

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」

## 2021年度 研究活動報告書

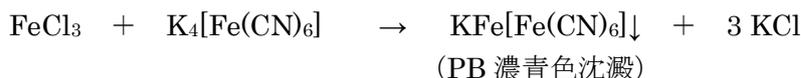
## 窒素化合物除去するための「プルシアンブルーフィルター」の製作

高槻高等学校 高槻高等学校課題研究化学3班

## 1. 背景（研究の動機）

先行研究<sup>※1</sup>より、プルシアンブルー $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ （以下、PBとする）を吸着させたPB布を作成し、放射性セシウムを回収するというものがある。ここからヒントを得て近年問題視されている赤潮やアオコといった海洋異常の主原因である窒素化合物（主に硝酸イオン）を同物質によって回収することができるのではないかと考えた。

PBは顔料であり、染料のように着色する繊維物質との親和的相互作用を働かせ、繊維と直接物理的・化学的に結合することは困難である。しかし、先行実験においてPB布の作成は可能であり、ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を布に浸し、それに塩化鉄(III) $\text{FeCl}_3$ 水溶液を加えると布が染色されると分かっている。



先行実験で、キュプラ（セルロース再生繊維）が最も効果的に放射性セシウムを回収したことにより、キュプラが最もPBが固定され、放射性セシウムとの接触面が大きいと考える。その理由は、主成分であるセルロースの構造と繊維の紡ぎ方、布の織られ方に関係していると考え、仮説をたて、検証する。

綿；天然繊維 主成分 セルロース  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

キュプラ；再生繊維 作成法 銅アンモニア法

- $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
- $2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 \rightarrow \{(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\}_n + 2n\text{H}_2\text{O}$
- $\{(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\}_n + 3n\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{CuSO}_4 + 2n(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

## 2. 目的

顔料であるPBが、染料のようなふるまいをするメカニズムを推察し、より繊維に固着させる方法を探ってPBフィルターを製作し、窒素化合物を液相中から除去する。また、液相中でPB布を使用することを目的にしているので、布からPBが脱離しないことも目指す。

（顔料は一般的に溶剤に不溶であり、着色する繊維物質との親和的相互作用をもたないので、糊材料を併用して着色したり材料に練りこんで使用したりするが、今回は染料的に扱うことを目的としている）

## 3. 活動の内容

## 3.1 出前講義

特記事項なし（COVID-19 蔓延防止対策の為）

## 3.2 見学

特記事項なし（COVID-19 蔓延防止対策の為）

#### 4.研究の成果

##### <推察>

① セルロースのヒドロキシ基 (-OH) とヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム間に静電的な相互作用が働き、繊維と結合する。そこに鉄(III)イオンを加えると、繊維上で化学反応が起こり、水に溶けにくいPBがセルロースに安定的に固定すると推察する。つまり、布にヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム水溶液を浸すときに、溶質の拡散速度を大きくし、繊維(固)相にいきわたらせることができれば、繊維へのヘキサシアニド鉄(II)酸カリウムの吸着量が増え、その後の鉄(III)イオンとの化学反応によりPBの固着量が増加する。

② PBの単位格子を8つの立方体が構成すると考えると、1つの立方体は一辺0.5nmである。これに対し、目的物質の硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)の構造は三角錐型であり、最大辺は0.2nmであるので、一つの空隙あたり硝酸イオンが一つ入るとみなすことができる。よって、理論上PB1molにつき、最大8molの硝酸イオンを取り込むことができると推察した。(入りやすさを考慮していない)

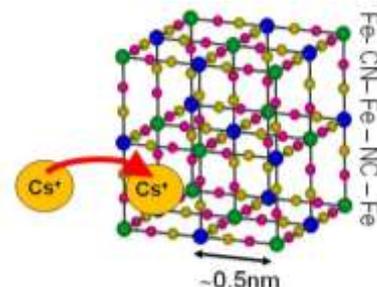


図1 PBの構造※2)

##### <仮説>

① 拡散速度を大きくするには粒子の熱運動を激しくすればよい。しかし、温度は染色過程において繊維相への吸着と染料溶液の拡散に相反する効果を与える※3)ことが知られている。よって、熱による粒子の運動の活性化より超音波による粒子の活性化の方が、PBの固着量に効果がある。

② PB布は液相中から硝酸イオンを回収する。また、繊維へのPB固着量が多い布ほど、硝酸イオンの回収率が多い。

##### <実験>

###### 準備物

- ・綿とキュプラの布を6cm×6cmの正方形に切り取ったもの各5枚
- ・5.0% 塩化鉄(III)水溶液
- ・5.0% ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム水溶液
- ・25 μg/100 mL 窒素標準溶液
- ・純石ケン

実験I; 繊維へのヘキサシアニド鉄(II)酸カリウムの吸着量を最適化する条件を調べ、PB布を製作する

I-1 準備した布全てを石鹼水で5分洗浄し、繊維に付着する汚れを落とす。(図2)

I-2 表1の条件(a)~(d)で30分間ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム水溶液10gに各布を浸漬する。(図3)

表1 浸漬時の条件

条件(a)	湯浴で加熱した40℃の水溶液に浸漬
条件(b)	湯浴で加熱した80℃の水溶液に浸漬
条件(c)	常温の水溶液に浸漬させ、さらに超音波をかける
条件(d)	常温の水溶液に浸漬

I-3 各布をシャーレに移し、塩化鉄(III)水溶液を20g加え、30分間浸漬し、時々かき混ぜる。(図4.5)



左 キュプラ 右 綿  
図2 洗浄後の綿とキュプラ



図3 条件(a)、(b)の様子

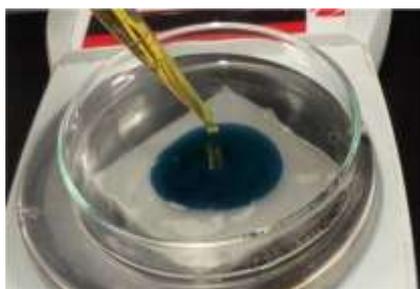


図4 塩化鉄(III)水溶液を加えた瞬間の様子



図5 PB で布が染色されている様子

I-4 純水で攪拌しながら 5 分間洗浄した後、完全に乾くまで自然乾燥させた。

I-5 乾燥したものを、石鹼水に入れ、攪拌しながら 3 分間洗浄した。その後、洗浄液に PB の色が確認されなくなるまで、繰り返しビーカー内で攪拌しながら純水で洗浄した。(各 3 分最大 6 回)

I-6 各布をシャーレ内で純水に浸し 20 分間静置させ、シャーレ内の洗浄液の様子を観察し、PB の固着状態を調べた。その後、布は自然乾燥させた。

I-7 乾燥した各布に水を一滴落として観察した。

### 実験 II ; PB 布が硝酸イオンを回収する効果を調べる

評価方法：硝酸イオンの水質パックテストを用いて比色で数値化する。

II-1 25  $\mu\text{g}/100\text{mL}$  窒素標準溶液の水質パックテストをする。

II-2 ビーカー10 個に 25  $\mu\text{g}/100\text{mL}$  の窒素標準溶液 100ml をそれぞれ加え、各 PB 布を入れて、スターラーで 20 分間攪拌する。(図 6)

II-3 PB 布を取り出し、ビーカー内の窒素標準溶液の水質パックテストをする。

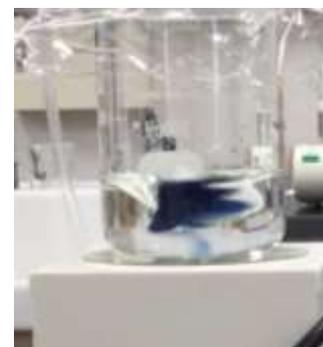


図 6

### <実験 I 結果>

表 2 実験 I-5 結果 洗浄回数

条件 布種	(a) 40℃	(b)80℃	(c)常温(24℃)超音波	(d)常温(24℃)
綿	6+	6+	6+	1
キュプラ	6+	6+	6+	5

・ 6 回目の洗浄後も、洗浄液に PB の色が確認された場合を 6+ とする。

・ 6 回洗浄後に確認された PB の色はどれもごく僅かであった。

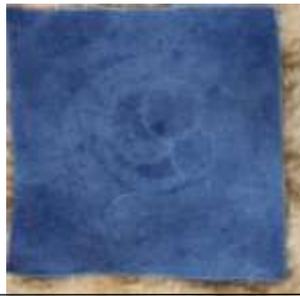
表 3 実験 I-6 結果 PB の脱離

条件 布種	(a) 40℃	(b)80℃	(c)常温(24℃)超音波	(d)常温(24℃)
綿				
キュプラ				

- ・条件(a)と(b)はどちらも僅かながら PB がシャーレに沈殿していた。
- ・実験Ⅱ終了後のビーカー内では PB の沈殿が見られなかったので、実験Ⅰ-5～6 の操作で固着しなかった PB は十分取り除けた。

⇒十分に洗浄した PB 布は液相中で使用可能である。

表 4 製作した各 PB 布

条件 布種	(a) 40℃	(b)80℃	(c)常温(24℃)超音波	(d)常温(24℃)
綿				
キュプラ				

i) 布の濃さ ii) 均一性を基準に観察し、PB の固着量に順位をつけた。(同じ数字は同順位)

表 5 i) 布の濃さ順位

条件 布種	(a) 40℃	(b)80℃	(c)常温(24℃)超音波	(d)常温(24℃)
綿	3	(色ムラが大きいので考えない)	2	5
キュプラ	2	3	1	4

- ・いずれの条件でもキュプラの方が綿よりも濃い。
- ・条件(d)の布の濃さは、綿もキュプラも他の条件に比べ極端に薄い。

表 6 ii) 均一性の順位

条件 布種	(a) 40℃	(b)80℃	(c)常温(24℃)超音波	(d)常温(24℃)
綿	3	4	2	3
キュプラ	3	1	2	3

・布の表(塩化鉄(III)水溶液を加えた面)が裏より濃い中で、80℃のキュプラはほとんど表裏に差がなく、最も綺麗に染まった。

⇒超音波をかけて製作したキュプラの PB 布が最も濃く染まった。

・PB 布は撥水性が見られ、PB が固着していない布は水が染み込んだ。(図 7)特に綿の撥水性は極めて高い。

⇒PB が固着したセルロースは親水性を失った。



図 7 実験Ⅰ-7 結果

・キュプラは水が染み込むものもあったため、追加実験として、PB布を光学顕微鏡で観察した。(図 8.9)  
 ⇒キュプラの織物は綿よりもすき間(白い部分)が大きく、そこから水が抜けていった。



図 8 光学顕微鏡(倍率 100 倍)  
 条件(b)綿 PB 布

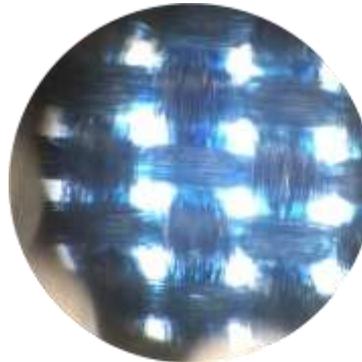


図 9 光学顕微鏡(倍率 100 倍)  
 条件(b)キュプラ PB 布

<実験Ⅱ結果>

キュプラを条件(b)の 80°Cで処理したものが最も硝酸イオンの回収効果が高い。



図 10 25 μg/100 mL 窒素標準溶液  
 硝酸イオンパックテスト値 基準 25



図 11 条件(b)のキュプラ PB 布を通した結果  
 硝酸イオンパックテスト値 5

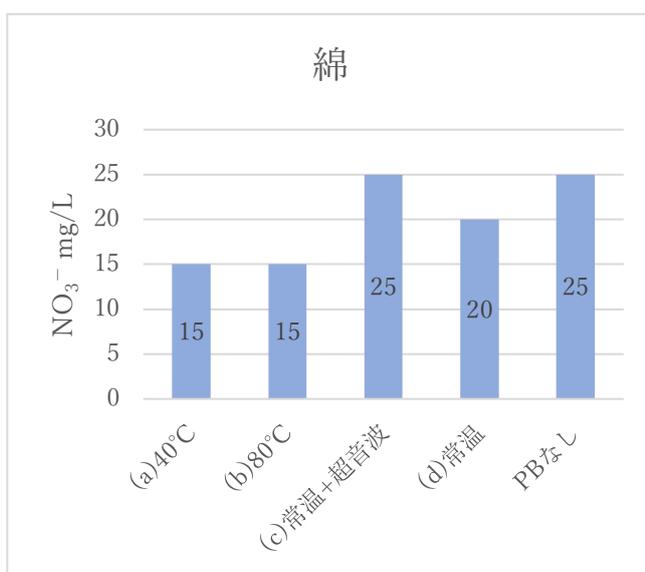


図 12 各条件の綿布を通した結果  
 硝酸イオン パックテスト値(mg/L)

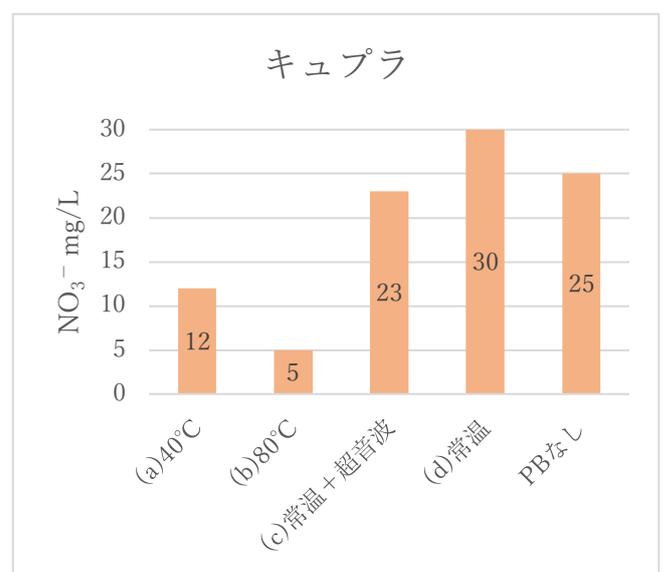


図 13 各条件のキュプラ布を通した結果  
 硝酸イオン パックテスト値(mg/L)

⇒布の見た目の濃さと、PBの硝酸イオンの回収能力に相関性はみられない。

## <考察>

実験ⅠとⅡの結果をまとめると、実験Ⅰでは、超音波は布の繊維に対する影響はなく、純粋にヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウムの運動にエネルギーを与えたため、その後PBの固着量が上がった。しかし、実験Ⅱでは、操作として熱を与えたことによる布の繊維の変化もまた硝酸イオンの回収率に関わっている結果となった。超音波は、液相中の粒子には影響を及ぼすが、固相である繊維には影響を与えなかったと考えられる。

PBの固着率を上げるためには、繊維の内部にまで浸透することが重要であると考えるので、繊維の紡ぎ方の違いにも着目した。キュプラのほうが、綿よりも効率よくPBを固着できていたことは、布の作成法と繊維の表層に依存していると推察できる。綿は紡績により短い繊維を長い糸にして、その糸を使って綿布を織っている。一方キュプラは、繊維一本一本が長いので、複数本撚り合わせることなく、独立して織ることができる。その分綿に比べて、布が薄くなり、より繊維そのものにPBが付着しやすくなっていると考えられる。

加熱することによって、繊維同士の間隔を広げる事が可能だが、綿はその製造法上、キュプラに比べて繊維の幅が大きくなく多少間を広くする事ができても、糸の中心付近まで染み込むことは現実的ではないと考える。一方キュプラは前述の通り、繊維が独立しているため繊維同士の間隔が綿に比べて広い。よって、加熱をすることでの恩恵はよりキュプラが享受できると考えた。

## 5. 研究成果の発表

2022年2月19日(土)午前(予定)

発表の場：課題研究校内発表会

## 6. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

今回私たちが向き合った窒素化合物は、生活そのものに密着している。生活排水、農作物を生産するための窒素肥料など、至る所で窒素化合物は出ており、河川、海に流入して環境問題を引き起こしている。近年、それが及ぼす影響が問題となっており減らすための努力がなされている段階である。排出量には緩やかな減少が見られるものの、いまだに赤潮が起こっていることは事実である。

赤潮やアオコという言葉を知ったことはあっても、その原因が自身の生活にも深く関わっていることは知らず、初めて認識させられた。農作物の生産を例にとっても、既に世界中で使用されている窒素肥料そのものを隔絶することは難しい。しかし、人間本位に生きるのではなく、環境とのバランスを保つこと、環境へのリスクを十分に検討した上で行動に移すこと、これによって本当の意味での科学の発展が進むと思う。

今回、実用化を具体的に進めることはできなかったが、窒素化合物の河川への流入を予防する効果的な手段を模索し、一定の成果を得ることができた。工業に限らず自分の生活自体が環境に関わっていることを再認識し、環境改善のための新たな発見がなされ、手軽に使用できるようになると良いと思う。

## 7. 今後の課題

- ・PB布は何度も使えるのか、回数を重ねるごとにどれほど硝酸イオンの回収能力に差が出るか調べる。
- ・温度を上げて加工することにより何らかの意味があることが分かった→比較的高温条件に注目して布への硝酸イオンの回収度合いを高める。
- ・結果の硝酸イオンの値はパックテストによる比色によるもので、目測結果であるので、より精度を高めるために窒素濃度の数値化手段である硫酸ヒドラジニウム還元法(工場排水試験法)をできるように今後も勉強していきたい。

## 8. まとめ

今回、研究対象を窒素化合物の除去とし、それに対するアプローチとしてPBを用いた。PBは絵具としての顔料としてのイメージがある中で、特徴的な結晶構造に注目し、その空隙を利用するという化学的な使用法は大変興味深かった。顔料を布に固着させること自体に苦労したが、加工することによって布への固着度合いを高めることを確認でき、粒子の運動を活性化させるという一つの視点を得ることができた。

実験を進める中で、PB布に撥水性が得られたことは思いもよらない発見であった。このような意外な気づきも実験の面白さだと思う。また、この撥水性によりPBだけでなく繊維構造の変化にも目を向け、色素と繊維、主にこの両者から布へのPB染色に対して推察を深められた。

それぞれの物質の構造に焦点を当てることから始まり、自分達でも可能な加工方法を、仮説をもとに検証し、考察の段階でもまたその構造から推察した。このように、物質をミクロな点まで深ぼって理論を考えることは初めてであり、難しい反面、物質を“知る”という観点に触れられた貴重な経験となった。

単なる実験にとどまらず、環境への予防策としての目的を持って進めたことで、安全性という点も併せて考えたことは大事な視点であった。どの物質を使うのか、その組み合わせ方、加工の仕方、様々な工夫があり、環境問題は深刻であるがそれに対する適切なアプローチも、また多様である、と可能性を感じられた。

## 9. 参考文献・引用

※1) 課題名 5ZB - 1203 担体固定化吸着剤を用いた環境中からの小規模分散型セシウム回収プロセスの実用化・迫田 章義 (2013)

[https://www.env.go.jp/policy/kenkyu/suishin/kadai/syuryo\\_report/h25/pdf/5ZB-1203.pdf](https://www.env.go.jp/policy/kenkyu/suishin/kadai/syuryo_report/h25/pdf/5ZB-1203.pdf)

※2) 放射性セシウム吸着材としてのPB・産総研ナノ材料研究部門ナノ粒子機能設計グループ (2013)

<http://gtrgnriaist.blogspot.com/2013/07/pb.html>

※3) 『染色』って何?・上甲恭平 ファイバー・ジャパン(2020)