

光学的及び電気化学的物性測定の新展開

～分層滴定・コロイド滴定の当量点検出法の探求～

石原進介*

年代

- (1980～) 1. ニーズとの出会い
分層滴定自動化システムの開発
膜分離 光度滴定法
参考文献 (1) (2) (3)
- (1990～) 2. ミセル抽出 光度滴定法
参考文献 (4) (5) (6) (7) (8)
- (1995～) 3. パーティクルチャージ検出によるコロイド滴定法
参考文献 (9) (10)
- (1995～) 4. 流動電位検出イオン会合滴定法による陰・陽イオン界面活性剤の迅速定量
参考文献 (11) (12)
- (1997～) 5. 流動電位発生機構の理論解析への試み

2004.12.4

参考文献一覧

- 1 { (1) A. Hasegawa, M. Yamanaka, K. Tsuji, S. Tamura: *Bunseki Kagaku*, **31**, 508 (1982)
(2) A. Hasegawa, M. Yamanaka, K. Tsuji: *Bunseki Kagaku*, **32**, 474 (1983).
(3) T. Takano, A. Hasegawa, H. Otsuka: *Bunseki Kagaku*, **37**, 137 (1988).
- 2 { (4) S. Motomizu, M. Oshima, Y. Gao, S. Ishihara, K. Uemura: *Analyst* (London), **117**, 1775 (1992).
(5) S. Motomizu, Y. Gao, S. Ishihara, K. Uemura, K. Daito, T. Wakisaka: *Bunseki Kagaku*, **42**, T105 (1993).
(6) S. Motomizu, Y. Gao, K. Uemura, S. Ishihara: *Analyst*, (London), **119**, 473 (1994).
(7) Y. Gao, S. Motomizu: *Bunseki Kagaku*, **45**, 1065 (1996).
(8) K. Daito, T. Wakisaka, S. Ishihara, Y. Gao, S. Motomizu: *Bunseki Kagaku*, **46**, 593 (1997).
- 3 { (9) Japan PAT. Kyoto Electronics MFG. CO., LTD. H8-152421 (1996.6.11)
(10) E. Tahara, H. Tanaka, S. Ishihara: *Japan TAPPI Pulp and Paper Research Conference*, **62**, 78 (1995).
- 4 { (11) T. Wakisaka, K. Daito, S. Ishihara, S. Motomizu: *Bunseki Kagaku*, **46**, 763 (1997).
(12) T. Wakisaka, K. Daito, S. Ishihara, S. Motomizu: *Bunseki Kagaku*, **46**, 805 (1997).

*京都電子工業株式会社研究開発本部

第174回京都化学者クラブ例会 (平成16年12月4日) 講演

後 日 譚

京都化学者クラブの月例会（第174回2004.12.4）の演者として、別記標題にて話題提供させて頂きました。「海洋化学研究」誌にプロシーディングを投稿するのが恒例となっているのですが、プロシーディングに値する内容ではありませんでしたので、拙稿「後日譚」に替えさせて頂きます。（なお、私の紹介させて頂いた分野に、御興味を持たれた方は、参考文献を御参照下さい。（11）、（12）については、別刷手持ちがあります。御希望の方には差し上げます。）

〔起〕

実は、月例会での講演当時、私は定年（2004.12.20付）を目前に控えていました。大学人であれば「退官記念講義」というセレモニーがあり、当人にとって「節目」「けじめ」となります。然るに、私はといえば、ビジネスの世界での日々の業務に埋没していて、さしたる自覚も無しに「定年」を迎えようとしていました。そういうタイミングで、演者として話題提供の機会を与えられましたことに、一念奮起「定年退職記念講演」なる、私的デッチ上げ命名のもとに「ニーズとの出会い」をキーワードとして、私なりのエピソードを開陳させて頂きました次第。

〔承〕

その後、定年を迎えまして、現在、定年直前の職務内容をそのまま引継ぎ、身分は嘱託として、引き続き京都電子工業株式会社に在籍しております。

ここからが、後日譚の本題となります。

社会的セレモニーである「定年」を通過し、次なるステージ（私自身の気力、体力の衰退による「店じまい」「フェードアウト」）までの期間を如何に有意義に生きるか（本音を言えば如何に面白く生きるか）に関しての、私なりの作戦および戦略を開陳させて頂きます。

・滴定法という方法論の見直しと再構築

藤永太郎先生が、座談等で、繰り返し、様々な語り口調で述べておられる「自然科学観」の一つに「自然科学は、理論・各論・方法論という鼎の3つの足によって支えられている。相互の切磋琢磨が自然科学の進化（深化）の原動力である。分析化学はこの三者を駆使して、主として方法論を提供する学問である。」というフレーズがあります。私には、この「方法論」という言葉が強く印象に残っていて、繰り返し、繰り返し、リフレインの様に反芻して来ました。

その「方法論」の一つとして、滴定法をもう一度、見直してみたいというのが、私の次なる目標です。

滴定法は、容量分析法として、溶液化学の分野では、古くから研究されており、理論・各論・方法論が、整理・体系化されています。

産業界でも公定法（ISO, JIS, 各種業界法等）として定着しています。

最もポピュラーな「方法論」であります。

弊社（京都電子工業株式会社）でも、カールフィッシャー水分計、電位差自動滴定装置として主力製品群の一分野を占めています。

学問の分野では、既に「枯れた領域」で、何

を今更と思われるでしょうが、そこが、私の発想のユニークなところです。とは言っても、現時点「勝算」は何も有りません。

以下のお話は「講釈師、見て来た様な嘘を言い……」に類する私の妄想ですので、それなりに軽く読み飛ばして下さい。

- 「滴定」を試料（被滴定液）の側から擬人的に観ると……

私（被滴定化学種の1分子）は、多くの仲間（同種の分子）と色んな人々（異種分子）とワイワイガヤガヤ談笑しながら（ブラウン運動）広い浴槽（溶媒の海）に浸っていて平穏である（第1の化学平衡）。と……突如、私と仲間のみを狙った刺客（滴定化学種）の一団が乱入して来て、次々と刺し違えて行く（化学量論的反応）。私は、広大な浴槽を動き廻り、刺客から逃げ回っていたが、とうとう刺客の一人と差し違えて絶命。これで、私の一族は絶滅した（当量点）。その後続々と繰り出されて来る刺客は、他の人々には危害を加えず、索敵していたが、我々が絶滅したことを確認して、戦いは終焉（滴定終了）。残った人々の混乱も取り、再び平穏が戻って来た（第2の化学平衡）。冷徹な仕掛人（測定者）は、浴槽の湯量と、絶滅までに送り込んだ刺客の数（刺客数/単位体積×投入体積）を調べ上げることにより、我々一族の単位体積当りの存在数（濃度）を確認すると、満足そうな笑みを浮かべて去って行った……。

以上が、従来の「滴定」の一幕である。

即ち、第1の化学平衡（容量既知・濃度未知）を滴定液（濃度既知・容量可測）を滴下することにより、人為的に平衡を乱し、第2の平衡状態に持ち込む。そして、その途中に必ず存在する当量点を何らかの方法で検出することにより、

化学量論的に、濃度未知試料の濃度を割り出す「方法論」である。

非常にシンプルで古典的な手法ではあるが、アボガドロ数（ $6.626... \times 10^{23}$ ）的観点からすると、膨大な試料と高価な滴定液の大量消費と膨大な測定廃液を発生するという、20世紀的なエネルギー消費型方法論である。

〔転〕

このエネルギー大量消費型・古典的方法論である「滴定法」を最先端技術「ナノテクノロジー」の観点から見直すと、どういう地平が開けて来るのだろうか。私の作戦は「滴定」の解析に必須の項目「試料濃度」「試料量（サンプリング量）」「滴定液濃度」「滴定液量」「当量点検出」の5つの要素のうちの1つ「試料量」を、知らなくても仕方が無い（めんどうくさいから無視する。）と諦める、そのかわり、反応の現場に身を置いて、臨場感溢れる「実況中継」をしたらどうなるだろうか？という野次馬作戦である。即ち滴定を微量化しようとする程、ネックとなる「試料サンプリング」をしない方法論の模索である。

具体的な私のイメージは、

試料液面に近接して、顕微ビデオカメラを設置する（視野： $200 \times 200 \mu\text{m}$ 程度）。その局所場領域に、指示薬を共存させた滴定液をインクジェットノズルから噴射する（1滴サイズ：数百 $\text{pL} \sim \text{nL}$ 程度）。滴数および噴射間隔を制御しながら、第1の平衡から第2の平衡に向けてスキャン滴定する。時々刻々の液面の状態を実況撮影する。ビデオ画面の画像処理により、反応を解析する。という様なイメージである。どんな情報が得られるだろうか？どんな現象が観察されるだろうか？

現在、すでに実用化されている、或いは実用

直近のナノテクノロジーを駆使すれば、時間分解能 (ms), 空間分解能 (数十 nm) 程度の解析が可能であると推定される。又、微小液滴の質量測定についても各種特許が散見される状況からすると、私の一見、荒唐無稽とも思われる「滴定夢物語」も、「非接触・局所場・高速滴定法」という新しい方法論として生まれ変わる日もそう遠くはないであろうと、密かに胸躍らせている次第。

〔結〕

「非接触・局所場・高速滴定法」なる方法論も、理論・各論・方法論各側面からの、厳しい、

学問的、実用的批判に耐え得るものにするには、「道未だ遠し」、或いは全くの「空想」に終わるかも知れません。しかしながら、私には、幸いにして、高邁な自然科学観を会得されている先人・先輩の方々と、オープンマインドで議論出来る同輩・後輩の諸君、に恵まれた環境に在ります。

願わくば、皆様方の教えを乞う、或いはコラボレイトする機会を持ちたいと念じております。その節には、どうか宜しく御指導の程、御願ひ申し上げます。

少なくとも「まゝ、酒の肴としては、面白いワナ」と飲ミニケーション出来ることを熱望しつつ……〔完〕とさせて戴きます。