

キトサン誘導体によるゲルマニウム()の選択分離

九州工業技術研究所 材料化学部 機能化学研究室 犬養吉成

1. はじめに

ゲルマニウムなどの半金属は、それ自身で半導体の性質を示すなど特異な性質を有するため、ハイテク産業の材料開発に欠かせない元素群として注目されている。しかし、半金属は弱酸性～アルカリ性でオキソ酸またはその陰イオンとして溶存しているため、従来の金属陽イオンを対象とした分離材は適用できない。また、陰イオン交換樹脂は陰イオンを吸着するが、選択性は示さない。一方、半金属のオキソ酸イオンはポリオール化合物と錯体を形成することが知られている。

そこで、当所では、この錯形成反応を利用して水溶液中の半金属を選択的に捕捉するための分離材の開発を進めており、生分解性の天然多糖類を母材とすることにより、使用後の廃棄処分が容易な環境調和型分離材の創製を目指している。本講演では、キトサンを母材とするゲルマニウム選択性分離材の創製について紹介する。

2. 合成高分子を母材とするゲルマニウム吸着分離材

ホウ素吸着用として市販されているグルカミン樹脂は、スチレン - ジビニルベンゼン(ST-DVB)共重合体にブドウ糖のような糖を官能基として結合させたものである。ホウ素以外への利用の展開を検討したところ、Ge()も他の金属から選択的に吸着することが認められ、各種の応用を報告した。¹⁾⁻⁴⁾ しかし、Ge()とBとの相互分離は充分ではなかった。

そこで、半金属との錯形成に必要な最小数の2個の水酸基を有するジオール型キレート樹脂を合成し、半金属相互の分離が可能か検討した。^{5,6)} ST-DVB共重合体を母材とする1,3-ジオール型樹脂はGe()やTe()をほとんど吸着せず、Bのみを高選択的に吸着することがわかった。カラム法でも、1,3-ジオール型樹脂はBをGe()およびTe()から分離でき、Bに対する高選択性吸着分離材であることが示された。一方、1,2-ジオール型樹脂はGe()、BおよびTe()のすべてを吸着し、Te()に対するGe()選択性は高くないものの、その他の半金属に対するGe()選択性は高く、Ge()に対する選択性分離材であることがわかった。

3. 糖側鎖を導入したキトサン誘導体による半金属の吸着挙動^{7,8)}

次に、環境調和型の半金属選択性吸着分離材の開発を目指して、キトサンを母材とする吸着材を創製した。

各種の糖側鎖をキトサンのアミノ基に導入した後、架橋反応によりキトサン誘導体を合成した。各種の糖側鎖キトサン誘導体による pH 7~8 での吸着実験では、マンノースおよびウロン酸類を導入したキトサン誘導体が2 mmol g⁻¹ 前後のGe()の吸着量を示し、他のキトサン誘導体および1,2-ジオール型樹脂に比べて吸着量は多かった。マンノース側鎖を導入したキトサン誘導体によるGe()、Te()およびBの吸着に及ぼすpHの影響では、pH 9付近でGe()は最大吸着量を示した。また、pH 7~8 での競争吸着実験において、Ge()と他の半金属元素 (Te、B、As、Se) との吸着能の差を調べると、いずれの元素と比べてもGe()の方が選択的に吸着された。

さらに、マンノース側鎖を導入したキトサン誘導体によるGe()、Te()およびBの共存溶液のカラム吸脱着実験を行い、漏出曲線および溶離曲線を求めた。pH 8.5 での漏出曲線を 図1 に示す。Te()はすぐに漏出し始めたが、BおよびGe()はキトサン誘導体床容積の約80倍および約170倍まで漏出しなかった。Bは漏出開始後、すぐに初期濃度よりも高濃度となっているが、これは吸着されたBを、より強く吸着されるGe()が置換溶離しているためと考えられる。希塩酸による溶離曲線を 図2 に示す。吸着されたGe()はほぼ定量的に溶離された。Te()は検出されず、Bは少量溶出された。

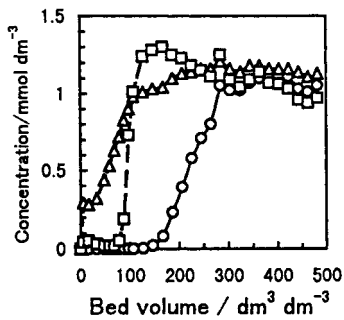


Fig. 1 Breakthrough curves for germanium(IV)(O), tellurium(VI)(Δ) and boron(□) in the branched-mannose chitosan resin column at pH 8.5.

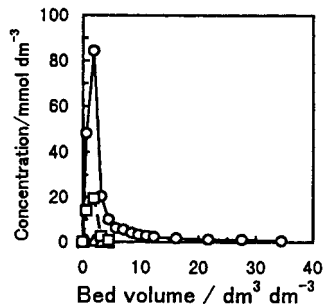


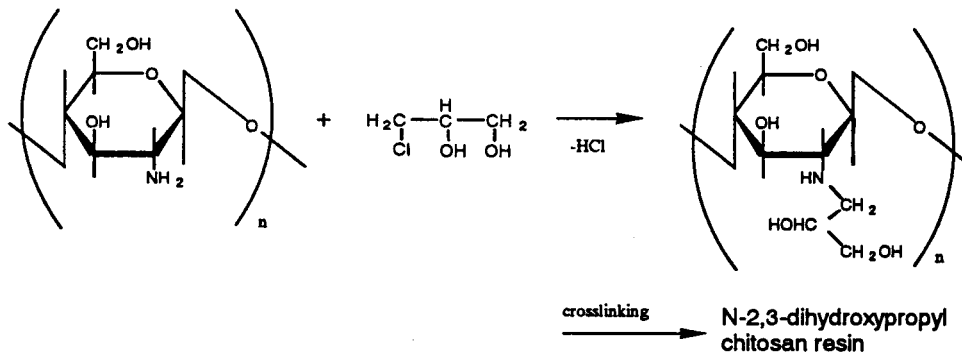
Fig. 2 Elution curves for germanium(IV)(O), tellurium(VI)(Δ) and boron(□) with 1 mol dm⁻³ hydrochloric acid in the branched-mannose chitosan resin column.

以上、マンノース側鎖を導入したキトサン誘導体は、バッチ法ではBに対するGe()の選択性は高かったが、カラム法ではGe()だけが選択的に吸着されるわけではなく、Bの吸着も認められた。

4 . N-2,3-ジヒドロキシプロピルキトサン誘導体によるゲルマニウム()の選択分離⁹⁾

4 . 1 . 実験

N-2,3-ジヒドロキシプロピルキトサン誘導体は、キトサンと3-クロロ-1,2-プロパンジオールのジオキサン溶液に水酸化ナトリウムのメタノール溶液を混合して60℃、24時間反応させ、1,2-ジオール側鎖をキトサンに導入して単離した後、次に 0.1 mol dm⁻³ 水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、5時間のクロロメチルオキシランとの架橋反応により合成した(スキーム 1)。バッチ法半金属吸着実験は、キトサン誘導体約 50 mg を用いて、25℃、24時間行った。半金属の初濃度は 10 mmol dm⁻³ とし、イオン強度を一定とするため 0.1 mol dm⁻³ 塩化カリウム溶液とした。カラム法半金属吸着実験は、キトサン誘導体約 1.3 cm³ を直径 5 mm のカラムに充填し、試料溶液または希塩酸を通液空間速度 10 h⁻¹ で室温にて通液させた。試料溶液には、1 mmol dm⁻³ の Ge()、Te()およびBを含む塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を用いた。半金属の分析はICP-AESにより行った。



Scheme 1 Synthesis of N-2,3-dihydroxypropyl chitosan resin.

4 . 2 . 結果と考察

図3にN-2,3-ジヒドロキシプロピルキトサン誘導体へのGe()、Te()およびBの吸着に及ぼすpHの影響を示す。Ge()は pH 2~9 で吸着され、Te()やBはほとんど吸着されなかった。半金属の吸着挙動は、半金属以外の金属の吸着が考えられないpH(pH 7~8 付近)を選択して調べた。

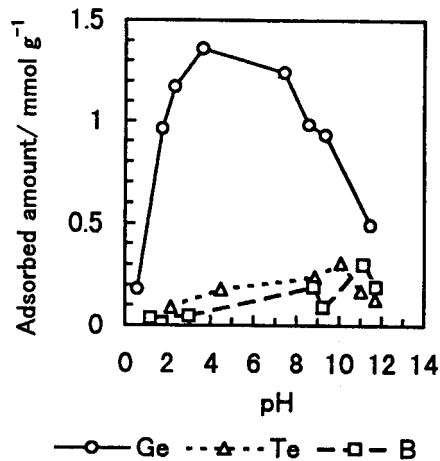


Fig. 3 Effect of pH on the resin

表1にN-2,3-ジヒドロキシプロピルキトサン誘導体によるGe(IV)と他の半金属[Te(VI)、B、As、Se(VI)]とのpH 7~8付近での競争吸着実験における分離係数を示す。分離係数が1以上であれば、Ge(IV)選択性を示したことになる、この場合、いずれの元素に対しても2.6以上の高い分離係数であったので、Ge(IV)の方が選択的に吸着されている。

Table 1
Separation factors of germanium(IV) to the other semimetals for the competitive adsorption of semimetals on N-2,3-dihydroxypropyl chitosan resin and beads

Chitosan resin ^a and beads ^b	Separation factor (pH ^c)				
	Ge(IV) Te(VI)	Ge(IV) B(III)	Ge(IV) As(III)	Ge(IV) As(V)	Ge(IV) Se(VI)
resin ^a	2.6 (6.8)	14 (8.5) ^d	8.9 (8.5) ^d	230 (8.3) ^d	18 (8.4) ^d
beads ^b	4.2 (8.0)	8.1 (8.4) ^d			180 (8.2) ^d

^a2,3-Dihydroxypropyl group was introduced into chitosan.

^b2,3-Dihydroxypropyl group was introduced into chitosan beads.

^cEquilibrium pH.

^dBuffer solution was used.

次に、N-2,3-ジヒドロキシプロピルキトサン誘導体によるGe(IV)、Te(VI)およびBの共存溶液のカラム吸脱着実験を行い、漏出曲線および溶離曲線を求めた。pH 8.4での漏出曲線を図4に示す。Te(VI)およびBはすぐに漏出し始めたが、Ge(IV)はキトサン誘導体床容積の85倍量まで漏出しなかった。希塩酸による溶離曲線を図5に示す。キトサン誘導体床容積の20倍量の希塩酸で、吸着されたGe(IV)の大部分は溶離された。また、カラムによるGe(IV)の回収実験結果を表2に示す。吸脱着のサイクルを3回繰り返した結果、定量的にGe(IV)が濃縮回収された。

以上、N-2,3-ジヒドロキシプロピルキトサン誘導体は、他の半金属の共存溶液から高選択的にGe(IV)を分離濃縮できることがわかった。

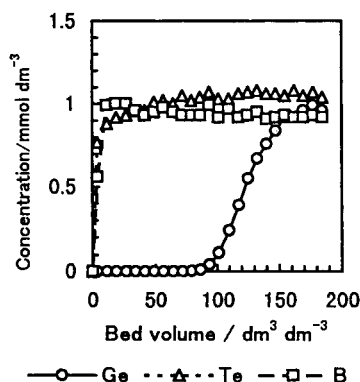


Fig. 4 Breakthrough curves

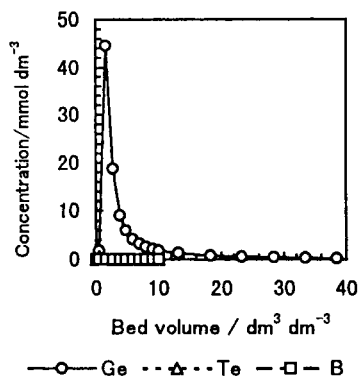


Fig. 5 Elution curves

Table 2
Elution of germanium(IV) adsorbed on N-2,3-dihydroxypropyl chitosan resin with hydrochloric acid

Cycle No.	Ge(IV) adsorbed ^a / mg	Ge(IV) eluted ^b / mg	Recovery / %
1	11.32	11.13	98.3
2	11.30	11.32	100
3	10.90	10.58	97.0

^aSample volume was 111 bed volume of 1 mmol dm⁻³ germanium(IV) buffer solution at pH 8.2.

^bEluent volume was 37 bed volume of 3 mol dm⁻³ hydrochloric acid.

5. おわりに

現在、低濃度のセレン、ヒ素、アンチモン、ホウ素などの半金属を除去するための分離材が、水環境の観点から注目されている。また、地球環境保護の観点から、各種のバイオマスが生分解性イオン認識分離材として取り上げられている。今後は、キトサン以外の多糖類も検討しながら、環境調和型半金属分離材の創製をさらに進展させていく予定である。

謝辞

N-2,3-ジヒドロキシプロピルキトサン誘導体を用いた実験は、主に東和大学の知念豊隆君が卒業研究で行ったものである。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 安田、川頭、分析化学、**37**、T67 (1988).
- 2) 安田、川頭、九工試報告、2739 (1989).
- 3) S.Yasuda, K.Kawazu, Sep. Sci. Technol., **26**, 1273 (1991).
- 4) 安田、日本イオン交換学会誌、**3**、1 (1992).
- 5) 安田、犬養、大庭、分析化学、**42**、713 (1993).
- 6) 安田、犬養、大庭、日化誌、**1994**、211.
- 7) Y. Inukai, Y. Kaida and S. Yasuda, Anal. Chim. Acta, **343**, 275 (1997)
- 8) Y. Inukai, Y. Kaida and S. Yasuda, Anal. Sci. (supplement), 印刷中 (1997); ASIANALYSIS IV Abstracts (Fukuoka), 1P40 (1997).
- 9) Y. Inukai, Y. Kaida and S. Yasuda, Proceedings of the 7th ICCS, 印刷中 (1997); Abstracts book 7th ICCS (Lyon), P40 (1997).
- 10) キチン、キトサン研究会編、“キチン、キトサンハンドブック”、技報堂出版、(1995).

第7回キチン・キトサン国際会議の紹介

(1997年9月3日～5日、フランス・リヨン)

1. 会議の概要

キチン・キトサン国際会議は、第1回会議が1977年にアメリカで、第2回が1982年に日本・札幌で、その後3年毎に開催され、第7回の1997年はフランス・リヨンの Palais des Congresで行われた。参加者は、29カ国から約230人、そのうち日本からは49人で、最大の参加者数であった。本会議は、キチン・キトサンの資源および生産、生物学的、環境学的見地、酵素学的見地、化学的見地、物理的、物理化学的見地、応用のセッションで討議され、71件の口頭発表(2会場)と89件のポスター発表が行われた。なお、次回会議(2000年)は、日本・山口で開催されることに決っている。



2. 会議にみる最近の技術動向

キチン・キトサンは化学系、農学系、医学系、薬学系など多様な分野で研究されており、したがって、その応用分野(分離材料、粒状多孔質材、水処理材、シート材料、食品添加材、農業資材、医用薬用材料、化粧品材料など)も広がっている。¹⁰⁾

筆者が興味を持っているキチン・キトサンの化学的見地、物理的、物理化学的見地、応用のセッションでの動向を取り上げる。

化学修飾キチン・キトサンに関しては、医用材料を目指した分岐糖の導入、医用薬用材料を目指した水溶性化のためのポリエチレングリコールの導入、機能性高分子を目指した溶剤可溶化のためのトリフェニルシリル化およびアルキル化、高分子電解質の性質改善のためのオキシプロピル化などが報告された。

アミノ基を有するキトサンは、金属に対する天然由来の吸着材(biosorbent)として知られており、Mo、Cr、Cuの他に、放射性的U、Cm、Cs、Pu、Am、Srなどの吸着についても報告された。その他、誘導体も含めたキトサン吸着材・凝集材の報告として、有機塩素化合物、フェノール、リン酸塩および染料を対象としたものがあった。

キトサン膜では、透析膜として硫酸アンモニウムの透析、キトサン誘導体膜によるベンゼンとシクロヘキサンの分離などが報告された。その他、キトサンのゲル、微粒子、コロイドの応用として、ドラッグデリバリーシステムへの応用が報告された。

なお、本会議の Proceedings は、年末頃には発刊される予定なので、詳細にはそれを参照いただきたい。