

## 技術論文

## EDTA 型キレート繊維による銅, ニッケル及びコバルトの固相抽出

梶木 智史<sup>1</sup>, 山田 孝二<sup>2</sup>, 伊藤 治<sup>3</sup>, 南部 信義<sup>3</sup>, 赤間 美文<sup>④</sup>

エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 型キレート繊維 (以下 EDTA-Cell と略) を合成し, 水溶液中の Cu, Ni, Co の吸着挙動をバッチ法及びカラム法で調べた. 本吸着材の構造は, EDTA の 4 つのカルボキシル基のうち 1 つが, セルロース繊維に直接結合し, 残りの 3 つが金属とキレートを形成していると考えられる. pH > 2.9 で, 3 金属とも定量的に吸着され, この吸着材は他の類似の吸着材と比較してより強く金属を吸着すると考えている. 流量の影響を調べたところ少なくとも 26 mL/min までは影響がなかった. 吸着した金属は 1 M 硝酸 10 mL で脱着することができた. 濃縮率について検討したところ 3 金属とも 96% 以上の回収率で 200 倍濃縮が可能であるということが分かった. 吸着等温線を作成し, ラングミュア式から吸着容量は Cu で 0.25 mmol/g, Ni では 0.29 mmol/g, Co では 0.30 mmol/g であることが明らかとなった.

## 1 緒言

水溶液試料中の微量金属の分離分析における前処理法として固相抽出法が広く利用されている. Cu, Ni, Co などの固相抽出に用いられる吸着材の基材には合成高分子<sup>1)~7)</sup>, 活性炭<sup>8)</sup>, シリカゲル<sup>9)10)</sup>, などを用いた研究が報告されているが, 著者らは, 再生繊維に注目し, これに各種キレート剤を化学修飾して吸着特性を持たせたものを利用している. 例えば, イミノ二酢酸, チオリンゴ酸, チオ乳酸, アミノ酸など各種キレート剤を化学修飾した吸着材を利用し Cu, Cd, Pb, Ni, Mn などの固相抽出を行ってきた<sup>11)~15)</sup>. セルロース繊維は, 親水性に優れ, それを基材にした吸着材は短時間で微量金属を吸着できる上に, 吸着した金属を酸で容易に脱着できる. 更に吸着材は繰り返し利用できるといった特長がある. 上に示したキレート剤を化学修飾する場合には, あらかじめ繊維に架橋剤を導入しておく必要がある. 合成の簡便性, 経済性また環境面での安全性などを考慮すると, 繊維にキレート剤を直接結合させる方が得策である. このような理由で, 著者らは, パルプを原料としたセルロース繊維に無水エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を直接化学結合させる方法<sup>16)</sup>を参考にして, EDTA 型キレート繊維の吸着材を合成した. EDTA は, 金属と反応し安定な錯体を形成することから, 金属の滴定分析に多用されている. また安定度定数など多くの基礎データも得られている. 今回合成した EDTA 型吸着材の吸着特性を考察す

る上でこれらのことは, 参考になるものと考えられる.

本研究は, EDTA 型吸着材の金属イオンの吸着特性及び実用性を検討することを目的としており, Cu, Ni, Co の固相抽出における基礎的抽出条件, 共存イオンの影響, 実際の試料への応用などを試みた. EDTA 型吸着材は, セルロース繊維にイミノ二酢酸を化学修飾した吸着材 (キレストファイバー IRY) と比較して, 吸着容量は少ないが, 幅広い pH 領域で使用でき, 多元素同時分析の前処理に有効であることが明らかとなった.

## 2 実験

## 2.1 試薬及び装置

各金属標準溶液: 各金属の標準溶液は原子吸光用標準溶液 (1 mg/mL) で使用時に適宜希釈し使用した. 緩衝溶液: pH 3~6 までは 1 mol/L 酢酸-酢酸ナトリウム溶液を使用し, pH 1~2.5 は塩酸で調整した. 吸着材 (EDTA 型キレート繊維, EDTA-Cell と略): 既報<sup>16)</sup>を参考にして合成した. その他の試薬は市販品特級を用いた. Cu, Ni, Co の定量には日立製 A-2000 型フレーム原子吸光度計を用いた. カラムへの送液は東京理科機械製マイクロチューブポンプ MP-1100 で, pH の測定には堀場製 B-212 を用いた.

## 2.2 吸着操作

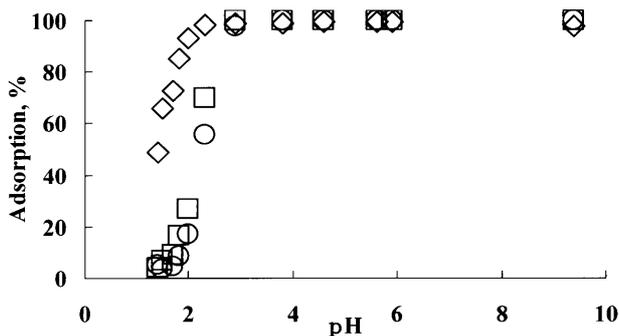
吸着実験はピーカーバッチ法 (バッチ法) とカラムバッチ法 (カラム法) によって行われた. バッチ法では三角フラスコに Cu, Ni, Co を各 100 µg 採取し, これに緩衝溶液 (pH = 4.0) 10 mL を加えた後, 純水で全量を 100 mL にした. この溶液に吸着材を 0.3 g 加えて 90 分間攪拌し,

<sup>1</sup> 明星大学理工学部化学科: 191-8506 東京都日野市程久保 2-1-1

<sup>2</sup> キレスト株式会社: 103-0024 東京都中央区日本橋小舟町 6-3

<sup>3</sup> 中部キレスト株式会社: 510-0886 三重県四日市市日永東 3-3-3

<sup>4</sup> 明星大学理工学部環境システム学科: 191-8506 東京都日野市程久保 2-1-1



**Fig. 1** Effect of pH on the adsorption of metal ions  
Sorbent : 0.3 g ; sample volume : 100 mL ; stirring time : 90 min ; Cu, Ni, Co : 100  $\mu\text{g}$  each ;  $\diamond$  : Cu  $\square$  : Ni  $\circ$  : Co

目的金属を吸着した。攪拌後、上澄み液をマイクロフィルター（孔径 0.45  $\mu\text{m}$ , 直径 13 mm）で濾過し, Cu, Ni, Co を原子吸光分析し, 添加量との差から吸着率を求めた。一方カラム法ではポリプロピレン製カラム（長さ 78 mm, 内径 16 mm）に吸着材 0.5 g を詰めて使用した。カラム内の吸着材は上下をディスクフィルター（ポリエチレン製, 孔径 20  $\mu\text{m}$ , 厚さ 2 mm）ではさみ固定した。吸着材を純水で洗浄し, 緩衝溶液 10 mL を流した後, あらかじめ pH を調整した Cu, Ni, Co 各 100  $\mu\text{g}$  を含む溶液を流量  $22 \pm 1$  mL/min で送液して目的金属を吸着した。その後 1 M  $\text{HNO}_3$  により金属を脱着し, 脱着液中の目的元素を原子吸光分析した。添加量と検出量の差から回収率を求めた。

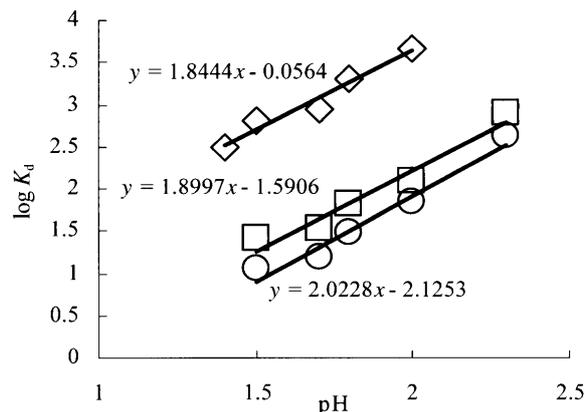
### 3 結果及び考察

#### 3.1 バッチ法

**3.1.1 pH の影響及び分配係数** Cu, Ni, Co 各 100  $\mu\text{g}$  を含む溶液の pH を 1.4 ~ 6.0 の領域で変化させて pH に対する吸着率の変化を調べた。その結果, Fig. 1 に示すように吸着されやすさの順番は  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$  で,  $\text{pH} > 2.9$  でいずれの金属イオンも定量的に吸着した。したがって, 以後の実験では溶液の pH は 4.0 付近とした。各金属イオンの安定度定数 ( $\log K_{ML}$ ) は Cu : 18.80, Ni : 18.62, Co : 16.31 であり, EDTA と金属イオンとの安定度定数の違いが  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$  の順に反映されたと考えられる。

吸着における分配係数 ( $\log K_d$ ) と pH との関係調べたところ, Fig. 2 に示されるように, Cu, Ni, Co のいずれの金属イオンでも傾きが約 2 になった。これは 2 個の金属イオンが EDTA-Cell に吸着する際に 2 個の  $\text{H}^+$  と 1 個の金属イオンとが交換していることを示している。

**3.1.2 攪拌時間及び吸着材量の影響** 金属を吸着する際の攪拌時間を 1 ~ 180 分間の範囲で変化して, 吸着率の変化を調べた。攪拌時間以外の実験条件は 2.2 と同じである。その結果, 攪拌時間 10 分間で三金属とも 96% 以



**Fig. 2** Distribution coefficient ( $K_d$ ) for metal ions as a function of the pH

The conditions were same as in Fig. 1.

上の吸着率を示した。セルロース繊維を基材とした吸着材はいずれも親水性で, 金属の吸着が速いという特長があるが, EDTA-Cell も同様な傾向を示した。

吸着材の量による影響を検討するため吸着材を 0.01 ~ 0.3 g の範囲で変化させて吸着率の変化を調べた。その結果, 吸着材 0.1 g で Cu, Ni, Co いずれの金属イオンも 96% 以上の吸着率であった。以後  $3 \cdot 1 \cdot 3$  以外の実験では, 攪拌時間を 90 分間とし, 吸着材の量は 0.3 g とした。

**3.1.3 吸着等温線** 吸着等温線を作成する目的で, 金属濃度を 3 ~ 50 mg/L に調製した溶液 100 mL に吸着材 0.02 g 加え, 室温  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  で行った。吸着材 0.02 g で攪拌時間を変えて吸着率を求めた結果, いずれの元素も 90 分間以上の攪拌で平衡に達していることが分かったので, この実験では, 余裕を持って攪拌時間を 180 分間とした。平衡濃度と単位吸着材当りの吸着量との関係を調べた結果 Fig. 3 のようになった。更に得られた結果を Langmuir 式及び Freundlich 式に適用したところ Fig. 4 ~ Fig. 9 に示されるような直線となり, これから吸着パラメーターを求めた。

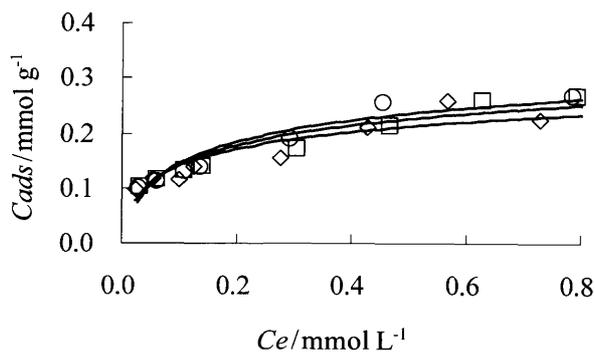
Langmuir の吸着等温線は次のような式に表される。

$$C_{ads} = \frac{N \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)}$$

この式を変形させることによって次のような式に表すことができる。

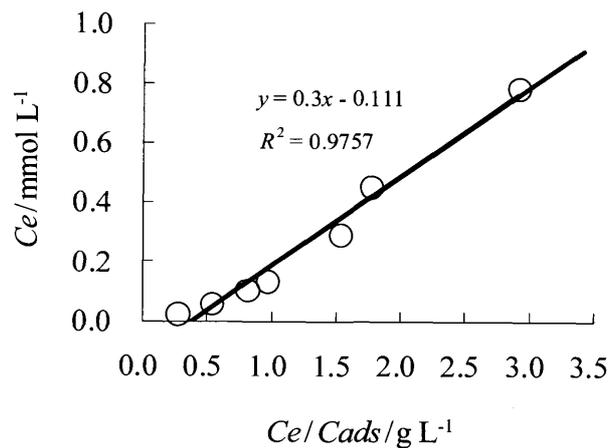
$$C_e = \frac{N \cdot C_e}{C_{ads}} - \frac{1}{K}$$

$C_e$  と  $C_e/C_{ads}$  の関係をプロットすることにより傾きか



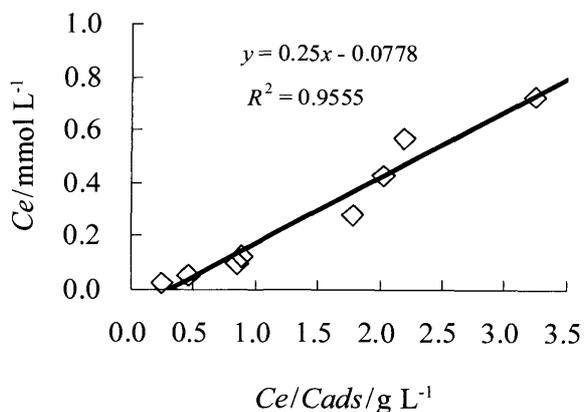
**Fig. 3** Adsorption isotherm plots for metal ions

Sorbent : 0.02 g, sample : 100 mL, stirring time : 180 min, Temp :  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  ;  $C_e$  : equilibrium concentration of metal ions (mmol/L);  $C_{ads}$  : amount of metal ions adsorbed per unit weight of adsorbent (mmol/g);  $\diamond$  : Cu,  $\square$  : Ni,  $\circ$  : Co



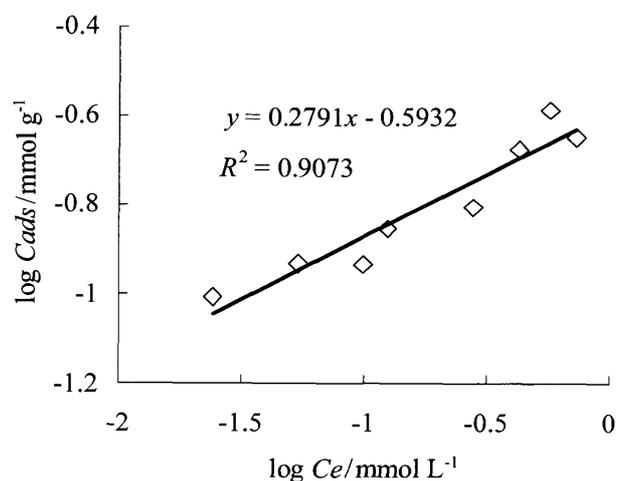
**Fig. 6** Langmuir plots for Co

The conditions were same as in Fig. 3.



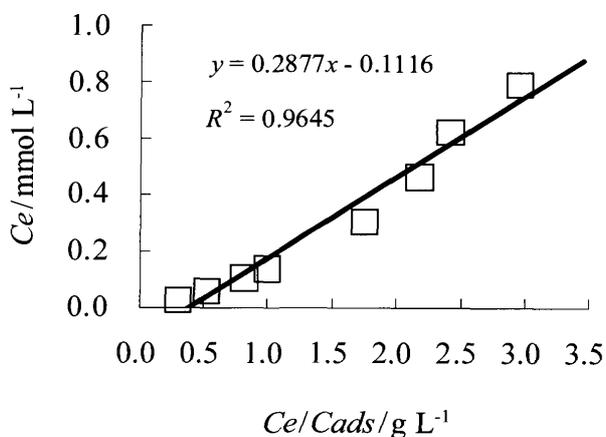
**Fig. 4** Langmuir plots for Cu

The conditions were same as in Fig. 3.



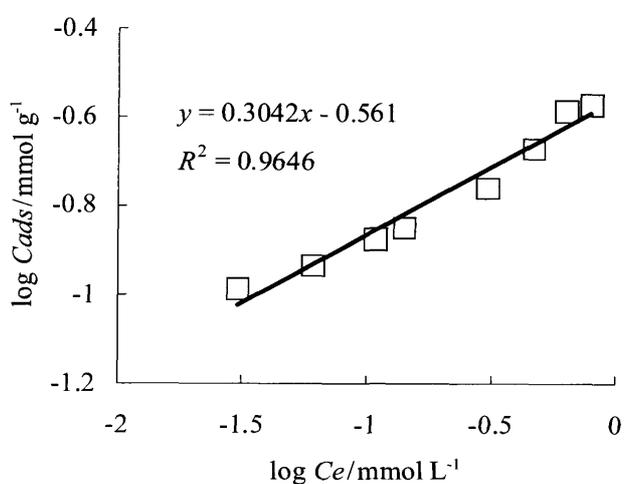
**Fig. 7** Freundlich plots for Cu

The conditions were same as in Fig. 3.



**Fig. 5** Langmuir plots for Ni

The conditions were same as in Fig. 3.



**Fig. 8** Freundlich plots for Ni

The conditions were same as in Fig. 3.

ら  $N$  (飽和吸着量), 切片から  $K$  (吸着定数) が得られる. ここで  $C_e$  は吸着物質の平衡濃度 (mmol/L),  $N$  は飽和吸着量 (mmol/g),  $K$  は吸着定数 (L/mmol),  $C_{ads}$  は吸着材 1 g に吸着する金属イオンの量 (mmol/g) である.

一方 Freundlich の式は次のように表される.

$$\log C_{ads} = (1/n) \log C_e + \log k$$

ここで  $C_{ads}$  は吸着材 1 g に吸着する金属イオンの量 (mmol/g),  $k$  及び  $1/n$  は定数である.

$\log C_{ads}$  と  $\log C_e$  の関係をプロットしたところ Fig. 7~

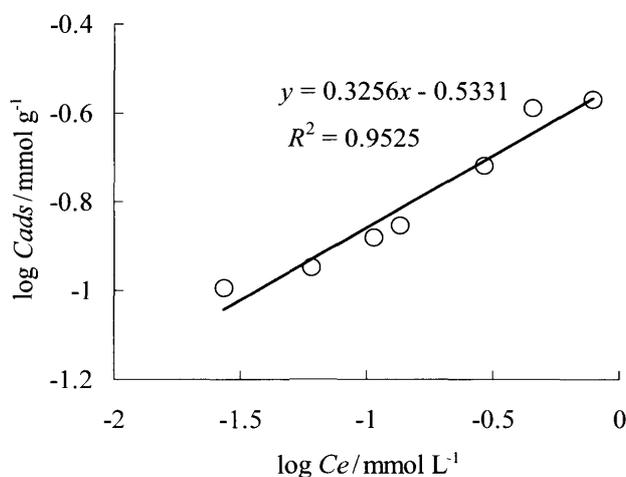


Fig. 9 Freundlich plots for Co

The conditions were same as in Fig. 3.

Fig. 9 に示すように直線になり, Freundlich 式にも当てはまることが分かった. 傾きより吸着材の性能指標となる  $(1/n)$  及び  $k$  が分かる.  $k$  は値が大きいほど吸着材の吸着能が高く,  $(1/n)$  は吸着材と吸着質との親和力の指標となり, 0.1~0.5 の範囲で良好な吸着能を示し, 2 を超えた場合は吸着しづらいといわれている. Langmuir plot 及び Freundlich plot から得られた各種パラメータを Table 1 に示す.

**3.1.4 共存イオンの影響** 環境水中には様々な金属イオンが共存している. ここでは Cu, Ni, Co 各 100  $\mu\text{g}$  含む溶液に他の金属イオンを単独で 2 mg 共存させた時の吸着率の影響について検討した. その結果を Table 2 に示す. 吸着材を 0.1 g, 攪拌時間を 90 分間として吸着実験を行った. Cu, Ni の共存は, Co の吸着率に大きな負の影響を与えた. Cu の影響が著しく大きいのは, 安定度定数が大きく反映されたためと思われるが, 吸着材の量を 0.1 g から 0.3 g に増加したところ, ほとんどの共存イオンにお

Table 1 Values of  $K$ ,  $N$ ,  $k$  and  $1/n$  obtained from Langmuir and Freundlich plots

Element	Langmuir plot		Freundlich plot	
	$K/\text{L mmol}^{-1}$	$N/\text{mmol g}^{-1}$	$k$	$1/n$
Cu	12.85	0.25	0.255	0.2791
Co	9.01	0.30	0.293	0.3256
Ni	8.96	0.29	0.275	0.3042

$K$ ,  $N$ : Langmuir constants,  $k$ ,  $1/n$ : Freundlich constants

Table 2 Effect of foreign ions on the adsorption of Cu, Ni and Co

Ions	mg	Amount of EDTA-Cell/g	Extraction of Cu, %	Extraction of Ni, %	Extraction of Co, %
Ca	2	0.1	94.5	97.3	99.8
	2	0.3	93.7	100.0	98.9
Cd	2	0.1	94.1	100.0	89.5
	2	0.3	99.6	99.9	99.1
Co	2	0.1	95.9	81.5	
	2	0.3	99.2	98.9	
Cu	2	0.1		52.1	7.4
	2	0.3		92.1	61.4
K	2	0.1	95.0	99.3	99.3
	2	0.3	95.4	99.9	97.6
Mg	2	0.1	94.1	96.1	99.1
	2	0.3	95.2	100.0	98.8
Na	2	0.1	94.7	97.0	99.8
	2	0.3	96.7	100.0	99.4
Ni	2	0.1	95.7		10.9
	2	0.3	98.7		73.0
Pb	2	0.1	96.3	100.0	100.0
	2	0.3	99.2	100.0	99.6

Foreign ion: 2 mg each. Cu, Ni, Co: 100  $\mu\text{g}$  each, pH:  $4.0 \pm 0.1$ , Stirring time: 90 min

Table 3 Analytical results of Cu, Ni and Co in river water ( $n = 3$ )

River water	Added/ $\mu\text{g}$			Found/ $\mu\text{g}$			Recovery, %		
	Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co
500 mL	0.0	0.0	0.0	<1.4	<1.7	<1.9			
500 mL	10.0	10.0	10.0	$10.2 \pm 0.15$	$10.0 \pm 0.05$	$9.4 \pm 0.04$	102.0	100.0	94.0

Table 4 Analytical results of Cu, Ni and Co in solar salt sample ( $n = 3$ )

Solar salt	Added/ $\mu\text{g}$			Found/ $\mu\text{g}$			Recovery, %		
	Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co
10 g	0	0	0	<1.4	<1.7	<1.9			
10 g	10	10	10	$9.7 \pm 0.08$	$9.7 \pm 0.10$	$9.7 \pm 0.03$	97.0	97.0	97.0

いて負の影響が改善された。

### 3.2 カラム法

**3.2.1 流量及び脱着液の量の影響** Cu, Ni, Co それぞれ 100  $\mu\text{g}$  を含む混合用液をカラムに送液する際の吸着における流量の影響を検討した。流量を 3~26 mL/min の範囲で変化させて回収率を調べたところ, 少なくとも流量 26 mL/min までは定量的に回収できることが分かった。なおポンプの性能上, 流量 26 mL/min 以上は検討しなかった。この結果より以後の実験では流量を  $22 \pm 1$  mL/min とした。

カラムに吸着した金属イオンは希塩酸や希硝酸によって容易に脱着できるが, 1 M  $\text{HNO}_3$  水溶液を選択し, その液量と金属の脱着率の関係を調べた。その結果 1 M  $\text{HNO}_3$ , 10 mL で Cu, Ni, Co いずれの金属イオンも 97% 以上の回収率であった。今後の実験では余裕を持ち 1 M  $\text{HNO}_3$ , 20 mL を金属の脱着に使用した。

**3.2.2 濃縮率の検討** Cu, Ni, Co 各 100  $\mu\text{g}$  含む溶液の全量を 100~2000 mL まで変化させて回収実験を行った。その結果, 液量 2000 mL までは Cu, Ni, Co の元素をいずれも 96% 以上回収できた。また, 脱着液の量が 10 mL でも, 97% 以上回収できることから, 本吸着材で, 数十  $\mu\text{g/L}$  レベルの金属を少なくとも 200 倍までは濃縮可能であることが分かった。

### 3.3 実際試料への応用

本吸着材を用いて河川水と天日塩中の Cu, Ni, Co の固相抽出を行った。採取した河川水 500 mL に  $\text{HNO}_3$  (1 + 1) を 10 mL 添加した後, 汙過してから分析用試料とした。この溶液を 1 M  $\text{NH}_3$  で中和した後, 緩衝溶液を加え pH を調整し, 2.2 の操作条件に従いカラム法により目的元素を分離濃縮した。天日塩の分析では, 試料 100 g を 1 L のビーカー採取し, これに純水約 400 mL 及び  $\text{HNO}_3$  (1 + 1)

10 mL を加えて加熱溶解した。放冷したのち全量を純水で 500 mL に希釈した。そこから 50 mL 採取し, 1 M  $\text{NH}_3$  で中和した後, 緩衝溶液を加え所定の pH に調整した。その溶液を 2.2 の実験条件に従いカラムに送液し目的金属を吸着させ, その後脱着してから原子吸光分析した。また, 既知量の目的元素を添加して回収試験を行った。それらの結果を Table 3, Table 4 に示す。いずれの試料も Cu, Ni, Co 濃度は検出限界以下であった。また添加した金属はいずれも 94% 以上の回収率であった。

## 4 ま と め

セルロース繊維に無水 EDTA・二無水物を直接化学修飾した吸着材 EDTA-Cell を合成し, Cu, Ni, Co を固相抽出し, その評価を行った。pH, 流量, 脱着液の量など様々な基礎的条件を検討し, 最後に吸着材の応用として河川水, 天日塩中からの Cu, Ni, Co の固相抽出を行った。その結果, いずれの元素も 94% 以上の回収率を得ることができた。EDTA-Cell は水溶液試料中微量元素の同時分離分析に有効であることが明らかとなった。

## 文 献

- 1) M. B. Colella, S. Siggia, R. M. Barnes: *Anal. Chem.*, **52**, 234 (1980).
- 2) I. Narin, M. Soylak, K. Kayakirilmaz, L. Elci, M. Dogan: *Anal. Lett.*, **36**, 641 (2003).
- 3) K. H. Lee, M. Oshima, S. Motomizu: *The Analyst*, **127**, 769 (2002).
- 4) 平田静子, 鍛冶屋資, 相原将人, 本多和人, 敷野修: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 1091 (2003).
- 5) 隅田 隆, 中里哲也, 田尾博明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 619 (2003).
- 6) 伊藤純一, 小俣雅嗣, 近藤嘉宏: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 859 (1996).
- 7) 坂元秀之, 山本和子, 白崎俊浩, 井上嘉則: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 133 (2006).
- 8) K. Kiran, K. S. Kumar, K. Suvardhan, K. Janardhanam, P. Chiranjeevi: *J. Hazard. Mater.*, **147**, 15 (2007).

- 9) A. Tong, Y. Akama, S. Tanaka : *The Analyst*, **115**, 947 (1990).  
10) R. Kocjan : *The Analyst*, **119**, 1863 (1994).  
11) Y. Akama, K. Yamada, O. Itoh : *Anal. Chim. Acta*, **485**, 19 (2003).  
12) 古閑美由樹, 山田孝二, 伊藤 治, 南部信義, 赤間美文 : 海水誌, **59**, 267 (2005).  
13) 竹森茂夫, 山田孝二, 伊藤 治, 南部信義, 赤間美文 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 841 (2004).  
14) Y. Akama : *Cell. Chem. Technol.*, **40**, 393 (2006).  
15) 赤間美文, 槻木智史, 安藤 巧, 山田孝二, 伊藤治, 南部信義 : 海水, **61**, 276 (2007).  
16) キレスト(株), 中部キレスト(株) : 日本特許公開公報 (A), 特開平 10-183470 (1998.07.14).

## Solid Phase Extraction of Cu, Ni and Co by EDTA Type Chelating Cellulose

Satoshi TSUKINOKI<sup>1</sup>, Kouji YAMADA<sup>2</sup>, Osamu ITOH<sup>3</sup>, Nobuyoshi NANBU<sup>3</sup> and Yoshifumi AKAMA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Meisei University, 2-1-1, Hodokubo, Hino-shi, Tokyo 191-8506

<sup>2</sup> Chelest Corporation, 6-3, Kobuna-cho, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103-0024

<sup>3</sup> Chubu Chelest Co. Ltd., 3-3-3, Hinagahigashi, Yokkaichi-shi, Mie 510-0886

<sup>4</sup> Department of Environmental Systems, Faculty of Science and Engineering, Meisei University, 2-1-1, Hodokubo, Hino-shi, Tokyo 191-8506

(Received 17 July 2008, Accepted 7 October 2008)

EDTA-type chelating cellulose (abbr.: EDTA-Cell) has been synthesized and studied for its adsorption properties with respect to Cu, Ni and Co from aqueous solutions in both batch and column experiments. This adsorbent has a structure such that one of the carboxyl groups of EDTA directly binds with cellulose fiber, and it is considered that the remaining three carboxyl groups form a chelate with metal ions. This structure is suggested to be favorable to adsorb metals more strongly as compared to other analogous adsorbents. The above-mentioned three metal ions were quantitatively retained on the adsorbent at pH > 2.9. No effect of the flow rate on the adsorption performance was observed for at least by a rate of 26 mL/min. The retained metal ions could easily be desorbed with 10 mL of 1 M nitric acid. The recovery values were greater than 96% and the preconcentration factor was 200 for all analyte ions. The adsorption isotherm of an element when it adsorbs by a monolayer from a diluted aqueous solution can be understood by the Langmuir method. The maximum sorption capacities were found to be 0.25 mmol/g for Cu, 0.30 mmol/g for Co and 0.29 mmol/g for Ni, respectively.

**Keywords** : copper ; nickel ; cobalt ; EDTA-type chelating cellulose ; solid phase extraction.