

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

報 告 書

平成 26 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)

要旨

固相抽出法は有機溶媒を使用せずに簡単な操作で目的成分を高濃度に濃縮できるという利点がある。固相抽出に用いられる吸着材には、シリカゲル、高分子樹脂、セルロースなどがあるが、再生セルロース繊維を基材としたイミノ二酢酸型吸着材であるキレストファイバーIRY-HW（以下 IRY-HW と略す）に注目し、Cu, Mn, Cd, Pb などの分離濃縮に利用してきた。IRY-HW は、親水性、安定性、安全性に優れ、微量金属を迅速に吸着できるという特長がある。また、IRY-HW におけるイミノ二酢酸の修飾量は、約 2mmol/g で、他の類似の吸着材と比較して大きな値である。

本研究は、IRY-HW を用いた固相抽出法の開発を目的とし、バナジウム (V)、インジウム (In)、ガリウム (Ga) を抽出する際の基礎的条件およびその実用性について検討したものである。

2 章では V の固相抽出について記述した。V を含む水溶液の pH を 2.8~4.3 に調整し、10 分間程度の攪拌で、V は定量的に吸着分離された。また、IRY-HW に V を吸着させる際、他のイオンを単独で 10 倍量共存させたが影響は認められなかった。カラム法によって、V は約 133 倍に濃縮できた。Langmuir 式から得られた IRY-HW における V の飽和吸着量は、約 0.9mmol/g であった。本法を各種水試料に応用したところ、V 濃度が 0.4 μ g/500mL、1.4 μ g/500mL、5.1 μ g/500mL の試料では、回収率が 94%以上であった。また C.V.値は 2.5% 以下であった。

3 章では、Ga の固相抽出条件について検討した結果を記述した。Ga は、pH3.4~6 の領域で、20 分間以上攪拌すれば定量的に抽出できた。水試料中の微量 Ga を固相抽出するのに IRY-HW は有効な吸着材であることが示唆された。

金属を吸着した IRY-HW の IR スペクトルを解析した結果、金属イオンはカルボキシル基に結合していることが明らかとなった。

4 章では、In の固相抽出について記述した。In の抽出における基礎的条件を検討した後、金属亜鉛を実試料として、IRY-HW の実用性を評価した。In は亜鉛精錬の副産物であるため、Zn との相互分離は重要である。In が定量的に抽出できる pH 領域は 1.6~8.0 で、Zn は pH4.0 ~8.0 であり、pH1.6~2.0 の狭い領域で抽出すれば、相互分離が可能であることが分かった。この pH 領域では In 0.15 mgに対して 10000 倍の Zn が共存しても影響なく In を抽出できた。IRY-HW の In に対する飽和吸着容量は 1.5 mmol/g であった。本法は、Zn 中の In の選択的な分離法として優れていることが明らかとなった。

目次

第 1 章	はじめに	1
1-1	目的	
1-2	背景	
1-3	25 年度の研究計画	
1-4	25 年度の研究成果および進捗状況	
1-5	成果概要	
第 2 章	キレート繊維 IRY-HW による V の固相抽出	3
2-1	緒言	
2-2	実験	
2-2-1	装置	
2-2-2	試薬	
2-2-3	IRY-HW と金属イオンとの化学結合	
2-2-4	V-IRY-HW 錯体の合成	
2-2-5	V の固相抽出操作	
2-2-6	バッチ法	
2-2-7	カラム法	
2-3	結果と考察	
2-3-1	pH と吸着率との関係 (バッチ法)	
2-3-2	吸着材量と吸着率の関係 (バッチ法)	
2-3-3	攪拌時間の影響 (バッチ法)	
2-3-4	共存イオンの影響 (バッチ法)	
2-3-5	流速の影響 (カラム法)	
2-3-6	吸着に及ぼす試料溶液の量及び脱着液の量の影響	
2-3-7	IR スペクトル	
2-3-8	IRY-HW 及び V-IRY-HW 錯体の熱分析	
2-3-9	吸着等温線と Langmuir プロット添加回収実験	
2-3-10	添加回収	

2-4 本章のまとめ

第3章 キレート繊維 IRY-HW による Ga の固相抽出・・・・・・・・・・18

3-1 緒言

3-2 実験

3-2-1 装置と試薬

3-2-2 Ga-IRY-HW 錯体の合成

3-3 結果と考察

3-3-1 バッチ法による Ga の抽出操作

3-3-2 pH の影響

3-3-3 攪拌時間の影響

3-3-4 吸着材量の影響

3-3-5 IRY-HW 及び Ga-IRY-HW の IR スペクトル

3-3-6 IRY-HW 及び Ga-IRY-HW 錯体の熱分析

3-3-7 IRY-HW に対する Ga の吸着容量

3-4 本章のまとめ

第4章 キレート繊維 IRY-HW による In の選択的固相抽出・・・・・・・・・・24

4-1 緒言

4-2 実験

4-2-1 装置と試薬

4-2-2 In-IRY-HW 錯体合成

4-2-3 吸着操作

4-2-4 バッチ法による In の吸着操作

4-2-5 カラム法による In の吸着操作

4-3 結果と考察

4-3-1 pH の影響 (バッチ法)

4-3-2 流速の影響 (カラム法)

4-3-3 吸着材の量の影響 (バッチ法)

4-3-4 攪拌時間の影響 (バッチ法)

4-3-5	試料溶液の量の影響（カラム法）
4-3-6	脱着液の量の影響（カラム法）
4-3-7	吸着等温線と Langmuir プロット
4-3-8	In-IRY-HW 錯体の IR スペクトル
4-3-9	実際試料からの In の回収実験
4-4	本章のまとめ

5 章	結論と今後の方針	35
-----	----------	----

謝辞	36
----	----

文献	37
----	----

研究組織	38
------	----

第1章 はじめに

1-1 目的

本研究は、キレストファイバーIRY-HW（以下 IRY-HW と略、Fig. 1-1）を用いた金属の固相抽出法の開発を目的としたもので、今回 V、Ga、In を固相抽出する際の基礎的条件を詳細に検討した。さらに、地下水や金属亜鉛などの実際試料の分析に利用し、吸着材としての IRY-HW の有効性を評価した。IRY-HW は、再生セルロース繊維にイミノ二酢酸を化学修飾した吸着材で、キレストファイバーIRY（IRY と略）と化学構造は同じであるが、イミノ二酢酸の修飾率が異なる。これらはセルロースを基材にしているために親水性、安定性、安全性に優れ、微量金属を迅速に吸着できるという性質がある。本研究は、天然資源の有効活用および環境に負荷を与えない材料の使用という点においても有用な研究といえる。

1-2 背景

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。その中で固相抽出法では、有機溶媒を使用しない、環境負荷も小さいなどの特長を有する。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いという利点がある。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。このような背景のもと、我々はセルロースを基材にしたキレート繊維 IRY-HW による金属の固相抽出に注目した。セルロースは、地球上に最も多く存在する天然高分子で取り扱いやすく、安定性に優れ、安全性が確保され、経済的にも優れた材料と言える。これまでに我々は、IRY¹⁻⁵⁾の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を行ってきた。

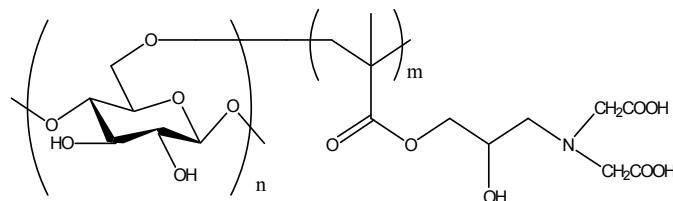


Fig. 1-1 IRY-HW の化学構造

1-3 25 年度の研究計画

- ① 24 年度に得られた成果の報告
- ② IRY-HW による V、In の固相抽出法の検討
- ③ IRY-HW による Cr、Pd の固相抽出法の検討
- ④ 伊豆諸島の地下水採取及びレアメタル（V、W など）の測定

1-4 25 年度の研究成果および進捗状況

- ① 日本海水学会（2013 年度第 64 年会で口頭発表）
- ② IRY-HW による V の固相抽出法を検討し、その実用性を評価した。（論文作成中）
- ③ IRY-HW による In の固相抽出法を検討し、その実用性を評価した。（論文投稿中）
- ④ IRY-HW による Ga の固相抽出法を検討した。応用に関しては、26 年度継続する。
Cr、Pd は IRY-HW からの脱着が困難であることが判明した。
- ⑤ 八丈島の地下水の採取及び V の固相抽出（26 年度も継続）

1-5 成果概要

本公益目的事業は、24 年度から継続して実施されている共同研究で、微量金属を分析するための前処理手段に利用されている固相抽出法の開発を目的としている。

本年度の研究は、微量金属イオン（V、In、Ga）の分離濃縮に、IRY-HW を用いた固相抽出法について検討したものである。

固相抽出に用いた IRY-HW 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吸着材である。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、安全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という利点がある。吸着材 1g 当たりのキレート官能基の修飾量は、IRY の約 2 倍であった。金属を吸着した吸着材の IR スペクトルからカルボキシル基に金属元素が結合していることが明らかとなった。

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ために、溶液の pH を幅広く変化させて吸着に及ぼす影響を検討した。V の固相抽出は pH 3.0 付近、In は pH 3.5、Ga は pH 4.0 が適当であった。また吸着材に吸着した金属は、希薄な酸性の溶離液を用いれば容易に脱着できた。本研究では希 HNO_3 を用いた。今回、対象とした V、Ga、In は、

Cu、Mn、Cd、Pbと同様 IRY-HW によって短時間に吸着された。

目的イオン以外の金属を単独で過剰に添加して、その影響を調べた。吸着材量が十分存在する場合には、影響は認められなかった。IRY-HW を各種水試料中の V の分析に応用したところ、V の濃度が 0.4 μ g/500mL、1.4 μ g/500mL、5.1 μ g/500mL の試料から V の回収率は 94%以上で、C.V.値は 2.5%以下であった。

In は亜鉛精錬の副産物であるため、Zn との相互分離は重要である。In、Zn 共に広範囲の pH 領域で定量的に抽出できた。pH 2.0 付近で抽出すれば、相互分離が可能であることが分かった。本法は、Zn 中の微量 In の選択的な分離法として優れていることが明らかとなった。

Ga は、酸性領域で IRY-HW により定量的に抽出できることが分かった。本研究により、水試料中の微量 Ga を固相抽出するのに IRY-HW は有効な吸着材であることが示唆された。

第 2 章 キレストファイバーIRY-HW による V の固相抽出

2-1 緒言

これまでの研究結果 IRY-HW は様々な金属の分離濃縮に利用できることが明らかであるが、V のように様々な酸化状態を有する元素の固相抽出は興味深い。本章は、微量 V の固相抽出を目的とした研究内容である。初めに抽出条件を詳細に検討し、その後環境試料中の V を定量し、IRY-HW の実用性を検討した。

V はレアメタルの一つで、工業的に重要な金属である。これまでに水溶液中の微量 V の固相抽出に関して、様々な研究が報告¹³⁻¹⁶⁾されているが、再生セルロースを基材にした吸着材による固相抽出は見当たらない。

2-2 実験

2-2-1 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には、EYELA 製のミニポンプ MP-1000 を用いた。試料溶液攪拌には 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。

2-2-2 試薬

V 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：基本的抽出条件を検討するのに、V の濃度が 1.0 mg/L の溶液をモデル溶液とした。

緩衝液は、pH 0.5 ~ 2.5 : 1 M HCl - 1 M CH₃COONH₄, pH 3.0 ~ 6.5 : 1 M CH₃COONH₄ - 1 M CH₃COOH, pH 7.5 ~ pH 10.0 : 1 M CH₃COONH₄-1 M NH₃ の混合溶液である。

すべての水は、Elix 装置（ミリポア製）で 15.0 MΩ・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関する報告は少ない。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、1.0 g 当たり 2.0 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。

2-2-3 IRY-HW と金属イオンとの化学結合

これまでに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として IRY が合成されている。IRY-HW は、従来の IRY 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、IRY と比較して、イミノ二酢酸の修飾率が高い（IRY の場合約 1.0 mmol/g であるが、IRY-HW は、約 2.0 mmol/g である）ことから、合成条件が異なるものと思われる。

IRY-HW と金属イオンの化学反応式を Fig. 2-1 に示した。(1)の場合、骨格の部分は

R で示した。金属イオン (M^{2+}) が吸着する場合、イミノ二酢酸のカルボキシル基の H^+ が外れ金属が結合するが $C=O$ は結合に関与しない。(2)の場合、 COO^- が結合に関与し、Fig.2-1-(2)のようにになっている。いずれの場合も結合に際して、2 個のプロトンと交換が起こりキレート環が形成されて、さらに窒素原子も金属に配位し安定化するものと思われる。一般に酸性領域では、プロトンが増えるため金属イオンの吸着率が悪くなる。また金属イオンは、それぞれ異なった配位数を有するので、それを満足するために水分子がいくつか配位した状態で吸着すると考えられる。(1), (2)のいずれかを取っていると推測している。

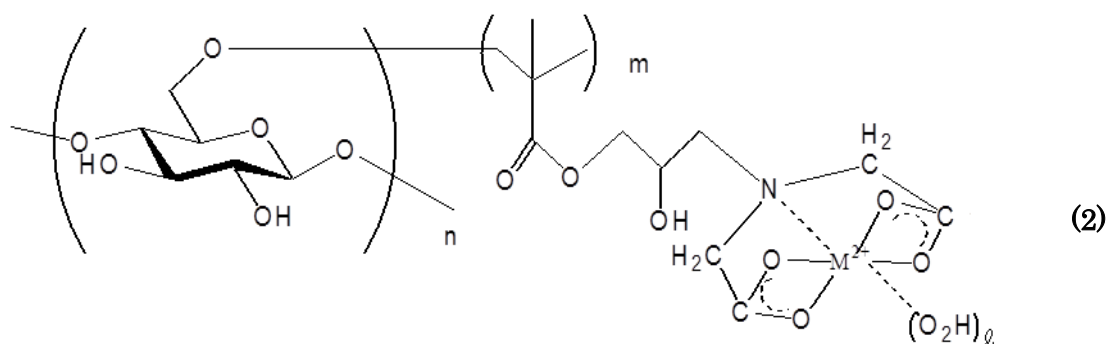
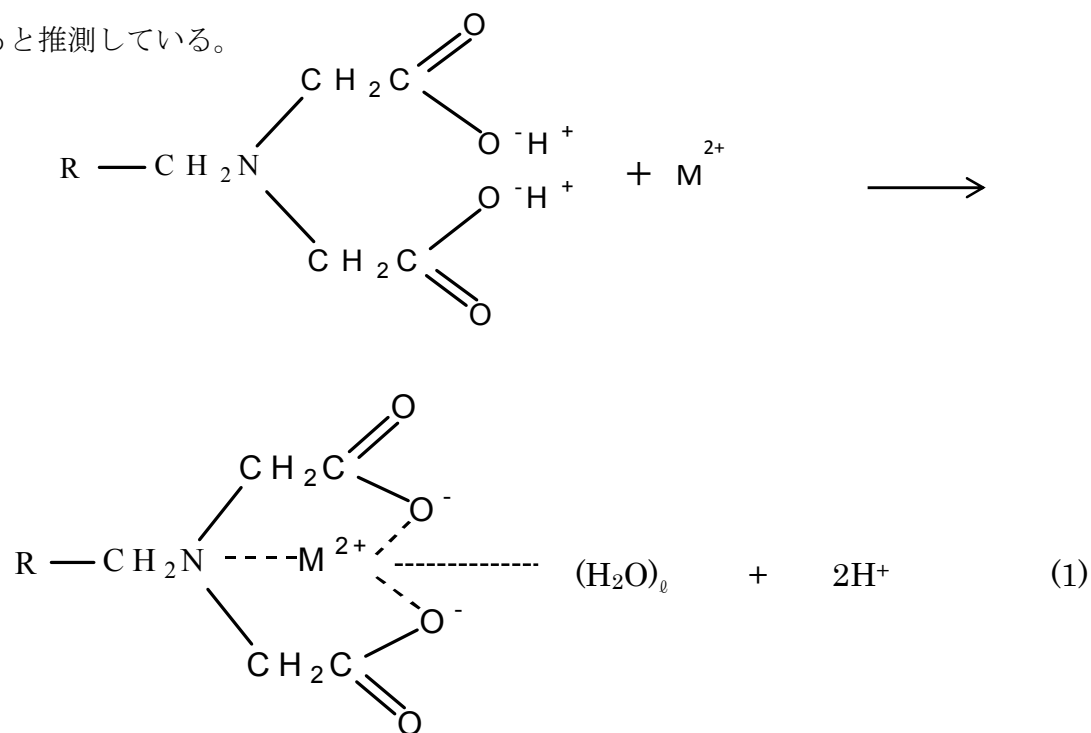


Fig. 2-1 吸着材と金属イオンの化学結合

2-2-4 V-IRY-HW 錯体の合成

IRY-HW に V が吸着した試料の分光学的特性および熱的性質を調べる目的で、V-IRY-HW 錯体を合成した。

V-IRY-HW 錯体の合成：V-IRY-HW 錯体の場合は、カラムに 0.50 g の吸着材を詰め、そこに、pH を 3.5 に調製した高濃度 V 溶液 100mL を通液し錯体を合成した。この錯体を純水で十分洗浄した後、カラムから取り出し約 60℃で乾燥して測定試料とした。

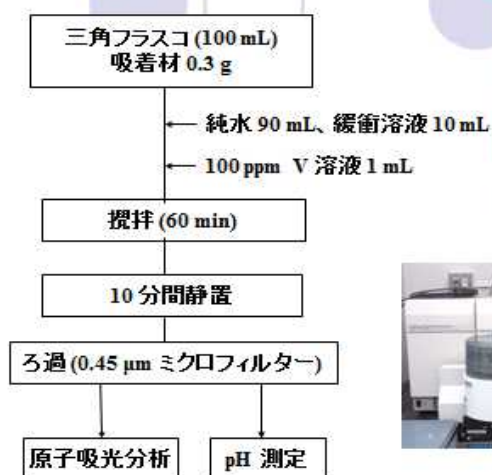
2-2-5 V の固相抽出操作

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、バッチ法 (Fig. 2-2) あるいはカラム法 (Fig.2-3) があるが、本研究では検討項目に応じてこれらを使い分けた。

2-2-6 バッチ法

共栓付き三角フラスコ 100 mL に V 0.1 mg (V 100 ppm 溶液 1.0 mL)、緩衝溶液 (pH3.5) 10 mL、純水 90 mL を加え全量を 101 mL とした。この溶液に吸着材 0.3 g を加え、60 分間攪拌した。上澄み液を、孔径 0.45 μm のマイクロフィルターでろ過した後、原子吸光分析し V の吸着量を求めた。

実験操作 (バッチ法)



原子吸光光度計

Fig. 2-2 バッチ法による V の固相抽出フローチャート

2-2-7 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 78 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 12 mm である。予め 1M 硝酸約 20 mL で吸着材を洗浄した。その後、純水を通液し吸着材を十分洗浄した。緩衝溶液を約 10 mL 流しカラムの調整を行った後、V のモデル溶液（V:1.0 mg/L、pH3.5）を 20 mL/min で通液した。最後に 1 M HNO_3 30 mL を 3.0 mL/min の流速でカラムに流し、吸着した V を脱着した。

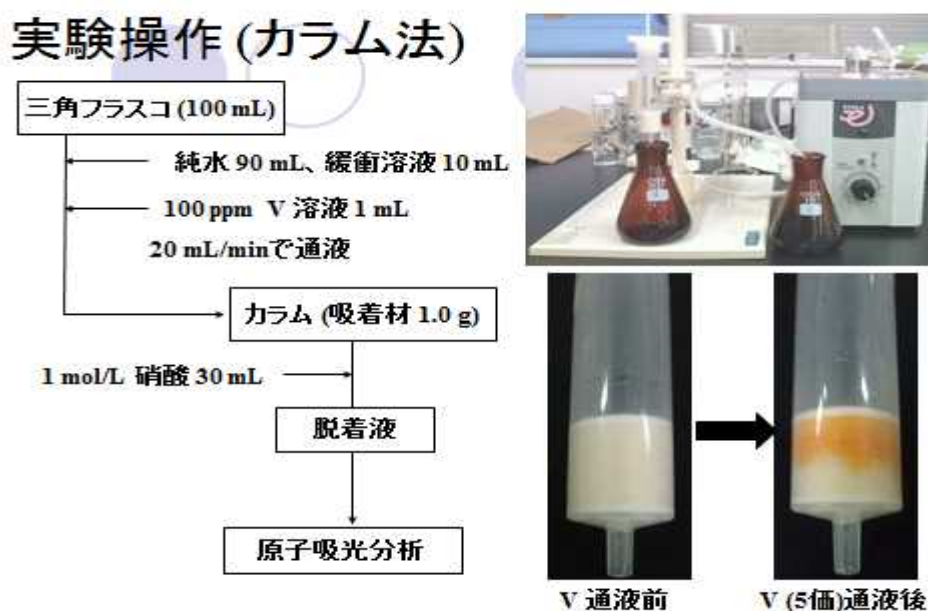


Fig. 2-3 カラム法による V の固相抽出フローチャート

2-3 結果と考察

2-3-1 pH と吸着率との関係（バッチ法）

溶液の pH を 1~11 の領域で変化させ、IRY および IRY-HW に対する V の吸着率を調べた。その結果、pH 2.8 ~ 4.3 の領域でほぼ 100 %の吸着率であった。また、IRY と IRY-HW に対する V の吸着挙動に違いは認められなかった。結果を Fig. 2-4 に示した。以後の実験では、pH 3.5 付近で抽出することにした。

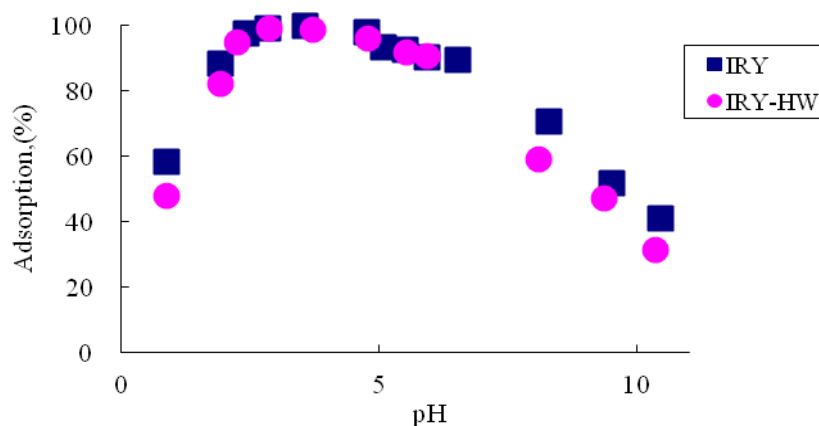


Fig. 2-4 pH と吸着率との関係

2-3-2 吸着材量と吸着率の関係 (バッチ法)

V 0.1 mg に対して、吸着材の量を 0.01 g~0.4 g の範囲で変化させてその影響を調べた。その結果、吸着材量は 0.1 g 以上で、V の吸着率はほぼ 100 %であった。また、IRY および IRY-HW に大きな違いは認められなかった。結果を、Fig. 2-5 に示す。この結果に基づいて以後の実験では、吸着材量を 0.3 g とした。

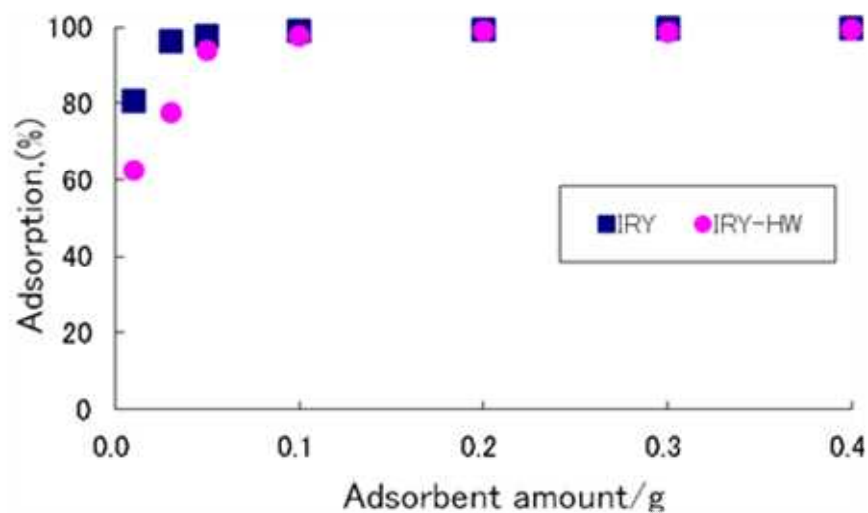


Fig. 2-5 吸着材量と吸着率の関係

2-3-3 攪拌時間の影響（バッチ法）

攪拌時間を1~180分間の範囲で変化させて、その他の条件を固定して影響を調べた。その結果、Fig. 2-6 に示されるように 30 分間以上の攪拌でほぼ 100 %の吸着率を示した。以後攪拌時間は余裕をもって 60 分間とした。

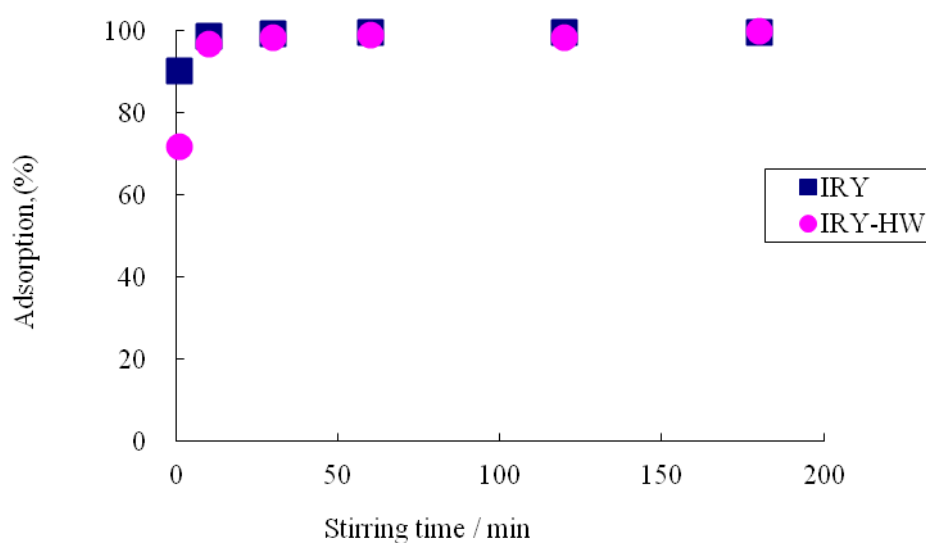


Fig. 2-6 攪拌時間の影響

2-3-4 共存イオンの影響（バッチ法）

0.1 mg の V が含まれる溶液に、各種金属イオンを単独で 1.0 mg 加えて V の吸着に及ぼす影響を検討した。その結果を Fig. 2-7 および Table 2-1 に示した。いずれの元素も 1.0 mg 共存では V の吸着に全く影響を与えなかった。これは、0.30 g 以上の吸着材量を用いた場合、V を含む全ての元素が一括で吸着されたため、影響が認められなかったものと考えられる。

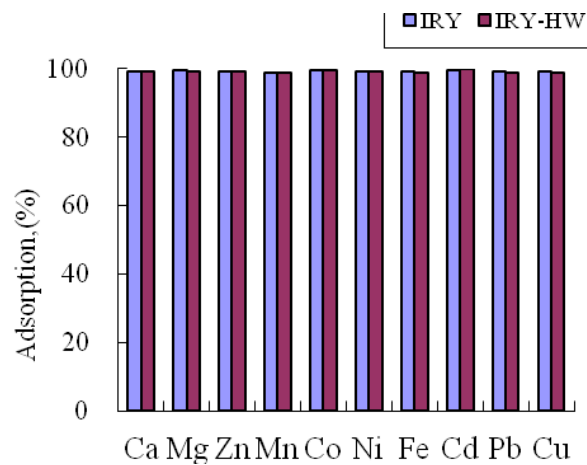


Fig. 2-7 共存イオンの影響

Table 2-1 共存イオンの影響

Added ions	Adsorption,%	
	IRY-HW	IRY
Ca	99.2	99.1
Mg	99.3	99.4
Zn	99.0	99.1
Mn	98.9	98.9
Co	99.4	99.5
Ni	99.3	99.2
Fe	98.7	99.1
Cd	99.7	99.6
Pb	98.7	99.2
Cu	98.8	99.1

V : 0.1mg, Added ion : 1.0mg each ion

2-3-5 流速の影響（カラム法）

2-2-7 で調製されたカラムに、V の水溶液を通液する際の吸着に及ぼす流速の変化と回収率の関係を検討した。その結果、流速 3～22 mL/min の範囲で、V は定量的に吸着され、回収率はほぼ 100 %であった。Fig. 2-8 に流速と回収率の関係を示した。以後の実験では、流速を 20 mL/min とした。

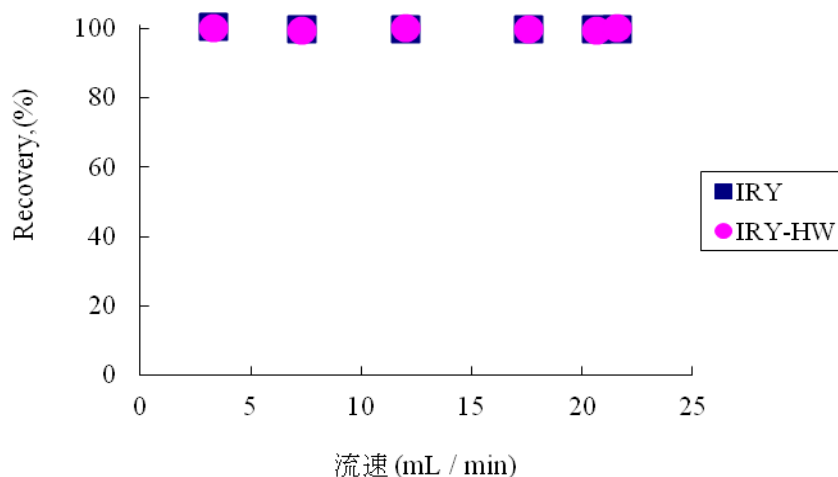


Fig. 2-8 流速の影響

2-3-6 吸着に及ぼす試料溶液の量および脱着液の量の影響（カラム法）

V を吸着させる際の試料溶液の量を 100 mL から 2000 mL の範囲で変化させて、その影響を検討した。Fig. 2-9 に示すように検討した領域においては、影響なくほぼ 100% の回収率であった。

また、吸着した V を脱着するのに HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 を用いたが、違いは認められなかった。以後脱着には HNO_3 を使用した。 HNO_3 の濃度を 1 M および 2 M と変えて、IRY-HW に吸着した V の脱着を検討した結果を Fig. 2-10 に示した。2 M HNO_3 10 mL 以上で V を定量的に回収できた。今後の実験では、余裕もって、2 M HNO_3 15 mL（あるいは 1 M HNO_3 30 mL）とした。この結果から、本実験では、V を約 133

倍（2000/15）濃縮できることが分かった。

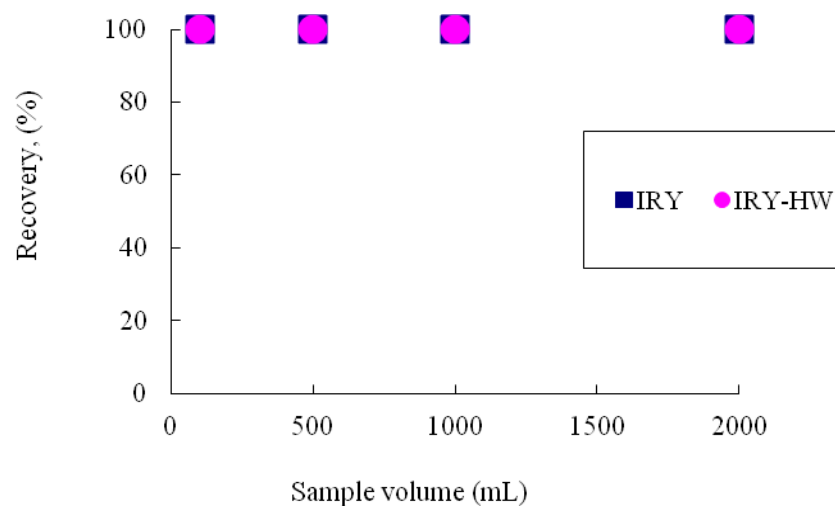


Fig. 2-9 吸着に及ぼす試料溶液の量の影響

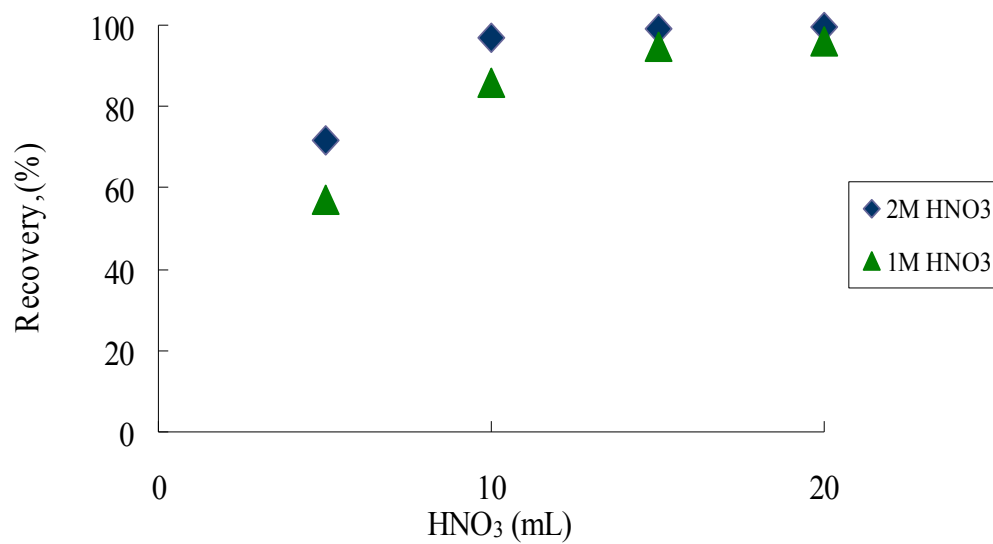


Fig. 2-10 脱着液の量の影響

2-3-7 IR スペクトル

IRY-HW および IRY-HW に V が結合した V-IRY-HW 錯体の IR スペクトルを Fig. 2-11 に示した。IRY-HW および V-IRY-HW 錯体の IR スペクトルに観測される 1720cm^{-1} の強いピークは、架橋剤およびキレート官能基に存在する $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動に帰属される。 1630cm^{-1} 付近に観測されるピークは、 CO_2 の逆対称伸縮振動に帰属される。また、 1390cm^{-1} 付近に観測されるピークは、 CO_2 の対称伸縮振動に帰属される。IRY-HW および V-IRY-HW 錯体の IR スペクトルを比較すると、V-IRY-HW 錯体において 1390cm^{-1} および 1630cm^{-1} 付近のピーク強度が強くなっていることが分かる。このことは V が吸着材のイミノ二酢酸の CO_2 と結合しているためであると考えられる。なお IRY-HW の 1720cm^{-1} のピーク強度が、V が結合した V-IRY-HW 錯体においてそれほど弱くならなかったのは、架橋剤のエステル結合(COO)の $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動が反映されたためであると考えられる。

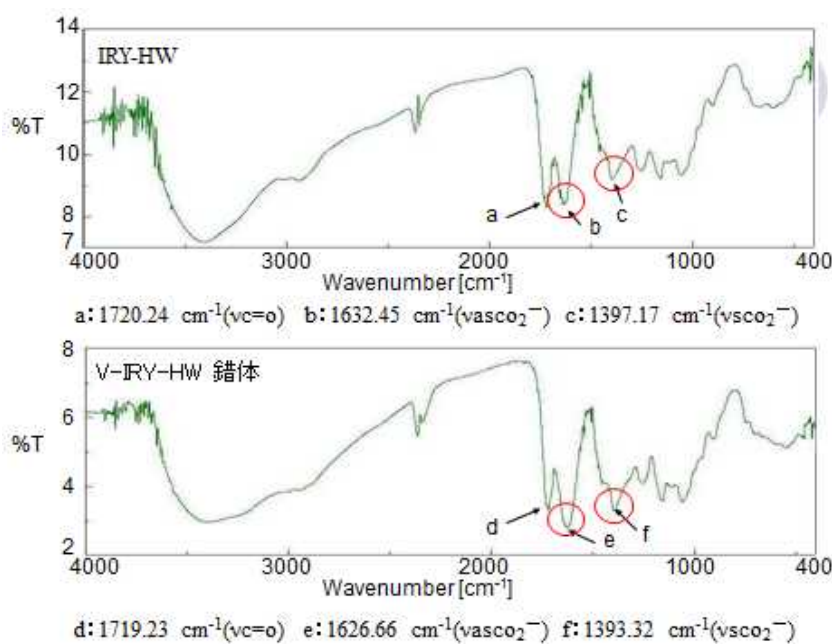


Fig. 2-11 IRY-HW および V-IRY-HW 錯体の IR スペクトル

2-3-8 IRY-HW および V-IRY-HW 錯体の熱分析

昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、空気中で $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、IRY-HW および V-IRY-HW 錯体の熱分析を行った。TG 曲線にみられる 1 段階目の減量は、吸着材に含まれる水分の揮発によるものであると考えられる。2 段階目、3 段階目の発熱を伴った減量は吸着材の

分解によるものである。分解の始まりの温度は、2 段階目、3 段階目いずれの場合も V-IRY-HW 錯体の方が低いことが分かる。これは、吸着材に結合している V が分解に関与しているためではないかと思われる。 IRY-HW および V-IRY-HW 錯体の熱分析結果を Fig. 2-12 および Fig. 2-13 に示した。

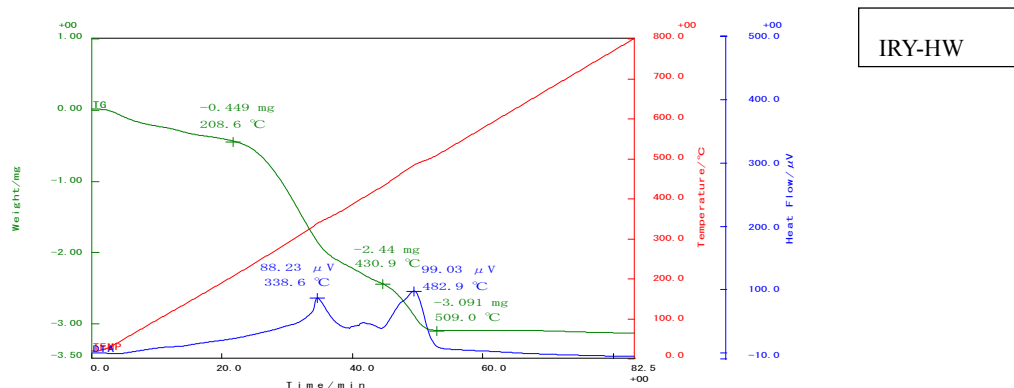


Fig. 2-12 IRY-HW の TG-DTA 曲線

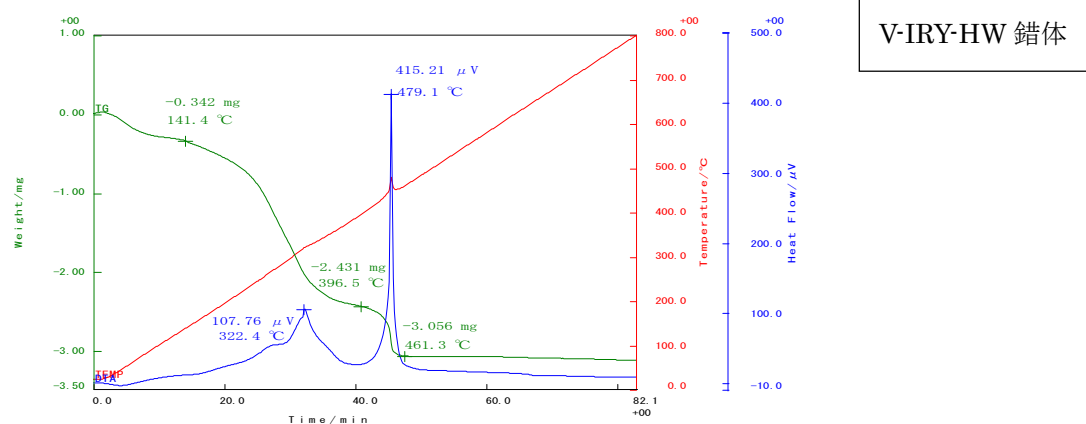


Fig. 2-13 V-IRY-HW 錯体の TG-DTA 曲線

温度:室温～800℃ 雰囲気:空気 昇温速度:10.0℃/min

試料量:3.0 mg 標準物質:α-アルミナ

2-3-9 吸着等温線と Langmuir プロット

V 濃度を 1 ～50 mg/L の範囲で、pH を 3.5 ± 0.3 に固定した溶液 100 mL に吸着材を 0.02 g 加えて、室温 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ で 60 分間攪拌し、V の平衡濃度と吸着材 1.0 g 当たりの吸着量との関係を調べた。Langmuir の理論が液相で成立するとき、Langmuir 式は下記のように

に表すことができる。

$$C_{ads} = \frac{N \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$$

ここで、 C_{ads} は吸着材 1.0 g 当たり金属の吸着量(mmol/g)、 C_e は金属の平衡濃度(mmol/L)、 K は吸着定数(L/mmol)、 N は飽和吸着量(mmol/g)を表す。この式を変形して、 C_e と C_e/C_{ads} の関係をプロットすることにより傾きから飽和吸着量(N)、切片から吸着定数(K)が得られる。

$$C_e = \frac{N \cdot C_e}{C_{ads}} - \frac{1}{K}$$

IRY 及び IRY-HW による V の吸着等温線の結果を Fig. 2-14 に示した。また、IRY-HW の吸着等温線から得られた結果を Langmuir 式に当てはめたところ、飽和吸着容量は約 0.9 mmol/g であった (Fig. 2-15)。一方 IRY でも同じ 0.9 mmol/g であった。IRY-HW 中のイミノ二酢酸の導入量は IRY の約 2 倍の 2.0 mmol/g であるために、飽和吸着容量は IRY-HW の方が大きいと予想されたが違いが認められなかった。この原因に関しては、吸着する V の化学種の大きさが関与しているのか詳しいことは分からない。

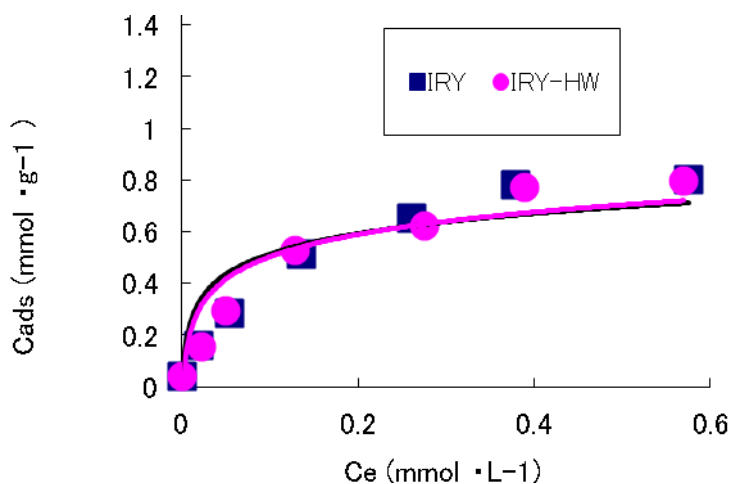


Fig. 2-14 IRY 及び IRY-HW による V の吸着等温線

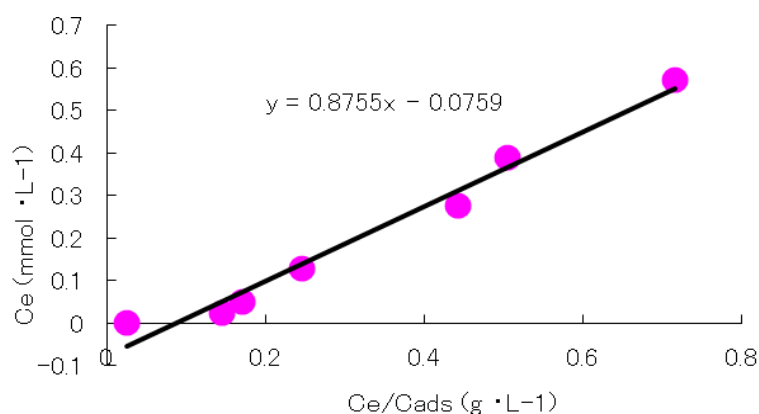


Fig. 2-15 IRY-HW による V の Langmuir プロット

2-3-10 添加回収実験

最後に、吸着材 IRY および IRY-HW を用い、カラム法により各種水試料中の V を分離濃縮後、原子吸光分析した。結果を Table 2-2 および 2-3 に示した。

Table 2-2 IRY による水試料中の V の分離濃縮－原子吸光分析

Sample	Volume (mL)	Added (μg)	Found (μg)	Recovery (%)
		V	V	V
Tap water at Hino	500	0	0.6 ± 0.03	-
	500	10	10.0 ± 0.04	94.0
Tap water at Akishima	500	0	1.4 ± 0.00	-
	500	10	11.4 ± 0.06	100.0
Groundwater	100	0	5.1 ± 0.06	-
	100	10	14.5 ± 0.07	94.0

Table 2-3 IRY-HW による水試料中の V の分離濃縮—原子吸光分析

Sample	Volume (mL)	Added (μg)	Found (μg)	Recovery (%)
		V	V	V
Tap water at Hino	500	0	0.4 ± 0.01	-
	500	10	10.1 ± 0.05	97.0
Tap water at Akishima	500	0	1.4 ± 0.01	-
	500	10	11.4 ± 0.05	100.0
Groundwater	100	0	5.1 ± 0.08	-
	100	10	14.5 ± 0.09	94.0

2-4 本章のまとめ

第 2 章では、IRY-HW による V の吸着特性、共存イオンの影響および吸着メカニズムなどの検討結果を報告した。

V は、pH3.5 付近で最も高い吸着率を示した。また、他の金属イオンと同様に吸着速度が速く、吸着した V は酸で処理すれば短時間で脱着でき高い回収率であった。IR スペクトルから、吸着材の-COOH が金属吸着に関与していることが分かった。これまでに得られた多くのデータから、金属イオンは、吸着材の-COOH に吸着することが明らかとなった。IRY-HW および V-IRY-HW 錯体の熱分析結果、いずれの試料も温度の上昇に伴って 3 段階で減量することが分かった。また錯体の方が低い温度で分解することが明らかとなった。このことは、吸着している V (VO_2^+) が吸着材の熱分解に関与しているものと考えられる。

バッチ法、カラム法により V の吸着を検討し最適な抽出条件を確立した。実際の試料として各種水試料を選定し、カラム法で微量 V を分離分析した。試料に V を添加し、その後回収して本法の正確性を確認した。その結果、本法は水試料中の微量 V を測定するのに優れた分析法であることが明らかとなった。

第3章 キレストファイバーIRY-HW による Ga の固相抽出

3-1 緒言

Ga は、レアアース同様、電子材料として重要な元素で、ガリウムヒ素(GaAs)、ガリウムリン(GaP)、ガリウムナイトライド(GaN)などは発光素子として携帯電話、LED 照明機器などに使用されており、今後 Ga の需要は大幅に拡大することが予想される。我が国においては、海外からの輸入に頼らざるを得ない元素で、これまで以上に安定供給、省資源化、低コスト化そして環境負荷低減ということで、スクラップからのリサイクルの促進が強く望まれる。

キレストファイバーIRY-HW による各種金属イオンの吸着分離について実験を進めているが、本章では、Ga の固相抽出における基礎的条件の検討結果を報告する。これまで Ga について、様々な吸着材¹⁷⁻²⁰⁾による固相抽出が行われているが、本吸着材を用いて、Ga の固相抽出を行った報告は見当たらない。そこで、IRY-HW による Ga を吸着させるときの最適 pH、吸着機構、吸着速度、Ga の吸着容量、IRY-HW-Ga 錯体の赤外分析による分光学的特性および熱的性質などを検討した。

3-2 実験

3-2-1 装置と試薬

標準溶液：Ga の標準溶液（1000ppm）を必要に応じて、希釈して使用した。本研究で用いた装置および吸着材は 2-2-1、2-2-2 に示したものと同一である。

3-2-2 Ga-IRY-HW 錯体合成

IRY-HW に対する Ga の吸着機構を調べるために、Ga-IRY-HW を合成し IR スペクトルの解析を行った。Ga-IRY-HW 錯体の合成は、下記の方法によった。

ビーカーに IRY-HW を 0.176 g、Ga 20 mg(1000 ppm を 20 mL)を加え pH を 4.5 付近に調整した後、全量を 40 mL してから室温で約 1 時間攪拌した。生成物を純水で洗浄後、約 60 °C で十分乾燥してから IR スペクトル測定および熱分析に使用した。

3-3 結果と考察

3-3-1 バッチ法による Ga の抽出操作

水溶液中の Ga を効率よく抽出するためには、最適条件などを予め調べておく必要がある。そこで、溶液の pH、攪拌時間、吸着容量、吸着材の量など様々な項目についてバッチ法により検討した。

100 ml 三角フラスコに純水 50 ml、緩衝溶液 (pH 4) 5ml、Ga の 1000 ppm 水溶液 1.0 ml を入れ、全量を 56 ml の試料溶液とした。この溶液に吸着材 0.30 g 入れ、90 分間攪拌した後、5～10 分間静置した。上澄み液を 0.45 μm のフィルターでろ過した後、ろ液中の Ga を原子吸光分析した。

3-3-2 pH の影響

3-3-1 に示した基本抽出操作に従って、溶液の pH 以外は一定に固定し pH を 1.3 から 9.1 の領域で変化させて、吸着率の変化を調べた。その結果、Fig. 3-1 に見られるように pH 3.4～6 付近において Ga は定量的に吸着された。pH 8 以上になると、吸着率が次第に悪くなっている。これは高い pH 領域では Ga の加水分解が起こったためと考えられる。以後、Ga を固相抽出するときの溶液の pH は 4.0 付近とした。

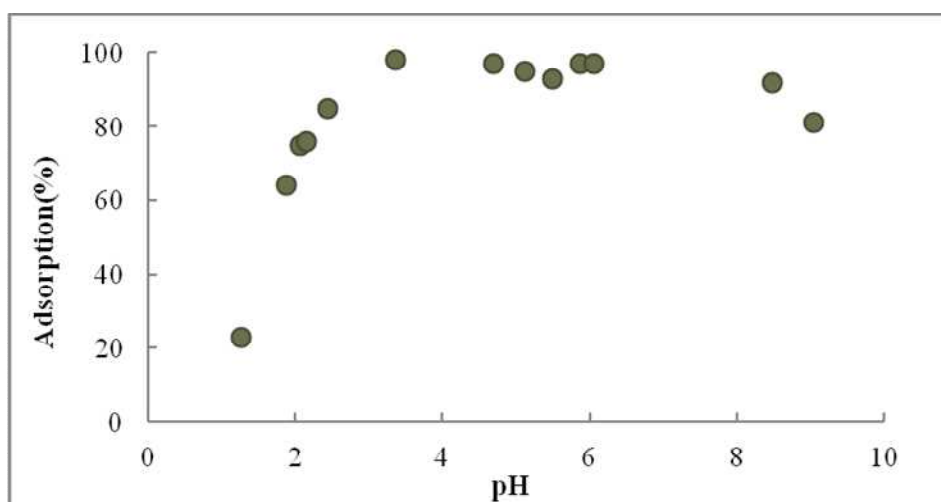


Fig.3-1 Effect of pH on the extraction of gallium ion

Ga: 1mg; sample volume: 56mL; IRY-HW:0.3g; stirring time :90min.

3-3-3 攪拌時間の影響

3-3-1 に示した基本抽出操作に従って、Ga を吸着させる際の攪拌時間以外は一定に固定し、攪拌時間を 0.5 分間から 90 分間の間で変化させて、吸着率の変化を調べた。その結果、Fig. 3-2 に見られるように 20 分間以上において Ga は定量的に吸着された。以後、Ga を固相抽出するときの攪拌時間は、90 分間にした。

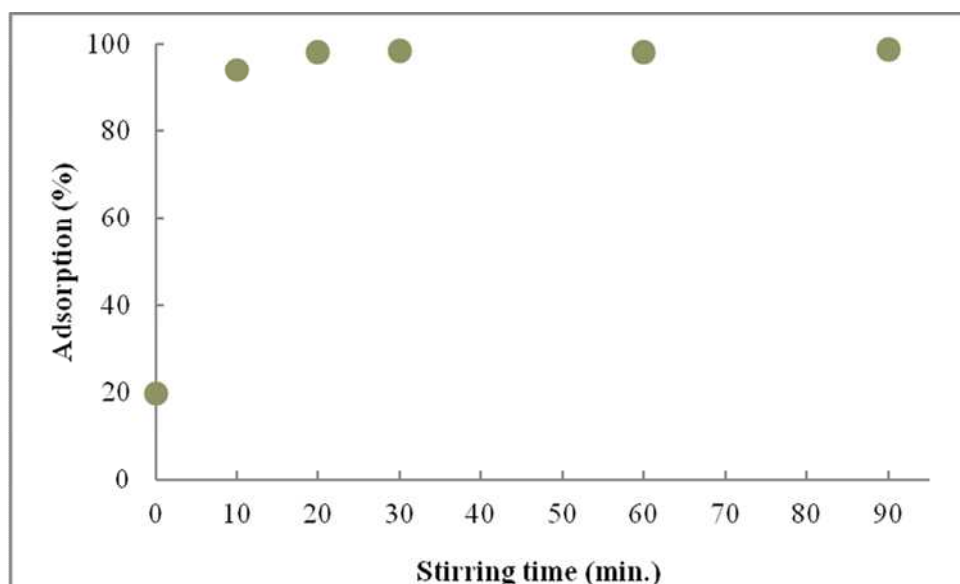


Fig.3-2 Effect of stirring time on extraction of gallium

Ga:1.0 mg; pH: 4.0; sample volume: 56 mL; IRY-HW: 0.3 g

3-3-4 吸着材量の影響

3-3-1 に示した基本抽出操作に従って、Ga を吸着させる際、吸着材の量以外は一定に固定し、吸着材の量を 0.05 g から 0.40 g の領域で変化させて、吸着率の変化を調べた。その結果、Fig. 3-3 に見られるように 0.30 g 以上において Ga は定量的に吸着された。以後、Ga を固相抽出するときの吸着材量は、0.30 g とした。

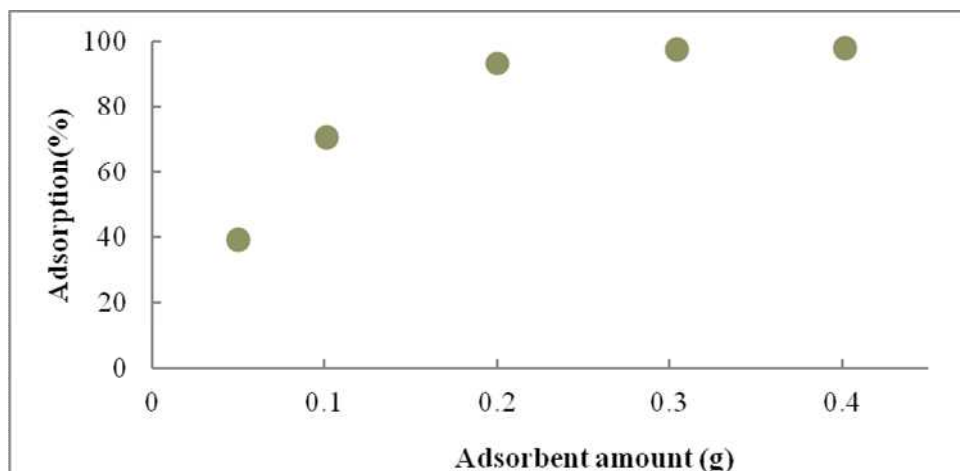


Fig.3-3 Effect of adsorbent amount on the extraction of gallium

Ga:1.0 mg; pH:4.0; stirring time: 90 min.; sample volume: 56 mL

3-3-5 IRY-HW および Ga-IRY-HW の IR スペクトル

Fig. 3-4 に IRY-HW および Ga-IRY-HW の IR スペクトルを示した。IRY-HW に認められる 1728 cm^{-1} および Ga-IRY-HW の 1725 cm^{-1} のピークは、いずれも C=O の伸縮振動であると考えられる。また、IRY-HW の 1635 cm^{-1} および 1398 cm^{-1} のピークは、試料に含まれる水分によるピークと考えられる。一方、Ga-IRY-HW 錯体の場合、 1642 cm^{-1} に新しい強いピークが出現している。このピークは、 CO_2^- の逆対称伸縮振動によるものと考えられる。またこのピークが幅広いピークになっているのは、IRY-HW の 1635 cm^{-1} に認められる水分によるピークと重なっているためであると思われる。Ga-IRY-HW に認められる 1399 cm^{-1} のピークは、水分によると考えられる IRY-HW の 1398 cm^{-1} のピークと重なった部分はあるが、強いピーク強度を示している。これは Ga-IRY-HW 錯体の CO_2^- の対称伸縮振動に帰属される。

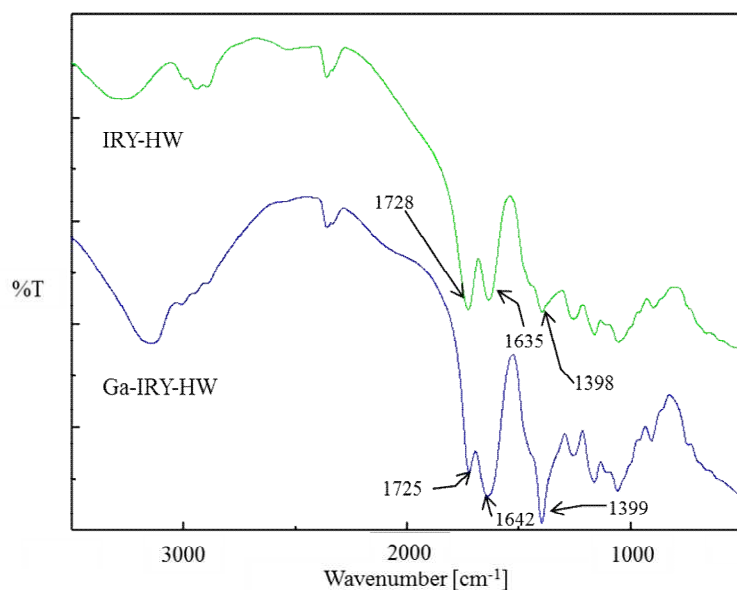


Fig.3-4 IR spectra of IRY-HW and Ga-IRY-HW

3-3-6 IRY-HW および Ga-IRY-HW 錯体の熱分析

IRY-HW および Ga-IRY-HW 錯体の熱的特性を知るために、熱重量測定 (TG) 及び示差熱分析を行った。IRY-HW は、187 °C 付近から発熱を伴った分解による減量が認められる。その後、2 段階で分解することが分かった。その結果を Fig.3-5 に示した。

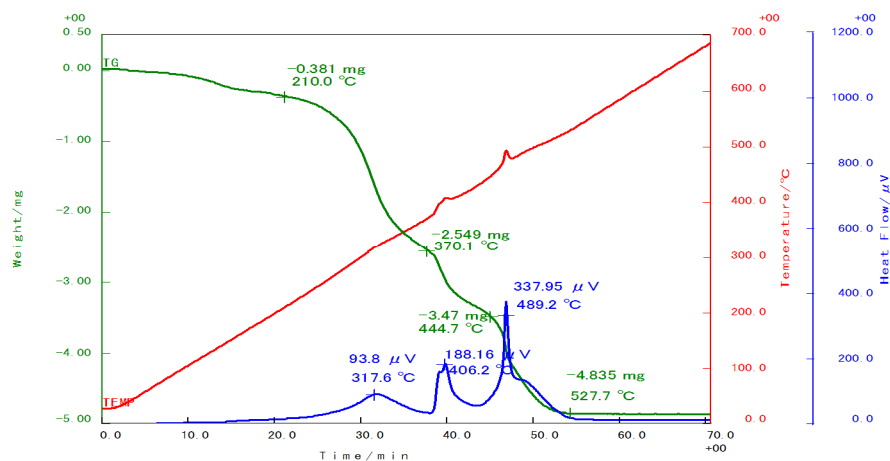


Fig. 3-5 IRY-HW の TG-DTA 曲線

昇温速度：10 °C/min, 基準物質 α - Al_2O_3 、雰囲気：空気、試料ホルダー：白金、試料量：約 3 mg

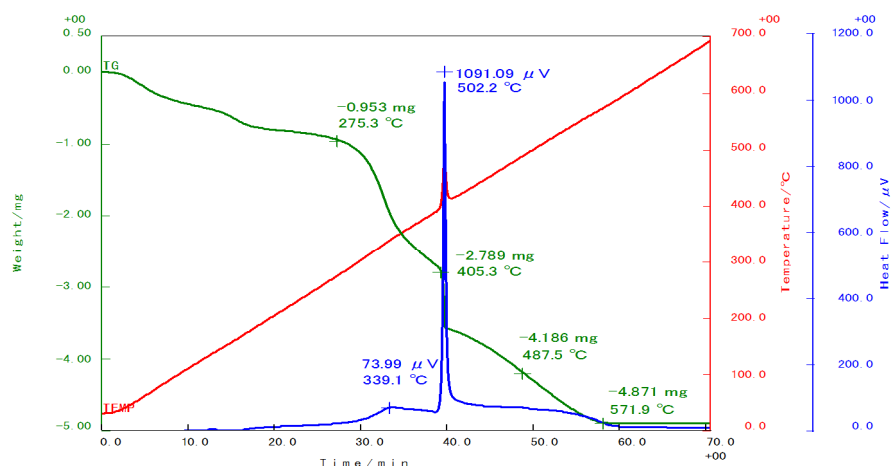


Fig.3-6 Ga-IRY-HW の TG-DTA 曲線

昇温速度：10℃/min, 基準物質 α -Al₂O₃、雰囲気：空気、試料ホルダー：白金、
試料量：約 3 mg

Fig.3-6 には、Ga-IRY-HW 錯体の TG-DTA 曲線を示した。錯体の場合、247 °C付近からわずかな発熱を伴った第一段階目の分解が始まり、その後 2 段階で分解する。この結果から、Ga 錯体の方が高い温度にならないと分解せず、熱的に安定であることが分かった。

3-3-7 IRY-HW に対する Ga の吸着容量

吸着材(IRY-HW)を約 0.10 g を正確に秤量し、これに Ga を 2.0 mg 加え pH を 4.2 にした後、全量を 50 mL にした。この溶液を 90 分間攪拌した後、Ga を吸着した吸着材をろ過した。この試料をろ紙上で純水で十分洗浄した。その後、1M HNO₃ 40 mL で吸着した Ga を脱着した。脱着液を純水で 50 mL に希釈し、溶液中の Ga を原子吸光分析した。3 回測定した結果、IRY-HW に対する Ga の吸着容量は 0.18±0.021 mmol/g であった。

3-4 本章のまとめ

IRY-HW により Ga を固相抽出する際の吸着条件、吸着材の吸着容量さらに Ga を吸着した Ga-IRY-HW 錯体の分光学的および熱的性質を調べた。

Ga は pH 3.4 以上で定量的に吸着できるが、pH 8 以上になると吸着率の低下が認め

られた。これは、高い pH 領域での Ga の加水分解のためと考えられる。Ga を抽出する場合には、pH は 4 付近が適当であると考えられる。過剰の Ga を含む水溶液と IRY-HW を混合し、合成された Ga-IRY-HW 錯体は、赤外分析および熱分析用の試料とした。Ga も他の金属と同様にイミノ二酢酸のカルボキシル基に結合していることが IR スペクトルから分かった。また IRY-HW、Ga-IRY-HW 錯体の熱分析結果から、錯体の方が熱的に安定であることが分かった。IRY-HW に吸着した Ga を 1M HNO₃ で脱着し、吸着容量を求めたところ、 0.18 ± 0.021 mmol/g であった。この値が、他の元素と比較して小さいのは、セルロース繊維に固定されたイミノ二酢酸と Ga との安定度がそれほど大きくないためではないかと考えられる。

第 4 章 キレート繊維 IRY-HW による In の選択的固相抽出

4-1 緒言

本章では、IRY-HW の In に対する吸着特性および実際試料への応用について述べる。In は亜鉛精錬の副精製物であり、電子材料として不可欠で、わが国では中国などからの輸入に依存している。これまでに In の固相抽出法による濃縮分離法は多数報告^{18, 21-24)}されているが、本研究は、IRY-HW による In の選択的固相抽出を目的としたものである。

4-2 実験

4-2-1 装置と試薬

標準溶液：In の標準溶液（1000ppm）を必要に応じて、希釈して使用した。本研究で用いた装置および吸着材は 2-2-1、2-2-2 に示したものと同一である。

4-2-2 In-IRY-HW 錯体の構造

IRY-HW による金属の吸着は、イミノ二酢酸のカルボキシル基と金属との結合によることが分光学的手段で明らかになっているが、In-IRY-HW 錯体についても IR スペクトル測定により同様な確認実験を行った。

4-2-3 吸着操作

水溶液中の In を効率よく抽出するためには、最適条件などを予め求めておく必要がある。そこで、溶液の pH、攪拌時間、流速、吸着容量、脱着液、吸着材の安定性など様々な項目についてバッチ法およびカラム法により検討した。

4-2-4 バッチ法による In の抽出操作

100 ml 三角フラスコに純水 45 mL、緩衝溶液 (pH 4) 5 mL、In の 100 ppm 水溶液 3mL を入れ、全量を 53 mL の試料溶液とした。この溶液に吸着材 0.20 g 入れ、90 分間攪拌した後、約 10 分間静置した。上澄み液を 0.45 μ m のフィルターでろ過した後、原子吸光分析した。

4-2-5 カラム法による In の抽出操作

バッチ法で作成した試料溶液と同様に In を 0.30 mg 含む溶液を調製し、吸着材 1.00mg 詰めたカラム (径 1.7 cm、長さ 9 cm、吸着材の高さ約 2 cm) を用いて、定量送液ポンプで流速 10mL/min で送液した。純水でカラムを洗浄した後、1mol/L HNO₃ を 2.5 ~ 3.0 mL/min の流速で通液し In を脱着した。脱着液を 50ml メスフラスコで希釈した後、原子吸光分析した。

4-3 結果と考察

4-3-1 pH の影響 (バッチ法)

本研究の目的は、金属 Zn 中の微量 In を選択的に分離することであることから、初めに両元素について pH と吸着率の関係を調べた。Fig. 4-1 に 試料溶液の pH を 1 付近から 8.0 に変化させて Zn と In を吸着させたときの吸着率の変化を示した。pH 1.6 ~ 2.0 の狭い領域では両元素をほぼ完全に分離できた。

In と Zn の混合溶液の pH を 1.6 ~ 2.0 に設定し、固相抽出したところ In に対して、Zn が重量比で 10000 倍存在しても、In をほぼ 100 % 吸着できた。このことから IRY-HW は In を選択的に吸着すると考えられる。吸着部位に対して、In³⁺、Zn²⁺および H⁺がそれぞれ吸着するために競争反応が起こり、特定イオンの濃度が高くなれば、他のイオンの吸着は妨げられることになる。H⁺および Zn 濃度が高くなれば当然 In の吸着は悪くなるが、pH1.6~2.0 という狭い領域では Zn の影響を受けずに In を選択的

に分離できた。

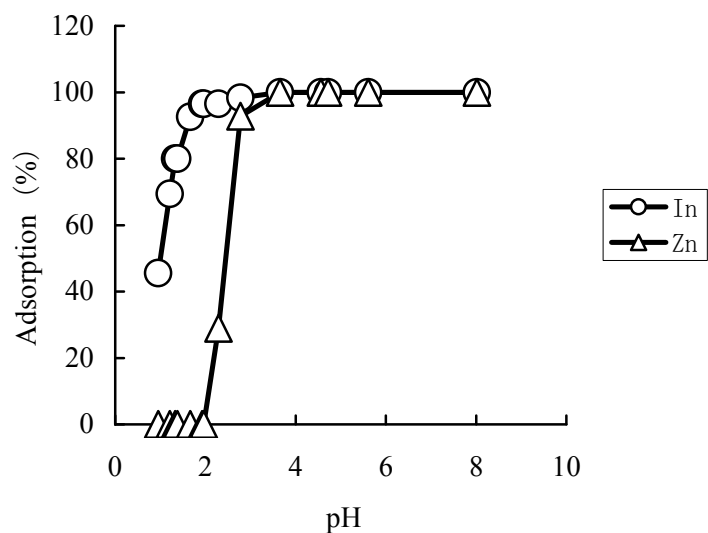
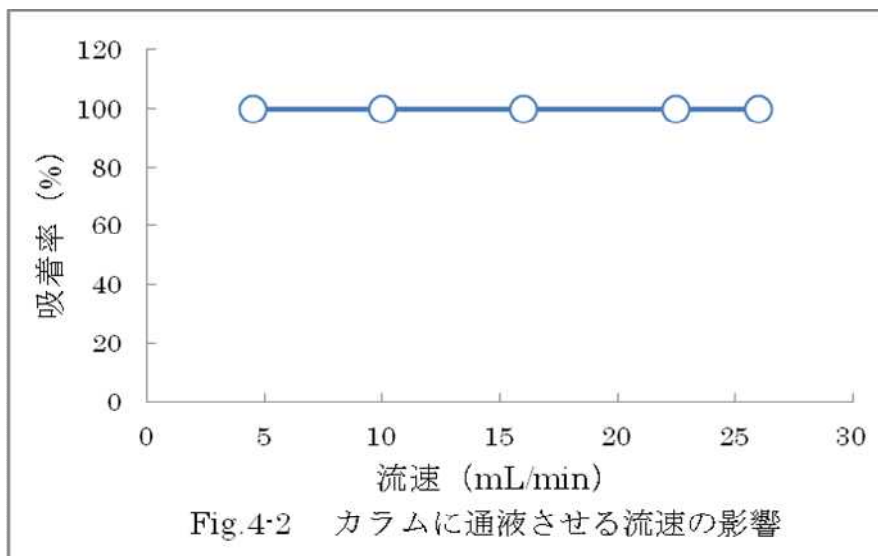


Fig. 4-1 In, Zn の抽出における pH の影響

4-3-2 流速の影響（カラム法）

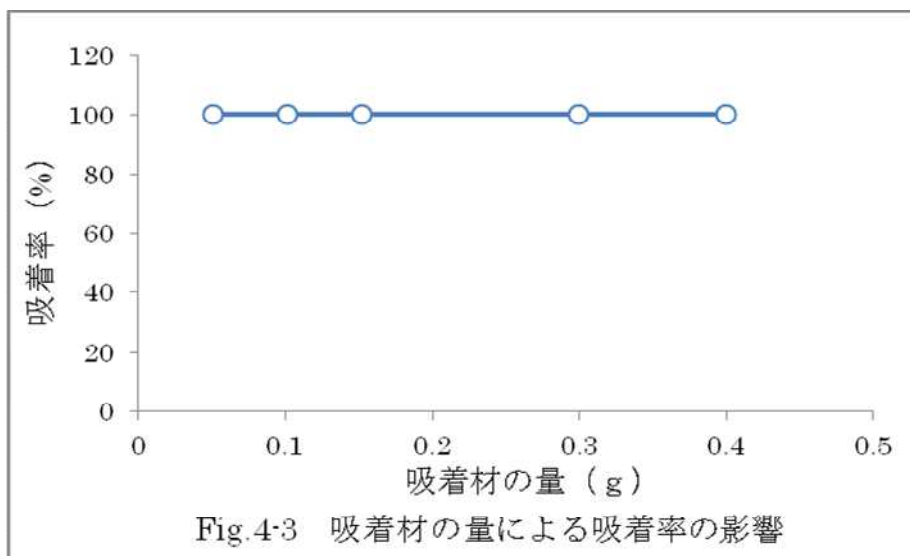
In を吸着させる際の攪拌時間とカラムに通液する際の流速を 5~27 mL/min の範囲で変化させその影響を検討した。検討した領域において In は、流速の影響を受けず定量的に回収された。その結果を Fig. 4-2 に示した。以後の実験では、流速 10 mL/min とした。

セルロースは分子内に多くの水酸基を有するために親水性に優れており、このことが水溶液中の金属イオンを迅速に吸着できる主な理由である。



4-3-3 吸着材の量の影響(バッチ法)

In(300 μ g)に対して、吸着材の量を 0.05 g から 0.4 g と変化させて In の回収率を検討した。その結果 (Fig. 4-3)、検討した全ての領域で In は定量的に回収された。以後の実験では、吸着材量は 0.30 g とした。



4-3-4 攪拌時間の影響 (バッチ法)

攪拌時間を 5 分間から 90 分間と変化させて、In の吸着に及ぼす影響を検討した。その結果、Fig.4-4 に示されるように、20 分間以上であれば十分であることが分かった。

以後の実験では、攪拌時間は 90 分間とした。

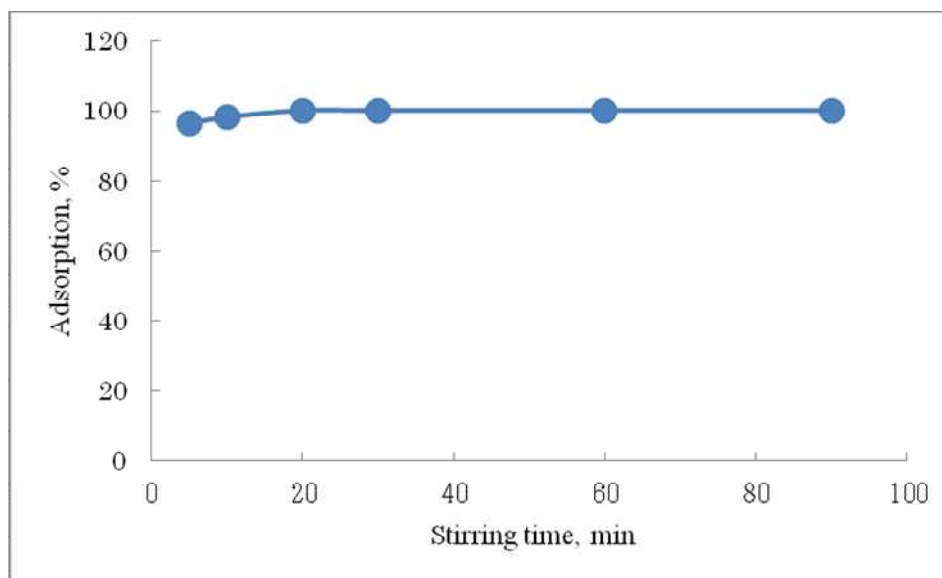


Fig.4-4 攪拌時間の影響

4-3-5 試料溶液の量の影響（カラム法）

In の含まれる量を一定にして、試料溶液を 200 mL から 2000 mL まで変化させた時の、In の吸着に及ぼす影響を調べた。その結果、検討した領域においては、In の回収にほとんど影響を与えず、すべての領域で 95%以上の回収率であった。結果を Fig.4-5 に示す。試料溶液の量を 2000 mL とし、脱着液量を 20 mL とした場合濃縮率は 100 倍となる。

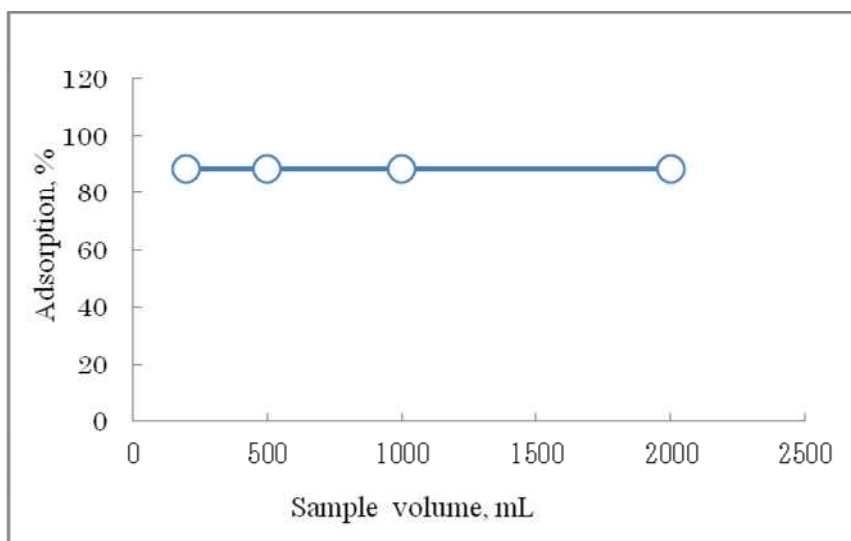


Fig.4-5 試料溶液の量の影響

4-3-6 脱着液の量の影響（カラム法）

カラムに吸着した In は、希薄な塩酸や硝酸水溶液で容易に脱着できるが、今回は 1 M HNO_3 による脱着挙動を検討した。脱着液として 1 M HNO_3 を 5 mL から 20 mL と変化させて In の回収率を調べた。その結果を Fig. 4-6 に示した。5 mL では約 60 %の回収率であるが、15 mL 以上ではほとんど 100 %回収された。このことより、カラムに吸着した In は、1M HNO_3 20 mL で脱着することにした。

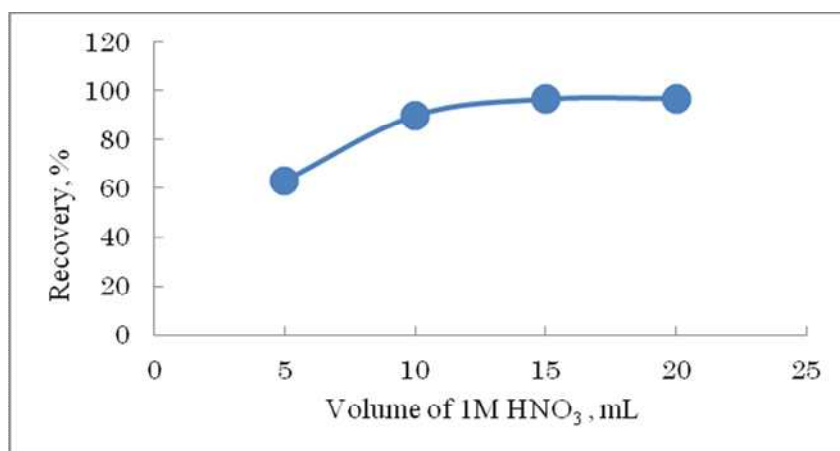


Fig.4-6 1 M HNO_3 の量の影響

4-3-7 吸着等温線と Langmuir プロット

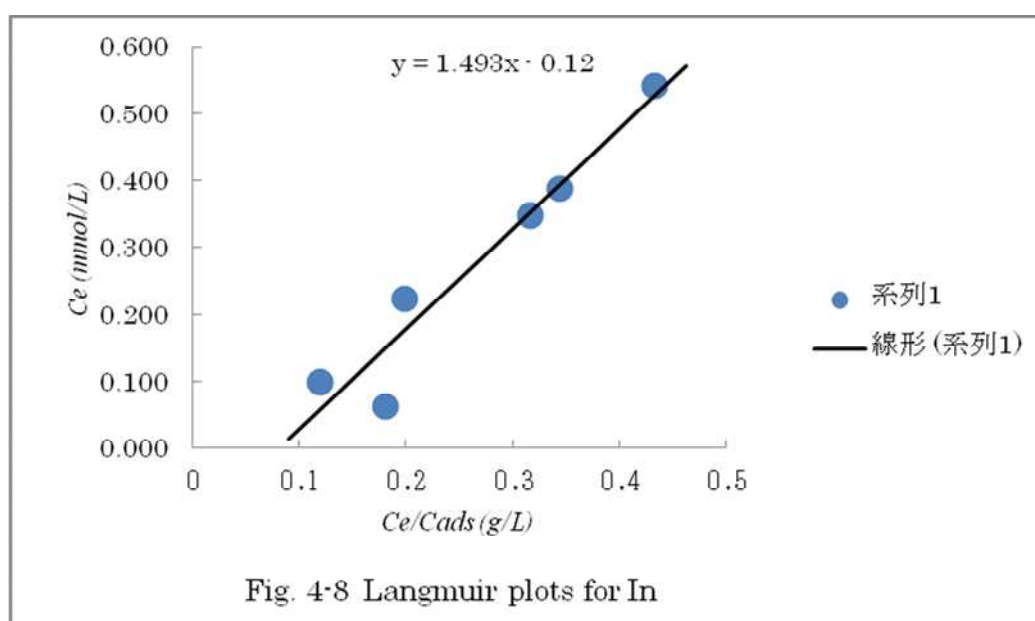
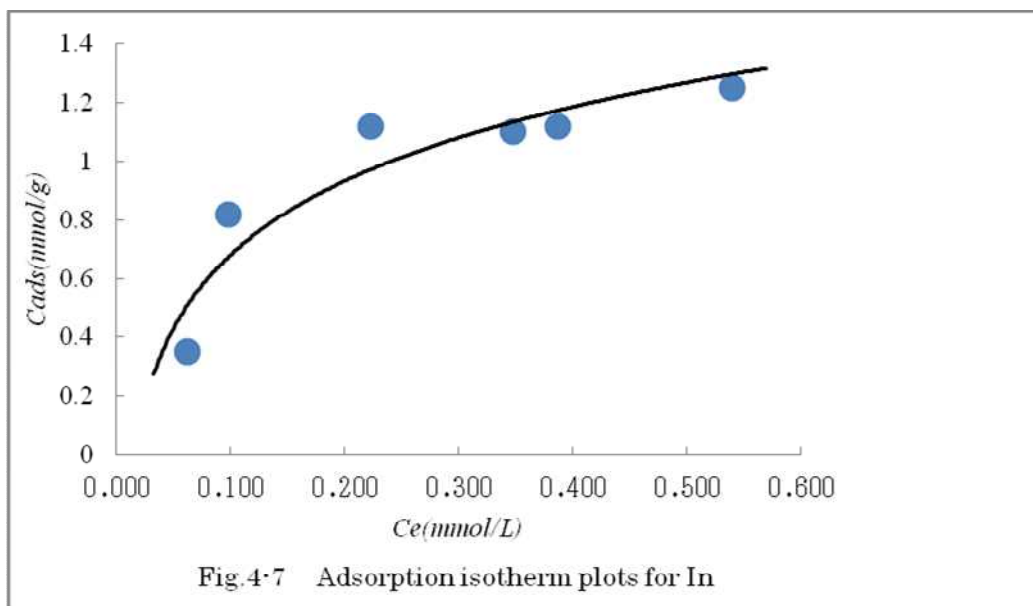
吸着等温線 栓付き三角フラスコに純水 50 mL を採り、これに緩衝溶液 (pH=5.21) を 5 mL 加えた。その後、In 1000 ppm を 1~10 mL 加えて室温で 90 分間攪拌した。上澄み液を原子吸光分析し平衡濃度 (Ce) mmol/L と吸着材 1 g 当たりの In の吸着量 (Cads, mmol/g) を算出した。吸着材量は 0.0108 g ~ 0.0181 g で、後期 pH は、5.0~3.8 であった。液量は 56 mL~62 mL であった。In の平衡濃度と吸着材 1.0 g 当たりの吸着量との関係を調べた。Langmuir の理論が液相で成立するとき、Langmuir 式は下記のように表すことができる。

$$C_{ads} = \frac{N \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$$

ここで、Cads は吸着材 1.0 g 当たり金属の吸着量 (mmol/g)、Ce は金属の平衡濃度 (mmol/L)、K は吸着定数 (L/mmol)、N は飽和吸着量 (mmol/g) を表す。この式を変形して、Ce と Ce/Cads の関係をプロットすることにより傾きから飽和吸着量 (N)、切片から吸着定数 (K) が得られる。

$$C_e = \frac{N \cdot C_e}{C_{ads}} - \frac{1}{K}$$

吸着等温線の結果を Fig.4-7 に示した。これを Langmuir 式に当てはめ Ce (mmol/L) と Ce/Cads (g/L) の関係をプロットしたところ、Fig. 4-8 のようになり、飽和吸着容量は約 170 mg/g (1.5 mmol/g) という結果が得られた。



4-3-8 In-IRY-HW 錯体の合成と IR スペクトル

In-IRY-HW 錯体の合成には、高純度 In (99.999 %) 1.92 g を塩酸に溶解し全量を純水で 200 mL にした後、その中から 2.0 mL (In20 mg) をビーカーに採取した。液量を

50 mL にした後、pH を約 4.0 に調整し IRY-HW 0.10 mg を加えて室温で約 1 時間攪拌し錯体を合成した。この錯体を純水で十分洗浄してから、約 60 °C で乾燥し熱分析及び IR スペクトル測定用試料とした。

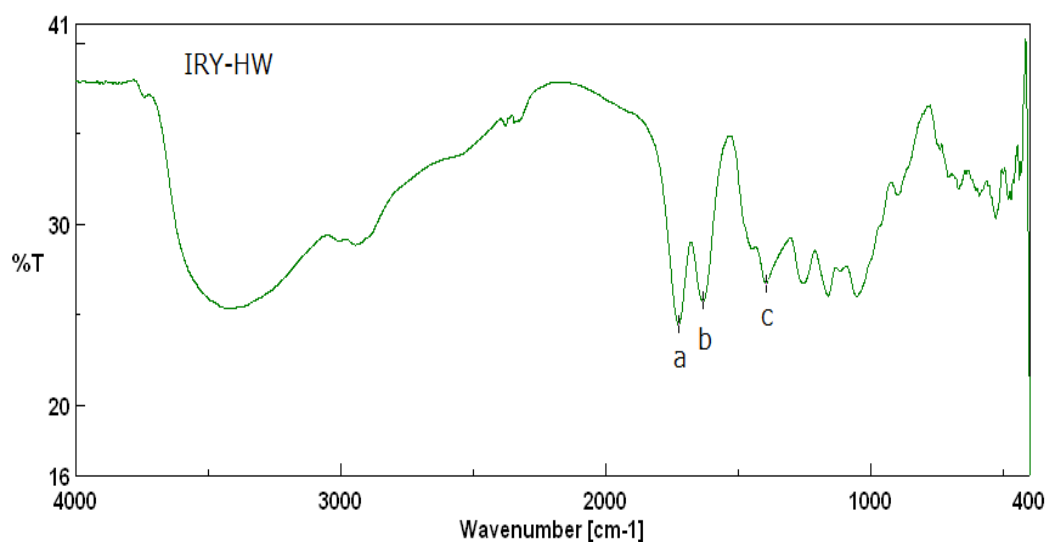


Fig. 4-9 IR spectrum of IRY-HW

a : 1726.94 cm⁻¹ (vc=o) b : 1633.41 cm⁻¹ (vasCO₂⁻) c : 1396.21 cm⁻¹ (vsCO₂⁻)

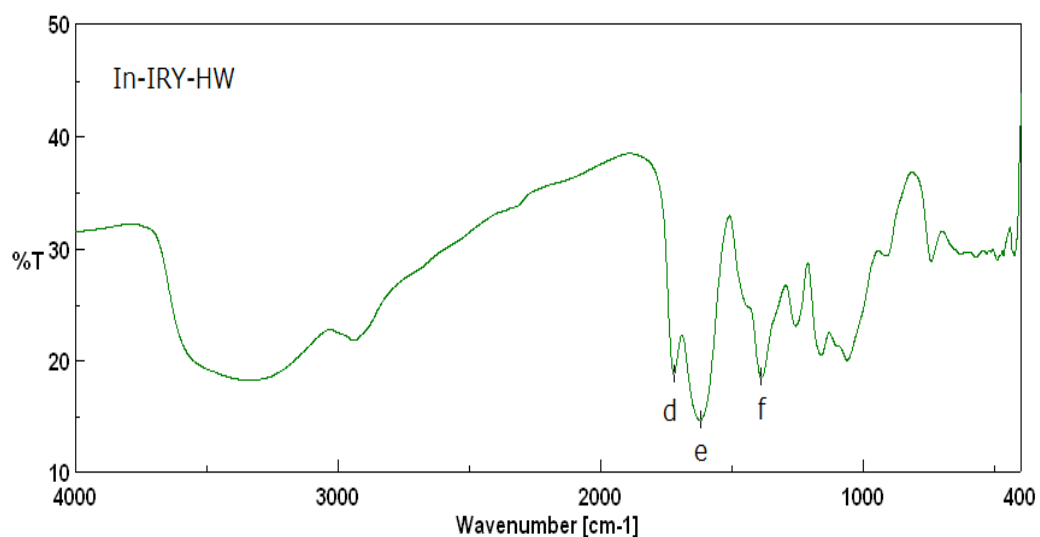


Fig.4-10 IR-spectrum of In-IRY-HW

d : 1721.16 cm⁻¹ (v c=o) e : 1621.84 cm⁻¹ (v asCO₂⁻) f : 1390.42 cm⁻¹ (vsCO₂⁻)

Fig. 4-9 および Fig. 4-10 に IRY-HW と In-IRY-HW 錯体の IR スペクトルを示した。IRY-HW に In が吸着した In-IRY-HW 錯体の IR スペクトルを観察すると、ピーク d の強度が弱くなり、ピーク e および f が強くなっていることが分かる。またピーク e のピーク幅が b よりも広がっているのは、新しいピーク (CO_2 の逆対称伸縮振動) がピーク b と重なっているためと考えられる。これらのことから、キレート官能基の CO_2^- が In と結合に関与していることが分かる。これまで、各種金属が IRY-HW に吸着した錯体を比較したところ、いずれも同様な傾向があり、 CO_2 と金属イオンとの結合が一般的なことであると認められた。

4-3-9 実際試料からの In の回収実験

高純度亜鉛(99.99 %)を 15.00 g を秤量し、濃硝酸 50 mL に溶解した後、全量を 200 mL とした。この中から、10 mL ずつ 3 試料を分取し、それぞれをアンモニア水で pH 1.4~1.7 に調整した。これに純水を加え全量を約 50 mL にして、流速 10 mL/min でカラムに通液した。その後、カラムを純水 40 mL 程度で洗浄してから 1M HNO_3 20 mL で In を脱着し、全量を 50 mL とした後 In を原子吸光分析した。一方、同様に亜鉛試料溶液 10 mL を採取し、これに In を 300 μg 添加して回収実験を行った。その結果を Table 4-1 に示した。高純度金属亜鉛から In は、検出されなかった。また、添加した In の回収率は 93 % 以上であった。

さらに、硫酸亜鉛($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)についても同様に In の添加回収実験を行った。硫酸亜鉛 5.0 g および 10.0 g を採取し、純水 50 mL あるいは 60 mL に溶解した。pH をアンモニア水で 1.8 ~1.9 に調整した。これをカラムに通液しその後、In の脱着操作を行った。また、硫酸亜鉛試料に In を 0.3 mg 添加して回収実験を行った。その結果、Table 4-1 に示されるように、硫酸亜鉛が 5.0 g の場合は、回収率が 93.3 % であったが、10.0 g の場合は 86.7% と回収率が低下した。

Table 4-1 Determination of In in metallic zinc and zinc sulfate samples

Sample	Sample taken (g)	In added (mg)	In found (mg)	Recovery (%)
Metallic zinc	1.50	0.0	0.0	
(99.99 %)	1.50	0.15	0.14±0.00	93.3
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	5.00	0.0	0.0	
	5.00	0.30	0.28±0.01	93.3
	10.00	0.0	0.0	
	10.00	0.30	0.26±0.002	86.7

4-4 本章のまとめ

IRY-HW が、水溶液試料中の微量金属(Cu、 Mn、 Cd、 Pb など)を一括して分離濃縮して測定するのに有利な吸着材であることについては、すでに報告してきた。今回の研究は、IRY-HW による固相抽出法を利用して大量の Zn 中の微量 In を選択的に分離濃縮できるかを目的として進められたものである。

Zn および In はいずれも IRY-HW に、幅広い pH 領域で迅速に且つ定量的に吸着されることが明らかとなった。両元素を定量的に同時に吸着させる場合には、pH 4 ~ 8 の領域であれば問題ないが、どちらかを選択的に分離する場合には、吸着速度の違いや pH 変化による吸着率の違いを利用する場合、あるいは隠ぺい剤の使用などがある。IRY-HW による In と Zn の固相抽出においては、pH が低い領域で吸着挙動にわずかな違いが認められ、pH 2 付近では多量の Zn の影響はなく微量 In を選択的に吸着できた。

第5章 結論と今後の方針

本年度（25年度）は、微量重金属イオン（V、Ga、In）を固相抽出する際の最適条件や飽和吸着容量を検討した。更に、これらの金属とキレート繊維 IRY-HW との錯体の熱的性質および分光学的性質についても検討した。

五価の V は、pH 2.8～4.3 で迅速に吸着でき、濃度が高い場合には吸着材が黄色に着色する。吸着した V は、1 mol/L 程度の HNO₃ を通液すれば、容易に脱着することが可能であった。類似の吸着材 IRY の V の吸着特性と比較したが、ほとんど違いが認められなかった。吸着等温線の結果を Langmuir 式に当てはめたところ、IRY-HW および IRY 共に V の吸着容量は約 0.9 mmol/g であった。IRY-HW および IRY を用いて、水溶液試料中の V を分析したところ精度よく高い回収率で定量できた。

Ga は、携帯電話、LED 照明機器などに使用されているが、今後ハイブリッド自動車用電子材料としてその需要は大幅に拡大することが予想されている。使用済み電子材料などからの回収を想定して、Ga の固相抽出を試みたところ幅広い pH 領域（pH 3.4～6 付近）において定量的に且つ迅速に吸着できた。pH 3.4～6 付近において Ga は定量的に吸着された。また、IRY-HW の Ga に対する吸着容量は約 0.2 mmol/g で、他の金属イオンに比較して小さな値であった。大量の Ga を固相抽出し回収する場合、吸着容量は大きい方が好ましいが、本吸着材は、水溶液試料中の微量 Ga を分離濃縮するのに特に不都合はないものと思われる。

In は亜鉛精錬の副精製物であり、電子材料として不可欠で戦略的金属の一つである。そこで、IRY-HW による In の選択的分離を目的として、その固相抽出条件を検討した。In は、pH 1.6～8.0 と幅広い領域において迅速に抽出され IRY-HW による In の吸着容量は、約 1.5 mmol/g であった。Zn との相互分離は pH 1.6～2.0 の狭い領域で達成でき、In 0.15mg に対して Zn が重量比で 10000 倍存在してもほとんど影響なく In を回収できた。

IRY-HW は、親水性や安定性に優れ、水溶液試料中の微量重金属を迅速に一括して分離濃縮するのに有効であるが、元素の最適抽出 pH の範囲の違いを適切に利用すれば、目的元素の選択的分離濃縮にも使用できる。

吸着材の評価において、吸着容量の比較は重要である。イミノ二酢酸をキレート官能基とする他の吸着材の Cu²⁺に対する吸着容量について Table 5-1 に示した。これから分

かるように、IRY-HW は、 Cu^{2+} に対して大きな吸着容量を有しており、排液処理や製品に含まれる微量重金属の除去に有効な吸着材と考えられる。

今後、発展性ある研究については継続すると共に、セルロース繊維を基材とした新規吸着材（セルロース繊維に直接キレート官能基を結合させた吸着材）の開発を予定している。

また、実際の環境試料として伊豆諸島の地下水を対象とし、その分析に固相抽出法の併用を計画しているが、今年度は八丈島の地下水のサンプリングを行った。来年度は、採取地点およびサンプル数を増やし、固相抽出を併用した分析を実施する予定である。

Table 5-1 各種吸着材の Cu^{2+} に対する吸着容量

各種吸着材の吸着容量比較			
吸着材	母材	官能基	吸着容量 (mmol/g)
ユニセレック UR-10	ポリフェノール・ホルマリン	イミノニ酢酸	0.62
ダイヤイオン CRI0	架橋ポリスチレン	イミノニ酢酸	0.76
エポラス MX-10	スチレンジビニルベンゼン	イミノニ酢酸	0.65
エポラス RA-1	フェノール	イミノニ酢酸	0.75
Chellex 100	ポリスチレンスチレンジビニルベンゼン	イミノニ酢酸	0.62
キレストファイバーIRY	セルロース	イミノニ酢酸	0.9
キレストファイバーIRY-HW	セルロース	イミノニ酢酸	2.0

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.*, 47(2013)479-486.
- 12) Y. Zhou, Q. Jin, T. Zhu, Y. Akama, *J. Hazard. Mater.*, 187(2011)303-310.
- 13) K. Pyrzyńska, T. Wierzbicki, *Microchim. Acta*, 147(2004)59-64.
- 14) T.S. Anirudhan, P.G. Radhakrishnan, *Chem. Eng. J.*, 165(2010)142-150.
- 15) T. Su, X. Guan, G. Gu, J. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 326(2008)347-353.
- 16) M. Wang, X. Wang, P. Ye, *Hydrometallurgy*, 110(2011)40-43.
- 17) P. Bermejo, N. Martinez, A. Bermejo, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369(2001)191-194.
- 18) J.S. Liu, H. Chen, X.Y. Chen, Z.L. Guo, Y.C. Hu, C.P. Liu, Y.Z. Sun, *Hydrometallurgy*, 82(2006)137-143.
- 19) M.M. Hassanien, I.M. Kenawy, A.M. EL-Menshawy, A.A. EL-Asmy, *Anal. Sci.*, 23(2007)1403-1408.
- 20) M.M. Hassanien, I.M. Kenawy, M.R. Mostafa, H. El-Delly, *Microchim. Acta*, 172(2011)137-145.
- 21) H. Minamisawa, K. Murashima, M. Minamisawa, N. Arai, T. Okutani, *Anal. Sci.*, 19(2003)401-404.
- 22) N.C. Martinez, A. Bermejo, P. Bermejo, *Talanta*, 66(2005)646-652.
- 23) M. Tuzen, M. Soylak, *J. Hazard. Mater.*, B129(2006)179-18.

24) L.Zhang, Y.Wang,X.Guo, Z.Yuan, Z.Zhao, Hydrometallurgy, 95(2009)92-95.

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特別教授）

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

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）

委員会開催日：第1回 平成25年7月17日、 第2回 平成25年10月31日
第3回 平成26年2月24日