

## 分析化学の学生実習に関する考察 (第4報)

## ホルマリン中のホルムアルデヒドの定量

宇野文二<sup>a)</sup>, 加納健司<sup>a)</sup>, 河合 聡<sup>a)</sup>, 後藤正志<sup>a)</sup>

岐薬紀要 (1991) 40 : 38-40

要約：ヨウ素滴定によるホルマリン中のホルムアルデヒドの定量において，試薬の添加順序を守ることは極めて重要である。ホルムアルデヒドはアルカリ性条件下，次亜ヨウ素酸イオンによってギ酸に酸化されるが，この反応は，アルカリ性下における次亜ヨウ素酸イオンのヨウ素酸イオンへの速やかな移行との競い合いである。従って，試薬の正しい添加順序に従わないと，測定値の定量性は失われる。

索引用語：ヨウ素滴定，ホルマリン中ホルムアルデヒド

## Discussion on Experiments of Analytical Chemistry for Students. IV.

## Iodometry of Formaldehyde in Formalin

BUNJI UNO,<sup>a)</sup> KENJI KANO,<sup>a)</sup> SATOSHI KAWI,<sup>a)</sup> and MASASHI GOTO<sup>a)</sup>*Ann. Proc. Gifu Pharm. Univ.* (1991) 40 : 38-40

**Abstract** : It is very important that the proper order of reagent addition should be followed in the determination of formaldehyde in formalin by iodometry. Formaldehyde is oxidized to formic acid by hypiodate ions in an alkaline medium. This reaction competes with the rapid transfer of hypiodate ions to iodate ions in this medium. Quantitative determination is thus not possible when the right order of reagent is not followed.

**Keyphrases** : iodometry, formaldehyde in formalin

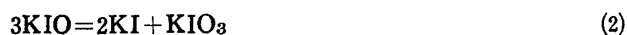
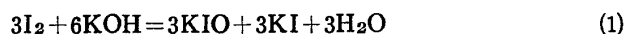
分析実習の定量操作において，学生がしばしば陥る誤りの一つは，検液や試液を加える順序を守らないことである。A + B + Cと規定されている操作を，B + C + Aと行ってもいつこうに意に介しない学生が幾人も現れる。添加

a) 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  
a) Department of Pharmaceutical Analytical Chemistry,  
Gifu Pharmaceutical University,  
6-1, Mitahora-higashi 5 chome, Gifu 502

順序の違いが測定結果に全く影響を及ぼさない場合もあれば, 重大な影響を及ぼす場合もある。測定値に重大な影響が現れても, 無頓着な学生はそのまま見過ごしてしまうが, 観察力の鋭い学生は, 検液や試液を加える順序にそれなりの深い意味のあることに気付く。今年もそうした事例の1つに遭遇し, 興味ある知見が得られたので報告する。

第十一改正日本薬局方によれば, ホルマリン中のホルムアルデヒドの定量法は次の通りである<sup>1)</sup>。「はかり瓶に水 5 ml を入れて重量を精密に量り, これに本品 1 g を加え, 再び精密に量る。次に水を加えて正確に 100ml とし, その 10ml を正確に量り, 正確に 0.1N ヨウ素液 50ml を加え, 更に水酸化カリウム試液 20ml を加え, 15分間常温で放置した後, 希硫酸 15ml を加え, 過量のヨウ素を 0.1N チオ硫酸ナトリウム液で滴定する(指示薬: デンプン試液 1 ml)。同様の方法で空試験の行う。0.1N ヨウ素液 1 ml = 1.5013 mg CH<sub>2</sub>O」

ヨウ素液に水酸化カリウム試液を加えてアルカリ性になるとヨウ素は次亜ヨウ素酸カリウムを経て(1), ヨウ素酸カリウムに変わる(2)。



I<sub>2</sub> (正しくは I<sub>3</sub><sup>-</sup>) は濃褐色, IO<sup>-</sup> は黄色であり, IO<sub>3</sub><sup>-</sup> は無色であるため, アルカリ性において, I<sub>2</sub> が IO<sup>-</sup> を経て IO<sub>3</sub><sup>-</sup> に移行する様子が色の変化によって観察することができる。一方, ホルムアルデヒドは酸性溶液中ではヨウ素と反応しないが, アルカリ性溶液中では IO<sup>-</sup> によって定量的に酸化されてギ酸に変わる(3)<sup>2)</sup>。



ホルムアルデヒドの酸化反応の後, 希硫酸を加えて酸性にすれば, 過量の KIO<sub>3</sub> 及び KIO は I<sub>2</sub> に戻る。生成したヨウ素を 0.1N チオ硫酸ナトリウム液で逆滴定し, 当初加えたヨウ素量との差からホルムアルデヒドの量を算出する。この滴定法は Romijn 法<sup>3)</sup> と呼ばれ, 1897年, Romijn によって開発されたが, 測定条件について詳細な検討は Romijn の原報<sup>3)</sup> にもその後の報告にも見当たらない。日本薬局方では第五改正(1936)<sup>4)</sup> に初めて登場する。本テーマの学生実習において, あるグループの学生は前述の規定の操作法(アンダーラインの箇所)に従わず, 0.1N ヨウ素液の 50ml に水酸化カリウム試液 20ml を加えた後に検液 10ml を加えるというように添加順序を逆転させたところ, ホルムアルデヒド含量がきわめて低いという結果に遭遇した。既に述べたように, I<sub>2</sub> に KOH を加えてアルカリ性になると溶液の色は褐色から黄色に急変し, IO<sup>-</sup> の生成を示す。その後で検液(HCHO)を加えても IO<sup>-</sup> による HCHO の酸化反応は正常に進行するものと期待された。にもかかわらず, HCHO 測定値がかなり低い値を示すのは何故であろうか。疑問はここから始まった。

## 実験と結果

原因を解明するため, 次の実験を行った。

### 実験 1.

規定された定量法の操作に従い, ホルムアルデヒドを含む検液 10ml に 0.1N ヨウ素液 50ml と水酸化カリウム試液 20ml を加えた後, 直後, 30秒後, 60秒後, 2分後及び15分(定量法に規定された時間)後に希硫酸 15ml を加え, 生成したヨウ素を 0.1N チオ硫酸ナトリウム液で滴定した。結果は検液中のホルムアルデヒドの理論値に対して, 直後(82.17%), 30秒後(99.14%), 60秒後(99.92%), 2分後(100.00%), 15分後(100.00%)という定量値が得られた。

### 実験 2.

規定された定量法の操作を逆転させ、0.1N ヨウ素液 50ml を取り、水酸化カリウム試液 20ml を加えた後、直後、30秒後、60秒後 2分後及び15分後に検液 10ml を加えた（検液の添加に15秒要した）。15分間放置した後、希硫酸 15ml を加え、生成したヨウ素を 0.1N チオ硫酸ナトリウム液で滴定した。結果は検液中のホルムアルデヒドの理論値に対して、直後（94.21%）、30秒後（63.15%）、60秒後（58.97%）、2分後（29.57%）、15分後（15.20%）という定量値が得られた。

### 実験 3.

実験 2 の 2分後検液 10ml を加えたケースで、希硫酸 15ml を加えてヨウ素を生成させた後、再び水酸化カリウム試液 20ml を加えて反応させた。その後再び希硫酸 15ml を加えてヨウ素を生成させ、0.1N チオ硫酸ナトリウム液で滴定したところ、その定量値は 100.00 % となった。

### 実験 4.

実験 1 の規定通りの操作において水酸化カリウム液の添加量だけ、30ml, 20ml, 15ml + 水 5 ml, 10ml + 水 10ml 及び 5 ml + 水 15ml と変化させたところ、30ml (100.00%), 20ml (100.00%), 15ml (100.00%), 10ml (100.00%), 5 ml (92.22%) の定量値が得られた。

## 考 察

実験 1 の結果は、 $\text{IO}^-$  による  $\text{HCHO}$  酸化反応は極めて速やかに進行することを示している。実験 2 の結果からアルカリ性溶液において、 $\text{IO}^-$  から  $\text{IO}_3^-$  への移行反応（反応式(2)）も速やかに進行し、かつ  $\text{IO}^-$  が  $\text{HCHO}$  の酸化によって消費されても(2)式の逆移行は起こらないことがわかる。実験 3 の結果から、検液を後から加えると定量値が低く測定される理由は、水酸化カリウム試液の添加により既に  $\text{IO}^-$  から  $\text{IO}_3^-$  への移行が進行しており、後から加えられた  $\text{HCHO}$  を定量的に酸化するだけの  $\text{IO}^-$  が不足したことに起因するものと推測される。このことは、希硫酸を加えて一度残存  $\text{IO}_3^-$  をヨウ素に変換させ、再び水酸化カリウム試液を加えて  $\text{IO}^-$  を発生させれば、100.00%の定量値が得られる事実によって裏付けられる。つまり、アルカリ性における  $\text{IO}^-$  による  $\text{HCHO}$  の酸化反応は、 $\text{IO}^-$  から  $\text{IO}_3^-$  への移行と競い合う形で進行しており、水酸化カリウム試液を添加する段階で既に検液 ( $\text{HCHO}$ ) が存在するか否かによって定量値は重大な影響を受けることがわかる。従って、定量法に規定された操作法の順序は忠実に守る必要がある。なお、実験 4 の結果は、溶液中のアルカリ強度は一定値以上で変化は見られないが、低すぎると  $\text{IO}^-$  の生成が不十分となることを示している。

最後に、本実験を行うにあたり、稲田忠史（学籍番号：803）、岩崎正司（805）、大島清（808）の3君の協力を得たこと、Romijn 法の原報翻訳には大道幸生（306）の協力を得たことを記し、感謝いたします。

### 引用文献

- 1) 第十一改正日本薬局方，広川書店，1986.
- 2) 入谷信彦，大野武男著：解説薬品定量分析，南江堂，1988.
- 3) G. Romijn, *Zeit. Anal. Chem.*, **36**, 18 (1897).
- 4) 第五改正日本薬局方，薬事日報社，1936.