

【資源物理化学実験】

生物資源由来の化学製品(界面活性剤と活性炭)

(2014 年度) 担当：深田

本課題の目的

私達の身の回りで使われている化学製品には多種多様なものがある。それらの化学製品の原料は何かと考えると、石油や鉱物・金属等の無生物も多いが、生物（植物、動物、微生物）由来の材料を原料としている多種多様な製品があることに気がつく。本課題ではそのような“生物資源由来の化学製品”として界面活性剤（洗剤）と活性炭を取り上げ、それらの物理化学的な性質を調べる。

また、本課題の日程中に工場（ライオンオレオケミカル坂出事業所）見学を行う。この工場では植物油脂（ヤシ油やパーム油）から洗剤製品の原料（脂肪酸メチルエステル）を製造している。市販されている洗剤が実際にどのようにして作られているのかを学び、レポートを書く。

工場見学についての注意事項

- ・工場見学の日程及び実験の班分けは事前に掲示して通知する。
- ・工場見学の当日は、まず指定された時刻に学生実験室に集合する。出欠をとった後大学バスに乗って現地に向かう（帰りも大学バスで農学部キャンパスに戻る。農学部には午後 5 時 30 分頃に戻る）。
- ・工場見学は漫然と話しをきくだけで済まさないこと（課題レポートには工場見学に関しても書いてもらうので、メモをとったり、質問したりして積極的に取り組むこと）。

実験についての注意事項

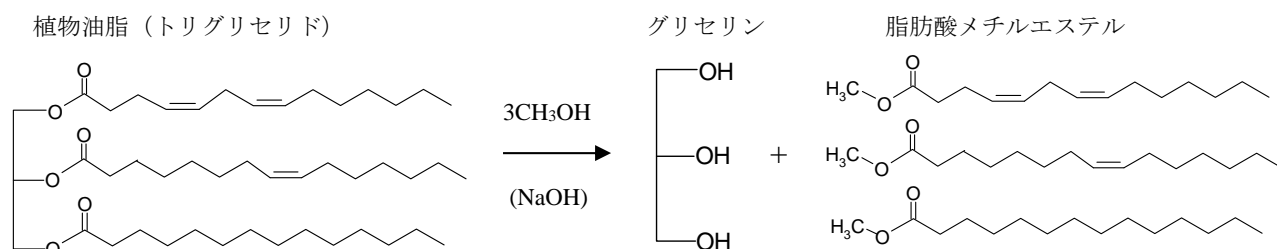
- ・必ず予習をし、実験当日には直ちに実験に取りかけられるようにしておくこと（事前に予習をしておかないと、帰宅が極めて遅くなり、実験未完了のまま終了することになる）
- ・実験及びデータ解析の際は、実験ノート、電卓、グラフ用紙、及び以下の教科書を持参すること（実験ノートには予習した内容を記載しておくこと）
 - アトキンス 物理化学の基礎、千原秀昭 稲葉章 訳、東京化学同人。
 - 第 3 版 続実験を安全に行うために、化学同人編集部 編、化学同人。

工場見学先：ライオンケミカル（株）オレオケミカル事業所
坂出市 番の洲町 22-1 TEL 0877(44) 1811



工場見学：植物油脂からの脂肪酸メチルエステル製造

ライオンオレオケミカル坂出事業所では植物油（パーム油・ヤシ油）を原料として、各種の脂肪酸メチルエステルを製造している。この過程（エステル化工程）はトリグリセリドのエステル交換反応であり、反応式は以下になる。この反応にはメタノールと塩基触媒（NaOH や KOH）が使われている。

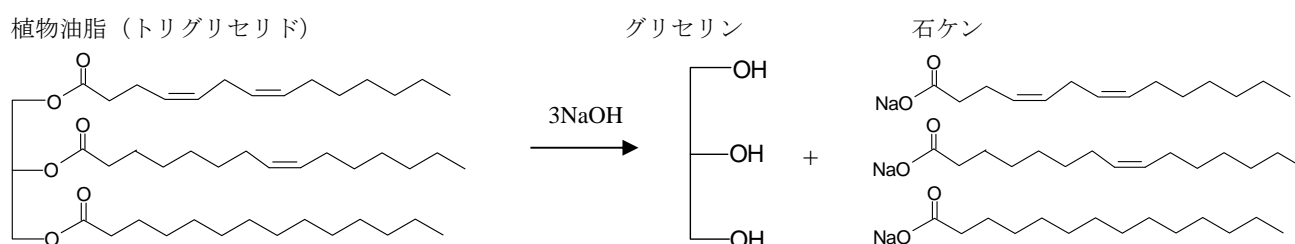


パーム油には**カロテン**（カロチン）が含まれているので、脂肪酸メチルエステル中に溶けているカロテンを抽出して食品用色素として利用する（カロテン抽出工程）。また副生成物であるグリセリンも化成品等の原料となる。なお、脂肪酸メチルエステルは近年“**バイオディーゼル燃料**”としての用途もヨーロッパを中心に注目を集めており、国内でも菜種油や調理油の廃油から脂肪酸メチルエステルを製造し、バスや農耕用車両に使用する例が見られる。

上記した化学式が示しているように、脂肪酸メチルエステルの炭化水素鎖長には種々の長さのものが含まれている。これを**分留**すると、炭化水素鎖長の揃った製品になる（分留工程）。

こうして得られた各種脂肪酸メチルエステルは、洗濯用洗剤や柔軟剤の原料として使われる。

なお、植物油脂をアルカリ（NaOH や KOH）で加水分解すれば石ケンが得られる（下式）。



洗剤（合成洗剤）の原料として従来は石油が使われていたが、上記のように植物原料由来の合成洗剤が製造され市販されるようになった。石油系原料から製造された洗剤を使用した場合、廃棄後に生分解して発生する二酸化炭素は大気中の二酸化炭素濃度を増加させるが、植物を原料にした場合は、発生する二酸化炭素はもともと植物が光合成で大気中から吸収したものであるため大気中二酸化炭素濃度の絶対量は増加させない（これを“**カーボンニュートラル**”という）。すなわち、地球温暖化防止に貢献すると考えられる。

地球環境を保全していくには様々な工業製品の製造において、原料の調達・製品製造と流通・使用後に至るまでの環境負荷を正しく見積もり（＝**ライフサイクルアセスメント：LCA**）、製造から廃棄までのトータルの環境負荷要因を削減していくことが重要である。衣料用洗剤について LCA で検証したところ、1990 年に比較し 2006 年では製品ライフサイクル全体での二酸化炭素排出量は 47%削減されたとのことである。

（注）上記の説明文中に出てきた以下の用語の意味を事前に復習しておくこと。

- ・エステル交換反応
- ・トリグリセリド
- ・カロテン（カロチン）
- ・バイオディーゼル
- ・分留
- ・カーボンニュートラル
- ・ライフサイクルアセスメント（LCA）

実験 1：界面活性剤の臨界ミセル濃度の決定

一般的に「洗剤」と呼ばれているものには石ケンのように生物由来の天然油脂を原料として作られるものと、石油を原料として作られる合成洗剤があるが、最近は資源・環境問題への配慮から合成洗剤も天然油脂から作られるようになってきた。洗剤の原料として使われる典型的な天然植物油脂は、ヤシ油とパーム油である。

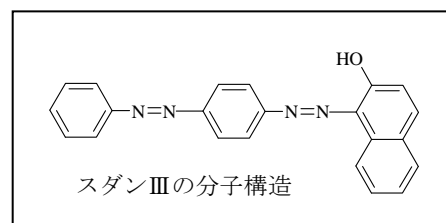
洗剤や乳化剤のように水と油とを互いに混じりやすくする物質は「界面活性剤」と総称される。界面活性剤は典型的な両親媒性物質であり、その水溶液はある濃度以上になると溶質分子同士が溶液内で会合し、ミセルと呼ばれる分子集合体を形成する。ミセルが形成しはじめる濃度を臨界ミセル濃度（critical micelle concentration, CMC）という。本実験では 2 つの方法（色素可溶化法と電気伝導率法）でカチオン界面活性剤の CMC を求める。

色素可溶化法では、水に殆ど溶解しない疎水性の色素（スダンⅢ）を界面活性剤溶液に添加し、ミセル内部に可溶化した色素量を吸光度測定によって見積もる。ミセルが存在しない希薄な溶液にはスダンⅢは殆ど溶けないから、吸光度が急に上昇し始める界面活性剤濃度が CMC になる。

一方、電気伝導率法では種々の濃度のカチオン界面活性剤溶液の電気伝導度を測定する。ミセルを形成すると電荷を運ぶ活性剤の陽イオンと陰イオンは共に動きにくくなるためモル伝導率（ Λ_m ）が低下する。モル伝導率を濃度に対してプロットすれば、CMC は屈曲点として確認できる。

【両親媒性物質とは？ ミセルとは？ 可溶化とは？】

（参考文献 1, 2, 5 を参照のこと）



【使用物品と試薬】

（各班備え付け器具類）

100 cm³ メスフラスコ 1 本, 10 cm³ メスピペット 2 本, 100 cm³ ビーカー 2 個, ロート（中と小）各 1 個, 薬さじ（大と小）各 1 本, ガラス棒 1 本, ピペッター 1 個, 洗瓶 1 個, 廃液だめ用の 250 cm³ ネジ蓋（青）付ガラスビン 1 個, シリンジとフィルター各 1 個, 吸光度測定用セル 1 個, 界面活性剤（tetradecyltrimethylammonium bromide, TTAB と略称する）C₁₄H₂₉N(CH₃)₃Br（分子量は 336.40）と色素（スダンⅢ）C₂₂H₁₆N₄O（分子量は自分で計算せよ）を各 1 本。

（配付物品）→ 実験使用後よく洗浄し、ラベル等は完全に剥がして返却する

サンプル瓶（小）8 本, サンプル瓶（中）8 本と蓋 8 個, サンプル瓶（大）7 本

【実験操作】

＜溶液調製＞（参考文献 3 を参照）

- 1) 100 cm³ ビーカー（乾いていることを確認せよ）に界面活性剤（tetradecyltrimethylammonium bromide; 以下 TTAB と略記）を約 0.37 g 入れて電子天秤で精秤する（0.1mg 単位まで記録せよ）。
- 2) イオン交換水を約 40 cm³ 加えて溶かす。この時、泡立てないようにゆっくりと水を加える（泡立ててしまうとメスアップする時にメニスカスを合わせられない）。この溶液を 100 cm³ メスフラスコに全部移す。ビーカーに残っている溶液は洗瓶で洗い、洗液もメスフラスコに入れてメニスカスを秤線にあわせる。
- 3) メスフラスコ内の溶液を均一にした後、まだ使用していない 100 cm³ ビーカーに全部移す。これを原液として可溶化実験および電気伝導率測定用の溶液調製に用いる。

＜可溶化実験＞（「グループ A」はこの実験をはじめに行ってから＜電気伝導率の測定＞に進む）

- 1) メスピペットを使って TTAB 水溶液を 7 本のサンプル瓶（中）にそれぞれ 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 cm³ はかり取る。
- 2) サンプル瓶（中）にそれぞれ全体積が 15 cm³ になるようにメスピペットで水を加えて希釈し、種々の

濃度の TTAB 水溶液を調製する。また、水のみを 15 cm^3 入れた瓶も 1 本用意する(故に合計 8 本になる)。

- 3) 調製した溶液のモル濃度を、有効数字の桁数を考慮して計算する。
- 4) 8 本のサンプル瓶 (中) にスダンⅢを少量 (耳搔き 1/3 杯位：多過ぎないように注意) 加えて蓋をする。
- 5) 溶液を 3 分間超音波照射した後、10 分間激しく攪拌してスダンⅢを可溶化させ溶解平衡状態にする。その後、2 分間静置する。
- 6) シリンジ (注射器) で溶液を吸い取り、気泡が入らないように注意してフィルターを装着し、溶け切らなかった色素をろ別する。はじめの約 5 cm^3 のろ液は廃液ビンに捨て、残りのろ液をそれぞれ新しいサンプル瓶 (小) 8 本に入れる。(注：シリンジとフィルターは各グループに 1 個しかないの、できるだけ前の溶液が混ざらないようにする。使用済フィルターはプラスチックごみとして実験後に廃棄する。)
- 7) イオン交換水をブランクとして分光光度計のゼロ合わせをしてから、それぞれの溶液の 512 nm の吸光度を測定し、TTAB 濃度の値と共に「表 1」としてまとめる。「表 1」には電気伝導率測定用に調製した溶液の吸光度データも含める (吸光度測定用セルは各グループに 1 個ずつ分配してある。セルは後で回収するので廃棄しないように)。

＜電気伝導率の測定＞ (「グループ B」はこの実験をはじめに行い、終了したら＜可溶化実験＞を行う)

- 1) メスピペットで TTAB 水溶液を 7 本のサンプル瓶 (大) にそれぞれ $13, 12, 11, 9, 7, 5, 3\text{ cm}^3$ 量り取る。
- 2) サンプル瓶 (大) に、それぞれ全体積が 30 cm^3 になるようにメスピペットで水を加えて希釈し、種々の濃度の TTAB 水溶液を調製する。
- 3) 調製した溶液のモル濃度を、有効数字の桁数を考慮して計算する。
- 4) 電気伝導率計のスイッチを ON にし、電極の周囲を拭ってから一番濃度の薄い TTAB 溶液が入っているサンプル瓶 (大) の中に入れて電気伝導度 (κ) を読み取る。
- 5) 電極を拭って次の溶液の伝導度を測定する (濃度の薄いものから順番に測定・記録する)。
- 6) 測定が終了したら、洗浄瓶で活性剤が残らないように電極を洗い、スイッチを切る。
- 7) 測定済みの TTAB 水溶液を使って＜可溶化実験＞を行う。(注意：可溶化実験用に別途 TTAB 溶液をサンプル瓶 (中) に調製するので、まずはそれらの溶液を用いて吸光度測定を行う。その後、サンプル瓶 (大) に入っている TTAB 溶液でサンプル瓶 (中) を共洗いして移し、同様の実験操作を繰り返す)。

【結果のまとめ方】 (グラフ作成にはグラフ用紙を 1 枚だけ使用し、上部に可溶化、下部に伝導率の結果を示せ)

＜可溶化実験のまとめ＞

ミセルを形成しない希薄濃度ではスダンⅢは可溶化しないから、吸光度はほぼゼロとなる。一方、臨界ミセル濃度以上では TTAB 濃度が高いほど溶液内に多くのミセルが存在し、ミセルに可溶化するスダンⅢの量は直線的に増加する。(本実験では十分量の色素を溶液に添加しているので、それぞれの TTAB 溶液は色素の飽和溶液になっているはずである。ただし色素が溶解平衡に達するにはかなり時間がかかる。そのため吸光度が直線的に増加せず、ばらつく場合もあるが、CMC の概略値は決められるはずである。)

- 1) 横軸を TTAB のモル濃度 ($\text{mM} = 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$)、縦軸を吸光度としてグラフ作成し、測定値を白丸でプロットせよ。なお、吸光度の測定値には ± 0.005 程度の誤差があるとし、測定点 (計 15 点) 全てに誤差範囲 (エラーバー) をつけよ。
- 2) 得られたグラフから、TTAB の臨界ミセル濃度 (CMC) を有効数値 2 桁で見積もる (可溶化と電気伝導率の結果の平均値としてよい)。
- 3) 最も高い吸光度を示した TTAB 水溶液中について、ミセルを形成している TTAB 1 g 当たり何 g のスダンⅢが可溶化しているかを見積もる。なお、スダンⅢのモル吸光係数は $32000\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ とする。
(注意)：CMC 以上の濃度において、溶けている全ての界面活性剤分子がミセルを形成しているわけではない。ちょうど CMC 濃度ぶんの界面活性剤は会合せずに孤立イオンとして溶解し、ミセルと共存していることを考慮せよ (可溶化量は $0.5\sim 2.0\text{ mg}$ 程度になるはずである。)

＜電気伝導率測定のとめ＞（参考文献 4 を参照）

測定して得られた伝導度 (κ) と溶液のモル濃度 (c) から TTAB のモル伝導率 A_m を $A_m = \kappa / c$ の式から算出する（単位は $S\ cm^2\ mol^{-1}$ とする）。さらに、測定した伝導度 (κ) の相対精度を 2 % とし、溶液濃度 (c) の相対精度 ($\Delta c/c$) も考慮して TTAB のモル伝導率 A_m の相対精度 ($\Delta A_m/A_m$) を算出せよ（相対精度の求め方は「有効数値…等に関する補足説明」を参照）。以上の結果を ($c, \Delta c/c, \kappa, A_m, \Delta A_m/A_m, A_m^{\min}, A_m^{\max}$) のデータ列としてまとめて「表 2」とする (A_m^{\min}, A_m^{\max} は誤差を考慮した A_m の最小値と最大値を表す)。

一般の塩 (NaCl など) では、 A_m は溶液濃度増加に伴って直線的に減少する。一方界面活性剤では、ある濃度以上でミセルを形成するため屈曲点が現れるはずである。屈曲点の濃度が CMC である。

- 1) 「表 2」に基づき、横軸を TTAB モル濃度 ($mM = 10^{-3} mol\ dm^{-3}$)、縦軸を A_m としてグラフを作成し、測定値（計 7 点）をプロットせよ。なお、 A_m の各データ点には誤差範囲（エラーバー）を明示すること。
- 2) TTAB の臨界ミセル濃度 (CMC) はどの程度の濃度か、グラフから読み取れ。

実験 2：活性炭への酢酸の吸着実験

活性炭は浄水処理、大気浄化、脱臭剤などに日常的に使用される吸着材で、砂糖、異性化糖、清酒類製造などの食品工業分野や医薬品製造での脱色、分離精製、あるいは化学工業分野でのガス精製、溶剤回収、触媒担体などにも大量に使われている。活性炭には粉末状のものと粒状のものとがあり、前者の原料は木材（おがくず）、後者の原料はヤシ殻で、これらを $700\sim 800^\circ C$ の高温で蒸焼きして炭化することで作られている。

本実験では酢酸水溶液中の酢酸をヤシ殻から作られた粒状活性炭に吸着させ、吸着した酢酸の量と吸着後の酢酸水溶液の濃度にはどのような関係があるか調べる。

【実験原理】

気相と液相、液相と固相など二つの相が接する境界（界面）には、気体や液体中の物質が引き寄せられ、相の内部よりも高濃度に濃縮することがある。この現象は吸着 (adsorption) と呼ばれている。十分長い時間待てば界面に吸着する物質量はそれ以上変化せず、ある平衡値を与えて安定する。この状態を吸着平衡という。吸着平衡時において、どれだけの量の物質が界面に吸着しているかは、界面に接している気体や液体相内部の濃度によって変化する（参考文献 6 を参照）。

活性炭は吸着量を大きくするために様々な処理を施した無定形炭素（グラファイト）で、少量でも非常に広い表面積を持っている。活性炭にはいろいろなものが吸着するが、活性炭単位重量 (1g) 当たりの吸着量 (X) と活性炭と接している溶液の濃度 (C) との間には下式で表せる Freundlich の吸着式が成り立つことが多い。

$$X = aC^{1/n}$$

ここで a と n は、活性炭の表面状態、吸着物質の種類、温度などの条件に依存して変化する定数である。この式の両辺の常用対数をとると下式のように 1 次方程式になる。

$$\log X = \log a + (1/n)\log C$$

本実験では種々の濃度の酢酸水溶液中での活性炭への酢酸の吸着量を調べ、Freundlich の吸着式が成立しているか否かを確認し、さらに上式の定数 a と n を決定する。

【使用物品と試薬】

（各班備え付け器具類）

50 cm^3 メスフラスコ 1 本、100 cm^3 メスフラスコ 4 個、50 cm^3 ビーカー 1 個（シュウ酸溶液調製用）、滴定用 50 cm^3 三角フラスコ 2 個、300 cm^3 三角フラスコ 1 個、500 cm^3 三角フラスコ 1 個、5 cm^3 ホールピペット 1 本、10 cm^3 ホールピペット 1 本、10 cm^3 メスピペット 1 本、25 cm^3 ホールピペット 2 本、50 cm^3 ホールピペット 1 本、ロート（ビュレット用小）1 個、ロート（大）2 個、ロート台 1 台、ビュレット 1 本、ガラス棒 1 本、葉さじ（大と小）各 1 本、ピペッター 1 個、洗瓶 1 個、ろ紙、活性炭

(配付物品・試薬) → サンプル瓶は実験使用後よく洗浄し、ラベル等は完全に剥がして返却する

サンプル瓶 (大) 10 本と蓋 5 個, シュウ酸 2 水和物 (天秤室), 水酸化ナトリウム (教卓), (ドラフト内: 酢酸, 10 cm³ メスピペット, 200 cm³ メスシリンダー)

【実験操作】

- 1) 約 0.4M の酢酸水溶液 (酢酸を 45 倍に希釈したもの約 180 mL) を 300 cm³ 三角フラスコに調製する. 次にこの酢酸溶液を 50 cm³ ホールピペットでとり, 100 cm³ メスフラスコに移してイオン交換水を加え, 1/2 希釈溶液をつくる.
- 2) 0.4M 酢酸溶液を 25 cm³ ホールピペットでとり, 100 cm³ メスフラスコに移してイオン交換水を加え, 1/4 希釈溶液をつくる. また, 0.4M 酢酸溶液を 10 cm³ メスピペットを使って 6.3 cm³ とり, 別の 100 cm³ メスフラスコに移してイオン交換水を加え, 1/16 希釈溶液をつくる.
- 3) 1/2 希釈溶液を未使用の 25 cm³ ホールピペットでとり, 100 cm³ メスフラスコに移してイオン交換水を加え, 1/8 希釈溶液をつくる.
- 4) サンプル瓶 (大) 5 本それぞれに, 活性炭を約 1g ずつ量り取る. (活性炭の重量は 0.1 mg の桁まで記録しておくこと.)
- 5) 上記の濃度の異なる酢酸溶液 (計 5 種) を活性炭のはいたサンプル瓶に 50 cm³ ホールピペットを使って移して蓋をする. 35°C に設定した恒温振とう器にセットし, 緩やかに攪拌しながら溶液中の酢酸が活性炭に吸着するのを待つ (1 時間).
- 6) 上記の待ち時間 (1 時間) の間に 50 cm³ メスフラスコに約 0.1M のシュウ酸水溶液と約 0.1 M の水酸化ナトリウム溶液 (約 2 g の NaOH を 500 cm³ のイオン交換水に溶かしたもの) を調製する. そして, フェノールフタレインを指示薬として水酸化ナトリウム溶液の正確な濃度を中和滴定で求める (シュウ酸水溶液 5 mL を最低でも 3 回滴定すること). さらに 300 cm³ 三角フラスコに残っている 0.4 M 酢酸と希釈して調製した各酢酸水溶液の正確な濃度を全て中和滴定で求めノートに記録する. (0.4M 酢酸と 1/2 希釈溶液は 5 cm³, 1/4 希釈溶液は 10 cm³, 1/8 及び 1/16 希釈溶液は 20 cm³ とって滴定する. 滴定は必ず 2 回以上行うこと.)
- 7) 1 時間後, 各溶液の活性炭をろ紙とロートを使ってろ過する (未使用のサンプル瓶 5 本で受ける. ろ過の際は溶液濃度が変わらないようろ紙や器具を共洗いする必要があるが, 2 回以上滴定するための容量は確保すること). これらの溶液を 0.1M 水酸化ナトリウム溶液で中和滴定し吸着後の酢酸濃度を求める.
- 8) 吸着前の酢酸濃度 (C_i), 吸着後の酢酸濃度 (C), 加えた活性炭の質量 (w) のデータをまとめて「表 3」とする.

【結果のまとめ方】

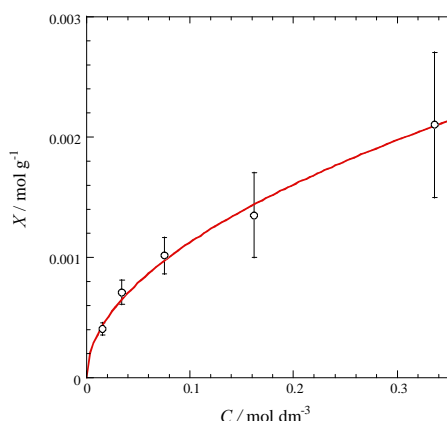
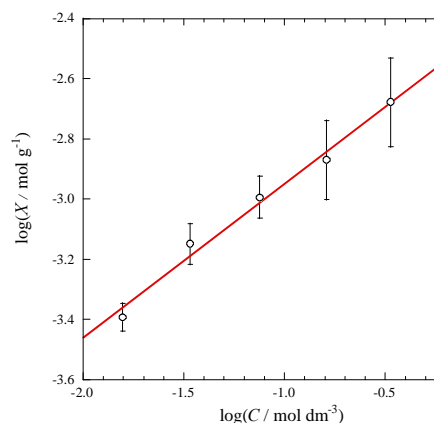
- 1) 吸着後の酢酸濃度 (C) より, それぞれの溶液で活性炭 1g 当りに吸着された酢酸の物質量 (X) を以下の式を用いて mol g⁻¹ 単位で算出する (C_i は吸着前の酢酸濃度. $V = 50$ cm³, w は加えた活性炭質量).

$$X = \frac{(C_i - C) \times V}{w}$$

さらに実験値の誤差を考慮し, $\Delta X/X$, X^{\min} , X^{\max} の値も算出しておく (誤差の求め方については, 「有効数値…等に関する補足説明」を参照).

- 2) 吸着後の酢酸濃度 (C) と上で算出した X , X^{\min} , X^{\max} の常用対数を計算する. そして C , $\log C$, X , X^{\min} , X^{\max} , $\log X$, $\log X^{\min}$, $\log X^{\max}$ の値を「表 4」としてまとめる.
- 3) 縦軸に X , 横軸に C のグラフを作図して測定データをプロットし, 酢酸濃度の増加に伴って吸着量がどのように変化しているか確認する. このグラフのデータ点には, X の最小値 (X^{\min}) と最大値 (X^{\max}) を考慮したエラーバーを付ける (下記左図参照).
- 4) 同じグラフ用紙に, 縦軸が $\log X$, 横軸が $\log C$ のグラフも作図して測定データをプロットし, ほぼ直線上にデータがのっているか否か調べる. このグラフのデータ点には, $\log X$ の最小値 ($\log X^{\min}$) と最大値 ($\log X^{\max}$) を考慮したエラーバーを付ける (下記右図参照).
- 5) 最小二乗法により, $\log X - \log C$ のグラフのデータ点を通る直線の切片 ($\log a$) と傾き ($1/n$) を求める.
- 6) Freundlich の吸着式の定数 a を直線の切片から, また定数 n を直線の傾きから算出する. (a は $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$, n は 2~3 程度の値になるはずである.)

活性炭1g当りに吸着した酢酸の物質質量(X)と酢酸溶液濃度(C)の関係

活性炭1g当りに吸着した酢酸の物質質量(X)と酢酸溶液濃度(C)の関係
(両対数プロットの例)

有効数字，誤差，検定公差等に関する補足説明

有効数字とは，ある程度信用するに足る理由のある数字の事である．すなわち，絶対に確かな数字と，その次の桁の多少の誤差を含んだ数字までを有効数字とよぶ．

- (例1) 0.1 mg まで測定可能な電子天秤での秤量値 0.0921 g (有効数字は3桁)，0.3810 g (有効数字は4桁) (小数点の位置は有効数字の桁数に関係しないことに注意せよ)
- (例2) 10 mL メスピペットで7 mL はかりとった場合 (検定公差 0.05 mL) $\Rightarrow 7.00 \pm 0.05$ mL (有効数字3桁)
- (例3) 100 mL メスフラスコ (検定公差 0.12 mL) の容量 $\Rightarrow 100.0 \pm 0.12$ mL (有効数字4桁なので 100.0 mL として表記すること．100 mL と表記すると有効数字3桁になってしまうので不可)

化学の計算問題を解くときは，「答え」としては有効数字だけを書くように常に注意しなければならない (答えを求める途中段階では有効数字の1～2桁下まで書く)．化学の計算問題にでてくる数値は殆どすべて測定値であるから，数学で扱う数値とは異なり，最後の桁の数字は必ずある程度の誤差を含んでいる．したがって電卓を使った計算で得られる数字は，その桁の全てが有効数字というわけにはいかない．

一番簡単なやり方では，乗除計算した後の答えの有効数字の桁数は大雑把には計算前の測定値の最小有効桁数までと見做して計算していく．

(例) : 100 mL メスフラスコで調製した TTAB 濃度の計算 (秤量値が 0.3814 g だったとする)

$$c = \frac{0.3814 \text{ g}}{336.40 \text{ g mol}^{-1} \times 100.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.011337 \text{ 6} \dots \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

有効数字は4桁までだが，この濃度を使って更に計算をすることになるので，もう一桁多い5桁まで求めておく．6桁目は切り捨てる

なお，厳密な値の得られない物理定数 (例：気体定数，アボガドロ定数，分子量等) が入ってくる計算では，物理定数の桁数は他の測定値の有効数字より1～2桁余分にとって計算を行う．そして，**最終の計算結果の答えを最小有効数字の桁数にあわせて四捨五入する**とよい (計算の途中段階では四捨五入せずに全て切り捨てる)．なお，四捨五入する桁の数字が「5」だった時は，一桁上の数字が偶数だったら切捨て，奇数だったら切り上げる．

(例) $0.346\bar{5} \Rightarrow 0.346$ $9.0297\bar{5} \Rightarrow 9.0298$ $7.45\bar{9} \Rightarrow 7.4$ $7.55\bar{2} \Rightarrow 7.6$ $3.49 \Rightarrow 3$

上記の「有効数字の桁数に関する議論」は誤差についての大雑把な目安に過ぎない。

より正確に誤差を見積もるには相対精度の計算が必要となる。相対精度とは測定値(R)に対する誤差(ΔR)の比率の絶対値 ($|\Delta R / R|$) であり、何回も測定を繰り返した際の測定値のバラつきの程度を表す。相対精度と測定値を掛け合わせれば ΔR の値が得られ、誤差を考慮した測定値は $R \pm \Delta R$ として表記される。

相対精度は同じ測定を何回も繰り返せば求められるが、何回も同じ実験をするのは大変(不可能)である。そこで実際には、測定に使用する機器や器具(電子天秤、メスフラスコやメスピペット等のガラス器具)に対応して、どの程度測定値がバラつくかをある程度予測して相対精度を算出する。以下には本実験で行った TTAB 水溶液の調製例(上記の枠内を参照)について、相対精度の予測値を計算する方法を記す。なお相対精度は 2 桁まで求めれば十分であり、3 桁目は切り捨てる。

- ・ 天秤による秤量値(w)は $0.3814 \pm 0.0001 \text{ g}$ の幅をもった値とする。相対精度は $0.0001 \div 0.3814 = 2.6 \times 10^{-4}$
- ・ 100 mL メスフラスコの内容積(V)には検定公差(0.12 mL)程度の誤差があるとする。

$$\text{相対精度は } 0.12 \div 100 = 1.2 \times 10^{-3}$$

- ・ 以上のデータを使って TTAB 水溶液の濃度計算($c = w \div (MV)$)をした結果の相対精度は、計算前の各々の測定値の相対精度の足し合わせになる。一般に乗除計算した後の答えの相対精度は各々の測定値の相対精度の和になる。(なお今の場合、TTAB の分子量 M は十分に正確であり誤差はゼロとする)

$$\text{即ち } (\Delta c / c) = 0.26 \times 10^{-3} + 1.2 \times 10^{-3} = 1.46 \times 10^{-3} \approx 1.4 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \Delta c = c \times (\Delta c / c) = 0.011337 \times (1.4 \times 10^{-3}) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{つまり } c \pm \Delta c = (11.337 \pm 0.015) \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ となる。}$$

(注)「検定公差」とは計量ガラス器具類に対して許されている誤差である(参考文献3 参照)。本来は相対精度とは意味が異なるが、市販のガラス器具には常に検定公差程度のズレがあるとして使用することが必要である。精密な実験では、ガラス器具を自分で補正して使用しなければならない。即ちあらかじめ何回も測定して、平均値と標準偏差を計算しておくことが必要となる。例えば 10 回繰り返し測定し、100 mL メスフラスコの容積値について $100.11 \pm 0.061 \text{ mL}$ 等として求めておく。この場合、平均値のズレ(0.11 mL)が系統誤差、標準偏差分のズレ(0.061 mL)が偶然誤差になる。補正済のガラス器具を使用すれば、相対精度は検定公差の値よりもかなり小さくすることができる。

以上のような相対精度の足し合わせは乗除計算では成り立つが加減計算では成り立たない。加減計算の場合の取扱いは以下ようになる。

(例: メスピペットを使い 10.0 mL の水から 8.0 mL を取り去ったとする。残った水の体積を、誤差幅を考慮して計算する)

$$10.0 \pm 0.05 \text{ mL} \quad (\text{相対精度は } 0.05 \div 10.0 = 5.0 \times 10^{-3}) \quad (\text{約 } 0.5 \%)$$

$$\rightarrow) \quad 8.0 \pm 0.05 \text{ mL} \quad (\text{相対精度は } 0.05 \div 8.0 = 6.2 \times 10^{-3}) \quad (\text{約 } 0.62 \%)$$

$$2.0 \pm 0.10 \text{ mL} \quad (\text{引き算でも誤差部分は足し算にする } \therefore \text{相対精度は } 0.10 \div 2.0 = 0.05 \text{ つまり約 } 5 \% \text{ に急増する})$$

一般に、計算途中に引き算が入ってくると(特に、近い値同士の引き算だと)、相対精度は急に大きくなるから注意が必要である。加減算の後、更に乗除計算が続く場合は、上記と同様に相対精度の足し合わせをして誤差幅を求めていく。(なお、相対精度の計算では一つの実験操作に対し、対応する誤差が一回だけ計算に入ってくるようにする)。

以上を踏まえ、メスフラスコで調製した TTAB 水溶液 14 mL (10 mL メスピペットで 7 mL を 2 回とる)に水 16 mL (10 mL メスピペットで 10 mL を 1 回、6 mL を 1 回とる)を加えたときの、希釈後の濃度の誤差を求めてみよう。まず、希釈後の濃度(c)は以下の式で求められる。

$$c = \frac{0.011337 \text{ mol dm}^{-3} \times (7.0 + 7.0) \text{ mL}}{(7.0 + 7.0) \text{ mL} + (10.0 + 6.0) \text{ mL}}$$

$$= \frac{0.011337 \text{ mol dm}^{-3}}{\left(1 + \frac{(10.0 + 6.0) \text{ mL}}{(7.0 + 7.0) \text{ mL}}\right)} = \frac{0.011337 \text{ mol dm}^{-3}}{1 + 1.142} = 5.292 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \approx 5.29 \text{ mM}$$

上の計算式（二行目の式）における分数の分子部分（0.011337）の相対精度は上述した通り 1.4×10^{-3} .

一方、分数の分母部分には足し算があるので相対精度は以下のような計算をする必要がある.

まず、 $((10.0 + 6.0) \text{ mL} / (7.0 + 7.0) \text{ mL})$ の相対精度を計算すると以下ようになる（ここで 10 mL 容量のメスピペットの検定公差は 0.05 mL としている）.

$[(0.05 + 0.05) \div (7.0 + 7.0)] + [(0.05 + 0.05) \div (10.0 + 6.0)] = 1.3 \times 10^{-2}$ (約 1.3%). つまり上の計算式の分母の第二項目の 1.142 には $1.142 \times (1.3 \times 10^{-2}) = 0.014$ の誤差がある. 次に、分母全体としての相対精度を以下のように計算する.

$$\begin{array}{rcl} 1 & \pm & 0 \quad (\rightarrow \text{第一項目の数は厳密に 1 なので誤差はゼロ}) \\ +) & 1.142 & \pm 0.014 \quad (\rightarrow \text{第二項目}) \\ \hline & 2.142 & \pm 0.014 \quad (\text{誤差部分を足す}) \end{array} \quad \therefore \text{分母の相対精度は } 0.014 \div 2.142 = 6.5 \times 10^{-3}$$

以上より、濃度の相対誤差 ($\Delta c / c$) は $1.4 \times 10^{-3} + 6.5 \times 10^{-3} = 7.9 \times 10^{-3}$

故に希釈した後の TTAB 濃度の誤差幅 (Δc) は

$$\Delta c = (\Delta c / c) \times c = (7.9 \times 10^{-3}) \times 5.29 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} = 0.041 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$\therefore c \pm \Delta c = (5.29 \pm 0.04) \text{ mM}$ となる.

実験 2 において水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定して求めた酢酸濃度の誤差については以下のようにして計算する.

シュウ酸 0.6313 g を天秤ではかりとり 50 mL メスフラスコで水溶液とし、水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ 5 mL シュウ酸溶液の中和点が 9.89 mL とする. さらに、この水酸化ナトリウム水溶液で 1/8 希釈酢酸水溶液 (20 mL) を滴定した時の中和点が 10.15 mL とする. この場合、1/8 希釈酢酸水溶液のモル濃度 (c) と相対精度は以下の計算で求められる.

$$c = \frac{2 \times 0.6313 \text{ g}}{126.06 \text{ g}} \times \frac{5 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \times \frac{10.15 \text{ mL}}{9.89 \text{ mL}} \times \frac{1}{20 \text{ mL}} = 5.1395 \times 10^{-5} \text{ mol mL}^{-1} = 5.1395 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

相対精度 ($\Delta c / c$) は

$$\frac{0.0001}{0.6013} + \frac{0.02}{5} + \frac{0.1}{50} + \frac{0.03}{10.15} + \frac{0.02}{9.89} + \frac{(0.02 + 0.02)}{(10 + 10)} = 1.5 \times 10^{-2} = 1.5\%$$

$$\text{つまり } c \pm \Delta c = (5.139 \pm 0.077) \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow c \pm \Delta c = (5.14 \pm 0.08) \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ になる.}$$

なお、上記の相対精度の計算では、5 mL 及び 10 mL ホールピペットの誤差は $\pm 0.02 \text{ mL}$ 、50 mL メスフラスコの誤差は $\pm 0.1 \text{ mL}$ 、ビュレットの読みが 10 mL 以上（以下）の時の誤差は $\pm 0.03 \text{ mL}$ ($\pm 0.02 \text{ mL}$) とした. また、1/8 希釈酢酸水溶液 (20 mL) は 10 mL ホールピペットで 2 回取って滴定に用いたとした. もし、実際に滴定した時のビュレットの読みが $\pm 0.03 \text{ mL}$ よりも大きくバラついていたとすると、誤差は $\pm 0.03 \text{ mL}$ より大きな値（実際に測定した時の滴定量のバラつき値）にする必要がある.

活性炭 1g 当たりに吸着された酢酸の物質質量 (X) の誤差幅 ($\Delta X / X$) は以下の手順で求められる.

$$X = \frac{(C_i - C) \times V}{w} \quad \text{より} \quad \frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta(C_i - C)}{(C_i - C)} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta w}{w} = \frac{\Delta C_i + \Delta C}{(C_i - C)} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta w}{w}$$

上式右辺の第一項目は加減計算がある場合の誤差の求め方に従って計算する（分子部分がプラスになっていることに注意）。第二項目は $0.05 \div 50 = 1 \times 10^{-3}$ 。第三項目は大体 $0.1 \text{ mg} \div 1 \text{ g} = 1 \times 10^{-4}$ と見なしてよい。

レポート提出について

レポートは本課題全体をまとめて各自一部作成する（以下の項目順に整理して作成せよ）。作成は各自のコンピュータで行い、プリントアウトして提出すること。提出の締切り厳守。

課題題目（表紙）

1. 本課題全体の目的
 2. 実験 1 の目的
 3. 実験 1 の使用器具・薬品
 4. 実験 1 の操作・方法（溶液調製・可溶化実験・電気伝導率測定 of 順番に記す）
 5. 実験 1 の結果（可溶化実験の結果・電気伝導率の結果の順番に記す。表 1～2 を必ず載せる）
 6. 実験 1 の結果に関する考察
 7. 実験 2 の目的
 8. 実験 2 の使用器具・薬品
 9. 実験 2 の操作・方法
 10. 実験 2 の結果（表 3～4 を必ず載せる）
 11. 実験 2 の結果に関する考察
 12. 実験全体に関する感想
- 工場を見学して学んだこと及び感想（上記 12 の後に新しい用紙に 1 ページ程度書いて添付する。見学先の工場の人に提出して読んでもらいます）

レポート作成時の注意

- ・測定値や計算値などには**必ず単位をつける**。表 1～表 4 も数値だけでなく単位を明示すること。計算式にも単位をつけておくと間違いがない。
- ・リットル (ℓ) を表すときは大文字のエル (L) を使う（小文字エルは数字の 1 と間違えやすいし、見難いため）。なお、SI 単位系では体積単位としてはリットルの代わりに dm^3 の使用が推奨されている。
- ・物理量を表す記号 (c , κ , A_m など) は斜体（イタリック体）文字で記す。単位は普通のローマン体。
- ・誤字に注意のこと（例：溶液調整→溶液調製，臨海ミセル濃度→臨界ミセル濃度，伝差度→伝導度）

参考文献

- 1) 入門 コロイドと界面の科学 (3.2 界面活性剤の性質)，鈴木四朗 近藤保 著，三共出版 (1994)。
- 2) アトキンス 物理化学要論 第 5 版 (pp 375–377)，千原秀昭，稲葉章 訳，東京化学同人 (2012)。
- 3) 第 3 版 続実験を安全に行うために (15, 20 章)，化学同人編集部 編，化学同人 (2007)。
- 4) アトキンス 物理化学の基礎 (第 8 章)，千原秀昭 稲葉章 訳，東京化学同人 (1984)。
- 5) ヴォート 基礎生化学，p 18，田宮信雄 他 訳，東京化学同人 (2000)。
- 6) 入門 コロイドと界面の科学 (3.4 吸着)，鈴木四朗 近藤保 著，三共出版 (1994)。