

## 新版まえがき

第 65 回の国連総会で 2011 年を国際化学年とする決議がなされたように、地球規模での環境問題を解決しながら人類が持続可能な発展を続けるためには、化学によって生み出された技術と学問的成果が不可欠であると、改めて化学の必要性が確認された。そのためには次世代を担う優秀な化学技術者の育成が課題となるが、21 世紀に入って 10 年が経過した我が国では学生の理科離れと相まってモチベーションの低下が問題視されるようになった。さらに残念なことに、大学において、化学の基盤ともいえるべき「分析化学」を専門とする研究室の減少傾向が続き、それに伴い最も重要視されるべき分析結果の信頼性や精度が揺らぐ事態も招来している。

このような背景のもと、本書は、1993 年の初版以来、理・工・農・薬・医学などの分野を問わず教科書または参考書として多くの大学、短大、専門学校などでご採用いただき、分析化学の教育に少なからず貢献できたと自負している。

初版は、「入門機器分析化学」で取り扱えなかった“ぜひこれだけは理解しておいてほしい”との編集方針のもと、基礎的な項目を取り入れて出版された。新版では、高等学校で化学を十分に習得できなかった学生にも対応できるように、各種濃度の表し方や反応式の書き方など基礎的な項目をなるべく取り入れている。一方、例題ならびに問題を厳選して、化学分析の応用編となる環境分析を取り扱うことで興味をわかせること、効率良く応用力まで高められることを狙った。

1 章、2 章および 7 章に化学量論に関する事項をまとめた。これらの章で化学量論を修得して欲しい。3 章～6 章では、滴定操作に関する化学平衡を取り扱っており、溶液内化学平衡を十分理解することで、滴定条件の設定や指示薬の選択が可能となり、分析化学がより親しみやすいものになると思われる。6 章では、ネルンスト式を理解し、pH 測定やイオン電極分析法など、機器分析への応用性も習得できる。新しく加えた 8 章は、地球規模で進行する環境汚染や破壊など、環境化学に関する項目をまとめた。環境分析化学として環境基準や排出基準など具体的数値を扱うことで、興味をわかせるながら大気、水質、底質・土壌環境分析に関わる化学量論ならびに実際の分析操作に際して試薬調製・滴定操作で留意すべき事柄を取り扱い、さらには資格試験に関連する内容も盛り込まれている。溶媒抽出、イオン交換法およびクロマトグラフィーに関わる問題は 9 章、誤差とデータ処理に関わる問題は 10 章にまとめた。

以上のように初版の編集方針を踏襲しながら、例題・問題を厳選したつもりである。言

い換えると計算のための問題を省きながら、実験操作で対峙する内容を取り入れることで講義・実験・演習が連動できる内容となっている。推敲を重ねているが説明不足、さらには間違いもあると思われるので、読者の忌憚ないご批判とご教示を賜れば幸いです。

最後に、新版の刊行にあたってご尽力いただいた三共出版（株）の方々、特に岡部 勝氏に深謝を表します。

2010年4月

著者を代表として 庄野利之

## 初版まえがき

現代は技術革新の時代、あるいは情報化の時代ともいわれており、経済、社会、文化いずれの面を考えても新しい科学技術の成果を抜きには語るができない。

分析化学の領域でも技術革新に対応して、地球規模での環境問題の解決に必要な極微量成分の分析あるいはその動態解析のような高度の分析技術、材料構造とその機能との相関の解析、生体関連現象の解析技術などの発展が要望されている。これらの要望にこたえるため電子工学の発展を背景とした各種の分析機器の開発が目覚ましい。

著者らはこれらの状況に即応させるため数年前、機器分析化学教育の教科書として「入門機器分析化学」を出版し、版を重ねてきた。

しかし現在の機器分析では機器それぞれに必要な試料調整を必ず行わなければならない。この前処理の良否によって機器分析のデータの良否が決定される。また日本の大学における分析化学の教育は理、工、農、薬学などの分野の違いを問わず、化学およびその関連する領域を将来の専門とする楽聖に対し比較的低学年の間に行われる事情がある。以上のような考えに立って、「入門機器分析化学」で取り扱えなかった、**ぜひこれだけは理解しておいてほしい**という分析化学の基礎的な部分を補うことを最大の目的として本演習書の出版を企画した。

本文の説明はできるだけ端的に述べることとし、例題を最重点とした。

本文では、1、2および7章に化学量論に関する事項をまとめた。分析化学では物質のもつ性質、利用される反応の内容、測定される量のもつ意味の正しい理解が不可欠である。3～6章では滴定操作に関係のある化学平衡を取り扱っており、溶液内化学平衡の十分な理解によって分析化学がより親しみやすいものとなるであろう。6章ではとくに標準酸化還元電位を理解し、電池を構成したときの極性ならびに電池反応を習得できるように解説している。8章では、pHに関する諸問題とともにイオン電極による測定の問題を取り入れているのも本書の特徴である。9章では、分離技術に関する方法論として溶媒抽出、イオン交換法およびクロマトグラフィーを取り上げた。誤差とデータ処理に関する10章は、パーソナルコンピューターの著しい普及によってますます重要なテーマであるといえよう。例題には余白を設け、問題を解くためのキーポイントなどを記しより理解しやすいよう配慮し、基礎から応用へと段階的に配置してある。また演習問題の解答は略解ではなく、なるべく詳細に記述した。演習問題に取り組む前に例題の部分のぜひじっくりと学習してほしい。

本書が化学を志す学生諸君の入門書として利用されれば著者らの喜びはこれに過ぎるものはない。

終りに本書の企画と編集にあられた三共出版株式会社，岡部 勝氏に深謝の意を表します。

1993年9月

著 者 一 同

## 目 次

<b>1章</b>	溶液の濃度	
1.1	原子量，分子量，式量，モル	1
1.2	濃度の表し方	1
1.3	活量，イオン強度，活量係数の計算	6
1.3.1	活 量	8
1.3.2	イオン強度	9
1.3.3	活量係数	10
	演習問題	12
<b>2章</b>	化学反応と化学方程式および反応速度と化学平衡	
2.1	はじめに	14
2.2	化学反応の区別	14
2.2.1	置換反応	14
2.2.2	酸化-還元反応	15
2.2.3	酸化-還元反応の化学方程式	15
2.2.4	酸化-還元反応の化学式の係数を求める代数計算法	17
2.2.5	化学反応と化学平衡	18
	演習問題	22
<b>3章</b>	酸塩基平衡および酸塩基滴定	
3.1	酸と塩基	23
3.2	弱酸と弱塩基の水溶液	23
3.2.1	一塩基酸および一酸塩基	23
3.2.2	共役酸塩基対	26
3.2.3	多塩基酸および多酸塩基	28
3.2.4	プロトン収支	30
3.3	強酸と強塩基の水溶液	31
3.4	緩 衝 液	32
3.5	混 合 溶 液	32
3.6	酸塩基滴定	33
3.6.1	滴 定 曲 線	34
3.6.2	当量点の指示法	36
3.6.3	滴 定 誤 差	38
	演習問題	39

**4章 沈殿平衡および沈殿滴定**

4.1 溶解度と溶解度積	41
4.2 定量的沈殿と分別沈殿	42
4.3 酸塩基平衡との競合	44
4.4 沈殿滴定	46
4.4.1 滴定曲線	46
4.4.2 当量点の指示法	48
4.4.3 滴定誤差	48
演習問題	51

**5章 錯生成平衡と錯滴定—キレート滴定**

5.1 錯体および錯イオン	52
5.2 錯体の生成定数	53
5.3 配位子濃度による生成錯イオン種の分布	54
5.4 錯生成と難溶性塩の溶解度	56
5.5 錯生成平衡に及ぼす pH の影響	58
5.6 キレート滴定	59
5.6.1 キレート効果	59
5.6.2 錯体の熱力学的および速度論的安定性	60
5.7 EDTA によるキレート滴定	61
5.7.1 EDTA の解離定数と条件生成定数	61
5.7.2 EDTA による滴定曲線	64
5.7.3 キレート滴定における金属指示薬	66
5.7.4 EDTA によるキレート滴定の応用	69
演習問題	69

**6章 酸化還元平衡および酸化還元滴定**

6.1 酸化還元反応と電極電位	71
6.2 電極電位とネルンスト式	72
6.3 電極電位に影響する因子	76
6.3.1 水溶液の pH の影響	76
6.3.2 電極電位に及ぼす錯形成剤と沈殿生成の系	76
6.4 ガルバニ電池の起電力の計算	78
6.5 ネルンスト式と標準酸化還元電位の応用	79
6.6 酸化還元滴定	81
6.6.1 酸化還元滴定の滴定曲線	81
6.6.2 過マンガン酸カリウムを用いる滴定	84

6.6.3 ヨウ素滴定	84
6.6.4 酸化還元指示薬	85
6.7 イオン電極測定	86
6.8 pH 測定	89
演習問題	90

**7章 重量および容量分析に関する計算法**

7.1 定量分析	93
7.2 重量分析	93
7.2.1 沈殿法による重量分析の概略	94
7.2.2 重量分析に関する計算	94
7.3 容量分析	97
7.4 容量分析の計算	99
7.4.1 酸塩基滴定	99
7.4.2 沈殿滴定	100
7.4.3 酸化還元滴定	101
7.4.4 錯滴定法	103
演習問題	105

**8章 環境分析**

8.1 環境分析化学とは	108
8.1.1 環境分析の対象と特徴	108
8.2 大気分析	109
8.2.1 オキシダント	110
8.2.2 窒素酸化物	110
8.2.3 酸性雨	111
8.3 水質分析	114
8.3.1 溶存酸素量	114
8.3.2 生物化学的酸素要求量	115
8.3.3 化学的酸素要求量	117
8.3.4 浮遊物質質量	120
8.3.5 全窒素	121
8.3.6 重金属イオン	123
8.4 底質・土壌分析	125
8.4.1 重金属	126
8.4.2 農薬	127
8.5 環境分析への応用例	130

8-5-1 過マンガン酸カリウムによる COD の測定	130
8-5-2 水の硬度測定	132
演習問題	133

## 9章 分配平衡

9-1 溶媒抽出	138
9-1-1 分配係数と分配比定義	138
9-1-2 有機酸の分配比に及ぼす pH の影響	141
9-1-3 キレート剤を含む有機溶媒による金属イオンの抽出	143
9-1-4 協同効果について	145
9-2 イオン交換樹脂を用いる分析法	145
9-2-1 イオン交換樹脂の種類	146
9-2-2 イオン交換樹脂の性質	146
9-3 クロマトグラフィー	150
9-3-1 保持値	150
9-3-2 段理論	152
9-3-3 分離度	155
9-3-4 定性と定量	156
演習問題	157

## 10章 分析データの数学的計算と統計的取り扱い

10-1 定量分析における誤差	160
10-2 正確さと精度	161
10-3 信頼限界	164
10-4 数値の取り扱い	166
10-4-1 有効数字	166
10-4-2 数値の丸め方	166
10-5 誤差の伝播	166
10-6 データの検定	168
10-6-1 $t$ -テスト	168
10-6-2 平均値の差の検定	169
10-6-3 $F$ -テスト	170
10-7 データの棄却	171
10-7-1 $Q$ -テスト	171
10-7-2 $4d$ 法による検定	171
10-8 最小二乗法と相関係数	172
演習問題	172

付 表	175
解 答	187
参考図書	205
索 引	207

# 1章 溶液の濃度

化学分析では、多くの場合、溶質 (solute) を溶媒 (solvent) に溶解 (dissolution) させて溶液 (solution) としたものが取り扱われる。そこで溶液中に含まれる溶質の量を表す尺度として濃度 (concentration) が必要となる。本章では、化学分析でよく用いられる濃度表示、そして活量について簡単に説明する。

## 1.1 原子量、分子量、式量、モル

ある元素の原子量 (atomic weight) は、炭素の 0.012 kg 中に含まれる炭素原子の数 (アボガドロ数:  $6.022 \times 10^{23}$ ) と同数の原子の集団の質量をグラム単位で示した数値であると定義される。

分子量 (molecular weight) は、 $6.022 \times 10^{23}$  個の分子を構成している原子の原子量の総和の質量をグラム単位で示した数値を表す。

式量 (formula weight) は、電解質の化合物について使われ、 $6.022 \times 10^{23}$  個のその化合物を構成している原子の原子量の総和の質量をグラム単位で示した数値を表す。例えば、NaCl の式量は 58.44 である。

物質質量 (モル mol) は、アボガドロ数と同数の物質粒子 (原子、分子、イオン、電子) を含む物質集団を表す単位\*) として定義される。例えば、水素 1 mol は水素分子  $6.022 \times 10^{23}$  個を含み、その質量は 2.016 g である。

モル質量 (molar mass) は、その化合物 1 モルあたりの質量を表す。例えば、NaCl のモル質量は 58.44 g/mol である。

## 1.2 濃度の表し方

濃度は、溶媒あるいは溶液の単位質量あるいは単位体積あたりの溶質の質量あるいは体積として定義される。その表し方には、(1) 百分率濃度、(2) モル濃度、(3) 式量濃度、(4) 規定度、(5) 百万分率濃度、(6) 十億分率濃度、(7) 重量モル濃度などがあり、実験

\*) ①「化合物が何モル生じ…」などの言い方は妥当であるが、②「生じる化合物のモル数は…」などと使われる場合がある。もし、②のようにいうときは、「生じる化合物の物質質量は…」とすべきである。

に応じた便利な表し方が用いられる。

(1) 百分率濃度 (percent concentration)

固体試料中のある特定の化合物あるいは元素の含有率を表す場合やおおよその濃度の溶液を調製する場合に用いられる。

a. 質量百分率濃度；C % (w/w)

溶液 100 g 中に含まれる溶質の質量 (g) を百分率 (またはパーセント) で表す。

$$C \% (w/w) = \frac{W}{W + W_s} \times 100 \quad (1-1)$$

ここで、 $W$  は溶質の質量 (g)、 $W_s$  は溶媒の質量 (g) である。

b. 質量対容量比濃度；C % (w/v)

溶液 100 ml 中に含まれる溶質の質量 (g) をパーセントで表す。

c. 容量百分率濃度；C % (v/v)

溶液 100 ml 中に含まれる溶質の体積 (ml) をパーセントで表す。

質量対容量比濃度、容量百分率濃度は、主に液体試料、気体試料に使われるが、温度による体積変化を伴うので厳密には温度を記載する必要がある。そのため定量分析では、もっぱら質量百分率濃度が用いられる。

(2) モル濃度 (molarity)；M 単位：mol/dm<sup>3</sup>\*)

溶液 1000 ml 中に含まれる溶質の物質質量 (mol) を示す。

$$M = \frac{W}{mw} \times \frac{1000}{V} \quad (1-2)$$

ここで、 $W$  は溶質の質量 (g)、 $mw$  は溶質のモル質量 (g/mol)、 $V$  は溶液の体積 (ml) である。また、 $W/mw$  の項は、溶質の物質質量 (mol) を表す。

(3) 式量濃度 (formality)；F 単位：formol/dm<sup>3</sup>

電解質化合物の濃度表示に用いられ、溶液 1000 ml 中に含まれる溶質のグラム式量 (formol) を示す。

$$F = \frac{W}{fw} \times \frac{1000}{V} \quad (1-3)$$

式中の  $W$  は溶質の質量 (g)、 $fw$  は溶質の 1 グラム式量 (formula weight) に相当する質量 (g/mol)、 $V$  は溶液の体積 (ml) を示す。

例えば、1 l 中に NaCl の 58.44 g を含む溶液の濃度は、1 F (フォルモル) である。溶液中の Na<sup>+</sup> および Cl<sup>-</sup> の濃度は共に 1 formol/dm<sup>3</sup> または 1 グラムイオン/dm<sup>3</sup> であり、NaCl 分子は存在しないので厳密には 1 M NaCl 溶液とはいえない。NaCl のような電解質化合物の濃度表示には、式量濃度が適当とされるが、分析化学では両者を区別せずに用い

\*) 物質の量を表すのに、古くからグラム分子、グラムイオン、グラム当量が用いられているが、国際単位系の SI 単位では、“mol” を用いることだけが許される。また、濃度の単位としては mol/l (非 SI 単位) は、mol/dm<sup>3</sup> (SI 単位) と記すべきで、さらに記号 M をモル濃度の単位として用いる場合には、その定義 (1 M = 1 mol/dm<sup>3</sup>) を明記しなければならないとされている。しかし、定量分析などで現在でもグラム当量の考えや、体積の単位としての l、ml が広く使用されているので、本書では支障のない限りこれらを用いる。

る場合が多く、支障のない限りモル濃度を用いる。

(4) 規定度 (normality)；N 単位：eq/dm<sup>3</sup>

溶液 1000 ml 中に含まれる溶質のグラム当量 (equivalent weight, eqw) を示す。

$$N = \frac{W}{eqw} \times \frac{1000}{V} \quad (1-4)$$

$$eqw = \frac{\text{式量}}{n} \quad (1-5)$$

式 (1-4) 中の  $W$  は溶質の質量 (g)、 $eqw$  は溶質の 1 グラム当量に相当する質量 (g/eq)、 $V$  は溶液の体積 (ml) を、また式 (1-5) 中の  $n$  は反応単位数 (eqw/mol) を表す。

酸塩基反応の反応単位数  $n$  は、置換反応で授受される H<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup> の数に、また酸化還元反応の場合、 $n$  は反応で移動する電子の数に相当する。

例えば、硝酸が酸として働く場合 (HNO<sub>3</sub> ⇌ H<sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) は  $n = 1$  であり、1 グラム当量は式量と等しく 63.01 g/eq となる。一方、酸化剤として働く場合 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 4H<sup>+</sup> + 3e ⇌ NO + 2H<sub>2</sub>O) は、反応にあずかる電子の数から  $n = 3$  であり、1 グラム当量は式量の 1/3 で 21.003 g/eq となる。よって、1 M HNO<sub>3</sub> を酸として用いる場合 1 N であるが、酸化剤として用いる場合は 3 N となる。

このように規定度は反応系によって異なり、また国際単位系として採用されていないなどの理由から、その使用は適当でないとされている。しかし、定量分析において濃度計算が容易 (N × V が試薬のミリグラム当量を示す) であり、現在市販試薬の濃度表示にも広く用いられている。

(5) 百万分率濃度 (parts per million)；ppm

溶液 1000 g 中に含まれる溶質の質量 (mg) を示す。

$$\text{ppm} = \frac{\text{溶質}}{\text{溶質} + \text{溶媒}} \times 10^6 \quad (1-6)$$

例えば、1000 g 中に Cr<sup>6+</sup> が 2.5 mg で含まれるとき、Cr<sup>6+</sup> の濃度は 2.5 ppm (mg/kg) となる。

(6) 十億分率濃度 (parts per billion)；ppb

溶液 1000 g 中に含まれる溶質の質量 (μg) を示す。

表 1・1 濃度を表す単位

単位	略記号	重量/重量	重量/体積	体積/体積	濃度換算
百分率	%	g/100 g	g/100 ml	ml/100 ml	
百万分率	ppm	mg/kg	mg/l	μl/l	1 ppm = 10 <sup>-4</sup> %
十億分率	ppb	μg/kg	μg/l	nl/l	1 ppb = 10 <sup>-7</sup> %
一兆分率	ppt	ng/kg	ng/l	pl/l	1 ppt = 10 <sup>-10</sup> %

SI 位取り接頭語の名称と大きさ

k (kilo)；10<sup>3</sup>、m (milli)；10<sup>-3</sup>、μ (micro)；10<sup>-6</sup>、n (nano)；10<sup>-9</sup>、p (pico)；10<sup>-12</sup>

$$\text{ppb} = \frac{\text{溶質}}{\text{溶質} + \text{溶媒}} \times 10^9 \quad (1-7)$$

表1-1に示すように、ppm, ppbはともに微量の濃度を表示するのに用いられる。基本的には(1)の百分率濃度と同様の表し方であり、質量/質量あるいは体積/体積で表すのが正しい。なお、含まれる溶質が極めて微量となれば、溶液の密度を1と見なせることから、質量/体積で表されることも多いが、その際にはppm (mg/l)と表示すべきである。なお、最近の分析機器の発達にともなって、さらに微量濃度を表す一百分率濃度 (ppt) が用いられることもある。

(7) 質量モル濃度 (molality); m 単位: mol/kg

溶媒 1000 g 中に含まれる溶質の物質量 (mol) を示す。

溶質の粒子数によって決まる物質の束一性 (例えば、浸透圧、沸点上昇、凝固点降下など) を調べる際に用いられる。

(8) 密度と比重

一定体積の液体試料を希釈して試料溶液を調製する場合、密度あるいは比重から試料の物質量を求めることになる。密度 (density) は、ある温度における単位体積当りの質量 (g/cm<sup>3</sup>) を表す。一方、比重 (specific gravity) は同温・同体積の水の質量に対する試料の質量の比で表される。比重の測定法は、一定温度で試料を比重びんに完全に満たしてその質量をはかり、ついで同じ温度でその比重びんに純水を満たして質量をはかる。比重は式(1-8)で表される。

$$d_t^t = \frac{\text{試料の質量}}{\text{水の質量}} \quad (1-8)$$

この測定が、20℃で行われ4℃の水を基準とした比重は  $d_4^{20}$  と書き、次式で表される。

$$d_4^{20} = \frac{\text{試料の質量}}{\text{水の質量}} \times 0.998203 \quad (1-9)$$

なお、水の密度は4℃で0.999972 g/cm<sup>3</sup>, 20℃で0.998203 g/cm<sup>3</sup>。

#### 例題 1-1

硫酸アルミニウムについて、次の問いに答えなさい。

- (1) 組成式を書きなさい。
- (2) モル質量はいくらか。
- (3) この化合物の 11.45 g は何モルか。

#### 解答

- (1) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>
- (2) Al : 26.98    S : 32.06    O : 16.00

$$26.98 \times 2 + (32.06 + 16.00 \times 4) \times 3 = 342.14$$

$$\therefore 342.14 \text{ g/mol}$$

$$(3) \quad 11.45/342.14 = 3.347 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

#### 例題 1-2

- (1) NaCl 20.0 g を水 150 g に溶かした溶液の濃度を % (w/w) で示しなさい。
- (2) 溶質  $D$  g を用いて  $B$  % (w/w) 溶液を何 g 調製できるか。  
溶質の質量を  $D$ ,  $B$  を用いて示しなさい。
- (3) 溶媒  $Q$  g を用いて  $P$  % (w/w) の溶液を作るのに必要な溶質の質量を  $Q$ ,  $P$  を用いて示しなさい。

#### 解答

$$(1) \quad \{20.0/(20.0 + 150)\} \times 100 = 11.8 \text{ \% (w/w)}$$

$$(2) \quad \text{必要な溶媒の質量を } X \text{ g とすると、式 (1-1) より}$$

$$B = \{D/(D + X)\} \times 100 \quad X = (100D - B \times D)/B$$

$$\therefore \text{溶液の質量 } (D + X) \text{ は } 100D/B \text{ g}$$

$$(3) \quad \text{溶質の質量を } Y \text{ とすると、} P = \{Y/(Y + Q)\} \times 100$$

$$\therefore Y = PQ/(100 - P) \text{ g}$$

(1)~(3) のように式 (1-1) に当てはめて計算すると、不注意による誤りが避けられる。このほかの濃度計算についても同様にするとよい。

#### 例題 1-3

$A$  M の溶液  $B$  ml を調製するとし

- (1) 必要な溶質の物質量を  $A$ ,  $B$  で示しなさい。
- (2) 溶質の分子量を  $C$  として必要な溶質の質量を  $A$ ,  $B$ ,  $C$  で示しなさい。

#### 解答

式 (1-2) の  $(W/mw)$  は物質量を示す。

- (1) 物質量は、 $W/mw = AB/1000 \text{ mol}$
- (2) 溶質の質量は、 $W = ABC/1000 \text{ g}$