

問題 30. 電位差滴定法による難燃剤の分析

本実験の目的は、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と NH_4Cl を含む難燃剤を模倣した混合物の組成を決定することである。初めに、試料を塩酸に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液で滴定することによりリン酸量を決定する。電位差滴定法（pH 値を pH メーターを用いて記録する）を用いることで、最も正確な結果が得られる。

一般的に、アルカリ水溶液を用いて塩酸とリン酸の混合物を滴定すると 2 つの終点（滴定曲線の変曲点）が見られる。最初の終点は塩酸とリン酸の総量を示し、2 つ目の終点はリン酸の第二当量点に対応している。本実験ではアンモニウム緩衝剤が形成されるため 2 つ目の終点は観測されない。

アンモニウム塩の濃度の決定にはホルムアルデヒド法を用いる。ホルムアルデヒドとアンモニウムの反応により、 NH_4^+ カチオンよりも酸性度の高いヘキサメチレンテトラアンモニウムカチオン $(\text{CH}_2)_6(\text{NH}^+)_4$ が生成する。 $(\text{CH}_2)_6(\text{NH}^+)_4$ の総量は別の電位差滴定により調べることができる。このようにして試料中のジアンモニウムリン酸塩と塩化アンモニウムの総量を算出する。

リン酸の酸性度定数: $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 5.0 \times 10^{-13}$.

Chemicals and Reagents 薬品と試薬

- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と NH_4Cl の混合物、およそ重量比 1:1
- 0.1 M NaOH (aq); 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液
- 0.1 M HCl (aq); 0.1 M 塩酸
- 20 % CH_2O (aq); 20 % ホルムアルデヒド水溶液

Table of Chemicals 化学物質一覧

Compound 化合物	State 状態	R-Ratings リスク評価	S-Provisions 安全規定
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	固体	36/37/38	26
NH_4Cl	固体	22 36	22
HCl	液体	23 25 34 38	26 36 37 39 45
NaOH	液体	35	26 37 39 45
CH_2O	液体	23/24/25 34 40 43	1/2 26 36/37/39 45 51

Equipment and Glassware 装置とガラス器具

- 化学天秤 (± 0.0001 g)
- ホールピペット、10 mL
- 安全ピペッター
- ビュレット、25 mL
- ビーカー、100 mL
- メスフラスコ、100 mL
- マグネチック (磁石式) スターラー
- かくはん子 (磁石回転子)
- pH メーター

A. リン酸としてのリン酸塩量の決定

- a) 約 0.6 g の試験混合物を量り取り、100 mL のメスフラスコに入れる。印の位置まで水を満たす。
- b) 調製した溶液 10 mL を 10 mL のホールピペットを用いて 100 mL ビーカーに移す。10 mL のホールピペットを用いて、ビーカーに 0.1 M 塩酸 (正確な濃度が分かっているもの) を 10 mL 加え、さらに 20 mL の蒸留水で希釈する。ビーカーをマグネチックスターラー上に置き、かくはん子を入れる。
- c) サンプルに 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を 0.5 mL ずつ加えて pH が上昇し始めるまで滴定を行う。その後、一滴ずつ滴定液を加え続ける。滴定液を一滴ずつ加えたときの pH 変化が著しく減少したときには、一回ごとの水酸化ナトリウム水溶液の滴下量を増やして滴定を続ける。加えた水酸化ナトリウム水溶液の量とそのときの pH 値を記録する。
- d) 一貫した結果が得られるまで必要に応じて新しいサンプル溶液を用いて滴定を繰り返す。

B. アンモニウム塩の総量の決定

e) ギ酸を含まない 20%ホルムアルデヒド水溶液を調製する。必要であれば水酸化ナトリウムで溶液を中和する。中和に必要な水酸化ナトリウム量を決定するためにフェノールフタレイン存在下で滴定を行う。

f) サンプル溶液 10 mL を 10 mL のホールピペットを用いて 100 mL ビーカーに移す。調製したホルムアルデヒド溶液 5 mL を加え、2 分間待つ。

g) ビーカーをマグネチック（磁石式）スターラー上に置き、かくはん子（磁石回転子）を入れる。実験 **A** に記載したのと同様に、一定速度でかくはんさせながらサンプル溶液を 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定する。

h) 一貫した結果が得られるまで必要に応じて新しいサンプル溶液を用いて滴定を繰り返す。

Questions and Data Analysis 質問とデータ解析

1. H_3PO_4 と HCl の混合物の滴定中にいくつの終点があると予想されるか？
2. 混合物中の塩酸とリン酸の濃度決定において変色指示薬を用いることは可能か？
3. 起こったすべての反応式を書きなさい。
4. 加えた滴定液量に対する pH 、 $\Delta\text{pH}/\Delta V$ 、 $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ をそれぞれプロットし、グラフを作成しなさい。曲線解析から終点を決定しなさい。アンモニウムイオン存在下では塩酸とリン酸の混合物の滴定曲線に一つの終点しか観測されないのはなぜか？
5. 試験サンプル中の(a)ジアンモニウムリン酸塩および(b)塩化アンモニウムの含有量（重量%）を算出しなさい。