# 理数探究基礎 理数探究 「サイエンス門」 化学実験編

## サイエンス入門 評価・振り返りシート

## 月 日 年 組 番 氏名

## ◎本時の実験・実習項目 ※簡単に内容を書く

◎本時の自己評価	自己評价	面(○を	つける)
① 本時の内容に興味・意欲を持って取り組み、積極的に参加したか。	A	В	С
② 本時の内容をよく理解できたか。	A	В	С
③ 資料の整理や記入等手際よく行うことができたか。	A	В	С

## ◎本時を振り返って(自由記述)

- ・この実験で学んだこと(科学の本質である はかる:重さ(量る)、長さ(測る)、時間 (計る)、温度(測る)など)をまとめよう。
- ・この実験で気がついたこと・自分で調べたこと・今後の展望・感想・反省・疑問などを具体的に書くこう。

## 実験 I. ステアリン酸分子の単分子膜実験 Unimolecular film experiment

- [目的] 1. アボガドロ定数を求める方法の1つを学ぶ。
  - 2. 単分子膜の面積を測定する。
  - 3. 分子模型を用いることで、分子の立体構造をイメージする。

#### 1. 基礎知識

#### (1)アボガドロ定数と物質量

原子1個は決まった質量をもつが、その値は非常に小さいため、数値として扱いにくい。扱いやすい数値にするために、 $6.02 \times 10^{23}$  個の原子をひとまとまりに考える。この数をアボガドロ数という。物質の量を表すときは、アボガドロ数個の粒子の集団を1単位として物質の構成粒子の量を考える。このように粒子の個数に着目して表した物質の量を物質量という。物質量はモル(mol)という単位で表す。1 molの物質には、アボガドロ数個の粒子が含まれる。

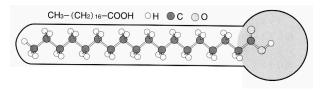
#### (2)ステアリン酸分子の「分子の形」の特徴を知る

ステアリン酸は脂肪酸の一種で、脂肪を分解した際に生じる物質である(脂肪は脂肪酸とグリセリンからなる)。純粋なステアリン酸は常温で白色の結晶になっている。

ステアリン酸の分子は化学式  $C_{17}H_{35}COOH$  で表され、炭素原子どうしが長くつながった「疎水性」のアルキル基( $C_{17}H_{35}$ -)と「親水性」のカルボキシ

基(-COOH)が結合した構造をもっている。

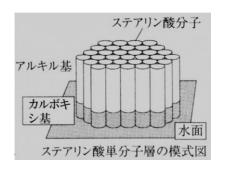
右図のようにステアリン酸分子は「マッチ棒」の ような形をしていることがわかる。



#### 2. ステアリン酸分子の単分子膜実験

ステアリン酸をシクロキサンに溶かし(ステアリン酸は水には溶けない)、この溶液を水面に落とし、シクロヘキサンを蒸発させると、ステアリン酸分子がカルボキシ基を水中に入れ、アルキル基を空気中に向けて密に並んだ単分子膜を形成することが知られている。

水面に落とす 1 滴のステアリン酸溶液の体積を測定し、質量を求めれば、物質量を求めることができる。次に、水面にできる単分子膜の面積を測定し、ステアリン酸 1 分子の断面積の文献値  $(2.2\times10^{-15}\,\mathrm{cm}^2)$  より、1 滴中のステアリン酸分子の個数を求めることができる。

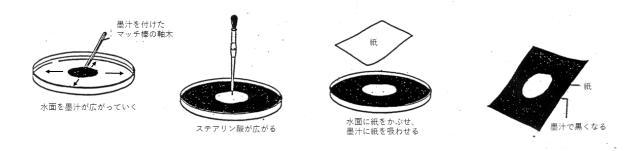


[準備] ステアリン酸、シクロヘキサン、墨汁、1 mL こまごめピペット、10 mL メスシリンダー、水槽、グラフ用紙

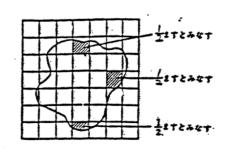
## <操作>

- 1. ステアリン酸 0.30 g をシクロヘキサンに溶かし 1.0 L とした溶液を用意する。
- 2. 次の方法でステアリン酸溶液1滴の体積を求める。
- ① まず 10 mL メスシリンダーにコマゴメピペットで約 1~2 mL のステアリン酸溶液を入れて目盛

- りを読む(最小目盛りの1/10まで読むこと)。
- ② ゆっくりと 10 滴分のステアリン酸溶液を滴下して、目盛りを読む。 (このとき目盛りの差が 10滴分の体積になる)
- ③ 更に②の操作を2回繰り返すことで、3回の測定値の平均をとる。1滴の体積を求める。(失 敗したら目盛りを読み直して再度操作を行う)
- 3. 水槽に水を張り、水面が落ち着いたら墨汁をつけたマッチの軸木を静かに差し込む。
- 4. 再び水面が落ち着いたら、コマゴメピペットを用いて墨汁の中央にステアリン酸溶液を1滴だ けゆっくり静かに落とす。
- 5. 2~3分放置した後、グラフ用紙を水面に静かに置き、墨汁を押しのけて広がった単分子膜の 形を写し取る。(紙を引き上げる時は水平を保ちながら)



6. グラフ用紙の5mm四方を「1ます」として単分子膜の 面積(つまり白い部分の面積)を求める。(ただし分割され た「1ます」はすべて「1/2ます」とみなして数えること)



#### 3. ステアリン酸の分子模型を用いて単分子膜モデルを作成する

(1)ステアリン酸分子の分子模型をつくる

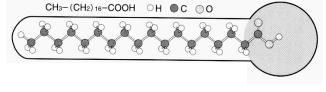
①分子模型で右図を参考にステアリン酸分子を組み立

てる。 (縮尺: 0.1 nm(1 nm=10<sup>-9</sup> m)が 2.5 cm の長さ)

②次に完成した分子模型をものさしでおよそのサイズ

を測る。(分子を単純に円筒形と考えて、分子模型に紙を巻き直径を測定する。)

③ステアリン酸分子の断面積を分子模型より計算する。



## ・分子模型の縮尺:

今回用いる分子模型は実物を ( ) 倍に拡大した模型である。

	<分子模型の大きさ>	<実際の分子の大きさ>
直径	c m	n m
長さ	c m	n m

1年9組[ ]番 氏名[

#### <単分子膜実験>

## (1)1 滴に含まれるステアリン酸の質量を求める。

ステアリン酸溶液1滴の体積測定

操作	最初の	)状態	10 滴征	<b>後</b> ①	10 滴	後②	10 滴	後③		
目盛り										
(差)								平均(10	滴)	1滴の体積
						[ス	テアリン	酸 0.30 g/I	(シクロヘキサン)]	1 滴の質量

## ②1滴に含まれるステアリン酸分子の個数を求める。

単分子膜の面積 (「1マス」=0.25 cm²)

1マスの数 ( )	1/2 マスの数(	)	単分子膜の面積 cm <sup>2</sup>	
-----------	-----------	---	----------------------------	--

Q1. ステアリン酸 1 分子の断面積(文献値)  $2.2 \times 10^{-15} \, \text{cm}^2 \, \text{を用いて、1 滴に含まれるステアリン酸分子 の個数を求めよ。(式も書くこと)$ 

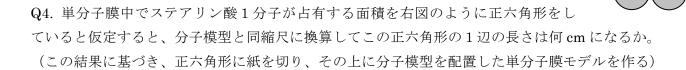
## ③実験データからアボガドロ定数を求める。

ステアリン酸 分子 1 mol あたりの質量 (モル質量) は、284 g/mol である

Q2. ①②式を用いてアボガドロ定数を求めよ。

#### <分子模型を使った単分子膜モデルの作成>

**Q3.** アボガドロ定数が  $6.0 \times 10^{23}$  (/mol)であるとすると、単分子膜中でステアリン酸 1 分子が占有する面積は、分子模型と同縮尺に換算して何  $cm^2$  になるか。



# \_\_\_\_\_月 日 年 組 番 氏名

## ◎本時の実験・実習項目 ※簡単に内容を書く

◎本時の自己評価	自己評价	価(○を <sup>・</sup>	つける)
① 本時の内容に興味・意欲を持って取り組み、積極的に参加したか。	A	В	С
② 本時の内容をよく理解できたか。	A	В	С
③ 資料の整理や記入等手際よく行うことができたか。	A	В	С

## ◎本時を振り返って(自由記述)

- ・この実験で学んだこと(科学の本質である はかる:重さ(量る)、長さ(測る)、時間 (計る)、温度(測る)など)をまとめよう。
- ・この実験で気がついたこと・自分で調べたこと・今後の展望・感想・反省・疑問などを具体的に書くこう。

## 実験II. 水の硬度測定 hardness of water determination

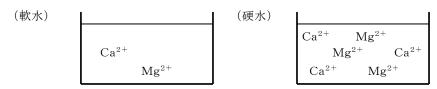
- [目的] 1. 滴定の器具の扱いとその方法を習得する。
  - 2. 水の硬度を測定する原理を知る。
  - 3. キレート錯体について学ぶ。

## 1. 水の硬度とは

水の硬度は水中に存在する $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ の合計量に基づく値である。水の硬度の定義はいろいろあるが、今回は合計のイオン量を炭酸カルシウム  $CaCO_3$  に換算した 1L あたりのミリグラム数(mg/L)で表すという定義(総硬度)に基づいて実験する。硬度についていろいろ文献調査するとともに、さまざまな水を用意して硬度を測定してみる。

文献調査例)・水の硬度のさまざまな定義

- ・世界のさまざまな水の硬度
- ・水の硬度がどのようなことに影響するか
- ・適定方法の原理について



## 2. 水の硬度の測定(キレート滴定)

滴定とは、濃度が正確に分かっている水溶液を用いて、濃度のわからない水溶液の濃度を求めるもので、中和滴定や酸化還元滴定を化学基礎の分野で学習する。キレート錯体の生成を利用した滴定をキレート滴定といい、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)を標準溶液とした EDTA 滴定が金属イオンの定量に広く行われている。

下記に示す化学反応式のように、EDTA の窒素 N の非共有電子対とカルボキシ基 (COOH) から水素イオン が電離したカルボキシラートイオン (COO<sup>-</sup>) の合計 6 ヵ所で配位結合し、金属イオン: EDTA=1:1の 割合でキレート錯体を生成する。 Q

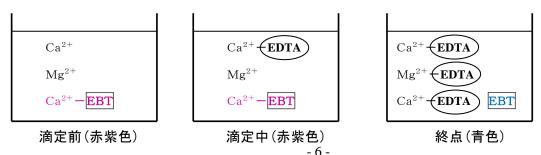


キレート滴定は操作が簡単で滴定の精度が高いので、1 価の金属イオンを除く、多くの金属イオンの定量に用いられる。他の金属イオンの影響を阻害するためにマスキング剤を加えて定量することもある。

#### \*金属指示薬:エリオクロムブラック T(EBT)の役割

EBT は青色の有機化合物で滴定中は目的の金属イオンとキレートをつくっており、赤紫色を示しているが、終点では目的の金属イオンはすべて EDTA と安定なキレートをつくるため、本来の青色に変化する。

①EBT は Ca<sup>2+</sup>や Mg<sup>2+</sup>と結合して赤紫色 ②EDTA は EBT より強く結合 ③結合していない EBT は青色



## [準備]

器具:ホールピペット(10 mL)、ビュレット(25 mL)、100 mL コニカルビーカー(3 個)、洗びん(脱イオン水)、試料水(ミネラルウォータ: 六甲のおいしい水、など)、ロート

50 mL ビーカー、100 mL ビーカー (各1個:試料水用)、

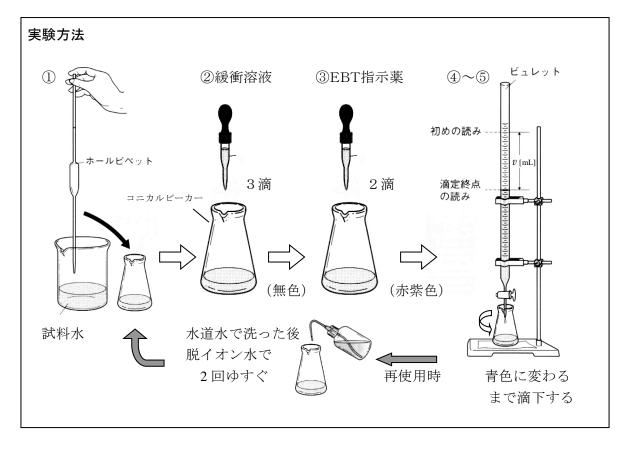
試薬: 0.010 mol/L EDTA溶液、EBT 指示薬(エリオクロムブラックT・塩酸ヒドロキシルアミン・エタノール)、pH 10 緩衝溶液(塩化アンモニウム・アンモニア水)

#### ●試薬の調整:

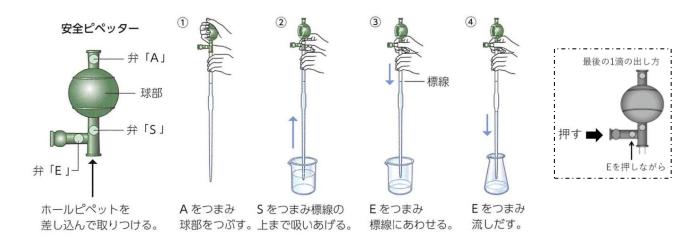
		エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物3.72gを1Lメ
1	0.010 mol/L EDTA溶液	スフラスコを用いて純水に溶かす。
(a)	F D でおご奉	エリオクロムブラックT0.2gと塩酸ヒドロキシルアミン
2	EBT指示薬	1.8gをエタノール 40 mL に溶かす。
(3)	- II 10 經衝溶液	塩化アンモニウム 6.8 g を 28 %アンモニア水 57 mL に溶か
3	pH 10 緩衝溶液	し、純水を加えて全量を 100 mL とする。

#### <操作(カルシウムとマグネシウムのイオンの合量の定量)>

- ① ホールピペットで試料水 10 mL をコニカルビーカーにとる。
- ② pH 10 緩衝溶液を3滴加える。 (アンモニア臭がするので鼻を近づけないこと)
- ③ EBT指示薬を2滴加える。(溶液が**赤紫色**に変わる)
- ④ ビュレットから 0.010 mol/L EDTA溶液を滴下していく。
- ⑤ コニカルビーカーの液をよくかき混ぜながら加えていき、**赤紫色から青色に**なったところを滴定の終点とする。(終点付近では1滴加えるごとによく振ること)



## ▶ 安全ピペッターの使い方



## ▶ ビュレットの目盛りの読み方

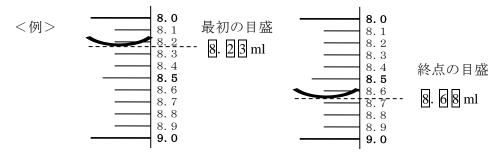
- (1) 「最初の目盛り」を読むことを忘れないようにしましょう。
- (2) 右図の注意を守って正確に目盛りを読みましょう
- (3) ビュレットは上から目盛りの数字がふってあるので注意しましょう。
- (4)器具はついている「目盛りの 10 分の 1」ま

正しい位置 液面のもっとも低い ところの目盛りを読む 誤った位置

液面と眼の高さは,同

誤った位置

で読むことが基本です。今回のビュレットの場合、「小数第2位まで」の体積を目分量で読んで下さい。



この場合の滴下量 8.68-8.23= $\boxed{0.45}$ ml なので100倍して硬度は $\boxed{4.5}$ mg/L

## ●滴下量と硬度の関係式

\*補足\* EDTA の滴下量と硬度との関係式の導き方

反応式より EDTA: 金属イオン=1:1の割合で反応するので

(例) EDTA の滴下量を 0.45 mL とすると

EDTA の物質量[mol]は、0.010 mol/L  $\times \frac{0.45}{1000}$ L =  $4.5 \times 10^{-6}$  mol (10 mL 中)

「Ca<sup>2+</sup>との物質量=CaCO<sub>3</sub>の物質量」と考えるので、(CaCO<sub>3</sub>式量=100)

 $4.5 \times 10^{-6} \ mol \times \frac{1000}{10} / L \times 100 \ g/mol \times 10^{3} = 45 \ mg/L$ 

## 【試料水の硬度を求める】

## ▶ 測定データ記録欄

① 試料水(

) の滴定

	1回目	2回目	3回目	
最初の目盛り (a)	mL	mL	mL	
終点の目盛り (b)	mL	mL	mL	
滴下量 (b-a)	mL	mL	mL	硬度(平均値)
硬度 (b-a)×100	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L

(表示硬度:

② 試料水(

)の滴定

	1回目	2回目	3回目	
最初の目盛り (a)	mL	mL	mL	
終点の目盛り (b)	mL	mL	mL	
滴下量 (b-a)	mL	mL	mL	硬度(平均値)
硬度 (b-a)×100	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L

(表示硬度:

③ 試料水(

)の滴定

	1回目	2回目	3回目	
最初の目盛り (a)	mL	mL	mL	
終点の目盛り (b)	mL	mL	mL	
滴下量 (b-a)	mL	mL	mL	硬度(平均値)
硬度 (b-a)×100	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L

(表示硬度:

\*各試料水について比較し、結果を考察せよ。

## 【考察】

1. 硬水と軟水での味の違いと紅茶を抽出したときの違いについて考察せよ。

2. 日本と欧米諸国では、水の硬度が異なる。その理由を書きなさい。

3. "日本は出汁の文化"と言われるが、欧米はそうではないのはなぜか。

4. その他、硬度について調べたことを書きなさい。

# \_\_\_\_\_月\_\_日\_年 組 番 氏名

## ◎本時の実験・実習項目 ※簡単に内容を書く

◎本時の自己評価	自己評価	価(○を	つける)
① 本時の内容に興味・意欲を持って取り組み、積極的に参加したか。	A	В	С
② 本時の内容をよく理解できたか。	A	В	С
③ 資料の整理や記入等手際よく行うことができたか。	A	В	С

## ◎本時を振り返って(自由記述)

- ・この実験で学んだこと(科学の本質である はかる:重さ(量る)、長さ(測る)、時間 (計る)、温度(測る)など)をまとめよう。
- ・この実験で気がついたこと・自分で調べたこと・今後の展望・感想・反省・疑問などを具体的に書くこう。

## 実験Ⅲ. 酸塩基指示薬のスペクトル spectrum

- [目的] 1. pHの測定方法とスペクトルの測定法を体験により知る。
  - 2. マイクロピペットの使用法を知る。
  - 3. 酸塩基指示薬の変色とスペクトルの特徴の関係を調べることにより、物質(溶液)の色と 吸収波長の関係、および変色と pH の関係を知る。

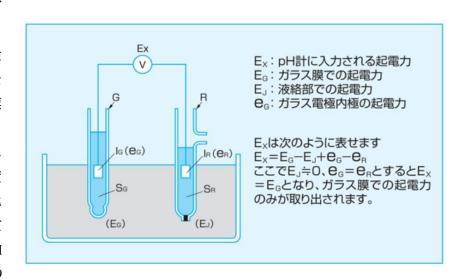
#### 1. 使用機器

●ガラス電極 p H メーター [英語ではピーエイチと読む]

#### 「原理

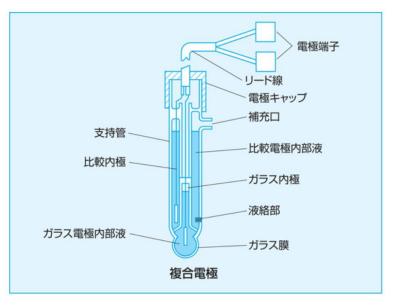
pH は水溶液中の水素イオン H<sup>+</sup>濃度に基づいて、酸性や塩基性の強さを示す数値(水素イオン指数)である。pH を測定するための機器は、次の原理に基づいている。

右図のように電極を設置すると、ガラス薄膜は H<sup>+</sup>イオンを透過するためガラス 電極 G 内部は外部溶液(検液)と H<sup>+</sup>濃度が等しくな標準溶液(中性 KCI 水溶液を で満たされながではなり、 両極に差が生じる。 濃度差に側して生じる電位差を測定にが1 の差で起電力は約 59 mV になる。



ガラス電極 glass electrode は、1909 年発明された。最初の商業的な pH メーターは、1936 年頃にデンマークのラジオメーター社及びアメリカ合衆国のアーノルド・ベックマンによって開発された。ラジオメーター社は、pH の概念を提唱したセレン・セーレンセンの依頼により pH メーターを製造した。1950 年、国産初のガラス電極式 pH メータを堀場製作所が開発した。

右図の様に、ガラス電極と比較電極を 1 本にまとめたものを**複合電極**という。 なお、ガラス電極では、pH を 0.01 まで の精度で測定できる。



今回使用するコンパクト pH メーターは、筒状ガラス電極をフラット形状に集積し、ビーカに浸す測定スタイルからそのまま平面電極に滴下する測定スタイルとした電極である。0.1 mL のごく微量試料で測定が可能であり、水分を含む固形物や粉末・シート状の試料も測定できる。



## ■コンパクトpHメーター twin pH AS-211 [堀場製作所]

「仕様 】 測定方式: ガラス電極法 表示方式: LCD によるデジタル表示

測定範囲:  $pH 2\sim 12$  再現性:  $\pm 0.1 pH$  使用温度:  $5\sim 40^{\circ}$  機能: 自動 1 点校正

【センサー部分は、絶対にこすったり触れたりしないこと!】

## [使用法]

- ① 校正 最初に1回だけ、校正をする。
  - pH 標準液を電極 2 点が液で結ばれるように滴下する。
  - CAL ボタンを押す。しばらくして、笑顔マークが出れば完了。
  - ※ 実験途中で、CAL ボタンを押さないこと。
- ② 洗浄 純水ですすぎ、水を切るだけ。
- ③ **測定** 検液を滴下し、笑顔マークが出るか、10 秒以上経過後、 表示を読む。

※ 連続して使用するときは、電源 ON のままにしておいてよい。



ガラス電極の センサー部分



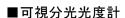
#### ■紫外可視分光光度計 UVmini-1240 [島津製作所]

簡単な比色分析から、高度な定量測定並びにスペクトル測定が可能。

[仕様] 測定波長範囲: 190~1100 nm

スペクトルバンド幅: 5 nm

測光方式: シングルビーム測光方式



SPECTRONIC200 [Thermo Fisher Scienctific]

パソコンに接続し、ソフトを使用して、比色分析から、高 度な定量測定並びにスペクトル測定、多波長分析も可能。

[仕様] 測定波長範囲: 340~1000 nm

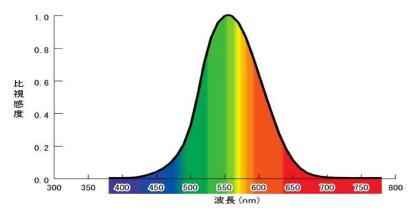
スペクトルバンド幅: 4 nm

測光方式: CCD ポリクロメーター測光方式





## -- [スペクトル・吸光度について知っておくべきこと] ---



視感度 luminosity factor とは、ヒトの目で見える可視光(波長約 380~780 nm)の中で最も強く感じる波長 555 nm の光を1として、他の波長の感じる明るさを比を用いて表現した値。また、多数の人の視感度を平均化し、国際照明委員会(CIE)が合意したものを標準比視感度(比視感度) [左図]という。

**白色光** white light 可視光のすべての光が混合された光のこと。ヒトはこれを白色と認識する。

物質の色 透明な物質では透過光について、不透明な物質では反射光について、その物質が特定の波長の光を吸収すると、その補色が物質の色だとしてヒトは知覚する。例えば、430~480 nm の青色が吸収されると、補色である黄橙色に見える。600~630 nm の橙色が吸収される



色相環

吸光度 absorbance : ある物体を光が通った際に強度がどの程度弱まるかを示す量。

分析化学において、波長 $\lambda$ における吸光度 $A_{\lambda}$ は、

と緑青色に見える。

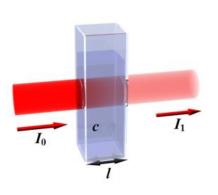
$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0}$$
 と定義される。

つまり波長 $\lambda$ の入射光 $I_0$ に対し、透過光 $I_1$ が1/10になれば $A_{\lambda}=1$ 1/100になれば $A_{\lambda}=2$ となる。分光光度計でこの値を測定する。

この吸光度の値は溶液の濃度に比例する。これを利用して濃度を 測定する方法を**比色定量**という。

$$A_{\lambda} = \varepsilon cl$$
 (ランベルト・ベールの法則)

ここで  $\epsilon$  はモル吸光係数と呼ばれる物質に固有の値、 c は媒質のモル濃度、l は光が透過する溶液の長さである。



## 2. BTB溶液のpHとスペクトルの測定実験

[準備] 0.040 %ブロモチモールブルー溶液、0.1 mol/L リン酸二水素カリウム KH2PO4 水溶液、純水、0.1 mol/L 水酸化ナトリウム NaOH 水溶液、0.1 mol/L 塩酸 HCI、50 mL メスフラスコ、

50mL ビーカー、マイクロピペット、2 mL 駒込ピペット

保護眼鏡【NaOH 使用時は必ず着用】

実験は要領よく

(1) 50 mL メスフラスコ 3 本を用意して、教卓上のマイクロピペットを使って BTB 溶液 1.0 mL と KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> aq 2.0 mL ( $1000 \mu$  L を 2 回入れる) をそれぞれに入れる。下の(2)(4)(6)で使用する。

## 【塩基性検液】

- (2) (1) の混合水溶液に、マイクロピペットで 0.1 mol/L NaOHaq を 3.0 mL 加え、青色にする。これに純水を加えて 50 mL の標線に合わせる(最後は駒込ピペットを使って慎重に)。これを塩基性検液とする。
- (3) この塩基性検液①の pH の測定、およびセルに移して可視スペクトルを測定 (グラフを印刷) する。

## 【中性検液】

- (4) (1) の混合水溶液に、マイクロピペットで 0.1 mol/L NaOHaq を 1.0 mL 加え、緑色にする。これに純水を加えて 50 mL の標線に合わせる。これを中性検液とする。
- (5) この中性検液②の pH の測定、およびセルに移して可視スペクトルを測定 (グラフを印刷) する。

## 【酸性検液】

- (6) (1) の混合水溶液に、マイクロピペットで 0.1 mol/L HCl aq を 1.0 mL 加え、黄色にする。これに純水を加えて 50 mL の標線に合わせる。これを酸性検液とする。
- (7) この酸性検液③の pH の測定、およびセルに移して可視スペクトルを測定 (グラフを印刷) する。

#### 3. BTB溶液のpHと 615 nm 吸光度の測定

- (8) 青色物質 B の吸収ピークである波長 615 nm の吸光度が測定できるように分光光度計の設定を切り替える。(3)(5)(7)の3種類の検液①②③のセルの測定をして吸光度を記録する。
- (9) 上で使用した 50 mL メスフラスコ3本の残った溶液を廃液ビーカーに捨ててメスフラスコを洗う (まず水道水で洗った後、純水でゆすぐこと)。この3本に再度、教卓上のマイクロピペットを使って BTB 溶液 1.0 mL と KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> aq 2.0 mL をそれぞれに入れる。
- (10) (9) の 3 本の混合水溶液に、マイクロピペットで 0.1 mol/L NaOHaq を下表で班別に指定された体積をそれぞれに加えた後、純水を加えて 50 mL の標線に合わせる。これらの検液を④、⑤、⑥とする。

班	1班、4班、7班	2班、5班	3 班、6 班
加える NaOHaq の体積	0.2 mL, 0.8 mL, 1.6 mL	0.4 mL, 1.2 mL, 1.8 mL	0.6 mL、1.4 mL、2.0 mL

(11) 検液④⑤⑥についても pH の測定、およびセルに移して波長 615 nm の吸光度を測定する。

【スペクトル測定 結果】 1. 塩基性検液①
このとき加えた HClaq の液量mL 溶液の色;色 、 p H
吸収スペクトルの peak(波長nm 、吸光度)
2. <b>中性検液②</b> このとき加えた NaOHaq の液量mL 溶液の色;色 、p H 吸収スペクトルの peak 2 点(波長nm 、吸光度)、(波長nm 、吸光度)
3. 酸性検液③
このとき加えた NaOHaq の液量mL 溶液の色;色 、 p H
吸収スペクトルの peak (波長nm 、吸光度)
4. 印刷した3枚のスペクトルのグラフを重ねて見られるように、軸を合わせて貼る。

## 【考察】

1年9組[ ]番 氏名[

- 1. 塩基性検液、ならびに酸性検液で BTB はそれぞれ何色の光を吸収していることになるか。
- 2. 中性検液で BTB が緑色を呈するのはなぜか。この溶液の peak 波長と吸光度から考察せよ。
- 3. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> aq に NaOHaq を加えた液や KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> aq に HClaq を加えた際におきている反応を化学反応式で書け。また、これらの溶液は少量の酸や塩基を加えても p Hが大きく変化しない。このような性質を何というか、調べて説明せよ。

## 【吸光度測定 結果】

1. pHと615 nm 吸光度の測定結果を次の表にまとめなさい。

測定した検液	На	615 nm の吸光度	<ul><li>※の値を1とした 場合の吸光度の値 (青色 B の濃度☆)</li></ul>	(1 -☆) の値 (黄色 Y の濃度★)
① NaOHaqを3.0 mL		*	1	0
② NaOHaqを1.0 mL				
③ HClaqを1.0 mL				
④ NaOHaqを( )mL				
⑤ NaOHaqを( )mL				
⑥ NaOHaqを( )mL				

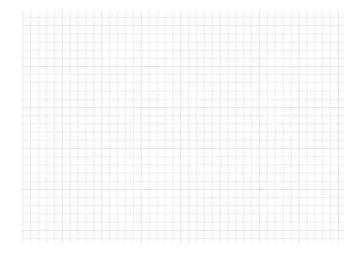
2. p Hや青色 B の濃度☆および黄色 Y の濃度★の値を使って表の値を有効数字 2 ケタで計算せよ。

測定した検液	H <sup>+</sup> のモル濃度 [H <sup>+</sup> ] (pHの値をaとすると、表計算ソ フト等で10 <sup>-a</sup> の値を計算する)	(青色 B の濃度☆) (黄色 Y の濃度★) の値を計算する	←左欄の値×[H <sup>+</sup> ] の値(平衡定数) を計算する
② NaOHaqを1.00 mL			
④ NaOHaqを( )m	_		
⑤ NaOHaqを( )m	_		
⑥ NaOHaq を( )m			

3. 各班の測定値を持ち寄って、青色 B の濃度 なおよび黄色 Y の濃度 の値が p H によってどのように変化しているかグラフにしなさい。 = 1-

NaOHaq 体積	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Н д										
Bの濃度☆										

縦軸はBやYの濃度で $0\sim1$ 横軸はpHで $4\sim12$ の範囲で グラフにすること。



#### 【考察】

水溶液中の BTB 分子は、青色 B または黄色 Y のいずれかの構造を取っていて、Y  $\rightleftarrows$  B+H<sup>+</sup> の反応によって互いに変化している。塩基性検液①ではすべて青色 B、酸性検液③ではすべて黄色 Y の構造になっているとみなしてよい。BTB 分子全体のモル濃度を 1 としたときの青色 B および黄色 Y の濃度が☆および $\bigstar$ の値であるから、このため☆+★=1が成り立つ。上記の結果について気づいたこと、pHや平衡定数など他に調べたことを書きなさい(書ききれないときは裏面を使用してよい)。

# \_\_\_\_\_月 日 1年9組 \_\_\_番 氏名

## ◎本時の実験・実習項目 ※簡単に内容を書く

<ul><li>◎本時の自己評価</li></ul>	自己評価(○をつける)		
① 本時の内容に興味・意欲を持って取り組み、積極的に参加したか。	A	В	С
② 本時の内容をよく理解できたか。	A	В	С
③ 資料の整理や記入等手際よく行うことができたか。	A	В	С

## ◎本時を振り返って(自由記述)

- ・この実験で学んだこと(科学の本質である はかる:重さ(量る)、長さ(測る)、時間 (計る)、温度(測る)など)をまとめよう。
- ・この実験で気がついたこと・自分で調べたこと・今後の展望・感想・反省・疑問などを具体的に書くこう。

## 実験IV. NO2の比色分析 colorimetric analysis

- [目的] 1. 化学分析には、どういう方法があるかを知る。
  - 2. 比色分析の方法を体験により知る。
  - 3. 身近な環境中にあるNO2の濃度を測定する。

## 1. 基礎知識

**分析化学** analytical chemistry とは、試料中の化学成分の種類や存在量を解析したり、解析のための目的物質の分離方法を研究したりする化学の分野である。

化学分析 chemical analysis の方法: 試料中の成分判定を主眼とする分析を**定性分析** qualitative analysis といい、その行為を**同定する** identify という。また、試料中の特定成分の量あるいは比率(濃度)の決定を主眼とする分析を**定量分析** quantitative analysis といい、その行為を**定量する** fixed quantity という。

#### ◆定性分析の方法

・炎色反応、呈色反応、沈殿反応、スペクトル分析、融点測定(混融試験)などがある。機器分析法 instrumental analysis method としては、クロマトグラフィー、原子吸光分析、蛍光 X 線分析、IR (赤外分光法)、NMR (核磁気共鳴スペクトル法)、MS (質量分析法)などがある。

#### ◆定量分析の方法

・重量分析〈gravimetric analysis〉

測定に先立って成分の分離を行い、その後質量を計測する。たとえば、試料中の塩化物イオンの分析では、硝酸銀を加えて塩化銀としてすべて沈澱させ、生成した塩化銀をろ過で捕集して乾燥質量を 測定する。

## ・容量分析〈volumetric analysis〉

分離精製した気体の体積測定による方法もあるが、通常は**滴定** titration により滴下した容量を測定し、計算により濃度を求める方法を指す。中和滴定、酸化還元滴定、キレート滴定などがある。滴定には、ホールピペット、ビュレット、コニカルビーカーなどの器具を使用する。

#### ・比色分析〈colorimetric analysis〉

比色分析はあらかじめ、含量を精密に決定した基準試料 authentic sample を複数用意して測定し、検量線 calibiration curve、 Standard curve とよばれるグラフを作成し、基準試料の空隙を補完することで精密に定量する方法。

近年は、分光光度計 absorption spectrophotometer や比色計などの機器を使用し、特定波長の吸光度を 測定することで濃度を求めている。

この機器分析法は、吸光光度法 absorptiometry、absorption spectrophotometry(略称 UV 又は VIS)とよばれる。

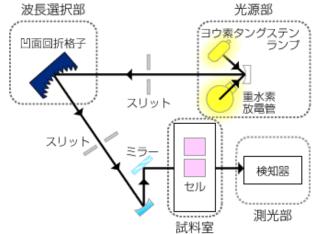


図1 分光光度計の原理

他に、機器分析では色調以外にも、電気、光学的強度、磁気、熱、放射能など多彩な物理量を測定することで定量分析が可能である。蛍光光度法(蛍光光度計)、AAS(原子吸光法)、ICP 発光分析法などやボルタンメトリーなどの電気分析法もある。

今日では成分分離に高速液体クロマトグラフィー法を量測定に各測定器を組み合わせた分析機器が 定量分析用機器の主流になっている。

◆純度 purity 定量分析により決定した主成分の試料中に占める割合を純度とよぶ。通常、純度は質量比 w/w で示されるが、利用目的によっては重量の代わりに容量で比 v/v を取る場合がある。そのため、主成分あるいは全試料の測定方法を示す符号を純度とともに併記する場合もある。

#### 2. NO2の比色分析実験

[準備] ザルツマン試薬、10 mg/L(10 ppm) 亜硝酸イオン  $(\text{NaNO}_2)$  標準溶液、純水、 $1000 \, \mu \, \text{L}$  マイクロピペット、5 mL メスピペット、安全ピペッター、試験管 (4)、100 mL ビーカー、45 L ポリエチレン袋、輪ゴム、分光セル

#### 【検量線のグラフ作成】

- (1) 試験管 4 本に下の表のとおりに、亜硝酸イオン標準溶液とザルツマン試薬を加えよく混ぜる。 亜硝酸液は 1000  $\mu$  L マイクロピペットでザルツマン試薬は 5 mL メスピペットではかり取る。
- (2) 5 分以上静置し、分光光度計用セルに注ぎ入れ、545 nm の波長の吸光度を測定する。
- (3) 検量線のグラフを作成する。 (静置している間に次の実験を行う。)

## 【気体中の NO2 の定量】

- (4) 呼気(吐いた息)、空気、ガスコンロの燃焼後の排気などをポリ袋に約 1/2 体積(約 20 L)採取する。
- (5) ポリ袋にザルツマン試薬 5.00 mL を注ぎ込み、気体が漏れないようにして、1 分間振り混ぜる。
- (6) 100 mL ビーカーに取り出し、5 分間静置したあと、分光光度計のセルに注ぎ入れる。 (待ち時間に、ポリ袋を水道水でよく洗い、しっかり水を切って乾燥させておく。)
- (7) 545 nm の波長の吸光度を測定し、検量線から含まれていた NO2 の体積[L]を求める。
- (8) その気体中に含まれる NO2 濃度を ppm 単位で求める。

#### 【結果】

この体積混ぜる		混合した溶液中の			
NO2 <sup>-</sup> 標準溶液	ザルツマン	NO2 <sup>-</sup> 質量	NO2 質量 ※	NO2 体積	545 nm ∅
[mL]	試薬[mL]	[μg]	[ µ g]	[x10 <sup>-6</sup> L]	吸光度 absorbance
0.00	5.00	0.00	0.00	0.00	
0.20	4.80	2.00	2.38	1.24	
0.40	4.60	4.00	4.76	2.49	
0.60	4.40	6.00	7.14	3.73	

※ザルツマン係数を 0.84 としている。

	吸光度	NO <sub>2</sub>		
	ABS	体積[×10 <sup>-6</sup> L]	濃度	[ppmv]
呼 気				
実験室の空気				
ストーブの排気				
自動車の排ガス				

## ◆ ザルツマン試薬

二酸化窒素と反応し赤く呈色する試薬。吸光光度法により、大気中の二酸化窒素濃度を測定するのに使用される。1 L にスルファニル酸 5.0 g、酢酸 50 mL(又はリン酸 30 mL)、N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 50 mg を含む。

スルファニル酸 4-アミノベンゼン-1-スルホン酸
Sulfanilic acid 4-Aminobenzene-1-sulfonic acid

$$H_2N$$

N-(1-ナフチル) エチレンジアミン N-(1-Naphtyl) ethylenediamine

## ◆ザルツマン試薬の呈色反応

$$N_{\parallel \parallel}$$
  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>COON- $\bigcirc$ -SO<sub>3</sub>H+HNO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+ $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub> .....④
(ジアゾスルファニル酸)

## ◆理想気

体の状態方程式 を使って NO2 の質量を体積に換算する方法

気体の圧力をP、体積をV、物質量をn、気体定数をR、熱力学温度(絶対温度)をTとおくと、ボイル・シャルルの法則とアボガドロの法則から、PV = nRT が成り立つ。

Rは、気体定数とよばれ、気体の種類に関係なく一定である。  $R=8.31\times10^3\,\mathrm{Pa\cdot L/(K\cdot mol)}$ 

ボイルの法則;同温一定のとき一定物質量の気体の体積は圧力に反比例する。 $PV=k_1$ (一定)シャルルの法則;圧力一定のとき、一定物質量の気体の体積は絶対温度に比例する。

$$V = k_2T$$
 ( $k_2$ は一定)

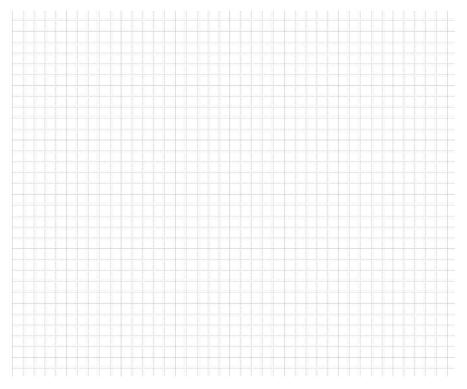
絶対温度[K]=セルシウス温度[℃]+273

アボガドロの法則;同温・同圧・同体積の気体は、気体の種類にかかわらず、同数の分子を含む。

 $NO_2=46.0$  より、質量を体積に換算する。 $n=\frac{w}{M}$  より室温  $20^{\circ}$ C、大気圧  $1.013\times10^5$  Pa とすると、たとえば、 $NO_2$  が 4.76 mg のとき

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{wRT}{MP} = \frac{4.76 \times 10^{-3} \ g \times 8.31 \times 10^{3} \ Pa \cdot L/(K \cdot mol) \times (273 + 20)K}{46.0 \ g/mol \times 1.013 \times 10^{5} Pa} \\ \stackrel{?}{=} 2.49 \times 10^{-3} \ L$$

検量線のグラフを作成せよ。 (方眼紙に手書きするか、Excel 等で作成し印刷したものを貼付する)



NO2の体積に対する吸光度の検量線 (測定波長 545 nm)

## 【考察】

- 1. ランベルト・ベールの法則 Lambert-Beer low とは、何か調べて説明せよ。
- 2. 呼気、部屋の空気、排ガスの NO2 濃度測定結果から、わかること、考えられることを記せ。

3. その他の考察や調べたこと