

サイエンス入門 化学 NO₂の比色分析 colorimetric analysis

- [目的] 1. 化学分析には、どのような方法があるかを知る。
2. 比色分析の方法を体験により知る。
3. 身近な環境中にあるNO₂の濃度を測定する。

1. 基礎知識

分析化学 analytical chemistry とは、試料中の化学成分の種類や存在量を解析したり、解析のための目的物質の分離方法を研究したりする化学の分野である。

化学分析 chemical analysis の方法：試料中の成分判定を主眼とする分析を定性分析 qualitative analysis といい、その行為を同定する identify という。また、試料中の特定成分の量あるいは比率（濃度）の決定を主眼とする分析を定量分析 quantitative analysis といい、その行為を定量する fixed quantity という。

◆定性分析の方法

- ・炎色反応，呈色反応，沈殿反応，スペクトル分析，融点測定（混融試験）などがある。機器分析法 instrumental analysis method としては、クロマトグラフィー，原子吸光分析，蛍光 X 線分析，IR（赤外分光法），NMR（核磁気共鳴スペクトル法），MS（質量分析法）などがある。

◆定量分析の方法

・重量分析 (gravimetric analysis)

測定に先立って成分の分離を行い、その後質量を計測する。たとえば、試料中の塩化物イオンの分析では、硝酸銀を加えて塩化銀としてすべて沈澱させ、生成した塩化銀をろ過で捕集して乾燥質量を測定する。

・容量分析 (volumetric analysis)

分離精製した気体の体積測定による方法もあるが、通常は滴定 titration により滴下した容量を測定し、計算により濃度を求める方法を指す。中和滴定，酸化還元滴定，キレート滴定などがある。滴定には、ホールピペット，ビュレット，コニカルビーカーなどの器具を使用する。

・比色分析 (colorimetric analysis)

比色分析はあらかじめ、含量を精密に決定した基準試料 authentic sample を複数用意して測定し、検量線 calibration curve, Standard curve とよばれるグラフを作成し、基準試料の空隙を補完することで精密に定量する方法。

近年は、分光光度計 absorption spectrophotometer や比色計などの機器を使用し、特定波長の吸光度を測定することで濃度を求めている。

この機器分析法は、吸光光度法 absorptiometry, absorption spectrophotometry (略称 UV 又は VIS) とよばれる。

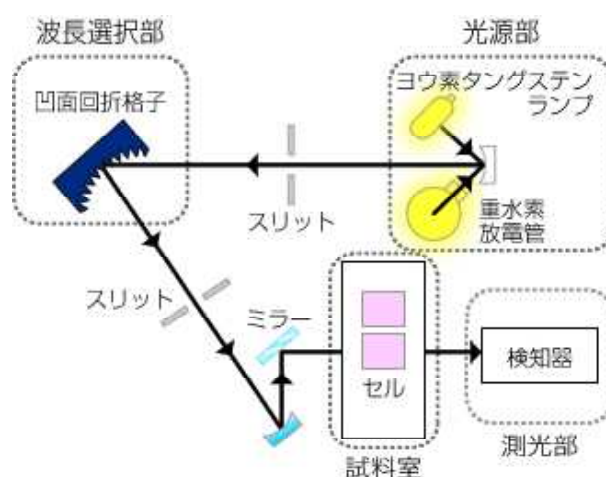


図1 分光光度計の原理

他に、機器分析では色調以外にも、電気，光学的強度，磁気，熱，放射能など多彩な物理量を測定することで定量分析が可能である。蛍光光度法（蛍光光度計），AAS（原子吸光法），ICP 発光分析法などやボルタンメトリーなどの電気分析法もある。

今日では成分分離に高速液体クロマトグラフィー法を量測定に各測定器を組み合わせた分析機器が定量分析用機器の主流になっている。

- ◆純度 purity 定量分析により決定した主成分の試料中に占める割合を純度とよぶ。通常、純度は質量比 w/w で示されるが、利用目的によっては重量の代わりに容量で比 v/v を取る場合がある。そのため、主成分あるいは全試料の測定方法を示す符号を純度とともに併記する場合もある。

2. NO₂の比色分析実験

【準備】 ギルツマン試薬, 10 mg/L (10 ppm) 亜硝酸イオン (NaNO₂) 標準溶液, 純水, 1000 μL マイクロピペット, 5 mL メスピペット, 安全ピペッター, 試験管 (4), 100 mL ビーカー, 45 L ポリエチレン袋, 輪ゴム, 分光セル

【検量線のグラフ作成】

- 試験管 4 本に下の表のとおり、亜硝酸イオン標準溶液とギルツマン試薬を加えよく混ぜる。
亜硝酸液は 1000 μL マイクロピペットでギルツマン試薬は 5 mL メスピペットではかり取る。
- 5 分以上静置し、分光光度計用セルに注ぎ入れ、545 nm の波長の吸光度を測定する。
- 検量線のグラフを作成する。（静置している間に次の実験を行う。）

【気体中のNO₂の定量】

- 呼気 (吐いた息), 空気, ガスコンロの燃焼後の排気などをポリ袋に約 1/2 体積 (約 20 L) 採取する。
- ポリ袋にギルツマン試薬 5.00 mL を注ぎ込み, 気体が漏れないようにして, 1 分間振り混ぜる。
- 100 mL ビーカーに取り出し, 5 分間静置したあと, 分光光度計のセルに注ぎ入れる。
(待ち時間に, ポリ袋を水道水でよく洗い, しっかり水を切っておく。)
- 545 nm の波長の吸光度を測定し, 検量線から含まれていたNO₂の体積 [L] を求める。
- その気体中に含まれるNO₂濃度を ppm 単位で求める。

【結果】

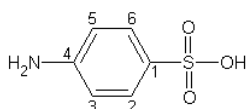
この体積混ぜる		混合した溶液中の			545 nm の 吸光度 absorbance
NO ₂ ⁻ 標準溶液 [mL]	ギルツマン 試薬 [mL]	NO ₂ ⁻ 質量 [μ g]	NO ₂ 質量 ※ [μ g]	NO ₂ 体積 [×10 ⁻⁶ L]	
0.00	5.00	0.00	0.00	0.00	
0.20	4.80	2.00	2.38	1.24	
0.40	4.60	4.00	4.76	2.49	
0.60	4.40	6.00	7.14	3.73	

※ギルツマン係数を 0.84 としている。

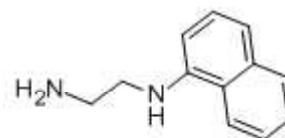
	吸光度 ABS	NO ₂	
		体積 [×10 ⁻⁶ L]	濃度 [ppmv]
呼気			
実験室の空気			
ストーブの排気			
自動車の排ガス			

◆ザルツマン試薬

二酸化窒素と反応し赤く呈色する試薬。吸光度法により、大気中の二酸化窒素濃度を測定するのに使用される。1 L にスルファニル酸 5.0 g、酢酸 50 mL (又はリン酸 30 mL)、N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 50 mg を含む。

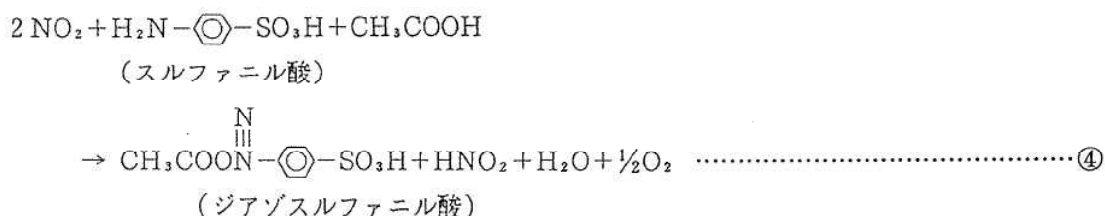
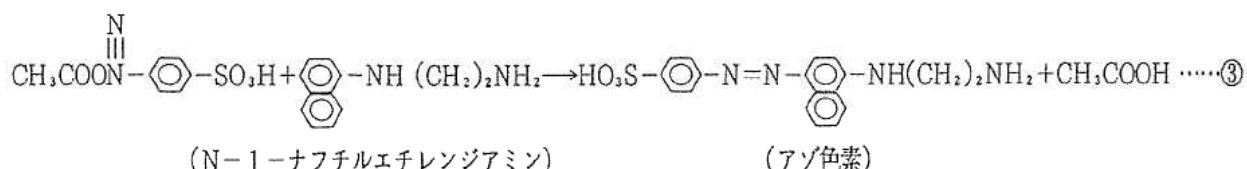
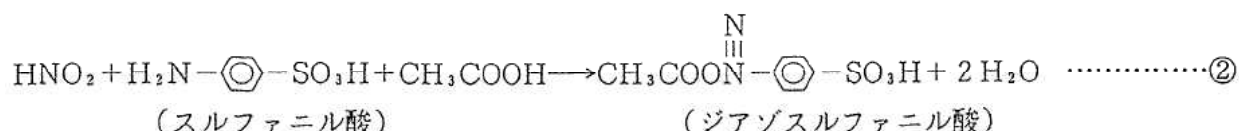


スルファニル酸 4-アミノベンゼン-1-スルホン酸
Sulfanilic acid 4-Aminobenzene-1-sulfonic acid



N-(1-ナフチル)エチレンジアミン
N-(1-Naphtyl) ethylenediamine

◆ザルツマン試薬の呈色反応

◆理想気体の状態方程式 を使ってNO₂ の質量を体積に換算する方法

気体の圧力を P 、体積を V 、物質量を n 、気体定数を R 、熱力学温度 (絶対温度) を T とおくと、ボイル・シャルルの法則とアボガドロの法則から、 $PV = nRT$ が成り立つ。

R は、気体定数とよばれ、気体の種類に関係なく一定である。 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

ボイルの法則；同温一定のとき一定物質量の気体の体積は圧力に反比例する。 $PV = k_1$ (一定)
シャルルの法則；圧力一定のとき、一定物質量の気体の体積は絶対温度に比例する。

$$V = k_2 T \quad (k_2 \text{ は一定}) \quad \text{絶対温度 [K]} = \text{セルシウス温度 [}^\circ\text{C]} + 273$$

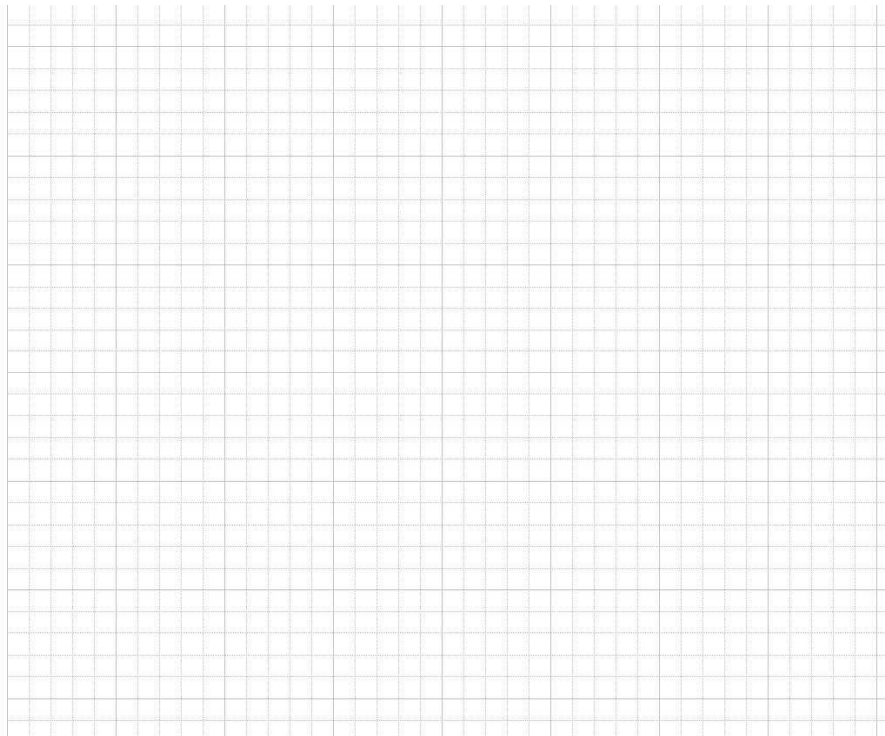
アボガドロの法則；同温・同圧・同体積の気体は、気体の種類にかかわらず、同数の分子を含む。

NO₂ = 46.0 より、質量を体積に換算する。 $n = \frac{w}{M}$ より 室温 20 °C、大気圧 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ とすると、たとえば、NO₂ が 4.76 mg のとき

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{wRT}{MP} = \frac{4.76 \times 10^{-6} \text{ g} \times 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273+20) \text{ K}}{46.0 \text{ g/mol} \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} \doteq 2.49 \times 10^{-6} \text{ L}$$

1年9組 [] 番 氏名 []

検量線のグラフを作成せよ。(方眼紙に手書きするか, Excel 等で作成し印刷したものを貼付する)



NO₂の体積に対する吸光度の検量線 (測定波長 545 nm)

【考察】

1. ランベルト・ベールの法則 Lambert-Beer law とは, 何か調べて説明せよ。

2. 呼気, 部屋の空気, 排ガスのNO₂濃度測定結果から, わかること, 考えられることを記せ。

3. その他の考察や調べたこと