

## 理科・環境教育助成 成果報告書

第2回 期間：2004年11月～2005年10月

氏名：石原 秀太 所属：佐賀大学 文化教育学部

課題名：反射スペクトルを用いた大気汚染物質の簡易測定法の開発

## 1. 課題の主旨

従来、溶液の吸光度を測定して、大気汚染物質の定量分析をおこなっている。これを学校での実験教材とするには、装置の小型軽量化や発色操作の簡便さが必要と考えた。このため、ろ紙上で汚染物質と呈色用試薬との反応によって発色させ、この反射スペクトルを測定して比色定量する装置の開発を目指した。

### ○ 測定装置の開発

光ファイバーを利用した検出器を中古の可視分光装置に組み込むことによって、反射スペクトルの測定装置を製作した。この装置を使用して、可視光での比色定量を行っている。学校教材用にはさらに小型の装置を開発する必要があるため、高輝度白色発光ダイオードとグレーティングを使い、測定する波長の光に分光する方法を検討した。

### ○ 呈色用試薬の開発

従来は、化学反応で生成したアゾ化合物の呈色で大気汚染物質を定量している。これを、鉄などの金属錯体の酸化還元反応の際の色調変化を利用できないか検討した。

### ○ 教材化の試み

開発した装置と呈色用試薬を用い、実際に大気汚染の測定を行い、教材として有効性を検証する。

## 2. 活動状況

教材化まで研究が完成していませんので、現在までの進捗状況の報告となります。

### ○ 測定装置の開発

#### ① 反射スペクトル測定用部品の製作

プラスチックファイバー直径1mm、約12cm程度の長さに必要な本数を切り出し、片方を輪ゴムで円形に束ねる。束ねた先端に近い部分に黒糸を巻きつけしっかりと閉めて結ぶ。先端を磨いた後、磨いた面を見ながら、他端を一本ずつ明かりの方向へ向け明るく光った位置により入射側、検出器側に分ける。それぞれの長さ及び先端を処理し、アルミまたは銅管をつけてエポキシで固める。固定用の金具（自動車用L型アングル2個をコの字型に連結）にアルミアングル（コの字型）を取り付けエポキシで固めて取り付ける（写真1.）。取り付けが完了したら高精度フィルムやすりで先端を仕上げる。ファイバーの本数や先端の形状は光源の都合によって写真1のようにいくつか製作した。また、検出器側を直径2mmのファイバーとしたものも作った。

測定端のサンプル保持には黒く塗った座金または水道用のラバーリングを用いた。

### 反射部品の製作

プラスチック光ファイバー(直径 1mm)

図 1

配列構成図

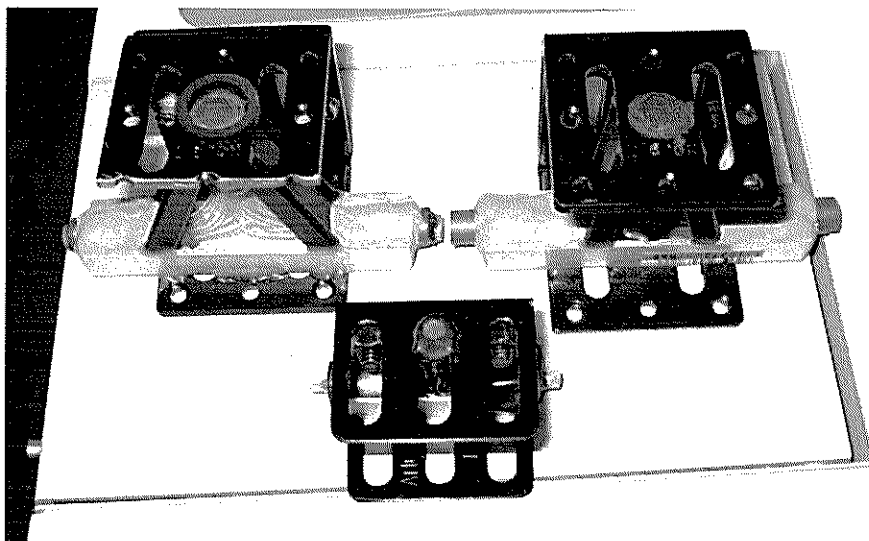
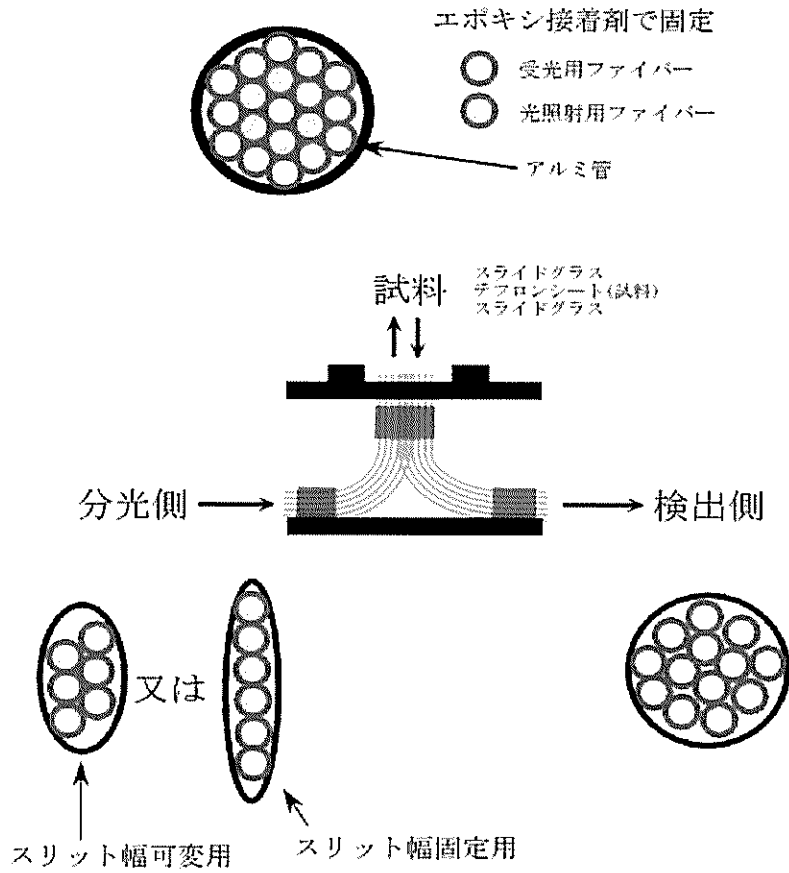


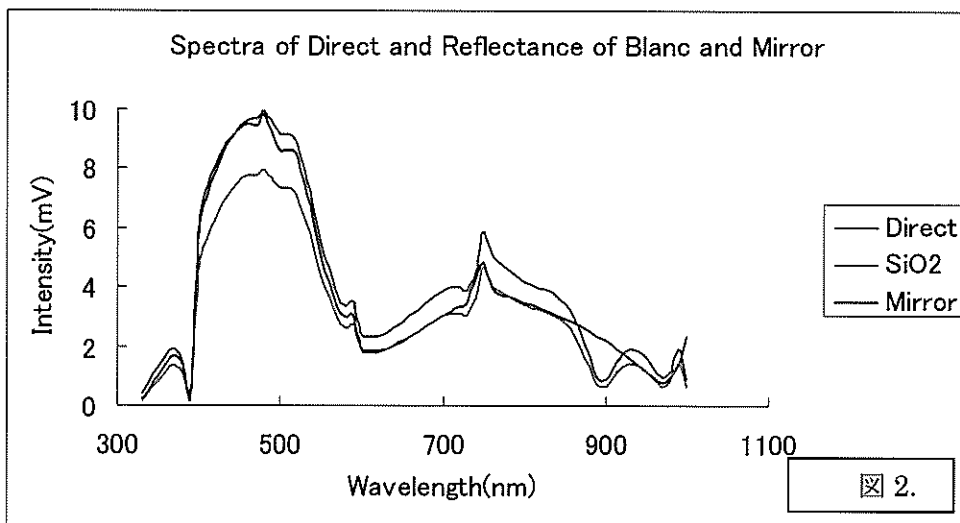
写真1 反射スペクトル部品

### ②基本データ

最高検出器出力波長で検出器が振切れない範囲で最大にスリット幅を決定して、

- i) 表面蒸着鏡反射の電圧出力スペクトルを測定。
- ii) SiO<sub>2</sub> 粉末反射電圧出力スペクトルを測定。

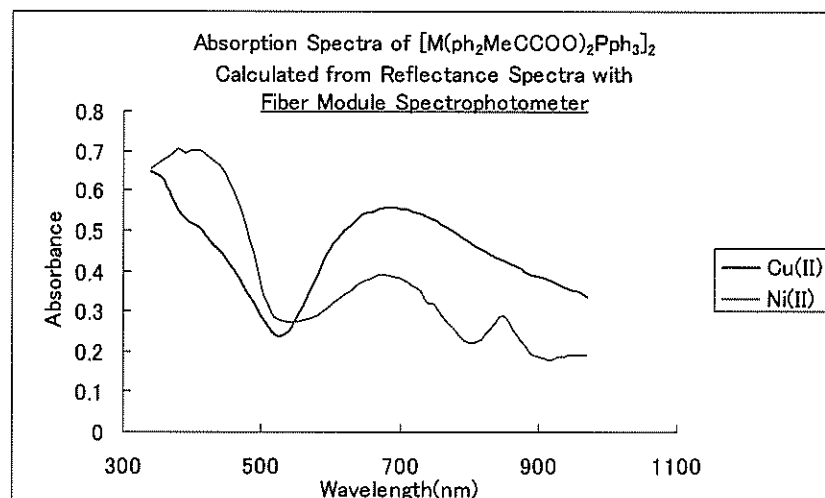
これらのスペクトルは光源、分光素子、検出器の分光特性を総合的に含んでいる。測定の結果を図 2. に示した。双方ともよく似たパターンを示した。粉末反射スペクトルの対象データとしては類似性から SiO<sub>2</sub> 粉末を反射の吸光度計算に用いた。



### ③研究用実用測定

錯体化学研究の目的でコバルト(II)錯体や銅(II)錯体の測定を行った。錯体化学では配位子場吸収帯が近赤外領域にあるので長波長での測定が必要であるが、プラスチックファイバーでは 900nm 以上の波長では苦しいようである。

図 3.

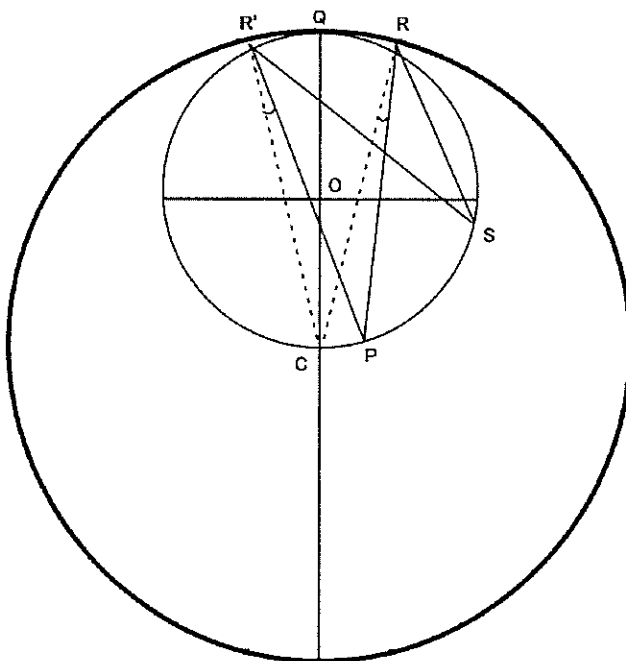


研究用の吸収スペクトル装置では検出システムの交換など面倒であるが、本法では作成した部品を光路上に乗せるだけであるので簡単に切り替えられるという利点がある。

### ③簡易分光光度計の製作

上記は既存の分光光度計に取り付ける部品の製作であったが、分光光度計が簡単に製作できるかどうか検討した。天体分光観測においてローランドが用いた球面回折格子では使用する光学素子が少ないのでこれを採用した。ただし、球面上の回折格子を作るのは困難であるので、円筒内面状の回折格子を用いることにした。ローランドの円については図4. に示した。試作の段階では理論的關係がわかりやすいように円筒を使い、分光取り出し位置を変化させるように設計した(写真 2. )。実際に作ってみるとファイバーの弾性が強く分光取り出し位置でファイバーを動かすとファイバー全体が動きサンプルも動くことになり不都合が生じることがわかった。実用としては円筒で得た位置関係のデータを下に必要な配置だけを保持するようにアルミアングルで組み回折格子を微動させることにより波長選択を行うように設計を変更した(写真 3. )。

図4. ローランドの円



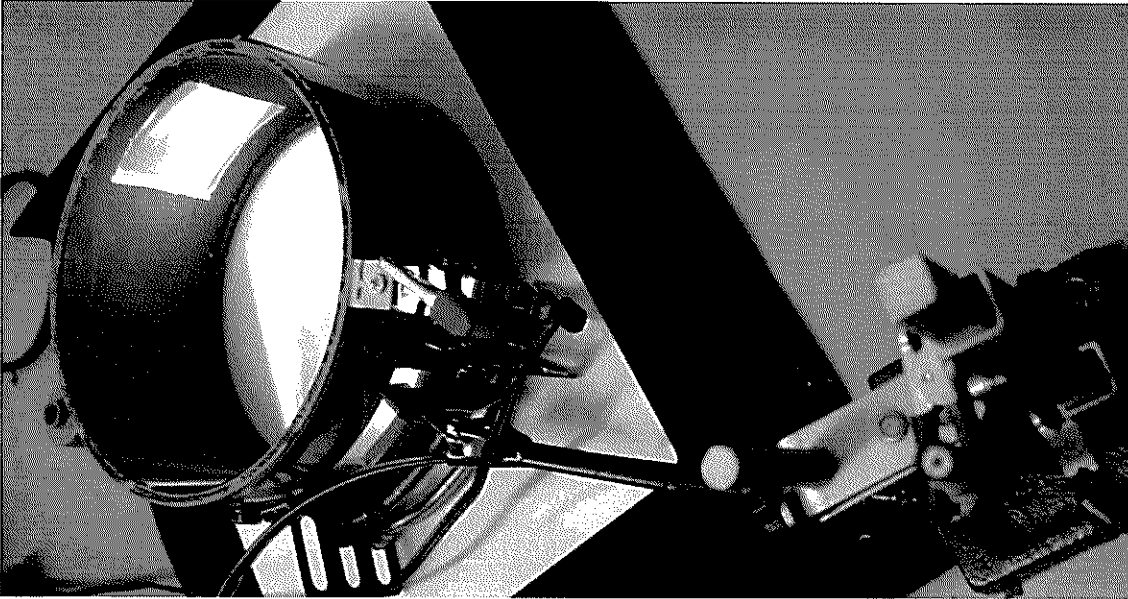
### ○装置の原理

半径  $2r$  の円に点  $Q$  で内接する半径  $r$  の円を上図のように描く。小さい方の円の中心を  $O$ 、大きいほうの円の中心を  $C$  とし、大きい円上に点  $R, R'$  を小さい円上に点  $P, S$  をとる。点  $C$  は小さい円上にある。小円、大円ともに十分に大きく  $R, R'$  が小円上にあるとみなせる場合には  $\angle CRP = \angle CR'P$  となる。  $CR, CR'$  は大円の半径であり点  $R, R'$  における法線方向にある。このとき  $\angle SRP = \angle SR'P$  は  $R$  が大円上を動いても成り立つ。即ち、光源を  $S$  に置くと  $RQR'$  間で同じ角度で反射された光が点  $P$  に集まる。異なる角度で反射された光は点  $P$  の周りに並ぶ。円筒内面状の回折格子を  $R'QR$  に置き光源を縦に並べ、 $P$  点で縦に並べた光ファイバーで光を受ければファイバーの直径の幅で単色光が取り出せる。この分光器に必要な光学系は円筒内面状のグレーティングのみである。

本研究では位置設定を見やすくするために小円部分に直径  $14\text{cm}$  高さ  $7\text{cm}$  の塩ビパイプを用いている。この原理を利用すると、分光装置がかなり簡素化され、装置必

要な部品は、光源  $S$  とグレーティング（直径  $28\text{cm}$  の円筒内面）を固定する台と、点  $P$  の周りで単色光取出しのための直径  $14\text{cm}$  の円に沿って一列に並べた光ファイバーを動かす仕組みだけである。

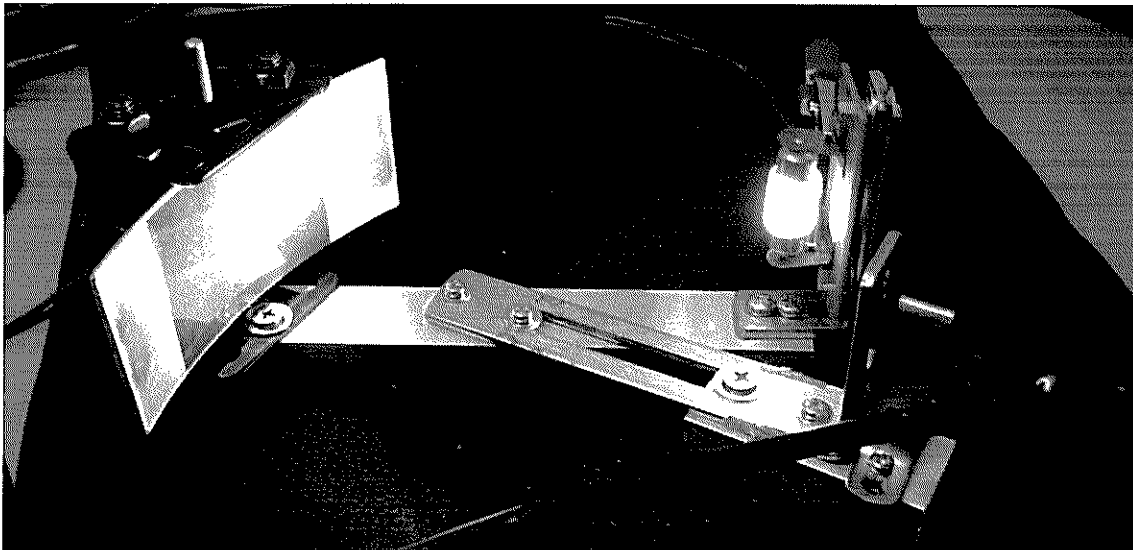
写真2. ローランドの円による分光器



写真中の右下の明るい丸は分光した光，中心は受光ファイバー端

写真3.

必要な部分のみ取り出したもの（光源と受光端の仕切りは取りはずした）



## ④装置の仕様：

## a)回折格子

フィルム状グレーティングを円筒の内側に貼り付ける。円筒の一部を厚めのアルミ板を切って作る。平面の板を局面に当てて木槌で叩き少しずつ曲げ直径 28cm の曲面のもの(なべ、フライパンその他)に当てて曲がりをおかめる。曲面磨きのサンドペーパー又は曲面に両面テープでサンドペーパーを貼り付け内面を仕上げる。仕上げ面に薄い幅広の両面テープを貼りその上に格子フィルムを貼り付ける。この操作をひずみなく行うことは困難であるが、障子貼りと同様、経時的寒暖の差が巧く働き、しばらくすると面の状態は少し良くなる。

## b)光源

自動車用の室内灯バルブ (3 連 LED 白色発光体又は線状単コイル 1 2 V)

## c)ファイバー

使用したファイバーは照射 1 mm 9 本 1 列, 受光 2 mm 1 本としファイバー側を小さくし受光感度を落とさないようにした。

## d)波長選択機構

可視光領域の波長微動送りを六角のボルトで行うので、送りの刻みとしては角と面を使って 15 度 (約 60 ステップ) 又は 30 度 (約 30 ステップ) と決め、それ以下の目盛りは用意しなかった。これは性能比較テストに用いる予定にしている市販の NO<sub>2</sub> 測定用試験紙幅が狭いことと最近では手に入りやすいフォトダイオードの受光面積が小さくなっていることから、それらに合わせたものである。

## e)検出

検出器をフォトダイオードと検流増幅器で構成する予定。現段階では市販のマイクロフォトパワーメータを使用。

## f)波長較正

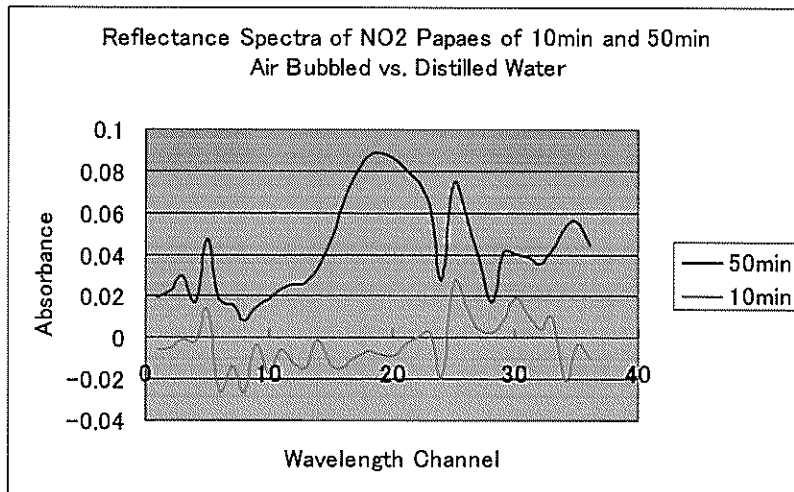
既知のものを測定しボルト回転角のステップと波長の関係を決定する。

## ⑤性能テスト

分光光度計の性能テストとして市販の亜硝酸テスト紙を用い反射を測定 (図 5)。

<操作> (1) 長めの試験管 (1.5 cm) に蒸留水を入れエアープンプで空気をバブルする (約 10 分と 50 分)。(2) テスト紙を浸した後風乾する。(3) 色検出部分をファイバーのサイズに切り取りファイバーの先にセットする。(4) 波長送りを六角ボルトの面を基準に 30 度ずつ回転。

図 5.



通常の室内の空气中で 50 分の通気で有意なスペクトル変化を得ており十分に実用に耐えるものと思われる。バブル発生のために作られた鑑賞魚水槽用の部品を用いれば吸収効率をあげられるので通気時間の短縮は可能と考えられる。

### ○呈色用試薬の開発

大気汚染物質と銅や鉄などの金属錯体の酸化還元反応にともなう色調変化の文献調査をおよび予備実験から、鉄(III)–鉄(II)の酸化還元電位が金属錯体になることによって変化し、また、配位子の種類によって変化することがわかった。大気汚染物質中の二酸化窒素で酸化還元反応を起す反応系を調べるため、鉄(III)–鉄(II)のフェナントロリンおよびビピリジル錯体を用いた実験を試みた。

ほかに、次のような系も検討した。

○硫酸クロム(IV)と硫酸カリウムを水中で混合したものを乾燥させると、ガラス状になり、簡単に粉末にできる。この混合物も、亜硝酸イオンの酸化剤として使用でき、色調変化を起こすが6価クロムであるので学校教材には向かない。

○鉄(III)チオシアン酸錯塩  $\text{Fe(III)(SCN)}_n$  も、亜硝酸ナトリウム水溶液によって還元され、これは赤色から無色への変化がおこる。しかし、結晶粉末として錯塩を取り出すことは困難であった。

### I. 鉄(III)–鉄(II)フェナントロリンおよびビピリジル錯体

下記の資料中の酸化還元電位と、 $2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$   $E^\circ/\text{V} = 0.803$  の半反応の酸化還元電位を比較して、 $\text{NO}_2$  で還元が可能な鉄錯体として、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$  が考えられる。

参考文献：<http://www.sbuniv.edu/~ggray/CHE3345/chp17.html>

#### 1. 1,10-phenanthrolines

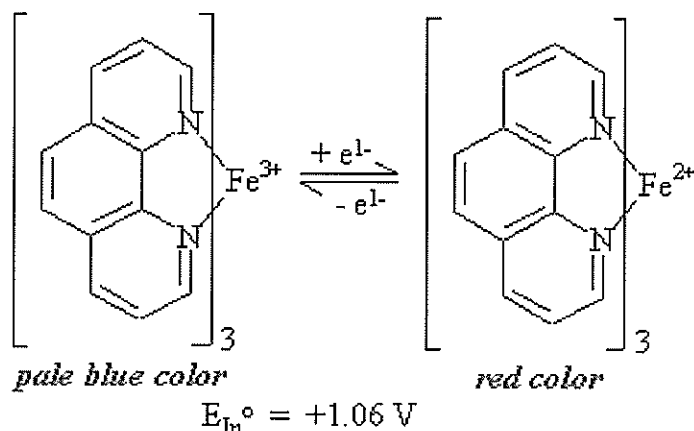


Table  $E^\circ$  at 25°C for some Fe(III)/Fe(II) couples in acid solution

参考文献：<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/iron.html>

Fe(III)		Fe(II)	$E^\circ/\text{V}$
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	1.12
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$	0.96
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0.77



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$+ e^- \rightarrow$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.36
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$+ e^- \rightarrow$	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$	0.02
$[\text{Fe}(\text{edta})]^-$	$+ e^- \rightarrow$	$[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$	-0.12
$[\text{Fe}(\text{quin})_3]$	$+ e^- \rightarrow$	$[\text{Fe}(\text{quin})_2] + \text{quin}^-$	-0.30

### ① 錯塩の合成

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$  の製法は新実験化学講座(8)無機化合物の合成(III) p. 1468, p.1483にある。ともに血赤色の7水和物として得られる。 $\text{Fe}(\text{III})$ の錯塩は $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を原料として、同様な方法で合成した。ともに緑色から黄緑色の結晶として得られる。

#### $[\text{Fe}(\text{II})(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ 錯塩の合成

硫酸鉄(II)  $\text{FeSO}_4$  と 2,2'-ビピリジル  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$  をモル比 1:3 の割合で、水中で混合する。溶液をろ過し、溶液に濃塩化アンモニウム水溶液を加え、結晶を析出させる。結晶をろ過して乾燥させる。血赤色結晶、水に可溶で、血赤色の水溶液。次亜塩素酸ナトリウム水溶液にて脱色する。

#### $[\text{Fe}(\text{II})(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ の合成

硫酸鉄(II)  $\text{FeSO}_4$  と 1,10-フェナントロリン  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$  をモル比 1:3 の割合で、水中で混合する。ろ過して、ろ液にアセトンを加え、結晶を析出させる。結晶をろ過して、水に溶かし再結晶する。血赤色、水に可溶、橙赤色の水溶液。次亜塩素酸ナトリウム水溶液にて脱色する。

#### $[\text{Fe}(\text{III})(\text{bipy})_3]\text{Cl}_3$ 錯塩の合成

硝酸鉄(III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  と 2,2'-ビピリジル  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$  をモル比 1:3 の割合で、水中で混合する。溶液をろ過し、溶液に濃塩化アンモニウム水溶液を加え、デシケータ中で結晶を析出させる。結晶を取り出し、乾燥させる。黄緑色結晶、水に可溶で、黄緑色の水溶液。

塩化鉄(III)から出発して、濃塩化アンモニウム水溶液を加える操作を省略することができる。

#### $[\text{Fe}(\text{III})(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_3$ の合成

硝酸鉄(III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  と 1,10-フェナントロリン  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$  をモル比 1:3 の割合で、水中で混合する。ろ過して、ろ液にアセトンを加え、結晶を析出させる。結晶をろ過して、水に溶かし再結晶する。黄緑色、水に可溶、緑色から黄色の水溶液。

### ② 鉄錯塩の酸化還元反応

$\text{Fe}(\text{II})$ の錯塩はともに、次亜塩素酸ナトリウム水溶液による酸化で橙色の溶液になり、これに亜硝酸ナトリウム水溶液で還元すると、赤色に戻る。なお、常温での酸化は1-2日程度の時間がかかるが、加熱によって瞬時に酸化される。還元反応時間も加熱によって短縮される。

つぎ、 $\text{Fe}(\text{III})$ の錯塩を還元する方法を試みた。亜硝酸ナトリウム水溶液によって赤色に変化。加熱によって還元反応時間の短縮できる。亜硝酸ナトリウム水溶液の濃度によって、次図のような色調変化が見られる。

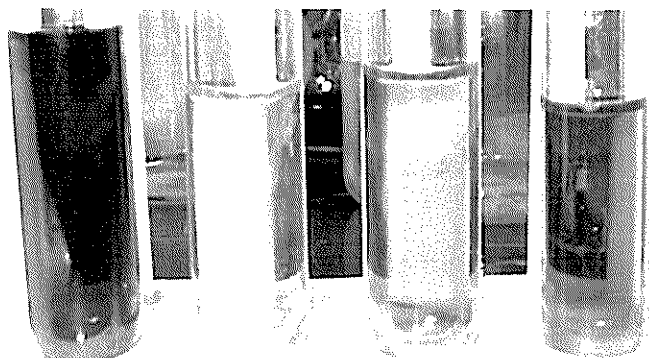


図1 亜硝酸ナトリウムの濃度による

[Fe(II)(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の呈色  
[Fe(II)(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> による呈色も同じ色調である。

溶液での反射スペクトルは、径 8mm のビニルチューブに封入して試みたが、試料による吸収やチューブの反射によって、次図のように、視覚で得られるほどの差が見られず、測定値にも再現性がなかった。

チューブの径を 5mm にして、吸収を抑えると左のような反射スペクトルが得られた。

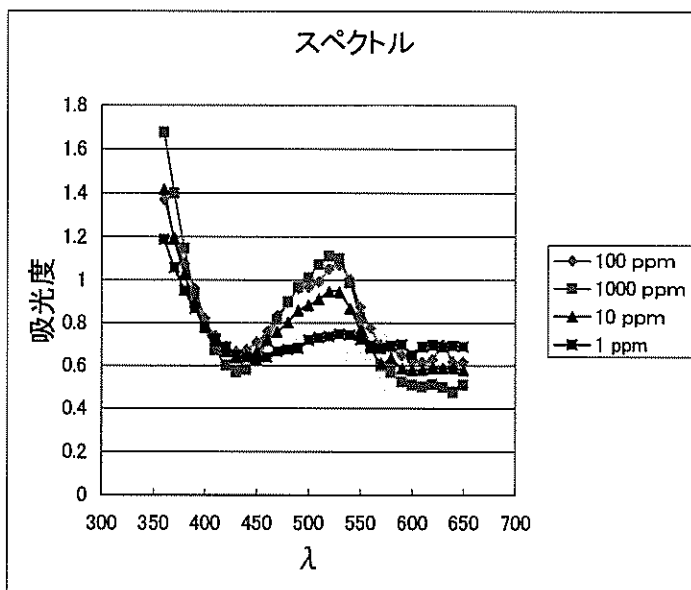


図2 [Fe(II)(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> 錯塩のスペクトル

図中の濃度の亜硝酸ナトリウムの溶液 1 ml に錯塩 0.3 g を加えて呈色させた試料を中古の分光装置に図 1 の装置を組み込んで、得られた反射スペクトル。

亜硝酸イオンの濃度が大きくなると、

450~550nm の波長領域で吸収の増加が見られた。改良すべき点としてバックグラウンドが高く図 2 に見られるように全体的にスペクトル曲線が吸光度にして 0.6 以上となっている。簡易型の吸収スペクトル装置で吸光度 1 以上の領域の精度を確保することが困難であることを考えると、バックグラウンドの差引きが課題となる。現在検討中である。

図 2 から得られた検量線を図 3 に示す。

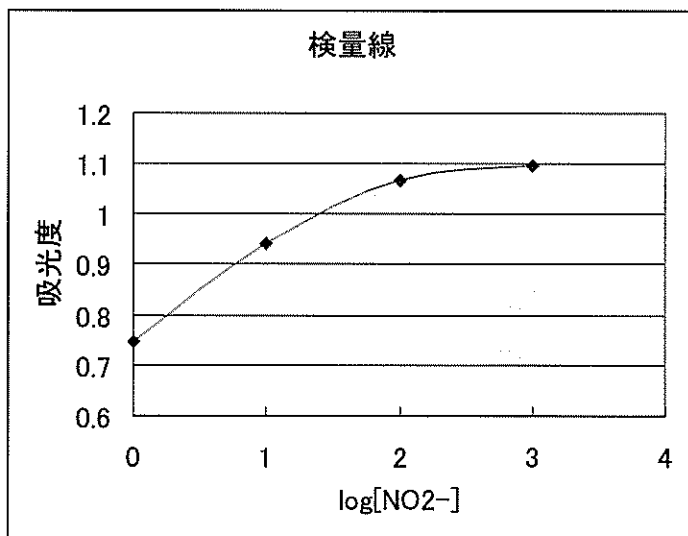


図3 検量線

高濃度で直線性がないが、低濃度で直線性があり、濃度測定に使用できそうである。

結論 [Fe(III)(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> 錯塩の水溶液中に、試料気体を通じて呈色させ、新しく開発した装置で反射スペクトルを測定して、濃度を測定することはできそうである。反射スペクトルとしては、薄層クロマトグラフィー用のプレートを使って呈色させる方法をさらに検討する予定である。

#### ○教材化の試み

現在のところ進んでいない。

#### 3. 結果

現在のところ、ワークショップ等を行っていませんので、報告できる結果はありません。

#### 4. 今後の課題と発展

この研究結果は12月10日の佐賀県理科・化学教育研究発表会におけるワークショップで発表し、その後、中学校や高等学校での教材化の試行、市販の装置と市販の試薬を用いて実験した結果との比較を通して、論文発表の予定です。呈色試薬についてはさらに検討して、固相反応が可能な試薬を見つけたいと考えています。

#### 5. 発表論文、投稿記事及び当財団へのご意見など

1年間のご助成ありがとうございました。貴財団のような理科・環境教育分野における研究支援があることは本当に助かります。

申し訳ありませんが、1年間では研究はまとまりませんでした。研究の完成と教材化まで継続を希望しましたが、認められませんでしたので、助成金の残金は返還することよろしいでしょうか。