

博士論文

粒子状吸着剤含有焼結体ならびに繊維状吸着剤の開発と
それらの固相抽出法への応用に関する研究

富山大学大学院 理工学教育部
ナノ新機能物質科学 専攻
加藤 敏文

【目次】

第 1 章 序論

.....	1
1.1. はじめに	2
1.2. 固相抽出剤の形状多様化について	4
1.3. 微量元素定量について	6
1.4. 目的	8

第 2 章 微量元素の固相抽出分離に用いるキレート官能基の選定に関する研究

.....	11
2.1. 緒言	12
2.2. 実験	
2.2.1. 装置	13
2.2.2. 試薬	13
2.2.3. 操作	14
2.3. 結果と考察	
2.3.1. キレート樹脂の基本特性	16
2.3.2. 元素吸着特性	20
2.3.2. 流量および試料溶液量の影響	25
2.4. 結言	28

第 3 章 カルボキシメチル化ペンタエチレンヘキサミンを固定化したキレート樹脂微粒子とビスコースとの湿式混合紡糸による新規キレート繊維の開発とそれを用いる微量元素の固相抽出分離に関する研究

.....	31
3.1. 緒言	32
3.2. 実験	
3.2.1. 装置	33
3.2.2. 試薬	35
3.2.3. 繊維状吸着剤の調製	35
3.2.4. 操作	37
3.3. 結果と考察	
3.3.1. CM-PEHA 樹脂混合繊維の基本特性	38
3.3.2. 試料溶液量および流量の影響	39

3.3.3.	pH の影響	40
3.3.4.	認証標準物質の分析	41
3.3.5.	共存元素の影響	44
3.4.	結言	46
第 4 章 キレート性高分子とビスコースとの湿式混合紡糸による新規繊維状元素吸着剤の開発とそれを用いる微量元素の固相抽出分離に関する研究		
..... 47		
4.1.	緒言	48
4.2.	実験	
4.2.1.	装置	48
4.2.2.	試薬	49
4.2.3.	キレート繊維の調製	49
4.2.4.	操作	50
4.3.	結果と考察	
4.3.1.	キレート繊維の調製	51
4.3.2.	キレート繊維の基本特性	51
4.3.3.	pH の影響	53
4.4.	結言	57
第 5 章 逆相/陰イオン交換型樹脂とポリエチレン樹脂とを用いた樹脂焼結技術の確立と固相抽出分離に関する研究		
..... 59		
5.1.	緒言	60
5.2.	実験	
5.2.1.	装置	62
5.2.2.	試薬	62
5.2.3.	RP-SAX の調製	63
5.2.3.	陰イオン交換焼結体の調製	63
5.2.4.	操作	64
5.3.	結果と考察	
5.3.1.	陰イオン交換焼結体の基本特性	65
5.3.2.	陰イオン交換焼結体の吸着特性	67
5.4.	結言	71

第 6 章	カルボキシメチル化ペンタエチレンヘキサミンを固定化したキレート樹脂と熱可塑性樹脂とを用いた焼結型元素吸着剤による微量元素の固相抽出分離に関する研究	
	73
6.1.	緒言	74
6.2.	実験	
6.2.1.	装置	74
6.2.2.	試薬	75
6.2.3.	キレート樹脂焼結体の調製	75
6.2.4.	操作	75
6.3.	結果と考察	
6.3.1.	PE を用いた円柱型キレート樹脂焼結体の基本特性	78
6.3.2.	pH および試料溶液量の影響	80
6.3.3.	PE を用いた焼結体の形状による影響	82
6.3.4.	熱可塑性樹脂の種類による影響	86
6.3.5.	実試料への適用性	90
6.4.	結言	93
第 7 章	結論	95
	
引用文献	99
関連論文	106
参考論文	107
謝辞	108

第 1 章

序論

1.1. はじめに

日本国憲法は健康で文化的な生活を営む権利を保障しているが、我々の健康や文化的な生活は多くの化学工業製品により支えられているといっても過言ではない。化学工業製品は健康をサポートする医薬品や医療器具，農作業の負担を軽減し食品の安定供給に不可欠な農薬，さらには生活を快適で豊かにする衣類や電化製品など，枚挙にいとまがない。

化学工業製品は無機化学物質や有機化学物質などにより構成されており，これらの化学物質の種類は非常に多い。Chemical Abstracts Service (CAS)の登録化合物数は2013年(平成25年)11月に7500万件を突破しており¹⁾，国内で流通している化学物質は5万種類ともいわれている²⁾。これら化学物質の多くは微量であっても，大気・水・土壌など複数の環境媒体を経由して動植物に影響を及ぼす恐れがあることから，影響が懸念される化学物質は環境リスクとして連続的に測定し，監視・評価する必要がある。

そこで1973年(昭和48年)には，これら多くの化学物質による環境汚染防止を目的として「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)」³⁾が制定され，これに基づき環境省は1974年(昭和49年)度以降，一般環境中における化学物質の実態について毎年調査・報告している⁴⁾。化学物質環境調査方法は「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(化管法)」の施行⁵⁾や残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)」の発行⁶⁾などにより都度拡充されている。さらに調査対象となる化学物質数は年々増加しており，調査開始時の33物質が2012年(平成24年)度には1,236物質となっている⁴⁾。

環境リスクが懸念される化学物質に対しては高濃度が予想される地域において初期環境影響評価が実施される⁴⁾。調査媒体は水，生物，大気に分類されており，

水試料は河川や湖沼などから採取する淡水または港湾などから採取する海水であり、生物試料は魚貝類などである。同時に化審法の優先評価化学物質について暴露評価を行う詳細環境影響調査、そして化審法の特定化学物質について残留状況監視を行うモニタリング調査が実施され、報告されている⁴⁾。これらの調査では初期環境影響評価における調査媒体に加えて河川や港湾から採取される底質試料が加えられる。

たとえば用途の約8割が家庭用洗濯洗剤の洗浄成分である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩については、水生生物保全に係る水質目標を優先的に検討すべき物質と位置付けられ、初期環境影響評価ならびに暴露評価が実施され⁷⁻¹¹⁾、生物濃縮性が低く水生生物に対する長期毒性懸念が小さいとされている¹²⁾。

さらに食品中の微量化学物質定量のニーズも高まっている。2003年(平成15年)の食品衛生法改正では、人の健康を損なう恐れのないことが明らかな65農薬等を除き、原則すべての農薬、飼料添加物および動物用医薬品の残留基準が設定され、基準を超える食品の販売等が禁止された¹³⁾。残留基準が定められた農薬は799種あり¹⁴⁾、残留基準が定められていない成分でも 0.01 mg kg^{-1} を超える残留を認めないという非常に厳しい基準が設定されている¹⁴⁾。同様に人の健康保護の観点から、有害性を示す微量元素の定量が重要視されている¹⁵⁻¹⁸⁾。国際食品規格委員会は、食品の安全性や品質に関する国際的な基準を定めており、たとえばカドミウムについては精米で 0.4 mg kg^{-1} 以下、葉菜で 0.2 mg kg^{-1} 以下、穀類・豆类・根菜などで 0.1 mg kg^{-1} 以下、その他の野菜で 0.05 mg kg^{-1} 以下とされている¹⁹⁾。

これらの試料には多くの共存物質が存在し、しばしば対象となる微量元素の正確かつ高精度な定量に悪影響を及ぼす。そのため、このような共存物質が存在する試料に含まれる微量元素の定量には適正な前処理が必要不可欠であり、定量を目的とする微量元素の分離・濃縮は前処理の中でも特に重要である。

分離・濃縮法としては蒸留法，共沈法，透析法，溶媒抽出法など，様々な方法が用いられている²⁰⁾。イオン交換樹脂やキレート樹脂などを吸着剤として用いる固相抽出法は操作が簡便であり，定量を目的とする成分に対する選択性が高く，さらには安定した回収率が得られるなどの理由から普及してきている²¹⁾。2012年(平成24年)2月に環境省が定めた「要調査項目等調査マニュアル」におけるピリジンおよびニッケルの定量法においても分離・濃縮方法として固相抽出法が採用された²²⁾。また2013年(平成25年)9月20日に公示されたJIS K 0102「工場排水試験方法」の改正においては，銅，亜鉛，鉛，カドミウム，鉄，ニッケル，コバルトおよびウランの前処理にキレート樹脂を用いる分離・濃縮が追加されるなど²³⁾，公定法への採用も進んでいる。しかしながら，固相抽出法に用いられる市販吸着剤の多くは数十 μm 程度の粒子状であるため，回分式での使用は吸着剤のコンディショニング，試料溶液中での吸着剤の攪拌，吸着剤の固液分離，さらには吸着した成分の逆抽出(溶出)など，操作が煩雑となることから，一般的にはカートリッジ型やルアー型などの容器へ充填し，流れ式で使用される。しかし，この場合においても試料溶液の通液抵抗が大きく，迅速な通液は困難である。その上，市販されている容器の形状も限定的である。たとえば微量元素の濃縮では大量の試料を通液するため，接液面積が広く，吸着剤容積が小さい方が短時間に効率よく濃縮可能であるが，用途に合わせた容器を準備することは困難である。

1.2. 固相抽出剤の形状多様化

固相抽出剤の開発は盛んであり，多様な固相抽出剤が開発されている^{24,25)}が，市販の粒子充填型カートリッジは容器形状が限定的である。そのため，種々の形状を持つ固相抽出剤が開発されている。Markellら²⁶⁾は，粒子状固相抽出剤をPTFEメンブランに閉じこめたディスク型固相抽出剤を開発した。ディスク型固相抽出

剤の直径は 47 mm で接液面積も広いいため、高速・大容量処理が可能である。

Pawliszyn ら^{27, 28)} は、直径の小さい熔融シリカロッドの表面にポリメチルシリコンなどを固定した針型の固相抽出剤を開発した。この針型固相抽出剤は、少量の試料溶液から有機化合物の抽出が可能となるだけでなく、抽出後の針型固相抽出剤をガスクロマトグラフの注入口に刺して、加熱することで抽出された有機物を分離させ、これらをキャピラリーカラムに直接注入できるという特徴を持つ。この手法は、マイクロ固相抽出法(SPME)と命名され、各種試料中の疎水性化合物の抽出に利用されている。しかしながら、熔融シリカロッドが破損しやすく、操作性に課題が残る。また SPME は静的な抽出法であるため、比較的長い抽出時間が必要となる。植田ら^{29, 30)}は、SPME 用熔融シリカロッドの破損や操作性の改善を目的とし、ステンレス製の針内にシリコン系高分子で被覆した繊維状吸着剤を充填したガスクロマトグラフィーのための針型固相抽出剤の開発を行っている。また、Baltussen ら³¹⁾ は、マグネチックスターラーの攪拌子の表面にポリメチルシリコンを固定したスターバー抽出法(SBSE)を開発した。スターバーのポリメチルシリコンの膜厚は 500 μm および 1000 μm で、SPME 用針型固相抽出剤(膜厚:100 μm)に比べて大きいため効率の良い濃縮が可能である。SBSE は攪拌しながら抽出を行うため、吸着平衡に達する時間の短縮も可能である。

一方、連続多孔体であるモノリス状分離剤が近年注目されており、シリカ系、ポリマー系のものが開発されている³²⁾。モノリスは高速処理が可能であるという特徴を有することから、主として HPLC 用固定相として利用されているが、固相抽出剤としても有用であり、多くの前処理に利用されている^{33, 34)}。Svec ら³⁵⁾ は、400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ もの比表面積を持つポリマーモノリスが合成可能であることを報告しているが、一般に調製されるものは 100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 以下であるため、試料溶液負荷量は汎用の粒子状ポリマー系固相抽出剤に比べてはるかに小さい。

1.3. 微量元素の分離・濃縮

微量元素の定量法としては原子吸光分析法 (Atomic Absorption Spectrometry : AAS) や誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry : ICP-AES) ,さらには誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : ICP-MS) などが多用されており,特に ICP-AES および ICP-MS は多元素同時定量が可能である点から多用されている。しかしながら環境試料中の微量元素定量に用いる場合, ICP-AES では検出感度の低さが, ICP-AES および ICP-MS では共存物質の影響による定量精度低下がしばしば問題となる。それらの改善や軽減のため,適正な前処理,中でも微量元素の分離・濃縮が重要となる。

キレート樹脂は元素選択性の高い吸着能力を有しているため,廃水処理,希少元素回収など,産業的用途に有用であり,分析化学分野においても微量元素の分離・濃縮剤として汎用されている³⁶⁻³⁹⁾。一般にキレート樹脂における元素の吸着特性は,基材樹脂やキレート官能基の種類,さらにはキレート官能基の鎖長などに依存する。Alakhrasら⁴⁰⁾は架橋剤であるジビニルベンゼンの比率を変化させて架橋度の異なる基材樹脂を調整し,架橋度の増大に伴いランタノイドの吸着容量が減少することを示した。また Wangら⁴¹⁾はポリスチレン樹脂に対して鎖長の異なるアミノ基を導入し,長鎖のアミノ基を導入した方が白金,銀,パラジウム,金などの吸着容量が増大することを示した。キレート官能基の種類にはアミノカルボン酸基,チオール基,ジチオカルバミン酸基,アミノリン酸基などがあり,これらを固定化したキレート樹脂が市販されている。中でもイミノニ酢酸 (IDA)^{39,42-44,55-57)} やニトリロ三酢酸 (NTA)^{58,59)} のようなアミノカルボン酸型キレート樹脂は多くの有害元素や希少元素を同時に吸着可能であり,分離・濃縮剤として多用されている^{36,42-44)}。

しかしながら,IDA や NTA などのアミノカルボン酸型キレート樹脂を環境試料中の

微量元素の分離・濃縮に用いる場合、高濃度に共存する元素の吸着を無視することはできない。マグネシウムや、カルシウムなどのアルカリ土類金属元素は、弱酸性下においてもこれらのキレート樹脂に吸着されるため、これらの元素が高濃度で存在している場合には目的とする元素の回収率が低下することがあり、また目的とする元素と同時に溶出するため引き続き定量への影響も懸念される。定量を目的とする元素と共にキレート樹脂に吸着されたマグネシウムやアルカリ土類金属元素を分離・除去するには、適切な pH に調整した溶液を用いて洗浄する必要がある、操作が煩雑となる。近年、エチレンジアミン三酢酸と IDA とを固定化した官能基混合型キレート樹脂が市販された⁶⁰⁻⁶⁴⁾。このキレート樹脂は、pH 7 以下でアルカリ土類金属元素をほとんど吸着しないという特徴を有しており、既存 IDA 型キレート樹脂における課題を克服している⁶¹⁻⁶⁴⁾。また、積極的にアルキルアミノ基を導入してアルカリ土類金属元素の排除機能を高めたキレート樹脂も開発されている⁶⁵⁾。さらに加賀谷ら⁶⁶⁾はカルボキシメチル化ペンタエチレンヘキサミンを固定化したキレート樹脂 (CM-PEHA 樹脂) が pH 7 以下でマグネシウムやカルシウムをほとんど吸着せず、環境水中の微量元素の分離・濃縮に有効であることを示した。この CM-PEHA 樹脂は試料溶液量の依存性が小さく数百倍の濃縮が可能であり、環境試料中の $\mu\text{g L}^{-1}$ レベルのカドミウムを効率よく分離・濃縮可能であった⁶⁷⁾。

上記のようなアルカリ土類金属元素を酸性~中性領域において吸着しないという能力を有するキレート樹脂は、微量元素定量における分離・濃縮だけでなく、廃水処理や希少元素回収等の産業分野においても魅力的である。一方で、これらのキレート樹脂の吸着速度は、これまで市販されているキレート樹脂に比べて大きいものの、工業用途への展開を考えると十分とは言い難い。さらに、粒子径が小さい場合には取扱いの煩雑さや通液抵抗の大きさが課題となる。

これらの課題を克服するため、キレート繊維が開発されている⁶⁸⁻⁷²⁾。キレート繊維においては、一般にキレート官能基が繊維表面のみに存在するため、キレート樹脂に

比べ迅速な元素吸着が可能となる。また様々な形状に加工することも容易である。キレート繊維の調製法としては、放射線グラフト法⁶⁸⁻⁷¹⁾や化学修飾法^{71, 72)}が主として用いられる。しかしながら放射線グラフト法では電子線照射装置ならびに遮蔽設備などが、また化学修飾法では繊維表面を活性化するためのプラズマ照射装置などの特殊な製造装置を必要とする場合が多く、調製操作も煩雑である。一方で、湿式紡糸法により、キチン・キトサンやチタニアなどを添加して紡糸した機能性繊維が開発されている^{73, 74)}。この方法は、機能性材料を繊維母材溶液に添加し湿式紡糸するものであり、既存設備を用いて機能性繊維を製造することが可能である。

1.4. 目的

このような背景のもと、本研究では固相抽出剤の形状多様化を目指し、様々な形状の新規吸着剤を開発し、これらの固相抽出法への適用可能性について評価した。

第2章では、多くの元素を同時に吸着可能であり、元素の分離・濃縮に有用であるアミノカルボン酸型キレート樹脂の元素吸着特性を詳細に検討し、基材樹脂やキレート官能基が元素吸着に及ぼす影響について詳述する。

第3章では、第2章の検討結果に基づくキレート官能基を導入した繊維状吸着剤の調製を試み、得られた繊維の元素吸着特性を調べ、固相抽出法に対する適用の可能性について検討した結果について述べる。

第4章では、キレート官能基を導入した繊維状吸着剤の吸着容量向上を目的としてキレート性高分子とビスコースとの湿式混合紡糸により新規な繊維状吸着剤の調製を試みた。得られた繊維の元素吸着特性を調べ、実試料中の元素の分離・濃縮に対する適用の可能性について検討した結果について述べる。

第 5 章では、粒子状吸着剤含有焼結体の焼結技術確立を目的とし、ポリエチレン樹脂と陰イオン交換樹脂とを用いて焼結体を調製するための焼結条件を検討した。得られた結果と最適条件について詳述する。

第 6 章では、第 2 章の検討結果に基づくキレート樹脂および第 5 章の検討結果に基づく焼結条件を用いて新規な焼結型吸着剤を調製し、元素吸着特性を調べた。また環境水中の微量元素の分離・濃縮を行い固相抽出法に対する適用の可能性について評価した。これらの結果について詳述する。

第 7 章では、本研究により得られた結果について総括する。

第 2 章

微量元素の固相抽出分離に用いるキレート官能基 の選定に関する研究

2.1. 緒言

第1章で述べたようにIDAやNTAなどのアミノカルボン酸基は多くの金属元素と熱力学的に安定な錯体を形成することが知られている⁷⁵⁾。これらアミノカルボン酸基を固定化したキレート樹脂は多元素同時吸着が可能であり、分離・濃縮剤として有用である。またアミノカルボン酸による遷移元素の錯安定度定数はエチレンアミンの繰り返しが多いほど大きくなる⁷⁶⁾ことから、微量元素の分離・濃縮には有利であると考えられる。

一方、アミノカルボン酸基を固定化したキレート樹脂は、環境水などに多量に含まれるマグネシウムや、カルシウムなどのアルカリ土類金属元素に対してもpH5以上で非常に高い回収率を与え、エチレンアミンの繰り返しが多くなるほどマグネシウムやアルカリ土類金属元素に対する錯安定度定数も大きくなる。荻野ら⁷⁷⁾はNTAおよびEDTAとカルシウムとの錯形成能について調べ、これらがいずれもカルシウムと安定な錯体を形成し、エチレンアミンの繰り返しが多いEDTAはNTAの1.62倍のカルシウム吸着量を持つことを明らかにした。しかしながらマグネシウムやカルシウムなどは目的元素の定量をしばしば妨害するため、キレート樹脂はこれらの元素を排除する機能を有することが望ましい。この課題に対し、pH7以下でアルカリ土類元素をほとんど吸着しないという特徴を有する長鎖アミノカルボン酸型キレート樹脂が市販されている(日立ハイテクノロジーズ製NOBIAS Chelate-PA1および和光純薬工業製Presep[®] PolyChelate)。

そこで本研究では、多元素同時吸着が可能であり微量元素の分離・濃縮に有用であるアミノカルボン酸基について詳細に検討した。市販のアミノカルボン酸基を固定化したキレート樹脂の基本特性や元素吸着特性を調べ、微量元素の分離・濃縮における長鎖アミノカルボン酸基の有用性を明らかにした。

2.2. 実験

2.2.1. 装置

各種キレート樹脂の粒子径は、日立ハイテクノロジーズ製 TM-1000 Miniscope 卓上走査型電子顕微鏡(SEM)およびニコン製 Eclipse TS100 培養倒立顕微鏡を用いて測定した。キレート樹脂の赤外(IR)スペクトルは PIKE Technologies 製水平型全反射分光(HATR)装置を付属した Thermo Fisher Scientific 製 Nicolet 6700 フーリエ変換赤外分光光度計により得た。各元素の定量には PerkinElmer 製 Optima 7300DV 誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)を用いた。振とう機には宮本理研工業製 MW-SRV 小型シェーカーを用いた。

2.2.2. 試薬

純水は Merck Millipore 製 Milli-Q Gradient A10 により精製したものを使用した。アミノカルボン酸が固定化されているキレート樹脂が充填されている市販の固相抽出剤として、和光純薬工業製 Presep[®] PolyChelate, 日立ハイテクノロジーズ製 Nobias Chelate-PA1, Bio-Rad Laboratories 製 Chelex 100 (200 ~ 400 メッシュ), 室町ケミカル製 Muromac B-1, LANXESS 製 Lewatit TP 207 そして QIAGEN 製 NTA Superflow を用いた。各キレート樹脂の基材の種類および官能基について Table 2.1 に示す。また元素混合標準液には、Merck 製の ICP Multi-element standard XVI (ヒ素(V), ベリリウム, カルシウム, カドミウム, コバルト, クロム(III), 銅, 鉄, リチウム, マグネシウム, マンガン, モリブデン, ニッケル, 鉛, アンチモン, セレン, ストロンチウム, チタン, タリウム, バナジウム, 亜鉛; 21 元素各 100 mg L⁻¹ 混合溶液)を用いた。硫酸銅溶液は関東化学製硫酸銅(II)五水和物を純水に溶解して調製した。その他の試薬は一級または特級のものをを用いた。

Table 2.1 Information regarding chelating resins used for this investigation

Chelating resin	Base polymer	Functional group
Presep [®] PolyChelate	MA	CM-PEI
Nobias Chelate-PA1	MA	EDTriA, IDA
Chelex100	ST/DVB	IDA
Muromac B-1	ST/DVB	IDA
Lewatit TP 20	PS	IDA
NTA Superflow	AG	NTA

MA : Hydrophilic methacrylate. ST/DVB : Styrene-divinylbenzene copolymer.

PS : Cross-linked polystyrene. AG : Highly cross-linked agarose.

CM-PEI : Carboxymethylated polyethyleneimine.

EDTriA : Ethylenediaminetriacetic acid.

IDA : Iminodiacetic acid.

NTA : Nitrilotriacetic acid.

2.2.3. 操作

2.2.3.1. SEM 観察および IR スペクトル測定

入手した市販の固相抽出剤のキレート樹脂をメタノールと純水との混合溶媒で洗浄し、樹脂を 1 mol L^{-1} 塩酸を入れたビーカーに移した。その後 20 min 超音波洗浄し、樹脂を吸引ろ過後に純水で洗浄した。上記操作を繰り返し行い、樹脂を十分純水で洗浄した後、メタノールに浸漬させて超音波洗浄を行った。この樹脂をろ過し、真空乾燥した。得られた樹脂を用いて SEM 観察および IR スペクトル測定を行った。また 0.1 mol L^{-1} 酢酸ナトリウム溶液にこの樹脂を浸漬させ、室温で 48 h 静置後の樹脂を光学顕微鏡により観察した。

2.2.3.2. pH の影響および共存元素の影響

各キレート樹脂(乾燥重量: 0.05 g)に対して 5 mmol L^{-1} 硫酸銅溶液(pH 約 5) 20 mL を加え, 室温にて振とう速度 120 rpm で 24 h 振とうした。溶液中の銅濃度減少量と用いた樹脂量とから吸着容量を算出した。

元素混合標準液を用いて元素吸着に及ぼす試料 pH の影響について検討した。各キレート樹脂(乾燥重量: 0.25 g)を固相抽出用空カートリッジ(Agilent Technologies 製 BondElut, 6 mL)に充填し, メタノール 5 mL, 3 mol L^{-1} 硝酸 10 mL, 純水 20 mL, 0.1 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム溶液 10 mL の順に通液してコンデューションした。試料溶液は元素混合標準液を用いて調製した。元素混合標準液 5 mL を 0.1 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム溶液 25 mL に加え, 純水で 500 mL に定容し, 100 mL ずつ分取した。溶液の pH を硝酸またはアンモニア水を用いて 2 ~ 10 に調整した。これを流量 3 mL min^{-1} でカートリッジに通液して元素を吸着した。カートリッジ内の樹脂を純水で洗浄後, 3 mol L^{-1} 硝酸 3 mL で吸着された元素を溶出し, 純水で 10 mL に定容した。各元素は ICP-AES により定量した。

また日本工業規格(JIS)に基づいて人工海水を調製し⁷⁸⁾, 共存物質による影響について調べた。人工海水の塩類および濃度を Table 2.2 に示す。試料溶液は純水に代わり人工海水を用いて上記同様に調製し, 実験直前に硝酸またはアンモニア水にて試料溶液の pH を調整した。

Table 2.2 Composition of the artificial seawater⁷⁸⁾

Compound	Concentration / g L ⁻¹	Compound	Concentration / g L ⁻¹
NaCl	24.54	NaHCO ₃	0.20
MgCl ₂	11.10	KBr	0.10
Na ₂ SO ₄	4.09	H ₃ BO ₃	0.03
CaCl ₂	1.16	SrCl ₂	0.04
KCl	0.69	NaF	0.003

2.2.3.3. 流量および試料溶液量の影響

カドミウムおよび銅を用いて流量および試料溶液量による影響を調べた。試料溶液 100 mL を流量 3 ~ 30 mL min⁻¹ で各キレート樹脂を充填したカートリッジに通液し、カドミウムおよび銅を吸着させた。通液後の各カートリッジ内の樹脂を純水で洗浄後、3 mol L⁻¹ 硝酸 3 mL で吸着した元素を溶出した。各カートリッジを 3 mL 程度の純水で洗浄し、溶出液を純水で 10 mL に定容して、各元素を ICP-AES により定量した。次に試料溶液量を 100 ~ 1000 mL まで変化させて流量 3 mL min⁻¹ にて各カートリッジに通液し、各元素の回収率を得た。なお、いずれの溶液量においても酢酸アンモニウム溶液濃度は 5 mmol L⁻¹ で、各元素量が 10 μg となるよう調製した。溶液の pH は硝酸またはアンモニア水にて調整した。

2.3. 結果と考察

2.3.1. キレート樹脂の基本特性

Fig. 2.1 に各キレート樹脂の ATR-IR スペクトル測定結果を示す。この結果によれば、Presep[®] PolyChelate および Nobias Chelate-PA1 の赤外吸収スペクトルは、ほぼ等しいことがわかった。同様に Chelex 100, Muromac B-1 そし

て Lewatit TP 207 の赤外吸収スペクトルもほぼ等しかった。Table 2.1 に示したように Presep[®] PolyChelate および Nobias Chelate-PA1 の基材樹脂は親水性メタクリレートであり、Chelex 100, Muromac B-1 および Lewatit TP 207 はスチレン-ジビニルベンゼン共重合体または架橋ポリスチレンであり、NTA Superflow は高架橋アガロースである。したがって ATR-IR スペクトル測定の結果は Table 2.1 に示す基材樹脂の材質と一致しており、基材樹脂の材質を示していると考えられる。

Table 2.3 に各キレート樹脂の乾燥時の粒子径ならびに 0.1 mol L^{-1} 酢酸ナトリウム溶液へ浸漬させた時の粒子径の結果を示す。乾燥時の粒子径については、Presep[®] PolyChelate, Nobias Chelate-PA1, Chelex 100 および NTA Superflow は同程度であった。また Muromac B-1 および Lewatit TP 207 は上記キレート樹脂に比べて粒子径が約 8 倍と非常に大きいですが、両者の粒子径は類似していた。一方、 0.1 mol L^{-1} 酢酸ナトリウム溶液に浸漬させた場合には、すべてのキレート樹脂の粒子径が増大した。また乾燥体積 (V_0) ならびに膨潤体積 (V) を算出し、膨潤度 (V/V_0) を求めて Table 2.3 に示している。膨潤度を比較すると $\text{Nobias Chelate-PA1} \leq \text{Presep}^{\text{®}} \text{ PolyChelate} < \text{NTA Superflow} \ll \text{Muromac B-1} \leq \text{Lewatit TP 207} \ll \text{Chelex 100}$ であった。この基材樹脂の膨潤度の差は基材樹脂の架橋度による影響であると推測され、架橋度が大きいほど膨潤度が小さいと考えられる。これら樹脂の銅吸着容量も Table 2.3 に示している。ただし NTA Superflow は十分な量がなかったため、今回は検討を行っていない。膨潤度と銅吸着容量との関係を見ると、Chelex 100 の結果と今回評価試験を行っていない NTA Superflow とを除き、膨潤度が大きいほど銅吸着容量が大きくなる傾向にある。この傾向は第 1 章で述べた Alkhras らの結果⁴⁰⁾と一致する。しかしながら銅吸着容量は IDA を固定化した Chelex 100, Muromac B-1 および Lewatit TP 207 の方が、長鎖アミノカルボン酸

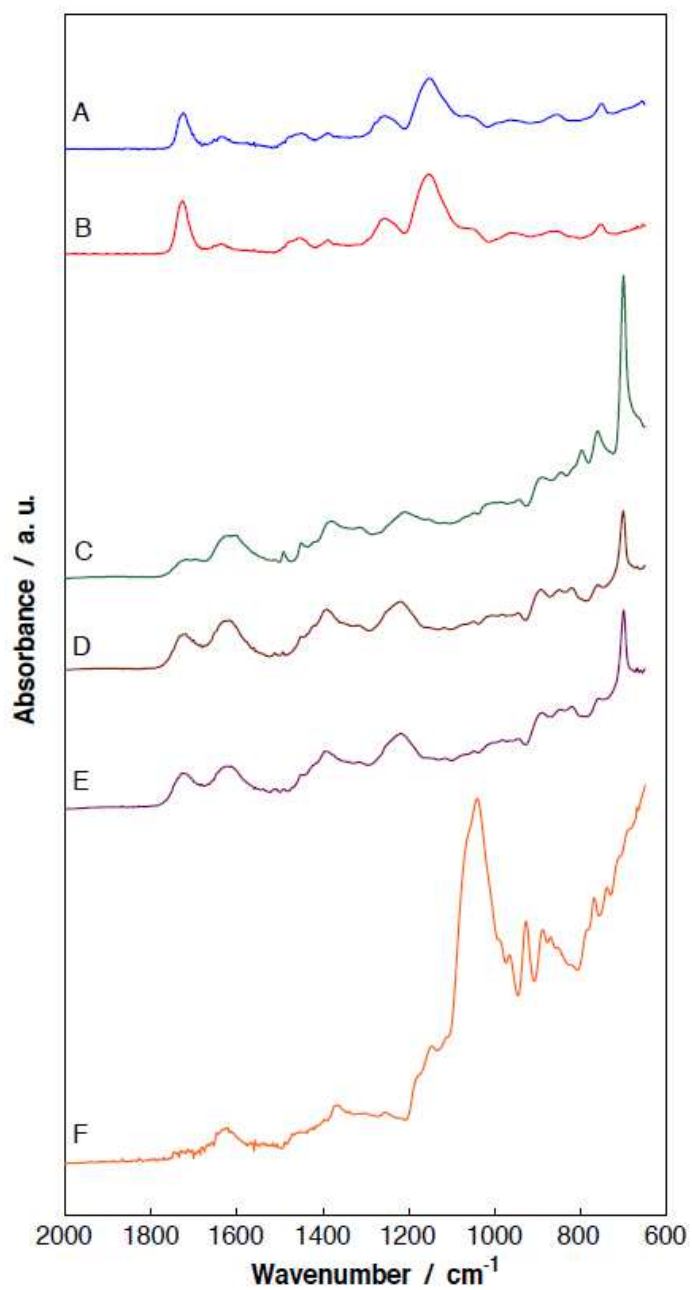


Fig. 2.1 ATR-IR spectra of the chelating resins.

The spectra were recorded with a resolution of 4 cm⁻¹ and 64 scans.

A : Presep[®] PolyChelate. B: Nobias Chelate-PA1. C : Chelex100.

D : Muromac B-1. E : Lewatit TP 207. D : NTA Superflow.

基を固定化した Presep[®] PolyChelate および Nobias Chelate-PA1 に比べて大きく，官能基の鎖長が長いほど重金属元素の吸着容量が増大することを示した Wang らの結果⁴¹⁾とは異なる。キレート樹脂の金属元素に対する吸着容量は，上記の膨潤度や鎖長のほかにも，基材樹脂の比表面積や官能基固定化量などの影響も大きい。しかしながら本検討ではアミノカルボン酸基の鎖長影響を調べることを目的としているため，詳細な検討は行わなかった。

Table 2.3 Characteristics of chelating resin used for this investigation

Chelating resin	Diameter ^a / μm		Swelling degree (V/V ₀)	Adsorption capacity for Cu / mmol g ⁻¹
	Dried ^b	Wet ^c		
Presep [®]	59.4 ± 5.9	61.8 ± 9.9	1.13	0.30
PolyChelate				
Nobias	65.2 ± 8.7	65.7 ± 8.4	1.02	0.15
Chelate-PA1				
Chelex100	74.3 ± 15.3	116 ± 25	3.81	0.75
Muromac B-1	505 ± 77	711 ± 140	2.79	1.39
Lewatit TP 207	504 ± 41	714 ± 147	2.84	1.93
NTA Superflow	52.8 ± 15.6	64.8 ± 20.9	1.85	– ^d

a : Mean ± standard deviation. b : n = 10. c : n = 20. d : Not investigated.

V₀ : Dried volume calculated from the diameter of each dried chelating resin.

V : Wet volume calculated from the diameter of each wet chelating resin.

2.3.2. 元素吸着特性

各アミノカルボン酸型キレート樹脂による元素吸着特性について調べた。結果を Fig. 2.2 および Fig. 2.3 に示す。Presep[®] PolyChelate および Nobias Chelate-PA1 は検討したほとんどの元素において類似の挙動を示した。一方、他のアミノカルボン酸型キレート樹脂は、回収率の値は異なるものの、いずれの元素においても類似の挙動を示した。特に Presep[®] PolyChelate および Nobias Chelate-PA1 の元素吸着特性はベリリウム、クロム、リチウム、ストロンチウム、そしてタリウムに対して他のアミノカルボン酸型キレート樹脂とは明確に異なる挙動を示した。

IDA 型キレート樹脂である Chelex 100, Muromac B-1, Lewatit TP207 を用いた場合の pH 変化に対する回収率は、ヒ素を除きいずれの元素においても Chelex 100 が最も大きかった。一方、Table 2.3 に示した IDA 型キレート樹脂の銅吸着容量を見ると、Chelex 100 が 0.75 mmol g^{-1} と最も小さく、Muromac B-1 および Lewatit TP207 は Chelex 100 に対してそれぞれ 1.9 倍および 2.6 倍の銅吸着容量を持つ。このことから、本検討に用いた IDA 型キレート樹脂においては流水式操作での回収率の大きさと回分式操作での吸着容量とは無関係であることがわかった。

NTA 型キレート樹脂である NTA Superflow の元素吸着特性は IDA 型キレート樹脂と類似の挙動を示すが、IDA 型キレート樹脂中で最も良好な回収率を示す Chelex 100 に比べ、コバルト、クロム、鉄、ニッケル、チタン、そして亜鉛に対して、さらに良好な回収率を示した。これはアミノカルボン酸基の長鎖化により錯安定度定数が大きくなったためであると推察される。続いてカドミウム、銅、マンガン、モリブデン、鉛そしてバナジウムの pH 変化に伴う回収率を、また原子スペクトル分析による目的元素の定量を妨害する元素としてマグネシウムおよびカルシウムの pH 変化に伴う回収率について Fig. 2.4 に示す。

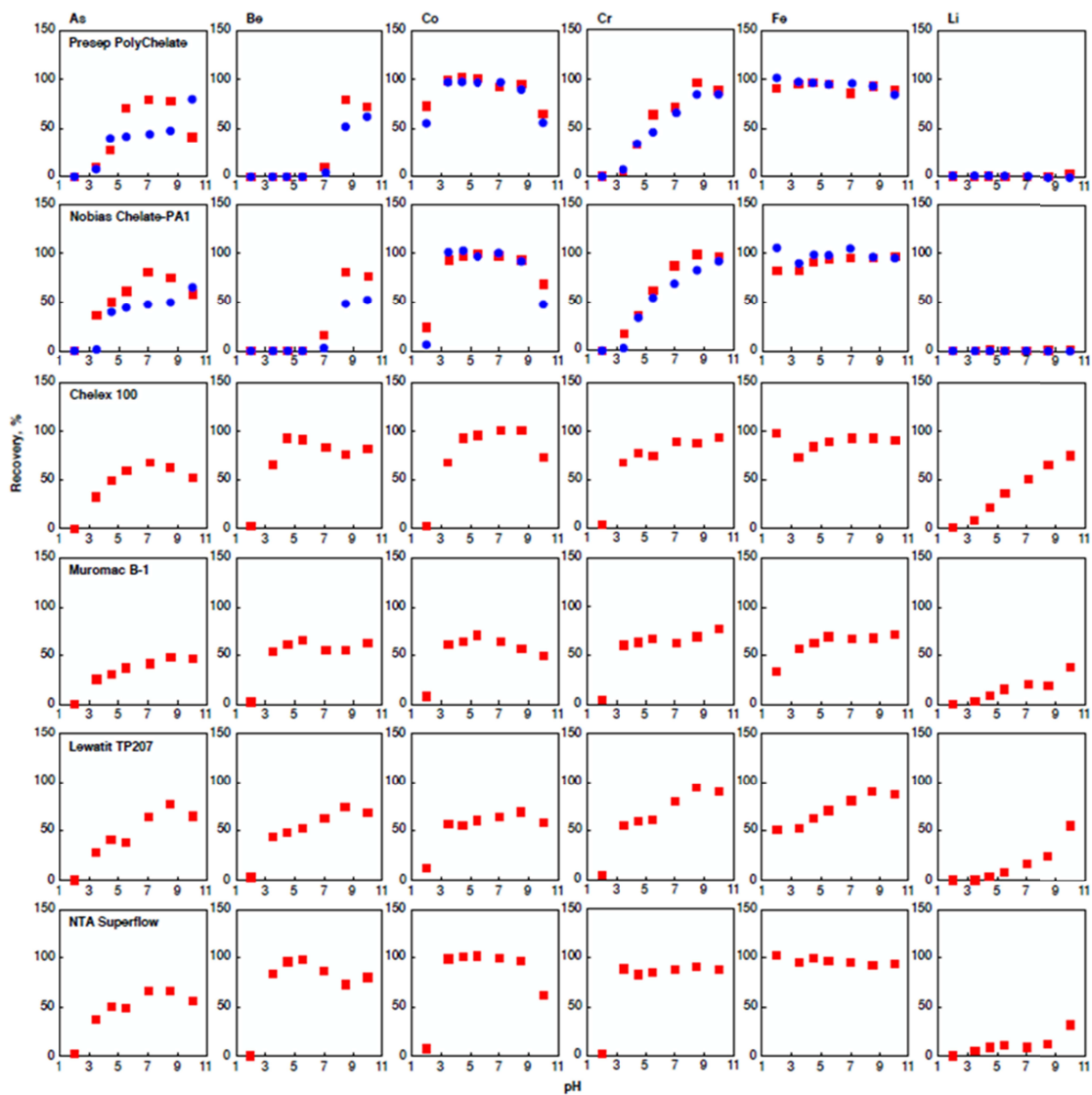


Fig. 2.2 Effect of pH on the solid-phase extraction of As, Be, Co, Cr, Fe and Li using some aminocarboxylic acid-type chelating resins.

Extraction : Solution volume, 100 mL ; each element, 10 μg ; flow rate, 3 mL min^{-1} .

Elution : 3 mol L^{-1} HNO_3 , 3 mL.

■ : Deionized water-based sample solution.

● : Artificial seawater-based sample solution.

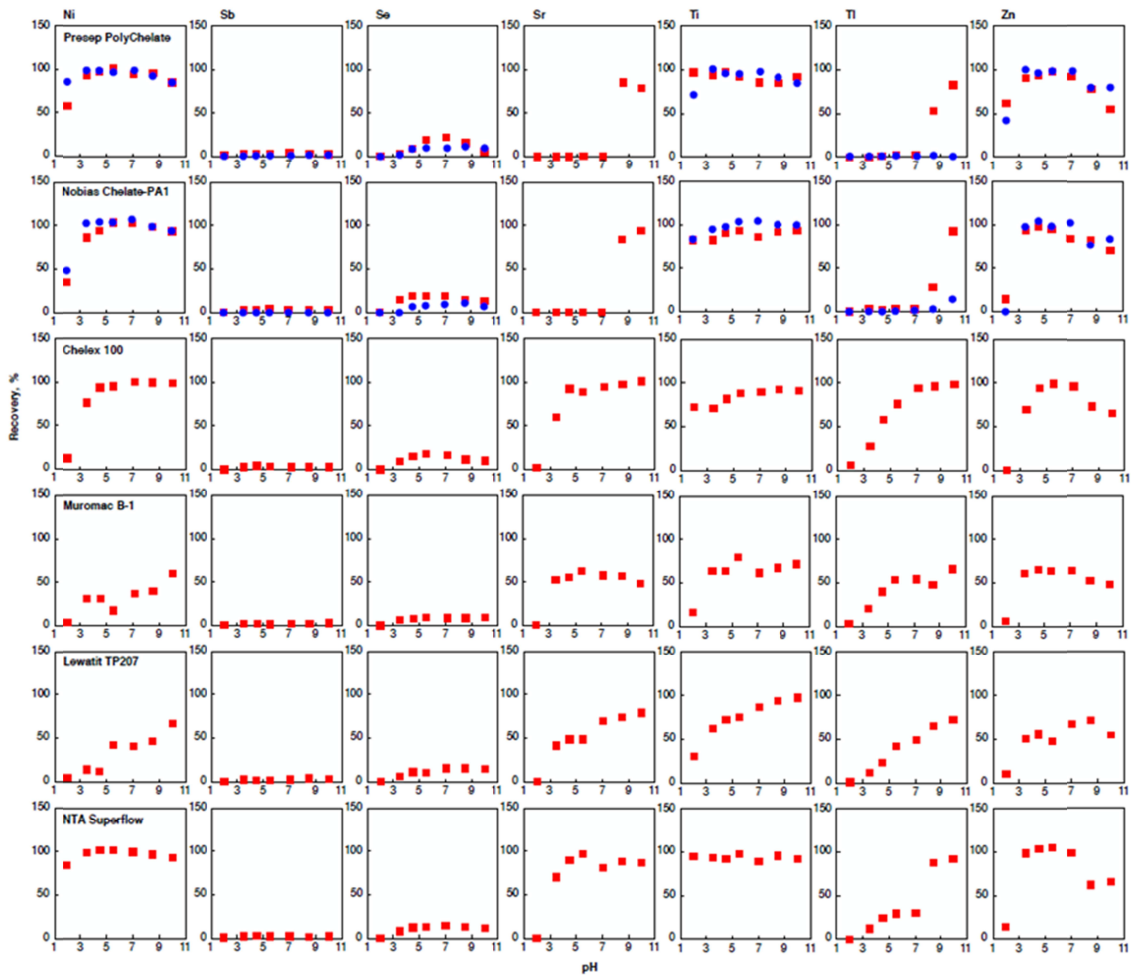


Fig. 2.3 Effect of pH on the solid-phase extraction of Ni, Sb, Se, Sr, Ti, Tl and Zn using some aminocarboxylic acid-type chelating resins.

Extraction : Solution volume, 100 mL ; each element, 10 μg ; flow rate, 3 mL min^{-1} .

Elution : 3 mol L^{-1} HNO_3 , 3 mL.

■ : Deionized water-based sample solution.

● : Artificial seawater-based sample solution.

pH 変化に伴う回収率は、Fig. 2.2 および Fig. 2.3 で示した結果と同様に、

Presep[®] PolyChelate および Nobias Chelate-PA1 が、そして他のアミノカルボン酸型キレート樹脂同士が、それぞれ類似の挙動を示した。またアミノカルボン酸基を

長鎖化した Presep[®] PolyChelate および NTA Superflow は IDA 型キレート樹脂と比べてカドミウム, 銅, マンガン, モリブデン, 鉛そしてバナジウムに対する回収率が大きく向上した。これは官能基長鎖化による錯安定度定数向上の効果であると考えられる。一方で pH 2 ~ 4 の低 pH 領域におけるマンガンおよび鉛の回収率は, Presep[®] PolyChelate よりも NTA Superflow の方が大きかった。

NTA Superflow の基材樹脂は高架橋アガロースであり, アガロースは 1, 3-結合の β -D-ガラクトースと 1, 4-結合の 3, 6-アンヒドロ- α -L-ガラクトースの繰り返しで構成される多糖類である⁷⁹⁾。そして多糖類とアルカリ土類金属元素または遷移金属元素との錯形成については報告例がある⁸⁰⁻⁸²⁾。そのため NTA Superflow の大きな回収率は, 基材樹脂を構成する糖が金属元素の錯形成に寄与した可能性が考えられる。一方で, 目的元素の定量を妨害するマグネシウムやカルシウムに対する回収率も向上することがわかった。

これに対して Presep[®] PolyChelate および Nobias Chelate-PA1 は pH 2 ~ 7 におけるモリブデンの回収率向上や, マグネシウムおよびカルシウムを吸着しないという吸着特性が得られた。また Presep[®] PolyChelate と Nobias Chelate-PA1 とを比較すると, pH 2 におけるカドミウムおよび鉛の回収率は Presep[®] PolyChelate の方が大きい。このことは固定化されている官能基による影響であると考えられ, CM-PEI 型キレート官能基の錯形成能力の高さがうかがえる。

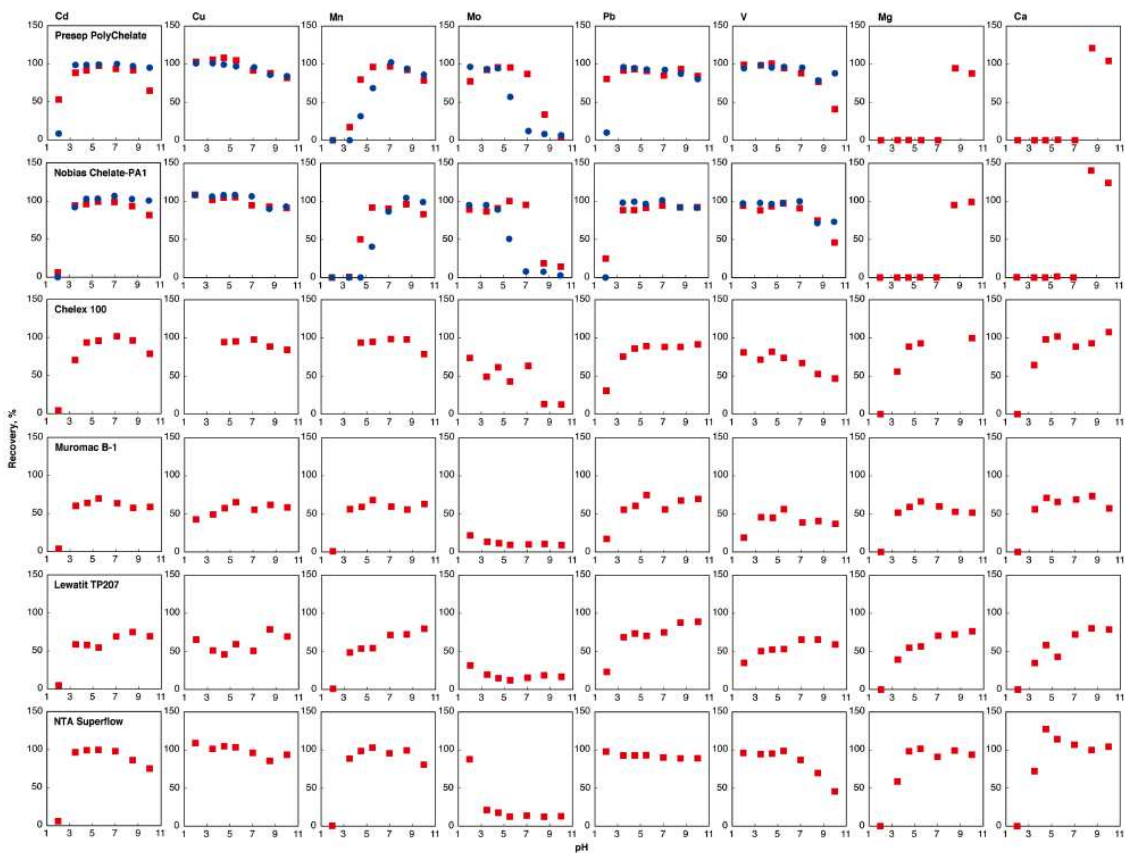


Fig. 2.4 Effect of pH on the solid-phase extraction of Cd, Cu, Mn, Mo, Pb, V, Mg and Ca using some aminocarboxylic acid-type chelating resins.

Extraction : Solution volume, 100 mL ; each element, 10 μg ; flow rate, 3 mL min^{-1} .

Elution : 3 mol L^{-1} HNO_3 , 3 mL.

■ : Deionized water-based sample solution.

● : Artificial seawater-based sample solution.

次に目的元素の定量を妨害するマグネシウムや、アルカリ土類金属元素を吸着しないという特徴を有する Presep[®] PolyChelate および Nobias Chelate-PA1 を用い、人工海水からの各元素の吸着に及ぼす共存元素の影響について調べた。得られた結果は Fig. 2.2 から Fig. 2.4 に併せて示されている。銅，鉄，ニッケル，バナジウムを除いて回収率が低下したが、それ以外の元素においてはそれほど顕著な影

響は与えなかった。Fig. 2.4を見ると、カドミウムおよび鉛に対しては pH 2 で、マンガンに対しては pH 4 ~ 6 で、そしてモリブデンに対しては pH 4 ~ 7 でそれぞれ回収率が低下するものの、それ以外の pH では人工海水中の共存元素の影響は顕著ではなかった。

2.3.3. 流量および試料溶液量の影響

カドミウムおよび銅を用いて回収率に及ぼす流量の影響について調べた。結果を Fig. 2.5a に示す。試料溶液は pH 5.5 に調整しており、流量が 3 mL min^{-1} の場合の回収率は Fig. 2.4 で得られた結果と矛盾しない。IDA 型キレート樹脂について見ると、いずれの元素に対しても流量が大きくなると回収率が低下する傾向にあり、粒子径が同程度の Muromac B-1 と Lewatit TP207 は類似の挙動を示した。また NTA Superflow はいずれの元素に対しても検討範囲の流量 $3 \sim 10 \text{ mL min}^{-1}$ においては回収率に対する影響が見られなかったが、通液抵抗が大きく 10 mL min^{-1} よりも大きい流量での実験は困難であった。また Chelex 100 は流量が大きくなると回収率が顕著に低下したため 20 mL min^{-1} 以上での実験は実施しなかった。Nobias Chelate-PA1 は銅に対しては検討範囲の $3 \sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ で回収率に対する影響が見られなかったが、カドミウムに対しては 20 mL min^{-1} 以上でやや回収率が低下する傾向が見られた。なお Presep[®] PolyChelate はいずれの元素に対しても検討範囲の $3 \sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ で回収率に対する影響が見られず、良好な回収率を維持した。また人工海水を用いた検討結果によると Nobias Chelate-PA1 はいずれの元素に対しても共存元素による影響を受けて回収率がわずかに低下した。一方 Presep[®] PolyChelate はいずれの元素に対しても共存元素による影響は見られなかった。この結果、Presep[®] PolyChelate に用いられている CM-PEI 型キレート官能基は共存元素による影響を受けにくいことがわかった。

IDA 型キレート樹脂は流量の影響が顕著であったが、他のアミノカルボン酸型キレート樹脂では見られなかった。そのため流量に対する影響にはキレート官能基の種類に加え、基材樹脂が影響している可能性が考えられる。本検討に用いた IDA 型キレート樹脂の基材樹脂は、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体または架橋ポリスチレンであり、疎水性を示す。荒川⁸³⁾は基材樹脂が疎水性であると、廃液中の油分などの有機性汚濁物質の付着や、水和している金属元素のキレート樹脂内への拡散遅延がおり、元素吸着に影響することから、基材樹脂の親水性が重要であるとしている。また Gao⁸⁴⁾は親水性基材に IDA を固定化したキレート樹脂を調製し、疎水性基材に IDA を固定化した Chelex 100 と比較したところ、前者の方が銅、ニッケル、鉛を迅速に吸着することを報告している。本検討で用いたキレート樹脂の場合も同様に、基材樹脂の疎水性が水和している金属元素のキレート樹脂内部への拡散を阻害し、流量による回収率の低下が顕著に発現した可能性が考えられる。ただし、基材樹脂による流量の影響を詳細に議論するためには、基材樹脂の親水性・疎水性以外にも、架橋度、膨潤度、比表面積など、多岐にわたる要素を解析する必要があるが、市販の吸着剤ではすべてのデータを特定できないため、本検討では親水性の基材樹脂の方が有利であるという結論にとどめる。

次に試料溶液量による影響について調べた。結果を Fig. 2.5b に示す。Muromac B-1 ならびに Lewatit TP207 以外は検討範囲の試料溶液量において、試料溶液量とは無関係に高い回収率を維持した。このことから試料溶液量に対してはキレート官能基や基材樹脂種類、そして銅吸着容量の影響は小さく、キレート樹脂の粒子径に依存し、少なくとも膨潤粒子径が 116 μm 以下であれば試料溶液量の影響が見られないことがわかった。また人工海水を用いた実験結果では Presep[®] PolyChelate, Nobias Chelate-PA1 とともに高い回収率を維持することがわかった。

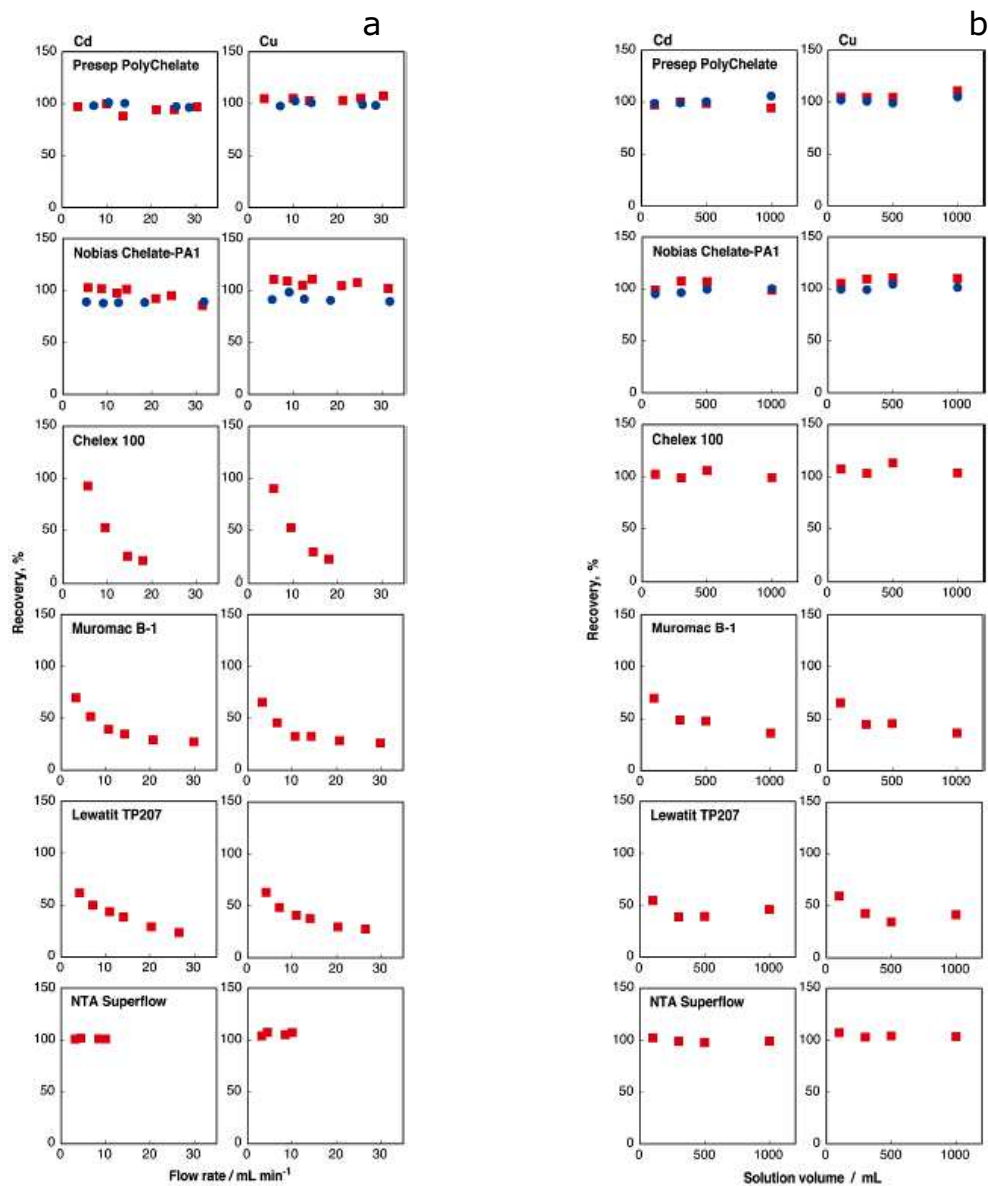


Fig. 2.5 Effects of flow rate (a) and solution volume (b) on the recoveries of Cd and Cu using some aminocarboxylic acid-type chelating resins.

a. Extraction :Solution volume, 100 mL ; each element, 10 μg ; pH, 5.5.

Elution : 3 mol L⁻¹ HNO₃, 3mL.

b. Extraction : Each element, 10 μg ; pH, 5.5 ; flow rate, 3 mL min⁻¹.

Elution : 3 mol L⁻¹ HNO₃, 3mL.

■ : Deionized water-based test solution.

● : Artificial seawater-based test solution.

2.4. 結言

本検討では、微量元素の分離・濃縮に用いるキレート樹脂について詳細に検討した。多元素同時吸着が可能であり微量元素の分離・濃縮に有用である市販のアミノカルボン酸型キレート樹脂の基本特性や元素吸着特性を調べたところ、いずれのキレート樹脂もカドミウム、コバルト、銅、鉄、マンガン、ニッケル、鉛、チタンそして亜鉛など、多元素の分離・濃縮に適用可能であった。また元素吸着に対しては、キレート官能基の錯形成能力ならびに基材樹脂が影響することがわかった。

IDA 型キレート官能樹脂では粒子径が小さい Chelex 100 が最も安定して高い回収率を示し、銅吸着容量の大きさと回収率の大きさとは無関係であることがわかった。また NTA 型キレート樹脂である NTA Superflow の場合は IDA 型キレート樹脂に比べてカドミウム、コバルト、クロム、鉄、ニッケル、鉛、チタン、バナジウム、そして亜鉛など、多くの元素に対して回収率が向上した。これはキレート官能基の錯安定度定数の向上に加えて、基材樹脂のアガロースが元素吸着に寄与したためであると推察した。一方で NTA 型キレート樹脂は、目的元素の定量を妨げるマグネシウムや、カルシウムなどのアルカリ土類金属元素に対する回収率も向上することがわかった。これに対して Presep[®] PolyChelate および Nobias Chelate-PA1 の場合は、NTA Superflow の場合と同様に IDA 型キレート樹脂よりも回収率が向上しつつ、pH 7 以下では目的元素の定量を妨げるマグネシウムや、カルシウムなどのアルカリ土類金属元素を吸着しなかった。そこで Presep[®] PolyChelate および Nobias Chelate-PA1 を用いて人工海水による共存元素の影響を調べたところ、カドミウムおよび鉛に対しては pH 3 以上、マンガンに対しては pH 7 以上、そしてモリブデンに対しては pH 2 ~ 4 で共存元素の影響を受けず、良好な回収率が得られた。

カドミウムおよび銅を用いて流量の影響について検討したところ、銅吸着容量の大きさとは無関係で、基材樹脂の疎水性が大きく寄与することがわかった。また Presep[®] PolyChelate および Nobias Chelate-PA1 に対して共存元素存在下での

回収率に及ぼす流量の影響について調べたところ、Nobias Chelate-PA1 の回収率は高流量下でやや低下したが、Presep[®] PolyChelate の回収率に影響は見られなかった。このことから Presep[®] PolyChelate に用いられている CM-PEI 型キレート官能基は共存元素による影響を受けにくいことがわかった。

カドミウムおよび銅を用いて試料溶液量による影響について調べたところ、キレート官能基や基材樹脂の種類、そして銅吸着容量の影響は小さく、キレート樹脂の粒子径が影響することがわかった。また人工海水を用いた検討では Presep[®] PolyChelate、Nobias Chelate-PA1 とともに、高回収率を維持しており、共存元素による回収率への影響は見られなかった。

実試料中の微量元素の濃縮・分離には大量の試料溶液量が必要であるため、流量ならびに試料溶液量に影響されないキレート樹脂が求められる。本検討結果より、微量元素の分離・濃縮に対しては基材樹脂が親水性であり、CM-PEI 型キレート官能基のように錯形成能力が高く、共存元素による影響を受けにくい吸着剤が好適であることがわかった。

第 3 章

カルボキシメチル化ペンタエチレンヘキサミンを固定化したキレート樹脂微粒子とビスコースとの湿式混合紡糸による新規キレート繊維の開発とそれを用いる微量元素の固相抽出分離に関する研究

3.1. 緒言

第1章で述べたように、様々な試料に含まれる有害性を示す微量元素や生体における微量必須元素などの定量ニーズが高まっている¹⁵⁻¹⁹⁾。微量元素の定量では分離・濃縮が前処理の中でも特に重要であるが、分離・濃縮操作の簡便性や定量目的元素に対する選択性、さらには安定した回収率が得られるなどの理由から、キレート樹脂を用いる固相抽出法が普及してきている²¹⁻²³⁾。中でもアミノカルボン酸型キレート樹脂は多くの有害元素や希少元素を同時に吸着可能であり、固相抽出剤として多用されている^{36,42-44)}。

第2章ではアミノカルボン酸型官能基について詳細に検討し、CM-PEI官能基が安定して大きな回収率を与え、マグネシウムやカルシウムなどの目的元素の定量を妨害する元素をpH 7以下でほとんど吸着せず、微量元素の分離・濃縮に適していることを明らかにした。

しかしながら、市販のキレート樹脂は粒子径が数十 μm 程度と微細であり、取扱いが煩雑である。また、キレート樹脂を充填したカートリッジの使用に際しては、微細な粒子径や樹脂の膨潤の影響などにより試料溶液の通液抵抗が大きくなり、通液には十分な加圧または減圧が必要となる。第1章で述べたように、これらの課題を克服するために、キレート官能基を導入した繊維状吸着剤が開発されている⁶⁸⁻⁷²⁾。中でも湿式混合紡糸法⁸⁵⁻⁸⁷⁾は放射線グラフト重合法⁶⁸⁻⁷¹⁾や化学修飾法^{71, 72)}などのように特殊な製造装置を必要とせず、既存設備を用いて機能性繊維を製造することが可能な手法である⁸⁶⁾。湿式紡糸法による機能性繊維の調製方法については種々検討されており、高橋ら^{88,89)}は光触媒である二酸化チタンを添加したレーヨン繊維を調製することに成功している。光触媒酸化チタンに代わり、キレート樹脂を添加することで、繊維状吸着剤を容易に調製できる可能性がある。

そこで本検討では固相抽出剤の形状の多様化を目指し、湿式紡糸法により繊

維状吸着剤の調製を試みた。キレート樹脂には第2章で有用性が明確になった CM-PEI 官能基と同様に環境水中の微量元素の分離・濃縮に有効であることが示されている, カルボキシメチル化ペンタエチレンヘキサミンを固定化したキレート樹脂 (CM-PEHA 樹脂)^{66,67)}を用いた。なお高橋ら⁸⁹⁾が調製した光触媒混合レーヨンでは粒子径が 30 nm または 90 nm の非常に微細な二酸化チタンを添加しているが, これは粒子添加による繊維強度低下を抑制する目的であると推測される。そこで CM-PEHA 樹脂を湿式粉碎し, 高橋らと同様, セルロースビスコース(ビスコース)に添加して新規な繊維状吸着剤(CM-PEHA 樹脂混合繊維)を調製した。得られた CM-PEHA 樹脂混合繊維を用いて微量元素の吸着特性について検討した。

3.2. 実験

3.2.1. 装置

CM-PEHA 樹脂の微粒子化には寿工業製ウルトラアペックスミルを用いた。粒度分布測定には堀場製作所製 LA-950 レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置を用いた。表面状態観察には日本電子製 JSM-6700F 電界放出型走査電子顕微鏡(SEM)を用いた。各元素の定量には PerkinElmer 製 Optima 3000 DV ICP-AES および日立ハイテクノロジーズ製 180-80 形偏光ゼーマン AAS (フレームタイプ, FAAS)を使用した。各装置の測定条件を Table 3.1 および Table 3.2 に示す。試料溶液の pH 測定には堀場製作所製 F-22 卓上型 pH メータを用いた。

Table 3.1 Operating conditions for ICP-AES

Radio frequency output	1.3 kW
Argon gas flow rate	
Plasma gas	15 L min ⁻¹
Auxiliary gas	0.5 L min ⁻¹
Nebulizing gas	0.8 L min ⁻¹
Pump parameter	
Sample flush time	10 s
Sample flush flow rate	4.0 mL min ⁻¹
Sample flow rate	1.5 mL min ⁻¹
Read delay time	30 s
Reading time	Auto (minimum 0.01s ~ maximum 20 s)

Table 3.2 Operating conditions for FAAS

Element	K	Cu
Wavelength	766.5 nm	324.8 nm
Lamp current	7.5 mA	7.5 mA
Slit	2.6 nm	1.3 nm
Flame	Air-C ₂ H ₂	Air-C ₂ H ₂
Air pressure	160 kPa	160 kPa
C ₂ H ₂ pressure	30 kPa	30 kPa
Burner	standard	standard
Burner height	7.5 mm	7.5 mm

3.2.2. 試薬

本検討に用いた純水は Merck Millipore 製 Simplicity UV により精製した。硝酸およびアンモニア水は関東化学製有害元素測定用のものを用いた。その他の試薬は和光純薬工業製試薬特級のものを用いた。元素混合標準液は、第2章と同じものを用いた。また銅、カリウムおよびイットリウムの標準液(1000 mg L⁻¹)は関東化学製のものを用いた。廃水認証標準物質には SCP SCIENCE 製 EnviroMAT™ Waste Water EU-L-1 を用い、地下水認証標準物質には SCP SCIENCE 製 EnviroMAT™ Ground Water ES-H-1 を用いた。

3.2.3. 繊維状吸着剤の調製

CM-PEHA 樹脂は既報⁶⁶⁾に従って調製した(Fig. 3.1)。基材樹脂はグリシジルメタクリレート(GMA)とエチレングリコールジメタクリレート(EGDM)とを用い、懸濁重合により得た。なお粉碎を容易にするため、日本工業規格の標準篩で 90 ~ 212 μm に分級した。続いて基材樹脂にペンタエチレンヘキサミン(PEHA)を固定化し、このアミノ基をアルカリ性条件下でモノクロロ酢酸によりカルボキシメチル化して CM-PEHA 樹脂を調製した。

CM-PEHA 樹脂 65 g に純水 835 g を加えて均一になるまで攪拌し、チューブポンプにて純水 400 g および直径 3 mm のジルコニアボール 3 kg を入れたミル内を周速 5 m s⁻¹ で循環させ、180 min 湿式粉碎を行った。得られた粉碎スラリー中の CM-PEHA 樹脂微粒子の平均粒子径は 280 nm (90% 粒子径: 440 nm) であった。なお粉碎スラリーの固形分濃度は理論上 5.4% (w/w) であるが、チューブや容器内へ粉碎樹脂が残留しているため正確な固形分濃度は不明である。この粉碎スラリー 470 mL を、セルロース含有率 8.8% (w/v)、アルカリ金属元素含有率 5.9% (w/v) のビスコース 5000 mL に添加し、ビスコース法により湿式紡糸を行った。凝固・再生浴の組成は硫酸 100 g L⁻¹、硫酸亜鉛 15 g L⁻¹、硫酸ナトリウム 350 g L⁻¹ とし、

45 °C に設定した。得られた CM-PEHA 樹脂混合繊維を繊維長 51 mm に裁断して実験に用いた。

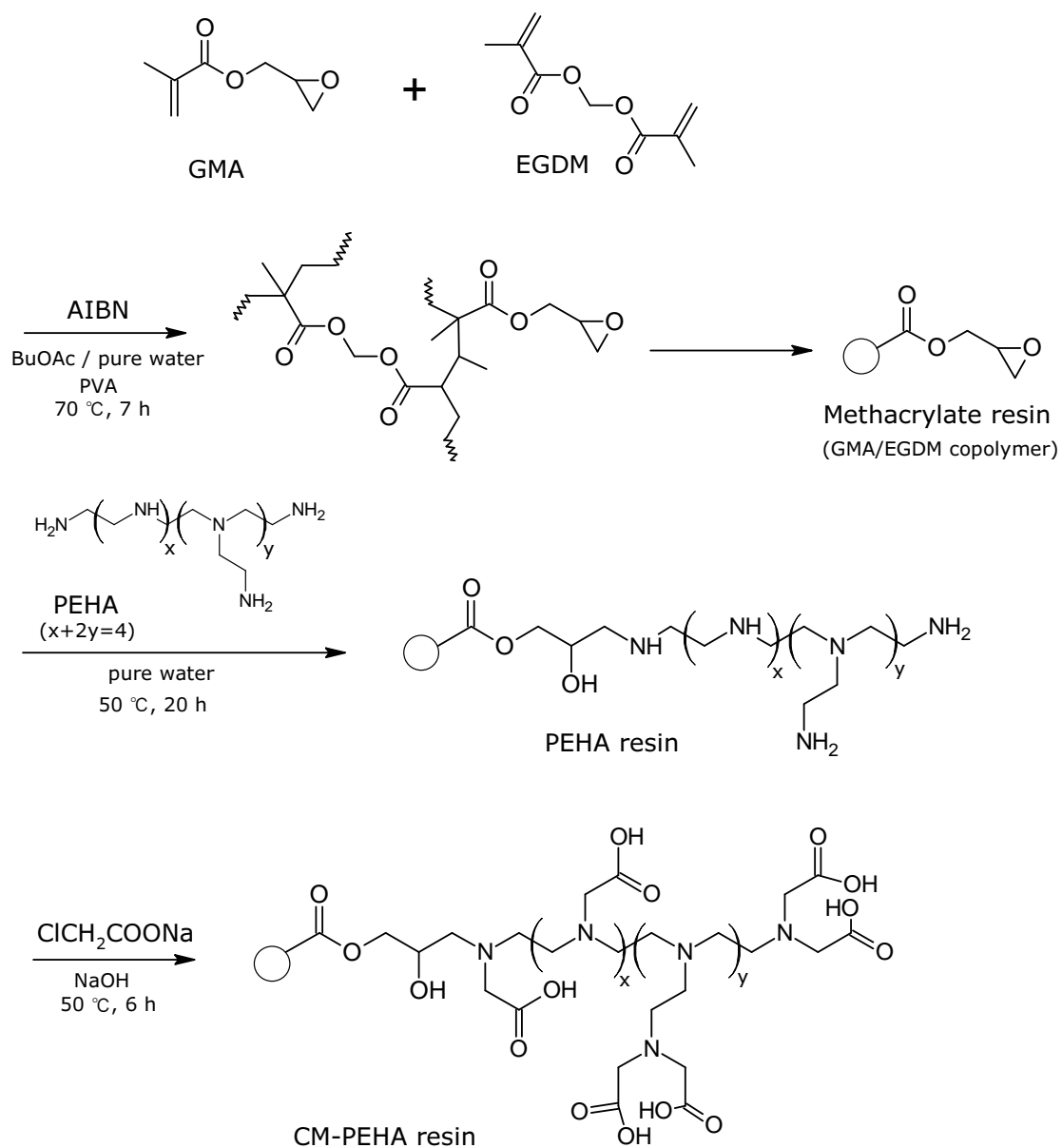


Fig. 3.1 Preparation scheme of CM-PEHA resin.⁶⁶⁾

3.2.4. 操作

3.2.4.1. CM-PEHA 樹脂混合繊維の基本特性

得られた CM-PEHA 樹脂混合繊維の表面状態を SEM で観察した。また CM-PEHA 樹脂混合繊維 1.2 g を固相抽出用空カートリッジ(Agilent Technologies 製 BondElut, 60 mL)に充填し, メタノール 20 mL, 3 mol L⁻¹ 硝酸 40 mL, 純水 80 mL, 0.1 mol L⁻¹ 酢酸アンモニウム溶液 40 mL の順に通液して CM-PEHA 樹脂混合繊維をコンディショニングして使用した。CM-PEHA 樹脂混合繊維の銅吸着容量は循環通液法により求めた。試料溶液は銅およびカリウム標準液を 5 mmol L⁻¹ 酢酸アンモニウム溶液で, それぞれ 40 mg L⁻¹ および 2 mg L⁻¹ となるように希釈した(pH 3.4)。試料溶液 50 mL を流量 4 mL min⁻¹ でカートリッジに 3 h 循環通液した。通液前後の銅およびカリウム濃度を FAAS で測定し, カリウム濃度を用いて容量補正を行い, 銅濃度減少量と充填した繊維量とから銅吸着容量を求めた。

3.2.4.2. CM-PEHA 樹脂混合繊維の試料溶液量および流量の影響

試料溶液量の影響は, 元素混合標準液の溶液量を 100 ~ 1000 mL まで変化させて CM-PEHA 樹脂混合繊維を充填したカートリッジに通液し, 得られた各元素の回収率から評価した。元素混合標準液は第 2 章と同様に調製した。この試料溶液を流量 4 mL min⁻¹ でカートリッジに通液して元素を吸着した。カートリッジ内の繊維を純水で洗浄後, 3 mol L⁻¹ 硝酸 50 mL で吸着された元素を溶出し, 溶出液に含まれる各元素を ICP-AES により定量した。

次に流量の影響について検討した。試料溶液は溶液量の影響の検討時と同様に調製した。300 mL の試料溶液を流量 4 ~ 20 mL min⁻¹ でカートリッジに通液して元素を吸着した。その後, カートリッジ内の繊維を洗浄・溶出・定量した。

3.2.4.3. pH の影響

元素混合標準液を用いて元素吸着に及ぼす pH の影響について検討した。試験溶液は第 2 章と同様に調製した。これを流量 4 mL min^{-1} でカートリッジに通液して元素を吸着した。カートリッジ内の繊維を純水で洗浄後、 3 mol L^{-1} 硝酸 50 mL で溶出した。各元素は、溶出液に内標準元素イットリウム $10 \mu\text{g}$ を加えた内標準法により ICP-AES を用いて定量した。

さらに市販認証標準物質を用いて CM-PEHA 樹脂混合繊維の実試料への適用性について調べた。市販の廃水認証標準物質 (EnviroMAT™ Waste Water EU-L-1) および地下水認証標準物質 (EnviroMAT™ Ground Water ES-H-1) 300 mL に 0.1 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム溶液 15 mL を添加した。各溶液を硝酸で pH 5.5 に調整し、流量 4 mL min^{-1} でカートリッジに通液して元素を吸着した。その後、上記同様に洗浄・溶出・定量した。

3.3. 結果と考察

3.3.1. CM-PEHA 樹脂混合繊維の基本特性

CM-PEHA 樹脂を湿式粉碎し、ビスコースと混合して湿式紡糸を行い CM-PEHA 樹脂混合繊維を調製した。得られた繊維の表面状態を SEM で観察したところ、CM-PEHA 樹脂を含まない通常のレーヨン⁹⁰⁾とほぼ同様の形状を示すことがわかった (Fig. 3.2)。また、循環通液法により求めた CM-PEHA 樹脂混合繊維を充填したカートリッジの銅吸着量は 1.19 mg であり、検討に使用した繊維重量 1.2 g から算出した銅吸着容量は $0.016 \text{ mmol g}^{-1}$ であった。粉碎前の CM-PEHA 樹脂の銅吸着容量は 0.34 mmol g^{-1} であり⁶⁶⁾、CM-PEHA 樹脂微粒子が繊維中に 5% (w/w) 含有しているとすると 94% の吸着量を維持していることとなる。同一のカートリッジを用いて繰り返し銅吸着容量を測定したところ、 0.015 ± 0.002 (平均値 \pm

標準偏差, $n = 4$) mmol g^{-1} となり, このことから繊維からの CM-PEHA 樹脂の脱離はほとんどないものと考えられる。

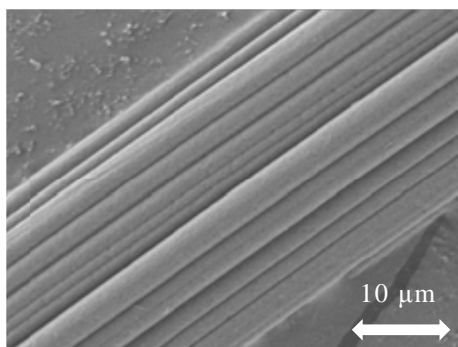


Fig. 3.2 SEM image of the chelating fiber containing milled CM-PEHA resin.

3.2.2. 試料溶液量および流量の影響

CM-PEHA 樹脂で回収率が高く, 安定した吸着が可能であったカドミウム, 銅, ニッケル, 亜鉛の 4 元素を用いて試料溶液量と流量の影響について調べた。各元素の試料溶液量と回収率との関係を Fig. 3.3a に示す。銅およびニッケルは試料溶液量の増加によらず回収率はほぼ一定であり, 試料溶液量 1000 mL においても 90% 以上の回収率が得られた。一方カドミウムおよび亜鉛の回収率は, 試料溶液量の増加に伴い減少する傾向が見られた。これは調製した CM-PEHA 樹脂混合繊維の吸着容量が小さく, 繊維表面の官能基密度が小さいために, 回収率の減少が生じたものと推定した。続いて流量と回収率との関係を Fig. 3.3b に示す。いずれの元素も検討範囲において流量の影響はほとんど見られず, CM-PEHA 樹脂混合繊維は高流量下においてもこれらの元素を吸着可能であることが明らかとなった。

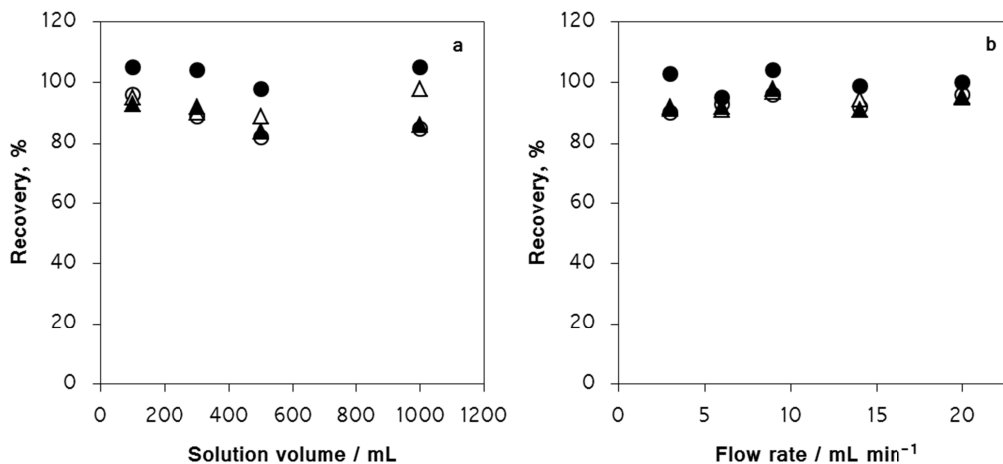


Fig. 3.3 Effects of solution volume (a) and flow rate (b) on the recoveries of Cd (O), Cu (●), Ni (△), and Zn (▲) .

a. Extraction: Each element, 100 µg; pH, 5.5; flow rate, 4 mL min⁻¹.

Elution: 3 mol L⁻¹ HNO₃, 50 mL.

b. Extraction: Solution volume, 300 mL; each element, 100 µg; pH, 5.5.

Elution: 3 mol L⁻¹ HNO₃, 50 mL.

3.3.3. pH の影響

Fig. 3.4 に pH 変化と回収率との関係を示す。カドミウム、銅、鉄、ニッケル、鉛、亜鉛などの微量元素は pH 5 以上で高い回収率が得られており、混合した CM-PEHA 樹脂⁶⁶⁾ とほぼ類似の元素吸着特性を示した。一方、CM-PEHA 樹脂で確認された pH 7 以下でマグネシウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属元素を吸着しないという効果は明確に観察されなかった。またモリブデンについても酸性側での回収率が CM-PEHA 樹脂そのものよりも低かった。これらは CM-PEHA 樹脂混合繊維への CM-PEHA 樹脂含有量が低く、繊維表面における官能基密度が低いためであると推察される。またヒ素およびクロムにおいても CM-PEHA 樹脂とは若干異なる挙動を示した。すなわち CM-PEHA 樹脂の場合、ヒ素は pH 5.5 におけ

る約 80%を極大として pH の増加に伴い回収率が減少する⁶⁶⁾ が、本結果では pH の上昇に伴い回収率が増加した。この要因としては、繊維基材であるレーヨンを構成するセルロースとの相互作用が考えられる。レーヨンでヒ素を吸着した報告は見られないが、樋野ら⁹¹⁾は電子線グラフト重合法を用いてレーヨン同様に多くの水酸基を有する *N*-メチル-*D*-グルカミンをポリプロピレン樹脂に導入し、水酸基との相互作用により pH 5 ~ 9 でヒ素が最も吸着されることを示しており、これは今回の結果と類似している。またクロムについても pH の上昇に伴い回収率が増加し、CM-PEHA 樹脂よりも明らかに高い回収率を示した。クロムと EDTA との錯形成は非常に遅い⁹²⁾とされているが、本結果では迅速かつ高効率で吸着された。この現象の詳細は不明であり、今後検討する必要がある。

3.3.4. 認証標準物質の分析

実試料中における微量元素の分離・濃縮への CM-PEHA 樹脂混合繊維の適用性を調べるため、廃水認証標準物質および地下水認証標準物質に含まれる微量元素を分離・濃縮し、溶出後に ICP-AES にて定量した。各元素の定量値 ($n = 3$) および認証値を Table 3.3 および Table 3.4 に示す。廃水認証標準物質中の各元素は、いずれも許容区間内で定量でき、相対標準偏差はいずれも 4% 以下と高精度であった。一方地下水認証標準物質については、鉄は信頼区間内、銅は許容範囲内で高精度に定量できたが、他の元素については認証値を大きく下回る定量値となった。本検討に用いた廃水認証標準物質は低濃度タイプであり地下水認証標準物質は高濃度タイプであったため、リン、タリウムを除くすべての共存元素濃度について地下水認証標準物質の方が高濃度であった⁹³⁾。このことから、共存元素による影響により定量値が低かったものと推察した。

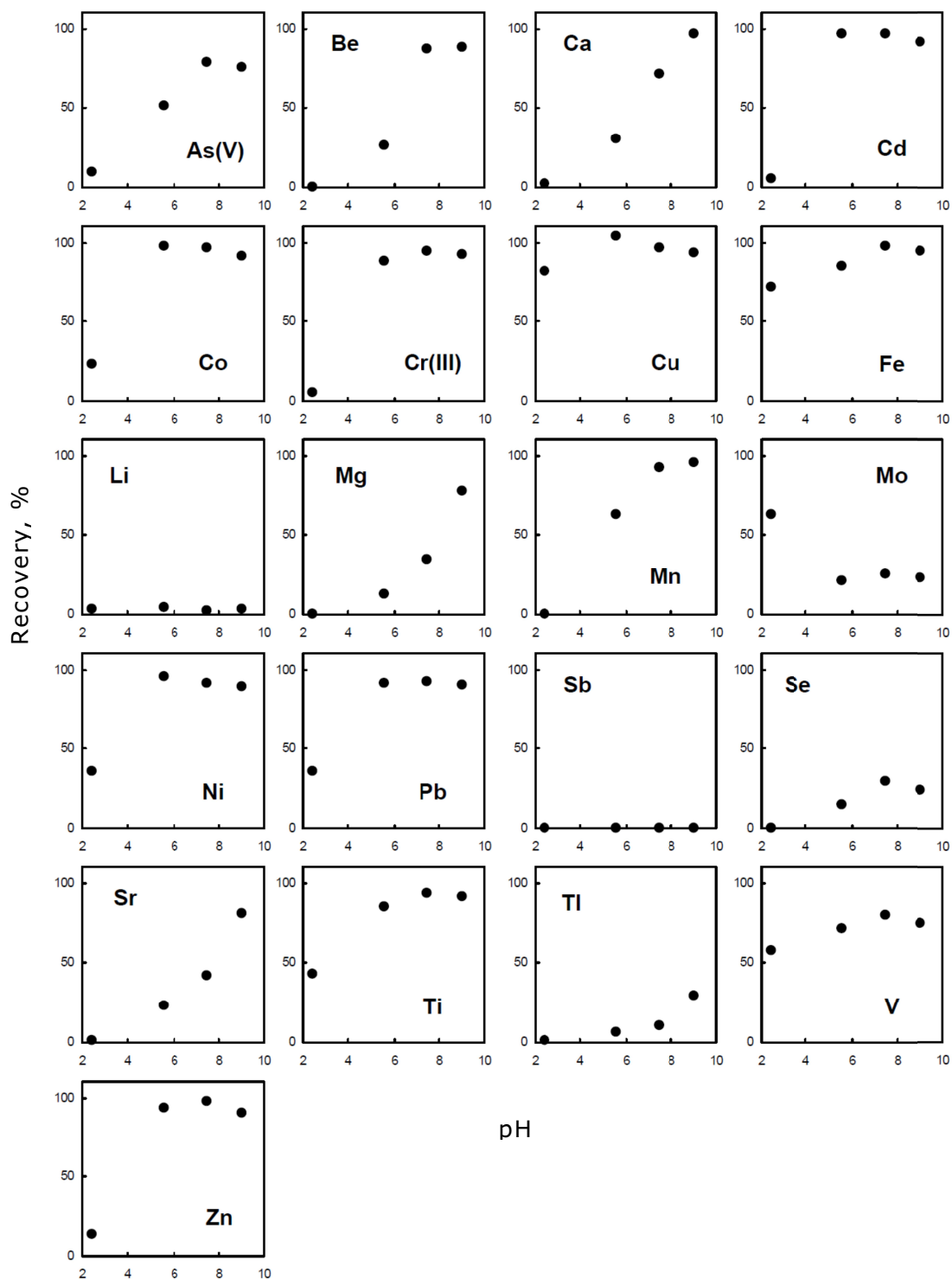


Fig. 3.4 Effect of pH on the recoveries of 21 elements.

Extraction: Solution volume, 100 mL; each element, 100 μg ; flow rate, 4 mL min^{-1} .

Elution: 3 mol L^{-1} HNO_3 , 50 mL.

Table 3.3 Results for determination of 6 elements in the certified reference material (EnviroMAT™ Waste Water EU-L-1)

Element	Found ^a / mg L ⁻¹	R.S.D. , %	Certified value / mg L ⁻¹	Confidence interval / mg L ⁻¹	Tolerance interval / mg L ⁻¹
Cd	0.056 ± 0.001	2.4	0.06	0.058 - 0.062	0.05 - 0.07
Co	0.17 ± 0.004	2.0	0.20	0.197 - 0.203	0.18 - 0.22
Cu	0.234 ± 0.005	2.1	0.26	0.25 - 0.27	0.22 - 0.30
Fe	0.094 ± 0.004	3.7	0.11	0.10 - 0.12	0.08 - 0.14
Ni	0.186 ± 0.005	2.6	0.20	0.196 - 0.204	0.17 - 0.23
Zn	0.052 ± 0.001	2.8	0.06	0.057 - 0.063	0.04 - 0.08

Extraction: Solution volume, 300 mL; pH, 5.5; flow rate, 4 mL min⁻¹.

Elution: 3 mol L⁻¹ HNO₃, 50 mL.

a : Mean ± standard deviation (n = 3).

R.S.D.: Relative standard deviation.

Table 3.4 Results for determination of 6 elements in the certified reference material (EnviroMAT™ Ground Water ES-H-1)

Elements	Found ^a / mg L ⁻¹	R.S.D. , %	Certified value / mg L ⁻¹	Confidence interval / mg L ⁻¹	Tolerance interval / mg L ⁻¹
Cd	0.10 ± 0.019	17.9	0.51	0.50 - 0.52	0.46 - 0.56
Co	0.06 ± 0.008	14.9	0.30	0.29 - 0.31	0.25 - 0.35
Cu	1.88 ± 0.071	3.8	1.99	1.93 - 2.05	1.63 - 2.35
Fe	2.96 ± 0.034	1.2	3.02	2.94 - 3.10	2.50 - 3.54
Ni	0.61 ± 0.052	8.6	2.01	1.96 - 2.06	1.67 - 2.35
Zn	0.39 ± 0.067	17.0	2.00	1.95 - 2.05	1.64 - 2.36

Extraction: Solution volume, 300 mL; pH, 5.5; flow rate, 4 mL min⁻¹.

Elution: 3 mol L⁻¹ HNO₃, 50 mL.

a : Mean ± standard deviation (n = 3).

R.S.D.: Relative standard deviation.

3.3.5. 共存元素の影響

認証標準物質の分析結果を受け、共存元素の影響について検討した。環境水中には多種の元素・イオンが共存する。たとえば第2章のTable 2.2に示したような人工海水にはナトリウム、塩化物および硫酸イオンなどが極めて高濃度で存在する。そこで5.0%(w/v)塩化ナトリウム溶液または1.0%(w/v)硫酸ナトリウム溶液300 mLにカドミウム、コバルト、銅、鉄、ニッケルおよび亜鉛(各100 µg)を添加し、これら微量元素の回収率に及ぼす共存元素の影響について検討した。純水中での回収率と共存元素存在下での回収率とを比較したところ、5.0%(w/v)塩化ナトリウム溶液ではコバルトの回収率が98.4%から74.5%に、ニッケルの回収率が92.6%から

85.5%に減少した。また 1.0%(w/v)硫酸ナトリウム溶液では銅を除くすべての元素の回収率が 8 ~ 26%減少した。このことから CM-PEHA 樹脂混合繊維の回収率は硫酸イオン共存下で大きく妨害を受けることがわかった。

そこで硫酸ナトリウム溶液濃度を 0 ~ 1.0%(w/v)と変化させて回収率に及ぼす硫酸イオンの影響について検討した。その結果を Fig. 3.5 に示す。銅および鉄以外の元素の回収率は硫酸ナトリウム溶液濃度の増大に伴い減少する傾向を示し、地下水認証標準物質を用いた実験結果と矛盾しなかった。既報⁶⁶⁾における CM-PEHA 樹脂の結果では、これらの元素は硫酸イオン濃度の影響を受けずに認証値に近い値で定量可能であった。CM-PEHA 樹脂充填カートリッジ(充填量 0.25 g) の銅吸着量は 0.086 mmol、本研究の CM-PEHA 樹脂混合繊維充填カートリッジは 0.019 mmol であるため、この顕著な共存イオンの影響はカートリッジ 1 本あたりの吸着容量が低いことが主原因であると考えられる。

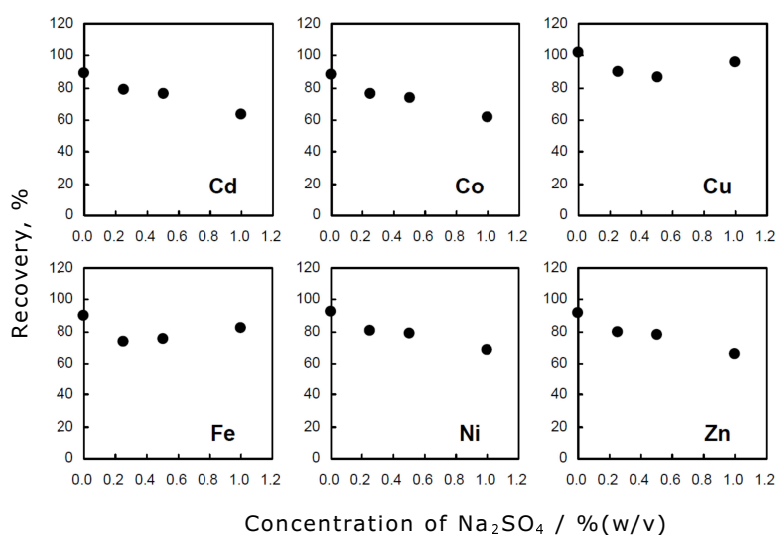


Fig. 3.5 Effect of concentration of Na₂SO₄ on the recoveries of some elements.

Extraction: Solution volume, 300 mL; each element, 100 μg; pH, 5.5; flow rate, 4 mL min⁻¹.

Elution: 3 mol L⁻¹ HNO₃, 50 mL.

3.4. 結言

本検討では固相抽出剤の多様化を目指し、湿式紡糸法による繊維状吸着剤の調製について検討した。キレート樹脂には **CM-PEHA** 樹脂を湿式粉碎し、ビスコースに添加して **CM-PEHA** 樹脂混合繊維を調製した。**CM-PEHA** 樹脂混合繊維の元素吸着特性は、混合した **CM-PEHA** 樹脂の特性をほぼ維持し、高流量下においても定量的に元素吸着が可能であった。一方で、**CM-PEHA** 樹脂微粒子含有量が低い場合には、繊維基材のセルロースに起因する元素吸着特性の発現や、試料中の共存元素・イオンによる妨害が生じやすくなることも明確となった。そのため微粒子の混合率向上などによる吸着容量の向上が課題であることが明らかとなった。

第 4 章

キレート性高分子とビスコースとの湿式混合紡糸
による新規繊維状元素吸着剤の開発とそれを用い
る微量元素の固相抽出分離に関する研究

4.1. 緒言

第3章では固相抽出剤の形状の多様化の一つとして、CM-PEHA樹脂を粉碎してビスコースと混合し、湿式紡糸することによりCM-PEHA樹脂混合繊維の調製を試みた。得られたCM-PEHA樹脂混合繊維の元素吸着特性を評価した結果、吸着容量の向上が課題となった。吸着容量を向上させる方法としては粉碎樹脂の吸着容量向上が考えられるが、粉碎前のCM-PEHA樹脂の設計を根本から見直す必要があり、容易ではない。また粉碎した微粒子の混合率を増加させる方法も考えられるが、微粒子混合率の増加は繊維強度の劣化を引き起こすため実施困難である。

野口ら⁹⁴⁾はキチンを水酸化ナトリウム溶液に溶解させてキチンビスコースを調製し、ビスコースと混合し、湿式紡糸して得たセルロース-キチン混合繊維について報告している。キチンビスコースに代わり、キレート性高分子をビスコースに添加することで、繊維状吸着剤を容易に調製できる可能性がある。

そこで本章では水酸化ナトリウム溶液に溶解したキレート性高分子とビスコースとを用いた湿式混合紡糸による新規な繊維状元素吸着剤(キレート繊維)の調製を試みた。キレート性高分子としてポリアリルアミン(PAA)またはポリエチレンジアミン(PEI)ならびにこれらをカルボキシメチル化したものを用いた。得られたキレート繊維を用いて元素の吸着特性について検討した。

4.2. 実験

4.2.1. 装置

得られたキレート繊維の表面状態観察には日本電子製 JED-2300 エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)を備えた JSM-6700F 電界放出型走査電子顕微鏡

(SEM)を用いた。各元素の定量には ICP-AES および FAAS を用いたが、ICP-AES は第 2 章と同じ装置を使用した。また FAAS には PerkinElmer 製 AAnalyst 800 を使用した。

4.2.2. 試薬

純水は第 3 章と同じ装置で精製して使用した。キレート性高分子にはニッポーメディカル製ポリアリルアミン PAA[®]-15 (PAA, 分子量約 15000)および日本触媒製エポミン SP-200 (PEI, 分子量約 10000)を用いた。元素混合標準液は第 2 章と同じものを用いた。硫酸銅溶液は第 2 章と同様に調製した。またカドミウム, 銅, カリウム, 鉛, 亜鉛標準液(1000 mg L⁻¹)は関東化学製のものを用いた。硝酸およびアンモニア水は関東化学製有害元素測定用のものを用いた。その他の試薬は和光純薬工業製試薬特級のものを用いた。

4.2.3. キレート繊維の調製

PAA または PEI 各 38 g を 0.1 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液 250 mL に溶解し, セルコース含有率 8.8%(w/v), アルカリ金属元素含有率 5.9%(w/v)のビスコース 5000 mL に添加し, ビスコース法により湿式紡糸を行った。凝固・再生浴の組成は硫酸 100 g L⁻¹, 硫酸亜鉛 15 g L⁻¹, 硫酸ナトリウム 350 g L⁻¹とし, 45 °C に設定した。

PAA または PEI 各 250 mL にモノクロロ酢酸ナトリウム 317 g (2.72 mol) を含む 1.2 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液 75 mL を加えて 50 °C で 5 h 攪拌し, PAA および PEI をカルボキシメチル化した(CM-PAA, CM-PEI ; Fig. 4.1)。塩酸を用いて各水溶液の pH を 2 に調整し, CM-PAA および CM-PEI を沈殿させた。各沈殿物はろ過後に純水を用いて洗浄し, 続いてメタノール洗浄を行い乾燥させた。得られた CM-PAA および CM-PEI 各 38 g を 0.1 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液 250 mL に

溶解し，セルロース含有率 8.8% (w/v)，アルカリ金属元素含有率 5.9% (w/v) のピスコース 5000 mL と混合し，湿式紡糸を行った。凝固・再生浴の組成は上記同様に調製した。

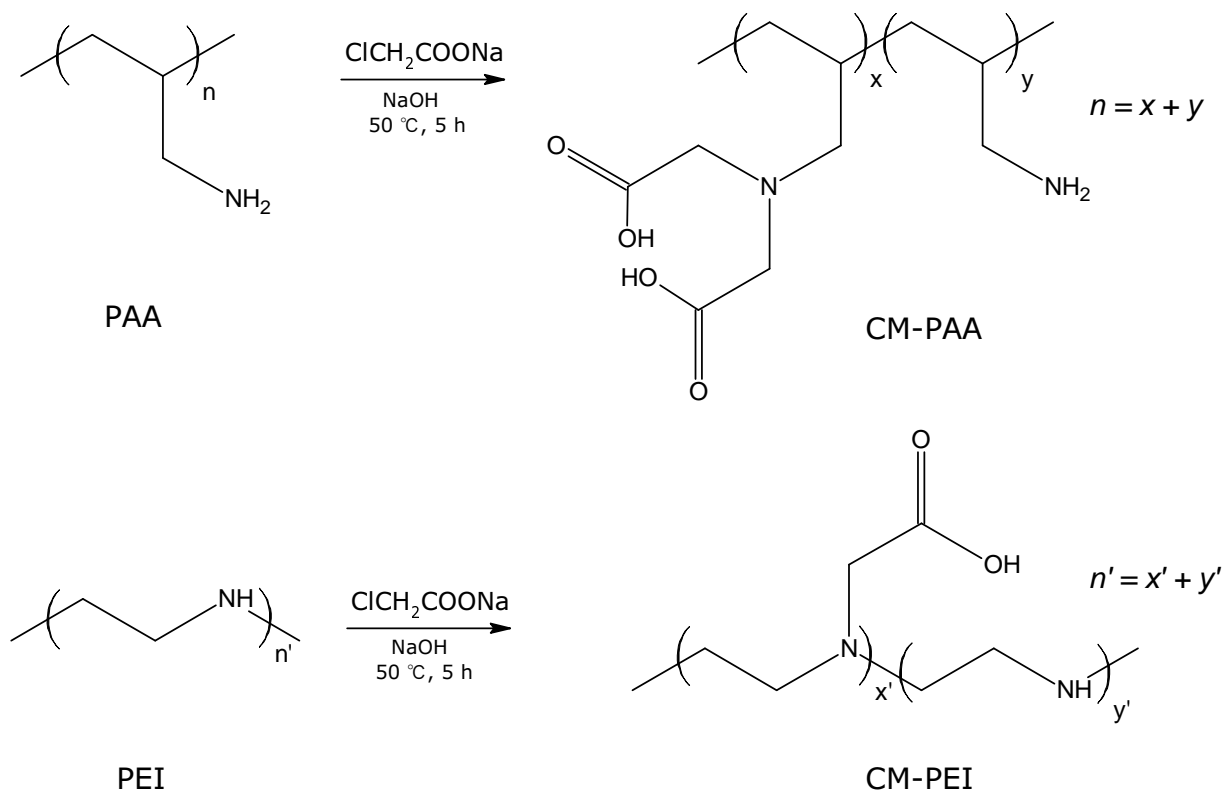


Fig. 4.1 Preparation scheme of CM-PAA and CM-PEI.

4.2.4. 操作

キレート繊維 1.2 g を固相抽出用空カートリッジ (Agilent Technologies 製 BondElut, 60 mL) に充填し，メタノール 20 mL，3 mol L⁻¹ 硝酸 40 mL，純水 80 mL，0.1 mol L⁻¹ 酢酸アンモニウム溶液 40 mL の順に通液し，キレート繊維をコンデューションした。

キレート繊維の吸着容量は，第 3 章と同様に循環通液法により求めた。また元素

吸着に及ぼす pH の影響についても第 3 章と同様に元素混合標準液を用いて検討した。

模擬廃水中の重金属元素の吸着について検討した。2.5 g L⁻¹ 硫酸ナトリウム溶液に 2.44 ~ 2.83 mg L⁻¹ のカドミウム, 銅, 鉛, または亜鉛を含有する模擬廃水 100 mL を調製し, キレート繊維を充填したカートリッジに流量 4 mL min⁻¹ にて通液した。通液後の模擬廃水中の元素を ICP-AES にて定量し, 除去率を算出した。

4.3. 結果と考察

4.3.1. キレート繊維の調製

キレート性高分子として PAA または PEI を用いてビスコースと混合し, 湿式紡糸を行ったが, 糸切れが発生するためキレート繊維を調製することはできなかった。次にキレート性高分子をカルボキシメチル化してから同様に湿式紡糸を行ったところ, いずれも繊維化が可能であった。キレート性高分子中の窒素をカルボキシメチル化することにより紡糸可能となったことから, ビスコースに添加するキレート性高分子にはアミンのような塩基性基とカルボキシル基のような酸性基とが混在する必要性が示唆される。なお塩基性基と酸性基とを有するジアリルアミン-マレイン酸共重合体(ニッポーメディカル製 PAS-410C, 40%(w/w)溶液)をビスコースと混合し, 湿式紡糸したところ, 長時間安定して調製可能であった。

CM-PAA を用いた場合には長時間安定的に紡糸可能であったが, CM-PEI を用いた場合には長時間紡糸を行うと糸切れが発生するため, 紡糸条件のさらなる検討があった。本検討の目的は, キレート性高分子とビスコースとを混合し湿式紡糸することでキレート繊維を調製し, 得られたキレート繊維を用いた微量元素の吸着特性を明らかにすることである。そのため紡糸条件の詳細な検討は今後の課題とし, 安定して紡糸可能であった CM-PAA を用いたキレート繊維について詳細に調べるこ

とした。

4.3.2. キレート繊維の基本特性

CM-PAA とビスコースとの湿式混合紡糸により得られたキレート繊維の表面状態を SEM で観察したところ、本キレート繊維はキレート官能基を含まない通常のレーヨン⁹⁰⁾とほぼ同様の形状を示すことがわかった(Fig. 4.2a)。また循環通液法により求めたキレート繊維の銅吸着容量は $0.36 \pm 0.02 \text{ mmol g}^{-1}$ (平均値 \pm 標準偏差, $n = 3$) であった。次に銅を吸着したキレート繊維の表面状態を SEM で観察し、EDX マッピングした(Fig. 4.2b)。銅吸着の有無による表面状態変化は観察されなかったが、EDX マッピングにより、キレート繊維に銅がほぼ均一に吸着されている様子が観察された。このことから CM-PAA が繊維基材であるレーヨン中に均一に分散・固定化されていることがわかり、本繊維調製方法がキレート繊維製造方法として有効であることが示唆された。

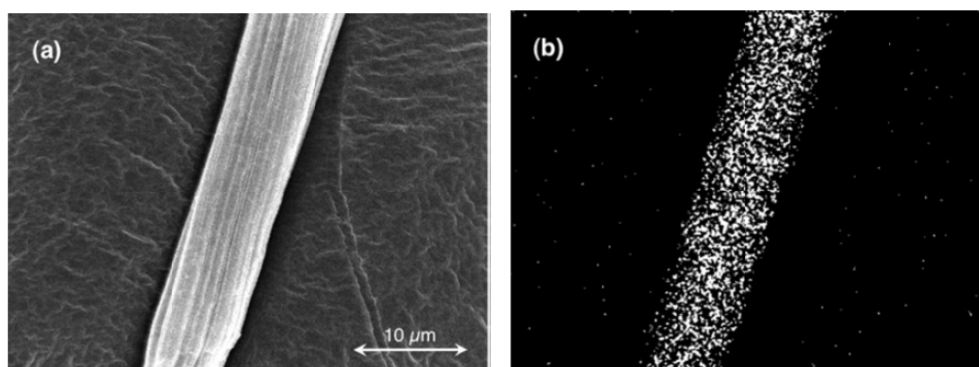


Fig. 4.2 SEM image (a) and EDX mapping (b) of copper adsorbed chelating fiber.

b : Cu K α was used.

ところで繊維は不織布化することで取り扱いが容易になり、様々な形状への加工

性が向上する。不織布は原料となる繊維をランダムに配列させたウェブを形成し、繊維を交絡・結合することで得られる⁹⁵⁾。一般的にレーヨンはセルロースの水素結合が強固で自己凝集力が強く、非熱可塑性繊維である^{90,96)}。調製したキレート繊維も同様に非熱可塑性であると考えられ、不織布化した場合には単独での形状維持が困難であり、接着剤を用いるか、または熱可塑性繊維と混合して加熱・成型する必要がある。したがって得られたキレート繊維の不織布化には加熱処理が必要不可欠となる。そこで得られた繊維を恒温乾燥器にて 150 °C, 30 min 加熱処理し、同様に銅吸着容量を調べたところ、銅吸着容量は $0.35 \pm 0.02 \text{ mmol g}^{-1}$ (平均値 \pm 標準偏差, $n = 5$)となり、加熱前の値とほぼ等しい値が得られた。加熱処理による吸着容量低下が見られないことから、得られたキレート繊維は不織布化が可能であると判断した。なお本キレート繊維の不織布化については今後検討していく。

4.3.3. pH の影響

CM-PAA とビスコースとの湿式混合紡糸により得られたキレート繊維の各種微量元素の回収率に及ぼす pH の影響を Fig. 4.3 に示す。pH 5 以上ではカドミウム、コバルト、クロム、銅、鉄、マンガン、ニッケル、鉛、チタン、亜鉛などの多くの微量元素に対して 90% 以上の高い回収率が得られた。また実験に用いた pH 範囲においてはリチウム、アンチモン、セレンはほとんど吸着されなかった。一方、pH 5 以上ではベリリウム、マグネシウムや、カルシウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属元素に対しても高い回収率が得られた。このような元素吸着特性は微量元素の分離・濃縮剤や重金属元素除去などに利用されているイミノニ酢酸を固定化したキレート樹脂と類似しており^{12,13)}、このことから本キレート繊維が微量元素の分離・濃縮以外にも環境中の重金属元素除去に適用できる可能性を有していることがうかがえる。そこで模擬廃水を調製し、調製したキレート繊維の重金属元素除去に対する適用性について調べた。

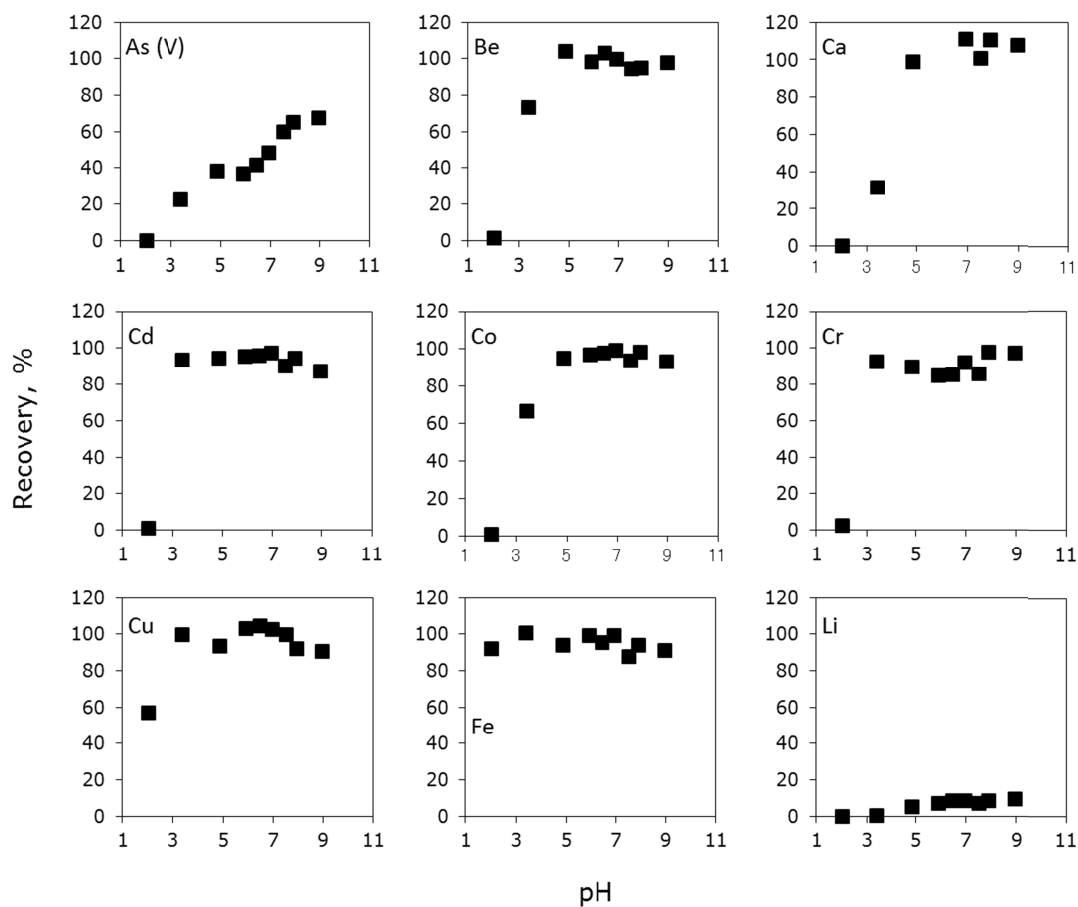


Fig. 4.3 Effect of pH on the recoveries of 21 elements using chelating fiber containing CM-PAA.

Extraction: Solution volume, 100 mL; each element, 100 μg ; flow rate, 4 mL min^{-1} .

Elution: 3 mol L^{-1} HNO_3 , 50 mL.

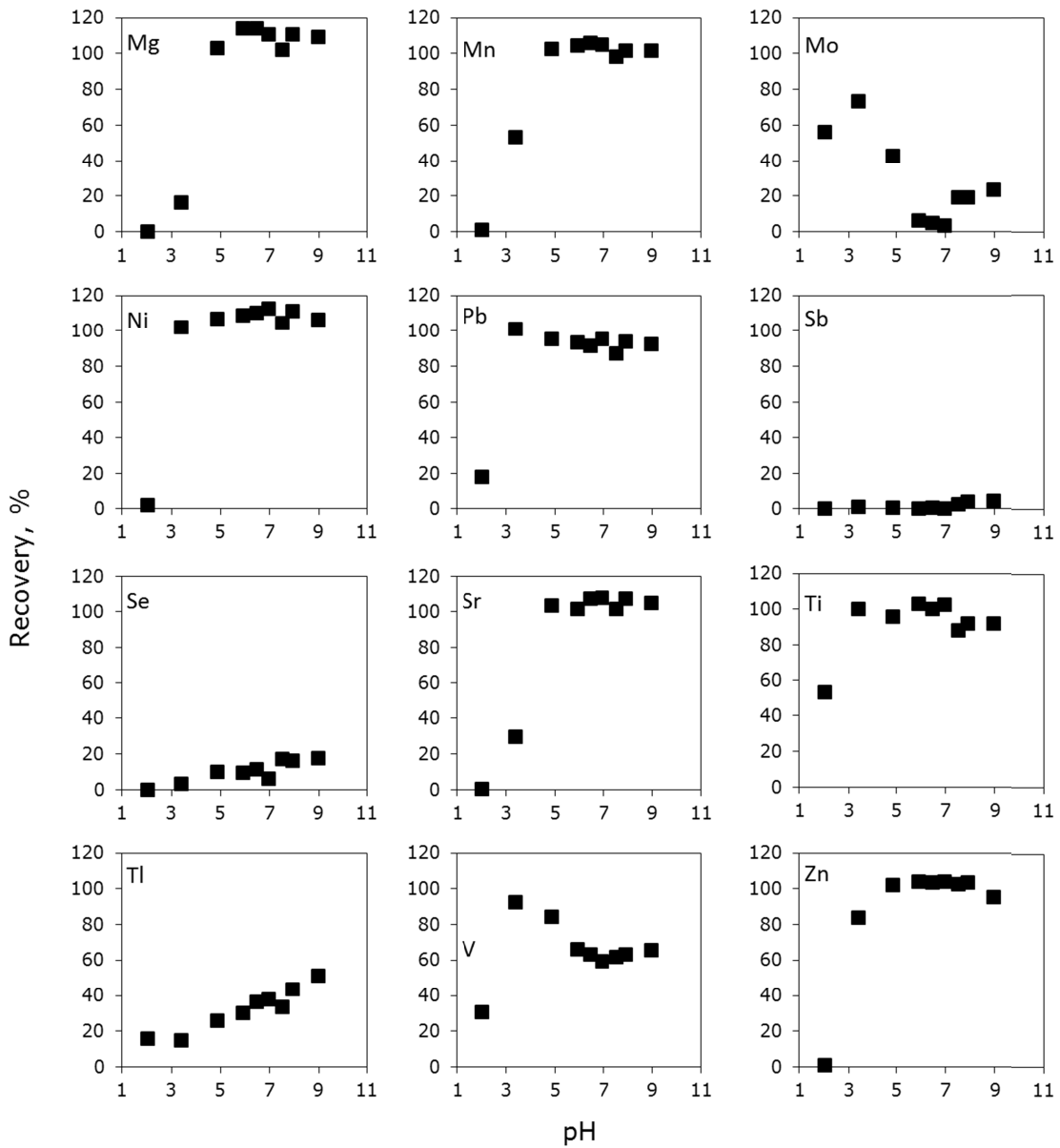


Fig. 4.3 (continued).

環境水や工場廃水などの実試料には高濃度の共存元素が含まれる可能性がある。特に工場廃水にはナトリウムが高濃度に含まれる場合が多い。そこで健康被害が甚大であるカドミウムおよび鉛を、さらにはめっき産業で多用される銅および亜鉛を 2.5 g L^{-1} 硫酸ナトリウム溶液に添加し、pH を 5.5 に調整して模擬廃水とした。キレート繊維を充填したカートリッジに模擬廃水 100 mL を流量 4 mL min^{-1} で通液し、通液前後の各元素を定量した。得られた結果を Table 4.1 に示す。模擬廃水からの重金属元素吸着率は Fig. 4.3 で得た結果と矛盾せず、88 ~ 96% と良好であった。このことから本検討で得られたキレート繊維が環境水や工場廃水などの実試料に適用できる可能性が示唆された。

Table 3.1 Removal of some heavy metal elements from synthetic wastewater using chelating fiber containing CM-PAA

Element	Concentration / mg L^{-1}		Adsorption / %
	Before	After	
Cd	2.83	0.34	88
Cu	2.56	0.090	96
Pb	2.44	0.28	89
Zn	2.55	0.29	89

Solution volume, 100 mL ; flow rate, 4 mL min^{-1} .

しかしながら CM-PAA を用いて調製したキレート繊維は pH 5 以上でマグネシウムや、カルシウムなどのアルカリ土類金属元素を強く吸着する。実試料に大量に含まれるマグネシウムやアルカリ土類金属元素は、微量元素定量においては妨害元素であり、吸着する必要がない。第 2 章で検討した Presep[®] PolyChelate は CM-PEI 型官能基を導入したキレート樹脂であり、pH 7 以下では上記の妨害元素を吸着し

ないという特徴を持つため、**CM-PEI** を用いたキレート繊維の紡糸条件を検討したが、用いるポリエチレンイミンの分子量や混合割合、さらにはカルボキシメチル化条件など、非常に多くの検討が必要となるため本検討では実施困難であった。

4.4. 結言

キレート性高分子とビスコースとを混合し、これをビスコース法により湿式紡糸することで新規なキレート繊維の調製を試みた。キレート性高分子として **PAA**, **PEI**, そして **CM-PAA** または **CM-PEI** を用いた。**PAA** または **PEI** を用いた場合には糸切れのためキレート繊維は得られなかったが、**CM-PAA** および **CM-PEI** では紡糸可能であった。そのため本調製方法では酸性基ならびに塩基性基を有するキレート性高分子が紡糸可能であると推測した。ただし **CM-PEI** は長時間安定して紡糸することが困難であり、さらなる紡糸条件の検討が必要であった。

CM-PAA を用いて調製したキレート繊維は、カドミウム、コバルト、クロム、銅、鉄、マンガン、ニッケル、鉛、チタンおよび亜鉛などの多くの元素に対して良好な回収率を与え、微量元素の分離・濃縮剤として有効であることが示唆された。また、本キレート繊維は高塩濃度に調整した模擬廃水中の重金属元素を高流量下においても吸着可能であった。このことから、環境水中の微量元素の分離・濃縮に加えて、工業廃水中の重金属元素除去に対する適用可能性が示唆された。本調製法は、工業的に用いられているビスコース法によるレーヨン製造工程を変更することなく用いることが可能であり、容易にキレート繊維を量産可能である。しかしながら **CM-PEI** を用いたキレート繊維は長時間安定的に調製できず、紡糸条件の最適化が課題として残った。また紡糸可能な高分子には制限があることや、用途に合わせて様々な官能基を導入することはできない点なども課題である。

第 5 章

逆相/陰イオン交換型樹脂とポリエチレン樹脂と
を用いた樹脂焼結技術の確立と固相抽出分離に関
する研究

5.1. 緒言

固相抽出法を用いる微量元素の分離・濃縮の際にはしばしば固相抽出剤に通液する試料溶液量を多くして濃縮倍率を大きくすることが必要となる。試料溶液量が多い場合、処理に要する時間は固相抽出剤の能力に依存する。すなわち試料溶液の流量を大きくすることや、通液面積を大きくして時間当たりの試料溶液量を大きくすることで、処理時間は短縮される。第 2 章で示したように、固相抽出剤の粒子径が大きいと流量または試料溶液量の増加とともに回収率が低下するなどの影響を受ける。一方、粒子径が小さいと、固相抽出剤がカートリッジ内で密に充填されて通液抵抗が大きくなり、流量を大きくすることができない。そのため多量の試料溶液中の微量元素を分離・濃縮するためには、時間当たりの通液量を大きくすることのできる形状、すなわち通液面積が大きい方が有利となる。同時に固相抽出剤を緻密に充填せず、通液抵抗を小さくする工夫も必要である。しかしながら粒子状の固相抽出剤をカートリッジなどの容器に充填して使用する場合には、任意に通液面積を大きくすることや固相抽出剤の充填密度を変更することは困難である。

このような背景を受け、第 3 章では通液抵抗が小さく、かつ比表面積が大きい繊維状吸着剤の調製を試みた。環境試料中の微量元素に対する分離・濃縮に適している CM-PEHA 樹脂を粉碎し、ビスコースと湿式混合紡糸して CM-PEHA 樹脂微粒子混合繊維を調製したが、CM-PEHA 樹脂の混合量が小さく、結果として繊維状吸着剤としての吸着容量が小さいために、繊維基材のセルロースに起因する元素吸着や、試料中の共存元素・イオンによる妨害が生じやすくなることが明らかになった。そのため CM-PEHA 樹脂混合繊維においては樹脂混合率向上が課題であったが、本繊維調製法において樹脂混合率を向上させるのは容易ではなかった。そこで第 4 章ではキレート性高分子であるカルボキシメチル化ポリアリルアミンとビスコースとを混合し、これをビスコース法により湿式紡糸することで、新規な繊維状元素吸着剤(キレート繊維)を調製した。得られたキレート繊維は環境水中の微量元素の

分離・濃縮剤として有効であることが示唆され、容易に量産可能な方法であったが、紡糸可能な高分子には制限があり、様々な官能基を導入できない点が課題として残った。

第1章で述べたように、近年、連続多孔体であり高速処理が可能であるモノリス状分離剤が注目されており、HPLC用固定相に加えて、固相抽出剤としても利用されている³²⁻³⁴⁾。一方、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの熱可塑性樹脂粉末を焼結した樹脂焼結体も連続孔を有しており、各種フィルターのほか、散気筒、ガスライターの燃料誘導芯、サインペンのインク誘導芯、インクローラー、起泡器、成形品の試作など、様々な用途に多用されている⁹⁷⁻⁹⁸⁾。樹脂焼結体は、原料である樹脂粉末の粒子径や粒度分布を調整することにより孔径や気孔率の異なる多孔体を調製可能である。また、熱可塑性樹脂と活性炭とを混合して焼結することにより、活性炭含有樹脂焼結多孔体を調製することも可能である⁹⁹⁾。この技術を利用して粒子状の吸着剤を焼結することが可能であれば、使用目的や用途に応じて形状や吸着容量を自在に調整可能な固相抽出剤が調製可能となる。また粒子状吸着剤の種類を選択することで吸着特性の制御も容易である。

そこで本章では、粒子状吸着剤含有焼結多孔体(焼結型吸着剤)の調製技術の確立ならびに得られた焼結型吸着剤の固相抽出法への適用可能性について評価することを目的とし、検討を進めた。焼結型吸着剤の調製技術確立のために、一般的な樹脂焼結体の原料として汎用されているポリエチレン樹脂(PE)を用い、加熱条件を変化させて焼結化を試みた。また疎水性のPEと焼結することによる吸着影響について調べるために、疎水性相互作用とイオン交換相互作用とを同時に発現可能な複合モード型ポリマー系吸着剤(RP-SAX)を新規に調製した。得られたRP-SAXをPEと混合後、加熱条件を変化させて円柱型の焼結型吸着剤(陰イオン交換焼結体)を調製した。これを用いて疎水性およびイオン性の異なる有機化合物の吸着特性を調べ、陰イオン交換焼結体の固相抽出剤としての適用可能性に

について検討した。

5.2. 実験

5.2.1. 装置

RP-SAXの粒子径・粒度分布および細孔物性は、それぞれ Beckman Coulter 製 Multisizer III Particle Size Analyzer および SA3100 Surface Area Analyzer を用いて測定した。HPLC には、可変波長型吸光度検出器 486 を備えた Waters 製 Alliance HPLC system を用いた。HPLC の測定条件は次の通りとした。カラム：Wakopak Wakosil-II 5C18HG (4.6 x 150 mm), 溶離液：0.1% (v/v) リン酸/アセトニトリル, グラジエント：0→15 min (アセトニトリル濃度を 5→85% (v/v) に変化), 15→25 min (アセトニトリル濃度は 5% (v/v) に固定), 流速：1.0 mL min⁻¹, 温度：40 °C, 検出器：UVD, 注入量：5 μL。また、吸光光度分析には日立ハイテクノロジーズ製 U-2800 紫外可視分光光度計を用いた。得られた陰イオン焼結体の表面状態観察には第 2 章と同じ SEM 装置を用いた。

5.2.2. 試薬

純水はオルガノ製 PURE-LAB Ultra Analytic で精製したものを使用した。RP-SAX の合成にはすべて和光純薬工業製試薬特級を用いた。吸着特性は、中性化合物としてアセトアミノフェン, カフェインおよびテオブロミンを, 塩基性化合物としてアテノロール, プロカインおよびプロカインアミドを, また酸性化合物としてアセチルサリチル酸, ナプロキセンおよびサリチル酸を用いて評価した。プロカインアミドは Sigma-Aldrich 製であり, その他の化合物はすべて和光純薬工業製のものを用いた。各化合物は 0.1 mol L⁻¹ 酢酸アンモニウム溶液/メタノール混合溶液(90/10)に

溶解して 0.1 g L^{-1} の原液を調製し、 0.1 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム溶液で適宜希釈して使用した。

5.2.3. RP-SAX の調製

RP-SAX 用の基材樹脂は、ジビニルベンゼン(DVB)とグリシジルメタクリレート(GMA)との懸濁重合により得た。DVB 170 g, GMA 30 g, トルエン 200 g, 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 2 g の混合物を、0.1%(w/w)ポリビニルアルコール溶液 2000 mL 中に加え、パドル型攪拌羽根を用いて攪拌した。油滴の直径が約 $40 \mu\text{m}$ になった後、加温を開始し、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ で 6 h 攪拌しながら重合反応を行った。重合反応終了後、生成した DVB-GMA 共重合体粒子をろ過し、水、メタノールの順に洗浄した。一昼夜風乾した後、JIS 標準篩を用いて $32 \sim 63 \mu\text{m}$ に分級した。得られた基材樹脂 70 g を、2-プロパノール 200 mL, 純水 800 mL の混合溶液に分散し、*N,N*-ジメチルエチルアミン 70 g を加え、 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ で 6 h 反応させてグリシジル基に第四級アンモニウム基を導入し、RP-SAX を得た。得られた RP-SAX の中位径は $44 \mu\text{m}$, 平均細孔径は 4.1 nm , 比表面積は $430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

5.2.4. 陰イオン交換焼結体の調製

直径 9 mm, 高さ 10 mm の円柱型成型体を得るため、円柱型のアルミブロックを加工して円柱型キャビティを設けた焼結用金型を調製した(Fig. 2.1)。RP-SAX 25 g と住友精化製ポリエチレン樹脂(中位粒度: 85 mesh) 25 g とを混合し、焼結用金型を振動させながら、混合粒子を焼結用金型のキャビティに充填した。金型に蓋をした後、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $130 \text{ }^\circ\text{C}$, $140 \text{ }^\circ\text{C}$ または $150 \text{ }^\circ\text{C}$ に設定した恒温槽中で 20 min 加熱した。加熱終了後に恒温槽から金型を取り出して空冷し、円柱型の陰イオン交換焼結体を得た。

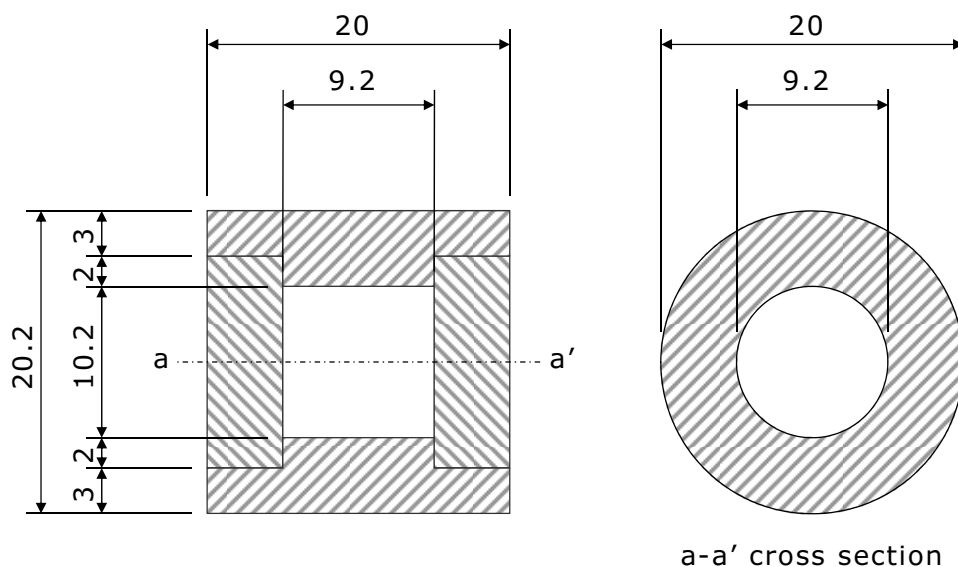


Fig. 5.1 A metal mold for the preparation of particulate adsorbent-containing sintered material.

5.2.5. 操作

5.2.5.1 陰イオン交換焼結体の基本特性

得られた陰イオン交換焼結体(焼結温度 130 °C)を SEM で観察した。次に陰イオン交換焼結体を固相抽出用空カートリッジ(Agilent Technologies 製 BondElut, 3 mL)に挿入した。また, 未焼成の RP-SAX 130 mg を計量し, 同一の空カートリッジに充填した。これらのカートリッジに, メタノール 5 mL, 純水 2 mL, 0.1 mol L⁻¹ 酢酸アンモニウム溶液 2 mL を通液して樹脂をコンディショニングした。

陰イオン交換容量の測定は逆滴定法により行った。上記カートリッジに流量 3 mL min⁻¹にて 0.5 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液 30 mL を通液し, 純水で pH 7 になるまで十分に洗浄した。続いてメタノール 5 mL, 0.5 mol L⁻¹ 塩酸溶液 5 mL, 純水 2 mL の順に通液した。この溶液に 0.1%(w/v)フェノールフタレイン溶液を 2 滴加え, 0.5 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液にて滴定した。空カートリッジを用いて上記操作を

行った場合の滴定結果をブランクとし、下式を用いて陰イオン交換容量を算出した。
なお f は 0.5 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム溶液のファクターである。

$$(\text{陰イオン交換容量}) = 0.5 \times f \times \left\{ \frac{(\text{ブランク値}) - (\text{滴定値})}{(\text{RP-SAX 重量})} \right\}$$

5.2.5.2. 流量の影響

陰イオン交換焼結体を挿入したカートリッジを用いて各化合物の回収率に及ぼす流量の影響について検討した。本検討には中性化合物であるカフェインおよびアセトアミノフェンを用いた。それぞれの 5 mg mL^{-1} 溶液 10 mL を、 5 mL min^{-1} 、 10 mL min^{-1} 、 20 mL min^{-1} または 30 mL min^{-1} で通液した後、 0.1 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム溶液/メタノール混合溶液(95/5) 2 mL で洗浄した。洗浄後、メタノール 2 mL でカフェインおよびアセトアミノフェンを溶出させた。溶出液を紫外可視分光光度計で測定し、標準溶液の吸光度との比較から回収率を求めた。

中性、塩基性および酸性化合物を $0.5 \sim 5 \text{ mg L}^{-1}$ 含む試料溶液 10 mL をカートリッジに通液し、 0.1 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム溶液/メタノール混合溶液(95/5) 2 mL で洗浄した後、メタノール 2 mL で保持された各化合物を溶出させた。さらに酸性化合物を溶出させるため 2%(w/v)ギ酸溶液/メタノール混合溶液 4 mL を通液した。溶出液中の各化合物濃度は HPLC を用いて測定し、回収率を得た。

5.3. 結果と考察

5.3.1. 陰イオン交換焼結体の基本特性

すべての焼結温度で円柱型の焼結体を得ることができたが、焼結温度 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ のものは脆弱で離型時に崩壊するものがあった。また焼結温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ のものは焼

結体表面に PE が溶融してできた被膜が観察され、粒子間空隙が閉塞している可能性が示唆された。焼結温度 130 °C で成型した円柱型の焼結型固相抽出剤の外観写真および表面の電子顕微鏡写真を Fig. 5.2 に示す。Fig. 5.2b から、混合した PE が溶融して RP-SAX を保持していることや、RP-SAX が適度な空隙を有して混合されている様子が観察された。陰イオン交換焼結体の寸法精度を調べたところ、直径 9.00 ± 0.02 mm、高さ 10.10 ± 0.01 mm、重量 0.260 ± 0.004 g (いずれも平均値 \pm 標準偏差, $n = 10$) であった。いずれの相対標準偏差も 1.6% 以内であり、精度良く調製できていた。

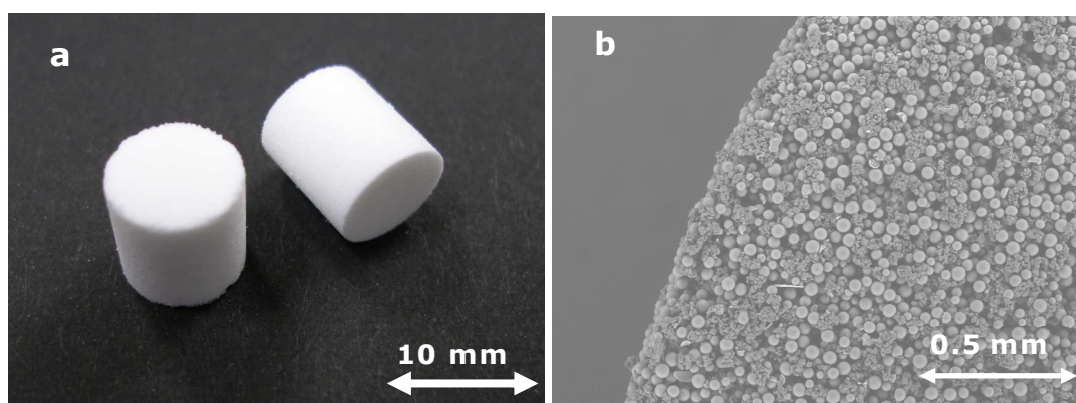


Fig. 5.2 Photograph (a) and SEM image (b) of the sintered material containing anion exchange resin.

焼結温度 130 °C および 140 °C で成型した陰イオン交換焼結体を固相抽出用空カートリッジに挿入し、 -30 kPa の減圧下で純水の通過流速を調べた。その結果、焼結温度 130 °C で調製した陰イオン交換焼結体を充填したカートリッジは 32 mL min^{-1} 、焼結温度 140 °C のものでは 12 mL min^{-1} の通過流量であった。また未焼結の RP-SAX 充填カートリッジの純水通過流量は 31 mL min^{-1} であった。これらの結果から焼結温度 140 °C では粒子間空隙の部分的な閉塞が生じており、焼結温度 130 °C のものは粒子間空隙の閉塞はなく十分な多孔性を有していると判断し

た。また上記評価に用いた陰イオン交換焼結体の溶出液と純水とを粒度分布測定装置にて測定したところ、粒度分布は同等であることから、陰イオン交換焼結体からの漏出はないと判断した。以上の結果から、焼結温度 130 °C の陰イオン交換焼結体を用いて以後の検討を行うこととした。

メスシリンダを用いて測定した RP-SAX の単位乾燥体積とメタノールで膨潤させた単位膨潤体積との比(膨潤度)は 1.62 であり、陰イオン交換焼結体中の樹脂が膨潤すれば焼結形状が破壊される恐れがある。そこで陰イオン交換焼結体をメタノールおよびアセトニトリル中に浸漬させ、超音波洗浄機にて 20 min 超音波を照射して形状の変化を観察したところ、陰イオン交換焼結体はこれら溶媒中でも焼結形状が崩れることなく、重量変化も見られなかった。ただし溶液中に微粒子が極僅かに観察され、これは陰イオン交換焼結体の端部が僅かに欠落したものと推定した。

逆滴定法により求めた未焼結の RP-SAX の陰イオン交換容量は 0.34 meq g^{-1} であった。また陰イオン交換焼結体の陰イオン交換容量は 0.040 meq であった。平均重量 0.260 g の陰イオン交換焼結体中には、計算上 0.130 g の RP-SAX が焼結混合されている。したがって理論上の陰イオン交換焼結体の陰イオン交換容量は 0.044 meq であり、焼結された RP-SAX の陰イオン交換基のうち約 90% が機能していると考えられる。以上の結果から、RP-SAX は PE との焼結後もイオン交換能が有効に発現されており、PE の疎水性や焼結時の加熱、さらには PE による固定化の影響を受けないことが判った。

5.3.2. 陰イオン交換焼結体の吸着特性

焼結温度 130 °C で成型した陰イオン交換焼結体を挿入したカートリッジを用いて各化合物の回収率に及ぼす流量の影響を調べた。コンディショニングしたカートリッジに、 0.1 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム溶液で希釈したカフェイン溶液 ($5 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$) およびアセトアミノフェン溶液 ($5 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$) 各 10 mL を流量 $5 \sim 30 \text{ mL min}^{-1}$ で通液した。

通液後のカートリッジを洗浄後，メタノールで溶出させた溶液中のカフェインおよびアセトアミノフェンを測定し，求めた回収率を Fig. 5.3 に示す。この結果より，流量が 30 mL min^{-1} であっても回収率はほぼ 100% となり，この流量範囲では抽出回収率への影響がないことがわかった。

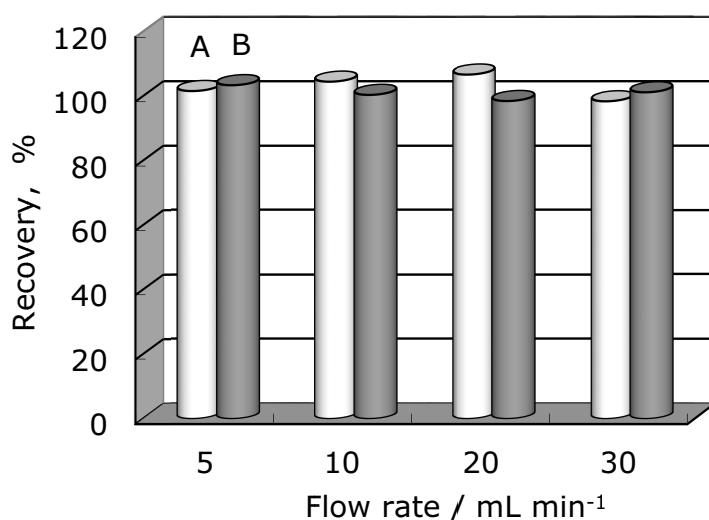


Fig. 5.3 Effect of the solution flow rate on the recoveries of caffeine (A) and acetaminophen (B) on the sintered material containing anion exchange resin.

Caffeine and acetaminophen, 5 mg L^{-1} each; solution volume, 10 mL.

次いで，中性，塩基性および酸性化合物を用いて回収率を調べた。操作は上記と同様であり，試料溶液の流量は 10 mL min^{-1} とした。また，酸性化合物はイオン交換相互作用により RP-SAX に強く吸着されると考えられるため，メタノール通液後に 2% (w/v) ギ酸溶液/メタノール混合溶液を通液して溶出させた。溶出液中の各化合物濃度を HPLC により測定し，回収率を得た。陰イオン交換焼結体を用いた

各化合物の回収率の結果を、未焼成の **RP-SAX** 充填カートリッジを用いた場合の結果とともに **Table 5.1** に示す。陰イオン交換焼結体における中性および塩基性化合物の回収率は **92 ~ 104%** であり、これらの化合物は疎水性相互作用により定量的に吸着・溶出された。また得られた回収率は未焼成の **RP-SAX** と同等であり、**PE** による焼結の影響はほとんどないものと判断した。

一方、酸性化合物はメタノール **2 mL** ではほとんど溶出されなかったが、**2% (w/v)** ギ酸溶液/メタノール混合溶液 **4 mL** を通液することにより溶出できた。アセチルサリチル酸、ナプロキセンとサリチル酸の pK_a は、それぞれ **3.49**, **4.15** および **2.97** である¹⁰⁰⁾。このことから酸性化合物は **RP-SAX** にイオン交換相互作用により吸着されていると考えられる。またナプロキセンおよびサリチル酸の回収率は **95%** 以上であり、定量的に吸着・溶出できることがわかった。しかしながらアセチルサリチル酸の回収率は **90%** 以下であった。未焼成の **RP-SAX** 充填カートリッジにおいても同様の結果であったため、陰イオン交換焼結体に再度 **2% (w/v)** ギ酸溶液/メタノール混合溶液 **4 mL** を通液したところ、**7.8%** のアセチルサリチル酸が溶出された。イオン交換相互作用が支配的であると考え、 pK_a の低いサリチル酸のほうが強く保持されなければならないが、本検討結果では逆転している。アセチルサリチル酸、サリチル酸およびナプロキセンのオクタノール/水分分配比 ($\text{Log } P_{o/w}$) はそれぞれ **1.19**, **2.26** および **3.18** であり、溶解度はそれぞれ **4600 mg L⁻¹**, **2240 mg L⁻¹** および **15.9 mg L⁻¹** である¹⁰⁰⁾。アセチルサリチル酸は $\text{Log } P_{o/w}$ が最も低く、溶解度が最も大きい。このことからアセチルサリチル酸はサリチル酸およびナプロキセンと比較して **RP-SAX** のイオン交換基近傍の水和層に浸透しやすく、より明確なイオン交換相互作用を受けやすいために最も強く吸着されたものと推測される。しかしながら本検討に用いた **RP-SAX** は芳香環に基づく疎水性相互作用、第四級アンモニウム基に基づくイオン交換相互作用のほかに、グリシジル基の開環により生成するジオール基に基づく親水性相互作用などの複数の相互作用が発現する。そのため、**RP-SAX** におけるイオン性化合物の

吸着挙動の予測は容易ではない。アセチルサリチル酸は、その吸着機構に関しては詳細な検討が必要ではあるが、複合型の相互作用によって **RP-SAX** に吸着されたものと考えられる。したがって、本陰イオン交換焼結体を実試料の測定に適用するには、溶出液の液量やギ酸濃度などに関するさらなる検討が必要となる。

Table 5.1 Recoveries of analytes on the sintered material containing anion exchange resin and bulk RP-SAX

Analyte		Eluent			
		CH ₃ OH		2% (w/v) HCOOH / CH ₃ OH	
		Sintered	Bulk	Sintered	Bulk
Neutral	Acetoaminophen	103.0	101.7	–	–
	Caffeine	97.0	98.5	–	–
	Theobromine	92.0	97.1	–	–
Basic	Atenolol	104.3	103.0	–	–
	Procaine	104.0	103.5	–	–
	Procainamide	100.7	100.5	–	–
Acidic	Acetylsalicylic acid	NE	NE	88.0	86.9
	Naproxen	NE	NE	101.0	96.8
	Salicylic acid	NE	NE	94.7	104.6

Solution volume, 10 mL; eluent, CH₃OH (2 mL) or 2% (w/v) HCOOH / CH₃OH (4 mL).

NE means that the analyte was not eluted.

本検討は、実用化を前提とした基礎的試験であり、焼結用熱可塑性樹脂として工業的に利用されている **PE** を用いて行った。しかしながら **PE** は疎水性であり、混合・焼結される吸着剤の特性を変化させてしまう恐れがある。特に本検討で用いた

RP-SAX のようなイオン交換相互作用を発現する吸着剤の場合には、ポリエチレンの疎水性によりイオン交換基の水和性が低下してしまう恐れがある。本検討で用いた各化合物の吸着特性および陰イオン交換容量の結果から、本検討において調製した陰イオン交換焼結体は疎水性相互作用およびイオン交換相互作用を明確に発現しており、焼結に用いた PE の影響はほとんどないと判断した。

5.4. 結言

本検討では、粒子状吸着剤含有焼結多孔体の調製技術の確立を目的として、PE と RP-SAX とを混合・焼成して陰イオン交換焼結体を得た。得られた陰イオン交換焼結体はモリス様の連続多孔体であり、PE の疎水性の影響を受けることなく明確なイオン交換相互作用を発現した。焼結形状は本検討で調製した円柱型のほかにも、金型を調製することで多彩な形状を持つ焼結体を調製可能である。また、混合された粒子状吸着剤は焼結化により漏出することがほとんどないため、一般の固相抽出カートリッジにおいて必要不可欠なフリット(フィルター)が不要となる可能性もある。以上のことから本焼結法は固相抽出剤形状の多様化手法の一つとして有用であると考えられる。

第 6 章

カルボキシメチル化ペンタエチレンヘキサミンを固定化したキレート樹脂と熱可塑性樹脂とを用いた焼結型元素吸着剤による微量元素の固相抽出分離に関する研究

6.1. 緒言

第 5 章では RP-SAX と、焼結技術において熱可塑性樹脂として多用されている PE とを混合・焼成し、陰イオン交換焼結体を調製した。陰イオン交換焼結体は良好な通液性を有し、PE の疎水性の影響を受けずに明確なイオン交換相互作用を発現することを示した。この調製方法においては、吸着剤の種類を変更することで様々な機能を持ち、金型の形状を変更することで、ディスク型、針型、円錐型、カップ型など、種々の形状の焼結型吸着剤を調製できる可能性がある。

そこで本検討では吸着剤混合率が大きく、形状の多様化が容易である本焼結型吸着剤調製法を用い、PE とキレート樹脂とを混合・焼成して焼結型元素吸着剤(キレート樹脂焼結体)を調製することとした。キレート樹脂としては、環境水中の微量元素の分離・濃縮に有効である CM-PEHA 樹脂を用いた。また本検討では熱可塑性樹脂として疎水性の PE に加えて、鹼化度を調整することで親水性を付与できるエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)を用いてキレート樹脂焼結体を調製した。これらを用いて微量元素の吸着特性について調べ、混合する熱可塑性樹脂の影響や焼結形状の影響を評価した。得られたキレート樹脂焼結体を用いて地下水認証標準物質ならびに井戸水に添加した微量元素の分離・濃縮を行い、実試料に対する適用の可能性について検討した。

6.2. 実験

6.2.1. 装置

CM-PEHA 樹脂の粒子径・粒度分布および細孔物性は、第 5 章と同じ機器で測定した。各元素の定量に用いた ICP-AES は第 3 章と、また FAAS は第 4 章と同じ機器を使用した。試料溶液の pH 測定ならびに表面状態の観察に用いた

SEM は第 3 章と同じ機器を用いた。

6.2.2. 試薬

純水は第 2 章と同じ機器を用いて精製し使用した。キレート樹脂の調製には第 5 章と同じ試薬を用いた。焼結体の調製時に用いる熱可塑性樹脂には住友精化製フローセン[®] F13142N(PE)または日本ポリエチレン製ノバテック[™] LV1511(EVA)を使用した。硝酸およびアンモニア水は第 3 章と同じのものを, その他の試薬は和光純薬工業製試薬特級のものを用いた。元素混合標準液および銅標準液は第 2 章と同じものを使用した。地下水認証標準物質には SCP SCIENCE 製 EnviroMAT[™] Ground Water ES-L-1 を用いた。

6.2.3. キレート樹脂焼結体の調製

CM-PEHA 樹脂は第 3 章と同様に調製し, 第 5 章と同様に分級した。また円柱型キレート樹脂焼結体の調製には第 5 章で使用した金型を用いた。CM-PEHA 樹脂 12 g と PE 28 g (吸着剤混率 30%(w/w)) および PE 12 g (吸着剤混率 50%(w/w)) とを加えて混合し、焼結用金型を振動させながら混合粒子を充填した。金型を恒温槽に入れ, 130 °C で 20 min 加熱して円柱型キレート樹脂焼結体を得た。またアルミブロックをディスク型に加工した焼結用金型(直径: 47.5 mm, 高さ: 2.1 mm)を作製し, ディスク型キレート樹脂焼結体を調製した。熱可塑性樹脂には PE または EVA を用い, CM-PEHA 樹脂との混率はいずれも 50%(w/w)とした。

6.2.4. 操作

6.2.4.1. 円柱型キレート樹脂焼結体の基本特性

円柱型キレート樹脂焼結体は固相抽出用空カートリッジ(日本ファイルコン製エンブティシリンジ型カートリッジ, 3 mL)にフリットなしで挿入した。またキレート樹脂焼結体

の調製に用いた CM-PEHA 樹脂と同量の未焼成 CM-PEHA 樹脂 144 mg を同様の固相抽出用空カートリッジに充填した。各カートリッジに対してメタノール 5 mL, 3 mol L⁻¹ 硝酸 10 mL, 純水 20 mL, 0.1 mol L⁻¹ 酢酸アンモニウム溶液 10 mL の順に通液して樹脂をコンディショニングした後に使用した。

pH 5 に調整した 5 mmol L⁻¹ 硫酸銅溶液を用いて、円柱型キレート樹脂焼結体 (CM-PEHA 樹脂混率 30%(w/w) および 50%(w/w)) と未焼成の CM-PEHA 樹脂の銅吸着容量を調べた。5 mmol L⁻¹ 硫酸銅溶液を各カートリッジに加え、10 min 溶液を保持した。その後、溶液を吸引し、純水で十分に洗浄し、3 mol L⁻¹ 硝酸 3 mL を 10 min 保持させて溶出した。溶出液は純水で 10 mL に定容し、FAAS を用いて定量した。定量結果より円柱型キレート樹脂焼結体に含まれる CM-PEHA 樹脂量あたりの銅吸着容量を算出した。

6.2.4.2. pH および試料溶液量の影響

元素混合標準液を用いて元素吸着に及ぼす pH の影響について検討した。元素混合標準液は第 3 章と同様に調製し、流量 10 mL min⁻¹ で各カートリッジに通液し元素を吸着した。カートリッジを純水で洗浄した後、吸着された元素を 3 mol L⁻¹ 硝酸 3 mL で溶出した。溶出液を純水で 10 mL に定容し、この溶液中の各元素を ICP-AES を用いて定量し、回収率を得た。

次に CM-PEHA 樹脂混率 50%(w/w) の円柱型キレート樹脂焼結体を用いて回収率に及ぼす試料溶液量の影響について検討した。本検討は、上述の pH の影響の検討で回収率の高かったカドミウム、コバルト、銅、鉄、ニッケル、鉛、チタン、バナジウムおよび垂鉛を用いて行った。試料溶液の調製は第 3 章と同様に行い、上記同様に吸着・洗浄・溶出・定容・定量し、回収率を得た。

6.2.4.3. 焼結形状の影響

ディスク型キレート樹脂焼結体による元素吸着に及ぼす pH の影響は回収率の高かった上記 9 元素を用いて行った。円柱型キレート樹脂焼結体, ディスク型キレート樹脂焼結体そして未焼成の CM-PEHA 樹脂の結果を比較して焼結形状による影響を検討した。ディスク型キレート樹脂焼結体は直径 12.7 mm に抜き取り, 2 枚重ねて固相抽出用空カートリッジ(日本フィルコン製エンプティシリンジ型カートリッジ, 6 mL)にフリットなしで充填して使用した。また流量を変化させ, 各元素の回収率に及ぼす影響について円柱型キレート樹脂焼結体, ディスク型キレート樹脂焼結体そして未焼成の CM-PEHA 樹脂の結果と比較検討した。本検討にも上記 9 元素を用い, pH を 5.5 に調整した試料溶液 100 mL を流量 5 ~ 25 mL min⁻¹ で通液して元素を吸着・洗浄・溶出・定容・定量し, 回収率を得た。

6.2.4.4. 熱可塑性樹脂の種類による影響

熱可塑性樹脂の種類による影響は, PE または EVA を用いて調製した CM-PEHA 樹脂混率 50%(w/w)のディスク型キレート樹脂焼結体を用いて検討した。各ディスク型キレート樹脂焼結体は固相抽出用空カートリッジに充填し, コンディショニングを行って検討に用いた。pH の影響は上記 9 元素を用いて行った。また流量を変化させて回収率に及ぼす影響についても同様に検討した。得られた結果を比較して熱可塑性樹脂の種類による影響を考察した。

6.2.4.5. 実試料への適用性

ディスク型キレート樹脂焼結体を用いて市販認証標準物質中および地下水中の微量元素の分離・濃縮を行い, 実試料への適用性について調べた。地下水認証標準物質 EnviroMATTM Ground Water ES-L-1 300 mL に 0.1 mol L⁻¹ 酢酸アンモニウム溶液 15 mL を添加し, 硝酸で pH 5.5 に調整して, 流量 3 mL min⁻¹ で各

カートリッジに通液した。また富山大学にて採水した井戸水 100 mL に 0.1 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム溶液 5 mL を添加して pH 5 に調整し、元素混合標準液を添加して各元素の絶対量を $10 \mu\text{g}$ に調整した。この試料溶液を流量 10 mL min^{-1} で各カートリッジに通液し元素を吸着した。上記同様にカートリッジを洗浄・溶出・定容・定量し、回収率を得た。

6.3. 結果と考察

6.3.1. PE を用いた円柱型キレート樹脂焼結体の基本特性

第 5 章で検討した方法と同様に、一般的な焼結技術で熱可塑性樹脂として多
用されている PE を用い、円柱型キレート樹脂焼結体を調製した。

得られた円柱型キレート樹脂焼結体の寸法、重量および銅吸着容量を Table 6.1 に示す。CM-PEHA 樹脂の混率は 30%(w/w)または 50%(w/w)にて調製したが、CM-PEHA 樹脂の混率が増加するほど直径ならびに高さが小さくなる傾向があった。しかしながら同一混率においては相対標準偏差が 1%以内であり、良好な寸法精度が得られた。メスシリンダを用いて測定した CM-PEHA 樹脂の単位乾燥体積とメタノールで膨潤させた単位膨潤体積との比(膨潤度)は 1.2 と非常に小さかった。焼結に用いる CM-PEHA 樹脂は水洗後にメタノール洗浄を行い、風乾してから使用している。CM-PEHA 樹脂の水およびメタノール含有量の詳細な検討は行っていないが、CM-PEHA 樹脂の基材樹脂ならびに官能基は親水性であり、完全に水分を除くことは困難であると推測される。そのため焼結に用いた CM-PEHA 樹脂は水およびメタノールによりわずかに膨潤していた可能性がある。この場合には、 $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 20 min 焼結すると、CM-PEHA 樹脂に残存していた水およびメタノールは揮発すると考えられる。そのため焼結後は CM-PEHA 樹脂の体積が収縮し、CM-PEHA 樹脂の混率が大きいほど焼結体の収縮が大きくなったと推測した。

Table 6.1 Characteristics of the cylinder-type sintered materials prepared by using PE as a binder

Content ^a / %(w/w)	Diameter ^b / mm	Height ^b / mm	Weight ^b / g	Adsorption capacity for Cu ^c / mmol g ⁻¹	
				Sintered adsorbent ^d	CM-PEHA resin ^e
100	8.90 ± 0.02	9.98 ± 0.02	0.261 ± 0.002	-	-
50	8.83 ± 0.06	9.89 ± 0.03	0.260 ± 0.004	0.102 ± 0.008	0.210 ± 0.012
30	8.87 ± 0.02	9.94 ± 0.02	0.261 ± 0.003	0.0560 ± 0.0054	0.200 ± 0.023

a : Content of CM-PEHA resin in the cylinder-type sintered materials.

b : Mean ± standard deviation (n = 5). c : Mean ± standard deviation (n = 3).

d : The amount of Cu adsorbed divided by the weight of the sintered material.

e : The amount of Cu adsorbed divided by the weight of the CM-PEHA resin.

続いて Fig. 6.1 に混率と銅吸着容量との関係を示す。ここで混率 100%(w/w)は未焼成の CM-PEHA 樹脂を意味しており, 他の混率の場合の銅吸着容量は得られた銅吸着量を CM-PEHA 樹脂含有量で除して示している。Fig. 6.1 によれば, 銅吸着容量は混率に依存せず未焼成の CM-PEHA 樹脂の吸着容量を維持している。ただし CM-PEHA 樹脂混率が 30%(w/w)の場合は混率 50%(w/w)および 100%(w/w)の場合と比較して値のばらつきが大きくなっていた。そこで以後の検討は CM-PEHA 樹脂混率 50%(w/w)で行うこととした。

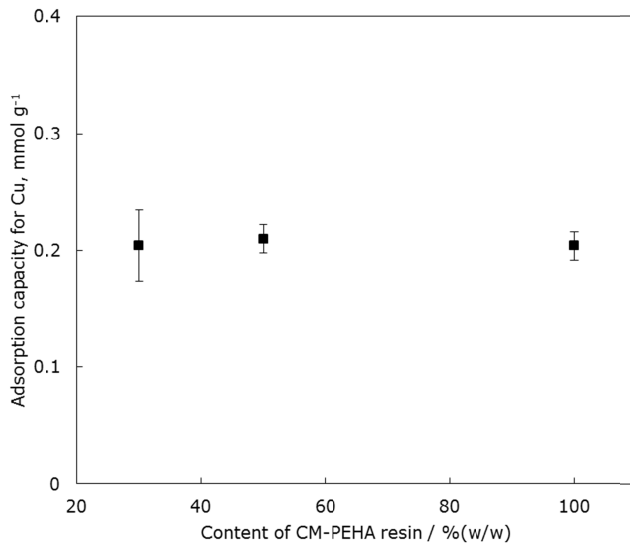


Fig. 6.1 Effect of the content of CM-PEHA resin in the cylinder-type sintered material on the adsorption capacity for Cu.

The adsorption capacity was calculated by dividing the adsorbed amount of Cu by the amount of CM-PEHA resin in the sintered material. The error bar shows the standard deviation (n=3).

6.3.2. pH および試料溶液量の影響

元素混合標準液を用いて CM-PEHA 樹脂混率 50%(w/w)の PE 製円柱型キレート樹脂焼結体の元素吸着に及ぼす pH の影響を調べたところ, Fig. 6.2 に示すように CM-PEHA 樹脂の特性を反映した結果が得られた。また pH 5.5 においてカドミウム, コバルト, 銅, 鉄, ニッケル, 鉛, チタン, バナジウムそして亜鉛に対する試料溶液量の影響を調べたところ, 検討した範囲の試料溶液量においては pH の影響の検討時に得られた結果と矛盾せず, 安定して高い回収率が得られることがわかった。以上の結果から PE を用いた円柱型キレート樹脂焼結体は微量元素の濃縮・分離に有効であると考えられる。

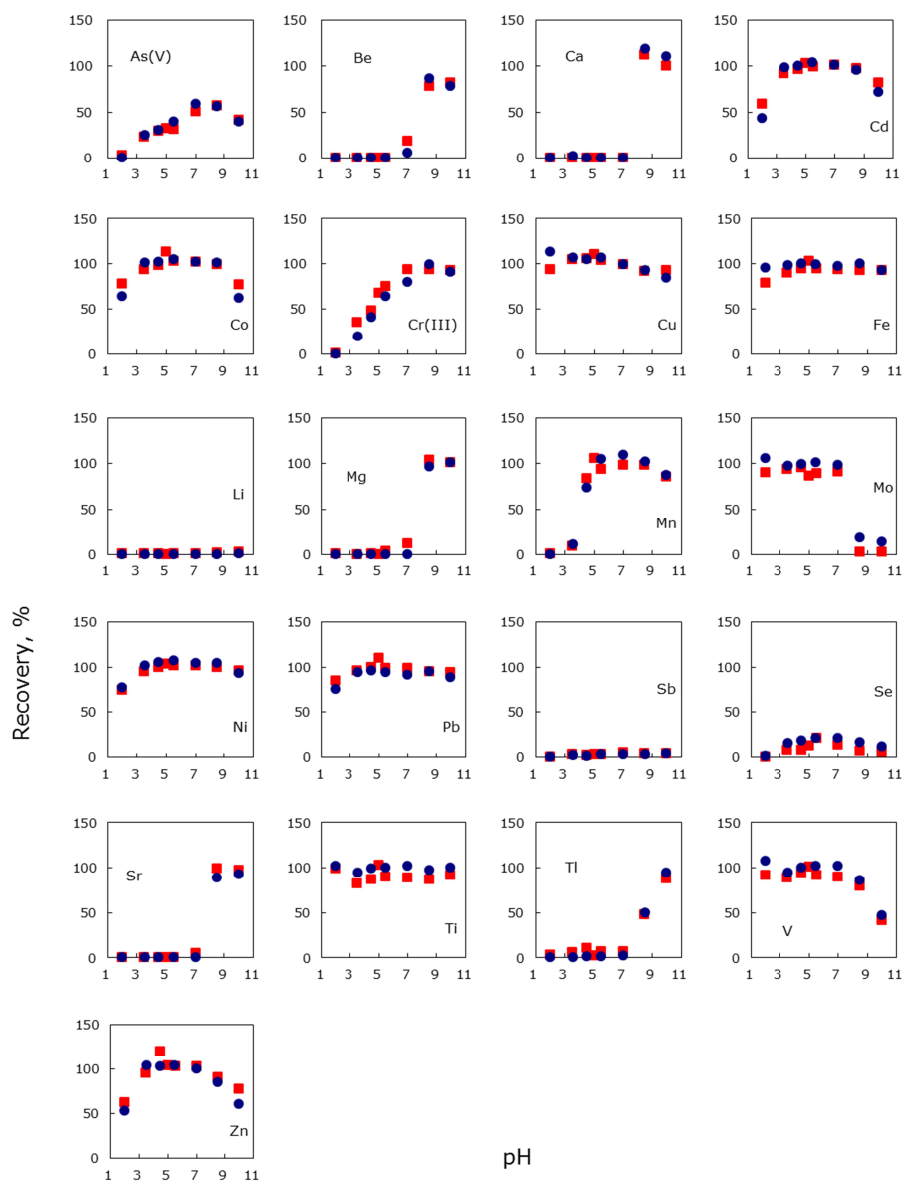


Fig. 6.2 Effect of pH on the recoveries of 21 elements using the cylinder-type sintered material and CM-PEHA resin.

Extraction : Solution volume, 100 mL ; each element, 10 μg ; flow rate, 10 mL min^{-1} .

Elution : 3 mol L^{-1} HNO_3 3 mL.

■ : The cylinder-type sintered material (50% (w/w) CM-PEHA resin).

● : CM-PEHA resin.

6.3.3. PE を用いた焼結体の形状による影響

多量の試料を迅速に通液可能なディスク型キレート樹脂焼結体の調製を試みた。PE と CM-PEHA 樹脂とを混合し、ディスク型金型に充填・焼成して CM-PEHA 樹脂混率 50%(w/w)のディスク型キレート樹脂焼結体を得た。得られた焼結体は直径 46.5 ± 0.2 mm, 高さ 1.98 ± 0.02 mm, 重量 1.45 ± 0.02 g (いずれも平均値 \pm 標準偏差, $n = 5$)であり, 相対標準偏差が 1.4%以内と良好な寸法精度で焼結体を得られた。そこで CM-PEHA 樹脂を混合せず PE のみを用いた焼結体(Fig. 6.3a)および CM-PEHA 樹脂混率 50%(w/w)のディスク型キレート樹脂焼結体(Fig. 6.3b)の表面状態を SEM にて観察した。参考として市販のディスク型固相抽出剤であり, 環境試料中の微量元素の分離・濃縮に使用されている 3MTM エムポアTM キレートディスク¹⁰¹⁻¹⁰²)についても観察した。PE のみを用いた焼結体の観察結果から, 焼結体が連続多孔体を形成していることがわかった。またディスク型キレート樹脂焼結体の観察により, PE が形成した連続多孔空間に CM-PEHA 樹脂が保持されている様子が確認された。さらに CM-PEHA 樹脂と PE との間には空隙が観察された。一方 3MTM エムポアTM キレートディスクの表面状態を調べたところ, 今回調製したキレート樹脂焼結体とは異なり, 非常に微細な真球状の粒子が高密度に集合しており, 繊維で固定化されている様子が観察された。

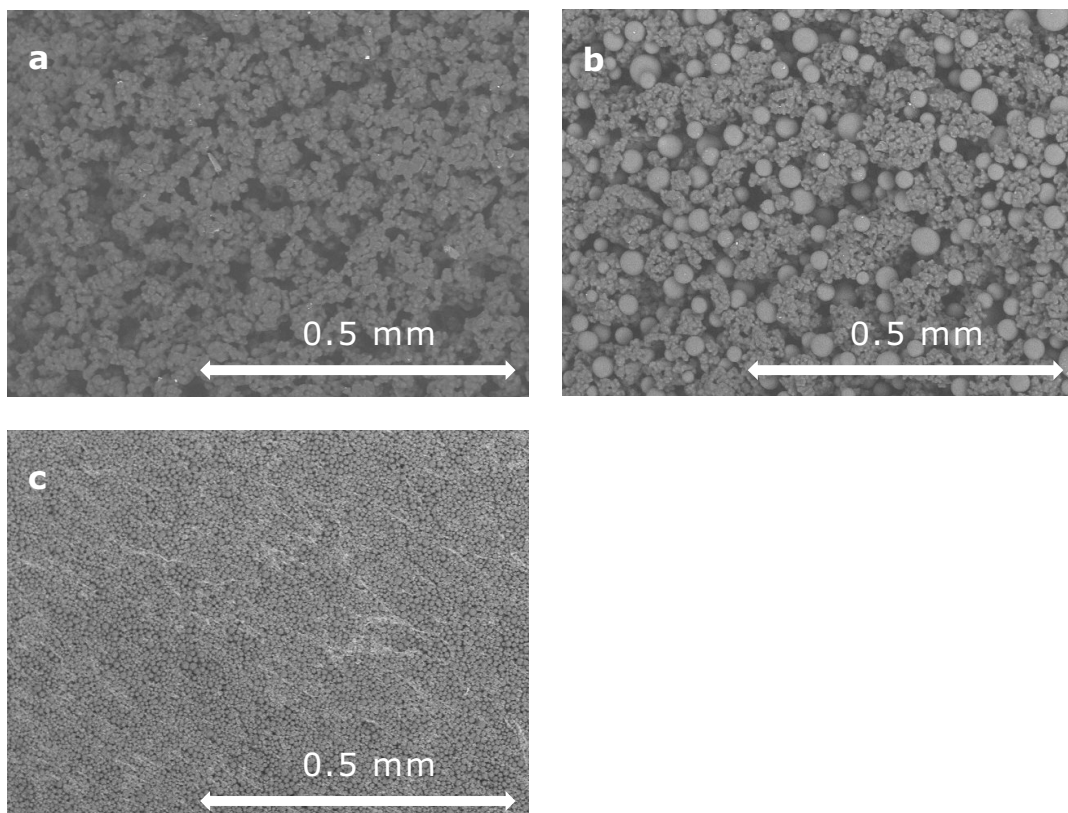


Fig. 6.3 SEM images of the disk-type sintered materials and commercially available chelating disk (3MTM EmporeTM Chelating Disks).

a : Disk-type sintered material without CM-PEHA resin.

b : Disk-type sintered material prepared by using CM-PEHA resin and PE (50%(w/w) CM-PEHA resin).

c : 3MTM EmporeTM Chelating Disks.

続いて元素混合標準液を用いて各元素の吸着特性を調べた。CM-PEHA樹脂を用いて広いpH範囲で高い回収率が得られるカドミウム、コバルト、銅、鉄、ニッケル、鉛、チタン、バナジウムそして垂鉛についてpHと回収率との関係を調べた。その結果をFig. 6.4に示す。なおディスク型キレート樹脂焼結体は直径12.7mmに抜き取り、2枚重ねて固相抽出用空カートリッジに充填して使用した。また比較としてディスク型キレート樹脂焼結体に混合されている量と同量のCM-PEHA樹脂を固相抽

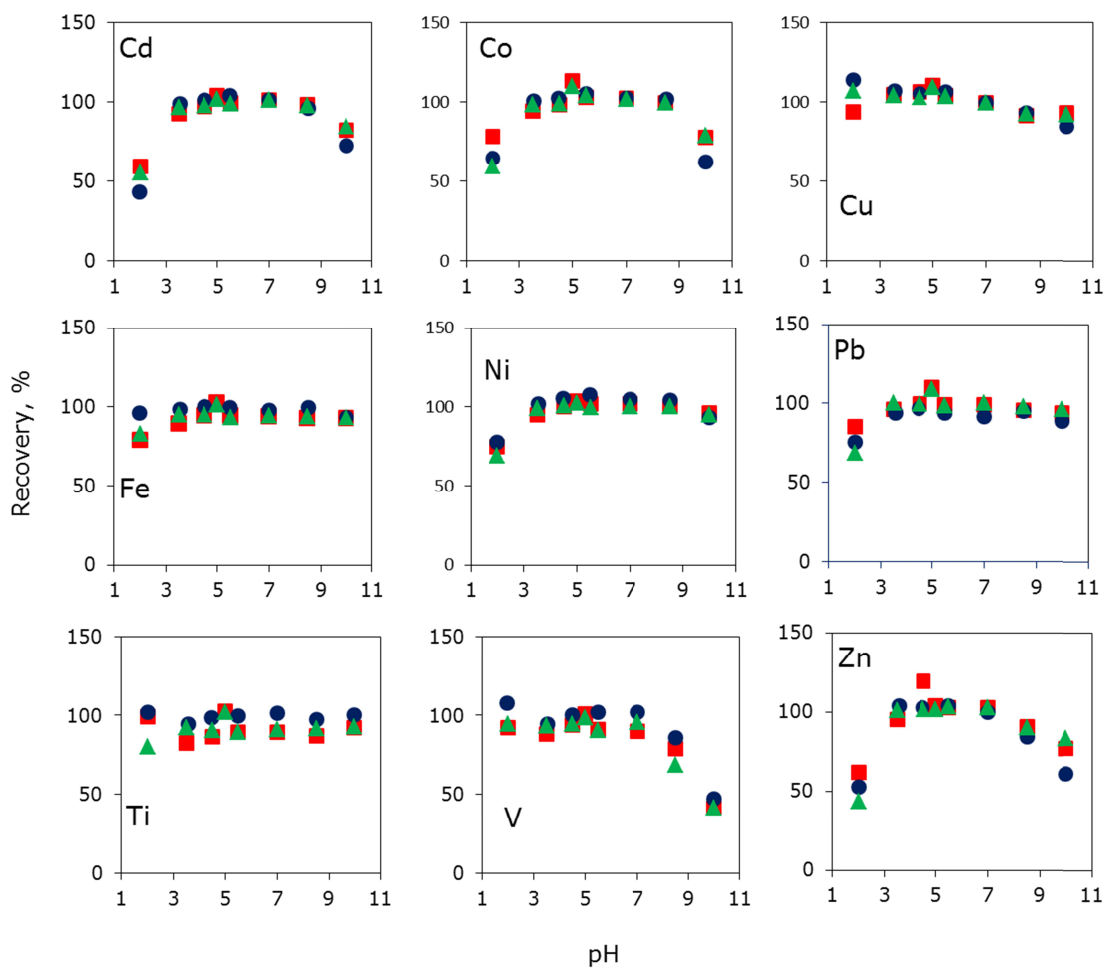


Fig. 6.4 Effect of pH on the recoveries of some trace elements using the sintered materials and CM-PEHA resin.

Extraction : Solution volume, 100 mL ; each element, 10 μg ; flow rate, 3 mL min^{-1} .

Elution : 3 mol L^{-1} HNO_3 , 3 mL.

- : Cylinder-type sintered material (PE, 50%(w/w) CM-PEHA resin).
- ▲: Disk-type sintered material (PE, 50%(w/w) CM-PEHA resin).
- : CM-PEHA resin.

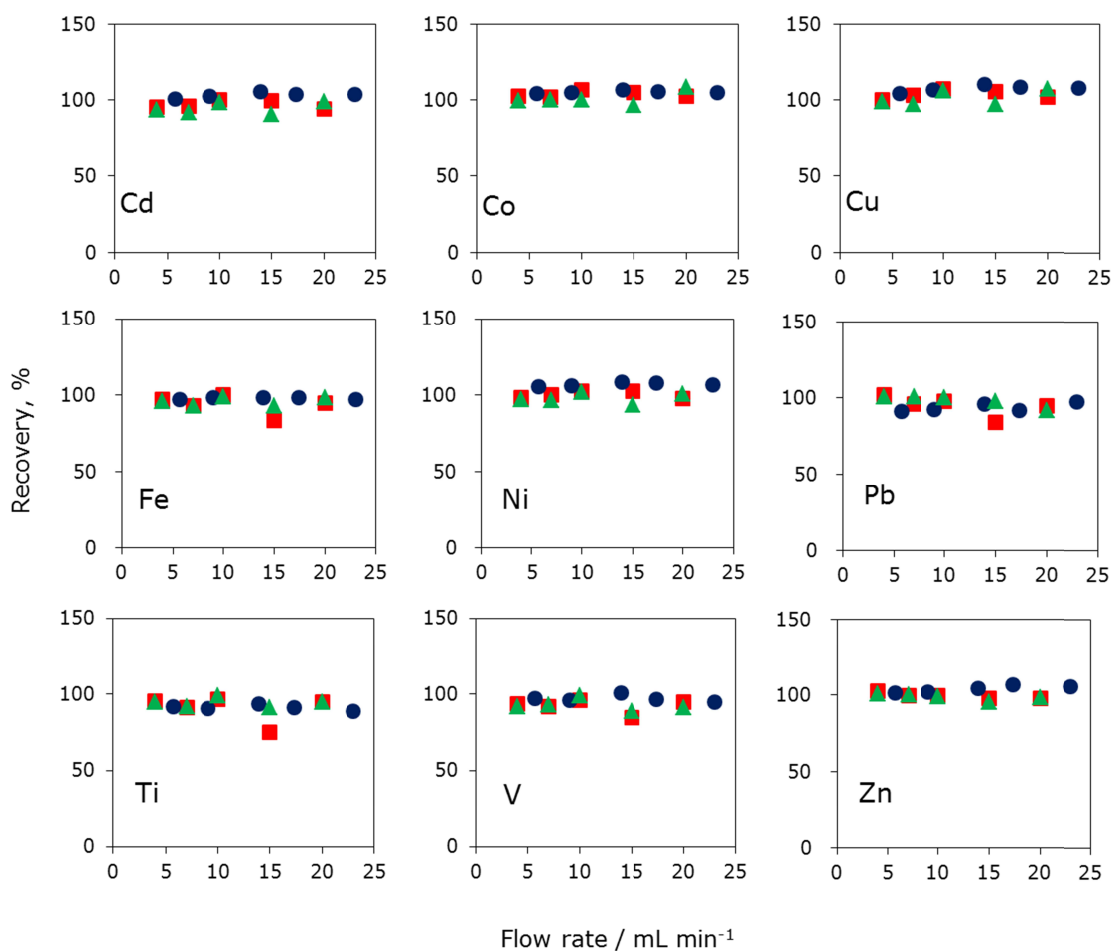


Fig.6.5 Effect of flow rate on the recoveries of some trace elements using sintered materials and CM-PEHA resin.

Extraction : Sample volume, 100 mL ; each element, 10 μg .

Elution : 3 mol L⁻¹ HNO₃ 3 mL.

●: Cylinder-type sintered material (PE, 50%(w/w) CM-PEHA resin).

▲: Disk-type sintered material (PE, 50%(w/w) CM-PEHA resin).

■: CM-PEHA resin.

出用空カートリッジに充填して行った検討結果も併せて示す。その結果、ディスク型キレート樹脂焼結体について、pH 2 におけるチタンの回収率に低下が見られたが、なお80%と高い回収率を示すことや、その他8元素については焼結形状による影響が見られないことから、影響は軽微であると考えられる。続いて前述の元素について回収率に及ぼす流量の影響を検討したところ、全9元素において回収率の顕著な変化は見られなかった(Fig. 6.5)。以上より、PEと焼結して得られたキレート樹脂焼結体の回収率は焼結形状に依存しないと考えられる。

6.3.4. 熱可塑性樹脂の種類による影響

熱可塑性樹脂を、柔軟性に優れ、親水性付与も容易なEVA(酢酸ビニル含有量1.5%(w/w))に変更してディスク型キレート樹脂焼結体を調製した。得られたディスク型キレート樹脂焼結体の寸法を調べたところ、直径 46.7 ± 0.3 mm、高さ 1.98 ± 0.03 mm、重量 1.35 ± 0.04 g (いずれも平均値 \pm 標準偏差, $n = 5$)であり、PEを用いたディスク型キレート焼結体よりもわずかに標準偏差が大きいものの、相対標準偏差は3%以内であり、良好な寸法精度で焼結体が得られた。

次にSEMにて表面状態を観察したところ、EVAを用いたキレート樹脂焼結体はPEの場合と同様にEVAにより形成された多孔空間にCM-PEHA樹脂が保持されている様子が観察された(Fig. 6.6a)。またEVAとCM-PEHA樹脂との間には空隙が観察された。一方、EVAはPEよりも粒子径が大きく、EVAが形成する多孔空間は明らかに大きかった。また表面で観察されるCM-PEHA樹脂が非常に少ないため、EVA樹脂を用いて調製したディスク型キレート焼結体を切断し、切断面を観察したところ、CM-PEHA樹脂が偏在している様子が観察された(Fig. 6.6b)。このことからCM-PEHA樹脂とEVAが均一に混合されていない可能性がうかがえる。これは熱可

塑性樹脂の種類または粒子径の影響であると考えられるが、EVAはPEに比べてやわらかく、低融点の熱可塑性樹脂である。そのため粉碎が容易ではなく、目的の粒子径が得られにくい。また樹脂メーカーが提供する規格値には、PEの場合と異なり粒子径の記載がない。したがってEVAは入手可能な粒子径が限定的であるため、これ以上の詳細な検討はできなかった。

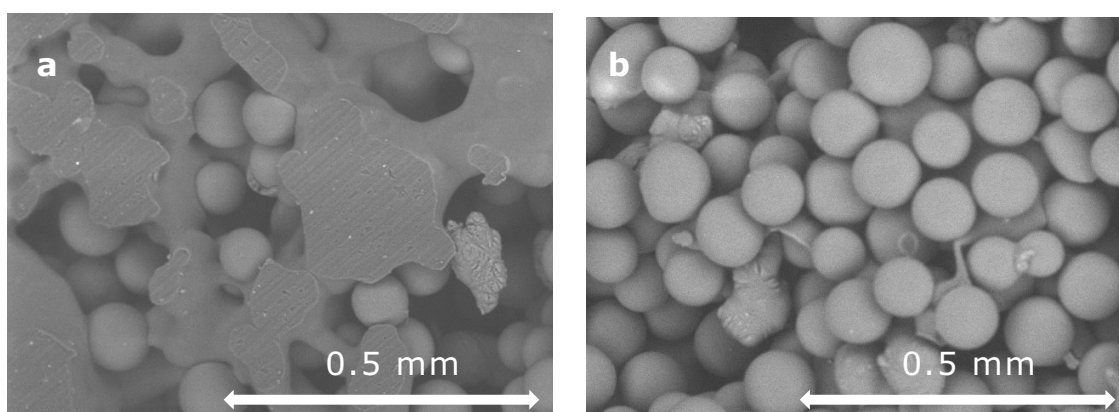


Fig. 6.6 SEM images of the disk-type sintered material prepared by using CM-PEHA resin and EVA (50%(w/w) CM-PEHA resin).

a : Surface of the disk-type sintered material.

b : Cross section of the disk-type sintered material.

CM-PEHA樹脂において広いpH範囲で高い回収率が得られるカドミウム、コバルト、銅、鉄、ニッケル、鉛、チタン、バナジウムそして亜鉛を用いて、EVAで調製したディスク型キレート樹脂焼結体における各元素の回収率に及ぼすpHの影響を調べた。得られた結果をPEの場合の結果と併せてFig. 6.7に示す。pH 3.5 ~ 10の範囲においては熱可塑性樹脂による影響は見られなかった。しかしながらpH 2付近では銅、鉄、バナジウムを除き回収率が低下した。このような低pHでの回収率の低下は、第3章のCM-PEHA樹脂混合繊維でも観測されており、その理由は繊維の

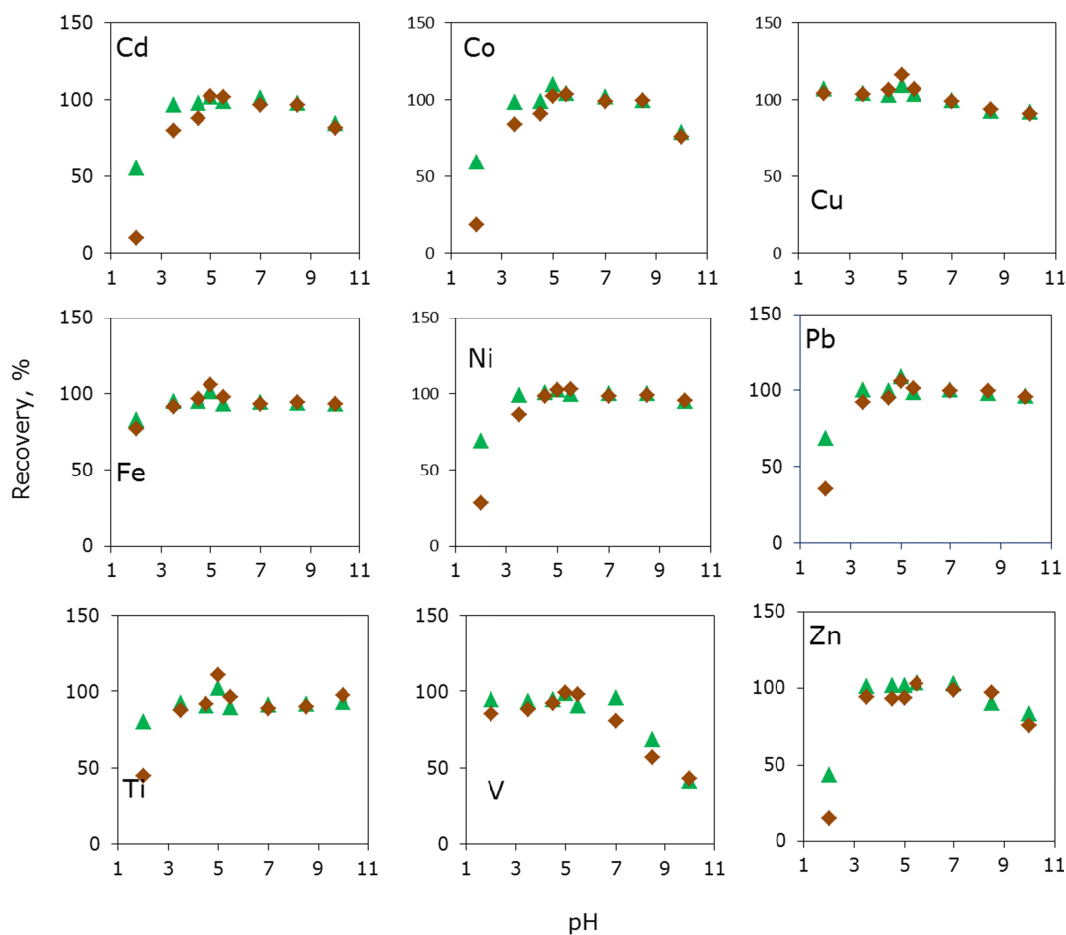


Fig. 6.7 Effect of pH on the recoveries of some trace elements using the disk-type sintered material containing PE (▲) or EVA (◆) as a binder.

Extraction : Solution volume, 100 mL; each element, 10 µg; flow rate, 3 mL min⁻¹.

Elution : 3 mol L⁻¹ HNO₃, 3 mL.

CM-PEHA 樹脂含有量が低いためであると推察した。本検討においても第 3 章と同様の結果が得られていることから、低 pH での回収率の低下は CM-PEHA 樹脂含有量の低下に起因すると考えられる。上述した SEM 観察結果から、EVA と CM-PEHA 樹脂との間には PE の場合と同様の空隙が観察されるものの、キレート樹脂焼結体の中に CM-PEHA 樹脂は偏在していた。CM-PEHA 樹脂が多く集積している部分は、CM-PEHA 樹脂が点在する部分よりも通液抵抗が大きいことが予

想される。そのため EVA を用いて調製したディスク型キレート樹脂焼結体内部の通液抵抗は均一ではなく、CM-PEHA 樹脂の点在している箇所を試料溶液が流れた可能性が考えられる。その場合には CM-PEHA 樹脂が有効に使用されず、見かけ上、CM-PEHA 樹脂含有量が低くなるため、低 pH で回収率が低下したと推測した。この問題は EVA の粒子径を最適化することで解消される可能性がある。熱可塑性樹脂の種類による影響を詳細に調べるためには、この EVA の粒子径の最適化が必要であるが、粒子径の異なる EVA の調製は前述のとおり非常に困難である。

続いて前述の 9 元素を用いて、回収率に及ぼす流量の影響について検討したところ、カドミウム、ニッケル、バナジウムに対しては流量が大きくなると回収率が低下する傾向が示されたが、その影響は軽微であった(Fig. 6.8)。

以上より、EVA を用いた場合には、低 pH 領域において、また高流量下において回収率が若干低下する傾向が観察された。本検討では熱可塑性樹脂の種類の影響を調べるために、親水性付与が容易な EVA を用いて焼結体の調製を試みたが、顕著な効果は認められなかった。熱可塑性樹脂の種類による影響の詳細な検討には熱可塑性樹脂の粒子径を任意に調製する必要があり、現時点では調製は困難であることから、この点は今後の課題としたい。

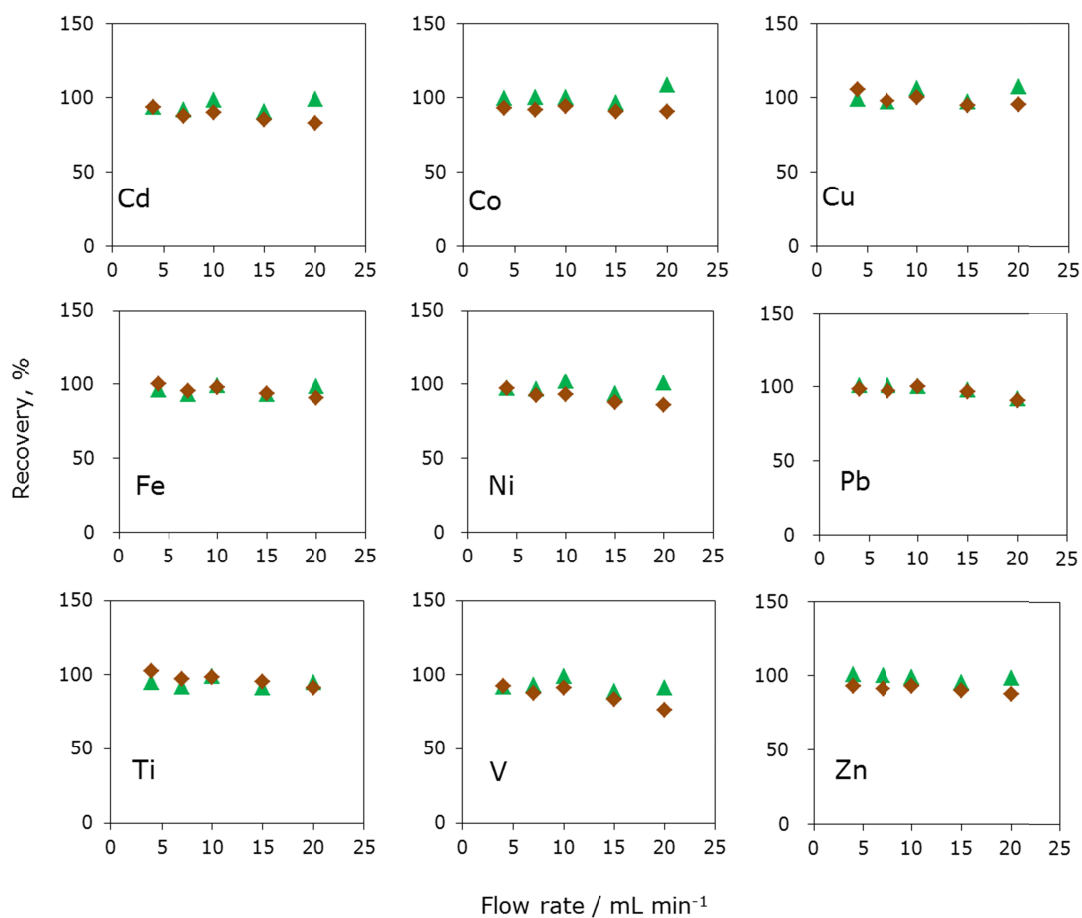


Fig.6.8 Effect of flow rate on the recoveries of some trace elements using the disk-type sintered material containing PE (▲) or EVA (◆) as a binder.

Extraction : Solution volume, 100 mL; each element, 10 µg.

Elution : 3 mol L⁻¹ HNO₃, 3 mL.

6.3.5. 実試料への適用性

これまでの検討により、キレート樹脂焼結体は PE の疎水性による影響を受けず、焼結形状による影響もほとんど見られないことがわかった。そこで PE による CM-PEHA 樹脂混率 50%(w/w)のキレート樹脂焼結体を用いて実試料への適用性について検討した。なお焼結体の形状は、多量の試料を迅速に通液可能なディスク型とし、前述のとおり直径 12.7 mm に抜き取り固相抽出用空カートリッジに 2 枚

充填して使用した。

地下水認証標準物質を用いて前述の9元素の分離・濃縮を行い、溶出後 ICP-AES にてこれらを定量した。Table 6.2 に示すように、認証値が設定されていない鉛とチタンを除き、カドミウムおよび鉄については信頼区間内で、その他の元素については許容区間内で定量できた。次に富山大学五福キャンパス内の井戸から採取した井戸水に元素混合標準液を添加して試料溶液を調製し、同様に9元素を定量したところ、チタンは87.9%、その他の元素はいずれも90%以上の高い回収率が得られた。このことから実試料中のこれら元素の分離・濃縮への適用可能性が明確に示された。

Table 6.2 Results for determination of 9 elements in the certified reference material (EnviroMAT™ Ground Water ES-L-1)

Element	Found ^a / mg L ⁻¹	R.S.D., %	Certified value / mg L ⁻¹	Confidence interval / mg L ⁻¹	Tolerance interval / mg L ⁻¹
Cd	0.011 ± 0.000 ₂	2.2	0.010	0.009 – 0.011	0.007 – 0.013
Co	0.056 ± 0.002	2.7	0.051	0.050 – 0.052	0.043 – 0.059
Cu	0.024 ± 0.001	2.3	0.020	0.018 – 0.022	0.009 – 0.031
Fe	0.023 ± 0.001	4.5	0.021	0.019 – 0.023	0.007 – 0.035
Ni	0.012 ± 0.000 ₃	2.5	0.010	0.0096 – 0.0104	0.007 – 0.013
Pb	0.006 ± 0.001	8.8	0.002 ^b	–	–
Ti	0.001 ± 0.000 ₃	35.8	–	–	–
V	0.012 ± 0.002	15.9	0.010	0.009 – 0.011	0.007 – 0.013
Zn	0.024 ± 0.001	3.2	0.021	0.020 – 0.022	0.013 – 0.029

Extraction : Solution volume, 100 mL; pH, 5.5; flow rate, 3 mL min⁻¹.

Elution : 3 mol L⁻¹ HNO₃, 3 mL.

a : Mean ± standard deviation (n = 6).

b : The value is not certified; it is listed for information only.

R.S.D.: Relative standard deviation.

Table 6.3 Results for determination of 9 elements added in the well water

Element	Found ^a / μg	R.S.D., %
Cd	9.81 \pm 0.20	2.0
Co	9.92 \pm 0.19	2.9
Cu	10.6 \pm 0.2	2.2
Fe	10.9 \pm 0.3	2.7
Ni	9.77 \pm 0.28	2.9
Pb	9.12 \pm 0.23	2.5
Ti	8.79 \pm 0.24	2.7
V	9.05 \pm 0.36	4.2
Zn	10.2 \pm 0.3	1.8

Extraction : Solution volume, 100 mL; each element, 10 μg ; pH, 5.5; flow rate, 3 mL min⁻¹.

Elution : 3 mol L⁻¹ HNO₃, 3 mL.

a : Mean \pm standard deviation (n = 6).

R.S.D.: Relative standard deviation.

6.4. 結言

第 5 章で固相抽出剤の多様化手法の一つとしての有効性を確認した焼結型吸着剤調製法を用いてキレート樹脂焼結体を調製し、微量元素の吸着特性について検討した。熱可塑性樹脂として PE を用いた場合には、銅吸着容量は混率の影響を受けず、焼結形状は回収率に影響せず、混合・焼成した CM-PEHA 樹脂の特徴を示し、安定した元素吸着能力を示すことが明らかとなった。また熱可塑性樹脂の種類による影響の詳細な検討には、熱可塑性樹脂の粒子径を任意に調製する必要があることがわかった。

PEによるCM-PEHA樹脂混率50% (w/w)のディスク型キレート樹脂焼結体を用いて地下水認証標準物質ならびに井戸水に添加した微量元素の分離・濃縮を行い、溶出後にICP-AESで定量したところ、高回収率かつ高精度の定量結果が得られたことから、実試料への適用可能性が示された。

以上のことから、本検討で得られたキレート樹脂焼結体は混合したCM-PEHA樹脂の元素吸着能力を維持し、実試料中の微量元素が高精度に定量可能であり、かつ焼結形状影響も少ないことから、固相抽出剤の多様化手法としての有用性が明確に示された。

第 7 章

結論

本研究では固相抽出剤の形状多様化を目指し、繊維状吸着剤ならびに吸着剤を含む新規な焼結型吸着剤を開発し、これらの固相抽出法への適用可能性について評価した。

はじめに、微量元素の分離・濃縮に用いる官能基について詳細に検討した。多くの元素を同時に吸着可能であるアミノカルボン酸基に注目し、アミノカルボン酸基の構造および基材樹脂の種類が異なる市販のアミノカルボン酸型キレート樹脂について基本特性や元素吸着特性を調べたところ、いずれのキレート樹脂もカドミウム、コバルト、銅、鉄、マンガン、ニッケル、鉛、チタン、亜鉛など、多元素の分離・濃縮に適用可能であった。回収率は鎖長が長いほど大きく、また疎水性の基材樹脂においては高流量下で回収率の低下が顕著であったことから、元素の吸着に対しては官能基の錯形成能力ならびに基材樹脂が影響することがわかった。しかしながら鎖長が長いほどマグネシウムやカルシウムなど目的元素の定量を妨げる元素に対する回収率も大きくなった。一方で **CM-PEI** を官能基として導入したキレート樹脂は **pH 7** 以下においてマグネシウムやカルシウムなどを吸着せずに定量目的の微量元素を吸着可能であった。共存物質存在下での微量元素の分離・濃縮においても、**pH**、流量ならびに試料溶液量の影響をほとんど受けないことから、微量元素の分離・濃縮に対しては基材樹脂が親水性であり、**CM-PEI** のように錯形成能力が高く、共存元素の吸着を抑制できる官能基が好適であることがわかった。

この結果に基づき、**CM-PEI** を固定化した樹脂と同等の能力を有する **CM-PEHA** 樹脂を用い、**CM-PEHA** 樹脂微粒子とビスコースとを湿式混合紡糸して **CM-PEHA** 樹脂混合繊維を調製した。調製した **CM-PEHA** 樹脂混合繊維の元素吸着特性は、混合した **CM-PEHA** 樹脂の特性をほぼ維持していた。一方で、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの回収率は微増した。また **CM-PEHA** 樹脂混合繊維を用いて市販認証標準物質に含まれる微量元素の分離・濃縮を行ったところ、共存元素濃度の低い認証標準物質を用いた場合には認

証値とほぼ一致した値が得られた。しかしながら、共存元素濃度の高いものを用いた場合にはいくつかの元素の定量が妨害された。これらは **CM-PEHA** 樹脂混合繊維への **CM-PEHA** 樹脂の混合量が低いことが原因であると考えられ、樹脂混合繊維においては吸着容量の向上が課題であった。

そこで吸着容量の向上を目指し、上記の繊維調製法を用いてキレート性高分子である **CM-PAA** とビスコースとを混合し、これを湿式紡糸することにより新規なキレート繊維を調製した。得られたキレート繊維は、カドミウム、コバルト、クロム、銅、鉄、マンガ、ン、ニッケル、鉛、チタン、亜鉛などの多くの元素に対して良好な回収率を与えた。また、高塩濃度に調整した模擬廃水中の重金属元素を高流量下においても吸着可能であり、調製したキレート繊維が水中の微量元素の分離・濃縮に有効であることが示唆された。さらに本繊維状吸着剤調製法は、工業的に用いられているビスコース法によるレーヨン製造工程を変更することなく用いることが可能であり、容易に繊維状吸着剤を量産可能であるため、産業的にも有益である。しかしながら、紡糸可能なキレート性高分子には制限があり、用途に合わせて様々な官能基を導入した繊維状吸着剤を調製することは困難である点が課題として残った。

この結果を受け、吸着容量を増大させ、同時に用途に合わせた吸着剤を任意の形状に加工可能である吸着剤調製法について検討し、粒子状吸着剤と熱可塑性樹脂とを混合・焼成する方法を考案した。疎水性相互作用とイオン交換相互作用とを同時に発現可能な **RP-SAX** を調製し、これと **PE** とを混合・焼成して陰イオン交換能を有する新規な陰イオン交換焼結体を調製した。得られた陰イオン交換焼結体は、モノリス様の連続孔を有しており、通液性も良好であった。これを用いて疎水性およびイオン性の異なる有機化合物の吸着特性を評価したところ、**PE** の疎水性の影響を受けることなく明確なイオン交換相互作用を発現した。

そこで本焼結型吸着剤調製法を用い、**CM-PEHA** 樹脂を含有する新規なキレート樹脂焼結体を調製し、これを用いる微量元素の吸着特性について検討した。

CM-PEHA 樹脂は粉碎せずに熱可塑性樹脂と混合し、円柱型またはディスク型の金型に充填・焼成してキレート樹脂焼結体を調製した。PE を用いた場合には、焼結形状にほとんど依存せずに CM-PEHA 樹脂に由来する安定した元素吸着能力を示すことが明らかとなり、微量元素の分離・濃縮に極めて有効であることが示された。また熱可塑性樹脂として EVA を用いて行った検討結果より、焼結に用いる熱可塑性樹脂の粒子径は任意に調製する必要があることがわかった。本焼結型吸着剤調製法は金型を変更することで円柱型やディスク型以外にも針型、円錐型、カップ型など多彩な形状が調製可能である。また吸着剤の種類を変更することで目的に応じた成分の分離・濃縮が可能となる。

以上、本研究は微量元素の分離・濃縮に有用な固相抽出剤の形状の多様化を目的として行った。基材樹脂が親水性であり、CM-PEI のように錯形成能力が高く、共存元素の吸着を抑制できる官能基が好適であることから、同等の能力を持つ CM-PEHA 樹脂を用いて形状加工が容易な繊維化を試みた。CM-PEHA 樹脂を粉碎し、ビスコースと混合して湿式紡糸することで調製した CM-PEHA 樹脂混合繊維は樹脂混合量が低く、CM-PEHA 樹脂の元素吸着能力を十分に発現できなかった。そこで CM-PAA とビスコースとを混合して湿式紡糸して得たキレート繊維は高塩濃度に調整した模擬廃水中の重金属元素を高流量下で吸着可能であった。しかしながら本調製法は紡糸可能なキレート性高分子に制限があり、用途に合わせた繊維状吸着剤調製法としては課題が残った。この結果を受けて考案した焼結型吸着剤は最適の吸着剤を任意の形状に加工可能であり、PE の疎水性に影響されず、混合した吸着剤の吸着能力を発現した。また元素吸着能力は焼結形状に影響されないことから、微量元素の分離・濃縮に有用な固相抽出剤の形状の多様化手法の一つとして有用であることが明らかとなった。今後、この手法を用い、様々な固相抽出剤が開発されることが期待される。

引用文献

- 1) Chemical Abstracts Service : *CAS REGISTRY surpasses 75 million small molecules*,
<http://www.cas.org/news/media-releases/75-millionth-substance>
(accessed 2014-12-06).
- 2) 環境省:化学物質の環境リスク評価, 第 12 卷 (2014).
- 3) 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律, 昭和四十八年法律第百十七号(1973).
- 4) 環境省:平成 25 年度版「化学物質と環境」(2013).
- 5) 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律, 平成十一年法律八十六号 (1999).
- 6) Stockholm Convention : History of the negotiations of the Stockholm Convention,
<http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/History/Overview/tabid/3549/Default.aspx> (accessed 2014-09-25).
- 7) 日本石鹼洗剤工業会:界面活性剤のヒト健康影響および環境影響に関するリスク評価 (2001).
- 8) 新エネルギー・産業技術総合開発機構:化学物質の初期リスク評価書 Ver. 1.0, No. 5 (2005).
- 9) 環境省:化学物質の環境リスク評価, 第 6 卷 (2008).
- 10) Van de Plassche, E.J., de Bruijin, J.H.M., Stephenson, R.R., Marshall, S.J., Feijtel, T.C.J and Belanger, S.E. : *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 2653 (1999).
- 11) HERA : *Linear Alkylbenzene Sulphonate Version 3.0* (2007).

- 12) 山本昭子, 西山直宏, 吉田浩介, 山根雅之, 石川百合子, 三浦千明:
水環境学会誌, **33**(1), 1 (2010).
- 13) 食品衛生に関する監視指導の実施に関する指針, 厚生労働省告示第 301
号 (2003).
- 14) 厚生労働省: 食品に残留する農薬等に関する新しい制度(ポジティブリスト制度)
について～農薬等の残留基準を規制する制度が変わりました～ (2006).
- 15) L. Järup : *British Medical Bulletin*, 68, 167 (2003).
- 16) J. Godt, F. Scheidig, C. Grosse-Siestrup, V. Esche, P. Brandenburg, A. Reich, D.
A Groneberg : *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 1:22 (2006).
- 17) G. Nordberg : *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, **16**(4),
307 (2003).
- 18) S. Chaunuwatanakul, W. Dungchai, O. Chailapakul, S. Motomizu : *Anal. Sci*, **24**,
589 (2008).
- 19) 農林水産省: 食品中のカドミウムに関する国際基準値(平成 15 年 7 月現在),
http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/kizyunti/ (参照
2014-09-25).
- 20) 中村洋志: 分析試料前処理ハンドブック, 丸善出版 (2003)
- 21) ジーエルサイエンス固相抽出ガイドブック編集委員会: 固相抽出ガイドブック,
ジーエルサイエンス (2012).
- 22) 環境省水・大気環境局水環境課: 要調査項目等調査マニュアル (2012).
- 23) 日本工業規格 JIS K 0102 : 工場排水試験方法 (2013).
- 24) R.E. Majors : *LCGC North America Online*, Apr. 1, 2010,
<http://chromatographyonline.findanalytichem.com/lcgc/Column%3A+Column+Watch/New-Chromatography-Columns-and-Accessories-at-Pitt/ArticleStandard/Article/detail/665276> (accessed 2014-09-25).

- 25) R.E. Majors : *LCGC North America Online*, Apr. 1, 2011,
<http://chromatographyonline.findanalytichem.com/lcgc/Column%3A+Column+Watch/New-Chromatography-Columns-and-Accessories-at-Pitt/ArticleStandard/Article/detail/719059> (accessed 2014-09-25).
- 26) D.F. Hagen, C.G. Markell, G.A. Schmitt, D.D. Blevins : *Anal. Chim. Acta*, **236**, 157 (1990).
- 27) R.P. Belardi, J.B. Pawliszyn : *Water Pol. Res. J. Canada*, **24**, 179 (1989).
- 28) C.L. Arthur, J. Pawliszyn : *Anal. Chem.*, **62**, 2145 (1990).
- 29) M. Ogawa, Y. Saito, I. Ueta, K. Jinno : *Anal. Bioanal. Chem.*, **388**, 619 (2007).
- 30) 植田郁生, 齊戸美弘: *分析化学*: **60**, 832 (2011).
- 31) E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. Cramers : *J. Microcol. Sep.*, **11**, 737 (1999).
- 32) F. Svec, J.M.J. Fréchet : *Anal. Chem.*, **64**, 820 (1992).
- 33) A. Namera, A. Nakamoto, T. Saito, S. Miyazaki : *J. Sep. Sci.*, **34**, 901 (2011).
- 34) L. Xu, Z-G. Shi, Y-Q. Feng : *Anal. Bioanal. Chem.*, **399**, 3345 (2011).
- 35) S. Xie, F. Svec, J. M.J. Fréchet : *Chem. Mater.*, **10**, 4072 (1998).
- 36) 松永英之: *分析化学*, **50**, 89 (2000).
- 37) V. Camel : *Spectrochim. Acta Part B*, **58**, 1177 (2003).
- 38) 大下浩司, 本水昌二: *分析化学*, **57**, 291 (2008).
- 39) 古庄義昭, 小野壯登, 山田政行, 大橋和夫, 北出崇, 栗山清治, 太田誠一, 井上嘉則, 本水昌二: *分析化学*, **57**, 969 (2008).
- 40) F. A. Alkhras, K. A. Dari, M. S. Mubarak : *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 691 (2005).

- 41) R. Qu. Wang, C. Ji, C. Sun, X. Sun, G. Cheng : *J. Apple. Polym. Sci.*, **95**, 1558 (2005).
- 42) S. Ji, T. Yabutani, A. Itoh, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1179 (2000).
- 43) Y. Zhu, M. Hoshino, H. Yamada, A. Itoh, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1835 (2004).
- 44) D. Rahami, Y. Zhu, E. Fujimori, T. Umemura, H. Haraguchi : *Talanta*, **72**, 600 (2007).
- 45) H. Kumagai, Y. Inoue, T. Yokoyama, T.M. Suzuki, T. Suzuki : *Anal. Chem.*, **70**, 4070 (1998).
- 46) 井上勝利, 大渡啓介, 吉塚和治, 新原隆司, 馬場由成, 喜納兼勇: *分析化学*, **42**, 725 (1993).
- 47) Y. Inoue, H. Kumagai, Y. Shimomura, T. Yokoyama, T.M. Suzuki : *Anal. Chem.*, **68**, 1517 (1996).
- 48) T. Yokoyama, S. Asami, M. Kanesato, T.M. Suzuki : *Chem. Lett.*, **1993**, 383 (1993).
- 49) T. Yokoyama, M. Kanesato, T. Kimura, T.M. Suzuki : *Chem. Lett.*, **1990**, 693 (1990).
- 50) 井上勝利, 大渡啓介, 吉塚和治, 新原隆司, 喜納兼勇: *分析化学*, **44**, 283 (1995).
- 51) K. Inoue, K. Yoshizuka, K. Ohto : *Anal. Chim. Acta*, **388**, 209 (1999).
- 52) K. Inoue, K. Ohto, K. Yoshizuka, T. Yamaguchi, T. Tanaka : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2443 (1997).
- 53) Baraka, P.J. Hall, M.J. Heslop : *React. Funct. Polym.*, **67**, 585 (2007).
- 54) L. Hou, F. Jiang, S. Wang : *Annali di Chim.*, **97**, 995 (2007).

- 55) M.B. Alvarez, M.E. Malla, D.A. Batiston : *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 438 (2004).
- 56) R.K. Katarina, N. Lenghor, S. Motomizu : *Anal. Sci.*, **23**, 343 (2007).
- 57) S. Hirata, T. Kajiya, M. Aihara, K. Honda, O. Shikino : *Talanta*, **58**, 1185 (2002).
- 58) J. de Jong, V. Schoemann, D. Lannuzel, J.-L. Tison, N. Mattielli : *Anal. Chim. Acta*, **623**, 126 (2008).
- 59) M.C. Lohan, A.M. Aguilar-Islas, R.P. Franks, K.W. Bruland : *Anal. Chim. Acta*, **530**, 121 (2005).
- 60) Y. Suzuki, Y. Endo, M. Ogawa, M. Matsuda, Y. Nakajima, N. Onda, M. Iwasaki, S. Tsugane : *Anal. Sci.*, **24**, 1049 (2008).
- 61) Y. Sohrin, S. Urushihara, S. Nakatsuka, T. Kono, E. Higo, T. Minami, K. Noriyasu, S. Umetani : *Anal. Chem.*, **80**, 6267 (2008).
- 62) 田宮さやか, 吉永淳: *分析化学*, **57**, 89 (2008).
- 63) 山本和子, 坂元秀之, 米谷明, 白崎俊浩: *日本海水学会誌*, **61**, 260 (2007).
- 64) 坂本秀之, 山本和子, 白崎俊浩, 井上嘉則: *分析化学*, **55**, 133 (2006).
- 65) 経遠篤, 鈴木美成, 古庄義明, 古田直紀: *分析化学*, **58**, 623 (2009).
- 66) S. Kagaya, E. Maeba, Y. Inoue, W. Kamichatani, T. Kajiwara, H. Yanai, M. Saito, K. Tohda : *Talanta*, **79**, 146 (2009).
- 67) S. Kagaya, S. Nakada, Y. Inoue, W. Kamichatani, H. Yanai, M. Saito, T. Yamamoto, Y. Takamura, K. Tohda : *Anal. Sci.*, **26**, 515 (2010).
- 68) K. Ikeda, D. Umeno, K. Saito, F. Koide, E. Miyata, T. Sugo : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 5727 (2011).
- 69) Jyo, Y. Hamabe, H. Matsuura, Y. Shibata, Y. Fujii, M. Tamada, A.

- Katakai : *React. Funct. Polym.*, **70**, 508 (2010).
- 70) A. Jyo, J. Kugara, H. Trobradovic, K. Yamabe, T. Sugo, M. Tamada, T. Kume : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1599 (2004).
- 71) L. Zhang, X. Zhang, P. Li, W. Zhang : *React. Funct. Polym.*, **69**, 48 (2009).
- 72) T. Yoshioka : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2618 (1985).
- 73) 吉川政敏: *化学*, **54**, 34 (1999).
- 74) 徳田宏: *繊維機械学会誌*, **56**, 460 (2003).
- 75) G. Anderegg, F. Arnaud-Neu, R. Delgado, J. Felcman, K. Popov : *Pure Appl. Chem.*, **77**, 1445 (2005).
- 76) L. G. Sillen and A. E. Martell, "*Stability Constants of Metal-Ion Complexes*", 2nd ed., The Chemical Society, London (1964).
- 77) 荻野圭三, 林信和: *油化学*, **26**(5), 278 (1978).
- 78) 日本工業規格 JIS K 2510 : 潤滑油 - さび止め性能試験方法 (1998).
- 79) 飯島美夏, 高橋正人, 畠山立子, 畠山兵衛: *Netsu Sokutei*, **34**(3) 104 (2007).
- 80) JA. Rendlemann Jr. : *Adv Carbohyd Chem*, **21**, 206 (1966).
- 81) S. Tokura, S. Nishimura, N. Nishi : *Polym J*, **15**, 597 (1983).
- 82) DM. Goodall, IT. Norton : *Acc Chem Res*, **20**, 59 (1987).
- 83) 荒川壯二: *高分子*, **27**(7), 507 (1978).
- 84) Y.-H. Gao, K. Oshita, K.-H. Lee, M. Oshima, Motomizu : *Analyst*, **127**, 1713 (2002).
- 85) 鶴見隆: *繊維と工業*, **47**(10), 570 (1991).
- 86) 磯島康之: *化学と教育*, **60**(4), 78 (2012).
- 87) 松井亨景: *繊維と工業*, **60**(6), 166 (2004).
- 88) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男: *繊維学会誌*, **65**(7), 167 (2009).

- 89) T. Takahashi, Y. Shoji, O. Inoue, Y. Miyamoto, K. Tokuda: *Biocontrol sci.*, **9**(3), 51 (2004).
- 90) 一般社団法人ボーケン品質評価機構:再生繊維について,
http://www.boken.or.jp/subcontents/fiber_knowledge/saisei.html (参照
2014-11-15).
- 91) 樋野耕一, 田島政弘:島根県産業技術センター研究報告, **48**, 12 (2012).
- 92) W.R. Seitz, W.W. Suydam, D.M. Hercules: *Anal. Chem.*, **44**, 957 (1972).
- 93) SCP SCIENCE : Certified Reference Materials,
[http://www.scpscience.com/en/products/categories?id=20&name=certified
-reference-materials](http://www.scpscience.com/en/products/categories?id=20&name=certified-reference-materials) (accessed 2014-11-15).
- 94) 野口順蔵, 和田理, 瀬尾寛, 戸倉清一, 西則雄:高分子化学, **30**(338),
320 (1973).
- 95) INDA 米国不織布工業会編:不織布便覧, 野瀬恭平訳, 不織布情報
(1996).
- 96) 高木竹男:紙パ技協誌, **13**(101), 556 (S34).
- 97) 竹内雅監修:多孔質体の性質とその応用技術,フジテクノシステム (1999).
- 98) 亀谷圭介, 板倉政明, 三浦清貴:電気学会誌, **134**(8), 560 (2014).
- 99) アメリカン・サイアナミド・カンパニー:日本特許公開公報, 平 2-17989 (1990).
- 100) National Library of Medicine, National Institutes of Health, Health &
Human Services, U. S., “ChemID plus”,
<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp> (accessed
2014-12-05).
- 101) 三浦勉, 森本隆夫, 早野和彦, 岸本武士:分析化学, **49**(4), 254
(2000).
- 102) 小池裕也, 佐藤純, 中村利廣:分析化学, **53**(12), 1469 (2004).

関連論文

- 1) “ポリエチレン粉体と焼結した逆相/陰イオン交換複合モード型モノリス様多孔質固相抽出剤”，加藤敏文，井上嘉則，上茶谷若，齊藤満，加賀谷重浩，山本敦：分析化学，**61**(4)，335 (2012).
- 2) “Chelating fibers prepared with a wet spinning technique using a mixture of a viscose solution and a polymer ligand for the separation of metal ions in an aqueous solution”，Shigehiro Kagaya, Hiroyuki Miyazaki, Yoshinori Inoue, Toshifumi Kato, Hideyuki Yanai, Waka Kamichatani, Takehiro Kajiwara, Mitsuru Saito, Koji Tohda : *J. Hazard. Mater.*, **203-204**, 370 (2012).
- 3) “カルボキシメチル化ペンタエチレンヘキサミンを固定したキレート樹脂微粒子をビスコースに添加して湿式紡糸したキレート繊維を用いる微量元素の固相抽出分離”，加藤敏文，宮崎寛之，加賀谷重浩，遠田浩司，井上嘉則，齊藤満：分析化学，**61**(7)，621 (2012).
- 4) “Potential of Presep[®] PolyChelate as a chelating resin : comparative study with some aminocarboxylic acid-type resins”，Shigehiro Kagaya, Yumi Saeki, Daiki Morishima, Riko Shirota, Takehiro Kajiwara, Toshifumi Kato, Makoto Gemmei-Ide : *Anal. Sci.*, **29**(11), 1107 (2013).

参考論文

- 1) “長鎖官能基を導入した金属吸着材の開発”，加藤敏文，井上佳祐，梁井英之，井上嘉則，齊藤満：環境浄化技術，**11**(2)，80，(2012).
- 2) “機能性繊維状吸着材の開発と応用”，加藤敏文，上茶谷若，井上嘉則：

せんい, **66**(10), 628 (2013).

- 3) “ペンタエチレンヘキサミン固定化繊維状吸着剤を用いる金(III)の固相抽出分離”, 岡山佳聖, 堂迫英剛, 伊藤雅法, 加藤敏文, 源明誠, 加賀谷重浩:分析化学, **63**(10), 785-789 (2014).
- 4) “高機能吸着材を用いた資源循環型排水処理”, 加藤敏文 : 表面技術, **65**(11), 524-527 (2014).

謝辞

本研究の遂行ならびに学位論文執筆にあたり、多くの方々のご教示とご協力を賜り、ここに学位論文を完成させることができました。

本研究の遂行ならびに学位論文執筆にあたっては、終始、懇切丁寧なご指導・ご鞭撻、時には暖かな激励を賜りました主指導教員である大学院理工学研究部（工学）教授 加賀谷重浩 先生に心より感謝し、深く御礼申し上げます。

また学位論文審査において、お忙しい中にもかかわらずご指導を賜りました大学院理工学研究部（工学）教授 佐伯 淳 先生、大学院理工学研究部（理学）教授 上田 晃 先生、そして審査に加えて単位取得の際にも多くのご教示を賜りました大学院理工学研究部（理学）教授 倉光 英樹 先生に心よりお礼申し上げます。RP-SAX ならびに陰イオン交換焼結体の評価に際して、惜しみないご協力ならびにご指導を賜りました中部大学応用生物学部 教授 山本 敦 先生に深く感謝申し上げます。

本研究における樹脂焼結体の開発に際し、多くの情報を共有し、議論と試行錯誤を重ねながら完成までご協力を賜りました、株式会社染谷製作所 専務取締役工場長 染谷 拓 様、営業部 部長 庭 亮夫 様、そして数多くの試作と情報の開示を快く認めていただいた、株式会社染谷製作所 代表取締役社長 染谷 周 様ならびに試作に携わった従業員の皆様に心より感謝申し上げます。

本研究の遂行に際し、多くの示唆を賜りました工学博士 井上 嘉則 様に心より御礼申し上げます。そして本研究の遂行を強力に後押しして下さいました日本ファイルコン株式会社 アドセップ事業推進部 副部長 齊藤 満 様には格別の感謝を申し上げます。

最後に、自身の体調を顧みず、今日まで家庭を支え、研究と学位論文執筆を支援してくれた妻と、学位論文執筆中に元気と勇気をくれた息子に深謝します。