

ノ ー ト

イミノニメチルホスホン酸型キトサン樹脂の合成と微量金属の捕集挙動

山川 聡子¹, 大下 浩司¹, Akhmad SABARUDIN¹, 大島 光子¹, 本水 昌二^{®1}

Synthesis of iminodi(methylphosphonic acid)-type chitosan resin and its adsorption behavior for trace metals

Satoko YAMAKAWA¹, Koji OSHITA¹, Akhmad SABARUDIN¹,
Mitsuko OSHIMA¹ and Shoji MOTOMIZU¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700-8530

(Received 7 May 2004, Accepted 20 July 2004)

A chitosan-based resin possessing the iminodi(methylphosphonic acid) moiety (IDP-type chitosan resin) was synthesized by using cross-linked chitosan as a base material. The adsorption behavior of trace metal ions on the IDP-type chitosan resin was systematically investigated using a mini-column (1 ml of the resin) packed with the resin. The concentrations of metal ions in the effluents were measured by ICP-MS and ICP-AES. The resin could adsorb four metals, such as In(III), Sn(II), Th(IV), and U(VI), by almost 100% over a wide pH range (1~7). Uranium(VI) and thorium could not be eluted with nitric acid and hydrochloric acid (1~6 M); other metal ions were easily and readily eluted with 1 M nitric acid. The IDP-type chitosan resin synthesized in this work can be applied to the separation of U(VI) and Th(IV) from other metal ions.

Keywords : chitosan resin; iminodi(methylphosphonic acid (IDP)); uranium(VI); thorium(IV); heavy metals.

1 緒 言

ウランは放射性物質であり、その濃度によっては生命及び環境に悪影響を与える。世界保健機関 (WHO) は上水中のウランの基準値を決定した¹⁾。一般に上水中に含まれるウランは非常に微量で、定量するには超微量ウランの捕集・濃縮前処理操作が必要となるが、幅広い pH 範囲でウランを 100% 捕集濃縮可能な樹脂はこれまで開発されていない。

これまでに開発された U(VI) の捕集剤としてはアミドキシム²⁾、セリン³⁾、アゾベンゼンホスホン酸⁴⁾、ホスホン酸⁵⁾、ジアミルアミルホスホン酸⁶⁾、ジペンチルペンチル

ホスホン酸^{7)~9)}を官能基としてもつものが報告されている。アミドキシム基をもつ樹脂では、操作条件によってアミドキシム基が還元されやすく不安定なため、樹脂自身の耐久性に最大の問題があり、実用性に乏しい。安定な官能基をもつ樹脂としては、セリン、アゾベンゼンホスホン酸、ホスホン酸をもった樹脂があり、それぞれ pH 2~9、中性付近、あるいは pH 4 で U(VI) をよく捕集するが、濃い酸溶液中の U(VI) を捕集することはできない。このほかにもホスホン酸誘導体を官能基としてもつ樹脂が報告されている。ジアミルアミルホスホン酸基及びジペンチルペンチルホスホン酸基をもつ樹脂では濃い酸溶液中で U(VI) を捕集可能であるが、pH 1 以上の溶液からは U(VI) を捕集できない。

本研究では、幅広い pH 範囲で利用可能なウラン捕集・

¹ 岡山大学理学部化学科: 700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1

Table 1 Operating conditions for ICP-MS and ICP-AES instruments

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)	
Instrument	Seiko SPQ 8000H: Quadrupole Type
Frequency	27 MHz
Incident power	1.1 kW
Reflected power	<5 W
Plasma gas	Ar 15 l min ⁻¹
Carrier gas	Ar 0.45 l min ⁻¹
Auxiliary gas	Ar 1.0 l min ⁻¹
Sampling depth	10 mm from load coil
Sampling cone	Copper 1.1 mm orifice diameter
Skimmer cone	Copper 0.35 mm orifice diameter
ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)	
Instrument	Seiko Vista-PRO: Axial Type
Frequency	27 MHz
Incident power	1.1 kW
Reflected power	<5 W
Plasma gas	Ar 15 l min ⁻¹
Carrier gas	Ar 0.9 l min ⁻¹
Auxiliary gas	Ar 1.5 l min ⁻¹

濃縮樹脂を開発することを目的した。ウラン捕集濃縮用樹脂の基材としてはキトサンを利用した。キトサンを用いた理由は、金属との錯形成反応においてキトサンの高い親水性のために錯形成反応やイオン交換反応の速度が格段に速くなるからである¹⁰⁾。しかし、キトサン自身は酸性溶液に溶けやすいため、既報のエチレングリコールジグリシジルエーテル (EGDE) を用いて 6 位の水酸基を架橋した架橋キトサン¹¹⁾を基材とした。その架橋キトサンにキレート官能基としてイミノニホスホン酸 (IDP) を導入したキトサン樹脂 (IDP-型キトサン樹脂) を合成した。更に合成した IDP 型キトサン樹脂を用いて、金属の捕集挙動、ウラン吸着容量について検討した。ウラン及び金属の測定には誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) 及び誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) を用いた。

2 実験

2.1 装置

ICP-MS 装置はセイコー電子工業製四重極型 Model SPQ8000H を用いた。ICP-AES 装置はセイコー電子工業製 Vista-PRO を用いた。測定条件を Table 1 に示す。キレート樹脂充填用カラムにはポリプロピレン製ミニカラム (容量 1 ml, 5.0 mm i.d. × 50 mm, 室町化学製) を用いた。また本実験に用いたすべてのプラスチック製容器, ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製容器は, 1 M 硝酸に 2 日間以上浸し, 超純水で洗浄した後使用した。

2.2 試薬

重金属及び希土類混合標準溶液の調製には, ICP-MS 測

定用 10 µg ml⁻¹ 多元素混合標準溶液 (XSTC-13, Spex CertiPrep Inc. 製, New Jersey, USA) 及び原子吸光分析用単元素標準溶液 (和光純薬製, 1000 µg ml⁻¹) を用い, 0.1 M 硝酸で正確に希釈した。各種試薬の希釈や容器の洗浄に用いた超純水 (18.3 MΩ cm⁻¹) には Elix 3/Milli-Q Element 装置 (日本ミリポア製) で精製したものをを用いた。微量重金属成分の溶離, カラムの洗浄及び標準液の調製等に用いた硝酸は, 関東化学製の Ultrapure (60%, Cica-MERCK) を超純水で希釈して調製した。カラム操作に用いた酢酸アンモニウム溶液は, 関東化学製の電子工業用酢酸 (min. 96%) とアンモニア水 (29%) を用いて調製し, それぞれの pH に調整した。キトサン樹脂合成の原料には東京化成工業製キトサン (脱アセチル化度: 80%) を使用した。他の合成試薬はすべて特級品を使用した。

2.3 IDP 型キトサン樹脂の吸着容量の測定法

0.01 M の U(VI) 又は Cu(II) を含む水溶液 (pH 4) 100 ml に合成・精製した樹脂 1 ml を加え, 一定時間振り混ぜた後, 上澄み液中の U(VI) あるいは Cu(II) の濃度を ICP-AES により測定した。残っている U(VI) あるいは Cu(II) の濃度から, 吸着量を算出した。

2.4 カラム操作法

IDP 型キトサン樹脂 1 ml をミニカラムに充填し, 2 M 硝酸 10 ml を通した後, 超純水 10 ml で洗浄した。次に 5 ml の 0.5 M 酢酸アンモニウム溶液 (pH 3~7) 又は硝酸 (0.1 M, 0.01 M) を通してカラム内の pH を十分緩衝作用を保つよう調整した。その後, カラム内と同じ pH に調整した 10 ppb 金属試料溶液をカラムに通し, 続いて 0.2 M 酢酸アンモニウム溶液 (pH 3~7) 又は硝酸 (0.1 M, 0.01 M) をカラムに通し, 洗浄した。更にカラムに残留している酢酸アンモニウム又は硝酸を洗い流すために, 超純水 5 ml を流した。最後に 10 ml の硝酸 (1 M) を用いてキトサン樹脂に捕集されている金属成分を溶出させた。これらのすべての段階で, 流量はコントローラーを用いて約 1 ml min⁻¹ に固定した。カラム操作の所要時間は 1 時間以内であり, その間樹脂の膨潤, 収縮による体積変化はほとんど見られなかった。

3 結果と考察

3.1 IDP 型キトサン樹脂の合成

基材として用いた架橋キトサンは既報に従って合成した¹³⁾。これを用いて IDP 型キトサンを合成した。合成スキームを Fig. 1(1) に示す。フレーク状のキトサンを粉碎し, ふるいを用いて 100~300 µm のサイズのキトサンを分取した。この 20 g をエタノール 200 ml に懸濁し, 次にベンズアルデヒド 80 g を加え, 12 時間室温でかくはんし,

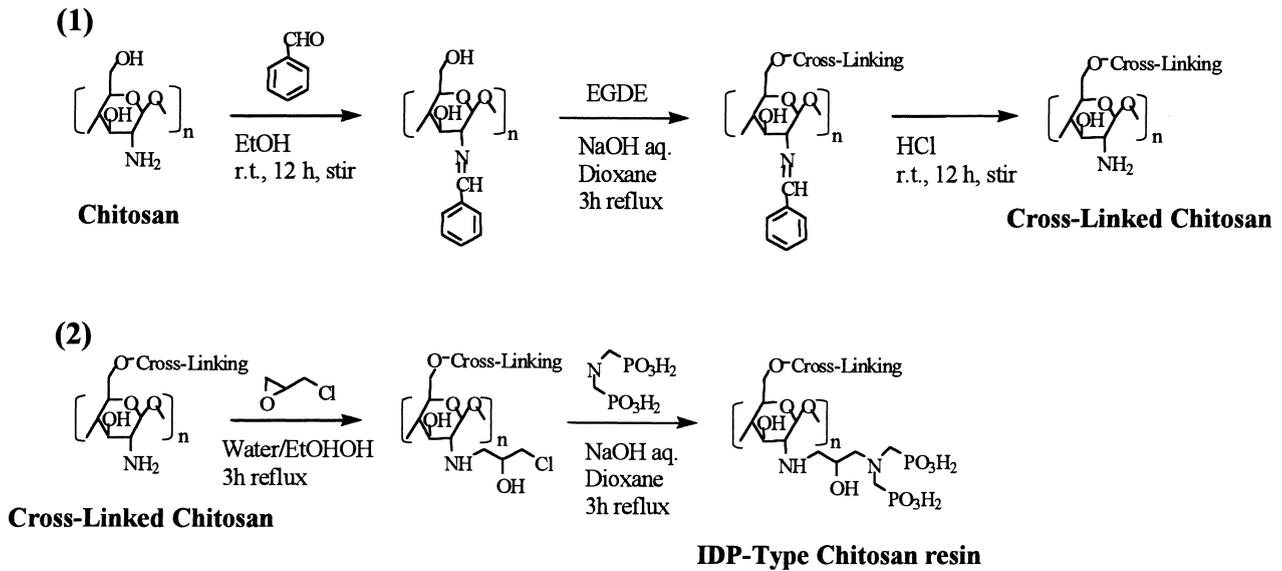
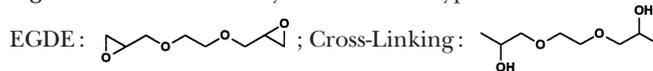


Fig. 1 Scheme for the synthesis of IDP-type chitosan resin



キトサンのアミノ基をシッフ塩基として保護した。未反応のベンズアルデヒドを取り除くため、生成物を濾過しエタノールと水で十分洗浄した。次に生成物をジオキサンに懸濁し、EGDE 30 g と 1 M 水酸化ナトリウム水溶液 40 ml を加えて 3 時間還流した。この生成物を濾別し、エタノールと水で十分に洗浄した。アミノ基を脱保護するために室温で 12 時間、0.5 M 塩酸 1000 ml 中でかくはんした。得られた架橋キトサンを IDP 型キトサン樹脂の基材として用いた。

IDP 型キトサン樹脂の合成は、既報のイミノ二酢酸 (IDA) 型キトサン樹脂の合成法を参考にした {Fig. 1 (2)}¹⁰⁾。架橋したキトサン 5 g を水 50 ml とメタノール 100 ml に懸濁し、クロロメチルオキシラン 10 g を加え、3 時間還流した。生成物を濾別し、エタノールと水で十分に洗浄した。イミノニメチルホスホン酸 20 g とクロロメチルオキシランを付加した架橋キトサンをジオキサン 100 ml に懸濁し、1 M 水酸化ナトリウム水溶液 40 ml を加えて、3 時間還流した。生成物を濾過し、エタノールと水で洗浄した。合成した IDP 型キトサン樹脂の精製は、ぬれたままの樹脂 20 ml を 100 ml のプラスチックビーカーに移し、2 M 硝酸 80 ml を加え 6 時間ゆっくりとかくはんした後、超純水で十分に洗浄することにより行った。この精製操作を 2 回繰り返した。精製した IDP 型キトサン樹脂 (湿潤体積, 1 ml; 乾燥重量, 0.28 g) を酸分解し、P 含量を ICP-AES により測定したところ、樹脂 1 ml 中におよそ 1.2 mmol の P が含まれていることを確認した。したがって、架橋キトサンに導入された IDP (-N(CH₂-PO₃H₂)₂) は

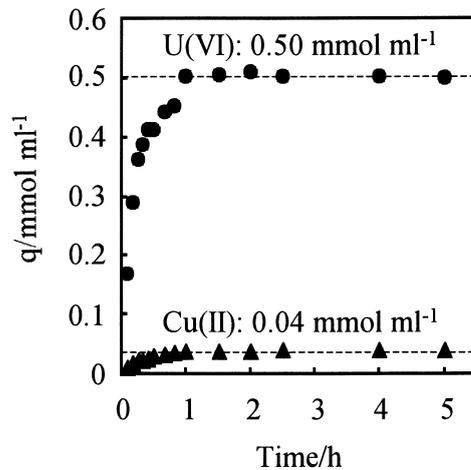


Fig. 2 Capacity of IDP-type chitosan resin at pH 4 IDP-type chitosan resin: 1 ml; U(VI) and Cu(II) added: 0.1 M, 100 ml; q: quantity of metals adsorbed on the resin

0.6 mmol ml⁻¹ となる。

3・2 ウラニウムイオン及び銅(II)イオンの吸着容量

Fig. 2に、IDP型キトサン樹脂へのU(VI)とCu(II)の吸着容量を検討した結果を示す。一般的にCu(II)は、あらゆるキレート試薬と安定なキレートを形成することが知られていることから、Cu(II)をU(VI)との比較のために用いた。本実験で得られたIDP型キトサン樹脂の吸着容量はU(VI)で0.50 mmol ml⁻¹、Cu(II)で0.04 mmol ml⁻¹

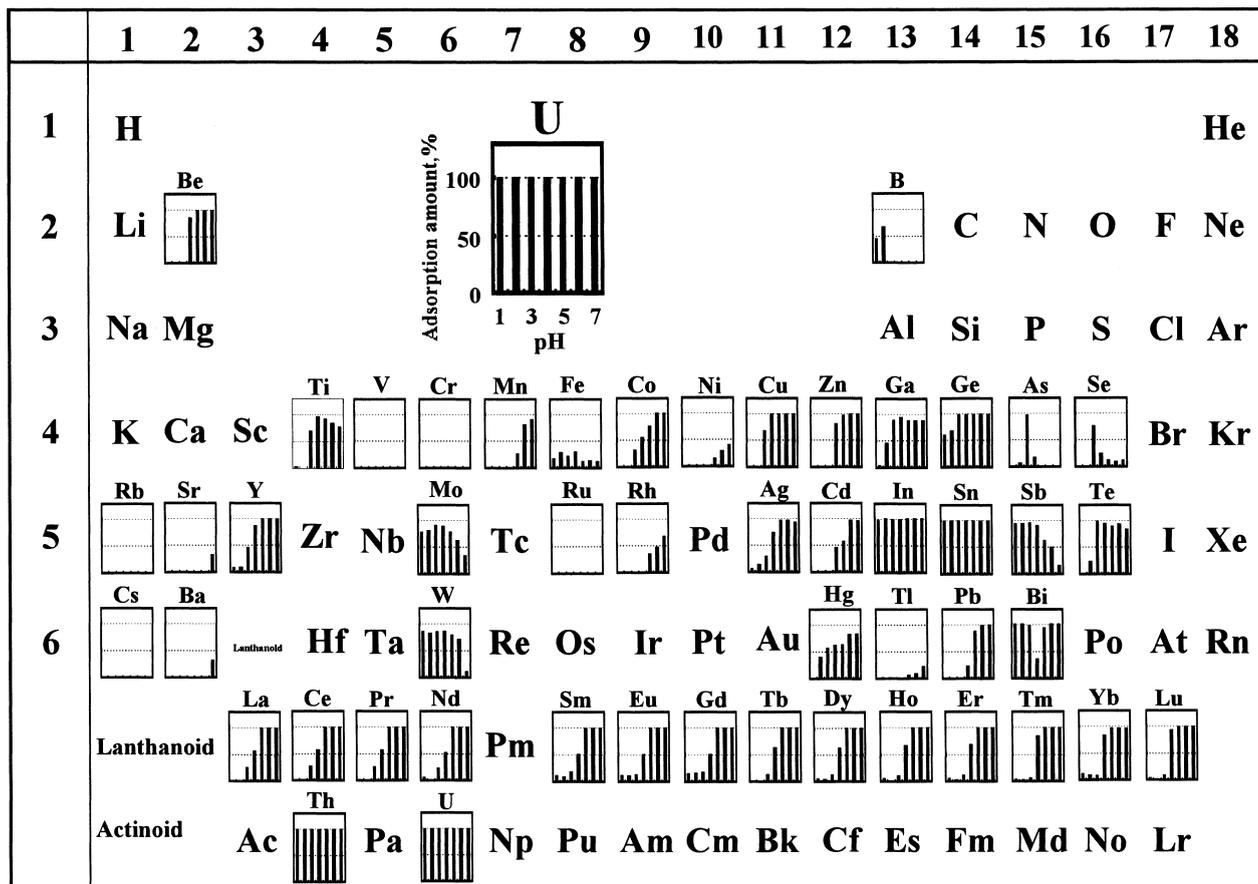


Fig. 3 Adsorption behavior of trace elements at various pHs on IDP-type chitosan resin

Sample volume: 10 ml; Concentration of each element: 10 ng ml^{-1} ; Resin volume: 1 ml; Oxidation numbers of some specific metals in a sample solution are as follows; Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mn(II), Ge(IV), As(III), Se(IV), Mo(VI), Ru(III), Rh(III), In(III), Sn(II), Sb(III), Te(IV), W(VI), Hg(II), Tl(I), Bi(III). Each graph's scale is represented by the upper example for U. The elements without graphs were not adsorbed.

であり、U(VI) の濃縮捕集剤として十分な容量を持っていることが分かった。架橋キトサンに導入された IDP ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2)_2$) は 0.6 mmol ml^{-1} であることから、U(VI) と IDP 基はほぼ 1:1 のキレートにより、捕集されていると考えられる。

3.3 IDP 型キトサン樹脂の各種金属及び非金属イオンの捕集挙動

Fig. 3 に IDP 型キトサン樹脂への各種金属イオン、非金属イオンの吸着百分率と pH との関係を示す。幅広い pH 範囲で Be(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ge(IV), Y(III), Ag(I), In(III), Sn(II), Sb(III), Bi(III), 希土類元素, Th(IV), U(VI) がほぼ定量的に吸着されることが分かった。中でも In(III), Sn(II), Th(IV), U(VI) は pH 1~7 でほぼ 100% 捕集される。その他の金属イオンは弱酸性から中性付近で捕集されている。これらの金属イオンは水溶液中で陽イオンとして存在し、IDP 基とキレートを生成して吸着されるものと考えられる。Mo(VI) 及び

W(VI) のような酸素酸として存在する金属でも pH 1~5 の酸性で約 80~90% 捕集されている。これらの金属は酸性溶液中で電気的に中性もしくは正電荷をもっているため、プロトン化したアミノ基によるイオン交換により捕集されるよりも、このような金属でも酸性溶液ではキレート生成により捕集されたものと考えられる。また pH 6, 7 での捕集率はそれぞれ 60%, 30% 以下となり、中性付近では、これらはオキソ酸陰イオンとして存在し、プロトン化したアミノ基によるイオン交換により吸着されたものと考えられる。

IDP 型キトサン樹脂は pH 1~7 で In(III), Sn(II), Th(IV), U(VI) をほぼ 100% 捕集可能であるが、そのうち In(III) と Sn(II) は 1 M 硝酸 10 ml を用いて 100% 溶離し、回収できる。一方、1 M 硝酸でも Th(IV) 及び U(VI) は樹脂に吸着したままでほとんど回収できなかった。そこで溶離液の酸濃度を増し、1~6 M 硝酸及び 1~6 M 塩酸を用いて溶離を試みたが、Th(IV), U(VI) は IDP 型キトサン樹脂に捕集されたままで溶離することができなかつ

た。これら二つの元素が樹脂に保持されていることを確認するため、Th(IV), U(VI) を吸着した樹脂をマイクロウェーブ酸分解法を用いて分解し、分解溶液中の Th(IV), U(VI) を測定した。その結果、樹脂への捕集率は 100% であることが分かり、強く捕集されるが溶離されにくいことが分かった。

4 結 言

重金属の捕集・濃縮のために、IDP 基を架橋キトサンに導入した IDP 型キトサン樹脂を合成した。この樹脂の金属捕集挙動について、カラム法により評価したところ、Be(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ge(IV), Y(III), Ag(I), In(III), Sn(II), Sb(III), Bi(III), 希土類元素, Th(IV), U(VI) をほぼ 100% 捕集可能であった。特に U(VI) と Th(IV) は濃硝酸、濃塩酸を用いても溶離されず、非常に強く樹脂に吸着する。その他の金属イオンは 1 M 硝酸 10 ml でほぼ 100% 溶離可能である。本樹脂の主な特徴は、(1) 幅広い pH 範囲で In(III), Sn(II), Th(IV), U(VI) を捕集する。(2) 濃硝酸や濃塩酸溶液でも Th(IV), U(VI) は溶出しない。(3) 酸性条件で重金属混合溶液から選択

的に Th(IV), U(VI) を回収できることである。

文 献

- 1) WHO: Guidelines for drinking-water quality second edition, addendum to Vol. 2, 1998.
- 2) BL. Rivas, HA. Maturane, S. Villegas: *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1994 (2000).
- 3) K. Oshita, M. Oshima, Y. Gao, K. H. Lee, S. Motomizu: *Anal. Chim. Acta*, **480**, 239 (2003).
- 4) K. Ueda, Y. Sato, O. Yoshimura, Y. Yamamoto: *Analyst*, **113**, 773 (1988).
- 5) M. Merdivan, M. R. Buchmeiser, G. Bonn: *Anal. Chim. Acta*, **402**, 91 (1999).
- 6) E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, A. M. Essling: *Anal. Chim. Acta*, **266**, 25 (1992).
- 7) P. Goodall, C. Lythgoe: *Analyst*, **124**, 263 (1999).
- 8) HE. Carter, P. Warwick, J. Cobb, G. Longworth: *Analyst*, **124**, 271 (1999).
- 9) L. Perna, M. Betti, JMB. Moreno, R. Fuoco: *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 26 (2001).
- 10) Y. H. Gao, K. Oshita, K. H. Lee, M. Oshima, S. Motomizu: *Analyst*, **127**, 1713 (2002).
- 11) K. Oshita, Y. H. Gao, M. Oshima, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, **17**, Suppl., a317 (2001).