

分析化学の学生実習に関する考察 (第3報)

ヨードチンキのヨウ素酸滴定

宇野文二¹⁾, 加納健司¹⁾, 河合 聡¹⁾, 窪田種一¹⁾

岐薬紀要 (1985) 34 : 10-13

要約: ヨードチンキのヨウ素酸滴定による定量は分析化学の学生実習において、良い実習テーマの1つである。第十改正日本薬局方に収載されている定量法ではその操作中に濃塩酸 (約12規定) 50mlと水 20mlを別々に加えることになっている。しかし、学生達の健康面からしても、比較的大量の濃塩酸を使用することはあまり推奨できることではない。この報告では、この定量法操作を改善するために、ヨードチンキのヨウ素酸滴定の正確さに対する塩酸濃度の影響について研究した。その結果、塩酸 2~3 規定程度の薄い溶液中でもこの定量的な反応は円滑に進行することがわかった。従って結果としてこの定量法では直接濃塩酸を使用する代わりに 6 規定の塩酸 (70ml) を使用することが、その取扱い易さから考えてもこの定量法操作に適していると考えられる。

索引用語: ヨウ素酸滴定, ヨードチンキ, ヨウ素滴定における塩酸濃度の影響, 滴定

Discussion on Experiments of Analytical Chemistry for Students. III.**Iodometry of Iodo Tincture**

BUNJI UNO, KENJI KANO, SATOSHI KAWAI, AND

TANEKAZU KUBOTA

Ann. Proc. Gifu Pharm. Univ. (1985) 34 : 10-13

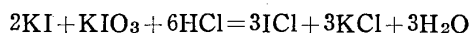
Abstract: Quantitative analysis of iodo tincture is accepted as one of the good examples for the student experiments in the course of analytical chemistry. The J. P. X. employs 50ml of the ca. 12 N HCl and 20 ml of water in the analytical procedure. Since the treatment of the concentrated HCl is not so recommended from the viewpoint of student health, in this report, the influence of hydrochloric acid concentrations upon the titration accuracy in iodometry of iodo tincture has been studied in order to improve this analytical procedure. The results have indicated that the quantitative reaction proceeds smoothly even in the solution containing 2~3 N HCl, so that, as a result, the use of 6 N hydrochloric acid (70ml) instead of ca. 12 N HCl is possible in the prescription of the above analysis for more easy handling of the hydrochloric acid.

1) 岐阜薬科大学薬品分析化学教室
岐阜市三田洞東 5 丁目 6-1
1) Department of Pharmaceutical Analyses
Gifu Pharmaceutical University, 6-1,
Mitahora-higashi 5 chome, Gifu 502

Received March 1, 1985
The Annual Proceedings of Gifu Pharmaceutical
University
ISSN 0434-0094, CODEN : GYDKA 9

Keyphrase : iodatimetry, iodo tincture. effect of hydrochloric acid concentration on iodatimetry, titration

ヨードチンキはヨウ素5.7~6.3w/v%及びヨウ化カリウム3.8~4.2w/v%を含む70%エタノール溶液である。ヨウ素の定量はチオ硫酸ナトリウム液による滴定で行われるが，ヨウ化カリウムの定量はヨウ素酸滴定で行われる。ヨウ素酸滴定とは，ヨウ素酸が塩酸濃度として3N以上の強酸性下でヨウ化物イオンと次のように進行する反応を利用したものである。



〔滴定操作法〕(第十改正日本薬局方)

ヨードチンキ5mlを共せんフラスコに正確に量り，水20ml，塩酸50ml及びクロロホルム5mlを加えて室温に冷却しクロロホルム層の赤紫色が消えるまで激しく振り混ぜながら，0.05Mヨウ素酸カリウム液で滴定する。クロロホルム層の色が消えた後，5分間放置して再び着色するときは更に滴定を続ける。

しかし，この滴定操作では濃塩酸を50mlも使用するため，実習室内には塩酸の白煙が立ちこめ，思わず咳込む学生もあらわれ，衛生上きわめてよくない。そこで，本滴定法の改良を目的とし，ヨウ素酸滴定の滴定値に及ぼす塩酸濃度の影響について検討を加えた。

学生達をⅠ法~Ⅲ法のグループに分け，次のような実験プランを立てた。

方 法	ヨードチンキ	添加する塩酸	滴定開始時の塩酸濃度	滴定終了時の塩酸濃度 ^{a)}
標準法(第十局方)	5.00ml	12N塩酸50ml+水20ml	8.0N	5.5N
Ⅰ 法	5.00ml	6N塩酸70ml	5.6N	3.8N
Ⅱ 法	5.00ml	5N塩酸70ml	4.7N	3.2N
Ⅲ 法	5.00ml	3N塩酸70ml	2.8N	1.9N

a) KIO₃ 滴定量25ml，洗浄液10mlと仮定した場合の塩酸濃度。(この実験においては終点付近において容器を洗浄する為の水の容量を10ml以下と定めた。)

各グループは標準法による滴定をも併せて行い，滴定は2回実施し，得られた滴定値を比較した。各法の実験結果を表1~表3に示した。表中の滴定値はいずれも使用した0.05Mヨウ素酸カリウム液のファクターを1.000に換算しmlで表示したものである。

表1 Ⅰ法グループの滴定結果

X _i	標 準 法 滴 定 値				Ⅰ 法 滴 定 値			
	1回目 (ml)	2回目 (ml)	平均値 X _i (ml)	滴定差 ΔX _i (ml)	1回目 (ml)	2回目 (ml)	平均値 X _i (ml)	滴定差 ΔX _i (ml)
1	23.71	23.76	23.74	0.05	23.85	23.83	23.84	0.02
2	23.57	23.63	23.60	0.06	23.77	23.72	23.75	0.05
3	23.39	23.42	23.41	0.03	23.66	23.55	23.61	0.11
4	23.59	23.62	23.61	0.03	23.66	23.66	23.66	0.0
5	23.48	23.49	23.49	0.01	23.57	23.42	23.50	0.15
6	23.39	23.24	23.32	0.15	23.54	23.63	23.59	0.09
7	23.42	23.38	23.40	0.04	23.30	23.32	23.31	0.02
8	23.46	23.59	23.53	0.13	23.71	23.59	23.65	0.12
9	23.51	23.46	23.49	0.05	23.46	23.49	23.48	0.03

n	9	9
\bar{x}	23.51	23.60
CV(%)	0.54	0.66
滴定誤差(%)*	0.26±0.20	0.27±0.23

* $(\Delta X_i/\bar{X}_i) \times 100$ の統計解析値 (ここでは ΔX_i は、ある人が3回以上滴定を行なった場合にはデータの棄却検定を行ない、残りのデータの最大値と最小値の差と定義する。この時、当然 ΔX_i は標準偏差より大きな値となるから、 ΔX_i はより厳しい判断基準となる。従って、ここではこの $(\Delta X_i/\bar{X}_i)$ を滴定誤差と定義した。)

表2 II法グループの滴定結果

X_i	標準法 滴定値				II法 滴定値			
	1回目 (ml)	2回目 (ml)	平均値 \bar{X}_i (ml)	滴定差 ΔX_i (ml)	1回目 (ml)	2回目 (ml)	平均値 \bar{X}_i (ml)	滴定差 ΔX_i (ml)
1	23.65	23.74	23.70	0.09	23.74	23.68	23.71	0.06
2	23.78	23.81	23.80	0.03	23.56	23.66	23.51	0.10
3	23.60	23.63	23.62	0.03	23.62	23.64	23.63	0.02
4	23.57	23.52	23.55	0.05	23.49	23.52	23.51	0.03
5	23.63	23.33	23.48	0.30	23.57	23.39	23.48	0.18
6	23.44	23.46	23.45	0.02	23.52	23.52	23.52	0.00
7	23.54	23.58	23.56	0.04	23.52	23.49	23.51	0.03
8	23.63	23.52	23.58	0.11	23.52	23.60	23.56	0.08
9	23.53	23.43	23.48	0.10	23.43	23.51	23.47	0.08

n	9	9
\bar{x}	23.53	23.50
CV(%)	0.48	0.52
滴定誤差(%)*	0.36±0.37	0.26±0.24

表3 III法グループの滴定結果

X_i	標準法 滴定値				III法 滴定値			
	1回目 (ml)	2回目 (ml)	平均値 \bar{X}_i (ml)	滴定差 ΔX_i (ml)	1回目 (ml)	2回目 (ml)	平均値 \bar{X}_i (ml)	滴定差 ΔX_i (ml)
1	26.79	26.73	26.76	0.06	27.00	26.97	26.99	0.03
2	26.60	26.65	26.63	0.05	26.71	26.81	26.76	0.10
3	26.76	26.83	26.80	0.07	26.92	26.93	26.93	0.01
4	27.09	27.08	27.09	0.01	27.02	27.09	27.06	0.07
5	26.91	26.91	26.91	0.00	26.93	26.92	26.93	0.01
6	26.80	26.82	26.81	0.02	27.03	26.84	26.94	0.19

n	6	6
\bar{x}	26.83	26.93
CV(%)	0.58	0.36
滴定誤差(%)*	0.13±0.11	0.25±0.26

実験は2人の学生がペアを組んで行っており、実際の測定値の数はnの2倍とみなすこともできるが、一応各グル

ープに属する組の数を n とした。また, III法グループの滴定値(表3)が他の2法と異なるのは使用したヨードチンキのロットの違いに基因する。

最初に心配されたのは学生達の滴定技術の信頼性であるが, 表1~3のCV(%)および滴定誤差(%)をみると,

- (1) 変動係数 CV は標準法, 各種変法(I~III)とも実験誤差範囲内にある。
- (2) 2回の滴定値の差の相対値は標準法と各種変法との間で有意差は認められない。

以上の結果から, 学生達の滴定技術は信頼性の高いものと判断できる。また, 標準法, 各種変法ともに安定した精度の高い滴定法であると判断できる。

次に標準法と各種変法の滴定値(平均値)についてF検定とt検定を行ない, 両者に有意の差が認められるかどうかを検討した。

表4 標準法と各種変法の滴定値に対するF並びにt検定

		I法グループ	II法グループ	III法グループ
F検定	F_0	1.494	2.101	2.435
	$F(\phi_1, \phi_2; \alpha=0.05)$	3.44 ($\phi_1=\phi_2=8$)	3.44 ($\phi_1=\phi_2=8$)	5.05 ($\phi_1=\phi_2=5$)
t検定	t_0	1.339	0.654	1.330
	$t(\phi; \alpha=0.05)$	2.12 ($\phi=16$)	2.12 ($\phi=16$)	2.23 ($\phi=10$)

表4のデータから言えることは

- (3) 各種変法とも $F_0 < F$ となり, 標準法の滴定値と変法の滴定値の分散には危険率 $\alpha = 5\%$ でも 10% でも有意の差はなく同じ母集団に含まれると推定できる。更に, 各種変法とも $t_0 < t$ となり, 標準法と変法の各滴定値の平均値は, 危険率 5% で, 有意の差がないと推定することができる。

先の実験プランで示したように, 滴定終点近くで容器を10mlの水で洗浄することを考慮すれば, III法における滴定終点での塩酸濃度は約 2_N である。従来成書には, ヨウ素酸滴定は塩酸濃度が 3_N より低いと定量的に進行しないことが述べられていたが, 少なくとも 2_N 濃度でも定量的反応に支障のないことがわかった。塩酸は 25°C において, 約 8_N 以上で, 明らかに白煙を生じ, 特に濃塩酸は, その白煙の為, 扱いにくいものである。しかしながら, この濃塩酸を水で容易に2倍に希釈した塩酸 (6_N) は白煙を生じることはなくきわめて扱いやすい。また, 6_N 塩酸であれば, KIO_3 標準液滴定量を 30ml とする時, 洗浄液をたとえ 100ml 使用しても, 反応液の塩酸濃度は 2_N であり, 定量的反応に支障はないと考えられる。したがって直接濃塩酸を用いる標準法に代えて 6_N 塩酸 70ml を加えてヨウ素酸滴定を行う方法(I法に相当)が学習実習には妥当である。