

I Introduction

分析化学 Analytical Chemistry

“化学分析”を研究する化学の部門（日本分析化学会用語委員会による）

化学分析 Chemical Analysis

物質の成分または組成を知り、それらを検出し鑑定する操作または技術をいう

「化学分析とは、試料の化学組成を認知するもので、化学的方法のみによる分析の意味ではない。即ち、物理的方法を用いる場合でも、分析化学においては物理分析とは言わない」 cf. 「物理分析」は「機器分析」（分析化学Ⅲで扱う）と同義語

I-1 物質の性質と化学分析

分析の対象

物質 Material

分子 Molecule

元素 Element

原子 Atom {電子 Electron、原子核 Nucleus (陽子 Proton, 中性子 Neutron)}

これら総てが対象となる

Ex. 原子核

放射線：核種の分析 磁気モーメント：NMR

原子／原子団／分子

質量：質量分析

電子：量子化されていること

各元素に固有の X 線（固有のエネルギー状態）：紫外・可視スペクトル分析

最外殻電子（価電子）：元素の化学的性質

分子

化学結合：分離分析の基礎

金属結合 ：価電子を共有

イオン結合：イオン格子（静電的引力）

共有結合 ：価電子を共有

配位結合 ：分子と分子、または原子、イオン

水素結合 ：水素原子と陰性原子（O, N, F 等）

非結合性分子間力（ファンデルワールス力 *van der Waals' force*）

溶解、抽出、分配、吸着等分離機構の基礎

I-2 分析方法の分類

I-2-1 目的による分類

定性分析 Qualitative Analysis

定量分析 Quantitative Analysis

I-2-2 方法による分類

(1) 化学的分析法 (古典的定量分析)

重量分析 Gravimetric Analysis

容量分析 Volumetric Analysis

(2) 物理化学的分析法

機器分析 Instrumental Analysis (定量分析/定性分析)

電磁波分析 (光分析)、電気分析、分離分析

熱分析 Thermal Analysis (製剤分析など)

(3) 生物学的分析法 Bioassay

免疫学的分析 Immunological Analysis

酵素免疫測定法 Enzyme Immunoassay (EIA)

放射免疫測定法 Radio Immunoassay (RIA)

抗生物質、ホルモン、抗原抗体反応など

I-2-3 分析感度による分類

常量分析 Macro-analysis : 0.1g 以上

半微量分析 Semimicro-analysis : 10~100mg

微量分析*Micro-analysis : 10 μg~10mg

超微量分析**Ultramicro-analysis : 1 μg 以下

* 試料が少ない場合および含量が低い場合

** 機器分析または生物学的分析による

I-2-4 分析対象による分類

薬品分析、製剤分析、無機分析、有機分析、臨床分析、生体分析、環境分析、食品分析、工業分析、etc

I-3 溶液 Solution

I-3-1 用語

a) 溶解 Solubilization

互いに混合して均一な相を作ること

溶液

混合気体 (気溶体) : 気体混合物はすべて均一

固溶体 Solid solution : 合金

b) 溶媒 Solvent と溶質 Solute

溶質を溶媒に溶かしたものが溶液であるが、溶媒と溶質に本質的な差はない。
習慣的に、

常態で液体のもの : 溶媒

// 固体または気体 : 溶質

c) 溶解度 Solubility

飽和溶液の濃度のこと (2種類あり)

①溶媒 100g に溶ける溶質の g 数 or 飽和溶液 100g 中の溶質の g 数 : 無名数

②モル濃度 (mol/L) で表わしたもの : 平衡論 (溶解度積等) で用いる

d) 水溶液 Aqueous Solution

分析化学で用いるのは大部分が水溶液。単純に「溶液」と言えば水溶液を指す。

cf. アルコール溶液、液体アンモニア

分析に用いる水は、定性分析反応によって不純物を検出し得ないものである :

蒸留水 : 最適 (大気中の CO_2 を吸収して pH \sim 5.7 になるが、これでもよい。
リトマスに感じない)。

精製水 (脱塩水、イオン交換水) : Acceptable

水道水 : 不適

I-3-2 濃度表示法

a) パーセント濃度 (%) per cent (百分率)

a-1) 質量百分率 (%または w/w%)

溶液 100g 中の溶質の g 数 (液量は分からない!)

⇒何も断わらずに%といえは w/w%を示す。

Ex. 20%の NaCl 溶液を調製せよ。

Ans. NaCl 25g を取り、水 100g に溶かす。

a-2) 体積百分率 (vol%または v/v%)

溶液 100mL 中の溶質の mL 数 (溶媒の液量は分からない!)

* 気体および液体に用いる

* 温度依存性があるため、温度を記載する

Ex. 70vol%のエタノール水溶液を調製せよ。

Ans. エタノール 70mL を取り、水を加えて 100mL とする。

a-3) 質量対容量百分率 (g/dL または w/v%)

溶液 100mL 中の溶質の g 数。温度依存性あり。

注：試薬や試液の濃度を表すのには **g/dL** を用い、製剤 (注射剤や点眼剤) の処方や成分を示すのには **w/v%** を用いる。

Ex. 20g/dL (=20 w/v%) の NaCl 溶液を調製せよ。

Ans. NaCl 20g を取り、水に溶かして 100mL とする。

b) モル濃度 Molar concentration ; Molarity (mol/L, molar, 記号 M)

国際単位系 (SI 単位系 Le Systeme International d'Unite's) に基づく濃度表示。

モル：物質量の SI 基本単位。0.012Kg の ^{12}C に含まれる炭素原子と同数 (アボガドロ数： 6.023×10^{23}) の構成単位を含む系の物質の量を 1 モル (1mol) とする。

b-1) モル濃度 (容量モル濃度)

溶液 1 dm^3 中の溶質のモル数 (グラム分子量数)、温度依存性あり。

Ex. 1mol/L の酢酸を調製せよ (ただし、 $\text{CH}_3\text{COOH}=60$) 。

Ans. 酢酸 60g を取り、水に溶かして 1000mL とする。

b-2) 重量モル濃度 Molal concentration ; Molality

溶媒 1000g 中の溶質のモル数。温度依存性がない (**Ex.** 0.5mol/水 1000g) 。

* 溶液の体積は分からないが、溶媒量が分かる。

* 熱力学等、物理化学で用いられる。

* 希薄溶液では、(容量) モル濃度との差は殆どない。

【参考】

1) 規定濃度 Normal concentration; Normality (記号 N)

非 SI 単位。教科書 pages 12~13 を参照

2) 当量表示 (Eq)

ある化学反応に関わる水素イオンまたは電子の 1 個に対応する化学種の量を原子量単位で表したものを化学当量 (chemical equivalent) または当量という。溶液中のイオンの電荷のバランスを考えるとときに用いるもので、溶液中のイオンのグラム当量数で表す。

1 グラム当量 = イオンの原子量 (or 分子量) / イオンの原子価

$$\text{Exs. Na}^+ (23) : 1 \text{ Eq} = 1000\text{mEq} = 23/1 = 23 \text{ (g)}$$

$$\text{Ca}^{2+} (40) : 1 \text{ Eq} = 40/2 = 20 \text{ (g)}$$

$$\text{SO}_4^{2-} (98) : 1 \text{ Eq} = 98/2 = 49 \text{ (g)}$$

1 ㍻ 中に Ca^{2+} が 10 ㍺ 溶けていれば、

$$10/20 = 0.5 \text{ (Eq/L)} = 500 \text{ (mEq/L)}$$

c) 体積比濃度

c-1) 百万分率等

百万分率 (ppm) : part per million

全体を百万 (10^6) としたときの目的成分の量

$$\text{Exs. 質量百万分率} : 1\text{ppm} = 1\text{mg/kg} = 1\mu\text{g/g} \text{ (} 10^{-4}\text{\%)}$$

$$\text{体積百万分率} : 1\text{vol ppm} = 1\mu\text{L/L} = 1\text{nL/mL} \text{ (} 10^{-4}\text{\%)}$$

十億分率 (ppb) : part per billion : 全体を十億 (10^9)

$$1\text{ppb} = 1\mu\text{g/kg} \text{ または } 1\text{vol ppb} = 1\text{nL/L} \text{ (} 10^{-7}\text{\%)}$$

一兆分率 (ppt) : part per trillion : 全体を一兆 (10^{12})

$$1\text{ppt} = 1\text{ng/kg} \text{ または } 1\text{vol ppt} = 1\text{pL/L} \text{ (} 10^{-10}\text{\%)}$$

千兆分率 (ppq) : part per quadrillion : 全体を千兆 (10^{15})

$$1\text{ppq} = 1\text{pg/kg} \text{ または } 1\text{vol ppq} = 1\text{fL/L} \text{ (} 10^{-13}\text{\%)}$$

$$\text{注} : \mu \text{ (micro, } 10^{-6}\text{)} \quad \text{n (nano, } 10^{-9}\text{)} \quad \text{p (pico, } 10^{-12}\text{)} \quad \text{f (femto, } 10^{-15}\text{)}$$

c-2) (1 → x) 等

固体薬品 1g or 液体薬品 1mL に溶媒を加えて x mL とする。

Exs. 薄めた塩酸 (1 → 5) : 濃塩酸 1mL に水を加えて 5mL とする。

水酸化ナトリウム液 (1 → 25) : NaOH 1g を水に溶かして 25mL とする。

*濃度にそれ程正確さを要求されないとき (誤差 ± 10%) に用いる。

【例題】

1) 濃硫酸 (H_2SO_4 : 98.08, 98.0%, $d=1.84$) について次の値を求めよ。

- ① w/v% or g/dL
- ② モル濃度
- ③ 2.5mol/L 溶液 500mL を調製するのに必要な濃硫酸の mL 数
- ④ 15w/v% 溶液 100mL を調製するのに必要な濃硫酸の mL 数
- ⑤ ③と④で調製した溶液を混合したときのモル濃度と w/v% or g/dL 濃度。ただし、混合による液量の増減はないものとする。

Ans. ①180.32w/v% ②18.38mol/L ③67.99mL ④8.32mL ⑤2.34mol/L, 22.93w/v%(g/dL)

2) 濃塩酸 (36.47, 36.0%, 1.180) 、濃硝酸 (63.02, 100%, 1.513) 、濃アンモニア水 (17.03, 28.0%, 0.898) 、リン酸 (98.00, 85.0%, 1.685) 、酢酸 (60.05, 100%, 1.049) などについても同様の計算を試みよ。

Ans. モル濃度のみ示す：濃塩酸(11.65)、濃硝酸(24.01)、濃アンモニア水(14.76)、リン酸(14.61)、酢酸(17.47)

3) 100w/w%と100w/v%がどの位違うか、酢酸と濃硝酸について比較せよ。

Ans.

	100w/w%	100w/v%
酢酸	17.47mol/L	16.65mol/L
濃硝酸	24.01mol/L	15.87mol/L

4) 塩化ナトリウム (NaCl : 58.44) に含むことが許されるヒ素の限度は三酸化ヒ素 (As_2O_3 : 197.84) として 2ppm である。この塩化ナトリウムを用いて調製した生理食塩液 (0.9w/v% 塩化ナトリウム溶液) 中の三酸化ヒ素の濃度を思いつく限りの濃度表示法で計算せよ。

Ans. 例： $9.09 \times 10^{-8} \text{mol/L}$

$1.8 \times 10^{-6} \text{g/dL (w/v%)}$, $1.8 \times 10^{-2} \text{ppm (18ppb)}$: ただし、1000mL $\hat{=}$ 1Kg とする