

教室内実験を志向したフローインジェクション 化学反応システムの開発とその教育的利用

日大生産工(院) ○田村 優気 日大生産工 伊東 良晴, 中釜 達朗

1. はじめに

化学教育において、理論の習得や知識の応用を行う際には実際の現象と結び付けた理解が求められる。しかしながら、ビーカーなどを用いた教室内での開放系実験は履修生や講義者の健康面が懸念される¹⁾。そこで、本研究では閉鎖系での実験が可能であり、かつ化学反応による呈色反応と吸収スペクトルの逐次観察が可能な小型フローインジェクション分析(FIA)システムを製作した。昨年度の本会では、システムの機能確認および化学発光反応への適用を報告した²⁾。今年度の発表では、学生実験での吸光光度定量によく用いられる1,10-フェナントロリン(phen)とFe(II)イオンとの錯体生成反応について、本装置での現象の再現と測定結果と理論との相関、および教育的利用について報告する。

2. 実験装置

通常のFIAでは流通させた反応溶液中に試料溶液を注入し、下流の混合・反応セルで反応させることが多い。本研究では、昨年度、独自に考案したサンドイッチ導入システムを適用したFIAシステム²⁾を使用した。

Fig.1 にシステム全体の外観を示す。本システムは水を送液するためのHPLC用小型ポンプ、サンドイッチ導入を可能にする2個のHPLC用サンプルインジェクター、混合・反応観察用スパイラルフローセル(PVC製、外径1.6 mm、内径1.0 mm、長さ80 cm)、吸光度・吸収スペクトル測定用検出セル、光源およびCCD分光器から構成した。

まず、HPLC用小型ポンプ(Fig.1 中①)で水を流通させた後、サンプルインジェク

ター(同②)により流通させている水の本流を切り離し、切り離した部分を反応溶液に置換する。続いて、もう1つのサンプルインジェクター(同②')により、切り離した部分の中央部を試料溶液と置換する。2つのインジェクターにより切り離した流路を本流に戻すことにより、試料溶液を反応溶液でサンドイッチした状態でスパイラルセル(同③)へと移動させて目視観察を行う。さらに下流の検出セル(同④)により、吸収スペクトルあるいは設定波長における吸光度を測定する。なお、反応に寄与する試料溶液および反応溶液量は20 μ L および 80 μ L である。

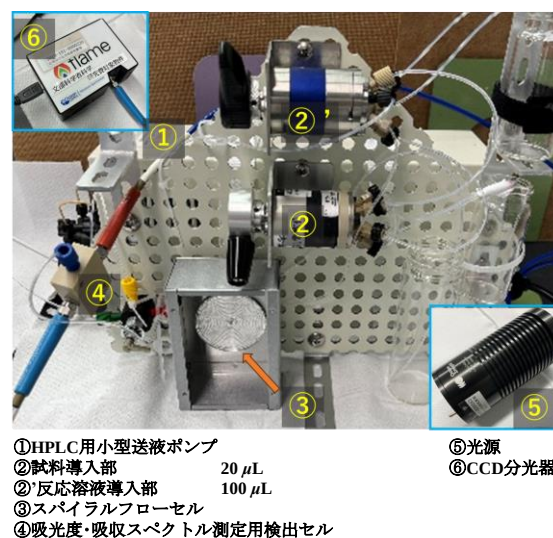


Fig.1 システム全体の外観

3. 実験方法

錯体生成反応に関する実験方法はJISK0101「工業用水試験方法」のフェナントロリン吸光光度法を参照した。

Preparation of a flow - injection chemical reaction system for classroom
experiments and its educational use

Yuki TAMURA, Yoshiharu ITO and Tatsuro NAKAGAMA

3.1 ランベルト・ベールの法則の検証

塩酸、塩化ヒドロキシルアンモニウムおよび酢酸アンモニウムを含むFe(II)水溶液(0~100 mg/L, 7種類)を試料溶液とした。一方、反応溶液としてphen水溶液(1.0 g/L)を用いた。まず、反応を促進させるために試料溶液および反応溶液を80℃で3分間加熱し、1.5 mL/minで水を流通させているシステムにサンドイッチ導入部により試料溶液および反応溶液をそれぞれ導入した。スパイラルフローセルで呈色を目視で確認した後、下流の検出セルで吸光度を測定した。測定波長は予備実験において吸収スペクトルを測定した際の最大吸収波長である510.9 nmとした。

3.2 連続変化法による錯体形成比の推定

Fe(II)の濃度(C_{Fe})とphenの濃度(C_{phen})を、 $C_{Fe}/C_{Fe+phen}$ が0から1.0になるように試料溶液および反応溶液を調製した。3.1と同様、試料溶液および反応溶液を80℃で3分間加熱し、0.5 mL/minで水を流通させている装置にサンドイッチ導入部によりそれぞれ導入した。スパイラルフローセルで呈色を目視で確認した後、下流の検出セルで吸光度を測定した。

4. 結果及び考察

4.1 ランベルト・ベールの法則の検証

検討の結果、 C_{Fe} が高くなると呈色(赤橙色)の度合いが強くなることを目視で確認できた。また、試料溶液のFe(II)濃度(x , mol/L)と測定された最大の吸光度(y)との間に原点を通る良好な直線関係($y = 4430.1x$, $R^2 = 0.9977$, $n = 7$)を認めた。この結果から、濃度が異なってもFe(II)は一定の比率で反応し、錯体についてランベルト・ベールの法則が成立していることが示唆された。

傾きはモル吸光係数に相当すると考えられるが、Fe(II)-phen錯体のモル吸光係数($1.1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)より小さい値となった。これは、錯生成反応が不完全なことや流通時における反応部の拡散などが原因として考えられる。

4.2 連続変化法による錯体形成比の推定

本システムを用いて測定した510.9 nmにおける吸光度プロフィール例をFig.2に示す。

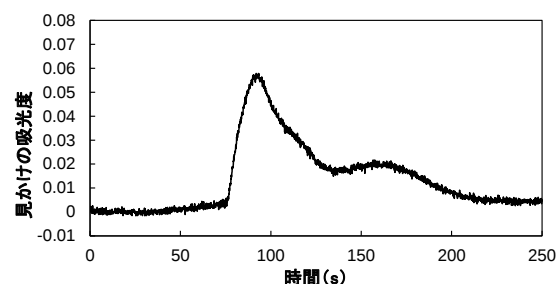


Fig.2 Fe(II)-phen錯体の吸光度プロフィール例($C_{Fe}/C_{Fe+phen} = 0.8$)

$C_{Fe}/C_{Fe+phen}$ を横軸に、吸光度プロフィールのピーク面積を吸光度として縦軸にしたときの相関をFig.3に示す。Fe(II)とphenは、1:3の比率で錯体を形成するため、ピーク面積の最大値が0.25付近に位置すると考えられる。Fig.3の結果より、最大値がほぼ同位置になることがわかった。以上の結果から、本システムは呈色の度合いにより反応の進行を目視で確認できると同時に、測定したスペクトルや吸光度で生成した錯体の同定や吸光度定量、あるいは錯体形成比の推定に適用できることを示唆した。

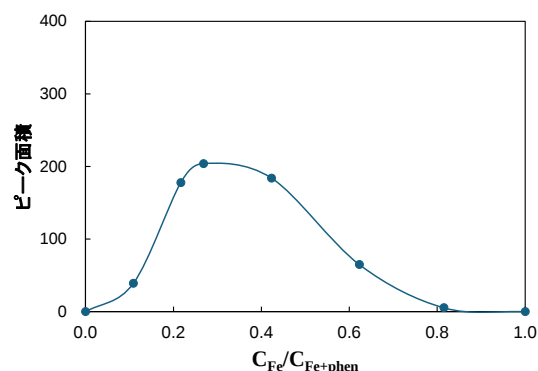


Fig.3 連続変化法によるピーク面積(吸光度)変化

発表では本システムの教育的効果の検証として、学生へのアンケート結果についても報告する。

(本研究の一部はJSPS科研費19K03152の助成を受けて実施した。)

参考文献:1) T. C. Celius, R. C. Peterson, A. M. A.-Wile and M. K.-Thayer, *J. Chem. Educ.*, 95, 2008, pp.1626-1630.

2) 田村優気, 伊東良晴, 中釜達朗, 日本大学生産工学部第56回学術講演会講演概要, P-78, 2023