

実践報告

中等教育段階における金属イオンの系統分離に関する 新条件の実践報告

岡島 俊哉* ・ 栗嶋 香奈**

Practice on the Methodical Procedure on Qualitative Analysis
of Some Metal Ions in Secondary Education

Toshiya OKAJIMA* and Kana KURISHIMA**

【要約】

金属イオンの系統分離法は、環境水中の重金属イオンを検出するための分析法である。重金属イオンは健康被害をもたらすことが多く、その性質を知ること为基础とした分析法の理解は生活にも役立つ。本実践報告では、金属イオンの混合溶液の系統分析を中等教育段階の生徒を対象に実践し、従来の方法との実践上の利点や改善点について検討した結果について報告する。

【キーワード】

金属イオン, 系統分析, 中等教育

1. 緒言

近年、様々な金属イオンが環境水中に放出され、人に健康被害をもたらしてきた。金属イオンの系統分離は中等教育段階において化学分析法を習得するための良い教材になっているし、近年の化学物質による環境破壊を阻止する教育にも貢献している。

以前、著者らは「佐賀大学文化教育学部研究論文集 第19集第1号」¹⁾において、金属イオンの系統分離法の条件検討を行った。この検討を行った理由は、金属イオンの系統分離が学校で化学実験を行う最も適した教材の一つではあるものの、^{2,3)}実際に実験を行った場合に、教科書や図録等で示された写真のような綺麗な結果を与えないことが多いことがあるためである。生徒等が見る写真と教員が示す結果との間に差が生じ、結果的に教員への心理的な負荷を生じる。

さらに、有毒な硫化水素 (H₂S) ガスの取り扱いについても、安全という面から、化学物質の取扱に不慣れた教員が実験を敬遠してしまう要因の一つにもなっていると考えられる。

本研究では、金属イオンの系統分離において改

善した新条件を中学校の生徒の実験で使用した結果について報告する。

2. タイムテーブル

実践にはおよそ2時間20分を要した。対象は佐賀大学文化教育学部附属中学校の3年生6名である。およそのタイムテーブルを示す。

- | | |
|-----------------|---|
| ① 9:55 - 10:00 | 挨拶 |
| ② 10:00 - 10:15 | 事前テスト |
| ③ 10:15 - 10:30 | 事前テストの答え合わせ
金属イオンの系統分離
の意義, 概要の説明 |
| ④ 10:30 - 12:00 | 実験, 片付け |
| ⑤ 12:00 - 12:15 | まとめ, アンケート
である。 |

②の事前テストでは4問出題し、用いる器具の名称、今回の実験で用いる化学物質の化学式、および知っている金属の名称などを記載させた。その結果生徒は全員、器具の名称を正解した (図1)。

また、化学式は、「水、銀、銅、鉄、塩酸、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム」について

*佐賀大学文化教育学部

**佐賀大学文化教育学部学校教育課程

記載させた。金属元素のような単原子元素については全員正解したが、後2者のような化合物については、まだ覚えきっていないためか間違った生徒もいた。

金属イオンの種類等について思いつくものを書かせたところ、一般的な重金属について多く記載が見られた。軽金属についてはほとんど記載がなかった。例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウムなどについては（アルカリ金属やアルカリ土類金属という群名はついているものの）“金属”というイメージがあまりないのかもしれない。

金属の化学式については解答できたが、金属イオンという言葉は習っていないと予想されたため、金属ナトリウムを用いて、金属は通常水に溶解しないが金属イオンは水に溶解する（しやすい）ことを実演した。金属として鉄、銅あるいはアルミニウムなどが水に溶けないことを生徒は理解していたが、それが目の前で見える形で水に溶けて行くことを示す（見せる）ことが重要と考えたからである。

z



(図1)

以下、金属ナトリウムの溶解実験について述べる。試薬棚の鍵を開けさせて金属ナトリウムの容器を持って来させた。金属ナトリウムは通常、液体の水や空気中の水分（水蒸気）によって発火する危険があるため、石油等の有機溶媒中に保管してある。プラスチックの容器に石油を入れその中に金属ナトリウムを沈めてあり、そのプラスチック容器が金属製の缶の中に入れてある（図2）。

3. 金属ナトリウムの溶解実験



(図2)

缶を開けて中のプラスチック容器を取出して蓋を開け、ピンセットで金属ナトリウムをつまみ出す。つまみ出された固形物の表面は酸化あるいは水分などによって被膜ができており本来の金属ナトリウムの表面ではない（図3）。

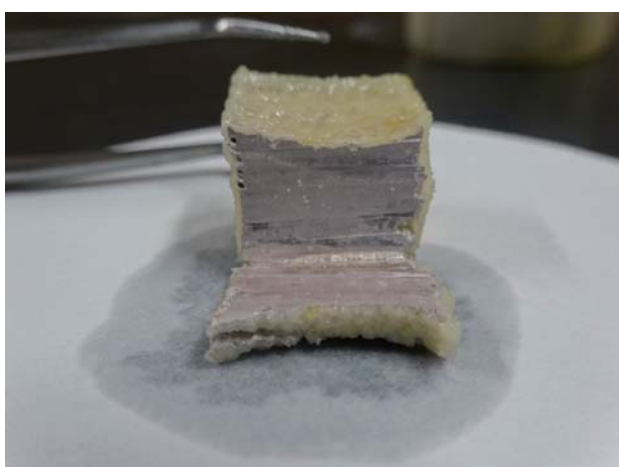


(図3)

液体分を吸わせるためろ紙の上に固形物を置き、包丁やナイフなどで切る。金属とはいえナトリウムは柔らかく、少し力を入れると簡単に切れる（図4）。金属光沢に輝いている表面が露出するが、その表面の色は空気中の水分によってたちまち変色して光沢を失う。切り取る厚みは 1mm 程度で十分である（図5）。



(図4)



(図5)

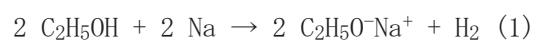
その色の変化を生徒に見せる。別に、再度切り取って変色する前に静かにエタノール (C₂H₅OH, 20mL程度) に入れる。エタノールを用いたのは水に入れると反応が早すぎて発火する恐れがあるためである。実際、これをカリウムで行うとほぼ必ず火が出る。

エタノールに入れると直ちに金属ナトリウムの個体表面から泡が発生してくる (図6)。



(図6)

この泡は何かを生徒に問うと、直ちには回答は返って来なかったが、1名から水素 (H₂) ではないか、との正解があった。なぜそのように思ったかを問うてみると、明確な理由はないようであったが、これまでに電気分解などにおいて金属表面から泡が出てくる現象は見てきている。生徒が回答する表情および態度から、問われたときにしばしば起こりうるいわゆる“当てずっぽう”ではない想像力であったと感じた。実際、この時に発生している泡 (気体) は水素 (H₂) である。その反応式は下記の通りである。



この反応は上式(1)のように起こり、水素が発生する。水素は泡として観察できる。ナトリウムは最初は固体として投入されるが、その後、徐々にエタノールに溶解して消滅する (見えなくなる)。この現象を利用して (通常は水に溶けない) 固体の金属が金属イオンに変化して視界から消え去ることを説明した。附属中学校の生徒は、この説明を理解できた。

その後、ナトリウムの反応から金属イオンの分析に展開した。金属イオンについては3年生の10月頃から習うため、今回の実践はその直前ということになったので、ナトリウムの溶解実験を生徒にさせることで、金属イオンが液体に溶解していることを事前学習させたわけである。

まず、原子、分子、単体と混合物について復習した後、イオン（電荷）について説明し、その例として金属イオンを紹介した。その後、化学反応により媒体としての液体に溶解しにくい物質が生成した場合に沈殿物（固形物）が観察されてくること、その色は化合物によって様々であり、金属イオンが異なる場合に特徴的に様々な色の沈殿物（固形物）が観察されてくることを説明した。

4. 金属イオンの所在

金属ナトリウムの溶解実験を通して、ナトリウムだけではなく様々な金属がイオンとして水に溶解していること、溶解性は酸やアルカリなど水の液性によって変化し、通常は見えていた金属が次第になくなっていくこと、環境中においては特に酸性雨（雪・霧）などの雨水に含まれる酸性物質によって溶解されやすくなること、などを説明した。すなわち、金属自体は目に見えるが、金属がイオンになると目には見えなくなる（溶解すること）を、金属ナトリウムのエタノールへの溶解反応を用いて生徒に確認させた。そして、酸性雨などによって銅像の表面が変色して線状に流下した跡が目立ったり、コンクリート中の成分が溶解して“コンクリートつらら”が生じたりという酸性雨による被害例を紹介した。火山地帯などにおいて特徴的に見られる景観や、宝石が見せる様々な色彩も金属イオンに起因するものが多い。

このように、金属イオンは水などに溶解して様々な自然現象を見せてくれるが、近年では工場排水などにも含まれて人為的に放出され健康被害ももたらしてきた。

そのことを思い出してもらうために、公害問題にも言及した。生徒は、“水俣病”や“イタイイタイ病”が水銀やカドミウムによって発生したことを直ちに回答した。その後、水俣病については、

その水銀はどこに含まれていたのか、あるいはなぜ“メチル水銀”という言葉をしばしば耳にするのか、イタイイタイ病については、なぜ亜鉛の精錬においてカドミウムが問題となったのか、など若干の補足説明を行った。

また、蒸留水の製造装置を観察させた。水道水の中にはミネラル分（カルシウムやマグネシウムなど）が含まれているので、蒸留を繰り返し行うとガラス製の蒸留釜の内壁にほぼ白色の固体がびっしりと付着する状況を観察させた（図7）。



(図7)

その後、地熱発電所において地下から水蒸気を取り出す管の内部に、このような高温の熱水に溶解しているミネラルを主成分とする固形物が付着している写真を見せ（図8）、（成分としては大きく異なるものの）動脈硬化についても触れることにより、現象の関連付けを行った。このように、液体に溶解した成分が含まれている場合に、ある条件下において析出が見られるという現象を観察した先に、その理由を様々な現象に応用していく力が身に付いて行く。今回の例では、高温の熱水に溶解できるだけのミネラルが溶けている場合にその水の温度が低下した場合に固体の析出が起こること、血液（水を主成分とする）には脂肪や油分が溶けているがその濃度の高い状況が継続すれば血管内壁面への付着が進行して内腔を狭くしていくことが虚血性疾患につながるなどである。

このように金属イオンは自然にあるいは人為的に環境水中に放出されていること、そして特に工場などからの人為的放出については、水質汚濁防止法という法律はあるものの、基本的には環境基準（濃度）を満たしていれば放出して良いこと、すなわち、高濃度でなければ（希釈すれば）放出できること、などを説明した。



(図8)

最近では社会に企業の社会的責任（CSR）の考え方が広まりつつあるので、最低限の基準さえ遵守していればいくらかでも放出して良いという企業は少なくなっていると期待するが、それでもなお、不法投棄や廃棄物処分場などからの滲出水の影響などがゼロとは言えないので、このように環境水からの金属イオンの検出について理解しておくことは、研究者や教育者のみならず一生活者としても知っておくことが望ましいと考える。

5. 金属イオンの系統分離実験

一般に金属は水に溶けないとされるが、実際には低濃度でも環境中に金属イオンとして存在してくるという説明を行った。今回実験する系統分析では、沈殿を形成させるが、どの手順の段階でどのような色の固形物が現れたか、あるいは変化がなかったかによって、どのような金属イオンが含まれているかが定性的に特定できることを説明した。一般には、手順によって6つの群の金属イオンの種類に区分されるので、生徒が分析する混合溶液試料には異なる群に属する金属を溶解させておいた。

そして、金属イオンの系統分析の実験操作に入った。今回は2人1班での実験を設定した。4種類の金属イオン（ Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} ）を各班毎に異なる種類を混ぜて混合水を作成し、一連の実験操作を行い、各班毎に4種類の金属のうち、どの金属が入っていたかを検出させる実験である。混合させてある金属種について生徒はもちろん知らない。

(1) 器具と試薬

今回の実験で用いた器具と試薬を下記に示す。

- ① 金属イオンの混合試料
- ② 検出試薬（塩酸、硫化水素ガス、希硝酸、アンモニア水、炭酸水素ナトリウム水溶液）
- ③ 試験管 数本、試験管鉢、試験管台
- ④ 漏斗・ろ紙（沈殿物ろ過）
- ⑤ アルコールランプ・沸騰石
（溶液加熱 - 硫化水素ガス揮散）
- ⑤ 駒込ピペット、パスツールピペット
（パスツールピペットは細い部分が短いタイプのものが望ましい（折れやすい））

(2) 実験操作と結果

実験は、基本的に文献 1) に示す手順で行った。本報告では、その手順の詳細は省略するので文献を参照されたい。

生徒には4種類の金属イオンのうち、3種類を混合した溶液を配布した。生徒を3つの班に分け、各班毎に特徴的に観察できた現象とその理由あるいは対応策を下記に示した。

- ①1班：混合した金属イオン = Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Ba^{2+}
 Ag^+ の白色沈殿は容易に観察された。しかし、 Fe^{3+} の検出段階で緑黒色沈殿が発生した（図9）。この沈殿は大部分が FeS であり、この理由は前段階の Cu^{2+} の検出に用いた硫化水素を希硝酸と加熱等によって十分に除去できず、 Fe^{2+} が十分に Fe^{3+} に酸化されていなかったためと考えられる。沈殿が完全に黒色ではなく緑色に見えるのは、 Fe^{3+} と Fe^{2+} が混ざっているためと考えられる。

今後のさらなる改善策としては、硫化水素ガスを加熱によって除去した後、希硝酸を加えさらに2~3分間加熱を続ける、というように手順をさらに明確にすることによって対応する。文献 2) 記載の手順はそうになっているが (図10)、生徒は加熱等の時間が待ちきれない、あるいは“良く振る”という操作の“良く”を時間内継続して十分にしない (できない) 傾向が見られた。



(図 9(左), 10)

②2班：混合した金属イオン = Ag^+ , Cu^{2+} , Ba^{2+}
 Fe^{3+} が存在しないことを検出できた。最も検出時の状況が教科書や図録のようにいかない Fe^{3+} が含まれていないため、スムーズに実験を終了できた。

③3班：混合した金属イオン = Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ba^{2+}
 Ag^+ が含まれていなかったため、塩酸では沈殿は生成せず、その他の3種類の金属イオンが検出できた。1班と同様、 Fe^{3+} の検出の際に、 Fe^{2+} に由来する FeS の黒色沈殿が発生した。1班、3班ともに、この黒色沈殿をろ過するとろ紙上で空気中の酸素により FeS が酸化されて褐色に変化することによって、生徒は Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されていく状況を理解できる。また、 Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化する際に希硝酸を用いるが、硫化水素ガスが残留していると硫化水素が酸化されて硫黄を生じて白濁した。この白濁はかなり強く、色の変化を見にくくするため、ろ別する必要がある。

ある。

この実験の際、コントロールとして教員が同じ実験を生徒とは別に平行して行っていたが、その結果は褐色の沈殿となっていることも確かめた (図10)。この段階は最も成功率が低いので、今後は、 Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化させるための条件 (還元性の硫化水素ガスを完全に除去すること、その後に希硝酸を加えてしばらくの間加熱を継続すること) を徹底させる必要を感じた。すなわち、新たな操作手順は確立できたものの、実験者の実験操作の正確性への注意力向上にも留意する必要があることがわかった。



(図11)

6. 考察とまとめ

中学生による三つの班の実験結果は、操作としては大変満足できるレベルにあった。実験の具体的な操作を個々には的確にできたこと、化学物質の性質と反応に関する一般的な知識を基盤とした想像力の豊かさを見出すことができた。改善点としては、生徒の技術の未熟さというよりも、物質の性質と反応の微妙性の (詳細な) 理解が十分ではないことに由来する操作の緻密さの不十分さが挙げられる。なぜその操作をおろそかにできないのか、一連の操作の中で最も注意しなければならない段階はどれか、などある程度の知識を持たな

ければ意識できない操作（や段階）（攪拌，加熱，滴下，混合など）を見極めるためには，常に実験ができる環境をつくり，実験できる時間を与えなければならないことを（教員側が）確信できたことが大きい。

生徒のアンケート結果から，生徒の反応は全員「大変楽しく満足できた」であった。5段階評価のうち全員最高の5点であった。

実験操作自体は，検出試薬の滴下，精製した沈殿のろ過の繰り返しであり，その過程の中に加熱や流下水素ガスの吹き込み，などの操作が入った比較的ルーティン的な操作である。今回，自主的に（手を挙げて）実験に参画してくれた生徒の反応から判断する限り，一般法則から類推できる，あるいは，好奇心を持って様々な器具や設備を観察する態度が身に付いていたことが，このような好評価の最も大きな理由と考えられる。すなわち，実験とその操作そのものに加えて，ナトリウムを扱った体験，蒸留装置を見た体験，および様々な自然現象と結びつく説明を聞いた体験，をしたことが興味を持続できた理由と推測できた。

金属イオンの系統分析法については，教科書や図録等には具体的な手順，現場でしかわからない操作，試薬等の量，加熱の時間，などは詳細には記載されていない。このことが，実験に取り組みにくくし，教員の実験離れや結果としての生徒の理科離れに結びつくとして推測している。まずはこれらの実験を成功させるための要素をより具体的に示すことが重要であり，その上で，難しい操作も幾つかあるので多くの実験を行って経験知を高める時間も必要である。

金属イオンの6つの区分については，具体的な操作手順などが確立できた。今後は，金属群ごとの操作を行い，その手順を実際に行うことができる教員を育成することが重要である。例えば銀イオンの群であれば，銀イオン (Ag^+)，鉛イオン (Pb^{2+})，水銀イオン (Hg^{2+}) はいずれも塩酸によって白色沈殿を生成するため，これら3種類の金属イオンは塩酸を加えただけでは特定できない。¹⁾

そのため，各群の金属に分けた後にその群に属するいくつかの金属のうちどの金属が該当する

か（存在しているか）さらなる検出操作を行わせ，3種類の金属のうちどれが含まれているかまで特定できる教員を育成する。

今後は，それぞれの金属の群ごとの操作の具体的な条件まで確立することが必要である。その結果として，金属イオンの系統分析の全体像をイメージでき，実験の現場で臨機応変に対応できる理科教員を育成して行きたい。

7. 実験の意義と環境問題の意識化（内在化）

本実験で取り上げた重金属の多くは，生活環境への影響や健康影響が大きい。重金属は環境汚染を与える化学物質の一群である。現在，発展途上国などにおいて水銀汚染など世界的に問題となっている金属もあるものの，多くの金属は排出規制の対象となり，多くの国では重金属汚染は総じて改善の方向に進んでいる。化学実験を経験する意義は，もちろん化学という分野自身を学ぶ意義はあるものの，一方では環境汚染を引き起こしている原因の一つが化学物質の拡散であることを理解し，日常的にまた生活上でも対処法を学ぶためにも必要なことである。しかしながら，最近では地球温暖化や生態系の破壊などに比べて，重金属汚染を身近な応用例として取り上げる機会が少なくなってきた。重金属が関わる環境汚染が大きく改善されてきたという好ましい状況が生まれてきた一方で，化学という分野を学ぶ必然性（環境マインドと呼ばれる環境保全の姿勢や態度）を生徒自身に考え続けさせることが難しくなっていると感じている。その結果として今後，重金属が原因となるような新たな環境破壊を生じることが無いよう，化学教育を適切に行う必要性を新ためて感じるところである。

【参考文献】

- (1) 岡島俊哉・栗嶋香奈，佐賀大学文化教育学部研究論文集 第19集第1号，pp181～192 2014.
- (2) 数研出版編集部，新課程 視覚でとらえるフォトサイエンス 化学図録，数研出版，pp158-159.
- (3) 浜島書店編集部，ニューステージ新化学図表，浜島書店，pp162-163. 2011.