

化学分析における基礎技術の重要性(2)

Importance of Basic Technique on Chemical Analysis (2)

— 重量法及び比濁分析法の実際 —

関東化学株式会社 検査部 井上 達也
TATSUYA INOUE

Kanto Chemical Co., Inc. Inspection Dept

1. はじめに

近年の機器分析の発達は目覚しいが、例えば試料中の主成分の分析では、重量法(Gravimetry)、滴定法(Titrimetry)、比色分析法(Colorimetry)、比濁分析法(Turbidimetry)等の分析法が使われるケースが多い。しかし、手間と熟練を要するこれらの方法に通じた分析者は確実に減少している。一方で標準物質の値付けでは重量法をはじめとする基準分析法(Definitive methods)は重要であり、トレーサビリティの観点からも技術の伝承を必要としている。

2. 重量法(Gravimetry)

一般的に重量法は、分析対象物質を含む溶液に沈殿剤を添加して、組成が一定の難溶性沈殿を生成させ、その質量をはかる。重量法は試験の工程が多いため、各工程に試験精度を左右するポイントが存在する。その代表例である硫酸バリウム重量法を取り上げ、それぞれ要点について述べる。

【工程】

硫酸ナトリウムの水溶液に塩酸酸性で塩化バリウム溶液を加え、硫酸バリウムの沈殿を形成し、ろ過、水洗、強熱して秤量する。

【器具の選択】

一般的にガラス器具を使用するが、細かなキズが多いとその部分に生成した沈殿が付着して取り出せないことがあるので表面がきれいなものを使用することが好ましい。

また、JIS K 0050化学分析方法通則に記載されるよう

に試料液量の2~3倍の呼び容量の容器を用いると操作しやすい。

【試料液の液性】

生成する硫酸バリウムは完全に析出するわけではなく、液性に応じて溶解度が変化する。

その例を図1に示す。

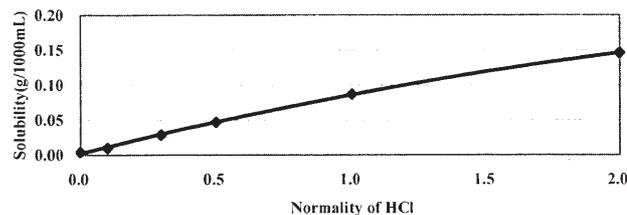


図1 硫酸バリウムの液性と溶解度の関係
(Atherton Seidell "Solubilities of inorganic and metal organic compounds", D.VAN NOSTRAND COMPANY, Inc NEW YORK, 1940より)

炭酸イオン、りん酸イオン、しゅう酸イオン等のアニオンの共存で各バリウム塩が共沈しやすく、ろ過が困難となるため、一般的に0.05 mol/L程度の塩酸酸性で煮沸時に熱塩化バリウム溶液を加えることが多い。

【沈殿生成】

沈殿を生成するに際し、以下のポイントが重要である。

- (1) 生成する沈殿量は、必要とする秤量精度を満たす範囲内であまり多くならないようにすることで、その後のろ過洗浄の操作が容易になる。
- (2) 試料溶液、沈殿剤溶液ともに濃度の低い状態とし、ガラス棒を伝わらせて試料溶液と同じ温度にした沈殿剤溶液を少量ずつ加え、かき混ぜる。沈殿剤溶液を添加後に静置し沈殿を沈降させ、上澄み液に少量の沈殿剤溶液を加え更なる沈殿が形成されないことを確認し、この操作を完了させる。新たに沈殿が形成され

る場合、先の操作を繰り返す。

(3) 時計皿で覆い適切な時間温浸し、沈殿の結晶を成長させると共に不純物を溶解させる。

結晶の成長が不足する場合には、更に時間をかけて成長させる。

【ろ過】

ろ過の操作は、ろ紙の選択も重要である。以下にJIS P 3801ろ紙(化学分析用)に規定するろ紙を表1に記載する。

表1 定量ろ紙の種類と性能

種類	ろ水時間 (s)* ¹	沈澱保持性* ² 確認物質	適用範囲
5種A	70以下	水酸化鉄	粗大なゼラチン状沈澱用
5種B	240以下	硫酸鉛	中位の大きさの沈澱用
5種C	720以下	硫酸バリウム	微細沈澱用
6種	600以下	硫酸バリウム	微細沈澱用の薄いろ紙

*¹ 面積1,000mm²のろ紙を用いて一定条件で蒸留水100mLをろ過できる時間

*² 表中の物質の懸濁液をろ過したとき、ろ液が透明になること

硫酸バリウムの場合では5種Cのろ紙を使用するが、他の沈澱の場合適切なろ紙を選択する必要がある、選択が悪い場合にはろ過に必要以上の時間を要してしまう。ろ紙は、四分円形に折り、円錐形に開いて漏斗に水または洗浄液で密着させることが肝要である。(写真1,2)

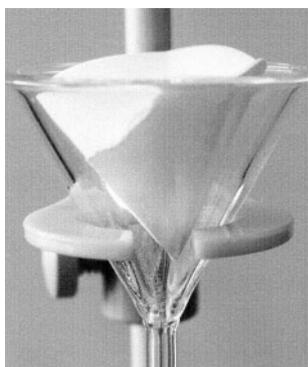


写真1. 密着前

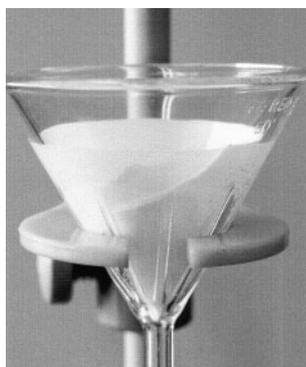


写真2. 密着後

また、ろ紙は保管状況によっては室内の汚染物質を吸着している場合もあり、試験によっては引き続き洗浄する必要がある。

ろ過の操作は、まず上澄み液をガラス棒に伝わらせながら、静かに紙上に注ぎろ過する。(写真3)

沈澱はできる限り容器中に残し溶液部分を先にろ過する。次にできるだけ少量の洗浄液で容器の内壁を洗い、洗浄液と共に沈澱をろ紙上に流し込む。沈澱がろ紙上に



写真3. 上澄みをポリスマンに伝わらせながら静かに注いでろ過

移るまでこれを繰り返す。容器の内壁及びガラス棒に付着した沈澱をポリスマンでこすって落とし、ポリスマン及び容器の内壁を少量の洗浄液で洗い、沈澱をろ紙上に流し込む。(写真4,5)

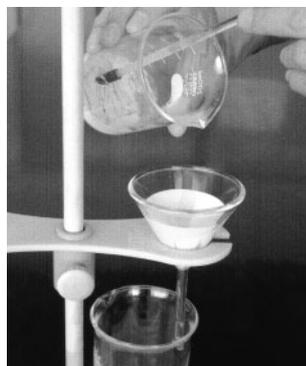


写真4. ポリスマンで沈澱をかき集めてろ過



写真5. あらかじめちぎり取っておいたろ紙片で、ポリスマンに付いた沈澱をふき取り、合わせて処理する

次に洗浄に移るが、洗浄と残存する不純物量の関係は次の式で示される。

$$Wn = \left(\frac{u}{V + u} \right)^n \times W_0$$

Wn : 残存する不純物量 (g) V : 1回の洗浄液量 (mL)

W_0 : 最初に付着した不純物量 (g) n : 洗浄回数

u : 沈澱に残留する母液量 (mL)

表2に示すとおり、不純物 (W_0) 0.1gを含む沈澱を、その残留母液量 (u) が1mLであるとして、1回の洗浄液量 (V) が10mLで4回、また同じく40mLで1回それぞれ洗浄した場合、両者の残存する不純物量 (Wn) は357倍の差となる。即ち、不純物除去のための洗浄は、1回の洗浄液の量よりも洗浄回数が重要であることが理解できよう。

表2 洗浄と残存する不純物量の関係

洗浄回数	最初の不純物量	1回の洗浄液量	残留母液量	残存する不純物量
4	0.1g	10mL	1mL	$6.830E \times 10^{-6}$
1	0.1g	40mL	1mL	$2.439E \times 10^{-3}$

硫酸バリウム重量法の場合、沈澱剤溶液である塩化バリウム及び塩酸が残存する不純物であり、ろ過液に硝酸銀を加え塩化物イオンが検出されなくなるまで洗浄を継続する。しかし、先に述べたように硫酸バリウム自体も水に溶解するため、過剰な洗浄は好ましくない。

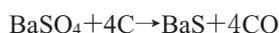
【恒量化】

灰化及び強熱に用いるるつばは、事前に各試験条件の温度で恒量にしておく。恒量の定義は分野により若干

異なるが、JIS K 0067化学製品の減量及び残分試験方法の残分試験の場合には、強熱、放冷、質量測定の手続きを2回繰り返し、2回の質量の差が0.3 mg以下になった状態を恒量としている。

【強熱】

沈澱をろ紙で包むようにして恒量のろつぼに移し入れ、沈澱が飛び散らないように注意して、水分を蒸発させる。かつてはガスバーナーが主流であったが最近ではホットプレートと電気炉が使用されることが多い。次にろ紙の炭化と灰化を行うが、酸素が不足すると以下の反応が起きることがある。



これを回避するには空気を十分に供給しながらなるべく低温で加熱するか、あるいは灰化後に放冷し、硫酸を1滴程度加えて沈澱をうるおし、再び強熱する。しかし、最近ではガス雰囲気炉を利用して空気を送り込むことでろ紙による還元が回避できる。ただし、ろつぼのふたを使用する場合には、そのずらし方の影響を強く受けるが技術が熟練すれば、必ずしもふたを用いる必要はない。

また、紙のような有機物を強熱すると、多量の炭化物が発生し灰化に時間を要することがある。この場合も酸素不足が主な原因であることが多い。また、炭化物とろつぼの底の部分に空間ができて分解時の発泡により炭化物中に多くの空間が生じることで、熱伝導が悪くなるケースもある。このような場合、いったん放冷し、少量の水で炭化物をうるおし、この空間をなくし炭化物とろつぼの接触を良くしてから、再度加熱すると短時間で灰化できることが多い。

【秤量】

ろつぼに赤みがなくなり、手をかざして熱くならない程度(100~200℃)に放冷してからシリカゲル等を入れたデシケーター中で放冷し、質量をはかる。恒量となるまで強熱から秤量の操作を繰り返す。

以上が代表的な重量法の例であるが、標準物質の値付けでは硫酸バリウム中に他の金属イオンが存在するかを試験し、補正するケースもある。

3. 比濁分析法 (Turbidimetry)

試薬の試験における比濁分析法の代表例には、塩化バリウム溶液を用いる硫酸塩の試験と硝酸銀溶液を用いる塩化物の試験があるが、両者の検出限界は大きく異なる

るので扱い方に留意を要す。即ち、塩化バリウム溶液を用いて硫酸バリウムの濁りを発生させる場合、先の重量法で述べたとおり溶解度の影響が大きく、30 mLの試験液に対し硫酸バリウム0.01~0.02 mg程度が溶解してしまう。そのため、European Pharmacopoeia 4th Edition 2002では、0.015 mgの硫酸イオンに塩化バリウム溶液を加えてこの溶解する分を前もって処理し、これに試料及び標準液を加えて試験する改良法が記載されている。

一方、塩化バリウム溶液を用いる硫酸塩の試験については、衛生試験法・注解 2000(波長430 nmで吸光度を測定する方法)やJIS K 8001試薬試験方法通則の5.15でも比濁法が採用されており、改めてこの方法による信頼性の検証を行ったので紹介する。まず硫酸塩標準液(0.01mgSO₄²⁻/mL)0~10mLを用いて、JIS K 8001の5.15の方法で調製した試料の吸光度(波長430nm)を測定した。次にEuropean Pharmacopoeiaに基づき同様に調製した試料についても吸光度を測定した。両者の検量線を図2に示すが、両検量線は同等の直線性と傾きがあることからJIS法の信頼性が確認できた。

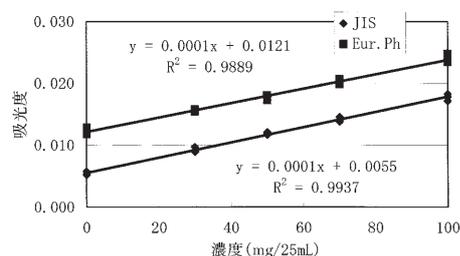


図2 塩化バリウム比濁法による硫酸塩の検量線

4. 終わりに

最近では、陰イオンの分析でイオンクロマトグラフ、キャピラリー電気泳動等の機器がしばしば用いられるが、主成分のイオンが簡単な方法で精度よく経済的に測定できる比濁法は今後とも使用されると考えられる。

一方、重量法も古典的な方法ではあるが同様の利便性を有すことから、また昨今では、試験方法の妥当性確認が重要性を増しており、こうしたケースでは標準試料や該当する技能試験が存在しない場合、異なる試験方法で同等の結果が導き出さるか検証することになるが、比濁法や重量法など多くの古典的手法がその比較の試験法として重要となることが予想され、その技術の伝承を必要としている。