「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 27 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

事業名:平成26年度「一般社団法人日本海事検定協会 公益目的事業」研究期間:平成26年5月20日~27年3月31日

26年度の研究計画

- ① IRY-HW による Bi,Sr の固相抽出の基礎的条件および実際試料への応用を検討する。
- ② セルロース繊維を基材とした新規吸着材の開発と吸着材としての実用性を評価する。
- ③ 豆諸島(八丈島、青ヶ島)の地下水中の Cu,Zn,Mn,V,W の分析(前処理として固相抽 出法を併用)
- ④これまでの研究成果の内、一部を研究論文として報告する。

26年度の研究成果および進捗状況

- ① IRY-HW による Bi,Sr の固相抽出の最適条件を検討しその実用性を評価した。
- ②セルロース繊維を基材とした新規吸着材の開発と吸着材としての実用性の評価について は実験継続中。
- ③八丈島の地下水中のV測定に関しては継続中。
- ④IRY-HWによる Inの固相抽出法の論文を作成し"Cellulose Chemistry and Technology"
 投稿しすでに accept 済みですがまだ出版されておりません。26 年度報告書に投稿論文の 原稿を付け加えた。

26年度成果概要

- 1 **IRY-HW** による微量 **Bi**³⁺および **Sr**²⁺の固相抽出法を開発した。
- 2 IRY-HW と Bi³⁺および Sr²⁺の錯体をそれぞれ合成し、これら錯体の IR スペクトルに より吸着メカニズムを考察した。
- 3 Bi³⁺および Sr²⁺の吸着等温線の結果を Langmuir 式に適用し、IRY-HW の Bi³⁺および Sr²⁺に対する吸着容量を求めた。
- 4 Bi³⁺は低い pH 領域で抽出すれば、共存する各種金属イオンの影響を受けにくく、選択 的に分離濃縮できることを明らかにした。一方、Sr²⁺の抽出の場合、Ca²⁺や Mg²⁺の共 存は著しい負の影響を与えるので、吸着材量を増加してこれらを一括して分離するか、 あるいは、アルカリ土類金属について一次処理し低濃度になった試料に IRY-HW を利 用すればより効果的であると推察される。
- 5 実際試料の地下水、海塩試料に添加された Bi³⁺および Sr²⁺の回収実験を実施したと ころ、IRY-HW は Bi³⁺の分離に有効な吸着材であることが明らかとなった。
- 6 八丈島の地下水中バナジウムの測定を継続中。

これまで、キレストファイバーIRY-HW (以下 IRY-HW と略)を用いた固相抽出法を利用 して微量金属イオン (Cu²⁺,Co²⁺,Cd²⁺,Pb²⁺,Mn²⁺,In³⁺,Ga³⁺,VO₂⁺)の分離濃縮について研 究してきた。今回、その研究の一環として IRY-HW による Bi³⁺および Sr²⁺の固相抽出法に よる分離濃縮について検討した。

溶液 56 mL に含まれる Bi³⁺ (1.0 mg) は、IRY-HW (0.3 g) により、広い pH 領域(1~6.5) において、定量的に吸着されることが明らかとなった。このとき、Bi³⁺の加水分解を防ぐた めにクエン酸水素二アンモニウムを添加して pH を調整した。pH 6.5 以上でも、抽出され ると考えられるが、共存イオンの影響を避けるために低い pH 領域での抽出を中心に検討し た。pH 2.3 において 30 分間以上の撹拌で Bi³⁺の定量的な吸着が達成された。IRY-HW に 吸着した Bi³⁺の脱着には、3 M HNO₃ 15mL を使用した。Bi³⁺1.0mg 含む溶液に各種金属イ オン (Co²⁺,Cu²⁺,Ni²⁺,Mn²⁺,Zn²⁺,Cd²⁺,VO₂+) を単独に 2.0 mg 共存させて、その溶液の pH を 2.3 に調整してから抽出したところ、Cu²⁺以外の金属イオンは Bi³⁺の抽出にほとんど影 響を与えないことが分かった。IRY-HW の Bi³⁺に対する吸着容量は、0.45 mmol/g であっ た。実際の試料として地下水 500mL を用い、これに Bi³⁺を 0.1mg 添加して IRY-HW によ る固相抽出を行った。その結果、回収率は 99.4±0.4%と良好であった。

ー方、Sr²⁺についても最適抽出条件を検討した。溶液 56 mL に含まれる Sr²⁺ (1.0 mg) は、IRY-HW (0.3 g) により、広い pH 領域(4~10)において、定量的に吸着されることが明 らかとなった。吸着の速さを検討したところ、pH4.5 においては、10 分間以上の撹拌で定 量的な吸着が達成された。IRY-HW に吸着した Sr²⁺の脱着には、1M HNO₃ 15mL を使用し た。Sr²⁺¹.0mg 含む溶液に各種金属イオン (Ca²⁺,Mg²⁺,Ba²⁺,Ni²⁺,Co²⁺,Fe³⁺,Zn²⁺,Na⁺,K⁺) を単独に 1.0, 5.0, 10 mg 共存させて、pH 4.2~4.5 で抽出したところ、共存量 10 mg にお いて Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺が大きな影響を与えた。IRY-HW の Sr²⁺に対する吸着容量は、0.74 mmol/g であった。地下水 100mL および 200mL に Sr²⁺を 0.1mg 添加し、回収したところ 回収率は 95.0%と 77.9%であった。また、食塩 (赤穂の天塩) 1.0g に Sr²⁺を 0.1mg 添加し、 回収率を求めたところ 53.2%であった。IRY-HW は、微量 Bi³⁺を選択的に分離濃縮するの に優れた吸着材であることが分かった。一方、Sr²⁺の抽出においては、Ca²⁺や Mg²⁺が大き く影響するので、これらの元素が含まれる場合には、使用する吸着材量を増加すれば、回 収率が改善されると思われる。

4-2 地下水、海塩試料に添加した Sr²⁺の回収実験

4-1 地下水試料に添加した Bi3+の回収実験

- 4. 実際試料への応用・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22
- 3-10 IRY-HW, Bi-IRY-HW および Sr-IRY-HW の熱分析
- 3-9 IRY-HW, Bi-IRY-HW および Sr-IRY-HW の IR スペクトル
- 3-8 Sr²⁺の吸着等温線
- 3-7 Bi³⁺の吸着等温線
- 3-6 共存イオンの影響
- 3-5 吸着材の繰り返し利用(バッチ法)
- 3-4 Bi³⁺および Sr²⁺の脱着に及ぼす HNO₃の濃度の検討
- 3-3 Bi³⁺および Sr²⁺の吸着における撹拌時間の影響
- 3-2 Bi³⁺および Sr²⁺の吸着における吸着材量の影響
- 3-1 Bi³⁺および Sr²⁺の吸着における pH の影響
- 3. 結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・5
- 2-5 Bi³⁺,Sr²⁺の固相抽出の基本操作(バッチ法)
- 2-4-2 Sr-IRY-HW の合成
- 2-4-1 Bi-IRY-HW の合成
- 2-4 金属-IRY-HW 錯体の合成
- 2-3 金属-IRY-HW 錯体の化学構造
- 2-2 試薬
- 2-1 装置
- 1-3 キーワード
- 1-2 目的
- 1-1 背景

5.	結	Ī	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	24
謝辞	<u>-</u> •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	25
文献	.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	26
研究	縋	織	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	26
投稿	論	文	原	稿	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	28
八丈	島	の	地	下	水	中	バ	ナ	ジ	ゥ	ム	の	測	定	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	40

1. はじめに

1-1 背景

固相抽出法は、有機溶媒を用いないで目的とする成分を選択的に分離することが可能であり、 また微量成分を高濃度に濃縮できるという特長がある。このため環境試料、食品、医薬品などに 含まれる微量成分分析の前処理に利用されている。目的成分を固相抽出するのは、測定機器によ り定量できる濃度まで濃縮することや、測定を妨害する成分との分離、あるいは有害(有用)成 分の分離回収などの理由である。固相抽出法は、微量金属を原子吸光分析あるいは ICP 発光 分析する場合の前処理法として利用されている。

水溶液に存在する微量金属イオンを固相抽出する場合には、吸着材と金属イオンとのイオン結 合やキレート形成反応などを利用している。金属イオンに対する選択性、吸着容量、安定性、吸 着の迅速性などは、用いられる吸着材の母材やキレート官応基によって大きく異なってくる。

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^{1,2)}、シリカゲル^{3,4)}、アルミナ⁵⁾、キトサン⁶⁾、合成高分子樹脂⁷⁾、セルロース繊維^{8,9)}などを 担体としてこれらの表面にキレート剤を化学結合させ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。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、安全性が確保されている。さらに経済的にも優れた材料と言える。

このような背景のもと、再生セルロース繊維にイミノ二酢酸を化学結合させたキレストファイ バーIRY-HW(以下 IRY-HW と略)に注目し、この吸着材を利用した各種金属イオンの固相抽出法 に関する研究を進めている。

1-2 目的

水溶液試料中の微量重金属を分離濃縮するのに IRY-HW が優れた吸着材であることを明らか にしてきたが、IRY-HW の有用性を評価するためにはさらに多くの金属への応用を検討してお く必要がある。今回、まだ IRY-HW による固相抽出が検討されてない Bi³⁺および Sr²⁺をタ ーゲットとし、これら両元素の分離分析法の開発を目的として研究を行った。

有害金属の除去にバイオマスが利用されている中、セルロースを基材にした吸着材 IRY-HW による Sr²⁺の固相抽出に関する研究は、Sr-90 を含む放射能汚染水の処理に重要な基礎データを 与えるものと思われる。

本研究は、一般社団法人日本海事検定協会と明星大学による分析技術の改善や分析方法の

開発に関する共同研究であり、その成果は、広く社会に貢献されるものである。

1-3 キーワード

○キレストファイバーIRY-HW

吸着材は、キレスト社製キレストファイバーIRY-HW(IRY-HW、長さ:0.5mm、径:0.1mm) である。この吸着材は、再生セルロースに架橋剤を介してイミノ二酢酸を化学結合させたもので、 1g当たり2mmolのイミノ二酢酸が化学結合されている。この値は従来の吸着材と比較して大 きな値であり、金属イオンに対して大きな吸着容量を有している。その他、セルロース繊維を基 材にしているため親水性に優れ金属イオンの吸着速度が速く、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イオンを一括して分離濃縮するのに好都合な吸 着材である。IRY-HWの化学構造をFig.1に示した。



Fig. 1 Chemical structure of IRY-HW

○ビスマス

ビスマスは、融点が271.3 °C と低く、毒性はほとんど無いといわれている。鉛フリーはんだ、ウッド合金、整腸剤、化粧品、超伝導材料などに使われている。

○ストロンチウム

ストロンチウムは、高温超伝導体の材料やフェライトなどの磁性材料の原料としても用い られる。また、カルシウムと性質が似ているために体内に入ると、カルシウムと置き換わ って長期間にわたって蓄積する。このため放射性同位体のストロンチウム 90(半減期 28.8 年)が、体内に入ると大変危険である。

福島原発事故による放射能汚染水の処理は解決されておらず、セシウム、ストロンチウム

などの放射性物質の拡散による土壌、地下水、海洋汚染などが懸念されている。

○固相抽出法

溶液中に含まれる目的物質とそれ以外の不純物とを固相担体を用いて分離する方法である。

目的物質を固相に保持させる方法や、不純物を保持させて目的物を溶液に残す方法がある。 目的物質の分離・濃縮や製品の精製などに有効であり、食品、医薬品、環境試料など様々 な試料の分析に、固相担体を充填したカートリッジカラムが使用されている。

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(フレーム法)を用いた。吸着材お よび錯体の熱分析には、Rigaku製 Themo 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。試料溶液を撹拌には 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

Bi³⁺、Sr²⁺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。Bi³⁺抽出用緩衝溶液: 0.5M クエン酸水素二アンモニウム (C₆H₁₄N₂O₇)水溶液に1M HCl あるいは 7.5M NH₃水を加えて任意のpH に調整したも のを用いた。クエン酸水素二アンモニウムを用いたのは、Bi³⁺は加水分解して沈殿を生じや すいのでそれを防ぐためである。 Sr²⁺抽出用緩衝溶液: 1M CH₃COOH, 1M CH₃COONH₄ を混合し、(pH=3~6)を調整した。低いpH 領域は、1M CH₃COONH₄ と 1M HCl、高いpH 領域は、1M CH₃COONH₄ と 1M NH₃を混合して用いた。その他の試薬は、和光純薬工業 製の特級試薬を使用した。また、すべての水は、Elix 装置(ミリポア製)で比抵抗 15 MQ・ cm の脱イオン化したものを使用した。

2-3 金属-IRY-HW 錯体の化学構造

吸着材と金属イオンの化学反応に関しては、IR スペクトルの解析結果からイミノ二酢酸 の-COO⁻が結合に関与していることが明らかとなっている⁹⁾。金属イオンとプロトンとの 交換が起こりキレート環が形成され、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。Bi³⁺のように三価の金属イオンの場合には、Fig. 2 に示されるように金属の電荷を 中和するために対イオン(X)が存在すると思われる。また、吸着した金属イオンはその 電荷が中和されると共に、金属イオンの配位数を満足するために水分子がいくつか配位し ていると考えられる。

pHの低い酸性領域では金属イオンの吸着率が悪くなるのは、プロトンが増加するために、 金属イオンとプロトンとの競争反応において金属イオンの結合が不利な状態になるためで ある。



Fig. 2 Chemical structure of metal(III)-IRY-HW complex

2-4 金属-IRY-HW 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、Bi-IRY-HW および Sr-IRY-HW 錯体を合成した。金属イオンを含む水溶 液と吸着材を混合し、適当な pH に調整して撹拌すると金属-IRY-HW 錯体は容易に合成で きる。錯体合成は、吸着材量に対して過剰な量の金属イオンを加えて行った。

2-4-1 Bi-IRY-HW 錯体の合成: キレート繊維 IRY-HW 0.50 g を 200 mL ビーカに採取し、 これに純水を約 50 mL、緩衝溶液 (pH=3.1) を 25 mL、Bi の標準溶液 (1000 ppm) を 15 mL 加える。その後、この溶液を室温で 1 時間撹拌して Bi-IRY-HW 錯体を合成した。撹拌 後の pH は約 3.2 で、この pH 値は Bi が IRY-HW に定量的に吸着される領域に含まれる。 **2-4-2 Sr-IRY-HW 錯体の合成**: キレート繊維 IRY-HW 0.22 g を 200 mL ビーカに採取し、 これに純水を約 50 mL、緩衝溶液 (pH = 4.4) を 25 mL、Sr の標準溶液 (1000 ppm) を 20 mL 加える。その後、この溶液を室温で 1 時間撹拌して Sr-IRY-HW 錯体を合成した。撹 拌後の pH は約 4.0 で、この pH 値は Sr²⁺が IRY-HW に定量的に吸着される領域に含まれ る。

Bi-IRY-HW および Sr-IRY-HW 錯体は、ガラスフィルターでろ過した後、純水で充分洗

浄してから家庭用食器乾燥機で乾燥(約60℃)後、熱分析あるいはIRスペクトル測定に 使用した。

2-5 Bi³⁺、Sr²⁺の固相抽出の基本操作(バッチ法)

Bi³⁺および Sr²⁺の固相抽出に関する実験は、全てにおいてそれぞれ独立に行った。 Bi³⁺の固相抽出の場合、IRY-HW を 100mL ビーカに 0.30 g 秤量し、これに純水 50mL 、緩衝 溶液(pH 3.2) を 5mL、Bi³⁺の標準溶液(1000ppm)を 1.0 mL いれ、90 分間撹拌した。撹拌 終了後、約 5 分間静置し、溶液をミクロフィルター(孔径 0.45 μm)で濾過し、濾過液中の Bi³⁺ を原子吸光分析し、添加量と溶液に残った量の差から吸着率を求めた。

Sr²⁺の固相抽出の場合、IRY-HW を 100mL ビーカに 0.30 g 秤量し、これに純水 50mL 、緩衝 溶液(pH4.4) を 5mL、Sr²⁺の標準溶液(1000ppm)を 1.0 mL いれ、60 分間撹拌した(撹拌 時間の影響を検討する以前には 90 分間撹拌)。撹拌終了後、約 5 分間静置し、溶液をミクロフ ィルター(孔径 0.45 μm)で濾過し、濾過液中の Sr²⁺を原子吸光分析し、添加量と溶液に残った 量の差から吸着率を求めた。また、いずれの場合も撹拌した後、溶液の一部を pH 測定に用いた。

なお、最適条件を得るための実験においては、目的とするパラメータを変化させながら他の条 件を一定にして操作を行った。

結果と考察

3-1 Bi³⁺および Sr²⁺の吸着における pH の影響

溶液の pH は、金属イオンの吸着に大きな影響を与える重要なパラメータの一つである。 そこで、 Bi^{3+} を含む溶液の pH を 1.0~6.5 の範囲で変化させて、2-5 に従って抽出を行った ところ Bi^{3+} は、溶液の pH の影響を受けずに幅広い領域で IRY-HW に吸着されることが分 かった。以後の実験では、溶液の pH を 2~4 に調整して抽出を行った。

一方、 Sr^{2+} の場合、2-5 に従って、pH & 2 付近から 10 まで変化させてその影響を調べた ところ、 $pH 4 \sim 10$ で定量的な抽出が可能であった。以後の抽出実験では、溶液のpHは 4~5 に設定することにした。これらの結果を Fig. 3 と Fig. 4 に示した。



Fig. 3 Effect of pH on the extraction of Bi³⁺

Bi: 1.0 mg; sample volume: 56 mL; IRY-HW:0.30 g; stirring time :120min.



Fig . 4 Effect of pH on the extraction of Sr^{2+}

Sr: 1.0 mg; sample volume: 56 mL; IRY-HW:0.30 g; stirring time :90 min.

3-2 Bi3+および Sr2+の吸着における吸着材量の影響

2-5 に示した吸着操作の条件下で、Bi³⁺1.0 mg を抽出するとき添加する吸着材量を 0.1~

0.5g の範囲で変化させその影響を検討した。この結果、Fig. 5 に示されるように、吸着材 量を 0.20 g 以上用いれば、1.0 mg の Bi³⁺を定量的に吸着できることが分かった。以後の実 験では、吸着材の量を 0.30g 使用することにした。なお、Bi³⁺の量や液量、撹拌時間など他 の条件が 2-5 に示した条件と異なれば、当然吸着材量の適切な量も変化することになる。

Sr²⁺の抽出においては、吸着材量を 0.01g から 0.5 g の範囲で変化させ、Sr²⁺の抽出率の 変化を調べた。その結果を Fig.6 に示した。以後、基本操作では、吸着材の量は Sr²⁺の場合 と同様 0.30g にした。



Fig. 5 Effect of IRY-HW amount on the extraction of Bi³⁺
Bi³⁺:1.0 mg, sample volume: 56 mL; IRY-HW:0.1~0.5g; stirring time :90 min; pH:2.3



Fig.6 Effect of IRY-HW amount on the extraction of Sr²⁺

Sr²⁺:1.0 mg, sample volume: 56 mL; IRY-HW:0.01~0.5g; stirring time :90 min; pH:4.5

3-3 Bi³⁺および Sr²⁺の吸着における撹拌時間の影響

Bi³⁺、Sr²⁺を吸着させるときの、撹拌時間を変化させ吸着に及ぼす影響を調べた。その結

果、Bi³⁺の場合 30 分間以上、Sr²⁺の場合 10 分間以上の撹拌で、定量的に吸着できることが 示された(Fig. 7 および Fig. 8)。また、試料の量が大量になれば、当然撹拌には長時間を要 することになるが、本研究の基本操作においては撹拌時間を Bi³⁺の抽出では 90 分間、Sr²⁺ では 60 分間とした。



Fig. 7 Effect of stirring time on the extraction of Bi³⁺
Bi³⁺:1.0 mg, sample volume: 56 mL; IRY-HW:0.3g;
stirring time :10~120 min; pH:2.3



Fig. 8 Effect of stirring time on the extraction of Sr²⁺
Sr²⁺:1.0 mg, sample volume: 56 mL; IRY-HW:0.3g;
stirring time :1.0~200 min; pH:4.5

3-4 Bi³⁺および Sr²⁺の脱着に及ぼす HNO₃の濃度の検討

IRY-HW に吸着したほとんどの金属イオンは、硝酸、硫酸、塩酸の希薄水溶液を吸着材

の上部から通液すると容易に脱着される(ただし、Cr の場合は脱着することが非常に困難 である)。今回の研究では脱着液として硝酸を一定量用いた。初めにその濃度を 0.5mol/L から 3.0mol/L の範囲で変化させて、それらを 15mL 用いて Bi³⁺を脱着した。脱着液を純水 で 50mL にしてから原子吸光分析した。その結果を Fig. 9 に示した。これから、吸着材 0.30g に吸着した 1.0mg の Bi³⁺は、2mol/L HNO₃ を 15mL 以上用いて脱着すれば、定量的に回収 されることが分かった。次に、3mol/L HNO₃ の量を変化させながら脱着を検討したところ、 10mL 以上であれば定量的に回収できた。その結果を Fig. 10 に示す。以上の結果より、以 後の実験では、3M HNO₃ 15.0mL を用いて、Bi³⁺を脱着した後、純水で全量を 50mL にし てから原子吸光分析した。

一方、 Sr^{2+} の脱着についても HNO₃を使用し、脱着液の濃度と量について検討した。1mg の Sr^{2+} を吸着させた後、1M HNO₃ と 2M HNO₃を用い、それらの量を変化させて脱着した 後、全量を 100mL にしてから原子吸光分析した。その結果、いずれの濃度の HNO₃ でも 15mL 以上で 90%以上の回収率であったが、本研究では、基本的に 1M HNO₃ 15 mLを用 いることにした。脱着率と硝酸濃度の関係を Fig.11 に示した。



Fig. 9 Effect of concentration of HNO₃ on the desorption of Bi^{3+} Bi^{3+} : 1.0 mg; IRY-HW: 0.30 g; concentration of HNO₃: 0.5 ~3.0 mol/L; volume of aqueous HNO₃ used for the desorption of Sr^{2+} : 15 mL



Fig. 10 Effect of volume of $3M \text{ HNO}_3$ on the desorption of Bi^{3+} Bi^{3+} : 1.0 mg; IRY-HW : 0.30 g; concentration of HNO_3 : 3.0 mol/L; volume of $3M \text{ HNO}_3$: 3.0~15 mL



Fig. 11 Effect of volume and HNO_3 concentration of aqueous HNO_3 on the desorption of $${\rm Sr}^{2+}$$

 Sr^{2+} : 1.0 mg; IRY-HW : 0.30 g; concentration of HNO_3 : 1.0 and 2.0 mol/L; $\;$ amount of aqueous HNO_3 : 5 $\sim\!25$ mL

3-5 吸着材の繰り返し利用(バッチ法)

一定量の吸着材に対して Sr²⁺の吸着-脱着操作を繰り返し行い、その吸着性能の変化を調べた。

吸着材を 0.3gを用いて、1.0mg の Sr²⁺の吸着-脱着を繰り返し行った。吸着-脱着を1回 としたところ、少なくとも 10回までは吸着性能に劣化が認められず、安定した吸着率が得 られた。なお Sr²⁺の脱着には 1M HNO₃ 15mL 使用した。結果を Fig.12 に示した。今回バ ッチ操作で繰り返し吸着材を撹拌したために、吸着材が次第に砕けて微細になり扱いにく くなるということが起こった。従って、吸着材の性能評価をするためには、カラム法での 実施が望ましい。



Fig.12 Repeated use of IRY-HW Sr²⁺:1.0 mg; IRY-HW : 0.3 g; sample volume: 56 mL; stirring time : 60 min; pH: 4.5; desorption: 15 mL of 1M HNO₃

3-6 共存イオンの影響

Bi³⁺1.0mg に各種金属イオンを単独で 2.0mg 共存させたときの、Bi³⁺の吸着に及ぼす影響を検討した。この場合、吸着操作を実施した後、溶液中に残存する Bi³⁺を測定し、吸着 率を求めた。その結果、Fig.13 に示されるように、この条件では、Cu²⁺以外はほとんど影 響しないことが分かった。pH2 付近ではほとんどの金属が、抽出されにくいということと 吸着材の量が十分であったために影響が少なかったものと考えられる。





Sr²⁺に対する共存イオンの影響:Sr²⁺ 0.1mgの抽出において、各種イオンを単独に 1.0、5.0、 10mg、共存させてそれらの影響を検討した。

吸着操作を実施した後、溶液をミクロフィルターでろ過し、残存する Sr²⁺を原子吸光分析 し、吸着率を求めた。その結果、Fig.14 示されるように、 Ca²⁺,Mg²⁺,Zn²⁺が 10mg 共存す る場合には、大きな負の影響が認められ吸着率が悪くなっていることが分かる。Ca²⁺は Sr²⁺ と化学的性質が似ており、相互分離が難しい。 Sr²⁺の抽出において、Ca²⁺がある程度の量 共存し、その影響が認められる場合には、吸着材の使用量を増加すれば Sr²⁺の吸着に対す る影響を避けることができると思われる。



Sr²⁺: 0.1mg; stirring time :60min.; pH:4.1~4.5; sample volume :55.1mL coexisting ion: 1.0~10mg

3-7 Bi³⁺の吸着等温線

吸着等温線を作成するために、10 個の 100mL ビーカを用意し、それぞれに 60°C で充分 乾燥した吸着材 0.05g を採取した。これらに Bi³⁺標準溶液を段階的に加えさらに緩衝溶液 (pH=2.0±0.5)を 10mL 加えて最終的に純水で 70mL とした。この溶液を室温(26±1.0°C) で 90 分間撹拌した後、上澄み液を濾過し Bi³⁺を原子吸光分析した。Bi³⁺の平衡濃度(mmol/L) と吸着材 1g 当たりの Bi³⁺の吸着量 (mmol/g) を求め、その結果を Fig.15 に示した。

さらに得られた結果を Langmuir 式に適用したところ、Fig. 16 に示されるように直線となり、これから吸着パラメータを求めた。



Fig.15 Adsorption isotherm of Bi³⁺

IRY-HW:0.05g; sample volume:70mL; pH:2.0 \pm 0.5; stirring time:90min; temp.: 26 \pm 1.0°C; Ce :equilibrium concentration of Bi³⁺ (mmol/L); Cads:amount of Bi³⁺ adsorbed per unit weight of adsorbent (mmol/L)

Langmuir の吸着等温線は次のような式で表される。

$$Cads = \frac{N \cdot K \cdot Ce}{(1 + K \cdot Ce)}$$

この式を変形すると次のような式になる。

$$Ce = \frac{N \cdot Ce}{Cads} - \frac{1}{K}$$

ここで、Cads:吸着材1g当たりの吸着容量(mmol/g)、Ce:Bi³⁺の平衡濃度(mmol/L)、 N:飽和吸着容量(mmol/g)、K:吸着定数である。



Fig. 16 Langmuir plots for Bi³⁺ The conditions were same as in Fig.15

この結果、IRY-HWのBi³⁺に対する飽和吸着容量は、傾きから0.48mmol/gであった。

一方、Freundlich の式は次のように表される。

 $Cads=kCe^{1/n}$

両辺の対数をとると次のようになる。

 $\log \text{Cads} = (\frac{1}{n})\log\text{Ce} + \log k$

ここで Cads は吸着材 1g に吸着する金属イオンの量 (mmol/g)、k および 1/n は定数である。

logCads と logCe の関係をプロットしたところ Fig.17 に示されるように直線となり、 Freundlich の式にも当てはまることが分かった。このことは、吸着量と濃度との間に 比例関係と指数関係が成り立っていることを示している。

Fig. 17 から、それぞれの定数は、1/n=0.24 、k=0.63 であることが分かった。



Fig. 17 Freundlich plots for Bi³⁺ The conditions were same as in Fig.15

3-8 Sr²⁺の吸着等温線

吸着等温線を作成するために、10 個の 100mL ビーカを用意し、それぞれに 60°Cで充分乾燥した吸着材 0.02g を採取した。これらに Sr^{2+} 標準溶液を段階的に加えさらに緩衝溶液 (pH=4.5)を5.0mL 加えて最終的に純水で 55mL とした。この溶液を室温(26±1.0)で 60 分間撹拌した後、上澄み液を濾過し Sr^{2+} を原子吸光分析した。 Sr^{2+} の平衡濃度(mmol/L) と吸着材 1g 当たりの Sr^{2+} の吸着量 (mmol/g)を求め、その結果を Fig.18 に示した。 さらに得られた結果を Langmuir 式に適用したところ、Fig.19 に示されるように直線となり、これから吸着パラメータを求めた。この結果、IRY-HW の Sr^{2+} に対する飽和吸着容量は、 傾きから 0.74mmol/g であった。



Fig.18Adsorptionisotherm of Sr^{2+} IRY-HW: 0.02g; sample volume: 55mL; pH: 4.5; stirring time :60min.; temp.: 26 $\pm 1.0^{\circ}$ C; Ce :equilibrium concentration of Sr^{2+} (mmol/L); Cads:amount of Sr^{2+}



Fig.19 Langmuir plots for Sr²⁺ The conditions were same as in Fig.18

3-9 IRY-HW、Bi-IRY-HW および Sr-IRY-HW 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。構造変化を考察する上で、赤外分光分析法は極めて有効な手段である。

金属が結合してない状態の吸着材(IRY-HW)と金属が結合した錯体(Bi-IRY-HW)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。

Fig. 20に **Bi-IRY-HW** 錯体および **Fig. 21** に **Sr-IRY-HW** 錯体の IR スペクトルを示した。 また、比較のために、IRY-HW の IR スペクトルも一緒に示した。

IRY-HW、Bi-IRY-HW および Sr-IRY-HW の三試料に認められる 1730 cm⁻¹付近の強いピ ークは、カルボキシル基の C=O の伸縮振動 (vc=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 (vc=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。Bi-IRY-HW、Sr-IRY-HW 錯体において 観測される 1628 cm⁻¹ と 1630 cm⁻¹の強いピークは、CO₂の逆対称伸縮振動(vasco₂)と対称 伸縮振動(vsco₂)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の水に起因すると思われるピークと重なって明瞭に分離していない。



Fig. 20 IR spectra of IRY-HW and Bi-IRY-HW

1730 cm⁻¹,1727 cm⁻¹ : C=O stretching、1628 cm⁻¹: asymmetric vibration of CO₂⁻、 1394 cm⁻¹: symmetric vibration of CO₂⁻、1635cm⁻¹、1395cm⁻¹: peaks caused by water 吸着材 IRY-HW に Bi³⁺あるいは Sr²⁺が吸着すると、カルボキシル基(-COOH)の IR スペクトルに大きな変化が認められた。これまでに合成された IRY-HW の金属錯体について も同様な変化が認められ、この部位に金属イオンが結合していること考えられる。



Fig. 21 IR spectra of IRY-HW and Sr-IRY-HW

1728 cm⁻¹, 1730 cm⁻¹ : C=O stretching, 1630 cm⁻¹: asymmetric vibration of CO₂, 1401 cm⁻¹: symmetric vibration of CO₂, 1636cm⁻¹, 1397cm⁻¹: peaks caused by water,

3-10 IRY-HW、Bi-IRY-HW および Sr-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℃/min、 雰囲気:空気の条件で行った。

Fig. 22 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、温度の上昇と共にわずかに重量が減少していることが分かる。 これは、試料中の水分の蒸発を示しているものと思われる。その後、250℃付近から急激な 重量の減少が認められる。IRY-HW は昇温と共に、急激な重量変化が3段階で起こり、DTA 曲線に発熱のピークが認められる。500℃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。一方、Bi-IRY-HW 錯体の熱分析結果を Fig. 23に示した。Bi-IRY-HW 錯体 の場合も分解の始まりは、IRY-HW とほぼ同じようである。Bi-IRY-HW の分解は、2段階 で起こっているようである。その後、500℃以上になると分解が終了し、熱的挙動に変化は 認められない。



Fig. 22 Thermal analysis curves for IRY-HW heated in air IRY-HW:3.90mg; heating rate:10°C/min; atmospere: air;



Fig.23 Thermal analysis curves for Bi-IRY-HW heated in air Bi-IRY-HW:3.23mg; rate:10°C/min.; atmosphere:air; reference: α -Al_2O_3

Sr-IRY-HW 錯体も Bi-IRY-HW と同様に昇温と共に、はじめ緩やかな減量が起こり、その後2段階で分解していることが分かる。その結果を Fig.24 に示した。



Fig.24 Thermal analysis for Sr-IRY-HW heated in air Sr-IRY-HW : 3.17 mg; rate : 10° C/min.; atmosphere : air; reference : α -Al₂O₃

4. 実際試料への応用

4-1 地下水試料に添加した Bi³⁺の回収実験

本分析法により地下水試料中のBi³⁺をきちんと分離回収できるかを検討するために、添加回収実験を実施した。同一地下水 500mL を 6 試料用意する。3 試料に Bi³⁺ 0.1mg

(100ppm×1mL)加え、残りの3試料にはBi³⁺を添加しない。これら6試料にIRY-HW
を 0.30g、緩衝溶液(pH=2.5, 0.5M クエン酸水素二アンモニウム(C₆H₁₄NO₇ と HCl(1+1))
で pH を調整した)を 10mL 加え 2 時間撹拌する。吸着材をガラスフィルターでろ過した。
ガラスフィルター中の吸着材を再度、別のろ紙でろ過してから、3M HNO₃ 15mL (5mL×3回)を用いて、Bi³⁺を脱着し、全量をメスフラスコで 20mL としてから AAS 分析した。
地下水から Bi³⁺は検出されなかったが添加した Bi³⁺は 99%以上の回収率で、精度よく測定
された。その結果を Table 1 に示した。

IRY-HW,	Sample taken,	Buffer(pH=2.5)	Bi added,	Di found ur	Dagovoru 04
g	mL	added, mL	μg	Bi Ioulia, μg	Recovery, 70
0.305	500	10.0	0.0	0.0	
0.306	500	//	0.0	0.0	
0.309	500	//	0.0	0.0	
0.306	500	//	100	99.0	99.0
0.301	500	//	100	99.4	99.4
0.303	500	//	100	99.8	99.8
					$\bar{x} = 99.4 \pm 0.4$

Table 1 Recovery of Bi³⁺ from spiked groundwater samples (mean, n=3)

4-2 地下水、海塩試料に添加した Sr²⁺の回収実験

これまでに得られた最適条件に基づいて、実際の試料に対して Sr²⁺の抽出を行った。実際の試料として地下水および海塩を選定して、Sr²⁺を分析した結果を Table 2 に示した。

地下水の場合、100mL と 200mL を採取しそれぞれに Sr²⁺を添加しないものと 100μg 添 加した試料を用意し固相抽出した後、吸着した Sr²⁺を 2M 硝酸 15mL で脱着し全量を 20mL

(5 倍濃縮)にしてから原子吸光分析した。その結果、今回使用した地下水試料中には約 0.08mg/Lの Sr²⁺が含まれていることが分かった。また、分析試料の量が 100mL の場合、 回収率は 95%であったが、試料量を 200mL に増加させたところ回収率は約 78%に低下し た。これは試料中の Mg²⁺や Ca²⁺が大きく影響したためと考えられる。

一方、海塩試料においても Mg²⁺や Ca²⁺が含まれていると考えられるので、採取量を少な 目に 1.0 g として分析したが、Table 2 に示されるように回収率は 53%程度であった。

イミノ二酢酸と Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺の安定度定数(logK)は 2.94, 2.59, 2.23, 1.67 であり、 イオン半径の増加に伴って減少している。このことから、Ca²⁺や Mg²⁺が共存する場合、Sr²⁺ とイミノ二酢酸との錯形成反応は Ca²⁺や Mg²⁺によって著しく妨害されると考えられる。

Sample	Sample taken	Sr^{2+} added, µg	Sr^{2+} found, µg	Recovery, %
	100 mJ	0	8.4±0.2	
山下すいまたの	100 mL	100	103.7±1.6	95.0
地下小訊科	200 1	0	15.5 ± 0.3	
	200 mL	100	92.4±2.6	77.9
₩7+47∋++×1	1.0.	0	8.5±0.3	
<i></i>	1.0 g	100	61.7±0.4	53.2

Table 2Recovery of Sr2+ from spiked groundwater and
common salt samples (mean, n=3)

5. 結言

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、本研究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応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、IRY-HWと略)を吸着材として選定 し、Bi³⁺と Sr²⁺の固相抽出ついて検討した。

初めに Bi³⁺と Sr²⁺の固相抽出における最適条件を得るために、溶液の pH 変化と吸着率の関係、吸着速度、IRY-HW の Bi³⁺と Sr²⁺に対する吸着容量、共存イオンの影響、吸着した両イオンの脱着などについて検討した。その後、Bi-IRY-HW および Sr-IRY-HW 錯体を合成し、それらの分光学的および熱的性質を調べた。さらに錯体について IR 分析し吸着メカニズムを調べた。

Bi³⁺は、溶液の pH の影響を受けずに幅広い領域で IRY-HW に吸着されることが分かっ た。一方、Sr²⁺の場合、pH 4 ~10 で定量的な抽出が可能であった。これらの結果に基づい て、Bi³⁺では溶液の pH を 3.2、Sr²⁺の場合 pH4.4 付近に調整してから抽出した。Bi³⁺の抽 出では、低い pH 領域に設定したことにより共存イオンの影響はほとんど認められなかった。 なお、Bi³⁺の脱着には 3M HNO₃ 15 mL を用い、Sr²⁺の脱着は、基本的に 1M HNO₃ 15 mL で行った(ただし、実際試料の場合 2M HNO₃ を 15mL 使用した)。Bi³⁺は、各種キレー ト試薬と安定な錯体を形成するために、イミノ二酢酸と反応した Bi³⁺を脱着させるのに多 量の HNO₃ が必要になる。

IRY-HW が、56mL 中に存在する 1.0mg の Bi³⁺を 30 分間以上の撹拌で、また Sr²⁺を 10 分間以上と短時間の撹拌で吸着できたのは、IRY-HW が構造内に多くの-OH 基を有してお り親水性に優れているためである。

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 CO₂の逆対称伸縮振動(Bi-IRY-HW の 1628 cm⁻¹, Sr-IRY-HW の 1630cm⁻¹)あるいは対称伸縮振動(Bi-IRY-HW の 1394 cm⁻¹、Sr-IRY-HW の 1401cm⁻¹)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 対称伸縮振動は幅広く強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-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確認された。

Bi³⁺と Sr²⁺の Langmuir 吸着等温線から IRY-HW に対する Bi³⁺の吸着容量は、 0.48mmol/g、Sr²⁺の吸着容量は 0.74mmol/g であることが分かった。元素分析に結果、吸 着材 1.0g 当たり約 2.0mmol のイミノ二酢酸が化学結合してるが、これらが効率よく吸着に 利用されてないものと考えられる。

キレート繊維 IRY-HW は、熱的安定性に優れ、約 250℃以上でようやく分解が始まり、 その後 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 した錯体では分解が 2 段階で起こっていることが認められた。

地下水試料中の微量 Bi³⁺の分析における前処理法として IRY-HW による固相抽出を試み たところ、Bi³⁺は共存物質の影響もなく 99%以上の回収率で、25 倍の濃縮率で精度よく定 量できることが分かった。さらに試料量を増加すれば、濃縮率の増加も期待できる。また 本分析法は、地下水以外の実際試料中微量 Bi³⁺の分離分析に有効に利用できる可能性が示 唆された。

Sr²⁺の測定では、実際試料として地下水及び海塩試料を選定し、抽出を試みた。その結果、 Ca²⁺や Mg²⁺の共存が大きく影響し、試料量が増すと Sr²⁺の回収率が著しく減少することが 認められた。従って Sr²⁺の測定の前処理に、IRY-HW を用いた固相抽出を併用する場合に は、Ca²⁺や Mg²⁺の濃度に注意し吸着材量を増すか試料量を減らすかなどの工夫が必要であ る。

謝辞

本研究は、一般社団法人日本海事検定協会の公益目的事業(期間:平成24年度~26年 度)の中で、平成26年度に一般社団法人日本海事検定協会と明星大学により共同で実施さ れたものである。研究を実施するに当たり、一般社団法人日本海事検定協会から研究費の 支援を受けており、この場を借りて感謝の意を表する。

25

文献

- K.Kiran, K. S. Kumar, K. Suvardhan, K. Janardhanam, P. Chiranjeevi, J. Hazard. Mater., 147(2007)15-20.
- M. Ghaedi, F. Ahmadi, Z. Tavakoli, M. Montazerozohori, A. Khanmohammadi, M. Soylak, 152(2008)1248-1255.
- 3) A. Tong, Y. Akama, S. Tanaka, Analyst, 115(1990)947-949.
- 4) D. Chen, B. Hu, C. Huang, Talata, 78(2009)491-497.
- 5) M. Ghaedi, M. Montazerozohori, M. Soylak, J. Hazard. Mater., 142(2007)368-373.
- S. Qian, H. Wang, G. Huang, S. Mo, W. Wei, J. Appl. Polym. Sci., 92(2004)1584-1588.
- Y. Sohrin, S. Urushihara, S. Nakatsuka, T. Kono, E. Higo, T. Minami, K. Norisuke, S. Umetani, Anal. Chem., 80(2008)6267-6273.
- 8) Y. Akama, Cellulose Chem. Technol., 40(2006)393-398.
- 9) Y. Akama, T. Ueda, Cellulose Chem. Technol., 47(2013)479-486.

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環境生態学系 非常勤講師)
- 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)
- 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)
- 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)
- 山本 均 (一般社団法人日本海事検定協会理化学分析センター、食品衛生分析センター、
- 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26年5月29日、 第2回 平成26年10月9日 第3回 平成26年12月18日、 第4回 平成27年3月12日 下記論文は、専門誌「Cellulose Chemistry and Technology」に accept されたもの ですが、まだ出版されておりません。

Study on the adsorption and selective separation of indium from zinc with chelating cellulose

Yoshifumi Akama¹, Shinji Suzuki¹ and Yoshinori Monobe²

¹School of Science and Engineering, Meisei University,

Hino Tokyo 191-0045, Japan E-mail: akama@es.meisei-u.ac.jp

²Nippon Kaiji Kentei Kyokai

Sachiura, Kanazawa-ku Yokohama,236-0003 Japan

For selective preconcentration and separation of indium, functionalized cellulose with iminodiacetic acid (Chelest Fiber IRY-HW) was examined. The chelating cellulose as well as its indium complex was characterized by elemental analysis and IR-spectroscopy. The surface concentration of functionalized ligand was determined to be 2.0 mmol g^{-1} . The Langmuir adsorption capacity of the adsorbent for indium was found to be 1.5 mmol g^{-1} . The applicability of IRY-HW for the selective separation of indium from metallic zinc and zinc sulfate compound was investigated. The maximum adsorption of indium was observed in the pH range 1.6 - 8.0 and the retained indium was eluted with 20 mL of 1 mol/L HNO₃. The effect of interferences on the sorption of indium ion was also studied. A preconcentration factor of 100 can be achieved by passing 2000 mL of sample through a column and using 20 mL of elution volume. The method can be successfully applied to the determination of indium in metallic zinc and zinc sulfate samples.

Keywords: Indium, Zinc, Chelating cellulose, Solid-phase extraction

INTRODUCTION

Indium is obtained mainly from residues generated during zinc ore processing. It is also extracted from iron, lead and copper ores. Compounds of indium are used in the semiconductor industry for germanium transistors, thermistors, rectifiers and photocells. Indium-tin oxide thin films are used for liquid crystal displays. Due to the strategic importance of indium, the study of methods of separation and enrichment of this element is of great value. Solvent extraction, co-precipitation or solid-phase extraction have been proposed for the enrichment and separation of trace indium from several materials such as ores, metallic zinc and environmental samples.

Many kinds of adsorbents including amino silica gel¹ modified with gallic acid, nanometer-size titanium dioxide², Amberlite XAD resin³⁻⁵ loaded with chelating reagent, chitosan⁶, ion exchange resin^{7,8}, polyurethane foam⁹ and others¹⁰⁻¹⁴ have been used in the solid-phase extraction of indium from different samples.

However, the solid-phase extraction for separation and enrichment of trace indium with an adsorbent using regenerated cellulose as base material is still rare. Cellulose is a natural polymer and an environmentally friendly bio-based material. It is present in large quantities in nature and is available at low cost. Cellulose is used often as a support material for adsorbent of trace metals in aqueous samples because of its stability, hydrophilicity and insolubility in water and organic solvents. It is possible that chemical modification of the cellulose surface with appropriate organic ligand, to produce material with a higher adsorption capacity. So far, a variety of cellulose based adsorbents have been used for separation and concentration of trace heavy metals in aqueous solutions. In our previous studies, cellulose-based sorbents containing iminodiacetic acid¹⁵⁻¹⁷, EDTA^{18,19}, thioglycollic acid²⁰ and N-methyl glycin²¹ have been reported for trace metal preconcentration. Chilest Fiber IRY(abbreviated as IRY) is a product synthesized by reaction of iminodiacetic acid with crosslinked regenerated-cellulose. It can form stable chelate compounds with many metal ions, such as Cu²⁺, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} etc. Our works indicated that the IRY which is commercially available from Chelest Corporation, have excellent characteristics enabling the separation and concentration of trace metals. Recently, new Chelest Fiber IRY-HW (abbreviated as IRY-HW) has been developed by Chelest Corporation as an improved form of IRY. The chemical structure of IRY-HW is the same as that of IRY, but the ratio of iminodiacetic acid in IRY-HW is higher than that in IRY. The purposes of the present work are to investigate the adsorption properties of IRY-HW for indium, and

selective separation of trace indium from large amount of zinc using the IRY-HW. The various parameters for quantitative recoveries of indium have been studied. The present solid phase extraction method was applied to the determination of indium in metallic zinc and zinc sulfate samples.

EXPERIMENTAL

Apparatus

A Hitachi model A-2000 atomic absorption spectrometer (AAS) with a deuterium background correction was used to determine metal concentration using an air/acetylene flame. The AAS determinations were performed under the recommended conditions for each metal. The IR spectra were recorded over the range 4000-400 cm⁻¹ with a FT/IR-4200 spectrophotometer (JASCO, Japan), using KBr disks. A pH meter D-51 Model (HORIBA, Japan) glass-elctrode was employed for measuring pH values of the solutions. A micro-tube pump EYELA MP-1000 (Tokyo RIKAKIKAI CO. LTD.) equipped with a silicon tube (2.5 mm i.d.) was used for column experiments. Elemental analyses of adsorbents were performed on a LECO model TRuSpecCHN elemental analyser.

Reagents

All chemicals were of analytical reagent grade, and all solutions were prepared with deionized water obtained from a Elix Essential 3 UV (Millipore).

The working standard solutions of indium were prepared by appropriate stepwise dilution of the stock standard solution of 1000 mg/L (Wako Pure Chem., Japan). Ammonium acetate buffers (1mol/L) were prepared by adding an appropriate amount of acetic acid to ammonium acetate solutions to result in solutions of pH 3 - 6.5. The pH below 3.0 was maintained by dil. HNO₃ whilst pH above 6.5 was maintained by dil. NH₃ solution. The adsorbent Chelest Fiber IRY-HW was obtained from Chelest Inc., Japan.

Preparation of the column

A polypropylene column(15mm x 78mm) packed with 1.0 g of IRY-HW was used as the operation column. Both ends of the adsorbent in the column were suppressed with a polyethylene disk filter to prevent loss of the IRY-HW during sample loading. The height of the column section containing

the adsorbent was 20 mm. The column was conditioned with 15 mL of pH 3.5 buffer solution used for the sample prior to percolation.

Column experiment

A 50 mL of sample solution containing 0.30 mg of indium was buffered with 10 mL of ammonium acetate solution of pH 3.5. The buffered sample solution was passed through the column at a flow rate of 10 ml/min by micro-tube pump. After washing the column with deionized water, the indium retained on the sorbent was eluted with a 20 mL of 1 mol/L HNO₃ at flow rate of 3.0 mL/min. The eluted indium was collected in a 50-mL calibrated flask and the concentration was determined by flame atomic absorption spectrometry.

Batch experiment

The pH of a model solution containing 0.30 mg of indium in 50 mL was adjusted to 3.5 by adding 10 mL of buffer solution. Then 0.20 g of IRY-HW was added to the solution and the mixture was stirred for 90 min with a magnetic stirrer. After filtration with a 0.45 µm micro filter, indium in the filtrate was determined. The amount of indium adsorbed on the adsorbent was determined from the difference between the initial and equilibrium concentrations. The pH of the solution was measured after the equilibration. The batch method was used to study the parametes including pH, adsorbent dosage, sorption kinetic. The sorption capacity and cation influences were also examined by batch method.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of adsorbent

Figure 1 shows the FTIR spectra of IRY-HW and IRY-HW-In. In the spectra of IRY-HW and IRY-HW-In, the strong asymmetric absorption bands around 3400 cm⁻¹ are related to hydroxyl



 Figure 1-1: IR spectrum of IRY-HW

 $a: 1726.94 \text{ cm}^{-1}(vCO);$ $b: 1633.41 \text{ cm}^{-1}(vasCO_2^{-});$ $c: 1396.21 \text{ cm}^{-1}(vsCO_2^{-})$



 Figure 1-2:
 IR spectrum of
 In-IRY-HW

 $d: 1721.16 \text{ cm}^{-1}$ (v CO);
 $e: 1621.84 \text{ cm}^{-1}$ (v asCO₂⁻);
 $f: 1390.42 \text{ cm}^{-1}$ (vsCO₂⁻)

groups, and the around 2900 cm⁻¹ bands are attributable to the C-H stretching from $-CH_2$ groups. The peaks at 1727 cm⁻¹ in IRY-HW and 1721 cm⁻¹ in IRY-HW-In are assigned to C=O stretching. The symmetric and asymmetric stretching of OCO⁻ are observed at 1390 and 1621 cm⁻¹, respectively. These results indicate that hydrogen atoms in the -COOH groups are substituted by Indium.

The content of C, H and N in IRY-HW and IRY are shown in Table 1. The elemental analysis result of IRY-HW suggests that the quantity of iminodiacetic acid contained in the sorbent was about 2.0 mmol/g, and this value corresponds to two times that of IRY.

IRY-HW	C (%)	Н (%)	N (%)	Loss on drying (%)
Without drying	30.1	7.86	1.78	
Dried at 60 °C	48.2	6.43	2.83	38.9
Dried at 105 °C	51.1	6.27	3.01	42.3
Regenerated cellulose fiber (Dried at 60 °C)	40.5	6.64	< 0.1	

Table 1 Elemental analysis of IRY-HW and regenerated cellulose fiber

Effect of pH

In the solid-phase extraction studies, the pH of the aqueous solution is an important factor for quantitative recovery of the analytes. The influence of pH on the retention of indium and zinc on IRY-HW was investigated in a pH range 2-10 with model solutions containing 0.30 mg of indium and 0.10 mg of zinc keeping the other parameters constant. Indium was quantitatively extracted at above pH 3.0, while the curve of zinc was shifted to less acid solutions as shown in Figure 2. To avoid hydrolysis at higher pH values, about pH 3.5 was chosen as the optimum pH value for the extraction of indium. The separation of indium from the zinc with this adsorbent is possible by controlling the pH value. In the extraction of trace indium from a large amount of zinc, the pH of the solution was adjusted to about 2.0.



Figure 2: Effect of pH on the extraction of indium and zinc
○: In(0.30 mg); Δ: Zn (0.10 mg); stirring time : 90min; adsorbent : 0.20 g, sample volume:60 mL

Effect of stirring time on indium extraction by IRY-HW

The effect of stirring time on the

extraction of indium was studied in the range of 5-90 min. The result indicates that the extraction equilibrium was attained with 5 min stirring for 0.30 mg indium and 0.20 g IRY-HW in 200 mL sample volume. The equilibration period of 90 min was selected for all further batch experiments.

Effect of adsorbent amount

The amount of adsorbent is also an important parameter for obtaining quantitative recovery. The quantitative adsorption of 0.30 mg indium from 56 mL aqueous solution under the optimal experimental conditions was obtained with more than 0.05 g of adsorbent. Subsequent batch operations were carried out with 0.30 g

of the adsorbent.

Effect of foreign ions

The effect of various cations on the adsorption of indium onto the adsorbent was studied using a 64 mL sample solution containing 0.30 mg indium by the batch experiment. The foreign ions were individually added to a solution containing fixed amount of indium.

The sdsorption rates of 0.30 mg indium on 0.20g of IRY-HW were more than 96 %, indicating that the foreign ions shown in Table 2 do not affect the indium adsorption under the applied experimental conditions.

Flow rate of sample

The effect of flow rate on the adsorption of indium was studied by column method. The Flow rate was varied in a range of 3.0-20 mL/min. The retention of indium was found to be quantitative at all point in the range. The subsequent column operations were carried out at a flow rate of 10 mL/min. On the other hand, the adsorbed indium was eluted from the column with 20 mL of 1 mol/L HNO₃ at a flow rate of 3.0 mL/min.

Metal ions	Added, mg	Amount of IRY-HW, g	Adsorption of In, %
Na	2.0	0.10	100
Ina	3.0	0.20	100
Ma	2.0	0.10	100
Mg	3.0	0.20	100
41	2.0	0.10	93.9
AI	5.0	99.4	
Ca	2.0	0.10	100
Ca	5.0	0.20	100
$\Gamma_{\rm e}({\rm III})$	2.0	0.10	81.0
Fe(III)	3.0	0.20	98.7
$C_{o}(\mathbf{II})$	2.0	0.10	97.5
C0(II)	5.0	0.20	100
NI:	2.0	0.10	99.6
INI	5.0	0.20	99.6
Cu	2.0	0.10	26.7
Cu	5.0	0.20	96.6
Zn	3.0	0.10	99.8
ZII	5.0	0.20	99.6
Cd	3.0	0.10	100
Cu	5.0	0.20	100
Dh	3.0	0.10	99.6
rυ	5.0	0.20	100

Table 2 Effect of foreign ions

(Indium:0.30 mg, sample volume:65 mL,

stirring time : 90 min, pH=2~3)

Enrichment factor

The influence of the sample volume on recovery of indium was also examined by increasing the volume of metal ion solution while keeping the amount of indium constant at 0.30 mg in the column mode procedure. The recovery of indium with 1.0 g of adsorbent was not affected by increasing the sample volume up to at least 2000 mL. The retained indium was eluted with 20 mL of 1mo/L HNO₃ with a flow rate of 3.0 mL min⁻¹. The maximum preconcentration factor was 100 for indium final volume was 20 mL.

Adsorption isotherm

Adsorption isotherm is important to describe how solutes interact with the adsorbent. The relationship between the amount of indium adsorbed per unit mass of adsorbent and its final concentration remaining in solution at equilibrium time is presented in Figure 3. The experimental data for the equilibrium adsorption of indium onto IRY-HW were fitted to the



Figure 3: Adsorption isotherm plots for indium

IRY-HW : 0.011g ; stirring time : 90 min; temp. : 22 ± 2 °C; Ce : equilibrium concentration of indium (mmol/L); Cads : amount of indium adsorbed per unit weight of adsorbent (mmol/g), sample volume :65 mL, pH= 4.5 ± 0.5

Langmuir isotherm based on following the equation;

$$Cads = \frac{N \cdot K \cdot Ce}{1 + K \cdot Ce}$$

Which can be rearranged to obtain a linearized from

$$Ce = \frac{N \cdot Ce}{Cads} - \frac{1}{K}$$

where Ce is the equilibrium concentration of metal ion (mg/L); Cads is the amount of metal ion adsorbed per unit weight of adsorbent at equilibrium concentration (mg/g); N is the maximum monolayer adsorption capacity (mg/g). A linearized plot of Ce versus Ce/Cads is obtained from the Langmuir equation as shown in Figure 4. The sorption parameters N and K are evaluated from the slope and intercept. The maximum adsorption capacity of indium on IRY-HW was found to be 1.5 mmol/g.



Figure 4: Langmuir plots for indium The conditions were same as in Figure 3.

Analytical application

The method was applied for the determination of indium in metallic zinc and zinc sulfate samples.

A 15.00 g piece of metallic zinc (99.99%) was digested with 50 mL of concentrated nitric acid, then the solution was evaporated until near dryness on a steam-bath, cooled and diluted with deionized water to 200 mL in a calibrated flask. 10-mL aliquots were diluted to 50 mL with deionized water and adjusted to pH 2.0 and passed through the column.

Different amount of $ZnSO_4$ samples (5.0 g and 10.0 g) were weighed and then they were dissolved in 50 mL of deionized water. After adjusting the pH to 2.0, these solutions were used for indium analysis.

The accuracy of the method was verified by the spiked sample solution with known amount of indium. The results given in Table 3 show that the percentage recovery of indium on standard addition is more than 86 % with a standard deviation of $0.0 \sim 3.6$ %.

Somula	Sample taken	In added	In found	Recovery
Sample	(g)	(mg)	(mg)	(%)
Metallic zinc	1.50	0.0	0.0	
(99.99 %)	1.50	0.15	0.14 ± 0.00	93.3
	5.00	0.0	0.0	
7-50 -711 0	5.00	0.30	0.28±0.01	93.3
$21130_4 \cdot / H_2 O$	10.00	0.0	0.0	
	10.00	0.30	0.26 ± 0.002	86.7

Table 3 Recovery of indium in metallic zinc and zinc sulfate samples (sample volume:65 mL, final volume:50 mL, n=3)

CONCLUSIONS

In the present work, chelating cellulose sorbent (IRY-HW) functionalized with iminodiacetic acid was applied to the separation and determination of indium in zinc samples. Indium can be preconcentrated quantitatively over a wide pH range. The maximum sorption capacity of the adsorbent for indium was found to be 1.5 mmol /g.

The fast adsorption and desorption kinetics of the IRY-HW allowed the quantitative recovery of indium from a sample solution at high flow rate in the column method. Trace indium was extracted quantitatively at pH Ca. 2.0 without effect of zinc ion.

ACKNOWLEDGMENTS: This research project was supported by grants from NIPPON KAIJI KENTEI KYOKAI.

REFERENCES

- ¹M.M. Hassanien, I.M. Kenawy, M.R. Mostafa, and H. El-Dellay, *Microchim Acta*, **172**, 137(2011).
- ²L. Zhang, Y. Wang, X. Guo, Z. Yuan and Z. Zhao, *Hydrometallurgy*, **95**, 92 (2009).
- ³N. Martínez, A. Barrera and P. Bermejo, *Talanta*, **66**, 646 (2005).
- ⁴P. Bermejo, N. Martínez and A. Bermejo, *Frenius J. Anal. Chem.*, **369**:191 (2001).
- ⁵N. Adriana and A. Roberto, *J. Trace Microprobe Techn.*,**17**, 315 (1999).
- ⁶H. Minamisawa, K. Murashima, M. Minamisawa, N. Arai and T. Okutani, *Anal. Sci.*, **19**, 401 (2003).
- ⁷M.C.B. Fotes, A.H. Martins and J.S. Benedetto, *Miner. Eng.*, **16**, 659 (2003).
- ⁸B.B. Adhikari, M. Grung, H. Kawakita and K. Ohto, *Chem. Eng. Sci.*, **78**, 144 (2012).
- ⁹E.M.M. Ferreira, T. Morelli, I.M.N.S. Moreira and M.S. Carvalho, *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**, 563(2004).
- ¹⁰A.W. Trochimczuk and S. Czerwinska, *React. Funct. Polym.*, 63, 215 (2005).
- ¹¹M.M. Hassanien, I.M. Kenawy, A.M. EL-Menshawy and A.A. EL-Asmy, Anal. Sci., 23,1403(2007).
- ¹²M. Tuzen and M. Soylak, J. Hazard. Mater. **B129**, 179 (2006).
- ¹³H. Tokuyama and T. Iwama, *Sep. Purif*. *Technol.*, **68**, 417 (2009).
- ¹⁴J.S. Liu, H. Chen, X.Y. Chen, Z.L. Guo, Y.C. Hu, C.P. Liu and Y.Z. Sun, *Hydrometallugy*, 82, 137(2006).
- ¹⁵Y. Akama, K. Yamada and O. Itoh, Anal. Chim. Acta, 485,19 (2003).
- ¹⁶Y. Akama, K. Yamada and O. Itoh, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **58**, 52 (2004).
- ¹⁷Y. AKAMA, Cellulose Chem. Technol., **40**, 393 (2006).
- ¹⁸S. Tsukinoki, K. Yamada, O. Itoh, N. Nannbu and Y. Akama, *BUNSEKI KAGAKU*, **57**, 1033(2008).
- ¹⁹Y. AKAMA and T. UEDA, *Cellulose Chem.*, *Technol.*, **47**,479 (2013).
- ²⁰S. Takemori, K. Yamada, O. Itoh, N. Nannbu and Y. Akama, *BUNSEKI KAGAKU*, **53**,841 (2004).
- ²¹T. Yamamoto, K. Miyawaki, O. Itoh and Y. Akama, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 64,170 (2010).

八丈島の地下水中バナジウムの測定

我が国では、各産地の特徴をうたい文句に数多くのミネラルウォータが販売されている。 例えば、富士山を水源とするミネラルウォータには、他の産地のミネラルウォータに比 較して高濃度のバナジウムが含まれている。濃度は100ppb前後である。この程度の濃度の バナジウムを含む天然水を長年摂取し続けた場合、人体、小動物あるいは植物にどのよう な良い影響、悪い影響あるいは全く影響しないのか詳細な研究例は見当たらない。ある種 の海鞘の血液には高濃度のバナジウムが含まれていると言われているので、極めて重要な 成分の一つであるといえる。

これまで富士山近辺のバナジウムを含む地下水を長年使用しても、問題が発生してない ので特に影響ないものと考えられる。

富士山は火成岩の一種である玄武岩で覆われており、玄武岩はバナジウム含有量が非常 に高い岩石で、雨水などが地下に浸み込むときにバナジウムを微量に溶解すると考えられ る。

今回、我々は、伊豆諸島の一つである八丈島の地下水をサンプリングしバナジウム濃度 を調査した。八丈島では、雨の日が多く飲料水として適当な地下水が各所に存在する。

そこで 2013 年、2015 年に八丈島の数ヵ所における地下水を採取した。なお、2014 年は、 出発当日が嵐で、すべての便が欠航したため採水不可となった。

採取した各地下水をミクロフィルターでろ過した後、グラファイト炉原子吸光分析法に よりバナジウムを測定した。ほとんどの試料は22µg/L以下であったが、二ヵ所において高 い濃度のバナジウムが検出された(表 1)。この二ヵ所は、距離的に近いところにあり、バ ナジウムを多く含んだ同様の地層と考えられる。これらの地下水は、湧水量が少ないので 利用する場合には工夫が必要である。

一方、洞輪沢における地下水は、大量に湧き出しているが使用されずにほとんど海に流れ込んでいる。この地下水中バナジウム濃度は10~20µg/L程度でそれほど高い値ではない。バナジウム以外の他の成分についても継続して測定する予定である。

今後世界中で水不足が起こり、水の奪い合いによる戦争が勃発するのではないかと懸念 されている中、わが国では比較的良質の水が各地で生産されているが、これらの水資源を 現状維持で保全しておかなければならない。そのためには環境保全、水質管理および定期 的なモニタリングの実施は、極めて重要な課題であると考えられる。

位子庙史	採水日							
沐小场门	2013/12/1	2015/3/14	2015/3/15					
裏見ヶ滝	13							
唐滝	5							
洞輪沢	22	14						
伊郷名	106	68	75					
三原山(西山)	15							
八幡様	11	9						
大里水道	5							
八丈トンネル付近		87						

表1 八丈島の地下水中バナジウム濃度

(濃度:µg/L)