

高大連携のための化学実験教材 (第1報)[†]

鈴木 勲*・山田 洋一*・黒鷗 英輝*

宇都宮大学教育学部*

高等学校の化学分野では、化学変化の例として酸化還元反応がよく用いられる。特に水溶液の反応としては、過マンガン酸カリウム（紫色）の水溶液が酸化剤として非常によく使われる。水質環境調査法の一つである C. O. D. 測定法は、7 価のマンガン（紫色）が還元され、2 価のマンガン（無色）になる際の色の变化を利用したものである。通常、この C. O. D. 測定法は逆滴定によって行うが、近年では、高校の科学クラブ等でも未反応の過マンガン酸カリウムの残存量を、比色法によって求めるという C. O. D. 測定法の報告もいくつか見られる。しかし、酸化反応条件については、必ずしも十分検討が加えられていない。実際にこの実験教材を利活用しようとする教員の立場から、客観的な吟味がもとめられている。

今回はこのような観点から、高大連携のための化学実験（第1報）として過マンガン酸カリウム比色法による C. O. D. 測定法について、検討を行った結果を報告する。

キーワード：高校化学、化学実験、C. O. D.、比色法、環境調査、過マンガン酸カリウム

はじめに

現在、私たちは多種・多量の化学工業製品を利用し、科学技術から様々な恩恵を受け豊かで快適に暮らしている。しかし、工業生産活動や、私たちの生活から排出される廃棄物は、河川・湖沼の水質汚濁や大気汚染などの環境の悪化を招き、公害と呼ばれる幾多の厳しい災害を経験することとなった。高度成長期の 1960 年代に顕在化した公害の一つとして、水質汚濁を挙げる

ことができよう。

農耕文化が起こり、人間が土地に定住するようになると、人間生活に伴う各種廃棄物はその多くが河川に流されてきた。幸い河川には自然の浄化作用があるので、ある程度の汚れは分解・除去され、河川は再び清らかな流れを取り戻してきた。やがて都市化・工業化が進むと、河川、湖沼、海洋などの水圏は、生活廃棄物や産業廃棄物の格好の捨て場となり、自然の浄化作用を上回る汚染物質が加えられたとき水質汚濁が発生したのである [1]。

[†]Isao SUZUKI*, Yoichi YAMADA*, and Hideki KUROU*: Convenient Teaching Materials of Chemistry Laboratory for the Co-operation of Senior High Schools with Utsunomiya University.

— Application of the Simple Colorimetric Analysis Using Potassium Permanganate as Attractive Teaching Materials, Learning C. O. D. Method.

* Faculty of Education, Utsunomiya University.
E-mail: yamadayo@cc.utsunomiya-u.ac.jp

1. 水質汚濁の調査

一般に水質汚濁は、主に重金属とその塩及び有機物に由来している。水中の有機物は工場排水や生活排水など私たちの生活に大きく関わりがある。汚染された水質を評価する様々な指標がある。

例えば水素イオン濃度(pH), 溶存酸素濃度(DO), 化学的酸素要求量(C. O. D.) や大腸菌群数などである [2,3]。

宇都宮大学教育学部で理科教員免許取得用に開講している基礎化学実験のテキスト [4] には、水質調査の方法として化学的酸素要求量(C. O. D.) を測定する実験方法(JIS法)が紹介されている。基礎化学実験の方法は本実験実験と同様に過マンガン酸カリウムを用いる滴定法である。この方法は濃度を正確に測定できるという点で優れているが、逆滴定を用いるために手間がかかり実験時間が長くなる。また、過マンガン酸カリウムを多く用いなければならないため環境にあまり良くないという問題点がある。

一方、過マンガン酸カリウム水溶液は低濃度でも明瞭な紫色をしており、500-550 nm の領域に吸光係数の大きな吸収帯を持つ[3, 5]ことから、可視部比色法による定量分析の簡便化について盛んに研究されている[6-8]。しかし、溶液の色の不安定性の問題が残されている。本研究では、この過マンガン酸カリウム比色法の化学的な問

題点を解決し、かつ、操作をできるだけ簡略化することで実験に要する時間を短くし、過マンガン酸カリウムなどの薬品の使用量を減らすことを目的とした。さらに、ここで確立された実験法を学校の科学クラブ活動や課題研究の題材として扱う際の問題点についても検討を加えた。

2. 実験方法

フォトダイオードアレイ形紫外可視分光光度計を使った実験と、手作り比色計で行えるように簡略化して定量実験を行った場合の結果について述べる。

(1) フォトダイオードアレイ形紫外可視分光光度計(島津 MultiSpec-1500)を用いた実験 [9]

この分光光度計はホログラフィック回折格子分光器と、フォトダイオードアレイ検出器を採用している。そのため、紫外用重水素(D₂)ランプと可視用ハロゲン(WI)ランプの光を混合させる光源光学系を使用することにより、190 nm~800 nm にわたる広い波長域の吸収スペクトルを良好なシグナル/ノイズ比で瞬時に測定

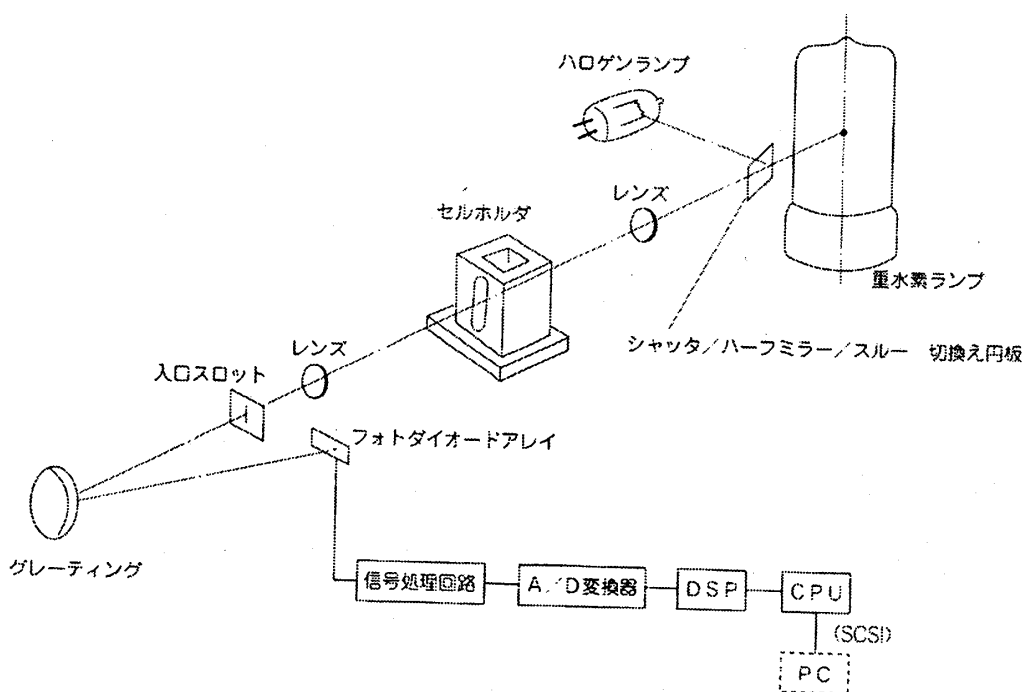


図1. 今回用いたフォトダイオードアレイ分光光度計の光学系 [9]

できる。試料を通った光は、レンズによりスリット上に集光され分光器に入る。分光器内でグレーティングにより分光された光は、フォトダイオードアレイ上にスペクトル像を結ぶ。フォトダイオードアレイは 512 個の受光素子が一列に並び 190 nm~800 nm 波長域の光を 1 素子あたり 1.5 nm 相当の割合で検出する (図 1)。この装置を用いて 400 nm~600 nm の範囲で測定した。1 回の測定に要する時間は約 1 秒であった。

(2) 簡易比色計 [6・8]

比色計は、特定の波長範囲の光を試料溶液に透過させ、その減衰の程度を測定する装置である。発光ダイオードから出た光が試料の入った溶液セルを透過し、CdS により検出される。CdS に入射した光の量を両端に接続したテスターの抵抗値から測定する (図 2)。CdS は、受光量が多いほど抵抗値が下がるという特性を持つ半導体である。色の薄い溶液では光が透過しやすくなり抵抗値が下がる。逆に色の濃い溶液ほど、光が透過しにくくなり抵抗値が上がる。

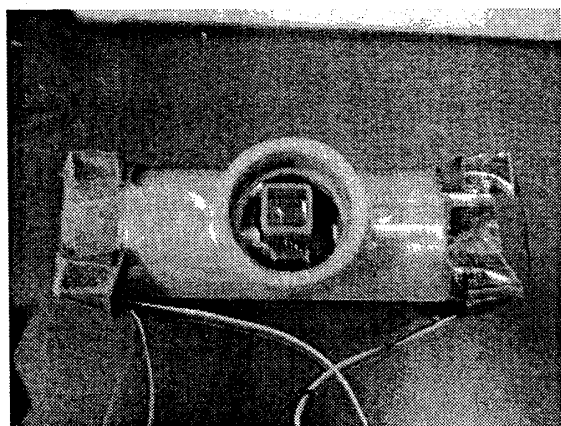


図 2. 今回使用した簡易比色計 [7]

(3) 手作り簡易保温器

本実験では発泡スチロールの容器を用い、そこにお湯を入れることで簡易型の保温器とした。また、容器の蓋も同様に発泡スチロールを用いている。

蓋を使用しない場合に温度の下がり具合を確認してみたところ、始め水の温度が 80℃であったが 10 分後には 50℃以下になった。しかし、蓋を使用した場合には 20 分経過しても温度を 60℃以上に保った。このことから本実験では、蓋を用いた。

(4) 試薬

逆滴定をしない過マンガン酸カリウム比色法について、詳細に検討した。

シュウ酸 ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) 1.5750 g を水に溶かし 1 L とし N/40 シュウ酸溶液 (200 ppm) を作成した。それをメスフラスコを用いて 20 倍に希釈し 10 ppm のシュウ酸溶液を作成した。この溶液とイオン交換水を用いて 0~10 ppm の試料を各 10 mL ずつ作成した。これを今回の実験の検水とした。N/40 過マンガン酸カリウム溶液は過マンガン酸カリウム ($KMnO_4$) 0.9 g をイオン交換水に溶かし 1 L としたものを使用した。

(5) 実験方法

作成した各濃度のシュウ酸溶液 (0, 2, 4, 6, 8, 10 ppm) 10 mL と N/40 過マンガン酸カリウム溶液 0.7 mL, 20%水酸化ナトリウム 0.2 mL を 50 mL のビーカーにそれぞれメスピペットを用いて量り取った。次に示す方法 1 から方法 4 の 4 通りの方法で加温し、続いて温めた溶液をメスピペットでセルに 3.0 mL 量り取り、希硫酸 (12N) 0.4 mL を加えた。溶液をメスピペットを用いて攪拌し、反応させた後、直ちに方法 1 から方法 4 に示す方法で測定した。

○方法 1

- ・加温方法：各濃度溶液をガスバーナーで 5 分間穏やかに煮沸させた。

- ・測定装置：分光光度計

○方法 2

- ・加温方法：各濃度の溶液を 80℃に設定した恒温槽 (柴田 WATER BATH WK-40) で湯

煎した。

・測定装置：分光光度計

○方法3

・加温方法：簡易保温器（発泡スチロールの容器に沸騰したお湯（約80℃）を入れたもの）で各濃度の溶液をそれぞれ湯煎した。

測定装置：分光光度計

○方法4

・加温方法：簡易保温器（方法3と同じ）で各濃度の溶液をそれぞれ湯煎した。
・測定装置：簡易比色計（緑色発光ダイオードを用いたもの）

3. 結果

方法1によると、シュウ酸の濃度が高いものほど反応させた溶液の色が淡橙色になった。本来は微紅色になるはずである。分光光度計で測定してみても400 nm付近で値がばらつき、全体的にも吸光度が高くでてしまっている（図3）。これは溶液を沸騰させたために、過マンガン酸カリウムが分解してしまったことが考えられる。このことから液温が高すぎたはいけないことが示唆された。また、各濃度の溶液を別個に煮沸させるため測定するまでに時間がかかり、また溶液を加熱し始めてから測定するまでの時間にばらつきが出てしまうので、同じ条件のもとで測定できないという点が問題点としてあげられた。

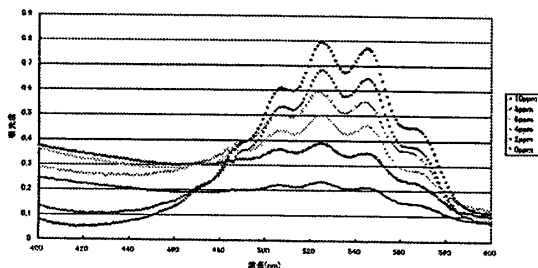


図3. 方法1による結果

方法2では、ガスバーナーで溶液を温めるのではなく、恒温槽を用いて溶液を温めるように改善した。このことにより同じ条件のもと測定することができる考えた。

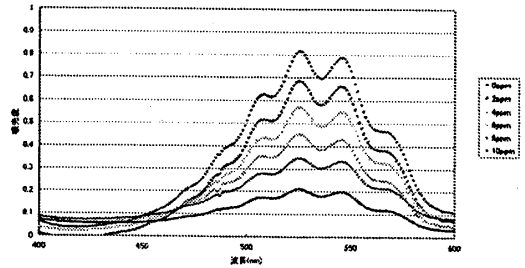


図4. 方法2による結果

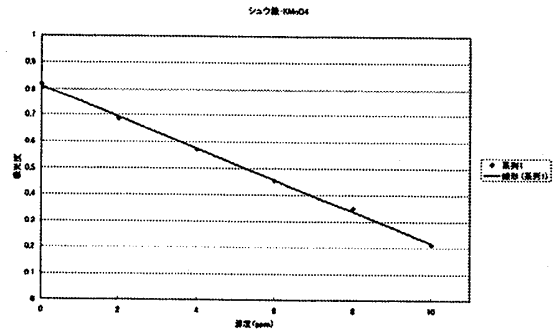


図5. 方法2による検量線

測定したスペクトルをみると400 nm付近の吸光度が減衰し安定した。また、520~550 nm付近では各濃度に応じて、吸光度の値も等間隔になった（図4）。溶液の色も淡橙色にならず微紅色のまま測定することができた。そこで、吸光度が一番高い値である526 nmの吸光度と濃度の関係は良い直線性を示した。相関係数は0.9988であった。これより検量線として用いることができる（図5）。

方法2でC. O. D. を測定できることが可能であるが、ここで用いている恒温槽は高価格のため教材として用いるには困難であると考えられる。そこで方法3では、恒温槽の代わりに手作りの簡易保温器を用いて実験を行った。

測定したスペクトルをみると、方法2と同様

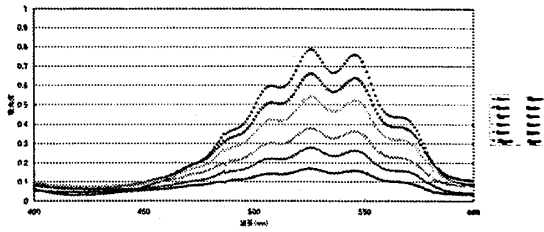


図6. 方法3による結果

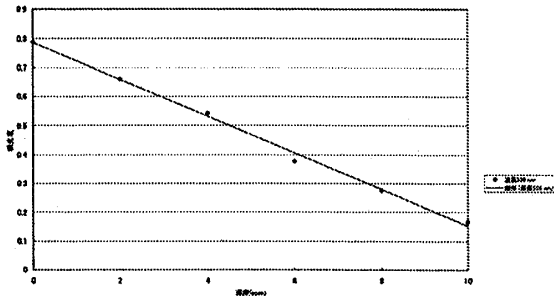


図7. 方法3による検量線

な結果が得られた(図6)。方法2と同様に作成した526 nmの検量線(図7)は、6 ppmで多少はずれているが、相関係数 r^2 は0.9958であった。これより検量線として用いることができる。このことから恒温槽の代わりに手作りの簡易保温器を用いても測定が可能であるといえる。

方法1～方法3で使用した分光光度計も恒温槽以上に高価なものである。そこで、分光光度計の代わりに緑色発光ダイオードを使用した簡易比色計を用いて実験を行った。

緑色発光ダイオードを使用した場合にも、濃度とCdS抵抗値の関係は直線を示した。このグラフも8 ppmの部分でわずかながら誤差がでたが、相関係数 r^2 を求めてみたところ0.9937という値であった(図8)。これより検量線として十分使用に耐えるといえる。このことから分光光度計の代わりに簡易比色計を用いた実験方法でもC.O.D.を測定できると考えられる。

ここで使用した溶液は最初微紅色であったが、時間が経つにつれて色が淡橙色になり、濁りを

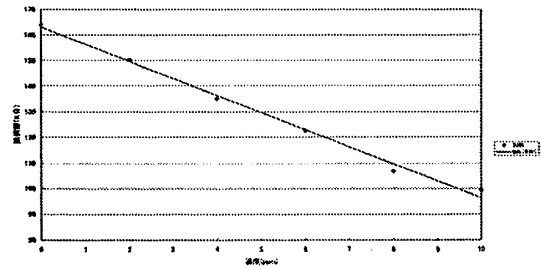


図8. 方法4による検量線

生じた。これはマンガンが7価から2価へ還元される過程で、一部のマンガンが4価に変化したことを示唆する。色が変わると、定量性がそこなわれる。実際、400 nmの部分で0になるはずの吸光度が低下せず、全体的に吸光度が上がってしまうことがわかった。

そこで、湯煎する際の始めの温度を60℃、70℃、及び80℃に設定して実験を行い、どの温度が最適かを検証した。溶液の濃度を10 ppmとし、波長400 nmの吸光度で調べた結果を図9に示す。

図9より80℃の場合は2分後から吸光度が急激に上がった。一方、60℃、70℃の場合では吸光度が時間ともに緩やかに上がっていることがわかる。これより測定を行う場合は60~70℃の範囲で実験を行うのが良いと結論づけられる。

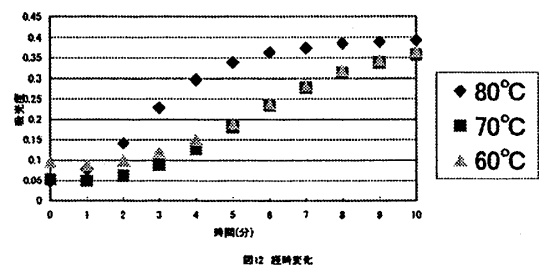


図9. 溶液吸光度の経時変化(400nm)

4. 考察

過マンガン酸カリウム滴定法の代わりに簡易比色計を用いた測定により、過マンガン酸カリウムの使用量を減らすことが可能ではないかと考えた。

方法1でガスバーナーを用いたのは、ガスバーナーは身近に入手でき用いるからである。シュウ酸の濃度が高い場合には溶液の色が淡橙色になり、過マンガン酸カリウムが分解してしたことが考えられる。また、検量線を作成するために各濃度の溶液を穏やかに5分間煮沸させるが、煮沸するのに時間を要することと、各溶液を同じ条件で加熱することが容易ではないため、直線性の良い検量線が得られなかった。

そこで方法2の実験では、恒温槽を用いて溶液を温めたので、すべての溶液を同じ条件のもとで測定することができ、さらに時間の短縮にもなった。その結果、各溶液の色は微紅色をもち、分光光度計で測定したスペクトルも400 nm付近の吸光度がほぼ0になった。スペクトルはシュウ酸の濃度が低いものほど吸光度が大きく、濃度が高いものほど吸光度が小さく出ている。特に520~550 nm付近の吸光度は濃度変化と良く相関していることがわかる。このスペクトルより各濃度における526 nm付近の極大の吸光度と濃度の関係は良い直線性を示し、この直線関係の相関係数 r^2 は0.9988であった[3]。この近似直線は検量線として用いることができる。

方法2で分光光度計と恒温槽を用いた測定法でC.O.D.を測定できることが可能であるということが確認できたが、方法2で用いた市販の恒温槽は価格が高いため教材として用いることは容易ではない。そこで恒温槽の代わりに手作りの簡易保温器を用いて検討した。

簡易保温器とは、蓋付きの発泡スチロール容器中で湯煎するものである。各溶液のスペクトルは市販の恒温槽を用いた場合と同じように得られた。吸光度の大きい526 nmのピークで吸光度と濃度の関係から検量線を作成した[3]。濃度6 ppmの部分で多少直線からずれる点があったが、相関係数 r^2 は0.9958であり、検量線として十分用いることができると判断した。この結果

から市販の恒温槽の代わりに手作りの簡易保温器を用いてもC.O.D.の測定が可能であるといえることができる。

さらに、緑色発光ダイオードとCdSによる簡易比色系の抵抗値と濃度の関係からのC.O.D.測定を試みた。濃度8 ppmの部分で直線からわずかにずれたが相関係数は0.9937であり、この場合にも検量線として使用可能だと判断した。このことから手作りの簡易保温器と簡易比色計を用いた実験方法でもC.O.D.の測定をすることが可能であることが明らかになった。

また、湯煎の温度を60~70℃の範囲で行うことにより、再現性のある検量線が得られた。

以上の結果から過マンガン酸カリウム滴定法の代わりに、分光光度計や簡易比色計を用いることで簡単にC.O.D.の測定が行うことができることが示された。さらに過マンガン酸カリウムの使用量も通常の10 mL以上使うものから0.7 mLへと大幅に減らすことができた。このことで環境にも優しい測定法を考えることができたと考えられる。

また、簡易比色計や簡易型保温器を組み合わせることで、若干精度は落ちるが満足すべき精度でC.O.D.の測定を行えることがわかった。高等学校の課題研究などの中で、題材として用いることができるのではないかと期待される。

本研究は、科学研究費補助金（萌芽研究、課題番号16650207）により遂行した。

5. 文献および注解

[1] 左巻健男, 平山明彦, 九里徳泰編著, 『地球環境の教科書 10 講』, 東京書籍, 2005, ISBN4-487-80062-5

[2] 半谷高久, 小倉紀雄著, 『第3版 水質調査法』, 丸善, 1995, ISBN4-621-04022-7

- [3] 斎藤 信房編, 『大学実習 分析化学 改訂版』, pp.188-190, p204-212, 裳華房, 1988, ISBN 4-7853-8031-4
- [4] 宇都宮大学教育学部化学教室編, 『化学(基礎化学実験) 概要』 pp.17-19
- [5] 吉岡 甲子郎著, 『化学通論』, pp. 233-234, 裳華房, 2002.
- [6] 渡部幸子, 平成 12 年度宇都宮大学教育学部卒業論文(伊東研究室) 2001
- [7] 山田洋一, 松居誠一郎, 宇都宮大学教育学部教育実践総合センター紀要 第 25 号, pp. 371-375 (2002).
- [8] 町田 直美, 平成 15 年度宇都宮大学教育学部卒業論文(鈴木・南研究室) 2004
- [9] 島津製作所 分析機器事業部, 『フォトダイオードアレイ分光光度計 MultiSpec-1500 取扱説明書 据付・保守編』 pp. 1-1-1-2, p.1-5

【資料】日本の水質汚濁の歴史

日本における水質汚濁の歴史は, 1870 年代後半の栃木県足尾銅山の銅を含む排水による渡良瀬川水系の魚や農作物への被害, いわゆる足尾鉍毒事件から始まる。第二次世界大戦後の 1950 年代になると, 化学工場からの未処理排水中の重金属による汚染が, 人への健康被害を与えるまでになった。

熊本県水俣湾で起こった有機水銀による魚介類汚染と食物連鎖・生物濃縮による人への被害(水俣病)がその代表である。同時期には, カドミウムを含む排水によって生じたイタイイタイ病(富山県)も発生した。その後, 1960 年代には伊勢湾で捕れた魚の有機物汚濁による異臭(異臭魚問題), 新潟県阿賀野川水系での有機水銀汚染(新潟水俣病, 第二水俣病ともいう)が, 1970 年代には静岡県田子の浦湾における製紙工場からの廃液によるヘドロ問題, 各地のメッキ工場からのシアンやカドミウムを含む廃液

による魚の大量死, 琵琶湖や霞ヶ浦などの湖沼の富栄養化問題が相次いで起こった。

このような被害に対して責任ある立場の企業や行政の対応は遅く, 原因究明, 被害拡大の防止, 被害者の救済など, 対策が後手後手に回った。1971 年にようやく環境庁が設置され, 水質保全法や工場排水規制法などの法整備が行われると, 水域の指定や水質基準が設けられて, 法令による規制が始まった。一方, 企業側では科学技術の発展に伴って, 工場の生産設備を閉鎖型にして周辺環境と切り離し, 廃棄物を回収することが可能になってきている。このような中で, いかには有害物質の流出を食い止めるか, 一般市民の安全と環境の保全について考えることが企業の責務となっている。