

# 化学分析における基礎技術の重要性

Importance of Basic Technique on Chemical Analysis -Quality Control of Reagents-

## — 試薬の品質管理 —

関東化学株式会社 検査部 井上 達也  
TATSUYA INOUE

Kanto Chemical Co., Inc. Inspection Dept.

### 1. はじめに

近年、GLPやISO/IEC 17025の認定において、化学分析の精度管理が重要な課題となりつつある。この潮流を受け、当社においても精度管理をととして、試薬をはじめとする製品全般の品質管理の向上を目指している。化学分析の精度管理は特殊な仕組みではなく、基礎技術を確認し、レベルを定めて維持管理していくことにほかならない。

しかし現実の状況として分析の自動化が進むにつれ、一方では分析者は装置の性能だけに依存し基礎技術の本質が忘れられてしまう傾向にもある。そこで、ガラス製体積計、プッシュボタン式液体計、微量体積計、温度測定、pH測定、乾燥、ろ過など、一般分析室で日常的に行われる化学分析の基礎技術についてその一端を述べる。

### 2. ガラス製体積計

化学分析においては、通常試料を溶媒に溶解し、一定容量に希釈してその一部を取り出し、測定用試料とする。その過程ではしばしばガラス製体積計が用いられる。容量分析は、各種ガラス製体積計を使用する代表的な手法であるが、常にガラス製体積計の正確さが問題となる。JIS K 0050化学分析方法通則に全量ピペット、全量フラスコ及びビュレットの校正に関する方法論が述べられているが、ここではビュレットを例に補正値の求め方を紹介する。

①十分に洗浄したビュレットと水を用意し、室温とほぼ同じ状態にする。

- ② ビュレットに水を入れ、液面を0mLの目盛りで正しく合わせる。
- ③ 共通すり合わせ三角フラスコの質量をmgの桁まで正しくはかる。
- ④ 水を5mLの目盛りまでフラスコ中に流出させる。
- ⑤ 栓をして質量をmgの桁まで正しくはかる。
- ⑥ この操作を0→10mL、0→15mL、…… 0→50mLのように繰り返す。
- ⑦ 別に水温(°C)、室温(°C)、気圧(kPa)を測定し、次の式によって校正値を求める。

$$D = \frac{W}{1000000 - (w + w')} - C$$

1000

D : C(mL)に対する補正値(mL)

W : 0→C mLの水の質量(mg)

w : 室温が20°C、気圧が101.325kPaにおける補正値(mg)

w' : 室温が20°C、気圧が101.325kPaから外れていることによる補正値(mg)。

これらの操作はそれほど複雑ではないが、適用に当たり注意を要する点が多い。ビュレットの洗浄は濡れ残りがなくことが重要であり、使用する水は室温との差が大きいと操作中に膨張収縮が起こりばらつきの原因となる。長時間放置した水に気泡が発生する場合、超音波

を照射しておくことでビュレット内で気泡が発生することを防止できる。

ビュレットの校正で最も重要な点は流出時間のコントロールである。ビュレットの校正値は流出時間によって変化する。本来ビュレットは公差を満たす流出時間で使用するべきであるが、現実にはそれがほとんど守られていない。JIS K 0050化学分析方法通則の9.3.3ビュレットの校正方法にも「水の流出は、実際に使用するときと大体同じ流速にしなければならない。」との記載がある。つまり、補正曲線作成時と同じ流速で実際の滴定を行わなければならないことになる。

次に実際のビュレットを用い、流出量25mLにおける流出時間と補正値の関係を求めた結果を図1に示す。実験は50mL活栓つきビュレット(クラスA)を使用し、ビュレットから水を25mL流出する時間を変化させ、それぞれの補正値を求めた。ほぼ直線的な相関性が得られたが、ビュレットのメーカーや型式の違いでこの関係は異なる。

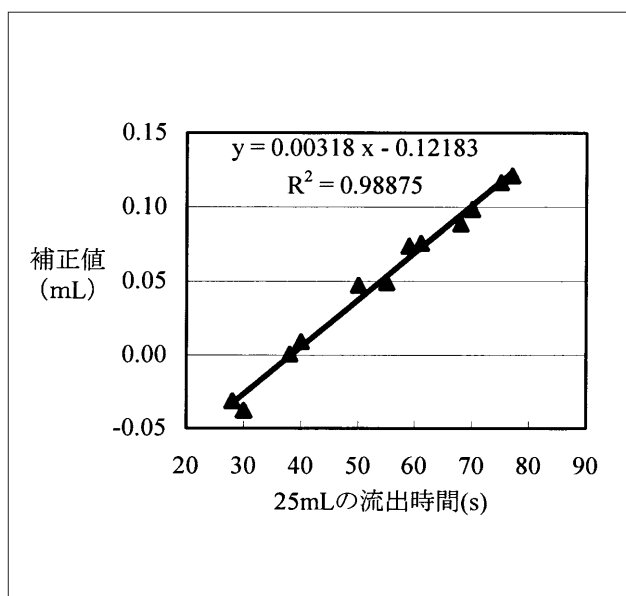


図1 ビュレットからの流出時間と補正値の関係

正しいビュレットの使用方法は、終点直前まで公差を満たす速度で滴定を行い、その後ゆっくりとした速度で終点を求めることが望ましい。さらに付け加えるならば、水と性質の異なる溶剤を使用した滴定では、水で求めた補正値が使用できないケースもある。

シリンダー式の自動滴定装置を用いれば、以上の問

題は解決すると思えるが、精度の高い分析を実施するならば、この装置にもビュレット補正、滴定時の体積またはファクターの温度補正等が必要である。

ビュレットと同様にJIS R 3505ガラス製体積計では、メスピペット、全量ピペットに対し排水時間を定めている。しかし、排水時間はかなりの幅を持っているため、使用に当たっては最適条件を確認しておく必要がある。

### 3. プッシュボタン式液体用微量体積計(マイクロピペット)

水を用いて体積計の校正を実施する際には水の蒸発が問題となる。JIS K 0970 プッシュボタン式液体用微量体積計の8.3正確さの求め方に蒸発量補正が登場する。 $\mu$ Lレベルの校正では、水の蒸発は無視できなくなる。次にその例を示す。

マイクロピペットから50mL共通すり合わせ三角フラスコに水を注入する際の時間を1回につき3秒と仮定し、50mL共通すり合わせ三角フラスコの開放による水の蒸発量を測定した。表1にその結果を示すが、乾いたガラス器具に水を入れた場合、蒸発が促進されるため、平均値は最初の1回を除く10回から求めた。容器中に先に水を入れ、蒸発速度が平衡に達してから蒸発量の測定をすることが一般的である。また、蒸発量は室温、水温、湿度、気圧の影響を強く受ける。このデータは、50mL共通すり合わせ三角フラスコを使用して求めたが、通常

表1 三角フラスコ開放による水の蒸発量

開放回数	測定値 mg	蒸発量 mg
0	69395.54	0.00
1	69395.05	-0.49
2	69394.71	-0.34
3	69394.38	-0.33
4	69394.09	-0.29
5	69393.79	-0.30
6	69393.47	-0.32
7	69393.13	-0.34
8	69392.77	-0.36
9	69392.51	-0.26
10	69392.12	-0.39
11	69391.77	-0.35
平均		-0.34

はJIS K 0970 プッシュボタン式液体用微量体積計で規定されるように、測定する体積計の設定容量の約15倍の容積(設定容量が少ないときは1mL程度)のはかり瓶が用いられる。

次にアセトン及びエタノール(95)を用いて、有機溶媒に対するBRAND社製マイクロピペットTransferpette1000  $\mu\text{L}$ の性能試験を実施した例を示す。有機溶媒は水より揮発性が高く、JIS K 0970プッシュボタン式液体用微量体積計の6.性能による評価が困難であることから、以下の方法で試験を実施した。

50mL共通すり合わせ三角フラスコに水約30mLを入れ、精密に質量を測定する。次いでBRAND社製マイクロピペットにガラス製チップを装着し、溶剤1000 $\mu\text{L}$ をはかりとってフラスコに注入し、再び質量を測定して注入量を求める。各溶剤10回の測定を行い、繰り返し精度を求めた。また注入量(質量)の平均値を密度で除して容量を求め、注入量の正確さを求めた。注入時の水の蒸発量を補正するため、別に50mL共通すり合わせ三角フラスコに水約30mLを入れ、30秒間開放して蒸発量を測定し、その1/10(3秒分)を補正值とした。表2に評価結果を示す。

表2 有機溶剤に対するマイクロピペットの性能試験結果

表示容量 $\mu\text{L}$	1000	1000
溶剤	アセトン	エタノール(95)
繰り返し精度%	0.76	0.60
正確さ%	0.24	-0.11
25 $^{\circ}\text{C}$ の密度	0.7853	0.7999

#### 4. 温度

これまで述べた校正の多くで水を使用しているが、必ず温度の測定がついて回る。多くの試験所で、JIS B 7411 一般用ガラス製棒状温度計に規定する全浸没温度計を使用しているものと思われるが、不適切な使用を目にすることが多い。もちろんそれほどの精度を必要としない場合は別であるが、全浸没温度計はJIS Z 8705 ガラス製温度計による温度測定方法に規定するように、感温液全部を測定温度に保つ必要がある。つまり、水の温度を正確に測るには、水銀柱の先端が液面よりもわ

ずかに下にあることが重要であり、同時に温度計が正しい値を示すまでの時間(時定数)を確認しておくことが重要である。

また、校正を実施する際には環境条件にも注意する必要がある。JIS R 3505ガラス製体積計の10誤差の試験方法に、「試験中の温度変化が2 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ を超えない室内で行うこと。」との記述がある。JIS K 0970プッシュボタン式液体用微量体積計の7.2試験温度に「原則として温度23 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ で行う。」と記述されている。それらの条件を満たすかどうかは別としても、一連の校正操作がいかなる環境条件下で実施されたかを把握しておくことが重要である。可能であれば試験室は環境が常に一定に保たれていることが望ましいが、多くの企業はISO 14001に基づき、エネルギー消費を低減させる目的で夜間休日に試験室の空調を停止させることも多い。この状況下では、試験室の環境は一定にならない時間帯が生じやすい。

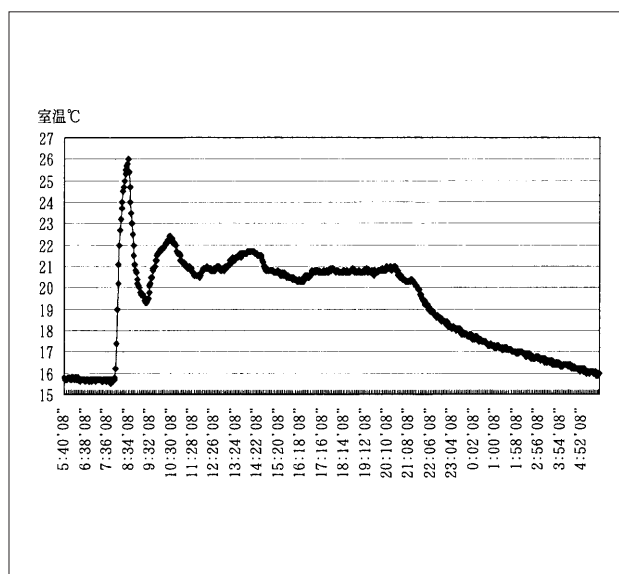


図2 当社試験室の温度変動

図2に当社試験室の温度変動データを示す。このデータは、今年2月の試験室の温度変動を2分間隔で測定したものであるが、空調運転を開始した直後には温度変動が大きく、精密な試験を行う状態にないことが理解されよう。それ以外の時間帯では、ほぼ $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の温度環境が維持されていることが確認できる。

試験室の環境は、JIS Z 8703試験場所の標準状態を参考に決めることを推奨する。ここでは表3に示

すように試験室の温度と湿度の変動を級別に許容している。

試験によっては設定温度が重要であるが、一般の分析ではむしろ変動を抑えることが重要であり、それが試験結果のばらつきを抑えることになる。

表3 JIS Z 8703試験場所の標準状態による級別と許容

級別	許容	級別	許容
温度0.5級	±0.5℃	湿度2級	±2%
温度1級	±1℃	湿度5級	±5%
温度2級	±2℃	湿度10級	±10%
温度5級	±5℃	湿度20級	±20%

## 5. pH

校正操作には通常水が使われ、水があたかも絶対に安定している溶媒と思われがちであるが、大気中で水はさまざまな変化をしている。多くの試験所で試験に超純水を使用するケースが多いが、水は純水装置から採取した直後から、大気中の二酸化炭素を吸収し変化していることに留意する必要がある。図3は二酸化炭素の影響を十分熟知した分析者が超純水を採水し、そのpH変化を追ったものである。この影響を認識せずに採水すると、水のpH値は採水直後から6.5付近になりやすい。

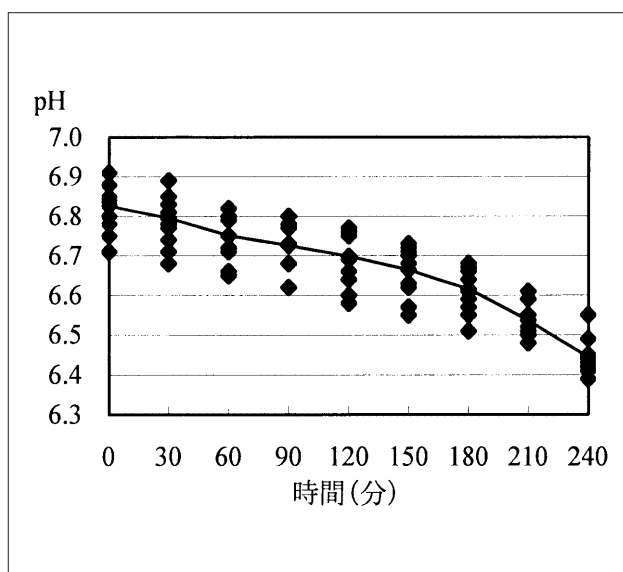


図3 超純水採水後のpH変化

試薬の規格にもpHが取り入れられているものがある。pH干渉性が強い試薬は問題とならないが、塩化ナトリウムのように中性で干渉性が弱い試薬のpHを測定する場合、溶媒として使用する水のpHが影響を及ぼす。この場合、次の方法によりかなり正確なpH測定が可能となる。

- ①乾いた100mL共通すり合わせ三角フラスコを用意する。  
濡れた器具は二酸化炭素を吸収するため誤差を生じやすい。また、ビーカーは口が広く二酸化炭素が入り込みやすい。
- ②フラスコに窒素ガスを吹き込み二酸化炭素を追い出し、栓をする。  
この場合、ノズルをなるべく深く差し込んで窒素を吹き込む。
- ③超純水装置の初流をカットし、フラスコにノズルをなるべく深く差し込み、直ちに採水して栓をする。  
共通すり合わせ三角フラスコであっても、超純水のノズルが口に近いと大気を巻き込んでしまう。
- ④pH電極を水で洗浄し、水を確実にふき取る。  
たとえ超純水で洗浄しても、その水は簡単に二酸化炭素を吸収し誤差を生じる。
- ⑤複合電極をフラスコに速やかに入れ、ノズルを液面近くに差し込み窒素ガスを吹き付ける。  
窒素ガスを液内に吹き込むことは好ましくない。窒素ガスにごく微量であるがアルカリ成分が含まれることがあり、水のpHが7.6付近まで上昇する可能性がある。
- ⑥水のpHが7.0±0.1程度であれば、試料をフラスコに投入し栓をして溶かす。
- ⑦④及び⑤の操作を実施し、pHを測定する。

何の配慮もなしに塩化ナトリウムのpHを測定すると、pHは5.5から5.9となりやすい。この値であってもJIS試薬特級には合格するが、試薬レベルの高品位品の文献上のpH値は、6.3から6.4とされている。上記の方法で測定すれば、pH値は文献値に近い6.0から6.3となる。

上記の操作は複合電極を装備したpH計でのみ適用できる。また最近の複合電極は温度測定機能も備えたものが多いが、pH計が示す温度は電極の充填液の温度で、試料液の温度ではない。試料液と電極間が平衡に

達するまでの時間に、この温度が影響することを忘れてはならない。

## 6. 乾燥

化学分析の基礎技術を十分理解していないと、次のような問題に直面することもある。試薬の試験方法にシリカゲルを用いた乾燥減量の項目があるが、これには150℃で乾燥したシリカゲルを用いる。一方、乾燥器を用いる乾燥減量の試験では、通常乾燥器の温度を105℃に設定して試料を乾燥させる。ここで錯覚をして、105℃で乾燥させたシリカゲルを前者の乾燥減量の試験に使用してしまうと、誤った結果が出てしまう。

デシケーターの中に105℃と150℃で乾燥したシリカゲルを各1L及び2L入れ、デシケーター内の湿度を測定すると、図4のようになる。105℃と150℃で乾燥したシリカゲルの外観は共に青色で、目視ではその区別がつかないが、図4のとおり乾燥剤としての性能が全く異なっていることがわかる。

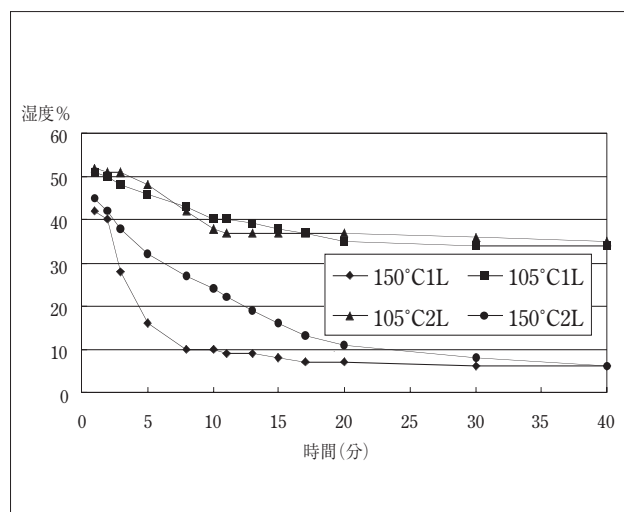


図4 乾燥温度によるシリカゲルの性能の違い

## 7. ろ過

ろ過においても、基礎技術は作業の効率化に影響を与える。硫酸バリウム等の沈殿をろ過し、重量分析を実施する場合、熟練した分析者は沈殿の成長に心がける。そうすることにより、ろ過が容易になり、作業時間の短縮がはかれる。

## 8. まとめ

最近の化学分析は、機器分析が中心となりその性能や操作に関心が高まっている。その一方で基礎的な分析技術への関心が失われる傾向にあると感じることが多い。こうした環境下で精度管理や不確かさ等の課題に直面すると、苦戦を強いられる結果となる。このことは、社内教育等で古典的な基礎技術を伝える機会が減少していることに起因している。時として古典的な基礎技術は、試験結果の解析に強い味方となるケースが多い。試験を実施する前に、少なくとも関連するJISの通則は十分に目を通すべきである。

## 文献

- 1) JIS K 0050化学分析方法通則
- 2) JIS R 3505ガラス製体積計
- 3) JIS K 0970 プッシュボタン式液体用微量体積計
- 4) JIS B 7411 一般用ガラス製棒状温度計
- 5) JIS Z 8705ガラス製温度計
- 6) JIS Z 8703試験場所の標準状態