

ハイドロキシアパタイトの合成と色素吸着実験

6年D組 山口 華佳
指導教員 松浦 紀之

1. 概要

生活廃液中の不純物の除去には、多孔質性の吸着を利用した活性炭が用いられている。活性炭以外にも水の浄化に有効な物質がないかと考え、人工骨、人工歯、歯磨き粉などに利用されているハイドロキシアパタイト(HAp)に着目し、水の浄化作用に関する研究を行った。

2. 研究背景

ハイドロキシアパタイト(HAp)は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ で表されるカルシウムの化合物である。吸着性が高く、生体分子の分離のためクロマトグラフィー、脂質等の吸着、除去のため化粧品などに利用されている¹⁾。また、骨や歯と同じ化学組成を持ち、生体親和性が高く、人工骨、人工歯などに利用されている。天然ではフッ素燃灰石として大量に採掘されている。

生活廃液中の不純物の除去には、多孔質性の吸着を利用した活性炭が用いられている。そこで、活性炭に代わる水の浄化に有効な物質としてHApに注目し、水の浄化作用に関する研究を行った。

3. ハイドロキシアパタイトの合成

文献を参考に、2通りの方法でHApを合成した。

(1) 方法1²⁾

64.1 mmolのリン酸水溶液300 mLを、HApの化学量論組成(Ca/P=1.67)に相当する0.106モルを溶かした120 mLの水酸化カルシウム水溶液に一滴ずつ滴下した。48時間室温で攪拌を行い、その後静

置した。得られた沈殿をろ過し、自然乾燥させた。水分が蒸発したら、900°Cで3時間焼成を行った。このとき、結晶中のイオンや結晶形状を制御することで、有機物の選択的吸着機能を持たせられると考え、CaとPの比を、HApの化学量論組成であるCa/P=1.67に対して変化させ、化学量論組成型、Ca欠損型、Ca過剰型の3種類を合成を試みた。

(2) 方法2³⁾

ポリエチレン製の1 L容器に純水1.0 Lを入れ、水酸化カルシウム0.020 molを溶かし、24時間攪拌した。これにリン酸水溶液をCa/Pの比に応じて滴下し、100°Cの恒温乾燥機内で48時間熟成させた。得られた白色沈殿は、遠心分離器によって分離し、その後回収し、40°Cで乾燥させた。量論組成型、Ca欠損型、Ca過剰型の3種類を作り、Ca/Pの比はそれぞれ1.67、1.60、1.89とした。

4. 結果と考察

方法1、2のいずれも、白色の粉末が得られた。方法1では、白色粉末の収量は少なかった。この方法では、同じように合成しても、形状が異なるものが生成

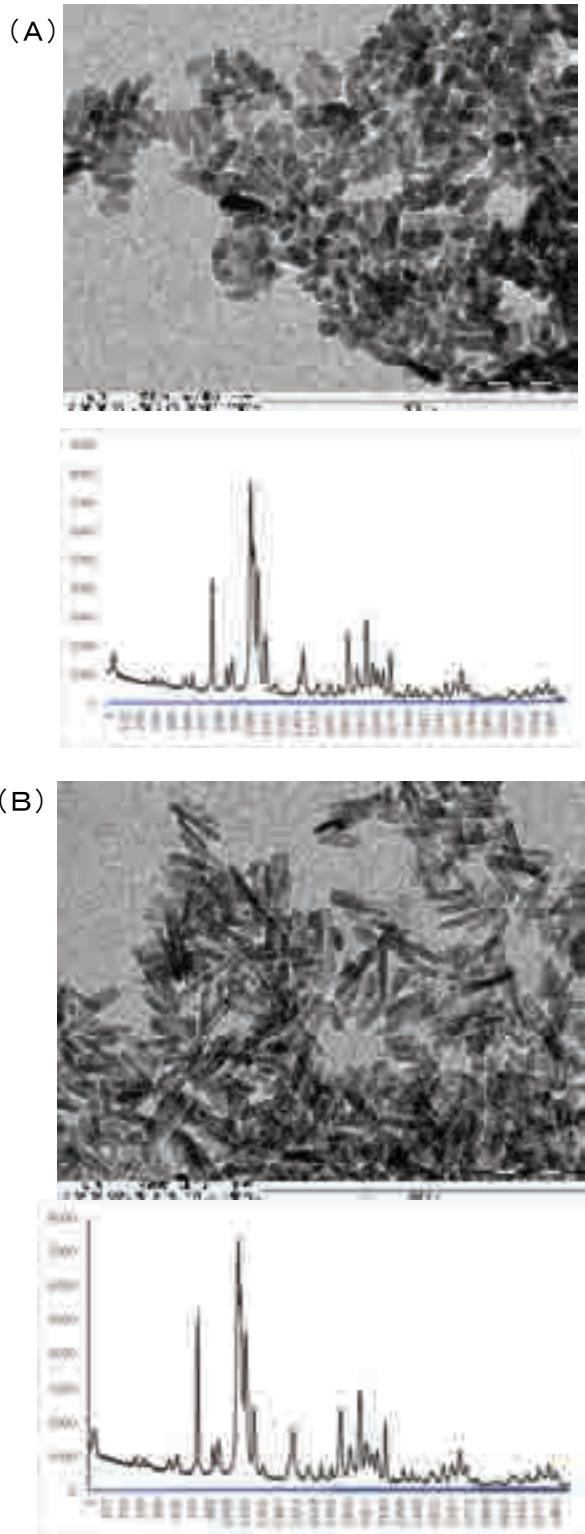


図 1. 透過型電子顕微鏡(写真)と粉末 X 線回折の測定結果。A(上), B(下)のいずれも方法 2 ($\text{Ca}/\text{P}=1.67$)で合成しており、同じ実験条件でも生成した Hap の結晶性は異なった。

したため、うまく合成することができなかつたと判断した。

方法 2 によって得られた白色粉末は、透過型電子顕微鏡 (SEM) と粉末 X 線回折 (XRD) で測定し、評価を行った (図 1)。SEM, XRD 測定の結果、Hap の標準サンプル⁴⁾の Hap とグラフのピークがほとんど同じだったことから、HAp が生成していることがわかった。

同じ合成条件でも、ロットによって生成した HAp の結晶性は異なった。また、Ca と P の組成も異なると考えられる。XRD の結果より、合成した Hap は、神鳥研合成のものより、グラフのピークがより鋭いことから、結晶性が良いと判断できた。

5. 色素吸着実験

合成した Hap を用いて、HAp が有機物の吸着への利用が可能かを調べるために、色素を用いた吸着実験を行った。比較対象には HAp, セライト, 水酸化カルシウム, 炭酸カルシウム, 活性炭素, 色素にはオレンジII, メチレンブルーを用いた。オレンジIIは水溶液中で負に帯電する酸性染料, メチレンブルーは正に帯電する塩基性染料であるので、吸着する粒子の電荷による、吸着具合の違いがないか調べることをねらいとした。

(1) 実験

オレンジII, メチレンブルーの $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 水溶液を調整した。色素水溶液 10mL に HAp, セライト, 水酸化カルシウム, 炭酸カルシウムを 0.10 g, 活性炭素を 0.010 g ずつ加え、1 分間超音波洗浄機で粒子を攪拌したのち、スターラ

一で10分間攪拌を行い、沈殿と(ろ液?)に分かれるまで静置した。ろ液をろ過し、分光光度計で吸光度を測定した。

(2) 結果

オレンジIIの波長445nm、メチレンブルーの波長664nmにおける吸光度は以下のようになった(表1)。

表1. 色素の吸着実験

	オレンジII	メチレンブルー
溶液のみ	0.486	0.888
HAp	0.222	0.210
セライト	0.690	(注釈1)
Ca(OH) ₂	0.026	0.516
CaCO ₃	0.211	0.279
活性炭	0.288	0.015

(注釈1)粒子がとりきれなかったが、溶液の色は無色に近かった。

(3) 色素吸着実験の考察

HApはどちらもある程度は吸着したが、完全に色素粒子を取り除くことはできなかった。水酸化カルシウムは、色素は液性によって構造が変化し、正負の帶電具合が変わるので、オレンジIIとメチレンブルーで大きく吸着量が変わったと考えられる。炭酸カルシウムは、水酸化カルシウムほど吸着量に差はなかった。活性炭は粒子の質量が他の10分の1であるにもかかわらず、最もよく吸着した(図2)。

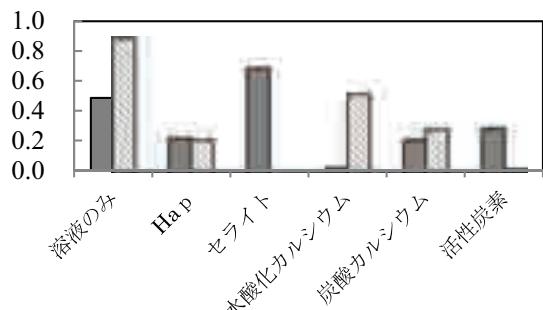


図2. 吸着実験の結果

6.まとめと今後の課題

透過型電子顕微および粉末X線回折の結果、水酸化カルシウムとリン酸から結晶性が極めて高いHApを合成することができた。

水溶液中の色素の吸着実験の結果、合成したHApよりも市販の活性炭の方が吸着量(質量あたりの吸着)が大きかった。このことから、HApが水溶液中の有機物除去に有用であるとは言いきれない。

HApの電荷による吸着という特性を生かすため、溶液中のpHを変えることで、色素に電荷をもたせ、帶電状態の粒子に対する吸着の程度を調べたい。有機物の種類による選択性的な吸着をめざす。HApは有機溶媒に浸することで、吸着した有機物を脱離するという性質があるので、脱離作用についても詳しく研究したい。

謝辞

HAp合成方法、電子顕微鏡および粉末X線測定に際し、大阪教育大学の神鳥和彦先生にお世話をになりました。

参考文献等

- 1) 例えば、河本邦仁, 無機機能材料, 東京化学同人, 2009.
- 2) 諏訪佳子, 阪野英夫, 水野峰男, 斎藤肇, *Journal of the Society of Japan*, **101**, 659-664, 1993.
- 3) Z. H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandri, T. Ishikawa. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 1501-1505, 1998; K. Kandri, *Phosphorus Letter*, **1996**, 27, 12-16.
- 4) 大阪教育大学の神鳥和彦先生が合成したもの(同定済)と比較した。