

ポリエチレングリコール／硫酸ナトリウム水性二相抽出法による Cd(II)の選択的分離

日大生産工(院) ○松谷 佑磨

日大生産工 齊藤 和憲 南澤 宏明 中釜 達朗

埼玉大院 渋谷 雅美

【緒言】液液抽出法は迅速，かつ操作が簡便であり，目的物質の濃縮及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，一般に使用される有機溶媒は人体に有害であり，さらに揮発性，可燃性を有す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，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，またヨウ化物イオンを添加すると，Cd(II)が上相へ特異的に抽出されることが報告されている^{1,2)}。一方，金属イオンの定量には原子吸光分析法や誘導結合プラズマ発光分光分析法などを用いる場合が多いが，これらの装置は大型でかつ高価である。

そこで本研究は抽出剤としてヨウ化物イオンを用い，Cd(II)の抽出／吸光光度定量を目的として，吸光光度法による Cd(II)の定量および他金属イオンからの Cd(II)の選択的分離について検討した。

【実験操作】PEG としては PEG#4000 を選

び，硫酸ナトリウムと所定の割合で水に溶解して二相系を調製した。これに抽出剤としてヨウ化カリウム，およびマスキング剤を添加した後，各金属イオン水溶液を加えて攪拌した。二相を分離後，上相をサンプル管に採取し，pH 緩衝溶液と 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-[N-n-propyl-N-(3-sulfopropyl)amino]-phenol (5-Br-PAPS)を添加し，攪拌した後，日本分光製の分光光度計 V-630BIO を用いて吸光度を測定した。

【結果及び考察】

1. 5-Br-PAPS を用いた Cd(II)の吸光度測定

5-Br-PAPS は，多くの金属イオンと反応し，可視領域に大きなモル吸光係数をもつ錯体を形成する。そこで，発色試薬として 5-Br-PAPS を用いた Cd(II)の吸光度測定について検討した。最初に Cd(II)-5-Br-PAPS 錯体の発色に及ぼす pH の影響について検討を行った。pH 5～10 の範囲内における可視領域の極大吸収波長を調べたところ，554 nm であることが確認された。Fig. 1 は，554 nm における Cd(II)錯体の吸光度に及ぼす pH の影響を示したものである。pH 緩衝溶液は，MES 緩衝溶液(pH 5, 6, 6.5 及び 7)，BES 緩衝溶液(pH 7.5 及び 8)，及びリン酸緩衝溶液(pH 8, 9 及び 10)を用いた。pH が増加するに従い，吸光度が上昇していることが

Selective separation of Cd(II) by aqueous polyethylene glycol/sodium sulfate biphasic extraction

Yuma MATSUTANI, Kazunori SAITOH,

Hiroaki MINAMISAWA, Tatsuro NAKAGAMA, Masami SHIBUKAWA

わかる。これは、pH 増加に伴い 5-Br-PAPS の条件生成定数が増加し、Cd(II)錯体の濃度が増加したためと考えられる。一方、リン酸緩衝溶液を用いた pH 8 における吸光度が BES 緩衝溶液を用いたそれと比べて低い値を示している。これは、Cd(II)にリン酸イオンが配位したためと推測される。リン酸緩衝溶液を用いた pH 8 の結果を除くと、pH 8~10 の範囲で吸光度が一定の値を示している。pH 10 以上になると Cd(II)が Cd(OH)₂ を形成して沈殿することから、5-Br-PAPS を用いた Cd(II)の吸光度測定は pH 8~10 の範囲が最適であることが明らかになった。また、この条件における Cd(II)錯体のモル吸光係数は $1.1 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$)であることがわかった。

2. PEG/Na₂SO₄ 水性二相抽出法による Cd(II)の選択的分離

水性二相抽出系においてヨウ化物イオンを抽出剤として用いると、Cd(II)は CdI₄²⁻ となってほぼ完全に上相に抽出される¹⁾。50 mM の KI を添加した系ではその分配比は約 70 であった。一方、Zn(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)及び Mn(II) の分配比は 0.03 以下であるのに対して、Cu(II)の分配比は 0.93 であった。5-Br-PAPS は Cu(II)とも錯体を形成するので Cu(II)のマスクングを検討した。ヨウ化物イオン抽出系にチオ硫酸イオンを添加したところ、Cu(II)のマスクング剤として有効であることがわかった。

Fig. 2 は、50 ppb Cd(II)および 100 ppb Cu(II)を含むチオ硫酸イオン添加水性二相系から上相を採取し、これに 5-Br-PAPS を添加した溶液について得られた吸収スペクトルである。比較として Cu(II)を添加しない系におけるスペクトルも示した。100 ppb の Cu(II)が添加されても吸収スペクトルに変化が生じていないことがわかる。これより、

50 ppb Cd(II)の定量に対して少なくとも 2 倍の濃度で共存する Cu(II)の影響は抑制できることが明らかになった。

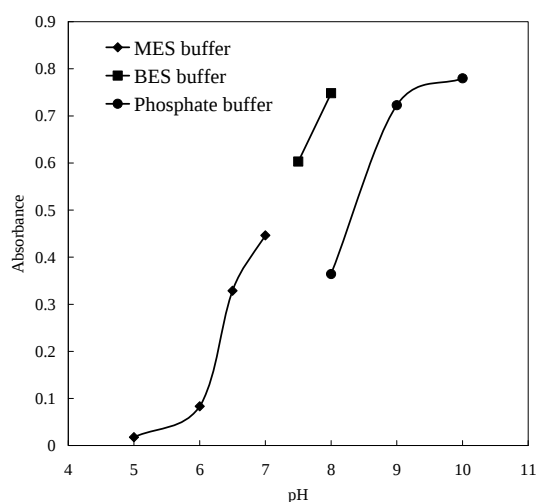


Fig. 1 Effect of pH on absorbance of Cd(II)-5-Br-PAPS complex.

Cd(II): 750 ppb, 5-Br-PAPS: 1 mM, Wavelength: 554 nm

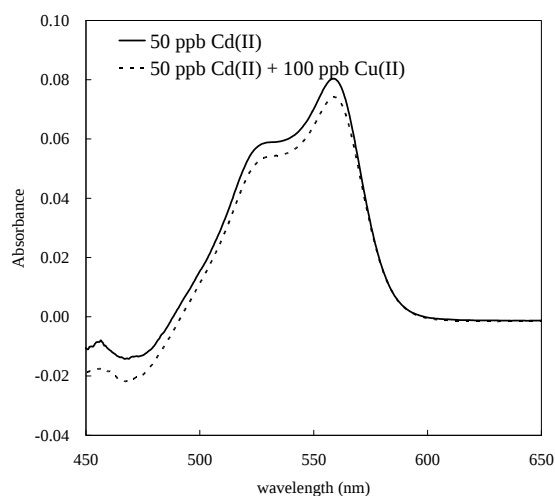


Fig. 2 Effect of addition of thiosulfate ion to PEG-Na₂SO₄ aqueous biphasic system containing 50 ppb Cd(II) and 100 ppb Cu(II) on absorption spectra of the upper phase solution.

5-Br-PAPS: 1 mM, pH buffer solution: 20 mM phosphate (pH 10)

【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