

## 化学

インクの TLC による分解に必要な条件は？

兵庫県立神戸高等学校 自然科学研究会化学班  
2年 森田啓介, 遠藤功一, 伊藤利晃

### 1. 動機及び目的

薄層クロマトグラフィー（以降 TLC と呼称する）の原理は吸着剤と化合物の相互作用の強さの違いによって化合物ごとに分離するというものであるが、そもそも溶媒によって板の上を化合物が移動しないという例が存在するのかどうかに関心を抱き、実験を通して調べてみることにした。目的は染料系インクを用いて、TLC が行われるために必要な条件がどのようなものなのかを調べることとした。

### 2. TLC の原理

TLC は目的となる物質（今回の場合は染料系インク）の中の化合物と吸着剤（今回の場合はシリカゲル）の相互作用の強さの違いを利用して、化合物ごとに分離するという手法です。

板の下部を少しだけ溶媒に浸すことで溶媒が少しずつ板の上部に浸透していき、その際に物質が溶媒とともに板上を移動し、物質内の化合物が板上の吸着剤と相互作用により吸着剤に留まります。

この時、吸着剤との相互作用が強い化合物は板の上を移動する速度が遅く、相互作用の弱い化合物は移動する速度が速くなることで化合物による分離を行うことができます。

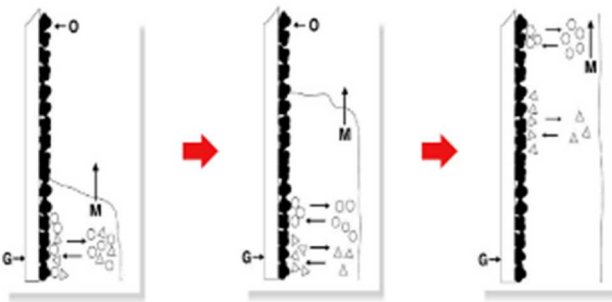


図 1 : TLC の原理

### 3. 方法

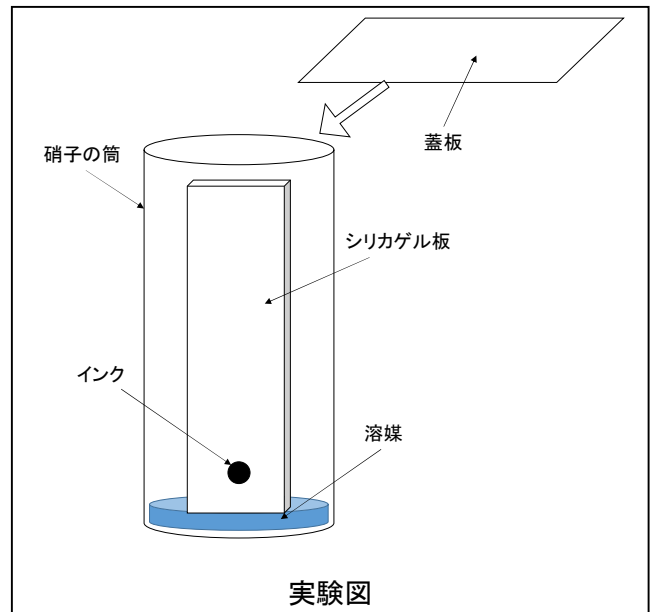
溶媒、インクの状態をそれぞれ 4 通りずつ、計 16 通りの条件で TLC を行う。

#### 溶媒の条件

- 1、水
- 2、エタノール
- 3、ブタノール
- 4、ヘキサン

#### インクの状態

- 1、通常
  - 2、一度水分を蒸発させたのち純水を加える
  - 3、次亜塩素酸ナトリウムで漂白を行う
  - 4、2と3の動作を共に行う
- 2の動作を行う理由はインクに含まれるアルコール類を蒸発させることにある。  
3の動作はインクの黒色を出しているアゾ染料を漂白するために行う。今回は次亜塩素酸ナトリウムを含んでいる洗剤を使用して実験を行った。



図のように組み立て、溶媒がシリカゲル板を伝っていく様子を観察、撮影する。（溶媒の種類にもよるが、大体 3~4 時間で板上を伝い終えた。）

### 4. 結果と考察

結果は図の通りとなった。

溶媒を水にした場合、漂白を行った場合のみインクがスポットした位置に残らず、分離といったこともできていなかった。このことから、インクに含まれるアゾ染料（次亜塩素酸ナトリウムで分解した物質）は吸着剤との相互作用が強かったと考えられる。

エタノールを溶媒とした場合、蒸発、漂白の片方の動作だけだとまだ TLC は起こるが、両方の動作をした場合、スポットした位置から動くことすらなくなった。これによりエタノール溶媒ではアゾ染料とアルコール類は別々に作用しており片方でも残っていれば TLC は行われると推測した。

ブタノールを溶媒とした場合、水溶媒と同様に、漂白することで TLC が行われなくなりアゾ染料こそが TLC が成立する条件であると言える。しかし、水溶媒とは異なりスポットした位置からインクが移動することはなかったので溶

媒と混ざることがないといえる。また蒸発を行っても TLC は行われていることから、アルコール類はブタノールと TLC を行う上での関連性はないと言える。

最後に、ほとんどのインクの状態ではヘキサンを溶媒とした場合、TLC を行うことはできなかった。この理由について調べてみたところ、ヘキサンは有機溶剤であり水溶性が著しく低いということが分かり、このことが理由で分離が行われるどころか、インクと反応すること自体がなかったであろうと思われる。しかし、蒸発と漂白を同時に行った場合のみ、インクが移動しているため、この原理だけが謎であった。様々な原因を考えたが、洗剤の成分により影響が出ている可能性が高いと推測した。

	水	エタノール	ブタノール	ヘキサン
なし				
蒸発のみ				
漂白のみ				
蒸発漂白				

図 2：各条件の結果

## 5. 反省と課題

今回は極端な溶媒（極性の有無や一部のみ極性を持つなど）のみを使って実験を行ったが、もっと少しずつの差しかない物質を溶媒に使っていくことで段階的な結果を得ることができるのではないかと思った。また、水で分離を行うときなど、TLC プレートの大きさが足りず黒のまま残ってしまっていたりもしたので、そういった部分も確実に実験が行えるようにしたい。具体的には、今回はアゾ染料の漂白のために洗剤を使用したけど、ここで次亜塩素酸ナトリウム以外の物質が混ざって結果に影響が出ている可能性を否定できないため、影響はないと断言できるようにするか、純粋な次亜塩素酸ナトリウムを使って実験を行うかをしたい。

また、実験段階で、一度の実験にかかる時間が長く苦勞させられたので、発展的な研究として、この TLC にかかる時間を短縮する方法についてなど、原理上現実的ではない可能性もあるが、さらに研究してみたい項目が増えた。

## 参考文献

- 1) 株式会社 UBE 科学分析センター, “インクの組成分析”, [https://www.ube-ind.co.jp/usal/documents/o393\\_142.htm%20%20](https://www.ube-ind.co.jp/usal/documents/o393_142.htm%20%20) (2019/09/18)
- 2) 有機合成好きのサイト, “TLC (薄層クロマトグラフィー) の基本的な原理と方法”, <http://yuuiki-gousei.com/2016/05/14/tlc%EF%BC%88%E8%96%84%E5%B1%A4%E3%82%AF%E3%83%AD%E3%83%9E%E3%83%88%E3%82%B0%E3%83%A9%E3%83%95%E3%82%A3%E3%83%BC%EF%BC%89/> (2019/09/18)
- 3) 図 1：サイエンス系お役立ちメディア M-hub, “<詳細解説>薄層クロマトグラフィー (TLC) の基本と原理”, <https://m-hub.jp/analysis/2491/152> (2019/10/02)

## 化学

### リンゴのビタミン C が酸化されない条件は？

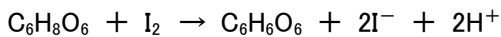
兵庫県立柏原高等学校 理科部  
2年 足立凌 石田恵大 山本哲也  
西田朱里 石塚愛佳 井上桃

#### 1. 動機と目的

本研究のきっかけは、授業でビタミンC(アスコルビン酸  $C_6H_8O_6$ 以下 V.C)が還元剤だと知ったことである。最初は V.C が、ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液(以下、ヨウ素液)との酸化還元滴定で定量できることに興味を湧いた。そしてさらに野菜や果物の中でも特にリンゴの V.C に興味を持った。それは以前に先輩たちが V.C の研究をしたときに、リンゴジュースでは終点で溶液が着色後に色戻りする現象があったというからである。一般に V.C が少ないとされるリンゴであるが、実際にはどれくらい含まれているのだろうか。また、リンゴは褐変するので市販のジュースには酸化防止剤として V.C が添加されていることから、褐変と V.C 量との関係はどうなのか。さらに、どんな条件でリンゴの V.C が酸化されないのか、について研究を始めた。なお、リンゴは皮と芯を除いた部分を使い、銘柄は特に記載のない限り「ふじ」を用いた。

#### 2. 測定方法の検討

V.C 量の測定は、デンプンを指示薬にしてヨウ素液による滴定で行った。ヨウ素液の濃度は、濃度既知のチオ硫酸ナトリウム水溶液との滴定から求めた。そして、そのヨウ素液で V.C の含まれる溶液を滴定し、その終点までの滴下量と下記反応式から溶液中の V.C の量を求めた。



本研究の測定方法には次の3つの特徴がある。

1つめは、固形の試料をミキサーで細かく粉砕してそのまま試料として用いたことである。これは、リンゴなど繊維質を多く含むものは粉砕しても、ろ過などに手間がかかり、その間に V.C が酸化されることが考えられるので、手早く測定するためである。

2つめは、質量でサンプリングした試料を用いたことである。これはサンプリングが容易で、リンゴ 100g あたりの V.C 量も求められるからである。

3つめは、硫酸で試料を酸性にすることで正確な V.C 量の値が得られたことである。これは以前先輩たちが行った緑茶の研究で、硫酸で酸性にすると緑茶中のカテキンの反応が抑えられ、V.C が正確に測定できることが発見されていた<sup>1)</sup>ので、これを応用したものである。実際、硫酸の有無でヨウ素液の滴定量に大きな差が生じた(下表)。スポーツドリンクのポカリスエットでは、硫酸の有無で V.C 量に差はなかつ

たのに、せとか、リンゴジュース(伊藤園)、リンゴでは、いずれも「硫酸あり」が「硫酸なし」より少なくなった。これは「硫酸あり」ではジュース中の V.C のみが反応しているのに対し、「硫酸なし」では V.C に加えポリフェノールもヨウ素と反応しているためと考えられる。以上のことからジュース中のポリフェノールの反応(酸化)が、緑茶のとときと同様に硫酸で抑制されるという重要な事実が確認できた。

	100 g 中の V. C (mg)	
	硫酸なし	硫酸あり
ポカリスエット	45	45
せとか	113	58
リンゴジュース	63	55
リンゴ	16	4.5

に硫酸で抑制されるという重要な事実が確認できた。

なお、リンゴジュースの褐変防止の工夫について述べる。リンゴはミキサーにかけている約1分の間に褐変してしまう。褐変はリンゴ中の酵素ポリフェノールオキシダーゼ(以下 PPO)が、空気中の酸素とともにポリフェノールを酸化したためといわれる<sup>2)</sup>。そこで、日常の経験をもとに、リンゴに対して2%重量の NaCl を加えてミキサーにかけたところ、1 時間以上褐変しなかった。表のリンゴの値は、このジュースで測定したものである。NaCl は、PPO の活性中心をブロックするため褐変を抑制するとされている<sup>2)</sup>。

測定法の検討の中で新たな疑問が出てきた。それを次の4つの仮説として探究することにした。

- ①硫酸を加えることで PPO が失活する
- ②PPO は V.C も酸化し、その活性は高い
- ③NaCl は褐変だけでなく V.C の酸化も防ぐ
- ④ショ糖が褐変、V.C の酸化を防ぐ

#### 3. 仮説に基づく測定の結果と考察

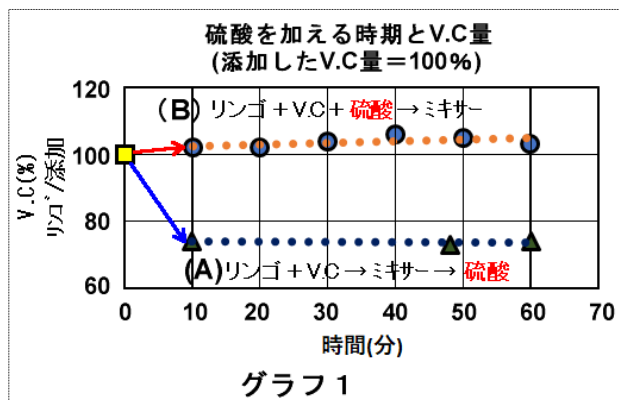
##### 仮説①: 硫酸を加えることで PPO が失活する

リンゴ中の V.C は上の表でも分かるように 5mg 程度と非常に少ない。これはリンゴの PPO がポリフェノールだけでなく V.C も酸化するためとされている<sup>3)</sup>。そこで上の表における実験で、硫酸を加えることでポリフェノールの酸化が抑制されているのならば、この時すでにそのポリフェノールを酸化する PPO も失活しているのではないかと考えた。これを詳しく調べるために、ジュースをつくる時に V.C を添加して、時間ごとの V.C の変化量を測定することにした。

まず、リンゴに V.C と水を加えミキサーにかけ、ジュースを調製した直後に1M 硫酸 10mL を加えた。次にジュースを攪拌しながら一定量を採取し時間ごとに V.C 量を測定して**グラフ1A**を得た。また、初めから硫酸を加えて調製したジュースでも同様に測定し**グラフ1B**を得た。なお縦軸の目盛りは、添加した V.C をリンゴ 100g あたりに換算し、これを 100%とした相対値で表したものである。溶液はともに褐変しなかった。

**グラフ1**より、**A**、**B**どちらの場合でも硫酸で酸性にした時点で V.C 量が変化していないことが分かる。これは硫酸により PPO が失活して V.C が酸化されな

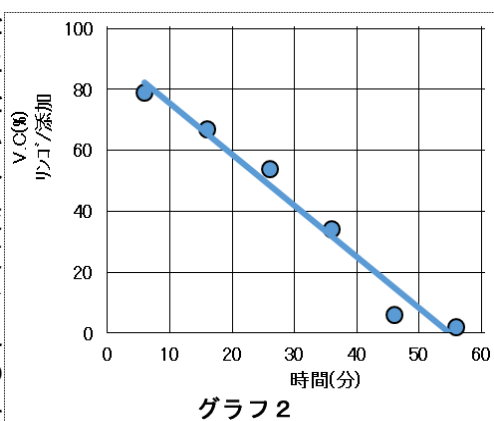
かったことを示すもので、これにより我々の仮説が証明できた。



またグラフ1AでV.C.が添加量の75%程度なのは、ミキサーにかけている約1分間にV.C.が酸化されたためと思われる。一方、グラフ1Bは初めから硫酸を入れたため、ミキサーでもV.C.は酸化されなかったと考えられ、100%を少し上回っている。この上回った分が、リンゴ中のV.C.と考えられ、これよりリンゴ100gにV.C.が12mg含まれていることになる。

#### 仮説②: PPOはV.C.も酸化し、その活性は高い

V.C.添加のリンゴジュースを調製し、攪拌しながら、時間ごとに試料を採取し、これに硫酸を加えてポリフェノールの酸化を止め、ヨウ素液で滴定すれば時間ごとのV.C.量に分かる。こうして得られたグラフ2は、リンゴのPPOがどの程度V.C.を酸化するかを示している。これにより添加したV.C.は、急激に酸化され60分

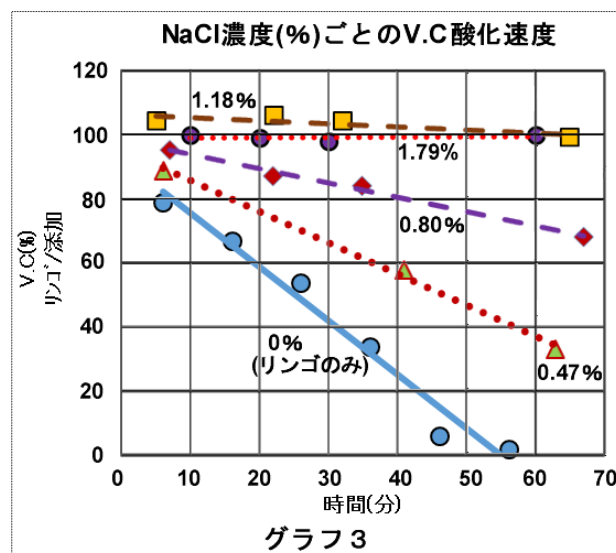


分でほとんど0になったことが分かる。50分には褐変もした。仮説②で予想した通りに、PPOはV.C.を速やかに酸化しその活性は高かった。今回、PPOの活性を、最初にV.C.を添加し、その酸化速度を測定する方法で明確にすることができた。

次に、この方法を応用して仮説③を検証することにした。なお過去にリンゴに食塩とV.C.を加えた研究があるが<sup>4)</sup>、これは食塩が0.05%と薄く褐変防止に重点がおかれ、本研究の目的とは異なっている。

#### 仮説③: NaClは褐変だけでなくV.C.の酸化も防ぐ

リンゴ、V.C.に加えNaClの量を変えてジュースを調製し、それぞれを前の実験と同様に測定し、グラフ2に重ねてグラフ3を得た。NaClを加えるといずれも褐変しなかった。グラフ3よりNaCl濃度が大きくなるに



つれV.C.の酸化速度は小さくなり1.18%でほとんど、1.79%では完全に0になっていることが分かる。以上より、NaCl濃度が1.2%より大きくなるとPPOの働きは完全に阻害されることが分かり、仮説③が検証できた。次にNaClの他にPPOを阻害する物質としてショ糖を選んで研究を進めた。

#### 仮説④: ショ糖が褐変、V.C.の酸化を防ぐ

ショ糖を選んだのはリンゴジャムをつくる際に多量に用いているからである。NaClと同様にショ糖濃度を3%、21%、25%、29%と変えて実験を行った。3%では40分で褐変したが、他は60分までしなかった。V.C.はいずれも時間とともに減少したが、21%、25%のものは減少の程度は若干小さく、29%は最も小さくなった。ショ糖は褐変をある程度抑えるが、NaClのような明瞭なV.C.の酸化防止効果についてはさらに検討が必要である。

#### 4. まとめと今後の課題

我々は、ヨウ素滴定での硫酸がポリフェノールの酸化だけでなく、リンゴなどの果汁中のPPOの作用も抑え、正確なV.C.量が測定できることを発見した。またV.C.添加により、V.C.の酸化速度が測定できるという我々の方法は、リンゴだけでなく、他の材料においても広く応用が期待できる。今後はさらにPPOを阻害する物質を検索したい。

#### 参考文献

- 1) 神奈川県広報部、「未来の科学者との対話X」p176-185, 日刊工業新聞社(2012)
- 2) からだサポート研究所“食品の褐変化と糖化反応”  
<http://ebn.arkray.co.jp/disciplines/glycation/ages-12/>
- 3) “リンゴのビタミンC”  
<http://www.music-tel.com/naosuke/nao-h/ah09vitc.html>
- 4) 杉田倭子, “リンゴの褐変化とビタミンC”, 食物学会誌・第16号, 9(1964)

## 化学

### 金属アルミニウムの塩基性での反応 IV

兵庫県立明石北高等学校 化学部

2年河村 航希, 中村 直暉

森 夏規, 山崎 一至

1年塩谷 涼介, 玉木 秀弥

#### 1. 動機及び目的

金属アルミニウムの性質をテーマに実験を始めて4年目となる。これまでは、実験条件を統一するため、常温である25℃で実験を行い、教科書の記述の「アルミニウムは酸とも強塩基とも反応する。濃硝酸とは不動態を作る。」とは異なり、実際には「酸は塩酸以外は反応性が小さい。塩基は弱塩基性でも反応し、長時間おくと水酸化アルミニウムが生じる」ことを報告してきた。

しかし、1年目の実験において、強塩基性では、高温で興味深い変化が起こることを確認しながら、これまで実験ができていなかった。そこで、今年度は、高温での変化についての実験を行うことにした。その変化とは、2mol/Lの濃度の大きい水酸化ナトリウム水溶液とアルミニウムの反応である。丸めたアルミニウム箔(厚み11μm)を水酸化ナトリウム水溶液に入れると、液面に浮かんだアルミニウム箔の反応が徐々に激しくなり、次第に水酸化ナトリウム水溶液が黒くなり、繰り返し反応させると、最後には溶液全体が黒くなる、という変化である。黒色になるということは、溶けない黒色粉末が液中に生じたということであり、黒色粉末は何か確認するため、実験を行うことにした。**仮説** アルミニウムが強塩基の水酸化ナトリウム水溶液中で高温で激しく反応して生じる黒色粉末は、強塩基と反応しない状態になって残った金属アルミニウムである。

#### 2. 実験方法と実験結果

##### 実験Ⅰ 黒色粉末が生じる条件

黒色粉末が生成するときの温度を確認した。サーモカメラで調べた結果は、試験管上部が80℃以上になっていることが分かった。実際には、沸騰していることから100℃以上と考えられる。次に、黒色粉末ができる条件を調べた。

- ①丸めたアルミニウム箔・・・液面で激しく反応し、多量の黒色粉末が生じた。
- ②折りたたんだアルミニウム箔・・・液の底で穏やかに反応して溶け、無色透明のままだった。

- ③試薬の純度99.9%アルミニウム粒・・・液の底で穏やかに反応して溶け、無色透明のままだった。

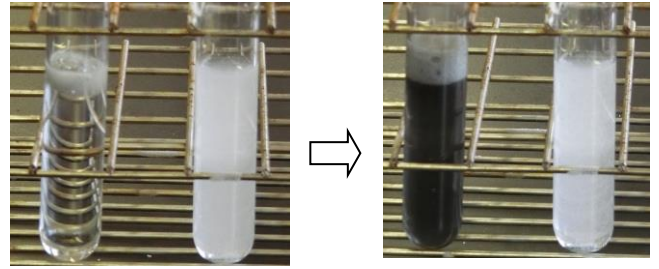


写真1 2mol/LNaOH水溶液に入れた変化  
左: 丸めたアルミニウム箔 右: 折りたたんだアルミニウム箔  
(上部で激しく反応) (底で水素の泡が発生)

はじめ、黒色粉末はアルミニウム箔の不純物である可能性も考えたが、不純物はケイ素、鉄、銅であり、②のように折りたたんだアルミニウム箔が③の試薬と同様に溶けきることから、不純物ではない、そして、黒色粉末が生じる条件は、高温での激しい反応であるといえる。

##### 実験Ⅱ 黒色粉末を取り出し、生成率を測定

黒色粉末が生じた液のpHを測定するとpH13以上の強塩基性であり、そのままろ過することは困難だった。そこで、溶液ごと遠沈管に入れ、遠心分離(2500rpm 3分間)し、上澄みを捨て、純水を加えて洗い、3回目で上澄み液が中性になってから吸引ろ過し、その後自然乾燥し、スパーテルでろ紙からはがして黒色粉末を取り出した。



写真2 左: 遠心分離機 右: 吸引ろ過

結果	アルミニウム箔	黒色粉末	生成率
	2.68g	→ 0.152g	5.7%
	1.84g	→ 0.070g	3.8%

生成率は、元のアルミニウム箔の数%程度と多くはないが、アルミニウム箔の純度は原料のアルミニウムの純度が99.7%以上(不純物は0.3%以下)であることから、このことから数%残る黒色粉末はアルミニウム箔の不純物ではないといえる。

##### 実験Ⅲ 黒色粉末の大きさの測定

実験を始めた12月、空気が乾燥していて静電気が生じたためか、粉末に指を近づけると粉末が舞

い上がった。このことから黒色粉末はかなり粒子径が小さいと考えられたので、顕微鏡のミクロメーターを用いて写真撮影し、生成した黒色粉末と試薬のアルミニウム粉末の粒子径を比較測定した。

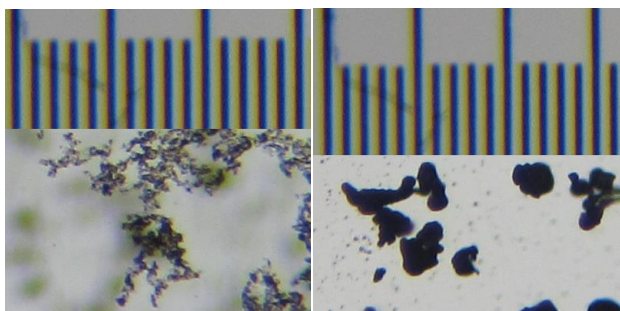


写真3 左：作った黒色粉末 右：試薬アルミニウム粉末  
顕微鏡写真を同倍率で編集合成 1目盛り 10 μm

その結果、黒色粉末は1~2 μm (1000~2000nm)であり、試薬のアルミニウム粉末(10~20 μm)の1/10程度とかなり小さく、コロイド粒子(1~100nm)の最大径の10~20倍、ぎりぎりろ紙を通過しない大きさであることがわかった。

#### 実験IV 黒色粉末の酸、塩基への溶解性

昨年までの実験で、常温での金属アルミニウムの反応は以下であることがわかっている。

	試薬の粒	試薬の粉末
2mol/L 塩酸	ゆっくり溶解	すぐ溶解
1mol/L 硫酸	溶解しない	溶解しない
2mol/L NaOHaq	すぐ溶解	激しく反応

そこで、この黒色粉末の反応性を調べた。

	乾燥前のぬれた黒色粉末	乾燥後の黒色粉末
2mol/L 塩酸	すぐ溶解	ゆっくり溶解
1mol/L 硫酸	すぐ溶解	溶解しない
2mol/L NaOHaq	溶解しない	溶解しない

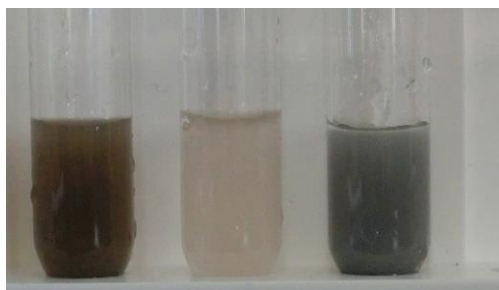


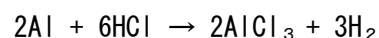
写真4 1mol/L 希硫酸との反応

左：乾燥黒色粉末 中：ぬれた黒色粉末 右：試薬の粉末

強塩基中で溶け残っているから当然とは言えるが、NaOH水溶液には溶解しない。希硫酸には、乾燥前は溶けるが乾燥すると溶けなくなる。これは、空気に触れて酸化皮膜が生じるためと考えている。

#### 実験V 黒色物質を塩酸に溶かし質量測定

黒色物質の成分が金属のアルミニウムならば、塩酸との反応で発生する水素により質量減少が見られ、水酸化物のような化合物ならば質量減少は見られないので、2mol/L 塩酸への溶解実験を行った。



理論値	54g	→	6.0g 減少
黒色粉末	0.054g	→	0.005g 減少

ほぼ理論値の質量減少が見られた。

#### 実験VI 黒色物質の高温での反応

黒色粉末をウォーターバスで70°Cにした6mol/L NaOH水溶液10mLに入れ、ときどき攪拌すると、100分後でも完全に溶解しないが、溶け残った粉末の遠心分離による質量測定で0.050g→0.003gと溶解が確認できた。また、70°Cの濃塩酸に入れると、すぐに反応して溶け、気体発生が見られた。

#### 3. まとめと考察

実験IV, V, VIの濃塩酸の反応から、仮説の「黒色粉末は金属アルミニウム」は正しいと考えている。丸めたアルミニウム箔が液面に浮かんで熱がたまり、高温で激しく反応し、アルミニウム箔の厚み(11 μm)の約10~20%の1~2 μmになったとき、溶解できなくなり溶け残る。粉末が試薬の銀白色と異なり黒色(乾燥状態では灰黒色)なのは、1~2 μmと粒子が小さいためではないかと考えている。では、なぜ強塩基中で溶け残るのか。実験VIで、粉末は高温のNaOH水溶液に徐々に溶解した。昨年の研究で、試薬のAl(OH)<sub>3</sub>粉末はNaOH水溶液に徐々に加熱溶解することを確認している。そこで以下の新たな仮説を立てている。①高温で2Al+ 6H<sub>2</sub>O → 2Al(OH)<sub>3</sub>+ 3H<sub>2</sub>により、表面付近をAl(OH)<sub>3</sub>が覆って反応が止まり、そのために、この粉末は強塩基に溶けなくなる。②Al(OH)<sub>3</sub>には隙間があり、水素イオンが通過できるので、乾燥前は塩酸にも希硫酸にもすぐ溶ける。③乾燥すると金属表面に酸化皮膜が生じて希硫酸に溶けなくなる。これが、現在考えている反応の仕組みである。

#### 4. 今後の課題

どのような実験をすれば新たな仮説が正しいかを確認できるのか考え、さらに実験していきたい。

#### 参考文献

- 1) 兵庫県総合文化祭自然科学部門論文集 (2016年度40回~2018年度42回)
- 2) 高校化学教科書(啓林館・実教出版・数研出版・第一学習社・東京書籍)
- 3) nikkeikin.co.jp(日本軽金属株式会社)