

マイクロスケール実験による酸化還元滴定の教材開発

- 高校化学におけるヨウ素滴定 -

越智祐太¹⁾，芝原寛泰²⁾

1) 京都教育大学理科領域専攻 tfyo1340@gmail.com

2) 京都教育大学理学科 h-shiba@helen.ocn.ne.jp

キーワード：マイクロスケール実験，酸化還元滴定，ヨウ素滴定

(受付：2012年2月15日)

I. はじめに

高校では，平成24年度から新学習指導要領が先行実施されるようになった。今までの「化学Ⅰ」・「化学Ⅱ」という分類が，「化学基礎」・「化学」に変わり，酸化還元反応については，化学基礎で取り扱われるようになった。

高等学校学習指導要領解説（文部科学省，2009）では，「中学校では，第1分野「(4)イ（イ）酸化と還元」で酸化や還元が酸素の関係する反応であることについて学習している」ことを前提に，高校化学においては，「酸化還元反応が電子の授受によって説明できることや，それが日常生活や社会に深くかかわっていることを理解させることがねらいである」と記されている。

酸化還元反応の学習の一般的な展開としては，まず電子とイオン反応式について「物質の構成」で学習後，「物質の変化」で酸・塩基と中和を学ぶ。このとき，酸・塩基の量的関係を調べる中和滴定実験を行うことが多い。次に，「酸化と還元」において，酸化・還元の定義を酸素の授受から水素や電子の授受へと拡大する。さらに，酸化と還元が必ず同時に起こることを理解し，酸化数の変化の学習を経て，酸化剤・還元剤のはたらきを学び，イオン反応式を組み合わせ，化学反応式を作る。最後に，酸化還元反応の量的関係の学習へとつなげる。図1にヨウ素滴定の例を示す。酸化還元滴定実験により，酸化・還元の定義の拡大や同時性を確認するのみならず，探究的な活動として生徒自身の科学的な思考力や実験の技能を養うことが期待される。さらに，酸化還元滴定は，COD（化学的酸素要求量）など，私たちの生活の中にも応用されており，それを体験することで化学に親しみを持つ機会にもなり得る。

しかし，酸化還元滴定には，実験器具と試薬の2つの面において，次のような問題がある。ビュレットなどの実験器具は，一般的にガラス製で高価であり，破損の危険性も高く，生徒の安全面に配慮しなければならない。また，試薬は，シュウ酸などの劇物を実験の際に大量に調製する必要がある。そのため，滴定実験は，学校現場では行われにくい。滴定実験を行うとしても，グループ実験となり，ビュレットを操作する機会が限られ，実験の様子を見ているだけの生徒が出てくることもあり，酸化還元反応について，実感を伴って理解することができない。



図1 高等学校参考書に記載されているヨウ素滴定（数研出版，2012より転載）

そこで、マイクロスケール実験の導入を考えた。マイクロスケール実験のメリットには、次のようなものがある（荻野，2001）。

- （1）試薬と経費の節減
- （2）実験廃棄物の少量化
- （3）危険が少なく，事故の防止に役立つ
- （4）実験環境の改善
- （5）省資源，省エネルギー
- （6）実験時間の短縮
- （7）少量しか使わないので，高価あるいは希少な試料を実験に使うことが可能

マイクロスケール実験による定量実験は，プラスチック製マイクロビュレット（図2，長さ約30cm）を用いても，高校化学で行う実験としては，十分な精度を持つことが報告されている（本菌・芝原，2009，芝原・佐藤，2011）。

プラスチック製マイクロビュレット（図2）を用いた酸化還元滴定は，シュウ酸や過マンガン酸カリウム，過酸化水素水を用いた反応系で，定量性も確保され，個別実験が可能であることがすでに報告されている（清水・芝原，2009）。

今回は，別の反応系であるヨウ素滴定を試み，より安全で，かつ個別実験が可能な酸化還元滴定の教材化を目指した（越智・芝原，2012）。

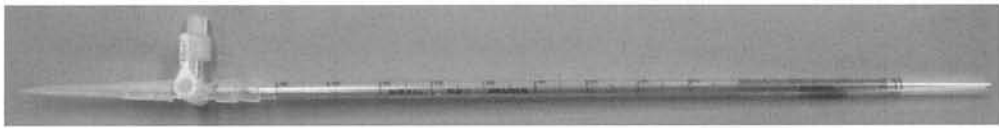


図2 プラスチック製マイクロビュレット（長さ約30m）

Ⅱ. 実験器具の改良と試薬の調製について

1. ビュレット台の改良

図3のように、清水らは、96セルプレートとストロー（直径約6mm、長さ210mm）を加工し、組み合わせてビュレット台を作製している（清水・芝原，2009）。しかし、支柱となる2本のストローに穴を開け、ビュレットを支えるストローを通すため、高さの調節ができず、また、ストローの直径が小さいため、曲がりやすく、不安定である。さらに、ビュレットの固定にはクリップが必要であり、2本の支柱のため、操作時に手に当たるといった問題もある。そこで、ビュレット台を改良した。

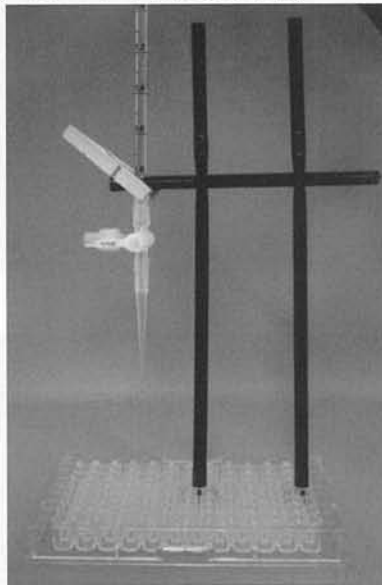
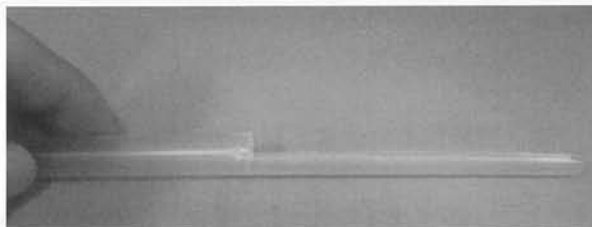


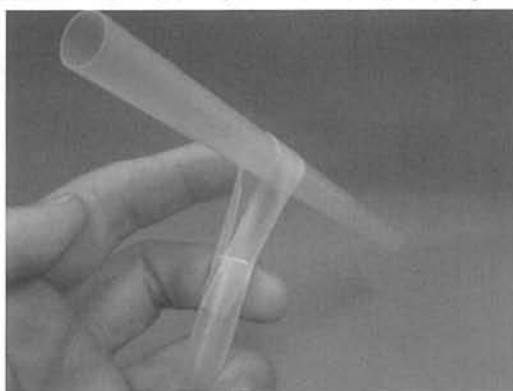
図3 清水らによって作製されたビュレット台（清水・芝原，2009）

本研究では、ビュレット台の不安定さを解消するため、直径の大きなタピオカ用ストローを用いた。タピオカ用ストローは、直径約10mm、長さ180mmのポリプロピレン製で、48セルプレートのセルに隙間なくはめ込むことができる。ビュレット台の改良にあたっては、S. Thompsonの方法を参考にした（Thompson,1989）。作製方法について図4に示す。ストローを縦半分に切り、一方を切り取り、残った一方をストローの中に巻き込むことで固定する。これを応用して、ストローどうしを固定した。ビュレットとの固定には、直径約6mmのストローを用い、ストローにビュレットを通すことで固定する。これによって、クリップも不要となった。支柱を1本にすることでコックの操作時に接触する問題も改善された。

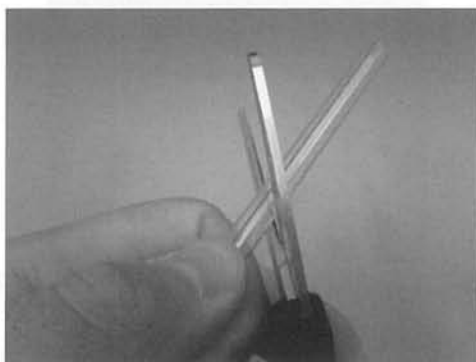
- ① タピオカ用ストロー（直径約 10mm,長さ約 180mm）を 2 本, 通常のストロー（直径約 6mm, 長さ 210mm）を 1 本用意する。
- ② タピオカ用ストローの約半分（90mm 程度）まで切り込み, 一端を切り落とす。



- ③ 残った一端にタピオカ用ストロー1本を挟み, 巻き込む。
反対側の端から 10mm のところに一穴パンチで穴をあける。



- ④ 直径約 6mm のストローを斜めに 40mm 程度に切り落とす。



- ⑤ ④のストローを一穴パンチで開けた穴に通し, 完成した支持台を 48 セルプレートに差し込む。

図4 プラスチック製支持台の作り方（越智・芝原, 2013）

改良したビュレット台の全体を図5に示す。このとき, 支柱とビュレットが垂直に立っていることを確かめなければならない。適当な高さに調節するには, ビュレットを支えているストローを上下させるだけでよい。このビュレット台は, 通常スケールのビュレット

台と共通点が多く、指導も行いやすいのが特徴である（図6）。

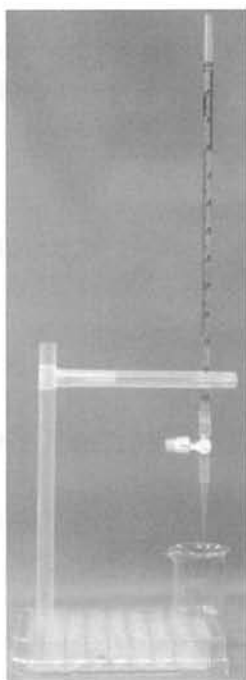


図5 改良したビュレット台

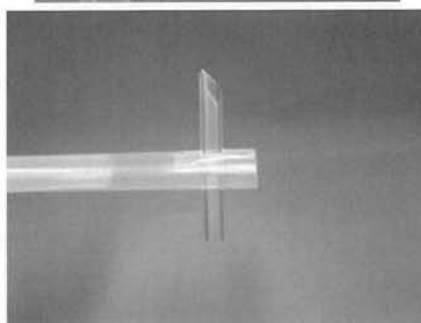
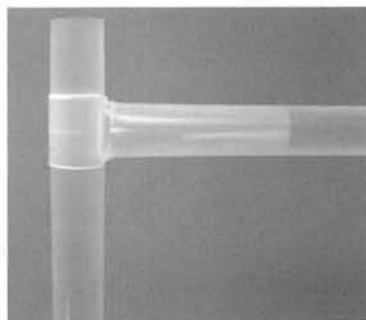


図6 ストローどうしの接続(上)とビュレットの固定(下)

2. 試薬の調製

【0.150mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液の調製】

チオ硫酸ナトリウム五水和物 9.300g を正確にはかりとり、純水をビーカーに加えて溶かし、250mL メスフラスコに移す。ビーカーを純水で洗い、洗液もメスフラスコに入れる。標線まで純水を加え、よく振り混ぜて均一な溶液をつくる。

【10%ヨウ化カリウム水溶液の調製】

ヨウ化カリウム 10.000g を正確にはかりとり、純水をビーカーに加えて溶かし、100mL メスフラスコに移す。ビーカーを純水で洗い、洗液もメスフラスコに入れる。標線まで純水を加え、よく振り混ぜて均一な溶液をつくる。

【希硫酸（約 3mol/L 硫酸）の調製】

市販の 10.25mol/L の硫酸と水を体積比 1 : 2 の割合で希釈する。

（濃硫酸（18mol/L）と水を体積比 1 : 5 の割合で希釈する。）

【1%デンプン溶液の調製】

可溶性デンプン 1.000g をビーカーに入れ、水約 10mL を加えて混ぜ、全体が 100mL になるように熱水を加え、溶かす。

Ⅲ. 教材実験について

1. 準備物

プラスチック製支持台（自作）、48 セルプレート、プラスチック製マイクロビュレット（2mL）、プラスチック製マイクロピペット（1mL）、ガラス製ビーカー（20mL）、プラスチック製注射器（6mL）

2. 試薬

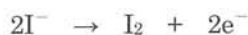
0.150mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液、10%ヨウ化カリウム水溶液、約 3mol/L 硫酸、1%デンプン溶液、過酸化水素水（30%過酸化水素水を 100 倍に希釈した溶液、または市販のオキシドールを 10 倍に希釈した溶液）

3. 実験方法

- (1) マイクロピペットで過酸化水素水 1.000mL を正確にはかり取り、硫酸を 3 滴加え、酸性にする。
- (2) ヨウ化カリウム水溶液 1.000mL をマイクロピペットで加え、2 分間放置する。放置するのは、過酸化水素水とヨウ化カリウム水溶液を十分に反応させるためである。
- (3) ヨウ素が遊離し、水溶液が褐色になったら、チオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下する。
- (4) 水溶液が薄黄色になったら、チオ硫酸ナトリウム水溶液の滴下をやめ、指示薬として、デンプン溶液を 3 滴加える。ヨウ素デンプン反応により、青紫色を呈する。
- (5) 青紫色の溶液が無色になるまで、チオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下する。

4. 実験結果および考察

過酸化水素水とヨウ化カリウム水溶液の反応は、次のような半反応式で表される。



ヨウ化物イオンがヨウ素として遊離する。この溶液にチオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下していくと、ヨウ素が再びヨウ化物イオンになる。よって、過酸化水素水を間接的にチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定しているのである。



今回は、マイクロスケール実験によるヨウ素滴定の精度や正確さを確かめるため、30%の過酸化水素水を 100 倍に希釈した溶液のモル濃度をヨウ素滴定によって求め、希釈前の過酸化水素水の質量パーセント濃度を求めた（表 1）。

100 倍に希釈した過酸化水素水の密度を 1.00[g/cm³]、過酸化水素の分子量を 34.0[g/mol] とし、過酸化水素水の質量パーセント濃度は、以下の計算によって求めた。

$$\begin{aligned} \text{質量パーセント濃度} &= \frac{\text{求めた過酸化水素水のモル濃度} \times \text{過酸化水素の分子量}}{1000 \times 100 \text{ 倍に希釈した過酸化水素の密度}} \times 100 \\ &= \frac{\text{求めた過酸化水素水のモル濃度} \times 34.0}{1000 \times 1.00} \times 100 \end{aligned}$$

表1 希釈前の過酸化水素水の濃度を求めるヨウ素滴定の実験結果

測定回数	チオ硫酸ナトリウム水溶液 滴下量[mL]	過酸化水素水（希釈後） モル濃度[$\times 10^{-2}$ mol/L]	過酸化水素水（希釈前） 質量パーセント濃度[%]
1	1.180	8.85	30.1
2	1.175	8.81	30.0
3	1.190	8.93	30.3
4	1.190	8.93	30.3
5	1.145	8.59	29.2
6	1.180	8.85	30.1
7	1.170	8.78	29.8
8	1.175	8.81	30.0
9	1.200	9.00	30.6
10	1.170	8.78	29.8
平均	1.178	8.83	30.0

表1の測定結果より、過酸化水素水の質量パーセント濃度は、平均で30.0%となった。10回測定における滴下量の標準偏差は0.015となった。したがって、精度・正確さ共に高校化学においては、十分であると考ええる。

従来の滴定実験では、1回の測定に約20分かかるため、限られた授業時間の中で、同じ実験者が複数回測定することは難しかった。しかし、本方法によれば、1回の測定時間は約8分になり、複数回の測定が短時間で可能になった。さらに、廃液量も約16分の1におさえられるため、教師にとっても試薬の調製などの負担が減少した。

一方、ヨウ素滴定では、ヨウ素の昇華による損失や、ヨウ化物イオンの酸化が誤差の原因となる。これらの影響を減らすためには、素早く、手際よく測定を行う必要がある。さらに、水温が低いと、過酸化水素水とヨウ化カリウム水溶液が十分に反応しない。その際には、2分間放置するところを、30秒間湯浴（40～70℃）した後、さらに1分30秒間放置するとよい。また、市販のオキシドールを用いたヨウ素滴定も本方法で行うことができ、私たちの生活と化学を近くに感じる機会になるだろう。

以上のことから、マイクロスケール実験により、酸化還元滴定実験を安全かつ個別に実施することが可能になり、酸化還元反応（特に酸化剤と還元剤の量的関係）について理解を深めることが期待できる。

IV. まとめ

本方法によるヨウ素滴定は、プラスチック製器具を用い、かつ劇物を使用しないため、安全性を向上でき、さらに個別実験を可能にした。これにより、様々な授業展開の可能性が期待される。

しかし、定量性を確保するには、プラスチック製マイクロビュレットの操作に慣れるため、十分に練習時間を取る必要がある。操作に慣れれば、実験時間を短縮することができ、短時間で複数回測定することで、実験の精度も高まる。また、酸化還元反応に関する学習

を深めれば、同時に実験技能の向上も予想される。

今後は、実践的研究を行うことで、更なる教材の改良と操作の簡略化を目指し、教育的効果を検証することが求められる。

文献

本菌宏香・芝原寛泰 2009. プラスチック製マイクロビュレットを用いたマイクロスケール実験による中和滴定. フォーラム理科教育, 10, 1-8.

文部科学省 2009. 高等学校学習指導要領解説. 理科編, 56-58.

越智祐太・芝原寛泰 2012. マイクロスケール実験による酸化還元滴定の教材開発 - 高校化学におけるヨウ素滴定 -. 日本理科教育学会近畿支部大会 (奈良大会) 発表論文集, 84pp.

越智祐太・芝原寛泰 2013. マイクロスケール実験による酸化還元滴定の教材開発 - 高校化学におけるヨウ素滴定 -. 京都教育大学卒業研究論文, 20-23.

荻野和子 2001. マイクロスケール実験の広場へのお誘い. 化学と教育, 49, 110pp.

芝原寛泰・佐藤美子 2011. マイクロスケール実験 - 環境にやさしい理科実験 -. オーム社, 98-101.

清水万貴・芝原寛泰 2009. プラスチック製ビュレットを用いた酸化還元滴定の教材開発: マイクロスケール化による個別実験を目指して. 日本理科教育学会近畿支部大会 (大阪大会) 発表論文集, 52pp.

数研出版 2012. フォトサイエンス化学図録, 91pp.

Thompson, S. 1989. CHEMTREK : small-scale experiments for general chemistry. Prentice-Hall, Inc., 70-71.

本研究は、科研費（基盤研究(C) 課題番号 23501016, 代表者 芝原寛泰）の助成により実施された。