

活性炭及びオキシソル吸着活性炭によるモリブデン(VI)の特異的吸着

齋 敦子, 大貫敦子, 大橋弘三郎*, 本島健次**, 山本勝巳*[Ⓐ]

(1981 年 7 月 16 日受理)

メルク社製粉末活性炭及びオキシソル吸着活性炭によるモリブデン(VI)の特異的吸着についてカラム法により検討した。

活性炭及び AC(HOx) {以下 AC(HOx) は重量 % で 10 % オキシソルを吸着した活性炭を表す} へのモリブデン(VI)の吸着は著しい pH 依存性を示す。5.00×10⁻³ M (1 M=1 mol dm⁻³) モリブデン(VI) 溶液を活性炭及び AC(HOx) 5.0 g に流速 1.0 ml/min で流したとき, いずれの場合も pH 2.0 で最大吸着量が得られ, その吸着量は活性炭の場合は 1.15 g で, AC(HOx) の場合には 0.56 g と活性炭より少なかった。しかし, 1.0 M 酸性溶液及び pH>3.5 では活性炭に比べ AC(HOx) のほうが吸着量が多い。クロム(III), マンガン(II), 鉄(III), コバルト(II), ニッケル(II), 銅(II), 亜鉛(II), カドミウム(II) 及び鉛(II) は pH 2.0 で活性炭及び AC(HOx) に吸着される量はモリブデン(VI) に比較して非常に少なく, 約 100 分の 1 以下である。これらの金属イオンは 1.0 M 硝酸酸性溶液では全く吸着されないが, モリブデン(VI) は 5.0 g の活性炭及び AC(HOx) にそれぞれ 30 mg 及び 60 mg 吸着され, これらの金属イオンから分離が可能である。

活性炭及び AC(HOx) へのモリブデン(VI)の吸着に対する酸の種類, 陰イオンの影響, 更に吸着モリブデン(VI)の脱着についても検討した。

1 緒 言

活性炭が有機化合物を吸着しやすいことはよく知られており, 古くから工業製品の脱色剤や脱臭剤として広く利用されているが, 無機化合物に対してもかなりの吸着性があることが最近明らかにされつつある。水銀(II), カドミウム(II) 及び亜鉛(II) の活性炭への吸着挙動¹⁾²⁾について物理化学的に詳細に検討され, 特に水銀(II)の吸着についてその特異性が知られている。応用面としては, 過塩素酸ナトリウム中の微量金属イオンの濃縮分離定量³⁾や, 廃水中からの水銀化合物の除去⁴⁾⁵⁾, 金属亜鉛, マンガン, コバルト, ニッケル及びそれらの化合物のマトリックスに含まれる こん跡量の各種金属の濃縮法^{6)~8)}などがある。

錯形成剤は多くの金属イオンと安定な錯化合物を形成し, pH 調節により金属イオンの選択的吸光度定量や溶媒抽出などに利用されており, 特にオキシソルなどの錯形成剤を吸着させた活性炭による金属イオンの吸着に関

して最近興味が持たれている⁹⁾¹⁰⁾。

本研究では活性炭及びオキシソル吸着活性炭に対するモリブデン(VI)の吸着挙動について検討した。

2 実 験

2.1 装 置

モリブデン(VI)の定量には日立 170-30 型原子吸光度計, オキシソルの定量には日立 101 型分光光度計を用いた。pH は日立-堀場 M7 型 pH メーターを用い測定した。吸着及び脱着実験に際してペリスタミニポンプ(アトー社製)を使用し流速を調節した。

2.2 活性炭及び試薬

活性炭: メルク社製粉末活性炭, 純度保証試薬 No. 2186 をそのまま用いた。

オキシソル: 市販特級試薬(東京化成)をエタノールより再結晶したものを用いた。

モリブデン(VI)溶液: メルク社製特級モリブデン酸ナトリウム二水和物(Na₂MoO₄·2H₂O) 2.42 g を再蒸留水に溶かし 100 ml とし, 1.00×10⁻¹ M の標準溶液を調製した。使用の都度, この標準溶液を再蒸留水で適宜希釈して用いた。

その他の試薬はすべて特級品を用いた。

* 茨城大学理学部化学科: 茨城県水戸市文京 2-1-1

** (株)日立製作所エネルギー研究所: 茨城県日立市森山町 1168

2.3 AC(HOx) の調製

オキシソル 5.0 g をエタノール 120 ml に溶解し, これに活性炭 50.0 g を加え, 60 分間強力にかくはんした後, エタノールを蒸発させた. 50 °C で 3 時間乾燥し, 冷暗所に保存して使用した.

2.4 吸着実験

ガラス製 カラム (17 mmφ×200 mm) に活性炭又は AC(HOx) 5.0 g を乾式法で充てんし長さ 47 mm のカラムを調製した. 活性炭がこぼれないように, カラム管にはあらかじめガラスウールを詰め, その上に円形に切った濾紙 (東洋濾紙 No. 2) をのせた.

モリブデン(VI) 溶液を流速 1.0 ml/min でカラムに流した. 溶出液中のモリブデン(VI) 濃度を原子吸光度法により定量し, 吸着能を求めた.

3 結果と考察

3.1 活性炭に含まれている金属イオンの定量

モリブデン(VI) の吸着実験に先立ち, あらかじめ活性炭に含まれている金属イオンについて検討した. 活性炭 5.0 g を充てんしたカラムに 1.0 M 硝酸 40 ml を流速 1.0 ml/min で流した後, 更に再蒸留水 60 ml を流し全量を 100 ml とし, 溶出した金属イオンを原子吸光度法で定量した. 活性炭に含まれる主な金属イオンを Table 1 に示したが, 特に鉄の量が多く活性炭 1.0 g 当たり 120 µg 検出された. 溶離液として 3.0 M 硝酸を 40 ml 用いた場合も同様の結果が得られ, 活性炭に含まれている金属イオンはほぼ完全に溶離されていると考えられる. モリブデン(VI) は 5.0 M 硝酸を 50 ml 流しても溶離されず, 活性炭にはほとんど含まれていないと思われる.

Table 1 The amount of metal ions eluted from activated carbon

Metal	Amount (µg/g activated carbon)	Metal	Amount (µg/g activated carbon)
Cr	0.1	Cu	9.2
Mn	22	Zn	1.1
Fe	120	Cd	ND
Co	0.4	Pb	3.0
Ni	0.8	Mo	ND

ND: Not detected.

3.2 AC(HOx) の安定性

共せん付き三角フラスコ 50 ml に AC(HOx) 0.5 g をひょう量し, これに種々の pH に調節した水溶液 30

ml を加え 1 時間強力にかくはんした. 濾紙 (東洋濾紙 No. 5C) で濾過し, 濾液を pH 2.0 に調節した後, 360 nm でオキシソルの吸光度を測定した. 1.0 M 硝酸酸性から pH 13.0 の範囲では, 溶離したオキシソルは最高でも pH 12.1 で 0.5 % でありオキシソルの溶離は無視できることが分かった. にかくはん時間を 2 時間に増加しても結果は同じであった.

ツルミコール社製の粒状活性炭⁹⁾ 及びアトラスパウダー社製ダルコ G-60 の活性炭¹¹⁾ では吸着されたオキシソルは pH 4 以下では溶離するが, 本研究で用いたメルク社製粉末活性炭については pH 4 以下でも溶離しない. このような違いは活性炭の原料及び賦活法の違いに基づく吸着特異性の差によると考えられる.

3.3 活性炭へのモリブデン(VI) の吸着に及ぼす酸の種類の影響

モリブデン(VI) の活性炭への吸着に及ぼす酸の影響として, 1.0 M の硝酸, 硫酸及び塩酸のそれぞれについて検討した. 酸濃度 1.0 M の 5.00×10^{-3} M モリブデン(VI) 溶液を 5.0 g の活性炭に流し続け, 溶出液のモリブデン(VI) 濃度と流したモリブデン(VI) 溶液の体積との関係を Fig. 1 に示した. 吸着量は溶出液のモリブデン(VI) 濃度が最初のモリブデン(VI) 濃度の 10 %, すなわち 5.00×10^{-4} M になるまでに流したモリブデン(VI) 溶液の体積, いわゆる 10 % 漏出点* の体積から計算した.

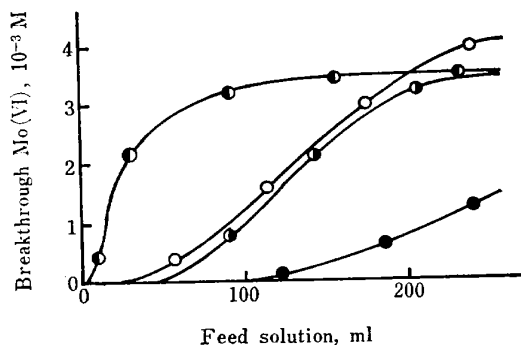


Fig. 1 Effect of acids on the adsorption of Mo(VI) from a 5.00×10^{-3} M Mo(VI) solution

Activated carbon: 5.0 g; Flow rate: 1.0 ml/min;
 ○ pH 6.0; ○ 1.0 M HNO₃; ● 1.0 M H₂SO₄;
 ● 1.0 M HCl

* breakthrough point: 本田雅健, 垣花秀武, 吉野諭吉編著: “イオン交換樹脂”, p. 28 (1955), (広川書店). 漏出容量を参照して漏出点とした. ここで述べた吸着量の比較はこの点までの吸着量を対比したものである.

吸着量は塩酸、硫酸、硝酸の順に減少し、硝酸と硫酸とでは余り差がないが、塩酸では他の酸に比べて (2~3) 倍の吸着量を示した。比較のため、モリブデン酸ナトリウムを再蒸留水に溶かしたもの (pH 6.0) について検討したが、モリブデン(VI) の吸着量は 1.0 M 硝酸溶液の 6 分の 1 以下である。

水銀(II)¹⁾、カドミウム(II)²⁾及び亜鉛(II)²⁾ のハロゲン化物イオンの共存効果による活性炭への吸着能の増大は錯陰イオンの形成に基づくと考えられている。従って、モリブデン(VI) の場合に塩酸溶液から吸着されやすいのは、モリブデン(VI) が 1.0 M 塩酸中で塩化物イオンが配位した陰イオンの形で吸着されているためと推察される。このようなモリブデン(VI) の錯陰イオンの形成は溶媒抽出などにおける抽出化学種として知られている¹²⁾。

本研究では種々の金属イオン共存下で活性炭へのモリブデン(VI) の選択的吸着挙動を検討する立場から、酸性側での吸着実験は塩酸に比べて金属イオンに対する配位能力の小さい硝酸を用いた。

3.4 モリブデン(VI) の活性炭への吸着に及ぼす pH の影響

5.00×10^{-4} M モリブデン(VI) 溶液 10 ml を活性炭 5.0 g で処理したときの pH とモリブデン(VI) の吸着率との関係を Fig. 2 に示した。比較のために 1.00×10^{-4} M のクロム(III)、マンガン(II)、鉄(III)、コバルト(II)、ニッケル(II)、銅(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II) 及び鉛(II) を処理した場合についても併せ示した。

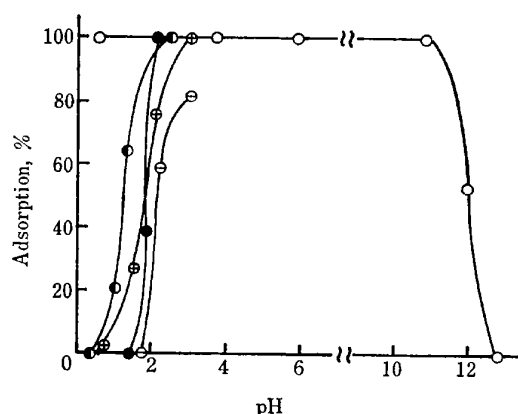


Fig. 2 Effect of pH on the adsorption of metal ions on activated carbon

Feed solution (10 ml): 1.00×10^{-4} M metal ion; 5.00×10^{-4} M Mo(VI); Activated carbon: 5.0 g; Flow rate: 1.0 ml/min; ○ Mo(VI); ● Cu(II), Pb(II); ⊕ Cr(III); ⊖ Mn(II); ● Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II)

モリブデン(VI) は 1.0 M 硝酸酸性から pH 11 まで 100 % 吸着されるが、他の金属イオンは 1.0 M 硝酸酸性では全く吸着されない。鉄(III)、コバルト(II)、ニッケル(II)、亜鉛(II) 及びカドミウム(II) はほぼ同じような吸着挙動を示し、pH 2 付近で急激に吸着率が増大し、pH 2.5 以上ではほぼ 100 % 吸着される。マンガン(II) は pH 2 付近で吸着率が急激に増大するが、他の金属イオンが 100 % 吸着される pH 3 での吸着率は 80 % である。銅(II) 及び鉛(II) はモリブデン(VI) を除く他の金属イオンより吸着されやすいといえる。

次に上記の 10 種類の金属イオンを同量ずつ含む混合溶液を活性炭 5.0 g に流し、各金属イオンの吸着挙動について検討したところ、1.0 M 硝酸酸性でモリブデン(VI) は共存する金属イオンの影響を受けることなく 100 % 吸着され、他の金属イオンは吸着されなかった。

3.5 モリブデン(VI) の活性炭への吸着に対する陰イオンの影響

モリブデン(VI) の吸着に対する陰イオンの影響を金属イオンに対する配位能力の大きい塩化物イオンと配位能力の小さい硝酸イオンについて検討した。0.20 M 塩化ナトリウム又は硝酸ナトリウムを含む 5.00×10^{-3} M モリブデン(VI) 溶液の pH 2.0 における 10 % 漏出点に達するまでのモリブデン(VI) の吸着量は 1.06 g で、塩化ナトリウムと硝酸ナトリウムとの違いはみられなかった。3.3 で述べたように、酸濃度 1.0 M 以上では塩化物イオンはモリブデン(VI) に配位し、吸着を促進させると考えられるが、pH > 2 の範囲では塩化物イオン及び硝酸イオンはモリブデン(VI) の吸着に対して影響を与えない。硫酸イオンについても同様のことが考えられる。

3.6 活性炭へのモリブデン(VI) の吸着能

モリブデン(VI) は 1.0 M 硝酸酸性溶液から活性炭へ選択的に吸着され、更に 3.4 で述べたように pH < 1.5 では他の金属イオンに比べモリブデン(VI) は多量に吸着されることが明らかになったので、pH とモリブデン(VI) の吸着能との関係について詳細に検討した。

5.0 g の活性炭に種々の pH に調節した 5.00×10^{-3} M モリブデン(VI) 溶液を流し続け、10 % 漏出点に達するまでに吸着されたモリブデン(VI) の量と pH との関係を図 3, A に示した。活性炭 1.0 g 当たりのモリブデン(VI) の吸着量は pH > 3.5 では 1 mg 以下であるが、pH 2.0 で最大となり 230 mg であった。 5.00×10^{-3} M モリブデン(VI) 溶液についても検討した

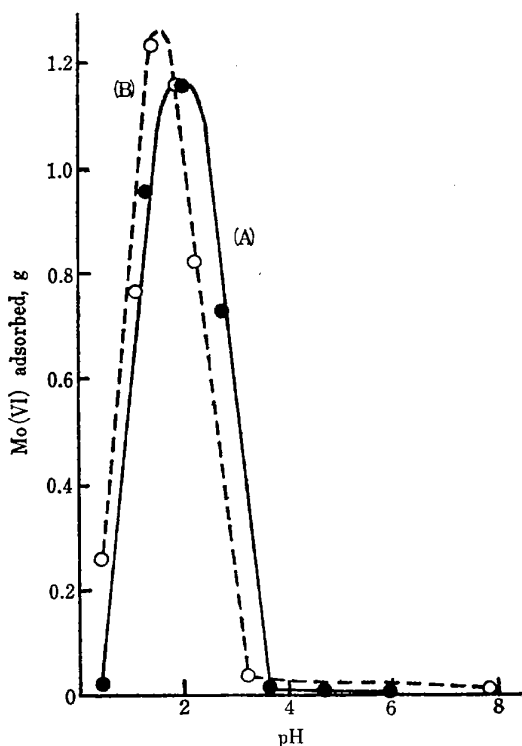


Fig. 3 Effect of pH on the adsorption of Mo(VI) on activated carbon

The amount of Mo(VI) adsorbed was estimated from 10 % breakthrough volume. (A) 5.00×10^{-3} M Mo(VI); (B) 5.00×10^{-2} M Mo(VI); Activated carbon : 5.0 g; Flow rate : 1.0 ml/min

結果, 5.00×10^{-3} M 溶液と同様な pH-吸着量曲線 (Fig. 3, B) が得られたが, 全体にその曲線は低 pH 側へ移動し pH 1.5 で最大吸着量を示した。

Pungor ら¹³⁾ は pH とモリブデン(VI) の溶存化学種との関係を紫外吸収スペクトルで詳細に検討している。モリブデン(VI) は酸性溶液で $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, MoO_2^{2+} などとして存在し, 5.00×10^{-3} M 及び 5.00×10^{-2} M モリブデン(VI) 溶液では, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ の生成は pH 4.40 及び pH 4.78 で, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ の生成は pH 3.10 及び pH 2.50 で起こる。それらより低い pH では $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ が生成し, 更に強酸性側 ($[\text{H}^+]/[\text{Mo(VI)}] > 2$) では MoO_2^{2+} などの陽イオンが生成すると考えられている。このような $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 及び $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ の生成定数としてそれぞれ ($6.73 \times 10^{51} \sim 3.08 \times 10^{52}$) M^{-14} 及び ($8.47 \times 10^{18} \sim 2.44 \times 10^{20}$) M^{-5} が得られている¹⁴⁾。又, モリブデン(VI) はモリブデンブルーなどの形で活性炭によく吸着されるという報告がある¹⁵⁾。これらの事実とモリブデン(VI) が 5.00×10^{-3} M 及び 5.00×10^{-2} M 溶液では pH 2.0 及び pH 1.5 で吸着能が最大になるという本研究での実験結果とを考

え合わせると, 活性炭に吸着されやすいモリブデン(VI) は主に重合度の大きい化学種であると推察される。

3.7 AC(HOx) へのモリブデン(VI) の吸着

活性炭の場合と同様に, AC(HOx) 5.0 g に酸濃度 1.0 M の 5.00×10^{-3} M モリブデン(VI) 溶液を流し, モリブデン(VI) の吸着に及ぼす酸の種類の影響を検討した。吸着量は塩酸, 硫酸, 硝酸の順に減少し, 活性炭と同様の酸の種類の影響がみられたが, AC(HOx) への吸着量は塩酸と硝酸については活性炭の場合の約 2 倍, 硫酸については約 4 倍であった。

次に 3.4 で述べた 10 種類の金属イオンを含む混合溶液について pH と吸着率との関係について検討したところ, モリブデン(VI) は 1.0 M 硝酸酸性溶液から pH 3 までの範囲で 100 % 吸着された。他の金属イオンは 1.0 M 硝酸酸性溶液では全く吸着されないが, マンガン(II) を除く金属イオンは pH 3 で 100 % 吸着された。活性炭の場合と比較して, AC(HOx) では pH-吸着率曲線が全体に pH 0.5~1 だけ低 pH 側に移動している。

塩化物イオン及び硝酸イオンは活性炭の場合と同様にモリブデン(VI) の吸着に対して影響を与えなかった。

モリブデン(VI) が活性炭に対して大きな吸着量を示す pH 1~3 において, モリブデン(VI) の AC(HOx) 5.0 g への吸着量について活性炭の場合と同一条件で比較検討した。 5.00×10^{-3} M 及び 5.00×10^{-2} M モリブデン(VI) 溶液ではそれぞれ pH 2.0 (0.56 g) 及び pH 1.5 (0.75 g) で最大吸着量が得られ, 活性炭の場合と同様の pH-吸着量曲線を示したが, その吸着量は活性炭の約半分である。前述したように, この pH 範囲では活性炭にモリブデン(VI) は主に重合度の大きい化学種として吸着される。AC(HOx) の場合にはモリブデン(VI) の一部は重合した化学種としての吸着も考えられるが, 活性炭表面の吸着座の一部を占めているオキシソル 1 個あるいは 2 個とモリブデン(VI) 1 個が結合し, オキシソル錯体として主に吸着されるため, モリブデン(VI) の全吸着量は活性炭の場合より AC(HOx) のほうが少ないと考えられる。一方, 1.0 M 硝酸酸性溶液及び pH > 3.5 では活性炭及び AC(HOx) へのモリブデン(VI) の吸着量はいずれの場合も pH 1~3 における吸着量と比較すると著しく少ないが, AC(HOx) への吸着量は活性炭の約 2 倍である。これは主にモリブデン(VI) がオキシソル錯体として AC(HOx) に吸着されることによるものと考えられる。

3.8 硝酸による吸着モリブデン(VI)の脱着

1.0 M 硝酸酸性溶液から pH 3.2 まで種々に pH 調節した 5.00×10^{-2} M モリブデン(VI) 溶液を 10% 漏出点に達するまで活性炭 5.0 g に流し、0.15 g から 1.32 g のモリブデン(VI) が吸着した活性炭からのモリブデン(VI) の脱着について検討した。5.0 M 硝酸 100 ml を流速 1.0 ml/min で流したところ、吸着モリブデン(VI) の約 85% が脱着した。その脱着量と pH との関係は Fig. 3, B に示した pH-吸着量曲線と同様の曲線を示し、pH 1.5 で最大となり、吸着しやすい重合度の大きい化学種ほど脱着しやすいと考えられる。

AC(HOx) については、8.0 M 硝酸 100 ml で 5.0 g の AC(HOx) に吸着している 0.44 g から 0.93 g のモリブデン(VI) の脱着について検討したところ、脱着率は約 70% と活性炭の場合に比べて低い。これは吸着モリブデン(VI) の一部がオキシン錯体として活性炭に強く吸着していることによるためと考えられる。

4 結 語

1.0 M 硝酸酸性溶液及び pH > 3.5 ではモリブデン(VI) は 1.0 g の活性炭及び AC(HOx) にそれぞれ約 5 mg 及び約 10 mg 吸着される。これらの量はコバルト(II)⁹⁾、銅(II)¹¹⁾ などの活性炭及びオキシン吸着活性炭への最適吸着条件における吸着量とほぼ同量である。

一方、pH 1~3 ではモリブデン(VI) の吸着量は活性炭のほうが AC(HOx) より約 2 倍多く、pH 2.0 で活性炭 1.0 g 当たり 230 mg のモリブデン(VI) が吸着されることが分かった。このようにモリブデン(VI) の吸着量は他の金属イオンのそれと比較して非常に大きく、著しく異なる吸着挙動を示す。

1.0 M 硝酸酸性溶液で多くの金属イオンは活性炭及び AC(HOx) へは吸着されず、種々の金属イオンの中からモリブデン(VI) を選択的に吸着分離できると考えられる。

本研究の費用の一部は文部省科学研究費によった。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 吉田久良, 亀川克美, 有田静児 : 日化, **1976**, 808.
- 2) 吉田久良, 亀川克美, 有田静児 : 日化, **1977**, 1231.
- 3) 木村 優, 川波和子 : 日化, **1981**, 1.
- 4) 大西 寛, 小島秀子, 長井文夫 : 分化, **28**, 451 (1979).
- 5) H. Koshima, H. Onishi : *Talanta*, **27**, 795 (1980).

- 6) M. Kimura : *Talanta*, **24**, 194 (1977).
- 7) H. Berndt, E. Jackwerth, M. Kimura : *Anal. Chim. Acta*, **93**, 45 (1977).
- 8) M. Kimura, K. Kawanami : *Talanta*, **26**, 901 (1979).
- 9) K. Motojima, E. Tachikawa, H. Kamiyama, T. Imahashi : *Ann. Nucl. Energy*, **5**, 5 (1978).
- 10) K. Motojima, E. Tachikawa, H. Kamiyama : *J. Nucl. Sci. Technol.*, **16**, 200 (1979).
- 11) 松枝隆彦, 森本昌宏 : 分化, **27**, 312 (1978).
- 12) A. S. Vieux, N. Rutagengwa, V. Noki : *Inorg. Chem.*, **15**, 722 (1976).
- 13) E. Pungor, A. Halasz : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1187 (1970).
- 14) J. F. Ojo, R. S. Taylor, A. G. Sykes : *J. Chem. Soc. Dalton*, 500 (1975).
- 15) E. A. Sigworth, S. B. Smith : *J. Am. Water Works Assoc.*, **64**, 386 (1972) ; *Chem. Abstr.*, **77**, 79432.

☆

Specific adsorption of molybdenum(VI) on activated carbon and oxine-impregnated activated carbon. Atsuko SAI, Atsuko ONUKI, Kousaburo OHASHI*, Kenji MOTOJIMA** and Katsumi YAMAMOTO* (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Ibaraki University, 2-1-1, Bunkyo, Mito-shi, Ibaraki; **Energy Research Lab., Hitachi Ltd., Moriyama-cho, 1168, Hitachi-shi, Ibaraki)

The specific adsorption of molybdenum(VI) on activated carbon (Merck Co. Ltd.) and oxine-impregnated activated carbon {AC(HOx)} was studied by using a column method. The amount of molybdenum(VI) adsorbed on activated carbon and AC(HOx) were remarkably dependent on the value of pH. The optimum pH for the adsorption of molybdenum(VI) from 5.00×10^{-3} M molybdenum(VI) solution was 2.0 for activated carbon and AC(HOx) at the flow rate of 1.0 ml/min. The amount of molybdenum(VI) adsorbed on 5 g of the adsorbents was 1.15 g for activated carbon and 0.56 g for activated carbon impregnated with 0.5 g of oxine. The amounts of other metal ions such as copper(II), which were adsorbed on activated carbon and AC(HOx) at pH 2.0, were very small compared with that of molybdenum(VI). From 1.0 M HNO₃ solution, 30 mg and 60 mg of molybdenum(VI) could be specifically adsorbed on 5.0 g of activated carbon and 5.0 g of AC(HOx) respectively, but copper(II), zinc(II), nickel(II), lead(II), manganese(II), cobalt(II), chromium(III), iron(III), and cadmium(II) were not adsorbed. The adsorbed quantity of molybdenum(VI) on activated carbon and AC(HOx) in 1.0 M acids increased in the order HNO₃ < H₂SO₄ < HCl. Chloride and nitrate in concentrations up to 0.20 M showed little effect on the adsorption.

(Received July 16, 1981)

Keyword phrases

specific adsorption of molybdenum(VI) with activated carbon and oxine-impregnated activated carbon.