

第 41 回化学クラブ研究発表会

講演予稿集

会 期 2024 年 3 月 26 日 (火) 9:40~16:00

会 場 東京工科大学 八王子キャンパス

- 口頭発表
- ポスター発表

主 催 日本化学会関東支部
後 援 文部科学省

第41回化学クラブ研究発表会プログラム

主催：日本化学会関東支部 後援：文部科学省

1. 会期 2024年3月26日(火) 09:40～16:00

会場 東京工科大学 八王子キャンパス

2. プログラム

09:40-09:50 開会式 (大ホール)

10:00-11:45 口頭発表 (口頭A～C会場)

11:45-13:20 昼休憩

13:20-14:50 ポスター発表 (ポスター会場)

15:10-15:25 エキシビション (大ホール)

15:30-16:00 閉会式・結果発表

3. 発表プログラム

口頭発表(20件)

1件につき15分(発表10分・質疑応答4分・切り替え1分)

口頭A会場

- A1. (10:00-10:15) 蒸気圧降下を利用した新たな濃度の測定方法
(茨城県立日立第一高等学校) ○森祐輔・○丹勇人
- A2. (10:15-10:30) 生分解性プラスチックのけん化時における活性化エネルギー
(城西大学附属川越高等学校) ○内田大晴・福神路晃・武藤壮佑・佐藤麗温
- A3. (10:30-10:45) 高校数学(漸化式)で解く化学反応速度論
(茨城県立日立北高等学校) ○和泉敦樹・○荒木原太朗・○鴨志田直也・○三星蓮
- A4. (10:45-11:00) 金属樹と電流密度・結晶格子の関係
(山梨県立甲府南高等学校) ○北森晴翔・○井畑輝亮・○野澤凱人・井上幸弥・村松庵
- A5. (11:00-11:15) ヨウ素時計反応の誘導時間を決める条件～二酸化炭素が与える影響の新説～
(千葉県立長狭高等学校) ○平田茉央・○榎本梨乃・鎌田純・安西眞歩
- A6. (11:15-11:30) 自作した道具で天気を予想
(東海大学附属市原望洋高等学校) ○逸見柚希・○木村結愛

口頭B会場

- B1. (10:00-10:15) 乳酸の生成とエステル化について
(東京都立国立高等学校) ○長谷川泰知・小山比呂・千葉ひなの・平久江康達・堀井肯・寺内静哉

- B2. (10:15-10:30) ヒドロキシプロピルセルロースを基材とした人にやさしい温度応答性ゲルの調製と特性評価
(東京都立科学技術高等学校) ○伊藤友愛・○小堀悦志・○早川鈴菜
- B3. (10:30-10:45) コンニャクのゲル化メカニズムを利用したコンニャクグルコマンナン繊維の研究
(群馬県立太田女子高等学校) ○青木彩葉・○田村果穂・小池一葉・熊谷美空・高瀬琳子・大須賀結衣・平石優空
- B4. (10:45-11:00) 冷感ハンドクリームの作成 IV ～皮膚の感覚センサーである TRP チャンネルの反応の変動～
(跡見学園高等学校) ○土屋華・○久朗津晶・○小林万桜・○松尾美玖・○田中遥未
- B5. (11:00-11:15) チンして簡単！レンジでエステル合成
(神奈川県立神奈川総合産業高等学校) ○加美山堇・○山本愛菜
- B6. (11:15-11:30) フェノールフタレイン、フルオレセインの合成反応の可視化
(流通経済大学附属柏高等学校) ○長縄大雅・近藤瑠海・岩本すみれ・後藤美那
- B7. (11:30-11:45) 固形燃料におけるシクロデキストリンの有効性
(日本大学第三中学校・高等学校) ○齋藤聡・宇都宮律希・石塚陽真

口頭C会場

- C1. (10:00-10:15) スライム状ヨウ素電解液の提灯理論
(安田学園高等学校) ○近藤勇立・○西村壮詩
- C2. (10:15-10:30) メチレンブルーとアスコルビン酸による可逆的な光化学反応
(大妻嵐山高等学校) ○中村風香
- C3. (10:30-10:45) 塩化銅の炎色反応の発色する色について
(立教新座中学校) ○齋藤啓登・熊懷涼介
- C4. (10:45-11:00) メタリン酸や水が緑茶の酸化還元滴定に及ぼす影響
(千葉県立千葉東高等学校) ○中野孝太郎
- C5. (11:00-11:15) 落花生のプロシアニジンが緑茶のカテキンの抽出に及ぼす影響
(渋谷教育学園幕張高等学校) ○藤木陽世
- C6. (11:15-11:30) 太古の昔千葉県のかん水はどうやってできたのか～成分分析で謎に迫る～
(日本大学習志野高等学校) ○金澤賢玖・○渡辺塁・○岩崎彩華
- C7. (11:30-11:45) 二酸化炭素還元生成物の確認
(埼玉県立熊谷西高等学校) ○高科彩菜・布施歩美・山崎凜・金子百花

口頭発表 エキシビジョン(1件)

大ホール

- EX. (15:10-15:25) プラスチックの紫外線による劣化と高吸水性樹脂の吸収量の関係
(岐阜県立岐阜高等学校) ○堀江実徳・○足立佑磨・○大鹿主真・今井優弥・辻怜矩

ポスター発表(41件)

13:20-14:50

ポスター会場

- P01. (13:20-14:50) ブルーボトル反応の誘導期を操ろう！～安全に実験を楽しむために～
(千葉県立長狭高等学校) ○高橋祥斗・○杉田陽紀・○三浦健人・粕谷昊生
- P02. (13:20-14:50) 原子の形に関する理論的考察
(茨城県立日立第一高等学校) ○榎本慧・○野内陽向
- P03. (13:20-14:50) 硫化亜鉛ナノ粒子の組成分析と表面効果の検討
(埼玉県立熊谷西高等学校) ○田村仁・柳拓希・小林大将
- P04. (13:20-14:50) 亜鉛と硫酸銅水溶液の反応における銅イオン濃度の変化
(武蔵高等学校中学校) ○萩原成礼
- P05. (13:20-14:50) 電子レンジを用いる簡易な合金の作り方
(茨城県立土浦第一高等学校附属中学校) ○高橋寛明・○矢野新・○清野陽太・小薬遼輔・近藤星汰
- P06. (13:20-14:50) 泳ぐ人工イクラの運動Ⅲ — ゲル周囲の水溶液の流れの可視化 —
(茨城県立日立北高等学校) ○梅原瑞貴・○山口颯太・○根本知武
- P07. (13:20-14:50) デンプン糊の接着における水素結合の寄与の確認
(東京都立日比谷高等学校) ○大能広希
- P08. (13:20-14:50) ミルクの泡立ちの違いは何故起こるか
(跡見学園中学校) ○三澤美来
- P09. (13:20-14:50) 尿素による糖の溶解量増加のメカニズムの解明
(東京都立立川高等学校) ○大林 伶央奈・○小山 修吾・○瀬川 晶
- P10. (13:20-14:50) 金属葉のふしぎ ～銅の構造色の謎に迫せまる～
(成田高等学校) ○小野俊輔・鈴木拓海・安藤大輝・古津侑大・佐野友里菜・安田愛菜・湯浅義大・荒野心太郎・梅田翔成
- P11. (13:20-14:50) スライムの粘性
(立教池袋中学校) ○金結

- P12. (13:20-14:50) 炭素棒の金属メッキについて
(武蔵高等学校中学校) ○高橋祥太郎
- P13. (13:20-14:50) ダイラタンシー現象と粒度の関係
(東京都立国立高等学校) ○岡田蒼空・○寺内静哉・堀井肯・小山比呂・長谷川泰知
- P14. (13:20-14:50) ダイラタンシー
(富士見中学校) ○佐藤菜々子・○伊藤柚妃
- P15. (13:20-14:50) ダイラタンシーの発生条件
(東京都立多摩科学技術高等学校) ○石川大地・○遠藤祥子・○佐々木哲・○関口煌世・○山口璃乃・○山本空
- P16. (13:20-14:50) 磁性スライムの作成について
(立教池袋中学校) ○池田百良・○中村琉煌・○林雅春
- P17. (13:20-14:50) 重力に引かれるスズ樹
(東京都立小石川中等教育学校) ○川井結愛
- P18. (13:20-14:50) コーヒー豆ガラを用いたコーヒーカップの焼成
(東京都立中野工科高等学校) ○田代朋大・○山下想太
- P19. (13:20-14:50) 植物プラントでSDGsに貢献 ～人と環境にやさしい栽培方法を化学する～
(東京都立杉並工科高等学校) ○飯島ランシード・○宇野健斗・○深谷勇介・○山田彩織
- P20. (13:20-14:50) 割れないシャボン玉について
(富士見中学校) ○清水雪那・○南谷麻葵・○大澤睦・岩田真奈・木村咲希・横山綺花
- P21. (13:20-14:50) 家庭から排出されるマイクロファイバー回収装置の開発
(東京都立多摩科学技術高等学校) ○菅野花鈴
- P22. (13:20-14:50) アントシアニンによる pH 試験紙の作成
(東海大学付属市原望洋高等学校) ○佐久間弘都
- P23. (13:20-14:50) 酒粕の美味しい活用法
(玉川学園高等部) ○青木英恵・○岩崎真奈
- P24. (13:20-14:50) キャベツパウダー成分(β -アラニン・プロリン・グリシン)がカイコ・シルクに与える影響
(樹徳高等学校) ○諏訪極・○齋藤愛美・○吉満律稀・○須永涼音・○田村彩花・○神田航太朗
- P25. (13:20-14:50) アイスプラントを用いるハス田の流出水の浄化
(茨城県立土浦第一高等学校附属中学校) ○萩谷悠介・小薬遼輔・中根琉成
- P26. (13:20-14:50) シミ抜きに最適な大根を求めて
(渋谷教育学園幕張中学校・高等学校) ○水上結菜

- P27. (13:20-14:50) 発光する物質
(跡見学園中学校) ○塩田理紗・○三宅史恵
- P28. (13:20-14:50) 様々な発光色の実用的な二層間 PO-CL の作製
(立教池袋高等学校) ○三上玲鳳
- P29. (13:20-14:50) 無色 pH 指示薬の補助増感物質の可能性
(安田学園高等学校) ○滝口喬平・○村頭龍斗
- P30. (13:20-14:50) 効率の良いスライム増感太陽電池の研究
(山梨県立甲府南高等学校) ○石井詩織・○遠藤洗樹・○所華凜
- P31. (13:20-14:50) アズベンゼン誘導体の置換基と溶媒の影響による色変化の分析
(千葉県立柏高等学校) ○影山聖弥
- P32. (13:20-14:50) 鉄光触媒の可能性
(立教池袋高等学校) ○初田全彦
- P33. (13:20-14:50) NaCl 水溶液に AgCl の沈殿ができる濃度の定量分析は可能か
(東京都立立川高等学校) ○榊原侑・○松岡瑠美・○横川沙也子
- P34. (13:20-14:50) インジゴの溶解条件の検討
(芝浦工業大学附属中学高等学校) ○小園悠生
- P35. (13:20-14:50) スポーツドリンクの成分の違い
(千葉県立千葉東高等学校) ○峰凜太郎
- P36. (13:20-14:50) コイン磨きの最適化
(芝浦工業大学附属中学高等学校) ○住友奏太朗・○野崎大和
- P37. (13:20-14:50) 緑茶の抽出条件による成分比較
(玉川学園高等部) ○清田桃子・○久保田千恵子
- P38. (13:20-14:50) 薄層クロマトグラフィーを用いた経時的な分解反応の可視化
(流通経済大学付属柏高等学校) ○松永准弥・山口大晴・保谷つぐみ・丸山匠
- P39. (13:20-14:50) 薄層クロマトグラフィー展開溶媒の組成を決定する ～分解能の向上と安全性の両立を目指して～
(成田高等学校) ○安藤大輝・古津侑大・鈴木拓海・小野俊輔・佐野友里菜・安田愛菜・湯浅義大・荒野心太郎・梅田翔成
- P40. (13:20-14:50) 純粋な油脂の化学的合成とその性質
(東京都立日比谷高等学校) ○太田学人
- P41. (13:20-14:50) 廃プラスチック油化への挑戦パート2 ～油化率の向上を目指して～
(東京都立杉並工科高等学校) ○小口寿輝・○ボイド賢・○吉田征悟

蒸気圧降下を利用した濃度の新たな測定法
茨城県立日立第一高等学校 化学部 ○森 祐輔・○丹 勇人

1. 緒言

分子は熱運動をしており、液相から気相に出ようとする分子と、気相から液相に戻ろうとする分子が存在する。気液平衡とは、気相に出ようとする分子の数と液相に戻ろうとする分子の数と等しくなり、見かけ上変化が起こらない状態である。気液平衡状態である物質の気相の圧力を蒸気圧という。加えて、溶液の蒸気圧は純溶媒よりも低下する。これは蒸気圧降下と呼ばれる現象である。この現象は溶質が存在すると溶媒分子は溶質分子が邪魔になり気相中へ抜け出しにくくなるために起こる。また、蒸気圧降下の度合いはラウールの法則により、溶質のモル分率に比例するとされている。この性質を利用し、核処理施設における再処理廃液の高温・高圧条件下における硝酸濃度の推定¹⁾や、食品の安全性を確かめる指標である水分活性の測定²⁾に蒸気圧が用いられている。しかしながら、蒸気圧から濃度を推測する際に一般的に用いられる静止法では、コントロールできる環境が必要であり高価な精密機器が必要である。そこで本研究では、蒸気圧を用いた簡単な濃度測定法の確立を目的とした。

2. 実験

蒸気圧降下が起こるとき、溶液は溶質分子が邪魔することで気液平衡での気相へ出ようとする溶媒の分子数が純溶媒より少ない。ここから液相から気相に出る分子の数は蒸気圧により変化し、蒸発量に変化が出ると考えられる。加えて、蒸気圧と溶媒のモル分率の間に関係があることから、溶質のモル分率と蒸発量の間に関係があると考えた。

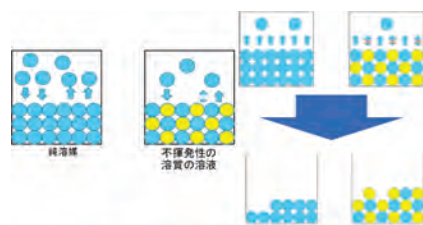


図1: 蒸気圧降下と蒸発量の関係のイメージ

200 mL ビーカーにそれぞれ、 6.67×10^{-3} から 6.67×10^{-2} まで 6.7×10^{-3} ごとに溶質のモル分率を変化させた塩化ナトリウム“NaCl”水溶液(全量3 mol)を作製した。また、全量が3 mol の純水を用意した。水溶液と純水をドラフト内に静置し24時間後の質量を測定し、蒸発量を求めた。

3. 結果及び考察

図2に、水溶液の水の減少量と NaCl のモル分率の関係を示した。図の縦軸が溶液の水の減少量、横軸が NaCl のモル分率を表している。実験は、2023年11月7日、9日、19日、12月18日の4回行い、その結果を示した。図2から、水溶液の水の減少量はモル分率が増加するにつれて減少することが分かった。しかしながら全く同じ作業を行ったのにも関わらず日によって同じモル分率での水溶液の減少量は大きく異なっていた。これは、その日の湿度や温度、気圧などの変化に起因すると考えた。

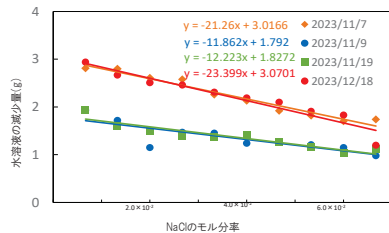


図2: 水溶液の減少量(g)とNaClモル分率の関係

そこで純水の減少量を基準とし、水溶液の減少量を補正することで日による影響を評価した。基準とした純水の減少量を100%として、純水に対する水溶液の蒸発した水の減少量の割合を求めた。図3に、縦軸を純水の減少量に対する水溶液の水の減少量の割合($\Delta W_w / \Delta W_s$)、横軸をモル分率として結果を示した。

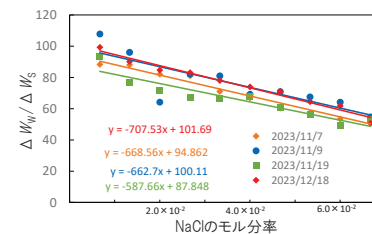


図3: $\Delta W_w / \Delta W_s$ と NaCl のモル分率の関係

図2と図3を比較すると、純水の減少量を考慮することで、日による影響が小さくなることが分かった。したがって、純水の減少量で補正することが重要であることが分かった。図3の近似曲線を平均した関数の逆関数を取り、純水を基準とした水溶液の減少量 ($\Delta W_w / \Delta W_s$) と NaCl のモル分率 (X_{NaCl}) との関係新たに考案し式(1)に示した。式(1)に基づき、蒸気圧を考慮した NaCl の水溶液の質量パーセント濃度 (C_{NaCl}) を求める新たな関係式を式(2)に示した。

$$X_{NaCl} = 1.5 \times 10^{-1} (1 - \Delta W_w / \Delta W_s \times 10^{-2}) \quad \dots(1)$$

$$C_{NaCl} = 1.4 \{ 1 - 3 / (\Delta W_w / \Delta W_s \times 10^{-2} + 3) \} \quad \dots(2)$$

本研究より、NaCl の水溶液において蒸気圧ではなく質量変化から水溶液の濃度を推定する新たな手法を確立できた。

4. 結論

本研究ではラウールの法則を利用した水溶液の蒸発量を用いた簡単な濃度測定法の確立を目標として、水溶液の蒸発量と溶質のモル分率の関係を求めた。実験の結果、モル分率と蒸発量の間には負の相関があった。また、純水を基準として水溶液の減少量を補正することで日によって値が大きく変化しないことが分かった。

本研究より、水溶液の質量変化から水溶液の濃度を求める新たな測定手法を確立できた。

参考文献

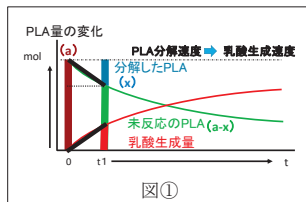
- 1) 吉田 一雄 「再処理廃液の沸騰実験の分析」, JAEA- JAEA-Research 2011-020.
- 2) novasina AG (ノバシーナ) の URL : <https://novasina-dkshj.jimdofree.com>

生分解性プラスチックのけん化時における活性化エネルギー

城西大学付属川越高等学校 ○内田大晴 福神路晃 武藤壮佑 佐藤麗温

【目的】 現在開発がすすめられている生分解性プラスチックだが、その分解反応について活性化エネルギーを求め、どのようなところに応用できるかを考えた。

【原理】 前回①PLA・PETの分子量を測定した。②NaOHを用いてポリ乳酸PLA・PETをそれぞれ、乳酸とテレフタル酸・エチレングリコールに加水分解させた。逆滴定し、PLA・PETの分解量を算出した。反応速度定数を求め、アレニウスプロットを作成し、活性化エネルギーを算出した。また、分子量からエステル結合数をそれぞれ求め、エステル結合1molを分解するために必要なエネルギーを算出した。



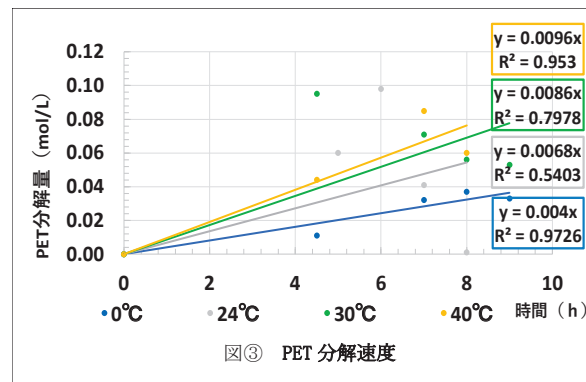
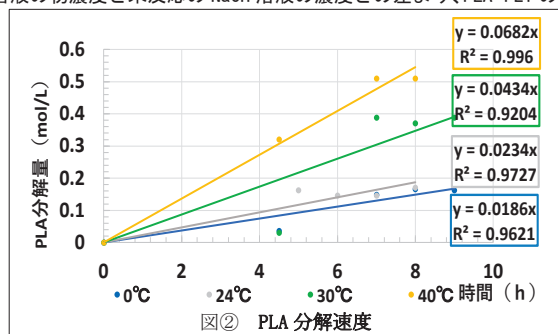
【実験①】 分子量測定 PLAは1.0gをクロロホルム30mLに入れ、た。PETは1.0gをベンジルアルコール50mLに入れ、加熱し溶解した。それぞれをKOHベンジルアルコール溶液で滴定した。PET・PLAの分子量Mは、実験に使用したPLA・PETの重さW[g]、KOHベンジルアルコール溶液C[mol/L]、滴下量v[L]、ブランク滴下量b[L]から、 $M = \frac{W}{C \times (v-b)}$ と求めた。

【結果①】 分子量はPLAが 1.7×10^4 、PETが 1.5×10^4 となった。

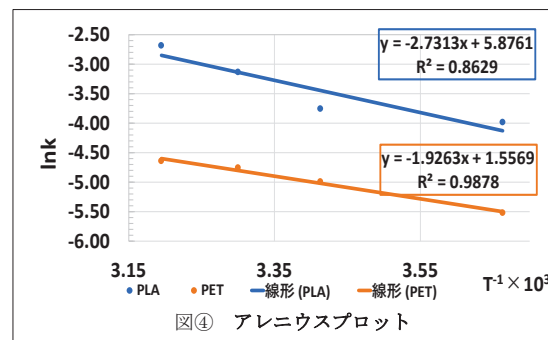
【実験②】 PLA(厚さ1.82mmの3Dプリンターのフィラメントを長さ約3.5cmに切断)・PET(ペットボトルを1.8mm×3.5cmに切断)をそれぞれPLA 34.8g、PET 23.6g入れ、湯浴内で2.0mol/LのNaOH溶液200mLを用いて、加水分解させた。時間ごとにNaOH溶液を20倍希釈し、希釈溶液と0.0500mol/Lのシュウ酸で滴定実験した。

【考察①】 PLAの方が、分解量は重さ・厚さともに約10倍多いことから、PLAの方が分解されやすいことが分かる。よって、PLAの方が活性化エネルギーは小さいと予想される。乳酸・テレフタル酸と未反応のNaOH溶液の濃度を求めた。これが、分解しなかったPLA・PET量になることから、NaOH溶液の初濃度と未反応のNaOH溶液の濃度との差より、PLA・PETの分解量[mmol]を求めた。

【結果③】



【考察④】 図⑤より、活性化エネルギーを算出した。PLAが3200kJ/mol、PETが2800kJ/mol 活性化エネルギーとエステル結合数(PLA 236、PET 156)から、エステル結合1molを切断するための活性化エネルギーを算出した。結果、PLAが13.6kJ/mol、PETが17.9kJ/molとなった。また、エステル結合の結合エ



ネルギーは約194kJ/molであり、酢酸エチルの加水分解反応時の活性化エネルギーは約65.1kJ/molである。

分子量Mは分母と分子で消え、エステル結合1molを切断するための活性化エネルギーの値は、アレニウスプロットの傾きに依存することが分かる。また、アレニウスプロットの傾きが小さいため、分解

時に表面のみが反応して未反応の分が存在すると思われる。

結合エネルギーと酢酸エチルの活性化エネルギーの間から、エステル結合1molを分解するためのエネルギーが100kJ/molと仮定する。その場合、PLA・PETを40°Cで8時間分解した時、未反応のNaOHをシュウ酸で滴定すると、理想値はPLA

PLA	傾き	気体定数	分子量
$\frac{2.73(1.93) \times 10^3 \times (8.31 \times 10^3) \times 17000}{3600 \times 33.4 \times 10^3}$			
秒に変換		使った重さ	
		[kJ]に変換	

図⑤

が8.95mL、PETが9.20mL使用する事になる(実験値: PLA 7.58mL、PET 8.40mL)。この時の滴定は3回行い、結果は0.13mL以内であり、滴定誤差によって活性化エネルギーが小さく算出されたとは考えにくい。

不明な点については、今後の検討課題にしていきたい。

【参考文献】

- SEED 研究グループ 高等学校有機化学実験+高分子実験 P164, 166, 185 2017年8月8日
- 松山之則ら著 ガスクロマトグラフを用いて測定する酢酸エチルの加水分解速度 - 化学と教育 1992年40巻6号

1. 序論

反応速度式は一般に微分方程式で与えられるが、高校生は微分方程式を学んでいない。そこで速度式中のモル濃度を離散化し数列にすることで漸化式に変換でき、解くことができる。今回、様々なタイプの反応速度式を漸化式で表して解析した結果を報告する。

2. 不可逆 1 次反応

反応物 A から生成物 P が反応速度 k で生成される不可逆な 1 次反応 $A \xrightarrow{k} P$ を考える。

$$\begin{cases} -\frac{da(t)}{dt} = ka(t) \\ \frac{dp(t)}{dt} = ka(t) \end{cases} \xrightarrow{\begin{matrix} \text{離散化} \\ \text{前進差分} \end{matrix}} \begin{cases} -\frac{a_{n+1} - a_n}{\delta} = ka_n \\ \frac{p_{n+1} - p_n}{\delta} = ka_n \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} a_{n+1} = (1 - k\delta)a_n \\ p_{n+1} = k\delta a_n + p_n \end{cases}$$

$\{a_n\}$ は、公比 $1 - k\delta$ 、初項 a_0 の等比数列であるから、 a_n, p_n の一般項は、

$$a_n = a_0(1 - k\delta)^n, \quad p_n = a_0 + p_0 + a_0(1 - k\delta)^n$$

ここで、 $0 < 1 - k\delta < 1$ であるから n が十分大きくなると、 $a_n \rightarrow 0, p_n \rightarrow a_0 + p_0$ である。

$a_n = a_0/2$ となる $n_{1/2}$ を半減期といい、 $a_0/2 = a_0(1 - k\delta)^{n_{1/2}}$ から $n_{1/2} = -\log 2 / \log(1 - k\delta)$ と求め、不可逆 1 次反応の半減期 $n_{1/2}$ は濃度 a_0 によらないことがわかる。

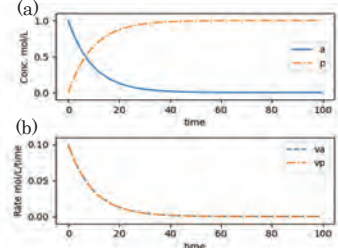


図 1 不可逆 1 次反応 (a)濃度、(b)反応速度の時間変化初濃度 $a_0 = 1, p_0 = 0.0$ 、速度定数 $k = 0.1$ 、時間 $T = 100$ 、時間間隔 $\delta = 0.5$ のとき

3. 可逆 1 次反応

反応物 A から生成物 P が生成する可逆な 1 次反応 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P$ を考える。A から P への正反応の反応速度定数を k_1 、P から A への逆反応の反応速度定数を k_{-1} とする。正反応の反応速度は $v_1 = k_1 a_n$ 、逆反応の反応速度は $v_{-1} = k_{-1} p_n$ となるので、A と P の濃度変化は次式のように与えられる。

$$\begin{cases} v_A = -\frac{da(t)}{dt} = k_1 a(t) - k_{-1} p(t) \\ v_P = \frac{dp(t)}{dt} = k_1 a(t) - k_{-1} p(t) \end{cases} \xrightarrow{\text{離散化}} \begin{cases} a_{n+1} = (1 - k_1\delta)a_n + k_{-1}\delta p_n \\ p_{n+1} = k_1\delta a_n + (1 - k_{-1}\delta)p_n \end{cases}$$

a_{n+1} の漸化式から p_n を消去すると、

$$a_{n+1} = \{1 - (k_1 + k_{-1})\delta\}a_n + k_{-1}\delta(a_0 + p_0)$$

となり、これは、高校数学 B で学習する定数項 $k_{-1}\delta(a_0 + p_0)$ を持つ等比数列であり、これを解くと、 a_n, p_n の一般項は次式のように与えられる。

$$a_n = \left\{ a_0 - \frac{k_{-1}(a_0 + p_0)}{k_1 + k_{-1}} \right\} \{1 - (k_1 + k_{-1})\delta\}^n + (a_0 + p_0) \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$

$$p_n = -\frac{a_0 k_1 - p_0 k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} \{1 - (k_1 + k_{-1})\delta\}^n + (a_0 + p_0) \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}$$

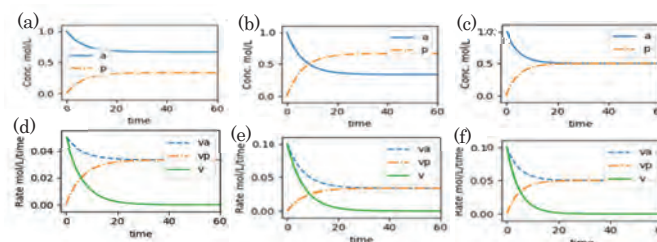


図 2 可逆 1 次反応 (a)–(c)は濃度、(d)–(f)は反応速度の時間変化であり、(d)–(f)中の $v_a = k_1 a_n$ は正反応、 $v_p = k_{-1} p_n$ は逆反応、 $v = k_1 a_n - k_{-1} p_n$ は正味の反応速度を表す。速度定数は(a)(d) : $k_1 = 0.05, k_{-1} = 0.1$ 、(b)(e) : $k_1 = 0.1, k_{-1} = 0.05$ 、(c)(f)は $k_1 = 0.1, k_{-1} = 0.1$ である。いずれも初濃度 $a_0 = 1, p_0 = 0$ 、時間 $T = 60$ 、時間間隔 $\delta = 0.5$ である。

$n \rightarrow \infty$ において、 a_n, p_n より、 $a_\infty \rightarrow \frac{(a_0 + p_0)k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}, p_\infty \rightarrow \frac{(a_0 + p_0)k_1}{k_1 + k_{-1}}$ である。正、逆反応速度式に代入すると $v_1 = v_{-1}$ であることがわかる。また、平衡定数 $K = p_\infty / a_\infty = k_1 / k_{-1}$ となり、初濃度に依存しないことも確認できた。

4. 2 段階反応

反応物 A から中間体 X を経て生成物 P が生成する不可逆な 1 次の二段階反応 $A \xrightarrow{k_1} X \xrightarrow{k_2} P$ を考える。

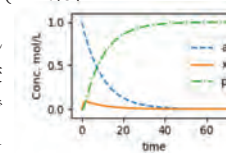
$$\begin{cases} \frac{da(t)}{dt} = -k_1 a(t) \\ \frac{dx(t)}{dt} = k_1 a(t) - k_2 x(t) \\ \frac{dp(t)}{dt} = k_2 x(t) \end{cases} \xrightarrow{\text{離散化}} \begin{cases} a_{n+1} = (1 - k_1\delta)a_n \\ x_{n+1} = k_1\delta a_n + (1 - k_2\delta)x_n \\ p_{n+1} = p_n + k_2\delta x_n \end{cases}$$

x_n と p_n の一般項は以下のようにえられた

$$x_n = -\frac{a_0 k_1}{k_1 - k_2} (1 - k_1\delta)^n + \left(\frac{a_0 k_1}{k_1 - k_2} + x_0 \right) (1 - k_2\delta)^n$$

$$p_n = a_0 + x_0 + p_0 + \frac{a_0 k_2}{k_1 - k_2} (1 - k_1\delta)^n - \left(\frac{a_0 k_1}{k_1 - k_2} + x_0 \right) (1 - k_2\delta)^n$$

$k_1 = 0.1, k_2 = 1$ の場合であり、一段階目の反応 $A \rightarrow X$ が徐々に進んでいくが、生じた X は速い二段階目の反応 $X \rightarrow P$ により直ぐさま P に変化してしまうので、 x_n はほぼ 0 のまま推移している。つまり $k_1 < k_2$ では一段階目の反応 $A \rightarrow X$ が律速段階であり、 a_n と p_n の曲線が不可逆 1 次反応の特徴とよく一致している。



5. 結論

濃度を離散化し数列にすることで反応速度式を漸化式に変換できて、高校数学を用いて解くことができた。得られた一般項から半減期や平衡定数、律速段階について示すことができた。

6. 参考文献

[1]土屋荘次、はじめての化学反応論、岩波書店、2003

[2]小川知之、宮路智行、数理モデルとシミュレーション、サイエンス社、2020

金属樹と電流密度・結晶格子の関係

山梨県立甲府南高等学校

○北森晴翔 ○井畑輝亮 ○野澤凱人 井上幸弥 村松庵

1. 研究概要

私たちの研究では、金属イオンを含む水溶液を電気分解すると析出する樹状結晶を金属樹と呼んでいる。昨年度の研究で、金属樹の形状に溶液中の陰イオンが関係していることが示された。例えば定電圧電解（16V）をすると、硝酸鉛では線状の金属樹が、酢酸鉛ではシダの葉状の金属樹が析出する。しかし、今年度硝酸鉛で同様に実験すると、金属樹が析出するにつれて線状ではなくシダの葉状の金属樹が析出するようになる様子が認められた。

このことから、陰イオンの影響のほかに形状を変化させる要因があると考えられる。この要因として、電極面積の変化に伴い変化する電流密度に着目し、研究を行った。

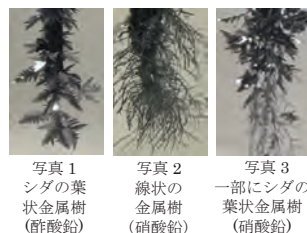


写真1 シダの葉状金属樹 (酢酸鉛)
写真2 線状の金属樹 (硝酸鉛)
写真3 一部にシダの葉状金属樹 (硝酸鉛)

2. 研究内容

<実験 I-①>

電流密度と金属樹の形状の関係を調べるため定電流電解を行った。電流密度とは電流値を電極面積で割ったものである。

○実験条件

電極…鉛板 幅…1mm 電極浸液部…5mm 電極間距離…25mm 濃度…0.5mol/L

○結果

異なる陰イオンでも、電流密度に対して同じ結果が得られた。電流密度が 3 mA/cm² 以上では線状の金属樹が析出し、2 mA/cm² だとシダの葉状の金属樹が析出した。また電流密度が 1mA/cm² とき金属樹は析出せず、メッキ状に電着した。

なお、直流安定化電源の電流値の最小目盛の関係で電流密度の間隔は 1 mA/cm² となっている。

<実験 I-②>

昨年度の研究で、定電圧電解において陰イオンは金属樹の形状に影響を及ぼすことがわかった。そこで、陰イオンごとに電流値が異なっているのではないかと考え、定電圧電解の際の電流値を測定した。実験条件は実験 I-①と同じである。

○結果

硝酸鉛は酢酸鉛より電流値が高くなっていることが確認された。このことから電圧・電極面積一定の条件下では、硝酸鉛の方が電流密度が大きくなるとわかる。

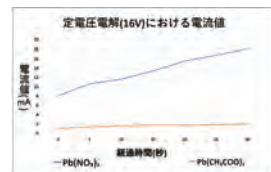


写真4 実験 I の様子

表1 電流密度と金属樹の形状の関係

電流密度 (mA/cm ²)	硝酸鉛	酢酸鉛	樹の形状
4			線状
3			線状
2			シダの葉状
1			析出なし

図1 定電圧電解(16V)における電流値



○考察

実験 I-①を踏まえると、陰イオンごとに電流密度が違ってくるため、定電圧電解では陰イオンを変化させると形状が変化すると考察できる。



写真5 実験 II の様子

<実験 II>

シダの葉状の金属樹と線状の金属樹の構造的な違いを調べるために、金属樹の成長の様子を光学顕微鏡で観察した。

○実験条件

電極浸液部…3mm 電極間距離…3mm

他の条件は実験 I-①と同じである。

写真6 成長の様子(×400)
シダの葉状の金属樹(左)
線状の金属樹(右)



○結果

シダの葉状の金属樹は成長方向に対し 60° で析出し、線状の金属樹は 45° または 90° で析出した。

○考察

鉛は面心立方格子の金属結晶をもつ。したがって、鉛の金属樹は立方格子に対して図のように成長していくと考察した。

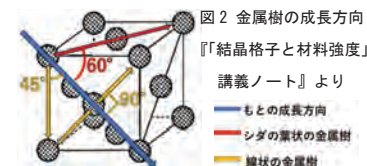


図2 金属樹の成長方向
『「結晶格子と材料強度」
講義ノート』より
— もとの成長方向
— シダの葉状の金属樹
— 線状の金属樹

3. 今後の展望

電流密度と金属樹の形状の関係について、実験器具の関係で境界となる値を正確に求められていないため、電極面積を増やして正確な値を求めたい。

また、金属樹の形状には結晶の成長機構が深くかかわっていると考えられる。成長の過程を知るために、電子顕微鏡を用いて金属樹の表面のミクロステップを観察したい。さらに、金属樹の成長方向を決定するため、X線回折を用いて結晶面についても調べたい。

ところで、六方最密構造をとる亜鉛は、写真7の六角板状の結晶のように、鉛と異なる金属樹を形成する。異なる結晶格子をもつ金属の金属樹を調べることで、結晶格子と金属樹の形状について多角的に研究していきたい。

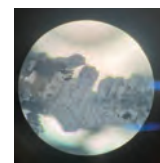


写真7 亜鉛の金属樹 (硫酸亜鉛) (×400)

4. 参考文献

- ・第 47 回全国高等学校総合文化祭自然科学部門論文集, 「電気分解による金属樹の析出」, 甲府南高校物質化学部 (2023)
- ・泉聡志, 「結晶欠陥と材料強度」講義ノート, pp. 6, (2014) ・NIST, 畑田直行, 金属錯体の安定定数データベース
- ・菊池実, 電気化学, 第 24 巻, pp. 431-437, 「金属の Dendrite 電着とその成長 (I)」 (1956)
- ・菊池実, 電気化学, 第 24 巻, pp. 480-485, 「金属の Dendrite 電着とその成長 (II)」 (1956)
- ・野口文雄, 増田等, 小林秀彦, 飯田武揚, 三田村孝, 電化学, 52, No. 5, pp. 281-285, 「スルファミン酸鉛浴から電析した鉛金属樹枝晶の成長機構」 (1984)

ヨウ素時計反応の誘導時間を決める条件 ～二酸化炭素が与える影響の新説～

千葉県立長狭高等学校

○平田茉央 榎本梨乃 鎌田純 安西眞歩

研究概要

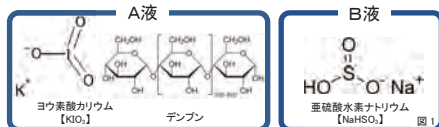
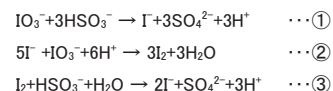
ヨウ素時計反応は、2種類の水溶液を混合し、数秒の「誘導時間」経過後に、濃青紫色を呈する。先行研究の確認実験を行った際、液温を変化させたとき、80℃を境に誘導時間の経時変化の傾向が変化した。文献調査に記されていた「気体の反応速度への影響」に着目し、特定の気体雰囲気における誘導時間の経時変化を測定した。その結果、二酸化炭素の興味深い影響を発見した。

1 背景と目的

空気中の酸素により亜硫酸水素ナトリウム水溶液が酸化され、誘導時間が短縮することが、古くから知られていた。これに加えて、二酸化炭素がヨウ素酸カリウム水溶液と反応し、誘導時間が延長することを、同年代の高校生が報告していた。本研究中に私たちは、これらの報告とは異なる実験結果を得たため、二酸化炭素の影響と原理を明確にしたいと思い、これを目的として研究を始めた。

2 ヨウ素時計反応とは

ヨウ素酸カリウムと亜硫酸水素ナトリウムによる「時計反応」である。反応の流れと使用する薬品は、以下の通り(図1)である。



3 実験方法・結果

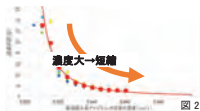
実験A～Fを確認実験として、次の水溶液の濃度と組み合わせを標準とした。

A液	{	KIO ₃ : 0.0200 mol/L (混合後の濃度)	} 90.00 mL
	{	デンプン : 1.0 %	
B液	{	NaHSO ₃ : 0.400 mol/L × 5.00 mL	} 10.00 mL
	{	水(H ₂ O) : 5.00 mL	

実験A: NaHSO₃の濃度と誘導時間の関係について

結果 NaHSO₃の濃度が大きくなるほど誘導時間が短縮した。(図2)

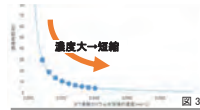
考察 NaHSO₃が過剰になることで、反応式①②が早く進み、③のNaHSO₃が不足するため、誘導時間が短縮された。



実験B: KIO₃の濃度と誘導時間の関係について

結果 KIO₃の濃度の濃度が大きくなるほど誘導時間が短縮した。(図3)

考察 KIO₃が過剰になることで、反応式①②が早く進み、③のKIO₃が不足するため、誘導時間が短縮された。



実験C・D・E KIO₃とNaHSO₃の濃度比と誘導時間の関係について(図4～6)

C: KIO₃:NaHSO₃=1:1

D: KIO₃:NaHSO₃=1:3

E: KIO₃:NaHSO₃=3:1

結果 混合比によって、誘導時間の延長と短縮が起こった。

考察 KIO₃とNaHSO₃の濃度比により、反応式③に必要なNaHSO₃に過不足が起こると考えた。

合計濃度大→延長

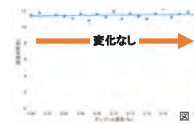
合計濃度大→短縮



実験F デンプンの濃度と誘導時間の関係について

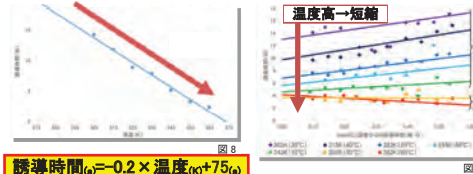
結果 デンプンの濃度を変化させても、誘導時間は変化しなかった。(図7)

考察 デンプンは、ヨウ素分子[I₂]の生成を確認する指示薬としての役目のみで、反応の本質には関与していなかった。



実験G A液の温度と誘導時間の関係について

結果 303～343 Kは、B液調製経過時間とともに誘導時間が延長 353～363 Kは、短縮した。(図8-9)



気体の溶解度(丸山出版「理科年表2023」より引用)

気体	0℃	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃
空気	-	0.023	0.019	0.014	0.012	0.011
窒素	N ₂	0.024	0.018	0.012	0.010	0.0096
酸素	O ₂	0.049	0.031	0.023	0.019	0.018
二酸化炭素	CO ₂	1.71	0.88	0.53	0.36	-
硫化水素	H ₂ S	4.67	2.58	1.68	1.18	0.92

考察 CO₂の水への溶解度は、80℃以上の欄に記載がないので、「水に溶解しない。」「きわめて溶解しにくい。」と解釈し、353 K(80℃)以上で、O₂に酸化されて誘導時間が短縮されたと考えた。

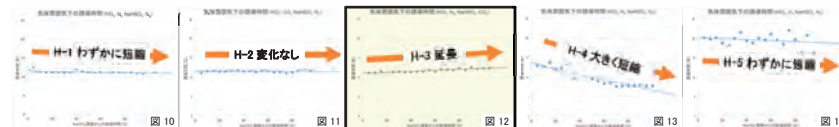
実験H 気体雰囲気下の誘導時間の経時変化について

- ① イオン交換水を超音波洗浄機で脱気した。
- ② 水溶液を調製し、目的の気体を吹き込んだ。
- ③ 5分間隔で120分間、誘導時間を測定した。

結果 溶液と気体の組み合わせにより、誘導時間の変化

溶液と気体の組み合わせ

	H-1(空気)	H-2(空気)	H-3(N ₂)	H-4(O ₂)	H-5(空気)
KIO ₃	N ₂	CO ₂	N ₂	N ₂	O ₂
NaHSO ₃	N ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	N ₂



考察 CO₂は、NaHSO₃と反応しCO₃²⁻となるため、上記の反応①で生じるH⁺を奪う。H⁺は、反応②を進めるために必要であるため、反応が遅滞する。結果的に、誘導時間を延長すると考えた。

2HSO₃⁻+CO₂→SO₃²⁻+SO₂+H₂CO₃ ……亜硫酸水素イオンと二酸化炭素の反応

その後、十分なH₂CO₃が生じると、逆にH⁺を供給し、反応系を安定な状態で進めるため、誘導時間が短縮すると考えられた。

4. 結論

二酸化炭素は、ヨウ素酸イオンではなく、亜硫酸水素イオンと反応し、時間経過とともに誘導時間を延長・短縮させる性質を持っていたことを見つけた。

5. 展望

二酸化炭素は、大気中の存在量が極めて少ない(1%未満)状態であっても、誘導時間の延長・短縮が確認された。このことから、亜硫酸イオンなどのイオンを含む水溶液への溶解や影響は、想定以上に大きいと考えられる。そのため、詳細かつ長時間の測定が、詳細な反応機構の解明には必要だと考えている。

今後、二酸化炭素とイオンを含む水溶液の関係を研究し、地球温暖化抑制の研究に発展させたい。

6. 参考文献

戸河里長康「ヨウ素酸イオンと亜硫酸水素イオンによる時計反応における自触媒作用の研究」中京大学教養論叢 11 (2), 133-140-. 1970-12-20
 吉田有佐・河野織音・山田リサ「ヨウ素時計反応の誘導時間を左右するもう一つの要素～第2報～」千葉県児童生徒・教職員科学作品展 優秀作品選集 2018
 鎌木美優・山田リサ「ヨウ素時計反応の誘導時間の研究～自然短縮の原因の解明～」千葉県児童生徒・教職員科学作品展 優秀作品選集 2019

『自作した道具で天気を予想』

東海大学付属市原望洋高等学校
2年 逸見柚希 木村結愛

【動機】

化学研究についてインターネットで調べていたところ、自作したもので天気を予想できることを知り、興味を持った。また、ストームグラスは市販の材料で作れるため、多くの人にも試してほしいと考えた。

【原理】

◎ストームグラス

ストームグラスの原理は、決定的な科学的根拠があるわけではない。詳しくは説明されておらず、気圧や気温などが結晶の形に影響しているという説や大気電気学が関係しているという説がある。

◎天気予報紙

天気予報紙とはろ紙に塩化コバルト水溶液を染み込ませたものである。水分を含まない状態では塩化コバルトは青色だが、湿度が上がると、空気中に含まれる水分が多くなると、その水分をろ紙が吸収し、赤色に変化する。

- 【目的】 1. 気温による結晶の量の変化によって翌日の天気を予想する。
2. 自作した天気予報紙の色の変化で湿度を予想する。

【実験操作】





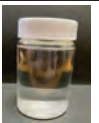
◎ストームグラス

- 〈準備〉 1. ビーカーに硝酸カリウム・塩化アンモニウムをそれぞれ9gずつ量り取り、水90mLを入れて固体が溶け切るまで混ぜた。(溶液1)
2. ビーカーに樟脳 $C_{10}H_{16}O$ (1,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン)42gを量り取り、無水エタノール150mLを入れてヒーターで加熱しながら固体が溶け切るまで混ぜた。(溶液2)
3. 溶液2に溶液1を加えて混ぜ合わせ、常温になるまで静置した。
4. 結晶が出てきたら温度や天気との関係を調べた。

〈内容〉 夜10時に結晶の様子を確認し、12時間後の天気を記録した。

〈結果〉 表1から、ストームグラスにあまり結晶ができず、溶液が透き通っていた日の翌日の天気はだいたい晴れになった。しかし、溶液が結晶で白く濁っていた翌日の天気も晴れになった。

表1 ストームグラスと翌日の天気・気温

日付	1月15日(月)	1月16日(火)	1月17日(水)	1月18日(木)	1月19日(金)
写真					
予想	天気:快晴 気温:やや暖かめ	天気:雪 or 雨 気温:低い	天気:晴れ 気温:やや低い	天気:晴れ 気温:暖かめ	天気:晴れ 気温:低い
次の日の天気 夜10時の気温	天気:晴れ 気温:8℃	天気:晴れ 気温:9℃	天気:晴れ 気温:10℃	天気:晴れ 気温:12℃	天気:曇り 気温:10℃






◎天気予報紙

- 〈準備〉 1. シャーレに塩化コバルト小さじ2杯を水15mLに入れよく混ぜて溶かした。
2. 紐を通せるように1箇所穴を開けたろ紙を塩化コバルト水溶液に浸した。
3. 浸したろ紙を新聞紙の上で乾燥させた。
4. 乾燥したろ紙に紐を通して壁に吊し、湿度や天気との関係を調べた。

〈内容〉 夜10時に天気予報紙を見て、実際の湿度や天気と天気予報紙の様子を比べた。

〈結果〉 天気予報紙は基本的に青色に近い色だったが、洗濯物を干すと赤色に変化した。表2から天気予報紙が青色に近いとその次の日の天気はほとんど晴れだった。また、赤色に近くなってもその次の日の天気は晴れだった。しかし、雲の量が多く湿度が高かった。

表2 天気予報紙とその時の湿度や天気

日付	1月15日(月)	1月16日(火)	1月17日(水)	1月18日(木)	1月19日(金)
写真					
次の日の天気 夜10時の湿度	天気:晴れ 湿度:43%	天気:晴れ 湿度:44%	天気:晴れ 湿度:43%	天気:晴れ 湿度:52%	天気:曇り 湿度:75%

【考察】

ストームグラスの結晶の量はその時の気温が深く関係していると考えた。また、天気予報紙では前日の湿度が翌日の天気と関係していることがわかった。このことから、翌日の天気は前日の夜の気温と湿度を観測することで、ある程度予想できるのではないかと考えた。

【展望】

ストームグラスを作成する際、樟脳と無水エタノールを加熱した時に濃度が変わってしまった可能性があるため、次回は蒸発しないように工夫したい。

天気予報紙は乾かす時に新聞紙の後がついてしまったので、模様が見えなくなりに乾かしたい。

今回は12月～1月の寒い時期に実験を行ったため、晴れの日が多く、色々な天気での変化を見ることができなかった。次回は、春や秋などの季節の変わり目に実験を行いたい。

【参考文献】

- ・なるほど ザ化学実験教室
<https://www.bunseki.ac.jp/naruhodo/experiment/expdetail.php?id=184>
- ・〈理系DIY〉ストームグラスの作り方
<https://youtu.be/UkyzslIP7Hw?si=999bHUZV33vDP4Je>
- ・ストームグラスの見方とは。19世紀の天気予報グッズと眺める空模様
<https://zoomlife.tokyo/mono/292>

乳酸の生成とエステル化について

都立国立高等学校

○長谷川泰知 小山比呂 千葉ひなの 平久江康達 堀井肯 寺内静哉

1. 動機

近年、プラスチックによる環境問題は深刻化している。陸では廃棄されたプラスチック自体や燃焼させて処理する際に発生する CO_2 が環境に悪影響を与えている。海では投棄されたプラスチックは海水や波によって侵食され、マイクロプラスチックとなってそれを食べた魚の中で濃縮されてしまう。また、ビニール袋やペットボトルが水中動物の器官を塞いで窒息させてしまう事件も国内外問わず、度々発生している。しかし、プラスチックは人間の生活に深く入り込んでいるため、使わないようにするのは難しい。そのため、現在注目されているのが、植物から作られて、微生物の働きによって分解することができる生分解性プラスチックという物質である。その興味深い性質と有用性を知ったため、生分解性プラスチックの一種であるポリ乳酸 (PLA) の作成をテーマとした。

2. 実験手順

実験 1-1 乳酸の生成

- ① 米粉 20g と純水 20g をビーカーに入れ、微量の α アミラーゼを加えて攪拌したものを 60°C に設定した恒温槽で 8 時間温めた。
- ② ①の溶液を参照溶液として pH を測定した。
- ③ ①で生成したものに 5g の乳酸菌を加え、 40°C に設定した恒温槽で 8 時間温めた。
- ④ ③の溶液を時間の変化とともに pH を測定した。

実験 2-1 ポリマーの生成

- ① 1-1 で作成した乳酸を使用した。酸度が低く乳酸の生成が不十分と考えられるため、市販の乳酸を使用した。
- ② 乳酸 20mL をアルミカップに注ぎ、 200°C のホットスターラーで色が変わるまで加熱した。
- ③ 色が変わったら加熱をやめ、室温で冷却した。

実験 2-2 硫酸を用いたエステル化

- ① 氷水を用いて冷却させながら、 16mol/L の硫酸 30mL と乳酸 30mL を混合し、冷却したまま 1 時間放置した。
- ② 分液漏斗を用い、①の溶液の一部をジエチルエーテルに溶かして抽出した。
- ③ ジエチルエーテルを蒸発させ、残った液体を 200°C のホットスターラーで加熱し、色が変わるのを確認した後、室温で冷却した。

3. 実験上の注意

- ・ 硫酸を用いる時はゴム手袋を装着する。
- ・ ジエチルエーテルを用いた実験は必ず通気性の良い場所で行う。
- ・ 気体を伴う反応はドラフト内で行う。

4. 結果

結果 1-1

表 1 時間ごとの混合物の pH の変化

経過時間(時間)	0	4	8
糖+乳酸菌(pH)	6.62	5.66	5.31

わずかではあるが pH の低下が見られた。つまり、酸が発生したことがわかる。乳酸菌を加える前と比べて、液体の色が、白から薄黄色に変化した。

結果 2-1

図 1 は実験の様子である、加熱時間が長くなるにつれて、乳酸の粘度は高まり、色は、濃い黄色へと変化した。加熱されることにより、乳酸において、脱水縮合が促進され、乳酸はオリゴマーを経て図 2 のような硬い樹脂へと変化した。

結果 2-2

残った液体をドラフト内に入れ、数日間置いて観察したところ、図 3 のような物質が得られた。水に溶けることから水溶性を持っていることは判明したが、詳しいことは分かっている。そのため、実験を継続している。



図 1
加熱重合の様子



図 2
作成したポリ乳酸



図 3
硫酸によるエステル化で生成された物質

5. 考察と展望

実験 2-1 で作成したポリ乳酸は、表面は硬いが、非常に脆いことがわかった。そのため、うまく高分子化できていない可能性がある。減圧を用いて、乳酸からラクチドを経由してポリ乳酸を作成する方法もあるため、その方法での作成も行いたい。

実験 2-2 で作成した濃硫酸と乳酸の混酸は、元の濃硫酸以上の粘性を持っていた。粘性を数値化して、グラフにすることが難しかったため、データとして伝えることはできないが混酸をおいておく時間が長いほど、粘性も増していった。このことから、粘性の正体は、縮合重合された乳酸のオリゴマーだと考えられる。研究を継続して、粘性の正体と、結果 2-2 で確認された物質について明らかにしていきたい。

6. 参考文献

- 廃プラスチックの現在と未来 日本エネルギー学会
- ポリ乳酸をつくる 公益社団法人 高分子学会
- ポリ乳酸の合成 デジタル理科室へようこそ!
- ポリ乳酸の合成 東工大附属高校

ヒドロキシプロピルセルロースを基材とした人によさしい温度応答性ゲルの調製と特性評価

東京都立科学技術高等学校 ○伊藤 友愛, ○小堀 悦志, ○早川 鈴菜

1 概要

ヒドロキシプロピルセルロース(Hydroxypropyl Cellulose; HPC)はセルロースを基材とした無害な物質で、食品や医薬品分野に利用されている(図1)。また、温度応答性ゲルは、医療や材料の分野での応用が期待される材料である。可逆的に白濁したり透明に相変化する溶液の温度を、下限臨界溶液温度(Lower Critical Solution Temperature; LCST)という(図2)。温度応答性は、高分子側鎖の親水基と疎水基のバランスに起因する⁽¹⁾。

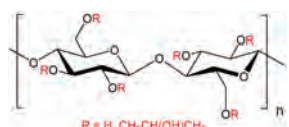


図1 ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)の構造式

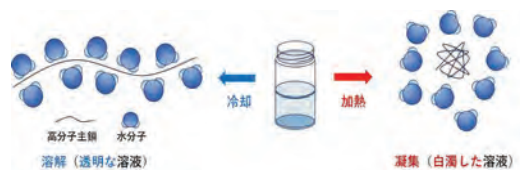


図2 温度応答性ゲルの性質

2 課題と目的

温度応答性ゲルをドラッグデリバリーシステム(DDS)などに応用するには、モノマーとして使用する試薬の残留による有害性が問題となる。また、HPCをDDSに応用するには、LCSTが40-50℃と高く体温付近で温度応答しない。しかし、高分子溶液の環境を変化させることでLCSTを制御することができる⁽²⁾。本研究の目的は、HPCと人体に安全な試薬を用いて体温付近で温度応答するゲルを調製し、その特性を評価することである。

3 仮説

HPCのLCSTを体温付近まで下げるには、HPC分子を架橋して分子を大きくすれば良いと考えた。その方法として、人体に安全な試薬を用いた物理架橋と化学架橋を考えた。

- (1) 乳酸カルシウム(Calcium Lactate; CL)を用いたCa²⁺による物理架橋
- (2) クエン酸(Citric Acid; CA)を用いたエステル結合形成による化学架橋⁽³⁾

4 方法

4-1 使用試薬

- (1) ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)/ NISO 日本曹達株式会社(表1)
- (2) 乳酸カルシウム(CL)/ 武蔵野化学研究所
- (3) クエン酸(CA)/ 富士フィルム和光純薬株式会社

4-2 HPCの分子量とHPC水溶液のLCSTの測定

- (1) HPC_SSL, SL(0.01 g/mL), M, H(0.001 g/mL)の水溶液を調製し、原液を2, 4, 8倍に希釈して、オストワルド粘度計No.3を用いて、25℃でそれぞれの溶液の流下時間を測定した(図3)。
- (2) 得られた結果から固有粘度 $[\eta]$ を求め、Mark-Houwink-Sakuradaの粘度式を用いて、分子量を計算した。
 $[\eta] = KM^a$ $K = 9.53 \times 10^{-3}$ mL/g, $a = 0.87$ ⁽⁴⁾; hydroxyethyl cellulose
- (3) 0.5% HPC水溶液を調製し、分光光度計(JASCO V-750)を用いて600 nmの波長で水溶液の透過率を、K熱電対温度計を用いて溶液の温度変化を同時に測定し、HPC水溶液のLCSTを求めた(図4)。

表1 HPCの記号と粘度(20℃, 2%水溶液)

記号	粘度 [mPa·s]
SSL	2.0-2.9
SL	3.0-5.9
M	150-400
H	1000-4000



図3 粘度測定の様子

4-3 乳酸カルシウム(CL)による物理架橋の影響

- (1) 0.5% HPC_M, Hの水溶液に1.0-5.0%のCLを添加した溶液を調製した。
- (2) 4-2(3)と同様の方法で水溶液の透過率と温度変化を測定し、(HPC+CL)水溶液のLCSTを求めた。

4-4 クエン酸(CA)による化学架橋の影響

- (1) HPCに対し1.0-3.0%のCAを添加した25% HPC_Mの水溶液をシリコンカップに入れ、85℃で予備加熱を行い乾燥させた。
- (3) これを145℃で2時間加熱し、得られた生成物を精製した。0.5% (HPC+CA)水溶液を調製し、4-2(3)と同様の方法で水溶液の透過率と温度変化を測定し、水溶液のLCSTを求めた。



図4 石英セルとK熱電対温度計

5 結果と考察

5-1 HPCの分子量の違いとLCSTの影響

- (1) HPCの分子量測定結果を表2に示す。公表値より少し小さな値となったが、これは分子量の測定法や定数K, aの違いによるものと考えられる。
- (2) HPCの分子量の違いとLCSTの関係

表2 HPCの分子量の測定値と公表値(GPC法)

記号	SSL	SL	M	H
分子量/測定値 [×10 ⁴]	1.15	2.70	16.1	28.8
分子量/公表値 [×10 ⁴]	4.0	10.0	70.0	100

分子量が増加すると、水溶液のLCSTは低くなった(図5)。これは、高分子鎖が長くなると凝集しやすくなるためと考えられる。また、分子量の対数と水溶液のLCSTは比例した。

5-2 CL添加による影響

0.5% HPC_M水溶液にCLを4-5%添加することにより、水溶液のLCSTを体温付近まで下げることができた(図6)。また、CLの添加量とLCSTの下がり方は、比例することが分かった。

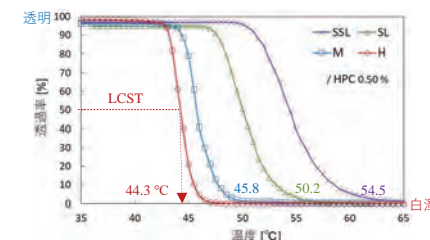


図5 分子量の異なるHPC水溶液の透過率と温度

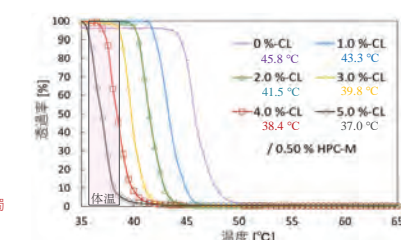


図6 CLの添加量とHPC水溶液の透過率と温度

6 結論

「HPCの分子量が大きくなると、水溶液のLCSTは下がる」、「HPC水溶液にCLを添加すると分子同士がCa²⁺によって架橋され、体温付近で温度応答するゲルとなる」ことが分かった。

7 今後の展望

現在、CAによるHPCの化学架橋およびその水溶液の特性評価について研究を進めている。

8 謝辞

本研究で使用したHPC_Hは日本曹達株式会社(NISO)より、乳酸カルシウムは株式会社武蔵野化学研究所より、ご提供いただきました。感謝いたします。

9 参考文献

- (1) 森安 勝, 化学と教育 2016, 64, 554
- (2) 森安 勝, 化学と教育 2019, 67, 548
- (3) Selestina Gorgieva, Vanja Kokol, *Carbohydrate Polym.*, 2011, 85, 664
- (4) J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, *Polymer Handbook* 4th, 1999, VII/45

コンニャクのゲル化メカニズムを利用したコンニャクグルコマンナン繊維の研究

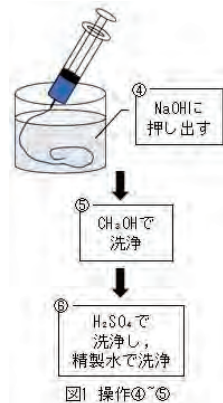
群馬県立太田女子高等学校 ○青木彩葉 ○田村果穂 小池一葉 熊谷美空

高瀬琳子 大須賀結衣 平石優空

1. 序論

コンニャクイモの生産量は群馬県が全国 1 位であるが、年々消費量が減少している¹⁾。食用以外の用途を探す中で、コンニャクイモの成分であるコンニャクグルコマンナン(以下 KG)はセルロースに化学構造が似ていることがわかった。このことから KG でも繊維が作製できるのではないかと考え、昨年度からの実験で KG 繊維の作製方法を確立した。現在は KG 繊維の強度を高めるために実験を行っている。

2. KG 繊維の作製



材料にはコンニャク精粉(JA 全農群馬手作りコンニャクセット 40×2 袋入) (以下、精粉)を用いた。KG 繊維の作製は銅アンモニア法を参考に、以下の手順で行った。①12 倍に希釈したアンモニア水、硫酸銅(Ⅱ)五水和物 0.26 g で水酸化ナトリウムを用いないシュバイツァー試薬を調整する。②シュバイツァー試薬に精粉 0.40 g を入れ、攪拌する(以下、KG 溶液)。③グルコマンナン繊維を回転数 6000 rpm で 3 分間遠心分離機(アズワン製、小型高速遠心分離機 MF-12000)で遠心分離した後、注射器に入れる。④グルコマンナン溶液を 30 wt%水酸化ナトリウムに押し出す。⑤押し出して糸状に固まったものを、メタノールで 3 分間洗浄する。⑥2.0 mol/L 希硫酸で 5 分間、精製水で 5 分間洗浄する。⑦KG 繊維をピンチハンガーに挟んで吊り、1 日間固定乾燥する。

3. こんにゃくのゲル化に着目した実験

3-1. メタノールに浸漬する繊維状のこんにゃく

KG 繊維の作成においてメタノール浸漬の過程に着目し、一般的なこんにゃく作成における加熱処理の代わりにメタノール浸漬を行ったところ一般的なこんにゃくと同様にゲル化した。そこで、メタノール浸漬による繊維の作成を試みるとともに作成した繊維の強度を調べた。なお、比較対象として熱湯に浸漬する遷移も作成した。

(Ⅰ)57 mL の水(50 ℃)に精粉 1.2 g を加え溶かす。(Ⅱ)0.22 g の水酸化ナトリウムを 10 mL の

水で溶かす。(Ⅲ)(Ⅰ)に(Ⅱ)を 3.0 mL 入れかきまぜる。※(Ⅰ)~(Ⅲ)を 2 回分用意する。(Ⅳ)1 回分は熱湯に押し出し、もう 1 回分はメタノールに押し出す。(Ⅲ)繊維工業試験場に強度試験を依頼。

結果

メタノールを用いて繊維が作製できた。KG 繊維および熱湯に浸漬したこんにゃく繊維との強度の比較は右図の通りである。

	引張強度(cN/dtex)
KG繊維	0.698
熱湯に浸漬したこんにゃく繊維	0.289
メタノールに浸漬したこんにゃく繊維	0.413

3-2. メタノールで洗浄を行わなかった KG 繊維とエタノールで洗浄した KG 繊維

(Ⅰ)2. KG 繊維の作製方法⑤の操作で、メタノールで洗浄しない繊維を作製する。また、2.⑤の操作で、エタノールで洗浄する繊維を作製する。(Ⅱ)繊維の強度を比較する。

考察
メタノールがこんにゃくのゲル化を促進していると言える。また、実験の結果から熱湯より緩やかにゲル化を促すと考えた。

結果

繊維工業試験場に強度試験を依頼中。

4. 精製した精粉に関する実験

4-1. 精粉の精製、銅アンモニア溶液および水への溶解性

参考文献²⁾を参考に、水(50℃)60 mL に精粉 1.0 g を加え、完全に溶かす。激しく混ぜながら、100%エタノール 60 mL を少しずつ加え、吸引ろ過後 50%エタノールで 2 回洗浄する。得られた純白繊維状物質を精製精粉と仮定し、KG 繊維の作成方法で用いるものと同じ銅アンモニア溶液および水 18mL に、グルコマンナン 0.40 g にあたる精製精粉をそれぞれ入れ攪拌する。

考察
水には完全に溶解しなかった。水に加え 2 日間攪拌したものは完全に溶解し、粘性の高い溶液となった。

考察
水に完全に溶解したことから、この物質はグルコマンナンであると考えられる。元の精粉よりも水に溶解するまでに時間がかかったことから、銅アンモニア溶液に対しても十分に攪拌すれば溶解すると考えている。

結果

銅アンモニア溶液に加え 30 分程度攪拌したも

5. 結論

精粉はメタノールにおいてもゲル化することを確認した。これは先行研究に記載されておらず、本研究での確認が初だと考えられる。また、KG 繊維はメタノールによる洗浄だけでなく、エタノールであっても作製できることを確認した。そして、精粉の純度を高め繊維の強度を高めるという目的で作製した精製精粉は、グルコマンナンに近い物質が得られたと考える。また、この物質は精粉よりも溶けにくい物質だと考えられる。

6. 今後の展望

メタノールで洗浄する KG 繊維とエタノールで洗浄した KG 繊維の強度を比較し、関係を考察する。そして、KG 繊維の強度を操作できるようにする。また手で押し出しているため、作製する繊維の太さが異なってしまうことを改善する。将来的には丈夫で長い KG 繊維を安定して作製できるようにし、製品化を図る。

冷感ハンドクリームの作成 IV

～皮膚の感覚センサーである TRP チャンルの反応の変動～

跡見学園高等学校 科学部 ○土屋 華(高2) ○久朗津 晶(高2)
○小林 万桜(高2) ○松尾 美玖(高2) ○田中 遥未(高2)

動機・目的

当クラブでは、冷感ハンドクリーム作成を目的とした研究を行っている。その中で、冷感成分としてのメントールの性質に興味を持った。冷たさを感じるには皮膚の細胞に存在する TRP チャンルが関係しているが、メントールはその中の TRPM8 に作用する。この TRPM8 は冷感と疼痛の双方に作用することが分かっている。以前、この冷感と疼痛の境目を調べ、エタノールとメントールを質量比 5:3.6~5:4.2 で混ぜた比率の間にあることが分かった。そこで、以前に行っていた手の甲での測定よりも疼痛・冷感を感じやすい首での測定に切り替え、詳細な検討を行った。

実験方法

- ① エタノールとメントールの質量比をそれぞれ 5:3.6、5:3.8、5:4.0、5:4.2 の混合液を作成し、混合液 i とした。
- ② エタノールとメントールの質量比 5:3.9 の混合液を作成した。これを混合液 ii とした。
- ③ 体温の変動を防ぎ、周囲の音を遮断して測定に集中するため、被験者は 10 分間 24~28℃の部屋に入り、動かさずしばらく、イヤホンで音楽を聴いた。
- ④ 計測部分の首筋をエタノールで拭いた後、混合液 ii を 0.5mL 染み込ませた 2.0 cm×2.0 cm のガーゼを、左首筋に 10 秒間当てた。その後 2 分ごとに疼痛・冷感の感覚を 10 分間計測した。
- ⑤ ③④と同様に実験を行うが、左首筋には混合液 ii を 0.5mL 染み込ませたガーゼを、右首筋には混合液 i を 0.5mL 染み込ませたガーゼを同時に当て、疼痛・冷感の感覚を計測した。
- ⑥ この評価は日にちや時間等が変わっても安定して同じ評価が得られるようにするため、④の結果を基準として計測を行った。また、先入観による評価のブレを防ぐため、実験中に被験者はどの質量比の溶液を使っているかを知らされずに測定している。

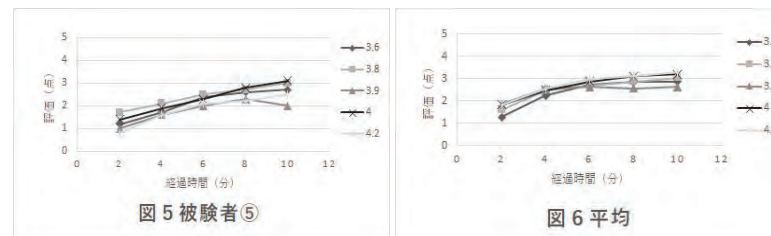
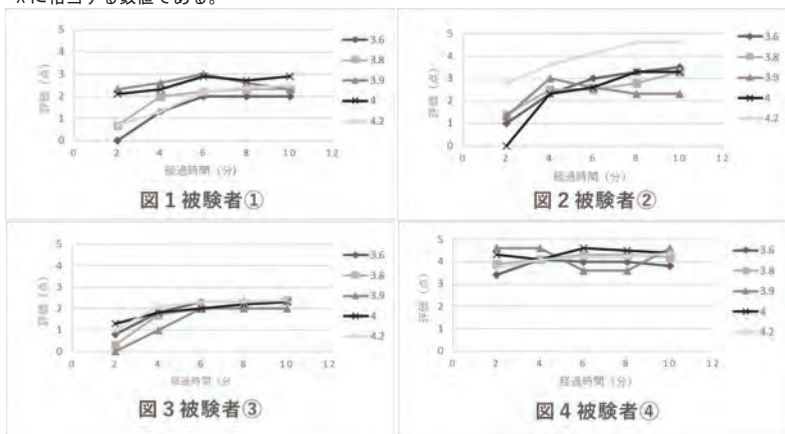
<疼痛・冷感の評価法>

右に示すように、感覚を 5 段階 (0 点~4.0 点) に点数化し、さらに、感覚ごとに、感覚の強いものが大きい数値となるように強弱を 3 段階に数値化した。また、冷感と疼痛の境目は、3.0 点と 4.0 点の間にあるとした。

疼痛を感じる	: (強) 4.6 > 4.3 > 4.0 (弱)
疼痛と冷感を感じる	: (強) 3.6 > 3.3 > 3.0 (弱)
冷感を感じる	: (強) 2.6 > 2.3 > 2.0 (弱)
違和感がある	: (強) 1.6 > 1.3 > 1.0 (弱)
何も感じない	: 0

結果

以下のグラフの通りとなった。グラフの凡例中にある数値は、エタノールとメントールの質量比 5:X の X に相当する数値である。



※各グラフの横軸は計測時間を表し、縦軸は疼痛・冷感の点数を表している。

どのグラフも実験開始時から 2 分後の数値が低かったが 2 分から 4 分の間で最も数値が上昇し、その後も徐々に上がっていった。平均のグラフを見るとメントールの比率が高いと数値も高くなり、疼痛を感じる場合が多かった。しかし、基準の 5:3.9 は他の比率よりも数値がなぜか低かった。

考察

全体的に右肩上がりになっていることが確認でき、時間が経つごとに冷感を感じている。これは時間の経過につれ溶液が皮膚へ浸透して行くためだと考えた。このことから計測時間を増やすことによって数値の最大値がより大きくなると考えられる。また、平均のグラフではどの比率でも 2 分から 4 分の間に最も数値が上昇した。これはエタノールが熱を奪いながら蒸発したためだと考えた。5:3.9 の数値が 5:3.8 に比べて疼痛にかなり近くなっているのは 5:3.8 が冷感と疼痛の閾値となっている可能性がある。もしくは、今回基準となる 5:3.9 を最初に計測したため、被験者が実験に慣れておらず、基準値にズレが生じたとも考えられる。3.0~4.0 点に冷感と疼痛の境目があると定めているので平均のグラフを見ると、5:3.9 の数値にずれが生じていた場合、5:3.8 から 5:4.0 未満の比率の間に境目がある可能性が高いと考えた。

どのグラフも実験開始時から 2 分後の数値が低かったのは、塗布して時間が然程経っておらず、皮膚に浸透しなかったためだと考えた。

今後の展望

人の肌の個体差に重点をおき、皮膚の厚さや浸透のしやすさなどで、どれほど痛みの感じ方に変化が発生するのか、計測していきたい。また、実験者の人数を増やしてデータの信頼性を高めていきたい。

参考文献

- 1) 土屋華、久朗津晶、松尾美玖、小林万桜、"冷感ハンドクリームの作成 - 皮膚の感覚センサーである TRP チャンルの反応の変動 -", 第 40 回化学クラブ研究発表会講演予稿集, C2, 2023/3/28
- 2) 株式会社マンダム, New Release 「冷たいと感じる温度が変化するメカニズムを解明」, 2012/10/18, <https://www.mandom.co.jp/release/pdf/2012101801.pdf> (参照 2024/1/28)
- 3) 富永真琴, "温度感受性 TRP チャンル" (Science of Kampo Medicine 漢方医学 Vol.37 No.3 2013), 天然薬物研究方法論アカデミー第 19 回岡崎シンポジウム, TRP チャンルに関する参考文献 PDF の掲載, 2016-10-04, <http://tenaca-nips-2016.kenkyuukai.jp/images/sys%5Cinformation%5C20161004145432-C9A0307CDC5BFFBE368042C37301506118242A368CDD5986EDA4A983ED7B8D92.pdf> (参照 2024/1/28)
- 4) 再春館製薬老化学研究所, "皮膚構造" から編み出した浸透技術, <https://www.saishunkan.co.jp/laboreport/lamellar/index.html> (参照 2024/1/28)

謝辞

この研究を行うにあたって、株式会社マンダムの先端技術研究所の藤田郁尚氏に助言をいただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

チンして簡単！レンジでエステル合成

神奈川県立神奈川総合産業高等学校 ○加美山 董、○山本 愛菜

背景・目的

エステルはカルボン酸とアルコールを混合・脱水させることにより合成される。その際、一般には濃硫酸を触媒として加え、ガスバーナーで湯煎する方法が用いられるが、火や濃硫酸を使うため危険性を伴う。そこで、加熱の代替法として電子レンジによるマイクロ波照射に着目し、本研究を始めた。

マイクロ波照射によるエステル合成については、脂肪酸エステルを対象とした研究例は少なく、また実験条件（照射強度・照射時間 等）を詳細に検証した例はほとんど見られない。さらに、エステル合成時に用いる濃硫酸の代替として、硫酸水素ナトリウムの有用性が報告されているが、マイクロ波照射によるエステル合成時にも適用可能かどうか、調査した例も見られない。そのため、本研究では、加熱の代替法として電子レンジによるマイクロ波照射を、また濃硫酸の代替として硫酸ナトリウムを用いることで、脂肪酸エステル合成の安全な実験系の確立を目的とし、その詳細な実験条件の検証を行うこととした。

実験 1 <ガスバーナーによるエステル合成（従来法）>

方法：

- (1) 試験管にカルボン酸 2.0mL、アルコール 2.0mL、濃硫酸 0.50mL をそれぞれ加えた。
- (2) ガスバーナーを用いて各試験管を 80℃ で湯煎し、3 分、5 分、7 分それぞれ加熱した。
- (3) 加熱後、各試験管に蒸留水 2.0mL を加え、分離した油層の体積 [mL] を計測した。

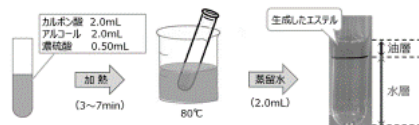


図 1 ガスバーナーによるエステル合成方法

結果：エタノールを用いた場合、生成量は少ない傾向にあった。また、加熱時間 5 分以上は生成量が減った。エタノールは沸点が低い（約 78℃）ため、加熱中に蒸発したことが生成量に影響したと考えられる。

実験 2 <電子レンジによるエステル合成（照射強度・時間の検証）>

方法：

- (1) 実験 1 と同様に各試薬を加えた試験管を用意し、電子レンジ（100W / 300W）でそれぞれ加熱した。
- (2) 電子レンジでは、各試験管を 10 秒、20 秒、30 秒の一定時間で連続して 1 回加熱した。
- (3) 加熱後の試験管に蒸留水 2.0mL を加え、分離した油層の体積 [mL] を計測した。

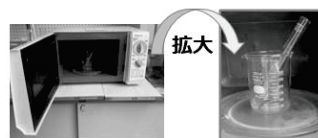


図 2 電子レンジによるエステル合成

表 1 実験で用いた試薬

カルボン酸	酢酸 CH ₃ COOH	プロピオン酸 C ₂ H ₅ COOH
アルコール	エタノール C ₂ H ₅ OH	1-プロパノール C ₃ H ₇ OH

結果：エステル生成量はどの照射時間でも 100W 加熱の方が多く、照射強度は 100W の方が適していた。照射時間は 10~20 秒が適していた。

実験 3 <電子レンジによるエステル合成（照射回数の検証）>

方法：

- (1) 実験 1 と同様に各試薬を加えた試験管を用意し、電子レンジ（100W）を用いて、10 秒または 20 秒の一定時間を連続して 1~15 回加熱した。
- (2) 加熱後の試験管に蒸留水 2.0mL を加え、分離した油層の体積 [mL] を計測した。



図 3 断続的繰り返し加熱の方法

結果：マイクロ波の照射回数は、蒸発しやすいエタノールを用いた場合には、生成量の減少などにつながりやすい。一方で、分子量が大きいエステルでは、3 回程度の数回照射により生成量を増加できることがわかった。低強度・短時間である方が、各試薬の蒸発を抑えることができ、エステル生成量が増加すると考えられる。

実験 4 <濃硫酸の代替試薬の検証>

方法：

- (1) 試験管にカルボン酸、アルコール各 2.0mL、硫酸水素ナトリウム 0.50g をそれぞれ加えた。
- (2) 電子レンジ（100W / 300W）により、各試験管を 10 秒、20 秒の一定時間を連続して 1~15 回加熱した。
- (3) 加熱後の試験管に蒸留水 2.0mL を加え、分離した油層の体積 [mL] を計測した。

結果：照射強度 100W ではエステルは生成しなかった。一方で 300W では、酢酸エチルは生成しなかったが、プロピオン酸プロピルでは十分生成することが確認できた。硫酸水素ナトリウムを用いる場合、電子レンジの照射強度は中（300W）が必要となる。そのため、分子量が小さいエステル合成には不向きであると言えるが分子量が大きいエステルの生成では、濃硫酸の代替として利用可能であると考えられる。

結論

電子レンジによる脂肪酸エステル合成の最適条件脂肪酸エステル（炭素数 4~6）の合成において、電子レンジによるマイクロ波の照射強度は 100W、照射時間は 10~20 秒が適していると言える。また、プロピオン酸プロピルなど、分子量の大きなエステルについては、マイクロ波を短時間で複数回照射することで、生成量を増やすことが可能である。実験条件やエステルの種類によっては、湯煎の場合よりも高い収率を得られることが分かった。電子レンジによる加熱は、ガスバーナーを用いた湯煎よりも簡単かつ短時間で終わるため、安全性は高いと言える。また、硫酸水素ナトリウムは濃硫酸の代替触媒として有用であり、電子レンジとの併用も可能であった。そのため、濃硫酸を使用しない安全な実験が期待できる。ただし、代替触媒の適用範囲は、分子量の大きいエステル生成時のみに限られる恐れがある。

今後の展望

カルボン酸とアルコールの種類を増やし、エステルそれぞれの生成しやすい条件を調べていく。また、電子レンジ、硫酸水素ナトリウムを用いた場合に生成しやすいエステルを探す。本検討を継続し、安全な有機実験手法を確立することで化学への関心向上、化学技術の発展に貢献したい。

フェノールフタレイン、フルオレセインの合成反応の可視化

流通経済大学付属柏高等学校

○長縄大雅 近藤瑠海 岩本すみれ 後藤美那

1. はじめに

薄層クロマトグラフィー (TLC) は混合物の成分分析の手法の一つであるが、本年我々は TLC を用いて種々の化学反応の進行の様子の可視化をテーマに実験を行っていた。本研究では化学部の実験としても代表的な、レゾルシノールと無水フタル酸を用いた蛍光物質フルオレセインの合成、そして、フェノールと無水フタル酸を用いたフェノールフタレインの合成について、その進行の様子を TLC で可視化し、どのような過程を経て反応が起きているかを考察したいと考え、実験を行った。

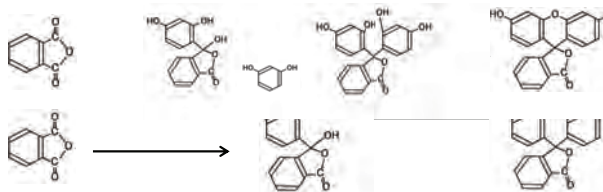
2. 実験の原理

2-1. TLC を用いた反応の進行の可視化

今回、経時的な化学反応の進行を確認するために、反応時間なる試料溶液をスポットして展開を行うことで、TLC プレーの横方向に化合物の消費と生成の様子が濃淡のグラデーションとなって表現されることを目指した (図 1)。このためには、スポットごとに試料溶液の量が異なってしまうことを避けなければならない。そこで、TLC プレーの各レーンに等体積の溶液をスポットするために、キャピラリーに印をつけ、この印の位置まで試料溶液を取得してスポットを行い、一回の使用ごとにジエチルエーテルで洗浄して同一のキャピラリーを繰り返し用いた。

2-2. フルオレセインの合成反応、フェノールフタレインの合成反応の経路

下の図 2 のように、フルオレセイン、フェノールフタレインいずれの合成反応も中間生成物を経由して進行する。また、いずれの反応も通常は酸触媒の役割を担う濃硫酸を加えて行われるが、フルオレセインの合成は濃硫酸なしでも進行することが知られており、本研究に先立った予備実験でもこのことが確かめられたため、フルオレセインの合成反応には濃硫酸を用いていない。一方、フェノールフタレインの合成を濃硫酸なしで試みたところ、その反応はフルオレセインの合成に比較して極端に鈍くなったため、フェノールフタレインの合成反応では濃硫酸を用いた反応について調べることとした。



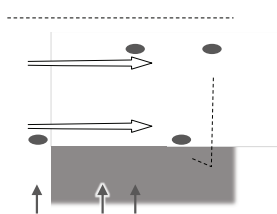
3. 実験方法と結果・考察

3-1. フルオレセインの合成反応

3-1-1. 実験方法

レゾルシノール 1.0 mmol と無水フタル酸 0.50 mmol の粉状混合物を入れた試験管 5 本を 140 °C に保ったオイルバス中で加熱した。これらを反応開始から 1 分、2 分、5 分、10 分、20 分でそれぞれオイルバスから取り出し、常温の油を張ったビーカーに漬けて冷却した。その後、ジエチルエーテル 2 mL を加えて反応混合物をよく溶かした溶液を 10 倍に希釈したものを TLC プレー上にスポッ

図 1. TLC プレー上に可視化される反応の進行の様子の例



トし、標品の無水フタル酸、レゾルシノールとともに展開した。展開溶媒にはクロロホルム：メタノールを 3 種類の体積比で混合した溶媒を用いた。

3-1-2. 実験結果および考察

展開後の TLC プレーを波長 254 nm の UV ランプ照射下および自然光下で観察した様子である。

反応溶液は、生成したフルオレセイン、未反応の無水フタル酸とレゾルシノール、反応過程で生成する 2 つの中間生成物のほか、無水フタル酸が溶媒中に微量に含まれる水と反応して生成したフタル酸の少なくとも 6 種類の物質の混合物となると予想していたが、TLC プレー上にはやはり 6 つのスポットが観察された。以下、標品の R_f 値との比較や視覚情報から、①～⑥それぞれのスポット上に存在する物質を、以下のように推定した。

- ① R_f 値 0.86～0.94...未反応のレゾルシノール、② R_f 値 0.81～0.86...反応によって生成したフルオレセイン、③ R_f 値 0.59～0.78 および ④ R_f 値 0.45～0.55...反応によって生じる 2 種類の間生成物のいずれか、⑤ R_f 値 0.30～0.43...未反応の無水フタル酸、⑥ R_f 値 0.05～0.22...フタル酸

3-2. フェノールフタレインの合成反応

3-2-1. 実験方法

フェノール 1.0 mmol に粉状にした無水フタル酸 0.50 mmol を加えた試験管 4 本に、それぞれ濃硫酸 2 滴を加え、140 °C に保ったオイルバス中で加熱した。以降は 3-1-1 と同様である。

3-2-2. 実験結果

図 4 にクロロホルム：メタノール=5：1 で展開した後、UV 照射下で観察したプレート (左) と、 Na_2CO_3 水溶液を噴霧して乾かしたものを自然光下で観察したプレート (右) を示す。生成したフェノールフタレインのほか、未反応のフェノールおよび無水フタル酸、溶媒中の水と無水フタル酸の反応で生じるフタル酸、中間生成物の計 5 つの物質の存在が予想されたが、TLC プレー上には 6 つのスポットが観察された。

以下、標品の R_f 値との比較や視覚情報から、①～⑥それぞれのスポット上に存在する物質を、以下のように推定した。

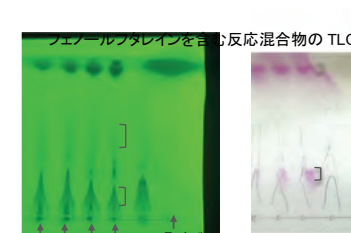
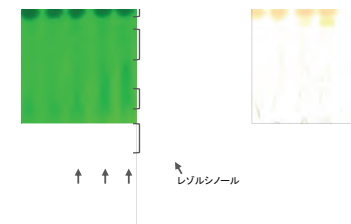
- ① R_f 値 0.95～0.98...未反応のフェノール、② R_f 値 0.88～0.93...反応によって生成したフェノールフタレイン、③ R_f 値 0.44～0.58...反応によって生じる中間生成物？、④ R_f 値 0.34～0.38...未反応の無水フタル酸、⑤ R_f 値 0.24～0.31...未知の化合物？、⑥ R_f 値 0.08～0.20...フタル酸

スポット⑤については、 Na_2CO_3 水溶液の噴霧時にフェノールフタレインと同様の赤色に呈色したこと、および十分量のフェノールフタレインが生成した後その量が次第に増加していることから、中間生成物とは異なる化合物であることが推定された。

4. 今後の展望

より短い間隔で反応溶液を採取してスポットすることで解像度を上げ、中間生成物のスポットについてより正確な情報が得られるようにしていきたい。また、硫酸の有無によって現れるスポットの数に違いが見られる場合があったことから、様々な条件下での反応を比較・検討していきたい。

13. UV および自然光可視化されたフルオレセインを含む反応混合物の TLC



固形燃料におけるシクロデキストリンの有効性

日本大学第三高等学校 化学部 高2 齋藤 聡 高1 宇都宮 律希 中1 石塚 陽真

I. 動機

私たちは簡単に自作できる固形燃料について研究していた。その中で「シクロデキストリン (以下、CD)」という物質に対して興味がわき、固形燃料に添加してみることにした。CDを添加したものとそうでないものとを比較すると、固まり具合や燃焼の様子に違いが見られた。この変化に対して深く興味がわき、この研究をすることにした。

II. 原理・対照サンプル

対照とする固形燃料の作り方は以下の通りとする。

エタノールとステアリン酸の混合物を湯煎により溶解させたあと、放冷させるとゲル化した生成物が得られる。本研究では、これを対照の固形燃料とする。

III. 実験器具・薬品

〈実験器具〉

100ml ビーカー、メスシリンダー、駒込ピペット、ガラス棒、電子天秤、葉包紙、蒸発皿、葉さじ、耐熱板

〈薬品〉

エタノール、メタノール、ステアリン酸、パルミチン酸、CD

IV. 実験

【実験1】固形燃料の違い

アルコールや不飽和脂肪酸の種類を変えて固形燃料を作製し、その違いを比較する。

アルコールの種類 : エタノール⇄メタノール

不飽和脂肪酸の種類 : ステアリン酸⇄パルミチン酸

アルコールの量は12ml、24mlの2パターン、不飽和脂肪酸の量は2.0g、4.0gの2パターンとして、組み合わせを変えて固形燃料を作製する。

【実験2】CDによる変化

固形燃料にCDを入れたものを作成し、対照の固形燃料との違いを比較する。

エタノール(95%)・エタノール(70%)・メタノールそれぞれ12mlにステアリン酸2.0gとCD 0.50gを添加して固形燃料を作製し、生成物の見た目や燃焼における変化を比較する。

V. 結果

【実験1の結果①】

・材質による変化

燃焼時間の長さは エタノール < メタノール の関係性が見られた。

火力については大きな変化は見られなかった。

ゲル化の状態においての硬さは エタノール < メタノール で固くなっていた。

・材料組成量による変化

エタノール・メタノールにおいて、双方とも大きな変化は見られなかった。

ステアリン酸・パルミチン酸において、双方とも燃焼時間が延長された。

【実験2の結果②】

	95%エタノール (CD有)	70%エタノール (CD有)	メタノール (CD有)	95%エタノール (CD無) ※対照
硬さ	三番目に固い	二番目に固い	最も固い	四番目に固い
平均 燃焼時間	9分45秒	6分25秒	1分05秒	10分30秒
異音	ばちばちと鳴った	大きく ばちばちと鳴った	ばちばちと鳴った	なし
燃焼後	底に黒いものが残った	底に白いものが残った	底に白いものが残った	底に黒いものが残った

VI. 考察

【結果①の考察】

固形燃料の燃焼時間はステアリン酸の量に依存して変化するのではないかと。

ゲル化の固まり具合について、アルコール類で変化しており、それぞれの分子の大きさや気化のしやすさ、ステアリン酸との親和性が関係しているのではないかと。

【結果②の考察】

固さがそれぞれ変わっていたのは、結果①と同様の理由だと考えられる。

「ばちばち」と鳴っていたのは、CDとアルコールを混ぜたときに水が発生し、高温のステアリン酸と接している部分から一気に気体に変化し、ステアリン酸を吹き飛ばしたことに由来のではないかと。

CDを入れると燃焼時間がどれも顕著に短くなっていた。それは、CDが分子を多く取り込むことによる影響なのではないかと。もしくは、気化による影響が強いのではないかと。

VII. 感想・今後の展望

実験2において、燃焼している間に「ばちばち」という異音があり、それについて仮説は立てることはできたが断定とまではいくことができなかった。また、燃焼時間において顕著に変化していた原因・理由が断定できていないので、今後明らかにしていきたい

また、本文ではデータが不十分のため記載できなかった実験があるので、細かくデータを取り続けていきたい。

スライム状ヨウ素電解液の提灯理論

安田学園高等学校 ○近藤 勇立 ○西村 壮詩

1. 背景・目的

ヨウ素電解液の液漏れや蒸発を防ぐために、スライム状にしたものを色素増感太陽電池に用いて研究していたところ、温度によって電解液が呈色変化することに気づき、またその際に電力の変化が見られた。そこで、スライム状ヨウ素電解液の呈色変化が、電力へ及ぼす影響について調べることにした。ポリビニルアルコール PVA とホウ砂を用いてヨウ素電解液をスライム状にする。さらに、どのようなスライム状ヨウ素電解液が色素増感太陽電池に適しているか調べた。

2. 研究方法

〈スライム状ヨウ素電解液〉 PVA(市販の洗濯糊)、ヨウ素電解液: NaI(0.5M)+I₂(0.02M)水溶液、ホウ砂飽和水溶液

【実験Ⅰ】 PVAのホウ砂による架橋の割合とヨウ素電解液の色の違いを確認する。また、それらを加熱し色の变化を調べる。さらに I⁻(NaI)の再包接による呈色変化を調べる。

【実験Ⅱ】 色素増感太陽電池において、加熱による呈色変化前後での電力を測定する (Fig. 1)。

〈色素増感太陽電池〉 負極: 導電性ガラス (5.0×25×25 mm)、正極: 銅板 (0.3×25×25 mm)、二酸化チタンペースト、キセノンランプ、ホットプレート、デジタルマルチテスター

【実験Ⅲ】 金属板を使った電池セルにおいて、加熱による呈色変化前後での電力を測定する (Fig. 1)。

〈電池セル〉 負極: 亜鉛板、正極: 銅板、ガスバーナー、デジタルマルチテスター

【実験Ⅳ】 色素増感太陽電池において、PVA にヨウ素電解液を過剰量加えたものを用いて電力を測定する (Fig. 1)。

3. 結果・考察

【実験Ⅰの結果・考察】

スライムは大きく2色を呈した。赤色は比較的膨潤なスライムで、ポリマーのらせん構造にヨウ素を包接しており、ポリマーマトリクス内には水分と共に水和 I⁻ なども拡散している可能性がある。青色

は硬いゲル状で、ヨウ素はポリマーに面間包接していると考えられる (Fig. 2)。赤色の方を加熱すると、褐色~黄色になり、冷却すると元の赤色に戻った。青色の方を加熱すると無色になり、冷却しても無色のままだった。そこで、I⁻がポリマー鎖に再包接されるか調べた所、冷却しただけではほとんど再包接(再呈色)されないことが分かった。

【実験Ⅱの結果・考察】

Fig. 3 より、スライム状ヨウ素電解液はいずれも高温時すなわち呈色変化後に電力が上がった。温度が上がるとポリマー鎖が緩み、I⁻としてヨウ素が離脱するため色が薄くなり無色になると考えられる。ここでは Redox 分子として I⁻と I₃⁻の両方が必要であるため、電解液が無色でも電子を受け取れ



Fig. 2 スライム状ヨウ素電解液の色別構造イメージ
左: 赤色 (柔らかいスライム状) 右: 青色 (硬いゲル状)

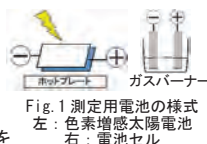


Fig. 1 測定用電池の様式
左: 色素増感太陽電池
右: 電池セル

ると言うことは I₃⁻としての役割を担うヨウ素が存在することが示唆される。

【実験Ⅲの結果・考察】

いずれも高温時に電力が上がったが、これは熱によって反応速度が増加し電力が上がった可能性が高く、無色のまま常温に戻すと電力は下がった。しかし電池セルでは、電解液中

の I₃⁻が電子を受け取るにも関わらず、無色でも電流が流れていることから、実験Ⅱ同様、やはり電子を受け取れるヨウ素の存在が示唆された。そこで、離脱せずにポリマー鎖に残っているヨウ素が存在し、それが電子を受け取っていると考え、そのようなヨウ素を提灯ヨウ素とし、これを提灯理論と名付けた (Fig. 4)。

〈提灯理論〉

- ① ヨウ素はポリマー鎖のヒドロキシ基に提灯のように付いている。(ホウ砂を加えるほど、提灯ヨウ素が減少するため)
- ② 提灯ヨウ素は電子を受け取ることができる。(I₃⁻の赤褐色はなく、離脱 I⁻では電子を受け取れないため)
- ③ 提灯ヨウ素は無色だが、再包接の際には提灯ヨウ素が集まるため再呈色する。(I⁻は離脱してしまうと、ポリマー鎖に再包接されないため)

【実験Ⅳの結果・考察】

提灯理論により、ポリマー鎖に付いた提灯ヨウ素が多いほど電子を受け取ることができるため、PVA に対してヨウ素電解液を過剰に加え、提灯ヨウ素を飽和させた。ヨウ素電解液を過剰に加えたので、ゲル部分と液体部分とに分かれたので、ゲル部分のみを取り出して用いたところ、高い電力を示した。PVA に対して過剰にヨウ素電解液を加えることで、提灯ヨウ素およびポリマーマトリクス内に多くの I⁻を含んだスライムが形成される。液体のヨウ素電解液は、I⁻を多く含んだ電解液だが、スライム状にすることで、ポリヨウ素や提灯ヨウ素などの電子を受け取るヨウ素もポリマー内に存在するため、Redox 分子がバランス良く機能すると考える。

4. 結論及び今後の展望

スライム状ヨウ素電解液を色素増感太陽電池に用いると、加熱により色が変化しても一定の電力を示すことが分かった。無色でも電力を示すのは、ポリマー鎖に残った提灯ヨウ素が電子を受け取れるからだと考える。加熱後の冷却で再呈色するのは、離脱 I⁻でなく提灯ヨウ素の疎密によるところが大きいのではないかと考える。よって、ヨウ素電解液をスライム状にすることで電子を授受するヨウ素がバランスよく存在し、より性能の良い電解液となる。今後は提灯理論を裏付けるためにさらに多くの実験や測定を行い、研究を進めていきたい。さらに、カラギーナン、アクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウムなどの身近な高分子のゲル状電解液についても提灯理論が成立するか研究していきたい。

5. 参考文献

- 1) 『高校化学をより印象深くするための新しい高分子化学材料の探究と開発』愛知教育大学教育学部准教授 長昌史、令和3年6月18日
- 2) 『ここにある素材をそのまま複合体へ〜ヨウ素を用いた形状維持ハイブリッド化〜』京都大学原子炉実験所 助教授 川口昭夫、2011年11月
- 3) 『高分子の「疑似溶媒」化とヨウ素化合物の「動的両親媒性」』京都大学原子炉実験所 川口昭夫、2012年9月11日第15回ヨウ素学会シンポジウム

No.	スライム状電解液 (mL)			20-25℃		55-60℃		
	ヨウ素電解液	PVA	ホウ砂	色	電力 (μW)	電力 (μW)	色	
1	5	0	0	赤褐色	0.025	0.005	赤褐色	
2	5	20	0	赤色	0.36	0.71	褐色	
3	5	20	1	赤色	0.23	1.8	褐色	
4	5	20	2	赤色	0.26	28	100.0	黄色
5	5	20	3	赤色	0.28	1.58	5.6	黄色
6	5	20	4	赤色	0.49	1.5	3.1	黄色
7	5	20	5	青色	0.43	8.2	19.1	赤色

Fig. 3 色素増感太陽電池 (プランク=増感色素なし)の電力測定

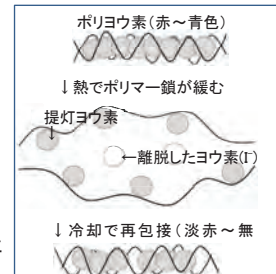


Fig. 4 提灯理論と温度による呈色のイメージ
提灯ヨウ素の疎→密による再呈色

メチレンブルーとアスコルビン酸による可逆的な光化学反応

大妻嵐山高等学校 ○中村風香

【序論】

「青いフラスコの実験」は、1963年、Campbellによって広く紹介された繰り返し反応の一種である¹⁾。溶液が入ったフラスコを激しく振ると、空気中の酸素が酸化剤としてはたらき、青色のメチレンブルーとなり、静置するとグルコースが還元剤としてはたらき無色のロイコメチレンブルーに戻る。2003年にT. Snehathara、2019年に三田が還元剤としてグルコースの代わりにアスコルビン酸、触媒として硫酸銅(II)を用いる方法を報告した^{2,3)}。この溶液に青色レーザーを照射したところ、わずかに溶液が青色に変化することを発見した。文献調査を行ったところ、1954年と1957年に塩化スズとアスコルビン酸存在下において近紫外線によってメチレンブルーが着色することが報告されているが、メチレンブルーの光化学反応については断片的な報告しかない^{4,5)}。本研究では、メチレンブルーとアスコルビン酸を用いる新規なフォトクロミズム系を開発し、演示実験に用いる最適な反応条件を検討するとともに、反応溶液の電気化学的な解析を行った。

【実験方法】

溶液は0.20 mol/Lアスコルビン酸水溶液10 mLに 1.0×10^{-3} mol/Lメチレンブルー水溶液5.0 mLを加えて調製した。この溶液にUV(365 nm)、青色レーザー(405 nm)を照射したときのフォトクロミック挙動を紫外可視分光法と目視により、観察した。次に、0.001 mol/L~1.0 mol/Lにアスコルビン酸濃度を変化させて調製した溶液に青色レーザーを10秒間照射した際の、レーザーの軌跡が消えるまでの時間を計測した。また、溶液にUVを照射し、消す操作を繰り返した際の自然電位を測定した。

【結果と考察】

溶液に青色レーザー(405 nm)、UV(365 nm)を10秒間照射すると、照射部分が青色に変化し、約20秒で無色に戻る可逆的な反応を観察することができた、溶液に簡単な図や文字を描くことも可能であった(図1)。吸光度測定の結果から、本溶液のフォトクロミック挙動は、UV光によるメチレンブルーの生成と、静置した際のアスコルビン酸によるロイコメチレンブルーへの還元によるものであると考えられる(図2、3)。アスコルビン酸濃度を変化させて溶液を調製した結果、

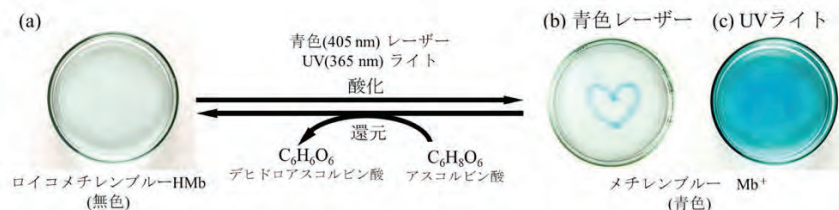


図1 反応の概要

アスコルビン酸濃度が大きくなるほど、軌跡が消えるまでの時間が短いだけでなく、発色も薄かった。0.20 mol/Lアスコルビン酸水溶液10 mLに 1.0×10^{-3} mol/Lメチレンブルー水溶液5.0 mLを加えた溶液に、青色レーザーを10秒間照射する条件が最適であった。また、フォトクロミック挙動は、溶液の電気化学的ポテンシャルの変化によっても観察可能であった。

【結論】

アスコルビン酸水溶液にメチレンブルー水溶液を加えることで、光による可逆的な色の変化を観察することができる新規なフォトクロミズム系を開発した。この実験に用いる溶液は、安全性の高い試薬を使用していることに加え環境に配慮されており、光化学反応や酸化還元反応をテーマとした授業や科学イベントなどで利用できる。さらに、紫外線検出器として、紫外線による日焼けやアレルギー、製品の劣化などを防ぐ指標としての活用が可能である。

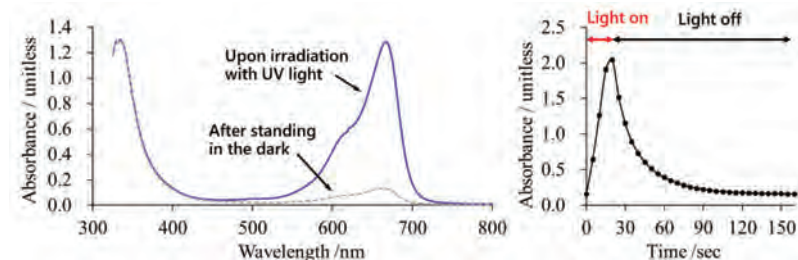


図2 UV照射直後と静置後の溶液の吸光度

図3 UV照射有無の吸光度

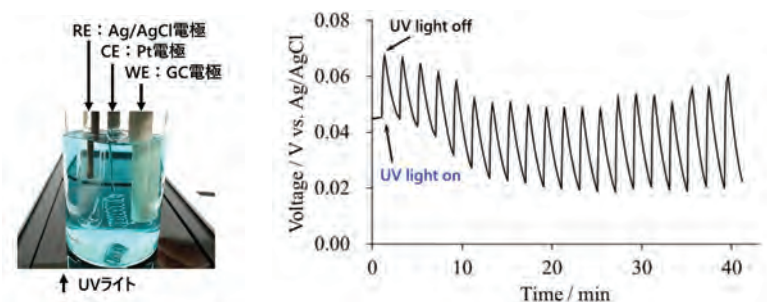


図4 (a) 自然電位の測定に用いた電極、(b) 自然電位の測定結果

【参考文献】

- 1) J. A. Campbell, *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 578.
- 2) Whitney E. Wellman, Mark E. Noble, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 537.
- 3) 三田倫太郎、劣化しない化学マジックの開発、第64回日本学生科学賞、**2020**.
- 4) Gerald Oster, Neil Wotherspoon, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 157-158.
- 5) Gerald Oster, Neil Wotherspoon, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 18.

塩化銅の炎色反応の発色する色について

立教新座中学校 ○齋藤 啓登 熊懷 涼介

1. はじめに

炎色反応をする物質の一つに塩化銅がある。燃焼させると緑色の炎が発生すると一般的に言われているが、実際に実験をすると、緑色の他に濃い青色を確認できる。しかし目視だと個人の判断によって意見が分かれてしまう。なので、色を RGB の数値として出すアプリを使用して発色している色が何か識別するという実験を行った。

2. 目的

- ・塩化銅の炎色反応の発色している色が緑色以外に何があるかを求める。
- ・色を RGB の数値としてだし、個人の判断によるものではない実験結果を求める。

3. 炎色反応の原理

炎色反応を起こす薬品を高温で熱すると分解されて一つずつの状態の原子になる。その原子の中の電子は熱エネルギーを吸収して励起状態(高いエネルギー状態)になる。それが再び基底状態(元の安定な状態)に戻る時に、その差分のエネルギーを光などの電磁波として発する。原子の種類によって発光するエネルギーの大きさは異なり、私達の目はそれを光の色の違いとして観察する。これが炎色反応が炎の色が違って見える原理である。

4. 実験方法

- ① 塩化銅 1.0g をアルミカップに入れ、平になるよう薬さじで広げた。
- ② メタノール 1.0g を入れ、ライターで燃焼させた。
- ③ ①～②の動作を 20 回行った。
- ④ 反応の様子を撮影した動画の中から、着火後、燃焼している時間の半分、反応が終了する手前の三枚の写真を取り上げた。
- ⑤ 写真を、RGB の数値として出すことができるアプリケーションである「色しらべ」の画像解析にかけた。
- ⑥ 三枚の写真それぞれの平均の数値をだし、red/green/blue の三色の数値の中でどの色の数値が最も多くなったのか調べた。

5. 実験結果

表 1

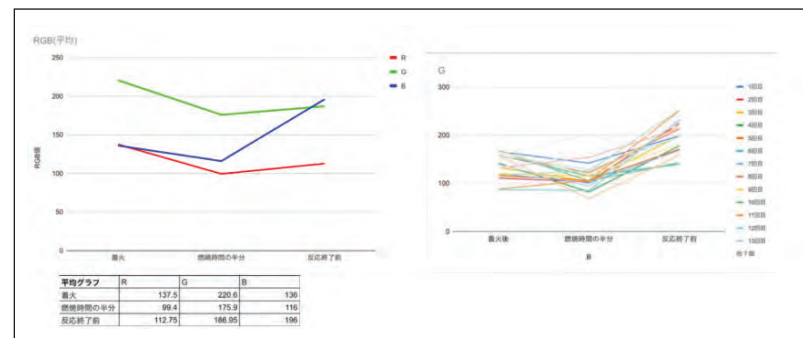


表 2

6. 考察

表 1 のグラフは、着火後、燃焼時間の半分、反応終了前の各 20 回分の RGB の数値の平均を時間ごとに並べてグラフ化したものである。R と G の数値と比べ B の数値が上昇し、G の数値を上回っている。この結果から反応終了前の炎の色は青色であると数値で表すことができる。

また、表 2 のグラフは B の着火後、燃焼時間の半分、反応終了前の数値を時間ごとに並べてグラフ化したものである。20 回目の記録を除き、数値の降下、上昇という法則になっていることが見て取れる。

7. 結論・今後の展望

塩化銅の炎色反応の発色している色は緑色と青色であると数値で表すことができた。

今後の課題として、塩化銅の炎色反応の発色している色がなぜ時間経過によって緑色から青色へ色が変化する理由の解明や、時間経過によって塩化銅の状態変化が炎の色にどのような影響を及ぼしているか、などが挙げられる。

8. 参考文献

第 28 回化学クラブ研究発表会 講演予稿集

メタリン酸や水が緑茶の酸化還元滴定に及ぼす影響

千葉県立千葉東高等学校 中野孝太郎

1. 概要 本研究は、市販されている緑茶飲料(以下緑茶と呼ぶ)とヨウ素の酸化還元滴定における水やメタリン酸の影響についての研究である。メタリン酸はアスコルビン酸とヨウ素の酸化還元滴定における安定剤として添加する必要があるが、添加量によって滴定量そのものは変化しないといわれている。しかし、緑茶ではメタリン酸の添加量によって滴定量が変化することを発見した。また、一般的に滴定をする際に水を添加しても反応する物質の物質量は変化しないため、水を添加してもよいことになっているが緑茶に水を添加することで滴定量が変化することを発見した。また、本研究ではこれらの現象は何によって発生するかを明らかにすることを目的とする。

2. 緑茶及びメタリン酸について

本実験では「株式会社伊藤園」から発売されている、「お〜いお茶 緑茶 PET 600mL」(原材料:緑茶 ビタミンC)を用いて実験を行った。

メタリン酸は一般式(HPO₃)_nで示される物質で、アスコルビン酸が水中の金属イオンによって分解されてしまうことを防ぐための安定剤として用いられている。アスコルビン酸とヨウ素の酸化還元滴定時にメタリン酸を添加しないと滴定の終点が曖昧になってしまう。また、これは緑茶でも同様で、緑茶とヨウ素との酸化還元滴定の際にメタリン酸の添加は必須である。

3. 方法 以下に標準の実験方法を示す

- ① 緑茶を10mL 測り取る ②指示薬として1%でんぷん aq を1mL 添加する
- ③ 5%メタリン酸 aq を1mL 添加する (他に添加するものがあればここで添加する)
- ④ 2.8×10⁻³mol/LのKI-I₂aq で滴定を行う

参考: ヨウ素とアスコルビン酸の反応式 $C_6H_8O_6 + I_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2HI$

4. 実験・結果・考察

[実験1]メタリン酸が緑茶とヨウ素の酸化還元滴定に及ぼす影響を調べた。

方法: 標準の実験方法で③のメタリン酸の添加量を変化させて実験を行う。また、比較として同様の実験を緑茶の代わりにアスコルビン酸でも行う。

結果・考察: 緑茶ではメタリン酸の添加量が増加するほど滴定量が減少しているが、アスコルビン酸ではこの現象は見られなかった。そのため、この滴定量の減少にはアスコルビン酸以外の緑茶に含まれる物質がメタリン酸の影響を受けていると考えられる。

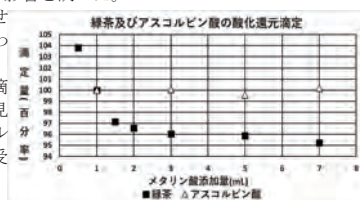


図1. メタリン酸添加量と滴定量の関係
※緑茶およびアスコルビン酸の滴定量はそれぞれメタリン酸の添加量が1mLの時の100として百分率で示してある。

[実験2] pHが緑茶とヨウ素の酸化還元滴定に及ぼす影響を調べた。

実験1におけるメタリン酸の添加量の増加に伴う滴定量の減少にはpHが関係していると考えた。そこでメタリン酸以外の物質でもpHを変化させて緑茶を滴定し、pHの影響を調べた。方法: 標準の実験方法で③のところでは5%メタリン酸 aq の添加量を1, 3, 5, 7, 9, 11mLと変え、pHを変化させて実験を行った。次に、標準の実験方法で④のところでは1mol/Lの塩酸を0, 2, 4, 6, 8, 10mL 添加し(メタリン酸は安定剤として必要なため1mL 添加してある)、pHを変化させて実験を行った。

結果・考察: pHと滴定量に正の相関関係がみられた。そのため、実験1のメタリン酸添加量の増加に伴う滴定量の減少はpHが影響していると考えられる。

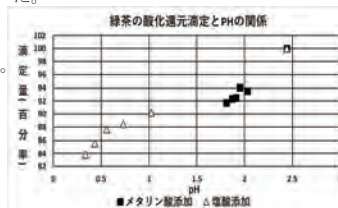


図2. pHと滴定量の関係
※緑茶およびアスコルビン酸の滴定量はそれぞれメタリン酸の添加量が1mLの時の100として百分率で示してある。

[実験3]水が緑茶とヨウ素の酸化還元滴定に及ぼす影響を調べた。

方法: 標準の実験方法で④のところではイオン交換水を添加し、その添加量を変化させながら実験を行う。また、比較として同様の実験を緑茶の代わりにアスコルビン酸でも行う。

結果・考察: 緑茶ではイオン交換水の添加量が増加すると滴定量が増加しているが、アスコルビン酸ではこの現象は見られなかった。そのため、この滴定量の増加にはアスコルビン酸以外の緑茶に含まれる物質がイオン交換水の影響を受けていると考えられる。

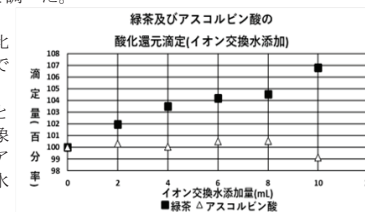


図3. イオン交換水添加量と滴定量の関係
※緑茶及びアスコルビン酸の滴定量はイオン交換水を添加していない時を100として百分率で示す。

[実験4]水以外の溶媒での緑茶とヨウ素の酸化還元滴定に及ぼす影響について調べた。

実験3におけるイオン交換水の添加量の増加に伴う滴定量の増加の原因には水そのものが影響を及ぼしていると考えた。そこで、添加する水の一部を水に可溶性アセトンに置き換えて滴定をすることで水そのものが影響しているかどうかを調べた。

方法: 標準の実験方法で④のところではイオン交換水やアセトンを添加し、実験を行った。

結果・考察: イオン交換水5mL 添加したときとアセトン5mL + イオン交換水5mLを添加したときの滴定量がほとんど一致した。そのため、イオン交換水を添加すると滴定量が増加する現象には、添加する液体の体積量に依存するのではなく、イオン交換水の添加量に依存することが分かった。なので、イオン交換水が緑茶に影響を与えていると考えられる。

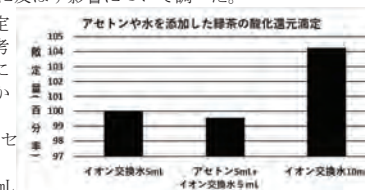


図4. アセトンやイオン交換水と滴定量の関係
※イオン交換水5mL 添加したときを100として百分率で示す。

[実験5]水中に溶解する気体の影響を調べた。

実験4よりイオン交換水そのものが滴定量に影響を与えていることが判明したが、イオン交換水には気体が溶けているためその溶解気体が滴定量に影響を与えていると考えた。そこでイオン交換水を脱気することで溶解気体の影響を調べた。方法: 標準の実験方法で、④のところでは脱気水を添加し、添加量を変化させながら実験を行う。また、比較として実験3のイオン交換水を添加したときの結果を引用した。

※脱気水とは超音波洗浄機に90分以上かけたイオン交換水のことである。結果・考察: イオン交換水でも脱気水でも添加量が増加するとともに滴定量が増えた。しかし、脱気水ではイオン交換水ほどの増加は見られなかった。そのため、イオン交換水に溶解する気体が緑茶に影響を及ぼしていると考えられる。

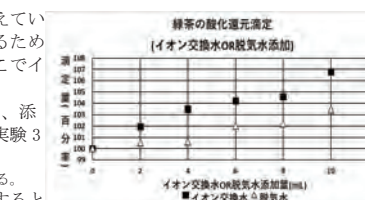


図5. 脱気水やイオン交換水と滴定量の関係
※イオン交換水1mLあるいは脱気水1mLを添加したときを100として百分率で示す

5. まとめ・展望

メタリン酸の添加量によって滴定量が減少する原因はpHで、pHが低いほど緑茶とヨウ素の酸化還元滴定の滴定量が減少すると考えられる。水の添加量によって滴定量が増加する原因は、水中の溶解気体であると考えられる。今後これらの現象にはどのような反応が起きているかや、どうすれば緑茶の真の滴定量が求められるのかを調べていきたい。

6. 参考文献

- ・「第10改正日本薬局方解説書1981 圧縮版」C-37~41 日本公定書協会 廣川書店
- ・「ニューステージ化学図表(2021)」浜島書店
- ・アスコルビン酸安定剤作用メタリン酸の分析とその加水分解 津波古克朝, 小山ちゆよ, 松尾恒雄, 小林正光 (参照2024-2-4) https://www.jstage.jst.go.jp/article/yakushi1947/98/10/98_10_1349/_pdf/-char/en

落花生のプロシアニジンが緑茶のカテキンの抽出に及ぼす影響

渋谷教育学園幕張高等学校

○藤木 陽世

1. はじめに

千葉県は、落花生の名産地である。落花生の薄皮には、あまり知られていないが豊富な栄養素が含まれている。渋いという理由で捨てられてしまう、そんな薄皮を有効活用できないかと考え今回の研究を始めた。

2. これまで研究

落花生の薄皮のみを抽出したものを落花生茶と定義する。落花生茶中のポリフェノールを効率的に摂取するための抽出方法を模索した。試飲会による甘味評価を行い、落花生茶中のポリフェノールの総量は酒石酸鉄吸光度法で決定した。この結果、薄皮を水に対して0.25g/50mLで80℃、4分の抽出を行ったものが最適であるという結果を得た。

また、落花生茶の飲料目的での最大の難点である渋みを改善するためにほかのお茶とのブレンドを行ったところ、官能評価から緑茶と落花生茶の混合比2:1の時がよいことが分かった。

3. 研究方法

緑茶と落花生茶とのブレンドによる味覚の違いは何によるものであるのか。含まれるポリフェノールの同定とその挙動に注目し研究を行った。

3-1. ブレンドによるポリフェノール総量の変化

落花生茶と緑茶のブレンドについて以下の二種類の混合方法を検討した。

液混合：抽出した緑茶と落花生茶を混合する

茶葉混合：緑茶と落花生の薄皮を混合したのち抽出する

酒石酸鉄吸光度法でそれぞれを測定したところ、

図1のように茶葉混合の方が液混合よりも抽出量が増加

することが分かった。そこで、落花生か緑茶のどちらかに含まれるポリフェノールが他方の抽出

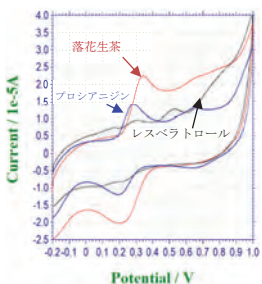
されやすさに影響を与えているのではないかと仮説を立てた。

3-2. カーボンナノチューブを利用したサイクリックボルタメトリー(CV)法による分析

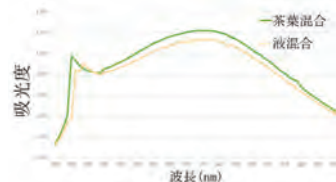
落花生の薄皮と緑茶それぞれに含まれるポリフェノールを測定するために、ここではカーボンナノチューブ電極を用いたCV法を利用した。この手法は溶液に電圧をかけた時に物質が酸化還元反応によって生じる電流を読み取る方法である。化学物質には様々な官能基が存在しており、それらの反応する電位の違いにより物質の種類と、ピーク時の電流の大きさによって物質の量を調べることができる。

3-2A. ポリフェノール類の同定

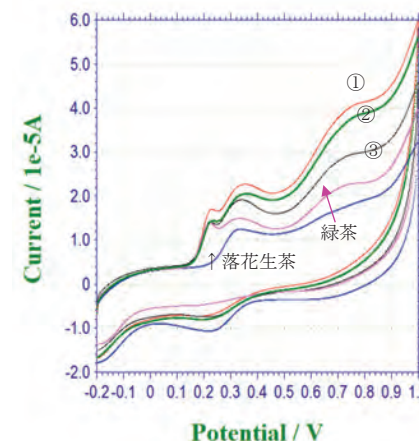
落花生茶、緑茶それぞれに含まれているポリフェノールの種類を特定した。



↑ 図1



↑ 図2

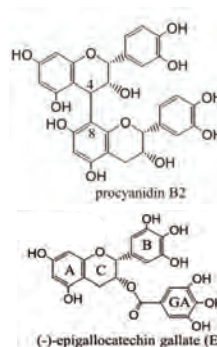


文献から、落花生茶にはレスベラトロールかプロシアニジン、緑茶は何種類かのカテキン類が含まれていると予想をたて、標準試薬のピークの波形と比較を行った(落花生の比較は図2参照、緑茶は割愛)。結果から、落花生茶にはプロシアニジンが、緑茶にはエピガロカテキンガレートが多く含まれていることが分かった。

3-2B. 抽出方法によるポリフェノールの挙動の検討

ここでは三種類の抽出方法を検討した。
①落花生茶を先に抽出し、その後緑茶を抽出
②緑茶を先に抽出し、その後落花生茶を抽出
③緑茶と落花生の薄皮を混合したのち抽出
結果は左図のように①の抽出量が②、③よりも多く、緑茶単体で抽出した時よりも多くなることが分かった。

4. 考察



左は、プロシアニジンとエピガロカテキンガレートの構造式である。これらを見ると、二つのポリフェノールはベンゼン環と六員環からなるカテキン骨格を有していることがわかる。また、プロシアニジンの構造の周囲にはヒドロキシ基が多く存在し、他のフェノール類と水素結合をつくりやすい構造になっている。これらにより、プロシアニジンがエピガロカテキンガレートを引き付けやすくなっていると推察される。

以上から、①の抽出を行った際に溶液中にもともと抽出されていたプロシアニジンがエピガロカテキンガレートを引き付けたことにより、①の抽出時のエピガロカテキンガレートが緑茶単体での抽出よりも多く抽出されたのではないかと考えられる。

5. 今後の展望

項目2で述べた試飲会の結果、緑茶と混合することで落花生茶の渋みが大幅に軽減することがわかっている。この味覚の変化に考察で述べたプロシアニジンがエピガロカテキンを引き付けることが影響しているのではないかと考え、今後の展望として二種のポリフェノールの水素結合の立体構造を調べることでこの仮説を明らかにしたいと考えている。

これらの有効性が断定できれば、緑茶飲料に落花生の薄皮を添加することでポリフェノール量の増加と味覚の向上に貢献できるのではないかと考えている。

6. 参考文献・謝辞

・Hitoshi Muguruma, J. Agric. Food Chem. 2019, 67, 943-954
・Hiyo Fujiki, Analytical Sciences, Electrochemical determination of the procyanidins in peanut skin using a carbon nanotube electrode, 2023
最後に、CV法の測定を手伝っていただいた順天堂大学、六車教授に御礼申し上げます

太古の昔千葉県のかん水はどうやって出来たのか ～成分分析で謎に迫る～

日本大学習志野高等学校 ○金澤 賢玖・○渡邊 壘・○岩崎 彩華

1. 背景

ヨウ素生産地である千葉県・宮崎県・新潟県では、天然ガスの生産の際に汲み上げられる天然ガスかん水にヨウ素が含まれており、これを原料としてヨウ素を生産している。

昨年度の研究で、かん水には海水の約 2000 倍の高濃度のヨウ素を含有することが分かった。かん水に高濃度のヨウ素を含有した理由を成分分析により研究することにした。

2. 実験 定量方法：臭化物イオンとヨウ化物イオンの定量は吸光度法¹⁾を用いた。海藻や魚は灰化法で処理後に吸光度法¹⁾を用いた。

[実験 1] 海水とかん水に含まれるヨウ化物イオンと臭化物イオンの比率の測定

海水が濃縮してかん水中に高濃度のヨウ素を含有したと考えた。溶液が濃縮してもイオンの比は、濃縮前後で変化しないことから、海水と千葉・宮崎・新潟のかん水のヨウ化物イオンと臭化物イオンの比率を測定し比較した。(表 1)

表 1 海水とかん水のイオン比

	千葉	宮崎	新潟	海水
I ⁻ [ppm]	88	72	61	0.05
Br ⁻ [ppm]	136	78	70	60
I ⁻ :Br ⁻	1:1.5	1:1.1	1:1.1	1:1200

(表 1) よりいずれの地域でもかん水のイオン比 (I⁻:Br⁻) が 1:1 前後となり、海水のイオン比 1:1200 とは大きく異なった。かん水と海水でイオン比が大きく異なることから海水の濃縮により、かん水ができたのではない。

[実験 2] 海藻類に含まれるヨウ化物イオンと臭化物イオンの比率の測定

海水中に存在し高濃度のヨウ素を含有するものが分解し、かん水に溶け込み、高濃度のヨウ素を含有すると考えた。海水中に大量に存在し、高濃度のヨウ素を含有するものは海藻である。希釈してもイオンの濃度比が変化しないことから海藻類とかん水のイオン比を比較しその組成の類似性から海藻類が溶け込んだかどうかを探った。

今回の実験では、海藻類として、昆布・ヒジキ・ワカメ・モズク・アオサのイオン比を測定した。(表 2)

表 2 海藻類のイオン比

	昆布	ヒジキ	ワカメ	モズク	アオサ
I ⁻ [ppm]	71	29	4.2	3.1	2.4
Br ⁻ [ppm]	49	12	12	8.3	9.4
I ⁻ :Br ⁻	1:0.7	1:0.4	1:2.9	1:2.8	1:3.9

(表 2) より海藻の種類によってヨウ化物イオンと臭化物イオンの濃度に多少の差異があるものの、いずれの海藻もイオン比は 1:1 前後となった。かん水とイオン比が類似していることから海藻類が分解しかん水に溶け込んだと考えられる。

[実験 3] 他の海洋生成物に含まれるヨウ化物イオンの臭化物イオンの比率の測定

海藻類以外の海洋生成物もその死骸が地層に堆積後長期間かけて分解しかん水中に溶け込んだ可能性がある。海藻類以外の海洋生成物のヨウ化物イオンと臭化物イオンの濃度を測定し、そのイオン比からどのような海洋生成物が溶け込んだのか探った。今回の実験では、海洋生成物として、サクラエビ・タラ・カツオのイオン比を測定した(表 3)

表 3 海洋生物のイオン比

	サクラエビ	タラ	カツオ
I ⁻ [ppm]	0.5	3	3
Br ⁻ [ppm]	5.1	3	1.6
I ⁻ :Br ⁻	1:10	1:1	1:0.5

(表 3) より海洋生物によって差異があるものの、タラとカツオでは、イオン比は 1:1 前後となった。かん水とイオン比が類似していることからタラとカツオが堆積・分解し、かん水に溶け込んだと考えられるが、サクラエビはかん水とイオン比が異なるためサクラエビはかん水の原料になったと考えにくい。このことから、大型の魚類は生物濃縮により高濃度のヨウ素を含み、かん水のヨウ素の原料となったと考えられる。

3. 考察

- (1) 実験 1 から、かん水と海水のヨウ化物イオンと臭化物イオンのイオン比に大きな差異が見られるため、海水が濃縮した訳ではない。
- (2) 実験 2 から、かん水と海藻類のイオン比が類似していることから海藻類が分解しかん水に溶け込んだことが考えられる。
- (3) 実験 3 から、タラ・カツオとかん水のイオン比が類似している一方、サクラエビとかん水のイオン比が異なった。大型の魚類は生物濃縮により高濃度のヨウ素を含み、かん水のヨウ素の原料となったと考えられる。

4. 今後の課題

- ・かん水中のヨウ素の起源を調べるために、より多くの海洋生成物のヨウ化物イオンと臭化物イオンの比を分析する。
- ・かん水のヨウ素含有量の地域差の原因を検討する。

参考文献

- 1) 内海 諭, 小高みどり, 磯崎昭徳: 分析化学, 34, 81, (1985).
- 2) ヨウ素学会ホームページ <https://fiu-iodine.org/>.
- 3) 竹下敦宣他: 日経サイエンス, 第 52 巻 10 号, p. 117.
- 4) ヨウ素欠乏症への取り組み, https://www.nestle.co.jp/media/newsandfeatures/p2016219_micronutriant_iodine.
- 5) ヨウ素学会: 日本にたくさんある資源って何だろう? それはヨウ素, (2020, 2).
- 6) 日本化学会: 資源に乏しい日本における臭素製造の歴史 https://www.chemistry.or.jp/know/isan056_article.pdf
- 7) 国立研究開発法人 科学技術振興機構: 日本の地下に眠る天然資源ヨウ素 https://www.jstage.jst.go.jp/article/swsj/74/1/74_20/pdf/-char/j

二酸化炭素還元生成物の確認
 埼玉県立熊谷西高等学校 ○高科彩葉 布施歩美 山崎凜 金子百花

研究の背景と目的 近年、CO₂などの温室効果による地球温暖化が問題になっている。そこで、私たちは電気化学的手法を用いて、CO₂を還元し、利用可能な有機物の生成を目指した。また、生成物の量をGC/MSを用いて数値化し、今後の改良に向けて実験を行った。

実験1 溶液の検討

【方法】

実験1-1 従来と同じように右の図と同じ条件で実験を行った。それぞれCO₂バブリングあり、なしで行い、電極電位(vs/NHE)を0Vから-1.0Vまで-0.05Vずつ下げていき、電流値を測定していった。

実験条件は、図1のように従来の実験条件で塩橋に用いた(a)

NaClaqをNa₂SO₄aqへ変更し、濃度は1.0M、0.1M、0.01Mの3つの条件で行った。

実験1-2 従来の実験条件の(c)NaClaqからKClaqに変更し実験を行った。

実験1-3 電解液として用いた(b)NaHCO₃aqの濃度を1.0M、0.1Mにし、また、(c)KClaqの濃度を1.0M、0.1Mの2つの条件で行った。

実験1-1から実験1-3の閾値と、従来の実験条件の閾値と比較した。

【結果・考察】

実験1-1 1.0M、0.1M、0.01Mと濃度が薄くなるにつれて、電流密度が低くなっていった。しかし、従来の条件の閾値と比較すると大きく変わらないことから、塩橋の溶液にNa₂SO₄を使用することと、塩橋の濃度は閾値に影響を与えないと考えた。

実験1-2 閾値は-0.25Vとなり、実験1-1の結果と大きく変わらないことから、NaClaqからKClaqへの変更は閾値に影響を与えないと考えた。

実験1-3 NaHCO₃aq0.1M、KClaqの電流値が低かった。理由としてはNaHCO₃の濃度を薄くしたことで全体の電子数が減少したためだと考える。しかし、閾値は条件①では-0.26、条件②では-0.25Vと実験1-1の結果と大きく変わらないことから、溶液の濃度は閾値に関係しないと考えた。

実験2 還元電位の特定

【方法】

溶液はKClaq、NaHCO₃aqとともに0.1Mにし、塩橋をNa₂SO₄aqを0.1Mにした方法で行った。電極は①Cu線、②Pb線では実験1と同様の方法で行った。(図1)そして閾値電圧をネルンストの式(図2)にあてはめ、生成物の予想を行った。

【結果・考察】

電流値が大きく上がった電極電位の閾値が、条件①のCu電極では-0.28V、条件②のPb電極では-0.38Vと考えた。ネルンストの式よりどちらもpHSのNaHCO₃aqを使用しているため、条件①ではCH₄、条件②ではC₂H₄が生成したと考えられる。

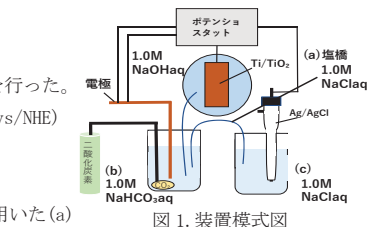


図1. 装置模式図

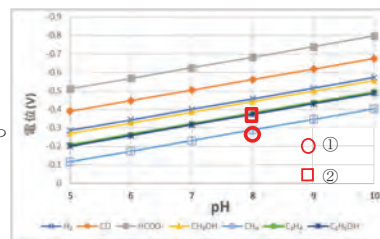


図2. ネルンストの式

実験3 生成物の確認

【方法】

実験1と同様の条件で30分間電極電位を-0.8V(vs/NHE)を加え続けた。

実験3-1 臭素水でC₂H₄などの不飽和結合の生成を確認した。電解液に 図3.実験条件 0.1M NaHCO₃aqを用いて図3の条件で実験を行った。電解液0.2mlに臭素水3.0mlが入った試験管に滴下し、褐色の濃さを観察した。臭素水で不飽和結合の生成を、臭素水と光反応で飽和炭化水素の生成を確認した。

実験3-2 臭素水と光反応でCH₄などの飽和炭化水素の生成を確認する

【結果・考察】

実験3-1 Pb線CO₂バブリングあり電圧をかけた条件のみ、色が薄くなった。

実験3-2 すべての条件で脱色が見られなかった。

Pb線のCO₂バブリングあり、電圧をかけた条件で、臭素の色が薄くなっていることから不飽和結合であるC₂H₄が生成していると考えた。Cu線のCO₂バブリングあり、電圧をかけた条件で臭素水の変化はなかったが、ハロゲンランプを当てた際、少しだが脱色反応が見られた。

実験4 二酸化炭素還元生成物の確認

【方法】

図4のそれぞれの条件でCO₂還元し、GC/MSを用いて、二酸化炭素生成物の計測を行った。

今回は、全ての条件でC₂H₄が生成したと仮定し、電解液に臭素水を滴下することで、臭素とC₂H₄が反応すると生成される、1,2-ジプロモエタンの計測を行った。

【結果・考察】

電解液から1-2,ジプロモエタンが検出されなかった。このことから、C₂H₄が生成されなかったと考えられる。理由として、電解する時間が短かったため、検出できる十分な量を生成できなかった。また、C₂H₄ではなく、他の有機物の可能性を考えた。

【結論】

実験1ではNa₂SO₄aqの塩橋、0.1Mと1Mでは同じ電流密度の動きとなり、Ag/AgCl参照電極を入れる(c)の溶液NaClaqとKClaqでは変化がなかった。また、NaHCO₃aqの濃度を薄くすると、全体に電流密度が下がった。KClaqでは変化があまりなかった。また、実験1の結果から、Cu電極とPb電極で実験2を行った。閾値電圧から、Cu電極ではCH₄、Pb電極ではC₂H₄が発生していると考えた。実験3では、生成物の確認のため、臭素水と電解液との反応を行った結果、Pb電極で反応が見られ、C₂H₄が発生していると考えられた。実験4ではGC/MSを用いて電解液の計測を行ったが、予測した1-2,ジプロモエタンは検出されなかった。

参考文献

- 1) 井上晴夫. 夢の新エネルギー「人工光合成」とは何か. 講談社, 2016年
- 2) 久富隆史, 久保田純, 堂免一成. エネルギー変換型光触媒. 共立出版, 2017年
- 3) 堀善夫. 銅電極による炭酸ガスの電解還元

電極		CO ₂	電圧
Cu	Pb	○	○
		×	○
		×	×

	溶液	電極	電圧	CO ₂
(1)	NaHCO ₃ aq	Cu	○	○
(2)	NaHCO ₃ aq	Cu	○	※
(3)	NaHCO ₃ aq	Pb	○	○
(4)	NaHCO ₃ aq	Pb	○	※
(5)	NaHCO ₃ aq	Cu	○(-1.0V)	○

図4 実験条件

プラスチックの紫外線による劣化と高吸水性樹脂の吸収量の関係

岐阜県立岐阜高等学校

○堀江実徳 ○足立佑磨 ○大鹿主真 今井優弥 辻怜矩

1.はじめに

高吸水性高分子 (Super Absorbent Polymer: SAP) はデンブレンやポリビニルアルコールを主鎖とし、これにポリアクリル酸ナトリウム (Fig.1) を側鎖としてつないだものである。水の吸収力が非常に強く、多量の水を保持できることから、紙おむつや土壤保水材などに用いられている。SAP によって吸収された水は、スポンジなどと違って押しても吸収した水を出さない。ところが電解質水溶液に入れると純水と比べて吸水量が著しく低下し、また電解質を変えると吸水量に差が生じることが知られている^[1]。

2.測定方法

膨潤した SAP に UV を照射する(アズワン株式会社「殺菌線消毒ロッカー」・波長 253.7 nm)と SAP が分解され、溶液が放出される。このとき、UV は SAP を透過するため、SAP の組織全体の分解が進み、UV 全体から水が放出される。

3.実験 1

膨潤した SAP の質量は水の蒸発によっても低下する。そこで、水の蒸発量を補正して UV 照射による SAP の放出量を計測するため、以下の実験を行った。SAP 0.25 g をティーバッグにいれ、水に浸して完全に膨潤させる。周りの水滴を落とし、UV を照射(光源から 3 cm の距離)したものの質量と、直射日光を避けた場所に放置した SAP の質量を、それぞれ 15 分おきに測定した。この実験によって得た蒸発量を補正した SAP の吸収量の減少値を Fig.3 に示す。

Fig.3 より SAP の減少量は時間とともに大きくなったことが分かる。ここでなぜ吸収量の減少が時間とともに大きくなるのか考察する。UV

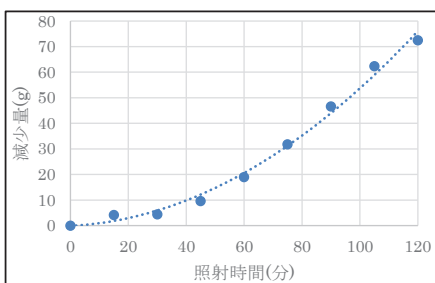
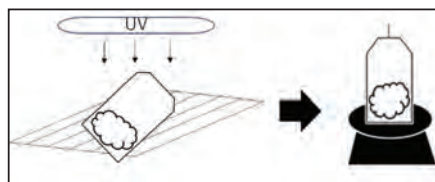
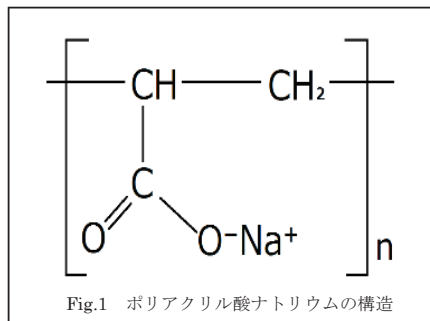


Fig.3 UV 照射による SAP の吸収量の減少値

はポリマー全体を透過するため、SAP 全体で分断が進む。分断が進むと SAP の分子鎖が切断されることで水が放出されていく。UV 照射を続けることにより、分子鎖の長さが徐々に短くなることで時間の経過とともに減少量が増えたと考える。

4.考察 1

他の実験によって SAP から放出される溶液は酸性を示し、時間が経つにつれて放出される溶液の pH は小さくなり、酸性の強い溶液になっていった。また、UV 照射後の SAP を再び水に浸しても再膨潤しなかった。

UV を照射するとポリマー鎖が分断され短くなり、その過程で分断された部分がカルボキシ基に変化する。このときポリマー鎖が短くなることで、ポリマー構造の中に保持されていた水が外部へと排出され、水を保持することができなくなると考える。UV を照射し続けることで酸性が強くなったことについては、UV を照射するとポリマー鎖が分断され短くなり、分断された部分がカルボキシ基に変化したのではないかと考える。分断が進むことによりカルボキシ基が増えるため、溶液全体の酸性が強くなると考えられる。

5.実験 2

UV を 120 分照射した後の SAP の吸収量が、SAP を浸す塩化ナトリウム水溶液の濃度によってどのように変化するか調べるために以下の実験を行った。

SAP 0.25 g をティーバッグにいれ、任意の濃度の塩化ナトリウム水溶液に浸し十分に膨潤させた。その後、SAP を UV 光源から 3 cm の距離で UV を照射し、15 分おきに吸収量を測定した。この測定値から、同じ条件の直射日光の当たらない場所での 15 分おきの吸収量を蒸発量として補正した。補正後の SAP からの放出量(g)を Fig.4 に示す。

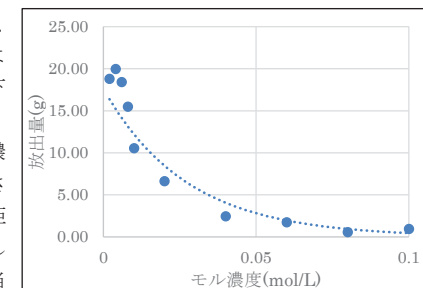


Fig.4 UV 照射 120 分間で放出したモル濃度ごとの溶液の質量

実験結果より、UV 照射時間が同じとき、濃度を大きくしていくにつれて UV 照射に SAP からの溶液の放出量は小さくなっていくことが分かった。つまりポリマー密度を大きくすると SAP の分断速度は小さくなることが分かった。

6.結論

SAP に UV 照射するとポリマー鎖がカルボキシ基となり分断され、保持していた溶液を放出することが分かった。また、ポリマー密度を大きくすると UV 照射による分解速度が遅くなった。このことからプラスチック製品は密度が大きいと分解速度は遅く、密度が小さいと分解速度は早いと我々は推測する。

7.参考文献

[1]野村幸司 (2002) 東亜合成研究年報 TREND2002 第 5 号

高吸水性樹脂「アロンザップ」の高機能化 P.28

[2]子育て・介護をかえた高吸水性ポリマー 公益社団法人日本化学会 暮らしの科学最前線 第 6 号

ブルーボトル反応の誘導期を操ろう！～安全に実験を楽しむために～

千葉県立長狭高等学校

○高橋祥斗 粕谷昊生 杉田陽紀 三浦健人

研究概要

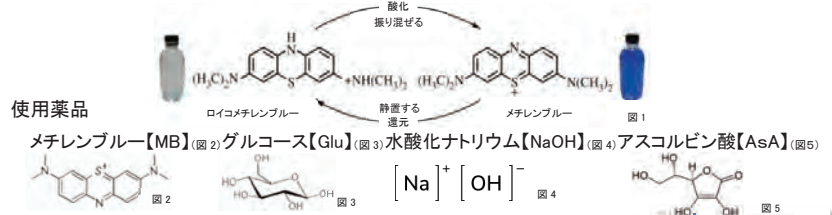
ブルーボトル反応は、水溶液を振ると、無色から青色へ瞬間的に呈色変化するが、無色に戻るのに数分～数十分かかる。私たちは、無色に戻る「誘導期」を短縮させる条件と原理を調べた。その結果、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液の使用で、誘導期を短縮できることが分かった。しかし、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液を手で振ることは危険であり、廃液の環境負荷も大きいと考えて研究を進め、還元剤の添加によって、水酸化ナトリウムの濃度を抑え、誘導期を短縮することができた。

1 背景と目的

本校科学部は、南房総地域で化学実験教室を年数回開催している。スライムや人工イクラ作りなどの実験体験は、未就学児も楽しみにしてくれている。今年度は、化学変化の面白さを感じてもらいたいと思い、「ブルーボトル反応」を候補に挙げた。しかし、上記研究概要のような危険や環境負荷の問題を解決する必要があった。そこで、「誰もが安全に楽しく体験でき、環境に優しいブルーボトル反応を実現し、その条件と原理を明確にする。」ことを目的として研究を始めた。

2 ブルーボトル反応【Blue Bottle Reaction:BBR】

メチレンブルーが、グルコースの還元力で、無色のロイコメチレンブルーになる反応。(図1)



3 実験方法・結果

○使用薬品の基本的な性質を確認した。(実験A～D)

実験A MBの濃度と呈色変化の関係をRGB解析により確認した。

結果: [MB]=0.0001 mol/Lの場合に、R・GとBの分離が大きかった。(図6)

実験B MBの濃度を変化させ、pH・ORPへの影響を確認した。

結果: MBは、液性への影響が小さかった。(図7)

MBの濃度は、0.0001 mol/Lが最適であると判断した。

実験C Gluの濃度を変化させ、pH・ORPへの影響を確認した。

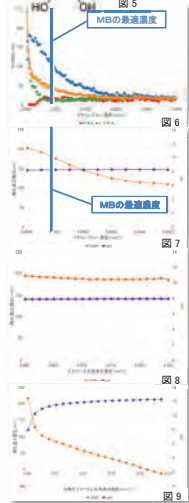
結果: Gluは、液性への影響が小さかった。(図8)

実験D NaOHの濃度を変化させ、pH・ORPへの影響を確認した。

結果: NaOHは、小さい濃度で、液性へ大きな影響を与えた。(図9)

○実験A～Dの考察

- NaOHが、BBRの誘導期に大きな影響を与えていると考察した。
- Gluの還元力の大きさは、NaOH濃度によって決まると考察した。
- NaOHとGluの濃度と混合比により、液性が顕著に変化すると予測した。



○NaOHとGluの濃度と混合比によるpHとORPへの影響を確認した。

実験E NaOH濃度を一定にして、Glu濃度を変化させ液性を確認した。

結果: ORPの変化は、NaOHの濃度で決定される。(図10)

NaOH:Glu=1:8で、ORPが一定になった。
 ※[NaOH]が、Gluの還元力の大きさを決めていてと考察した。
 pHは、穏やかに小さくなった。

実験F Glu濃度を一定にして、NaOH濃度を変化させ液性を確認した。

結果: NaOH濃度変化で、ORPが小さく、pHが大きくなった。(図11)

NaOH濃度を大きくしても、ORPが小さくなり続けた。
 ※Gluの解環率は、0.002%と小さいため、全てが短時間にグルコン酸にはならず、ORPを小さくし続けた。

○NaOHとGluの濃度を変化させながら誘導期を確認した。

実験G-1 Glu濃度を変化させ、呈色変化をRGB解析した。

結果: Glu濃度を大で、誘導期が短縮した。(図12)

実験G-2 NaOH濃度を変化させ、呈色変化をRGB解析した。

結果: NaOH濃度大で、誘導期が短縮した。(図13)

実験G-3 NaOHとGlu濃度を大きくしたBBR

NaOH:0.545 mol/L Glu:0.510 mol/L

結果: 攪拌後約1分で無色になった。(図14)

高濃度のNaOHとGluで誘導期が短縮した。→危険である。

実験H 塩基性下のAsA濃度を変化させて還元力の変化を確認した。

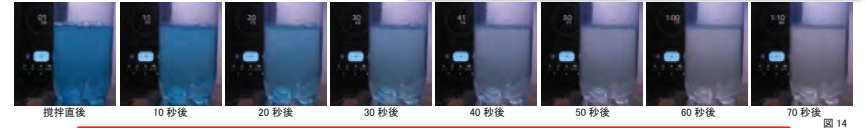
結果: 少量で、ORPが小さくなった。(図15)

※AsAの還元力は、極めて大きい。

実験I AsAの誘導期短縮効果を確認した。

NaOH:0.042 mol/L Glu:0.510 mol/L

結果: 攪拌後40秒で、無色になった。(図16)



超・低濃度(AsA無添加時の約1/10以下)のNaOH aqでBBRを実現した。

4. 考察

還元補助剤としてAsAを添加することで、溶液全体の還元力を底上げすることができるため、NaOHの濃度を約1/10以下にした条件であっても、ブルーボトル反応を成立させることができた。

5. 結論

AsAの添加で、未就学児も安心して楽しめる『人と環境にやさしいBBR』を実現することができた。

6. 展望

GluとAsAから、「アスコルビルグルコシド」が生成されることがわかっており、ブルーボトル反応の反応系への影響について、調べたいと思っている。また、AsAの添加とNaOHの濃度を小さくした場合、水溶液が白濁する傾向にあるので、他の還元剤や条件についても調べている。

7. 参考文献

川添慧、篠原史也(2016)「ブルーボトル反応における溶液劣化の研究」徳島県立城南高等学校 応用理科3年 化学だいきクラブ田村定義「色が消えても振れば元どおりから 魔法の青い液体」慶應義塾女子高等学校 <https://kdc.csj.jp> (2023/05/03)

原子の形に関する理論的考察

茨城県立日立第一高等学校 化学部 ○榎本 慧 ○野内 陽向

1. 緒言

私たちが使用している化学基礎の教科書や資料において、原子の形は当たり前のように球形として描かれている。電子配置や電子殻モデルを学習し、金属結晶の充填率を計算する際には、原子を球形と近似して算出するため、原子の形は球形であると強く思い込んでしまう。しかしながら、原子軌道の単元では、電子殻は原子軌道から構成され、s 軌道であれば球形であるが、p 軌道、d 軌道や f 軌道となると、球形から離れた形になることを学習する。その結果として、これまで目にしてきた原子の形が球形というのは単なる思い込みではないかという疑問が生じた。

そこで本研究では、原子の形を表現する波動関数を用いて、原子の形を理論的に考察した。

2. 実験方法

文献調査の結果、原子軌道を表現するものは電子に関する波動関数であることが分かった。波動関数を用いて、原子の形を考察した。

3. 結果および考察

波動関数は変数分離することにより、動径波動関数と球面調和関数の積で表される。動径波動関数は電子を波として考えたとき、原子核から電子までの距離 r の関数であり波の大きさを表す関数であることがわかった。動径波動関数の絶対値を 2 乗することで、電子の確率密度関数が導出され、距離 r に関する電子の存在確率を求めることができる。ただし、確率密度関数は面積の関数ではないので、原子の形を判断することができないことがわかった。そこで、動径波動関数から動径分布関数を導出し、電子の存在確率の最大値の点で比較した結果、s 軌道が最も原子軌道の広がりが大きいことがわかった。その結果をもとに考えると、周期表にある原子は全て球形であると考えられる。

球面調和関数は、偏角 θ, ϕ の関数であり、原子軌道の形を表現することがわかった。原子の形を考える上では、原子軌道を重ね合わせる必要がある。すべての軌道を重ね合わせると、原子軌道は球形になることもわかった。しかし電子が収容されていない原子軌道は体積を持たないので、原子軌道を重ねる際には、実際に電子が収容されている軌道のみを重ね合わせることでありとされる。図 1 に 2 つの p 軌道を重ねたときの原子軌道の一例を示した。その結果、電子が収容された軌道を重ね合わせると球形にならないことがわかった。実際に電子が収容された球面調和関数で表現された原子軌道を重ね合わせると、周期表のうち、25 個の元素は球形にならないことが分かった。

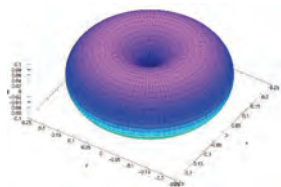


図1. p_x 軌道と p_y 軌道を重ねたときの原子軌道

本来、原子軌道は電子雲で表わされるように、明確な境界線を持たない。波動関数を動径分布関数や球面調和関数に分けて、境界線で形を判断することは原子の形を考える上で、正確な表現はできないことがわかった。また、電子雲は雲という言葉から、1つの電子しか持たない水素原子であっても多くの電子があるかのようなイメージを感じてしまう。そこで、電子軌道という名称ではなく、電子が存在している確率の雲 PCLe (Probability Cloud of Locating Electrons) という名称を新たに提案したい。図2に、PCLe で表現した13族のホウ素原子を示した。図2のように、PCLe の濃いところが原子の形であり、PCLe を用い周

期表にある元素の形を計算した結果、13, 14, 16, 17族の元素は球形にはならないことが示された。

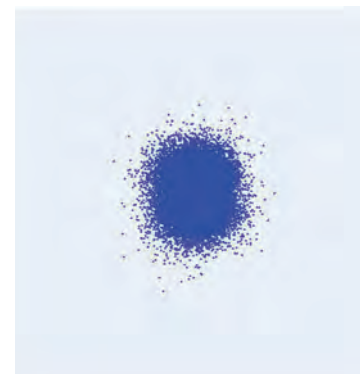


図2. ホウ素の PCLe 表示

これまで考えてきた原子軌道は、電子の遮蔽効果を考慮していない水素型の原子軌道であった。正確に原子の形を考える上では、多電子型の原子軌道を考える必要がある。そこで遮蔽効果を考慮したスレーター型原子軌道を用いて計算した。計算の結果、PCLe を考慮した計算と同じく13,14,16,17族の元素は球形にならないことが示された。

4. 結論

原子の形を考察した結果、元素周期表のうち、79%は球形になるが、21%は球形にはならないことが示唆された。

参考文献

- 1) 中島 敏「動径波動関数を考慮した原子軌道の形状を表示するプログラム教材の開発」、群馬高専レビュー、2020、第39号
- 2) アトキンズ 物理化学 (上)

硫化亜鉛ナノ粒子の組成分析と表面効果の検討
 埼玉県立熊谷高等学校 O田村 仁 柳 拓希 小林 大将

1. 研究の背景と目的

LEDはレアメタルを使い様々な色表現を可能にしている。しかし、埋蔵量に限りがあるという問題がある。そこで、私達は硫化亜鉛(ZnS)をナノ粒子化させ量子サイズ効果を利用することで、レアメタルを用いずに同一物質から様々な発光を示したいと考えた。

先行研究では、キレート剤を用いて Cu^{2+} の反応を抑制することで、CuS を発生させずに Cu^{2+} を ZnS ナノ結晶内に取り込むことに成功した。また Cu^{2+} を含んだ ZnS ナノ粒子では、結晶の歪みや Cu^{2+} の添加によって生成する S^{2-} 空位(Vs)を必ず経由して発光することを図2のように示した。ZnS ナノ粒子は逆ミセル法を用いた次のような手法で作成する。疎水性溶媒であるヘプタンに AOT(界面活性剤)を加え、よく攪拌し、溶液を2つのビーカーに分ける。その一方には $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{aq}$ と $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{aq}$ を、もう一方には Na_2Saq を加え攪拌する。その後、キレート剤を加え、溶液を混合し、攪拌することで Cu^{2+} を添加した ZnS ナノ粒子を生成することができる。本研究に使用する ZnS ナノ粒子も同様の方法により生成した。また、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{aq}$ を用いることで Cu^{2+} を添加した ZnS ナノ粒子を作成できる。

今回私たちは、ZnS ナノ粒子結晶内に添加した Cu^{2+} や Cu^+ が Zn^{2+} に対してどの程度含まれているのか、また表面からの無輻射遷移(熱失活)を抑える方法について検討する。

2. 電気化学測定による組成分析の検討

方法 図2のような回路を作り、ポテンショスタットを用いて0V~-2Vの電圧を印加する。使用する溶液は KCl 0.1mol/L aq、基準電極には Ag/AgCl 電極を使用する。

実験① 市販されている ZnS の試薬とカーボンペースト(以後 CP)を用いて CP サンプル(ZnS)を作り、電圧を印加して ZnS の酸化還元電位を確かめる。

結果・考察① 図3のような結果となった。-0.7V、-1.3V、-1.6Vにてピークが見られる。これら3つのピーク全てで ZnS に含まれている Zn^{2+} イオンの還元が起こったと考えられる。

実験② Cu^{2+} を添加した ZnS ナノ粒子、 Cu^+ を添加した ZnS ナノ粒子のそれぞれを炭素電極に付着させ電気化学測定する。

結果・考察② 図3,4,5を参照すると、 Cu^{2+} を添加した ZnS ナノ粒子 Cu^+ を添加した ZnS ナノ粒子共に CP サンプル(ZnS)と-0.7V、-1.3V、-1.6Vで共通するピークが見られる。これらは ZnS のものであると

考えられる。また、 Cu^{2+} の方では-0.9V、 Cu^+ の方では-1.1Vにそれぞれピークが見られる。参考文

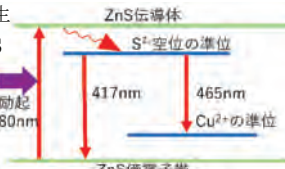


図1. Cu^{2+} を含む ZnS の発光バンド

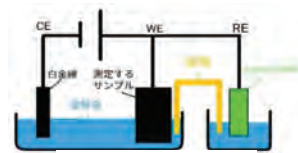


図2. 今回使用した回路



図3. 実験①の測定結果

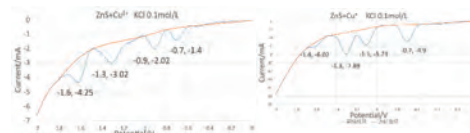


図4. Cu^{2+} の測定結果

図5. Cu^+ の測定結果

献(1),(2)より、これらはそれぞれに添加した銅イオンの還元電位だと考えられる。よって、それぞれの ZnS ナノ粒子には、それぞれに添加した Cu^{2+} 、 Cu^+ が確かにナノ粒子内に含まれていることがわかる。また、図4,5のように測定結果とその近似曲線を重ね合わせ、測定結果のピークの部分の面積を求める。その面積比から ZnS ナノ粒子中の Zn^{2+} と Cu^{2+} 、 Zn^{2+} と Cu^+ の存在比が分かる。ZnS ナノ粒子において $\text{Zn}^{2+}:\text{Cu}^{2+}$ が 6.5:1、 $\text{Zn}^{2+}:\text{Cu}^+$ では 3.1:1 となった。よって、それぞれの ZnS ナノ粒子中での添加した Cu^{2+} イオンの割合は約 14%、 Cu^+ は約 32%だと分かった。

3. 吸着剤を添加することによる影響

方法 Cu^{2+} を添加した ZnS ナノ粒子を含んだヘプタン溶液 55ml に対し SiO_2 を主成分とする多孔質構造の吸着剤を界面活性剤に対して 5% を添加し攪拌後、溶液 3ml を用いて分光光度計で発光スペクトルを計測する。

結果・考察

図6のような結果になった。吸着剤を添加した当日のうちに発光量が増した理由は次のように考えられる。ZnS ナノ粒子は従来全てのエネルギーが光エネルギーになっているわけではなく図7のように一部を熱失活している。しかし多孔質の吸着剤により図8のようなエネルギー遷移となり、熱振動として失っていたエネルギーが発光に使われたためだと考えられる。また、日を追うごとに発光が増したのには攪拌が足りずに吸着しきっていなかった吸着剤が徐々に ZnS ナノ粒子を吸着していったためだと考えられる。



図6. 吸着剤を添加した ZnS の発光量を日数別に測定したものと



図7. 吸着剤を添加していない ZnS ナノ粒子の模式図

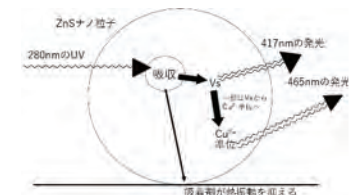


図8. 吸着剤を添加した ZnS ナノ粒子の模式図

4. 結論

電気化学測定によって、ZnS ナノ粒子 Cu^{2+} 、 Cu^+ にてそれぞれ添加したイオンによる酸化還元電位のピークが見られた。その結果から ZnS ナノ粒子中における存在比は、 $\text{Zn}^{2+}:\text{Cu}^{2+}$ が 6.5:1、 $\text{Zn}^{2+}:\text{Cu}^+$ では 3.1:1 であることが分かった。

また、吸着剤を添加した ZnS ナノ粒子の発光量は吸着剤無しの際に比べて 7 倍となった。これは、ZnS ナノ粒子表面にて熱により失われていた励起エネルギーが、発光に使われたためである。

5. 参考文献

- 中山茂吉 梅本登紀子. 「新しい電気化学的手法による銅硫化物の定量」. 解析技術研究センター. SEIテクニカルレビュー. (2012).
- 中山茂吉 梅本登紀子 能登谷武紀 大塚利行. 「高アルカリ液を用いるボルタンメトリーによる銅硫化物の定量分析」. 材料と環境. (2008).

亜鉛と硫酸銅水溶液の反応における銅イオン濃度の変化

武蔵中学校 化学部

○ 萩原 成礼

1. 研究概要

金属のイオン化傾向の差によって起きる現象として、亜鉛をそれよりイオン化傾向の低い銅(II)イオンを含む水溶液に入れると酸化され亜鉛(II)イオンとなり、銅イオンが還元されて銅になる。そこで、この研究では、硫酸銅水溶液に亜鉛を入れた時の亜鉛の形状や時間の経過による銅イオンの反応速度(これ以降反応速度と示す)を比較し、なぜそのような結果となるのか検証を行った。

2. 実験内容

本実験: 亜鉛の形状(板、粉末)と時間経過の違いによる銅イオンの反応速度

(1) 実験方法

- ① ビーカー8つに1.00mol/Lの硫酸銅水溶液をそれぞれ20.0mlずつ入れ、その後、亜鉛板0.43g(表面積:約1.90cm²)を4つのビーカーに、亜鉛粉末(粒径を肉眼で見られないほどの粒子)0.43gを残りの4つのビーカーに入れる。
- ② 亜鉛を硫酸銅水溶液に入れてから1時間後、亜鉛板、粉末を入れたビーカーそれぞれ1つに入っている溶液をろ過する。同様に、2、3、22時間後にも行う。
- ③ 紫外可視分光光度計(日本分光V750)でろ液の銅イオン濃度を定量する(ピーク波長570nm、バンド幅1nm、ブランク測定、標準液:硫酸銅水溶液0.500mol/L、1.00mol/L)

(2) 実験結果と考察

亜鉛の形状の違い(板と粉末)と時間経過による銅イオン濃度の変化は図1に示す。亜鉛板を入れた溶液の銅イオン濃度は直線的に減少しており、反応速度は少なくとも3時間後までは一定である。また、3時間後から22時間後までの反応速度がそれまでと比べて著しく低かったこと、この実験で亜鉛が全て反応した時の残った溶液の銅イオン濃度の理論値(0.670mol/L)と実際の22時間後の濃度(0.680mol/L)が近かったことから、この間に反応が終了したと考えられる。さらに、目視によると、反応後の板に析出した銅の様子は、一部は板に定着していたが、全体的に凹凸が多く、崩れやすく見られ、また22時間後に残った固体の内部には銅に覆われた薄い亜鉛板が残っていた。一方、亜鉛粉末を入れた溶液の反応速度は、反応開始1時間後までは板より反応速度が速いものの、その後は反応速度が時間の経過とともに遅くなった。また、目視によると、析出した銅は亜鉛粉末1粒ずつに析出しており、それぞれ亜鉛粉末に定着していたと見られる。

亜鉛板と粉末の形状の違いによる反応速度の違いを引き起こした原因について、時間の経過とともに亜鉛の表面に析出した銅が銅イオンと亜鉛の反応を阻害したためと考察する。開始直後～1時間後に粉末が板よりも反応速度が速かったのは、板より表面積が大きいためであると考えられる。また、1時間後～22時間後にかけて亜鉛粉末の反応速度が亜鉛板より遅かったのは、析出した銅が粉末の表面を覆い銅イオンとの反応を阻害した一方、板の場合、銅の一部が板からはがれたり崩れたりするなどして銅が亜鉛板を完全に覆うことができず、反応が継続されたためであると考えられる。

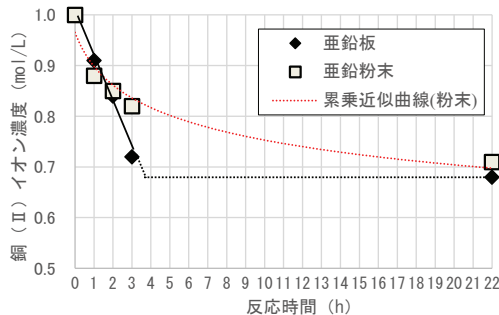


図1 本実験の結果

追実験1: 亜鉛板の表面に銅を析出させたときの銅イオンの反応速度

本実験から、硫酸銅水溶液との反応において亜鉛の表面に析出した銅が亜鉛板と銅イオンとの反応を阻害している可能性が考えられた。そこで、追実験1では亜鉛板の表面にあらかじめ銅を析出させたものを用意し、析出させていないものとの反応速度の違いを調べることで、実際に表面に析出した銅が亜鉛と銅イオンの反応を阻害したのか検証を行った。

(1) 実験方法

- ① 亜鉛板0.43gを1.00mol/Lの硫酸銅水溶液10.0mlに30分間入れておき、その後表面の銅が崩れないように慎重に水の中に移し替え、1日置いておく。
- ② ①で銅を表面に析出させた亜鉛板(A)と、析出させていない別の亜鉛板0.43g(B)をそれぞれ1.00mol/Lの硫酸銅水溶液10.0mlに2時間つけ、ろ過する。
- ③ 分光光度計を用い、②の過程で得たそれぞれのろ液の銅イオン濃度を定量する。

(2) 実験結果と考察

実験結果(表1)より、亜鉛板Aの反応速度は亜鉛板Bよりも遅かったと分かる。また、亜鉛板Aの硫酸銅との反応時間の合計は2時間半であり、本実験から板の反応が終了したのは3時間後以降であることから、その反応は終わっていないと考えられる。以上のことから、亜鉛板を覆う銅メッキによって亜鉛と銅イオンの反応が阻害されていると考えられる。

表1 追実験1の結果

亜鉛板の種類	2時間後の濃度
亜鉛板A(予め銅を析出させたもの)	0.83mol/L
亜鉛板B(予め銅を析出させていないもの)	0.59mol/L

追実験2: 亜鉛板の表面の酸化と反応速度

本実験で使用した亜鉛板の表面には粉状の白い物質がついており、これは酸化亜鉛であると考えられる。追実験2では、水で亜鉛板をぬらし、亜鉛板の表面を酸化させることで、表面の酸化膜が反応速度に与える影響について調べた。

(1) 実験方法

- ① 亜鉛板0.35gを用意し、水で濡らした後2～3分雑巾の上に放置し、乾かす。
- ② ①の亜鉛板(C)と、それとは別の亜鉛板0.35g(D)をそれぞれ1.00mol/Lの硫酸銅水溶液10.0mlにいれ、2時間放置する。
- ③ 2時間後、それぞれの溶液をろ過する。ろ液は分光光度計で定量する。

(2) 実験結果と考察

実験結果(表2)より、亜鉛板Cは亜鉛板Dに比べ反応速度が遅いことが分かる。この理由として、実際に亜鉛板を水でぬらすと短時間のうちに表面に酸化膜が生成されるかは分からないが、亜鉛板の表面亜鉛に酸化膜が生じ、それが銅イオンとの反応を阻害した可能性が考えられる。

表2 追実験2の結果

亜鉛板の種類	2時間後の濃度
亜鉛板C(水あり)	0.84mol/L
亜鉛板D(水なし)	0.76mol/L

3. 今後の展望

本実験では、亜鉛板の表面にもともと付着していた酸化亜鉛を除去せず実験しており、その後の追実験2から、それが反応速度に影響している可能性が分かった。今後は亜鉛板を紙ヤスリで削るなどして酸化膜を取り除き、正確性を高めた実験を行いたい。また、表面積の違いによる反応速度の違いなどについても研究を進めたい。

※参考資料

・浜島書店『ニューステージ 新化学図表』2011年発行

・日立ハイテクサイエンス ホームページ 分光光度計基礎講座

(<https://www.hitachi-hightech.com/jp/ja/knowledge/analytical-systems/spectrophotometers/uv/basics/>)

電子レンジを用いる簡易な合金のつくり方

茨城県立土浦第一高等学校附属中学校

○高橋寛明 ○矢野新 ○清野陽太 小薬遼輔 近藤星汰

1. 背景と目的

本校科学部では、電子レンジを用いて砂鉄から鉄をつくる「電子レンジ製鉄」に取り組んでいる。身の回りで利用されている金属は、複数の金属などを混合した合金であることが多い。青銅は銅とスズから構成される代表的な合金であり、これまでに様々な方法での作製が報告されている。ガスバーナーによる加熱を用いた方法では、原料の入ったつぼを直接加熱するだけでは、融解するには温度が不十分であり、マッフルを用いて高温にするなどの工夫が必要となる。^{[1], [2]}ただし、銅の融点の方が高いため、銅の質量含有率が高い青銅をつくることは困難である上、多量の二酸化炭素などが発生することから、室内で実施するときには十分に換気する必要が生じた。また、電子レンジを用いた青銅づくりに関する報告例は少ない。^[3]本研究では、金属単体とその酸化物、不純物を含む鉱物を原料に、電子レンジを用いて青銅をつくることを目的とした。

2. 方法

電子レンジは最大出力 1000 W の家庭用単機能モデル、炭素は 2 種類の活性炭(顆粒状と粉末)、反応容器はアルミナ製のつぼ、断熱容器は丸越工業製の高温雰囲気用耐火断熱れんが GM-160 をボール盤で加工して自作したものを使用した。

【反応前準備と操作】

アルミナ製のつぼの内壁に道具土を数 mm の厚さで貼り付け、電子レンジで加熱乾燥させた。活性炭粉末上に原料をのせ、すき間に顆粒状活性炭を敷き詰めた後にふた(アルミナ製)をし、つぼの外側全体に道具土を数 mm の厚さで貼り付けた。断熱容器の溝の中に入るつぼを入れ、すき間にアルミナセラミックファイバーを詰めて、同じく溝をあけたれんがを用いてふたをし、そのすき間を道具土でふさいだ。電子レンジに入れ、900 W で 3 分を 5 回、連続運転で 15 分間の加熱を行った。



図1 反応までの流れ

【方法①】

銅(粒状)とスズ(粒状)の混合質量比を変化させて、電子レンジ内でマイクロ波加熱を実施した。

【方法②】

酸化銅(Ⅱ)と酸化スズ(Ⅱ)の混合粉末の質量比を変化させて、電子レンジ内でマイク

ロ波加熱を実施した。

【方法③】

酸化銅(Ⅰ)と酸化スズ(Ⅱ)の混合質量比を変化させて、電子レンジ内でマイクロ波加熱を実施した。

【方法④】

鉄製乳鉢で孔雀石を細かい砂状になるまで叩いて碎き、粒径が小さくなってきたら乳鉢に移し、すりつぶして粉末にした。孔雀石の粉末と酸化スズ(Ⅱ)の混合質量比を変化させて、電子レンジ内でマイクロ波加熱を実施した。

3. 結果と考察

【色と鑄造組織】

すべての方法で銅含有率が高い青銅をつくることができたが、方法①で得られたものをグラインダーで削ると、銅の融け残りが見られた。一方で、金属研磨剤を用いて表面を鏡面になるまで仕上げて比較すると、銅含有率が高い青銅になるにつれ、研磨面の鑄造組織が大きな樹状に変化した。粉末を用いる方法(②, ③, ④)では、いくつか分散した小さな塊状の青銅が得られたが、断面は全体的に均一であった。一方で、粉末状の残存物も確認できた。テルミット反応では、酸化銅(Ⅱ)は激しい火柱が生じ、危険性が高いことが知られているが^[4]、本方法による青銅の合成では、特段の影響は見られなかった。

【定性分析】

一定量の青銅を濃硝酸に加えたところ、赤褐色の気体を発生して溶けた。反応後の溶液を蒸留水で希釈したものに過剰量のアンモニア水を加えてよく振ると、溶液は深青色に変化し、その中に白色沈殿の生成が確認できた。また、スズ含有率が高い青銅になるほど、ろ過で得られる白色物質が多くなった。

4. 参考文献

- [1] 野曾原友行, 化学実験虎の巻 日本化学会編, 丸善, 48 (1991).
- [2] 野曾原友行, NHK やってみよう なんでも実験 vol. 1, NHK 出版, 136 (1996).
- [3] 藤田繁治, 愛媛県総合科学博物館研究報告, No. 8, 1 (2003).
- [4] 小松寛, 化学と教育, 57, 242 (2009).

5. 謝辞

本研究は、中谷医工計測技術振興財団の科学教育振興助成を受けたものです。研究にご助言いただきました筑波大学数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻 後藤博正准教授に感謝申し上げます。

泳ぐ人工イクラの運動Ⅲ —ゲル周囲の水溶液の流れの可視化—

茨城県立日立北高等学校 ○梅原瑞貴 ○山口颯太 ○根本知武

1. 緒言

本校科学部で、アルコールを含む人工イクラの自己駆動運動が見いだされた。人工イクラとはアルギン酸ナトリウム水溶液を Ca^{2+} など でゲル化したものである。これまでの研究により、この自発的運動は、ゲル粒子周囲の表面張力差 (Marangoni 効果) によって動くこと、ゲル粒子の楕円運動や間欠的な運動を通して、速度を低下させながら停止することが分かっている。

今回の実験では、ゲルからアルコールが溶け出す様子を可視化するために、黒鉛粉末を CaCl_2 少量に混ぜ、人工イクラを座礁させた状態 (図 1) で溶け出すアルコールの流れを観察した。

2. 実験方法

0.5% アルギン酸 Na 水溶液 5 mL にイオン交換水 1 mL、0.05% メチルレッド (MR) エタノール溶液 1 mL をゆっくりと加えてアルギン酸 Na 水溶液とする。これを 1.0 mol/L CaCl_2 水溶液に滴下してゲル化させる。 CaCl_2 水溶液 20 mL にエタノールを加え、さらに全体積が 22 mL になるようにイオン交換水を加える。直径 60 mm シャーレに CaCl_2 水溶液をシリンジで 2 滴加え、そこに黒鉛を少量混ぜる。液面より約 1 cm 上から MR アルコール入りアルギン酸 Na 水溶液をシリンジで滴下する。

3. 結果

ゲルの運動が止まる原因はゲルから溶け出すアルコールの減少とゲル周囲のアルコール濃度が十分高くなったことが考えられる。そのことを確認するため、すでに停止したゲル粒子を新鮮な CaCl_2 水溶液に移してその後の様子を観察した。その結果再び動き出すことはなかった。運動している途中のゲル粒子で同様の実験を行ったところ移す前と同様の運動を続けることが分かった。このことからゲルの運動の停止はゲルから溶け出すアルコールがなくなったことが原因であることがわかった。上記の結果よりゲルからアルコールが溶け出す様子を可視化するために、黒鉛粉末を粒子周囲に置いて顕微鏡撮影したものが図 2 である。ゲル粒子周囲から流れが生じていることが黒鉛粒子の動きからわかる。

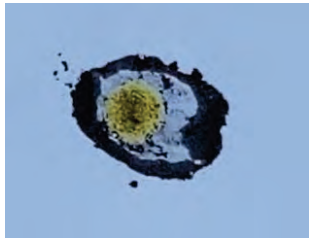


図 1 座礁させた人工イクラ

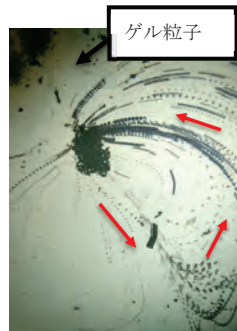


図 2 ゲル粒子の周囲の一部 (写真左上) から黒鉛粒子が流れ出している (矢印)

CaCl_2 水溶液 20 mL、イオン交換水を 2 mL、エタノールを 0 mL の水溶液でイクラの運動を観察した結果、イクラの周囲で黒鉛の吹き出すような動きが確認できた。また CaCl_2 水溶液 20 mL、イオン交換水を 0 mL、エタノールを 2 mL の水溶液でイクラの運動を観察した結果、同じように黒鉛の吹き出すような動きが確認できたが、吹き出す速度が遅くなった。水溶液中のエタノールの濃度が高いほど水流が早くなった。水溶液の流れは時間の経過とともに遅くなり、次第に間欠的な流れとなった。

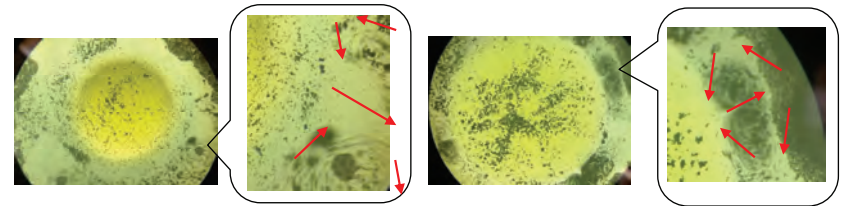


図 3 CaCl_2 水溶液 20 mL、イオン交換水を 2 mL、エタノール 0 mL のときイクラの周囲で黒鉛の吹き出すような動きが確認できた。

図 4 CaCl_2 水溶液 20 mL、イオン交換水 0 mL、エタノールを 2 mL のとき (1) に比べ、吹き出す速度が遅かった。

時間の経過とともに、ゲルの収縮する様子が観察された。イクラ周囲の水溶液の流れが止まると収縮も止まった。ゲル内からの溶け出しやゲル粒子の厚みが増したことに起因すると考えられる。

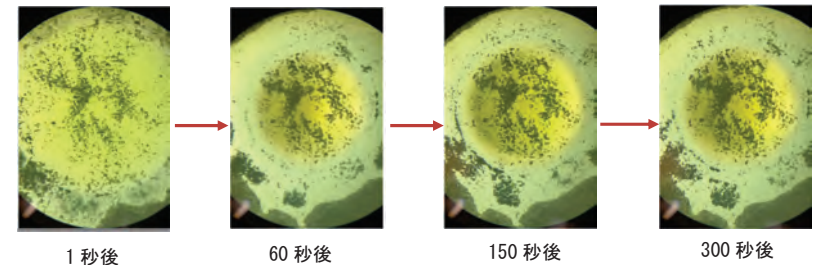


図 5

参考文献 末松 J. 信彦, 中田聡, 化学と教育, 2011, 59, 8-11.

デンプン糊の接着における水素結合の寄与の確認

東京都立日比谷高等学校 大能広希

● 目的

デンプン糊の接着には水素結合が寄与しているとされているが、これを実験によって確かめた例がなかった。そこで、本研究ではデンプン糊の接着への水素結合の寄与を実験の結果から確認しようと試みた。

● 実験 1

➤ 仮説

水素結合が接着に寄与するならば、被着材の材料の電気陰性度を変えることで、水素結合の有無や強さが変わり、接着強さもこれに従う。

➤ 方法

デンプン糊は 10%可溶化デンプン水溶液を 80℃以上で 5 分間加熱して、0.06 g を用いた。試験片は、デンプンに対して水素結合を生じない被着材としてアルミニウム (Al)、弱い水素結合を生じる被着材としてポリ塩化ビニル (PVC)、強い水素結合を生じる被着材としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を用いた。接着面積を 25 mm×25 mm とした。接着強さの測定は図 1 のような装置を用いて磁石におもりをつけていき、初めて接着面がせん断したときの磁石とおもりの質量を破壊時の荷重 (g) とした。

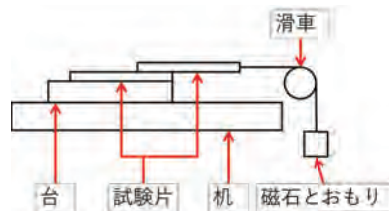


図 1 破壊時の荷重を測定する装置

➤ 結果

破壊時の荷重の平均値は Al で 6.99 g、PVC で 206.66 g、PTFE で 40.46 g だった。

被着材	1回目 (g)	2回目 (g)	平均 (g)
アルミニウム	6.63	7.35	6.99
PVC, PE	194.90	218.41	206.66
PTFE	32.38	48.54	40.46

表 1 破壊時の荷重

➤ 考察

仮説に反し、得た結果は PVC と PTFE において、水素結合の強さの序列と異なる。これは主に被着材が異なることによる水素結合の強さ以外の性質の違いが無視できなかったことと、PTFE の試験片は同一のものを用いなかったことが原因だと考えた。

● 実験 2

➤ 仮説

デンプン糊の-OH を減らせば、水素結合による接着は弱まる。

➤ 方法

接着に関わる水素結合の有無及び強さを変えるために、用いる被着材を揃えて用いるデンプン糊の水素結合の有無及び強さを変える。今回は-Cl に置換することにした。 $(C_6H_7O_2)(OH)_3 + 3SOCl_2 \rightarrow (C_6H_7O_2)Cl_3 + 3SO_2 + 3HCl$

可溶化デンプン 5.00 g をトルエンに溶かし、塩化チオニル (SOCl₂) 6.05 mL を加えて冷却し、34~40℃に保つ。その後、トルエン、水の順に洗浄した。

置換の確認には、得た固体を粉末にしたものとそれを加熱して水に溶かしたものをういてバイルシュタインテストを行った。水溶液を pH 試験紙に付けた。水溶液を 30 分以上加熱して沸騰させた後、再度 pH を確認した。また、水溶液に AgNO₃ を加えた後、加熱して再度 AgNO₃ を加える。

➤ 結果

図 2 のような黒褐色の固体 2.54 g を得た。もとのデンプンに対する Cl による置換度を 3 とする場合の塩素置換デンプンの収率は 0.379 であった。また、バイルシュタインテストでは、粉末、水溶液のいずれも炎色反応を示した (図 3)。水溶液は酸性で pH は試験紙の色から 2~4 程度で、加熱後の pH も同様だった。AgNO₃ を加えると白色沈殿を生じ、加え続けると沈殿は生じ続けたため、加熱以降の操作は行えなかった。



図 2 得た固体

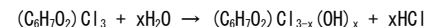


図 3 バイルシュタインテスト

➤ 考察

誘導体の生成が不十分で、接着との関係を確認するに至っていない。

生成物についてのバイルシュタインテストから、塩素を含むことが確認できたが、水溶液の液性から HCl も含まれると考えられる。水溶液から HCl を加熱して取り除こうとしたが、液性は変化しなかったため、HCl は塩素で置換したデンプンの加水分解によって生じていると考えられる。



● 課題

デンプンのヒドロキシ基を置換した際に、安定な誘導体となるような置換するものを検討する。さらに、置換したデンプン誘導体を用いて接着について検証実験を行う。

● 参考文献

➤ 渡辺淳・中野宗太 (1965) 「化工デンプンとその用途 (その 1)」 「有機合成化学協会誌」 23 (5) p. 452-462

ミルクの泡立ちの違いは何故起こるか

跡見学園中学校 科学部
○三澤 美来(中3)

動機・目的

一昨年の冬、カプチーノの泡を飲んだ時、表面に浮かぶふわふわとした泡はどのように作られているのか疑問に思った。そこで、昨年の夏に自由研究のテーマとして取り上げ、今回、これを詳しく研究することとなった。

準備物品

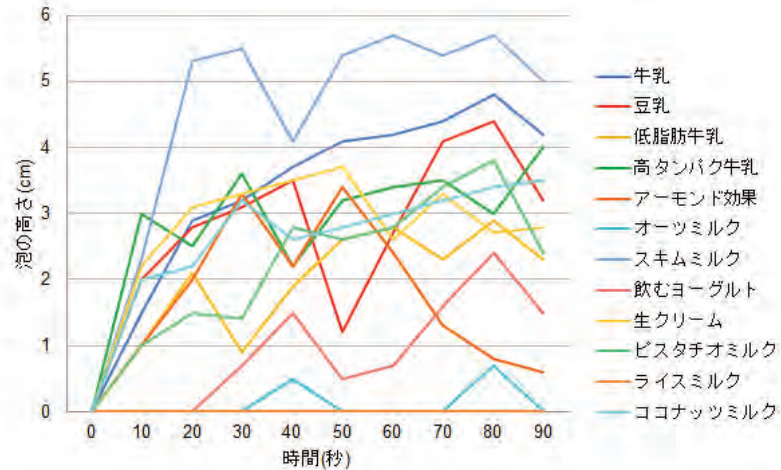
はかり、タイマー、温度計、ガスバーナー、ビーカー、取っ手付き耐熱容器、ハンドミキサー、泡立てカップ、インスタントコーヒー、湯、12種類の飲料（牛乳、豆乳、低脂肪牛乳、高たんぱく牛乳、アーモンド効果、オーツミルク、スキムミルク、飲むヨーグルト、生クリーム、ピスタチオミルク、ライスマルク、ココナッツミルク）

実験方法

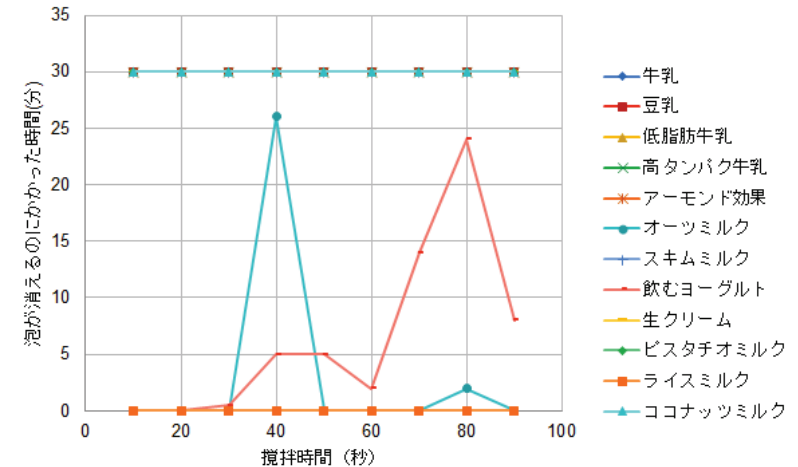
- ビーカーに入れた12種の飲料をカプチーノミキサーで10~90秒泡立てた。泡立て時間ごとに、生成した泡の高さを測った。
- インスタントコーヒー2gを50mlのお湯で溶かし、ここに(1)で泡立てた12種の飲料50mlをゆっくり注ぎ入れた。これを放置し、泡立て時間ごとに泡が消えるまでの時間を計った。なお、時間計測は30分まで行い、30分経っても泡が消えない場合の測定結果は、「30分」とした。

実験結果

実験結果は以下の図1、図2に示す通りとなった。図1は攪拌時間に対して生成した泡の高さを表している。なお、泡立たなかった飲料については、泡の高さは0とした。図2は、攪拌時間ごとに泡の消失時間をとって見たものである。



(図1) 泡の高さの変化



(図2) 攪拌時間ごとの泡の消失にかかる時間の違い

考察

今回の実験では、図1のグラフより、濃密でかさ高い泡を作るには牛乳、豆乳、スキムミルクを使うと良いという結論となった。なぜなら、それらの飲料を使うことで空気の含有量が少なくつぶれにくい泡になっていたからだ。

また、豆乳や高タンパク牛乳などのように、タンパク質が多ければ多いほど泡が硬くなり、オーツミルク、スキムミルクなどのように脂質が多いものは泡の持続性が低いことがわかった。牛乳、豆乳などたんぱく質と脂質の比率が同じくらいの一部の飲料では、泡が硬い上にきめ細かく、持続性のある泡であった。しかし、タンパク質と脂質の比率が1:1であるライスマルクでは泡が全く出来なかったことが、大きな疑問である。これについては、今後の詳細な検討が必要である。

今後の展望

今回の実験を通して、たんぱく質と脂質が泡の高さに関係していると思ったので、タンパク質や脂質が含まれた飲料で今後も実験していき、関係を調べていきたい。また、攪拌時間と泡の高さは比例するのかについても研究を進めていきたい。

参考文献

- 12種類の各飲料の成分表示（各飲料は以下の製品を使用した）
 - ※ タンパク質と脂質の量は、各飲料の成分表の100mL当たりの量を参考に算出した。
 - 森永乳業「森永のおいしい牛乳」/キッコーマン「無調整豆乳」/森永乳業「森永のおいしい低脂肪牛乳」/森永乳業「森永のおいしい高タンパク質高カルシウム脂肪0」/江崎グリコ「アーモンド効果 オリジナル」/alpro「たっぷり食物繊維 オーツミルク オーツ麦の甘さだけ」/森永乳業「森永スキムミルク」/明治「明治ブルガリア飲むヨーグルトプレーンLB51」/明治「おいしい生クリーム」/ハルナプロデューサー「ピスタチオミルク」/ピコリッチ「ココナッツミルク」/bridge「ライスマルク」

尿素による糖の溶解量増加のメカニズムの解明

東京都立立川高等学校 ○大林 伶央奈 ○小山 修吾 ○瀬川 晶

抄録

グルコース、スクロース、ラクトースなどの糖は、純水に比べて尿素水溶液に多く溶ける。そのメカニズムを解明する。

1. 研究の背景と目的

糖が、水よりも尿素水溶液に多く溶けるのはなぜかを化学的に解明する。

2. 先行研究

・研究①(本校化学ゼミの近藤・須田による研究)

尿素とグルコースを水に溶かすと、グルコースだけを水に溶かした時より多く溶けた。

・研究②(本校化学ゼミ三年の中村・菊池による研究)

グルコース^{*}、スクロース、ラクトース^{*}の糖は、いずれも純水よりも尿素水溶液に多く溶けた。また、尿素水溶液の濃度が高いほど糖が多く溶けた。

※ グルコース、ラクトースは、過飽和になりやすいことから、この先の実験ではスクロースを用いる。

3. 実験(先行研究の再現)

水 10 mL に尿素 6.50 g を溶かした尿素水溶液 A と、水 10 mL に尿素 13.00 g を溶かした高濃度尿素水溶液 B を用意し、それぞれスクリー管に入れ、尿素を全て溶かした。A、B にそれぞれスクロース 35.00 g を加え、スクロースが全て溶けるまで水温 80 °C に設定した恒温水槽で加熱した。(図 1)

A、B ともにスクロースが全て溶けていることを確認したら、恒温水槽の温度を 30 °C まで下げて 1 日静置し、スクロースの析出の有無を確認した。(図 2)



図 1 すべて溶解させた様子
(左…A 右…B)



図 2 静置後の様子
(左…A 右…B)

4. 結果

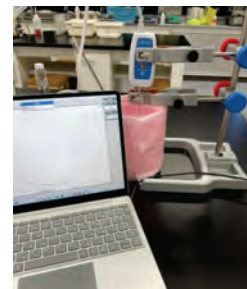
溶液 A にはスクロースの析出が少量見られたが、溶液 B にはスクロースの析出は見られなかった。

5. 考察

先行研究②の通り、尿素が多く含まれる水溶液の方が、より多くのスクロースが溶ける。

6. 現在実施中の実験

希薄尿素水溶液、希薄スクロース水溶液、尿素水溶液+スクロース での凝固点をそれぞれ調べ、凝固点降下度を求める。(図 3) 尿素とスクロースが会合することで、水溶液内の溶質の総粒子が少なくなるため、凝固点降下度は小さくなると予想される。



(図 3) 実験の様子

7. 今後実施したい実験

- ・高濃度尿素水溶液にスクロースをどれだけ溶かすことができるのか、限界値を調べる。多量の糖が溶けると考えられる。定量分析したい。
- ・尿素とスクロースの分子構造から、糖が溶ける時のメカニズムを解明する。官能基が作用して、尿素とスクロースが互いに引き合っていると考えられる。

8. 参考文献

- 1) 近藤春花, 須田羽奏(2022). 「2つの物質の溶解度の研究」. 『立川高校 SS 課題研究Ⅱ研究集録令和3年度』, 19-20
- 2) 菊池遥香, 中村日翔(2023). 「尿素水溶液に糖を溶かす -尿素と糖のクラスター構造はあるのか?!-」.
- 3) 吉田工(2001). 「凝固点降下の測定」. 『化学と教育』49巻6号. 公益社団法人日本化学会.
- 4) 山下明日香, 望月啓靖, 大村和樹(2008). 「糖溶液での凝固点降下度の理論値とズレ」, 第34回山崎賞.
- 5) 『二訂版 ニューステージ 化学図表』. 浜松書店.

金属葉のふしぎ ～銅の構造色の謎にせまる～

成田高等学校

○小野俊輔 鈴木拓海 安藤大輝 古津侑大

佐野友里菜 安田愛菜 湯浅義大 荒野心太郎 梅田翔成

1. 目的

特殊な条件下で金属塩水溶液を電気分解すると、陰極先端で金属があたかも花が咲くように析出することがある。とくに有機液体/金属塩水溶液界面に接触した点電極で電析を行うと再現性がよく、界面に沿ってまるで植物の葉のように金属単体が二次元的に電析することから金属葉と呼ばれている¹⁾。私たちは金属葉形成の実験を再現し、そのメカニズムを調べることで、現在別に取り組んでいるアルカリ型燃料電池 Pt/Pb 触媒形成のメカニズムの解明と効率化につなげることができるのではないかと考えた。

2. 実験

(1) 試薬の選定と調整

①～⑨の試薬を用意し、表の濃度 (mol/L) に調整して電解液とした。

表 1	試薬の名称	化学式	陽イオン	濃度 (mol/L)	実験条件 電流/電圧/時間
①	硫酸銅(Ⅱ)五水和物	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	1	0.1A/4V/10min
②	硫酸亜鉛七水和物	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Zn^{2+}	1	0.1A/6V/10min
③	硝酸銀	AgNO_3	Ag^+	1	0.1A/2.5V/10min
④	塩化鉄(Ⅲ)六水和物	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fe^{3+}	1	0.1A/5V/10min
⑤	硫酸コバルト七水和物	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Co^{2+}	0.1	0.05A/13V/10min
⑥	硝酸ニッケル(Ⅱ)六水和物	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni^{2+}	1	0.1A/8V/10min
⑦	酢酸鉛三水和物	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Pb^{2+}	1	0.1A/8V/10min
⑧	硫酸クロム水合物	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Cr^{3+}	飽和溶液 10 倍 飽和溶液 100 倍	0.01A/9V/10min 0.003A/13V/10min
⑨	Pt/Pd 触媒作成用電解液	-	$\text{Pt}^{2+}/\text{Pd}^{2+}$	1.7×10^{-4}	0.1A/3V/10min

(2) 電気分解装置の組み立て

直径 5mm の炭素棒を 2 本用意した。ピーカーに金属塩水溶液を入れ、陰極は先端が水溶液の界面と表面張力で接触するくらいすれすれに設置した。陽極はピーカーの底に接触しないように任意の深さに調節した。電極を設置した後、上層に n-ヘキサンを静かに流し入れた。

(3) 電気分解

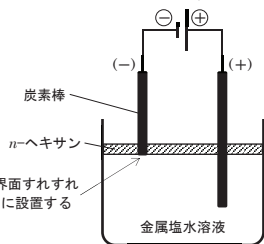
表 1 の実験条件 (電流/電圧/時間) で電気分解を行い電極表面の変化を観察した。

3. 結果

(1) 各電極の析出物について

①硫酸銅(Ⅱ)、②硫酸亜鉛、③硝酸銀、⑤硫酸コバルトの各水溶液で、陰極側に金属単体が析出した。このとき①硫酸銅(Ⅱ)水溶液のみ銅葉が形成し、美しい構造色が確認できた。②硫

図 1 電気分解装置



酸亜鉛、③硝酸銀、⑤硫酸コバルトは金属葉を形成しなかったが、それぞれ固有の形状の金属結晶が析出した。文献にあった亜鉛葉¹⁾は確認できなかった (図 2)。

また、③硝酸銀水溶液の陽極に黒色の針状結晶が析出した。スパーテルで取り出し濃アンモニア水を加えたところ、発泡しながら完全に溶解した (図 3)。

図 2 各水溶液の陰極電解生成物



①硫酸銅(Ⅱ)
美しい構造色の銅葉が形成された

②硫酸亜鉛
固有の幾何学模様をもつ析出物を生じた

図 3 硝酸銀水溶液の陽極電解生成物

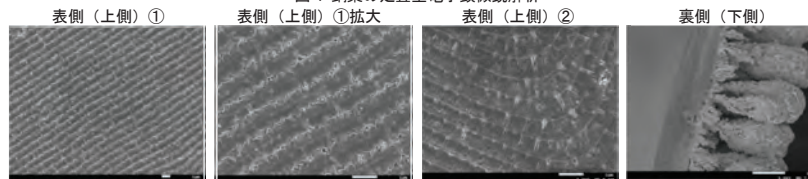


O_2 発生と同時に黒色の析出物を生じた。濃アンモニア水に溶解した。

(2) 銅葉の走査型電子顕微鏡解析

構造色を示した銅葉の表面を走査型電子顕微鏡で解析した。撮影は東海電子顕微鏡解析(株)に依頼した。解析の結果、銅葉の構造は表側(上側)と裏側(下側)で異なることがわかり、構造色が見られた表側では規則的な微細構造が確認できた。また裏側(下側)では銅単体結晶が垂れ下がるように成長する不思議な構造が確認できた (図 4)。

図 4 銅葉の走査型電子顕微鏡解析



構造色を示した表側(上側)に、規則的な結晶構造が確認できた

構造色のない裏側(下側)の特徴的な構造

4. 考察

金属葉が形成される原因としてヘキサン/金属塩水溶液の界面で金属陽イオンの濃度が大きくなっているのではないかと考えた²⁾。指示薬や沈殿生成反応等を利用してこの理論を証明したい。また、電顕画像から銅葉の構造色の原因は規則的な結晶構造にあると考えられるが、金属葉の構造色に関する文献は確認できず、なぜそのように電析するのかわからなかった。実験条件次第で金属葉の形成が多くの金属に普遍的な現象が確認したい。微細で複雑な結晶構造は金属の表面積を増加させるため、これを燃料電池 Pt/Pd 触媒作成に応用できれば触媒性能を向上できると考えた。今回の実験では触媒作成用の Pt/Pd 電解液では金属葉は確認できなかった。また授業では、C/Pt 陽極は安定で酸素やハロゲン単体が発生すると教わったが、実際には C 電極での硝酸銀水溶液電解では O_2 発生と同時に黒色針状結晶が生じた。試薬は硝酸銀とイオン交換水だけであり、この結晶は濃アンモニア水に溶解したため、酸化銀 Ag_2O 結晶と予想した。陽極表面で発生した酸素と水溶液中の銀イオンとの間で複雑な電気化学的反応が起っていると考えた。

5. 参考文献

- 1) 金児紘征 金属葉の形態 日本金属学会会報 30.12(1991):985-992
- 2) 阪原久 金児紘征 泰松齊 酢酸エステル/硫酸亜鉛水溶液界面に電析した亜鉛葉の形態 表面技術 43.11(1992):1059-1064

スライムの粘性

立教池袋中学校 金 結

1. はじめに

スライムとは PVA (ポリビニルアルコール) 洗濯糊とホウ砂水溶液を混ぜて作る固体と液体の中間のような半固体で粘性がある物質である。今回はホウ砂水溶液の濃度を変えたスライムを作成して、粘性を測定した。さらに、食塩を加えたスライムの粘性を測定した。また、スライムに食塩を加えるとスライムから液体が出てきたため、スライムを食塩水につけて質量の変化を測定し原因をしらべた。

2. 方法

実験 1 スライムの粘性を測定する

- 文献¹⁾を参考に水 50 mL にホウ砂を 0.2、0.4、0.6、0.8 g ずつ入れて混ぜた。
- ボウルに PVA 洗濯糊 100mL を入れ(1)のホウ砂水と混ぜた。
- 作成したスライムを 20 g 分とり、図 1 に示す測定装置²⁾に乗せた。同時にストップウォッチで時間を測り始めた。また、電子天秤につく前に動画を撮り、5 g ついた時点で動画を止めた。
- 電子天秤が 5 g になった時間を動画から読み取り記録した。



図1 実験で使用した測定装置

実験 2 食塩を入れたスライムの粘性を測定する

- 水 50 mL にホウ砂を 0.5g と食塩を入れて混ぜた。
- ボウルの中に PVA 洗濯糊を 100 mL 入れ、(1)のホウ砂水と混ぜた。
- 作成したスライムを 20 g はかり、測定装置(図 1)に乗せて、実験 2 と同様にして、電子天秤が 5 g になった時間を動画から読み取り、記録した。

実験 3 食塩水に入れたスライムの質量を測定する

- 水 100 mL にホウ砂を 1g 入れて混ぜた。
- ボウルに PVA 洗濯糊を 200mL 入れ、(1)のホウ砂水と混ぜた。
- (1)、(2)で作成したスライム 200g を 0%、2.5%、5%、7.5%、10%食塩水 300mL につけ、一分ごとにスライムの質量を調べた。

3. 結果

実験 1 スライムの粘性を測定する²⁾

加えたホウ砂の量とスライムが 5g になった時の時間と様子を表 1 に示す。

作成に用いたホウ砂量が多いほどスライムが 5g づくまでにかかる時間が長かった。

できたスライムは 100 mL 程度で、作成に使った PVA 洗濯糊の量とほぼ同じだった。ホウ砂の量が多くなるほどスライムの形状が変化しにくく、硬かった。

ホウ砂の量が多くなるほど 5g になったときに垂れているスライムが太く、ビーカーの底についているスライムの形状が維持されていた。スライム落ちる速度は 0.2g が最も早く、0.8g が最も遅かった。

実験 2 食塩を入れたスライムの粘性を測定する

食塩を入れたスライムから抜けた水の量とスライムが 5g になった時の時間と様子を表 2 に示す。

食塩を入れると、スライムから水分が出てきて硬くなった。また、粘性も増した。食塩を多く加えると、より多くの水分が抜けてスライムの粘性が増し、電子天秤が 5g になるまでの時間が長くなった。また 0.4mol 以上の食塩をスライムに入れると抜けた水が 3.2 g でスライムが垂れてくるまでに一時間以上かかった。これは通常のスライムに比べ粘性が非常に高く、それらの垂れてくる速度はほぼ同じだった。

表 1 実験中のスライムの様子と 5g になった時間











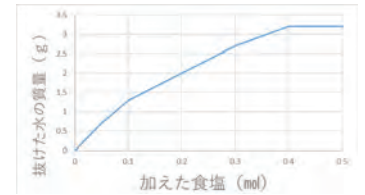
ホウ砂(g)	0.2	0.4	0.6	0.8
時間(秒)	358	469	812	1195
様子				

表 2 実験中のスライムの様子と 5g になった時間

食塩(g)	2.9	5.9	11.7	17.6	23.4	29.3
(mol)	(0.05mol)	(0.1 mol)	(0.2 mol)	(0.3 mol)	(0.4 mol)	(0.5 mol)
抜けた水(g)	0.7	1.3	2.0	2.7	3.2	3.2
時間(秒)	982	1056	1424	1918	3823	3765
様子						

加えた食塩量とスライムから抜けた水の質量の関係をグラフ 1 に示す。
加えた食塩量が 0.4 mol 以下のとき、スライムから抜けた水の質量が、加えた食塩量に比例していた。加えた食塩量が 0.4 mol 以上のときは、比例せずに一定の値になった。また、スライムから抜けた水の最大質量は 3.2 g だった。



グラフ 1 加えた食塩量とスライムから抜けた水の質量

実験 3 食塩水に入れたスライムの質量を測定する

スライムを食塩水につけた時間とスライムの質量の変化をグラフ 2~6 に示す。また、食塩水の濃度とスライムの質量の変化の最大値の関係をグラフ 7 に示す。

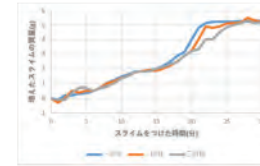
グラフ 2 より、スライムを水につけると水を吸収して質量が増えると分かった。また水につけたスライムには粘性がほぼなく、液体に近かった。

グラフ 3 より、2.5%食塩水にスライムを付けた場合スライムの質量は徐々に増加すると分かった。

グラフ 4 より、5%食塩水にスライムを付けた場合スライムの質量は 15 分ごろまでは緩やかに減少するが最終的な質量はほぼ変わらないと分かった。

グラフ 5、6 より、7.5%、10%食塩水にスライムを付けた場合スライムの質量は徐々に減少するが、15 分を過ぎたところから少し増加すると分かった。

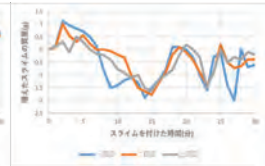
グラフ 7 より、スライムを食塩水につけると質量が減り、つける食塩水の濃度が高いほど多く減ると分かった。また、食塩水にスライムをつけると、スライムの周りが白くなった。



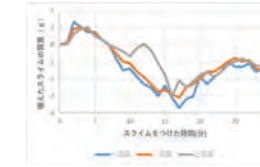
グラフ 2 食塩水の濃度 (0%)



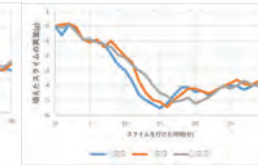
グラフ 3 食塩水の濃度 (2.5%)



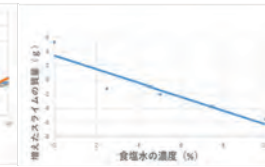
グラフ 4 食塩水の濃度 (5%)



グラフ 5 食塩水の濃度 (7.5%)



グラフ 6 食塩水の濃度(10%)



グラフ 7 食塩水の濃度と質量

4. 考察

実験 1、2 の結果よりスライムの作成に用いたホウ砂水の濃度が濃いほど粘性の高いスライムができた。これは、PVA 同士をつなぐホウ砂分子の架橋の量が増えたためだと考えられる。また、食塩を加えた水の抜けたスライムのかたさと粘性がまったことから、スライム内の水分子が減少するとホウ砂水溶液の濃度が高まり、スライムの形を固定する力が強まるため、粘性も増すと考えられる。

実験 3 の結果よりスライムを食塩水につけるとスライムの質量が減った。これはスライムとスライムに触れている食塩水の濃度差によりスライムから水が出てくるためだと考えられる。また、スライムと食塩水の濃度差が大きいほどスライムから出る水は多く、スライムの質量が減ると考えられる。このことからスライムを食塩水につけると、浸透圧に近い原理で水が出てくると考えられる。

5. 今後の課題

実験 3 で使用した濃度の食塩水に粘性の違うスライムをつけ、スライムの粘性と増加する質量の関係を調べたい。

6. 参考文献

- サクサク・HAND MADE スライムについて <https://saku.tukuro.net/sle/idea> 1月26日閲覧
- さくら薬局グループ スライムの作り方 <https://www.sakura-g.jp/topics/> 1月26日閲覧

炭素棒の金属メッキについて

武蔵高等学校中学校

○高橋 祥太郎

1. 概要

近年、自転車や車など軽量で強靱な車体とするため炭素繊維などが用いられ、これらの車体の高級感の演出や耐食性の強化のため、炭素繊維の表面に薄く金属メッキをするという方法がある。本実験では炭素棒に銅やニッケルの金属を施すためにはどのようにすればいいか溶液の濃度と電圧を変え、実験を行った。電解溶液には、塩化銅(II)水溶液と塩化ニッケル(II)水溶液を用いて電気分解すると、陰極側の電極としての炭素棒に単体の銅やニッケルが析出するという性質を利用して、炭素棒に金属メッキを施した。

2. 実験方法

塩化銅(II)水溶液及び塩化ニッケル(II)水溶液を電解液として、電極を炭素棒として、外部電源を用いて電気分解を行った。電圧は4Vと8Vとし、それぞれの電解液のモル濃度の種類は0.25、0.50、1.0mol/Lの3種類を用意した。そして、これらの条件で電気分解した場合のそれぞれの電流を測定し、金属メッキの状態との因果関係を調べた。炭素棒の直径は5mm、電極同士の距離は20mm、電極の水溶液に浸る部分は50mmとした。

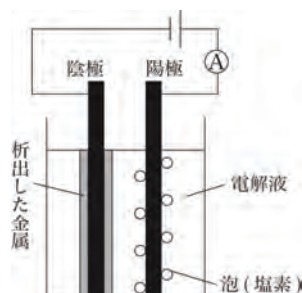


図1 実験の概略図

3. 実験内容

3-1 塩化銅(II)水溶液の実験結果

0.25mol/Lでは陰極側の電極に銅が付着したものの、非常に脆くなり溶液から電極を取り出した段階で大部分が剥がれ落ちてしまい、金属メッキとして炭素棒に定着できなかった。0.5mol/Lでは銅が剥がれ落ちず炭素棒に付着していたが、銅の炭素棒への付き方が不均一になったことにより表面が凸凹になった。さらにその隙間に蒸発した後の塩化銅(II)水溶液と思われる汚れが付着し、汚くなってしまった。1.0mol/Lの場合は炭素棒を溶液の外に取り出し乾燥させると全体が白っぽくなったが、表面には0.5mol/Lのような凸凹がないため汚れのような物質が付着せず、3種類の濃度の中では一番綺麗なメッキができた。

3-2 塩化ニッケル(II)水溶液の実験結果

全ての濃度でニッケル特有の黒い粒が炭素棒に付着し、モル濃度が高いほど粒一つ一つが大きくなった。しかしながら、炭素棒の表面にニッケルが定着せず、時間をおいて乾燥させると粉が剥がれてしまった。また、実験終了後の1.0mol/Lの塩化ニッケル(II)水溶液は、ニッケルの沈殿物で溶液が真っ黒に濁り、ビーカーには黒い汚れが付いた。ニッケルの沈殿は0.25mol/Lと0.5mol/Lの電気分解の実験では発生していなかった。

3-3 二つの液の比較

各々の電解液を使い電気分解した結果は図2の通りとなった。電圧が高いほど、モル濃度が濃いほど流れる電流が大きくなる傾向は塩化銅(II)水溶液、塩化ニッケル(II)水溶液ともに共通しているが、同じmol濃度、同じ電圧でも塩化銅(II)水溶液の方が塩化ニッケル(II)水溶液より電流値が高い傾向にある。例えば同じ4V、0.25mol/Lの場合だと、塩化銅(II)水溶液は0.47Aの電流が流れるのに対し、塩化ニッケル(II)水溶液は0.28Aにとどまった。

この差はモル濃度が大きくなるほど拡大し、4V、1.0mol/Lの場合は塩化銅(II)水溶液1.08V、塩化ニッケル(II)水溶液0.69Vという結果となった。また、電圧とメッキの仕上がりは有意な関係がみられなかった。さらに、モル濃度と電流値には正の相関があるが、比例とまではならずモル濃度の増加に伴う電流値の増加は徐々に緩やかになっていった。これはある一定の値で収束すること(=上限値に達すること)が図2の曲線から予測できる。

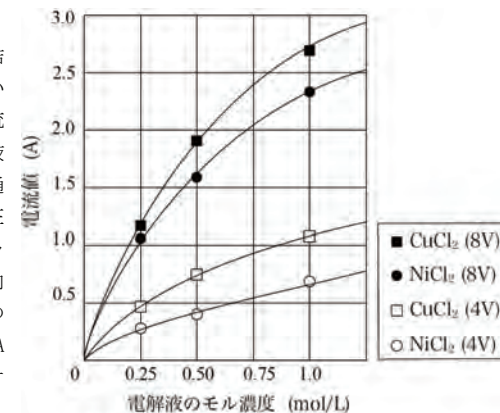


図2 電解液と電流値の関係

4. 考察

3-1、3-2のメッキの仕上がりの結果と、3-3の電流値の結果は、それぞれ密接に関連することが予想される。なぜなら、塩化銅(II)水溶液の場合、3-1に書いたように電流値が高い1.0mol/Lの方が0.5mol/Lや0.25mol/Lと比べて仕上がりが良かった。塩化ニッケル(II)水溶液についても同じ傾向であった。これについて今後は詳しく調べていきたい。さらに、同じ電圧(8Vまたは4V)をかけて電気分解をしたとき、塩化銅(II)水溶液の方が塩化ニッケル(II)水溶液に比べて、同じ濃度の電解液では常に電流値が高い結果が得られた。これは全てのモル濃度、電圧で共通するため誤差ではなく、イオン化傾向の大小などが関連していると考えられるが、これも今後詳しく調べたい。

5. 今後の展望

この実験では炭素棒に金属メッキを施すことを試みた。銅メッキは比較的上手くいったもののニッケルメッキの場合は表面のニッケルがすぐ剥がれてしまい上手くいかなかった。今後炭素棒の形状をより滑らかにしたり、水溶液の陰イオンを塩化物イオンから変えてみるなどしたりしてより良くメッキを施せるようにしたい。さらに、3-3ではモル濃度と電流値の関係の正の相関は収束していくと予想したが、この予想についても1.0mol/L以上の濃度の電解液の電気分解で検証する予定である。

ダイラタンシー現象と粒度の関係

都立国立高等学校

○岡田蒼空 ○寺内静哉 堀井肯 小山比呂 長谷川泰知

1. はじめに

ダイラタンシー現象とは粒子と液体が混ざっているときに外部から加わる力の剪断速度が速いほど粘性が上がり、固体の性質を示す現象である。代表的なものとして、片栗粉と水を混ぜた液体で起こることが知られている。なぜダイラタンシー現象が発生するのかは、まだ完全には明らかになっていない。剪断速度が速いと粒子が衝突しあい摩擦力がはたらくため、粒子同士が噛み合い固定され固体のように振る舞うというのが現状予想されているダイラタンシー現象の発生原理である。ここで先行実験では性質の違う粉体を用いてダイラタンシー現象が発生するかどうかを検証されていた。これらを踏まえ、私たちはダイラタンシー現象の発生には粒径が関係しているのではないかと予想した。予備実験として粒径によるダイラタンシー現象の発生の違いを調べるため、砂を粒径別に分けそれぞれダイラタンシー現象が発生するかどうか調べたが、作った流体はダイラタンシー現象が発生しているのか判断できない状態だった。

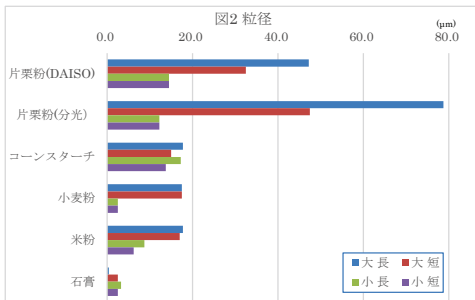
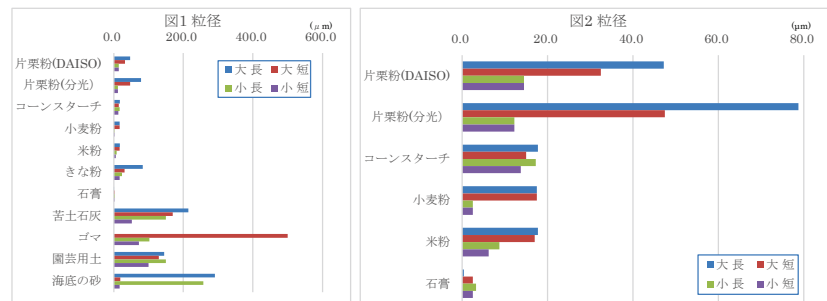
そこで、複数の粉末を用意し水と混ぜ、ダイラタンシー現象が発生するかどうかを調べその粒径を比較することで、粒径とダイラタンシー現象の発生との関係を調べることにした。

2 実験

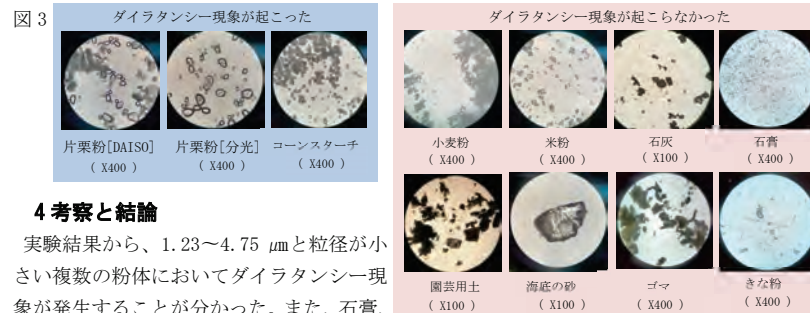
試料は片栗粉 (DAISO、分光)、コーンスターチ、小麦粉、米粉、きな粉、石膏、苦土石灰、ゴマ、園芸用土、海底の砂を用いた。溶分散媒には純水を利用した。各試料を 30.0g ずつとって容器に入れ、駒込ピペットで 1mL ずつ水を加えて攪拌する。水を加える度に流体の状態を観察し記録していく。本実験では流体に素早く力を加えたときに個体の性質を示し、力を緩めると液体の性質を示したものをダイラタンシー現象が起こっているとした。その後、それぞれの試料をスライドガラスにとって薄く伸ばし、顕微鏡で粉末の形状を観察すると同時に接眼マイクロメーターを用いて粒径を計測する。粒径は視野の範囲の中で大きい粒子と小さい粒子についてそれぞれ長辺と短辺を計測した。また、写真を撮り粉体を観察した。

3 結果

ダイラタンシー現象が発生したのは片栗粉 (DAISO、分光)、コーンスターチで、そのほかの試料においては発生しなかった。また、粒径は図 1 のようになった。ゴマ、きな粉、苦土石灰、園芸用土、海底の砂の粒径が大きかったため、この 5 つを除いた図 2 を作成した。



またそれぞれの粉体を顕微鏡で見ると図 3 のようであった。



4 考察と結論

実験結果から、1.23~4.75 μm と粒径が小さい複数の粉体においてダイラタンシー現象が発生することが分かった。また、石膏、小麦粉、米粉は粒径は小さいがダイラタンシー現象が発生しなかったことから、粒径以外にもダイラタンシー現象が発生するパラメータがあることが予想できる。上記の粉体でダイラタンシー現象が発生しなかった理由として、石膏については粒子の形が関係しているのではないかと考えた。なぜならダイラタンシー現象が起こったものは粒子が球形をしていたが石膏は細長かったからである。また、小麦粉や米粉は片栗粉やコーンスターチと同じく植物由来の粉体であるのにも関わらず、ダイラタンシー現象が発生しなかったのは含有成分の違いに起因していると考えた。表 1 は今回使用した粉体の栄養成分表示の一覧である。ダイラタンシー現象が発生したコーンスターチ・片栗粉に比べ、起こらなかった米粉・小麦粉ではタンパク質の含有量が大きいことが分かる。このことから、ダイラタンシー現象の発生にタンパク質の有無が関係しているのではないかと予想した。またこの考察を踏まえ、上記以外の植物由来の粉であるわらび餅粉、フラワースターチ、紫芋の粉でもダイラタンシー現象が発生するかどうかとタンパク質の量を調べると、同じような関係性が成り立っていることが確認できた。

表 1 各粉体の成分 (100g 当たり) (青の網かけはダイラタンシーが発生したのもの)

	エネルギー(kcal)	タンパク質(g)	脂質(g)	炭水化物(g)	食塩相当量(g)
コーンスターチ	363	0.1	0.7	86.3	0
片栗粉	330	0.1	0.1	81.6	0
わらび餅粉	340	0.1	0.2	82	0
フラワースターチ	349	0.2	0.5	86	0.02
紫芋の粉	357	4.5	0.9	88.8	0.1
米粉	365	6	0.7	81.9	0
小麦粉	350	8	1.5	76	0

5 今後の展望

今回の実験を踏まえて、粒径以外のパラメータがダイラタンシー現象にどう関係しているのかを検証していきたい。

6 参考文献

先行研究*1 ダイラタンシーの発生条件 東京都立多摩科学技術高等学校 石川大地 遠藤祥子 関口皇世 山口璃乃 山本空
先行研究*2 ダイラタンシー ~鉄球の自由落下を用いたダイラタンシー性の比較と抵抗力を示すダイラタンシー流体の構造の考察~ 白井眞子 織盛蒼太 松村侑香 村島美桜子 山崎祐吾

ダイラタンシー
富士見中学校 科学部1年
○佐藤 菜々子 ○伊藤 柚妃

1. はじめに

ダイラタンシーの中に卵を入れ、高いところから落とす実験を行った。ダイラタンシーとは、ゆっくり触るとドロドロなのに、素早く叩くと固くなるという現象である。言い換えると、液体に粒子が混ざっているときに力が加わると、粒子どうしがきっちりと並び、力が加わっていない部分に水が逃げ、乾いた状態になるので硬くなる現象である。

わたしたちは、ダイラタンシーの中に物を入れ力が加わると、その物の周りが硬くなるので、中の物が外からの衝撃から守られると考えた。そこで、ダイラタンシーの中に卵を入れ、高いところから落とす実験を行った。



2. 方法

片栗粉 140g に水 100mL を混ぜてダイラタンシーを作る。次にダイラタンシーをポリエチレンの袋のなかにいれ、生卵を 1 個入れた。この袋を 15 cm 間隔のそれぞれ決められた高さ (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135cm) から落として、生卵が割れるか割れないかを調べた。



3. 結果

実験の結果、15 cm から 105 cm の高さまで 15 cm 間隔で落としても割れなかった。

高さ (cm)	落とした時に生卵が、割れた(×)、割れない(○)
15	○
30	○
45	○
60	○
75	○
90	○
105	○
120	×
135	×

4. 考察

結果からわかることは、ダイラタンシーは中に入っているものを強い衝撃から守ることができると考えられる。

5. 今後の取り組み

今後は、片栗粉以外の物質でもダイラタンシーができるのか。ダイラタンシーを作る時に、お酢や重曹など、酸性やアルカリ性のものを入れて同じ結果になるのか検討していく。

参考文献

<https://kobe-wb.jp/kids/archive/dilatancy/>

ダイラタンシーの発生条件

東京都立多摩科学技術高等学校

○石川大地 ○遠藤祥子 ○佐々木哲 ○関口煌世 ○山口璃乃 ○山本空

1. 背景・目的

ダイラタンシーとは、せん断速度の遅い刺激に対しては液体のように振る舞い、せん断速度の速い刺激に対しては固体のように振る舞う流体である。ダイラタンシーは、その発生原理や発生条件については明らかにされていない点も多い。

これまで我々は、ダイラタンシーの発生条件について研究を行ってきたが、発生について数値的な指標を設定していなかった。そこで、今後の実験をより客観性のあるものにするため、粘度測定器を作成し、ダイラタンシー現象の数値化を試みた。測定器の開発は、ダイラタンシーの物理的特性に着目し、ダイラタンシーを数値的に定義、分類することを目標とした。

2. 研究1- 粉体の形状とダイラタンシーの発生の相関について

● 実験方法

1. 片栗粉、コーンスターチ、白玉粉、セルロースを用意し、それぞれの粉体に水を加え、ダイラタンシー現象が生じるかどうかを調べた。
2. いくつかの粉体を電子顕微鏡で観察し、その形状とダイラタンシーの発生の相関を調べた。

● 結果

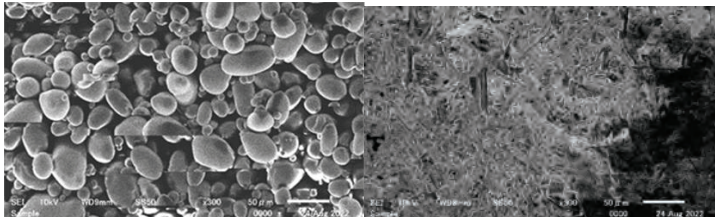


図1. 電子顕微鏡で観察した各種粉体

左から片栗粉、セルロースのSEM画像である(図1)。ダイラタンシーが発生した片栗粉とコーンスターチでは丸い粒状の構造がみられ、発生しなかった粉体では見られなかった。

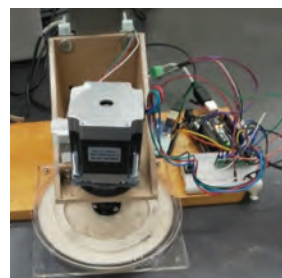
● 考察

ダイラタンシーの発生条件の一つとして、粉体の構造が球状であるということが挙げられる。

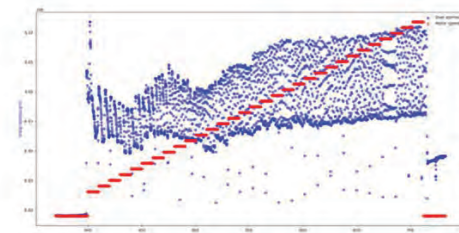
3. 研究2- 粘度計の制作と測定

● 実験方法

せん断速度とせん断応力の関係を調べるため、ドーナツ状の円盤と円形の試料台の隙間に試料を入れ(図2)、一方をある回転数で回転させるときに必要な力を記録した。部品は主にレーザーカッター、3Dプリンタ、手作業によって加工した。



左：図2. 粘度測定装置



右：図3. せん断速度とせん断応力の相関図

● 結果

赤い線は回転数(RPM)、青い点はセンサーの値を示している。図3は、ダイラタンシーが起こるとされている片栗粉と水の混合物の測定結果だが、全体的にばらつきが大きく、回転数が上がるとわずかに抵抗力が上がっている。

● 考察

図3に用いた試料がダイラタンシーであった場合、本来せん断応力のグラフが指数関数になると思われる。

センサーの値の振れ幅が大きく一定の周期を持っていることから、測定器の軸がぶれていると考えられる。これは、モーターの軸とドーナツ状の円盤との接合部に使われていた部品を3Dプリンタで印刷したことで、部品の精度と剛性が低かったことが原因だと考えられる。

4. 展望

粘度計は剛性の高いような設計、制作方式を採用する。

砂を用いて、温度や粒度について対照実験を行う。

5. 参考文献

- [1]千里浜が道路として利用できる理由/小淵ら/石川県教員総合研修センター
- [2]流体中における粒子の運動と加速抗力/粉体工学研究会誌/遠藤一夫/1969
- [3]ヘイシンモノポンプ「流体って何?(流体の種類)」/閲覧日 2023. 12. 15
- [4]植物が創り出すさまざまな「でん粉」の性質/農畜産業振興機構/閲覧日 2022. 10. 27

磁性スライムの作成について

立教池袋中学校

○池田百良 ○中村琉煌 ○林雅春

1. はじめに

スライムは手で伸ばした時に、よく伸びたり、伸ばし始めるとすぐに切れてしまうものがあったりと、様々なものが存在する。スライムの半固形なところが好きで私たちは実験を始めた。

まず、スライムに様々なものを加えると色々な性質に変化する。この実験では、スライムに加える砂鉄の量と磁力で持ち上げられる質量の関係と、スライムに砂鉄と還元鉄を入れるとどのように硬さが変わるかの二つを調べることを目的とする。

2. 方法

「磁性スライムの作成方法」

1. PVA 30g に砂鉄を 1g、3g、5g、7g、9g 加えたもの、還元鉄を 1g、3g、5g、7g、9g 加えたものをそれぞれ用意する。
2. 水 50g にホウ砂 0.75g 溶かし、1 で作った砂鉄・還元鉄入り PVA に入れスライムを作成する。

実験1「スライムに入れた砂鉄・還元鉄の量と磁力の差」

実験1の手順は以下のとおりである。

1. 作成したスライムを 30g にちぎり、図1のように、ネオジウム磁石の一面 (0.4 cm × 1.4 cm) をスライムに近づけて、接触させる。
2. 磁石を持ち上げ、写真のようにスライムと一緒に持ち上がった場合、スライムを少し加え、重くする。持ち上がらなかった場合、スライムを 1g 軽くして、再度スライムに磁石をくっつける
3. 最終的に、持ち上げられた砂鉄・還元鉄入りスライムの最も重かった時の質量を記録する。



図1. 磁石につけたスライム

実験2「磁性スライムの広がり具合について」

実験2の手順は以下のとおりである。

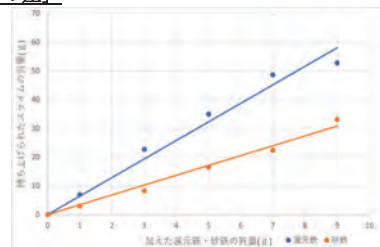
1. 作成したスライムをそれぞれ質量 20g で直径 4 cm の球にする。
2. 2 で出来たものを 10 分間放置した後の直径を記録する。

3. 結果

実験1「スライムに入れた砂鉄・還元鉄の量と磁力の差」

加えた砂鉄・還元鉄の質量と持ち上がった磁性スライムの質量との関係をグラフ1に示す。

スライムに入れる砂鉄・還元鉄の量が増えるほど、持ち上げることができる磁性スライムの質量は増加した。また、グラフの値が、ほぼ同一直線上にあることから、加える砂鉄の量と持ち上げることができる磁性スライムの質量は比例していると思われる。

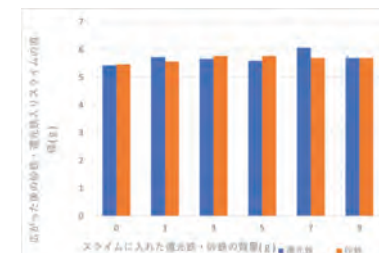


グラフ1 くっついたスライムの質量

実験2「磁性スライムの広がり具合について」

スライムに加えた砂鉄・還元鉄の量と 10 分静置し、広がった後のスライムの直径の関係をグラフ2に示す。

砂鉄・還元鉄を入れたスライムの直径は、なにも加えていないスライムを 10 分間静置した後の直径 (約 5.6 cm) とほぼ同じであった。このことから、砂鉄・還元鉄によって、スライムの硬さに影響を与えないことが分かった。



グラフ2 10分間放置した後の磁性スライムの直径

4. 考察

実験1「スライムに入れた砂鉄・還元鉄の量と磁力の差」

加えた砂鉄・還元鉄の量と、持ち上がった磁性スライムの質量が比例した。これは、混ぜ込む砂鉄・還元鉄の質量が多くなるほど、磁石に吸い付く砂鉄・還元鉄の量が多くなるからであり、磁石につく力の大きさが比例して増えるためと考えられる。

また、還元鉄入りスライムのほうが、すべての条件において、砂鉄入りスライムよりもくっついた質量が大きかった。これは、砂鉄の主成分は四酸化三鉄 (Fe₃O₄) であり、還元鉄の主成分は鉄 (Fe) である。砂鉄には鉄のほか酸素も含まれているので、同じ質量でも還元鉄のほうが酸化鉄よりも鉄の割合が大きく、還元鉄のほうが砂鉄よりも磁石にくっつきやすくなったと考えられる。

実験2「磁性スライムの広がり具合について」

スライムに砂鉄・還元鉄を加えても、10分間静置したときの広がる大きさに、差はみられなかった。このことから、スライムの直径はいれたホウ砂の量によって決まり、PVA とホウ砂の架橋反応を砂鉄・還元鉄ともに阻害しないことが分かった。

5. 今後の課題

実験1の考察にある、加えた砂鉄・還元鉄の質量と持ち上がった磁性スライムの質量がそれぞれ比例している理由の一つに、砂鉄をスライム内に偏りなく混ぜ込むことができたことも原因の一つにあると思われるのでスライムに混ぜる砂鉄・還元鉄の混ぜ方を変えて実験する。

6. 参考文献

- 1) NGH 磁性スライム

<https://site.ngk.co.jp/lab/no142/>

重力に引かれるスズ樹

小石川中等教育学校 川井 結愛

背景

スズ(II)イオンを含む溶液に、イオン化傾向が大きい金属を浸すと、スズ(II)イオンが析出され、スズの樹状結晶が析出する。私は、昨年度までろ紙の上に平面的に成長するスズ樹の研究を行ってきた(図1)。以前まで、私はスズ樹の平面的な形状に着目して研究を行ってきたが、その形状を観察すると、立体的に成長していることが分かった(図2)。そこで、スズ樹が重力にどのような影響を受けているのかを明らかにするために本研究を行った。

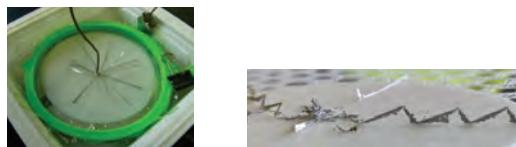


図1 電池型スズ樹でつくれたスズ樹 図2 重力の影響を受けて折れ曲がるスズ樹

昨年度までの研究で、電池型スズ樹は電界に沿って成長することがわかった(図3)。

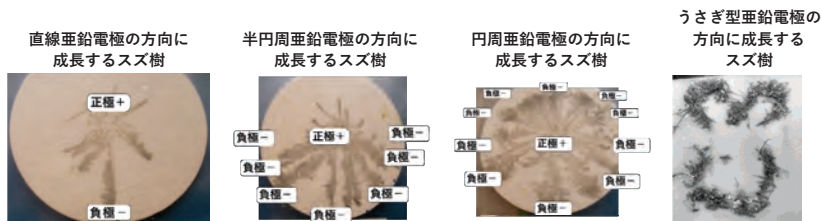


図3 電極の方向に沿って成長するスズ樹

また、塩化スズ(II)溶液の濃度/反応温度が高いほど Sn^{2+} が還元されるのは速く、枝分かれが大きく、枝の数は少なく、長く成長することもわかった。

目的・方法

重力がスズ樹にどのような影響を与え成長するかを検証するための装置を作成する。

作成した装置を用いて、次の三つの条件下で重力がスズ樹に与える影響を明らかにする。

1. 濃度による違い
2. 極板による違い
3. ろ紙の影響

結果・考察

本研究を通して、スズ樹が重力によって倒れたり、折れ曲がったりすることで、成長方向が変化することが明らかになった(図4)。また、それによって以下の点が明らかになった。

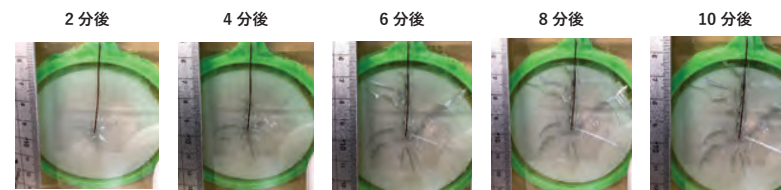


図4 0.2mol/L 時間ごとのスズ樹の成長の様子

- (1) 垂直に立て、重力を調べる電池型及び電気分解型装置の作成に成功した。
 - ① ビニル袋にいれてプラ板で挟んで垂直に立てる電池型装置。
 - ② プラ板を加工してパッキング材を挟んで溶液を入れ垂直に立てる電気分解型装置。
- (2) 電池型、電気分解型スズ樹は、電界の方向に成長するが、以下の重力の影響を受ける。
 - ① スズ樹は重力の影響を受け、結晶が折れ曲がって成長するために形が変わる。
 - ② スズ結晶の強さによって影響の受け方が違う。
具体的には、塩化スズ(II)溶液の濃度が高いほど重力の影響は受けにくい。これは、濃度が高い場合のスズ樹は枝の強度が高く、スズ樹が折れにくいからである。
- (3) 電極の面積を制限したとき、平面型では電界の影響から陽極に向かって一方向にスズ樹が成長した。しかし陽極を上にした垂直型では、重力の影響で陽極と反対の下向きに成長するスズ樹もあった。
- (4) ろ紙は接触によってスズ樹を支える力がある。具体的には、撥水性ろ紙を用いた場合には殆どのスズ樹が垂直下方向に成長する。

今後の展望

パソコンでのシミュレーションを行う。

重力の計算を行い、数値化をして分析を行う。

結晶の形状の違いを明確にする。

参考文献

- (1) 萩原千尋・口石美咲・興石真結子(2019)、「平面的に成長するスズ樹の研究Ⅱ～平面的スズ樹への電界の影響の研究～」、第63回日本学生科学賞 東京都大会 最優秀賞受賞作品
- (2) 石田侗瑠・川井結愛・曾羽蓮・安部紫乃・川村咲帆・高村美羽(2020)、「電池型平面的スズ樹の研究」、第64回日本学生科学賞 東京都大会 優秀賞受賞作品
- (3) 石田侗瑠・川井結愛・高村美羽・安部紫乃・曾羽蓮、(2021)、「平面的電池型スズ樹の研究Ⅱ」、第65回日本学生科学賞 中学の部 科学技術政策担当大臣賞受賞作品
- (4) 松本凜太郎・横井風羽(2022)、「電気分解による平面的電池型スズ樹の作成～磁力・重力の影響～」
- (5) 「新版無機化学 上巻・中巻・下巻」千谷利三、産業図書株式会社出版、1972年、p1346 <https://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2018.
- (6) 石田侗瑠・川井結愛・高村美羽・安部紫乃・曾羽蓮、『スポットライト～第6回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～「電池型平面的スズ樹の研究Ⅱ」』、Materia Japan No.8 Vo1.61 2022 p511-513
- (7) 「オールカラー図解 テスターの使い方完全マスター」、ナツメ社、2014年

コーヒー豆ガラを用いたコーヒーカップの焼成

東京都立中野工科高等学校 ○田代朋大 ○山下想太

1. はじめに

近年、コーヒーを淹れ終わった後の豆ガラの処理について、SDGsの観点から関心が高まっている。コーヒーを提供するカフェでは、コーヒー豆ガラは廃棄物の約半分を占め、その処理がコーヒーチェーンや飲料メーカーの間で課題となっている。

コーヒー豆について調べていく中で、炭と同じ多孔質の性質があることを知り、陶器の炭化焼成に利用できるのではないかと考えた。炭化焼成とは、陶器と炭と一緒に焼成することで、炭が窯の中の酸素を吸着し還元状態で焼成する方法である。

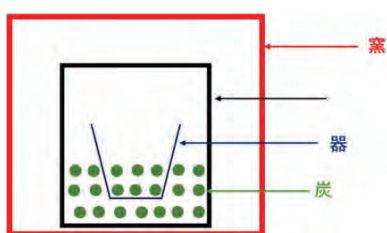


図1. 炭化焼成のモデル



図2. サヤ鉢の中のカップ（焼成前）

通常、陶器を製造する際は釉薬を表面に塗り焼成する。釉薬を塗る目的は、つやを出す、強度を上げる、内容物の陶器へのしみこみを防ぐなどである。この効果は釉薬に含まれるケイ素が焼成中にガラス化することで生まれる。

一方、炭化焼成は釉薬を塗らずに焼成するが、粘土中に含まれるケイ素が還元作用によってガラス化することで、陶器表面に自然釉のコーティングが生まれる。

本研究では、実際に販売できる品質のコーヒーカップを目指して、コーヒーカップの炭化焼成に適した粘土と焼成条件について研究した。

2. 実験方法

本研究では5種類の粘土（信楽土、美濃土、越前土、朱泥土、備前土）を使用し、コーヒーカップの炭化焼成に適した粘土を比較検討した。

(1) サンプル板の焼成

コーヒーカップの作成の前に、実際のセラミックの表面の観察を行うこととした。表面観察のために長さ7.5cmの陶器のサンプル板を作成した。制作したサンプル板をサヤ鉢の中にコーヒー豆ガラと一緒に入れ、電気窯を用いて1250℃で焼成した。

(2) カップ試作品の焼成

直径7、高さ6cm程のカップを試作し、大型のサヤ鉢の中にコーヒー豆ガラと一緒に入れて、電気窯を用いて1250℃で焼成した。焼成後、カップに水を入れて、内容物の浸透性について評価した。

3. 実験結果

(1) サンプル板の焼成結果

備前土を用いたサンプルが一番よくガラス質のコーティングが形成されていた。朱泥土は、表面に金属のようなコーティングが形成された。

(2) カップ試作品の焼成結果

5種類ともガラス質のコーティングは薄かったが、備前土と朱泥土は表面に金属質のコーティングが形成されていたカップ試作品の焼成結果。試作したカップに水を入れた結果、備前土と越前土は水が漏れなかったが、他の3つ（信楽土、美濃土、朱泥土）は水がカップの底から漏れた。なお、朱泥土のカップは大きく変形しており、底にヒビが入っていた。

(3) 元素分析

焼成後のサンプルカップを電子顕微鏡（SEM）による元素分析にかけたところ、備前土と朱泥土の鉄の含有量が多かった。越前土は鉄分は少なかったが、アルミニウムやケイ素の含有量は多かった。

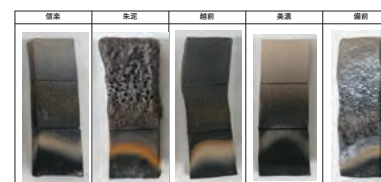


図3. サンプル板の焼成結果

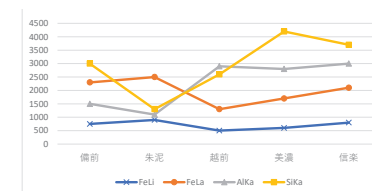


図4. サンプル板の元素分析

4. 考察

実験結果から、コーヒー豆ガラが炭化焼成に利用できることが確認できた。カップ試作品のうち水漏れしなかった2つは、粘土鉱物の粒子が細かく、焼成後の間隙が少なかったためと考えられる。また、元素分析の結果から炭化焼成には鉄分の多い土が適していると言える。ただし、朱泥土のカップにヒビが入ったことから、鉄分が多すぎると焼成後の変形が大きくなると考えられる。

5. 参考文献

「やきものの科学」 樋口わかな 誠文堂新光社

植物プラントで SDGs に貢献

～人と環境にやさしい栽培方法を化学する～

東京都立杉並工科高等学校 ○飯島リナード ○宇野健斗 ○深谷勇介 ○山田彩織

1. はじめに

昨年度、私たちの学校にミニ植物プラントが導入された。LED ライトを使い、液体肥料を循環させ、病気や害虫の心配のない環境で人工的に植物を栽培できる装置である。省エネルギーで、農薬を使わず、人と環境にやさしい栽培方法で、計画的に食料が生産できる。SDGs の目標達成にもつながると考え、研究を始めた。

今回は、栽培しやすく、カルシウムや鉄、ビタミン C を豊富に含む小松菜を栽培し、市販品と違いが生じるかを「化学」の視点から調べた。

2. 実験内容

1) 植物プラントでの小松菜の栽培

- ①十分に水分を含んだスポンジ培地上に小松菜の種を並べる。
- ②自然光で 1 週間、植物プラント内の LED 光でさらに 1 週間育苗する。
- ③植物プラントで LED 光と液体肥料で栽培し、2～3 週間で収穫する。



図1 小松菜の発芽の様子

2) 小松菜の水分量の測定

- ①収穫した小松菜と市販の小松菜の一定量を乾燥機で 105℃で乾燥する。
- ②乾燥前後の重量から水分量を求める。



図2 成長した小松菜

3) 小松菜中のカルシウム Ca と鉄 Fe の定量

- ①乾燥した小松菜をガスバーナーで燃やし、灰をつぼに移し、約 550℃の電気炉内で白くなるまで加熱する。
- ②白くなった小松菜灰を蛍光 X 分析装置で、Ca や Fe が含まれているか確認する。
- ③小松菜灰に塩酸を加え溶かし、試料溶液とする。この試料溶液に含まれる Ca と Fe を原子吸光分析装置で分析する。



図3 灰化した小松菜

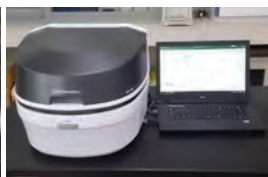


図4 蛍光 X 線分析装置

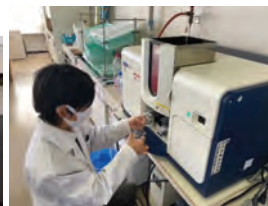


図5 原子吸光分析装置

4) 小松菜中のビタミン C の定量

- ①小松菜の一定量をミキサーで液状にし、濾した溶液の上澄み液を試料とする。
- ②インドフェノール法を使い、ビタミン C 量を測定する。

5) 植物プラントの小松菜と市販の小松菜との呈味試験

- ①植物プラントと市販品の小松菜を調理し、モニターに試食してもらう。

3. 結果及び考察

水分量は、市販品や文献値とほぼ同様の値となった。100 g 中に含まれる Ca と Fe の量については、どちらも市販品を上回る結果となった。ビタミン C については、実験継続中である。呈味試験の結果、植物プラントの小松菜は、市販品に比べ柔らかく、えぐみが少ないことが分かった。

本実験の結果から、植物プラントで栽培した小松菜は、水分量、Ca、Fe おいては市販品と同等かそれ以上を含んでいることが分かった。特に Ca と Fe の量については、液体肥料の調製が大きく影響していると考えられる。また、市販品に比べ植物プラントで育てた小松菜が柔らかいのは、ストレスの少ない環境で栽培される為ではないかと考えられる。

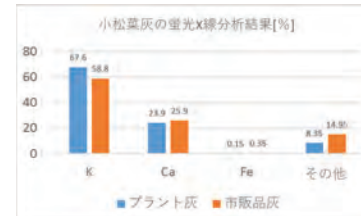


図6 蛍光 X 線分析の結果



図7 水分量の結果

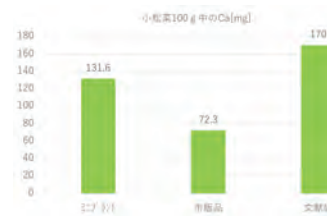


図8 小松菜 100g 中の Ca

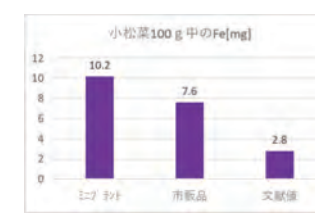


図9 小松菜 100g 中の Fe

4. まとめ

植物プラントを使い、人と環境にやさしい栽培方法で、計画的に小松菜を生産することができた。また、栽培した小松菜は化学分析の結果、市販品と同等かそれ以上の成分を持ち、柔らかく食べやすいものと分かり、SDGs に貢献できる実験ができた。

5. 参考文献、引用

- ①日本食品標準成分表 2020 年版（八訂）文部科学省
- ②ビタミン C の定量分析 <https://www.gifu-net.ed.jp/kyoka/rika/risu-tebiki/29/29-12.pdf>

割れないシャボン玉について

富士見中学校 科学部 1年

○清水 雪那 ○南谷 麻葵 ○大澤 睦
岩田 真奈 木村 咲希 横山 綺花

1. はじめに

シャボン玉は普通、触ったらすぐ割れるというものを多くの人が想像するだろう。そんなすぐ割れてしまうシャボン玉を触ってみたいと私たちは思った。そこで、触っても割れないシャボン玉について調べることにした。

2. 実験方法

ハチミツ、砂糖、グリセリンを加えたシャボン液をそれぞれ作成し、膜の耐久度、布などで触ることができるかどうかを調べた。膜の耐久度は、針金で円形を作り、これにシャボン膜を張り、何秒間、膜の状態を維持できるのかを調べた。

また、比較のために、一般的な普通のシャボン液も準備した。

ハチミツを使ったシャボン液の材料は、40℃のお湯 100mL、食器用洗剤 2.5mL、ハチミツ 7.5mL を使用する。工程は、まず、お湯とハチミツを混ぜる。次に洗剤を加え、最後に泡が立たないようにゆっくり混ぜる。

砂糖を使ったシャボン液の材料は、水 50mL、砂糖 50g、食器用洗剤 10mL を使用する。工程は、まず、200mL のビーカーに水、砂糖を混ぜ、次に洗剤を加え、最後に泡が立たないように混ぜる。

グリセリンを使ったシャボン液の材料は、水 100mL、洗濯糊 25mL、食器用洗剤 12.5mL、グリセリン 6.25mL を使用する。工程は、まず、水・洗濯糊・グリセリンを混ぜ、最後に食器用洗剤を加え、泡立たないように静かに混ぜる。

以上の方法で実験を行う。

3. 結果

結果は、下の表のようになり、一般的なシャボン玉が約 40 秒、砂糖が約 2分 30 秒、ハチミツは約 3分 30 秒、グリセリンは約 2分、膜の状態を維持した。また、普通のシャボン玉は跳ね返すことができず、砂糖、ハチミツ、グリセリンで作ったシャボン玉はそれぞれ跳ね返すことが出来た。

	膜の耐久度 (秒)	跳ね返せるか
普通	40	×
砂糖	150	○
ハチミツ	210	○
グリセリン	120	○



4. 考察

砂糖、ハチミツ、グリセリンを加えたシャボン液で作ったシャボン玉は、普通のシャボン液で作ったシャボン玉よりも割れにくくなるということが分かった。また、砂糖、ハチミツ、グリセリンの中で、最も長く膜を張ることが出来たのはハチミツであった。これらの分子を調べると、-OH を多く含んでいるという事実が明らかとなった。そこで、他にも-OH が含まれているものなら割れないシャボン玉を作ることが出来ると考え、様々な物質を加えて実験してみたい。

5. 今後の課題

シャボン玉が割れる理由として、膜の水分が蒸発し膜が薄くなることで膜に穴が開きシャボン玉が割れてしまうということがある。なので、水分があまり蒸発してしまわないように湿度が高い部屋でやったらどれぐらい持つかが調べてみたい。

6. 参考文献

シャボン玉の作り方

<https://kosodatemap.gakken.jp/life/together/53816/>

<https://gokkoland.com/articles/502>

家庭から排出されるマイクロファイバー回収装置の開発

東京都立多摩科学技術高等学校 菅野花鈴

1. 背景・目的

マイクロファイバー(以下MF)は、主に衣類に含まれる8μm以下の化学繊維であり、1回の洗濯で約70万本から120万本が排出されている可能性がある。現在MFは海洋マイクロプラスチック排出量(約115万t~241万t)の約35%を占めている。MFを排出する化学繊維の使用率が高い先進国では、欧米諸外国を中心に、家庭でMF排出を削減するために、MF回収装置の普及が始まっているが、日本ではMFに対する意識、対策が大きく遅れていることが課題だ。

昨年度の研究結果から、一般的な家庭の洗濯機に搭載する糸くずフィルターは、MF回収能力が低いこと、海外製のMF回収装置は、普段の洗濯時よりもMF排出を半減させる効果があるが、洗濯時の手間が多いこと、高コストであることが導入において大きなハードルであることが分かった。そこで本研究では、使用時の負担が少なく、日本の家庭内で導入しやすいMF回収装置を作製することを目的とした。

2. 研究方法

(1)MF回収装置の作製

洗濯時の手間を増やさずMF回収を行う解決策として糸くずフィルターをMFも回収できる「設置型MF回収装置」の作製を目指すことにした。具体的には、以下の4種類の装置を調査対象とした。

装置Ⅰ：既製品の糸くずフィルター

装置Ⅱ：MFを回収できる程の目の細かいフィルターに張り替えた

(海外製のMF回収装置で使用されているフィルターに変更)

装置Ⅲ：装置Ⅱよりも目の細かいフィルターに張り替えた

装置Ⅳ：ⅠとⅡのフィルターを二重にした

(2)回収能力の調査

従来の洗濯環境(Ⅰ)と試作品(Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ)を比較して、洗濯水中に含まれるMF本数を調査した。また、糸くずフィルター本来の性能が損なわれていないかの確認をするため、洗濯水中に含まれる繊維全体(MF・糸くず)の質量も測定した。

3. 結果

各種の装置を使用した時の洗濯水(0.1 ml中)に含まれるMF、繊維の質量の中央値を以下に記載する。

Ⅰ MF:8.0本 繊維総量:0.2655g

Ⅱ MF:4.0本 繊維総量:0.3275g

Ⅲ MF:3.9本 繊維総量:0.3551g

Ⅳ MF:3.5本 繊維総量:0.1395g

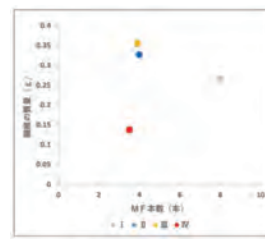


図1.中央値の分散図

4. 考察

(1)フィルターによる回収能力の違い

フィルターの違いによる回収能力の評価について、ⅠよりもⅡ、Ⅲの方が高いMF回収能力を持つことは仮説通り確認できたが、糸くずの回収能力が落ちることは想定外の結果だった。この原因を探るため、電子顕微鏡でそれぞれのフィルターを観察し、フィルター間の隙間の大きさを測定した。

図2から網目の大きさが小さくなるにつれてMFが隙間に絡まりやすくなり、回収能力が高くなることが考えられる。一方、糸くずに対して隙間がとて小さいため、網目に当たった場合に、糸くずが跳ね返されて回収できないと考えられる。

このことから単一の素材変更でMF回収装置の改良をする、MFか糸くずのどちらかの回収能力が必ず下がることになり、洗濯機が本来持つべき特性(糸くず回収能力)と、本研究で新たに追加したい特性(MF回収能力)を同時に備えることは困難であることが考えられる。



図2.隙間の大きさのイメージ

(2)フィルターを二重にした効果

Ⅳの結果として調査前に行った仮説では、ⅠにはMF回収能力が無い追加では回収ができずⅠ、Ⅱ同様の4.0本になると考えた。また、糸くずはⅠでは多くが回収されているため、Ⅰの質量から更にⅡで回収できるのは、最大でⅡ-Ⅰの0.062gになると考えた。実際の結果を比較すると、結果が想定よりもかなり良い数値であったことが分かった。仮説を上回る結果になった要因は、糸くずフィルター内側のⅠと外側のⅣの間に新たな空間ができたため、その中に洗濯水が滞留して余分に回収ができたと考えられる。

5. 展望

フィルターを二重にした場合にできる新たな空間がMF・糸くずの回収能力に影響を及ぼしているのかを確認するために、新たに装置Ⅴ(図3)を制作し、回収能力の調査を行う予定だ。

また、装置Ⅳを使用した時に追加したフィルターが洗濯水中に剥がれてしまった。これは、追加したフィルターを装置の外側から接着したことによる構造的な問題が原因だと考えられる。今後、装置に改良を加え、フィルターの内側に二重化できるようにすれば、より完成度の高い改良品ができるため、次のステップとして取り組みたい。

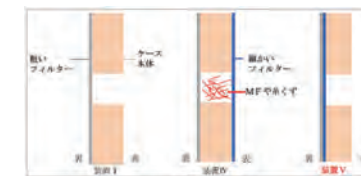


図3.装置Ⅴのイメージ

6. 参考文献

- [1] 保坂直樹「海洋マイクロプラスチック 永遠のごみの行方」、角川新書、2020年6月10日
- [2] 堅達京子「脱プラスチックへの挑戦」、山と溪谷社、2020年2月1日
- [3] インフォビジュアル研究所「マイクロプラスチックと環境問題」、太田出版、2019年12月3日
- [4] 藤原幸一「プラスチックチック・スプーンの地球」、ポプラ社、2019年11月
- [5] MUFJファースト・ティアサステイナブル投資研究所、マイクロファイバー：繊維製品による見えない環境問題、2022年2月

『アントシアニンによる pH 試験紙の作成』

東海大学付属市原望洋高等学校
2年 佐久間弘都

【動機】

ブルーベリーや、ナスに含まれるアントシアニンは、pH によって色が変化するのを知った。このことから、アントシアニンの抽出を行い、ろ紙に染み込ませ、pH の異なる水溶液を使いアントシアニンの色の変化を調べることを目的とした実験を行った。

【原理】

アントシアニンが pH によって色が変化するのは、水素イオン濃度が関係している。
アントシアニンが赤く変化するのは、アントシアニンに水素イオンが結合し、青や緑の光を吸収し、赤い光のみを反射する構造に変化するためである。
青く変化するのは、アントシアニンから水素イオンが外れることで、緑や赤の光を吸収し、青い光を反射する構造に変化するためである。
また、中性になって水中の水素イオンが減るとアントシアニン色素の水素イオンも無くなり、カルボニル形成で二重結合が連続した構造に変化する。そのため、長波長の緑の光を吸収するため、紫色となる。

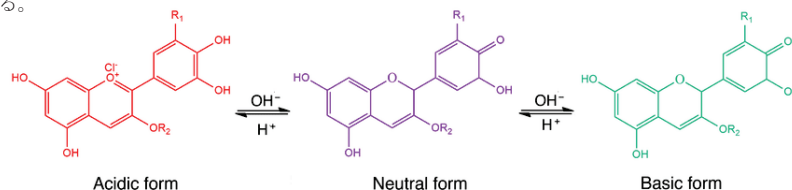


図1 アントシアニンの変化

【目的】

- ① ブルーベリーからアントシアニンを抽出し、ろ紙に染み込ませることで自作の pH 試験紙を作成する。
- ② pH の異なる水溶液を加えて、自作の pH 試験紙の色の変化を確認する。

【準備】

- ① ブルーベリー5.0gを乳鉢で潰し、蒸留水と混ぜてろ過を行い、不純物を取り除いた。
- ② 不純物を取り除いた抽出液をろ紙に染み込ませ、乾燥させた。
- ③ 乾燥した②のろ紙に9.0%塩酸、5.6%酢酸、0.80%炭酸水素ナトリウム、3.8%水酸化ナトリウムをそれぞれ加え、色の変化を調べた。
- ④ pH の違いによって色の変化を明確にするため、各水溶液の調整を行った。

【実験 I】

- ・自作の pH 試験紙に9.0%塩酸、5.6%酢酸、0.80%炭酸水素ナトリウム、3.8%水酸化ナトリウムを加え、色の変化を調べた。

<結果 I >

- ・9.0%塩酸、5.6%酢酸は、ろ紙が赤く変化し、0.80%炭酸水素ナトリウム、3.8%水酸化ナトリウムはろ紙が青く変化した。

表1 物質によるアントシアニンの色の変化

溶液	9.0%塩酸	5.6%酢酸	0.80%炭酸水素ナトリウム	3.8%水酸化ナトリウム
変色	赤色	赤色	青色	黄色

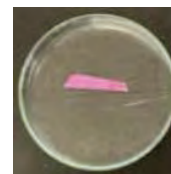


図2 9.0%塩酸

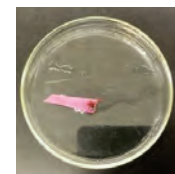


図3 5.6%酢酸

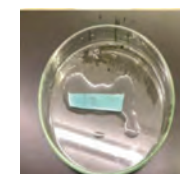


図4 0.80%炭酸水素ナトリウム



図5 3.8%水酸化ナトリウム

<考察 I >

- ・pH の低い酸性は赤く変化し、pH の高い塩基性は青く変化すると考えられる。
- ・水酸化ナトリウム水溶液が黄色に変化したのはアントシアニンが青や、緑の光を吸収し、黄色の光が反射していると考えられる。

【実験 II】

- ・自作の pH 試験紙の pH によるアントシアニンの色の変化を調べた。

<結果 II >

- ・実験結果を表2にまとめた。

表2 pH によるアントシアニンの色の変化

pH=0	pH=1	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7
赤	赤	ピンク	ピンクと紫	紫	紫	紫	紫
pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12	pH=13	pH=14	
青	青と紫	紫	紫	青	黄色	黄色	

<考察 II >

- ・pH が同じでも、物質によって色の変化に違いがあったのは、物質ごとの電離度が異なるからだと考えられる。

【展望】

- ① 今回の実験では、ブルーベリーしか、アントシアニンを抽出出来なかった。今後はナスの皮や、黒豆などからもアントシアニンの抽出を行っていきたい。
- ② pH が同じでも物質によって色が変わったので、電離度を求め、電離度がアントシアニンの色の変化に関わっているのか調べていきたい。

【参考文献】

- ・植物色素アントシアニンについて (1) アントシアニンの色と健康機能性
http://www.cyclochem.com/cyclochembio/watch/watch_101_01.html

酒粕の美味しい活用法

玉川学園高等部 ○青木英恵 ○岩崎真奈

<目的>

酒粕は日本酒をつくる際の副生成物だが、腸内環境改善や肥満予防効果など健康につながる多くのメリットがある。そこで酒粕の活用法について科学的に検証することにした。今回は、おいしく健康に良い「酒粕甘酒」を作る方法と、酒粕を利用した「酵母液」の作成方法を検討した。

<実験 1-1. 酒粕の溶かし方の検討（温度検討）>

酒粕甘酒は、酒粕を水に溶かすだけで完成する。しかし作り方を調べると、酒粕の溶かし方（溶かす温度）は様々であった。そこで、酒粕を溶かす温度の検討をした。

【方法】水 100mL と酒粕 30g を混ぜて酒粕甘酒を作成した。酒粕を溶かす温度は次の 3 通り。「水（加熱なし）に溶かす」「加熱（60℃）して溶かす」「60℃で溶かしたあと沸騰させる」甘酒の「糖度」は糖度計で、「L-グルタミン酸濃度」はキットを使った比色定量法で測定した⁽¹⁾。

【考察】図 1 より、酒粕を溶かす温度を変えても、糖度に差はなかったが、L-グルタミン酸濃度は、加熱するほど減少した。加熱すると L-グルタミン酸は重合などの反応をするためだと考えられる。

【結論】酒粕を溶かす温度によって、糖度は変化しないが、加熱すると L-グルタミン酸が減少する。

【結果】

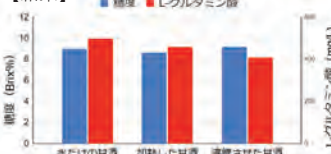


図 1 酒粕を溶かす温度の検討

<実験 1-2. 酒粕甘酒は出来たてが美味しいのか(経時変化)>

酒粕甘酒の飲み頃を調べるために、経時変化を調べた。

【方法】実験 1-1 と同様に 3 つの方法で酒粕甘酒をつくり、冷蔵庫で保存した。

【考察】図 2 より、糖度は、沸騰させなければ、日にちと共に上昇した。これは、日本酒造りの麹菌が残っており、アミラーゼが酒粕のデンプンを分解した。沸騰させるとアミラーゼが失活したと考えられる。図 3 より、L-グルタミン酸は、いずれも 4 日後まで上昇したが、加熱した甘酒はそれ以降停滞した。麹菌のプロテアーゼは高温でも失活せず、発酵したと考えられる。高温ではタンパク質が分解され生成される L-グルタミン酸が減少したと考えられる。

【結論】甘くて旨みのある酒粕甘酒を作るには、室温で酒粕を溶かし、温度を上昇させずに数日置くが良い。

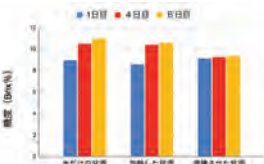


図 2 経時変化 (糖度)

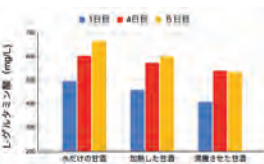


図 3 経時変化 (グルタミン酸)

<実験 1-3. 保存温度の検討>

糖度と L-グルタミン酸濃度はいつまで上昇するのか、どのくらいで腐敗するのかを調べた。

【方法】実験 1-2 で糖度と L-グルタミン酸濃度が高かった「酒粕を水に溶かして作った甘酒」を、温度を変えて保存した。糖度、L-グルタミン酸、pH の経時変化を調べた。

【結果・考察】糖度は常温がもっとも上昇し、L-グルタミン酸は冷蔵でも上昇した。これは、アミラーゼとプロテアーゼの働く温度と関係があると考えられる。pH は常温では 2 日目で低下した (図 4)。これは腐敗したと考えられる。

【結論】腐敗を防ぐために冷蔵か冷凍保存が良い。または、保存前に加熱して腐敗しにくくすると良い。

<1-4. 抗酸化力の測定>

酒粕甘酒の健康効果を確かめるために抗酸化力を測定した。

【方法】「水に溶かす」と「沸騰させる」方法で甘酒を作り、DPPH 法⁽²⁾で抗酸化力を測定した。

【考察】酒粕甘酒には抗酸化力があることが確かめられた。沸騰した甘酒の抗酸化力が低かったのは、抗酸化物質が酸化されたためだと考えられる。

【結論】酒粕甘酒には抗酸化力があるが、加熱すると低下する。

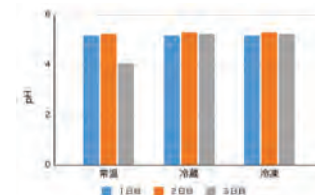


図 4 保存温度と経時変化 (pH)

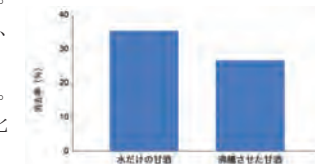


図 5 抗酸化力の測定

<1-5. 米麹甘酒との比較>

上記のようにし 2 で作製した「酒粕甘酒」について

「米麹甘酒」について研究していた先輩のデータ⁽³⁾と比較をした。その結果、表 1 のようになった。酒粕甘酒は時間経過により少し発酵するが、米麹甘酒ほどの効果はない。よって「酒粕を水に溶かしたあとすぐに飲むことができる手軽さ」を特徴として捉えた方が良くと考えられる。

表 1 酒粕甘酒と麹甘酒の比較

	酒粕甘酒	米麹甘酒 ⁽³⁾
作製方法	原料 30g を常温の水 100mL に溶かす それを冷蔵庫で数日保存	米 20g、米麹 10g、水 100mL を混ぜ、 40℃で 24 時間発酵
糖度	9% (酒粕を水に溶かした直後) 10.5% (4 日後) 11.0% (8 日後)	3.3% (発酵前) 29.2% (発酵後)
L-グルタミン酸濃度	497mg/L (酒粕を溶かした直後) 603mg/L (4 日後) 665mg/L (8 日後)	127mg/L (発酵前) 909mg/L (4 日後) 909mg/L (発酵後)
抗酸化力 (DPPH ラジカル除去率)	35.26% (酒粕を溶かした直後)	41.93% (発酵前) 81.45% (発酵後)

<2-1. 酒粕を利用した酵母液の作成>

酒粕には日本酒造りの麹菌が残っていて酒粕甘酒中でも働いたと考えられた。そこで、酵母が残っているのではないかと考え酒粕甘酒を顕微鏡で観察すると、莢膜をもつ球形のものが多数観察でき、これは出芽酵母だと考えられた。この酵母を利用して、パン作りなどに使う「天然酵母液」が作成できるのではないかと考え、挑戦した。

【方法】水 150mL、酒粕 45g、毎日 1 回蓋をあけ、瓶を振って酸素を取り入れ、28℃で放置し、酵母液を作成した。発酵能力は、30% グルコース水溶液 15mL と酵母液 25mL を混ぜた混合液から 20mL を注射器に入れ、40℃の水浴中で 2 時間放置して気体の発生量を観察した⁽⁴⁾。

【結果】顕微鏡の観察では、初日から酵母が多く観察でき、その後も大きな変化はなかった。3 日目から 5 日目にかけて糖度が下がった。5 日後の発酵能力が最も高かった。

【結論】酒粕を利用すると 5 日程度で酵母液を作成できた。

表 2 発酵能力の測定

	3日目	5日後	8日後
添加なし			
1回目			
2回目			

【参考文献】(1) L-グルタミン酸測定キット「ヤマサ」NEO

<https://diagnostics.yamasa.com/reagent/80128/>

(2) 同人化学研究所 抗酸化能測定キット

<https://www.dojindo.co.jp/letterj/168/commercial/10.html>

(3) 松井了子「おいしく健康的な甘酒の自作方法」

(4) 神尾真由, 久保田莉央, 花田沙奈「身近な食材に存在する天然酵母の研究」

キャベツパウダー成分(β-アラニン・プロリン・グリシン)が

カイコ・シルクに与える影響

樹徳高等学校

○諏訪極・○齋藤愛美・○吉満律稀・○須永涼音・○田村彩花・○神田航太郎

1. 背景と目的

樹徳高等学校は、絹織物で有名な群馬県桐生市に位置する。群馬県では古くから養蚕が行われ、明治以降、養蚕業と絹産業が発展したが、化学繊維の発展により衰退した。近年、遺伝子組換えカイコや創業(昆虫工場)の研究が行われ、一年中安定供給でき、無菌的な人工飼料への需要が高まっている。本校理科部は、地元の養蚕業と絹産業に貢献し、低コストの人工飼料と高機能シルクの研究を目指している。また、群馬県で生産量の多いキャベツに着目し研究を行っている。その生産量は年間約 27 万トンにもなり、農業副産物として 1.35 万トンのキャベツの芯が生産される。それらを凍結乾燥することで年間最大で約 1,080 トンのキャベツパウダー^{写真1}が製造可能である。農業副産物であるキャベツパウダーを養蚕業に有効活用できれば、地元経済の振興と持続可能な社会への貢献が期待される。

本校理科部では、昨年度までに、キャベツパウダー10%配合人工飼料をカイコ(群馬オリジナル蚕品種ぐんま 200、および新型コロナウイルスワクチン(スパイクタンパク)生産用のカイコ f38 系統)に与えると、繭重量やサナギに含まれる遊離アミノ酸の含有量が増加することが分かっている。また、繭重量が増加する理由の一つに、グルタミンが関与することを見つけている。



写真1 キャベツパウダー

本研究では、キャベツパウダーによる繭重量の増加理由と、その生糸の特性について調べることを目的とした。

2. 方法

(0)「なつこ」の飼育

暑さに強い群馬オリジナル蚕品種「なつこ」を卵から孵化させてから約1カ月間、本校の理科室(室温)で飼育した。実験では、絹糸腺が最も発達する5齢5日目より前の3日目から、キャベツパウダーに含まれるアミノ酸(グルタミン、グリシン、プロリン、グルタミン酸、ヒスチジン、β-アラニン)が1~2%になるように配合した人工飼料をカイコに与え、理科室(室温)で飼育した。

(1) 繭重量

得られた繭の繭重量を電子天秤で測定した。

(2) 生糸の強度

得られた繭から6粒を無作為に選抜し、本校理科部が独自に作製した自動上州座繰り器で小枠に生糸を巻き取った。その後、フォースセンサを取り付け、本校理科部が独自に開発した引張試験機^{写真2}を用いて生糸の強度を測定した。

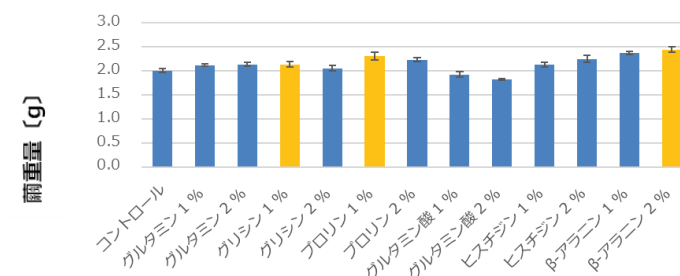


写真2 引張試験機

3. 結果と考察

(1) 繭重量

人工飼料のみで飼育したときの繭重量(サナギを含む)は 2.01 ± 0.04 g を示したのに対し、β-アラニン2%配合人工飼料のときは 2.45 ± 0.06 g となり、繭重量が1.2倍に増加することが分かった。プロリン1%配合人工飼料のときは 2.31 ± 0.08 g、グリシン1%配合人工飼料のときは 2.14 ± 0.06 g となり、繭重量が増加することが分かった。その他、昨年度と同様にグルタミンで増加することが確認された。また、ヒスチジンも繭重量は増加したが、繭をつくらない個体が多かったため、この後の実験では除外した。一方、グルタミン酸は減少することが分かった^{グラフ1}。β-アラニンを与えると繭重量が増加した理由のひとつとして、昆虫外骨格の合成にβ-アラニンが関与しているという朝野氏の報告があることから、β-アラニンを与えたことによりサナギの外骨格の発達し、サナギの重さが増加したと考えられる。



グラフ1 各アミノ酸配合人工飼料を与えたカイコの繭重量

(2) 生糸の強度

人工飼料のみでの生糸の強度は 2.77 ± 0.11 gF/d を示したのに対し、β-アラニン2%配合人工飼料のときは 3.18 ± 0.09 gF/d となり増加した。ただし、人工飼料のみでの生糸の強度は 24.99 d を示したのに対し、β-アラニン2%配合人工飼料のときは 12.39 d と著しく減少し、生糸が細くなった。強度は織度あたりの値で算出することから解釈には注意が必要である。一方、プロリン1%配合人工飼料のときは 2.80 ± 0.07 gF/d、グリシン1%配合人工飼料のときは 2.64 ± 0.07 gF/d となり、統計処理をすると生糸の強度に有意差は見られなかった。

4. 結論

β-アラニン2%、プロリン1%、グリシン1%配合人工飼料をそれぞれ与えたときに繭重量が最も増加した。キャベツパウダーにより繭重量が増加する理由として、昨年度に見つけていたグルタミンの他に、さらにβ-アラニン、プロリン、グリシンの関与が示唆された。また、β-アラニン2%は織度が減少するものの、生糸の強度が増加することが分かった。プロリン1%、グリシン1%では、人工飼料のみと比較して、生糸の強度に有意差はなかった。生糸の増産に加えて、昆虫食や創業(昆虫工場)への応用が期待される。

5. 参考文献

朝野 維起, 昆虫外骨格による生体防御, 蚕糸・昆虫バイオテック, 2015, 84 巻, 3 号, p181-194

アイスプラントを用いるハス田の流出水の浄化

茨城県立土浦第一高等学校附属中学校 ○萩谷悠介 小薬遼輔 中根琉成

1. 背景と目的

霞ヶ浦の水質改善は長年にわたる社会的な課題となっている。汚濁の要因の一つとして、生活排水の他、沿岸地帯に広がる約 1500 ヘクタールのハス田などから湖水に比べて高濃度の窒素やリンを含んだ水が流入することで生じる富栄養化があげられる。そこで、アイスプラントによるファイトレメディエーションの先行研究^[1]に着目した。本研究では、水質改善に向けた新しいアプローチとして、アイスプラントの生育を通してハス田からの流出水の浄化の可能性について検討した。

2. 方法

れんこんは出荷の時期に合わせてハス田に肥料を直接投下するため、ハス田における栄養分濃度が均一でないことから、ハス田の流出水の代替として、れんこん集荷センターから排出されるれんこん洗浄水(以降、洗浄水と呼ぶ)を用いた。アイスプラントは(株)増田採種場から購入した苗を使用し、図1と図2の模式図に示す土壌栽培と水耕栽培の2通りの方法で浄化試験を実施した。土壌栽培ではパーライトを入れたプランター(70 cm×30 cm×深さ22.5 cm、底部に漏水防止の鉢底石を敷く)に2固体定植し、洗浄水を1日に2回(各5分間)灌水し、循環させた。水耕栽培では、定植用ウレタンマットに3固体移植し、洗浄水の入った栽培槽(94 cm×24 cm×深さ5 cm)に固定した。送液ポンプで液肥槽(94 cm×24 cm×深さ10 cm)内の洗浄水を循環させ、栽培槽に十分な肥料と空気を送り込んだ。土壌栽培は屋外に設置した温室で、水耕栽培は実験室内で行った。

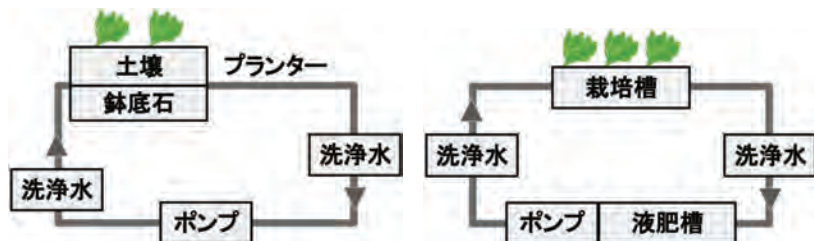


図1 土壌栽培



図2 水耕栽培

定植後、毎週水曜と土曜に化学的酸素要求量(COD)、全リン量(TP)、全窒素量(TN)を測定した。洗浄水中の有機態窒素と有機態リンの分解に(株)共立理化学研究所製の高压分解器(140 kPa, 126°C, 1H対応)を用い、デジタルバックテストにて測定を行った^[2]。測定前に、アイスプラントによる吸水や蒸発による水の減少分を水道水で補充し、水量が変化しないように調整した。

れんこん生育期のハス田を想定し、市販のれんこん用一般肥料(組成は窒素：リン酸：カリウム：マグネシウム=10：10：10：1)を水道水に溶解させた飽和水溶液を用いて、アイスプラントの生育試験を行うとともに、その水質の変化についても調査した。発表では、アイスプラントの肥料成分の吸収能、ハス田の流出水の農業用水への二次利用の可能性についても議論する。

3. 結果と考察

水耕栽培と土壌栽培における洗浄水中のCOD, TP, TNの変化を図3に示す。土壌栽培に比べ、水耕栽培の方がすべての測定項目で霞ヶ浦(ハス田からの流入が想定される土浦港での測定値)の水質よりも改善した。アイスプラントを定植しない土壤のみでも洗浄水の循環を行ったが、パーライト(土壤)による吸着の影響は見られなかった。一方、アイスプラントの日焼けによる葉の枯死が見られた。水質改善が進むにつれて洗浄水中の栄養分が低下するが、霞ヶ浦の水質に近い値になると、葉に白い斑点が現れ、徐々に枯死部が目立つようになった。

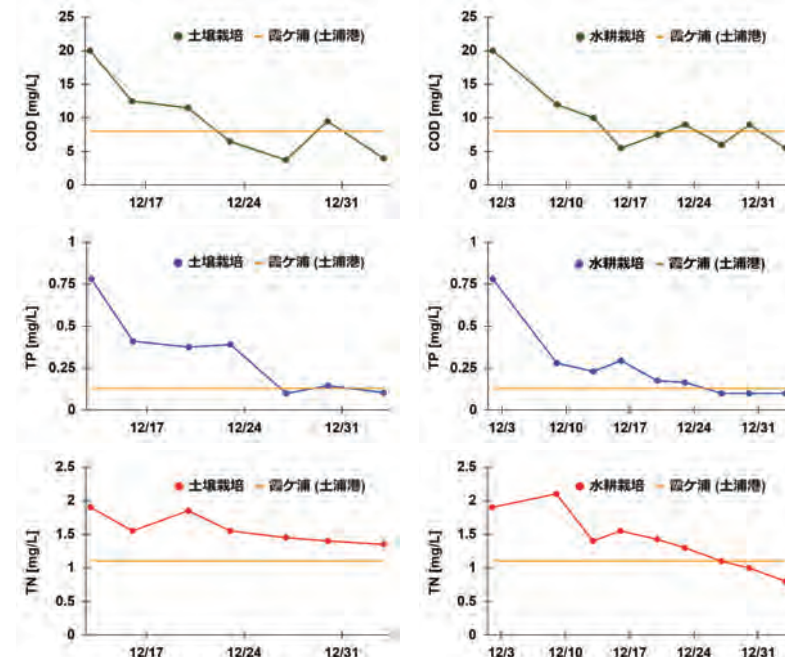


図3 洗浄水におけるCOD, TP, TNの変化および12月の霞ヶ浦の水質分析結果^[3]

本研究は、霞ヶ浦の水質保全への意識を高めることができる上、SDGsの観点に合致した持続可能な水質浄化法と農法を兼ねており、ハス田の流出水の農業への活用も期待できるものである。

4. 参考文献

- [1] 瀬戸亮哉 他, 第235回日本作物学会講演会要旨集, p.366 (2013)
- [2] 全窒素試薬(完全分解)および全リン試薬(完全分解)使用法, 共立理化学研究所
- [3] 茨城県霞ヶ浦環境科学センター 年報, No.17 (2021)

5. 謝辞

本研究の一部は、IBARAKI ドリーム・パス事業の支援を受けたものである。ご助言いただきました、れんこん JA 水郷つくば 営農部れんこん課 山口崇様、茨城県霞ヶ浦環境科学センター 湖沼環境研究室 主任研究員 長濱祐美様に感謝申し上げます。

シミ抜きに最適な大根を求めて

渋谷教育学園幕張高等学校 水上結菜

1. はじめに

食卓に出てくる機会も多いであろう大根。そんな大根がタンパク質汚れのシミ抜きに使えるという情報をテレビで見た。また、大根にはたくさんの品種がある。そこで、品種別の大根による汚れのシミ抜きについて研究することにした。

2. 使用大根/産地

(ア)青首大根/埼玉県 (イ)ビタミン大根/埼玉県 (ウ)黒丸大根/埼玉県 (エ)紅化粧大根/埼玉県



(オ)辛味大根/群馬県 (カ)京紫大根/埼玉県 (キ)三浦大根/神奈川県 (ク)聖護院大根/千葉県



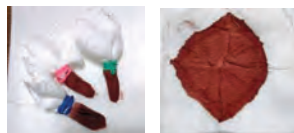
3. 実験方法①・豚の血をタンパク質汚れと見立てたシミ抜き実験

【概要】

タンパク質汚れとして、比較的手に入りやすく、視覚的にも分かりやすい豚の血を使用して、そのシミ抜き効果を様々な大根を使って検証した。

【手順】

- ① 解凍した豚の血をガーゼにしみこませ、1日乾燥させる
- ② 大根をおろし金ですりおろす
- ③ 豚の血が付着しているガーゼを、5gの大根おろしを包んだガーゼで1分間叩く



- ④ ガーゼの表面に付着している血を水で流す

これを全8種類、また、それぞれの大根を首・中央・先端という3つの部分に分けて確かめ、計24パターン行った。



【結果】

大根の種類によってシミ抜き効果の大きい部位が変わり、特に(イ)ビタミン大根の中央部、(ア)青首大根の先端部、(ウ)黒丸大根の首部のシミ抜きの効果が大きかった。

4. 実験方法②・大根のカタラーゼによる酸素発生実験

【概要】

大根のシミ抜きには酵素が関係していると言われる。そこで、大根に含まれる酵素の中で一番

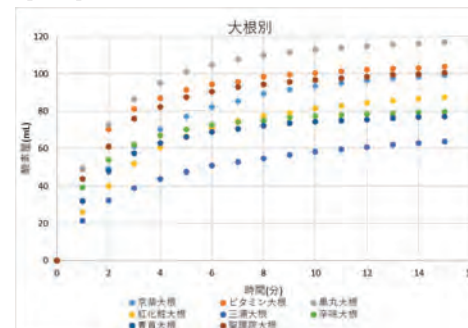
有名であるカタラーゼに注目した。今回はカタラーゼの活性について大根別、部位別に見ていく。

【手順】

大根おろし5gと10%過酸化水素水15mLを二又試験管に入れ、水上置換法により発生した酸素の量を1分ごとに15分間測定する。これを実験方法①と同様に計24パターン行った。



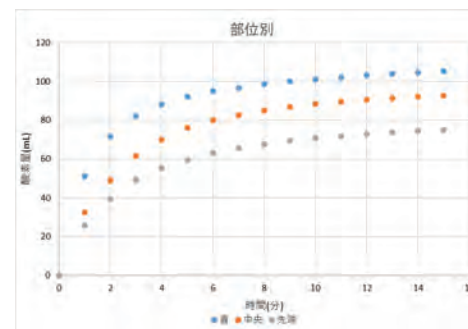
【結果】



それぞれの大根について、3つの部分の測定値の平均を1分ごとに求め、それをグラフにした。

大根別の酸素発生量は(ウ)黒丸大根、(イ)ビタミン大根、(ク)聖護院大根の順で多く、この順でカタラーゼ量が多いことが分かった。

また、測定した24パターンの中では、(イ)ビタミン大根の首部、(オ)辛味大根の首部、(ク)聖護院大根の中央部の順に酸素発生量が多かった。



首部、中央部、先端部の3つの部分について、8種類の大根の平均値を1分ごとに求め、それをグラフにした。

酸素発生量は首部、中央部、先端部の順に多く、この順でカタラーゼ量が多いことが分かった。しかし、(ウ)黒丸大根は先端部、中央部、首部の順に、(イ)ビタミン大根と(カ)京紫大根は首部、先端部、中央部の順に酸素発生量が多かった。

5. 考察・今後の展望

結果を受けて、実験方法①を用いることで豚の血のシミ抜き作用についてそれぞれの大根について部位別に1位から24位まで順位を付けた。また、実験方法②を用いて、カタラーゼ量について同様に順位を付けた。2つの順位について相関を調べたところ、相関係数は-0.068だった。よって、シミ抜きとカタラーゼ量には関係がないことがわかった。

現在は、今回の結果を受けて、カタラーゼとは別のタンパク質分解酵素に注目し、BCA法により、タンパク質量を調べることによってタンパク質分解酵素の働きをみている。このように、今後は大根に含まれるさまざまな酵素とシミ抜きとの関係を調べて、大根によるシミ抜きの効果や仕組みについて明らかにしていこうと思う。

発光する物質

跡見学園中学校 科学部

○塩田 理紗(中1) ○三宅 史恵(中1)

〈研究動機〉

近年、様々なシーンで発光する商品を見かける。特にサイリウムはその代表ともいえるものである。このような光る物質について、私たちは興味を持ちその原因や仕組みについて調べることとした。

〈実験準備〉

以下の器具や薬品を用いて実験を行った。

ビーカー、ガラス棒、ピンセット、乳鉢、乳棒、三角フラスコ、紫外線ライト、ガスコンロ、フライパン、晒し、シャーレ、照度計、温度計、ペンチ、リン、ルミノール、ビタミン B2、過酸化水素水、水酸化ナトリウム水溶液、フェリシアン化カリウム、チョコラ BB、サイリウム、カシューナッツ、ごま、パイン飴、オロナミン C、ほうれん草、長ネギ、緑茶、蓄光パウダー、ジエチルエーテル、ごま油

〈実験〉

I 紫外線照射

- 固体物質（カシューナッツ、ごま、パイン飴）はシャーレの上で、液体物質（オロナミン C）は三角フラスコに入れて、紫外線ライトを当ててその様子を観察した。
- チョコラ BB とパイン飴を乳鉢と乳棒ですりつぶして粉にしてから、紫外線ライトを当ててその様子を観察した。
- ほうれん草・長ネギ・緑茶は、乳鉢ですりつぶしてからエタノールと混ぜて紫外線ライトの当ててその様子を観察した。



II 化学発光

5%の水酸化ナトリウム水溶液 100 mL に、1.1 g のルミノールを溶解した。このルミノール溶液に、3%過酸化水素水 100 mL を加え、良く攪拌したのち、フェリシアン化カルシウムを少量（やくさじ 3 杯ほど）を加え、観察した。



III サイリウムによる発光

サイリウムの発光について、その発光量を照度計で測定するとともに、照度計が 0 lux を示すまでの発光時間と、反応温度を測定した。なお、ケミカルライトは、激しく光る（ルミカ社製）、太い光る棒（ルミカ社製）を使用した。

〈実験結果〉

I 紫外線照射

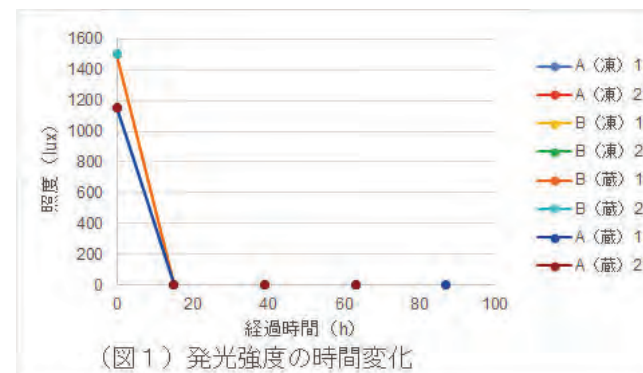
実験に使用したすべての物質で、紫外線ライトを当てると発光が確認できた。また、紫外線を当てなければ、自ら発光することはないことも確認できた。

II 化学発光

ルミノール溶液と過酸化水素水を混ぜただけでは発光しなかったが、フェリシアン化カリウムを少量加えた途端、は青白い光を放った。

III サイリウムによる発光

サイリウムの発光は、時間の経過とともに、以下の図のような変化を示した。なお、グラフ中の A は「太い光る棒」を、B は「激しく光る棒」を、凍は冷凍庫での保管（-15℃）を、蔵は冷蔵庫での保管（-5℃）を示している。



(図1) 発光強度の時間変化

〈考察〉

私たちは様々な物質に紫外線照射実験を行ったが、自ら光る物はなかった。今回実験 I で使用した物質すべてにビタミン B2、脂質などが含まれており、これらが原因で発光していると考えられる。これは、分子に光が当たることによって不安定な高いエネルギー状態となり、その余分なエネルギーを蛍光として発することで、元の安定な状態に戻る現象である。このような現象を化学反応によって引き起こせないかと思い、化学発光を調べたところ、ルミノール反応をみつけた。実験 II はその結果である。

実験 II では、フェリシアン化カリウムを加えなければ反応は起こらなかった。そこで、この物質が触媒として働いていることがわかった。このような化学発光を利用した商品として、サイリウムが市販されている。そこで、サイリウムの反応について考え、その持続時間を延ばせないか、検討することとした。

実験 III では、サイリウムの反応時間について温度との関係調べたが、やはり、低温では、持続時間は長くなる傾向にあった。冷蔵庫や冷凍庫での保存では、反応がかなり遅くなり、期限より 2 日ほど長く発光を続けることも確認できた。

〈今後の展望〉

今後サイリウムをより長持ちさせる方法を見つけて、必要な時に光らせるなどのコントロールを可能にしていきたい。サイリウムのリサイクル方法などを研究し、使い捨ての状況を改善したり、簡単に処分できるようにしたりしたい。

〈参考文献〉

- キャノン株式会社, キャノンサイエンスラボ, “自然界の光”, https://global.canon/ja/technology/s_lab0/light/001/07.html (参照日 2024/1/30)
- 株式会社ルミカ, “chemicai light 化学発光体について”, https://www.lumica.co.jp/about_cl (参照日 2024/1/30)
- 違い比較辞典 ~ 蛍光と燐光の違い~, <https://chigai-hikaku.com/?p=56840> (参照日 2024/1/25)

様々な発光色の2層間PO-CLの作製 立教池袋高等学校 三上玲鳳

1. はじめに

PO-CLとは、過シュウ酸エステル化学反応発光と呼ばれる、化学反応を起こすことで光を起こすことができる反応のことである。この反応には、発光の効率が高いことと発光色のスペクトルと色素のスペクトルが一致するという特徴があることが分かっており、これらの特徴を利用して実験をする。しかし、通常のPO-CLは1種類の溶媒を使って行う反応なので、発光が1回で終わってしまい、反応を再開させることができないという欠点がある。そこで、2種類の溶媒を用いて2層間に分けて実験した。また、蛍光色素としてRGB(赤、緑、青)の色のものを用意し、発光する色・照度・持続時間(照度のピークに達してから照度が一定になる約0.04lxに下がるまでの時間)に注目して実験を行った。そして、これらの蛍光色素を混ぜることにより様々な発光色を作ることを目的とした。

2. 方法

《色素溶液の作り方》

蛍光色素として、BPEA,ペリレン,イソピオラントロン,ローズベンガル(以下BP,PE,IR,RB)を用意。フタル酸ジメチルを、100mL三角フラスコに10mLメスピペットで60mLを測り取る。その後、精密天秤を用いて蛍光色素の濃度を 2.0×10^{-4} mol/Lに調整する。この時、BPは4.5mg、PEは3.0mg、IRは4.5mg、RBは12.2mgをフタル酸ジメチルに入れてガラス棒で溶解させる。

《実験1.1種類の蛍光色素のみで発光させた場合》

- 30%過酸化水素水を、サンプル瓶に1mLマイクロピペットを用いて1mL測り取る。その後、精密天秤を用いてサリチル酸ナトリウムを20mg測り取って溶かす。
- 5mLマイクロピペットを用いて色素溶液3.0mLを試験管に入れる。その後、1)のサンプル瓶内の過酸化水素水を、0.1mLマイクロピペットを用いて、0.05mLを測り取って試験管に入れて攪拌する。これを反応層とした。
- n-デカンを、サンプル瓶に5mLマイクロピペットを用いて3.1mL入れる。その後、精密天秤を用いてシュウ酸エステル69.9mgを測り取って溶かす。この時、常温ではシュウ酸エステルを完全に溶解できないので、ホットプレートで120度程度に加熱して溶媒に溶かす。その後、常温になるまで放置し、これを保存層とした。

- 3)で作成したものを2)に入れて縦に3回攪拌し、暗室でsparklink【図1】を用いて測定する。実験は4回ずつ行った。

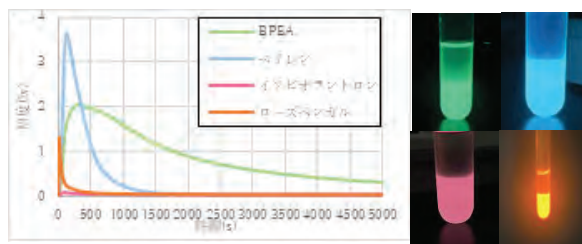
《実験2.2種類の蛍光色素を混ぜた場合》

PEとRB、BPとRB、BPとPEの組み合わせで実験を行った。実験方法は、3)の色素溶液を半分ずつ(1.5mL)にし、その他の条件は実験1と同じにした。

3. 結果

実験1.1種類の蛍光色素のみで発光させた場合

グラフ1に、それぞれの蛍光色素の照度の推移を示す。また、図2に発光の様子(左上:BP 右上:PE 左下:IR 右下:RB)を示す。BP,PEではそれぞれ緑色、青色の発光が見られ、ほかの2つと比べて照度と持続時間がかなり安定することがわかった。RB



【グラフ1】照度の推移

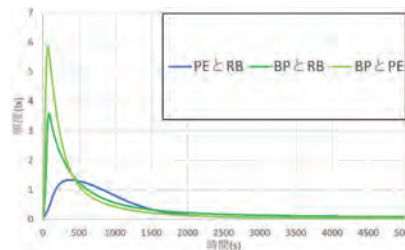


【図2】発光の様子

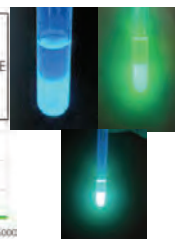
では強めのオレンジ色の発光が見られた。照度と持続時間は蛍光色素としては十分であるが、赤色に発光することはなかった。IRは完全に溶媒に溶かしきることができず、発光がうまくいかなかった。溶け残りを除いても同様の結果が得られ、ピンク色の発光が見られた。

実験2.2種類の蛍光色素を混ぜた場合

グラフ2にそれぞれの蛍光色素の照度の推移を示す。また、図3に発光の様子(左上:PEとRB 右上:BPとRB 下:BPとPE)を示す。PEとRBでは青色に、他の2パターンでは緑色に近い色の発光が見られた。それぞれ照度にか



【グラフ2】照度の推移

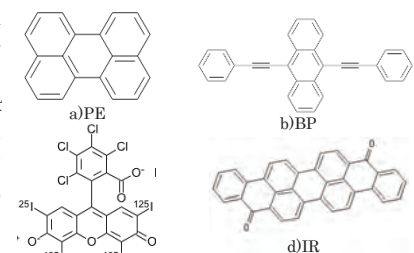


【図3】発光の様子

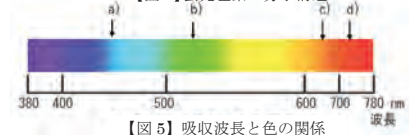
りのばらつきが出た。暗めの色(青色)に近い

4. 考察

今回用いた蛍光色素の分子構造を右【図4】に示す。これらの分子構造の共通点として、複数個のベンゼン環を持っており、共役(単結合と多重結合が交互になっている構造)を持っていることが分かる。ここで、発光色と共役の数の関係について調べた。ペリレンは青色、BPEAは緑色、ローズベンガルはオレンジ色、イソピオラントロンは薄ピンク色の発光を示した。このことを吸収波長と色の関係【図5】に対応させると、a)~d)では共役の数がd)>c)>b)>a)となることが分かった。このことから、数が多いと長波長の色を発光し、数が少ないと短波長の色を発光する傾向があることが読み取れた。また、蛍光色素を混ぜた場合に関して、PEとRB、BPとRB、BPとPE間で照度の差が約2lxほど生じた。また、発光色が暗めであるほど照度は低く出た。また、グラフ1とグラフ2を比較して全ての蛍光色素の組み合わせにおいて



【図4】蛍光色素の分子構造



【図5】吸収波長と色の関係

常に1種類の蛍光色素で発光させた時の照度のピークの和が混ぜた時の照度のピークに必ずしもなるわけがなかった。結論として、緑色の発光を示す蛍光色素としてBPが、青色の発光を示す蛍光色素としてPEが適している。そして、RBは赤色の蛍光色素として使うにはもう少し検討が必要、IRは蛍光色素として使うのは難しいということが分かった。今後は、新たな赤色の蛍光色素を探すことを目標とし、多くの条件下で実験することでバリエーションのある色の作製とその考察を深めることを目標とする。

5. 参考文献

- 化学発光の実験でのライトスティックの利用 大場茂・向井知大 p.13~4
https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/download.php/AN10079809-20110331-0001.pdf?file_id=50839
- 「光れ!」ケミカルライト過シュウ酸エステル化学発光における発光強度と発光時間の制御 ④ 2018 信州総文祭
<https://www.milive.jp/live/18sobun/103/>

無色 pH 指示薬の補助増感色素の可能性

安田学園高等学校 ○滝口 喬平 ○村頭 龍斗

1. 背景・目的

書いた文字が摩擦熱で消えるというフリクションインク（株式会社パイロットコーポレーション）を増感色素に用いた色素増感太陽電池は、高温つまり色が消えた時のみ電力が上がります。¹⁾フリクションインクに用いられている色素は、pH 指示薬であるフェノールフタレインが赤色から無色になることをヒントに開発されており²⁾、フェノールフタレインのような無色の pH 指示薬が増感色素としての性質を持つのではないかと考えた。しかし常温での電力は低いため、増感色素としてではなく、高温時の電力低下を防ぐための補助増感色素としての可能性を考え、研究を進めた。

3. 研究方法

〈色素増感太陽電池〉

負極：導電性ガラス(5.0×25×25 mm)、二酸化チタンペースト

正極：銅板(0.3×25×25 mm)、電解液：ヨウ素電解液(I⁻/I₃⁻)

増感色素：クロロフィル(葉緑素、サン・クロレラジャパン社)⁴⁾

〈電力測定方法〉

キセノンランプで一定の距離から光を照射しながら、ホットプレートで極板を徐々に加熱し、温度、電流、電圧を測定する(Fig.1)。

実験1 クロロフィル(水で抽出)、フェノールフタレイン PP(エタノール飽和溶液)、チモールフタレイン TP(エタノール飽和溶液)の3種類の増感色素の色素増感太陽電池を、極板温度を上げながら電力測定する。

実験2 クロロフィルにそれぞれ PP、TP の2種類の補助増感物質を合わせ、実験1と同様に測定する。

塗り方は①混合(2種類を混ぜてから塗布する)、②2色塗り(1枚の極板を2色に塗り分ける)③2枚合わせ(それぞれ塗布した極板を2枚合わせる)の3通りで行う(Fig.2)。

4. 結果・考察

実験1 Fig.4より、クロロフィルでは45-50℃をピーク(10μW)に高温になるほど電力は下がっていった。PP(最大1.8μW)に比べ TP(最大5.8μW)の方が高温で高い電力を示した。これは、TPの構造にアルキル基を含んでいるため(Fig.3)、電子供与性がPPよりも高くなったと考えられる。よって、TPの方が、高温での補助増感物質として適していると言える。

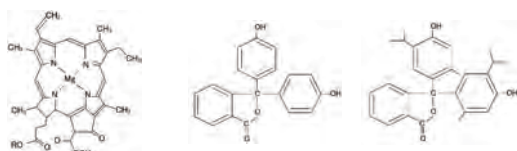


Fig.3 各物質の構造式
左:クロロフィル、中央:PP、右:TP

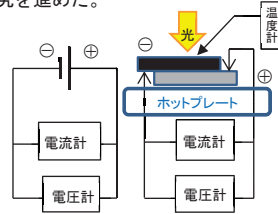


Fig.1 電力測定の方法
左:回路図 右:測定装置

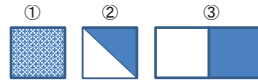


Fig.2 極板の2種類の色素の塗り方
①混合、②2色塗り、③2枚合わせ

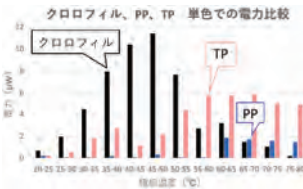


Fig.4 単色での電力比較
常温から5℃毎に平均電力をとる。

実験2 Fig.5より、②2色塗りする

方法では、実験1に比べ色素の塗布量が半分に減っているにも関わらず、+PP(最大16μW)、+TP(最大60μW)といずれも高温で高い電力を示した。

①混合では、同体積ずつまぜたが、

2色塗りほどの電力は出なかった。③2枚合わせでは、それぞれの色素の塗布量を実験1と変えずに、極板2枚を隣り合わせて作成した。しかし、1枚の正極に2枚とも合わせて載せても間にすき間ができてしまったため、電池としてうまく機能しなかったと考えられる。

実験1、2を比較すると、PPとTP

ともに、単色の加算電力よりも高い電力を示した(Fig.6)。特にTPは非常に高い電力増加が確認できた。これは、PPやTPが高温時に単体で補助増感物質として機能したという

より、増感色素のクロロフィルに対し

て何らかのドーピングとして働いた可能性が強い。例えば、ブラックダイに共吸着剤としてD131という色素を加えたりするように(Fig.7)、PPやTPに何らかの相互作用をしたのではないかと考えられる。

追加実験として、ターメリック(カロテノイド、黄色色素)を用いてTPと共に、2色塗り・混合で電力測定を行った。すると、クロロフィルと同様に2色塗りの場合に電力の大きな増加が見られた(Fig.8)。また2色塗りの場合では、混合に比べて電流が全体的に上がっていたことから、TPやPPを増感色素の隣に共吸着させることで、増感色素からTiO₂への電子の受け渡しや流れをスムーズにする作用があり、それにより電力が増加したのではないかと考えられる。

5. 結論及び今後の展望

クロロフィルやカロテノイドなどの天然色素に対して、PPやTPを加えることで、特にTPは高温時に非常に高い電力増加を示したため、無色のpH指示薬は補助増感物質として機能することが分かった。今後は、どのような機構で電力増加が起こったのか、天然色素以外でも起こるものなのかなど、さらに詳しく分析し、他の増感色素との相性も調べていく。そして、高温で電力を上げるための新しい補助増感物質を見つけ、将来的には太陽電池の弱点である熱さを克服していきたいと思う。

6. 参考文献

- 『熱を利用した熱くても性能の下がらない色素増感太陽電池』安田学園高等学校化学部 第40回化学クラブ研究発表会 2023年3月
- www.chem-station.com/blog/2015/10/friction.html Chem-Station 消せるボールペンのみみつ〜30年の苦闘〜
- evdays.tepco.co.jp「季節別発電量の目安」くらしTEPCO 東京電力エナジーパートナー
- sunchlorolla.co.jp サン・クロレラジャパン株式会社
- 『色素増感太陽電池の色素吸着構造を分子レベルで解明—色素吸着構造制御に成功—』独立行政法人物質・材料研究機構 平成25年10月10日

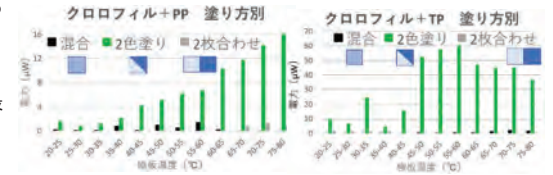


Fig.5 PPとTPの塗り方別の電力比較

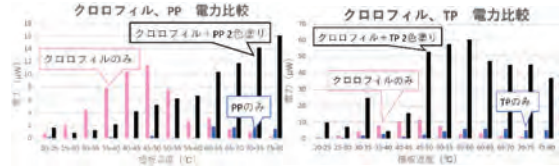


Fig.6 PPとTPの3通りの電力比較

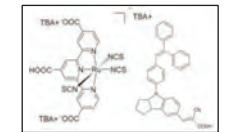


Fig.7 左:Black dye
右:D131の構造
D131色素は共吸着剤として利用される。⁵⁾

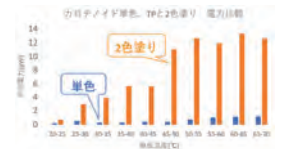


Fig.8 カロテノイド単色とTPと2色塗りした時の電力比較。

効率の良いスライム増感太陽電池の研究

山梨県立甲府南高等学校 ○石井詩織 ○遠藤洗樹 ○所華凜
田中大雅 千野心音 廣瀬沙良

1. 研究動機

私たちは、色素増感太陽電池の耐久性や効率の向上を目標に研究を行っている。一昨年度、色素増感太陽電池の電解液の代わりに、スライムを用いることで、電解液の液漏れを防ぐことができた。そして、スライムを用いた方が、色素や電解液を電池に用いた時より電圧が高くなることを発見し、その原因がスライムの架橋構造にあるのではないかと考えた。そこで、電池内の架橋構造を変化させる、つまりスライムの量を変えることによる電圧の変化を調べた。

2. 色素増感太陽電池の機構

色素増感太陽電池とは、色素を用いて発電効率を上げるとともに、従来の電池より安価な素材で作ることで、安価にそしてサステナブルに電力供給をすることを可能にする次世代の太陽電池である。

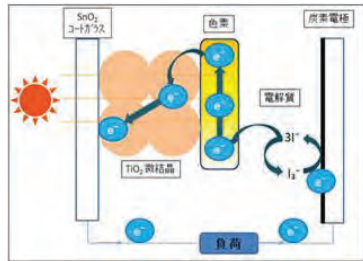


図1 色素増感電池の機構

- ① 太陽光によって色素の電子が励起する。
 - ② TiO₂層 → 導電性ガラス → 炭素電極の順に電子が移動する。
 - ③ 炭素が触媒となり、電解液(ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液)中で電子の受け渡しが起こり、電子が色素の正孔に戻る。
- 以上より永続的な電子供給が可能となる。

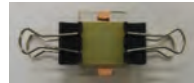


写真1 色素増感太陽電池



写真2 スライム電池

3. 実験・結果

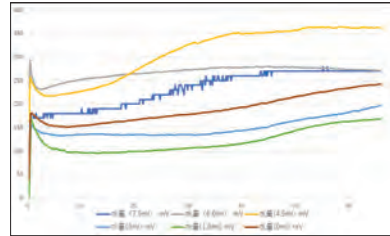
1. 黒鉛を塗った電極にスぺーサーを置き、スぺーサーに収まるようにスライムを入れる。
2. スライムの上に黒鉛を塗った電極と少しずらして、TiO₂を塗った電極を置き二つの電極をダブルクリップで挟む。

表1 用いたスライムの成

スライム種類	色素入りスライム	水入りスライム
PVA (mL)	6	6
硼砂 (mL)	1.8	1.8
色素(抽出液) (mL)	6	0
水 (mL)	0	6

3. ずらした電極に銅テープを張りイメージセンサ接続する
4. 暗室において、高輝度ランプ(150W)の光を照射した状態で電圧を1時間測定した。

実験①



グラフ1 スライムの水の量と電圧の関係

スライム内の PVA とホウ砂の相対量を増やすことで、スライム内の架橋構造が変化すると考え、スライムに入れる水の量を0mlから、7.5mlまで 1, 5ml間隔で変えて電圧を測定した。

スライムの水の量が 4.5ml に近づくほど電圧が高くなっていることが分かる。

結果より、スライム内の水の量が 4.5ml の時の架橋構造が、効率の良い発電につながると考えられる。

実験②、③、④、⑤

スライム内の架橋構造の性質を調べるために、スライムの粘度、密度、吸光度、抵抗の計測を、それぞれ実験②③④⑤として行った。

表2 スライムの各種計測値

水の量 (mL)	伸びた長さ (cm)	密度 (g/dl)	抵抗 (Ω)
0	0.5	0.9	1.5
1.5	1.0	1.0	1.5
3.0	2.5	0.9	1.0
4.5	5.5	1.0	1.0
6.0	7.0	0.8	0.89
7.5	7.2	0.9	0.85

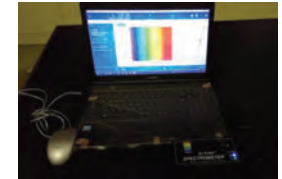


写真3 実験③の様子

実験③④⑤の結果、水の量が多くなるほど粘度が大きくなった。また、吸光度は水の量が少ないほど高くなった。密度は差が見られなかったが、抵抗は水の量が少ないほど大きくなった。

4. 考察

架橋には電氣的の偏りがあると考えられ、架橋距離が短いと、この電氣的の偏りの影響を大きく受け、電子が引き寄せられる、または反発すると考えた。これは、架橋自体がイオンとしての働きをしており、架橋の量と間隔のバランスが重要だと考えられる。今回の実験では水の量 4.5mL のスライムが最もこれらのバランスが良く、電圧が高く出たと考えられる。

5. 今後の展望

電池内部の電子の移動距離を短くし発電効率を上げるためにスライムの量を少しずつ減らしてみたい。長時間の計測を行い電池の耐久性を調べるとともに長時間使える電池の開発を目指す。光の波長に着目し、色素を変化させることで、曇りや夜でも効率よく発電できるような電池を開発していく。

6. 参考文献

- 1) ナノクリスタル太陽電池, 光合成の再創造(「ケニス環境学習キット」付録より)
- 2) 荒川裕則, 2001年, 色素増感太陽電池の最新技術, シーエムシー
- 3) いろいろなスライムの作り方, <https://fresear.com/slime/principle/>, (2023年9月現在)
- 4) スライムとゲルの構造 | Gelate, <https://note.com/geltech/>, (2023年11月現在)

アゾベンゼン誘導体の置換基と溶媒の影響による色変化の分析

千葉県立柏高等学校 ○影山聖弥

1.はじめに

アゾベンゼン誘導体(以下色素)は暖色系の色素の一種である(図1)。この色素は、両側のベンゼン環の置換基(-X,-Y)の種類や溶けている溶媒の種類によって色が変わる。このようなことから、その二つの要素と色素の色変化には何かしらの定量的関係があるのではと考えた。

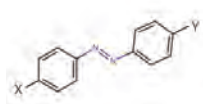


図1 アゾベンゼン誘導体

そこで、置換基と溶媒の影響をそれぞれ、置換基定数 σ と溶媒の比誘電率(極性)という二つのパラメーターを用いて、関係性を明らかにしようとした。

2.実験方法

2.1 実験方法

本研究では両側のベンゼン環のpara位に置換基を持つ6種の色素(表1)を用いた(純度95%,TCL,富士フィルム)。

① 実験1 置換基定数 σ の影響と色の関係

上記の色素6種をエタノールに溶かし 1.0×10^{-5} mol/Lの溶液を作成した。その溶液を紫外可視分光光度計によって色(吸収波長)を測定した。

② 実験2 溶媒の比誘電率と色の関係

溶液の比誘電率を変化させるために、水-エタノールの混合比率を変えた混合溶媒を加えて 1.0×10^{-5} mol/Lの溶液を作成した。混合溶媒は、エタノールの体積分率 $\phi = 100,80,40$ のものを使用した。溶液作成は暗室中にて行った。この溶液を実験1と同様の方法で色を測定した。

2.2 分析方法

両側二つの置換基の影響を評価するために $|X\sigma| + |Y\sigma|$ (X, Y は置換基, σ の置換基定数 σ)の式で表される $S\sigma$ という定数を設定した。また、混合溶媒系の比誘電率を表すためにWienerの限界式 $\epsilon = \epsilon_2 + (\epsilon_1 - \epsilon_2)\phi_1$ を用いて混合溶媒の比誘電率を求めた。これらの値を用いてそれぞれの影響を定量化して、色との関係性を分析した。

3.結果・考察

① 実験1

$S\sigma$ の増加に伴って吸収波長が増加していると良好な正の関係($R^2 = 0.8371$)がみられた(図2)。このような関係がみられたのは $S\sigma$ の増加に伴って色素のHOMO-LUMOエネルギーギャップが減少するためだと考えられる。

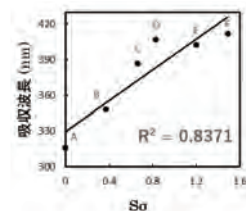


図2 $S\sigma$ と吸収波長の関係

	-X	-Y
A	-H	-H
B	-H	-OH
C	-H	-NH ₂
D	-H	-N(CH ₃) ₂
E	-N(CH ₃) ₂	-OH
F	-N(CH ₃) ₂	-NH ₂

② 実験2

また、混合溶媒の比誘電率(溶媒の極性)と吸収波長の関係では正の相関がみられたが、一部の色素(B,C)では負の相関を示した(図3)。

これは、溶媒の極性の増加に伴って励起状態よりも基底状態のエネルギーが安定化されたためと考えられる。つまり、色素によって溶媒による安定化のされ方が異なると考えられるので、比誘電率以外の溶媒との相互作用による影響を考慮する必要がある。

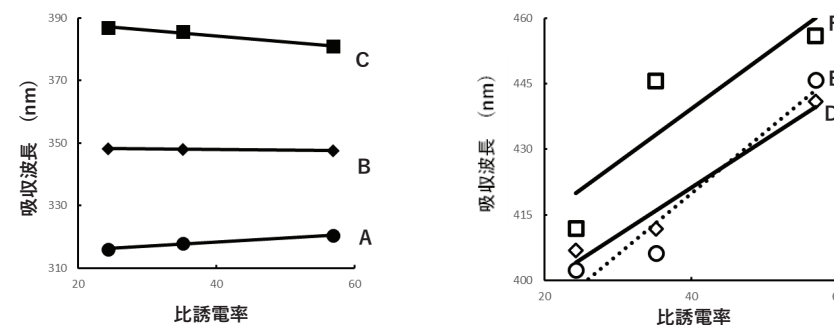


図3 比誘電率と吸収波長の関係

4. 今後の展望

今回の実験により、色素によって受ける溶媒の影響の仕方が異なることが分かった。そこで、水-エタノール混合溶媒だけでなく、非プロトン性溶媒など他の種類の混合溶媒で同様の実験を行う。また、サンプル数を増やして結果の精度を向上させる。得られたデータをもとに色との関係性を明らかにする。

5.参考文献

- 新井智一 1971 2 成分よりなる有機混合溶液の比誘電率 計測自動制御学会論文集 7 巻 5 号 https://www.jatage.jst.go.jp/article/sicetr1965/7/5/7_5_458/_pdf/-char/ja(最終閲覧日 2023.9.15)
- 都野雄甫、総説 Hammett 則、有機合成化学雑誌(第16巻第5号 231p-240p) https://www.jstage.jst.go.jp/article/yukigoseikyokaishi1943/23/8/23_8_631/_pdf/-char/en(閲覧日 2023.2.19)
- 松本賢、色素の発色メカニズムとその合成への応用、色材協会誌、https://www.jstage.jst.go.jp/article/shikizai1937/53/12/53_724/_pdf/-char/ja(閲覧日 2023.2.19)
- 有機物性化学 第4回-色(色素)・屈折材料 <https://www.molecularscience.jp/lecture/OrgPhysPro04.pdf>(閲覧日 2023.3.3)

鉄光触媒の可能性

立教池袋高等学校 初田全彦

1. はじめに

酸化チタンは光触媒として有名である。この酸化チタンは高価であり、白以外の発色ができないなどの課題がいくつか存在する。そこで私は、酸化チタン光触媒だけでなく、鉄の酸化物であるオキシ水酸化鉄に注目した。近年この試薬にも光触媒作用があることが知られている¹⁾。本研究では、酸化チタン(アナターゼ型)と α 、 β 、 γ 、 δ -オキシ水酸化鉄をもちいた場合の光触媒活性を比較、検証することを目的とした。

2. 触媒合成・検証

α 、 β 、 γ 、 δ -オキシ水酸化鉄を参考文献²⁾に基づいて合成した。それぞれの合成における検証として色・XRD スペクトルの文献値³⁾との比較を行った。

色についてどの触媒も文献値と一致していた。XRD スペクトルではピークの角度が α 、 β 、 δ -オキシ水酸化鉄のデータは文献値と一致していたため結晶が合成できていると考えられる。しかし、グラフがブロード状であるため全体が結晶の状態になっていない可能性がある。また、 γ -オキシ水酸化鉄のグラフはピークが見られなかったため、全体が非結晶の状態にあり結晶状態のものを合成できていない可能性があると考えられる。

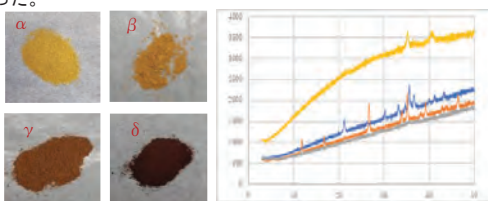


写真1 合成した触媒(α 、 β 、 γ 、 δ -FeOOH) グラフ1 合成した(α 、 β 、 γ 、 δ -FeOOH)のXRD

3. 実験方法

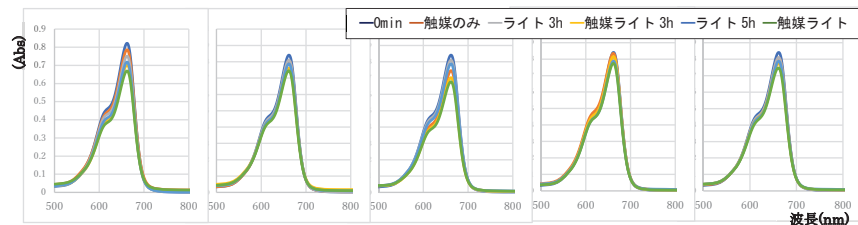
実験1 可視光を照射した際の光触媒作用

実験2 紫外光を照射した際の光触媒作用

- 2つのシャーレに 1.5×10^{-5} mol/L のメチレンブルー水溶液(以下 MB) を 25mL ずつ正確に注いだ。
- 片方に触媒を 0.05 g 投入しこの時点で2つのシャーレの MB の吸光度を測定した。
- 2つのシャーレに暗室で LED ライト, または UV ライトを 3 時間, 5 照射した。
- ライトを 3, または 5 時間照射後の 2 つのシャーレの MB を遠心分離して、上澄みの吸光度を測定した。ライトとして LED ライト・UV ライトを照射したものを実験 1, 実験 2 とする。

4. 結果

実験1 可視光を照射した際の光触媒作用

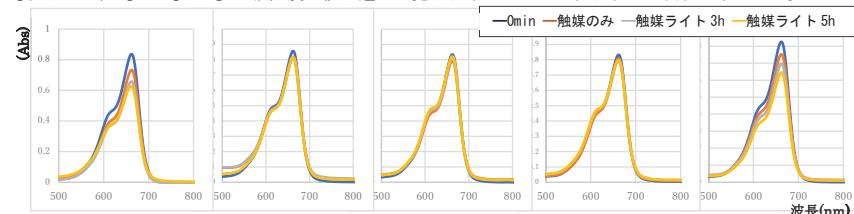


グラフ2 可視光を照射した際の MB の吸光度 (左から酸化チタン(アナターゼ型), α 、 β 、 γ 、 δ -オキシ水酸化鉄)

グラフより各触媒を用いた際、ライトを照射して吸光度が減少しているように見える。しかし全体的に触媒の有無にかかわらずライトを照射するだけで同程度吸光度が減少していた。このことから、ライトを照射することで光触媒活性による MB の吸光度の減少が見られなかった。

実験2 紫外光を照射した際の光触媒作用

UV ライトをライトに用いた場合の各触媒における実験の結果をグラフ 3 に示す。紫外光を用いた場合、[ライト 3h, 5h] と [0min] の吸光度の値に違いが見られなかったため、グラフに反映しなかった。



グラフ3 紫外光を照射した際の MB の吸光度 (左から酸化チタン(アナターゼ型), α 、 β 、 γ 、 δ -オキシ水酸化鉄)

α 、 β 、 γ -オキシ水酸化鉄を触媒として用いた場合、触媒を投入してライトを照射したことによる MB の吸光度の減少が見られなかったが、酸化チタン(アナターゼ型)と δ -オキシ水酸化鉄を用いた場合には吸光度の減少が見られた。また各グラフのピークを比較すると、酸化チタンでは 3h, 5h とライトを照射して 0.076, 0.033 と吸光度が減少しており、 δ -オキシ水酸化鉄では 0.055, 0.050 と段階的な吸光度が減少が確認できた。これらの減少は同程度であった。

5. 考察

オキシ水酸化鉄類の中で δ -オキシ水酸化鉄類のみに光触媒活性が確認できたこと理由として、単位面積当たりの表面積の違いと結晶構造の違いが考えられる。表面積の違いについて、等量のオキシ水酸化鉄類の表面積を BET 手法を用いて測定した際、 δ の結晶が他に比べて非常に高い表面積であるということが知られている⁴⁾。これにより、触媒として働くことが出来る面積が大きいと考えられる。

そして結晶構造の違いについて、図 1 のようにオキシ水酸化鉄(FeOOH)の結晶は正八面体の構造をしており他のものはそれぞれが頂点・辺同士で結合しているのに対し、 δ の結晶は面同士で結合している⁵⁾。これにより互いの電子を受け渡し、励起しやすい構造にあると考えられる。これらのことから、 δ -オキシ水酸化鉄のみに光触媒活性が見られたと考えられる。

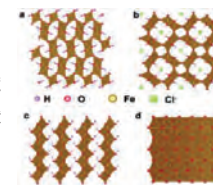


図1 FeOOH 類の結晶構造

結論として、紫外光領域において δ -オキシ水酸化鉄には酸化チタン(アナターゼ型)と同等の光触媒活性が存在すると考えられる。今後はこの活性を色素増感型太陽電池に応用できるかどうかを検討したい。

6. 参考文献

- 「赤さびから発電」の発見 電力技術研究所 材料技術 G 材料 T
- 新実験化学講座 8 飯泉新吾 (P293~295)
- δ -FeOOH: A Novel Negative Electrode Material for Li- and Na-Ion Batteries Kazuhiko Mukai* and Ikuya Yamada
- Photocatalytic Properties of All Four Polymorphs of Nanostructured Iron Oxides Abidinor A. Jelle, Mohamed Hmadh, Paul G. O' Brien, Doug D. Perovic, and Geoffrey A. Ozin, ChemNanoMat 2016, 00, 0-0, pp. 6
- Interface-Engineered Ni(OH)₂/ β -like FeOOH Electrocatalysts for Highly Efficient and Stable Oxygen Evolution Reaction, Kaijian Zhu, Wenjun Luo, Guoxiang Zhu, Jun Wang, Yongfa Zhu, Zhigang Zou, Wei Huang, Chem. Asian J. pp. 2721

NaCl 水溶液に AgCl の沈殿ができる濃度の定量分析は可能か

東京都立立川高等学校 ○榑原侑 ○松岡瑠美 ○横川沙也子

抄録

水溶液中で銀イオンと塩化物イオンが反応すると、白色沈殿である AgCl が錯イオンである $[AgCl_2]^-$ が生成される。錯イオンが生成されるのはどのようなときなのか実験した。

1. 研究の背景と目的

NaCl 水溶液に $AgNO_3$ 水溶液を滴下すると、NaCl が電離してできる塩化物イオンと $AgNO_3$ が電離してできる銀イオンが反応し、白色沈殿である AgCl が析出される。だが飽和の NaCl 水溶液には白色沈殿ができないことが分かった。

金属イオンは配位結合によって錯イオンを生成することが知られている。濃い NaCl 水溶液では、銀イオンに塩化物イオン 2 つが配位子となって $[AgCl_2]^-$ が生成されたことで、白色沈殿が確認されなかったと考えられる。そこで、白色沈殿か錯イオンができるときの違いを明確にし、定量化することが目的である。

2. 実験方法

初めに、塩化物イオンのモル濃度について、次の 2 つの方法で実験を行った。

実験(1) モル濃度を小さくする

飽和に近い濃度の NaCl 水溶液に錯イオンを発生させ、そこに滴定の手法を用いて純水を加え NaCl のモル濃度を小さくすることで、錯イオンが白色沈殿になるか調べる。

実験(2) モル濃度を大きくする

生理食塩水ほどの濃度の NaCl 水溶液に白色沈殿を発生させ、そこに NaCl を溶かし続け NaCl のモル濃度を大きくすることで、白色沈殿が錯イオンになるか調べる。

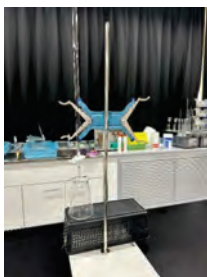


図 1

その後、温度に関する実験を行った。

実験(3) 温度で比較する

6.1℃、24.8℃、34.5℃の飽和に近い濃度の NaCl 水溶液 10 mL に $AgNO_3$ 水溶液を一滴加え、沈殿の有無を確認し、温度と沈殿のできる条件の関係を調べる。ただしすべての実験で使用した $AgNO_3$ 水溶液の濃度は 0.10 mol/L である。

3. 実験結果

実験(1) 56mol/L の NaCl 水溶液(ほとんど飽和)に純水を加えて NaCl のモル濃度は 0.154mol/L になったが、白色沈殿は確認されなかった。

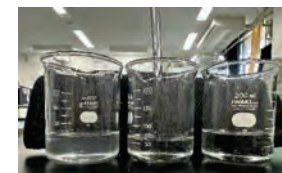


図 2

実験(2) (1)の最終的な水溶液と同じ、NaCl の白色沈殿の生成されたモル濃度が 0.154mol/L の水溶液に NaCl を溶かしていったところ、完全に白色沈殿が見えなくなった。このとき、NaCl のモル濃度は 0.454mol/L だった。

実験(3) 34.5℃のときは白色沈殿は生成されなかった。6.1℃、24.8℃のときは白色沈殿が生成され、6.1℃の時のほうが多かった。また、34.5℃を 6.1℃まで下げても白色沈殿は生成されなかった。

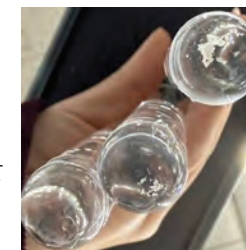


図 3 右から 6.1℃ 24.8℃ 34.5℃

4. 考察

実験(1)より錯イオンになったものが白色沈殿になることはないと考えられる。一方で、最初に $AgNO_3$ 水溶液を 1 滴加えて薄めてしまったため、塩化物イオンだけでなく銀イオンのモル濃度も小さくなっている。

実験(2)より白色沈殿が錯イオンになったと考えられる。また錯イオンの方が白色沈殿の状態より安定していると考えられる。

実験(3)より温度が低くなると白色沈殿の量が増加したことから、錯イオンは温度が低くなるほど生成されにくくなると考えられる。また冷やしても錯イオンは白色沈殿にならなかったことから錯イオンの状態で安定していると考えられる。

5. 参考文献

F. A. COTTON/G. WILKINSON 中原勝儼(翻訳) (1972) 「無機化学《上》」・培風館
泉 邦彦 (1985) . 「化学結合と物質の仕組み」. 大月書店
飯島 孝夫/小谷 正博 (1983) . 「化学結合を考える」講談社
山田 祥一郎 (1980) . 「配位化合物の構造」. 化学同人
斎藤 一夫 (1986) . 「新化学ライブラリー/新しい錯体の化学」. 大日本図書
浜島書店編集部 (2023) . 「二訂版ニューステージ化学図表」. 浜島書店

インジゴの溶解条件の検討

芝浦工業大学付属高校 小園悠生

はじめに

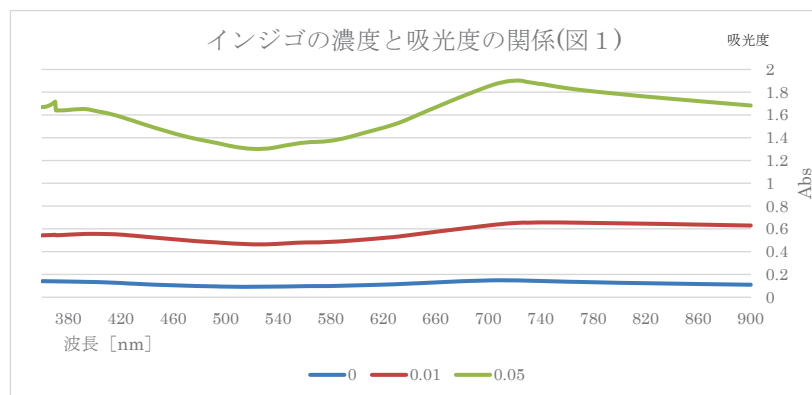
私は、インジゴは本来に水には溶けないが、インジゴを使って染められるジーンズが色落ちすることに興味を持った。そして洗濯の際に使われる洗剤の中に含まれている界面活性剤がインジゴの溶解に関与しているのではないかと考え、インジゴの界面活性剤による溶解条件の変化について検討した。

方法

【実験1】 純水にインジゴを溶かして、界面活性剤が13%含まれている中性食器用洗剤チャーミーを用いてつくった濃度0.010%、0.050%の界面活性剤溶液にも一定量のインジゴを溶かした。

【実験2】 インジゴを溶かした界面活性剤溶液から沈殿を除去するために吸引ろ過をした。

【実験3】 インジゴを溶かしたそれぞれの溶液の吸光度を分光光度計を用いて計測した。



インジゴの濃度と吸光度の関係についての結果

インジゴの濃度と吸光度の関係のグラフから純水と界面活性剤濃度0.010%のグラフの形と0.050%のグラフには大きな形の違いがみられた。

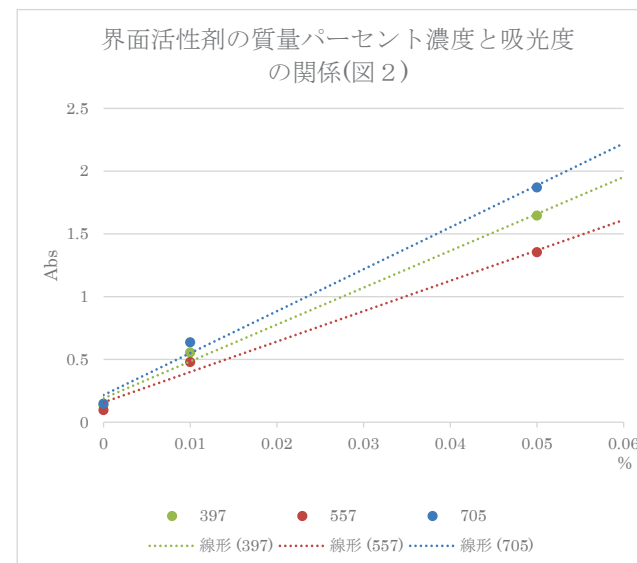


図1においてピークがある波長397nm, 557nm, 705nmにおいての界面活性剤濃度0%, 0.010%, 0.050%で計測された吸光度には図2のようなデータを得られた。

考察

界面活性剤の濃度の違いによる吸光度の変化から、インジゴの溶解条件には界面活性剤が関わっていると考えられる。そして、界面活性剤濃度0.010%と濃度0.050%のグラフの大きな変化は濃度が大きくなったことによるミセルの形成が関係していると考えする。この場合、界面活性剤濃度0.010%と濃度0.050%の間に臨界ミセル濃度が存在していて、大きな違いが生じたと考える。

今後の課題

今後やっていくこととして、臨界ミセル濃度の計測をして今回した考察の検証や、界面活性剤ではない溶質の関与によるインジゴの溶解条件の変化を調べることだ。

スポーツドリンクの成分の違い
千葉県立千葉東高等学校 峰凜太郎

1、概要

私は、ポカリスエット・アクエリアスという二つの飲み物をよく飲むが、ふと「同じスポーツドリンクという種類の飲み物なのになぜ味が違うのだろう」と疑問に感じ、二つの飲み物の違いを見つけたいと考えた。そこで、その原因に成分の違いがあると思い、比較をしてみた。

その結果、様々な違いがみられたため、その結果・考察を報告する。

2、序論

表1：ポカリスエット・アクエリアスの成分表

食品添加物	アクエリ	ポカリ	原材料名	アクエリ	ポカリ
酸味料	×	①	砂糖	×	①
香料	②	②	果糖ぶどう糖液糖	①	②
塩化K	④	③	果汁	×	③
乳酸Ca	⑥	④	食塩	②	④
調味料（アミノ酸）	×	⑤			
塩化Mg	⑤(MgSO ₄)	⑥	上の表より、成分の違いとしてポカリスエットには酸味料が含まれており、アクエリアスには含まれていなかった。アクエリアスにはクエン酸が含まれていたが、ポカリスエットには含まれていなかった。さらに、ポカリスエットにのみ果汁が含まれていることがあげられた。		
酸化防止剤（ビタミンC）	⑦	⑦			
クエン酸	①	×			
クエン酸Na	③	×			
甘味料（スクラロース）	⑧	×			
イソロイシン	⑨	×			
バリン	⑩	×			
ロイシン	⑪	×			

数字が□に入っているものは順
×は入っていないことを表す。

様々な酸味料の滴定曲線と二つの飲料との比較をした。酸味料とは「食品に酸味を着ける目的、酸の強さ（酸度）を調整する目的で使われる食品添加物が酸味料である」（アサマ化成「食品添加物基礎講座（その1）」<https://www.asama-chemical.co.jp/TENKAB/YUKAWA12.HTM>（閲覧日：2024/2/1））とあり、代表例としてクエン酸やリン酸がある

3、実験1

①ポカリスエット・アクエリアスの滴定曲線の作成

ポカリスエット・アクエリアスを10ml 量り取り、0.030mol/LのNaOHaqを用いてpHメーターでpHを測定しながら中和滴定を行った。

②様々な酸味料の滴定曲線の作成

酸味料を10ml 量り取り、0.030mol/LのNaOHaqを用いてpHメーターでpHを測定しながら中和滴定を行った。

4、結果・考察

①ポカリスエット・アクエリアスの滴定曲線の作成

結果は図1のようになった。

ポカリスエットのほうが中和点のpHが高くpHジャンプの幅が小さいため、アクエリアスより弱酸の酸を多く含むことが分かる。また、中和に必要な塩基の量がポカリスエットのほうが少ないことから、ポカリスエットの[H⁺]もアクエリアスに比べ低いと考えられることがあげられる。

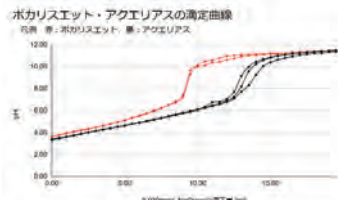
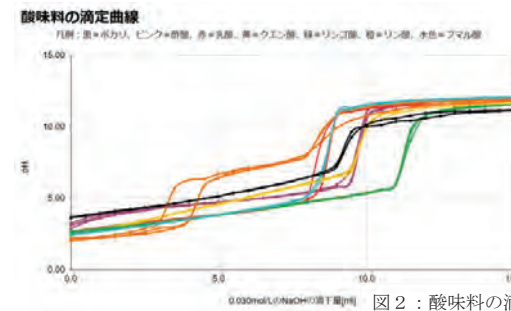


図1：ポカリスエット・アクエリアスの滴定曲線

②様々な酸味料の滴定曲線の作成



各酸味料は0.030mol/L NaOHaqとの中和を10mlで行うために、事前に文献などで価数を調査し、その価数に応じたモル濃度に調製した。以下は各酸味料の価数・モル濃度である。
1価、0.030mol/L：酢酸・乳酸
2価、0.015mol/L：フマル酸・リンゴ酸
3価、0.010mol/L：クエン酸・リン酸

図2：酸味料の滴定曲線

ポカリスエットと同じような滴定曲線を示した酸味料はなく、ポカリスエットに含まれる酸味料は複数の酸が混合したものであると考えられる。

滴定曲線の違いのほかに、ポカリスエットは塩基性下に置かれた際黄色変色をすることが分かったので、この現象に関する実験を行った。（図3）



図3：ポカリスエット・アクエリアス中和前後の色変色の比較

5、実験2：ポカリスエットの黄色変色に関する実験

黄色変色を起こす成分を特定しようと様々な酸をNaOHaqで中和滴定を行っていたところ、L-アスコルビン酸が塩基性下に置かれた際黄色変色をすることが分かった。しかし、0.10mol/Lという酸化防止剤としては非常に高濃度のため、ビタミンCがポカリスエットでの変色にかかわっているのかを調べるために、ビタミンCの100ml当たりの含有量がより多いポカリスエット（缶で販売されているポカリスエット）でも、同じように中和滴定を行い、ペットボトルのポカリスエットと比較した。

6、結果



図4：0.10mol/L ビタミンCの塩基性下における黄色変色

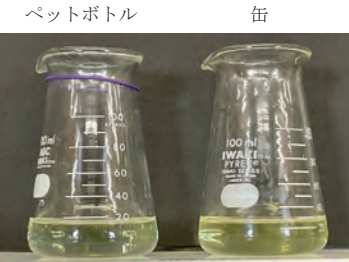


図5：ビタミンC濃度の異なるポカリスエットの塩基性下における黄色変色

7、まとめ・展望

酸味の違いは、アクエリアスはクエン酸という単一の酸で構成されているのに対し、ポカリスエットは複数の酸が混合していることが影響しているのではないかと考えた。また、ポカリスエットの黄色変色の原因はビタミンCだけでなく成分表にある果汁も影響していると推定される。今後は果汁に関しての実験を進めていこうと考えている。

8、参考文献：アサマ化成「食品添加物基礎講座（その1）」<https://www.asama-chemical.co.jp/TENKAB/YUKAWA12.HTM>（閲覧日：2024/2/1）

コイン磨きの最適化

芝浦工業大学附属中学校 ○住友奏太郎 ○野崎大和

1. はじめに

私たちは学校の文化祭で銅のコインを真鍮のコインに変える実験を行っている。そして、その際にコインを再利用するために真鍮のコインを時間をかけて歯ブラシを用いてクレンザーで磨いて銅のコインに戻す必要がある。そこで、磨く時間を短縮するために今回の「コイン磨きの最適化」の実験を行った。

2. 方法

塩酸・硝酸・硫酸の3つの水溶液を用いて、下の手順で実験を行い、軽く歯ブラシで磨いてその反応をまとめた。

【実験1】「10分間でどの溶液が一番効率化できるか」

ビーカーA：各溶液(濃度5%)を10mLずつ入れ、次に真鍮のコインを入れる。

ビーカーB：各溶液(濃度5%)を10mLずつ入れ、次に銅のコインを入れる。

【実験2】「各溶液につける時間が何分だと一番効率化できるか」

ビーカーA：各溶液(濃度5%)を10mL入れ、次に真鍮のコインを2枚入れる。

ビーカーB：各溶液(濃度5%)を10mL入れ、次に銅のコインを2枚入れる。

そして、どちらのビーカーも3分たったら1枚取り出し、15分たったら1枚取り出す。

【実験3】「各溶液の濃度がどの濃度だと一番効率化できるか」

ビーカーA：各溶液を10mLずつ入れ、次に真鍮のコインを入れる。

ビーカーB：各溶液を10mLずつ入れ、次に銅のコインを入れる。

全てコインを溶液につける時間を同じにし、各溶液は2.5%、10%の濃度で比較する。

3. 仮説

今回の実験では次のような仮説を立て実験を行った。

【実験1】

塩酸：塩酸の性質により亜鉛は溶かすことができるが、銅は溶かさないため、一番効率よくできると考える。

硫酸：硫酸は温度によっては銅も溶かしてしまうことから、温度・時間によってちょうどいいところがあるかもしれないが、効率化は難しいと思った。

硝酸：硝酸は酸化剤のため銅の酸化を促進させ、酸化銅となることで亜鉛とのつながりが切れ、効率的に真鍮から銅に戻すことができると思った。

よって、塩酸>硝酸>硫酸の順で効率的に真鍮を銅に戻せると思う。

【実験2】

一番効率的に溶液につける時間は極端ではない位に長くつけるのが効果が出やすいと考えた。

【実験3】

濃度は、反応速度の変化に影響を与えるため、できるだけ溶液の濃度が濃いほうが効率化できると考えた。

4. 結果

実験1

	硫酸	塩酸	硝酸
ビーカーA	 少し銅色に戻り、光沢が出た	 一部銅色に戻り、錆が取れた	 かなり銅色に戻り、きれいになった
ビーカーB	 かなりきれいになった	 錆が取れたが、汚れが残っていた	 ところどころ汚れが残っている

実験2

	硫酸	塩酸	硝酸
ビーカーA 3分	 一部分少し銅色に戻った	 少し銅色に戻った	 あまり変化がなかった
ビーカーB 3分	 明るい銅色になった	 少し汚れが残った	 光沢が出た
ビーカーA 15分	 表面の銅が剥がれた	 溝の部分以外銅色に戻った	 少し銅色に戻った
ビーカーB 15分	 かなり綺麗になった	 錆が一部分残った	 綺麗になった

実験3

	硫酸	塩酸	硝酸
ビーカーA 2.5%	 少し銅色に戻った	 一部分銅色に戻った	 少し茶色になった
ビーカーB 2.5%	 少し綺麗になった	 錆が少しだけ残った	 大体きれいになった
ビーカーA 10%	 銅色に戻り、錆が取れた	 銅色に戻り、綺麗になった	 銅色に戻って、少し錆が残っていた
ビーカーB 10%	 少し黒ずんでいた	 かなり綺麗になった	 少し錆が残った

5. 考察

【実験1】

予想と結果で違ったところは塩酸の亜鉛を溶かす性質よりも硝酸の銅の酸化を促進させる効果の方が効果が高いということだけだった。

【実験2】

時間によっては硝酸の酸化を促進させる効果よりも、塩酸の亜鉛を溶かす性質の方が効果が高いということが分かった。

硫酸は予想通りつけすぎると銅も溶かしてしまうことが分かった。

【実験3】

予想通り各溶液、濃度が高いほうが真鍮が銅に効率的に戻っていることが分かった。

6. 今後の展望

今回の実験から硝酸に真鍮のコインをつけることで銅に効率的に戻ることが分かった。

そのため、今後の文化祭ではこの硝酸につける方法でコインを磨いていこうと思った。

緑茶の抽出条件による成分比較

玉川学園高等部 ○清田桃子 ○久保田千恵子

【動機】

緑茶には、健康に有効な成分が多く含まれているため、緑茶を飲む習慣が死亡リスクを減らし、長寿につながると言われていた。日本食ブームと健康志向の高まりを背景に緑茶の輸出は年々増加している。そこで、世界の地域で異なる水の硬度によって緑茶の味はどのように変化するのか、またそれに対して、どのようなお茶の淹れ方の工夫ができるのかを調べることにした。

【目的】

どのようなお茶（緑茶）の淹れ方をすればタンニンやアミノ酸を多く抽出できるのか水の硬度によって、抽出される成分量に違いはあるのか海外に多い「硬水」でお茶を淹れる場合、どうすればタンニン量を減少させないのか

【実験 1】お茶の淹れ方に関する検討

方法：茶葉（三重県産の煎茶）：2.5g に 70℃ の蒸留水 70mL を注ぎ、90 秒間抽出した。これを基本の淹れ方として、抽出時間、抽出温度、煎じ回数を変えた。タンニンは酒石酸鉄吸光度法⁽¹⁾、アミノ酸はニンヒドリン反応による比色定量⁽²⁾で測定した。

結果：

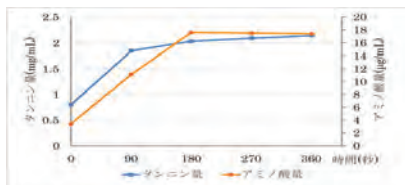


図 1 抽出時間によるタンニン・アミノ酸の抽出量

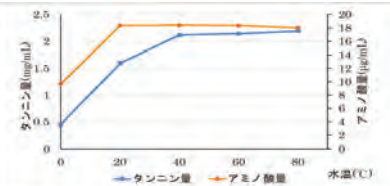


図 2 抽出温度によるタンニン・アミノ酸の抽出量

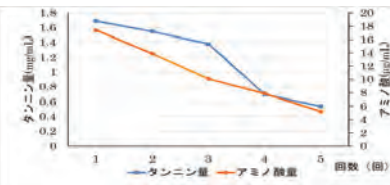


図 3 抽出回数によるタンニン・アミノ酸の抽出量

考察：タンニン・アミノ酸ともに、抽出時間が長い方が抽出量が増える。タンニンは溶解度が小さいため短時間で抽出量が一定になり、アミノ酸は溶解度が大きいので、飽和状態になるのに時間がかかると考えられる。

抽出温度は高い方が抽出量が増える。アミノ酸は 20℃ 以上、タンニンは 40℃ 以上で一定になった。アミノ酸は水溶性、タンニンは冷水に難溶のためだと考えられる。

タンニンは 4 煎目から大幅に減少、アミノ酸は、煎じ回数に応じて減少した。タンニンは冷水に難溶性であるため 3 煎目まで抽出でき、アミノ酸は水溶性であるため、煎じ回数に伴って抽出量が減少したと考えられる。

結論：抽出時間を長くすると、タンニン・アミノ酸ともに多く抽出できる。アミノ酸は 20℃ 程度でも抽出できるため、低温で淹れたお茶は苦味を抑えて甘くなる。同じ茶葉で繰り返し淹れるとタンニン・アミノ酸ともに抽出量は減少するが、タンニンの方が長く抽出できる。

【実験 2】水の硬度に関する検討

方法：硬度の違う水で緑茶を淹れて抽出されるタンニン量を比較した。

結果：

表 1 使用した水の硬度

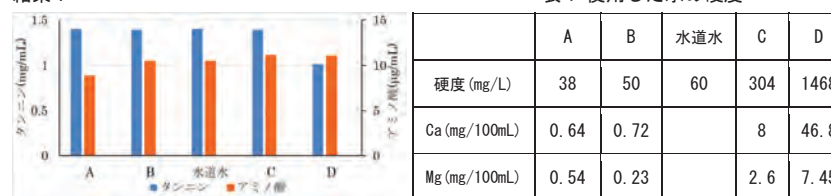


図 4 水の硬度によるタンニン・アミノ酸の抽出量

考察：アミノ酸の抽出量に大差はなかった。タンニンは硬度が高いほど抽出量が減少した。これは、タンニンは陽イオンと結合しやすい性質を持っているためだと考えられる。D のタンニン量が特に少なかったことから、タンニンは特に Ca と結合したと考えられる。

結論：水の硬度が高くなるにつれて、緑茶のタンニン量は減少した。

【実験 3】水を鉄瓶で沸かした場合の比較

方法：鉄瓶で水を沸かし、その水を使って緑茶を淹れて、タンニン量を比較した。

予想：鉄瓶でお湯を沸かすと水中のミネラルが湯垢として鉄瓶に付着すると言われている。そのため、水の硬度が下がり、鉄瓶で沸かしたお湯でお茶を淹れるとタンニン量は上昇する。

結果：

考察・結論：

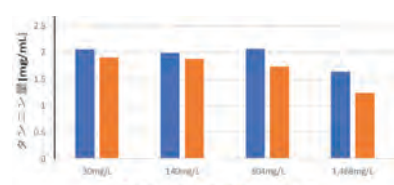


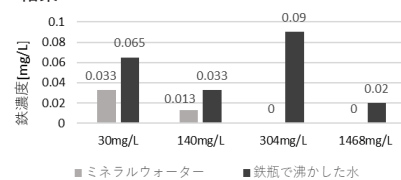
図 5 鉄瓶で沸かした水でお茶を淹れた場合

水の沸かし方を変えて、鉄瓶で沸かすと、全体的に抽出されるタンニン量が減少し、予想とは逆の結果になった。これは、水が沸騰した際に鉄瓶から鉄が溶けだし、タンニンと鉄が結びついたため実験 1 よりタンニン量が減少したと考えられる。結論：鉄瓶で沸騰させたお湯で淹れたお茶は、タンニン量が少なくなる。

【実験 4】鉄瓶で水を沸かすと水中の鉄濃度は上昇するのか

方法：鉄瓶で沸かす前と後の水の鉄濃度を、1, 10-フェナントロリン吸光度法⁽³⁾で測定した。

結果：



考察・結論：

鉄瓶で沸かした全ての水の鉄濃度が、元の水の鉄濃度と比べて高くなった。よって鉄瓶で水を沸かすと鉄瓶の鉄が溶けだし、水の鉄濃度が高くなると考えられる。よって実験 3 は水の鉄濃度の上昇により、お茶に抽出されるタンニン量が減少したと考えられる。

参考文献 (1) 町田大輔, 高橋雅子, 永井由美子「酒石酸鉄法による市販ペットボトル緑茶中のカテキン含量の分析」明和学園短期大学紀要, 明和学園短期大学 編, 2013, 23, 177.

(2) 池ヶ谷賢次郎, 高柳博次, 阿南豊正「茶の全遊離アミノ酸類の新簡易定量法」茶業研究報告, 1986, 63, 35.

(3) 『水の分析』化学同人, 2005 年

薄層クロマトグラフィーを用いた経時的な分解反応の可視化

流通経済大学付属柏高等学校

○松永准弥 山口大晴 保谷つぐみ 丸山匠

1. 研究の概要

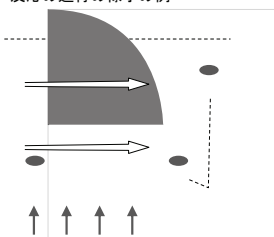
薄層クロマトグラフィー (TLC) は一般的にはシリカゲルへの吸着性と展開溶媒への溶解性の違いを利用した混合物の成分分析の手法の一つであるが、これを反応の経時的な変化を追うことにも応用できることを知り、身近な化学反応である糖の加水分解反応についてこの観察を行うことを試みた。

2. 実験の原理

2-1. TLC を用いた反応の進行の可視化

反応時間の異なる試料溶液をスポットして展開を行うと、図 1 のように TLC プレート上の横方向に化合物の消費と生成の様子が濃淡のグラデーションとなって表現されることで、経時的な化学反応の進行を確認することができる。

反応の進行の様子例



2-2. 糖の加水分解反応

今回の実験では、二糖類 (スクロース、マルトース、ラクトース) に対して希硫酸を加えて加熱し、酸加水分解反応によってそれぞれ対応する単糖類が生成していく様子を観察した。

2-3. 展開溶媒と発色試薬

TLC による糖類の分離に関する先行研究¹⁾に基づいて、クロロホルム-メタノール-水を体積比 10 : 7 : 2 で混合した溶液を用いて展開を行った。以後「展開溶媒」と表記する。

TLC プレート上で糖類を発色させる試薬として、ジフェニルアミン(2g)-アニリン(2 mL)-アセトン(100 mL)-80%リン酸(15 mL)の混合試薬を用いる。この試薬を展開後の TLC プレートに噴霧し、穏やかに加熱することで糖類を種類毎に異なった色に発色させることができる (図 2)。以後この溶液を「発色試薬」と表記する。

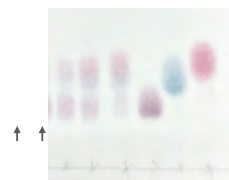
二糖類		単糖類	
	青		
	青		青

3. 実験方法と結果・考察

3-1. スクロースの酸加水分解反応

0.1 mol/L 硫酸 0.5 mL を試験管に入れて 50°C の水浴で温めたのち、ここに粉末状のスクロース 18 mg を加えて反応を開始した。反応開始から 1 分、2 分、5 分、10 分、20 分経過ごとに 0.1 mL ずつ反応溶液を試験管に取り出し、すぐに 0.1 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液を 0.1 mL ずつ加えて中和することで加水分解反応を停止させた。これらの溶液と、標品としてスクロース、グルコース、フルクトースの 3% 水溶液を TLC プレートにスポットした。このとき、TLC プレートの各レーンに等体積の溶液をスポットするために、キャピラリーに印をつけ、この印の位置まで試料溶液を取得してスポットを行い、一回の使用ごとに純水で洗浄して同一のキャピラリーを繰り返し用いた。減圧したデシケーター内で TLC プレートをよく乾かしたあと、展開溶媒を用いて展開し、発色試薬を噴霧してホットプレート上で穏やかに加熱した。

図 3 に TLC プレートの様子を示す。スクロースは褐色、グルコースとフルクトースはそれぞれ、青、赤に発色した。反応物であるスクロースは反応後 1 分から 20 分にかけて減少していくのに対して、生成物であるフルクトース、グルコースは反応開始 1 分から 20 分にかけて次第に増加していく様子がスポットの濃淡によって確認できた。



3-2. マルトースの酸加水分解反応

0.2 mol/L 硫酸 0.5 mL を試験管に入れて 70°C の水浴で温めたのち、ここに粉末状のマルトース 18 mg を加えて反応を開始した。反応開始から 1 分、2 分、5 分、10 分、20 分経過ごとに 0.1 mL ずつ 5 本の試験管に反応溶液を取り出し、すぐに 0.2 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液を 0.1 mL ずつ加えて中和することで加水分解反応を停止させた。これらの溶液と、標品としてマルトース、グルコース、フルクトースの 3% 水溶液を TLC プレートにスポットした。この後の方法は 3-1 と同様である。

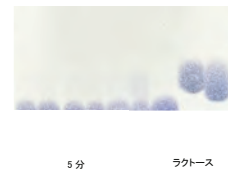
図 4 にその様子を示す。中和後に生じた塩が展開溶媒の移動を阻害した影響か、反応溶液のスポットは乱れたが、5 分後から 20 分後にかけてグルコースのスポットが濃くなっており、分解が進行していく様子が辛うじて確認できた。



3-3. ラクトースの酸加水分解反応

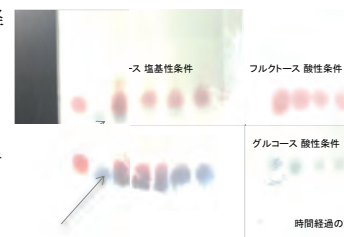
0.2 mol/L 硫酸 1.0 mL を試験管に入れて 50°C の水浴で温めたのち、ここに粉末状のラクトース 30 mg を加えて反応を開始した。反応開始から 1 分、2 分、5 分、10 分、20 分、40 分経過ごとに 0.1 mL ずつ 6 本の試験管に反応溶液を取り出し、すぐに 0.2 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液を 0.1 mL ずつ加えて中和することで加水分解反応を停止させた。これらの溶液と、標品としてラクトース、グルコース、ガラクトースの 3% 水溶液を TLC プレートにスポットした。この後の方法は 3-1 と同様である。

図 5 に TLC プレートの様子を示す。40 分の反応時間を経てもラクトースの減少およびグルコースとガラクトースの増加は観察されず、前出の二糖に比べて加水分解反応が起こりにくいことが判った。また、グルコースとガラクトースの分離が悪く、発色もすべて同色であったため、加水分解反応の進行が可視化できたとはいえない。



3-4. フルクトースとグルコースの異性化反応

フルクトースとグルコースはケト-エノール平衡を経て互に変化しうる。この反応の影響が、実験 3-1 において分解後に生じるフルクトースとグルコースのスポットの濃さに影響している可能性を考慮し、グルコースおよびスクロースの水溶液をそれぞれ酸性条件、塩基性条件下で加熱した反応溶液について、TLC を行った。この結果、フルクトースとグルコースの異性化は塩基性条件下では起こるが、酸性条件下では起こらないことが判った (図 6)。



4. まとめと今後の展望

糖の種類ごとに加水分解反応の起こりやすさが異なるため、反応毎に試薬濃度、温度条件を適切に選ぶ必要があることが判った。今回望ましい結果が得られなかったラクトースや、二糖以外の物質についても、この方法による反応の進行の可視化を行えないか、分離能の高い展開溶媒の検討や、より鋭敏な発色試薬の種類の探索を行っていきたい。

参考文献 1) 山崎光廣, 宮崎博, 佐藤宗衛, 薄層クロマトグラフィーによる糖質の分離挙動と食品試料への応用, 分析化学, 1988, 37, T121-127

薄層クロマトグラフィー展開溶媒の組成を決定する

～分解能の向上と安全性の両立を目指して～

成田高等学校

○安藤大輝 古津侑大 鈴木拓海 小野俊輔

佐野友里菜 安田愛菜 湯浅義大 荒野心太郎 梅田翔成

1. 目的

私たちは先輩から引き継いだ植物成分の分析実験を継続するにあたり、ごぼう葉アセトン抽出物の薄層クロマトグラフィー（以下 TLC）分析におけるジクロロメタン CH_2Cl_2 代替溶媒の検討を行った。 CH_2Cl_2 を展開溶媒に用いると TLC の分解能が飛躍的に向上するが、 CH_2Cl_2 には毒性があるためこれに代わる展開溶媒（ CH_2Cl_2 代替溶媒）を決定する必要がある。学校の薬品庫にある有機溶媒のうち、極性の大小を考えながら可能な限りの種類を取りそろえて、これらの混合割合を変えて TLC 分析を試験的に行い、最も分解能が向上する展開溶媒の組成を検討した。

2. 実験

(1) 展開溶媒に用いる有機溶媒の選定

- 1) 学校の薬品庫にある有機溶媒のうち、次の①～⑩の 10 種類を展開溶媒として選定した。
- 2) 有機溶媒を高極性（①）→（⑩）低極性の順に並べて、配合の割合を考えた。
- 3) 各有機溶媒の極性は分子量や沸点、分子構造（官能基の有無）、誘電率等をもとに考えた。

	名称	略記号	分子量	沸点 (°C)	誘電率
①	メタノール	MeOH	32	65	32
②	エタノール	EtOH	46	78	24
③	1-ブタノール	1-BuOH	74	118	17.5
④	酢酸エチル	EtOAc	88	77	6.4
⑤	アセトン	Acetone	58	57	19.5
⑥	ジエチルエーテル	Eter	74	35	4.3
⑦	トルエン	Toluene	92	111	2.3
⑧	キシレン	Xylene	106	144	2.3
⑨	ベンゼン	Benzene	78	80	2.3
⑩	n-ヘキサン	Hx	86	69	1.9

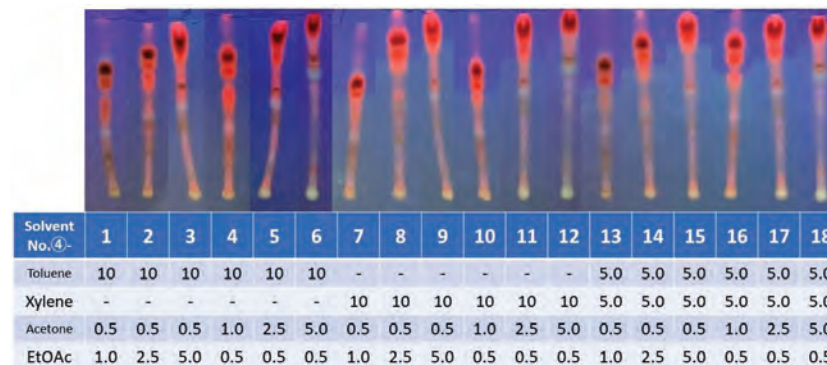
(2) 展開溶媒の検討

- 1) ①～⑩の有機溶媒を単一で展開溶媒に用い、ごぼう葉アセトン抽出物を TLC で展開してスポットの分解能を確認した。
- 2) ①～⑩の有機溶媒から任意の 2 種類を選び、体積比 1 : 1 で混合して展開溶媒をつくった。ごぼう葉アセトン抽出物を TLC で展開し、スポットの分解能を確認した。
- 3) 1) と 2) の結果と参考文献 1) ～3) の内容をもとに、①～⑩の有機溶媒の組み合わせと混合体積比をいろいろに変えて混合し展開溶媒をつくった。ごぼう葉アセトン抽出物を TLC で展開し、スポットの分解能を確認した。

3. 結果

Toluene または Xylene をベースの溶媒として、これに Acetone と EtOAc を任意の量だけ加えた組成の展開溶媒が、比較的良好な分解能を示した。特に Solvent④-2 (Toluene : Acetone : EtOAc = 10 : 0.5 : 2.5) または④-8 (Xylene : Acetone : EtOAc = 10 : 0.5 : 2.5) の組成では Rf 値の大きなスポット群の分解能が向上した。また、Solvent④-6 (Toluene : Acetone : EtOAc = 10 : 5.0 : 0.5) または④-12 (Xylene : Acetone : EtOAc = 10 : 5.0 : 0.5) の組成では Rf 値 0.5～0.8 付近に見られる青色 (U.V. 366nm 照射下) を含むスポット群の分解能が向上した。Acetone と EtOAc の割合を調節することで、分解能を維持したまま Rf 値 0.5～0.8 付近のスポットの移動距離をある程度自由に調節できることがわかった (下図)。また、 CH_2Cl_2 代替溶媒ではスポットのテーリングがひどくなる傾向があり悩まされたが、酢酸を駒込ピペットで 1, 2 滴加えると多少改善された。

図 TLC 分析に用いる展開溶媒の組成検討④ (U.V. 366nm 照射下で撮影)



4. 考察

Toluene と Xylene はどちらも炭素を置換基を持った芳香族化合物であり、極性が低い。一方で Acetone と EtOAc はカルボニル基やエステル構造など比較的高極性の高い分子構造を有する。TLC を構成するシリカゲルの表面はヒドロキシ基がむき出しのため高極性である。Toluene と Xylene だけを展開溶媒に用いると、サンプルに含まれる高極性の化合物はシリカゲルに吸着して原点付近にとどまり、 β カロテンなど低極性の化合物はほぼ展開溶媒と同時に移動してしまう。そこで、Toluene と Xylene をベース溶媒として、これに Acetone と EtOAc を加えて中間的な極性の展開溶媒をつくれれば、高極性の物質を動かし低極性の物質の動きを抑えることができると考えた。現在のところ Solvent④-2, 6, 8, 12 の組成で分解能が向上したが CH_2Cl_2 には及ばない。

5. 今後の実験計画

引き続き CH_2Cl_2 代替溶媒の検討を行いたい。また、この結果をもとにアセトン抽出物に含まれる物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製する際の溶出溶媒の組成を決定したい。

6. 参考文献

- 1) Sagami H, Swiezewska E, Shidoji Y. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry. 2018;82(6):947-955
- 2) Hakamada Y, Ohkubo Y, Ohhashi S. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry. 2014;78(4):722-728
- 3) Gozu Y, Ishizaki Y, Hosoyama Y, Miyazaki T, Nishikawa A. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry. 2016;80(8):1562-1567

純粋な油脂の化学的合成とその性質

東京都立日比谷高等学校 太田学人

<目的>

油脂を合成するエステル化における、グリセリンの、反応するヒドロキシ基の組み合わせの不明による”低純度問題”、生成される水による加水分解のための”低収率問題”を解決し、純粋な油脂を高い収率で合成することを試みた。

<仮説>

脂肪酸を酸塩化物化、グリセリンをナトリウムアルコキシド化させることで、高い反応性を持つため、生成する油脂をトリアシルグリセロールに限定でき、また、水が生成されず、反応物と生成物間のエネルギー差を生み出せるため、平衡状態にならず、十分高い収率で反応物が得られる。

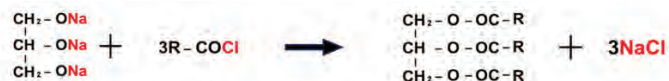


図1 仮説のエステル化の反応式

<実験>

- ・操作Ⅰ：ステアリン酸の酸塩化物化（ステアリン酸クロリドの合成）

（化学反応式） $\text{R}-\text{COOH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{R}-\text{COCl} + \text{HCl} + \text{SO}_2$

物質量比で1:1の割合で、ステアリン酸と塩化チオニルを十分多量なクロロホルム溶媒に溶かし、還流冷却しながら長時間加熱撹拌した。

- ・結果Ⅰ

合成および分離の成功を確認した。収率は50%~だった。

- ・考察Ⅰ

反応前と反応後で、混合物の色が異なっていたため、新しい物質が生成されたことを確認し、ペーパークロマトグラフィーで検出を試みたもののうまくいかなかった。しかし、融点について着目すると、ステアリン酸が70℃付近、その酸塩化物が20℃付近であったため、混合物を冷却し、固体を取り出した（溶媒と分離）。その後、常温程度に温め、残った固体を取り出して、液体の目的物を得た。

- ・操作Ⅱ：グリセリンのアルコキシド化（ナトリウムグリセリドの合成）

（化学反応式） $2\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) + 6\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_2(\text{ONa})\text{CH}(\text{ONa})\text{CH}_2(\text{ONa}) + 3\text{H}_2$

グリセリン 0.0017mol に、カッターで小片にした少量の金属ナトリウムを少しずつ加える。

- ・結果Ⅱ

合成に成功した。しかし、収率は不明だった。

- ・考察Ⅱ

金属ナトリウムの小片がグリセリンに接触した瞬間、発火を確認した。これは、激しく

反応するナトリウムが、発生する水素を燃やすためであるため、反応に際し水素が発生した証明となる。そのため、-OHが-ONaに置き換えられたといえる。収率が不明なのは、加えた金属ナトリウムの量が不明だからである。

- ・操作Ⅲ：エステル化

（化学反応式） $\text{CH}_2(\text{ONa})\text{CH}(\text{ONa})\text{CH}_2(\text{ONa}) + 3\text{R}-\text{COCl} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OCOR})\text{CH}(\text{OCOR})\text{CH}_2(\text{OCOR}) + 3\text{NaCl}$

十分量のジエチルエーテル溶媒に、NaOHaq 50ml、ステアリン酸クロリド 0.005mol、操作Ⅱの混合物 計0.0017molの順に加え、加熱撹拌した。

- ・結果Ⅲ

合成に失敗した。意図しない反応が起こった。

- ・考察Ⅲ

操作Ⅱにおいて未反応のグリセリンが残っていた場合、HClが発生してしまうため、これを中和して回収する（ $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ）ためにNaOHaqを加えたが、これがステアリン酸クロリドと反応してしまい、ステアリン酸に戻ってしまったと考えられる。（ $\text{NaOH} + \text{R}-\text{COCl} \rightarrow \text{R}-\text{COOH} + \text{NaCl}$ ）

触媒を用いていないため、こうなってしまうと反応も進まず、合成はうまくいかなかった。そもそも、NaOH”aq”を加えていたため、水を加えてしまっているし、また中和反応を用いているため、水が生成されてしまうので、仮に油脂が合成できていても、加水分解を抑制できず、本研究の目指す形でのエステル化は起きなかったと考えられる。



図2 ステアリン酸クロリド



図3 操作Ⅱの生成物



図4 操作Ⅲの残骸

<課題と展望>

現時点で行った操作3つのうち、Ⅱ、Ⅲに関しては試験段階であり、少量の試薬でしか操作を行っていない。本研究の操作は目的物を分離する過程で多くのロスが生まれるため、操作の効率化、また確かな量の合成物を得るため、実験の規模を大きくする必要がある。

また、操作Ⅲについて、今後は、NaOHaqは加水分解の原因となるため、加えない方針である。そして、油脂の合成・単離を行い、本研究のエステル化の体系的な手順を確立しなければならない。現状、油脂の合成を確認できていないため、研究テーマの実現性をまずは証明する必要がある。

廃プラスチック油化への挑戦パート2

～油化率の向上を目指して～

東京都立杉並工科高等学校

小口寿輝 ポイド賢 吉田征悟

1. はじめに

一昨年度、私たちの学校に全国初となるプラスチック油化実習システムが導入された。主となる卓上型プラスチック油化装置のほかに最新の分析機器が配置された。これらの実習システムを使い、全国でどこかの学校もやったことのない実験をやってみたいと考え、研究に取り組むことになった。

油化装置は、本体左部が窯になり、廃プラスチックを入れ溶かす。気化されたプラスチックは、上部の管を通り右の冷却用の水槽内に排出される。冷えた気体は、再生油となって水槽の水の上部にたまっていくというシンプルな構造である。

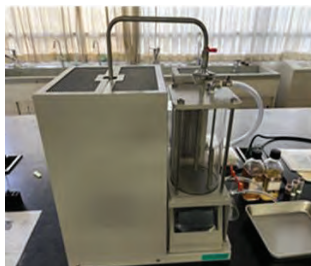


図1 プラスチック油化装置

2. 目的

校内から出る廃プラスチックを油化して再生油をつくる。そして、再生油を蒸留し、ガソリン成分に近い再生油（粗製ガソリン）を取り出す。そこで前回は踏まえ、設定温度の条件変更や、触媒による油化率の向上を目指した。最後に蒸留した粗製ガソリンを校内で活用することを目的として研究を進めた。

3. 実験1「油化装置（温度設定変更）により再生油をつくる」

ペットボトルキャップを校内から回収し、洗浄、乾燥し、500g 測りとった。これを油化装置の窯に入れ、温度設定 440℃を 450℃に変更し、約 3 時間、油化を行った。500g のキャップから、前回より再生油を多く得た。油化率の向上に繋がった。再生油は、黄色く、粘性が低く、石油類独特の匂いがした。

4. 実験2「触媒による油化率に向上」

モレキュラーシーブという多孔質体の触媒を油化装置の窯に入れた。モレキュラーシーブはゼオライトを主成分とする乾燥剤である。ペットボトルキャップ 500g に対し、10%、50g を入れ窯の温度設定を 440℃に設定し、約 3 時間油化を行った。500g のキャップから前回より再生油を多く得た。油化率の向上に繋がった。再生油は、黄色く、粘性が低く、石油独特の匂いがした。



図2 蒸留後の再生油(右)

5. 実験3「再生油の定性分析」

再生油の成分について、ガスクロマトグラフィーを使い定性分析を行った。結果のクロマトグラムより再生油にはガソリンや灯油成分も含まれた混合油であると考えられた。

6. 実験4「再生油の定性分析」

石油を分離する蒸留を参考にし、油化装置の窯の中に再生油を 800g 入れ、温度設定 180℃で約 1 時間、蒸留を行った。蒸留後の再生油の質量は、約 116g であった。蒸留後の再生油は薄黄色で、残油（窯の中に残った油）は褐色であり、どちらも粘性が低くサラサラしていた。また、どちらも石油系特有のにおいがした。ガソリンは、精製処理されると無色のはずだが薄く黄色い色がついた。このことから灯油成分等が混ざっているのではないかと考えられる。また、残油については沸点から軽油を主成分とした混合油ではないかと考え、分析を行った。

7. 実験5「蒸留した再生油の定性分析」

蒸留後の再生油と残油をガスクロマトグラフィーで定性分析した。また、標準物質のガソリンと蒸留後の再生油を比較した。蒸留後の再生油と残油のクロマトグラムを加えると蒸留前の再生油のクロマトグラムにちょうど重なるような結果が得られた。これより、再生油が沸点 180℃前後で蒸留により分離されたことがわかる。また、蒸留後の再生油のクロマトグラムは、標準物質のガソリンのクロマトグラムと似ており、成分的にかなり近い混合油であると考えられる。比重の測定も行ったが、蒸留後の再生油は、ガソリンの比重と近い値になった。さらに、残油のクロマトグラムは、標準物質の軽油のクロマトグラムと似ており、成分的にもかなり近い残油であると考えられる。これらの結果から、得られた蒸留後の再生油は、粗製ガソリン、残油は軽油に近い成分といえるのではないかと考えた。

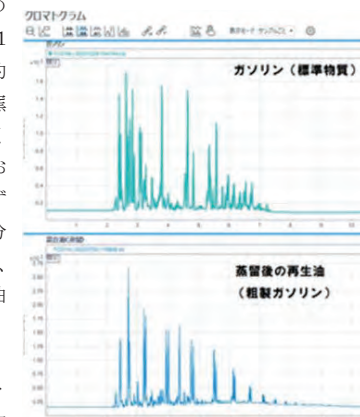


図3 ガソリンと粗製ガソリン

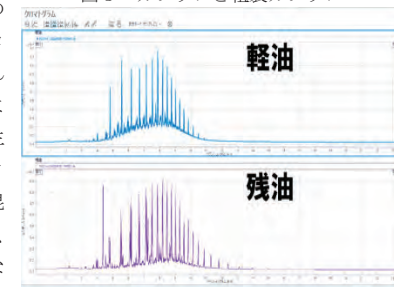


図4 残油と軽油

8. まとめ

校内から出るペットボトルキャップを油化して再生油をつくることができました。（油化率約 80%）さらに、前回よりも油化率が向上した。また、再生油を蒸留し、ガソリン成分に近い再生油（粗製ガソリン）を取り出すことができました。（再生油から、約 20%の生成率）残油は軽油成分に近い成分であることが分析してわかった。そして、粗製ガソリンを使い、発電機を作動することにより校内で活用できることを示すことができました。

9. 今後の課題

モレキュラーシーブの適正量や、残油の活用用途、粗製ガソリンの生成率の向上や活用用途の拡大が課題として挙げられる。

10. 参考文献

「工業化学2」実教出版 「工業化学実習2」実教出版
「石油化学ガイドブック」石油化学工業協会

第 41 回化学クラブ研究発表会

【委員一覧】

委員長 森本 樹（東京工科大学 工学部）

委員 岩藤 英司（多摩大学目黒高等学校）

田中 学（東京都立大学 都市環境学部）

新倉 謙一（日本工業大学 基幹工学部）



©2024

公益社団法人 日本化学会関東支部

〒101-8307 東京都千代田区神田駿河台1-5

2024年3月8日発行