

「一般社団法人日本海事検定協会 公益目的事業」
共同研究報告書

キレート繊維による固相抽出を用いた微量金属の分離分析手法に関
する調査研究

平成 25 年 3 月 31 日

一般社団法人日本海事検定協会
(理化学分析センター)
明星大学理工学部総合理工学科環境生態学系

目次

1. 研究の背景と目的	4
2. 実験	5
2-1 装置	5
2-2 試薬	6
2-3 キレート繊維の合成および金属イオンとの化学結合	6
2-4 金属-キレート繊維錯体の合成	8
2-5 金属イオン (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) の固相抽出操作	9
2-5-1 カラム法	9
2-5-2 バッチ法	10
3. 結果と考察	11
3-1 キレート繊維の顕微鏡写真	11
3-2 吸着材の元素分析 (C, H, N)	12
3-3 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} を吸着した吸着材の顕微鏡写真	13
3-4 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} を吸着した吸着材のIRスペクトル	15
3-4-1 Cu-IRY-HW 錯体の IR スペクトル	15
3-4-2 Mn-IRY-HW 錯体の IR スペクトル	15
3-4-3 Cd-IRY-HW 錯体の IR スペクトル	18
3-4-4 Pb-IRY-HW 錯体の IR スペクトル	19
3-5 吸着材(IRY-HW)および金属錯体 (M-IRY-HW) の熱分析	20
3-5-1 吸着材 IRY-HW の熱分析	20
3-5-2 Cu-IRY-HW 錯体の熱分析	21
3-5-3 Mn-IRY-HW 錯体の熱分析	22
3-5-4 Cd-IRY-HW 錯体の熱分析	23
3-5-5 Pb-IRY-HW 錯体の熱分析	24
3-5-6 各錯体の TG 曲線および DTA 曲線の多重表示	25
3-6 溶液の pH と金属イオンの吸着率および回収率	26

3-7	脱着液の選定（カラム法）	30
3-8	攪拌時間の検討（バッチ法）	35
3-9	流速の影響（カラム法）	36
3-10	液量と回収率（カラム法）	37
3-11	共存塩の影響（カラム法）	38
3-12	吸着材量と吸着率（バッチ法）	39
3-13	Cu, Mn, Cd, Pb のイミノ二酢酸錯体およびEDTA錯体の安定度定数	41
3-14	最大吸着容量の検討	42
3-15	地下水試料の分析	43
4.	結言	44
5.	今後の方針	45
	文献	47

はしがき

地下水、河川水、海水など環境試料中の重金属、農薬、揮発性化学物質など有害成分濃度を継続的にモニタリングすることによる水資源の管理・保護は、飲料用水、農業用水、工業用水の確保あるいは生態系の保全という観点からも極めて重要である。いったん汚染された地下水を浄化するのは非常に困難と言われており、また、世界中で水不足が起こると懸念されている状況下、我々は安全に使用できる水の保全に努めなければならない。さらに日本では多くの食料を輸入に頼っているため、常に安全で安心な食料を安定して確保することが求められている。

一方新興国の経済成長とともに、それぞれの国が工業製品の原料となる資源やエネルギーを確保しようとする動きが活発となり、日本はこれまで通り、必要な量を同じ価格で確保することは非常に難しくなってきた。そこで、不要になった IT 製品や家電製品などから有用な金属を回収して利用しようという動きも見られている。

環境汚染、食糧問題、エネルギー問題は世界的規模で広がっており、解決しなければならない課題は多い。

本事業は、これらの問題の解決に少なからず貢献できそうな研究として、①天然高分子であるセルロース繊維の表面にキレート官能基を化学修飾した吸着材を用いて、環境試料や海塩試料中などの微量重金属イオン (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} など) を分離濃縮し定量する方法の開発及び ②微量有用金属 (Pd^{2+} , Au^{3+} , In^{3+} など) の分離回収という 2 つの内容を含めた課題を設定した。大まかな役割分担は、前者の微量重金属に関しては主に明星大学、後者の有用金属の回収については日本海事検定協会となっている。これらの研究課題に明星大学と日本海事検定協会が共同で取り組み、得られた成果をまとめて広く社会に公表するものである。

研究概要

環境試料中の微量重金属の原子吸光分析やICP発光分析において、直接測定が困難な場合には分離濃縮法が併用される。その中で、固相抽出法、溶媒抽出法、共沈法が一般的である。これらの方法を利用することは、目的元素を測定できる濃度まで濃縮することと他の成分と分離してその影響を避けるという利点があるが、このような前処理過程でコンタミネーションの可能性は避けられない。本研究では、微量金属イオン (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) の分離濃縮に固相抽出法を併用した原子吸光分析法の開発を目的として実験を進めた。固相抽出法は操作が比較的簡単なうえに高い濃縮率が得られ、またオンライン分析が可能である。今回、固相抽出に用いた吸着材は、再生セルロース繊維に架橋剤を化学結合させた後、キレート剤としてイミノ二酢酸を化学修飾させたものである。この吸着材の特長は、植物繊維を基材としているため、親水性に優れ、短時間で目的金属を吸着でき、さらに安定性に優れ繰り返し使用が可能で、廃棄した際に環境に与える負荷も小さいなどである。この吸着材は、新規に開発されたもので従来の類似の吸着材に比べキレート官能基であるイミノ二酢酸の修飾率が大きく微量重金属を一括して分離濃縮するのに極めて優れた材料であると考えられる。吸着材の金属に対する吸着特性を検討する前に、吸着材の元素分析 (C, H, N) を行い組成を調べた。その結果、吸着材におけるキレート官能基の修飾率および水分量が明らかとなった。また、熱物性や分光学的特性を知るために、金属が吸着されていない吸着材と金属イオン (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) を吸着した状態でどのような熱的变化が観察されるかを調べ考察した。さらに金属を吸着した吸着材の赤外線スペクトルを測定し、その変化から金属が吸着している部位の特定を行った。

水試料中の微量金属を固相抽出法により効率よく分離濃縮する場合には、予め抽出するための最適条件を確立しなければならない。そこで初めに、溶液のpHを1～8の領域で変化させて吸着に及ぼす影響を検討した。金属イオンが吸着材に吸着する場合、溶液中の水素イオン濃度が大きく影響する。この影響は、水素イオンも吸着材に吸着し、金属イオンと競争反応するために現れる。pHが低い場合には、溶液中の水素イオン濃度が高いため金属イオンは吸着されにくくなるが、あまりpHが高くなり過ぎると、金属イオンの加水分解が起こるために、同様に吸着できなくなる。したがって最適pH領域を調べておくことは、極めて重要である。今回、分析対象とした4金属イオンの固相抽出はpH 4.5付近で行った。また吸着材からの脱着に、1 M HCl および1 M HNO_3 を用いて比較したが違いは認められず、本研究では1 M HNO_3 (実際試料の分析においては2M HNO_3 20 mL) 用いた。水溶

液中の金属イオンはIRY-HWによって短時間に分離濃縮できた。これは、吸着材がセルロース繊維を基材としているためと考えられる。金属イオンを迅速に吸着できる吸着材は、分析時間の短縮につながり好ましい材料といえる。未知試料中には多種多様な物質が共存するので、目的金属イオンを固相抽出する場合それらの影響が懸念される。特に、他の金属イオンの共存は、目的金属イオンの吸着を妨害する場合があるので調べておく必要がある。今回の研究課題では、分析試料として地下水、水道水などの他に、海塩試料中の微量金属の分離分析も含まれるので、高濃度塩の影響を中心に検討した。その他、吸着材に対して吸着－脱着操作を繰り返し実験しその耐久性を評価した。本研究では、これらのことを一つ一つ慎重に検討し最適条件を確立した。

1. 研究の背景と目的

背 景

環境試料、食品などに含まれる微量有害重金属の分離分析法の開発は、環境問題あるいは食品の安全性と関連して極めて重要な課題である。また、廃棄処分になった電化製品や電子部品などの工業製品から有用な金属を分離回収するための技術開発は、工業資源を輸入に依存している我が国においては益々重要になってくると考えられる。有害金属の除去あるいは有用金属の回収いずれにしても、試料中に目的とする成分がどれぐらい含有しているかを予め知る必要がある。しかし、試料中に含まれる目的成分が微量のために直接定量できない場合やマトリックス成分による影響が大きい場合には、濃縮あるいは分離という前処理が必要になってくる。

一般に試料中の微量金属を分離濃縮するには、溶媒抽出法、固相抽出法、共沈法などが利用される。海水、地下水、河川水などの環境試料中に含まれる重金属濃度は、ppbあるいはそれ以下のレベルであるため、定量する場合には前濃縮が必要である。また、海塩試料中の微量金属イオン (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} など) の分析では、主成分の塩化ナトリウムとの分離にクロロホルムによる溶媒抽出法が採用されている。有機溶媒には発がん性や変異原性を有するものもあるので、取り扱いや環境へ廃棄したときの負荷という点に配慮して十分な注意が必要である。一方、固相抽出法は、有機溶媒を使用しないので操作中に有機溶媒の暴露を受けず、環境負荷も小さいという点において溶媒抽出法より優れていると考えられる。また固相抽出法は、操作が容易であり目的成分の濃縮係数が大きく、オンライン分析が可能であるなどの利点がある。これまでに微量重金属の固相抽出法において様々な吸着材が開発されている。例えば、活性炭、シリカゲル、キチン、合成高分子樹脂、セルロース繊維などを担体としてこれらの表面にキレート剤を化学修飾したものや物理的にキレート剤を保持させたものが報告されている。

これまでに、再生セルロース繊維を基材としてイミノ二酢酸を化学修飾した吸着材（キレストファイバーIRY、以下IRYと略）¹⁻⁵⁾や、他にキレート官能基としてチオグリコール酸（メルカプト酢酸）⁶⁾、チオ乳酸（ α -メルカプトプロピオン酸）⁷⁾、N-メチルグルカミン⁸⁾、N-メチルグリシン⁹⁾、EDTA^{10,11)}、および β -シクロデキストリン¹²⁾を化学修飾した吸着材を用いて微量金属の分離濃縮法を報告しており、新規吸着材を利用して進める研究において十分なバックグラウンドはある。

目 的

本研究は、セルロース繊維の表面にキレート官能基を化学修飾した吸着材を用いて、環境試料や海塩試料中の微量金属イオン (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) を選択的に分離濃縮し定量する方法の開発を目的としたものである。本研究で使用する吸着材 I R Y-HW (Fig. 1-1) は、安全性、安定性、親水性及び使いやすさという点で特に優れている。また重金属に対する吸着容量が格段に高いので、この吸着材を使用した分離分析法が確立されれば様々な分野での利用が期待できる。

今回の共同研究を契機に一般社団法人日本海事検定協会と明星大学による研究活動を活発に進め分析技術の改善や分析方法の開発を行いそれらの結果を公表し、広く社会に貢献したいと考えている。

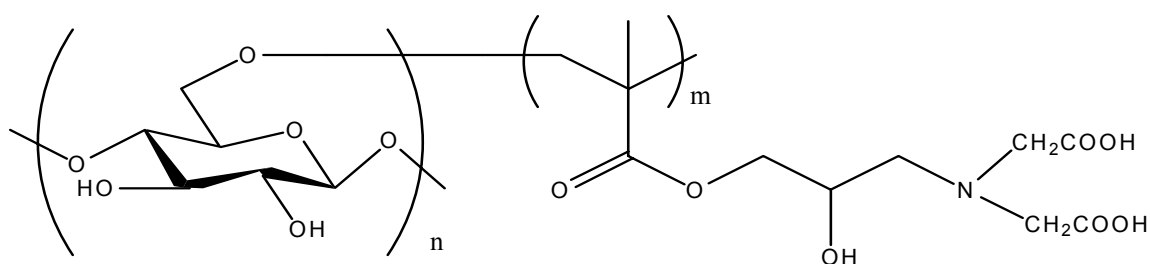


Fig. 1-1 キレート繊維 IRY-HW の化学構造

2. 実験

2-1 装置

金属元素の測定には日立製原子吸光光度計 A-2000 (フレイム法) および SHIMADZU 製原子吸光光度計 AA-6300 (グラファイト炉法) を用いた。吸着材および錯体の熱分析には、Rigaku 製 Thermo PlusEVO システムを用い、IR スペクトル測定には JASCO 製 FT-IR 4200 を用いた。吸着材の元素分析 (C, H, N 分析) には、LECO 社製 truspec を用いた。また吸着

材の表面観察には、キーエンス製デジタルミクロスコープ VHX-600 を用いた。試料溶液をカラムに通液するのには、EYELA 製のミニポンプ MP-1000 を用いた。試料溶液を攪拌には NISSIN 科学製マグネチックスターラー6 連式の SW-600N-1 を用いた。溶液の pH 測定には HORIBA 製 pH メータ D-51 を用いた。

2-2 試薬

Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} の標準溶液は、原子吸光分析用標準試薬(和光純薬工業製、1000 mg/L) を純水で適宜希釈して用いた。

金属イオンのモデル溶液： Cu^{2+} , Mn^{2+} : 25 mg/L, Cd^{2+} : 10 mg/L, Pb^{2+} : 50 mg/L 基本的抽出条件を検討するのに、このモデル溶液を用いた。

緩衝液は、pH 0.5 ~ 2.5 : 1 M HCl - 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH 3.0 ~ 6.5 : 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - 1M CH_3COOH , pH 7.5 ~ pH 9.0 : 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - 1M NH_3 の混合溶液である。

すべての水は、Elix 装置 (ミリポア製) で $14 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上に脱イオン化したものを使用した。

その他の試薬は、和光純薬工業製の特級試薬を使用した。

吸着材は、キレスト社製 IRY-HW を使用した。この吸着材は、近年開発されたもので、金属イオンの吸着に利用された報告はほとんどない。再生セルローズに架橋剤を介してイミノ二酢酸を化学修飾したもので、1 g 当たり 2 mmol のイミノ二酢酸が化学修飾されている。この値は従来の吸着材と比較して大きな値であり、金属に対して大きな吸着容量が期待される。その他、セルローズ繊維を基材にしているため親水性に優れ金属の吸着速度が速く、安定で安全性に優れており、使用しやすいということから、水試料中の微量重金属を一括して分離濃縮するのに好都合な吸着材である。

2-3 キレート繊維の合成および金属イオンとの化学結合

再生セルローズ繊維に架橋剤をグラフト重合しその後、キレート官能基であるイミノ二酢酸を結合させた吸着材は、これまでに合成されている。今回 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} の固相抽出に用いた IRY-HW は、従来の吸着材と同じ化学構造であるため、基本的にはこれまでの合成法と同じであると考えられる。しかし、従来の吸着材と比較して、イミノ二酢酸の修飾率が高い (従来の IRY の場合約 1 mmol/g であるが、IRY-HW は、約 2 mmol/g とされている) ことから、合成における条件が異なるものと思われる。

吸着材と金属イオンの可能な化学反応式を Fig.2-1 に示した。(1) の場合、骨格の部分は R

$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^-\text{H}^+ \\ \diagdown \text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^-\text{H}^+ \end{array} + \text{M}^{2+} \longrightarrow \\
 \\
 \text{R}-\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \\ \diagdown \text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \end{array} \cdots \text{M}^{2+} \cdots (\text{H}_2\text{O})_\ell + 2\text{H}^+ \quad (1)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \left(\text{HO}-\text{C}_1\text{H}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}-\text{OH} \right)_n \left(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \\ \diagdown \text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \end{array} \right)_m \cdots \text{M}^{2+} \cdots (\text{O}_2\text{H})_\ell \quad (2)
 \end{array}$$

7

2-4 金属 - キレート繊維錯体の合成

吸着材に金属イオンが吸着した錯体の IR スペクトルによる分光学的特性および熱的性質を調べる目的で、金属 - キレート繊維錯体を合成した。また、これらの錯体については、顕微鏡による表面観察も行った。

金属 - キレート繊維錯体の合成：各種金属の塩を Table 2-1 に示したように 200 mL ビーカーに採取し、約 100 mL の純水に溶解する。これにキレート繊維 1.0 g を加え、pH を 4 付近に調整後 1 時間攪拌して錯体を合成する。攪拌後の pH は約 4.2 であった。

金属イオンと吸着材を混合し pH を 3.5~6 に調整し攪拌すれば、錯体は容易に合成できるが、最大量の金属イオンを吸着させるために十分な量の金属塩を加えて攪拌した。

Table 2-1 金属-IRY-HW 錯体の合成条件

錯体	金属塩の採取料(g)		吸着材量(g)	液量(mL)	pH
Cu-IRY-HW	2.18	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.07	100	4.2
Mn-IRY-HW	4.72	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.13	100	4.2
Pb-IRY-HW	1.23	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1.06	100	4.2
Cd-IRY-HW	2.06	$\text{CdSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1.00	100	4.3
Co-IRY-HW	2.91	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.0	100	4.2
Ni-IRY-HW	2.38	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.0	100	4.3
Zn-IRY-HW	2.19	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0	100	4.3

2-5 金属イオン (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) の固相抽出操作

金属イオンを吸着させる際の最適条件を検討する場合の基本操作として、カラム法あるいはバッチ法がある。本研究ではそれぞれの検討項目に関して、できる限り両操作法を実施した。

2-5-1 カラム法

カラム法では、ポリプロピレン製カラム（内径 15 mm、長さ 90 mm）に吸着材 1.0 g を詰め上下をポリエチレン製ディスクフィルター（孔径 20 μm 、厚さ 2 mm）ではさみ固定した。このときの吸着材の高さは約 10 mm である。純水を通液し吸着材を洗浄した後、緩衝溶液を約 10 mL 流しカラムの調整を行った。次に 100 mL ビーカにモデル溶液（この溶液中の Cu^{2+} , Mn^{2+} の濃度は各 25 mg/L、 Cd^{2+} の濃度は 10 mg/L、 Pb^{2+} の濃度は 50 mg/L である。ただし、pH の影響（カラム法）の実験では Cd^{2+} の濃度は 25 mg/L である）を 5 mL 採取し、これに純水 50 mL、pH 4.70 の緩衝溶液 5 mL を加え全量を 60 mL とした溶液を先のカラムに流速 10 mL/min で通液し金属を吸着する。その後、純水約 20 mL を流し（流速：10 mL/min）カラムを洗浄する。このカラムに 1 mol/L HNO_3 を 20 mL（実際の試料においては 2M HNO_3 を 20 mL）通液し、流速 2.6 mL/min で目的金属を脱着し、脱着液の全量を 25 mL とした。溶液中の元素をフレイム原子吸光分析法により測定し、添加量と検出量の差から回収率を求めた。

Fig. 2-2 および Fig. 2-3 に送液ポンプと吸着材を充てんしたカラムを示した。



Fig. 2-2 送液ポンプ

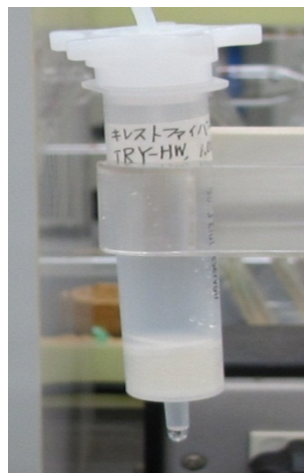


Fig.2-3 カラム

2-5-2 バッチ法

共栓付三角フラスコ 100 mLに吸着材を 0.30 gあるいは 0.50 g(攪拌時間の検討:0.30 g、pHの影響の検討:0.50 g)を秤り取り、これに純水 50 mL、モデル溶液(Cu^{2+} , Mn^{2+} : 25 mg/L, Cd^{2+} : 10 mg/L, Pb^{2+} :50 mg/L)を 5 mL加える。さらに緩衝溶液(pH=4.70)を 5.0 mL加え全量を 60 mLとし、90 分間室温で攪拌する。攪拌を終了してから約 10 分間静置し、上澄み液をマイクロフィルター(孔径 0.45 μm , 直径 13 mm)でろ過し、 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} を原子吸光分析し添加量と検出量の差から吸着率を求めた。Fig. 2-4 に攪拌している様子を示した。



Fig. 2-4 吸着材を加えた試料溶液の攪拌

3. 結果と考察

3-1 キレート繊維の顕微鏡写真

セルロースは β -グルコース分子が直鎖状に重合した構造で分子量は数十万から数千万になる天然高分子 ($C_6H_{10}O_5)_n$ で n は 3000 から 6000 である。

セルロースのみでは、金属イオンをほとんど吸着できないので化学的処理により繊維の表面にキレート試薬を結合させてから吸着材として使用する。キレート試薬としては様々な物質があるが、化学結合できる試薬は限られている。今回用いた吸着材 IRY-HW には 1.0 g 当たりイミノ二酢酸が約 2 mmol 化学結合されている。ただし合成法の詳細は明らかでない。

Fig. 3-1 に拡大しないで撮影した吸着材および Fig. 3-2 には顕微鏡写真を示した。この吸着材の長さは 0.5 mm、太さは 0.1 mm で写真からも均一に調製されていることが分かる。



Fig. 3-1 吸着材 (IRY-HW)

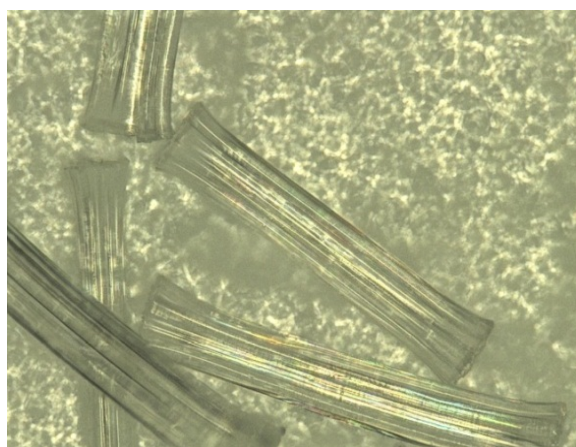


Fig. 3-2 吸着材の顕微鏡写真

3-2 吸着材の元素分析 (C, H, N)

吸着材を元素分析し C、H、N の含有率を求めた。その結果を Table 3-1 に示す。再生セルロース繊維自身 (Cell) および架橋剤を結合させた状態の繊維 (Cell-GMA) は、分子内に窒素原子を含まないので、吸着材である IRY-HW あるいは IRY を元素分析したときに示される窒素の含有率はキレート試薬であるイミノ二酢酸に含まれる窒素原子が反映されたものである。従って、窒素原子の含有率が分かれば化学修飾されているイミノ二酢酸の修飾率が分かる。

60 °C で乾燥した吸着材 IRY-HW100 g には 2.83 g の窒素原子が含まれておりこれは 201.9 mmol に相当する。このことは、吸着材 1.0 g には約 2.0 mmol のイミノ二酢酸が化学修飾していることを示している。これは従来の吸着材 IRY と比べると 2 倍の量である。従って、吸着材中のキレート官能基であるイミノ二酢酸が全て 2 価金属イオンと結合した場合には、60 °C で乾燥した吸着材 1.0 g には 2 mmol の金属イオンが吸着することになる。参考までに、再生セルロース繊維 (Cell)、再生セルロース繊維に架橋剤を結合させた中間体の試料(Cell-GMA)および IRY についての元素分析結果も Table 3-1 に示した。

Table 3-1 再生セルロース (Cell)、IRY-HW および IRY の元素分析結果

IRY-HW	C (%)	H (%)	N (%)	乾燥減量 (%)
IRY-HW (乾燥前)	30.1	7.86	1.78	—
60°C 乾燥	48.2	6.43	2.83	38.9
105°C 乾燥	51.1	6.27	3.01	42.3
Cell (再生セルロース、原料)	4.05	6.64	<0.1	
Cell-GMA*	—	—	<0.1	
IRY** (60°Cで乾燥した試料)	—	—	1.26	

* : 再生セルロースに架橋剤としてメタクリル酸グリシジルを化学結合させた試料

** : イミノ二酢酸を再生セルロース繊維に化学修飾した IRY-HW と類似の吸着材

3-3 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} を吸着した吸着材の顕微鏡写真

Fig. 3-3 から Fig. 3-6 に金属イオンを吸着したキレート繊維 (IRY-HW) の写真を示した。

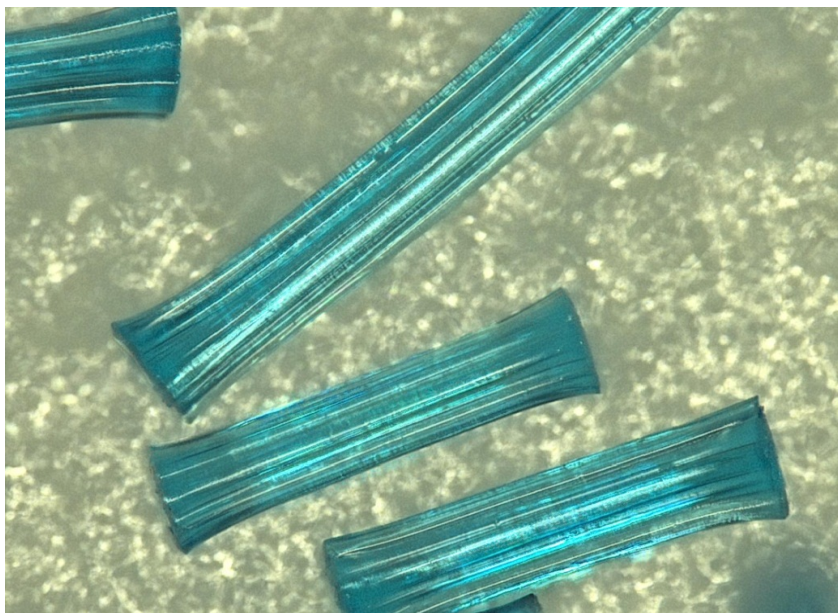


Fig. 3-3 Cu-IRY-HW錯体 (Cu^{2+} を吸着した吸着材、 $\times 300$)

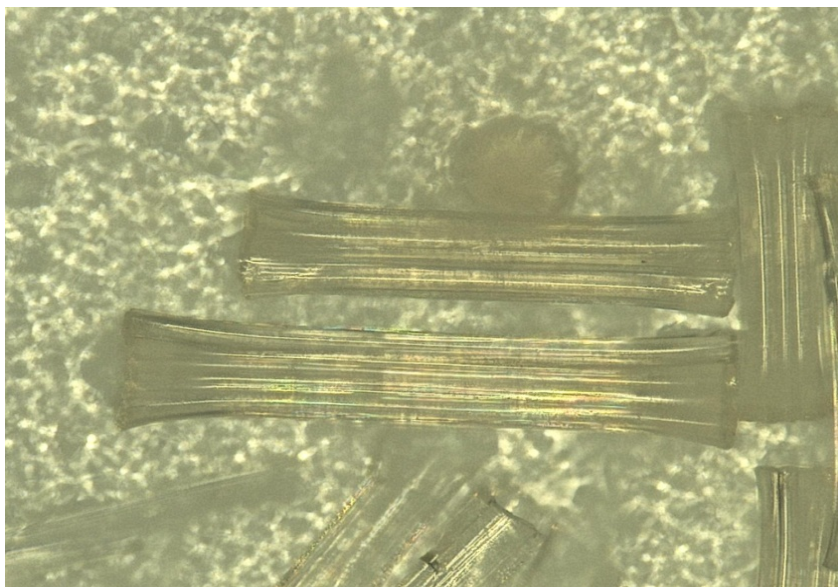


Fig. 3-4 Mn-IRY-HW錯体 (Mn^{2+} を吸着した吸着材、 $\times 300$)

IRY-HWが大量の Cu^{2+} を吸着すると Cu^{2+} の色を反映した濃青色に変化する。吸着容量の大

きいIRY-HWの場合には、色調の変化が著しい。 Mn^{2+} が吸着された Mn-IRY-HW 錯体の場合にはわずかに色の変化が認められた。また、 Cd-IRY-HW および Pb-IRY-HW 錯体では、 Cd^{2+} , Pb^{2+} 自身が無色であるため錯体に色の変化は認められなかった。

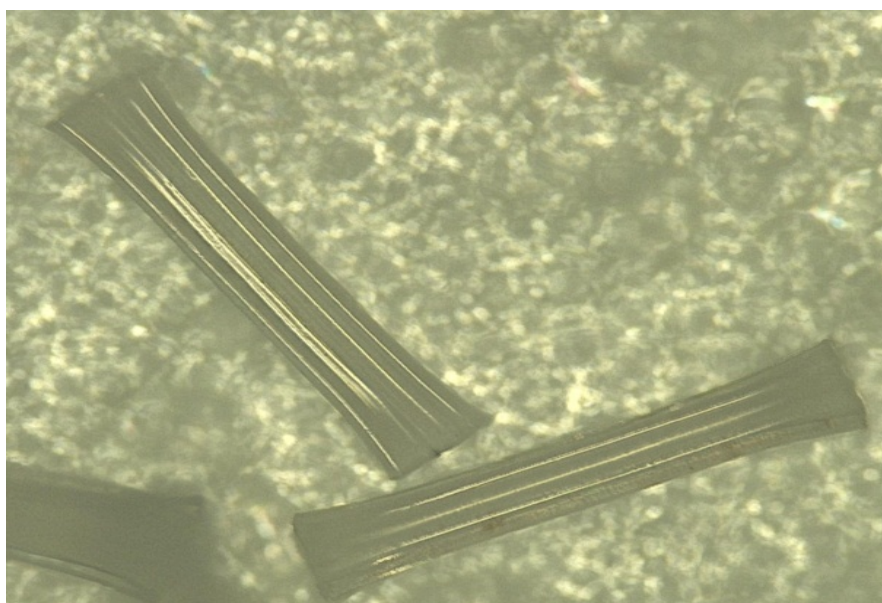


Fig. 3-5 Cd-IRY-HW 錯体 (Cd^{2+} を吸着した吸着材、 $\times 300$)

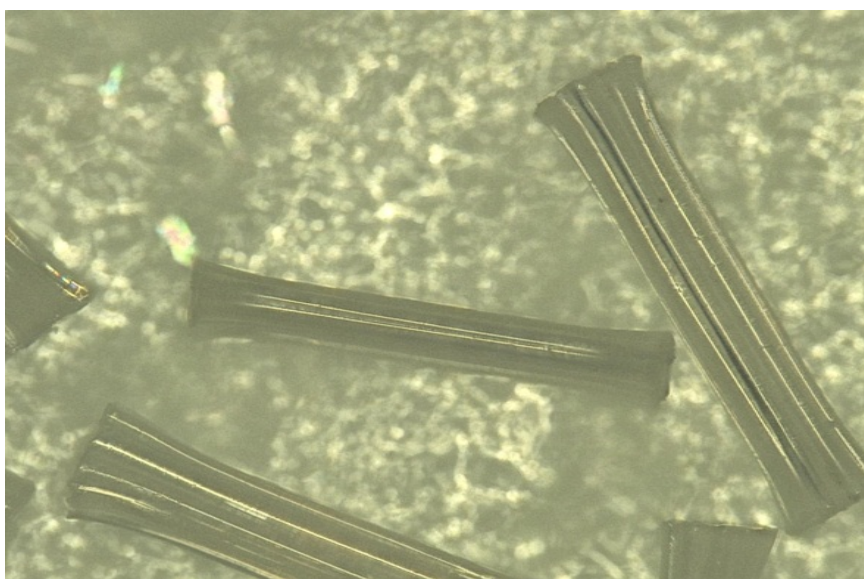


Fig. 3-6 Pb-IRY-HW 錯体 (Pb^{2+} を吸着した吸着材、 $\times 300$)

3-4 Cu²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺を吸着した吸着材のIRスペクトル

吸着材に金属イオンが結合すると、結合部位の構造変化を反映して赤外線スペクトルが変化する。この変化を知る上で、赤外分光分析法は極めて有効な分光学的手段である。

金属が結合していない状態の吸着材試料と金属が結合した試料（錯体）について 500~4000cm⁻¹ 領域のIRスペクトルを比較し、そのIRスペクトル変化から金属イオンと吸着材との結合メカニズムを考察した。

3-4-1 Cu-IRY-HW 錯体の IR スペクトル

Fig. 3-7 に IRY-HW と Cu-IRY-HW 錯体の IR スペクトルを示した。

IRY-HWの 1727 cm⁻¹およびCu-IRY-HWの 1723 cm⁻¹に観察される強いピークは、カルボキシル基のC=Oの伸縮振動（ $\nu_{C=O}$ ）に帰属される。金属イオンが結合するとこのピーク強度が吸着材のそれよりも弱くなるのは、フリーのC=Oが減少しCO₂が増加するためである。また、金属が結合しても C=O の伸縮振動（ $\nu_{C=O}$ ）が消失しないのは、架橋剤に存在する C=Oのためであると考えられる。Cu-IRY-HW錯体において新しく観測される 1623 cm⁻¹と 1388 cm⁻¹の強いピークは、CO₂の逆対象伸縮振動(ν_{asCO_2})と対象伸縮振動(ν_{sCO_2})に帰属される。しかしながら、これらのピークは、IRY-HWに観測される 1635 cm⁻¹および 1396 cm⁻¹の水に起因するピークと重なって明瞭に分離していない。

Fig. 3-7 に示されるように、吸着材 IRY-HW と錯体 Cu-IRY-HW とではカルボキシル基（-COOH）の IR スペクトルに大きな違いが認められることから、この部位に金属イオンが結合していることが明らかとなった。

3-4-2 Mn-IRY-HW 錯体の IR スペクトル

Fig. 3-8 にMn-IRY-HW 錯体のIRスペクトルを示した。Mn-IRY-HW錯体においては、1593 cm⁻¹に新しい強いピークが認められた。このピークもIRY-HWに認められる水分子のピーク 1635 cm⁻¹と重なっているため幅広いピークになっている。

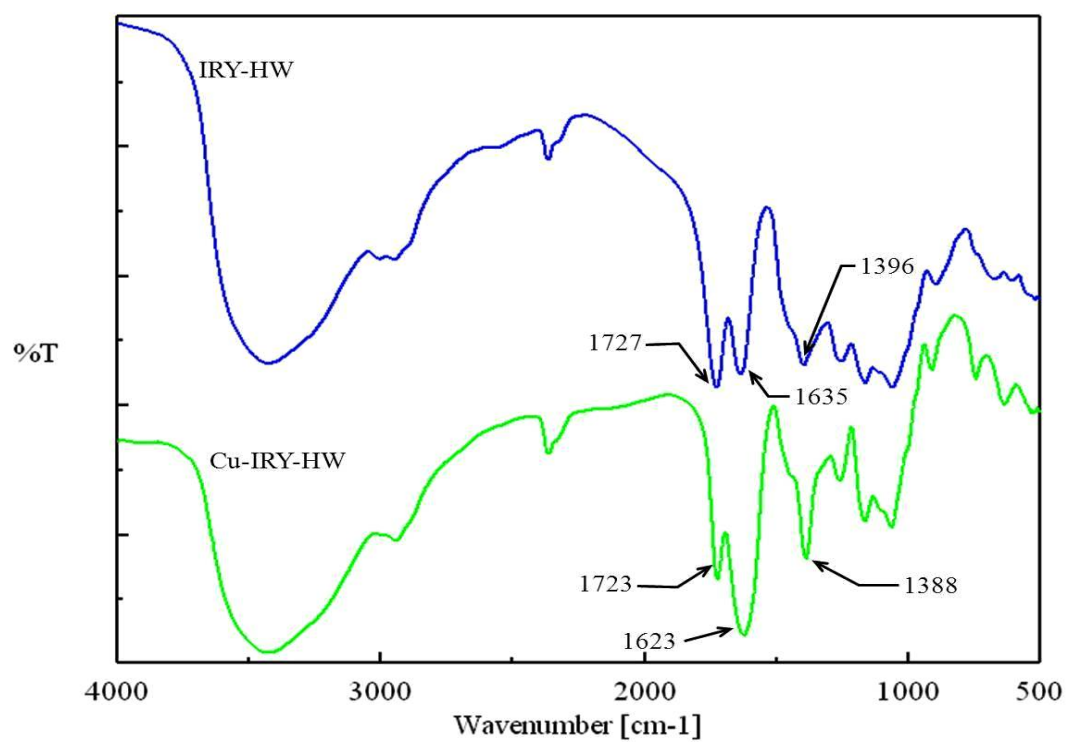


Fig. 3-7 Cu-IRY-HW 錯体および IRY-HW の IR スペクトル

IRY-HWの 1727 cm^{-1} およびCu-IRY-HWの 1723 cm^{-1} : C=Oの伸縮振動、 1623 cm^{-1} : CO_2 の逆対象伸縮振動、 1388 cm^{-1} : CO_2 の対象伸縮振動、 1396 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} :水によるピーク

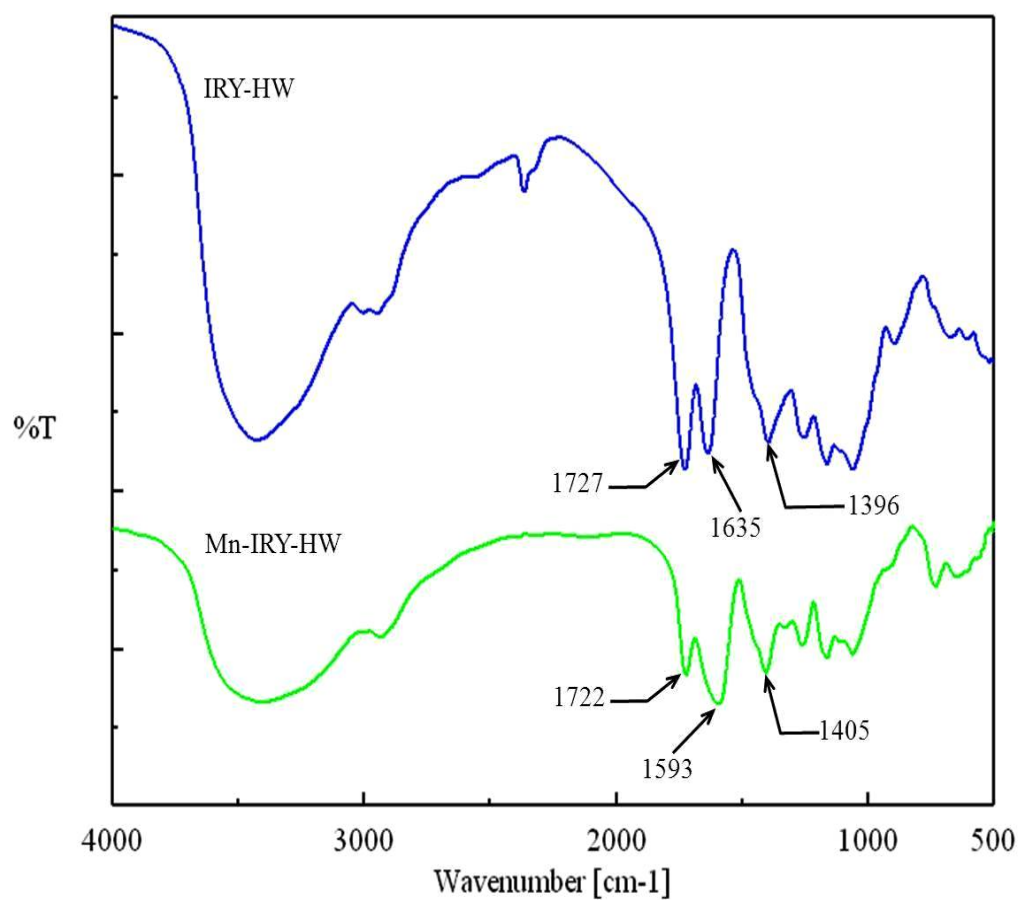


Fig. 3-8 Mn-IRY-HW 錯体および IRY-HW の IR スペクトル

IRY-HWの 1727 cm⁻¹およびMn-IRY-HWの 1722 cm⁻¹: C=Oの伸縮振動、
 1593 cm⁻¹: CO₂の逆対象伸縮振動、1405 cm⁻¹: CO₂の対象伸縮振動、
 1396 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹: 水によるピーク

3-4-3 Cd-IRY-HW 錯体の IR スペクトル

Fig. 3-9 に Cd-IRY-HW 錯体の IR スペクトルを示した。

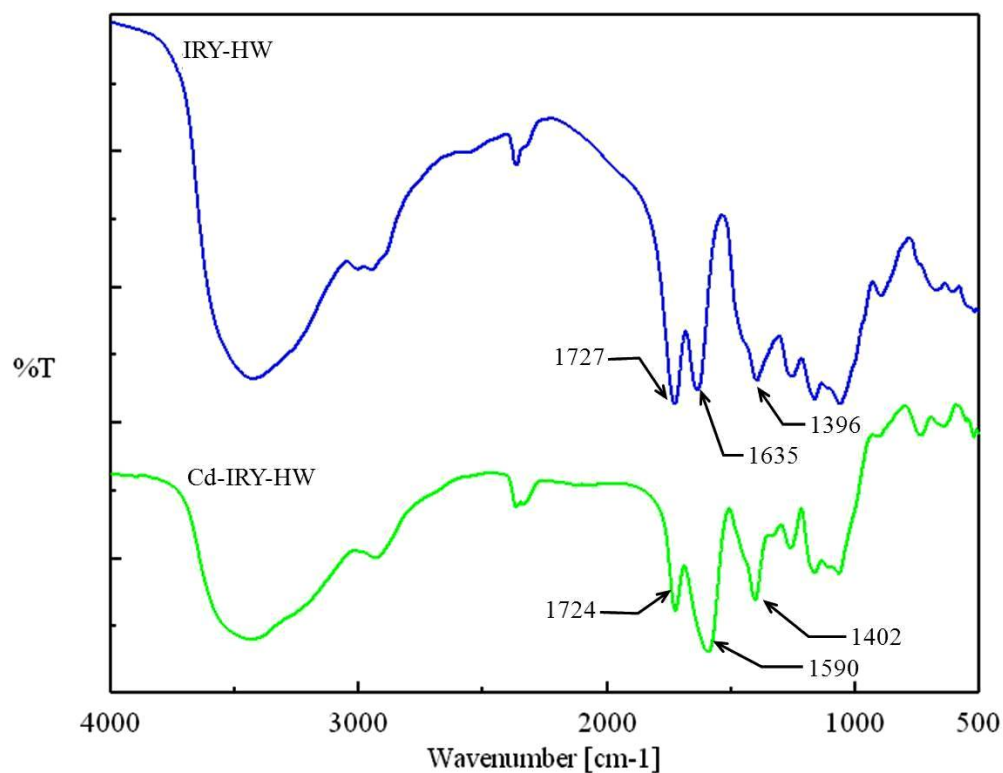


Fig. 3-9 Cd-RY-HW 錯体および IRY-HW の IR スペクトル

IRY-HWの 1727 cm^{-1} およびCd-IRY-HWの 1724 cm^{-1} : C=Oの伸縮振動、
 1590 cm^{-1} : CO_2^- の逆対象伸縮振動、 1402 cm^{-1} : CO_2^- の対象伸縮振動、
 1396 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} :水によるピーク

3-4-4 Pb-IRY-HW 錯体の IR スペクトル

Fig. 3-10 に Pb-IRY-HW 錯体の IR スペクトルを示した。

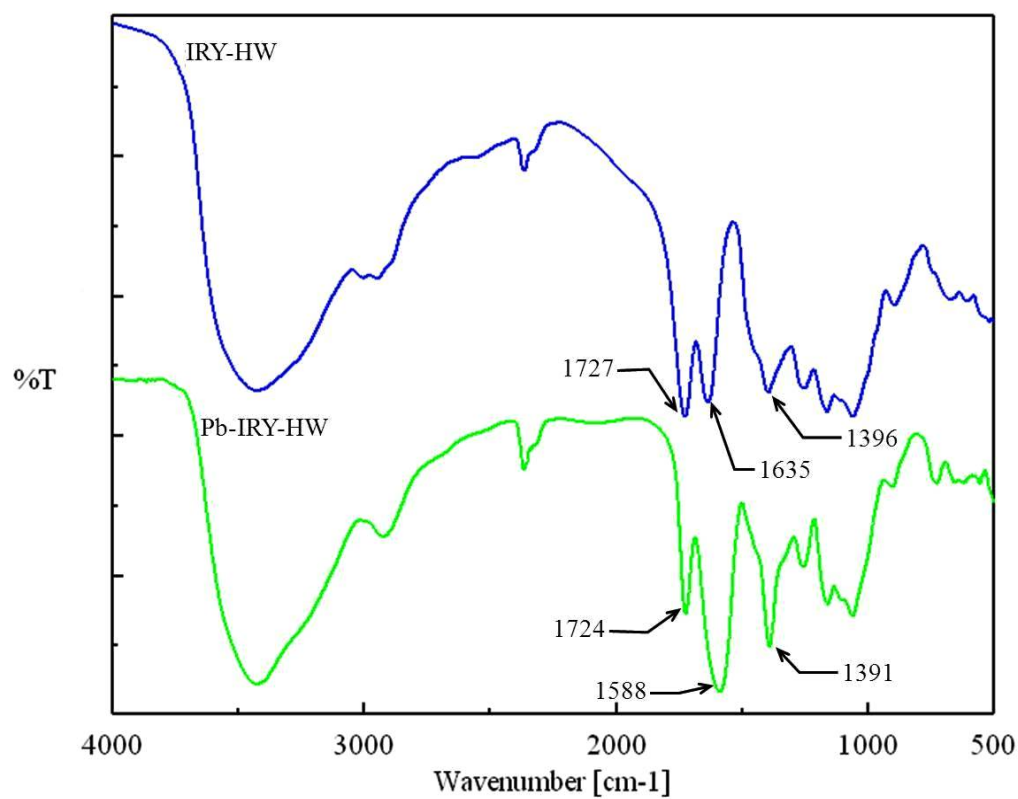


Fig. 3-10 Pb-IRY-HW 錯体および IRY-HW の IR スペクトル

IRY-HWの 1727 cm⁻¹およびPb-IRY-HWの 1724 cm⁻¹: C=Oの伸縮振動、
1588 cm⁻¹: CO₂の逆対象伸縮振動、1391 cm⁻¹:CO₂の対象伸縮振動、
1396 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹:水によるピーク

吸着材の IR スペクトルと 4 種類の金属錯体の IR スペクトルを比較したとき、金属イオンが結合すると、いずれもキレート官能基であるイミノ二酢酸に含まれるカルボキシル基の変化を反映した IR スペクトルの変化が認められた。このことから、金属イオンの吸着はカルボキシル基との反応であることが明らかになった。

3-5 吸着材 (IRY-HW) および金属錯体 (M-IRY-HW) の熱分析

吸着材および金属を吸着した錯体の熱物性を知ることは、吸着材の安定的な利用また吸着材の焼却処理を検討する上で重要手がかりを提供することになる。熱分析実験は、試料量：3~3.5mg、リファレンス： α -アルミナ、試料ホルダー：白金セル、昇温速度：10°C/min、雰囲気：空気の条件で行った。

本研究は、吸着材の金属イオンに対する吸着特性を主な課題としているので、ここでは試料の熱重量測定結果の記載だけに留めた。

3-5-1 吸着材 IRY-HW の熱分析

Fig. 3-11 に IRY-HW の熱分析結果を示した。TG (Thermo Gravimetry, 熱重量測定) 曲線の変化から分かるように、約 30°C 付近から試料の重量が減少し、DTA (Differential Thermal Analysis, 示差熱分析) 曲線はわずかにマイナス側に変化し試料が吸熱していることを示している。これらのことから、30°C 付近から試料中の水分の蒸発が起こっていることが分かる。その後、247°C 付近までなだらかな重量の減少が認められる。さらに昇温すると急激な重量変化が 3 段階で起こると同時に DTA 曲線に発熱のピークが認められる。この変化は、試料の燃焼と考えられる。500°C 以上になると分解が終了し、TG および DTA 曲線に変化は認められない。昇温と共に分解による重量変化や発熱反応が認められるが、試料中の何処の部位で分解あるいは燃焼が起こっているかを、熱分析の結果だけから特定することは難しい。分解途中の試料の分析あるいは発生したガスの分析で、熱分解過程を知る手掛かりが得られるかもしれない。

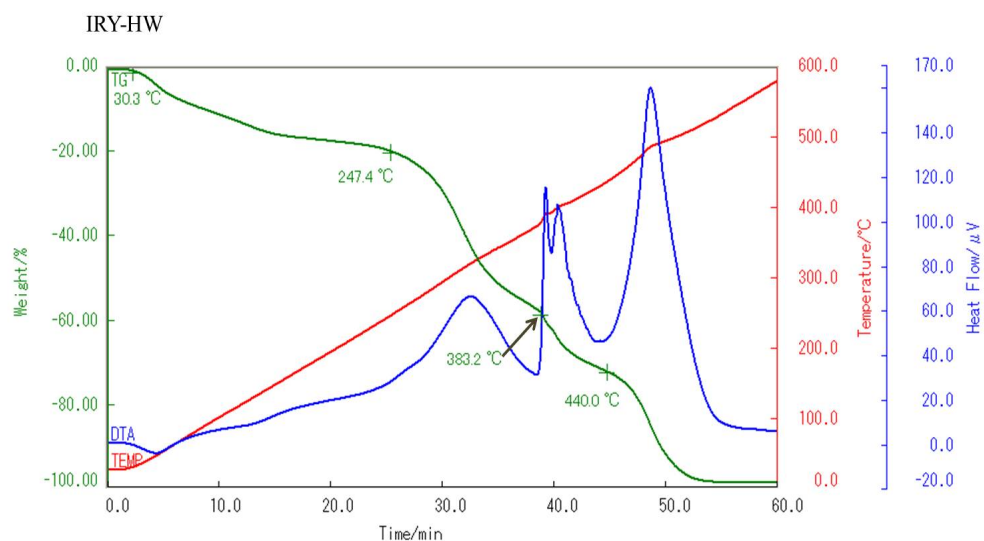


Fig. 3-11 IRY-HW の TG および DTA 曲線

3-5-2 Cu-IRY-HW 錯体の熱分析

Cu-IRY-HW 錯体の熱分析結果を Fig. 3-12 に示した。Cu-IRY-HW 錯体の場合、一段目の分解が 200°C 付近から始まる。これは IRY-HW や他の錯体と比較してとかなり低い温度であることが特徴的である。その後、発熱を伴って一気に分解していることが分かる。

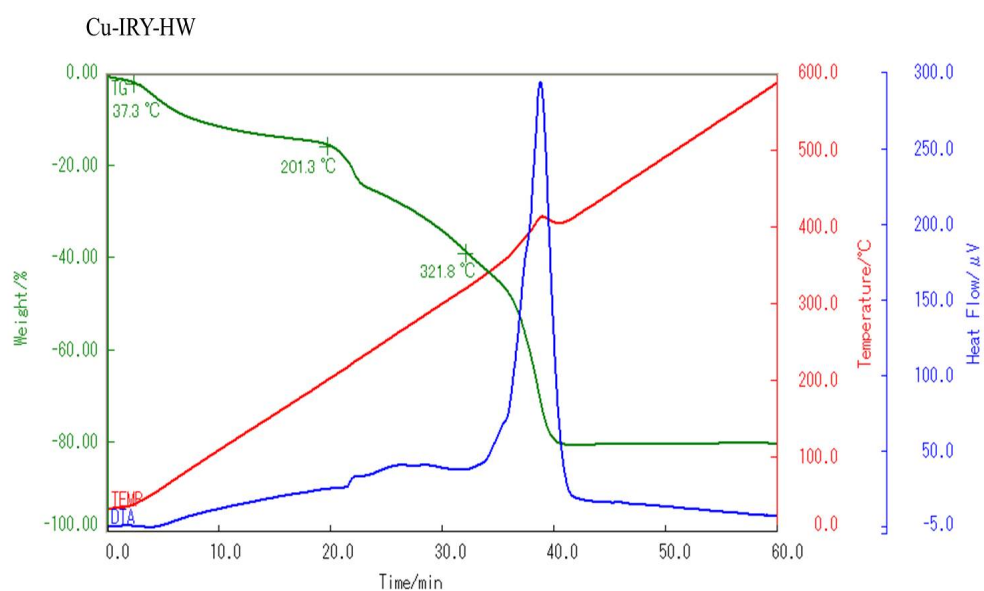


Fig. 3-12 Cu-IRY-HW の TG および DTA 曲線

3-5-3 Mn-IRY-HW 錯体の熱分析

Mn-IRY-HW 錯体の熱分析結果を Fig. 3-13 に示した。Mn-IRY-HW 錯体も Cu-IRY-HW 錯体と同様に二段階で分解しているが、Cu-IRY-HW 錯体と比較するといずれの分解温度も Cu-IRY-HW 錯体のそれよりも高いことが分かる。また、一段階目の分解においてはほとんど発熱を伴っていないことから試料の炭化が起こり、400℃付近で急激な減量と発熱を伴った燃焼が起こっていることが推測できる。

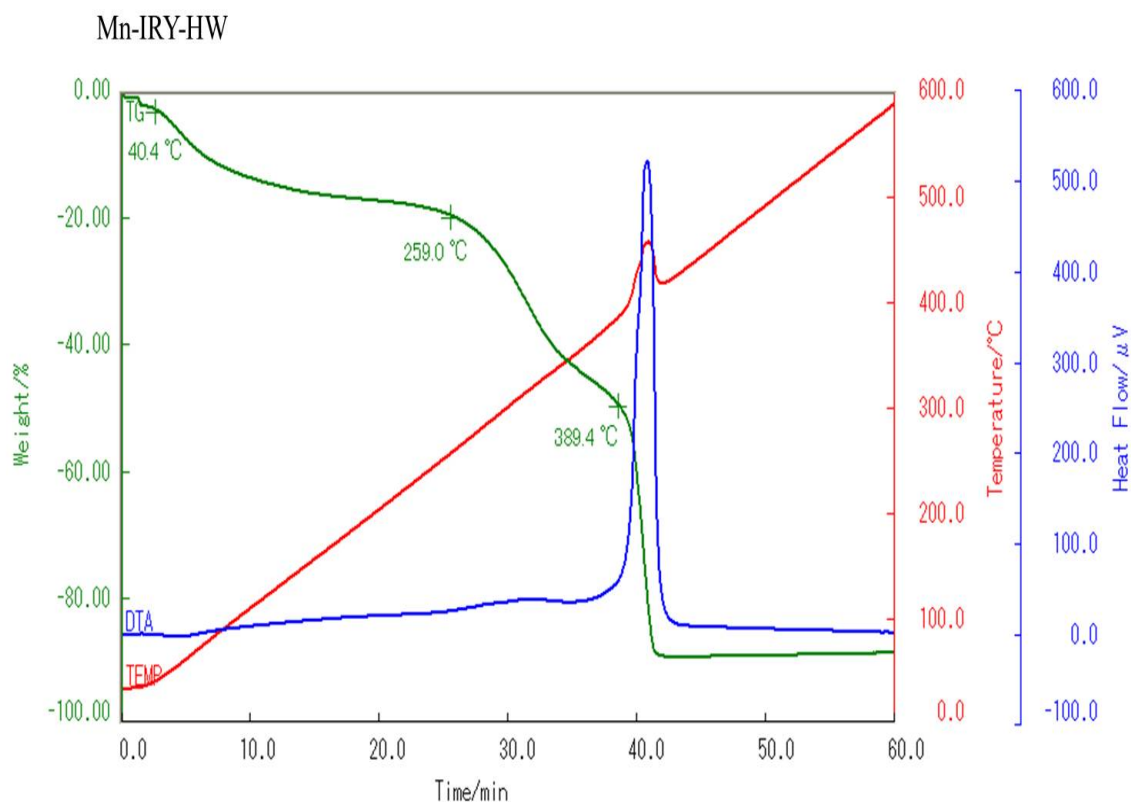


Fig. 3-13 Mn-IRY-HW の TG および DTA 曲線

3-5-4 Cd-IRY-HW 錯体の熱分析

Fig. 3-14 に Cd-IRY-HW 錯体の熱分析結果を示した。Cd-IRY-HW 錯体は、279℃から分解による減量が認められ、三段階で分解していることが分かる。最初の分解過程では、大きな発熱は認められないが、その後の 2 段階の減量では燃焼による大きな発熱ピークが観測される。

Cd-IRY-HW 錯体の場合は、前述の Cu-IRY-HW および Mn-IRY-HW 錯体と異なった分解反応が起こっているのではないと思われる。

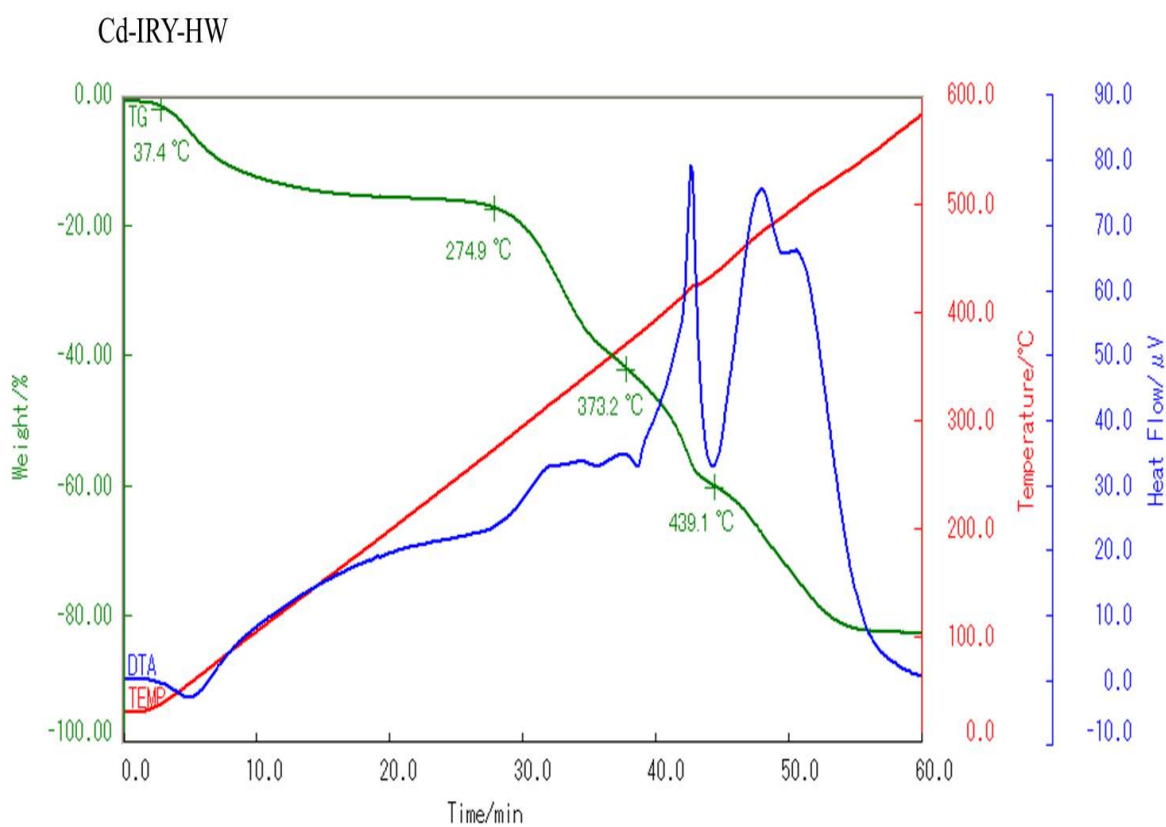


Fig. 3-14 Cd-IRY-HW の TG および DTA 曲線

3-5-5 Pb-IRY-HW 錯体の熱分析

Fig. 3-15 に Pb-IRY-HW 錯体の熱分析結果を示した。Pb-IRY-HW 錯体においても水分が蒸発した後、三段階で発熱を伴った減量が観測される。この TG 曲線は、Cd-IRY-HW 錯体および IRY-HW の TG 曲線と同じであることから、これらは同様の分解過程を経るのではないかと考えられる。

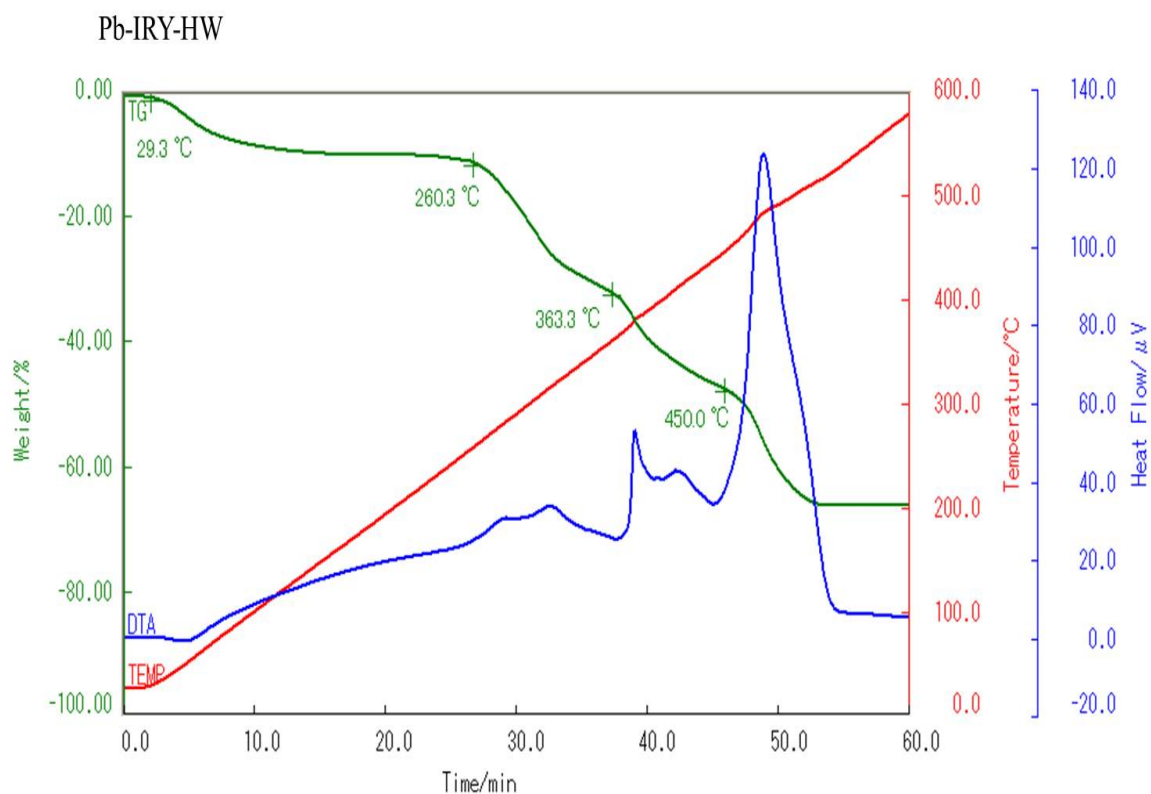


Fig. 3-15 Pb-IRY-HW の TG および DTA 曲線

3-5-6 各錯体の TG 曲線および DTA 曲線の多重表示

Fig. 3-16 に各錯体の TG 曲線を多重表示した。この図から、Cu-IRY-HW, Mn-IRY-HW のグループおよび IRY-HW、Cd-IRY-HW, Pb-IRY-HW のグループに区別され、それぞれ同様な分解パターンを示すことが分かる。また、Cu-IRY-HW, Mn-IRY-HW 錯体のグループは分解の始まりから分解終了までの時間が他の三試料に比べて短い。Fig. 3-17 に示した DTA 曲線の多重表示からも熱的挙動が同じである二つのグループに分かれることが明らかである。この原因については、分解途中の試料を詳細に検討しなければならない。

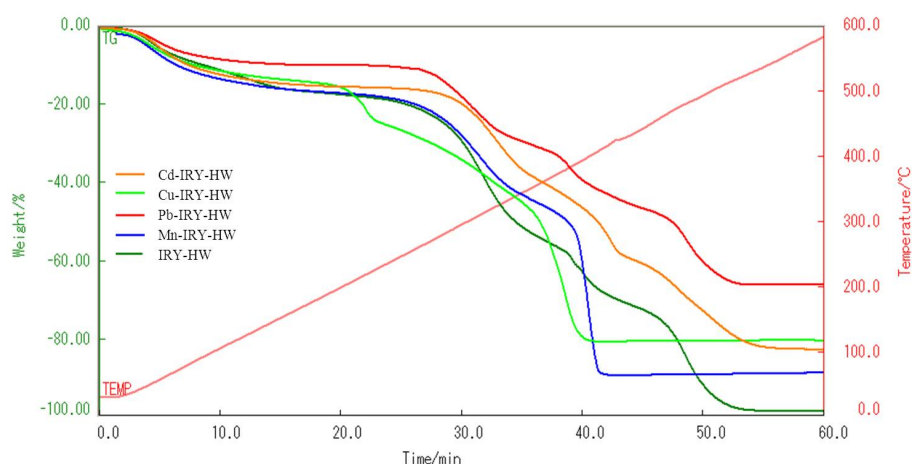


Fig. 3-16 TG 曲線の多重

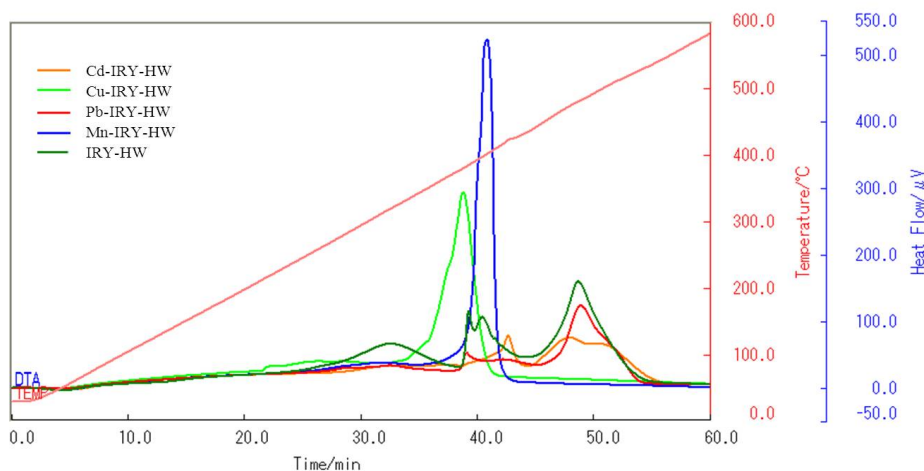


Fig. 3-17 DTA 曲線の多重表

3-6 溶液の pH と金属イオンの吸着率および回収率

金属イオンを抽出する場合、溶液の pH は最も重要なパラメーターの一つである。水溶液中の金属イオンは、水素イオンと競争反応して吸着材のカルボキシル基に結合すると考えられる。従って、pH が低い場合には吸着しにくくなる。しかし、あまり pH が高いと水酸化物イオンと金属イオンが反応し吸着率が減少することになる。そこで、本研究では、2-2 に示した各種緩衝溶液を用い pH 1 付近から pH 8 付近までの領域で、溶液の pH を適当に変化させて金属イオンの吸着に及ぼす影響を検討した。2-5-1 に示したカラム法および 2-5-2 に示したバッチ法により固相抽出を行い、それらの結果を比較したが、操作法による違いはほとんど認められなかった。なお、pH の測定値はカラム法の場合、流出液の pH 値、バッチ法の場合は攪拌した後の平衡になった溶液の pH 値を用いた。

Fig. 3-18 ~ Fig. 3-25 に示されるように元素によって吸着される pH 領域が異なっていることが分かる。特に Cu^{2+} は、pH 2 から 8 と幅広い領域で定量的に吸着されることが明らかとなった。 Mn^{2+} が吸着される pH 領域は、4 元素の中でも最も狭く、pH 4 以上でなければ定量的に吸着されなかった。これは、セルローズ繊維に化学修飾されているイミノ二酢酸と各金属との安定度定数の違いが反映されたものと考えられる。各金属の安定度定数を比較した場合、一般に Cu^{2+} は大きな値を、そして Mn^{2+} は小さな値を示している。本研究では、微量重金属イオンを一括して分離濃縮することを目的としているので、以後の実験では、pH を 4.5 付近に設定し 4 元素を同時に吸着させた。ただし、特定の金属イオンを選択的に分離濃縮する場合には、溶液の pH を目的金属に合わせて固定すればよい。

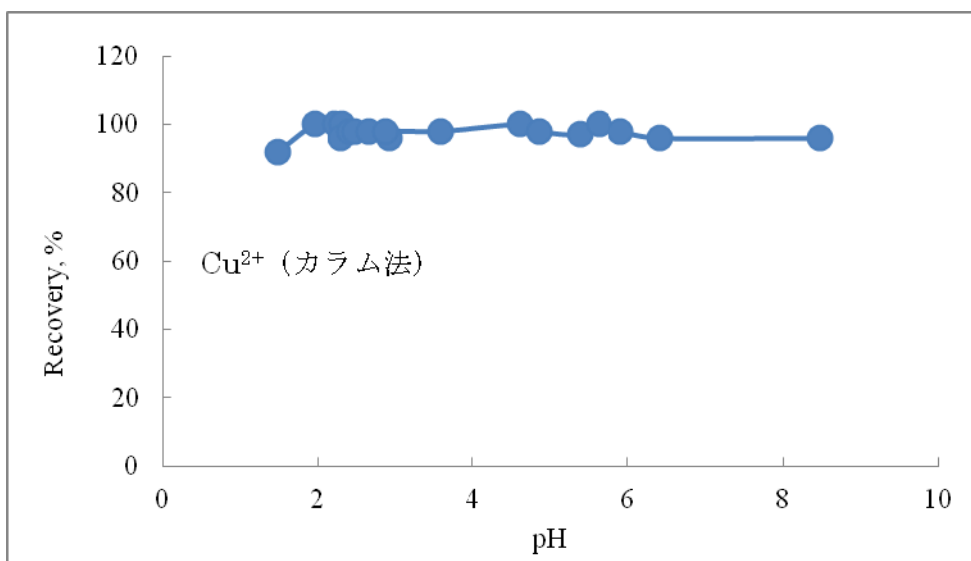


Fig. 3-18 Cu^{2+} の吸着における pH の影響 (カラム法)

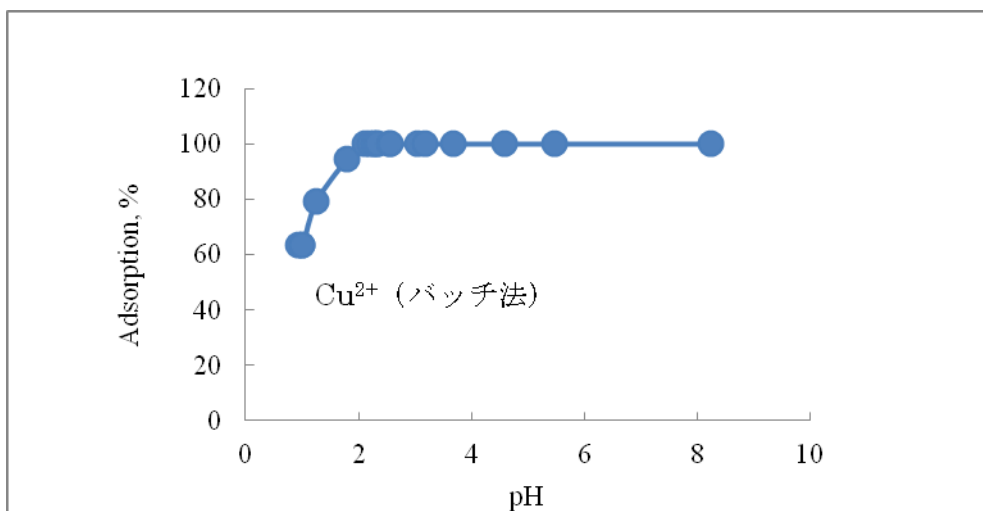


Fig. 3-19 Cu^{2+} の吸着におけるpHの影響 (バッチ法)

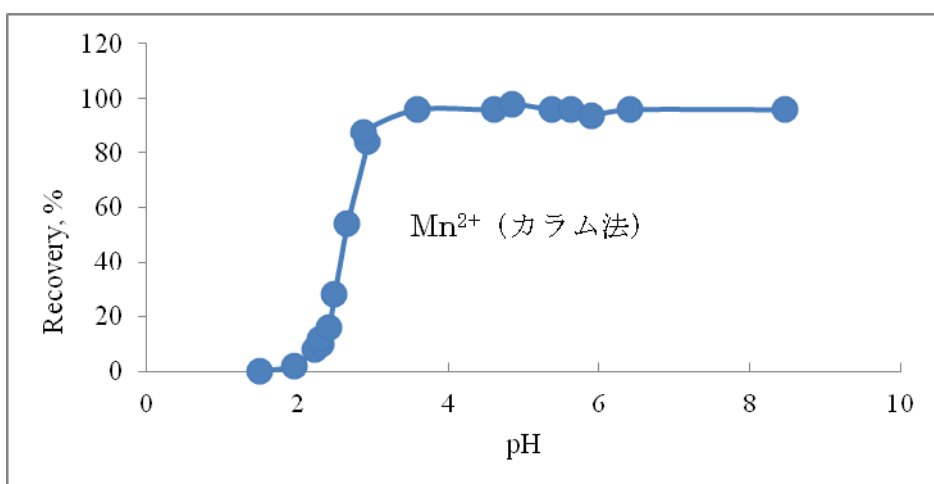


Fig. 3-20 Mn^{2+} の吸着におけるpHの影響 (カラム法)

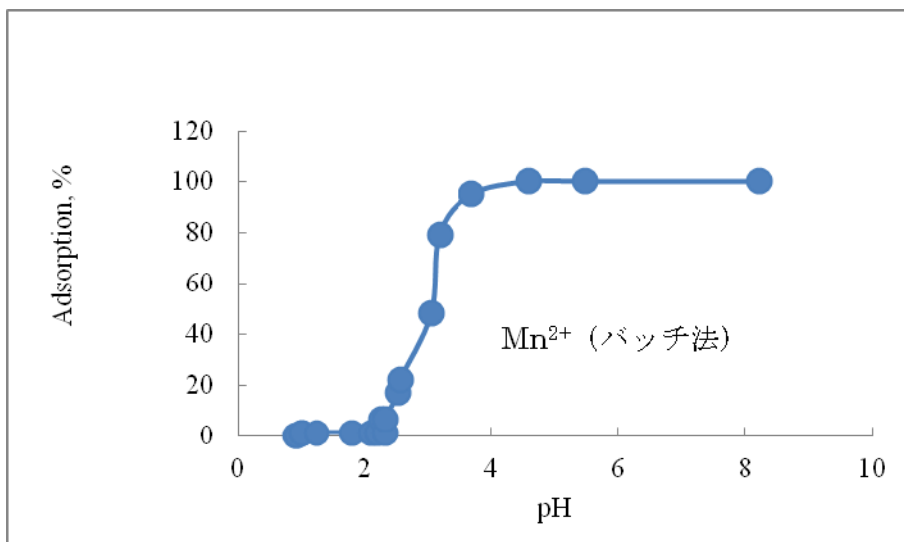


Fig. 3-21 Mn^{2+} の吸着におけるpHの影響（バッチ法）

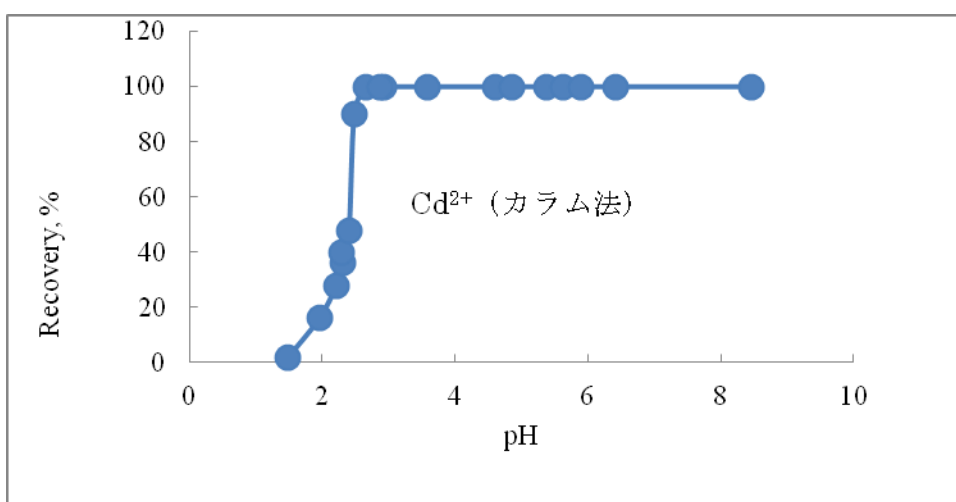


Fig. 3-22 Cd^{2+} の吸着におけるpHの影響（カラム法）

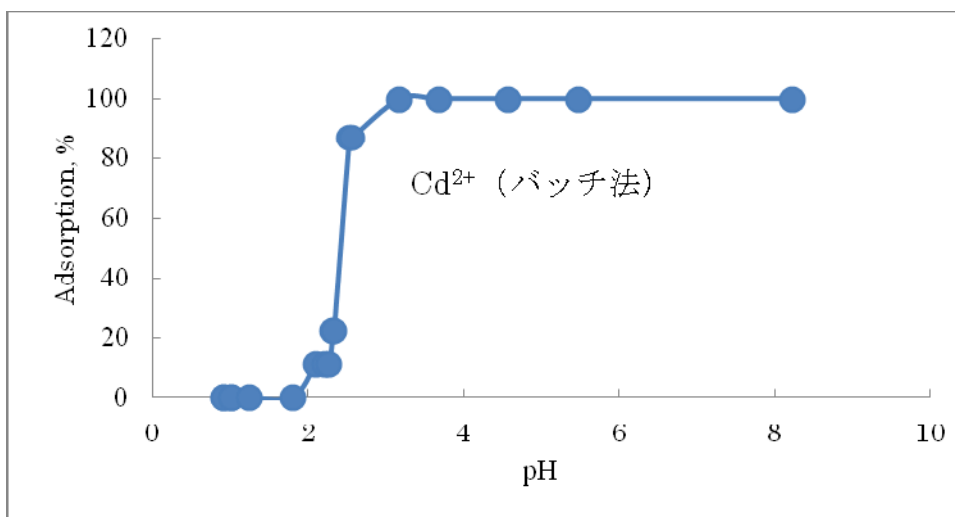


Fig. 3-23 Cd^{2+} の吸着におけるpHの影響（バッチ法）

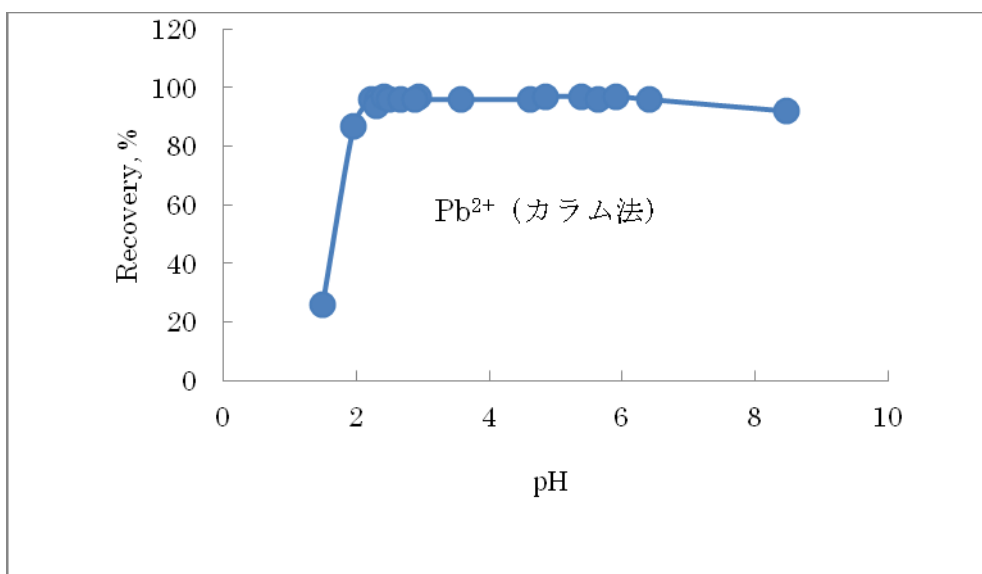


Fig. 3-24 Pb^{2+} の吸着におけるpHの影響（カラム法）

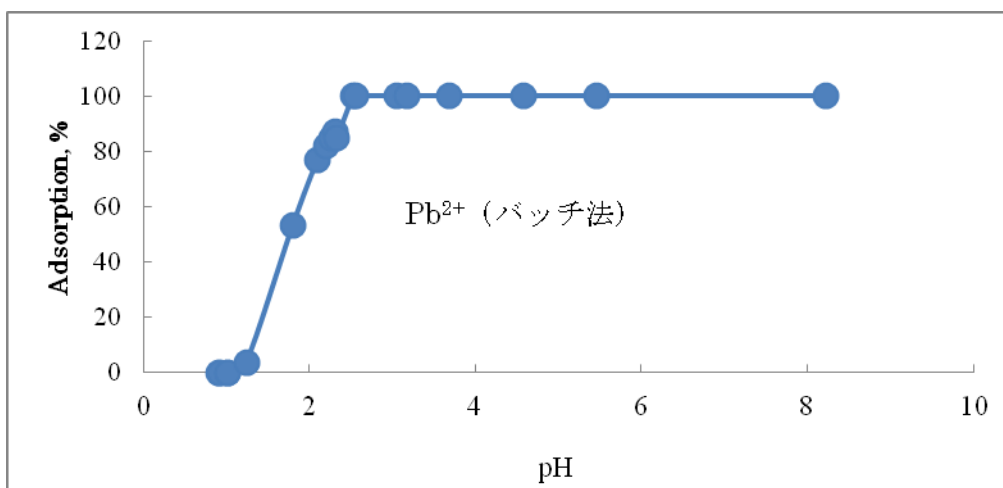


Fig. 3-25 Pb^{2+} の吸着におけるpHの影響（バッチ法）

3-7 脱着液の選定（カラム法）

吸着材に吸着した金属イオンは、通常希薄な酸溶液でカラムを洗浄すれば容易に脱着されるが、 Cr^{3+} などのように脱着が困難な元素もある。そこで予め、脱着に適している酸の種類およびその適切な濃度、量を検討しておく必要がある。本研究では、1M HNO_3 および1M HCl の量を3 mLから20 mLと変化させながら脱着率におよぼす影響を検討した。その結果をFig. 3-26 からFig. 3-35 に示した。いずれの元素も1M HNO_3 および1M HCl の5 mL以上であれば、カラムからほぼ100 %回収できた。このときの流速はいずれも2.6 mL/minである。これらの結果から、以後の実験では、1M HNO_3 溶液20 mLを2.6 mL/minで通液し、金属イオンを脱着した溶液を25 mLに希釈し原子吸光分析した。ただし、実際試料の分析においては、2M HNO_3 20 mLを2.6 mL/minで通液し、目的金属を脱着した。

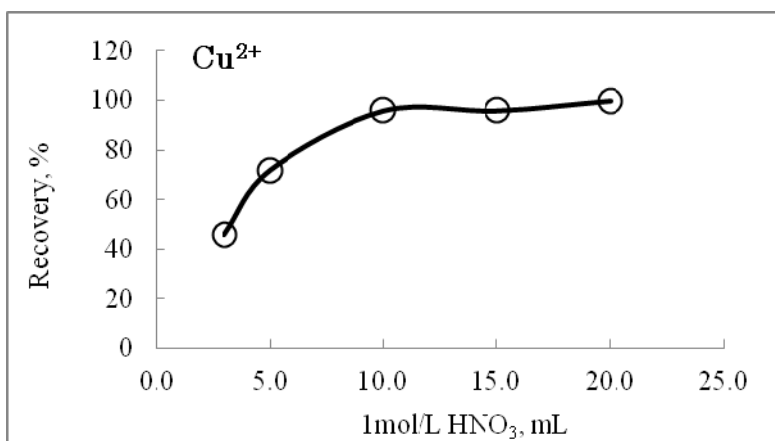


Fig. 3-26 Cu²⁺イオンの脱着におよぼす 1M HNO₃の量の影響

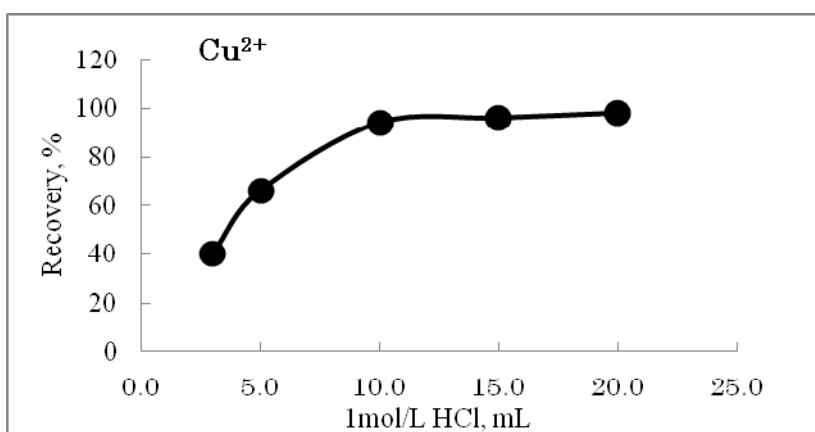


Fig. 3-27 Cu²⁺の脱着におよぼす 1M HClの量の影響

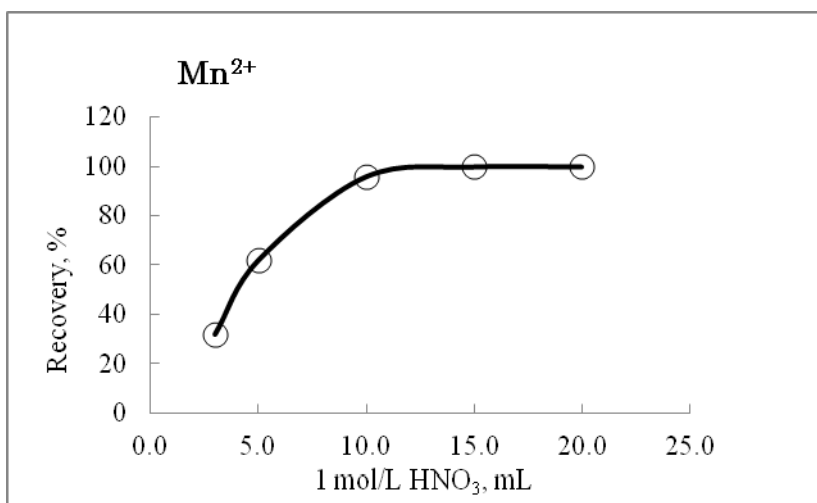


Fig. 3-28 Mn²⁺の脱着におよぼす 1M HNO₃の量の影響

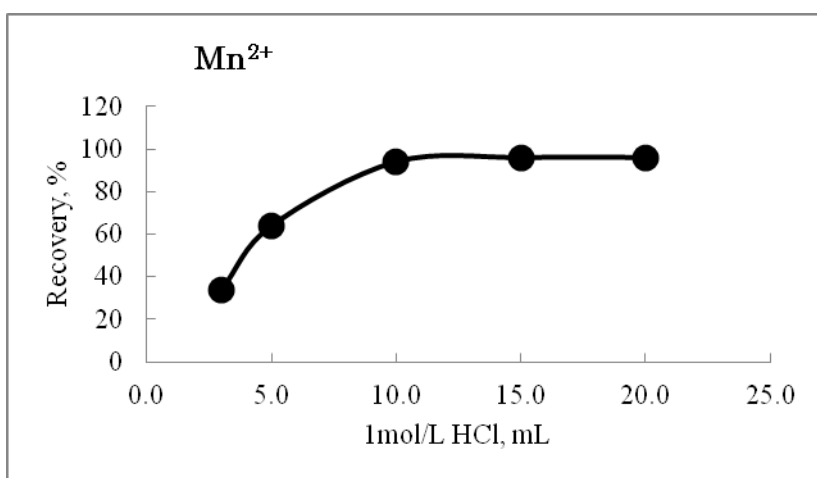


Fig. 3-29 Mn²⁺の脱着におよぼす 1M HClの量の影響

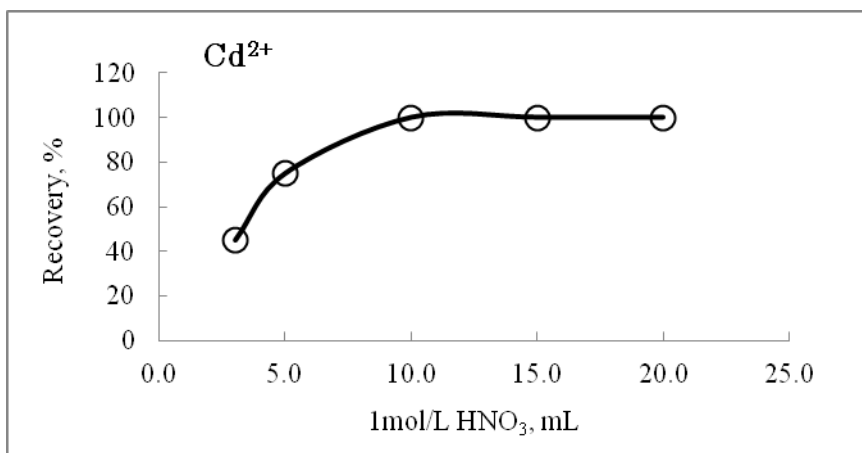


Fig. 3-30 Cd²⁺の脱着におよぼす 1M HNO₃の量の影響

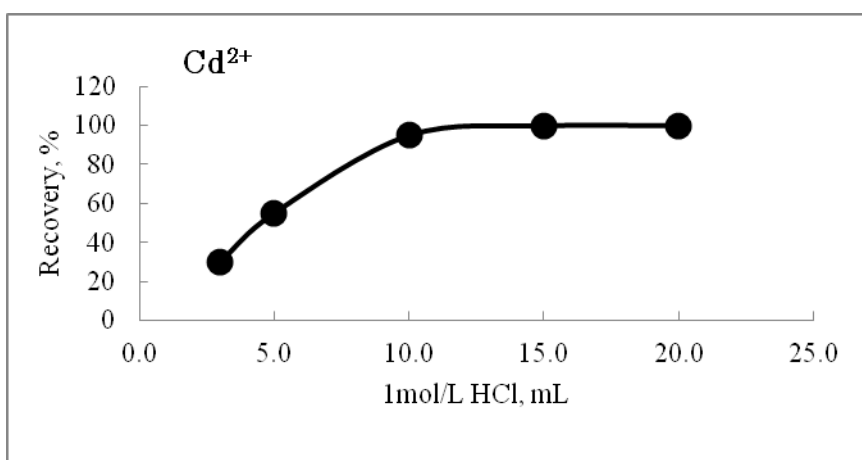


Fig. 3-31 Cd²⁺の脱着におよぼす 1M HClの量の影響

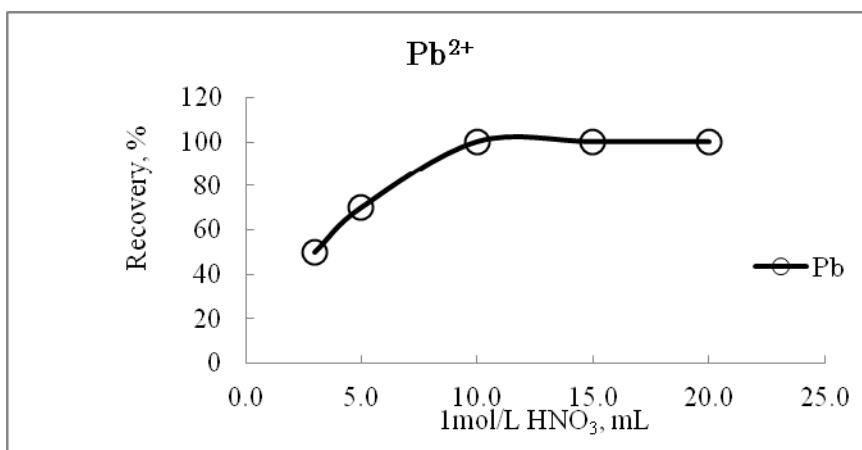


Fig. 3-32 Pb²⁺の脱着におよぼす 1M HNO₃の量の影響

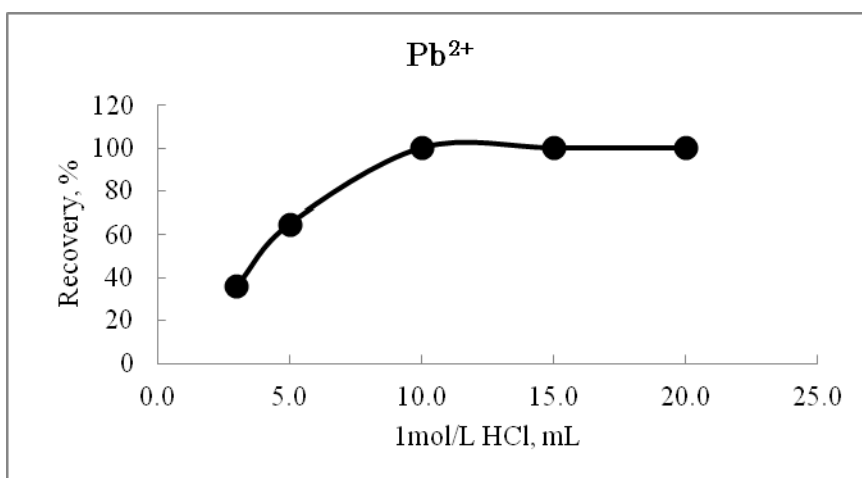


Fig. 3-33 Pb²⁺の脱着におよぼす 1M HClの量の影響

3-8 攪拌時間の検討（バッチ法）

金属イオン濃度、吸着材量、pH、液量を一定にして攪拌時間を 1 分間から 90 分間と変化させて、各イオンの吸着率を調べた。その結果、Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺は 3 分間以上の攪拌で

95 %以上の吸着率であった。その結果をFig. 3-34 に示した。以後の実験においては、攪拌時間を 90 分間とした。pH4.70 の緩衝溶液を 5.0 mL添加しているが、攪拌後のpHの変動は 4.33～4.49 であった。

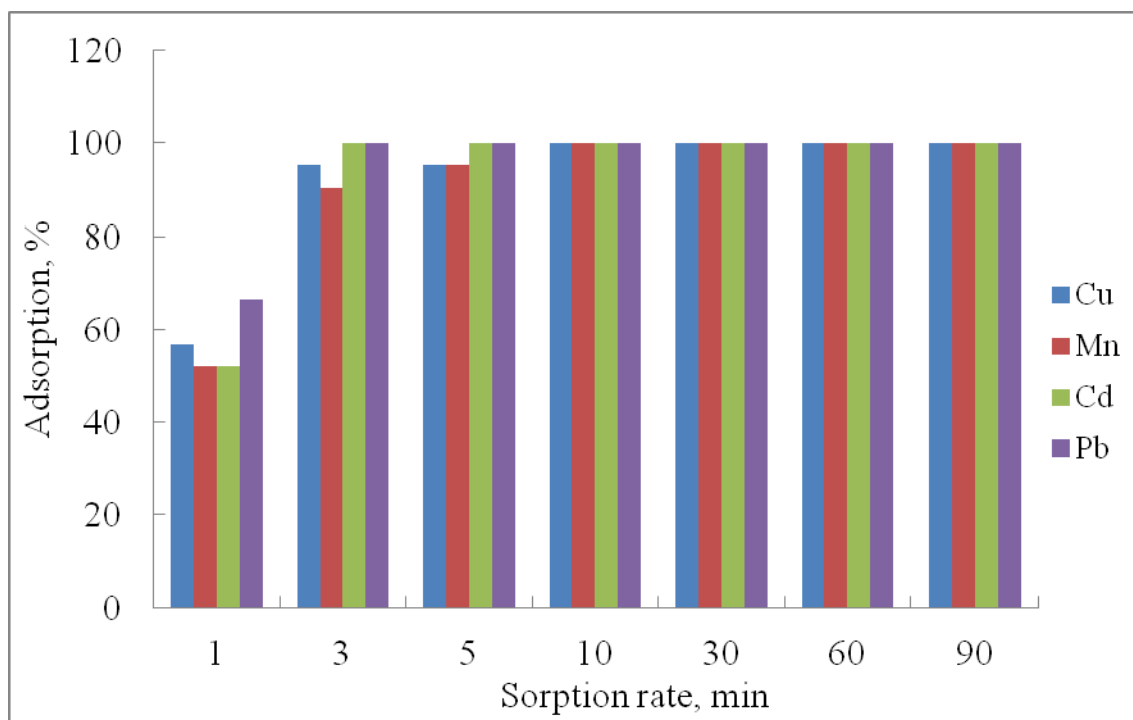


Fig. 3-34 攪拌時間の影響

全液量 : 60 mL、 緩衝溶液 (pH 4.70) : 5 mL、 モデル溶液 : 5 mL (Cu^{2+} , Mn^{2+} : 各 125 μg , Cd^{2+} : 50 μg , Pb^{2+} : 250 μg) 吸着材量 : 0.30 g, 攪拌時間 : 1 min ~ 90 min

3-9 流速の影響（カラム法）

カラムに試料溶液を通液する際、流速の変化によって受ける金属イオンの吸着が、その後の回収率にどのような反映されるかを検討した。ただしカラムに吸着した金属イオンは 1M HNO₃溶液 20 mLでほぼ 100 %回収できるので、回収率と吸着率は等しいと考えられる。Table 3-2 に示されるように各金属イオンは、検討された領域での流速の影響を受けずほぼ 100 %回収できた。本研究では試料をカラムに通液する際の流速は 10 mL/min とした。

Table 3-2 流速の影響

Sample flow rate (ml/min)	Recovery (%)			
	Cu	Mn	Pb	Cd
2.6	100	100	99	100
5.0	98	100	100	100
10	98	99	99	100
12	98	98	99	100
14	97	100	100	100
20	98	100	100	100

吸着条件 全液量:60mL、緩衝溶液 (pH 4.70) : 5 mL、モデル溶液:5 mL(Cu²⁺, Mn²⁺: 各 125 µg、Cd²⁺: 50 µg, Pb²⁺: 250 µg)、吸着材充てん量: 1.0 g
脱着条件 1M HNO₃: 20 mL, 流速: 2.6 mL/min、最終の液量: 25 mL

3-10 液量と回収率 (カラム法)

液量を 60~1000 mL の範囲で変化させて金属イオンの吸着におよぼす影響を検討した。その結果、検討した液量において、金属イオンの回収率に影響は認められなかった。このことから、本法による濃縮は少なくとも 50 倍 ($1000/20=50$) まで可能であることが分かった。結果を Table 3-3 に示す。

Table 3-3 液量の影響

Sample volume (ml)	Recovery (%)			
	Cu	Mn	Pb	Cd
60	98	100	100	100
300	98	97	100	100
500	98	98	100	100
1000	98	98	100	100

吸着条件 全液量：60 mL~1000 mL、緩衝溶液 (pH 4.70)：試料 1000mL, 500mL
には 20 mL；300mL には 10mL；60mL には 5 mL, モデル溶液:5 mL(Cu, Mn：各 125
μg、Cd：50 μg, Pb：250 μg)、吸着材充てん量：1.0 g, 流速：10mL/min

脱着条件 脱着液：1M HNO₃ 20 mL, 流速：2.6 mL/min, 最終の液量：25 mL

3-11 共存塩の影響 (カラム法)

測定対象金属イオンを含むモデル溶液 5 mL に、各種無機塩を単独で 5 g および 10 g 加えて pH を調整してから一定量とした溶液をカラムに通液し、目的金属イオンの回収による

Table 3-4 Recovery of trace elements from various inorganic salts after solid phase extraction by IRY-HW adsorbent

Inorganic salts taken / g		Recovery (%)			
		Cu	Mn	Cd	Pb
NaCl	5.10	100	82	95	100
	10.00	96	66	70	98
KNO ₃	5.04	94	94	100	100
	10.10	94	94	100	100
CaCl ₂ ・2H ₂ O	5.00	94	25	60	91
	10.00	94	8	35	75
MgCl ₂ ・6H ₂ O	5.12	96	40	100	100
	10.18	96	26	100	100
Sr(NO ₃) ₂	5.30	94	22	100	97
	10.00	92	16	100	99
BaCl ₂ ・2H ₂ O	5.13	96	18	95	100
	10.06	94	10	80	91

吸着条件 モデル溶液 : 5 mL(Cu, Mn : 各 125 µg、Cd : 50 µg, Pb : 250 µg)、緩衝溶液 (pH 4.70) : 20~40mL, 全液量 : 70 mL~100 mL、吸着材充てん量 : 1.0 g, 流速 : 10mL/min, 脱着条件 脱着液 : 1 M HNO₃ 20 mL, 流速 : 2.6 mL/min, 最終の液量 : 25 mL

ばす影響を検討した。なお、本実験では共存させた塩の量が多かったため pH の調整に用いた緩衝溶液の量も多くなりそれに伴って全液量も多くなった。また、カラムから目的金属を脱着させるのに 1 M 硝酸 20 mL を用いた。その結果を Table 3-4 に示した。

Mn²⁺の場合、塩の加量を増加すると著しい負の影響を受けることが分かる。それ以外の金属イオンでは 5 g 程度の塩が共存しても大きな影響は認められないが、共存量がさらに増すと負の影響が大きくなるのは、アルカリ土類金属もイミノ二酢酸と反応するため目的金属イオンの吸着を妨害すると考えられる。Table 3-4 に示されるような無機塩を対象として、その中の微量重金属を固相抽出する場合には、採取量が多くならないように注意を払う必要がある。河川水、地下水、水道水などの水溶液試料中には、共存する塩の濃度が極端に高くないのでその影響は小さいものと考えられる。以上の結果から、アルカリ土類金属の塩を分析試料として扱う場合には、Mn²⁺の回収が影響を受けやすいので添加回収実験を実施し評価しておく必要がある。

3-12 吸着材量と吸着率（バッチ法）

他の条件を一定にして、吸着材量を約 0.03 g ~ 0.5 g の範囲で変化させたとき目的金属イオンの吸着におよぼす影響を検討した。その結果、Fig. 3-35 に示されるように Mn²⁺以外は検討した範囲では全く影響を受けず定量的に吸着された。吸着材量が少ない領域で Mn²⁺が影響を受けたのは、イミノ二酢酸との安定度定数が他の 3 金属イオンと比較して小さいためではないかと考えられる。しかしながら、吸着材量を 0.3 g 以上にすれば 4 金属イオンを同時にほぼ 100 % 吸着できる。従って、目的金属イオンの濃度が高い場合には、吸着材量を多くすればこの影響は防ぐことが可能と思われる。

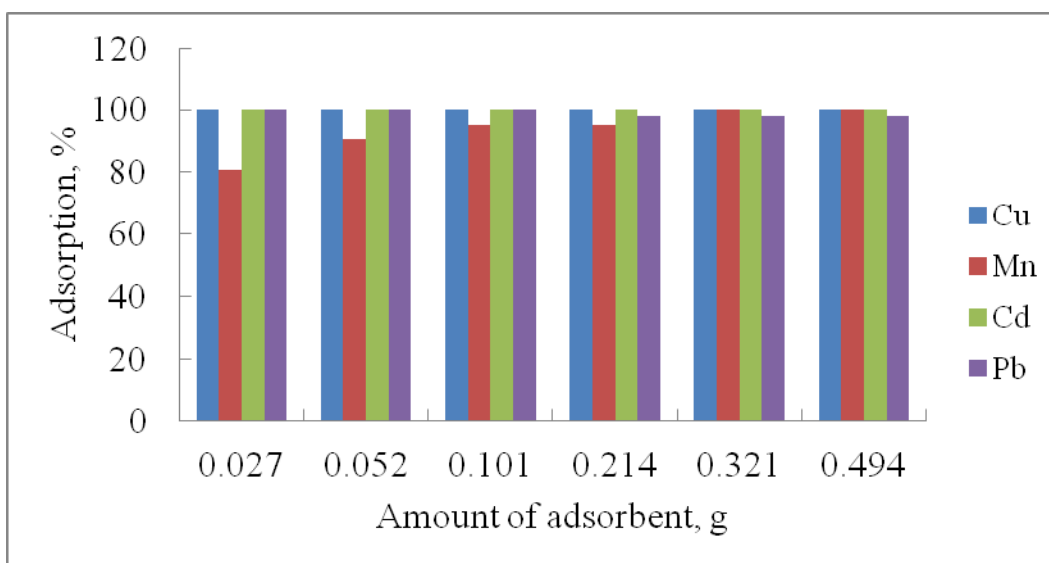


Fig. 3-35 吸着材量の影響

全液量 : 60 mL、緩衝溶液 (pH 4.70) : 5 mL、モデル溶液 : 5 mL (Cu, Mn : 各 125 μ g、Cd : 50 μ g, Pb : 250 μ g)、吸着材量 : 0.03 g ~ 0.5 g、平衡時の pH: 4.19 ~ 4.37、攪拌時間 : 90 分間

3-13 Cu, Mn, Cd, Pb のイミノ二酢酸錯体および EDTA 錯体の安定度定数

これまでの検討結果より Mn^{2+} は、他の金属イオンに比べて共存する塩の量および吸着材量の変化さらに pH の変化に対して影響を受けやすいことが明らかとなった。一方、 Cu^{2+} や Pb^{2+} は幅広い pH 領域で抽出され、共存元素の影響も小さいことが分かった。これは IRY-HW と各種金属との相互作用が、キレート官能基と金属の安定度定数に大きく依存し、安定度定数が大きい金属ほど吸着されやすいためであると考えられる。この解釈の妥当性は Table 3-5 に示された 4 金属イオンとイミノ二酢酸および EDTA との安定度定数 ($\log k$) の比較において明らかである。

イミノ二酢酸と Mn^{2+} との錯体の安定度定数は報告されていないが、Mn-EDTA に関しては

キレート試薬	金属元素			
	Cu	Pb	Cd	Mn
イミノ二酢酸	10.63	7.45	5.73	—
EDTA	18.8	18.04	16.46	14.04

Table 3-5 のように求められており、ここに示した 4 金属の中では最も小さい値である。従って、Mn-イミノ二酢酸においてもその安定度定数は最小と考えられる。

Table 3-5 イミノ二酢酸および EDTA と Cu, Pb, Cd, Mn との安定度定数

全液量：60 mL~80 mL、緩衝溶液 (pH 4.70)：5 mL~20 mL、モデル溶液：5 mL (Cu, Mn：

各 125 μg 、Cd：50 μg 、Pb：250 μg)、吸着材充填量：1.0 g、流速：10 mL/min

脱着条件 脱着液：1M HNO_3 20 mL、流速：2.6 mL/min、最終の液量：25 mL

3-14 最大吸着容量の検討

吸着材の金属イオン (Cu, Mn, Cd, Pb) に対する吸着容量を知るために、100mL ビーカを 4 個用意し、これらに 60 °C で乾燥した IRY-HW を 0.05 g ずつ採取する。各ビーカに 1 種類の金属イオン 100 mg (10 mg/mL 溶液 10 mL) をそれぞれ加えた。このとき、吸着材量に対して十分な量の金属イオンを加えてそれ以上金属が吸着しない状態にする。その後、純水で全量を約 50 mL にする。pH を 5 付近に調整してから室温で 90 分間攪拌し錯体を調製する。吸着材 0.10 g についても同様に操作し、錯体を調製する。得られた錯体をガラスフィルターでろ過してから純水で十分洗浄した後、2M HNO₃ 20 mL で吸着材から金属を脱着した。脱着液を適切な濃度に希釈した後、原子吸光分析し吸着材の吸着容量を求めた。結果を Table 3-6 に示した。これらの値は、IRY の吸着容量と比較すると約 2 倍の値である。また、他の吸着材と比較するとかなり大きな値であり、吸着容量の点においても優れていることが分かる。

Table 3-6 最大吸着容量

Element	Amount of adsorbent (g)	Capacity (mg/g)	Capacity (mmol/g)	Mean (mmol/g)
Cu	0.05450	100.9	1.59	1.61
	0.10663	103.2	1.62	
Mn	0.05287	85.1	1.55	1.55
	0.10614	84.8	1.54	
Cd	0.05437	220.7	1.96	1.94
	0.10668	215.6	1.92	
Pb	0.05581	394.2	1.90	1.84
	0.10381	366.1	1.77	

3-15 地下水試料の分析

IRY-HW を用いて微量金属イオンを固相抽出する際の最適条件に基づいて、地下水試料中の目的元素の分離分析を行った。

地下水 500 mL を採取し、これに緩衝溶液 (pH=4.70) を 10 mL 加えて pH を調整した。この溶液をカラム (IRY-HW, 1.0 g) に流速 10 mL/min で通液する。カラムからの流出液の pH の平均は (n=4) 4.63 であった。カラムを純水薬 25 mL で洗浄した後、溶離液として 2M HNO₃ 20 mL を 2.6 mL/mL の流速で流し吸着した金属イオンを脱着した。脱着液の全量をメスフラスコで 25 mL としてから原子吸光分析した。次に同じ地下水試料を 500 mL 採取し、これに金属イオンのモデル溶液を 3 mL および緩衝溶液 10 mL を加え pH を調整後カラムに通液し金属イオンを吸着させた。カラムからの流出液の pH の平均は (n=4) 4.70 であった。上に示した操作と同様に調製した溶液を原子吸光分析し、添加した金属イオンの回収率を求めた。その結果を Table 3-7 に示した。これから分かるように、いずれの元素も 95 % 以上の回収率であった。また、今回選定した地下水試料中の目的金属イオンは、20 倍濃縮しても検出されなかった。

Table 3-7 地下水の分析結果

Element	Added (μg , 0.5 L ⁻¹)	Found (μg , 0.5 L ⁻¹)	Recovery (%)
Cu	0	ND	
	75	73.4 $\pm$ 1.4	97.9
Mn	0	ND	
	75	75.8 $\pm$ 1.4	101.1
Cd	0	ND	
	30	30.0 $\pm$ 0.0	100.0
Pb	0	ND	
	150	143 $\pm$ 3.0	95.3

Sample volume : 0.5 L, Final volume: 25 mL, ND : not determined

4. 結言

1) 環境試料中の微量重金属イオンを分離定量するための前処理法として様々な分離技術があるが、本事業は固相抽出を分離技術として利用した分離分析法の開発を目的として行われたものである。今回、再生セルロース繊維にキレート官能基としてイミノ二酢酸を化学修飾したキレート繊維（キレストファイバーIRY-HW吸着材）を吸着材として選定し、初めにその材料の分光学的および熱的性質を調べ、特性を明らかにした。次に金属イオンに対する吸着特性を調べ、吸着メカニズムおよび微量 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} の分離濃縮における最適な抽出条件を確立した。

2) キレート繊維 IRY-HW は、熱的安定性に優れ、約 250°C 以上でようやく分解が始まり、その後 2 段階あるいは 3 段階で分解が進んでいくことが明らかとなった。また吸着材に金属イオンが結合すると Cu-IRY-HW 錯体以外では分解の始まるの温度が吸着材よりもわずかに高くなる傾向が認められた。

3) 赤外分光光度法により吸着材および金属を吸着した試料（錯体）の分光学的特性を検討したところ、金属が吸着すると CO_2 の逆対象伸縮振動（ 1600 cm^{-1} 付近）あるいは対象伸縮振動（ 1400 cm^{-1} 付近）に帰属される新しいピークが認められるが、吸着材のOH基と重なるために幅広いピークとなって観測された。新しいピークの出現からイミノ二酢酸の $-\text{COOH}$ のプロトンが外れてそこに金属イオンが結合することが分かった。

4) 吸着材 IRY-HW は、セルロースを基材にしているため安全性、化学的安定性および親水性に優れ取扱いが容易であることが確認できた。さらに、水溶液中の微量重金属イオンを幅広い pH 領域において迅速に吸着できることが認められた。

5) 吸着された金属イオンは希薄な塩酸や硝酸の水溶液で容易に脱着できた。また吸着材は、繰り返し使用でき吸着 - 脱着を 1 回とした場合、少なくとも 50 回以上使用可能であった。

6) 吸着材の金属に対する吸着容量は、元素によって当然異なるが、IRY-HW は従来の吸着材（キレストファイバーIRY）に比べ高い値を有することが確認できた。これはセルローズ繊維に対するキレート官能基の修飾率が約 2 倍（窒素の含有率から確認できる）高いためと結論付けられた。

7) アルカリ金属やアルカリ土類金属が高濃度に共存しても目的金属イオン（ Mn^{2+} 以外）を選択的に分離濃縮できた。従って、本吸着材は塩化ナトリウムを主成分とした食塩中の微量重金属イオンの分離分析にも有効であることが確認できた。

8) 最適条件に基づいて、地下水 500 mLを固相抽出し 20 倍濃縮したが、目的金属イオン濃度が低すぎて検出されなかった。本固相抽出法の信頼性を評価するために同じ試料に目的金属イオンを微量添加し、それらを抽出したところ 95 %以上の回収率であった。このことから、IRY-HWを吸着材とした固相抽出法は、地下水、河川水など環境試料中の微量 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} を機器分析する際の前処理法として優れていることが明らかとなった。

5. 今後の方針

本年度は、キレート繊維（キレストファイバーIRY-HW）の熱的性質および分光学的性質を調べた。その後、微量重金属イオン（ Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ）を固相抽出する際の最適条件を検討した。その結果、取り扱ったキレート繊維の吸着材としての有用性が確認できたので来年度以降は、その実用性を検討する予定である。そのために環境試料（地下水、河川水、海水など）あるいは海塩試料などの実際試料への応用を試みる。また得られた成果については関連する学会での発表や専門誌への論文投稿という形で広く公表する。さらに発展性あるものについては引き続いて研究を継続すると共に、セルローズ繊維を基材とした新規吸着材あるいは高分子樹脂を基材とした吸着材の研究開発も進めていく予定である。

研究組織

研究代表者

赤間美文（明星大学理工学部総合理工学科環境生態学系教授）

研究分担者

物部芳紀（一般社団法人日本海事検定協会理化学分析センター）

伊藤真利亜（明星大学理工学部総合理工学科非常勤講師）

戸館 一（一般社団法人日本海事検定協会理化学分析センター）

西ヶ谷裕貴（一般社団法人日本海事検定協会理化学分析センター）

杉浦美由樹（一般社団法人日本海事検定協会理化学分析センター）

新堀清正（一般社団法人日本海事検定協会理化学分析センター、理事・センター長）

研究協力者

床井 建（一般社団法人日本海事検定協会顧問）

西田紀彦（一般社団法人日本海事検定協会理化学分析センター）

山口範章（一般社団法人日本海事検定協会理化学分析センター）

委員会開催日：第1回 平成24年7月12日、 第2回 平成24年9月28日

第3回 平成24年12月14日

文献

- 1) Y. Akama, K. Yamada, O. Itoh, *Anal. Chim. Acta*, 485(2003)19-24.
- 2) 赤間美文、山田孝二、伊藤 治、日本海水学会誌、58 (2004) 52-56.
- 3) 古閑美由樹、山田孝二、伊藤 治、南部信義、赤間美文、日本海水学会誌、59(2005)267-272.
- 4) Y. Akama, *Cellulose Chem. Technol.*, 40(2006)393-398.
- 5) 赤間美文、槻木智史、安藤 巧、山田孝二、伊藤 治、南部信義、日本海水学会誌、61(2007)276-280.
- 6) 竹森茂夫、山田孝二、伊藤 治、南部信義、赤間美文、分析化学、53(2004)841-845.
- 7) 安藤 巧、槻木智史、伊藤 治、赤間美文、分析化学、57(2008)1027-1032.
- 8) Y. Zhou, A. Tong, Y. Akama, *Cellulose Chem. Technol.*, 40(2006)513-518.
- 9) 山本智也、宮脇健太郎、伊藤 治、赤間美文、日本海水学会誌、64(2010)170-176.
- 10) 槻木智史、山田孝二、伊藤 治、南部信義、赤間美文、分析化学、57(2008)1033-1038.
- 11) Y. Akama, T. Ueda, *Cellulose Chem. Technol.*, in press.
- 12) Y. Zhou, Q. Jin, T. Zhu, Y. Akama, 187(2011)303-310.