

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29年度 研究活動報告書

テーマ：「鳥取県中部地区の環境水中のフッ化物イオン濃度の調査」

ーフッ化物イオンの回収を目指してー

研究者：鳥取県立倉吉東高等学校化学サークル 福田 真旺、西森 楓太

1. 背景(研究の動機)

フッ素は自然界に広く分布している。海水中には1.4 ppm含まれており、鉱物中には蛍石(CaF_2)や氷晶石(Na_3AlF_6)として存在している。過剰摂取は斑状歯などの健康被害をもたらすため水道水質基準(0.8 ppm以下)や排出基準(海域以外8 ppm、海域15 ppm)が定められている⁽¹⁾。このため、環境水中のフッ素の分布を調べることは意義深い。

鳥取県中部地区は、三朝温泉、関金温泉、東郷温泉および羽合温泉といった多くの温泉を有する地域である。温泉水中には多くの塩類が含まれる。このため、温泉周辺の地域は他の地域よりもフッ化物イオン濃度が高いことが予想される。

工業的にフッ素は、ガラス工業やアルミニウム製造業等に用いられる。フッ素の原料は蛍石である。世界の蛍石生産量の64%を中国が占めており、特に純度の高い蛍石は中国で産出されている。このため、日本で利用される純度の高い蛍石の輸入の91%は中国からの輸入に頼っており、近年の輸入価格は上昇している。また、中国の蛍石資源の枯渇も懸念されており、今後、新たな産地の開拓やリサイクル利用の重要性が増すものと考えられる⁽²⁾。

鳥取県中部地区にある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⁽³⁾。昨年度、本校の化学サークルは、自作した吸光度計でフッ化物イオンの定量を行い、このガラス発泡体を用いた数 ppmオーダーのフッ化物イオンの吸着についての基礎研究を行った⁽⁴⁾。

2. 目的

鳥取県中部地区の環境水中におけるフッ化物イオン濃度を調査し、その分布について調べる。フッ化物イオンが高濃度で存在する地域を見出すことができれば、昨年度の研究活動を発展させ、ガラス発泡体を用いて環境水中からフッ化物イオンを回収することについて検討する。

3. 研究概要

3.1 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、昨年度、本校化学サークルが報告した方法を利用した⁽⁴⁾。この方法は、同仁化学研究所製のアルフッソ酸を用いた比色法を用いたものであり、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。

本研究で使用した吸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 使用した吸光光度計（左：全体、右：光源および検出部）

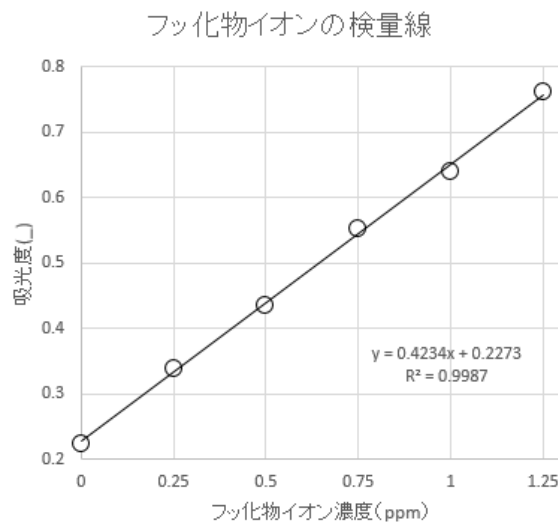
試料溶液はディスポセル（容量 4.5 mL、光路長 10 mm、ポリスチレン製）中で 30 分間、30℃の恒温槽に入れ反応させ、これを検出部に差し込み光強度を測定した。シングルビーム式の吸光光度計であるため、試料溶液の透過光強度（ I_1 ）を測定後にディスポセルを水洗し、水を入れて光強度を測定して得られた数値を入射光強度（ I_0 ）とした。これらの数値をランベルトベールの式に代入し、吸光度を算出した。なお、CDS セルの抵抗値は透過する光が強いほど抵抗値は小さい値となるので、次式で計算を行なった。

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

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℃に保った恒温槽につけ、30 分間反応させる。
- 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。

この方法により、図 2 に示すような濃度範囲（反応溶液中の濃度）で良好な直線性を示す検量線を得ることができる。



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

図2 フッ化物イオンの検量線

3.2 環境水の採取

10月30日(月)から晴天が5日続いた後の11月3日(金)(天候:晴れ、気温:19℃)に鳥取県中部地域を流れる天神川水域および東郷湖水の採取を行った。河川水については、図3に示すように橋の上から河川の流れの中央部分の水を採取した。バケツを2~3回共洗いした後、保存容器(ポリエチレン製)も2~3回共洗いし、試料水を採取した。



図3 試料水採取の様子(左:橋上からの採取の様子、右:容器を共洗いしている様子)

試料水採取地点および温泉のある場所を図4に示す。温泉に近い地点を重点的に試料水採取地点とし、計22地点のフッ化物イオン濃度を3.1の方法で測定した。



採取日:11月3日(金)(天候:晴れ、気温:19℃)
航空写真:Googleマップより引用

図4 試料水採取地点(●)および温泉地(●)の分布

3.3 ガラス発泡体を用いたフッ化物イオンの吸着

ガラス発泡体へのフッ化物イオンの吸着試験はバッチ法で検討することにした。その方法を以下に示す。

- 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。
- ③試料溶液 20 mL を 100 mL のビーカーに入れ、②で得られたガラス発泡体 1.0 g を加える。
- ④マグネチックスターラーを用いて 30 分間攪拌する。
- ⑤ろ紙を用いてろ過し、ろ液中のフッ化物イオン濃度を 3.1 の方法で測定する。

なお、吸着試験中において、試料溶液中のフッ化物イオンが接触するビーカーやろ紙などに吸着することも考えられる。このため、吸着試験を行う際には、試料溶液にガラス発泡体を加えず、④⑤を行い、ブランクテストとした。

4. 結果と考察

4.1 鳥取県中部地域を流れる天神川水域および東郷湖水中のフッ化物イオン濃度の測定結果

3.2 に示した 22 地点の試料水中のフッ化物イオン濃度を測定したところ、すべての地点において本研究で用いた吸光度法ではフッ化物イオンを検出することができなかった。予想とは異なり、計測した 22 地点のフッ化物イオン濃度は ppm のオーダー以下であることが考えられる。

なお、本研究で用いた吸光度法による検出限界を次のように概算した。作成した検量線の 5 回分の測定値から得られたブランク（検量線 0 ppm）の吸光度の値とその標準偏差 s および検量線の傾きの平均値 a を下表 1 に示す。

表 1 作成した検量線の 5 回分の測定値

ブランクの吸光度()	0.212	検量線の傾き (/ppm)	0.4445
	0.204		0.4339
	0.211		0.4468
	0.220		0.4516
	0.216		0.4589
ブランクの吸光度の標準偏差 s	0.006	検量線の傾きの平均値 a (/ppm)	0.4471

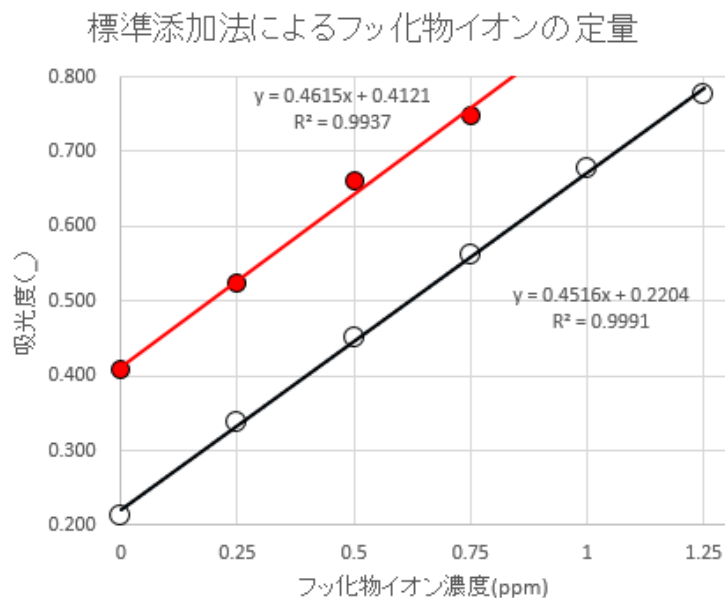
検出限界 (DL) を以下の式で求めた。

$$\begin{aligned}DL &= 3.3 s / a \\ &= 3.3 \times 0.006 \div 0.4471 \\ &= 0.044 \text{ (ppm)}\end{aligned}$$

以上より、0.044 ppm の検出限界濃度が求まるが、この濃度の値は反応容器中の溶液 3.0 mL 中の値である。実際には反応溶液 3.0 mL に試料溶液 1.0 mL を混合し反応させているので、3 倍した値の 0.13 ppm が検出限界であると考えられる。

4.2 温泉水中のフッ化物イオンの定量

4.1 の結果をうけ、鳥取県中部地区のある温泉の温泉水（X 温泉水とする）のフッ化物イオン濃度を測定した。温泉水中には多くの塩類が共存し分析の妨害をすることが考えられ、測定は標準添加法で行うこととした。その結果を図5に示す。



赤: 標準添加法による試験結果

X 温泉水 0.25 mL にフッ化物イオン標準溶液を段階的に加え、3.1 の方法で吸光度を測定した

黒: フッ化物イオン標準溶液により作成した検量線

反応溶液の体積: 3.0 mL, アルフッソク酸: 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

図5より標準添加法で求めた傾きとフッ化物イオン標準溶液から作成した検量線の傾きがよく一致していることから、X 温泉水中に含まれる共存成分が分析に与える影響は少ないものといえる。検量線の Y 軸切片の値を標準添加法で求めた直線の式に代入し、フッ化物イオン濃度を算出した。その結果、フッ化物イオン濃度は 5.0 ppm となり、検量線法で求めた 4.9 ppm の値とよく一致した。以上のことから、X 温泉水中にはおよそ 5 ppm 程度のフッ化物イオンが含まれていると考えられる。

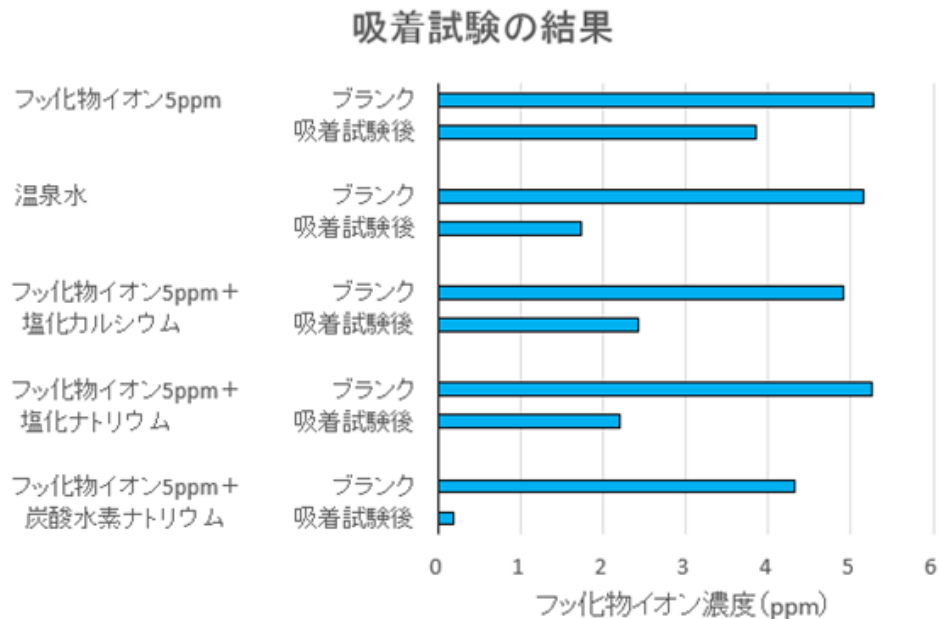
4.1 および 4.2 の結果から、鳥取県中部地区の環境水中のフッ化物イオンは、温泉水中には数 ppm 程度含まれているが、それらを環境水中に排出した際に河川水や湖水により希釈されることで、濃度は ppm オーダー以下のごく微量となっていることが考えられる。

4.3 フッ化物イオンの回収について

4.2 の結果から、予備試験としてフッ化物イオン濃度を 5.0 ppm の溶液を調整しガラス発泡体への吸着試験をおこなった。ガラス発泡体へのフッ化物イオンの吸着時間は 4 時間が適当であることが知られている⁽³⁾。本研究では実験時間の制約上、吸着時間 30 分という短い時間設定であったが、ガラス発泡体はフッ化物イオンをおよそ 20% 吸着した。また、ブランクテストの結果から、ビーカーやろ紙等への吸着はほとんどないことが分かる。

次に、X 温泉水についても同様の実験を行ったところ、フッ化物イオンのみのおよそ 65% 吸着した。その原因を調べるために、温泉水に多く含まれると考えられるカルシウムイオン、ナトリウムイオン、炭酸水素イオンを添加する目的で、これらのイオンが

フッ化物イオン 5.0 ppm に対して 1000 ppm となるように塩類を添加し、それぞれ吸着試験を行った。その結果を図 6 に示す。



ガラス発泡体:1.0 g, 試料溶液量:20 mL, 接触時間:30 min

図 6 吸着試験の結果

図 6 より、カルシウムイオン、ナトリウムイオンまたは塩化物イオンなどのイオンの存在はフッ化物イオンの吸着を促進する可能性があるといえる。これは、ガラス発泡体表面にこれらのイオンが吸着され、フッ化物イオンが何らかの反応をして化合物を生成し吸着率が増加したと考える。炭酸水素イオンの試験結果については空白テストの値が 5 ppm の値から 13% 低く、炭酸水素イオンまたは反応 pH の変化が分析に影響したと考えられ、炭酸水素イオンが吸着を促進したかを知ることではできなかった。以上のことから、ガラス発泡体へのフッ化物イオンの吸着を促進させる X 温泉水中の成分を特定することはできなかったものの、X 温泉水はフッ化物イオンの回収に適した環境水であるといえる。

5. 研究の成果および今後の課題

5.1 研究の成果

- ①鳥取県中部を流れる天神川水系および東郷湖水に含まれるフッ化物イオン濃度は ppm オーダー以下のごく微量であることが分かった。
- ②X 温泉水にはフッ化物イオン 5 ppm 程度が含まれることが分かったこと。
- ③X 温泉水にはガラス発泡体へのフッ化物イオンの吸着を促進させる成分が含まれている可能性があり、X 温泉水はフッ化物イオンの回収に適した環境水であることが分かった。

5.2 今後の課題

- ①X 温泉以外の温泉水や地下水（井戸水等）中のフッ化物イオン濃度を調査すること
- ②ガラス発泡体へのフッ化物イオンの吸着を促進する物質を解明すること
- 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（予定）

日時：平成 30 年 1 月 27 日（土） 10 時～16 時 30 分

発表の場：平成 29 年度鳥取県高校生理数課題研究等発表会

発表題目：「鳥取県中部地区の環境水中のフッ化物イオン濃度の調査およびフッ化物イオン回収の検討」

発表形態：口頭発表

発表者名：福田 真旺、西森 楓太

7. 研究の感想

今回、倉吉東高校の化学サークルに 9 月からという短い間でしたが、研究に参加させていただきました。昨年の先輩方の研究成果を受け、より深まった研究ができたのではないかと思います。私自身、ここまで専門的な実験をしたことがなく、扱う器具も初めてで戸惑うことも多くありましたが、最後までやりとげることができて良かったです。また、普通では体験できないこともすることができ、将来の視野を広げるのにもいい活動でした。来年度も、より発展した研究ができることを願っています。（福田）

今回の実験活動を通して、研究と実験の違いについて気付くことができました。普段授業で行う実験では、言われるがままに作業して、考察も書かされるもの、でした。しかし研究は実験結果からほんの少しだけ条件を変えて、その他は全く同じという作業を何度もしました。そこで学んだことは何度も繰り返すから結果の違いに気付くことができ、当たり前のことですが、上手くいくと嬉しいということです。同じ作業の繰り返しで正確さにも自信が持てるようになり、サークル活動が自分の将来にも影響しようとしていることに驚きを感じています。（西森）

8. 参考 HP および参考文献

(1) 環境庁 HP

(2) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 HP

(3) 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

(4) 上田隆裕、横山裕「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」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