

Keywords

Clean laboratory

Flameless atomic absorption spectrophotometry

Mercury

Polar ice

寒天ゲルで担持した水和アルミナによるニッケル(II)の吸着

重富 康正, 渡辺 哲*

(1977年5月7日受理)

水和アルミナによる吸着濃縮を迅速化する目的で、寒天ゲルで担持した水和アルミナを(50~100)メッシュに砕き、ニッケル(II)水溶液へ加え、吸着させた後、残存しているニッケル(II)を定量し、吸着率を測定した。その結果、pH 9.0で最もよく吸着することが分かった。ゲル中の水和アルミナ含量は0.15 mmol/mlが適当であった。ナトリウム塩は吸着率にあまり影響しなかったが、アンモニウム塩は大きく影響した。又、この吸着剤をカラムに充てんし、break-through capacityを求めたところ3.71 mg/mlであった。

1 緒 言

金属水酸化物やケイ酸カルシウムなどが水溶液中に溶解する微量金属をよく吸着することは知られている¹⁾。しかし、これらの吸着剤は沈降又は過りにくく、多量の試料の迅速処理は困難である。そのため、共沈殿浮選法²⁾、凝集沈殿法³⁾などの手段がとられている。

著者らはこのような沈降しにくい吸着剤をあらかじめ寒天ゲル又はポリアクリルアミドゲルで担持させ、固形化し、これを(50~100)メッシュの大きさに砕き、海水中の微量成分の濃縮に利用している⁴⁾⁵⁾。このような技術は分析の前処理としての迅速濃縮又は公害防止技術としても十分に役立つことが期待できる。

2 実 験**2.1 試 薬**

ニッケル(II)標準溶液(10 mg/ml)：塩化ニッケル(無水塩)約2.2 gを極めて希薄な塩酸100 mlに溶解した。ニッケル(II)の濃度はドータイトムレキソト(同仁薬化学研究所)を指示薬としたキレート滴定⁶⁾で求めた。

2.2 水和アルミナ含有寒天ゲルの調製

硫酸アルミニウムアンモニウム(24水塩)4.534 g及

* 岡山理科大学理学部化学科：岡山県岡山市理大町
1-1

び塩化アンモニウム10 gを蒸留水100 mlに溶解し、これをほとんど沸騰するまで加熱する。次に加熱を中断し、アンモニア水を少量ずつゆっくり滴下し、pH 6~7とする。更に(1~2)分間煮沸し、生成した沈殿を遠心分離器で十分水洗する。この沈殿を蒸留水100 mlに分散し、寒天5 gを加えて加熱し、寒天を溶かす。これを激しくかき混ぜながら氷冷し、ゲル化させる。このゲルを(50~100)メッシュに砕きゲル粒子とした。

2.3 装 置

吸光度の測定には日立139型分光光度計、pHの測定には日立堀場H-5型pHメーター、遠心分離には島津製遠心分離400Tを用いた。

2.4 吸着実験操作

(A) バッチ法：ニッケル(II)水溶液100 mlを200 ml三角フラスコに取り、ゲル粒子5 mlを加え、パラフィルムで密封する。これを25°Cにセットした恒温器に浸し、かき混ぜた後ろ過する。ろ液に残存しているニッケル(II)をジメチルグリオキシムで比色定量⁷⁾し、初濃度との差から吸着率を求めた。

(B) カラム法：(50~100)メッシュのゲル粒子を直径1.65 cm、高さ4.7 cmに充てんしたカラムを作製した。ニッケル(II)溶液を流速1.67 ml/minで流し、流出液中のニッケル(II)を定量し、加えたニッケル(II)溶液

の濃度との差から吸着率を求めた. 同様に, ゲル粒子に吸着したニッケル(II) は 0.1N 塩酸 100 ml で溶離し, 吸着量を求めた.

3 結果及び考察

3.1 かき混ぜ時間と吸着率の関係

2 ppm ニッケル(II) 水溶液 100 ml とゲル粒子 5 ml を用い, かき混ぜ時間の吸着に及ぼす影響を調べた. 結果を Fig. 1 に示す. 30 分で吸着率は 90%, 3 時間でほぼ 100% のニッケル(II) を吸着した. Yonekubo は寒天ゲルで担持しない同量のアルミナとほぼ同濃度で同容量の水溶液を用いた吸着実験の結果, 吸着平衡には 3 時間必要であることを示した¹⁾. このことから水和アルミナを担持している寒天ゲルは吸着速度にはほとんど影響しないものと考えられる. Fig. 1 には同様に 10 ppb ニッケル(II) 水溶液 10 l にゲル粒子 20 ml を加え, かき混ぜた結果も示した. ただしこの場合, ろ過分離したゲル粒子をカラムに充てんし, 0.1N 塩酸 50 ml でゲル粒子に吸着しているニッケル(II) を溶離した後, 1,2-シクロヘキサジオンジオキシムで比色定量し⁸⁾, 吸着率を求めた. その結果, 12 時間で 100% 回収され, 有効な濃縮法であることが分かった.

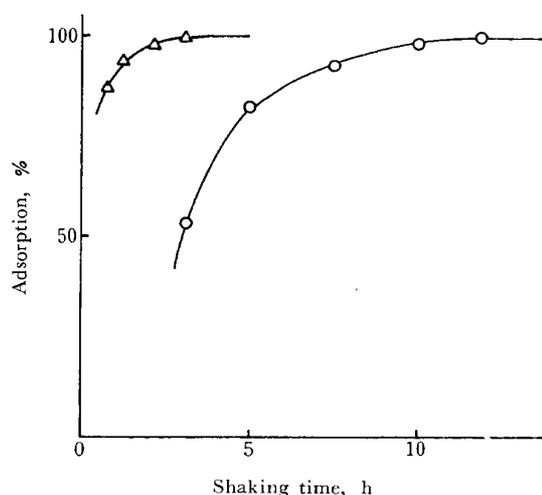


Fig. 1 Time dependence for adsorption (%) of Ni(II)

—○— 0.15 m mol/ml Al agar gel and 10 l of 10 ppb Ni(II) soln.; —△— 0.15 m mol/ml Al-agar gel and 100 ml of 2 ppm Ni(II) soln.

3.2 pH の影響

0.02 M 塩化アンモニウム-水酸化アンモニウム緩衝溶液を用い, 溶液の pH を種々変化させ, ニッケル(II) の吸着に及ぼす pH の影響を調べた. ニッケル(II) は

pH 9.0 で最もよく吸着し, これ以上 pH が高くても低くても吸着率は下がった. これは pH 6 以下では水和アルミナが溶解すること, 及び pH が高くなるとニッケル(II) が塩化アンモニウムから生じたアンモニアと可溶性のアンミン錯体⁹⁾ を生成するためと思われる. 水和アルミナ含有寒天ゲルのニッケル(II) の吸着領域は文献値¹⁾ とよく一致している. これより実験は pH 9.0 で行うこととした.

3.3 水和アルミナ含有量と吸着率の関係

ゲル粒子中の水和アルミナ含有量を変えて, ニッケル(II) の吸着率の変化を調べた. その結果を Fig. 2 に示す. 寒天ゲルのみでは吸着率は 30% と低い. 水和アルミナ含有量の増加とともに吸着率は増加し, 0.15 m mol/ml 以上では 100% 吸着する. これからニッケル(II) をほぼ 100% 吸着させるために最低必要なアルミナは 0.375 m mol となる.

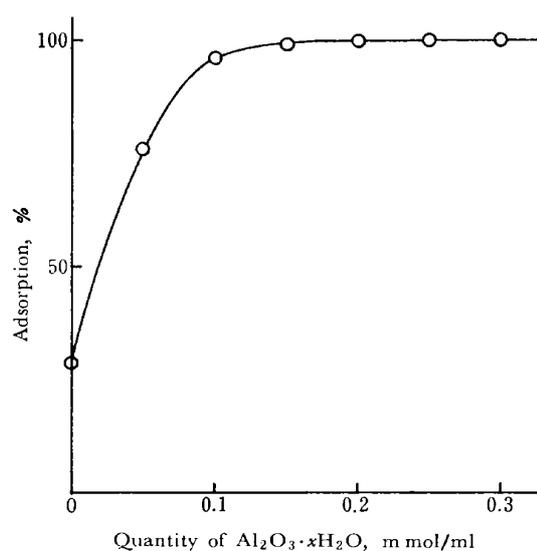


Fig. 2 Effect of quantity of Al₂O₃·xH₂O in the gel on adsorption percentage

A 5 ml of the gel and 100 ml of 2 ppm Ni(II) soln.

3.4 寒天量と吸着率の関係

水和アルミナ含有量を一定とし, 寒天量を種々変え, ゲル化させた吸着剤を用い, 吸着率に及ぼす影響を検討した. その結果を Fig. 3 に示す. これから 2 ppm ニッケル(II) 溶液では吸着率はほぼ 100% で寒天量の影響は認められなかった. 50 ppm ニッケル(II) 溶液では寒天量の増加に伴い吸着率は増加するが, 寒天量を 4 倍増加させてもその効果は 8% 程度と低く, 寒天量を増加させてもあまり効果はないことが分かる.

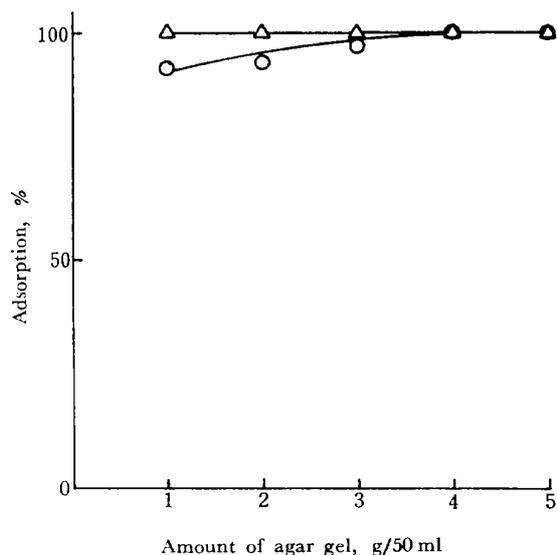


Fig. 3 Effect of amount of agar in the gel on adsorption percentage

A 5 ml of 0.15 m mol/ml Al-agar gel; —△— 2 ppm Ni(II) soln.; —○— 50 ppm Ni(II) soln.

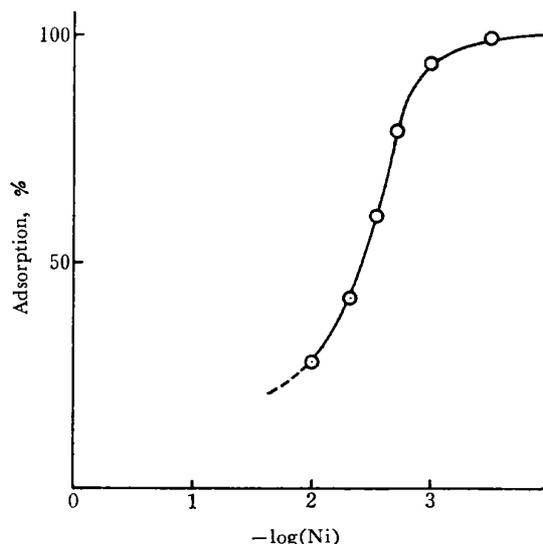


Fig. 4 Relation between the concentration and the adsorption percentage of Ni(II)

A 5 ml of 0.15 m mol/ml Al-agar gel and 100 ml of Ni(II) soln.

3.5 水和アルミナ含有寒天ゲルの使用量と吸着率の関係

2 ppm ニッケル (II) 水溶液 100 ml を用い、0.15 m mol/ml 水和アルミナ含有寒天ゲル粒子の添加量を変え、吸着に及ぼす影響について調べた。その結果、2 ml まで吸着率は増加するがそれ以上では吸着率はほぼ 100% である。このことから 3 時間で 100% 吸着させるためには溶液 100 ml にゲル粒子 2 ml 加える必要がある。

3.6 ニッケル(II) 濃度と吸着率の関係

ニッケル濃度を変えて吸着率に及ぼす影響を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。1 m M 以下ではほぼ 100% 吸着することが分かる。

3.7 水和アルミナ含有寒天ゲルの break-through capacity

2.4 (B) のカラムを用い、10 ppm ニッケル(II) 溶液を連続して流し、漏出曲線を作成した。結果を Fig. 5 に示す。3 l までは流出液にはニッケル(II) はほとんど含まれず、それ以上になると吸着率は急激に低下する。この曲線の積分値より break-through capacity を求めると 3.65 mg/ml となる。同様に、このゲルを 0.1 N 塩酸 100 ml で溶離させた break-through capacity は 3.71 mg/ml となった。又 5 ppm ニッケル(II) 溶液の場合、6 l 流してもニッケル(II) の流出は認められな

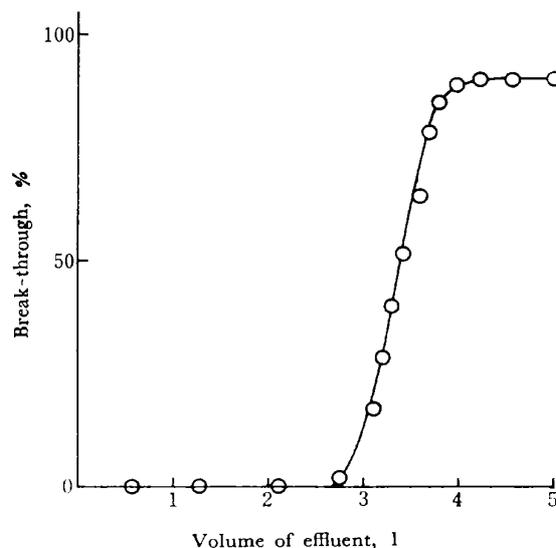


Fig. 5 Break-through curves of nickel(II)

A 1.65×4.7 cm column and 10 ppm. Nickel(II) were used (0.15 m mol/ml Al-agar gel and 0.02 M NH₄Cl-NH₄OH pH 9.0)

った。

3.8 共存物質と吸着率の関係

バッチ法によってニッケル(II) の吸着に及ぼす種々の塩の影響について検討した結果を Table 1 に示す。なお、pH は希アンモニアあるいは希水酸化ナトリウムで調整した。ホウ酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウムは 0.3 M 共存しても吸着率の低下は 10% 程

Table 1 Effects of inorganic salts on the adsorption of nickel(II)

Salt added	Concn. of salt (M)	Amounts of Ni(II) adsorbed (μg)	Adsorbed (%)
NaCl	0.01	193.8	96.9
	0.05	188.1	94.1
	0.10	185.3	92.7
	0.50	185.3	92.7
	1.00	182.2	91.1
NH_4Cl	0.01	204.3	100.0
	0.05	199.3	97.6
	0.10	162.8	79.7
	0.30	103.7	50.7
	0.50	95.0	46.5
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0.01	199.1	99.6
	0.05	196.0	98.0
	0.10	194.2	97.1
	0.20	193.3	96.7
Na_2SO_4	0.05	198.9	99.4
	0.10	193.3	96.7
	0.50	184.9	92.4
	1.00	183.5	91.6

度であったが, 塩化アンモニウムは同濃度で吸着率は50% とかなり低い. このことからアンモニウム塩を多量に含む系では, この吸着剤は有効でないことが分かる.

(1977年4月2日, 日本化学会)
第36春季年会において講演)

文 献

- 1) T. Yonekubo: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **40**, 2682 (1967).
- 2) 平出正孝, 水池 敦: 本誌, **26**, 47 (1977).
- 3) 渡辺勝俊: “水質汚濁と防止技術”, p. 143 (1973).
- 4) 重富康正, 小嶋健博, 品川睦明: 原子力誌, **18**, 452 (1976).
- 5) 重富康正, 小嶋健博, 品川睦明: 本誌, **26**, 168 (1977).
- 6) 上野景平: “キレート滴定”, p. 290 (1972), (南江堂).

- 7) 平野四蔵: “無機応用比色分析”, 続 4, p. 40 (1973), (共立出版).
- 8) 平野四蔵: “無機応用比色分析”, 続 4, p. 47 (1973), (共立出版).
- 9) A. I. Novikov, B. O. Khamidov: *Zh. Anal. Khim.*, **30**, 822 (1975).

☆

The adsorption of nickel(II) with hydrous alumina supported on agar gel. Yasumasa SHIGETOMI and Satoshi WATANABE (Department of Chemistry, Okayama College of Science, 1-1, Ridai-cho, Okayama-shi, Okayama)

Fundamental studies have been made on the uptake of Ni(II) by means of the adsorption with hydrous alumina supported on agar gel to improve the column and batch experiments. Various factors affecting the adsorption, such as pH, the content of hydrous alumina, the break-through capacity, etc, were examined. It was found that at pH 9.0 of the maximum adsorption the material was sufficient to be 2 ml for the complete adsorption of Ni(II) (200 μg) by treating 100 ml of the solution, that the desirable content of hydrous alumina was 0.15 mmol/ml and that the break-through capacity for Ni(II) was 3.71 mg/ml. Effect of various kinds of foreign ion was examined. The adsorption percentage was nearly 100% in the range of low concentration—less than 0.05 M—of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaCl, Na_2SO_4 , and NH_4Cl , but it was decreased remarkably by increasing NH_4Cl concentration because of the formation of soluble complex, while it was decreased slightly by other salts. This material may be applied to the uptake of heavy metals in waste water. Furthermore, it is expected that the material may be also employed a new material for column chromatography.

(Received May 7, 1977)

Keywords

Adsorption
Agar gel
Hydrous alumina
Nickel