※※※ 論文

空気中の酸素吸収剤としての 水酸化鉄(II) とアスコルビン酸の研究

木 谷 誠 治・上 田 穣 一

(1992年7月15日受理)

1 はじめに

化学教育にとって,空気やその成分の酸素の研究は 意義深く,学校教育においても体系的に扱われている。

酸素吸収剤としてはピロガロール $^{1-3}$)が一般的であるが,ほかに赤リンや黄リン $^{2-4}$,硫 F^{5} ,亜ジチオン酸ナトリウム 6 ,アンモニア性塩化第一銅溶液 2 ,銅線(吸収液併用) 7 ,アンミンコバルト錯体 8 ,硫酸鉄(II) 9 ,鉄粉(使い捨てカイロ) 10,11 を用いた方法が報告されている。

以前の学習指導要領において、中学校1年生で空気はその体積のおよそ1/5が酸素であることを実験により調べ、空気の組成の大要を知る内容があった^{1,12)}。実験では、赤リンの燃焼やピロガロールが用いられていたが、危険性が高く今日では行われないようになった。

現在では、小学校6年生の「物の燃え方と空気」の 単元において酸素が扱われるが、それが空気の約1/5で あることは図や文章で示されているだけで¹³⁻¹⁵⁾、 以後そのことを実験を通して扱う教材はない。し かし、空気の組成を実験により知ることは初等 ・中等教育において有意義かつ興味あることで

硫酸鉄(II)の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて生ずる水酸化鉄(II)の沈殿は、きわめて酸化されやすく空気中の酸素の吸収剤として利用できることは知られているが⁹⁾、既報²⁾に見られるようにその吸収は、完全ではない。筆者らの追試の結果でも、空気中の酸素の約76%が吸収されるにすぎなかった。

 $2 \text{ Fe}(OH)_2 + 1/2 O_2 + H_2O \rightarrow 2 \text{ Fe}(OH)_3$

A Study on Iron(II) Sulfate-Ascorbic Acid System as an Air-Oxygen Absorbent.

Seiji KIDANI 金沢市立野町小学校教諭 [連絡先] 920 石川県金沢市神谷内町ハ 26 番地 12(自宅)。

Joichi UEDA 金沢大学教授(教育学部)工学博士

アスコルビン酸はビタミンCとして知られ、日常生活の中で馴染み深い物質である。また、還元作用の強いことでも知られている。これまで多孔性の還元鉄と併用した冷蔵庫用消臭剤「テットンチッド」 $^{16)}$ として、あるいは鉄粉と併用した鮮度保持剤「エージレス」 $^{17)}$ として用いられていることが報告されているが、酸素吸収剤として水酸化鉄(II)とアスコルビン酸とを併用した報告は見当たらない。

今回,ごく一般的な試薬である水酸化鉄(II)に,アスコルビン酸を共存させると,その吸収効率は大幅に改善されることを認め,安全で簡易な酸素吸収剤を検討したので,その成果を報告する。

2 実験操作

酸素吸収量の測定は、既報 $^{1.61}$ に示されているような 試験管による簡単な方法によった(図 1)。

まず, 硫酸鉄(II) (FeSO₄•7 H₂O) およびアスコル

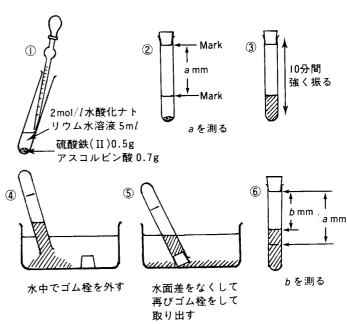


図 1 試験管法による酸素吸収実験操作。

化学と教育 41巻3号(1993年)

ある。

表 1 ガスクロマトグラフの使用条件

キャリヤーガス: ヘリウム (1分間に 31.4 ml)

カ ラ ム 温 度:55 ℃ INJECTOR 温 度:75 ℃

カラム充填剤: Molecular Sieve (MESH 60-80)

試料ガス注入量:5 μl

ビン酸の結晶を試験管(内径 14 mm, 高さ 165 mm)に取り、これに 2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 5 mlを加える。ゴム栓 (#2) でふたをした後、振盪機で 15 分間振盪し(手で振盪する場合は 10 分間:振盪回数 170 回/分)十分酸素を吸収させる。ついで、水槽にはった水の中でゴム栓を外し、入り込んだ水の水位から吸収された気体量を求め、空気全体量に対する割合を算出し酸素吸収率 (%) とする。

なお、操作後、吸収されずに試験管内に残留した酸素量をガスクロマトグラフィーで測定し、空気中に含まれる酸素量を21%とした容積率を算出し、これを酸素残留率(%)とした。

振盪にはイワキ製 KM 式万能シェーカー (振盪回数 180 回/分) を用い, 残留酸素の測定には Yanaco 製クロマトグラフ G 1800 を表 1 に示す条件で使用した。

3 結果と考察

3.1 硫酸鉄(II) 量の影響

酸素の完全な吸収に必要な硫酸鉄(II)量を検討するため、アスコルビン酸 0.9g の存在下、硫酸鉄(II)の添加量をいろいろ変化させ、2.1の操作に従い酸素吸収率および酸素残留率を測定した。

結果は図2の酸素残留率のグラフが示すように、硫酸鉄(II)の添加量が0.4g以上になると、酸素はほぼ完全に吸収されることがわかった。なお、硫酸鉄(II)0.4g を用いた場合、操作後の残留沈殿は褐色を呈し、沈殿のほとんどが水酸化鉄(III)として存在していることをうかがわせた。一方、0.5g以上添加すると残留沈殿は黒色を呈し水酸化鉄(II)の残存をうかがわせ $^{18-201}$ 、特に0.5gの添加では沈殿の沈降が速やかで、メニスカスが明瞭となり水位測定が容易となった。したがって、本法では0.5gの硫酸鉄(II) を用いることとした。

3.2 アスコルビン酸量の影響

0.5gの硫酸鉄(II)の共存下,アスコルビン酸の添加量をいろいろ変えて,酸素の吸収を調べた。結果を図2に示す。これより,酸素をほぼ完全に吸収するには,アスコルビン酸の添加量を0.7g程度にすればよいことがわかった。

このように、アスコルビン酸を併用することにより、

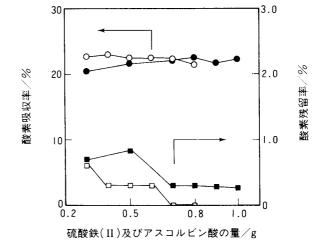


図 2 酸素吸収率と酸素残留率に対する硫酸鉄(II)量およびアスコルビン酸量の影響。

○:硫酸鉄(II) の量による酸素吸収率の変化

□:硫酸鉄(II) の量による酸素残留率の変化

●:アスコルビン酸の量による酸素吸収率の変化

■:アスコルビン酸の量による酸素残留率の変化

酸素の吸収率は増大するのであるが,この現象をひき おこす原因については不明であり、その究明は、今後 の検討に期待される。

3.3 水酸化ナトリウム水溶液の濃度の影響

硫酸鉄(II)0.5g およびアスコルビン酸 0.7g を用い,いろいろの濃度の水酸化ナトリウム水溶液 5 ml を添加し,酸素吸収率に及ぼす影響を検討した。その結果,1 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液の使用では酸素の吸収は不完全であり多量の残留酸素が認められたが,1.5 mol/l 以上 2 mol/l までの濃度のもので酸素をほぼ完全に吸収できることがわかった。しかし,濃度が2.5 mol/l 以上になると,酸素吸収率は次第に低下した。これより本法では,2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 5 ml を用いることとした。

なお、水酸化ナトリウム水溶液は、安全性の面から、場合によってはできるだけ希薄であることが望まれる。そこで、水酸化ナトリウムの使用量をできるだけ減少させる目的で、アスコルビン酸に代えてアスコルビン酸ナトリウムを用いて検討した。その結果、先の場合の半分の濃度にあたる0.5—1 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液5 ml の使用で、ほぼ完全に酸素を吸収できることがわかり、必要ならばアスコルビン酸ナトリウムを使用して危険性の減少をはかり得ることを認めた。

3.4 振盪時間の影響

硫酸鉄(II) $0.5 \,\mathrm{g}$, アスコルビン酸 $0.7 \,\mathrm{g}$ および $2 \,\mathrm{mol}/l$ 水酸化ナトリウム水溶液 $5 \,\mathrm{m}l$ を用い,酸素吸収に及ぼす振盪時間の影響を検討した。その結果,振盪

化学と教育 41巻3号(1993年)

機を用いれば15分程度,手によれば10分程度で,酸素はほぼ完全に吸収され,振盪時間をさらに延ばしてもその吸収率に増減はないことがわかった。

一方,この振盪時間は試薬量を増加させることで短縮できる。すなわち,硫酸鉄(II)およびアスコルビン酸量をそれぞれ0.7gおよび0.9gに増加させると,3分間程度の手による振盪で,酸素はほぼ完全に吸収されることが認められた。この場合,生成する沈殿の量が多くなり,水位測定においてメニスカスが若干不明瞭にはなるが,大きな障害にはならない。したがって,この方法は,特に明瞭なメニスカスが必要な場合を除いて,有効な振盪時間短縮法と考えられる。

3.5 温度の影響

季節により水温はいろいろ変化するが、この温度変化が酸素吸収率に影響を及ぼすか否かを検討したところ、少なくとも 10−25 ℃の範囲では本法は影響を受けないことを確認した。また本法の場合、硫酸鉄(II)とアスコルビン酸を結晶のまま直接使用しているが、これらの試薬を水溶液として用いた場合と本法を比較検討したところ、両者の間にはほとんど差異のないことを認めた。

3.6 その他

本法における酸素吸収剤は、アルカリ性であるため空気中にわずかに含まれる二酸化炭素も吸収してしまう。しかし、その含有量はわずかなため、本実験に影響しない。なお、既報⁵⁾と同様、ゴム栓によって空気を

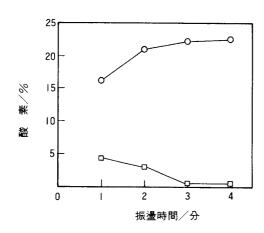


図 3 振盪時間の影響。

○:酸素吸収率の変化

□:酸素残留率の変化

硫酸鉄(II)0.7g, アスコルビン酸0.9g, 2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液5 ml

押し込めること, また水の蒸気圧などから若干の誤差 が生じる可能性がある。

4 おわりに

今回開発した実験方法の長所をまとめる。

- ① 用いる試薬は一般的で安価である。
- ② 操作が簡単で、短時間で実験でき、しかも良好 な実験結果が得られる。
- ③ 酸素吸収の際,色の変化が見られる。
- ④ 反応において有毒な気体が発生せず、悪臭がない。
- ⑤ 廃液の処理に特別な注意を払う必要はない。
- ⑥ ピロガロール法よりアルカリ濃度が低く危険性 が少ない。

以上の長所から、本法は初等・中等教育に導入する のに適しており、目に見えない空気に対する児童生徒 の認識を深めるのに有効であると考える。

本研究にあたり、米田昭二郎先生から懇切なご指導 をいただいたので記して謝意を表する。

文 献

- 中学校理科指導資料第1集"探求の過程を重視した理科指導", 文部省(1973), pp.108-117.
- 2) 中西啓二, 化学の実験, 12, 349, 455 (1961).
- 神奈川県理科教育研究サークル,化学の実験,13,323,396 (1962).
- 4) 河淵計明, 菅家 惇, 垣本美幸, 化学教育, 30, 481 (1982).
- 5) 米田昭二郎,西出 隆,北本正明,化学と教育,38,97 (1990).
- 6) 米田昭二郎、北本正明、化学と教育、38、101 (1990).
- 7) 岩崎 弘, 化学と教育, 37, 213 (1989).
- 8) 斉藤一夫, 中鉢 豊, 化学教育, 25, 329 (1977).
- 9) 松岡忠次, 化学教育, 16, 64 (1968).
- 10) 平賀伸夫, 臼井豊和, 化学と教育, 37, 534 (1989).
- 11) 神崎夏子, 岩田敦子, 化学と教育, 39, 332 (1991).
- 12) 板倉聖宣,永田英治,"理科教育史資料 1 卷",東京法令出版(1986), p.582.
- 13) 大木道則ら, "理科6年 上", 啓林館 (1991), p.20.
- 14) 水野丈夫, 三浦 登, "新しい理科6 上", 東京書籍 (1991), p.7.
- 15) 内田正男ら, "みんなの理科 6 年 上", 学習研究社(1991), p.26.
- 16) 去来川光男, 化学, 46, 701 (1991).
- 17) 播磨良彦, 化学, 43, 14 (1988).
- 18) 岩崎岩次, "分析化学概説", 学術図書 (1956), pp.77-78.
- 19) 石橋雅義, "定量分析実験法", 冨山房(1969), p.131.
- 20) 橋本吉郎, "定量分析化学", 三共出版 (1957), p.46.

参考資料次ページ

化学と教育 41巻3号(1993年)

参考資料

「空気中の酸素組成を調べる実験」指導案の一例 「進備〕

硫酸鉄(II), アスコルビン酸, 2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液, 試験管(内径 14 mm, 高さ 165 mm), ゴム栓(# 2), 上皿天秤, 薬さじ, 薬包紙, 物差し (30 cm), 水槽, 時計, 駒込ビペット(5 m/l), 発泡スチロールシート, 油性サインペン。「方法

- ① 試験管に硫酸鉄(II)0.5gとアスコルビン酸0.7gを入れる。
- ② 2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液を 5 m/l 駒込ピペットで吸い取り、試験管に入れる。
- ③ ゴム栓を用いて試験管にふたをし、油性のサインペンでゴム栓が入り込んだ先端と試薬溶液のメニスカスの二つの部分に横線を引き、その間の距離を測定しa mm とする。
- ④ 発泡スチロールシートを試験管に巻き、手のひらの熱ができるだけ試験管に移らないようにして10分間強く振る。

(硫酸鉄(II)0.7gとアスコルビン酸0.9gを用いた場合は、振盪時間は3分間でよい。)

- ⑤ 水槽にはった水の中に試験管を沈めてゴム栓を外し、入り込んだ水の水位を水槽の水位と同じにし、ゴム栓をはめて取り出す。
- ⑥ ③でつけたゴム栓先端の印と上がった水位のメニスカスの間の距離を測定し、b mm とする。
- ⑦ 空気中に含まれる酸素の容積率を次の式に従って計算 する。

 $\{(a-b)/a\} \times 100 \%$

[備考]

水位を読み取る場合,通常はメニスカスの最下部を読み取るが,本法では液体が着色しているためメニスカスの最上部を読み取るとよい。

本法で用いている試験管と異なる容積の試験管を用いる場合は,容積の増減した割合だけ,各試薬量を増減させて添加し実験すればよい。

▷「情報コーナー」欄原稿募集

教育現場では、能力の多様化した生徒への効果的な教育方法 の一つとして、近年性能の進歩が著しい機器を使った化学教育 が行われています。なかでもビデオならびにコンピュータが注 日されていることは、すでにご承知のとおりです。

本誌では、化学および化学教育に関連する有用なビデオならびにコンピューターソフトウェアの頒布情報を広く読者に公開し、その流通を促進することを目的として「情報コーナー」を設けました。

会員相互の教育情報交換の場として本欄を育てたいと願っています。たくさんの情報をお寄せくださるようお願いいたしま

原稿作成に当たっては右記ならびに1号p.63の書式をご参照下さい。

掲載のガイドライン

- 1.化学(化学工業を含む) および化学教育に関連するもの。
- 2. 作者その他の頒布経路を通して入手可能なもの。
- 3. 作者以外が執筆する場合には、作者の了解が取れていること。また、作者の連絡先を編集部に知らせること。
- 4. 既発表(公開)のもの(本誌の他欄に同時発表でもよい)。
- 5. 市販ビデオ・市販ソフトも掲載可。ただし販売者が執筆する場合には有料(編集部にご相談下さい)。
- 6.記事は無署名とする。ただし、執筆内容に関する全責任は 執筆者が負う。

原稿送付先:101 東京都千代田区神田駿河台 1-5 社団法人日本化学会 化学と教育編集委員会(☎03-3292-6164)

>「化学実験虎の巻」欄原稿・アイデア募集

本誌 40 巻からの月刊化に伴い,「便利な実験器具・道具―その面白い使い方」欄を「化学実験虎の巻」欄へ吸収いたしました。40 巻は,12 号のうち 2 号を「化学実験虎の巻―便利な実験器具・道具」として企画いたしました。

本欄では従来どおり原稿ならびにアイデアを募集いたします ので、ふるってご応募下さい。また、本稿に関するご要望、ご 意見をお寄せいただければ幸いです。

「化学実験虎の巻」

ご応募に当たっては、下記の"「化学実験虎の巻」欄執筆データ案"に所定の事項を記入し、あれば資料を添付してお送り下さい。企画小委員会でご執筆事項のお願い等を追加したうえで、改めて原稿用紙をお送り申し上げます。

「化学実験虎の巻―便利な実験器具・道具」

市販されているいろいろな器具は、使う人により便利な面白い使い方があり、またちょっとした工夫で全く別の用途に転用されたりしていると思います。ブンゼンバーナーやリービヒの冷却管とまではいかなくても、先生方の独自の工夫の器具もあると思います。それらを、1ページ分でも、2、3行でもお知らせ下さい。

楽しい化学教育ができるように、多くの方々がアイデアをお 寄せ下さることを期待しています。

連絡先 101 東京都千代田区神田駿河台 1 5 社団法人 日本化学会 化学と教育編集委員会(☎03 3292 6164)

化学と教育 41巻3号(1993年)