報 文

チオグリコール酸を化学修飾したキレート繊維による鉛及び銅の固相抽出

竹森 茂夫¹, 山田 孝二², 伊藤 治³, 南部 信義³, 赤間 美文^{®1}

Solid-phase extraction of lead and copper by chelating cellulose functionalized with thioglycollic acid

Shigeo TAKEMORI¹, Kouji YAMADA², Osamu ITOH³,
Nobuyoshi NANBU³ and Yoshifumi AKAMA¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Meisei University, 2-1-1, Hodokubo, Hino-shi, Tokyo 191-8506

² Chelest Corporation, 6-3, Kobuna-cho, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103-0024

³ Chubu Chelest Co. Ltd., 3-3-3, Hinagahigashi, Yokkaichi-shi, Mie 510-0886

(Received 1 March 2004, Accepted 20 April 2004)

A chelating cellulose (SRY-Cell) containing thioglycollic acid as the chelating group was synthesized and studied for its sorption efficiencies with respect to Pb and Cu from an aqueous solution in both batch and column experiments. The influence of the pH on the adsorption, 250 µg each of Pb and Cu on SRY-Cell (0.1 g) from a 100 ml solution was studied in the pH range of 1.2~10.8 by a batch process. Pb and Cu were quantitatively retained on the proposed adsorbent at pH > 5. The effects of the flow rate of the sample solution through a column (polypropylene syringe, 78 × 16 mm i.d., 1.0 g of SRY-Cell was packed) were studied over the range of 10~30 ml min⁻¹. The retention of these metals on the SRY-Cell was not affected by the flow rate of the sample solution up to 30 ml min⁻¹. Based on these results, the solution passed through the column at a flow rate of about 15 ml min⁻¹. The extracted metals were stripped from the column using 20 ml of 1 M HCl at a flow rate of 5.0 ml min⁻¹. The maximum sorption capacities were found to be 0.89 mmol g⁻¹ and 0.64 mmol g⁻¹ for Pb and Cu, respectively. The adsorbent was chemically stable and the adsorption-desorption cycles could be repeated at least 20 times. The method was applied to the concentration and determination of Pb and Cu in solar salt and water samples.

Keywords : lead; copper; thioglycollic acid; SRY-Cell; solid phase extraction.

1 緒 言

環境水中の金属を定量する手段としては、選択性、感度、操作性などの点で優れている原子吸光法あるいは誘導結合プラズマ発光分光分析法が一般的である。しかし、低濃度の金属を定量する場合や多量の塩類が共存する場合には目的元素をあらかじめ分離濃縮する必要がある。目的成

分を分離濃縮する方法には、溶媒抽出法、固相抽出法などがあり、様々な分野で広く利用されている。その中で固相抽出法は目的成分の高い濃縮やオンライン分析^{1)~3)}が可能であること、更に有機溶媒を使用しないなどの特長を有している。これまでに微量金属を分離分析する目的で様々な吸着剤が開発されている。例えば、イミノジ酢酸を官能基とする吸着剤^{4)~8)}あるいはシリカゲル⁹⁾¹⁰⁾、キトサン¹¹⁾などにキレート官能基を化学修飾した吸着剤がある。しかし、配位子結合型吸着剤は調製が煩雑であるため、抽出試薬をシリカゲル^{12)~14)}、多孔性高分子樹脂¹⁵⁾、活性炭¹⁶⁾などに担持させた吸着剤も開発されている。著者らは、これ

¹ 明星大学理工学部化学科: 191-8506 東京都日野市程久保 2-1-1

² キレスト株式会社: 103-0024 東京都中央区日本橋小舟町 6-3

³ 中部キレスト株式会社: 510-0886 三重県四日市市日永東 3-3-3

Fig. 1 Structure of SRY-Cell

までにシリカゲル¹³⁾及びスチレン-ジビニルベンゼン系ダイイオン HP 20¹⁷⁾ にキレート試薬として β -ジケトンを担当した吸着剤を開発した。担体にキレート試薬を物理的に担持する調製法は極めて容易な方法であるが、キレート試薬が離脱しやすいという欠点がある。そこで、キレート官能基を化学修飾した吸着剤の開発を目的として研究を行っている。これまでに植物繊維にイミノジ酢酸を化学修飾したキレストファイバー IRY^{7,8)} に注目し、各種金属の吸着特性を調べてきた。キレストファイバー IRY はセルロースが主鎖、キレート官能基は側鎖となっており、その自由度が高く金属イオンを吸着しやすい構造となっている。更に吸着速度が高く、短時間で金属イオンの分離濃縮が可能な上に、低濃度の金属イオンに対しても優れた吸着能力を示すなどの利点がある。

今回は、吸着剤の開発に関する研究の一環として植物繊維に架橋剤を重合させた後、キレート官能基としてチオグリコール酸を化学修飾した吸着剤 (SRY-Cell) を合成し、その吸着特性を調べた。SRY-Cell の合成法¹⁸⁾ は既に報告されているが、金属に対する吸着特性はほとんど検討されていない。SRY-Cell の構造は Fig. 1 に示されるような構造であると考えられ、硫黄原子も金属との結合に関与していると思われる。したがって、本吸着剤は、ソフトな金属イオンに対して選択性を有することが期待される。

SRY-Cell により鉛及び銅を吸着する際の基礎的条件を検討し、更に他の吸着剤との比較を行った。鉛は有害重金属の一つとして特定されている元素で、我が国の水道法に基づく水道の水質基準は 0.01 mg l^{-1} 以下と厳しく設定されている。また、電気部品などにも使用が規制される方向にある。一方、銅の場合、先の水質基準は 1.0 mg l^{-1} 以下と定められている。したがって、これらの金属を除去する方法や分離濃縮する方法の開発は重要である。更に銅の吸着に関しては多くの報告があり、他の吸着剤と新しく開発された吸着剤との性能を比較する上で都合がよい。このような理由でこれら 2 元素を選び吸着実験を進めた。更に本吸着剤の有用性を評価するために実際分析として地下水及

び天日塩中の微量鉛と微量銅の定量を行った。

2 実験

2.1 試薬及び装置

鉛及び銅標準溶液：原子吸光分析用鉛及び銅標準溶液 (1000 mg l^{-1}) を使用時に適宜純水で希釈して用いた。

緩衝溶液：1 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液で pH 2.5~6.0 を調製した。

吸着剤：既報¹⁸⁾ を参考にして合成した。その他の試薬は市販品特級を用いた。

鉛及び銅の定量には日立製 170-30 フレーム原子吸光度計を用いた。pH の測定は堀場製 B-212 を用いた。カラムへの送液には、東京理科機械製マイクロチューブポンプ MP-3 を用いた。

2.2 吸着操作

2.2.1 バッチ法 200 ml 三角フラスコに鉛及び銅をそれぞれ $250 \mu\text{g}$ 含む溶液 5 ml を採取し、これに pH 5.0 の緩衝溶液を 5 ml 加えた後、純水で全量を 100 ml とした。最後に吸着剤 0.1 g 加え、栓をして 90 分間かくはんした。溶液の温度は $20 \sim 25^\circ\text{C}$ である。かくはん終了後、溶液をマイクロフィルター (孔径 $0.45 \mu\text{m}$, 直径 1.3 cm) で汙過し、鉛と銅を原子吸光分析し吸着率を求めた。残りの溶液については pH を測定した。

2.2.2 カラム法 カラム (ポリプロピレン製、長さ 78 mm, 径 16 mm) に合成した吸着剤を 1.0 g 詰めて使用した。なお、吸着剤は 2 枚のディスクフィルター (孔径 $20 \mu\text{m}$, 厚さ 2 mm) で挟み固定し、吸着剤の高さは $2.0 \pm 0.3 \text{ cm}$ に調節した。このカラムに鉛及び銅をそれぞれ 1 mg を含む溶液 100 ml を流量 $15 \pm 1 \text{ ml min}^{-1}$ で送液し両元素を吸着させた。吸着時の溶液の温度は $20 \sim 25^\circ\text{C}$ である。目的元素を吸着させた後、カラム内に少量の純水で洗浄し、1 M HCl 溶液 20 ml を流量 5 ml min^{-1} で流し、鉛及び銅を脱着した。必要な場合には、脱着液を希釈してから目的元素を原子吸光分析した。

3 結果と考察

3.1 吸着剤の赤外吸収 (IR) スペクトル

SRY-Cell 及び M-SRY-Cell (M: Pb, Cu) の IR スペクトルを測定し、それらを比較した。いずれの試料においても、 $\nu_{\text{C=O}}$ に相当する強いピークが 1720 cm^{-1} 付近に認められた。更に鉛と銅が吸着した試料においては、 $\nu_{\text{as CO}_2}$ に相当すると思われるピークが 1570 cm^{-1} 付近に認められた。これは鉛を吸着した試料では明りょうなピークとして観測され、銅の場合には幅広いピークとして観測された。なお、このピークは吸着剤には認められない。また、いずれの試料においても 1390 cm^{-1} 付近には $\nu_{\text{s CO}_2}$ に相当する

弱いピークが観測されるが, 金属が吸着した試料のほうがより大きいピーク強度を示している。

3.2 pHの影響

金属イオンを吸着させる際, 溶液の pH は吸着に大きく影響を与える要因の一つである。そこで鉛及び銅を含む溶液の pH を 1.2~10.8 の間で変化させて, 吸着に及ぼす影響をバッチ法により調べた。なお, pH 1.2~2.3 の領域は 1 M 塩酸を用い, pH 2.5~5.6 の領域は 1 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を用いて調整し, pH 7.5~10.8 の領域は 1 M アンモニア-塩化アンモニウム緩衝溶液を用いて調整した。その結果, 鉛は pH 4.9 以上で, 銅は pH 4.4 以上で吸着率が 96% 以上となった。pH が低いところで吸着率が低いのはチオグリコール酸の -COOH 基のプロトンが解離しにくくなるためと考えられる。溶液の pH と吸着率との関係を Fig. 2 に示した。以後, 鉛と銅を吸着させる

Fig. 2 Effect of pH on the adsorption of 250 µg each of Pb and Cu

Sorbent: 0.1 g, sample volume: 100 ml, stirring time: 90 min, ●: Pb ◇: Cu

際の溶液の pH は約 5 とした。また鉛は pH < 2.5, 銅は pH < 1.6 においてほとんど吸着しないことから, 吸着した元素を脱着させる際には 1M HCl 溶液を用いた。

3.3 かくはん時間の吸着に及ぼす影響

本吸着剤が鉛及び銅を吸着する速さを知るために, 一定のかくはん速度でかくはん時間を種々変化させてその影響を調べた。その結果, 5 分以上のかくはんで鉛, 銅共に 90% 以上吸着できることが分かった。試料溶液の量が増加すれば平衡に達するまでの時間が長くなるので, 今回はかくはん時間を 90 分間とした。本吸着剤が短時間のかくはんで目的元素を定量的に吸着できるのは, 基材のセルロースが多くの水酸基を有するために水との親和性が高く, そのことが反映されたためであると考えられる。

3.4 共存イオンの影響

鉛と銅をそれぞれ 250 µg 含む試料溶液に, 各種金属イオンを単独で 10.0 mg 共存させた際の吸着に及ぼす影響をバッチ法により調べた。その結果, 吸着剤量が 0.1 g の場合に, Al^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} などの 3 価の金属イオンは, 鉛と銅の吸着率を低下させたが, 吸着剤の量を 0.3 g に増加したところ Table 1 に示されるように, 両元素共に吸着率が 90% 以上になった。このように吸着剤の不足から起こる負の影響は, 鉛や銅以外の多くの金属イオンが同じように吸着されることを示している。したがって, 本吸着剤は, 金属イオンを分属的に分離濃縮するのに有効であると考えられる。

3.5 吸着容量

吸着剤の最大吸着容量を求めるために鉛 10 mg を含む

Table 1 Effect of foreign ions on the adsorption of lead and copper

Ion	Added/mg	Pb ²⁺ adsorption, % Amounts of sorbent		Cu ²⁺ adsorption, % Amounts of sorbent	
		0.1 g	0.3 g	0.1 g	0.3 g
Mg ²⁺	10	91.9	94.9	97.4	99.1
Al ³⁺	10	71.9	95.3	58.5	99.4
Ca ²⁺	10	91.5	95.0	97.7	99.2
Cr(VI)	10	93.1	95.1	97.4	98.5
Cr ³⁺	10	67.3	89.6	86.4	97.4
Mn ²⁺	10	91.5	94.3	96.9	98.5
Fe ³⁺	10	89.7	95.8	81.7	97.3
Co ²⁺	10	87.8	92.8	93.6	98.7
Ni ²⁺	10	76.3	91.6	78.5	95.7
Zn ²⁺	10	93.6	95.6	95.9	97.6
Cd ²⁺	10	86.5	94.8	84.2	97.9
In ³⁺	10	75.9	91.9	66.2	94.3
Bi ³⁺	10	75.8	91.4	71.1	96.5

Pb, Cu: 250 µg each; pH: 5; Stirring time: 90 min

Table 2 Analytical results of lead and copper in ground water samples ($n = 3$)

Ground water	Taken/ml	Added/ μg		Found/ μg		Concentration/ $\mu\text{g l}^{-1}$		Recovery, %	
		Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu
1	1000	0	0	4.5 ± 0.25	4.9 ± 0.07	4.5	4.9	92	100
		5	5	9.1 ± 0.03	9.9 ± 0.13				
2	500	0	0	8.3 ± 0.45	1.4 ± 0.20	16.6	2.8	84	98
		5	5	12.5 ± 0.38	6.3 ± 0.11				

Table 3 Analytical results of lead and copper in solar salt sample ($n = 3$)

Solar salt ^{a)}	Added/ μg		Found/ μg		Concentration/ $\mu\text{g g}^{-1}$		Recovery, %	
	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu
30.04 g	0	0	2.8 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.093	0.020	100	98
	5	5	7.8 ± 0.1	5.5 ± 0.3				

a) Imported solar salt from Australia

溶液と銅 4 mg を含むそれぞれの溶液に吸着剤 0.02 g を加え、3 時間かくはんした溶液をマイクロフィルターで汙過した後、汙液中の各元素を原子吸光分析した。その結果、本吸着剤の鉛と銅の吸着容量はそれぞれ 0.89 mmol g^{-1} 、 0.64 mmol g^{-1} であった。これまでに著者らが開発した高分子樹脂にキレート試薬の 1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロンを担持した吸着剤に対する銅の吸着容量 ($5.3 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$)⁶⁾ の約 10 倍であった。また、イミノジ酢酸官能基を有するキレストファイバー IRY に対する鉛の吸着容量は 0.86 mmol g^{-1} であり⁷⁾、同様にイミノジ酢酸をキレート官能基とするムロマック A-1 (見掛け密度 $0.7 \sim 0.8 \text{ g cm}^{-3}$) に対する鉛及び銅の吸着容量¹⁾ は 0.44 meq ml^{-1} 及び 1.01 meq ml^{-1} と報告されている。これらと比較しても SRY-Cell の鉛の吸着容量は高い値であった。

3・6 流量の影響及び吸着剤の繰り返し利用

鉛と銅をそれぞれ 1.0 mg 含む溶液 100 ml を 2・2・2 に示したカラムに通液する際の流量を $10 \sim 30 \text{ ml min}^{-1}$ の範囲で変化させて、吸着に与える影響について検討した。その結果、流量 30 ml min^{-1} (ポンプの最大流量) においても吸着率はほとんど低下しなかった。カラム法で吸着させる際の流量は余裕を持って $15 \pm 1 \text{ ml min}^{-1}$ とした。次に脱着液の量を変えて、カラムに吸着した鉛及び銅それぞれ 1.0 mg の脱着を試みたところ、1 M HCl 5 ml 以上ではほぼ 100% の回収率が得られた。以後、脱着には 1 M HCl 15 ml を用い、その際の流量は約 5.0 ml min^{-1} とした。

更に吸着剤の安定性を見るために、1.0 g の吸着剤をカラムに詰め、吸着と脱着を繰り返し、その性能を調べたところ、吸着-脱着を 1 回とした場合、少なくとも 20 回繰り返し使用しても見掛け上吸着剤の性能に変化は認められ

なかった。これ以上繰り返し利用できるものと考えられる。

3・7 地下水及び天日塩試料への応用

今回合成した SRY-Cell を用いて天日塩及び地下水中の鉛と銅の定量を試みた。地下水 500 ml 又は 1000 ml を 2・2・2 の操作法に従ってカラムに通液し目的元素を吸着させた後、吸着剤から脱着し原子吸光分析した。

一方、天日塩の場合には、試料を 30.0 g 採取し 200 ml の純水に溶解した後、2・2・2 の操作に従って目的金属を吸着させた。更に地下水、天日塩試料をそれぞれ上に示した量と同量採取し、これに既知量の鉛及び銅を添加して回収実験を行った。それらの結果を Table 2 と 3 に示す。銅の回収率はいずれの試料でもほぼ 100% となったが、鉛の回収率は地下水で 84~92% と少し低い値を示した。

4 ま と め

植物繊維にキレート官能基としてチオグリコール酸を化学結合させた吸着剤 (SRY-Cell) を合成した。本吸着剤は、水溶液との親和性に優れ、短時間に目的金属を吸着でき、安定性の面でも優れ、繰り返し利用が可能であった。また鉛、銅以外にも様々な金属イオンを吸着できることが確認できた。

地下水及び天日塩中の微量鉛及び微量銅の濃縮分離に有効であった。本吸着剤は河川水、海水試料などの環境試料中の微量重金属の固相抽出に広く利用できるものと期待される。

文 献

- 1) 平田静子, 加治屋資, 相原将人, 本多和人, 敷野修: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 1091 (2003).
- 2) V. A. Lemos, S. L. C. Ferreira: *Anal. Chim. Acta*, **441**, 281 (2001).
- 3) Y. Okamoto, A. Murota, T. Kumamaru: *Anal. Sci.*, **7**, 879 (1991).
- 4) H. N. Kingston, I. L. Barnes, T. J. Brady, T. C. Rains, A. M. Champ: *Anal. Chem.*, **50**, 2064 (1978).
- 5) 隅田 隆, 中里哲也, 田尾博明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 619 (2003).
- 6) G. I. Tsylin, I. V. Mikhura, A. A. Formanovsky, Y. A. Zolotov: *Mikrochim. Acta [Wien]*, **III**, 53 (1991).
- 7) Y. Akama, K. Yamada, O. Itoh: *Anal. Chim. Acta*, **485**, 19 (2003).
- 8) 赤間美文, 山田孝二, 伊藤 治: 日本海水学会誌, **58**, 52 (2004).
- 9) J. M. Hill: *J. Chromatogr.*, **76**, 455 (1973).
- 10) L. T. Kubota, J. C. Moreira: *Analyst*, **114**, 1385 (1989).
- 11) Y. Inukai, T. Chinen, T. Matsuda, Y. Kaida, S. Yasuda: *Anal. Chim. Acta*, **371**, 187 (1998).
- 12) K. Terada, K. Morimoto, T. Kiba: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1605 (1980).
- 13) A. Tong, Y. Akama, S. Tanaka: *Analyst*, **115**, 947 (1990).
- 14) 佐藤公俊, 後藤 尚: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 735 (1998).
- 15) 松永英之, 鈴木敏重: 日本化学会誌, **1986**, 859.
- 16) 鶴澤 惇, 三田真司, 岩本葉子, 吉村 担, 奥谷忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 493 (1990).
- 17) 安西祐二, 森 優樹, 佐藤健二, 赤間美文: 日本海水学会誌, **56**, 241 (2002).
- 18) キレスト(株), 中部キレスト(株): 日本特許公開公報 (A), 特開 2000-248467 (2000. 9. 12).

要 旨

キレート官能基としてチオグリコール酸を化学結合したセルロース (SRY-Cell) を合成し, バッチ法とカラム法により水溶液中の鉛と銅の吸着挙動を調べた. 鉛, 銅共に 250 μg を含む溶液 100 ml に SRY-Cell を 0.1 g 加え, pH を 1.2~10.8 の範囲で変化させて pH による吸着の影響を調べたところ, 両元素共に pH 5.0 以上ではほぼ定量的に吸着された. 流量を 10~30 ml min^{-1} の範囲で種々変化してカラム (78 $\times$ 16 mm ポリプロピレン製に SRY-Cell 1.0 g 詰めて使用) に通した時の吸着の影響を調べたところ, 30 ml min^{-1} まで吸着に影響を与えなかった. これらの結果より, 溶液をカラムに流す際の流量は約 15 ml min^{-1} とした. カラムからの金属の脱着には, 1 M HCl 溶液 15 ml を用い, 5.0 ml min^{-1} の流量で通液した. 本吸着剤の鉛と銅に対する吸着容量はそれぞれ 0.89 mmol g^{-1} 0.64 mmol g^{-1} であった. 本吸着剤は安定で少なくとも 20 回の繰り返し利用が可能であった. 本法を用いて水試料及び天日塩試料中の鉛と銅の定量を試みた.