

SOP 14

電量滴定による C_T 測定の検量のための 炭酸ナトリウム溶液の調製手順

1. 範囲と適用分野

ここでは、抽出・電量滴定法による全炭酸濃度の定量の較正に使う炭酸ナトリウム水溶液一式の調製手順について述べる。このような溶液で較正すれば、この装置の較正にガスループを使う方法の代わりとなる。

2. 原理

注意深く秤量された純粋な炭酸ナトリウムを含む標準溶液を、濃度が 0 - 2500 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ の範囲でおよそ 500 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ の間隔になるように 6 本調製する。調製や使用にあたっては、大気中の二酸化炭素の混入を最小限に抑えるように注意しなければならない。

3. 器具

- 検定済みのメスフラスコ (SOP 13) 1 dm^3 × 6 本。
- 炭酸ナトリウムを $\pm 1 \mu\text{g}$ の精確さで量ることができる天秤。

4. 試薬類

- 高純度の炭酸ナトリウム >99.95% (もし自分自身で高純度の炭酸ナトリウムを調製するなら、IUPAC 1969 に示されている手順に従う)。
- 脱イオン水 (望むなら、沸騰させ、窒素気流下で放冷することで二酸化炭素を除去することができる)。
- 窒素ガスシリンダー。

5. 手順

5.1 溶液調製 [訳注 1]

炭酸ナトリウムを重さが一定になるまで 280℃のオーブンで 2 時間以上乾燥させ、使用するときまで、五酸化ニリンのデシケーター中で保管する。

それぞれの調製溶液について、以下の手順を実施する。

- 静電気を減らすように処理した（たとえば静電気防止ストリップで）プラスチックバイアルのような小さな容器に、必要量の炭酸ナトリウム粉末を秤取る。
- 乾いたきれいなフラスコに窒素ガスを 5 分間流して、内部を窒素置換する。
- フラスコの底から容量の 3/4 まで、チューブを通じて脱イオン水を注ぎ入れる。
- 漏斗を使って、バイアルからフラスコに炭酸ナトリウムを移し入れる。バイアルとロートを灌いで炭酸ナトリウムを完全にフラスコ内に流し入れる。
- フラスコの溶液の体積を標線に合わせる。
- ヘッドスペースを窒素ガスでしっかり満たし、軽くグリースを塗った栓でフラスコを密閉する。栓をしたら、炭酸ナトリウムがすべて溶解して均一に混ざるように穏やかに振る。

これらの溶液は、ヘッドスペースに窒素を満たしておき、使うたびに密閉し直せば、少なくとも 1 週間は保存できる。

5.2 溶液濃度の計算

まず初めに、炭酸ナトリウム重量の浮力補正を行う (SOP 21) :

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = w(\text{Na}_2\text{CO}_3) \left(\frac{1 - \rho(\text{空気})/\rho(\text{分銅})}{1 - \rho(\text{空気})/\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \right). \quad (1)$$

そして、これをフラスコの検定容量 V (フラスコ)や (もし分かれば) 炭酸ナトリウムの純度の情報と合わせて、炭酸ナトリウム溶液の濃度を計算する :

$$\frac{c(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{\text{mol dm}^{-3}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/\text{g}}{105.988} \cdot \frac{1}{V(\text{フラスコ})/\text{dm}^3} \cdot \text{純度}. \quad (2)$$

5.3 計算例

$$\begin{aligned} w(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= 0.21230 \text{ g}, \\ V(\text{フラスコ}) &= 1.0001 \text{ dm}^3, \\ \rho(\text{分銅}) &= 8.0 \text{ g cm}^{-3}, \\ \rho(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= 2.532 \text{ g cm}^{-3}, \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ の純度} &= 99.95\%. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= 0.21230 \times \left(\frac{1 - 0.0012 / 8.0}{1 - 0.0012 / 2.532} \right) \\ &= 30.21237 \text{ g.}\end{aligned}$$

そして

$$\begin{aligned}c(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{0.21237}{105.988} \cdot \frac{1}{1.0001} \cdot 0.9995 \\ &= 2002.5 \mu\text{mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

6. 品質保証

一式 6 本の標準溶液を、全炭酸濃度の測定のための抽出・電量滴定システムで測定し、直線回帰計算(SOP 23)によって装置の較正直線を求める。回帰直線の傾きの標準誤差が大きすぎるとき(> 0.15%)は、データを吟味して誤差の原因を明らかにする。必要に応じて、標準溶液をもっと調製する。さらに、切片の値、すなわち脱イオン水中の二酸化炭素のバックグラウンドレベルが高すぎるとき(> 15 $\mu\text{mol dm}^{-3}$)は、標準溶液を廃棄し、新しく沸騰させた脱イオン水で調製し直す。

7. 文献

IUPAC. 1969. Sodium carbonate and sulphamic acid as acid-base primary standards. *Pure Appl. Chem.* **18**: 445–455.

[訳注 1] 炭酸ナトリウム溶液の調製法については、石井雅男，吉川久幸，松枝秀和（2000）：電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析および大気中の二酸化炭素と海水中の全炭酸の放射性炭素同位体比の測定、気象研究所技術報告 41 号，DOI:10.11483/mritechrepo.41 にも述べられています。