

REHSE「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」

平成28年度 研究活動報告書

テーマ：「環境水中のフッ化物イオンを除去する吸着剤の検討に関して」
ーガラス発泡体を利用してー

研究者：鳥取県立倉吉東高等学校化学サークル 上田隆裕 横山裕

1. 背景（研究の動機）

フッ素は自然界に広く分布し、様々な製造業で利用されている物質である。過剰摂取は健康被害をもたらすため水道水質基準や排出基準が定められており、環境水中からの安価で確実な吸着除去方法が必要とされている。

地元企業の鳥取再資源化研究所は、地域から出たガラスゴミからガラス発泡体を製造している。ガラス発泡体は優れたフッ化物イオンの吸着剤であり、数千 ppm の高濃度フッ化物イオン水溶液から、フッ化物イオンを効率よく吸着除去することが知られているが、低濃度水溶液への適応は難しい⁽¹⁾。

2. 目的

ガラス発泡体への数 ppm 程度の低濃度フッ化物イオンの吸着除去の方法を検討することとする。このため、比色分析に必要な吸光光度計を作成し、数 ppm のフッ化物イオンの定量をできるようにする。

3. 活動の内容

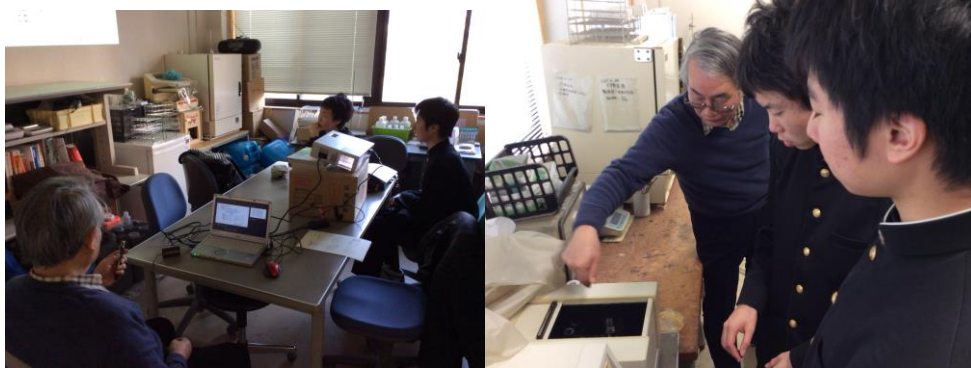
3.1 講義

日時：平成29年1月21日（土）9時30分～12時00分

場所：鳥取大学地域学部校舎内

講義題目：「環境水中のフッ化物イオンの影響およびガラス発泡体の利用」

講師：中野恵文（鳥取大学特任教授）



講義から学んだこと：

フッ素が含まれている排水処理の重要性を知ることができた。フッ素は自然界に広く分布し、鉱物としては螢石、氷晶石、フッ素リン灰石として存在し、海水には 1.4 ppm 含まれている。また、フッ素の用途として、冷媒、フッ素樹脂、防腐剤、殺虫剤などの製造原料やアルミニウム精錬業、窯業、鉄鋼業、ガラス工業など広い分野で使用されている。フッ素の水質汚濁防止法による排水基準は、海域以外の公共用水域で 8 ppm 以下、海域で 15ppm 以下であり、安価で確実に排水中から除去する方法が求められている。産業での利用の多くがフッ化水素酸としてであり、フッ化物イオ

ンの除去が必要とされている。フッ素の過剰摂取は歯の形成異常（斑状歯）、骨フッ素症（骨硬化症）などの健康被害を引き起こす。水質汚濁に関わる環境基準、水道水質基準ではいずれも 0.8 ppm 以下と基準値が定められている。

ガラス発泡体は、特にリン酸イオンやフッ化物イオンを吸着する。フッ化物イオンの吸着に関しては、フッ化物イオンとガラス発泡体が反応し、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウムが生じ、吸着していることが分かっている。また、他の吸着剤と比較して、フッ素除去能力が非常に高い。ガラス発泡体に吸着したフッ化物イオンは硝酸により短時間で容離することを知ることができた。

3.2 見学

日時：平成 28 年 11 月 7 日（月）16 時 00 分～17 時 30 分

場所：鳥取再資源化研究所（鳥取県東伯郡北栄町東園 583）



見学で学んだこと：

本研究で利用しているガラス発泡体を製造している企業を訪問し、ガラス発泡体の製造や利用に関して学ぶことができた。ガラス発泡体は、鳥取県中部の家庭から出たガラスゴミを引き取り、原料としている。ガラスに炭酸カルシウムを混ぜ加熱することで発泡させている。ガラスの種類によっては重金属イオンが含まれているものもある。重金属イオンの環境中への流出を防ぐために、それらを除き製品を作っている。選別・粉砕作業の様子を見学したが、作業は大変そうであった。

ガラス発泡体は吸着剤以外の用途も研究されている。特に乾燥地において農作物を育てる際にその保水作用が役立つという話が印象に残った。現在はモロッコにおいて、ガラス発泡体を用いて塩害を防ぐ研究を JICA とともに行なっているそうである。このように身近にある企業が海外で活躍していることを知り驚いた。

3.3 その他の活動

特になし

4. 研究概要と成果

4.1 フッ化物イオン定量に関して

フッ化物イオンの定量には、同人化学研究所製のアルフッソン酸を用いた比色法を利用した。この方法は、ランタン-アリザリンコンプレキソン錯体がフッ化物イオン存在化で極大吸収波長 620nm の複合錯体を形成することを利用している。この反応は選択性が高く、JIS 法にも用いられている。

本研究で作成した吸光光度計を下図に示す。光源には 5 mm の高輝度 LED（極大吸収波長 624nm、電源電圧 5 V）および電流制限抵抗 47 Ω を使用した。検出部に CDS セル 11 mm を用いて、透過光によって変化する抵抗値をテスターで測定した（図 1）。このとき得られた数値を光強度の値として用いた。

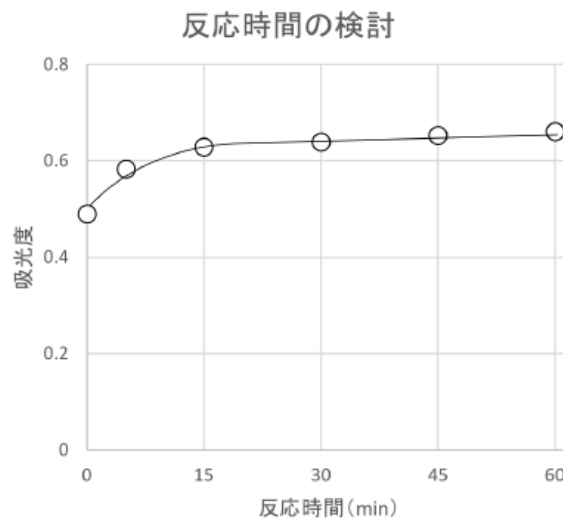


図1 作成した吸光光度計（左：全体、右：光源および検出部）

試料溶液はディスポセル（容量 4.5 mL、光路長 10 mm、ポリスチレン製）中で反応させ、これをそのまま検出部に差し込み光強度を測定した。シングルビーム式の吸光光度計であるため、試料溶液の透過光強度（ I_1 ）を測定後にディスポセルを水洗し、水を入れて光強度を測定して得られた数値を入射光強度（ I_0 ）とした。これらの数値をランベルトベールの式に代入し、吸光度を算出した。なお、CDS セルの抵抗値は透過する光が強いほど抵抗値は小さい値となるので、次式で計算を行なった。

$$A = \log_{10} I_0 / I_1 \quad (A : \text{吸光度}, I_0 : \text{入射光強度}, I_1 : \text{透過光強度})$$

反応時間の影響を図 2 に示す。



フッ化物イオン濃度:1.0 ppm, 反応溶液の体積:3.0 mL,
 アルフッソン酸:0.50 %, アセトン:40 %, 反応温度 25 °C, 光源波長 624 nm

図2 反応時間の検討

反応時間 15 分までは吸光度が急激に変化したが、それ以降あまり変化しなくなった。このため反応時間は 30 分とした。

フッ化物イオンの検量線の作成法を以下に示す。

- ①アルフッソン酸 0.27 g を水 10 mL に溶かす。
- ②ディスポセルを必要数用意し、それぞれに①の溶液 0.55 mL 加える。
- ③溶液の全量が最終的に 3.0 mL になるように、それぞれのセルに水を加える。
- ④フッ化物イオン濃度 3.0 ppm の水溶液を段階的に、それぞれのセルに加える。
- ⑤全てのセルにアセトン 1.2 mL を加え 25°C に保った恒温槽につけ、30 分間反応させる (図 3)。
- ⑥吸光光度計で光強度を測定する。

⑦⑥の後、セルを水洗し水を入れて光強度を測定する。

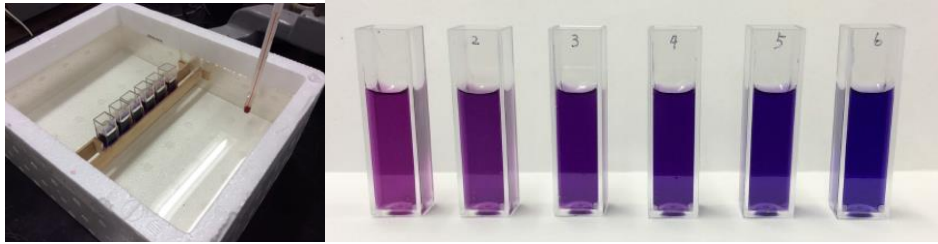
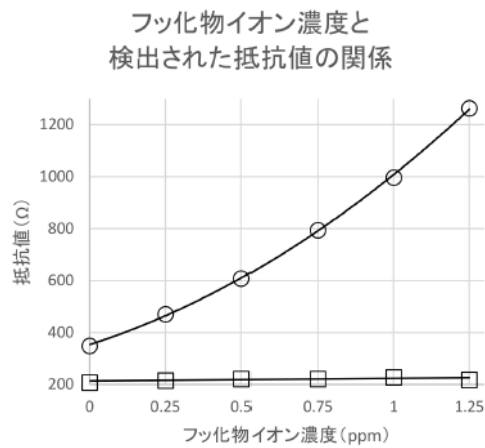


図3 恒温槽（左）と検量線作成時の水溶液（右）

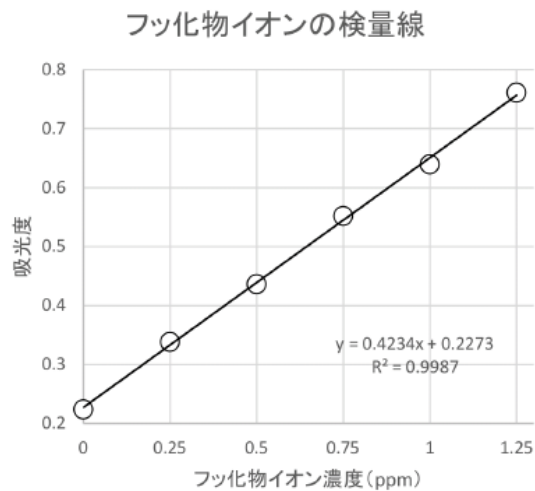
得られた光強度の値と濃度の関係を図4に示す。



○:反応溶液入りセルの検出値 □:水ブランクセルの抵抗値
反応溶液の体積:3.0 mL, アルフッソ酸:0.50%, アセトン:40%,
反応時間:30 min, 反応温度 25 °C, 光源波長 624 nm

図4 フッ化物イオン濃度と検出された抵抗値の関係

上記の値から吸光度を算出し検量線を作成した（図5）。図5のように、濃度と吸光度に良好な直線関係が得られた。



反応溶液の体積:3.0 mL, アルフッソ酸:0.50%, アセトン:40%,
反応時間:30 min, 反応温度 25 °C, 光源波長 624 nm

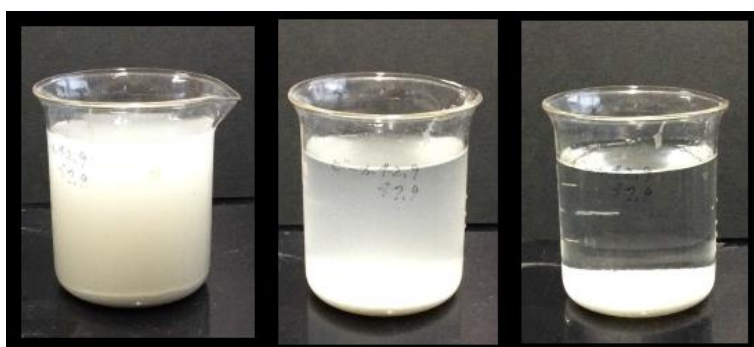
図5 フッ化物イオンの検量線

なお検量線は試料溶液の濃度を測定する毎に作成し、その都度得られた直線から濃度を算出した。

4.2 ガラス発泡体へのフッ化物イオン吸着の検討

ガラス発泡体へのフッ化物イオンの吸着はカラム法で検討することにした。吸着剤として用いるガラス発泡体は、乳ばちで簡単に粉砕することが出来る一方、細かくしすぎると粉末状になってしまう。粉末状となれば、カラムが目詰まりしてしまい、通水することができなくなる。これを防ぐために以下のような操作を行い、粉末状のガラス発泡体を取り除くこととした。

- ①ガラス発泡体を乳ばちで粉砕する。
- ②これを 60 目のふるいにかけて、大きい粒子を取り除く。
- ③②で得られたガラス発泡体 5 g を 100 mL のビーカーに入れ、これに水を 100mL 加え 10 秒後、液体部分を除去する。
- ④③を 10 回繰り返す (図 6)。



水洗い 1 回目

水洗い 5 回目

水洗い 10 回目

図 6 水洗いの様子

- ⑤乾燥させる。

この①～⑤の操作により直径がおおよそ 0.2～0.5 mm の粒状ガラス発泡体を得られる (図 7)。



図 7 粒状ガラス発泡体の大きさ

吸着試験の操作を以下に示す。

- ①1mL マイクロピペットチップに 3～4 mm 程度に切ったろ紙を入れ、先に詰める。
- ②ガラス発泡体 0.50 g を①に入れる。
- ③②に 25 °C の恒温槽につけておいた 3.0 ppm フッ化物イオン水溶液を 20 秒毎に 0.10 mL ずつ加える (図 8)。
- ④③の操作を 10 分間行い、流出した水溶液中のフッ化物イオン濃度を測定する。

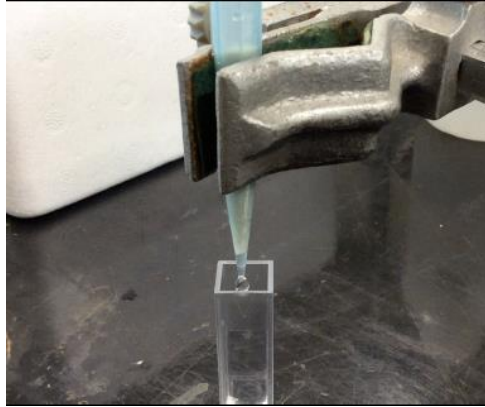


図8 カラム法による吸着試験の様子

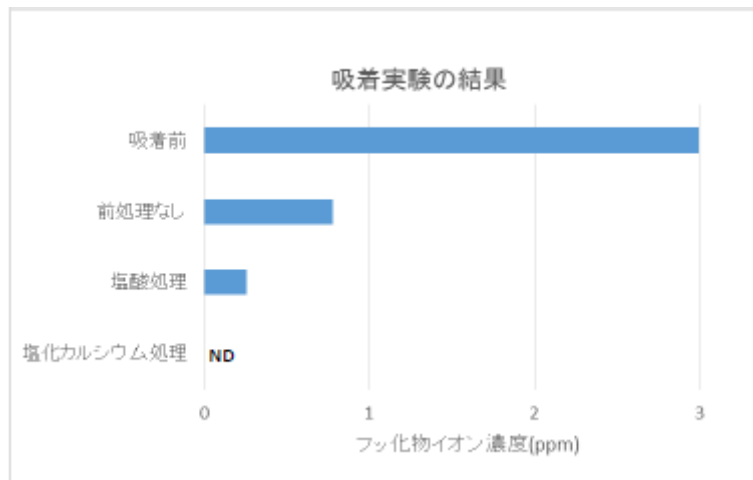
4.3 ガラス発泡体の前処理の検討

ガラス発泡体のみで吸着試験を行ったところ、吸着されなかったフッ化物イオンが流出していることが分かった。そこで、吸着条件はそのままとし、ガラス発泡体の前処理を行うことで、フッ化物イオンの吸着効率を上昇させることを検討することにした。

ガラス発泡体の前処理としては、4.2 の処理をして得られた粒状ガラス発泡体 1.5 g を 0.10 mol/L 塩酸、0.10 mol/L 塩化カルシウム水溶液各 100mL にそれぞれ加え、25℃で 1 時間静置した後、100 mL の水で 5 回水洗し乾燥させ、前処理とした。

4.4 結果と考察

吸着試験の結果を図9に示す。



フッ化物イオン濃度:3.0 ppm, ガラス発泡体:0.50 g, カラム長:5cm, 通水量:3.0 mL

流速:0.10 mL / 20 s, 接触時間:2~3 min, 吸着温度 16~25℃

図9 吸着試験の結果

図9より、前処理なしのガラス発泡体で74%のフッ化物イオンを吸着した。この結果から、吸着量は 6.7×10^{-3} mg/0.50 g であった。高濃度フッ化物イオン溶液での吸着試験（バッチ法による）において、ガラス発泡体のフッ化物イオン吸着容量は 800 mg/g と報告されている⁽¹⁾。このため、破過曲線を作成し、本研究の条件下での吸着容量を測定する必要がある。

ガラス発泡体を塩酸で前処理すると吸着率が増加した。ガラス発泡体を製造する際に水熱処理が行われており、最後の工程でガラス発泡体を硫酸で洗浄している。塩酸によりガラス発泡体表面に残っていた硫酸イオンが洗い出された結果、フッ化物イオンの吸着率が増加したものと考えられる。

塩化カルシウム水溶液による前処理を行なったところ、カラムからの流出液中のフッ化物イオンを検出することはできなかった。これは、ガラス発泡体表面に吸着されたカルシウムイオンとフッ化物イオンが反応して難溶性のフッ化カルシウムを生じ吸着率が増加したためと考える。

4.5 研究の成果

- ①作成した吸光光度計を用いて、ppm オーダーのフッ化物イオンの定量が可能となった。
- ②ガラス発泡体を塩化カルシウム水溶液で前処理をしておくこと、フッ化物イオンの吸着率が上昇することが分かった。

5. 今後の課題

- (1) 破過曲線の作成により吸着容量を測定すること
- (2) 前処理の条件を検討すること
- (3) 吸着したフッ化物イオンの溶離条件を検討すること

6. 研究成果の発表

日時：平成 29 年 1 月 28 日（土） 10 時～16 時 30 分

発表の場：平成 28 年度鳥取県高校生理数課題研究等発表会

発表題目：「吸光光度計の作成とガラス発泡体を利用したフッ化物イオンの吸着の検討」

発表形態：口頭発表

発表者名：上田隆裕（2 年）、横山裕（2 年）

結果：口頭発表の部 優秀賞（3 位相当）



7. 研究の感想

苦勞した点は吸光光度計の作成がなかなか思うようにいかなかった点で、特に光源波長の間違いに気付くまで時間がかかってしまった。また、中野先生の講義で、ガラス発泡体表面の化学構造が知れて（まだ分かっていない部分も多いそうだが）参考になった。自分達の実験のフッ化物イオン濃度が低すぎるのではという指摘を受けたが、水道水基準を考えると、低濃度の吸着試験は必要な研究であると思う。これまで学んだことを今後の研究にも生かしたい。（上田）

研究活動から多くのことを学べました。フッ素の危険性、ガラス発泡体の吸着率など、普段の授業では決して学べないような内容だったのでとても興味深かったです。また、たくさんの実験器具を使い繊細な作業を繰り返して行うことは、将来研究者として自分のやりたいことに直結しており、貴重な経験でした。今は破過曲線作成の実験を行っていますが、1 時間も手作業で通水させるのはとても大変です。今後も頑張りたいです。（横山）

8. 参考文献

- (1) ケミカルエンジニアリング 2014 年 10 月号(VOL.59 No.10).化学工業社