

Keep On Researching

2011年5月23日
発行
明石北高等学校
SSH推進部

今回は、昨年度の化学部が研究し、サイエンスフェアで発表した内容を紹介します。

生体中の元素に関する研究

兵庫県立明石北高校・化学部

動機

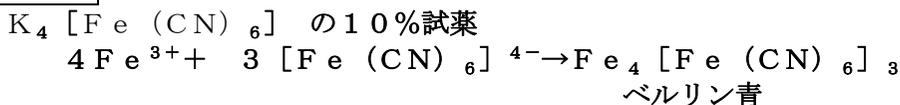
生命維持のために必要な元素が、私たちが食する食品にどの程度存在するのか、また何元素が存在するのかを実験を通して調べたいと思ったから。
まず $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{S}^{2-} \cdot \text{P}$ を調べる。

1・呈色反応

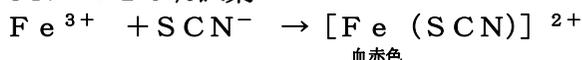
- 操作 ① 試料を燃焼させて、生じた灰を試験管へ移す。
② 試験管に濃硝酸 0.2 mL を加えて液が無くなる寸前まで加熱する。
③ ②の試験管に水 5 mL を加えて一度沸騰させてろ過する。
④ ろ液に検出液を加えて、溶液の色の変化より元素の存在を確認する。

検出試薬の調整方法と検出法

Fe^{3+} の検出

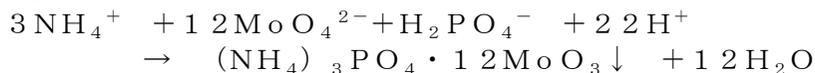


KSCN の 10% 試薬



P の検出

試料を燃焼させ、酸化したのち HNO_3 酸性で検出
 $(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 試薬モリブデン酸アンモニウム
 $(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24}$ の結晶 9 g を 10% NH_3 水に溶かし NH_4NO_3 2.4 g を加え溶解する。
 水で薄めて 100 mL にする。
 リン酸イオンは酸性溶液中でモリブデン酸と反応して、黄色のモリブデン酸錯体を生成する。



Ca^{2+} の検出

試料を灰化し、 HNO_3 処理後 NH_3 水で
 弱アルカリ性溶液にして検出
 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 試薬 約 3.5%
 $\text{Ca}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ 白色

S²⁻ の検出

試料を 35% NaOH 水溶液を入れて加熱し、
CH₃COOH 氷酢酸で酢酸酸性にして検出
(CH₃COO)₂Pb 試薬 約 16%
 $S^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbS \downarrow$
黒

2・元素の定量分析 (Ca²⁺)

・ 原理

試料液中のカルシウムを尿素存在下で煮沸しながら、徐々にシュウ酸アンモニウムと反応させることにより、小結晶状のシュウ酸カルシウムとして沈殿させる。この結晶をろ別、洗浄し、熱希硫酸に溶解したのち、溶液中のシュウ酸イオンを過マンガン酸カリウムで滴定して、カルシウム量に換算する。



・ 滴定試薬

- ① 3% シュウ酸アンモニウム溶液 (NH₄)₂C₂O₄ · H₂O 30 g を水 1L に溶かす。
- ② メチルレッド指示薬 0.1% (CH₃OH) 溶液
- ③ 尿素 (NH₄)₂CO
- ④ 希硫酸 (約 1.4N) 濃硫酸 1 + 水 2
- ⑤ 洗浄用希アンモニア水 濃 NH₃ 水を水 50 倍で希釈する。
- ⑥ 0.01 mol/L 過マンガン酸カリウム標準溶液 KMnO₄ 0.63 g + 水 0.98 L
2 時間煮沸後 1 日放置し、ろ過。 褐色瓶に保存

(1) 過マンガン酸カリウムの濃度の決定

操作 ① H₂C₂O₄ · 2H₂O 溶液作成

② コニカルビーカーに①を 10.0 mL 移し、希硫酸を加えて酸性にする。

③ ②を 70 °C に加熱しながら過マンガン酸カリウム水溶液で滴定



始点



終点

実験値・計算

・ 0.630 g の H₂C₂O₄ を水で薄めて 0.5 L にする → 0.01 mol/L

・ KMnO₄ 水溶液の滴定値

1 回目 10.5 mL

2 回目 10.3 mL

3 回目 10.2 mL

平均値 10.3 mL

よって $2MnO_4^- + 5(COOH)_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$

KMnO₄ の濃度 x mol/L とすると

$$x \times (\text{平均値}/1000) \times 5/2 = 0.01 \times (10.0/1000)$$

$$x = 0.0039 \text{ (mol/L)}$$

(2) 試料定量分析 Ca^{2+}

操作

- ① 試料を完全灰化した後 0.05 g 秤量する。
- ② ①に水 10 mL + HCl (0.15 mol/L) を加える。
- ③ ②にメチルレッド指示薬と $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 10 mL
尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 約 2 g を加えて溶解させる。
- ④ ビーカーを時計皿でおおい、バーナーで緩やかに沸騰させ続ける。
- ⑤ 液は始め酸性で赤色を呈しているが、次第に橙黄色になって、 CaC_2O_4 結晶が沈殿。
- ⑥ 一夜放置して結晶を熟成。
- ⑦ CaC_2O_4 の沈殿をろ過して、薄い NH_3 水約 40 mL を数回にわけ、沈殿とろ紙を洗浄。
母液の $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が残らないように洗浄。
- ⑧ ろ過に使用したビーカーを沈殿生成に使用したビーカーに代え、希硫酸 (70 ~ 80 °C に加熱) をろ紙に加えて CaC_2O_4 の沈殿を溶解する。
- ⑨ ⑧に熱希硫酸 5 mL を加えて、ろ紙の内部を洗うことを 2 回繰り返す。
- ⑩ 液を 60 ~ 50 °C に加熱しながら KMnO_4 標準液で滴定。



加熱前

加熱後

結晶沈殿

実験値・計算

- ⑤の式 $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$
- ⑧の式 $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- ⑩の式 $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
 $\rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

• 滴定値

1 回目 6.90 mL
2 回目 5.80 mL

平均値 6.35 mL

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の物質量は

$$\begin{aligned} & 5/2 \times 0.0039 \times (6.35/1000) \\ & = 0.0000672 \text{ (mol)} \end{aligned}$$

Ca^{2+} の質量は

$$\begin{aligned} & 0.0000672 \times 40 = 0.002688 \text{ (g)} \\ & = 2.69 \text{ (mg) / 灰 } 0.05 \text{ g} \end{aligned}$$

のり 1 枚 (20.8 × 18.5 cm) . . . 3.377 g

その灰 . . . 0.249 g より、

のり 1 枚分に含まれる Ca^{2+} は、13.40 mg

のり 100g 分に含まれる Ca^{2+} は、396.8 mg

試料の定量分析 P

・原理

リンの定量には、試料を灰化して塩酸溶液としたのち、モリブデン青法が用いられる。モリブデン青法は、酸性条件下でリン酸に過剰のモリブデン酸アンモニウムを、アミドールを還元剤とする中村法で還元して濃青色のモリブデン青を生じさせ、これを比色定量する。

・試薬

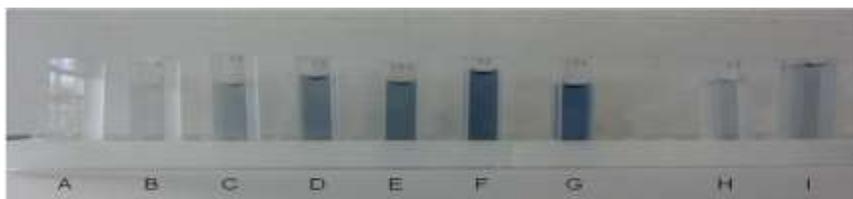
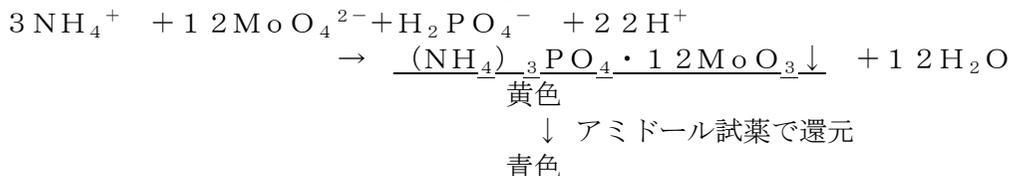
- ①希硫酸（濃硫酸 1.5 mL + 水 8.5 mL）
- ②アミドール（2,4-ジアミノフェノール塩酸）試薬
アミドール 0.4 g + NaHSO₃ 8 g を水にとかして 100 mL にする。
- ③ 3.3% モリブデン酸アンモニウム溶液
- ④リン酸標準溶液
KH₂PO₄（リン酸二水素カリウム）
4.394 g を水に溶かして 1 L にする。

・操作

- *①濃度の異なるリン酸標準溶液をつくる。
- ②測定試料をつくる 試料を灰化して 0.05 g + HCl 10mL + 水 10mL
- ③分光光度計で吸光度を測定する試料をつくる
試験管 9 本（A~I）にすべて希硫酸（1.5 + 8.5）

	KH ₂ PO ₄ (mL)	水 (mL)	P含有量 mg/1mL
1	0.5	9.5	0.05
2	1.0	9.0	0.10
3	2.0	8.0	0.20
4	3.0	7.0	0.30
5	4.0	6.0	0.40
6	5.0	5.0	0.50

さらに、
 A : 水 0.2 mL
 B : * 1 0.2 mL
 C : * 2 0.2 mL
 D : * 3 0.2 mL
 E : * 4 0.2 mL
 F : * 5 0.2 mL
 G : * 6 0.2 mL
 H : ②の試料 0.2 mL
 I : ②の試料 0.2 mL を加える
 それぞれに水を入れて 10 mL にして、
 恒温槽 30℃ で 30 分放置。



波長 740 nm の吸光度測定

参考文献 食品分析 長谷川喜代三著 培風館