

2020 年度化学実験

資料編

I. 実験にあたって	
I-4. 実験レポートについて	5
I-6. いくつかの抽象的・定性的な表現について	8
II. 基本操作・装置の取扱い	
II-1. 分析試料の用意・調製	13
II-2. 容量分析操作の実際	14
II-4. 天秤の原理と使用法	20
II-5. 電子天秤 ASP402F の操作法	23
II-6. 沈殿のろ過と秤量	25
II-7. マルチメータ U1251A の使用法	29
II-8. pH の原理と測定	33
II-9. 可視・紫外吸光光度法による濃度測定	36
II-11. Cary 630 での ATR 法による赤外スペクトルの測定	38
II-12. 熱電対による温度測定	40
II-13. 放射温度計	42
II-14. 液体の屈折率とその測定	43
II-15. 薄層クロマトグラフィー	44
II-16. 磁化率とその測定	46
II-17. 有機化合物の融点測定	50
II-18. 再結晶による物質の精製	53
II-19. 明るさと色光の表現	56
III. 数値の取扱い・単位	
III-1. 物理量と単位	67
III-2. 数値の丸め方	70
III-3. 標準数	71
III-4. 誤差とデータ処理	72
III-5. 検定・推定のこと	75
III-6. 最小 2 乗法	79
III-7. 溶液の濃度の表現	81
III-8. 圧力換算表	83
III-9. 原子量	84
III-10. 軽元素の同位体組成	86
V. 種々のデータ	
V-1. 水と空気の密度	91
V-2. 水蒸気圧と定湿溶液	92
V-3. 種々の液体の蒸気圧	93
V-4. 種々の物質の密度	95
V-5. 温度定点	96
V-6. K 熱電対の起電力	97
V-7. 種々の物質の熱容量	98

V-8. 種々の物質・材料の熱伝導度 .....	99
V-9. 種々の流体の粘度 .....	100
V-10. 市販試薬の濃度と比重 .....	100
V-11. 種々の水溶液の密度 .....	101
V-12. 種々の塩類の水への溶解度 .....	102
V-13. 溶解度積 .....	103
V-14. 有機溶媒と水の相互溶解度・分配平衡 .....	104
V-15. 酸解離定数 .....	105
V-16. 標準酸化還元電位 .....	106
V-17. 電解質溶液の電気伝導度 .....	107
V-18. 緩衝液 .....	108
V-19. 主な中和滴定指示薬 .....	110
V-20. 金属指示薬 .....	110
V-21. EDTA 錯体の生成定数 .....	111
V-22. ろ紙の種類と性質 .....	111
V-23. 凝固点降下・沸点上昇 .....	112
V-24. 寒剤 .....	113
V-25. 種々の物質の引火点・発火点 .....	114
V-26. 種々の物質の許容濃度 .....	115
V-27. 排水基準 .....	116
VI. 実験器具・試薬	
VI-1. ガラス器具の取り扱い .....	117
VI-2. GHS ラベル .....	120
VI-3. PRTR 制度と SDS 制度 .....	121
VI-4. ガラス器具の共通摺り合わせ .....	122
VI-5. 実験器具表 .....	124
VI-6. 実験器具価格 .....	127
索引 .....	128
基礎物理化学定数 .....	130
エネルギー単位換算表 (5 ケタ) .....	130

# 1. 実験にあたって

## I-4. 実験レポートについて

実験レポートの書き方には種々の流儀がある。ここでは化学実験のレポートについての原則的事項および書式・構成等についてまとめておく。

### (0) レポートを書く前に

実験に当たっては、各自が行なった実験経過および結果を出来るだけ克明に実験ノートに記述しておく。実験専用のノートを準備し、テキストに実験結果を書き込むようなことはしない。

レポートをまとめる前に、実験の狙いと実際にやったことを整理する。また実験結果を見直し、必要な計算等を済ませておく。あるいは赤外や NMR スペクトルの解析等に不十分な点があったりするなら、納得がいくまで解析を済ませておく。疑問に思った点等あれば、参考書等に当たって自分なりの答えを得ておく。レポートを書きながら計算・解析を進めるのはよくない。

なお完全に納得がいかなくとも、実験レポートの提出期限も考えて、適切な時点でレポートの作成にかかることが肝要である。不明な点があれば、その旨レポートに明記しておけばよい。

### (1) 化学実験のレポートの“形”

- 提出期日（原則、実験課題の終わった次の週の金曜午後 5 時）を守ること。
- 原則として Panda（京都大学の学習支援システム）の「課題」の指示に従い、MS WORD 等を用い、所定の書式を用いてレポートを作成、提出する（現在、MS WORD 形式のテンプレートが用意されている）。手書きの場合は A4 サイズの用紙を用いること。
- 表紙には実験番号・氏名・実験課題名・実施日等を記入する。実験番号は学生番号ではなく、化学実験で割り当てられる 2 ケタまでの番号を書く。また共同実験者がいる時は表紙に記す。
- ファイル名は「実験番号」＋「姓」＋\_（アンダースコア）＋「実験課題名（略称可）」の形をとるようにする（docx や pdf という拡張子は変えない）

(例)66 山崎\_Beckmann.docx

ファイル名に半角カタカナ、","（カンマ）、":"（コロン）、";"（セミコロン）、" "（スペース）、"&"（アンパサンド）等は使わない。また漢字の使用は JIS の第 2 水準に収める（例えば「崎」の字は使わない）。処理の際に思わぬ不具合が発生することがある。

### (2) レポートを記述する上の原則

#### (2a) 物理量の記述は原則として SI に準拠する

詳細は「国際単位系 (SI) 第 9 版」の第 5 章「単位の記号と名称の表記法、及び量の値の表現方法」を参照 (<https://unit.aist.go.jp/nmij/library/>)。厳格なまでの SI 準拠は求めないが（「mass%」を誤用とするなど）、次の 3 点には留意されたい（(c)は努力規定）。

(a) 物理量と数値を明確に区別する。

(×) 水の密度は 0.99799 [g/cm<sup>3</sup>]であるから----

(○) 水の密度は 0.99799 g/cm<sup>3</sup> であるから----

(b) 数値と単位記号の間にはスペースを入れる。

(×) 水 10mL を測りとり----

(○) 水 10 mL を測りとり----

<手書きの場合は弁別するのが難しいが意識に留めておく>

(c) 物理量 (量記号) は斜体 (イタリック)、数値・単位記号は立体 (ローマン)。

(×) 起電力の最大値  $E_{\max} = 98.3 \text{ mV}$  であり----

(○) 起電力の最大値  $E_{\max} = 98.3 \text{ mV}$  であり----

<手書きの場合はあからさまに弁別する必要はないが、記述している量が物理量か数値かは意識に留めておく>

## (2b) 参照できるように番号・記号を付す

ページにはページ番号を付し、後で整理・参照できるようにしておく。図表や数式・反応式、参考文献、スペクトルチャート等にも「図 1」「式 A」などと番号・記号を付して参照できるようにしておく。1つしか図 (あるいは表・式等) がなくとも番号・記号を付す。同様に章・節にも番号・記号を付けて参照できるようにしておく。

## (2c) 余白・行間を十分取り文字は大きめに

レポートは教員の点検を受ける「校正刷り」と心得て、用意されているテンプレートに倣って、十分余白を取り、見る教員の年齢層に配慮してフォントは大きめにする。印刷して提出する時は片面印刷にし、手書きの場合は裏面に書いたりしない。手書きの場合はレポート用紙に1行おきに記述するぐらいがよい。

## (3) レポートの構成

レポートには一般的な研究報告の書式 (いわゆる IMRAD 型 Introduction – Methods – Results And Discussion) にしたがって、次のような章立てで実験の目的・背景、方法、結果、考察などを記述する。

### 1. 序論 (「はじめに」「緒論」もっと直截に「目的」などとしてもよい)

実験の目的や背景などを述べる。実験のおおまかな概要を最初に整理しておくのもよい。

### 2. 方法

行なった実験の方法の要点・背景を簡潔に述べる。具体的な操作は次章の「結果」で記述する。

### 3. 結果

操作にともなってどの様なことが起きたか等、実験結果を記述する。純度・収率等の数字になることだけではなく、色の変化、発熱、沈殿物など、実験の定性的な面にも十分目配りする。

### 4. 考察

結果の妥当性などの検討、結果の解析・評価、実験方法の批判などについて記述する。考察が結果についての簡単なコメント程度であれば、「結果」と合わせて「結果と考察」という形でまとめて記述することも考えられる。

### 5. 結論

序論に対応させて簡潔にまとめる。

### 6. 参考文献・資料

用いた参考書・文献などを列記する。スペクトルチャートなど、「結果」や「考察」にそのま

ま入れ込むと煩雑になるデータ・図表等は後に添付した方がよい（参照できるように番号・記号を付しておくこと）。

## 7. 感想

なくてもよいが、課題の改善・実験指導等にも生かせるので、実験と直接関係がなくとも、感想・感慨等があれば、最後に記述しておいてもらえるとありがたいです。

### （4）レポートの記述にあたっての留意点

レポートの文章は簡潔に順序立てて分かりやすく記述する。また実験の狙いに沿って、たとえば物質に触れることが主目的であれば（物質合成など）、方法の記述は軽くして実験結果・考察に重点を置いて記述すればよく、原理方法の確認・検証が主目的であれば（物性測定など）、原理や方法の要点を確認しながらまとめていくのが望ましい。

#### （4a）やったことを明確に（過去形と現在形）

行なったこと、観察したことを記述する場合には過去形を用いる。

（×）0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 20 mL を加える。

（○）0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 20 mL を加えた。

特に「操作」といった章を立てて記述したりすると、テキストに記述された“期待される操作”なのか、実際にやった操作なのかがあいまいになることが多い。また操作とそれとともなって起きた結果を別個に記述すると、因果関係をたどるのが難しくなる。（3）でも触れたように「操作」を「方法」と同一視して「結果」と独立に記述することは避ける。

#### （4b）節を設定する

ある程度まとまった実験結果・考察に対しては、節を立てて記述する。節にはそこで記述する内容に即した「塩酸の標定」「キシリジンの合成」「磁化率の測定」など、適切な小見出しを付け、参照できるよう節の番号・記号を付す。そうすることで読み手は、節の見出しを追ってだけで、レポートの叙述の流れを理解することができるようになる。

節の最初にはその節で記述する内容について、適切な導入部があった方が読みやすい。特に有機化学の実験では物質合成が主なので、実験結果の記述において、最初にその節で扱う合成反応の反応式を簡単な反応条件を添えて書いておくとよい導入になる。

#### （4c）文章を書く

実験結果の記述で、やったこと、観察したことを時系列に沿ってただ書き連ねる、特に箇条書きで書き並べるのは好ましくない。箇条書きにすると、操作手順は理解しやすくなるが、各操作の関連性が理解しにくくなる。たとえば合成実験では、前段の操作の結果、反応系に何らかの変化が起き、これを次段の操作の開始条件にする場合などがある。そこには自分が着目した重要な事象があり、ストーリーがあったわけで、それをメリハリ付けず、他のできごとと並列に淡々と記述すると実験の流れが理解し難いものになってしまう。表現方法も工夫し、推敲を行って、文章の形で実験操作を記述するように心がけるべきである。

## I-6. いくつかの抽象的・定性的な表現について

実験条件・操作等を記述する際、「常温」や「1滴」といった表現を行うが、それが実際に何°C、何 mL なのかは必ずしも明白でない。こうした抽象的・定性的な表現の“通念”について、主に日本薬局方に従ってまとめておく。なおこれらはあくまで“通念”であって、とり扱う対象、分野あるいは個人によってかなり幅があると心得るべきである。

【約】 定量に供する試料の採取において、記載された量の±10%の範囲をいう。

【直ちに】 前の操作の 30 秒以内に次の操作に移ること。

【滴】 0.05 mL 程度。滴数を測るには、20 °C で水 20 滴を滴下するときその質量が 0.90～1.10 g となるような器具を用いる。

【溶液】 単に溶液と記載し特に溶媒名を示さないものは水溶液。

### <温度に関わって>

【常温】 15～25 °C、【室温】 1～30 °C、【微温】 30～40 °C

【冷水】 10 °C 以下、【温水（温湯）】 60～70 °C、【熱湯】 約 100 °C の水

【冷所】 1～15 °C の場所

【水浴上（水浴中）加熱】 特に指定がなければ、沸騰している水浴を用いて加熱

【加熱した溶媒(溶液)】 ほぼ沸点付近の温度まで熱したもの。

【加温した溶媒(溶液)】 60～70 °C に熱したもの。

### <秤量>

【精密にはかる】 0.1 mg まではかること。「精秤する」などと表現することもある。

【正確にはかる】 指示された数値の質量をそのケタ数まではかること。

### <溶解度>

溶解性を示す用語は、溶質 1 g あるいは 1 mL を溶かすのに必要な溶媒の量（20± 5 °C で振り交ぜたとき 30 分以内に溶ける度合い）を  $x$  とする時、次の例による：

表現	対応する溶解度
極めて溶けやすい	$x < 1 \text{ mL}$
溶けやすい	$1 \text{ mL} \leq x < 10 \text{ mL}$
やや溶けやすい	$10 \text{ mL} \leq x < 30 \text{ mL}$
やや溶けにくい	$30 \text{ mL} \leq x < 100 \text{ mL}$
溶けにくい	$100 \text{ mL} \leq x < 1000 \text{ mL}$
極めて溶けにくい	$1000 \text{ mL} \leq x < 10000 \text{ mL}$
ほとんど溶けない	$10000 \text{ mL} \leq x$



## II. 基本操作・装置の取扱い

## II-1. 分析試料の用意・調製

一般に分析する対象の量は分析に要する分量よりはるかに多く、まず適切に分析試料を抽出（サンプリング）する必要がある。特に大気や環境水のモニタリング、食品の分析や鉱石の品位の決定など、安全や商取引に関わる問題に関わっては、試料をいかに適切に用意するかがしばしば大きな問題となる。またそうして得た試料を、溶解したり不要物を除いたりして分析しやすい形にする前処理と呼ばれる操作が必要なことも多い。ここでは学生実験でよく出会うサンプリングと試料の溶解法について略述する。

### II-1-1. サンプリング

サンプリングに当たって特に注意すべきは、いかに恣意を交えずに、分析対象から目的にかなった分析試料を得るかである。学生実験では、再結晶等で得られた数 g～数十 g の粒状の生成物から 1 g 以下程度（IR の測定では数十  $\mu\text{g}$ ）の分析試料を得るという操作にしばしば出会う。得られた生成物が 1 g 程度なら、ガラス棒やスパチュラを用いてすり潰し、均一な試料としてそこから分析試料を取ればよいが、生成物が 10 g 近くなると難しい。このような場合、四分法と呼ばれる手法がよく用いられる。典型的な四分法では、一端、粉末試料を山状に盛って円盤状に均し、右図のようにそれを大まかに四等分する。次いで対角線方向の 2 つの分画 A と C（あるいは B と D）を取り出して分析試料とする。これで対象は半量に減るわけだが、まだ量が多いなら、同様の操作を適切な量になるまで繰り返す。比較的試料が均質であれば、図の A と C の扇形の分画の中心角を適宜調整してもよい。

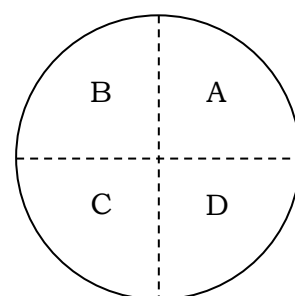


図 四分法

液体試料のように比較的均一なサンプルを得やすいものでもあっても、混合が不十分であると偏った結果を与えることになるので、あらかじめよく攪拌・混合しておく。また河川や湖沼の水質分析等にあたっては、採水地点や採水の時期等を事前によく検討しておく必要がある。

### II-1-2. 試料の溶解

固体の試料を分析する場合、溶液状態にして分析する場合が多い。

無機化合物はたいていの場合水溶液にする。そのままでは水に溶けない場合には、物質に応じた種々の方法が用いられている。たとえば炭酸カルシウムや酸化銅等の塩基性塩については、塩酸で溶解させることができ、銅やニッケルなどの金属の場合には硝酸を用いて酸化的に溶解させる。塩酸や硝酸単独で困難な場合には、種々の錯体の形で溶解させることも行われ、金や白金などについて王水（塩酸と硝酸の混合物。金や白金はクロロ錯体が安定）を用いるのはよく知られた例である。鉱物などでケイ酸塩などの形で安定に存在しているものについては、一端、種々の融剤（フラックス flux）と強熱してから抽出するという手法もとられる。融剤としては炭酸ナトリウムや硫酸水素カリウム  $\text{KHSO}_4$ 、フッ化水素カリウム  $\text{KHF}_2$  などがよく知られている。

有機化合物については、通常無極性物質はトルエンなど極性の低い溶媒に、極性の物質はアセトンやアルコールなど極性の溶媒によく溶ける。複雑なケースについては疎水性パラメーター  $\log P$ （V-14 参照）などが判断材料として使える。

## II-2. 容量分析操作の実際

定量的にかつ迅速に進行する化学反応の当量関係を利用して、濃度既知の溶液（標準溶液）と当量的に反応する溶液の体積の関係から、未知の溶液の目的成分の濃度を決定する方法を一般に容量分析と称する。利用する反応によって、容量分析は大きく、①中和（酸塩基）滴定、②酸化還元滴定、③キレート（錯）滴定、④沈殿滴定に大別される。測容器の精度はおおむね 1/1000 程度であり、容量分析では通常 1/1000 の精度が期待される\*。この精度を実現する上で、体積の測定精度、標準溶液の濃度の精度、当量関係の精度（反応の鋭敏さ）がともに重要になる。

### II-2-1. 容量分析のスケールと精度

滴定の分解能を決めているのはビュレットから溶液を滴下する際の 1 滴の体積といてよい。通常のビュレットから滴下される 1 滴の体積はおよそ 0.05 mL 程度である。これを半滴程度ずつ滴下することで、分解能を 0.02 mL（半滴程度）程度にすることが通常行われる。したがって 1/1000 の精度を実現する上では、20 mL 程度の実験スケールが望ましいことになる。実際 JIS などでは分析法としてマニュアル化されているものでは、実験スケールとしておおむね 20 mL が採用されている。今回の学生実験の場合には、よい精度での分析実験を体験する意義と大量の廃液の発生のコストとの兼ね合いから、実験スケールとしてはおおむね 10 mL を採用している。

### II-2-2. 標準物質

容量分析では、試料の間の互いの当量関係、濃度の相対値を求めることになる。したがって標準とする溶液の調製が重要な問題となる。標準物質に何をを用いるかには、さまざまな流儀があるが、日本産業規格（JIS K8005「容量分析用標準物質」）では高い精度の分析に使用される 1 次標準試薬として、次の試薬が指定されている。

- (1) 炭酸ナトリウム、アミド硫酸、フタル酸水素カリウム：中和滴定
- (2) シュウ酸ナトリウム、ヨウ素酸カリウム、二クロム酸カリウム：酸化還元滴定
- (3) 銅、亜鉛：キレート滴定
- (4) 塩化ナトリウム、フッ化ナトリウム：沈殿滴定

いずれも室温で安定な固体であり、JIS の基準に合致した市販品が容易に入手できる。こうした標準物質を用いて、調製した溶液の濃度を定める操作を標準 **standardization** という。ただし通常の実験に用いる分には、このような高純度・高安定のものは必ずしも必要とはされず、例えば中和滴定ではシュウ酸二水和物で十分なことが多い。

### II-2-3. 測容器

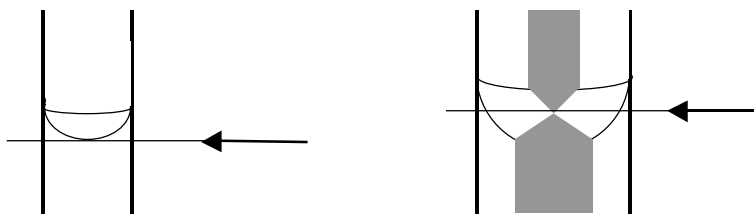
容量分析に使われる器具は長年にわたり、多くの人々の工夫を経てほとんど完成の域に達しているといつてよい。容器のクチバシの向き、ピペットの管の太さ、ローットの足の長さ・太さ・形状など、ごく何でもなような部分にも多くの先人の苦心がある。

---

\* これ以外の諸要素、例えば温度による変動を考慮しても、水の膨張率は室温付近で  $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  なので、数 K の変動があっても変動は 1/1000 程度に収まる。

### II-2-3a. 液面の位置の読み方

通常、ガラス管の中の液面は横から見ると三日月形（メニスカス **meniscus**。ギリシャ語で新月の意）に見える。この一番くぼんだ部分の高さを液面の高さとする。少し高価であるが青線（シェルバッハ **Schellbach** の青線）の入ったビュレットでは、メニスカスの部分で青線が一番くびれて見える部分を液面の高さとする。



読み取りを容易にするために、ビュレットに鉢巻のように紙片を巻く、さらにその紙片に青線を引いておく、ルーペを用いたり老眼鏡をかけたりして拡大する、などさまざまな工夫が行われてきた。好みの手法に従ってよい。

このメニスカスが再現性よく実現されるためには、ガラス管がきれいに塗れていることが重要で、器具は前もって石鹼液に浸けるなどしてよく洗浄しておく。

### II-2-3b. 残着量の問題

測容器には、「受け用」のものと、「出し用」のものがある。測容器にはこのことを示すため、次のような刻印がしてある（現在 E、A は使わない方向）：

受け用：In (internal)、TC (to contain)、[E (Einguss)]

出し用：Ex (external)、TD (to deliver)、[A (Ausguss。測容器の等級と混同しないこと)]

これは液体を出し入れする時、容器に付着した分だけの差が出るため、10 mL のホールピペットでは 0.2 mL 程度になる。残着量は用いる液体の粘度によっても変化するが、水を使う前提で市販の測容器の目盛付は行われている。水以外の溶媒を用いる場合には考慮が必要になる。

残着量を一定に保つには、ピペット等の内部が均一に塗れてくれることがもっとも重要である。通常の実験条件では、表面が油などで汚染されることによって、実験を続けているとガラスの表面が水をはじくようになる（特に髪の毛の油）。したがって、ピペット等は使用に先立って、洗剤に付けるなどして、よく水に塗れる状態にしておく。（磨き砂(クレンザー)での洗浄はガラス器具のよごれを落とす上で大変有効だが、測容器の内部の洗浄には用いない方がよい。磨き砂を使うとガラス表面が削れ、容量が変化することにつながる。洗剤につける以外に、発煙硫酸などより強力な薬品で清浄にすることもあるが、初心者には危険なので今回は使用しない。）なおピペット等の洗浄に用いる洗剤は強力なものなので、みだりに手に付いたりしないようにする。

ピペット・ビュレットから液を出す時、残着量が減って一定になるまで、いくらでも時間をかければよいようなものだが、それでは日が暮れてしまう。市販のピペットは、適正な流出速度になるように先端の穴の大きさを調節してあり、流出が止まったら残滴の処理をして操作を切り上げればよい（残着量はおおむね時間の平方根に逆比例して減っていく）。ピペットから液を出す時、上から息を吹き込んで速く出したりしてはいけない。また先の欠けたピペットを使用する際には、流出

速度が速すぎないかチェックする。同様に滴定の際、ビュレットからあまり速く液を滴下すると、見かけ上、当量点より入れ過ぎた結果となる。

ホールピペットから液を出した後、先端に残った液をどうするかは厄介な問題である。日本の市販のピペットをそのまま使う分には、ピペットの先端を容器の器壁に軽く当てがい、吸い口を指で閉じ、手で暖めるなどして、最後の一滴まで出して使用するのがよい（そうした前提で日本では目盛りが付けられている）。この際あまり時間をかけすぎると、所定の量より多めの溶液を取る結果になる（10 mLのホールピペットで0.03 mL程度）ので操作は手早く行う。またピペットの洗浄に当たっては、ピペットの外部を磨き砂など用いて洗い、先端部がよく水に塗れるようにしておく。

### II-2-3c. 共洗い

濡れたままのビュレットやピペットで溶液を測り取るとき、溶液が貴重なものでない場合には、測り取る溶液を少量とって、ビュレットやピペットの内面をゆすいでから使用する。これを共洗いという。濡れた試薬ビンに、溶液を入れたりする場合も同様である。

溶液の量が少なかったり、貴重なサンプルである場合には、器具を乾燥させてから使用することになるが、測容器の場合には高温で乾燥させるのは避けた方がよい。温度を変化させたときガラス容器の内容積が完全には元に戻らず微妙に変化する可能性があり、またガラスの表面が親水性を失い水をはじくようになりやすくなるからである。

### II-2-4. 溶液の調製

溶液の調製にあたっては、どの程度の精度が要求されているかをよく考えて、天秤・測容器の選定を行う。また固形物を溶解して精確な濃度の試料溶液を作成する際、秤量に用いる容器、容器に移す操作法についてはさまざまな流儀・流派があるが、それぞれの流儀の目指すところをよく弁(わ)きま)えておくことが望ましい。たとえば秤量に時計皿を用いるのは、溶液を作る際に洗ビンで試料固体を容器に洗い落とすのに都合がよいからである。秤量瓶を用いるのは、蒸発、飛散や潮解を防ぐためである。あるいは秤量した固形物を一端ビーカーなどで溶解した上でメスフラスコに入れ、溶液を調製するのを推奨する流儀もあるが、これは溶解速度が遅い場合を想定してのことである。通常の試薬の場合には、ロートを用いてメスフラスコの中に秤量した固形物を注ぎ込み、適量の溶媒を入れて振り混ぜて溶液を調製する方が、試料の汚染の起きる可能性が少なく優れている。またメスフラスコに溶液を流し込む際、ロートを使わない流派もあるが、これは中間に多くの器具を用いて、試料の汚染が起きるのを防ぐためである。

ただ単にある溶液を水に注ぎ込むだけでは、均一な溶液はえられない。初心のうちは、調製した溶液が均一になるよう特に留意する。たとえばメスフラスコに取った溶液の混合が十分でないと、ピペットでフラスコの底から吸い取って滴定を始め、滴定を繰り返すにつれて滴定値が段々小さくなっていくようなことが起きる。あるいは放置しておいて固形物が溶解したからといって、必ずしも均一な溶液になっているわけではない。ビーカーで溶液を調製する時は、ガラス棒などでよく攪拌する。メスフラスコで溶液を調製する時は、標線まで液を満たした後、栓をして数回逆さにしたり元に戻したりして混ぜる（指で塞いで振り混ぜるのを好む人もある）。

## II-2-5. 滴定操作

### II-2-5a. 容器

滴定に当たっては、滴定する溶液をコニカル（円錐）ビーカー（あるいはビーカー、三角フラスコ）にとり、ビュレットから溶液を滴下して当量に達したところを求める。滴下する溶液の混合の方法によって用いる容器は異なってくる。容器自体を振り混ぜることで混合を行う時には、振り混ぜる際に内容物がこぼれ出ないように、コニカルビーカーや三角フラスコが用いられる。ガラス棒あるいはマグネチック・スターラーなど用いて攪拌する場合には普通のビーカーでよい。普通のビーカーでは試料の汚染が起きる可能性が高まるので、専門的にやる向きにはコニカルビーカーを用いることが多い。

なおガラス棒で攪拌する場合に、あまり激しく攪拌すると、ビーカーのガラスの壁面に傷が付くので、攪拌する時に大きな音をたてるのは好ましくない。

### II-2-5b. ビュレットにどちらの溶液を入れるか

滴定する時、反応させる2つの溶液の内、どちらをビュレットから滴下する方を選ぶかは、その時々状況による。1回の滴定をするだけなら原理的にはどちらをビュレットから滴下する方を選んでよく、調製が容易で安価なものを滴下する方を選ぶのが普通である。ただし1次標準溶液を用いた滴定で、標定操作を経て2つの溶液の濃度比を決定するような場合には、測容器の誤差を小さくする意味で、同じ溶液を同じビュレットから滴下するようにすべきである。

なお滴下される側の溶液は、通常、イオン交換水などを用いて数倍に希釈する。これはコニカルビーカーなど容器の器壁についた溶液からくる滴定値の負の誤差をできるだけ小さくするためである。

### II-2-5c. ビュレットへの注液・滴下操作

最初ビュレットに溶液を 5-10 ml 入れて内壁を良く濡らした後、液を排出して洗浄する。この共洗い操作を2回程度繰り返し、内壁が清浄になったことを確認後、ロートなどを利用して上端の目盛り線より上まで溶液を満たす。素早くコックを開閉してコックや先端部分の気泡を追い出し、液面が目盛り0より下に来るようにする。コックのすぐ下に気泡が残りやすいので注意する。気泡が残っていると、滴定中に気泡が出てきたりして誤差の原因となる。

注液操作が終わったら、メニスカスより上方の器壁に残着した溶液が落ちてくるのに若干の時間を要するので1分程度待ち、メニスカスが落ち着いてから目盛りを読み取り、溶液の滴下を開始する。ビュレットの上にロートを載せたままにしていると、滴定中にロートとビュレットの内壁の間に溜まった溶液が落ちて誤差の原因となる。なお読み取りの誤差を小さくするためと称して、最初に 0.00 や 1.00 など切りの良い目盛りにメニスカスを合わせて滴定を行うことを推奨する向きもあるが、それは滴定値のばらつきを小さくすることには貢献しても、滴定値にかたよりをもたらずるので推奨はできない。

溶液の滴下に当たって、終点付近までは滴下速度をいくらでも大きくしてもよいようなものだが、あまり早すぎるとビュレットの内壁の残着量が不安定になるので、終点付近まではせいぜい1秒1滴程度のペースにする。1滴の体積はおおよそ 0.05 mL 程度である。当量点での変色が明瞭で、他

の操作が十分な精度で行われておれば、これが滴定の精度を決める要因になる。したがって、終点近くではビュレットの先端にたまった液滴を、ビーカーの器壁にこすりつけたりガラス棒で取ったりして半滴ぐらいずつ落とすようにする。コンカルビーカーの形状は、こうした操作がスムーズにできるように設定してある。

ビュレットから溶液を滴下する時、活栓の操作にはいろいろ流儀があり、片手で操作するのをよしとする派と、両手で操作するのをよしとする派がある。片手で操作する流儀が今日では多数派であるように見受けられる（以下、右利きの場合。ちなみに現在市販されているビュレットはすべて右利き用である）。この流儀では左手で活栓を包み込むように持って操作し、同時に右手で溶液の攪拌を行う。この派の“売り”は、滴下と攪拌を同時に行うことで、慣れれば滴定操作が迅速に進むところにある。両手で操作する派では、左手でビュレットの根元を押さえ、右手で活栓を操作する。そして滴下しては、活栓から手ははずして攪拌して終点かどうかを確認する。この方法は、活栓が固かったりした場合に、片手の操作では微妙な調整が難しいときに有利である。今回の実験では、特にどちらかに統一することは求めない。

## II-2-6. 終点の判定

一般に滴定の終点は、指示薬の色の変化で見分ける。色の変化を見やすくするために、コンカルビーカーの下に白い紙なりを敷いておくのが望ましい。また終点の判定は利用する反応によって異なる。ここでは特に指示薬の働きに注目する形で、滴定に当たっての留意点を述べておく。

### II-2-6a. 中和滴定

中和滴定に用いられる指示薬は、それ自身が酸あるいは塩基として振る舞い、溶液が酸性になれば酸型が、塩基性になれば塩基型が優勢になって変色が起こる。したがって酸型と塩基型の間の色になった所を終点にとるのが普通である。たとえば BTB の場合であれば、黄色と青の間、緑になったところが終点ということになる。

なお強酸を強塩基で滴定する時は pH が 7 付近で、弱酸を強塩基で滴定する場合は pH が 7 より高いところで、弱塩基を強酸で滴定する場合は pH が 7 より低いところで中和ともなう pH の大きな変化が起こる。それぞれの場合に即した適切な指示薬を選定する必要がある。また pH の変化をより明敏に検出するためにいくつかの指示薬を混合して使用する（混合指示薬）ことも多い。

### II-2-6b. 酸化還元滴定

酸化還元滴定では、pH の変動をモニターする酸塩基滴定と違い、酸化剤・還元剤の量の変化を直接観察する。したがって、酸塩基滴定のように中間色になった所が終点ではなく、完全に変色したところが終点となる。たとえば過マンガン酸滴定ではわずかにピンク色になったところが終点である。

なお過マンガン酸の色は濃いので、メニスカスの底ではなく上端を読むのが普通である。またヨウ素-デンプン反応による発色は、ヨウ素とデンプンの間の錯体形成によるものだが、温度が高くなる、あるいは有機物などが共存すると見づらくなるので注意が必要である。

### II-2-6c. キレート滴定

キレート滴定では、金属イオンとキレート試薬（もっぱら EDTA が使われる）が安定な錯体を

作ることを利用する。したがって、たとえば EBT の場合は滴定の終点として、完全に赤みの消えたところを取る。

キレート滴定では、pH の設定に注意を払う必要がある。まず EDTA が直接的にキレート生成にかかわるのは負イオンとしてであるが、pH が低くなると負イオンとして溶存する量が減少し、キレート生成が押さえられるようになる。したがって安定なキレートを作らない系では、pH を高めに設定する必要がある。さらに、一般に金属指示薬は酸（塩基）としても振る舞い、pH の変化によっても、錯イオンを形成する場合と同様の色の変化を示す。このため緩衝溶液を用いて、溶液の pH を所定の値にしておく必要がある。

#### II-2-7. 滴定操作の繰り返し

試料に余裕があるなら、実験精度をチェックする上で滴定を繰り返すのが望ましい。滴定を繰り返すに当たっては、試料溶液採取から滴定までの一連の操作を繰り返すのが、実験結果の独立性を保証する上で好ましい。はじめに 3 個なりの試料溶液を準備し、滴下操作を連続して行う流儀もある。この流儀は所要時間が短くてすむが、個々の操作の独立性が低く薦められない。特に初心者の場合、滴定値のばらつきは、終点の判定の不確かさより、器具の洗浄や試料溶液を正しく採取したかどうか依存するケースが多く、一つ一つの基本操作を確実にを行うことを心がけるべきである。



## II-4. 天秤の原理と使用法

化学の実験において、たいていの場合秤量はもっとも精度の高い測定であり、容易に1万分の1程度の精度を得ることができる。それだけに十分、秤量の原理・方法を理解しておくことが求められる。

### II-4-1. 化学天秤の原理

いわゆる化学天秤の構造は単純化すると、図1で表すことができる。1本の竿を支点で支え、一方の端に質量  $m+\Delta m$  の試料を他方の端には質量  $m$  の分銅をつり下げる。また、釣り合いがとれるためには、天秤の重心は支点より下になければならない。簡単のため、支点から  $h$  だけ下に竿を含めた天秤の質量  $M$  がかかっているものとする。竿の水平から振れる角度を  $\theta$  とすると、釣り合いの条件は(1)式で与えられる。

$$(m+\Delta m)gL \cos \theta = mgL \cos \theta + Mgh \sin \theta \quad (1)$$

振れる角度  $\theta$  が小さければ  $\tan \theta \approx \theta$  なので用いれば天秤の感度  $\alpha$  として次式が得られる。

$$\alpha = \theta/\Delta m = L/Mh \quad (2)$$

装置の安定を保つ上で  $h$  はあまり小さくできないので、天秤の感度を高めるには竿を軽く長くすればよい。しかし感度を高めると、空気の対流など外部からの擾乱の影響を受けやすくなるとともに、竿の振れの周期が長くなり、安定するのに時間がかかるようになる。必要とされる感度（概ね  $0.1 \text{ mg}$  で  $0.01 \text{ rad}$  程度）と振れの周期を見越して天秤は設計されている。

### II-4-2. 直示天秤の構造と使用法

もし(2)式で与えられるように、天秤の感度が一定と見なせるならば、竿の振れる角度を読み取ることで、質量を詳細（典型的には  $0.1 \text{ mg}$ ）まで決定することができるはずである。しかし試料や分銅の重量で天秤にたわみが生じ、感度は荷重によって変化する。典型的な直示天秤は、竿や支点にかかる荷重を一定にし、竿の振れる角度から質量の詳細  $\Delta m$  を読み取るもので、原理的には図2のような構造をしている。X はあらかじめ決められた錘（おもり）で、測定する試料 S と分銅 W の質量の合計が、X と釣り合う。測定試料が重ければ分銅 W を減らし、軽ければ増やすことで、竿や支点にかかる荷重を一定に保ち、感度が一定になるようにしてある。

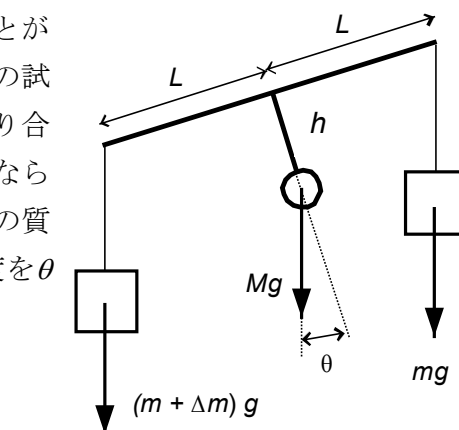


図1 化学天秤の構造

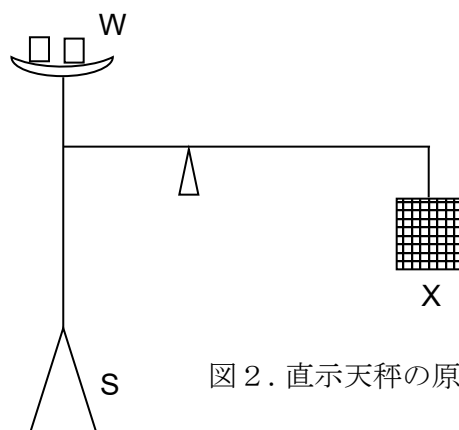


図2. 直示天秤の原理図

直示天秤では、測定される質量の値に天秤の感度が直接関係するので、感度の調節は重要である。釣り合いの位置を調節する水平方向の錘（調子玉）の調整に比して、感度を調節するための垂直方向の錘（重心玉）の位置の調整は、化学天秤以上に慎重に行う必要がある。

### II-4-3. 電子上皿天秤の原理と使用法

支点1つでやじろべえのように荷重を釣り合わせる形式では、図1のような下皿天秤にならざるを得ない。上皿天秤は操作性の点からすぐれているが、上皿天秤を実現するには、図3のようなロベルバル機構を取り入れる必要がある。しかし可動点が5ヶ所は必要で、下皿天秤に比して感度が落ちることは避けられない。

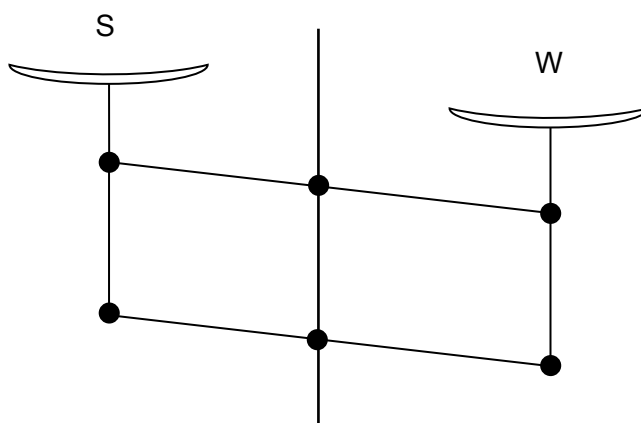


図3. 原理的な上皿天秤

電子天秤は、元来は天秤における荷重の釣り合いの検出を目視に頼らず電氣的な装置によって行い、荷重につり合わせるのに必要な力を電磁的に発生・評価するものである。電子天秤は荷重の釣り合いを電磁的に検出することで感度を向上させ、0.1 mgの感量を必要とする天秤 (= 化学天秤) を上皿にすることを可能にした。典型的には電磁石を用い、そこに流れる電流値  $i$  と荷重  $mg$  ( $g$  は重力加速度) の線形の関係から秤量を行う。

$$i = kmg + i_0 \quad (3)$$

この比例係数  $k$  は装置の置かれた環境、特に気温に依存して変化する。学生実験で用いる精密電子天秤は、校正用の精密分銅を内蔵しており、校正キー操作をすると係数  $k$  を評価しなおす仕組みになっている。なおこの校正によって、地方による重力加速度のちがいも補正されることになる。

今日電子天秤と言われるものの中には、荷重の釣り合いを利用する本来の意味での「天秤」でないものもある。ロードセル load cell を利用したものがその典型で、荷重による支持物のたわみを評価することで荷重を測定する、いわばバネ秤である。可動部が少なく堅牢で、広く商用に利用されている。一般に金属材料はヤング率が 100 GPa 程度で、 $10^{-6}$  程度のひずみを生じさせるには 100 kPa ( $\approx 1$  atm) 程度の応力、 $1 \text{ mm}^2$  あたり 10 g 程度の荷重が必要となる。このためロードセル型の電子秤の感度はあまり高くないが、材料・機構上の改良が進み、感量が 10 mg 程度のもも市販されるようになり学生実験でも利用する。

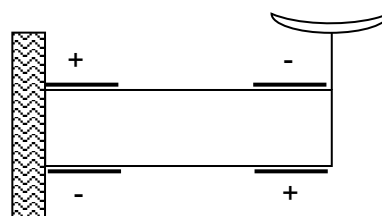


図4. 荷重をかけた時のひずみ

### II-4-4. 精秤の際の誤差の原因

0.1 mg 程度までの精密な秤量の際の誤差の原因としては空気の熱対流と静電気が重要である。温度の高い試料を天秤の秤量室に入れると、対流が起き試料は実際よりも軽く秤量される。むやみに秤量室に手を入れたり、体を天秤に近づけないように注意する。また、湿度が 40% を下回る状態では静電気の影響が大きくなる。プラスチックのビーカーは静電気がたまりやすいので精密な秤量に使用することは避けた方がよい。また静電気が誘起されるので、試料容器をむやみに擦ったりしてはいけない。

#### II-4-5. 浮力補正

たいていの場合、秤量は空気中で行われ、多かれ少なかれ空気の浮力の影響を受けている。試料を  $s$ 、分銅が  $f$ 、空気を  $a$ 、の添字で表せば、試料と分銅がつり合った状態では、次式が成り立つ。

$$M_s \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \right) = M_f \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_f} \right) \quad (4)$$

電子天秤では、このつり合った状態での分銅の質量  $M_f$  を、試料の質量として表示している。したがって試料の質量  $M_s$  は、表示される質量の値  $M_f$  から、

$$M_s = M_f \frac{1 - \rho_a / \rho_f}{1 - \rho_a / \rho_s} \cong M_f \left[ 1 + \left( \frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_f} \right) \rho_a \right] \quad (5)$$

で、与えられることになる ( $\rho_s, \rho_f \gg \rho_a$  とした)。

空気の密度  $\rho_a$  は通常の場合では  $1.2 \text{ mg cm}^{-3}$  であり、 $\rho_s, \rho_f$  は  $1 \sim 10 \text{ g cm}^{-3}$  であるから、 $0.1\%$  以上の精度を必要とする場合はこの補正が必要である。学生実験で用いている電子天秤では、 $\rho_f = 8.0 \text{ g cm}^{-3}$  として浮力補正をして正確な質量になるように調整されている\*。試料の密度がほぼ  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$  であれば秤量値を  $1.00105$  倍すれば真空中での秤量値となる。

---

\* かつては  $\rho_f = 8.4 \text{ g cm}^{-3}$  の分銅 (黄銅製) あるいは  $\rho_f = 7.9 \text{ g cm}^{-3}$  の分銅 (ステンレス製) の場合についての浮力補正の表がハンドブック類に掲載されていた。分銅の密度  $8.0 \text{ g cm}^{-3}$  として浮力補正を行うのは OIML (国際法定計量機関) で定められた「空気中の計量結果の協定値」に従っている。JIS B7609「分銅」参照。

## II-5. 電子天秤 ASP402F の操作法

ここでは実際の電子天秤の操作法等の詳細を、電子天秤 ASP402F について説明する。電子天秤 ASP402F には ON/ZERO キー (Off とも書いてある) と PRINT (Unit とも書いてある) キーの2つのキーがある。これらのキーを、(1)ちょっと押す、(2)長く押す、(3)ずっと押す、ことでいろいろな調整が可能になる。天秤の設定モードでは ON/ZERO キーは Yes (あるいは Enter)、PRINT キーは No (あるいは Skip) に利用。今回の実験で通常は PRINT キーは使わない。この天秤は自動較正機能がないので、使用に当たってまず標準分銅を用いてスパン較正 (あるいは直線性較正) を行う必要がある。

### II-5-1. 操作上の注意点と基本操作

#### II-5-1-1. 最大秤量と目量

一般に天秤には計量できる最大値 (最大秤量) と、読み取れる最小値 (目量。感量) が設定されている。ASP402F では、最大秤量は 400 g、目量は 0.01 g である。

#### II-5-1-2. ON/OFF と風袋

電源が入っていない状態 (何も表示されていない状態) で ON/OFF キーをちょっと押すと電源が入り天秤が起動する。電源が入っている状態で ON/OFF キーを長く押すと電源が切れる。電源が入っている状態で ON/OFF キーをちょっと押すと風袋引きを行ない、表示が「0.00 g」になる。

風袋: フウタイと読む。秤量している物体のうち、包装紙や容器など、試料以外のものの重さのこと。あるいはそうした重さを差し引くこと。tare。業界では「タラ」(ドイツ語 Tara) と呼ぶこともある。

#### II-5-1-3. 設置場所

天秤はあまり外部の振動や風の影響等を受けない所に水平に置く (天秤についている水準器を利用して、天秤の足の長さを調整)。

### II-5-2. 電子天秤のセットアップ

電子天秤は荷重に応じた電気信号を質量の値に変換して表示する。したがって重力が違えば表示も変化する。

各都市での標準的な重力加速度 /  $\text{m s}^{-2}$ : 鹿児島 9.795、京都 9.797、東京 9.798、札幌 9.805。

温度が変化することで感度が増減する効果も考慮する必要がある。室温が数°C変化したら、較正するのが望ましい。このため温度変化を感知し、自動的に較正を行なう機構を内蔵している天秤も多い。また電池の消耗を防ぐため、自動電源停止機能を使用する設定にしておくのが望ましい。

#### II-5-2-1. スパン較正

- ① 電源が入っていない状態で、ON/OFF キーをずっと押し続けて離すと (途中電源が入るが、その間も押し続ける)、「MEnU」と表示され、次いで、「.C.A.L.」となる。
- ② ON/OFF キーをちょっと押す。すると「-C-」と表示されしばらくゼロ点の設定が行なわれ、次いで「200 g」という表示が点滅する。
- ③ 付属の 200 g の分銅を計量皿に載せ、ON/OFF キーをちょっと押す。すると「-C-」と表示

されしばらく設定が行なわれる。

- ④ 較正が順調に終われば「donE」という表示が出て、通常の測定モードになる（「200.00 g」と表示されているはず）。ここで分銅を取り除くと「0.00 g」になるはず。

### II-5-2-2. 直線性較正

- ① 電源が入っていない状態で、ON/OFF キーをずっと押し続けて離すと（途中電源が入るが、その間も押し続ける）、「MEnU」と表示され、次いで、「.C.A.L.」となる。
- ② PRINT キーをちょっと押す。すると「S.E.t.U.P.」と表示され、詳細な設定モードに入る。
- ③ ON/OFF キーをちょっと押すと自動電源オフの設定モードの入り口に入る（「A-OFF」と表示される）が、PRINT キーをちょっと押してスキップ。すると直線性較正モードの入り口に入る（「Lin」と表示される）のでON/OFF キーをちょっと押す。
- ④ 直線性較正モードに入ると「-C-」と表示されしばらくゼロ点の設定が行なわれ、次いで「200 g」という表示が点滅する。付属の 200 g の分銅を計量皿に載せ、ON/OFF キーをちょっと押す。すると「-C-」と表示されしばらく設定が行なわれ、次いで「400 g」という表示が点滅する。ここで先の 200 g の分銅に加え、他のグループの天秤付属の 200 g の分銅を借りて計量皿に載せ、ON/OFF キーをちょっと押す。較正が順調に終われば「donE」という表示が出て、通常の測定モードになる。

### II-5-2-3. オートオフ設定

- ① 電源が入っていない状態で、ON/OFF キーをずっと押し続けて離すと（途中電源が入るが、その間も押し続ける）、「MEnU」と表示され、次いで、「.C.A.L.」となる。
- ② PRINT キーをちょっと押す。すると「S.E.t.U.P.」と表示され、詳細な設定モードに入る。
- ③ ON/OFF キーをちょっと押すと自動電源オフの設定モードの入り口に入る（「A-OFF」と表示される）のでON/OFF キーをちょっと押す。
- ④ PRINT キーをちょっと押すと、「On」「OFF」の表示が切り替わり、「On」の状態になったところでON/OFF キーをちょっと押す。
- ⑤ 何回か PRINT キーを押して「End」になったところでON/OFF キーをちょっと押すと再び「S.E.t.U.P.」と表示される。ここでまた何回か PRINT キーを押して「End」になったところでON/OFF キーを押すと、通常の測定モードになる。

## II-6. 沈殿のろ過と秤量

重量分析においては、精度良く沈殿物の秤量を行う事が要求される。通常、沈殿は溶液反応によって得られ、ろ紙、あるいはガラスフィルターなどを用いて湿った状態で採取される。この状態から沈殿の重さを正確に秤量するには、重量の分かった容器の中でろ紙を燃やす、あるいはガラスフィルターごと沈殿を乾燥する操作が必要となる。一連の操作を行う上で沈殿を失わず、不純物を取り込まずに、精度良く目的の沈殿を秤量するには、多くの注意と練習が必要である。これに適した操作方法についてはいくつかの流派があるが、ここでは標準的であると考えられるものを、その手順に沿って紹介する。

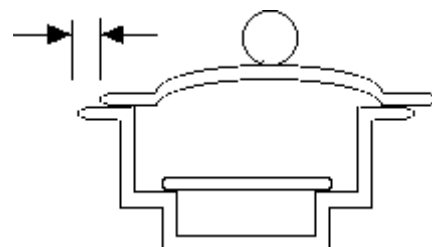
### II-6-1. 灼熱恒量化

#### II-6-1-1. ルツボの空焼き

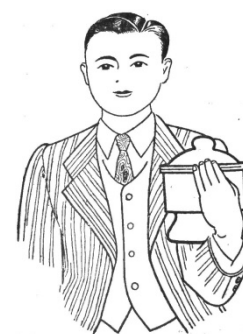
その中で沈殿を焼くルツボは、同時に秤量容器となる。従って、最終的な沈殿秤量時と同じ状態（可燃物の付着が無く乾燥した状態）での重量を予め求めておく必要がある。

適切な方法で洗浄したルツボを水洗し、空气中で乾燥（風乾）する（乾燥機を用いてもよい）。ふたをしたまま三角架に乗せバーナーで加熱する。この時、いきなり強い炎を当てると熱歪のためルツボが割れてしまうことがある。小さな炎から初め、徐々に炎を大きくしていく。最終的には、バーナーが音を立てる程の最強の炎で30分から1時間、強熱する。この間、ルツボの底は少し黄色から赤味を帯びた色になる。いずれの段階においても、バーナーの空気弁を充分に開き、赤い炎や還元炎がルツボに当たらないようにする\*。

炎を消し、少し間をおいて、まだルツボが充分熱い内に（1～2分程度）、ルツボ挟み（ tong ）を使ってデシケーターに入れふたをする†。ルツボが冷めるにしたがってデシケーター内が陰圧になるので、最初は右図のようにふたを水平にずらしておき、少ししてから一度ふたを水平にずらせて陰圧を解除するようにする（内外の圧力差が大きくなるとふたが開かなくなることがある）。その後、30～40分放冷し、ルツボが室温に至ってから秤量する。



デシケーターを持ち運ぶ時は、必ず、デシケーターの身とふたを一緒に持ち、ふたがずり落ちないようにする。デシケーターの持ち方には種々の流儀があるが右図のような持ち方も一法である。



重量分析では不燃性の付着物はすべて誤差になる。操作に当たってはごみや塩分等がルツボに付着しないよう、ルツボを直接机の上に置かず、清

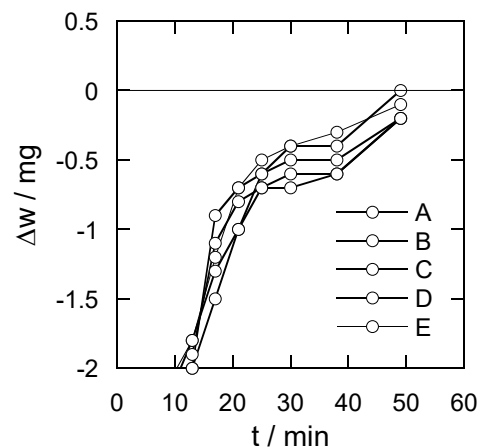
\*三角架は、素焼の筒を針金で組んだものである。針金が露出している部分は、直火に当たると酸化され、段々と痩せてくる。時として、加熱中に針金が切れ、焼けたルツボが墜落すると言った事故が起こる。針金が露出した部分は、極力直火にさらさない様にする。また、素焼部分は機械的に弱く割れ易い。割れたり、欠けたりしたものはルツボを乗せた時バランスが崩れ易く、やはり危険である。

† デシケーターに入れるときは、速く冷めるように、ルツボの身とふたは分け、直接デシケーターの仕切り板の上に乗せた方がよい。

浄な陶器製の板や時計皿などの上に置き、ルツボを直接素手で触らず、ルツボ挟みまたはピンセット等で扱う。

再び、先と同じ要領でルツボを焼き、デシケーター中放冷、秤量する操作を繰り返す。その時の秤量値が、直前の回の秤量値と 0.3 mg 以内で一致したら、最終秤量値を、そのルツボの本来の重量（恒量）であると決定する\*。

熱いまま重さをはかると、秤量値は一般に小さく出る。右図は何個かのルツボについて、放冷にともなう質量変化を測定した例である。変動がある程度収束するのに 30 分程度要していることが分かる。測定に当たっては 30~40 分程度の放冷時間を確保し、放射温度計で温度をモニターしておくことが望ましい。したがって恒量化操作は 30~40 分加熱→30~40 分放冷→秤量→30~40 分加熱→30~40 分放冷→秤量→・・・というサイクルになる。なお放冷時間を長くとり、翌日（あるいは翌週）に秤量したりすると一般に秤量値が大きくなる。



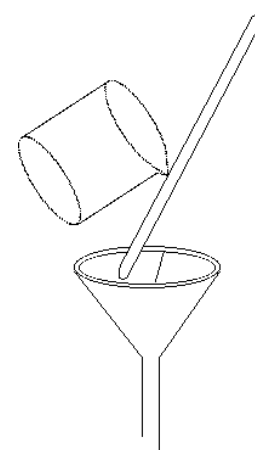
放冷によるルツボの重さの変化例

## II-6-1-2. 沈殿生成・濾取

目的の沈殿を純粋に、かつ、集め易い形で生成させ、損失なく分離することは、重量分析の精度を向上させる上で重要であるのみならず、一般の合成実験においても必要なテクニックである。

一般に、沈殿を生成させる時は、試料溶液を温め、これを激しくかくはんしながら沈殿剤の溶液をゆっくり加える。この時、沈殿剤は小過剰用いる。また、生成した沈殿は、母液中で長時間放置するか、母液ごと沸騰直前の温度まで穏やかに加熱する。これは同じ化学種でも粒子の小さな結晶は溶解度が大きく、粒子の大きな結晶は溶解度が小さい事を利用して、沈殿の平均粒径をより大きくする為の操作であり、熟成と呼ばれる。

沈殿を集めるには、通常四つ折ろ紙を使った自然ろ過を行う†。ろ紙には灰分の少ない定量用ろ紙を用いる。ろ過時、元の溶液はなるべくかき混ぜない様にして上澄み部分から濾斗に移す（母液をかきまぜて、いきなり沈殿物を濾斗に入れるとろ紙の目が詰まり、ろ過に長時間を要することがある）。溶液をろ紙上に注ぐ時には、硝子棒を伝わらせて行う。最後に、元のビーカーに付着した沈殿は先ずポリスマン‡でかきとり、更に、ろ紙の破片を入れて拭き取る。このろ紙片は、濾斗上の四つ折ろ紙上に集められた沈殿に加える。沈殿を洗浄する時、限られた洗液（水）の量で能率的な洗



\* 最終の 2 回の秤量値の平均をとる流儀もある。

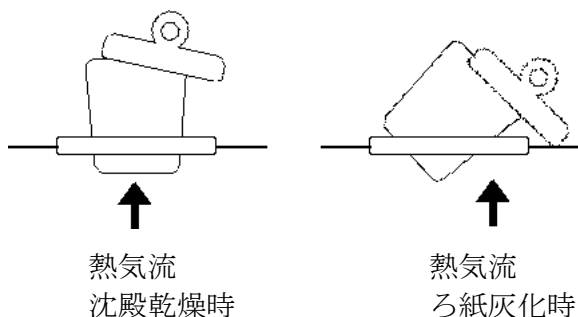
† 吸引ろ過をしてもよいが、往々にして沈殿を失ったり、ごみが混入したりするので初心のうちは重力による自然ろ過が無難であろう。

‡ ゴム管をはめたガラス棒。先を丸めたガラス棒と、シリコンチューブ（長さ 1 cm 程度）を用いて各自で準備する。シリコンチューブをはめる時、水を付けておくとよい。無理をするとガラス棒が折れて大きな怪我をすることがある。

浄を行うには、一回に加える洗液量をなるべく少量ずつに分け、何回か繰り返し洗浄する方が効率が良い。

### II-6-1-3. ろ紙の焼却と沈殿の恒量化

ろ過、沈殿の洗浄が終わったら、なるべく水を切らせた状態にしてから、沈殿を中に包み込むようにしてろ紙を折る。ろ紙が重なりあっている方を上にして、予め恒量化したルツボに入れる。ルツボのふたをずらせた状態で乗せ、バーナーを用いて三角架上で乾燥させる。この時、炎が強すぎると中の水が沸騰し沈殿が飛散してしまうことがある（ルツボごと空気浴に入れて乾燥させても良い）。



ルツボのふたの裏側に水滴が認められなくなる程に乾燥したら、ふたをして炎を少し大きくし、ろ紙をくすぶり焼きにする。時々、ふたを開け、ろ紙の状態を観察する。この時、ろ紙が炎を上げる様な急激な燃やし方をしてはいけない。

それ以上、黒煙や白煙が生じず、ろ紙が完全に炭化した状態になったら、ルツボを傾けふたをずらしてバーナーの炎からの熱気流がルツボ内を通る様にする。炎を最大にし、残った炭素を燃やし尽くす(灰化)。この時、バーナーの還元炎がルツボ内部にまで達すると、沈殿が還元されてしまう。また、還元炎の温度は低いので、ルツボの底に還元炎が当たる状態では十分な加熱が出来ない。ルツボの中にタールが残っている時は、その位置のルツボ外側に炎が当たる様、ルツボを回転させておく。また、ふたの裏にタールが付着して焼き飛びにくい場合、ふただけをルツボ挟みで持ち、直接、炎にさらすと良い。

炭素が燃焼し切ったら、ルツボを直立させ、ふたをする。最強の炎で 20 分程度強熱する。火を止めてから 1~2 分後にデシケーターに移し、放冷、秤量する。更にこの後、ルツボの空焼きと同様の操作により、強熱、放冷、秤量を、恒量に至るまで繰り返す。

なお以下のようなやり方も有力である。

- ① 沈殿をろ紙ごと乾燥器で乾燥させてから、沈殿をろ紙からはがして、ルツボの中に入れる。
- ② ろ紙にわずかに残った沈殿を、ろ紙と共にニクロム線（白金線）を巻付け保持し、ルツボの上でガスバーナーで焼く。この時ルツボの下には時計皿を紙の上に置き、灰を刷毛（あるいは鳥の羽）を用いて全部回収してルツボの中に入れる。
- ③ ルツボごと焼く。

### II-6-1-4. 繰り返し操作

重量分析実験は長丁場になりがちで、不慮の誤差が入りやすい。従って、与えられた試料を分け（または、同じ試料を何回かサンプリングし）分析実験を繰り返すのが望ましい。

実験テキストで「この実験は 2 回行う」と言う記述は、上記の「ルツボの空焼き」、「沈殿生成・濾取」、「ろ紙の焼却と沈殿の恒量化」からなる一連の操作を 2 回行う事を意味する。できれば一連の操作を終えてから、次の一連の操作に移行するのが望ましいが、並行して行って構わない。

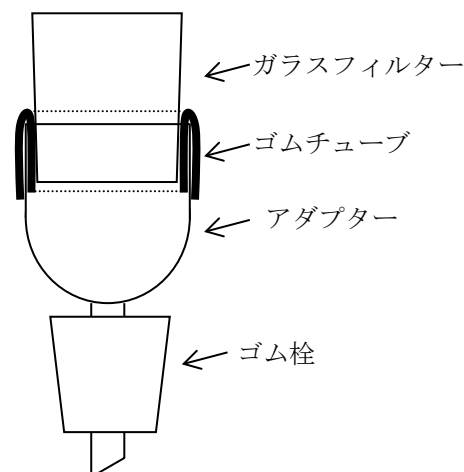


## II-6-2. ガラスフィルターの取扱い

ろ過に用いるガラスフィルターには大きくルツボ型（グーチ Gooch 型）とブフナーロート型があるが、重量分析にはもっぱら乾燥の容易なルツボ型のガラスフィルターが用いられる。ルツボ型のガラスフィルターを用いるにあたっては、

- (1)アダプター（グーチロート）にゴムチューブをかぶせ
- (2)ゴムチューブを中側に折りこみガラスフィルターをのせ

図のように組み立てて吸引ビンに接続して用いる。ガラスフィルターの抜き差しに当たっては、ゴム手袋をするなどして汚れが付かないようにする



ガラスフィルターを用いて沈殿を採取・加熱乾燥して秤量する場合、ルツボの場合と同様、沈殿を加熱乾燥するのと同条件で沈殿のない空のガラスフィルターの重さを量り、安定した値を与えるかどうかをチェックしておく必要がある（恒量化）。したがって一連の操作は、＜ガラスフィルターの洗浄＞→30～40 分加熱→30～40 分放冷→秤量→30～40 分加熱→30～40 分放冷→秤量→・・・→【恒量化確認】→＜ガラスフィルターで沈殿採取＞→30～40 分加熱→30～40 分放冷→秤量→30～40 分加熱→30～40 分放冷→秤量→・・・→【恒量化確認】という手順で行われることに注意して、実験のスケジュールを立てておく。

ガラスフィルターで沈殿を加熱乾燥・定量する際も、ルツボの灼熱恒量化同様、ガラスフィルターを直接机の上に置いたりせず汚れが付かないようにするとともに、ガラスフィルターを一定の条件で十分冷却してから測定することに注意する。

なおガラスフィルターの型番の最後の数字（1G3 であれば最後の 3）は、ガラスフィルターの目の細かさを表し大きいほど目が細かい。JIS では 1 から 4 の 4 種類が規定されており、フィルターの細孔径は 1 が 100～120  $\mu\text{m}$ 、2 が 40～50  $\mu\text{m}$ 、3 が 20～30  $\mu\text{m}$ 、4 が 5～10  $\mu\text{m}$  である（JIS R3503）

## II-7. マルチメータ U1251A の使用法

学生実験では、電圧・電流・電気抵抗そして熱電対を用いた温度測定に、アジレント Agilent (現キーサイト Keysight) 製のデジタルマルチメータ (デジタルテスター) U1251A を使用する。ここでは簡単に U1251A と PC との接続ソフト (データロガー) の使用法を紹介する。

### II-7-1. ロータリースイッチと測定モード

ロータリースイッチを切り替えることで次のような測定が可能となる。分解能 1/50000 (4.5 ケタ)。

交流 AC 電圧	~V、~mV	最大 1000 V、最小 50 mV レンジ。
直流 DC 電圧	==V、~mV	最大 1000 V、最小 50 mV レンジ。
電気抵抗	nS Ω	最大 500 MΩ、最小 500 Ω レンジ。500 Ω 測定レンジでは約 1 mA のテスト電流を流す。
ダイオード	➔	測れるバイアス電圧は 2 V ぐらいまで。
キャパシタンス/温度	TEMP +	充電に要する時間でキャパシタンスを測る。 キーを押すと K 熱電対の電圧を温度に換算して表示。冷接点補償機能内蔵。(II-12 参照)
電流	μA ~、mA · A ~	最大 10 A、最小 500 μA レンジ。プローブの挿入端子が異なるので注意!

### II-7-2. 表示とキー

U1251A には画面中央の 1 次表示と呼ばれる大きな表示部分と、右上の小さい 2 次表示と呼ばれる部分がある。DUAL キーを押すことで、1 次、2 次表示に現れる内容が変化する。

測定の際に特に注意すべきは交流 AC ~ と直流 DC == のサインを確認すること。ロータリースイッチを ~mV など ~ のついたモードで測定する際、切り替えた直後は DC 電圧・電流を測定するモードになっている。AC 電圧・電流を測定するには SHIFT キーを押す。

U1251A には図 II-7-1(b) のような 7 種類のキーが、ロータリースイッチの上部についている。おのおののキーには次のような機能が割り当てられている。

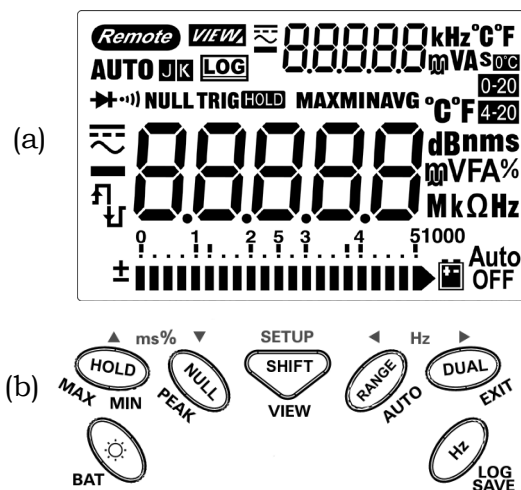





図 II-7-1 マルチメータ U1251A の表示部(a)とモード切替等のキー配置(b)



キー	チョイ押し (1 秒以内)	長押し (1 秒以上)
	バックライトを ON/OFF。バックライトは 30 秒 (デフォルト) 後に自動的にオフ。	電池容量を 3 秒間表示

	測定値が静止。	Dynamic Recording モードに入る。再度押して、Max、Min、Avg、および現在の読み値をスクロール。
	表示されている値が後続の測定値から減算する基準値として保存される。再度押すと、保存されている相対値を表示。	1 ms Peak Hold モードに入る。  を押して、Max ピーク読み値と Min ピーク読み値をスクロール。
	ロータリ・スイッチ位置にある測定機能をスクロール	Log Review モードに入る。  を押して手動またはインターバル・ログ・データに切り替える。再び 1 秒以上押すとモード終了
	使用可能な測定レンジをスクロール	Auto Range モードになる。
	使用可能なデュアル組み合わせ表示をスクロール。	Hold モード、Null モード、Dynamic Recording モード、1 ms Peak Hold モード、デュアル表示モードを終了
	電流または電圧測定の場合、Frequency Test モードに入る。  を押すごとに、周波数、デューティ・サイクル、パルス幅をスクロール。	ログ・モードに入る。手動データ・ログでは  を押してデータをメモリに手動でログ。設定変更で自動データ・ログも可能。

### II-7-3. 測定の際の便利機能

**相対値表示**：電気抵抗を測る際、リード線等の抵抗を差し引く必要のある場合がある。こうした場合、抵抗を取り付けた端末をショートさせて抵抗を測り キーを押すと、自動的にリード線等の抵抗を差し引いた抵抗値を表示してくれる（電子天秤の TARE の感覚）。

**平均値表示**：ノイズが大きく値が落ち着かない時は、 キーを長押しして Dynamic Recording モードを利用すると、測定中の平均値を得ることができる。引き続き Dynamic Recording を行う場合には キーを押す。



**ログ機能**： を長押しすると表示されている値がメモリーに記録される（最大 100 件まで）。ログを消去するには、 を長押しして、Log Review モードにしてから を長押しする。

### II-7-4. PC との接続

マルチメータ背面の赤外線通信ポート（光カプラ）を通じて PC との接続が可能になる。接続には専用ケーブルを用い、データロガー用のソフト（Keysight Handheld Meter Logger\*）を用いて、

\* 以前（2014 年以前）は Agilent GUI Data Logger というソフトが提供されていた。インターフェイス等が大幅に変わって操作性がよくなり、また安定性も増したようである。なお Windows 7 では灰色のカプラのケーブル（U1173A）、Windows 8 以降の場合はオレンジ色のカプラのケーブル（U1173B）を用いることに注意。

U1251A からのデータの取り込みができる。

PC でデータの取り込みを行う際には、まず電源を切った状態の U1251A と PC をケーブルで接続し、データロガーを起動する（電源が入っているとデータロガーが異常終了する可能性がある）。データロガーが起動すると左下に  といったアイコンが表示されているはずである。この段階で U1251A の電源を入れると、しばらくしてデータロガーにマルチメータが認識され、左下のアイコンが  といったものになり、マルチメータの機種名 (U1251A) とシリアル番号、データ取り込み条件、取り込みデータを描画する領域等が表示され図 II-7-2 のような画面となる。

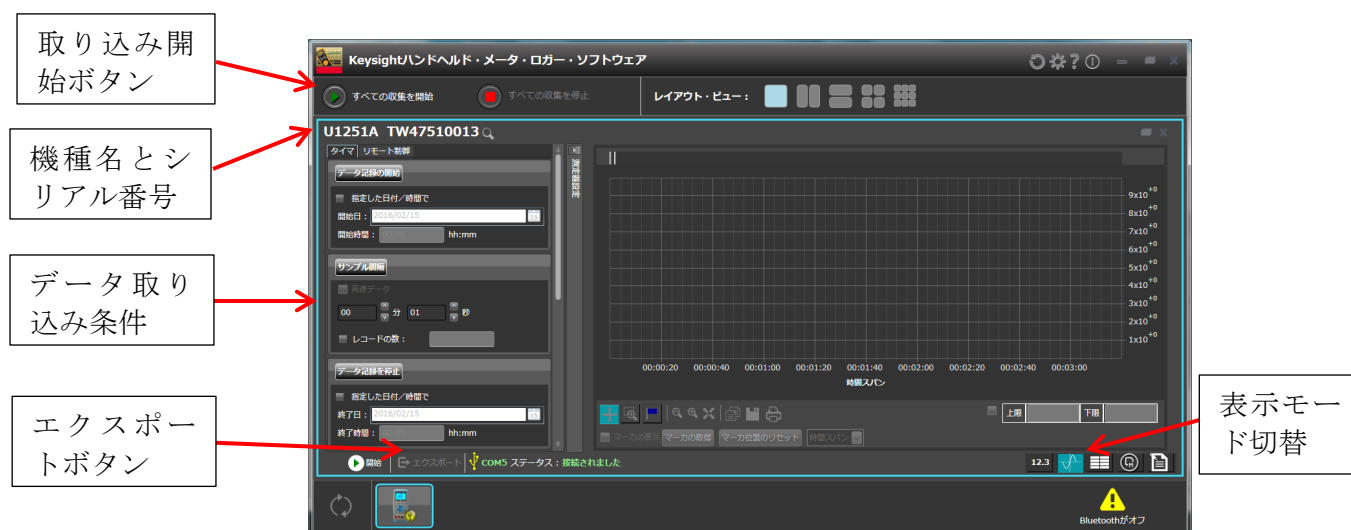





図 II-7-2 データロガーソフトが U1251A と接続した画面。



PC との接続ができた後、データのログ（記録）を取るには以下の手順による：

- (1) データ取り込み条件中の「サンプル間隔」でデータを記録する時間間隔を設定する。
- (2) データ取り込み条件の枠内をスクロールし、「記録をオン」のチェックボックスにチェックを入れ、ディレクトリを指定しておく。こうしておくことで取り込んだデータが指定のディレクトリに”U1251A”で始まる所定のファイルに自動的にセーブされ、実験中に不慮の事故が発生してもデータを復旧することが可能になる。
- (3) データ取り込み条件の枠内を最後までスクロールし、最後の【保存】ボタンをこづいて設定を完了する。
- (4) 左上にある【すべての収集を開始】ボタン  をこづくことで記録が始まる（左下の【開始】ボタンをこづいてもよい。データロガーソフトは複数のマルチメータが PC に接続される場合を想定して設計されており、たとえば 2 台の U1251A を用い、熱電対で 2 箇所の温度を同時に測定することも可能である）。
- (5) 結果を数値として表示させたい場合は右下の表示モード切替ボタンの  をこづく。
- (6) 記録を終わる際には【すべての収集を停止】ボタン  をこづく。

記録されたデータはエクスポートボタン  をこづいて CSV (Comma Separated Values) 形式で保存できる (EXCEL が利用できれば EXCEL 形式で保存することもできる)。

## II-7-5. その他

自動電源 OFF 機能、ビープ音などのさまざまな設定を SETUP モードで行うことができる。

SETUP モードに入るには、 キーを押しながら、ロータリースイッチを OFF 以外のところにセットすればよい。設定内容をデフォルトの工場出荷時設定に戻すには、SETUP モードで  を長押しする。

## II-8. pHの原理と測定

### II-8-1. pHとは

pHは、溶液の酸性、塩基性の度合いを示す値で、概念的には次式で定義された値である。

$$\text{pH} = -\log \alpha_{\text{H}} \quad \alpha_{\text{H}} : \text{水素イオン活量}$$

しかし水素イオンを単独で取り出して調べることはできないため、水素イオンの活量それ自身を実際に測定することはできない。したがって日本産業規格 JIS Z8802 「pH 測定方法」では、「規格に規定した pH 標準液の pH 値を基準とし、ガラス電極 pH 計によって測定される起電力から求められる値」として操作的に定義されている。つまり同温度で、水溶液 X の pH は、基準となる溶液 S の pH から次式で与えられる：

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (E_x - E_s) / \alpha \quad (1)$$

$E_x$  : 水溶液 X 中でガラス電極と比較電極とを組み合わせた電池の起電力

$E_s$  : 基準となる溶液 S 中でガラス電極と比較電極とを組み合わせた電池の起電力

$\alpha$  : 比例定数 (異なる pH の標準液を用いることで決定できる)

### II-8-2. pHの測定と電極

pH の測定に用いる電極には、通常、ガラス電極、比較電極、さらに温度補償電極を加えた三種類の電極が組み込まれている。

ガラス電極 : 一般に2種の水溶液をガラス膜を介して置いた時、溶液の pH の差に応じた電位が生じる。これはガラス膜に含まれるナトリウムなどのカチオンが、溶液中の水素イオンと置き換わるためと考えられる。こうしたイオンの交換は溶液中のカチオンであれば水素イオンでなくとも起きるが、ガラス電極に用いられるガラス膜は、特に水素イオンに対する選択性が高いものが用いられている。しかし pH 13 程度以上の極めて水素イオン濃度の低い条件下では選択性が落ち、低めの pH を与えるようになる(アルカリ誤差と呼ぶ)。なお最近イオン応答電界効果トランジスタ (ISFET, Ion Sensitive Field Effect Transistor) を用いた電極の実用化も進みつつある。

比較電極 : pH 計の比較(参照)電極には通常銀-塩化銀電極が用いられている。電気化学的な測定では液絡部に塩橋を用いることが多いが、取扱いを容易にするため、pH 計の比較電極の液絡部は多孔質のセラミックスなどでできている。そして液絡部での液間電位差の発生、比較電極の内部液の汚染を避けるため、比較電極の内部液がゆっくりしみ出すような状態で使用する。精度の高い pH 計で測定中、比較電極の内部液補充口を開けておくのはこのためである。なお近年、固体電解質あるいはゲルを用いることで、こうした問題をほとんど生じない電極も使用されるようになってきた(オープンジャンクション型)。

温度補償電極 : (1)式の比例係数  $\alpha$  は温度が上がると増加する。この変化を補償するために温度を測定するための電極が組み込まれている。「電極」といいながら実際には温度計である。

### II-8-3. 使用上の一般的注意

学生実験では pH 電極と電位差計が一体となったハンディ pH 計と、pH 電極と電位差計が独立した比較的精度の高い pH 計を用いる。ハンディ pH 計は精度が  $\text{pH} \pm 0.1$  程度、精度の高い pH 計

では  $\text{pH} \pm 0.01$  程度である。それぞれの pH 計の取り扱いについて注意すべき点をまとめておくと

#### (a) ハンディ pH 計

- (1) pH は 0.01 のケタまで表示され pH の変動を見る上ではよいが (pH の分解能は  $\pm 0.01$ )、その精度はせいぜい  $\pm 0.1$  であることに注意する。
- (2) 測定する時には先端のキャップを外す。測定していないときは専用のキャップを付けておく。キャップ内には塩化カリウム溶液あるいは pH 4 の緩衝液を入れておくのが望ましい。
- (3) 較正操作はまず pH 7 の緩衝液で行う。pH 計の電極部分を pH 7 の標準溶液に浸し電源を入れ、pH 計の表示が安定したら、表示が  $\text{pH } 6.88 \pm 0.05$  程度であることを確認する。もし pH の表示が 6.8 以下 7.0 以上であれば、付属のドライバーで調整ねじを回して調整する。pH 7 での調整が済んだら pH 4 の標準溶液に浸し、表示が  $\text{pH } 4.00 \pm 0.05$  程度であることを確認する。もし pH の表示が 3.9 以下 4.1 以上であれば、付属のドライバーで調整ねじを回して調整する。
- (4) ガラス電極部は壊れやすいので pH 計についているガードを過信せず慎重に扱うこと。特にガードのない下方からの衝撃に注意。
- (5) pH 1 以下 pH 12 以上の溶液については応答が悪くなるので注意。

#### (b) 精密 pH 計

- (1) pH 測定時には比較電極の内部液補充口の蓋を開けておき、測定終了後に閉めること (メトラ製のオープンジャンクション型では必要ない)。
- (2) 測定は専用のスタンド等を用い電極をホルダーに取付けて使用するのが望ましい。ガラス電極 (先端部分) は薄く、破損し易いので取り扱いに十分注意する。
- (3) 測定の前後に、洗瓶に入れたイオン交換水で電極をよく洗った後、キムワイブなどで表面に着いている水分を軽く拭うこと。
- (4) 実験中は電極が乾燥することを避け、使用しない時は電極を水 (あるいは塩化カリウム溶液) に浸けておく。
- (5) 測定時には比較電極の液絡部が、被検液に十分浸かっていることを確認すること (メトラ製のオープンジャンクション型では、基部の黒いゴム状の部分が浸かっていること)。
- (6) 測定を開始する前に標準液による pH の較正を行なう。被検液が酸性の場合は、pH 7 および pH 4 の標準液を用い、被検液がアルカリ性の場合には pH 7 と pH 9 の標準液を用いて二点較正をする。測定する pH 領域が広い場合は pH 4、7 および 9 の三種類の標準液を用いて三点較正をしてもよい。また使用する標準液の温度と被検液の温度とが大きく異ならないようにするのが望ましい。
- (7) pH が変化した時、pH 領域、pH 変化の大きさにもよるが pH 値が  $\pm 0.02$  まで安定するまで 1 分近くかかることもある。較正操作の際には、応答の遅れが後の測定に大きな影響を及ぼすので、較正が終了した旨の表示が出て、1 分程度おいて値が再現されることを確認するのが望ましい。特に古い電極では応答性が悪くなっていることがある。値が落ち着くまで数分以上かかる時には取り替えるので申し出ること。
- (8) 測定の際にはガラス電極を傷めないように注意しながら、よく攪拌するのが望ましい。
- (9) 使用後はイオン交換水 (ホリバ製の電極) あるいは塩化カリウム溶液 (メトラ製の電極)

を専用のキャップに入れ、電極にかぶせておく。

<付表>

表 1. 調製 pH 標準液の各温度における pH 値の典型値<sup>(注)</sup>

温度/℃	シュウ酸塩	フタル酸塩	中性リン酸塩	ホウ酸塩	炭酸塩
0	1.67	4.01	6.98	9.46	10.32
5	1.67	4.01	6.95	9.39	10.25
10	1.67	4.00	6.92	9.33	10.18
15	1.67	4.00	6.90	9.27	10.12
20	1.68	4.00	6.88	9.22	10.07
25	1.68	4.01	6.86	9.18	10.02
30	1.69	4.01	6.85	9.14	9.97
35	1.69	4.02	6.84	9.10	9.93
40	1.70	4.03	6.84	9.07	-
50	1.71	4.06	6.83	9.01	-
60	1.73	4.10	6.84	8.96	-
70	1.74	4.12	6.85	8.93	-
80	1.77	4.16	6.86	8.89	-
90	1.80	4.20	6.88	8.85	-

注: 調製 pH 標準液の調製方法は「緩衝液」を参照。

表 2. 認証 pH 標準液の各温度における pH 値の典型値<sup>(注)</sup>

温度℃	シュウ酸塩 (第 1 種)	フタル酸 (第 1 種)	中性リン酸塩 (第 1 種)	リン酸塩 (第 1 種)	ホウ酸 (第 1 種)	炭酸塩 (第 2 種)
0	1.666	4.003	6.984	7.534	9.464	10.32
5	1.668	3.999	6.951	7.500	9.395	10.24
10	1.670	3.998	6.923	7.472	9.332	10.18
15	1.672	3.999	6.900	7.448	9.276	10.12
20	1.675	4.002	6.881	7.429	9.225	10.06
25	1.679	4.003	6.865	7.413	9.180	10.01
30	1.683	4.015	6.853	7.400	9.139	9.97
35	1.688	4.024	6.844	7.389	9.102	9.92
40	1.694	4.035	6.838	7.380	9.068	9.89
50	1.707	4.060	6.833	7.367	9.011	9.83
60	1.723	4.091	6.836	-	8.962	-
70	1.743	4.126	6.845	-	8.921	-
80	1.766	4.164	6.859	-	8.885	-
90	1.792	4.205	6.877	-	8.850	-

注: 以前の JIS では、それぞれの標準液ごとに pH の値が指定された「規格 pH 標準液」という形で規定され、各々に JIS 規格が存在した。各標準液に関する JIS 規格は認証制度への移行を踏まえ 2007 年 3 月に廃止された。2011 年 5 月 20 日には JIS Z8802 の改定が行われ JIS Z8802:2011 となった。この表の値は標準液の pH の参考値 (OIML 文書 R054-e81 に記載の値) で、実際に使用する標準液の pH は、個々の標準液に添付される認証値あるいは較正証明書で保証される形になる。



## II-9. 可視・紫外吸光光度法による濃度測定

### II-9-1. 吸光光度計による濃度測定の原理

可視・紫外領域の光（概ね 200nm～800nm）の吸収は分子における様々な電子状態間の遷移によって起こる。こうした遷移の起こる波長、遷移の強度などは分子に固有のものなので、これを測定する事によってその分子の濃度を調べることが可能となる。一般に濃度  $c$ 、長さ  $l$  の試料溶液に波長  $\lambda$  の光を通したとき、入射光強度  $I_i(\lambda)$  と出射光強度  $I_o(\lambda)$  の間に次の関係式が成立する（Lambert-Beer（あるいは Bouguer-Beer）の法則）。

$$I_o(\lambda) = I_i(\lambda)10^{-c\varepsilon(\lambda)l} \quad (1)$$

ここで  $\varepsilon(\lambda)$  はモル吸光係数と呼ばれる量で、波長  $\lambda$  において吸収される光の量で表した分子に固有の定数である。吸光度  $A(\lambda)$  は光の透過率 ( $I_o(\lambda)/I_i(\lambda)$ ) の逆数の常用対数をとったもので定義される。

$$A(\lambda) = \log \left[ \frac{I_i(\lambda)}{I_o(\lambda)} \right] = c\varepsilon(\lambda)l \quad (2)$$

(2)式の関係により濃度既知の溶液を用いてある波長でのモル吸光係数を決めておけば、吸光度を測ることによって、試料溶液中の濃度を決定することができる。

可視・紫外分光光度計は、波長を連続的に変えながら  $I_o(\lambda)$  および  $I_i(\lambda)$  を測定し、透過率あるいは吸光度に換算して表示または記録する装置である。光源としては一般には紫外領域では重水素ランプ、可視領域ではタングステンランプを用いたものが多く用いられる。最近、長寿命のキセノンフラッシュランプを用いた分光光度計も普及してきた。

### II-9-2. 検量線

Lambert-Beer の法則は光を吸収する分子の濃度が高いとき成り立たなくなる。このため定量に当たっては吸光係数を決定するとともに Lambert-Beer の法則が成り立つかどうかをチェックするためにいくつかの濃度で光吸収の測定を行う。そして横軸に濃度、縦軸に吸光係数をプロットして、直線性がどの程度なりたつか、またその勾配（吸光係数）がいくらかを求める。この濃度—吸光度の関係を示したグラフを、検量線と称する。検量線が精密に決まっていれば、Lambert-Beer の法則に従わない非直線性をしめす領域でも定量が可能であるが、誤差が大きくなることが多く、溶液を希釈するなりして、非直線領域は避けたほうが無難である。

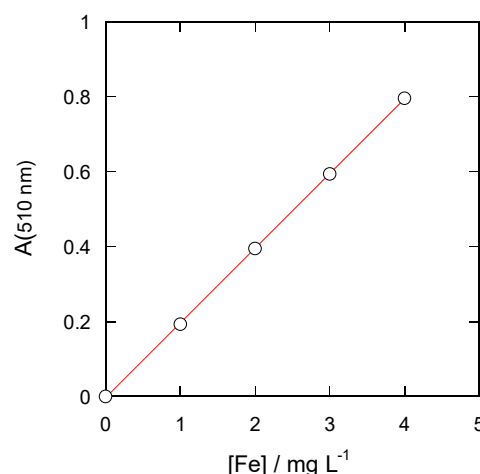


図 1. 鉄フェナントロリン錯体の検量線。510 nm における吸光度

### II-9-3. 吸光度測定上の注意

光学セルに埃がついていたり、溶液中にごみが浮いていたりすると、期待する吸光度は得られない。測定にあたっては、光学セルの光の透過する面は清浄にしておかなければならない。光学セルごとにセル自体の吸収、散乱が異なるので、異なるセルを用いて吸光度を測定するときは、光学セル自体の吸収、散乱をあらかじめ補正する必要がある。また浮遊物があるときには溶液をろ過する

といった操作が必要である。こうした光吸収測定の前段階が、正確なデータを得る上で最も重要であるが、光吸収を測る際に、異なる波長で測定し、両者の差をとることが有効な場合も多い。

原理的には、測定波長は注目する物質が吸収する光の波長ならどの波長でもよいのだが、吸光度が急激に変化する波長は避けるべきである。分光光度計ではある波長幅（通常 2 nm 程度。通常スリット幅という）の光を積算して光の透過率を求め、その対数をとって吸光度を表示する仕組みになっている。したがって、その波長幅で透過率が急激に変化すれば、分光光度計が表示する吸光度はその波長幅での平均値とは一致しなくなる。測定波長として最大吸収波長をとるのは、感度が高いことはもとより、吸光度の変化が小さい点で好ましい。また異なる分光光度計を使用する際には、機種間の波長幅の設定の違いに留意する必要がある。

#### II-9-4. 吸光度測定における誤差について

実際に分光光度計のセンサーが感じるのは、光の強度(透過率)であって、吸光度ではない。試料分子による光吸収が強くて、透過光の強度が微弱であると、測定の精度は悪くなる。このため、通常分光光度計は吸光度が 1 を越えないようにして測定を行う。

透過率  $T$  を  $\Delta T$  ( $> 0$ ) の精度で知ることのできる、分光光度計があったとしよう ( $\Delta T \ll T$ )。このとき、吸光度の誤差は、

$$\ln(T \pm \Delta T) \approx \ln T \pm \Delta T / T$$

より  $\Delta T / T$  に比例する。吸光度  $A$  の相対誤差は、次式で表される(トワイマン-ローシャン Twyman-Lothian の曲線)。

$$(\Delta A / A) / A = \Delta T A^{-1} 10^A$$

したがって透過率の誤差  $\Delta T$  が  $T$  によらず一定ならば、

$$A = -\log e = 0.434$$

のとき、つまり吸光度が 0.434 のとき相対誤差は最小になる。つまり、分光光度計で濃度を決定する際には、吸光度が 0.4 前後の値が望ましい。

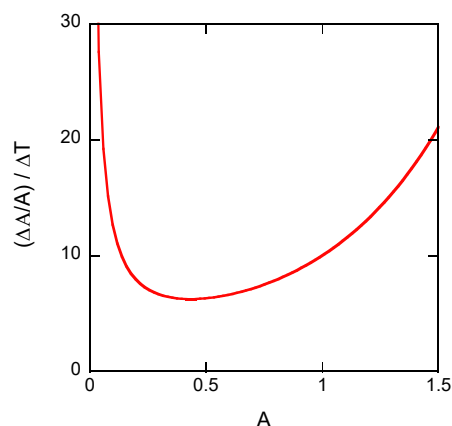
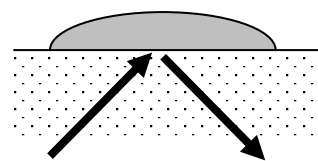


図 2. トワイマン-ローシャンの曲線。透過率の誤差が一定なら、吸光度 0.43 (透過率 37%) 付近で吸光度の相対誤差が最小となる。

## II-11. Cary 630 での ATR 法による赤外スペクトルの測定

### II-11-1. ATR 法の原理

有機化学実験ではもっぱら ATR (attenuated total reflection, 減衰全反射) 法を用いて赤外スペクトルを測定する。ATR 法では屈折率の大きな基盤(ここではダイヤモンド薄膜を用いる。他にセレン化亜鉛 ZnSe など用いられる)の上にサンプルを置き、赤外光を全反射するような条件で入射させ、その反射光の減衰の様子を調べる。ATR 法では、サンプルによる赤外光の吸収は、基盤との境界面近傍の数 $\mu\text{m}$ の領域で起きる。したがって極微量( $\sim 10 \mu\text{g}$ )のサンプルで赤外スペクトルを取ることが可能である。また赤外吸収スペクトルを明瞭に取得するには、サンプルを反射面上に多量に盛るのではなく、反射面にサンプルを充分密着させることが重要になる。



なお透過型の測定に比べて、ATR 法による測定では、波長の長い(波数の小さい)赤外光の吸収が強調されるので、透過型の測定で得られたスペクトルと比較する際には注意が必要である。また鋭く強い吸収ピークは若干低波数( $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ )に出るので、精密に比較検討するときには留意する。

### II-11-2. Cary 630 の操作法

学生実験で用いる Cary 630 はまだ十分こなれていない部分もあるが(少し日本語が不自由だったりする)、 $2 \text{ cm}^{-1}$ 程度の分解能を持つエントリークラスの機種としては、現時点で、もっともコンパクトなフーリエ変換型赤外吸収スペクトル測定装置である。ユーザーサイドから見て、Cary 630 で最終的に赤外吸収スペクトルを取得する手順は、制御ソフトである MicroLab PC でスペクトルを得て、それを解析用のソフト Resolutions Pro に送って加工・印刷するという手順を踏むことになる。以下に簡単に手順をまとめる。

#### 〈準備〉

- (1) Cary 630 の電源を入れる(安定するまで2時間程度おくことが望ましい)。
- (2) 制御ソフト MicroLab PC を立ち上げる。
- (3) ログインしてホームページに入る。  
<ここで【ステータ】サインが緑でなく黄色の時は、教員・TA・識者に助けを求めらる>

#### 〈測定〉

- (1) ホームページの【スタート】ボタンをこずいて測定を開始する。
- (2) 「結晶を洗浄します」というメッセージが出るので、ATR を測定する基盤(「結晶」)をエタノールを染み込ませた綿やキムワイプでやさしく拭いてきれいにする(アセトン等を用いるのはあまり推奨しない。スパチュラでこすったりしてはいけない!)
- (3) 充分基板の表面が乾燥し、清浄になったことを確かめ、【次へ】ボタンをこずく。(この時点では押し棒を基盤に押し付ける必要はない)
- (4) 「結晶をエネルギーチェックをしています」というメッセージが出て、次いで「バックグラウンドを測定します」というメッセージが出てバックグラウンドの測定が始まる。  
<ここで「クリーンチェックが失敗しました」という表示が出た時は基盤の洗浄をやり直す>
- (5) バックグラウンドの測定が終わると「『サンプルをセットします』次に『結晶とサンプルを密着させます』」というメッセージが出る。

- (6) サンプルを基盤の上に置き、押し棒のノブをカチッと音がするまで回してサンプルを基盤に密着させる。液体サンプルの場合には、押し棒で押し付ける必要はない。
- (7) サンプルのセットが終わったら【次へ】ボタンをこずく。
- (8) モニター画面に入るので、ここでサンプル名やコメントを入力する。またスペクトルの強度が不十分だったり、不純物の影響が大きく表れていたりしたら、もう一度サンプルのセットをやり直す。
- (9) 問題がなければ【次へ】ボタンをこずく。
- (10) 「サンプルを測定しています」というメッセージが出て測定が始まり、しばらくして取得したスペクトルが表示される。
- (11) 【データ処理】ボタンをこずくと、データ処理の選択画面に入る。ここで【Goto ResPro】をこずく（【完了】をこずくと終了して測定開始画面に戻る）。なおここでサンプル名やコメントを入力しても結果には反映されない。

### 〈データ解析・印刷〉

- (1) 取得したスペクトルが Resolutions Pro に送られて表示される（Resolutions Pro が起動していない時には Resolutions Pro が起動する）。
- (2) 表示画面にスペクトルグラフが表示されていない時には、軸のスケールが正しく設定されていない可能性があるため、メニューの【表示】から【XY オートスケール】を選んで実行する（キーボードショートカットは Ctrl+E）。
- (3) ピーク位置の検出を行うときには、【分析】メニューから【ピークピック】を選び、適宜感度を設定して（2～3 程度が適当）実行。
- (4) プリントボタンを押して印刷する。pdf ファイルにするのを推奨する。

### 〈終了〉

- (1) MicroLab PC に戻って【完了】をこずいて測定開始画面に戻る。
- (2) 基盤上のサンプルを、エタノールを染み込ませた綿やキムワイプでやさしく拭いて除き、清浄にする（アセトン等を用いるのはあまり推奨しない。スパチュラでこすったりしてはいけない!!）。

## II-12. 熱電対による温度測定

### II-12-1. 熱起電力と熱電対

抵抗線の両端に温度差があると、温度差に応じて電位差(熱起電力)が現れ(ゼーベック Seebeck 効果。熱電能)、抵抗線が同じ物質でできておれば、両端に生じる熱起電力は中間の温度によらず、両端の温度によって決まることが知られている。このことを利用して、2種類の抵抗線・導線を組み合わせたもの(熱電対)で回路を構成し、両者の熱電能の違いを測定して温度を測ることができる。熱電対では高精度の測定( $< 0.1\text{ K}$ )は難しいが、簡便・迅速に温度の測定ができる。通常よく使われるのはJISにも規定されたK熱電対(クロメル-アルメルCA)とJ熱電対(鉄-コンスタンタン)である(JIS C1602)。K、J熱電対には冷接点補償機能の付いた専用ICもあり、学生実験で使用するアジレント社製のU1251Aなど最近の携帯型マルチメータの多くには、測定した熱起電力を温度に換算して表示する機能が付いている。

それぞれの素線を用いて使う場合もあるが、ステンレスの鞘(シース)の中に封入した形で市販されているものを使うことも多い。また大規模な装置などで熱電対線を長く引き回すことが必要な場合については、補償導線を用いた方が経済的である\*。ある程度精密な測定( $\sim \pm 1\text{ K}$ )の場合には、標準温度計を使ったりして較正を行った方がよい。さらに精密な測定( $\sim \pm 0.1\text{ K}$ )の場合には、素線の歪が問題となり、素線を加熱・徐冷して焼きなましを行うのが望ましいようである。

表 主な熱電対

	材質 (+/-)	使用温度の目安*	備考
K	クロメル/アルメル	$-200^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$	熱起電力の温度変化が直線的で、腐食にも強い。4.10 mV (100°C)
J	鉄/コンスタンタン	$0^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$	熱起電力が大きい。5.27 mV (100°C)
T	銅/コンスタンタン	$-200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$	電気抵抗が小さく、低温まで使用可。4.28 mV (100°C)
E	クロメル/コンスタンタン	$-200^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$	JISの中では最も熱起電力が大きい。6.32 mV (100°C)
N	ナイクロシル/ナイシル	$-200^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$	低温から高温まで広い範囲をカバー。2.77 mV (100°C)
R	白金/白金 13%ロジウム**	$0^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$	熱起電力は小さいが、高温まで耐え、腐食に強い。0.65 mV (100°C)
—	クロメル/金(鉄)	$-269^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$	極低温測定用の熱電対。

\* (株)八光による。\*\*他にS (白金-10%ロジウム) B (30%ロジウム-6%ロジウム) などもある。

なお通常熱電対線の素線には外径 0.3 mm 程度のものを用いることが多いが、温度変化に対する

\* たとえばK熱電対の室温付近の熱起電力は、安価な銅-コンスタンタン熱電対(T熱電対)とほぼ一致する。したがって高温の炉の内部から室温近くまでの部分にK熱電対を、そこから先、電圧計までの部分についてT熱電対を使うことで、あまり精度を落とさずに温度測定が可能である。このような用途に用いられる熱電対線を補償導線と呼ぶ。室温付近ではよく似た熱起電力を与えるが、室温付近から外れるにしたがって偏差が大きくなるので、熱電対線として使われているものと混同しないように注意する。

応答性を求める時にはもっと細い外径 0.1 mm（あるいはそれ以下）のものも用いられ、電気炉などで耐久性を重んじる場合には外径 1 mm 程度のものが使用されることがある。

## II-12-2. マルチメータを用いた熱電対による温度測定

学生実験では K 熱電対線とマルチメータ U1251A を用いた温度測定を行う。この操作は熱電対を用いて図 II12A のような回路を構成して、C と A の熱起電力の差を測定していることになる。マルチメータはマルチメータ自身の温度  $T_Z$  と回路の電圧  $V$  を測定し、プローブと抵抗線との接合部の温度  $T_Y$  がほぼ  $T_Z$  に等しいものとして、測定した電圧から C と A の接合部の温度  $T_X$  を算出して表示する。今回用いる K 熱電対は  $100^{\circ}\text{C}$  の温度差でおよそ  $4\text{ mV}$  の電位を生じるので、 $0.1^{\circ}\text{C}$  までの測定には数  $\mu\text{V}$  オーダーの精度が必要になるが U1251A は十分要求を満たしている。

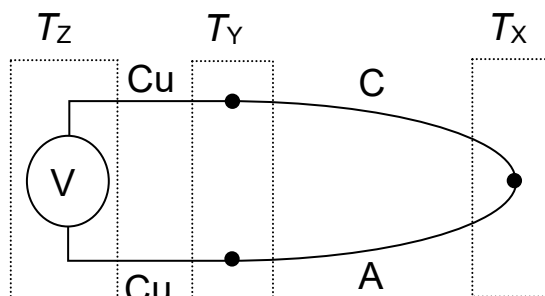


図 II12A 熱電対による温度測定の模式図

図 II12A の構成から明らかに、プローブと熱電対線の接合部を温めたり、室温が急に変化したりすると、 $T_Y \approx T_Z$  の要件が満たされなくなり、マルチメータは熱電対の接点  $T_X$  の温度を示さない。したがって、測定に当たってはプローブとマルチメータ本体をできるだけ同じ温度条件に置くように留意する。この不確かさを解消するには、氷水で  $0^{\circ}\text{C}$  に保った保温容器に熱電対線と銅線の接点を浸して  $T_Y = 0^{\circ}\text{C}$  の条件を実現し、マルチメータで電圧を読み取って「V-6. K 熱電対の起電力」の表を用いて温度に換算することが考えられる（電圧計しか利用できない時代にはこうやって測定していた）。

なおプローブのリード線に銅線ではなく熱電対線を用いれば、プローブとマルチメータ本体の温度差の問題はおおむね解消できる。実際 U1251A 用に熱電対専用のプローブも市販されているが、諸般の事情で学生実験では採用しない。

## II-13. 放射温度計

コンロにかけたやかんに手をかざして熱さを知るように、物体の放射熱からその物体の温度を知ることができる。放射温度計は熱放射の量を測定することで、非接触で物体の温度を測る温度計である。

ある温度  $T$  の物体が単位面積あたり単位時間に放出する放射熱の最大値  $E_b(T)$  は物体の種類によらず決まっている（黒体放射）。実際に放出される放射熱とこの最大の放射熱の比を放射率と呼ぶ。また放射される（遠）赤外線の反射率・透過率の高いものは、放射率が低い（キルヒホッフの法則）。

金属を除くと、普通出会う物体の放射率は高い（窓ガラスなど可視光を透過するものでも赤外線を透過しないことが多い）。したがって通常は、放射温度計の放射率を 95% 程度に調整しておく（学生実験で使用するオーム電機製 TN006 とエー・アンド・デイ社の AD-5617 は 95% 固定。エー・アンド・デイ社の AD-5613A は放射率の設定を変えられる。[MODE] スイッチを 4 回押すと「\*\*E」という表示になる。\*\*の数字が放射率を表し、95E は放射率 95% に相当する）。金属の温度を放射温度計で測る場合は、あらかじめ放射率を設定しなおすか、可能ならば放射率の高いテープなりを貼っておくのが望ましい。また気温を測ったりすることはできないことに注意する。

放射温度計は原理的には幅広い温度領域が測定可能だが、学生実験で使用するオーム電機製 TN006 とエー・アンド・デイ製 AD-5617 の測定可能温度範囲は  $-33 \sim 180$  °C である（エー・アンド・デイ製 AD-5613A は  $-55 \sim +220$  °C）。これはサーモパイル（放射熱によるわずかな温度変化を拡大するものと思えばよい）をセンサーに用いているため、温度計本体との熱伝導が無視できないことによるものと思われる。同様に放射温度計本体が急に低温あるいは高温にさらされるような場合にも表示温度が変化するので注意が必要である。

なお室温付近での黒体輻射のスペクトルは  $10 \mu\text{m}$  程度にピークがあり、空気中の水蒸気などの吸収の影響はほとんど受けない（単に「大気の窓」というと  $8 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$  程度の波長領域）。あるいは空気の温度を放射温度計で測ることは通常できない。

種々の物質・材料の放射率  $\epsilon$

表面	$\epsilon$
アルミニウム(研磨)	0.04
アルミニウム(酸化面)	0.08
銅(研磨)	0.02
銅(酸化面)	0.5
ニクロム	0.65
コンクリート	0.7
大理石	0.95
ガラス	0.95
水	0.96
陶器(白)	0.86
紙	0.93

< 甲藤好郎「伝熱概論」、エー・アンド・デイのマニュアルなどから孫引き。これらの値はあくまで目安であり、表面の性状や材料の純度で変化する。 >

## II-14. 液体の屈折率とその測定

### II-14-1. 屈折率

光がある媒質 A から伝搬速度の異なる媒質 B 中に入射する時、境界面で進行方向が変化する（光の屈折）。この時入射角  $\theta_1$  と屈折角  $\theta_2$  の正弦(sin)の比  $n = \sin \theta_1 / \sin \theta_2$  は一定となり（Snell の法則）、媒質 B の媒質 A に対する屈折率 refractive index と呼ぶ。 $n > 1$  の時  $\sin \theta_2 > 1/n$  となるような屈折角は実現されない。 $\sin \theta_2 = 1/n$  となる角度  $\theta_c$  を臨界角と呼び、これより大きな角度で B から A に光が進行する場合には、境界面で光は屈折せず完全に反射される（全反射）。通常液体の屈折率として議論されるものは空気に対するもので、真空に対する屈折率（絶対屈折率）とは、空気の絶対屈折率（1.0003）の分だけ小さいが、高い精度の測定でなければちがいは無視できる。

液体の屈折率は、光の波長、温度等によって変化する。通常屈折率はナトリウムの D 線（ナトリウムの発光スペクトルの中の 589 nm の輝線）に対して測定され、データブック類には 20 °C での値が与えられていることが多い（ $n_D^{20}$  と表記される）。通常温度を上げると液体の膨張にともない屈折率は減少し、密度が分かれば次のアイクマン Eykman の式で温度依存性を評価することができる：

$$\frac{n^2 - 1}{n + 0.4} = C\rho$$

ここで  $\rho$  は液体の密度、 $C$  は物質による定数である。膨張率が 0.001 K<sup>-1</sup> 程度、屈折率が 1.4 程度の典型的な有機液体では、1 K の変化で 0.0005 程度の変化が現れる。

電場をかけた時に分子が分極しやすいほど屈折率は大きく、イオウやヨウ素のように多数の電子を持った原子を多く含むほど、また環状構造を含むほど屈折率が大きくなることが知られている。

### II-14-2. 屈折率計

屈折率は迅速・容易に測定できるので、実用的には糖度計など、農業・食品業界等で広く利用されている。屈折率は全反射する角度を測定することで求められることが多い。

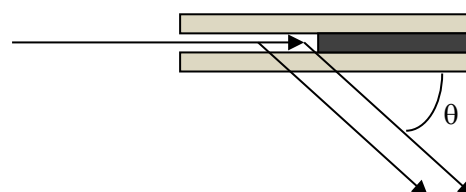
今回の化学実験で用いるアタゴ社製のデジタル式の PAL-RI 屈折計では、高屈折率のガラス板上に垂らした試料液体に、下方から光を照射して全反射角を測定する機構を採用しているようである。その日の測定開始にあたっては、まず水で較正を行ってから試料の測定にかかる。

もっと簡易な屈折計（「手持ち屈折計」と呼ばれるもの）では、2枚のガラス板の間に試料液体を挟み込み、光の当たらない影のできる領域を目視して屈折率を測る機構を採用していることが多い。

種々の液体の屈折率

液体	$n_D^{20}$
メタノール	1.3288
水	1.3331
ジエチルエーテル	1.3526
アセトン	1.3588
エタノール	1.3611
酢酸エチル	1.3723
シクロヘキサン	1.4268
四塩化炭素	1.4601
グリセリン	1.4746
トルエン	1.4961
二硫化炭素	1.6319
ジヨードメタン	1.7411

主に CRC Handbook 2005 による





## II-15. 薄層クロマトグラフィー

化学反応には、色の変化、固体の析出といった目に見える変化のないものも多いため、反応容器の中で何が起きているかは見た目だけでは判別が難しい。このため有機合成では、安価で簡便な上、短時間で反応容器内の多くの情報が得られる優れた分析方法として薄層クロマトグラフィー (TLC. Thin Layer Chromatography) が汎用されている。TLC は、プラスチック等の板に塗布されたシリカゲルやアルミナの細粉中に溶媒が浸透していく過程で、溶質が分離されていくことを利用する。分取を目的とするカラムクロマトグラフィーより細かいシリカゲルやアルミナ粉末を用いるので分離能はより高い。

### II-15-1. 薄層クロマトグラフィーの手順

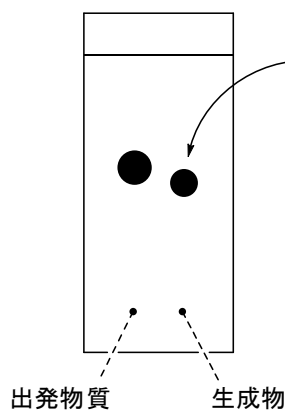
- (1) TLC の板の下端から 1 cm ぐらいのところに、キャピラリー管 (専用の市販品を用いる。自作してもよい) を用いて試料溶液のスポットを付ける (試料量が多いと展開後のスポットの形が人魂型になったりして分離が悪くなる。濃度が高い場合は希釈して使用する)。
- (2) サンプル管に溶離液 (展開液) を少量取り (TLC のスポットより液面が下に来るように) 蓋をする。
- (3) サンプル管内が溶離液の蒸気でほぼ飽和したら、TLC の板を入れて蓋をして放置。
- (4) 溶離液が板の上端近くまで浸透したら取り出し、溶離液が到達した上端に鉛筆等で印をつけ、しばらく乾燥させる。
- (5) TLC 板をブラックライトで照射し、スポットの位置をマークする。

### II-15-2. スポットの打ち方

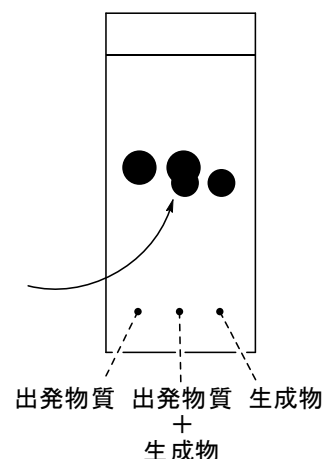
溶離液が上昇してきた距離  $L_s$  とその時試料が到達した距離  $L_x$  の比  $L_x/L_s$  を  $R_f$  値 (retardation factor あるいは rate of flow) と呼ぶ。 $R_f$  値はその時々の実験条件によってかなり変化する。有機合成等で TLC を用いるときは、 $R_f$  値自身ではなく反応や精製操作等による各スポットの消長が重要であり、TLC を行う際には、比較対象となるものを同時に展開することが一般に行われる。反応を追跡する場合には、反応物と生成物の重ね打ちが有効である。

もともと出発物質と生成物の  $R_f$  値の差が小さかったり、展開溶媒が水平に上がらなかったりすると、全く異なる物質であっても似た  $R_f$  値を示したり、同一の物質であっても若干異なる  $R_f$  値を示したりすることがある。そこで、右図のように出発物質と生成物を重ね打ちすることで、両者が異なるものであるかが確認出来る。

酢酸エチル/ヘキサン 1:4



酢酸エチル/ヘキサン 1:4



### II-15-3. 溶離液の選択

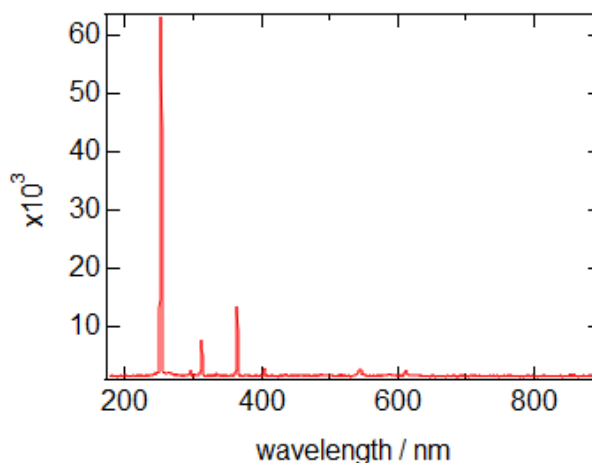
学生実験で使用する TLC はシリカゲルを担体に用いているので、極性の高い溶剤ほど大きな  $R_f$  値を与える傾向にある。溶離能の順に溶媒を並べた溶離列 **elutropic series** と呼ばれるものが知られている。展開にともなう組成変化がないので純溶媒の方が分離能は高いが、実用的には溶媒の種類が少なくて済むヘキサン-酢酸エチル（極性の高い物質についてはクロロホルム-メタノール）などの混合溶媒がもっぱら用いられる。

溶離能	溶媒
小	ヘキサン
	トルエン
	エチルエーテル
	クロロホルム
	アセトン
	酢酸エチル
	アセトニトリル
	エタノール
大	メタノール
	水

### II-15-4. スポットの検出

TLC のスポットの検出にはさまざまな手法が用いられるが、学生実験では蛍光の消光を利用する。用いる TLC プレートのシリカゲルにはあらかじめ蛍光物質が入っている。多くの有機物はその発光を妨げるので、ブラックライトで紫外線を照射すると、有機物の存在する場所は白く浮いて見える。

使用するブラックライトから出る紫外線のスペクトルは右図のようなもので、可視光領域（400 nm 以上）にはほとんど強度がない。目で見て弱い光と感じても、有害な 315 nm 以下の紫外線（UV-B、UV-C と呼ばれるもの）が出ている。無用に紫外線を浴びないように注意する。



ブラックライトの発光スペクトル

## II-16. 磁化率とその測定

物質の示すさまざまな性質の中で、磁性は原子・分子の内部構造を反映するものとして古くから研究されてきた。ここでは磁化率と磁気天秤を用いた磁化率の測定法を説明する。また磁化率については、どのような単位系をとるか、あるいは  $EH$  対応をとるか  $EB$  対応をとるかですさまざまな流儀があるので、電磁気に関わる諸概念の構成・単位について簡単に紹介する。

### II-16-1. 磁化率

物体を磁場の中におくと、作用する磁場に応じて磁気分極  $M$  が生じ\*、多くの場合、磁気分極  $M$  は磁場  $H$  に比例するものとみなせる ( $\mu_0$  は真空の透磁率(磁気定数)  $4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ 。ここでは SI 単位に基づいて  $E-H$  対応の観点から述べる。単位や  $E-H$  対応については後述) :

$$M = \chi\mu_0 H$$

この比例係数  $\chi$  を磁化率と呼ぶ。後述の質量磁化率と区別するため、 $\chi$  を体積磁化率  $\chi_v$  と呼ぶことも多い。磁化率が負の場合を反磁性 (diamagnetism。水や有機液体などで典型的には  $\chi \sim -10^{-6}$ )、正であり大きくない場合 ( $\sim 0.001$ ) を常磁性 (paramagnetism)、正で大きい場合 ( $\sim 1000$ ) を強磁性 (ferromagnetism) という。強磁性の場合には外部から磁場を与えなくとも磁化が存在し(「磁石」)、磁化率は単純な挙動を示さない。通常、反磁性、常磁性に関わって磁化率が論じられる。

磁気分極  $M$  は物体中の分子の持つ磁気双極子モーメントの密度に相当し、測定される領域における試料の密度に比例する。したがって、物質の個性を表す上で質量磁化率  $\chi_g$  あるいはモル磁化率  $\chi_m$  がよく用いられる ( $\rho$  は密度、 $FW$  はモル質量) :

$$\chi_g = \chi_v / \rho, \quad \chi_m = FW \times \chi_g$$

質量磁化率、モル磁化率はそれぞれ比容、モル体積の次元を持つ。

### II-16-2. 磁気天秤による磁化率測定

学生実験での磁化率の測定には Sherwood Scientific 社製の磁気天秤 MSB-MKI を用いる。この磁気天秤は不均一な磁場中に試料を置いた時に働く力を測定し、標準物質の場合と比較することで試料の磁化率を測定する。

装置の試料をセットする部分は図 1 のような構成になっていて、対向する永久磁石の間に非磁性の金属パイプが配置されている。金属パイプ中に試料管に詰めたサンプルを挿入すると、試料が常磁性であれば磁場の強い中心部に引き込むように、反磁性であれば外に押し出すように力を受ける。この力を MSB-MKI は磁石に取りつけた金属線のねじれ具合で検出するように設計されて

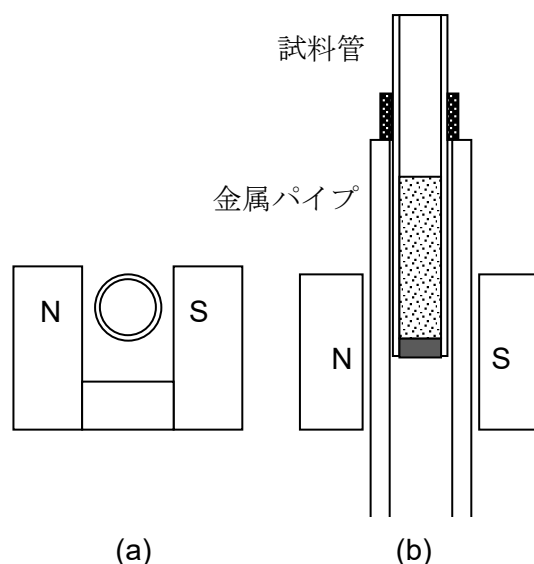


図 1. 磁気天秤の試料部分の模式図。対向する磁石の間に非磁性の金属管が配置され (a)、金属管中に試料管を挿入して (b) 磁石に働く力を測定する。

\* 磁気分極 magnetic polarization を磁化 magnetization と呼ぶこともある。しかし磁荷 magnetic charge と紛らわしいので、ここでは電気分極と対応させて磁気分極と呼ぶ。

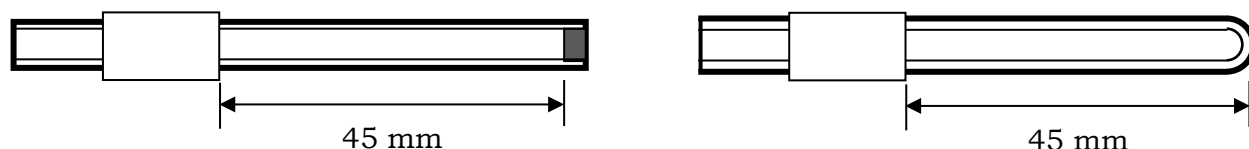
いる。試料に働く力は、生じた磁気分極  $M$  に比例し、磁化率が 1 より十分小さければ磁気分極  $M$  は磁化率  $\chi$  ( $= \chi_v$ ) に比例すると見なせる。したがって磁化率のよく知られた標準物質と未知試料とに働く力の比を測定することで、未知試料の磁化率を知ることができる。

学生実験では標準物質としてトリス(エチレンジアミン)ニッケルチオ硫酸塩  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$  ( $\text{en} =$  エチレンジアミン  $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8$ ) を採用する\*。 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$  の質量磁化率は室温で  $11.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (CGS emu) としてよい。室温付近  $t^\circ\text{C}$  の質量磁化率は次式で与えられている (N. F. Curtis, J. Chem. Soc. 1961, 3147) :

$$\chi_g([\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3) / (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) = [2759 / (t + 230)] \times 10^{-6}$$

### II-16-3. 試料管のセットアップ

- ① 試料管には外径 4 mm のガラス管を適当な長さ (7 cm 程度) にして用いる。
- ② 試料管の底面にゴムチップを嵌めるか、バーナーで加熱して閉じる。
- ③ 試料管の底面から 45 mm 程度のところにテープを巻く (分厚く巻く必要はない)。



[テープの位置は重要である。テープの位置で試料管が磁気天秤に挿入される深さが決まり、磁気天秤中の磁石対の間のどの位置に試料が来るかも決まる。この挿入位置で磁気天秤の感じる磁力は大きく変化する。また同様にゴムチップの厚みが不揃いであると、試料管ごとの差異が大きくなるので注意する。できれば同一の試料管を用いて、標準物質と試料を測定するのが望ましい。]

### II-16-4. 測定手順

測定に先立って、磁気天秤の周りに工具など強磁性のもの等がないか、立ち位置によって磁気天秤の示す値が変わったりしないか (変化する場合には静電気の影響が疑われる) を確認する。

- ① 試料を素焼きの板の上で、スパチュラなどで細かい均一な粒度になるようにすりつぶす†。
- ② 空の試料管を磁気天秤に入れ、磁気天秤の示す値  $R_x$  を読み取る。
- ③ [標準試料の測定] 試料管に  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$  を詰め (精密天秤で質量  $w_0$  を量っておく。試料の高さ  $L_0$  は直尺かノギスで測る。試料高さはおおむね 3 cm 程度) 磁気天秤に入れ、磁気天秤の示す値  $R_0$  を読み取る。
- ④ [試料の測定] 試料管に測定試料を詰め (質量  $w$  試料の高さ  $L$ )、同様にして磁気天秤の示す値  $R$  を読み取る。

- ⑤ 測定試料の質量磁化率  $\chi_m$ 、モル磁化率  $\chi_{\text{mol}}$  を計算する (CGS emu 単位を使用する) :

$$\chi_g = \frac{(L/w)(R - R_x)}{(L_0/w_0)(R_0 - R_x)} \times 11.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

\* 標準物質としては他にモル塩  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (室温付近で  $\chi_g = 32.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (CGS emu)) なども用いられる。

† 粒度が大きいと均一に充てんできず、また結晶の異方性の影響が出る。

$$\chi_m = FW \times \chi_g \quad (FW \text{はモル質量})$$

## II-16-5. 磁気分極・磁化率の概念・単位をめぐって

電磁気を取り扱う際に用いられる単位には、それぞれの分野で注目する事象と歴史、あるいは電場・磁場に関する諸量の理解のスタンスによって今日でも混乱が見られる。特に磁気分極（磁化）や磁化率をめぐっては、伝統的に CGS emu 単位系（CGS 電磁単位系）が用いられており、SI 単位（MKSA 単位系）とは単位の呼称も大きさもちがう。また同じ CGS emu あるいは SI 単位を用いていても、流儀によって同じ言葉で異なる物理量を指すことがあるので注意が必要である（いわゆる  $E-H$  対応と  $E-B$  対応の問題）。ここでは化学で普通に使われる  $E-H$  対応の立場から、まず磁場に関する概念を SI 単位に基づいて整理した後、CGS emu 系との対応をまとめておく。

### II-16-5a. 磁束密度 $B$ と磁場 $H$

SI における磁荷  $Q_m$  の単位は Wb（ウェーバー）で、 $Q_m$  の磁荷からは  $Q_m/Wb$  本の磁力線が出ていると考え磁束と呼ぶ。磁束密度  $B$  はある面を過ぎる磁力線の密度で単位は T（テスラ）である\*。磁力線にはゴムひものように張力が働き、また互いに反発しあうと考えることができる。磁場  $H$  は磁力線 1 本当たりに働く力を表わすものと考えることができ、磁力線に沿って単位面積当たり  $HB$  の張力、また磁力線間には単位面積当たり  $HB/2$  の等方的な斥力が働く（マクスウェル応力と呼ばれ、単位は Pa。ここで  $HB$  は応力テンソルを表すが、単なる磁場と磁束密度の掛け算と考えておいてよい）。また磁場は単位体積当たり  $HB/2$  の電磁エネルギーを持つ（エネルギー密度と圧力は同じ次元を持つことに注意する  $J m^{-3} = Pa$ ）。

電磁気に関する単位を考える上で重要なのは、電荷  $Q$  と磁荷  $Q_m$  の積が作用の次元（プランク定数と同じ）を持つことで、SI 単位では  $C Wb = J s$  である（電荷は磁荷と正準共役の関係にある）。電位  $\phi$  の単位 V（ボルト）に対し磁位  $\phi_m$  の単位は A（アンペア）であり、電場の単位  $V m^{-1}$  に対し磁場  $H$  の単位は  $A m^{-1}$  になる。真空中で  $H$  は  $B$  に比例し次の関係が成り立つ： $H = B/\mu_0$ 。ここで  $\mu_0$  は真空の透磁率（磁気定数）で現在 SI では  $4\pi \times 10^{-7} H m^{-1}$  と定義されている（H はインダクタンスの単位でヘンリー。V s / A）。

### II-16-5b. 磁気分極、磁化率

真空中で物体（絶縁体とする）を磁場の中におくと、作用する磁場に応じて磁気分極  $M$  が生じる。真空と物体の境界面に垂直方向で考えると、磁束密度は連続だが、磁気分極の存在のため磁場は不連続になる。この関係を次のように表現する：

$$B = \mu_0 H + M \quad \text{つまり} \quad H = (B - M)/\mu_0$$

すでに述べたように多くの場合磁気分極  $M$  は磁場  $H$  に比例するものとみなせる：

$$M = \chi \mu_0 H \quad \text{つまり} \quad B = (1 + \chi) \mu_0 H = \mu H$$

この比例係数  $\chi$  を磁化率と呼び、 $\mu$  を透磁率、 $\mu/\mu_0 (= 1 + \chi)$  を比透磁率と呼ぶ。常磁性体では磁気分極は磁束密度の方向に沿って生じるので、常磁性体内の磁場は真空中より小さくなり、マクス

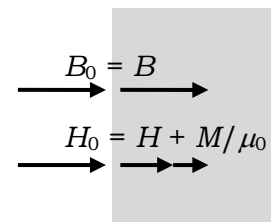


図2. 物体中でも磁力線の本数は変わらないので、法線方向の磁束密度は変化しないが、磁場は磁気分極のため変化する。

\*  $T = Wb m^{-2}$ 。等方的な環境であれば  $Q_m$  の磁荷から距離  $r$  離れた点での磁束密度  $B$  は  $Q_m/4\pi r^2$ 。

ウェル応力によって常磁性体の境界面は単位面積当たり  $MB/2\mu_0$  の力で真空中に引っ張られることになる\*。

$E$ - $B$  対応の立場では誘起される磁場を磁気分極  $M$  で表して  $B = \mu_0(H + M)$  とし、 $M = \chi H$  という形で磁化率を定義する†。この文脈では分子は「分子電流」によって磁気モーメントを持ち（磁気モーメントの単位は  $E$ - $H$  対応では  $\text{Wb m}$  だが  $E$ - $B$  対応では  $\text{A m}^2 = \text{J/T}$  をとるのが普通‡）、それが配向することで磁気分極が生じるという立場をとることになる。 $E$ - $B$  対応では  $E$ - $H$  対応とは磁気分極・磁気モーメントが異なる物理量を表すことになるので特に留意する。

## II-16-5c. CGS 電磁単位系

伝統的に用いられてきた CGS 電磁単位系 (CGS emu) では、長さの単位を  $\text{cm}$ 、質量の単位を  $\text{g}$  に取るとともに、電磁気に関する新たな基本単位を設けず、真空の透磁率  $\mu_0$  が 1 になるように単位系を構成している§。また磁荷  $Q_m$  から  $4\pi Q_m$  の磁束が出ていると考えることで、球対称の系における取り扱いを容易にしている（特に点磁荷の間の相互作用は簡単な形になる）\*\*。このため磁束密度と磁場との関係には次式のように  $4\pi$  という因子が必要になる：

$$B_{\text{CGS}} = H_{\text{CGS}} + 4\pi M_{\text{CGS}} = (1 + 4\pi\chi_{\text{CGS}})H_{\text{CGS}}$$

このため SI 系における磁化率は CGS 電磁単位系の磁化率の  $4\pi$  倍になる：

$$\chi_{\text{SI}} = 4\pi\chi_{\text{CGS}}$$

CGS 電磁単位系での磁束密度の単位は  $\text{G}$  (ガウス)、磁場の単位は  $\text{Oe}$  (エルステッド) である。ただし真空の透磁率  $\mu_0$  を 1 に取っている関係で、CGS 電磁単位系での磁束密度と磁場は同じ次元を持つ物理量となり（真空中の問題では数値まで一致する）、 $\text{G}$  と  $\text{Oe}$  の混同がしばしば見受けられる。しかしこれは距離の単位の「光年」を不用意に使用して 10 年に 10 光年を加えるといった無意味な演算を招くのと同様、避けるべきである。

---

\*  $MB = (\chi\mu_0/\mu)B^2 = [\chi/(1 + \chi)]B^2$  より磁化率  $\chi$  が小さければ、働く力は磁化率に比例すると見なせる。

†  $E$ - $B$  対応の立場であっても  $M = \chi H/\mu_0$  で磁化率を定義する流派、逆に  $E$ - $H$  対応の立場で  $M = \chi H$  として磁化率を定義する流派もある。この時には磁化率は透磁率と同じ次元を持つ物理量となる。

‡ 「磁気モーメント」で意味する物理量が異なっている。 $E$ - $H$  対応では電気双極子モーメント同様に磁気双極子モーメントであるが、 $E$ - $B$  対応では「電流モーメント」とでも呼ぶべきものになる。

§ 元来、真空中で距離  $r$  離れた電流  $I_1$ 、 $I_2$  の間に働く単位長さあたりの力を  $2I_1I_2/r$  の形で表現しようとする ( $\mu_0 = 1$ ) ところから構想されたので CGS 電磁単位系の名称がある。

\*\* CGS 系においても磁荷  $Q_m$  から磁束  $Q_m$  が生じるとする流儀も存在し、有理化 CGS と呼ばれるが、磁気化学の分野ではあまり一般的ではない。

## II-17. 有機化合物の融点測定

有機化合物の融点の測定は、有機化合物の同定や純度の判定等に関わって、かつては極めて重要な位置を占める実験操作であり、今日でも医薬品について薬局方には詳細な規定がある。ここでは混合物の融解挙動について簡単に概観した後、学生実験で用いる融点測定装置（ヤナコ MP-J3）の操作法を述べる。

### II-17-1. 混合物の典型的な融解挙動

純粋な結晶に不純物が混入すると、一般に融点が低下する。これは液体に比べて固体同士は溶解しにくいので、凝固点降下として知られる現象である。液体では溶け合うが固体では溶け合わない A と B の 2 成分からなる系の典型的な相図は図 1 のようになる。他成分と混合することで、A と B とともに純粋な場合の融点  $T_m^{(A)}$ 、 $T_m^{(B)}$  より融点は下がる（凝固点降下）。そしてこの 2 本の融点曲線は共融点  $T_e$  で交わり、共融温度以下では液体は存在せず A と B の固体の混合物となる。

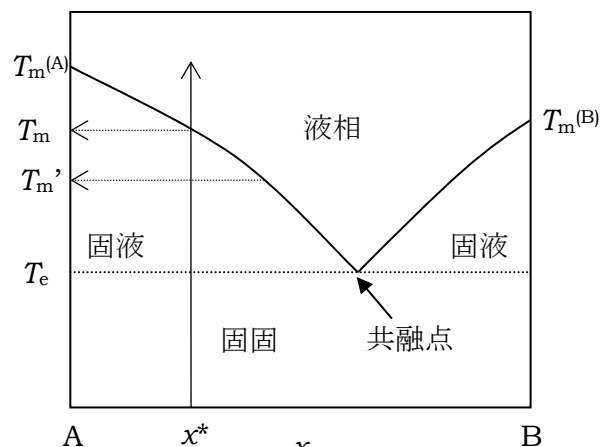


図 1. 2 成分系の典型的な固液平衡

他の成分の存在によって凝固点がどの程度下がるかは、凝固点降下定数（「V-23-1. 種々の物質の凝固点降下定数」参照）で評価される。凝固点降下定数は物質によってさまざまだが、典型的には  $10 \text{ K kg mol}^{-1}$  と見てよい。たとえば乾燥が不十分で水が 1%程度入っていると、融点は  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  程度低下することになる。一般に有機化合物は凝固点降下定数が大きいので、融点は得られた結晶の純度を評価する有用な情報となる。また以前は標準のサンプルと混合して融点の変化を調べることで、得られた物質を確認する同定手法としても用いられた（混融試験）。

さてここで図中の実線の矢印に沿って、A に富んだ組成  $x^*$  を持つ A と B の固体混合物の温度を上げていったとき、どのような挙動が現れるか考えてみよう。温度を上げ共融温度  $T_e$  に達したところで液体が現れ始め、全体としては湿った状態になり始める。さらに温度を上げていくと液相の割合が増えていき、最後に融点曲線と交わる場所（融点  $T_m$ ）で固体の A がなくなり、すべて均一な液相となる。このように相図上からは、「融け始めの温度」は組成によらず共融温度に等しく一定のはずだが、B の量が少ない（A の純度が高い）と共融点で出現する液相の量が少ないのでほとんど検知できない\*。そこで温度を上げて実際に液相の存在が検知できる程度になった点（図中  $T_m'$ ）を「融け始めの温度」（湿潤点と呼ぶこともある）として、 $T_m' - T_m$  あるいは  $T_m' \sim T_m$  という形で“幅を持った融点”を表記することが一般に行われる（たとえば「融点  $173 - 176 \text{ }^\circ\text{C}$ 」あるいは「融点  $173 \sim 176 \text{ }^\circ\text{C}$ 」）。最初の組成が A に近い（A の純度が高い）ほど混合物の融点は純粋な A の融点に近く、また融け始めの温度  $T_m'$  と融点  $T_m$  は接近しているはずである。「融け始めの温度」は、検知できるかどうかという主観的な要素の強いものであるが、特に純粋な A の融点が未知の場合、純度を評価する上での有用な情報となる。

\* 組成を A のモル分率で表し共融点の組成を  $x_e$  とすると「てこの法則」により全体の  $(1 - x^*) / (1 - x_e)$  が液相ということになる。

## II-17-2. 融点測定装置（ヤナコ MP-J3）の使用法

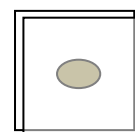
融点測定には種々の手法があるが、ヤナコ MP-J3 は比較的簡単な構成で、微量のサンプル（～1 mg）での融点測定を可能にしている。学生実験では MP-J3 の標準の手法を若干変更して融点測定をおこなう。

### II-17-2-1. 試料の準備

(1) 融点を測る前に、測定サンプルをよく乾燥させておく（特に水は分子量が小さいこともあって影響が大きい）。乾燥には真空乾燥機を用いればよいが、急ぐ場合には素焼きの板の上でスパチュラを用い、何度か試料を素焼きの板にこすり付けてはこそげ取る操作を繰り返せばよい。

(2) 用意してある 18 mm 角、厚さ 0.15 mm 程度のカバーガラスを 1 枚取り、試料をその中央付近に少量置く。試料の量はスパチュラの先に一かけ程度でよい。

(3) もう 1 枚カバーガラスをとって 2 枚のカバーガラスで試料を挟みこみ、軽く中央付近を押しながら、2 枚のカバーガラスを互いに少し回すようにして試料をカバーガラスになじませる。



(4) カバーガラスに挟みこんだ試料を融点測定器の加熱台に乗せ、付属の円形の蓋ガラス板を加熱台の外枠に置いて保温するようにする（この蓋ガラス板を置かないと外気に試料がさらされ、融点が見かけ上高めに出てしまう）。

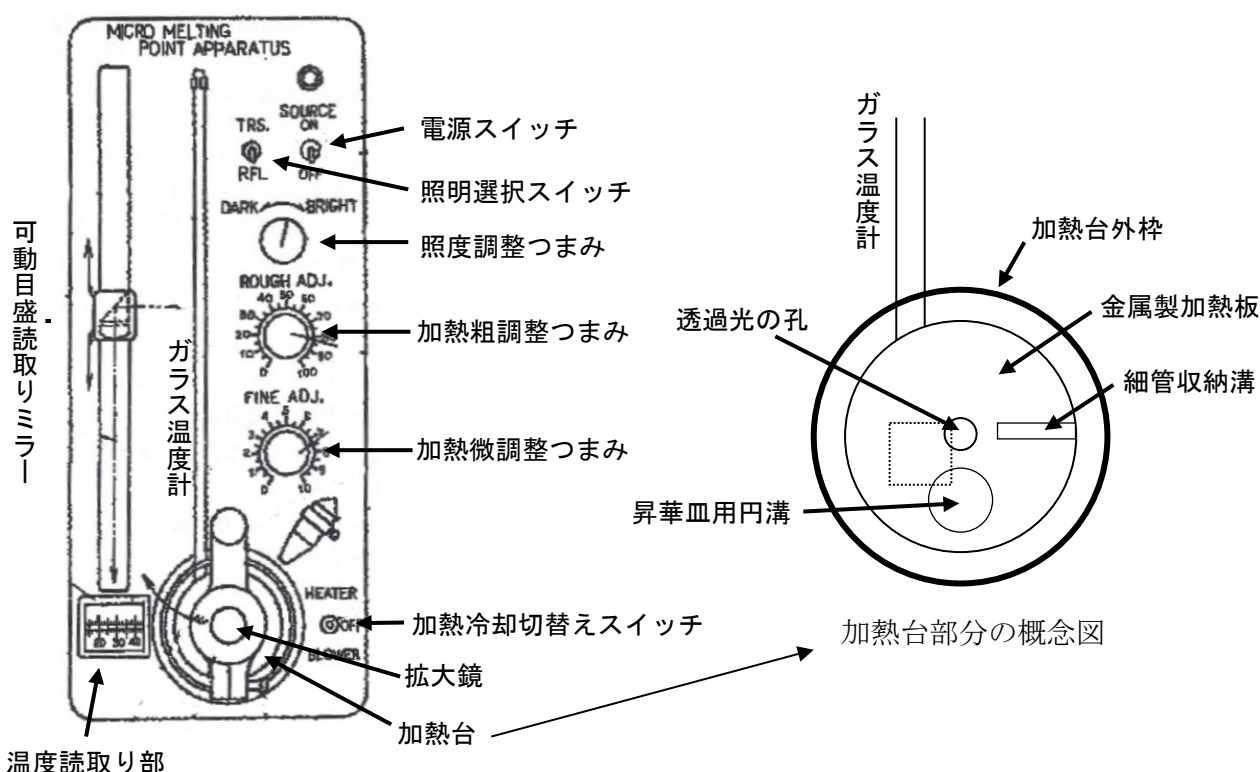


図 2. 融点測定器のレイアウト。金属製加熱板にはキャピラリー法用の溝や、試料を加熱して昇華性物質をえるための昇華皿用の穴が掘ってある。2 枚のカバーガラスに挟み込んだ融点測定試料は、透過光で観察する場合には加熱板の中央部、透過光の孔の付近におくことになる。加熱板との接触面積を大きくする立場からは、図の□のように平坦な少し外れた位置に置く方がよい。



## II-17-2-2. 融点の測定

- (1) 融点測定器の電源を入れる（SOURCE と書いてあるスイッチを ON の側に倒す）。
- (2) 照明の選択スイッチを反射の側にして（TRS-RFL の選択スイッチを RFL 側に倒す）、照度調整つまみ（DARK←→Bright）を回し試料の様子が見やすいように明るさを調節する。透過光の方が見やすいと思う人は、照明選択スイッチを TRS の側に倒して透過光で測定してもよい。なお照明ランプが付かない時は電球が切れている可能性が高いので、関係スタッフに相談する。
- (3) 加熱冷却選択スイッチ（HEATER-OFF-BLOWER の選択スイッチ）を HEATER 側に倒してヒーターへの通電を始め、ヒーター電圧粗調整つまみ（ROUGH ADJ.と書いてあるつまみ）を 50～60 ぐらいにセットして昇温を開始する。
- (4) あらかじめ分かっている融点の 20～30 °C 程度手前に来たら（未知の物質の場合には予め速めの昇温速度で見当を付けておけばよい）、粗調整つまみを操作して、ほとんど温度が上がらない状態にする（この時点で融点の 10 °C 程度手前に来ているはず）。
- (5) 温度の上昇が収まったら、必要に応じて粗調整つまみを操作しながら、微調整つまみ（FINE ADJ.と書いてあるつまみ）を操作して昇温速度が 1～2 °C/min となるようにする\*。
- (6) 試料が融け始め湿った状態になったら、融け始めの温度として記録する。固体がなくなり、完全に融解した温度を融け終わりの温度として記録する。
- (7) 加熱冷却選択スイッチを OFF にして（中立位置にする）加熱をやめ、蓋ガラス板と試料を取り除く。この際ピンセットあるいははるつぼばさみ等を使用し、火傷しないように注意すること！
- (8a) 引き続き測定しないなら、加熱冷却選択スイッチを BLOWER の側に倒して冷却ファンを起動して装置を冷ます（ファンはオートでは切れない。冷めたら手動で OFF にする）。付属の冷却ブロック（太鼓のような分厚い金属円盤に柄が付いたもの）を加熱台に当てて冷却してもよい。
- (8b) 自身があるいは他のグループが引き続き測定をする場合には、装置を室温付近まで冷ます必要はない。ただし次の測定試料の融点より 10 °C 程度は低い温度にまではしておく必要がある。

## II-17-2-3. 測定値の補正

精確な値を得るには、温度目盛りの補正を行う必要がある。温度計の較正表が各融点測定器についているので、それを参考にして補正を加える（ヤナコ MP-J3 の較正表には器差=「示度」-「真の値」が表示されていることに注意。他のメーカーでは補正差=「真の値」-「示度」が表示されていることがある）。ただし補正が小さいこともあって、今回の学生実験では補正を加えることは求めない。

なお標準物質を用いて装置・実験操作の健全性を確認することもできる。標準物質としては、アセトアニリド（mp 114.3 °C）、カフェイン（mp 236 °C。昇華が激しいのでキャピラリー管に封じる）などがよく用いられる。

---

\* 昇温速度がこれより速いと融点が見かけ上高めに出る。1 分の歯磨き時間を 10 分と感じるように、主観的にはゆっくり昇温しているつもりでも実際にはかなり急速に昇温していることがある。確認の意味で、融点測定を始めた時刻と終わった時刻を記録しておくことを推奨する。

## II-18. 再結晶による物質の精製

再結晶による物質の精製は、広くシリコン半導体の製造におけるゾーンメルティング法など種々の場面で用いられているが、ここでは実験室的に、特に有機化学分野などで日常的に行われる溶媒を用いた再結晶手法について整理しておく。再結晶による物質精製に当たっては、一般に次のようなステップを踏む：(1)溶媒の選択、(2)試料の溶解、(3)不溶物等の除去、(4)結晶化、(5)結晶の採取、(6)乾燥。狭い意味での再結晶法は(4)のステップを指すが、試料の精製・回収という観点からは、その前後のステップがしばしば決定的に重要になる。ここでは再結晶による精製の原理等を見たと後、再結晶の手順について略述する。

### II-18-1. 再結晶法による精製の原理

異なる物質同士は、結晶状態では、たいていの場合ほとんど混ざり合わない。所望の結晶性の物質 A に不純物 B が混入しており、簡単のため質量ベースの溶解度がまったく同じであるとしよう。A と B がそれぞれ  $w_A$ 、 $w_B$  含まれているとして ( $w_A > w_B$ )、これを少量の溶媒とともに三角フラスコに入れ、温度  $T_X$  に加熱して溶媒を少しずつ加え、ちょうど A が全量溶解する状態にしたとする。この溶液を温度  $T_Y$  まで冷却し、溶解する重さが  $w_0$  まで低下した時、析出した結晶固体中の A と B の組成比は  $w_B \geq w_0$  であれば、

$$(w_B - w_0)/(w_A - w_0) < w_B/w_A$$

となり、A の純度が向上することがわかる。特に  $w_B < w_0$  であれば、B は完全に除去できる。

実際には溶解度は物質によって異なり、さらには A、B それぞれの融解挙動も関わったりして事態は単純ではないが、再結晶による精製に当たっては、溶存して除かれる物質の量  $w_0$  をうまく調整することが重要である。 $w_0$  を大きくとれば純度は向上するが、回収率は低下する。一方小さくすれば回収率は向上するが、純度の向上は望めない。

### II-18-2. 結晶の析出と分取

前節では結晶と溶液が平衡状態で存在し、明確に分離できるという前提で取り扱ったが、実際には結晶と溶液を完全に分離することは困難で、結晶は溶液（母液）を含んだ湿った状態で分取される。結晶粒が液体に濡れた状態は大まかに図 2 のように分類される。母液に完全に浸った状態から、重力式のろ過で結晶を分取すると、最初は内部が母液で満たされた空隙のない状態（毛管 capillary 状態。土壤関係の分野から来た言葉らしい）で結晶が得られる。母液が失われるにつれ内部に空隙ができ（索状 funicular 状態。“湿った土”）、さらに空隙が増え母液間の連絡が失われ、結晶粒間に挟まったような状態（懸垂 pendular 状態。“乾いた土”）に至る。pendular 状態になると、物理的に母液を除くことは極めて困難になる。

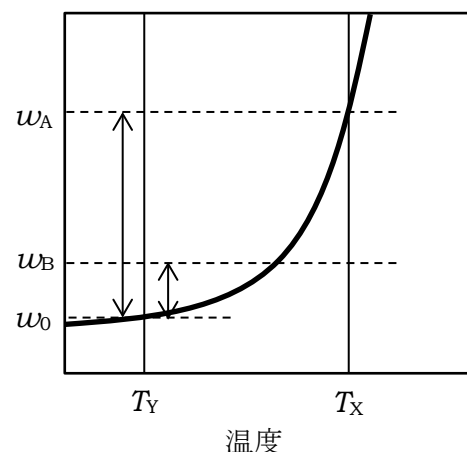


図 1. 極めて単純化した再結晶による精製プロセス。

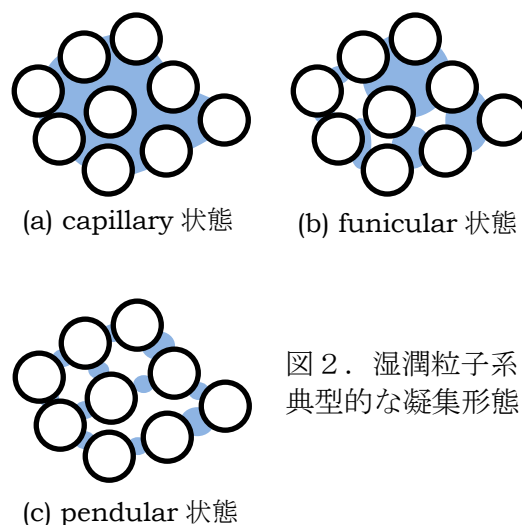


図 2. 湿潤粒子系の典型的な凝集形態

したがって pendular 状態になった状態で、溶媒を加えて capillary 状態にして母液を希釈して洗い落とし、再び pendular 状態にすることで母液を除くことが行われる（いわば“上がり湯”）。

重力式のろ過だけで capillary 状態から pendular 状態にまでする（“水切り”）には、数時間程度必要とすることも多く、capillary 状態のまま母液を溶媒で洗い落として、capillary 状態でろ紙に挟んで溶液を吸い取るといった手法がとられることもある。しかしこれでは多くの溶媒を要し、回収率も落ちるので、通常は、吸引ろ過を行うことで結晶粒間に空気を通じて迅速化を図る（洗濯機の脱水のように遠心力を用いて脱溶媒を図ることもある）。結晶の量が少ない時には、吸引ろ過を行わず、スポイトやパストゥールピペットで溶媒を除去することで、結晶を回収することもある。

結晶粒に凹凸がなく大きいほど表面積が小さくなり、母液からの分離がよくなる。結晶を析出させる際に急冷すると、樹状結晶（デンドライト）や微細な結晶が生じるので、急冷は避けた方がよい。沸点近くまで加熱した溶液を冷却する際、一端室温付近まで冷却してある程度結晶を析出させてから、さらに氷冷して結晶を得るのは、この点理にかなった手法である。温度を下げるのではなく、例えば水溶液にエタノールを加えて塩を析出させる、エタノール溶液にヘキサンを加えて極性物質を析出させるという手法は、混合の際に2種類の液体界面付近で溶液組成の急激な変化をとともなうので、物質の回収という点ではよくても、精製という観点からは余り好ましくない。均一沈殿法（precipitation from homogeneous solution, PFHS）は、化学反応を利用するなどして、徐々に溶液組成を変化させて結晶を析出させる手法である。

### II-18-3. 再結晶の手順

上記の再結晶操作の原理を踏まえ、今回の化学実験で出会う再結晶操作は、すでに再結晶溶媒の選択が終わったところから始まるので、おおむね次のような手順に沿って行うことになる。

#### (1) 試料の溶解

三角フラスコ（あるいはビーカー）\*に試料と少量の溶媒を加え、ホットプレート等で加熱しておだやかに沸騰する程度にし、溶媒を滴下して完全に溶解させる。試料の融点が低い場合には、試料の2～3倍程度の溶媒を加えて加熱溶解すればよい。

#### (2) 不溶物等の除去

不溶性の物質が存在する時には、熱時ろ過を行う。熱時ろ過を行うにあたっては、ろ過の間に溶液が冷えて結晶が析出してくるのを防ぐため、1割程度溶媒を余分に加えてからろ過する。また物質が重縮合等して有色の不純物が生成していたりする場合には、活性炭を少量加えて吸着させた後ろ過して、不純物を除くこともある。

#### (3) 結晶化

沸点近くでほぼ飽和に達した溶液を、室温付近まで放冷して結晶を析出させる。結晶の析出が収まったら、氷冷してさらに結晶を析出させる。放冷して結晶が出てこない場合には、ガラス棒やスパチュラで器壁をこすって、結晶の析出を促す。それでも析出してこないなら氷冷してみる。それでだめなら種結晶を加えたりして、結晶を析出させる。

---

\* 溶媒の揮散を防ぐことができるので、有機化学では三角フラスコが好まれる。また三角フラスコは自然対流を促進し、結晶を析出させる上で有利である（ボイコット効果）。

#### (4) 結晶の採取

吸引ろ過して結晶を採取する。しばらく吸引してろ紙上の結晶の水切りが終わったら、一端吸引を止め、冷やした溶媒を結晶が浸る程度加えた後、再び吸引して水切りして母液を除き、ろ紙上の結晶を集める。得られた結晶が少ない場合には、ブフナーロート等で吸引ろ過すると、ろ紙に付着したりして失われる量が大きくなる。そうした場合には、小さい三角フラスコなどに試料を取って、少量の溶媒を加えて加熱しながら溶かし、室温に戻してから氷冷して結晶を析出させる。ここでスポイトで母液を取り除き、冷やした溶媒を少量加えて振り混ぜ、ふたたびスポイトで液体を除いた後、三角フラスコに残った結晶を回収する。

#### (5) 乾燥

真空乾燥器を用い、溶媒の標準沸点から 20～30 °C 程度低い温度で、1～3 kPa 程度に減圧して乾燥する。結晶水を含む物質の場合には、室温、空气中で乾燥を行うことが多い。風解・潮解する試料の場合には、定湿溶液 (V-2 参照) などを用いて調湿する場合もある。

## II-19. 明るさと色光の表現

### II-19-1. 視感度と明るさの単位

同じ量の放射エネルギーであっても、波長によって人間は検知できたりできなかったりする。同様に同じ明るさに見えても、一般に波長によって放射エネルギーは異なる。このような人間の目の光の波長による放射エネルギーに対する感度（視感効率）の違いは古くから検討され、国際照明委員会（CIE）が定めた標準的な人（測光標準観測者）の視感効率  $V(\lambda)$  が広く用いられている（通常最大の視感効率となる波長の値でスケールする。視感効率は条件によって変化するが、ここに示すのは通常条件のもの）。図 1 に見るように視感効率は 555 nm 付近（緑）で最大となり、700 nm（赤）での効率はその百分の 1 程度しかない。

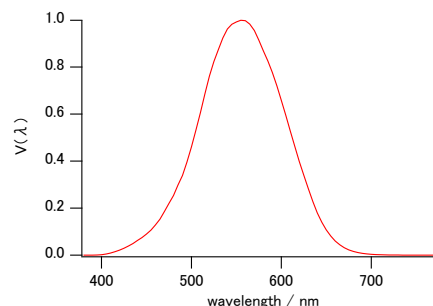


図 1. 視感効率（明所視）

明るさに関わる種々の物理量はこの視感効率を考慮して定めた心理物理量 **psychophysical quantity** になっている。測色（色度測定）**colorimetry\*** と呼ばれる分野では、もっぱら視感効率を考慮して明るさが記述される。明るさの単位として、LED ランプなどの明るさの表示で見かけるルーメン **lm** があるが、これはランプから単位時間当たり放出される光のエネルギー（単位は  $J/s = W$ ）に視感効率をかけたもので、555 nm 付近の単色光を 1 W 発するランプであれば **683 lm**、700 nm 付近のランプであれば **2.8 lm** の明るさということになる（光束 **luminous flux**。ろうそくの灯りがおよそ **10 lm** 程度）。光束がランプから出てくる光全体を扱っているのに対し、光度 **luminous intensity** は光源からある方向に射出される光のエネルギーを扱う概念で、これが SI で基本単位を構成する心理物理量として採用され、単位はカンデラ **cd** である（等方的に光を放出する光源であれば、光度は光束を  $4\pi$  で割ったものに等しい。かつてろうそくの灯りを光度の単位に用いたのでこの名がある）。

日常生活の中でよく使われる「明るさ」の尺度としては輝度と照度がある。テレビのディスプレイを見て感じる明るさは、光源の面から出てくる光なので、光源の単位面積当たりの光度を考え、これを輝度 **luminance** と呼ぶ（単位は  $cd\ m^{-2}$ ）。PC のディスプレイは最大 **150  $cd\ m^{-2}$**  程度にすることが推奨されている（TCO'03）。一方、食卓でご飯を照らす光の強さは、単位面積当たりに入射する光束であり、これを照度 **illuminance** と呼ぶ（単位はルクス  $lx = lm\ m^{-2}$ ）。直射日光の下の照度はおよそ  $10^5\ lx$  程度、通常の室内照明の下では **100~1000 lx** 程度、月明かりの夜で **0.1 lx** 程度とされる。

### II-19-2. 色光とその表現 —— 三原色と等色関数

色と一口に言っても、色は人間の感覚によるものでさまざまな様相がある。たとえば白色結晶と無色結晶の色はどちらがうのだろうか？あるいはアルミホイルなどの“銀色”は白色とどちらがうだろうか？ここではまずこのような人が感じ取る「色知覚 **color perception**」から物体の反射率や透明度、光沢といった要素を取り除いた、「色感覚 **color sensation**」を取り上げる。これは狭い穴

\* **colorimetry**（熱量測定）と混同しないように注意

からピントを合わせずに物体を眺めた状況を想像すればよい。このような状況では光の強弱があっても、色の違いとしてはほとんど認識されない。あるいは灰色と白色の違い、茶色と黄色の違いなどは問題にならない。

色感覚を生み出す光としては3種類あればよいことが知られている。しばしば使われるのは赤(R) 緑(G) 青(B)の3原色の組み合わせで、単位となる光刺激(原刺激 reference color stimuli)を $[R]_0$ 、 $[G]_0$ 、 $[B]_0$ で表すと、それぞれを $R$ 、 $G$ 、 $B$ の比率で混合する(鏡などを用いて同時に目に送り込むことを考えればよい)ことで、ある光 $Q$ による光刺激 $[Q]$ と区別のつかない(マッチングした)光を構成することができる。これを次のように書くことにする

$$[Q] \sim R [R]_0 + G [G]_0 + B [B]_0 \quad (1)$$

この係数( $R$ ,  $G$ ,  $B$ )を三刺激値 tristimulus values と呼ぶ。ここで2種類の光 $Q_1$ 、 $Q_2$ についてそれぞれ $R$ 、 $G$ 、 $B$ とマッチングさせた時の三刺激値を $(R_1, G_1, B_1)$ 、 $(R_2, G_2, B_2)$ とすると、グラスマン Grassmann の法則と呼ばれる法則が成立することが知られており、 $Q_1$ と $Q_2$ を混合した光について次の関係が成り立つ

$$[Q_1] + [Q_2] \sim (R_1 + R_2) [R]_0 + (G_1 + G_2) [G]_0 + (B_1 + B_2) [B]_0 \quad (2)$$

つまりある光による刺激は、3次元のベクトル空間(色空間 color space)の算法で扱うことができることになる。それぞれの刺激の大きさは、基準となる明るさとスペクトルを持った光(通常白色光を取る)の刺激(基礎刺激) $[Q]_0$ に対し

$$[Q]_0 \sim [R]_0 + [G]_0 + [B]_0 \quad (3)$$

が成り立つように定める。また色を議論する上では光の強さよりは、三原色の成分の比が重要なので、三刺激値についてそれぞれの寄与の割合(色度座標 chromaticity coordinate)

$$r = R/(R + G + B), \quad g = G/(R + G + B), \quad b = B/(R + G + B) \quad (4)$$

を取って議論することも多い。さてここで $Q$ として波長 $\lambda$ の単位放射エネルギーを持った単色光による光刺激 $[Q(\lambda)]$ を考えた時、この時の係数( $R$ ,  $G$ ,  $B$ )を $\bar{r}(\lambda)$ 、 $\bar{g}(\lambda)$ 、 $\bar{b}(\lambda)$ で表し、これを等色関数 color matching function と呼ぶ(記号が似ているが色度座標ではないので注意) :

$$[Q(\lambda)] \sim \bar{r}(\lambda) [R]_0 + \bar{g}(\lambda) [G]_0 + \bar{b}(\lambda) [B]_0 \quad (5)$$

等色関数を用いれば任意のエネルギースペクトル $\phi(\lambda)$ を持った光について、その光刺激 $[\phi(\lambda)]$ を

$$[\phi(\lambda)] \sim \langle \phi(\lambda) \bar{r}(\lambda) \rangle [R]_0 + \langle \phi(\lambda) \bar{g}(\lambda) \rangle [G]_0 + \langle \phi(\lambda) \bar{b}(\lambda) \rangle [B]_0 \quad (6)$$

という形で表すことができる。ここで $\langle f(\lambda) \rangle$ は積分 $\int f(\lambda) d\lambda$ を意味する。この式からも明らかに、異なるエネルギースペクトルを持った光であっても、等色関数との積の積分が同じであれば、同じ色に見えることになる。このことをメタメリズム(条件等色。元来 metamerism は有機化学などの構造異性のことだったが、今ではもっぱら色彩学で用いられる)と呼ぶ。また色素の溶液を希釈した時、透過光強度のスペクトルは濃度に比例しないので、色味が違って見えることがある。

### II-19-3. RGB 表色系

国際照明委員会(CIE)が定めたRGBの原刺激 $[R][G][B]$ は次のようなものである :

(1) R は 700 nm、G は 546.1 nm、B は 435.8 nm の単色光。

(2) 基礎刺激 $[Q]_0$ は等エネルギースペクトルの光 ( $\phi(\lambda) = \text{一定}$ 。つまり $\langle \bar{r}(\lambda) \rangle = \langle \bar{g}(\lambda) \rangle = \langle \bar{b}(\lambda) \rangle$ )。

この時の原刺激の光束の比は視感効率を考慮した測色の単位 (lm) では 1.000 : 4.5907 : 0.0601、放射エネルギーの単位 (W) では 72.0966 : 1.3791 : 1.000 になる。この原刺激を用いて定められた等色関数は図 2 に示すようなものになる。ここで等色関数に負の値を取る部分が出現するのは、たとえば 500 nm の単色光は RGB の原刺激を加算的に混合するだけではマッチングできず、500 nm の光に R の光刺激を混合した光について、G と B を混合した光とマッチングさせねばならないこと (500 nm 付近の光が鮮やかすぎると言ってもよい) に相当している：

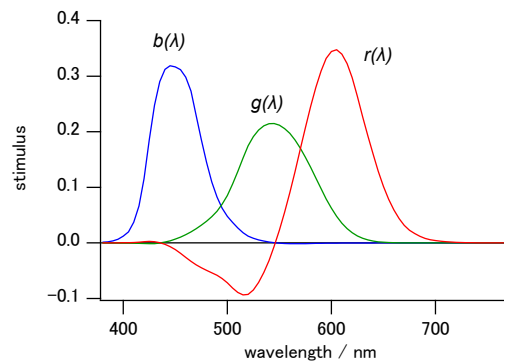


図 2. CIE RGB 表色系の等色関数

$$【Q(500 \text{ nm})】 + 0.071[R]_0 \sim 0.085 [G]_0 + 0.048 [B]_0 \quad (7)$$

このように等色関数が負の値を取るようになるので、一般に 3 種類の光束を混合するだけではすべての色を再現することはできない。このため 3 種類の光の加算的な重ね合わせで色を表現する通常のデジカメ写真やテレビ・PC のディスプレイなどでは、表現できる色の範囲の拡大、表現方式をめぐって今も多く多くの努力が重ねられている。

なお CIE では RGB 表色系で見た時に負の光刺激を持つような光 (虚色 imaginary color) を積極的に導入することで色を表現する XYZ 表色系を導入している。これは今日依拠すべき標準的な表色系として広く用いられている。

### II-19-3. 画像やディスプレイで用いられる RGB 値

PC のディスプレイなどで画像データを RGB 値に基づいて表示する際、ディスプレイへの入力信号の強度  $x$  と画面の輝度  $y$  とは比例せず、次のようなべき乗関数で近似できることが知られている：

$$y \propto x^\gamma \quad (8)$$

そこで最初から画像データの段階で RGB の値を調整することが一般に行われ、センサーで検知した光の RGB 値  $x$  を  $1/\gamma$  乗したものを画像データとして扱うことが一般に行われる。この際に行われる変換で使用される  $\gamma$  の値としては、今日 2.2 を用いるのが標準的である (sRGB (standard RGB) の規格でもある)。PC などのディスプレイの調整画面や描画ソフト等でガンマ補正と呼ばれるものは、機器の側のガンマ値が 2.2 から外れている場合に必要な補正と考えておけばよい。

### III. 数値の取扱い・単位



## III-1. 物理量と単位

### III-1-1. 国際単位系 SI (système international d'unités)

今日、科学・技術はもとより商取引においても SI 単位を用いるのが主流となっている。SI は基本単位の上に立った首尾一貫した(coherent)計量の体系であり、基本単位として時間 (s) ・長さ (m) ・質量 (kg) ・電流 (A) ・温度 (K) ・物質量 (mol) ・光度 (cd) をとる。他の物理量の単位はこれらの乗除で表わされる組立単位として表現される。

国際単位系にかかわっては 2019 年 5 月に計量標準の改定が行われ、従来用いられていたキログラム原器は廃止され、物理定数を定義量とする体系に移行した\*。国際単位系に関わっては、その表記法に関しても定められていることに注意する(たとえば数値と単位の間にはスペースを入れる)。厳格に SI に則った表記等を行うのは、時として冗長で窮屈であるが(たとえば mass% という単位は許されない)、できるだけ SI に沿った記述を行うべきである。国際単位系を化学の分野で使用するにあたっての詳細なルールや推奨される形式については IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) の出している「物理化学で用いられる量・単位・記号」(Green Book と呼ばれる)を参照すればよい†。

### III-1-2. 量の四則演算と物理量の表記

一般に物理量は数値と単位の掛け算で表現される。

$$(\text{物理量}) = (\text{数値}) \times (\text{単位}) \quad (\text{III-1-1})$$

あるいは

$$(\text{数値}) = (\text{物理量}) / (\text{単位}) \quad (\text{III-1-2})$$

このことを表記の上でも明示的に示すように、物理量を表す記号(量記号)にはイタリック体(斜体)を用い、単位記号にはローマン体(立体)を用いることが推奨されている。したがって次のような場合

- (a) 正方形の一辺の長さを  $x$  とすると、面積は  $x^2$  である。
- (b) 正方形の一辺の長さを  $x \text{ m}$  とすると、面積は  $x^2 \text{ m}^2$  である。
- (c) 正方形の一辺の長さを  $x (\text{m})$  とすると、面積は  $x^2 (\text{m}^2)$  である。

(a) の文中の  $x$  は物理量(「名数」と呼ばれることもある)、(b) の文中の  $x$  は数値(「無名数」と呼ばれることもある)である‡。(c) の表現では、 $x$  は数値であるものの、暗黙の内に単位を含むことになっていて、好ましくないということになる。

このように物理量と数値を峻別するのは無駄な手間のように思われるかもしれない。しかし次の

---

\* 国際度量衡局の公式文書 <https://www.bipm.org/en/publications/si-brochure/>

† 邦訳を <https://unit.aist.go.jp/nmij/public/report/translation/IUPAC/> から読むことができる。

‡ (b) において「 $x \text{ m}$ 」という表記も行われるし、むしろ普通であるが(数学では通常、変数をイタリック体で、自然対数の底  $e$  など数学定数をローマン体で表す)、物理量(量記号)と明確に区別するためにローマン体にしてある。

ような例を考えてみよう。あるエンジンの総出力を  $P$  (J)、使用する燃料の燃焼熱を  $Q$  (cal)として次の関係があったとする ( $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ )

$$P \text{ (J)} = 0.15 Q \text{ (cal)} \quad (\text{III-1-3})$$

さて燃焼熱の単位を cal から J にしたら、係数 0.15 はいくらになるだろうか？この時次のような計算をしてしまうことがある：

$$\text{【誤】 } P \text{ (J)} = 0.15 Q \text{ (4.184 J)} = 0.63 Q \text{ (J)} \quad (\text{III-1-4})$$

一見エンジンの効率が高すぎておかしいと思っても、どう間違っているのかをあやまたずに指摘するのは意外に難しいのではないだろうか。これをエンジンの総出力を  $P$ 、燃焼熱を  $Q$  とし、物理量と数値を明示的に分けて表記すれば、(III-1-3)式中の「 $P$  (J)」と「 $Q$  (cal)」は実は数値を意味しており、(III-1-2)式から、(III-1-3)式は次のように整理できる：

$$P / \text{J} = 0.15 (Q / \text{cal}) = 0.15 (Q / 4.184 \text{ J}) = 0.036 (Q / \text{J}) \quad (\text{III-1-5})$$

このように単位の換算に関わる（時として致命的な）まちがいを防ぐことができるので、物理量と数値を明確に区別することが強く推奨されるのである。

同様にグラフなどを作成する際、グラフでは「数値」が表現されていると見なすことができる。 $s = 12 \text{ kg}$  という物理量をグラフ上の  $r = 12 \text{ cm}$  の位置にプロットするのは、数値  $s / \text{kg}$  を、数値  $r / \text{cm}$  に対応付けていることに相当する。したがってグラフの縦軸・横軸の説明（キャプション）は、物理量/単位の形で表記するのが望ましい。

なお物性に関わるさまざまな量の中には、単純に「数値と単位の掛け算」で記述できない場合もある。たとえば温度  $T$  について  $T = 300 \text{ K} = 26.85 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $1 \text{ K} = 0.0895 \text{ }^\circ\text{C}$  といった関係を導出することはできない。これは温度を表すのに、いわば山の標高と同様、基準点の情報を盛り込んでいるからで、こうした量については単位と基準点を含めた“目盛り scale”を考える必要がある。事態をはっきりさせるため温度に記号  $\theta$  を使い、セルシウス温度の基準点を  $\theta_c$ 、熱力学温度の基準点を  $\theta_k$  とすると次のような関係を想定する：

$$\theta = (\theta - \theta_c) + \theta_c = (\theta - \theta_k) + \theta_k \quad (\text{III-1-6})$$

ここでセルシウス温度  $t = \theta - \theta_c$ 、熱力学温度  $T = \theta - \theta_k$  とし、「単位」をそれぞれ  $^\circ\text{C}$ 、K とする。こうしておいて SI でも規定されているように「単位」が等しいとして

$$1 \text{ K} = 1 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{III-1-7})$$

基準温度を  $\theta_c = 273.15 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\theta_k = 0 \text{ K}$  とすることで、次のよく知られたセルシウス温度  $t$  と熱力学温度  $T$  の関係を得ることができる：

$$t / \text{ }^\circ\text{C} = T / \text{ K} - 273.15 \quad (\text{III-1-8})$$

かつてはこうした想定の下、熱力学温度を「絶対温度」と呼び、単位も「°K」と書かれていた。なおこうした事情を暗黙のうちに含んで、セルシウス温度と熱力学温度を単に「温度  $T$ 」とし、形式的に次のように表記する向きもあるが注意が必要である：

$$T / \text{ }^\circ\text{C} = T / \text{ K} - 273.15 \quad (\text{III-1-9})$$

### III-1-3. 大きすぎるあるいは小さすぎる単位の接頭辞

実用に大きすぎる、あるいは小さすぎる単位については、接頭辞を付けて  $10^n$  の因子を省くことができる。

記号	読み方		
T	テラ	1000000000000 倍	$10^{12}$
G	ギガ	1000000000 倍	$10^9$
M	メガ	1000000 倍	$10^6$
k	キロ	1000 倍	$10^3$
h	ヘクト	100 倍	$10^2$
d	デシ	10 分の 1	$10^{-1}$
c	センチ	100 分の 1	$10^{-2}$
m	ミリ	1000 分の 1	$10^{-3}$
$\mu$	マイクロ	1000000 分の 1	$10^{-6}$
n	ナノ	1000000000 分の 1	$10^{-9}$
p	ピコ	1000000000000 分の 1	$10^{-12}$

これ以外にも P (ペタ  $10^{15}$ )、f (フェムト  $10^{-15}$ )、a (アト  $10^{-18}$ ) などが使用されることがある。一応 da (デカ 10) という接頭辞も用意されているが、使用されている例はほとんどない (化学では比旋光度の単位に登場するぐらい)。

### III-1-3. 物質質量

化学で特に重要な量に物質質量 (「モル量」などと呼ばれることもある) がある (物質質量は単なる「物質の量」でないことに注意する)。

異なる物質でもある質量比を取ると化学的に同等にふるまう。こうした量を「物質質量」amount of substance と呼び、物質を構成する基本粒子 elemental entity の数に相当する。現在 SI では、 $6.02214076 \times 10^{23}$  個の基本粒子を 1 mol と定義している\*。(アボガドロ定数  $N_A$  は定義量で、精確に  $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。) また  $^{12}\text{C}$  の質量の 1/12 を統一原子質量単位 u (unified atomic mass unit 物理量としては  $m_u$  という記号を用いる。ダルトン Da という単位を使うことも多い) として、基本粒子の質量と統一原子質量単位の比を原子量、分子量、式量などと呼ぶ。SI の文脈では原子量、分子量は単位 1 の物理量であり、物質質量当たりの質量をあからさまに表わす時はモル質量を用いることになる。このことをはっきりさせるため、比原子量、比分子量といったことばを推奨する向きもある。

一般に基本粒子のとり方には任意性がある。もっぱら化学式が単純な形になるように設定されるが、その成り立ちに注目して分子式などの形で設定されることもあるので注意が必要である。物質質量の記載に当たっては、対応する化学式を表記しておいた方がよい (たとえばカリミョウバンには  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  二通りの表記がある)。

\* 2019 年 5 月 20 日以前は質量数 12 の炭素原子  $^{12}\text{C}$  を基本粒子として、物質質量の単位 mol を定めていた (12 g の  $^{12}\text{C}$  の物質質量を 1 mol と定義)。

## III-2. 数値の丸め方

数値を丸める (rounding of number) というのは、数値をある一定の数 (丸めの幅) の整数倍の系列に当てはめることに相当する (JIS Z8401)。

例 1) 丸めの幅 : 0.1 → 整数倍 : ..., 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, ...

例 2) 丸めの幅 : 100 → 整数倍 : ..., 200, 300, 400, 500, ...

原則として一番近い整数倍に置き換える。

例) 丸めの幅 : 0.1

12.34 → 12.3、42.865 → 42.9、-7.84 → -7.8

一番近い整数倍が 2 つある場合には、2 つの方法がある :

規則 A : 偶数倍になるように丸める (この方法を推奨)。

例) 丸めの幅 : 0.1 (規則 A)

12.35 → 12.4、42.85 → 42.8、-12.35 → -12.4、-42.85 → -42.8

規則 B : 大きい整数倍に丸める (いわゆる四捨五入)。

例) 丸めの幅 : 0.1 (規則 B)

12.35 → 12.4、42.85 → 42.9、-12.35 → -12.4、-42.85 → -42.9

(注 1) 一番近い整数倍に置き換える操作は 1 段階で行う :

○ 6.452 → 6.5 (丸めの幅 0.1)

× 6.452 → 6.45 (丸めの幅 0.01) → 6.4 (丸めの幅 0.1)

(注 2) 負の数を扱う際は、その絶対値について丸めの操作を行う。

(注 3) 規則 A の方が一連の数値を扱う際に系統的な誤差を小さくできるが、コンピュータでの数値の取り扱いが煩雑になるので許容されている。

(注 4) 料金の支払いや安全性を考慮する場合などは、より大きい数あるいはより小さい数に丸めることもある。

(注 5) 分野によっては  $5 \times 10^n$  の整数倍に丸め、二捨三入、七捨八入を行うことがある。

### III-3. 標準数

標準数 (preferred numbers) というのは、実験の設計などで用いる数値の選定の基準となる数値で、JIS では  $10^{1/5}$ 、 $10^{1/10}$ 、 $10^{1/20}$ 、 $10^{1/40}$ 、 $10^{1/80}$  の公比の等比数列の値を実用上便利な数値に焼きなおしたものを規定している (JIS Z8601)。ここでは R20 の系列まで示す。

R5	R10	R20
1.00	1.00	1.00
		1.12
		1.25
		1.40
1.60	1.60	1.60
		1.80
	2.00	2.00
		2.24
2.50	2.50	2.50
		2.80
	3.15	3.15
		3.55
4.00	4.00	4.00
		4.50
	5.00	5.00
		5.60
6.30	6.30	6.30
		7.10
	8.00	8.00
		9.00

同様のものに抵抗やコンデンサーの標準数列があり、これは  $10^{1/3}$ 、 $10^{1/6}$ 、 $10^{1/12}$ 、 $10^{1/24}$ 、... の公比の等比数列の値を採用している (JIS C5063)。

E3	E6	E12
1.0	1.0	1.0
		1.2
		1.5
		1.8
2.2	2.2	2.2
		2.7
	3.3	3.3
		3.9
4.7	4.7	4.7
		5.6
	6.8	6.8
		8.2

## III-4. 誤差とデータ処理

### III-4-1. 用語の説明

測定値の精確さあるいは不確かさをめぐっては、品質工学の長足の進歩なども背景に、この20年余りの間にさまざまな概念の整理が行われてきた。しかし「真なるもの」をめぐる哲学的な立場もかかわって、今日でも JIS の中にさえ混乱がある。ここではまず基本的な用語・概念である正確さ **trueness**、精密さ **precision**、精度 **accuracy** などについて整理しておく（主に JIS 8103 計測用語に準拠するが、他の規格との異同も注記する）。

まずともに「平均」と呼ばれることの多い、有限回の測定で得られる平均（標本平均） $\bar{x}$ と、無限回の測定で得られる平均（母平均） $\mu$ を区別しておこう。標本平均と個々の測定値  $x$  の差  $x - \bar{x}$  を残差 **residual**、母平均と個々の測定値の差  $x - \mu$  を偏差 **deviation** と呼ぶ。そして真の値 \* **true value** を  $t$  とする時、真の値と測定値の差  $x - t$  を誤差 **error**、真の値と母平均の差  $\mu - t$  をかたより **bias** と呼ぶ。

したがって一般に「誤差が大きい」として認識される測定値のばらつき **dispersion** の大きさは、偏差（あるいは残差）のばらつきに相当する。そこで誤差をさらに偶然誤差 **random error**（偏差を構成する成分）と系統誤差 **systematic error**（かたよりを構成する成分）に分け、偶然誤差を単に誤差とすることも多い。ばらつきの大きさは標準偏差で評価される。

かたより（バイアス）と偏差あるいは残差に関わって、測定の不確かさを語る以下の3つの概念が定義される。

#### (a) 正確さ † **trueness**

かたよりが小さいこと。（つまり母平均が真の値に近いこと。以前、これを **accuracy** と呼んでいたことがある）

#### (b) 精密さ、精密度 ‡ **precision**

ばらつき（**dispersion** 測定値の大きさがそろっていないこと）の小さい程度。偏差（あるいは残差）が小さいことに相当する。

#### (c) 精度 § **accuracy**

測定結果の正確さと精密さを含めた、測定量の真の値との一致の度合い。

補正 **correction** は、正確さを期すために行われる（系統誤差を打ち消すために行われる）措置である。

---

\* JIS Z8402-1（測定方法及び測定結果の精確さ（真度及び精度）-第1部：一般的な原理及び定義。ISO5725-1と対応する）では「採択された参照値 **accepted reference value**」と呼ばれる。対象によっては真の値が母平均に等しいとされることもある。

† JIS Z 8101-2（統計-用語と記号-第2部：統計的品質管理用語）及び JIS Z 8402-1 では「真度、正確さ」。

‡ JIS Z 8101-2 では「精度、精密度、精密さ」、JIS Z 8402-1 では「精度」。

§ JIS Z 8101-2 では「精確さ、総合精度」、JIS Z 8402-1 では「精確さ」。

またよくしばしば用いられる「再現性」という言葉について、「繰返し性」repeatability (同一の測定条件下で行われた、繰返し測定結果の間の一致の度合い) と「再現性」reproducibility (測定条件を変更して行われた、測定結果の間の一致の度合い) は区別して議論されることに注意する。ここで測定条件には測定原理や測定法、測定者なども含む。

### III-4-2. 分散・標準偏差

分散 $\sigma^2$ は測定値の偏差の2乗の母平均 $\langle(x - \mu)^2\rangle$ であり、その平方根 $\sigma$ を標準偏差と呼んでばらつきを目安とする。独立な $N$ 回の測定値からは、標本平均 $\bar{x} = (\sum x_i)/N$ からの残差 $x_i - \bar{x}$ を用い、下式で計算される標本分散 $s^2$ 、標本標準偏差 $s$ で評価される。

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$$

また測定値に $y = ax + b$  ( $a, b$ は定数) という変換を施した $y$ の標本標準偏差 $s_y$ は

$$s_y = |a|s$$

で与えられる。測定値に不確定さを加味して表示する際にはよく $\bar{x} \pm ns$ という表示を用いる。化学では $n=1$ と取ることが多いが、分野によっては $n=2$ をとる流儀などもあり、紛らわしい場合には明記しておいた方がよい。よりコンパクトに表示する場合には、たとえば $3.664 \pm 0.015$ を $3.664(15)$ と表記することもある。なお標本分散の母平均は分散に等しい ( $\langle s^2 \rangle = \sigma^2$ ) が、標本標準偏差の母平均は一般に標準偏差にならない ( $\langle s \rangle \neq \sigma$ ) ので精密な議論の際には注意する。

たいていの場合、偶然誤差には多くの要因が加減されることで寄与し、正規分布で示される確率法則に支配される\*。特に独立な何回かの測定の平均値(標本平均)は正規分布に従うものと考えてよい(中心極限定理)。正規分布に従うとすれば、 $N$ 回の測定から得られる標本標準偏差 $s$ の標準偏差はおおよそ $s/\sqrt{2N}$ 程度になる。つまりたかだか10回程度の測定からえられる標本標準偏差には数十%の不確かさが存在するので、あまりに詳細な数値をあげつらうのは意味がない。なお平均 $\mu$ 、標準偏差 $\sigma$ の正規分布に従うならば、測定値の50%は $\mu \pm 0.674\sigma$ の範囲に入ることになる。この $0.674\sigma$ を公算誤差†と呼ぶことがある。

### III-4-3. 誤差の伝播

いくつかの独立な測定値の関数としてある量 $z$ が与えられるとき、 $z$ の分散はそれぞれの測定値の分散の和の形になる。 $z$ が2変数 $x$ と $y$ の関数である場合、 $z$ の微小な変動 $\delta z$ は $(\partial z/\partial x)\delta x + (\partial z/\partial y)\delta y$ で表わされ、 $z$ の分散 $\sigma_z^2$ は次式のように $x$ と $y$ の分散の和の形で表わされる：

$$\sigma_z^2 = (\partial z/\partial x)^2 \sigma_x^2 + (\partial z/\partial y)^2 \sigma_y^2$$

これを誤差の伝播則と呼ぶ。たとえば $z = xy$ と $z$ が2つの物理量の積で表される場合には

---

\* 最尤値が平均値と一致するという立場から正規分布を導く流儀もある。そうした流儀では「誤差の三公理」(正負の誤差の起こる確率は等しく、絶対値の大きい誤差は現れにくく、ある程度以上大きな誤差は実質上起こらない)を重要視する。

† 「公算」は今あまり使われないが確率のこと。現在でも「合格の公算が大きい」といった風に、日常語の中で使用されている。かつては確率論を公算論と呼んだ時代もある。

$$\sigma_z^2 = y^2 \sigma_x^2 + x^2 \sigma_y^2$$

つまり

$$\frac{\sigma_z^2}{z^2} = \frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}$$

が成立して、 $z$ の相対誤差の分散は、それぞれの相対誤差の分散の和になる。同様の関係は  $z = x/y$  という除算についても成立し、有効数字の乗除計算の基礎となる。

### III-4-4. 有効数字について

有効数字で表記された値の末尾の数値は少なくとも±1程度に疑わしいと考えられる。たとえば、ビュレットなどの測容器では最小目盛りの1/10を目測で読んでいるので、1/10目盛りが表記の最終桁ということになる。

有効数字を用いた計算では最初に現れる疑わしい桁を考え、それよりも1桁余計に数値をとって計算を進める。最後に、余計にとってあった桁の数値を丸める。

<加減> 測定値中で有効数字の末位が最高の桁となるものを基準にする。

例  $a = 13.57 \text{ cm}$ ,  $b = 0.246 \text{ cm}$ ,  $c = 0.0567 \text{ cm}$  なる長さの和を求める。

$a / \text{cm}$	13.57	1 桁増やし丸める	13.570
$b / \text{cm}$	0.246	⇒	0.246
$+ c / \text{cm}$	0.0567	+	0.057
			13.873
			丸める
			答 = 13.87

<乗除> 測定値の中での最小の有効数字桁数を持つものを基準とする。それよりも桁数を1桁余分に計算し、最後にその桁を丸める。

例 2辺の長さが、 $a = 13.57 \text{ cm}$ ,  $b = 4.56 \text{ cm}$  の長方形の面積Aを求める。

		有効数字	
$a / \text{cm}$	13.57	4 桁	
$\times b / \text{cm}$	$\times 4.56$	3 桁 ← こちらの方が少ない	
	84	← $14 \times 6$	
	680	← $136 \times 5$	
	5428	← $1357 \times 4$	
	6192	(詳細に計算すると $6187.92$ )	

(答)  $6192 \times 10^{-2} = 61.9$



### III-5. 検定・推定のこと

得られたデータから何らかの結果を導くにあたって、結果がどの程度もってもらいしさを評価する手続き・方法について、あまり抽象的にならない形で簡単にまとめておく。

#### III-5-1. 仮説検定の考え方

現実の世界はさまざまな要素から構成されており、ある実験から得られたデータからただちに何らかの命題を証明することは困難である（たとえば同じ色だからといって、同じ物質とまではいえない）。したがって多くの場合、「・・・と言えなくはない」といった形の反証の論理 **logic of falsification** が用いられ、仮説検定と言われるものはそれを確率論の基礎の上に構成したものと言える。

通常行われる仮説検定においては、(1)帰無仮説  $H_0$  を立て\*、(2)その仮説が成り立つとして理論的結果（確率分布等）を導き、(3)実験結果が許容範囲内に収まらなければ（棄却域にあれば） $H_0$  を捨てる、という手順を取る。したがって実験結果が許容範囲内に収まったからといって、仮説が正しいとまでは言えない（棄却されない）ことに注意する必要がある。

棄却域の大きさ  $\alpha$  を有意水準 **significance level** と呼ぶ。有意水準は仮説  $H_0$  が正しいにもかかわらず棄却する確率で、この意味で危険率と呼ばれることもある。通常の検定において棄却域は正負両端（両側）に  $\alpha = 0.05$  になるように取ることが多いが、分野や用途によって棄却域の取り方はさまざまである。たとえば平均値  $\mu$  標準偏差  $\sigma$  の正規分布  $N(\mu, \sigma^2)$  では  $\mu \pm 1.96\sigma$  の範囲内であれば5%の有意水準で棄却されない。この  $\pm 1.96\sigma$  といった範囲を示す値を限界値 **critical value** と呼び、あからさまに有意水準の値ではなく、 $\pm\sigma$  の範囲であれば棄却しないなど、限界値で有意水準を定める場合も多い。

「推定」という作業は、実験結果を満たすように仮説を想定する作業と言える。典型的には実験である物質の物性値  $x$  について  $x_a$  という結果が得られたとき、 $x = x_a$  が満たされるという仮説が有意水準  $\alpha$  で成立する範囲を求め、「その物質の物性値  $x$  は  $x_a \pm \delta$  であった」という形で結論を下す。最小2乗法は、こうした物性値（あるいは分布を特徴づけるパラメータ）を推定するのに用いられる代表的な手法である。

仮説から導き出される理論的な結果にはさまざまなものが考えられる。実験の標準偏差があらかじめ分かっている場合には比較的単純であるが、実験の標準偏差があらかじめ分かっていない場合には  $t$  分布や  $\chi^2$  分布、 $F$  分布に基づく検定が行われる。こうした統計処理には多くの演算処理が必要とされる。今日では Excel などの表計算ソフトでたいいていの作業はこなせ、さらに進んだ統計の専用パッケージとしては SAS や STATISCA（有料）、R（無料）などが著名である。

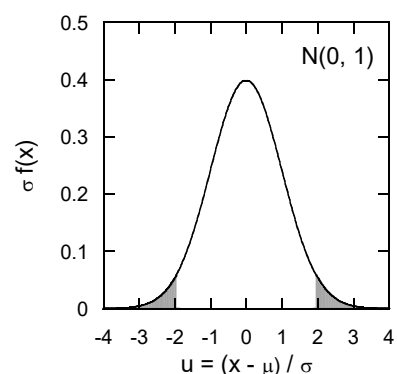


図 III-5A 正規分布  $N(\mu, \sigma^2)$  を標準化した正規分布の確率密度。図中影を付けた  $|u| > 1.96$  の部分の面積は 0.05。

\*否定（反証）の対象にするのでこのように呼ぶ（ $H_0 = \text{null hypothesis}$ ）。あからさまに対立仮説  $H_1$ （**alternative hypothesis**）を立てて考えることもある。

### III-5-2. 標準偏差が分かっている場合の検定・推定

酸化還元滴定でシュウ酸マンガンの ( $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) とされる試料 0.2305 g 中に含まれるシュウ酸の質量が  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  として 0.1151 g であったとする。酸化還元滴定で定めるシュウ酸量の分布が正規分布に従い標準偏差が 0.20 % であるとあらかじめ分かっているものとして、この結果からどのような結論を導けるか考える。

仮説検定の手順に従い、仮説  $H_0$  として「試料は純粋なシュウ酸マンガである」を立てよう。各物質の式量と与えられた標準偏差から「試料 0.2305 g 中に含まれるシュウ酸含量の実験結果は平均 0.1159 g で標準偏差 0.23 mg の正規分布に従う」という理論的結果が得られる。有意水準 5 % の棄却域として 0.1154 g 以下 0.1164 g 以上を取ろう (正規分布では  $\pm 1.96\sigma$  の範囲内に 95 % が収まる)。実験結果は棄却域にあるので仮説は棄却され、「有意水準 5 % で『試料は純粋なシュウ酸マンガである』とは言えない」という結論を得る。

「推定」の立場からは、たとえば仮説として「試料は純度  $q$  のシュウ酸マンガである」を立て、「試料 0.2305 g 中に含まれるシュウ酸含量の実験結果は平均  $0.1159q$  g で標準偏差  $0.23q$  mg の正規分布に従う」という理論的結果を得て、実験結果 0.1151 g について

$$(0.1159q - 0.00046q) < 0.1151 < (0.1159q + 0.00046q)$$

を満たすように  $q$  の範囲を  $0.989 < q < 0.997$  と定め、「試料のシュウ酸マンガンの純度は  $(99.3 \pm 0.4)$  % である (有意水準 5 %)」といった結論を与えることになる。化学分析においては、こうした記述がむしろふつうである。なお推定の立場では、たとえば仮説の中の「シュウ酸マンガである」ことについての判断が背景に押しやられてしまうことがあるので注意が必要になる。

### III-5-3. $t$ 検定

未知の対象について何らかの実験を繰り返し行った際、その平均や分散などについて知られていないことが多い (というか分からないので実験する)。実験で求めた平均値がある仮説を満たすかどうかの判定には  $t$  検定がよく用いられる。

平均  $\mu$ 、標準偏差  $\sigma$  の正規分布に従う結果が得られると期待される実験を  $N$  回行ってデータ  $x_i (i = 1 \dots N)$  を得て、その標本平均が  $\bar{x}$ 、標本標準偏差が  $s$  であったとする。この時  $z = (\bar{x} - \mu) / (s / \sqrt{N})$  は自由度  $N - 1$  の  $t$  分布に従うとみなせることが知られている。自由度  $\phi$  の  $t$  分布の平均は 0、分散は  $\phi / (\phi - 2)$  で与えられ、自由度  $\phi$  が大きい場合には平均 0 分散 1 の標準正規分布に漸近する。

貯金箱にいっぱい入った百円玉から適当に 25 個取り出して重さを量り、その平均が 4.781 g、標本標準偏差が 0.031 g であったとしよう。この貯金箱に入っている百円玉の重さの平均が「通貨の単位及び貨幣の発行等に関する法律施行令」による量目 4.8 g と一致するかどうかを考えよう。帰無仮説として「貯金箱に入っている百円玉の重さの平均が 4.8 g に等しい」を立てる。標準偏差が分からないので  $z = (\bar{x} - \mu) / (s / \sqrt{N})$  を求めればこれは  $t$  分布に従うと見なせる (理論的帰結)。  $t$  分布の数表を参照すると、有意水準 5 % の棄却域としては  $z$  が  $-2.064$  以下  $2.064$  以上を

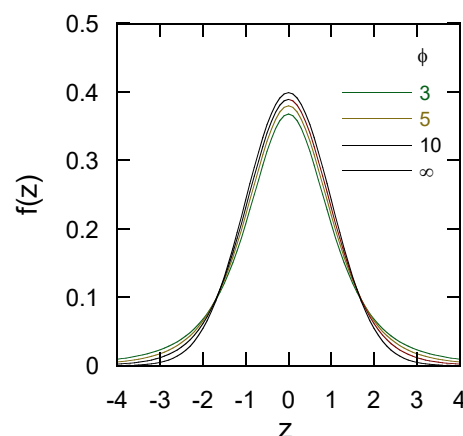


図 III5B 種々の自由度に対する  $t$  分布の確率密度。自由度が大きくなるにつれ分布は鋭くなり、正規分布  $N(0, 1)$  に漸近する。

取ればよい\*。すると  $(4.781 - 4.8)/(0.031/\sqrt{25}) = -3.06$  であり、有意水準 5% で「貯金箱に入っている百円玉の重さの平均が 4.8 g に等しい」という仮説は棄却される。

### III-5-4. カイ 2 乗 $\chi^2$ 検定

分散  $\sigma^2$  を与える実験を  $N$  回行った標本分散が  $s^2$  であったとすると  $v = s^2/\sigma^2$  は自由度  $N - 1$  のカイ 2 乗分布に従うと見なせる。自由度  $\phi$  のカイ 2 乗分布の平均は  $\phi$ 、分散は  $2\phi$  で与えられる。

事象の出現頻度を理論（仮説）と実験で比較し仮説の可否を判定する際にカイ 2 乗  $\chi^2$  検定がよく用いられる。典型的な適合度検定 goodness of fit test では  $N$  回の実験の実験結果を  $k$  個の級に分け、それぞれの級のデータの出現回数  $r_i$  と理論（仮説）から予想される期待回数  $e_i$  から次のような値  $\chi^2$  を求める：

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(r_i - e_i)^2}{e_i}$$

$N$  が大きい時、 $\chi^2$  は自由度  $k - 1$  のカイ 2 乗分布に従うことが知られており、 $\chi^2$  の値が大きい時仮説を棄却することになる。もし期待回数  $e_i$  が測定値から割り出される値（標本平均など）を  $r$  個含む時は、自由度は  $k - r - 1$  になる。

「川沿いに男女が並んで座る時、左右どちらになるかは等確率である」という仮説を検討するため、鴨川沿いの 25 組の男女について調べ、男が右側に座っていたのが 17 組であったとしよう。 $\chi^2$  を求めると  $\chi^2 = (8 - 12.5)^2/12.5 + (17 - 12.5)^2/12.5 = 3.24$  である。級の数は左右の 2 であるから自由度は 1 であり、自由度 1 で有意水準 5% となる  $\chi^2$  の値 † は 3.84.. なので 5% の有意水準で仮説  $H_0$  は棄却されず「有意水準 5% で、男女が並んで座る時、左右どちらになるかは等確率であるといえなくもない」という結論を得る。

### III-5-5. F 検定

2 つの統計集団の比較には  $F$  検定がよく用いられる。 $F$  検定は統計集団の分散に注目した手法で、分散分析 (ANOVA, analysis of variance) の主要なツールでもある。

自由度  $\phi_1$ 、 $\phi_2$  のカイ 2 乗分布に従う変数  $v_1$ 、 $v_2$  を考えると両者の比  $x = (v_1/\phi_1)/(v_2/\phi_2)$  は自由度  $(\phi_1, \phi_2)$  の  $F$  分布に従う。自由度  $(\phi_1, \phi_2)$  の  $F$  分布の平均は  $\phi_1$  によらず  $\phi_2/(\phi_2 - 2)$  である。 $F$  分布の累積分布が  $P$  になる  $x$  の値を  $F(\phi_1, \phi_2; P)$  と表記して  $F$  分布に関する数表が整備されている。定義か

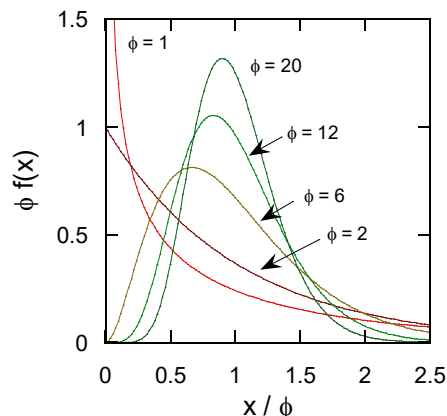


図 III5C 種々の自由度  $\phi$  に対するカイ 2 乗分布の確率分布 ( $\phi$  でスケールしてある)。自由度が大きくなるにつれゆっくり正規分布  $N(\phi, 2\phi)$  に漸近する。

\* Excel では Excel2007 以降であれば T.INV.2T 関数が用意されており T.INV.2T(0.05,24) という形で呼び出すことになる。Excel2007 以前にはこうした関数が用意されておらず TDIST 関数を利用することになる。TDIST 関数は  $u$  に対応する分布関数を与え TDIST (3.06,24,2) = 0.00538 という形で仮説を棄却する有意水準を与える。この場合「百円玉の重さの平均が 4.8 g」という仮説は 0.5% 程度しか有意性を持たない。

† Excel では CHIINV(0.05,1) で値を得ることができる。Excel2007 以降であれば CHISQ.INV.RT(0.05,1) という形で呼び出す。

ら  $F(\phi_1, \phi_2; P)$  と  $F(\phi_2, \phi_1; P)$  の間には

$$F(\phi_1, \phi_2; P) F(\phi_2, \phi_1; 1 - P) = 1$$

の関係が成立する。

正規分布  $N(\mu_1, \sigma_1^2)$ 、 $N(\mu_2, \sigma_2^2)$  に従う母集団から、大きさ  $N_1$ 、 $N_2$  の標本を得て、それぞれの標本分散が  $s_1^2$ 、 $s_2^2$  であったとする。この時  $u = (s_1^2/s_2^2)(\sigma_2^2/\sigma_1^2)$  は自由度  $(N_1 - 1, N_2 - 1)$  の  $F$  分布に従う。つまり標本分散の比  $s_1^2/s_2^2$  が自由度  $(N_1 - 1, N_2 - 1)$  の  $F$  分布で極めて低い確率でしか実現されないものなら  $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$  とは見なせないことになる。

合金中の亜鉛の組成  $x$  % を重量分析と容量分析で決定する実験を K 大学の優秀な学生たちが行い、重量分析は 88 件で  $x$  の標本分散  $s_w^2 = 3.453$ 、容量分析は 23 件で標本分散  $s_v^2 = 2.357$  であったという。この結果から重量分析と容量分析による分析値の分散に差があるかどうかを考えよう。「重量分析と容量分析の分散は等しい」という仮説が正しいならば、重量分析と容量分析の標本分散の比は自由度  $(87, 22)$  の  $F$  分布に従う。 $F(87, 22; 0.975) = 2.102$  であり\*、実験で求められた標本分散の比  $3.453/2.357 = 1.465$  はこれより小さく「有意水準 5% で重量分析と容量分析の分散は等しいと言えなくはない」ということになる†。

### III-5-6. 外れ値

測定値の中に他の値からかけ離れたもの（外れ値 outlier と呼ぶ）がある時、それを除外して取り扱う。外れ値を判定する際の明確な基準は難しいが、概ね標本標準偏差の 2 倍以上外れたものを外れ値とすることが多い。

データ量が多い時には、上位・下位の 25% を省くといった手法がとられることがある。データ量があまり多くない時にはスミルノフ Smirnov (-グラブス Grubbs) 検定という手法が用いられることがあるが、正規分布するという前提が満たされる保証はなく、積極的に採用する理由に乏しい。

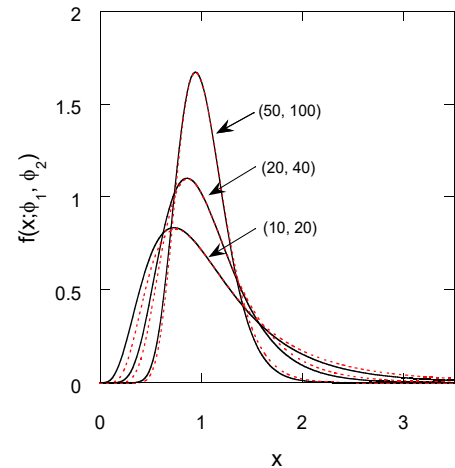


図 III-5D 種々の自由度における  $F$  分布の確率密度。分子と分母を入れ替えたものを点線で示してある。

\* Excel では FINV(0.025,87,22) で値を得ることができる。Excel2007 以降であれば F.INV(0.975,87,22) という形で呼び出す。

† 丁寧に考えるなら  $s_w^2/s_v^2$  に関し  $x$  の小さい側に存在する棄却域  $x < F(87, 22; 0.025) = 0.545$  に入るかどうかの判断もする必要はあるが  $s_w^2/s_v^2 > 1$  なのでこのチェックをあえて行っていない。もし  $s_w^2 < s_v^2$  であったなら  $s_v^2/s_w^2$  について  $F(22, 87; 0.975) = 1.835$  より大きいかどうかで判断する形を取るのが普通。  $F(22, 87; 0.975) = 1/F(87, 22; 0.025)$  に注意。

## III-6. 最小2乗法

### III-6-1. 最小2乗法によるパラメータの決定

ある物理量  $x$  を種々変えて実験を行って物理量  $y$  を測定し、 $N$  個のデータのセット  $(x_i, y_i) (i = 1 \dots N)$  を得たとする。このデータを  $y = ax + b$  という線形の関係式に当てはめてパラメータ  $a, b$  を推定する際、通常最小2乗法が用いられる。

測定データ  $y_i$  の精度（分散）は一定で、実験条件  $x_i$  には誤差がないものとしよう\*。最小2乗法は残差2乗和  $S = \sum_i (y_i - ax_i - b)^2$  を最小にするようにパラメータ  $a, b$  を決める手法で、それには次の方程式（正規方程式）を解けばよい（ $S_q$  は  $q$  についての総和  $S_q = \sum_i q_i$ ）。

$$S_{xx}a + S_x b = S_{xy} \quad (\text{III6-1a})$$

$$S_x a + N b = S_y \quad (\text{III6-1b})$$

ここからパラメータは次のように定まる。

$$a = (NS_{xy} - S_x S_y) / (NS_{xx} - S_x^2) \quad (\text{III6-2a})$$

$$b = (S_y - a S_x) / N = (S_{xx} S_y - S_{xy} S_x) / (NS_{xx} - S_x^2) \quad (\text{III6-2b})$$

最小2乗法で定めた直線は点  $(\bar{x}, \bar{y})$  を通る（ここで  $\bar{x}, \bar{y}$  はそれぞれ  $x, y$  のデータセットの平均  $S_x/N, S_y/N$ ）。また残差2乗和の最小値は  $S_{\min} = S_{yy} - (b S_y + a S_{xy})$  で与えられる。

### III-6-2. 相関係数・決定係数（回帰分析）

観測データの変動を説明する立場からは、次の関係式を想定し、係数  $a$  の存在の当否、そしてその値を推定する問題として最小2乗法が現れる（この立場からは回帰分析と呼ばれることが多い）：

$$y - \bar{y} = a(x - \bar{x}) \quad (\text{III6-3})$$

$x$  と  $y$  の間の相関の強さを示す量として相関係数がある：

$$r = (NS_{xy} - S_x S_y) / \sqrt{(NS_{xx} - S_x^2)(NS_{yy} - S_y^2)} \quad (\text{III6-4})$$

$x$  と  $y$  のデータ点  $(x_i, y_i)$  間に直線関係が正確に成立すれば相関係数は+1あるいは-1になり、直線関係が認められなくなるに従って0に近づく。相関係数  $r$  は寄与率（決定係数） $r^2$  の形で扱われることも多い。

$$r^2 = 1 - NS_{\min} / (NS_{yy} - S_y^2) \quad (\text{III6-5})$$

寄与率は  $y$  の  $x$  に対する依存性を考えることで、どれほど残差2乗和が小さくなるかを示す指標と考えることができる。

---

\* 有効数字3ケタなど相対精度が一定と見なされる場合には、以下の式はそのままの形では使えない。ただし相対精度が一定のデータ  $y_i$  の対数を取った  $\ln y_i$  については、精度一定と見なせ、以下の式がそのまま使える。

### III-6-3. パラメータの誤差の評価

測定値  $y_i$  の分散を  $\sigma^2$  とすると最小 2 乗法で定めたパラメータ  $a, b$  の分散  $\sigma_a^2, \sigma_b^2$  および共分散  $\sigma_{ab}^2$  は次式で与えられる :

$$\sigma_a^2 = \frac{N}{NS_{xx} - S_x^2} \sigma^2 \quad (\text{III6-6a})$$

$$\sigma_b^2 = \frac{S_{xx}}{NS_{xx} - S_x^2} \sigma^2 \quad (\text{III6-6b})$$

$$\sigma_{ab}^2 = \frac{-S_x}{NS_{xx} - S_x^2} \sigma^2 \quad (\text{III6-6c})$$

測定データを  $y = ax + b$  に当てはめてパラメータ  $a, b$  を精度よく推定するには、測定値のばらつき  $\sigma^2$  を抑えるのは無論のこと、測定にあたってできるだけ  $x$  の範囲を広くとって測定するのが望ましく ( $NS_{xx} - S_x^2$  を大きく)、切片  $b$  については  $x = 0$  周りのデータを取るのがよい ( $S_{xx}$  を小さく)。またパラメータ  $a, b$  は一般には統計的に独立でないので、 $a, b$  から誘導される量の誤差の推定には注意が必要である。

なお測定値  $y_i$  の分散  $\sigma^2$  があらかじめ分かっている時には、得られた残差 2 乗和の最小値  $S_{\min} = S_{yy} - (bS_y + aS_{xy})$  から次式で推定することができる :

$$\sigma^2 = S_{\min} / (N - 2) = [S_{yy} - (bS_y + aS_{xy})] / (N - 2) \quad (\text{III6-7})$$

### III-6-4. 多変数に対する最小 2 乗法

もっと一般的に実験条件が温度・圧力・濃度等の  $m$  個の要素 (温度・圧力・濃度といったものでなくとも  $(1, x, x^2, \dots, x^{m-1})$  とした多項式を考えてもよい) で与えられ、その下で物理量  $y$  を測定して同様に線形の関係式を考えたとしよう。これは実験条件を  $m$  成分のベクトル  $\mathbf{x}$  で表すと  $y = \mathbf{x} \mathbf{a}$  という関係に、 $N$  個の実験条件  $X$  ( $X$  は  $N$  行  $m$  列の行列) に対する  $N$  個の実験結果  $Y$  を当てはめる問題と見ることができ、コンパクトに最小 2 乗法の表現を与えることができる。

上記の表記に基づけば残差 2 乗和は  $S = (Y - X\mathbf{a})^2$  で表され、正規方程式は次式

$${}^tXX\mathbf{a} = {}^tXY \quad (\text{III6-8})$$

パラメータ  $\mathbf{a}$  は次式で与えられ

$$\mathbf{a} = ({}^tXX)^{-1} {}^tXY \quad (\text{III6-9})$$

残差 2 乗和の最小値は次式で与えられる。

$$S_{\min} = {}^tY(Y - X\mathbf{a}) \quad (\text{III6-10})$$

またパラメータの分散を与える共分散行列  $\langle\langle \mathbf{a} \mathbf{a} \rangle\rangle$  は次式で与えられる。

$$\langle\langle \mathbf{a} \mathbf{a} \rangle\rangle = ({}^tXX)^{-1} {}^tX \langle\langle Y {}^tY \rangle\rangle X ({}^tXX)^{-1} = ({}^tXX)^{-1} \sigma^2 \quad (\text{III6-11})$$

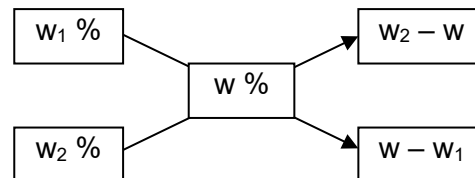
### III-7. 溶液の濃度の表現

二つの成分 A (モル質量  $M_A$  g/mol。混合前の密度  $\rho_A$  g cm<sup>-3</sup>) と B (モル質量  $M_B$  g/mol。混合前の密度  $\rho_B$  g cm<sup>-3</sup>) をそれぞれ  $a$  g、 $b$  g 含む溶液  $V$  cm<sup>3</sup> (密度  $\rho$  g cm<sup>-3</sup>。  $\rho = (a + b)/V$ ) を考える。A が B に比べて大量にある (あるいは純粋な状態で A が液体で B が固体である) ものとしよう。この時、一般に A を溶媒、B を溶質と呼ぶ。この溶液の溶質の濃度の表し方として、よく使われるものに次のようなものがある。

- ① 溶媒 100 g あたりの溶質の質量/g :  
 $100 b/a$
- ② 溶媒 1 kg 当たりの溶質の物質量 (質量モル濃度 molality) :  
 $(1000/M_B)(b/a)$
- ③ 質量百分率 (mass%、wt%あるいは w/w%などと表記される) :  
 $100 b/(a + b)$
- ④ 体積百分率 (vol%あるいは v/v%などと表記される) :  
 $100 (b/\rho_B)/[(a/\rho_A) + (b/\rho_B)]$  (  $100 (b/\rho_B)/V$  で定義することもある \*)
- ⑤ モル分率 :  
 $(b/M_B)/[(a/M_A) + (b/M_B)]$
- ⑥ 質量体積百分率 (w/v%などと表記される) :  
 $100 b/V = 100 \rho b/(a + b)$
- ⑦ 溶液 1 L 当たりの溶質の物質量 (容量モル濃度 molarity。単位 mol/L を単に M と表記することも多い) :  
 $1000 (b/M_B)/V = 1000 \rho (b/M_B) / (a + b)$

濃度には多種多様な表現法があるので、濃度単位を明確に示すなどして、どの表現を取ったかを明示しておくのが望ましい。特にモル分率、質量分率などは単位が 1 で、単位を明示しても弁別できないので注意する。

このように多様な表現が用いられているのは、主として目的によって便利な濃度表現が異なるからである。たとえば 2 種の濃度の溶液を用意し、それを種々の割合で混合してその中間の濃度の溶液を調製する場合を考えよう。質量百分率を採用しておれば濃度  $w_1$  mass% と  $w_2$  mass% の溶液を質量比  $(w_2 - w):(w - w_1)$  で混合すれば、濃度  $w$  mass% の溶液を得ることができる (‘てこの法則’)。他の表現では、混合比の決定はいささか厄介である。



あるいは  $x$  g の溶質を溶解する際、溶解度が溶媒 100 g あたりの溶質の質量  $y$  g で与えられておれば、溶解に必要な最小の溶媒量は  $100 x/y$  g で与えられる。他の表現では計算が厄介である。ま

\* いわゆるアルコール度はこちらに該当する。酒税法でアルコール分は「温度十五度の時において原容量百分中に含有するエチルアルコールの容量をいう」とされている。

たもつと実用的な用途には、測定が容易な比重で濃度に替えることも行われる。今日も食品関係でよく用いられるボーメ Baumé 度は水に対する比重を  $r$  として  $144.3 \times (1 - 1/r)$  で定義されるが、元来食塩水の質量百分率に対応するように、比容（比重の逆数）を換算したものである。同様にシロップなどの濃度（糖度）については、Brix 度（単位記号 °Bx）が用いられ、ショ糖の溶液についてその質量百分率に等しくなるように定められている（Brix 度の測定には、近年は測定の容易さから溶液の屈折率を用いることが多いようだが、比重を用いる流儀もある）。

用途によってさまざまな濃度表現があるので、表現間の変換を求められる場合も多い。たとえば質量百分率  $w_B$  mass% とモル分率  $x_B$  の換算は

$$M_A(1/x_B - 1) = M_B(100/w_B - 1) \quad \text{あるいは} \quad w_A/w_B = (M_A/M_B) (x_A/x_B)$$

の関係が成り立つことに注意して

$$x_B = (w_B/M_B) / [(100 - w_B)/M_A + w_B/M_B] = 1 / [(100/w_B - 1)(M_B/M_A) + 1]$$

あるいは

$$w_B = (100 x_B/M_A) / [(1 - x_B)/M_B + x_B/M_A] = 100 / [(1/x_B - 1)/M_B + 1]$$

で行うことができる。質量モル濃度  $m_B$  mol/kg と容量モル濃度  $c_B$  mol/L の換算は

$$c_B = 1000 \rho m_B / (1000 + M_B m_B) \quad \text{あるいは} \quad m_B = 1000 c_B / (1000 \rho - M_B m_B)$$

となる。



### III-8. 圧力換算表

$P$ : 絶対圧 (圧力)、 $P_g$ : ゲージ圧 (= 圧力 - 大気圧)

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr} = 101.325 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ mmHg} = 1 \text{ Torr} = 0.001316 \text{ atm} = 0.1333 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ kPa} = 7.501 \text{ mmHg} = 0.009869 \text{ atm}$$

以下ではゲージ圧を、大気圧 = 1 atm = 101.325 kPa として換算しているが、実際の大気圧は 1 kPa のオーダーで日々変動する。また天気図などに見る気圧は海面補正した結果なので、理学部ではそれより 0.7 kPa 低い。

$P / \text{atm}$	$P / \text{mmHg}$	$P / \text{kPa}$	$P_g / \text{kPa}$
1.0000	760.0	101.3	0.0
0.7895	600.0	80.0	-21.3
0.5263	400.0	53.3	-48.0
0.2632	200.0	26.7	-74.7
0.1316	100.0	13.3	-88.0
0.0658	50.0	6.7	-94.7
0.0526	40.0	5.3	-96.0
0.0461	35.0	4.7	-96.7
0.0447	34.0	4.5	-96.8
0.0434	33.0	4.4	-96.9
0.0421	32.0	4.3	-97.1
0.0408	31.0	4.1	-97.2
0.0395	30.0	4.0	-97.3
0.0382	29.0	3.9	-97.5
0.0368	28.0	3.7	-97.6
0.0355	27.0	3.6	-97.7
0.0342	26.0	3.5	-97.9
0.0329	25.0	3.3	-98.0
0.0316	24.0	3.2	-98.1
0.0303	23.0	3.1	-98.3
0.0289	22.0	2.9	-98.4
0.0276	21.0	2.8	-98.5
0.0263	20.0	2.7	-98.7
0.0250	19.0	2.5	-98.8
0.0237	18.0	2.4	-98.9
0.0224	17.0	2.3	-99.1
0.0211	16.0	2.1	-99.2
0.0197	15.0	2.0	-99.3
0.0184	14.0	1.9	-99.5
0.0171	13.0	1.7	-99.6
0.0158	12.0	1.6	-99.7
0.0145	11.0	1.5	-99.9
0.0132	10.0	1.3	-100.0
0.0000	0.0	0.0	-101.3

### III-9. 原子量

表 1. 標準原子量(通常物質 normal material についてのもの。2019 年の改定を反映させてある)。

元素			原子量	注	元素			原子量	注
1	水素	H	[1.00784, 1.00811]	m	44	ルテニウム	Ru	101.07(2)	g
2	ヘリウム	He	4.002602(2)	gr	45	ロジウム	Rh	102.90549(2)	X
3	リチウム	Li	[6.938, 6.997]	m	46	パラジウム	Pd	106.42(1)	g
4	ベリリウム	Be	9.0121831(5)	X	47	銀	Ag	107.8682(2)	g
5	ホウ素	B	[10.806, 10.821]	m	48	カドミウム	Cd	112.414(4)	g
6	炭素	C	[12.0096, 12.0116]		49	インジウム	In	114.818(1)	
7	窒素	N	[14.00643, 14.00728]		50	スズ	Sn	118.710(7)	g
8	酸素	O	[15.99903, 15.99977]		51	アンチモン	Sb	121.760(1)	g
9	フッ素	F	18.998403163(6)	X	52	テルル	Te	127.60(3)	g
10	ネオン	Ne	20.1797(6)	gm	53	ヨウ素	I	126.90447(3)	X
11	ナトリウム	Na	22.98976928(2)	X	54	キセノン	Xe	131.293(6)	gm
12	マグネシウム	Mg	[24.304, 24.307]		55	セシウム	Cs	132.90545196(6)	X
13	アルミニウム	Al	26.9815384(3)	X	56	バリウム	Ba	137.327(7)	
14	ケイ素	Si	[28.084, 28.086]		57	ランタン	La	138.90547(7)	g
15	リン	P	30.973761998(5)	X	58	セリウム	Ce	140.116(1)	g
16	硫黄	S	[32.059, 32.076]		59	プラセオジウム	Pr	140.90766(1)	
17	塩素	Cl	[35.446, 35.457]	m	60	ネオジウム	Nd	144.242(3)	g
18	アルゴン	Ar	[39.792, 39.963]	gr	62	サマリウム	Sm	150.36(2)	g
19	カリウム	K	39.0983(1)		63	ユウロピウム	Eu	151.964(1)	g
20	カルシウム	Ca	40.078(4)		64	ガドリニウム	Gd	157.25(3)	g
21	スカンジウム	Sc	44.955 908(5)	X	65	テルビウム	Tb	158.925354(8)	X
22	チタン	Ti	47.867(1)		66	ジスプロシウム	Dy	162.500(1)	g
23	バナジウム	V	50.9415(1)		67	ホルミウム	Ho	164.930328(7)	X
24	クロム	Cr	51.9961(6)		68	エルビウム	Er	167.259(3)	g
25	マンガン	Mn	54.938043(2)	X	69	ツリウム	Tm	168.934218(6)	X
26	鉄	Fe	55.845(2)		70	イッテルビウム	Yb	173.045(10)	g
27	コバルト	Co	58.933 194(3)	X	71	ルテチウム	Lu	174.9668(1)	g
28	ニッケル	Ni	58.6934(4)	r	72	ハフニウム	Hf	178.486(6)	
29	銅	Cu	63.546(3)	r	73	タンタル	Ta	180.94788(2)	
30	亜鉛	Zn	65.38(2)	r	74	タングステン	W	183.84(1)	
31	ガリウム	Ga	69.723(1)		75	レニウム	Re	186.207(1)	
32	ゲルマニウム	Ge	72.630(8)		76	オスミウム	Os	190.23(3)	g
33	ヒ素	As	74.921595(6)	X	77	イリジウム	Ir	192.217(2)	
34	セレン	Se	78.971(8)		78	白金	Pt	195.084(9)	
35	臭素	Br	[79.901, 79.907]		79	金	Au	196.966570(4)	X
36	クリプトン	Kr	83.798(2)	gm	80	水銀	Hg	200.592(3)	
37	ルビジウム	Rb	85.4678(3)	g	81	タリウム	Tl	[204.382, 204.385]	
38	ストロンチウム	Sr	87.62(1)	gr	82	鉛	Pb	207.2(1)	gr
39	イットリウム	Y	88.90584(1)	X	83	ビスマス	Bi	208.980 40(1)	
40	ジルコニウム	Zr	91.224(2)	g	90	トリウム	Th	232.0377(4)	g
41	ニオブ	Nb	92.906 37(1)	X	91	プロトアクチニウム	Pa	231.03588(1)	
42	モリブデン	Mo	95.95(1)	g	92	ウラン	U	238.02891(3)	gm

g: 同位体組成が正常な物質が示す変動幅を越えるような地質学的試料が知られている。

m: 何らかの同位体分別を受けたために同位体組成が変動した物質が市販品中に見いだされることがある。

r: 同位体組成に変動があるために精度の良い値を与えることができない。

X: 安定同位体が 1 つしかない元素。

## 原子量と原子量の変動範囲による表示

元素の原子量は、他の原子と結合していない中性で基底状態にある  $^{12}\text{C}$  の質量を 12 としたときの相対質量として定義されている。このことを明示するために比原子量と呼ばれることもある。原子量 (分子量) の単位は 1 であり、モル質量 (単位は  $\text{g mol}^{-1}$  など) と混同しないように注意する。

原子量の値 (以下では通常取り扱う物質 **normal matter** についての原子量 **standard atomic mass** を問題にする) は単核種元素 (フッ素など一つの安定核種からなる元素) 以外の元素では、その元素を含む物質の起源や処理の仕方などによって変わりうる。以前はそうした問題を原子量の不確かさの形で処理してきたが、①測定精度と誤解される恐れがあり、②原子量の値の分布は様々でガウス分布をすることは限らないといったことから、2009 年に国際純正・応用化学連合(IUPAC) は変動範囲 **interval** 表示を導入することに踏み切った。現時点で変動範囲表示が採用されているのは、H、Li、B、C、N、O、Mg、Si、S、Cl、Ar、Br、Tl の 13 元素だが (2018 年に Ar が追加)、これはさらに拡大されていく予定である。変動範囲に関わっては特に次の点に注意する：

- (1) 上限, 下限の値は測定値を基に定められた協定値 **consensus value** で、それ自体の値には不確かさはない。
- (2) 変動範囲の中間点を原子量の値、変動幅の半分を不確かさとして表記しない (塩素の変動範囲が[35.446,35.457]だからと言って  $35.452 \pm 0.006$  などとしない)。

なお変動範囲表示を導入した元素について、表 2 のように原子量の典型的な値を示す形で常用原子量 **conventional atomic weight** も用意されている。常用原子量は典型値として採用されたもので不確かさはない (最後の桁の数字の  $\pm 1$  の範囲に、通常物質中の原子量が収まるように決められている)。同位体組成を問題としない通常の実験で使用する限りではこちらの方が便利であろう。

表 2. 常用原子量と原子量の変動範囲表示

元素			常用原子量	interval 表示(4 ケタ)	interval 表示(5 ケタ)
1	水素	H	1.008	[1.007, 1.009]	[1.0078, 1.0082]
3	リチウム	Li	6.94	[6.938, 6.997]	[6.938, 6.997]
5	ホウ素	B	10.81	[10.80, 10.83]	[10.806, 10.821]
6	炭素	C	12.011	[12.00, 12.02]	[12.009, 12.012]
7	窒素	N	14.007	[14.00, 14.01]	[14.006, 14.008]
8	酸素	O	15.999	[15.99, 16.00]	[15.999, 16.000]
12	マグネシウム	Mg	24.305	[24.30, 24.31]	[24.304, 24.307]
14	ケイ素	Si	28.085	[28.08, 28.09]	[28.084, 28.086]
16	イオウ	S	32.06	[32.05, 32.08]	[32.059, 32.076]
17	塩素	Cl	35.45	[35.44, 35.46]	[35.446, 35.457]
35	臭素	Br	79.904	[79.90, 79.91]	[79.901, 79.907]
40	アルゴン	Ar	(39.95)	[39.79, 39.97]	[39.792, 39.963]
81	タリウム	Tl	204.38	[204.3, 204.4]	[204.38, 204.39]

注：IUPAC の原子量および同位体存在度委員会(CIAAW)は、変動範囲表示の有効数字の扱いにおいて下限値については端数切り捨て、上限値は端数切り上げを推奨している。

### III-10. 軽元素の同位体組成

多くの元素の原子は複数の同位体からなっており\*、同位体分離に類する人為を特に加えずに地上で入手できる元素の同位体組成はほぼ一定である。ここでは原子番号 20 のカルシウムまでの(ほぼ)安定な同位体について、その相対原子質量と存在比をまとめておく。今日の質量分析の精度は極めて高く、同位体原子の質量は詳細に検討されているが(不確かさが  $10^{-10}$  程度まで)、ここでの表示は5ケタに止める。また組成比の不確かさの表示も省いてある(組成比の表示ケタが少ない元素は試料中の同位体組成のばらつきが大きい)。さらに詳細な値については NIST のページ <http://www.nist.gov/pml/data/comp.cfm> などを参照のこと。

表 1. 原子番号 20 までの元素の、地殻に存在する安定同位体とその組成比(モル分率)。

原子番号	元素記号	質量数	相対原子質量	組成比/%	原子番号	元素記号	質量数	相対原子質量	組成比/%
1	H	1	1.0078	99.988	13	Al	27	26.982	100.000
		2	2.0141	0.012			14	Si	28
2	He <sup>†</sup>	4	4.0026	99.999	29	28.976			4.685
		3	6.0151	7.59	30	29.974			3.092
4	Be	7	7.0160	92.41	15	P			31
		9	9.0122	100.000			16	S	32
5	B	10	10.013	19.9	33	32.971			0.75
		11	11.009	80.1	34	33.968			4.25
6	C	12	12.000	98.93	36	35.967			0.01
		13	13.003	1.07	17	Cl	35	34.969	75.76
		7	14.003	99.636			37	36.966	24.24
8	O	15	15.000	0.364	18	Ar	36	35.968	0.337
		16	15.995	99.757			38	37.963	0.063
		17	16.999	0.038			40	39.962	99.600
9	F	18	17.999	0.205	19	K <sup>‡</sup>	39	38.964	93.258
		9	18.998	100.000			40	39.964	0.012
		10	19.992	90.48			41	40.962	6.730
11	Ne	21	20.994	0.27	20	Ca	40	39.963	96.941
		22	21.991	9.25			42	41.959	0.647
		11	22.990	100.000			43	42.959	0.135
12	Mg	24	23.985	78.99			44	43.955	2.086
		25	24.986	10.00			46	45.954	0.004
		26	25.983	11.01			48	47.953	0.187

<sup>†</sup>ごく微量 ( $1.34 \times 10^{-7}$ ) の <sup>3</sup>He が存在する。<sup>‡</sup><sup>40</sup>K はゆっくり壊変する(半減期約 12 億年)がほぼ安定とみなせるので載せてある。

\* Be、F、Na、Al、P、Sc、Mn、Co、As、Y、Nb、Rh、I、Cs、Tb、Ho、Tm、Au の 18 元素はただ 1 つの安定同位体からなることが知られている。なお以前はビスマス Bi もただ 1 つの安定同位体からなるとされていたが、近年になって半減期 100 億年以上で壊変することがわかり、安定同位体から外すのが通例となった。

## V. 種々のデータ

## V-1. 水と空気の密度

### (1) 水の密度

$t/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$t/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$t/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$t/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{kg m}^{-3}$
0	999.843	10	999.703	20	998.207	30	995.649
1	999.902	11	999.608	21	997.995	31	995.342
2	999.943	12	999.501	22	997.773	32	995.028
3	999.967	13	999.380	23	997.541	33	994.704
4	999.975	14	999.247	24	997.299	34	994.372
5	999.967	15	999.103	25	997.047	35	994.033
6	999.943	16	998.946	26	996.786	36	993.685
7	999.905	17	998.778	27	996.515	37	993.329
8	999.851	18	998.598	28	996.235	38	992.965
9	999.784	19	998.408	29	995.947	39	992.594
						40	992.215

同位体組成を平均的な海洋の水の同位体組成にあわせた水 (Standard Mean Ocean Water) の密度。

この温度範囲の水の密度は次の式で表現できる：

$$\rho = a_5 \left[ 1 - \frac{(t + a_1)^2 (t + a_2)}{a_3 (t + a_4)} \right]$$

$$a_1/^\circ\text{C} = -3.983035, a_2/^\circ\text{C} = 301.797, a_3/^\circ\text{C}^2 = 522528.9, a_4/^\circ\text{C} = 69.34881, \\ a_5/(\text{kg m}^{-3}) = 999.974950$$

<M. Tanaka et al, Metrologia, 38, 301 (2001)>

### (2) 空気の密度 (理科年表より転載)

温度  $t$   $^\circ\text{C}$ 、圧力  $H$  Torr の乾燥した空気の密度  $\sigma$  は、下の式で与えられる。

$$\sigma = \frac{1.293 \times 10^{-3}}{1 + 0.00367 t} \cdot \frac{H}{760} \text{ g cm}^{-3}$$

また、圧力  $P$  Torr の水蒸気を含んだ空気の密度  $\sigma_w$  は、同温同圧の乾燥した空気の密度  $\sigma$  から下の式によって導かれる。

$$\sigma_w = \sigma(1 - 0.378 P/H)$$

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$$

$P$  は飽和水蒸気圧と湿度から算出できる。

## V-2. 水蒸気圧と定湿溶液

### V-2-1. 水蒸気圧

種々の温度における水の飽和水蒸気圧  $P_0$ 。1 atm = 760 Torr = 101.325 kPa

$t / ^\circ\text{C}$	$P_0 / \text{kPa}$	$P_0 / \text{Torr}$
0	0.6	4.6
5	0.9	6.5
10	1.2	9.2
15	1.7	12.8
20	2.3	17.5
25	3.2	23.8
30	4.2	31.8
35	5.6	42.2
40	7.4	55.4
45	9.6	71.9
50	12.3	92.6
55	15.8	118
60	19.9	149
65	25.0	187
70	31.2	234
75	38.6	289
80	47.4	355
85	57.8	434
90	70.1	526
95	84.5	634
100	101.3	760
105	120.8	906

### V-2-2. 定湿溶液

水溶性の塩とその飽和溶液が共存状態にあれば、それと平衡にある気相の相対湿度  $RH$  (溶液の水蒸気圧  $P$  と水の水蒸気圧  $P_0$  の比) は熱力学温度  $T$  が一定であれば一定になり、材料試験等の湿度の調整 (JIS C2142) や湿度計などの較正 (JIS B7920) にも利用される (飽和塩法と称される。湿度の調節にはグリセリン水溶液や硫酸を利用する方法もよく知られている)。その温度依存性は概ね  $RH / \% = A \exp(B / T)$  で表され ( $A, B$  は定数。±2%程度の精度)、実験室的に容易に使用できる塩についての値を下表に示す:

塩	温度領域/ $^\circ\text{C}$	$RH(25^\circ\text{C}) / \%$	$A$	$B / \text{K}$
NaOH·H <sub>2</sub> O	15 – 60	6	5.48	27
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	15 – 25	29	0.11	1653
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5 – 45	33	29.26	34
NaBr·2H <sub>2</sub> O	0 – 35	58	20.49	308
NaCl	10 – 40	75	69.20	25
NH <sub>4</sub> Cl	10 – 40	79	35.67	235
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 – 40	81	62.06	79

<CRC Handbook Physics and Chemistry 2012 から孫引き>

### V-3. 種々の液体の蒸気圧

液体の蒸気圧はおよそ 1 kPa~100 kPa 程度の圧力範囲ではアントワーン Antoine の式

$$\log_{10}(P/\text{bar}) = A - \frac{B}{(T/\text{K}) + C}$$

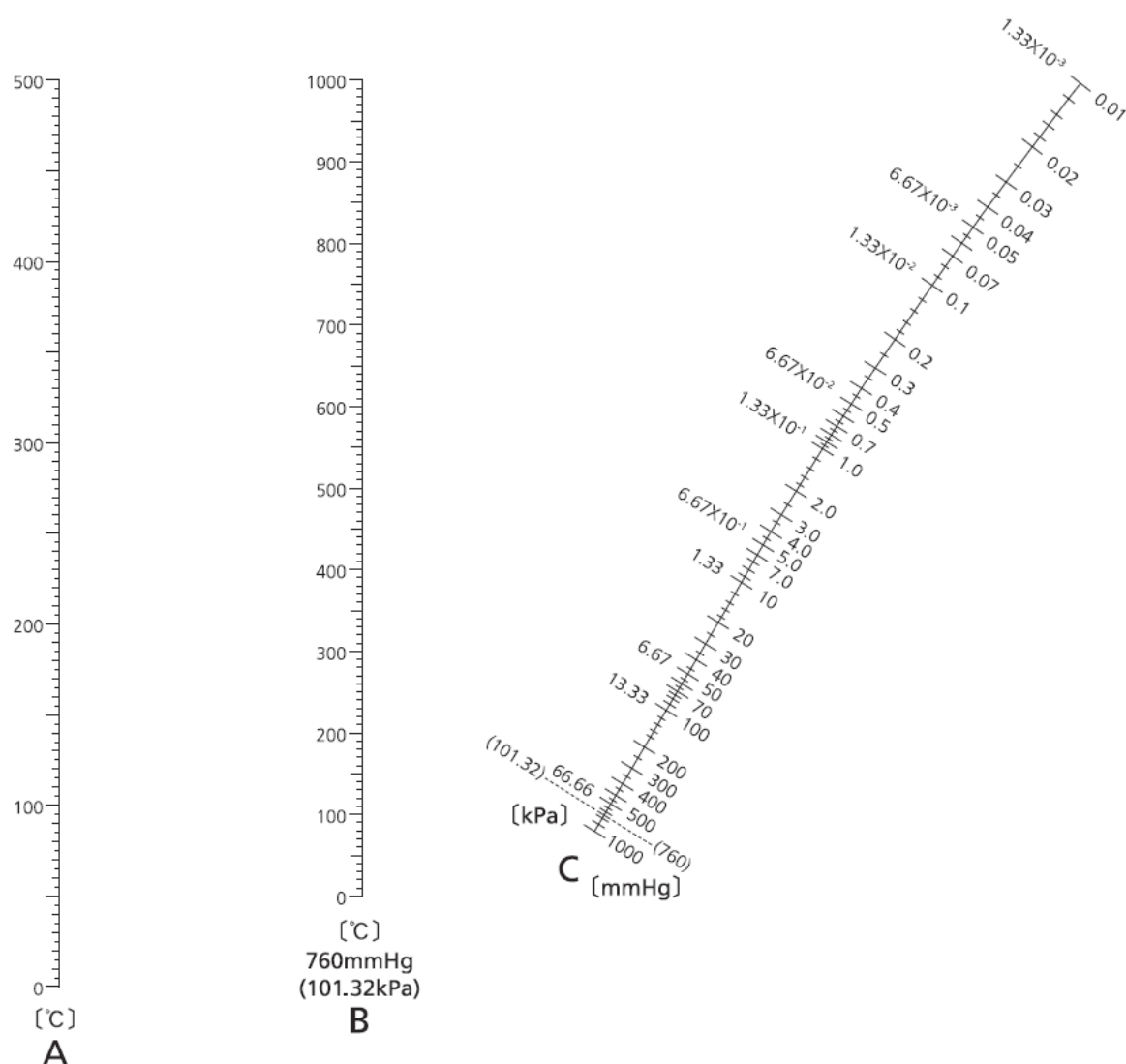
で精度よく表現できることが知られている (1 bar = 100 kPa = 0.98692 atm = 750.06 Torr。1 Torr は 1 mmHg)。以下には種々の液体に付いて、通常沸点 (蒸気圧が 1 atm になる温度) 付近の蒸気圧データに対して定められたアントワーンのパラメータをまとめる。文献やハンドブック等を参照する時は、圧力・温度の単位の取り方、注目する温度領域などによってアントワーン式のパラメータの値が異なることに注意する。NIST で集約された通常沸点  $t_b$  の値も付記する。アントワーンの式を用いた計算値と  $t_b$  は必ずしも一致しない。

物質	A	B	C	$t_b / ^\circ\text{C}$
acetone	4.42448	1312.253	-32.445	56.1 ±0.3
acetonitrile	4.27873	1355.374	-37.853	81.6 ±0.3
aniline	4.34541	1661.858	-74.048	184 ±2
benzene	4.72583	1660.652	-1.461	80.1 ±0.3
carbon tetrachloride	4.02291	1221.781	-45.739	76.6 ±0.1
chloroform	4.20772	1233.129	-40.953	61.1 ±0.2
cyclohexane	3.17125	780.637	-107.29	80.7 ±0.2
dichloromethane	3.97323	1016.865	-56.623	40 ±1
ethanol	5.24677	1598.673	-46.424	78.3 ±0.2
ethyl acetate	4.22809	1245.702	-55.189	77.0 ±0.2
ethyl ether	4.02200	1062.640	-44.93	34.5 ±0.2
hexane	4.00266	1171.530	-48.784	68.7 ±0.3
methanol	5.20409	1581.341	-33.50	64.6 ±0.3
octane	4.04867	1355.126	-63.633	125.5 ±0.5
1-propanol	4.87601	1441.629	-74.299	97.1 ±0.5
2-propanol	4.86100	1357.427	-75.814	82.3 ±0.4
sulfur dioxide	3.48586	668.225	-72.252	-8.9*
tetrahydrofuran	4.12118	1202.942	-46.818	66 ±1
toluene	4.07827	1343.943	-53.773	110.6 ±0.2
water	4.65430	1435.264	-64.848	100.02 ±0.04

NIST Chemistry WebBook : <http://webbook.nist.gov/chemistry/> による。\*は計算値。



アントワーン式のパラメータが物質によらず似た値を取ることから分かるように、物質の標準沸点の値から減圧下での沸点の値をある程度の精度で推定することができる。それを下図のような計算図 (nomograph) の形にしたものが古くから使用されてきている (下図は通常の非会合性液体用)。



(東京化成のカタログから孫引き。元は Science of Petroleum Vol. II, 1281 (1938))

たとえば標準沸点が 220 °C の物質を分解を防ぐために 100 °C で蒸留したい場合、図の B 軸上の 220 °C の点と A 軸上の 100 °C の点を結んで得られる直線と C 軸の交点約 2.1 kPa (16 Torr) まで減圧すればよいことになる。

なお web 上にはこのような推算を対話的に行うページもある。シグマアルドリッチのサイト：<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/learning-center/nomo-assets.html> など (「nomograph」 (「計算図表」) で検索をかけてみればよい)。

## V-4. 種々の物質の密度

### V-4-1. 元素・種々の固体の密度

特記する以外、室温付近における密度。

物質	密度/g cm <sup>-3</sup>	物質	密度/g cm <sup>-3</sup>
アルミニウム	2.70	氷(0℃)	0.917
イオウ (α)	2.07	ドライアイス(190 K)	1.56
カリウム	0.89	砂糖	1.59
金	19.32	食塩	2.17
銀	10.50	水晶	2.65
ケイ素	2.33	花コウ岩	2.6-2.7
酸素 (液体 90 K)	1.14	パイレックスガラス	2.3
水銀	13.55	一般磁器	2.0-2.6
スズ	7.31	普通の土	約 2
炭素 (グラファイト)	2.25	一般コンクリート	2.4
炭素 (ダイヤモンド)	3.51	骨	1.7-2.0
窒素 (液体 77 K)	0.81	綿(繊維)	1.50-1.55
チタン	4.51	樫 (乾燥木材)	0.85
鉄	7.87	杉 (乾燥木材)	0.4
銅	8.96	コルク	0.22-0.26
ナトリウム	0.97	ポリエチレン	0.92-0.97
鉛	11.35	ポリ塩化ビニル	1.2-1.6
プラチナ	21.5	ポリスチレン	1.05
マグネシウム	1.74	P E T	1.35
ヨウ素	4.93	テフロン	2.2
リン (白リン)	1.82	ポリプロピレン	0.90-0.91
リン (黒リン)	2.69	発泡ポリスチレン	~0.02

### V-4-2. 液体の密度。

室温付近における密度。

物質	密度/g cm <sup>-3</sup>	物質	密度/g cm <sup>-3</sup>
アセトン	0.79	トルエン	0.86
アニリン	1.02	二硫化炭素	1.26
エタノール	0.79	1-プロパノール	0.80
エチルエーテル	0.71	2-プロパノール	0.78
オリーブ油	0.91	ブロモホルム	2.88
グリセリン	1.26	ヘキサン	0.66
クロロホルム	1.49	ヘプタン	0.68
酢酸エチル	0.90	ベンゼン	0.88
四塩化炭素	1.59	メタノール	0.79
ジオキサン	1.03	ジヨードメタン	3.32
シクロヘキサン	0.77	水	1.00
ジクロロメタン	1.33	重水	1.10
シリコンオイル	0.96-0.97	硫酸 (96%)	1.83
テトラヒドロフラン	0.88	塩酸 (35%)	1.18

## V-5. 温度定点

温度計や熱電対の較正を行うのに、標準温度計等を利用する以外に、安定した温度を与える純物質の融点等を利用することができる。ここでは 1990 年国際温度目盛 ITS-90 で与えられた温度定点、よく利用される室温付近の温度定点を整理しておく。

### V-5-1. 1990 年国際温度目盛で与えられた定義定点 defining fixed points (50 K 以上)

以下は ITS-90 における定義点であり、ITS-90 の枠内では厳密な値。

分子式	転移の種類	$T / K$	$t / ^\circ C$
O <sub>2</sub>	三重点	54.3584	-218.7916
Ar	三重点	83.8058	-189.3442
Hg	三重点	234.3156	-38.8344
H <sub>2</sub> O	三重点	273.16	0.01
Ga	融点*	302.9146	29.7646
In	凝固点	429.7485	156.5985
Sn	凝固点	505.078	231.928
Zn	凝固点	692.677	419.527
Al	凝固点	933.473	660.323
Ag	凝固点	1234.93	961.78
Au	凝固点	1337.33	1064.18
Cu	凝固点	1357.77	1084.62

\*ガリウムは水同様、凝固にともない体積が増加するので融点を採用している。

### V-5-2. 1990 年国際温度目盛の 2 次定点 secondary reference points (抜粋)

国際度量衡局の諮問委員会のまとめた ITS-90 の定義定点に準じる信頼における温度定点のリスト (R. E. Bedford et al, *Metrologia*, 33, 133 (1996)) から抜粋。

分子式	転移の種類	$T / K$	$t / ^\circ C$	不確定さ	ランク
N <sub>2</sub>	三重点	63.151	-209.999	0.001	1st
N <sub>2</sub>	沸点	77.352	-195.798	0.002	1st
O <sub>2</sub>	凝縮点	90.197	-182.953	0.001	1st
CO <sub>2</sub>	昇華点	194.686	-78.464	0.003	2nd
CO <sub>2</sub>	三重点	216.592	-56.558	0.001	1st
H <sub>2</sub> O	氷点	273.15	0		1st
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O*	三重点	300.014	26.864	0.001	2nd
H <sub>2</sub> O	沸点	373.124	99.974	0.001	1st
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> **	凝固点	395.502	122.352	0.007	2nd
Pb	凝固点	600.612	327.462	0.001	1st
NaCl	凝固点	1075.168	802.018	0.011	2nd

\*ジフェニルエーテル、\*\*安息香酸

### V-5-3. 水和結晶の転移点

水和塩	転移点
CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O	58.4 °C
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	48.2 °C
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	32.4 °C

## V-6. K 熱電対の起電力

K 熱電対 (クロメル-アルメル熱電対、アルメル-クロメル熱電対、CA 熱電対などとも言う) は、クロメル (Ni + 10%Cr) とアルメル (Ni + 2%Al + 2%Mn + 1%Si) の間の熱起電力の差を利用して温度を測る。下の表は 0°C の熱接点に対する、標準的な K 熱電対の起電力を与える。

実際の K 熱電対で精確な温度測定 ( $\sim \pm 0.1$  °C) をする場合には、曲げ伸ばしによる歪等による素材の不均一さの影響 (寄生熱起電力と呼ぶ) があるので、前もって校正しておくことが望ましい。

$t/^\circ\text{C}$	0	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80	-90
-200	-5.891	-6.035	-6.158	-6.262	-6.344	-6.404	-6.441	-6.458		
-100	-3.554	-3.852	-4.138	-4.411	-4.669	-4.913	-5.141	-5.354	-5.550	-5.730
0	0.000	-0.392	-0.778	-1.156	-1.527	-1.889	-2.243	-2.587	-2.920	-3.243

$t/^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0.000	0.397	0.798	1.203	1.612	2.023	2.436	2.851	3.267	3.682
100	4.096	4.509	4.920	5.328	5.735	6.138	6.540	6.941	7.340	7.739
200	8.138	8.539	8.940	9.343	9.747	10.153	10.561	10.971	11.382	11.795
300	12.209	12.624	13.040	13.457	13.874	14.293	14.713	15.133	15.554	15.975
400	16.397	16.820	17.243	17.667	18.091	18.516	18.941	19.366	19.792	20.218
500	20.644	21.071	21.497	21.924	22.350	22.776	23.203	23.629	24.055	24.480
600	24.905	25.330	25.755	26.179	26.602	27.025	27.447	27.869	28.289	28.710
700	29.129	29.548	29.965	30.382	30.798	31.213	31.628	32.041	32.453	32.865
800	33.275	33.685	34.093	34.501	34.908	35.313	35.718	36.121	36.524	36.925
900	37.326	37.725	38.124	38.522	38.918	39.314	39.708	40.101	40.494	40.885
1000	41.276	41.665	42.053	42.440	42.826	43.211	43.595	43.978	44.359	44.740
1100	45.119	45.497	45.873	46.249	46.623	46.995	47.367	47.737	48.105	48.473
1200	48.838	49.202	49.565	49.926	50.286	50.644	51.000	51.355	51.708	52.060
1300	52.410	52.759	53.106	53.451	53.795	54.138	54.479	54.819		

CRC Handbook Physics and Chemistry 2005 から孫引き。

-50 °C から 150 °C の起電力  $E/\text{mV}$  を  $t/^\circ\text{C}$  に関する 3 次式に当てはめると、次のような式を得る:

$$E / \text{mV} = 0.000 + 0.03941(t / ^\circ\text{C}) + 2.660 \times 10^{-5}(t / ^\circ\text{C})^2 - 1.10 \times 10^{-7}(t / ^\circ\text{C})^3$$

## V-7. 種々の物質の熱容量

### V-7-1. 種々の物質の定圧熱容量（特記する以外 25 °C）

物質	$C_p / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	物質	$C_p / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
アルゴン(気体)	0.520	アセトン	2.17
塩素(気体)	0.479	エタノール	2.44
酸素(気体)	0.918	酢酸エチル	1.94
窒素(気体)	1.040	ヘキサン	2.27
空気(気体)	1.007	メタノール	2.53
アルミニウム	0.897	硫酸	1.42
銅	0.385	水	4.182
金	0.129	海水	4.0
鉄	0.449	氷(0 °C)	2.1
水銀	0.140	一般コンクリート	~0.8
銀	0.235	花コウ岩	0.80~0.84
黄銅	~0.39	ガラス	~0.7
ハンダ	~0.18	シリカ	0.74
ステンレス(18-8)	~0.52	砂	~0.8
グラファイト	0.709	ポリエチレン	~1.8
ダイヤモンド	0.509	ポリスチレン	~1.34
ケイ素	0.712	木材	~1.3
食塩	0.86	紙	1.2~1.3

<CRC Handbook Chemistry and Physics 2012、理科年表 2012 などから>

### V-7-2. 液体の水の定圧熱容量の温度依存性（飽和線上）。

$T / ^\circ\text{C}$	$C_p / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$	$C_p / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
0.01	4.220	50	4.182
10	4.196	60	4.185
20	4.184	70	4.190
25	4.182	80	4.197
30	4.180	90	4.205
40	4.180	100	4.216

<CRC Handbook Chemistry and Physics 2012 より>

## V-8. 種々の物質・材料の熱伝導度

### V-8-1. 種々の物質・材料の熱伝導度 $k$

温度 $W m^{-1} K^{-1}$			温度 $W m^{-1} K^{-1}$		
空気*	300 K	0.026	アスファルト	常温	1.1-1.5
アルゴン*	300 K	0.018	紙	常温	0.06
二酸化炭素*	300 K	0.017	ボール紙	常温	0.2
ヘリウム*	300 K	0.157	ガラス(パイレックス)	30-75°C	1.1
水素*	300 K	0.187	ガラスウール	常温	0.04
アセトン	25°C	0.161	氷	0°C	2.2
エチルエーテル	25°C	0.130	コルク	常温	0.04-0.05
シリコンオイル	25°C	~0.15	ゴム(硬)	0°C	0.2
グリセリン	25°C	0.285	ゴム(スポンジ)	25°C	0.04
オクタン	25°C	0.124	コンクリート	常温	1
トルエン	25°C	0.131	磁器	常温	1.5
水	25°C	0.606	砂	20°C	0.3
アルミニウム	0°C	236	耐火レンガ	600°C	1.1
黄銅(真鍮)	0°C	106	ポリエチレン	常温	0.25-0.34
銀	0°C	428	ポリスチレン	常温	0.08-0.12
水銀	0°C	8.175	テフロン	常温	0.26
18-8 ステンレス	0°C	15	発泡ポリスチレン	常温	0.03
鉄	0°C	83.5	木材(乾)	18-25°C	0.14-0.18
銅	0°C	403	綿布	40°C	0.08
ニクロム	0°C	13	羊毛	常温	0.04
ニッケル	0°C	94	レンガ(赤)	常温	0.5-0.6

\*気体の熱伝導度は圧力によらずほぼ一定である。

<理科年表 2008 などから抜粋>

### V-8-2. 液体の水の熱伝導度の温度依存性 (飽和線上) \*

$T / ^\circ C$	$k / W m^{-1} K^{-1}$	$T / ^\circ C$	$k / W m^{-1} K^{-1}$
0.01	0.561	50	0.644
10	0.580	60	0.654
20	0.598	70	0.663
25	0.607	80	0.670
30	0.615	90	0.675
40	0.631	100	0.679

<CRC Handbook Chemistry and Physics 2012 より>

\*多くの液体の熱伝導度は温度を上げると減少するが、水の熱伝導度は大きくなる。

## V-9. 種々の流体の粘度

### V-9-1. 気体の粘度 (300 K)

気体の粘度は圧力にほとんど依存せず、温度を上げると大きくなる。

物質 (気体)	粘度/ $\mu\text{Pa s}$	物質 (気体)	粘度/ $\mu\text{Pa s}$
空気	18.5	水蒸気	9.8
窒素	17.9	アンモニア	10.2
酸素	20.7	メタン	11.1
二酸化炭素	15.0	エタン	9.4
ヘリウム	19.9	プロパン	8.2
アルゴン	22.7	ブタン	7.5

### V-9-2. 液体の粘度 (25 °C、1 atm)

物質 (液体)	粘度/ $\text{mPa s}$	物質 (液体)	粘度/ $\text{mPa s}$
ジエチルエーテル	0.224	トルエン	0.560
ヘキサン	0.300	ベンゼン	0.604
アセトン	0.306	水	0.890
アセトニトリル	0.369	シクロヘキサン	0.894
ジクロロメタン	0.413	エタノール	1.074
酢酸エチル	0.423	水銀	1.526
クロロホルム	0.537	2-プロパノール	2.04
メタノール	0.544	グリセリン	934

<CRC Handbook Chemistry and Physics 2012 より>

## V-10. 市販試薬の濃度と比重

試薬	比重	質量%	規定度*
HCl	1.19	37	12
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.84	96	36
HNO <sub>3</sub>	1.38	61	13.5
NH <sub>3</sub>	0.90	28	15

\* 規定度 N は溶液 1 L が授受する水素イオンの物質量に相当する。たとえば 1 mol/L 硫酸は 2 N 硫酸に相当する。

上記の値は典型的なもので、異なる濃度のものも市販されているので注意。例えば硝酸については 65 ~70 mass%程度のも (硝酸を蒸留濃縮すると 68 mass%程度で共沸混合物となる) も普通に濃硝酸として市販されている。またアンモニア水にも 25 mass%のものがあり、最近はむしろ主流になりつつあるようである。

## V-11. 種々の水溶液の密度

20℃における種々の溶液の濃度と密度の関係をまとめる (20℃での水の密度  $0.9982 \text{ g cm}^{-3}$ )。

塩酸		
mass%	mol L <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>
5	1.403	1.0228
10	2.873	1.0476
20	6.023	1.0980
30	9.456	1.1492
36	11.642	1.1791

アンモニア水		
mass%	mol L <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>
5	2.868	0.9770
10	5.622	0.9575
20	10.837	0.9228
28	14.764	0.8980
30	15.713	0.8920

硫酸		
mass%	mol L <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>
5	0.526	1.0318
10	1.087	1.0661
20	2.324	1.1398
30	3.729	1.2191
40	5.313	1.3028
50	7.113	1.3952
60	9.168	1.4987
70	11.494	1.6105
80	14.088	1.7272
90	16.649	1.8144
96	17.966	1.8355
100	18.663	1.8305

酢酸溶液		
mass%	mol L <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>
5	0.837	1.0052
10	1.685	1.0121
20	3.414	1.0250
30	5.180	1.0369
40	6.977	1.0474
60	10.620	1.0629
80	14.228	1.0680
90	15.953	1.0644
100	17.447	1.0477

水酸化カリウム溶液		
mass%	mol L <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>
5	0.929	1.0419
10	1.938	1.0873
20	4.213	1.1818
30	6.851	1.2813
40	9.896	1.3881
50	13.389	1.5024

水酸化ナトリウム溶液		
mass%	mol L <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>
5	1.317	1.0538
10	2.772	1.1089
20	6.096	1.2192
30	9.958	1.3277
40	14.300	1.4299

塩化ナトリウム溶液		
mass%	mol L <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>
5	0.885	1.0340
10	1.832	1.0707
20	3.928	1.1478
24	4.847	1.1804

塩化カリウム溶液		
mass%	mol L <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>
5	0.691	1.0304
10	1.426	1.0633
20	3.039	1.1328
24	3.742	1.1623

<CRC Handbook Physics and Chemistry 2006 から孫引き>



## V-12. 種々の塩類の水への溶解度

それぞれの温度における飽和溶液における無水物の質量%を示す。

温度/°C	0	20	40	60	80	100
AgNO <sub>3</sub>	55.9	67.8	76.1	81.7	85.4	87.8
CaCl <sub>2</sub>	36.7	42.13	52.85	56.73	58.21	59.94
CaSO <sub>4</sub>	0.174	0.202	0.21	0.201	0.184	0.163
CuSO <sub>4</sub>	12.4	16.7	22.2	28.8	36.3	43.5
FeSO <sub>4</sub>	13.5	20.8	28.8	35.5	30.4	24
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2.61	4.77	8.1	12.9	19.3	27.3
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	51.3	52.3	54	56	58.4	61
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.3	10.9	20.8	31.7	41.5	48.9
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.11	9.95	12.9	15.5	17.7	19.3
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	23.9	31.1	37.2	41.7	45	47
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	12.5	22	29.2	35.5	40.6	43.1
KBr	35	39.4	43.2	46.2	48.8	50.8
KCl	21.74	25.39	28.59	31.4	33.86	36.05
KClO <sub>3</sub>	3.03	6.74	12.06	18.78	26.88	36.65
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	11.74	18.25	25.28	32.76	40.96	50.12
KI	56.0	59.0	61.6	63.8	65.7	67.4
KIO <sub>3</sub>	4.53	7.57	11.09	15.29	19.58	24.03
KMnO <sub>4</sub>	2.74	5.96	11.11	18.16		
KNO <sub>3</sub>	12.0	24.2	38.6	52.2	63.0	70.8
KOH	48.7	53.2	57.9	59.5	61.8	64.6
MgSO <sub>4</sub>	18.2	25.1	30.9	35.6	35.9	33.3
MnCl <sub>2</sub>	38.7	42.5	47.0	54.1	55.2	56.1
MnSO <sub>4</sub>	34.6	38.6	37.7	34.6	30.8	26.7
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41.3	42.9	44.7	46.6	48.5	50.5
NH <sub>4</sub> Cl	22.92	27.27	31.46	35.49	39.4	43.24
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1.23	2.5	6.02	14.9	19.9	28
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.44	17.9	32.8	31.7	31.1	30.9
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.1	40.6	52.0	65.7	69.4	71.0
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		39.5	41.8	44.2	46.8	49.5
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	12	20.9	27.3	24.8	22.8	21.5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.3	16.13	32.35	30.9	30.02	29.67
NaCl	26.28	26.41	26.67	27.03	27.50	28.05
NaHCO <sub>3</sub>	6.48	8.73	11.13	13.7	16.37	19.1
NaNO <sub>3</sub>	42.2	46.6	51	55.3	59.6	63.8
NaOH	30	46	58	67	74	79
NiSO <sub>4</sub>	21.4	27.4	32.0	35.8	39.9	44.8
ZnCl <sub>2</sub>	71.6	79.0	81.8	83.0	84.4	86.0
ZnSO <sub>4</sub>	29.1	35.0	41.3	42.1	39.9	37.6

<主として CRC Handbook Physics and Chemistry 2012 から孫引き>

## V-13. 溶解度積

難溶性塩類の下記の溶解平衡



について、 $K_S = [M^{n+}]^m[N^{m-}]^n$  を溶解度積と呼ぶ（溶液中のイオンの標準状態の濃度は mol L<sup>-1</sup>）。

下表には種々の塩の溶解度積の対数  $pK_{sp} = -\log K_{sp}$  をとったものを示す（25°C）。

	$pK_{sp}$		$pK_{sp}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	11.95	Fe(OH) <sub>2</sub>	16.31
AgCl	9.75	Fe(OH) <sub>3</sub>	38.55
AgBr	12.27	FeS*	-2.8*
AgI	16.07	Mg(OH) <sub>2</sub>	11.25
BaSO <sub>4</sub>	9.97	MgF <sub>2</sub>	10.29
BaCO <sub>3</sub>	8.59	MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	5.62
CaF <sub>2</sub>	10.46	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5.32
Ca(OH) <sub>2</sub>	5.30	MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	6.77
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	8.63	MnCO <sub>3</sub>	10.65
CaCO <sub>3</sub>	8.47	PbCl <sub>2</sub>	4.77
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4.50	PbI <sub>2</sub>	8.01
CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.35	PbSO <sub>4</sub>	7.60
CuCl	6.76	PbS*	6.5*
CuBr	8.20	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8.86
CuI	11.90	ZnCO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	10.27
CuS*	15.2*	ZnS*	3.7*

\*硫化物 MS については S<sup>2-</sup> というイオン種が水溶液中でほとんど存在しないことから、溶解度積を [M<sup>2+</sup>][S<sup>2-</sup>] で定義するのは適切ではなく、ここで示しているのは



という反応に対応する  $K_{spa}$ （酸中の溶解度積  $K_{sp}$  in acid）である：

$$K_{spa} = [M^{+2}][H_2S]/[H^+]^2$$

古い文献（1990 年ごろ以前）には、硫化水素の第 2 酸解離定数（HS<sup>-</sup> ⇌ H<sup>+</sup> + S<sup>2-</sup>）を  $pK_2 \approx 13$  として溶解度積を [M<sup>2+</sup>][S<sup>2-</sup>] で与えているものがあり、今も混乱が見られるが、今日的には  $pK_2 \approx 19$  程度と推定されており取り扱いには注意を要する（R. J. Myers, J. Chem. Educ. 63, 687 (1986)）。

<CRC Handbook Physics and Chemistry 2012 から孫引き>

## V-14. 有機溶媒と水の相互溶解度・分配平衡

V-14-1. 有機溶媒と水の相互溶解度。それぞれの相での有機溶媒の質量百分率。

エチルエーテルと水

温度/ °C	水相	有機相
0	11.6	99.0
10	8.7	98.9
20	6.5	98.8
30	5.1	98.7
40	4.5	98.5

酢酸エチルと水

温度/ °C	水相	有機相
0	10.1	97.7
10	8.8	97.4
20	7.9	97.0
30	7.2	96.6
40	6.6	96.1

<マズレンコ「溶媒抽出便覧」(日ソ通信社 1974) から孫引き>

\*食塩等の添加で水相における有機溶媒の割合は大きく低下する。

V-14-2. 水と 1-オクタノール間の分配係数  $P$ 。log  $P$  が大きいほど有機相に分配される傾向が強い。

物質	化学式	log $P$
Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-0.24
Aniline	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	0.90
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.13
Biphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	3.76
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3.44
Cyclohexanol	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	1.23
Cyclohexanone	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	0.81
Diethylamine	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	0.58
Diethyl ether	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	0.89
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-0.30
Ethyl acetate	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.73
Ethylamine	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	-0.13
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	4.50
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4.00
2-Methylaniline	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	1.32
Methyl t-butyl ether	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0.94
Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	3.34
Nitrobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	1.85
1-Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	3.07
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1.48
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	0.46
Triethylamine	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	1.45

<CRC Handbook Physics and Chemistry 2012 から孫引き>

## V-15. 酸解離定数

水中 25°Cでの酸解離定数。イオン強度 0 での値。

### V-15-1. 無機酸の酸解離定数

名前	化学式	解離段	pK <sub>a</sub>
アンモニア	NH <sub>3</sub>		9.25
炭酸	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	6.35
		2	10.33
シアン化水素	HCN		9.21
ホウ酸	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1	9.27
		2	> 14
リン酸	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	2.16
		2	7.21
		3	12.32
硫化水素	H <sub>2</sub> S	1	7.05
		2	19*
硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1.99
亜硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1	1.85
		2	7.2

\*推定値。古い文献では 13 程度にしているので注意。

### V-15-2. 有機酸の酸解離定数

名前	化学式	解離段	pK <sub>a</sub>
酢酸	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		4.756
安息香酸	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		4.204
シュウ酸	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	1.25
		2	3.81
乳酸	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		3.86
L-酒石酸	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	1	2.98
		2	4.34
L-アスコルビン酸	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>		4.04
フェノール	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O		9.99
オキシシン*	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO	1	4.91
		2	9.81
トリス**	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>		8.071
グリシン	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	1	2.35
		2	9.78
アデニン	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub>	1	4.3
		2	9.83
チミン	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		9.94

\*8-キノリノール

\*\*トリス(ヒドキシメチル)メチルアミン

<CRC Handbook Physics and Chemistry 2012 から孫引き>

## V-16. 標準酸化還元電位

25°C水中での標準酸化還元電位。

反応系	E / V	反応系	E / V
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3.040	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0.521
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2.931	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0.5355
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2.868	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	0.536
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.71	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0.558
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2.372	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1.662	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}$	-0.913	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0.800
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.762	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.803
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0.744	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.934
$\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{HS}^- + \text{OH}^-$	-0.478	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.957
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.447	$\text{Br}_2(\text{liq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	1.066
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0.257	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.085
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOOH}$	-0.199	$\text{Fe}(\text{Phen})_3^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$	1.147
$\text{AgI} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.152	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0.138	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.224
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0.126	$\text{Cl}_2(\text{gas}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1.358
$\text{CuI}_2^- + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{I}^-$	0.00	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.232
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.423
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.455
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	0.142	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	0.153	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.611
$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0.342	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2.010
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.358	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	2.866

< CRC Handbook 2012 による >

## V-17. 電解質溶液の電気伝導度

### V-17-1. 塩化カリウム標準溶液の電気伝導度

濃度 mol (kg-H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup>	電気伝導率 S m <sup>-1</sup>		
	0 °C	15 °C	25 °C
1.0	6.3488	8.9900	10.8620
0.1	0.711685	1.04371	1.28246
0.01	0.077292	0.114145	0.140823

### V-17-2. 水中のモル電気伝導度（無限希釈、25 °C）

イオン	G / S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	イオン	G / S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
H <sup>+</sup>	349.65	OH <sup>-</sup>	198
Li <sup>+</sup>	38.66	F <sup>-</sup>	55.4
Na <sup>+</sup>	50.08	Cl <sup>-</sup>	76.31
K <sup>+</sup>	73.48	Br <sup>-</sup>	78.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.5	I <sup>-</sup>	76.8
Ag <sup>+</sup>	61.9	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.42
(1/2)Mg <sup>2+</sup>	53.0	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67.3
(1/2)Ca <sup>2+</sup>	59.47	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.9
(1/2)Cu <sup>2+</sup>	53.6	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.5
(1/3)Al <sup>3+</sup>	61	(1/2)CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	69.3
(1/3)[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	101.9	(1/2)SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80.0

<CRC Handbook 2012 による>

### V-17-3. 海水の電気伝導度と塩分濃度

海水には塩化ナトリウム以外、硫酸マグネシウム等種々の塩が溶存していて、塩分濃度の定義は自明ではない。現在ではもっぱら UNESCO の定めた、電気伝導度を用いた次式で定義される塩分スケール  $S$  が一般に用いられている（実用塩分目盛 practical salinity scale 1978）：

$$S = a_0 + a_1 K^{1/2} + a_2 K + a_3 K^{3/2} + a_4 K^2 + a_5 K^{5/2}$$

$$(a_0 = 0.0080, a_1 = -0.1692, a_2 = 25.3851, a_3 = 14.0941, a_4 = -7.0261, a_5 = 2.7081)$$

ここで  $K$  は大気圧下 15 °C での海水の電気伝導度の、3.24356%塩化カリウム溶液の同条件での電気伝導度に対する比である。係数は  $K = 1$  のときに  $S = 35.0000$  となるように定められており、かつての‰（パーミル。1/1000）単位での塩分表記と整合させるようにしてある。

## V-18. 緩衝液

さまざまな用途向けに、種々の緩衝液が知られている。ここでは代表的な緩衝液についてまとめておく。

### V-18-1. 調製 pH 標準液<sup>(注)</sup>

○シュウ酸塩緩衝液 (pH 1.68) : 0.05 mol/kg ニシュウ酸三水素カリウム溶液  
ニシュウ酸三水素カリウム二水和物 ( $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 12.606 g を水に溶かして 1 L にする。

○フタル酸塩緩衝液 (pH 4.01) : 0.05 mol/kg フタル酸水素カリウム溶液  
フタル酸水素カリウム 10.119 g を水に溶かして 1 L にする。

○中性リン酸塩緩衝液 (pH 6.86) : 0.025 mol/kg リン酸二水素カリウム、0.025 mol/kg リン酸水素二ナトリウム溶液  
リン酸二水素カリウム 3.390 g とリン酸水素二ナトリウム 3.536 g を水に溶かし 1 L にする。

○ホウ酸塩緩衝液 (pH 9.18) : 0.01 mol/kg ホウ砂溶液  
四ホウ酸ナトリウム十水和物 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 3.804 g を水に溶かして 1 L にする。

○炭酸塩緩衝液 (pH 10.02) : 0.025 mol/kg 炭酸水素ナトリウム、0.025 mol/kg 炭酸ナトリウム溶液  
炭酸水素ナトリウム 2.092 g と炭酸ナトリウム 2.640 g を水に溶かして 1 L にする。

(注) JIS Z8802:2011 による。pH や調製に用いる試薬の重さ(浮力補正をしない値)は 25°C における値。他の温度における pH の値は「II-8. pH の原理と測定」の付表を参照。以前は容量モル濃度で定義されていたので、用いる試薬の質量が若干変わっている。

### V-18-2. Clark-Lubs の緩衝液 (pH 1.0~10.0)

古くから知られた緩衝液で、比較的ありふれた試薬の組合せで幅広い pH 領域の緩衝液を構成できる (W. M. Clark and H. A. Lubs, J. Bacteriol. 2, 1 (1917))。この緩衝液は JIS K8001「試薬試験方法通則」にも採用されている。温度は 20°C。次の A~F の物質 X について、それぞれの 0.2 mol/L 溶液を下表のように  $V_x$  mL ずつを混合し、水を加えて全量を 200 mL にして調製する：A: 塩酸、B: 塩化カリウム、C: フタル酸水素カリウム、D: 水酸化ナトリウム、E: リン酸二水素カリウム、F: ホウ酸

pH1.0~2.2 A 塩酸、B 塩化カリウム

pH	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2
$V_A$	97.0	64.5	41.5	26.3	16.6	10.6	6.7
$V_B$	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0

pH 2.2~3.8 A 塩酸、C フタル酸水素カリウム

pH	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8
V <sub>A</sub>	46.70	39.60	32.95	26.42	20.32	14.70	9.90	5.97	2.63
V <sub>C</sub>	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00

pH 4.0~6.2 D 水酸化ナトリウム、C フタル酸水素カリウム

pH	4.0	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0	5.2	5.4	5.6	5.8	6.0	6.2
V <sub>D</sub>	0.40	3.70	7.50	12.15	17.70	23.85	29.95	35.45	39.85	43.00	45.45	47.00
V <sub>C</sub>	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00

pH 6.0~7.8 D 水酸化ナトリウム、E リン酸二水素カリウム

pH	5.8	6.0	6.2	6.4	6.6	6.8	7.0	7.2	7.4	7.6	7.8	8.0
V <sub>D</sub>	3.72	5.70	8.60	12.60	17.80	23.65	29.63	35.00	39.50	42.80	45.20	46.80
V <sub>E</sub>	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00

pH 7.8~10.0 B 塩化カリウム、F ホウ酸、D 水酸化ナトリウム

pH	7.8	8.0	8.2	8.4	8.6	8.8	9.0	9.2	9.4	9.6	9.8	10.0
V <sub>D</sub>	2.61	3.97	5.90	8.50	12.00	16.30	21.30	26.70	32.00	36.85	40.80	43.90
V <sub>B</sub> , V <sub>F</sub>	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00

### V-18-3. Tris 緩衝液

生物化学的な用途でよく使用される緩衝液。

下記は Bates-Bower による処方で、0.1 mol/L のトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン溶液 V<sub>tris</sub> mL と 0.1 mol/L 塩酸 V<sub>HCl</sub> mL を下表のように取って混ぜ、水を加えて 100 mL にする。25°C。pH の温度依存性は  $dpH/dT \approx -0.028 \text{ K}^{-1}$ 。

pH	7.0	7.2	7.4	7.6	7.8	8.0	8.2	8.4	8.6	8.8	9.0
V <sub>HCl</sub>	46.6	44.7	42.0	38.5	34.5	29.2	22.9	17.2	12.4	8.5	5.7
V <sub>tris</sub>	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0

R. G. Bates and V. E. Bower, Anal. Chem. 28, 1322 (1956).



## V-19. 主な中和滴定指示薬

指示薬	pK <sub>a</sub>	色と変色 pH			典型的な溶液組成*
チモールブルー (酸性側)	1.65	赤	1.2 - 2.8	黄	0.1%エタノール溶液†
(アルカリ性側)	9.20	黄	8.0 - 9.6	青	
ブロモフェノールブルー	4.10	黄	3.0 - 4.6	青紫	0.1%エタノール(50%)溶液
メチルオレンジ	3.46	赤	3.1 - 4.4	橙黄	0.1%水溶液
ブロモクレゾールグリーン	4.90	黄	3.8 - 5.4	青	0.1%エタノール(50%)溶液
メチルレッド	5.00	赤	4.2 - 6.2	黄	0.1%エタノール溶液
ブロモチモールブルー	7.30	黄	6.0 - 7.6	青	0.1%エタノール(50%)溶液
フェノールレッド	8.00	黄	6.8 - 8.4	赤	0.1%エタノール溶液†
フェノールフタレイン	9.7	無色	7.8 - 10.0	紅	1.0%エタノール(90%)溶液
チモールフタレイン	9.7	無色	8.6 - 10.5	青	0.1%エタノール溶液

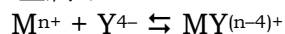
\*指示薬溶液の調製法には種々の流儀がある。ここには JIS K8001「試薬試験方法通則」に準じた方法 (†を付けたものは JIS に規定がない) を示してある。ここでいう試薬の 0.1%や 1% は質量体積百分率 w/v% であり、エタノール(50%)などは体積百分率 v/v% (III-7.「溶液の濃度の表現」参照)。なお JIS ではエタノールとして 95 v/v% のもの (共沸組成) を使用することになっている。ここに挙げた以外にも、たとえばフェノールフタレイン指示薬の場合、1% エタノール溶液にする派、0.5%エタノール溶液(50%)にする派、0.1%エタノール溶液にして他の指示薬より多量に滴下する派等がある。

## V-20. 金属指示薬

指示薬	変色	使用 pH	被滴定金属
EBT	赤 → 青	7 ~ 10	Ma, Ca, Sc, Y, Mn, Zn, Cd, Hg, Fe, Co, Ni, Cu, など
NANA(NN)	赤 → 青	12	Ca
XO	赤 → 黄	1 ~ 2	Bi
		2.5 ~ 3.5	Th
		5 ~ 6	Pb, Zn, Cd
		3 ~ 4.5	Sc
		5.5 ~ 6.5	H
Cu-PAN	赤紫 → 黄	4 ~ 6	Zn, Cd
		3 ~ 3.5	Hg, Pb, Ga
		3 ~ 4.5	Ni, Co

## V-21. EDTA 錯体の生成定数

EDTAは金属イオンと1:1のキレートを生成する。ここに示すのはキレートの生成反応



の平衡定数の対数  $\log K$  である。

Li <sup>+</sup>	2.8	Ca <sup>2+</sup>	10.70	Co <sup>2+</sup>	16.31	Cu <sup>2+</sup>	18.80
Ag <sup>+</sup>	7.3	Mn <sup>2+</sup>	13.79	Zn <sup>2+</sup>	16.50	Hg <sup>2+</sup>	21.80
Ba <sup>2+</sup>	7.76	Fe <sup>2+</sup>	14.33	Pb <sup>2+</sup>	18.04	Fe <sup>3+</sup>	25.1
Mg <sup>+</sup>	8.69	Al <sup>3+</sup>	16.13	Ni <sup>2+</sup>	18.6	Co <sup>3+</sup>	36

## V-22. ろ紙の種類と性質

区分	品番	厚さ mm	ろ過速度* mL s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	灰分 %	沈殿保持性
定性分析用					
一般定性用	No.1	0.20	0.22	0.1	粗大
標準定性用	No.2	0.26	0.13	0.1	中
半硬質定性用	No.131	0.25	0.04	0.1	微細
硬質定性用	No.4A	0.17	0.01	0.025	極微細
定量分析用					
簡易定量用	No.3	0.24	0.08	0.01	中
迅速定量用	No.5A	0.22	0.20	0.01	粗大
一般定量用	No.5B	0.22	0.05	0.01	中
硫酸バリウム用	No.5C	0.22	0.02	0.01	極微細
標準定量用	No.6	0.19	0.03	0.01	微細
高級定量用	No.7	0.17	0.05	0.01	中

\*圧力を 10 cmH<sub>2</sub>O かけた時の目安の値。

ここで示した品番はアドバンテック社のもので JIS P3801「ろ紙（化学分析用）」に規定される種別とは、No. 1（1種）、No. 2（2種）、No. 131（3種）、No. 4A（4種）、No. 5A（5種A）、No. 5B（5種B）、No. 5C（5種C）、No. 6（6種）という対応になっている（カッコ内が JIS P3801 に規定されたろ紙種別）。なお JIS P3801 にはろ紙の厚さについての規定はなく、濡れた状態での強度（10 cm<sup>2</sup>の円形ろ紙を円環状に固定した時、硬質定性用で 90 cmH<sub>2</sub>O、その他は 10～20 cmH<sub>2</sub>O の圧力まで耐える）などが規定されている。

## V-23. 凝固点降下・沸点上昇

### V-23-1. 種々の物質の凝固点降下定数

純物質 A にそれと固溶体を作ら物質 B を濃度  $m$  溶解させたとき、A の凝固点は一般に低下する。濃度が低ければ凝固点降下の大きさ  $\Delta T_f$  は  $m$  に比例し、その比例係数  $E_f$  を凝固点降下定数 **cryoscopic constant** と呼ぶ:  $\Delta T_f = E_f m$ 。凝固点降下定数は A の融解エンタルピー  $\Delta_f H$ 、融解温度  $T_f$ 、モル質量  $M$  と気体定数  $R$  を用いて  $E_f = RMT_f^2/\Delta_f H$  で与えられ、一般に融解のエントロピー変化の小さい物質ほど大きくなる。

物質	$mp / ^\circ C$	$E_f / K \text{ kg mol}^{-1}$	物質	$mp / ^\circ C$	$E_f / K \text{ kg mol}^{-1}$
トルエン	-95.0	3.55	グリセリン	18.2	3.56
1-クロロナフタレン	-6.0	7.68	ジメチルスホキシド	18.5	3.85
水	0.0	1.86	シクロヘキサノール	26.0	42.2
ベンゼン	5.54	5.07	フェノール	40.9	6.84
シクロヘキサン	6.7	20.8	<i>p</i> -ジクロロベンゼン	53.1	7.57
ブロモホルム	8.7	15.0	スクシノニトリル	58.0	19.3
ジオキサン	11.8	4.63	アセトアミド	80.2	3.92
<i>p</i> -キシレン	13.3	4.31	ナフタレン	80.2	7.45
酢酸	17.0	3.63	ショウノウ	178.7	37.8

<CRC Handbook Chemistry and Physics 2012 による>

### V-23-2. 種々の物質の沸点上昇定数

純物質 A に不揮発性の物質 B を濃度  $m$  溶解させたとき、A の沸点は一般に上昇する。濃度が低ければ沸点上昇の大きさ  $\Delta T_b$  は  $m$  に比例し、その比例係数  $E_b$  を沸点上昇定数 **ebullioscopic constant** と呼ぶ:  $\Delta T_b = E_b m$ 。沸点上昇定数は A の蒸発エンタルピー  $\Delta_b H$ 、沸点  $T_b$ 、モル質量  $M$  と気体定数  $R$  を用いて  $E_b = RMT_b^2/\Delta_b H$  で与えられる。以下の表に示すのは 1 atm における沸点と沸点上昇定数である。一般に蒸発のエントロピー変化は物質によらずあまり変わらないので (トルートン Trouton の規則)、沸点上昇定数は凝固点降下係数ほど物質による差異は大きくない。

物質	$bp / ^\circ C$	$E_b / K \text{ kg mol}^{-1}$	物質	$bp / ^\circ C$	$E_b / K \text{ kg mol}^{-1}$
エチルエーテル	34.4	2.2	ベンゼン	80.1	2.64
ジクロロメタン	39.8	2.42	シクロヘキサン	80.7	2.92
アセトン	56.1	1.8	2-プロパノール	82.2	1.58
クロロホルム	61.2	3.8	水	100.0	0.513
メタノール	64.5	0.86	ジオキサン	101.2	3.01
ヘキサン	68.7	2.9	トルエン	110.6	3.4
四塩化炭素	76.7	5.26	酢酸	117.9	3.22
酢酸エチル	77.1	2.82	クロロベンゼン	131.6	4.36
エタノール	78.2	1.23	ニトロベンゼン	210.7	5.2

<CRC Handbook Chemistry and Physics 2012 による>

## V-24. 寒剤

### V-24-1. 氷と塩からなる寒剤

$\Delta t$  は 100 g の水に塩を  $a$  溶かした時の温度低下、 $t$  は 100 g の氷に塩を  $b$  溶かした時の到達温度。

	$a / g$	$\Delta t / ^\circ C$	$b / g$	$t / ^\circ C$
NaCl	36	2.5	33	-21.2
NH <sub>4</sub> Cl	30	18.4	25	-15.8
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	60	27.2	45	-17.3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	20	6.8	9.6	-1.2
KCl	30	12.6	30	-11.1
NaNO <sub>3</sub>	75	18.5	59	-18.5

### V-24-2. 氷と硫酸からなる寒剤

0 °C の 66 mass%硫酸  $a$  と 100 g -  $a$  g の氷を混ぜた時の到達温度  $t$

$a$	47.8	42	31	22.1	12.6
$t / ^\circ C$	-37	-35	-31	-27	-21

### V-24-3. ドライアイスと有機溶媒を混合した際の到達温度 $t$

溶媒	エタノール	エーテル	アセトン
$t / ^\circ C$	-72	-100	-88

<化学実験ハンドブックによる>

## V-25. 種々の物質の引火点・発火点

種々の物質・材料の引火点と発火点。これらの数値はいずれも目安であり、測定法によりかなり異なる値となる。

引火点 /°C		発火点 /°C	
ジエチルエーテル	-45	水素	500
ガソリン	-43 以下	メタン	537
石油ベンジン	-40 以下	二硫化炭素	90
二硫化炭素	-30	鉱油	250~280
アセトン	-20	アセトン	469
トルエン	4	アニリン	615
メチルアルコール	11	黄リン	30
エチルアルコール	13	赤リン	260
キシレン	27	硫黄	232
灯油	40~60	ポリプロピレン	201
軽油	50~70	メラミン	380
重油	60~100	テフロン	492
アニリン	70	古タイヤ	150~200
ナフタレン	79	木材	250~260
ニトロベンゼン	88	新聞紙	291
ごま油	289~304	木炭	250~300
菜種油	313~320	ココア	180

理科年表 2006 から孫引き

## V-26. 種々の物質の許容濃度

労働環境における種々の物質の暴露許容濃度 OEL (Occupational Exposure Limit) に関する産業衛生学会の勧告値 (産業衛生学雑誌, 59, 153 (2017)) から。ppm は体積分率 (モル分率) 表示における百万分率。

物質名	化学式	ppm	mg/m <sup>3</sup>
Acetaldehyde	CH <sub>3</sub> CHO	50*	90*
Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	10	25
Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	200	470
Acrylamide	CH <sub>2</sub> =CHCONH <sub>2</sub>	-	0.1
Ammonia	NH <sub>3</sub>	25	17
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1*	
Bromine	Br <sub>2</sub>	0.1	0.65
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	5,000	9,000
Carbon disulfide	CS <sub>2</sub>	1	3.13
Carbon monoxide	CO	50	57
Carbon tetrachloride	CCl <sub>4</sub>	5	31
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	3	14.7
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	150	520
1,1-Dichloroethane	Cl <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	100	400
1,2-Dichloroethane	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	10	40
Dichloromethane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	170
		100*	340*
1,4-Dioxane	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1	3.6
Ethyl acetate	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	200	720
Ethyl ether	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	400	1,200
Formaldehyde	HCHO	0.1	0.12
		0.2*	0.24*
Heptane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	200	820
Hexane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	40	140
Hydrogen chloride	HCl	2*	3.0*
Hydrogen cyanide	HCN	5	5.5
Isopropyl alcohol	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	400*	980*
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	200	260
Methyl acetate	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	200	610
Methyl isobutyl ketone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50	200
Octane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	300	1,400
Pentane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	300	880
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	5	19
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	50	148
Toluene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	50	188
1,1,1-Trichloroethane	Cl <sub>3</sub> CCCH <sub>3</sub>	200	1,100
Trichloroethylene	Cl <sub>2</sub> C=CHCl	25	135
Xylene	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50	217

\*この値以下に保たないといけない (OEL-Ceiling。OEL-C)。他の数値は平均値 OEL-M。

\*発ガン性。リスク 0.001 の値。

## V-27. 排水基準

京都市の下水への排水基準から抜粋。基準値の単位は pH 以外 mg/L。

	項目	基準
環境項目等	水素イオン濃度 pH	5 を超え 9 未満
	窒素含有	240 未満
	リン含有量	32 未満
	銅及びその化合物	3 以下
	亜鉛及びその化合物	2 以下
	鉄及びその化合物（溶解性）	10 以下
	マンガン及びその化合物（溶解性）	10 以下
	クロム及びその化合物	2 以下
有毒物質	ニッケル含有量	2 以下
	カドミウム及びその化合物	0.05 以下
	シアン化合物	0.5 以下
	有機燐化合物	0.5 以下
	鉛及びその化合物	0.1 以下
	六価クロム化合物	0.25 以下
	砒素及びその化合物	0.1 以下
	水銀及びアルキル水銀その他の水銀化合物	0.005 以下
	アルキル水銀化合物	検出されないこと
	ポリ塩化ビフェニル	0.003 以下
	トリクロロエチレン	0.3 以下
	テトラクロロエチレン	0.1 以下
	ジクロロメタン	0.2 以下
	四塩化炭素	0.02 以下
	1,2-ジクロロエタン	0.04 以下
	1,1-ジクロロエチレン	1 以下
	cis-1,2-ジクロロエチレン	0.4 以下
	1,1,1-トリクロロエタン	3 以下
	1,1,2-トリクロロエタン	0.06 以下
	1,3-ジクロロプロペン	0.02 以下
	ベンゼン	0.1 以下
	セレン及びその化合物	0.1 以下
	ほう素及びその化合物	10 以下
	ふっ素及びその化合物	8 以下
1,4-ジオキサン	0.5 以下	

## VI. 実験器具・試薬



## VI-1. ガラス器具の取り扱い

化学実験ではガラス器具を取り扱うことが多い。実験を安全にそして効率よく精確に行うためには、注意深い器具の取り扱いと、用途にあった器具の選択が必要である。

### VI-1-1. ガラスの種類

化学実験のガラス器具に通常使われるガラスは大きく「並質」「硬質」「耐熱（パイレックス）」「石英」の4種類あると考えてよい。並質ガラスは軟化点が700℃（ものによってかなり違う）で膨張率は $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度、硬質ガラスは780℃で $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度、耐熱ガラス（パイレックス）は820℃で $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度、そして石英ガラスは1600℃で $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度と飛びぬけた特性を示す。食塩の融点は802℃で、硬質ガラスの試験管では融解を観察するのは難しいが、耐熱ガラスの試験管なら何とか、石英ガラスなら楽に観察することができる。

学生実験では石英ガラスは扱わない。ロートや吸引瓶、時計皿など、通常加熱することのない汎用器具には安価な並質のガラスの製品を多く採用している。一方ビーカーやフラスコなど加熱に用いる器具、ホールピペットやビュレットなどの精度の高い測容器には、膨張率が小さくアルカリ分の溶出の少ない硬質ガラスあるいは耐熱ガラスを採用している。またガラス管には細工の容易な並質のもの、硬質・耐熱ガラスのものがあるのできちんと分別する。

### VI-1-2. 安全のために・破損しないために

ガラスはもろく、衝撃や引張りの力に弱い。ガラス器具の取り扱いに当たっては下記のようなことに注意しよう。

#### (1) 欠けていたり、ひび・星が入っている器具は使用しない。

特にビーカーなどで溶液を加熱する場合は、ひびが入っていないかよくチェックする。なおひびが入っていても修理可能な場合があるので、星が入っている程度の場合はそのまま捨てずに所定の場所に置いておく。

#### (2) 急熱・急冷は避ける。

バーナーでビーカーやフラスコなどを加熱する場合は、局所的に高温にならないようにセラミック金網の上で加熱する。また吸引瓶を用いて高温の溶液をろ過するのは避けた方がよい。ガラス温度計でも300℃程度の高温を測った直後、水に浸けたりすると割れることがある。

#### (3) 転落・転倒防止

例年学生実験では50～80件程度の器具破損事故が発生するが、その多くは不注意による落下事故である。割れ物を机の端に置かないという日常生活の基本的な心得は無論のこと、メスシリンダーなど倒れやすいものはできるだけ寝かした状態にしておく。流しでビーカーやフラスコ等を洗浄するときは、ぶついたり落としたりして割らないように、雑巾などを引いておくのもよい心がけである。またデシケーターを持ち運ぶとき、身だけあるいは蓋だけ持たず、身と蓋を固定して持つようにする。

#### (4) ガラス管をゴム栓・ゴム管に挿す時は水を付け根本を持つ

これまで学生実験で発生した深刻な傷害事故でもっとも頻度が高い（2年に1度程度）のは、ガラス管をゴム栓やゴム管に挿しこむ際に生じた事故である。ゴム栓やゴム管にガラス管を差し込む際は水（グリセリンや有機溶媒でもよい）を付けて滑りをよくし、ガラス管の根元を持って押し込む。またゴム栓に穴を開ける時には、若干太めのコルクローラーを使うようにする（実際に開く穴は細目になる）。

### VI-1-3. 破損した場合の対応

注意していても器具の破損は起きてしまうことがある。

ガラス器具を落として破損した場合は、周りに破損した旨伝え、慎重に衣服等に付着したガラスの破片を落とし、箒等で散らばった破片を集めて回収して廃棄する。大きな破片は手で拾うことになるが、できれば手袋をした方がよい。なお破片が靴の中等に入ると思わぬ怪我につながるがあるので、後始末には十分注意する。

破損事故の後始末が終わったら、実験室に置いてある報告用紙に破損器具、破損の状況など記録しておく。

### VI-1-4. 用途にあった器具の使用

器具は便利に使えばよいようなものだが、用途を誤ると、有害薬品への無用の暴露、器具の破損、実験精度の低下につながるがあるので留意する。

例えばビーカーは溶液の出し入れに便利であるが、健康に良いとは言えない多くの化学物質の揮散を招き、有機溶剤では火災の危険もある。ビーカーにアンモニア水や有機溶剤を入れて持ち回ったりせず、試薬瓶やせめて三角フラスコを使うようにしよう。

測容器にもさまざまな精度のものがある。メスフラスコやホールピペットなど 1/1000 以上の精度を迫及する器具もあれば、駒込ピペットのように全容の数十分の 1 程度の精度を与えるもの、メートルガラスのように容量によらず十分の 1 程度の精度を与えるものなどがある。その時々が必要に応じて適切に使用するようにする。また化学実験で使うガラス器具は、長年にわたって多くの化学者の手で彫琢が施されてきたものである。たとえば注ぎ口の向き、管の太さや長さなども、人の手になじみ、操作性が良いように作りこまれているので、よく注意しておこう。

### VI-1-5. 器具の洗浄

ガラス器具の洗浄法は器具・用途により異なる。

無機分析用の器具に用いる場合、ガラスに髪の毛の油がついたりして水をはじくようになると、分析値の再現性が乏しくなるので、よく水に濡れることが大事な条件になる。また水道水中のカルシウム等が分析結果に悪影響を及ぼすので、水道水をイオン交換水で濯ぐことも必要になる。このためビーカー等についてはクレンザー（磨き砂）を用いて洗浄し、水道水でクレンザーを洗い流した後、洗瓶を用いてイオン交換水で濯ぐのが一般である。なお乾燥機を用いてガラスの温度が上がると、ガラス表面が水をはじくようになる場合があるので、使用はあまり好まれない。

クレンザーはいわば汚れを削り取るわけで、ピペットやビュレット、メスシリンダーなど測容器については、ガラスが削れることで内容積が変化する可能性がある。したがって測容器にはクレンザーはあまり使われない。専用の石鹼液<sup>\*</sup>に一晩くらい浸して汚れを可溶化した後（超音波洗浄機が使われることもある）、水道水で石鹼液を洗い落とし、最後にイオン交換水で濯ぐ。なおガラスが削れたり傷がつくのを嫌う人の中には、石鹼液で十分きれいに落ちない場合、クレンザーの代わりに炭酸水素ナトリウム（重曹）の粉を用いて洗浄を行うのを好む向きもある。

---


<sup>\*</sup> 洗剤で汚れが落ちない場合には、発煙硫酸や過酸化水素と硝酸の混合液なども用いられたりすることがある。以前はクロム酸混液（重クロム酸を濃硫酸に溶かしたもの）がよく用いられた。

有機合成などに使用する場合には、水に濡れることは重視されない。むしろ Grignard 反応など水を嫌う実験では、むしろ水をはじくぐらいの方が良い。また水道水中のカルシウムなどの影響もたいてい無視でき、イオン交換水で濯いだりするのは特殊な場合といえる。有機合成に使用する器具では、クレンザーを用いて洗浄した後、水道水で濯ぐ程度で十分である。乾燥機の使用も普通に行われる。あるいは水洗いせず、アセトン等の溶剤で器具についた汚れを溶かして洗い出した後、乾燥させる程度でもよい。

#### VI-1-6. 摺り合わせ器具の使用

摺り(すり)合わせのついた器具は、気密性が高く容易に取り外しができて便利である。しかしアルカリ性の溶液が摺りの部分につくと、ガラスがアルカリに溶解して、急速に（典型的には1時間程度）摺り合わせ部分が融着する。アルカリで融着すると容易には外せなくなるので、摺り合わせのついた試薬瓶にはアルカリ性の溶液を保存しない。アルカリ性の溶液はゴム栓のついた試薬瓶（アルカリ用試薬瓶。学生実験では青いテープで鉢巻している）に保存する。

反応あるいは抽出操作等のためやむなく使用するときは、摺りの部分にアルカリ性の試薬や溶液が付かないように注意し、グリースを多めにつけるか、テフロンシールを巻いて融着を防ぐ。使用後は直ちに摺り合わせ部分を外して洗浄する。また保管する時は、摺り合わせ部を外しておくか、摺り合わせ部に紙をはさんで保管する。




なお摺り合わせには、一般の摺り合わせのものとは別に、規格化された共通摺りと呼ばれるもの（VI-4 参照。「」というマークがついている）とがある。一般の摺り合わせのものは同じメーカーのものであれば、たいていの場合互換性があるが、必ずしも互換性は保証されない（ある試薬瓶の蓋が違う試薬瓶の身の摺りと一致しなくても文句は言えない。異なるメーカーのものであればまず一致しない）。試薬瓶の身と蓋（あるいは分液漏斗のコックなど）はできるだけ一緒に保存するようにし、ひもで結んでおくのはよい心がけである。

通常一般の摺り合わせより、共通摺りのもの方が精度が高くまた高価である。摺り付きのガラス器具の価格はおおむね摺りの数で決まるといってもよい（VI-6 参照）。取り扱いに当たっては十分注意する。

## VI-2. GHS ラベル

市販の試薬のラベルには、内容物の名称・量目の他、種々の貴重な情報が記載されているので機会があればよくチェックしておこう。ここでは日本でも一般的になってきた GHS ラベル(Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals) の絵記号について整理しておく(GHS は国連欧州経済委員会 UNECE が中心になって決め勧告している薬品の分類・表示法。2003 年に公にされ現在第 7 版)。

記号	説明	記号	説明
	爆発性のもの。		金属腐食性物質、皮膚腐食性(区分 1)、眼に対する重篤な損傷性(区分 1)を持つもの。
	可燃性のもの。		呼吸器感作性、生殖細胞変異原性、発がん性、生殖毒性、特定標的臓器/全身毒性、吸引性呼吸器有害性を持つもの。
	酸化剤など支燃性のもの。		水生生物および生態系に悪影響を及ぼすもの。
	高圧ガス。		急性毒性(区分 4)、皮膚刺激性(区分 2)、眼刺激性(区分 2A)、皮膚感作性、気道刺激性、麻酔作用の健康有害性があるもの。
	急性毒性(区分 1～3)を持つもの。		

GHS は単にラベルの表示法を決めるものではなく、薬品の危険性を種々の観点から分類する方法を規定している。薬品の取引・輸送に関わって重要な位置を占め、UNECE 加盟国(米国・ロシアも加盟国)のみならず、日本も含め多数の国でこの GHS ラベルに基づく制度の整備が進みつつある。GHS ラベルは国連が定めたもので現行国内法規と単純に対応しないが、おおむね「毒物及び劇物取締法」の「毒物」(【医薬用外毒物】と赤地に白抜きで表示)は  の区分 1～2、「劇物」(【医薬用外劇物】と白地に赤字で表示)は  の区分 3と  に対応する。

## VI-3. PRTR 制度と SDS 制度

### VI-3-1. PRTR 制度

PRTR は Pollutant Release and Transfer Register（環境汚染物質の排出及び移動の登録）の略で、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（略称としては PRTR 法（環境省）あるいは化学物質排出把握管理促進法（化学物質管理促進法）（経済産業省）が用いられる。1999 年 7 月公布）で制度化された。国際的には PRTR 制度は 1992 年の国連環境開発会議（地球サミット）を受け、経済協力開発機構（OECD）が積極的に推進してきている。この法律で（1）健康・環境を損なう可能性のある物質が選定され（政令指定。第 1 種 467 品目。発足当初は 354 品目）、（2）化学物質の排出量等の届出（PRTR 制度）と（3）事業者の安全性データシート（SDS）交付が義務付けられた。近年はさらに化学物質を扱う事業者（身近には京都大学）と一般市民（近隣住民あるいは文系学部？）との、リスクコミュニケーションを推進する動きもある。

日本における PRTR 制度は 2001 年 4 月から施行された。京都大学でも京都大学化学物質管理システム（KUCRS）が工学部の教員の献身的な努力の下に構築され、化学物質（含高圧ガス等）の管理に役立てられている。

事業者（含「高等教育機関」）から届出られた環境への化学物質排出量の多くは有機溶剤が占め、2017 年の排出量上位 5 物質はトルエン、キシレン、エチルベンゼン、n-ヘキサン、ジクロロメタンで、トルエンの排出量は年間 5 万 1 千 t、ジクロロメタンで年間 1 万 t であった。なお京都大学が公表している排出化学物質は 2018 年時点でアセトニトリル、エチレンオキシド、クロロホルム、ジクロロメタン、n-ヘキサンの 5 種類である。

### VI-3-2. 安全性データシート（SDS）

PRTR 制度と並行して、安全性データシート（SDS あるいは MSDS。(Material) Safety Data Sheet）という形で、事業者が化学物質に関する情報を提供することが義務づけられた。(M)SDS には当該化学物質の安全性についての基本的な情報（安全性に関わる観点から沸点や融点といった基本的な物性値も）が記載されており、実験で取り扱うにあたって参照しておくことが望まれる。

なお(M)SDS への記載内容について GHS (VI-2 参照)に基づく標準化の動きも始まっている (JIS Z7253「GHS に基づく化学品の危険有害性情報の伝達方法 - ラベル, 作業場内の表示及び安全データシート (SDS)」。JIS Z7250「化学物質等安全データシート (MSDS) - 内容及び項目の順序」と Z7251「GHS に基づく化学物質等の表示」を統合した規格)。

参照：

環境省：<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>

経産省：[http://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/law/index.html](http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/index.html)

## VI-4. ガラス器具の共通摺り合わせ

気密性を要する実験において、摺り(すり)合わせのついたガラス器具を頻繁に用いる。注意して見るとそうした摺り合わせには「 $\text{㏇}$ 」(標準テーパ Standard Taper を図案化したもの) という記号が付されている。これは JIS R3646「化学分析用ガラス器具の共通テーパすり接手」に定められたガラス器具の摺り合わせの規格に従っていることを示している。ここには JIS で規定されている3種類(長・中・短)の共通摺りとメスフラスコや細口瓶に使われる共通摺りの規格をまとめておく。いずれの規格においても、摺りの部分のテーパ角は同一で、 $2 \tan^{-1} 0.05 = 5^{\circ}43'30''$ (端数切り上げ)になっている。

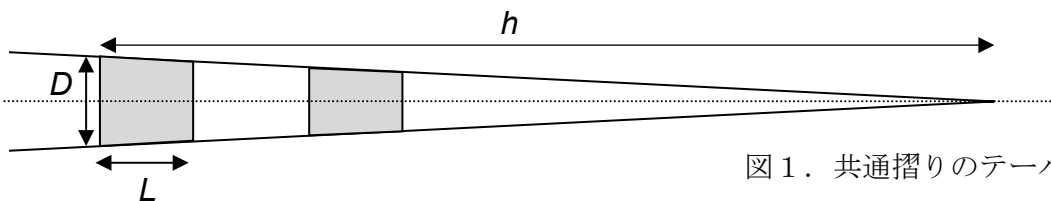


図1. 共通摺りのテーパ角。  $D/h = 1/10$ 。

摺り合わせの規格名称は $\text{㏇}\text{○○}/\Delta\Delta$ という形式で、 $\text{○○}$ には摺りの大径の  $D$  の代表値、 $\Delta\Delta$ には摺りの長さの代表値が入る。例えば $\text{㏇}15/25$ であれば、下表からオスの摺りの根元の直径が 15.5 mm、長さが 25 mm、先端部の直径が $(15.5 - (1/10) \times 2.5) \text{ mm} = 13 \text{ mm}$ ということになる。共通摺りの長さ  $L$  については公差が $\pm 1 \text{ mm}$ であるが、テーパ角については $\pm 0.6\%$ 以内(図1の  $D/h$  が  $0.1 \pm 0.0006$ )に収めることが求められる。摺りの部分の表面粗さは  $1 \mu\text{m}$  以内に収めることになっており、さらに研磨を施して透明にまでした摺り合わせ(「透明摺り」)もある。使用にあたっては、砂などが摺りの部分に噛んで傷がつかないように注意する。

メスフラスコと細口瓶の共通摺りの規格は JIS では付録扱いになっていて標準化はあまり進んでおらず、正確に対応する「共通テーパすり継手」がない。また同じ規格名称であってもメスフラスコと細口瓶で寸法が違ったりしている( $\text{㏇}19$ )。実際、メスフラスコの共栓を細口瓶や共栓付きのナス型フラスコに使い回しても、寸足らずになったりしてきちんと嵌らない。

### 共通テーパ摺り合わせ(長形)の規格寸法

$\text{㏇}$	5/20	7/25	10/30	12/30	14/35	15/25	15/35	19/38	24/40	29/42	34/45	40/50
$D/\text{mm}$	5	7.5	10	12	14.5	15.5	15.5	18.8	24	29.2	34.5	40
$L/\text{mm}$	20	25	30	30	35	25	35	38	40	42	45	50
$\text{㏇}$	45/50	50/50	55/50	60/50	71/60	100/60						
$D/\text{mm}$	45	50	55	60	71	100						
$L/\text{mm}$	50	50	50	50	60	60						

共通テーパー摺り合わせ（中形）の規格寸法

Φ	5/12	7/15	10/18	12/18	14/20	15/20	19/22	24/25	29/26	34/28	40/35	45/40
D/mm	5	7.5	10	12	14.5	15.5	18.8	24	29.2	34.5	40	45
L/mm	12	15	18	18	20	20	22	25	26	28	35	40
Φ	12/21	14/23	19/26	24/29	29/32	34/35	40/38	12/21				
D/mm	12.5	14.5	18.8	24	29.2	34.5	40	12.5				
L/mm	21	23	26	29	32	35	38	21				

共通テーパー摺り合わせ（短形）の規格寸法

Φ	10/10	12/10	14/10	15/10	19/10	24/12	29/12	34/12	40/12	45/12	50/12	55/12
D/mm	10	12	14.5	15.5	18.8	24	29.2	34.5	40	45	50	55
L/mm	10	10	10	10	10	12	12	12	12	12	12	12
Φ	60/12	71/15										
D/mm	60	71										
L/mm	12	15										

メスフラスコ用摺りの規格寸法

Φ	9	13	16	19	22	27	32	38
D/mm	9.4	13.4	16.5	19.7	22.05	27.15	32.15	38.0
L/mm	14	14	15	17	20.5	21.5	21.5	30

細口瓶用摺りの規格寸法

Φ	14	19	24	29	34	45
D/mm	14.5	18.8	24.0	29.2	34.5	45.0
L/mm	20	22	30	35	40	47

## VI-5. 実験器具表

### VI-5-1. 無機・分析化学実験器具表

器具		個数	器具		個数
ビーカー	100 mL	3	ビュレット	25 mL	1
ビーカー	200 mL	2	ビュレット台		1
ビーカー	300 mL	1	ロート台		1
コニカルビーカー	100 mL	2	ブンゼンバーナー		1
試薬瓶	120 mL	6	鉄三脚		1
試薬瓶	250 mL	2	セラミック金網		1
試薬瓶 (褐色)	120 mL	1	電子天秤 ASP402F		1台/4人
試薬瓶 (褐色)	250 mL	1	ホットプレートスターラー		1台/2人
試薬瓶 (アルカリ用)	250 mL	1	スターラー用攪拌子		1
時計皿	φ100	1	ラボジャッキ		1台/2人
時計皿	φ75	2	小型ダイアフラムポンプ		1台/4人
ロート	φ60	1	ポリビーカー	500 mL	1
ヌッチェ (ブフナーロート)		1個/2人	ぞうきん		1
吸引瓶	500 mL	1個/2人	ブラシ、スポンジ		各1/2人
駒込ピペット	2 mL	1	カゴ (水色)		1
スポイトゴム	2 mL	1	<b>ミニツールセット</b>		<b>1組/2人</b>
メートルグラス	20 mL	1	ハサミ		1
メスシリンダー	100 mL	1個/2人	ピンセット		1
ホールピペット	10 mL	1	ペンチ		1
メスフラスコ	100 mL	1	カッター		1
薬さじ (ステンレス)		1	アンプルカッター		1
ロート (PP)	φ30	1	放射温度計		1
ポリカップ	1 L	1	プラノギス		1
洗浄瓶	500 mL	1	直尺	15 cm	1
ポリメスシリンダー	1 L	1個/4人			
<b>必要に応じて提供</b>					
ビーカー	500 mL	1	サンプル管・瓶	3-50mL	適宜
秤量瓶		2	ポリ液量計	20 mL	1
ガラスフィルター		2	ポリメスシリンダー	100 mL	1個/2人
グーチロート		1	薬さじ (プラスチック)		1
ロート	φ75	1	吸引瓶	100 mL	1個/2人
メスピペット	10 mL	1	安全瓶	500 mL	1個/4人
メスピペット	5 mL	1	リモートセンサー*		1本/2人
ホールピペット	5 mL	1	ピンチコック		
ホールピペット	2 mL	1	ペン型温度計(-50~300℃)		1本/2人
メスフラスコ	250 mL	1	湯浴		1
駒込ピペット	5 mL	1	ホットプレート		1台/4人
スポイトゴム	5 mL	1	ダイアフラムポンプ		1台/4人
デシケーター		1			

\*ホットプレートスターラー用



## VI-5-2. 有機化学実験器具表

各班（原則2人）当たりの器具リスト。無機・分析化学実験の器具と重複するものでも、重要なものは再掲しておく。

器具	サイズ等	個数	器具	サイズ等	個数
アセトン洗瓶		1個/4人	スパチュラ		1
アングル		1	段違いジョイント		1
塩化カルシウム管	スリ付	1	チューブコネクター	直管	1
塩化カルシウム管	スリなし	1	チューブコネクター	T字	1
油浴（ステンレス）		1	滴下ロート	100 mL	1
温度計（アルコール）		2	ト字管	大	1
温度計ホルダー		1	ナス型フラスコ	50 mL	2
回転子（フットボール型）		2	ナス型フラスコ	100 mL	2
減圧栓		1	ナス型フラスコ	200 mL	1
平栓		3	三口フラスコ	200 mL	1
ゴム管（シリコン）		2	分液ロート	300 mL	1
ゴム管（灰色）		1	ムッフ		6
細管用クランプ		5	リング		1
三角フラスコ	50 mL	2	固体用ロート（足太）		1
三角フラスコ	100 mL	1	ポリロート(PP)	φ 90	1
ジムロート冷却器		1	ホットプレートスターラー		1
リービッヒ冷却器		1	ダイアフラムポンプ		1個/4人
常圧蒸留用アダプタ		1			
ジョイントクリップ	大	2			
ジョイントクリップ	小	4			
<b>必要に応じて提供</b>					
三角フラスコ	200 mL	1	温度計（水銀）		1
三角フラスコ	300 mL	1	ウグイス型受器		1
ナス型フラスコ	300 mL	1	クライゼンヘッド		1
三口フラスコ	100 mL	1	ト字管	小	1
三口フラスコ	300 mL	1	二又分留アダプタ		1
サンプル瓶	3-50 mL	適宜	リモートセンサー*		1
試験管		適宜	デュワー瓶		1個/4人
ヘキサン洗瓶		適宜	トラップ		1個/4人

\*ホットプレートスターラー用

### VI-5-3. 共用器具・機器

比較的日常的に共用で用いる器具・機器を挙げておく。

器具	数
真空デシケーター	2
迅速乾燥機	5
ロータリーエバポレーター	8
微量融点測定装置	6
デジタルマノメーター(絶対圧)	20
デジタルマノメーター(ゲージ圧)	20
ドライヤー	16
ヒートガン	7
ホットプレート	6
乳鉢	20
乳棒	20
UVライト	4
キリヤマロート	30
ナス型フラスコ 500 mL	10
ナス型フラスコ 1 L	10
分液ロート 500 mL	14
分液ロート 1 L	10

## VI-6. 実験器具価格

主な実験器具のおよその価格を示す。

器具	サイズ	価格 / 円	器具	サイズ	価格 / 円
デシケーター		25000	ウイグリュウ型ヘッド		18000
安全瓶	500 mL	15000	ウグイス型受器		15000
ビュレット	25 mL	7800	ジムロート冷却器		14000
ヌツチェ	φ70	4000	滴下ロート	100 mL	13000
メスフラスコ	250 mL	3800	クライゼンヘッド		12000
吸引瓶	500 mL	3000	三口フラスコ	100 mL	10000
メスフラスコ	100 mL	2600	三口フラスコ	200 mL	10000
グラスフィルター(1G3)		1600	三口フラスコ	300 mL	10000
メートルグラス	20 mL	1500	二又分留コネクタ		9000
ビーカー	1000 mL	1440	分液ロート	300 mL	8000
秤量瓶		1300	ト字管	大	7500
試薬瓶(褐色)	250 mL	1050	ト字管	小	7500
ポリメスシリンダー	1000 mL	990	塩化カルシウム管(スリ)		5000
試薬瓶	250 mL	950	段違いジョイント		3400
ビーカー	500 mL	750	常圧蒸留用アダプタ		3000
メスピペット	10 mL	670	ナス型フラスコ	50 mL	3000
ポリメスシリンダー	100 mL	650	ナス型フラスコ	100 mL	3000
ホールピペット	10 mL	640	ナス型フラスコ	200 mL	3000
コンカルビーカー	100 mL	610	ナス型フラスコ	300 mL	3000
メスピペット	5 mL	530	塩化カルシウム管(スリなし)		2000
ビーカー	300 mL	500	温度計(水銀)		2000
ホールピペット	5 mL	500	温度計ホルダー		1700
ホールピペット	2 mL	500	温度計(アルコール)		900
ロート	φ60	500	三角フラスコ	300 mL	700
ビーカー	200 mL	410	平栓		700
ビーカー	100 mL	360	三角フラスコ	50 mL	600
時計皿	φ100	300	三角フラスコ	100 mL	600
駒込ピペット	5 mL	230	三角フラスコ	200 mL	600
時計皿	φ75	230	スパチュラ		200
駒込ピペット	2 mL	150			
ポリビーカー	500 mL	110			
葉さじ(ステンレス)		90			

## 索引

明るさ	56	サンプリング	13
圧力換算表	83	GHS ラベル	120
引火点	114	磁化率	46
SDS 制度	121	視感度	56
温度定点	96	実験器具価格	127
ガラス器具	117	実験器具表	124
ガラス電極	33	市販試薬の濃度と比重	100
寒剤	113	重量分析	25
緩衝液	108	ガラスフィルター	28
調製 pH 標準液	35	沈殿	26
吸光光度法	36	デシケーター	25
検量線	36	ポリスマン	26
トワイマン-ローシャンの曲線	37	蒸気圧	
ランベルト-ベールの法則	36	アントワヌの式	93
凝固点降下	112	種々の液体	93
共通摺り合わせ	122	水蒸気圧	92
許容濃度	115	試料の溶解	13
金属指示薬	110	数値の丸め方	70
屈折率	43	赤外線吸収スペクトル	
アイクマンの式	43	ATR 法	38
原子量	84	Cary630 での赤外スペクトルの測定	38
常用原子量	85	中和滴定指示薬	110
変動範囲表示	85	定湿溶液	92
検定・推定	75	定性的な表現	8
F 検定	77	データロガー	30
カイ 2 乗検定	77	電気伝導度	107
帰無仮説	75	天秤	20
t 検定	76	化学天秤	20
外れ値	78	直示天秤	20
有意水準	75	電子上皿天秤	21
国際温度目盛	96	電子天秤 ASP402F	23
国際単位系	67	浮力補正	22
誤差	72	同位体組成	86
誤差の伝播則	73	熱電対	40
正確さ	72	K 熱電対の起電力	97
精度	72	熱伝導度	99
精密さ	72	熱容量	98
再結晶	53	粘度	100
再現性	73	濃度の表現	81
最小 2 乗法	79	排水基準	116
回帰分析	79	薄層クロマトグラフィー	44
相関係数	79	R <sub>f</sub> 値	44
パラメータの誤差	80	発火点	114
錯体の生成定数	111	PRTR 制度	121
酸解離定数	105	pH	33
三原色	56	精密 pH 計	34

ハンディ pH 計 .....	34	有効数字 .....	74
pH 標準液 .....	35	融点測定 .....	50
標準酸化還元電位 .....	106	溶解度	
標準数 .....	71	種々の塩類 .....	102
表色系 .....	57	溶解度積 .....	103
物質量 .....	69	容量分析 .....	14
沸点上昇 .....	112	残着量 .....	15
物理量 .....	67	終点の判定 .....	18
分配平衡 .....	104	滴定操作 .....	17
放射温度計 .....	42	共洗い .....	16
マルチメータ U1251A の使用法 .....	29	標準物質 .....	14
密度		溶液の調製 .....	16
種々の物質 .....	95	レポート .....	5
水溶液 .....	101	ろ紙 .....	111
水と空気 .....	91		

## 基礎物理化学定数

物理量	記号	数値	単位
真空中の光速*	$c$	$2.99792458 \times 10^8$	$\text{m s}^{-1}$
磁気定数(真空の透磁率)	$\mu_0$	$1.25663706212(19) \times 10^{-6}$	$\text{H m}^{-1}$
電気定数(真空の誘電率)	$\epsilon_0$	$8.8541878128(13) \times 10^{-12}$	$\text{F m}^{-1}$
プランク定数*	$h$	$6.62607015 \times 10^{-34}$	$\text{J s}$
素電荷*	$e$	$1.602176634 \times 10^{-19}$	$\text{C}$
磁束量子* $h/2e$	$\Phi_0$	$2.067833848... \times 10^{-15}$	$\text{Wb}$
電子の質量	$m_e$	$9.1093837015(28) \times 10^{-31}$	$\text{kg}$
陽子の質量	$m_p$	$1.67262192369(51) \times 10^{-27}$	$\text{kg}$
微細構造定数 $e^2/2\epsilon_0hc$	$\alpha$	$7.2973525693(11) \times 10^{-3}$	
ボーア半径 $\epsilon_0h^2/m_e e^2$	$a_0$	$5.29177210903(80) \times 10^{-11}$	$\text{m}$
リュードベリ定数 $\alpha^2 m_e c/2h$	$R_\infty$	$10973731.568160(21)$	$\text{m}^{-1}$
アボガドロ定数*	$N_A, L$	$6.02214076 \times 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
原子質量定数	$m_u$	$1.66053906660(50) \times 10^{-27}$	$\text{kg}$
ボルツマン定数*	$k$	$1.380649 \times 10^{-23}$	$\text{J K}^{-1}$
ファラデー定数*	$F$	$96485.33212...$	$\text{C mol}^{-1}$
1モルの気体定数*	$R$	$8.314462618...$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
ステファン-ボルツマン定数*	$\sigma$	$55.670374419... \times 10^{-8}$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$

数値は SI および CODATA(Committee on Data for Science and Technology)2018 による :

<http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>

( )内の2桁の数字は、表示されている値の最後の2桁についての標準不確かさ。たとえば $\alpha$ の数値は $(7.2973525693 \pm 0.0000000011) \times 10^{-3}$ を意味する。アスタリクス\*を付けた真空中の光速などは定義値あるいはそこから直接導出される量で不確かさはない。なお2019年5月20日以前には磁気定数(真空の透磁率) $\mu_0$ は $4\pi \times 10^{-7} \text{ F m}^{-1}$ と定義されていた。

## エネルギー単位換算表 (5ケタ)

	$\text{cm}^{-1}$	GHz	aJ	eV	kJ/mol	K
1 $\text{cm}^{-1}$	1	29.979	$1.9864 \times 10^{-5}$	$1.2398 \times 10^{-4}$	$11.963 \times 10^{-3}$	1.4388
1 GHz	$3.3356 \times 10^{-2}$	1	$6.6261 \times 10^{-7}$	$4.1357 \times 10^{-6}$	$3.9903 \times 10^{-4}$	$4.7992 \times 10^{-2}$
1 aJ*	50341	$1.5092 \times 10^6$	1	6.2415	602.21	$7.2429 \times 10^4$
1 eV	8065.5	$2.4180 \times 10^5$	0.16022	1	96.485	$1.1604 \times 10^4$
1 kJ/mol	83.594	$2.5061 \times 10^3$	$1.6605 \times 10^{-3}$	$1.0364 \times 10^{-2}$	1	120.27
1 K	0.69504	20.837	$1.3807 \times 10^{-5}$	$8.6174 \times 10^{-5}$	$8.3145 \times 10^{-3}$	1

\*1 aJ =  $1 \times 10^{-18}$  J

この他よく使われる単位にカロリー-calがある。化学や食物学の分野では $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$  (熱化学カロリー。区別するときには $\text{cal}_{\text{th}}$ と表記)がもっぱら用いられるが、他に $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$  (国際蒸気表カロリー。 $\text{cal}_{\text{IT}}$ と表記)、 $1 \text{ cal} = 4.1855 \text{ J}$  (15°Cカロリー。 $\text{cal}_{15}$ と表記)も用いられている。また国内では今も一部 $1 \text{ cal} = 4.18605 \text{ J}$  (旧計量法カロリー)が生き残っている。

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [99]	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	*	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po [210]	85 At [210]	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	**															

*	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm [145]	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.1	71 Lu 175.0
**	89 Ac [227]	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np [237]	94 Pu [239]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [252]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]