

## 2020年度 研究活動報告書

### 高吸水性ポリマーを利用した水溶液中陽イオンの検出

岐阜県立岐阜高等学校 自然科学部化学班 生駒ひなた 杉山綾香 篠田紗更 岩島大空

\*本研究は昨年の研究を引き継いでおり、本報告書のA1～C1-4までは昨年報告済みです。

#### A1：研究目的「SAPの吸水量と陽イオンの関係」

高吸水性高分子(Super Absorbent Polymer:SAP)はデンプンやポリビニルアルコールを主鎖とし、これにポリアクリル酸ナトリウム (Fig.1) を側鎖としてつないだものである。水の吸収力が非常に強く、多量の水を保持できることから、紙おむつや土壌保水材などに用いられている。ところが電解質水溶液に入ると純水と比べて吸水量が著しく低下し、また電解質を変えると吸水量に差が生じることが知られている<sup>[1]</sup>。様々な種類の電解質水溶液を用いて吸水実験を繰り返したところ、吸水量は電解質の陽イオンに影響を受けていると考えた。その際、水を吸って電離したポリアクリル酸ナトリウムの  $\text{Na}^+$  と水溶液中の陽イオンが一部交換されることによって膨らみ方に差が出るのではないかと予想した。

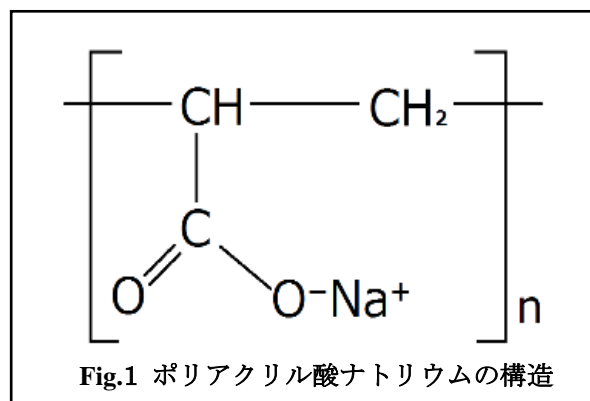


Fig.1 ポリアクリル酸ナトリウムの構造

また、水溶液中の陽イオンの種類によって SAP の吸水量が異なるのであれば、それを逆に利用し、SAP を使って溶液中の陽イオンの同定ができるのではないかと考えた。これを利用すると大掛かりな装置を用いずに陽イオンの検出を可能にし、廃液の検査に要するコストや検査試料の削減につながり水質環境の保全に貢献することができると考える。我々は高吸水性高分子を用いて簡易的に水溶液中の陽イオンの種類を同定する方法を確立することを目的とした。

#### B1：研究内容

##### B1-1 吸水量測定の方法

SAP の吸水量を測定するために以下の方法を用いた (Fig.2)。

SAP (ポリアクリル酸ナトリウム・ケニス株式会社「超吸水性樹脂」・粒径 150~750  $\mu\text{m}$ ) の粉末をティーバッグに入れ、目的とする溶液に浸す。一定時間経過後、膨張した SAP をティーバッグと

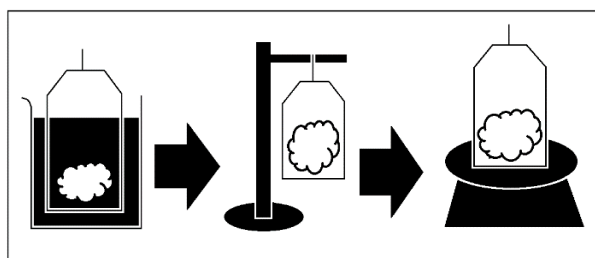
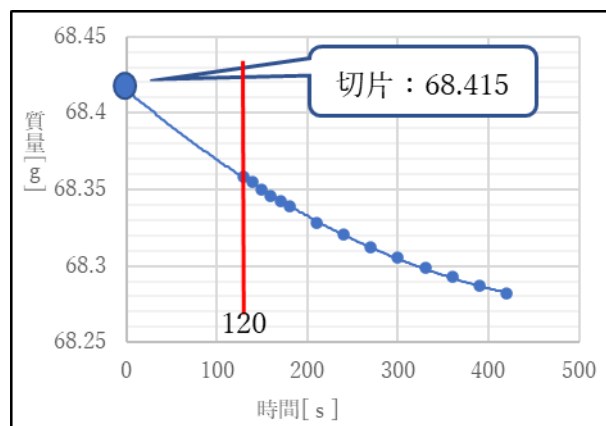


Fig.2 質量測定の手順

一緒に取り出し、2分間吊るして未吸収の水滴を落とした後、初めの1分間は10秒、その後は30秒間隔で計5分間質量を測定する。グラフを外挿し（多項式近似・2次）、切片を質量値とすることで、ティーバッグを溶液から取り出し吊るしておいた2分間の水の蒸発量が補正できる（Fig.3）。以後の実験ではこの方法を用いて質量を測定した。



### B1-2 SAP の吸水時間について

SAP は水溶液に浸すと徐々に膨張していくが、一定の時間がたつと膨張が止まる。限界量膨張するのに必要な時間を把握することを目的としてこの実験を行った。これは、この研究の最終目的である溶液中の陽イオンの同定を簡易的に行うためにも重要な実験である。実験では、0.100 mol/L NaCl 水溶液に SAP 1.00 g を浸し、浸す時間を変化させた時の質量の変化を測定した。

Fig. 3 0.100 mol/L NaCl 水溶液におけるティーバッグの質量変化

### C1-1 吸水時間と吸水量の相関関係の結果

結果は右図の通りである（Fig.4）。約30分でSAPの吸水量は最大となり、それ以降は吸水量の変化は見られなかった。したがって、SAPが0.100 mol/Lの強電解質水溶液から十分吸水するには30分以上あればよく、今後の実験では1時間以上浸してから吸水量を測定することにした。また、この短い吸収時間によって未知溶液中のイオンの種類と量の測定を短時間で簡易的に行う方法として実用化することが可能であるといえる。

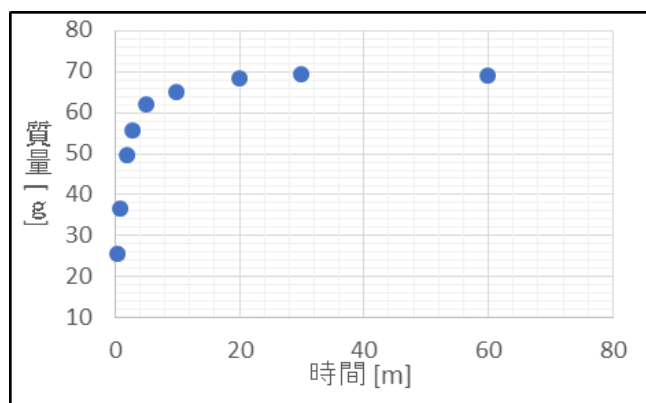


Fig.4 溶液に浸す時間による質量の変化

### B1-3 吸水の前後におけるイオンの出入りについて

SAP は水中で  $\text{Na}^+$  を電離する。その  $\text{Na}^+$  と電解質水溶液中の陽イオン・陰イオンの SAP への出入りの有無、またその量を調べた。

9種類（LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>）の0.100 mol/L水溶液を調製し、その9種類の溶液300 mLにSAP 1.00 gを浸してB1-2の通り、十分に吸水させた。その後、SAPを取り出した後の溶液から10.0 mL量り取り、モール法により含まれるCl<sup>-</sup>の質量を求めた。さらに残りの溶液を加熱して水を蒸発させ、残留物の質量を求め、吸水後の溶液中の陽イ

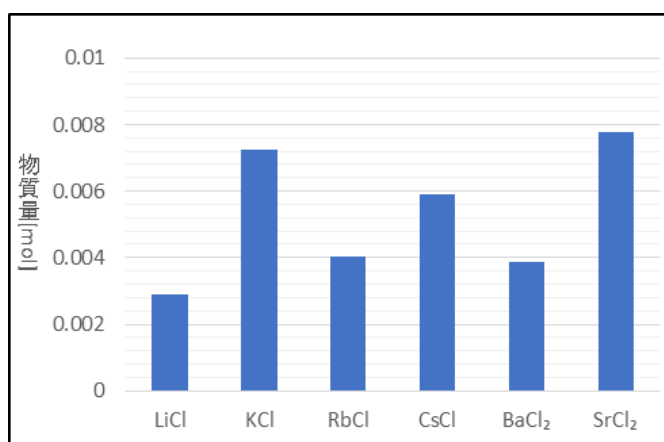


Fig.5 SAP から溶液中へと放出された  $\text{Na}^+$  の物質質量

オン・陰イオンの物質量を導出した (Fig.5)。

### C1-2 吸水後の溶液中のイオンの物質量の変化

Table.1 では、SAP を取り出した後の溶液中に存在する  $\text{Cl}^-$  の質量を  $x$ 、その溶液と同体積の浸す前の溶液に含まれていた  $\text{Cl}^-$  の質量を  $y$  として  $x/y$  を  $A$  値とした。どの陽イオンを含む溶液でも  $A$  値は 1 に近い値をとった。

また、Fig.5 より各電解質水溶液において溶液中の陽イオンと SAP 内の  $\text{Na}^+$  が入れ替わっていることが分かる。しかし、その交換量については各溶液で差があることが分かった。

以上の結果より、吸水の前後において電解質水溶液中の  $\text{Cl}^-$  は SAP 内に入らず、吸水に影響を与える要因ではないと分かった。これは、SAP 中の  $\text{COO}^-$  と  $\text{Cl}^-$  が反発し、 $\text{Cl}^-$  が中に入れないためであると考えられる。また、SAP から電離した  $\text{Na}^+$  が水溶液中に放出されると、電荷の偏りを是正するために溶液中の陽イオンが SAP 中に入り、陽イオンの交換が起こっていると考えられる。

Table.1 吸収前後の溶液中の  $\text{Cl}^-$  の質量変化割合

	Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba
A 値	1.09	1.05	1.07	1.10	1.08	1.02	1.05	1.10	1.11

### B1-4 陽イオンの種類と吸水量の相関について

B1-3 より SAP の吸水の過程で陽イオンの入れ替えがあると分かった。そこで、各金属塩化物の水溶液に SAP を浸し、吸水後の質量にどれほどの差が生じるのかを調べた。B1-3 で用いた 9 種類の電解質水溶液 300 mL に SAP を 1.00 g ずつ浸し、吸水後の質量を測定した (Fig.6)。

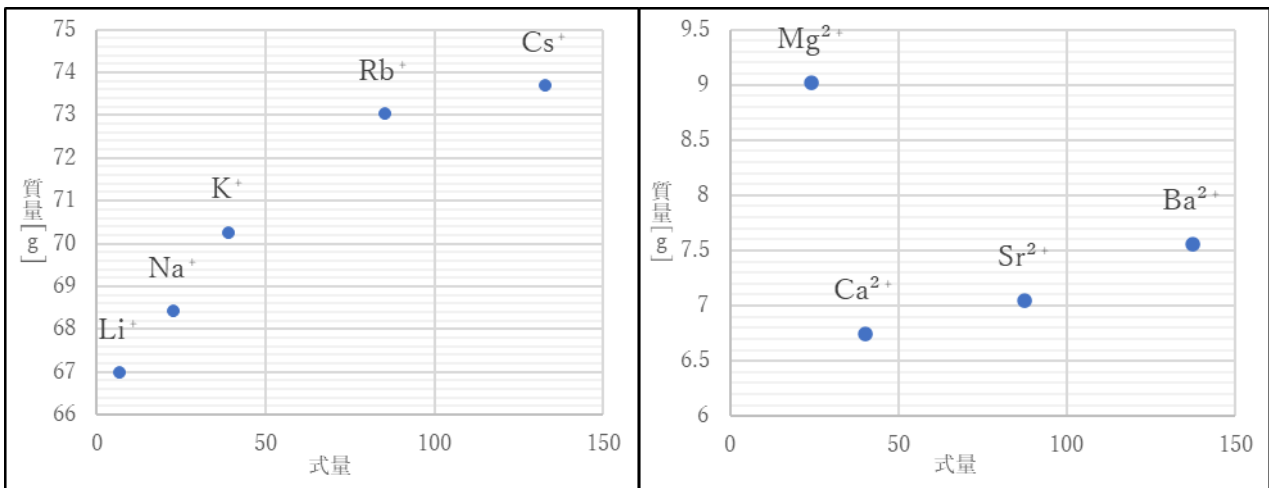


Fig.6 1価陽イオンの電解質水溶液(左)及び2価陽イオンの電解質水溶液(右)における吸水量

### C1-3 各陽イオンの吸水量

1価陽イオンの電解質水溶液と2価陽イオンの電解質水溶液とで吸水後の質量に大きな差が出たのは、ポリアクリル酸ナトリウム中の  $\text{Na}^+$  と溶液中の陽イオンが粒子数比で、1価陽イオンでは 1:1、2価陽イオンでは 2:1 で交換され、その結果 SAP 内の陽イオンの物質量が 2価陽イオンは 1価陽イオンより少なくなり、溶液のイオン濃度と SAP 内のイオン濃度との差から生じる浸透圧が相対的に大きくなったためだと考えられる (Fig.7)。また、どの溶液も同濃度 (0.100 mol/L) であるので、2価陽イオンの電

解質水溶液は1価陽イオンの電解質水溶液と比べ2倍のCl<sup>-</sup>が存在し、それらのCl<sup>-</sup>はSAP内に入らないため(B1-3)、さらに浸透圧が大きくなることも吸収量が小さくなることの要因の一つと考えられる。

また、1価・2価陽イオンともに原子量が増加するにつれ質量が増加した。上記で述べた通り、溶液中の陽イオンとポリアクリル酸ナトリウム中のNa<sup>+</sup>の交換が起こるため、陽イオンの式量とNa<sup>+</sup>の式量(22.99)との差が大きいほど質量は大きくなる。しかし、陽イオンと交換されるNa<sup>+</sup>の物質量は各電解質水溶液によって差があり(Fig.5)、さらに、溶液中のすべての陽イオンが交換されSAP内に入ったとしても式量の差だけではFig.6ほどの差は見られない。その理由については現在のところ考察につながるような結果は得られていない。

また、Mg<sup>2+</sup>以外の2価陽イオンの水酸化物であるCa(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub>はすべて強塩基で溶解度積は大きいのにに対して、Mg(OH)<sub>2</sub>の溶解度積はK<sub>sp</sub>=1.1×10<sup>-11</sup>と小さい。<sup>[2]</sup>よって①の式の反応が進み、Mg<sup>2+</sup>の一部はMg(OH)<sub>2</sub>になり、溶液中のイオンの総量は小さくなる。その結果他の2価陽イオンの電解質水溶液より浸透圧が相対的に小さくなり、吸水後の質量が最も大きくなったと考えられる。



#### B1-5 混合溶液の吸水量について

B1-4では電解質水溶液中に1種類の陽イオンと陰イオンしか含まれていなかった。そこで、陰イオン(Cl<sup>-</sup>)は統一したままで、2種類の陽イオンが含まれる溶液におけるSAPの吸水量を測定することにした。B1-3、B1-4で用いた9種類の金属塩化物の水溶液から選んだ2種類の組み合わせを体積比1:1、1:2、2:1で混合したものにSAP1.00gを浸し、吸水後の質量を測定した。また、混合溶液では平均式量を用いて比較した。平均式量は2種類の陽イオンの式量とその存在比から算出される。例えばNa<sup>+</sup>(式量22.99)とK<sup>+</sup>(式量39.10)の2:1の混合溶液では、平均式量は22.99×2/3+39.10×1/3=28.36となる。2種の1価陽イオン、または2種の2価陽イオンを含む

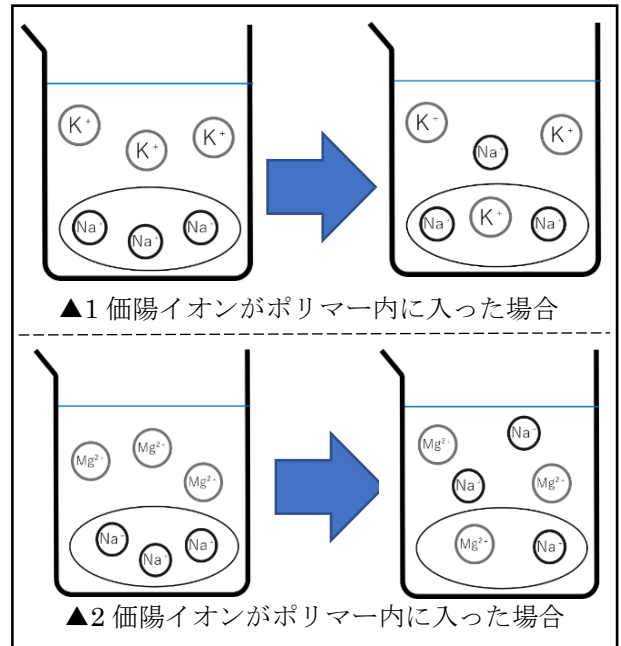


Fig.7 1価陽イオンと2価陽イオンの電解質水溶液中の陽イオンの出入りの違い

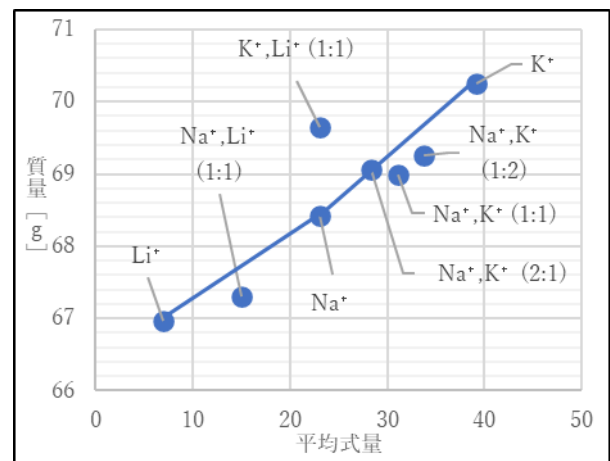
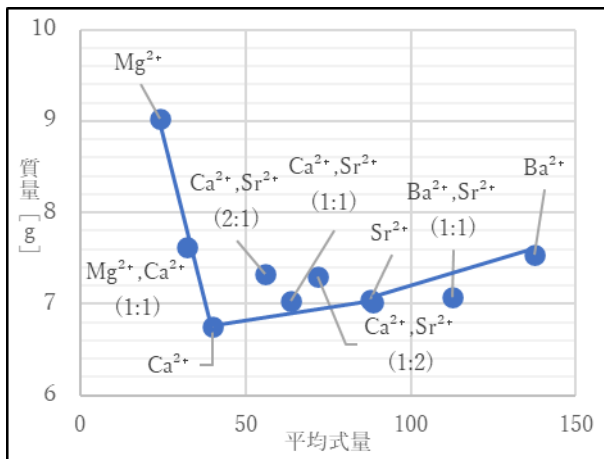
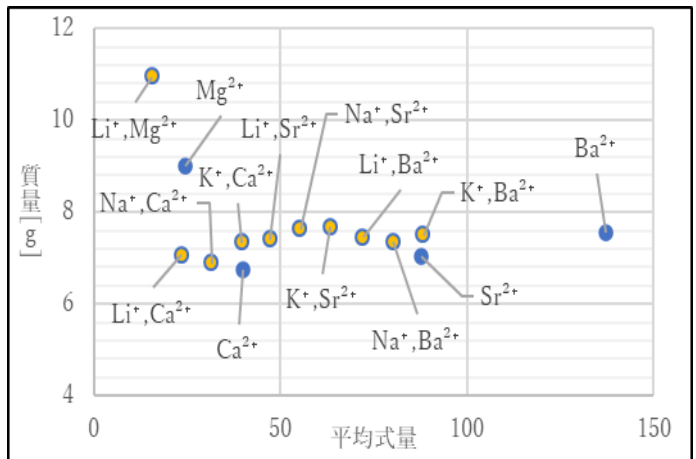


Fig.8 2種の1価陽イオンを含む電解質水溶液における吸水量



**Fig.9** 2種の2価陽イオンを含む電解質水溶液における吸水量

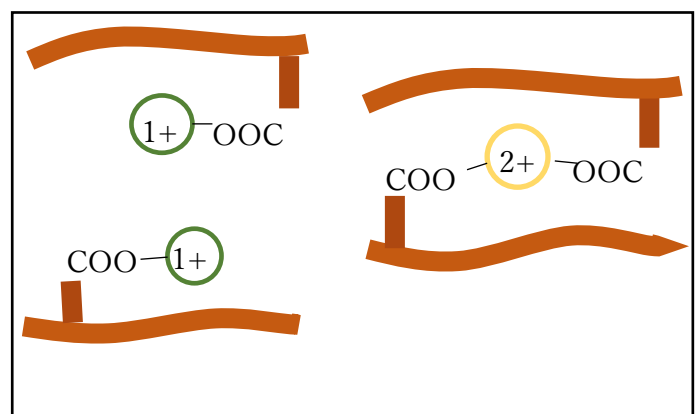


**Fig.10** 1価陽イオンと2価陽イオンの混合溶液における吸水量

混合溶液における吸水量を Fig.8・Fig.9 に、1 価陽イオンと 2 価陽イオンを 1 種類ずつ含む混合溶液における吸水量を Fig.10 に示す。

#### C1-4 混合溶液の吸水量の結果

Fig.8・Fig.9 より 1:1 の体積比で 2 種の同価数の陽イオンを混合した溶液における吸水量はそれぞれ 1 種類のみの方の吸水量の平均となっている。1:2、2:1 の体積比で混合した場合もその比に応じた平均値をとっている。そのため、グラフはほぼ一直線となる。よって、未知溶液でも吸水後の質量がグラフの直線上にあれば、その溶液中の 2 つの陽イオンの存在比が分かると考えられる。

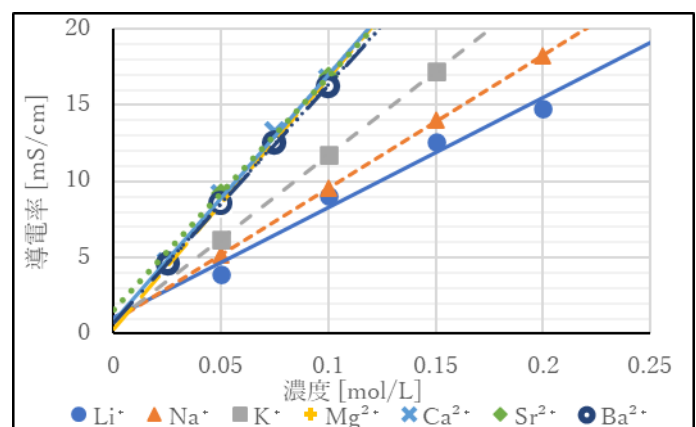


**Fig.11** 価数による架橋のされ方の違い

また、Fig.10 より 1 価と 2 価の陽イオンの混合溶液ではその吸水量が 2 価陽イオンのみの方の吸水量に大きく近づいている。2 価陽イオンが溶液中に存在すると、陽イオンの入れ替えが起こった際にポリアクリル酸ナトリウム中の  $\text{RCOO}^-$  の部分と 1:2 で結合し、架橋構造が形成されることが原因だと考えられる (Fig.11)。

#### B1-6 溶液の濃度と導電率の相関について

B1-4 より、SAP 内と溶液との間に浸透圧がはたらくことで SAP は吸水するということが分かった。そのため吸水量は陽イオンの種類だけではなく溶液の濃度にも影響される。今までは一定濃度 (0.100 mol/L) の溶液を用いてきたため、未知溶液中の陽イオンを同定するには、まず溶液の濃度をある値にそろえる必要があ



**Fig.12** 濃度と導電率の関係

ると考えた。そこで導電率計 (HANNA instruments Waterproof Tester) を用いて溶液の濃度と導電率の関係を調べた。なお、導電率[S]は電気抵抗[Ω]の逆数である。測定結果を Fig.12 に示す。

#### C1-4 溶液の濃度と導電率の相関関係の結果

純水に電解質を溶かしていくと、低濃度の間は導電率はその濃度に比例して増加していくが、電解質の濃度がある一定以上になるとイオンの相互作用により、かえって導電率は減少していく。この実験では低濃度の電解質水溶液を用いているため、どの電解質水溶液においても溶液の濃度と導電率は比例の関係にあることが分かる。

すなわち、導電率を測定し、Fig.12 と比較することで溶液の濃度を決定することが可能である。

#### B1-7 溶液の濃度と吸収量の相関について

濃度未知の溶液に対応するために、溶液の濃度を変化させた時の吸水量の変化を測定した。さらに、濃度 (mol/L) を導電率 (mS/cm) に換算し一定導電率 (15.0 mS/cm) の溶液における吸水量を算出することで、導電率と吸水量という二つの要素の測定から未知溶液の濃度と含まれる陽イオンの同定を可能にできると考えた。

#### C1-5 陽イオンの同定方法

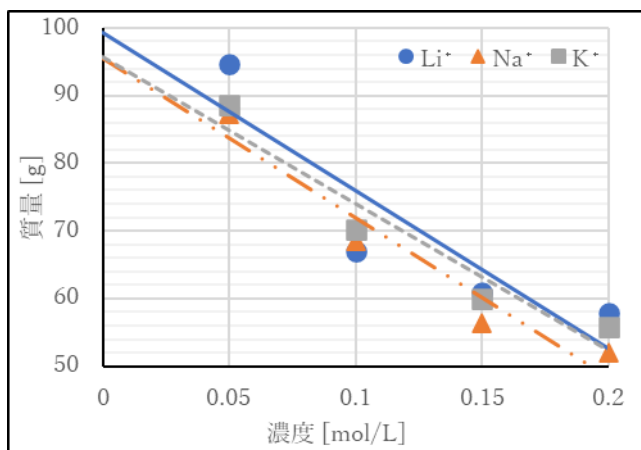


Fig.13 濃度と吸水量の相関 (1価陽イオン)

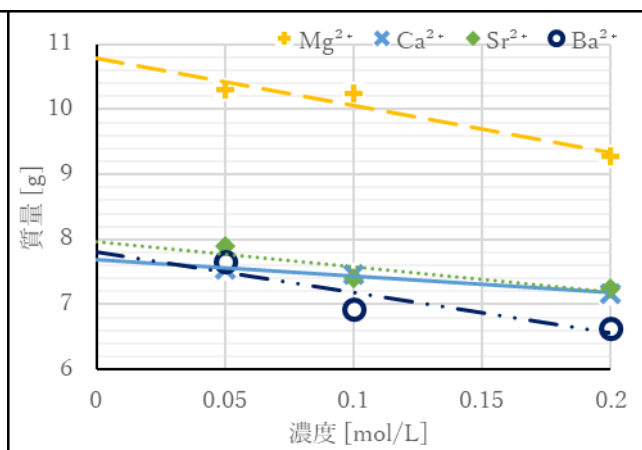


Fig.14 濃度と吸水量の相関 (2価陽イオン)

測定の結果、溶液の濃度が高くなるに従って質量は減少している事が分かる (Fig.13・Fig.14)。これは B1-4 で説明した通り、溶液の濃度が高くなったために浸透圧が小さくなり、SAP 内に入る水が減少したためだと考えられる。

Table.2 15.0 mS/cm の溶液における吸水量

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
質量[g]	54.2	59.9	67.6	10.1	7.47	7.63	7.24

また、一定導電率の溶液における吸水量は陽イオンの種類によって異なるため (Table.2)、導電率と吸水量をもとに、未知溶液中の陽イオンを特定することができるといえる。

ここで、Table.2 を用いて未知溶液中の陽イオンを同定し、その濃度を測定する方法を説明する。

- ① 未知溶液の導電率を測定し、水の量を調節して 15.0 mS/cm になるように調整する。

② SAP 1.00 g を浸し、30 分後質量を測定する。

③ その値を Table.2 と比較する。

従来の方法と比較して、この陽イオンの検出方法を用いることの利点は大掛かりな装置を必要とせず簡易的であり、かつ安価で 30 分という短時間で出来るということである。

## A2: 研究目的「SAP を用いた硬度測定」

A1 で考察した昨年の研究結果より、SAP の吸水量と導電率からイオンの同定が可能であることが分かり、混合溶液に対しても吸水量に規則性があることが判明した。そこで、特異な吸水量を示す  $Mg^{2+}$  に着目し、身の回りにある混合溶液、河川水（淡水）の中に含まれる陽イオンの同定を試みた。昨年の研究より、混合溶液の場合、吸水量は 2 価の陽イオンに大きな影響を受け、また、淡水に主に含まれる陽イオンは  $Mg^{2+}$  と  $Ca^{2+}$  であり、そのほかの 1 価や 2 価の陽イオンの濃度と大きな差があるため、実際に吸水量に影響を与えるのは、 $Mg^{2+}$  と  $Ca^{2+}$  のみだと予想した。そして、この 2 つの陽イオンの質量/体積を表す指標である硬度を SAP の吸水量から求めることを実験の目標とした。これを利用すると、簡易的な実験のみで硬度を求めることができ、水質調査への応用や今後さらに溶液を複雑化していくための足がかりになると考える。

## B2-1 SAP の比較

昨年度の研究では測定のために「超吸水性樹脂」（ポリアクリル酸ナトリウム・ケニス株式会社・粒径 150~750  $\mu m$ ・以下ケニス）を使用していたが、今後の実験では昨年の実験よりもはるかに濃度の低い溶液を取り扱うことが考えられるため、このほかに株式会社日本触媒から提供を受けた「アクアリック CA®」（アクリル酸重合体部分ナトリウム塩架橋物・平均粒子径 380  $\mu m$ ）、「アクアリック CS®」（変性ポリアクリル系架橋物・平均粒子径 200  $\mu m$ ）、「ACRYHOPE」（アクリル酸重合体部分塩架橋物・平均粒子径 800  $\mu m$ ）の吸水量を比較し、今後の実験に適した SAP を検討した。実験では、0.100 mol/L の NaCl 水溶液に各 SAP を 1.00 g 浸し、浸していた時間ごとに吸水量を測定する。その後、NaCl 水溶液の mol 濃度を調節し、各 SAP の吸水量を調べる。

また、アクアリック CS の粒径が昨年から継続して使用しているティーバッグの繊維の間隔よりも小さく、隙間から漏れてしまうため、アクアリック CS を使用する時は、アクアリック CS の粒径よりも隙間が小さい「EBM だしこしシート」（ポリエステル不織布・EBM・繊維の間隔約 20  $\mu m$ ）でティーバッグを自作して使用する。

## C2-1 各 SAP の性能比較

吸水時間については、アクアリック CS は約 5 分、アクアリック CA は約 25 分、ACRYHOPE は 30 分と、粒径が大きくなるにつれて、吸水し終えるまでに要する時間が長くなった (Fig.15)。吸水量については、アクアリック CA、ACRYHOPE に関しては今まで使用していたケニスと吸水量に違いが見られ、

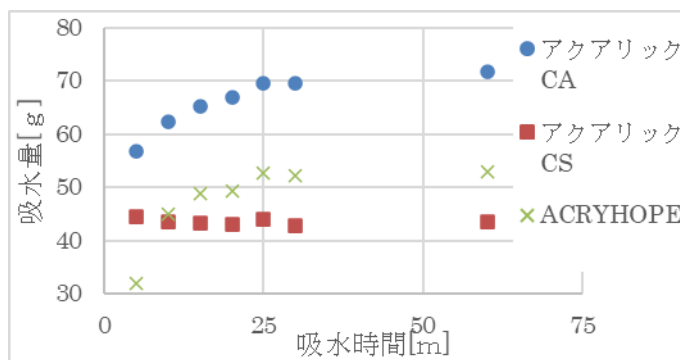


Fig.15 各 SAP の吸水時間と吸水量の関係

モル濃度が高くなるにつれ吸水量の変化量が小さくなった (Fig.16)。そこで、アクアリック CS は構造上、高濃度の時も安定した吸水量の変化が見られ、高濃度の際の測定に適していると考えられるため、今後は低濃度の場合は入手しやすいケニスを使い、高濃度の場合はアクアリック CS を使用していく。

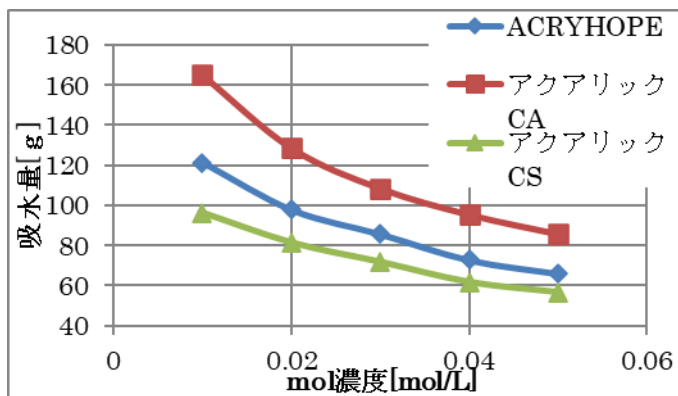


Fig.16 各SAPのmol濃度と吸水量の関係

## B2-2 高濃度のイオンによる吸水量の抑制

高濃度のイオンにより吸水量が抑制されることが示されたので、吸水量に大きく影響を与える濃度を求めるため、市販のミネラルウォーター「Contrex」（硬度約 1475 mg/L・ネスレ日本株式会社・Mg<sup>2+</sup>モル濃度 3.1×10<sup>-3</sup> mol/L・Ca<sup>2+</sup>モル濃度 1.2×10<sup>-2</sup> mol/L・K<sup>+</sup>モル濃度 7.7×10<sup>-5</sup> mol/L・Na<sup>+</sup>モル濃度 2.7×10<sup>-5</sup> mol/L・Mg<sup>2+</sup>:Ca<sup>2+</sup>:K<sup>+</sup>:Na<sup>+</sup>=1:4:0.25:0.09）を希釈し、実験を行った。

実験では、Contrex を純水で希釈し、硬度を調節したものに、ケニス、アクアリック CS をそれぞれ 0.25 g 浸し、吸水量を測定した。今までの実験では SAP1.00 g を浸し、実験を行っていたが、Contrex を希釈するのに伴い、今まで以上に低濃度の溶液を扱うことになり、電子天秤の秤量の 120 g を超えてしまうため、今後の実験では比較しやすくするために 0.25 g を浸し、実験を行っていく。

今回は基準として硬度約 1500 mg/L の Contrex を使用するが、そもそも硬度とは②の式で求められる水質を表す指標の 1 つである。硬度は、地殻物質に影響を受けるため、採水する河川の流域の地域によって異なる。市販されているいくつかのナチュラルウォーターの硬度を Table.3 に示した。

$$(\text{カルシウム量}[\text{mg/L}] \times 2.5) + (\text{マグネシウム量}[\text{mg/L}] \times 4.1) \dots \textcircled{2}$$

Table.3 ナチュラルウォーターの採水地と硬度

商品名	採水地	硬度[mg/L]
Contrex	フランス	1,475
GEROLSTEINER	ドイツ	1,310
evian	フランス	304
富士山雪解けの天然水	山梨県南都留郡山中湖町	72
南アルプスの天然水	山梨県北杜市白州町	30

Table.3 より、ヨーロッパの水の硬度は全体的に高く、日本の水の硬度は低いことがわかる。今回の実験では、日本の河川水を使うことが考えられるため、この 5 つの中で最も硬度が低い南アルプスの天然水の硬度を日本の河川水の硬度とみなし、実験を行っていく。

## C2-2 硬度と吸水量の関係①

硬度が約 600 mg/L のところでケニスとアクアリック CS の吸水量のグラフが交わったが、吸水量の変化はアクアリック CS よりも顕著で分かりやすい (Fig.17)。しかし、約 700 mg/L のところでケニスの吸水量に差が見られなくなっていることから、硬度 600 mg/L を基準にケニスとアクアリック CS の使い分けを行っていくこととする。実際に測定をする際には、最初にケニスを使い、吸水量が 10 g に



満たなかった場合、改めてアクアリック CS を使って測定を行う。

### B2-3 硬度と吸水量の相関関係

B2-2 で使用した Contrex を日本の河川に近い硬度 (30 mg/L) までさらに希釈して、B2-2 と同様の実験をケニスのみで行った。

### C2-3 硬度と吸水量の関係②

Fig.18 より、硬度が小さくなるにつれて、吸水量も多くなっている。また、安定して吸水量の変化がみられるため、濃度が低くなくても硬度の推定は十分に可能だと考えられる。硬度が高い時よりも低い時のほうが吸水量の変化率が大きいので、日本のような硬度が低い水質ではより正確に、精密に硬度の測定が可能になる。

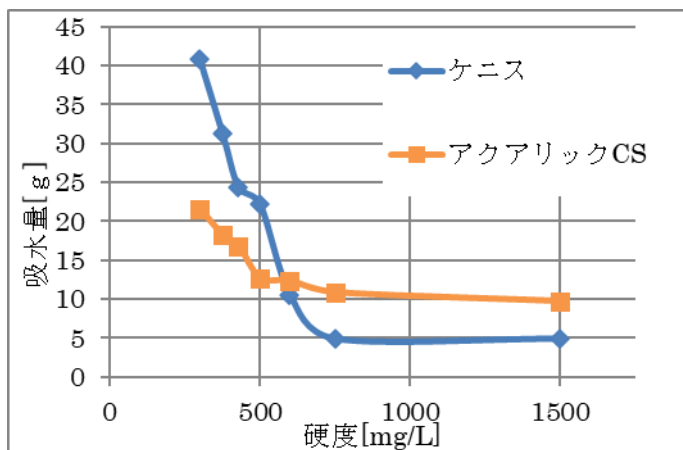


Fig.17 SAPによる硬度(300~1500 mg/L)と吸水量の関係

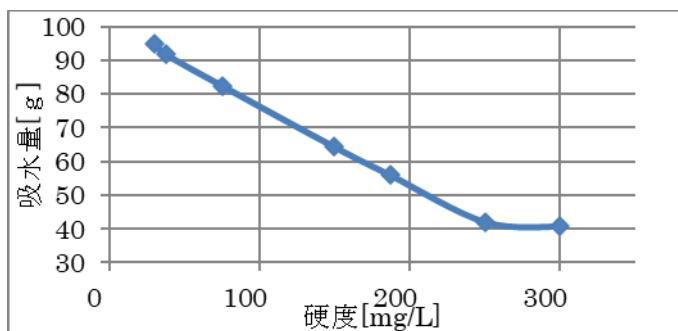


Fig.18 硬度(30~300 mg/L)と吸水量の関係

### B2-4 淡水における $Mg^{2+}$ と $Ca^{2+}$ 以外の陽イオンが吸水量に与える影響

$Mg^{2+}$  と  $Ca^{2+}$  以外の陽イオンの影響が吸水量に現れないことを示すために、1 価の陽イオンを除いた  $Mg^{2+}$  と  $Ca^{2+}$  のみのモル濃度を Contrex に合わせて調製した。その水溶液を B2-3 と同様に希釈し、実験を行った。実験では、塩化カルシウム二水和物 1.76 g と塩化マグネシウム六水和物 0.630 g を 1.00 L に溶かし、Contrex の  $Mg^{2+}$  と  $Ca^{2+}$  の物質量をそろえた溶液(以下、Contrex 近似溶液と呼ぶ)を作成し、ケニス 0.25 g を浸し、吸水量を測定した。

### C2-4 $Mg^{2+}$ と $Ca^{2+}$ 以外の陽イオンの影響

測定した 2 つの曲線には差がほとんどなく、吸水量が 2 価の陽イオン、今回は  $Mg^{2+}$  と  $Ca^{2+}$  に大きな影響を受けており、1 価の陽イオンを無視することが出来ると言える (Fig.19)。よって、水質調査等に応用していくことが出来るようになる。

### B2-5 組成比による曲線の変化について

今までの実験は Contrex を希釈して行ってため、 $Mg^{2+}$  と  $Ca^{2+}$  のモル比は 1:4 であった。昨年の研究から  $Mg^{2+}$  が特異な吸水量を示

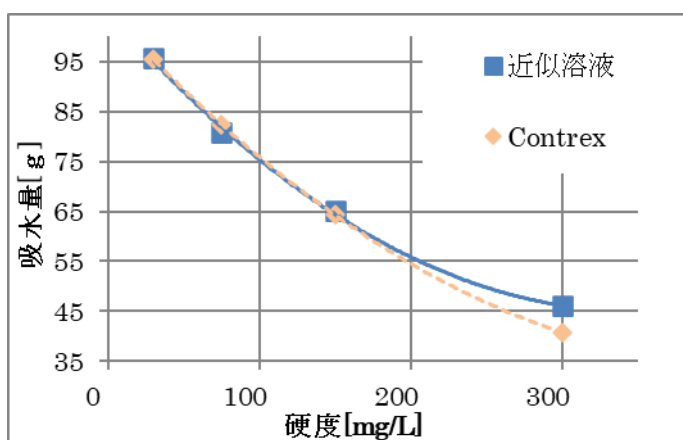


Fig.19 Contrex と Contrex 近似溶液の硬度(30~300 mg/L)と吸水量の関係

すことが判明したため、組成比を変化させると吸水量の曲線がどのように変化するか調べることを目的とし、モル比が 1:0、0:1、1:1 になるように調製して実験を行った。実験では、硬度が 1500 mg/L になるように調製した混合溶液を使用し、ケニスを 0.25 g 浸し、1 時間後に質量を測定した。

### C2-5 モル比による曲線の変化

測定結果は予想と反し、全体を通してほぼ曲線に変化がないことが分かる (Fig.20)。しかし、高濃度になるほど  $Mg^{2+}$  の特異な吸水量が顕著となり、モル比による曲線の変化が大きくなっている。これは、低濃度のときは溶液全体に対しての  $Mg^{2+}$  や  $Ca^{2+}$  の物質量が少なく、影響が小さかったのが、高濃度になり溶液全体に対しての物質量が多くなり、影響も大きくなったためだと考えられる。しかし、これらから、特に日本のような硬度が低い河川水の硬度の測定は十分に可能だと言

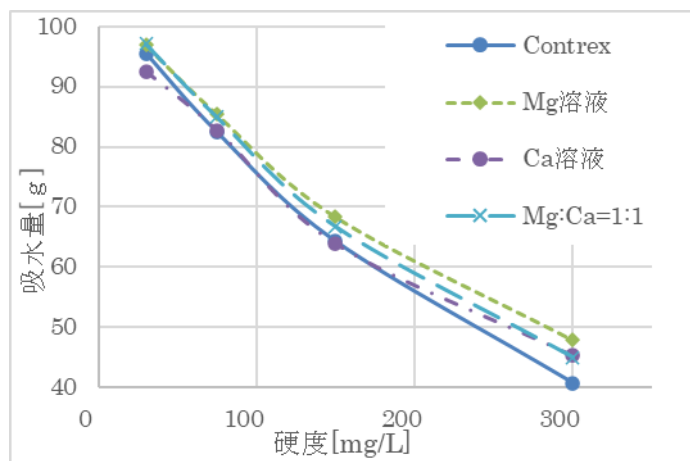


Fig.20 各溶液ごとの硬度(30~300 mg/L)と吸水量の変化

える。ここで、Fig.20 を用いて未知溶液(淡水)の硬度を測定する方法 (SAP 法) を説明する。

- ① 未知溶液を 300 mL 汲み取り、ケニス 0.25 mg 浸し、1 時間後質量を測定する。
- ② 質量が 10 g に満たなかった場合、アクアリック CS を用いて同じ行程を行う)
- ③ その値を Fig.20 と比較する。

### B2-6 長良川の硬度の測定

前述の SAP 法と、硬度を測定する最も一般的な方法であるキレート滴定を用いて河川水や湖水の硬度を測定した。

### C2-6 硬度の測定結果

Table.4 SAP の吸水量と SAP 法による硬度及び、キレート滴定による硬度

採集場所	吸水量[g]	SAP 法の硬度[mg/L]	キレート滴定の硬度[mg/L]
河口から 50 km 地点	97.32	約 23~30	25
河口から 20 km 地点	92.92	約 30~44	36
河口堰 河側	87.19	約 60~70	42
河口堰 海側	49.70	約 240~280	116
琵琶湖	92.17	約 32~47	38
諏訪湖	87.23	約 53~78	54

SAP の吸水量と、吸水量から求められる硬度、及びキレート滴定で求めた硬度を Table.4 に示す。長良川の河口から 50 km 地点と 20 km 地点では、どちらもキレート滴定で求められた硬度が SAP 法で測定をした際の推定範囲に入っている。また、琵琶湖や諏訪湖といった湖沼水においても同様の結果となり、SAP 法は淡水に関してはかなり正確に推定が出来ていると言える。河口堰の河側と海側の SAP

法での結果を比較すると、河側が約 60~70 mg/L, 海側が約 240~280 mg/L と大きな差が開いており、海水の遡上を押しとどめる河口堰の役割を正しく測定できていると言える。しかし、SAP 法で求めた河口付近の水の硬度は、キレート滴定で求めた硬度と大きくずれており、特に海側に関しては大きな誤差が生まれた。これは、河口堰近くの河川水は今回注目した淡水とは異なり、海水に近い為、 $\text{Na}^+$  が非常に多く含まれており、SAP の吸水量が抑制されたためだと考えられる。これらの結果より、淡水であれば、従来の方法よりも容易に硬度測定が可能であるといえる。

#### D: 結論

SAP の吸水量は、 $\text{Na}^+$  の影響が少ない淡水では  $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Ca}^{2+}$  の溶液中の量に影響を受け、変動していることが分かった。また、 $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Ca}^{2+}$  のモル比は吸水量に予想より影響を与えず、特に低濃度の場合には溶液全体に対してのモル濃度が低いため、吸水量に変化が見られなかった。これらから、吸水量—硬度グラフを作成でき、未知の河川水に SAP を浸して測定した質量をグラフと比較することで従来の方法よりも簡易的に硬度の測定が可能となった。今後は、 $\text{Na}^+$  の影響が吸水量に現れた海水についても SAP を用いて陽イオンの測定が可能になるように実験を進め、より SAP を用いた陽イオンの測定が汎用的に使用できるようにしていきたい。

#### E: 謝辞

株式会社日本触媒から 3 種類の高吸水性高分子の提供をしていただきました。

本研究は NPO 法人 研究実験施設・環境安全教育研究会 (REHSE) 「2020 年度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」の助成を受けたものです。

#### F: 参考文献

[1]野村幸司 (2002) 東亜合成研究年報 TREND2002 第 5 号

高吸水性樹脂「アロンザップ」の高機能化 P.28

[2]卜部吉庸 (2015) 『化学の新研究』三省堂 P.241

#### G: 研究成果の発表

①日時：2020年10月3日(土)、11日(日)

発表の場：中学生高校見学会

発表題目：「高吸水性ポリマーの性質について」

発表形態：■口頭発表 ■ポスター発表 □その他

発表者名：生駒ひなた(2年)、杉尾一誠(1年)

・近隣中学の生徒に向け、高校見学会の中の部活動紹介で発表した。

②日時：2020年11月3日(火祝)オンライン

発表の場：第29回東海地区高等学校化学研究発表交流会

発表題目：「高吸水性ポリマーを利用した水溶液の硬度測定」

発表形態：□口頭発表 □ポスター発表 ■その他(WEB発表)

発表者名：生駒ひなた(2年)、杉山綾香(2年)、篠田紗更(2年)、岩島大空(2年)

・例年は大学等を会場に研究発表会が行われるが、今年は WEB 上に発表論文を一定期間掲載し、参加校の生徒間で質疑応答する形式で行われた。結果は優秀賞をいただき、東海 5 県で最も優れた研究として、3 月に行われる第 38 回化学クラブ研究発表会で招待講演することになっている。

③日時：2020年11月18日（水）12：50～15：10 オンライン

発表の場：スーパーサイエンスハイスクール・理数教育フラッグシップハイスクール岐阜県合同課題研究発表会 2020

発表題目：「高吸水性ポリマーを利用した水溶液の硬度測定」

発表形態：■口頭発表 □ポスター発表 □その他

発表者名：生駒ひなた（2年）、杉山綾香（2年）篠田紗更（2年）、岩島大空（2年）

・例年は県内高等学校を会場に発表会が行われるが、今年は WEB 会議システムを利用したオンライン発表会でした。他校の発表を聞くことができ、質疑応答もあり、多くの刺激を受けました。

④日時：2020年12月12日（土）13日（日）

発表の場：第18回高校生・高専生科学技術チャレンジ

発表題目：「高吸水性高分子を用いた陽イオンの測定」

発表形態：□口頭発表 □ポスター発表 ■その他（書類審査）

・例年は最終選考で選ばれた研究が、日本科学未来館を会場にポスター発表が行われますが、今年はオンライン上の特設サイト上でポスター発表が行われました。残念ながら最終選考までは残れませんでした。入選の評価をいただきました。最終審査会は WEB 上で行われていたため、閲覧することで他校の研究を知ることができました。

## H:「環境安全とリスク」に関する意見と感想

昨年の研究を引き継ぐ形で始めた研究でしたが、新たな知見が得られ有意義な研究となりました。コロナウイルス感染症の影響で、学校が休校となる期間が長く、また授業が再開されても部活動の制限や、数々の研究発表の場の中止も重なり、思うような活動はできませんでしたが、限られた時間の中で集中して実験を進めたことがよかったです。昨年の研究で、水溶液中の陽イオンの同定ができることが分かったので、より実用的な利用法として、淡水の硬度の測定を試みました。商品化されており、成分の分かるミネラルウォーターの硬度測定から始まり、河川や湖沼の水まで測定できたことは価値があると考えます。一般的に知られている EDTA による硬度測定の方法も試し比較したことで、SAP を使う方法の有用性が証明されました。SAP を使う方法では、試料水に浸し、ポリマーを膨潤させたのち、質量を量るだけで硬度を測定でき、EDTA 法に比べて簡便です。これを利用すれば、水質環境の汚染をどこでもはかることができ、煮沸殺菌後の水であれば硬度の測定により、飲用に適しているか調べることも可能です。また、昨年の研究ではポリマーを市販のティーバッグに入れ測定したため、ポリマーの環境中への放出の懸念がありました。しかし、硬度測定に用いたポリマーは粒子が細かく市販のティーバッグでは漏れ出てしまったため、よりきめの細かい市販の出汁こしシートを加工したティーバッグを自作し利用したことで、ポリマーの環境中への放出はほぼなくなりました。

今後は、海水など陽イオン濃度の高い溶液での測定法の確立や、測定精度を高める工夫をしていきたいと考えています。