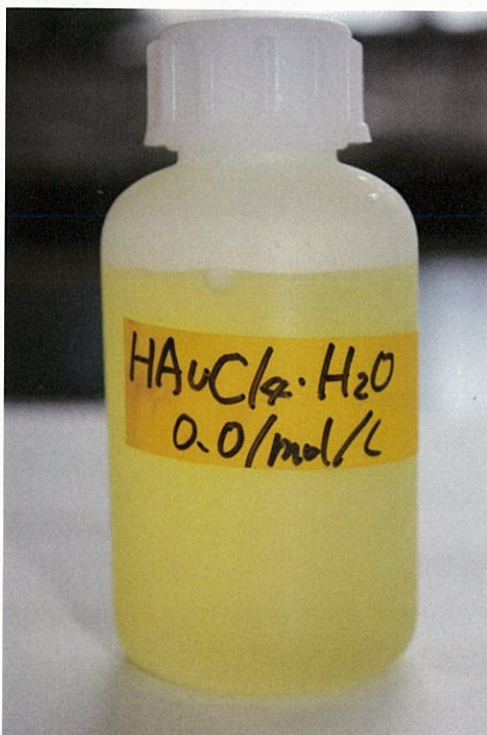
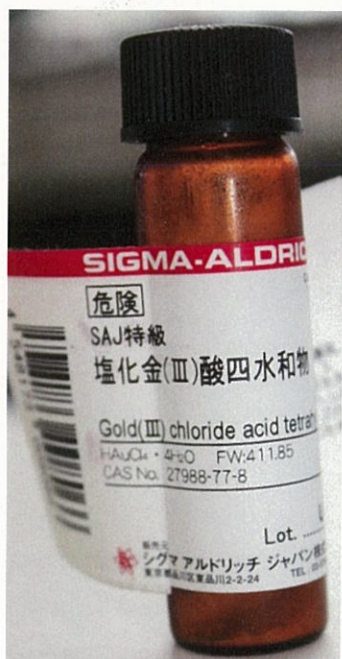


2017 年度研究

# 金の赤色コロイドをつかまえる



アルコックスでの発色



仁川学院中学校

3年 かわむら 川村ヒカル



## 1 はじめに

仁川学院高校科学部では、金の赤色コロイド溶液について、次のような研究を行ってきました。

2015年 金赤コロイドの生成測定（文献1）

2016年 赤か紫か 今コロイドの色を決めるもの（文献2）

研究を始めるきっかけとなったのは、石川県金沢高校科学部が、金の赤色コロイド溶液の新しい作成方法を開発したからです（文献3）。

従来までの方法（文献4）では、塩化金酸水溶液を80℃に加熱しながら30分かけてクエン酸ナトリウムによって還元して作成します。このままでは不安定で沈殿を生じるので、保持剤としてデンプンやアラビアゴムを加えるというものです。

これに対して金沢高校の方法は、後に述べるように、40℃くらいのぬるま湯で、ビタミンCを還元剤に、保持剤は市販のPVA（ポリビニルアルコール）のりを薄めたものでした。この方法は危険性が低く、確実に金の赤色コロイド溶液が作成できる、すぐれた方法です。

私の先輩方は、金沢高校の開発した方法を元にして、文献1では、温度、還元剤の量、PVA濃度を変えたときのコロイドの生成速度の違いを測定しました。文献2では、試薬の塩化金酸からではなく、金箔から金の赤色コロイドを作成し、そのときに電解液の食塩の量やコロイド生成時の温度によって、赤色や紫色になることがわかりました。

先輩方の研究は、基本的に金沢高校の作成条件を元にしています。しかし、よく考えると、金の赤色コロイドの保持剤に市販のPVAのりを使っており、そののりは石川県では購入しやすいもの<sup>\*1</sup>でしたが、関西では販売されていないメーカーの製品でした。



写真1 PVAのり 北国ノール

これでは、今使っているPVAのりが切れたときに、石川県から取り寄せなくてはなりません。また、市販PVA以外の保持剤ではどうなのか、他のメーカーのPVAではどうか、について興味を持ちました。なお科学部は中学校も高校も同じ化学室で活動しています。研究は個人研究で行いました。

## 2 金の赤色コロイドとは

塩化金酸水溶液中では、金はイオンの状態です。これにビタミンCのような還元剤を加えると、金イオンは還元されて金原子となり、金原子は集まって大きな粒子になります。水溶液中に浮かんだこの粒子をコロイド粒子といいます。

コロイド粒子は光を散乱させ、溶液は色がついて見えるようになります。粒子の大きさが10nm程度では赤色、大きくなると紫色、100nmになると濁ってきます（文献5）。

PVAのような保持剤は金のコロイドが10nm程度に成長したときに粒子を保持し、それ以上に成長させないはたらきを持っています（文献3）。

地元（西宮市）で市販されている他社のPVAのりは、試してみると紫色のコロイドができました。製造元に問い合わせても、PVAだけの水溶液なのか、添加剤も使っているのか、教えてもらえませんでした。どちらにせよ、金の赤色コロイド溶液を作成するには向いていないものでした。

## 3 実験

### 3-1 測定装置

できたコロイドを目で見えて色を判定する場合、いちどにすべてのサンプルを作成して比べることができればいいのですが、別の日に実験したときに、前の実験の時の色の見え方と異なってくる可能性があります。そこで、客観的に色を測定する方法が必要になります。

先輩方はフォトICダイオードを使った比色計を作成し、溶液の濃度を測定してきています（文



献1)。私もこれを利用することにしました。

比色法の原理は次の通りです。

ランベルト・ベールによると、光が溶液中を通過する際には、溶液の濃度に比例して光が吸収されます。光が吸収される度合いを吸光度といいます。濃度の分かっている溶液で吸光度を測定しておき、濃度の分からない溶液の吸光度を測定すると、その溶液の濃度がわかります。

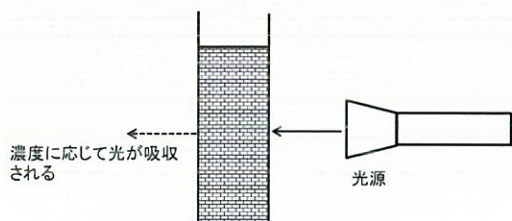


図1 溶液の濃度によって光が吸収される

濃度  $C$  の溶液の入った  $L(\text{cm})$  の試料セルに強度  $I_0$  の光が入射して光強度  $I$  で出てゆく場合、ランベルト・ベールの法則 (Lambert-Beer law) により、

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon CL \quad \dots\dots(1)$$

の関係式があります。(  $\epsilon$  は定数) LED の光強度  $I_0$  は一定です(文献5)

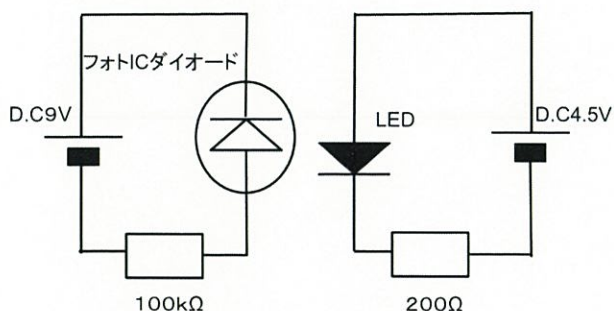


図2 比色計の回路

図2は本校科学部で使っている比色計の回路図です。フォトICダイオードは浜松ホトニクス社製のS7183で、可視光領域で感受性があります。LEDは3色(赤青緑)点灯できるタイプ(OptoSupply社製OSTAMC5B31A)です。

LEDからでた光が、プラスチックセル中のサンプル溶液を通る際に濃度に応じた吸収を受け、フォトICダイオードに届きます。フォトICダイオードは光の強さに応じて回路に電流を流します。

光が強いほど大きな電流が流れます。

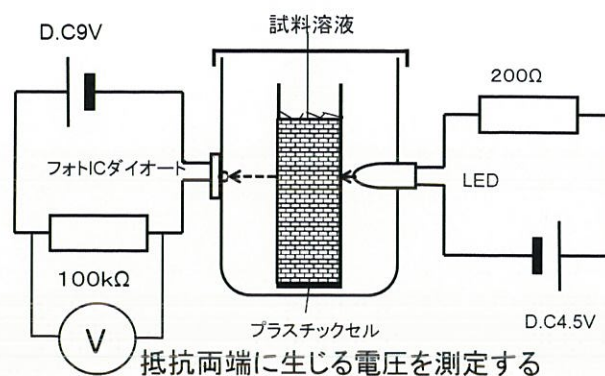


図3 比色計の構成

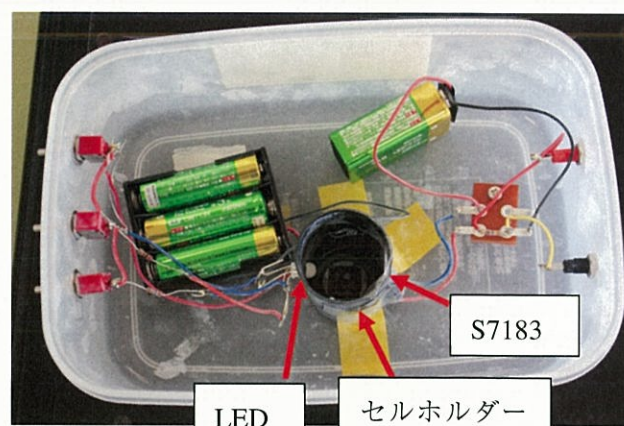


写真2 比色計

### 3-2 測定

回路中の  $100 \text{ k}\Omega$  の抵抗の両端に生じる電圧を測定します。電圧の対数値をとると、濃度に比例した値になります。

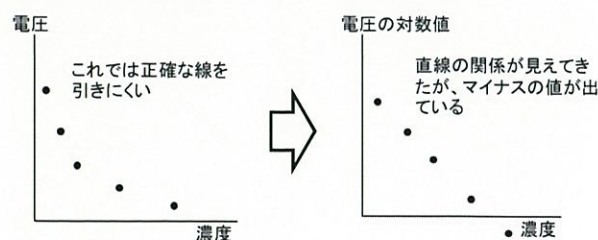


図4 測定電圧の直線化

濃度が高いほど、回路内の電流は小さくなり、抵抗両端の電圧も小さくなります。標準溶液で検量線を引くと、右下がりのグラフになります。これでは読みにくいので、1-対数値をとります。これで右上がりの直線状の読みやすいグラフになりました。



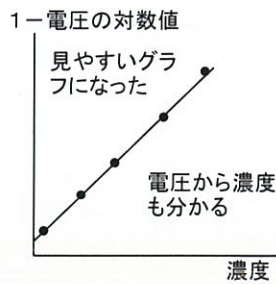


図5 正の領域で右上がりの直線のグラフ

測定はLED赤色光と緑色光の2色でそれぞれ測定します。コロイド溶液が赤色の場合は、緑色の光を吸収し、赤色は吸収しません。そのため緑色光での出力電圧が低くなり、赤色光での電圧は高い値になります。これに対し紫色コロイドでは、緑色は吸収せず、赤色を吸収します。そのため緑色での電圧が高くなり、赤色での電圧は低くなります。

赤色、緑色どちらの光の場合でも、電圧の1-対数値を計算して、濃度とします。

赤色での1-対数値が高いと、紫色であり、緑色での1-対数値が高いと、赤色であるといえます。

### 3-3 測定操作

試験管5本に、サンプル水溶液をメスピペットで2、4、6、8、10 mL入れ、水を加えてそれぞれ10 mLにします。これに0.01 mol/L塩化金酸水溶液を1 mL、0.01 mol/LビタミンC水溶液を1 mL加えます。十分に発色したら、1 cmプラスチックセルに溶液を移し、赤色と緑色のLED光での出力電圧を記録します。

### 3-4 結果

サンプルはまず、薬品戸棚にあるもののなかで、水溶性高分子を選んで、溶性デンプン、ゼラチン、寒天の1%水溶液で試しました。

赤色と緑色での出力電圧の1-対数値を計算してグラフを作成しました。基準として、PVAのりから作成した金の赤色コロイドでの値もグラフに入れました。なおこのグラフは濃度と発色の関係はわかりません。全体がPVAのりからつくった赤色コロイドに近いのか、離れているのかを見るものです。

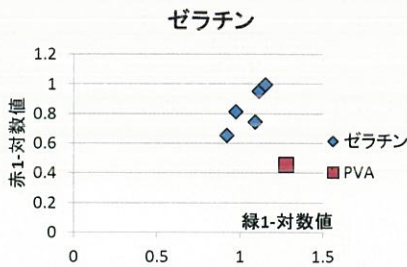
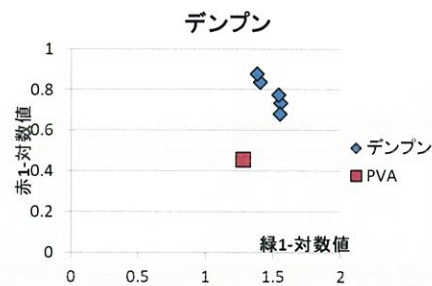


図7 写真4 ゼラチンでの結果  
ゼラチンは青紫～薄い青色でした。



長

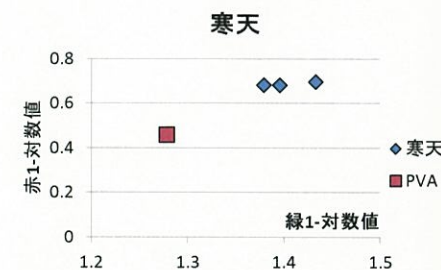
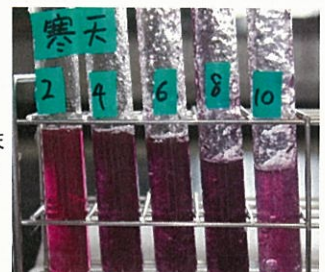


図8 写真5 寒天での結果

寒天は赤色でしたが、6 mL以上は固まっていました。

そこで、寒天は0.1%水溶液にしてもう一回やってみました。生物室に増粘多糖類の試薬があったので、いっしょに0.1%水溶液を調製して測定してみました。カラギーナン、ローカストビーンガム、メチルセルロース(400 cps<sup>※</sup>)、キサンタンガム、グアガム、ゲランガムです。これらの増粘多糖類は細胞培養のためのゲル化剤です。

※ cps は粘度を表す単位





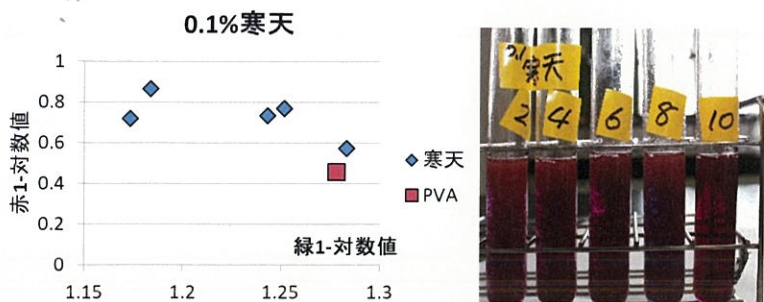


図9 写真6 0.1%寒天での結果  
0.1%寒天は薄い赤～赤色でした。

メチルセルロース (400cps) は薄い赤色～赤色  
でした。PVA の値近くに集まっています。

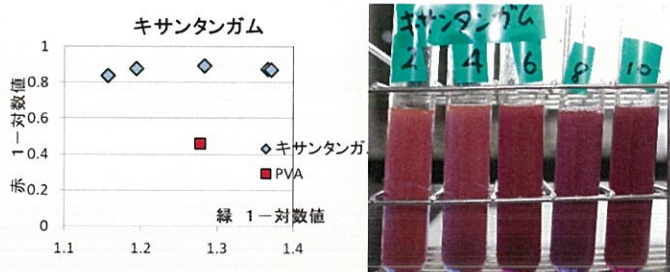


図13 写真10 キサンタンガムの結果  
キサンタンガムは反射光が濁っていて、透過光  
は青～紫色でした。



図10 写真7 カラギーナンでの結果  
カラギーナンは赤色でしたが、赤色の1-対数値  
はPVA と外れています。

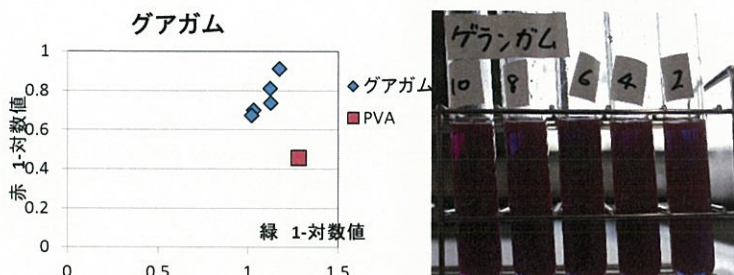


図14 写真11 グアガムの結果  
グアガムも濁っていて、透過光は青色～青紫色  
でした。

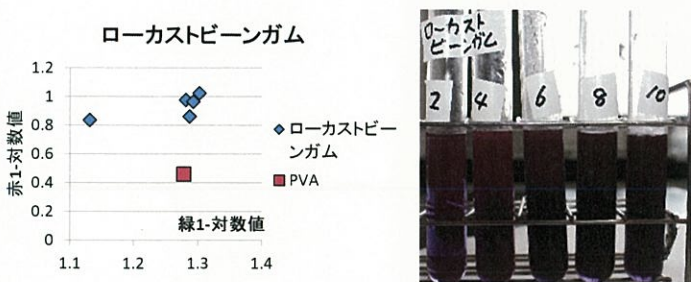


図11 写真8 ローカストビーンガムの結果  
ローカストビーンガムは透過光は赤色でしたが、  
反射光は青紫でした。赤色の1-対数値はPVA から  
外れています。

プルランは1p%水溶液をつくることのできたの  
で、1%水溶液で測定しました。

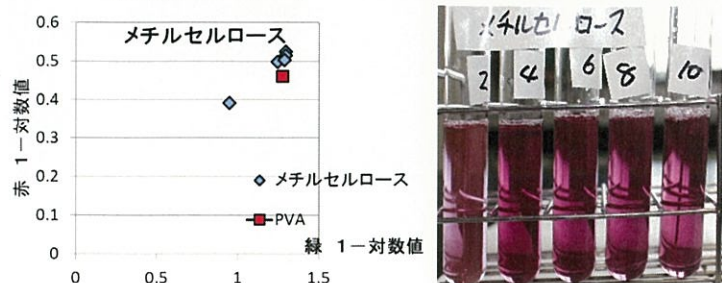


図12 写真9 メチルセルロース(400 cps) の結  
果

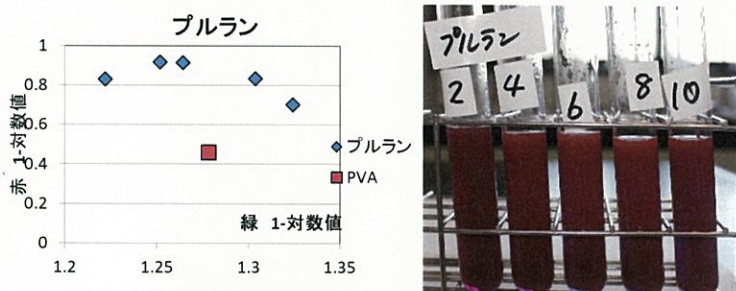


図15 写真12 プルランの結果  
プルランは濁っていて、透過光は赤紫～青紫で  
した。



写真13 増粘多糖類



生物室にあった多糖類は天然物由来のものでした。そこで、次は合成高分子で水溶性のものをネットで探し、メーカー各社にサンプル提供依頼のメールを送り、入手したサンプルで測定してみました。

クラレポバール M-115<sup>※2</sup>、ハイセロン C-200<sup>※3</sup>、AQ ナイロン P95<sup>※4</sup>、AQ ナイロン T70 の1%水溶液、アルコックス E-500C<sup>※5</sup> 0.1%水溶液での結果です。

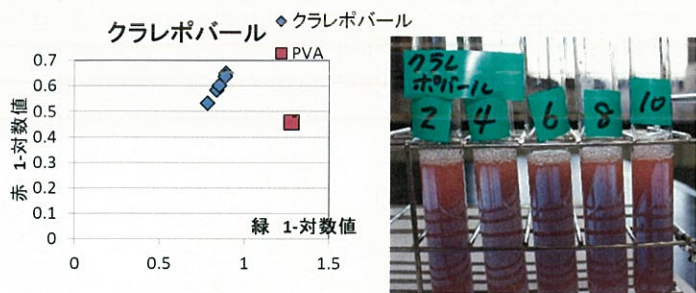


図16 写真14 クラレポバール M-115 の結果  
クラレポバール M-115 は濁っていて、透過光は薄い青色でした。

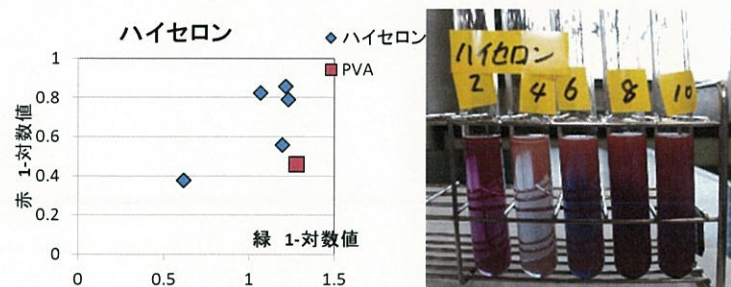


図17 写真15 ハイセロン C-200 の結果  
ハイセロン C-200 も濁りました。透過光は薄い赤～薄い青色でした。

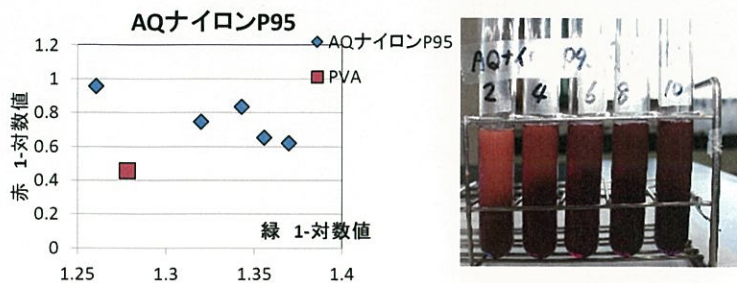


図18 写真16 AQ ナイロン P95 の結果  
AQ ナイロン P95 は濁りました。透過光は青～

赤紫色でした。

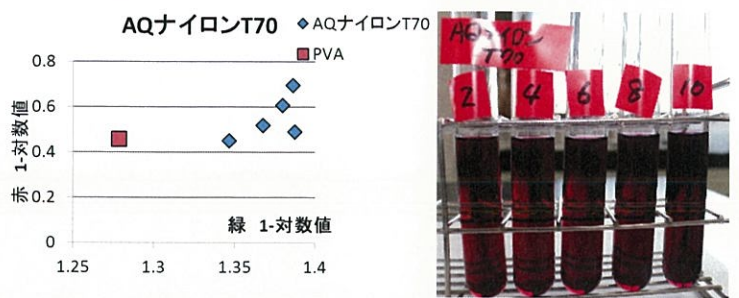


図19 写真17 AQ ナイロン T70 の結果  
AQ ナイロン T70 はすべて赤色になりました。

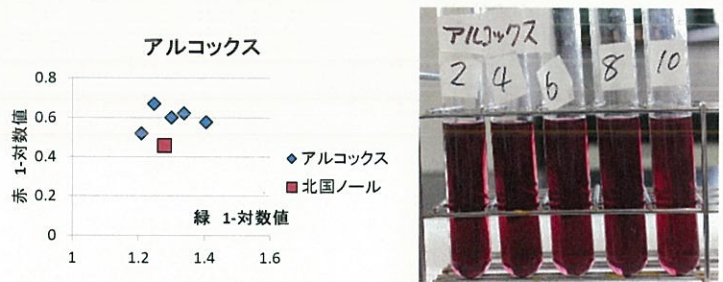


図20 写真18 アルコックス E-500 の結果  
アルコックス E-500C はすべて赤色になりました。

### 3-5 考察1

上記の実験により、グラフの縦軸上「赤 1-対数値」の値が、PVA のりからつくった金の赤色コロイドとほぼ同じ値であれば赤色に見ることが分かりました。

ここまで試した中では、メチルセルロース、AQ ナイロン T70、ハイセロンを保持剤として使用すると赤く見えたので、これらが金の赤色コロイドの保持剤として有望だとわかりました。

メチルセルロースのメーカーからはいろいろなタイプ（粘度の違うもの、置換基の違うもの）を提供していただくことができました。そこで、まず置換基が変わっているものについて調べました。

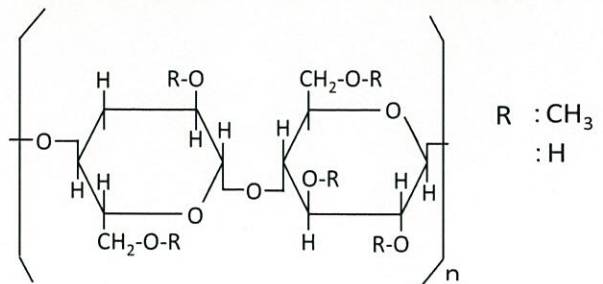
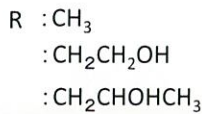


図21 メチルセルロースの基本構造  
メチルセルロースの構造は図21を基本として、



Rには、-H や-CH<sub>3</sub>がついています。

置換基が、



となっているものが各タイプ製品化（商品名メトローズ※6）されています。

表1 メトローズ製品規格表より

粘度グレード		SM	SH			SE
化学名		メチルセルロース (MC)	ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC)			ヒドロキシアセチルメチルセルロース (HEMC)
SMSHタイプ	SEタイプ	◎(SM-4)	60SH	65SH	90SH	SEB
4		◎				
25		◎				
100		◎				
400		◎				
1500		◎				
4000	O4T	◎	◎	◎		◎

◎印のついている製品をサンプルとして使った。粘度は2%水溶液での値

表2 メトローズ製品規格表より

タイプ	SM	SH			SE
		60SH	65SH	90SH	SEB
メキシ基(%)	27.5~31.5	28~30	27~30	19~24	21~26
ヒドロキシプロピル基(%)	—	7~12	4~7.5	4~12	—
ヒドロキシアセチル基(%)	—	—	—	—	4~8

表1で◎印のついているものについて、0.1%水溶液を調製して測定しました。まず同じ粘度で置換基を変化させたものについて。

3-6 結果

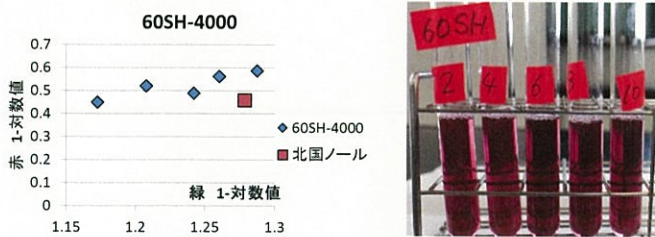


図22 写真19 60SH-4000の結果

60SH-4000は赤紫～紫色になりました。

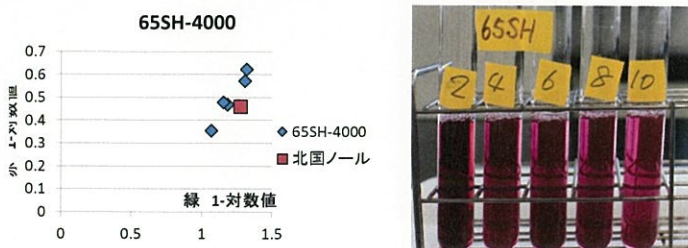


図23 写真20 65SH-4000の結果

65SH-4000は赤紫になりました。

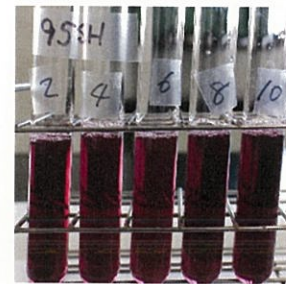
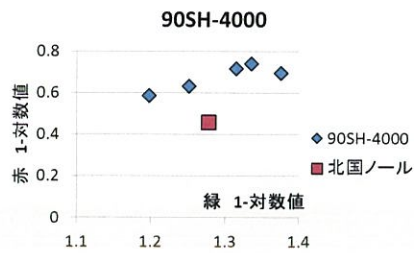


図24 写真21 90SH-4000の結果

90SH-4000は赤紫～紫色になりました。

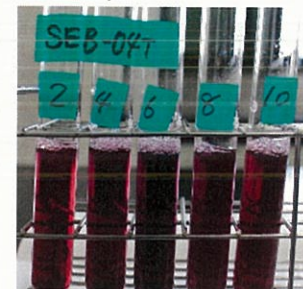
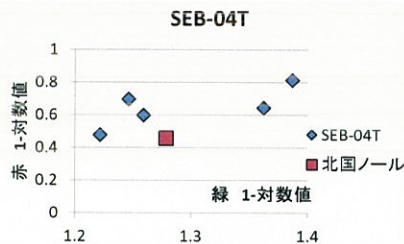


図25 写真22 SEB-04Tの結果

SEB-04Tは赤～赤紫になりました。

どれも赤に近い色合いでしたが、少しずつ違っていているのが興味深いです。

次に、メチルセルロースで粘度の違うタイプの結果です。粘度の低いものから並べています。粘度の違いはおそらく重合度の違いに由来するものと思われます。

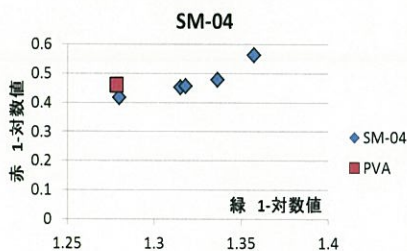


図26 写真23 SM-04の結果

SM-04は赤色になりました。



図27 写真24 SM-25の結果

SM-25も赤色になりました。





図 28 写真 25 SM-100 の結果  
SM-100 も赤色になりました。



図 29 写真 26 SM-400 の結果

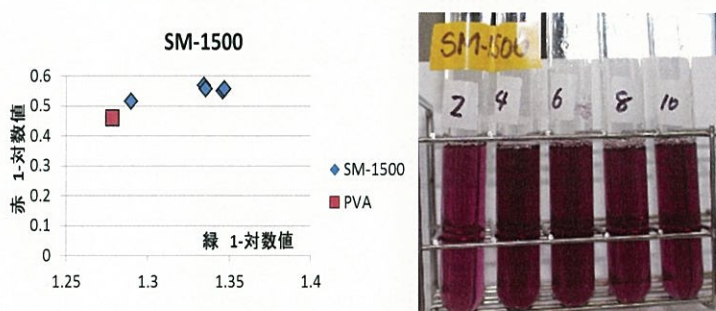


図 30 写真 27 SM-1500 の結果  
SM-1500 も赤色になりました。

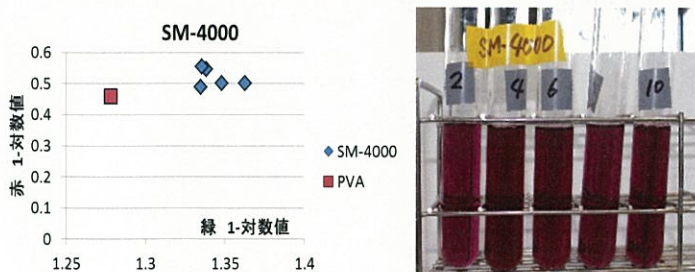


図 31 写真 28 SM-4000 の結果  
SM-4000 も赤色になりました。

これらのことから、メチルセルロースは置換基が変わると、金コロイドの発色に変化が見られ、粘度が変わっても、発色には変化がほとんどない、といえます。

### 3-7 考察 2

金の赤色コロイドの保持剤としてメチルセルロ

ース (400 cps)、AQ ナイロン T70、メトローズが金の赤色コロイドの保持剤として有望だとわかりました。メチルセルロースは粘度 (重合度) での違いはほとんどないこともわかりました。

では濃度と発色の濃さとの間には関係があるでしょうか。また、どこまで薄くしても、赤色コロイドを保持できるでしょうか。

### 3-8 測定方法

メチルセルロース (400cps)、AQ ナイロン T70、メトローズ SM-04、PVA (重合度 2000)、アルコックス E-500C、の各濃度水溶液を調製し、10 mL に 0.01 mol/L 塩化金酸水溶液 1 mL、0.01 mol/L ビタミン C 水溶液 1 mL 加えます。十分に発色したら、1 cm プラスチックセルに溶液を移し、赤色の LED 光での出力電圧を記録します。

グラフには緑色での出力電圧の 1-対数値と濃度の関係を表しました。理由は、赤色が濃いほど緑色での出力電圧が低くなり、1-対数値が高くなるので、濃度と赤色の濃さの関係を見るのにふさわしいからです。

PVA を北國ノールから試薬のものに変えたのは、北國ノールが変性してきたためか、きれいな赤色に発色しなくなってきたため、粉末状の試薬から調製して使いました。メトローズの SM タイプはどれも赤色に発色しますが、粘性がいちばん低くて使いやすいものということで SM-04 を選びました。

### 3-9 結果

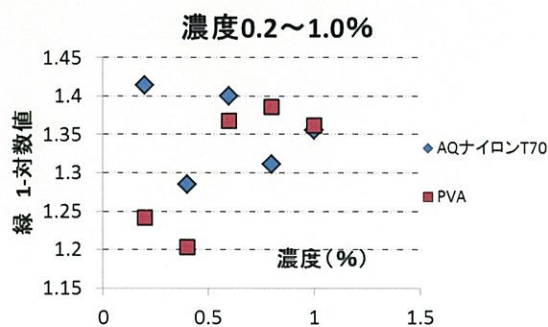


図 32 濃度 0.2~1.0% での結果

濃度 0.2~1.0% では図 32 のようになりました。



AQ ナイロンでは濃度と発色に相関性はありますが、PVA には濃度と相関性がありそうなので、PVA だけ取りだしてグラフにしたのが次の図 33 です。

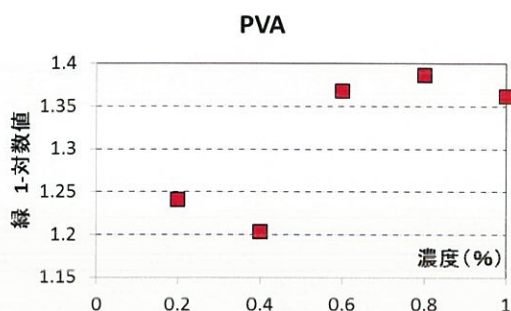


図 33 PVA 濃度と発色の関係

PVA 濃度が 0.6%以上になると、十分に赤色コロイドを保持できていることを示しています。

次は濃度 0.02~0.1%での結果です。

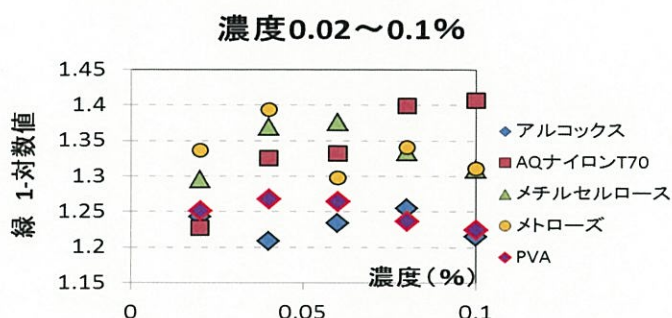


図 34 濃度 0.02~0.1%での結果

アルコックスや PVA よりもメトロース、メチルセルロースの方が全体にわたって強く発色しています。AQ ナイロン T70 が濃度と発色に相関関係がありそうなので、AQ ナイロン T70 だけとりだしてグラフにしました。

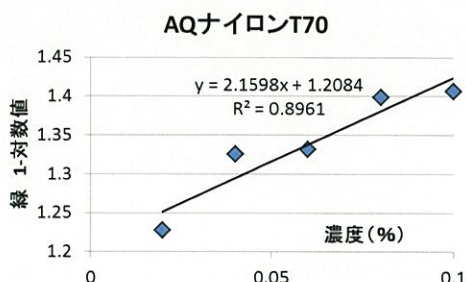


図 35 AQ ナイロン T70 の濃度と発色の関係

PVA よりも濃度と発色において直線的な関係がありました。これは発色の濃度を計画して溶液を調製するとき便利です。

メチルセルロース類は、少しでも入っていたら

赤色コロイドを保持する能力があると言えそうです。

次は 0.002~0.01%での結果です。

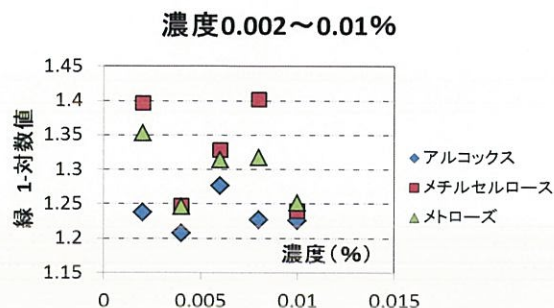


図 36 濃度 0.002~0.01%での発色

アルコックス E-500C、メチルセルロース (400cps)、メトロース SM-04 はこんな薄い濃度にしても金の赤色コロイドを保持しています。メチルセルロース (400cps)、メトロース SM-04 はどちらもメチルセルロースの仲間ですから同じような結果になっていると理解できます。

そうしてみると、金赤色コロイドの保持剤としての候補には入りませんでした。クラレポパール M-115 とハイセロン C-200 も PVA 製品で、色は紫になりました。これにも濃度と発色の濃さに相関関係があると考え、図 16、図 17 を改めて濃度と赤色の 1-対数値、濃度と緑色の 1-対数値の関係を表すグラフに書き換えてみました。しかし、これらは濃度と色の濃さに規則的な関係は見られませんでした。

### 3-10 経日変化

3-8 の実験後、できた金の赤色コロイドをサンプル瓶に入れて保存しておきました。残したのが最も濃い濃度で調製したコロイドです。2 週間後、メチルセルロース、SM-04、アルコックスでは瓶の底に沈殿しているものがありました。AQ ナイロン T70 は濃い赤色を保っていました。AQ ナイロン T70 はコロイドの安定な保持という点においても優れているといえます。写真 29 PVA は薄い赤色でした。コロイドをつくる時の溶液濃度 (1%だった) を高くして 1.25% しておかなくてはならなかったと思います。





写真 29 反応後、2 週間経ったもの

#### 4 まとめ

これまでの実験結果から、もっともすぐれた保持剤として推奨できるものは AQ ナイロン T70 です。今までの PVA のりよりも濃度に対する発色の規則性がすぐれています。安定性についても PVA のりと同等です。入手のしやすさは PVA のりよりも勝っています。

常温で試薬から調製する金の赤色コロイドに AQ ナイロンが有効であることがわかりましたので、今後は金箔から金の赤色コロイドを作成するときの条件を調べていきたいと思っています。金箔から金のコロイドをつくるには、電気分解で金箔を溶かさなくてはなりません。その際に電解質溶液に塩化物イオンが存在すると、保持剤が変性し、コロイドを保持する能力が低下し、赤色コロイドにならず、紫色コロイドになることがあります(文献 2)。条件が厳しくなるので、挑戦してみるかと思っています。

#### 謝辞

サンプルを提供していただいた各メーカーの担当の方に感謝いたします。  
 (株)クラレ倉敷事業所ポバール研究開発部の新居真輔さん、大成化薬(株)機能フィルム事業部の春日井さん、東レ(株)ケミカル事業部有機化学品課の草間太一さん、明成化学工業(株)機能材営業部の木島弘之さん、信越化学(株)大阪支店化学品部工業セルロース担当の捧剛明さん、ありがとうございました。

※1 (株)北国糊連絡先

北国糊糧工業株式会社

〒920-0059 石川県金沢市示野町 71 番地

TEL076-267-2250 FAX076-267-5881

この PVA のり(北国ノール)は、重合度 2000 の PVA だけの 10%水溶液であると教えていただきました。

北国ノール原料の PVA 製造メーカー

日本酢ビ・ポバール株式会社

国内営業グループ

TEL 03-3243-1231 FAX 03-3243-1234

※2 クラレポバール M-115 粉状 PVA

713-8550 岡山県倉敷市玉島乙島 471 番地

(株)クラレ倉敷事業所ポバール研究開発部

新居真輔 TEL086-436-1405

※3 ハイセロン C-200 シート状 PVA

541-0041 大阪府中央区北浜 4 丁目 1 番 21 号

住友生命淀屋橋ビル TEL06-6201-5590

大成化薬(株)機能フィルム事業部 春日井

※4 AQ ナイロン 液状

変性ポリアミド

カプロラクタム+モノマー A+モノマー B

モノマーが水溶性を付与 平均分子量 63000~

68000

103-8666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1

号 東レ(株)ケミカル事業部有機化学品課

草間太一 Tel 03-3245-5404

※5 アルコックス E-500C 分子量 900 万

ポリエチレンオキサイド  $(CH_2CH_2O)_n$

615-8686 京都市右京区西京極中沢町 1 番地

明成化学工業(株)機能材営業部 木島弘之

※6 メトローズ

メチルセルロース製品

550-0002 大阪市西区江戸堀 1 丁目 11-4

信越化学(株)大阪支店化学品部工業セルロース

捧剛明





写真 30 提供していただいたサンプル

## 文献

- 1) 藤井敦生 第 12 回高校化学グランドコンテスト要項集 (2015)
- 2) 久津間彩海 未来の科学者との対話 15 P.185  
日刊工業新聞社 (2017)
- 3) 第 38 回全国高等学校総合文化祭  
いばらき総文 2014  
自然科学部門論文集 p 114-115  
〈金赤コロイド生成の安定した観察法の開発〉門寺 竜志・林 翔馬
- 4) たのしくわかる化学実験事典 P.152  
執筆担当 杉山和正 東京書籍 (1996)
- 5) Wikipedia 2017 年 8 月 2 日現在  
<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%87%91%E3%82%B3%E3%83%AD%E3%82%A4%E3%83%89>
- 6) 蟻川芳子・小熊幸一・角田欣一共編 分析化学  
オーム社 (2013) P.185