

酸化ジルコニウム(IV)を用いる水中微量リン酸イオンの 前濃縮法

中 島 靖*, 吉 田 烈**

(1994 年 6 月 29 日受理)

高価な装置を用いない簡易環境分析法開発の一環として、酸化ジルコニウムを用いる水中微量リン酸イオンの前濃縮法を開発した。まず、二塩化酸化ジルコニウム(IV) 溶液をアンモニア水で中和し、引き続き室温で 12 時間混合し生成した水酸化ジルコニウムを濾過、洗浄し次いで 800°C で焼成して酸化ジルコニウムを調製した。この 1.0 g を水 100 ml に懸濁させた後、直径 47 mm のメンブランフィルター上に吸引濾過し、厚み 1 mm の酸化ジルコニウムベッドを作った。これに pH を 3~9.5 に調製した試料水を (最大 10 l)、吸引濾過により通水し酸化ジルコニウムベッドへリン酸イオンを吸着させる。次いで 1.0 mol dm⁻³ 水酸化ナトリウム溶液 50 ml を通液しリン酸イオンを脱離し回収する。この方法におけるリン酸イオンの吸脱着は酸化ジルコニウムに対するリン酸イオンと水酸化イオンとの競争反応に基づくもので、極めて速い可逆的な反応であり、本吸引濾過フロー方式は繰り返し多数の試料を取り扱うことができる。本法を天然試料に応用したところ定量的な濃縮と回収が行われ良好な分析結果が得られた。

1 緒 言

環境試料、特に汚染度の低い水質の分析ではどのような高価な分析機器を用いても直接正確な値を得ることは困難である。しかし、低濃度であっても環境水全体中では大量であり、環境化学的な影響を考えるとその正確な濃度を測定する必要がしばしば生じる。著者らはこのような見地から、高価な装置を必要としない簡易な環境水分析法の開発を始めた。

本研究では環境水中などのリン酸イオンの濃縮を取り上げた。河川水や湖沼水及び海水などの環境水中のリン酸イオン濃度は極めて低く、一般に用いられている吸光度法¹⁾や ICP 発光分析法の定量下限以下であり (0.1 ppm 以下)、これらにより直接定量することはできない。

環境水中にはリン酸イオンの外に、二リン酸並びに三リン酸イオンなどの縮合リン酸イオンやホスホン酸、ホスフィン酸などの無機リン化合物が溶存している。更に各種の溶存有機リン化合物や不溶性の有機及び無機リン

化合物も共存しており、リン化合物の形態は多様である²⁾。しかもリン酸イオンは生物反応に直接消費されるので、季節によっては少量成分を占めるに過ぎない²⁾。

従って、リン酸イオンの定量に先立ってはその濃縮が必要である。

しかし、古くから知られている蒸留濃縮法³⁾は煩雑でしかも簡便化は難しい、又、酸化アルミニウム⁴⁾、酸化銅⁵⁾、ジルコニウム担持活性炭⁶⁾、金属イオン担持キレート樹脂等^{7)~9)}の吸着剤を用いる濃縮法等が報告されているが、これらは簡便性、吸脱着の速度や再生使用性などの見地から一長一短であり、著者らは酸化ジルコニウムを用いる簡易、高速、高性能の濃縮法を開発した。この濃縮操作により、二リン酸や三リン酸イオン並びに有機リン化合物は素通りし、除去された。又、ホスホン酸並びにホスフィン酸は本定量法では検出されない¹⁰⁾ので、本法で濃縮定量されるリン化合物はリン酸イオンのみである。

2 実 験

2・1 試薬及び溶液

標準リン酸イオン溶液: 110°C で 3 時間乾燥したリン酸二水素ナトリウム (和光純薬工業製) 3.87 g を水に溶

* 第一稀元素化学工業(株): 559 大阪府大阪市住之江区平林南 1-6-38

** 熊本工業大学工業化学科: 860 熊本県熊本市池田 4-22-1

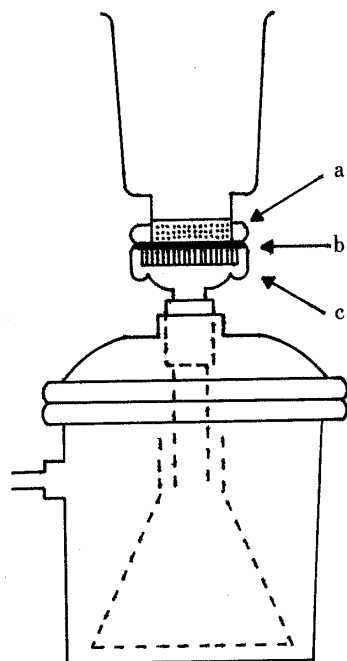


Fig. 1 Device for adsorption and desorption of phosphate ion

a: ZrO_2 bed; b: membrane filter ($0.45\ \mu\text{m}$, $47\ \text{mm}\phi$); c: sintered glass

かして正しく $1000\ \text{ml}$ とした ($1.00\ \text{mgP}\ \text{dm}^{-3}$). これを原液とし、適宜水で希釈して用いた.

酸化ジルコニウム: 二塩化酸化ジルコニウム(IV) $50\ \text{g}$ を $500\ \text{ml}$ の水に溶かした後、アンモニア水で中和した. 生成した水酸化ジルコニウムを濾過捕集した. 水 1.01 で水洗した後、 800°C で 3 時間焼成した.

2・2 吸引濾過器具

Fig. 1 に示すように、Witt の濾過器にフィルターホルダー (ザルトリウス製 SW16316) とこれにメンブランフィルター (ミリポア製 HAWPO4700, $0.45\ \mu\text{m}$, $47\ \text{mm}\phi$) とを装着して用いた.

2・3 リン酸イオンの定量

リン酸イオンは、JIS 法で規格されたモリブデン青 (アスכולビン酸) 吸光光度法¹⁰⁾で定量した.

吸光度は島津 UV-265FW 分光光度計を用い $1\ \text{cm}$ セル中で波長 $880\ \text{nm}$ 付近の光の吸光を測定し、求めた. 又、pH は堀場 F-22 pH メーターを用い測定した.

3 結果と考察

3・1 水中微量リン酸イオンの濃縮分離法

酸化ジルコニウム $1.0\ \text{g}$ を水 $100\ \text{ml}$ に懸濁させて Fig. 1 の吸引濾過器具のフィルターホルダーに流し入れ、吸引して通液しメンブランフィルター上に酸化ジルコニウムのベッドを作った. この際ベッドに亀裂等が生じ、固-液の接触にパスができないよう注意した. なおベッドの厚みは約 $1\ \text{mm}$ 、直径 $35\ \text{mm}$ であった.

この酸化ジルコニウムのベッドにあらかじめ pH を $3\sim 9.5$ に調節した試料水を毎分 $100\ \text{ml}$ の流量で通水した. 次に $1.0\ \text{mol}\ \text{dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム溶液 $50\ \text{ml}$ を同じ流量で通してリン酸イオンを溶離回収する.

酸化ジルコニウムに吸着したリン酸イオンはアルカリ溶液で定量的に溶離される. そのあと、 $0.01\ \text{mol}\ \text{dm}^{-3}$ 希塩酸を $150\ \text{ml}$ 通水し、次いで脱イオン水 $100\ \text{ml}$ で洗浄し再生した.

3・2 リン吸着量に及ぼす酸化ジルコニウム熱処理温度の影響

2・1 の操作で得た水酸化ジルコニウムを 100°C で 48 時間乾燥後、更に 200 , 400 , 600 , 800 及び 1000°C でそれぞれ 3 時間加熱処理を行って、熱処理温度の異なる酸化ジルコニウムを得た.

これらの酸化ジルコニウムを用いて 3・1 の操作によりリン酸イオンを吸着し、焼成温度の違いによる吸着量の変化を調べた. 結果を Fig. 2 に示した. 但し、ここでは過剰 ($50.0\ \text{mgP}$) のリン酸イオンを用い、試料水量としては $100\ \text{ml}$ を用いた.

焼成温度が高くなるにつれ吸着量は減少しているが、これは焼成温度上昇による比表面積の減少に原因があると考えられる. すなわち本法では接触時間が極めて短いために酸化ジルコニウムの比表面積の小さい高温処理物では初期吸着だけに終わって、見掛けの吸着量が小さいものと考えられる.

3・3 リン脱着量に及ぼす熱処理温度の影響 (バッチ法)

種々の温度で熱処理を行った酸化ジルコニウム $1.0\ \text{g}$ にリンとして $0.1\ \text{mg}$ のリン酸イオンをバッチ法により吸着させた. 酸化ジルコニウムをメンブランフィルターで吸引濾過分離した後、 $1.0\ \text{mol}\ \text{dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム溶液 $100\ \text{ml}$ 中に入れ 6 時間かき混ぜてリン酸イオンを溶離した.

結果を Fig. 2 に示した. Fig. 2 から明らかなように

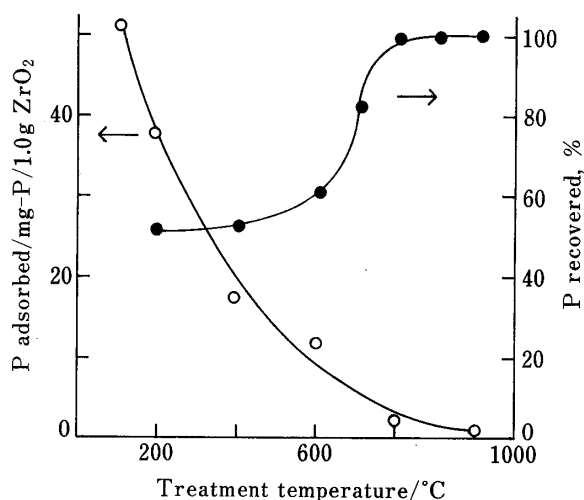


Fig. 2 Effect of heat treatment temperature of ZrO_2 on the adsorption or desorption of phosphate ion

○: adsorption by flow method using 100 ml of phosphate solution containing 50 mg-P and 1.0 g of ZrO_2 ; ●: desorption by batch method using 1.0 g of ZrO_2 adsorbing 0.1 mg-P

回収率は、吸着量とは逆に熱処理温度と共に大きくなっている。定量的な回収は、800°C以上の熱処理を行った酸化ジルコニウムで得られている。低温で熱処理を行った酸化ジルコニウムではリン酸イオンとの反応が表面での吸着によるものだけではなく、一部通常のリン酸化合物を生成しているためであると考えられる。

これらの結果より、本研究の目的から考えて 800°C以上で熱処理した酸化ジルコニウムを吸着剤として用いることにした。なおこの酸化ジルコニウムも、環境水の微量リン酸イオンに対しては以下に示すように十分に大きな吸着力と吸着容量を持っている。

3・4 リンの吸着容量に及ぼす pH の影響

大過剰のリン酸イオン (50.0 mgP) を含む溶液 100 ml に対して 1.0 g の酸化ジルコニウムを用い、バッチ法により吸着量に及ぼす水素イオン濃度の影響を検討した。

希塩酸と希水酸化ナトリウム溶液であらかじめ pH を種々に調節したリン 50.0 mg を含有するリン酸イオン溶液 100 ml に酸化ジルコニウム 1.0 g を懸濁させ、25°C で 30 分間かき混ぜた。メンブランフィルターで吸引濾過した後、濾液中のリン酸イオンを定量して吸着容量の pH 依存性を求めた。その結果、Fig. 3 に示したように、吸着容量は酸性側で大きくアルカリ性側で小

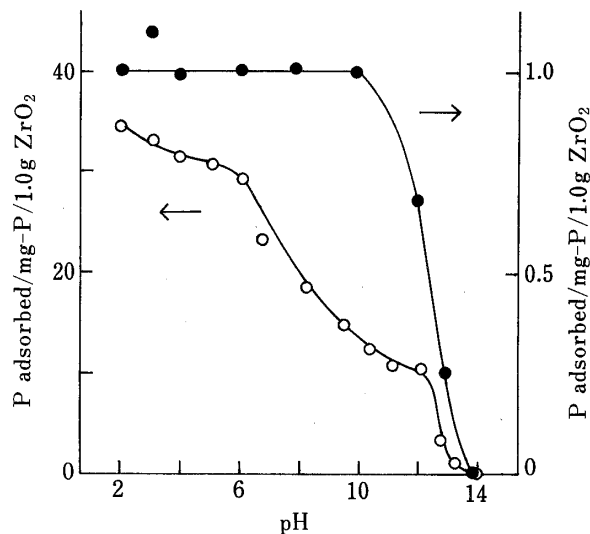


Fig. 3 Adsorption capacity of ZrO_2 for phosphate ion as a function of pH

○: by batch method using 100 ml of phosphate solution containing 50 mg-P and 1.0 g of ZrO_2 ; ●: by flow method using 100 ml of phosphate solution containing 1 mg-P and 1.0 g of ZrO_2

さくなることが分かった。これは、酸化ジルコニウムに対するリン酸イオンの吸着が、水酸化物イオンとの競争的反応であるためと考えられる。

以上のように酸化ジルコニウムのリン酸イオン吸着容量は pH の増大と共に小さくなる。汚染度の低い環境水の pH は 5~8 程度であると思われるが、低濃度のリン酸を 3・1 の操作により吸着した場合、吸着量の pH 依存性は Fig. 3 に (●) で示したようであり、吸着は pH 2~10 の範囲で定量的に起こり一定値を示した。従って環境水のリン酸イオンの吸着は試料水の pH をあらかじめ 3.0~9.5 に調節し 3・1 の操作により行うことにした。

3・5 リン酸イオンの吸着等温線

酸化ジルコニウムによるリン酸イオンの吸着等温線を求めた。吸着操作はバッチ法により行った。水相の pH は 3, 5 及び 7 とし、25°C で 24 時間吸着させた後、固液分離し水相のリン濃度を定量し吸着量を求めた。水相濃度 C (ppm) と吸着容量 Q (mgP g^{-1}) の関係を Fig. 4 に示した。これより Freundlich の吸着等温式、

$$\log Q = \log K + (1/n) \log C$$

が成り立つことが分かる。又、Fig. 4 より pH 7 の場合の吸着等温式における K は 4.5, n は 6.16 と求められ

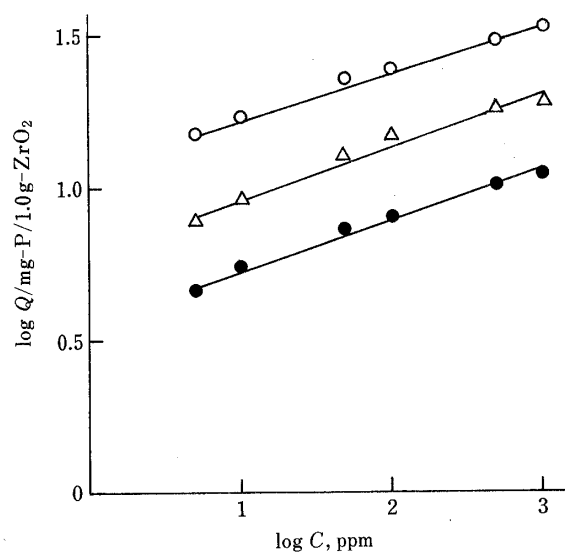


Fig. 4 Adsorption isotherms for phosphate ion at 25°C by batch method

○: pH 3; △: pH 5; ●: pH 7

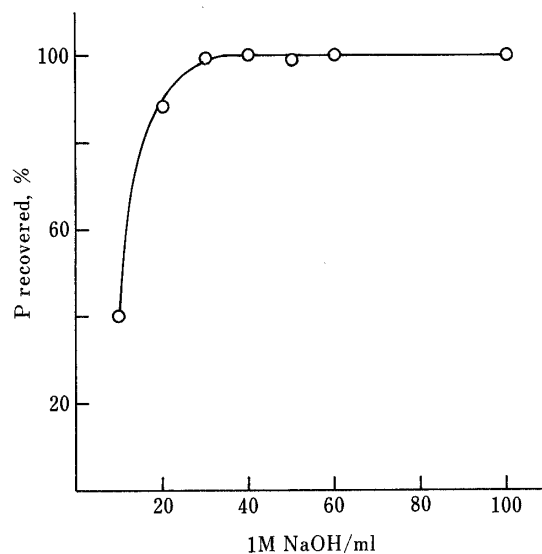


Fig. 5 Elution of phosphate ion by flow method from 1.0 g of ZrO_2 adsorbing 0.1 mg-P with 1.0 M NaOH

た。これは、0.1 ppbP (10^{-4} ppmP) の環境水に対して 1.0 mgP g^{-1} の大きな吸着容量を有することを意味しており、このことから酸化ジルコニウムは優れた吸着能を持っていることが分かる。

3・6 リン酸イオンの吸脱着に及ぼす試料の温度の影響

3・1 の操作によりリン酸イオンの吸着に及ぼす液温の影響を検討した。5~35°C の範囲で定量的な吸着率が得られた。又、回収量についても回収液の温度が 5~35°C に変化しても定量的であった。

3・7 リン酸イオンの脱着に及ぼすアルカリ液量の影響

3・1 の操作によりリンとして 0.1 mg のリン酸を吸着させた酸化ジルコニウムを 1.0 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム溶液で溶離した。Fig. 5 に示したように、溶離液量が 40 ml 以上で定量的に回収された。これより本法では回収液としては 50 ml を用いることにした。

以上のように、本法ではわずか 1.0 g の酸化ジルコニウムのベッドを試料及び回収液が吸引により通過するだけで吸脱着とも定量的に行われる。すなわち、吸着及び脱着反応速度は、共に極めて大きく本操作は短時間のうちに完了する。この点はイオン交換樹脂などを用いる方法とは著しく異なる。すなわち他法の流量が数 ml min^{-1} であるのに対して、本法ではおよそ 100 ml min^{-1} と大きく、実用上の利便性が大きい。

min^{-1} と大きく、実用上の利便性が大きい。

3・8 微量リン酸イオンの回収

リン酸 0.1 mgP を含む 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 及び 10.0 l の試料溶液を 3・1 の操作によりそれぞれ処理した結果、いずれも 98% 以上の回収率を得た。なお 10.0 l の場合の吸着-脱離に要した時間は約 2 時間であった。

3・9 共存イオンの影響

通常の河川水に存在するイオンのリン酸イオンの濃縮に及ぼす影響を検討した。リンとして 0.1 mg を含む 1 l のリン酸イオン溶液にナトリウムイオン、硝酸イオン及び塩化物イオンが 1 mol dm^{-3} 以上の濃度でそれぞれ共存しても 3・1 の操作による濃縮には全く影響がなかった。一方、硫酸イオンと鉄(III)イオンは $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上で、フッ化物イオンは $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の濃度でリン酸イオンの回収率を低下させた。硫酸イオンやフッ化物イオンはジルコニウムと錯体を形成するので、吸着の際リン酸イオンと競争し吸着率を低下させるものと思われる。カルシウム、マグネシウム及びアルミニウム(III)イオンは $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の濃度で低値を与えた。鉄(III)やアルミニウム(III)は弱いにしてもリン酸イオンと錯体を形成するため妨害するものと考えられる。しかし、これらのイオンは通常の水では極めて低濃度であることから、これらの妨害による吸着率の低下は特に考慮しなくてもよいと思われる。

Table 1 Recovery of phosphate from water samples using proposed flow method

Sample	pH	P added/ μg	P found/ μg	Recovery, %
Yamato river	6.17	0	5.1	
middle reaches,	6.17	5	10.0	99
Apr. 16, '94	6.17	10	15.0	102
Yamato river	8.17	0	18.3	
downstream,	8.17	5	23.7	102
Apr. 16, '94	8.17	10	28.2	99
Sea water	8.25	0	5.3	
Osaka bay,	8.25	5	10.2	99
Apr. 17, '94	8.25	10	15.1	99

Sample taken 1.0 l

3・10 環境水中のリン酸イオン分析例

本法による環境水中のリン酸イオンの分析を行った。環境水としては、淡水（大和川中流）、汽水（大和川下流）及び海水（大阪湾）を用い、結果を Table 1 に示した。pH 調整及びその他の前処理は行わなかったが、添加回収結果から判断して正しい分析値が得られていると考えられる。以上のように本濃縮法は、天然水や環境水

中の微量のリン酸イオン定量に先立つ前濃縮法として有効である。又、排水中のリン酸イオンの除去法としても用いることができるものと考えられる。

なお溶離液（水酸化ナトリウム溶液）中のリン酸イオンはリン酸ナトリウム等の結晶として回収できるため再利用することができる。

文 献

- 1) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析, 第4巻”, p. 128 (1974), (共立出版)。
- 2) 堀 智孝, 金田吉弘, 藤永太郎, 分析化学, **31**, 592 (1982)。
- 3) 日本分析化学会北海道支部編: “水の分析”, p. 327 (1976), (化学同人)。
- 4) 浦野紘平, 立川裕隆: 表面, **26**, 414 (1988)。
- 5) S. P. Mishra, D. Tiwary: *Radiachim. Acta*, **56**, 201 (1992)。
- 6) 佐藤公俊, 後藤 尚: 日本大学工学部紀要, **33**, 213 (1992)。
- 7) I. Yoshida, M. Nishimura, K. Matsuo, K. Ueno: *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 73 (1983)。
- 8) 吉田 烈, 竹下亮一, 上野景平: 日化, **1980**, 220。
- 9) R. Takeshita, I. Yoshida, K. Ueno: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2257 (1979)。
- 10) 日本規格協会: “JIS ハンドブック 10, 環境測定”, p. 598 (1992), (日本規格協会)。



Preconcentration method for trace amounts of phosphate ion in water using zirconium dioxide. Yasusi NAKAJIMA* and Isao YOSHIDA** (*Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co. Ltd., 1-6-38, Hirabayashiminami, Suminoe-ku, Osaka-shi, Osaka 559; **Department of Industrial Chemistry, Kumamoto Institute of Technology, 4-22-1, Ikeda, Kumamoto-shi, Kumamoto 860)

An effective and simple method for preconcentration of phosphate ion in aqueous solution has been developed using zirconium dioxide (ZrO_2) as an adsorbent. The ZrO_2 was prepared by the hydrolysis of zirconium(IV) dichloride oxide in an ammonium hydroxide solution, filtering and heating at 800°C for 3 h. The adsorption of phosphate ion and its desorption depend only on the pH of the solution. They occur quantitatively and instantaneously at pH 3~9.5 and above 14, respectively. An aqueous sample solution with the pH adjusted to 3~9.5 is passed through the ZrO_2 bed formed on a membrane filter paper with the aid of suction. The collected phosphate is then recovered by eluting with 50 ml of 1 M sodium hydroxide solution. The flow rate was about 100 ml min^{-1} for both solution. The proposed method was applied successfully to the determination of phosphate ion in the environmental sea and river water.

(Received June 29, 1994)

Keyword phrases

preconcentration of trace amount of phosphate; adsorption of phosphate in aqueous solution; zirconium dioxide.