

新潟県化学インターハイ

実験種目手順書

新潟大学大会組織委員会

実験実施委員作成

実験種目課題の実験終了後に実験レポートを作成し、それを提出してはじめて実験が終了したとみなします。

最初に結果の整理とレポートの書き方について説明しますので、それに基づいてレポートを作成してください。

1. 結果の整理とレポート

1.1 結果の整理

実験を終えたならレポートを作成し提出しなければならない。そのためにも実験に当たっては、実験の結果を詳細にしかも正確に実験ノートに記録しておくことが必要である。

レポートは実験内容、経過、結果をよく整理し、明瞭にまた丁寧に書くべきである。ときには図や表を用いて見やすくする工夫が必要である。

定量実験では数値の取り扱い（有効数字、誤差）についても考慮しなければならない。（1.3 節参照）

1.2 レポートの書き方

レポートには次の事項についてそれぞれの実験に応じて適宜取捨選択の上、簡潔にまとめて提出すること。

1. 実験題目
2. 日 付
3. 実験者名（チーム名も付記）
4. 実験目的
5. 原理
6. 実験器具、試薬
7. 実験方法
8. 実験結果
9. 考察、結論
10. 反省および感想（意見）

1.3 測定結果の整理法

1.3.1 測定値と誤差

ものさしやはかりで、物体の長さや重さを測定するとき、普通、最小目盛の1/10まで目分量で読む。いま、最小目盛りが 1 mm のものさしで、あるものの長さを測定し、48.6 mm という値を得たとしよう。これは測定値であるが、必ずしも真の値とはいえない。測定値と真の値の差を、測定値の誤差という。

1.3.2 誤差

ここで“誤差”を、測定値と真の値との差と定義する。しかし、真の値は科学者が最終的に到達できると信じている思考上の値であり、知ることができないものである。いくつかの方法によって得た値が、偶然ではなくある合理性を持って一致していると判断されるとき、一般に真の値と見なしている。平均値の真の値からのズレが“かたより”であり、その差が小さいほど“確度 (accuracy)”が高いという。実験がどんなに上手な人でも実験値の有効数字を多くするとある平均値を中心に分布した図 (図 3.1) が得られる。平均値からのズレを“ばらつき”といい、その差が小さいほど“精度 (precision)”が高いという。

かたよりは系統誤差からくる場合が多く、ばらつきは偶然誤差からくる場合が多い。

1.3.3 測定値と有効数字

測定によって得られた数値は、測定器具その他により、信頼しうる限度が定まっている。例えば、ビュレットを用いて体積を測定する場合を考える。ビュレットには 1/10 ml まで目盛りがしてあり、測定ではさらに、そのまた 1/10、すなわち 1/100 ml まで目測で読みとる。この読みが、25.52 であったとすると、このときの有効数字は4桁であるという。さらに、滴定を行ったのちのビュレットの目盛りを読んで 34.72 を得たとする。このとき滴下した液量は $34.72 - 25.52 = 9.20$ ml である。この場合の有効数字は3桁であり、これを 9.2 ml あるいは 9.200 ml と書くのは正しくない。

10 ml のピペットの公差は 0.02 ml であるから (表 4.1 参照)、10 ml のピペットを用いて体積を測定したときは、 10.00 ± 0.02 ml あるいは簡単に 10.00 ml と書く。これを 10 ml と書くのは正しくない。

a) 有効数字の丸め方 (JIS z 8401)

(1) 所要の桁数より1桁下位の数字が 5 以外の場合は従来どおり四捨五入し、

(2) 5 のときは1桁上の数値が奇数なら切上げ、偶数か 0 なら切り捨てる。

(3) しかし所要の桁数より下位が2桁以上ある場合には1桁上の数値が偶数か 0 であっても、下位2桁目以下の数値が 0 以外ならば切り上げるのである。例えば $23.1052 \rightarrow 23.11$ とし、 $23.1050 \rightarrow 23.10$ とする。

b) 加減

例えば、2つの測定値 21.6 cm と 0.54 cm の和を求めるとき、そのまま加えて、22.14 cm としよいただろうか。21.6 の値には、 ± 0.05 cm 程度の誤差が考えられる。22.14 の末位の 4 (0.04 cm) より誤差の値のほうが大きいから、この場合、末位の4は無意味な数字となる。したがって、測定値の和や差を計算するときには、位どりの高いものに合わせて、その他の測定値の端数を適当に省略するのが妥当である。例えば、21.6 cm と 0.54 cm の和は、次のように計算する。

$$21.6 + 0.5 = 22.1 \text{ [cm]}$$

c) 乗除

いま、最小目盛りが 1 mm のものさしで長方形の縦、横の長さを測定して、縦 83.2 mm、横 7.4 mm を得たとしよう。これをそのまま用いて長方形の面積 S を求めると、 $S = 83.2 \times 7.4 = 615.68$ [mm²] となる。

しかし、縦、横の測定値には、ともに $\pm 0.05 \text{ mm}$ 程度の誤差が考えられるから、面積 S 真の値は、次の範囲内にあるといえる。

$$(83.2 - 0.05) \times (7.4 - 0.05) \leq S \leq (83.2 + 0.05) \times (7.4 + 0.05)$$

よって、

$$611.1525 \leq S \leq 620.2125$$

すなわち、面積 S として確実なのは最初の1桁だけで、2桁目はすでに多少疑問があり、3桁目以下は無意味な数字である。したがって、この面積の値としては2桁で十分であり、3桁目を四捨五入して、 $S = 6.2 \times 10^2 \text{ [mm}^2\text{]}$ とすればよい。一般に、測定値のかけ算や割り算をするときには、有効数字の桁数の最も少ないものより1桁多く計算し、最後の桁の数字を四捨五入するのが妥当である。

1.3.4 測定量とその単位

実験では種々の物理（化学）量を測定する。ここではこれらの測定量の単位について簡単に紹介する。詳細については成書を参考にされたい。

a) 国際単位系

長さの単位にセンチメートル (cm)、質量の単位にグラム (g)、時間の単位に秒 (s) を採用し、これを基本単位とする単位系が cgs 単位系であり、メートル (m)、キログラム (kg)、秒 (s) を基本単位とする単位系が MKS 単位系である。後者に電流の単位アンペア (A) を加えたのが、電磁気学でよく用いられる MKSA 単位系である。この MKSA 単位系をさらに拡張したものが国際単位系 (Système International d'Unités) で、1960年に国際度量衡総会で採択された。これを SI と略記する。

国際単位系では長さ、質量、時間、電流、熱力学的温度、物質量、光度の七つを独立した次元をもつ基本的物理量として採用し、それぞれに対応する単位を SI 基本単位として定義する。その名称と表記を表 3.3 に示す。物理量を示す記号はイタリック体 (斜体) で書かれ、単位の記号はローマン体 (直立体) で書かれる。固有名詞に由来する単位の記号は大文字で始める。

国際単位系では、それぞれの物理量に対してただ一つの SI 単位がある。その SI 単位には SI 基本単位、SI 補助単位および SI 組立単位 (誘導単位) がある。SI 補助単位は、平面角の単位ラジアン (記号 rad) と立体角の単位ステラジアン (記号 sr) の二つである。SI 組立単位は、二つまたはそれ以上の SI 基本単位の積または商の組合せにより作られる。例えば、密度の SI 単位はキログラム毎立方メートル (kg m^{-3}) である。ある種の SI 組立単位に対しては、特別の名称と記号が与えられている。そのような単位の例を表 3.4 に示す。

SI 基本単位や、特別の名称と記号を持つ SI 誘導単位の10の整数乗倍または10の整数乗分の1を表すため、表 3.5 に示す SI 接頭語が用いられる。例えば、 $\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$ 、 $\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ 、 $\text{kJ} = 10^3 \text{ J}$ である。質量の単位キログラムはすでにキロという接頭語を含んでいるので、さらに接頭語をつけた形で用いず、その代わりにグラムとその記号 g を用いる。

国際単位系に属さない単位で併用されるものもある。それは、圧力の単位である気圧とミリメートル水銀柱、原子や分子の世界におけるエネルギーの単位である電子ボルト、長さの単位オングストロームなどである。

物理量の値は数値（純粋の数）と単位の積である。

$$\text{物理量} = \text{数値} \times \text{単位}$$

例えば、温度 0°C 、圧力 1 atm における二酸化炭素の密度は、 kg m^{-3} の単位で表すと 1.977 kg m^{-3} である。これを $\rho = 1.977 \text{ kg m}^{-3}$ のように記す。あるいは $\rho / \text{kg m}^{-3} = 1.977$ と書いてもよい。このような（物理量） / （単位）という記法を表の見出しやグラフの座標軸に用いると便利である。

b) 体積の単位

SI では長さの基本単位がメートル (m) であることから、体積の単位は m^3 、 dm^3 、 cm^3 などを用いる。1964 年、国際的には $1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3$ と定めた。 $1/1000 \text{ dm}^3 = \text{cm}^3$ の別名として、 ml (cc は用いない) が用いられている。

c) 物質量

化学で特に重要な意味を持つ SI 基本量は物質量であり、その SI 基本単位はモル (mol) である。ある試料の物質量は、それを構成している“要素粒子”の数に比例する。この比例定数は、Avogadro 定数 ($L = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 N_A と表記してもよい) の逆数である。以前にはグラム分子、グラム当量などが物質量の意味で用いられていたが、SI ではモルが物質量のただ一つの基本単位である。

物質量は従来“モル数 (number of moles)”と呼ばれてきた物理量であるが、モル数という用語は不合理なので用いないことになっている。その理由は、モルがキログラムやグラムと同様に単位の名前だからである。任意の物理量 (例えば質量) は、それをどんな単位で測定するかとは無関係に定義される (前記)。したがって、“質量”をその単位の一つを用いて、“キログラム数”あるいは“グラム数”と表現するのは適当ではない。物質量の場合も、モルが SI 基本単位として確立された現在では同様の状況である。

物質量を含む組立単位のうちで、 mol dm^{-3} あるいは mol l^{-1} は化学で最もよく使われる単位の一つである。例えば 1 mol dm^{-3} のモル濃度をもつ溶液は、しばしば 1 M の溶液と表記される。 M は簡便な表記法であり、あたかも単位記号であるかのように使われているが、国際機関から単位記号

として正規に承認されているわけではない。したがって、SI 接頭語をつけて例えば mM としたり、 $M s^{-1}$ のように他の単位と併用したりすることは認められていない。

1.3.5 SI 単位の文法

幾つかの単位について、SI 単位の表記法を簡単に説明したが、最後に SI 単位を使用する際に必要となる規則を「SI 単位の文法」としてまとめておく。

- (1) SI 単位記号、SI 接頭語記号は、必ず定められた通りの文字（ラテン文字、ギリシャ文字、大文字、小文字）で書く。

【例】 アンペア： A (a あるいは筆記体の *a* であってはならない)

- (2) 単位記号（非 SI 単位の場合も）及び SI 接頭語記号は、全て立体(ローマン体)で印刷しなければならない。

【例】 秒： s (S、*s*、sec であってはならない)

- (3) 単位記号（非 SI 単位の場合も）は、複数になっても英語のような語尾変化はしない。

【例】 2 メートル (2 meters)： 2 m (2 ms、2 m's であってはならない)

- (4) 単位記号（非 SI 単位の場合も）は、記号であって略号ではないので、英語のような略号を示すピリオドを打ってはならない。

【例】 1 モル (1 mole)： 1 mol (1 mol. であってはならない)

(手書きの場合は、数字の 1 と小文字のエル (l) との区別をはっきりさせるために、1 mol を使ってもよい)

- (5) 接頭語を二つ以上つなげて使用してはならない。

【例】 1×10^3 キログラム： 1×10^3 kg (1 kkg としてはならない)

- (6) 質量の SI 単位に接頭語をつけるときには、基本単位であるキログラムに接頭語をつけるのではなく、グラム ($1 \text{ g} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg}$) に接頭語をつける。

【例】 1×10^3 キログラム： $1 \times 10^3 \text{ kg} = 1 \times 10^6 \text{ g} = 1 \text{ Mg}$

1×10^{-6} キログラム： $1 \times 10^{-6} \text{ kg} = 1 \times 10^{-3} \text{ g} = 1 \text{ mg}$

- (7) 接頭語、単位の組み合わせは、ひとかたまりのものとみなすので、何乗かする際にはカッコ () はつけない。また、記号の間に空白を置いてはならない。

【例】 1 ミリニュートン： $1 \times 10^{-3} \text{ N} = 1 \text{ mN}$ (1 m N のように m と N の間に空白を入れると $1 [\text{メートル}] \times [\text{ニュートン}] = 1 [\text{ジュール}] (= 1 \text{ J})$ になってしまう)

$$1 \text{ cm}^2 = (1 \times 10^{-2})^2 = 1 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \quad (1 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ ではない})$$

(8) 単位記号または接頭語付き単位記号の掛け算は、空白、×、または・で表す。

【例】 1メートルニュートン： 1 mN、1 m×N、1 m・N のいずれでもよい
手書きの場合には、1 m・N が最も誤解が少ない)

(9) 単位記号または接頭語付き単位記号の割り算は、 $\frac{b}{a}$ を用いて表すか、あるいは負のべき数を用いて表す。

【例】 $1 = 1 \text{ m}^3 / \text{mol} = 1 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1 \text{ m}^3 \times \text{mol}^{-1}$ (1 立方メートル毎モル、1 メートル 3 乗毎モル、あるいは 1 メートル 3 乗モルマイナス 1 乗と読む)

1 kJ/K・mol や 1 (kJ/K)/mol はよいが、1 kJ/K/mol は許されない ($\frac{\text{kJ/K}}{\text{mol}}$ を意味する

のか $\frac{\text{kJ}}{\text{K/mol}}$ を意味するのかが不明)

表 1.1 SI 基本単位と物理量

物理量	量の記号	SI 単位の名称		SI 単位の記号
長さ	l	メートル	metre	m
質量	m	キログラム	kilogram	kg
時間	t	秒	second	s
電流	I	アンペア	ampere	A
熱力学的温度	T	ケルビン	kelvin	K
物質質量	n	モル	mole	mol
光度	I_v	カンデラ	candela	cd

表 1.2 特別の名称と記号を持つSI組立単位（誘導単位）の例

物理量	SI 単位の名称		SI 単位の記号	SI 基本単位による表現
周波数	ヘルツ	hertz	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	newton	N	$m\ kg\ s^{-2}$
圧力	パスカル	pascal	Pa	$m^{-1}\ kg\ s^{-2}\ (= N\ m^{-2})$
エネルギー	ジュール	joule	J	$m^2\ kg\ s^{-2}\ (= N\ m = Pa\ m^3)$
仕事率	ワット	watt	W	$m^2\ kg\ s^{-3}\ (= J\ s^{-1})$
電荷	クーロン	coulomb	C	$s\ A$
電位	ボルト	volt	V	$m^2\ kg\ s^{-3}\ A^{-1}\ (= J\ C^{-1})$
静電容量	ファラド	farad	F	$m^{-2}\ kg^{-1}\ s^4\ A^2\ (= C\ V^{-1})$
電気抵抗	オーム	ohm	Ω	$m^2\ kg\ s^{-3}\ A^{-2}\ (= V\ A^{-1})$
コンダクタンス	ジーメンズ	siemens	S	$m^{-2}\ kg^{-1}\ s^3\ A^2\ (= \Omega^{-1})$
磁束	ウェーバ	weber	Wb	$m^2\ kg^{-1}\ s^{-1}\ A\ (= V\ s)$
磁束密度	テスラ	tesla	T	$kg\ s^{-2}\ A^{-1}\ (= V\ s\ m^{-2})$
インダクタンス	ヘンリー	henry	H	$m^2\ kg\ s^{-2}\ A^{-2}\ (= V\ A^{-1}\ s)$

表 1.3 SI 接頭語

倍数	接頭語	記号	倍数	接頭語	記号		
10	デカ	deca	da	10 ⁻¹	デシ	deci	d
10 ²	ヘクト	hecto	h	10 ⁻²	センチ	centi	c
10 ³	キロ	kilo	k	10 ⁻³	ミリ	milli	m
10 ⁶	メガ	mega	M	10 ⁻⁶	マイクロ	micro	μ
10 ⁹	ギガ	giga	G	10 ⁻⁹	ナノ	nano	n
10 ¹²	テラ	tera	T	10 ⁻¹²	ピコ	pico	p
10 ¹⁵	ペタ	peta	P	10 ⁻¹⁵	フェムト	femto	f
10 ¹⁸	エクサ	exa	E	10 ⁻¹⁸	アト	atto	a
10 ²¹	ゼタ	zetta	Z	10 ⁻²¹	ゼプト	zepto	z
10 ²⁴	ヨタ	yotta	Y	10 ⁻²⁴	ヨクト	yocto	y

2 器具・試薬

2.1 一般器具

化学実験用具はそれぞれある目的をもって、考案、開発されたものである。その意味をよく理解して、正しい使い方をしなければならない。

2.2 滴定用器具

2.2.1 滴定用器具の種類と使用法

滴定器具には3種類ある。すなわち“メスフラスコ”、“ピペット”、“ビュレット”である(図 4.2)。これらの器具はそれぞれの使用目的が異なっており、2つに大別することが出来る。

(1) 受用容量測定用

(2) 出用容量測定用

前者は標線まで溶液を満たした際に入っている液体の体積が指定の容量であり、これを出した際に出てくる液量を示すものではない。後者は容器から液を出したときの液量(純水)を示すものである。

受用容量器具にはメスフラスコ、メスシリンダーなどが、出用容量器具にはピペット、ビュレット、などがあり、それぞれ“TC (To Contain)”及び“TD (To Deliver)”の記号が付してある。これらの測定器具には国家検定があり、合格したのものには“正”の記号が付してあるから、使用の際には注意が必要である。なお、検定は 20 °C で行われる。

a) メスフラスコ (measuring flask)

一定の容積を持った平底栓のフラスコで、決められた印(標線)のところまで液体を入れるときその体積が与えられるようになっている。標準液を調製するときに使われる。メスフラスコの栓は落ちてこわれたり、紛失したりすることが多いので、栓にひもをつけてフラスコの首に縛っておくとよい。

b) ピペット (pipette)

一定体積の液体をとるための器具である。印のところまで純水を吸い上げ、それを流し出したときの純水の体積がそのピペットの容量になっている。

ホールピペット (transfer pipette) は、最も正確で一番よく使用されている。メスピペット (measuring pipette) は先端の液量を流し出せるようにビュレットのように目盛りが付いている。駒込ピペットは、液を他の容器に移したりするときにおもに使われ、目盛りは単に目安の意味しかない。

ホールピペットを使うとき、ピペットの内部を使う液で2、3回洗ってから使用する。それからあらためて目的の液体を印の線よりも 2 ~ 3 cm 上まで吸い上げ、人指し指の腹でピペットの上端を押さえながら垂直に下げて、指を少し緩めて液面を極めて徐々に降下させ、液面のメニスカス (meniscus) 注の下端に対して印の線がちょうど接線の位置になる位置でとめる。

指が濡れていると思うように液面が止められないから、指の腹は乾かしておくといよい。溶液を放出するときは、ピペットを垂直に保持して自由に流出させ、流出が終わったとき、ピペットの上端を指でふさぎ、ピペットの中央部を他の掌で握り体温により内部の空気を膨張させて余滴を放出させる。

液の粘性によって、内壁に付着して残る液量はもちろん変わるはずである。容器の容量は、純水で 20 °C における状態の量で示されているから、厳密には濃い溶液ほど誤差が大きくなる。

c) ビュレット (burette)

内径の様なガラス管に目盛りを付して流出した液体の体積をはかるための器具で、0.1 ml ごとに目盛りをしたものが多い。中に入った液を出したり止めたりするのにガラス製又はテフロン製のコック (活栓) のついたもの、あるいはゴム管を付けてそれをピンチコックやガラスビーズで抑えたものなどがある。全容 25 ml および 50 ml のものが最も多く用いられる。

過マンガン酸カリウム、硝酸銀溶液などのように有機物を侵す溶液にはゴム管つきのビュレットは使用できない。また、アルカリ溶液などのガラスを侵す溶液にはガラス製のコックのついたものを使ってはならない。液量は目盛り線の間を目分量で判定して、最小目盛りの 1/10 の桁 (0.01 ml) まで読み取る。

すべて測容器内の液量を読み取るときには、目の高さによって視差を生ずるから読み取り方をいつも一定にしなくてはならない。すなわち図 4.3 の様に液面のメニスカスの下端を水平方向からのぞいて、それに対する接線の位置を読み取るようにするのが良い。過マンガン酸カリウム溶液のように濃く色のついた液の場合はメニスカスの上端で読んでもよい。

ビュレットより液を滴下する際は1滴より細かく分けるのは困難である。そこで1滴 0.03 ~ 0.05 ml の誤差が必然的に入ってくる。すなわち 10 ml 滴下した際は 0.3 ~ 0.5 % に相当する。またあまり早く滴下させるとビュレット内壁に液が付着して後流誤差を生ずるから、目盛りを読む前に時間をおいて、液を静止させる必要がある。

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入り込むことがある。このときは活栓を全開にして勢いよく液を出すと、空気の泡もともにとれる。

ビュレットに液を入れるときに漏斗を用いた場合は、漏斗を取り除いてから滴定をすること。漏斗に付着している液がいつまでも流れ込んで後流誤差を大きくする。ビュレットはビュレットばさみで垂直に保ち、コックの開閉は左手で、ビーカーの振りまぜは右手で行う。左手でコックを握

るようにしてつかめばコックがはずれたり、緩んだりして液がもれることはないし、ビュレットの先端を一定位置に保つのも容易である。

滴定が済んだらビュレットは水洗いし、純水を上部まで入れてビュレットばさみに挟んでおく。

d) メスシリンダー

メスシリンダーはおおよそその液量をはかりとるための補助的測容器具であって精密な測定には使わない。種々の大きさのものがある。

2.2.2 容器の公差

公差とは計量器の国家検定に際して認められた誤差許容範囲のことである。表 4.1に2、3の例を示しておく。

したがって正確な測定の場合には容器の補正が必要である。

表 2.1 測定容器の公差 (JIS R 3505-1994)

メスフラスコ						
容量 (ml)	5	10	20	25	50	100
公差 (ml)	±0.025	±0.025	±0.04	±0.04	±0.06	±0.1
容量 (ml)	200	250	300	500	1000	2000
公差 (ml)	±0.15	±0.15	±0.25	±0.25	±0.4	±0.6
ホールピペット						
容量 (ml)	0.5	2	5	10	20	25
公差 (ml)	±0.005	±0.01	±0.015	±0.02	±0.03	±0.03
容量 (ml)	50	100	200			
公差 (ml)	±0.05	±0.08	±0.1			
ビュレット						
容量 (ml)	2	5	10	25	50	100
公差 (ml)	±0.01	±0.01	±0.02	±0.03	±0.05	±0.1
メスシリンダー						
容量 (ml)	5	10	20	25	50	100
公差 (ml)	±0.1	±0.2	±0.2	±0.25	±0.5	±1.0
容量 (ml)	200	250	300	500	1000	
公差 (ml)	±1.0	±1.5	±1.5	±2.5	±5.0	

2.3 安全ピペッターの使用方法

(1) ピペッター下部にピペットを取りつける。この際ねじり込みすぎるとゴムが破れるので注意する。

(2) バルブ A を人指し指と親指で押さえながらゴム球の部分をつぶし、ゴム球の空気を抜く。

(3) ピペットの先端を溶液に浸け、バルブ S を押さえると溶液が吸引される。この際、ピペットの先端が溶液から離れると、ピペット内に空気が吸引され、ピペッターに溶液が吸い込まれてしまうので注意すること。

(4) バルブ E を押すと、ピペットから溶液が流れ出す。指の押し方の強弱で、溶液の流出速度が調節できる。

(5) ピペット先端に残った液は、ピペットの膨らみを手で温めて排出するか、ピペッター下部の膨らみを押すと排出できる。

(6) 使用後はゴム球に空気を入れ、押しつぶしたままにしておかないこと。

2.4 バーナーの取り扱い

実験台にはガス管が配管されている。ここからゴム管でバーナーに連結されている。現在多く用いられているものは、ブンゼンバーナーの改良型のテクルバーナーである。その構造は図 4.4 に示したように A、B および C の三部からなっている。A、および B を右に回し締め切った状態で、ガスの元栓を開き、B を左に回してガスを通じて点火する。B を回して炎を適当な大きさにする。次に B 部を押さえながら A を左に回して適当量の空気を入れ、酸化炎と還元炎を作る。空気を入れすぎると、炎が消されたり、炎が筒内に引き込まれて燃えることがある。この様な筒内燃焼の場合にはバーナー全体が加熱されて火災の原因になったり筒内での不完全燃焼から一酸化炭素を発生して中毒を起こすこともある。したがって、炎が筒内に引き込まれたら、直ちに元栓を止めて火を消し、バーナーを冷やしてから前述の要領で点火する。

使用後は B を右に回してガスの通路を閉じるとともにガスの元栓を忘れずに締めておくべきである。

2.5 ガラス器具の洗浄

実験に使用するガラス器具はよく洗ってから乾燥し、次の実験にすぐ使用できるようにしておくべきである。ガラス器具の洗浄は、まず水で2、3度すすいでから、最後に洗瓶から純水注を吹きつけて何回も洗う（使用目的によっては酸洗いを行う）。

ピペットやビュレットなどの容量器具の内部はクレンザーやブラシを用いて洗ってはいけない。水で何回も洗ったのちに、純水で洗って乾燥しておくのが普通である。乾燥は自然乾燥がよく、加熱乾燥はよくない。

2.6 実験廃液の処理

化学実験では様々な試薬を使用するが、その中には毒物・劇物や危険物など、人体や環境に対して有害なものも多く含まれている。これらの化学薬品は正しい知識の下に適正な処理をすることで、無害化あるいは環境汚染を防ぐことができる。よって実験廃液の処理は廃液の内容を一番よく知っている排出者自身が責任を持って処理する“原点処理”が重要である。新潟大学では、新潟大学廃棄物処理施設において実験廃液の処理を行っている。

実験において排出される廃液は以下の注意事項にしたがって各自が責任を持って処理すること。

- (1) 指定された金属や沈澱を含む廃液は決して流しに捨てず、サイドテーブルの廃液ポリタンクに捨てること。
- (2) 廃液は指定されたポリタンク以外に入れないこと。
- (3) 廃液の入ったガラス器具は少量の水で洗浄し、洗浄液も廃液タンクに入れること。
- (4) 指定以外の廃液（例えば中和滴定で用いた HCl、Na₂CO₃ 溶液など）は、大量の水で希釈した後は流しに捨ててかまわない。

3 容量分析

容量分析は、未知濃度の目的成分とちょうど過不足なく反応するのに必要な成分の量を測定して、目的成分の濃度あるいは量を求める分析法である。容量分析に用いられる反応は、次の4つの条件を満たさなければならない。

- (1) 反応が定量的に進行する。すなわち平衡定数が十分大きい。
- (2) 反応が短時間に完結する。すなわち反応速度が十分大きい。
- (3) 反応は一定の量的関係に従い、共存成分による反応が起きない。
- (4) 反応が当量点に達したことを知る方法がある。

これらの条件を満たす反応には、酸塩基反応（中和反応）、酸化還元反応、沈殿反応、錯形成（キレート生成）反応があり、それぞれの反応を利用した滴定法は、中和滴定、酸化還元滴定、沈殿滴定、キレート滴定と呼ばれる。正確な分析のためには、目的とする成分の種類や濃度だけでなく、共存する物質に応じて、適切な反応や方法を選択しなければならないから、それぞれの方法の長所・短所を良く理解する必要がある。

容量分析の最も基本となる関係は

$$\text{未知試料中の物質質量} = \text{標準液中の物質質量}$$

である。これは、濃度と体積を用いると次のように表される。

$$\text{未知濃度 (C)} \times \text{一定体積 (V)} = \text{係数 (n)} \times \text{既知濃度 (C')} \times \text{測定した体積 (V')}$$

あるいは

$$\text{未知濃度 (C)} \times \text{測定した体積 (V)} = \text{係数 (n)} \times \text{既知濃度 (C')} \times \text{一定体積 (V')}$$

既知濃度の溶液を“標準液（standard solution）”と呼び、一定量の標準物質を一定体積の水に溶かして調製する。係数は目的成分と標準液の成分が何対何で反応するかを示すもので、同じ物質でも滴定の方法や条件によって異なるから、滴定反応に対する正確な理解が必要である。

容量分析に使う標準物質は、日本では JIS K 8005 で容量分析用標準試薬として指定されている。これらは、指定された条件で操作したとき純度がいくらかになるかを公的に保証したもので、分析の際の最も基本となる物質である。これから調製された標準液を“一次標準液 (primary standard solution)”と呼び、一次標準から間接的に濃度が決定された標準液を“二次標準液”と呼ぶ。

標準液は濃度 0.1 mol dm^{-3} 溶液などとして調製されるが、実際に調製した標準液の濃度は $0.1012 \text{ mol dm}^{-3}$ のような端数のついた値になるのが常である。そこでこの標準液の濃度を表すのに $0.1 \text{ mol dm}^{-3}, f = 1.012$ のように表す。 f は標準液の“ファクター (factor)”といい、実際の濃度の端数のつかない値に対する比を表している。たとえば、 $0.05 \text{ mol dm}^{-3}, f = 0.996$ と表記されている標準液の正確な濃度は、

$$0.05 \text{ mol dm}^{-3} \times 0.996 = 0.0498 \text{ mol dm}^{-3}$$

である。

それぞれの溶液の体積の測定には、一定量の体積を計るピペットと任意の体積を測定できるビュレットを用いる。ピペットにより一定体積の溶液を量りとり、これに対してビュレットから滴定液を徐々に滴下して、ちょうど反応する量だけ添加する。この操作を“滴定 (titration)”という。

滴定液の添加は、加える成分の量が目的成分の量とちょうど等しくなった点、すなわち“当量点 (equivalence point)”に達するまで続け、それより少なくとも多くてもいけない。当量点に達したかどうかを決めるには、指示薬 (indicator) を用いる方法、pH メーターや分光光度計などの機器を用いる方法などがある。指示薬や機器を用いて実験的に求めた当量点を滴定の“終点 (end point)”と呼んでいる。終点と当量点は一致しなければならないが、指示薬や機器の選択を誤るとこの差が無視できなくなる。したがって、容量分析で正確な定量をするためには、滴定に用いる反応の原理をよく理解して適切な指示薬や機器を選ぶことが重要となる。

滴定の進行に伴って減少する目的物質の濃度や生成物の濃度の増加などを表す曲線を“滴定曲線”という。加えた滴定液の体積あるいは、滴定率 (目的成分の量に対しての加えた反応物の量の比) を横軸にとり、溶液の pH (中和滴定) や酸化還元電位 (酸化還元滴定)、金属濃度 (キレート滴定)などを縦軸にとる。既知の反応を実際の滴定に用いるときには、滴定曲線からその反応による滴定の可否を確かめたり、適切な指示薬を選んだりすることができる。

3.1 中和滴定

酸と塩基の中和反応を利用し、既知濃度の酸または塩基の標準液を用い、未知濃度の塩基または酸を定量する方法である。酸 (HA) と塩基 (BOH) の水溶液を混合すると、



の反応により、塩 BA と水ができる。このうち、正味の反応は



で示される中和反応である。この反応の平衡定数は 10^{14} と大きく、また反応速度は水溶液中では最も速く、容量分析に適した反応であることがわかる。

中和滴定の一次標準物質には、塩基として炭酸ナトリウムが、酸としてアミド硫酸（スルファミン酸とも言う）がよく用いられる。炭酸ナトリウムにより標定された塩酸やアミド硫酸により標定された水酸化ナトリウムなどは二次標準液となる。

3.1.1 pH

水は自分自身が電離して水素イオン (H^+ ; 正確には水和したオキソニウムイオンと言うべきで少なくとも H_3O^+ と表すべきだが、簡単のため H^+ と書くことにする。したがって、今後 H^+ と出てきても裸の陽子ではなく、実際は H_3O^+ のことだと考えること) と、水酸化物イオン (OH^-) に分かれている。



この反応の平衡定数 $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ を特に“水のイオン積”と呼ぶ。水中の反応においてこの関係は重要である。すなわち、他の共存物質に関係なく、水素イオン濃度と水酸化物イオン濃度の積は常に一定である。水溶液中の水素イオン濃度が 10^0 mol dm^{-3} から $10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$ まで変われば、水酸化物イオン濃度は $10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$ から 10^0 mol dm^{-3} まで変わることになる。

また両イオンは $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき同じ濃度になる。このときを“中性 (neutral)”と呼び、水素イオンが $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ より多いとき“酸性 (acidic) ”、少ないとき“塩基性 (basic) ” (または“アルカリ性”) と呼ぶ。

このように何桁ものオーダーで変わる濃度をいちいち $5.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ などと表すのは不便なので、水素イオン濃度の逆数の常用対数 (底が 10 の対数: $\log_{10} x$ 、本テキストでは $\log x$ と表記する) を用いることが、Sørensen により提案された。こうすると、水素イオン濃度が 0 から 14 の値で表せて便利である。

$$\text{pH} = \log [\text{H}^+]^{-1} = -\log [\text{H}^+] \quad (3.1)$$

現在の定義では、pH は水素イオンの活量注の逆対数値であり、濃度のそれではないが、濃厚溶液でない限り活量と濃度はほぼ等しいので、次のように考えて良い。

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log [\text{H}^+] \quad (3.2)$$

3.1.2 指示薬

中和滴定の当量点においては溶液の pH が大きく変化する。この pH の変化の検出に用いられる指示薬は、複雑な構造の有機色素であるが、水溶液中では弱酸あるいは弱塩基として振る舞い、次のように解離する。



$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (3.3)$$

ここで指示薬の HIn は酸性側の化学種を、In⁻ は塩基性側の化学種を示し、それぞれ異なった色（酸性色、塩基性色）を示す。K_{In} を指示薬定数（indicator constant）という。式を書き直すと、

$$[\text{H}^+] = K_{\text{In}} \times \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad (3.4)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (3.5)$$

となる。

指示薬の色調変化を肉眼で検知できるのは、濃度比 [In⁻]/[HIn] がほぼ 0.1 から 10 の間である。指示薬を含む酸性溶液をアルカリ性にしていくと、[In⁻]/[HIn] = 0.1 の pH (= pK_{In} - 1) になると酸性色の変化が始まる。[In⁻]/[HIn] = 1 の pH (= pK_{In}) では酸性色と塩基性色の中間色となり、[In⁻]/[HIn] = 10 の pH (= pK_{In} + 1) になると塩基性色となり変色が完了する。したがって、色調の変化を判別できる pH 範囲（変色域）は

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} \pm 1 \quad (3.6)$$

である。肉眼なので個人差もあろうが、表 3.1 から代表的な指示薬の変色域がおおよそ pH で2単位であることがわかる。

この変色域を先程の滴定曲線に当てはめてみれば、正しい終点を求める上で指示薬を選ぶことの重要性が理解できる。例えば、塩酸を水酸化カリウムで滴定する場合は、メチルレッド、フェノー

ルフタレインのどれを使っても当量点付近で変色するので、終点 = 当量点となるだろう。しかし酢酸を滴定する場合、メチルレッドを使うと、当量点の前で色が変わってしまうので終点は当量点より少なく判断されてしまう。また塩基を酸で滴定する場合も同様にアンモニアを滴定するときにフェノールフタレインは使えない。このように、終点を知るために指示薬を使う場合は、指示薬を適切に選択をしないと正しい終点を知ることができないので注意しなければならない。

ところで、肉眼では“赤 → 青”のような変色は見やすいが“紫 → 青”のような変化は見分けにくい。このようなとき、 pK_{in} の少し違う2種類の指示薬を混ぜると、互いの混合色が補色になって鮮やかな変色が狭い pH 範囲 (0.1 位の組み合わせもある) でおきる。代表的な混合指示薬の例を表 3.1 に示すが、例えば MR-BCG では pH が 5.1 から 5.2 で赤から緑に変わり、それぞれを単独で用いたときに比べ非常に見やすくなる。

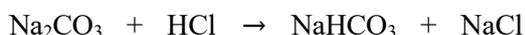
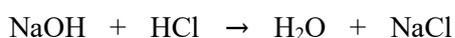
表 3.1 代表的な酸塩基指示薬

指示薬(省略記号)	酸性側	塩基性側	変色域
メチルオレンジ(MO)	赤	黄	3.1~4.4
ブロモクレゾールグリーン(BCG)	黄	青	3.8~5.4
メチルレッド(MR)	赤	黄	4.2~6.2
ブロモチモールブルー(BTB)	黄	青	6.0~7.6
フェノールフタレイン(PP)	無色	赤	8.0~9.8
チモールフタレイン(TP)	無色	青	9.3~10.6
MR-BCG混合指示薬	赤橙	緑	5.1~5.2

実験種目

Na₂CO₃ と NaOH 混合物の定量 (Warder 法)

NaOH と Na₂CO₃ の混合物の HCl による中和滴定を行う。Na₂CO₃ と HCl の反応の第 1 段階の当量点の pH は 8.3 であるため、変色域が pH9.8~8.0 であるフェノールフタレインを pH 指示薬として用いて滴定をすることで当量点を判定することができる。また NaOH を HCl で滴定したときの当量点の pH は 7 であり当量点付近における pH 変化が大きいので、フェノールフタレインを pH 指示薬として用いて滴定を行うとその終点では、



の二つの反応の当量点に達しており、その滴定に要した HCl の体積 A [ml] より、Na₂CO₃ と NaOH 混合物の含量を知ることができる。

さらに滴定を続けると、NaHCO₃ の第 2 段階の中和反応、



が進行する。0.05 mol dm⁻³ Na₂CO₃ を用いた中和滴定では、この反応の当量点の pH は 4.0 である。すなわち、pH4.0 を変色域に含む指示薬をとすることで終点を知ることができる。しかもフェノールフタレインは酸性側では無色なので、追加の指示薬を加えてもこの変色が見難くなることはない。

第2段階の当量点を判定する指示薬としてはメチルオレンジ(MO)、プロモクレゾールグリーン(BCG)、メチルレッド(MR)があり、関東化学株式会社および富士フィルム和光純薬株式会社から濃度0.1~0.04%のpH滴定用指示薬溶液が市販されている。

フェノールフタレインを指示薬として求めた終点からの滴定に要した HCl の体積 B [ml] とすると、Na₂CO₃ を完全に中和するのに要する HCl の体積は $2B$ [ml] となる。また、NaOH を中和するのに要した HCl の体積は $(A - B)$ [ml] である。

[試薬と器具]

次の試薬を教卓上から各テーブルに 1 本ずつ用意する。試薬は次の実験でも用いるので、各班の実験台上に残しておくこと。

0.05 mol dm⁻³ Na₂CO₃ 標準液 0.1 mol dm⁻³ HCl 標準液 Na₂CO₃ - NaOH 混合試料溶液
フェノールフタレイン MO、BCG あるいは MR 指示薬

以下の器具は各人に割り当てられたものを用いる。

10 ml ホールピペット

25 ml ビュレット

100 ml 三角フラスコ

0.1 mol dm⁻³ HCl 標準液の標定

0.05 mol dm⁻³ Na₂CO₃ 標準液 10.00 ml をホールピペットで 100 ml 三角フラスコに計り取る。MO、BCG あるいは MR 指示薬を 1 滴加え、ビュレットより 0.1 mol dm⁻³ HCl 標準液を滴下する。指示薬の変色点を終点とする。

[課題]

0.1 mol dm⁻³ HCl 標準液の factor を求めよ。

Na₂CO₃ と NaOH 混合物の定量

Na₂CO₃ · NaOH 混合試料溶液 10.00 ml をホールピペットで 100 ml 三角フラスコに計り取る。フェノールフタレインを指示薬として前述の実験で標定した 0.1 mol dm⁻³ HCl 標準液で滴定し、無色になるまでに要した HCl 標準液の体積を記録する。次いで MO、BCG あるいは MR 指示薬を加え、前述の実験と同じ手順で滴定し、終点までに要した体積を記録する。

[課題]

滴定の結果より Na₂CO₃ · NaOH 混合試料溶液 100 ml 中に含まれる Na₂CO₃ と NaOH の質量 [g] を求めよ。