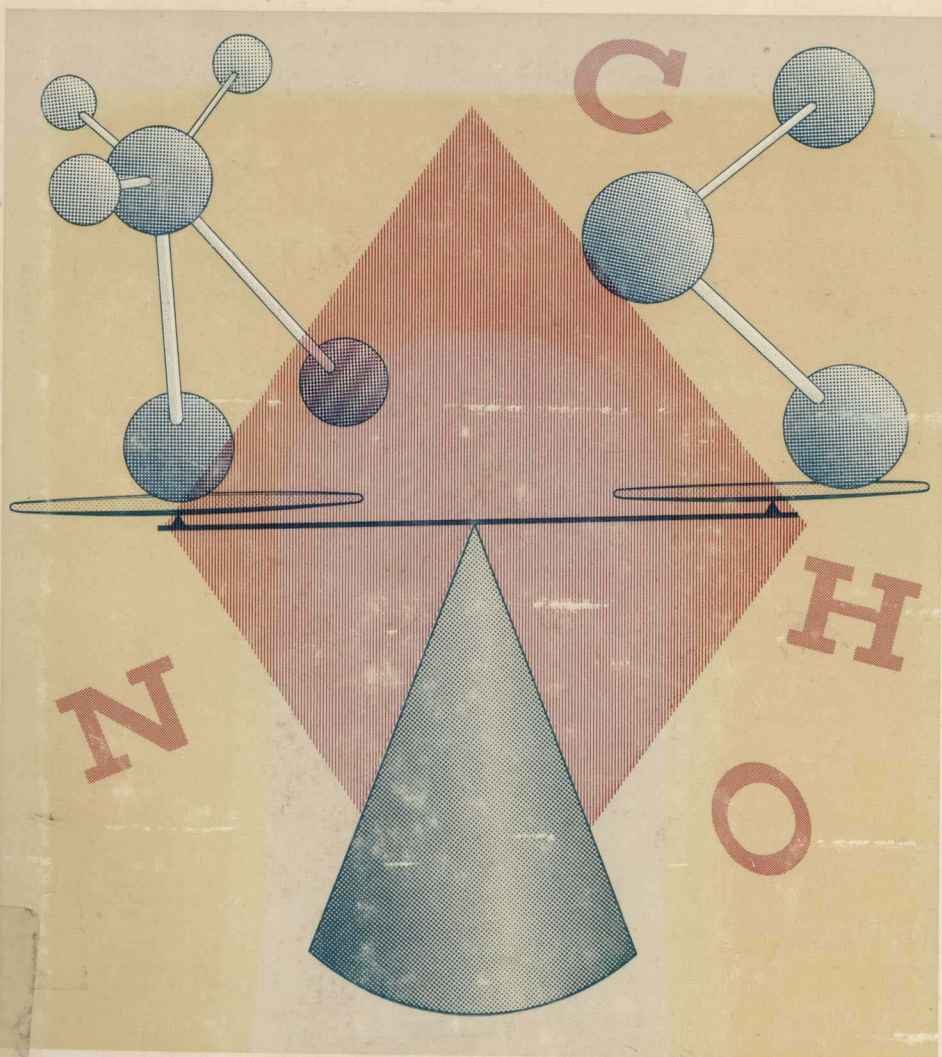


化学分析のしかた・考え方

工学博士 吉弘芳郎 編

工学博士 吉弘芳郎・工学博士 北野 大 共著



オーム社

化学分析のしかた・考え方

工学博士 吉弘芳郎 編

工学博士 吉弘芳郎・工学博士 北野 大 共著

オーム社

編 著 者 略 歴

吉 弘 芳 郎

昭和21年 東京大学第二工学部

応用化学科卒業

昭和36年 工学博士

現 在 明治大学教授

北 野 大

昭和47年 東京都立大学大学院

工学研究科博士課程

修了

同 年 工学博士

現 在 (財)化学品検査協会

化学品安全センター

技術調査室長

化学分析のしかた・考え方

© 吉弘芳郎・北野 大 1982

昭和 57 年 11 月 25 日 第 1 版第 1 刷発行

OHM・OHM・OHM・OHM・OHM
編著者承認
検印省略
OHM・OHM・OHM・OHM・OHM

編 著 者

吉 弘 芳 郎
北 野 大

発 行 者

株式会社 オ ー ム 社
代 表 者 三 井 正 光

発 行 所

株式会社 オ ー ム 社
郵便番号 101
東京都千代田区神田錦町 3 - 1
振 替 東京 6 - 2 0 0 1 8
電 話 03(233)0641(大代)

Printed in Japan

組版 緑 新 社

印刷 日東紙工

製本 協栄製本

落丁・乱丁本はお取替えいたします

ISBN 4 - 274 - 11956 - 4

本書は、著作権法（法律第48号）第六条によって、著作権および出版権が保護されている著作物です。

☆ 複写複製する場合の御注意

本書の内容の一部あるいは全部を、無断で、複写機等いかなる方法によっても複写複製すると、著作権および出版権の侵害となる場合がありますので御注意ください。特に、学校・企業・団体等において、講習会、研修会、その他の目的のために複写複製する場合や、データベースとして利用されるためにコンピュータに入力する場合には、著作権者（著作者）および出版権者（**オーム社**）の許諾を得ないかぎり、著作権および出版権の侵害となります。

☆ 他書へ転載する場合の御注意

本書の内容の一部を他書へ転載する場合には、著作権者（著作者）および出版権者（**オーム社**）の許諾を得ないかぎり、著作権および出版権の侵害となります。

☆ 本書の複写複製、および内容の一部の転載等についてのお問合せは下記をお願いします。

〒101 東京都千代田区神田錦町 3-1

株式会社 **オーム社** 出版部（著作権担当）

Tel.03-233-0641

は し が き

最近の科学の進歩と技術の発展は、人々の生活を昔と比べようもないほど豊かにしました。たとえば99.999…%と9の数字が10個以上もならぶ高純度シリコンが工業的に容易に作られ、これを使ったコンピュータがいろいろの方面に広く応用されてきました。生活は便利に快的になってはきましたがその反面、生産の拡大とエネルギー消費の急増は環境汚染などの公害を生み、きれいな生活環境をとりもどすために大変な努力を払わなければならなくなっています。人々が賢明に生きていくためには、どうしても身の回りにある“もの”についての知識をもつことが以前にまして強く望まれます。“もの”についての知識は、その成分やそれらの量を知ることから始まります。この作業が化学分析です。化学分析で得られた“ものの量”の表し方、たとえばppm, ppbなどは化学を専門としない人々もいやおうなく理解しなければならないようになりました。この本は分析のしかた・考え方を初心者に分かりやすいようにと記述しました。

昔から分析についての成書は内外を問わず、いろいろなものが数多く出版されてきています。分析の教科書や参考書として名著と評判の高いものも数多くあげることができます。それなのに、なぜこの本を出すのかということは私どもはつぎのように考えたためです。それはこれまでの成書であまり触れられなかった点をあらためて見直すことが、いま、正に大切ではないかと思うからです。

この本は「何のために分析するのか」ということを出発点にして記述が進められています。これは分析を行う人が当然心得ているものとして特に触れなかった事柄かもしれません。しかし、初心者が実際に分析を行ったとき起こす失敗の原因をみますと、案外常識と思われることをなおざりにしていることに気がきます。高価な分析機器がなければ分析ができないと考えたり、あるいは教科書どおりの操作

を行ってはいるが目的と外れていたり、むだなことに神経を使いすぎたりなど、いろいろの事柄はこの辺に原因があると考えられます。

目的をしっかりとつかみ、どんな理論で、どんな方法で分析を進めていくかを初心者にとそばより助言するかたちでこの本を構成しました。したがって、これまでの成書のように特定の物質についての分析の方法や理論を詳しく述べてはいません。これらの詳細は成書にゆずることにしてあります。そのため、化学を専門としない人々にも分析のしかた・考え方の大すじは理解していただけたと思います。

この本では従来の分析法で重要な部分を占めていた相分離による物質の分離がほとんど記述してありません。分析のための物質の分離は最近のクロマトグラフィーの進歩で相分離による方法が大幅に省略されてきたからです。そのため、クロマトグラフィーは最後の章にまとめて比較的詳しく記述しました。

この本の構成や内容でお気付の点につきましてはご批判、ご叱正をいただけたら幸甚であります。

終わりに、この本の出版に当たり、オーム社出版部の皆様に格別のご尽力をいただきました。心よりお礼申し上げます。

昭和 57 年 10 月

編 者 し る す

目 次

1. は じ め に

1・1 何のために分析するのか	1
1・2 分析法と分析化学	3
1・3 分析対象の選び方	7
1・4 機器を使う理由	11
1・5 定性分析と定量分析の基本的な違い	20
1・6 分析法をいかに計画するか	21

2. 分析対象の取扱い

2・1 分析試料としての資格	25
2・2 サンプルング	28
2・3 分析対象の状態と分析法	33

3. 確認について

3・1 確認に用いられる化学反応の条件	38
3・2 確認反応の妨害とその対策	40
3・3 有機化合物の確認（有機化合物のスペクトルと呈色反応）	41
3・4 無機化合物の確認	54

4. 分析結果の検討——汚染の検討——

4・1 汚染源について	68
-------------	----

4・2	汚染の防御対策	72
4・3	空試験，回収試験の限界について	74
5.	定量分析のしかた——化学量論に基づく方法——	
5・1	定量分析法の分類	79
5・2	重量分析法	81
5・3	容量分析法	81
6.	機器分析の要点と問題点	
6・1	光学的特性を利用する分析法	118
6・2	電気化学的特性を利用する分析法	131
6・3	その他の機器分析	142
6・4	機器分析の問題点	144
7.	測定結果の取扱い——統計的な見方——	
7・1	誤差について	153
7・2	測定値の統計的な取扱い	154
7・3	測定値の評価について	162
7・4	有効数字と誤差の累積	169
8.	クロマトグラフィー	
8・1	クロマトグラフィーとは	173
8・2	クロマトグラフィーの分類	176
8・3	装 置	179
8・4	充てん剤	191
8・5	誘導体の調製法	194
8・6	ピークの確認および定量	207
索 引		211

1. は じ め に

1・1 何のために分析するのか

〔1〕 化学分析の意味

「何のために分析するのか?」. この答の前に化学分析 (chemical analysis) がどんなときに必要かを化学製品を作る場合を例にしてみることにしよう (図 1・1).

まず, 入荷してくる原料の品質が十分かどうかを知るために, 原料に含まれているいろいろな成分やそれらの量が調べられるだろう. この検査に合格したものが製造工程へ移される. こうして原料は製造工程のいくつかの段階で化学変化をして最終の製品に変わっていくことになる. 製造工程のそれぞれの段階では, 化学変化が順調に進んで目的とする物質が正しくできているかどうかを確かめていく必要がある. このため, とくとき反応容器に仕込まれた原料の減り方や化学変化でできたものの量が量られる. またでき上がった最終製品の品質を確かめるためにその純度の検査もはぶくことができない.

また製造工程で排出される物質の中に公害のもとになるものがあるかどうか, またその量はどの位か, 工場内の空気の汚れ方はどうかなどいろいろな事柄を知る必要がある. 公害のもとになる物質が多く見つければ, その量を減らすかまたは無害な物質に変える努力をしなければならぬし, 空気の汚れが多ければ, この汚れのもとになる物質 (汚染物質) を出さないように製造工程や反応装置を変えることも考えなければならない.

何を知る必要があるかは場合場合によって違っているが, 簡単にこれらをまとめれば物質の種類とそれらの量を確かめるということになる.

どの場合も, 物質中に含まれる成分——化学の用語でいえば特定の元素, 原子

団，分子種など——の種類と，それらの量がどの位あるかなど調べることになる．このことを**物質を分析する**という．分析の方法には科学のいろいろの原理が応用されているが，本質的に化学の諸法則や知識を応用することが多く，分析の方法を研究することが化学の一部門であるので，分析を一般的に**化学分析**という．

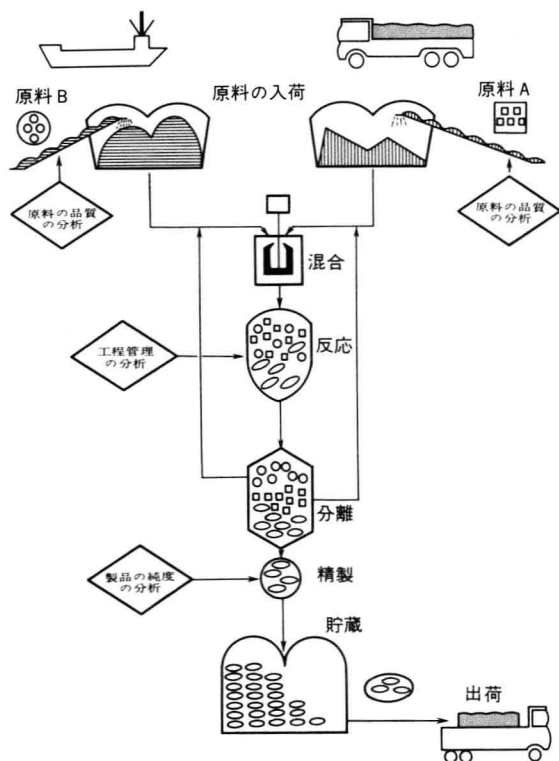


図 1・1 化学工業会社における分析の役割

〔2〕 いろいろな化学分析

原料から製品までのいろいろな段階で行われる分析にはそれぞれ異なった目的がある．目的が異なってくれば，分析の手段も，また考え方も異なってくる．原料を買ったり，製品を売ったりする場合には，これらの品質が問題になる．そうすれば，品質ができるだけ正確に分かる方法がまず第一に考えられなければならないし，その方法で分析を行ったとき，何回繰り返してもほぼ同じ結果のものである——これを再現性 (reproducibility) がよいという——が望まれる．このため

には時間がかかったり、手間がかかってもやむを得まい。一方、製造工程中の分析では、化学変化がどんどん進んでいる途中で、特定の物質の量を調べることになるので、再現性は多少悪くても簡単にしかも素早くその結果が得られるものが多い。結果によっては、製造条件の変更などをすぐ行わなければならないこともあり得るからである。

物質という言葉 「もの」という言葉は人々がその存在を認めることのできる対象を大まかに表現するときに使われる。日本語では「もの」のうち空間的な形に注目して、「物体」という表現になり、形にとらわれず「もの」を作る「もと」について注目して、「物質」という表現になる。物質という言葉は化学の面からみると、単体や化合物のような純粋な「もの」や、海水や空気などの均一な混合物や不均一な混合物もすべて含めて材料となる素材に使われているあいまいな言葉である。純粋な物質という表現の場合は単体や化合物を指し、その他の場合には混合物を指していると考えればよい。英語の **substance** は純粋な物質についてだけ使われる。

また工場で働く人々の健康を守るために作業環境を悪化するような物質が職場にあるかどうかの測定は**安全衛生分析**と呼ばれ、工場から排出されて環境を汚す物質の測定は**公害防止分析**などと呼ばれる。これらの分析で、人体に有害の物質が見つかり、またそれらの量（濃度）が人々の健康を害するものと分かれば、これらの有害物質を出さないような方法を考えてそれを実施しなければならない。

このように分析には必ずそれぞれ目的があり、分析結果を得るということは、われわれがその結果に基づいて次にどのように考えるか、またどのように行動するかという判断を下すための情報を得ることである。分析のための分析では結果がいくら得られても、それらは全く意味がないといいきることができよう。

「何のために分析するのか」ということは極めて重要であり、この意味をしかりつかんでいないと、分析のしかたも考え方も目的に沿わない場合も出てくるし、得られた情報の価値もなくなる場合もある。

1・2 分析法と分析化学

〔1〕分析化学と分析法の関係

分析法は、文字どおり分析の方法またはしかたである。それは目的によっても、また何を分析の対象にするかによっても違ってくる。したがって、分析を行おう

とするときにはどのような考え方でどんな方法で分析したらよいかということがいつも問題になる。

前に述べたように、化学分析は物質中の成分の種類やそれらの量を調べることであるが、対象とする物質がどんな状態であるかによってそのむずかしさ、やさしさが違ってくる。物質についての科学的知識が多ければ多いほど、それぞれの場合に最も適した方法を選ぶことができる。

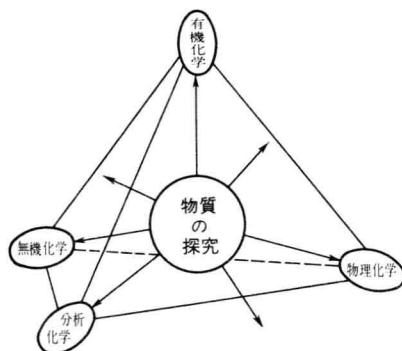
物質中の成分の種類やその量を調べるということは、物質のもつ最も基本的な化学的な情報をまず手に入れることである。化学が進歩すればするほど単に成分の種類や量だけでなく、物質について、もっと高度な詳しい正確な情報が要求されてくるようになる。このように目的が高度になればなるほど、分析法は改良されていかなければならないだろう。もう少し具体的にいえば、単に含有量を測定することから、もっと進んでどんな状態で含有されているか、どんな化学結合をしているのか、化学変化でどのようにこれが変わるかといった化学の本質にせまる問題も目的になってくる。

化学分析法をますます進歩させることや、全く新しい方法を開発することを目標にして、分析の基礎になる「物質の物理的・化学的性質とこれらを利用しての物質の測定法の研究」を行う化学の一分野を**分析化学** (analytical chemistry) という。物質の成分の種類を求める分析法が**定性分析** (qualitative analysis) と呼ばれ、それぞれの成分の量を求めるものが**定量分析** (quantitative analysis) と呼ばれる。ラボアジェは近代化学の基礎を築くのに、今日いわれている定性分析と定量分析をすでに行っていたのである。

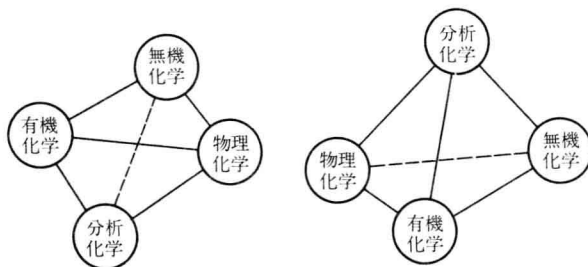
近代化学の基礎となった分析 近代化学はラボアジェ (A. L. Lavoisier) により物質の変化の前後で化学変化を起こすもの——これを反応物質という——と、化学変化により生成したもの——これを生成物という——の重量をそれぞれ天秤で量ることが始められ、その基礎が築かれたといわれる。ラボアジェは自然科学において重要な「ものを量る」という基本的考え方を物質の探究に確立し、33種の元素を発表した。ボイル (R. Boyle) はラボアジェより前に、「物質をそれ以上に簡単な成分に分けることができないときは、これを元素としなければならない」とする元素観を述べているが、実際に元素を決める実験をしなかった。ラボアジェが元素を具体的に示してボイルの元素観を確立し、化学変化において物質の量を測定することの重要性を示した。

このように分析法は化学とともに生まれ、化学とともに進歩してきたといえよ

う．現在，化学は高度に発達し，いろいろな研究対象ごとにそれぞれの部門を作っている．前に述べたように，分析化学は分析法を研究対象にする化学の一部門と簡単に表現することもできるが，その内容は化学のほかの部門と密接に関係している．化学をその進歩・発展の過程をたどりながら大きく分類すると有機化学，無機化学，物理化学，分析化学などとなる．これらの分野は物質の探究を中心にしてそれぞれ進歩・発展し，それらの関係はちょうど，中心から正四面体の頂点に向かって各分野ができていく様子にたとえることができよう（図1・2）．この関係は分析化学の頂点を真下に置くと，有機化学も無機化学も物理化学もみんな分析化学に支えられた形になる．また物理化学を真下におくとほかの三分野が支えられる．有機化学や無機化学もそれを真下におけばそれぞれほかの三分野を支えることは同じである．



(a) 物質の探究



(b) 化学の諸分野

図1・2 物質の探究と化学の諸分野

化学は進歩してそれぞれ専門分野を作っても、このようにお互いに関係をもち、お互いに支え合っている。

図 1・2 で分析化学を真上にもっていくと、これが有機化学、無機化学、物理化学に支えられていることになる。実際に分析化学は、ほかの三分野の研究でそれぞれ発見されてきた化学の原理を基礎にして、物質の成分やその量を測定する方法や考え方を開発してきた。その成果は当然ほかの分野に還元されるので、この点ではこれらほかの分野を支えることになろう。

「物質から情報を取り出し、これを解析総合し、物質についての知識をより深める」という化学の本質を中心にしてしている点では、分析化学はほかの分野の化学と全く変わらない。分析化学を基礎にした化学分析法は、単に決められたしかたで分析を行ってその結果を出すといったものでなく、その方法が適したものか、得られた結果がどこまで妥当であるか、また得られた結果を基礎にして何を考え、どうしたらよいのかということなどが常に積極的に考えられていかなければならないだろう。

〔2〕 分析法を実施するには

分析法は分析化学の進歩とともにつねに改善されるものである。したがって分析を行うに当たっては、用いる方法が目的の達成に適しているかどうかを考えることはもちろんであるが、さらに加えてその方法をどのように操作したら合理的であるかをつねに化学を基礎にして考えていく必要がある。

分析の操作法を書いた本を英語で“Cook Book”ということもある。分析の操作が料理に似ているところから付けられたのかと思う。料理も材料という物質を対象にし、これを変化させて作り上げる部分が多いので、その一部には料理のしかたの理由を化学の理論で説明できるものもあろう。しかし大部分については、その操作を理論的に説明することなどはとてもできない。料理の上手な人は材料の質を経験的に吟味し、これから操作の手順を決めていく。化学分析においても、分析の対象物質が複雑な組成をしていたり、またそれが特殊の状態にある場合などでは、本に記述された一般的な操作法だけに頼って分析を行ってもうまくいかない場合が多い。料理と同じように場合によっては職人的な「腕と勘」でよい結果を得ることもある。

しかし、腕と勘はあくまでも経験を重ねて得られるもので、分析対象がこれまで経験したことのないものである場合には、分析操作のそれぞれになぜこのようなことをするのかということを考え理解していない限り、いくら分析結果を出してもそれが役に立つものであるかどうかは疑わしい。

大切なことは分析法を実施する場合に、一つ一つの操作を化学の基礎のうえに立って考え、理解したうえでこれを行うようにすることである。

1・3 分析対象の選び方

分析の実施に当たってその目的をはっきりさせることが重要であることを繰り返し述べてきた。そこでその目的を達成するためには最も適した分析対象をまず選ばなければならない。これは非常に大切な事柄である。たとえば、鉄鉱石中の鉄の含量を測定するとか、銅合金中の銅の含量を測定するなどのように、これが知りたいという目的物質がはっきりしていて分析対象が決まっている場合は問題がない。これらの場合はむしろどの分析法を選ぶかが問題になる。

〔1〕 分析法の選び方の目安

分析法を選ぶよりどころとしては、① **感度**：どの程度の量（濃度）まで分析できるか、② **迅速性**：分析を行うのにどの程度の時間がかかるか、または許されるか、③ **再現性**：同一の試験室で何回か繰り返して分析をしたとき、また異なった試験所で分析をしたときのデータのバラツキはどの程度か、④ **使える機器の種類**、などいろいろある。したがって個々の分析の目的と分析が行える条件に合わせて適切な分析法を選ぶことが大切となる。

ところが、目的がマーガリンとバターを見分けるとか、あるいは天然醸造のしょう油とアミノ酸しょう油を区別するためとなると、何を対象として測定したらよいか問題になる。また、最近では環境汚染物質に人々の関心が集まっているが、人や動物による環境汚染の程度を調べる場合なども分析目的物質にどれをその対象として選ぶかは非常にむずかしい問題である。このような場合に対象とする物質の選び方がまちがっていれば、どのように分析を精密に行ってみたところで、得られたデータからはなんら役に立つ情報は得られない。こういったむずかしい問題に的確に対応し、正しい結果を得て目的を達成するためには、分析者自

身が物質についての幅広い知識をもち、ねらいを付けた対象の物質が適しているかどうかを考える力をもつことが必要であろう。

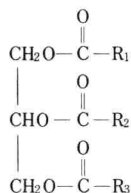
最近の研究課題ごとにチームを組み、チーム全員の協同作業で研究を進めることが多い。一つのチームで物質についてあることを研究する場合に、必ず分析が問題になる。分析を担当する人がチーム外の人であれば問題点の把握が不十分になるかもしれない。これを担当する人が最初からチームの一員となってその問題点を把握し、何を分析対象とするかを決める必要がある。

分析対象を選ぶ場合の具体的例を挙げると、マーガリンとバターの場合には、たとえばバターにだけ含まれていてマーガリンには含まれない物質の中から最も測定しやすいものをその分析対象とする物質に選ぶことが第一に考えられよう。またマーガリンやバターに含まれる脂肪酸の割合があらかじめ分かっているならば、それらの脂肪酸の割合を調べてマーガリンかバターを決めることができよう。前者の場合は特定の物質、たとえば酪酸やそのグリセリンエステルが分析対象の物質になるし、後者の場合には数種または全脂肪酸やそれらのグリセリンエステルが分析対象になろう。どちらを選ぶかは、分析者がどの程度の手段を使えるかということ、分析して得られる値の正確さ、分析に要する時間などいろいろの点を考えてこれを決めなければならない。

酪 酸 (butyric acid) 化学式は $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

特異な腐敗臭のある液体で、バター中にはグリセリンエステルとして存在する。これは糖や乳酸が酪酸発酵するときに生成する。

グリセリンエステル (glyceride) 化学式を次に示す。



Rはアルキル基と呼ばれ炭化水素から水素原子1個を取り去ってできる基(原子団)である。R₁、R₂、R₃はそれぞれ異なったアルキル基を示す。酪酸グリセリンエステルの場合はRは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ となる。

もう一つの例を人畜による環境汚染の程度を探るための分析についてみてみよう。人畜による環境汚染は、おもにそれらの排泄物によるものであるから、分析の対象として考えられるのはこの排泄物中に含まれる物質のうちから選ばれることはいままでのない。ある人はアンモニアを、また別の人は尿素を分析すべきだ

と主張したとしよう。アンモニアと尿素はたしかに排泄物中に含まれる物質に関係するが、前者は地中のバクテリアで硝酸根が還元されても生成するし、また尿素は地中で不安定ですぐ分解してしまう。したがって、この場合にはアンモニアの量も尿素の量も環境汚染の程度を知る目安にはならない。そこでこの場合、コプロスタノールというヒトおよび高等動物の糞中に含まれる特殊なステロールを指標とし、これを分析対象とする方法が提案されている。

コプロスタノール (coprostanol)

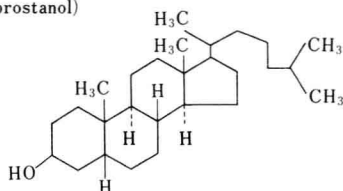


図 1・3 コプロスタノール

糞の中に存在し、コレステリン（コレステロール）が腸内の細菌により還元されてできたものと考えられている。

[2] 測定する物質の選定がむずかしい場合の例

悪臭のもとになる物質の分析を考えてみよう。イオウや窒素を含む有機化合物には人間に不快なおいをもつものが多い。濃度が高い場合には、これらの化合物を別々に分析することはそれほどむずかしいことではない。においはもとと人間の鼻で識別される。人間の鼻がにおいを感知する能力は極めてすぐれていて、どんな分析機器を使ってもこれにかなうものはない。そこで分析機器でとらえることのできる量で悪臭のもとになる物質を分析したとしよう。この場合いくつもの化合物が確認され、それぞれ定量されるかもしれない。しかし悪臭と呼ばれるものは各種の化合物のにおいが混ざり合ったもので、においを出す物質の分析値をならべてみても、人間が感ずるにおいがそれらの物質のどれとどれがどれ位の割合に混合しているのかについてはわからない。したがって悪臭の原因を探るための分析対象をどれにするかは非常にむずかしい問題となっている。

後に述べるように、現在機器分析が十分に発達しているにもかかわらず、現在でも官能検査法が悪臭の測定に用いられている。これは悪臭源の空気を採取し、10～1000 倍まで約3倍の間隔で5段階にうすめ、6名以上のパネリストによりこ