

定量分析化学実験

赤岩英夫 編

丸善株式会社

定量分析化学実験

赤岩英夫 編

丸善株式会社

編著者の現職

赤 岩 英 夫	群馬大学工学部教授，理学博士
阿 部 修 治	東京農工大学工学部助教授，理学博士
川 本 博	群馬大学工学部助教授，理学博士
酒 井 馨	宇都宮大学工学部教授，理学博士

定量分析化学実験

¥ 1,400

昭和 55 年 4 月 10 日 発 行

© 1980

編 者 あか いわ ひで 英 夫
赤 岩 英 夫

発 行 者 飯 泉 新 吾

発 行 所 丸 善 株 式 会 社

郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目 3 番 10 号

印刷 日東紙工株式会社・製本 交通製本株式会社

3043—2457—7924

ま え が き

本書は理工学部化学系学生が2年次に行なう分析化学実験の教材として書かれたものである。したがって、化学反応を目で見る最初の機会としての定性分析実験は、教養課程などですでに修得しているという前提に立っている。

最近の分析化学の分野における機器分析の発展は、まさに目を見張らせるものがある。しかし化学の分類の中で、新しい物質を作り出す合成化学と対照を成す分析化学の目的は、あくまでも物質の分離にあることは今も昔も変わらない。わが国に先がけて機器分析が目覚ましい発展を遂げたアメリカでは、すでに1950年代にwet chemistry（つまり化学反応を用いた分離）のできる分析化学者が非常に少なくなって、かえって珍重されたと聞いている。現在わが国の若い化学者にも、この傾向はなしとしない。

物質を分離、定量するに当っては、いかに機器分析万能の時代といえども、化学反応を知らずに、あるいはおろそかにして目的を達成できるものではない。目的に応じた試料の調製、測定に適した形に変えるための化学反応、測定データの解釈に至る過程は、分離分析法を完成するために営々として築き上げられてきた応用物理化学としての分析化学の助けを借りずして通り抜けることはできない。

このような見地から本書では、これまでの実験教科書にはなかった分離分析の章を設けた。定量的分離の概念をしっかり身につけてほしいと考えたからである。

第2章容量分析、第3章重量分析では先達の残した古典的定量分析法が今もなお生きつづけていることを学習するとともに、wet chemistryの実験的基礎を身につけてもらうことを目指した。そこでこの2章では操作手順などの記述はくどい位丁寧にしたつもりである。逆にこれらの章の実験の基盤となる理論にはほとんど触れず、“分析化学”の講義、あるいは教科書にゆだねた。

第4章分離分析では各分離法の基礎の解説に重点を置き、他面実験操作の詳細については指導教官の指示にまかせた部分も多い。

このようにwet chemistryを強調しても現状で機器分析をなおざりにすることはとうていできない。かといって限られた時間に、また限られた紙面で最新の機器分析全般にわた

って解説することも、またかなわぬことである。第5章では冒頭に機器分析の種類と特徴をまとめ、実験としては現在もっとも普及していると思われる吸光光度定量法、原子吸光分析法、ガスクロマトグラフ分析法の基礎を修得できるように配列した。また放射能分析についても今後発展が期待される分野として、ごく基礎的な一項を設けた。この章では実用分析を念頭において、できるだけ JIS (日本工業規格) 採用の方法によった。

以上で学んだ定量分析化学実験の総まとめとして、第6章でセメントの分析 (JIS 法) を実習する。腕だめしとしてはケイ酸塩岩石の分析の方が適当かも知れないが、所要時間、費用 (白金るつぼを必要としない) を考慮したものである。

最後に、使用した単位系について一言ふれておく。現在 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) では SI 単位系 (国際単位系) の使用をすすめており、日本化学会でもすでに欧文誌は SI 単位系に切り換えつつある。しかし、“分析化学”、“日本化学会誌”などの邦文学術誌については上記の切り換えはまだ進んでおらず、市販の測容器なども mL , l 表示がほとんどである現状を考えて、本書では従来の単位を踏襲した。ただし、溶液の濃度表示はすべて M ($=\text{mol l}^{-1}$, SI 系では mol dm^{-3}) を用いた (JIS 引用の場合を除く)。容量分析の一部では規定度を用いた方が計算に便利ではあるが、あえてモル濃度を用いて学生諸君に当量関係の理解を深めていただこうと考えたのである。

執筆は、以下に示すように、4人で分担して編者が全章を通して精読し、文体、内容の統一などをはかったつもりであるが、時間の関係もあり、満足できる出来ばえではない。読みにくい点があるとすれば、すべて編者の責任である。

赤 岩 英 夫	序論, 各章の一部
阿 部 修 治	1, 2, 3 章, 5 章の一部
川 本 博	4, 6 章
酒 井 馨	5 章

本書完成に当っては、丸善出版部諸氏に大変お世話になった。また編者の教室員である相沢省一修士、小倉和子嬢には、原稿、図の作成に関して一方ならぬお手伝いをいただき、群馬大学工業短期大学部田島栄作博士からは、実験内容に関して貴重な示唆をいただいた。執筆者を代表して厚くお礼申上げたい。

昭和 55 年 3 月

赤 岩 英 夫

目 次

序 論	1
1 実験を始める前に	5
1・1 実験室での心得	5
1・2 て ん び ん	8
1・3 測定結果の整理	11
2 容 量 分 析	15
2・1 容量分析に用いられる測容器と標準溶液	16
2・2 中 和 滴 定	22
実験 2・1 0.1 M 塩酸標準溶液の調製と標定	23
実験 2・2 水酸化ナトリウム，炭酸ナトリウム混合物の分別定量	25
2・3 酸化還元滴定	27
実験 2・3 0.1 M チオ硫酸ナトリウム標準溶液の調製と標定	28
実験 2・4 アセトンの定量	30
実験 2・5 ホルマリン中のホルムアルデヒドの定量	31
2・4 沈 殿 滴 定	33
実験 2・6 0.05 M 硝酸銀標準溶液の調製と標定 (Fajans 法)	34
実験 2・7 ブルブレオ塩中のイオン結合性塩素の定量 (Mohr 法)	35
2・5 錯 滴 定	37
実験 2・8 0.01 M EDTA 標準溶液の調製と標定	38
実験 2・9 水の全硬度の測定	39
実験 2・10 石灰岩中のカルシウムとマグネシウムの分別定量	40
付録A おもな酸とアルカリの濃度	42

付録 B プルブレオ塩の合成法	42
3 重量分析	45
3・1 重量分析の操作法	45
3・2 各種重量分析実験例	57
実験 3・1 カリ明ばん中の硫酸イオンの定量（結晶性沈殿）	57
実験 3・2 カリ明ばん中のアルミニウムの定量（ゲル状沈殿）	60
実験 3・3 白色粒状塩化カルシウム（乾燥剤）中のカルシウムの定量 （均一沈殿法）	63
付録 標準試薬の例	65
4 分離分析	67
4・1 溶媒抽出分離法	68
実験 4・1 8-キノリノールによる鉄(Ⅲ)の溶媒抽出	70
実験 4・2 ジチゾンによる水銀(Ⅱ)と銅(Ⅱ)の分離	72
実験 4・3 ジチゾンによる亜鉛(Ⅱ)の抽出吸光光度定量	74
4・2 イオン交換分離法	76
実験 4・4 H形樹脂への銅(Ⅱ)のイオン交換吸着	78
実験 4・5 陰イオン交換樹脂によるコバルト(Ⅱ)とニッケル(Ⅱ)の分 離	79
4・3 共同沈殿	81
実験 4・6 水酸化鉄(Ⅲ)への銅(Ⅱ)の共同沈殿	82
4・4 蒸留分離法	84
実験 4・7 ヒ素の蒸留分離と吸光光度定量	85
付録 錯体の組成決定法（連続変化法）	87
実験 4・8 8-キノリノールによる銅(Ⅱ)の溶媒抽出	88
5 機器分析	91
5・1 吸光光度分析法	91
実験 5・1 アルミニウム箔中の鉄の定量	98

実験 5・2	鉄鋼中のマンガンの定量	100
実験 5・3	鉄鋼中のニッケルの定量	102
実験 5・4	水道水または純水中のシリカの定量	105
5・2	原子吸光分析	108
実験 5・5	鉄鋼中のニッケルの定量	111
実験 5・6	排水中の亜鉛の簡易定量（標準添加法）	113
実験 5・7	工場排水中の銅の定量（検量線法）	114
5・3	ガスクロマトグラフィー	117
実験 5・8	気-固クロマトグラフィーによる空気および都市ガスの分析	120
5・4	放射能利用分析	125
実験 5・9	^{35}S を用いる海水中の硫酸イオンの同位体希釈分析法	126
6	ポルトランドセメントの化学分析	129
6・1	化学分析法の概要	130
6・2	分 析 方 法	134
索 引		143

序 論

与えられた試料がどのような元素あるいは化合物を含んでいるかを化学的に見定めるのが定性分析であるが、定量分析はさらに一步進めて試料中に含まれている成分の量的関係を明らかにするものである。われわれが分析しなければならない試料は複雑なものが多く、目的成分の量を測定するまでにさまざまな化学的工夫がこらされるのが一般である。この化学的工夫の過程が“定量分析化学”である。

定量分析を分類する前に、どのような方法で定量しようとも、実験者が通過しなければならない四つの段階に目を向けよう。

(1) **サンプリング**: 分析しようとする物質から代表的な試料を選び出す段階である。一見化学的には思えない作業ではあるが、十分な化学的知識なしに行なわれると、これに続く段階をいかにち密に行なおうとも、誤まった結果をもたらすことに留意しなければならない。均一性の最もよいと考えられる水試料の採取を例にとろう。河川水を分析したいとき、一体どのようにしたらその川の代表的試料が得られるであろうか。岸に近い個所と流れの真中では流速も違えば水が接触する対象も異なる。表面と内部でも同様であろう。水温の季節的变化によって溶存成分が変わってくるであろうし、雨のあとでは増水して成分は希釈されるに違いない。こう考えていくと、ある河川から代表的な試料を採取するなどということは、ほとんど不可能であることがわかる。目的に応じ、さまざまな条件を考え合わせて次善の策を取るしかない。水とは比べものにならないくらい不均一な岩石に至っては1トンの岩塊を砕き、均一に混合してはじめてその岩石の代表試料ができるのだともいわれている。安易なサンプリングをいましめるよい教訓である。

(2) **分析しようとする成分を測定に適した形に変えること**: 化学的工夫が最大限に生

かされる段階である。分析化学の歴史はこの目的のための苦闘の連続であったともいえる。共存成分から目的成分を分離するため、あるいは共存成分が測定時に妨害しないように、あらゆる化学反応が研究され、利用されてきた。曰く、酸-塩基反応、酸化還元反応、沈殿反応、錯形成反応など。本書は実験指針としての分をわきまえて、これら反応の詳しい解説はしないが、分析化学の講義あるいは教科書により、十分学習のうえ実験に望む姿勢を期待している。

(3) 測定: 定量の眼目である物理量を測定する段階である。(1),(2)の段階で成功を収めてここにたどりつくると測定が非常に容易になることは自明であろう。(1),(2)も含めて、この段階で正確かつ精度のよい(1・3でふれる)測定値を得ようとするのが定量分析の目的である。一般に定量分析は、この段階で測定する物理量(たとえば重さ、容積など)によって分類されている。

(4) 測定結果の解釈: 得られた測定値から、用いた反応の化学量論的關係を利用して分析結果を提出し、これを化学的に解釈する段階である。したがって(2)であげた各種反応の化学量論的關係をしっかりと頭に入れておく必要がある。また、いかに分析技術が優れていて、正確で精度のよい測定値を得ることができても、それを正しく解釈できる化学的知識を持ち合わせていなければ、まさに“猫に小判”という他はない。いや、もっと重大な害毒を流す場合さえある。

最近環境問題と関連して、新聞紙上などで“ある微量元素が、たとえば食品中に検出された”といった話を見聞きする。これなどは定量的な概念を全く無視した代表例である。感度のよい分析法さえ用いれば、全ての元素は全ての試料中に存在する——元素普存の法則——ことは今や疑いのない事実である。環境のバックグラウンドを知ったうえで、高感度定量法を用いて分析結果を出し、“バックグラウンドよりどの程度多いから問題がある”というふうにいふべきである。

また最近分析対象がますます微量化している。一口に ppm というが、百万人の群衆の中から特定の一人を選び出す作業である。ppb, ppt ともなれば、定量値を出すことは途方もなく大変なことであることに思い至るであろう。分析化学実験を通して、正確な定量値を得ることがいかに難しいかを身にしみてほしい。またその経験のうえに立って測定値を正しく解釈できる化学者に育ってくれることを願っている。

定量分析の分類 前述(3)の段階で測定する物理量によって定量分析は“容量分析”(目的成分を溶液中で適当な試薬と反応させ、その反応に要した試薬溶液の容量を測定する)、“重量分析”(一般に沈殿反応を用いて、目的成分を秤量できる形に変えてその重量

を測定する)および“機器分析”(簡単に定義はできないが、種々の機器を駆使して目的成分中の原子あるいは分子が吸収あるいは放出するエネルギーを測定したり、目的成分の2相間分配現象を利用して分析する方法などの総称)の3種に大別できる。

本書では分析化学の作法をも学ぶ意味で容量分析、重量分析実験に多くの時間をかけ、その後、分析化学反応への理解を深めるべく分離分析実験を行ない、簡単な機器分析を実習し、最後に実用分析、学習の総まとめの意味を兼ねてセメントの総分析を行なう。

実験を始める前に

分析化学実験の細かい技術・操作は、それが実際の経験に基づく一面を有する以上、各種の教科書および指導教師によって説明に若干の差異があることはまぬがれない。反面、それらが精密科学・技術の一部であるために、守られなければならない原理・原則のうゑに組み立てられているものであることはいうまでもない。したがって、本章に含まれる事柄は、一般化学実験書の随所に述べられている諸注意と多分に重複するものであるが、これらは単なる形式的操作ではなく、物質の諸性質をより正確に知るために必要な操作であるという見地から、あえて記すことにした。同時に本書の内容は、単に分析化学実験にのみ必要な知識ではなく、その本質は広く化学実験一般に共通するものであることを強調しておきたい。

実験を行なう前には必ず予習をし、実験ノートに実験操作のフローシートをつくり、実験の内容、順序を十分に把握しておいてこそ、円滑に、無駄なく、また安全に実験の目的を達成できることを銘記してほしい。実験室に入ってはじめて本書を開くなどは、まさに“泥棒に入られてから縄をなう”ことである。

1・1 実験室での心得

a. 清 浄

実験室はつねに清浄に保たなければならない。実験室とそのまわりの床は実験を行なう前に清掃する。とくに実験機の整理・整頓は実験者自身が行なうべきことであって、他人に任せると器具の配置が乱れたり、こわされたりすることがあるが、そうってから文

句をいっても無駄である。また清掃の仕方は、ほこりを舞い上がらせるようなことは避けて、床を掃くときには軽く水をまき、ぬれ雑巾で机をふくようにする。

実験室内は禁煙である。所定の場所で喫煙しないと引火の危険があるし、実験結果に影響することもある。

b. 沈 着

実験はつねに落ち着いた態度で行なう。さもなければ、器具をこわしたり、加える試薬を間違えたりするアクシデントの起こる確率が高くなろう。器具を破損したり、試薬が不足した場合には、必ず指導者に申し出て新しい物を受け取るようにし、他人の器具や試薬を無断で使用することは絶対に行なってはならない。このような行動は他人に迷惑をかけるばかりでなく、自らの実験結果の正確さを損う原因ともなる。

c. 実験器具と試薬を目的に応じて正しく使うこと

分析化学実験に用いる器具は多種多様である(図1・1参照)。これらをつねに整頓して使いやすいうように置いておけば、ほとんど破損することはない。それとともに、器具、試薬類を定められた目的以外に流用してはならない。たとえば、汙紙はインクの吸取紙でもないしメモ用紙でもない。メスフラスコに代表される測容器をビーカーのかわりに溶液の加熱に使ってはならない。またとくに試薬溶液は各自が調製するべきもので、他人が調製したものを信用して使ってはならない。

試薬を容器から分け取る場合は、適当量を取り出すように心掛け、いったん容器から取り出した試薬を元に戻してはいけない。試薬の相互汚染を起こさないように角さじなどの分取器具の清浄に留意しなければならない。

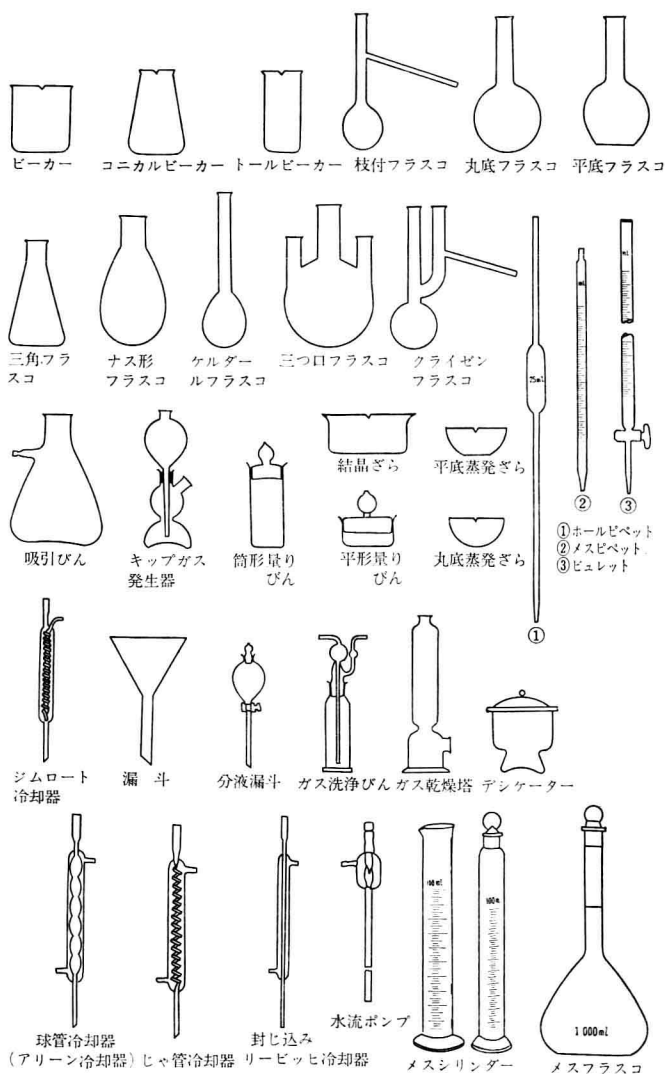
試薬の溶液をつくったら試薬びんに入れて、濃度、試薬名、ファクター(2章容量分析参照)、調製年月日、調製者氏名を記入したラベルを必ず貼っておく。

試薬びんから試薬溶液を注ぐときには、必ずラベルが上になるようにして注ぐ。これは試薬びんの口から伝わり落ちた試薬溶液によって、ラベルに記載された文字が不明瞭になることを防ぐためである。

d. 実験事故の防止¹⁾

化学実験では人体に有害な薬品を用いることが多い。またガスバーナーや引火性薬品の燃焼爆発などによる火傷事故も起こり得る。

有毒ガスが発生するような実験を行なう場合には、必ずドラフトを使用しなければならない。また実験室の換気にも十分注意を払う必要がある。万一事故を起こした場合には、直ちに指導者に連絡して指示を仰ぐべきである。

図 1・1 実験器具の名称と模式図¹⁾

1) 日本分析化学会編, “分析化学データブック 改訂2版”, 丸善 (1973).

e. 実験公害の防止

化学実験では、環境汚染防止法で汚染物質と規定されている物質を用いなければ目的を達成し得ない場合がある。うっかりしていると、“公害防止の目的で分析化学実験を行なうと、周囲を有害物質で汚染する”という、おろかなことを行なう危険性があることに留意すべきである。

有害物質を含む溶液を流しに棄てることは厳禁で、必ず所定の廃棄用容器に回収しなければならない。大学の実験室も公害防止法の規制対象になっているので、実験にあたっては上記注意事項をよく守ってほしい。

f. 研究的な態度

実験を行なっている間、その操作がいかなる原理に基づき、化学反応がいかなる機構で進行しているかを考察すべきで、ただ機械的に操作を行なうことは時間の浪費である。学習実験といえどもなお未知の現象・事実を発見する可能性がある。したがって、観察事項はできるだけ詳細に、また後日他人が読んでも理解できるように実験ノートに記録することが望ましい。優れた報告書は優れた実験ノートから生まれる。

なお、実験報告書の作成には関係文献を読み、考察を進めるため一定の時間が必要であるが、いたずらにその時期を遅らせるべきではない。実験の印象がうすれて考察を乏しくし、実験結果を不明確にするだけである。

1・2 て ん び ん

てんびんは定量分析化学での原器である。単に重量分析のさいの定量器であるのみでなく、容量分析（滴定）や近年発達著しい各種の機器分析法も標準溶液などの作成にあたって必ずてんびんを必要とする。

Lavoisier (1743～1794) が現代化学の父ともいわれるのは、彼がてんびんを活用して化学反応を定量的に研究し、合理的な思考をもって、燃素説に代表される錬金術(Alchemy)時代の矛盾を打破し、化学量論の基礎を築いたからである。

したがって、てんびんは化学のあらゆる分野で使われているが、本書で述べられている定量分析化学実験はてんびんの操作に習熟するのに最もよい機会である。

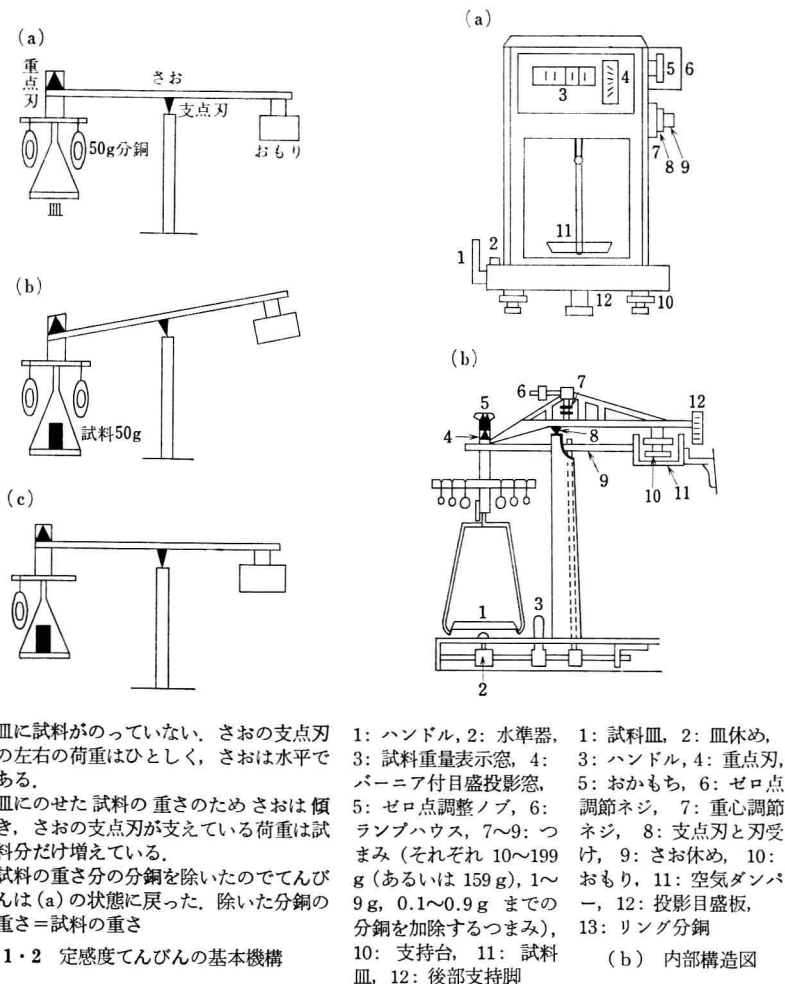
化学実験で用いられるてんびんは、最大秤量 200 g、秤量精度 0.1 mg のものが代表的で、この程度の機能をもつてんびんを“化学てんびん”と通称している。

化学てんびんもこの約 30 年間に大きな進歩発達をとげた。その最も顕著な例は定感度

直示式型てんびんの発明・製作・普及であり、今日の化学研究室では昔の二皿型のとてんびんをみることはほとんどなくなった。この現状に立って、本書では定感度直示式化学てんびんのみを記述する。

1・2・1 直示てんびんの機能原理

重量既知の分銅と比べて、試料の重さを測定する点においては、直示てんびんは従来の



(a) 正面図
図 1・4 定感度直示式化学てんびんの概念図