

# 修士論文

## 時計反応を用いた還元剤の定量測定方法の開発

弘前大学大学院教育学研究科

教科教育専攻 理科教育専修 化学分野

07GP208 畠山 洋一

## 目次

第 1 章	
序論	1
第 2 章 時計反応について	
2.1 Landolt ヨウ素時計反応について	3
2.2 Landolt ヨウ素時計反応の反応速度と濃度について	5
第 3 章 時計反応を用いたビタミン C(アスコルビン酸)の測定	
3.1 ビタミン C について	18
3.2 アスコルビン酸を用いた時計反応について	19
第 4 章 時計反応を用いた食品中のビタミン C(アスコルビン酸)の測定	
4.1 食品に含まれる $C_6H_8O_6$ の定量測定	28
第 5 章 まとめと今後の課題	
5.1 今後の課題	32
5.2 まとめ	34
第 6 章 実験項	35
参考文献	39
謝辞	40

# 第1章

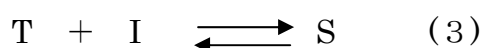
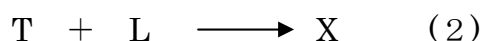
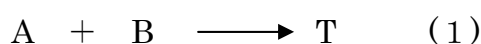
## 序論

反応開始後一定の時間が経過すると突然に変色、沈殿生成などの変化を起こす反応を時計反応という<sup>1)</sup>。Bassam.Z.Shakhashiri は著書<sup>2)</sup>の中で、時計反応のメカニズムを以下のように説明している。

混合物が一定の時間後にいきなり発色する挙動は、時計反応の典型的なものである。時計反応を開始させると、混合物に目に見えるような変化が起こらない期間(誘導期間 clock period)が存在し、次に突然変化(警報 alarm)が起こる。この突然の変化が時計反応を魅力あるものとしている。時計反応はその性質から、目覚まし時計に例えられることがある。針のない目覚まし時計は動いているかわからないが、ベルやブザーが鳴り出すとその時計は動いていたといえる。時計反応は誘導期間があることから、その間は何も起こっていないように見える。しかし、突然の発色(警報)により、時計反応は誘導期間に化学反応が起こっているということになる。この警報が目覚まし時計でいうと、ベルやブザーである。時計反応のこの性質から、時計反応は目覚まし時計に例えられるのである。時計反応の過程は滴定に類似している。滴定では、指示薬の色が変わる条件の変化をもとに、一つの物質をもう一つの物質に加えていく。時計反応の原理も同じであり、誘導期間に化学反応がゆっくりと進み、ほんのわずかな条件が変化したことで警報が起こるのである。このわずかな条件変化とは、混合溶液中のある物質の濃度の急激な増加または、減少である。時計反応では、誘導期間中を滴定の途中段階であり、警報が滴定の終了を表すことになる。

時計反応の一般的な特徴として、3段階の化学反応を含んでいる。一番目の化学反応は誘導期間を表すものである。この反応は滴定剤を作り出す反応である。この反応で滴定剤が早く生成されれば、誘導期間は短くなる。以下に3つ

の式を示す<sup>2)</sup>。



最初の混合物には、A、B、L および I(ヨウ素)を含んでいる。L は限定反応試薬で I は指示薬となる物質である。この3つの式で一番目の反応は(1)式で表すことができる。反応物 A と B が遅い反応(1)で生成物 T をつくる。酸化・還元反応にあてはめて考えると、T は滴定剤である。したがって T が速く生成するほど、限定反応試薬は速く消費され、誘導時間が短くなる。この生成物 T は早い反応(2)で限定反応試薬 L と反応する。また、(3)の反応では、T は指示薬 I と速い反応をする。したがって、(1)の反応が時計反応のタイマーの役割をしていることになる。すなわち、誘導期間が限定反応試薬を全部消費するために必要な滴定剤の量を教えてくれるのである。

時計反応は様々な実験書や文献<sup>1-5)</sup>で、Landolt ヨウ素時計反応が取り上げられ、化学反応を視覚的に捉えることができる実験として紹介されている。また、化学反応の反応速度が反応物の温度や濃度によって影響されていることを明確に知る手立てとして紹介されている。本研究では、この時計反応が酸化還元反応に由来することに着目し、身近な食品に含まれている還元剤(抗酸化剤)の定量測定に応用することを目的としている。

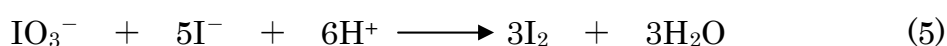
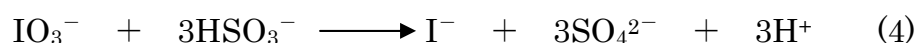
具体的な方法として、反応時間を計測し、反応速度を求め、還元剤として作用する物質の濃度を決定する。還元剤の中でもビタミン C(アスコルビン酸)の定量分析を中心に行い考察するものとする。

## 第2章 時計反応について

### 2.1 Landolt ヨウ素時計反応について

Landolt ヨウ素時計反応は  $\text{NaHSO}_3$  と  $\text{KIO}_3$  を用いた時計反応である。この時計反応は、指示薬としてデンプンを用いている。ヨウ素とデンプンがヨウ素デンプン反応を起こすため、発色が濃く視覚的に非常にわかりやすい時計反応である。そのため、様々な実験書<sup>1-5)</sup>に掲載されている。 $\text{NaHSO}_3$  とデンプン水溶液の混合溶液と、 $\text{KIO}_3$  の水溶液を混合させると、時計反応を観察することができる。

$\text{NaHSO}_3$  と  $\text{KIO}_3$  の時計反応は次のようなメカニズムで進むと考えられている。



(1)の反応では、 $\text{NaHSO}_3$  が還元剤として働き、 $\text{IO}_3^-$  を還元している。また、 $\text{NaHSO}_3$  は酸化しているため、このとき溶液中では  $\text{H}^+$  が増加している。この時計反応には、 $\text{H}^+$  が重要な役割を担っている。(5)の反応には  $\text{H}^+$  が必要である。そのため、(4)の反応で  $\text{H}^+$  が生成しないと、(5)の反応は起こらないのである。 $\text{H}^+$  が増加し、一定量まで増加すると、突然(5)の反応が起こるのである。そして、析出した  $\text{I}_2$  とデンプンが(5)の反応と同時にヨウ素デンプン反応をし、青紫色を呈する。したがって、 $\text{H}^+$  の増加速度によって、時計反応の誘導期間に差が生じるということになる。

$\text{NaHSO}_3$  とデンプン水溶液の混合溶液と、 $\text{KIO}_3$  の水溶液を混合に数滴の

$\text{H}_2\text{SO}_4$ を加えると、一瞬にして青紫色の呈色を示すことから、誘導期間の時間は  $\text{H}^+$  の濃度に関係することがわかる。そのため、 $\text{NaHSO}_3$  の濃度大きいと誘導期間が短くなるといえる。

## 2.2 Landolt ヨウ素時計反応の反応速度と濃度について

2.1 で考察した、 $\text{NaHSO}_3$  の濃度と誘導時間の関係を明確にするために、2通りの Landolt ヨウ素時計反応の実験を行った。時計反応は化学反応の速度を利用した化学反応であり、そのため温度に影響されやすい。Landolt ヨウ素時計反応では、Arrhenius の式を用いて反応エネルギーが次のように計算されている<sup>2)</sup>。

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

この式で、 $k$  は絶対温度  $T$  での速度定数を表し、 $E_a$  は反応の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数 ( $8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )、 $A$  は頻度因子という比例定数である。この式の対数をとると次のようになる。

$$\ln(k) = E_a / RT + \ln(A)$$

$\ln(k)$  は狭い温度領域にわたって  $1/T$  に対してプロットすると、このプロットは直線になる。この直線の勾配は  $-E_a / R$  である。この時計反応全反応に対する速度定数は、誘導期間に反比例する。そのため、 $\ln(1/P)$  を  $1/T$  にプロットすると  $-E_a / R$  の直線を与える。そのため温度は反応に影響を与え、高温であると反応が速く進み、低温では反応が遅くなる。したがってこの実験を行うときには温度管理が重要になる。本研究のすべての実験では、恒温層を用い試薬の温度を  $25^\circ\text{C}$  に設定し実験を行った。

表 1 は実験の測定結果を示したものである。

## 実験 1

$5.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)  $\text{KIO}_3$  水溶液と  $\text{NaHSO}_3$  水溶液(5%デンプン入り)の反応時間測定

A 液 :  $\text{KIO}_3$  水溶液

B 液 :  $\text{NaHSO}_3$  水溶液と 5%デンプン水溶液の混合溶液

表 1

$5.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)  $\text{KIO}_3$  水溶液と  $\text{NaHSO}_3$  水溶液(5%デンプン入り)の反応時間

A 液(mol / L)	B 液(mol / L)	1 回目(s)	2 回目(s)	3 回目(s)	平均(s)	平均の逆数(1/s)
$5.00 \times 10^{-2}$	$5.00 \times 10^{-2}$	33.42	34.44	33.66	33.84	0.296
$5.00 \times 10^{-2}$	$4.00 \times 10^{-2}$	38.16	38.82	38.39	38.46	0.260
$5.00 \times 10^{-2}$	$3.00 \times 10^{-2}$	48.81	48.75	48.65	48.74	0.205
$5.00 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-2}$	66.40	67.86	67.92	67.39	0.148
$5.00 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^{-2}$	123.76	119.94	120.21	121.85	0.082



実験 1 では、2 つの溶液を互いに 5.00 mL 用いて反応時間を計測した。また、実験の際の溶液の温度は 25°C で行った。表 1 の実験結果からわかることは、 $\text{NaHSO}_3$  水溶液のモル濃度が大きいほど、反応にかかる時間が速くなっていることがわかる。表 1 を基に  $\text{NaHSO}_3$  のモル濃度と反応時間との関係を図 1 に示す。

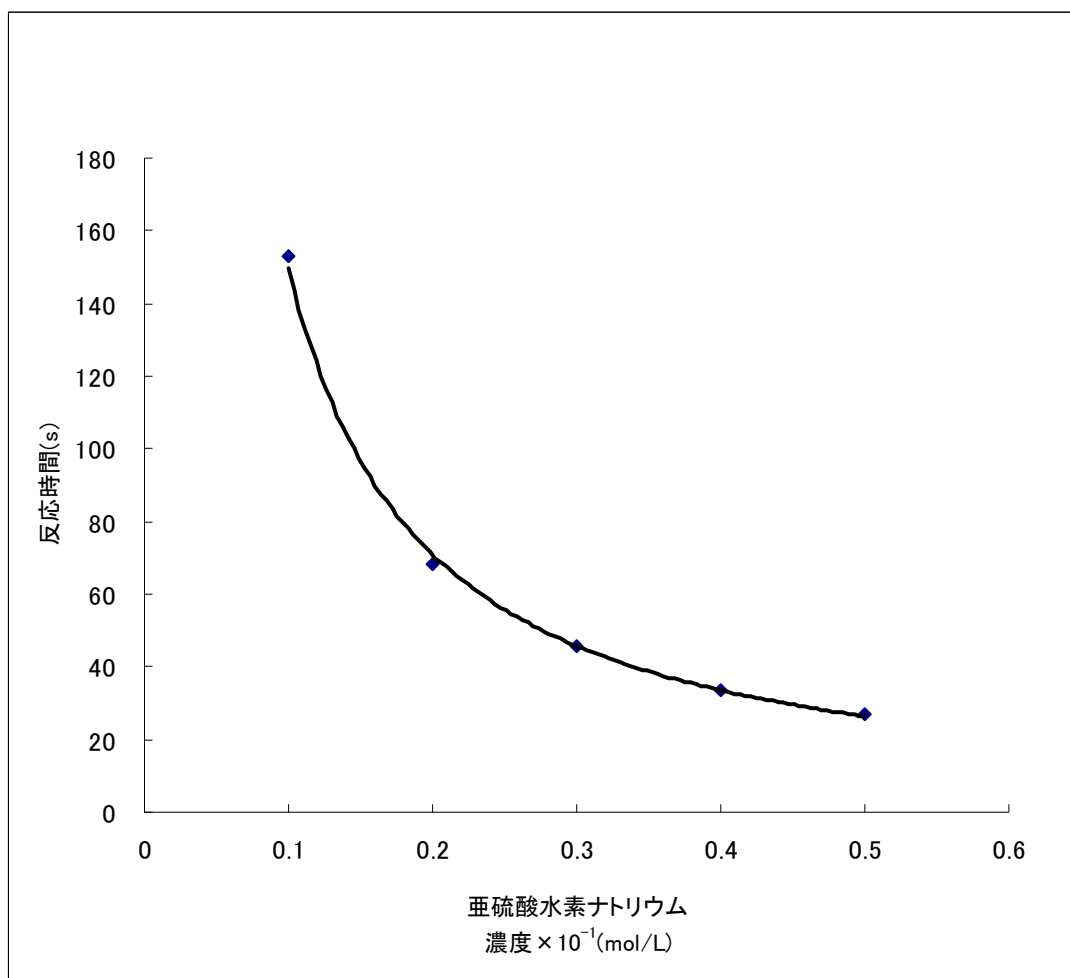


図 1

$5.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)  $\text{KIO}_3$  水溶液と  $\text{NaHSO}_3$  水溶液(5%デンプン入り)の濃度と反応時間

表 1 の結果を図にすると、図 1 のような曲線の間を得ることができた。この図から読み取れることは、 $\text{NaHSO}_3$  のモル濃度が大きくなると、反応時間が速くなるということである。第一節で述べた、 $\text{NaHSO}_3$  のモル濃度によって、反応時間が変化すること示す結果となった。次に  $\text{NaHSO}_3$  のモル濃度と反応速度の関係を図 2 に示す。

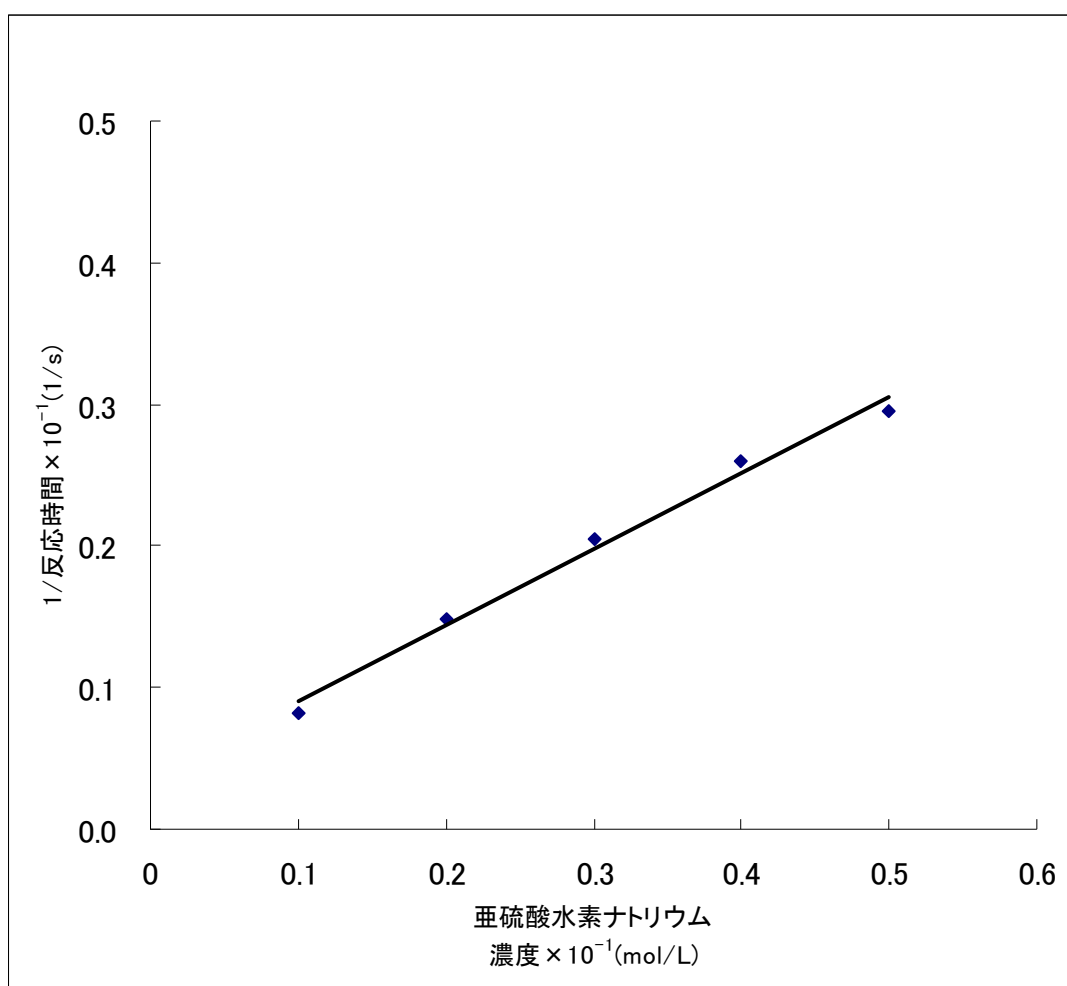


図 2

$5.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)  $\text{KIO}_3$  水溶液と  $\text{NaHSO}_3$  水溶液(5%デンプン入り)の濃度と反応速度

図 2 では、濃度と速さの関係を表すので、縦軸は時間の逆数とした。この実験では、一定量の  $\text{H}^+$  が生成するまでの時間を計っているので、縦軸に反応時間の逆数を使うことができる<sup>3)</sup>。そしてこの図は、原点を通る直線に近い。したがって、反応速度は  $\text{NaHSO}_3$  水溶液のモル濃度に比例するといっていよう。

実験の 2 では、 $\text{NaHSO}_3$  のモル濃度を一定にし、 $\text{KIO}_3$  のモル濃度を変化させ実験を行った。実験の結果を表 2 に示す。

## 実験 2

KIO<sub>3</sub>水溶液と  $2.00 \times 10^{-2}$  (mol/L) NaHSO<sub>3</sub>水溶液(5%デンプン入り)の反応時間測定

A 液 : KIO<sub>3</sub> 水溶液

B 液 : NaHSO<sub>3</sub> 水溶液と 5%デンプン水溶液の混合溶液

表 2

KIO<sub>3</sub>水溶液と  $2.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)NaHSO<sub>3</sub>水溶液(5%デンプン入り)の反応時間

A 液(mol/L)	B 液(mol/L)	1 回目	2 回目	3 回目	平均(s)	平均逆数(1/s)
$5.00 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-2}$	26.64	26.74	26.78	26.72	0.374
$4.00 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-2}$	34.56	33.43	33.42	33.80	0.296
$3.00 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-2}$	45.99	44.88	45.64	45.50	0.220
$2.00 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-2}$	67.52	69.12	68.66	68.43	0.146
$1.00 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-2}$	153.66	152.2	152.85	152.90	0.065

実験 2 でも、2 つの溶液を互いに 5.00 mL 用いて反応時間を計測した。また、実験の際の溶液の温度は 25°C で行った。表 2 の実験結果からわかることは、 $\text{KIO}_3$  のモル濃度が大きいほど、反応にかかる時間が速くなっていることがわかる。表 2 を基に  $\text{KIO}_3$  水溶液のモル濃度と反応時間との関係を図 3 に示す。

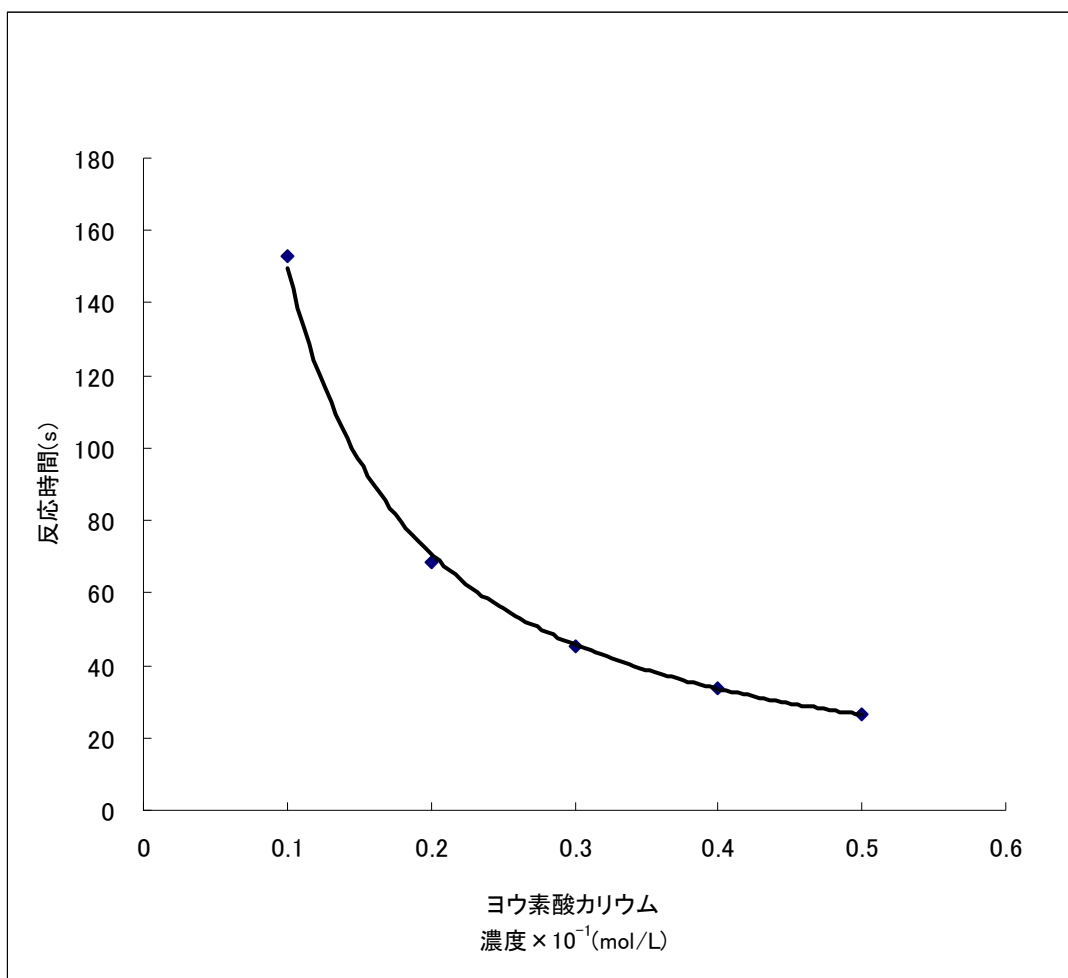


図 3

$\text{KIO}_3$  水溶液と  $2.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)  $\text{NaHSO}_3$  水溶液(5%デンプン入り)の濃度と反応時間



表 2 の結果を図にすると、図 3 のような曲線を図を得ることができた。この図から読み取れることは、 $\text{KIO}_3$  水溶液のモル濃度が大きくなると、反応時間が速くなるということである。時計反応では、還元剤の濃度だけではなく酸化剤の濃度によっても、反応時間が変化することがわかった。次に  $\text{KIO}_3$  水溶液のモル濃度と反応速度の関係を図 4 に示す。

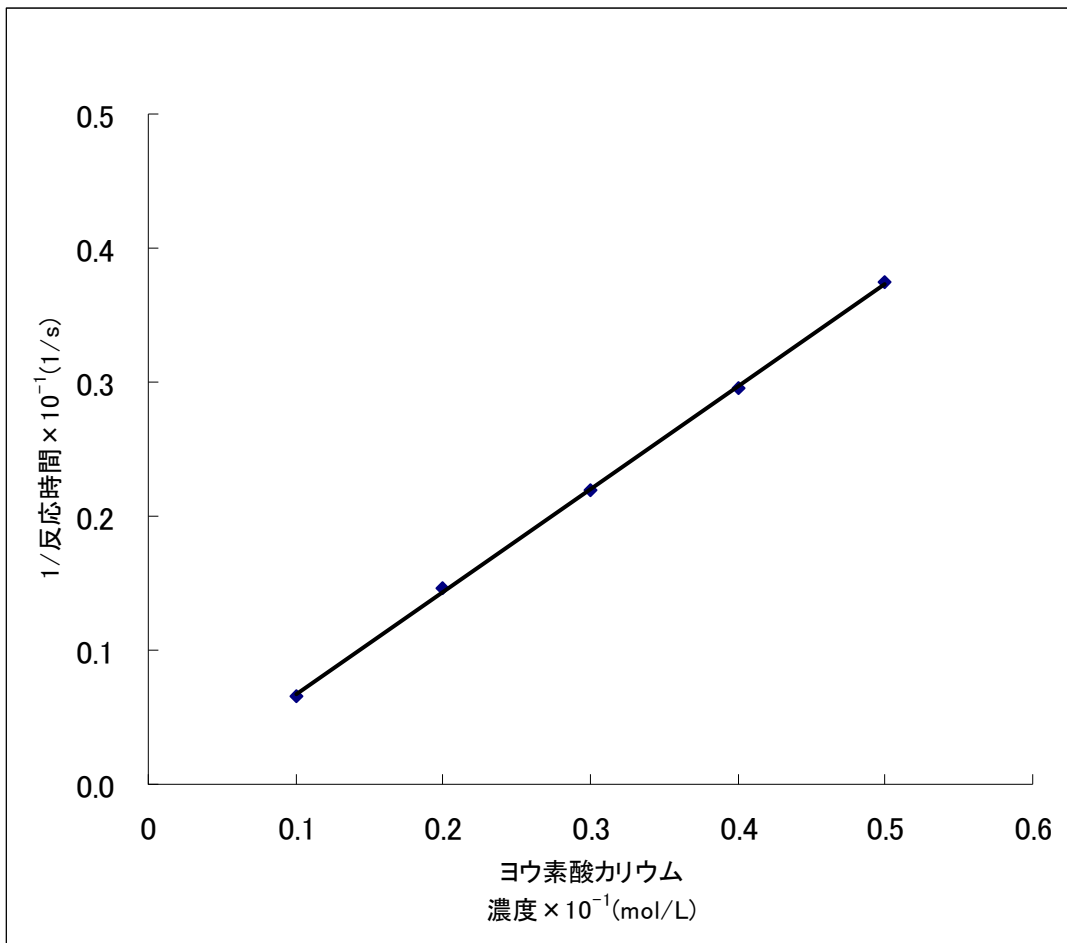


図 4

KIO<sub>3</sub>水溶液と  $2.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)NaHSO<sub>3</sub>水溶液(5%デンプン入り)の濃度と反応速度

図4では、モル濃度と速さの関係を表すので、縦軸は時間の逆数とした。この実験では、一定量のヨウ素が生成するまでの時間を計っているため、縦軸に反応時間の逆数を使うことができる。そしてこの図は原点を通る直線に近い。したがって、反応速度はヨウ素酸カリウム水溶液のモル濃度に比例するといえる。

実験1と実験2の結果から反応速度について次の式を導くことができる。

$$V = k [\text{IO}_3^-] [\text{HSO}_3^-] \quad (6)$$

また、本研究では時計反応を用いて還元剤の定量測定をすることを目的としている。そのため、 $\text{KIO}_3$ 水溶液は一定のモル濃度にしなければならない。 $\text{KIO}_3$ 水溶液のモル濃度が一定であるとすると、(6)式から次の(7)式を導くことができる。

$$V = k [\text{HSO}_3^-] \quad (7)$$

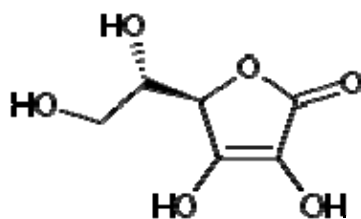
$k$ は比例定数であるので、実験の結果から求めることができる。反応速度を求め、さらに $k$ を求めることによって、還元剤のモル濃度を求めることができるのである。

したがって、還元剤を $\text{NaHSO}_3$ 水溶液ではなく、ほかの還元剤を用いて時計反応を行った場合でも(7)式を用いることで、反応速度から還元剤のモル濃度を求めることができる。

## 第3章 時計反応を用いたビタミンC(アスコルビン酸)の測定

### 3.1 ビタミンCについて

ビタミンCは、水溶性ビタミンの一つで抗壊血病因子 (antiscorbutic factor) として発見されたことから、抗壊血病効果を有する酸 (anti-scorbutic acid)<sup>6)</sup>に由来し、アスコルビン酸 (ascorbic acid) とも呼ばれている<sup>7)</sup>。アスコルビン酸は、モル質量 176.12 (C 40.92 %、H 4.58 %、O 54.51 %)、分子式  $C_6H_8O_6$  からなる有機物である<sup>8)</sup>。白色または帯微黄色の結晶または結晶粉末で、酸味を有する。光によって徐々に着色し、乾燥状態ではかなり安定であるが、水溶液中ではかなり安定である。水やアルコールには溶けるが、エーテルやベンゼンには溶けない<sup>9)</sup>。熱やアルカリに不安定で、紫外線や銅、鉄などの金属イオンにより分解しやすいアスコルビン酸は、炭素原子4個と酸素原子1個が環をつくった分子で、炭素-炭素間の1個は2重結合である。そのため、酸化されやすく、優れた抗酸化剤となる<sup>10)</sup>。ビタミンCとして知られるアスコルビン酸異性体はL体である。食品添加物の酸化防止剤として、広く使用されている。



ビタミンCの構造式<sup>11)</sup>

### 3.2 アスコルビン酸を用いた時計反応について

3.1 で述べたように、アスコルビン酸は優れた抗酸化剤である。この性質を用いて、時計反応が起こるかどうかを確認した。

$5.00 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$  のアスコルビン酸水溶液 5.00 mL と  $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$  のヨウ素酸カリウム水溶液 5.00 mL(写真 1)を試験管中で混合したところ、最初は無色透明であった混合液が、しばらくすると薄い黄色に変化した(写真 2)。さらに、この溶液にデンプン溶液を数滴加えると、青紫色に変化した(写真 3)。また、青紫色に変化した溶液が入った試験管をガスバーナーで加熱したところ(写真 4)、青紫色が消え(写真 5)加熱終了後しばらくすると、青紫色に戻った(写真 6)。

上記の実験より、ヨウ素酸カリウムが還元され、ヨウ素酸カリウム中のヨウ素が析出したと考えられる。したがって、酸化・還元反応が起きたことになる。この酸化・還元反応を利用し、アスコルビン酸を用いて時計反応の実験を行った。

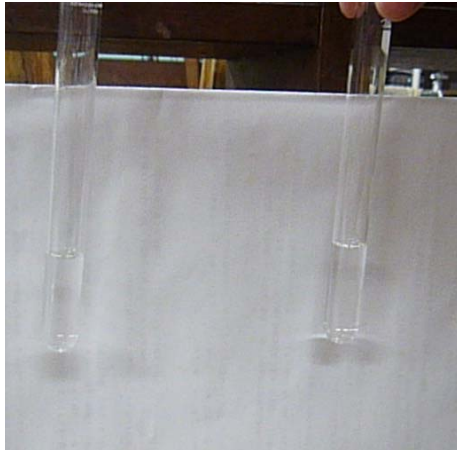


写真 1

無色透明のアスコルビン酸水溶液(左)とヨウ素酸カリウム(右)水溶液



写真 2

アスコルビン酸水溶液とヨウ素酸カリウムの混合液

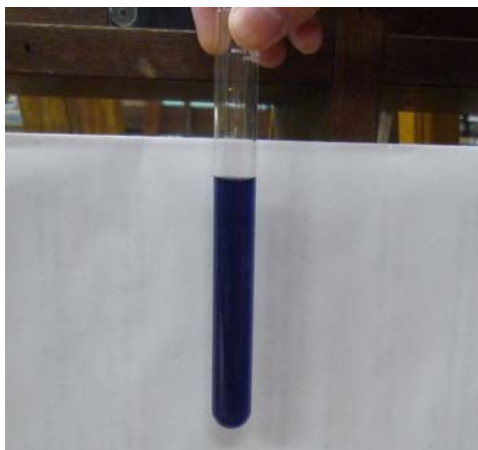


写真 3

アスコルビン酸水溶液とヨウ素酸カリウムの混合液にデンプンを加えたときの発色

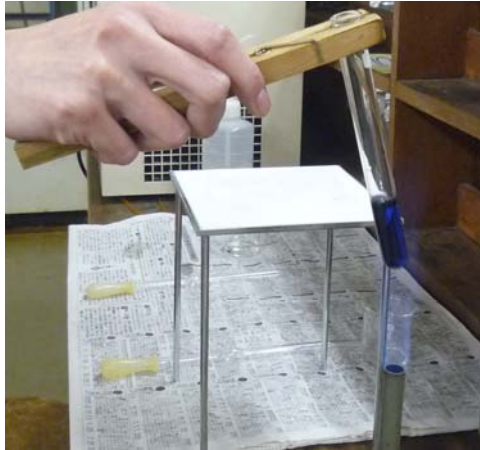


写真 4

加熱の様子



写真 5

加熱によって青紫色が消えたアスコルビン酸水溶液とヨウ素酸カリウムの混合液

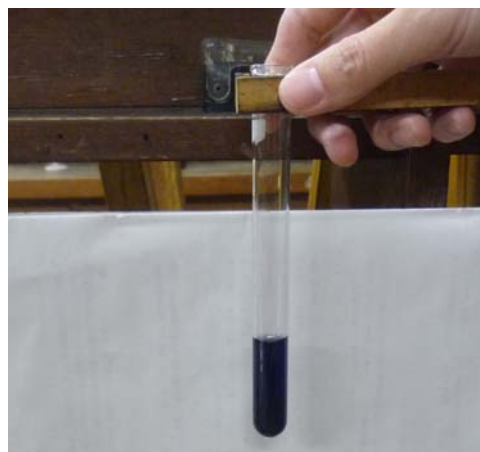


写真 6

加熱後しばらくして青紫色が戻ったアスコルビン酸水溶液とヨウ素酸カリウムの混合液

### 実験 3

$5.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)  $\text{KIO}_3$  水溶液と  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  水溶液(5%デンプン入り)の反応時間測定

A 液 :  $\text{KIO}_3$  水溶液

B 液 :  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  水溶液と 5%デンプン水溶液の混合溶液

表 3

$5.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)  $\text{KIO}_3$  水溶液と  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  水溶液(5%デンプン入り)の反応時間

A 液(mol/L)	B 液(mol/L)	1 回目(s)	2 回目(s)	3 回目(s)	平均(s)	平均の逆数(1/s)
$5.00 \times 10^{-2}$	$5.00 \times 10^{-2}$	16.40	17.66	16.79	16.95	0.590
$5.00 \times 10^{-2}$	$4.00 \times 10^{-2}$	18.40	18.73	18.37	18.50	0.541
$5.00 \times 10^{-2}$	$3.00 \times 10^{-2}$	21.97	21.23	21.94	21.71	0.461
$5.00 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-2}$	29.69	31.49	34.29	31.82	0.314
$5.00 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^{-2}$	—	—	—	—	—



実験 3 でも、2 つの溶液を互いに 5.00mL 用いて反応時間を計測した。表の 2 では、 $C_6H_8O_6$  の濃度が大きいほど反応が速く進んでいることがわかる。 $C_6H_8O_6$  を  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  で計測したときは、青紫色の発色が薄く、反応の終点を見極めることが難しく計測が不能であった。計測が可能であった部分の数値を用いて、 $C_6H_8O_6$  の濃度と反応時間の関係を図 5 に示す。

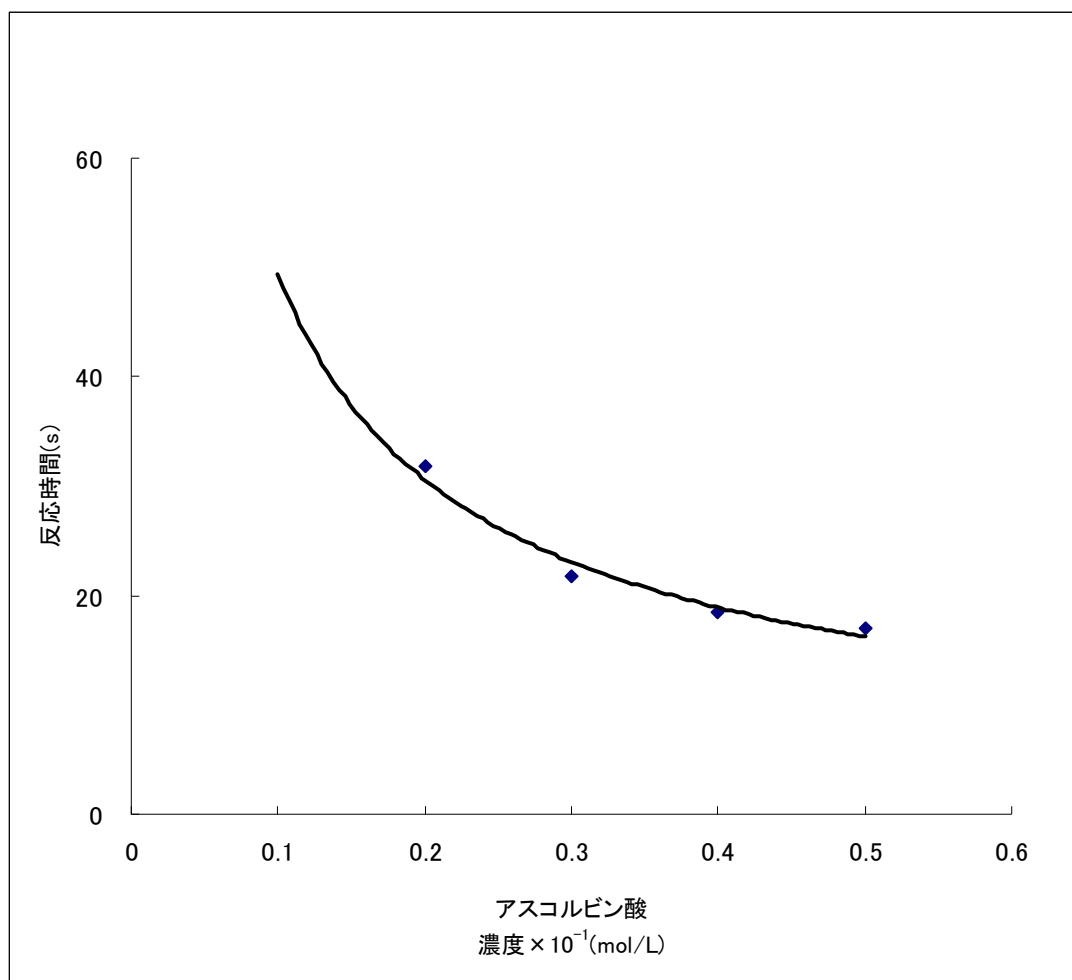


図 5

$5.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)  $\text{KIO}_3$  水溶液と  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  水溶液(5%デンプン入り)の濃度と反応時間

図 1 や図 3 に比べると、傾きは少し緩やかではあるが、近似した図を得ることができた。次に、 $C_6H_8O_6$  水溶液のモル濃度と反応速度の関係を図 6 に示す。

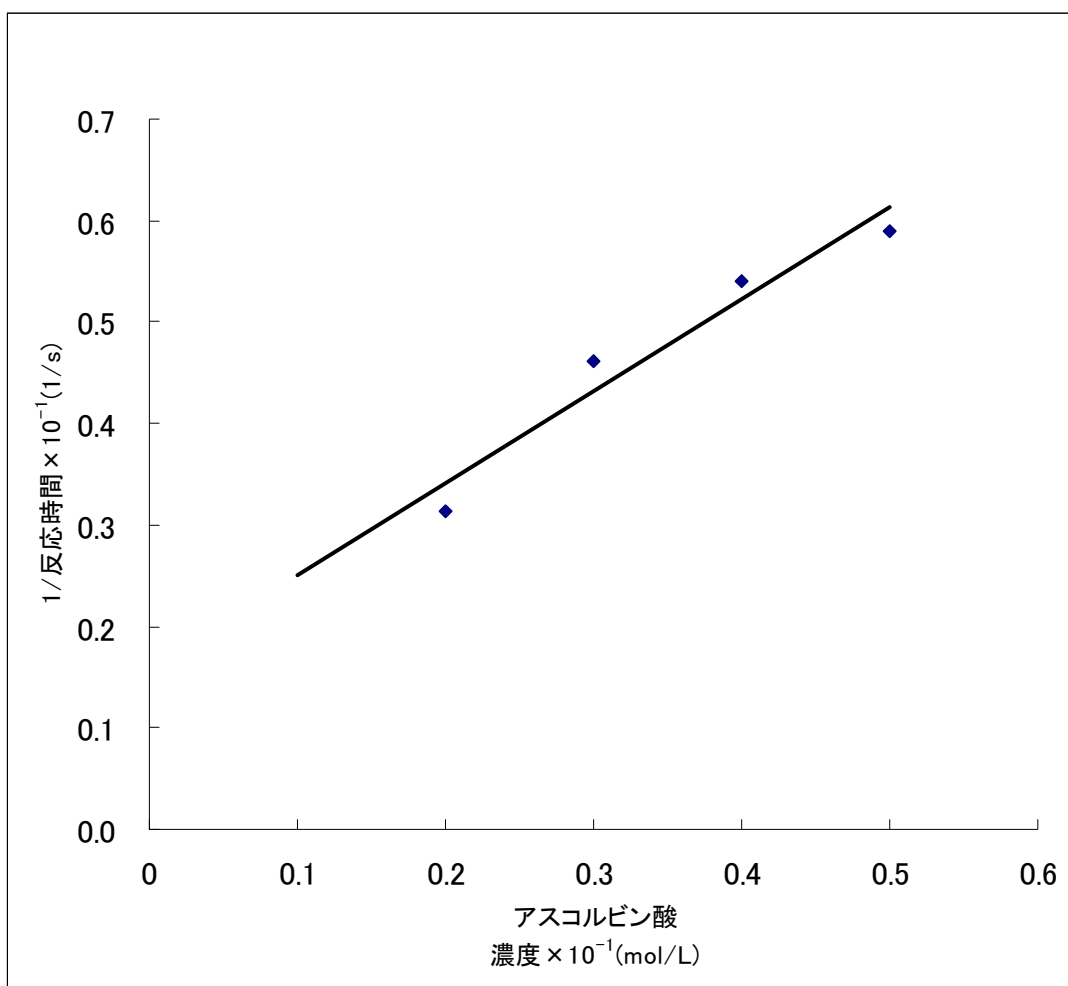


図 6

$5.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)  $\text{KIO}_3$  水溶液と  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  水溶液(5%デンプン入り)の濃度と反応速度

図 6 では、 $C_6H_8O_6$  が還元剤として作用し、モル濃度が大きくなるほど反応速度が速くなっていることがわかる。いわゆる比例の関係である。この図から、図が原点を通るものと仮定して比例定数を求めると 9.2 となる。したがって式は以下のようになる。

$$y = 9.2[C_6H_8O_6] \quad (8)$$

## 第4章 時計反応を用いた食品中のビタミンC(アスコルビン酸)の測定

### 4.1 食品に含まれる $C_6H_8O_6$ の定量測定

3.2 で導き出した(8)式をもとに、身近な食品に含まれているビタミンCの含有量を調べてみることにする。(8)式は、試薬を5.00 mLずつ用いた実験結果をもとに導き出したものである。実験4でも、2つの溶液を互いに5.00 mL用いて反応時間を計測した。

#### 実験 4

食品に含まれる  $C_6H_8O_6$  の定量測定

A 液 :  $KIO_3$  水溶液

表 4

$5.00 \times 10^{-2}$  (mol/L) $KIO_3$  水溶液と各試料(5%デンプン入り)との反応時間

試料名	A 液(mol/L)	1 回目(s)	2 回目(s)	3 回目(s)	平均(s)	平均の逆数(1/s)
C1000 タケダ <sup>※1</sup>	$5.00 \times 10^{-2}$	29.00	28.12	29.45	28.86	0.347
1日分のビタミン <sup>※2</sup>	$5.00 \times 10^{-2}$	11.00	10.42	10.31	10.58	0.945
ファイブミニ <sup>※3</sup>	$5.00 \times 10^{-2}$	3.00	2.47	2.57	2.68	3.731

※ 1 ハウスウェルネスフーズ

※ 2 ハウスウェルネスフーズ

※ 3 大塚製薬株式会社

表 4 の結果より、(8)式を用いて各試料に含まれる  $C_6H_8O_6$  を計算した。

a. C1000 タケダ(ハウスウェルネスフーズ)

$[C_6H_8O_6] = 3.77 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  となった。C1000 タケダは内容量が 140 mL であり、 $C_6H_8O_6$  の分子量は 176.12 である。したがって、C1000 タケダに含まれる  $C_6H_8O_6$  は次式であらわせる。

$$3.77 \times 10^{-2} \times 140 / 1000 \times 176.12 = 9.30 \times 10^{-1}$$

b. 一日分のビタミン(ハウスウェルネスフーズ)

$[C_6H_8O_6] = 1.03 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  となった。一日分のビタミンは内容量が 190 mL であり、 $C_6H_8O_6$  の分子量は 176.12 である。したがって、一日分のビタミンに含まれる  $C_6H_8O_6$  は次式であらわせる。

$$1.03 \times 10^{-1} \times 190 / 1000 \times 176.12 = 3.44$$

c. ファイブミニ(大塚製薬株式会社)

$[C_6H_8O_6] = 4.06 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  となった。ファイブミニは内容量が 100 mL であり、 $C_6H_8O_6$  の分子量は 176.12 である。したがって、ファイブミニに含まれる  $C_6H_8O_6$  は次式であらわせる。

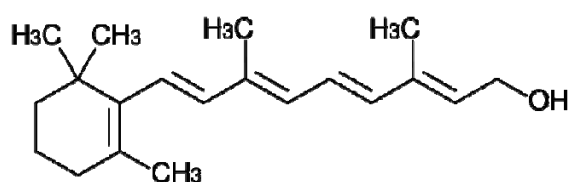
$$4.06 \times 10^{-1} \times 100 / 1000 \times 176.12 = 7.14$$

それぞれの結果と、商品に表示されている成分表示によると、「C1000 タケダ」は  $C_6H_8O_6$  が 1000 mg 含まれている。実験結果では、約 930 mg 含まれているという結果になった。反応時の温度等によって、若干の誤差が出た

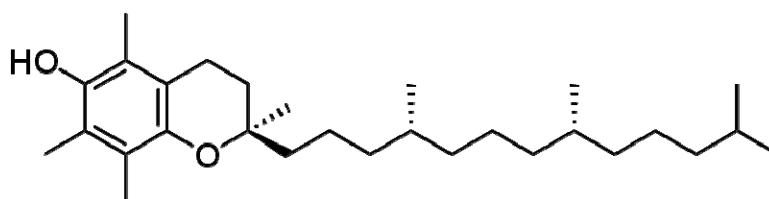


ものと思われる。しかし、ほかの 2 つは成分表示からは大きく値が異なった。  
原因は、 $C_6H_8O_6$  のほかに含まれている成分によるものと思われる。

「一日分のビタミン」は成分表示によると、 $C_6H_8O_6$  は 1000 mg 含有している。しかし、実験の結果は  $C_6H_8O_6$  が約 3440 mg 含まれているという結果になった。「一日分のビタミン」には  $C_6H_8O_6$  以外に 11 種類のビタミンが含まれている。還元作用をもつビタミンには、ビタミン C の他にもビタミン A(レチノール)やビタミン E(トコフェロール)がある。ビタミン A は皮膚を老化させるフリーラジカルを抑える働きをする<sup>13)</sup>。また、ビタミン E は抗酸化剤としてガムに添加されたりする<sup>14)</sup>。ビタミン A、ビタミン E のこれらの働きを考えると、この実験でもそれぞれが還元作用を示したために反応速度が速くなったことが十分に考えられる。下記に構造式を示す。



ビタミン A<sup>15)</sup>



ビタミン E<sup>15)</sup>

ビタミン A とビタミン E は OH 基を持っている。この OH 基から  $H^+$  が遊離し、相手を還元しているものと思われる。

「ファイブミニ」での実験結果は  $C_6H_8O_6$  が約 7140 mg 含まれているという結果になった。成分表示では、300 mg である。この誤差の原因は、「ファ

イブミニ」に含まれている糖質にあると考えている。「ファイブミニ」には糖質が 12.5g 含まれている。糖類には多くの種類があり、その中にも還元性を示すものがある。オリゴ糖には還元性を持つものと、非還元性の性質をもつものがある<sup>16)</sup>。もし、還元性をもつオリゴ糖が含まれているなら、実験の結果に影響がでる。また、果糖ぶどう糖液糖はグルコースとフルクトースと混合物である。グルコースとフルクトースには両方に還元性がある。これらの成分が、還元作用をもたらしていると考えられる。そのため、成分表示と大幅に違う測定結果がでたのだと考えている。

## 第5章 まとめと今後の課題

### 5.1 今後の課題

食品中の  $C_6H_8O_6$  測定では食品によって、測定値にばらつきが出てしまった。先にも述べたように、 $C_6H_8O_6$  以外の還元剤や反応の触媒となりうる物質が含まれていたからと思われる。時計反応を用いた  $C_6H_8O_6$  の測定を行う場合、そうした物質が含まれているかどうかで、実験にマッチングする食品かどうかを考えなければならない課題が残った。また、どんな物質が  $C_6H_8O_6$  の定量測定 of 邪魔をしているのかの特定しなければならない。今後の一番の課題は、定量測定 of 邪魔をしている物質を突き止め、測定方法に改善を加えることである。

時計反応には様々な化学反応のメカニズムが含まれている。このメカニズムのほとんどが高等学校で学習するものである。時計反応を使った  $C_6H_8O_6$  の定量測定から、酸化・還元反応、反応速度と濃度の関係、反応速度と温度の関係など、教科書に結びつけることも可能である。最終的には、高等学校の授業で扱える実験としていきたいと考えている。

## 5.2 まとめ

今回の研究では、時計反応を用いて食品中に含まれる  $C_6H_8O_6$  を定量測定することであった。時計反応は、見た目インパクトがあり非常に楽しい実験の一つである。 $C_6H_8O_6$  の定量測定はヨウ素滴定法やリタングステン酸滴定法が用いられる<sup>12)</sup>。今回行った時計反応を用いた  $C_6H_8O_6$  の定量測定は一般的な滴定とは異なる方法である。時計反応のメカニズムには様々な化学反応が含まれており、化学の実験としては非常に有意義なものであると思われる。

## 第6章 実験項

### a. 実験 1

**$5.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)  $\text{KIO}_3$  水溶液と  $\text{NaHSO}_3$  水溶液(5%デンプン入り)の反応時間測定**

<準備>

器具：試験管、三角フラスコ、ビーカー、駒込ピペット、メスフラスコ、  
恒温層

試薬

A 液； $5.00 \times 10^{-2}$  mol / L  $\text{KIO}_3$  水溶液

B 液； $5.00 \times 10^{-2}$  mol / L  $\text{NaHSO}_3$  水溶液（5%デンプン入り）

<操作>

- ① B 液を 5.00 mL、4.00 mL、3.00 mL、2.00 mL、1.00 mL ずつそれぞれ 3 本の試験管に計り取る。
- ② ①の 4.00mL、3.00 mL、2.00 mL、1.00 mL の試験管に純水を加え 5.00 mL とする。
- ③ ①、②で調整した試薬は恒温層内で 25°C に保ち、溶液を混合する直前まで温度を保つ。
- ④ 三角フラスコに A 液を 5.00mL 計りとり、同じものを 15 個準備する。
- ⑤ ②の液を③に加え、A 液と B 液が触れた瞬間からストップウォッチでスタートさせる。液を加えたらよく攪拌させる。
- ⑥ 溶液が発色し始めたらストップウォッチをとめる。
- ⑦ 同じ操作を B 液の各濃度で 3 回ずつ行い、反応時間の平均を求める。

### b. 実験 2

**$\text{KIO}_3$  水溶液と  $2.00 \times 10^{-2}$  (mol/L)  $\text{NaHSO}_3$  水溶液(5%デンプン入り)の反応時間測定**

<準備>

器具：試験管、三角フラスコ、ビーカー、駒込ピペット、メスフラスコ、  
恒温層

試薬

A 液； $5.00 \times 10^{-2}$  mol / L  $\text{KIO}_3$  水溶液

B 液； $2.00 \times 10^{-2}$  mol / L  $\text{NaHSO}_3$  水溶液（5%デンプン入り）

<操作>

- ① A 液を 5.00 mL、4.00 mL、3.00 mL、2.00 mL、1.00 mL ずつそれぞれ 3 本の試験管に計りとる。
- ② ①の 4.00mL、3.00 mL、2.00 mL、1.00 mL の試験管に純水を加え 5.0 mL とする。
- ③ ①、②で調整した試薬は恒温層内で 25°C に保ち、溶液を混合する直前まで温度を保つ。
- ④ 三角フラスコに B 液を 5.00 mL 計りとり、同じものを 15 個準備する。
- ⑤ ②の液を③に加え、A 液と B 液が触れた瞬間からストップウォッチでスタートさせる。液を加えたらよく攪拌させる。
- ⑥ 溶液が発色し始めたらストップウォッチをとめる。
- ⑦ 同じ操作を A 液の各濃度で 3 回ずつ行い、反応時間の平均を求める。

### c. 実験 3

**$5.00 \times 10^{-2}$  (mol/L) $\text{KIO}_3$  水溶液と  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  水溶液(5%デンプン入り)の反応時間測定**

<準備>

器具：試験管、三角フラスコ、ビーカー、駒込ピペット、メスフラスコ、  
恒温層

試薬

A 液； $5.00 \times 10^{-2}$  mol / L  $\text{KIO}_3$  水溶液

B 液； $5.00 \times 10^{-2}$  mol / L  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  水溶液（5%デンプン入り）

<操作>

- ① B液を 5.00 mL、4.00 mL、3.00 mL、2.00 mL、1.00 mL ずつそれぞれ 3 本の試験管に計りとり。
- ② ①の 4.00 mL、3.00 mL、2.00 mL、1.00 mL の試験管に純水を加え 5.00 mL とする。
- ③ ①、②で調整した試薬は恒温層内で 25°C に保ち、溶液を混合する直前まで温度を保つ。
- ④ 三角フラスコに A 液を 5.00 mL 計りとり、同じものを 15 個準備する。
- ⑤ ②の液を③に加え、A 液と B 液が触れた瞬間からストップウォッチでスタートさせる。液を加えたらよく攪拌させる。
- ⑥ 溶液が発色し始めたならストップウォッチをとめる。
- ⑦ 同じ操作を A 液の各濃度で 3 回ずつ行い、反応時間の平均を求める。

#### d. 実験 3

食品に含まれる  $C_6H_8O_6$  の定量測定

<準備>

器具：試験管、三角フラスコ、ビーカー、駒込ピペット、メスフラスコ、  
恒温層

試薬

A 液； $5.00 \times 10^{-2}$  mol / L  $KIO_3$  水溶液

B 液；C1000 タケダ、C 液；一日分のビタミン、D 液；ファイブミニ

<操作>

- ① B、C、D 液を 5.0 mL ずつそれぞれ 3 本ずつ試験管に計りとり。
- ② 三角フラスコに A 液を 5.0 mL 計りとり、同じものを 15 個準備する。
- ③ ①、②で調整した試薬は恒温層内で 25°C に保ち、溶液を混合する直前まで温度を保つ。

- ④ ①の液を③に加え、A 液と B 液が触れた瞬間からストップウォッチでスタートさせる。液を加えたらよく攪拌させる。
- ⑤ 溶液が発色し始めたらストップウォッチをとめる。
- ⑥ 同じ操作を各試料で 3 回ずつ行い、反応時間の平均を求める。



## 参考文献

- 1) 須賀恭一・鈴木皓司・戸澤満智子 著 “化学実験－基礎と応用－”、東京教学社、P.152、1985.
- 2) Bassam.Z.Shakhashiri 著 池本勲 訳 “教師のための化学実験 ケミカルデモン  
ストレーション6 振動反応と時計反応”、丸善、P.81～96、1999.
- 3) 岸田功 著 “化学と教育 高等学校 化学実験集”、日本化学会 化学教育協議会、  
P.158～160、2003.
- 4) 茂串圭男 著 “化学と教育 Vol56 / No1 / 2008” 日本化学会、P.26～27、2008.
- 5) 富田光男 著 “ダイナミックな化学実験”、裳華房、P.89～90、1998.
- 6) 日本ビタミン学会 編集 “ビタミン事典”、朝倉書店、P.354、1996.
- 7) 日本薬学会ホームページ <http://www.pharm.or.jp/dictionary/wiki.cgi> 2010 年 1  
月 27 日アクセス
- 8) Maryadele J. O'Neil “THE MERCK INDEX 14th”、MERCK & CO., Inc.、P.136、  
2006.
- 9) 川城巖 藤井清次 著 “新版 食品添加物ハンドブック”、光生館、P.19、1978.
- 10) John Emsley 著 渡辺正 訳 “「化学物質」恵みと誤解”、丸善 P.74、2005.
- 11) Jerry R Mohring ・ William C. Child, Jr 著 黒田玲子 訳 “教養の化学 物質と  
人間社会”、東京化学同人、P.398、1989.
- 12) 今井弘・浦上忠・木幡斉・黒川秀基・徳山泰・山本清香 著 “基礎化学実験”、培風館、  
P.129、1983.
- 13) John Emsley 著 渡辺正 訳 “「化学物質」恵みと誤解”、丸善 P.37、2005.
- 14) John Emsley 著 渡辺正 訳 “「化学物質」恵みと誤解”、丸善 P.213、2005.
- 15) 長澤寛道 著 “生物有機化学－生物活性物質を中心に－”、東京化学同人、P.147～  
149、2008.
- 16) 阿武喜美子 瀬野信子 著 “糖化学の基礎”、講談社サイエンティフィック、P.92、1984.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、懇切丁寧なご指導を賜りました長南幸安准教授に謹んで感謝の意を表します。

日頃お世話になりました弘前大学教育学部理科教育講座の各先生方に感謝いたします。