

今日、我々の身の回りには多種多様の材料が存在し、分析化学を行う上でも用途に応じて様々な素材の実験器具等を使用します。また、分析装置内にも各種の素材を用いた部品が多数使用されています。実験器具等に用いられる素材の特徴を把握することは、得られる分析値の誤評価を防ぐだけでなく、実験を安全に行う上でも非常に重要です。本企画では、分析化学の分野で広く用いられている12素材を挙げました。それぞれの材料を実験に用いる際に不可欠な情報や注意すべき点について整理します。

〔ぶんせき〕編集委員会

ガラス

分析化学の分野においてガラスを用いることは、容器としての用途がほとんどであり、分析化学に携わる人が気にするところは、ガラスからの様々な成分の溶出であると思われる。ガラスから溶出した微量成分が、分析結果を大きく狂わせることは多々ある。したがって、どのような種類のガラスを選択するかは重要なことである。また、どのような溶液をどのようなガラスで用いると、どのような成分が溶出するかを把握しておくことは重要である。

ガラス組成は多種多様であるが、分析化学に携わる人が用いるガラスは、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラスの3種類がほとんどである。ホウケイ酸ガラスはパイレックス（コーニング社の商標）の名前で広く知られている。ガラスの組成及び物性値はメーカーによって多少異なるが、これらの数値はほとんど公表されていない。組成、物性値が公表されているコーニング社の製品について表1に示した¹⁾。石英ガラスはそのほとんどがSiO₂のみであり、他の成分をほとんど含んでいないことが特徴である。しかし、作製方法などにより不純物の量などは大きく異なる。

以下に溶液によるガラス成分の溶出について示す。

表1 ガラス組成¹⁾

(wt%)

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
ソーダ石灰ガラス (0081)	73		1	5	4	17		
ホウケイ酸ガラス (7740)	80.9	12.7	2.3			4.0	0.04	0.03
石英ガラス (7940)	100							

* 括弧内はコーニング社のガラスコード番号

水、酸・アルカリ、塩、有機溶剤に分類した。この内容を一例として参考にしていただきたい。

1 水による溶出

ガラスと水との反応は、水の濃度やpH、ガラス組成などによって変化する。ホウケイ酸ガラスの水による溶出は、温度が10℃上がるごとに速度が1.5~2倍になる。また、アルカリが溶出するときにナトリウムが溶出するようなガラスでは、加水分解反応が促進されてホウケイ酸ガラスの溶出が促進される。

水中に存在する少量の元素が溶出に強く影響を与えることが知られている。Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Ni²⁺、Co²⁺は水の作用を加速するが、Cu²⁺、Fe³⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Al³⁺は水の作用を弱めさせる。例えば、1 ppmのCuは水の浸食速度を20%、10 ppmで50%減少させる²⁾。

2 酸・アルカリによる溶出

酸とアルカリによる重量減少について表2に示した。5%水酸化ナトリウムに対しての重量減少が多いのは主成分であるシリカがケイ酸ナトリウムになり溶出するためである。最も溶出量が少ないガラスは、石英ガラスである。しかし、石英ガラスは加工が困難なために特殊用途にのみ使用されている。一般的な理化学用品であるビーカー、フラスコ、ピペットなどに用いられているガラスは、ホウケイ酸ガラスが使用されている。ソーダ石灰ガラスは、ガラス棒などに用いられていることがあるが、アルカリ成分の溶出がしやすく、微量のアルカリ成分の分析には不向きである。また、アルカリでの溶出速度は時間に正比例し、pHが1上がるごとに2倍となり、温度が10℃上がるごとに約2倍となる。したがって100℃では、室温の約250倍の溶出速度になる。

一方で、酸での溶出は、主にガラス中に含まれるアルカリ、アルカリ土類成分であり、シリカ成分はほとんど溶解しない。このためアルカリでの溶出と違い溶出量は少ない。酸の溶出速度は時間の平方根に比例し、アルカ

表2 アルカリ及び酸による重量減少¹⁾

	95℃, 24 h (mg/cm ²)	
	5% NaOH	5% HCl
ソーダ石灰ガラス	2.0	0.02
ホウケイ酸ガラス	5.0	0.005
石英ガラス	2.0	0.001

りによる溶解速度よりかなり温和である。pHが1下がっても溶出速度は1.2倍程度にしかならない。酸による浸食がアルカリのそれよりも遅いことは、表2からも読み取れる。また、塩酸と有機酸を比べると有機酸の溶出量は小さいことが知られている³⁾。これは、H⁺の濃度(pH)だけでなく、酸アニオンの種類も影響しているためである。0.1 wt%のクエン酸溶液を用いた際には、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラスの両方で浸食が確認されている⁴⁾。

ただし、酸の中でもフッ化水素酸はSiO₂、Al₂O₃などと反応してこれらを溶解する。反応速度はアルカリの場合と同じ程度である。

3 塩類による溶出

塩の水溶液によるガラスの浸食は水のそれとほとんど一致すると考えてもよい。しかし、いくつかの異常性や複雑性が報告されている⁵⁾。

1 mol/Lの塩の水溶液に浸漬^{しんせき}すると、Li塩は水と比べ浸食量はほとんど変化がないが、Na、K、Rb、Cs塩は数倍に増加させる。また、水による浸食の場合はpHの増大が浸食量の増大をもたらすが、KClが共存するとpHが7以上または以下になっても浸食量は減る。

4 有機溶剤による溶出

一般には、有機溶剤によるガラスへの浸食はほとんど考えなくてよい。しかし、ガラス表面には有機溶剤が強く吸着して残りやすいことと、ガラス組成の中の特殊な成分のみを抽出する場合があることを知っておく必要がある。例えば、CCl₄はガラス表面のOH基と強く反応することが知られている⁶⁾。また、ホウケイ酸ガラスからホウ素がメタノールによって抽出されることも報告されている⁷⁾。

文 献

- 1) G. W. McLellan, E. B. Shand: "Glass Engineering Handbook", third edition, p. 1. (1984), (McGraw-Hill Book Company).
- 2) P. B. Adams: *Amer. Ceram. Soc.*, **49**(5), 543 (1970).
- 3) B. E. Ramachandran: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **64**, C-122 (1981).
- 4) L. Rybarikova, I. Kourilova: *Ceram. Silik.*, **41**(2), 61 (1997).
- 5) E. Wigegel: *Glastechn. Ber.*, **42**, 277 (1969).
- 6) M. Shimizu, M. J. D. Low: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54**, 271 (1971).
- 7) R. P. Porter: *J. Phys. Chem.*, **61** 1260 (1957).

[旭硝子(株)中央研究所 土屋博之]

日本分析化学会研究懇談会の御案内

日本分析化学会の研究懇談会に入会御希望の方は下記に照会ください。

- ① ガスクロマトグラフィー研究懇談会
- ② 高分子分析研究懇談会
- ③ X線分析研究懇談会
- ④ 液体クロマトグラフィー研究懇談会
- ⑤ 分析試薬研究懇談会 (旧有機試薬研究懇談会)
- ⑥ 有機微量分析研究懇談会
- ⑦ 溶液界面研究懇談会 (旧非水溶媒研究懇談会)
- ⑧ 化学センサー研究懇談会
- ⑨ 電気泳動分析研究懇談会
- ⑩ イオンクロマトグラフィー研究懇談会
- ⑪ フローインジェクション分析研究懇談会
- ⑫ 環境分析研究懇談会
- ⑬ 表示・起源分析技術研究懇談会

◇照会先

- ①～④: 〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号 社団法人日本分析化学会 [電話: 03-3490-3351]
- ⑤: 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町7-1 上智大学理工学部化学科分析化学研究室内 橋本 剛 [電話: 03-3238-3371]
- ⑥: 〒769-2193 さぬき市志度1314-1 徳島文理大

- 学香川薬学部解析化学教室 山口健太郎 [電話: 087-894-5111 内線6313]
- ⑦: 〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 岡田哲男 [電話: 03-5734-2612]
- ⑧: 〒223-8522 横浜市港北区日吉3-14-1 慶應義塾大学理工学部応用化学科分析化学研究室 鈴木孝治 [電話: 045-566-1568]
- ⑨: 〒577-8502 東大阪市小若江3-4-1 近畿大学薬学部薬品分析学教室内 鈴木茂生 [電話: 06-6721-2332 内線5550]
- ⑩: 〒739-8529 東広島市鏡山1-5-1 広島大学大学院国際協力研究科 田中一彦 [電話: 082-424-6927]
- ⑪: 〒470-0392 豊田市八草町八千草1247 愛知工業大学応用化学科 手嶋紀雄 [電話: 0565-48-8121 内線2218]
- ⑫: 〒376-8515 桐生市天神町1-5-1 群馬大学大学院工学研究科 角田欣一 [電話: 0277-30-1254]
- ⑬: 〒101-8457 東京都千代田区神田錦町2-2 東京電機大学工学部環境化学科内 保倉明子 [電話: 03-5280-3764]