

金属イオンを最も吸着するアルギン酸ゲルの作製

Preparation Method of Alginate Gel that can Efficiently Absorb Metal Ion

千葉県立船橋高等学校理数科 3 年

大森 千夏

はじめに

アルギン酸ナトリウム水溶液にカルシウムイオンを加えて作ったアルギン酸ゲルは、金属イオンを吸着する性質を持つ。このことを河川の浄化に生かせるのではないかと考えた。

目的

金属イオンの吸着量を上げる条件について研究する。

実験 1 では使用するアルギン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液 (CaCl_2) の最適濃度を求めた。

実験 2、3 では Na^+ を持つゲルと持たないゲルの二種類のゲルを用いて銅イオンの吸着量の差を求めた。

方法

実験 1

用いるアルギン酸ナトリウム水溶液、および CaCl_2 水溶液の濃度を変化させた。

- ① 10 mL のアルギン酸ナトリウム水溶液を、分液漏斗を用いて 100 mL の CaCl_2 水溶液に滴下しゲルを作製した。
- ② 作製したゲルをすぐに取り出した。
- ③ $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 塩化銅(II) (CuCl_2) 水溶液 10 mL にゲルをすべて入れた。
- ④ 10 時間 30 分 暗所で静置した。
- ⑤ CuCl_2 の反応液を 5 mL 取り出し、6 mol/L アンモニア水 1 mL を加えて、607 nm の吸光度を測定した。
- ⑥ 検量線を用いて、測定した吸光度から濃度を求めた。

実験は各 3 回行い、平均を求めた。

ただし、アルギン酸ナトリウム水溶液の濃度と CaCl_2 水溶液の濃度は以下のように定めた。

実験 1-① 濃度 0.5、1.0、1.5、2.0% のアルギン酸ナトリウム水溶液を用いてゲルを作製する。

(CaCl_2 水溶液は 2.0 mol/L)

実験 1-② 濃度 0.5、1.0、2.0、3.0、3.6 mol/L の CaCl_2 水溶液を用いてゲルを作製する。

(アルギン酸ナトリウム水溶液は 2.0%)

実験 2

内部にアルギン酸ナトリウム水溶液を持つゲルと持たないゲルの二種類のゲルを作製し実験した。

アルギン酸ナトリウム水溶液を CaCl_2 水溶液に滴下した後、

→すぐに CaCl_2 水溶液から取り出したものをゲル A (実験 1 と同じもの)

→ CaCl_2 水溶液に 8 時間漬けて置いたものをゲル B とする。

ゲル A は内部にアルギン酸ナトリウム水溶液が残っているの
で、 Na^+ を持っている。

反対にゲル B は内部までアルギン酸カルシウムゲルになっ
ているので、 Na^+ を持っていない。

この二種類のゲルを用いて、実験 1 と同じ手順で実験した。

ただし、以下の点は実験 1 と異なる。

- ・アルギン酸ナトリウム水溶液の濃度 2%
- ・ CaCl_2 水溶液濃度 0.5 mol/L
- ・反応時間 1 時間

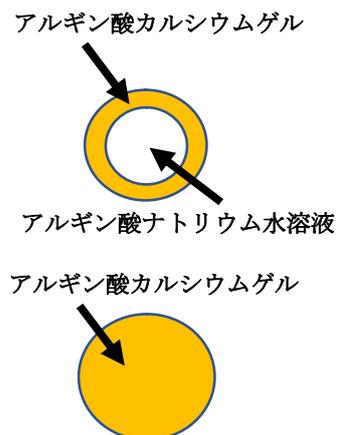


図 1 ゲル A(上) ゲル B(下)

実験 3

- ① 実験 2 と同じ方法でゲル A、ゲル B をそれぞれ作製した。
- ② 10×10^{-2} mol/L の CuCl_2 水溶液 17.5 mL 中にゲルを 56 粒入れた。
- ③ 15、30、60、120、180、240 分ごとに、 CuCl_2 水溶液を 2.5 mL、ゲルを 8 粒取り出した。
- ④ 6 mol/L アンモニア水 1 mL を加えて、607 nm の吸光度を測定した。
- ⑤ 検量線を用いて、測定した吸光度から濃度を求めた。

実験は各 3 回行い、平均を求めた。

結果

実験 1 の結果

実験 1 の結果を図 2 に示す。

縦軸は残った塩化銅水溶液の濃度を表しているの
で、濃度が低いほど吸着が良いことを示している。

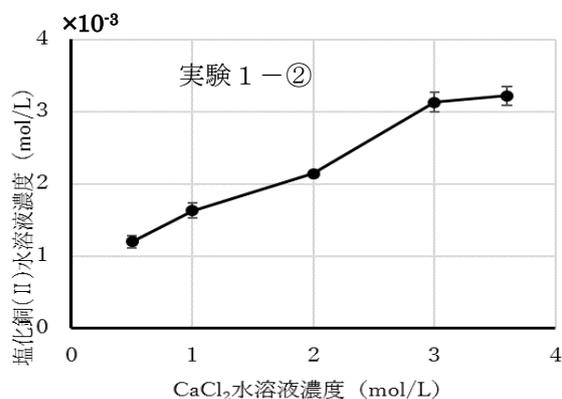
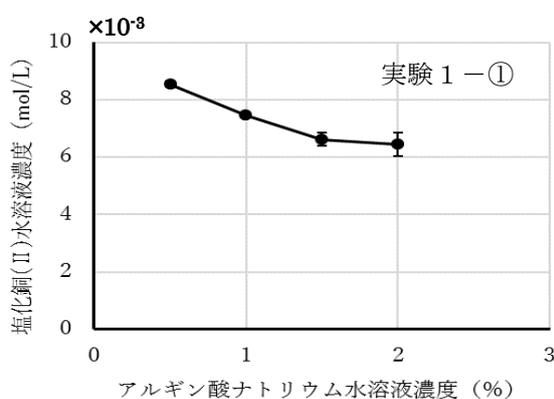


図 2 溶液濃度と Cu^{2+} の吸着量

アルギン酸ナトリウム水溶液は高濃度になるほど、 CaCl_2 水溶液は低濃度になるほど吸着量は増加す
ることが分かった。

実験 2 の結果

実験 2 の結果を図 3 に示す。

1 時間で CuCl_2 水溶液の濃度が 1.0×10^{-2} mol/L から、ゲル A は 5.08×10^{-3} mol/L に、ゲル B は
 6.96×10^{-3} mol/L に減少した。

実験 3 の結果

実験 3 の結果を図 4 に示す。

ゲル A、ゲル B ともに 120 分までは時間を追うごとに CuCl_2 水溶液の濃度が減少し、その後は緩やかに減少するようになった。

全ての時間において、ゲル A の吸着量はゲル B を上回った。

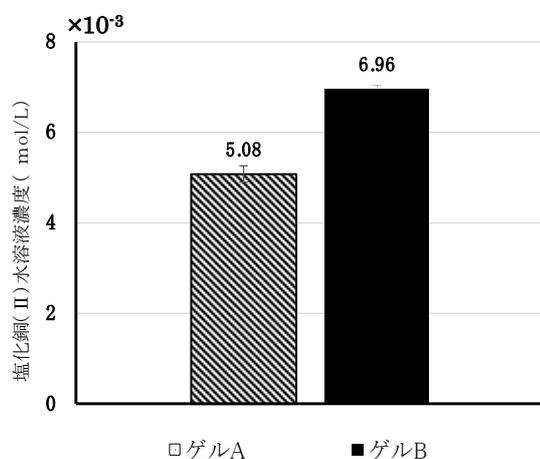


図 3 ゲル A ゲル B の Cu^{2+} の吸着量の差

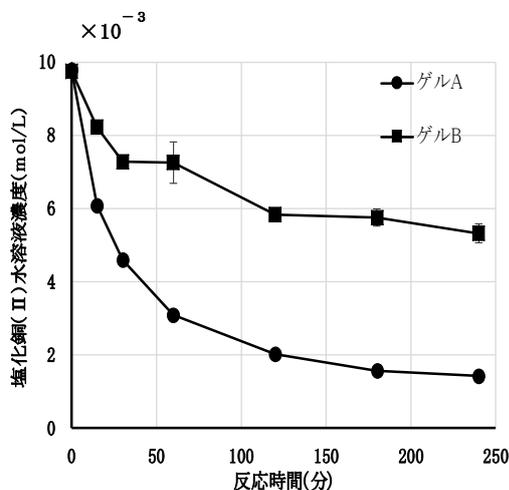


図 4 ゲル A ゲル B の Cu^{2+} の吸着の経時変化

考察

実験 1-①

使用したアルギン酸ナトリウム水溶液の濃度が高い場合、ゲル内部のアルギン酸ナトリウムの濃度が高くなる。そのため、高濃度のアルギン酸ナトリウム水溶液を用いて作製したゲルほど、 Na^+ の量が多くなる。 Na^+ は Cu^{2+} と置換するので吸着量が増えたと思われる。

実験 1-②

これまでの実験から、 CaCl_2 水溶液の濃度が高いほどゲルが厚くなることが観察できた。

このことから、 CaCl_2 水溶液の濃度が低い方が膜が薄くなるので Cu^{2+} がゲルを通りやすく、またゲル内部に存在するアルギン酸ナトリウムの量が多くなるので吸着量が増えたと思われる。

以上から、 Na^+ が多く存在する条件の時に吸着量が増加するのではないかと考えた。

実験 2・3

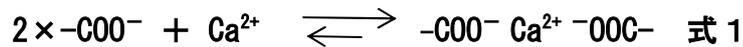
Na^+ を持っているゲル A の方が、 Na^+ を持っていないゲル B よりも多くの Cu^{2+} を吸着した。

このことから、 Na^+ が多く存在する条件の時に吸着量が増加するのではないかと考えられる。

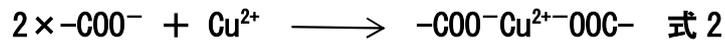
また当初は、ゲルが持つ Na^+ 及び Ca^{2+} はほぼ全て Cu^{2+} と置換するため、時間を追うほどゲル A とゲル B の塩化銅(II)の濃度の差は縮まるのではないかと考えたが、結果として差は縮まらなかった。

アルギン酸ゲル内において、アルギン酸ナトリウム水溶液は、カルボン酸陰イオンと Na^+ が電離した状態を取っていると考えられる。一方、アルギン酸カルシウムゲルは、カルボン酸陰イオンと Ca^{2+} が電離した状態と、カルボン酸陰イオンと Ca^+ が接近している状態が平衡に達していると考えられる(式 1)。また、 Ca^{2+} においては、 Ca^{2+} 一つがカルボン酸陰イオン二つを結びつける形になる。

この平衡状態を式で表すと以下のようになると考えられる。アルギン酸カルシウムゲルは一度ゲルになると長時間ゲルの状態を保つので、式 1 のように偏ると考えられる。



Cu²⁺の吸着も Cu²⁺一つがカルボン酸陰イオン二つを結びつける形をとることによって起きる（式2）。



アルギン酸ナトリウムは $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ という構造を持つ。このアルギン酸ナトリウムを水に溶かすと $-\text{COO}^- + \text{Na}^+$ に電離する。ここにCa²⁺を加えるとCa²⁺一分子とカルボン酸陰イオン二分子が結びついてゲルができる。そのためには、カルボン酸陰イオンが多く存在する必要がある。

Cu²⁺の吸着は、アルギン酸ナトリウム及びアルギン酸カルシウムがどれだけカルボン酸陰イオンを放出するかに影響する。よりCu²⁺を多く吸着するには、カルボン酸陰イオンが多く存在する必要がある。

ゲルAは内部のアルギン酸水溶液がカルボン酸陰イオンを多く持っているので、より多くのCu²⁺を吸着した。

一方で、ゲルBは式1のようにカルボン酸陰イオンの量が少ないので、Cu²⁺の吸着量が少なかったと考えられた。

結論

これまでの実験から、Cu²⁺の吸着量を上げるには、アルギン酸ナトリウム水溶液の濃度は高いほど、CaCl₂水溶液濃度は低いほど、また内部にアルギン酸ナトリウム水溶液を残してゲルを作製するのが良いと結論する。

今後の課題

アルギン酸ナトリウム水溶液の液性を变化させたことによるCu²⁺の吸着量の変化を調べる。

参考文献

株式会社キミカ「アルギン酸とは」 <http://www.kimica.jp/alginate/>（2017年5月30日）

感想

今回の課題研究を通して、実験条件をきちんとそろえることの重要性を知った。一方で、私はゲルをより定量的に作ろうと本筋の金属イオンの吸着から離れ、ゲルの作製方法に時間をかけてしまい研究が進まなかった時期があった。課題研究という限られた時間の中で、こだわるべき点と妥協すべき点を見極め、計画的に研究を進めていくべきだと感じた。