

新規ポリウレタンフォーム様吸着体を用いた 各種重金属イオンの予備濃縮法に関する研究

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】

我々が快適に暮らしていく上で必要な化学試薬や金属類のなかには、環境中に排出されることで様々な問題を引き起こす物質が数多く含まれている。重金属の一種であるクロムは、耐食性に優れていることからメッキや染料など様々な場面で利用されている¹⁾。こうしたクロムは、三価クロム(Cr(III))または六価クロム(Cr(VI))の形態で自然界に広く存在している。Cr(III)が人体にとって必須微量元素である一方、Cr(VI)は発がん性を示すことが知られている。こうした生体への被害を未然に防ぐためにも、環境中におけるCr(VI)の存在量を正確に把握することは重要である。一般的に環境試料中に存在するCr(VI)は微量である場合が多いことから、定量のためには予備濃縮操作が必要となる。近年ではより環境負荷の少ない方法である固相抽出法の応用研究が進められている。一般的な固相抽出用の吸着剤としては活性炭²⁾が挙げられるが、同物質は特定の金属に対する選択性はない。

我々はこれまでに、市販品である日新レジン社製ポリウレタンフォーム(PUF)の表面を塩酸で処理したHCl-PUFがCr(VI)を選択的に吸着することを明らかにした³⁾。そこで、本研究では上記市販品PUF中に含まれるCr(VI)の吸着に関与する成分を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)測定より明らかにし、得られた知

見を基によりCr(VI)吸着能の高い独自組成の新規HCl-PUFの合成を試みた。さらに、新規HCl-PUFのCr(VI)用固相抽出剤としての有用性についても併せて検討した。

【実験操作】

市販品PUFの成分分析：Cr(VI)吸着能を発現するタイプとしないタイプの市販品PUFの主剤並びに硬化剤をアセトニトリルで1000倍希釈したものを試料溶液とした。これらをそれぞれ順相モードの紫外可視吸光検出器付HPLCに供し、得られた各クロマトグラムの比較からCr(VI)吸着に関与する成分の特定を試みた。

新規HCl-PUFの合成：Polypropylene Glycol (PPG)にtri-n-octyleamine (TnOA)および純水を加え、攪拌したものを主剤として用いた。また、硬化剤には4,4'-diphenyle methane diisocyanate (MDI)を用いた。これら2種の溶液を約90秒間攪拌混合し、PUFを合成した。得られたPUFは粉碎後、3 M-HCl溶液25 mlに10分間浸漬させて塩酸処理を行った。十分に純水で洗浄し乾燥させたものを新規HCl-PUFとした。新規HCl-PUFにCr(VI)を吸着後、液相中のCr(VI)残存濃度をICP-AESで測定した。

新規HCl-PUFの硬質化：

PPGおよびその架橋剤であるethyleneglycol (EG)を任意の割合で混合した溶液にTnOAと純水を加え、攪拌したものを主剤とし、上記と同様にして新規硬質HCl-PUFを作成した。また、得られた新規硬質HCl-PUFのCr(VI)吸着能についても上記と同様の操作で検討した。

Study on a preconcentration method of various heavy metal ions
using a novel polyurethane foam-like adsorbent
Kazuya OMURA, Hiromichi ASAMOTO, Kazunori SAITOH,
Tatsuro NAKAGAMA and Hiroaki MINAMISAWA

【結果および考察】

市販品PUFの成分分析：HPLCを用いて市販品PUFの成分分析を行った結果，Cr(VI)吸着能を発現したタイプの主剤より得られたクロマトグラムには特有のネガティブピークがみられた(Fig.1). これは，PUFの調製時に触媒として汎用されているtriethylamine (TEA)であると考えた．そこで同一条件下でTEAのクロマトグラムを測定したところ，ほぼ同じ保持時間で同様のネガティブピークが検出された(Fig.2). これより，吸着能を発現したタイプの市販品PUFの主剤にはTEAが含有されていることがわかった．これより，トリアミン化合物の一種であるTEAがCr(VI)吸着能の発現に関与している可能性が示唆された．

新規HCl-PUFの合成：市販品PUFよりも高いCr(VI)吸着能を示す新規HCl-PUFの組成を決定するために，主剤に添加するトリアミン化合物のアルキル鎖長の違いがCr(VI)吸着能へ及ぼす影響について検討した．その結果をFig.3に示すように炭素数8のアルキル鎖長を有するTnOAを1.125 ml添加して合成した新規HCl-PUFが約90%の最も高い吸着率を示した．

新規HCl-PUFの硬質化：PUFの骨格成分PPGの架橋剤であるEGを添加した主剤を用いて生成したPUFは硬度が高くなり，それに伴いCr(VI)の吸着容量も増大した．なかでも，主剤中のEGとPPGの重量比を3:7としたとき，Cr(VI)吸着率は最も高い値を示した．

【結言】

本研究で開発された新規硬質HCl-PUFのCr(VI)の最大吸着量 ($1.48 \times 10^3 \text{ mol/g}$)は，活性炭²⁾よりも50倍近い値を示した．本講演では，実試料への応用を視野に入れた水道水および溜め池水からの新規硬質HCl-PUFを用いたCr(VI)の添加回収実験についても併せて報告する．

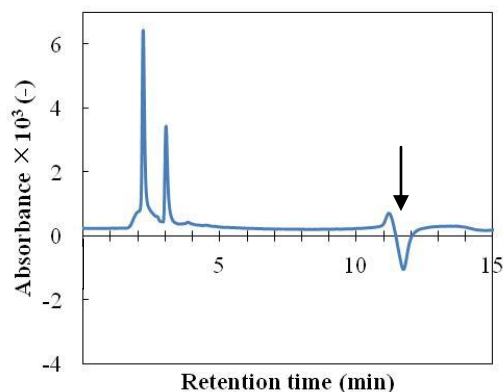


Fig. 1. A chromatogram of the base resin of the commercially PUF.

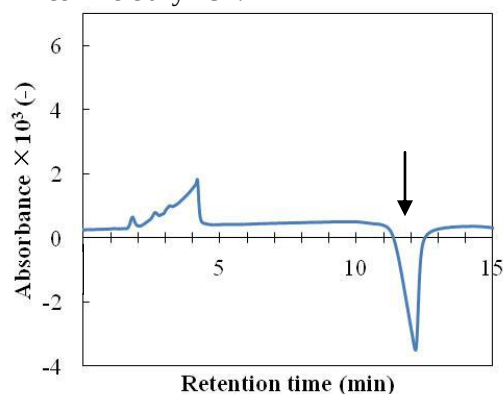


Fig. 2. A chromatogram of TEA.

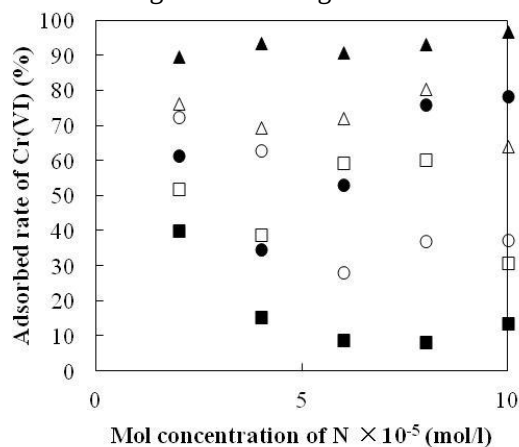


Fig. 3. Effect of alkyl chain length of the tertiary amines in the HCl-PUF on the adsorption of Cr(VI).
○: Trimethylamine ●: Triethylamine
□: Tributylamine ■: Tri-n-hexylamine
▲: Tri-n-octylamine △: Tridodecylamine

【参考文献】

- 1) 竹之内静香, 原田雅章, *BUNSEKI KAGAKU*, 60, (2011), 681-684.
- 2) K.Selvi, S.Pattabhi, K.Kadirvelu, *Bioresource Technology*, 80, (2001), 87-89.
- 3) 南澤宏明, 水島健人, 朝本紘充, 南澤磨優覧, 斎藤和憲, 中釜達朗, *BUNSEKI KAGAKU*, 59, (2010), 1163-1167.