リン酸水素カルシウム二水和物 (DCPD) と 水溶液中低濃度フッ化物イオンとの反応

袋布昌幹・丁子哲治

富山工業高等専門学校環境材料工学科, 939-8630 富山県富山市本郷町 13

Reaction of Calcium Hydrogenphosphate Dihydrate (DCPD) with a Solution Containing a Small Amount of Fluoride

Masamoto TAFU and Tetsuji CHOHJI

Department of Ecomaterials Engineering, Toyama National College of Technology, 13, Hongo-machi, Toyama-shi 939-8630

Calcium hydrogenphosphate dihydrate (DCPD) efficiently reacts with fluoride ion in a solution to form fluorapatite (FAP). In this paper, the reaction of DCPD with a solution containing a small amount of fluoride was investigated. 2.0 g of DCPD was added to 2.0 dm³ of solution containing 20 mg dm⁻³ of fluoride, and then reacted for various periods. We observed a “lag time” within which the concentration of fluoride ions in the solution did not change. After this lag time, the fluoride ion concentration in the solution quickly decreased. From the results of powder X-ray diffraction, field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) observation and chemical analysis of the solid phase, DCPD did not directly react with the fluoride ions, but formed a nano-scale particle on the surface of the DCPD particles, and then reacted with the fluoride to form calcium deficient FAP. From these results, the lag time could be considered to be the time needed to form nano-scale particles on the surface of the DCPD particles. It was also found that the amount of fluoride reactable with DCPD was larger at lower temperatures.

[Received November 22, 2004; Accepted February 17, 2005]

Key-words : DCPD, FAP, Fluoride, Nano-surface, FE-SEM

1. 緒 言

フッ化物は先端産業の発展に不可欠な物質の一つであり、現在、幅広い分野で利用されている¹⁾。各種産業においてフッ化水素酸に代表される数多くのフッ化物が使用されており、それに伴って大量の廃液が発生する。またフッ素樹脂に代表されるフッ素を含有する工業製品も数多く流通し、それらが大量に都市ごみに混入するため、それらを焼却処理後の排ガスの洗煙水中にも高濃度のフッ化物が含まれることが知られている²⁾。飲料水による過剰のフッ化物摂取は歯の外観異常である斑状歯や、骨の成長障害の原因となることが明らかとなっている³⁾ことから、我が国でもフッ化物に対して各種法規制が設定されている¹⁾。特に2001年6月に水質汚濁防止法におけるフッ化物の排出基準値が15 mg dm⁻³から8 mg dm⁻³に変更されたこと、2002年5月に制定、施行された土壤汚染防止法にフッ素に関する規制が設定されたことにより、環境中に含まれる低濃度のフッ化物を容易に固定・除去できる手法の開発が求められている。

リン酸カルシウムは、水溶液中で溶解度のより低いリン酸カルシウムに転化する性質がある⁴⁾。リン酸水素カルシウム二水和物 (DCPD, CaHPO₄ · 2H₂O) は種々のリン酸カルシウム塩の原料や、歯磨き用研磨剤等に広く用いられている物質であるが、フッ化物イオンを含む水溶液中で溶解度のより低いフッ素アパタイト (FAP, Ca₁₀(PO₄)₆F₂) に転化する。この反応は1970年代に Duff^{5)~8)}によって詳細な検討が行われ、同時期に Chow と Brown⁹⁾によって虫歯予防治療の際に生じる反応として研究が行われたものである。

FAP は溶解度が極めて低い化合物であることから、この反応を用いることにより、環境中フッ素の固定・除去が可能になると期待される。

DCPD とフッ化物イオンの反応を環境中のフッ素除去・固定に適用するためには、数~数十 mg dm⁻³ という低濃度のフッ化物イオンと DCPD との反応機構についての知見を得ることが必須である。これまでの研究では数百 mg dm⁻³ 程度のフッ化物イオン濃度を有する水溶液中での検討例^{5)~10)}はあるが、上記に示すような DCPD と水溶液中低濃度フッ化物イオンとの反応について報告された例はない。

本研究では、DCPD と水溶液中低濃度フッ化物イオンとの反応機構を、DCPD 粒子の表面観察、溶液中の各種化学成分の変化により検討した。結果、DCPD は低濃度フッ化物イオンと特異な機構で反応することを示した。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

実験で用いた DCPD は和光純薬工業製の特級試薬をそのまま用いた。用いた DCPD の平均粒径はレーザー回折散乱法粒度分布測定装置 (Beckman-Coulter 製, LS-230 型) により測定したところ 63 μm であった。フッ化物イオン溶液は和光純薬工業製のフッ化ナトリウムを超純水に溶解させて調製した。実験で使用した水はすべて超純水製造装置 (日本ミリポア製, Mill-Q A10 型) を用いて調製したものをを用いた。

2.2 実験装置

DCPD とフッ化物イオンとの反応を調べるために用いた反応容器は、十分に混合を行えるよう3枚の邪魔板を備えた容器とし、アクリルを用いて作製した。反応装置の概略を図1に示す。液のかくはんはテフロン羽根 (回転数 800 rpm) により、液温は恒温水槽中に反応容器を設置することにより制御した。反応途中の液の pH 及びフッ化物イオン濃度は耐フッ化物 pH 電極 (METTLER-TOLEDO 製 InLab[®] 429 型) 及びフッ化物イオ

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1. Experimental Conditions

Fluoride concentration	20 mgdm ⁻³
Temperature	25, 35, 45, 55 °C
Solution volume	2.0 dm ³
Amount of DCPD added	2.0 g

ン選択性電極 (Thermo Electron 製, Orion ionplus 9609BN 型) を直接反応容器中に設置して, pH メーター (METTLER-TOLEDO 製, MP-220 型) 及び pH/イオンメーター (Thermo Electron 製, Orion Sensor Link PCM700 型) を用いて測定した. 実験は超純水中を通して十分に加湿させた窒素ガスを流量約 1.5 dm³ min⁻¹ で通気しながら行った.

2.3 実験方法

図 1 に示す装置に超純水を 2.0 dm³ 入れ, 窒素を通気して十分に脱気した後, フッ化ナトリウム試薬を溶解させて規定濃度のフッ化物溶液を得た. ここに DCPD 粉末を添加して反応を開始させた. 実験条件は表 1 に示すものとし, DCPD 量に対するフッ化物溶液の体積の割合を一定にして行った. 溶液の pH 及びフッ化物イオン濃度を pH 電極及びフッ化物イオン選択性電極にて測定した. 種々の時間が経過した後に反応途中の懸濁物を取り出し, 0.45 µm メンブレンフィルターにて濾過して液相と固相を得た. 得られた液相中のカルシウム及びリン濃度を誘導結合プラズマ発光分光装置 (ICP-AES, Perkin Elmer 製, Optima 2000DV 型) を用いて調べた. 一方, 固相の構成相を粉末 X 線回折装置 (XRD, 理学電機製, MiniFlex), 粉末表面の形態及び構成相を電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子製, JSM-6700F 型) にて調べた. FE-SEM 観察は, 試料をカーボンペーストにより試料台に付着させ, コーティングを行わずに加速電圧 1.2 kV にて行った.

また, 固相を 0.1 mol dm⁻³ 硝酸に溶解させ, 得られた溶液中のカルシウム及びリン濃度を ICP-AES にて調べ, 固相のカルシウム/リン比を求めた.

Fig. 2. Change of concentrations of fluoride ions (open circles) and pH (closed circles) in the solution by time after adding DCPD at 25°C.

3. 結果と考察

3.1 DCPD 添加による水溶液フッ化物イオン濃度及び pH 変化

フッ化物イオン濃度を 20 mg dm⁻³ とした水溶液中に DCPD を添加して, 25°C で反応させながら溶液中のフッ化物イオン濃度及び pH 変化を調べた. 結果を図 2 に示す. 図より, 反応開始後約 3 h にわたり, フッ化物イオン濃度が変化しない期間 (遅れ時間) が存在し, その後急速にフッ化物イオン濃度が低下することが分かった.

Monma と Ueno¹⁰⁾ による 200 mg dm⁻³ のフッ化物イオン溶液中に DCPD を添加して行った実験では, 30°C 以下で DCPD とフッ化物の反応能が極端に失われると報告している. しかしながら, 今回の結果は 25°C においても DCPD はフッ化物イオンと十分に反応することを明らかにした. これは, 25°C において DCPD がフッ化物イオンと反応を始める遅れ時間が 3 h 以上あり, 彼らが行った 3 h 以内の実験ではフッ化物イオンの低下が見られなかったためと言える.

一方, 図より溶液の pH は DCPD 添加直後に pH 9 付近まで上昇することが分かる. ここで DCPD 添加直後に水溶液の pH が上昇する理由を, 化学平衡論に基づいて検討した. ここで溶液は窒素通気によって大気との接触が断たれているものとし, 溶液への化学種の供給源は DCPD の溶解のみである系と考えた. DCPD は水に若干溶解して (1) 式に示す溶解平衡を示す.

(1) 式で生成したリン酸水素イオンは水溶液中で (2) から (4) 式に示すような加水分解反応を生じる.

一方, 水溶液に含まれているフッ化物イオンは水溶液中で以下の加水分解反応を生じる.

DCPD を添加する前後のフッ化物イオンを含む水溶液中のイオンバランスはそれぞれ (6) 及び (7) 式で表される.

Fig. 3. Relationship between pH values in the solution before (pH_B) and after (pH_A) adding DCPD the solution calculated by Eq. (8).

Table 2. Summary of the Equilibrium Constants¹¹⁾

Equation	Equilibrium constant
(1)	$[Ca^{2+}][HPO_4^{2-}] = 2.59 \times 10^{-17}$
(2)	$[PO_4^{3-}][H^+] / [HPO_4^{2-}] = 2.20 \times 10^{-13}$
(3)	$[HPO_4^{2-}][H^+] / [H_2PO_4^-] = 6.23 \times 10^{-80}$
(4)	$[H_2PO_4^-][H^+] / [H_3PO_4] = 7.52 \times 10^{-3}$
(5)	$[F^-][H^+] / [HF] = 6.76 \times 10^{-4}$

$$\begin{aligned} \Sigma n[C^{n+}]_A + [H^+]_A + 2[Ca^{2+}]_A \\ = \Sigma m[A^{m-}]_A + [OH^-]_A + [F^-]_A \\ + [H_2PO_4^-]_A + 2[HPO_4^{2-}]_A + 3[PO_4^{3-}]_A \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 C^{n+} はカルシウムイオン及び水素イオン以外の陽イオン、 A^{m-} はリン酸イオン、フッ化物イオン及び水酸化イオン以外の陰イオン、添え字 B 及び A はそれぞれ DCPD 添加前後を示す。先の仮定より DCPD 溶解前後で C^{n+} 及び A^{m-} の濃度は変化しないことから、(6)式及び(7)式から DCPD 添加に伴う水素イオン濃度変化を(8)式で求めることができる。

$$\begin{aligned} [H^+]_A - [H^+]_B = [OH^-]_A - [OH^-]_B + [F^-]_A - [F^-]_B \\ + [H_2PO_4^-]_A + 2[HPO_4^{2-}]_A + 3[PO_4^{3-}]_A - 2[Ca^{2+}]_A \end{aligned} \quad (8)$$

(8)式から DCPD 添加前後の pH 変化を求めた結果を図 3 に示す。ここで(8)式の $[H_2PO_4^-]$ 、 $[HPO_4^{2-}]$ 、 $[PO_4^{3-}]$ 、 $[F^-]$ は表 2 に示した平衡定数から求め、水溶液中のフッ化物の全濃度 ($[F^-] + [HF]$) 及び DCPD の添加量はそれぞれ図 2 の条件と同じ 20 mg dm^{-3} 及び 2.0 g/2.0 dm^3 とした。結果、中性付近の水溶液に DCPD を添加すると、図 3 で示すように溶液の pH は 9 付近まで上昇することが分かった。この結果は実験値と同様の挙動を示していることから、DCPD 添加直後にみられた pH 上昇は、DCPD の溶解に伴う pH 変化であると言える。

DCPD 添加後に上昇した溶液の pH はその後フッ化物の反応が始まるまで緩やかに低下し、フッ化物イオンの濃度が低下し始めるのに併せてその低下速度は高くなった。このように pH の低下速度が遅れ時間前後で変化するの、フッ化物と反応する前後で異なる何らかの反応が生じていることを示唆している

Fig. 4. Powder X-ray diffraction patterns before and after adding DCPD in the fluoride containing solution. Samples (a), (b), (c) are collected at times described in Fig. 2.

Fig. 5. FE-SEM photographs of particles (A) and surfaces (B) of samples (a), (b), (c) in Fig. 4.

と考えられる。

3.2 DCPD 粒子表面の変化

図 2 に示した遅れ時間が生じる理由を明らかにするために、反応途中の固相を一部サンプリングしてその構成相を XRD にて調べた。結果を図 4 に示す。サンプリングは、図 2 の a から c の点において行った。図より、フッ化物イオンの濃度が減少するまでは、固相の XRD パターンは反応前の DCPD と同じものであり (図中 a, b)、遅れ時間の間に DCPD は他の相へ転化していなかった。一方、フッ化物イオン濃度が低下した後の固相 (図中 c) には、FAp に帰属できる回折ピークのみが見られた。FAp の回折ピークが比較的にブロードであることから、FAp はカルシウム欠損型あるいは結晶子サイズが小さい固相として生成していると推測される。

これらの固相粒子表面の微細構造を FE-SEM にて観察した結果を図 5 に示す。図 5(A)より、反応前後の粒子はその形状がほとんど変化していないことが分かる。このことより、DCPD がフッ化物イオンと反応して FAp を生成する反応は DCPD が溶解して生成したカルシウムイオンとリン酸イオンと、溶液中のフッ化物イオンが反応して FAp を生成するのではなく、DCPD 粒子表面で FAp への変化が生じる不均一反応であると考えられる。

Fig. 6. Change of concentration of fluoride (open circles) and phosphate (closed circles) ions in the solution by time after adding DCPD at 25°C.

一方、粒子表面を拡大した FE-SEM 写真 (図 5(B)) から、反応前の DCPD 粒子 (図中 a) の表面は平滑であるのに対し、フッ化物イオンと反応する直前の粒子 (図中 b) の表面には、幅数 nm、長さ数十 nm の微小粒子が析出していることが分かる。一方、反応終了後の粒子 (図中 c) は FAp に特有の針状結晶が絡み合った構造となっていることが分かる。

これらの結果より、DCPD は直接フッ化物イオンと反応して FAp を生成するのではなく、まず水溶液中でその表面に nm スケールの微小粒子を生成し、その後フッ化物イオンと反応して FAp を生成すると考えられる。この結果より、図 2 でみられた遅れ時間は、DCPD 粒子表面に nm スケールの微小粒子が析出するまでの時間と考えられる。

3.3 反応の量的関係

DCPD をフッ化物イオンの反応に適用するためには DCPD がどれだけのフッ化物イオンと反応するかを明らかにしなければならない。DCPD が FAp に転化する反応は (9) 式の反応式で表すことができる。

(9) 式は、水溶液中のフッ化物イオンが 1 mol の低下するに伴ってリン酸イオン濃度が 2 mol 増加することを示している。これより水溶液中のフッ化物イオンとリン酸イオン濃度の変化を調べることににより、DCPD がフッ化物イオンと反応する量を知らることができる。

水溶液中のフッ化物イオン濃度とリン濃度変化を図 6 に示すが実験データからも水溶液中のフッ化物イオン濃度の低下に伴ってリン酸イオン濃度が増加していることが分かる。ここで、水溶液中のフッ化物イオン濃度低下量を $\Delta F \text{ mol dm}^{-3}$ 、リン酸イオン濃度の増加量を $\Delta P \text{ mol dm}^{-3}$ とすると、 ΔP と ΔF の関係は (10) 式で表すことができる。

$$\Delta P = 2\Delta F \quad (10)$$

(10) 式の両辺の対数をとると、(11) 式のようになる。

$$\log \Delta P = \log 2 + \log \Delta F \quad (11)$$

(11) 式は、 ΔP 、 ΔF の関係をプロットすると、傾き 1 で切片が $\log 2 = 0.301$ の直線関係が成立することを示している。この切片は ΔP 、と ΔF の比、 $\Delta P/\Delta F$ の対数である。初期フッ化物イオン濃度 20 mg dm^{-3} 、反応温度 25°C において ΔP 、 ΔF の関係をプロットした結果を図 7 に示す。図より傾きは 1 になるも

Fig. 7. Relationship between ΔF and ΔP values obtained from the results in Fig. 6. Solution temperature: 25°C .

Table 3. Ca/P Ratios of FAp Obtained after the Reaction of DCPD with Fluoride Ions at Various Temperatures. The Ca/P Ratios Calculated from $\Delta P/\Delta F$ Ratio are Listed

Temperature / $^\circ\text{C}$	Ca/P ratio
25	1.58
35	1.60
45	1.63
55	1.65

の、 $\Delta P/\Delta F$ は 2 よりも小さな値となった。このことは、DCPD とフッ化物イオンの反応は (9) 式とは異なる量的関係にあることを示していると考えられる。反応後に回収した固相を硝酸で溶解し、液中のカルシウム、リン量を測定した結果から、生成物の Ca/P 比を求めた結果を表 3 に示す。 25°C で生成した FAp の Ca/P 比は 1.58 と化学量論 FAp の 1.67 よりも小さかったことから、DCPD とフッ化物イオンとの反応は (12) 式に示すようにカルシウム欠損 FAp が生成する反応として表現されることが考えられる。

ここで、 x は FAp のカルシウム欠損量を示す。(12) 式より、DCPD 1 mol が反応しうるフッ化物イオン量は $2/(10-x) \text{ mol}$ となり、FAp のカルシウム欠損量が大きくなるにつれて大きくなる。これは図 7 の実験結果と一致している。表 3 に反応温度を変えて実験を行った結果を併せて示すが、反応温度が低くなると生成した FAp の Ca/P 比は化学量論比である 1.67 よりも小さくなった。これは、(12) 式で示したカルシウム欠損量 x は反応温度が低くなるほど大きくなることを示している。この結果より、反応温度が低いほど DCPD はより多くの量のフッ化物イオンと反応できると考えられる。

4. 結 言

本研究では DCPD と水溶液中低濃度フッ化物との反応機構について検討し、以下の結論を得た。

(1) DCPD と水溶液中低濃度フッ化物との反応においては、最初にフッ化物イオンが変化しない遅れ時間がみられ、そ

の後速やかにフッ化物イオンが低下する挙動がみられた。

(2) DCPD 粒子表面の変化を詳細に調べた結果、DCPD は水溶液中でその表面に nm スケールの微小粒子を析出したナノ表面粒子を生成し、その後フッ化物イオンと反応して FAp を生成することが分かった。

(3) 水溶液中の化学種の濃度変化及び生成物の組成分析の結果により、生成する FAp はカルシウム欠損型であり、反応温度が低いほどカルシウム欠損量が多くなる結果、DCPD が反応しうるフッ化物量が増加することが示された。

本研究で示された反応の遅れ時間を制御することにより、DCPD を環境中低濃度フッ化物の固定・除去に応用することが可能になると期待される。

謝 辞 本研究の遂行に当たり北森一範氏（富山工業高等専門学校専攻科）の尽力を得た。記して謝意を示す。本研究は日本学術振興会科学研究費補助金（若手研究(B)課題番号14780451）の補助により行ったものである。

References

- 1) Moriya, M., *Nenryo oyobi Nensho*, Vol. 52, pp. 611–626 (1985) [in Japanese].
- 2) Yamada, E., *J. Water and Waste*, Vol. 40, pp. 920–926 (1999) [in Japanese].
- 3) Liu, D., *J. Ecotech. Res.*, Vol. 8, pp. 120–124 (2002) [in Japanese].
- 4) Chow, L. C., *J. Ceram. Soc. Japan. (Seramikkusu Ronbunshi)*, Vol. 99, pp. 954–964 (1991).
- 5) Duff, E. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 32, pp. 3103–3106 (1970).
- 6) Duff, E. J., *J. Chem. Soc. (A)*, Vol. 1971, pp. 33–38 (1971).
- 7) Duff, E. J., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, Vol. 22, pp. 475–481 (1972).
- 8) Duff, E. J., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, Vol. 22, pp. 483–486 (1972).
- 9) Chow, L. C. and Brown, W. E., *J. Dent. Res.*, Vol. 52, pp. 1220–1227 (1973).
- 10) Monma, H. and Ueno, S., *Gypsum & Lime*, No. 172, pp. 101–107 (1981) [in Japanese].
- 11) Corbridge, D. E. C., “Phosphorous,” 5th ed., Ed. by Corbridge, D. E. C., Elsevier, Amsterdam (1995) pp. 174–190.