

高吸水性ポリマーの吸水の仕組みを利用した水溶液の硬度測定

岐阜県立岐阜高等学校（自然科学部化学班）

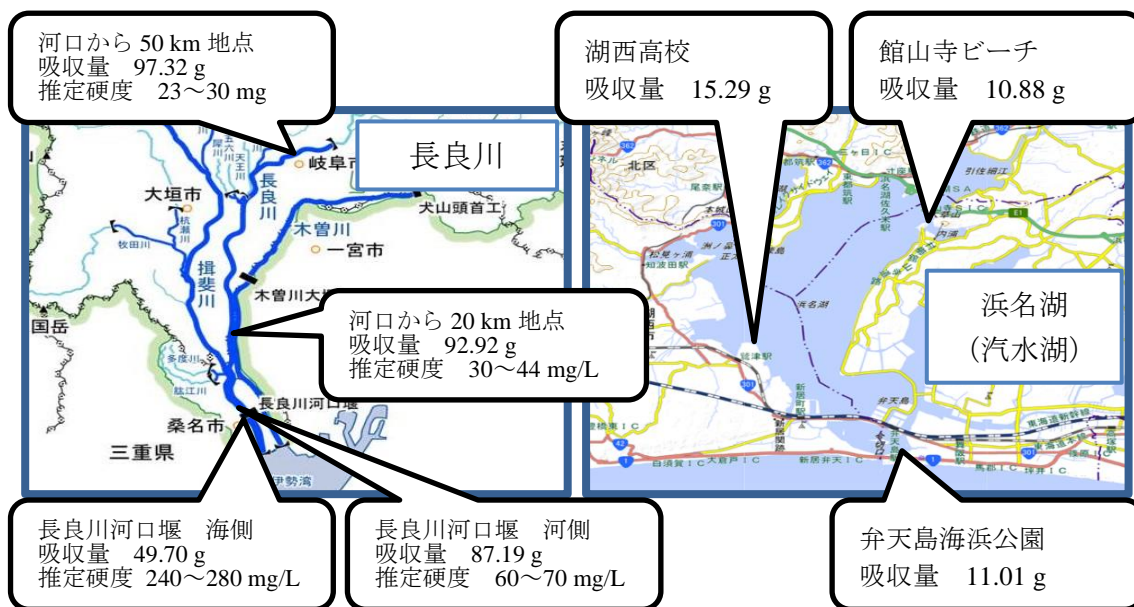
熊谷柚芭・長井咲千・松永紗良

指導教員：日比野良平

研究概要

私たちは高吸水性ポリマー（Super Absorbent Polymer:SAP）についての研究を行った。SAP は水に浸すと SAP 内部とのイオン濃度の差により浸透圧が生じ、多量の水分を吸収・保持できる。これまでの研究では、陽イオンの種類が水の吸収量や吸収後の質量に影響を与えていることが分かった。このことを利用して、一定濃度の未知溶液に SAP を浸し吸収量を測定することで、溶液に含まれる陽イオンの同定が可能であることも分かった。この方法は簡易的でありかつ安価で短時間で行えるという利点がある。

陽イオンのなかでもとくに Mg^{2+} と Ca^{2+} の 2 つは河川水や湖沼水中に多く含まれており、この 2 つの陽イオンの質量/体積を表す指標が硬度である。今回の研究では、SAP を河川水等に浸し、質量を量ることで硬度を測定する方法を見いだした。長良川の河口部分や汽水湖である浜名湖では、海水に含まれるミネラルの影響により、測定できなかったが、淡水では実際の硬度に近い数値が導き出された。この方法では質量を量るだけで硬度の測定が可能であり、大がかりな装置や電源の確保が難しい地域でも水質検査ができ、飲料水確保に役立てられると考える。



SAP による淡水の硬度測定が可能

※「日本の川 中部の一級河川 木曾川・長良川・揖斐川 流域図・位置図」(国土交通省)

https://www.mlit.go.jp/river/toukei_chousa/kasen/jiten/nihon_kawa/0509_kiso/0509_kiso_00.html

及び地理院地図 Vector を加工して作成

1. 背景と目的

高吸水性ポリマー (Super Absorbent Polymer:SAP)はデンブレ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いが、電解質水溶液に入れると純水と比べて吸収量が著しく低下し、また電解質を変えると吸収量に差がでる^[1]。これまでの研究^[2]から、含まれる電解質やその濃度による吸収量の差を利用して、一定濃度の未知溶液に含まれる陽イオンの同定が可能であることが分かった。

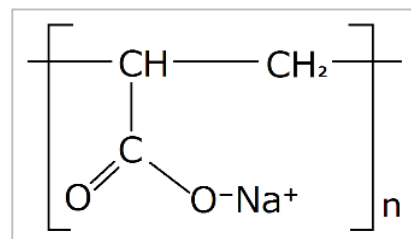


Fig.1 ポリアクリル酸ナトリウム

陽イオンの中でも特に Mg^{2+} と Ca^{2+} の 2 つは河川水や湖沼水中に多く含まれており、この 2 つの陽イオンの質量/体積を表す指標が硬度である。今回の研究では、私たちが研究した SAP の性質を生かして、硬度を測定できるのではないかと考え、実験・考察を行った。

2. SAP の吸収量の測定方法

SAP の吸収量を測定するために以下の方法を用いた。

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 μm)の粉末をティーバッグに入れ、目的とする溶液に浸す。十分に吸水させた後、膨潤した SAP をティーバッグと一緒に取り出し、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.2)。以後の実験ではこの方法を用いて質量を測定した。

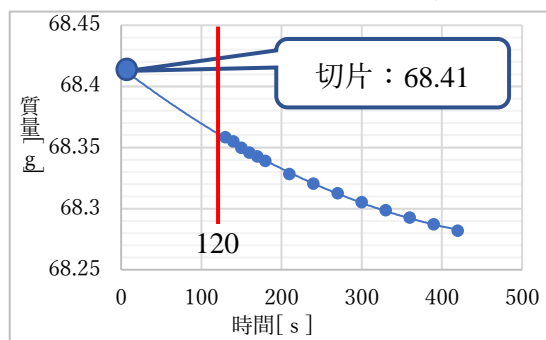


Fig.2 0.100 mol/L NaCl 水溶液におけるティーバッグの質量変化

3. SAP を用いた硬度測定

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。淡水に含まれる陽イオンは主に 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、実際に吸収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 の吸収量から求めることを実験の目標とした。

3-1. 方法

高濃度のイオンは吸収量が抑制される^[2]ため、吸収量に大きく影響を与える濃度を求めることを目的として、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^{2+} モル濃度 3.1×10^{-3} mol/L・ Ca^{2+} モル濃度 1.2×10^{-2} mol/L・ $Mg^{2+}:Ca^{2+}=1:4$) 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 SAP を 0.250 g 浸し、吸収量を測定した。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①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.1 に示した。

$$(\text{カルシウム量}[\text{mg/L}] \times 2.5) + (\text{マグネシウム量}[\text{mg/L}] \times 4.1) \dots \textcircled{1}$$

Table.1 ナチュラルウォーターの採水地と硬度[mg/L]

商品名	採水地	硬度
Contrex	フランス	1,475
GEROLSTEINER	ドイツ	1,310
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.1 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。今後の実験では、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、実験を行った。その結果、硬度が小さくなるにつれて吸収量は多くなっていることが分かった。また、安定して吸収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。

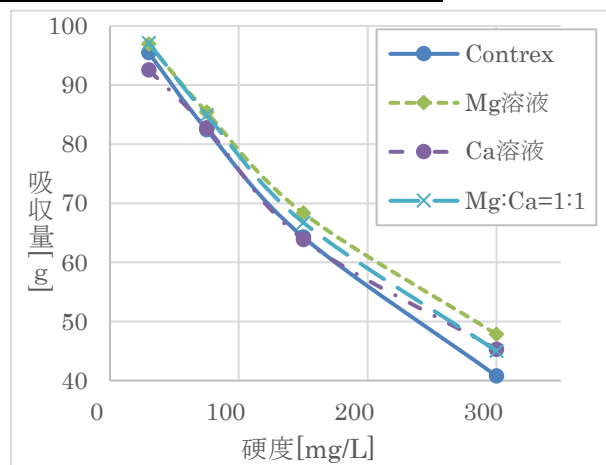


Fig.3 各溶液ごとの硬度(30~300 mg/L)と吸収量

Contrex の Mg^{2+} と Ca^{2+} のモル比は 1:4 であった。組成比を変化させると吸収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た溶液をつくり、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、SAP を 0.250 g 浸し、1 時間後に質量を測定した。

3-2. 結果

Fig.3 より、4 種の溶液の曲線に差が少ないが、高濃度になるほど Mg^{2+} の特異な吸収量が顕著となり、モル比による曲線の変化が大きくなっていることが分かる。しかし、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える。ここで、Fig.3 を用いて未知溶液(淡水)の硬度を測定する方法を説明する。

- ① 未知溶液を 300 mL 汲み取り、SAP 0.250 g 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、溶液を希釈して①を繰り返す。
- ③ その値を Fig.3 と比較する。

以上の方法を用いて長良川及び諏訪湖、琵琶湖、浜名湖の各地点における硬度を測定した。その結果を Table.2,3,4 に示す。また、淡水についてはキレート滴定で硬度を求めた結果も示す。

河口から 50 km 地点では、硬度が 30 mg/L と推定された。長良川の硬度はおおよそ 27 mg/L~

Table.2 長良川各地点の推定硬度[mg/L]及びキレート滴定による硬度[mg/L]

採集場所	吸収量[g]	推定硬度	キレート滴定による硬度
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

32 mg/L であり、かなり正確に測定ができていると言える。また、長良川河口堰（塩水の遡上を防止し、農業・工業用水の確保を目的としている）の海側と河側では吸収量、推定される硬度に大きな差が出ており、ミネラル分が多い海水の影響を受け、吸収量が大幅に減少した。このことを確かめるため、淡水湖である諏訪湖と琵琶湖、および汽水湖である浜名湖の水の硬度測定を行った。浜名湖では海から遠ざかるほど正確に硬度が測定できると考えた。

Table.3 諏訪湖、琵琶湖の推定硬度[mg/L]及びキレート滴定による硬度[mg/L]

採集場所	吸収量[g]	推定硬度	キレート滴定による硬度
諏訪湖	87.22	約 53~78	54
琵琶湖	92.17	約 32~47	38

Table.4 浜名湖の各地点における吸収量

採集場所	吸収量[g]	推定硬度
館山寺ビーチ 河口から 10 km地点	10.88	測定不可
湖西高校 河口から 6.4 km地点	15.29	測定不可
弁天島海浜公園 外洋	11.01	測定不可

汽水湖である浜名湖は全体的に塩分濃度が高く^[3]、吸収量が非常に小さくなってしまった。SAP を用いた硬度測定では、塩水の影響を受けるため、海水の硬度の測定は難しいと考えられる。

4. まとめと考察、今後の課題

SAP の吸収量は、Na⁺の影響が少ない淡水では Mg²⁺と Ca²⁺の溶液中の量に影響を受けることが分かった。また、Mg²⁺と Ca²⁺のモル比は吸収量に大きな影響を与えず、特に低濃度の場合は吸収量に殆ど変化が見られなかった。これを踏まえ、吸収量-硬度グラフを作成し、未知の河川水に SAP を浸し、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できる。今後は、Na⁺の影響が吸収量に現れると推測される海水についても陽イオンの測定が可能になるように実験を進め、SAP を用いた陽イオンのより汎用的な測定を目指したい。

5. 文献

- [1] 野村幸司、東亜合成研究年報 TREND2002 第 5 号、2002、P.28
- [2] 榊原和真、白井良明、第 16 回高校化学グランドコンテスト、2019、要旨集、p.34
- [3] 鈴木邦弘、松山創 静岡水技研研報 (49)、2016、p.19

本研究は NPO 法人 研究実験施設・環境安全教育研究会 (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」の助成を受けております。