

平成 27 年度 分析化学学生実験

実験の指針

分光光度法	2
担当: 生体分析化学 松森 信明 <matsmori@chem.kyushu-univ.jp> 木下 祥尚 <kinoshi@chem.kyushu-univ.jp>	
放射能分析	15
担当: 環境動態化学 杉原真司 <sugihara.shinji.248@m.kyushu-u.ac.jp>	
各種滴定・イオン交換法	24
担当: 反応分析化学 竹原 公 <takehara@chem.kyushu-univ.jp>	
電位差滴定法	42
担当: 錯体物性化学 越山 友美 <koshi@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp>	

第2分冊

九州大学理学部化学科

平成 27 年度 分析化学学生実験

分光光度法 実験指針

はじめに

化学は「分子」を対象とした学問であるが、分子は人間にとって小さすぎて、その1個を捉えて見ることも触ることもできない。化学は、分子を操るための「目」と「手」を追求するための学問といえよう。この化学の担う両翼のうち、分析化学は「目」としての役割を持っている。分子を見ないことには何も始まらない。化学の発展は、様々な分析技術に成り立っている。分析化学に対して与えられたノーベル化学賞も少なくないし、今回のように専門課程における最初の学生実験のテーマとして取り上げられるのもそのためである。ここでは、現在の化学における機器分析の中で最も一般的でかつ得られる情報も多い、分光光度法を学生実験のテーマとして選択した。化学の分野ではおそらく、どこにいても分光光度法またはこれを基礎とした分析法が必要とされるから、しっかりと身に付けて欲しい。

担当: 生体分析化学 松森 信明 <matsmori@chem.kyushu-univ.jp>

木下 祥尚 <kinoshi@chem.kyushu-univ.jp>

第一章：実験

実験 1. 安息香酸の検出限界の決定

■ 概要

安息香酸は、酸型で腐敗菌や変敗菌などの発育阻止作用を持ち、かつ人体への安全性が確認されている化合物であり、防腐剤として多くの食品に添加されている。この実験では、安息香酸を吸光光度法により定量する際の検量線を作成し、検出限界を調べる。

■ 試薬

- ・安息香酸結晶
- ・ 1 mol dm^{-3} 塩酸水溶液 (ファクターの値は別途に指示する)
- ・ 0.1 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム水溶液

■ 標準溶液

- ・塩酸標準溶液 (0.1 mol dm^{-3}) : 100 cm^3
- ・安息香酸標準溶液 ($0.004 \text{ mol dm}^{-3}$) : 250 cm^3

■ 操作

標準溶液調製

塩酸標準溶液: 空の 100 cm^3 メスフラスコにホールピペットを用いて 1 mol dm^{-3} 塩酸溶液を 10 cm^3 加える。その後定容して濃度を決定する (factor を決める)。

試料溶液調製

1. 乾燥した空の秤量ビンを秤量したのち、約 0.12g の安息香酸を加えてもう一度秤量して、安息香酸の重量を正確に決定する。この安息香酸を 250 cm^3 のメスフラスコに移し、よく攪拌して安息香酸を完全に溶解する。安息香酸が溶解したら、塩酸標準溶液 2 cm^3 を加えたのちに定容する (安息香酸の factor を決める)。
2. 25 cm^3 メスフラスコ 8 本を用意し、ビュレットを用いて 1. で調製した混合溶液を $1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 \text{ cm}^3$ を加え、定容する。

吸収スペクトル測定

1. 分光光度計のセットアップ: 「分光光度計の使用法」→「測定前の準備」に従って分光光度計のセットアップを行う。

考察のヒント

- ・実際の安息香酸の検出にはどのような分析法が用いられているだろうか？

ワンポイント

- ・容量は SI 単位系では dm^3 で表わす。慣用的にリットル (L や l の記号が用いられる) を認めている論文雑誌もあるが、正式には dm^3 を用いるべきである。

実験の注意

- ・塩酸標準溶液は殆ど余裕がないので、共洗いなどではできる限り少量ですること。

実験の注意

- ・粉末をメスフラスコ内で溶かすときは、溶媒 (水) をメスフラスコの肩ぐらいまで加えた段階で振り混ぜて完全に溶かしたのちに定容する。安息香酸のように溶け難い試薬の場合は特に重要である。

実験の注意

- ・正確に $1, 2, \dots, 20 \text{ cm}^3$ に調製する必要はないが、何 cm^3 に調製したかをビュレットで正確に読む。

2. ベースラインの補正: 石英セルに純水を 4cm 程度の高さになるまで加え、「分光光度計の使用法」→「実験の測定操作」→「ベースライン補正」に従ってベースライン補正を行う。なお、これ以降は実験が終了するまでベースライン補正は行わない。

セルの光路面に手を触れないように注意すること！！

3. 試料溶液のスペクトル測定: 「試料溶液調製」の 2. で調製した試料溶液について、石英セルを測定したい試料溶液で共洗いしたのち、試料溶液を 4cm 程度の高さになるまで加え、「分光光度計の使用法」→「実験の測定操作」→「試料のスペクトル測定」に従って、紫外吸収スペクトル(250nm～350nm)を測定する。

■ データ解析

- ・各濃度における安息香酸の吸収スペクトルを示せ。(測定データを Excel に入力してグラフを描く。その際に、同じ濃度で測定したデータは各波長における平均をとり、その平均値を測定波長の関数としてプロットする)
- ・吸収極大波長における吸光度から検量線を作成し、検出限界とモル吸光係数を求めよ。

注意: 実験指針では標準溶液以外の濃度は明示されていない(単に何 cm^3 加えると指示されているだけである)が、レポートでは各試料に含まれるすべての物質の濃度を計算して明記すること。

実験 2. 安息香酸の酸解離定数の決定

■ 概要

安息香酸の酸解離定数を、酢酸を緩衝剤として用い、分光光度法により決定する。

■ 試薬

- ・酢酸ナトリウム結晶
- ・塩化ナトリウム結晶
- ・ 0.1 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム水溶液

■ 標準溶液

- ・塩酸標準溶液 (0.1 mol dm^{-3}): 100 cm^3 (実験 1 で調製済み)
- ・安息香酸標準溶液 (0.01 mol dm^{-3}): 100 cm^3

考察のヒント

- ・なぜわざわざ水のスペクトルを測定するのであるのか?

実験の注意

- ・セルの光路を絶対に手で触れないこと。紫外吸収スペクトル測定においては致命的な誤差の原因となり得る。
- ・セルの外側に溶液が付着したまま測定すると、誤差の原因となる。

考察のヒント

- ・吸光度が大きすぎる、あるいは小さすぎる場合は誤差がおおきくなる。それはなぜか? ほどの程度で測定するのが適当か?

考察のヒント

- ・電位差滴定では決定できないのか?

ワンポイント

- ・ mol dm^{-3} を M と表記する事もあるが正しくない。

■操作

標準溶液調製

安息香酸標準溶液: 空の 100 cm^3 メスフラスコを秤量したのち、約 0.12 g の安息香酸結晶を加えてもう一度秤量して、安息香酸の重量を正確に決定する。その後定容して安息香酸の濃度を決定する (factor を決める)。

試料溶液調製

1. 塩化ナトリウム結晶 3.51 g を 100 cm^3 に希釈する。
2. 酢酸ナトリウム結晶約 3.28 g を秤量瓶を用いて精秤して 100 cm^3 メスフラスコに加え、 100 cm^3 に希釈する。
3. 100 cm^3 メスフラスコに **1.**の溶液 25 cm^3 、および **2.**の溶液 25 cm^3 を加え、定容する。
4. 100 cm^3 メスフラスコに 0.01 mol dm^{-3} 安息香酸標準溶液 10 cm^3 、**1.**の溶液 25 cm^3 、および **2.**の溶液 25 cm^3 を加え、定容する。
5. 50 cm^3 メスフラスコに **1.**の溶液 5 cm^3 を加え希釈する。
6. 25 cm^3 のメスフラスコ 2 本を用意し、各々に **3.**で調製した溶液 10 cm^3 を加える。片方は 0.1 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム 1 cm^3 を加え、標線まで希釈する。
7. **6.**で用意した 25 cm^3 メスフラスコのもう一方に、ビュレットを用いて 0.1 mol dm^{-3} 塩酸標準溶液 14 cm^3 を加え、定容する。
8. 25 cm^3 のメスフラスコ 8 本を用意し、各々に **4.**で調製した溶液 10 cm^3 を加える。1 本はそのまま標線まで希釈する。
9. **8.**で用意したメスフラスコのうちの 7 個に、ビュレットを用いて塩酸標準溶液 2 cm^3 、 4 cm^3 、…、 14 cm^3 をそれぞれ加え、定容する。

吸収スペクトル測定

1. 分光光度計のセットアップ: 「分光光度計の使用法」→「測定前の準備」に従って分光光度計のセットアップを行う。
2. ベースラインの補正: 石英セルに「試料溶液調製」の **5.**によって調製した溶液を 4 cm 程度の高さになるまで加え、「分光光度計の使用法」→「実験の測定操作」→「ベースライン補正」に従ってベースライン補正を行う。なお、これ以降は実験が終了するまでベースライン補正は行わない。
3. 試料溶液のスペクトル測定: 「試料溶液調製」の **6.**および **7.**で調製した試料溶液について、石英セルを共洗いしたのち、試料溶液を 4 cm 程度の高さになるまで加え、「分光光度計の使用法」→「実験の測定操作」→「試料のスペクトル測定」に従って、紫外吸収スペクトル (250 nm ~ 350 nm) を測定する。
4. 「試料溶液調製」の **8.**および **9.**で調製した試料溶液についても同様に、紫外吸収スペクトルを測定する。

ワンポイント

- ・安息香酸結晶、約 0.12 g はあらかじめ薬包紙に量りとおくと良い。

考察のヒント

- ・なぜ水酸化ナトリウムを加えるのか？

実験の注意

- ・加える量は後のプロットの横軸の値となる。必ずしも**正確**に刻まなくてもよいが、**精確**である必要がある。

■ データ解析

- ・実験 1 に倣って、各 pH における吸収スペクトルを示せ。
- ・pH が最も低い溶液における安息香酸の吸収極大波長を λ_{\max} とし、この波長における吸光度を pH に対してプロットせよ。
- ・この波長において酢酸に吸収がある場合は、酸型および解離型の吸光度の値から各 pH における値を計算し、安息香酸の吸光度を補正せよ。
- ・ λ_{\max} における最も pH が低い溶液の安息香酸の吸光度 A_0 を酸型の吸光度、および、 λ_{\max} における最も pH が高い溶液の吸光度 A_1 を解離型の吸光度とし、ある pH における吸光度 A から、酸型と解離型の濃度比の対数を次式より求め、pH に対してプロットせよ。

$$\log\left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}\right) = \log\left\{\frac{(A_1 - A)}{(A - A_0)}\right\}$$

さらに、このプロットが理論的にはどのような意味があるかを示し、安息香酸の酸解離定数 K_a を決定せよ。

- ・得られた酸解離定数から、pH-吸光度理論曲線を先の図と重ねて示せ。プロットと線がずれていれば、最小二乗法(Excel のソルバーまたはそれに類する機能で構わない)を用いて、酸解離定数を決定せよ。
- ・酸解離定数に加え、酸型と解離型における吸光度を変数に加え、最小二乗法により決定せよ。変化があったかどうか値を比較せよ。

溶液の pH の決定

酢酸の酸解離定数は次式で表される。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

ここで、酢酸の全濃度 C_{AcOH} は

$$C_{\text{AcOH}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

であるから、これらの関係式を用いると調製した溶液の $[\text{H}^+]$ 、すなわち pH を決定することができる。ここで、 Cl^- は強酸、 Na^+ は強塩基であるため完全解離している。すなわち、

$$[\text{Na}^+] = C_{\text{NaOH}}, [\text{Cl}^-] = C_{\text{HCl}}$$

であること、および、チャージバランス式から

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{Cl}^-]$$

であることを用いる。ただし、この式を解くことは難しいので、塩酸を加えていない溶液では塩基性であるとして $[\text{H}^+] \approx 0$ 、塩酸を加えた溶液は酸性であるので $[\text{OH}^-] \approx 0$ としてよい。

酸解離定数と吸光度の関係

安息香酸の解離度 α は、酸解離定数 K_a を用いて

$$\alpha = 1 / (1 + [\text{H}^+]/K_a)$$

と書ける。ある波長における安息香酸の酸型の吸光度 A_{AcCOOH} 、解離型

考察のヒント

- ・なぜわざわざ水のスペクトルを測定するのであるのか？

実験の注意

- ・セルの光路を絶対に手で触れないこと。紫外吸収スペクトル測定においては致命的な誤差の原因となり得る。
- ・セルの外側に溶液が付着したまま測定すると、誤差の原因となる。

考察のヒント

- ・ CH_3COONa は CH_3COOH と NaOH の等量混合物と考えてそれぞれを C_{AcOH} と C_{NaOH} に割り当てて考えると良い。
- ・安息香酸の濃度は低いので、pH への影響は無視してよい。

考察のヒント

- ・なぜこのような近似が成り立つのか？

の吸光度 A_{ArCOO} とおくと、見かけの吸光度 A はベール則(後述)より、

$$A = \alpha A_{\text{ArCOO}} + (1 - \alpha) A_{\text{ArCOOH}}$$

で表される。ここでは簡単のため「吸光度」と書いたが、実際には後述のように吸光度は

$$A = \epsilon Cl$$

で表せる。ここで例えば A_{ArCOOH} というのは「溶液中の安息香酸が全て酸型であったときの吸光度」と考えていただきたい。レポートでは、必要があれば、きちんとモル吸光係数 ϵ 、濃度(全濃度)、光路長についても考慮した式を記すこと。

第二章：解析と解説

太陽光のスペクトル写真を見たことがあるだろう。虹でも良い。赤から黄、緑、青を経て紫となる色の帯である。狭義にはこれをスペクトル (spectrum/複:spectra) と呼ぶようである。その綺麗さ、鮮やかさから詩や歌詞にも時折登場するため、単語そのものは人口に膾炙している。通常はある範囲の電磁波の波長に対してその強度または応答強度 (例えば吸光度) を描いたものを指す。光の波長は光子エネルギーと相関があるから、電磁波に限らず、強度を連続的に変化させてその応答強度をプロットしたのもスペクトルと呼ぶこともある。

1. ランベルト・ベールの法則

色のついた溶液を光が通過すると、吸収されて弱まる。入射光強度 I_0 に対する透過光強度 I の比の対数を吸光度 A とすると

$$A = -\log(I / I_0)$$

となる。吸光度は光を吸収する溶質の濃度 C に比例、光の通った距離 (光路長) l に比例し、

$$A = \epsilon Cl$$

で表せる。ここで ϵ はモル吸光係数と呼ばれる。この関係式はランベルト・ベールの法則 (Lambert-Beer's law) と呼ばれる。歴史的には、もともと 1729 年にブーゲ (Bouger) が光路長と透過光強度に関係があることを見出し、1768 年にランベルトが数式化、1852 年にベールが濃度との関係を数式化したということになっている。この関係式で重要なのは、吸光度を測定することで溶液の濃度を決定することができるという点である。

2. 吸収スペクトル

モル吸光係数 ϵ は波長によって異なる。ランベルト・ベール式は、厳密には、ある波長 i において、

$$A_i = -\log(I_i / I_{i,0}) = \epsilon_i Cl$$

である。 I_i および $I_{i,0}$ は各々、波長 i における透過光および入射光強度である。通常、太陽光 (または白色光) はある範囲の光をある分布 (黒体輻射) に従って連続的に含むから、ある波長 i における吸光度を知るためにはこれを単色化しなくてはならない。これを分光と呼ぶ。文字通り、光を波長ごとに分けるわけだ。分光素子としては、プリズムや回折格子がある。プリズムは波長による屈折率の差を利用、回折格子は干渉縞を利用している。CD や DVD の裏面 (記録面) が虹色に見えるのは、記録面の表面が回折格子のようにはたらいっているからである。太陽光と蛍光灯では分布が異なるのに気づくであろうか？

考察のヒント

・ランベルト・ベールの法則の導出法については後述してあるが、まずは独力で試みることを。

ワンポイント

・人間の目は光の波長分解能がないから、光の 3 原色 (赤・青・緑) が混じると白く見える。一方、耳には音波の分解能があるので、和音を聞き分けることができる。

吸光係数を波長に対してプロットすると、その溶質がどの波長の光を吸収するかがわかる。これを、その溶質の吸収スペクトル(固有スペクトルまたは固有電子スペクトル)と呼ぶ。普通は、いくつかのなだらかな山(ピーク)を持ったなだらかなスペクトルが得られる。吸収スペクトルは溶質によって異なるから、溶質の濃度のみならず、**同定**(何が溶けているのか?)することもできる。

3. 吸光光度法

コロンブスの卵ではないが、今となつては、ランベルト・ベール則を導出するのは容易だ。具体的な方法は後述するとして、吸光度が濃度および光路長に比例することに加え、

1. 吸光係数は波長によって異なる

2. ある波長における吸光度は化学種による加性が成り立つことが明らかとなる。すなわち、溶液中に化学種 A、B、…が存在したとすると、ある波長 i において、

$$A_i = (\epsilon_{A,i}[A] + \epsilon_{B,i}[B] + \dots)l$$

である。これはすなわち、適切な波長を選べば、溶存種の濃度を個別に決定できるということであり、分析法としては非常に都合が良い。吸光光度法は今なお最も優れた分析法であり、光源、分光器と装置が大掛かりになるにもかかわらず多くの研究室に吸光光度計が導入されている。

単に未知試料の濃度決定だけでなく、生成定数などを精度よく決定する方法としても用いられる。今も昔も、溶液中の化学種の濃度(化合物の全濃度ではなく!)を決定することは、その性質を調べるための第一歩である。そのためには生成定数が必要だ。たとえば酸解離定数の決定はプロトン解離型と非解離型で吸収スペクトルが異なれば、溶液中のある pH における各々の比が得られ、酸解離定数を決定することができる。

$$A_i = (\epsilon_{HL,i}[HL] + \epsilon_{L,i}[L])l$$

吸収スペクトルが変化するという事は、色が変わるということである。このような性質を持つ有機化合物は多く知られ、このうち、色の変化が人の目に判りやすいものを、pH 指示薬として使っていることは言うまでもない。

4. 検量線と測定値の精度

ランベルト・ベール則によると、吸光度は濃度に比例し、その比例定数は ϵ である。濃度が既知の溶液の吸光度を測定すると、特定の波長における ϵ が決定できる。しかし、実際にはさまざまな誤差が生じる。同じ溶液を波長を固定して測定しても、吸光度は揺れる。これは検出器(光電子

増倍管)の特性上避けられない。もし、ある瞬間の吸光度から ϵ を決定し、それが偶然かなり“真の”値からずれていたら、この値を基にした分析値は全てずれてしまう。また、信頼できる吸光度が得られる測定値の範囲(濃度範囲)がどれくらいかは、測定機器によって異なる。吸光度が増加するにつれ透過光強度は弱くなっている。たとえば吸光度が2だとすると、実際には $I/I_0 = 0.01$ なので、もとの1%の微弱な光を検出していることになる。

そこで実際には、いくつか濃度を変えて測定し、その直線性を確かめ、その傾きから ϵ を得る。この直線を検量線(analytical curve または calibration curve)と呼ぶ。 n 個の溶液における各測定 j での濃度 C_j と吸光度の測定値 A_j が単純なベールの法則

$$A_j = \epsilon l C_j$$

に従うと原点を通る直線 $y_j = ax_j$ ($y_j = A_j$, $x_j = C_j$, $a = \epsilon l$)になるはずであるが、実際の測定では必ずしも原点を通らず、 $y_j = ax_j + b$ で表すことができる。ここで b は y のブランク値で濃度ゼロでの吸光度に対応する。

まず、 n 個の測定値 y_j , x_j から $y_j = ax_j + b$ の検量線を用いて、 a と b の値が求められる。次に、この a と b の値を用いた検量線から、各 x_j に対応する y_j の推定値 \hat{y}_j を求めると、 y の残差標準偏差 $s(y)$ が次の式で得られる。

$$s(y) = \sqrt{\frac{1}{(n-2)} \sum_j (y_j - \hat{y}_j)^2}$$

また、 a と b の標準偏差 $s(a)$ と $s(b)$ はそれぞれ次の式で得られる。

$$s(a) = \sqrt{\frac{n \cdot s(y)^2}{n \sum_j x_j^2 - (\sum_j x_j)^2}}$$

$$s(b) = \sqrt{\frac{s(y)^2 \sum_j x_j^2}{n \sum_j x_j^2 - (\sum_j x_j)^2}}$$

これらの値から ϵ の平均値 $\bar{\epsilon}$ とその標準偏差 $s(\epsilon)$ はそれぞれ、 $\bar{\epsilon} = a/l$ および $s(\epsilon) = s(a)/l$ で求められる。

次に、未知試料の濃度を知るために、同じ試料の吸光度を濃度を m 回測定した場合、その各測定値 A_j に対応する濃度 C_j を、 $A_j = \bar{\epsilon} l C_j + b$

ワンポイント

・“誤差”は正確な意味を説明することが難しい概念であるが、ここでは測定値の“バラツキ”と考え、これを統計的に表す指標として“標準偏差”がある。また、“残差標準偏差”はブランクにおけるバラツキを意味する。

ワンポイント

・原点を通る検量線では、パラメータが1個(a)なので自由度は $n-1$ になり、原点を通らない検量線ではパラメータ2個(a, b)なので自由度は $n-2$ となる。

から求めるとする。これより得られる濃度の平均値 \bar{C} およびその標準偏差 $s(C)$ はそれぞれ次式で求めることができる。

$$\bar{C} = \frac{1}{m} \left(\sum_j C_j \right)$$

$$s(C) = \sqrt{\frac{1}{(m-1)} \sum_j (C_j - \bar{C})^2}$$

5. 検出限界

実際の分析において精度と同様に重要であるのが検出限界である。検出限界とは、分析対象がどれぐらい存在していれば「ある」と断言できるか、ということである。

検出限界は、前の章で求めた検量線 $y_j = ax_j + b$ の y 切片の誤差から見積もる。たとえば、試料中に吸収を持つ化合物が全く入っていないにもかかわらず、吸光度が“偶然” y 切片の誤差の 3 倍以上となる確率は 0.3% 以下である。したがって、この場合は「ある」と言って間違いのない、ということになる。

まず、吸光度 A の検出限界 A_D は、 $A_D = b + 3s(b)$ で定義されるが、この値から $C_D = (A_D - b)/a$ で濃度の検出限界 C_D に変換できる。

なお、 y 切片そのものがある程度原点から離れている場合、たとえばその絶対値が標準残差の 3 倍以上 ($b > 3s(b)$) の時は、その測定値は何かがおかしい。

6. ランベルト・ベール式の導出

溶液中の分子は、その分子特有のある特定の波長の光が当たると、ある確率で相互作用し、そのエネルギーを吸収する。エネルギーを吸収した分子は励起状態となるが、まわりの溶媒との相互作用などで緩やかにエネルギーを放出し、元の状態に戻る。一方、通過した光は、特定の波長だけが弱まっている。そうすると人間の目には、吸収した光の色の補色（色相環で反対側の色——例えば赤 ↔ 緑、青 ↔ 黄）に見える。そのため、溶液に色が着いているように見える。

ここでは、ある溶液中を透過した光がどれぐらい弱められるかについて考えよう。溶液に侵入した光の一部は溶質分子と衝突する。ある光子に注目した時、その広がりを S (面積)、溶質濃度を C とすると、微小距離 dx

進む間に溶媒分子と衝突する確率は、

$$N_A C S dx$$

と表せる。ここでは、 dx は十分に小さく、この空間($S \times dx$)内に溶質は多くとも1個しか存在し得ないが、その存在確率は濃度に比例すると考える。光と溶質はある確率で相互作用し、その確率は、溶質や波長によって異なる。これを κ_i とおくと、ある波長 i において光子が溶質と相互作用しエネルギー移動が起こる確率 ρ_i は

$$\rho_i = \kappa_i N_A C S dx$$

と表される。したがって、この微小距離 dx だけ光が進む時、波長 i の光強度 I_i は全体に対し ρ_i の割合で減衰する。これを式で書くと、

$$dI = -\rho_i I_i = -I_i \times \kappa_i N_A C S dx$$

である。これは簡単な微分方程式あり、これを解くと0から l まで積分したとき、

$$\log I_i = -\kappa_i N_A C S l + Const.$$

が得られる。溶液に入射したとき($l = 0$ のとき)の光の強度を $I_{i,0}$ と置くと、 $Const. = I_{i,0}$ となるから、

$$\log I_i - \log I_{i,0} = -\kappa_i N_A C S l$$

となる。 $\epsilon_i \equiv \kappa_i N_A S$ とおくと、上の式は、ランベルト・ベールの式

$$\log(I_{i,0}/I_i) = \epsilon_i C l$$

に書き直される。

7. 標準添加法、内標準法

標準添加法、および内標準法とは、原子吸光光度法や質量分析法でしばしば用いられる手法である。試料中の夾雑成分によって、測定値の目的成分に対する応答が変化する場合に有効である。様々な機器分析法が発達している今日でさえ、標準添加法や内標準法などの手法は重要で、組み合わせによって絶大な威力を発揮する。今回はこれらを用いる方法は割愛したので、詳しくは平成17年度の実験の指針を参考にして頂きたい。

8. レポートの記述に当たって

電位差滴定法の指針に「第4章」として、レポートの様式について記した。ここでは、レポートの文面、内容について少し言及したい。

1. 記号の使い方について

記号、記述法は正しく守ること。例えば、普通、数式で \wedge (ハット)や $*$ (アスタリスク)は使わない。また、化学式における上付き文字・下付き文字などを無視した記述は、たとえワードプロセッサでそのように表記する方法を知らなかったとしても、作成者がその規則を知らないと判断せざるを得ない。

記号の斜体(イタリック)、立体(ローマン)にも規則がある。格好の良し悪しではない。大文字

と小文字の使い分けにも原則がある。フォントは好みで使い分けて良いが、通常は明朝と Times 系、あるいはゴシックと Arial 系を組み合わせる。

2. 結果・考察について

化学とは自然科学の 1 つの分野であり、したがってレポートは十分に科学的な論述が求められる。しかし、「考察」と称して文献値と比較して自分達の実験が正しかった、誤差が多かった、といった記述に終始する例が何と多いことか。もし文献値と比較する場合は、実験条件、例えば支持電解質の種類とその濃度、温度、測定手法まで調べなくてはならない。異なる実験条件による値との単純比較は意味がないからである。それに、複数の文献を調べれば分かるとおりに、同じ実験条件であっても、酢酸という簡単な化合物の平衡定数でさえ報告された値には開きがある。文献値との単純比較が如何に無意味か分かるであろうか？

当然、「考察」に模範解答は無い——自らの化学的センスに賭けて“考察”せよ。確かに学生実験において完全に未知であるものは少ないからモチベーションを記述しにくいのは分かる。しかし少なくとも、実験を開始する時点で自身が知らなかったことも多いであろう。それに、3 時間かけて持てる技量と集中力を最大限発揮して得たデータを「文献値と比較して差が大きかったからもっと近付きたい」などと結論付けてしまうのだったら、君たちのその時間はいったい何だったのか。

分光光度法における「日立 U-1900 分光光度計」の使用法

実験の測定操作

【測定準備】

1. 資料室のふたが閉まっていることを確認して、**本体右側の電源スイッチを ON** にする。
次いで、**プリンターのスイッチを ON** にする。
2. 装置の初期化が終了したら **MAIN MENU** キーを押した後、メニュー画面の **2 WL Scan** を選択する(数字の **2** を押した後、**ENTER** キーを押す)
3. **1 Param Setup** 画面で、下記の値に条件設定をして **RETURN** キーを押す。

Data Mode	ABS
Start WL(nm)	350 nm
Stop(nm)	250 nm
UpperScale	3.500
LowerScale	0.000
Speed(nm/min)	800
4. **2 Print setup** 画面で、下記の値に条件設定をして、**FORWARD** キーを押す。

Auto	OFF
Parameters	OFF
Graph	OFF
Peak	OFF
Valley	OFF
Interval	5.0

【測定操作】

1. **ベースライン補正**: 液晶に「**Baseline Correction**」の表示が出たら、**セルに純水(実験 1)または「試料溶液調製」の 5. で調整した溶液(実験 2)**を入れて試料室のセルホルダーの一番手前に置く。ドアを閉めて **START** キーを押してベースライン補正を行う。
2. **試料のスペクトル測定**: ベースライン補正が終わり、液晶に「**Set a sample and press START key**」の表示が出たら、セルの溶液を試料溶液と置き換えてドアを閉める。ついで **START** キーを押して試料のスペクトルを記録する。
3. スペクトルが表示されたら、**PRINT** キーを押してスペクトルデータをプリントする。
4. 操作2と操作3を繰り返して、同じ濃度の溶液で3回測定を行う。
5. すべての試料の測定を終えるまで操作2～操作4を繰り返す。

分析化学学生実験指針

(放射能分析法)

注意事項：集合場所は、アイソトープ総合センター伊都地区実験室 RI 講義室 (C110)
(キャンパスマップでは、39：アイソトープ統合安全管理センター (CE31))
実験の前に、必ず本テキストを読んで実験手順を理解しておくこと。
放射性物質を取り扱っている実験室であるので、注意事項を遵守し、
管理区域には立ち入らない。
白衣、名札、グラフ用紙を各自持参すること。

レポート：設問にはすべて答えること。提出期限厳守。
実験項目ごとにまとめること。
グラフから読み取る場合は、読み取り過程がわかるようにすること。
(プリントアウトしたもので、目盛が読み取れないものは不可)
テキストに書いてある説明等は転記不要。
自分の実験結果を、自分の言葉でかくこと。(コピー不可)

2015 年 9 月
九州大学理学部化学科

放射能分析法

放射能や放射線についての理解と放射性物質の安全な取り扱いについて習得することを目的とする。

1. 概説

放射線には、放射性核種の壊変に伴って放出されるものと放射線発生装置により人工的に作られるものがある。後者の例としては X 線発生装置から発生する X 線があり、病院で診断等に利用されている。元素を構成する同位体には、安定同位体と放射性同位体があり、ある確率で壊変して別の元素に変化するものが放射性同位体である。放射性同位元素のいくつかは、地球誕生時から存在しており、これらは宇宙線を含めて自然放射能と呼ばれている。一方、原子炉や加速器を使って放射性同位元素が製造され、医療や研究に使用されている。

ここでは放射性同位元素とそれから放出される放射線の性質について学ぶことにする。放射性同位元素から放射される放射線には α 線、 β 線、 γ 線等があるが、ここでは主に β 線について述べることにする。

1.1 放射性核種の半減期

すべての放射性核種はある確率で別の元素に変化するが、それを放射壊変と言う。今、ある種類の放射性同位元素があり、その原子数を N とする。その放射性同位元素が壊変する確率を λ (壊変定数) とすると、壊変速度 dN/dt はつぎのように表すことができる。

$$-dN/dt = \lambda N$$

これを積分して、次式を得る。

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

t は経過時間、 N_0 は $t=0$ での原子数である。 T 時間後に原子数が $1/2 N$ になったとき、その T をその放射性同位元素の半減期と呼び、 λ と次の関係にある。

$$T = \ln 2 / \lambda$$

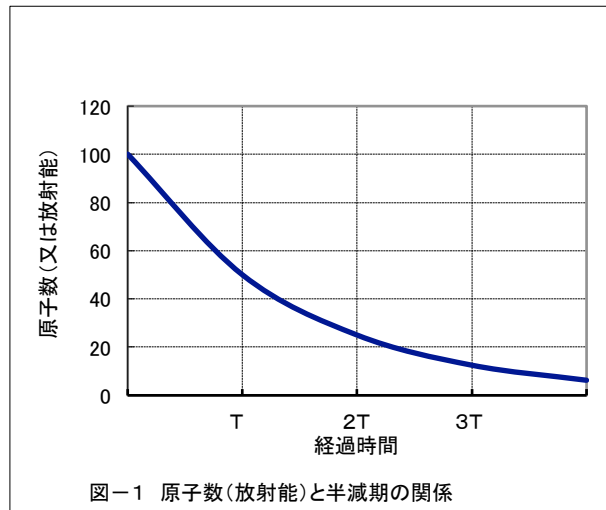
放射壊変に伴って放射線が放出されるので、壊変速度 $-dN/dt$ は放射能の強さであり、 A で表すとつぎの関係が得られる。

$$A = \lambda N = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-(\ln 2/T)t}$$

ここで A_0 は $t=0$ での放射能の強さである。

放射能の減衰は指数関数的であり、放射能強度

は半減期で半分になる。半減期の 2 倍時間が経過すると放射能は $(1/2)^2=1/4$ になる。10 倍経過すると $1/1024$ になる。その関係を図-1 に示す。



1.2 β 線の電離作用と励起作用

β 線の本体は電子である。 β 粒子が物質のなかを進行するにあたっては、そのもつ電荷と、物質を構成する原子の核ならびに電子の電荷との間に、クーロンの引力、あるいは斥力がはたらく。その結果、以下に述べるような弾性散乱、非弾性散乱、制動放射という現象が起こる。

β 粒子は原子の近くを通過するとき上述のように、原子の電子と電氣的な力を及ぼしあって、その結果電子を原子からはじき出したり、あるいは外側の軌道に移したりすることにより、それに必要なだけのエネルギーを失う。このような非弾性衝突のうち、第 1 のものが電離作用であり、第 2 のものが励起作用である。1回の衝突によって失うエネルギーの大きさ ($-\Delta E$) は、電離の場合については初めの軌道の結合エネルギーを E_0 、衝突後にはじき出された電子のもつ運動エネルギーを E_k とすれば、

$$-\Delta E = E_0 + E_k$$

で与えられる。

励起作用の場合については衝突後の軌道の結合エネルギーを E_1 とすれば、

$$-\Delta E = E_0 - E_1$$

で与えられる。

衝突によって原子の軌道電子に与えられるエネルギー

ギーの大きさの最大値は入射したβ粒子のエネルギーの全部であるが、実際にはそのように大きなエネルギーの移動を伴う衝突が行われる確率は小さく、わずかなエネルギーの移動しか伴わない衝突の起こる確率のほうがはるかに大きい。電離作用によってはじき出された電子は、入射β粒子を1次電子というのに対し2次電子とよばれることもあるが、この2次電子の大部分のエネルギーの大きさは数十 eV 以下である。

β粒子が気体中を進む時に作ったイオン対(電子と電離原子の対)の数で、その間に失ったエネルギーの全体を割った値、すなわち、イオン対1個あたりのエネルギー損失の割合は、気体の種類によって多少異なるが、約 30eV の程度であり、同一気体にあつてはβ粒子のエネルギーにはほとんど無関係である。

1.3 β線の散乱

電子が物質のなかを通過するとき、原子核の近くに接近すれば、それとの間にクーロン力を及ぼしあうことは、軌道電子に対する場合と同じであるが、この場合、異なることは相手の原子核は電子にくらべて 1800 倍以上重いことである。したがって、β粒子が近傍を通過しても、原子核のほうは動かされることなく、一方、入射してきたβ粒子のほうは、運動エネルギーには変化を受けず、進行方向だけが曲げられる。すなわち、弾性散乱を受けることになる。このような散乱の起こる確率は、原子の原子番号 Z の2乗に比例し、β粒子のエネルギーの2乗にほぼ反比例する。また散乱の角度分布についていえば、散乱角の小さい散乱が大きい角度の散乱よりもはるかに多い。

1.2 のβ粒子と原子の軌道電子との衝突のさいにも、β粒子は散乱をうける。しかし、水素、ヘリウムなどの軽い元素の場合を除けば、原子核による散乱の確率にくらべて小さい。

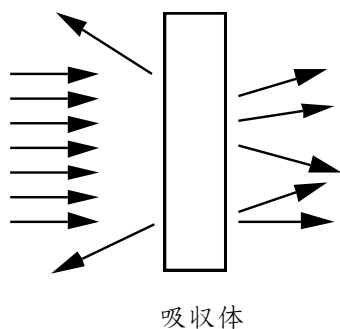


図-2

1.4 β線の制動放射

高速の電子は原子核の近傍を通るとき、核の電荷により方向を曲げられ、同時にある確率で減速され、それに相当するだけのエネルギーを電磁波として放射する。この現象を制動放射(bremsstrahlung)という。電子が単位距離進む間に受ける制動放射によるエネルギーの損失は電子のエネルギーに比例し、原子の原子番号の2乗にほぼ比例して増大するが、通常の放射性同位元素から放射されるβ線のエネルギーの範囲(数 MeV まで)では電離による損失に比べてはるかに小さい。

1.5 β線の反射、吸収、最大飛程

β粒子が1回の電離、励起作用によって失うエネルギーは小さいので、物質の中でエネルギーを全部失ってしまうまでには非常に多数回の非弾性衝突を行い、その間に多数回の散乱も受ける。すなわち、β粒子が物体の中を進行するにあたっては、電離、励起、散乱を行うことにより、エネルギーを少しずつ失いながらジグザグに、しかしながら大体において前方に進み、ついには全エネルギーを失って停止する。

β線の進路に図-2のように吸収体をおくと、一部のものは入射方向と反対の方向にもどって出てくる。これは光のように表面で反射されるのではなく、吸収体の中で多数回の散乱をうけて、その結果戻ってくるのである。これを後方散乱(back-scattering)と呼ぶ。

このようなβ粒子はもちろん入射前よりエネルギーが小さくなっている。一方、吸収体を貫通したβ粒子は、その進行方向が吸収体内での散乱のために入射前より広がっており、エネルギーも入射前より小さくなっている。また、その数も入射前よりも減っている。その原因は、上に述べた後方散乱と、もう一つには、放射性同位元素から放射されるβ線のエネルギー分布が図-3に示すように連続であつて、エネルギーの小さい成分は吸収体のわずかな厚さでエネルギー

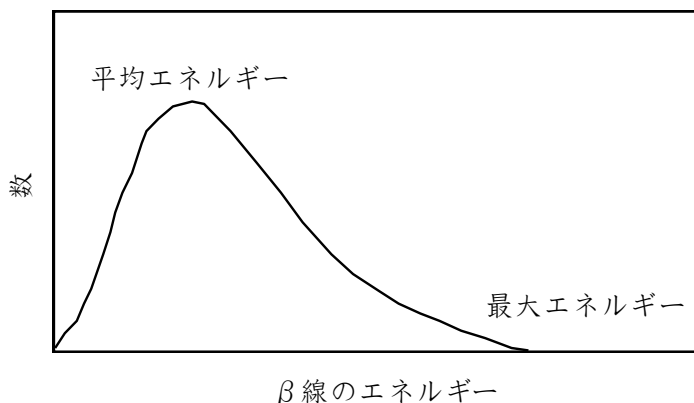


図-3

を全部失ってとめられてしまうからである。吸収体の厚さを増すと、それに応じて吸収される成分がふえるので、通過するβ粒子の数は減少し、ある厚さに達するとゼロになる。この厚さをその吸収体の中でのβ線の最大飛程 (maximum-range) という。一例として³²Pのβ線のアルミニウムによる吸収曲線を図-4に示す。吸収曲線はほぼ指数関数的であるが、これは上記のような複雑な減速過程と、入射するβ線の連続スペクトルとに由来するのであって、γ線の場合のように原理的に指数関数形になるという性質のものではない。

β線はある一つのエネルギーのものだけに注目しても物質の中で停止するまでに走る距離は直線距離にして一定ではない。それは散乱のために進路がくねくね曲がるためと、エネルギー損失が上述のように多数回の衝突によって行われるために進路に沿って測った距離そのものにも統計的変動があるからである。

最大飛程は、β線の連続エネルギースペクトルにおいて、最大のエネルギーをもったものの中で、最も遠くまで到達したものの飛程である。実験的に求められたアルミニウム中の最大飛程と最大エネルギーの関係は近似的に次式で表される。

$$E > 0.8 \text{ MeV} \text{ に対しては}$$

$$R = 0.542E - 0.133$$

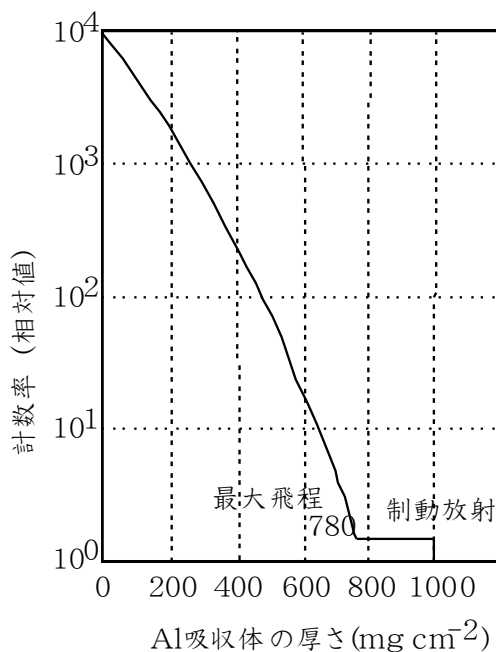


図-4 ³²Pのアルミニウムによる吸収曲線。
縦軸対数

0.8 > E > 0.15 MeV に対しては

$$R = 0.407 E^{1.38}$$

ここに R は飛程を単位面積あたりの吸収体の質量 (密度 [g cm⁻³] x 厚さ [cm]) で表した値、E はエネルギーを MeV で表した値である。最大飛程を cm で表した値は吸収体として用いる物質によって大いに異なるが、それを単位面積あたりの質量で表わした値は、どの物質についてもほぼ同じ値になるのでこの式は非常にあらい近似ではすべての物質に適用される。

1.6 β線の後方散乱

薄いβ線源からのβ線を測定する場合、得られる計数は線源を支持する物質の種類およびその厚さによって変化する。これは、線源から測定器の反対方向に出たβ粒子の一部が支持体の中で後方散乱を受けて測定器にはいる為であるが、その程度が支持物体の厚さおよび物質の種類によって変わるためである。

支持物体の厚さを変えて、それがほとんどゼロであるような極限の薄さからある有限な厚さに移った場合の測定値の増加の割合をその厚さにおける後方散乱係数、厚さを十分に厚くした場合のそれを飽和后方散乱係数という。これらはβ線のエネルギーおよび測定器の性能によって変化するが、そのほかに測定の幾何学的条件によっても変化する。支持物体とし

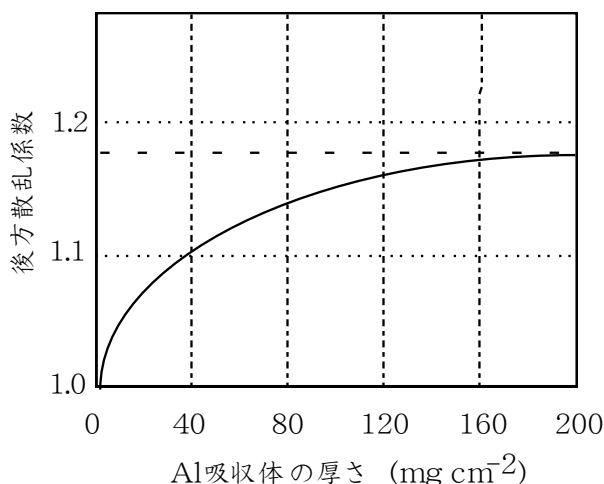


図-5 アルミニウム支持板の厚さと後方散乱係数の関係の一例

てアルミニウムを用いた場合について、その厚さと後

方散乱係数の関係の1例を図-5に示す。後方散乱係数は最大飛程の1/5程度の厚さで飽和する。

1.7 放射能に関する単位

放射能(Bq):ベクレル(Becquerel)

1ベクレルは1壊変/秒、dps(disintegration per second)を表す。

照射線量(C/kg):空気1kgあたり1クーロンの電気量のイオン対をつくるX線またはγ線の量。

吸収線量(Gy):物質1kgあたり1ジュールのエネルギー吸収(1J/kg)を1グレイ(Gy)とする。

等価線量(Sv):放射線の種類・エネルギーによって異なる係数(放射線荷重係数)で荷重された各臓器・組織の吸収線量。シーベルト(Sievert)

(等価当量) = (吸収線量) × (放射線荷重係数)
吸収線量は物質に吸収されたエネルギーを表し、放射線の種類とエネルギー(線質)および吸収物質の組成に関係する。放射線を吸収する物質が生体組織の場合、生じる生物学的な効果は吸収線量と同じであっても必ずしも同一でなく、放射線の通った経路に沿う電離密度(線エネルギー付与)や生物効果比などに関係してくる。そのため等価線量は、放射線の生物学的効果を表すために吸収線量に放射線荷重係数を乗じて求める。放射線荷重係数は、γ線、X線、β線では1、陽子は5、α線は20、中性子はエネルギーにより5-20である。

実効線量(Sv):身体のすべての組織・臓器における荷重された等価線量の総和。シーベルト(Sievert)。

2. 実験

実験項目

- 2.1 GM計数管のプラトー特性
- 2.2 計数値の複雑性(β線の吸収、立体角)
- 2.3 空間線量率の測定
- 2.4 計数値の処理とKClの放射能測定
- 2.5 空气中ダストの放射性核種の測定
- 2.6 霧箱による放射線の飛跡の観察(展示)
- 2.7 個人被ばく線量の測定

2.1 GM計数管のプラトー特性

GM計数装置の取り扱い方を学び、GM計数管の特性を理解する。

GM計数管には計数ガス(Arなどの不活性ガス)が封入されており、心線の陽極とそれを取り囲む陰極からなっている。遮光性を持たせた薄いマイカの窓から入ってきた放射線は計数ガスを電離する。陽極と陰極の間には高電場がかけてあり、電離で生成した電子は陽極に移動する。このとき、電子は電場で加速され、未解離の計数ガスを電離できるような運動エネルギーまで増加すると、更に計数ガスにぶつかり電離させる。このように連続的に電離-加速が行われることにより、放射線のエネルギーが増幅される。GM計数管は入ってきた放射線のエネルギーに関係なく信号を一定の大きさまで増幅する。

一方、電離により生成した重い陽イオン(Ar⁺)は電子より遅れて陰極に到達する。このとき陽イオンが陰極にぶつかり電子を放出(光電効果)すると連続放電が起きる。そこで消滅ガス(有機ガス、エタノールなど)により陽イオンの運動エネルギーを奪い取り、電子の放出が起こらないようにする。消滅ガスは分解していくので、使用時間とともに消滅ガスの量が少なくなっていく。消滅ガスの量が減り、分解生成物が増えるとGM計数管は使用できなくなる。

増幅率は陽極と陰極の間にかかる電場の強さに関係している。GM計数管には適正な印加電圧があり、個々のGM計数管やその使用歴で異なる。そのため、一連の実験を行う前に、使用するGM計数管のプラトー特性を調べることが必要となる。不注意に高い電圧をかけて放電させると計数管は著しく劣化する。印加電圧と計数率の関係を図-6に示す。印加電圧V_cを越えるとGM計数装置で放射線を測定できるようになる。このときの電圧を始動電圧と言う。印加電圧V_a以上になるとほぼ一定の計数率を示すようになる。この平坦な部分をプラトーと呼び、プラトーの始まる電圧を開始電圧と言う。プラトー領域を過ぎると放電領域になる。

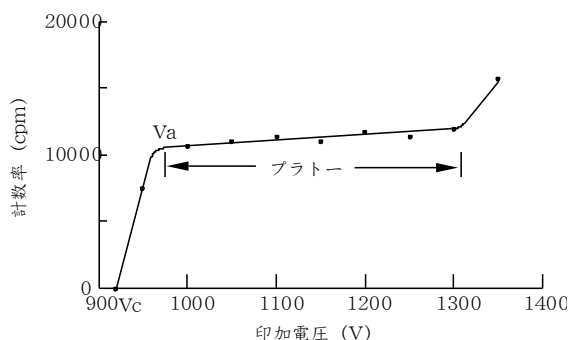


図-6 GM計数管のプラトー特性
計数率は0から目盛る

プラトーは実際にはわずかに傾斜しており、その傾斜(スロープ)を、印加電圧の増加 100V あたりの計数率増加の百分率で表わす。

$$\text{プラトー傾斜} = \frac{(n_b - n_a)}{n} \times \frac{100}{(V_b - V_a)} \times 100$$

ここで、 n_a および n_b は、 V_a (開始電圧)および V_b (プラトー終了電圧)における計数率で、 $n = (n_a + n_b)/2$ である。GM 計数管を使用するときには、プラトー領域の開始電圧からプラトー範囲の 1/4 程度の印加電圧を選定する。この電圧を使用電圧と言う。

(試料と使用機器)

密封線源、GM 計数装置、時計、グラフ用紙

(実験操作)

- (1) 密封線源を試料棚中段に置く
- (2) GM 計数装置を作動状態にしてから、徐々に印加電圧をあげ、始動電圧を見つける。普通、始動電圧は 900-1100V の範囲にある。急激な電圧の上げ下げを行わないように注意する。
- (3) 始動電圧より 10~20V 高い電圧にセットし、3分間測定する。さらに、50V 電圧をあげ、3分間測定を行う。
- (4) さらに電圧を 50V 毎上げて、3分間測定する。測定ごとに計数率の増加の様子に気を配り、放電領域に入ったときは、直ちに測定を中止し、電圧を始動電圧付近まで徐々に下げる。
- (5) データからプラトー特性*の図を書き、始動電圧、開始電圧、プラトー範囲、プラトー傾斜などの情報をまとめ、使用電圧を決定する。

* TAにプラトー特性の図を見せて、GM 計数管が使用可能かどうかの判断をしてもらうこと。不良の場合は別の GM 計数管に交換し、再測定を行う。

(注意) GM 計数管の窓は非常に薄く割れやすいので注意すること。

- (6) 決定した使用電圧で、試料棚になにも入れないで10分間計数を行う。毎回 GM 計数装置の使用

前には、最初と同じ条件で測定する。測定した日時を記録しておくこと。(バックグラウンドの測定)

(レポート)

- (1) 印加電圧と計数率の表、プラトー特性の図、始動電圧、開始電圧、プラトー範囲、プラトー傾斜、決定した使用電圧について報告すること。

プラトー特性の図は、グラフ用紙に記入し、プラトー範囲、使用電圧を書き込むこと。

- (2) GM 計数管の窒息現象について説明せよ。

2.2 計数値の複雑性

2.2.1 β 線の吸収

β 線がアルミニウム吸収体で吸収されていく様子を調べ、最大飛程を求める。核種を同定する。

(使用機器)

線源A、GM 計数装置、時計、グラフ用紙(片対数)

(実験操作)

- (1) 線源Aを試料棚の中段付近にセットする。
- (2) 線源Aの上に種々の厚さの Al 吸収板(吸収板セットによって異なるが例えば 0、50、150、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800、900、1000mg cm⁻²)を置いて 3 分間計数を行い、計数率を求める。グラフに書きながら、計数率の変化を確認する事。
- (3) 変化のある厚さ付近では、吸収板を数枚組み合わせせて細かいステップでデータを取る。

(レポート)

- (1) 横軸に Al 吸収体の厚さ*、縦軸に計数率を片対数グラフ用紙にプロットして、吸収曲線を描く。
 - (2) グラフから、 β 線の最大飛程を求めよ。グラフには読み取った過程がわかるように記述すること。
- * Al 吸収体がない場合も、空気層や GM 計数管の窓ですでに吸収が起こっている。線源と検出器の入射窓までの距離を d_{air} (cm)、入射窓の厚さを d_{win} (mg cm⁻²)とすると、これらを含めた吸収体の厚さは次のようになる。

$$d = d_{Al} + 1.2 \times d_{air} + d_{win}$$

ここでは、 d_{win} は 2mg cm⁻²とする。グラフは補正した値でプロットすること。

- (3) 最大飛程から、 β 線のエネルギーを求め、核種を同定せよ。

2.2.2 立体角

毎秒の壊変数が A である試料を計数して N という計数率値(毎秒)を得たとすれば、この測定器の計数効率 Y は

$$Y = N / A$$

で表される。ただし、壊変当たり1個の粒子が放出される簡単な場合で、また N については数え落としや自然計数に対する補正を行ってあるものと仮定する。この計数効率 Y の内容は

$$Y = I \cdot G_p \cdot f_w \cdot f_A \cdot f_B \cdot f_C \cdot f_H \cdot f_S$$

であり、 $I \cdot G_p \dots$ などは以下に述べる因子を表す。

- I : 検出効率 (detection probability) すなわち検出器の固有の計数効率
- G_p : 幾何学的効率
- f_w : 計数管の窓および試料と計数管窓との間の空気層による吸収に対する補正
- f_A : 空気による β 線の散乱に対する補正
- f_B : 試料支持体の後方散乱による影響に対する補正

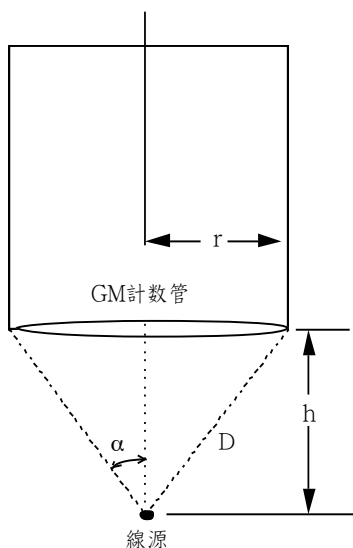


図-7

- f_C : 試料のコーティング材料による影響に対する補正
- f_H : 測定台・棚板など試料支持体以外の物体による散乱の影響に対する補正
- f_S : 試料自身の散乱および自己吸収に対する補正

これらの因子のうち、幾何学的効率 G_p は次のように表わされる。点線源からの放射線はあらゆる方向に一様に出ているため、吸収と散乱を無視すれば

線源に対して計数管の有効部分が張る立体角 (Ω) と全立体角 4π との比が計数される放射線と放出される全放射線との比を表わすことになる。有効部分の半径が r の計数管の窓から軸方向 h の距離に点線源がある場合(図-7)、この比の値を求めると、

$$G_p = \frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2}(1 - \cos\alpha) = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{h}{D}\right) = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{h}{\sqrt{h^2 + r^2}}\right)$$

で表される。この実験では幾何学的効率 (G_p) について調べる。

(試料ならびに使用機器)

線源A、GM 計数装置、時計、グラフ用紙、定規

(実験操作)

- (1)線源Aを置く測定棚の位置を変えてそれぞれ5分間測定を行い計数率の変化を調べる。線源と検出器窓までの距離を測定しておくこと。このとき、検出器の窓を破らないように注意すること。

(レポート)

- (1)幾何学的効率の変化の測定結果から、線源の位置を変えたときの計数率の変化を理論式と比べその差の原因について考察せよ。

2.3 空間線量率の測定

人間の活動に関わりなく自然界にもともと存在する放射線の総称を「自然放射線」という。これは起源別に宇宙線と、岩石・土壌、建材、空気等に含まれる天然放射性核種からの放射線に分けられる。

「宇宙線」は地球外の空間から地球大気中へ侵入する高エネルギー放射線(一次宇宙線)と、これらが大気中の原子核と相互作用を起こすことによって生ずる二次粒子や電磁波(二次宇宙線)とに分けられる。宇宙線強度は高度によって変化し、高度 2000m で海面レベルの約 2 倍、5000m で約 10 倍、10000m で約 100 倍となる。

地球上に存在する天然放射性核種には、地球の誕生時から地殻中に存在してきた「原始放射性核種」や、宇宙線と大気との相互作用によって発生する「宇宙線起源核種」などがある。原始放射性核種の主なものは、カリウム-40(K-40; 半減期 12.5 億年)、Th-232(半減期 140 億年)を親とするトリウム系列核種、U-238(半減期 45 億年)を親とするウラン系列核種の3種類である。ウラン系列核種およびトリウム系列核種は、 α 崩壊または β 崩壊を起こしながら α 線、 β 線、 γ 線を放出する。これらの核種は、地殻、岩石・土壌、海水、建材、人体など殆ど全ての物質中に

様々な濃度で含まれている。例えば、一般に火成岩は堆積岩より放射性核種濃度が高い。そのため、地質や建材の種類によって含まれる放射能濃度が異なり、このことが地域・場所による線量率の違いの主な原因となっている。屋外における天然放射性核種からの放射線レベルは、その場所の土壌中放射性核種濃度によってほぼ決まる。屋内では、建材中放射性核種濃度と建材の遮蔽効果が決定因子として加わる。屋外での空気吸収線量率(地上 1m)は、日本では平均 49(最小 5—最大 100)nGy/h であり、世界平均(55nGy/h)とほぼ同じである。全国規模の調査データを有するオーストリア、デンマークなど 23 ヶ国の国別平均では 24—85nGy/h であり、平均値としては各国とも大差ない。しかし一部の地域では線量率が特異に高い場所もある。例えば、モナザイトに富む地質であるインドのケララ地方(150—1000nGy/h)、ブラジルのガラバリ地方(130—1200nGy/h)などが報告されている。

ここでは、自分の生活している身の回りの放射線の量を、放射線測定器を用いて測定し、自然放射線の存在を認識し、場所や物質によってその強さが異なることを理解する。また、放射線の性質の一つとして、距離をとったり、間に遮へい物を置いたりすると、その強さが弱まることを実測して経験する。

(機器)

放射線測定器(簡易サーベイメータ)、各種線源

(実験操作及びレポート)

- (1)放射線測定器でバックグラウンドを測定する。
(個々の測定器、場所の違いによって異なるので注意。講義室内で測定する。)
- (2)大学構内の様々な場所で線量を測定し、空間線量マップを作成する。各人が1ポイントにつき3回測定し、平均を取る。合計10ポイント以上。測定する高さは、地面(床)から1mとする。測定地点の環境情報を記録する。測定ポイントはできるだけ重複しないように、大学構内外で分散させること。事故に注意。
- (3)各ポイントのデータを比較検討し、その差について測定環境との関連性から説明せよ。
- (4)放射線源との距離を変えて放射線量を測定し、線量率の変化について考察せよ。
- (5)「放射線・放射能」と聞いて感じる事を化学科の学生としての立場で科学的に自分の言葉で述べよ。
- (6)福島原発事故が起き、放射線・放射能に対する考え方がどのように変わったか、これからどうある

べきかを述べよ。

2.4 計数値の処理と KCl の放射能測定

放射壊変は確率現象であるため、ある測定で得られた放射能は誤差が付随する。いま t 分間の計数値が m であったときその計数率 R と計数誤差 ΔR は、

$$R \pm \Delta R = \frac{m}{t} \pm \frac{\sqrt{m}}{t} = R \pm \sqrt{\frac{R}{t}}$$

次のようになる。

このことは、一定計数率の線源の測定において、測定時間を長くするほど計数誤差は少なくなっていくことを意味している。

以上はバックグラウンドを考慮に入れない場合であるが、実際の測定には全計数率からバックグラウンドの計数率を引いて正味の計数率 N を求める。全計数が t₁ 分間で m₁ カウント、バックグラウンドが t₂ 分間で m₂ カウントの場合、正味計数率(cpm)とその誤差は、

$$N \pm \Delta N = \left(\frac{m_1}{t_1} - \frac{m_2}{t_2} \right) \pm \sqrt{\frac{m_1}{t_1^2} + \frac{m_2}{t_2^2}}$$

で表される。正味の計数率は、バックグラウンド計数率と測定時間、試料の計数率と測定時間に依存する。

カリウムには安定同位体 ³⁹K、⁴¹K と放射性同位体 ⁴⁰K がある。⁴⁰K は一次放射性核種で、地球が誕生したときから存在している。従ってカリウムを含むものからは ⁴⁰K からの放射線がでていいる。⁴⁰K はβ壊変と EC 壊変を行う。β壊変からはβ線が、EC 壊変からはγ線がでていいる。壊変図を図8に示す。

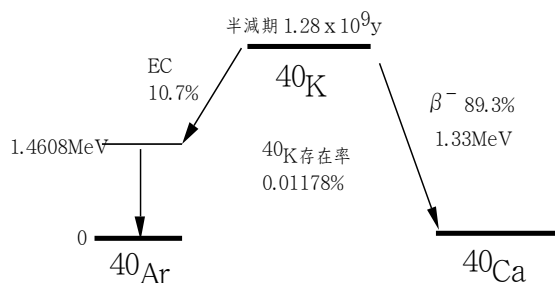


図-8

(使用機器)

試薬特級 KCl、Al 吸収体、GM 計数装置、時計
(実験操作)

- (1)バックグラウンドを 10 分間測定する。
- (2)KCl を測定皿に計り取る(2g 以上)。
- (3)計り取った KCl を試料棚の一番上にセットして 10

分間測定する。

- (4) ^{40}K の β 線の最大飛程程度の Al 吸収体をかぶせて、再度 KCl を測定する。

(レポート)

- (1) それぞれの測定値の計数率と計数誤差及び KCl の正味の計数率とその誤差を求めよ。
(2) GM 計数管が主に測定している放射線はなにか？実験結果から考察せよ。
(3) 1g の KCl 中の ^{40}K の壊変数を計算し、GM 計数管の ^{40}K に対する計数効率を算出せよ。
(4) 自分の体に存在している ^{40}K の放射能を求め、被ばく線量を計算せよ。体内のカリウム量は 2 g/kg(体重)、実効線量係数は、 6.2×10^{-6} mSv/Bq で計算する。

2.5 空気中ダストの放射性核種の測定

我々の周りには必ず放射性核種が存在している。ここでは、空気中に存在する放射性核種を測定し、呼吸により被曝する量について考察する。

(機器)

GM計数装置、エアーサンプラー、ろ紙

(実験操作)

- (1) バックグラウンドを 10 分間測定する。
(2) エアーサンプラーにろ紙をセットし、60 分間以上空気を吸引する。(1000 リットル/min)
(3) 吸引後、ろ紙を適当な大きさに切断し、GM計数装置最上段で1分間測定する。3分ごとに1分間測定をバックグラウンド程度になるまで繰り返す。

(レポート)

- (1) バックグラウンドを差し引いた測定値を片対数グラフにプロットし、測定した核種の半減期を求めよ。(1 核種とは限らない。)
(2) 半減期から核種を推定し、その核種の空気中における発生過程を説明せよ。核種推定の際、身の回りの大気、塵埃中に存在する核種の中から選ぶこと。

2.6 霧箱による放射線の飛跡の観察

霧箱 (cloud chamber) とは、蒸気の凝結作用を利用して荷電粒子の飛跡を検出するための装置であり、1897 年にイギリスのチャールズ・ウィルソンが発明した。過飽和状態の気体に荷電粒子が入射すると、生成したイオンが核となって、気体が凝結し、荷電粒子の飛跡にそって霧滴が生じる。過飽和状態を作る

方法には、断熱膨張法と拡散法があり、アルコール蒸気を空気中で過飽和状態にする方法が一般によく行われている。霧箱の原理は、電子、陽電子など種々の粒子や放射線の観測、コンプトン散乱、原子核衝突、宇宙線の研究などに利用されてきた。最近では、五感に感じない放射線を、身近に感じる展示等で利用されている。実際は、放射線の飛んだ跡を観察することであるが、線種による違いや極短時間での崩壊現象を観測することが可能である。

2.7 個人被ばく線量の測定

体外被ばく線量の測定用具としては、フィルムバッジ、電離箱式ポケット線量計、熱蛍光線量計 (thermoluminescence dosimeter: TLD) 等が使われてきたが、現在は蛍光ガラス線量計、OSL (optically stimulated luminescence) 線量計、半導体式ポケット線量計 (電子式ポケット線量計) が主に使用されている。電子式ポケット線量計の測定対象は γ (X) 線であり、測定範囲は $0.01 \mu\text{Sv} \sim 100\text{mSv}$ である。デジタル表示のため、直読可能である。強い電磁波 (携帯電話など) や衝撃に弱いので取り扱いには注意が必要である。

学生実験では、管理区域内で実験を行わないため被ばく線量の測定は行わない。見学等で入域する場合は、管理事務室にて所定の手続きを行い入域することになる。

< 参考資料 >

- 海老原充著、“現代放射化学”、化学同人 (2005)
前田米蔵、大崎進共著、“放射化学・放射線化学”改訂4版、南山堂 (2002)
コルネリウス ケラー、岸川俊明共著、“新版 放射化学の基礎”、現代工学社 (2002)
古川路明著、“放射化学”、朝倉書店 (1994)
松浦辰男ほか共訳、“放射線と放射能”、学会出版センター (1996)
日本アイソトープ協会編、“新ラジオアイソトープ、講義と実習”、丸善 (1989)
日本化学会編、“新実験化学講座 基礎技術 6、核・放射線(1)”、丸善 (1975)
日本化学会編、“新実験化学講座 基礎技術 6、核・放射線(2)”、丸善 (1975)
日本化学会編、“第4版実験化学講座 14、核・放射線”、丸善 (1992)
日本アイソトープ協会編 “アイソトープ便覧”、丸善 (1984)

各種滴定法・イオン交換法

概説

合成した化合物あるいは採取した試料について、その化合物の組成あるいは成分の濃度を明らかとすることは重要である。たとえば合成した化合物の組成を調べることにより、目的の化合物が合成できたかどうか、目的物が十分な純度で得られたかがわかる。従って分析、定量については高い精度および正確さが求められる。本実験では代表的な滴定法（キレート滴定，沈殿滴定（同じく重要な酸塩基滴定は本講習では取り扱わないが、電位差滴定法の単元で習得する））および原子吸光法による分析を行う。

またイオン交換法は化学の広い領域で多くの用途があるが、分析化学においては物質の精製、分離、濃縮、イオン交換分析などに用いられている（本実験のイオン交換水の製造にも用いられている）。目的に応じて種々の交換体が市販されているが、最も一般的に使用されているものは、ポリスチレンをジビニルベンゼンにより架橋した骨格にイオン交換基を導入したイオン交換樹脂である。イオン交換樹脂の基本的性質は交換基の種類、交換容量、および架橋度によって決まる。今回はイオン交換樹脂の特性を理解するための基礎的実験を行う。

なお、本実験は2部構成で行われるため、レポートも“各種滴定法－海水の分析”、“イオン交換法－金属イオンの相互分離”ごとに分けてまとめて、計2部提出すること。

担当：竹原 公 (takehara@chem.kyushu-univ.jp)

各種滴定法－海水の分析

地球の表面の 70.80 %は海でおおわれている。海洋，河川，湖沼，陸地などの表面から蒸発する水蒸気は、雨または雪となって地表に戻る。一方、陸上に降った雨は、河川水として海に注ぎ、あるいは、地球内部に浸透する。極地方に降った雪は万年雪となり、ついには氷河となって海まで運ばれる。河川水は地表で岩石を溶解し、塩類を含みながら、土砂を運び海に至る。また、地殻に浸透した水は、高温高圧のもとで岩石と反応し、ふたたび温泉水として湧出する。このように地球表層を激しく循環する水は、地球上のあらゆる物質に変化を与える。また、地球上の生物は動植物を問わず水を必要としており、人類にとってもそれは同様のことである。

今回の実験では水中の化学成分の分析として、海水中のナトリウムイオン，マグネシウムイオン，カルシウムイオンおよび塩化物イオン濃度の決定を行う。1 日目にはマスクング剤を用いたキレート滴定でマグネシウムイオン，カルシウムイオン濃度の測定を行い、2 日目に原子吸光法を用いてナトリウムイオン，Fajans 法を終点決定法とした沈殿滴定法を用いて塩化物イオンの分析を行う。

各実験台毎に各種滴定法に必要な器具・試薬を配布します。
(投薬瓶 5 本、100 cm³ポリ瓶 1 本、250 cm³ポリ瓶 1 本、
スクリュウ管瓶 2 本、滴下瓶 2 本 (試薬が入ったもの)。
プラスチックマイクロスポーテル 1 本、パスツールピペット 3 本)
パスツールピペットはイオン交換法でも使用します。その他は
各種滴定法の実験終了時に忘れずに返却してください。

1 海水中のマグネシウムイオン，カルシウムイオン濃度の測定 (キレート滴定法)

1.1 試薬と器具 (特に指定がない場合は各種容量のものを必要に応じて使用する)

海水試料， $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ CaCl₂ 標準溶液 (ファクターは実験当日発表する)， $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA 溶液， 8 mol dm^{-3} KOH 水溶液 (pH 12~13)，NH₃-NH₄Cl 緩衝溶液 (pH 10)，(1+5)トリエタノールアミン溶液，NN 指示薬 (粉末)，BT 指示薬，三角フラスコ，ホールピペット，ビュレット(50 cm³)，電子天秤，マイクロスポーテル，葉さじ

1.2 実験操作

1.2.1 $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA 溶液の標定

CaCl₂ 標準溶液 5 cm³ をホールピペットを用いて三角フラスコに取り、イオン交換水を加えて約 50 cm³ とする。KOH 水溶液を 2 cm³ と NN 指示薬 (希釈粉末) をマイクロスポーテルで 1 杯加え、よく振り混ぜながら EDTA 溶液で滴定する。溶液が赤色から青色となり、赤味がなくなったときが終点である。

キレート滴定は、中和滴定などのようなイオン反応とは異なり反応が遅いので、終点近くでは特に 1 滴あるいは半滴ずつ滴下し、色の変化に注意せよ。同様の滴定を 3 回以上行う。

1.2.2 海水中のカルシウムイオン、マグネシウムイオンの総量の定量

海水 2 cm³ をホールピペットを用いて三角フラスコに取り、イオン交換水を加えて約 50 cm³ に希釈する。NH₃-NH₄Cl 緩衝溶液 2 cm³ とトリエタノールアミン溶液を 1 cm³ 加える。これに BT 指示薬 1~2 滴を加え、よく振り混ぜながら EDTA 溶液で滴定する。溶液が赤色から青色となり、赤味がなくなったときを終点とする。同様の滴定を 3 回以上行う。

1.2.3 海水中のカルシウムイオン濃度の定量

海水 5 cm³ をホールピペットを用いて三角フラスコに取り、イオン交換水を加えて約 50 cm³ に希釈する。トリエタノールアミン溶液を 1 cm³ と KOH 水溶液を 4 cm³ 加え、よく振り混ぜたあと、溶液を数分間放置する。NN 指示薬（希釈粉末）をミクロスパーテルで 1 杯加え、よく振り混ぜながら EDTA 溶液で滴定する。溶液が赤色から青色となり、赤味がなくなったときを終点とする。同様の滴定を 3 回以上行う。

1.3 注意事項

- (1) ビュレット内の溶液、強アルカリ溶液および滴定廃液は指定された廃液瓶に捨てること。
- (2) 強アルカリ溶液を扱う時は必ず防護メガネを着用すること。
- (3) ビュレットは使用後に充分水洗しておくこと。
- (4) 滴定には 1 グループで 1 本のビュレットを用いる。

2 海水中のナトリウムイオン濃度および塩化物イオン濃度の決定（沈殿滴定法）

2.1 試薬と器具（特に指定がない場合は各種容量のものを必要に応じて使用する）

海水試料, 50 mg dm⁻³ Na⁺標準液（ファクターは実験当日発表する）, 0.05 mol dm⁻³ AgNO₃ 溶液, 0.1 mol dm⁻³ HCl, 乾燥済み NaCl 粉末（99.98 %）, フルオレセイン指示薬, ホールピペット, メスフラスコ, 三角フラスコ, ビュレット

使用装置：Shimadzu 原子吸光分析装置 AA-625-11

（ナトリウムイオン定量に使用）

2.2 実験操作

2.2.1 海水中のナトリウムイオンの濃度決定

- (1) 海水をホールピペット、メスフラスコあるいはその他の測定器具・測定機器を用いて約 2500 倍程度に正確に希釈する。（濃度の計算のため、正確な希釈倍率を記録しておくこと。なお、希釈の方法は各自で考えること。2.4(3)の課題となっている）

- (2) Na^+ 標準液を3個の 25 cm^3 メスフラスコにそれぞれ 1 cm^3 、 2 cm^3 、 3 cm^3 入れる。その後 $0.1\text{ mol dm}^{-3}\text{ HCl}$ を標線まで加える。
- (3) 原子吸光分析装置により、調製した Na^+ 標準液、希釈した海水の吸光度を測定する。

2.2.2 海水中の塩化物イオンの濃度決定

- (1) 三角フラスコに乾燥済み NaCl 粉末を約 0.03 g (正確に 0.03 g である必要はないが、濃度の計算に必要であるため、正確に何 g 量り取ったか小数点第4位まで記録すること) 加え、滴定を行いやすくするために適量のイオン交換水を加える。フルオレセイン指示薬を加え、 AgNO_3 溶液で滴定する。3回以上滴定を行い、 AgNO_3 溶液のファクターを求める。(ファクターを求める実験手順、計算方法を必ず記録すること。2.4(2)の課題となっている)
- (2) 海水 2 cm^3 をホールピペットを用いて三角フラスコに入れ、滴定を行いやすくするために適量のイオン交換水を加える。三角フラスコにフルオレセイン指示薬を加え、 AgNO_3 溶液で滴定する。同様の滴定を3回以上行う。

2.3 注意事項

- (1) 銀が入った廃液は専用の廃液瓶に捨てること。

2.4 結果と考察・課題

- (1) 海水中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- の濃度を求め、 mg dm^{-3} およびモル濃度で示せ。(値の誤差も計算すること。有効数字に注意すること)
- (2) EDTA 滴定において、終点近くでおきる指示薬の変色の原理と、 pH を変えて滴定することにより両イオンが定量できる理由を記せ。
- (3) 1.2.2, 1.2.3 の操作でトリエタノールアミン溶液を加えた理由を記せ。
- (4) 2.2.1 の(1)の海水試料の希釈方法と、その希釈方法を選択した理由を説明せよ。
- (5) 2.2.2 の(1)のファクターを求める実験手順、計算方法について説明せよ。またファクターを使う利点について考察せよ。
- (6) Na^+ を EDTA で直接滴定することは不可能である。理由を考察せよ。
- (7) 各種滴定法の実験結果についてまとめよ。
- (8) 各種滴定法の結果について考察せよ (値の妥当性など)。

イオン交換法－金属イオンの相互分離

金属イオンはそのままでは陰イオン交換樹脂と相互作用しないが、錯生成により陰イオンを生成するものは、錯イオンとして陰イオン交換樹脂に吸着させることができる。金属イオンの種類によって陰イオンとの錯生成能が著しく異なる場合、陰イオン交換カラムに錯生成能が強いものを吸着させ、錯生成能が弱いものを流出させることができる。 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} の場合、クロロ錯体を生成する傾向は $\text{Fe(III)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$ の順でその違いは充分大きく陰イオン交換による相互分離が可能である。すなわち 9 mol dm^{-3} HCl 溶液中では、 Fe^{3+} と Co^{2+} は錯陰イオンを生成するのに対し Ni^{2+} は錯陰イオンを生成しないので陰イオン交換カラムから Ni^{2+} のみが溶出する。さらに Fe(III) と Co(II) の吸着しているカラムに 4 mol dm^{-3} HCl を流すと、錯生成能が弱い Co(II) が錯陰イオンを形成できなくなり溶出する。最後に 0.1 mol dm^{-3} HCl で溶離すると Fe(III) が溶出する。肉眼で各フラクションを注意深く観察すると、その色から含まれる金属イオンの種類が予想できる。この観察の後、分離した3種の金属イオンをそれぞれ完全回収し、回収率を原試料と比較して求める。

今回の実験では陰イオン交換樹脂を用いて Fe(III) 、 Co(II) 、 Ni(II) の分離を行い、 Fe(III) 、 Ni(II) の金属濃度を原子吸光法を用いて測定する。 Ni(II) 濃度については検量線法、 Fe(III) 濃度については標準添加法により決定する。

各実験台毎にイオン交換法に必要な器具・試薬を配布します。
(投薬瓶3本(試薬入り)、イオン交換樹脂。)
各種滴定から引き継ぎのパスツールピペットも含め、すべてイオン交換法の実験終了時に忘れずに返却してください。

3 クロロ錯体の生成を利用する Fe(III) 、 Co(II) 、 Ni(II) の陰イオン交換分離

3.1 試薬と器具 (特に指定がない場合は各種容量のものを必要に応じて使用する)

Fe(III) 、 Co(II) 、 Ni(II) の各塩化物の 9 mol dm^{-3} HCl、各濃度に調製した HCl (9 mol dm^{-3} 、 4 mol dm^{-3} 、 0.1 mol dm^{-3})、陰イオン交換樹脂 Dowex 1-X8 (100～200 メッシュ)、クロマトグラフ用ガラスカラム、ガラス棒、メスシリンダー、メスピペット (5 cm^3 、 10 cm^3)、ホールピペット、メスフラスコ、駒込ピペット (2 cm^3)、ビーカー、スクリー管瓶、ガラスウール、ろ紙、はさみ

(スクリー管瓶を 10 本以上使用するため、区別しやすいように各自で付箋、テープ、油性ペンなど持参すること)

3.2 実験操作

3.2.1 カラムの調製 (コンディショニング)

陰イオン交換樹脂をビーカーに入れて適量の水を加えておく。次に、ガラスウールを適量ガラスカラムに詰め、少量の水を流し滴下速度を確認する。その後、用意しておいた陰イオン交換樹脂をガラスカラムに詰める(樹脂高さにしておおよそ2~3 cm あればよい)。このとき、樹脂上部が乾燥、あるいは気泡が入らないように、常にカラム上部に溶液がある状態にしておく。気泡が入った場合は最初からやり直すこと。樹脂を詰め終わったら、カラム直径と同じサイズにろ紙を切り抜いて表面に置き、カラム上部の樹脂を保護する(ある程度樹脂上部の乾燥、気泡の混入を防ぐ事が出来る)。樹脂を全て詰め終わったら、カラム上部に $9 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ 約 15 cm^3 を流して樹脂カラムをコンディショニングする。

3.2.2 試料注入と溶離

- (1) 試料溶液 2 cm^3 をホールピペットを用いてカラム上部に注入する。勢いよく落とすと樹脂が乱れるので、樹脂表面のろ紙上にゆっくり注入させる。
- (2) スクリュー管瓶をカラムの下に置いた後、コックを開く。試料溶液が樹脂表面からなくなったら、いったんコックを閉じて溶離をやめ、スクリュー管瓶を新しいものと交換する。少量の $9 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ でカラム頂部を洗い、 $9 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ で再び溶離を行う。溶出液は約 3 cm^3 ずつスクリュー管瓶に分画する。約 10 cm^3 程度で Ni(II)の溶離は完了する。
- (3) Ni(II)の溶離完了後、カラム頂部の $9 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ がなくなったところで、カラムのコックを閉じて溶離を停止する。溶離液を $4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ に切り替え、同様に溶離を行う。Ni(II)の場合と同様に、溶出液は約 3 cm^3 ずつスクリュー管瓶に分画する。約 10 cm^3 程度で Co(II)の溶離は完了する。
- (4) 最後に溶離液を $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ に替えて Fe(III)を完全に溶出させる。この溶出液も約 3 cm^3 ずつスクリュー管瓶に分画する。約 10 cm^3 程度で Fe(III)の溶離は完了する。

3.3 注意事項

- (1) 重金属、強酸を含む廃液は指定された廃液瓶に捨てること。
- (2) 分離を成功させるためには樹脂カラムの上部が平らであること、試料帯に乱れがないことが極めて重要である。試料の添加はなるべく静かに行うこと。
- (3) 流速は樹脂を詰めた段階で $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 程度とする(ガラスウールの詰め過ぎで著しく流速低下が起きるグループが毎年発生する。ガラスウールは流速低下あるいは樹脂の漏出が起きない程度に詰めること)。あまり速く溶離すると、イオン交換平衡が達成されず分離が悪くなる。途中で溶出液の色が変化したときは 3 cm^3 に満たなくてもすぐに次のスクリュー管瓶に取り替える。
- (4) 分画される様子、分画された様子を細かく観察すること(どのように色が分離したか、各段階で何色の溶液が分離されてきたか)。

4 Fe(III), Ni(II)の陰イオンの定量（検量線法，標準添加法）

4.1 試薬と器具（特に指定がない場合は各種容量のものを必要に応じて使用する）

50 mg dm⁻³ Fe³⁺標準液（ファクターは実験当日発表する），50 mg dm⁻³ Ni²⁺標準液（ファクターは実験当日発表する），0.1 mol dm⁻³ HCl，メスフラスコ，ホールピペット，ビーカー
使用装置：Shimadzu 原子吸光分析装置 AA-625-11

4.2 実験操作

4.2.1 検量線法による Ni(II)の定量

- (1) スクリュー管瓶に分取した Ni(II)の溶液をビーカーに完全回収する。次に、これを 250 cm³ メスフラスコに完全に移してイオン交換水を標線まで加える。また、比較のため原試料 2 cm³ を正確に採りこれも別の 250 cm³ メスフラスコに入れてイオン交換水を加えて標線まで合わせる。250 cm³ に調製した Ni(II)と原試料溶液をそれぞれ 2 cm³ 採り 25 cm³ メスフラスコに入れ、0.1 mol dm⁻³ の HCl を加えて標線まで合わせる。
- (2) Ni²⁺標準液を 3 個の 25 cm³ メスフラスコにそれぞれ 1 cm³、2 cm³、3 cm³ 入れ、0.1 mol dm⁻³ の HCl を加えて標線まで合わせる。
- (3) 25 cm³ メスフラスコで調製した Ni(II)の測定溶液、原試料溶液、Ni²⁺標準液(3 種)、の合計 5 種の溶液の吸光度を測定する。

4.2.2 標準添加法による Fe(III)の定量

- (1) スクリュー管瓶に分離した Fe(III)の溶液をビーカーに完全回収する。次に、これを 250 cm³ メスフラスコに完全に移してイオン交換水を加えて標線まで合わせる。この溶液を 25 cm³ メスフラスコ 3 個に 1 cm³ ずつ入れる。さらに、このうちの 2 個に Fe³⁺標準液をそれぞれ 1 cm³、2 cm³ 加える。全部のメスフラスコを 0.1 mol dm⁻³ HCl を加えて標線まで合わせる。
- (2) 別の 25 cm³ メスフラスコ 3 個に、250 cm³ メスフラスコで調製した原試料溶液（Ni(II)の測定で用いたものと同じでよい）を 1 cm³ ずつ入れる。さらに、このうちの 2 個のメスフラスコに Fe³⁺標準液をそれぞれ 1 cm³、2 cm³ ずつ加える。全部のメスフラスコを 0.1 mol dm⁻³ HCl を加えて標線まで合わせる。
- (3) 25 cm³ メスフラスコで調製した Fe(III)の溶液 3 本、原試料溶液 3 本の合計 6 種の溶液の吸光度をそれぞれ測定する。

4.3 注意事項

- (1) 重金属、強酸を含む廃液は指定された廃液瓶に捨てること。
- (2) 原子吸光分析装置は TA の指導の下で使用する。高温、高圧の状態を取り扱う機器であり危険であるため、TA がいない間に操作をしてはならない。

4.4 結果の報告と課題

- (1) 3種類のイオンが分画された様子を報告すること。観察された現象を簡潔、正確にノートにまとめておき、レポートできるようにしておくこと。(事象を細かくメモしておくことは重要である)
- (2) 各金属イオンのクロロ錯体の生成定数を調べ、各段階で分画される理由について化学的に考察せよ。なお生成定数の調査は困難を伴うことが予想される。その場合、調査して分かった範囲で考察を組み立てること。
- (3) 得られたデータをグラフにプロットし、原試料中の Ni(II)と Fe(III)の濃度、また、カラムによる分離後の Ni(II)と Fe(III)の濃度と回収率を決定せよ。
- (4) 今回使用した陰イオン交換体の骨格構造、交換基、架橋度、比交換容量について記せ。
- (5) 検量線法と標準添加法の違いと利点をまとめよ。
- (6) イオン交換法の実験結果についてまとめよ。
- (7) イオン交換法の結果について考察せよ(値の妥当性など)。

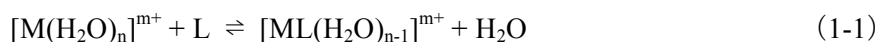
参考資料 1 キレート滴定法

1-1 原理

硫酸銅水溶液にアンモニア水を加えていくと、溶液が青色から深青色に変化する。これは、アンモニアを加えることにより $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ に変化するためである。この例では、銅(II)イオンは電子対受容体として、 H_2O や NH_3 は電子対供与体として働いている。一般に、金属イオンは空の軌道をもつため電子対受容体（ルイス酸）であり、電子対供与体のイオンあるいは分子（ルイス塩基）とのあいだに錯体とよばれる化合物を形成する。電子対供与体のイオンや分子を配位子とよび、金属イオンと配位子とのあいだに形成される結合を配位結合とよぶ。配位結合は、本質的には共有結合と同じであるが、結合電子対が一方のイオンや分子から供与されている。

水溶液中における金属イオンは単独に存在しているのではなく、常に水分子が配位した形で存在している。水分子の酸素原子にある非共有電子対が金属イオンに供与されることにより、 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ や $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ などのような水分子が配位したアクア錯体が形成される。

金属イオン (M^{m+}) の水溶液に配位子 (L) の水溶液を加えると、L を配位子とする錯体が形成される。この反応は 1-1 式で表わされ、配位した水分子が L で置換される反応である。このような反応を錯形成反応とよぶ。誤解を生じる恐れのないときには、式中の H_2O と電荷を省略することができる (1-2 式)。



金属イオンを含む水溶液をアルカリ性にする、アクア錯体 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$ からプロトンが脱離し、ヒドロキソ錯体 $[\text{M}(\text{OH})_i(\text{H}_2\text{O})_{n-i}]^{(m-i)+}$ を生成する。たとえば、3 価の鉄イオンを含む水溶液にアルカリを加えると、茶褐色の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿が生成する。ヒドロキソ錯体は一般に縮合しやすい性質があり、アクア錯体や他のヒドロキソ錯体と反応して二核錯体から三核、四核などの多核錯体を形成する。多核化が進み錯体が巨大化すると、溶解度が下がり最終的にはコロイド状となったり、沈殿したりする。一般に、単核錯体と多核錯体とでは配位子との反応性に著しい差があるので、錯形成反応を扱うときには、金属イオンの溶存状態に十分注意しなければならない。また、いったん多核錯体を形成すると、単核アクア錯体にもどりにくいことにも注意が必要である。

金属イオン M が n 個の配位子 L により、錯体 ML_n を生成する反応は次のように表わされる。



⋮
⋮



各反応式の右側に示した平衡定数を、錯形成反応の場合には逐次安定度定数 (stepwise stability constant) または逐次生成定数 (stepwise formation constant) とよぶ。各逐次反応は互いに平衡関係にあるから、次のように錯体 ML_n を構成する M と L から直接生成するものとして表わすこともできる。



⋮



平衡定数 β を全安定度定数 (overall stability constant) または全生成定数 (overall formation constant) とよぶ。逐次生成定数 K と全生成定数 β とのあいだには次の関係がある。

$$\beta_1 = K_{ML_1}$$

$$\beta_2 = K_{ML_1} \cdot K_{ML_2}$$

⋮

$$\beta_n = K_{ML_1} \cdot K_{ML_2} \cdots K_{ML_n}$$

生成定数を用いると、溶液中の錯形成平衡を定量的に議論することができる。たとえば、Cu(II)-NH₃系では、 $[CuNH_3]^{2+}$ 、 $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$ 、 $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$ および $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ が生成する。それぞれの化学種の逐次生成定数は、 $K_1 = 10^{4.31}$ 、 $K_2 = 10^{3.67}$ 、 $K_3 = 10^{3.04}$ および $K_4 = 10^{2.30}$ である。溶液中の銅(II)の全濃度、 $[Cu(II)]_T$ は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} [Cu(II)]_T &= [Cu^{2+}] + [CuNH_3^{2+}] + [Cu(NH_3)_2^{2+}] + [Cu(NH_3)_3^{2+}] + [Cu(NH_3)_4^{2+}] \\ &= [Cu^{2+}] + \beta_1 [Cu^{2+}][NH_3] + \beta_2 [Cu^{2+}][NH_3]^2 \\ &\quad + \beta_3 [Cu^{2+}][NH_3]^3 + \beta_4 [Cu^{2+}][NH_3]^4 \end{aligned}$$

$[\text{Cu(II)}]_{\text{T}}$ に対する Cu^{2+} , $[\text{CuNH}_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ および $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の濃度の百分率をそれぞれ χ_0 , χ_1 , χ_2 , χ_3 および χ_4 で表すと、

$$\begin{aligned}\chi_0 &= \frac{100 [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu(II)}]_{\text{T}}} \\ &= \frac{100 [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuNH}_3]^{2+} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} \\ &= \frac{100}{1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4}\end{aligned}$$

同様にして、

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \frac{100 \beta_1 [\text{NH}_3]}{1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4} \\ \chi_2 &= \frac{100 \beta_2 [\text{NH}_3]^2}{1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4} \\ \chi_3 &= \frac{100 \beta_3 [\text{NH}_3]^3}{1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4} \\ \chi_4 &= \frac{100 \beta_4 [\text{NH}_3]^4}{1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4}\end{aligned}$$

χ_0 , χ_1 , χ_2 , χ_3 および χ_4 の各右辺にアンモニアの平衡濃度と生成定数を代入し、それぞれの化学種の平衡濃度を計算すると次ページの図 1-1 が得られる。

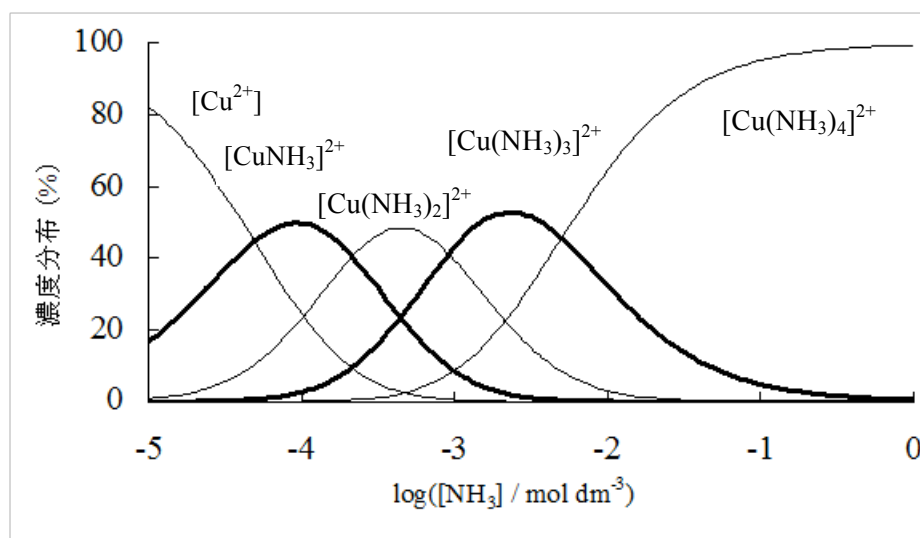


図 1-1 アンモニアの平衡濃度と種々の銅(II)-アンミン錯体の濃度分布

ほとんどの配位子はプロトン付加物を生成するので、溶液の pH により溶存化学種が変化したり相対的な存在量に変化する。このため溶液の pH によっては、目的とする錯形成反応（主反応）が完結していないこともありえる。キレート滴定などの応用では、競合して起こる副反応がどれほど主反応を妨害するのかを知るうえで、以下に述べる条件生成定数が重要となる。

条件生成定数は、温度、イオン強度などのほかに溶液の pH、緩衝剤の存在など、実際の操作の条件によって決まるもので、副反応の影響を考慮した生成定数である。

・ $M + L \rightleftharpoons ML$ の場合

$$\text{生成定数 } K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \text{条件生成定数 } K_{ML'} = \frac{[ML]}{[M'][L']}$$

ここで $[M']$ は、配位子 L と結合していない金属イオンの全濃度である。同様に $[L']$ は、金属イオン M との結合に関与していない配位子の全濃度である。これをより明確に表わすために、副反応係数（ α 係数、 α 値）を用いる。

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \quad \text{および} \quad \alpha_L = \frac{[L']}{[L]}$$

M が L のみと反応し、副反応が起こらないときには、 $\alpha_M = \alpha_L = 1$ である。M の副反応が起こるとき、たとえば他の配位子と反応するときには、 $\alpha_M > 1$ となる。同様に、配位子 L の副反応、たとえば酸解離反応を伴うときには $\alpha_L > 1$ となる。

α 係数を用いると、条件生成定数 $K_{ML'}$ は次のように書き換えられる。

$$K_{ML'} = \frac{[ML]}{[M'][L']} = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{1}{\alpha_M \alpha_L} = \frac{K_{ML}}{\alpha_M \alpha_L}$$

したがって、 α_M と α_L の値がわかると、 K_{ML} を用いて $K_{ML'}$ の値を計算することができる。条件生成定数の概念を築いた Ringbom により、多様な錯形成反応の副反応係数がまとめられており、実際の系に適用されている。

1-2 キレート滴定

溶液中に存在する金属イオンの量を知るのに、錯形成反応がしばしば利用される。金属イオン M の量は直接測定できなくとも、配位子 L との錯体 ML の量が測定できれば、M の量を知ることができる。このような方法が実際に可能かどうかは、錯体の生成定数の大きさと密接に関係しており、一般にはおおよそ 10^8 以上の値が必要である。

NH_3 や H_2O では、それぞれ窒素原子、酸素原子が金属イオンに直接配位する。配位原子となりうる原子は、一般に電気陰性度の高いものが多く、酸素、窒素、硫黄、ハロゲンが代表的である。 NH_3 や H_2O が一分子中に配位原子を一個しかもたないのに対し、エチレンジアミン ($H_2NCH_2CH_2NH_2$ 、以下 en と略す) は、両端の窒素原子二個で金属イオンに配位できる。エチレンジアミン四酢酸 (図 1-2 の (1) : 以下 EDTA と略す) の場合には、四つのカルボキシル基の各酸素と二つの窒素原子を加えた六原子が金属 M

に同時に配位できる（図 1-2 の (2)）。配位子中にある同時に配位できる配位原子数によって、単座配位子、二座配位子などと区別し、二座以上の配位子を総称して多座配位子とよぶ。

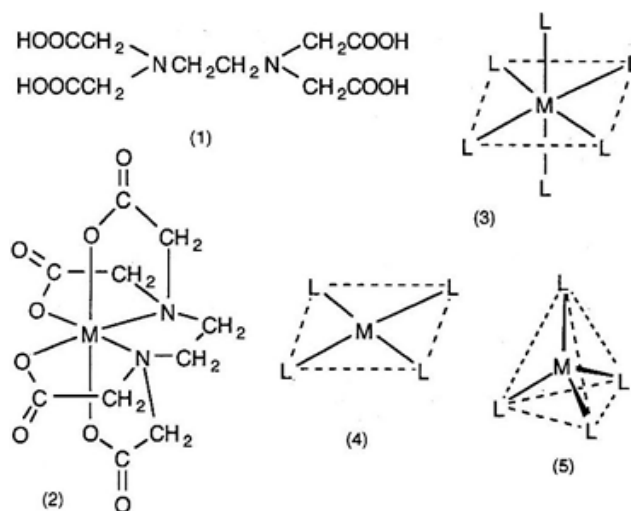


図 1-2 EDTA の構造式と金属錯体の構造

en や EDTA のような多座配位子は、金属イオンを含む環状構造をもつ錯体を生成する。このような錯体を金属キレート、あるいはキレート化合物とよぶ。キレートという名称は、カニのはさみを意味するギリシア語に由来する。金属錯体は、金属イオンと配位子の種類によってさまざまな構造をとる。金属イオンのまわりの配位原子の数を配位数とよぶが、普通よくみられる錯体は配位数 6、ついで配位数 4 である。六配位錯体は八面体型構造（図 1-2 (3)）を、四配位錯体は平面正方形型（図 1-2 (4)）または四面体型（図 1-2 (5)）の構造を取っている。キレート滴定は、金属イオンと EDTA や NTA（ニトリロ三酢酸： $N(CH_2COOH)_3$ ）などとの錯形成反応を利用した容量分析法である。

キレート滴定では、金属イオンを含む未知濃度の試料に濃度既知の EDTA 溶液（標準液）を滴下していき、滴定に要した EDTA 溶液の容積をもとに金属イオンを定量する。このときの滴定終点の確認には、エリオクロームブラック T (BT)、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸 (NN) などの指示薬が用いられる。次に BT 指示薬を例に取り、その働きを説明する。

Mg^{2+} イオンの滴定に用いられる BT 指示薬は、 Mg^{2+} と赤色の錯体を形成する。この溶液に EDTA を加えていくと、EDTA は BT を置換し Mg^{2+} -EDTA 錯体を形成する。したがって、EDTA がほとんどすべての Mg^{2+} と反応すると、溶液の色は赤から遊離の BT 指示薬の青に変化する。この色の変化から、滴定の終点を知ることが出来る。

共存する他の金属イオンによって、目的とする金属イオンの反応が妨害されることがしばしば起こる。こうした場合には、適当な試薬を加えて妨害イオンを安定な化学種に変える操作が取られる。これをマスキングという。妨害イオンやマスキング剤が存在すると、溶液内の平衡反応はより複雑になるが、条件生成定数を用いることで、マスキングの効果や主反応に関与する化学種の量的関係を把握することができる。

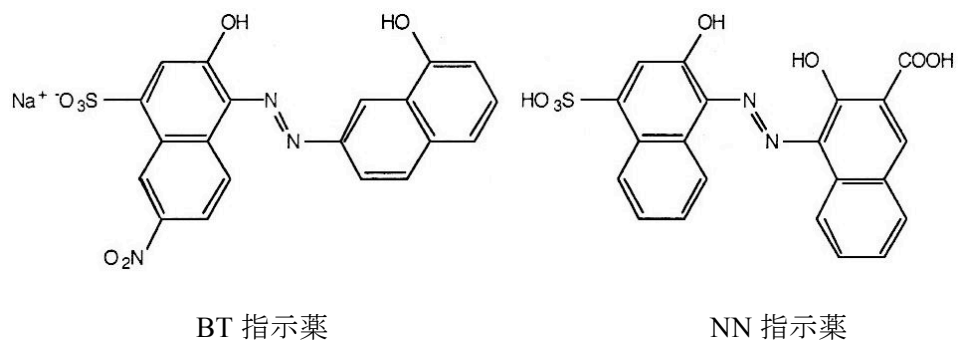


図 1-3 金属指示薬の例

参考資料 2 原子吸光法

2-1 原理

金属元素を含む試料溶液を適当な炎の中で噴霧させると、試料溶液は炎中で金属塩を含んだ小さな霧となり、さらに高温のため熱分解をおこし、原子状になる。このときできた原子は最も安定な電子配置を持った状態である基底状態にある。この状態にある原子はさらに何らかの励起エネルギーを吸収すると、高いエネルギー準位に励起される。原子吸光分析法では炎中に生じた基底状態の原子に適当な波長の光（分析対象元素から発する光）を当てて吸収された光を測定し、その吸収量から試料溶液の成分の濃度を求める。原理は吸光光度法と同じである。

2-2 装置

原子吸光分析装置の基本構成は次のようになっている。

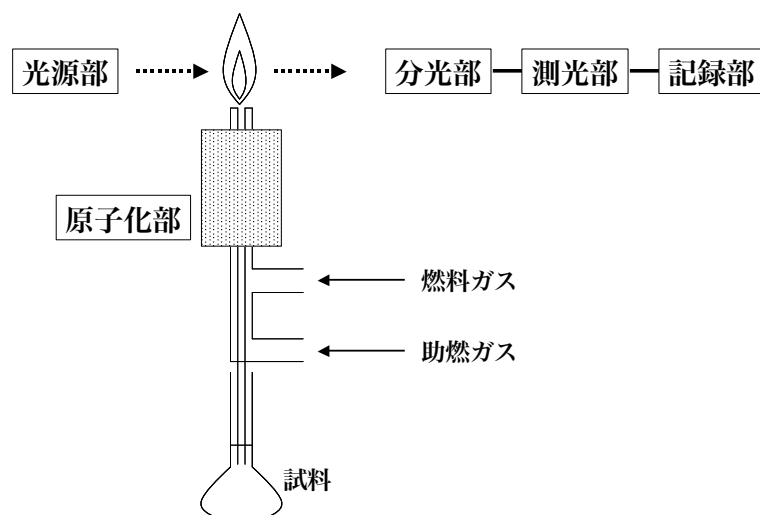


図 2-1 原子吸光分析装置の基本構成

2-2-1 光源

中空陰極ランプ（ホロカソードランプ）を用いる。アルゴンやネオンを封入したガラス製のランプで、測定元素と同種の単金属や合金でできた中空円筒型の陰極とタングステンの陽極を備えている。単色の強い光を出すことができる。

2-2-2 噴霧部とバーナー

試料溶液を燃焼ガスと混合する噴霧装置には予混式と全噴霧式がある。予混式は試料溶液を圧縮空気により噴霧器内で霧状とし、大きな水滴粒子は除去し、均一な微細粒子だけをバーナーへ送る。燃料ガスと助燃ガスを混合して燃焼させる。アセチレン-空気（ $\sim 2300^{\circ}\text{C}$ ）や亜酸化窒素-アセチレン（ $2700\sim 3100^{\circ}\text{C}$ ）を用いる。フラームは光軸方向に長さ 10 cm 位にしたものが多く、スリットバーナーと呼ばれる。

2-2-3 分光器

定量元素の共鳴線を分離するために用いる。回折格子を用いたものが多い。

2-2-4 検出器、増幅器、記録計

検出器や増幅器は通常の分光光度計と同じものである。吸光度は記録計でペン書きするが、最近ではコンピュータでデータ処理する装置を用いる。

2-2-5 感度

感度は装置や測定条件により大きく異なることがあり一概に論じることができない。原理的には吸光光度法と同じであるが、使用溶液をフレーム中に噴霧しているため吸収に関与するフレーム中の原子蒸気の濃度と試料溶液中の濃度とが一定の対応をせず、測定条件で感度に変化する。そのため原子吸光分析法では標準試料との比較により濃度を決定する。

感度に関係する因子としては、中空陰極ランプの作動電流値、フレーム中を通過する光路の位置、燃料ガスと助燃ガスの混合と流量、試料の噴霧量と粒子の大きさ、溶媒の種類など多岐に渡る。

2-3 機器の測定準備

使用する機器の使用法に従って機器を作動状態にセットする。測定条件としては次のことに注意する。

- a) 中空陰極ランプの種類、電流値、測定波長、スリット幅
- b) 燃料ガス、助燃ガスの種類、圧力、流量
- c) 検出器の感度

2-4 吸光度の測定操作

目的元素含まない蒸留水または溶媒を噴霧してベースラインを定める。フルスケールに近い吸光度を示す標準液を噴霧して増幅器を調節する。このときの吸光度とベースラインの読みの差が、その標準液に対する測定感度となる。試料を噴霧して得られた吸光度とベースラインの読みの差を、上の標準液の場合と比較することで濃度に換算することができる。定量操作として次の二つの方法がよく用いられる。

- (1) 検量線法……標準液を用いて検量線を作成し、試料の定量を行う。このとき注意すべきことは、原子吸光法では、噴霧条件が少しでも変わればフレーム中の原子状の元素が変化するため、測定条件を同じにしても実験のたびに検量線の勾配がいくらか変わることである。従って実験のつど検量線を作成するか、あるいは直線性が常に成り立つことを確かめた上で、標準液を試料の間にときどき噴霧して比較する方法をとるとよい。
- (2) 標準添加法……試料溶液に標準液を一定量ずつ添加した溶液を調製し、吸光度を測定する。噴霧溶液中の標準物質の濃度に対して吸光度をプロットする。測定値を結ぶ直線が得られたらこれを外挿して濃度

軸との交点を求め、試料中の濃度を算出する。この方法は共存元素による干渉により吸光度が変わる場合に、特に未知溶液による干渉が予想される試料などについて行うとよく、また干渉の有無のチェックにも利用できる。

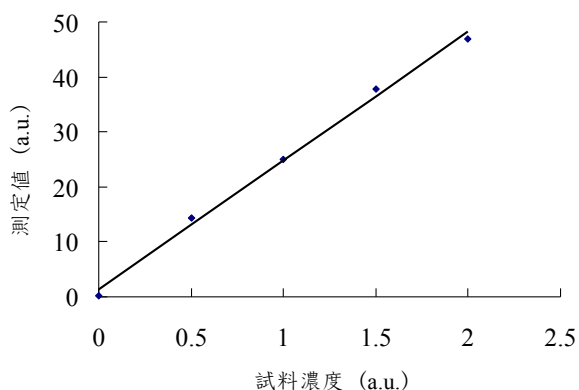


図 2-2 検量線法の測定例

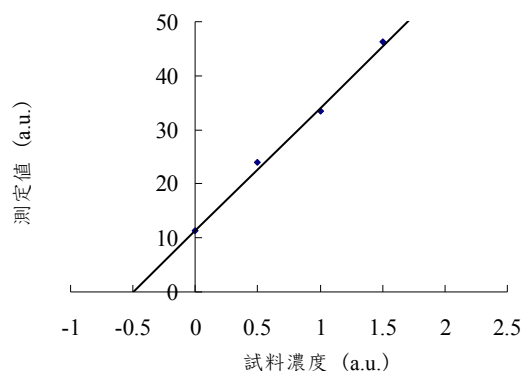


図 2-3 標準添加法の測定例

2-5 干渉

原子吸光分析における干渉現象としては、スペクトル線の近傍のバックグラウンドが与える影響など本質的なものがあるが、特に注意を要するのは試料溶液の物理化学的特徴に依存するものである。

- (1) 物理的干渉……試料溶液の比重、粘度などが変わるとフレーム中への試料の噴霧速度、噴霧率が変わり、吸収強度に影響を与える。
- (2) 化学的干渉……試料の原子化をフレームで行うと、フレーム中で各種の化合物が生成され、原子への解離が妨げられる場合がある。この原因に基づく干渉としては酸化物の生成、難揮発性化合物の生成が主なものである。

原子吸光分析ではフレーム分析と比べれば共存元素による干渉はずっと少ないが、必要があれば共存元素の干渉を除くために試料の前処理段階で次のようなことを行う。

- (1) 化学的前処理による分離
一般の分析操作で用いられている溶媒抽出法、イオン交換法、沈澱法などにより、目的元素の分離、妨害元素の除去を行う。
- (2) 干渉抑制剤の添加による方法
陽、陰両イオン、およびキレート剤の添加による干渉元素の抑制が主なものである。例えばカルシウム、マグネシウムの定量におけるアルミニウム、ケイ酸の干渉が、ストロンチウム、EDTA、ランタンなどの添加によって抑制される。

参考文献

各種滴定法

- (1) A. Ringbom 著 (田中信行・杉 晴子 訳), 「錯形成反応」, 産業図書 (1965).
- (2) 上野景平著, 「キレート滴定法」, 南江堂 (1972).
- (3) 日本分析化学会北海道支部編, 「増補新版分析化学実験」, 化学同人 (1978).

イオン交換法

- (4) F. Helfferich, "Ion Exchange", Macgraw-Hill, New York (1962).
- (5) 日本化学会編, "新実験化学講座 (第 1 巻) 基本操作 [1]" 丸善 (1975), p463.
- (6) 化学セミナー"イオン交換—理論と応用の手引き—" 英国化学会編、黒田六郎・渋川雅美訳 丸善 (1981).
- (7) "イオン交換—高度分離技術の基礎" 妹尾学、安部光雄、鈴木喬編 講談社(1991).
- (8) K. A. Kraus and G. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1460 (1953) —実験 4 の参考文献.

原子吸光分析法

- (9) 庄野利之、脇田久伸編著、 "入門機器分析化学"、 三共出版 (1996)
- (10) 大道寺英弘、仲原武利編、 "原子スペクトル測定とその応用"、 日本分光学会測定法シリーズ 19、 学会出版センター (1989)
- (11) 下村滋ほか共訳、 "原子吸光分析"、 広川書店 (1970)
- (12) 田中誠之ほか共著、 "基礎化学選書 7・機器分析"、 裳華房 (1971)
- (13) 日本化学会編、 "新実験化学講座 9・分析化学 II"、 丸善 (1977)
- (14) 保田和雄ほか共著、 "原子吸光分析"、 講談社 (1972)
- (15) 不破敬一郎ほか共著、 "最新原子吸光分析 I、II"、 広川書店 (1980)
- (16) 日本分析化学会編、 "原子スペクトル分析、上、下"、 丸善 (1979)
- (17) 日本分析化学会九州支部編、 "機器分析入門 第 3 版"、 南江堂 (1994)

平成 27 年度 分析化学学生実験

電位差滴定法 実験指針

はじめに

WWW の黎明期、某大学物理学科の学生が作ったと言われる「シュレディンガー音頭」なるものが一部のコミュニティで流行した。その冒頭では「♪世の中全て波だらけ～」と歌われていた。なるほど、物理学者には世界はそう見えるのかもしれない。では化学者にとってはどうだろうか？——その答えはこれから各自に見つけていってもらおうとして、「世の中全て平衡だらけ」というのも一つだろう。化学反応に限らない。生物の個体数から株価や相場など、数的定常状態にあるものは、平衡に達しているとも言える。

さて世の中の現象のうちで、分子レベルに着眼し、式を作ったり物理量を測定したりして何とかその挙動を予測したいと常々考えているのが我々化学者である。分析化学実験（電位差滴定法）ではその中で、溶液内平衡について取り扱う。pH の概念や測定法、酸解離定数の決定法などは全ての化学における基礎であるので、大学で化学を専攻するからにはしっかりと習得して欲しい。

今回の実験では、酢酸、 β -アラニン、およびクエン酸の酸解離定数を決定してもらおう。特に酢酸の酸解離定数は分光光度法でも使うので、十分な精度のある値を見積もって欲しい。テキストは、まず第一章と第二章に実験と解析を概説した。その基礎となる理論については第三章に述べようと思ったが、スペースの都合上、副読形式としたので別途ダウンロードされたい。実験を行う前にその原理を把握しておくことは実験をうまく遂行するためには当然のことであるが、最低限、第二章には目を通し、うまく解析するためにはどのような点に気をつけながらデータを得ればよいのかを把握してから実験に臨むこと。もちろん、その後レポートを書くに当たってそれ以降も読んで理解しなければいけないわけだから、それならば実験前に読んでおく方が効率が良いことは言うまでもない。

錯体物性化学 越山 友美 <koshi@chem.kyushu-univ.jp>

第一章：実験

実験を始める前に、一連の操作を頭の中で一度シミュレートするコト——それが例年、手早くて効率の良い班と、いつまでもぐずぐず残っているうえに失敗する班との差となって表れる。教える側からは一目瞭然なのだ！

滴定、溶液調整に当たっては、今どの量が精確に分かっていて、どの量が正確でなくても良くて、どの量を決めようとしているのか、常に頭に入れておくこと。

実験 1. 酸の標準溶液の調整と濃度の決定

■ 概要

濃塩酸から 0.1 mol dm^{-3} の塩酸の標準溶液を調整する。この溶液の一部をを、炭酸水素ナトリウムを用いて評定する。指示薬としてブロモクレゾールグリーン—メチルレッド混合指示薬 (以下 pH 指示薬) を用いる。残りは以降の溶液の調整に用いる。

■ 用いる試薬

- ・濃塩酸 (35%, 比重 1.2)
- ・炭酸水素ナトリウム
- ・pH 指示薬

■ 調整すべき試薬

- ・塩酸標準溶液 250 cm^3 ($\text{HCl}: 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$)

■ 操作

1. メスピペットを用い、水を加えたビーカーに規定量の濃塩酸を分取する。
2. メスフラスコに移し、定容する。この溶液を塩酸の標準溶液として用いる。
3. 塩酸の標準溶液をビュレットに注ぐ。先端に気泡がないことを確認すること。ビュレットが垂直であることを確認すること。
4. 約 0.1 g の炭酸水素ナトリウムを電子天秤で粗秤した後、秤量瓶に移し、直示天秤で精秤する。
5. 秤量瓶に水を加えて溶解させ、全量を注意深く三角フラスコに移す。
6. 三角フラスコに水を加え、 $20 \text{ cm}^3 \sim 30 \text{ cm}^3$ にした後、pH 指示薬を 3~4 滴加え、緑色であることを確認する。水が多すぎると終点が鈍る。
7. 攪拌子を入れ、静かに回転させる。液が飛び散るとその分が誤差の原因となるので注意すること。
8. ビュレットの先をビーカーの口の中に入れ、滴定を開始する。ただし先

考察のヒント

・なぜ水酸化ナトリウムでなく塩酸を標準溶液としたのか？

注意！！

濃塩酸は揮発性があるので、操作は必ずドラフト内で行い、安全ピペッターおよび防護眼鏡を用いること。

ワンポイント

有効数字が1桁下がるので、 0.1 g 未満にならないように、逆に多すぎると、塩酸の標準溶液を消費しすぎるので注意！

注意！！

軍手は燃えやすいので、軍手をしたまま直火で加熱しないこと。必ず金網上で加熱する。

端は液と接しないようにすること。液が跳ねないように気を付ける。

9. 溶液の色が薄くなってきたらバーナーで加熱し、液中の炭酸ガスを脱気する。
10. 炭酸ガスが抜けると溶液は塩基性に戻る。炭酸ガスを全て排斥してなお無色となる、またはピンク色から戻らなくなる点を終点とする。終点付近では半滴ずつ滴下する技術を培おう。
11. 滴定データから塩酸の標準溶液の濃度を計算する。値を3個以上用いて計算した標準偏差が0.5%以内になるまで滴定を行う。

■ 実験ノート(予習)

• 0.1 mol dm⁻³ 塩酸溶液調整

濃塩酸の濃度	mol dm ⁻³
塩酸標準溶液の、今回の実験で必要となる量	cm ³
塩酸標準溶液 250 cm ³ に必要な濃 HCl の体積	cm ³

• 滴定

滴定の際に起こっている化学反応式

炭酸水素ナトリウムの式量

滴定を5回行う(2回失敗する)のに必要な標準溶液の体積

cm³

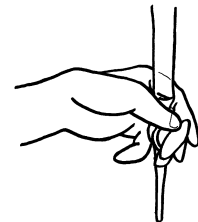
ワンポイント

加熱した時の気泡の出かたで、脱気が足りないのか、沸騰を始めたのか見極めよう。

ワンポイント

4~10の操作は繰り返すことになる。班内で手分けして、実験をスムーズに進行させよう。

ビュレットの持ち方



必ず栓を押し込みながらひねる。両手を使っても良い。

実験 2 . 酢酸の酸解離定数の決定

■ 概要

酢酸の酸解離定数を電位差滴定法により決定する。滴定剤には水酸化ナトリウムを用いる。ガラス電極はグラン法を用いて校正する。

■ 用いる試薬

- 塩酸標準溶液 (HCl: 0.1 mol dm⁻³)
- 水酸化ナトリウム溶液 (2N)
- 酢酸ナトリウム結晶
- 塩化ナトリウム結晶

■ 調整すべき試薬

- 溶液(A); 電極校正用の濃度既知の塩酸溶液 50 cm³
(HCl: 0.02 mol dm⁻³ + NaCl: 0.08 mol dm⁻³)
- 溶液(B); 支持電解質溶液 100 cm³ (NaCl: 0.1 mol dm⁻³)
- 溶液(C); 滴定剤 250 cm³ (NaOH: 0.02 mol dm⁻³ + NaCl: 0.08 mol dm⁻³)
- 溶液(D); 酢酸試料溶液 50 cm³

考察のヒント

溶液(B)は何のために作るのか? 塩化ナトリウム濃度を微妙に変えているのは何故か?

(酢酸: $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$ + 遊離酸濃度: $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ + NaCl: 0.08 mol dm^{-3})

■ 操作

1. 滴定剤(溶液 C)をビュレットに注ぐ. 先端に気泡がないことを確認すること. ビュレットが垂直であることを確認すること.

グランプロット

2. 濃度既知の塩酸(溶液 A) 10 cm^3 と支持電解質溶液(溶液 B) 25 cm^3 をよく乾燥した 200 cm^3 ビーカーに加える.
3. 攪拌子を入れ、静かに回転させる. 液が飛び散るとその分が誤差の原因となるので注意すること.
4. 電極を入れ、電位差表示(mV 表示)に切り替え、電位を読む.
5. ビュレットの先端を液面にわずかに浸す. (液面に届かない場合は先端になるべく液滴が残らないよう滴定すること)
6. 滴定剤を 1 cm^3 ずつ中和する(電位が急激に減少する)まで加える. 各滴定点において加えた体積 x と電位 E を読み、方眼紙に $(V_0 + x)10^{E/59.16}$ をプロットする. (グランプロット)
7. プロットから滴定剤の濃度、および電極の標準電極電位を決定する.

電位差滴定

8. グランプロットの後のビーカーに、酢酸試料溶液(溶液 D) 10 cm^3 を加える.
9. 滴定剤を 1 cm^3 ずつ中和するまで加える. 各滴定点において加えた体積と電位を読み、方眼紙に n_H をプロットする. 酢酸は水素結合部位が 1ヶ所しかないので、 n_H は 1 で始まり 0 で終わるはずである.

■ 実験ノート(予習)

• 電極校正用の濃度既知の塩酸溶液 50 cm^3 (溶液 A)

HCl 0.02 mol dm^{-3} ...塩酸標準溶液の所要量 _____ cm^3

NaCl 0.08 mol dm^{-3} ...塩化ナトリウムの必要量 _____ g

• 支持電解質溶液 100 cm^3 (溶液 B)

NaCl 0.1 mol dm^{-3} ...塩化ナトリウムの必要量 _____ g

• 滴定剤 250 cm^3 (溶液 C)

2M NaOH 溶液の濃度 _____ mol dm^{-3}

NaOH 0.02 mol dm^{-3} ...10% NaOH 溶液の必要量 _____ cm^3

NaCl 0.08 mol dm^{-3} ...塩化ナトリウムの必要量 _____ g

• 酢酸試料溶液 50 cm^3 (溶液 D)

酢酸ナトリウムの分子量 _____

酢酸ナトリウム $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$...必要量 _____ g

HCl 0.02 mol dm^{-3} ...塩酸標準溶液の所要量 _____ cm^3

NaCl 0.08 mol dm^{-3} ...塩化ナトリウムの必要量 _____ g

• グランプロットで加えるべき滴定剤の体積 _____ cm^3

ワンポイント

加える体積は正確でなくても良い. しかしプロットするためには加えた体積を精確に知る必要がある.

ワンポイント

V_0 は初期体積 (35 cm^3)である.

ワンポイント

一度滴定を始めたら電極は溶液から引き上げないよう注意すること. ガラス薄膜が乾燥すると標準電極電位が変化する場合がある.

・滴定開始後、終了までに加えるべき滴定剤の体積 _____ cm^3

実験2と3は、選択でよい。時間があれば、両方の実験を行って構わない。予備実験のデータを提供するので、実験を行わなかった方はこのデータを解析すること。

実験3. クエン酸の酸解離定数の決定

■概要

クエン酸の水溶液中における酸解離定数を電位差滴定法により決定する。操作は酢酸の場合と同じである。グラン法によって電極を校正したのち、クエン酸を加えて滴定を行う。

■用いる試薬

- ・塩酸標準溶液 (HCl : 0.1 mol dm^{-3})
- ・クエン酸 3 ナトリウム 2 水和物
- ・塩化ナトリウム結晶

■調整すべき試薬

- ・溶液(E); クエン酸試料溶液 50 cm^3
(citric acid: 0.01 mol dm^{-3} + HCl : 0.05 mol dm^{-3} + NaCl : 0.02 mol dm^{-3})

■操作

1. 濃度既知の塩酸(溶液 A) 10 cm^3 と支持電解質溶液(溶液 B) 25 cm^3 を、よく乾燥した 200 cm^3 ビーカーに加え、グランプロットを行う。
2. グランプロットから電極の標準電極電位、滴定剤の濃度を決定する。
3. グランプロットの後のビーカーに、試料溶液(溶液 E) 10 cm^3 を加える。
4. 滴定剤を 1 cm^3 ずつ中和するまで加える。各滴定点において加えた体積と電位を読み、方眼紙に n_{H} をプロットする。

グラン法、 n_{H} 共に、実験中に実際に方眼紙にプロットすること。実験が失敗していた場合にすぐに分かるので、その日のうちにやりなおしができる。

■実験ノート(予習)

・クエン酸試料溶液 50 cm^3 (溶液 E)

クエン酸 3 ナトリウム 2 水和物の分子量	_____
クエン酸 0.01 mol dm^{-3} …必要量	_____ g
HCl 0.05 mol dm^{-3} …塩酸標準溶液の所要量	_____ cm^3
NaCl 0.02 mol dm^{-3} …塩化ナトリウムの必要量	_____ g

ワンポイント

既に君たちは、一言「グランプロットを行う」と言っただけで一連の操作を行えるようになってはいるはずだ。これができる化学者は世の中そう多くないぞ！

考察のヒント

- ・なぜ滴定剤である水酸化ナトリウム溶液の濃度を滴定のたびに決定しなければいけないのか？
- ・なぜ電極の校正を滴定のたびにに行わなければならないのか？

第二章：解析

この章では、実験の解析に必要な数式を最小限解説している。式変形が多く出てくるが、高校レベルの難しくないものなので、各自一度は自身でトライすること。特に脳みそがさび付いている人は特にリハビリだと思って！

2-1. グランプロット

ガラス電極の起電力は、25°Cでは以下の式で表される。

$$E = E_0 + 59.16 \log[H^+] \quad (2-1-1)$$

E_0 は標準電極電位といい、電極固有の値である。標準酸化還元電位 E° とは区別している。種々の条件に敏感であるので、測定中は水素イオン濃度以外の外界の条件をできるだけ同じに保つのが良い。ここで $[H^+]$ は遊離の水素イオン濃度を指す。例えば 0.01 mol dm^{-3} の酢酸溶液中で、解離して水素イオンを発生するのは一部である。解離せずに酢酸分子とくっついたままの水素イオンには応答しない。

さて電位を測定して溶液中の水素イオン濃度を測定するわけであるが、 E_0 が分からないことには水素イオン濃度に換算することはできない。この E_0 を求める作業が、電極の校正である。原理的に言えば、ある濃度既知の溶液(緩衝溶液など)を用いて電位を測定すれば E_0 が逆算できる。pH 単位で 1 程度の精度でよいならばこれで十分だが、 E_0 がそんなに大きく変動することは少ない。もう少し精度を上げるためには、2 種類の溶液を用いる。2 点校正法と呼ばれ、多くの場合これで事足りる。しかし今回はよりシビアな精度が求められる。そこで、校正になるべく多くの点を取り、最小二乗法を用いて E_0 を決定する。グランプロットは、ガラス電極の校正と用いる滴定剤の濃度の決定を同時に行うことができる簡便でかつ正確な方法である。

グラン法といっても、特別なことをしているわけではない。ただの中和滴定といっても良い。ところが、プロットのしかたを工夫してうまく直線にすることで、 E_0 と滴定剤の濃度を求めやすくしている。まず、濃度 C_{HCl} が既知の塩酸を V_0 だけビーカーに用意する。これに、濃度 C_{NaOH} が未知である滴定剤(水酸化ナトリウム溶液)を加える。滴定剤を $x \text{ cm}^3$ 加えたとき、溶液中の水素イオン濃度は

$$[H^+] = (C_{\text{HCl}} V_0 - C_{\text{NaOH}} x) / (V_0 + x) \quad (2-1-2)$$

である。ガラス電極の電位 E は、

$$E = E_0 + 59.16 \log \frac{C_{\text{HCl}} V_0 - C_{\text{NaOH}} x}{V_0 + x} \quad (2-1-3)$$

となるであろう。これを变形すると、

$$\boxed{(V_0 + x) 10^{E/59.16}} = -(10^{E_0/59.16} C_{\text{NaOH}}) \boxed{x} + 10^{E_0/59.16} C_{\text{HCl}} V_0 \quad (2-1-4)$$

ワンポイント

「遊離の」とは、解離していることを指し、「実効濃度」と言っても良いが、この言葉は厳密には正しくない。

ワンポイント

測定対象の pH 範囲が広い場合は、3 種類の緩衝溶液を用いた 3 点校正法を用いる場合もある。(3 点校正法をサポートしていない電極もある)

ワンポイント

C_{HCl} と V_0 は(A)の濃度と体積、(B)の体積から計算しなければならない。

ワンポイント

指数関数と対数の変換は良く出てくるので、慣れておくように。

が得られる。すなわち、この左辺を、加えた滴定剤の体積 x に対してプロットすると、直線になる、ハズである。ならなければ、何かがおかしいので実験はやり直した。

式(2-1-4)のミソは、傾きと切片に定数項しか含んでいないことだ。したがって、うまくプロットが直線に落ち着けば、直線 $y = ax + b$ と比較し、

$$a = 10^{E_0/59.16} C_{\text{NaOH}} \quad (2-1-5)$$

$$b = 10^{E_0/59.16} C_{\text{HCl}} V_0 \quad (2-1-6)$$

となり、これを变形すると

$$E_0 = 59.16 \log(b/C_{\text{HCl}} V_0) \quad (2-1-7)$$

$$C_{\text{NaOH}} = -a C_{\text{HCl}} V_0/b \quad (2-1-8)$$

が得られる。プロットを直線にのせたことで、その傾きと切片から未知であった E_0 と C_{NaOH} が得られるのである。ちなみに、 x 切片 ($y = 0$ として解く) は

$$x = C_{\text{HCl}} V_0/C_{\text{NaOH}} \quad (2-1-9)$$

であり、これはつまり滴定の終点である。 C_{NaOH} を決定するということは、滴定の終点を決定しているだけである。グラン法の利点は、実験するときには滴定の終点ギリギリで実際に滴下量を読み取らなくても、直線の外挿からそれが得られることである。

ワンポイント

グラン法では、式(2-1-4)をプロットして直線が得られればいいわけだから、正確な中和点を知る必要がないし、きっちり1mlづつ滴下する必要もない。ただし、 x 切片を求めるわけだから、終点付近で少し細かく滴定した方がよい。

2-2. 酢酸の n_H

β アラニンに塩酸を加えると、水素イオンが結合する。酢酸を簡単に HL として書くと、以下の平衡が進行する。



しかし全ての水素イオンが結合するわけではない。水素イオンの濃度を薄くしていくと徐々に平衡は左に進み、十分な水素イオンの存在下では平衡は右に偏る。今回の実験ではこの状態から開始し、水酸化ナトリウムを加えることによって水素イオン濃度を減らしていつている。

ここで、溶液中において酢酸1分子あたりに結合している水素イオンの数を n_H と定義する。

$$n_H = [\text{HL}^+]/C_{\text{HL}} \quad (2-2-2)$$

この値は、ガラス電極で遊離の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を測定することによって得られる。以下で導出しよう。まず、 C_L は解離したものもしてないものもひっくるめた酢酸の全濃度であり、

$$C_L = [\text{L}] + [\text{HL}^+] \quad (2-2-3)$$

である。ある滴定点において、 C_L は実験条件から分かっている。水素イオンの全濃度 C_H も現在の塩酸と水酸化ナトリウムの量から分かっている、

$$C_H = C_{\text{HCl}} - C_{\text{NaOH}} + C_{\text{HL}} = [\text{H}^+] + [\text{HL}^+] \quad (2-2-4)$$

ワンポイント

L は配位子 (ligand) の頭文字である。弱酸のほとんどは金属イオンに配位できるので、水素イオン授受分子を L または HL を用いて表すことが多い。

ワンポイント

n_H は本来ならば物質質量(モル数)で記述すべき量であるが、溶液内反応において物質質量はほとんどの場合濃度をもって代用できる。

である。酢酸ナトリウムでなく酢酸を用いる場合は、その濃度 C_{HL} も全水素イオン濃度に加算される。式(2-2-3)と(2-2-4)はマスバランス (mass balance) 式と呼ばれる。これらの式を組み合わせると、

$$n_H = (C_H - [H^+])/C_L \quad (2-2-5)$$

が得られる。すなわち、 C_H も C_L も既知なので、 $[H^+]$ を測定することによって n_H が得られるのである。最初に過剰な酸を加えているので、低い pH で n_H は 1 から始まり、滴定が進むにつれ 0 となることを確かめよう。

C_H も C_L も滴定点ごとに変化するので計算が面倒だ。関数電卓、ポケコン、ノートパソコンの類があると便利である。 C_H 、 C_L は以下の式から得られる。

$$C_H = \frac{C_{HCl}^{(A)}V^{(A)} - C_{NaOH}^{(C)}V_{titr}^{Gran} + C_{HCl}^{(D)}V^{(D)} - C_{NaOH}^{(C)}x}{V^{(A)} + V^{(B)} + V_{titr}^{Gran} + V^{(D)} + x}$$

$$C_L = \frac{C_{HL}^{(D)}V^{(D)}}{V^{(A)} + V^{(B)} + V_{titr}^{Gran} + V^{(D)} + x}$$

ただし、 $C_{HCl}^{(A)}$: A溶液のHCl濃度、 $C_{NaOH}^{(C)}$: 滴定剤 (C溶液) のNaOH濃度、 $C_{HCl}^{(D)}$ 、 $C_{HL}^{(D)}$: D溶液中のHClおよび酢酸の濃度、 $V^{(A)}$ 、 $V^{(B)}$: グラン法において最初に加えたA溶液およびB溶液の体積、 V_{titr}^{Gran} : グラン法において加えた滴定剤の体積、 $V^{(D)}$: グラン法の後に加えたD溶液の体積

ワンポイント

ここまで事前に読んだ諸兄は計算機の類を実験室に持ち込むであろう。ただし破損には注意して欲しい。電子機器は酸や電解質溶液に弱い。

2-3.酸解離定数の決定

式(2-2-1)がどれくらい進むかを教えてくれるのが酸解離定数であり、以下の式で定義される。

$$Ka = [H^+][L]/[HL^+] \quad (2-3-1)$$

$$pKa = -\log([H^+][L]/[HL^+]) \quad (2-3-2)$$

もし pKa が分かっているならば、ある pH における n_H が計算できる。まずこの式から、

$$[HL^+] = [H^+][L]/Ka \quad (2-3-3)$$

が導き出される。式(2-2-5)を書き直すと

$$n_H = [HL^+]/([L] + [HL^+]) \quad (2-3-4)$$

であるから、これに式(2-3-3)を代入すると

$$n_H = ([H^+]/Ka)/(1 + [H^+]/Ka) \quad (2-3-5)$$

この式には、 C_H 、 C_L が一切含まれていないことに気付いただろうか。すなわち、 n_H は pH のみに依存し、加えた酢酸の濃度に依らないのである。

ただしこの式から n_H を計算するには、 pKa を知っておかなければならない。一方で、実験からは pH vs. n_H のプロットが完成している。そこで、まず適当な pKa を仮定して、これを用いて pH から n_H を計算する。これを $n_{H,calc}$ とする。そして、 n_H と $n_{H,calc}$ を比較し、実験値を最も良く再現するよう

ワンポイント

pKa の p は power、a は acid である。また一般に p は対数の負をとる操作を表す。
 $pH = -\log[H^+]$ 、
 $pKa = -\log Ka$ である。

ワンポイント

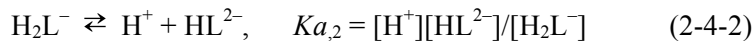
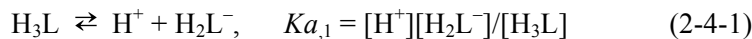
先にも述べたが、
 $pH = -\log[H^+]$
と定義する。もちろん、
 $[H^+] = 10^{-pH}$
であり、計算機上では
 $[H^+] = \exp(-pH \times \ln 10)$
である。

な pK_a を見つける. ここで再び最小二乗法のお出ました. おのおのの滴定点において $(n_H - n_{H,calc})^2$ を計算し、その全滴定点における和 $U = \Sigma(n_H - n_{H,calc})^2$ を最小にするような pK_a を見つける. Excel の「ソルバー」機能を使うと簡単だろう.

なお、「適当な」 pK_a の初期値として耳寄りな情報がある. それは、 $pH = pK_a$ のときに $n_H = 0.5$ となる、というものだ. すなわち pK_a とは、半分の β アラニンがプロトンと結合するときの pH ということだ. これは $[L] = [HL^+]$ において式(2-3-3)を解くとすぐに出る. pK_a が大きいということは解離しにくくなる、ということも覚えておこう.

2-4. クエン酸の酸解離定数

クエン酸でも、基本的に β アラニンと同様にして酸解離定数を決定することができる. クエン酸の場合は初めから3つの水素イオンを持っており、3段階に解離することに注意しよう. クエン酸を H_3L として表すと、解離平衡と酸解離定数は、



の各々3つで表される. n_H の定義は、

$$n_H = ([HL^{2-}] + 2[H_2L^-] + 3[H_3L])/C_L \quad (2-4-4)$$

である. $[H_2L^-]$ 、 $[H_3L]$ に係る係数に注意しよう. マスバランス式は、

$$\begin{aligned} C_H &= 3C_L + C_{HCl} - C_{NaOH} \\ &= [H^+] + [HL^{2-}] + 2[H_2L^-] + 3[H_3L] \end{aligned} \quad (2-4-5)$$

$$C_L = [L^{3-}] + [HL^{2-}] + [H_2L^-] + [H_3L] \quad (2-4-6)$$

こちらは、水素イオンの全濃度にクエン酸の3倍量を加えることに注意.

そうすると結局 n_H は、酢酸のときと同じように

$$n_H = (C_H - [H^+])/C_L \quad (2-4-7)$$

と得られる. 水溶液中の遊離でない水素イオンは全てクエン酸に結合しているわけで、それをクエン酸の全濃度で割ると平均結合数が出るのは当然といえば当然である.

一方、 $n_{H,calc}$ はどうなるか. こちらは式がやや面倒になるが、変形は簡単なので各自で試みて欲しい. 酢酸と同様に式中に C_H 、 C_L が含まれず、 pH のみに依存する式が得られるはずだ. 平衡が混在しているので pK_a の初期値は分かりにくいだが、ひとまずは $n_H = 0.5, 1.5, 2.5$ となる pH をそれぞれ $pK_{a,3}$ 、 $pK_{a,2}$ 、 $pK_{a,1}$ とすると良いだろう. そのあと、 $U = \Sigma(n_H - n_{H,calc})^2$ を最小にするような各 pK_a の値を決定する.

ワンポイント

β アラニンと違い、中性のクエン酸は H_3L 、全解離すると3価の陰イオン L^{3-} で表す.

考察のヒント

えっ、 β アラニンも解離し得る水素イオンを持っているって？これはどう扱えば良いのだろうか.

■宿題

クエン酸の $n_{H,calc}$ は宿題とすることにしよう. 脳ミン錆付き君も Let's Challenge !!

2-5. β -アラニンの酸解離定数

β -アラニンは2つの解離基を持つため、2段階解離を示す。したがって、マスバランス式は2-2-3式・2-2-4式の代わりに、

$$C_H = 2[H_2L^+] + [HL] \quad (2-4-8)$$

$$C_L = [H_2L^+] + [HL] + [L^-] \quad (2-4-9)$$

となることが明らかであろう。

また、解離基のうちの1つはアミノ基であり、塩基性溶液中で酸解離平衡を示す。塩基性溶液中で考えなければならないのは、水の自己解離平衡である。水溶液中でふんだんにある水は、常に



の平衡を保っている。この平衡の平衡定数

$$K_W = [H_3O^+][OH^-]$$

は、**自己解離定数**、または**水のイオン積**と呼ばれ、一定である。水の自己解離を考慮に入れたマスバランス式は、

$$\begin{aligned} C_H &= [H^+] - [OH^-] + 2[H_2L^+] + [HL] \\ &= [H^+] - K_W/[H^+] + 2[H_2L^+] + [HL] \end{aligned} \quad (2-4-10)$$

である。2-4-7式と合わせて、 n_H は、

$$n_H = (C_H - [H^+] + K_W/[H^+])/C_L \quad (2-4-11)$$

となり、水の自己解離に由来する項が増えた。水の自己解離は酸性領域でも起こっているので、実際には2-2-5式は誤りであり、この式を使うべきである。一方、 n_H を与える式は、配位子側のマスバランス式(2-2-4および2-4-9)に依存しないことにも注目したい。

アルカリ側のグランプロットはほぼ0となったであろう。これは式を見れば当然である。塩基側のグランプロットは、縦軸に $(V_0 + x)10^{-E/59.16}$ をプロットする。式変形は宿題とするが、塩基側のプロットの傾き a_2 および切片 b_2 は、

$$a_2 = \frac{10^{-E_0/59.16} C_{NaOH}}{K_W}, \quad b_2 = -\frac{10^{-E_0/59.16} C_{HCl} V_0}{K_W} \quad (2-4-12)$$

となる(各自、計算してみよ)。各々から K_W を計算し、どちらが正しいような値であるか、その理由と共に示せ。

ワンポイント

H_3O^+ はオキシニウムイオンといって、通常「水素イオン」と呼んでいるものの正体である。水和されたプロトンと言っても良いし、プロトン化した水と言っても良い。プロトンが遊離で存在しているわけではないことに注意しよう。

ワンポイント

K_W は 25°C では約 10^{-14} である。したがって、中性条件では $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ であり、pH = 7となる。 K_W はOH⁻濃度とpHを関係付ける重要な値だ。

第三章は副読形式としました。別途ダウンロードしてください。

第四章：レポートの書き方

最後にレポートの書き方について少し注意点を述べたい。実験を行っただけでそれを誰かに伝えなければ、それは自己満足も同然である。今後化学に携わる上で、膨大な量の文章を書くことになるから、その訓練だと思って執筆すること。理系にきたから文章は書かなくていいと思ったら大間違いなのだ。

それから、今回はβアラニンとクエン酸の酸解離定数を決定してもらったが、ハッキリ言ってこれらの分子の酸解離定数は既に決定され報告されている。学生実験だから既知の物質を扱うのは仕方ないが、それがためにモチベーションをどこに持っていけば良いか分からず、レポートが中途半端になってしまう原因の一つとなっているのではないだろうか。そこで、「いずれの分子についても報告例が少なく信頼に値するデータがない」という前提で実験に臨み、かつレポートを書いて欲しい。実際、もう少しレアな分子になってくると、報告されている値に信頼性がなかったり、同じ条件で測定された報告例がなかったりして、自分達で決定し直す場合もよくある。

レポート(論文)の構成は概ね以下の通りである。

1. 表題、著者、共著者(共同実験者)

この論文で伝えたいことを書く。電位差滴定について述べたいのであればそういうタイトルでも良いが、電位差滴定法はあくまで酸解離定数を知るための手段であって目的ではないことも忘れてはいけない。

2. 要旨、概要

この論文の全体像をまとめる。実験内容、得られた結果や新たな発見などを簡潔に。

3. 緒言、序論、イントロダクション

実験の背景、目的などを記す。

4. 実験、結果、考察

まとめても切り離しても良い。図や表には番号を振り、極力文中に挿入すること。別ページにしてあると、本文と照らしながら読みにくい。図1にひな形を示したので参考にすること。

レポートは、客観的、定量的を旨とすること。「値がおかしい」とか「だいたい一致した」といった主観的、定性的な表現は避ける。文献値と一致しない場合はその原因を考察する。随所に示した考察のヒントも参考に。感想も必要ない。過去形と現在形も正しく使い分ける。なにより、正しい日本語を心がける。主語と述語に一貫性があるか？常に気をつけておかないとなかなかできるようにならない。

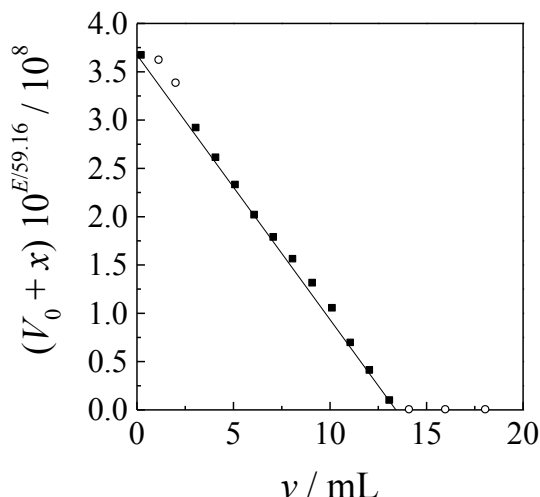


図1 図のひな形

タイトルとキャプションは図の下に。実験値は点で、理論線は実線で(実験値の補間は意味がない)。軸の単位も忘れずに。目盛りは内側に。視覚的に表現するために図にしているわけだから、見やすいように工夫すること——薄い色のプロットはよくない、Excelで標準のグレーの背景も必要ない。凡例は見やすい位置に。

あまりに見難いグラフは、読者(今回は採点者ね)に喧嘩を売ってんのか?とさえ思わせる。

ワンポイント

自分で行った実験は過去形、そこから導かれる普遍的な事実は現在形。

第三章：化学熱力学の基礎の基礎

学問としての化学(chemistry)の発祥は錬金術(alchemy)にあると言われる。化学の世界はその歴史と同じぐらい深く、広い。今回はその中でも物理化学の分野、さらにその中で化学熱力学、またさらにその中のギブスエネルギーと電気化学ポテンシャルの分野について至極簡単に取り上げる。ただしこの中の分野のうちいくつかは既に履修済みであると思うから、その分に関しては復習だと思って、また未履修の分野については、スペースの都合上式の上っ面だけを取り上げて細かい解説はすっ飛ばしている部分もあるので、成書を参考にしながら、読み進めて欲しい。

3-1. 化学平衡と化学ポテンシャル

扉のページに、世の中全て平衡だらけと説いた。化学反応(化学平衡)について、定圧条件下でどちらへ向かって進むかを予想させてくれるのが、ギブスの自由エネルギー(単にギブスエネルギー)である。エネルギーが大きいということは不安定であるわけだから、自然とこれを避けようとする。化学の世界ではエネルギーが大きくていいことはあんまり出てこない。化学平衡も、常にギブスエネルギーがなるべく小さくなる方へと進行する。

反応のギブスエネルギー変化について考えるには、考えている系の中における全ての物質において、化学ポテンシャル μ_i を定義する。

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i) \quad (3-1-1)$$

n_i は化学種 i の物質質量である。これじゃ何のことやらちっとも分からないなら、逆にギブスエネルギーは考えている系内の全化学ポテンシャルの総和と言い換えてもよい。

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (3-1-2)$$

いま、 $H^+ + L \rightarrow HL^+$ の反応を考えると、系のギブスエネルギー G と H^+ 、 L および HL^+ の化学ポテンシャル μ_{H^+} ・ μ_L ・ μ_{HL^+} がそれぞれ以下のように定義される。

$$G = n_H \mu_H + n_L \mu_L + n_{HL} \mu_{HL} \quad (3-1-3)$$

$$\mu_H = \mu_H^\circ + RT \ln a_H = \mu_H^\circ + RT \ln \gamma_H + RT \ln [H^+] \quad (3-1-4)$$

$$\mu_L = \mu_L^\circ + RT \ln a_L = \mu_L^\circ + RT \ln \gamma_L + RT \ln [L] \quad (3-1-5)$$

$$\mu_{HL} = \mu_{HL}^\circ + RT \ln a_{HL} = \mu_{HL}^\circ + RT \ln \gamma_{HL} + RT \ln [HL^+] \quad (3-1-6)$$

(μ° :標準化学ポテンシャル、 n :モル数、 R :気体定数、 T :系の絶対温度、 a :活量、 γ :活量係数)

唐突だが、ある会場でラーメン屋さんとステーキ屋さんが店を出していたと思し召せ。会場内の客はお腹が空いたのでどちらかに並ぶわけだが、ステーキ屋には行列ができて食べたければしばらく待たなくてはならない。そうすると、それでもステーキ屋に並ぶ人とラーメン屋で済ます人とに分かれる。行列がない時に、どれだけステーキ(あるいはラーメン)が食べたいか、これが標準化学ポテンシャルであり、 μ° で表される。濃度は並んでいる人の数に相当する。行列が長くなればなるほど嫌気が差す(系が不

ワンポイント

i はここでは数字ではなく、全ての化学種に対して、という意味である。つまり本文の例でいうと $i = H^+, L, HL^+$

ワンポイント

希薄溶液中では化学種 i の活量は濃度と活量係数の積 $a_i = \gamma_i [i]$ によって表される。

ワンポイント

先に述べたようにエネルギーが大きいほど不安定で避けようとするので、人気がある=負に大きいという点に注意して欲しい

安定になる)のである。客は待ち時間と自分の腹具合を秤にかけながら、どちらに並ぶか決める。そして最終的に全員が納得のいく方に並んだ(系のエネルギーが最小となった)のとき、各々の行列の人数は一定になる=平衡に達する。

話を戻すと、この平衡は $\mu_H + \mu_L = \mu_{HL}$ になるまで進む。化学ポテンシャルとは、平衡をずらすためのエネルギーだと言う事もできそう。このとき、以下の式

$$\begin{aligned} \mu_H^\circ + RT \ln \gamma_H + RT \ln [H^+] + \mu_L^\circ + RT \ln \gamma_L + RT \ln [L] \\ = \mu_{HL}^\circ + RT \ln \gamma_{HL} + RT \ln [HL^+] \end{aligned} \quad (3-1-7)$$

を変形すると、

$$[HL^+]/[H^+][L] = (\gamma_H \gamma_L / \gamma_{HL}) \cdot \exp \{(\mu_H^\circ + \mu_L^\circ - \mu_{HL}^\circ) / RT\} \quad (3-1-8)$$

が得られる。標準化学ポテンシャルは化学種ごとに決まっているので、活量係数が一定である条件下では右辺は定数である。したがって左辺も一定である。左辺がこの反応の平衡定数の定義に等しいことは言うまでもない。また、化学ポテンシャルから濃度と熱の関係も頭わになる。室温(298 K)で濃度が10倍になったとき、化学ポテンシャルは $RT \ln 10 = 5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 増加する。すなわち濃度差そのものがエネルギーに換算されるのである。

平衡を議論するときは G や μ° の絶対値は関係がないことにも注目して欲しい。関心があるのはあくまで反応前後のエネルギー差であって、各々の化学ポテンシャルの絶対値ではない。また標準化学ポテンシャルは標準状態(溶液だと25°C、1atm)における値であるから、測定条件が違えば値を換算しなくてはならない。

3-2. ガラス電極の電位

注目している化学種が電荷を持つとき、そしてそれが電場の中にある(移動に伴い電位が変化する、早い話電極反応であるということ)場合は、電位がその化学ポテンシャルに上乗せされる。例えば陰イオンは負極中では居心地が悪くなる。居候三杯目にはそっと出し、の無言の圧力の世界である。このように、化学ポテンシャルは外力の影響も受ける。

化学ポテンシャルに影響を及ぼす外力は別に電位だけではないのだが、電極反応は特に重要な反応であるので、電位を考慮した化学ポテンシャルを特別に電気化学ポテンシャルと呼び $\tilde{\mu}$ で表す。

$$\tilde{\mu} = \mu^\circ + RT \ln a + nFE \quad (3-2-1)$$

E は電位であり単位はVである。この場合も絶対値はそれほど重要でなく、注目すべきは電位差である。 n はその化学種の電荷である。

この式からも重要なエネルギー換算定数が読み取れる。1価のイオンの濃度が10倍になると、電位は0.06Vだけ変化するということだ(計算してみよう)。たったの60mVである!逆に言うと、0.06Vの電位差をかけると

ワンポイント

反応化学種の全モル数 n と反応進行度 ξ を用いて G を表し、 $\partial G / \partial \xi = 0$ を解くことによって導き出せる。

ワンポイント

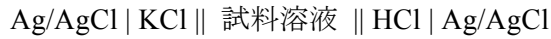
熱=エネルギー=仕事である。濃度差と仕事の変換を最も巧みに利用しているのは生体であろう。多くの細胞はその内部に K^+ を蓄積しておき、必要に応じてその濃度勾配エネルギーを利用して外界の分子を摂取または内部の分子を排出する。

ワンポイント

価数が大きいイオンは同じ濃度差で化学ポテンシャルの増大が大きい。

濃度が 10 倍(または 1/10)、1.5 V では 10^{25} 倍変化する。いかに電気エネルギーが大きいかわかるであろう。

この関係式を用いて、溶液中の化学種の濃度を測定することができる。今回はガラス電極を用いて水溶液中の水素イオン濃度を測定する。ガラス電極は以下のような電池として表せる。試料溶液の部分以外は電極内部である。



このうち縦線は電位の発生する界面である。二重線は物質の移動が無視できることを示す。KCl、HCl は電極の内部溶液で、塩橋の役割を担う。ガラス電極のミソは右側の二重線で、この部分は水素イオンのみ透過できるガラス薄膜によってできている。(厳密には透過はしない。実際のガラス膜表面の pH 応答メカニズムは各自で調べること。)まずはこのガラス膜で発生する電位差について考えてみよう。ガラス膜内部(HCl、添え字 int)および試料溶液(電極外部なので添え字 ext)中の水素イオンの電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_{\text{int}}^{\circ}$ および $\tilde{\mu}_{\text{ext}}^{\circ}$ は、

$$\tilde{\mu}_{\text{int}}^{\circ} = \tilde{\mu}_{\text{H}}^{\circ} + RT \ln \gamma_{\text{H,int}} + RT \ln [\text{H}^+]_{\text{int}} + FE_{\text{int}} \quad (3-2-2)$$

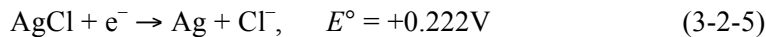
$$\tilde{\mu}_{\text{ext}}^{\circ} = \tilde{\mu}_{\text{H}}^{\circ} + RT \ln \gamma_{\text{H,ext}} + RT \ln [\text{H}^+]_{\text{ext}} + FE_{\text{ext}} \quad (2-3-3)$$

と表せる。電位が一定になったとき、すなわち平衡に達した時、 $\tilde{\mu}_{\text{int}}^{\circ} = \tilde{\mu}_{\text{ext}}^{\circ}$ である。(厳密に言うと少し違う。プロトン授受が起きなくなるような電位差をかけたときに平衡に達する、と言い換えるとより近い。)ともかく、膜間の電位差は

$$E_{\text{ext}} - E_{\text{int}} = RT/F \ln(\gamma_{\text{ext}}/\gamma_{\text{int}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{int}}) + RT/F \ln[\text{H}^+]_{\text{ext}} \quad (3-2-4)$$

で表される。適当な条件下で、右辺第 1 項は測定中に変化しない。そして第 2 項の $[\text{H}^+]_{\text{ext}}$ が測定溶液の水素イオン濃度に他ならない。

電極両端の Ag/AgCl は銀・塩化銀電極と言ひ(そのまんまだが)、銀線の表面を一部塩化銀で覆った電極である。表面では以下の反応が起こっている。

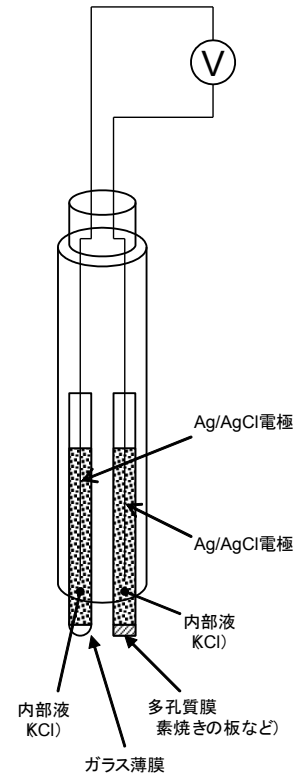


したがって、以下の電位が発生している。

$$E = 0.222 - RT/F \ln a_{\text{Cl,int}} \quad (3-2-6)$$

すなわち、銀・塩化銀電極は塩化物イオンに応答する電極である。しかしガラス電極中では銀・塩化銀電極は内部液に浸っているので、試料溶液の塩化物イオン濃度とは関係なく発生する電位は一定に保たれる。銀・塩化銀電極のミソは銀の表面の一部を塩化銀で覆うところで、そのため銀(電極)、塩化銀、および塩化物イオンの 3 者が平衡に関与することができる。

左側の二重線は、内部溶液と試料溶液を隔てるもので、電流は通すが



ガラス電極の構造

ワンポイント

電位差を測定するためには最終的に固体の電極を用いなくてはならない。銀・塩化銀電極は最も良く用いられる。

物質は通さない界面だと思ってよい。寒天やゲル、素焼きの板、極細繊維などの多孔質材料が使われる。理想的には電位差は発生しないのであるが、イオンの濃度差や輸率の差などにより無視できなくなった場合は補正をする場合もある。

これでガラス電極の電位差発生源が全て出揃った。結局、ガラス膜で発生する電位(式 3-2-4)のうち $RT/F \ln[H^+]_{\text{ext}}$ の項のみが試料溶液に依存する部分で、あとは測定中は一定であることがわかったので、ガラス電極の両端の電位差 E は大胆にも以下のように書くことができる。

$$E = E_0 + 0.059 \log [H^+] \quad (3-2-7)$$

$$= E_0 - 0.059 \text{ pH} \quad (3-2-8)$$

長々と解説してきたが結局そう言うことだ。なんだ、じゃあ最初からそう言えばいいじゃないか、なんて思っははいけない。どういう条件下で適正に電極が使えるのか、はたまた電極が正しい応答をしなかったときに原因は何なのか、それを知らなくてはただの「電極が使える人」留まりであって、それなら大学を卒業しなくても務まる。君たちの役割は、そうではない。

3-3. 酸と塩基と酸解離定数

塩酸 0.01 mol dm^{-3} の溶液の pH は 2、すなわち $[H^+] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ であるが、酢酸 0.01 mol dm^{-3} だと pH は 2 まで下がらない。また、塩酸 $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ の溶液の pH は 8 にはならない。このセクションでは酸解離平衡に関する例題を実際にいくつか解いて、pH の概念を確立して欲しい。

(a) 酢酸 0.01 mol dm^{-3} 溶液の水素イオン濃度はいくらか? 酢酸の $pK_a = 4.7$ とする。

マスバランス式と平衡定数から、

$$K_a = [H^+][AcO^-]/[AcOH] = 10^{-4.7} \quad (3-3-a-1)$$

$$[AcOH] + [AcO^-] = 0.01 \quad (3-3-a-2)$$

である。溶液内の平衡にはもう 1 つ、全体の電荷は中性でなければならないというチャージバランス(charge balance)式の制約を受ける。これは、以下のように書ける。

$$[AcO^-] = [H^+] \quad (3-3-a-3)$$

これを解くと $[H^+] = 4.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (pH = 3.4) が得られる。酢酸全体のわずか 4.5%しか解離していない(水素イオンを放出していない)ことがわかる。そこで、(3-3-a-2)式から $[AcO^-]$ の項を無視すると、

$$[H^+]^2/K_a = 0.01 \quad (3-3-a-4)$$

が得られる。これを解くと $[H^+] = 4.5 \times 10^{-4}$ (pH=3.3) が得られる。実験条件を決める場合などには十分な精度である。このように酸解離平衡は、どちらかへ傾いていて近似が使えるような場合が多い。

ワンポイント

2章では Cl^- と Na^+ を頭わに書かなかったが、(2-2-4)式や(2-4-5)式にチャージバランス式は含まれている。

(b)塩酸 $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ の pH はいくらか？

今回はチャージバランスの式から書こう。

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (3-3-b-1)$$

これと、水の自己解離反応

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (3-3-b-2)$$

を考えることで解くことができる。今回は $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の濃度が拮抗しており近似を使うことはできないので地道に解く。 $[\text{H}^+] = 1.05 \times 10^{-7}$ (pH = 6.98) が得られる。

ワンポイント

逆に、 0.01 mol dm^{-3} の塩酸の pH が 2 であるとすぐに言えるのは、 $[\text{OH}^-]$ を 0 に近似していたためである。

(c)酢酸 0.02 mol dm^{-3} に水酸化ナトリウム 0.01 mol dm^{-3} を加えた時の pH は？

さてだんだんと佳境にはいってまいりました。まずはマスバランス式を立てよう。

$$C_{\text{AcOH}} - C_{\text{NaOH}} = [\text{H}^+] + [\text{HL}] \quad (3-3-c-1)$$

$$C_{\text{AcOH}} = [\text{L}^-] + [\text{HL}] \quad (3-3-c-2)$$

チャージバランス式は(3-3-c-1)式に含まれている。次に平衡定数の定義から、

$$K_a = [\text{H}^+][\text{L}^-]/[\text{HL}] \quad (3-3-c-3)$$

である。このうち変数は3つで、式も3つであるから、この方程式は解を持つ。実際には、最終的には下のような二次方程式になるので、

$$[\text{H}^+]^2/K_a + (1 + C_{\text{NaOH}}/K_a)[\text{H}^+] + (C_{\text{NaOH}} - C_{\text{AcOH}}) = 0 \quad (3-3-c-4)$$

これを解くことで $[\text{H}^+] = 1.99 \times 10^{-5}$ (pH = 4.7) が得られる。つまり、酸に半量の水素イオンを加えると、その解離度は 0.5 となり、pH は pK_a に等しくなる。

ワンポイント

今回の場合、酢酸があらかじめ同量の水素イオンを持っていたため、逆に半量の水酸化ナトリウムを加えて減らした、と考えられる。

式(3-3-c-1)の水素イオンの濃度は他の項に比べて小さいため 0 に近似することができる。そうすると、

$$[\text{H}^+] = K_a (C_{\text{AcOH}} - C_{\text{NaOH}})/C_{\text{NaOH}} \quad (3-3-c-5)$$

となる。この式からは $[\text{H}^+] = 2.00 \times 10^{-5}$ (pH = 4.7) が得られる。

またこの溶液に、 $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ の塩酸を加えるとどうなるか。式(3-3-c-1)の代わりに

$$C_{\text{AcOH}} - C_{\text{NaOH}} + C_{\text{HCl}} = [\text{H}^+] + [\text{HL}] = 0.011 \quad (3-3-c-6)$$

を用いて計算すると、 $[\text{H}^+] = 2.43 \times 10^{-5}$ (pH = 4.6) が得られる。pH はほとんど変化しないのが分かる。pH = 4.7 の塩酸溶液(濃度 1.99×10^{-5})に同量の塩酸を加える(濃度 1.02×10^{-3})と pH は 3.0 へ大きく変化するのは大違いである。このような、pH の変化を押さえる作用を緩衝作用といい、緩衝作用を持つ溶液を緩衝溶液という。今回の緩衝溶液は酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液と呼ばれる。緩衝溶液について詳しくは分光光度法の単元で履修するはずだ。

ワンポイント

今回の場合は、 0.01 mol dm^{-3} の酢酸と 0.01 mol dm^{-3} の酢酸ナトリウムの混合溶液であるとと考えられる。

[参考図書]

- ・ 新実験化学講座Ⅱ「基本操作Ⅰ」、丸善
- ・ 定量分析化学 改訂版、R. A. Day, Jr., A. L. Underwood 著、鳥居 泰男、康 智三 訳、培風館
- ・ 化学サポートシリーズ「酸と塩基」、水町 邦彦 著、裳華房

※グラン法については日本語で書かれた良い成書が見つからない。今回の実験でマスターしなければ後がないぞ！