

簡易比色計を用いたマイクロスケール実験教材の開発 —製作工程を簡易化した高精度な簡易比色計の開発とその改良—

畑 宗平

要旨

定量測定を伴うマイクロスケール実験教材の開発を目的として、定量測定に用いる簡易比色計を開発してきた。例えば、有色溶液の塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解のマイクロスケール実験で塩化銅(Ⅱ)水溶液濃度を定量測定する簡易比色計の開発である。この定量測定実験の特徴として、塩化銅(Ⅱ)水溶液は812 nmをピークとする波長の吸収を持つ溶液であり、簡易比色計で使用する光源は近赤外線LEDを使用することができる。よって、簡易比色計は実験室の蛍光灯下での使用では、厳密に遮光しなくとも照明光の影響をほとんど受けずに測定が行える利点が挙げられる。本研究では、塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解を定量測定できる簡易比色計の開発において、定量測定の高精度化と製作工程の簡易化を目的とした検討を行った。さらに、近赤外線領域と可視光線領域(または、紫外線領域)等の2波長の光で定量測定が可能な簡易比色計の開発を検討し、2種類のピーク波長のLED光源とピーク感度波長のフォトダイオードの回路をスイッチで切り替えて、2種類の化学物質の定量測定や特徴ある2つのピーク波長をもつ化合物のより正確な定量測定が出来る簡易比色計への改良を行った。

キーワード：定量測定実験、マイクロスケール実験、簡易比色計、教材開発、理科教育

I. はじめに

1. 本研究の背景と課題

高等学校の科目「化学基礎」、「化学」で定量測定実験の導入は、化合物の単離器具や薬品および分析機器購入等の経済的な問題により困難である¹⁾。なぜならば、一般に化合物の定量は、NMR(核磁気共鳴スペクトル)、HPLC(高速液体クロマトグラフィー)、UV(紫外線スペクトル)、GS(ガスクロマトグラフィー)、等の機器分析を用いる。その結果、高等学校の科目「化学」では精密ガラス器具で行える酸と塩基の中和滴定実験等の一部の実験を除くと、反応を色やにおいの五感に頼る定性的な観察を中心とした授業内容に終始しがちである。しかし、定量測定実験ができれば実験結果の再現性が確認できるので、高等学校の理科実験室で予測(仮説)に対する検証が可能になる。その結果、探究過程を導入した授業の実現が容易になり、生徒の「科学的な見方・考え方」の効果的な育成が期待できる。研究の背景に、無機化合物の濃度を測定する簡易比色計について多くの研究成果が報告²⁻⁷⁾が行われている。そこで、分光セルを用いた電気分解のマイクロスケール実験⁸⁾等の先行文献の報告を参考にしたこれまでの研究では、実用的な定量測定ができる安価で精度が高い簡易比色計の開発を目的として検討を行いその成果を学会等で報告^{9,10)}した。

2. 本研究の目的と有用性

本研究はこれまでの研究で開発した簡易比色計の作製工程の簡易化を目的として検討し、測定精度の高い簡易比色計の開発とその改良を行った。特に、分光セルを用いる比色計は少量の試料で測定が可能であるため、簡易比色計の開発は分光セルを用いた電気分解のマイクロスケール実験における定量測定実験を可能にする。

また、定量測定を伴うマイクロスケール実験教材の開発は報告例の少ない分野である。しかし、マイクロスケール実験に少量の試料で測定が可能な定量測定実験を用いることはマイクロスケール実験の長所を余すところなく活用できる有効な実験方法といえる。

本研究で開発している簡易比色計の有用性はマイクロスケール

実験の定量測定を伴う教材開発の領域に新たな展開の方向性を付与することが期待できることにある。

II. 簡易比色計の製作

1. 簡易比色計の製作に用いる材料

1) セルホルダーに用いるアルミ製角パイプ材料

分光セルホルダーとして、分光セル(プラスチックディスプレイセル容器やガラスセル容器)の外径と同じ内径を持つ既成のアルミ製角パイプ(株式会社 光 AK15151, 1.2×15×15×995 mm)は全国のホームセンタ等で購入が可能である(図1)。

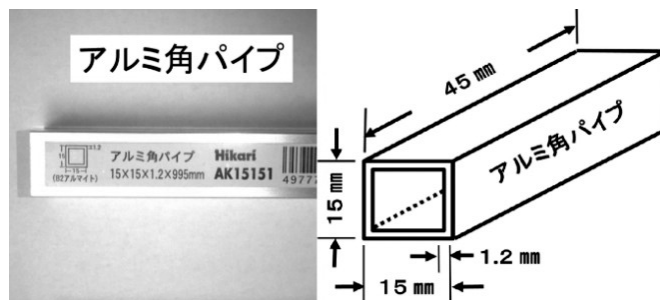


図1 セルホルダー用のアルミ製角パイプ材料

アルミ製角パイプ材料の購入にあたっては、製造会社が異なるとうほんの僅かアルミ角パイプの肉厚も異なり、外径が15 mmでも内径が若干狭い種類の製品があった。よって、購入時には実際にプラスチックディスプレイセル容器やガラスセル容器をアルミ角パイプに挿入し、セル容器がブレなくスムーズに収まることを確認することが重要である。また、プラスチックディスプレイセルとガラスセルとでは僅かに一片の大きさが異なる。つまり、ガラスセルの方が0.05 mm程度アルミの肉厚が薄い材料がセルホルダーとして適している。

2) 簡易比色計の製作に用いる材料の一式

製作に必要な材料の一覧と入手価格の一例を表1に示した。また、電気ドリルやコルクボーラーを使用して材料を加工した。

1台の簡易比色計を製作するために必要な材料費は表1の1台

（単価）の合計である。

表 1 製作に必要な材料の一覧と入手価格の一例

材料の用途	部品名	規格	価格	1 台 (単価)
セルホルダー	アルミ角パイプ	1.2×15×15×995	700円	35円
セル固定台	L字金具	21×50mm（4個）	110円	27円
接着用	両面テープ	15mm×12m	110円	10円
本体の台	ウレタンボード	400×450×10mm	110円	5円
電子素子	LEDIC ドライバー	1.5V 用	100円	100円
絶縁対策	熱収縮チューブ	直径5mm×100cm	110円	5円
電子部品固定	ホットボンド	100mm×20本	110円	5円
単三電池用	電池ボックス	単三（1本用）	40円	40円
発光素子	近赤外線LED	850nm	74円	74円
受光素子	フォトダイオード	850nm	52円	52円

2. 簡易比色計の製作方法

簡易比色計のセルホルダー部分の組み立て方

- 1) アルミ角パイプ（1.2×15×15×995 mm）を長さ45 mmに切断し、アルミ角パイプの一端から25 mmの位置にドリルで直径 5 mmの穴をあける（図 2）。次に、L 字金具にも同様の位置にドリルで穴をあけ、アルミ角パイプの穴とL 字金具の穴の位置が合うように重ね合わせ、両面テープで接着して固定する。
- 2) 厚み10mmのウレタンボードを15mm×15mmの寸法で切って 2つ用意し、アルミ角パイプをサンドイッチ状に挟むように両面テープで張り付ける（図3の上段図）。そして、直径 5 mmのコルクボーラーで張り付けたウレタンボードを貫通させて穴をあけ、5 mm砲弾型 LEDとフォトダイオードを差し込んでホットボンドで固着する（図 3 の下段図）。

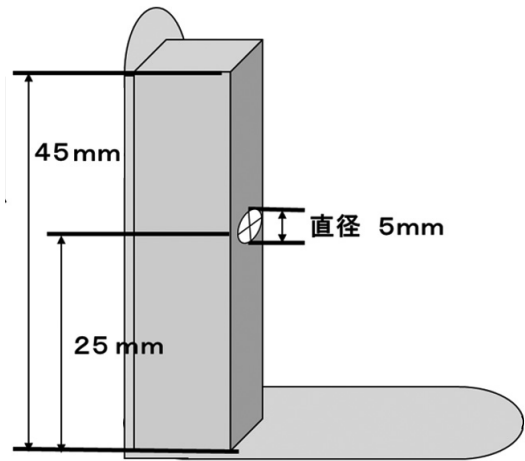


図 2 アルミ角パイプの穴とL字金具の穴の位置

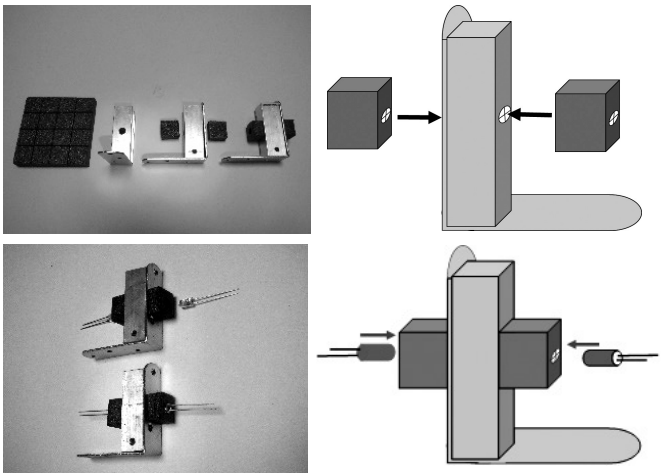


図 3 5 mm砲弾型のLEDやフォトダイオードの固定方法

3) LEDとフォトダイオードのピーク波長の決定方法

図 4 は、分光光度計（SHIMADZU U V mini 1240 UV-VIS SPECTROPHOTOMETER）による塩化銅（Ⅱ）水溶液のスペクトラムである。

塩化銅（Ⅱ）水溶液は812 nmをピークとする近赤外線を吸収する溶液である。よって、波長だけを考えると市販されている810 nmの近赤外線LED光源（1 個500円程度）を使用するのが最も適している。しかし、本報告では出来るだけ安価で精度の高い分析が可能な比色計を作成する方法を検討し、ピーク波長が850 nmの近赤外線LED光源（Vishay Intertechnology, inc. IR TSHG5210）とピーク感度波長が850 nmのフォトダイオード（ams-Osram AG. IR SFH 213）を使用した。

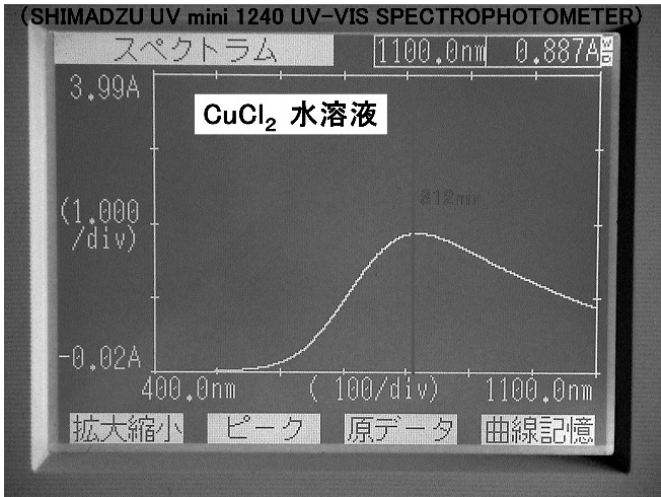


図 4 塩化銅（Ⅱ）水溶液のスペクトラム

理由は、塩化銅（Ⅱ）水溶液のスペクトラムより、812 nm付近のピーク波長で安価な近赤外線LED光源を使用しても十分な測定精度が得られることが示唆され、波長が850 nmの近赤外線LED光源には1 個80円程度の安価なLEDが市販されていたからである。

4) LED ICドライバーの活用

電子部品はLED ICドライバー^{註1)}（OptoSupply 社製 1.5V LED ドライバーモジュール OELLP）を活用することで、近赤外線LED

光源に流れる電流を一定に保つように近赤外線LED光源にかかる電圧が調整されるので、明るさの変動を最小限に抑えられる。また、LED ICドライバーを回路に組み込むことで、定電圧直流装置や三端子レギュレーターを使用する必要がなくなり、単三電池1本で紫外線から近赤外線のLED光源の使用が可能となる（図5）。電子部品のハンダ接合部は熱収縮チューブやホットボンドで覆うように固める。



図5 LED ICドライバーと電池ケースとLEDの接続

5) アルミ角パイプ製のセルホルダーで使用可能な測定容器
アルミ角パイプ製のセルホルダーは分光セル以外に極小サンプル瓶による測定にも使用が可能である（図6）。

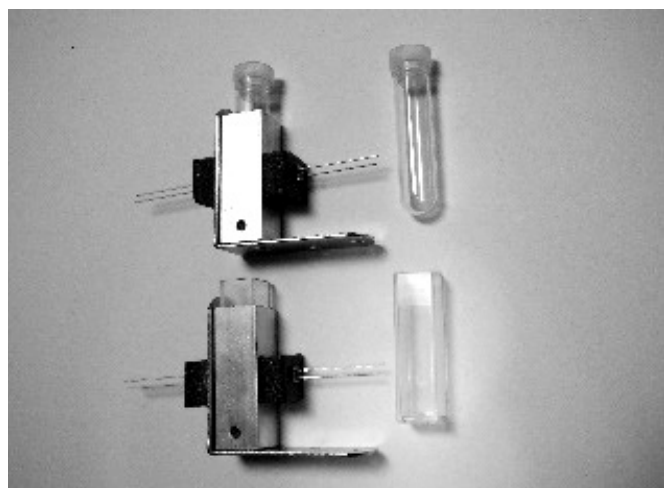


図6 アルミ角パイプ製のセルホルダーで測定可能な容器

6) 厚み10mmのウレタンボードを5cm×7cmの寸法に切り、簡易比色計の台座とする（図7の左図）。簡易比色計の本体（セルホルダーやLED ICドライバー等）と電池ケースを両面テープで台座に固定して組み立てる（図7の右図）。

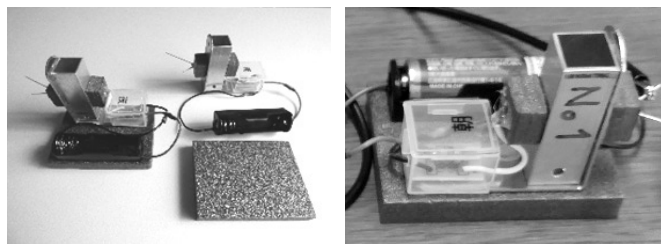


図7 簡易比色計を構成する部品と外観

3. 簡易比色計の測定原理

塩化銅（Ⅱ）水溶液では、水溶液中で青色に発色している陽イオン（ Cu^{2+} ）の濃度と水溶液の青色の濃さとの間に測定原理となる、Lambert-Beerの法則^{註2)}の関係が成立する。

Lambert-Beerの法則では、図8の模式図中の入射光の強度（ I_0 ）と透過光の強度（ I ）の間に以下の関係式が成立する。

$$A = -\log_{10} (I / I_0) = -\log_{10} T = \varepsilon C L$$

この式中の A は吸光度、 T は透過度、 ε （ cm^2/mol ）は定数でありモル吸光係数と呼ばれる。この関係から、一定波長で一定長 L （cm）のセルを用いれば、吸光度 A は試料溶液の濃度 C （mol/L）に比例する。

簡易比色計はピーク発光波長が850 nmの近赤外線LED光源を電源とする入射光が試料中を伝播した後、ピーク感度波長が850 nmのフォトダイオードで透過光を受けることで塩化銅（Ⅱ）水溶液の濃度の違いによる透過光の強度（ I ）の変化を測定することにより、物理的な塩化銅（Ⅱ）水溶液の濃度を電気的な値に変換し、分光セル中の塩化銅（Ⅱ）水溶液の濃度を既知試料（標準試料）で作成した検量線から求めることができる。さらに、銅の析出量を間接的に求める方法で、 CuCl_2 水溶液の電気分解で電流量と銅の析出量との定量関係を学ぶ教材の開発に使用できる。

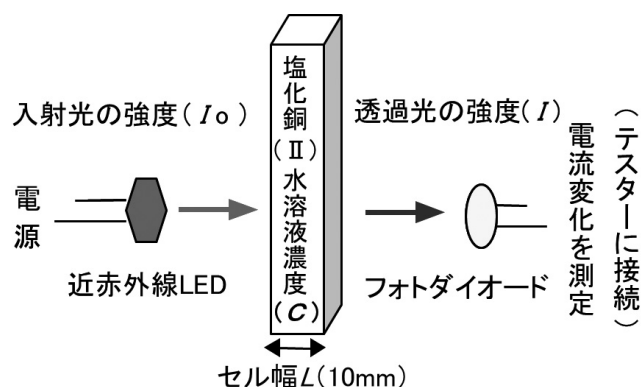


図8 簡易比色計の基本構成の模式図

Ⅲ. 簡易比色計の精度

1) 簡易比色計による検量線の作成

既知試料（標準試料）として、塩化銅（Ⅱ）水溶液（0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10 mol/L）の標準溶液を準備する（図9）。

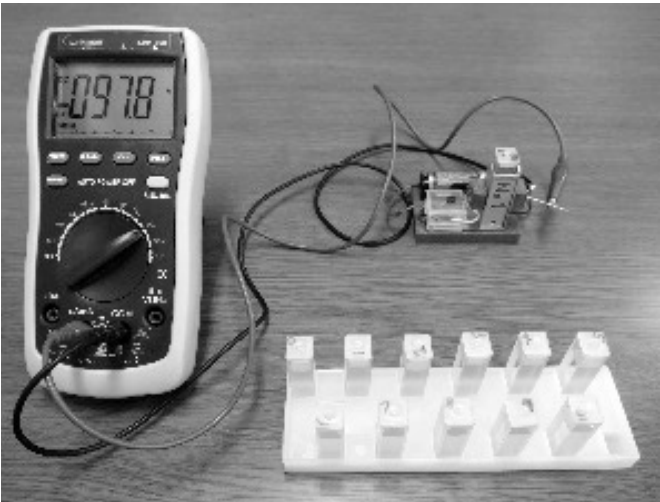


図 9 塩化銅（Ⅱ）水溶液の簡易比色計による定量測定

Lambert-Beerの法則を測定原理として用いるにあたり、市販の分光光度計（Thermo社 UV-Visible Spectrophotometer；EVO-LUTION 201）を使用し（図10）、既知試料（標準試料）の吸光度を測定した。その結果、標準溶液の各濃度の測定チャート（図11）で850 nmの吸光度の値は最大濃度以外の溶液の値が1.0以下を測定したことで標準溶液の濃度について適正な濃度であることを確認した。

簡易比色計の電池ケースに乾電池を入れ、簡易比色計のフォトダイオード側にデジタルテスターを接続する。塩化銅（Ⅱ）水溶液の各濃度の標準溶液を入れた分光セルを順番に簡易比色計で測定する（図 9）。サンプル資料10個の測定にかかる時間は 3 分間程度である。



図10 Thermo社 UV-Visible Spectrophotometer の外観

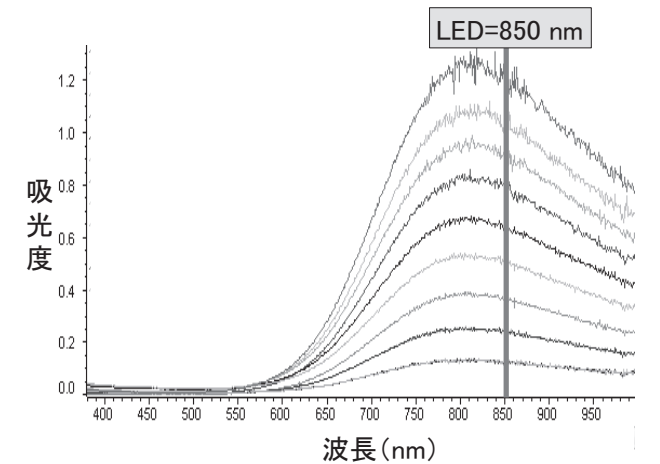


図11 標準溶液の各濃度の分光光度計による測定チャート

各濃度の塩化銅（Ⅱ）水溶液は近赤外線LED光源が照射する波長850 nmの近赤外線を溶液濃度に応じて吸収する。その後、透過光をフォトダイオードが受光して生じる電流（ μA ）の測定はデジタルテスターで行い（図12）、フォトダイオードに発生した電流値を記入表に記録し、電流値を対数処理して吸光度を求めた（表 2）。この吸光度と水溶液濃度との関係をグラフにプロットして簡易比色計の検量線を作成した（図13）。

表2 フォトダイオードに発生した電流値と吸光度の記入表											
塩化銅(Ⅱ)水溶液 の濃度 (mol/L)	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
フォトダイオードに 発生した電流値 (μA)											
吸光度 $= -\log_{10}(\mu\text{A} / \mu\text{A}_0)$											

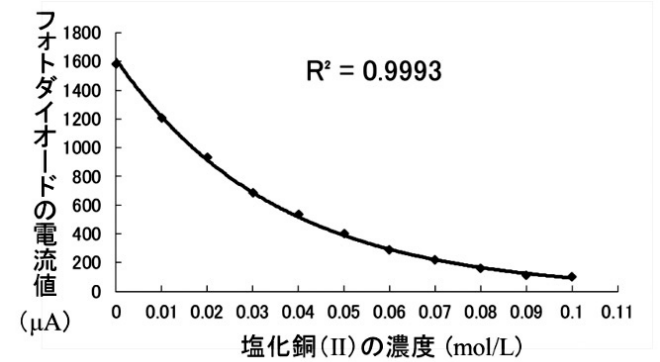


図12 水溶液濃度とフォトダイオードに発生した電流値の関係

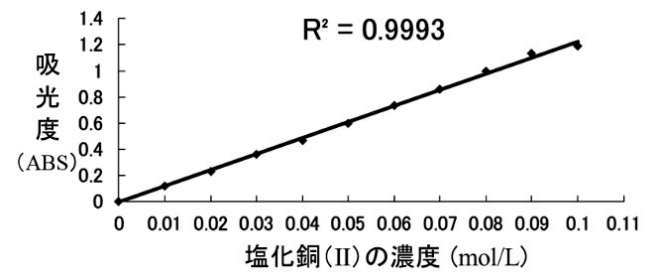


図13 簡易比色計による検量線

IV 簡易比色計の性能評価

2014年度に某高校の理科の実験授業で生徒数は45名（内女子4名）に簡易比色計による塩化銅（Ⅱ）水溶液（0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10 mol/L）の標準溶液の定量測定と検量線の作成を授業実践で行った（図14）。



図14 標準資料の簡易比色計を用いた定量測定の様子

塩化銅（Ⅱ）水溶液濃度の定量測定実験を実践後に各生徒が作成した検量線の決定係数の結果から簡易比色計の測定精度についての評価を行った。

定量測定実験の結果として、合計45人（女子4人）が作成した検量線の決定係数の値を表3に示す。

検量線の決定係数の平均値は $R^2 = 0.9985$ 、決定係数の標準偏差 = 0.00041、決定係数のCV（変動係数）= 0.00041となった。また、生徒間の決定係数のばらつきの幅は最低値（0.9977）～最高値（0.9993）の範囲内に留まった。これらの結果から、小さな分光セルの取り扱いに不慣れな生徒たちによる簡易比色計を用いた定量測定実験の作業は生徒たちにとって容易であり、全測定結果において正確な定量測定が行われたことが示唆された。この結果より、簡易比色計は使いやすく、測定精度の高い理科実験教材であることが分かった。

表3 定量測定実験実践後に作成した検量線の決定係数¹⁾

0.9977	0.9985	0.9987	0.9985	0.9987
0.998	0.9985	0.9981	0.9984	0.9993
0.9983	0.9987	0.9988	0.9991	0.9992
0.9978	0.9991	0.9986	0.9991	0.9979
0.9984	0.9986	0.9985	0.9991	0.999
0.9979	0.9991	0.9981	0.9992	0.9987
0.9989	0.9985	0.9984	0.9982	0.9985
0.998	0.9984	0.9985	0.998	0.9981
0.9984	0.9984	0.9985	0.9985	0.999

V. 簡易比色計の改良

比色計を構成する部品数を極力少なくして組み立て工程を簡略化し、比色計の製作時間の縮小や製作工程で生じる性能の低下の要因を排除した。制作に必要な材料を図15に示した。

1) 改良に伴う簡易比色計の作製法

砲弾型LED光源と受光素子のフォトダイオードを2セット、回路の切り替え用スイッチ、アルミ角パイプ、L字金具、LED ICドライバ、電池ケース、ウレタンボードを用意する（図15）。

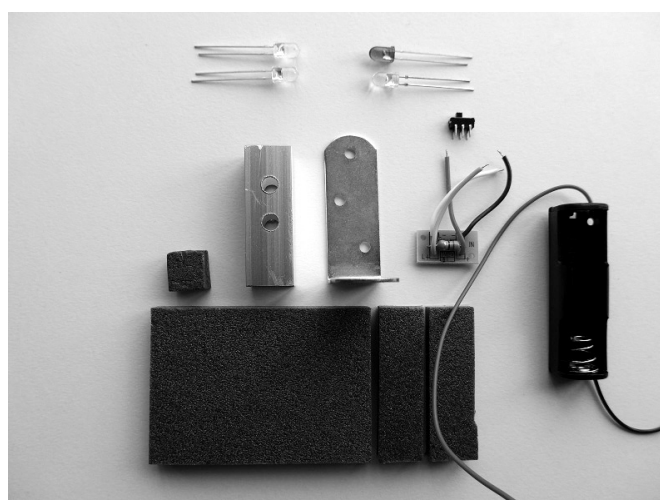


図15 簡易比色計の作製に必要な部品

アルミ角パイプ（1.2×15×15）を長さ45 mmに切断し、アルミ角パイプ製セルホルダーの底となる一端から20 mmと32 mmの位置に電動ドリル等で直径5 mmの穴をあける（図16）。厚み10mmのウレタンボードを12 mm×12mmの寸法に切って、セルホルダーとなるアルミ角パイプの底にクッションとして詰める。

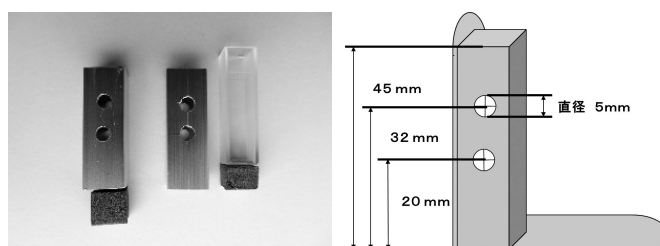


図16 アルミ角パイプの底の処理と側面の穴を開ける位置

2) 厚み10mmのウレタンボードを15mm×50mmの寸法（砲弾型LED光源等を装着するウレタンボードを少し大きくすることで砲弾型LED光源等の支持強度の向上を図った。）で2枚切り取り、アルミ角パイプの穴の開いた面の両側からアルミ角パイプをサンドイッチ状に挟むように両面テープで張り付け（図17の左図）、砲弾型LED光源等を挿入する直径5 mmの穴をアルミの穴に合わせてコルクボーラーで開ける（図17の右図）。

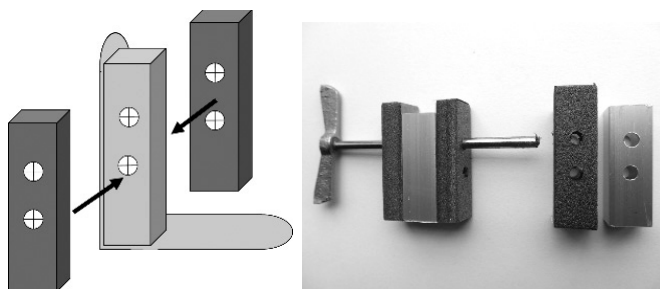


図17 砲弾型LED光源とフォトダイオード用の光の通る穴

3) L字金具の面とアルミ角パイプの穴の開いた面が垂直になるようにして両者を両面テープで接着しアルミ角パイプ製セルホルダー

を固定する。コルクボーラーで開けた穴に受光素子のフォトダイオードや光源の5mm砲弾型LED光源を差し込んでホットボンドで固着する(図18)。

アルミ角パイプ製セルホルダーの上段の穴には、外部からの光の影響を受けにくい近赤外線LED光源と近赤外線領域にピーク吸収波長をもつフォトダイオードを配置し、下段の穴には、異なった波長のLED光源と受光素子のセットを配置することで、2種類の波長での定量測定実験が可能になる。

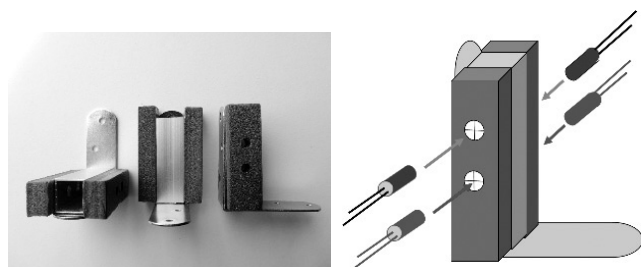


図18 砲弾型LED光源とフォトダイオードの装着位置

4) 厚み10mmのウレタンボードを5cm×7cmの寸法に切り、簡易比色計の台座とする。セルホルダーや電池ボックスを台座に両面テープで固定する(図19)。電子部品はLED ICドライバーを使用し、スイッチを使うことで近赤外線LED光源と異なった波長のLED光源(例えば、可視光線領域LED光源等)への切り替えが可能になる。電子部品のハンダ接合部は熱収縮チューブで覆う。あるいは、ホットボンドで覆うように固める。

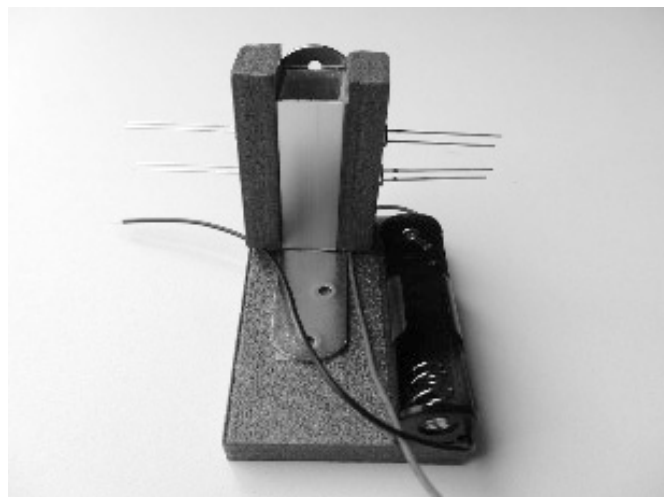


図19 砲弾型LED光源とフォトダイオードを装着した外観

VI 考察・まとめ

光による検量線を用いた溶液濃度の測定方法は生徒たちの多くにとって不思議で興味・関心が高まる内容であり、主体的な学習意欲を高める効果を持つ教材である。

本研究では、分光セルを用いた電気分解のマイクロスケール実験等で、 CuCl_2 水溶液の電気分解時に電流量と銅の析出量との定量関係を学ぶ教材の開発に活用が可能な簡易比色計の製作に関する検討を行った。

その結果、市販のアルミ角パイプをセルホルダーとして利用し、

受光素子にフォトダイオードを用いた簡易比色計を開発した。また、LED ICドライバーを活用することで、高等学校の理科の個別実験授業で各生徒が正確な CuCl_2 水溶液濃度の定量測定を容易に実施することができた。

簡易比色計の製作に用いた近赤外線LED光源や受光素子のフォトダイオードなどの電子部品は、安価で市販されており入手が容易である。また、簡易比色計の測定精度を保証するセルホルダーは日曜大工店で700円程度のアルミ角パイプ(1.2×15×15×995mm)を加工して製作するので容易に材料が入手できる。さらに、LED ICドライバーを組み込むことで、定電圧直流装置や三端子レギュレーターを使用する必要がなくなり、単三電池1本で紫外線から近赤外線のLED光源の使用が可能となった。

簡易比色計は組み立て工程を簡略化することで、使用する部品数と組み立て製作時間を削減し、製作コストも1個600円程度で完成ができた。また、本体の大きさは手のひらサイズで、重量も100g程度のコンパクト設計で運搬もしやすく、使用部品が数点で構造がシンプルなので修理が容易である。

簡易比色計を用いた CuCl_2 水溶液濃度の定量測定実験授業で作成された検量線の決定係数の結果より、操作方法が簡単で信頼性・測定精度が高い理科実験教材であることが分かった。

本研究で開発した簡易比色計は、中等教育の学校現場で行う定量測定実験器具として、安価で正確な定量測定結果に安定性があるので、マイクロスケール実験への活用が期待できる。

高等学校の理科教育現場で役立つ実践的な簡易比色計の条件としての考えに基づき、1台で複数の分析に対応できる簡易比色計の更なる改良(例えば、可視光線領域や紫外線領域の光源を扱う比色計の場合では、蛍光灯下での測定方法は分光セルをアルミ角パイプのセルホルダーに入れ、黒色フィルムケース等をかぶせて外部からの可視光線領域や紫外線領域の光の影響を遮光する構造の工夫等が必要である。)と教材開発の検討が今後の課題となる。

謝辞・附記

本研究は、JSPS科研費(基盤研究(C), JP23K02353, 代表者 畑 宗平)の助成を受けたものである。

本稿は日本理科教育学会第60全国大会(畑宗平:2010年8月甲府市, 山梨大学発表論文集p.386), 畑宗平, 日本化学会第17回近畿地区化学教育研究発表会(畑宗平:2015年6月大阪市, 第17回近畿地区化学教育研究発表会 日本化学会pp.7-8.)で発表した内容に関して、加筆・再構成したものである。

註釈と参考文献

註

- 1) LEDは、たくさん電流が流れれば、明るく発光する。LED ICドライバーとはLEDに一定の電流を流すことで、LEDの明るさを安定的に発光させる制御装置である。(株)秋月電子通商で購入したものを使用した。
- 2) ランベルト・ベールの法則は、試料が希薄溶液であることや入射光が単色光であることなど、いくつかの前提下で成り立つ法則である。

引用文献

- 1) 畑宗平, 「高校化学の実験で少量の液体の加熱操作を簡易化する教具」, 理科教育学研究, 2019, 59, 3, pp. 457-465.
- 2) 清水一幸, 天良和男, 「光電比色計の試作とそのパソコン計測への利用」, 化学と教育, 1991, 39, pp.566-567.
- 3) 永川元, 「自作簡易比色計による環境分析」, 化学と教育, 1993, 41, pp.762-765.
- 4) 紺野昇, 「パソコンを用いた自作比色計による環境調査」, 化学と教育, 1995, 43, pp.527-530.
- 5) 田中謙介・山下仲典 (2004) 自作装置による環境水の濃度測定 - 環境学習を支援する教材開発一, 理科教育学研究, 45 (1), pp.63-69.
- 6) 田中孝志・小池守・石川綾子・高津戸秀 (2005) 生徒が授業時間内に製作できる太陽電池を用いた簡易比色計, 理科の教育, 54 (10), pp.58-89.
- 7) Yasutada SUZUKI, Teruomi ARUGA, Hiroyuki KUWAHARA, Miki KITAMURA, Tetsuo KUWABARA, Susumu KAWAKUBO and Masaaki IWATSUKI (2004), "A simple and portable colorimeter using a red-green-blue-light-emitting diode and its application to the one-site determination of nitrite and iron in river water", Anal.Sci., 20, pp.975-977.
- 8) 奥野晃久, 芝原寛泰, 井上滋, 石村英士, 日本理科教育学会全国大会, 2008, 発表論文集 p.281.
- 9) 畑宗平, 第60回日本理科教育学会全国大会, 2010, 発表論文集 p.386.
- 10) 畑宗平, 日本化学会第93春季年会, 2013, 講演予稿集 I p.62.
- 11) 畑宗平, 日本化学会第17回近畿地区化学教育研究発表会, 2015, 第17回近畿地区化学教育研究発表会 日本化学会 pp.7-8.