

ハイドロキシアパタイトの結晶の形状と物質の吸着について

岩手県立一関第一高等学校理数科 3 年化学 1 班
岡田一輝 菊池冴斗 小齋凜 佐々木莉子

要約

水問題の解決に資する浄水剤の開発に向け、ハイドロキシアパタイト(HAp)の合成方法および結晶の形状と水溶液中の物質吸着能力の関係を調べた。大型試験管ではなく 500mL 丸底フラスコを用いて合成したもので多くの針状結晶が見られ、吸着実験の結果、水溶液中の Cu^{2+} 濃度が約 40% 減少したのも見られた。

<キーワード> ハイドロキシアパタイト イオン交換性 浄水

ABSTRACT

In order to develop a water purification agent that contributes to solving water problems, we investigated the relationship between the synthesis method of hydroxyapatite (HAp), its crystal shape, and its ability to absorb substances in aqueous solution. Many needle-like crystals were synthesized using a 500 mL round-bottom flask instead of a large test tube, and as a result of absorption experiments, the Cu^{2+} concentration in aqueous solution was reduced by 40% in some cases.

1 研究の背景

近年、発展途上国では工業化が進んでいて、それに伴って工業排水の問題が生じている。現在、汚染物質を回収する目的で活性炭素が用いられているが、時間がたつと吸着した物質を離してしまうことが問題となっている。一方、HAp はイオン交換性をもち、有害なイオン性物質の吸着剤として活用できる可能性がある。

2 研究の目的

本研究の目的は、現在の吸着剤よりも優れたイオン性物質の吸着効果の高い吸着剤を開発することである。HAp の合成ではイオン性物質の吸着効果の高い吸着剤を開発するために針状結晶を得ること、メチレンブルーの吸着実験では、pH を変えることでメチレンブルー表面の電荷を変化させ、HAp のイオン交換性を生かして活性炭素よりも高い吸着率を得ること、硫酸銅の吸着実験では結晶の形状によってイオン性物質の吸着量に違いがあることを示すことを目的とした。

3 実験方法

研究の背景、研究の目的を踏まえ以下の実験を行った。

(1) HAp の合成

田中ら 1) の方法を参考にした。

- a) 冷却器をつけた大型試験管に HNO_3 20mL に $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5.88g)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.79g)、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (4.88g) を加え、湯浴中 90~95°C で熱した。試料は加熱時間 (6 h、4h、2h、0.5h) に設定し、4 種類合成した。生じた沈殿をろ紙によりろ過後、塩化カルシウム存在下、減圧し質量が変化しなくなるまで室温で乾燥させた。

また、生成物は走査型顕微鏡 (SEM HITACHI SU3500) および X 線回析 (XRD; 株式会社リガク、Ultima III) により分析した。

- b) a の方法を 17 倍にスケールアップした量で 500mL 丸底フラスコを用いて 8 時間加熱し合成した。
- c) a の方法と同様の量で 80°C・12h、100°C・12h、80°C・6h、100°C・6h の 4 種類の方法で合成した。なお、12h で加熱したものは 2 日に分け、それぞれ 6h ずつ加熱した。

(2) メチレンブルーを用いた pH 変化と吸着率

pH の変化による吸着量を比較した。

実験は次の手順で行った。

① $5.0 \times 10^{-8} \text{mol/L}$ メチレンブルー水溶液を調整した。

② ①の水溶液に吸着剤として針状結晶の HAp を 0.1g、活性炭素を 0.01g 加え攪拌した後、常温で 24 時間静置した。

③ ろ液の波長 663nm で吸光度を測定し、吸着率を次の数式で算出した。

$$\text{吸着率} = \frac{x-y}{x} \times 100$$

(x = 吸着前の吸光度, y = 吸着後の吸光度)

(3) Cu^{2+} を用いた吸着率の比較

実験は次の手順で行った。

① $5.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 硫酸銅(II)水溶液を調整した。

② ①の水溶液に吸着剤として 500mL 丸底フラスコで 8h 加熱して合成した HAp、大型試験管で $80^\circ\text{C} \cdot 12\text{h}$ 、 $100^\circ\text{C} \cdot 12\text{h}$ 、 $80^\circ\text{C} \cdot 6\text{h}$ 、 $100^\circ\text{C} \cdot 6\text{h}$ で合成した HAp と活性炭素を 0.1g 加え攪拌したのち、常温で 24 時間静置した。

③ ろ液の波長 810nm で吸光度を測定し、吸着率を(2)の実験と同様の式で求めた。

4 結果

(1) HAp 合成の結果

大型試験管で 6h・4h・2h・0.5h 加熱して合成した HAp の SEM 画像を図 1 に示す。

板状結晶が観察され、針状結晶は観察されなかった。

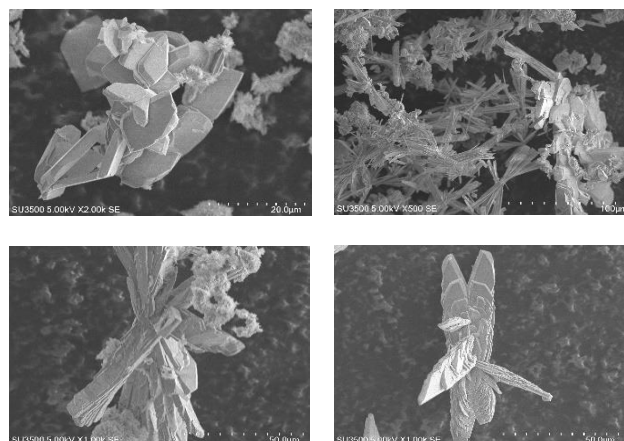


図 1) 大型試験管で湯浴中 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 、6h・4h・2h・0.5h 加熱して合成した HAp の SEM 画像

(左上の SEM 画像は 6h 加熱して合成したもので、倍率は 2000 倍)

(右上の SEM 画像は 4h 加熱して合成したもので、倍率は 500 倍)

(左下の SEM 画像は 2h 加熱して合成したもので、倍率は 1000 倍)

(右下の SEM 画像は 0.5h 加熱して合成したもので、倍率は 1000 倍)

500mL 丸底フラスコで 8h 加熱して合成した HAp の SEM 画像を図 2 に示す。

一部板状結晶が観察されたが針状結晶が多く観察された。

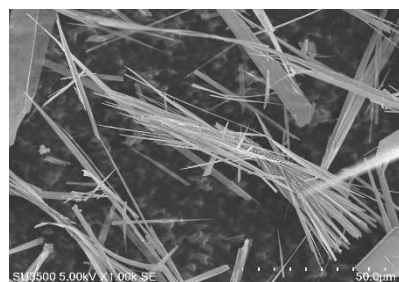


図 2) 500mL 丸底フラスコで 8h 加熱して合成した HAp の SEM 画像(倍率は 1000 倍)

大型試験管で $80^\circ\text{C} \cdot 12\text{h}$ 、 $100^\circ\text{C} \cdot 12\text{h}$ 、 $80^\circ\text{C} \cdot 6\text{h}$ 、 $100^\circ\text{C} \cdot 6\text{h}$ の条件で合成した HAp の SEM 画像を図 3 に示す。

板状結晶が観察され、針状結晶は観察されなかった。

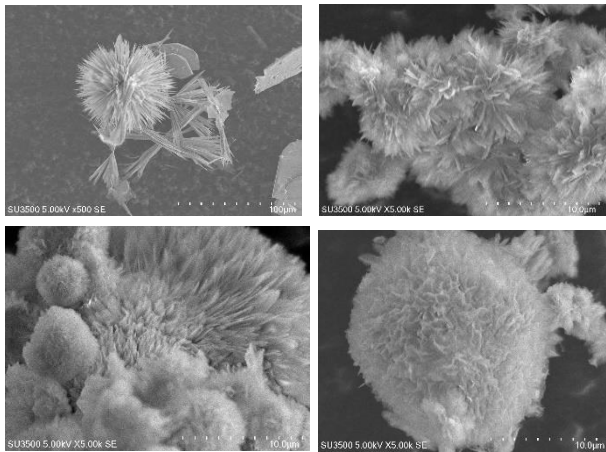


図3)大型試験管で 80℃・12h、100℃・12h、80℃・6h、100℃・6h で合成したものを SEM 画像

(左上の SEM 画像は 80℃・12h の加熱条件で合成したもので、倍率は 500 倍

右上の SEM 画像は 100℃・12h の加熱条件で合成したもので、倍率は 5000 倍

左下の SEM 画像は 80℃・8h の加熱条件で合成したもので、倍率は 5000 倍

右下の SEM 画像は 100℃・8h の加熱条件で合成したもので、倍率は 5000 倍)

(2)XRD パターン回析の結果

XRD パターン回析の結果を図5で示す。

参考文献²⁾では $2\theta = 25.7^\circ$ 、 33° にピークがあるとそれぞれ板状結晶、針状結晶がみられると結論付けられていた。今回回析をしたものは $2\theta = 25.7$ のところに多くピークがあった。

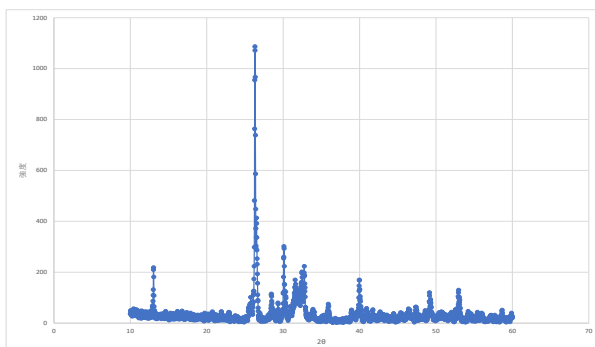


図5) 90~95℃、6h 加熱して合成した HAp の XRD パターン回析

(3)SEM-EDX による元素分析の結果

丸底フラスコで 8h 加熱して得た HAp の

元素分析の結果を図6で示す。参考文献¹⁾より、HAp の Ca/P 比(Ca と P の mol 比)は 1.67 であるが今回測定したものはその値よりも低くなった。針状結晶の HAp には Ca^{2+} が豊富に含まれているため、Ca/P 比は 1.67 よりも高くなることを予想していたが、すべての HAp においてその値よりも低くなった。

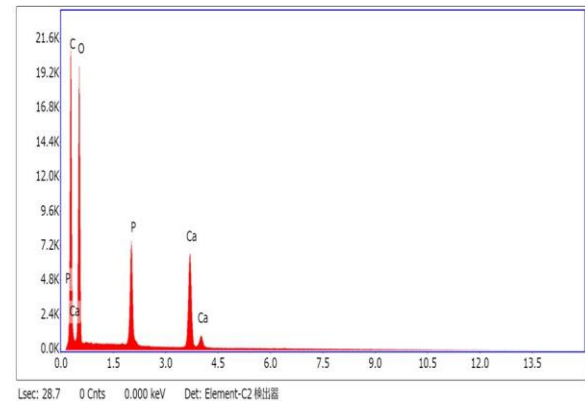


図6) HAp の元素分析の結果

(4) メチレンブルーを用いた pH 変化と吸着率

pH と HAp・活性炭素の色素吸着率の関係を図4に示す。

メチレンブルー吸着率はいずれの pH においても HAp より活性炭素の方が高かった。

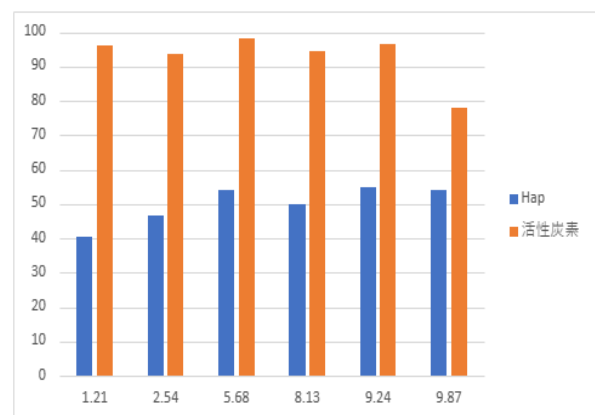


図4) pH と色素吸着率の関係

(5) Cu^{2+} を用いた吸着率の比較

表1) 硫酸銅(Ⅱ)水溶液に HAp と活性炭素を加えた時の吸光度の変化

※下の値は吸光度を表す

	測定 1 回目	測定 2 回目
元の吸光度	0.581	0.587
HAp 80℃・12h	0.581 0%	0.580 1.2%
HAp 100℃・12h	0.555 4.5%	0.555 5.4%
HAp 80℃・6h	0.507 12.7%	0.529 9.9%
HAp 100℃・6h	0.542 6.7%	0.534 9.0%
HAp 90～95℃・8h	0.579 0.34%	0.337 42.6%
活性炭素	0.573 1.4%	0.575 2.0%

5 考察

(1)大型試験管で 6h、4h、2h、0.5h 加熱、大型試験管で継続的に 6h、2 日に分けて 12h 加熱し、合成した HAp は板状結晶が多く見られた一方、丸型フラスコで 6 時間加熱して合成した HAp は針状結晶が多く見られた。針状結晶の合成には、試薬の量に適した加熱が必要である可能性が高い。

(2)結果より、今回測定したものは板状結晶が多いと考えられる。

(3) 測定時に不純物が含まれていたことが原因で予想していた測定結果が得られなかったと考える。

(4)メチレンブルーの吸着では、pH を変えても、溶液中のメチレンブルー表面の電荷が変化しないため、HAp の吸着能力に影響しないと考えられる。

(5) 丸型フラスコで 8h 加熱し、合成した HAp で他より高い吸着率を得られたところがあった。これは、針状の HAp が Ca^{2+} を豊富に含んでいるため、 Cu^{2+} とのイオン交換が行われたため吸着率が高くなったと考えられる。

6 結論・今後の展望

針状結晶を確実に合成する条件を明らかにしたい。また、針状結晶の HAp が Cu^{2+} をイオン交換によって吸着したという実験結果が得られた。従って、HAp が有害なイオンの除去に有効である可能性がある。今後も HAp のイオン交換性を利用した浄水について調べ、将来的に、工業廃棄水の浄化等に貢献したい。

謝辞

本研究を行うにあたり、測定機器の使用や研究の内容についてご指導いただきました岩手県南技術センターの手島暢彦様に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 田中智ら(20 05)、ヒドロキシアパタイトとその前駆体結晶の構造類似性 日大生産工研究報告 A(38)p35
- 2) 水熱合成法による生体機能性セラミックスの作製と評価ー水酸アパタイト結晶の合成と形態制御ー 北海道立工業試験場報告 No.305