マイクロスケール実験による自作簡易吸光光度計を用いた比色測定
－二酸化窒素を用いた化学平衡の移動実験－

中野源大[1)]，芝原寛泰[2)]

1）京都教育大学大学院生　din25051@kyokyo-u.ac.jp

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，二酸化窒素，化学平衡の移動，自作簡易吸光光度計

（受付：2014年1月31日）

Ⅰ．はじめに

1．研究の目的

高等学校化学における二酸化窒素を用いた化学平衡の移動実験では，圧力や温度等の条件変化に伴う二酸化窒素の濃度変化による色の変化から，「化学平衡の移動」を考察する。しかし，圧力や温度に依存する色の変化は一瞬，かつ微小であり，肉眼での観察は容易でない。気密性の高いシリンジや活栓コックを用いた「マイクロスケール実験」（芝原・佐藤，2011）を用いた教材開発により，すでにこれらの課題は改善した（中野・芝原，2012a；中野・芝原，2012b）。しかし，改善した教材でも，肉眼での観察には限界があり，化学平衡の移動前後における比較は容易ではない。そこで，本研究では，肉眼による観察に加え，生徒でも容易に製作できる簡易吸光光度計を用いて，より詳細な観察を試みた。

2．先行研究の調査

吸光光度計を用いると，化学平衡の移動によるシリンジ内の色の変化を，光の透過量として捉えることが可能になる。発光ダイオードによる可視光がセル内の試料を通り抜ける際に，その光量が変化すると，受光センサーに流れる電流も変化する。これを数値化すると，透過率を求めることができる。この吸光光度計の原理を利用して，セルの代わりにシリンジを用いた簡易比色計が北海道立教育研究所附属理科教育センター（2000）により報告されている。シリンジ内の色の変化を光の透過量の変化で表すことで，化学平衡の移動を数値，またはグラフによる定量的な変化として捉えられることが報告されている。しかし，シリンジ固定台に用いられているフィルムケースの加工や，コンピュータ機器への接続など，生徒一人ひとりで実験を行えるものではない。

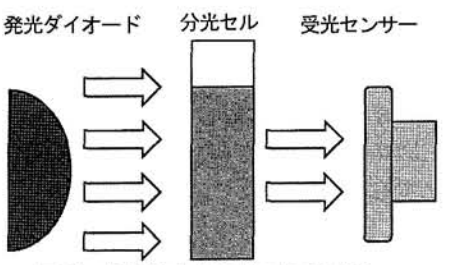


図1　簡易吸光光度計の主な原理

次に，堅田勇人（土佐清水市立下川口中学校教諭）によるwebサイトの簡易吸光光度計を紹介する。装置は，一般的に用いられる吸光光度計と基本的には同様の仕組みであるが，従来の木材や塩化ビニル等の材質ではなく，紙製であることが特徴である。そのため，特

殊な材料や工具を必要とせず，生徒でも短時間で製作が可能となる。また，光源に関しては，カラーセロハンによるフィルターを使用することで，容易に白色 LED を波長の異なる光源に変更できる。

以上の先行研究の調査より，北海道立教育研究所附属理科教育センター（2000）による比色測定方法，及び堅田勇人による自作可能な紙製の簡易比色計を参考にして改良を加え，圧力変化に伴う化学平衡の移動を測定する簡易吸光光度計の製作を試みた。

Ⅱ．教材開発

本教材において開発した簡易吸光光度計の概観図を示す（図 2）。

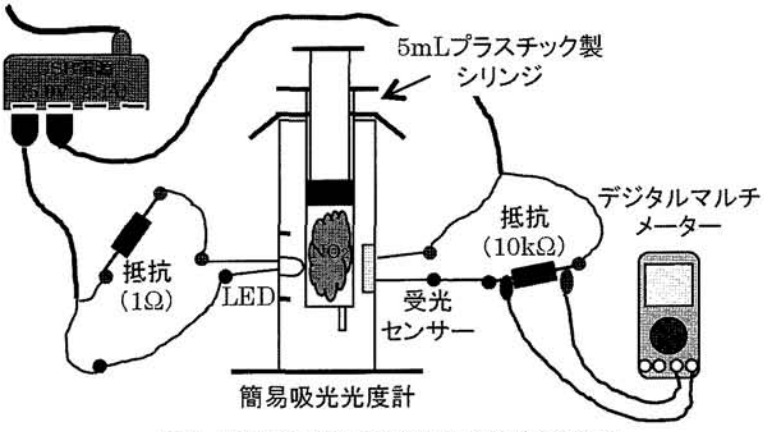


図 2　本教材における簡易吸光光度計の概観図

CdS10MM 受光センサー（φ10mm）は，白色高輝度 LED（3.2V , 20mA）からの受光量に比例して電流を流すため，抵抗にかかる電圧も受光量に比例する。そのため，光の透過量を相対的な電圧の変化として，デジタルマルチメーターで読み取ることで，圧力変化に伴うシリンジ内の色の変化を測定することができる。製作方法について順を追って説明する。

1．準備物

プラスチック製シリンジ 5mL，三方活栓コック，二方活栓コック（2 個），シリンジ栓，セル用ベース，抵抗（1Ω, 10kΩ），白色 LED（3.2V, 20mA），CdS 受光センサー（φ10mm），USB 電源（5.0V，2.3A），ミノムシクリップ付き USB ケーブル（2 本），ミノムシクリップ（4 本），デジタルマルチメーター，ハサミ，カッターナイフ，ホットボンド，厚口画用紙，方眼紙，ガムテープ

2．製作方法

1）厚口画用紙に方眼紙を貼り，図3の展開図の様に，実線に合わせて切り取り，破線に沿って折り目を付け，山折りする。

2）図3で示す位置にLEDとCdS受光センサーをホットボンドで取り付ける。取り付ける際，LEDやCdS受光センサーの導電部分のみを厚口画用紙から出し，導電部分ごとホットボンドで固定する。

3）取り付けたLEDを囲むように，厚口画用紙をガムテープで貼り付ける（図4左）。また，厚口画用紙の高さは，シリンジに接触しないよう1cm程度にしておく。

4）図4右の蓋の中心に，シリンジを差し込める程度の穴を空ける。この際，穴を大きく空けると，遮光性が低くなるので注意する。

5）図3左の本体の斜線部分にのり付けし，LED，受光センサーを内向きに厚口画用紙を組み立てる。同様に，蓋に関しても点線に沿って山折りしガムテープで固定する。

6）本体の底面となる厚口画用紙に，本体をガムテープで固定する。この際，厚口画用紙を3枚重ね，中央にシリンジ栓を固定する溝を空けたものを，本体の底面に先に貼り付けておく。

7）シリンジを差し込んだ蓋を本体にかぶせる（図4右）。この時，内部に光が差し込んでしまう隙間等があれば，ガムテープ等で塞いでおく。

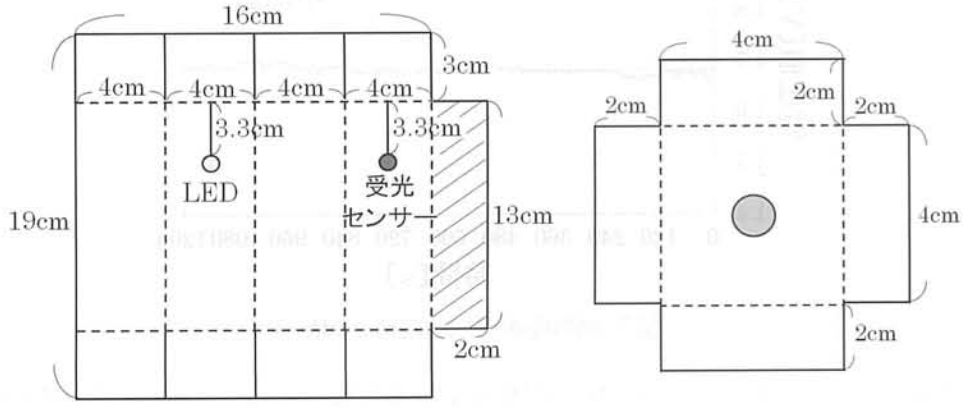


図3　簡易吸光光度計の展開図（左：本体，右：蓋）

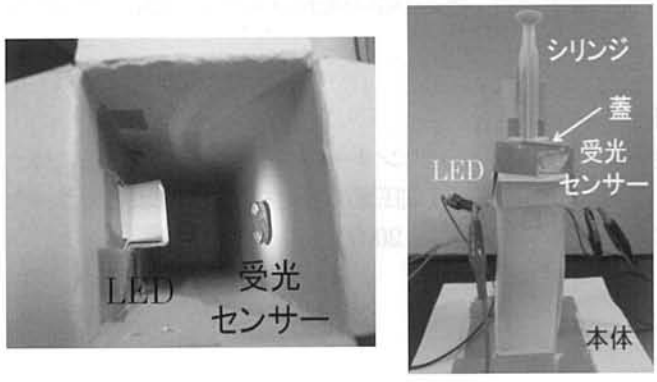


図4　LEDの周りを厚口画用紙で囲んだ様子（左）及び自作の簡易吸光光度計の全体（右）

Ⅲ．自作簡易吸光光度計の精度の検証

1．安定性の検証

化学平衡の移動に伴うシリンジ内の色の変化と，それに伴う電圧値の変化は微小である。そこで，光源の白色 LED と，受光器である CdS センサーの安定性について検証を行った。

1）測定方法

図 2 の様に装置を組み，ブランクのシリンジを用いて，時間経過に伴う電圧値の変化を調べた。尚，測定に用いたデジタルマルチメーター（MASTECH 製 MAS838）のフルレンジを 20V に設定し，20 分間記録した。

尚，20V の設定で少数第 2 位まで測定可能となる。

2）測定結果・考察

時間経過に伴う電圧値の変化の測定結果より，20 分間の電圧の平均値（1.68V，破線で示す）とその変動を示す（図 5）。

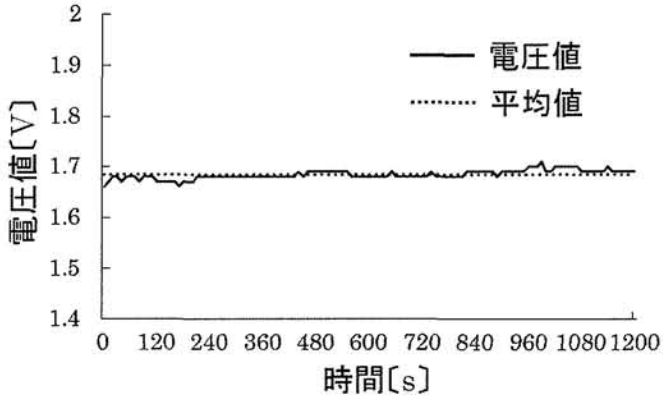


図 5　時間経過に伴う電圧値の変動

図 5 より，時間経過に伴う電圧値の変動は，ほとんど無いことが分かる。また，標準偏差も 0.00861（1.68±0.03）であった。この結果より，本教材で用いる光源の LED，及び受光器の CdS 受光センサーは，測定の際の変動が少なく，安定した電圧値を求められることが分かった。

2．感度の検証

簡易吸光光度計においては，受光センサーによる受光量と，それに伴う電圧値が比例する必要がある。受光量の変化に伴う電圧値の変化を，猿渡によるカラーセロハンを用いた測定例を参考に検証を行った（猿渡，2007）。

1）測定方法

図2の様に装置を組み，デジタルマルチメーターのフルレンジを20Vに設定し，各5回ずつ測定を行った。また，LEDの固定部分に緑色のカラーセロハンを覆い，セロハンの枚数を変えることで，受光量を変化させた。

2）測定結果・考察

測定結果より，各セロハンの枚数における電圧値の平均値を求め，セロハンの枚数と電圧値，及び吸光度の関係を調べた。図6左に，緑色セロハンの枚数を変えて測定した結果を示す。また，本教材における簡易吸光光度計は，セロハンの枚数による受光量の変化，つまり光の強度の相対値を電圧として読み取るため，吸光度を $\log V_0/V$（V_0はセロハン0枚の時の電圧値，Vは各セロハンの枚数の時の電圧値）で表した（図6右）。

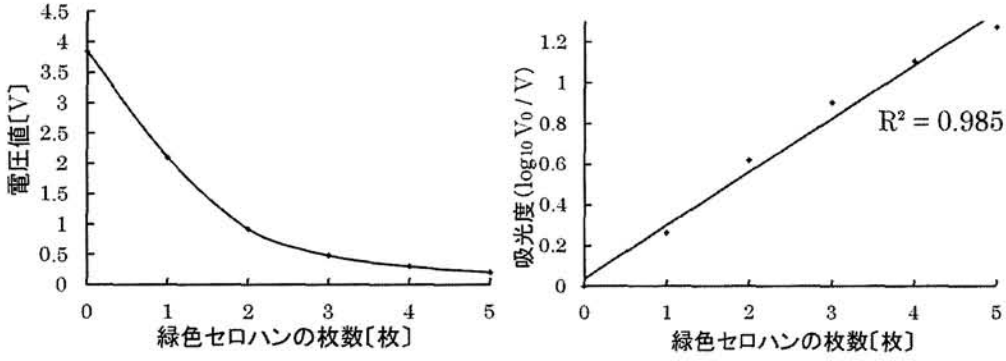


図6　緑色セロハンの枚数と電圧値の関係（左）及び吸光度の関係（右）

図6右より，Lambert-Beerの法則（P. W. Atkins, 2001）に従って，吸光度（$\log_{10} V_0/V$）と濃度（セロハンの枚数）間の比例関係が見られた。この結果より，製作した簡易吸光光度計の感度に関しては問題が無く，以降の測定に用いることとした。

Ⅳ．自作簡易吸光光度計による圧力変化に伴う化学平衡の移動実験

1．実験方法

1）簡易吸光光度計の蓋をはめ込んだ5mLシリンジを用いて，二酸化窒素を集気する。ただし，加圧実験では，シリンジ内を満たすまで，また，減圧実験では，シリンジの半分まで集気する。

2）図2の様に装置を組み，二酸化窒素を集気したシリンジをはめ込んだ蓋をする。

3）デジタルマルチメーターのフルレンジを20Vに設定し，電圧が安定したら，シリンジのピストンを素早く押し，加圧に伴う電圧の変化を観察する。また，減圧実験も同様に，シリンジのピストンを素早く引き，減圧に伴う変化を観察する（図7）。

4）測定を20回繰り返し，電圧値と圧力変化の関係から，二酸化窒素の濃度変化を考察する。

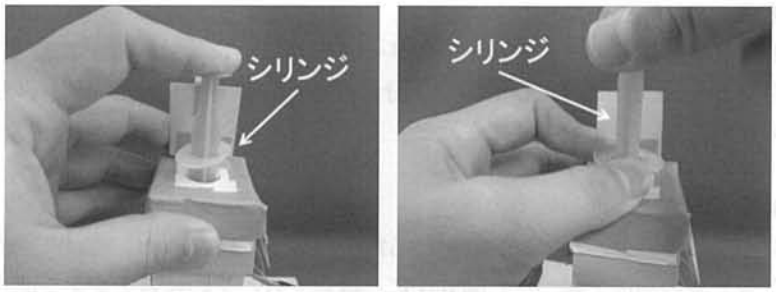


図7　簡易吸光光度計を用いた化学平衡の移動実験（左：加圧の様子，右：減圧の様子）

2．実験結果・考察

1）加圧に伴う化学平衡の移動実験

加圧に伴う電圧値の変化を，加圧の「直前」，「直後」，「その後」に分け，20回測定を行った。測定結果を図8に示す。また，化学平衡の移動は瞬間的であるため，この場合の「その後」は，「直後」の数秒後を目安とした。

尚，断熱圧縮による温度上昇のため「その後」と「直前」の電圧値が完全に一致することはない。また，図8左は，20回の測定における測定値の平均を示している。

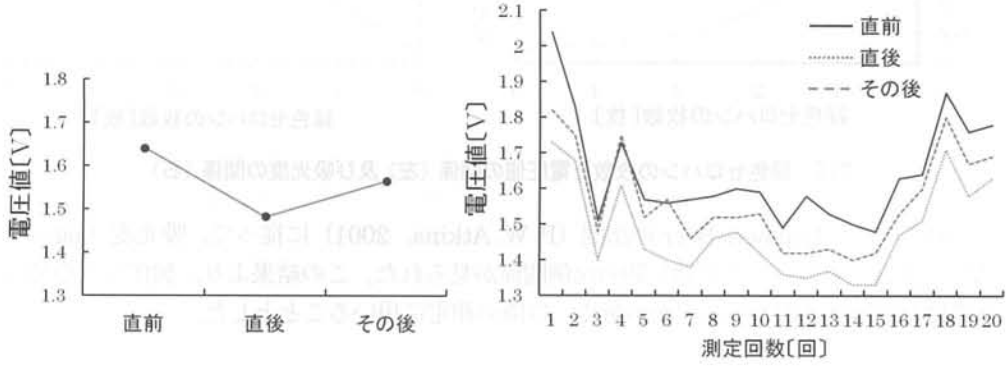


図8　加圧の「直前」，「直後」，「その後」の電圧値の平均値（左），及び
「直前」，「直後」，「その後」の電圧値の測定回数による変動（右）

図8左より，加圧直後は，二酸化窒素の密度の増加と断熱圧縮による温度上昇に伴って色が濃く変化するため，加圧直前に比べてCdSセンサーの受光量は小さく，電圧値も小さくなった。また，その後すぐに変化が緩和され，四酸化二窒素が生成する向きに反応が進み，シリンジ内の色が薄くなるため，CdSセンサーの受光量は大きくなる。その結果，加圧直後に比べて「その後」の電圧値も大きくなった。

図8右は，20回の測定における測定値の変動を示している。加圧時のシリンジの微小な揺れや，シリンジの側面が曲面であることが原因で，受光量に影響を及ぼし，加圧の「直前」，「直後」，「その後」の電圧値の変動が大きくなった。しかし，ほぼ全ての測定において，図8左の様に，加圧の「直前」に比べて「直後」の電圧値が小さくなり，また，「直後」に比べて「その後」の電圧値が大きくなった結果より，圧力変化に伴うシリンジ内の

色の変化を反映していることが分かった。

2）減圧に伴う化学平衡の移動実験

加圧に伴う電圧値の変化と同様，減圧の「直前」，「直後」，「その後」に分け，20 回測定を行った。測定結果を図 9 に示す。

尚，断熱膨張による温度降下のため「その後」と「直前」の電圧値が完全に一致することはない。

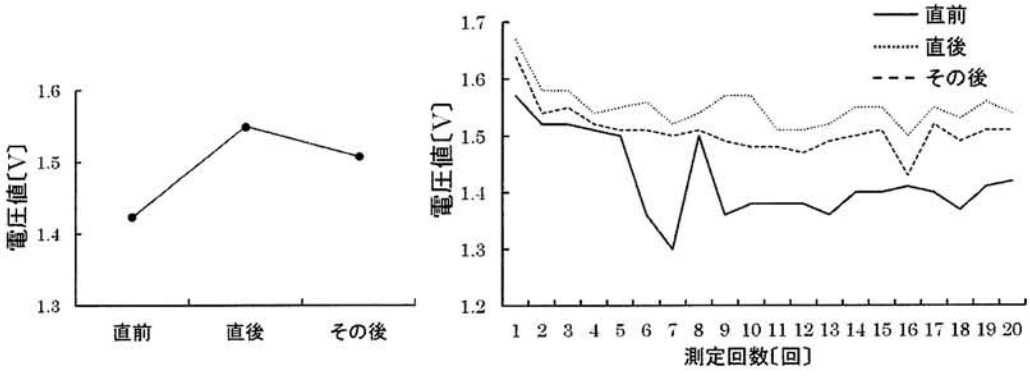


図 9　減圧の「直前」，「直後」，「その後」の電圧値の平均値（左），及び「直前」，「直後」，「その後」の電圧値の測定回数による変動（右）

図 9 左の結果より，減圧直後は，二酸化窒素の密度の減少と断熱膨張による温度降下に伴って色が薄く変化するため，減圧直前に比べて CdS センサーの受光量は大きく，電圧値も大きくなった。また，その後すぐに変化が緩和され，二酸化窒素が生成する向きに反応が進み，シリンジ内の色が濃くなるため，CdS センサーの受光量は小さくなる。その結果，減圧直後に比べて電圧値も小さくなった。

図 9 右は，20 回の測定における測定値の変動を示している。全ての測定において，減圧の「直前」に比べて「直後」の電圧値が大きく，また「直後」に比べて「その後」の電圧値が小さくなっており，減圧に伴うシリンジ内の色の変化を反映していた。加圧時よりは小さいものの，減圧の「直前」，「直後」，「その後」の電圧値の変動が見られたが，加圧実験と同様，化学平衡の移動に伴う二酸化窒素の濃度変化を定量的に捉えることは難しいと言える。

また，二酸化窒素の橙から赤褐色の補色となる緑色（波長 λ= 490~570nm）を，前述の堅田による緑色のセロハンを用いたフィルターで再現し，吸収ピークの波長による測定を行った。加圧，減圧共に，セロハンを用いない場合に比べ，安定した測定結果を求めることができたが，セロハンを透過させることで，光源の強度と共に電圧値の変化量も小さくなるため，より精度の高い測定が必要となった。

以上の結果より，加圧及び減圧に伴うシリンジ内の色の変化，すなわち，化学平衡の移動に伴う二酸化窒素の濃度変化を，肉眼での観察に加え，電圧値を比較することで，より詳細に捉えることができたと言える。

V．まとめ

本教材による自作簡易吸光光度計を用いた測定では，測定値の変動から，加圧による化学平衡の移動に伴う二酸化窒素の濃度変化を定量的に捉えることは難しい結果となった。しかし，加圧，減圧の「直前」，「直後」，「その後」の電圧値の変化量を比較することで，肉眼では観察が困難なシリンジ内の微少な変化を捉えることができた。

冒頭でも述べたように，「二酸化窒素を用いた化学平衡移動実験」による圧力変化に伴うシリンジ内の色の変化は，瞬間的かつ微小であるため，肉眼での観察は難しい。本研究で扱った「自作簡易吸光光度計」の利用は，改善点も多々あるが，肉眼による視覚的な観察に加え，測定値による客観的な視点により，実験結果をより確かなものにすることができる。

文献

Atkins. P. W　2001. アトキンス物理化学（下）第6版. 東京化学同人，495-499.

北海道立教育研究所附属理科教育センター　2000. 化学平衡における比色測定－簡易吸光光度計を用いた NO_2-N_2O_4 の平衡移動－. 理科教育指導資料，第32集，10-13.

堅田勇人. 科学的探究能力を培う環境教育教材の開発と実践に関する研究. web サイト，http://www.kochinet.ed.jp/center/research_paper/h17_foreign_students/7.pdf.

中野源大・芝原寛泰　2012a. 二酸化窒素を用いた化学平衡に関する教材実験－マイクロスケール実験による安全性の向上－. 第62回日本理科教育学会全国大会（鹿児島大会）発表論文集，306.

中野源大・芝原寛泰　2012b. マイクロスケール実験による NO_2-N_2O_4 間の平衡移動実験の教材開発－高等学校での授業実践による先行研究との比較を中心に－. 平成24年度日本理科教育学会近畿支部大会（奈良大会）発表論文集，83.

猿渡英之　2007. フォトICダイオードを用いた簡易吸光光度計による定量分析. グリーンケミストリーの理念に整合する教材の開発と生徒の創意を促す実験のデザイン－平成17，18年度科学研究費補助金－（特定領域研究「新世紀型理数科系教育の展開研究」A02）研究成果報告書（グループ代表者：荻野和子），24-31.

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，2-22.

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。