

ポリエチレングリコール/硫酸ナトリウム水性二相系における
チオシアン酸イオン及びヨウ化物イオン存在下での
Pb(II), Hg(II)及び Cd(II)の分配挙動

日大生産工(院) 松谷 佑磨
日大生産工 齊藤 和憲 南澤 宏明 日秋 俊彦
埼玉大院 澁川 雅美

【緒言】

液液抽出法は迅速，かつ操作が簡便であり，目的物質の濃縮および選択的分離が可能であることから幅広く使用されている。しかし，一般に液液抽出法ではベンゼン，クロロホルム，シクロヘキサンといった人体に有害で，揮発性，可燃性のある有機溶媒が用いられるという問題がある。そこで近年，二種類の水溶性高分子，または高分子と塩及び水で構成される水性二相系を用いた環境に優しい抽出法が注目されている。本研究室ではポリエチレングリコール(PEG)/硫酸ナトリウム水性二相系において，錯形成反応を利用した金属イオンの抽出に関する研究を行ってきた。これまで，ハロゲン化物イオンまたはチオシアン酸イオンを添加することで，多くの金属イオンがPEGに富む相(上相)へ抽出されることが報告されている^{1,2)}。

本研究では，水性二相抽出による金属イオンの選択的分離系の構築を目的として Pb(II)，Hg(II)及び Cd(II)の分配挙動に関する検討を行った。

【実験操作】

50%(w/w)PEG#4000水溶液3gと20%(w/w)硫酸ナトリウム水溶液6gを用いて二相系を調製し，これに1%(w/w)硫酸水溶液0.1g，抽出剤溶液0-250 μ l，金属標準溶液50-200 μ l，純水550-900 μ lを添加した。なお抽出剤溶液としては0.5-10Mチオシアン酸カリウム水溶液，2M

ヨウ化カリウム水溶液を用いた。Pb(II)，Cd(II)溶液は1000ppm原子吸光分析用標準溶液を，Hg(II)溶液は硫酸水銀(II)を0.1M硫酸水溶液に溶解させ1000ppmに調製したものをを用いた。次に恒温槽で25℃に保ち，15分間振とう，15分間2000rpmで遠心分離を行った後，再び恒温槽に浸した。その後，上相と下相をそれぞれ25mlメスフラスコに0.1-1.0g採取し，5mM硝酸水溶液で定容とした。検量線標準溶液には25mlメスフラスコに上相と下相を0.1-1g採取し，これに既知量の金属イオンを添加し，5mM硝酸水溶液で定容したものをを用いた。Pb(II)の測定はパーキンエルマー社製の黒鉛炉加熱原子吸光分析装置(GFAAS)で行った。また，Cd(II)とHg(II)はGFAASでの測定が困難であったため，セイコーインスツルメンツ社製の誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)で行った。

【結果及び考察】

pH 3.5での抽出剤を添加したときとしないときのPb(II)，Hg(II)及びCd(II)の分配比，抽出率及び回収率をTables 1-3に示す。全ての条件において100%近い回収率が得られた。

抽出剤無添加系ではPb(II)及びCd(II)は上相であるPEG相に抽出されなかった。しかしHg(II)は抽出率10%とわずかではあるがPEG相へ抽出された。

ヨウ化物イオンを0.5mmol添加したとき，

Distribution behavior of Pb(II), Cd(II) and Hg(II) in polyethylene glycol / sodium sulfate based aqueous two phase system in the presence of thiocyanate and iodide ions

Yuma MATSUTANI, Kazunori SAITOH,

Hiroaki MINAMISAWA, Toshihiko HIAKI and Masami SHIBUKAWA

Pb(II) はわずかに PEG 相に抽出された。また, Hg(II)及び Cd(II)は 100 %近い抽出率が得られた。これまでの研究で抽出剤にヨウ化物イオンを用いたとき Cd(II)以外の金属イオンの抽出は確認されていない¹⁾。このことから PEG/硫酸ナトリウム水性二相系にヨウ化物イオンを用いることで他の金属イオンから Cd(II)及び Hg(II)を選択的に分離できる可能性が示唆された。

チオシアン酸イオンを 2 mmol 添加したとき, Pb(II)は抽出率 8 %とわずかに PEG 相に抽出された。Cd(II)は抽出率が 36 %で, Pb(II)よりも抽出率が大きいことがわかった。Hg(II)は 100 %近い抽出率が得られた。チオシアン酸イオン添加量 2 mmol において抽出率が 100 %に達する金属イオンは Cu(II)を除いて報告されていない¹⁾。そこで Hg(II)の抽出率に及ぼすチオシアン酸イオン添加量の影響を検討した。その結果を Fig. 1 に示す。Hg(II)はチオシアン酸イオン添加量 0.05 mmol で 100 % PEG 相へ抽出されていることがわかる。これまでにチオシアン酸イオン添加量 0.05 mmol において抽出される金属イオンは報告されていない¹⁾。このことより, pH 3.5 に調整した PEG/硫酸ナトリウム水性二相系にチオシアン酸イオンを 0.05 mmol 添加することで, 他の金属イオンから Hg(II)を選択的に分離できる可能性が示唆された。

【参考文献】

- 1) M. Shibukawa, N. Nakayama, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura, *Anal. Chim. Acta*, 427, **2001**, 293
- 2) 渋川雅美, 南澤宏明, 齊藤和憲, 塩澤弘嗣, 小峰圭介, 清水真吾, *日本大学生産工学部 研究報告 A(理工系)*, 38(2), **2005**, 45

Table 1 Distribution ratio, extraction and recovery of Pb(II) (pH 3.5)

	no ligand	I ⁻	SCN ⁻
Distribution ratio	0.01	0.13	0.17
Extraction (%)	0.4	8.4	8.0
Recovery (%)	103	106	92

1000ppm Pb(II) : 50 µl
 Complexing agent : 2M KI : 250 µl 10M KSCN : 200 µl
 Pure water : 950µl 700µl 800µl

Table 2 Distribution ratio, extraction and recovery of Hg(II) (pH 3.5)

	no ligand	I ⁻	SCN ⁻
Distribution ratio	0.19		
Extraction (%)	10.1	104	98
Recovery (%)	96	104	98

1000ppm Hg(II) : 200 µl
 Complexing agent : 2M KI : 250 µl 10M KSCN : 200 µl
 Pure water : 800 µl 550 µl 600 µl

Table 3 Distribution ratio, extraction and recovery of Cd(II) (pH 3.5)

	no ligand	I ⁻	SCN ⁻
Distribution ratio	0.04	89.1	0.95
Extraction (%)	2.8	99	36
Recovery (%)	102	100	103

1000ppm Cd(II) : 200 µl
 Complexing agent : 2M KI : 250 µl 10M KSCN : 200 µl
 Pure water : 800µl 550µl 600µl

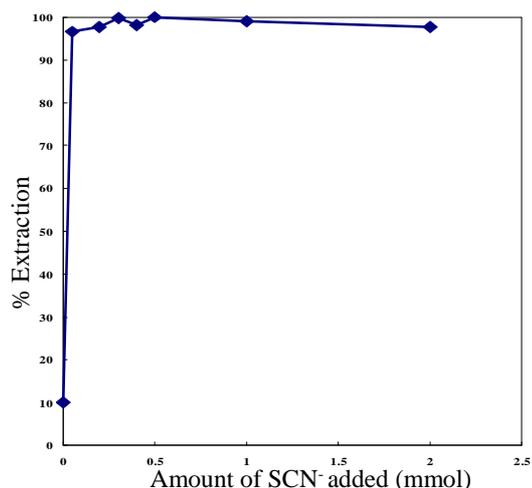


Fig. 1 Extraction of Hg(II) with thiocyanate ion in an aqueous two-phase system (pH 3.5)
 1000ppm Hg(II) : 200 µl, 1% (w/w) H₂SO₄ : 0.1 g,
 KSCN : 0-2mmol, Pure water : 600-800µl