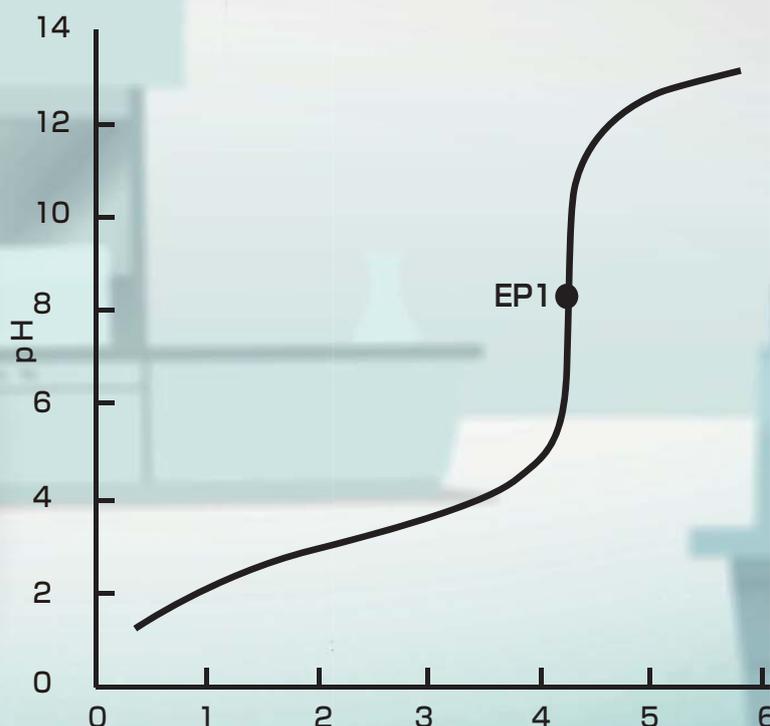


滴定入門 - 滴定ってなに？



滴定とは数えること！

1. 滴定とは数えることである！

重量測定と並んで、滴定は最も古い分析メソッドの1つです。いずれも、化学反応を利用した分析手法の一種です。

滴定では、検体の化学反応が完結するのに必要な滴定標準溶液の量を測定します。滴定標準溶液には、あらかじめ量が分かっている特定の物質だけが含まれています。

ロシュミットとアボガドロの発見以来、1グラムモルの物質には、規定数の粒子が含まれていることを私たちは知っています。滴定標準溶液は、溶媒に規定重量の物質を溶かして作成します。この滴定標準溶液には、単位体積あたり、一定数の溶質（この滴定標準溶液に溶かした物質）の粒子が含まれています。つまり、滴定標準溶液の体積を測るということは、粒子の数を数えるということにほかなりません。すなわち、**滴定とは数えることなのです。**

物理的な機器分析メソッドを中心に、多くの新しい分析メソッドが誕生していますが、《湿式化学メソッド》である滴定法は、定量分析の標準手順として今なお世界中で行われています。これは、滴定法に以下のような数々の利点があるためです。

その1：

絶対的な内容を測定する方法であり、(HPLC、原子分光法、UV/VIS 測光法のような比較法で通常用いられる) 装置やメソッド特有のファクター計算なしで、分析結果から直接測定したい物質の量に関する情報が得られる。

その2：

実施が容易である。装置も実施手順もシンプルで、どちらもわかりやすい。滴定法の基本は広く知られており、これから学ぶにしてもすぐに習得できる。

その3：

短時間で実施できる。分析結果を得るために測定環境を整えるトータル時間を考慮に入れた場合、滴定は他のメソッドよりはるかに短時間で結果が得られる。

その4：

用途の広いメソッドである。これまでにさまざまな滴定法が編み出されており、無機イオンの定量から複雑な有機化合物の定量まで幅広く存在する。検体の濃度も、100%ないしは事実上100%（超高純度の物質の分析や純度測定）から ppm レベルまで、広く対応できる。サンプル量は数マイクログラムあれば十分で、

グラム単位でしか存在しないサンプルでも測定できる。

その5：

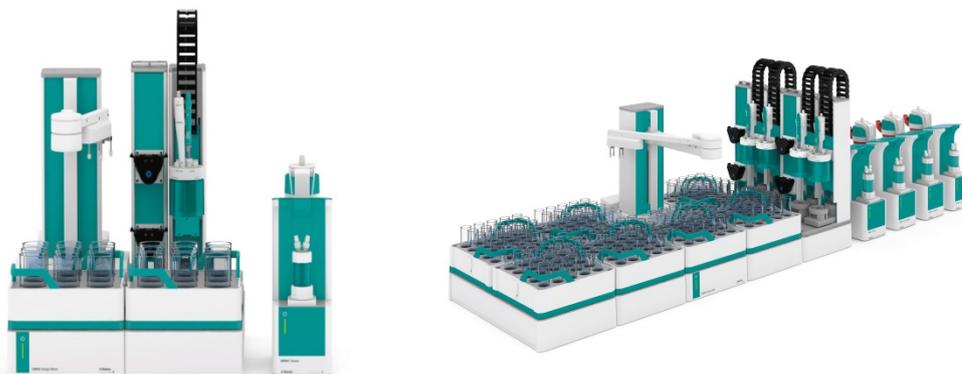
再現性が高く、正確な結果が得られる。再現性誤差は通常<1%であるが、非常に精度の高い滴定では、0.1%という誤差が要求されることもあり、この数値も達成できる。そのように要求が厳しい場合、精度が標準偏差内に収まっていないなければならない。

その6：

自動化できる。滴定測定はかなりの程度まで自動化できる。したがって、ルーチン分析における含有量分析（錠剤に含まれる活性成分の量など）などに適している。

その7：

経済的である。他の分析メソッドと比較すると、かかる費用が魅力的で、価格／性能比が非常に優れている。例えば、フルーツジュースのpHおよび総酸度を、20 滴定／日（または 4500 滴定／年）行う場合、アクセサリ付属の滴定装置を約 100 万円で用意。購入の投資回収期間を 1 年とすると、滴定あたりの投資コストは約 200 円となる。



新型自動滴定装置 OMNIS（オムニス）

- ビュレット分解能 10 万分の 1
- 最大 5 検体同時分析（異なる滴定も可）
- 最大 175 検体連続分析
- 滴定試薬ビンのフタを開けずに装置へ接続できる安全 3S システム

価格：200 万円～1000 万円

2. 中和滴定（酸塩基滴定）とは

酸塩基滴定とは

酸塩基反応は、非常に急速に起こります（陽子（プロトン）の移動は100万分の1秒よりはるかに短い時間で完了します）。

酸の混合物を滴定するときは、常に、酸の相対的強さの順に行われます。つまり、最も強い酸が必ず最初に滴定され（最初にピークが現れます）、最も弱い酸が最後になります（最後にピークが現れます）。

例：

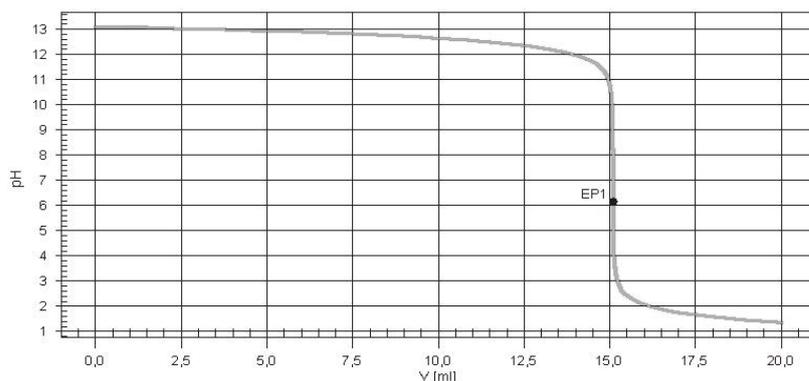
塩酸（HCl）と酢酸（CH₃COOH）混合物の滴定曲線には、2つの当量点／終点が見られます。一つ目の終点（EP1）までの消費量がHClのモル濃度であり、二つ目の終点（EP2）から一つ目の終点までの消費量を差し引いた（EP2 - EP1）量が酢酸のモル濃度に相当します。

A) 強塩基を用いた強酸の滴定、またはその逆

強酸に強塩基の塩は、水との間でプロトリス（要は勝手に解離しない。加水分解しないこと）を起こしません。つまり、これらの酸と塩基は等しく反応して中和するのです。したがって、強酸を強塩基で滴定する場合、およびその逆の場合の当量点は、中性点と等しくなります（H₂O中でpH=7.0）。

pHを1から2に上げるにはH₃O⁺濃度を元の値の1/10まで下げる（あるいは、同等の塩基の90%が既に追加されている）必要があるという事実から、滴定曲線の形が導き出されます。pH=2からpH=3にする場合は9%、pH=3からpH=4にする場合は0.9%、となります。塩基を追加してゆく場合には、これと反対になります。pH=7からpH=8なら0.0009%、pH=8からpH=9なら0.009%、pH=9からpH=10なら0.09%の塩基追加が必要です。

このため、強酸-強塩基の滴定では、通常、傾きのきつい「はね上がり部分」のある左右対称形となり、その当量点（滴定終点、曲線の湾曲点に対応）はpH=7.0となります。



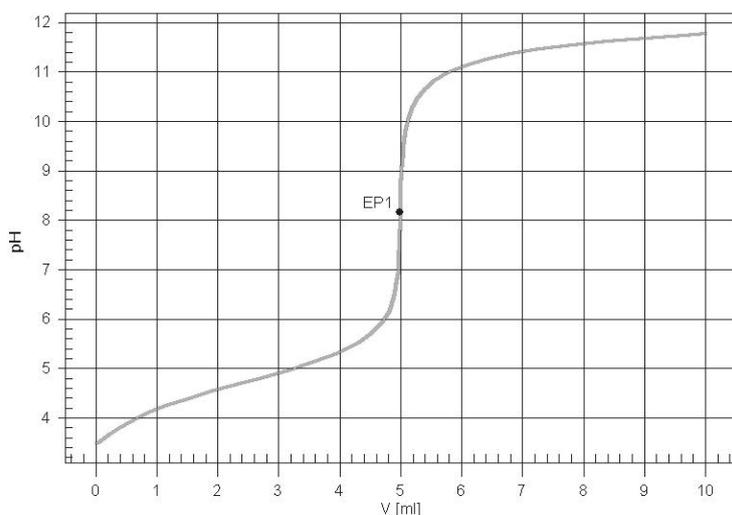
強酸－強塩基の滴定カーブ例
 0.1mol/L NaOH 15mL を
 0.1mol/L HCl で滴定したもの

b) 強塩基を用いた弱酸の滴定

滴定を始める前から、pH が酸性であり、弱酸が水中で完全には解離していないことがわかっています。滴定を開始したら、弱酸とその塩または酸性陰イオンの両方が存在する緩衝域（10～90%中和）が現れるのです。この緩衝域で塩基を加えても、pH はわずかしか変化しません。緩衝域の湾曲点は、滴定の半当量点（半分しか反応が進んでいない）であり、ヘンダーソン・ハッセルバルヒの式に従って、 $pH = pK_a + \log [A^-] / [HA]$ から弱酸の pK_a 値が求められます。反応が半分しか進んでいないところでは、酸性陰イオンと酸のモル濃度が等しく、すなわち $\log 1$ となります。つまり結果は0なのです。

上記のケースでは、追加した塩基と酸の共役塩基との争いになるため、当量点は $pH=7$ ではなくなります。当量点では、弱酸の酸性陰イオンが水とプロトリス（加水分解）を起こすため、存在する塩の溶液が塩基性反応を示す。このような弱酸－強塩基での滴定の当量点は、酸の相対的強さに応じて、 $pH 7.5 \sim 10$ となります。

溶液中の酸および塩基の濃度が高くなるほど、緩衝域は体積軸に沿って広がります。当量点を超えて塩基を追加すると、pH 値は最終的に、滴定剤として使用した塩基の pH 値に近づいていきます。

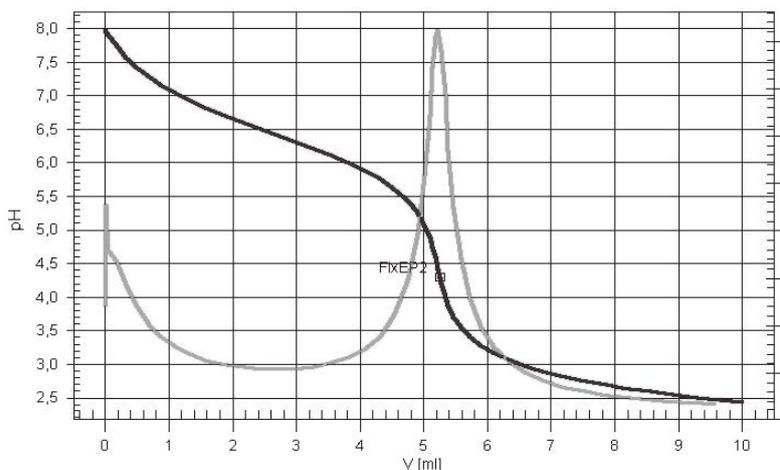


弱酸—強塩基の滴定カーブ例
 0.1mol/L CH₃COOH を
 0.1mol/L NaOH で滴定したもの

c) 強酸を用いた弱塩基の滴定

滴定を始める前から、pHがアルカリ性であり、弱塩基が水中で完全には解離していないことがわかっています。滴定を開始したら、弱塩基とそのプロトン化した共役体の両方が存在する緩衝域（10～90%中和）が現れます。この緩衝域で酸を加えても、pHはほとんど変化しません。緩衝域の湾曲点は、滴定の半当量点（半分しか反応が進んでいない）であり、pH値は塩基のpK_b値となります。ここでも、追加した酸と塩基の共役酸との争いになるため、当量点はpH=7ではなくなります。プロトン化した塩基が水とプロトリス（加水分解）を起こすため、対応する塩の溶液は酸性となります。

このような強酸—弱塩基での滴定の当量点は、塩基の相対的強さに応じて、pH 6.5～4 となります。



強酸—弱塩基の滴定カーブ例
 水に溶かした炭酸 (CO₂) を 0.1mol/L
 HCl で滴定したもの

d) 弱塩基を用いた弱酸の滴定

この滴定は定量分析には不向きです。滴定曲線にこれといったはね上がりもなく、当量域の曲線の勾配も最大値に達しません。定量分析に必要な滴定終点に到達しないのです。つまり、弱酸あるいは弱塩基の滴定溶液を選ぶときは、弱塩基や弱酸を選んではいけないということです。

e) 滴定曲線について

一般的に、滴定曲線の「はね上がり」は、両反応パートナーの K_a 値、 K_b 値が高いほど、また両物質の濃度が高いほど、顕著に現れるという法則が成り立ちます。

では、 K_a 値が高いものとはどのようなものでしょうか。

通常は以下のカテゴリーに分けられます。また、主な酸塩基の pK_a 、 pK_b 値を表にしました。

- 非常に強い $pK_a < 0$
- 強い $pK_a 0 \cdots 4$
- 弱い $pK_a 4 \cdots 10$
- 非常に弱い $pK_a 10 \cdots 14$
- 極めて弱い $pK_a > 14$

主な酸 pK_a 値		主な塩基の pK_b 値	
酸	pK_a	塩基	pK_b
酢酸	4.73	アクリジン	9.89
アクリル酸	4.26	アンモニア	4.75
安息香酸	4.20	アニリン	9.42
ホウ酸	9.24	ベンジルアミン	4.62
クロロ酢酸	2.81	水酸化カルシウム	1.30
臭化水素酸	約-6	カフェイン	13.39
塩酸	約-3	シクロヘキシルアミン	3.36
シアン化水素酸	9.40	ジエタノールアミン	5.12
フッ化水素酸	3.14	エタノールアミン	4.56
硫化水素酸 1段階目	6.90	エチルアミン	3.33
硫化水素酸 2段階目	12.9	イミダゾール	7.00
乳酸	3.86	水酸化リチウム	-0.10
硝酸	1.32	水酸化マグネシウム	3.36
シュウ酸 一段階目	4.31	ナフチルアミン	10.08
シュウ酸 二段階目	1.42	o-アミノ安息香酸	10.92

主な酸pKa 値		主な塩基の pK _b 値	
過塩素酸	約-9	o-トルイジン	9.61
フェノール	9.95	2-ピコリン	7.52
リン酸 一段階目	1.96	ピペリジン	2.80
リン酸 二段階目	7.12	ピリジン	8.81
リン酸 三段階目	12.36	トリエタノールアミン	6.23
サリチル酸	2.98	トリエチルアミン	3.28
硫酸 一段階目	約-3	トリメチルアミン	4.20
硫酸 二段階目	1.92	尿素	13.8

pKa、pK_bについては、2月号のニューズレターで、わかり易い解説があります。冊子にまとめたものが、イプロスのHPより無料でダウンロードできます。

[http:// www.ipros.jp](http://www.ipros.jp) のサイト内で「メトローム 解離定数」にて検索してください。



《滴定と水分測定を1台でカバー！》
 907 タイトランド
 滴定のみのタイプ：128万円～
 滴定&水分のタイプ：343万円～

3. 沈殿滴定とは？

まずは、沈殿滴定の原理である溶解度と溶解度積について…

BaSO₄のように、水のような溶媒に溶けにくい化合物が、溶液中でBa²⁺とSO₄²⁻のような状態になっていることを「解離している難溶性化合物」と言います。

その溶解度(どんだけ溶けるかということ)は、イオン積または溶解度積の最大値K_Lで表わします。この溶けている塩のイオンのモル濃度の積は、値K_Lより大きくはなりません。例えば、BaSO₄の場合ですと c(Ba²⁺) × c(SO₄²⁻) がK_Lより大きくはならないのです。なお、c()は濃度を表しています。

大量の難溶性化合物を水に加えると沈殿物が生成されて、平衡状態に達することで、この値K_Lに達します。この値は、沈殿物の量が増えても、それ以上になることはありません。

2成分の難溶性塩では、以下のようになります。

{ A⁺ B⁻ } ⇌ A⁺ + B⁻ で、

だいたい

K_L = c(A⁺) · c(B⁻) (化学量論的溶解度積について)

溶解度L = c(AB)_{dissolved} = c(A⁺) = c(B⁻)

L = √K_L

AgCl の場合: KL = 10⁻¹⁰ mol²/L²、L = 10⁻⁵ mol/L

ということになります。

溶解度Lは、その飽和溶液中に含まれる物質の総濃度であると言えます。

溶解しているイオンAおよびB のモル濃度の積、つまり、イオン積c(A⁺) · c(B⁻) > K_L になってはじめて、沈殿が始まります。

溶解度積の表を見ると、塩の既知のK_L 値は、10 の何乗倍レベルで開きがあることがわかり、電解質の1:1 水溶液の場合、この値はおよそ、10²(NaOHなど)から10⁻⁵²(HgS)となります。(HgS の場合、わずか10⁻²⁶ mol/L Hg しか溶解しないはずですが、析出時に、複雑な生成プロセス、その他のいろいろな要素が絡み合っ、実際の溶解度はそれよりずっと高くなります。

(厳密に言うと、モル濃度は活量に置き換える必要がありますが、薄い溶液であれば、モル濃度 ≒ 活量とみなしても差し支えないです。)

上述の式は、溶解しているイオンA⁺ およびB⁻ が沈殿物と平衡状態にある場合にしか適用できません。反応ペアの片方が過剰に起こった場合(等イオン添加)、溶解度は低いほうの濃度のイオンに依存するようになります。等イオン添加の場合、溶解度

は下がり、溶解度積は決して超えません。(そのため、重量測定では必ず沈殿試薬が過剰に使われます。)

外来イオンを添加した場合(外来イオン添加)、これとは逆のことが起こり、溶解度が上昇します。(この場合、溶液中に存在する全イオンの活量係数(≒イオン濃度)、つまり全体のイオン強度が反応に関係してきます。)

沈殿滴定の測定限界は、溶解度積に非常に大きく左右されます。濃度が溶解度(沈殿)より低くなると、滴定できなくなるのです。有機溶媒(アセトンやエタノールなど)を追加すると溶解度積が下がり、その場合は測定限界は下がります。

(AgNO_3 を用いた塩化物滴定では、溶媒が H_2O の場合の測定限界は、約 3.5mg/L ですが、氷酢酸では、例えばAOXを定量する場合の限界は数 $\mu\text{g/L}$ となります。)

滴定では沈殿物が大量に生成されることが多く、包接(一方の化合物が分子規模の空間と作って、その空間内にもう一方の物質を取り囲むこと。化学結合ではありません)が起こることがあります(サンプルイオンおよび/または滴定溶液)。保護コロイド(ポリビニルアルコールなど)や有機溶媒(アセトンやエタノールなど)を添加すれば、ほとんど包接がなく、細かく分散した析出物が得られます。

AgNO_3 の滴定では滴定の指示電極にAg 電極(Agテイトロード)を使用し、他のイオンの定量ではイオン選択性電極を使用するのが一般的です。

通常行われている沈殿滴定では、難溶性の沈殿物を生成する物質のみを扱うため、滴定で定量が行えます。

沈殿滴定で測定される主な無機化合物

イオン(分析対象物)	滴定試薬	沈殿生成物
Ag^-	KBr	AgBr
Ba^{2+}	Na_2SO_4	BaSO_4
臭化物	AgNO_3	AgBr
塩化物	AgNO_3	AgCl
シアン化物	AgNO_3	AgCN
フッ化物	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	LaF_3
ヨウ化物	AgNO_3	AgI
硫酸塩	BaCl_2	BaSO_4
硫化物	AgNO_3	Ag_2S
チオシアン酸塩	AgNO_3	AgSCN

混合物中に存在するさまざまなイオンを滴定で定量可能にするためには、それらの溶解度積が少なくとも10の3乗離れている必要があります。つまり、臭化物/塩化物の混合物の場合、その混合比が1:1の場合にのみ定量可能になるのです。この比に

変化が生じた場合、問題が起こるか、混合物中のイオンは定量できなくなってしまう。(これに対し、塩化物とヨウ化物の混合物であれば、滴定で問題なく分離分析できます。)

混合物の沈殿物の組成は、個々の成分物質の溶解度積に大きく左右されます。滴定では常に、最も難溶性の高い物質が最初に析出することになります。したがって、 AgNO_3 を用いたハロゲン化物の滴定では、析出する順番はいつも、ヨウ化物、臭化物、塩化物となります。

25 °Cにおける各物質の溶解度積 ※

化合物名	K_L
BaCO_3	$8.1 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
BaSO_4	$1.08 \times 10^{-19} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
CaF_2	$3.95 \times 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{L}^3$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	$2.57 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
PbCrO_4	$1.77 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
PbSO_4	$1.06 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
PbS	$1.06 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
AgBr	$7.7 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Ag_2CO_3	$6.15 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$
AgCl	$1.56 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Ag_2CrO_4	$9 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$
AgI	$1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
AgSCN	$1.16 \times 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
AgCN	$2.2 \times 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Ag_2S	$1.6 \times 10^{-49} \text{ mol}^3/\text{L}^3$
HgS	$1 \times 10^{-52} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Hg_2S	$1 \times 10^{-45} \text{ mol}^3/\text{L}^3$

※ほとんどの物質では、温度が上昇すると溶解度積も高くなる(より多くの物質が溶解するため)。

参照元: Kunze, U.R. / Schwedt, G. Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse Wiley-VCH, Weinheim 2002 ISBN 3-527-30858-X

滴定で陽イオンと陰イオンの両方に対応するセンサー(イオン選択性電極)を使用した場合、滴定曲線は、強酸を強塩基で滴定した場合(pH電極で行った中和滴定)に得られる曲線とほぼ同じになります。つまり、濃度が10倍になれば、電極電位は 59mV ($z=2$ で 29mV)変化します。 z は原子価を表し、Caなら+2です。

このことから、最初の 59mV の変化でイオンの90%が滴定され、次の 59mV の変化で

イオンの99%までが滴定される、というように定量的に滴定が行われていることがわかります。

結果的に得られる滴定曲線は対称で、曲線の湾曲点が当量点／滴定終点となります。しかし、真の終点を割り出すには、自己解離／溶解度積および希釈を考慮に入れなければなりません。しかし、ほとんどの場合、測定誤差はごくわずかで、結果にそれほど影響はありません。(メロームの滴定装置に搭載されている最近の評価ソフトウェアは少なくとも、《希釈誤差》は考慮に入れられています。)

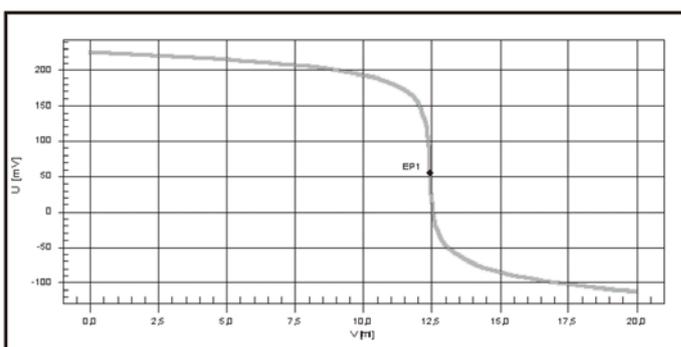


図) 0.1mol/L 硝酸銀で滴定した NaCl 標準試薬の沈殿滴定曲線例



電動ビュレットや測定容器も本体上にセットできる
コンパクト&一体型電位差自動滴定装置 916Ti-タッチ
¥814,000.- ~ (食品分析用の場合の価格一例)

4. 酸化還元滴定とは？

まずは酸化還元滴定用の電極についてから…

最もよく行われる酸化還元滴定は、ヨウ素（水溶性の三ヨウ化物 KI_3 の形）やチオ硫酸塩を滴定溶液に用いたヨウ素の滴定です。その他の滴定液としては、 KMnO_4 、 Ce(IV) 、 KBrO_3 、 Fe(II) 、 As(III) がありますが、 As(III) は毒性が強いため、あまり使われません。

こうした滴定の指示電極には、貴金属がコーティングされた電極を使用します。銀は簡単に酸化したり、ハロゲン化銀や硫化銀の被膜を形成してしまったりするため、酸化還元滴定には向いていません。電極にダメージを与え、電位の安定に時間がかかるようになってしまいます。金は一部の特殊な用途でしか使用されません。通常は白金電極（Pt電極）が使用されます。ただし、白金電極でも表面は全く酸化しないわけではありません。白金電極は、酸化すると、安定化に非常に時間がかかるようになり、滴定曲線がフラットになって電位のはね上がりが小さくなります。完全に機能する《迅速な》電極を得るためには、電極の表面に電解水素を発生させて再生するのが最もよい方法といえます。

白金電極を再生処理するには、4.5～6VのDC電源（電池など）の一極（カソード）に接続します。さらに、白金（ワイヤー）電極または鉄くぎを＋極（アノード）に接続します。銅をアノードに使用するとPtに銅めつきされてしまうため、使用してはいけません。両電極を $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{約}2\text{mol/L}$ の攪拌溶液に浸して電圧をかけると、カソードに水素が発生（それに伴ってアノードに酸素が発生）するはずですが、これは、泡の発生で確認できます。約5分後に電極を（電圧をかけたまま）溶液から取り出し、蒸留水でよく洗浄します。滴定装置を使用しないマニュアルでの滴定では、このような煩雑な作業が必要となってきます。

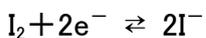
電位差測定法による酸化還元滴定

メロームでは、白金テイトロード電極（6.0431.100）及び/又はLL複合白金リング電極を推奨しています。

おすすめは白金テイトロード電極です。この電極は、ガラス膜が参照電極として働き、緩衝液（通常酸性）中で滴定を行っても電位がほとんど変化しません。このガラス電極をメローム自動滴定装置の高インピーダンス入力端子（測定電極の入力端子）に接続すると、複合Ag電極を用いた場合と反対（通常と異なる）方向に滴定曲線が作成されます。テイトロード電極にはダイアフラム（液絡部）がなく（つまりブロックもされない）、電解液補充の必要もないという利点があります。蒸留水中で保存も可能です。

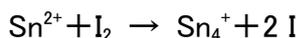
ヨウ素滴定（よう素/チオ硫酸による酸化還元滴定）

ヨード滴定はおそらく、酸化還元滴定で最も幅広く用いられているアプリケーションです。用途が広いのは、ヨウ素の酸化効果と、ヨウ化物イオンの還元効果を利用しているためです。基本プロセスは完全な可逆となります。

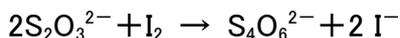
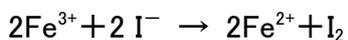


つまり、ヨード滴定は2通りの利用方法があるということです。

A) 還元剤は、たとえば以下のように、ヨウ素で直接滴定できます。



B) 酸化剤は、KI 溶液（通常は酸性溶液）過剰にして、放出されたヨウ素をチオ硫酸塩溶液などで滴定します。



ヨウ素溶液は不安定で、ヨウ素含有量が簡単に变化する（ヨウ素が昇華する）ため、滴定量は頻繁にチェックする必要があります。そのような場合、KI₃ 溶液の代わりに、モル比5:1 のKI / KIO₃ 混合物を使用すると安定して測定が行えます。この溶液は、酸性条件下でヨウ素を放出します。



この場合、反応速度はpH に大きく依存するため（ランドルト反応）、この滴定は一般的に強酸溶液（H₂SO₄）を用いて行います。分析で未知のヨウ素溶液の濃度を測定するには、チオ硫酸塩溶液を用いて滴定を行います。チオ硫酸塩（S₂O₃²⁻）が、ヨウ素を還元することによりヨウ化物（I⁻）濃度がわかり、チオ硫酸塩を酸化させることによりテトラチオン酸塩（S₄O₆²⁻）濃度がわかります。

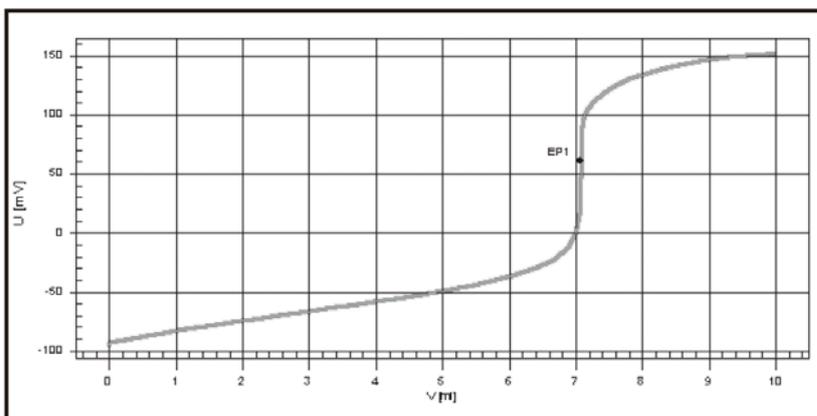


図) 0.05mol/L KI₃ 溶液によるチオ硫酸ナトリウムの滴定カーブ例

ヨウ素滴定でよくある失敗の原因

滴定で想定されるエラーとして、ピペットの計量ミスや、早くに三ヨウ化物溶液からヨウ素が昇華してしまうことなどが考えられます。ピペットでの計量は慎重に行い、ヨウ素の昇華をできるだけ抑えるよう、サンプルは滴定する直前に準備することをお勧めします。

モノグラフ「実用ガイド滴定分析」より抜粋要約



メトロムジャパン株式会社

本社 〒143-0006
東京都大田区平和島 6-1-1
東京流通センター アネックス 9F
TEL 03-4571-1743 (タイトレーション部)
FAX 03-3766-2080
大阪支店 〒541-0047
大阪市中央区淡路町 3-1-9
淡路町ダイビル 5階 502C
TEL 050-4561-3140 FAX 06-6232-2312
e-mail metrohm.jp@metrohm.jp



864 分析天秤付きサンプルチェンジャー
試料の秤量から滴定までを全自動化

¥800万円～

※別途自動滴定装置が必要です。