

# 化学分析における基礎技術の重要性 (10)

Importance of The Basic Technique on Chemical Analysis (10)

— 正確な分析の背景 —

— Background of The Accurate Analysis —

関東化学株式会社 草加工場検査部 井上 達也  
TATSUYA INOUE  
菅原 健一  
KENNICHI SUGAWARA  
Inspection Dept., Kanto Chemical Co., Inc.

## 1. はじめに

化学分析を行う上で、器具や装置を正しく取扱うことが重要な基本姿勢であり、多くの試験所で、試験者への教育の根幹を形成していることであろう。しかし、器具の使用方法や装置の操作方法において逸脱が生じた場合、分析結果に対していかなる影響を与えるかを示すデータは、なかなか目にする事ができない。本来、試験者の教育において正確な分析の背景となるこうしたデータを示せば、後継者の育成に理想的な展開がはかれることになる。また、試験者の逸脱に対する意識も深まることであろう。

本稿では、使用方法や操作方法の逸脱が分析結果に与える影響を、いくつかの例を上げて紹介する。

## 2. プッシュボタン式液体用微量体積計の使用法の影響

プッシュボタン式液体用微量体積計を使用する際、多くの試験者は、正しく体積計を垂直に保持し、チップの先端を液面から数mm程度挿入し吸引していると思うが(図1 A)、もしチップを深く液面に差し込んだ場合どのようになるのか(図1 B、C)、また、体積計を45度程度傾けて使用した場合どのようになるのか(図1 D)、知見が必要である。そこで、図1に示した条件で体積計を操作し、その採取量の正確さを求めることで、使用方法による影響を調査した。

100~1000 $\mu$ Lのプッシュボタン式液体用微量体積計を用い、図1のA~Dの使用条件で水500 $\mu$ Lを吸引し、あらかじめ2 mLの水を入れたはかり瓶に吐出し、その質量を測定 (n=10) して、変動係数と正確さについて比較を行っ

た(図2)。変動係数と正確さは、JIS K 0970 プッシュボタン式液体用微量体積計に基づいて求めた。

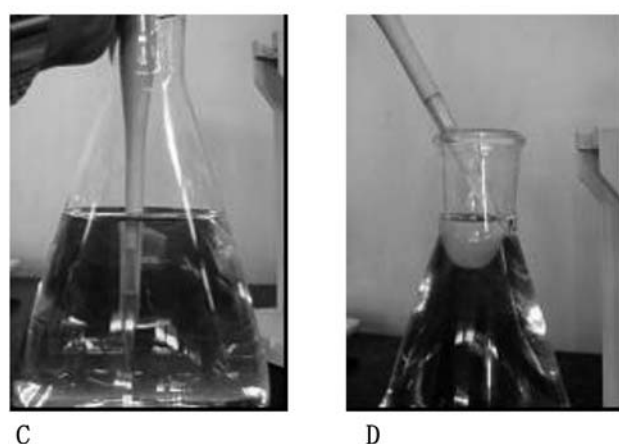
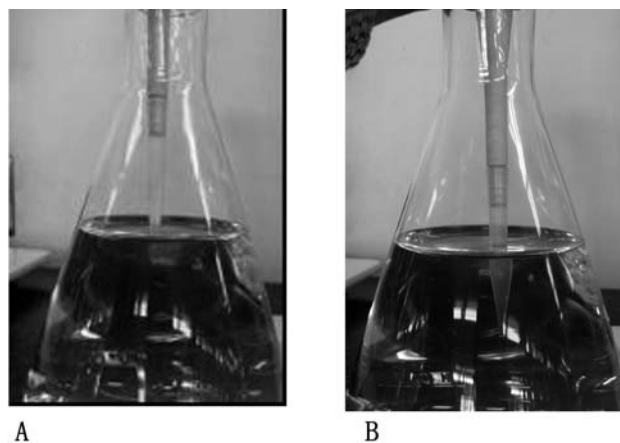


図1 プッシュボタン式液体用微量体積計の使用条件  
A: チップの先端が水面から3 mm程度になるように垂直に差し込み、採取する。  
B: 500 $\mu$ L吸引したチップの液面と水面が同程度になるよう垂直に差し込み、採取する。  
C: チップがほとんど水没するように垂直に差し込み、採取する。  
D: 条件Aと同程度差し込み45度程度傾けて採取する。

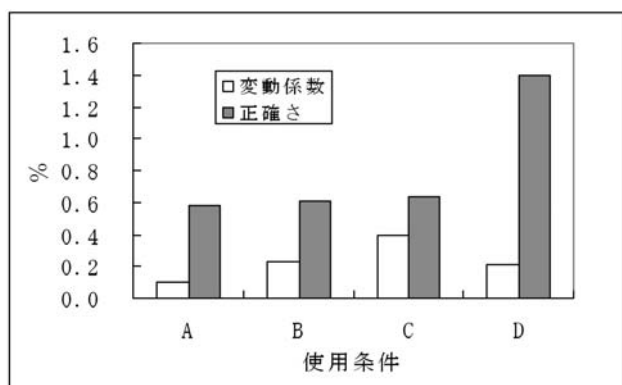


図2 プッシュボタン式液体用微量体積計の使用条件と変動係数および正確さ  
 実験時の環境条件：室温(°C) 21.8±0.5、相対湿度(%RH) 43±5  
 水温(°C) 21.3±0.4、気圧(hPa) 1025.2

条件Aが正しい使い方であり、これと他の条件を比較すると、チップの液に対する差し込み深さが、変動係数に影響していることが読み取れる。これは、チップの差し込み深さにより、チップの内面だけでなく外面の濡れ残りやチップ内への水圧に差が生じていることが、主原因ではないかと推察される。一方、角度については正確さに大きな影響があり、チップ内の圧力と水圧の差が要因ではないかと推察される。



図3 BRAND社Transferpette

プッシュボタン式液体用微量体積計を用いた一般的な分析においては、これらの操作の違いが分析結果に大きな影響を与えることは少ないが、体積計の校正においては、その操作に注意を払わなければならない。記述した例よりも、表示容量が小さい体積計であれば、更に影響が大きくなる。昨今では、測定の不確かさが議論されることが多くなりつつあるが、これらの操作の違いが不確かさの一要因となりえることを理解しておく必要がある。

一方、実験に使用した100～1000 $\mu$ Lのプッシュボタン式

液体用微量体積計 (BRAND社Transferpette、性能仕様：正確さ $\pm 0.6\%$ 、変動係数0.2%)(図3)は、手入れはしているものの5年間使用に供している。この実験結果は、JIS K 0970 プッシュボタン式液体用微量体積計に規定する正確さ(表示容量350 $\mu$ L以上、750 $\mu$ L以下で正確さ $\pm 1.2\%$ )を満たすばかりでなく、性能仕様の正確さ $\leq \pm 0.6\%$ および変動係数0.2%も満たしており、使い方を間違えなければ、かなりの堅牢性を有していることが確認された。

### 3. 蒸発量の影響

JIS K 0970プッシュボタン式液体用微量体積計では、正確さの試験において蒸発量の補正が規定されている。化学分析は、通常溶液を扱うため、分析誤差の要因となる溶媒の蒸発の問題に常にさらされている。しかし、その蒸発量が分析結果に与える影響については、試験があまり実施されていない。

図4は、前述のプッシュボタン式液体用微量体積計の使用条件の実験を実施した際の、水の蒸発量を測定した結果である。実験では、はかり瓶に水2 mLを入れ、ふたをして質量を正確にはかり、次にふたを一定時間開放した後、再びふたをして正確に質量をはかり、開放による質量の変化を体積に換算した。体積の減少を蒸発量とみなすと、はかり瓶のふたの開放時間が長くなるほど、蒸発量は当然多くなっている。

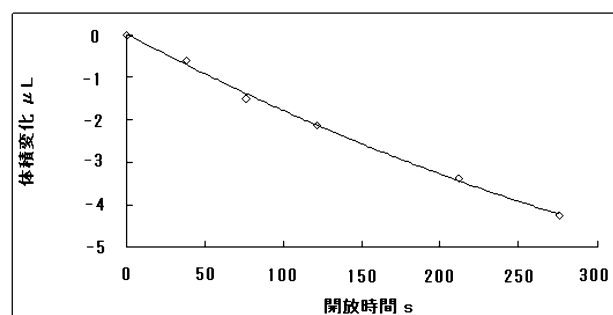


図4 はかり瓶の開放時間と水の体積変化  
 実験時の環境条件：室温(°C) 21.8±0.5、相対湿度(%RH) 43±5  
 水温(°C) 21.3±0.4、気圧(hPa) 1025.2

一般的に乾いたガラス器具に少量の水溶液を接触させる場合は、蒸発が起こりやすい。したがって、全量ピペット、ビュレットなどのガラス器具を使用する場合、用いる液で共洗いをを行い、液をなじませるとともに、濡らすことで急激な蒸発も抑えている。しかし、試験者はこのような

蒸発の影響を意識することが少ない。

また、吸光度を測定する試験において、有機溶剤を溶媒として使用することはごく一般的である。分光光度計に試料を入れたガラス製または石英製のセルをセットして吸光度を測定する際に、セルにふたやスクリーキャップをするように指導することが一般的である。その理由は、外部からの汚染と溶媒の蒸発の防止であるが、試料からガスが発生する場合、装置の故障や汚染防止にも役立つ。試験に用いる有機溶剤がどの程度蒸発するかというデータはほとんど公表されていない。そこで前述の水の蒸発の実験と同様に各々2mLをとり、5種類の有機溶剤について実験を行った(図5)。

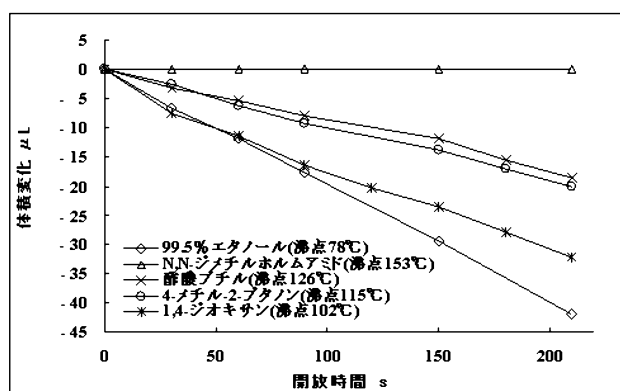


図5 はかり瓶の開放時間と有機溶媒の体積変化  
実験時の環境条件：室温(°C) 21.8±0.5、相対湿度(%RH) 43±5  
液温(°C) 20.7±0.4、気圧(hPa) 1019.2

この結果は、ガスクロマトグラフィーで使用する混合標準液を調製する際に、注意すべきことを示唆している。すなわち、少量の揮発性試料を混合・希釈して混合標準液を調製する場合、乾いた全量フラスコにその少量の試料を先に入れると蒸発による損失が大きくなる。一方、希釈する溶剤を先に入れ、そこに少量の試料を加えていくことでより正確な混合標準液が調製できる。ここで希釈に用いる溶剤は、安定で揮発性が低いことが望ましい。

次にこのデータの開放時間210秒における、各有機溶剤の体積変化量とそれぞれの有機溶剤の沸点を表1に示す。この関係をグラフ化すると、直線性を示し、相関が高いことがわかる(図6)。

有機溶剤を試験に使用する場合、蒸発による損失のみならず、吸湿や二酸化炭素吸収の影響にも留意する必要がある。したがって、このような簡単な実験で得られた相関が、すべての試験に適用できるわけではなく、化学分析でよく用いられる有機溶剤の性状の一つとして理解

しておくといよい。要は、有機溶剤の蒸発は決して軽視できないということである。図5が示すように、20°C付近であっても有機溶剤は、ほんのわずかな時間で蒸発しており、試験所の作業環境保全や引火事故などに対する安全対策へも、配慮が必要であることを示している。

表1 各有機溶剤試料の沸点と蒸発による体積変化(210秒開放時)

試料	沸点°C	体積変化μL
99.5%エタノール	78	-42.02
1,4-ジオキサン	102	-32.16
4-メチル-2-ブタノン	115	-20.01
酢酸ブチル	126	-18.64
N,N-ジメチルホルムアミド	153	-0.01

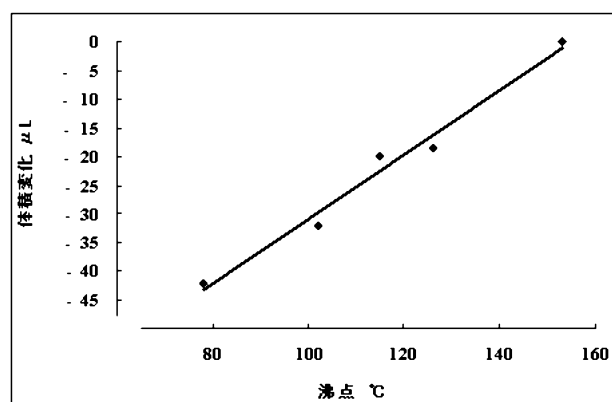


図6 有機溶媒の沸点と蒸発による体積変化の関係

#### 4. 光の影響

化学分析では、しばしば遮光して一定時間放置するといった操作が必要になることがある。光によって変化しやすい有機試薬を用いた試験や、よう化カリウムを用いた試験に代表される。次に示す例は、よう化カリウムを用いた試験で、実際に遮光の有無による分析結果への影響を検証したものである。

0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液の標定は、乾燥したよう素酸カリウムを水に溶解し、よう化カリウム及び硫酸を加え、直ちに栓をして穏やかに振り混ぜて暗所に5分間放置後、でんぷん溶液を指示薬として0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する操作が、JIS K 8001試薬試験方法通則に規定されている。ファクターは、次の式によって算出する(スキーム1)。

$$f = \frac{m \times 25 / 250}{0.0035667 \times V} \times \frac{A}{100}$$

スキーム1

f : 0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液のファクター  
 m : はかりとったよう素酸カリウムの質量 (g)  
 A : よう素酸カリウムの純度 (質量分率 %)  
 V : 滴定に要した0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液の体積 (mL)  
 0.0035667 : 0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液1 mLに  
 相当するよう素酸カリウムの質量 (g)

通常はビュレットを用いたマニュアル滴定でファクターを求めており、滴定時間が短いため滴定中の光の影響は受けにくいと考えられる。一方、自動滴定装置を用いた電位差滴定では、滴定時間が長くなるため光の影響を受けるものと考えた。そこで、同一試料をマニュアル滴定と自動滴定(遮光なし・遮光あり)で各々10回ずつ試験して、その結果(ファクター)を比較した(表2)。

表2 0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液の操作別滴定結果の比較

種別	マニュアル 滴 定	自動滴定(電位差)	
		遮光なし	遮光あり
回数	1~1.5分	12~15分	12~15分
1	1.0004	0.9952	1.0015
2	1.0003	0.9945	1.0014
3	1.0001	0.9942	1.0012
4	1.0011	0.9951	1.0007
5	1.0008	0.9953	1.0016
6	1.0002	0.9955	1.0011
7	1.0007	0.9953	1.0019
8	0.9998	0.9956	1.0004
9	1.0002	0.9945	1.0006
10	1.0006	0.9952	1.0007
平均値	1.0004	0.9950	1.0011
標準偏差	0.00038	0.00047	0.00050
変動係数	0.038	0.047	0.049

表2のとおり、自動滴定装置を用いた電位差滴定でファクターを求めた際、マニュアル滴定との差が観測された。さらに、自動滴定における遮光の有無でも差が観測された。これらのデータは、次の重要な情報を与えている。一つは、ビュレットを用いたマニュアル滴定でも、熟練した試験者は自動滴定装置を上回る再現性(標準偏差、変動係数)を示すことができること。二つには、自動滴定装置を用いた滴定の際、遮光の有無によって明らかな差が生じること。

自動滴定は一般的な条件で実施したが、マニュアル滴

定に比べ滴定時間が長くなるため、よう化カリウムを含む被滴定溶液が光に暴露される時間も長くなり、よう化カリウムからよう素が生成してしまい、その分滴定量が増加しファクターが低くなると判断された。実際に、遮光して自動滴定を実施することで、マニュアル滴定の結果に近づけることができた。よう化カリウムを使用するこの滴定では、周辺環境中に酸化性の気体が存在すると、よう化カリウムが酸化されてしまい結果に影響する場合も考えられるが、今回のケースでは影響した要因の大部分を光によるものとした。

## 5. 1滴の影響

前述の滴定操作では、ビュレットからの最後の1滴が、滴定結果に影響を与える。このため、終点付近では1/4あるいは1/5滴相当をビュレットの先端に出し、これを取り込んで滴定するかどうか、試験者の熟練度の差となって表れる。しかし、ビュレットにもそれぞれ癖があると同時に、管理の状態によってそれぞれの1滴の量が変わってくる。通常、ビュレットの1滴の量は、10滴以上を採取して質量や体積を求めて等分している。図7は、4本のビュレット(A~D)について、それぞれ10滴以上を採取し1滴あたりの体積を換算し、使用開始からの経時変化を示したものである。

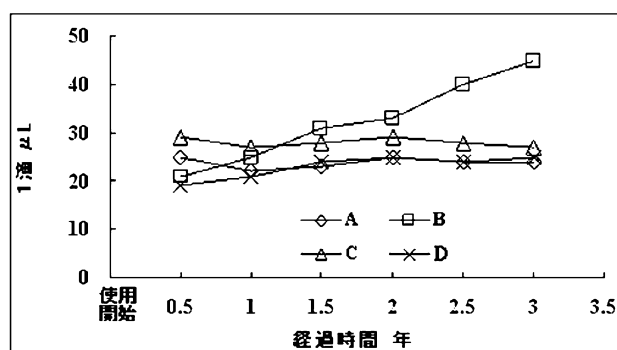


図7 ビュレット(A~D)の1滴の経時変化

1滴の体積が多くなるビュレットでは、先端部分に多くの傷が発見されている。先端部分の傷によって、滴下する際に毛細管現象に近い作用でガラスの先端の周囲に液が盛り上がり、1滴の体積が多くなる現象が起きていると考えられる。ビュレットの管理では、やはり先端部分を傷つけぬよう丁寧に扱う必要があることを示唆している。



## 6. おわりに

正確な化学分析を行うには、多くの難題があり、それらをひとつひとつ解決しなければならない。そのためには、複雑にからみ合った正確な分析を脅かす要因を究明し、対策をとる必要がある。このような難題解決を数多く経験して、試験者は熟練し、正確な分析ができるようになる。したがって、熟練した試験者を短時間で養成することはきわめて難しい。また、試験所においては、常に次世代の試験者を育ていかななくてはならない。さらには、後継者を教育できる能力のある試験者を育て上げなければならない。指導者はその困難さに頭を悩ませているものと思われる。個性ある人間の集団を育てるには、誰とでも意思や考え方のキャッチボールができる人材でなければならない。それとともに、次の世代が教育に利用できる基礎データを整備して残すことが、現在、試験者の立場にある我々の使命であると考ええる。

本誌194号から掲載をしている「化学分析における基礎技術の重要性」シリーズ(表3)をもとに、より実践的な

化学分析での問題点とその解決法を試験者の目線で記述し、可能な限り基礎データを掲載した「試薬に学ぶ化学分析技術 現場で役立つ基礎技術と知識」(ダイヤモンド社)を上梓した。本シリーズと併せて、化学分析に携わる試験者の方々の何らかの助力となれば幸である。

表3 「化学分析における基礎技術の重要性」シリーズ

通巻	サブタイトル	発行
194号	試薬と品質管理	2004年10月
196号	重量法及び比濁分析法の実際	2005年04月
197号	微量分析における汚染源の特定とその対策	2005年07月
198号	試薬と精度管理	2005年10月
200号	中和滴定の基礎技術	2006年04月
203号	不確かな試験方法とその工夫	2007年01月
204号	試薬の性質と装置の性能	2007年04月
206号	データの解析力と分析の品質管理(精度管理)	2007年10月
209号	化学分析の信頼性と設備機器の管理	2008年07月

### 参考

1. JIS K 0970 プッシュボタン式液体用微量体積計
2. JIS K 8001 試薬試験方法通則
3. JIS K 0050 化学分析方法通則

### 【書籍紹介】

関東化学だからこそ出来る社会貢献!

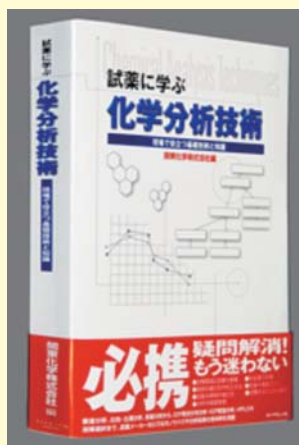
お客様のニーズに応えた内容で、現場が求める化学分析の基礎技術を1冊の本にまとめました。

## 試薬に学ぶ化学分析技術

現場で役立つ基礎技術と知識 — 関東化学株式会社編 —

### 目次

- 第1章 化学分析を取り巻く環境
- 第2章 トレーサビリティとSI単位
- 第3章 分析用器具
- 第4章 試験環境と設備
- 第5章 水と試薬
- 第6章 重量分析
- 第7章 比色・比濁分析
- 第8章 容量分析
- 第9章 金属分析
- 第10章 イオンクロマトグラフィー
- 第11章 液体クロマトグラフィー



### 執筆者

井上達也 (1~10章担当)  
1980年3月 埼玉大学工学部卒  
1980年4月 関東化学株式会社入社  
現在、検査部長

澤田 豊 (11章担当)  
1985年3月 立教大学理学部卒  
1985年4月 関東化学株式会社入社  
現在、生産技術部 試薬生産技術課 課長代理

編 社: 関東化学株式会社  
発行所: 株式会社ダイヤモンド社  
定 価: 3,990円(税込)  
発 行: 2009年1月