

化学実験における機器分析の導入の提案

○佐藤 駿, 横田 恭平

○Sato Shun, Yokota Kyohei

大分工業高等専門学校

【キーワード】 機器分析, 化学教育

1. はじめに

環境問題を解決するために多くの分析がなされている。環境分析に関する参考書等を確認すると、手分析による実験も確認することができるが、多くは機器分析による実験方法が紹介されている。環境分析の公定法の大部分においても機器分析の利用が義務となっている。分析を仕事をする企業においても手分析より機器分析を実施していることが多い。そのため、機器分析ができることが採用の基準とする企業が多くあるのが現状でもある。しかし、普通科の高校教科書などにおいては、機器分析がほぼ紹介されておらず、工業系の化学の教科書においてのみ授業の中で実施されているのが現状である。このことから、高校教育の化学の中で、機器分析の授業をしていく必要があると考えられる。

本研究の目的は、高校の授業で実施される中和滴定を例とした手分析と機器分析の利点と欠点を挙げ、普通科の科学教育においても機器分析の活用方法がないのかを検討することである。

2. 手分析と機器分析の利点と欠点

1) 手分析の利点と欠点

手分析の利点は、器具などが安価であり、多くの学生が手にとって実験を行うことができるため、実験のコツなど身体で習得することができる。また、実験器具などが破損し使えなくなった場合でも、比較的すぐに新しい器具を揃えることができるため、実験を滞りなく行うことができる。さらに、自分の目で実験の結果を確認することができるため、化学変化などを直に見ることができる

といった利点がある。

手分析の欠点は、ガラスの器具を使うため怪我をする可能性がある。また、不注意によって薬品をこぼし、自分を含め他の人も傷つける可能性もある。化学の授業において実験がなされない理由としてよくあげられるものである。また欠点としては、人によって実験の早い人や遅い人などがあり、授業の進行においても問題が生じる場合があるため、授業時間内（多くは50分程度）で実験を終了することは難しいと考えられる。さらに個人個人の実験のやり方や誤差によって真値を得ることが難しい。これまでの経験として同じ試料を分析したとしても結果が異なることが多くあった。実例を示すと高校の授業などで実施する中和滴定は、人によってフェノールフタレインの色の見方が変化する。このことから手分析は、実験結果に誤差がでることが確認されているため、真値を得ることは非常に難しい実験である。

2) 機器分析の利点と欠点

機器分析の特徴は、①迅速、②高感度、③高選択的、④自動化可能、⑤直接測定、⑥非破壊、⑦化学分析法で入手できない構造情報の取得がある。つまりこれらは機器分析の利点でもある。よって、機器分析によって50分授業においても時間内で終了することができ、人為的誤差をなくし、正確な値を出すことができる。さらに指導書や取扱説明書などが用意されているため、操作方法を覚えれば、誰でも簡単に実験が可能であり、実験などを教えたことがない教員でも授業が可能と

なる。

機器分析の欠点は、まず機器が高価であることが挙げられる。機器分析に用いられる分光光度計は、安価なものでも20～30万円し、高価なものであれば700万円程度することが知られている。また欠点としては、分光光度計のように自分の目で光や物質を見ることができないため、実験の結果を見ても印象に残りづらいという点が挙げられる。

3. 手分析と機器分析の欠点の克服

1) 手分析の欠点の克服について

手分析の欠点をまとめると、①ガラスによる怪我、②薬品による事故、③ひとによって実験の時間に長短があること、④分析結果に誤差が大きいことである。①のガラス器具による怪我については、プラスチック製品を使うことによって多少怪我を防ぐことができる。②の薬品による事故については、試薬の濃度を落とすか、アシスタントによる安全確認の補助によって、防ぐことができる。③の時間がかかるという点は、班の人数を多くすることで効率よく実験を進めることができると考えられる。④の実験の誤差については、生徒が個人個人でデータを取ることで、平均をとり、統計的に処理すればよいと考えられる。

2) 機器分析の欠点の克服について

機器分析の欠点をまとめると、①機器が高価なこと、②実験の結果を直接に見ることができないなどがある。①の機器分析のコストの面では、多くの学校と共同で購入すれば、コストの問題は解消される。②実験を直に身体で物質や化学反応を見れないため、その点は機械のつくりがどうなっているか、どのような原理を用いて動いているのか、授業で説明すれば、印象に残るのではないかと思う。また、機器分析には少なからず、手分析があるため色に変化するなどの前処理が必要な実験を行えば印象に残ると考える。

4. 機器分析の実験方法の提案

鉄のフェナントロリンの実験のように、色が変

化するような実験をすると、印象に残ると考えられる。機器分析で授業時間を有効に使い、データも正確に出すことができ、生徒の進捗の差が出ないので、手分析よりも機器分析を授業に取り入れる方がよいと考えられる。

以下に分光光度計を用いた鉄の定量分析の方法について記入する。

【フェナントロリンによる鉄の定量】

実験の概要：分光光度計を用いて鉄を定量する実験である。試料の鉄をすべて2価にし、試薬をまぜることによって、橙赤色を示す。この溶液は安定であることを利用し、分光光度計を用いて吸光度を最大吸収波長で測定し、鉄を定量する。

装置：分光光度計

器具：吸光セル、ホールピペット（1、2、3、4、5 mL）、メスフラスコ（100mL、1L）、駒込ピペット（5mL）、実験用ティッシュペーパー（キムワイプ）

試薬：硫酸アンモニウム鉄（Ⅱ）六水和物*または Fe^{2+} 標準溶液原液（100mg/L）、1.10-フェナントロリン溶液（0.2%）、酢酸ナトリウム緩衝液（pH4.6）、L-アルコールビン酸、氷酢酸、未知試料（鉄を含む溶液など）

※標準溶液原液の作成方法については以下で説明している。この場合は、硫酸など別の試薬も必要とする。

【標準溶液原液の作成】

硫酸アンモニウム鉄（Ⅱ）六水和物 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0.702 gを、6mol/Lの硫酸5mLを含む約200mLの蒸留水に溶解した後、1Lのメスフラスコに入れ、蒸留水を標線まで加えたものを、100mg/Lの Fe^{2+} 標準溶液原液とする。

以下に実験操作を示していく。そのフローチャートを図-1に示した。

1) 試薬の作成

0.2gのフェナントロリン塩酸塩 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を蒸留水100mLに溶かしたものを0.2%のフェ

ナントロリン溶液とする。次に68.0gの酢酸ナトリウム CH_3COONa を約500mLの蒸留水に溶かし、氷酢酸28.8mLを加え、蒸留水で1LにしたものをpH4.6の酢酸ナトリウム緩衝液とする。この緩衝液は、標準試料に加え、未知試料でも使用する。

2) 標準試料溶液の調整

100mLメスフラスコ4本に Fe^{2+} 標準溶液原液1、2、3、4mLのホールピペットで取り、蒸留水を加えて約70mLとする。次にそれぞれの溶液にL-アルコールビン酸20mgを加え、さらに、酢酸ナトリウム緩衝液5mLを加えたのち、蒸留水を標線まで加える。1、2、3、4mg/Lの標準溶液となる。

3) 未知試料溶液の調整

作成方法は、2)の標準試料溶液と同様に行う。確認のため、以下に方法を記載する。100mLのメスフラスコに、ろ過した未知試料25mLをホールピペットで取り蒸留水を加えて約70mLとする。次にL-アルコールビン酸20mg、酢酸ナトリウム緩衝液5mL、フェナントロリン溶液5mLを加えたのち、蒸留水を標線まで加える。

4) 濃度別標準溶液の吸光度の測定

波長を最大吸収波長(510nm)にセットし、2)、3)で調整した標準溶液(20分間放置後)と未知試料を順に吸光セルに入れ、吸光度を測定する。ただし、対照側の吸収セルには蒸留水を入れる。

5) 検量線の作成と結果の算出

まずは標準試料を測定した吸光度と濃度の関係をグラフにかき検量線を最小二乗法の計算式(1)～(3)を用いて作成する。最後に未知試料の測定した吸光度の結果と比較し、未知試料の濃度を特定する。

最小二乗法(自乗法)の計算式

$$y = ax + b \dots \dots \dots (1)$$

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \dots \dots (2)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \dots \dots (3)$$

計算例を以下に示す。表-1は、濃度(mg/L)と吸光度との関係を示した表である。また未知試料の吸光度の結果を0.45とする。

表-1 吸光度のデータの例

濃度(mg/L)	1	2	3	4
吸光度	0.15	0.28	0.41	0.66

$$\sum_{i=1}^n x_i = 10 \quad \sum_{i=1}^n x_i^2 = 30$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1.5 \quad \sum_{i=1}^n x_i y_i = 4.52$$

$$n=4$$

したがって、上の値を式(1)にあてはめると

$$a = \frac{4 \times 4.52 - 10 \times 1.5}{4 \times 30 - (10)^2} = 0.154 \div 0.15$$

$$b = \frac{30 \times 1.5 - 10 \times 4.52}{4 \times 30 - (10)^2} = 0.010$$

よって、 $y = 0.15x + 0.010$ となる。吸光度の結果を0.45としたので、

$$0.45 = 0.15x + 0.010$$

$$x = \frac{0.45 + 0.010}{0.15}$$

$$x = 1.022222$$

$x = 1.0$ となるので濃度が1.0(mg/L)となる。

(有効桁数は2桁)

フェナントロリンによる鉄の定量

1) 試薬の作成

- ・フェナントロリン塩酸塩0.2 gを蒸留水100mLに融解(0.2%)
- ・酢酸ナトリウム68.0gを蒸留水約500mLに溶かす
- ・氷酢酸28.8mLを加え蒸留水で1Lにする(pH4.6)

2) 標準試料溶液の調整

- ・メスフラスコ4本(1, 2, 3, 4mL)にFe²⁺標準溶液原液を取る
- ・蒸留水70mL入れる
- ・L-アスコルビン酸20mgと酢酸ナトリウム緩衝液5mLをそれぞれに加える

3) 未知試料溶液の調整

- ・ろ過した未知試料25mLを蒸留水を加えて70mLにする
- ・L-アスコルビン酸20mg
- ・酢酸ナトリウム緩衝液とフェナントロリン溶液を5mL加え標線まで蒸留水を入れる

4) 濃度別標準溶液の吸光度の測定

- ・波長を50nmにして③の20分おいた標準溶液、未知試料を順に入れる(対照側のセルに蒸留水)
- ・吸光度(510nm)を測定

図-1 フローチャート (鉄の定量)

5. 各試薬の危険性について

以下に各試薬のMSDS (material safety data sheet) を以下に示す。ここでは特に注意すべき硫酸と氷酢酸をしめす。和光純薬工業株式会社のHPを参考としたが、年々変化する可能性があるの、最新の情報を手に入れることを推奨する。

氷酢酸

<危険性>

腐食性、引火性がある液体

<有害性>

蒸気(気化)すると、眼や気道を強く刺激する。液体に皮膚や眼がふれると重度の薬症を起こす。

硫酸

<危険性>

急性毒性物質、腐食性物質

<有害性>

吸入した場合は、重傷な障害または、死亡の可能性もある。また濃厚な蒸気を多量に吸入すると肺組織の損傷をうけ、意識を失う可能性がある。皮膚に触れた場合は細胞組織を速やかに破壊しひどい薬傷を起こす可能性がある。眼に入った場合は、失明することもある。飲み込んだ場合は、激痛、嘔吐、ショックを起こす可能性がある。

6. おわりに

本研究では普通科の化学の授業において、実験を多く実施する方法として機器分析の導入を提案することを目的とした。提案方法としては、まず手分析と機器分析の利点と欠点を述べ、その欠点を解消することによって機器分析の良さを述べた。機器分析によって時間の短縮、学生の怪我の低減が可能と考えられる。それにより、手分析よりも機器分析を授業に取り入れる方が良いと考えられる。

引用・参考文献

- ・種茂豊一:新版工業化学実習2、実教出版、pp74-75.
- ・和光純薬工業株式会社:

<http://j-shiyaku.ehost.jp/msds-finder/search.asp?cid=131>, (2013年4月30日).