

大学化学実験におけるコンピュータを利用した環境教材

小松原 恵子^{*1)}・大橋 ゆか子^{*2)}

Teaching Material of Environmental Study with an Application of Computer Technique in the Chemistry Experiment Program of Bunkyo University

Keiko Komatsubara, Yukako Ohashi

抄 録

今回、化学実験課題として大気環境成分の自動計測値をコンピュータで処理させ、汚染物質間の化学的關係をデータの中から読みとらせる項目をとり入れた。自動計測データは埼玉県環境生活部大気保全課から提供を受けた。自動計測は1時間毎に行われており、そのうちNO、NO₂、オキシダントのデータを利用した。光反応の影響が明確になるように、太陽光強度が異なる4月と8月のデータを渡し、科学計算ソフトへテキストデータを読み込み、各成分濃度の時間変化グラフを作成させ、各成分濃度と生成・消滅機構の検討を行わせた。

学生は自動計測値のコンピュータ処理によりデータ処理技術を身につけるとともに、大気環境における大気汚染物質の発生・消滅過程に関する化学的理解を深めた。

1. はじめに

文教大学教育学部学校教育課程理科専修のカリキュラムにおける実験科目は、物理学(2年次)、化学(3年次)、生物学(2年次)、地学(4年次)実験である。化学実験は1年間で24回あり1回の実験は2時限(3時間)をあてている。表1に示すように化学実験Iでは、有機化学実験を6回、容量分析化学実験を5回、化学実験IIでは、無機化学実験6回、物理化学実験5回である。化学実験の内容は、時間的な制約から、データ処理技術を含む基礎的実験操作の理解となるが、我々は学生の興味を喚起するために身の回りの物質や環境と関連した簡単な応用実験を組み込むことを心がけている。¹⁾キレート滴定では、市販の豆腐中のMg、Caイオンの量を決定

させ、無機陽イオン定性分析実験では、基礎操作を理解した後で乾燥野菜の灰化溶液を未知試料として渡している。また、可視吸収法実験ではNO₂を簡易測定法で検出する実験を行わせている。^{2,3)}

パソコンを実験科目の中で活用することにも配慮している。例えば、酸・塩基の滴定曲線の作成、反応速度・活性化エネルギーの決定、吸着平衡の解析などの実験でデータ処理、グラフ作成の際にパソコンを利用させている。

今回は、外部データを読み込み活用するというコンピュータ操作の習得と応用を、環境成分の解析という実験項目として組み込んでみた。

*こまつばら けいこ 文教大学教育学部

*おおはし ゆかこ 文教大学教育学部

化学実験 I	化学実験 II
(1) 有機化学実験の基礎	(1) 無機定性分析の基礎 陽イオン定性分析実験－溶解度積 試薬準備
(2) 赤外吸収スペクトルの有機化学における利用	(2) 陽イオン定性分析実験－錯イオン 実験 1, 2, 3
(3) 有機未知試料の同定	(3) 陽イオン定性分析実験－pH調節 実験 4, 5, 6, 7
(4) アセトアニリドの合成と加水分解	(4) 陽イオン定性分析実験－酸化・還元 陽イオン定性分析実験－イオンに固有な沈殿 実験 8, 9, 10
(5) アセトアニリドの合成と加水分解 (1時間) 酢酸エチルの合成	(5) 陽イオン未知試料の同定 実験 11
(6) 酢酸エチルの合成	(6) 同上
(7) コンピュータの使い方	(7) 物理化学実験の基礎とデータ解析へのコンピュータ利用
(8) 定量分析実験の基礎	(8) 過酸化水素分解反応の反応速度 と活性化エネルギーの決定
(9) 基礎操作	(9) 同上
(10) 中和滴定の滴定曲線の作成	(10) 可視吸収測定によるメチルオレンジの平衡定数決定 及び大気中のNO ₂ の測定
(11) 酸化還元滴定とその応用	(11) 酢酸の活性炭への吸着平衡の機構
(12) キレート滴定	(12) 自動計測データのコンピュータ処理による 大気環境データ解析

表 1 化学実験年間予定

2. データの準備と解析の重視点

2-1. データの準備

可視吸収法実験では、メチルオレンジの酸塩基平衡定数の決定という基礎実験と大気汚染物質NO₂を可視吸収で測定する応用実験を行わせている。その際、学生に数ヶ所の測定

を分担させることにより、大学構内のNO₂濃度マップを作成させている。³⁾この測定は1997年6月から年2回行っており、過去のデータも実験時に学生に配布している。(表2)

図1に示すように学内のNO₂濃度は環境基準値(0.04~0.06ppm)を下回っているが、

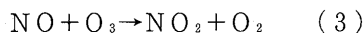
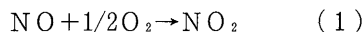
樹木の多い緑地で低く、外周道路や学内車道脇で高いなどはっきりとした変化を示し、学生はレポート作成過程で自分たちの生活行動と環境の関連を再度確認したようである。

多くの大気汚染物質の測定を行えば大気環境の化学的理解が進むが、学生実験でそれを行わせることは困難である。そこで今回は、環境成分の自動計測値をコンピュータ処理させ、汚染物質間の化学的関係をデータの中から読みとらせることを試みた。埼玉県環境生活部大気保全課に依頼し、大気汚染常時監視測定地点越谷局の1997年4月から10月の自動計測データの提供を受けた。データはスペースで区切られた26項目からなる。内容は、月日、成分名、1時間ごとの濃度(24個、単位はppb)である。成分は今回用いる酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)、オキシダント(O_x)の他に、硫黄酸化物(SO₂)、浮遊粒子状物質(SPM)などが測定されている。測定及び記録機器の誤作動等で月当たり数ヶ所データに不備がある。まず、その部分の削除・訂正とNO、NO₂、O_x以外データの削除を行ったフロッピーを学生に渡した。この作業には思いの外時間を要した。自動計測機器のデータ取り込みと記録の部分に改良の必要があると考える。作業時間の関係上、1997年4月と8月のデータについて解析させた。

解析はMicrocal Origin (MICROCAL™ Software, Incの科学計算ソフト)を用いた。このソフトは表計算ソフトに比べ高価であり一般性には欠けるが、グラフ操作の機能に優れており、これを習得すれば他のグラフソフト使用は可能になる。作業に当たって解析ソフトの使用法を実例にもとずいて解説した小冊子を作り、学生に渡した。また、大気成分間の化学的関係を考察する際の参考資料として、スモッグチェンバーの実験結果も添付した。

2-2. 解析の重視点

二酸化窒素の生成・消滅機構は、NO、NO₂、O₃間の反応で説明されている。⁴⁾



(1)と(2)の反応は光誘起反応であり、(1)は炭化水素が共存している場合に起こりやすい。(3)は太陽光には関係のない反応で、オゾンによる酸化窒素の酸化反応である。スモッグチェンバー内の実験⁵⁾に基づいた推論により、朝、自動車を中心とした発生源からNOが発生し、ついで太陽による光反応でNO₂が、ついでO₃が発生するため、NO、NO₂、O₃濃度が最大値を示す時間は数時間ずつずれているといわれている。しかし、自然界は開放系であり、そこでの競争反応を解析することは難しく、変化の機構が上記の反応だけで説明できないかもしれない。

今回の実験で、光反応の寄与が明確になるように、太陽光強度が異なる4月と8月のデータを用いた。O₃がオキシダント測定値の主成分であるのでO_x濃度をO₃濃度として扱った。成分間の化学的関係を調べるために、次のような簡単な解析法を行った。まず、各成分濃度を用いて、反応(1)～(3)の平衡定数に対応する濃度比を計算しグラフ化させる。ある時間帯に1つの反応が支配的であれば、その平衡定数に対応する濃度比はほぼ一定値を示すはずである。また、支配的な反応が時間により急激に変化すれば、各平衡定数に対応する濃度比に大きな変化が見られるであろう。

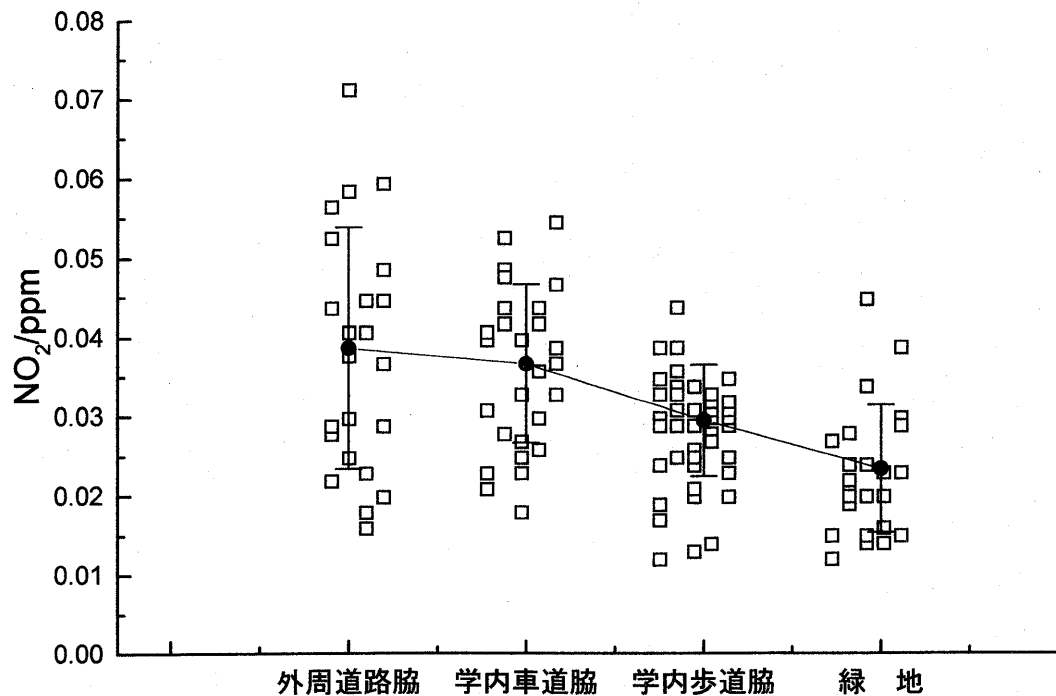


図1 大学構内NO₂濃度 (1997年6月~1999年6月)
各地点について5回の測定日のデータを左から右へずらして示している
□：測定値；●：場所の平均値；バーは平均標準偏差

場所	97/06	97/12	98/06	98/12	99/6	
学内	1A	0.034	0.037	0.021	0.028	0.026
	1B	0.031	0.045	0.027	0.028	0.030
	1C	0.040	0.040	0.025	0.028	0.031
	1D	0.025	0.030	0.032	0.029	0.036
歩道脇	1柳	0.013	0.032	0.025	0.031	0.032
	2A	0.018	0.026	0.014	0.028	0.021
	2B	0.040	0.035	0.035	0.032	0.033
	2C	0.036	0.034	0.030	0.033	0.021
学内車道脇	3A	0.018	0.031	0.027	0.024	0.037
	3B	0.020	0.034	0.022	0.015	0.024
	3C	0.030	0.040	0.026	0.034	0.036
	4A	0.015	0.020	0.017	0.026	0.036
緑地	4C	0.032	0.054	0.034	0.037	0.034
	4D	0.041	0.050	0.041	0.043	0.048
	5C	0.024	0.045	0.028	0.045	0.034
	5D	0.022	0.029	0.026	0.027	0.040
外周道路脇	6C	0.042	0.043	0.024	0.031	0.038
	KA	--	0.049	0.019	0.027	0.056
	2D	0.016	0.020	0.035	0.017	0.024
	3D	0.028	0.029	0.025	0.017	0.031
緑地	5-樹	0.013	0.022	0.046	0.015	0.040
	KB	--	0.025	0.021	0.021	0.030
	K1	--	0.023	0.015	0.024	0.016
	K2	--	0.021	0.016	0.024	0.016
外周道路脇	F1	--	0.029	0.031	0.024	0.046
	F2	--	0.030	0.042	0.019	0.030
	P1	--	0.054	0.039	0.046	0.050
	P2	--	0.058	0.073	0.024	0.061
緑地	道柳	--	0.023	0.026	0.017	0.021
	道桜	--	0.045	0.060	0.042	0.038

表2 大学構内NO₂濃度/ppm
(1997年6月~1999年6月)

3. 方法

実験課題「自動計測データのコンピュータ処理による大気環境データの解析」は次のように構成した。自動計測データを科学計算ソフトにデータとして読み込み、各気体成分濃度の1時間ごとの時間変化のグラフを作成する。次に各気体成分濃度間の関係を検討するグラフ作成し、それをもとに大気中での反応機構を考察する。学生のコンピュータ技術はバラツキが大きいいため具体的な操作マニュアルを作成することが必要である。

3-1. データ読み込みについて

今回は1997年4月と8月のNO, NO₂, O_xデータをフロッピーの中に用意した。テキストデータ利用のポイントは次のとおりである。

- ① 使用する解析ソフトに適した方法でテキストデータをファイルにインポートする。
- ② ワークシート名は解りやすいものにする。ことが次の作業をしやすくする。

3-2. データの操作について

- ① 1時間毎の値を1ヶ月の平均値にする。
- ② 平均値(mean)と平均標準偏差(se)を表にする。

時刻	NO(y)	seNO	NO ₂ (Y)	seNO ₂	O _x (Y)	seO _x
(x)		(yEr±)		(yEr±)		(yEr±)
*	*	*	*	*	*	*

- ③ 表から横軸を時刻としたグラフを作成する。図2に作成した図を示す。
- ④ グラフの体裁を整える。

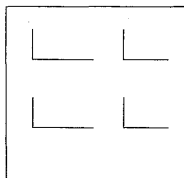
3-3. データの解析—大気環境成分間の反応—

NO, NO₂, O_xの間には太陽光線があると起こりやすい反応(1), (2)と太陽光線が関係しない反応(3)が起これると考えられている。

どの反応が主に起こっているか調べるために(1)~(3)の反応の平衡定数に対応する濃度比 $[\text{NO}][\text{O}_3]/[\text{NO}_2]$ と $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ を計算し、以下の表を作成する。

NO	seNO	NO ₂	seNO ₂	O _x	seO _x	NO*O _x /NO ₂	NO/NO ₂
*	*	*	*	*	*	*	*

左Y軸を $[\text{NO}][\text{O}_3]/[\text{NO}_2]$ 、右Y軸を $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ とした。2つのY軸をもち、時刻をX軸としたグラフを作成し、体裁を整える。図



3に実例を示す図2と図3とをまとめる。図4に実例を示す。

反応式(1)と(3)が主に成り立つときは、 $[\text{NO}][\text{O}_3]/[\text{NO}_2]$ が一定値となり、反応式(2)が主に成り立つときは、 $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ が一定値となることから、作成した図をもとに、大気成分の関係について検討する。

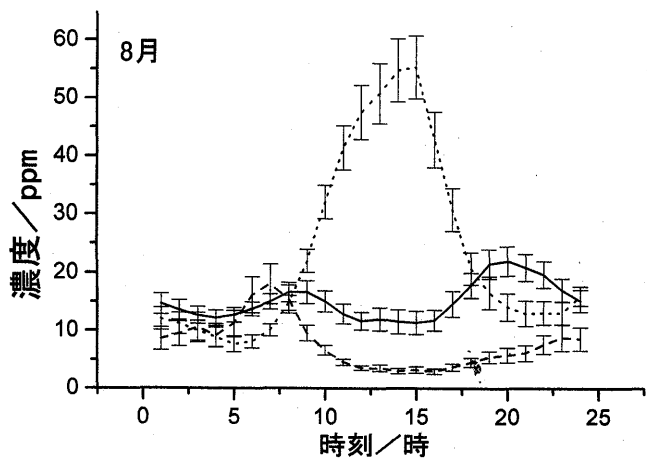
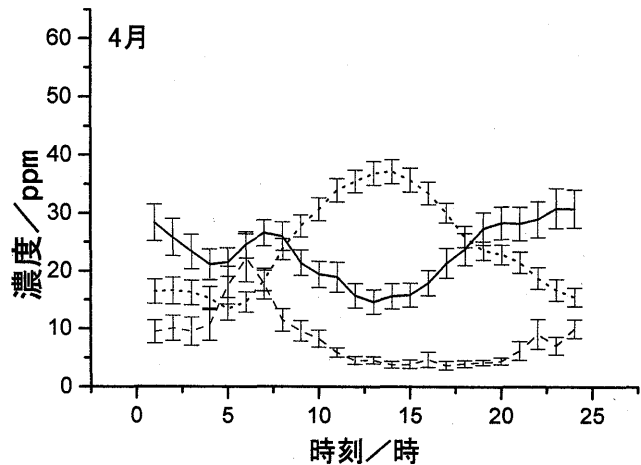


図2 NO, NO₂, O₃濃度の時間変化 (1997年4月, 8月)
 バーは1ヵ月平均に伴う標準偏差
 - - - : NO ; — : NO₂ ; ····· : O₃

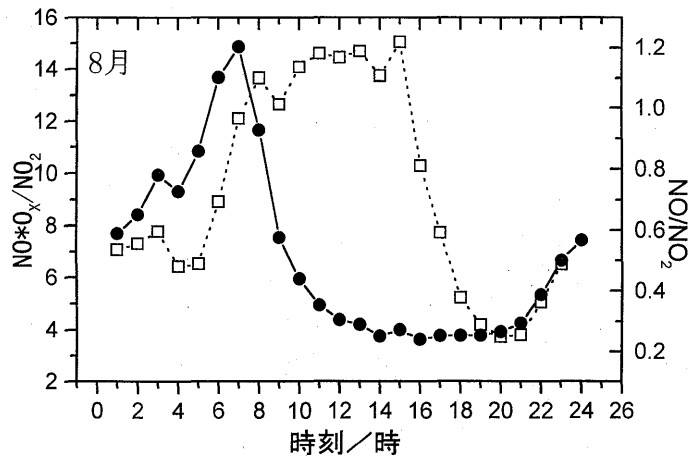
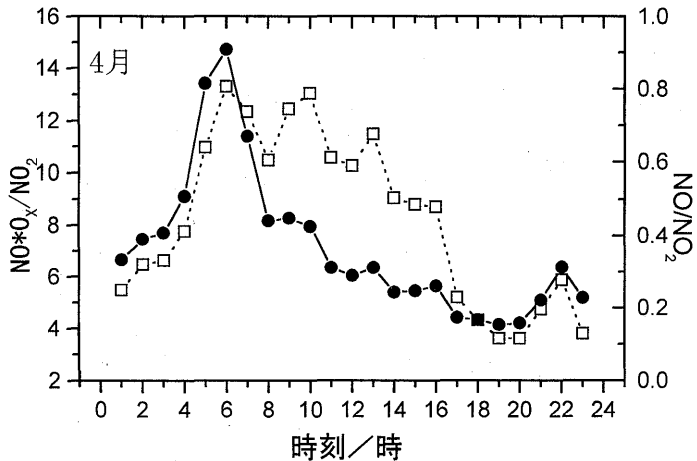


図3 [NO]/[NO₂]と[NO][Ox]/[NO₂]濃度比 (1997年4月, 8月)
 —●— : NO/NO₂ ; ---□--- : NO*Ox/NO₂

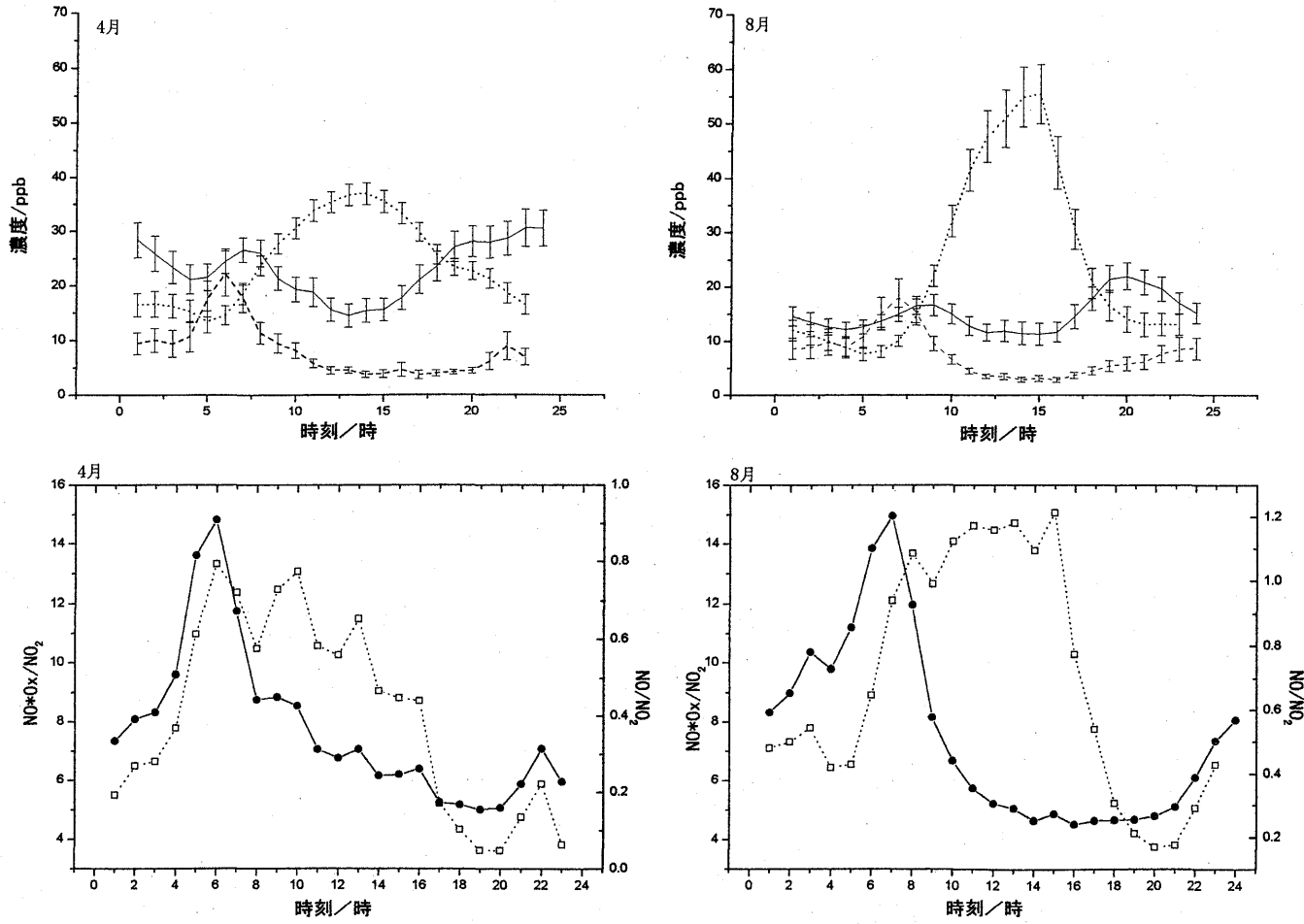


図4 NO, NO₂, O₃濃度の時間変化と濃度比

---□--- : NO ; —●— : NO₂ ; - - - : O₃ ; —●— : NO/NO₂ ; ---□--- : NO*O₃/NO₂

4. 結果と考察

4-1 湿度、温度の条件の検討

学生に解析させるにあたって、いくつかの条件について検討した。

NOは水に溶けにくいだがNO₂は溶けやすい性質があり、大気中のNO₂は湿度が高いと減少する可能性が考えられる。湿度と温度は自動計測されていなかったため、大相模消防署で入手した。データはコンピュータ保存されていなかったため手作業で入力し、温度・湿度とNO、NO₂濃度との関係を検討した。自動計測の際、気温と湿度も同時計測されることが望ましいと考える。

4月の13時～16時のデータについて横軸に湿度をとり、縦軸にNO₂濃度(図5(a))、NO濃度(図5(b))をプロットした。図5に見られるように湿度が増してもNO₂濃度の減少は見られなかったことから、大気中でNO₂が水滴中に溶け込む速度はかなり遅いことがわかる。雲の多い湿度60～70%の条件でNO、NO₂とも高い濃度を示している。このことは、大気循環がNO_x濃度を決定する重要な要素であることを示唆している。同様に温度についてもグラフ化したものが図6である。NO、NO₂濃度はどちらも温度による変化は小さかった。

4-2 考察における学生の考え

この実験課題における学生たちのレポートの記述を幾つか挙げてみる。いつものレポートに比べ、積極的に文献を参照した様子が見られた。

(1) NO、NO₂、O_x濃度(ppb)の月平均値の経時変化について

- ① 1日で時間による変化が顕著であり、季節によっても違いが見られる。大気汚染濃度の時間変化は汚染源の位置の他に、大気の移動・拡散を支配する気象状態が関係するであろう。
- ② O_xについては4月、8月共に日中に濃

度が高くなる。オキシダントは太陽光線があると起こりやすい反応(2)

(NO₂+O₂→NO+O₃)で発生する。オキシダント濃度は気温が高く日射の強い時期に濃度が高くなるため8月の方が濃度が高い。

- ③ 4月と8月共に自動車の活動が多く、大気が安定するのは朝と夕方であるNOは朝に極大値をとり、夕方にははっきりとしたピークは現れない。4月の方が濃度が高い。
- ④ また4月と8月ではNOが極大値を示す時刻に多少のずれがある。このずれは、日の出時刻の差に関連しているのではないか。
- ⑤ NO₂は4月と8月共に朝と夜に2回極大値を示す。夜のピークは太陽光線が関係しない反応(3)(NO+O₃→NO₂+O₂)が起こっているためであると考えられる。また日中濃度が低いのは太陽光線があると起こりやすい反応(2)(NO₂+O₂→NO+O₃)が起こっているためであると考えられる。
- ⑥ 窒素化合物は4月(春)の方が濃度が高く8月(夏)の方が低い。この傾向はオキシダントと逆である。
- ⑦ NO、NO₂、O_xはそれぞれ極大値の起こる時間にずれがある。これは順に光化学反応によって変化していくためである。

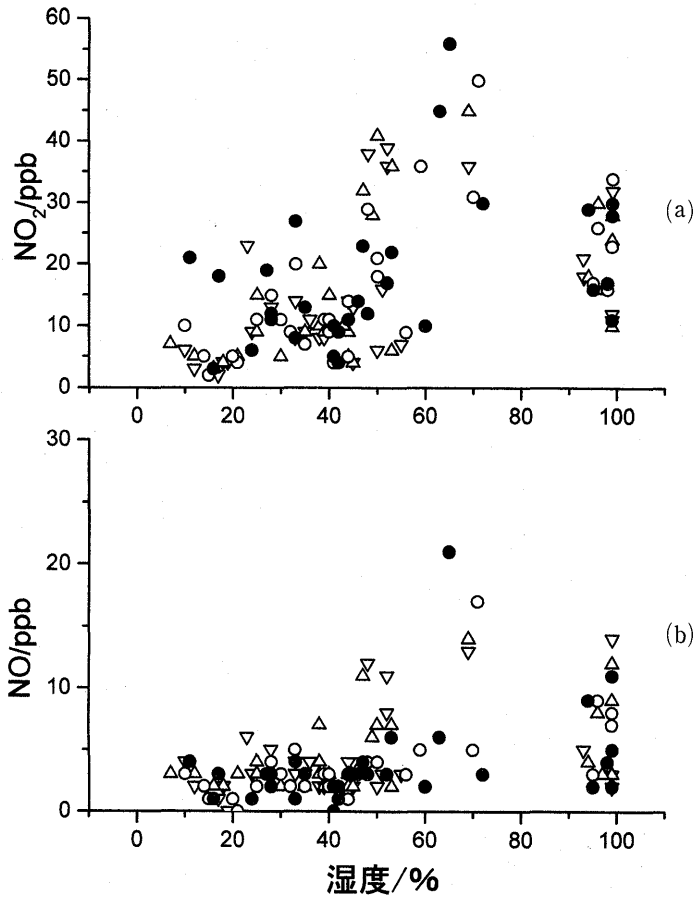


図5 湿度とNO,NO₂濃度 (1997年4月13時~16時)
▽: 13時; △: 14時; ○: 15時; ●: 16時

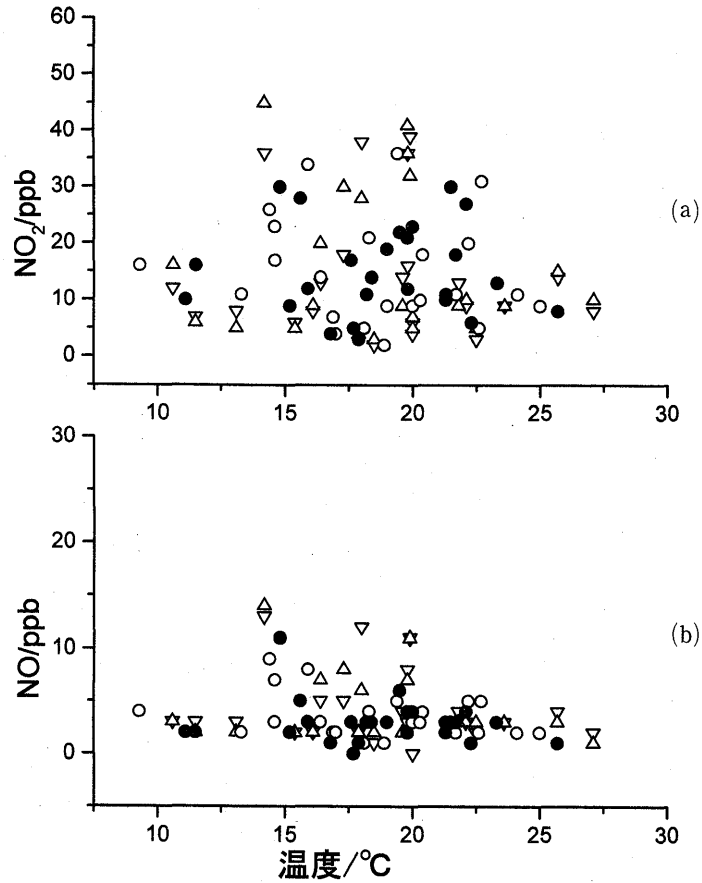


図6 温度とNO,NO₂濃度 (1997年4月13時~16時)
▽: 13時; △: 14時; ○: 15時; ●: 16時

(2) 反応(1)～(3)の平衡定数に対応する濃度比の時間変化について

$[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ は反応(1)に、 $[\text{NO}][\text{O}_3]/[\text{NO}_2]$ は反応(2)と(3)に対応する。この濃度比のグラフから学生は、次の様に考察している。

- ① 基本的には2種類の濃度比の時間変化は4月、8月とも共通である。
- ② $[\text{NO}][\text{O}_3]/[\text{NO}_2]$ の値は4月と8月共に昼間に値が一定値を示す。4月は6時から10時であるが、8月は10時から16時の間一定値であることから、この時間帯は(2)の光化学反応が支配的であると考えられる。
- ③ 酸化窒素と二酸化窒素の濃度比 $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ は、4月、8月とも14時から20時の時間はほぼ一定値を示す。この時間帯はNOがNO₂に光酸化される反応がかなり支配的であるが、その他の時間帯はいくつかの反応が拮抗していると思われる。

(3) 光の関係しない反応について

NOとNO₂濃度(ppb)の経時変化をプロットしてみるとNOの顕著なピークは午前中にあり、NO₂のピークは夜中にもある。NOの発生からNO₂の発生、O₃への変化による各成分の最大濃度時間のずれは数時間と考えられているので、NO₂の発生に光の関係しないNOとO₃の反応、 $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ が重要な過程であることがわかる。

5. まとめ

学生らは、NO₂の発生・消滅過程を考える時、日中起こる光反応による増加の他に、夜間はオキシダントによる酸化で増加する過程が重要であることにも気づいている。これは自動計測データを使ったことの利点である。

山口勝三らは、夜間気温逆転現象で汚染物質値が地表付近に閉じ込められること、この

層でO₃の濃度が非常に小さくなることを報告している。⁵⁾ 今回のデータに見られるNO₂の夜間のピークは、逆転層内で $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ の反応が効率よく起こっているためと説明することもできる。

大気汚染物質自動計測データの活用は、カリキュラムに含まれている大学構内の二酸化窒素濃度マップ作成と併せて、化学領域の環境への理解を深める教材として位置づけることができると考える。学生は一連のパソコンによる作業をする中で、多様なコンピュータ利用法に興味を示し、パソコンの習熟度にも目を見張る進歩があった。パソコンの上達には、はっきりした目的があるとその成果はきわめて大である。今後もデータの提供を受け、いろいろな切り口で大気汚染に関して検討する予定である。

今回使用したデータは埼玉県環境生活部大気保全課より快く提供していただいたものです。ここに深謝いたします。

文 献

- 1) 小松原恵子・大橋ゆか子：学習効果を上げる試み — 教育学部化学実験の場合 —, 文教大学教育学部紀要, 第31集, 14-22, (1997).
- 2) 天谷和夫：大気の汚れ, 合同出版, 55-64, (1996).
- 3) 小松原恵子・大橋ゆか子：大学化学実験カリキュラムでの環境教材—吸光度法によるNO₂濃度マップの作成—, 文教大学教育学部紀要, 第32集, 126-139, (1998).
- 4) 木地実夫、加藤暢夫：環境改善の化学, 大日本図書, 73-76, (1986).
- 5) 吉田忠雄：環境保全の科学技術, 丸善, 51-55, (1981).
- 6) 山口勝三、菊地立、斎藤絏一：環境の科学, 培風館, 162-163, (1998).