

# pH緩衝液の濃度計算と調製方法の自動サービス

## — Webによる理科教員への遠隔支援 —

Automatic Service of Calculating Data and for the Preparation of pH-Buffer Solutions  
- Remote Support to Science Teachers by Using Internet -

芦田 実\*  
Minoru ASHIDA

長岡 淳子\*\*  
Atsuko NAGAOKA

村田 龍一\*\*\*  
Ryuichi MURATA

### Abstract

We have developed the program for calculating data and preparation of 9 kinds of pH-buffer solutions and already started service in our homepage. This program is useful for many experiments required to keep a constant pH because of wide pH range of 1 to 13.

キーワード：pH緩衝液，濃度計算，調製方法，注意事項，遠隔支援

## 1. はじめに

本研究室では、インターネットを利用して学外との双方向の交流を目指し、様々な利用者を想定したホームページおよびプログラムの開発に取り組んでいる<sup>1~4)</sup>。そのために、化学の質問箱による質問の受付とその回答<sup>5)</sup>の掲載、水溶液の調製方法と濃度計算の自動サービス<sup>6~15)</sup>、化学実験のシミュレーションの自動サービス<sup>16~18)</sup>等を提供し、様々な形で利用者を遠隔的に支援している。質問箱は最盛期を過ぎたが、その他のサービスは利用者がまだ少ない。そこで、多くの人に周知し、利用してもらうために本報告で紹介する。

今、学校では理科離れ<sup>19)</sup>が進んでおり、これを解決するために教員は理科の驚き・感動と面白さを児童・生徒に伝える様な授業をつくっていく必要がある。しかし、現在は児童・生徒だけでなく、小学校教員の理科離れも進んでいると言われている。特に、経験10年未満の教員で理科の指導が苦手、やや苦手と感じる者が6割を超えている<sup>20)</sup>。ただし、中学校の理科教員も授業前後の準備・片付けの時間不足、備品や消耗品の不足（自費購入の経験のある教員が7割）、授業時間の不足等の問題を抱えている<sup>21)</sup>。

理科（化学）の面白さは実験を通して伝えられることが多いと思われる。そこで、理科離れを少しでも減らすために、学校で少しでも多く理科（化学）実験を行って

もらうことが肝要である。本研究室で開発しているホームページでは、理科を苦手としている教員の手助けとなるように、また水溶液の調製時間の軽減や効率的な実験準備を可能とするために、化学系実験の基礎である水溶液の調製方法等<sup>6~15)</sup>のサービスを行っている。これらのプログラムで利用者は、数値を入力するだけでサービスを受けることができる。また、コンピュータが苦手な人でも何の予備知識もなしに、いつでも必要なときに使用できる。さらに、ダウンロードサービスも行っているので、圧縮ファイルをダウンロードして解凍すれば、このプログラムはパソコンの中だけ（オフライン）でも実行できる。

前報では、塩化ナトリウム水溶液<sup>6)</sup>、酢酸、塩酸、アンモニア水と水酸化ナトリウム水溶液<sup>7)</sup>、硝酸と硫酸<sup>8)</sup>、9種類の固体無水物の溶解度<sup>9)</sup>、二酸化炭素と石灰水<sup>10)</sup>、シュウ酸水溶液とシュウ酸ナトリウム水溶液<sup>11)</sup>、塩化カリウム水溶液と塩化アンモニウム水溶液<sup>12)</sup>、炭酸水素ナトリウム水溶液と炭酸ナトリウム水溶液<sup>13)</sup>、ミョウバンとその関連物質の溶解度<sup>14)</sup>、過酸化水素水と酸素発生<sup>15)</sup>について報告し、ホームページですでにサービスを開始している。本研究では、pH緩衝液に関する自動サービスについて報告する。pH緩衝液は、最初に設定したpHからの変動を小さく抑えることを可能にするため、溶液中の反応がpHの影響を受ける可能性がある場合や反応中のpH変化を防ぎたい場合等に用いられる。それゆえ、中

\* 埼玉大学教育学部理科教育講座

\*\* 首都大学東京大学院社会科学部法曹養成専攻

\*\*\* 埼玉大学教育学部学校教育教員養成課程理科専修

学校・高校以上の授業・クラブ活動や自由研究等における実験準備の時間短縮に幅広く役立つと思われる。本サービスでは、以下の9種類のpH緩衝液 (pH 1~13) の濃度を計算し、調製方法について調べることができる。グリシンH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH+塩化ナトリウムNaCl-塩酸HCl緩衝液, グリシンH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH+塩化ナトリウムNaCl-水酸化ナトリウムNaOH緩衝液, フタル酸水素カリウムKOOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH-塩酸HCl緩衝液, フタル酸水素カリウムKOOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH-水酸化ナトリウムNaOH緩衝液, 酢酸CH<sub>3</sub>COOH-酢酸ナトリウムCH<sub>3</sub>COONa緩衝液, リン酸二水素カリウムKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-水酸化ナトリウムNaOH緩衝液, リン酸二水素カリウムKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-リン酸水素二ナトリウムNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>緩衝液, トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>-塩酸HCl緩衝液, 塩化アンモニウムNH<sub>4</sub>Cl-アンモニア水NH<sub>3</sub>緩衝液。

## 2. 利用者の操作方法

トップページ「埼玉大学教育学部化学研究室」<sup>1~4)</sup> からメインメニュー<sup>22)</sup> の「溶液の作り方 (濃度計算と調製方法)」<sup>23)</sup> へ入り、さらにサブメニューJava Applet (pH緩衝液)「グリシン系 (pH 1.0~3.7, 8.5~12.9), フタル酸系 (pH 2.2~5.9), 酢酸系 (pH 3.6~5.6), リン酸系 (pH 5.3~8.0), トリス系 (pH 7.0~9.0), アンモニア系 (pH 8.0~11.0)」<sup>24)</sup> をクリックすると、最初の画面 (図1) が表示される。

最初に、利用者は実験条件のpHに合わせて、表示されている9種類のpH緩衝液の中から濃度計算を行うpH緩衝液を選択してクリックする。次に、調製したいpHと調製後の体積 (mL) をテキストボックスに入力して、「計算」ボタンをクリックすることにより、pH緩衝液を調製

するために必要な溶液 (混合前) の濃度 (mol/L) と体積 (mL) を算出することができる。なお、テキストボックスに数値を入力する際は、全て半角文字で入力する必要がある。また、5.432E-1や1.234e5のような指数形式での入力も可能である。ただし、半角E (またはe) の後ろに半角空白を入れるとエラーになる。

## 3. pH緩衝液の定義

過剰の弱酸と強塩基または強酸と過剰の弱塩基を混合した水溶液は、酸または塩基を外部から加えても弱酸または弱塩基の電離平衡に基づいて、pHの変動を抑制する効果を持っている。この効果をpH緩衝効果と呼び、そのような混合物の水溶液をpH緩衝液または単に緩衝液と呼ぶ。酸と塩基の組み合わせによって、緩衝効果の現れるpH領域が異なっているため、目的に応じて様々な緩衝液が使われる。

## 4. 注意事項

Java Appletプログラムを呼び出すためのhtmlファイルに、薬品の取り扱いに関する下記の注意事項を載せた。

濃塩酸、酢酸や濃アンモニア水のビンの中にはそれらのガスが充満していて、フタを開けるときにガスが噴き出すことがある。ガスや飛沫が目に入らないように注意する。また、ガスには毒性や強烈な刺激臭があるため、ガスを吸わないように換気の良い所で取り扱う。薬品が目に入ったり、皮膚についたらすぐに水で洗い流す。

濃塩酸と濃アンモニア水の市販品濃度は推定値で、飽和に近い濃度である。また、酢酸の市販品濃度は100%に近い値である。正確な濃度が必要な場合は、濃度がわかっている酸や塩基で滴定して、正確な濃度を決定する。

濃硫酸を水で希釈するときは、非常に発熱するので注意する。水酸化ナトリウムを水で溶かすときは、非常に発熱して湯気が出る。その湯気 (水酸化ナトリウム水溶液) には毒性があり、刺激臭があるため、湯気を吸わないように換気の良い所で取り扱う。これらの溶液の体積を調製する場合には、冷えてから行う。

水酸化ナトリウムの固体 (粒) には潮解性があり、空気中の湿気を吸収してベトベトになる。天秤を使うときは粒をこぼしても大丈夫のように、天秤の皿とビーカーの間に紙 (薬包紙など) を敷く。質量をはかるときは手早く行う。残りの水酸化ナトリウムの固体は、すぐにビンのふたをしっかりと閉めて保管する。水酸化ナトリウムの固体は粒が大きいので、計算値の質量をぴったりはかり取ることはできない。

天秤は慎重に取り扱い、薬品をこぼしたらすぐに掃除する。はかれる範囲は天秤によって異なるため、最大秤量を超過しないように注意する。

この下に図が見えなかったら Java Applet を有効にして下さい。(H23.02.24 改訂) 前に戻る

**pH緩衝液の作り方** 声田, 村田, 長岡 (埼玉大・教育) Ver. 2011.02.13

pH 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

グリシン-HCl 酢酸-酢酸Na Tris-HCl グリシン-NaOH

フタル酸-HCl フタル酸-NaOH KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-NaOH NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>3</sub>

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-NaOH 混合前の溶液 濃度 mol/L 体積 ml

調製したいpH  KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.1 50.0

調製後の体積 ml  NaOH 0.1 29.1

純水 H<sub>2</sub>O 0.0 20.9

| pH緩衝液                                | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -NaOH                                 | [KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]=0.10mol/L [NaOH]=0.10mol/L 体積=100.0ml 25℃ |
|--------------------------------------|---|--|
| pH                                   | 5.8 5.9 6.0 6.1 6.2 6.3 6.4 6.5 6.6 6.7 6.8 6.9 7.0 7.1               |  |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (mL) | 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 |  |
| NaOH(mL)                             | 3.6 4.6 5.6 6.8 8.1 9.7 11.6 13.9 16.4 19.3 22.4 25.9 29.1 32.1       |  |
| pH                                   | 7.2 7.3 7.4 7.5 7.6 7.7 7.8 7.9 8.0                                   |  |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (mL) | 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0 50.0                          |  |
| NaOH(mL)                             | 34.7 37.0 39.1 40.9 42.4 43.5 44.5 45.3 46.1                          |  |

**計算方法**  
 下の計算には改訂4版~改訂2版「化学便覧基礎編II」(丸善)中のデータを使用しています。表の範囲外はpH緩衝効果が小さいですが、pHが近い部分についてはなるべく計算が出来るようにしました。このとき、表の値とめらからつながるようにするため、計算に使用した酸-塩基電離定数は最新の値と必ずしも一致していませんので注意して下さい。また、緩衝液を添加した試料の正確なpHを知りたい場合には、pH標準液で校正済みのpHメーターで測定して下さい。

**1. グリシン+塩化ナトリウムNaCl-塩酸HCl緩衝液**  
 入力したpHと下表の値を用いて直線的に内挿し、緩衝液をV<sub>1</sub>=10mL調製する場合の混合前の体積(V<sub>グリ</sub>, V<sub>HCl</sub>)を計算します。さらに、入力した体積(V<sub>1</sub>)の値を用いて、実際に必要な体積(V<sub>グリ</sub>, V<sub>HCl</sub>)に換算します(同様なので、下の2以降では省略することがあります)。

図1 最初の画面 (一部)

## 5. 計算方法

本プログラムの計算には改訂4版～改訂2版「化学便覧基礎編Ⅱ」<sup>25~27)</sup>中のデータを使用している。表の範囲外はpH緩衝効果が小さいが、pHに近い部分について計算はできるようにした。この際、表の値となめらかにつながるようにしたため、計算に使用した酸-塩基電離定数は最新の値と必ずしも一致していない。

### 5-1 グリシンH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH+塩化ナトリウムNaCl-塩酸HCl緩衝液

入力したpHと表1の値を用いて直線的に内挿し(図2, 方法等の詳細は省略する), 緩衝液をV<sub>t</sub>=10 mL調製する場合の混合前の体積(V<sub>gly, i</sub>, V<sub>HCl, i</sub>)を計算した。さらに, 入力した体積(V<sub>tk</sub>)の値を用いて, 実際に必要な体積(V<sub>gly, k</sub>, V<sub>HCl, k</sub>)に換算した(同様のため, 下の5-2以降では省略する)。

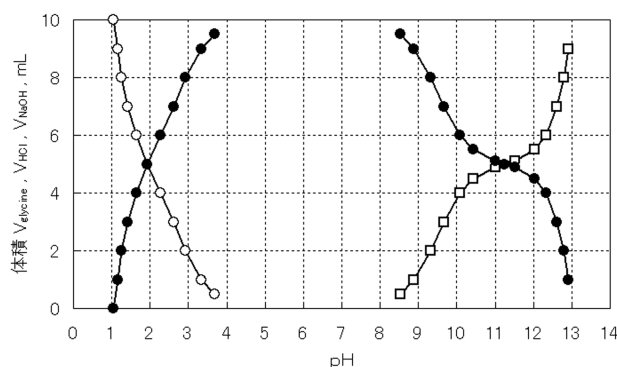


図2 グリシン+塩化ナトリウム-塩酸緩衝液および  
グリシン+塩化ナトリウム-水酸化ナトリウム緩衝液  
●: 0.1M グリシン+0.1M NaCl体積 (mL), ○: 0.1M HCl体積 (mL), □: 0.1M NaOH体積 (mL)

表1 グリシンH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH+塩化ナトリウムNaCl-塩酸HCl緩衝液

|                            |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH (18°C)                  | 1.04 | 1.15 | 1.25 | 1.42 | 1.65 | 1.93 | 2.28 | 2.61 | 2.92 | 3.34 | 3.68 |
| 0.1M グリシン + 0.1M NaCl (mL) | 0.0  | 1.0  | 2.0  | 3.0  | 4.0  | 5.0  | 6.0  | 7.0  | 8.0  | 9.0  | 9.5  |
| 0.1M HCl (mL)              | 10.0 | 9.0  | 8.0  | 7.0  | 6.0  | 5.0  | 4.0  | 3.0  | 2.0  | 1.0  | 0.5  |

表2 グリシンH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH+塩化ナトリウムNaCl-水酸化ナトリウムNaOH緩衝液

|                            |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH (20°C)                  | 8.53 | 8.88 | 9.31 | 9.66 | 10.09 | 10.42 | 11.01 | 11.25 | 11.51 | 12.04 | 12.33 | 12.60 | 12.79 | 12.90 |
| 0.1M グリシン + 0.1M NaCl (mL) | 9.5  | 9.0  | 8.0  | 7.0  | 6.0   | 5.5   | 5.1   | 5.0   | 4.9   | 4.5   | 4.0   | 3.0   | 2.0   | 1.0   |
| 0.1M NaOH (mL)             | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 3.0  | 4.0   | 4.5   | 4.9   | 5.0   | 5.1   | 5.5   | 6.0   | 7.0   | 8.0   | 9.0   |

表3 フタル酸水素カリウムKOOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH-塩酸HCl緩衝液

|                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH (25°C)            | 2.20 | 2.30 | 2.40 | 2.50 | 2.60 | 2.70 | 2.80 | 2.90 | 3.00 | 3.10 |
| 0.1M フタル酸水素カリウム (mL) | 50.0 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 0.1M HCl (mL)        | 49.5 | 45.8 | 42.2 | 38.8 | 35.4 | 32.1 | 28.9 | 25.7 | 22.3 | 18.8 |
| pH (25°C)            | 3.10 | 3.20 | 3.30 | 3.40 | 3.50 | 3.60 | 3.70 | 3.80 | 3.90 | 4.00 |
| 0.1M フタル酸水素カリウム (mL) | 50.0 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 0.1M HCl (mL)        | 18.8 | 15.7 | 12.9 | 10.4 | 8.2  | 6.3  | 4.5  | 2.9  | 1.4  | 0.1  |

0.1Mフタル酸水素カリウム水溶液50 mLに, 上の0.1M塩酸の体積を加えて水H<sub>2</sub>Oで100 mLに希釈する。

$$V_{gly, k} = V_{gly, i} V_{tk} / V_t, \quad V_{HCl, k} = V_{HCl, i} V_{tk} / V_t$$

表1の範囲外の計算値は異常な値になるため, 左の範囲外ではV<sub>gly, i</sub>=0 mL, V<sub>HCl, i</sub>=10 mLとして, 右の範囲外ではV<sub>gly, i</sub>=10 mL, V<sub>HCl, i</sub>=0 mLとして処理し, 赤字で警告を表示した。

### 5-2 グリシンH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH+塩化ナトリウムNaCl-水酸化ナトリウムNaOH緩衝液

上記5-1の場合と同様な内挿法で計算した(表2, 図2)。表2の範囲外の計算値は異常な値になるため, 左の範囲外ではV<sub>gly, i</sub>=10 mL, V<sub>NaOH, i</sub>=0 mLとして, 右の範囲外ではV<sub>gly, i</sub>=0 mL, V<sub>NaOH, i</sub>=10 mLとして処理し, 赤字で警告を表示した。

### 5-3 フタル酸水素カリウムKOOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH-塩酸HCl緩衝液

上記5-1の場合と同様な内挿法で計算した(表3, 図3)。表3の範囲外の計算値は異常な値になるため, 左の範囲外ではV<sub>KHP t, i</sub>=50 mL, V<sub>HCl, i</sub>=50 mLとして, 右の範囲外ではV<sub>KHP t, i</sub>=50 mL, V<sub>HCl, i</sub>=0 mLとして処理し, 赤字で警告を表示した。

### 5-4 フタル酸水素カリウムKOOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH-水酸化ナトリウムNaOH緩衝液

上記5-1の場合と同様な内挿法で計算した(表4, 図3)。表4の左の範囲外は上の5-3(フタル酸水素カリウム-塩酸緩衝液)で計算すれば良いため, V<sub>KHP t, i</sub>=50 mL, V<sub>NaOH, i</sub>=0 mLとして処理し, 赤字で警告を表示した。右の範囲外は, 下の電離平衡や体積の関係等から計算した。さらに, 7.0 < pHは緩衝効果が無いため赤字で警告

表4 フタル酸水素カリウム $\text{KOOCC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ —水酸化ナトリウム $\text{NaOH}$ 緩衝液

|                      |        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH (25°C)            | (4.00) | 4.10 | 4.20 | 4.30 | 4.40 | 4.50 | 4.60 | 4.70 | 4.80 | 4.90 |
| 0.1M フタル酸水素カリウム (mL) | 50.0   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 0.1M NaOH (mL)       | (0.0)  | 1.3  | 3.0  | 4.7  | 6.6  | 8.7  | 11.1 | 13.6 | 16.5 | 19.4 |
| pH (25°C)            | 5.00   | 5.10 | 5.20 | 5.30 | 5.40 | 5.50 | 5.60 | 5.70 | 5.80 | 5.90 |
| 0.1M フタル酸水素カリウム (mL) | 50.0   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 0.1M NaOH (mL)       | 22.6   | 25.5 | 28.8 | 31.6 | 34.1 | 36.6 | 38.8 | 40.6 | 42.3 | 43.7 |

0.1Mフタル酸水素カリウム水溶液50 mLに、上の0.1M水酸化ナトリウム水溶液の体積を加えて水 $\text{H}_2\text{O}$ で100 mLに希釈する。  
右の範囲外で使用した電離定数 $K_A=8.73 \times 10^{-6}$

表5 酢酸 $\text{CH}_3\text{COOH}$ —酢酸ナトリウム $\text{CH}_3\text{COONa}$ 緩衝液

|                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH (18°C)         | 3.6  | 3.8  | 4.0  | 4.2  | 4.4  | 4.6  | 4.8  | 5.0  | 5.2  | 5.4  | 5.6  |
| 0.2M 酢酸 (mL)      | 18.5 | 17.6 | 16.4 | 14.7 | 12.6 | 10.2 | 8.0  | 5.9  | 4.2  | 2.9  | 1.9  |
| 0.2M 酢酸ナトリウム (mL) | 1.5  | 2.4  | 3.6  | 5.3  | 7.4  | 9.8  | 12.0 | 14.1 | 15.8 | 17.1 | 18.1 |

左の範囲外で使用した電離定数 $K_A=2.07 \times 10^{-5}$  右の範囲外で使用した電離定数 $K_A=2.39 \times 10^{-5}$

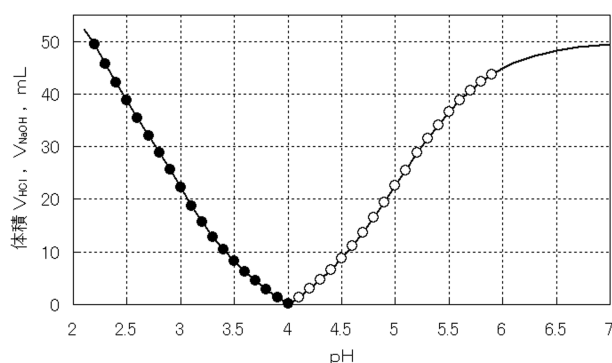


図3 フタル酸水素カリウム—塩酸緩衝液およびフタル酸水素カリウム—水酸化ナトリウム緩衝液

右の範囲外で使用した電離定数 $K_A=8.73 \times 10^{-6}$

● : 0.1M HCl体積 (mL), ○ : 0.1M NaOH体積 (mL)

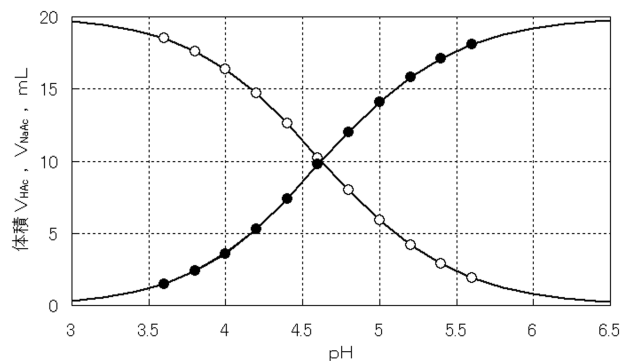


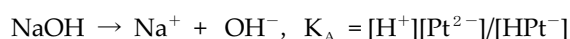
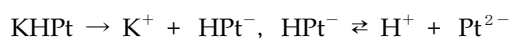
図4 酢酸 $\text{CH}_3\text{COOH}$ —酢酸ナトリウム $\text{CH}_3\text{COONa}$ 緩衝液

左の範囲外で使用した電離定数 $K_A=2.07 \times 10^{-5}$

右の範囲外で使用した電離定数 $K_A=2.39 \times 10^{-5}$

○ : 0.2M 酢酸体積 (mL), ● : 0.2M 酢酸ナトリウム体積 (mL)

を表示した。



$$V_t = V_{\text{KHPt}, i} + V_{\text{NaOH}, i} + V_{\text{H}_2\text{O}, i}$$

$$V_{\text{KHPt}, i} = 50 \text{ mL}, [\text{KHPt}] = \frac{[\text{KHPt}]_i V_{\text{KHPt}, i}}{V_t}$$

$$V_t \{K_w/[\text{H}^+] + K_A[\text{KHPt}]/(K_A + [\text{H}^+]) - [\text{H}^+]\}$$

$$V_{\text{NaOH}, i} = \frac{[\text{NaOH}]_i}{[\text{NaOH}]_i}$$

さらに、入力した体積 ( $V_{tk}$ ) の値を用いて、実際に必要な体積 ( $V_{\text{KHPt}, k}$ ,  $V_{\text{NaOH}, k}$ ) に換算した。

$$V_{\text{KHPt}, k} = V_{\text{KHPt}, i} V_{tk} / V_t, V_{\text{NaOH}, k} = V_{\text{NaOH}, i} V_{tk} / V_t$$

### 5-5 酢酸 $\text{CH}_3\text{COOH}$ —酢酸ナトリウム $\text{CH}_3\text{COONa}$ 緩衝液

上記5-1の場合と同様な内挿法で計算した(表5, 図4)。表5の範囲外は、下の電離平衡や体積の関係等から計算した。さらに、 $\text{pH} < 3.0$ および $6.5 < \text{pH}$ は緩衝効果が無いため、赤字で警告を表示した。



$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$V_t = V_{\text{CH}_3\text{COONa}, i} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}, i}$$

$$V_t [\text{H}^+] ([\text{H}^+] + [\text{CH}_3\text{COONa}]_i + K_A)$$

$$V_{\text{CH}_3\text{COOH}, i} = \frac{K_A [\text{CH}_3\text{COOH}]_i + [\text{CH}_3\text{COONa}]_i [\text{H}^+]}{K_A [\text{CH}_3\text{COOH}]_i + [\text{CH}_3\text{COONa}]_i [\text{H}^+]}$$

表6 リン酸二水素カリウムKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>－水酸化ナトリウムNaOH緩衝液

|   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH (25℃)                                  | 5.80 | 5.90 | 6.00 | 6.10 | 6.20 | 6.30 | 6.40 | 6.50 | 6.60 | 6.70 | 6.80 | 6.90 |
| 0.1M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (mL) | 50.0 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 0.1M NaOH (mL)                            | 3.6  | 4.6  | 5.6  | 6.8  | 8.1  | 9.7  | 11.6 | 13.9 | 16.4 | 19.3 | 22.4 | 25.9 |
| pH (25℃)                                  | 6.90 | 7.00 | 7.10 | 7.20 | 7.30 | 7.40 | 7.50 | 7.60 | 7.70 | 7.80 | 7.90 | 8.00 |
| 0.1M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (mL) | 50.0 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 0.1M NaOH (mL)                            | 25.9 | 29.1 | 32.1 | 34.7 | 37.0 | 39.1 | 40.9 | 42.4 | 43.5 | 44.5 | 45.3 | 46.1 |

0.1Mリン酸二水素カリウム水溶液50 mLに、上の0.1M水酸化ナトリウム水溶液の体積を加えて水H<sub>2</sub>Oで100 mLに希釈する。

左の範囲外で使用した電離定数K<sub>A</sub>=1.23×10<sup>-7</sup> 右の範囲外で使用した電離定数K<sub>A</sub>=1.18×10<sup>-7</sup>

表7 リン酸二水素カリウムKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>－リン酸水素二ナトリウムNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>緩衝液

|   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH (18℃)                                      | 4.49 | 5.29 | 5.59 | 5.91 | 6.24 | 6.47 | 6.64 | 6.81 | 6.98 | 7.17 | 7.38 | 7.73 | 8.04 | 9.18 |
| 0.0667M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (mL)  | 100  | 97.5 | 95   | 90   | 80   | 70   | 60   | 50   | 40   | 30   | 20   | 10   | 5    | 0    |
| 0.0667M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (mL) | 0    | 2.5  | 5    | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   | 70   | 80   | 90   | 95   | 100  |

pH6.8以降は代表的な値 左の範囲外で使用した電離定数K<sub>A</sub>=1.32×10<sup>-7</sup> 右の範囲外で使用した電離定数K<sub>A</sub>=1.73×10<sup>-7</sup>

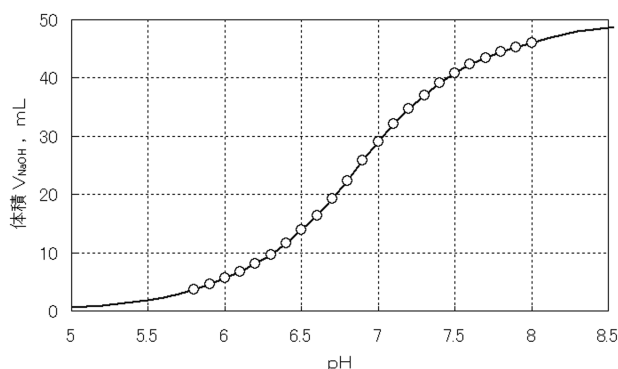


図5 リン酸二水素カリウムKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>－水酸化ナトリウムNaOH緩衝液

左の範囲外で使用した電離定数K<sub>A</sub>=1.23×10<sup>-7</sup>

右の範囲外で使用した電離定数K<sub>A</sub>=1.18×10<sup>-7</sup>

○: 0.1M NaOH体積 (mL)

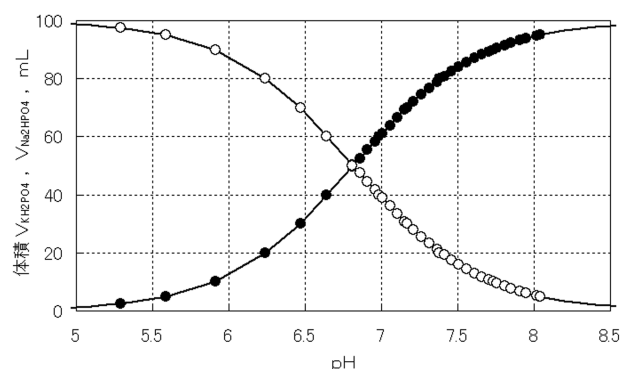


図6 リン酸二水素カリウムKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>－リン酸水素二ナトリウムNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>緩衝液

左の範囲外で使用した電離定数K<sub>A</sub>=1.32×10<sup>-7</sup>

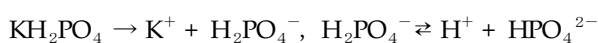
右の範囲外で使用した電離定数K<sub>A</sub>=1.73×10<sup>-7</sup>

○: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>体積 (mL), ●: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>体積 (mL)

$$V_{\text{CH}_3\text{COONa}, i} = \frac{V_t (K_A [\text{CH}_3\text{COOH}]_i - [\text{H}^+]^2 - K_A [\text{H}^+])}{K_A [\text{CH}_3\text{COOH}]_i + [\text{CH}_3\text{COONa}]_i [\text{H}^+]}$$

### 5-6 リン酸二水素カリウムKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>－水酸化ナトリウムNaOH緩衝液

上記5-1の場合と同様な内挿法で計算した(表6, 図5)。表6の範囲外は、上記5-4(フタル酸水素カリウム－水酸化ナトリウム緩衝液)と同様の方法で計算した。さらに、pH<5.0および8.5<pHは緩衝効果が無いため、赤字で警告を表示した。



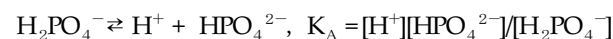
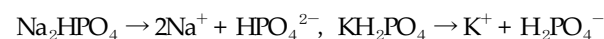
$$V_t = V_{\text{KH}_2\text{PO}_4, i} + V_{\text{NaOH}, i} + V_{\text{H}_2\text{O}, i}, V_{\text{KH}_2\text{PO}_4, i} = 50 \text{ mL}$$

$$[\text{KH}_2\text{PO}_4] = [\text{KH}_2\text{PO}_4]_i V_{\text{KH}_2\text{PO}_4, i} / V_t$$

$$V_{\text{NaOH}, i} = \frac{V_t \{K_w / [\text{H}^+] + K_A [\text{KH}_2\text{PO}_4] / (K_A + [\text{H}^+]) - [\text{H}^+]\}}{[\text{NaOH}]_i}$$

### 5-7 リン酸二水素カリウムKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>－リン酸水素二ナトリウムNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>緩衝液

上記5-1の場合と同様な内挿法で計算した(表7, 図6)。表7の範囲外は、上記5-5(酢酸－酢酸ナトリウム緩衝液)と同様の方法で計算した。さらに、pH<5.0および8.5<pHは緩衝効果が無いので、赤字で警告を表示した。



$$V_t = V_{\text{KH}_2\text{PO}_4, i} + V_{\text{Na}_2\text{HPO}_4, i}$$

表8 トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> - 塩酸HCl緩衝液

|                |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH (25°C)      | 7.00 | 7.10 | 7.20 | 7.30 | 7.40 | 7.50 | 7.60 | 7.70 | 7.80 | 7.90 | 8.00 |
| 0.1M Tris (mL) | 50.0 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 0.1M HCl (mL)  | 46.6 | 45.7 | 44.7 | 43.4 | 42.0 | 40.3 | 38.5 | 36.6 | 34.5 | 32.0 | 29.2 |
| pH (25°C)      | 8.00 | 8.10 | 8.20 | 8.30 | 8.40 | 8.50 | 8.60 | 8.70 | 8.80 | 8.90 | 9.00 |
| 0.1M Tris (mL) | 50.0 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 0.1M HCl (mL)  | 29.2 | 26.2 | 22.9 | 19.9 | 17.2 | 14.7 | 12.4 | 10.3 | 8.5  | 7.0  | 5.7  |

0.1Mトリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン水溶液50 mLに、上の0.1M塩酸の体積を加えて水H<sub>2</sub>Oで100 mLに希釈する。

左の範囲外で使用した電離定数K<sub>A</sub>=7.30×10<sup>-9</sup> 右の範囲外で使用した電離定数K<sub>A</sub>=7.76×10<sup>-9</sup>

表9 塩化アンモニウムNH<sub>4</sub>Cl-アンモニア水NH<sub>3</sub>緩衝液

|                              |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH (室温)                      | 8.0  | 8.3  | 8.58 | 8.89 | 9.19 | 9.5  | 9.8  | 10.1 | 10.4 | 10.7 | 11.0 |
| 0.1M NH <sub>4</sub> Cl (mL) | 97.0 | 94.1 | 88.9 | 80.0 | 66.7 | 50.0 | 33.3 | 20.0 | 11.1 | 5.9  | 3.0  |
| 0.1M NH <sub>3</sub> (mL)    | 3.0  | 5.9  | 11.1 | 20.0 | 33.3 | 50.0 | 66.7 | 80.0 | 88.9 | 94.1 | 97.0 |

合計100 mLに換算した値 左の範囲外で使用した電離定数K<sub>B</sub>=3.23×10<sup>-5</sup> 右の範囲外で使用した電離定数K<sub>B</sub>=4.17×10<sup>-5</sup>

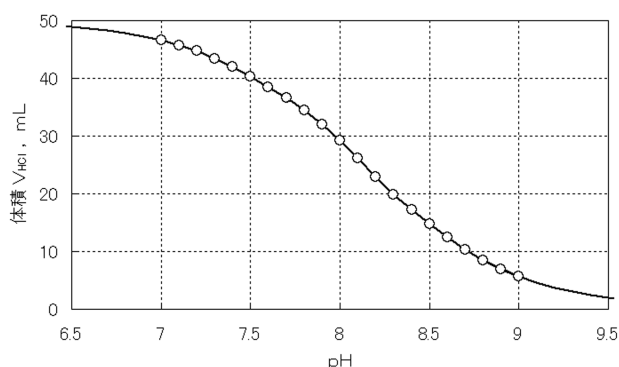


図7 トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> - 塩酸HCl緩衝液

左の範囲外で使用した電離定数K<sub>A</sub>=7.30×10<sup>-9</sup>

右の範囲外で使用した電離定数K<sub>A</sub>=7.76×10<sup>-9</sup>

○: 0.1M HCl体積 (mL)

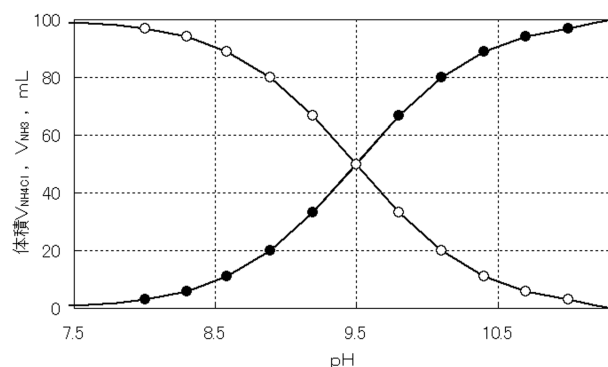


図8 塩化アンモニウムNH<sub>4</sub>Cl-アンモニア水NH<sub>3</sub>緩衝液

左の範囲外で使用した電離定数K<sub>B</sub>=3.23×10<sup>-5</sup>

右の範囲外で使用した電離定数K<sub>B</sub>=4.17×10<sup>-5</sup>

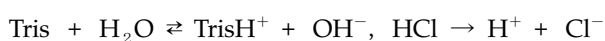
○: NH<sub>4</sub>Cl体積 (mL), ●: NH<sub>3</sub>体積 (mL)

$$V_{\text{KH}_2\text{PO}_4, i} = \frac{V_t [\text{H}^+] ([\text{H}^+] + [\text{Na}_2\text{HPO}_4]_i + K_A)}{K_A [\text{KH}_2\text{PO}_4]_i + [\text{Na}_2\text{HPO}_4]_i [\text{H}^+]}$$

$$V_{\text{Na}_2\text{PO}_4, i} = \frac{V_t (K_A [\text{KH}_2\text{PO}_4]_i - [\text{H}^+]^2 - K_A [\text{H}^+])}{K_A [\text{KH}_2\text{PO}_4]_i + [\text{Na}_2\text{HPO}_4]_i [\text{H}^+]}$$

5-8 トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> - 塩酸HCl緩衝液

上記5-1の場合と同様な内挿法で計算した(表8, 図7)。表8の範囲外は、上記5-4 (フタル酸水素カリウム-水酸化ナトリウム緩衝液)と類似の方法で計算した。さらに、pH<6.0および10.0<pHは緩衝効果が無いので、赤字で警告を表示した。



$$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}, K_A = [\text{H}^+][\text{Tris}]/[\text{TrisH}^+]$$

$$V_t = V_{\text{Tris}, i} + V_{\text{HCl}, i} + V_{\text{H}_2\text{O}, i}$$

$$V_{\text{Tris}, i} = 50 \text{ mL}, [\text{Tris}] = [\text{Tris}]_i V_{\text{Tris}, i} / V_t$$

$$V_{\text{HCl}, i} = \frac{V_t \{ [\text{H}^+] + [\text{H}^+][\text{Tris}]/(K_A + [\text{H}^+]) - K_w/[\text{H}^+] \}}{[\text{HCl}]_i}$$

5-9 塩化アンモニウムNH<sub>4</sub>Cl-アンモニア水NH<sub>3</sub>緩衝液

上記5-1の場合と同様な内挿法で計算した(表9, 図8)。表9の範囲外は、上記5-5 (酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液)と類似の方法で計算した。さらに、pH<7.2および11.3<pHは緩衝効果が無いので、赤字で警告を表示した。



$$K_B = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3], \quad V_t = V_{\text{NH}_4\text{Cl}, i} + V_{\text{NH}_3, i}$$

$$V_{\text{NH}_4\text{Cl}, i} = \frac{V_t(K_B[\text{NH}_3]_i - [\text{OH}^-]^2 - K_B[\text{OH}^-])}{K_B[\text{NH}_3]_i + [\text{NH}_4\text{Cl}]_i[\text{OH}^-]}$$

$$V_{\text{NH}_3, i} = \frac{V_t[\text{OH}^-]([\text{OH}^-] + [\text{NH}_4\text{Cl}]_i + K_B)}{K_B[\text{NH}_3]_i + [\text{NH}_4\text{Cl}]_i[\text{OH}^-]}$$

## 6. 使用したソフトウェア

開発に使用したOSはMicrosoft社のWindows XP Professionalである。さらに、Microsoft社のWindows XP Home edition, Vista Home Premium, 7 Home Premiumで動作確認を行っている。Java Appletは文献<sup>28~33)</sup>を参考にし、Borland社のJBuilder 6 Professional, 2005 Developerで作成し、フリーソフトウェアFFFTP 1.88<sup>34)</sup>でサーバーにアップロードした。HTMLファイルはIBM社のホームページ・ビルダー 11<sup>35, 36)</sup>、またはマクロメディア (株)のDreamweaver MX<sup>37)</sup>で編集・作成した。

## 7. おわりに

本研究室は、埼玉大学および教育学部のサーバーだけでなく、学外のサーバーでも濃度計算と調製方法等のサービスを提供している。これらは、学校の授業の準備だけでなく、自由研究等でも利用できると思われる。現在はまだ計算できる溶液の種類が限られているが、より多くの方に利用してもらうため、今後さらに計算できる溶液の種類を増やすなど、サービスを充実させていく必要がある。

## 謝辞

本研究は科学研究費 (基盤研究 (B)), 課題番号21300288)の助成を受けたものである。

## 参考文献等 (URLは全て2011年10月24日時点)

- 1) <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/>
- 2) <http://rikadaisuki.edu.saitama-u.ac.jp/~chem1/>
- 3) <http://www.geocities.jp/ashidabk1/>
- 4) <http://www7.tok2.com/home/ashidabk3/>
- 5) 例えば, <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/cgi-bin/ques-box.cgi>
- 6) 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス - 塩化ナトリウム水溶液-』化学教育ジャーナル (CEJ), 第7巻第1号 (通巻12号), 採録番号7-5 (2003)  
URL <http://chem.sci.utsunomiya-u.ac.jp/cejrnl.html> (以下同様)

- 7) 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス - 酢酸水溶液, 塩酸, アンモニア水, 水酸化ナトリウム水溶液-』化学教育ジャーナル (CEJ), 第8巻第1号 (通巻14号), 採録番号8-3 (2004)
- 8) Minoru Ashida, et al., "Automatic Services of Calculating Data and for the Preparation of Solutions by Using Internet: - Nitric Acid Aqueous Solution and Sulfuric Acid Aqueous Solution-", The Chemical Education Journal (CEJ), Vol. 9, No.2 (Serial No. 17), Registration No. 9-14 (2006)
- 9) 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス - 固体無水物の溶解度-』化学教育ジャーナル (CEJ), 第10巻第1号 (通巻18号), 採録番号10-2 (2007)
- 10) 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス - 二酸化炭素と石灰水-』化学教育ジャーナル (CEJ), 第10巻第1号 (通巻18号), 採録番号10-3 (2007)
- 11) 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス - シュウ酸水溶液およびシュウ酸ナトリウム水溶液-』化学教育ジャーナル (CEJ), 第11巻第1号 (通巻20号), 採録番号11-4 (2008)
- 12) 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス - 塩化カリウム水溶液および塩化アンモニウム水溶液-』化学教育ジャーナル (CEJ), 第12巻第2号 (通巻23号), 採録番号12-8 (2009)
- 13) 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス - 炭酸水素ナトリウム水溶液および炭酸ナトリウム水溶液-』化学教育ジャーナル (CEJ), 第12巻第2号 (通巻23号), 採録番号12-9 (2009)
- 14) 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス - ミョウバンとその関連物質の溶解度-』化学教育ジャーナル (CEJ), 第12巻第2号 (通巻23号), 採録番号12-10 (2009)
- 15) 芦田実ほか『過酸化水素水の濃度計算・調製方法と酸素発生に関するWeb自動サービス』埼玉大学紀要教育学部, 60巻2号, 181-191頁 (2011)
- 16) 芦田実ほか『定量分析シミュレーションのインターネットによる自動サービス - 酸・塩基滴定-』化学教育ジャーナル (CEJ), 第10巻第1号 (通巻18号), 採録番号10-4 (2007)
- 17) 芦田実ほか『定量分析シミュレーションのインターネットによる自動サービス - 混合滴定-』化学教育ジャーナル (CEJ), 第11巻第1号 (通巻20号), 採録番号11-5 (2008)
- 18) 芦田実ほか『定量分析シミュレーションのインターネットによる自動サービス - 酸化・還元滴定-』化学教育ジャーナル (CEJ), 第11巻第1号 (通巻20号), 採録番号11-6 (2008)
- 19) 増田貴司『「理科離れ」解消のために何が必要か』TBR

- 産業経済の論点, 東レ経営研究所 (2007)
- 20) 第3期科学技術基本計画のフォローアップ「理数教育部分」に係る調査研究「理数教員に関する調査結果報告」国立教育政策研究所 (2009)
- 21) 『平成20年度中学校理科教師実態調査集計結果』科学技術振興機構理科教育支援センター・国立教育政策研究所教育課程研究センター (2008)
- 22) 例えば, <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/cgi-bin/ascntlog.cgi>
- 23) 例えば, <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/cgi-bin/calgramc.cgi>
- 24) 例えば, <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/calcgrap/apadj019.html>
- 25) 日本化学会編「改訂4版化学便覧基礎編Ⅱ」丸善(株) (1993)
- 26) 日本化学会編「改訂3版化学便覧基礎編Ⅱ」丸善(株) (1984)
- 27) 日本化学会編「改訂2版化学便覧基礎編Ⅱ」丸善(株) (1975)
- 28) 高橋和也ほか『Java逆引き大全500の極意』(株)秀和システム (2002)
- 29) 田中秀治『JBuilder 5で入門! Javaプログラミング』ソーテック社 (2001)
- 30) 松浦健一郎, 司ゆき『はじめてのJBuilder 6』ソフトバンク(株) (2002)
- 31) 赤間世紀『Java 2による数値計算』技報堂出版(株) (1999)
- 32) 青野雅樹『Javaで学ぶコンピュータグラフィックス』(株)オーム社 (2002)
- 33) 中山茂『Java 2グラフィックスプログラミング入門』技報堂出版(株) (2000)
- 34) <http://www2.biglobe.ne.jp/~sota/>
- 35) 『ホームページ・ビルダー2001ユーザーズ・ガイド』日本アイ・ビー・エム(株) (2006)
- 36) アンク『HTMLタグ辞典』翔泳社 (2000)
- 37) 『Dreamweaver MXファーストステップガイド』マクロメディア(株) (2002)