考
ビュレット	50mL	1	JIS R 3505参照
ホールピペット TD	25mL	1	希釈及び試料採取用 JIS R 3505参照
ホールピペット TD	50mL	1	希釈用 JIS R 3505参照
メスフラスコ	250mL	1	EDTA調製及び希釈用 JIS R 3505参照
コニカルビーカー	300mL	4	
ビーカー	100mL	2	
ビーカー	200mL	1	
ビーカー	300mL	1	
ポリエチレンビーカー	1000mL	1	廃液用
ポリエチレン製試料びん (広口)	250mL	2	試料及びEDTA標準溶液用
ビュレット台		1	
駒込ピペット	5mL	1	予備試験用等
秤量びん	φ30×30(H) 以上	1	EDTA採取用 洗浄し乾燥したもののデシケータ内
デシケータ(乾燥ガラス器)	150mm	1	秤量びんの入るもの
時計皿又はろ紙	φ60mm	1	デシケータ内

ガラス棒		1	
ロート	φ 60mm	1	
ロート	φ 45mm	1	
洗びん (広口)	500mL	1	できれば先端が取り外しできるもの
ピペット台		1	
実験用ワイパー		1	
ビーカー用ブラシ		1	器具洗浄用
スポンジ		1	器具洗浄用
雑巾		1	
洗剤	液体 (中性)	1	
純水用タンク	ポリ 1L	1	必要に応じて準備
ラベル	中 (赤・青)	各1	
ゴミ箱	小	1	必要に応じて準備
メモ用紙		1	適量
安全ピペッター	ゴム製	1	シリコン製でも可

※ 日本産業規格 (JIS) R3505 (ガラス製体積計) のクラス A 等の高精度の体積計使用が望ましい。JIS 準拠、JIS クラス A 以上の精度を有する海外規格のものは、海外規格に応じた使用法をしなければ期待した精度を得ることができないので注意が必要である。ホールピペットを例にとれば、海外の規格では液滴を最後まで出しきると精度の得られないものがある。JIS R 3503 (化学分析用ガラス器具) の認定を受けていない工場でも JIS R 3505 (ガラス製体積計) の認定を受けていれば必要な精度は保たれていることになる。

第5節 補足説明

JIS に示された方法を標準としているが、なぜこの試薬を加えるのか、その時の状況であればどれくらいの量が最適なのかを考え、実験操作の持つ意味を理解して分析すること。

1 試薬

試薬は各社とも仕様が異なるため、使用にあたってはあらかじめ資料を確認すること。

(1) エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物 (EDTA・2Na・2H₂O)

EDTA の 2 ナトリウム塩で、水に溶け、エタノール及びジエチルエーテルにはほとんど溶けない。キレート滴定をはじめ分析試薬としてもっとも広く用いられている。

品質は、JIS K 8107 で規定された特級とほぼ同じ項目で試験しており、その純度は 99.5%以上である。

市販の EDTA (例としてドータイト 2 N a の場合) を脱塩純水に溶解して EDTA 滴定液をつくる場合、EDTA を 80℃ で 5 時間以上加熱乾燥すると Na₂H₂Y・2H₂O (M. W. 372. 24) の組成となる (105℃ で長時間加熱すると結晶水を失う) ので、これを正確に秤量して溶解するとそのまま標準溶液にすることができる。

(2) 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を 1 mL 加える

カルシウムイオン、マグネシウムイオン以外の金属イオンを沈殿させる (pH=10)

EDTA による滴定は、pH が低すぎるとカルシウム、マグネシウムいずれも当量的に反応しない。また、pH が高すぎるとマグネシウムは水酸化物となり EDTA と反応しなくなる。

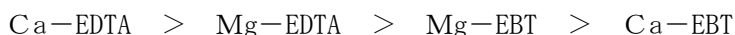
駒込ピペットで薬品を扱う際は、目の位置よりも低い位置で行う。

緩衝溶液を 1 mL 加える操作よりも、pH が 10 であることが重要であることに注意する。

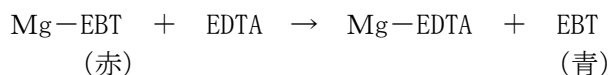
(3) EBT 指示薬

EBT 指示薬の変色は遅いので、変色点近くではよくかき混ぜながら徐々に滴定する。EBT は、Mg²⁺ に対しては鋭敏な変色を呈する反面、Ca²⁺ に対しては変色が鈍い。

滴定反応でのマグネシウム、カルシウムと、EDTA、EBT との条件生成定数は、次のようになる。



したがって、試料の滴定では、まず遊離のカルシウム、次いで遊離のマグネシウムが EDTA と反応した後、終点での変色は次のようになる。



もし、試料中にマグネシウムが存在しなければ、終点での色は Ca-EBT から EBT を遊離する反応となる。この変色は、上の反応による変色ほど明瞭でない。通常の水試料では、カルシウムだけを含んで、マグネシウムを含まないものはないから、明瞭な終点を得られる。

(4) 8 mol/L-KOH 溶液を 4 mL 加える (pH12~13 となるようにする)

駒込ピペットで薬品を扱う際は、目の位置よりも低い位置で行う。

NaOH よりも KOH のほうが鋭敏な終点を示すことに注意(株同仁化学研究所 HP より)
pH が 12 以下になると Mg^{2+} の一部が滴定に影響することに注意する。

(5) HSNN 指示薬

添加後に放置すると酸化され、終点の色が不明瞭となるので、滴定の直前に添加する。

HSNN の粉末の適量を加えてもよいが、溶けるのに時間を要するので注意が必要。

また、JIS K 8776 に規定する HSNN の粉末 0.2[g] と JIS K 8962 に規定する硫酸カリウム 10[g] を、よくすりつぶし混合したものを使用してもよい。

JIS K 8776 に規定する HSNN の粉末 0.2[g] と JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 100[g] を、よくすりつぶし混合したものを使用してもよい。

2 準備

使用器具の洗浄および廃液の処理は、大会ごとに出される会場の指示に従う。

3 器具

(1) ホールピペットの取り扱い

国産のホールピペットは全て排出するように作られているが、海外製では排出しなくてもよいものがあり、注意が必要である。

また、操作は安全ピペッターを付けたままの操作でもよい。

溶液を吸入後、安全ピペッターを外してメニスカスを合わせる際に手で操作する場合、手が濡れていると吸盤のようにはり付き正確な操作ができない。

(2) ビュレットの滴定前のはじめの目盛り

ビュレットは残着量を待たなくしてある。したがって校正する場合にも 0 mL から 5 mL、0 mL から 10 mL、…のようにする必要がある。目盛りの途中からの使用は、排出量が異なっているため 0 mL から行うことを原則とする。

(3) 滴定時のコニカルビーカーの攪拌

中和滴定の場合は、空気中の二酸化炭素を吸着しないように、特に波立たせないように攪拌する必要がある。

(4) 終点後の滴下量の読み

指示薬の色が完全に変色した後、ビュレットの目盛りを反応時間も考慮して読む。

(5) 滴定回数

J I S では、データー間に 0.5% 以上の差があればやり直した方がよいとあるが、ビュレットの目盛りの約半滴の 0.03 mL であることから、0.03 mL 以内の誤差の平均値を用いることが望ましい。

(6) ビュレットへの溶液の採取

試薬びんから直接ビュレットに溶液を入れる際は、ロートを使用する。ビュレットに試薬を入れる際は目線よりも低い位置で行う。

(7) メスフラスコには、受用 (In、Tc) と出用 (Ex、TD) があるが、通常は受用を用いる。

4 ガラス器具の校正方法

1992 年に旧計量法が改正に伴いガラス計量器の「検定」は廃止されたが、当時の検定方法を用いて計量値を校正する方法を紹介する。現在では正しい容量を再測定するトレーサビリティサービスを行っているメーカーもある。

(1) ビュレットの校正

- ① 十分に洗浄したビュレットに室温とほぼ同じ温度の水を入れ、正しく 0 mL の目盛りに液面を合わせておく。
- ② 共栓付三角フラスコ (100mL~200mL が望ましい。) の質量を 1 mg の桁まで正しくはかった後、このフラスコ中に実際に滴定を行うときと同じくらいの速さで水を 5 mL の目盛りまで排出させて、2 分後にそのときの目盛りを正しく読み取る。(5.00mL でなくてもよい。) 共栓をしてその質量をはかる。
- ③ この操作を、0→10mL、0→15mL、・・・、0→50mL のように続ける。
- ④ 別に水温、室温、気圧を測定し、次の式によって校正値を求める。

$$D = \frac{W}{10000000 - (P + P')} - C$$

1000

D : C [mL] に対する補正值 [mL]

W : 0→ C mL の水の質量 (mg)

P : 標準状態 (室温 20°C、101.325kPa) における質量の補正值 mg

P' : 室温と気圧が 20°C、101.325kPa から外れていることによる質量の補正值 (室温 ± 1°C につき、±4.0mg、気圧 ± 0.133kPa につき ± 1.3mg)

C : ビュレットの読み [mL]

以上の校正値を縦軸に、ビュレットの目盛りを横軸にとってプロットした点を直線で結び校正曲線を作る。

なお、表は室温 20°C、気圧 101.325kPa のとき、それぞれの水温の水 1000mL を 1 L の体積計を用いて採取し、その空気中の秤量値 (W) を次式を用いて算出し、水温と $1000000 - W$ [mg] ($=P$) との関係を示したものである。

$$W = \frac{V(1 + a(t - 20)d_1)}{1 + \rho - \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d'}\right)}$$

ここに W : t °C の水 1 000 mL の質量 [g]

V : 20°C のときの 1 L の体積計の体積 (1000mL)

a : ガラスの体膨張係数 (0.000 010 K⁻¹)

d_1 : t °C の水の密度 [g/cm³]

ρ : 標準状態における相対湿度 50% の湿潤空気の密度 (0.001 199 g/cm³)

d' : 分銅の密度 [8.0 g/cm³]

< 標準状態における補正值 (P) >

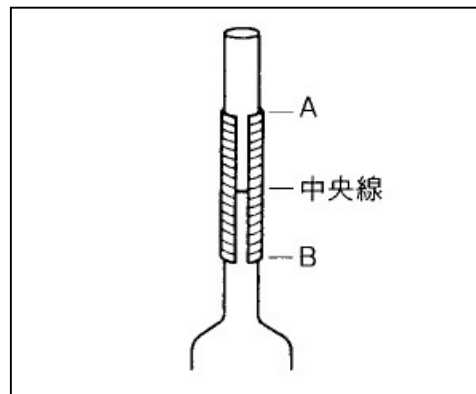
水温℃	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
5	1462	1462	1462	1462	1462	1462	1462	1462	1462	1462
6	1462	1464	1465	1466	1468	1470	1471	1472	1474	1476
7	1477	1480	1482	1484	1487	1490	1492	1494	1497	1500
8	1502	1506	1511	1516	1520	1524	1529	1534	1538	1542
9	1547	1552	1558	1564	1569	1574	1580	1586	1591	1596
10	1602	1610	1617	1624	1632	1640	1647	1654	1662	1670
11	1677	1686	1694	1702	1711	1720	1728	1736	1745	1754
12	1762	1772	1781	1790	1800	1810	1819	1828	1838	1848
13	1857	1868	1878	1888	1899	1910	1920	1930	1941	1952
14	1962	1974	1985	1997	2008	2020	2032	2043	2055	2066
15	2078	2092	2105	2118	2132	2146	2159	2172	2186	2200
16	2213	2227	2242	2256	2271	2285	2299	2314	2328	2343
17	2357	2372	2388	2404	2419	2434	2450	2466	2481	2496
18	2512	2529	2545	2562	2578	2595	2612	2628	2645	2661
19	2678	2696	2713	2730	2748	2766	2783	2800	2818	2836
20	2853	2872	2890	2908	2927	2946	2964	2982	3001	3020
21	3038	3058	3077	3096	3116	3136	3155	3174	3194	3214
22	3233	3254	3276	3298	3319	3340	3362	3384	3405	3426
23	3448	3470	3491	3512	3534	3556	3577	3598	3620	3642
24	3663	3686	3708	3730	3753	3776	3798	3820	3843	3866
25	3888	3912	3935	3958	3982	4006	4029	4052	4076	4100
26	4123	4148	4172	4197	4221	4246	4271	4295	4320	4344
27	4369	4394	4420	4446	4471	4496	4522	4548	4573	4598
28	4624	4650	4679	4704	4730	4756	4783	4810	4836	4862
29	4889	4917	4944	4972	4999	5027	5055	5082	5110	5137
30	5165	5192	5220	5248	5275	5302	5330	5358	5385	5412
31	5440	5470	5499	5528	5558	5588	5617	5646	5676	5706
32	5735	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注 20℃での水の密度としては、0.998 21 g/cm³ が使われている。

室温と気圧が、それぞれ 20℃、101.325 kPa から異なる場合は、室温±1℃について±4.0mg(温度上昇で軽くなる)、気圧±0.133 kPa について±1.3mgの補正を行わなければならない。

(2) ホールピペット(全量ピペット)の校正

- ① 1mm目盛の方眼紙を図のように20mmの長さに細長く切って目盛紙とし、十分に洗浄したホールピペットの標線に目盛紙の中央線を合わせてはり付ける。
- ② 共栓付き三角フラスコ(100mL)の質量をmgの桁まで正しくはかった後、室温とほぼ同じ温度の水をピペットに吸い上げ、液面を目盛紙の下端Bに正しく合わせた後、水を三角フラスコ中に排出させ、共栓をしてその質量をはかる。
- ③ 再び水を吸い上げて液面を目盛紙の上端Aに正しく合わせた後、下端Bまでの水を②の三角フラスコ中に排出させ、共栓をしてその質量をはかる。
- ④ 別に水温、室温、気圧を測定し、次の式によって正しい標線の位置を算出する。



$$S = \frac{1000000 - (P - P') - W_B}{\frac{f}{W_A - W_B}} \cdot 20$$

S : 正しい標線の位置(目盛紙の下端Bからの目盛数)

P : 標準状態(室温 20℃、101.325kPa)における質量の補正值[mg]

P' : 室温と気圧が 20℃、101.325kPa から外れていることによる質量の補正值

F : 1000 mL/補正する全量ピペットの呼び容量[mL]

W_A : 目盛紙上端Aまでの水の質量[mg]

[(二度目に水を入れてはかった質量) - (空の三角フラスコの質量)]

W_B : 目盛紙下端Bまでの水の質量[mg]

[(初めに水を入れてはかった質量) - (空の三角フラスコの質量)]

- ⑤ 目盛紙を取り去り、別に細長く切った 20 目盛の方眼紙に計算で得た目盛 S をインキなどで記し、その表面を内側にしてピペットの標線に中央線を重ねてはり付ける。以後この新しい標線を用いる。

なお、ピペットに刻まれてある標線を用いたときの体積を求め、表示体積の代わりに使うか、又はこれと表示体積との差を校正值としてもよい。計算は次の式による。

$$V_{20} = \frac{1000 \times W}{1000000 - (P + P')}$$

ここに V_{20} : 20℃における標線までの体積[mL]

W : 標線までの水の質量[mg]

P : 標準状態(室温 20℃、101.325kPa)における質量の補正值[mg]

P' : 室温と気圧が 20℃、101.325kPa から外れていることによる質量の補正值

※メスピペットの校正はビュレットに準じて行う。

(3) メスフラスコ(全量フラスコ)の校正

- ① 十分に洗浄したメスフラスコを逆さにして自然乾燥するか、又は水洗後、エタノール、次にジエチルエーテルでゆすぎ、空気を通じて乾燥する。
- ② ピペットの場合と同様に目盛紙をはり付けた後、その質量をはかる。
はかるときの正確さは、呼び容量が 50 mL のときは±0.02 mg、100 mL のときは±0.05 mg のように 0.5/1 000 又はそれ以下の誤差に抑える。
- ③ 室温とほぼ同じ温度の水を目盛紙の下端Bまで入れて、その質量をはかった後、更に水を目盛紙の上端Aまで入れて質量をはかる。
- ④ 別に水温、室温、気圧を測定し、ピペットのときと同じ計算式によって正しい標線を求め、新しい標線を記した目盛紙にはり換える。メスフラスコに刻まれてある標線の体積をピペットの場合と同様に正しく求めておいてもよい。

5 ガラス器具の校正方法

ビュレット、ホール(全量)ピペット、メス(全量)フラスコなどの体積計の校正方法は、JIS K0050 付属書 H に記載がある。ここでは簡単に方法を紹介するが、測定環境や計測条件、操作の詳細については、JIS の記載を必ず確認すること。

また校正を行う際は、測定室温にならすために 1 時間置いた後、状態の変化や蒸発などによる損失が少なくなるよう短時間で操作を行うこと。

(1) ビュレットの校正方法

- ① 水を入れる適切な測容器を用意し、その質量 W_1 [g] を量る。
- ② 校正するビュレットの 0mL の標線まで水を入れる。
- ③ 実際に使用する際と同様の流速で、水を 5mL の目盛まで測容器に流出させ、栓をしてその質量 W_2 [g] を測る。約 2 分後に目盛を正しく読みとっておく。
- ④ ③の操作を 0~10mL, 0~15mL, 0~最終目盛まで繰り返す。
- ⑤ 校正時の温度 t_L [°C], 気圧 p_L , 湿度 ϕ [%], 水の温度 t_W [°C] を記録する。
- ⑥ 補正値を求める

(2) 全量ピペットの校正方法

- ① 水を入れる適切な測容器を用意し、その質量 W_1 [g] を量る。
- ② 校正す全量ピペットの標線まで水をとる。
- ③ 全ての水を測容器に流出させ、栓をしてその質量 W_2 [g] を測る。
- ④ 校正時の温度 t_L [°C], 気圧 p_L , 湿度 ϕ [%], 水の温度 t_W [°C] を記録する。
- ⑤ 補正値を求める

(3) 補正値

測定値から計算した値と、表記の目盛 V との差を補正値 V_c とする。

$$V_c = (W_2 - W_1) \left(\frac{1}{\rho_w - \rho_L} \right) \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_G} \right) (1 - \alpha_c (t_a - t_b)) - V \quad [mL]$$

V_c : 体積計の呼び容量, 体積計の目盛の容量の補正値 [mL]

V : 体積計の呼び容量, 体積計の目盛の容量 [mL]

W_1 : 測容器の秤量値 [g]

W_2 : 水を入れた測容器の秤量値 [g]

ρ_L : 空気の密度 [g/m³]

ρ_G : 分銅の密度 [g/cm³] (ステンレス製: 7.950g/cm³, JIS B 7609 表 B.9 参照)

ρ_w : 水の密度 [g/cm³]

α_c : 体積膨張率 [1/K]

t_a : 体積計・測容器の温度 (=水の温度 t_W) [°C]

t_b : 標準温度 (=20°C) [°C]

空気を含まない水の密度、空気の密度の求め方は JIS K0050 付属書 H.5 を参照のこと。

6 予備試験

(1) 予備試験の目的

滴定時の定量範囲が、カルシウム硬度の測定ではCa 0.2～5mg、全硬度の測定ではMgとCaの含量として0.15～5mgであるため、予備試験は全硬度で行う。

試料をホールピペットでコニカルビーカーに採取したとき、試料に含まれるカルシウムやマグネシウムの量が定量範囲内に収まるように、ここでは予備試験の結果から予め試料を希釈する方法について検討する。

(2) 希釈倍率を求める考え方

分析の報告書等において、希釈倍率を決定した根拠を正しく示すことは大切なことである。ここでは、希釈倍率を求める考え方の例を2つ紹介する。

①標準的なCa最大値を計算して希釈の倍率を求める方法

全硬度の定量範囲はマグネシウムとカルシウムの含量が0.15～5mgであるため、試料溶液の硬度を炭酸カルシウム量で計算すると

$$0.15\text{mg では } 0.15 \times \frac{1000}{25} \times \frac{100.1}{40.1} = 14.98 \text{ mgCaCO}_3/\text{L (下限の硬度)}$$

$$5\text{mg では } 5.00 \times \frac{1000}{25} \times \frac{100.1}{40.1} = 499.25 \text{ mgCaCO}_3/\text{L (上限の硬度)}$$

硬度は上記の範囲となることがわかる。予備試験により試料溶液のおよその硬度を調べ、濃度範囲よりも高い場合は、試料溶液を希釈して、できるだけ値が最大となる量の試料濃度とすることが望ましい。

例えば、希釈前の試料溶液5mLを駒込ピペットで採取し、EDTA標準溶液のファクターを1.000としたときの最大滴定量を換算すると、

$$\frac{499.25 \times 5.0}{1.001 \times 1000} = 2.49 \text{ mL} \quad \text{となるので、}$$

予備試験でのEDTA標準溶液の滴定量はおよそ

2.5 mL 以下	希釈の必要なし
2.5 ～ 12.5 mL の範囲であれば	5倍希釈
12.5 ～ 25.0 mL の範囲であれば	10倍希釈

したがって、駒込ピペットの試料の採取量の誤差やEDTA標準溶液のファクターも考慮して、予備試験の滴定値を V_0 mLとし、EDTA標準溶液のファクターをFとすると、希釈倍率をDとして、次式で求めることができる。

$$D = \frac{V_0 \times F}{2.49}$$

Dの値が	1 以下の場合	希釈の必要なし
	1 ～ 5 の範囲であれば	5倍希釈
	5 ～ 10 の範囲であれば	10倍希釈

②予備試験の結果から含有するカルシウム量[mg]を計算し希釈の倍率を検討する方法

希釈前の試料溶液 5 mL を駒込ピペットで採取し、ファクター F の EDTA 標準溶液を用いて滴定を行った結果から、実際に滴定に用いるホールピペットの容量では何 mg のカルシウム量になるかを次の式で計算し、含有するカルシウム量(Ca 量)から希釈の倍率を計算する。

$$Ca量[mg] = EDTA滴定量[mL] \times EDTAファクター \times \frac{\text{使用ホールピペット容量}[mL]}{\text{予備滴定での試料水採取量}[mL]} \times 0.401^*$$

Ca 量[mg]が	5 mg 以下なら	希釈の必要なし
	25 mg 以下なら	5 倍希釈
	50 mg 以下なら	10 倍希釈

※ 0.01mol/L-EDTA 1mL に相当する Ca 量[mg]

(3) 8 mol/L-KOH 溶液 4 mL を加えた際に白濁した場合の操作

マグネシウムの含有量が多いと、多量の水酸化マグネシウムの沈殿を生成する。この場合、炭酸カルシウムを包み込むため、滴定反応をさらに遅くさせ、妨害するため、1 回目の滴定量の 1 mL 少ない量の EDTA 標準溶液を加え、水酸化カリウム溶液 4 mL を加えて、よく振り混ぜた後、5 分間放置する。これに HSN 指示薬を加え、再び EDTA 標準溶液で溶液の色が青になるまで滴定する操作を行う。

参考資料

以下の資料 1 キレート滴定の原理、2 指示薬の性質については、株式会社同仁化学研究所の HP 記載内容をそのまま記載しています。

1 キレート滴定法の原理（株式会社 同仁化学研究所サイトから引用）

<http://www.dojindo.co.jp/download/che/che1.pdf>

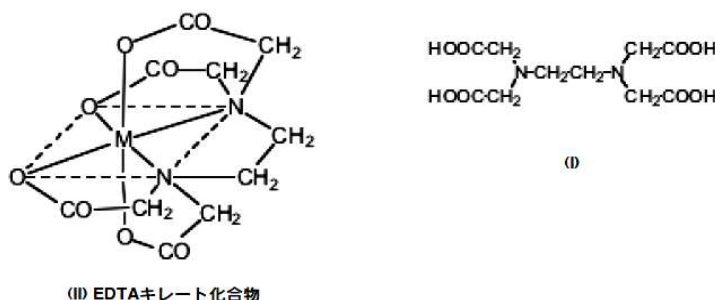
金属イオンへの配位により、金属を含んだ環状構造（キレート環）を形成する有機化合物をキレート試薬という。分子内に酸素(O)、窒素(N)、イオウ(S)を複数個もつ化合物に優れたものが多い。

キレート環の大きさは5～6員環のときが安定で、7員環以上の大きなキレート環は通常みられない。たとえば、典型的なキレート試薬であるエチレンジアミン、アセチルアセトン、オキシシンなどは金属イオンに数分子配位し、5員環構造のキレートを作る。

エチレンジアミン四酢酸のように配位原子を多数持つ多座配位子では1：1の化学量論で反応が進行し、しかも一挙に多数のキレート環が形成するので、安定な錯体となる。

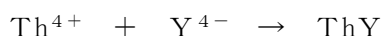
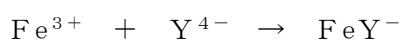
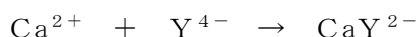
配位原子が分子骨格のπ電子系と共役していて、金属イオンとの生成反応によって吸収スペクトルが大きく変化する場合には、金属イオンの比色定量試薬として有効である。

金属イオンの周りを有機分子が包み込み、しかもイオンの荷電が中和されると、水に不溶のキレート錯体となる。これらは沈殿剤や抽出液として金属イオンのすぐれた分離精製の手段としてしばしば用いられる。



エチレンジアミン四酢酸（EDTA）は（I）の構造のアミノポリカルボン酸で、2価以上の金属イオンと安定な水溶性のキレート化合物（II）を生成する。

金属イオンとの結合は、イオンの電荷に関係なく1モル対1モルで反応する。いま、完全に酸解離した EDTA 陰イオンを Y^{4-} であらわすと、次のようになる。



そして各金属イオンについては、その金属に適した pH 領域を選べば上記キレート生

成反応は定量的に→の方向に進み、金属イオンに対して加えられた EDTA (Y^{4-}) 標準溶液の量から、金属イオンを定量することができる。

この反応の当量点を知る簡単な方法は、金属指示薬を用いる目視法である。金属指示薬もいわば弱いキレート錯体を作る色素であって、溶液中の金属イオンと反応して呈色している。当量点で EDTA と置換反応することによって、鋭敏な呈色変化が起こる。数多くの金属指示薬が知られており、滴定しようと思う金属イオンの種類及び滴定時の pH によって選択することができる。

EDTA が広範囲の金属イオンとキレート化合物を生成するという性質は、EDTA を用いるキレート滴定法の汎用性を意味すると同時に選択性に乏しいことも意味している。したがって、2 種以上の金属イオンが共存する場合、その中の特定の成分だけを滴定するためには、適当な pH 領域を選択や、隠ぺい剤を用いるなどの工夫が必要である。滴定用キレート試薬として、ドータイト 2NA (EDTA 2 ナトリウム塩)、その他ドータイト金属指示薬、キレート滴定用補助試薬などがある。

もっとも広く用いられているキレート試薬は、EDTA (エチレンジアミン四酢酸) である。構造式から明らかなように、四塩基性酸であるからアルカリで中和すると、1～4 アルカリ塩が生成する。遊離酸ないし 2～4 ナトリウム塩の主な性質を示すと、次表の通りである。

表 EDTA およびその塩の性質

	遊離酸	2Na 塩	3Na 塩	4Na 塩
ドータイト名称	ドータイト 4H	ドータイト 2NA	ドータイト 3NA	ドータイト 4NA
組成	H_4Y	$Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$	$Na_3HY \cdot 3H_2O$	$Na_4Y \cdot 4H_2O$
分子量	292.24	372.24	412.23	452.23
外観	白色粉末	白色粉末	白色粉末吸湿性	白色粉末潮解性
溶解度 (水) *	0.034(25℃)	11.1(21℃)	46.5(22℃)	60(22℃)
g/100 ml	0.94(100℃)	27.0(98℃)	46.5(80℃)	61(80℃)
融点	240℃ (分解)			

* 武井信典, 分析化学, 1973, 22, 137.

Y.Yoshino, I.Iguchi, M.Kojima, K.Mizumachi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1958, 31, 892.

2 指示薬の性質 (株式会社 同仁化学研究所サイトから引用)

(1) B T (EBT)

http://dominoweb.dojindo.co.jp/goodsr7.nsf/View_Display/B015?OpenDocument

一般に Eriochrome Black T と呼ばれる色素で、金属のキレート適定用指示薬や比色定量試薬として使用される。

B T は水、アルコールに溶解易いが、有機溶媒には溶解難い。水溶液は、 $\text{pH} < 6$ で赤色、 $\text{pH} 7 \sim 11$ で青色、 $\text{pH} > 12$ で橙色となる。酸解離定数は $\text{pK}_{\text{a}2} = 6.3$ 、 $\text{pK}_{\text{a}3} = 11.5$ ($\mu = 0.08$, 20°C) で、多くの金属イオンが共存すると赤色となり、EDTA の添加によって再び青色となる。特に、Ca、Mg、Zn では $\text{pH} 10$ において、色調変化が起こるため、それらの直接滴定の指示薬として使用される。また、Mg や Zn による逆滴定の指示薬として用いることで、多くの金属がキレート滴定できる。

応用可能な金属

キレート滴定指示薬として：

Ca ($\log K = 3.8$, $\text{pH} 10$)、Cd、 Hg^{2+} 、Mg ($\log K = 5.4$, $\text{pH} 10$)、 Mn^{2+} 、Pb、Zn、希土類など

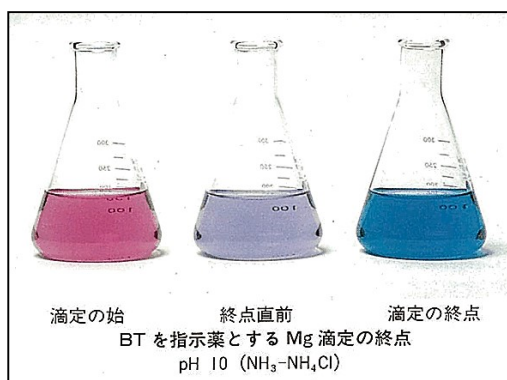
比色試薬として： Cd、Co、Mg、Zn、希土類

妨害イオン

Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、Co、Cu、 Mn^{3+} など、特に Cu、 Fe^{3+} は極く微量共存しても指示薬の変色を妨害するので KCN などでもマスクする。

Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} には、トリエタノールアミンもマスク剤として有効である。

Mn^{3+} 、 Fe^{3+} など酸化性のイオンは BT を分解するので、塩酸ヒドロキシルアミンなどの還元剤を添加しておく。



指示薬の終点の色については株式会社 同仁化学研究所 web サイト参照

(2) NN diluted with potassium sulfate

http://dominoweb.dojindo.co.jp/goodsr7.nsf/View_Display/N014?OpenDocument

NN 希釈粉末ともいう。NN が水溶液、メタノール溶液として不安定なために、JIS 法に準じ K_2SO_4 で粉碎希釈 [希釈率 (1:200)] した紫色粉末である。遮光すれば長期 (1 年以上) の保存に耐える。

(3) NN (HSNN)

http://dominoweb.dojindo.co.jp/goodsr7.nsf/View_Display/N013?OpenDocument

NNは、ほとんどの金属イオンが水酸化物として沈殿する pH12~13 で、Ca と錯形成することより、キレート滴定における Ca の専用指示薬として広く使用される。商品名である NN は、化学名の Naphthylazo-Naphthoic Acid に由来するが、JIS 試薬 (JIS K8776) では HSNN の略名で記されている。発見者の名をとって Patton & Reeder 色素と呼ばれることもある。

黒紫色の色素で、水やアルコールに僅かに溶ける。酸解離定数は、 $pK_{a2}=9.26$ 、 $pK_{a3}=13.67$ ($m=0.1$ 、 24°C) である。その水溶液は pH7 付近では紫色、pH12~13 で青色を呈する。固体状態では安定であるが、水、アルコールに溶かした溶液状態ではかなり不安定で数分程度で分解、退色する。特に酸化性イオンが共存すると退色が著しい。従って、キレート滴定に使用する場合、溶解後直ちに滴定する必要がある。

実際には、JIS K8001 の指示薬の項にも記載されているように、本品を K_2SO_4 で粉砕希釈して使用する (希釈率 1:200 で、NN diluted with potassium sulfate の商品名で販売)。また、粉末よりも使用しやすい、特殊な有機混合溶媒に溶解して用いることもある (NN solution の商品名で販売)。

一方、NN を比色試薬として用いる場合、0.1% メチルアルコール溶液 (50% 含水) とするが、この溶液は冷暗所では約 1 週間は保存でき、比色溶液は、試料溶液 50 mL に対し 0.1% NN solution 0.3 mL を加えた場合、アスコルビン酸 (ビタミン C) を 200 mg 添加しておけば 1.5 時間以上安定である。

その他の応用については、日本薬局方、JIS、食品添加物公定書などに採用されている。

応用可能な金属 Ca (キレート滴定 Ca 専用指示薬、比色試薬)

妨害イオン Al、Cu、 Fe^{3+} 、Ni などは KCN とトリエタノールアミンでマスクする。

比色条件 Ca (pH12、470 nm)、 UO_2^{2+} (570 nm、 $\epsilon=1.36 \times 10^4$)

応用例

中性の試料溶液 50 mL に緩衝液として 8 mol/L KOH (NaOH より KOH の方が鋭敏な終点を示す) 2~4 mL (試料により加減する) を加え (約 pH12~13 とする。) 時々かきまぜながら 3~5 分間反応する (Mg は水酸化物となって沈殿する)。次に必要なら妨害金属のマスク剤として 5% KCN 溶液数滴を加え、次に NN 希釈粉末 0.01~0.05 g を添加しドータイト滴定液で滴定する。終点の変色は赤→青。

0.01 mol/L EDTA 滴定液 1 mL=0.4008 mgCa

試料中に大量の Mg が共存する場合は、以下の方法により $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沈殿生成による Ca の吸着の影響を避けることができ、正確な結果が得られる。試料を二分し、その一つについて、まず上記の操作に従って滴定し、滴定液の大略の消費量を知る。次に残りの試料溶液に消費予想量より僅か少量の滴定液を加え、次に緩衝剤、マスク剤、指示薬の順に試薬を加えたのち、再び滴定を続け終点に至る。第 2 の試料について得られた滴定値は正確な結果を与える。

なお、GEDTA は EDTA よりも Ca^{2+} イオンに対して選択的であるから、滴定試薬として GEDTA を用いれば、よりすぐれた結果を得る。

そのほか、NN を用いて、抗ヒスタミン剤（ジフェニルピラリン）を比色する方法もある。

(4) NN solution

http://dominoweb.dojindo.co.jp/goodsr7.nsf/View_Display/N014?OpenDocument

NN溶液ともいう。NNを、有機混合溶媒で希釈した溶液製剤である。使用法は NN diluted with potassium sulfate とはほとんど変わらないが、添加後 1~2 分間十分に振りまぜた後、滴定に移る。有機溶媒に溶かし増感安定剤を加えてあるので、安定に使用できる。遮光密栓して、冷暗所に保存する。なお、長く保存した場合、瓶壁に固体の付着が認められることがあるが効力に変化はない。

応用例

滴定例：中性の試料溶液 50 mL に緩衝剤として、8 mol/L KOH (NaOH より KOH の方が鋭敏な終点を示す) 2~4 mL (試料により加減する) を加え (約 pH13 となる)、時々かきまぜつつ 3~5 分間放置する (Mg は水酸化物となって沈殿する)。次に必要なら妨害金属のマスク剤として 5% KCN 溶液数滴を加え、次にドータイト NN solution 2~4 滴を添加してよくかきまぜ、EDTA 滴定液で滴定する。終点の変色は赤→青。

0.01 mol/L EDTA 滴定液 1 mL=0.4008 mgCa

試料中に大量の Mg が共存する場合は、以下の方法によって Mg(OH)₂ 沈殿生成による Ca の吸着の影響を避けることができ正確な結果が得られる。試料を二分し、その一つについてまず上記の操作に従って滴定し、滴定液の大略の消費量を知る。次に残りの試料溶液に消費予想量より僅かに少量の滴定液を加え、次に緩衝液、マスク剤、指示薬の順に試薬を加えたのち、再び滴定を続け終点に至る。第 2 の試料について得た滴定値は正確な結果を与える。

妨害イオン

Zn、Ni、Co、Cu 等は KCN を、Al、Fe 等はトリエタノールアミンを添加するとその妨害を除去することができる。Sr、Ba は一緒に滴定されるから、あらかじめ除去しておく必要がある。

注 意

NN 溶液を添加したのち、更に 2~3 分かきまぜること。NN 粉末の場合、添加後すぐ滴定してよいが、溶液の場合は、しばらくかきまぜることが望ましい。

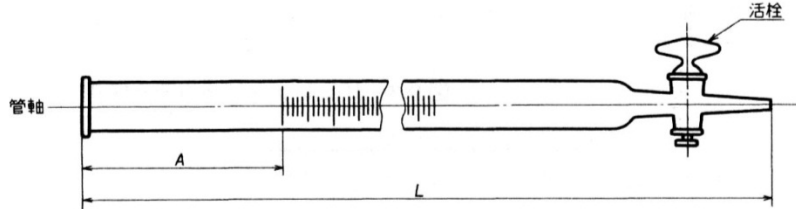


指示薬の終点の色については株式会社 同仁化学研究所 web サイト参照

3 器具の構造と規定

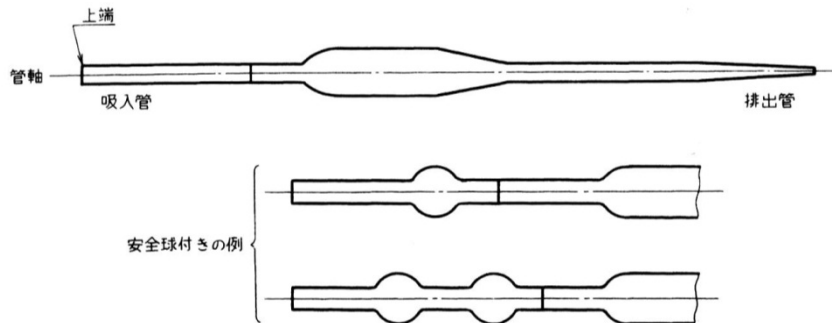
(1) ビュレットの構造と機能の規定

活栓付きビュレット



項目	呼び容量								
	1 ml		2 ml	5 ml	10 ml		25 ml	50 ml	100 ml
L (mm)	650 以下		670 以下	800 以下	870 以下		870 以下	870 以下	870 以下
A (mm)	50 以上		50 以上	50 以上	50 以上		50 以上	50 以上	50 以上
目量(最小目盛) (ml)	0.005	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.05	0.1	0.1
目盛が付された部分の長さ (mm)	150 以上		200 以上	250 以上	250 以上		300 以上	500 以上	500 以上
体積の許容誤差 (ml)	クラス A	±0.01	±0.01	±0.01	±0.02		±0.03	±0.05	±0.05
	クラス B	±0.02	±0.02	±0.02	±0.05		±0.05	±0.1	±0.1

(2) ホールピペット(全量ピペット)の形状と構造の規定

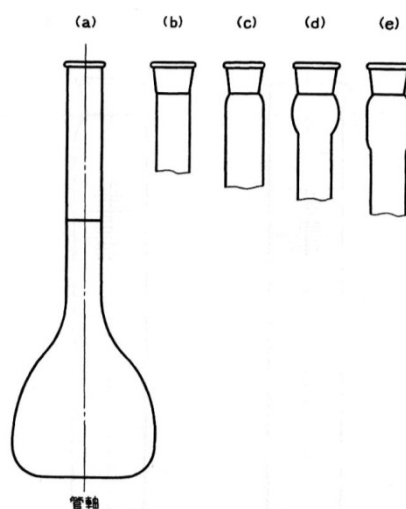


項目	呼び容量								
	0.5ml 以下	2 ml 以下	5 ml 以下	10 ml 以下	20 ml 以下	25 ml 以下	50 ml 以下	100 ml 以下	200 ml 以下
排水時間 (s)	3~20	5~25	7~30	8~40	9~50	10~50	13~60	25~60	40~80
体積の許容誤差 (ml)	クラス A	±0.005	±0.01	±0.015	±0.02	±0.03	±0.03	±0.05	±0.08
	クラス B	±0.01	±0.02	±0.03	±0.04	±0.06	±0.06	±0.1	±0.15

備考 1. 目盛が付された部分の内径は、呼び容量が 100 ml 以下では 8 mm 以下、200 ml 以下では 8.5 mm 以下でなければならない。

2. 上端から目盛線までの長さ(安全球を含む.)は、80 mm 以上でなければならない。

(3) メスフラスコ(全量フラスコ)の形状と構造の規定



項目	呼び容量							
	5 ml	10 ml	20 ml	25 ml	50 ml	100 ml	200 ml	250 ml
目盛線が付された部分の内径 ⁽¹⁾ (mm)	10 以下	10 以下	12 以下	12 以下	14 以下	14 以下	17 以下	17 以下
体積の許容誤差(ml)	クラス A	±0.025	±0.025	±0.04	±0.04	±0.06	±0.1	±0.15
	クラス B	±0.05	±0.05	±0.08	±0.08	±0.12	±0.2	±0.3

項目	呼び容量							
	300 ml	500 ml	1 000 ml	2 000 ml	2 500 ml	3 000 ml	5 000 ml	10 000 ml
目盛線が付された部分の内径 ⁽¹⁾ (mm)	24 以下	24 以下	25 以下	30 以下	34 以下	35 以下	50 以下	65 以下
体積の許容誤差(ml)	クラス A	±0.25	±0.25	±0.4	±0.6	±1.5	±2.0	±2.0
	クラス B	±0.5	±0.5	±0.8	±1.2	—	—	—

注⁽¹⁾ 目盛線が付された部分が円筒形でないときは、内径の最も広い部分の長さとする。

備考 1. 出用の体積の許容誤差は、表の値の 2 倍とする。

なお、この場合の実体積は、全量の水を自由流出させた後、滴下の状態になってから 30 秒間に排出された量までとする。

2. 図の (a) 及び (b) の上部はすり合わせのないもの、(c)、(d) 及び (e) の上部はすり合わせがあるものの例とする。

4 実験時に注意すべき内容

1 作業態度

(1) 安全

会場の指示に従い、準備・片付け・処理を行いましたか
実習服(白衣)は正しく着ていますか
作業靴は正しく履いていますか
実験用タオル(手拭用)を用意していますか
安全に考慮した身だしなみを整えていますか
始業前の点検として、器具等を確認していますか
危険を予知した操作をしていますか
必要に応じ保護具（メガネや手袋等）を着けていますか

(2) 実験環境

廃液の処理は正しく行っていますか
実験机上は清潔に保っていますか
雑巾で机上を拭いてから始めていますか
使用する実験器具は指示に従って洗浄していますか
整理整頓して実験器具は扱っていますか

(3) 実験マナー

迷惑行為・危険行為はしていませんか
水道水を出したままにいませんか
試薬等はこぼしていませんか
こぼした時は適切に後始末をしましたか
破損した器具は適切に後始末をしましたか
清掃(ゴミ拾い等)をしましたか。 ゴミの処理は適切にしましたか
使用した器具は十分に洗浄しましたか(器具に水滴が付着していませんか)
片付け時、共栓はそのままキャップをしていませんか
片付け時、秤量びんの共栓をそのままにいませんか
器具の片付けを正しくしましたか

2 技術度

(1) 器具・機器類

ア メスフラスコの使用

メスフラスコを正しく持っていますか
メスフラスコへ溶液を正しく注いでいますか
標線合わせは正しくしましたか
標線合わせをするときに標線下部を手で触わっていませんか
溶液は均一になるまでかくはんしていますか

イ ホールピペットの使用

共洗い処理操作は正しくしていますか
溶液を吸うときは安全ピペッターを使用していますか
溶液は吸い込み口まで吸い上げていませんか
標線合わせは正しくしていますか
標線合わせをするときに標線下部を手で触わっていませんか
最後の1滴まで正しく落としていますか
液の排出は正しくしていますか
共洗い処理操作は正しくしていますか

ウ ビュレットの使用

ビュレットが実験機に対して垂直にセットされていますか
共洗い処理操作は正しくしていますか
先端の気泡抜きをしていますか
ビュレット操作は正しくしていますか
ビュレット先端の液滴処理をしましたか
試薬が入った状態では下に受ける容器を置いていますか
正しく目盛りを読んでいますか
ビュレットに試薬を入れるときは目線より下で行っていますか

エ その他の器具や試薬の使用

各器具は正しく取り扱っていますか
溶液をこぼすおそれのある時はロートを使用していますか
ガラス棒を溶液のついた状態で机等に直接置いていませんか
同じ実験用ワイパー（キムワイプ等）で何度も拭いていませんか
器具の汚染防止に配慮していますか（器具の先端は廃液ビーカーに触れていませんか）
洗びんの先端は器具の壁に付けていませんか
ガラス棒やピペット、ロート等は転がらないよう配慮していますか

(2) 秤量・計量

ア 試薬の計量

取りすぎた（こぼした）試薬は指示にしたがい、適切に処理していますか

イ 天秤測定

電子天秤の扉は閉じた状態で測定していますか
表示の値が安定してから読み取っていますか
秤量びんは皿の中央に置いていますか
上皿天秤使用時は薬包紙を敷いて測定していますか
使用前に天秤のゼロ点等の確認をしましたか
精秤時に皿の上に薬包紙等をのせて天秤操作をしていませんか
電子天秤使用前に天秤の水平や扉の開閉等の確認をしましたか

ウ EDTA 試薬の秤量

上皿天秤ではかる時にこぼしていませんか
一度採取した試薬は試薬びんに戻していませんか（指示された容器に戻すのは可）

(3) 試薬・薬品類

ア EDTA の調製

秤量びんの試薬はビーカーへ完全に洗い落としましたか
EDTA 粉末試薬は完全に溶解しましたか
ビーカーに付着した溶液はメスフラスコへ洗い移しましたか
調製後は試薬びんに移しましたか
試薬びんのラベルは適切に書きましたか
EDTA 溶液の濃度変化がないよう配慮していますか

(4) 滴定・終点操作

ア 全硬度測定の実操作

Ca、Mg の含量は定量範囲に入っていますか
半滴処理を行っていますか
測定操作は正しく行っていますか
終点の色は正しく確認しましたか

イ カルシウム硬度測定の実操作

Ca 量は定量範囲に入っていますか
半滴処理を行っていますか
測定操作は正しく行っていますか (KOH 溶液を加えた後、5 分置いた後滴定しましたか)
終点の色は正しく確認していますか

3 完成度・結果

(1) 報告書

EDTA の秤量結果は正しく記入されていますか
予備試験の結果は記入されていますか
希釈倍率を求める計算及びその結果は記入されていますか (希釈を要しない場合は結果のみ記入)
硬度の結果は、全硬度・カルシウム硬度・マグネシウム硬度すべて求めてありますか
計算結果に単位が記入されていますか
報告書は見栄えよく記入されていますか
報告書にその他必要事項が記入されていますか

(2) 反応式・計算

EDTA の理論採取量は、正しく計算されていますか
EDTA のファクターは、正しく計算されていますか
金属イオンと EDTA の量的関係が記入されていますか
硬度は正しく計算されていますか

(3) 誤差考慮

EDTA の理論採取量や濃度・ファクターは正しい有効数字で表されていますか
滴定の平均値は、有効となる 3 つ以上の滴定の値を使い、正しく計算されていますか
硬度は正しい有効数字で求められていますか

(4) 試薬ラベル

試薬の濃度及び名称（化学式）は記入されていますか
ファクターは記入されていますか
調製年月日は記入されていますか
調製者氏名は記入されていますか

高校生ものづくりコンテスト化学分析部門ブロック大会標準テキストQ&A

Q 1 同じ試薬同じ量を使って滴定を行っても、色が同じにならない時があります。集中して行っているにもかかわらず、そのような現象が起こることに対して裏付けも含め、科学的に考えられない状態です。試薬の調製等も問題ないかと思いますが、何か原因等思うことがあれば、御助言をお願いしたいと思います。

A 1

状況がよく分かりませんが、全硬度の場合は塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液のアンモニアの濃度が揮発により変化することがあります。また、E B T 指示薬も調製後、時間と共に変色が変わることもあります。それらを再調製してください。

また、カルシウム硬度の場合、8 mol/L-KOH 溶液を添加後、カルシウムの沈殿を完全につくるために5分経過させてください。その際に白濁するようでしたら、テキストに書いてある方法で滴定を行ってください(定量範囲内では普通白濁しないはずです)。

H S N N 指示薬は、時間と共に分解されますので、滴定直前に加えてください。

試料水がミネラルウォーターの場合、試薬で調製した試料に比べ、反応時間が遅くなった経験があります。ミネラルウォーターは特に滴定に時間をかけ、半滴滴定で必ず指示薬の終点の色が青になるまでゆっくりと行ってください。

Q 2 技能検定(化学分析)では、0点補正(純水)が必ず行う事となっていますが、このテキストは(大会等では)どの様に考えているのでしょうか。真値を求めるなら必要だと思えます。

ビュレット及びホールピペットは個人装備(持込)してはどうでしょうか。

A 2

技能検定3級では、過去の問題は中和滴定が課題となっています。中和の場合、水に溶けている二酸化炭素を考慮して煮沸操作や空試験などの操作をすることがあります。キレート滴定の場合、特に影響がないものと考え空試験の取扱いをしませんでした。

全国大会では、器具の持ち込み禁止と指示されていますが、ブロック大会ではそれぞれのブロックで決めればよいと思います。委員会では、遠方より器具類を持参することも難しいと意見が出ました。したがって、担当校の予算や準備を考えた標準的な準備品となっています。

また、委員会での話し合いでは、ホールピペット、ビュレット、メスフラスコは、競技者全員が同じものを使えるようにということでありました。それで25mLと50mLのホールピペットになった経緯もあります。ホールピペットの種類を多くすると、競技者人数分同じものを用意することは難しくなり、そのことで器具による誤差をなくすことが大前提となります。

また、生徒が会場に行って、これがあるからこうできると考えることも大切であるという意見もでています。

Q 3 ①秤量びん以外のガラス器具を水道水から洗う必要があるのでしょうか？
普通(常)の実験では、わざわざ水道水で汚すことはしないと思うのですが、
②コニカルピーカーに採取したサンプル試料に純水を加え50mLとしなければならないとありますが、純水を加えないという選択肢はないのでしょうか？

③過去の大会では、ラベルをポリびんに貼らず、報告書に貼る指示がありましたが、これも通常で、実験でいう所作とは異なると思うのですが・・・

A 3

- ①準備や器具の洗浄については、会場の指示に従って行えばよいと考えています。委員会の中でも意見があり、改訂したテキストでは、他の操作の整合性をとるため水道水の洗浄の部分は全て削除しました。
- ②課題が JIS に準じてと書いてあり、JIS には「試料の適量(Ca として 5mg 以下を含む)をビーカーにとり、水を加えて 50mL とする」と書いてあるため、そのようになっています。加える純水の量は、ビーカーの 50mL の目盛りなどに合わせて添加すればよいと考えますので、滴定の際にそのような操作ができるように溶液を調製していただくようお願いしています。
- ③これらについては、担当ブロックの指示に従ってもらえばよいと思います。

Q 4 純水を加えて 50mL にする場合、200mL のコニカルビーカーなら 50mL を示す線が設けられています。コニカルビーカー200mL の使用はできないのですか？

A 4

標準的な操作方法を示すテキストとして、多くの学校で活用されることを望んでいます。このテキストを各校や地区大会で運用される場合に、器具などが変更になる場合も検討していただければと思います。ただ、ホールピペットやビュレットなど実験精度に大きく影響する器具については、ある一定の基準を守っていただく必要があります。コニカルビーカーについては、使用者の事情により変更もあるかと考えます。

Q 5 標準テキストに記載の、安全ピペッターの代わりとなる器具を使用してはいけませんか？

A 5

ある一定の基準に基づき機材や操作方法にも幅を持たせることがあるかもしれませんが、便利であることを理由にすべてが認められるわけではないと考えます。一定の基準があり標準化を求めていますので、標準としては三方栓式の安全ピペッターの使用をお願いします。

Q 6 p5 のメスフラスコの写真で手に持ってメスフラスコを垂直な状態にして洗浄びんで水を加えているが、手に持ってメニスカスを確認することは理解できるが手に持って洗浄びんで水を加えたら両手に注意をしなければならず、入れすぎたり落とす可能性があるのではないか？

A 6

メスフラスコも、ビュレットも垂直な状態でセットされ、メニスカスを水平に見ることができればどちらも問題ないと思いますが、企業では、確実に水平を出すことができるうえ、手際よく操作を行うためにこのような方法を採用されている例が多いようですので、このように指導することにしました。

Q7 EDTAがメーカーによって溶解速度が異なるようです。中には非常に時間がかかるものもある様です。メーカーの指定等は考えていらっしゃいませんか。

A7

EDTAについては、JIS K 8107 に規定されたものであれば問題ありませんので、メーカーの指定は考えておりません。

Q8 最終的な値に影響がなければ、分析（測定）操作を省略したりしてもかまわないことになっている地区もあるようです。全国大会では標準テキストとおりにしなければ減点されるのでしょうか？

A8

全国大会の審査は、こちらでお答えすることではありませんが、全国大会の課題に書いてあるとおりの操作が基本ではないでしょうか。

Q9 ビュレット 50mL を使うことになっていますが、ビュレット 25mL は使用できないのでしょうか？

A9

過去の全国大会で使用されてきたことと、本委員会で検討した際に、50mL のビュレットを使用されている学校が多かったため標準的な機材として採用しました。

JIS におけるキレート滴定では、測定できる Ca 量が 0.2~5mg と制限されていますので、ここから考えると EDTA 滴下量をビュレットの読み取り誤差が少ない範囲で使用しているとは言いきれません。地区大会を開催される地区の事情により精度が保たれているものとしてビュレット 25mL の使用もあるかと考えます。

Q10 液体で売られている指示薬の濃度について教えてください

A10

メーカーによって希釈率などの仕様が異なる場合があります。指示薬を加える量が同じでも、希釈率の異なるものでは当然発色が異なります。購入時に、その試薬に関するメーカーの資料をよく読んで検討してください。

Q11 ホールピペットの先端に残った水滴は滴定に加えるべきでしょうか

A11

ホールピペットを校正していれば、その残った液体をコニカルビーカに入れたほうが良いか、入れないほうが良いか判断できます。校正をしていない場合は、ホールピペットにTDの印がある場合は、全て排出する仕様になっていますので、必ずコニカルビーカに加えてください。ちなみに、国産のホールピペットは全て排出する仕様になっていますが、海外製のものには先に残す仕様の物が多く、さらに保持時間も3秒から15秒と統一されていません。

Q12 希釈を前提に書かれていますが、各種サイズのホールピペットで少量の試料水を採取することはできないでしょうか。

A12

精度が保たれているホールピペットが、何種類か必要になります。また、極少量を採取した場合、有効数字や実験精度が保たれるかが課題となります。これらが解決した場合は、このような操作が行われることも可能かと考えます。

Q13 ビュレットは、毎回必ずゼロ点から滴下しなければならないのでしょうか

A13

ビュレットやホールピペットなど、分析精度に関係するガラス計量器は、高精度で誤差の少ないグレードのものを使用することが大切であると考えます。

ビュレットを校正する際は、目盛りの 0～5mL や 0～10mL…のように行われているようです。ビュレット内壁は完全な平行となっておらず、各目盛間の相対的な体積変化は保障されていませんので精度に問題があると考えられます。

しかし、背の低い生徒など、0 点に合わせるのが困難な場合もあるため、「初めの目盛は 0mL を原則とする」という表現を用いることとしました。

「ガラス体積計の基礎知識」(JIS R3505 改正原案作成委員会 委員長 穂坂 光司氏)が参考になります。株式会社クライミング様の HP からダウンロードできます。

http://climbing-web.com/product_technology/

また、柴田科学株式会社 FAQ に、ガラス体積計の使い方について回答があります

<https://www.sibata.co.jp/faq/>

Q14 ホールピペットの最後の 1 滴を排出する操作について詳しく教えてください。

A14

ホールピペットから完全に排出する際は、最後の液滴が残った状態から約 15 秒間待ち、ピペットのふくらみを握って全ての液滴を排出することとしています。

国産のホールピペットは、全て液を排出する仕様となっていますので、既定の容量を得るためには先端に残った液を全て出し切るようにしなければなりません。

ホールピペットやビュレットでは、内壁に付着した滴定液が流下するのに 30 秒～60 秒を要することが示されていることから、排出時にしばらく待つ時間を設けるようにしました。

Q15 かならず半滴滴定を行わなければなりませんか

A15

滴定結果の誤差の許容量を 0.03mL としています。ビュレットからの 1 滴がおおよそ 0.05mL であること、より高い精度での滴定結果を得るために、半滴滴定は必要なものと考えています。

先の回答にもありますが、ビュレット内壁に付着した滴定液が流下するのに一定時間を要することと、エリオクロムブラック T の反応においては、マグネシウムの反応がカルシウムの約 10 倍の時間を要するといわれていますので、分析精度を向上させるための工夫として半滴滴定に加え、滴定時間も考慮するようにしてください。

Q16 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液、水酸化カリウム溶液の調製法を教えてください

A16

塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液の調製は JIS K 0101 22.1.2 (1)-(b)に記載がある通り、「JIS K 8116 の塩化アンモニウム 67.5g を JIS K 8085 のアンモニア水 570mL に溶解し、水で 1L としたものとします。

水酸化カリウムの調製は JIS K 0101 49.1(1)-(a)に記載がある通り、「JIS K 8754 の水酸化カリウム 250g を水に溶かして 500mL とし、ポリエチレン瓶に保存する」とします。水酸化カリウムを溶解する際にかなりの発熱があり、危険ですので、取扱いには十分注意してください。

参考文献

JIS K 0101:1998 49.1、50.1

JIS K 0050 付属書4 (参考) 容量分析における一般的操作

質量、容量の正確な計量 島津製作所分析計測事業部応用技術部京都 CSC 宮下 文秀

ガラス体積計の基礎知識 JIS R 3505 改定原案作成委員会 委員長 穂坂 光司

S I B A T A H P F A Q ガラス体積計, 柴田科学株式会社

株式会社宮原計量器製作所 HP

化学分析の基礎と実際 (JIS 使い方シリーズ) 田中 龍彦 (編集)

分析化学反応の基礎 日本分析化学会北海道支部編 培風館

分析化学 1965年14巻5号「多量のマグネシウムが存在するときのカルシウムのEDTA滴定」

詳解工場排水試験方法—JIS K 0102:2013 (JIS 使い方シリーズ) 並木 博 (編集)

同仁化学研究所HP

お知らせ

標準テキストPDF版を以下からダウンロードできます。

<https://sites.google.com/site/nihonkoukaken/>

<http://www.hachikou-h.shiga-ec.ed.jp/course/chemistry/>



Google サイト



滋賀県立八幡工業高等学校

日本工業化学教育研究会

高校生ものづくりコンテスト化学分析部門研究委員会委員

前会長	蜂須賀 豊	愛知県立愛知工業高等学校 校長
前会長	塩崎 克幸	静岡県総合教育センター
会長	遠藤 克則	静岡県立科学技術高等学校 校長
前委員	浅井 哲	北海道苫小牧工業高等学校
前委員	大國 禎之	北海道札幌琴似工業高等学校
	月舘 孔明	北海道釧路工業高等学校
前委員	加藤 智一	山形県立山形工業高等学校
	高橋 達弥	岩手県立盛岡工業高等学校
委員長	保坂 勝広	東京都立科学技術高等学校
	鈴木 憲征	東京都立科学技術高等学校
	與口 眞大	新潟県立新潟工業高等学校
(初代委員長・現委員)	鈴木 千明	愛知県立碧南工業高等学校 教頭
	清水 浩一	愛知県立愛知総合工科高等学校
	飯田 孝一	静岡県立科学技術高等学校
前委員	紀谷 丈一	兵庫県立兵庫工業高等学校
前委員	東濱 善通	兵庫県立西脇工業高等学校
	高杉 大作	兵庫県立飾磨工業高等学校
(前委員長)	手良村知央	滋賀県立八幡工業高等学校
	森 泰治	岡山県立東岡山工業高等学校
前委員	米田 晃	愛媛県立今治工業高等学校
	石川 和弘	香川県立坂出工業高等学校
前委員	伊東 敬治	大分県立大分工業高等学校
前委員	成松 好一郎	大分県立鶴崎工業高等学校
	那須 健史	鹿児島県立加治木工業高等学校
前事務局	古川 輝久	愛知県立起工業高等学校
前事務局	鈴木 伸明	静岡県立科学技術高等学校
事務局	植田 尚宏	静岡県立浜松工業高等学校