

# 化学実験における事故分析と安全管理

Safety for Chemical Experiments Examined from Analysis of Accidents

佃 俊 明\*

TSUKUDA Toshiaki

**要約：**小中学校で行われる実験のうち、事故の危険性が比較的高いことが知られる実験「水素発生」「マグネシウムの燃焼」「硫化鉄生成」について、過去数年に起きた事故報告例や山梨大学教育学部内の講義、教育実習での活動内容をもとに詳細な分析を行い、安全に実験指導を行うためのポイントや、指導書等であまり触れられていない留意点について、新たに考察を加えて提案した。

**キーワード：**安全管理、水素爆発、マグネシウム、硫化水素

## I はじめに

理科実験は危険を伴うものが多いが「安全に理科実験を行うためにはどうしたらよいか」は常に教える側の教員につきまとう課題である。

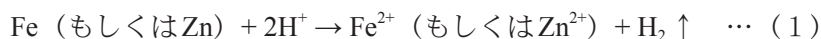
理科実験での事故報告例は過去3年間を見ると非常に少なくなっているが、これは、新型コロナウイルス感染症拡大の影響でオンラインでの授業が多くなる中、演示実験が増えたことによる実験機会の減少が原因と考えられる。しかし、生徒や児童が実際の実験に触れる機会が少なくなっている現状は、長い目で見ると、生徒や児童の科学技術や自然への対応に対する経験不足につながる懸念を抱かせる。それだけでなく、演示実験が多くなり、実際の実験を生徒や児童に指導する授業に携わってこなかった教員側の実験指導技術が低下し、いざ対面授業となった時に、不慣れな実験操作による事故の危険性が増加するおそれも考えられる。

本稿では、学校現場で行われる化学実験において事故の危険性が比較的高い実験を取りあげ、その事故例の分析や教育実習中の研究授業で明らかとなった問題点を洗い出し、安全に実験を行うための留意点を整理、提案してみたい。

## II 水素の発生実験と安全管理

水素の発生実験は、中学校第1学年の「気体の発生と性質」の項目に関連して行われるが、小学校第6学年「水溶液の性質」の項目に関連して先取りで行われる場合もある。これは「金属を変化させる水溶液」の例として、希塩酸を用いて、鉄などの金属を溶解させる実験が行われることによる。指導要領では、この時に生成した物質が元の鉄とは性質が異なることを捉えさせるに留めているが、この時に発展項目の一つとして、発生する気体の性質も調べる実験が同時に行われるのである。

水素は、鉄や亜鉛等、水素イオンより還元力の高い（高校化学の用語を用いるなら「イオン化傾向の高い」）金属と酸の反応により、酸性溶液中の水素イオンが還元されることで発生する（式1）。



\* 山梨大学教育学部 科学文化教育講座

酸素との混合気体に着火すると激しく反応して水を生成する（式 2）ため、水素の確認には、火を近づけてその反応の様子を観察する実験が一般的に行われている。



教科書等では、この単純化した反応式が描かれていることが多いが、実際の反応は複数の反応経路を経由する多段階反応である<sup>1)</sup>。したがって、反応は連鎖的に進行するため、その反応速度は非常に大きく、それに伴って多量の熱を放出しながら爆発的に進行するのである。

水素の生成確認法としては視覚的にも一番分かりやすく、与えるインパクトも強いことから、実際に着火させて反応を見せるということは学校現場でもよく行われている。しかし、その反応の激しさ故に、しばしば実験中の事故が起こっている。

## 2-1 実験事故例から見る事故の背景と分析

先述の通り、水素発生実験における事故は基本的に水素の燃焼爆発が原因である。しかし、表 1 に挙げられた過去 5 年間で起こった事故例を見ると、通常の燃焼反応とは異なり、爆発の際の炎や反応熱による熱傷の被害例はそれほど多くないことが分かる。これは、この反応の反応速度が非常に大きく、ほぼ一瞬で反応が終了するため、学校現場における実験程度の水素の量では延焼や引火につながりにくい側面があるためと考えられる。しかし、その一瞬の反応の激しさ故に、被害内容は、容器の破損からの破片の飛散による裂傷がほとんどである。また反応時に大きな破裂音が発生するため、それによる一時的な聴覚異常の報告例もある<sup>3)</sup>。

表 1 過去 5 年間に発生した水素発生実験における事故

事故日時	事故内容	被害内容	参考文献
2016.9.26	三角フラスコ（反応装置）破裂	生徒 3 名 軽傷	2)
2017.7.14	空き缶に水素と酸素を注入、着火後爆音発生	生徒 18 名 耳に違和感	3)
2017.9.28	三角フラスコ（反応装置）破裂	生徒 2 名 軽傷	4)
2018.3.20	三角フラスコ（反応装置？）破裂	教員 1 名 軽い火傷と軽傷	5)
2019.12.3	三角フラスコ（反応装置？）破裂	2 名（うち講師 1 名） 軽傷	6)

爆発事故の発生原因は大きく分けて二つ考えられる。

- ・水素の発生口に着火源を近づけたことにより逆引火が起こって、反応容器が爆発する。
- ・そもそも水素が過剰量であり、反応の暴走により予想外の大きな爆発が引き起こされる。

表 1 の事故例を見ると、破裂した器具のほとんどは「フラスコ」であることが分かる。しかし、教科書には『試験管』に亜鉛と塩酸を加える」と書かれており、三角フラスコを反応容器として用いることは指示されていない。この背景には、酸素の発生実験において、二酸化マンガンを過酸化水素の反応を三角フラスコで行うケースが多いことから、その発生装置をそのまま流用している学校現場が多いことが推測される。啓林館のホームページの「実験観察の安全指導」<sup>7)</sup>中ではもう少し踏み込んで「水素の気体発生装置には『試験管』を用いる（三角フラスコで代用しない）」と書かれており、その理由についても「発生装置の試験管を三角フラスコで代用してしまうと、容器内の酸素（空気）と水素が混合する可能性が高くなるとともに、破裂の危険性が高まる。」と明確に記述されている。ただでさえ、水素と空気との混合による爆発限界は水素の体積比で 4.0%～75.6%とされており<sup>8)</sup>、比較的低濃度の水素でも爆発しやすいことは明らかである。一方、これは逆に、高

濃度の水素（＝空気が不足している状況）にはそこまでの爆発性がないことも示している。

加えて、学校現場で用いられる三角フラスコは50 mLないしは100 mLであり、比較的容量が大きいことも事故につながる原因と考えられる。

以上のことから、水素の発生実験で三角フラスコを用いることは安全性のリスクが大きいにも関わらず、学校現場ではあまり考慮されずに使用され、それが事故につながっているという実態が浮かび上がってくる。

## 2-2. 教育実習における研究授業での評価と見えた問題点

教育実習における研究授業でも「気体の発生と性質」の項目が選ばれることが多く、水素発生実験もその一つとして行われることがある。ただ印象として、まだ実験経験や指導能力に乏しい教育実習生は指導案に沿った授業を展開することで頭がいっぱいで、安全管理にまで気を配る余裕がないように見受けられ、その点では、水素発生実験は教育実習で行わせる実験としてはいささかハードルが高いように思われた。

実際の研究授業の実験計画については、確認した限りでは安全性に気を配ったものとなっていた。発生装置には試験管が用いられており、学校現場で行われる実験スケールとしては問題ないように思われた。また、原因の多くを占める逆引火については、ほとんどの中学校教科書に「水素の発生している出口に火を近づけない」「水素の発生している近くに火を近づけない」などの記述がなされているものの、授業内での指示の徹底が必要である。指導案を読んだ限りでは、授業内でこれらの指示をすることが必ず書かれており、実際の授業でもその指示はなされていた。

ただ、それでも着火源に火を近づけようとした生徒がおり、観察中に制止した経験がある。この時の水素の発生実験は試験管中で行われていたが、問題は発生水素の収集方法で、試験管の口を接することで水素を集める、いわゆる簡便法（図1）が用いられていた。この班の実験の様子を観察した限りでは、最初、気体を集めた試験管にマッチの火を近づけたが、口が上向きであったために、既に水素は散逸しており着火しなかったため、反応装置である試験管にマッチの火を近づけようとした、という経緯のようであった。

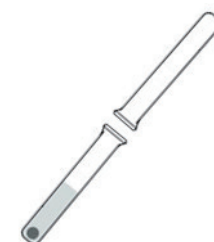


図1 気体収集における簡便法

状況を整理すると、この経緯を辿った背景がいくつか見えてくる。一つは、反応装置である試験管と気体を収集する試験管が同じであったことであり、これにより「発生源への着火」という意識が希薄になっていた面があると推測される。簡便法では発生装置側が単なる開口になるので、水上置換（図2）のようにゴム栓付きの導入管が接続されていれば、最初に注意されていた「発生源に火源を持っていく」行為に及ぶ危険性は下がるのではないだろうか。また、着火時に水素を収集した試験管の口を上にする、と水素が散逸しやすいため、マッチの火を近づけた時にはもう反応しない水素濃度となっていることが多いと考えられる。この場合、落ち着いて再度水素を収集するところからやり直せば良いのだが、簡便法では、児童や生徒は流れでそのまま「こっちなら着くかも？」と発生源の方に火を近づけやすい状況になっていると考えられる。

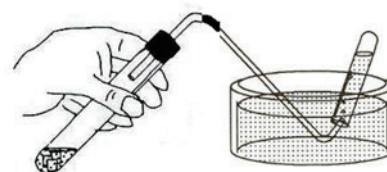


図2 水上置換法

学校現場での実験では、簡便法の方が児童や生徒に手軽に実験させやすい面は否定できないが、酸素や二酸化炭素の発生実験ならともかく、水素の発生

実験で採用するには、上述のようなリスクの高い側面があることは、実験設定の上で必ず留意しておく必要があろう。

### 2-3. 山梨大学教育学部での初等理科実験における実験実施法

事故を防ぐためには、反応をいかに制御するかが重要になってくる。水素の発生実験は、山梨大学では初等理科実験で教育学部の学生全員が経験している。初等理科実験は本来、教育学部の学生全員に理科実験を経験させることが目的であるが、その目的上、履修学生は理科を専門とする学生ばかりではないので、中学生への指導と同じような場面を想定した実験設定が必要となる。そのため、中学校の現場での安全性も考えた実験設定となつていいる。

この実験では、前節で述べたリスクを回避するため、水上置換（図2）を用いている。実際の実験手順は以下の通りである。

- i. 試験管（φ18×180）にアルミホイル0.5 gを入れ、3 mol/L 希塩酸を試験管1/4ほどまで加える。
- ii. 導入管をつないだゴム栓をつけ、5分ほど待つ。
- iii. 反応が激しくなつてから、発生する気体を水上置換により試験管（φ10×100 mm）に集める。
- iv. 水中でゴム栓をしてから取り出し、ドラフト（強制排気装置）で、口を下にしてゴム栓を外し、すぐにマッチの火を近づける（図3）。

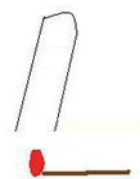


図3 初等理科実験における水素着火時のマッチの近づけ方

これらの手順は2-1節で述べた問題点を踏まえたものとなっている。まず、発生装置はフラスコではなく試験管とし、気体を集める試験管は反応装置よりさらに小さいサイズのものを使用している。これにより水素の収集量を抑え、爆発のリスクを減らしている。また、最後に着火する際にドラフトへ移動させることで、必然的に発生源からの距離をとり、反応装置への逆引火を防ぐようにしている（手順iv）。またこの時、試験管の口を下にすることにより、引火した炎が試験管内に引き込まれることによる破裂のリスクを減少させている。

そして特色として、中学校の実験では粒状亜鉛や鉄（スチールウール等）を使用することが多いが、本実験ではアルミホイルを用いている。これは、アルミホイルがより我々の生活において身近な製品であることから採用したものである。また、反応開始後の進行が速いことから、(a) 反応装置内の空気が早く追い出され、容器内の水素濃度が比較的早く大きくなり爆発限界から外れること、(b) 水素発生継続時間が短いため、引火の機会が減少すること、という利点もある。

実験の際の安全な水素濃度については、教職大学院の講義「中等理科の教材研究と授業構想」では大学院生に同じ実験を再現させて検証した。その際、水素の収集を「発生直後」と「発生数分後」とした時、それぞれの着火時の反応の比較を行った。この時、前者ではかなり大きく「ボン」という音がするのに対し、後者ではくぐもったような「ポスッ」という音がするのみである。これは、後者の方は水素濃度が高く、爆発限界から既に外れているためと考えられる。つまり、手順iiiのように反応が激しくなつてから水素を収集した方が、着火時の安全性は高いということになる。インパクトとしては物足りないかもしれないが、水素の確認という意味では十分に役目を果たすことが可能である。

ただ、アルミホイルを用いる場合には、別途注意すべき点が二点ある。一つは、表面の酸化被膜が酸と反応し辛いため反応開始に時間がかかること（手順ii）、もう一つは、反応が開始後かなり激しく反応する（手順iii）ため発熱量が大きく、反応装置への接触による火傷の危険性があること、である。この点については事前説明した上、巡回することで対応している。



### Ⅲ マグネシウムの燃焼実験と安全管理

金属の酸化反応は、中学校第2学年の「化学変化における酸化と還元」の項で取り扱われる。教科書に取り上げられている実験では、金属としてはスチールウール（鉄）や銅と共に、マグネシウムが用いられていることが多い。しかし、前者二つと比較すると、マグネシウムの酸化反応は激しい燃焼を伴うものであり、インパクトがある反面、実施時には技術と注意が必要な実験でもある。

教科書に掲載されているマグネシウムの燃焼実験は、大まかに二種類の方法に分けられる。一つは銅の酸化反応と同様にマグネシウムの粉末を皿の上にのせて加熱する実験方法（図4）、もう一つはマグネシウムリボンに直接火をつけて燃焼させる方法である。



図4 ステンレス皿上でのマグネシウムの燃焼  
（東京書籍「新しい科学2」より）

中学校における教育実習においても、この項目を取り扱う中でマグネシウムの反応を採り入れている場合がある。その実験法について、いくつかの懸念事項を指摘した上で、この実験の安全性について考える。

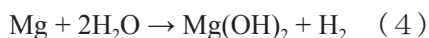
#### 3-1 実験事故例から見る事故の背景と分析

マグネシウムの単純な燃焼実験における事故については、過去10年間では報告例がない。しかし、マグネシウムを用いた酸化還元反応では、テルミット反応の安易な応用による事故例が報告されている<sup>9)</sup>。テルミット反応は、鉄とアルミニウムの還元力の差のため、酸化鉄とアルミニウムの酸化還元反応により鉄が生成する反応である。酸化鉄(III)との反応の場合は式3のように反応する。



この酸化還元反応は非常に激しく、高温の反応物が大きな炎と共に飛び散る等、もともとかなり危険性の高い反応である。しかし、反応をより激しくしてインパクトを持たせようと、酸化鉄の代わりに酸化銅を用いる等の応用を安易に取り入れるケースがある。この事故例では、アルミニウムだけでなくマグネシウムも用いていたようで、事故の原因の一つと考えられる。

このように、酸化還元反応は反応が非常に激しくなりがちであり、それ自体も危険であるが、最大の問題は消火の困難性にある。マグネシウムは高温では水と反応して水素を発生する（式4）。



このため、水による消火ができないどころか、水をかけることで発生する水素による爆発の危険性さえある。さらに、反応の継続には酸素が必要ではないため窒息消火も難しく、砂をかぶせただけではすぐに消火できず、自然冷却を待つことしかできない。つまり、反応が暴走した場合、それを止めることはほぼ不可能なのである。

テルミット反応自体は高等学校化学の発展項目で行われることが多く、小中学校での実験の安全を考える上では、あまり注目すべき内容ではないように見えるが、酸化還元反応にこのような特性があることは考慮に入れておく必要がある。なぜなら、酸化還元反応の例として、小中学校では次節で述べる「二酸化炭素中のマグネシウムの燃焼」を取り扱う場面が考えられるためである。

#### 3-2 教育実習中の研究授業で見えた問題点とそれに対する留意点

集気ビン中に酸素を導入し、その中で線香やスチールウールを燃焼させる実験は、酸素の助燃性を確認するために、小学校第6学年で行われる実験である。しかし、マグネシウムと酸素の反応は

非常に激しく危険なので、通常は学校現場での実験は行われぬ。ただ、空気の入った集気ビンで燃焼反応を行い、酸素を消費しきった後に燃焼が停止することを理解する、という実験はしばしば行われる。

ここで応用実験として、集気ビン中に二酸化炭素を導入し、二酸化炭素中でマグネシウムが燃焼する様子を見せることがある。これは、マグネシウムと二酸化炭素の酸化還元反応によるもので、式5のように反応して炭素を生じる。



教育実習中の研究授業でも「二酸化炭素中ではものは燃焼しない」という固定観念を除き、二酸化炭素中の酸素による酸化反応が起こることを理解させようという目的で、この実験が採用されていた場面に遭遇したことがあり、研究会でその内容について議論となったことがある。

研究授業後の研究会で指摘した点は二点ある。「集気ビン中に水を入れてはならないのではないか」という点と、「燃焼の炎を凝視してはならないのは何故か、その理由を理解しているか」という点である。

まず、前者の「集気ビン中に水を入れるべきか」という点について検証する。図5は、集気ビン中でスチールウールを燃焼させる際に、教科書に掲載されている実験器具の設定である。この時、ビンの底には通常1 cm程度の水を入れておくこととされている。これは、燃焼物が底に落ちた際に、その熱によりガラスが破損することを防ぐためと説明される。

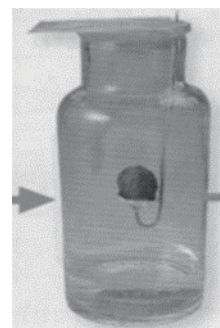


図5 スチールウールの燃焼  
(学校図書「科学1」より)

しかし、マグネシウムの場合は状況が変わってくる。前節で述べた通り、高温下ではマグネシウムは水と反応して水素が発生する可能性があるため、水素による爆発の危険性が生じることになる。二酸化炭素中での反応を取りあげている教科書を比較したところ、教育出版「自然の探究中学理科2」と啓林館「未来へひろがるサイエンス2」では「水を入れない」図または写真となっているが、大日本図書「理科の世界2」では「水を入れた」写真が掲載されている。変わったところでは「新しい科学の教科書〈化学編〉」において、逆に、燃焼しているマグネシウムを水に近づけて水素を発生させ、そのために反応が激しくなるという記述や、思い切って水の中に入れて温度を急激に低下させて消火するという実験が紹介されている<sup>10)</sup>。ただ、同時に紹介されている二酸化炭素との反応では「水を入れない」写真が掲載されている。

これらの内容を総合すると、やはり水素の発生の可能性が否定できない以上、燃焼マグネシウムと水との接触は出来る限り避けるべきと解釈されているとみることができる。集気ビン中は二酸化炭素雰囲気下であるので、水素が発生しても爆発限界に達する可能性は低いようにも思える。ただ、反応により集気ビン中の二酸化炭素が消費されれば、ビン内の圧力低下により外部の空気が入り込んでくることは十分に想定される。また、前述の実験のように「多量の」水に入れることによる燃焼マグネシウムの温度低下は期待されるだろうが、集気ビンの底1 cm程度の水に温度低下による消火能力を期待するのは甚だ心もとないと予想される。以上のことから、マグネシウムの燃焼を集気ビン中で行う場合は、乾燥したビン中で行うのがセオリーということになるであろう。

ただし、水を入れないことによるビンの破損の可能性は別に考えなければならない。一つの解決策としては、砂を敷くことが挙げられる。実験書にはあまり書かれていない方法であるが、テルミット反応では、反応容器の周りに延焼防止の砂やレンガを設置して行うことが多いことから、同じ方法を用いることができると考えられる。

次に「燃焼の炎を凝視してはならないのは何故か、その理由を理解しているか」という点である。マグネシウムは空気中でも激しく燃焼するため、かなり強い光を放出する。そのため、教科書や指導書には注意書きとして「燃焼中は非常にまぶしくなるので、じっと見ないこと」とある。研究授業後の研究会において理由を教育実習生に聞いたところ、ほぼ同じ返答であり、全く同じ認識であると考えられる。

しかし、この説明は本質を理解しているものとは言い難い。小中学生向けの注意喚起としては致し方ない面もあるが、正確な理由は「マグネシウムの燃焼で放出される『紫外線』により目を傷めるため」である。

この原因を考える上では炎色反応を思い出すと良い。炎色反応はナトリウムイオンなどの金属イオンを含む溶液を燃焼炎中に入れると、ナトリウムは橙色、銅は緑色等、金属に固有の色を示す反応のことである。炎色反応を示す金属としては高等学校の教科書では7種類の金属（Li, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Cu）が挙げられているが、そのため、一般認識として、この7種類の金属以外は炎色反応を起こさないという誤解が見受けられる。

実際は、大半の金属イオンが燃焼炎中で光を放出するが、炎色反応として知られる金属イオン以外では放出する光が紫外線となるため人間の目で認識できない。溶接時に顔に保護カバーをあてることはよく知られているが、学生に聞いた限りでは、その理由が「火花が顔に散って火傷しないため」と思っているようである。これも同様に、金属や溶接に用いる気体が炎色反応により多量の紫外線を放出するため、それらから目や顔を保護するのが目的である。

マグネシウムの場合は280, 285 nmの紫外線が放出される<sup>11)</sup>。これは紫外線の種類としてはUV-Bにあたり、比較的高エネルギーの強い光である。特に目に対しては白内障のリスクを高める等、影響がかなり大きい光である。したがって、マグネシウムの燃焼時は、まぶしくない（つまり、それほど光の強さが強くない）としても、燃焼状態を直接観察、凝視することは避けるべきである。集気ビンの材質であるソーダ石灰ガラスの280 nm付近の紫外線の透過率は非常に小さい<sup>12)</sup>ため、集気ビン中での燃焼においては、ある程度の紫外線遮断効果が期待できるが、図4のような状態での加熱については、放出する紫外線から目を保護するため、その強さに関わらず、眼鏡かできればサングラスの着用を推奨したい。

なお、同じ理由で、鉄の燃焼についても注意が必要である。スチールウールを空気下で燃焼させる場合は、マグネシウムと異なり、燃焼反応が激しくないでそこまで問題にならないが、酸素下で燃焼させる場合は、非常に激しい反応となる。鉄も例外ではなく炎色反応を示し、260 nm付近のUV-Bの紫外線を放出する<sup>13)</sup>。この紫外線の強度はかなり強いので、ガラスの紫外線遮断効果を過信してはならないと考えられる。また、373 nm付近のUV-Aの紫外線も放出し、こちらはエネルギーがそれほど高くない光であるが、集気ビンのソーダ石灰ガラスを透過する。以上のことから、酸素下での鉄の燃焼においても凝視しないよう注意が必要である。

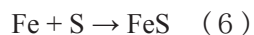
## IV 硫化鉄生成実験とその安全性

中学校理科における実験事故で、最も報道件数の多いものと言っても過言ではない。事故件数もさることながら、被害者数などの被害の規模が大きくなりやすく、センセーショナルに採りあげられやすいのも一因と考えられる。履修進度からこの実験が行われるのは5月頃であり、それゆえに事故もこの時期に集中するため、「魔の5月」と呼ばれる程である。教員免許状講習前のアンケートでも、この実験に関する改善案について意見を求める声は多く、実施に関して多くの教員が不安を抱えている実態が見受けられる。



#### 4-1. 実験事故例から見る事故の背景と分析

中学校第2学年の「化学変化」の項目では、3章で述べた酸素との反応に加えて、酸素以外の二種類の単体を反応させる実験が行われる。この際、式6のような、鉄と硫黄の反応により硫化鉄を生成させる実験が採用されることが多い。



この実験中に起こる事故原因は異臭による体調不良がほとんどであり、中には中毒症状により病院搬送に至っているケースも見受けられる。

原因化合物としてまず挙げられるのは二酸化硫黄（亜硫酸ガス）である。二酸化硫黄は硫黄の燃焼により生成する気体であり、四大公害病の一つである四日市ぜんそくの原因物質としてよく知られている。硫化鉄の生成反応とは直接関係がないように見えるが、反応開始時にガスバーナー等で加熱する必要があるため、鉄との反応より先に空気中の酸素による硫黄の酸化反応が起こる場合がある。過去3年間では報告されていないが、2017年には硫化鉄生成中に、二酸化硫黄の発生が原因とみられる事故が起き、12名が病院搬送となる事故が起きている<sup>14)</sup>。

表2 過去3年間の硫化鉄生成実験における事故

事故日時	被害内容	参考文献
2019.05.15	生徒9名が体調不良で病院搬送	15)
2020.08.26	生徒2名が体調不良で病院搬送	16)
2020.10.02	生徒9名が体調不良	17)
2021.05.10	生徒21名が体調不良で病院搬送	18)
2021.06.17	生徒13人体調不良、1人病院搬送	19)

そして、もう一つの原因化合物は硫化水素である。表2に挙げた過去3年の硫化鉄生成実験に係る事故は、全て硫化水素によるものである。しかし、硫化水素は硫化鉄自身の生成時にはほとんど発生しないと見てよく、したがって、硫化鉄の生成実験のみでは硫化水素による事故は発生し得ないと考えられる。問題となるのは、生成物が原料である鉄と性質が異なることを示すため、塩酸を加える操作が行われる場面であり、この時に発生する硫化水素が事故の原因となっている（式7）。



原料の鉄に塩酸を加えた場合に水素が発生することは既に修得済みであるので、発生する気体が水素とは異なるのをその臭いによって確認することで、生成物が元の鉄とは性質が異なるという示唆を見出す目的がある。また、硫化水素のいわゆる「卵の腐ったような臭い」を体験させること、温泉地で同じような臭いがすることを思い起こさせる意味もある。

硫化鉄自体は固体であるため、誤飲でもしない限りはそのものの危険性はそれほど高くない。二酸化硫黄や硫化水素は、毒性のある気体であり、吸入により中毒症状を催すことになる。表3に硫化水素の濃度と吸入時の症状を示す<sup>20)</sup>。これを見ると、50 ppm程度の濃度で嗅覚や呼吸器系、目への影響が大きく表れてくることが分かる。

ここで、50 ppmとはどのぐらいの濃度かを考えてみる。50 ppmは大気1L中に $50 \times 10^{-6}$  Lの当該気体を含有することを意味する。実験者の周りの空間を $2.5 \times 2.5 \times 1.6 \text{ m} = 10 \text{ m}^3$ と仮定すると、 $50 \times 10^{-2} = 0.5$  Lの気体が存在することになる。発生する気体を理想気体と考えると、 $0.5/22.4 = 0.0223 \text{ mol}$ の気体



が存在することになる。硫黄の原子量は32なので、 $0.0223 \times 32 = 0.71$  gの硫黄を反応させると、これぐらいの濃度の期待が発生する計算となる。無論、100%の反応にならないとはいえ、その閾値は意外と少量であることが分かるであろう。さらに言えば、これはあくまで等濃度で拡散した場合の話である。実際は反応容器付近が最も濃度が高く、これより少量であったとしても、ある一瞬では濃度が高い環境が出来上がることは想定される。

表3 硫化水素の気中濃度と部位別作用・反応<sup>20)</sup>

濃度 (ppm)	嗅覚	呼吸器	目	脳神経
0.3	においの感知の下限			
3-5	不快臭となる			
10			目の粘膜刺激の下限	
20-30	嗅覚疲労、これ以上の濃度で臭気を感じる感覚が低下	肺を刺激する下限		
50			結膜炎、目のかゆみや痛み、角膜混濁など	
100-300	嗅覚神経が麻痺	数時間連続被ばくにより気管支炎、肺炎、肺水腫による窒息死		
350-400		1時間の暴露で生命の危険		
600		30分の曝露で生命の危険		
700				短時間過度の呼吸出現後、直ちに呼吸麻痺
800-900				意識喪失、呼吸停止、死亡
1000				昏倒、呼吸停止、死亡
5000				即死

#### 4-2 実験法の改善

硫化鉄の生成実験についてはいくつかの実験方法が提案されている。鉄粉と硫黄粉末を混ぜずに試験管中に入れて境界部分をバーナーで加熱する方法や、アルミホイル中に鉄粉と硫黄の混合粉末を封じ込めて燃焼させるという方法である。いずれの方法も、加熱された硫黄が酸素と触れることを妨げるようにしており、硫黄の酸化に伴う二酸化硫黄の発生が抑えられる方法が採用されていることが分かる。これらの工夫は、二酸化硫黄の発生による実験事故の報告例が比較的少ないことか

らも、有効なものであると考えられる。

一方、硫化水素の発生実験については、事故例の多さからも十分な対策が確立しているとは言い難い。実験書等では換気の徹底を促す記述が多いが、その方法については詳細な記述がなされていないのが現状である。単に窓を開けるだけでは不十分と考えられる。空気の流れを制御するのは難しい上、硫化水素の空気に対する比重は1.19と少し重く、滞留しやすい<sup>21)</sup>ので、かなりきちんとした気流を作らないと換気の効率が上がらないためである。強制排気装置（ドラフト）を設置し、装置内で実験を行うのが理想的であるが、最低でも送風機などを利用して、きちんとした換気の流れを作るべきであろう。

また、反応容器として試験管が用いられることが多いが、反応停止時には試験管から塩酸を流出させる必要があり、この時に試験管内に滞留している比重の高い硫化水素が同時に流れ出すことで、一時的に硫化水素の濃度が上昇する危険性がある。反応停止の容易さから、ふた股試験管（図6）の利用も考えるべきであろう。



図6 ふた股試験管（さ状ガス発生器）

加えて、実験条件はかなり慎重に調整されなければならない。事故の原因を詳細に見ると「塩酸の濃度が高過ぎた」ことが原因として挙げられている場合がある<sup>15)</sup>。濃度が高いと反応速度が上昇し、短時間で硫化水素の濃度が上昇するため、事故が起こったという分析はおそらく当を得たものと考えられる。このような安易な濃度変更は行うべきではないことは、実験指導の基本として指導書でも挙げられていることが多い。

そして、このように事故が頻発する背景には、実験書や事故報告例を読んだ限りではあまり明らかになっていない、潜在的な事故原因があるようにも思う。

一つには温度が上げられる。温度上昇は反応速度の上昇につながるため、温度の上昇はこのような事故につながりやすい。硫化鉄生成実験では、前節で述べたように強い加熱を行うため、十分な冷却をしないまま塩酸を注ぐことにより、硫化水素が短時間で大量発生するという状況が考えられる。これについては「十分冷却してから塩酸を加えること」という注意事項が書かれている場合もあるが、見逃されやすい点である。また十分に冷却されていた場合でも、塩酸との反応による反応エンタルピーは、各化合物の標準生成エンタルピーから $\Delta H^\circ = -77.8 \text{ kJ/mol}$ と見積もられ<sup>22)</sup>、発熱反応であることが分かる。したがって、塩酸との反応中にも温度は上昇することは留意しておく必要がある。

もう一点は、反応物質が固体であるため、反応が固体の形状に依存することである。教職大学院の講義「中等理科の教材研究と授業構想」では、過酸化水素の分解反応を通して、固体形状の違いによる反応速度について、大学院生と共に検証した。図7は塊状と粉末状の二種類の二酸化マンガンを用いて、過酸化水素水を加えた時の酸素発生の様子を比較したものである。触媒反応が起こ

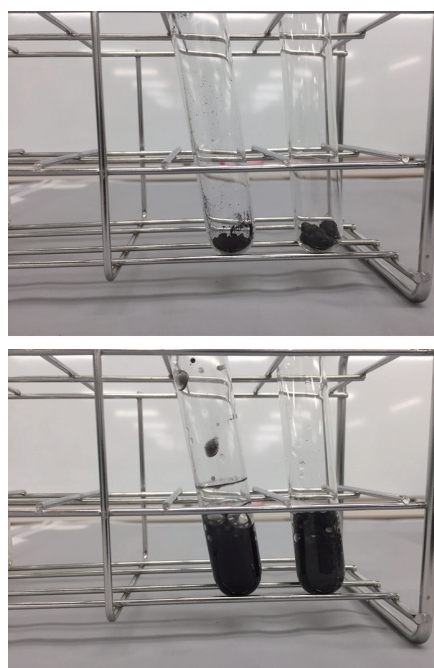


図7 粉末（左）及び塊状（右）二酸化マンガンを用いた過酸化水素の分解反応（上：反応前 下：反応後）

るのは固体表面であるので、固体の表面積が大きいほど、反応速度は増加する。粉末は非常に表面積が大きくなるため、反応が非常に激しく起こっていることが分かる。つまり、加える量だけでなく、固体の形状によっても反応の状態は変化するのである。硫化鉄生成後の固体は、塊状になっていることが多いため、指導書等でも触れられていることは少ないが、学校によっては、固体の内部を確認するために粉碎した後、そのままこの反応に使われる場合もある。この場合は、硫化鉄の固体表面積が大きくなっているため、反応速度の増大に注意を要する状況と考えられる。

## V まとめ

ここまで、小中学校で行われる実験のうち、事故の危険性が比較的高い実験の代表例として、3つの実験を挙げ、その事故原因の分析と改善点について述べた。それぞれの実験固有の事故原因はあるものの、全ての化学実験に共通して言えることは「経験不足による誤った操作」か「慣れによる油断」が原因で事故が起こる、ということである。学校現場の都合により実験内容のある程度調節する事情は理解できるので、今回挙げた提案を参考に、安全面の基本事項を今一度確認した上で事故のないよう実験指導が行われることを願ってやまない。

### 参考文献

- 1) 越 光男, 水素エネルギーシステム (水素エネルギー協会 (HESS) 会誌), 2011, 36, p.5-13.
- 2) 読売新聞電子版, 2016年9月27日
- 3) 神戸新聞電子版, 2017年7月20日
- 4) 朝日新聞島根版, 2017年9月30日
- 5) 産経新聞電子版, 2018年3月23日
- 6) 伊勢新聞電子版, 2019年12月4日
- 7) 啓林館 実験観察の安全指導, “(1年) 水素を発生させ, 集めて性質を確かめる実験について”, <https://www.shinko-keirin.co.jp/keirinkan/chu/science/support/safety-guidance/hydrogen.html>.
- 8) 日本化学会編, 化学実験セーフティガイド, 化学同人, pp.78
- 9) 日本経済新聞電子版, 2012年6月23日
- 10) 検定外中学校理科教科書をつくる会, 新しい科学の教科書〈化学編〉—現代人のための中学理科, 文一総合出版, p.124-125
- 11) J. Emsley, The Elements, Oxford Univ. Press, 1989, pp.109.
- 12) ニューガラスハンドブック編集委員会編, ニューガラスハンドブック, 丸善
- 13) J. Emsley, The Elements, Oxford Univ. Press, 1989, pp.95.
- 14) 朝日新聞デジタル, 2017年5月25日
- 15) 朝日新聞デジタル, 2019年5月15日
- 16) 神戸新聞電子版, 2020年8月26日
- 17) 山陽新聞電子版, 2020年10月2日
- 18) 愛媛新聞電子版, 2021年5月10日
- 19) 佐賀新聞電子版, 2021年6月18日
- 20) 中央労働災害防止協会編, 酸素欠乏症等の防止, 中央労働災害防止協会, pp.55
- 21) 中央労働災害防止協会編, 酸素欠乏症等の防止, 中央労働災害防止協会, pp.42
- 22) 化学便覧基礎編第6版, 丸善, p.796-799