

プロジェクト 2

環境試料中の有害物質の濃縮分離およびそれらの高感度モニタリング法の開発

日大生産工 新井 信正
南澤 宏明

1. 緒言

資源の乏しい我が国では天然ゼオライトのような無機系未利用資源やカニの甲良やビール粕などのような生物系廃棄物を有効に利用する方法の開発が模索されている。その一方で、無計画な産業活動による環境汚染も深刻な問題であり、極少量で人体へ多大な影響を及ぼすような重金属類などの環境汚染物質の除去はおよびこれら環境汚染物質の存在量を正確に、しかも容易に把握する方法の開発も望まれている。その中で、Pb は古くから利用されている金属の一つであり、現在でも数多くの産業に用いられている。したがって、Pb は焼却灰などの産業廃棄物や工業排水などに含まれ、さらには河川水や雨水に混入して自然界の広い範囲に拡散している。この Pb は人体に極少量蓄積しても消化器官や脳神経系に傷害を与えるため、環境中に存在する Pb の分離回収および正確な存在量の把握は非常に重要な意味を持つ。

昨年の報告では生物系廃棄物であるビール粕や茶殻および無機系未利用資源である天然ゼオライトや粘土の有する重金属イオン吸着能とアルギン酸ナトリウムが塩化カルシウムと反応してゲルビーズを生成する性質に注目して新規なビーズ状吸着体を調製し、その基本的性質について述べ

た。得られた吸着体は生物系廃棄物または無機系未利用資源そのものに比べ、操作性は向上し、Pb(II)の吸着能も僅かではあるが向上したが、バッチ法による長時間の吸着操作により吸着体は崩れ、強度の点で多少問題があった。

そこで、天然ゼオライトを最近広い範囲で利用されているキトサン(生物系廃棄物であるカニの甲良の主成分であるキチンの誘導体の一つ)で化学修飾したところ、Pb(II)の吸着能は向上し、しかも、強度の点で問題はなかった。

本報告では、このキトサン処理天然ゼオライトを用いた有害重金属の一つである Pb(II)の濃縮分離における基礎的検討について、また、粘土の主成分であるハイドロタルサイトを用いた環境試料中の極微量の Pb(II)の原子吸光分析による高感度モニタリング法について検討した結果について述べる。

2. キトサン処理天然ゼオライトによる Pb(II)の濃縮分離について

天然ゼオライトはその構造内に Na(I)などの交換性陽イオンを含んでいるため、その重金属イオン吸着能はイオン交換によることが、また、被服処理したキトサンは非共有電子対であるアミノ基を有しており、このア

ミノ基が関与して金属イオンを吸着することが知られている。本研究ではこれらの性質を有したキトサン処理天然ゼオライトを以下の方法で調製した。

① キトサン処理天然ゼオライトの調製

0.05M HCl 500ml にキトサン 50g と天然ゼオライトを 12.5g 入れ、かき混ぜる。この溶液に 1M 水酸化ナトリウム水溶液 7.5ml を加え、キトサンを天然ゼオライト表面に凝集沈澱させる。さらに、架橋剤としてグルタルアルアルデヒド 0.2g を入れ、5時間かき混ぜる。純水で洗浄後、乾燥機で乾燥させ、さらに、真空乾燥したものをキトサン処理天然ゼオライトとした。

② Pb(II)の吸着に及ぼす pH の影響

キトサン処理天然ゼオライトへの Pb(II) 吸着に及ぼす pH の影響について検討した結果を Fig.1 に示した。pH 2.0 付近では 50% 以下の吸着率しか示さないが、pH 4.0 以上ではほぼ 100% の吸着率を示した。被覆したキトサンは酸に可溶であるため酸性領域ではキトサンが溶解し、Pb(II) の吸着能が低下したものと考えられる。

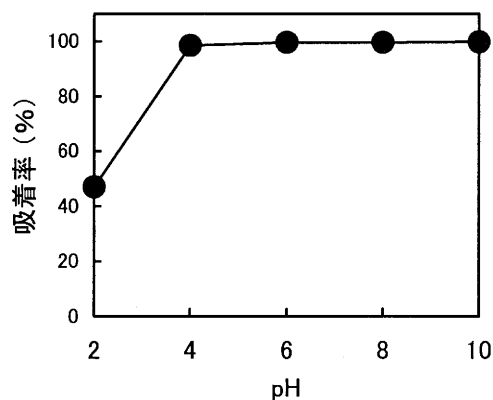


Fig.1 Effect of pH on the adsorption of Pb(II) onto dsorbent

③ キトサン処理天然ゼオライトへの Pb(II)の吸着

キトサン処理天然ゼオライトの Pb(II) 吸着能を調べるために吸着等温線の作成を行った。実験は任意の濃度の Pb(II) 溶液に天然ゼオライトまたはキトサン処理ゼオライト 100mg を入れ、1時間かき混ぜる。しばらく静置後、上澄み液中の Pb(II) 濃度を原子吸光分析により測定し、吸着前後の濃度差から各吸着体への Pb(II) 吸着量を求めた。得られた結果を Fig.2 に示した。また、液相から一成分が固相へ選択的に吸着する際の吸着等温線に対する解釈は Langmuir 式によって行うことができる。

$$\text{Langmuir 式: } 1/q = 1/b + 1/b Kc$$

ここで、q: ある濃度での吸着剤 1g 当

りの吸着物質の濃度(mg/g)

c: 吸着平衡時の溶液中の吸着物質の濃度(mg/ml)

b: 吸着剤 1g 当たりの最大吸着量(mg/g)

K: 吸着平衡定数(ml/mg)

一般に、K の値が大きいほど吸着サイトの吸着力が強いと言われている。

Langmuir plot を Fig.3 に示す。その結果、キトサン処理天然ゼオライトの相関係数は 0.9883、天然ゼオライトでは 0.9763 となった。また、得られた回帰式により、最大吸着量 b と吸着平衡定数 K の値を求めた結果、キトサン処理天然ゼオライトの最大吸着量は 36.8mg/g、吸着平衡定数は 51.8ml/mg となり、天然ゼオライトの最大吸着量は 12.4mg/g、吸着平衡定数は 34.4ml/mg となった。これよりキトサン処理天然ゼオライトは天然ゼオライトよりも最大吸着量、吸着

平衡定数ともに大きいことがわかり、天然ゼオライトをキトサンで化学処理ことにより吸着サイトの数および吸着サイトの吸着力が増加しPb(II)の吸着除去に有効であることが示された。

また、キトサン処理点ゼオライト天然ゼ

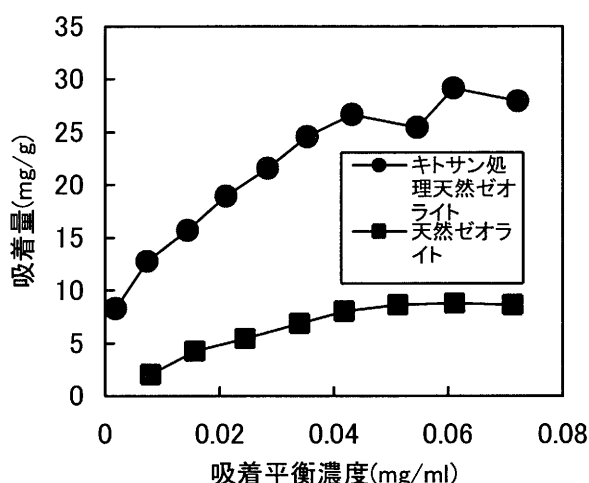


Fig.2 Adsorption isotherm plots of Pb(II)

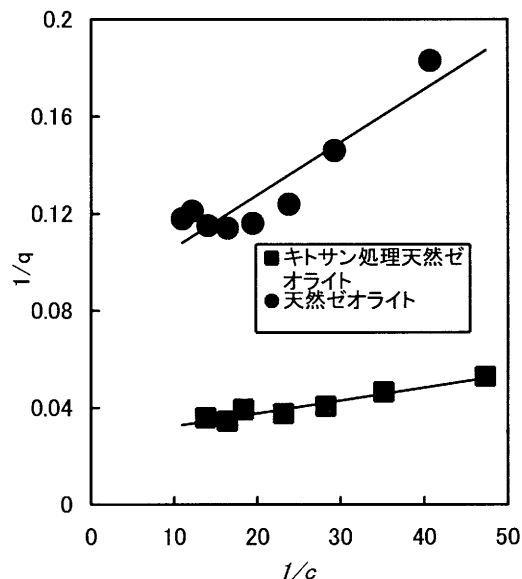


Fig.3 Lungmuir plots

オライトに吸着した Pb(II)の溶離についても検討を行った。その結果、種々の酸を用いても吸着体からの Pb(II)の溶離は困難であり、最大でも 50%程度であった。このこ

とより、Pb(II)は強固にこれら吸着体に捕捉されるため、キトサン処理天然ゼオライトは Pb(II)のような環境汚染物質の除去には効果的であるが、溶離操作を伴う微量成分の予備濃縮には不適であることが示唆された。

3. ハイドロタルサイトによる環境水中の微量 Pb(II)の原子吸光分析

環境試料中の有害重金属類の高感度モニタリング法の開発を目的として、ハイドロタルサイトを用いて検討を行った。ハイドロタルサイトは $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ の一般式で与えられ、陰イオンおよび陽イオンの両方のイオン交換性を有する無機系機能性材料として知られている。一方、ハイドロタルサイトは酸可溶であり、これらの性質を利用して、ここでは、水環境試料中の微量 Pb(II)をハイドロタルサイトに吸着濃縮後、少量の酸に溶解させ、得られた溶液中の Pb(II)濃度を原子吸光分析により定量する方法について検討を行った。

① 定量操作

Pb(II) $\leq 0.5 \mu g$ を含む試料溶液 100ml を pH4.0 に調整後、ハイドロタルサイト 50mg を加え、スターラーで約 30 分間かき混ぜ、Pb(II)をハイドロタルサイトに吸着させる。しばらく静置後、水相と固相を遠心分離により分離し、得られた固相を栓付の試験管に移す。個の試験管に 0.05M HCl: 5.0ml を加えて溶解させ、得られた溶液中の Pb(II)濃度を原子吸光分析により測定する。

② Pb(II)の分離濃縮条件の検討

上記の定量操作を決定するために、Pb(II)のハイドロタルサイトへの吸着時の水相のpHの影響、吸着時間、吸着担体の量、溶解する酸の種類と濃度などのPb(II)の分離濃縮における諸条件について検討を行い、上記に示した定量操作を決定した。ハイドロタルサイトは弱酸性から塩基性領域にかけて良好にPb(II)を吸着するが、酸性領域になると前述したように一部が溶解し始め、吸着体として作用できなくなり吸着率は低下した。また、吸着体は硝酸および塩酸に容易に溶解することができたが、硝酸を用いた場合、ブランク値の上昇およびグラファイト炉の消耗が認められたため本研究ではPb(II)の吸着したハイドロタルサイトを0.5M HClに溶解することにした。

③ 原子吸光測定条件の検討

本研究で原子吸光測定時に用いる溶液は微量のPb(II)と溶解したハイドロタルサイトを含んでいるため通常の水試料溶液の測定条件では正確な吸光値を得ることは難しい。そこで、本研究で用いる溶液の灰化および原子化温度条件について検討を行った。その結果をFig.5に示す。その結果、灰化温度250~350℃の範囲でほぼ一定の値が得られたが、それ以上の温度になると吸光値の低下が見られた。これは、灰化温度の上昇に伴い、灰化時にPb(II)の一部が揮散損失するためだと考えられる。同様に原子化温度も2150~2350℃の範囲でほぼ一定の値が得られ、それ以上の温度になると灰化温度の時と同様にPb(II)の一部が揮散損失するために吸光値は減少した。したがって、測定時には灰化温度を300℃、原子化温度を2300℃として測定を

行うことにした。Pbの原子吸光測定時における分析線についても検討を行った。その結果、波長283.31nmに比べ、217.00nmで測定した方が、吸光値も高く、しかも共存物の影響も少なかったため、本研究では217.00nmを分析波長とした。

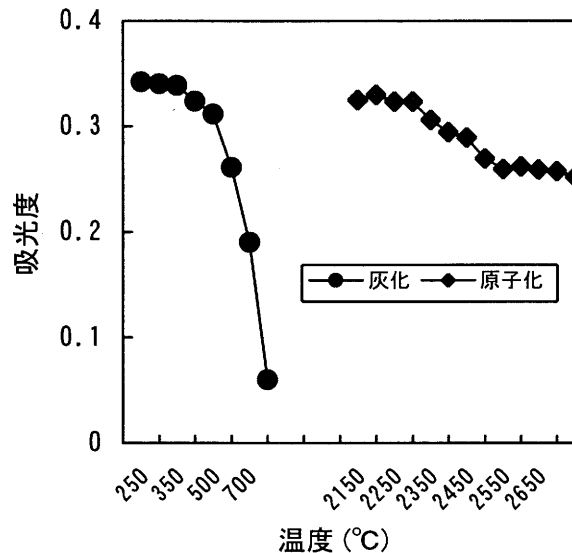


Fig.4 Effect of ashing temperature and atomization temperature

④ 実試料への応用

本法により水試料中のpptレベルのPb(II)を定量することが可能となった。そこで、実際の水試料中の微量Pb(II)の測定に先立ち、測定時における共存イオンの影響について検討を行った。その結果、Na(I)、Cu(II)、K(I)など多くのイオンがPb(II)の100倍程度共存してもPb(II)の測定に影響を与えないことがわかった。

実試料としては印旛沼および新川の水試料(100ml)を用いた。その結果、本法により、これらの水試料からそれぞれ、0.077 μg、0.103 μgの微量Pb(II)を検出することができた。また、これらの水試料に対する添加回収実験結果も良好であった。