

REHSE「高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」

平成30年度 研究活動報告書

テーマ：「有害気体が発生する高校化学実験における安全な実験方法の確立」

研究者：鳥取県立倉吉東高等学校化学サークル 福田 真旺、西森 楓太

1. 背景 (研究の動機)

中学校の理科の授業において、硫化水素が発生する実験中にクラスの生徒が体調を崩したところを見た経験がある。また、2018年5月11日には山口県下関市の中学校において、換気をしていても関わらず同様の実験で9名が病院に搬送される事故が起こっている¹⁾。また、同日に千葉県千葉市の中学校でも生徒3名が病院に搬送され、その原因は生徒が直接、硫化水素発生中の試験管に顔を近づけたこととされる²⁾。このような理科の授業での硫化水素による事故は例年起こっている。

硫化水素はミトコンドリア内のチトクロムオキシダーゼの Fe^{3+} と結合し、酵素を阻害、細胞呼吸を障害し、低酸素症、中枢神経細胞の直接障害を引き起こす。また、水に溶けやすいため粘膜の水分に溶け、比較的低濃度で眼、気道、粘膜を刺激する³⁾。厚生労働省は硫化水素の許容濃度を10 ppm (眼の粘膜の刺激下限界) としている。硫化水素濃度と人体への影響などを以下に引用する⁴⁾。

5 ppm 程度	不快臭
10 ppm	許容濃度
20 ppm	気管支炎、肺炎、肺水腫
350 ppm	生命の危険
700 ppm	呼吸麻痺、昏倒、呼吸停止など

以上のことから、厚生労働省はマンホール内の硫化水素滞留、汚泥をかきまぜることによる硫化水素発生などに注意喚起をし、換気や呼吸用保護具の使用を呼びかけている⁴⁾。

高等学校の化学の授業においても、酸化還元反応の観察や金属イオンの系統分析の実験において、硫化水素が用いられる場合がある。学校の化学実験における安全性とリスクの検討、より安全性の高い方法や対策の検討が必要である。

2. 目的

高等学校の化学の授業で行う人体に有害な気体が発生する実験を、より安全な方法で行うことについて検討する。

本研究では、高校化学の授業において硫化水素を扱う実験である「金属イオンの系統分析」に着目し、アンケートによる実態調査や気体発生による実験室内のリスクに関する検討を行い、安全な実験方法を確立することを目的とした。

3. 研究概要

3-1. アンケート調査の結果および考察

「高校化学実験における実態調査」と題して、鳥取県内の高等学校全31校(県立および私立)の化学を担当している、または担当の経験のある教員を対象に、アンケート用紙(添付資料)を送付し、調査を行った。23校、41名の教員からアンケートの回答を得ることができた。

項目 1. 「高校化学の実験において、自身又は生徒に対して危険があると感じた実験及び授業はありますか」との問いには、半数にあたる 21 名の教員が「ある」と答えた。具体的には以下のような回答があった（項目 2）。

- ・塩素、二酸化窒素、二酸化硫黄、硫化水素などの有害気体の発生によるものが原因（9）
砂糖に濃硫酸を加え異臭が発生（1）、塩化銅(II)水溶液の電気分解（塩素発生）（1）
 - ・突沸（4）、ニトロベンゼンからアニリンの合成（突沸）（1）
 - ・金属ナトリウムと水の反応（2）
 - ・水素爆発（1）
 - ・ゴム状硫黄を作る際に発火（1）
 - ・テルミット反応（1）
 - ・割れたガラス器具（1）、キャピラリーの作成（1）
 - ・劇物を利用する際（1）
 - ・どの実験でも危険は伴う（1）
- （ ）内は回答数

上記の結果から、高等学校化学の授業において、有害気体の発生を伴う実験を行うことはリスクが高いと言える。

項目 3. 「金属イオンの系統分析の実験」の実施については、図 1 のような結果が得られた。

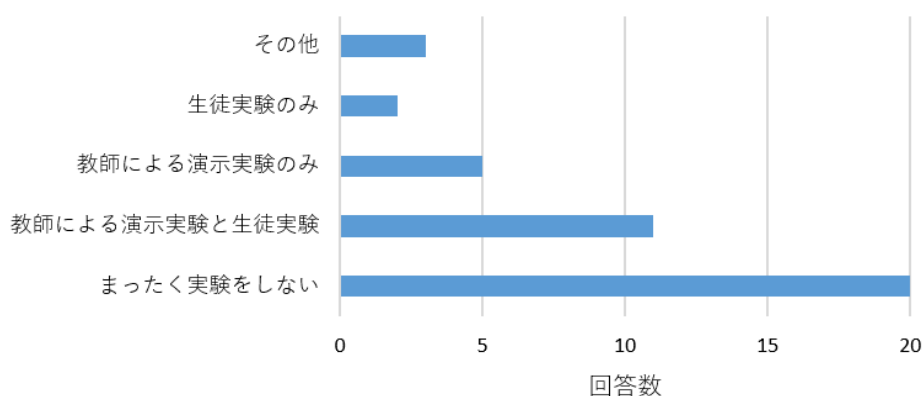


図 1 「金属イオンの系統分析の実験」の実施について

項目 3 で「まったく実験をしない」と答えた 20 名の理由は授業進度の確保、有害気体が発生するから、後処理が大変だから等の回答結果を得た（項目 4、複数回答可、図 2）。

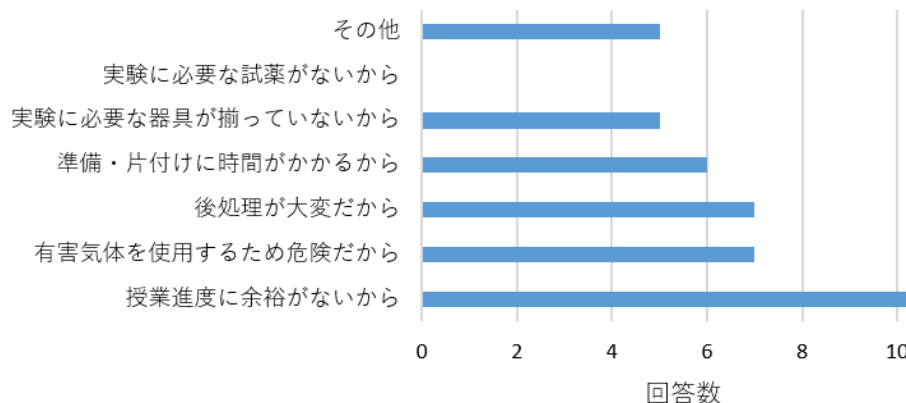


図 2 「金属イオンの系統分析の実験」を行わない理由

図 2 から、短時間で終わることのでき、有害気体の発生を伴わず、後処理の簡単な実験方法が必要とされていることが分かった。

項目5. 「金属イオンの系統分析の実験」を実施すると答えた18名中、「硫化水素を使用する」のは7名で、いずれも教師が発生させたものを用いると回答した。注意していることについては以下のような回答があった。

- ・換気を行う (3)
- ・ドラフト内で作業する (2)
- ・硫化水素水を利用する (1)
- ・硫化水素水を利用し、生徒に提供するときはゴム栓をする (1) ()内は回答数

また、硫化水素を使用しないと答え11名は「硫化水素を使用せずにどのような実験を行いますか」という質問に以下のように答えた。

- ・硫化物イオンを含む水溶液の利用 (2)
- ・硫化水素については図録やビデオ映像を見せる (2)
- ・部分的に行う (1)
- ・一種類の金属イオンに塩酸や水酸化ナトリウム水溶液等を加え比較する (1)
- ・アンモニア水による錯イオン生成や鉄イオンの濃青色沈殿をつくる (1)
- ・炎色反応 (1)
- ・その他の反応 (1) ()内は回答数

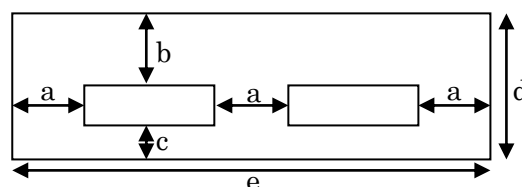
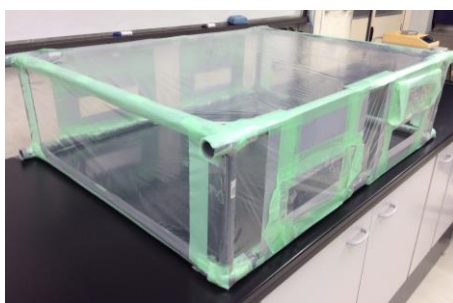
項目6. 「化学室にドラフト装置はありますか」には23校中、10校が「ない(あるが故障している4校を含む)」と答えた。なお、ドラフト装置がないと答えた10校のうち6校は金属イオンの系統分析の実験を「まったく実験をしない」と答えている。そもそも「化学室がない(実験は実施)」という回答も見られた。その一方で、項目7. 「生徒用のドラフト装置はありますか」について、7校が有することが分かった。県内の高等学校において実験環境の整備状況に大きな差があることが明らかとなった。実験における安全を確保するために早急に改善すべきであると考えられる。

項目8. 「金属イオンの系統分析以外で硫化水素を使用することがありますか」という質問に対しては、3名が「ある」とし、酸化還元反応や硫化水素の発生の学習のためと答えた。高等学校における硫化水素の使用は、金属イオンの系統分離での利用が大半を占めると考えることができる。

3-2. 換気の有無による化学室内の硫化水素発生時のリスク変化の検討

3-2-1. 硫化水素の測定

硫化水素を塩化ビニルパイプ、ポリエチレンシートで作成したチャンバー(模擬化学室、図3)内で発生させ、換気の有無で硫化水素によるリスクがどのように変化するのか調べた。なお、チャンバーは倉吉東高等学校の化学室をモデルに作成し、チャンバーの大きさは実際の1/1100程度である。



a : 21 cm b : 17 cm c : 8 cm
d : 32 cm e : 109 cm

図3 本研究で作成したチャンバー(模擬化学室)およびチャンバーの換気窓の位置

パイプ: 塩化ビニル 壁: ポリエチレン

体積: 約 0.3 m³ (縦 109cm、横 85 cm、高さ 32 cm)

側面に窓(7 cm×23 cm)が4か所あり、換気をすることができる。

硫化水素の検出には、仲座ら（1980）⁵⁾による拡散法を利用した酢酸鉛ろ紙を用いる方法を用いた。酢酸鉛ろ紙の作成方法は以下の通りである。

①酢酸鉛 100 g、氷酢酸 50 mL およびグリセリン 160 mL を蒸留水に溶かし、全量を 1.0 L とする。

②①の水溶液にろ紙を 60 分間浸し、室温で一晩乾燥させる。

③酢酸鉛ろ紙はデシケーター内に保存し、使用直前に取り出して用いる。

酢酸鉛ろ紙は、硫化水素と反応し硫化鉛が生成し、接触時間や濃度に応じて淡茶から黒褐色に変化する。使用に際してはろ紙を切り取って、ガラス製の円筒形容器（内径 2.8 cm、深さ 2.8 cm）の底部に置いて用いた（図 4）。

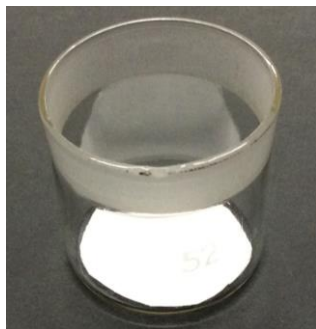


図 4 円筒形容器および酢酸鉛ろ紙

報告された方法では拡散法により濃度を求めることができる⁵⁾が、デンストメーターが本校に無く、ろ紙の吸光度を測定することができない。そこで、iPad で写真を取り、アプリケーション「Pixel Picker」により、ろ紙の RGB 値を表示させた（図 5）。

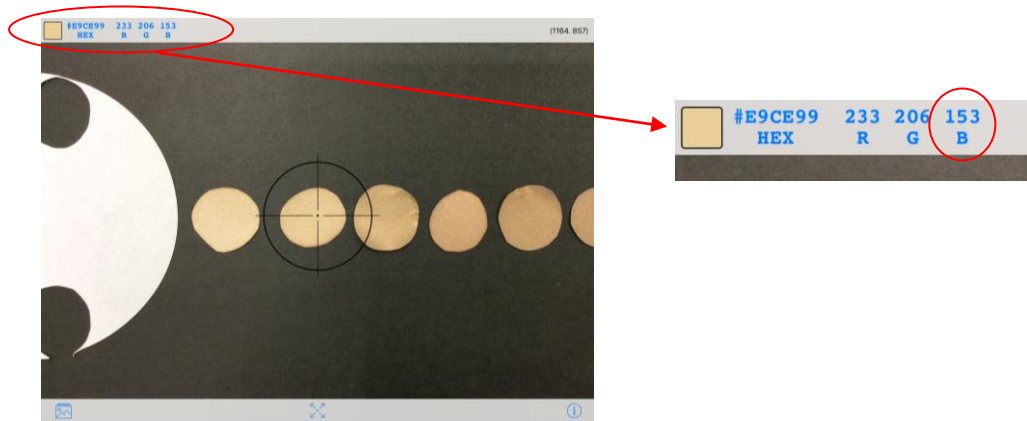


図 5 Pixel Picker による RGB 値の表示

写真は硫化水素と接触させていないろ紙も合わせて撮影し、その B 値が 220 程度となるように撮影した。上記の方法で得られた B 値のおおまかな値から、以下の計算式で求めた値を簡易的な吸光度として用いた。

$$A = -\log_{10} I_1 / I_0$$

A : 吸光度(-)

I₀ : 硫化水素に接触させていないろ紙の B 値 (ブランク)

I₁ : 硫化水素に接触させたろ紙の B 値

作成した酢酸鉛ろ紙の呈色が定量的なものかを検討するために、硫化水素との接触時間と吸光度の関係調べた。

- ①換気窓を閉じたチャンバー内の硫化水素濃度がおよそ 10 ppm 程度となるよう、チャンパー中央に設置した時計皿上の 0.011 g 硫化鉄(II)に 6 mol/L 塩酸を 2.0 mL 加え、硫化水素を発生させる。
- ②小型扇風機を置き 30 分間チャンパー内の気体を攪拌させる。
- ③小型扇風機を止め、円筒形容器に入れた酢酸鉛ろ紙をチャンパー中央に 6 個入れ、30 分毎に 1 つずつ取り出し、硫化水素との接触を停止させた。
- ④すべての容器を取り出した後、吸光度を測定した。

実験後の酢酸鉛ろ紙および硫化水素との接触時間と吸光度の関係を図 6 に示す。

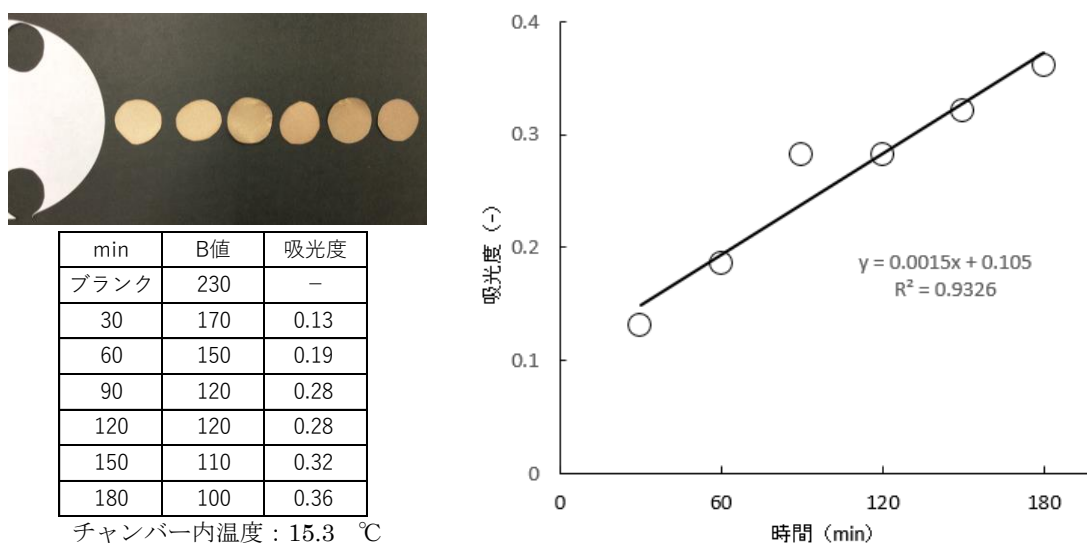


図 6 硫化水素に接触させた酢酸鉛ろ紙と硫化水素との接触時間と吸光度の関係
温度：15.3 °C

図 6 に示すように、硫化水素との接触時間と吸光度に直線関係が得られた。この結果は仲座ら (1980)⁵⁾ の結果と同様の傾向であることから、本法で算出する吸光度は硫化水素濃度の簡易的な指標として用いることが出来ると判断した。

3-2-2. 硫化水素発生時における換気の有無と硫化水素濃度分布の違い

チャンパー（模擬化学室）内に硫化水素を発生させ、換気の有無で硫化水素がどのように模擬化学室内に分布するのかを調べた。教卓で硫化水素を発生させることを想定し、発生地点は模擬化学室内の前部中央とした。円筒形容器に入れた酢酸鉛ろ紙を前部中央、前部左右、中央、後部左右の計 6 か所に設置した（図 7）。以下に実験方法を示す。

- ①円筒形容器に入れた酢酸鉛ろ紙を前部中央、前部左右、中央、後左右の計 6 か所に設置する。
- ②模擬教室の換気窓を必要に応じて開け閉めする。また、必要に応じて側面 50 cm の位置から小型扇風機で風を送る。
- ③チャンパー前部中央に設置した時計皿上の 0.011 g 硫化鉄(II)に 2 mol/L 塩酸を 2.0 mL 加え、硫化水素を発生させる。
- ④60 分間放置した後、円筒形容器をすべて取り出し、吸光度を測定する。

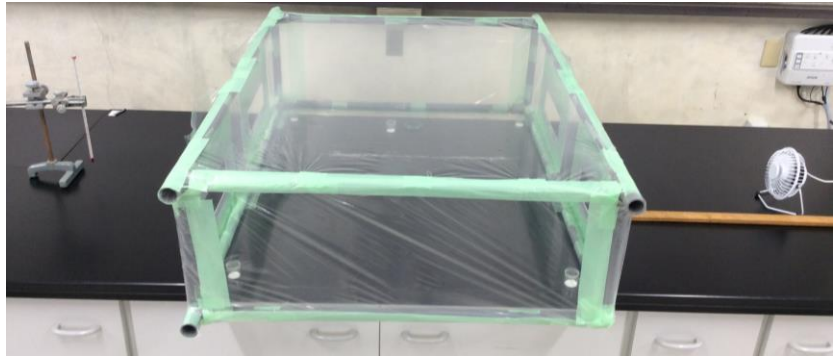
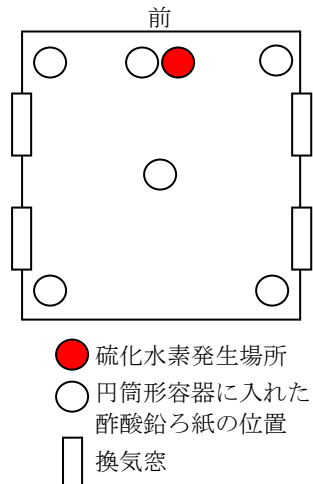


図7 チャンバー内の配置（左）および実験の様子（右）

以下のように換気窓を開け閉めし、または風を送るなどして比較を行った。その結果を図8に示す。

実験 A：換気窓をすべて閉じた場合

実験 B：換気窓をすべて開け、風を送らなかつた場合

実験 C：換気窓をすべて開け、風を送った場合

実験 D：換気窓を風上側のみ開け反対側を閉じ、風を送った場合

実験 A の結果

	B値	吸光度
ブランク	230	-
前中央	90	0.41
右前	80	0.46
左前	120	0.28
中央	130	0.25
右後	130	0.25
左後	130	0.25

チャンバー内温度：14.2 °C

実験 B の結果

	B値	吸光度
ブランク	220	-
前中央	150	0.17
右前	200	0.04
左前	190	0.06
中央	200	0.04
右後	210	0.02
左後	200	0.04

チャンバー内温度：14.8 °C

実験 C の結果

	B値	吸光度
ブランク	220	-
前中央	160	0.14
右前	210	0.02
左前	210	0.02
中央	220	0.00
右後	220	0.00
左後	220	0.00

チャンバー内温度：13.8 °C

実験 D の結果

	B値	吸光度
ブランク	210	-
前中央	170	0.09
右前	180	0.07
左前	180	0.07
中央	200	0.02
右後	200	0.02
左後	210	0.00

チャンバー内温度：13.8 °C

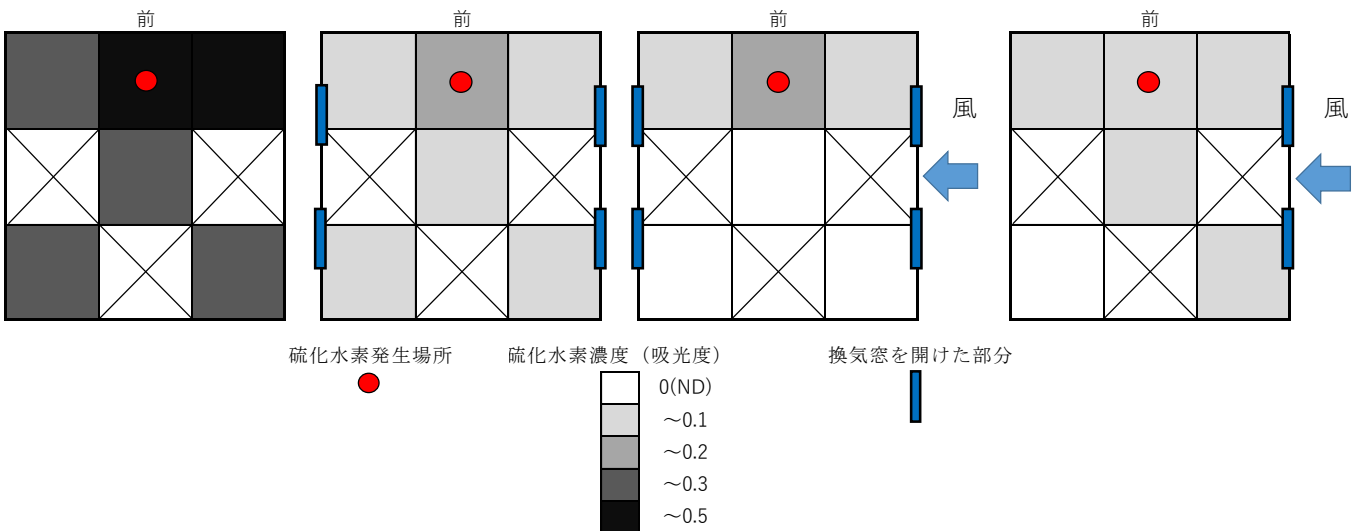


図8 換気の有無と硫化水素濃度分布の違い

図8に示す実験Aと実験B～Dの結果から、換気のため窓を開けることは教室内の硫化水素濃度を半分以下に下げている、リスクを下げるのに有効な方法であることが確認できた。その一方で、実験Bの結果から換気のため窓を開けたとしても風がない場合は、発生した硫化水素の影響は実験室全体に広がっており、リスクは完全にはなくなるとは言えない。

実験Bと実験Cの比較より、風の有無で硫化水素の影響が実験室全体に広がるか、部分的なものに留まるかの違いが生じる。また、実験Cと実験Dから、風があっても窓が片側にしかない実験室の場合、一か所で発生させた硫化水素の影響が実験室全体に広がる可能性があることが分かった。以上の結果から、換気をして化学室内で有害気体を発生させることはリスクが高いといえる。

本研究では模擬的な化学室としてチャンバーを作成し、換気の有無による硫化水素の分布を簡易的に検討した。本来であれば、縦方向への拡散の検討、チャンバー内の温度勾配や温度変化、小スケールの実験であることによる影響を検討する必要がある。また、実際の化学室にはドラフト装置、換気扇、実験机や椅子等があり、実験中には人の移動や実験器具の移動、それによる空気の対流の変化等が生じる。これらの「人」「モノ」「場」は相互に強く影響を及ぼし合っており、化学室内の安全性を考察するにはそれらの検討も必要である⁶⁾。

3-3. 安全な金属イオンの系統分析の実験方法の検討および実験方法の確立

有害気体を用いて安全に実験を行う方法としてマイティーパック（蓋つきのプラスチック製容器）を利用する方法⁷⁾が報告されている。この方法はマイティーパックを用いた装置を作成する必要があり、準備が煩雑で学校では導入しにくい。また、本研究でも気体の硫化水素を用いる方法を検討した。発生量を少なくしたこともあるが未反応の Cu^{2+} が混合液中に残ってしまうこと、準備片付けが煩雑となることから実用的ではないと判断した。硫化水素水をつくることは大量に硫化水素を作る必要があることから準備や後処理に手間がかかる問題がある。以上のことから、硫化水素を用いない反応系を検討することとした。

山本（2008）は塩酸、水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水のみを用いた5種類の金属イオンの系統分析の方法を報告した⁸⁾。この方法は、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液、塩酸、アンモニア水、煮沸後に塩酸を加えるなど、沈殿や錯イオン生成の順番が教科書記載の手順と大きく異なっている点に問題がある。なお、高校化学の教科書には「一般的な系統分析の手順」として、塩酸、硫化水素（酸性条件）、煮沸後に硝酸、アンモニア水、硫化水素（塩基性条件）、炭酸アンモニウム水溶液の順に加える方法が記載され、学習内容となっている。

そこで、3-1. のアンケート項目5の「硫化物イオンを含む水溶液の利用」を参考とし、硫化ナトリウム水溶液を用いた反応系の条件検討を行った。教科書記載の方法と沈殿や錯イオンができる順番を同様とし、特に Cu^{2+} 、 Zn^{2+} が硫化物の沈殿をつくる条件（水溶液のpH）に違いがあることが実験的に分かるよう工夫した。また、短時間に終わることができること、試験管、ピペット、ろ紙および漏斗など、化学室を有する学校には通常あると考えられる実験器具を用いることも条件とした。検討の結果、4種類の金属イオンの系統分析の方法を見出すことができた。図10に最適条件、実験の様子および注意点をまとめる。

硫化ナトリウム水溶液を用いることで、上記の条件をすべて満たす方法を見出すことができた。硫化水素を利用しないため、安全性は高いといえる。なお、本法の問題点として、硫化ナトリウム水溶液および水酸化ナトリウム水溶液を用いるため金属イオンの系統分析でありながらナトリウムイオンを加えてしまうこと、硝酸を加える前に行う煮沸をしなくても済むため簡便な反面、金属イオンの系統分析に煮沸が必要なことについての生徒の知識理解を得にくいことなどが考えられる。

また、0.1 mol/L 硫化ナトリウム水溶液はわずかに硫化水素と同様の臭気を持つ。そこで、密閉されたチャンバーで3-2-2.の実験操作③の代わりにこの水溶液2 mLを用いて、硫化水素の発生を調べたところ、酢酸鉛ろ紙の変色を検出することは出来なかった。

本校生徒2名を対象に、図10の方法を実際に行ってもらい検証した(図9)。硫化ナトリウム水溶液の臭気については「試薬瓶を開けたときに少し気になった」という感想がみられたものの、実験内容については「よく分かった」と答えた。また、操作も20分以内に終了することができた。本方法は有効な実験方法であると考えられる。



図9 検証実験の様子

硫化ナトリウム水溶液を用いた4種類の金属イオンの系統分析の実験操作

- ①試験管に0.1 mol/L 硫酸銅(II)水溶液 1 mL、0.1 mol/L 硝酸鉄(III)水溶液 1 mL、0.1 mol/L 硝酸銀水溶液 1 mL、0.1 mol/L 硫酸亜鉛水溶液 1 mL をそれぞれ加え、混合溶液を調整する。
- ②①の試験管に6 mol/L 塩酸を1 mL 加え、生じたAgClの白色沈殿をろ過する。ろ過は試験管と漏斗を用いて簡単に行う。ろ紙上の白色沈殿を光にあて、感光性を確認する。
- ③②のろ液に、0.1 mol/L 硫化ナトリウム水溶液を0.7 ~0.8 mL 加え、生じたCuSの黒色沈殿をろ過する。

※ 加える0.1 mol/L 硫化ナトリウム水溶液の量が0.5 mL の場合、多くのCu²⁺が沈殿せず水溶液中に残ってしまう(下図a、アンモニア水で検出)。

※ 加える0.1 mol/L 硫化ナトリウム水溶液の量が1.0 mL の場合、過剰量のS²⁻により、操作④でFeSの沈殿が生じてしまう(下図b)。

- ④③のろ液に6 mol/L 硝酸1 mL を加え混合した後、2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液5 mL 加え、生じたFe(OH)₃の赤褐色沈殿をろ過する。

※ 6 mol/L 硝酸を加えない場合、Fe(OH)₂の沈殿が生じてしまう(下図c)。

※ 水酸化ナトリウム水溶液ではなくアンモニア水を使用した場合、Fe(OH)₃が生じにくく、高濃度のアンモニア水が多量に必要となり実用的ではない(下図d)。

- ⑤④のろ液に0.1 mol/L 硫化ナトリウム水溶液1 mL 加え、生じたZnSにより白濁することを確認する。

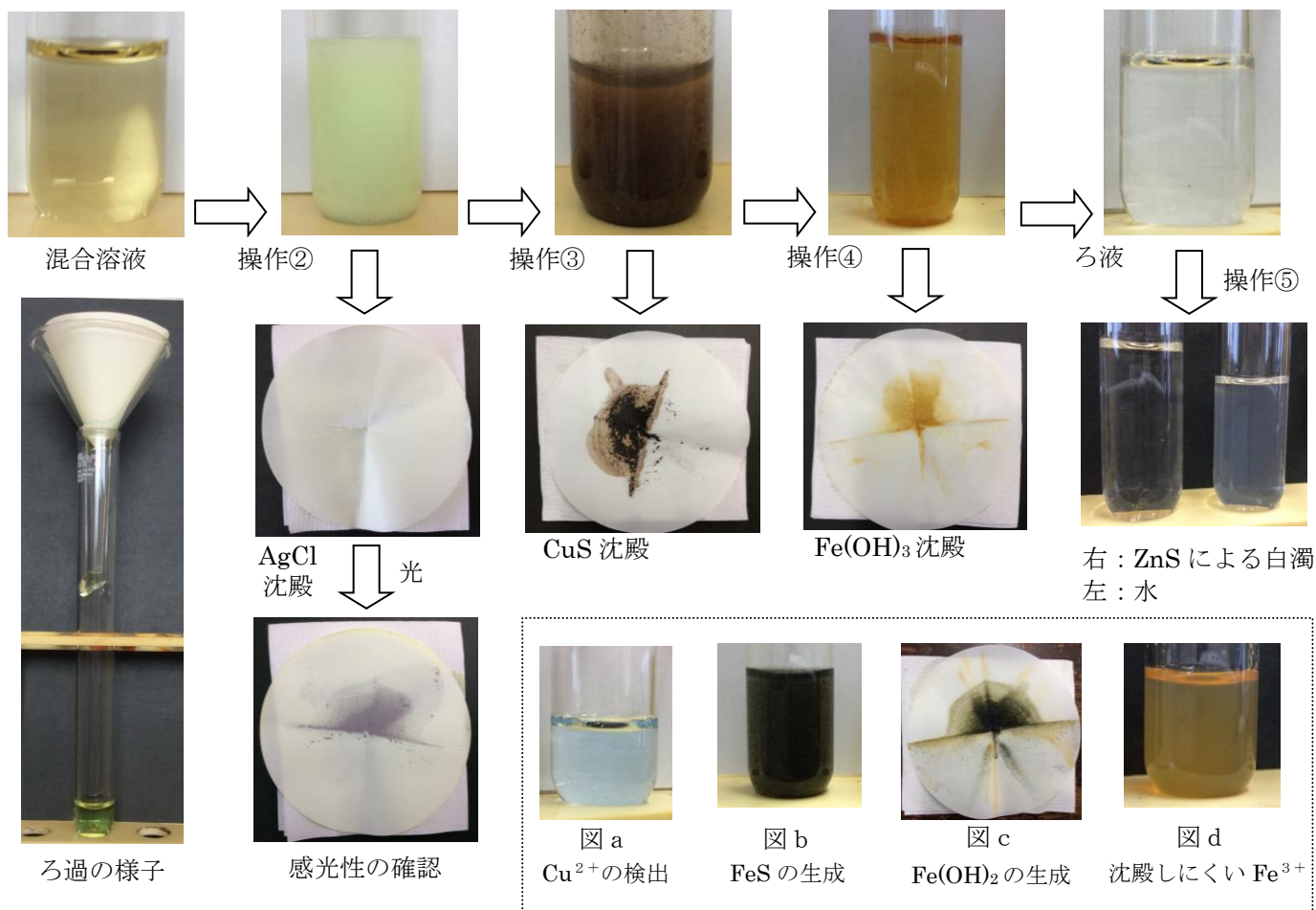


図 10 硫化ナトリウム水溶液を用いた4種類の金属イオンの系統分析の実験操作方法と注意点

4. 今後の課題

- ・小学校や中学校を含めて、理科室の配置の違いや学校の実験施設の整備状況について、詳細を調べること。
- ・別の方法を用いて、チャンバー内の硫化水素濃度を求める実験を実施し、本研究における硫化水素の分析方法の妥当性について検討すること。
- ・クラス単位で金属イオンの系統分析の実験を実施し、安全性や効果を検証するとともに準備、片付けに要する時間を計測すること。

5. 研究成果の発表（予定）

日時：平成31年2月17日（日） 10時～16時30分

発表の場：平成30年度鳥取県高校生理数課題研究等発表会

発表題目：「有害気体が発生する高校化学実験における安全な実験方法の確立」

発表形態：口頭発表

発表者名：福田 真旺、西森 楓太

6. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

金属イオンの系統分析の実験では、ちょうど化学の授業でもこの内容を学習しているところで、より実際の状況など考えながら実験をしていくことができよかったです。実験方法を考えていく上では何度も失敗しましたが、どうしてダメだったのかを検討し、次につなげていくことができ、試行錯誤を繰り返して最適な方法を見つけたときには達成感をえました。今回の研究で硫化水素の危険性を改めて理解し、これだけに留まらずより安全な実験環境を整えることが大切であると思いました。（福田 真旺）

今年度の活動を振り返り、先ず第一に実験の危険性について再認識しました。研究に先立って行ったアンケートや、また研究している間にも、今回取り上げた有害気体や実験試薬が考えていたよりもはるかにリスクを伴うものだと考えさせられました。今回着目した金属イオンの系統分析の実験は、学校の授業で学習して日も浅く、行き詰った際にはすぐに方向転換できるなど、短い時間の中で多くの可能性を検討できました。今後の課題も幾つか上げられるので、より安全な実験方法を模索していきたいです。（西森 楓太）

7. 参考文献およびHP

- 1) 朝日新聞 DIGITAL HP <https://www.asahi.com/articles/ASL5C4CY1L5CTZNB00P.html>
- 2) 産経新聞 HP <https://www.sankei.com/affairs/news/180511/afr1805110012-n1.html>
- 3) 広島県医師会（2008）「広島県医師会速報」第2012号，1-4
- 4) 厚生労働省 HP
<https://www.mhlw.go.jp/new-info/kobetu/roudou/gyousei/anzen/dl/040325-3a.pdf>
- 5) 仲座政宏，外山敏夫，大前和幸（1980）「拡散法による硫化水素個人暴露標示の一工夫」産業医学，22巻，372-376
- 6) 大島義人（2017）「実験研究の安全構造に関する科学的アプローチの重要性」環境と安全，8巻3号，83-89
- 7) 片江安巳（1997）「有害気体の発生と捕集に関する一工夫」化学と教育，45巻2号，98-99
- 8) 山本孝二（2008）「より簡易で安全な実験を目指して：硫化水素の発生を伴わない金属イオンの分離と確認」化学と教育，56巻4号，184-185

高校化学実験における実態調査

鳥取県立倉吉東高等学校 2年 福田 真旺
西森 楓太

突然のお願いで申し訳ありません。私たちは、鳥取県立倉吉東高等学校 2年の福田真旺、西森楓太と申します。私たちは今、「高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」に取り組んでいます。そこで高校における化学実験（金属イオンの系統分析で硫化水素を用いる実験）のリスクと安全性について研究しています。つきましては、ご多用中のことと思いますが、以下のアンケートにご回答くださいますよう、よろしくお願いいたします。

- 1、今までに高校の化学実験において、自身又は生徒に対して危険があると感じた実験及び授業はありますか。

はい / いいえ

- 2、1で「はい」と答えた方にお聞きします。
それはどんな実験でしたか。出来るだけ詳しくご記入ください。

- 3、次に金属イオンの系統分析の実験についてお聞きします。

あてはまるものに○をつけてください。

- 1、 まったく実験をしない
- 2、 教師による演示実験のみ
- 3、 生徒実験のみ
- 4、 2と3の両方
- 5、 その他（ ）

- 4、3で「1」と答えた方にお聞きします。
その理由をお教えてください。（複数回答可）

- 1、 授業進度に余裕がないから
- 2、 準備・片付けに時間がかかるから
- 3、 有害気体（ H_2S など）を使用するため危険だから
- 4、 後処理が大変だから
- 5、 実験に必要な器具が揃っていないから
- 6、 実験に必要な試薬がないから
- 7、 その他（ ）

