

化学分析における基礎技術の重要性(7)

Importance of The Basic Technique on Chemical Analysis(7)

— 試薬の性質と装置の性能 —

— Correlation between properties of reagents and performance of equipments —

関東化学株式会社 検査部 井上 達也

TATSUYA INOUE

Inspection Dept., Kanto Chemical Co., Inc.

1. はじめに

正確な分析を行うには、分析手法そのものの知識に加え、用いる試薬の性質、装置の特性を知ることも重要である。身近な分析手法に使用される試薬や装置にも、我々が把握していない多くの不確かな要因があり、新たな発見としてそれらを知るたび、驚きと共にまた限らない分析手法の研鑽への意欲に駆られるものである。今回は、汎用される分析手法から非水滴定をとりあげ、これに使われる試薬と装置に関する予期せぬ特性について事例を紹介した。またワセリンとメニスカスの取り扱いについても述べてみた。2007年問題でもいわれるように、熟練した分析者の技能を伝承していく重要な時期にもさしかかっており、僅かながらでもこれら事例がその一助として参考になれば幸いです。

2. 非水滴定における水分の影響と基礎技術

2.1 酢酸の吸湿性による影響とその対応

過塩素酸(酢酸溶媒)による非水滴定では、溶媒に用いる酢酸の強い吸湿性が問題となる。この滴定に用いる試料には、酢酸への溶解性が低いため溶解に時間を要すものもあり、この間に酢酸が吸湿して測定結果に変動を及ぼすこととなるが、その影響を正しく把握し適切な配慮が望まれる。酢酸の吸湿と放置時間の関係を図1に示す。この測定は、100mLガラス製ビーカーに酢酸50 mLを入れ、静置状態で水分量の時間変化を追跡した。測定中の試料50mLから無作為に1gを採取して水分を測定したところ、ばらつきもなく直線性のあるデータが得られた。このことから大気中の水分は、酢酸に一定の速

度で取り込まれ、また極めて早い速度で拡散しながら増加するという特徴を示している。

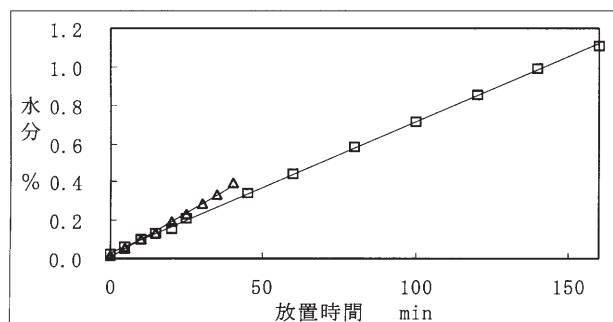


図1 酢酸の放置時間による水分量の変化
△: 装置:H社製AQ-7(2液式)2006.8.24、室温:28.1℃湿度:42%
□: 装置:M社製756(1液式)2006.10.12、室温:22.5℃湿度:35%

したがって、試薬瓶に入った酢酸の場合でも、開封時から瓶内部全体の水分量が着実に増加することになるので、瓶の開け閉めを繰り返した酢酸の使用は、一定の条件をつけるなど配慮することが望ましい。

図1には、日にちを変えて測定した二つのデータを示したが、気象条件の影響で増加の傾きに差が生じており、酢酸の吸湿性がいかに鋭敏であるかがよくわかる。またこの測定には、ロットの異なる酢酸を使用したのが、両者の僅かな水分量の違いによりy切片がやや異なる値を示している。このような僅かな影響にも配慮が望まれる。

この実験で使用した水分計(電量滴定)については、次の理由により1液式と2液式の2種類の装置を使用し、いずれが有利に使えるか比較した。その結果、試料量を1gに固定した場合、吸湿による水分量の増加で測定時間が長くなり、2液式の場合では、必要とする放置時間の間隔が維持できなくなったが、その必要がない1液式の装置に変えることで、広い範囲で測定できることが分かっ

た。両機種は、同等性を十分に確認して使用した。

最近では、このような酢酸の吸湿特性による影響にも対応できる高速な1液式の水分計が登場しているが、2液式の装置を使う場合には、試料の吸湿特性に基づき一定の使用条件を施すなど配慮が望まれる。

1液式の水分計による測定事例として、図2の装置によるn-ペンタンの測定結果を表1に示した。この場合のくり返し測定の実験では、10分間に11~13回測定することができた。

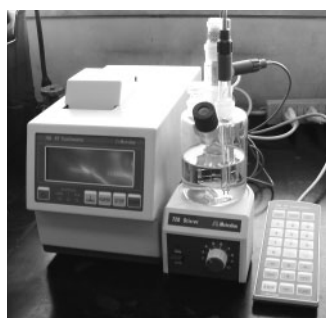


図2 1液式の水分計
M社 756 KF Coulometer

表1 1液式の水分計による測定結果
試料：n-ペンタン
試料量：1g

n	水分 (mg/kg)
1	40.0
2	40.0
3	40.1
4	40.0
5	40.2
平均値	40.1
標準偏差	0.089
変動係数%	0.22

2.2 試料の吸湿性とその影響

試料の吸湿性も測定結果の変動に影響を及ぼすので、吸湿の特性を把握し適切な配慮が望まれる。その一例として、乾燥後のフタル酸水素カリウムの吸湿性をその重量変化で追跡した結果を図3に示した。この場合では、はかり込みまでの時間を考えれば水分増加量は無視できるレベルであることがわかる。

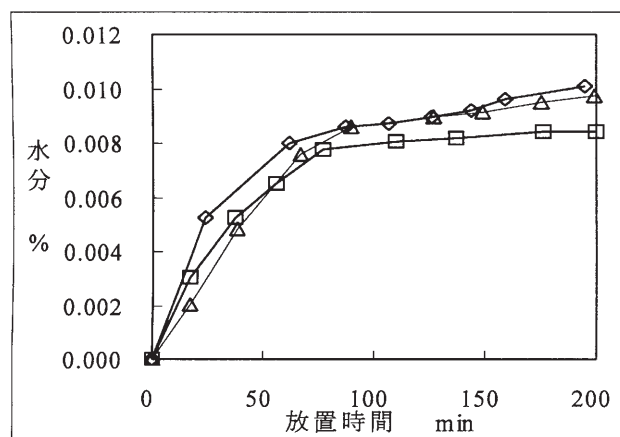


図3 フタル酸水素カリウムの水分の変化

2.3 測定に際して添加する水の影響

次にJIS K 8001試薬試験方法通則4.5(6)により過塩素酸(酢酸溶媒)を標定する場合、その際の水添加の影響

について調べた結果を図4に示した。標定は、めのう乳鉢で砕いたフタル酸水素カリウムを120℃で60分乾燥し、その0.5gを正確にはかりとり、酢酸(非水滴定用)50mLを加え溶解し、JIS K 0113の5.(電位差滴定方法)によって行った。この際、酢酸50mLに対し水0.5mLから10mLを添加した。水添加の影響は4mL付近から強く現れ、10mL添加で終点が検出不能となった。したがって、図1で示したような酢酸の吸湿が生じたとしても、非水滴定が十分成立することがこの図から見て取れる。

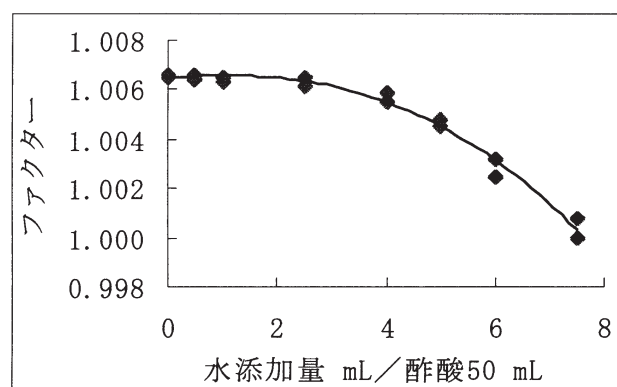


図4 過塩素酸(酢酸溶媒)の標定に対する水の影響

一方、水添加による影響は、終点での電位差にも現れ、図5にその状況を示した。水分量の増加に伴い終点での電位変化が減少し、10mL添加時ではほとんど変化がなくなった。

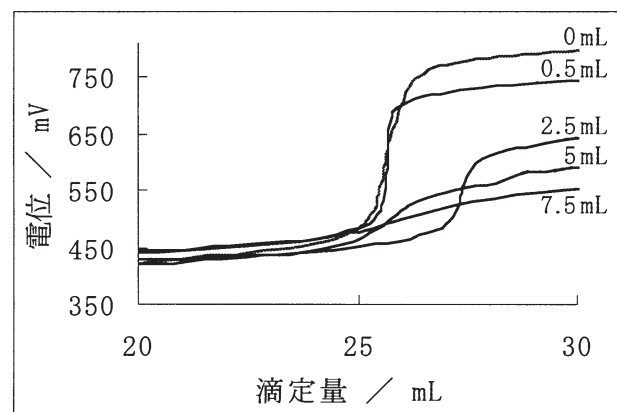


図5 過塩素酸(酢酸溶媒)の標定に対する水の影響(水添加量と電位の関係)

2.4 測定中に見られる電極の異常とその対応

この実験を繰り返す最中、図6に示す電極異常が発生した。滴定曲線が終点付近で折れる形で別の変化が生じ、特に変化率を示すERC (Equivalence point Recognition Criterion) では肩が発生した。使用したソル

ポトロード電極は、内部液が塩化リチウムエタノール溶液のスリーブ型であるが、内部液の交換、スリーブ部の洗浄を実施してもこの異常は解消できなかった。

この電極はフタル酸水素カリウムを用いた過塩素酸(酢酸溶媒)の標定に専用化して使用していたため、滴定中に生じる本来酢酸への溶解度が低くて溶けないはずの過塩素酸カリウムが水の添加で溶解し、また一方で他の電極に比較して内部液の染み出しが多いスリーブ型電極の弱点が重なり、電極内部に過塩素酸カリウムが侵入したことに起因するものと予想された。この対応として、電極内部を水で洗浄し、続いてエタノール洗浄し、内部液でリンス後、同液を充填して改めて標定したところ、この異常を解消することができた。

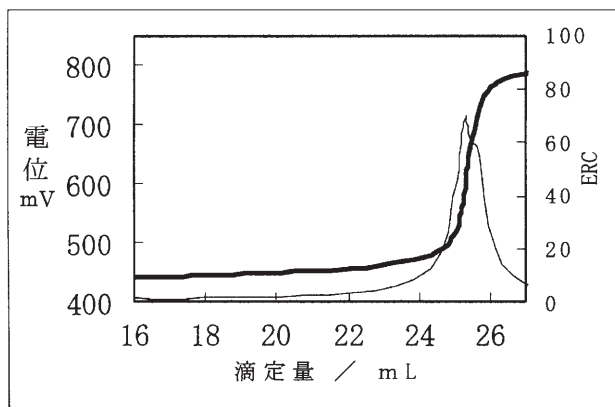


図6 電極異常時の滴定曲線の事例

2.5 ガラス電極とメタル電極について

次に電位差滴定装置M社 800 Dosinoに2種類の電極を装着し、過塩素酸(酢酸溶媒)を標定して比較した結果を図7と表2、および図8と表3に示した。

公定法ではソルボトロード電極のようなガラス電極の使用が規定されているケースが多いが、今日すでにこれを上回る性能の銀テイトロード電極のようなメタル電極が有利に使えるようになってきた。図8、表3に銀テイトロード電極による過塩素酸の標定結果を示した。その終点付近では滴定曲線がほぼ垂直に変化し、鋭敏であることがわかる。このような特徴から、空試験の滴定量も1 μ Lレベルで繰り返すことが可能になっている。

ここで、空試験の必要性について付記しておく、酢酸中には過塩素酸と反応する成分が見当たらず、空試験値の存在が無意味なものになっており、公定法の改正を待たざるを得ない状況にある。

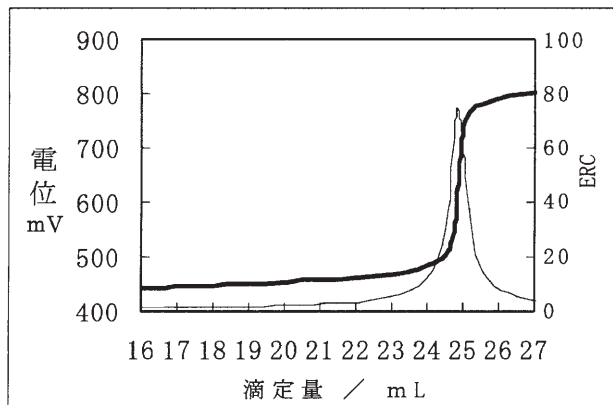


図7 ソルボトロード電極による過塩素酸の標定

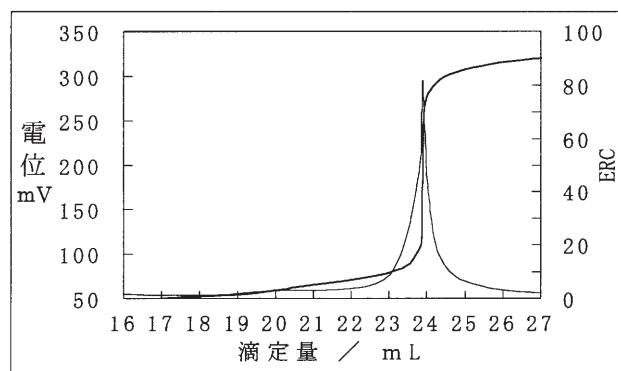


図8 銀テイトロード電極(AgS 皮膜処理)による過塩素酸の標定

表2 ソルボトロード電極による過塩素酸の標定

n	ファクター	空試験 mL
1	1.0078	0.021
2	1.0080	0.020
3	1.0073	0.018
4	1.0072	0.022
5	1.0080	0.020
平均値	1.0079	0.0202
標準偏差	0.00071	0.00148
変動係数	0.07%	—

表3 銀テイトロード電極(AgS被膜処理)による過塩素酸の標定

n	ファクター	空試験 mL
1	1.0073	0.009
2	1.0075	0.009
3	1.0074	0.009
4	1.0075	0.008
5	1.0071	0.009
平均値	1.0074	0.0088
標準偏差	0.00016	0.00045
変動係数	0.02%	—

2.6 滴定装置の性能向上とデータの用途拡大

電位差滴定装置も各種の改善が進み、 μ L単位の滴定が可能になってきた。上述の実験に使用したM社 800 Dosinoでは、シリンダー部のピストンが上から下に移動するためシリンダー内部で発生する気泡が送り出されにくい構造になっており、測定結果の変動に与える影響の抑制にも大きく寄与している。これら総合的な性能向上から、得られる滴定曲線の変動が小さくまた再現性にも優れているので、例えば-OLiと=NLiの構造を有する有機金属化合物では、過塩素酸(酢酸溶媒)でLiを滴定する

と図9のような2段滴定の滴定曲線を示し、この2段の比率などから定性的に構造を特定する情報源にもなる。

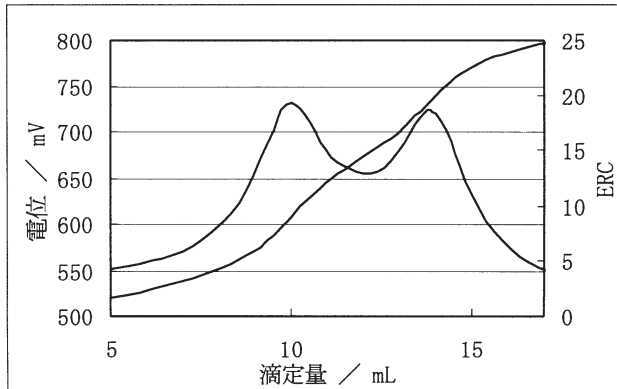


図9 過塩素酸(酢酸溶媒)多段滴定の例

3. 滴定器具らに使われるワセリンの影響

3.1 白色ワセリン中の陰イオン

白色ワセリンは、直接分析に使用する試薬ではないが、デシケーターやビュレットのすり合わせ部分に塗付して用いる身近な薬品である。多くの試験者が、黄色くなった古い白色ワセリンを見かけることもあるかと思う。確かに多くの白色ワセリンが光で変化する。図10は、2つの結晶皿に白色ワセリンを入れ、一方に透明樹脂製フィルムをかけ、夏場に屋上で2時間放置した後の比較である。

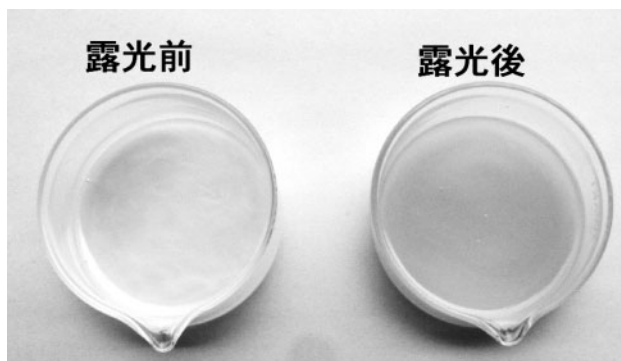


図10 白色ワセリンの直射日光による色調変化

露光した白色ワセリンは黄色に変化したが、この変化は白色ワセリン及び不純物として含まれる不飽和化合物が過酸化物を生成することに起因している。ワセリンをクリームや軟膏に用いる場合、変質して生じた過酸化物が皮膚を刺激するため製薬、化粧品業界では問題にされている。ワセリン0.1gを50mLの n-オクタンに溶解し、紫外部を測定した吸収スペクトルを図11に示した。波長270nm付近に不飽和化合物の特徴的な吸収が現れている。ス

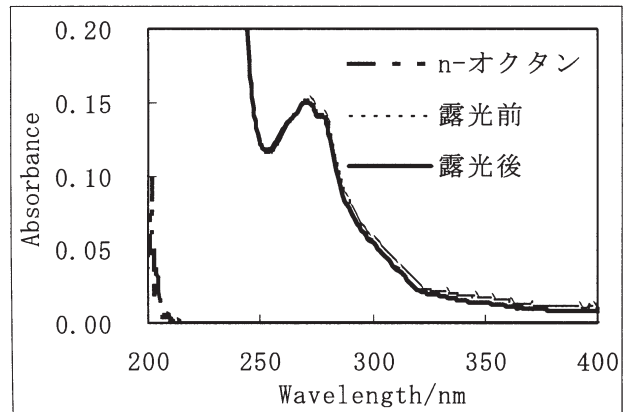


図11 ワセリンの紫外部吸収スペクトル

ペクトルの比較では、露光前後の差は認められないものの、過氧化物価は0.1 meq/kgから1.5 meq/kgまで増加した。同時にワセリン中の陰イオンについても調べてみた。このn-オクタン溶液から水で抽出して、透析膜(ダイアリスを使用)でワセリンの有機物を除去後、陰イオンを測定した結果を図12に示した。チャート上の数値は、分析結果(mg/kg)を示す。

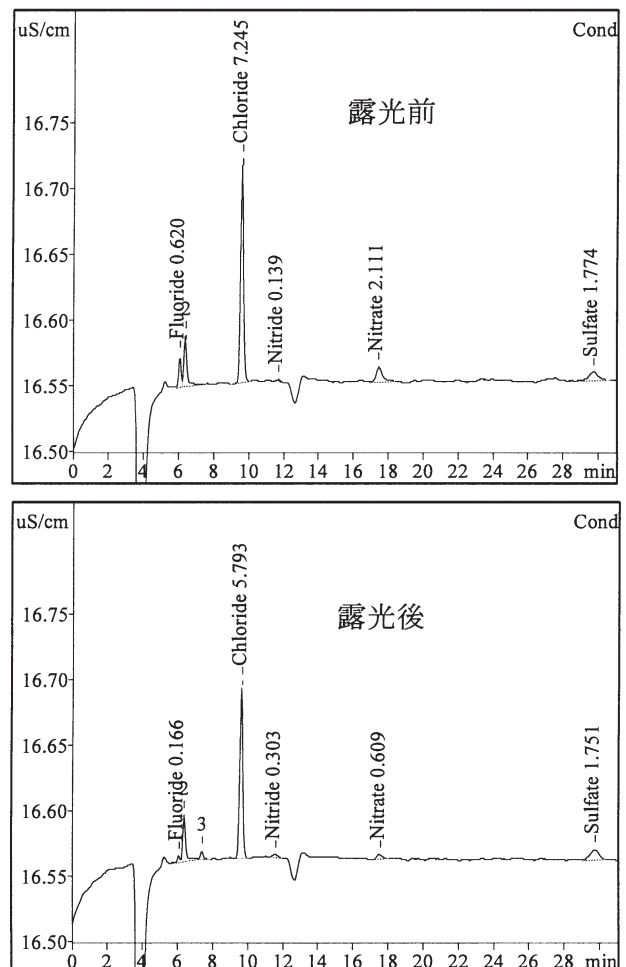


図12 ワセリンの陰イオン測定(イオンクロマトグラフ)

ワセリンは試料の均質性確保が難しいため、分析結果は定性的と言わざるを得ないが、こうした試料への定量的なアプローチも可能になりつつある。

こうした結果から、ワセリン中の陰イオンおよび過酸化物等が分析妨害を引き起こす可能性があるため、筆者は微量分析にワセリンを塗付するすり合わせ分液ロートを使用せず、ふっ素樹脂コックの分液ロートを用いている。

4. 0.005 mol/L過マンガンカリウム溶液のメニスカス

2007年問題に直面する企業の多くが、熟練技術者の持つノウハウの標準化を目指している。その多くは、永きに亘る経験から模索され築きあげられた優れた方法だが、理論的な裏付けに乏しいとはいえ素晴らしいノウハウが存在する。完全ではないにしても、何らかの理論的な裏付けをプラスしておかないと風化してしまう可能性がある。その一例として滴定時のメニスカスにまつわる事例を紹介したい。

排水試験に用いる0.005mol/L過マンガン酸カリウム溶液の標定で、ビュレットのメニスカスを読み取る場合、熟練した試験者は窓に向けて自然光で読み取り、雨の日には白熱電球にかざしていたがその理由は教えられていなかった。

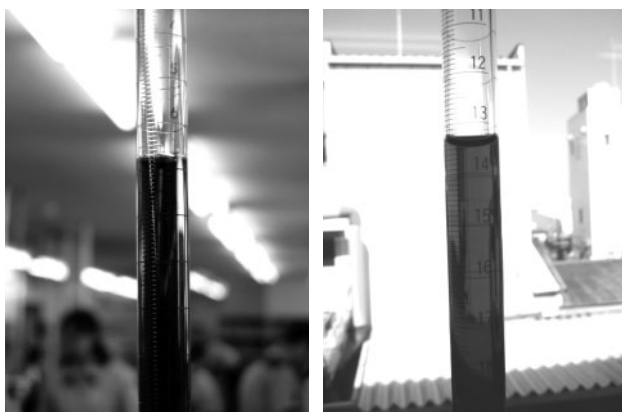


図13 0.005mol/L過マンガン酸カリウム溶液
メニスカス読み取りの比較(蛍光灯と自然光)

確かに図13に示すように蛍光灯に向けた場合暗くなり、自然光に向けるとメニスカスが読み取りやすい。写真では肉眼で感じる差が表現しきれていないが、実際に確かめていただくとよくわかる。

この現象に理論的裏付けを与えるため、一連の検証を実施した。この現象で最も特徴的な、蛍光灯に向けると液が暗くなる点に着目し、0.005mol/L過マンガン酸カリウム溶液の吸収波長(図14)と市販されている蛍光灯(図15)および白熱電球スペクトルの特性を比較したところ、蛍光灯は連続した波長ではなく、水銀の揮線を利用して発光しており、過マンガン酸カリウムの吸収波長と重なることが分かった。かくして、過マンガン酸カリウム溶液を入れたビュレットを蛍光灯に向けると暗くなる根拠をつきとめた。一方白熱電球および太陽光は連続スペクトルであり、吸収される波長の近傍の光でメニスカスが見えるということが良く理解できた。

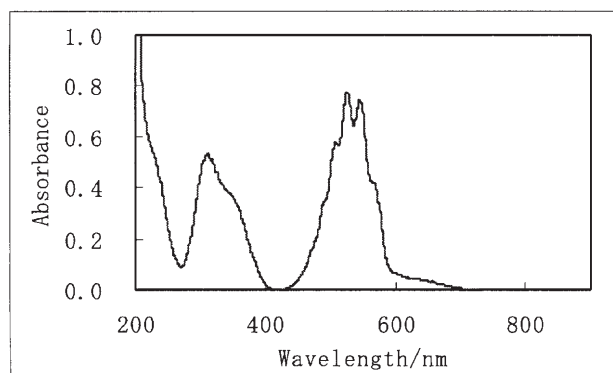


図14 過マンガン酸カリウム溶液の吸収スペクトル

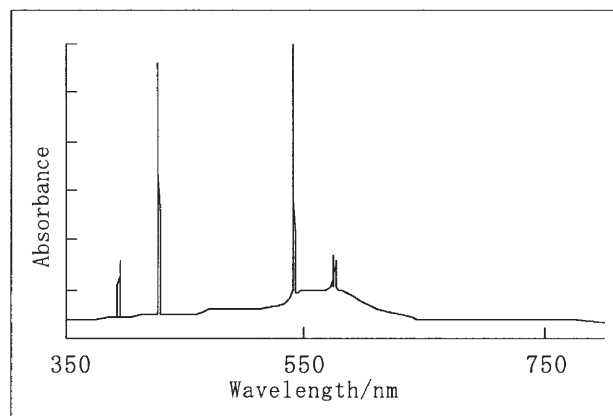


図15 蛍光灯のスペクトル例

5. 比色分析における比視感度

メニスカスと光源の関係が視覚に及ぼす影響について述べたので、ついでながら比色分析の際の比視感度の影響についてふれておく。

熟練した試験者は、色を比較する際に明るい場所と暗い場所を微妙に使い分けているが、これも理由は伝え

られていない。そこで調査を進めていくと、関連があると推測される比視感度に到達した。

比視感度とは、特定の観察条件下で、ある波長 λ_a の単色放射が、比較の基準とする放射と等しい明るさであると判断されたときの波長 λ_b における単色放射の放射輝度の相対値を逆数としたもので、通常、最大値が1となるように基準化したものである(図16)。人の目に入って、

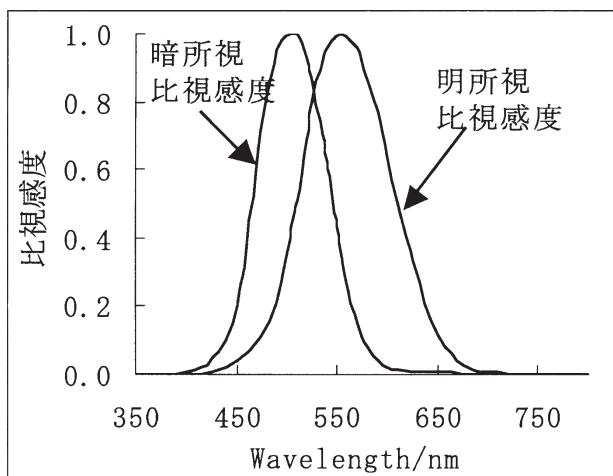


図16 比視感度

直接に視覚を起すことのできる放射を可視放射 (visible radiation) と呼び、一般に波長域380nm~780nmである。人間の目は、特定の波長に強く反応する構造を有しており、その波長は周囲が明るい場合と暗い場合で異なり、CIE (国際照明委員会) で合意されたCIE標準比視感度 (spectral luminous efficiency) として知られている。

$V(\lambda)$: 明所視における標準比視感度
(最大視感度:555 nm 683 lm/W)

$V'(\lambda)$: 暗所視における標準比視感度
(最大視感度:507 nm 1700 lm/W)

先に述べた0.005mol/L過マンガン酸カリウム溶液の標定においても、熟練者は紅色となる直前の暗色を識別し、終点としている。この場合も、明るい場所では認識できず、やや暗い場所で滴定を行っている、これも同様の理由が潜んでいると考えられる。

経験上得た技術もその背景を探っていくと、それなりに正当と判断される理由を見出すことができる。したがって、過去の経験から得た技術は理由が不明確であっても大切にしなければならないことが多い。

6. おわりに

最近、香料分析をされている技術者と懇談する機会を得たが、臭気に関する知見では、極めて興味のある話を聞くことができた。分野が異なる技術者との交流では、見方を変えてまた新たな工夫への刺激となることが多いものである。ここに述べた事例が、皆様にとって参考になれば幸いに思う次第です。