

環境試料中の微量金属の分離濃縮に関する研究(その2)

南澤 宏明(教養・基礎科学系)

1. はじめに

一般的に環境試料中の金属イオンの存在量は極低濃度であるものが多く、黒鉛炉原子吸光分析(GFAAS)または誘導プラズマ発光分析(ICP-AES)で定量を行う際には固相抽出法などの予備濃縮操作が併用される。

固相抽出法における吸着剤としてこれまでに活性炭、イオン交換樹脂、キレート樹脂などが利用されてきたが、天然素材であるセルロースにキレート剤を化学的に修飾させて金属イオンを捕捉できるようにしたキレート繊維が開発され、新規な吸着剤として注目されている。キレート繊維の特徴として繊維状であるために吸着速度が速く、これまでの吸着剤と比較して吸着能および有害金属の低濃度除去性に優れていることが挙げられる。

また、非水溶液中でも吸着効果があり、水、油脂、有機溶媒の区別なく溶液中の金属イオンを除去できる。そして基材がセルロース繊維であるために廃棄が容易で環境負荷が小さいなどの利点がある。このような特徴をもつキレート繊維は一般に市販されており、各種金属の吸着除去剤として利用されている。キレート基および吸着性能の違いによりいくつかの種類があり、金属イオンに対するキレート繊維の吸着特性に関する研究は進められているが十分なデータは得られていない。

本研究では金属除去剤として利用されているキレート繊維を極微量金属を定量する際の予備濃縮操作に用いる吸着剤として利用することを目的とし、吸着能を評価すると共に ICP-AES や GFAAS による高感度モニタリング法における分析条件の検討を行う。

今回、希土類金属類について吸着能を評価し、セリウム(Ce)を目的金属として研究を行った。また過去の卒業論文において半金属である B および As についての吸着性が報告されているので、新たにアンチモン(Sb)を目的金属として研究を行った。Ce および Sb は工業的に利用されている金属であり、Ce はガラス用研磨剤や紫外線吸収剤として、Sb は半導体の素材として実用化されている。特に Sb についてはその毒性が知られており、アンチモ

ンおよびその化合物は水質管理目標設定項目として目標値 0.015 mg/L 以下とされている。そのためこれらの金属の定量法のひとつとして、本法を提案することでキレート繊維の新たな有効性が期待できる。さらに、本研究によって得られた濃縮・定量法を実サンプルへ適応した。

2. 実験

2. 1 試薬

本研究で吸着剤として利用したキレート繊維はキレスト株式会社より市販されている次の2つである。

- キレストファイバー-IRY, LOT No.512151
- キレストファイバー-GRY, LOT No.601101

これらのキレート繊維は、グリシジルメタクリレート(glycidyl methacrylate)を架橋剤としてセルロース上にキレート基を導入したものである。キレストファイバー-IRY (以下 IRY と略記) はカルボキシル基と窒素原子によってキレートを形成するため重金属、貴金属、希土類金属の吸着に有利とされている。キレストファイバー-GRY (以下 GRY と略記) はヒドロキシル基がキレートを形成するため半金属の吸着に有利とされている。

本研究で使用したすべての試薬は和光純薬工業製の分析用試薬または特級試薬である。

なお、すべての実験で ORGANO 製ピュアリーック-MX II により精製した超純水を使用した。

2. 2 装置

本研究では SII 製、SPS 3000 ICP 発光分光分析装置を利用して各種金属の測定を行った。各種試料溶液の pH 調整は HORIBA pH METER M-8L を使用した。金属イオンの吸着時には ADVANTEC 製 SR50 および IUCHI 製 MULTI MAGNETIC HOT STIRRER HSD-4P のスターラーを使用し、吸着された金属イオンの溶離には ULTRASONIC CLEANER (MODEL VS-100III, AS ONE)を使用した。サンプル試料の前処理および水相と固相の分離には MILLIPORE 製のメンブランフィルター(0.45 μm)を使用してろ過を行った。

2. 3 標準操作

既知量の金属イオン (Sb or Ce) を含む試料溶液 (100–1000cm³) のpHをSbはdil.HCl水溶液およびdil.NaOH水溶液を, Ceはdil.HNO₃水溶液およびdil.NaOH水溶液を用いて適切な値に調整した. その後, キレート繊維 (Ceの吸着にはIRYを, Sbの吸着にはGRYを使用) を0.200 g添加し, 約30分攪拌して金属イオンを吸着させた.

攪拌終了後, 吸引ろ過により水相と固相を分離させ, 金属イオンを濃縮した固相はフィルターごとビーカーに移し, 適当な溶離液 (10cm³) を加えた. 溶離液を加えた後, 超音波を用いて十分に金属イオンを溶離させ, 溶離液中の金属イオン濃度をICP-AESにより測定を行った.

3. 結果および考察

3. 1 吸着剤の金属イオンに対する吸着能の評価と目的金属の選択

本研究で使用する吸着剤の金属イオンに対する吸着性能を知るために, 16種の希土類金属類 (プロメチウム(Pr)を除く) およびアンチモンについて吸着実験を行った. 金属濃度 100 ppb (10 μg/100 mL) になるように溶液を調製し, 2.3.の操作に従い実験を行った (ここでは pH 条件は変化させず 4.0 で吸着を行い, 吸着された金属イオンの溶離操作は行わなかった). 吸着後に溶液中に残存する金属イオン濃度を ICP-AES により測定し, 吸着率を求めた. その結果, 表1に示すように使用した吸着剤 IRY および GRY に対する吸着性の違いが示された. IRY は希土類金属類に対して良好な吸着性を示し, 半金属である Sb では吸着率の低下がみられた. 対照的に GRY では Sb に対して良好な吸着性を示したが, 希土類金属類に対しては吸着率が低下した.

この結果の違いを金属のイオン半径および吸着剤のキレート基の構造から考察した. イオン半径を比べると希土類金属類は Sb に比べやや大きい. そしてキレート基の構造は GRY では隣り合った炭素のヒドロキシル基によってキレートが形成されるが, IRY では炭素鎖を介したカルボキシル基によってキレートが形成されるためよりフレキシブルになっている. そのためイオン半径のやや大きな希土類金属類とのキレート形成 (吸着) に対し IRY が有利となり, GRY では不利になっていると思われる. そして GRY はイオン半径の

やや小さい Sb に対して良好なキレート形成をしたものと思われる. この結果から IRY はどの希土類金属に対しても良好な吸着性を示しているが, 緒言で述べたように本研究では対象金属として Ce を選択した. 以下の実験では Ce の吸着剤として IRY を, Sb の吸着剤として GRY を用いて行った.

表1 各金属イオンの吸着率

金属	吸着率 (%)		金属	吸着率 (%)	
	IRY	GRY		IRY	GR
Sb	80.9	100.	Eu	99.5	35.
			Gd	100.0	31.
Sc	96.2	68.7	Tb	100.0	24.
	Y	99.7	17.8	Dy	100.0
La		100.0	26.5	Ho	100.0
Ce	100.0	73.6	Er	95.7	17.
Pr	100.0	49.3	Tm	97.6	34.
Nd	100.0	46.8	Yb	95.2	25.
Sm	100.0	50.2	Lu	95.1	24.

3. 2 金属イオンの吸着に及ぼす水相の pH の影響

目的金属として選択した Ce および Sb の吸着に及ぼす水相の pH の影響を検討した. 各金属イオン濃度 100 ppb において pH 1-10 の範囲で吸着操作を行い, 吸着後の溶液中に残存する金属イオン濃度を ICP-AES により測定し, 各金属のキレート繊維への吸着率を求めた. 得られた結果を図1, 2に示す.

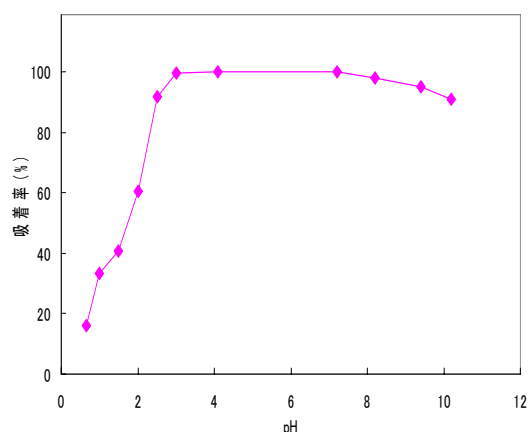


図1 Sbの吸着に及ぼす pH の影響

図1より Sb は pH 3.0-7.0 の範囲で, 図2より Ce は pH 3.6-7.0 の範囲で 100%の吸着が達成されたことがわかる.

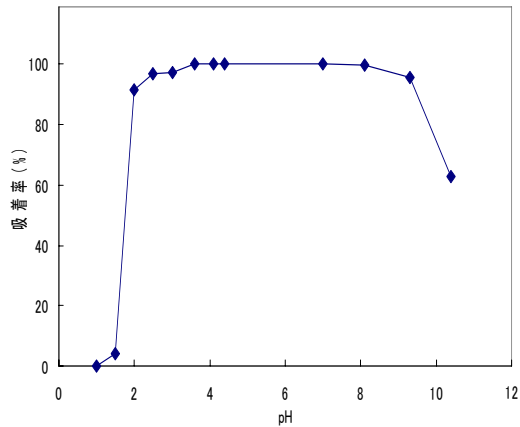


図2 Ceの吸着に及ぼす pH の影響

どちらも強酸性領域においてはキレート基の解離が低下することが考えられ、吸着率の低下がみられた。また塩基性領域において、Sbの場合オキシ塩化アンチモン(SbO)Clなどの形成が、そしてCeの場合には水酸化セリウム(Ce(OH)₃)の形成が考えられ、吸着率が低下したものと考えられる。

これらの検討結果よりCeおよびSbとも安定な吸着が可能なpH 4.0を最適吸着条件と決定し以下の実験を行うこととした。

3.3 溶離液の検討

ICP-AESを用いて金属イオンの定量を行うためには試料が溶液である。したがって、本研究でも吸着された各種金属イオンの溶離を行わなければならない。検討は以下の方法で行った。それぞれの金属濃度を10 ppbに調製した溶液(100 cm³)に2.3の標準操作に従って吸着実験を行い、吸着終了後、キレート繊維に吸着されたSbおよびCeの溶離に適する溶離液を選択するために溶離液(10cm³)を使用した。

Sbの溶離液の検討 : Sbについて検討した結果を表2に示した。表よりHCl溶液およびHNO₃溶液を用いた場合は良好な溶離性を示さなかった。これは、Sbの吸着剤として用いたキレート繊維のヒドロキシル基とSbとの(配位)結合力が強く、強酸性状態においてもキレートが安定だったために溶離が困難となり、良好な溶離性を示さなかったと考えられる。そこで、表3に溶離液に酒石酸を添加した結果について示す。表3に示すように酒石酸の添加により溶離率が向上した。これは酒石酸とSbが錯塩を形成し、水溶液中で安定に存在できたために溶離性が向上したものと考えられる。そ

こで、硝酸と酒石酸の濃度について詳細な検討を行い、本研究では2 M-HNO₃と1 M-酒石酸の混合溶液を用いて溶離操作を行うこととした。

表2 Sbの溶離

溶離液	濃度 (M)	酒石酸濃度 (M)	溶離率 (%)
HCl	2	—	50.7
	3	—	58.5
HNO ₃	2	—	52.5
	3	—	56.7

表3 Sbの溶離(酒石酸添加)

溶離液	濃度 (M)	酒石酸濃度 (M)	溶離率 (%)
HNO ₃	1	0.5	91.1
	1	1	98.5
	2	0.5	89.1
	2	1	97.9

Ceの溶離液の検討 : 同様にCeの溶離に用いた酸およびその濃度、得られた溶離率を表4に示す。

Ceの溶離液としてHCl溶液およびHNO₃溶液を用いて溶離を行った結果、どちらも良好な溶離性を示した。前述したSbにおける結果と同様に、強酸性状態においてはキレート基のプロトン解離が困難となりキレート形成が阻害されたことが考えられ、CeがCeCl₃またはCe(NO₃)₃の状態の水溶液中に安定化し、良好な溶離性が得られたものと考察できる。よって、Ceの溶離液として2 M-HNO₃溶液を用いて以降の実験を行うこととした。

表4 Ceの溶離

溶離液	濃度 (M)	溶離率 (%)
HCl	2	93.7
	3	96.4
HNO ₃	1	91.4
	2	99.0
	3	97.7

3. 4 検量線

試料溶液 1000cm³を用いて、2. 3の標準操作に従って検量線を作製した。その結果、図3、4に示すようにSbは0.50-1.50 ppb, Ceは0.25-1.00 ppbの範囲で良好な直線関係を示した (Sb, Ceとも相関係数は $r=0.9999$)。今回使用した機器での検出下限値はSbが11.9 ppb, Ceが5.0 ppbであることから、本法によりキレート繊維を予備濃縮操作に用いることで装置の検出下限以下に存在するような極微量金属のICP-AES定量が可能になった。

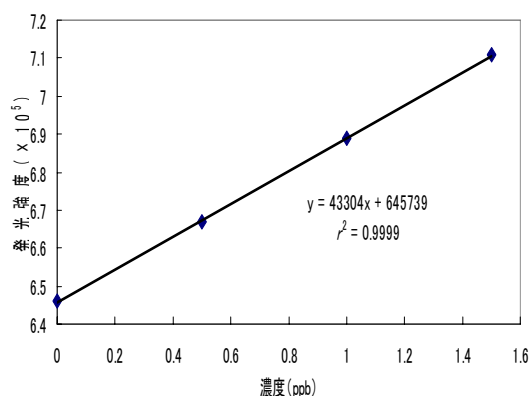


図3 Sbの検量線

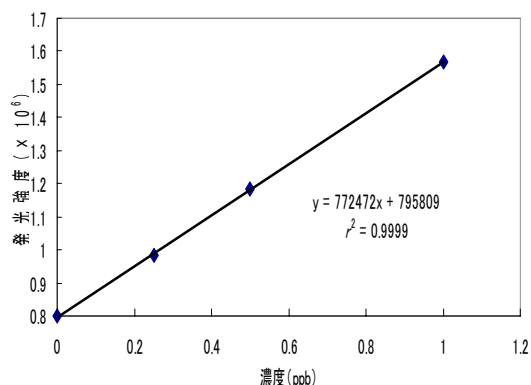


図4 Ceの検量線

3. 5 実試料への応用

実試料として、着火用ライターなどに用いられているミッシュメタルおよび水道水を用いた。

ミッシュメタルの分析: ミッシュメタル (Zippo製) 1粒 (0.129 g) を約3 Mの硝酸溶液を用いて穏やかに加熱溶解させ、溶解後 250 cm³のメスフラスコに移し純水にて定容した。この溶液をさらに1000倍に希釈し試料溶液とした。

調製したミッシュメタル希釈試料溶液をICP-AESにより測定した。測定結果より得られた金属濃度と求められた各金属の組成を次の表5にまとめた。この結果より、ミッシュメタルの主成分は軽希土類金属であり、その組

成はCeが約44.0%, Laが約19.2%, Prが約9.1%で軽希土類金属以外に遷移金属類なども含まれていることがわかった。しかし、この試料の場合、目的成分が高濃度に存在するため本法による濃縮操作を用いなくとも定量が可能であった。

水道水の分析: 水道水中のSbおよびCeの定量に本法を応用し、標準添加法による定量を試みた。実験は水道水 1000cm³に既知量の金属イオンを添加、濃縮率を100倍として行った。金属添加量および定量値を次の表6に示す。結果より水道水中の定量値はSbが2.0 μg/L, Ceが0.29 μg/Lとなった。

表5 ミッシュメタルの分析結果

含有元素	Ce	La	Pr
濃度 (ppb)	226.8	99.0	47.0
組成 (%)	44.0%	19.2%	9.1%
他の検出元素	(Nd,Er,Os,Pt,Sb,Te,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Ge...他) 27.7%		

表6 水道水の分析結果

サンプル	元素	倍率	添加量 (μg)	定量値 (μg)	
水道水 (1000 cm ³)	Sb	100	0	2.0	
			0.5	2.4	
	Ce	100	1	3.0	
			0	0.29	
				0.5	0.79
				1	1.3

4 まとめ

キレストファイバーIRYは多くの希土類金属類に対し良好な吸着性を示し、キレストファイバーGRYは半金属であるSbに対し良好な吸着性を示した。吸着条件としてどちらもほぼpH 3-7の範囲で100%の吸着を達成した。吸着したCeは硝酸溶液、Sbは硝酸と酒石酸の混合溶液で容易に溶離された。溶離操作後の定量性は濃縮率100倍においてCe濃度0.25-1.00 ppb, Sb濃度0.50-1.50 ppbの範囲で良好な直線性を示した。いずれの濃度も本研究で使用した機器 (ICP-AES) の検出下限以下であり、機器のみの分析では定量出来ないような極微量金属の濃縮・定量が可能になった。