

「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

— 多孔性高分子樹脂を基材とした固相抽出材の開発 —

平成 28 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 27 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 27 年 4 月 10 ～ 平成 28 年 3 月 31 日

要旨

合成高分子樹脂 HP2MG を保持体としてこれにキレート試薬のバソクプロイン (BC) を担持した吸着材を合成した。HP2MG は多孔性高分子樹脂で比較的親水的である。一方 BC は、水に難溶であり Cu^+ と選択的に反応するという性質を有する。これらを組み合わせることで銅 (イオンとしては Cu^+ と Cu^{2+} が存在するが、 Cu^+ に還元してから吸着) に対して選択的な吸着材が調製できると考えた。吸着材の調製は、非常に簡単で、次のように行った。BC をエタノールに溶解した溶液と HP2MG とを混合し、この溶液をウォーターバスで静かに加熱攪拌しエタノールを除去した。HP2MG に BC が担持された吸着材を純水で十分洗浄し、余分なバソクプロインを除去してから、自然乾燥し吸着材 (BC-HP2MG) として微量 Cu^+ の固相抽出に用いた。

吸着材に担持している BC を測定したところ、BC-HP2MG 1g 当たり約 0.02mmol であった。また、溶液の pH を約 1.5 から 6 付近まで変化させて Cu^+ の吸着率におよぼす影響を検討したところ pH が 2.5 より高い領域で定量的 (98%以上) に吸着できた。 Cu^+ の脱着には 3 M の硝酸を用い、約 90°C の水浴で Cu^+ を吸着した吸着材を数分間加温することで容易に脱着できた。

Cu^+ の吸着に及ぼす共存イオンの影響はほとんど認められず、 Cu^+ を選択的に固相抽出できることが分かった。BC-HP2MG の Cu^+ に対する吸着容量は、ラングミュアプロットから求めたところ、約 0.01mmol/g であった。本吸着材の実用性を評価するために、各種金属塩 (NaCl、 NiCl_2 、 ZnSO_4 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 中の微量銅の定量を試みた。その結果、食塩 A の場合、銅の検出量は $1.1 \pm 0.2 \mu\text{g}/10.0\text{g}$ 、添加した銅の回収率は 91.6% で、食塩 B の場合、銅の検出量は $0.0 \mu\text{g}/10.0\text{g}$ で、回収率は 91.7% であった。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分析結果、銅の検出量は $3.9 \pm 0.38 \mu\text{g}/4.9\text{g}$ で、回収率は 95.4% であった。 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ について、銅の検出量は $0.0 \mu\text{g}/5.0\text{g}$ で、回収率は 82.9% であった。 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の場合、銅の検出量は $44.2 \pm 0.74 \mu\text{g}/5.0\text{g}$ で、回収率は 88.7% であった。硫酸第一鉄アンモニウム ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) においては、検出量 $5.2 \mu\text{g}/1.1\text{g}$ 、回収率は 94.4% であった。これらの結果から、BC-HP2MG は、各種金属塩中の微量銅を分離分析するのに優れた吸着材であることが認められた。

目次

1. 緒言
2. 多孔性高分子樹脂 HP2MG
3. バソクプロイン(Bathocuproine,BC)の化学構造および Cu^+ との反応
4. 実験
 - 4-1 試薬と装置
 - 4-2 吸着材(BC-HP2MG)の合成
 - 4-3 固相抽出の基本操作
5. 結果と考察
 - 5-1 BC-HP2MG の顕微鏡写真
 - 5-2 溶液の pH と Cu^+ の吸着率
 - 5-3 アスコルビン酸の添加量の検討
 - 5-4 攪拌時間の検討
 - 5-5 吸着材量と吸着率
 - 5-6 Cu^{2+} の添加量の変化と吸着率
 - 5-7 BC-HP2MG の Cu^+ に対する選択性
 - 5-8 吸着材中の BC の担持量
 - 5-9 吸着等温線と Langmuir プロット
 - 5-10 吸着材からの Cu^+ の脱着の検討
 - 5-11 BC-HP2MG の実用性の検討
 - 5-11-1 食塩中の微量銅の定量
 - 5-11-2 塩化ニッケル中の微量銅の定量
 - 5-11-3 硫酸亜鉛中の微量銅の定量
 - 5-11-4 硝酸コバルト中の微量銅の定量
 - 5-11-5 硫酸第一鉄アンモニウム中の微量銅の定量
6. まとめ

謝辞

文献

1. 緒言

化学工業、食品化学、農業あるいは医学など様々な分野において使用される化学薬品の純度を一定に保つことは極めて重要である。特に高純度試薬の場合、不純物質としての微量金属の濃度は、ng/g 以下にしておく必要がある。そのためには、不純物の濃度を常にモニタリングし製品の管理をしなければならない。

近年発達している ETAAS (Electro-thermal atomic absorption spectrometry) や ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) などの分析技術は、微量金属を測定するのに感度的に十分であっても、高濃度塩中の微量金属を直接測定するのは困難である。高濃度塩の溶液をプラズマやフレーム中に直接注入するとネブライザーの詰まりやバックグラウンドの発光、化学的影響などにより精度や正確さが低下する。また、フレーム原子吸光分析法 (FAAS) は、取り扱いが簡単で広く用いられているが先に示した方法に比べると感度が少し劣る。従って、これらの問題を解決し、精確に定量するためには、目的の微量金属を予め分離濃縮する必要である。

これまで微量金属の定量に前濃縮法 (pre-concentration technique)、例えば溶媒抽出法、固相抽出法、共沈法などが紹介されている。固相抽出法は、有機溶媒を使用しないで分離濃縮でき、また目的とする成分に対して高い濃縮係数を有するので、微量金属の分離濃縮に有効である。大下らの総説¹⁾に、金属イオンを分離濃縮するためのキレート樹脂の開発と性能評価が紹介されている。また、固相抽出法の特長を生かし、FAAS や ICP-MS などの近代的な分析技術と併用した微量金属の定量法が多数報告されている。

吸着材を開発するには、ベースとなる基材にキレート官能基を化学的に結合^{2,3)}させる場合と、基材とキレート試薬との相互作用を利用してキレート試薬を保持させる方法がある。基材にキレート試薬を化学結合させる方法は、操作が煩雑である上に、使用できるキレート試薬が限定されるという難点がある。一方、キレート試薬を担持させた吸着材の場合、使用中にキレート試薬が吸着材から脱離するなど安定性が悪い。しかし調製が容易であり、分離濃縮する金属と選択的に反応するキレート試薬を選定できるという特長がある。例えばシリカゲル⁴⁾や Amberlite XAD^{5,6)}あるいは Sepabeads SP⁷⁾などにキレート試薬を担持した吸着材が開発され、微量金属の分離濃縮に利用されている。

キレート試薬のバソクプロイン (BC) は、Cu⁺と選択的に反応し、アルコール類やクロロホルムなどに溶解する。この試薬は、Cu⁺を選択的に分離・分析するのに優れたキレート試薬として知られている。一方、HP2MG は多孔性高分子樹脂で、脂肪族エステル系構造を有し比較的親水的である。このため疎水性の高い有機物やたんぱく質を強固に吸着しないので、これらの抽出濃縮や精製に高い性能を発揮すると言われている。

本研究の目的は、Cu⁺を選択的に分離濃縮あるいは分離除去するための新規吸着材の開発である。そこで、Cu⁺に対して選択性の高いキレート試薬 BC を選定し、基材としては親水

的で、多孔性の合成高分子樹脂 HP2MG を選びこれらを組み合わせて、新規吸着材 BC-HP2MG⁸⁾を合成した。

初めに、新規吸着材 BC-HP2MG の Cu⁺に対する吸着特性を評価するために、Cu⁺の固相抽出における基礎的諸条件（溶液 pH の影響、吸着材の Cu⁺に対する選択性、吸着容量、吸着速度など）に関して検討した。次に、BC-HP2MG の実用性について検討した。一般にキレート試薬は、多くの金属イオンと反応するため、混在する微量金属イオンを選択的に分離することは困難である。そのためニッケル塩、コバルト塩、亜鉛塩などの高濃度溶液から微量銅を選択的に分離濃縮、あるいは分離除去した例は少ない。そこで、各種金属塩中の微量銅の前濃縮に BC-HP2MG を用いた固相抽出を行った。

2. 多孔性高分子樹脂 HP2MG の構造

多孔性高分子樹脂ダイヤイオンセパビーズHP2MG, DAIAION Ion Exchange Resin 三菱化学 (Mitsubishi Chemical Corporation, Tokyo, Japan) :

粒度 300 μm 以上、細孔容積 1.3 mL/g、比表面積 570 m²/g、最頻度半径 240 Å。

ダイヤイオン HP2MG は、比較的親水性の高いメタクリル酸エステル系合成吸着剤である。疎水性の高い有機物やたんぱく質も強固に吸着し溶離できなくなるということがないため、このような物質の抽出濃縮や精製に高い性能を発揮すると言われている。天然性物質の抽出物のクロマト分離用充填剤としても良好な性能を発揮する。Fig.1 に HP2MG の化学構造を示した。

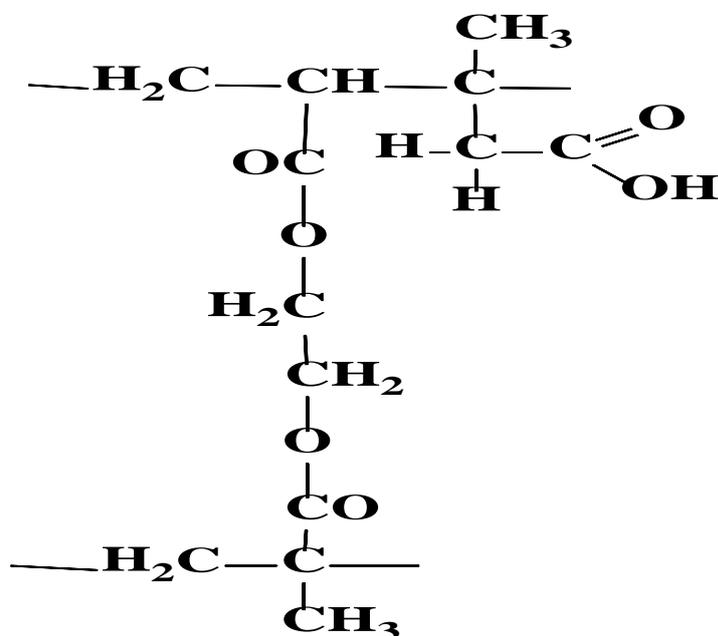


Fig. 1 HP2MG の化学構造

3. バソクプロイン (Bathocuproine、BC) の化学構造および Cu⁺との反応

BCは水にはほとんど溶解しないが、イソアミルアルコールには 18 mg/100 ml、メチルアルコールには 36 mg/100 ml 溶解する。Cu⁺の優れた抽出キレート試薬である。Fig.2 に BC の化学構造および Fig.3 に Cu(BC)₂ 錯体の化学構造を示した。

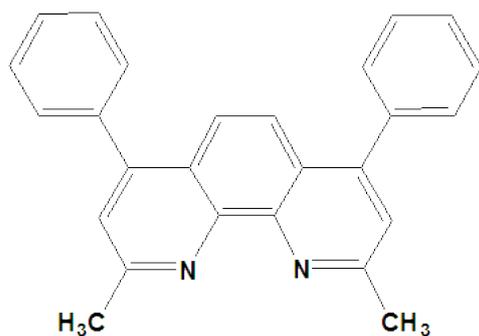


Fig.2 バソクプロイン (BC) の化学構造

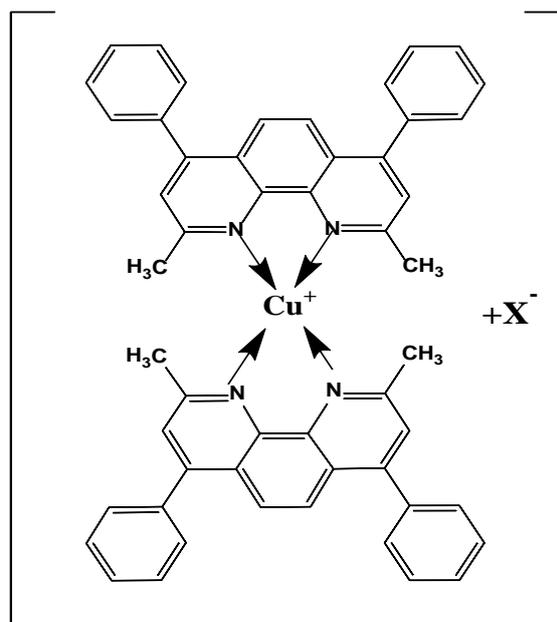


Fig.3 Cu(BC)₂ 錯体の化学構造

4. 実験

4-1 試薬と装置

BC、銅標準溶液 (1000 mg/L) およびその他の薬品は和光純薬から購入した特級品である。1 mol/L の酢酸アンモニウムと 1 mol/L 酢酸を混合し、pH 3 - 6.5 の緩衝溶液を調製した。pH 6.5 以上は、銅の加水分解の可能性があるので検討しなかった。また、pH 3.0 以下は、希塩酸で調製した。HP2MG(表面積 570 m² g⁻¹, 細孔容積 1.3 mL g⁻¹, 粒度 300 μm, 最頻度半径ビーズサイズ 240 Å)は、三菱化学から購入したものである。

元素の測定には、日立製モデル A-2000 原子吸光光度計で、空気-アセチレン炎で、バックグラウンドの補正は重水素ランプを用いた。BC の測定には日立製 U-2900 分光光度計を用いた。吸着させる際、試料溶液の攪拌には IUCHI MULTI MAGNETIC STIRRER(HSD-6) を用いた。

pH 測定には、HORIBA 製 Model D-51pH メーターを用いた。

4-2 吸着材(BC-HP2MG)の合成

BC を 1.504 g 秤取し、これにエタノール 400 mL を加え、湯浴中で加熱溶解する。BC がほとんど溶解してから、40 g の HP2MG を加える。この混合溶液を加熱しながら静かに攪拌し、エタノールを揮散させ約 150 mL まで濃縮した後、吸着材をガラスフィルターでろ過する。この吸着材をビーカーに移して水洗いし、余分の BC を取り除く。その後、自然乾燥させてから吸着材として用いた。

4-3 固相抽出の基本操作

Cu⁺の固相抽出による分離濃縮は、バッチ抽出法によった。

銅イオンを 0.1 mg 含む溶液に純水 50 mL、吸着材 0.50 g、緩衝溶液 (pH 4.0 ± 0.5) 5.0 mL さらに 1%のアスコルビン酸溶液を 3 mL 加え Cu²⁺を Cu⁺に還元した。その後、平衡になるまで溶液を (60 分間以上で平衡になるが通常 120 分間) 攪拌した。平衡に達した後、溶液をマイクロフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過し、ろ液中の銅イオンを原子吸光分析した。

5. 結果と考察

5-1 BC-HP2MG の顕微鏡写真

Fig. 4 に HP2MG, Fig.5 に吸着材 (BC-HP2MG) および Fig. 6 に Cu⁺を吸着した吸着材 (Cu-BC-HP2MG) を示した。基材である HP2MG および BC を担持した吸着材 BC-HP2MG はいずれも同じ白色で目視的には、ほとんど違いが分からない。Cu⁺が吸着す



Fig.4 HP2MG



Fig.5 BC-HP2MG



Fig.6 Cu-BC-HP2MG

ると鮮やかなオレンジ色に変化する。これを希硝酸に入れて、90℃ぐらいの湯浴で熱すると Cu⁺が脱着し、もとの白色に戻る。

5-2 溶液の pH と Cu⁺の吸着率

目的元素の抽出において、溶液の pH は非常に重要である。そこで、pH を 1.4 から 6.2 と変化させて Cu⁺の吸着率と平衡時の pH との関係を調べた。その結果 (Fig. 7)、pH 2.5 以上でほぼ 100%の吸着率を示した。一般に pH が低くなると、吸着サイトに水素イオンが吸着するため、金属イオンの吸着は悪くなる。また、pH が高くなると金属イオンの加水分解

などが起こり影響がみられる場合があるので、本実験では溶液の pH は 4.0 付近に固定し Cu⁺の固相抽出を行った。

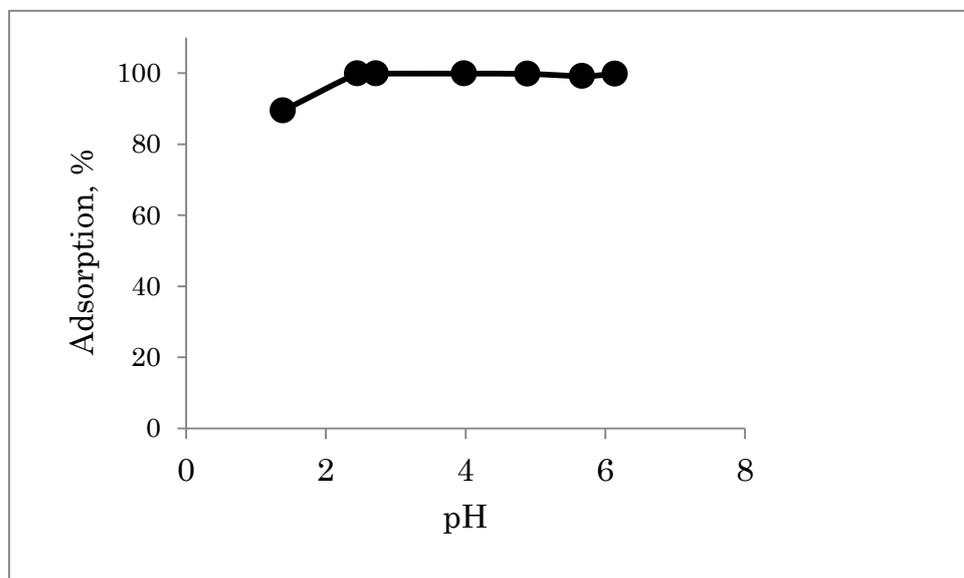


Fig.7 溶液の pH と Cu⁺の吸着率

5-3 アスコルビン酸の添加量の検討

通常銅イオンは Cu²⁺として安定に存在するが、BC は Cu⁺と選択的に反応するので、BC-HP2MG に吸着させる場合には予め 1 価に還元する必要がある。今回、還元剤としてアスコルビン酸を使用し、その添加量の影響について検討した。実験条件は以下に示した通りである。吸着材：0.50 g、緩衝溶液：1 M CH₃COOH－1 M CH₃COONH₄ 5 mL、攪拌時間：120 分間、純水：50mL、Cu²⁺：0.1mg (100 ppm×1.0 mL)、全液量：59 mL とした。これにアスコルビン酸の添加量を変化して添加したときの Cu⁺の吸着挙動を調べた。その結果を Fig. 8 に示した。0.5 mL 以上でほぼ 100 %吸着されており、また Cu²⁺も吸着されることが示された。

この結果に基づいて、以後 1 %アスコルビン酸水溶液を 3.0 mL 添加することにした。還元剤を消費するような物質が多く含まれる試料の場合には、試料に応じて添加量を検討する必要がある。

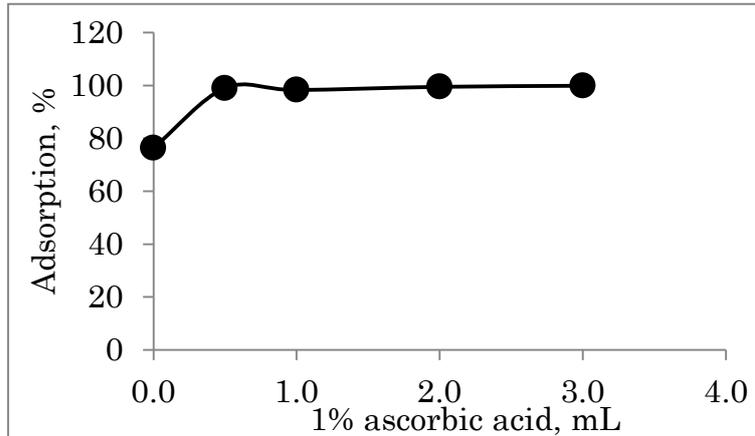


Fig.8 アスコルビン酸の添加量とCu⁺の吸着率

5-4 攪拌時間の検討

Cu⁺の吸着における攪拌時間の影響の検討条件； 吸着材：0.50 g、緩衝溶液(1M CH₃COOH-1 MCH₃COONH₄、pH=4.0)：5 mL、純水：50 mL、Cu²⁺：100 ppm 1.0 mL、全液量：59 mL、1%アスコルビン酸：3.0 mL、攪拌時間：30, 60, 90,120 分間。

最後に各試料溶液をろ過し、残存する銅を測定し吸着率を求めた。Cu⁺は 90 分間以上の攪拌時間で充分であることが分かった。結果を Fig. 9 に示した。

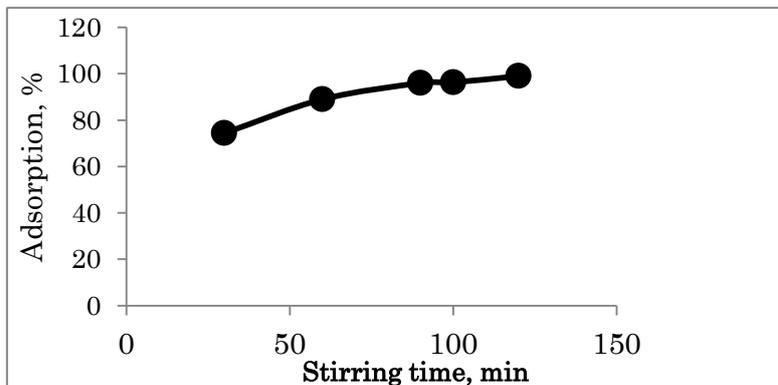


Fig.9 攪拌時間と吸着率

5-5 吸着材量と吸着率

BC-HP2MG の量の検討； 吸着材量：0.10 ~ 0.50 g、緩衝溶液：5 mL(1 M CH₃COOH - 1 MCH₃COONH₄)、純水：50 mL、Cu²⁺：1.0 mL (100ppm)、全液量：59 mL、1%アスコルビン酸：3.0 mL、攪拌時間：120 分間とした。溶液をろ過後、上澄み液中の銅

を測定し吸着率を求めた。結果を Fig. 10 に示した。

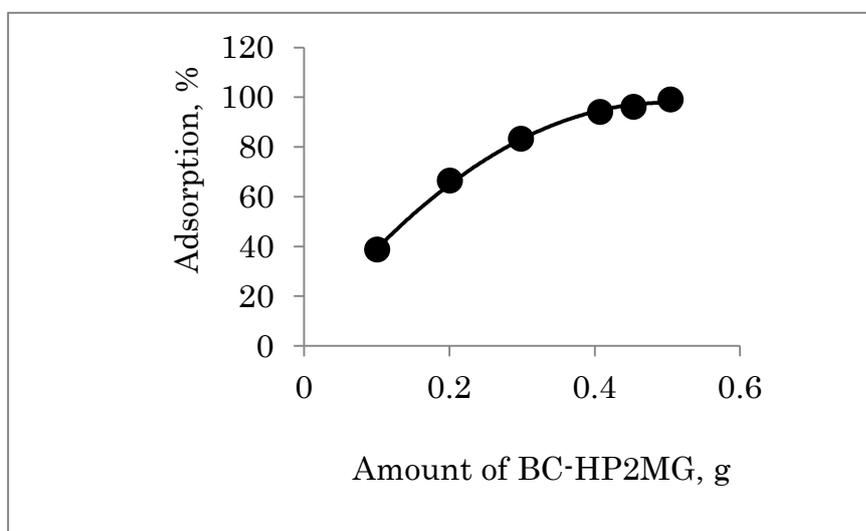


Fig. 10 吸着材量の変化と吸着率

5-6 Cu^{2+} の添加量の変化と吸着率

BC-HP2MG に対する銅の量の影響； 吸着材：0.50 g、緩衝溶液：1 M CH_3COOH - 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、5 mL、攪拌時間：120 分間、純水：50 mL、 Cu^{2+} ：0.05 mg、0.1 mg、0.2 mg、0.4 mg、1%アスコルビン酸：3.0 mL、全液量は、アスコルビン酸の添加量の変化により：58.5 mL、59 mL および 60 mL となる。この溶液を攪拌後上澄み液を FAAS 分析した。

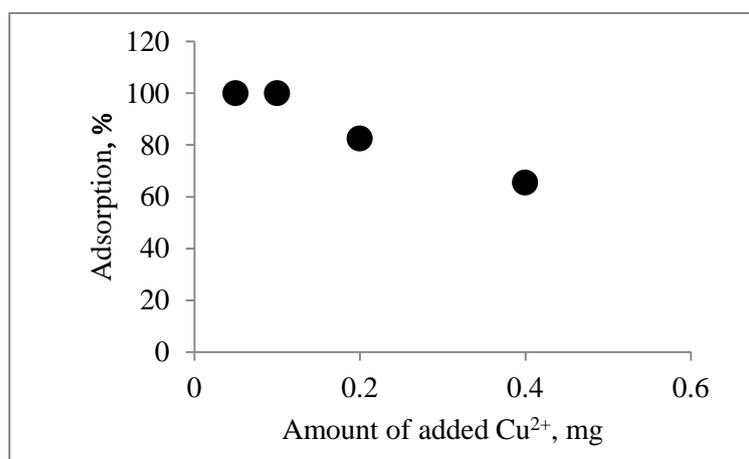


Fig.11 Cu^{2+} の添加量と吸着率

5-7 BC-HP2MG の Cu⁺に対する選択性

微量の銅イオンと共に多くの微量重金属イオンを含む水溶液試料から、これらの微量重金属イオンを一括で分離濃縮して、原子吸光分析する研究はこれまでに数多く報告されている。しかし、高濃度塩化ナトリウム中微量銅イオンあるいは Ni 塩、Co 塩などから微量銅イオンのみを選択的に固相抽出する方法はほとんどない。銅により汚染された試薬から銅のみを選択的に分離除去することは、試薬の精製において極めて重要である。

BC-HP2MG の Cu⁺に対する選択性を検討する目的で、すべての金属イオン(Cu, Co, Ni, Mn, Zn, Cd, Pb)が同じ濃度で混合されている溶液から、吸着材 BC-HP2MG を用いて、Cu⁺の選択的抽出を試みた。抽出操作法を以下に示した。

初めに 0.60 g の BC-HP2MG に純水 50mL を加え、さらに各金属イオンの濃度が 1.5×10^{-3} mol/L の混合溶液を 1 mL 加えた。次に pH4.0 \pm 0.5 の緩衝溶液を 5.0 mL 加え、pH をコントロールしてから 90 分間攪拌し固相抽出を行った。吸着材をろ過後、ろ液を FAAS 分析し、吸着率を求めた。その結果を Table 1 に示した。これから分かるように、Cu⁺以外の一般的重金属イオンはほとんど固相抽出されず、BC-HP2MG が Cu⁺に対して極めて優れた吸着材であることが明らかとなった。

Table 1 BC-HP2MG の Cu⁺に対する選択性

	Cu	Co	Ni	Mn	Zn	Cd	Pb
吸着量(μg)	95.3	0.0	0.0	0.7 \pm 0.3	5.5 \pm 0.4	8.6 \pm 0.2	8.4 \pm 3
吸着率(%)	100	0.0	0.0	<0.1	5.6	5.1	2.7

5-8 吸着材中の BC の担持量

実験方法：メノウ乳鉢で粉碎した HP2MG 0.05 g を取り、約 20mL のエタノールを加え、60°C で抽出した。この操作を 4 回繰り返し、最終的に全量をエタノールで 100 mL にした。この溶液の吸光度を 278 nm で測定し、BC の担持量を求めた。結果を Table 2 に示した。

BC の担持量 : ① 0.0231mmol/g, ② 0.023 1 mmol/g, ③ 0.0232 mmol/g

Table 2 BC-HP2MG 1g に対する BC の担持量と Cu⁺の飽和吸着量

BC の担持量 (mmol/g)	Cu ⁺ の飽和吸着容量 (mmol/g)
0.023	0.009

5-9 吸着等温線と Langmuir プロット

吸着材(BC-HP2MG)の合成と Cu⁺の吸着特性

吸着等温線：100 mL ビーカを 9 個用意しこれらに 吸着材 0.20 g 採り、純水 50 mL および緩衝溶液 (pH=4.01)を 5.0 mL を加える。さらにそれぞれに 100 ppm Cu²⁺の標準溶液を 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 mL およびそれぞれに純水を 3.5、3.2、3.0・・・0.5 mL, 0 mL と加え全量が一定量 (59 mL) になるようにした。これに 1%アスコルビン酸水溶液 3.0 mL を加え全量を 62.0 mL にし室温 (24°C) で 3 時間攪拌した。上澄みをろ過した後、原子吸光分析し吸着量を求め、Cu の平衡濃度(Ce, mmol/L)と吸着材 1.0 g 当たりの吸着量(Cads,mmol/g)との関係を調べた。その結果を Fig 12 に示した。

Langmuir プロット：Langmuir の理論が液相で成立するとき、Langmuir の式は次のように表わすことができる。

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

ここで、C_{ads} は吸着材 1.0 g 当たりの金属の吸着 (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。結果を Fig. 13 に示した。

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

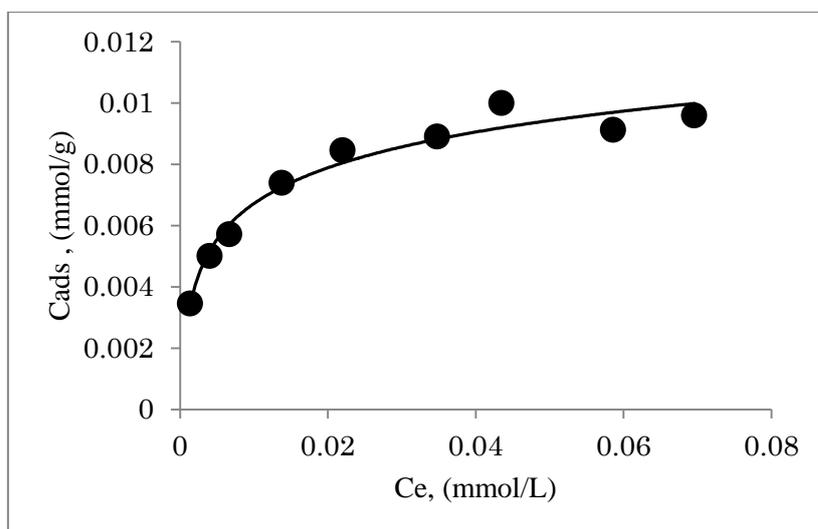


Fig.12 BC-HP2MG による Cu⁺の吸着等温線

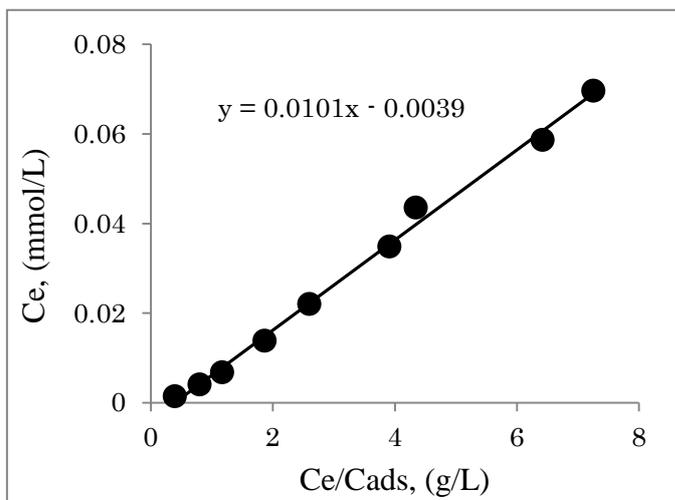


Fig.13 BC-HP2MGによるCu⁺のLangmuirプロット

5-10 吸着材からのCu⁺の脱着の検討

実際の試料に含まれる微量銅を濃縮分離して定量する場合には、吸着材に吸着した銅を脱着してから測定しなければならない。通常吸着材を希塩酸や希硝酸の少量で洗浄すれば吸着した金属は容易に外れるが、BCと銅とのキレート反応は、強固で簡単に離れない。そこで、今回、硝酸を脱着に用いた。脱着に使用した硝酸の体積を15 mLと一定にし、その濃度を変化させ、以下に示すような方法で検討した。

吸着材を0.5 g採取し、純水50 mL、緩衝溶液(pH = 4.0±0.5) 5.0 mL、Cu²⁺を0.1 mg (100 ppmを1.0 mL)、1%アスコルビン酸溶液3.0 mLを加え90分間攪拌する。その後、吸着材をろ過する(ADVANTEC No 2, 110 mm)。ろ紙上の吸着材を純水で充分洗浄した後、ろ紙を広げて、ろ紙上にある吸着材を3M HNO₃、5 mLで100 mLビーカーに流し込む。これを約90 °Cの湯浴で加温(約4分間)して吸着したCu⁺を脱着する。このとき、Cu⁺が脱着し、吸着材の色がオレンジ色から元の白色に変化する。脱着液を濾過して50 mLメスフラスコに入れる。さらに同様の操作を2回繰り返し、濾液は先の液に合併し全量を50 mLとする。この操作により、吸着材は3 M HNO₃ (5mL×3回) 15 mLで処理されたことになる。最後に溶液中の銅をFAAS分析する。

5-11 BC-HP2MGの実用性の検討

これまで、様々な目的で多くの吸着材が開発され¹⁾金属イオンの固相抽出に関する研究が報告されている。新規吸着材を開発した場合、その有用性を評価する上で、どのような実試料に利用できるかを明らかにしておくことは重要である。

今回新規に開発されたBC-HP2MGは、これまでの基礎実験結果からCu⁺に対して極めて

高い選択性を有することが明らかになった。そこで市販されている各種金属塩を純水に溶解した試料溶液から、不純物質として含まれる微量銅の固相抽出を試み BC-HP2MG の実用性を評価した。

5-11-1 食塩中の微量銅の定量

市販の食塩 A および B をそれぞれ 200 g 精秤する。これに純水を約 700 mL、濃 HNO₃ を 30 mL 加え加熱溶解する。冷却後、1000 mL の水溶液とする。各試料溶液から 50 mL（食塩 A の 10.055 g、食塩 B の 10.000 g に相当する）ずつ 6 サンプル用意する。このうち 3 試料には、Cu²⁺ を 0.1mg を加え、残りの 3 試料には Cu²⁺ を添加しない。これら 6 試料をアンモニア水（1 + 1）で中和し、吸着材を 0.5 g、緩衝溶液 pH=4.01 を 5.0 mL、1.0 % アスコルビン酸溶液を 3mL 加えた後 2 時間攪拌する。平衡時の pH は 3.53~3.94 であった。その後の操作は、6-10 に従って行われた。結果を Table 3, Table 4 に示した。

Table 3 食塩 A 中銅の定量(n=3)

Sample	Taken(g)	Cu ²⁺ added (μg)	Cu found (μg)	Recovery (%)
食塩 A	10.055	0.0	1.07±0.20	
	10.055	100.0	92.7±0.76	91.6

Table 4 食塩 B 中銅の分析結果 (n=3)

Sample	Taken(g)	Cu ²⁺ added (μg)	Cu found (μg)	Recovery (%)
食塩 B	10.00	0.0	0.0	
	10.00	100	91.7±0.26	91.7

5-11-2 塩化ニッケル中の微量銅の定量

NiCl₂ · 6 H₂O (237.72) を 98.024 g 採取し、これを 200 mL の水溶液とする。この中から 10mL (4.901 g の NiCl₂ · 6 H₂O に相当する) ずつ 6 サンプル用意する。このうち 3 試料には、Cu²⁺ を加えず、残りの 3 試料には Cu²⁺ を 50 μg を添加する。これら 6 試料に、吸着材を 0.50 g、純水 50 mL、緩衝溶液(pH=4.0 ± 0.5)を 5.0 mL、1 % アスコルビン酸水溶液を 3.0 mL 加えた後 90 分間攪拌する。その後、吸着材を、ろ紙 (ADVANTEC No2,

110 mm) でろ過する。ろ紙上の吸着材を純水で充分洗浄した後、吸着した Cu^+ を、6-10 の操作に従って脱着し全量をメスフラスコで 50 mL に希釈し FAAS 分析した。結果を Table 5 に示した。これから、多量の Ni^{2+} が存在してもその影響を受けずに定量的に分離濃縮できることが分かった。

Table 5 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中の微量 Cu の定量 (n=3)

Sample	Taken(g)	Cu^{2+} added (μg)	Cu found (μg)	Recovery (%)
$\text{NiCl}_2 \cdot$	4.901	0.0	3.9 ± 0.38	
$6\text{H}_2\text{O}$	4.901	50.0	51.6 ± 2.4	95.4

5-11-3 硫酸亜鉛中の微量銅の定量

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を 50.420 g 採取し、これを 100 mL の水溶液とする。この中から 10 mL (5.042 g の $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ に相当する) ずつ 6 サンプル用意する。このうち 3 試料には、 Cu^{2+} を加えず、残りの 3 試料には Cu^{2+} を 100 μg を添加する。これら 6 試料に、吸着材を 0.50 g、純水 50 mL、緩衝溶液(pH=4.0 \pm 0.5)を 5.0 mL、1%アスコルビン酸水溶液を 3.0 mL 加えた後 90 分間攪拌する。攪拌終了後、吸着材を、ろ紙 (ADVANTEC No2, 110 mm) でろ過する。その後の操作は、6-10 の操作に従った。結果を Table 6 に示した。 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 試料から、銅は検出されなかった。また回収率は 83 % と幾分低い値であったが、吸着材量の添加量を増やせば回収率は改善できると考えられる。

Table 6 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中の微量 Cu の定量 (n=3)

Sample	Taken(g)	Cu^{2+} added (μg)	Cu found (μg)	Recovery (%)
$\text{ZnSO}_4 \cdot$	5.042	0.0	0.0	
$7\text{H}_2\text{O}$	5.042	100.0	82.9 ± 0.96	82.9

5-11-4 硝酸コバルト中の微量銅の定量

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 50.609 g 採取し、これを 100 mL の水溶液とする。この中から 10 mL (5.061 g の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に相当する) ずつ 6 サンプル用意する。その後の操作は、6-10

に従った。結果を Table 7 に示した。Co(NO₃)₂ · 6H₂O 5.0 g から約 44 μg の Cu が検出され、回収率は約 89 %であった。この試料においても、抽出の際に使用する吸着材量を少し増やせば、回収率は改善できると思われる。

Table 7 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 中の微量銅の定量 (n=3)

Sample	Taken(g)	Cu ²⁺ added (μg)	Cu found (μg)	Recovery (%)
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	5.061	0.0	44.2 ± 0.74	
	5.061	100.0	132.9 ± 1.41	88.7

5-11-5 硫酸第一鉄アンモニウム中の微量銅の定量

FeSO₄ (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O を 1.10 g ずつ 6 サンプル用意する。その後の操作は、6-10 に従った。結果を Table 8 に示した。FeSO₄ (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O 1.10 g から約 5 μg の銅が検出され、回収率は約 94.4%であった。鉄の影響は認められず、微量銅を抽出分離できた。

Table 8 FeSO₄ (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O 中の微量銅の定量 (n=3)

Sample	Taken(g)	Cu ²⁺ added (μg)	Cu found (μg)	Recovery (%)
FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ · 6H ₂ O	1.10	0.0	5.2*	
	1.10	50.0	52.4 ± 0.65	94.4

* 2 回測定の平均値

6. まとめ

これまでに、微量金属を分離分析するのに様々な吸着材が開発されているが、吸着材の合成には、基材に金属と反応する官応基を結合させる方法や基材に金属と反応するキレート試薬を物理的に保持させる方法があり、それぞれ長所・短所がある。基材にキレート試薬を化学結合させる方法は、一般に合成が煩雑で手間がかかるが安定な吸着材を得ることができる。一方、基材にキレート試薬を物理的に保持させる方法は、合成が簡単で、目的とする金属を選択的に吸着するキレート試薬を選定できる。しかし、吸着材の安定性は、前者に比べて劣る。

本研究では、合成が容易な方法を利用し、BC を HP2MG に担持した吸着材

BC-HP2MG を新規に合成し、これを用いて銅の選択的分離分析を検討した。

BC は、 Cu^+ と選択的に反応し橙黄色の錯体を形成することにより銅の吸光分析に利用されている。一方 HP2MG は多孔性高分子樹脂で比較的親水性で、疎水性が大きい高分子有機物質と強固に作用しないために、これらの抽出濃縮や精製に高い性能を発揮すると言われている。

初めに、新規開発した BC-HP2MG を用いて、 Cu^+ の固相抽出における基礎的条件を検討した。

Cu^+ は、pH 約 2 から 6 付近の幅広い領域で定量的に吸着された。なお Cu^+ の加水分解が懸念される高い pH 領域については検討しなかった。また、pH 2 以下では、吸着率の低下が認められた。これは、水素イオンも金属イオンと同様に吸着サイトに吸着するために、 H^+ が増加すると銅イオンの吸着が不利になるためである。本実験では、固相抽出の基本操作においては、 $\text{pH}=4.0\pm 0.5$ とした。

通常銅イオンは Cu^{2+} の状態で存在するので、BC-HP2MG に吸着させるためには予め Cu^+ に還元しておく必要がある。そこで、還元剤として 1% アスコルビン酸水溶液を用い、その添加量の影響を検討したところ、固相抽出の基本操作においては 0.5 mL 以上の添加量で充分であった。BC-HP2MG の Cu^+ に対する選択性は、微量銅を効率よく分離分析する上で極めて重要である。そこで、銅と他の金属イオンが全て同濃度で混合している溶液を用い、抽出実験を実施したところ、 Cu^+ を選択的に分離濃縮できることが明らかとなった。BC-HP2MG は、BC の Cu^+ に対する選択性が反映された優れた吸着材であることが認められた。BC-HP2MG の Cu^+ に対する飽和吸着容量は約 0.01 mmol/g でキレストファイバー-IRY (約 1.0 mmol/g) などと比較して小さな値であるが、分析する試料の採取量を変えることで対応できると思われる。

最後に、BC-HP2MG の実用性を評価する上で、各種金属塩中微量銅の分離分析を試みた。通常、様々な金属が含まれる試料中から特定の微量金属を選択的に抽出するのは困難である場合が多いが、本吸着材は NiCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , NaCl , FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の金属塩中の微量銅を分離定量あるいは分離除去するのに極めて有効な材料であることが明らかとなった。

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の一環として平成 27 年 4 月 10 日～平成 28 年 3 月 31 日に、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。

文献

- 1) 大下浩司、本水昌二、キレート樹脂の開発とその分離・濃縮性能、*BUNSEKI KAGAKU*, 57(2008)291-311.
- 2) Y. Akama and T. Ueda, Solid-phase extraction of Pb from common salt and water samples by cellulose modified with anhydrous EDTA, *Cellulose Chem. Technol.*, 47 (2013)479-486.
- 3) Y. Akama, S. Suzuki and Y. Monobe, Study on the adsorption and selective separation of indium from zinc with chelating cellulose, *Cellulose Chem. Technol.*, 50 (2016)147-152.
- 4) R. Kocjan, Silica gel modified with zincon as a sorbent for preconcentration or elimination trace metals, *Analyst*, 119(1994)1863-1865.
- 5) P. B. Barrera, N. M. Alfonso and A. B. Barrera, Separation of gallium and indium from ores mayrix by sorption on Amberlite XAD-2 coated with PAN, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369(2001)191-194.
- 6) G. A. K. Maria, F. S. J. Anibal, V. J. Helena, M. S. S. Nivia, C. S. C. Antonio, Copper, zinc and manganese determination in saline samples employing faas after separation and preconcentration on Amberlite XAD-7 and Dowex 1x-8 loaded with Alizarin Red S, *J. Braz. Chem. Soc.*, *On-line version ISSN 1678-4790*.
- 7) D. Mendil, T. Kiris, M. Tuzen, & M. Soylak, Separation-preconcentration of Cu, Cd, Pb and Ni in various water and food samples on Sepabeads SP-207, *International Journal of Food Science and Technology*, 48(2013)1201-1207.
- 8) 粕谷勇人、杉浦美由樹、赤間美文、バソクプロインを担持した多孔性高分子樹脂によるCu⁺の選択的分離、日本化学会95春季年会、(2015) 1PB-051.

研究組織

研究代表者

赤間美文（明星大学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）

前川貴美（一般社団法人日本海事検定協会理化学分析センター）

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）