

ポリウレタンフォームを用いた 六価クロムの予備濃縮に関する研究

日大生産工(院) ○大村 和也 日大生産工 朝本 紘充 齊藤 和憲
中釜 達朗 南澤 宏明

【緒言】

一般的に生体または環境試料などの実試料中には多種多様な物質が存在しているため、実試料中から分析対象物質の定量を行う際には他の共存物質がその測定を妨害することがある。そこで、高感度に分析対象物質の定量分析を行うためには予備濃縮法などの前処理操作が必要になる¹⁾。代表的な予備濃縮法として、様々な吸着剤を用いて実試料中の分析対象物質を抽出、濃縮する固相抽出法が挙げられる。固相抽出法は、固相(各種吸着体)を用いて試料中の目的成分を抽出、濃縮する方法である。また、有機溶媒を使用せずに濃縮が可能であるために環境への負荷が少ないことから、最近では環境試料の前処理によく用いられている。代表的な固相抽出剤として活性炭が知られている²⁾。本研究では固相抽出剤としてポリウレタンフォーム(PUF)を使用した。PUFはウレタン結合基を含有した発泡体のポリマーの総称であり、通常壁の断熱剤などに利用されている³⁾。

我々は、これまでに塩酸で表面処理した軟質ポリウレタンフォーム(HCl-PUF)が六価クロム(Cr(VI))に対して優れた吸着能を示すことを明らかとした。しかし、市販の軟質PUFの材料が入手困難になったため、継続的に入手が可能で、しかも耐久性があり、繰り返し

の吸脱着も可能と予想される硬質PUFに注目し、この硬質PUFに塩酸処理を施した新規なHCl-PUFを調製した。本報告では新規HCl-PUFへのCr(VI)の吸着に関する詳細な検討を行った結果について報告する。

【実験】

ポリウレタンフォームの合成法

実験では日清レジン社製の発泡ウレタンソフトN(ソフトN)、発泡ウレタンハード(ハード)及びCr(VI)の吸着能を有しない発泡ウレタンソフトF(ソフトF)を使用した。PUFは変性ポリオールを含む主剤にソフトF及びハードの4-4-Diphenylmethane diisocyanate(MDI)を含む硬化剤をそれぞれ重量比1:1または、2:1で調合して作成した。その後、ミキサーを用いて細かく粉砕し、純水で洗浄したものを未処理PUFとした。HCl-PUFは未処理PUFを所定濃度のHClに浸漬させて10分間超音波処理を行った後、純水で洗浄しながら吸引ろ過により水相から分離し、デシケータ内で24時間以上乾燥させて調製した。得られた種々のPUFへのCr(VI)の吸着実験をバッチ法で行い、市販品PUF中に含まれるCr(VI)吸着能を有する成分について検討した。

バッチ法によるCr(VI)の吸着溶離実験

所定のpHに調整した任意の濃度のCr(VI)水溶液50 mlにHCl-PUFを添加し、かき混ぜ

Study of a preconcentration method for heavy metal ions using a polyurethane foam

Kazuya OMURA, Hiromichi ASAMOTO, Kazunori SAITOH,
Tatsuro NAKAGAMA and Hiroaki MINAMISAWA

てCr(VI)をHCl-PUF吸着させた。固相と液相を分離後、残った液相中の残存Cr(VI)濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)により測定し、Cr(VI)の吸着率を求めた。その他、HCl-PUF調製条件についても検討を行った。さらに、吸着したCr(VI)の溶離についても検討を行った。実験はCr(VI)を吸着後のHCl-PUFを乾燥後、3 M-HNO₃50 mlに加え、24時間かき混ぜてCr(VI)の溶離を行った。溶離後、吸引ろ過を行い、固相は乾燥させて再び吸着実験に用いた。吸着後の液相および溶離液中のCr(VI)濃度をICP-AESで測定した。

【結果および考察】

吸着溶離条件の検討

水相のpHを1-12として検討した結果を図1に示す。pHを大きくすることで徐々に吸着率は上昇した。pH 9.0で吸着率は最大値をとり90 %以上の吸着率が得られた。また、吸着時間とPUFの添加量についても検討した。吸着時間は1時間でほぼ平衡となった。硬質HCl-PUFの添加量は、0.1 g以上で吸着率が最大となった。

硬質HCl-PUFを調製する際の塩酸処理は、2 M HClで10分間の表面処理が最も優れたCr(VI)の吸着率を示した。

市販品PUF中のCr(VI)吸着能を有する成分の検討

Cr(VI)吸着能を有するソフトNとハードF、Cr(VI)吸着能がないソフトFの主剤と硬化剤の組み合わせを変えてCr(VI)の吸着率を検討した結果を表1に示す。表より、ソフトFの主剤を使用したHCl-PUFのみCr(VI)を吸着しないことから、Cr(VI)の吸着能を有する成分がソフトFの主剤に含まれていないことがわかった。

【結論】

pH 9.0の1.0ppmまたは10ppmCr(VI)水溶液50 mlに硬質HCl-PUF0.1 gを加え、1時間かき混ぜたところ90 %以上の吸着率が得られた。

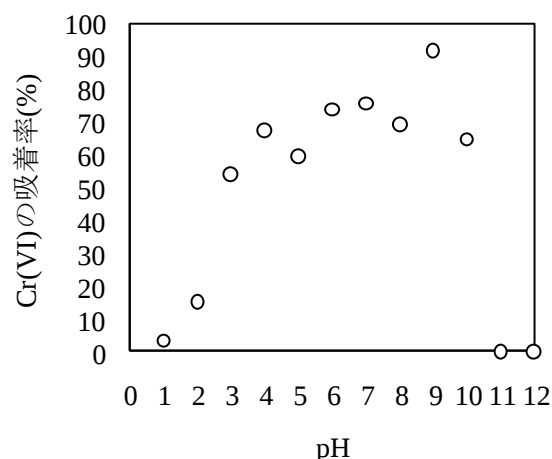


図1 pHの影響によるCr(VI)の吸着率の変化

表1 Cr(VI)の吸着率に及ぼす材料の影響

主剤	硬化剤	吸着率(%)
ソフトN	ソフトN	96.4
ハード	ハード	94.8
ソフトF	ソフトF	0
ソフトN	ハード	95.6
ソフトF	ハード	4.10
ソフトN	ソフトF	95.8
ハード	ソフトF	61.6

このことより、硬質HCl-PUFがCr(VI)の予備濃縮における新規な固相抽出剤として応用可能であることが明らかとなった。また、主剤中にCr(VI)吸着能を有する成分が含まれていることが示唆されたが、成分の同定には至らなかった。今後、その成分を明らかにしCr(VI)吸着能を有するオリジナルPUFの作成を試みる。

【参考文献】

- 1) 小熊幸一, ぶんせき, 399, 3 (2008) 110-117.
- 2) Zhenhua,L., Xijun,C., Xiaojun,Z., Xiangbing,Z., Rong,N., Zheng,H., Ruijun,L., *Analytica Chimica Acta*, 632, (2009), 272-277
- 3) 今井嘉夫, ポリウレタンフォーム, 大阪タイガー印刷(株), (2000), 1.