

# 化学カイロを使用した空気の酸素濃度測定

—簡易モデルに基づく実験条件の考察—

片岡 弘<sup>1</sup>

## Measurement of Oxygen Concentration in the Air using Chemical Warmer

—Consideration of experimental conditions based on a simple model—

Hiroshi KATAOKA

E-mail : kataokah@edu.u-toyama.ac.jp

### [要 旨]

空気中の酸素濃度を化学カイロに含まれる鉄の酸化反応を利用して求める実験について、簡易モデルをもとに実験条件を考察した。その結果、化学カイロによる空気中の酸素消費量を、空气体積の減少量から正確に求めるためには、反応開始前と反応終了後に、水槽と反応容器の水位を一致させる操作が必要であることがわかった。反応容器としてメスシリンダーとペットボトルを比較した結果、反応開始前の水位調節については、ペットボトルの注ぎ口のような開閉可能部分をもつ容器が適していることがわかった。いずれの反応容器でも、初等教育の理科に関しては十分な精度で酸素濃度を評価できることがわかった。

キーワード：化学カイロ，空気，酸素濃度，酸化反応，反応容器

Keywords：Chemical warmer, Air, Oxygen concentration, Oxidation reaction, Reaction vessel

### 1. 緒言

空気中の酸素は、理科教育では燃焼反応、呼吸、光合成などに関連する重要な物質である。空気中の酸素濃度（モル分率）が約21%であることは、小学校6年生理科の単元「燃焼の仕組み」で学習する[1]。酸素濃度の測定方法は、小学校理科学習指導要領解説[1]に「気体検知管や気体センサーといった測定器具などを用いることが考えられる」と記載されており、教科書にも紹介されている[2,3]。気体検知管は取り扱いが簡便で数値的な評価も可能であることから広く普及しているが、児童の実感が伴わないことが指摘されている[4]。また、酸素センサー[5,6]については測定値がデジタル表示されてわかりやすい反面、測定原理（たとえば空気亜鉛電池[7]）の理解が児童には困難でありブラックボックス化しやすいこと、およびセンサー校正には空気中の酸素濃度その

ものを基準値とする点にも注意が必要である。

児童や生徒が実感を伴いつつ空気中の酸素濃度を測定する実験として、化学反応を利用した方法がこれまでに多数考案されてきた。酸素吸収剤の観点で見ると、鉄[4,8,9-12]、ピロガロール[13]、硫肝（硫化カリウム）[14]、亜ジチオン酸ナトリウム[15]、水酸化鉄(II)とアスコルビン酸[16]、コバルト(II)アンモニア錯体[17]等を使用する方法が報告されている。

そのなかでも、鉄を利用した方法[4,8,9-12]は、日常生活で使用する化学カイロ（使い捨てカイロ）を使い、児童でも手軽に安全に実験できる利点がある[8,11]。この実験は反応開始から終了までに2時間程度を要するため、教員が児童の実態に即して授業の進める工夫が必要だが、安全性が高く実験面では特別な配慮は生じない。実験結果も空気中の酸素濃度の文献値に近い値が比較的容易に得られるため、児童に実感を持たせることができることが報告されている[8]。

一方、化学カイロの実験操作や結果の解釈におい

<sup>1</sup>富山大学学術研究部教育学系

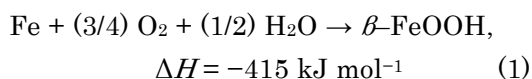
ては、教員側が気体の物理化学的な性質を十分に理解しておくことが、児童や生徒の誤った概念形成の防止のために肝要である。たとえば、化学カイロによる空気中の酸素定量の実験[8]では、空気で満たされた反応容器（メスシリンダー）を水槽に設置し、その内部で酸素吸収剤（鉄）による酸化反応が起こり、空気中の酸素が吸収されて空気の体積が減少する様子を観察している。この反応の前後で測定した空気の体積  $V$  の減少がすべて酸素によるものと仮定して、その割合から酸素濃度を算出している。この場合、体積変化のみから酸素濃度を計算するためには、空気の圧力  $P$  や温度  $T$  が一定に保たれていることが前提条件となる。実践[8]では文献値に近い値 20% が得られてはいるものの、この条件は満たされておらず、理論的には近似解として評価したことになる。この点を強調する報告はあまりみかけない。

そこで本稿では、化学カイロによる空気中の酸素濃度測定法の簡易モデルを考察し、体積の変化から酸素濃度を算出するための条件の検討を目的とした。酸素吸収の反応容器としてメスシリンダー[8]およびペットボトル[11]を使用する実験を取り上げて、実験操作の特徴を比較考察した。

## 2. 化学カイロの特徴と簡易モデル

### (1) 化学カイロの特徴

化学カイロは鉄の酸化反応に伴う発熱を利用した商品である。原材料には一般に、鉄粉、水、バーミキュライト、活性炭、塩類、木粉、高吸水性樹脂などが含まれる。鉄粉は空気中の酸素と反応して金属鉄  $\alpha\text{-Fe}$  から  $\text{Fe}^{3+}$  化学種（アカガネアイト  $\beta\text{-FeOOH}$ ）へ酸化することが、 $^{57}\text{Fe}$  メスbauer分光法による生成物の追跡から報告されている[18]。



化学カイロでは 20～30 時間程度で半分以上の金属鉄が  $\text{Fe}^{3+}$  化学種へ酸化される [18]。

### (2) 簡易モデル

化学カイロを使用した空気中の酸素濃度測定の簡易モデルを考える。今回使用した装置の概念図を Fig. 1 に示す。簡略化のため、反応容器および水槽の形状は円柱あるいは直方体などの、水位の変化が体積の変化に比例する形状を仮定している。メスシリン

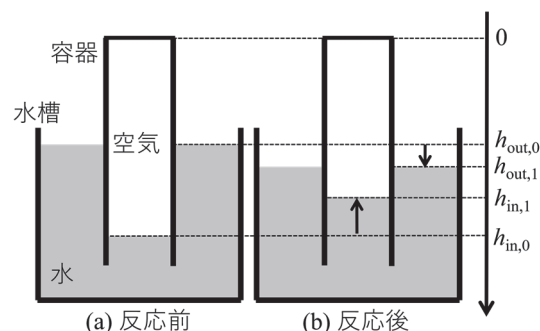


Figure 1: メスシリンダーを使用した酸素濃度測定装置の概念図。化学カイロは反応容器内に設置されているが、図では省略している。容器を円柱形と仮定すれば、容器内の空気の体積は、鉛直線上での水面の位置から評価できる。

ダーの形状はこの仮定に当てはまる。水槽に倒置して固定した反応容器内部では、化学カイロの鉄の酸化反応により空気中の酸素が消費されて容器内の酸素の分圧が減少し、容器内部の水位が上昇する。装置全体の水量は一定であるから、水槽の水位は低下する。観察される容器内の水位の変化、すなわち気体の体積変化から酸素濃度を算出できる。

まず、反応前後での容器と水槽の水位 (Fig. 1) の変化から、容器内の圧力を考える。水位  $h$  は、装置に固定した反応容器の底（倒置しているため最上部に位置する）を原点として、鉛直下向きに測定する。反応前 (Fig. 1(a)) の容器内の水位  $h_{in,0}$  と水槽の水位  $h_{out,0}$  との間には次の関係が成り立つ。

$$P_{in,0} = P_{out} + \rho (h_{in,0} - h_{out,0}) g \quad (2)$$

ここで  $P_{in}$  は容器内の圧力、 $P_{out}$  は大気圧、 $\rho$  は水の密度、 $g$  は重力加速度、添え字の 0 は反応前、1 は反応終了後を意味する。大気圧  $P_{out}$  は反応の前後で一定としている。反応後 (Fig. 1(b)) の容器内の水位  $h_{in,1}$  と水槽の水位  $h_{out,1}$  との間には下記の関係が成り立つ。

$$P_{in,1} + \rho (h_{in,0} - h_{in,1}) g = P_{out} + \rho (h_{in,0} - h_{out,1}) g \quad (3)$$

また、容器内の気体を理想気体と仮定すると、反応前の体積  $V_{in,0}$  は、

$$V_{in,0} = n_0 RT / P_{in,0} \quad (4)$$

と書ける。ここで  $n_0$  は反応開始前の容器内部の空気の物質質量であり、酸素の物質質量  $n_{\text{O}_2}$  とそれ以外の成分（主に窒素）の物質質量  $n_{\text{others}}$  との和 ( $n_0 = n_{\text{O}_2} + n_{\text{others}}$ ) と仮定する。 $R$  は気体定数、 $T$  は熱力学温度である。反応終了時点で容器内の酸素が完全に消費されていれば ( $n_{\text{O}_2} = 0$ )、反応後の空気の体積  $V_{in,1}$  は

$$V_{in,1} = n_{\text{others}} RT / P_{\text{others},1} \quad (5)$$

となる。 $V_{in,0}$ ,  $V_{in,1}$ ,  $\rho$ ,  $R$ ,  $T$ は観測者が測定可能もしくは既知の物理量であるとし、式(2)–(5)から  $P_{in,0}$  と  $P_{others,1}$  を消去して整理すると次式が得られる。

$$n_0 = [P_{out} + \rho(h_{in,0} - h_{out,0})g](V_{in,0} / RT) \quad (6)$$

$$n_{others} = [P_{out} + \rho(h_{in,1} - h_{out,1})g](V_{in,1} / RT) \quad (7)$$

よって、酸素濃度（モル分率） $n_{O_2} / n_0$ は、

$$\begin{aligned} n_{O_2} / n_0 &= (n_0 - n_{others}) / n_0 \\ &= 1 - (n_{others} / n_0) \quad (8) \end{aligned}$$

で求まる。

式(6)–(8)から、Fig. 1 に示す装置による実験では、反応前後の空気の体積を単純に比較しても酸素濃度は正確に求まらないことがわかる。体積の比較のみで酸素のモル分率を求めるためには、式(8)が  $V_{in,0}$  と  $V_{in,1}$  のみに依存する関数でなくてはならない。その条件は、式(6)と(7)から、

$$h_{in,0} - h_{out,0} = h_{in,1} - h_{out,1} \quad (9)$$

であり、その場合、

$$n_{O_2} / n_0 = 1 - (n_{others} / n_0) = 1 - (V_{in,1} / V_{in,0}) \quad (10)$$

となる。しかし、Fig. 1 に示すように、反応容器を固定した状態では、反応の進行に伴い反応容器内の水位は上昇し、水槽の水位は低下するため ( $h_{in,0} > h_{in,1}$  かつ  $h_{out,0} < h_{out,1}$ )、 $h_{in,0} - h_{out,0} > h_{in,1} - h_{out,1}$  となり、条件(9)を満たすことはできない。

条件(9)を満たす一つの手段は、 $h_{in,0} - h_{out,0} = 0$  かつ  $h_{in,1} - h_{out,1} = 0$  とすることである。これは実験操作では、反応の前後に容器の位置を上下方向に調節して、容器内の水位と水槽の水位を一致させることに相当する。このとき、式(2)と(3)から

$$P_{in,0} = P_{in,1} = P_{out} \quad (11)$$

となる。また、式(6)–(8)から、

$$n_0 = P_{out}(V_{in,0} / RT) \quad (12)$$

$$n_{others} = P_{out}(V_{in,1} / RT) \quad (13)$$

$$n_{O_2} / n_0 = 1 - (V_{in,1} / V_{in,0}) \quad (14)$$

となり、酸素の比率（モル分率）が反応前後の体積のみで評価できる。ペットボトルのような水位と体積が比例しない形状の容器では、体積を別途計測すればよい。後述するように、水の質量と密度から体積を求める。

### 3. 実験

#### (1) 装置

実験には、市販の化学カイロ（9.6 cm × 7 cm）、反応容器（500 mL メスシリンダー、もしくは 2 L

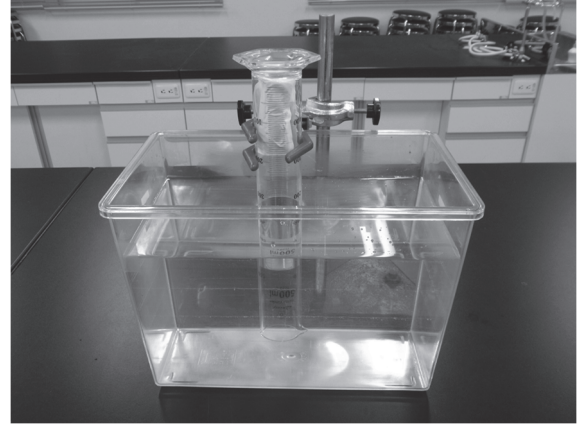


Figure 2: 装置(a)の外観 (メスシリンダー+水槽)



Figure 3: 装置(b)の外観 (ペットボトル+水槽)



Figure 4: 装置(c)の外観 (ペットボトル+ビーカー)

ペットボトル)、水槽（プラスチック製水槽 21 cm × 27 cm × 37 cm（約 20 L）、もしくは 3 L ビーカー）および水道水を使用した。装置は(a)水槽とメスシリンダー（Fig. 2）、(b)水槽とペットボトル（Fig. 3）、(c)ビーカーとペットボトル（Fig. 4）の3種類を準備した。各装置の反応容器と水槽の容積の大小関係は、装置(a)(b)：水槽 >> 反応容器、装置(c)：水槽 ≈ 反応容器である。装置(a)(b)では水槽の水位の低下はほとんど観測されないが、装置(c)では顕著に表れる。

## (2) 手順

### 装置(a)

実験手順は文献 8 を参考にした。まず、メスシリンダー内部の底近くに化学カイロを 2 個貼り付けた。直ちに容器を倒立させて水槽に固定し (Fig. 2), 反応前の容器内の水位  $h_{in,0}$  と水槽の水位  $h_{out,0}$  を計測した ( $h_{in,0} > h_{out,0}$ )。2 時間程度後に水位の上昇が停止した時点で反応終了と判断し、容器内の水位  $h_{in,1}$  と水槽の水位  $h_{out,1}$  を計測した。なお、反応容器内部でカイロ 2 個が占める体積 (28.0 cm<sup>3</sup>) に関する水位の補正值は、今回使用したメスシリンダー (直径 4.95 cm) では  $h = V/A$  の関係から 1.46 cm とした。

### 装置(b)および(c)

実験手順は文献 11 を参考にした。ペットボトルの底を切り取り反応容器とし、その内部に化学カイロを 2 個貼り付けた。容器の注ぎ口部分を上にして、キャップを開けたまま、(b)水槽 (Fig. 3) もしくは (c)ビーカー (Fig. 4) に固定した。このとき容器と水槽の水位は等しい ( $h_{in,0} = h_{out,0}$ )。ペットボトル外部に水面の位置の印 (A) をつけた後、容器の注ぎ口のキャップを閉めて静置した。約 2 時間後に水位の上昇が停止した時点で反応終了と判断した。容器の高さを調整して、容器内の水位と水槽の水位を一致させて ( $h_{in,1} = h_{out,1}$ )、容器に水面の位置を油性ペンで印 (B) をつけた。ペットボトルの形状は円筒形には近似できないため、反応の前後の体積は、それぞれ印 A および B の位置まで水を入れて重さを測定し、水の密度を 1.00 g cm<sup>-3</sup> として体積に換算した。ペットボトルでの実験は、カイロを貼り付けた状態でペットボトル内部に水を注ぎ入れて重さを測定するため、カイロの体積を補正する必要はない。

## 4. 結果と考察

### (1) 酸素濃度の定量 : 装置(a)

実験の結果、 $h_{in,0} = 23.3$  cm,  $h_{out,0} = 16.8$  cm,  $h_{in,1} = 19.0$  cm,  $h_{out,1} = 17.0$  cm の値が得られた。メスシリンダーを反応容器とした場合、反応開始時に容器と水槽の水位を一致させることは難しかった。カイロの体積を補正すると、 $V_{in,0} = 462$  mL,  $V_{in,1} = 371$  mL の値が得られた。 $P_{atm} = 1.013 \times 10^5$  Pa,  $R = 8.314$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  $\rho = 9.97 \times 10^2$  kg m<sup>-3</sup> の値を使い、式(6)–(8)から酸素濃度 (モル分率) を求めると  $n_{O_2}$

$n_0 = 0.200$  (20.0%) となった。この結果は、文献値 20.9% とほぼ一致する。また、容器内の水位の変化、すなわち体積変化のみから求めた酸素濃度は 19.7% であった。このことから、メスシリンダーを使用した簡易測定法では、小学校理科教科書での記述[2,3]と比較しても十分な精度で実験が可能であることがわかった。また、体積だけで評価した値も文献値と概ね一致した。その理由として、今回使用した水槽の水量と形状が挙げられる。今回の条件では 500 mL メスシリンダー内部の酸素濃度低下に伴い水槽から 100 mL 程度の水が移動したが、水槽の水位低下は約 2 mm に留まり、水位差項  $\rho (h_{in,1} - h_{out,1}) g \ll P_{out}$  の条件は保たれていた。十分に容量が大きく水面の面積の広い水槽を使用することにより、この条件を維持できる。気体の状態方程式を学習しない小学校・中学校においては、体積変化による評価で十分である。なお、水槽の容量を極端に小さくした場合は、式(8)での評価値との乖離が無視できなくなるため、注意が必要である。

### (2) 酸素濃度の定量 : 装置(b)および(c)

ペットボトルを用いた実験で、反応前後の空気の体積から酸素濃度を求めた結果、装置(b)では 20.4% ( $V_{in,0} = 1415$  cm<sup>3</sup>,  $V_{in,1} = 1127$  cm<sup>3</sup>)、装置(c)では 21.0% ( $V_{in,0} = 1389$  cm<sup>3</sup>,  $V_{in,1} = 1097$  cm<sup>3</sup>) の値となり、水槽のサイズにかかわらず文献値とよく一致した。ペットボトルを反応容器として利用する利点は、注ぎ口の開閉が可能な点にある。キャップを外した状態で容器を装置に設置できるため、実験開始時の容器の内圧を大気圧と等しくできる ( $P_{in,0} = P_{out}$ )。一方で、メスシリンダーのように水位の鉛直方向での位置から体積を調べることができないため、容器外壁に水面位を示す印をつけ、別途その印の位置まで水を入れて電子天秤で重さを量り、体積に換算する操作が必要となる。

### (3) 酸素吸収剤 (鉄) 量の評価

今回の実験条件で使用した化学カイロ (反応前重さ 16.553 g) の酸素吸収剤としての性能を評価するため、開封して一晩実験室に放置したところ、一袋当たり 2.354 g の質量の増加が認められた。この増加分がすべて鉄と酸化した酸素であると仮定すると、吸収された酸素分子は  $7.4 \times 10^{-2}$  mol に相当する。式(1)の酸化反応から、反応した鉄は  $9.8 \times 10^{-2}$  mol =

5.5 g と見積もることができる。酸素濃度 21%の空気 1 L 中の酸素量を理想気体近似で計算すると、 $8.7 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.28 \text{ g}$  となる。したがって今回使用したカイロ 1 個あたり、およそ 8 L の空気中の酸素を吸収できると考えられる。今回使用した反応容器の体積は 500 mL または 2 L 程度であり、化学カイロ 2 個の使用によって容器内の酸素を十分に除去できたと考えられる。なお、2 週間放置後の化学カイロの質量増加は 2.689 g であった。カイロとしての発熱が終了しても、鉄の酸化反応が継続していることはメスバウアー分析での結果[18]とも一致する。

## 5. 結論

空気中の酸素濃度を身近な材料を使用して求める方法として、化学カイロと反応容器(メスシリンダーもしくはペットボトル)による実験を、簡易モデルに基づき比較検討した。その結果、空気の体積変化に基づいた正確な評価を行うためには、反応前後に水槽と容器の水位を一致させる必要があることがわかった。その点では、ペットボトルのような開閉部をもつ容器を使用する実験が水位の調節が容易であり適切といえる。一方、近似的には外部の水槽の容量を大きくすることで水槽の水位の変化を抑制する条件であれば、メスシリンダーを使用する方法でも文献値に近い値が得られる。初等教育での理科に関しては、いずれの方法でも十分な精度で酸素濃度を評価できることがわかった。今後の課題としては、簡易モデルの精緻化が挙げられる。温度、気圧、水蒸気圧などの条件を考慮することで、どの程度まで正確に酸素濃度の定量化が可能となるか検討を進めたい。

## 文献

- [1] 文部科学省, 【理科編】小学校学習指導要領(平成 29 年告示) 解説,  
[https://www.mext.go.jp/component/a\\_menu/education/micro\\_detail/\\_icsFiles/afieldfile/2019/03/18/1387017\\_005\\_1.pdf](https://www.mext.go.jp/component/a_menu/education/micro_detail/_icsFiles/afieldfile/2019/03/18/1387017_005_1.pdf) (2020 年 10 月 20 日閲覧)
- [2] 毛利衛, 大島まり, 他 100 名, 新しい理科 6 年, 東京書籍, 2020.
- [3] 霜田光一, 森本信也, ほか 44 名, みんなと学ぶ小学校理科 6 年, 学校図書, 2020.
- [4] 池山剛, 宮城教育大学紀要, 2014, 48, 101–104.
- [5] 高橋三男, 化学と教育, 2008, 54, 326–329.
- [6] 山添昇, 化学と教育, 1999, 47, 660–664.
- [7] 高橋三男, 「酸素が見える!」楽しい理科授業 酸素センサ活用教本, 日刊工業新聞社, 2017.
- [8] 平賀信夫, 臼井豊和, 化学と教育, 1989, 37, 534–535.
- [9] 神崎夏子, 岩田敦子, 化学と教育, 1991, 38, 332.
- [10] 中村正信, 北条敦子, 化学と教育, 2003, 51, 670–71.
- [11] 池本勲, 齊藤幸一, 親子でわくわく! お家でカンタン理科実験, 丸善, 2007.
- [12] 山口晃弘, 化学と教育, 化学と教育, 2008, 56, 180–181.
- [13] 岩田敦子, 神崎夏子, 化学と教育, 1989, 37, 663.
- [14] 米田昭二郎, 西出隆, 北本正明, 化学と教育, 1990, 38, 97–100.
- [15] 米田昭二郎, 北本正明, 化学と教育, 1990, 38, 101–102.
- [16] 木谷誠治, 上田穰一, 化学と教育, 1993, 41, 192–194.
- [17] 齋藤一夫, 荻野和子, 板橋英喜, 大槻勇, 稲辺良, 早坂孝志, 東海林恵子, 中鉢豊, 国井恵子, 石山公, 佐々木真理, 化学と教育, 2004, 52, 809–812.
- [18] 酒井陽一, 木下一成, 化学と教育, 2001, 49, 812–814.

(2020 年 10 月 20 日受付)

(2020 年 12 月 8 日受理)