

共同実験者：藤田 結翔 上村 隼瑛

実験の目的

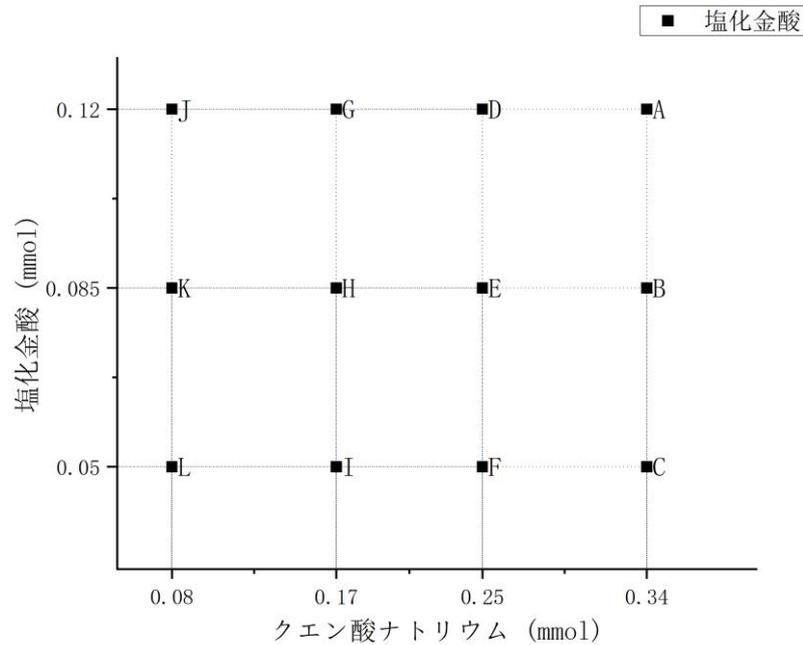
クエン酸還元法により金ナノ粒子を合成して、紫外・可視分光光度計(UV-Vis)で作った金ナノ粒子の吸収スペクトルで評価し、新しい材料の開発するための三つの手法の合成から物質構造、物性の評価との関係を体験して学び、王水により重金属廃液の処理し方も学んだ。

>考察のテーマは

- 1、クエン酸三ナトリウムの濃度が変化すると、金ナノ粒子のサイズが異なる原因
- 2、反応の反応式
- 2、濃度と反応速度の関係

実験操作

- 1、実験に使用する器具を準備した。
メスシリンダー(100 ml)、三角フラスコ(100 ml)、ビーカー、ヒーター、攪拌子
 - 2、適量の塩化金酸を三角フラスコに入れて、50 mlの蒸留水に溶かして調製した。
 - 3、適量のクエン酸ナトリウムをビーカーに入れて、10 mlの蒸留水に溶かして調製した。
 - 4、ヒーターをオンにして、180°Cに設定し、三角フラスコを上にした。沸騰するまで観察した。
 - 5、三角フラスコ内の試薬が沸騰した後、ビーカーにあるクエン酸ナトリウム水溶液を三角フラスコ入れた。試薬の色変化を観察した。
 - 6、15分間沸騰させた後、ヒーターをオフにして、溶液を冷やした。
 - 7、冷やした溶液を紫外・可視分光光度計(UV-Vis)で吸収スペクトルを測定した。
 - 8、廃液を処理した。
 - 9、試薬を10倍希釈して、吸収スペクトルを測定した。
試薬を300 μl取り、蒸留水を2700 μl取って10倍希釈した。
 - 11、作った試薬をサンプル瓶に入れて、ラベルを作って付けた。
 - 11、試薬BとCを顕微鏡で観察するための準備をした。
 - 10、反応する時撮った動画で、反応時間つまり無色から紫色になる時間を数えた。
- >適量は以下のグラフ通りである▼



>時間の原因で、試薬 J K L は測定できなかった。

>分子量と容積により、各試薬のクエン酸三ナトリウムと塩化金酸のモル濃度は以下のシフト通りである▼

	A	B	C	D	E	F
HAuCl ₄	0.0024M	0.0020M	0.0008M	0.0024M	0.0020M	0.0008M
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0.034M	0.034M	0.034M	0.025M	0.025M	0.025M

	G	H	I	J	K	L
HAuCl ₄	0.0024M	0.0020M	0.0008M	-	-	-
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0.017M	0.017M	0.017M	-	-	-

実験結果

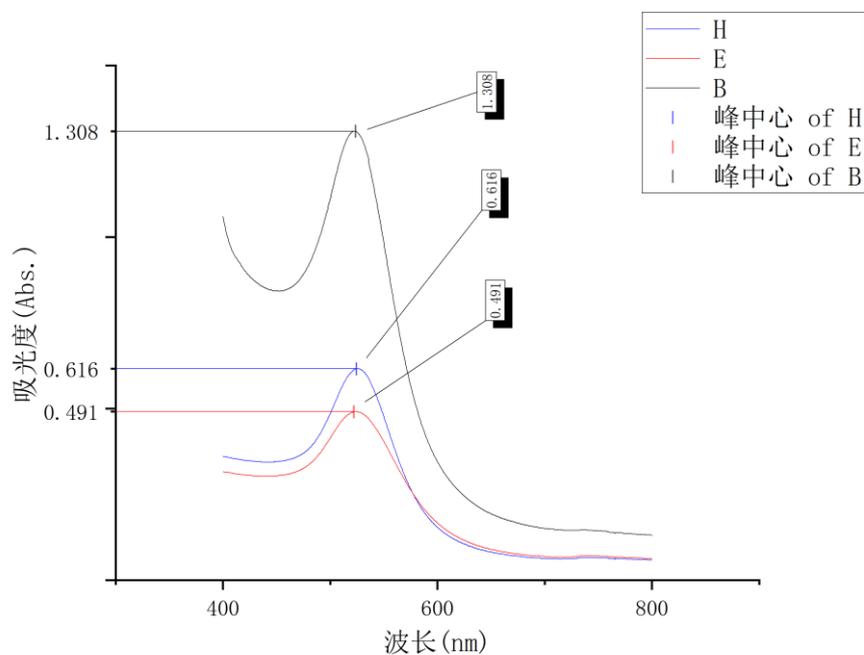
1、クエン酸、ナトリウムを塩化金酸水溶液に入れたら、試薬が無色になって、5秒後紫色になった。

>反応時間、つまり無色から紫色になる時間は以下通りである▼

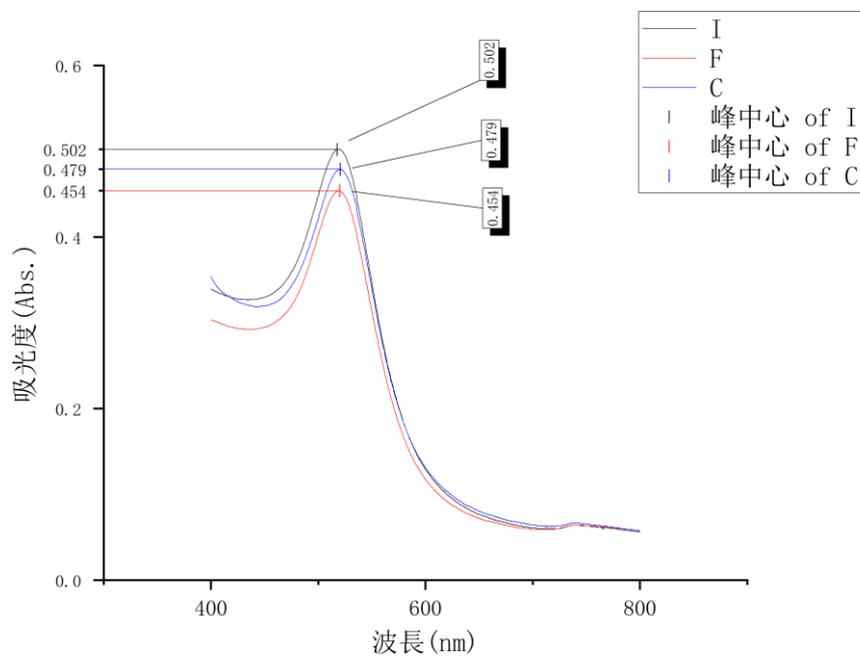
	A	B	C	D	E	F
反応時間	-	16s	60s	20s	29s	60s

	G	H	I	J	K	L
反応時間	20s	18s~20s	60s	-	-	-

2、試薬 A 以外の試薬は全部、紫外・可視分光光度計で吸収スペクトルを測定した。
 >グループ A D G の試薬 A は分散できないので、グラフは作れなかった。
 >グループ B E H とグループ C F I の吸収スペクトルは以下通りである▼

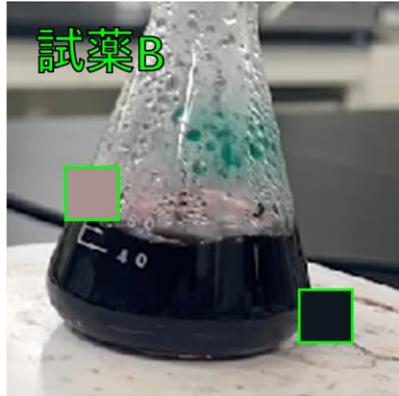
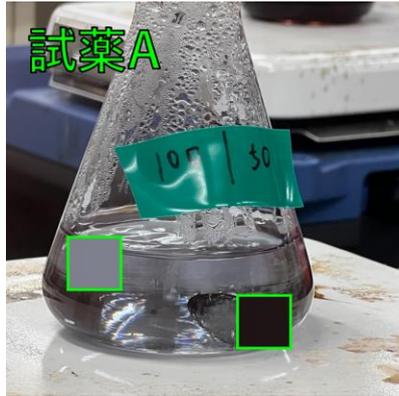


グループ B E H の吸収スペクトル



グループ I F C の吸収スペクトル

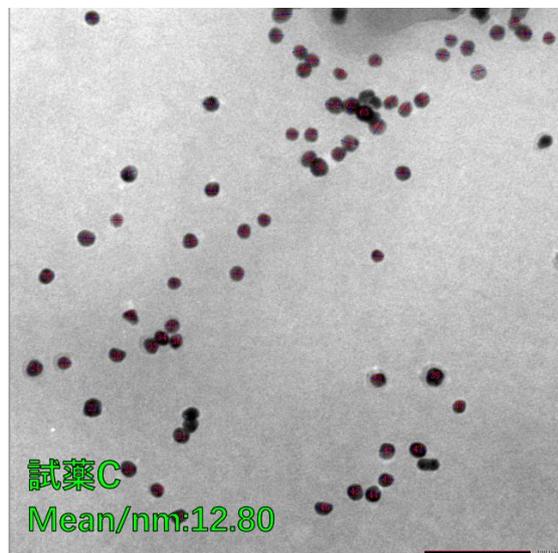
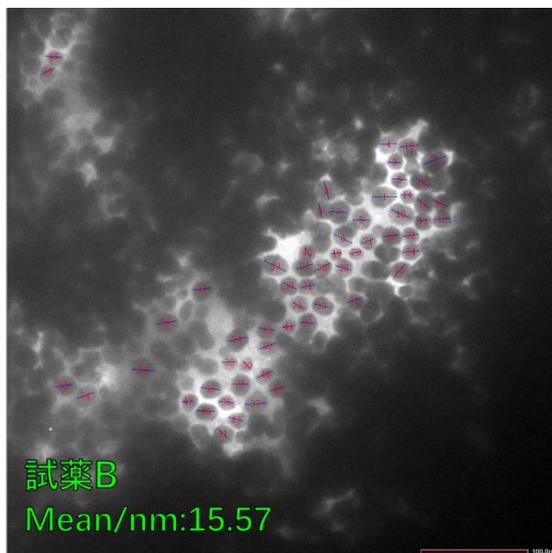
3、但し、試薬 A は紫色の状態加熱する時、無色に戻り、沈殿が出て分散できなかった。2回繰り返しても分散できなかった。図例▼



試薬A と試薬B

試薬A はほぼ無色な溶液と灰色な沈殿物になった。試薬B と他の試薬は紫色な溶液のみである。

4、試薬B とC を TDM 顕微鏡で観察した図で、粒子のサイズを測った。▼



試薬B の金ナノ粒子の平均直径は 15.57nm、試薬C の平均直径は 12.80nm

実験の考察

- 1、結果4により、試薬B の金ナノ粒子の直径は試薬C より大きいことが分かる。
つまり、クエン酸三ナトリウムの濃度が同じ場合、塩化金酸の濃度が高くなると、金ナノ粒子のサイズもたかくなる。
- 2、結果1について、起こった反応はクエン酸三ナトリウムによる金ナノ粒子の還元である。

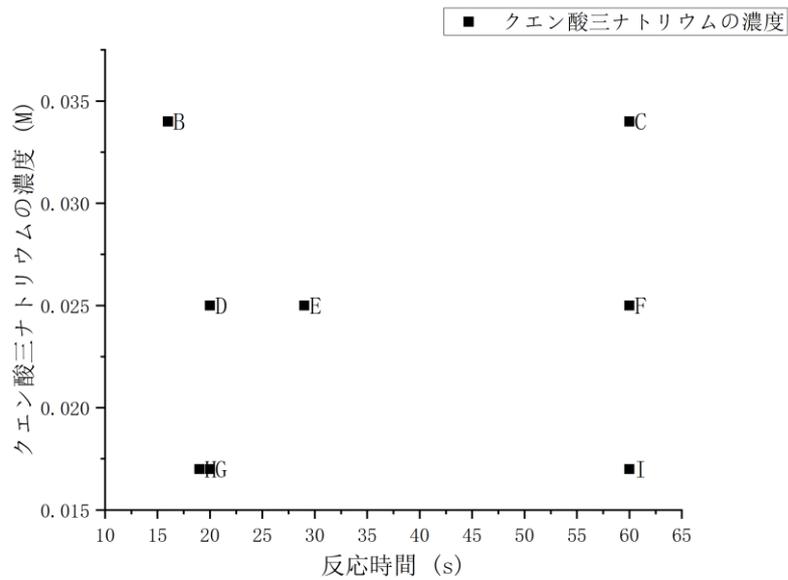


▲塩化金酸

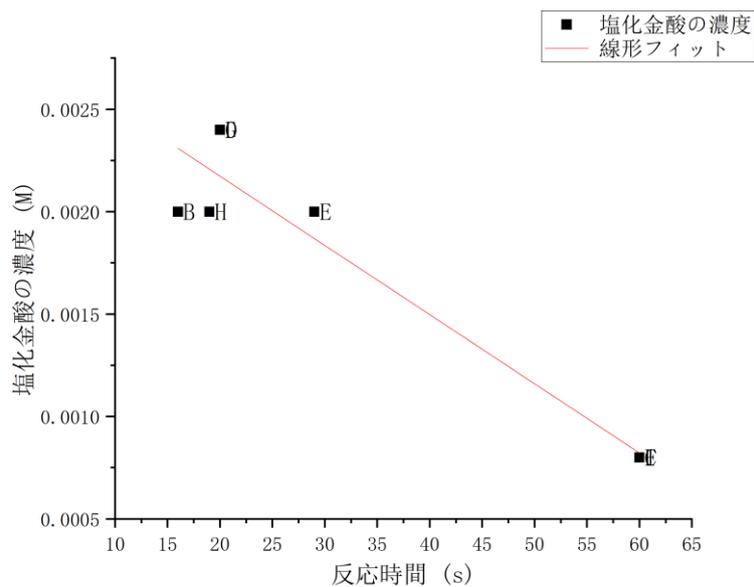
▲クエン酸三ナトリウム

▲金ナノ粒子

- 3、濃度と反応速度の関係を知るため、クエン酸三ナトリウムの濃度 - 反応時間と塩化金酸濃度 - 反応時間のグラフを作った。▼



クエン酸三ナトリウムの濃度 - 反応時間



塩化金酸の濃度 - 反応時間

以上のグラフから見ると、クエン酸三ナトリウムの濃度と反応時間があまり関係なし。塩化金酸の濃度が高くなると、反応時間が少ない、つまり反応速度が高いことが分かる。

4、試薬 B と試薬 C の金ナノ粒子のサイズと吸光度により、吸光係数を計算した。

試薬 B ▼

試薬 B			
吸光度	波長	ナノ粒子の直径	金イオンの密度
1.308	523	15.57nm	19.3g/cm ³

$$V=1.58 \times 10^{-21} \text{ml}$$

$$50 \text{mg}=0.05 \text{g} \quad 0.05 \text{g}/(411.85 \text{g/mol}) \approx 1.2 \times 10^{-4} \text{mol}$$

$$1.58 \times 10^{-21} \text{ml} \times (19.3 \text{g/cm}^3) = 3.0494 \times 10^{-20} \text{g}$$

$$3.0494 \times 10^{-20} \text{g}/(197 \text{g/mol}) \approx 1.55 \times 10^{-22} \text{mol}$$

$$1.2 \times 10^{-4} \text{mol}/(1.55 \times 10^{-22} \text{mol}) = 7.74 \times 10^{17}$$

$$7.74 \times 10^{17}/(6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}) \approx 1.28 \times 10^{-6} \text{mol}$$

$$1.28 \times 10^{-6} \text{mol}/0.06 \text{L} = 2.13 \times 10^{-5} \text{M}$$

$$1.308 \times 10 = 13.08$$

$$\Sigma_{523 \text{nm}} = 13.08/(1 \text{cm})/(2.13 \times 10^{-5} \text{M}) \approx \boxed{6.14 \times 10^5 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}}$$

試薬 C ▼

試薬 C			
吸光度	波長	ナノ粒子の直径	金イオンの密度
0.479	520	12.8nm	19.3g/cm ³

$$V=1.09 \times 10^{-21} \text{ml}$$

$$50 \text{mg}=0.05 \text{g} \quad 0.05 \text{g}/(411.85 \text{g/mol}) \approx 1.2 \times 10^{-4} \text{mol}$$

$$1.09 \times 10^{-21} \text{ml} \times (19.3 \text{g/cm}^3) = 2.1037 \times 10^{-20} \text{g}$$

$$2.1037 \times 10^{-20} \text{g}/(197 \text{g/mol}) \approx 1.06 \times 10^{-22} \text{mol}$$

$$1.2 \times 10^{-4} \text{mol}/(1.06 \times 10^{-22} \text{mol}) = 1.13 \times 10^{18}$$

$$1.13 \times 10^{18}/(6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}) \approx 1.88 \times 10^{-6} \text{mol}$$

$$1.88 \times 10^{-6} \text{mol}/0.06 \text{L} = 3.13 \times 10^{-5} \text{M}$$

$$0.479 \times 10 = 4.79$$

$$\Sigma_{520 \text{nm}} = 4.79/(1 \text{cm})/(3.13 \times 10^{-5} \text{M}) \approx \boxed{1.53 \times 10^5 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}}$$

設問 ▼

>結果 1 により設問 1 :

なぜこのような色変化が出るか。

>結果 3 による設問 2 :

なぜ試薬 A は分散できなかったか。

>考察 1 による設問 3 :

なぜ塩化金酸の濃度が高くなると、出来た金ナノ粒子のサイズが大きくなるか。

設問の回答

1、クエン酸三ナトリウム水溶液を塩化金酸に加える瞬間、試薬が黄色から無色になった。その原因は、クエン酸のアニオンで還元反応により、金原子を作ることである。

その後、試薬は無色から紫色になった。その原因は、クエン酸三ナトリウムのアニオンで酸化反応により、アセトンジカルボン酸アニオンを作り、アセトンジカルボン酸アニオンはケトン基で金ナノ粒子の表面に吸着することである。

2、試薬が分散できない原因は計る時の誤差により、塩化金酸の濃度が臨界値より高く

て、クエン酸三ナトリウムの濃度も臨界値より高いので、溶剤の量が足りないはずである。

その原因で、溶媒のイオン濃度が高すぎて、イオンの間の反発力を強くなって、分散できなかった。

その反発力はファンデルワールス力(van der Waals force)である。参考文献により、反発力はファンデルワールス力の一つであり、一对の無極性分子は、互いの電子の確率的な運動により、互いに協力して反対方向の一对の瞬時双極子モーメントを生じ、この一对の瞬時双極子モーメントは互いに相互作用する。今回の実験で考えると、金ナノ粒子の間の距離が近すぎると、ファンデルワールス力の作用で、沈殿を発生する。普通には、クエン酸による塩化金酸の還元反応の時、金ナノ粒子を作り、吸着しているクエン酸アニオンに覆って、金ナノ粒子が安定化である。

でも、試薬濃度の原因で、試薬 A は分散できなかったと考える。

- 3、塩化金酸の濃度が高くなると、金イオンの還元反応の速度が高くなり、作った金ナノ粒子の数はすくなくなる一方、作る速度は変わらないので、一つの金ナノ粒子の個体のサイズは大きくなると思う。

それ以外、参考文献により、pH も金ナノ粒子のサイズに影響するかもしれない。塩化金酸の濃度が高くなると、pH 値が低くなる、それはクエン酸三ナトリウム分子が金ナノ粒子の表面に吸着力とアレンジメントを変わって、金ナノ粒子の様子とサイズを変える。

参考文献

高木 誠 『ベーシック 分析化学』

日本化学会 『現代界面コロイド化学の基礎』

ウィキペディア (2023 年 4 月 20 日 (木) 10:20 UTC の版)