定量測定を伴うマイクロスケール実験教材の開発

一分光セルを用いた電気分解の簡易比色計による銅イオン濃度の定量測定

Development of microscale experimental teaching materials involving quantitative measurements — Quantitative measurement of copper ion concentration by a simple colorimeter for electrolysis using a spectroscopic cell —

畑 宗平 HATA Sohei

I. はじめに

小学校学習指導要領(平成29年告示)解説理 科編1)の理科の目標には、「自然に親しみ、理科 の見方・考え方を働かせ、見通しをもって観察、 実験を行うことなどを通して、自然の事物・現象 についての問題を科学的に解決するために必要な 資質・能力を次のとおり育成することを目指す。」 とある。また、中学校学習指導要領²⁾(平成29 年告示)解説 理科編や高等学校学習指導要領3) (平成30年告示) 解説 理科編 理数編の理科の目 標には、「自然の事物・現象に関わり、理科の見方・ 考え方を働かせ、見通しをもって観察、実験を行 うことなどを通して、自然の事物・現象を科学的 に探究するために必要な資質・能力を次のとおり 育成することを目指す。」や「自然の事物・現象 に関わり、理科の見方・考え方を働かせ、見通し をもって観察、実験を行うことなどを通して、自 然の事物・現象を科学的に探究するために必要な 資質・能力を次のとおり育成することを目指す。」 とあり、「科学的に探究するため」と記述され探 究活動が重視されている。特に、小学校学習指導 要領解説 理科編および高等学校学習指導要領解 説 理科編 理数編に書かれている科学的であるた めの3条件(実証性、再現性、客観性)を重視し、 この3条件を生徒が意識するような理科の授業を 教師が問題解決・課題解決学習および理科の探究 学習をとおして行なわなければ、生徒の科学的な 見方や考え方を養うことは困難であると考えてい る。なぜならば、定量測定実験ができれば実験結 果の再現性が確認できるので、高等学校の理科実 験室で予測(仮説)に対する検証が可能になる。 その結果、探究過程を導入した授業の実現が容易 になり、生徒の「科学的な見方・考え方」の効果 的な育成が期待できる。特に、高等学校での探究 学習で探究力を養うためには、科学的な見方や考 え方が出来ることは重要である。しかし、高等学 校の科目「化学基礎」、「化学」で定量測定実験の 導入は、酸と塩基の中和滴定実験等の一部の実験 を除くと、化合物の単離器具や薬品および分析機 器購入等の経済的な問題により困難である⁴⁾。そ こで、実験授業で実証性、再現性、客観性を確保 するために、安価で精度が高い簡易比色計の教材 開発を行った。本稿では、高等学校の科目「化学」5) の単元「化学反応とエネルギー」において、定量 測定を伴う分光セルを用いた塩化銅(Ⅱ)水溶液 の電気分解のマイクロスケール実験で、銅(Ⅱ) イオン (Cu²⁺) 濃度の定量測定が可能な高い測定 精度を持つ簡易定量測定器の教材開発を検討した 結果を報告する。

II. 定量測定を伴うマイクロスケール実験教材の 開発

無機化合物の濃度を測定する簡易型比色計について多くの研究報告⁶⁻¹¹⁾がなされている。一方で、定量測定を伴ったマイクロスケール実験についての報告は非常に少なく、この分野の教材開発が課題として残されている。そこで、本研究では定量測定実験を伴うマイクロスケール実験教材の開発を目指し、溶液の濃度から銅の析出量や塩素の発生量を定量する教材の開発を検討した。

具体的には、光源(発光素子)として近赤外線 LEDと光検出器(受光素子)としてフォトダイ オードを使用し、発生した電流の測定器にはデジタルテスターを用いる簡易透過型比色計と簡易反射型比色計の教材開発を行った。そこでは、溶液の濃度から析出物の定量ができる安価で測定精度が高い簡易比色計の開発を目的とし、分光セルを用いた電気分解のマイクロスケール実験¹²⁾等で使用できる「自作簡易比色計(簡易透過型¹³⁾と簡易反射型¹⁴⁾)」の教材開発を行った。

2.1 簡易透過型比色計と簡易反射型比色計を用いた電気分解の定量測定実験の教材化

安価なプラスチック製の分光セルを用いた高等学校の科目「化学」の電気分解の定量測定を伴うマイクロスケール実験の教材開発を行い、光源(発光素子)として近赤外線 LED を使用し、光検出器(受光素子)としてフォトダイオードを使用し、発生した電流の測定器にはデジタルテスターを用いた簡易透過型比色計と簡易反射型比色計を作成した。

これらの簡易比色計による測定では、希薄な塩化銅(II)水溶液中の銅(II)イオン(Cu^{2+})の青色の発色(810~nm)から検出した塩化銅(II)の濃度値とフォトダイオードに発生する電流値との間に直線関係が得られた。

これらの簡易比色計の測定結果は、分光光度計との比較試験によって、定量測定するために必要な精度であることが示された¹³⁾。また、簡易透過型比色計の教育効果の有効性については授業実践による評価で確認された¹⁴⁾。

2.2 電気分解のマイクロスケール実験

高等学校の科目「化学」の塩化銅(II)水溶液の炭素棒を電極とした電気分解では、陽極に塩素の発生、陰極に銅の析出が確認できる。電解質の陽イオンが電子を受け取って金属を析出し(銅の析出および水溶液の青色濃度の変化は視覚情報によって確認可)、陰イオンが電子を失って気体を発生するため(塩素の発生は臭覚および脱色作用の視覚化によって認識可)、生徒にも視覚及び臭覚的に変化がわかりやすく、五感での確認が容易であるため学校現場では定番の化学実験である。

本研究では、定性的に取り扱われているこの電

気分解実験に簡易比色計を用いて、定量的に実験 を取り扱う教材の開発を検討した。

2.3 簡易比色計の開発

図 1 は、分光光度計(SHIMADZU U V mini 1240 UV-VIS SPECTROPHOTOMETER)によ る塩化銅(II)水溶液のスペクトラムである。

塩化銅(Ⅱ)水溶液が吸収(物質の基底状態から励起状態への電子遷移に基づく、近赤外光を吸収)する近赤外線のピーク波長は812 nm 付近にある。

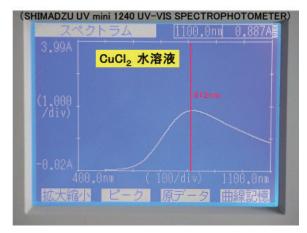


図1 塩化銅(Ⅱ)水溶液のスペクトラム

(1) 簡易透過型比色計の測定原理

希薄な塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解では、電気分解の時間の経過に伴って減少する水溶液中の陽イオン(Cu^{2+}) 濃度の測定原理となる、Lambert-Beer の法則の関係が成立する。

Lambert-Beer の法則では、 $\mathbf{図2}$ の模式図中の入射光の強度 (I_0) と透過光の強度 (I) の間に以下の関係式が成立する。

 $A = -\log_{10} (I/I_0) = -\log_{10} T = \varepsilon CL$ この式中のAは吸光度、Tは透過度、 ε (cm 2 /mol) は定数でありモル吸光係数と呼ばれる。この関係から、入射光が一定波長で一定長L (cm)の分光セルを用いれば、吸光度Aは試料溶液の濃度C (mol/L) に比例する。

簡易透過型比色計の基本構成を図2に示す。図2の左に示した写真が用いた近赤外線LED(ピーク発光波長が810 nmのMarktech Optoelectronics MTE2081-OH5(484円/1個))で抵抗(1/4 w カーボン抵抗の75Ω)を接続して使用した。図2の

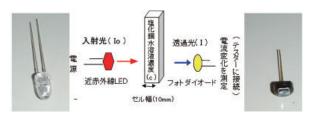


図 2 簡易透過型比色計の基本構成の模式図

左が用いた近赤外線 LED の写真、右が用いたフォトダイオードの写真、中が模式図を示している。

右に示した写真が用いたフォトダイオード(ピーク感度波長が 850 nmのKyosemi Silicon Photodiodes KPD3065C(215 円 /1 個))である。近赤外線 LED の透過光をフォトダイオードで受けることで透過光量の変化を測定することにより、物理的な塩化銅(Π)水溶液の濃度を電気的な値に変換し、分光セル中の塩化銅(Π)水溶液濃度を既知試料(標準試料)で作成した検量線から求めることができる。さらに、銅の析出量を間接的に求める方法で、塩化銅(Π)水溶液の電気分解で電気量と銅析出量との定量関係を学ぶ教材に使用できる。

光検出器(受光素子)としてフォトダイオードを使用する利点は、光の照度に比例した電流が発生することである(図3)。

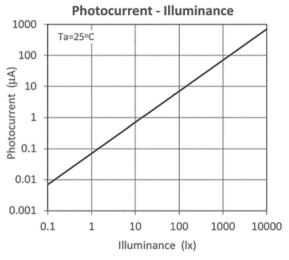


図3 フォトダイオードの特性 註1)

(2) 簡易反射型比色計の測定原理

簡易透過型比色計と同様で、図4に示したように、反射型比色計でも近赤外線 LED (ピーク発光波長810 nm)を光源として抵抗 (1/4 w カーボン抵抗の75 Ω) に接続して使用し、反射光を



図 4 簡易反射型比色計の基本構成の模式図

右上が用いた近赤外線 LED の写真、右下が用いたフォトダイオードの写真、左が模式図を示している。

フォトダイオード(ピーク感度波長 850 nm)で 受光することにより、物理的な塩化銅(II)水溶 液の濃度を電気的な値に変換している($\mathbf{図}$ 3)。

また、検量線を使用して受光素子が発生する電 流値から溶液濃度を測定した。

2.4 簡易比色計の製作

Lambert-Beer の法則では、セルホルダーは一定波長の光が一定長L (cm) のセルを透過等するときに成り立つ。分光セルのぐらつきがあると測定毎に水溶液の一定長L (cm) が保証されないため、光の透過距離が異なり、正確な測定ができなくなる。よって、セミホルダーによる分光セルの固定は比色計の作製過程では測定精度に関わる重要な工程である。

(1) セルホルダーに用いるアルミ製角パイプ材料 プラスチックセル容器やガラスセル容器の外径 と同じ内径を持つ既成のアルミ製角パイプ (株式 会社 光 AK15151、 $1.2 \times 15 \times 15 \times 995 \text{ mm}$) は 全国のホームセンタ等で購入が可能である (図 5 の左写真)。

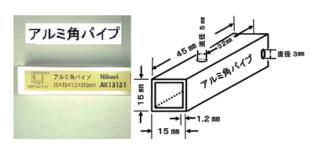


図 5 セルホルダー用のアルミ製角パイプ材料

アルミ製角パイプ材料購入にあたっては、製造 会社により外径が 15 mmでも内径が若干狭い製品 があった。よって、実際にプラスチックセル容器 やガラスセル容器をアルミ角パイプに挿入し、分 光セル容器がスムーズに収まることを確認するこ とが必要である。

(2) 簡易透過型比色計のセルホルダーの製作工程 1) セルホルダーの製作を行う。

アルミ製角パイプ (1.2 × 15 × 15 × 995 mm) を長さ 45 mmに切断してセルホルダーに用いる。まず、アルミ製角パイプの下部になる部分から 32 mmの位置を中心とする直径 5 mmの近赤外線 LED とフォトダイオード用の穴を電気ドリルでパイプを貫通させるようにあける。次に、もう一方の側面の下部になる部分から 5 mmの位置を中心とする直径 3 mmの本体に固定するボルト用の穴をあける (図 5 の右図)。

2) プラスチックのケースにアルミ製角パイプのセルホルダーを両面テープとボルトで固定する。

簡易比色計の開発で最も重要な課題は、測定値の再現性を高めることである。この課題は、建材のアルミ角パイプの使用により、分光セルがしっかりと固定できるセルホルダーが作れたことで解決した。簡易比色計の作製ではセルホルダー部分の工夫が最重要である。アルミを本体に固定することで分光セルをしっかりと固定できるセル受けができ、分光セルの溶液濃度を正確に測定することが可能になった。

図6は簡易透過型比色計のプラスチックのケースの蓋を外した状態である。左上の模式図(図2と同じ)の位置関係の様に、左が近赤外線 LEDで右がフォトダイオードであり、その間に分光セ

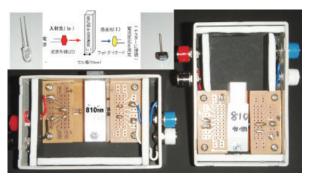


図 6 簡易透過型比色計の外観

左は横置き型で分光セルをケース外から差し込み測 定する。右が縦置き型で分光セルをケース内で外光の 影響を受けずに測定できる。 ルを固定する建材のアルミ角パイプのセルホル ダーが設置されている。

(3) 簡易反射型比色計の製作工程

1) 簡易反射型比色計の製作工程

簡易透過型比色計と同様に、簡易反射型比色計もセルホルダーとその固定方法が比色計作製の最重要な部分である。図7の様にセルホルダーとして建材のアルミ角パイプを使用し、図8のように両面テープとボルトでプラスチックのケースに分光セルを正確に固定することで簡易比色計の測定値の再現性を高めることが可能になった。

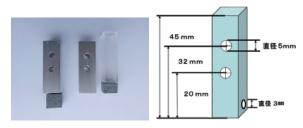


図7 簡易反射型比色計のセルホルダーの穴の位置

右図中の直径 3 mm の穴は、下端から中心が 5 mm の 箇所に開ける。

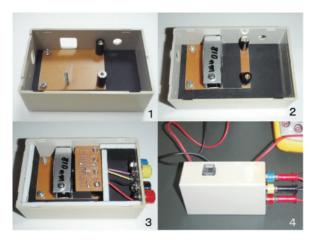


図8 簡易反射型比色計の製作工程(1 ⇒ 4)

2) 小型簡易反射型比色計の製作工程

簡易反射型比色計と同様に、基板上に縦に並べた近赤外線 LED(ピーク発光波長 810 nm)を光源とし、抵抗(1/4 w カーボン抵抗の 170 Ω)を接続して用い、反射光を光検出器(受光素子)のフォトダイオード(ピーク感度波長 850 nm)で受光することにより、物理的な塩化銅(II)水溶液の濃度を電気的な値に変換している。

ユニバーサル基板に抵抗を付けた近赤外線

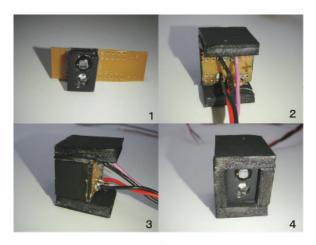


図9 小型簡易反射型比色計の外観

LED とフォトダイオードを並べてはんだで取り付ける。発泡ウレタン(30×20×5 mm)に直径5 mmの穴を2つ開けて近赤外線LEDとフォトダイオード用の窓となる部分を作り、図9-1のようにホットボンド等で基盤に張り付ける。切り取った基盤(30×20 mm)を上下左右から囲むように発泡ウレタンの小片を張り付けて小さな箱を組み立てて作成する(図9-2、3)。

近赤外線 LED 側の測定面は、上下左右の側面の先端よりも5mm程度下げて、測定時に近赤外線 LED 等が分光セルに接触しないように工作する(図 9-4)

2.5 検量線の作成

簡易比色計の性能を調べるために、既知試料(標準試料)として、塩化銅(II)水溶液(0.00、0.0050、0.0100、0.0150、0.0200、0.0250、0.0375、0.05、0.075、0.10 mol/L)を準備し(図10)、市販の分光光度計(SHIMADZU UV mini 1240 UV-VIS



図10 塩化銅(Ⅱ)水溶液の標準試料

SPECTROPHOTOMETER)を使用して吸光度を測定し検量線(妥当性 $^{\pm 2)}$ を考慮し、5 つ以上の試料を用いて $R^2=0.999$ 以上の値)を作成した(図 11 の上図)。

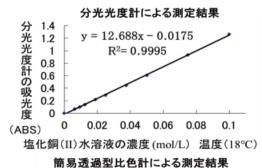
次に、簡易透過型比色計と簡易反射型比色計についても標準試料の測定結果を基に検量線を作成した。

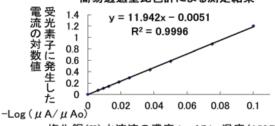
(1) 簡易透過型比色計の検量線の作成

光源(発光素子)の近赤外線 LED(ピーク波 長 810 nm)からでる特定波長の光は、塩化銅(II) 水溶液に吸収される。透過光により、光検出器 (受光素子)のフォトダイオード(ピーク感度波 長 850 nm)には受光した光の強さに比例した微 量の電流が生じる。この電流値はデジタルテス ターで測定して記入表に記録し、電流値を対数処 理して吸光度を求めた(表 1)。近赤外線 LED に かかる電圧は標準順方向電圧等を考慮して 3.0 V に設定した。

表 1 フォトダイオードで発生した電流値と吸光度の 記入表

塩化銅(II)水溶液 の濃度(mol/L)×10 ²	0	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	4.00	5.00
フォトダイオード に生じた電流値(µA)											
吸光度 =-log ₁₀ (μA/μA ₀)											





塩化銅(II)水溶液の濃度(mol/L) 温度(18℃)

図 11 塩化銅(Ⅱ)水溶液の標準試料による検量線

図 11 の下図は、出力電流をデジタルテスターで測定し、測定結果の電流値を Lambert-Beer の 法則を基に対数処理して求めた検量線である。

(2) 簡易反射型比色計の検量線の作成

簡易反射型比色計も簡易透過型比色計と同様の方法で性能を調べた。まず、既知試料(標準試料)を用いて市販の分光光度計で吸光度を測定し検量線を作成した。また、図12の手順で既知試料を測定し、簡易反射型比色計の検量線の作成を行った。

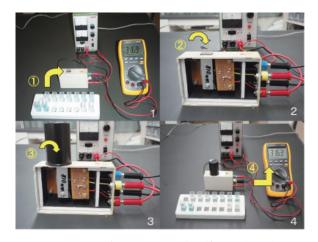


図 12 簡易反射型比色計の検量線の作成の手順

- 1. 標準試料を選択
- 2. 標準試料をセルホルダーにセット
- 3. セルホルダーの上部を黒いフィルムケース等を用い て遮光
- 4. 測定

光検出器(受光素子)のフォトダイオードには 受光した反射光の強さに比例した微量の電流 (µA)が生じる。この電流値をデジタルテスター で測定し(図 13 上のグラフ)、電流値を記入表(表 1)に記録して測定結果の電流値を Lambert-Beer の法則により対数処理して吸光度を求めた。 この吸光度と水溶液濃度との関係をグラフにプロットして簡易比色計の検量線を作成した(図 13下のグラフ)。

(3) 小型簡易反射型比色計の検量線の作成

小型簡易反射型比色計の検量線の作成方法は簡 易透過型比色計の測定と同様の方法で性能を調べ た。まず、既知試料(標準試料)を用いて市販の 分光光度計で吸光度を測定し検量線を作成した。

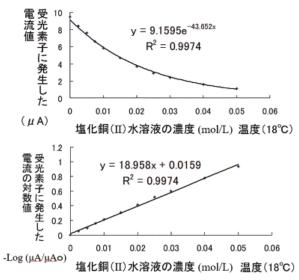


図 13 簡易反射型比色計による検量線

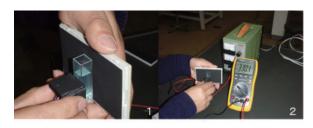


図 14 小型簡易反射型比色計による測定方法

小型簡易反射型比色計の測定方法は光を吸収する黒色物質(塗装や着色された板や布等)を分光セル容器の背後に置いて、小型簡易反射型比色計を分光セルに直接押し付ける要領(図 14-1)で測定を行う(図 14-2)。

図 15 のグラフは簡易反射型比色計と小型簡易

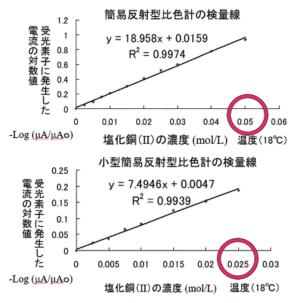


図 15 小型簡易反射型比色計の検量線の比較

反射型比色計とによる標準溶液(塩化銅(II)水溶液 (0.0025、0.0050、0.0075、0.0100、0.0150、0.0200、0.0250、0.0300、0.0350、0.0400、0.0450、0.0500 mol/L) の測定結果を基に作成した検量線である。

測定結果から、簡易反射型比色計は反射光が弱いと測定が困難難なことから、測定時には試行錯誤的に電圧値を変えて測定を行い、測定結果から近赤外線 LED にかかる電圧を 5.0 V に設定することとした。簡易反射型比色計はグラフの直線性から 0.05 mol/L までの塩化銅(Ⅱ)水溶液濃度の電気分解に適していることが分かった(図 15上のグラフ)。また、小型簡易反射型比色計は近似的に直線性が確認できる 0.025 mol/L までの塩化銅(Ⅱ)水溶液濃度の電気分解に適することが分かった(図 15 下のグラフ)。

Ⅲ. 電気分解溶液の簡易比色計の測定方法と結果3.1 簡易透過型比色計の測定方法

簡易透過型比色計の測定では、定直流定電圧電源装置(直流安定化電源装置)を使用して電圧を調整し、電圧値(7.5 V、5.0 V、2.5 V)を変えて0.1 mol/L の塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解を行った。電極の炭素棒は製図用ホルダー替芯(MITSUBISIII 製で HB、直径 2.0 mm × 130 mm)を50 mmの長さにカットして使用した。また、近赤外線 LED にかかる電圧は標準順方向電圧等を考慮して 3V に設定した。

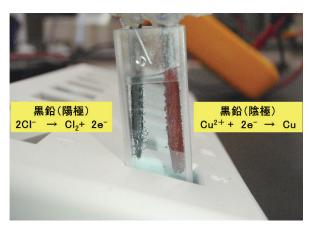


図 16 塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解の様子

視覚でも観察ができるように、塩化銅(Ⅱ)水 溶液の電気分解は、進行とともに陽極に塩素が発 生し、陰極に銅が析出する(図 16)。よって、時間の経過に伴って水溶液の陽イオン(Cu²+)の発色による青色が薄くなっていく。実験は単位時間(30 秒)毎に反応を止め、電極を抜いて分光セルを測定した。

測定方法は分光セルをアルミ角パイプのセル受けに入れる。光源が赤外線であり上部方向の外部光の測定値への影響はほとんどない。しかし、正確な測定値を求める場合はフイルムケース(黒)等をかぶせて外部からの光を遮光する。光源の近赤外線 LED(ピーク波長 810 nm)からでる特定波長の光は、塩化銅(Ⅱ)水溶液に吸収される。透過光により、光検出器(受光素子)のフォトダイオード(ピーク感度波長 850nm)には受光した光の照度に比例した微量の電流が生じる。この電流をデジタルテスターで測定し、あらかじめ作成しておいた検量線より塩化銅(Ⅱ)水溶液濃度を計算で求める。

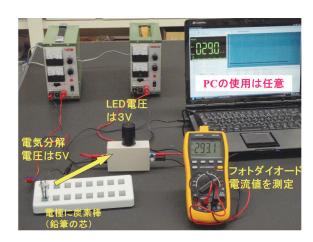


図 17 簡易透過型比色計による電気分解の定量測定

図 17 は電気分解における定量測定実験の様子である。また、測定値を比較するために、市販の分光光度計を使用して吸光度を測定した。

図 18 は 0.1 mol/L の塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解を定電圧直流装置で電圧値(7.5 V、5.0 V、2.5 V)を変えて行った比較実験結果の測定値のグラフである。また、それらの値を対数処理して作成したグラフが図 19 である。

分光セルを使用したマイクロスケール実験の塩化銅(II)水溶液の電気分解実験では、電圧が5Vの時、定性的に短時間で溶液の青色の変化も確認しやすく、定量的にも R^2 値(決定係数)が

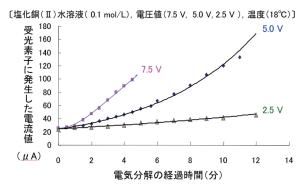


図 18 異なる電圧値で行った電気分解の実験結果

[塩化銅(Ⅱ)水溶液(0.1 mol/L), 電圧値(7.5 V, 5.0 V, 2.5 V), 温度(18℃)]

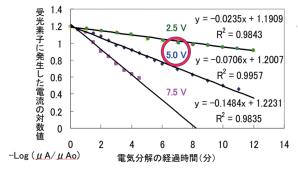


図 19 簡易透過型比色計による電気分解の測定結果

比較的よい値になった。さらに、高等学校の科目「化学」の1時限(50分)の実験授業は導入(5分間)、まとめと振り返り(10分間)、後片付け(5分間)で行うと展開は30分間であり、6回(2分毎)の測定作業(10分間)を行うと、マイクロスケール実験の塩化銅(II)水溶液の電気分解に要する時間が12分程度で終了する5.0 V での実験が分解反応中の色の変化等の観察がしっかりと行えて授業時間内に終えられる実験方法であることが分かった。

3.2 電気分解の簡易比色計による測定結果

簡易透過型比色計の測定では、直流安定化電源 装置を使用して電圧を 5.0 V に設定し、0.1 mol/L の塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解を行った。

図 20 のグラフは、塩化銅(II)水溶液の電気分解実験における分光光度計と簡易透過型比色計との測定結果をグラフで比較したものであり、5.0 Vでの電気分解は測定精度としても十分であることが分かった。なお、図 20 の下の図は比較を容易にするため図 19 の 5.0 V を抜き出したものである。

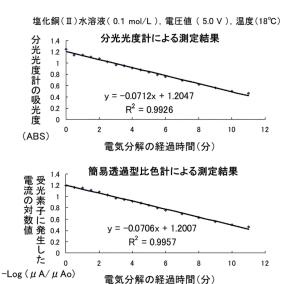
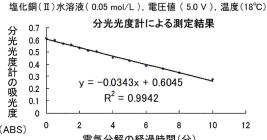


図 20 塩化銅(I)水溶液(0.1 mol/L)の測定結果

(1) 簡易透過型比色計による電気分解溶液の測 定結果

図 21 のグラフは、先に作成した検量線の濃度 (0.05 mol/L 以下)と合わせるために分光光度計と簡易透過型比色計を用いて、0.05 mol/L の塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解実験を行って求めた測定値の結果より作成したものである。



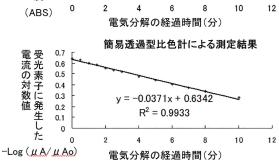


図 21 塩化銅(I) 水溶液(0.05 mol/L)の測定結果

(2) 簡易反射型比色計による電気分解溶液の測 定結果

塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解は、簡易透過型 比色計による測定と同様に、電極の炭素棒は製図 用ホルダー替芯(MITSUBISIII 製で HB、直径 2.0 mm×130mm)を50 mmの長さにカットして使用した。簡易反射型比色計と小型簡易反射型比色計の測定は、直流安定化電源装置を使用して電圧を調整し、電圧値を5.0 V に設定して0.05 mol/L の塩化銅(II) 水溶液の電気分解を行った。

図 22 は簡易反射型比色計と小型簡易反射型比色計との測定結果をグラフで比較したものである。

図 22 の上図のグラフは、塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解実験を行って簡易反射型比色計で求めた測定値の結果より作成したものである。また、図 22 の下図のグラフは、小型簡易反射型比色計で求めた測定値の結果より作成したものである。このグラフから6分以降の濃度で近似的に直線性がみられるので、これが小型簡易反射型比色計の使用に適した濃度と考えられる。

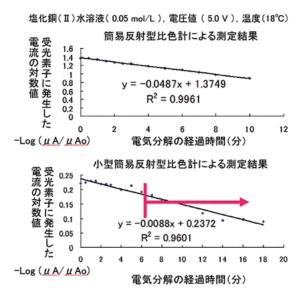


図 22 簡易反射型比色計の検量線の比較

さらに、パックテスト容器 ^{誰3)} を使用したマイクロスケール電気分解実験 ¹⁵⁾ の測定に小型簡易反射型比色計が適応しているか否かを検討した。

小型簡易反射型比色計の近赤外線 LED とフォトダイオードはパックテスト容器の中央部分を測定する位置 (図 23-1、2) に密着させて使用する (図 23-3)。電圧は 5.0 V に設定して 0.03 mol/L の塩化銅 (Ⅱ) 水溶液の電気分解を行った後、溶液を小型簡易反射型比色計で測定した (図 23-4)。

図 24 の上のグラフは、低濃度溶液のマイクロスケール電気分解実験で銅(Ⅱ)イオン濃度の減

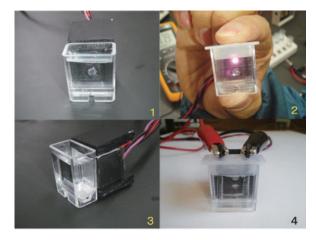


図 23 パックテスト容器を用いた電気分解時の小型簡 易反射型比色計の使用方法

少により、光検出器(受光素子)のフォトダイオードに発生した電流の増加を小型簡易反射型比色計で測定した結果である。低濃度溶液の電気分解の場合、電流の変化が非常に小さい値であることが分かった。図 24 の下のグラフの決定係数より更なる測定精度向上の検討が必要であることが分かった。

塩化銅(Ⅱ)水溶液(0.03 mol/L), 電圧値(5.0 V), 温度(18℃)

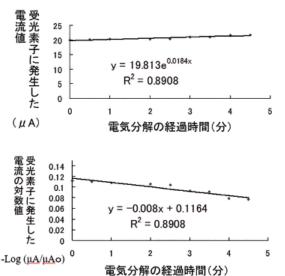


図 24 小型簡易反射型比色計による測定結果

Ⅳ. まとめ

1. 開発した3種類の簡易比色計は、高等学校の科目「化学」の電気分解を定量測定し、電気分解の探究学習に使える実験教材として、実用が可能な高い精度であることが分かった。

表 2 比色計の種類と塩化銅(Ⅱ)水溶液濃度の関係

	簡易透過型	簡易反射型	小型簡易反射型
	比色計	比色計	比色計
銅イオン	0.1 mol/L	0.05 mol/L	0.025 mol/L
濃度	以下	以下	以下
相関係数	R ² =0.9999	R ² =0.9974	R ² =0.9939

- 2. 各比色計を用いて標準溶液を測定し、一時近似式の検量線を作成して直線性を検討した結果、各比色計の種類によって、測定に適した塩化銅(Ⅱ)水溶液の濃度が明らかになった。各比色計の特徴を比較できるように表2を示す。
- 3. 簡易比色計の開発で最も重要な課題は、測定値の再現性を高めることである。この課題は、建材のアルミ製角パイプの使用により、分光セルがしっかりと固定できるセルホルダーが作れたことで解決した。つまり、比色計作製の最重要な部分の製作は、分光セルの外径と同じサイズの内径を持つアルミ製角パイプを両面テープとボルトにより本体に固定し、分光セルを固定した測定が可能となるセルホルダーが準備できたことで分光セルを用いた溶液濃度の正確な測定が可能になった。
- 4. 低濃度溶液のマイクロスケール電気分解実験結果の決定係数の値は $R^2 \ge 0.99$ より低いことから、小型簡易反射型比色計の測定精度を高める改良を行うことが今後の課題である。

謝辞・附記

本論を修正する上で、大変有益なご意見を頂い た2名の匿名査読者の方々に記して深謝します。

本稿は日本理科教育学会第60回全国大会(畑宗平:2010年8月甲府市、山梨大学発表論文集p.386)日本化学会第93春季年会(畑宗平:2013年3月大津市、立命館大学びわこ・くさつキャンパス発表論文集p.62)で発表した内容に関して、加筆・再構成したものである。

本研究は、JSPS 科研費(基盤研究(C)、JP 23K02353、代表者 畑 宗平)の助成を受けたものである。

註釈

註

- 1) 出典は Kyosemi Corpration KPD3065C の Data 〈https://datasheet.datasheetarchive.com/originals/ crawler/kyosemi.co.jp/8dbe918c6957261acca736bba07572 6e.pdf#:~:text= (1504/KPD3 (2025 年 1 月 23 日参照))
- 2) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの『4. 妥当性評価の方法』の各濃度点の設定に『1本の検量線につきブランク試料を含まない4点以上の濃度点を設定し、各濃度点はできるだけ均等に配置して特定の濃度範囲に集中しないようにする。また、各濃度点を公比(隣り合う2つの濃度点の濃度比)が原則4以内になるように設定する。』と記述されている。

検量線の評価としては、一般に $R^2 \ge 0.99$ 、精密分析で $R^2 \ge 0.99$ であれば良好な検量線といえる。

3) パックテストは共立理化学研究所の登録商標であり、パックテスト専用の容器がパックテスト容器である。

引用・参考文献

- 文部科学省、小学校学習指導要領(平成29年告示)解説 理科編、2017、p.12.
 - 〈 https://www.mext.go.jp/content/20211020-mxt_ kyoiku02-100002607_05.pdf (2025年1月23日参照)〉
- 2) 文部科学省、中学校学習指導要領(平成 29 年告示)解説 理科編、2017、p.23.
 - 〈 https://www.mext.go.jp/content/20210830-mxt_ kyoiku01-100002608_05.pdf (2025年1月23日参照)〉
- 3) 文部科学省、高等学校学習指導要領(平成 30 年告示)解 説 理科編 理数編、2018、p.21.
 - 〈 https://www.mext.go.jp/content/20211102-mxt_ kyoiku02-100002620_06.pdf (2025年1月23日参照)〉
- 4) 畑 宗平、「高校化学の実験で少量の液体の加熱操作を簡易 化する教具」、理科教育学研究、2019、59、3、pp. 457-465
- 5) 辰巳敬ほか16名、化学、数研出版株式会社、2023、等
- 6) 清水一幸、天良和男、「光電比色計の試作とそのパソコン 計測への利用」、化学と教育、1991、39、pp.566-567.
- 7) 永川元、「自作簡易比色計による環境分析」、化学と教育、 1993、41、pp.762-765.
- 8) 紺野昇、「パソコンを用いた自作比色計による環境調査」、 化学と教育、1995、43、pp.527-530.
- 9) 田中謙介・山下仲典 (2004) 自作装置による環境水の濃度測定 環境学習を支援する教材開発一、理科教育学研究、45 (1)、pp.63-69.
- 10) 田中孝志・小池守・石川綾子・高津戸秀 (2005) 生徒が 授業時間内に製作できる太陽電池を用いた簡易比色計、 理科の教育、54 (10)、pp.706-710.
- 11) Yasutada SUZUKI, Teruomi ARUGA, Hiroyuki KUWAHARA, Miki KITAMURA, Tetsuo KUWABARA, Susumu KAWAKUBO and Masaaki IWATSUKI (2004), "A simple and portable colorimeter using a red-

- green -blue-light -emitting diode and its application to the one- site determination of nitrite and iron in river water", Anal.Sci., 20, pp.975-977.
- 12) 奥野晃久、芝原寬泰、井上滋、石村英士、第 58 回日本理 科教育学会全国大会発表論文集、2008、p.281.
- 13) 畑宗平、第60回日本理科教育学会全国大会発表論文集、 2010、p.386.
- 14) 畑宗平、日本化学会第 93 春季年会、2013、講演予稿集 I、 p.62.
- 15) 佐藤美子、芝原寛泰、「パックテスト容器を用いたマイクロスケール実験による電池・電気分解実験の教材開発と授業実践 一考える力の育成を図る 実験活動を目指して一」、理科教育学研究、2012、53(1)、pp.61-67.