

# 高校生の視点に立った Belousov-Zhabotinsky 反応の長時間挙動の解析



実施担当者 茨城県立水戸第二高等学校  
教諭 西田 淳

## 1 はじめに

本校数理科学同好会では、長年にわたり Belousov-Zhabotinsky 反応の長時間挙動に関する研究を行ってきた。本校は SSH の指定校であるが、研究環境としては大学などの足元にも及ばず、生徒は自由な発想と地道な努力を背景に様々な工夫を行いながら研究を進めている。本研究において、BZ 反応の長時間挙動について酸素の影響を確かめるため、大型のグローブボックスがない中で、いかにして酸素の影響を抑えて実験を進めるのか、生徒は様々なアイデアを出し合って実験を進めた。それらのアイデアを実現するためには、一般的な高校の実験室の器具では難しい部分があり、それらを実現するために研究環境を改善することとした。生徒のアイデアを活かしやすい実験環境を構築し、高校生の自由な発想を生かした実験を数多く行い、BZ 反応の長時間挙動の解析をさらに深め、新しい発見につなげていくことが本研究の目的である。

## 2 閉鎖系 Belousov-Zhabotinsky 反応における酸素の影響

### 2-1 研究の背景

BZ 反応とは、均質な溶液にも関わらず周期的に溶液の色や酸化還元電位が変化する反応である。図 1 は触媒にフェロインを用いた場合の電位の変化を表したグラフである。縦軸が酸化還元電位  $E_{ORP}$ 、横軸が時間を表す。低電位の際は、フェロインの方が高濃度で溶液の色は青色、高電位の際は、フェリインの方が高濃度で溶液の色は赤色に変化する。本校の研究において BZ 反応は、今までに酸化定常状態、還元定常状態、振動の復活、第 2 ステージ振動のみ、の 4 つの振動の停止の仕方が確認されている<sup>1)</sup> (図 2)。横軸にマロン酸の初濃度、縦軸に臭素酸ナトリウムの初濃度をとり、状態分岐図を描くと図 3 の通りになる。△は酸化定常状態、□は還元定常状態、●は振動の復活、○は第 2 ステージ振動のみを表す。

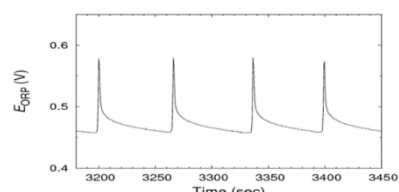


図 1 酸化還元電位の変化

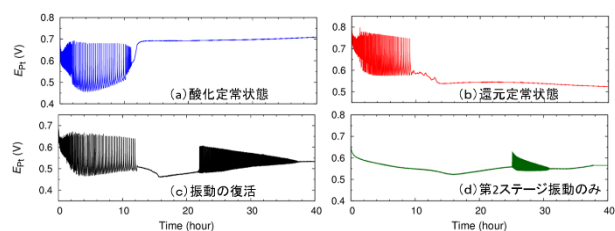


図 2 電位の変化の様子

これまでの研究により、振動の停止と復活にはマロン酸と臭素酸ナトリウムの初濃度および、触媒として加えるフェロインの濃度が大きく影響していることが示唆されてきた。それに加えて、溶液表面に油膜を作り実験を行ったところ、波形が変化することが確認できた<sup>2)</sup>。油膜により空気の取り込み量が減ったためであると考えられ、窒素は不活性であるため、酸素の影響が大きいと考えている。今回は、油膜がある条件下でマロン酸と臭素酸ナトリウムの初濃度を変化させた場合の結果と、シリコーン油を用いた実験及び窒素気流下での実験の結果を報告する。

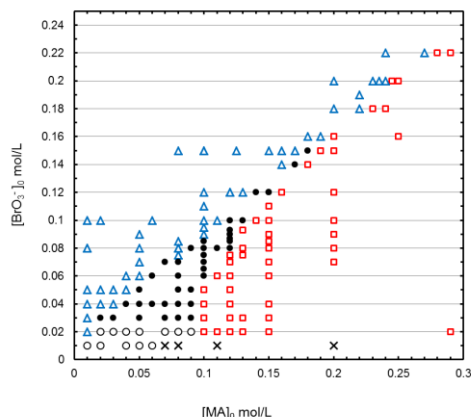


図3 フェロイン触媒での状態分岐図

## 2-2 実験方法

硫酸・フェロインの初濃度を固定し、マロン酸・臭素酸ナトリウムの初濃度を変化させ反応液を20mL ビーカーに加える。フェロインを加えた後、白金複合電極電位を48時間にわたり測定する。溶液はマグネティックスターラーで攪拌速度を250rpmに設定し、恒温水槽で約25°Cに保つ。データはAD変換器を通して記録用PCに記録する。条件に応じて表面に油を敷いたり、空気を窒素で置換したりすることによって、酸素の影響を抑える。

## 2-3 溶液表面に油を敷いて、初濃度を変化させた場合

先行研究では、還元定常状態になる初濃度条件で、溶液表面に油を敷いたところ、振動が停止せず滑らかに収束する様子が見られた(図4-1)。この結果は、第1ステージ振動と第二ステージ振動が重なったような形になったと考えられたので、比較を行うために周期と振幅をグラフ化してみたところ、サラダ油を敷いた場合の周期と振幅の変化は、振動の復活の場合をつなげた形と似たような形になることが確認された。そこで生徒たちは、振動の復活の条件でも同じような結果が得られると予想し、実験を行った。その結果(図4-2)、実験②と同じように振動の停止が見られず、第1ステージ振動と第2ステージ振動が繋がったような形になった。

さらに、第2ステージ振動のみになる初濃度条件でも同じように実験を行ったところ、振動の停止が見られない結果が得られた(図4-3)。

しかしながら、酸化定常状態になる条件での実験では、油膜の有無による違いは見られなかった。これは、酸化定常状態は酸化剤が過剰にある条件のため、酸素の影響をあまり受けなかったためではないかと考えている。

## 2-4 シリコーン油を用いての実験

サラダ油を用いた実験の結果について、生徒たちが様々な発表会などで発表する中で、大学の先生や高校生たちから、油による直接的な反応への影響があるのではないかとのお話をいただいた。そこで生徒はサラダ油の問題点について考察し、サラダ油は、商品によってその組成がまちまちであること、構造内に二重結合を持って

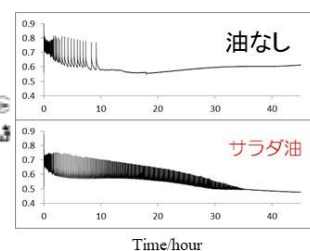


図4-1 還元定常状態

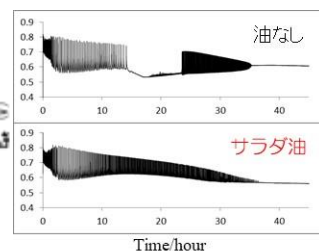


図4-2 振動の復活

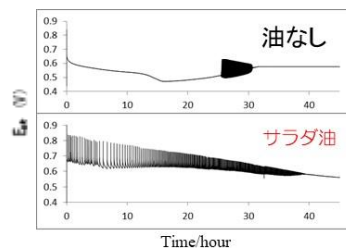


図4-3 第二ステージ振動のみ

おりそこが反応に影響を与える可能性があることが問題ではないかということになった。そこで、構造がはっきりとしており、化学薬品耐性の高いシリコン油（信越化学 KF-96-100SC）を用いて還元定常状態になる条件で実験したところ、油膜の厚さにともなって、徐々に振動が復活していく様子が見られた（図 5-1）。普段使っているビーカーでは油膜の厚さが 6 mm 程度までしか作れないため、生徒たちはビーカーの容量を大きくして実験しようと試みたが、予備実験の油を敷かない条件で波形が変わってしまうことが確認された。表面積が増えたことにより酸素の取り込み量が変わってしまったためと考えたので、同じ直径のトールビーカーを作成し、40 mm まで油膜を厚くして実験したところ、サラダ油を用いて実験した際と同じように振動の停止がほぼ見られない結果を得ることができた（図 5-2）。

## 2-5 窒素で空気を置換しての実験

さらに溶液表面での油による直接的な影響を抑えるため、空気を窒素で置換して実験を行うこととした。本実験では図のように恒温水槽内にビーカーを設置し電極をつないでいるため、ビーカー部分のみを窒素雰囲気下の環境に設定することが難しい（図 6）。そこで生徒は、水槽ごと大きなビニール袋で覆い実験を試みた（図 7）。しかしながらこれだと、水槽の外部にある廃熱部分まで覆ってしまうこととなり、排熱ができなくなって途中で高温装置が停止してしまうために断念した。次に上部だけビニール袋で覆うというアイデアを試みた。ビニール袋をかぶせただけで、水槽との接続部分をマグネットで固定し、一定量の窒素を流入しながら実験を行ったが、密閉が十分ではなく、ビニール袋内の酸素濃度が 5% 以下にはならなかった。そのため、波形に大きな変化を見ることができなかった。学会などで生徒がその問題などについて伝えたところ、窒素雰囲気下ではなく窒素気流中での実験に切り替えてはどうかというアドバイスをいただき、実験を行うこととした。本実験では 48 時間窒素を流し続けなければならないため、ガスポンベの容量から 1 分当たりの流量を求めて調整することにしたが、既存のポンベには流量の調整装置がついておらず、流量を測るための方法を考えることとした。その中で水草の飼育などで二酸化炭素の流量を調整するために用いられるバブルカウンターを知り、同じように気泡の数を測ることによって流量測定を試みた。1 分間の泡の数と体積との関係をメスシリンダーを用いた水上置換によって求め調整を行うこととし、1 分間で 500mL の窒素流量になるように調整を行った。しかしながら、ポンベについていた減圧弁では流量の微調整が難しく、毎回一定量の窒素を流すまでに調整に苦労したため、最終的に、微量流量計を付けて実験をすることとした。その結果、図のように油膜をはった時のグラフと同様の結果を得ることができた（図 9）。しかしながら窒素ポンベ中の窒素は非常に乾燥していることもあり、48 時間溶液表面に吹きかけ続けると溶液が蒸発して体積が減ってしまうことが確認された。そのため、バブルカウンターを再度取り付け、窒素に湿気を与えながら実験を行っている。

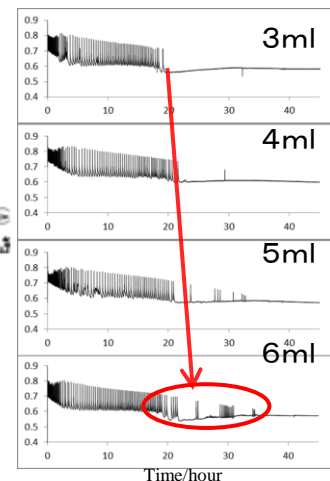


図 5-1 シリコン油膜

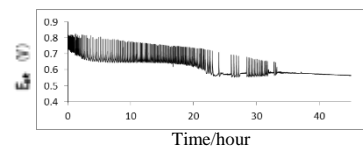


図 5-2 シリコン油膜 40 mm



図 6 実験の様子



図 7 全体を覆う様子



図 8 バブルカウンター

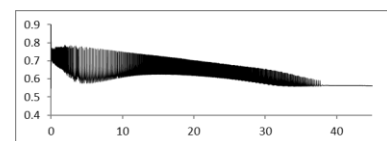


図 9 窒素気流下

### 3 まとめ

本研究により、閉鎖系 Belousov-Zhabotinsky 反応において、酸素の取り込み量によって波形が変わることが示唆された。従来マロン酸と臭素酸の初濃度により大きな波形の変化が確認されていたが、酸素の取り込む量が減ったことで、初濃度の変化に伴わずに振動の停止が見られない条件があることが分かった。このことから振動の停止については、酸素の影響が大きいことが示唆された。また、サラダ油、シリコーン油、窒素気流下の実験により、同様の結果を得ることができたことで、不安視されていたサラダ油を用いた実験の結果についても、一定の信頼性を得ることができたのではないかと考えている。

今後の展望として、今までの 10 年以上の同好会活動の中で初濃度などの条件を変えながら数百に及ぶ実験を繰り返してきた実験量に比べ今回の窒素気流下での実験は圧倒的にデータが少なく、全体的な傾向を見るまでにはいたっていないので、窒素気流中での実験回数を増やしたい。また、これも生徒が学会発表などで各先生方とディスカッションする中で新たなアイデアとして挙げたものであるが、直接的に測定機器を用いて溶液中の酸素濃度を測定し、仮説の検証を行う必要があると考えている。今回の助成により溶存酸素計と測定用の電極を準備することができ、現在は長時間測定に向けてのソフトウェアと測定器との調整を進めている段階である。また、従来の研究の中でフェロインの初濃度の違いによって、振動の停止と復活に影響があることが示唆されているのでフェロインの初濃度を変化させつつ、酸素の取り込み量を抑えるような実験条件を整えることでどのどちらの影響が大きいのかを検証していきたい。

本研究において、実験を進める中でできるだけ高校生の視点に立って実験を進めることを心がけた。ともすると、このように専門性の高い研究を進めることあたっては、教員の指示の下で生徒が盲目的に実験を進めることになりかねないという危機感を持っている。結果を求めることも大切であるし、私自身が効率的な手順で実験を進めたいという気持ちも持っている。しかし、教員がうまくいかないと思っていたアイデアの中から、生徒が思わぬ発見をするということを何度も経験させていただいたことから、生徒の自主性を尊重し、生徒が主体的に実験を進められるような環境の調整が必要であることを改めて実感することができた。また、生徒のこういったことがやりたいという積極的な思いに対して、測定機器やソフトウェアなどの準備を短期間で行うことができるという環境は助成を受ける事によって得られた大きなメリットであったと感じている。公立学校に所属していると、予算の使用に対する制限に頭を痛めることが多く、せっかく盛り上がった生徒の気持ちが時期を空けることによって萎んでいってしまうことも何度も経験してきた。生徒の自由な発想を生かし、研究の内容を深めるにあたり、このような助成事業を含めて、高校生が研究を進めていく上での環境整備がより進展していくことを願っている。また、有難いことに、第 41 回全国高等学校総合文化祭自然科学部門において文化庁長官賞をいただくことができた。これを励みにさらに研究を深めていきたいと考えている。

### 4 謝辞

今回の研究を行うにあたり、沢島博之先生（日立北高）、北畑裕之教授（千葉大）、Tomio Petorsky 教授（Texas 大）から貴重なご意見をいただきました。

また、中谷医工計測技術振興財団の科学教育振興助成をいただき、充実した実験環境を整備することができました。

この場をかりて、深くお礼申し上げます。

### 5 参考文献

- (1) H. Onuma, et al. J.Phys.Chem.A, 2011, 115 (49), 14137-14142
- (2) 平成 29 年度 茨城県立水戸第二高等学校 スーパーサイエンスハイスクール SS 課題研究論文集 2017 年 7 月

以上