

第 2 部

- 1 . 環境分析の必要性・重要性
- 2 . ガラス器具の洗浄と保管
- 3 . 純水の製造とチェック
- 4 . 標準溶液の希釈調製
- 5 . 滴定の基本操作

1 . 環境分析の必要性・重要性

1 . 1 はじめに

我が国は急速な経済成長を遂げたものの、その歪みとして人的被害や自然破壊等の様々な現象が起き、水質汚濁や大気汚染等の公害問題が発生した。国や地方自治体、企業、国民がその克服に向けた取組みを一丸となって進め、一定の改善がはかられたところである。しかし、我々が参加する環境プロジェクトの対象となる国々は、開発の途上であり、経済力の向上や都市基盤の整備を推進しながら、公害対策・環境保全対策ならびに地球環境の改善への取組みと自然保護をも併せて取り組まなくてはならない。住環境、都市環境、交通環境等あらゆる分野で環境改善を図らなくてはならないのです。

派遣専門家は、これまで培ってきた公害克服に向けた取組みの経験を生かし、対象とする国に適合した実現可能な、現地の状況に適合した技術の指導を心掛けることが大切である。

この教材は、環境の現状を把握するための環境分析に初めて取り組む相手国の方々に対する、基本的な事項についてまとめたものである。環境モニタリングを支える適切な分析操作や、純水の製造について解りやすくまとめている。

環境分析による的確な環境把握の重要性について、相手国でのカウンターパート研修教材ならびに普及用に利用して頂くとともに、派遣専門家の事前研修教材としても活用し、現地化した技術の必要性の理解の一助になればと考えている。

1 . 2 環境の変化の認識と指標

我々の生活は、水・大気・土壌等のさまざまな環境に取り巻かれている。これらの環境の変化を定性的・定量的に識別することが環境分析である。

水については「水環境」という言葉が一般に使われている。水環境の変化を把握するには、水の色や水温、濁り、生息する植物や魚類が短期的・長期的にどのように変化するのかについて注意を払うことからスタートする。皆さんは日頃から川の変化を考えたことがあるだろうか？

- もしも魚が浮上したら、川に何が起きているのだろうか。魚の生育環境が劇的に変化し順応できなくなってしまう結果であるが、何故なのか推理をしてみることにする。

平常時と比較して、水量が少なく、水深も浅い、風も無い、色の変化は無い、日差しが強い、大きな魚が口をパクパクさせながら浮上している、としたら何が起きていると考えればよいのだろうか。

この場合は、ほぼ、水中の酸素が欠乏状態となっていると推理し、水中の溶存酸素を測定すれば確実に原因が判明できる。

しかし、この時には、水温と水素イオン濃度指数も併せて測定しておくことと、浮上した魚を捕獲しておくことが大切である。魚のエラ等に異常があれば急性毒性物質によ

る影響等、他の原因とが複合していることも考えねばならない。もし、その川の下流で利水が有る場合には、速やかな対策が必要となる場合もあるからである。

・溶存酸素 (DO)

水に溶解している酸素の量。酸素は1気圧20℃の水に約9mg/ℓ溶解します。気圧が高いほど、また温度が低いほど多くなる。DOは水生生物の生存に重要で、DOが減少すると生物の種類・数が減る。

・水素イオン濃度

pH(水素イオン濃度指数または水素イオン指数と言う)と略称。水素イオンのモル濃度 $[H^+]$ の逆数の常用対数値で、

$$pH = \log_{10}(1/[H^+])$$

で示される。pHが10近くまで上がると魚の泳ぎが鈍くなり、皮膚から粘液を出し、特にエラや口から粘液の糸を引くのが観察され水は白濁する。他の因子が無い場合、通常pH4~10の範囲では魚は死亡しないと言われている。

・エラの変化

一般に毒物死の場合、死後エラは黒ずんだ色を呈し、中には毒物により特有の色を呈する場合がある。

例 シアン	: 鮮紅色(高濃度{0.25mg/ℓ程以上}の場合に見られる)
鉛	: 色調の減退
硫化水素	: 暗赤色
酸素不足	: 褐色、白色化
酸による異常	: 褐色
硫酸メッキ液	: 青白色

なお、死後の経過時間により色に変化が起こることも知られている。

- 数年の間にホテイアオイが増殖したり魚類の生息に変化があれば、川の沿線での人口増加や有機性排水を排出する工場の進出、農地の開墾等による肥料等の有機物質の増加により、河川の自浄能力に影響する有機物汚染が進んでいることが推測できる。このような時には酸化還元電位やCOD、BODなどを測定することにより、有機物汚染の進行が解る。

・酸化還元電位

ある物質の酸化体と還元体を共に含む溶液に、これに侵されない金属の電極と標準電極を浸すと、電位差を示す。電位差が大きいほど有機物が多く含まれていると言える。

・COD(化学的酸素要求量)

水中の有機物が酸化剤によって酸化されるときに消費する酸化剤の量を、それに相当する酸素量で表したもので、CODが高ければ汚濁が進んでいることを意味している。(なお、日本では酸化剤に過マンガン酸カリウム(KMnO₄)を使用しているが、ほとんどの国々では二クロム酸カリウム(K₂Cr₂O₇)を使用しており、後者の値が数倍高い場

合があり相関性も低いので、比較する際には注意を要する。)

・ **BOD (生物学的酸素要求量)**

水の有機汚濁指標の一つで、水中で好気性微生物が溶存酸素の存在下で、一定温度のもとで一定時間に有機物を酸化分解するとき消費するDO量を測定するもので、BODが高ければ汚濁が進んでいることを表している。

- 川にいる生物とくに底生動物や藻類を平常時から正しく観察すれば、その変化によって水の汚れ具合を見分ける指標として利用することができる。川の生物の種類は、どこでも同じとは限らない。川の環境に応じて、それぞれに適した種類の生物が住み着いているからである。

環境変化の把握には、平常からの定期的な環境測定とそのデータを整理する常時監視が必要となる。このように我々は、我々の享受している環境を注意して見ることにより、環境の変化を実感できることができるはずで、環境の変化に敏感になることが大切である。

1.3 環境モニタリングにおける分析

環境の変化を定量的に表すのが環境分析である。いま、環境の改善と保全が求められている。環境分析により自然の自浄能力を把握し、自然に対する適正な負荷を維持するための排出規制や、環境監視を行なう必要がある。

環境分析により、環境の状況がデータとして計数化され、評価される。データは経年の・地域的な比較や国際的な比較がされる。データは信頼性が命である。

環境分析は、環境の変化をどの分析項目で評価すれば良いのかを決め、その分析結果をどのように評価をするのかがポイントである。複数の項目による評価がより望ましいが、必要最低限の項目での評価が求められる。分析データの信頼性は高くなければならない。

分析データの信頼性は何から生まれるのだろうか。分析装置だろうか。微量の物質の検出も、全ては基礎的操作が完全でなくては維持されない。装置は特定の物質の検出を行なうものであって、試料を採取した状態に保持する容器や、特定の物質を抽出するために使用されるガラス器具や、使用する純水について、清浄性と安定性が求められる。

しかし、ガラス器具の洗浄はあまり重視されていないように思われる。掃除の小母さんの仕事とまでは言わないものの、ガラス器具を食器感覚で洗っているのが現実ではないだろうか。また、水に対する感性はあまり高くないようである。純水製造装置に供給する水の水質にも注意を払う必要がある。

2 . ガラス器具の洗浄と保管

化学分析に用いるガラス器具は、常にきれいに洗ったものを用いることが大切である。試薬の調整、前処理、測定等がいかに正確に行われたとしても、用いた器具が汚れているとその分析結果が無意味になることが多い。

また、きれいに洗浄されたガラス器具でもその保管が適切でないと、保管中に汚染され、思わぬ結果を招くものである。

多くの国では、分析技術者が自分自身の分析に用いるガラス器具の洗浄を他人に任せられるケースが多く見受けられるが、分析結果の善し悪しは分析技術者の責任であり、それが他人が洗ったガラス器具の汚れが原因であっても、分析技術者の責任となる。

「化学分析の第一歩はガラス器具等の洗浄から・・・」と言える。

2 . 1 ガラス器具の洗浄方法

ガラス器具の洗浄は何に使ったかによって簡単な水洗いだけで十分なものもあり、特殊な洗い方を必要とするものもある。また、ガラス器具を使用後、長時間放置して乾燥させると、使用直後であれば簡単な水洗いで落ちるものも、こびりついて簡単に落ちなくなることがあるので、可能な限り使用後直ちに洗うように心がけると良い。

- 1) 水溶性の試薬等に用いたガラス器具はブラシやスポンジで水洗いを4～5回繰り返すことにより、きれいに洗浄することが可能であり、洗剤で汚すこともない。但し、外側が油脂性のもので汚れている場合は洗剤で外側を洗浄する必要がある。
- 2) 非極性の試薬、試料、粘性のある物質等に用いたガラス器具は実験室用の洗剤(*1)を用い、スポンジや器具に合ったブラシで洗浄することが必要である。洗剤を使用した場合は、十分に水洗いをして洗剤を完全に洗い流さなければならない。この時、お湯を使うことにより、はやく洗剤を洗い流すことができる。
汚れのひどい場合にクレンザー等を付けてブラシ等でごしごし擦るのは、ガラスの壁面を傷つけるため、良くない。この場合は、洗剤等(*2)に一昼夜浸漬した後ブラシで擦り、水洗いを行うと良い。また、洗剤に漬けて超音波をかけるのも良い方法である。

*1: 実験室用の洗剤を用いる場合は、使用方法、取り扱い上の注意に従うこと。家庭用の中性洗剤を用いても良いが、河川、湖沼、海域の富栄養化の原因となるリンを含まないものを用いること、また、家庭用洗剤には、本来洗剤として不必要なもの(例えば香料等)が添加されているため、十分な水洗いが必要である。

*2: 金属等の汚染をなくすために希硝酸や希塩酸に浸漬する方法もある。以前洗浄力が非常に優れているため、重クロム酸カリを濃硫酸に溶かしたクロム硫酸を用いていたこともあるが、廃液が環境汚染の原因となるので用いてはならない。

3) 水洗後、少量の純水で内壁をすすぐのは水に含まれている塩等の影響を除くため、特に硬水を使っている国では必要である。

2. 2 ガラス器具の乾燥方法

ガラス器具の乾燥方法には、自然乾燥と加熱乾燥器を用いる方法がある。自然乾燥する場合は乾燥中にほこりがかからないように工夫する。例えば、ドライシェルターのような周りが囲まれた棚で乾燥すると良い。加熱乾燥器を用いる場合は、ガラス器具等の清浄なものを乾燥する専用のものを用いること。試料等を乾燥したものとの共用は避けることが必要である。

メスピペットやメスフラスコ等の計量器具は加熱すると膨張して目盛りが不正確になるため、加熱乾燥器を用いてはならない。

2. 3 ガラス器具の保管方法

ガラス器具の保管は密閉できる器具戸棚等があればベストであるが、少なくとも扉のある器具戸棚等に伏せるか、口の部分をアルミ箔等でふたをして保管すること。

扉のある器具戸棚等に長期間保管されたガラス器具は汚れている可能性があるのもう一度洗い直して使用する方が無難である。

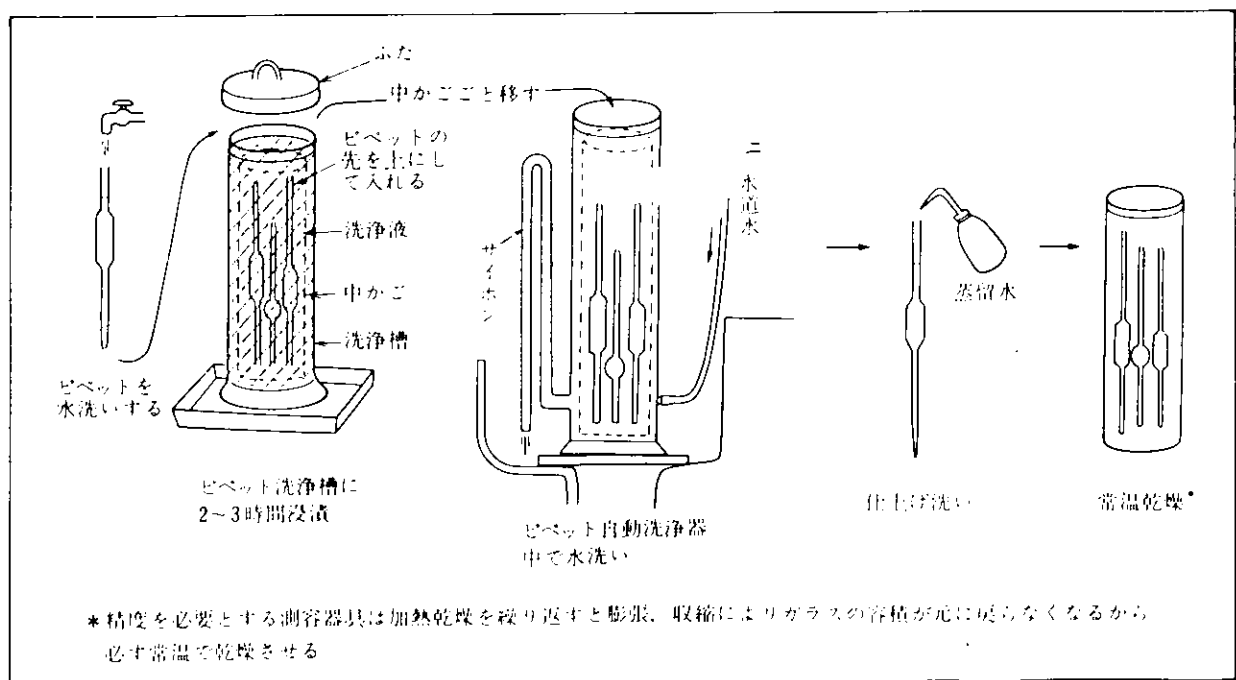
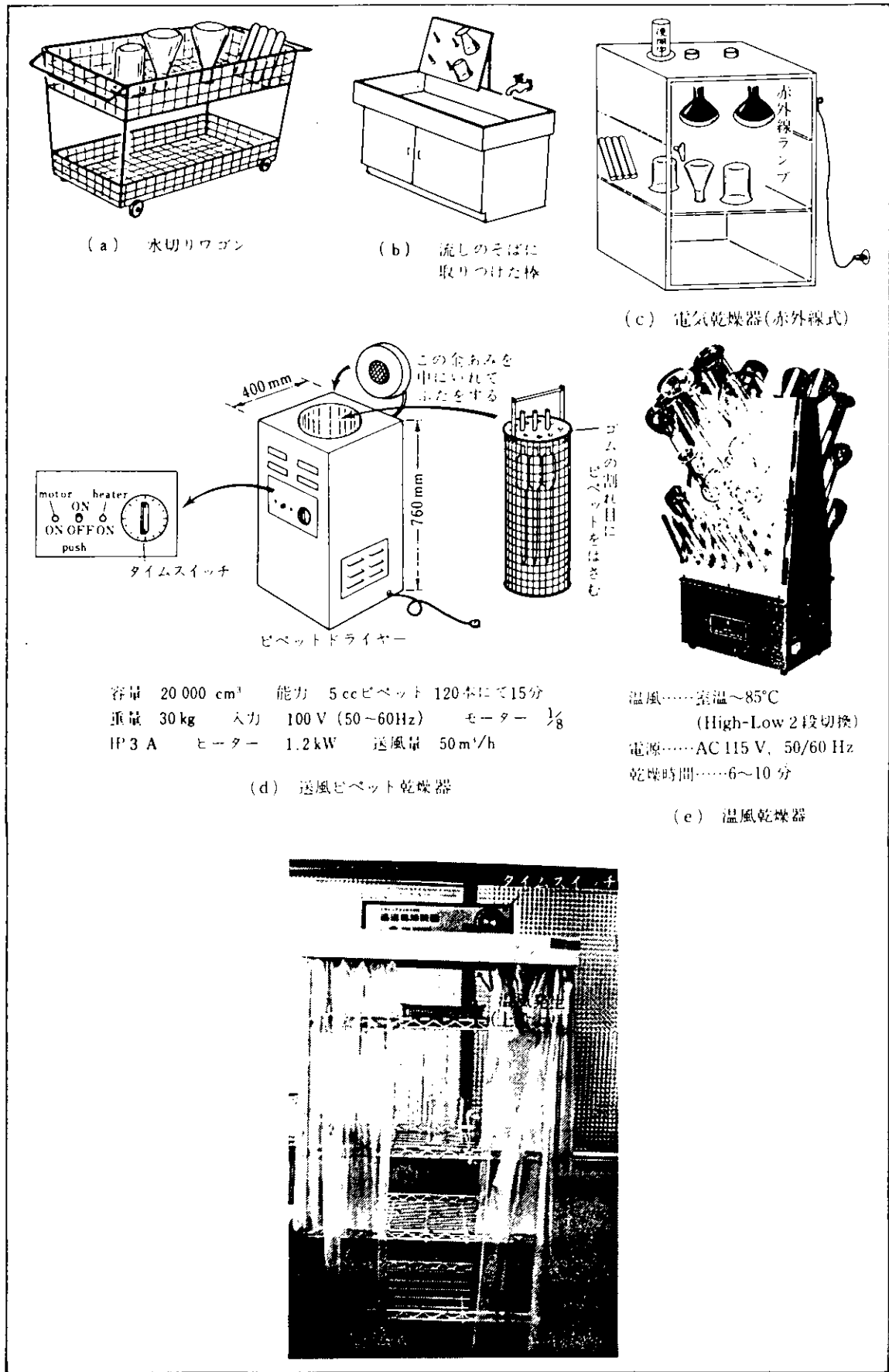


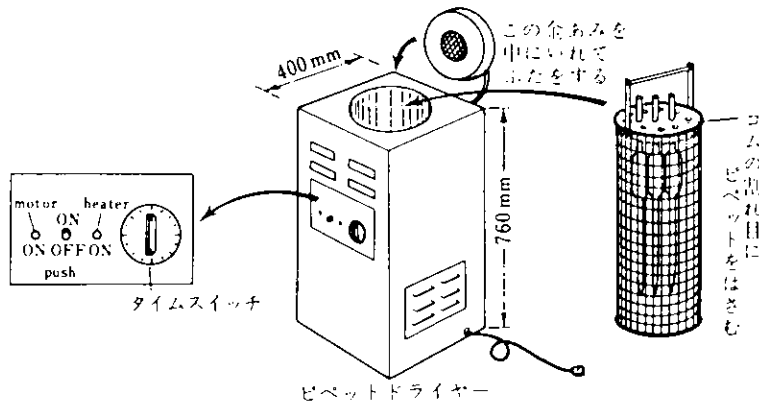
図2-1 ピペットの洗浄



(a) 水切りワゴン

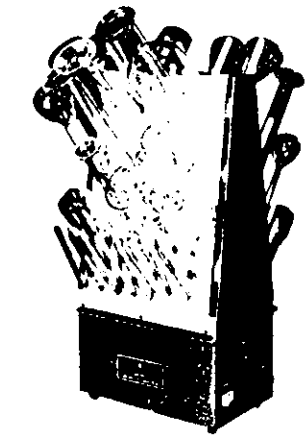
(b) 流しのそばに取りつけた枠

(c) 電気乾燥器(赤外線式)



容量 20 000 cm³ 能力 5 ccビペット 120本にて15分
 重量 30 kg 入力 100 V (50~60Hz) モーター 1/8
 IP 3 A ヒーター 1.2 kW 送風量 50 m³/h

(d) 送風ビペット乾燥器



温風……室温~85°C
 (High-Low 2段切換)
 電源……AC 115 V, 50/60 Hz
 乾燥時間……6~10分

(e) 温風乾燥器

図2-2 各種乾燥用器具

3 . 純水の製造とチェック

3 . 1 ガラス器具による水の蒸留

化学分析に用いる純水は通常、市販されている各種純水製造装置により供給されるが、これらはいずれも、適正に使用するための維持・管理が必要となる。また、装置の購入や維持にかかる費用は高額であり、特に地方の分析機関等では相当の負担になる場合もある。

そこで、比較的安価で維持管理の簡単な、手作りの水の蒸留装置について以下に説明する。この装置は、必要なガラス器具などを現地で安価に調達できる点が大きな特徴である。

(1) 装置を構成するもの

- 1) 水を加熱するためのエネルギー源： LPG (Liquid Propane Gas) を充填した市販の家庭用ガスボンベなど
- 2) ガスコンロ
- 3) 水の供給： 水道水等 (蒸留される水及び冷却水)
- 4) ガラス器具 (接続部分はすりあわせ加工)
 - A 平底大型フラスコ (3 ~ 5 l カブ型フラスコ、 \$ 45/50)
 - B 球管冷却器 (\$ 45/50)
 - C アダプター (\$ 19/38)
 - D 蒸留水受器 (三角フラスコなど)
- 5) 蒸留水保存用ガラス瓶 (20 l)
- 6) 接続用ゴムホース
- 7) 過マンガン酸カリウム、沸石、等

(2) 装置の組立方法

まず、プロパンガスボンベとガスコンロをゴムホースで繋ぐ。次に、ガスコンロに平底大型フラスコを置き、それに球管冷却器を取り付け、最後に蒸留水受器用三角フラスコを取り付ける。水道水の蛇口にゴムホースをつなぎ、球管冷却器へ接続する。

(3) 実際の使用にあたっての留意点

- 1) 水道水の中に含まれる不純物である有機物質を分解・除去するため、少量の過マンガン酸カリウムを平底大型フラスコに添加する。使用中に鮮やかな紫色がかすんできたら、その都度添加する。
- 2) 平底大型フラスコに入れる水量はフラスコ容量の80%程度とし、突沸しない程度に熱量を調整する。
- 3) 蒸留水受器からの精製された水量と、ほぼ同量の水道水が供給されるように、球管冷却器と平底大型フラスコを接続したバイパスのコックを調節する。

- 4) 蒸留開始直後の初留水 数百mlを捨てて、その後の蒸留水を受器に溜め、適宜に蒸留水保存用ガラス瓶に移す。
- 5) 装置を使用しないときは、蒸留水受器には適容量のビーカー等で蓋をし、室内からの汚染混入を防ぐ。

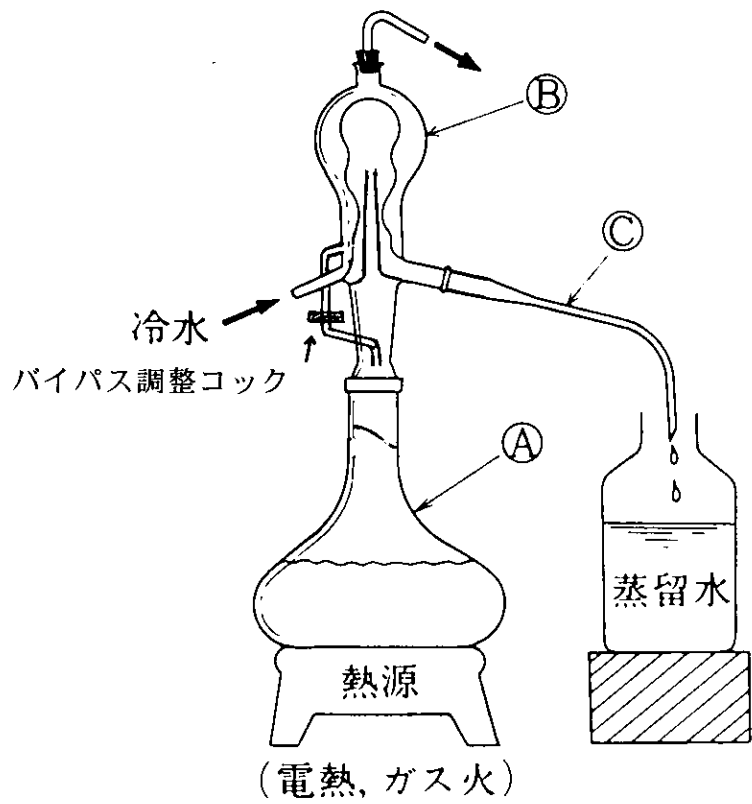


図3 ガラス製蒸留水製造装置器

この程度の規模だと、蒸留水の採取量は約1.5 l/hである。

3. 2 市販の純水製造装置

純水を製造するには、蒸留、活性炭吸着、イオン交換、逆浸透、ろ過など各種の方式があるが、市販の装置の多くはこれら複数の方式を組み合わせているものが多い。

(1) 純水の種類

純水のJIS規格として、JIS K 0557 (1993)「化学分析用の水」が制定されており、A1～A4の4ランクに分類している。その用途および精製方法は一般に次の通りである。また、各種別ごとの純水の質は表3-1の通りである。

- A1： 器具の洗浄、ならびに高純度水の原料に用いる； イオン交換による
- A2： 一般化学分析用； A1をイオン交換・精密ろ過の組み合わせで精製
- A3： 試薬類の調製、微量分析用； A1またはA2を蒸留法で精製
- A4： 有機物の試験(TOC、CODなど)、微量有機物分析用； A1またはA2をKMnO₄を共存させて蒸留法で精製

表3-1 化学分析用の水の質 (出典1)

項目	種別			
	A1	A2	A3	A4
電気伝導率 mS/m(25℃)	0.5 以下	0.1 ⁽¹⁾ (2) 以下	0.1 ⁽¹⁾ 以下	0.1 ⁽¹⁾ 以下
有機体炭素(TOC) mgC/l	1 以下	0.5 以下	0.2 以下	0.05 以下
亜鉛 μgZn/l	0.5 以下	0.5 以下	0.1 以下	0.1 以下
シリカ μgSiO ₂ /l	—	50 以下	5.0 以下	2.5 以下
塩化物イオン μgCl ⁻ /l	10 以下	2 以下	1 以下	1 以下
硫酸イオン μgSO ₄ ²⁻ /l	10 以下	2 以下	1 以下	1 以下
過マンガン酸カリウムによる試験 ml ⁽³⁾	—	0.5 以下	0.3 以下	0.2 以下

出典1: JIS K 0557 (1993)「化学分析用の水」

(2) 水の精製方法と特徴 (出典2)

1) 逆浸透処理法

陰イオン、陽イオンや有機物を除去する。最近では膜モジュールの改良で、例えば塩排除率がNaClに対して99%以上、分子量300以上の有機物はほぼ100%分離するが、低分子量のものや懸濁物、CO₂などの溶存気体に対しては無効である。

2) 限外ろ過法 (ろ過孔径 1 ~ 10nm)

コロイド状物質の除去に用いる。膜モジュールとして、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリエーテルスルホン等の材質が選ばれる。除去率は90 ~ 95%、またはそれ以上。

3) 吸着法

活性炭、活性アルミナ、モレキュラーシーブなどを吸着剤として用い、溶存高分子物質や一部の溶存無機物質を除去するが、寿命の短いことが多い。

4) イオン交換法

通常、混床式が用いられる。カラムには強酸性陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交換樹脂を体積比 1 : 2 で充填している。

5) 蒸留法

沸騰時の飛沫同伴を防止するための、非沸騰式蒸留器が使われる。

6) 精密ろ過法

酢酸セルロース、ポリスルホン、ポロプロピレン、ナイロンなどの高分子多孔質をろ過膜に用いる。イオン交換装置の後段に設置する場合は、一般に孔径0.2 ~ 0.45 μmの精密ろ過器エレメントが用いられる。

7) 加熱法

細菌等やエンドトキシンの除去に有効である。配管系に溜まる細菌の一種レジオネラは紫外線を照射して殺菌する。

HPLCにおいて水溶液を溶離液とする場合、使用する水の純度は重要である。一般に、水道水をプレカートリッジフィルターに通して原水とし、これを逆浸透膜 (RO) 装置と脱イオン装置を組み合わせた純水製造装置を用いて純水を得る。これを、アルカリ性にしてKMnO₄を加えて蒸留し、さらに石英ガラス製の装置で再蒸留し超純水を得る。超純水は容器や雰囲気の影響を受けて汚染するため、できるだけ保存を避けるようにする。

いずれの方式でも製造される純水の質を保つためには適正な維持管理を行う必要がある。

(3) 市販の純水製造装置の事例

一般に活性炭フィルターを通した後に、イオン交換を行った後に蒸留を行うタイプと、先に蒸留してからイオン交換を行うタイプとがあり、用途に応じた純度、使用量に応じた製造能力のものが選択できる。

いくつかの製品の事例と、水質の種別を示す(出典3)。

Advantec アクエリアス、GS-200

原水 活性炭フィルター イオン交換樹脂 蒸留 貯水タンク
イオン交換水(A2) 蒸留水(A3)

蒸留器(ボイラー、冷却器)は、超硬質ガラス

Advantec アクエリアス、GSH-500

原水 活性炭フィルター イオン交換樹脂 蒸留 高純度イオン交換樹脂 ムブランフィルター
蒸留水(A3) 蒸留水(A3)

Advantec アクエリアス、GS-990

原水 原水ろ過 蒸留 貯水 高純度イオン交換樹脂 ムブランフィルター
蒸留水(A3) イオン交換水(A3)

Advantec 超純水製造装置 CPW-200

処理水 活性炭フィルター 高純度イオン交換樹脂 高純度イオン交換樹脂
極微量不純物除去樹脂 ムブランフィルター
採水(A4)

オルガノ カートリッジ純水器(Cartridge Water Deionizer)、Model G-5C

原水 イオン交換樹脂 採水

Millipore 純水製造装置、Elixシリーズ Ex-3

原水 Progard 前処理 逆浸透(RO)膜 連続式イオン交換EDIシステム
採水(A3)

イオン交換膜とイオン交換樹脂を層状に組み合わせ、電氣的にイオンの除去を行う。イオン交換樹脂の再生が不要なため、メンテナンスおよびランニングコストを削減。また、原水の汚れに強い。

出典3: ADVANTEC 濾紙・科学機器総合カタログ
ヤマト科学 科学機器カタログ
ミリポア Elixシリーズカタログ

4 . 標準溶液の希釈調製

4 . 1 ピペットの扱い方

(1) ピペットの種類

ピペットには、全量ピペット（ホールピペット）とメスピペットがあり、一定容積の溶液を取り出すのに使用する。

メスピペットは1～50mlのものがあり、全量が1 mlのものには0.01mlごとに、10～25mlのものには0.1mlごとに刻線があるので、少量の液体を取り出す場合に便利である。

これらの目盛りは20℃の水の体積で表し、日本ではガラス体積計のJIS規格(JIS R 3505 -1993)でクラスA、クラスBの2等級に分けて許容誤差が定められている。また、最近では呼び容量に応じてカラーコードが付されている。

ピペットには一般に"TD"（To Deliver）の表示が付いている。例えば10mlのピペットの場合、標線まで入れたときの液の体積ではなくて、これを流出して容器に取り出した量が10mlということである（"Ex"、"出用"の表示も同じ）。即ち、ピペットの濡れ誤差を見越した目盛りとなっているので、無理に内壁に付着した液を洗い落とす必要はない。

(2) ピペットによる液の取り出し方

ピペットで水溶液を取り出す際の手順を以下に示す。

- 1)ピペットの先端は液に深く入れる。これは、途中でピペットの先端が液面から離れると、ピペッターの中に液が飛び込んでしまうので、それを防ぐためである。
- 2)標線の少し上まで液を吸い上げたら、上端を人差し指で押さえる。
- 3)指の押さえを少し緩めて液面をゆっくりと下げ、標線まで下がったら再び人差し指で強く押さえる。この場合、標線は真横から見て液の曲面（メニスカス）の下を標線と一致させる。
- 4)液を移す容器の内壁にピペットの先をあてがい、人差し指を放して液を自然落下させる。
- 5)出来が流出し終わった後、なお10秒程度そのままに保つ。流出を急いで口で吹いてはいけない。
- 6)最後の1滴を落とすには、上端を再度人差し指で押さえ、一方の掌でピペットの膨らみの部分を握って体温で暖めると、ピペット内の空気が膨張して液が完全に流出する。

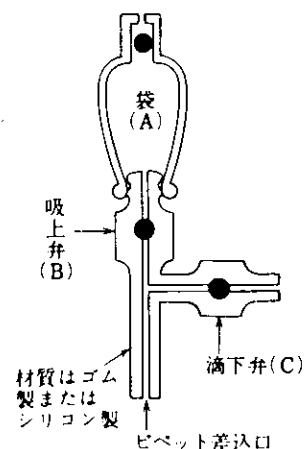
(3) ピペッター

水溶液ならば口で吸い上げることできるが、気化しやすい液体や、酸、アルカリ、危険薬品を取り出すときは必ずピペッターを使用する。本ビデオでは途上国でも入手がしやすいゴム球を用いた操作を説明したが、弁付きの安全ピペッター(Safety pipeter)も便利に使われる。安全ピペッターの取り扱い方を以下に示す。

＜安全ピペッター (Safty pipeter) の取扱い法＞

危険な薬品をピペットで取る場合、口をつけないで液を吸い上げるときに用いる。操作の方法は次のようにする。

1. ピペットを差込口に入れる。
2. 袋(A)を押してへこませる。
3. 吸上弁(B)を指で押すと液が吸い上がり、離せばそこで止る。
4. 滴下弁(C)を押すと液が出る。指を離すとそこで液は止る。



4. 2 全量フラスコの扱い方

全量フラスコ（メスフラスコ）は一定濃度の溶液を作るときに使用する。初めは水や溶媒を標線まで先に入れておき、温度を指定温度に保って駒込ピペットや洗びんなどで最後の少量を標線まで入れる。

ガラス製の他に、ポリエチレン製のものもある。容量は5、10、20、25、50、100、200、250、500ml、1 l、2 lなどがある。このうち50～500mlのものがよく用いられる。

メスフラスコには一般に"TC"（流入：To Contain）の表示が付いており、例えば標線まで液体を入れたときの液量が250mlという意味である（"In"、"受用"の表示も同じ）。容器に出したときの液量はこれよりも少ない。

目盛りの精度は、ガラス体積計の JIS 規格 (JIS R 3505 -1993) でクラス別に体積の許容誤差が規定されている。

4. 3 環境分析における標準溶液の作り方

標準物質および標準溶液の調整などについては、多少年代が古い但し次の著書に詳しく述べられており参考になる。

長沢佳熊、ほか著：「公害分析シリーズ I、標準物質と公害計測」、日本規格協会 (1980)

5 . 滴定の基本操作

滴定法(Titration method)は定量分析法の一つとして、古くから重量分析と並んで最も有用な方法として行われて来ており、容量分析(Volumetric analysis)と称されている。

5 . 1 滴定法の概要

滴定法は、一定容積の試料溶液に規定濃度の標準溶液を滴下して反応させ、反応の終了までに要した標準溶液の濃度と容積から、当量関係に基づいて試料溶液中の目的成分の含量を求める方法であり、この操作を滴定(Titration)と言う。

(1) 条件

滴定を行う場合には、次の条件が満たされていなければならない。

- 1) 反応が定量的に進行すること。
- 2) 反応速度が大きいこと。
- 3) 目的成分以外に、反応する成分が共存していないこと。
- 4) 反応の終了点(終点)を明確に知る方法があること。

(2) 当量点(Equivalent point)と終点(End point)

試料溶液中の目的成分に対して、当量の滴定試薬(標準溶液)が添加された点を当量点という。実験的に求められる当量点は終点と呼ばれ、理論的な当量点とは必ずしも一致しない。終点の値から理論的終点(Theoretical end-point)の値を差し引いた値が誤差(終点誤差：Titration error)として測定値中に含まれる。

(3) 容量分析の誤差

十分な配慮の基に行えば、容量分析の誤差を1/1000程度にすることが出来る。誤差の原因には次のようなものが考えられる。

- 1)容量器具の精度、2)温度の影響、3)読みの誤差、4)終点確認法による誤差

(4) 滴定法の種類

滴定法は利用する反応の種類から次のように分類される。

1) 中和滴定(Neutralization titration)

酸と塩基の中和反応を利用するもので、酸の標準溶液を用いて塩基を定量する場合を酸滴定法(Acidimetry または Acidimetric titration)と呼び、塩基の標準溶液を用いて酸を定量する場合をアルカリ滴定法(Alkalimetry または Alkalimetric titration)と呼ぶ。

2) 酸化還元滴定(Oxidation-reduction titration)

酸化と還元は同時に起こるが、目的成分を酸化する反応を利用する滴定法が酸化法であり、この方法としてよく用いられているものに、過マンガン酸カリウムや、二クロム酸カリウム溶液を用いる方法や、ヨウ素溶液を用いる方法 [この場合、指示薬

(Indicator) に 澱粉が使用される] などがある。

また、目的成分を還元して定量する還元法には、亜砒酸や塩化第一すず、塩化第一鉄溶液を用いる方法などがある。

3) 沈殿滴定(Precipitation titration)

沈殿の生成又は消滅の反応を利用するもので、よく用いられるものに、硝酸銀溶液を用いた塩素イオンの定量法(指示薬に二クロム酸カリウム溶液を用いる Mohr 法)がある。

4) 錯滴定(Compleximetry または Complexometric titration)

溶液中で錯化合物(Complex)をつくる反応を利用するもので、主として金属の定量に利用されている。

特に、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)溶液を用いて行うキレート滴定法(Chelatometric titration)は、溶液中のカルシウムやマグネシウムの定量、重金属溶液の濃度標定に多く利用されている。

(5) 終点を確認する方法による滴定法の種類

滴定の終点を確認する方法には、指示薬を用いて肉眼で確認を行う方法のほかに、反応する溶液が着色物質である場合に、その色変化を観察して指示薬を用いないで終点を知る方法もある。また、この色変化を光学的方法で測定する場合は、光度滴定(Photometric titration)と呼ばれる。

その他、当量点における溶液の電気化学的性質の変化を測定する方法には、電位差滴定(Potentiometric titration)、電流滴定(Coulometric titration)、電導度滴定(Conductometric titration)などがある。

5 . 2 計量容器の取り扱い

容量分析で主として使われる計量容器は、全量フラスコ、ピペット、ビュレットである。

これらの市販品は規格によって、誤差は一定の許容限度以下になっているが、ときには不良品にあうこともあるし、また正確な測定のためには、必ずこれらの正確な値を知っておかなければならない。このため、使用にあたっては、校正 (Calibration) を行うことが重要である。計量容器は容量分析の基準となるものであるから、その取り扱いには十分な注意が必要である。主な注意点を次に掲げる。

- 1) 加熱しないこと ; ガラス製のものは、一度加熱すると、冷却しても元の容積には戻らず、不可逆的な変化を受ける。50 以上の温度には加熱しないように配慮する。
- 2) ガラスを侵す物質を入れないこと ; フッ化水素酸は速やかにガラスと反応する。またアルカリ溶液、EDTA 水溶液なども徐々にガラスを侵す性質があるので、ガラス製容器中に保存することことは避け、ポリエチレン製容器を用いる。
- 3) きずをつけないこと ; 粗いブラシなどで内部をこするときずがつく恐れがある。

5. 3 目盛りの読み方

ビュレットのような細管中の液体表面は、表面張力(Surface tension)のために液面が水平にならず曲面(メニスカス: Meniscus)となっているので、目盛りを読むときの目の位置により読みが異なり誤差(視差: Parallax)の原因となる。目盛りはこのメニスカスの最も低い点を通る切平面と交わったところを読む。図5-1の右に示すbが正しい目の位置で、aでは上の目盛りを、cでは下の目盛りを読むことになる。

ビュレットは垂直に保ち、視線をビュレットに対して垂直になるところで見るようにする。メニスカスがはっきり見えないときは、図5-1の左に示すように、黒い帯を書いた白紙をビュレットにはさむと見易くなる。

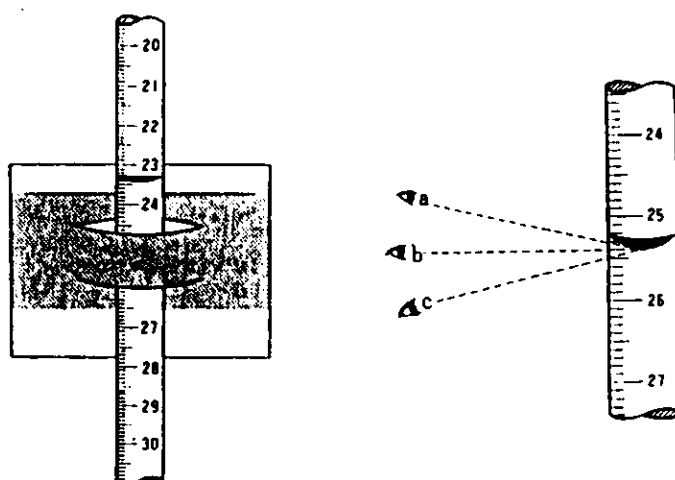


図5-1 ビュレットの読み方
左：メニスカスの明示
右：視線の位置と読みの関係

5. 4 ビュレットの種類

ビュレットの目盛りは出用(流出用)であって、いろいろな種類がある。

最も一般的な形は図5-2aに示すもので、容量が25 mlまたは50 mlで1/10 mlまで目盛っており、下は活栓となっている。下にゴム管をつけてピンチコックで止めるもの、ゴム管の中にガラス球が入っているもの(図5-2b)もある。これらをMohrビュレットと呼ぶ。

ビュレットを垂直に保つにはビュレット挟みを用いるが、押さえが弱いとビュレットが下に落ちて先を破損することがあるので、セット時には注意する。

精密ビュレットは容量が10 ml、目盛りが0.02 mlずつに刻まれており、管が細くできている。比較的滴定容量の少ない場合に、精密な滴定を行うのに適しているが、管が細いため後流誤差に注意する必要がある。微量ビュレットは図5-3aに示すような形で、容量が2ないし5 ml、1目盛りが0.01ないし0.02 mlである。滴定標準液を上の方の球状部分に入れて用いる。

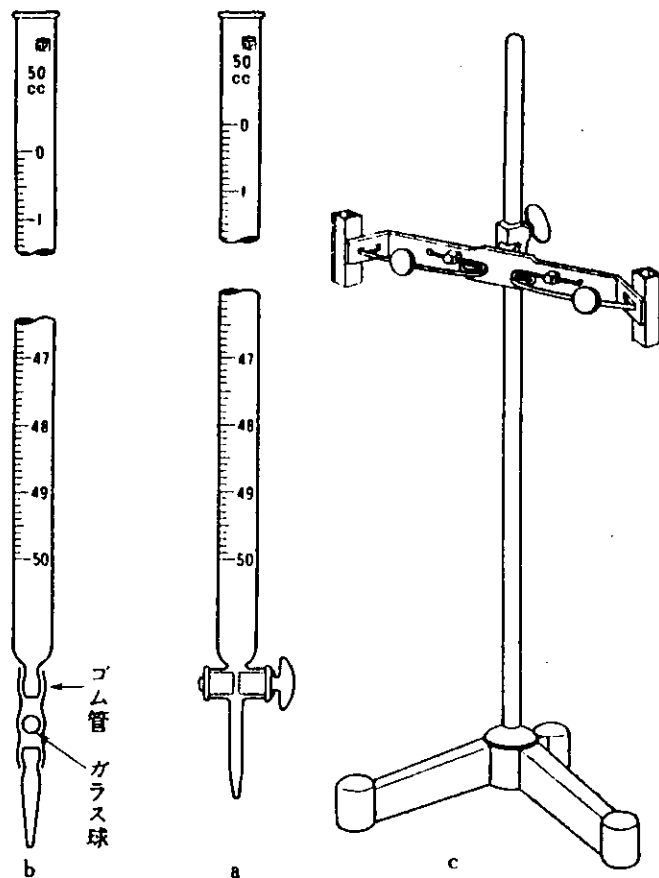


図5-2 ビュレットおよびビュレットバサミ
a: 活栓付きビュレット、b: モールビュレット

図5-3bに示す形のものは、ビュレットが貯蔵ビンと連結しており、スプレーで空気を送り込んで、ビュレットに貯蔵ビンから滴定液を送るようになっている。普通のビュレットに比べて操作が簡単であり、また水酸化ナトリウム溶液などのアルカリのように空気中の二酸化炭素の溶入を防ぐ必要のある場合に用いられる。

活栓付きのビュレットでは、活栓の回転する部分が摺り合わせになっている。この摺り合わせ部分は極めて重要で、作りが悪いと液が漏れ、また滑らかに回転しない。摺り合わせの部分を乾いたままの状態でも回転させると、摺りを減らして悪くなる。使用するときはこの部分にグリース又はワセリンを塗る。グリースを塗るには、活栓を取り出し乾燥した状態で穴の部分を避けて少量を薄く塗り、これを軽く紙で拭いてから上下の穴と合わすように入れて、摺りの全面にグリースの薄い膜が行き渡るように回転させる。このときグリースが多過ぎると穴を詰まらせてしまい、取り除くことが難しくなる。グリースが適量であると、活栓を押し込んだとき、摺り合わせの部分は透明になる。もし不透明部分があるときは、グリースが足りないのであるから、取り出してその部分にグリースを少量塗って前と同じように入れ、完全であることを確かめてから回転させる。

グリースやワセリンは有機物であるから、これと反応する溶液、例えば、過マンガン酸カリウム、二クロム酸カリウム、硝酸銀などの溶液を入れるときには使用できない。また一度使ったビュレットにクロム酸混液を入れるときは、グリースやワセリンはよく拭き取っておかないと、分解生成物でビュレットの先端を詰まらせてしまう恐れがある。

ビュレットの乾燥は余り必要でなく、使用時に、水を切ってから滴定液を1/4くらい入れて3回程度洗えば充分である。もし滴定液量が少ないときは、ピペットなどと同じく、水流ポンプで引いて乾燥してから滴定液をいれる。

ビュレットに液を入れたとき、活栓の下の部分に空気が泡となって残ることがしばしばある。この泡は除いておかなければならない。この時は、活栓を全開して急に液を出すと取り除ける。液を入れて直後に目盛りを読むと、上の部分からの後流によって誤差を生じるので、一分程度放置してから、液面の目盛合わせを行う。この後流誤差は、滴定時の流出にも必ず伴うものであるから、液を急速に流出させてはならない。50 mlのビュレットでは、大体1秒に0.5 ml位の速さを超えないように調節する。管の径が細かい場合は、さらにゆっくり流出させる。

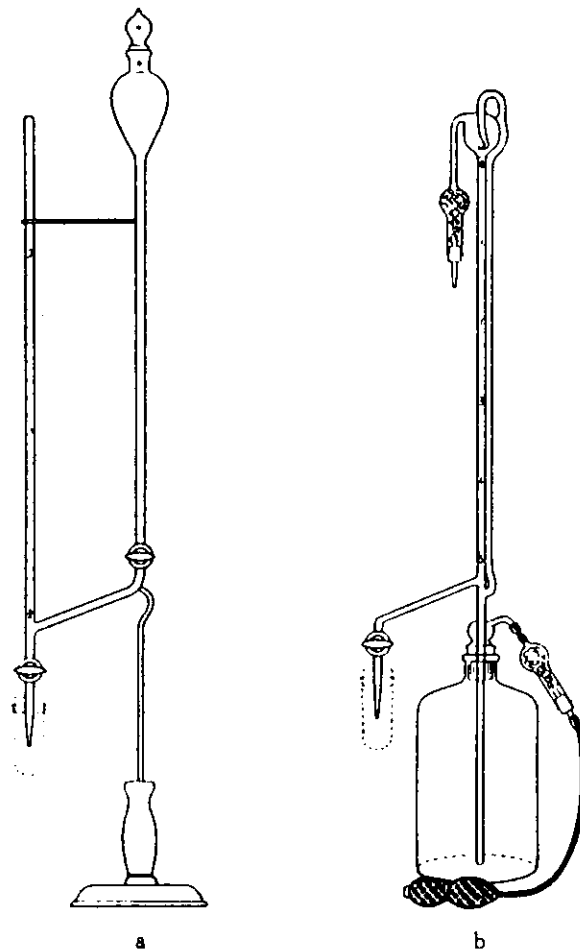


図5-3 特殊ビュレット

5. 5 滴定操作の一般的な要領

- 1) 試料液の適量をピペットでとり、滴定用のコニカルビーカに入れる。滴定法に指定されている試薬と指示薬を加える。ビーカの下には白紙を敷き、変色を見易くする。
- 2) ビュレットに滴定溶液を入れる。通常は0の目盛から滴定を始める。途中の目盛から始めるときには、最小目盛のさらに1/10の桁まで読み取り、記帳する。

- 3) 図5-4の要領でコックを開き、溶液をビーカ中に滴下する。初心者は(b)のように、左手でコックの外側を押さえ、右手でコックを回す方法が失敗は少ない。慣れた人は、(a)または(c)のように、左手だけでコックを開閉し、右手でビーカを回すことができる。
- 4) 滴定中、ビーカ内の溶液の色の変化を注意深く見守る。滴定溶液を加えられたところでは、局所的に変色するが、ビーカを滑らかに水平円運動させて、液を一様に混ぜると、色調は元に戻る。変色点に近づくとつれて、ゆっくりと滴下し、一滴落としてはよく混ぜる。経験を積むと変色点の直前が予知出来るようになる。
- 5) 当量点の直前では約10秒休み、ビーカの液をよく混ぜる。化学反応が充分平衡に達するまで待つことと、ビュレット内壁の液の下降を落ち着かせる。
- 6) 以降は、コックをわずかに開いて、一滴の数分の一の液滴がビュレットの先端にぶら下がるようにし、図5-5のようにビーカを傾けて、この少滴を液面の少し上位の内壁に取り、ビーカを傾けて混ぜ、液を軽く動かす。この操作を繰り返して、ちょうど分析マニュアルに示されている色調になったところで、滴定溶液の添加を止める。
通常一滴の体積は約0.03 mlである。同一滴定を繰り返したときのml数の再現性は、0.05 mlの範囲におさまるよう練習をしておく。
- 7) ビュレット内の液面と同じ高さを目線を置き、目盛を読む。(最小目盛の1/10の桁まで読む)。ビュレットの後側に白紙を当ててメニスカスを読むと、読み取り易い。また青線入りのSchellbachビュレットでは、青線が最も細くくびれたところをメニスカスの位置とする。
- 8) 正確に求められた滴定溶液の校正值(濃度)と終点までに要した容量から、試料液中の目的成分の量を計算する。
- 9) きれいにあと片づけを行う。ビュレット中の残液は貯蔵ビンに戻さずに捨てた方がよい。用いた容量器具は水道水、洗剤、酸、ついで蒸留水で洗い風乾する。

滴定操作については、日本においてはJIS K 0050の13.4.2に規定があり、通常これに準じて行なわれるので、参照されたい。

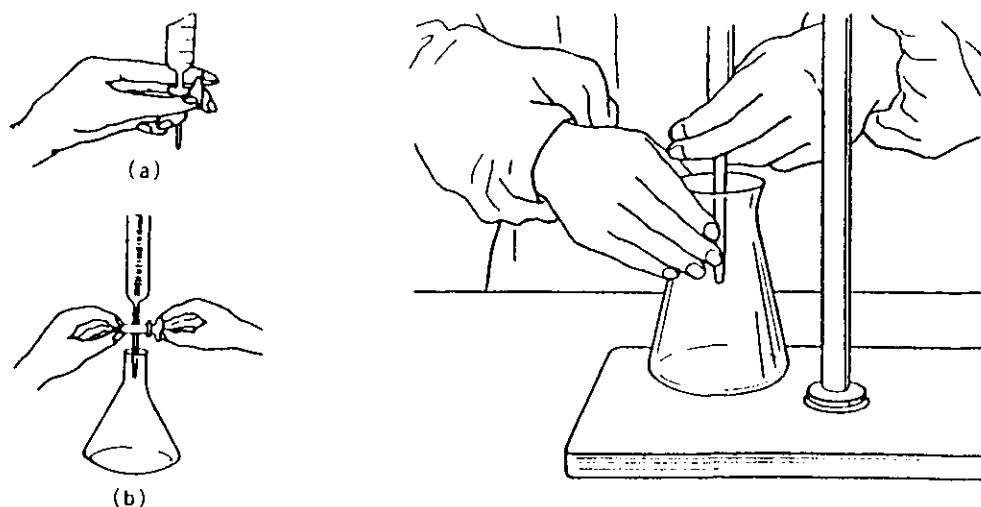
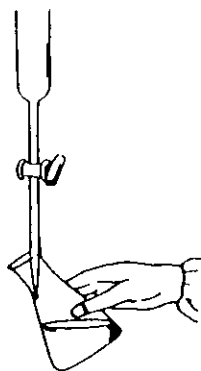


図5-4 コックの操作法



終点の直前では1滴の数分の1をビュレット先端に出し、ビーカーの内壁に取って混ぜる

図5-5 1滴以下の落とし方

5. 6 ビュレット目盛の校正

計量容器はすべて、ある決められた温度において、それぞれの表面に記されてある値の容積を持つ。この温度を標準温度といい、日本では20℃が採用されている。つまり、日本製の計量容器は、すべて20℃においてのみ正しい値をもつ。したがって、それ以外の温度では温度補正をしなければならない。正確さを要求される容量分析では、計量容器の目盛に対する正しい容積を知ることが必要になる。

計量容器は規格品でも公差(Allowable error)がかなり大きい場合がある。またガラス器は年が経つと次第に変化する性質があるので、目盛と正しい値との差を測定しておかなければならない。この操作を校正という。校正は特にビュレットについて必要なことが多い。

校正を行うには、おのおの目盛に相当する容積の液体(主として水が使われる)の質量を測定し、これに温度、気圧の補正を加えて標準温度(20℃)の容積に換算し、この値と目盛で示される容積との差を求めるものである。

このために水、ガラス、用いた分銅、気圧、空気、ガラスの膨張係数などを知って、これから計算しなければならない

この校正値の求め方については、JIS K 0050、9.3.3 に規定されており、日本においては通常これに準じて行われるので、参照されたい。