

溶液のつくりかた (1)

——一般的な注意点——

中 釜 達 朗

1 はじめに

化学分析を行う際に、目的とする濃度の溶液をつくること、あるいは混合比の溶液をつくることは欠くことのできない操作の一つである。この操作は溶液を「調製する」と表現する[「調整する」と書く人がいるが、誤りである。「調整」は調子や過不足をととのえること。「調製」はととのえつくること。こしらえること(広辞苑第二版より)。英語では前者が“adjustment”，後者が“preparation”であり、意味が異なる]。

目的とする濃度の溶液を調製する場合には、例えば固体や液体の薬品を電子天秤などで量りとり、ピーカーで溶媒に溶かした後で全量フラスコ(メスフラスコ)に移し入れ、標線まで溶媒を入れる(メスアップする)という操作を行う。このとき使用する溶媒も、水や酸・塩基水溶液、ときには有機溶媒やこれらの混合溶液を用いることがある。本稿では、溶液を調製する際の一般的かつ基本的な注意点を解説する。

2 目的に応じた「つくりかた」をする

例えば「濃度 0.01 M の色素 A の溶液を 100 mL 調製する」場合を考えてみる。このように先生(あるいは上司)に言われたとき、大抵の人は 100 mL のメスフラスコを探す。場合によっては探すのに時間がかかったり、「100 mL のメスフラスコがないのでつくれません」などと言ったりする人もいる。

しかし、ここで考えなければならないのが「この溶液はどんな目的に使うか」である。確かに吸光度法や HPLC などで定量する際の標準溶液として使用する場合には、測定結果の有効数字桁数以上の有効数字桁数を有する溶液を調製することが必要になる。例えば「濃度 1.00×10^{-2} M 付近で同様の有効数字桁数を有する色素 A の水溶液を 100 mL 調製する」場合、少なくとも有効数字 3 桁以上の精度を有する電子天秤やメスフラスコなどを用いなければならない。しかし、「吸光度測定で最大吸収波長がどれくらいになるか」「HPLC で保持時

Process of Chemical Analysis—Method for the Preparation of Solution (1) : General Points to Notice.

間がどれくらいになるか」など、濃度の精度にそれほど影響を受けないような測定をする場合には、必ずしもメスフラスコを使わなくてもよい場合があり、メスシリンダーとピーカーで事が足りる場合も少なくない。逆に、より有効数字桁数の多い定量結果を出さなければならない場合には、測定法の精度に加えて、メスフラスコや天秤の精度、溶媒によっては実験室の温度などにも注意しなければならないくなる。

効率よく実験を進めるためには、液体を量りとする器具や天秤の精度などをあらかじめ頭に入れておき、目的に応じた器具・機器を用いることが必要となる。

3 事前に使用する溶媒、試薬の性質を知る

まず、筆者が実際に見かけた事例を二つ紹介する。

事例 1 : 「0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液をつくる」ために電子天秤で一先懸命水酸化ナトリウムを秤量しようとした。しかし、表示値がどんどん増えてしまい、どの数字を秤量値としていいのかわからなくなってしまった。

事例 2 : 「水とメタノールの容量比 1 : 1 の溶液を溶媒として、100 mL メスフラスコを用いて濃度既知の溶液をつくる」ために、最初に 50 mL ホールピペットを使って水をメスフラスコに入れ、後からメタノールを加えてメスアップした。振り混ぜたら液面が標線より下がったので、メタノールを追加した。

事例 1 は試薬(水酸化ナトリウム)の潮解性を考えずに量りとうとした例である。このとき、天秤の表示値は「水酸化ナトリウム」と徐々に増えていく「水」の質量和である。固体試料を量るときには、この例のように潮解性や昇華性、場合によっては実験室内での分解性などを考えて量り取る必要がある。この溶液の使用目的が中和滴定用標準液であれば、測定結果の有効数字桁数以上の有効数字桁数を必要とするので、別途、正確に濃度を決定するために滴定などを行う。

事例 1 のようなことをしない人でも、水和物を秤取して溶液を調製した際、結晶水を考慮せずに濃度計算をした人はいるのではないだろうか。溶液を調製するために水和物を秤取するとき、実際には濃度計算に必要な

「主たる化合物」と「結晶水」の質量和を量っている。したがって、濃度は

$$\begin{aligned} & \text{「主たる化合物」の秤取量} \\ & = \text{実際の秤取量} \times \text{「主たる化合物」の式量 (分子量)} / \text{「水和物」の式量} \end{aligned}$$

で計算しなければならない。例えば、日本工業規格 (JIS) に試薬として規定されている炭酸ナトリウム十水和物 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, K8624) を秤取して炭酸ナトリウム水溶液を調製する場合、以下の式で求める炭酸ナトリウムの秤取量を用いて濃度計算する必要がある。

$$\begin{aligned} & \text{炭酸ナトリウムの秤取量} \\ & = \text{炭酸ナトリウム十水和物の秤取量} \\ & \quad \times 105.99/286.14 \end{aligned}$$

また、標準溶液などを調製する場合、秤取する試料は標準品でも不純物を含んでいる場合が多く、正確には「主たる化合物」と「不純物」の質量和を量っている。濃度計算の際には以下の式で求める「主たる化合物」の秤取量を用いる。

$$\begin{aligned} & \text{「主たる化合物」の秤取量} \\ & = \text{実際の秤取量} \times \text{純度}(\%) / 100 \end{aligned}$$

いずれの場合にも、天秤の上にある試料が「100% 純品」でないことを認識する必要がある。しかし、純度が100%に近い場合は、その溶液の使用目的によってどれくらいの精度で濃度を決めなければならないか、で考慮すべきかどうかが決まる。

事例2の場合、「水50 mLとメタノール50 mLを混合すると合計量は100 mLにならない」ことなどを考えずに溶液を調製した例である。この方法だと水とメタノールの容量比は1:1にならない。溶媒の体積和は「1+1=2」にならないことが多く、さらに混合による発熱・吸熱で体積も変わる。まず、水とメタノールの容量比1:1の溶液を調製しておき、試料をビーカー内などで溶解させた後、メスフラスコ内に移し入れ、メスアップすべきである。

以上のように、溶液をつくる際には、使用する試薬、

溶媒の性質を把握し、使用目的と照らし合わせて溶液を調製することが必要である。以後の章では、溶媒としてよく用いられる水やいくつかの水溶性有機溶媒について、温度や混合による体積変化について実験結果も交えて説明していく。

4 溶媒の性質 (1) 温度による体積変化

メスフラスコを使って溶液をつくったとき、「メタノールでメスアップしたあとで、しばらくたつといつのまにか液面が標線から上昇していた」という経験をした人もいると思う。これは、多くの場合、メタノールの温度が上昇したことが原因である。「アルコール温度計」に見られるように、メタノールやエタノールは温度上昇による体積変化の大きい溶媒の一つである（といっても、メタノールやエタノールでは沸点が低すぎるので、現在の「アルコール温度計」には、着色した灯油や軽油などが使われている。）。

JISの化学分析方法通則 (K0050) にも書かれているとおり、試験場所の温度は常温 ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) または室温 ($20 \pm 15^\circ\text{C}$) のいずれかとしている。したがって、「 5°C の温度差」は実験室内ではよくあることである。ここで、溶媒が 20°C から 25°C に上昇したとき、どれくらい体積が変化するかを考えてみる。例えばメタノールの場合、 20°C および 25°C における密度はそれぞれ 0.79129 および 0.78664 g/mL^1 であり、それぞれの温度における単位質量あたりの体積は、密度の逆数より 1.26376 および 1.27123 mL/g となる。このときの単位質量 (グラム) あたりの体積増加量は $1.27123 - 1.26376 = 0.00747 \text{ mL}$ なので、 20°C から 25°C になったときの体積増加率は

$$0.00747 \text{ (mL)} / 1.26376 \text{ (mL)} \times 100 = 0.59(\%)$$

と計算される。すなわち、100 mLのメタノールはこの 5°C の温度変化で 0.59 mL 増えることになる。

表1に水、メタノール、エタノール、アセトニトリルおよびアセトンの計算結果をまとめた。水は比較的增加量が小さく、アセトニトリルやアセトンは増加量が多くなる。アセトンは揮発性が比較的高い点も考慮する必

表1 温度変化による各溶媒の体積増加率

	温度 ($^\circ\text{C}$)	溶 媒				
		水	メタノール	エタノール	アセトニトリル	アセトン
密度 ¹⁾ (g/mL)	20	0.99821	0.79129	0.78937	0.7822	0.78998
	25	0.99704	0.78664	0.78504	0.7766	0.78440
単位質量あたりの体積 (mL/g)	20	1.00179	1.26376	1.26683	1.2784	1.26585
	25	1.00297	1.27123	1.27382	1.2877	1.27486
単位質量あたりの体積増加量 (mL/g)	20→25	0.00118	0.00747	0.00699	0.0092	0.00900
体積増加率 (%)	20→25	0.12	0.59	0.55	0.7	0.71

要がある。

では、実際にメスフラスコの液面はどれくらい上昇するのかを推算する。100 mL メスフラスコの「首」の部分の内径を 13.0 mm とすれば断面積は 1.33 cm² になるので、20 °C から 25 °C の温度変化によりメタノールは 0.59 (cm³)/1.33 (cm²) = 0.44 cm (4.4 mm) も液面が上昇することになる。

冷所 (1~15 °C) 保存していた溶媒は、温度が平衡に達してから取り扱うことはいうまでもない。温度による体積変化が比較的大きい溶媒を使用する場合には、メスフラスコはなるべく「首」の部分を持ち、中の溶液を「人肌」に暖めないような配慮も必要となる。

5 溶媒の性質 (2)—混合による体積変化—

20 mL メスフラスコに水 (20 °C) を 10.0 mL 入れ、続けてメタノール (20 °C) を静かに加えてメスアップした後、完全に混合したら液面は標線からどれくらい下がるだろうか。仮に、メタノールを正確に 10.0 mL 加えたとして計算してみる。

表 1 より 20 °C における水およびメタノールの密度はそれぞれ 0.99821, 0.79129 g/mL¹⁾ であり、10.0 mL ではそれぞれ 9.98 g, 7.91 g となる。混合後の溶液の質量は 17.89 g, メタノールの質量%は 7.91 (g)/17.89 (g) ×

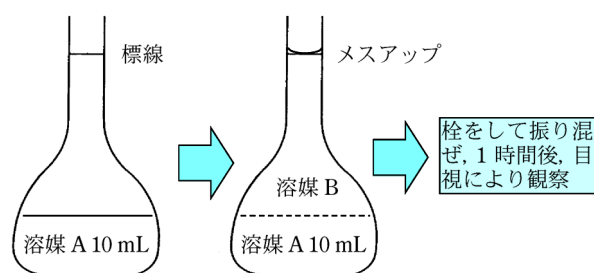


図 1 混合時の体積変化測定方法 (22.5 °C)

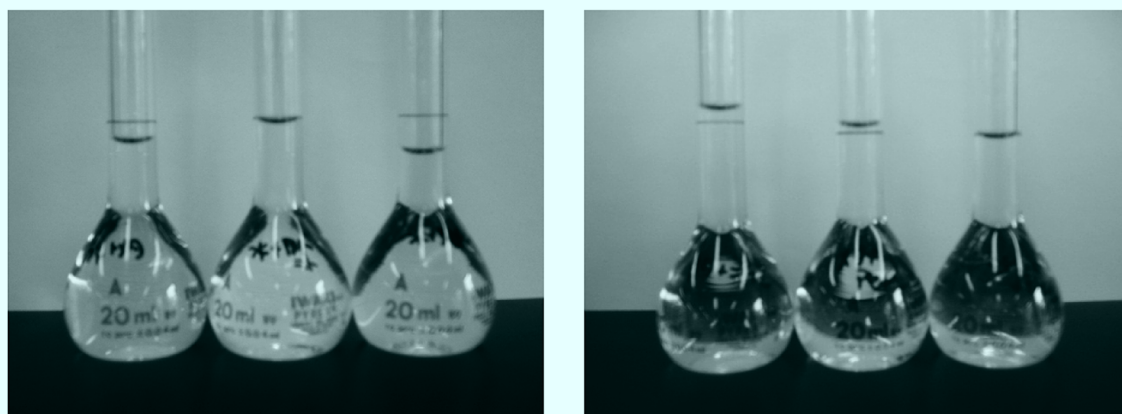
100 = 44.2 % と計算される。このとき、メタノール水溶液の密度は 20 °C において 0.9272 g/mL²⁾ なので、混合後の溶液の体積は 17.89 (g)/0.9272 (g/mL) = 19.29 mL と計算される。したがって、混合により 0.71 mL 体積が減ることになる。20 mL メスフラスコの「首」の内径が 11 mm であれば断面積は 0.95 cm² となるので、0.71 (cm³)/0.95 (cm²) = 0.75 cm (7.5 mm) 液面が標線から下がることになる。

実際に、10 mL ホールピペットを用いて表 1 に記載されている溶媒を 20 mL メスフラスコ内に導入した後 (図 1)、別の溶媒を標線まで静かに注ぎ込んで栓をして 30 秒間振り混ぜ、1 時間放置した。そのときの液面の様子を図 2 に示す。ほとんどの組み合わせで混合後、体積が変化していることがわかる。図 2 において一番左が水-メタノール混合溶液の様子だが、液面の下がりが若干小さいものの、計算で求めた値とほぼ同じ程度に液面が下がっていることがわかる。これらの組み合わせの中では、水-アセトン混合溶液が最も体積が小さくなった。中にはメタノール-アセトニトリルの組み合わせのように体積が大きくなる溶媒の組み合わせもあった。

混合溶液を溶媒にして溶液を調製する場合、調製事前に混合しておくことはもちろんだが、再現性良く混合できない場合も考えられる。したがって、吸光・蛍光スペクトル測定など溶媒環境に影響を受けやすいような測定において溶媒の混合比を設定するときには、微妙な混合具合の差で測定結果に差が生じないように配慮も必要である。

6 溶媒の性質 (3)—混合による温度変化—

溶媒の混合において、体積変化とともにもう一つ厄介なことがある。それは、「温度変化」である。水とメタノールとの組み合わせの場合、前項では温度変化がないと仮定して計算したが、実際には混合時に温度が上昇す



(左から。溶媒 A+溶媒 B) 水+メタノール, 水+アセトニトリル, 水+アセトン, メタノール+アセトニトリル, メタノール+アセトン, アセトニトリル+アセトン

図 2 混合後の液面 (22.5 °C)

る。したがって、図1のような実験を行うと、振り混ぜた直後に液面が下がり、上昇した温度が元に戻ることに伴ってさらに液面が下がる。

図1と同様に二つの溶媒を混合した後、直ちに液温を測定した結果を表2に示す。水-メタノール混合溶液では液温が7.5℃上昇したが、メタノール-アセトニトリル混合溶液では3.0℃低下していた。

水酸化ナトリウムを水に溶かしたとき、あるいは水中に塩酸を静かに加えたときに溶液が熱くなることを経験した方もいると思う。このように、溶液を混合する、希釈する、あるいは固体を溶解するときに温度変化は「つきもの」である。表3に、水に溶解するときに吸熱・発熱する物質の一例を示した³⁾。d-酒石酸ナトリウムのように水和物と非水和物との違いにより、あるいはショ糖のように同じ物質でも結晶形が異なることにより、吸熱・発熱が異なるものもある。

メスフラスコの容積は一定温度(20℃)で保証されているので、メスフラスコを用いた溶液調製では、温度や体積変化を伴わないように溶液調製を行うのが基本的な考え方である。したがって、メスフラスコ内での混合や溶解操作は行わず、希釈も最小限にとどめて温度変化や体積変化をなるべく最小限にする。最近汎用されている超音波照射器の使用も溶液の温度を容易に上昇させるので、メスフラスコに直接超音波照射することも好ましくない。面倒でもメスフラスコに入れる前にピーカーなどで混合・溶解操作を済ませ、メスフラスコ内では「メ

表2 混合直後の液温測定結果

溶媒 A (10 mL, 22.5℃) + 溶媒 B (10 mL, 22.5℃)	液温 (℃)
水+メタノール	30.0
水+アセトン	28.5
アセトニトリル+アセトン	24.5
メタノール+アセトン	20.5
水+アセトニトリル	20.0
メタノール+アセトニトリル	19.5

表3 水に溶解するときに吸熱・発熱する物質例³⁾

吸熱する物質	発熱する物質
HCN	HCl
H ₂ O ₂	エタノール
AgNO ₃	CaCl ₂ ·2H ₂ O
NaCl	CuSO ₄ ·H ₂ O
KCl	CuSO ₄ ·3H ₂ O
CuSO ₄ ·5H ₂ O	FeSO ₄
FeSO ₄ ·7H ₂ O	FeSO ₄ ·4H ₂ O
Mg(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Mg(ClO ₄) ₂
d-酒石酸ナトリウム·H ₂ O	Mg(ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O
ショ糖(結晶)	d-酒石酸ナトリウム
尿素	ショ糖(ガラス状)
マロン酸	ピクリン酸アンモニウム

スアップ」だけをするような配慮が必要である。

話題が少しそれるが、HPLCでグラジエント溶出する場合にも、溶離液混合時の体積変化、温度変化をできるだけ避ける工夫が必要である。例えば、メタノール・水混合移動相においてメタノールの混合比を20%から80%に変化させる場合、メタノール100%(A)、水100%(B)の移動相の混合比(A:B)を20:80から80:20に変化させるのではなく、メタノール20%水溶液(A)、80%水溶液(B)の混合比(A:B)を100:0から0:100に変化させるほうが再現性のある結果が得られる。また、溶離液と試料溶液で使用する溶媒の組成があまりにも違っていると、試料ゾーンの両端において混合による温度変化、体積変化が起こり、試料ゾーンがより広がることがある。また、試料に対する溶解度が減少して、試料が析出する可能性もあるので、溶離液と試料溶媒は、なるべく同一溶媒にするのが無難である。

7 試薬の溶解性を示す表記

化合物の溶解性も、溶液を調製する際には重要な情報である。日本薬局方(JP)では「医薬品を固形の場合には粉末とした後、溶媒中に入れ、20±5℃で5分ごとに30秒間振り混ぜるとき、30分以内に溶ける度合い」により、「極めてとけやすい」から「ほとんど溶けない」まで7段階に分類している(表4)。

JISでは試薬試験方法通則(K8001)に同様の記載がある。例えば、「極めてとけやすい」に関しては「常温(20±5℃)において、溶質が固体のものは1g、液体のものは1mlを溶かすのに必要な溶媒の量が1ml未満である」と定義されている。用語や溶かすのに要する溶媒量は同様であるが、JPのように振とう間隔や振とう時間など細かい操作に関する記載はない。

8 溶液の表記

調製した試料溶液の表記方法についてはJISとJPではいくつかの違いが見られるので、そのいくつかを説明する。

JISあるいはJISに準拠した技術書を見てみると「塩酸(1+10)の溶液を…」などという記載に出くわすこ

表4 溶解性の表記方法(JP 15)

用語	溶質1g又は1mLを溶かすに要する溶媒量	
極めてとけやすい	1 mL 未満	1 mL 未満
とけやすい	1 mL 以上	10 mL 未満
ややとけやすい	10 mL 以上	30 mL 未満
ややとけにくい	30 mL 以上	100 mL 未満
とけにくい	100 mL 以上	1000 mL 未満
極めてとけにくい	1000 mL 以上	10000 mL 未満
ほとんど溶けない		10000 mL 以上

表5 水との混合比で表記できる試薬 (JIS K0050)

名称	化学式	含量 wt %	参 考	
			モル濃度 (約) mol/L	密度 (ρ) (約) g/mL
塩酸	HCl	35.0~37.0	11.7	1.18 (15 °C)
硝酸	HNO ₃	60.0~62.0	13.4	1.38 (15 °C)
過塩素酸	HClO ₄	60.0~62.0	9.4	1.54 (15 °C)
フッ化水素酸	HF	46.0~48.0	27.0	1.14 (20 °C)
臭化水素酸	HBr	47.0~49.0	8.8	1.48 (15 °C)
ヨウ化水素酸	HI	55.0~58.0	7.5	1.70 (15 °C)
硫酸	H ₂ SO ₄	95.0 以上	17.8 以上	1.84 (15 °C)
リン酸	H ₃ PO ₄	85.0 以上	14.7 以上	1.69 (15 °C)
酢酸	CH ₃ COOH	99.5 以上	17.4 以上	1.05 (20 °C)
アンモニア水	NH ₄ OH	28.0~30.0 (NH ₃)	15.4	0.90 (15 °C)
過酸化水素	H ₂ O ₂	30.0~35.5	—	1.11 (20 °C)

とがある。「塩酸 (1+10)」は、「塩酸 1 mL と水 10 mL とを混合した溶液」を示す。この表現は塩酸、硝酸、硫酸など 11 種類の試薬に適用されており (JIS K0050, 表 5), これらの試薬を薄めないで用いる場合には, その試薬名だけで示してもよい。しかし, 表と異なる純度または濃度の表記試薬を用いる場合には, その純度, 濃度または密度を試薬名の後に記載することになっている。ちなみに, 10 % 以下の塩酸, 硝酸, 硫酸およびアンモニア水, 6 % 以下の過酸化水素水は「劇物」扱いにはならない。混合溶液の表記については, 例えば水とメタノールを体積比 3 : 7 で混合した溶液は「水/メタノール (3 : 7)」と表記する。

一方, JP あるいは JP に準拠した技術書では, 「本品 (1→10) の溶液を…」という表記をよく見かける。これは, 「本品が固形の場合には 1 g, 液状の場合には 1 mL を水に溶かして全量を 10 mL とした溶液」を示す。JIS, JP とも, 単に「溶液」と表記してある場合には「水溶液」を示す。また, 混合溶液の表記については, 例えば水とメタノールを体積比 3 : 7 で混合した溶液を

JP では「水・メタノール混液 (3 : 7)」と表記する。

9 おわりに

以上, 溶液を調製する際に注意しなければならないいくつかの点について解説した。溶液を調製する場合には「質量を量る」「体積 (容量) を量る」という二つの操作を伴う。前者は「何を量っているのか」(濃度に反映される物質+不純物, 結晶水など), 後者は「目的とする容量を量っているのか」(体積変化はないのか) を考えることが必要である。いずれも「目の前で起こっていることは何か」を想定して実験することに他ならず, 化学実験を行う上で基本的かつ重要な姿勢である。

後半では JIS と JP の表記方法の違いについても触れた。規格を文章化する場合や論文投稿を行うときには, 提出先によって表記方法の指定がないかを確認する必要がある。参考になれば幸いである。

(本稿は, 2003 年 6 月 27~29 日に行われた第 26 回分析化学若手交流会での講演 (「ぶんせき」キソの基礎「目からうろこ」講座—特に「量る」のキソの基礎—) の内容を一部改訂, 追記したものである。)

文 献

- 1) J. A. Riddick, W. B. Rossiter: “Organic solvents (3rd Ed., Techniques of chemistry, Vol. II)”, Edited by A. Weissberger, p.67, 145, 146, 242 and 399 (1970), (J. & Wiley Sons, Inc., New York).
- 2) “化学便覧 基礎編 II (改訂 5 版)”, 日本化学会編, p. 13 (2004), (丸善).
- 3) 大瀧仁志: “溶液化学 (化学選書)”, (1985), (裳華房).



中釜達朗 (Tatsuro NAKAGAMA)

日本大学生産工学部応用分子化学科 (〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1)。東京都立大学大学院工学研究科修士課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》マイクロプラズマ・インクジェット技術による分析要素技術の開発。《主な著書》“ガスクロ自由自在 Q&A” (分担執筆) 丸善。《趣味》装置いじり, 装置づくり, 授業教材づくり。
E-mail : nakagama.tatsuro@nihon-u.ac.jp