

水泳用「プール」水のpH測定法の考察

— 学生実験への教案 —

那 須 高 之 助

結 言

水泳用『プール』水のpHは市販されている測定用器械で大抵行われている。塩素濃度測定用器械とだき合わせになっているのが普通であって、その器械に附属している試薬を一定量だけ所定の目盛付小容器（小試験管又はセル）に滴下して、その発色の具合を附属している標準色調管の標準色と比較してpH値を求めている。或はその着色した試験液を小さい「セル」に入れて簡易比色計にかけて、それに附属している透明著色板の色と比色することによって直ちにpH値が判るようになっている。標準色調標準管が破損したり、「セル」が破れたときには、その器械の製作販売店より補給しない限り、手の下しような状態になっている。このことについては著者が先きは、水泳用「プール」水中の塩素の定量法の考察⁽¹⁾においそ述べたと同様のところである。こんな器械を使用している学校や施設が大部分である。

又pH試験紙、又はpH試験リボンを使っているところもある。この場合試験紙又はリボンの保存が適当でないため、既に大気中に含まれる極々微量の酸性又はアルカリ性原因となる物質のために試験紙が変色して、そのために正しい値が得られていないこともある。

これらを考慮するとき、pHの基礎理論、濃度既知のpH溶液の製作法、即ち緩衝溶液（バッファー Buffer 溶液）の作り方等を正確に把握することは、将来体育、保健衛生を専門とする学生には至って大切なことと考えるので、彼等にその根本を理解せしめ且又その応用の力を与えんがために、大学生を対象として研究してこの指導教案をたてて見たのである。

教 案

I 目 的： 学生に次のことを理解せしめ且つ実験によって知識を確実に体得せしめる。

- i) pHの意義
- ii) 濃度既知のpH溶液の製作
- iii) 緩衝溶液の作り方およびその理論
- iv) pHと指示薬
- v) pH試験紙

(1)東京女子体育大学紀要第9号(1974年3月)

vi) pH 測定用試験紙の保存

vii) pH と日常生活、公害との関係

II 準備： 各実験台に数名着席。その各々に次の諸品を準備する。

a) 試験管，試験管立，洗滌用ブラッシ

b) 東洋炉紙KK製作の「ユニヴァーサル」pH 試験紙

50枚が1包になってプラスチック円筒の中に数包入っている。この円筒の表面に色調とpH値とが印刷されているものが便利である。

又は数十枚がプラスチック小容器に入れられ、それと別に色調表とを併用するものもある。いずれを用うるとも事情により適宜選択されるのがよい。これらの試験紙は直径10数cmのデシケーター（透明又は茶色）中に保存するのがよい。

化学実験室は大抵酸性の Atmosphäre になっており、且又湿気が多いのでボール箱に入れたまま室内に放置すると変色して試験紙の用をなさなくなるのでくれぐれも注意が大切である。

pH 試験紙は他のメーカーのものもあり、又自分で製することも出来るが折角我が国にかくの如き立派な製品があるのであるから、これを愛用することが最も好ましい。

c) 試薬瓶（固体又は粉末は広口瓶，液体は細口瓶とす）。栓がネジ蓋になっており貴重薬又は危険性の大きなもの少量50g～20g入れの小容器，然らざるものは50g又は、100g入りの容積のもので充分である。近時プラスチック製の便利のものも多く売り出されている、硝子製でなくプラスチック製のもので充分である。

次の化学薬品を分配する。

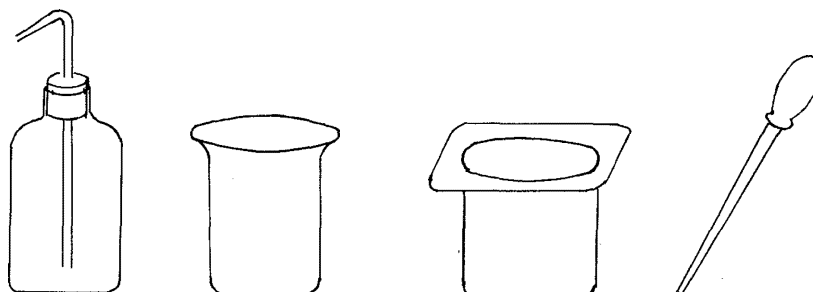
- (1) 食 塩 NaCl
- (2) 塩化カリウム KCl
- (3) 塩化アンモニウム NH_4Cl
- (4) 明礬粉末 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
- (5) 磷酸2ナトリウム Na_2HPO_4
- (6) 磷酸1ナトリウム NaH_2PO_4
- (7) 醋酸ナトリウム CH_3COONa の0.1N水溶液
- (8) 醋酸 CH_3COOH の0.1N溶液
- (9) 塩酸 HCl の0.1N溶液
- (10) 水酸化ナトリウム NaOH の0.1N溶液

d) 次の実験用器具

- (1) 蒸溜水入れのフラスコ又は洗滌瓶（250cc乃至500cc入）
- (2) ピンセット

又は竹，杉製の日本の箸（先を細く削った普通の割箸でよい）。化学が日本に移入されたときは，外人は箸を使うことが出来ないので留学した先覚学者先生は専らピンセットで試験紙を挟んだのであろうが，我々日本人は箸を上手に使用出来るのであるから何も苦しんで弾力の乏しい，ふにゃふにゃのアルミニウム製ピンセットを使う必要を認めない。日本箸を器用に化学実験に用うることを推奨したい。

- (3) 廃試験紙を入れるプラスチック製のコップ、皿
食料品販売の容器の廃物で充分である。



Ⅲ 実 験 (一 単 元)

1. pHの定義

1 Nより小さい酸の濃度, 1 Nより小さいアルカリの濃度を表示する一つの方法として pHスケールを充分に理解させ, 且つ次の表の意を縦横十文字に質疑応答, 問答により徹底的に理解させる(10分間位の間)

	7															
pH	0	1	2	3	4	5	6		8	9	10	11	12	13	14	
[H ⁺]	1						10 ⁻³			10 ⁻⁷			10 ⁻¹¹			10 ⁻¹⁴
[OH ⁻]	10 ⁻¹⁴						10 ⁻¹¹			10 ⁻⁷			10 ⁻³			1
	グラムイオン/l															

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

距離を計るに 1 m以下のとき cm, mm の単位がある如く, [H⁺] 水素イオン濃度が 1 Nより以下のとき pH という単位を用いることを徹底的に会得させることが絶対に必要である。

2. 次に表で示す実験を各実験台毎に手分けして 1 学生が 2 つ又は 3 つを手際よく敏速に行う。試験紙は無駄使いをいましめ, 1 枚の試験紙を少なくとも 2 回(縦又は中央より 2 つに分けて)使う。

表 A

Exp. No	薬品は 0.1g 位を試験管にとり水 10cc を加う	化 学 式	測定 pH 値	備考
(1)	食 塩 NaCl			
(2)	塩化カリウム KCl			
(3)	塩化アンモニウム NH ₄ Cl			
(4)	明礬粉末 KAl(SO ₄) ₂			
(5)	磷酸 2 ナトリウム Na ₂ HPO ₄			

Exp. No.	薬品は0.1g位を試験管にとり水10ccを加う	化学式	測定pH値	備考
(6)	磷酸1ナトリウム NaH_2PO_4			
(7)	醋酸ナトリウム CH_3COONa			
(8)	醋酸0.1N溶液1滴+水10cc			
(9)	水酸ナトリウム0.1N溶液1滴+水10cc			
(10)	炭酸ナトリウム Na_2CO_3			
(11)	炭酸水素ナトリウム NaHCO_3			
(12)	0.1N醋酸ナトリウム溶液5ccと0.1N醋酸5ccとを混合する (これをA緩衝溶液と命名する)			
(13)	A緩衝溶液10ccに0.1N HCl 1滴を加う			
(14)	A緩衝溶液10ccに0.1N NaOH 1滴を加う			
(15)	A緩衝溶液に水10ccを加う			

IV 整理, 総括(一单元)

実験結果を教師と学生との問答により整理する。

大凡, 次の如く運ぶ。

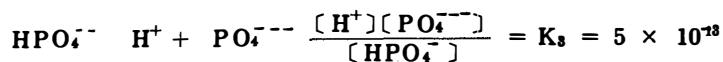
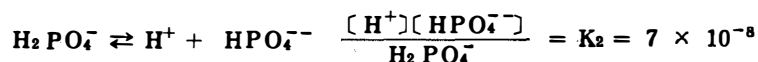
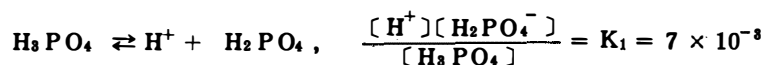
(1)と(2)につき: 強酸と強塩基との塩は加水分解しない(中性)

(3)につき: 強酸HClと弱塩基 NH_4OH との塩につき酸性

(4)につき: 強酸 H_2SO_4 と弱塩基 $\text{Al}(\text{OH})_3$ との塩につき酸性

(5)と(6)につき: (5)はアルカリ性, (6)は酸性となる

その理由の説明(これは特別研究課題として研究調査させるがよい。一般学生の授業講義上省く方可ならんか。)



磷酸と磷酸1ナトリウム NaH_2PO_4 の混合物においてpHは次の式より計算出来る。

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} K_1$$

磷酸1ナトリウム塩と磷酸2ナトリウム塩との混合物のpHは K_2 より次の如く計算出来る。

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{--}]} K_2$$

磷酸を水酸化ナトリウムにて滴定するとき水素1ヶを置換したときの終点を求めるには(つまり一塩基酸として滴定するときには磷酸が全部 NaH_2PO_4 になったときの終点を求めるのであって)このときの滴定の終点を示す指示薬は NaH_2PO_4 溶液のpHで変色するものでよろしい。

磷酸は一塩基酸としてメチルオレンジ又はブロムクレゾールグリーンを指示薬として滴定出来る。

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} \dots\dots\dots (1)$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) \dots\dots\dots (2)$$

磷酸の場合には $K_1 = 7 \times 10^{-3}$ ($pK_1 = 2.16$), $K_2 = 7 \times 10^{-8}$ ($pK_2 = 7.16$)

それ故に NaH_2PO_4 の水溶液の pH は

$$pH = \frac{1}{2} (2.16 + 7.16) = 4.66 \dots\dots\dots (3)$$

Na_2HPO_4 溶液の pH は K_2 および K_3 より次の如く計算出来る。

$$K_3 = 5 \times 10^{-12}, \quad pK_3 = 12.3$$

$$\therefore pH = \frac{1}{2} (7.16 + 12.3) = 9.7 \dots\dots\dots (4)$$

この pH ではフェノルフタレンやチモブルーは既にアルカリ型^{*}になっているので終点になる前に色の変化を与えるから指示薬としては使用出来ない。チモルフタレンはこの場合指示薬として使える。何となればチモルフタレンは pH = 9.6 で変色し始めるからである。

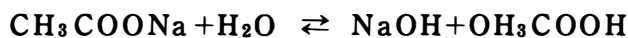
(4)より

$$[H_3PO_4] = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{K_1} \dots\dots\dots (5)$$

表 B 普通指示薬と pH との関係表

Alizarine Yellow	9.5 - 10.5
Thymolphthalein	9.3 - 10.0
Phenolphthalein	8.2 - 9.8
Thymol Blue	8.0 - 9.6
Cresol Purple	7.2 - 8.8
Neutral Red	6.8 - 8.0
Phenol Red	6.8 - 8.0
Bromthymol Blue	6.0 - 7.6
Chlorophenol Red	5.2 - 6.8
Methyl Red	4.2 - 6.2
Bromcresol Green	3.8 - 5.4
Methylorange	3.1 - 4.4
Bromphenol Blue	2.8 - 4.6
Methyl Yellow	2.9 - 4.0
Tropeoline OO	1.2 - 2.8
Thymol Blue	1.2 - 2.8

(7)について： 加水分解の結果アルカリ性を呈する。



NaOH 解離度大

CH₃COOH 解離度小



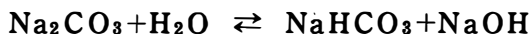
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

(常温 0.1Nにおいて)

(8)と(9)について： 0.1N 醋酸溶液, 0.1N 水酸化ナトリウム溶液は10倍に希釈しても pHは1変化し, 100倍に希釈しても pHは僅かに2より変化しないことを充分にこの実験で体得せしめることが必要である。

『百聞百読は一体験(実験)に如かず!』

(10)と(11)について：



(11)においてはNaHCO₃のpHを示すことに留意せしむ

(12)について： 弱酸であるところの醋酸CH₃COOHと, その塩CH₃COONaとの混合液は緩衝溶液となることを知らしめる。

(13) 緩衝溶液に微量の酸を加えてもpHは不変なること。

(14) 緩衝溶液に微量のアルカリを加えてもpHは不変なること。

(15) 緩衝溶液に水を加えてもそのpH値は変化しないことを体得させる。

V 緩衝溶液の表の掲示

これは掲示用ビラに墨書して教室に貼る。又は「ノート」に筆記せしめるか, 時間の都合によってはプリントして配布してもよい。

表 1⁽¹⁾ Walpole 緩 衝 液

* pH (18℃)	0.2 N CH ₃ COOH <i>ml</i>	0.2 M CH ₃ COONa3H ₂ O <i>ml</i>	pH (18℃)	0.2 N CH ₃ COOH <i>ml</i>	0.2 M CH ₃ COONa3H ₂ O <i>ml</i>
3.6	18.5	1.5	4.8	8.0	12.0
3.8	17.6	2.4	5.0	5.9	14.1
4.0	16.4	3.6	5.2	4.2	15.8
4.2	14.7	5.3	5.4	2.9	17.1
4.4	12.6	7.4	5.6	1.9	18.1
4.6	10.2	9.8			

* この pH は 10℃~60℃ で変らない。

(1) 表 1 より表 4 は常用化学定数表改稿版(昭和 48 年 1 月 20 日発行 広川書店)による。

表 2 磷酸1カリウム, 水酸化ナトリウム ($\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$)
混合溶液

pH (20℃)	0.1 M KH_2PO_4 ml	0.1 N Na OH ml	pH (20℃)	0.1 M KH_2PO_4 ml	0.1 N Na OH ml
6.0	50.0	5.70	7.2	50.0	35.00
6.2	50.0	8.60	7.4	50.0	39.50
6.4	50.0	12.60	7.6	50.0	42.80
6.6	50.0	17.80	7.8	50.0	45.20
6.8	50.0	23.65	8.0	50.0	46.80
7.0	50.0	29.63			

表 3 ホウ酸+塩化カリウム+水酸化ナトリウム
($\text{H}_3\text{BO}_3\text{+KCl+NaOH}$) 混合溶液

pH (20℃)	0.1 M H_3BO_3 +0.1 M KCl ml	0.1 N NaOH ml	pH (20℃)	0.1 M H_3BO_3 +0.1 M KCl ml	0.1 N NaOH ml
8.0	50.0	3.97	9.2	50.0	26.70
8.2	50.0	5.90	9.4	50.0	32.00
8.4	50.0	8.50	9.6	50.0	36.85
8.6	50.0	12.00	9.8	50.0	40.80
8.8	50.0	16.30	10.0	50.0	43.90
9.0	50.0	21.30			

表 4 磷酸塩 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$) 混合液

*pH (18℃)	1/15 M Na_2HPO_4 ml	1/15 M KH_2PO_4 ml	pH (18℃)	1/15 M Na_2HPO_4 ml	1/15 M KH_2PO_4 ml
5.29	0.25	9.75	6.81	5.0	5.0
5.59	0.5	9.5	6.98	6.0	4.0
5.91	1.0	9.0	7.17	7.0	3.0
6.24	2.0	8.0	7.38	8.0	2.0
6.47	3.0	7.0	7.73	9.0	1.0
6.64	4.0	6.0	8.64	9.5	0.5

* 10℃~70℃で pH は殆んど変らない。

Ⅶ 総 括 質疑応答によって次の如く総括する。

(1) 緩衝溶液の意義とその製法

(2) プール水を汲んでこさせ、その pH をユニヴァーサル試験紙で測定せしめ、既に各自で製作した緩衝溶液のどの値に相当するかを確認せしめ、標準色調表と比較させる。

(3) 適当な日常使用する食品の（大根おろし汁、果物の汁、野菜、花卉等のしぼり汁、等）pH を測定させる。

又、次の如き問題を課し、宿題として調査回答せしめてもよい。

*問 1. 海水の pH。その緩衝作用を説明せよ。

*問 2. 血液は緩衝作用があると言う。その酸、塩基、塩はどんなものか。

問 3. プール水の pH は何程であるべきか。且つその理由を説明せよ。

問 4. 「プール水」をこの pH に保つために注意すべきことは何か。

総 括

pH 試験紙を用いて、酸、アルカリ、緩衝溶液の pH を測定し、且つその理論を理解せしめる一つの教案を提示した。幾多不備の点があるが有識者各位のご忠言をまってよりよい教案に仕上げ度く、折角のご教示およびご忠言を賜るを得ば幸甚である。

この教案は数回に亘り既に学生に実施したもので、実験の結果より得たるものなることを附言します。

1975年2月12日記