

アコヤガイの廃貝殻を吸着材へ！

～キレート滴定を用いた吸着力の検証～

2年4組 島瀬 陽 2年3組 石崎 芽生
2年3組 加納 奈奈
指導者 蒲池 健人

1 課題設定の理由

宇和島市を含む南予地域では、アコヤガイや牡蠣などを含む養殖業が盛んである⁽¹⁾。その中で、本研究ではアコヤガイに注目した。アコヤガイは、主に、真珠の母貝や貝柱などの食用として利用されている。貝殻については一部、装飾品などに利用されているが、多くは破棄されているという現状であり、その年間 1000t にもなる廃貝殻の有効活用は地域課題の1つとなっている。

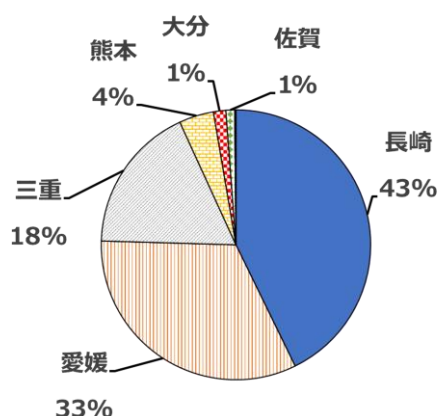


図1 真珠生産量産地別シェア

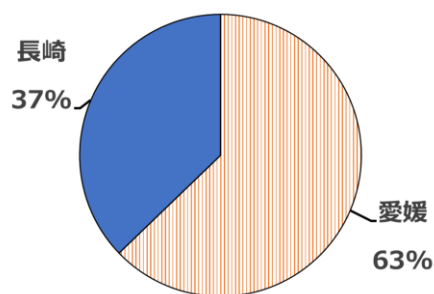


図2 真珠母貝生産量産地別シェア

貝殻の有効活用に関する先行研究を探したところ、牡蠣・あさり・アコヤガイなどを用いた、銅(Ⅱ)イオンのような有色金属イオンに関する吸着実験の報告⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾があった。本研究では、報告例が見つからなかった無色金属イオンの中で、高校でも扱え、身近な金属である鉛(Ⅱ)イオンの吸着実験に重点を置き、キレート滴定を用いた測定条件とアコヤガイの貝殻粉末の吸着力を検証することで、アコヤガイの廃貝殻を重金属イオンの吸着材として利用する。

2 先行研究

本研究グループでは、アコヤガイの廃貝殻を重金属イオンの吸着材として活用できるか検証してきた。特に、アコヤガイの貝殻の吸着能を高める方法と吸着可能な金属イオンの種類の検証を中心に研究行ってきた。アコヤガイの貝殻を5%水酸化ナトリウム水溶液に5日間浸し、貝殻を150 μ m以下まで粉碎することによって、銅(Ⅱ)イオンとクロム(Ⅲ)イオンに対する吸着能が大きく向上すると分かっている⁽⁵⁾。また、上記の条件の貝殻粉末を4.0g用いた実験において、クロム(Ⅲ)イオンは銅(Ⅱ)イオンと比べて、20%程度吸着されやすいことが分かっている。

3 仮説

課題研究において、有色金属イオンを用いた濃度測定の検証・実験は数多く報告されている。その理由として、大学等の研究施設では、直接溶液中の金属イオン濃度を測定可能な、液体ク

ロマトグラフィー・タンデム質量分析法 (LC-MS/MS) などを用いた精密分析ができる。しかし、LC-MS/MS のような精密分析計のない高等学校で、比較的精度の高い分析を行いたい場合、有色金属イオンを利用し、紫外可視吸収スペクトルを吸光度計で測定・分析する方法がとられているためである。この測定方法の場合、紫外可視吸収スペクトルの測定が難しい、無色金属イオンの濃度を測定することは困難である。そこで、本研究では比較的多種の金属イオンに対して、測定可能な方法であるキレート滴定を用いて、以下の2つの仮説について検証を行う。

(1) キレート滴定を用いることで、鉛 (II) イオンの濃度を正確に測定できる。

(2) アコヤガイの貝殻粉末は、鉛 (II) イオンの吸着材として活用できる。

吸着実験の報告例が見つからなかったこと、無色の重金属イオンあること、高等学校の実験室でも扱えること、鉛蓄電池をはじめ身近な利用例の多い金属であることなどの理由から、測定する金属イオンの種類として、鉛 (II) イオンを選択する。

4 研究の方法

実験(1) エリオクロムブラック T (EBT) 指示薬を用いたキレート滴定の条件検討①

0.010mol/L の硝酸鉛 (II) 水溶液 10.0mL に TAE 緩衝液を 3mL 加え、水溶液の pH を 9.0 付近に保った。その後、EBT を 5 滴加えて 0.010mol/L のエチレンジアミン四酢酸ナトリウム水溶液 (EDTA) で滴定を行った。TAE 緩衝液：トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン酢酸塩 2mol/L + エチレンジアミン四酢酸 50mmol/L

実験(2) エリオクロムブラック T (EBT) 指示薬を用いたキレート滴定の条件検討②

実験(1)の結果から、以下の条件で実験を行った。

0.010mol/L の硝酸鉛 (II) 水溶液 10.0mL に、0.010mol/L のクエン酸水溶液または 0.010mol/L の酒石酸水溶液を加え、その後、TAE 緩衝液を 3mL 加え、水溶液の pH を 9.0 付近に保った。また、EBT を 5 滴加えて 0.010mol/L の EDTA で滴定を行った。

実験(3) アコヤガイ粉末

攪拌時間を変えてアコヤガイ粉末が吸着した硝酸鉛水溶液(0.1mol/l)を 10mL、クエン酸 (0.1mol/L)を 60ml、TAE を 10mL 入れ、EBT を 1mL 加えて滴定した。アコヤガイ粉末の処理方法については以下に示す。硝酸鉛 $aq0.01mol/200mL$ にアコヤガイ粉末を 40g 測り入れ、攪拌機にかける。それを 5 分に 1 回、ろ過した後、試験管に 10mL 入れる。

実験(4) XO 試薬を用いたキレート滴定

EBT では終点がわかりづらかったため、XO 試薬に変更して実験を行った。攪拌時間を変えて アコヤガイ粉末が吸着した硝酸鉛水溶液(0.1mol/L)を 10mL、酢酸ナトリウム(0.1mol/L)を 10mL 入れ、XO 試薬を 0.5ml 加えて滴定した。

5 結果と考察

実験(1)

TAE 緩衝液を加えると白色沈殿が生じたため、安定剤を用いる必要があると考え、実験(2)を行った。

実験(2)

酒石酸では白色沈殿が生じた。クエン酸 10mL で溶液は無色透明になったため、これを条件として採用した。

実験(3)

この液性では沈殿が生じた。この沈殿の生成により、溶液中の自由な金属イオン濃度が低下し EDTA との反応が妨げられるため、終点が不明瞭となったと考えられる。

実験(4)

濃度が 0.10mol/L では少量の沈殿が発生し、正確な測定が難しかった。しかし、0.01mol/L 以下の

濃度では色の変化が明瞭な測定ができた。

6 結果・考察のまとめ

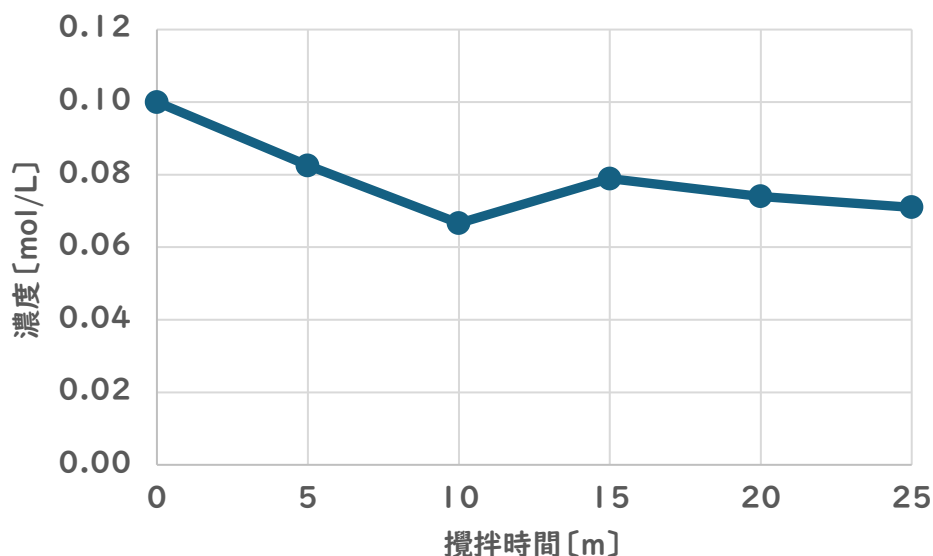


図3 アコヤガイの貝殻粉末による鉛（Ⅱ）イオンの吸着力

EBT を指示薬に用いた実験では、水溶液を pH=9.0 付近に保つために緩衝液を用いた。しかし、この液性では沈殿が発生し、正確な測定ができなかった。理由として EBT はアルカリ性条件 (pH>9) で使用される指示薬であるが、この条件では金属イオンが水酸化物イオンと反応し、水酸化物として沈殿しやすくなる。この沈殿の生成により、溶液中の自由な金属イオン濃度が低下し、EDTA との反応が妨げられるため、終点が不明瞭となったと考えられる。

そのため、クエン酸・酒石酸を安定剤として使用し測定を行ったところ、指示薬の色の変化は確認できた。理由としてクエン酸や酒石酸は金属イオンと錯体を形成する性質を持つ。これらを安定剤として加えることで、金属イオンが水酸化物として沈殿するのを防ぎ、溶液中に安定に存在させることができた。その結果、EDTA との反応が円滑に進行し、EBT の明確な色変化が観察できたと考えられる。

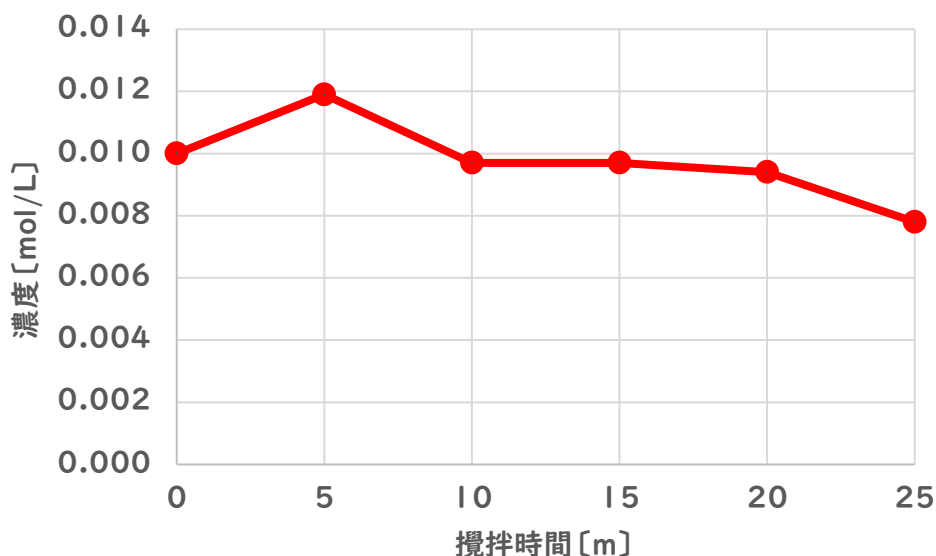


図4 アコヤガイの貝殻粉末による鉛（Ⅱ）イオンの吸着力

XO を指示薬に用いた実験では、水溶液を pH=5.0 付近に保つために緩衝液を用いた。濃度が

0.10mol/L では少量の沈殿が発生し、正確な測定が難しかった。理由として XO は弱酸性条件（pH≈5）で使用される指示薬であり、EBT の場合と比べて金属水酸化物の沈殿は生じにくい。しかし、試料濃度が 0.10 mol/L と高い場合、金属イオン濃度が溶解度を超え、わずかな沈殿が生成したと考えられる。

この沈殿により溶液中の金属イオン濃度が不均一となり、正確な測定が困難になった。しかし、0.01mol/L 以下の濃度では色の変化が明瞭な測定ができた。濃度を 0.01 mol/L 以下に下げること、金属イオン濃度が溶解度の範囲内に収まり、沈殿が抑制された。その結果、指示薬の変色が明瞭となり、正確な終点の判定が可能になったと考えられる。

7 今後の課題

EBT を指示薬とした測定条件については、主に二つの課題が残されている。第一に、実験操作に時間を要すると沈殿が発生してしまう点である。EBT はアルカリ性条件下で用いられるため、時間の経過とともに金属イオンが水酸化物として沈殿しやすくなる。この沈殿は溶液中の有効な金属イオン濃度を低下させ、EDTA との反応を妨げる要因となる。その結果、終点付近での反応の進行が不安定となり、測定値の再現性が低下すると考えられる。したがって、EBT を用いた測定では、操作時間の短縮や、沈殿生成をより強く抑制できる条件の検討が今後の課題である。

第二に、指示薬の色変化が微弱である点が挙げられる。EBT は金属イオンとの錯形成による色の変化が比較的淡く、終点の判断が観察者の主観に依存しやすい。このことは測定誤差の増大につながり、特に高い精度が求められる定量分析において問題となる。そのため、色変化をより明確にする条件の検討や、視覚的判断に依存しない測定方法の導入が求められる。

一方、XO を指示薬とした測定条件については、さらなる最適化の余地がある。今回の実験では、試料濃度を 0.01 mol/L 以下にすることで沈殿の発生が抑えられ、明瞭な色変化が得られることが確認された。しかし、より高精度な測定を行うためには、濃度条件をより細かく変化させ、沈殿の発生と色変化の明瞭さの両立が可能な最適濃度を詳細に検討する必要がある。

また、今後の発展として、吸光度測定を用いた定量的な分析手法の確立が挙げられる。指示薬の色変化を吸光度として数値化することで、観察者の主観に依存しない客観的な測定が可能となり、測定精度および再現性の向上が期待される。さらに、この定量的手法を確立した上で、天然試料である貝殻粉末を用いた測定へと応用を進めることで、実試料分析への展開が可能になると考えられる。

8 参考文献

- (1) 農林水産省 海面漁業生産統計調査 確報 漁業・養殖業生産統計, 2024
- (2) 石山 春奈、二宮 紗弥、東 野々
カキ殻粉末を用いた水質浄化—赤潮の未然防止に向けて—
平成 28 年度愛媛県立宇和島東高等学校 SSH 生徒課題研究論文集、2017、p.83-86
- (3) 酒井 空、坂井 理子、行定 菜生、櫻田 侑生
アコヤ貝による海水の富栄養化の防止
平成 29 年度愛媛県立宇和島東高等学校 SSH 生徒課題研究論文集、2018、p.39-40
- (4) 近藤 瑠海、富永 夏帆、豊島 芳野、樋口 りさ
廃棄物による重金属の吸着
令和元年度愛媛県立松山南高等学校理数科課題研究論文集、2020
- (5) 松本 篤哉、山下 尊嗣、木下 綴、河野 明日香
アコヤガイの貝殻により重金属吸着の条件検討～廃液ゼロを目指して～
令和 6 年度愛媛県立宇和島東高等学校 SSH 生徒課題研究論文集、2025、p.64-67