

プラスチック製のマイクロビュレットを用いた 中和滴定の実践

山形 慶

高等学校化学基礎の「酸・塩基」単元における定量的な実験の1つとして「中和滴定」がある。この中和滴定の実験をマイクロスケール化し実践したので報告する。この実験では、マイクロスケール化したことにより、2～3人1組でマイクロビュレットを1本使用し、滴定実験を行うことができたともに、使用する薬品量を減らすことに成功した。

〔キーワード〕 化学基礎 酸・塩基 中和滴定 マイクロスケール実験

はじめに

学習指導要領^{※1)}及び学習指導要領解説^{※2)}における高等学校化学基礎(3)物質の変化では、化学反応の量的関係、酸と塩基の反応及び酸化還元反応について観察、実験などを通して探究し、化学反応に関する基本的な概念や法則を理解させるとともに、それらを日常生活や社会と関連付けて考察できるようにすると記載があり、酸・塩基と中和については特に酸と塩基の成立及び中和反応に関与する物質の量的関係を理解することをねらいとしている。このねらいを達成するために、教科書では酸・塩基の定義から始まり、中和の定義、中和滴定という順で記述されている。中でも中和滴定では、生徒が中和反応の量的関係を実感的に理解するため、定量的な実験の1つである中和滴定実験の方法が記載されている。

高等学校化学基礎で扱われる中和滴定は、コニカルビーカー・ホールピペット・ビュレット・メスフラスコといったガラス器具を用い、濃度未知の試料を滴定操作することにより求めた値を用いてその濃度算出するという流れが一般的である。しかしながら実験で扱う器具のうち、ビュレット・ホールピペット・メスフラスコは精密に作られたガラス器具であり、1本あたりの価格が高く、学校事情あるいは経年劣化等の

理由により生徒実験をするために必要な数を揃えることが難しいこともあり、限られた授業時数の中で中和滴定が実施できていない現状がありうると考えられる。

そこで今回、中和滴定の操作から中和の定義を体得できること、中和滴定から濃度未知の試薬濃度を定量化できるといった、従来の中和滴定と同様の学習効果を、実験系をマイクロスケール化して得ることができるか検討を行った。

本報では、本校で実際に行ったマイクロスケール中和滴定の実験の概要と、その結果について紹介するが、酸・塩基を学習した後の酸化還元滴定等にも応用できるものと筆者は考えている。

1 実践の概要

化学基礎の酸と塩基では、酸・塩基の性質や中和反応について学んだ後、中和反応については、酸・塩基の価数と物質質量との関係について学ぶとともに、生成する塩の性質にも触れることとなっている。しかし、佐藤^{※3)}が指摘するように、本校の生徒も教科書に示されている内容について、実際の物質と対比させながら、質的・量的な科学的な視点で捉えることができているかどうかや、比較したり、関係付けたりといった科学的に探究する方法を用いて考える力

が身に付いているかどうかについて課題があった。そのため、中和反応から中和滴定を本校生徒に指導するにあたり、生徒に中和反応と中和滴定の大まかな実験イメージを構築してから中和滴定に入るという流れを意識した。そこで、実験は、高橋^{※4)}の簡易な中和滴定実験を行ってイメージを構築したのちに、芝原ら^{※5), 6)}の開発したプラスチック製マイクロビュレットを用いた中和滴定の装置(図1)を活用して実験を行った。



図1 プラスチック製マイクロビュレットを用いた中和滴定の装置

プラスチック製マイクロビュレットは、プラスチック製の2.0 mLマイクロピペット先端に内径5.0 mm×外径7.0 mmのシリコンチューブを2.0 cmにカットしたものを取り付け、三方活栓と200 μ Lのピペットチップを連結することで作ることができる。

文献では、プラスチックピペットの先端を少し切断することでピペットと三方活栓間の連結の緩さが緩和されると記載されていた。筆者は、切断による滴定1滴あたりの量が増加することによる値のずれを避けるため、先端を切断しない方法を検討した。連結に使用したシリコンチューブの長さを少し長くすることで、連結の緩さを緩和することができ、先端を切断することなく作ることができた。

また、ビュレットのマイクロ化に伴い、ビーカー等からビュレット内に試薬を通すことが困難になったので、ピペット上部には内径5.0 mm×外径7.0 mmのシリコンチューブを1.5 cmにカットしたものを取り付け、5.0 mLシリンジの先端に内径3.0 mm×外径5.0 mmのシリコンチューブを1.5 cmカットして装着したものを連結した。

図2の様にシリンジで試薬を吸い取り、シリコンチューブとシリンジを連結してから、試薬を注入することで、ビュレット内に試薬を安定して入れることができるようになった。



図2 ビュレットに接続するシリンジで試薬を吸い取る様子

マイクロビュレットは図3の様にそのままビュレット台に装着することができるが、ビュレット台がない場合はスタンドに装着しても十分に滴定操作が可能である。

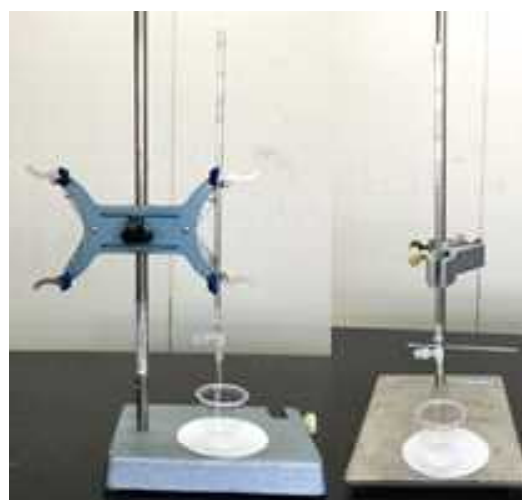


図3 ビュレット台やスタンドに装着したマイクロビュレット

この器具を用いる利点は、次の3点である。

- ① 1回の滴定操作に使用する試薬の量が少なくなること。
- ② 器具の製作に要する費用が非常に安価で、器具を量産することができること。

- ③ 生徒2～3人で1本のマイクロビュレットを手にする事ができ、全員が必ず1回以上滴定操作を経験することができること。

市販されているビュレットはガラス製であり、先端が何らかの理由で欠けてしまうと使用不可になってしまう。今回作成したマイクロビュレットは、1本あたりの制作費が150円程度であり、構成する部品のほとんどがプラスチック製で取り外しが可能であることから、破損・汚損時には部品を交換することで何度でも利用ができる。また、廃棄についても各自治体が定める処分方法に従って処理すればよい。

ホールピペットの代わりには、1.0 mLプラスチックピペットと5.0 mLシリンジを内径3.0 mm×外径5.0 mmのシリコンチューブで連結したもので代用し、コニカルビーカーの代わりには20 mLのプラスチックカップを準備した。

今回、実験系をマイクロスケール化することにより、1回の実験操作にかかる時間も大幅に短縮することができた。このことにより、実験結果から濃度未知試料の濃度を算出する試みを通して得られた数値を、生徒同士が互いに共有・検討する時間を確保することができると考えられる。

2 マイクロスケール中和滴定実験【導入編】

(1) 濃度未知の水酸化ナトリウム水溶液の滴定

中和滴定に使用した酸は0.050 mol/Lのシュウ酸水溶液であり、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を用いた。

まず、1.0 mLのマイクロピペットを用いてシュウ酸水溶液1.0 mLを20 mLプラスチックカップに入れ、予め点眼瓶に入れておいたフェノールフタレイン溶液を1滴滴下したものを3つ準備した。その後、水酸化ナトリウム水溶液をマイクロビュレットに注入し、中和滴定を行った。酸を塩基で滴定するため、フェノールフタレインが赤色を呈色した時を終点とし、その値を記録した。ここまでの一連の操作を3回行い、滴定値の平均値を算出した。図4は本校第1学年

(化学基礎履修クラス) 及び比較検討のために実施した第3学年化学クラスの滴定結果である。

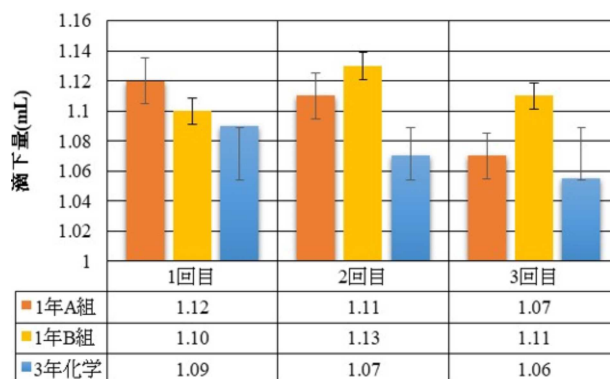


図4 クラス別滴定結果

(2) 水酸化ナトリウム水溶液の濃度算出

シュウ酸は2価の酸であり、水酸化ナトリウムは1価の塩基であることから量的関係は次式で表現される。

$$2 \times 0.050 \times 1.0 = 1 \times C \times V$$

(ただし、C：水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度 [mol/L]、V：滴下した平均値 [mL])

表1は各クラスの平均滴下量 [mL] と、その値から算出した水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度である。

表1 平均滴下量と算出したモル濃度

	平均滴下量 [mL]	NaOH [mol/L]
1年A組	1.10	0.0909
1年B組	1.11	0.0901
3年化学	1.07	0.0935

中和滴定に用いた水酸化ナトリウム水溶液は約0.1 mol/Lであることから、生徒実験の結果はおおよそ合致している。3年生は1年生の頃にビュレットを用いた中和滴定実験を行っていたことから、算出された水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度は1年生よりも理想値に近い。一方で、今回が初めての中和滴定操作となった1年生でも測定誤差範囲内に収まっていることから、このマイクロスケールでの中和滴定には再現性のあることが確認できた。

3 マイクロスケール中和滴定実験【応用編】

(1) 食酢中の酢酸の滴定

中和滴定に使用した酸は市販されている食酢を10倍希釈したもの、塩基は0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を用いた。

まずは、1.0 mLマイクロピペットを用いて10倍希釈した食酢1.0 mLを20 mLプラスチックカップに入れ、予め点眼瓶に入れておいたフェノールフタレイン溶液を1滴滴下したものを3つ準備した。その後、水酸化ナトリウム水溶液をマイクロビュレットに注入し、中和滴定を開始した。酸を塩基で滴定するため、終点ではフェノールフタレインが赤色を呈色するのでその値を記録した。ここまでの一連の操作を3回行い、滴定値の平均値を算出した。図5は本校1学年の滴定結果である。

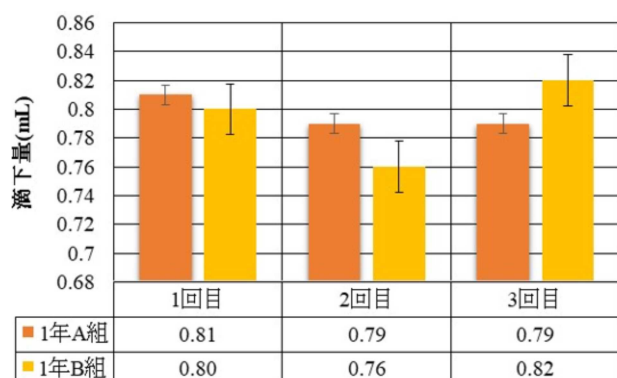


図5 クラス別滴定結果

(2) 食酢中の酢酸濃度算出

酢酸は1価の酸であり、水酸化ナトリウムは1価の塩基であることから量的関係は次式で表現される。

$$1 \times C' \times 1.0 = 1 \times 0.1 \times V'$$

(ただし、 C' : 10倍希釈後の酢酸のモル濃度 [mol/L], V' : 滴下した水酸化ナトリウム水溶液の平均値 [mL])

この計算式では10倍希釈後の酢酸のモル濃度が算出されるため、計算結果を10倍する必要がある。この値と、食酢の密度を1.0 g/mL、酢酸の分子量を60として算出した酢酸のモル濃度と合致することから、質量パーセント濃度を

x [%] とすると次式が成立する。

$$\frac{1000 \times \frac{x}{100}}{60} = C' \Leftrightarrow x = 6 C' \text{ [%]}$$

表2は各クラスの平均滴下量 [mL] から算出した酢酸のモル濃度と食酢中の酢酸の質量パーセント濃度である。

表2 平均滴下量と算出した酢酸の濃度

	平均滴下量 [mL]	酢酸 [mol/L]	NaOH [%]
1年A組	0.79	0.79	4.8
1年B組	0.79	0.79	4.8

図6は1学年全ての実験班の質量パーセント濃度のヒストグラムである。今回用いた酢酸の質量パーセント濃度は4.2 [%] であるがほとんどの実験班が4.2 [%] を超えた。これは水酸化ナトリウム水溶液の滴下量が多かったことに起因していると考えられる。

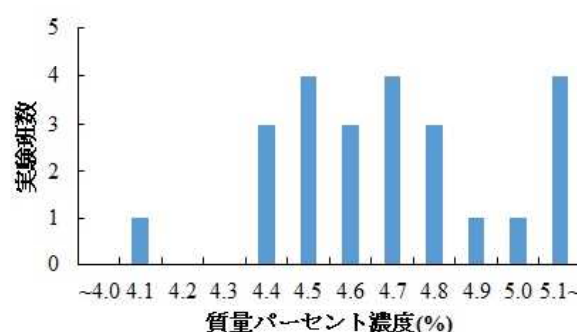


図6 全ての実験班のヒストグラム

4 生徒の振り返りの分析と考察

3 (1)の実験後、生徒に次の3つの質問について5点満点の自己採点と、自由記述による振り返りをさせた。

振り返りシート

- 質問① 実験手順どおりに正しく実験できたか？
 質問② 実験に積極的に取り組めたか？
 質問③ NaOH水溶液のモル濃度を算出できたか？

表3は3つの質問に対する1年A組、1年B組、1学年平均である。

表 3 3 (1)の質問に対する評価の平均

1年A組	質問①	質問②	質問③
男 子	4.2	4.2	3.8
女 子	3.7	4.4	3.2
全 体	4.0	4.3	3.5

1年B組	質問①	質問②	質問③
男 子	4.6	4.7	4.1
女 子	4.3	4.7	3.8
全 体	4.5	4.7	4.0

学年平均	質問①	質問②	質問③
男 子	4.4	4.5	4.0
女 子	4.0	4.5	3.5
全 体	4.2	4.5	3.8

3 (2)の実験後、生徒に次の3つの質問について5点満点の自己採点と、自由記述による振り返りをさせた。

振り返りシート

質問① 実験手順どおりに正しく実験できたか？
質問② 実験に積極的に取り組めたか？
質問③ 食酢中の酢酸濃度を算出できたか？

表 4 は 3 つの質問に対する 1 年 A 組、1 年 B 組、1 学年平均である。

表 4 3 (2)の質問に対する評価の平均

1年A組	質問①	質問②	質問③
男 子	4.2	4.4	3.9
女 子	4.1	4.2	4.3
全 体	4.2	4.3	4.1

1年B組	質問①	質問②	質問③
男 子	4.7	4.7	4.1
女 子	4.8	4.5	4.4
全 体	4.7	4.6	4.3

学年平均	質問①	質問②	質問③
男 子	4.5	4.5	4.0
女 子	4.4	4.3	4.4
全 体	4.4	4.4	4.2

表 3、表 4 を比較すると、①実験手順どおりに正しく実験できたか？と③水溶液の濃度を算出できたか？の平均値は上昇したが、②実験に積極的に取り組めたか？の平均値は低下した。

②の点数が低い生徒の自由記述を見ると、「最後の1滴を油断して、多く滴下するミスが多かった。」「私がやると失敗してしまうので、任せきりになってしまった。」等の記述が多く、実験ペアに迷惑をかけたという意味で点数が低かったことが考えられる。

また、生徒の自由記述には「NaOHのモル濃度の誤差が0.002と小さかったのがとてもうれしかったし、計算も理解できてよかった。個人的には一番おもしろい実験でした。」「この実験は1滴、半滴で結果が異なるのでとても難しかった。」「2人での作業でしたが協力して作業することができた。」「実験した値で質量パーセント濃度を出したので、今までの値の出し方の知識だけでなく実技も加わったのでとても勉強になりました。」といった本実験について肯定的な意見が大半を占めていた。

以上を踏まえ、本研究についての考察は次の通りである。

- ・安価なマイクロビュレットを用いた実験でも再現性が確認できたことから、生徒が実験操作できないといった不具合を解消できる。
- ・2～3人での実験となることから、役割分担が適切となり、生徒が主体的に実験に取り組むことができる。
- ・1班あたりに使用する薬品量が10 mL程度であることから、学年を通して使用する薬品量を減らすことができた。
- ・ペアの人に任せきりになった生徒が積極的に滴定操作に取り組むための工夫が必要である。

5 まとめ

マイクロビュレットを用いた滴定実験は、再現性が確保できることが確認できた。マイクロビュレットに関する誤差等については、本菌・芝原^{※7)}が高校化学の範囲では無視してよいレベルの数値であり、マイクロビュレットは十分に活用できる精度をもっていると報告している。生徒実験を行った所感としては、やはり滴定操作に不慣れな場合には、正しい操作の習熟

には、通常の滴定操作と同様に時間がかかる。しかし、滴定操作における滴下量調整（器壁に半滴付けるなど）の体験を経て、1滴あたりの粒子数のイメージ化につながるなど、中和を通して伝えたい粒子概念の定着に効果があると考ええる。また、従来の実験であれば3～4人で1本のビュレットを共有している状態から2～3人（場合によっては1人）に1本のマイクロビュレットを渡すことができることから、生徒が操作する機会を増やすことができた。さらに、実験操作が2～3人になったことにより、生徒同士が互いに声を掛け合いながら操作を確認して実験に取り組む姿が見られ、対話的・協働的な実験であることが分かった。

一方、グリーンケミストリーの観点から、実験系をマイクロスケール化することによる試薬の量の減少及び廃液の減少は、大変魅力的である。特に、酸化還元滴定や沈殿滴定では、環境負荷の大きい重金属イオンを含む試薬を用いることから、廃液の廃棄等に頭を悩ませることがある。生徒への学習効果の高いと考えられるこれらの実験を、少ない試薬量で扱うことができるようになることで、生徒の体験できる機会が向上することにつながれば筆者としては大変うれしく思う。

今後の展望として、マイクロビュレットを用いた、硫酸酸性下における0.050 mol/Lシュウ酸と濃度未知の過マンガン酸カリウム水溶液の量的関係や、市販されている過酸化水素水中の過酸化水素の質量パーセント濃度を算出させる生徒実験を実施したい。また、4単位化学の沈殿滴定（モール法）で滴下する硝酸銀水溶液量も理論上マイクロスケール下で大幅に抑えることができると考えており、実験系を検討し授業で実践したい。さらに、マイクロビュレットは持ち運びしやすい実験器具であることから、本校で実施されている総合的な学習の時間の河川調査においても、調査場所でCODの滴定実験ができないかについても検討したい。

今後も、生徒の対話的で協働的な学びを促

すことができる教材開発に努めたい。

謝辞

本研究の実践について、北海道立教育研究所附属理科教育センター化学研究班研究研修主事の佐藤大先生・林昭宏先生、北海道教育庁留萌教育局教育支援課高等学校教育指導班指導主事の伊藤崇由先生にご指導いただきました。また、本実験の実施について北海道羽幌高等学校実習助手の佐藤亜希先生にご協力とご助言をいただきました。この場をお借りして感謝申し上げます。なお、本研究は平成29年度北海道高等学校理科研究会の研究助成を受けて実践しました。

参考文献

- 1) 文部科学省 高等学校学習指導要領，2017
- 2) 文部科学省 高等学校学習指導要領解説理科編理数編，2017
- 3) 佐藤大 酸・塩基・塩等の未知試料を同定する学習プログラムの開発，北海道立教育研究所附属理科教育センター研究紀要第29号，pp34-37，2017.
- 4) 高橋さおり 授業に使える実験 定番実験の簡略化（中和滴定曲線） 北海道の理科第60号，pp147-148，2017
- 5) 芝原寛泰，佐藤美子 マイクロスケール実験，オーム社，pp98-101，2011
- 6) 芝原寛泰，市田克利，佐藤美子 高校化学実験集—授業で役立つ基礎から応用まで—，電気書院，pp46-51，2015
- 7) 本菌宏香，芝原寛泰 プラスチック製マイクロビュレットを用いたマイクロスケール実験による中和滴定，フォーラム理科教育，2009

（やまがた けい 北海道羽幌高等学校教諭）