

## 9512 海中の微量金属イオンの分離・濃縮のための高性能の金属吸着剤の開発

助成研究者：井上 勝利 (佐賀大学 理工学部)

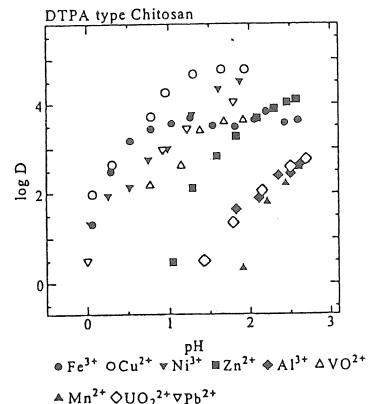
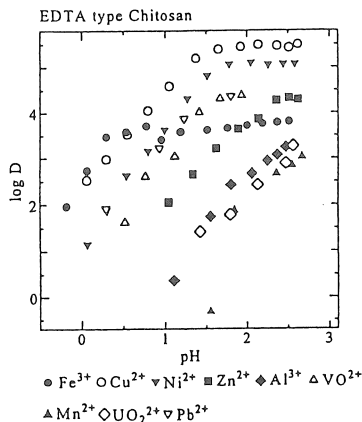
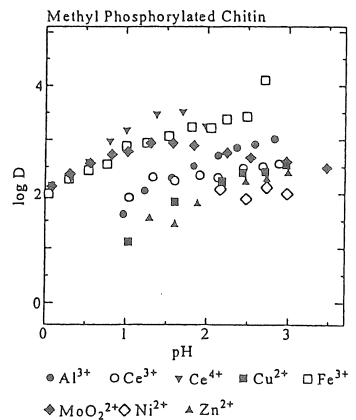
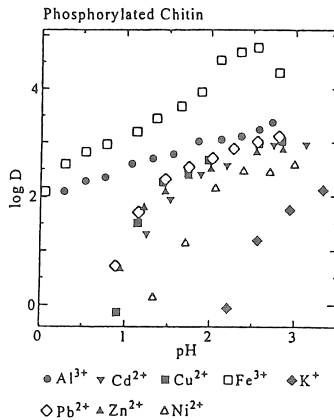
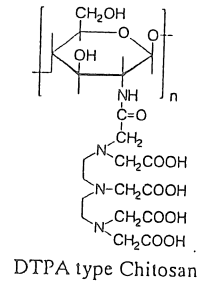
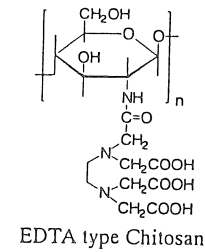
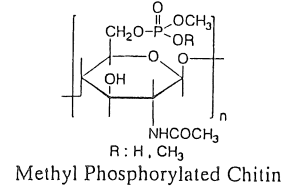
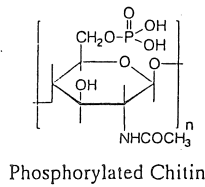
共同研究者：吉塚 和治 (佐賀大学)

大渡 啓介 (佐賀大学)

海水中に非常に希薄な濃度で存在する金属イオンの分析のための分離・前濃縮、あるいは回収、除去のためにエビや蟹の殻の主要成分であるキチンやその加水分解生成物であるキトサンをベースとした高性能の金属吸着剤の開発を試みた。本研究において開発した4種の金属吸着剤の構造を右に示す。

いずれの吸着剤も吸着剤中の水素と金属イオンとの陽イオン交換反応によって金属イオンを吸着するため、水溶液のpHが金属の吸着量に大きく影響する。また塩化物イオンを大量に含有する海水中からの吸着を対象としているので、基礎データを得るために希塩酸水溶液からの各種の金属の吸着挙動を詳細に調べた。以下に各吸着剤における様々な金属イオンの分配比とpHとの関係を示す。

磷酸エステル型キチンでは鉄(III)、セリウム(IV)、モリブデン(VI)等の高原子価の金属に対して高い選択性を有することが判るしかし特にメチル磷酸化キチンにおいて観られるようにpHに対する依存性はそれ程大きくなく、このことは吸着した金属イオンの分離の困難さを示唆している。これに対してEDTA型およびDTPA型キトサンではいずれの金属イオンにおいてもpH=0~2において吸着がpHに大きく依存しており、高濃度の酸により吸着した金属イオンの分離が容易に行われることを示唆している。またこれらの吸着剤において、最近環境規制が強化された重金属である鉛とニッケルに対して非常に高い選択性を有することは注目に値する。





## 9 5 1 2 海水中の微量金属イオンの分離・濃縮のための高性能の金属吸着剤の開発

助成研究者：井上 勝利（佐賀大学 理工学部）

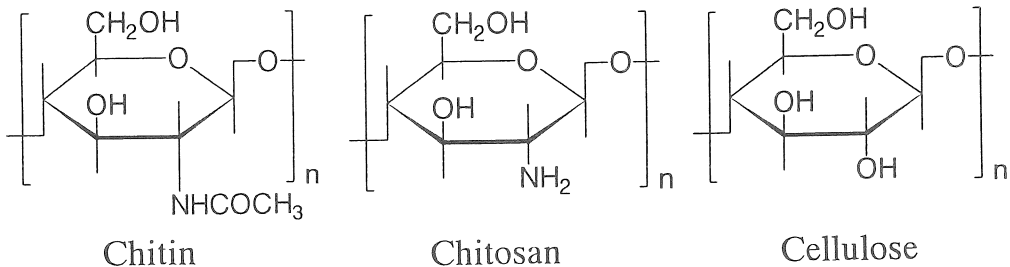
共同研究者：吉塚 和治（佐賀大学）

大渡 啓介（佐賀大学）

## ◇研究目的

最近ロシアによる日本海への放射性廃液の投棄や沈没した原子力潜水艦からの放射性元素の漏出による海洋汚染が深刻に懸念されている。<sup>1)</sup>また例えばキューバのレビス湾のように海岸の近くの鉱山や金属の製錬所からの排出による海洋の重金属汚染も懸念されている。<sup>2)</sup>しかし一方では海水中から希薄濃度のウランやリチウム等の金属の回収は21世紀へ向けた新しいエネルギー源の確保技術として脚光を浴びている。いずれの場合も対象となる金属は非常に希薄な濃度で存在しており、これらの分析のための分離・前濃縮、あるいは回収、除去のためには従来に無い高性能の吸着剤が必要とされる。

キチンは水棲のエビや蟹等や陸棲の昆虫類等、甲殻類の殻の主要成分であり、植物繊維の主成分であるセルロースと並んで地球上で最も豊富に存在するバイオマス資源である。またキトサンはその加水分解生成物である。



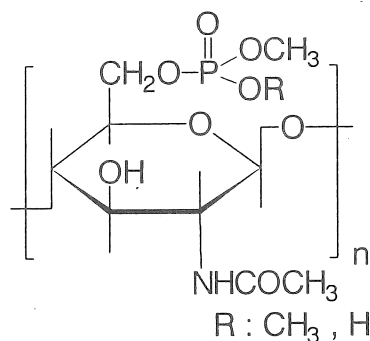
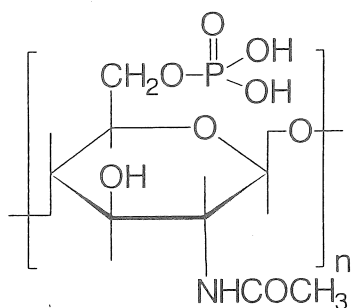
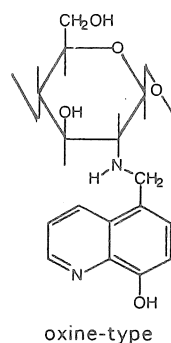
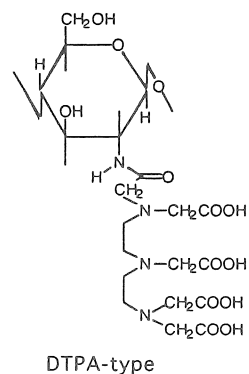
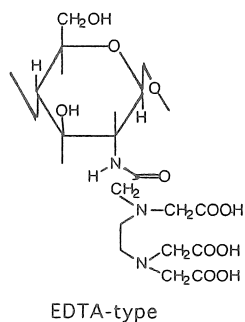
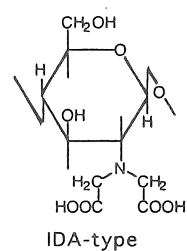
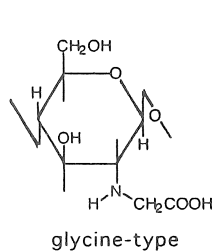
本研究等は今まで10年以上にわたりこのキトサンの金属吸着能に着目し、様々な金属の吸着挙動について詳細な研究を行ってきた。その結果キトサンは市販のキレート樹脂等の従来の合成の金属吸着剤と比較すると吸着容量はほぼ同等であるが、はるかに優れた選択性、すなわち特定の金属に対する認識、識別能を有する興味深い分離材料であることを見出した。<sup>3-6)</sup>これらの特性は以下の点に由来するものと思われる。1) 様々な金属イオンに対して高い配位能力を有する1級アミノ基を多数有すること。2) 多数の水酸基を有することによる高い親水性。3) 様々な金属イオンと錯形成をする場合に多様な立体配位を可能にするflexibleなポリマー構造。

キトサンの有する1級アミノ基と6位の水酸基はまた反応活性が高く、多様な化学修飾が可能である。<sup>7)</sup>したがって金属イオンと強くキレート形成をする官能基を導入すること

により、金属の吸着能をさらに高め、選択性の序列もバラエティーに富んだものにさせることが可能である。このような観点から本研究等は何年前からその化学構造を右に示すようなオキシン(8-キノリノール)やグリシン、EDTA、DTPA等のコンプレキサンの官能基を導入した化学修飾キトサンの開発を行ってきた。その結果これらの官能基、特にEDTAやDTPAの官能基を導入したものは原料のキトサンと比較して吸着の起こるpHが大幅に低pH側にシフトし、より実用に適したものになることが判った。また金属の選択性の序列もかなり入れ代わることが判った。<sup>8, 9)</sup>

本研究においては先に述べたように海水中の微量金属の捕収のための吸着剤として、これらの内EDTA型およびDTPA型キトサンを用い、かつまたキチンの化学修飾体としてその化学構造を以下に示す燐酸化キチンおよびメチル燐酸化キチンを合成して用いた。

また比較のために原料のキチンやキトサンの吸着挙動についても調べた。



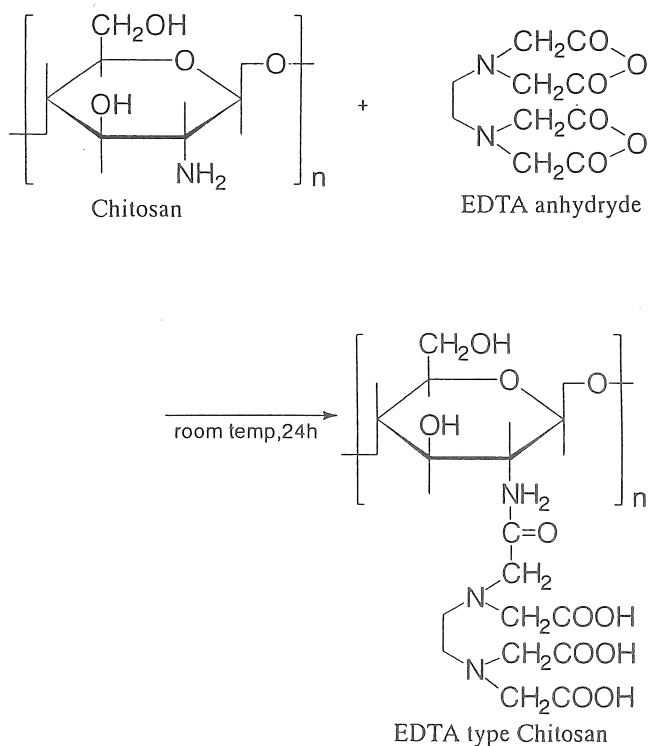
#### ◇研究方法

##### 1. 吸着剤の合成

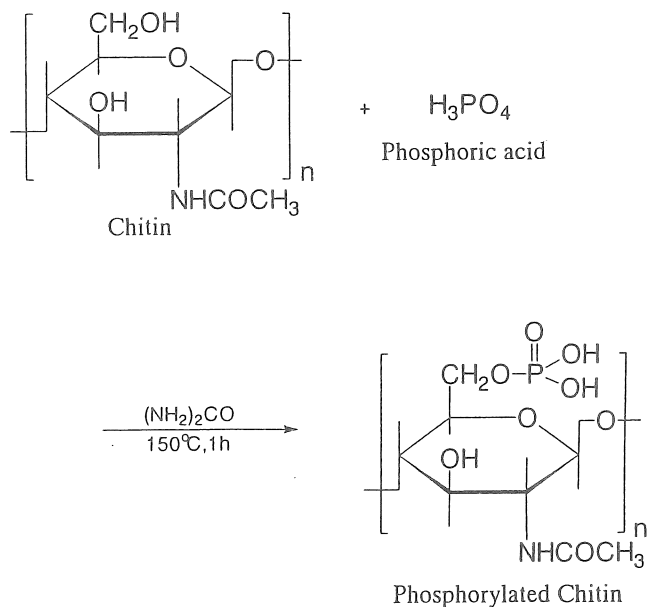
キチンとキトサンは加ト吉(株)製のものをもそのまま用いた。ここでキトサンは脱アセ

チル化度が95%以上のものである。

EDTA型およびDTPA型キトサンはそれぞれEDTAおよびDTPAを無水酢酸中でピリジンを触媒として用いて調整したEDTAとDTPAの無水物とキトサンより、例えばEDTA型キトサンについては右に示す反応により合成した。すなわちキトサン5.0gを10vol.%の酢酸水溶液100mlに溶解した後、メタノールで4~5倍に希釈し、これをメタノール中に分散させた無水EDTAとゆっくり混合し、室温で24時間攪拌した。沈殿物を濾過した後、メタノール中でさらに12時間攪拌し、再度濾過した後、未反応の無水EDTAを除去するためにpH~11のアンモニア水溶液中で12時間攪拌した。その後、デカンテーションしながら蒸留水で2~3回洗浄し、次いで0.1Mの塩酸水溶液と12時間攪拌し、液が中性になるまで洗浄を繰り返した。得られたゲル状物質をエタノール中で一晩攪拌し、濾過後真空乾燥して白色粉末4.4gを得た。官能基の導入はそれぞれ1640および1741  $\text{cm}^{-1}$ におけるアミド基およ



Synthetic route of EDTA-type chitosan



Synthetic route of phosphorylated chitin

びカルボキシル基のC=O伸縮に基づくIRスペクトルにより確認した。DTPA型キトサンの合成も同様にして行った。

リン酸化キチンは前ページに示す反応によって合成した。すなわちDMF 200 ml、尿素 100 g、オルトリン酸 6 g 中にキチン 10 g を加え、油浴中で150℃で1時間加熱攪拌してキチンの6-位の水酸基にリン酸の官能基を導入した。室温まで冷却後、吸引ろ過し、0.1 Mの塩酸、蒸留水、エタノールで十分洗浄した。これを真空乾燥して白色粉末 10.3 g を得た。官能基の導入は $832\text{ cm}^{-1}$ におけるP-O-Cの伸縮に基づくIRスペクトルにより確認した。メチルリン酸化キチンについてもオルトリン酸の代わりにメチルリン酸エステルを用いて同様な方法により合成を行った。

官能基の導入率は官能基がいずれも酸性の官能基であることから中和滴定により決定した。すなわち吸着剤 20 mg と濃度が既知の水酸化ナトリウム水溶液 10 ml とを混合し、濾過後濾液を0.1 Mの塩酸で滴定し、前後の水酸化ナトリウム濃度の差から導入率を計算した。その結果、リン酸化キチン、メチルリン酸化キチン、EDTA型ならびにDTPA型キトサンのそれぞれの官能基の導入率はそれぞれ30、25、85、40%であった。

## 2. 金属の吸着実験

いずれの吸着剤も吸着剤中の水素と金属イオンとの陽イオン交換反応によって金属イオンを吸着するため、水溶液のpHが金属の吸着量に大きく影響する。また塩化物イオンを大量に含有する海水中からの吸着を対象としているので、基礎データを得るために希塩酸水溶液からの各種の金属の吸着に対するpHの効果についてバッチ実験により詳細に調べた。またニッケル、コバルトおよび鉛については、pHを固定して塩化リチウムを添加することにより塩化物イオン濃度を変化させ、吸着量に対する塩化物イオン濃度の効果も調べた。

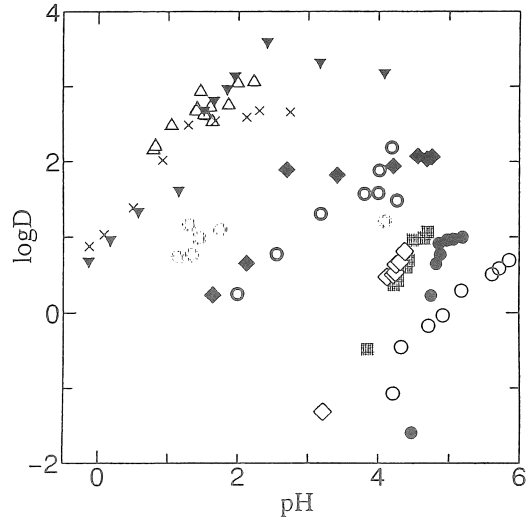
実験は約1 mMの金属イオンを含む様々なpHの希塩酸溶液 15 ml とそれぞれの吸着剤約 25 mg とをフラスコ中に取り、30℃の高温水槽中で約20時間程度振り混ぜることにより平衡にした。吸着前後の金属濃度を原子吸光光度計により測定し、吸着量と分配比（吸着剤 1 kg 当たり吸着された金属イオンのモル数と、吸着後に水溶液中に残存する金属濃度（ $\text{mol/dm}^3$ ）の比）を求めた。

また鉛については海水中に存在する鉛イオンの分離・除去を考えて、実際の海水に鉛を添加し 5 ppm程度の濃度の試料溶液を調整し、DTPA型キトサンを充填したカラムに通液することにより破過特性を調べた。ただしこの場合、pH~8程度の実際の海水を用いると、この程度の濃度の鉛は大部分が沈澱となるため、少量の塩酸の添加によりpHを5.2まで落として吸着を行った。さらに1.45 Mの硝酸を用いた溶離実験も行った。

## ◇研究結果と考察

Fig. 1にキチンに対する各種の金属の吸着に対するpHの影響を示す。いずれの金

属イオンの吸着も pH の増加と共に増大しており、吸着が金属陽イオンと水素イオンとの陽イオン交換反応によって起こっていると考えられる。図中の金属イオンの内でもモリブデン(VI)と鉄(III)は他の金属に比べて高選択的に吸着されているが、他の金属イオンはほぼ同一の pH で吸着が起こっており、これらの間には選択性の差異が見られず、しかも吸着量自体も低い。



Nd(III) ● Ni(II) ○ Co(II) ■ Zn(II) ◆ Cu(II)  
 × Fe(III) ○ Ce(III) △ Ce(IV) ▼ Mo(VI) ◇ Al(III)

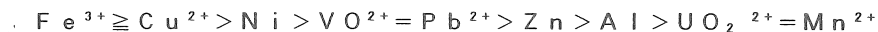
Fig.1 pH dependency in the adsorption of some metal ions on chitin.

Fig. 2 および 3 に  
 燐酸化キチンおよびメチル

燐酸化キチンによる吸着の分配比と pH の関係を示す。前者においては鉄(III)とアルミニウムが、後者においては鉄(III)とモリブデン(VI)、セリウム(IV)が比較的よく吸着されるが、pH に対する依存性がそれ程大きくなく(このことは pH の制御によるスムーズな吸着-溶離を困難にする)、吸着剤として優れているとは思われない。また pH が高い領域においてアルカリ金属であるカリウムが抽出される点も海水中からの微量金属の分離においては好ましくない。

Fig. 4 および 5 に EDTA 型および DTPA 型キトサンによる吸着の分配比と pH との関係を示す。先に示した燐酸化キチンやメチル燐酸化キチンの場合とは異なり、いずれの吸着剤およびいずれの金属においても吸着は低 pH 領域において pH に大きく依存する。また金属により吸着の起こる pH が大きく異なっている。このことは pH の制御による各金属の相互分離を容易ならしめることを意味している。すなわちそれぞれの吸着剤において吸着の起こる序列は以下の通りである。

EDTA 型キトサン:



DTPA 型キトサン:



またいずれの吸着剤においてもアルカリ金属であるナトリウム、カリウムおよびアルカリ土類金属であるカルシウム、マグネシウムの吸着は認められなかった。この性質は海水中に微量に存在する上記の金属を選択的に吸着する場合において非常に重要である。この

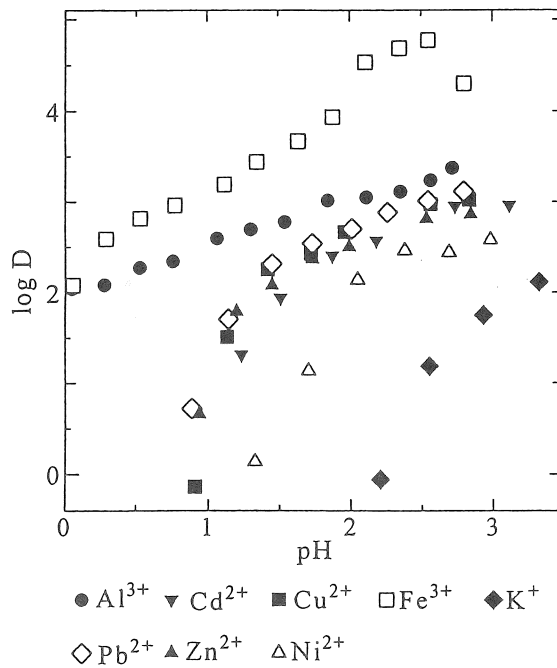


Fig.2 pH dependency in the adsorption of some metal ions on phosphorylated chitin.

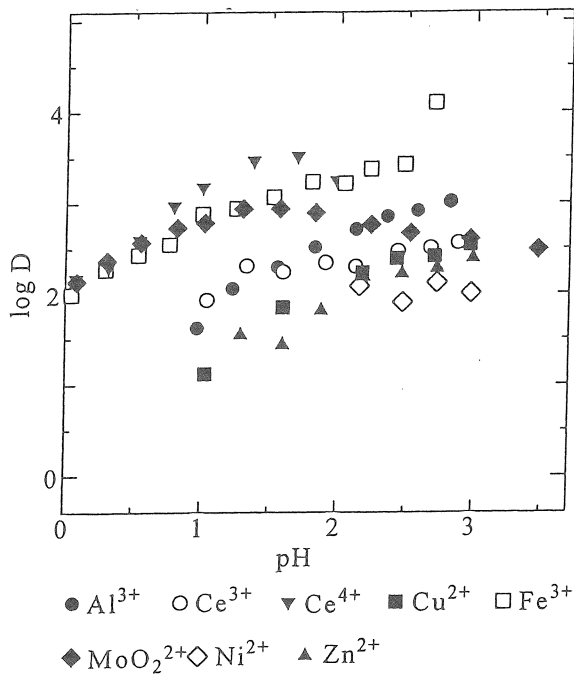


Fig.3 pH dependency in the adsorption of some metal ions on methyl phosphorylated chitin.



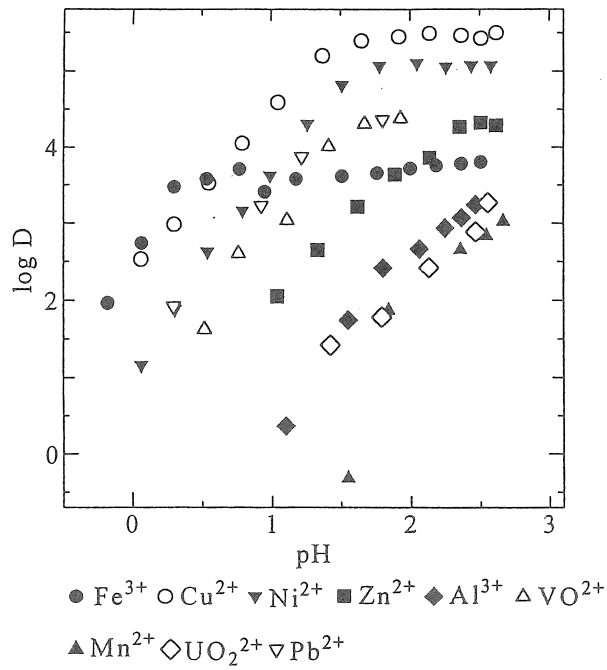


Fig.4 pH dependency in the adsorption of some metal ions on EDTA-type chitosan.

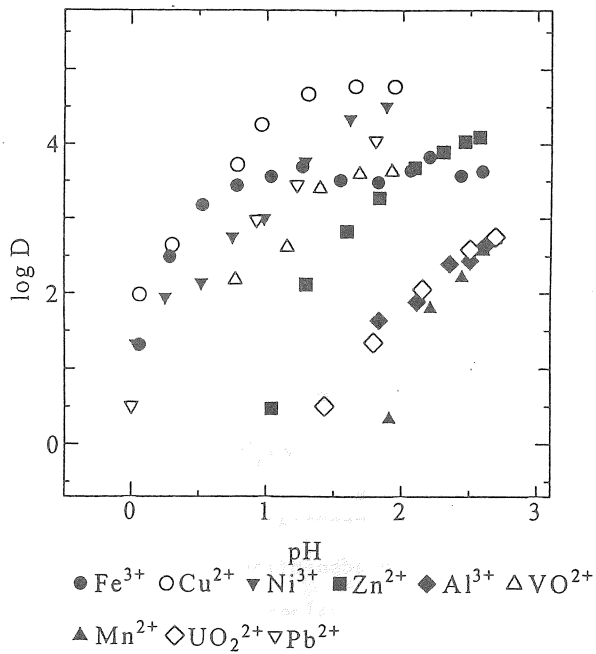


Fig.5 pH dependency in the adsorption of some metal ions on DTPA-type chitosan.

ような吸着の挙動は先に行った硫酸水溶液からの吸着挙動とほぼ一致している。これらの序列はそれぞれEDTAやDTPAの各金属とのキレート生成の安定度定数の序列とほぼ一致している。すなわち、EDTAやDTPAの配位子はキトサン上に固定化されてもその性質が維持されている。

またこの中で有害重金属である、銅、ニッケルおよび鉛に対する高い選択性は注目すべきであり、海水中からこれらの金属の分離・分析や除去のための吸着剤として非常に有望であると思われる。

Fig. 6はコバルト、ニッケル、鉛についてpHを一定にして、塩化リチウムを添加することにより塩化物イオンの濃度を変化させた場合の分配比をプロットしたものである。鉛の場合は分配比は塩化物イオン濃度の増加と共に減少しているがニッケルとコバルトの場合には塩化物イオン濃度の影響は無視できる。これは鉛の場合には塩化物イオンと本吸着剤に吸着不可能な安定な陰イオン錯体を形成し、EDTAやDTPAの官能基とのキレート形成に関与する金属イオンの濃度が減少するのに対して、コバルトやニッケルの場合には本濃度範囲においてはそのような塩化物錯体を形成しないためである。

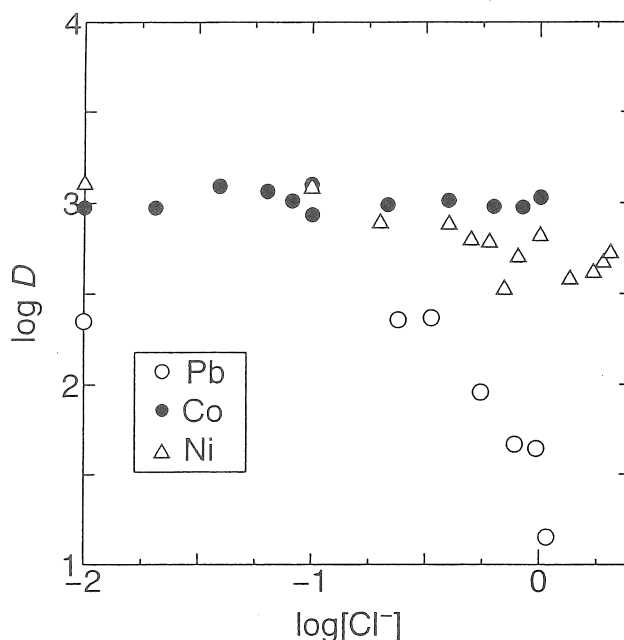


Fig. 6 Effect of chloride ion concentration on the distribution ratio of nickel, cobalt and lead in the adsorption on DTPA-type chitosan. The plots on the ordinate denote the values in the absence of LiCl.

Fig. 7はpHを5.30に調整した実際の海水中に5ppmの濃度の鉛(II)イオンを添加してDTPA型キトサンを充填したカラムに通液した場合の流出液中の鉛イオン濃

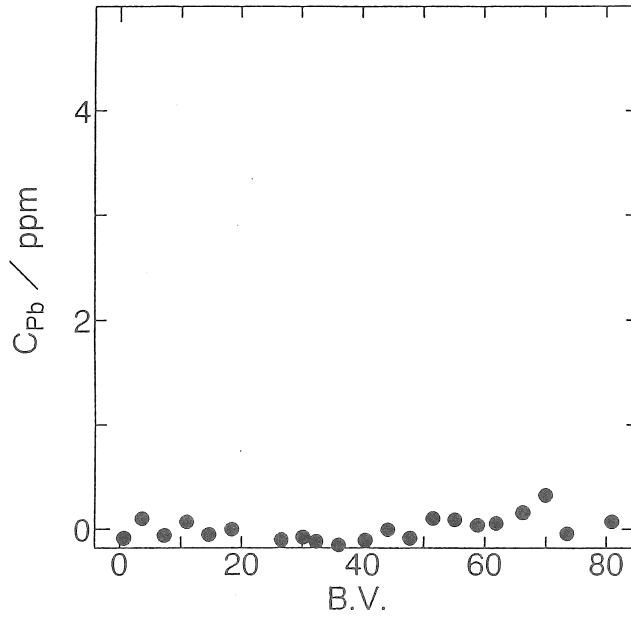


Fig.7 Removal of lead ion from sea water by using the column packed with DTPA-type chitosan. pH=5.30, Lead concentration = 5 ppm.

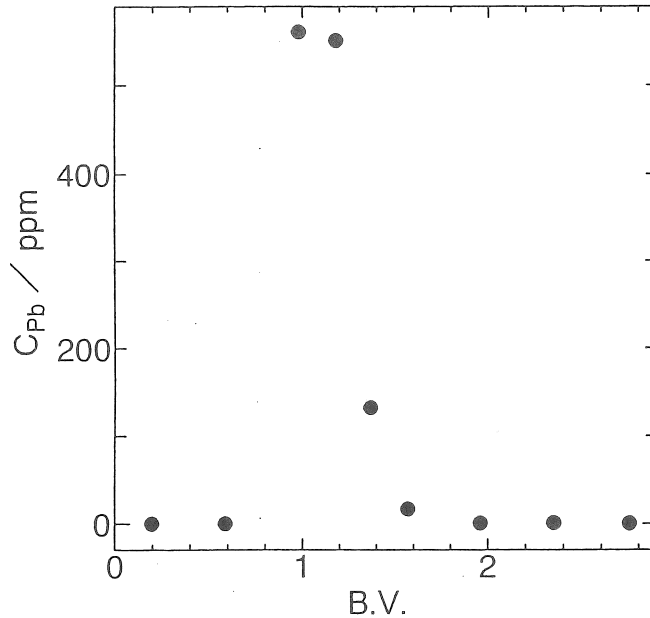
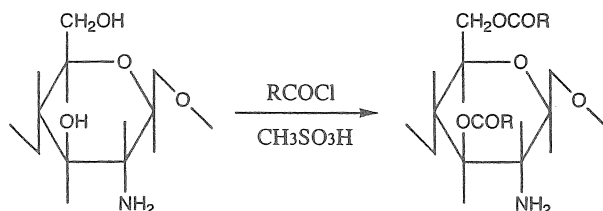


Fig.8 Elution of lead ion adsorbed in the column packed with DTPA-type chitosan with 1.45 M nitric acid.

度の変化を示したものである。80 B. V. 流した後も破過が起こらず充填カラム中に完全に保持されていることを示している。Fig. 8はこの後1.45 Mの濃度の硝酸水溶液を用いて溶離を行った場合の結果である。1 B. V. において容易に溶離が起こり、鉛イオンは100倍以上に濃縮されて出てくる。

#### ◇今後の課題

EDTA型やDTPA型キトサンは有害重金属である鉛、ニッケル、銅等に優れた選択性を有する興味ある吸着剤であることが明かとなったが、その合成反応は固-液異相系反応であるため、実験条件の僅かな変化によって官能基の導入率などが大きく左右される。官能基の導入率はある程度以上であればそれぞれの金属の吸着の起こるpH、すなわち金属の選択性の序列はそれ程大きく変わらないが、飽和吸着量はかなり影響を受けると予想される。官能基の導入率を向上は例えば次式の反応により6-位や3-位の水酸基のアシル化を行い有機溶媒に可溶性に変換し、その有機溶媒中で官能基の導入反応を行えば達成されると考えられる。



最初の計画では放射性廃棄物の海洋投棄による海水中の長寿命の超ウラン元素を始めとする放射性元素の分離・分析のために、それぞれプルトニウム(IV)とアメリシ

ウム(III)のモデルである4価および3価のセリウムの吸着実験も行う予定であった。今回は時間的制約で実験できなかったが、3価の他の希土類金属の吸着と共に今後詳細に調べべきである。

先に述べたようにpH~8程度の実際の海水中においては今回実験を行った殆どの金属イオンは水酸化物として大部分が沈澱し、可溶化しているのは非常に僅かなので、このような条件下ではppb, ppt単位の分析が必要となる。このような分析のためにはICPマスやフレームレス原子吸光光度計が必要である。現在のところ筆者等の所にはこのような分析装置がなく実験できないが、将来利用可能となれば本研究で開発されたコンプレキサン型キトサンを用いて実際の海水中の微量金属の吸着の研究が可能となろう。

#### ◇文献

- 1) 朝日新聞1993年6月21日夕刊1面
- 2) H. Gonzalez, M. Ramirez: J. Geochem. Explor., 52(1-2), 183-192 (1995)
- 3) K. Inoue, Y. Baba, K. Yoshizuka, H. Noguchi, M. Yoshizaki: Chem. Lett., 1281-1284 (1988)
- 4) K. Inoue, K. Yoshizuka, Y. Baba: In: "New Development in Ion Exchange", pp. 543-

548, Kodansha, Tokyo (1991)

- 5) K. Inoue, K. Yoshizuka, Y. Baba: In: "Biotechnology and Bioactive Polymers", pp. 35-41, Plenum Press, New York (1994)
- 6) K. Inoue, Y. Baba, K. Yoshizuka: Bull. Chem. Soc. Jpn., 66(10), 2915-2921 (1993)
- 7) 例えば キチン、キトサン研究会編: "最後のバイオマス キチン、キトサン"、pp. 21-50, 技報堂出版、東京 (1988)
- 8) 井上勝利、大渡啓介、吉塚和治、新原隆司、馬場由成、喜納兼勇: 分析化学、42(11) 725-731 (1993)
- 9) 井上勝利、大渡啓介、吉塚和治、新原隆司、喜納兼勇: 分析化学、44(4) 283-287 (1995)

Development of Effective Metal-Adsorbents for the Separation of Trace Concentration of Metal Ions in Sea Water

Katsutoshi Inoue, Kazuharu Yoshizuka, Keisuke Ohto  
Department of Applied Chemistry,  
Faculty of Science & Engineering, Saga University

Summary

High-performance metal-adsorbents were developed by using chitin and chitosan, marine bio-polymers of polysaccharides, as polymer matrices for the separation and preconcentration of trace concentration of metal ions including toxic heavy metal ions in sea water and for their recovery and removal; i.e. phosphorylated and methyl phosphorylated chitin and EDTA- and DTPA-type chitosan were prepared in order to examine their adsorption behaviors for metal ions from chloride media. Since metal ions are adsorbed on these adsorbents according to cation-exchange mechanism, the effect of pH on the adsorption from dilute hydrochloric acid solution were examined in detail for various metal ions.

Although some metal ions were selectively adsorbed on phosphorylated and methyl phosphorylated chitin at low pH, their pH functionality was only poor, suggesting the difficulty of elution. On the other hand, contrarily, EDTA- and DTPA-type chitosan exhibited high selectivity and high pH functionality at low pH, suggesting easy mutual separation among various metal ions and easy elution at low pH for concentration. Particularly, the high selectivity to toxic heavy metals such as copper, nickel and lead should be noticeable. The selectivity series for metal ions are in accordance with those of EDTA and DTPA themselves, suggesting that the characteristics of these chelating ligands for complexation with metal ions are still maintained after the immobilization on chitosan.