

第3章 測る

第1節 重量・容量の測定

1.1 重量測定法

【概 略】

重量測定には上皿天秤、化学天秤、直示天秤などが用いられるが、最近では電子天秤を使用することが多い。

天秤ではかることができる最大の重量を秤量、最小の重量を感量といい、通常、上皿天秤の秤量は100～5,000gで感量は0.1～2g、直示天秤では秤量が100～200g、感量は0.1mgとなっている。電子天秤では、秤量および感量がそれぞれの機種ごとに設定されており、目的に合った機種を選定することが重要である。

また、電子天秤は、ばねばかりと同様、重力を測定するものであり、上皿天秤、化学天秤、直示天秤のような質量を測定するものではない。従って、電子天秤は使用する場所を変えた場合、必ず校正する必要がある。さらに、電磁石の温度係数は比較的大きいので高精度測定では、温度補正も必要となる。

天秤は高価であり、操作法を誤ると故障を起こしやすく他人に与える迷惑も大きい。従ってその取扱いは特に慎重に行わなければならない。

【重量測定に関する注意】

- ・ 天秤は所定の場所から勝手に移動させてはならない。天秤は水平に置かれているべきである。
- ・ 天秤の皿に直接試料をのせてはならない。高精度の秤量には、基本的には秤量瓶を用いる。また、秤量後、別の容器に試料を移す時には、必ず秤量瓶に付着した試料を、使用する溶媒で流し込むようにする。高精度の秤量を必要としない場合は、薬包紙を用いてもよい。しかし、薬包紙は吸湿性の薬品の秤量には決して用いてはならない。
- ・ 薬さじは試薬ごとに取り替え、いったん容器から出した試薬は容器に戻さない。また、試薬によっては薬さじを使用しないほうがよいものもあるので注意する。
- ・ 天秤を試料によって汚した場合、すぐ清掃しておくこと。試料をこぼさないように注意することが大切である。
- ・ 秤量の限界を超える重いものは決してのせてはならない。上皿天秤で大体の重量を求めておくことが望ましい。
- ・ 天秤の扉を閉じてから目盛りを読むようにする。空気の対流による秤量誤差をなくするためである。
- ・ 試料は熱い間に測定してはならない。天秤を傷めると同時に上昇気流が生じて秤量が不正確になる。
- ・ 冷蔵あるいは冷凍保存の試料をはかりとる場合、その試料をデシケータ中で室温に戻してから秤量する。さもなければ、温度差のため、試料が露結し吸湿してしまう。
- ・ 天秤の濫用をしないこと。上皿天秤の精度で済む秤量に高精度の天秤を用いてはならない。
- ・ 使用後、天秤の扉は必ず閉め、電源を切っておくこと。

【電子天秤の使用方法】

- 1) 暖機しておく。(20分間程度はコンセントを入れておく)
- 2) 水準が合っていることを確認する。
- 3) ON/OFF キーを押す。(スタンバイランプが消灯し、全表示が点灯する)

- 4) TARE キーを押す。(0 点調節 ; 0 表示となり, 測定モードになる)
- 5) 試料(下記の実験では, ビーカー)を天秤の測定皿にのせ, 安定マークが点灯するのを確認する。
- 6) 安定マークが点灯した後に, 表示を読む。
- 7) 使用後は ON/OFF キーを押し, 暖機状態にしておく。

1.2 容量測定法

【概 略】

容量を測定する器具にはピペット(ホールピペット, メスピペット, 駒込ピペット), ビュレット(ガイスラー型, モール型), メスフラスコ, メスシリンダーなどがある。下記のように, これらは精度が異なるので自分の目的に合った器具を用いることが大切である。

これらの器具には表面に刻みこんだ目盛りの線(標線)があり, この標線は 20℃の溶液を測定するものとして定められている。ホールピペットはメスピペットに比べ, また, メスフラスコはメスシリンダーに比べて, 標線の正確さが優れている。ビュレットの標線の精度はホールピペット, メスフラスコと同様に高い。一方, 駒込ピペットの標線は目安の意味しかない。プラスチック製の測容器も市販されているが, その標線は信用できないし取扱いに注意を要する。

容量測定を行うにあたっては, 器具を水平にし, 真横から見てメニスカス(円筒内の液体が毛管現象によって生ずる凹凸面)の下底の目盛りを読んだ時にのみ, 正確な値が得られる。

溶質を完全に溶解した後, 液量を標線に合わせる。酸やアルカリには水に溶解する際に, 激しく発熱することがあるが, 溶液が熱い間に液量を標線に合わせても, 正しい容量にならない。分析時の溶液の温度による補正が必要となる場合もある。

器具を使用する際は, きれいに洗浄したものを使用しなくてはならない。汚れたものを用いると液が汚染されるばかりでなく, 液が流出した後で器壁にかなりの量の液が付着して残るので, 誤差が大きくなる。また, 急激な加熱や薬品の腐食によって器具の変形をもたらすようなことをしてはならない。

このほか, メスフラスコ, メスシリンダーおよびホールピペットでははかることができない少量の液体を測り取るためにはピペットマン等のマイクロピペットがよく用いられる。

【各測容器の操作法】

・ホールピペット

- 1) 一定体積の溶液を精密にはかりとるときに使用される。
- 2) ピペットは溶液内部に必ず入れて使う。途中で先端が液面から離れると口の中に液が入ってしまう。
- 3) ピペットで液を標線の少し上まで吸い上げる。
- 4) ピペットの先端を溶液から離れた状態で, 以下に示すように吸い上げた液のメニスカスを標線に合わせる。吸い口を人差し指でふさぎ, 親指と中指でピペットを垂直に保持する。人差し指の押さえ方を少し緩めて親指と中指でピペットを回すと液面がゆっくりと下がるから, 標線まで下がったら再び人差し指でかたく押さえる。このとき, 親指で吸い口をふさぐ持ち方はよくない。
- 5) 液の流出は自然に行うようにする。液が流出し終わってもなお数秒はそのままにしておき, 最後の 1 滴を落とすときには吸い口をもう一度押さえ, 一方の手でピペットのふくらみを握って手のひらで暖めるとピペット内の空気の膨張によって液が完全に放出する。このとき, 先端に残った液を吹き出してはならない。
- 6) ピペットが濡れていると, そのために溶液がうすめられるので, 必ずよく乾いた清潔なピペットを使うようにする。

- 7) 毒物ないし刺激性の蒸気を含む溶液の場合は安全ピペッター、アスピレーターなどを使用する。

・メスピペット

- 1) 一定体積の溶液をはかりとるときに使用される。
- 2) 操作上の注意は基本的にはホールピペットの場合と同様である。種々の容量のものがあるので使用目的によって選ぶ。
- 3) 先端ピペットの先端目盛を使うときは内溶液を吹き出す必要がある。

・ビュレット

- 1) ガイスラー型は下部流出口に活栓があり，一方のモール型は活栓の代わりにゴム管で直結し，その間に少し大きいガラス玉をはめるか，またはピンチコックでゴム管を挟んで液の流出を調節するようにしたものである。どちらも白色と褐色の2種類がある。また，ガイスラー型の活栓は，なくならないようにビュレットと紐で結んでおくこと。
- 2) 過マンガン酸カリウム，よう素，硝酸銀および酸などにはガイスラー型を用いる。これらの薬品はゴムと反応を起こすのでモール型を使ってはいけない。また，この際，酸以外の過マンガン酸カリウムや硝酸銀などは褐色のものを使わないと光分解を起こす恐れがある。ガイスラー型の活栓のところにはワセリンをごく少量つける程度にとどめる。つけすぎると活栓の穴をつまらせるばかりか，過マンガン酸カリウム，ヨードおよび硝酸銀などはワセリンと徐々に作用する。
- 3) アルカリ溶液をガイスラー型に用いると，活栓の部分に炭酸アルカリができ，そのために活栓がかたく密着して使えなくなることがあるので，この時はモール型を使ったほうがよい。モール型のものではゴム管の内側に気泡が残らないように，あらかじめよくゴム管を指先でつまんで確かめておく。また，ガラス玉やピンチコックは使用中上下に動かすと目盛の読みが変わるので気をつけること。
- 4) 使い方は，まず，入れる液でビュレットを2~3回洗ってから，液を標線の少し上まで入れ，左手で挟むようにして持ち，活栓を押しぎみに栓を回転させて滴下し，0線に合わせる。
- 5) 0線に合わせた後，滴定を行うが，ビュレットの滴下速度は，大体一定になるようにする。速すぎると内壁についた液があとから遅れて流下するので，目盛を読むのに時間をおかないと不正確になる。大体1/10規定以下の溶液で，25mlの滴下に30秒くらいの速度が適当とされている。
- 6) 滴定に際して，ビュレットの目盛と目盛の間は目測により十分の一まで読むこと。

・メスフラスコ

- 1) 標線にはEとAの記号が記してあり，Eは20℃における受用容積，Aは出用容積を示す。つまり，Eまで入れると指定の容積まで液体が入ったことになり，Aまで入れて流し出すと指定の容積の液体が出たことになる。一定体積の液体を精密にはかりとるときや，精密に一定濃度の溶液を作るときに使用される。
- 2) 秤量瓶で精密に秤量した試料，あるいはピペットで正確にはかりとった液体試料を，メスフラスコに移す。固体試料は，必ずいったん溶解してからメスフラスコに移す。液体を移すとき，メスフラスコの首部をぬらさないようにする。
- 3) 一定濃度の溶液を作るには，標線の少し手前まで溶液を入れてから温度を指定温度に保って，ピペットで最後の少量を標線まで入れる。
- 4) すり合わせガラス栓をしてフラスコを逆転し，よく振り混ぜて溶液の濃度を一様にする。
- 5) すり合わせのガラス栓はよく合っているかどうか確かめて用いる。このガラス栓はなくしやすいので充分注意する。糸で結んでおくとか，市販の留めゴムを用いてメスフラス

コとバラバラにならないようにしておく。

・メスシリンダー

- 1) メスシリンダーは、円筒形のガラス容器に目盛りをつけたもので、目盛りは包含容量(つまり 100ml なら内の容積が 100ml であるということ) (E) を意味する。液体の体積を計量するとき使用される。
- 2) 薬包紙等で秤量した試料あるいは一定量の溶液をビーカーに移し、最終溶液体積の 8 割程度の水で完全に溶かす。
- 3) 固体試料を直接メスシリンダーに入れて溶かすことは、避けるべきである。
- 4) この溶液をすべてメスシリンダーに移し、ビーカー内壁を少量の水で洗浄し、その洗液もメスシリンダーに移す。
- 5) 水によりメニスカスを標線に合わせた後、この溶液を先に用いたビーカーに移しよく混合する。これを先に用いたメスシリンダーに再度移し、均一にする。

・マイクロピペット (ピペットマン)

- 1) ピペットマンには P-20, P-100, P-200, P-1000 および P-5000 の 5 種類がある。それぞれ $2\sim 20\mu\text{l}$, $10\sim 100\mu\text{l}$, $10\sim 200\mu\text{l}$, $0.2\sim 1\text{ml}$, $1\sim 5\text{ml}$ まで測り取れるようになっている。
- 2) これらのピペットマンの先にプロピレン製のチップと呼ばれるものを装着するが、P-20, P-100 と P-200 には黄色、P-1000 には青、P-5000 には白色のチップを用いる。また P-5000 には液体の吸込みによる汚染を防ぐために、チップホルダー内にセーフティフィルターを挿入する。
- 3) ピペットマンは一定量の空気を吸引し、それと同体積の液体がチップ内に吸引されることを利用し、目的の液体を測り取る。
- 4) デジタル目盛を目的の容量にダイヤルで合わせる。容量を増やす時には、いったんその目盛を若干越える様にして、その後ダイヤルを戻し、目的の目盛にする。容量を減らす場合にはそのまま直接目的の容量にセットする。
- 5) P-20 および P-200 の最大目盛は 200, P-100 と P-1000 の最大目盛は 100, P-5000 の最大目盛は 500 である。これ以上大きな値にしないこと。
- 6) チップホルダーの先端にチップをしっかりと、少しひねって装着する。P-5000 には、チップホルダー内にセーフティフィルターを挿入する。チップの装着が悪いと液漏れが生じるので、しっかりと入れること。
- 7) フォワード法とリバース法といった 2 つの使用法がある。前者は通常の方法であり、後者は泡立ちやすい液体や微量の液体の場合に用いる。

i. フォワード法

- ① プッシュボタンを第 1 ストップまで押し下げる。
- ② チップの先端を垂直に液へ入れる。チップを浸す深さに注意すること。浅すぎると、吸引する時空気を吸ってしまう。また深すぎるとチップ表面に液が付着してしまう。
- ③ プッシュボタンをゆっくり戻し、液を吸引する。必ずゆっくり戻すこと。急激に戻すと、チップホルダー内に液が入りこんでしまう。
- ④ 1~2 秒待って、チップを静かに引上げる。チップの外側に液が付いていれば、拭取ってやる。
- ⑤ チップ内に液が入っている場合は絶対ピペットマンを横にしないこと。液漏れがある場合はチップの装着を確認すること。またチップが完全に装着されていても漏れる場合は速やかに報告すること。
- ⑥ 液を入れる容器の内壁にチップの先をそわせ、プッシュボタンを第 1 ストップまでゆっくり押す。

- ⑦ 1～2 秒待ってから、第 2 ストップまでプッシュボタンを押し下げ、チップ内の液を完全に吐出させる。
- ⑧ そのままの状態でチップを上げる。
- ⑨ プッシュボタンをもとに戻す。チップの先端が液中に有るとまた液を吸ってしまうので注意すること。
- ⑩ 粘性のある液体の場合には、一度だけの吸引・吐出ではチップ内に液が残り、誤差が大きくなる。そこで一度吸引し、廃液容器に吐出する。次いで、再び液を吸引する。するとチップ内には目盛の液量+先の吐出により出なかった液体の量となる。次いで⑥～⑨を行ない、液を目的の容器に入れる。すると、再びチップ中には液が残るが、この液量は 1 回目の吸引・吐出後にチップに残った量とほぼ同じであることから、容器に入った液量は目盛の液量となる。
- ⑪ 有機溶媒など室温で蒸発しやすい液体の場合には、一度だけの吸引だとチップ内で蒸発し、体積が増えるためチップから液が漏れる。そこで、何回か吸引・吐出を繰り返し、チップならびにピペットマン内の気相を有機溶媒ガスで飽和させることにより、液漏れを防ぐことができる。

ii. リバース法

- ① プッシュボタンを第 2 ストップまで押し下げる。
 - ② チップの先端を垂直に液へ入れる。
 - ③ プッシュボタンをゆっくり戻し、液を吸引する。
 - ④ 1～2 秒待って、チップを静かに引上げる。チップの外側に液が付いていれば、拭取ってやる。
 - ⑤ 液を入れる容器の内壁にチップの先をそわせ、プッシュボタンを第 1 ストップまでゆっくり押し。チップ内に残った液は吐出しない。
 - ⑥ そのままの状態でチップを上げる。
 - ⑦ 別な容器の内壁にチップの先をそわせ、プッシュボタンを第 2 ストップまでゆっくり押し。
 - ⑧ プッシュボタンをもとに戻す。
- 8) 溶液中に分注する場合、次に示すような希釈法を行う。

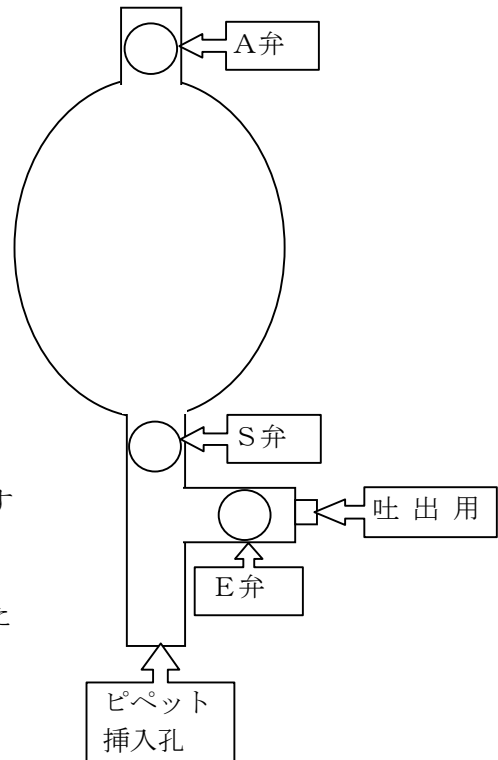
iii. 希釈法

- ① フォワード法のようにプッシュボタンの第 1 ストップを用いて液を吸引し、チップを静かに引上げた後、チップの外側に付いた液を拭取ってやる。
 - ② 希釈液内にチップの先を入れ、プッシュボタンを第 1 ストップまでゆっくり押し、チップから液を出した後、プッシュボタンをゆっくり戻し、チップ内に液を入れる。
 - ③ この出し入れを繰り返し行ない、チップを希釈液で洗ってやる。
 - ④ 最後に第 2 ストップまでプッシュボタンを押し下げ、チップ内の液を完全に吐出させる。
 - ⑤ そのままの状態でチップを上げる。
- 9) 測定する液の温度が室温と異なる場合や蒸発しやすいもの場合には、必ずチップをその液で 4～5 回リンスすること。
- 10) 70℃以上の液体には使用しないこと。
- 11) 液体をチップホルダー内に吸込まないこと。万が一吸込んだ場合は速やかに洗浄する。放置するとすぐに壊れる。
- 12) 使用後は目盛を適用最大目盛にすることバネの消耗が少なくて済む。

・安全ピペッター

安全ピペッターには多種あるが、ほとんどはゴム（あるいはシリコン）製であり、スポイトと同様の原理で液の吸い上げと押し出しを行う。安全ピペッターには2カ所あるいは3カ所の空気弁があり、通常は閉じたままになっている。この空気弁を外部から押さえると弁が開く構造になっている。使用法は以下のとおりである。

- 1) A弁を押えて開きながら、球状部を握り、減圧する。
- 2) ねじこむように、ピペット挿入孔にピペットを装着する。
- 3) ピペットの先端を垂直に液へ入れる。ピペットを浸す深さに注意すること。浅すぎると、吸引する時空気を吸ってしまう。
- 4) S弁を押えて開くことにより、液を吸引する。液をピペッター内に入れないこと。万が一入れた場合には速やかにピペッターを洗浄すること。
- 5) 吐出孔を押えながら、E弁を押えて開く。
- 6) ゆっくり吐出用孔から空気を入れて液量を標線に合せる。
- 7) E弁を閉じて、液を入れる容器の内壁にピペットの先をそわせる。
- 8) E弁を開き、液を容器の中に入れる。
- 9) E弁を閉じ、ホールピペット膨大部を手で握り、温めることにより、ピペットの先に残った液を吐出させる。



1.3 ピペットマン、ホールピペットおよび安全ピペッターが正確に使用できてい

るかを確かめる実験

【準備】

・0.1mg単位で秤量できる電子天秤・ビーカー・蒸留水・マイクロピペッター・安全ピペッター・ホールピペット(5ml)・チップ・温度計

【方法】

- 1) ホールピペットに安全ピペッターを取り付ける。
- 2) 電子天秤でビーカーの重量を測定する。
- 3) 数値を読み取り記録する。
- 4) ホールピペットあるいはピペットマン（フォワード法）で一定量の蒸留水をビーカーに入れ重量を測る。
- 5) 数値を読み取り記録する。
- 6) 4)5)をピペットマンの場合10回、ホールピペットの場合5回繰り返す。
- 7) 水温を測定し、表から求めた蒸留水の絶対密度と重量により容量を求め、ホールピペットあるいはピペットマンにより測り取られた液量の変動係数を計算する。
$$\text{変動係数 (CV)} = (\text{標準偏差} / \text{平均}) \times 100\%$$
- 8) 得られた変動係数がホールピペット(5ml)の場合1%以下に、ピペットマン（適用最大目盛）の場合0.5%以下になっているか否かを検討する。

表 水の比重

温度(°C)	0	10	20	30
0	0.99987	0.99973	0.99823	0.99567
1	0.99993	0.99963	0.99802	0.99537
2	0.99997	0.99952	0.99780	0.99505
3	0.99999	0.99940	0.99756	0.99473
4	1.00000	0.99927	0.99732	0.99440
5	0.99999	0.99913	0.99707	0.99406
6	0.99997	0.99897	0.99681	0.99371
7	0.99993	0.99880	0.99654	0.99336
8	0.99988	0.99862	0.99626	0.99299
9	0.99981	0.99843	0.99597	0.99262

水の絶対密度(g/ml)は上表の値を1.000027で割ってえられる。

【参 考】

ピペットマンによる測り取りの変動係数の目安

P-20	CV(%)	P-1000	CV(%)	P-200	CV(%)	P-5000	CV(%)
2 μ l	<1.5	200 μ l	<0.3	50 μ l	<0.4	1000 μ l	<0.3
10 μ l	<0.5	500 μ l	<0.2	100 μ l	<0.25	2000 μ l	<0.25
20 μ l	<0.3	1000 μ l	<0.15	200 μ l	<0.15	5000 μ l	<0.16

第2節 溶液の pH と濃度

2.1 溶液の濃度

溶液の濃度の表示にはいくつかの種類があるので表示の意味を正確に理解するとともに自分の作った試薬にも正しい表示をすることが必要である。k (キロ), m (ミリ), μ (マイクロ), n (ナノ), p (ピコ) などは単位の頭につける補助単位として使われる。日常多く用いられる濃度の表し方には次のようなものがある。

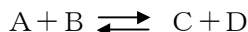
【濃度の表示法】

- 1) 重量百分率 (%) 溶液 (試料) 100g 中に含まれている溶質 (問題にする成分) の g 数で表した濃度。百分率表示法としては最も一般的に用いる。多くの液体試薬のビンのラベルにはその比重 (Specific Gravity, Sp. Gr. と略記されていることが多い) が記載されているから、これを用いて重量を容量に換算することが必要である。比重は水の密度との比で無名数 (単位のない数) だが、比重に g/ml の単位をつければ密度になるので、実際の計算では単位を付け忘れないように気をつける。また、よく使う試薬に含有量が 100% でないものは多い。固体の試薬でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、チオ硫酸ナトリウム、過マンガン酸カリウムなどは正確でないし、塩酸、硫酸、リン酸などはもともと水溶液として試薬になっている。このような溶質の溶液を作るときは、含有量を計算に入れて測り取らねばならない。含有量は、ラベルに通常%で表示してある。
- 2) 容量百分率 (V%) 溶液 100ml 中に含まれている溶質の ml 数で表した濃度。アルコール水溶液などに用いる。硫酸 10ml と水 90ml を混ぜても、正確に 100ml にはならない。溶け合うときに、液体というのは多少膨らんだり縮んだりすることがあるからである。故に、溶かしてから溶媒を徐々に加えながら一定容にする必要がある。つまり、溶質を溶かしてから溶液の量を目指す液量まで増やしてとめるのである。この操作をフィルアップ (メスアップ) といい、「一定容にする」という表現が普通使われる。なお、この際溶解熱で温度が上がったり下がったりすることがあるが、そのときは、目標の液量よりやや少なめで一旦とめて室温に戻るまで待ってから、最終的に一定容にする。
- 3) 重量対容量百分率 (W/V%) 溶液 100ml 中に含まれている溶質の g 数で表した濃度。食塩や糖類の水溶液によく用いる。
- 4) ppm (百万分率) 試料 1,000 g 中に含まれている問題成分の量を mg で表した濃度。
- 5) 対水比 液状の試薬を水で薄めた場合に用いる大まかな濃度表示法で、例えば、市販の濃硫酸 1 容を水 9 容に混合したとき、1 : 9 硫酸と表示する。
- 6) 溶解度 溶質の溶解度を表す方法として、溶媒 100g に対する溶質溶解量の限界をその g 数で示す。飽和溶液については、その濃度を表すことになる。必ず温度表示を添える。
- 7) モル濃度 (mol/l) 溶液 1l 中に含まれている溶質の量をモル数 (グラム分子数) で表した濃度、定量用標準溶液、緩衝溶液などかなり精密な濃度表示が必要なときに用いる。
- 8) 規定濃度・ノルマル (グラム当量/l) 溶液 1l 中に含まれている溶質の量をグラム当量数で表した濃度、滴定用標準溶液 (規定液) の表示に用いる。
- 9) 力価 (ファクター) 滴定用標準溶液の場合、実際の規定濃度と表示の規定濃度との比を、この標準溶液のファクター (F) という (例えば、表示が 0.1 規定 NaOH で、実際は 0.1073 ならば、この標準溶液のファクターは、 $F=1.073$ であるという)。

2.2 溶液の pH

【概 略】

化学反応が可逆反応であると、出発物質と生成物質の濃度はある一定の値で釣り合う。これを化学平衡という。次の式で考えてみよう。

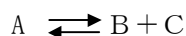


可逆反応とは A と B が反応して（反応が右に進んで） C と D を生成する反応と、 C と D が反応して A と B を生じる逆向きの反応（逆反応）の両方が可能なものをいう。このときは、最初 A と B が与えられてもやがてその一定の割合が C と D になったところで見かけ上変化が止まり平衡になる。このときに成り立つ法則が質量作用の法則で、 A, B, C, D のそれぞれの濃度を [A], [B], [C], [D] で表せば（ [] はその物質のモル濃度を示すことになっている）、 [A] × [B] と [C] × [D] は温度、圧力等の条件が一定ならば、一定の比を示す。これは右向きの反応が [A] × [B] に比例し、逆の左向きの反応が [C] × [D] に比例し、両者が釣り合って平衡になると考えるとわかりやすいだろう。

この比を K : 平衡定数といい次の式で書ける。

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

この例は、二つの出発物質、 A, B が二つの生成物質 C, D をつくる例だが、この数はいくつでもよい。出発物質が 1 つの次の式では



K は次のようになる。

$$K = \frac{[B][C]}{[A]}$$

これは弱酸が解離するとき、水の解離するときなどの式であって、これらの問題を次に具体的に述べる。水は次のように解離する。



（正確にはこの式は $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ と書かなければならないが、ここではその必要がないので前の簡単な表現にしておく。）

この式で平衡定数は次のようである。

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.8 \times 10^{-16} M$$

水のモル濃度は、水 1 l 中何 mol の水があるか計算すればよい。水 1 l は 1,000g だから、水 H_2O の分子量 18 で割ると

$$1,000g \div 18mol/g = 55.55mol$$

故に、水のモル濃度は 55.55M であることがわかる。この数値 $[H_2O] = 55.55M$ を上の式に入れると、

$$[H^+][OH^-] = (1.8 \times 10^{-16} M) \times (55.55 M) = 1.0 \times 10^{-14} M^2$$

この値を水のイオン積 K_w という。

ここで $[H^+]$ と $[OH^-]$ が等しいとすると $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$

ということが簡単に計算できる。

$[H^+]$ が大きいと酸性を示し、 $[OH^-]$ が大きいとアルカリ性を示し、両者が等しいところが中性だから、 $[H^+]$, $[OH^-]$ とも $10^{-7} M$ というのが中性の定義である。

酸性とは $[H^+] > 10^{-7} M$ $[OH^-] < 10^{-7} M$

アルカリ性とは $[H^+] < 10^{-7} M$ $[OH^-] > 10^{-7} M$

ということになる。ここで、酸性は $[H^+]$ が大きいことで、アルカリ性とは $[OH^-]$ が大きいことだが、 $[H^+]$ と $[OH^-]$ の積が $10^{-14} M^2$ と一定であることから、どちらの範囲も $[H^+]$ または $[OH^-]$ の一方だけで表現でき、両方使い分ける必要がないことはすぐわかるだ

ろう。

酸性～アルカリ性の表現は、従って水素イオン濃度 $[H^+]$ で行われる。ただし、生の濃度で水素イオン濃度 $10^{-3}M$ という表現は使いにくいので、対数で pH という表し方が採用されている。 10^5 の対数は 5 であるというように、肩についている何乗のところが対数である。ところが水素イオン濃度は大体 10^{-3} というように 1 より小さく、対数を取るとマイナスになる (10^{-3} の対数は -3 である) から、pH では水素イオン濃度の対数にマイナスの符号をつけて、数値をプラスに逆転させてある。

$$pH = -\log [H^+]$$

例えば、pH5 とは $[H^+] = 10^{-5}M$ であるが、pH12 は $[H^+] = 10^{-12}M$, $[OH^-] = 10^{-2}M = 0.01M$ というふうに実際の水素イオン、水酸化物イオン濃度を計算できる。

【pH メーターの構造】

ガラス電極 pH 計は検出部 (ガラス電極, 比較電極よりなる) と指示部 (検出された pH を指示する), それに温度補償用感温部 (液温に応じて変わるガラス電極の起電力を自動的に補償する) とで構成されている。pH 測定の元になる検出部は、ごく薄いガラス膜を先端にもち、内部に一定の pH の溶液 (緩衝液) の入ったガラス電極と、それに飽和カロメル電極の内部比較電極とからなっている。

【pH の電氣的測定の原理】

水素イオン濃度を電氣的な量として測定することである。検液中に 2 個の電極を挿入して電気を起こさせ、発生する電位差を適当な方法によって測定する。この電位差は両液の pH に比例するので、一方の液の pH が既知であれば未知液の pH を知ることができる。

ガラス電極, 比較電極, 温度補償感温部とが一体になった複合計のものがよく使用されている。

【pH メーターの用法】

- 1) 保護キャップをはずし、電極を純水に浸す。
- 2) ON/OFF キーを押す。
- 3) 標準液で校正する。
 - ① CLR キーを押しながら CAL キーを押す。CLR が表示される。
 - ② 電極を純水で洗い流し、キムワイプでふき取る。
 - ③ 電極の内部液補充用キャップをはずす。液絡部において内部液側が測定液側に対して加圧状態に保つために行う。
 - ④ 電極を pH7 標準液に浸し、CAL キーを押す。必ずガラス電極の液絡部分まで被検液に浸るようにすること。CAL が点灯し、AUTO が点滅する。
 - ⑤ 表示値が安定すると AUTO の点滅が止まり、HOLD と 7 が点灯する。
 - ⑥ 電極を純水で洗い流し、キムワイプでふき取る。
 - ⑦ 電極を pH4 あるいは 9 の標準液に浸し、CAL キーを押す。必ずガラス電極の液絡部分まで被検液に浸るようにすること。CAL が点灯し、AUTO が点滅する。
 - ⑧ 表示値が安定すると AUTO の点滅が止まり、HOLD と 4 あるいは 9 が点灯する。
 - ⑨ 電極を純水で洗い流し、キムワイプでふき取る。
- 4) 測定 理想的には、溶液を緩やかに攪拌した状態で pH 測定するのが好ましい。
 - ① 電極を液絡部まで浸す。5cm 程度は浸す。
 - ② MEAS キーを押す。AUTO が点滅する。
 - ③ 表示値が安定すると AUTO の点滅が止まり、HOLD が点灯する。
 - ④ 値を読む。
- 5) 終了

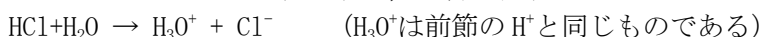
- ① 電極を純水で洗い流し，キムワイプでふき取る.
- ② 電極の内部液補充用キャップをはめる.
- ③ 電極保護キャップをかぶせる.
- ④ ON/OFF キーを押す.

第3節 溶液（緩衝液）の作製

3.1 リン酸緩衝液

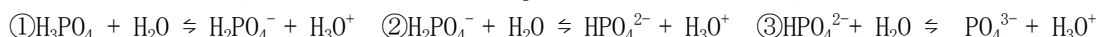
【原理】

酸とはプロトンを失い易く、プロトンを他の分子に供与しようとする性質をもつ物質であり、塩基とはプロトンを受け取り易く、プロトンを他の分子から取り込もうとする性質をもつ物質であると定義することができる。この定義に従えば、水溶液中で HCl が酸として働くときは水にプロトンを供与する、と書き表すことができる。



すなわち、HCl は酸（プロトンを供与する）、H₂O は塩基（プロトンを取り込む）であるといえる。さらに、この逆反応が進行する時には、同様に H₃O⁺ は酸、Cl⁻ は塩基と考えることができる。このとき、HCl（酸）と Cl⁻（塩基）あるいは H₂O（塩基）と H₃O⁺（酸）はプロトンの有無だけが異なるので、これらを共役酸-塩基対と呼ぶ。共役酸-塩基対が存在するときには、必ず緩衝効果が現れる。例えば、塩酸溶液に極少量の強塩基（NaOH 等）を加えても、塩基の解離に伴う pH 値の上昇は塩基を単独で水に加えた場合より小さくなる。

共役酸-塩基対として、適量の弱酸とその塩、あるいは弱塩基とその塩を含んでいる溶液では緩衝作用が酸単独溶液もしくは塩基単独溶液よりもはるかに高くなり、これを緩衝液（Buffer solution）と呼んでいる。すなわち、水溶液中の弱酸と陰イオン、あるいは弱塩基と陽イオンがプロトンを供給すること、あるいは取り込むことにより、H₃O⁺イオンの濃度変化に抵抗しようとする。このため、緩衝液に強酸もしくは強塩基を添加しても pH 値の変化が小さい。一方、生体を構成する物質の安定性や機能は pH に大きく依存しており、組織の生理活性や酵素活性を生体外で観察するためには pH を一定に保つ必要がある。したがって、緩衝液を用いた pH 条件の設定は各種生物実験で広範に利用されている。緩衝液作製時にしばしば用いられるリン酸は三塩基酸であり、以下のような三段階の解離平衡をもっている。以下では②の解離を利用した緩衝液（pH 5.7~8.0）を作製し、その緩衝能を調べる。



【試薬】

リン酸一ナトリウム・二水和物 (NaH₂PO₄・2H₂O)、リン酸二ナトリウム・十二水和物 (Na₂HPO₄・12H₂O)、0.1N 水酸化ナトリウム標準液、脱イオン水

【器具】

pH メーター、マグネティックスターラーと回転子、ビーカー200ml および 100ml、メスシリンダー100ml、メスピペット 2ml および 10ml と安全ピペッター

【操作】

- 1) 脱イオン水を用いて 0.05M・NaH₂PO₄・2H₂O および 0.05M・Na₂HPO₄・12H₂O の溶液を各 200 ml 調整して、pH を測定する。
- 2) 0.05M・NaH₂PO₄ の水溶液①および 0.05M・Na₂HPO₄ の水溶液②を 4:1Ⓐ, 1:1Ⓑの比で混合したものを各 100ml 作製する。
- 3) ⒶおよびⒷからメスピペットで 10ml とって脱イオン水で 10 倍に希釈した溶液ⒸおよびⒹを作製して 100ml のビーカーに入れておく。
- 4) 4 種類の溶液Ⓐ, Ⓑ, ⒸおよびⒹの pH を測定する。
- 5) 4 種類の緩衝液を 100ml のビーカーに 50ml ずつ入れて、回転子を入れてマグネティックスターラーで穏やかに攪拌しながら、メスピペットもしくは安全ピペッターを用いて 0.1N・水酸化ナトリウム標準液を 1ml ずつ添加する。緩衝能力を超える塩基を加えると pH

- 値は大きく低下するので，そのときの水酸化ナトリウム量を記録する．
- 6) 緩衝液組成と緩衝液の pH および緩衝効果が有効な pH の範囲との関係をレポートにまとめる．