

氏名	カウ トシキ 加藤 敏文
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	富理工博甲第78号
学位授与年月日	平成27年3月24日
専攻名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第3条第3項該当
学位論文題目	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
論文審査委員 (主査)	佐伯 淳 上田 晃 倉光 英樹 加賀谷 重浩

# 学位論文の要旨

学位論文題目

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

Study on the development of particulate adsorbent-containing sintered material and fibrous adsorbent and their application to solid-phase extraction

申請者名 加藤 敏文 印

世話専攻 ナノ新機能物質科学

主指導教員 加賀谷 重浩 印

要旨

我々の生活は化学物質に支えられているといっても過言ではない。国内で流通している化学物質は5万種類ともいわれ、これらの多くは大気・水・土壌などを経由して人の健康や生態系に有害な影響を及ぼす可能性を秘めている。化学物質の中でもカドミウム、鉛などの有害元素は環境中で分解されることはなく、それら元素の動態を把握することは重要である。また食品に含まれる有害性を示す微量元素の定量も重要視されている。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、カドミウムなどいくつかの元素も項目に挙げられている。これらの環境試料、食品試料には多種の共存物質が存在し、これらは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、これら試料に含まれる微量元素の定量には適正な前処理が不可欠であり、中でも定量を目的とする微量元素の分離・濃縮は特に重要である。

イオン交換樹脂やキレート樹脂などの吸着剤を固相抽出剤として用いた固相抽出法は、操作が簡便であり、定量を目的とする元素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。しかしながら、これら市販の吸着剤の多くは数十  $\mu\text{m}$  程度の粒子状であるため、一般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。また市販されている容器の形状も限定的である。微量元素の濃縮においては濃縮率を高めるためにしばしば大量の試料を通液する。その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、そのような容器を準備することは困難である。

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、新規な繊維状吸着剤ならびに焼結型吸着剤を調製し、これらを用いた微量元素の分離・濃縮への適用可能性について評価した。

はじめに、元素吸着のための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。アミノカルボン酸基の鎖長が長いほど回収率が大きくなることや、疎水性の基材樹脂は流量の増大に伴い回収率の低下が顕著であったことなどから、これ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増大した。一方でカルボキシメチル化ポリエチレンイミン(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。共存物質存在下における微量元素の分離・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がわかった。これらの結果から、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 を導入した樹脂と同等の能力を有するカルボキシメチル化ペンタエチレンヘキサミン型キレート樹脂(CM-PEHA 樹脂)を用い、CM-PEHA 樹脂微粒子とセルロースビスコース(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。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、容易に繊維状吸着剤を量産可能である。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。この方法を用い、焼結型吸着剤の調製を試みた。熱可塑性のポリエチレン樹脂と、これが吸着に及ぼす影響を明らかにするため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逆相/陰イオン交換複合モード型吸着剤とを円柱型の金型に充填・焼成し、陰イオン交換能を有する新規な焼結型吸着剤(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。中性化合物、塩基性化合物および酸性化合物を用い、陰イオン交換焼結体の吸着特性を評価したところ、高流量下でもこれらの化合物を定量的に吸着可能であった。中性および塩基性化合物は、疎水性相互作用により陰イオン交換焼結体に吸着されていることが示唆され、吸着したこれら化合物はメタノールで定量的に溶出可能であった。酸性化合物は、疎水性相互作用と陰イオン交換相互作用とによる複合相互作用で吸着されていることが示唆された。また、陰イオン交換焼結体に存在するポリエチレン樹脂の疎水性によるイオン交換相互作用の低下は見られなかった。

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焼結型元素吸着剤を調製し、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・焼成して焼結型元素吸着剤(キレート焼結体)を調製した。熱可

塑性樹脂として親水性付与が容易なエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いた場合には、この熱可塑性樹脂の粒子径が大きいことため CM-PEHA 樹脂が偏在してしまい、低 pH 領域ならびに高流量下において回収率の低下が見られた。そのため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。一方、熱可塑性樹脂としてポリエチレン樹脂を用いた場合には、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。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。

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。市販のアミノカルボン酸型キレート樹脂について詳細に検討したところ、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 樹脂を粉砕し、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。次に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て湿式紡糸することで調製し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が、紡糸可能なキレート性高分子には制限があり、用途に合わせた繊維状吸着剤調製方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、ポリエチレン樹脂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性が明らかとなった。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。

## 【論文審査の結果の要旨】

当博士学位審査委員会は、当該論文を詳細に査読し、かつ論文発表会を平成27年1月26日に公開で開催してその発表と質疑応答についても審査した。以下にその結果を要約する。

本論文では、環境試料に含まれる微量元素を分離・濃縮するための新規吸着剤を開発し、その固相抽出法への応用について研究している。近年深刻化する環境問題、食の安全の問題などを受け、環境、食品などの質的管理が強化される中、環境試料、食品などに含まれる微量元素の定量が重要となってきた。しかしながら、これら微量元素を直接定量することは、分析機器の感度不足、共存する成分による干渉などの理由から困難である場合が多い。この問題の解決のために、試料に含まれる微量元素をあらかじめ共存成分から分離し、同時に濃縮することは有効な方策となる。本論文では、分離濃縮法として、試料溶液中の微量元素を吸着剤に捕捉する固相抽出法に注目している。この方法では、吸着剤を充填した専用カートリッジなどに試料溶液を通液して微量元素を分離・濃縮するため操作が単純であり、また市販されている多種の吸着剤を便利に利用できることから、これまで広く用いられてきている。しかし、従来の吸着剤のほとんどが粒子状であるため充填操作が面倒であるなど取り扱いにくい場合があり、その元素捕捉能力（選択性、速度など）も十分ではない場合が多い。このような背景のもと、本論文では、吸着剤の形状多様化を主目的として研究を進め、粒子状ではない吸着剤の開発を行っている。

本論文は、以下の7章から構成されている。

第1章では、本研究の意義と目的が的確に述べられている。

第2章では、吸着剤における元素捕捉を担うキレート官能基について詳細に検討している。多種の元素を同時に捕捉可能なアミノカルボン酸基に注目し、これを導入した市販樹脂の能力の比較を行っている。広く利用されているイミノ二酢酸基に比べ、長鎖構造を有するものが優れており、中でもカルボキシメチル化ポリエチレンイミン基が好適であることを明らかにしている。この基を導入した樹脂は、環境試料などにしばしば大量に含まれ、定量を目的とする微量元素の捕捉ならびにその後の定量を妨害するアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素などを捕捉せず、また微量元素の捕捉も極めて迅速であり、これらのことから微量元素の分離・濃縮に極めて有用であると結論されている。

第3章および第4章では、多彩な形状に加工することが容易な繊維状吸着剤の開発について述べられている。

第3章では、第2章で好適とされたアミノカルボン酸基と同等の能力を有す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樹脂を粉砕し、これをレーヨン製造工程におけるビスコースと混合して湿式紡糸することにより繊維状吸着剤を調製することに成功している。この吸着剤は含有する樹脂の元素捕捉能力を発現するが、吸着剤に含まれる樹脂量が小さく、結果として元素捕捉容量が小さいことが課題であることを明らかにしている。

第4章では、その課題を、樹脂に代えてキレート性高分子を用いることにより解決している。カルボキシメチル化したポリアリルアミンとビスコースとを混合して湿式紡糸すること

により得られる繊維状吸着剤が、元素捕捉容量も第2章の市販樹脂と同等であり、元素捕捉速度も極めて大きいことを明らかにしている。この繊維状吸着剤は、既存のレーヨン製造設備で量産可能であり、比較的安価に調製できるだけでなく、不織布化なども容易であり多彩な形状に加工して利用できるという利点を有している。しかし、混合できるキレート性高分子に制限があり、これが大きな課題であることを明らかにしている。

第5章および第6章では、粒子状吸着剤を含有した焼結体の開発について述べられている。

第5章では、熱可塑性樹脂であるポリエチレンと粒子状陰イオン交換樹脂とを混合した焼結体の調製条件について詳細に検討し、焼結体調製技術を確立している。円柱型の金型を用いて調製した焼結体は、連続した多孔構造を有しているため通液性に優れ、疎水性であるポリエチレンの影響を受けることなく水溶液から目的成分の捕捉が可能であることを示している。

第6章では、確立した焼結体調製技術を用い、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粒子状樹脂とポリエチレン樹脂とによる焼結体の調製に成功している。得られた焼結体は含有する樹脂に由来する元素捕捉能力を発現し、ポリエチレン樹脂による影響はほとんど見られないことを明らかにしている。円柱型焼結体に加えディスク型のものも調製し、これらがほぼ同等の元素捕捉能力を有することから形状による影響が小さいことを明らかにしている。得られた吸着剤が微量元素の分離・濃縮に有用であることも示されている。この調製技術において、金型に応じた多彩な形状の吸着剤を、また混合する樹脂に応じた様々な能力を持つ吸着剤を提供することが可能である点も魅力的である。

第7章では、本論文の結論が的確に述べられている。

以上、本研究では、吸着剤の形状多様化に取り組み、繊維状吸着剤、粒子状吸着剤含有焼結体の開発に成功している。得られた吸着剤の有用性は高く、またそれらの調製技術も今後新たな吸着剤の開発に極めて有用である。これらのことから、本研究により得られた成果は高く評価することができる。

以上を総合して、当審査委員会は本論文が博士（工学）の学位を授与するに値するものであると認め、合格と判定した。