分析化学総説

キレート樹脂, キレート試薬含浸樹脂を用いる金属イオンの認識と分離濃縮

松永 英之*

Recognition, separation and concentration of metal ions with chelating resins or chelating reagent impregnated resins (Review)

Hideyuki MATSUNAGA*

*Tohoku National Industrial Research Institute, 4-2-1, Nigatake, Miyagino-ku, Sendai 983-8551

(Received 12 May 2000)

The history of studies on the recognition, separation and concentration of metal ions with chelating resins or chelating reagent impregnated resins (RIR) has been briefly surveyed with 195 references. Both types of chelating resins have been extensively studied in order to develop highly effective separation and detection methods for various metal ions. In this review, the preparation and adsorption mechanisms are mainly summarized. Especially, a method called "Molecular Imprinting" has recently been developed to make new types of chelating resins having high selectivity for specific metal ions. It is shown that chelating resins synthesized based on this idea have high selectivity for imprinted metal ions. The adsorption of metal ions with RIR has attracted considerable attention since it was introduced, because of its advantage of easy preparation. Adsorption mechanisms have recently been studied for various types of RIR. It has been suggested that different preparation methods for RIR give different adsorption mechanisms. Thus, information on the physical state of the reagent impregnated in the resin particles should also be very important to prepare efficient RIR. The separation and concentration of metal ions with these solid materials are expected to be highlighted in the 21st century, since they can provide simple and clean separation technologies that cause few environmental problems.

Keyword : chelating resin; chelating reagent impregnated resin; metal ions; recognition; separation and concentration.

1 はじめに

分析化学をはじめとする多くの分野で, 種々のイオンを簡便にかつ精密に分離濃縮する必要性から, 固体粒子状のイオン交換体が開発され利用されてきた。例えば, このような固体のイオン交換体をクロマトグラフィーの固定相として利用すれば, 多段分離によりその分離能力を高度に引き出すことができる。また, 固相への濃縮であることから高い濃縮倍率を達成しやすく, そのため, 微量イオンの検出定量のための予備濃縮法に取り入れられてきた。このよ

うな固体状分離材を用いる方法は, 最近では, 環境汚染を引き起こしやすい有機溶媒をほとんど使用しないで済む, クリーンな濃縮分離法としても注目されている。したがって, 特に金属イオンに選択的な固体分離材料は, レアメタルなど希少金属元素の分離濃縮, 高感度計測の前処理技術の中核的材料として, 資源確保, 環境保全, 高純度物質製造, 医療, 食品等多くの分野での利用が期待されている。

さて, このような固体のイオン交換体は, その骨格が無機系材料であるものと有機系材料であるものとに大別される。これらは, その化学構造の違いを反映してそれぞれ特徴あるイオン交換特性を発揮する。特に無機系材料の結晶構造を巧みに利用したイオン交換体が, 優れた選択性を示

* 工業技術院東北工業技術研究所: 983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1

すことはよく知られている^{1)~4)}。一方、これに対して、高分子合成化学の進展と有機化合物の多様性を反映して、様々な化学構造を持った有機系イオン交換体が開発され、実際に応用されるようになってきた。有機系材料は、耐熱性の点では無機系材料に劣るが、一般に耐酸・耐アルカリ性に優れ、様々な用途に適用できる。その代表的存在であるイオン交換樹脂は、多種類のイオンを同時に吸着することが必要な場合、例えば超純水の製造など、において威力を発揮してきた。しかし、ある種の金属元素群のような価数やサイズが似かよったイオンどうしを分離するのは、本質的に得意ではないという難点があった。これは、イオン交換樹脂が主として単純な静電相互作用に基づきイオンを取り込むことに起因している。そこで、錯形成反応すなわち配位結合によって金属イオンを取り込むキレート樹脂が、特徴的な選択性を持つ分離材料として登場してきた⁵⁾。更に、実用上共有結合型キレート樹脂と同等に取り扱うことのできる、キレート試薬含浸樹脂の原型となるアイデアが提案され⁶⁾、化学結合を介さずにキレート形成基を担体内へ含浸担持するだけで調製できる利点が、多くのタイプの興味深い含浸樹脂を生み出している。

さて、キレート樹脂を更に広義に解釈すれば、イオン交換樹脂への担持⁷⁾、シリカゲルなどの無機材料への化学結合⁸⁾あるいは試薬含浸⁹⁾¹⁰⁾、活性炭への含浸⁹⁾、セルロース⁹⁾やキトサンなどの天然高分子の修飾¹¹⁾などにより得られる材料も、キレート形成能を持つ固体材料として含めることができるが、それらについての解説は他稿に譲り、本稿では、狭義の共有結合型キレート樹脂と、化学結合によらないで調製される試薬含浸型キレート樹脂とについて、その開発の流れと現状の問題点、そして将来への展望についてその概要を紹介したい。

2 共有結合型キレート樹脂

2.1 共有結合型キレート樹脂の多様性

いわゆるキレート樹脂と呼ぶ場合、それは錯形成基が共有結合により樹脂骨格につなぎ止められているものを指す。この狭義の共有結合型のキレート樹脂は、イオン交換樹脂の金属イオンに対するイオン選択性を高める目的で開発された。その基本的な考え方は、イオン交換樹脂のイオン交換基を、金属イオンと選択的に錯形成するキレート形成基に置き換えることである。確かに、この考え方に沿って、イオン交換樹脂をしのぐ選択性を示す幾つかのキレート樹脂が開発されてきた¹²⁾¹³⁾。しかし、合成上の制約から、官能基の置き換えを自由に行えるというわけではなく、したがって、単純にキレート試薬の数だけの多種多様なキレート樹脂が存在するものでもないことは止むをえないところである。この点が、共有結合型キレート樹脂の最大の難点でもある。それでも後述するように、選択的分離材とし

てのキレート樹脂の利便性は魅力的な特性であることから、合成技術の改良とともに初期のイミノ二酢酸型中心という時代から、少なくとも研究室レベルで開発されるキレート樹脂の種類は、かなり多様になってきている。Table 1に、最近報告されている幾つかの共有結合型キレート樹脂におけるキレート形成基をまとめた。

Table 1から分かるように、N,O配位、N,S配位など、一般的なキレート試薬における配位原子の組み合わせに対応する多種類のキレート樹脂が提案されている。更に、これらは様々な骨格構造の高分子樹脂基体に導入されており、キレート樹脂の種類を更に多様化している。例えば、よく利用されるポリスチレン¹⁴⁾のほか、ポリ塩化ビニル¹⁵⁾、ポリメタクリレート¹⁶⁾、ホルムアルデヒド縮合樹脂¹⁷⁾など様々な基体を用いられている。特殊なキレート形成基を持つ樹脂の開発は、特定の金属錯体の形成による金属イオン選択性の向上を目指す基本的なアプローチであり、開発の王道であろう。しかし、複雑な官能基を持つキレート樹脂は概して多段の合成プロセスを要し、手間とコストがかさむ欠点を持ち合わせている。そこで、できるだけ簡素に特徴的なキレート樹脂を開発する試みもあり、後述するように基体の種類や官能基の立体的な配置を考慮した材料設計が取り入れられている。

2.2 共有結合型キレート樹脂の特徴

一般に、キレート樹脂の金属イオン吸着特性は、必ずしもキレート形成基自身の構造のみに左右されるものではなく、その高分子基体内での配置や基体の構造にも影響されることも分かってきた。キレート樹脂ではキレート形成基が樹脂骨格に固定されており、その立体的な制約のために、溶液中で起こるような自由度の高い錯形成反応は通常期待できないと考えられる。例えば1個の金属イオンに対して2個以上の配位子が配位してできる金属錯体の溶液中での安定度定数の序列と、類似構造のキレート形成基を持つキレート樹脂の金属イオン吸着性の序列とが必ずしも一致しない例が示されている¹⁸⁾。一方、1:1錯体が主として生成するような多座配位基を持つ樹脂の例では、金属イオン吸着性の序列は対応する金属錯体の安定度定数の序列とおおむね一致している¹⁹⁾。このことは、キレート樹脂においても溶液中の錯体組成が立体的な制約なく確保できれば、その金属イオン吸着性が溶液中の対応する金属錯体の安定度定数と類似してくることを示唆している。このアイデアを実現しようとする工夫が、後述する鋳型(テンプレート)樹脂やスペーサー型樹脂に生かされている。このようにキレート形成基の基本的な性能を引き出すためには、樹脂相内での錯形成に対する立体的障害が少なくなるように、官能基の構造と配置を工夫することが重要である。

Table 1 Chelating moieties in the recent chelating resins

Coordination mode	Chelating moieties	Ref.
O,O-	Acrylic dibenzopolyethers	126
	Alizarin red S	66
	Arsenazo I	127
	Tannin	128
	Nitroso R salt1	29
	Ethylene glycol	16
	Pseudo crown ether	20
	<i>p</i> -tert-Butylcalix[8]arene	56
	Salicylic acid	130
	Chromotropic acid	131
	Ethylenebis(oxy- <i>o</i> -phenoxy)diacetic acid	21
	4-(2-Thiazolylazo)resorcinol	191, 132 ~ 133
	8-Quinolinol	73, 134 ~ 135
	α -Nitroso- β -naphthol	136
	Amidoxime	137
N,O-	Nitrilotriacetate	72
	Aminophosphonic acid	138 ~ 139
	bis(<i>N,N</i> -Salicylidene)-1,3-propanediamine	140
	Diethanolamine	141
	Diethylenetriamine pentaacetic acid	142
	Hydroxamic acid	143 ~ 146
	Methylaminoglucitol	147 ~ 148
	<i>N</i> -Benzoyl- <i>N</i> -phenylhydroxylamine	149
	<i>N</i> -Hydroxyethylethylenediamine	150 ~ 151
	<i>N</i> -Hydroxymethylacrylamide	152
	<i>N,N</i> -bis(Carboxymethyl)allylamine	153
	Salicylaldoxime	154
	Thiazolylazo phenol	155 ~ 156
	Hydrazone	157
	4-Amino-3,5-methyl-1,2,4-triazole	158
N,S-	1-(Di-2-pyridyl)methylene thiocarbonohydrazide	159
	2-Aminothiazole	160
	Dithizone	161 ~ 163
	<i>N,N</i> -Diethylamino-2,3-epithiopropene	164
	<i>o</i> -Vaniline thiosemicarbazone	165 ~ 166
	Thioacetamide	167
S,S-	Thiocyanate	168
	Dithiocarbamate	169 ~ 170

さて、キレート樹脂を合成の観点から眺めてみると、その手法は大別して、キレート形成能を有するモノマーを重合する方法と、あらかじめ構造の決まっている高分子樹脂骨格へキレート性官能基を導入する方法の2種類が採用されている。前者は樹脂骨格の物理的構造をコントロールしがたい反面、骨格の化学構造には変化を持たせることができ、また後述するテンプレート合成を適用しやすい利点がある。一方後者は分離プロセスに適合しやすく、かつ物理構造特性の明確な樹脂を選んで利用でき、また導入するキレート形成基の種類にも工夫を凝らしやすい利点があるものの、キレート形成基の導入量が制限されるなどの欠点も併せ持つ。しかし、いずれの場合にも共通する合成上の問題点は、導入するキレート試薬の構造を注意深く設計しなければ、樹脂中のキレート形成基の構造がどれも同じ形で導入されるとは限らないことである。仮に高分子逐次反応でジエチレントリアミン配位子をクロロメチルポリスチレンへ導入しようとした場合、その一級アミノ基、二級ア

ミノ基のいずれから導入される可能性がある。また、2個の一級アミノ基による架橋も起こるのであろう。このような場合、導入後のキレート形成基は、多様な構造形態をとるため明確な分離機能を引き出すことが困難になる。

環状配位子型キレート樹脂は、多座配位子型と同様に、溶液中と類似した錯形成環境を構築しやすいキレート樹脂の一つとして期待できる。キレート形成モノマーの重合による合成法の長所を生かして、幾つかの環状配位子あるいは擬環状配位子を含むキレート樹脂が合成されている。Gaoらは²⁰⁾、1-クロロ-2,3-エポキシプロパンなどを出発物質としてトリエタノールアミンを架橋剤にし、アザクラウンあるいはアザチアクラウンを含むキレート樹脂の合成を試みている。その結果、これらの樹脂は特に貴金属イオンに対する選択性が高いと報告している。しかし、この場合には特に単一構造のキレート形成基を得る努力はしていないため、様々な形態でキレート形成基が導入された結果、十分な性能が発揮されるまでには至っていない。Hayashita

らは²¹⁾, エチレンジ (オキシ-*o*-フェノキシ酢酸) (EDPA) を合成し, これをキレート形成モノマーとしてホルムアルデヒドとの縮合により, キレート形成部位が単一構造となる EDPA 型キレート樹脂を得ている. 単一構造を持つキレート形成モノマーを利用することで, キレート形成基の構造を多様化しない工夫が施されている. この樹脂は, Cu(II) と Pb(II) の分離に際して, イミノ二酢酸樹脂である Diaion CR-10 に比べ, 選択的に Pb(II) を濃縮する.

2.3 共有結合型キレート樹脂の高機能化

キレート形成モノマーの重合によるキレート樹脂の合成上の利点を最大限に生かそうとするのが, テンプレート合成である. キレート樹脂のテンプレート合成の試みとしては, 主として, 1) キレート性官能基を有する液状高分子を金属イオンと錯形成させた後, 架橋不溶化する方法, 2) 金属イオン存在下でキレート形成モノマーと基体用モノマーを橋かけ共重合する方法, 更には, 3) 金属錯体モノマーをあらかじめ単離精製した後, 基体用モノマーとともに橋かけ共重合する手法などが検討されている. その結果, 合成されたキレート樹脂が特定の金属イオンに対して大きな交換容量と高い親和性を示す, いわゆるテンプレート効果の発現が認められている.

Nishiide ら²²⁾により, 1) の方法でテンプレート効果が認められるキレート樹脂を合成できることが初めて示された. すなわち, Co(II), Ni(II) あるいは Zn(II) の 1-ビニルイミダゾール錯体と 1-ビニルピロリドンとを γ 線照射により共重合し, テンプレートとして用いた金属イオンに対する交換容量の増大を確認し, キレート樹脂におけるテンプレート効果の実証に成功している. Harkins らは²³⁾, 3) の方法で 4-ビニルピリジンと 4-ビニル安息香酸を錯形成基として, 一連の非テンプレート樹脂及びテンプレート樹脂を合成した. 得られた Cu(II) テンプレート型キレート樹脂が, 非テンプレート樹脂に比べて 10 倍近い Cu(II) の交換容量を持つことを示している. また, Fujii らは²⁴⁾, 同様の手法でアセチルフェノールを配位基としたテンプレート樹脂の合成を行っている. その結果, テンプレートに用いた 5 種の金属元素 {Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Pd(II)} のすべてについて, テンプレート金属に対する吸着能の増大と大きな交換速度を得ている.

キレート樹脂のテンプレート合成法は, 高分子網目構造中にキレート形成基の特定の立体配置を得ようとする手法であり, 目的金属イオンに適した錯形成サイトの形成が実現すれば, 新たな選択性の発現が期待できる. 但し, 官能基の配置が必ずしも剛直な構造の中で維持されているわけではないので, 合成時の金属錯体の立体配置だけが常に再現されるとは限らない難点がある. そのため現在の段階では期待されるほど多くの成功を取めているとは言いがた

い. そこで, 更に合成上の工夫を凝らして, 優れたテンプレート型キレート樹脂を得ようとする試みが続けられている. 特に, 近年, テンプレート合成法は分子刷り込み法 (molecular imprinting) として, 有機分子認識材の合成とともに論じられるようになり, 1997 年に開催されたアメリカ化学会春季年会で, 分子刷り込み法をテーマに最初のシンポジウムが行われるなど, 幾つかの興味深い研究が展開されている²⁵⁾.

Zeng らは²⁶⁾, 前述のテンプレート合成法 (3) に近い手法で, 比較的単純なジビニル安息香酸を配位子に Pb(II) 選択性キレート樹脂を合成している. その結果, 同じ配位基含量でも, 非テンプレート型樹脂の 20 倍近い Pb(II) 交換容量の増大を達成している. また, Chen らは²⁷⁾, 4-ビニルベンジル-1,4,7-トリアザシクロノナンによるサンドイッチ錯体構造を取り入れた Zn(II) 選択吸着樹脂の合成を試みている. この場合, 立体配置の構築には成功しているが, Zn(II) ではなくむしろ良好な Cu(II) 選択吸着樹脂として機能する. これは, Zn(II) と Cu(II) のイオン半径がほぼ等しいことに加え, Cu(II) に対する配位基の反応性が, Zn(II) 用に構築した立体配置の不利を上回るためであると結論している. しかし, テンプレート合成の効果は認められ, 単純なポリスチレン樹脂への官能基導入による樹脂に比べ, より大きな Cu(II) 交換容量を実現している.

通常のテンプレート合成法では, 重合後樹脂を粉砕して使用するため, 破砕による性能の劣化も懸念される. この問題を解決するために, 表面刷り込み法 (surface imprinting)^{28)~35)} あるいは表面鋳型重合法 (surface templating polymerization)^{36)~41)} が提案されている. これらの方法では, 高分子エマルションや W/O エマルションの界面を利用した分子刷り込みを行うことで, 直接粒子状テンプレート樹脂を得ている. すなわち, 前者の手法 (Fig. 1) では, まずキレート形成基を有する直鎖状高分子を合成し, 高分子エマルション (ラテックス) 水溶液を得る (I, II). これに二官能性モノマーを加えて (III), 金属イオンの存在下 (IV), エマルション中で架橋重合させ (V), 金属イオンを溶出して (VI), テンプレート型キレート樹脂とする方法が提案されている³⁴⁾. また後者 (Fig. 2) は, ラテックスの代わりに, キレート形成モノマーと界面活性剤とによる W/O エマルションを利用する³⁶⁾. いずれの場合も特定の金属イオンで刷り込みを行った樹脂は, 行わない樹脂やほかの金属イオンで刷り込みを行った樹脂に比べ, 対象金属イオンに対し高い吸着率を示し, これらの方法でテンプレート効果が有効に働くキレート樹脂が得られることを示している.

しかし, このように工夫を凝らした材料が開発されているが, 必ずしも飛躍的に高い選択性を与える例はまだ多くない. このことは, いわゆる “裸の” 金属イオンを認識

Fig. 1 Synthesis of metal ion-imprinted microspheres

(Reproduced from ref. 33: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3095(1995) with permission from the Chemical Society of Japan)

しようとする場合、三次元的な立体構造にわずかな差しかない金属イオンを対象とするテンプレート合成の難しさを示している。一方、幾つかの金属イオンは水溶液中で酸素酸イオン等を形成し、それぞれ固有の形態を示す場合がある。対象をこのような“服を着た”金属イオンに向けることで、より高い認識能を引き出そうとする試みも行われている。Saundersらは⁴²⁾、クロロアクリル酸のウラニル錯体を用いて、エチレングリコールジメタクリレートを橋かけ剤として、ジクロロメタン中でアゾビスイソブチロニトリルとともに還流し、フリーラジカル溶液重合を行い、テ

ンプレート樹脂を得ている (Fig. 3)。その結果、Cu²⁺、VO²⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Th⁴⁺よりウラニルイオンに対する選択性が向上することを示した。

また、テンプレート樹脂ではないが、同じように“服を着た”金属イオンを配位子交換により分離する試みも行われている。すなわち、鉄(III)を置換したキレート樹脂がヒ素を良好に吸着することが知られており^{43)~46)}、Matsunagaらは⁴⁸⁾、後述するNTA型キレート樹脂⁴⁷⁾の鉄(III)錯体の高い安定性に着目して、これを10⁻⁸ mol dm⁻³レベルの微量As(V)の濃縮定量に適用している⁴⁹⁾。このよ

Fig. 2 Schematic illustration of the surface templating polymerization using oleyl hydrogenphosphate as an amphiphilic host monomer. Divinylbenzene as a resin-forming monomer (oil phase) and divalent metal ion as a target

(Reproduced from ref. 36: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 637 (1996) with permission from the Chemical Society of Japan)

Fig. 3 Schematic reaction scheme for the preparation of uranyl-imprinted polymer [Ref. 42: *Chem. Commun.*, **2000**, 273] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry

うなキレート樹脂錯体の配位子交換を利用する分離は、有機配位子の分離を対象とした研究例が中心であるが⁵⁰⁾⁵¹⁾、対象となる金属イオンの形態によっては有力な手法となることが分かる。更にまた一步進めて、金属イオンを適当な錯体に変換した後にその錯体を有機分子として認識するという手法が成立するなら、選択性の発現手法の幅を広げる

こともできると考えられる。

さて、配位子導入によりキレート樹脂を得る場合にも、キレート形成基の導入形態の多様化は避けなければならない重要な課題である。複数の配位原子をある特定の位置に配置したキレート形成基を、高分子樹脂内に同一構造で導入するには工夫を必要とする。すなわち、キレート試薬中

の配位基でもあるアミノ基やヒドロキシル基などは、同時に高分子逐次反応による基体への導入の際の結合部位にもなりうるため、通常の方法では、同一形態のキレート形成基を導入することは極めて難しい。そこで、鈴木らは⁵²⁾、ジエチレントリアミン (dien) の両端の一級アミノ基を、シッフ塩基形成により保護しつつ二級アミノ基から橋かけポリスチレンに導入する手法で、dien を単一構造で含むキレート樹脂を高収率で合成した。次いで、一級アミノ基に種々の試薬を反応させることにより、一連の多座配位型キレート樹脂を合成した^{53)~55)}。これらのキレート樹脂は、dien をそのまま反応させて得られる従来型の樹脂及びその誘導体と比べ、金属イオンの吸着能力と交換容量のいずれにも著しい増大が認められた。このように、キレート試薬の配位性官能基の必要とする部位だけをあらかじめ保護することで、基体導入後のキレート樹脂中の配位基の乱雑化を回避し、その高性能化を実現している。

高分子逐次反応においても、環状配位子の導入は均一構造のキレート形成基の配置を期待する上で、有力な手法である。Rathak らは⁵⁶⁾、*p*-tert-ブチルカリックスアレンを、XAD-4 樹脂にアシル化など数段階の反応を経由して導入した。この樹脂はその環状キレート形成基の大きな錯形成空間に対応して、Th(IV)、U(VI) に対する高い選択性を示すことが確認された。

Yokoyama らは⁴⁷⁾、前駆体として ϵ -カプロラクタムを利用することにより、リシン- N^{α} , N^{ω} -二酢酸の架橋ポリスチレン樹脂への導入に際し、キレート形成基の保護を行い、NTA 樹脂を得ている。この樹脂は、単純なイミノ二酢酸樹脂と比較して、多くの金属イオンに対しより強い親和力を示す。また、キレート形成部位と高分子骨格との間に、 $-(CH_2)_4$ が存在し、これがスペーサーの役割を果たしている。このため骨格高分子の影響を大きく受けずに立体的自由度が大きく、配位基自身の機能が発揮されると指摘している。すなわち、NTA 樹脂と同じキレート形成部を持つ、ニトリロ三酢酸の希土類金属イオンに対する錯形成定数とこの樹脂の分配係数を比較した結果、極めて良好な相関が認められている⁵⁷⁾ (Fig. 4)。

高分子逐次反応を利用する場合は、重合性のキレート試薬を用意する必要性がないので、導入しようとするキレート形成基の選択の自由度は高い。これらのうち幾つかは、多数の総説や解説^{4)~10), 58)~63)}、で紹介されているので、参考になると思われる。最近では、ジチゾン⁶⁴⁾、チアゾリルアゾレスルシノール⁶⁵⁾、アリザリンレッド S⁶⁶⁾ など、よく知られる均一系比色試薬と同等の化学構造を持つ、比較的複雑な官能基の導入も多数試みられているのが興味深い。

さて、キレート樹脂の性能を左右するもう一つの要素は、担体の化学的及び物理的構造であることは既に述べた。特に、金属イオン吸着速度には担体の構造が大きく影

Fig. 4 Relationship between the capacity factors of REEs on the NTA gel and the stability constants ($\log K_{ML}$) of the corresponding NTA complexes

(Reproduced from ref. 57: *Anal. Chem.*, **68**, 1517 (1996) with permission from the American Chemical Society)

響する。すなわち、キレート樹脂では、イオン交換樹脂と同様に、金属イオンの樹脂相への拡散と錯形成反応により吸着が行われる。また、粒子内部の金属イオンの拡散速度は遅く、一般に吸着の律速段階は粒子内拡散であると考えられている。したがって、大きな交換容量を期待してキレート樹脂内部の官能基まで有効に利用しようとする、迅速な吸着を達成するのは難しい場合が多い。そこで粒子内部の官能基を利用しつつ迅速な粒子内拡散を実現するために、多孔性 (MR 型) 樹脂や親水性樹脂が検討されている。市販されているイミノ二酢酸型キレート樹脂をはじめ、多くのキレート樹脂の母体樹脂として利用されているのは、MR 型ポリスチレン系樹脂であるが、これは樹脂内部に多数の細孔を有しているため、樹脂粒子の比表面積が大きくなり、結果的に迅速な吸着が期待できるためである。ホルムアルデヒドと各種芳香族キレート形成モノマーとの縮合によるキレート樹脂の合成においても、炭酸カルシウムを用いた多孔化の試みが報告されている⁶⁷⁾。このように、特に疎水性樹脂を骨格とするキレート樹脂では、その多孔性は重要な要素である。

一方、樹脂骨格の化学構造を工夫することで、粒子内拡散を促進し、イオン交換速度を犠牲にせずに大きな交換容量を有するキレート樹脂を得る試みも行われてきた。例えば、8-キノリノール型架橋ポリスチレン樹脂をスルホン化することで、金属イオンの吸着速度が向上することが示された⁶⁸⁾。また、MR 型架橋ポリスチレン樹脂とメタクリル酸メチル樹脂とでは、後者の吸着速度が大きいことが示さ

れている⁶⁹⁾。Chanda らは⁷⁰⁾、ポリエチレンイミン (PEI) と Cu(II) とを利用して、シリカゲルを造粒の核とするユニークな手法で、テンプレートゲル充填型 PEI 粒子を合成している。この粒子は、テンプレートイオンの Cu(II) に対して高い選択性と大きな交換容量を示し、また含水ゲルの利点により迅速なイオン交換を実現している。これらの事実は、より親水性の高分子基体を利用することで、高い吸着速度を実現できることを示すが、一方で、加水分解等を受けやすい新しい問題も生じてくる。そこで Lee らは⁷¹⁾、親水性の橋かけ剤だけでは化学的に不安定となるヒドロキサム酸型キレート樹脂の耐久性を向上させる目的で、ジビニルベンゼンとエチレングリコールジメタクリレート又はブタンジオールジメタクリレートとを橋かけ剤とし、アクリル酸エチルの重合を行い、そのままヒドロキシルアミンを反応させて一部をヒドロキサム酸に変換する方法により、耐久性の高い親水性樹脂を合成している。

2.4 共有結合型キレート樹脂の分析化学への応用

前項では、合成上の観点からキレート樹脂の高機能化について考えてきたが、ここでその分析化学的応用に焦点を移して見たい。まず第一に考慮しなければならないことは、実用的なキレート樹脂に要求される性能は、その用途によって異なってくるという点である。すなわちキレート樹脂の基本的な性能は、(1) 特定の金属イオンに対する高い選択性、(2) 大きな吸着容量、(3) 迅速な吸着と脱着、そして (4) 繰り返し使用に対する耐久性、である。しかし、用途を超微量イオンの分離濃縮に限った場合、すなわち、微量分析用キレート樹脂としたとき、(2) の吸着容量と (4) の繰り返し耐久性については、必ずしも重要な要素ではないことがすぐに分かる。なぜなら、この場合、濃縮しなければならない金属イオンの量は極めて微量であり、樹脂内の官能基のごく一部が利用されるに過ぎないからである。また、再生利用ができるかどうか分析に依存し、必ずしも必須ではない。しかし、残る 2 条件の高い選択性と迅速な吸脱着は微量分析用キレート樹脂として欠くことのできない要件である。これらの要件を満たす樹脂は、その特性と粒子状の形態を生かして、充填カラムによる流通式濃縮分離 (カラム法) に利用することができ、分析の簡素化と迅速化に貢献する材料となる。

さて、カラム法では、濃縮分離プロセスの違いにより幾つかの手法が提案されている。すなわち、(1) あらかじめ目的イオンだけをカラムに吸着させた後、適当な溶離液で濃縮液を得る手法、(2) 同様の手法で混合金属イオン試料をカラムに吸着させた後、逐次分離しながら溶離する手法と、(3) 適当な条件下で溶離液の流れの中に試料を注入し、連続的に分離を行うクロマトグラフィー的手法である。このうち、(1) の手法は極めて基本的な手法であ

Fig. 5 Chromatogram of REEs using NTA gel column and a post column detection method

The concentration of nitric acid as mobile phase was increased from 20 mmol dm⁻³ at 0 min to 80 mmol dm⁻³ at 25 min under a 1.0 cm³ min⁻¹ flow rate. (Reproduced from ref. 57: *Anal. Chem.*, **68**, 1517 (1996) with permission from the American Chemical Society)

るが、原子吸光法、ICP-AES 法などの機器分析に供する試料調製法として適しているため、幅広く採用されている。また、(2) 及び (3) の手法は、検出手段を工夫することにより流れ系での連続分析に利用され、最近では分析機器とオンラインで結合した自動分析法へと進展している。

Inoue らは⁵⁷⁾、リシン二酢酸型配位子を導入した架橋グリシジルメタクリレート微細ゲル (NTA ゲル) を合成し、これを充填した分離カラムを用いた希土類元素のクロマトグラフ分離を行った。その際、分離カラム出口を ICP-MS に PTFE チューブを介して連結することにより、オンラインでの分析を実現している。すなわち、各希土類金属イオン 5 mg/l を含む試料 50 µl を NTA ゲルカラムに注入し、硝酸イオン濃度を 16 から 80 mM へと変えながら溶離することで、14 元素の希土類金属イオンを 15 分以内に同時分離定量することに成功している (Fig. 5)。

Kumagai らは⁷²⁾、上記のキレート樹脂と同じ配位基を持つリシン二酢酸型ポリスチレン樹脂 (NTA-PS) を充填したカラムを ICP-MS に直結し、海水中の重金属イオンの定量を行っている。大過剰に共存するアルカリ、アルカリ土類金属イオンをカラムを素通りさせ、濃縮保持された重金属イオンだけを 0.5 mol/l の硝酸で溶離し ICP-MS へ導入した。海水標準試料 NASS-4 の分析結果は、標準値とよく一致している。

海水中の重金属イオン濃度は一般に極めて低いので、その定量には濃縮操作が欠かせない。キレート樹脂による濃縮は、大掛かりで複雑な装置や有機溶媒を必要としないため、船上でのオンサイト分析に適している。Obata らは⁷³⁾、Landing らの方法⁷⁴⁾に従って合成した、8-キノリノール型キレート樹脂を充填したカラムにより、海水中の Fe(III) の自動分析システムを構築した。ルミノール反応を利用す

Fig. 6 Flow injection manifold and sequence of operations for preconcentration-electrothermal atomic absorption spectrometry analysis

Thick lines show flows at different stages. (a) Tubing cleaning with sample; (b) column preconditioning; (c) sample loading; and (d) elution into graphite-furnace. S = autosampler syringe; PC = buffer purification pre-column (packed with Chelex-100, 50-100 mesh); V₁ = valve 1; V₂ = valve 2; V₃ = valve 3; C = column (Chelex-100); P = peristaltic pump; W = waste; 1 = sample nozzle; 2 = polyurethane foam; 3 = chelating resin; 4 = injection tip. The tubing between V₂ and V₃ was kept to the minimum length (1 cm). [Ref. 76: *Analyst*, **122**, 679 (1997)] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry

る化学発光検出器との組み合わせで、18 cm³の海水試料中の0.05 nmol/dm³のFe(III)を検出している。更にBowieらは⁷⁵⁾、これを改良してフローインジェクション法とし、わずか1.5 cm³のサンプル量で40 pmol/dm³のFe(III)の定量に成功している。

このようなキレート樹脂を利用する分離計測システムを完全に自動化する試みが行われている。Fernandezらは⁷⁶⁾、Chelex-100を充填したミニカラム(1.8 cm × 3.0 mmφ)を黒鉛炉原子吸光装置の試料導入部に取り付けたフローシステムを構築し、コンピュータ制御によりCd及びPbの自動分析を行っている(Fig. 6)。

2.5 共有結合型キレート樹脂のイオン交換機構

さて、キレート樹脂の性能の向上を図る上で、イオン交換機構に関する理論的な考察も重要な要素である。キレート樹脂のイオン交換モデルに関して、イオン交換樹脂に準じた取り扱いが一般に行われてきた。例えば、多くの場

合、吸着の平衡モデルは、Langmuir吸着等温式やその拡張式で整理されている。これは、キレート性官能基が樹脂相内に均一に独立して分布し、金属イオンが均一構造の錯体として吸着する系で認められ、吸着機構がLangmuirの吸着モデルの仮定によく合っているためと考えられる。Shahらは^{14)77)~78)}、ジチゾン基を含むポリスチレン樹脂による二価金属イオンの吸着を、イオン交換を考慮した拡張Langmuir式(1)で整理し、実験結果をよりよく再現することを確かめている。

$$C_A/q_A = C_A/Q(1 - x/\alpha y) + C_0/\alpha y Q \quad (1)$$

ここで、q_AはAの吸着量 (mmol/g)、C_AはAの溶液中の平衡濃度、C₀は金属イオンの初期濃度、Qは最大交換量、xとyはそれぞれAとBの電荷、αは両者の分離係数を示している。

Pesabentoらは^{79)~83)}、一連の研究の中でイミノ二酢酸

型キレート樹脂である Chelex-100 の金属イオンに対する吸着特性を、Gibbs-Donnan モデルに基づき平衡論的に解析し、このキレート樹脂が生成する錯体構造と関連付けて選択性を説明している。すなわち、キレート樹脂相中と水相中で錯体組成が類似している場合、キレート樹脂の吸着特性が、対応する類似構造のキレート試薬の錯形成特性によく一致する現象に対する理論的な裏づけを行った。更に、熱力学的な取り扱いを Rivas らが⁸⁴⁾、4-ビニルピリジンと *N*-ヒドロキシメチルアクリルアミドとの共重合体の金属イオン吸着反応について行っている。この場合、吸着反応を通して ΔH° が変化しないという仮定を置いてはいるが、ウラニルイオンの吸着反応の ΔH° が、物理吸着のそれよりは大きく化学吸着のそれよりも少し小さいことを指摘し、両者が混在した吸着モデルであろうと推察している。

一方、幾つかの速度論的モデルが、Helfferich⁸⁵⁾ や Schmuckler⁸⁶⁾ らによって提示されている。すなわち、イオン交換樹脂では、Boyed らが提案している境膜拡散機構と粒子拡散機構との二つの吸着機構^{87)~89)} が検討されている。キレート樹脂を取り扱う場合でも、基本的には同様の考え方が適用される。前者のモデルは、イオン交換樹脂の表面に沿って金属イオンが移動していくモデルであり、後者は、樹脂の三次元ネットワークに侵入する方向での吸着モデルを表している。キレート樹脂粒子を利用する限り、一般的にこれらの機構による金属イオンの拡散は比較的遅く、錯形成速度が律速段階となることはない。但し、キレート樹脂粒子の表面の官能基のみを利用する条件下では、錯形成が関与する機構も考慮されることになる予想される。また、上記の二つのモデルのいずれであるかは、様々な条件によりそれぞれ異なるが、粒子拡散機構となることが多い¹⁴⁾⁷⁷⁾⁹⁰⁾。しかし、いずれの場合も粒子内での拡散が律速であることから、そのイオン交換速度を増大させるためには、金属イオンの粒子内での拡散を可能な限り大きくするような骨格の設計を行うか、あるいは、粒子内部を使用しないような材料を選ぶ必要のあることが示唆される。ポリスチレン樹脂である Amberlite XAD-16 は、比表面積と細孔径のいずれもかなり大きな樹脂として知られているが、Lee らは⁹¹⁾、これにチアゾリルアゾレスノール基を導入することで、吸着速度の改善を図っている。この樹脂 50 mg を 0.5 mmol/dm³ の U(VI) 水溶液 100 cm³ と振り混ぜたところ、ほぼ 15 分で平衡に達することを見いだしている。また Denizli らは⁹²⁾、アルカリブルー 6B を導入した膨潤しやすいポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)を膜状に成型し、表面に近い官能基を積極的に利用することで迅速な吸着を示すキレート樹脂シートを合成している。0.5 cm 角としたこの樹脂シートを、1 mmol/dm³ の Cd(II)、Zn(II) 及び Pb(II) 水溶液と振り混ぜたところ、

30 分以上の振り混ぜで平衡に達すると報告している。

一般的に、キレート樹脂の理論的な取り扱いは、高分子材料中の不均一な立体環境の中におかれている、様々な構造のキレート形成基の性質を評価することになるため、厳密な意味での解析を適用するには困難が伴う。しかし、ここで紹介した分子刷り込み法のようなキレート形成基の置かれる場を制御しうる合成手法が進展すれば、かなり均一な錯形成環境を樹脂内に設定することができるようになり、より明快な解釈が可能になると同時に、より高性能のキレート樹脂が出現するものと期待される。

3 キレート試薬含浸樹脂

3.1 キレート試薬含浸樹脂の特徴

溶媒抽出で利用される疎水性のイオン交換試薬やキレート試薬を、適当な粒子状担体中に含浸担持することで、見掛け上イオン交換樹脂やキレート樹脂と同等の取り扱いができるイオン交換体を調製できることが示された⁶⁾。当初のイオン交換体の担体はゲル型樹脂であり、試薬を樹脂内部へ染み込ませた文字どおりの“試薬含浸樹脂”として開発されてきた。但し、この“試薬含浸樹脂”という名称は、著者らが使用しているもので、必ずしも広く認知されたものではなく、英語でも“solvent impregnated resin (SIR)”, “reagent incorporated resin (RIR)” 等様々に命名されている。しかし、最近の総説⁸⁾に“錯生成試薬含浸樹脂”として取り上げられ、またこれに代わる適当な邦語の用語が特に見当たらないこともあり、本稿でも引き続きこの用語を用いることとしたい。その意味するところは、試薬が樹脂状高分子担体中に化学結合によらずに保持されている材料ということである。

さて、近年、樹脂担体の製造法の進歩により、粒子内に多数の細孔を有しかつ広大な比表面積を示す樹脂粒子が手に入るようになり、その結果、様々な特性を持った試薬含浸樹脂が調製されるようになってきた。それらのイオン交換特性に関する 1992 年ごろまでの研究については、共有結合型のイオン交換樹脂と対比してしばしば紹介されている^{7)~10)62)93)}。また、それ以降の研究例も、Cortina らの総説⁹⁴⁾に詳しく紹介されている。

試薬含浸樹脂では、担持される試薬に要求される主たる性質は、金属イオン種と反応するという当然の性質以外には、水に対する溶解度が極めて小さいという点だけである。そのため、これらの必要条件を満足するイオン交換性試薬は、溶媒抽出試薬を中心にかなり多く存在する。Table 2 及び Fig. 7 に、最近利用された含浸用試薬をまとめた。前述の総説に紹介されているものも含めると、含浸される試薬は更に多様である。また、後述するように含浸法についても様々な手法が用いられている。試薬含浸樹脂は共有結合型キレート樹脂の場合と異なり、キレート形成

Table 2 Chelating reagents used for the recent reagent impregnated resins

Chelating reagents	Chemical structure	Ref.
8-(Benzenesulfonamido)quinoline	(1)	171
Congo red	(2)	172
Cyanex 272	(3)	173
Cyanex 302	(4)	174
Cyanex 923	(5)	175
Diamyl amylphosphonate	(6)	113
D2EHPA	(7)	124~125, 177
PC-88A	(8)	115, 185~189
TOPO	(9)	194
Dialkyldithiophosphoric acid	(10)	176
Diethyl-N,N'-diethylcarbamoylmethylphosphonate	(11)	178
O-Methyl-diethyl-phosphine-oxide O'-hexyl-2-ethyl phosphoric acid	(12)	183
Di(2-ethylhexyl)ammonium di(2-ethylhexyl)dithiocarbamate	(13)	179
Eriochrome Blue Black R	(14)	180
Lix-84 I	(15)	181
2-Mercaptobenzothiazole	(16)	182
meso-tetra-(4-Sulfophenyl)porphyrin	(17)	184
Pyridones	(18)	190
4-(2-Pyridyl) azoresorcinol	(19)	180
Pyrocatechol Violet	(20)	180
2-(2-Thiazolylazo)-5-[(N,N-dicarboxymethyl)amino]benzoic acid	(21)	191
Thionalide	(22)	192
Thorin	(23)	193
Tribenzylamine	(24)	195

基を担体に化学結合させる必要がないため、その調製の容易さが大きな特徴である。Table1と比較してみれば、試薬含浸樹脂にはキレート樹脂では合成が困難な、複雑な配位子も広く利用されていることが分かる。

3・2 キレート試薬含浸樹脂の調製法

さて、試薬含浸樹脂の含浸用担体には、化学的安定性や疎水性試薬の保持に都合が良いため、有機高分子粒子が採用されることが多い。また、活性炭⁽⁹⁵⁾⁽⁹⁶⁾やアルキル修飾シリカゲル⁽⁹⁷⁾も、その疎水的性質を生かして担体として利用されている。一方、含浸する試薬が極めて水に溶解しにくい場合には、吸着過程における試薬の損失が少ないので、親水性のシリカゲル等も担体として用いることができ⁽⁹⁸⁾、むしろ担体の親水性が速度論的に有利に作用すると指摘されている⁽⁹⁹⁾。しかし、シリカゲル系材料は、酸・アルカリに対する化学的安定性に乏しく、その点では有機高分子粒子に優位性がある。特に、粒子内に多数の細孔を持ち比表面積が大きいMR型樹脂は、比較的多量の試薬を含浸させることができ、含浸用担体として利用しやすい。例えば、有機物分離吸着用の市販高分子樹脂Amberlite XADシリーズ(XAD-2, XAD-4, XAD-7等がある。以下Amberliteを省略し、単にXAD-2などとする)はしばしば担体として採用され、これらのMR型樹脂の構造と含浸樹脂のイオン交換特性との関係も検討されている⁽¹⁰⁰⁾。

一方、ゲル型樹脂を利用する例では、Bayer AG製のLevextrel樹脂がある⁽¹⁰¹⁾。これは含浸用試薬の共存下、担

体高分子を重合して骨格を形成させ、樹脂内に試薬を包含することにより調製される。また、試薬含浸樹脂の原型を提案したSmallの方法⁽⁶⁾も、ゲル型樹脂を利用するものであった。彼は、合成した架橋ポリスチレンゲル粒子が会合して塊とならないようにするために、まず粒子表面をスルホン化し、これを充填したカラムにTBPのペルクロロエチレン溶液を通液することで、TBP含浸ゲル粒子を得ている。これに対し、MR型樹脂を利用する試薬含浸樹脂の調製法には、試薬の保持方法の違いにより、主に溶媒留去法⁽¹⁰²⁾と平衡吸着法⁽¹⁰³⁾とがあり、前者は、適当量の試薬を溶解した揮発性溶媒に樹脂粒子を加え、一定時間なじませた後に溶媒のみを蒸発させる手法であり、後者は、水溶液やアルコール溶液から樹脂へ試薬を吸着させて調製する手法である。また、含浸後の溶媒の処理に関して、“a dry method”と“a wet method”とに区別する例もある⁽¹⁰⁴⁾。これらは試薬の保持法ではなく、試薬保持後の溶媒を蒸発させるか樹脂中に残すかという違いを示している。また、ドデカンなど樹脂骨格を膨潤させない高沸点溶媒を希釈材として、キレート試薬とともに含浸する方法など、両者の中間に位置する含浸法も行われている⁽¹⁰⁵⁾。このほか、Smallの方法に準じて、樹脂粒子をカラムに充填した状態で含浸用試薬溶液を通液し、そのまま分離カラムに供するいわゆる“dynamic coating”も行われており⁽¹⁰⁶⁾、様々な調製方法が採用されている。しかし、後述するように、含浸する手法が変われば、樹脂中の試薬の存在状態が変化するため、それぞれ特性の異なる試薬含浸樹脂となる点に注

Fig. 7 Chemical structures of the reagents used for reagent impregnated resins

意を要する.

3・3 キレート試薬含浸樹脂のイオン交換特性

さて、試薬含浸型キレート樹脂も前項の共有結合型と同様に、基本的には含浸されるキレート試薬の錯形成特性に

基づいて金属イオンの選択性が発現する。このことは、溶媒抽出における経験を基に、試薬の選定を行うことができることを意味する。例えば、ジチゾン含浸ゲル型樹脂による Hg(II) の分離濃縮-原子吸光分析¹⁰⁷⁾、トロポロンを含浸した XAD-2 によりトリブチルスズの濃縮分離が、その黒鉛炉原子吸光分析の前処理に適用されている¹⁰⁸⁾。また、含硫黄配位子である 2-メルカプトベンゾチアゾール含浸樹脂が Hg(II) の濃縮に適用されている¹⁰⁹⁾。微量の As(III) の濃縮に、ビス(2-エチルヘキシル)ジチオカルバミン酸ビス(2-エチルヘキシル)アンモニウム含浸 XAD-7 が有効であることが報告されている¹¹⁰⁾。

抽出試薬としてしばしば利用されるリン酸エステル系抽出試薬は、含浸樹脂でもよく用いられる試薬群の一つである。その性質を利用して、希土類元素やアクチノイド元素の分離に効果的に適用されている。例えば、リン酸トリブチル含浸樹脂によるウラン中の不純物の分離、U(VI) と Th(IV) の分離¹¹¹⁾、Am(III) の分離¹¹²⁾が行われている。更に、ジアミルホスホン酸ジアミル含浸樹脂によるウランの分離¹¹³⁾、ジ(2-エチルヘキシル)リン酸 (D2EHPA) 含浸 XAD-7¹¹⁴⁾ や、2-エチルヘキシルホスホン酸 2-エチルヘキシル (PC-88A) 含浸 XAD-7¹⁰⁵⁾¹¹⁵⁾ により、希土類金属イオンのカラム分離が行われている。

また、D2EHPA とトリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) との混合試薬系は、ウランの抽出によく用いられるが、その含浸樹脂が濃厚なリン酸溶液からのウランの分離に有効であることが確かめられ¹¹⁶⁾¹¹⁷⁾、溶媒抽出における協同効果を、含浸樹脂でも期待できる場合があることが示されている。常温で液体として存在する試薬は、含浸された樹脂細孔内でも液体として存在しているものと推察され、実質的に抽出反応を行っている状況に近くなると思われる。

更に大きな分子については、もう少し興味深い結果が報告されている。すなわち、Cote らは¹¹⁸⁾、8-キノリノールの長鎖アルケニル誘導体である Kelex-100 を、XAD-7 に含浸して得られる樹脂の固体 NMR を測定し、試薬と XAD-7 との相互作用を調べている。その結果、Kelex-100 のアルケニル鎖は、XAD-7 表面への吸着により固定されているが、8-キノリノール部分のキレート形成部位は、比較的自由に運動していることを明らかにした。このことから、含浸する試薬の構造によっては、試薬自身の細孔内での流動が期待できず、結果として対応する溶媒抽出反応系とは異なる機構が支配的になる可能性も否定できない。例えば、常温下で固体の 4-ドデシル-6-(2-チアゾリルアゾ)レソルシノールを、XAD-7 に含浸担持した樹脂の Cu(II)、Ni(II) 及び Co(II) に対する分配係数の序列は、その基本化合物である 4-(2-チアゾリルアゾ)レソルシノールの溶液系での主たる化学種である 1:2 錯体の生成定数の順序ではなく、

1:1 錯体のそれに一致することが分かっている¹¹⁹⁾。

試薬の樹脂に対する親和力が大きい場合には、その試薬は樹脂表面に固定されるため、試薬含浸樹脂とキレート樹脂との間の錯形成反応特性の差異が、ほとんどなくなることが示唆される。一方、試薬の固定のされ方によっては、イオン交換特性がキレート樹脂とも溶媒抽出とも異なるものとなる可能性もある。樹脂内の試薬の存在状態を細かくコントロールできる材料の出現が、これらの現象を解く有力なかぎになると思われる。

3.4 試薬の含浸状態とイオン交換機構との関係

Jerabek らは¹²⁰⁾、もう少し詳細に MR 型樹脂の構造特性と、含浸される試薬の存在状態について試薬吸着の観点から考察している。すなわち、幾つかの構造の異なるポリスチレン系樹脂粒子に、ジ(2-エチルヘキシル)ジチオリン酸 (DEHTPA) をメタノール溶液から吸着させた場合の、吸着等温線や比表面積の変化を測定した。その結果、DEHTPA の吸着は、粒子の疎水表面へ均一に吸着するモデルとは異なり、まず粒子内の直径 1.5 nm 以下の小さな細孔から始まり、次いで 10 nm 以下の細孔に起こると結論している。このモデルは、前述の平衡吸着法による試薬含浸に相当する。したがって平衡吸着法では、条件によって上記のような含浸樹脂を得ることになると推察される。

一方、必ずしも常にこのような樹脂が得られるわけではないことも示されている。エタノール溶液からの平衡吸着法により、Cyanex272¹⁰⁴⁾¹²¹⁾ あるいはジトリメチルペンチルホスフィン酸 (DTMPPA)¹²²⁾ を含浸した XAD-2 樹脂が調製されている。Cortina ら¹⁰⁴⁾は、Cyanex272 を含浸した樹脂では、一定量までは表面への吸着が進行し、過剰分が細孔内部に保持されるとし、この場合 Jerabek とは若干異なるモデルを示している。むしろ、試薬はミクロな細孔内部へだけ充填されるのではなく、粒子内の界面全域に平衡吸着されるモデルが想定されている。

また、DTMPPA 含浸樹脂を用いた Zn(II)、Cu(II) 及び Cd(II) の吸着反応について、速度論解析を行っている。反応モデルとして、均一粒子内拡散モデル (HPDM) 及び殻界面進行モデル (SPM) を検討した。HPDM は金属イオンが外部水溶液から粒子表面に拡散し、更に粒子内に均一に拡散した後、内部に存在するキレート試薬と反応するモデルであり、SPM は粒子骨格が硬く、実質的に骨格内部には金属イオンが侵入できない場合に、界面に存在する試薬と金属イオンとが反応するモデルである。定量的な解析の結果この系では、SPM モデルにより吸着が行われると結論している。この場合にも、先の Jerabek らが指摘する試薬含浸位置が局在する現象は特に示されていない。

平衡吸着法だけでなく、溶媒留去法を用いた場合でも、MR 型樹脂内の試薬の状態は必ずしもよく分かっていな

Fig. 8 Schematic diagram on the relation between volume of PC-88A and the specific pore volume of Amberlite XAD resins

The size of each box corresponds to the specific pore volume of each resin. A light gray part means the space filled with PC-88A. A dark gray part means the filling out of the pores by the addition of dodecane that makes practically homogeneous PC-88A solutions. Symbols of (A), (B), (C), (D) and (E) corresponds to the explanation in the text.

い。松永らは¹²³⁾、XAD-2、XAD-4、XAD-16 及び XAD-7 の 4 種について、これらの樹脂に単位樹脂重量当たりの含浸量を変えた PC-88A を含浸して、物理構造と試薬含浸量の異なる数種類の試薬含浸樹脂を調製した。調製には含浸用溶媒としてアセトンを使用し、溶媒留去法を用いた。これらの樹脂を用いて、希土類金属イオンの吸着を行ったところ、基体の種類と試薬の含浸量によって吸着速度に大きな違いが現れることを明らかにした。

細孔容積の大きなポリスチレン系樹脂の XAD-4 や XAD-16 に、試薬/樹脂の重量比で 20/80 の割合で PC-88A を含浸すると、細孔容積を十分満たす量を含浸した場合に比べ、極端に金属イオン交換速度が小さくなる [Fig. 8, (A)]。この速度低下は、含浸された PC-88A 量と樹脂の細孔容積との相対関係で決まり、同じ重量比 (20/80) の PC-88A を含浸した XAD-2 では認められない [Fig. 8, (B)]。また、含浸試薬量が少なく速度低下を起こす樹脂に、必要量のドデカンに不活性溶媒として添加することでその吸着速度を向上させることができる [Fig. 8, (C)]。これらのことから、この含浸法では試薬はアセトン溶液として樹脂細孔内の奥に侵入し、最終的に細孔奥から充填が行われるものと推察される。そのため、細孔の試薬含浸量が少ない場合、疎水的な細孔内壁が入り口付近に残ることで、金属イオン水溶液の細孔内部への侵入が阻害され、吸着速度の低下を招いているものと解釈される。したがっ

て、細孔容積をほとんど満たす重量比 (50/50) の PC-88A を含浸した場合には、いずれの樹脂も早い吸着を示す [Fig. 8, (D)]。また、これらの含浸量の吸着速度への影響は、親水性骨格を持つアクリル酸エステル系樹脂 XAD-7 ではほとんど観察されない [Fig. 8, (E)]。

Juang らは¹²⁴⁾¹²⁵⁾、溶媒留去法に近い手法で D2EHPA を XAD-2 と XAD-4 に含浸し、その Zn(II) と Cu(II) に対する反応機構を、単独系と二元系とに分けて詳細に調べている。その結果、二元系における初期反応速度比が、それぞれの単独系の初期反応速度から予想される値と大きく異なり、特に Cu(II) に対して Zn(II) 濃度が高い場合に、Zn(II) の初期反応速度が小さくなると報告している。この理由は明らかにされていないが、錯体の構造が細孔内の拡散に与える影響が一つの可能性として挙げられている。この場合も、D2EHPA 量が少ない条件下では、小さな反応速度が得られている。彼らは反応速度と細孔内の試薬の存在状態とを特に関連付けて論じていないが、前述の PC-88A の系と同様の影響が現れているのは容易に推察できる。更に、彼らは反応の活性化エネルギー (E_a) に関する考察から (Fig. 9)、Zn(II) の吸着に対する E_a 値は 62.4 ~ 418 kcal mol⁻¹、Cu(II) に対するそれは 8.8 ~ 10.5 kcal mol⁻¹ であり、それぞれ、錯形成反応律速、粒子内拡散と錯形成反応との混合律速と結論している。この結果は、粒子内拡散や境界膜拡散モデルで説明されるほかの多くの系とは異なり、試薬含浸樹脂の吸着特性が、必ずしも一筋縄では解釈できない要素を含んでいることの証左であると思われる。

以上述べてきたように、試薬含浸樹脂では、基体や試薬の種類、試薬含浸量、含浸方法などが、その金属イオン吸着の平衡論的、速度論的特性に密接に関係することが明らかとなってきた。しかし、その詳細な関係については、必ずしも明確になっているわけではない。いずれにしても、これらの諸条件に工夫を加えることが、良好な分離濃縮特性を持った材料の開発にとって必要かつ重要な要素であると考えられる。

4 おわりに

本稿で概観したキレート樹脂や試薬含浸樹脂などの固体吸着材は、1) 金属イオン選択性が高い、2) 分離に際して大量の有機溶媒を必要としない、3) 濃縮倍率が高い、4) 連続処理などの操作が行いやすい、など多くの利点を持つ分離材である。

キレート樹脂の開発の考え方に、高い選択性を得るために複雑な構造のキレート形成基を持つキレート樹脂を目指す立場があるが、本稿で紹介してきたように、比較的単純な配位基を持つキレート樹脂でも、高い選択性を発揮する可能性は十分にありうる。複雑な構造のキレート形成基を

Fig. 9 Temperature dependence of the sorption rates of Zn(II) and Cu(II) at different pH values (Reproduced from ref. 125: *React. Funct. Polym.*, **34**, 93 (1997) with permission from Elsevier Science B. V.)

持つキレート樹脂は、一般に製造コストがかさむ傾向にあり、そのためにも配位基が置かれる化学的・物理的環境に工夫を加えて、より実用的なキレート樹脂を開発する必要は大きいと思われる。

また、配位性官能基の置かれる環境が固体吸着材の性能に大きく影響していることは、試薬含浸樹脂でも同様であることが分かってきた。優れた分離特性を示す試薬含浸樹脂の調製には、含浸する試薬や担体の選定ばかりでなく、含浸方法の吟味も重要であることが示唆されている。

はじめに述べたように、これらの固体吸着材は、超微量金属イオンの予備濃縮のほか、有害金属イオンの除去、希少金属資源の回収、などの幅広い用途に適用できる有用な分離材である。したがって、煩雑な操作とコストのかさむ計測手段が敬遠される最近の分析技術の流れの中でも、十分活躍できる要素を持った分離技術として、本稿で紹介したような、固体吸着材を利用するより優れた手法の出現が期待されている。

文 献

- 1) 吉村和久, 松岡史郎, 天日美薫: *ぶんせき (Bunseki)*, **1998**, 430.
- 2) 糠塚いそし: *ぶんせき (Bunseki)*, **1997**, 583.
- 3) 妹尾 学, 阿部光雄, 鈴木 喬: “イオン交換”, (1991), (講談社).
- 4) A. Clearfield: “*Inorganic Ion Exchange Materials*”, (1982), (CRC Press, Boca Raton).
- 5) H. P. Gregor, M. Taifer, L. Citarel, E. I. Backer: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2834 (1952).
- 6) H. Small: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 232 (1961).
- 7) T. M. Suzuki, H. Matsunaga: *Trends in Inorganic*

Chemistry, **2**, 33 (1991).

- 8) 寺田喜久雄: *ぶんせき (Bunseki)*, **1993**, 514.
- 9) 寺田喜久雄: *表面*, **27**, 360 (1989).
- 10) 平山和雄: *ぶんせき (Bunseki)*, **1993**, 533.
- 11) 井上勝利, 馬場由成: *J. Ion Exchange*, **8**, 115 (1997).
- 12) 北条舒正: “キレート樹脂・イオン交換樹脂”, (1976), (講談社).
- 13) 三枝武夫, 土田英俊, 平井英史: “高分子金属錯体”, 化学増刊 **77** (1978), (化学同人).
- 14) R. Shah: *S. Devi, Talanta*, **45**, 1089 (1998).
- 15) X. Luo, Z. Su, W. Gao, G. Zhan, X. Chang: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **344**, 252 (1992).
- 16) A. B. Moustafa, A. Faizalla: *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 149 (1999).
- 17) S. Samal, R. R. Das, D. Sahoo, S. Acharya, R. L. Panda, R. C. Rout: *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1437 (1996).
- 18) 吉田 烈, 林 健司, 前田弘憲, 相良文雄, 石井大道, 上野景平: *日本化学会誌*, **1993**, 549.
- 19) T. M. Suzuki, T. Yokoyama: *Polyhedron*, **2**, 127 (1983).
- 20) F. Gao, Y. Xu: *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 931 (1997).
- 21) T. Hayashita, K. Yamasaki, X. Huang, R. A. Bartsch: *Chem. Lett.*, **1993**, 1487.
- 22) H. Nishiide, E. Tsuchida: *Macromol. Chem.*, **177**, 2295 (1976).
- 23) D. A. Harkins, G. K. Schweitzer: *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 345 (1991).
- 24) Y. Fujii, H. Maie, S. Kumagai, T. Sugai: *Chem. Lett.*, **1992**, 995.
- 25) R. A. Bartsch, M. Maeda: “*Molecular and Ionic Recognition with Imprinted Polymers*”, ACS Symposium Series 703, (1997), (Am. Chem. Soc., Washington D.C.).
- 26) X. Zeng, G. M. Murray: *Sep. Sci. Tech.*, **31**, 2403 (1996).
- 27) H. Chen, M. M. Olmsted, R. L. Albright, J. Devenyi, R. H. Fish: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 642 (1997).
- 28) H. Kido, T. Miyajima, K. Tsukagoshi, M. Maeda, M. Takagi: *Anal. Sci.*, **8**, 749 (1992).
- 29) 城戸弘胤, 園田英博, 塚越一彦, 前田瑞夫, 高木誠, 牧 秀志, 宮島 徹: *高分子論文集*, **50**, 403 (1993).
- 30) M. Maeda, M. Murata, K. Tsukagoshi, M. Takagi: *Anal. Sci.*, **10**, 113 (1994).
- 31) K. Y. Yu, K. Tsukagoshi, M. Maeda, M. Takagi: *Anal. Sci.*, **8**, 701 (1992).
- 32) K. Tsukagoshi, K. Y. Yu, M. Maeda, M. Takagi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 114 (1993).
- 33) K. Tsukagoshi, K. Y. Yu, M. Maeda, M. Takagi, T. Miyajima: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3095 (1995).
- 34) Y. Koide, H. Senba, H. Shosenji, M. Maeda, M. Takagi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 125 (1996).
- 35) K. Uezu, H. Nakamura, M. Goto, M. Murata, M. Maeda, M. Takagi, F. Nakashio: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **27**, 436 (1994).
- 36) M. Murata, S. Hijiya, M. Maeda, M. Takagi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 637 (1996).
- 37) M. Yoshida, K. Uezu, M. Goto, F. Nakashio: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **29**, 436 (1996).
- 38) K. Uezu, H. Nakamura, J. Kanno, T. Sugo, M. Goto, F. Nakashio: *Macromolecules*, **30**, 3888 (1997).
- 39) M. Yoshida, K. Uezu, M. Goto, F. Nakashio: *J. Polym.*

- Sci. Part A*, **36**, 2727, (1998).
- 40) M. Yoshida, K. Uezu, M. Goto, S. Furusaki: *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1223 (1999).
- 41) M. Yoshida, K. Uezu, M. Goto, S. Furusaki: *Macromolecules*, **32**, 1237 (1999).
- 42) G. D. Saunders, S. P. Foxon, P. H. Wolton, M. J. Joyce, S. N. Port: *Chem. Commun.*, **2000**, 273.
- 43) I. Yoshida, K. Ueno, H. Kobayashi: *Sep. Sci. Technol., Selective*, **13**, 183 (1978).
- 44) M. Chanda, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel: *React. Polym.*, **1**, 183 (1983).
- 45) M. Chanda, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel: *React. Polym.*, **2**, 175 (1984).
- 46) M. Chanda, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel: *React. Polym.*, **7**, 251 (1988).
- 47) T. Yokoyama, M. Kanesato, T. Kimura, T. M. Suzuki: *Chem. Lett.*, **1990**, 693.
- 48) H. Matsunaga, T. Yokoyama, R. J. Eldridge, B. A. Bolto: *React. & Funct. Polym.*, **29**, 167 (1996).
- 49) 松永英之, 横山敏郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 999 (1998).
- 50) C. Liu, C. Hu, K. Yeh, M. Chen: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **339**, 877 (1991).
- 51) J. Lu, Z. Zhang: *Anal. Chim. Acta*, **318**, 175 (1996).
- 52) T. M. Suzuki, T. Yokoyama: *Polyhedron*, **2**, 127 (1983).
- 53) T. M. Suzuki, T. Yokoyama: *Polyhedron*, **3**, 939 (1984).
- 54) M. Nishizawa, T. Yokoyama, T. Kimura, T. M. Suzuki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2859 (1984).
- 55) T. M. Suzuki, Y. Sato, H. Matsunaga, T. Yokoyama, T. Kimura: *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **7**, 105 (1989).
- 56) R. Pathak, G. N. Rao: *Anal. Chim. Acta*, **335**, 283 (1996).
- 57) Y. Inoue, H. Kumagai, Y. Shimomura, T. Yokoyama, T. M. Suzuki: *Anal. Chem.*, **68**, 1517 (1996).
- 58) 松下隆之, 庄野利之: 化学, **33**, 570 (1978).
- 59) 松下隆之, 庄野利之: 化学, **37**, 326 (1982).
- 60) 板垣孝治, 大内英良: 化学工学, **47**, 14 (1983).
- 61) 鈴木敏重, 松永英之: *ぶんせき (Bunseki)*, **1984**, 736.
- 62) 大井尚文: *ぶんせき (Bunseki)*, **1985**, 785.
- 63) 松永英之: *ぶんせき (Bunseki)*, **1996**, 973.
- 64) R. Shah, S. Devi: *Anal. Chim. Acta*, **341**, 217 (1997).
- 65) C. H. Lee, M. Y. Suh, K. S. Joe, T. Y. Eom, W. Lee: *Anal. Chim. Acta*, **351**, 57 (1997).
- 66) R. Saxena, A. K. Singh, S. S. Sambi: *Anal. Chim. Acta*, **295**, 199 (1994).
- 67) J. R. Kaczvinsky, Jr., J. S. Fritz, D. D. Walker, M. A. Ebra: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **116**, 63 (1987).
- 68) S. N. Willie, R. E. Sturgeon, S. S. Berman: *Anal. Chim. Acta*, **149**, 59 (1983).
- 69) J. R. Parrish: *Anal. Chem.*, **54**, 1890 (1982).
- 70) M. Chanda, G. L. Rempel: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2574 (1995).
- 71) T. S. Lee, S. I. Hong: *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 311 (1995).
- 72) H. Kumagai, M. Yamanaka, T. Sakai, T. Yokoyama, T. M. Suzuki, T. Suzuki: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 579 (1998).
- 73) H. Obata, H. Karatani, E. Nakayama: *Anal. Chem.*, **65**, 1524 (1993).
- 74) W. M. Landing, C. Maraldson, N. Paxeus: *Anal. Chem.*, **58**, 3031 (1986).
- 75) A. R. Bowie, E. P. Achterberg, R. F. C. Mantoura, P. J. Worsfold: *Anal. Chim. Acta*, **361**, 189 (1998).
- 76) F. M. Fernandez, J. D. Stripeikis, M. B. Tudino, O. E. Troccoli: *Analyst (London)*, **122**, 679 (1997).
- 77) R. Shah, S. Devi: *Analyst (London)*, **121**, 807 (1996).
- 78) R. Shah, S. Devi: *Anal. Chim. Acta*, **341**, 217 (1997).
- 79) M. Pesavento, A. Profumo, R. Biesuz: *Talanta*, **35**, 431 (1988).
- 80) M. Pesavento, A. Profumo, C. Riolo, T. Soldi: *Analyst (London)*, **114**, 623 (1989).
- 81) M. Pesavento, R. Biesuz: *React. Polym.*, **14**, 239 (1991).
- 82) M. Pesavento, T. Soldi, A. Profumo: *Talanta*, **39**, 943 (1992).
- 83) M. Pesavento, R. Biesuz, M. Gallorini, A. Profumo: *Anal. Chem.*, **65**, 2522 (1993).
- 84) B. L. Rivas, H. A. Maturana, E. Pereira: *Angew. Macromol. Chem.*, **220**, 61 (1994).
- 85) F. G. Helfferich: *J. Phys. Chem.*, **69**, 1178 (1965).
- 86) G. Schmuckler, S. Goldstein: "Ion Exchange and Solvent Extraction", Edited by J. Marinsky, Y. Marcus, Vol. 7, Chapter 1, (1974), (Marcel Dekker, New York).
- 87) G. E. Boyed, A. W. Adamson, J. Schubert: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2818 (1947).
- 88) G. E. Boyed, L. S. Meyers, Jr., A. W. Adamson: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2854 (1947).
- 89) G. E. Boyed, L. S. Meyers, Jr., A. W. Adamson: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4807 (1950).
- 90) R. Purohit, S. Devi: *Analyst (London)*, **116**, 825 (1991).
- 91) C. Lee, J. Kim, M. Suh, W. Lee: *Anal. Chim. Acta*, **339**, 303 (1997).
- 92) A. Denizili, K. Kesenci, M. Y. Arica, B. Salih, V. Hasirci, E. Piskin: *Talanta*, **46**, 551 (1998).
- 93) 鈴木敏重, 和久井喜人, 松永英之: 表面, **30**, 695 (1992).
- 94) J. L. Cortina, A. Warshawsky: *Ion Exch. Solvent Extr.*, **13**, 195 (1997).
- 95) 松枝隆彦, 森本昌宏: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **27**, 312 (1978).
- 96) 奥谷忠雄, 大石保雄, 内田圭一, 新井信正: 日本化学会誌, **1986**, 853.
- 97) S. Blain, P. treguer: *Anal. Chim. Acta*, **308**, 425 (1995).
- 98) M. Kubota, K. Matsumoto, K. Terada: *Anal. Sci.*, **3**, 45 (1987).
- 99) K. Terada, K. Matsumoto, H. Kimura: *Anal. Chim. Acta*, **153**, 237 (1983).
- 100) J. R. Parrish: *Anal. Chem.*, **49**, 1189 (1977).
- 101) D. S. Flett: *Chem. & Ind.*, **6**, 641 (1977).
- 102) A. Warshawsky: *Talanta*, **21**, 962 (1974).
- 103) K. Brajtar, E. Olbrych-Sleszynska, M. Staskiewicz: *Talanta*, **35**, 65 (1988).
- 104) J. L. Cortina, N. Miralles, A. Sastre, M. Aguilar, A. Profumo, M. Pesavento: *React. Polym.*, **18**, 67 (1992).
- 105) Y. Wakui, H. Matsunaga, T. M. Suzuki: *Anal. Sci.*, **4**, 325 (1988).
- 106) R. M. C. Sutton, S. J. Hill, P. Jones, A. Sanz-Medel: *J. Chromatogr. A*, **816**, 286 (1998).
- 107) 井手俊輔, 矢野太陸, 上野景平: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **25**, 820 (1976).
- 108) P. Bermejo-Barrera, G. Gonzalez-Campos, M. Ferron-

- Novais, A. Bermejo-Barrera: *Talanta*, **46**, 1479 (1998).
- 109) J. Chwastowska, A. Rogowska, E. Sterlinska, J. Dudek: *Talanta*, **49**, 837 (1999).
- 110) Y. Wakui, S. A. Ndiaye, H. Matsunaga, T. Yokoyama, K. Akiba: *Anal. Sci.*, **14**, 299 (1998).
- 111) L. W. Green, N. L. Elliot, T. H. Longhurst: *Anal. Chem.*, **55**, 2394 (1983).
- 112) R. E. Louis, G. Duyckaerts: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **90**, 105 (1985).
- 113) E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond: *Anal. Chim. Acta*, **266**, 25 (1992).
- 114) 吉田 烈, 林 健司, 相良文雄, 石井大道, 上野景平: 日本化学会誌, **1993**, 593.
- 115) J. Shibata, S. Matsumoto, H. Yamamoto: *Sol. Extr. Res. & Dev., Jpn.*, **7**, 167 (2000).
- 116) S. Gonzalez-Luque, M. Streat: *Hydrometallurgy*, **11**, 227 (1983).
- 117) S. Belfer, E. Korngold, Y. Egozy: "IonExchange. Technology", Edited by D. Naden, M. Streat, (1984), (Horwood).
- 118) G. Cote, F. Laupretre, C. Chassagnard: *React. Polym.*, **5**, 141 (1987).
- 119) H. Matsunaga, Y. Wakui, T. M. Suzuki: "Solvent Extraction in the Process Industries" Vol. 1 Proceedings of ISEC'93, 615 (1993).
- 120) K. Jeberak, L. Hankova, A. G. Strikovsky, A. Warshawsky: *React. Funct. Polym.*, **28**, 201 (1996).
- 121) E. Castillo, M. Granados, M.; M. D. Prat, J. L. Cortina: *Spec. Publ.- R. Soc. Chem.*, **239** (Advances in Ion Exchange for Industry and Research), 35 (1999).
- 122) J. L. Cortina, N. Miralles: *Solvent Extr. & Ion Exchange*, **15**, 1067 (1997).
- 123) 松永英之, Adel Ali Ismail, 和久井喜人, 横山敏郎: 日本分析化学会第48年会講演要旨集, p. 291 (1999).
- 124) R. Juang, S. Lee: *React. Funct. Polym.*, **29**, 175 (1996).
- 125) R. Juang, M. Chen: *React. Funct. Polym.*, **34**, 93 (1997).
- 126) T. Hayashita, K. Yamasaki, K. Kunogi, K. Hiratani, X. Huang, Y. Jang, D. E. McGowen, R. A. Bartsch: *Supramol. Chem.*, **6**, 347 (1996).
- 127) J. Suh, M. Kim, J. Lim, Lee, Chang-Hun; W. Lee: *Anal. Sci. Technol.*, **8**, 397 (1995).
- 128) Z. Su, X. Chang, G. Zhan, X. Luo, Q. Pu: *Anal. Chim. Acta*, **310**, 493 (1995).
- 129) Z. Li, F. Zhang, T. Yang: *Fenxi Ceshi Xuebao*, **13**, 15 (1994); Chem. Abstr. No. 122: 229519.
- 130) R. Saxena, A. K. Singh, D. P. S. Rathore: *Analyst* (Cambridge), **120**, 403 (1995).
- 131) P. K. Tewari, A. K. Singh: *Analyst* (Cambridge), **124**, 1847 (1999).
- 132) C. Lee, M. Suh, K. Joe, T. Eom, W. Lee: *Anal. Chim. Acta*, **351**, 57 (1997).
- 133) C. Lee, M. Suh, J. Kim, D. Kim, W. Kim: *Anal. Chim. Acta*, **382**, 199 (1999).
- 134) K. Okamura, T. Gamou, H. Obata, E. Nakayama, H. Karatani, Y. Nozaki: *Anal. Chim. Acta*, **377**, 125 (1998).
- 135) A. R. Bowie, E. P. Achterberg, R. F. C. Mantoura, P. J. Worsfold: *Anal. Chim. Acta*, **361**, 189 (1998).
- 136) V. G. Akerkar, N. B. Karalkar, R. K. Sharma, M. M. Salunkhe: *Talanta*, **46**, 1461 (1998).
- 137) D. Baralkiewicz, J. Siepak: *Chem. Anal. (Warsaw)*, **40**, 195 (1995); Chem. Abstr. No. 123: 65334.
- 138) R. M. Cespon-Romero, M. C. Yebra-Biurrun, M. P. Bermejo-Barrera: *Anal. Chim. Acta*, **327**, 37 (1996).
- 139) M. F. Enriquez-Dominguez, M. C. Yebra-Biurrun, M. P. Bermejo-Barrera: *Analyst* (Cambridge), **123**, 105 (1998).
- 140) K. Dev, G. N. Rao: *Talanta*, **43**, 451 (1996).
- 141) N. V. Jarvis, J. M. Wagener, R. D. Hancock: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **13**, 591 (1995).
- 142) N. Thiagarajan, M. Subbaiyan: *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1195 (1993).
- 143) T. Lee, S. Hong: *Polym. Bull. (Berlin)*, **32**, 273 (1994).
- 144) T. Lee, S. Hong: *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 311 (1995).
- 145) T. Lee, S. Hong: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 203 (1995).
- 146) A. Varadharaj, S. Lahiri, R. Mevyyappan, S. Pitchumani: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **67**, 149 (1996).
- 147) U. Schilde, E. Uhlemann: *React. Polym.*, **20**, 181 (1993).
- 148) U. Schilde, H. Kraudelt, E. Uhlemann: *React. Polym.*, **22**, 101 (1994).
- 149) M. Pobi, J. Das: *Anal. Lett.*, **26**, 793 (1993).
- 150) K. Dev, G. N. Rao: *Analyst* (Cambridge), **120**, 2509 (1995).
- 151) S. Hirata, H. Yoshihara, M. Aihara: *Talanta*, **49**, 1059 (1999).
- 152) B. L. Rivas, H. A. Maturana, E. Pereira: *Angew. Makromol. Chem.*, **220**, 61 (1994).
- 153) K. Naka, Y. Tachiyama, K. Hagihara, Y. Tanaka, M. Yoshimoto, A. Ohki, S. Maeda: *Polym. Bull. (Berlin)*, **35**, 659 (1995).
- 154) K. A. K. Ebraheem, S. T. Hamdi: *React. Funct. Polym.*, **34**, 5 (1997).
- 155) J. Lim, M. Kim, C. Lee, W. Lee: *Anal. Sci. Technol.*, **9**, 279 (1996).
- 156) J. Lim, K. Seol, H. An, K. Chung, C. Lee, W. Lee: *Anal. Sci. Technol.*, **9**, 364 (1996).
- 157) B. Zhang, Y. Zhang, M. Grote, A. Kettrup: *React. Polym.*, **22**, 115 (1994).
- 158) C. Wang, G. Yang, P. Ji, S. Song: *Lizi Jiaohuan Yu Xifu*, **13**, 405 (1997); Chem. Abstr. No. 128: 295518.
- 159) M. T. S. Cordero, E. I. V. Alonso, P. C. Rudner: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1033 (1999).
- 160) W. Sun, Z. Shen, Y. Zhang: *Gaofenzi Xuebao*, **1996**, 216; Chem. Abstr. No. 125: 12145.
- 161) R. Shah, S. Devi: *Analyst* (Cambridge), **121**, 807 (1996).
- 162) R. Shah, S. Devi: *Anal. Chim. Acta*, **341**, 217 (1997).
- 163) R. Shah, S. Devi: *Talanta*, **45**, 1089 (1998).
- 164) K. Jin, S. Lu: *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **36**, 233 (1995).
- 165) V. K. Jain, S. S. Sait, P. Shrivastav, Y. K. Agrawal: *Talanta*, **45**, 397 (1997).
- 166) V. K. Jain, S. S. Sait, P. Shrivastav, Y. K. Agrawal: *Sep. Sci. Technol.*, **33**, 1803 (1998).
- 167) B. Konar, S. Basu: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **348**, 281 (1994).
- 168) W. Sun, Z. Shen, J. Shi, Y. Zhang: *Gongneng Gaofenzi Xuebao*, **9**, 516 (1996); Chem. Abstr. No. 127: 263413.
- 169) Z. Jiang, B. Hu: *Fenxi Shiyanshi*, **14**, 1 (1995); Chem. Abstr. No. 123: 17284.
- 170) Y. Hou, G. Xu, Y. Li, G. Cui, T. Zhang, Y. Yan: *Guangpu Shiyanshi*, **16**, 429 (1999); Chem. Abstr. No.

- 131: 251826.
- 171) R. Compano, R. Ferrer, J. Guiteras, M. D. Prat: *Analyst* (Cambridge), **119**, 1225 (1994).
- 172) K. Zhang, Q. Sun, C. Bao, L. Wang: *Yejin Fenxi*, **17**, 1 (1997); Chem. Abstr. No. 129: 30369.
- 173) J. L. Cortina, N. Miralles: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **15**, 1067 (1997).
- 174) N. Kabay, M. Demircioglu, H. Ekinici, M. Yuksel, M. Saglam, M. Streat: *React. Funct. Polym.*, **38**, 219 (1998).
- 175) H. Kitazaki, M. Ishimaru, K. Inoue, K. Yoshida, S. Nakamura: *Value Adding Solvent Extr.*, Proceedings of ISEC'96, Volume 2, 1667 (1996).
- 176) A. G. Strikovskiy, K. Jerabek, J. L. Cortina, A. M. Sastre, A. Warshawsky: *React. Funct. Polym.*, **28**, 149 (1996).
- 177) R. Juang, S. Lee: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **66**, 153 (1996).
- 178) T. Kimura, J. Akatsu: *Process Metall.*, 7A (*Solvent Extr. 1990, Pt. A*), 723 (1992).
- 179) Y. Wakui, S. A. Ndiaye, H. Matsunaga, T. Yokoyama, K. Akiba: *Anal. Sci.*, **14**, 299 (1998).
- 180) A. M. Naghmush, M. Trojanowicz, E. Olbrych-Sleszynska: *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 323 (1992).
- 181) A. Inoue, S. Hatae, M. Kawahara: *Shigen to Sozai*, **114**, 819 (1998).
- 182) J. Chwastowska, A. Rogowska, E. Sterlinska, J. Dudek: *Talanta*, **49**, 837 (1999).
- 183) J. L. Cortina, N. Miralles, M. Aguilar, A. Warshawsky: *React. Funct. Polym.*, **27**, 61 (1995).
- 184) X. Mao, F. Tang, C. Zhou, J. Zhou: *Lizi Jiaohuan Yu Xifu*, **10**, 359 (1994); Chem. Abstr. No. 123: 85287.
- 185) Y. Wakui, H. Matsunaga, T. M. Suzuki: *Process Metall.*, 7A (*Solvent Extr. 1990, Pt. A*), 937 (1992).
- 186) Y. Wakui, H. Matsunaga, T. M. Suzuki: *Anal. Sci.*, **5**, 189 (1989).
- 187) 芝田隼次, 長坂岳志, 真下美紀: 資源と素材, **110**, 191 (1994).
- 188) M. Mashimo, S. Segawa, T. Nagasaka, J. Shibata: *Proc. Symp. Solvent Extr.*, **1994**, 15.
- 189) 芝田隼次, 松本茂野, 中山紀彦, 真下美紀, 山本秀樹: 資源と素材, **112**, 873 (1996).
- 190) H. Hasimoto, T. Odashima, H. Ishii: *Proc. Symp. Solvent Extr.*, **1993**, 27.
- 191) X. Mao, F. Tang, H. Chen: *Fenxi Huaxue*, **24**, 563 (1996); Chem. Abstr. No. 125: 25114.
- 192) J. Chwastowska, W. Zmijewska, E. Sterlinska: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **196**, 3 (1995).
- 193) I. E. De Vito, A. N. Masi, R. A. Olsina: *Talanta*, **49**, 929 (1999).
- 194) J. L. Cortina, N. Miralles, A. M. Sastre, M. Aguilar: *React. Funct. Polym.*, **32**, 221 (1997).
- 195) X. Mao, J. Du, Y. Wu: *Yejin Fenxi*, **18**, 24 (1998); Chem. Abstr. No. 130: 60288.

要 旨

金属イオンに対して選択的なイオン交換特性を示す固相吸着材の中から、いわゆる狭義のキレート樹脂である共有結合型キレート樹脂と、その拡張型である試薬含浸型キレート樹脂とを取り上げ、その開発の流れと現状の問題点、そして将来への展望について概説した。キレート樹脂のような固相分離材を用いれば、簡素で環境汚染の少ない分離濃縮操作を実現できる。固相分離濃縮法は、このような理由から21世紀の中心的分離手法の一つとなる可能性を秘めた手法であり、キレート樹脂はその代表的構成要素となりうる分離材である。いずれの型のキレート樹脂においても、金属イオンを認識する官能基の種類が極めて多様化しており、高機能化の試みが続けられている。特に、共有結合型キレート樹脂は、分子刷り込み (molecular imprinting) 法による合成がその特性の向上に大きく寄与する可能性があること、また試薬含浸型キレート樹脂の調製では、樹脂内における試薬の存在状態を制御することが機能化の有力手段であることを紹介した。