

# キトサンを母材とするゲルマニウム選択性吸着分離材の創製

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

元素の周期表で金属と非金属の中間に位置するゲルマニウム、セレンなどの一群の半金属元素は、それ自身で半導体の性質を示すなどの特異な性質を有するため、ハイテク産業の新素材開発における不可欠な元素群として注目されている。さらに、いくつかの特異的な化学反応性が明らかになるにつれて、有機合成化学や有機金属化学の中で半金属元素の特性を利用する新しい化学の分野が開拓されつつあり、半金属元素の用途は今後急速に拡大すると考えられるが、わが国ではこれらの元素のほとんどを海外からの輸入に依存しているため、安定供給確保と資源リサイクルの確立が急務である。

また、地球的規模の環境問題の解決策の一つとして、環境調和型資源循環技術の研究開発が考えられている。すなわち、環境破壊を最小限に食い止めるためには、有用資源を回収し、循環使用しなければならない。さらに、その回収技術自体も環境を汚染しないような環境調和型の技術でなければならない。

このように、半金属元素の安定供給確保と資源リサイクルおよび地球環境問題の観点から、半金属元素を選択的に分離、回収することができる分離材で、しかも、使用後の廃棄処分が容易な環境調和型の分離材が必要不可欠である。しかし、一般の分離材は金属陽イオンを対象としているので、通常のパH領域で陽イオンとして存在しない半金属元素には適用できない。また、一般の分離材は合成高分子を母材としているので、繰り返し使用後、分離能力が劣化した場合には廃棄処理を必要とする。

そこで、当所では、今年度から半金属元素の資源採取、回収を目的とした環境調和型吸着分離材の創製の研究に着手しており、吸着分離材としては使用後の廃棄処分が容易な生分解性の天然多糖類の利用を進めている。本講演では、キトサンを母材とするゲルマニウム選択性吸着分離材の創製<sup>1)</sup> について紹介する。

## 2. 半金属元素の溶存状態と錯形成反応

目的物質を溶液から分離する場合の分離材の設計においては、分離目的物質の溶存化学種を知る必要がある。半金属元素の多くは、通常のパH領域ではオキソ酸またはその陰イオンとして水溶液中に溶存する。例えば、Ge( )は強酸性域で陽イオンとして存在するが、弱酸性から中性域ではゲルマニウム酸[Ge(OH)<sub>4</sub>]に、pH8以上になると解離してゲルマニウム酸イオン[GeO(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>、GeO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup>]となる。その他の半金属元素の溶存化学種もほぼ同様な分布を示し、強酸性域でのみ陽イオンとして存在する。

半金属元素の分離においては、通常のパH領域で陽イオンとして存在する他の金属との選択性を向上させるためにも、無電荷のオキソ酸またはその陰イオンを対象とする方が有利である。これらの化学種は複数の水酸基を持つポリヒドロキシ化合物（ポリオール）と陰イオン性の錯体を形成することが知られている。また、ポリオールの一種と見なせる糖類と半金属元素との錯形成反応についても報告されている。このような錯形成反応を利用すれば、半金属元素の選択的分離が可能と考えられるので、分離材の設計においては官能基としてポリオールが有効であろう。

## 3. 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、官能基としてポリオールの1-デオキシ-1-(メチルアミノ)-D-グルシトール基を有するキレート樹脂で、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たので、極微量ゲルマニウム分析のための予備濃縮、<sup>2)</sup> 硫酸亜鉛電解液からの微量ゲル

マニウムの除去、<sup>3)</sup> およびエチレングリコール留出液からのゲルマニウムの回収<sup>4,5)</sup> などへの適用を報告した。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。<sup>6,7)</sup> 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( )、Te( )およびB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( )に対する選択性吸着分離材であることがわかった。

#### 4. 糖側鎖を導入したキトサン誘導体の合成

次に、高性能で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。

糖側鎖を導入したキトサン誘導体は、キトサンと糖をジメチルアミンボラン存在下、1%酢酸：メタノール=1：1の混合溶媒中で室温、2～24時間反応させて、還元アルキル化により糖側鎖をキトサンに導入した後、次に0.1M水酸化ナトリウム溶液中で60℃、4～7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。なお、アルドペントース、アルドヘキソース、ウロン酸およびラムノースの場合は還元アルキル化によりゲルを生じたが、その他の場合は24時間後でもゲルを生じなかったので、蒸発乾固を行った。

また、市販架橋キトサンを原料に用いた場合も同様な還元アルキル化を24時間行い、糖側鎖を市販架橋キトサンに導入した。

なお、糖側鎖の導入および架橋は、元素分析におけるC/Nの増大により確認した。

#### 5. 糖側鎖を導入したキトサン誘導体によるGe(IV)とTe(VI)の競争吸着

バッチ法による半金属吸着実験は、糖側鎖を導入したキトサン誘導体約0.05gに半金属試料溶液25mlを加えて、25℃の恒温槽中で24時間振り混ぜて行った。半金属の分析はICP発光分析装置により行い、半金属の吸着量は吸着実験後の残留量と試料溶液中の初期量との差から算出して、糖側鎖を導入したキトサン誘導体1g当たりのmmol数で表した。半金属試料溶液の初濃度は10mMを基準とし、イオン強度を一定にするために0.1M塩化カリウム溶液とした。

表1に平衡pH7.0～8.2での各種の糖側鎖を導入したキトサン誘導体によるGe( )とTe( )の競争吸着実験結果を示す。分離係数  $\beta$  はGe( )およびTe( )の吸着材相と水相間の分配係数の比で、1より大きければGe( )選択性を示していることになる。

アルドヘキソース、ウロン酸およびアルドペントースのアラビノースとキシロースでGe( )の吸着量が多くなっており、市販のグルカミン樹脂の2倍以上を示している。分離係数はウロン酸が高い値を示しており、Ge( )高選択性であることがわかる。しかし、糖の構造とGe( )選択性との関係は、現在のところ、まだ不明である。

各種の糖側鎖を導入した市販架橋キトサンの場合も、Ge( )の吸着量が少し少なくなる以外はほぼ同様であった。吸着量が低下するのは、市販架橋キトサンがすでに架橋してあるので、糖側鎖の導入率が低くなったためと推測している。それでも、Ge( )の吸着量はグルカミン樹脂の2倍程度あるので、グルカミン樹脂の母材のST-DVBが疎水性であるのに対し、キトサンは親水性であるため、水系での吸着において有利に働いている可能性も考えられる。なお、市販架橋キトサンそのものでは、Ge( )の吸着量はわずかであった。

表1 各種の糖側鎖を導入したキトサン誘導体によるGe(IV)とTe(VI)の競争吸着

Branched-saccharide-chain chitosan resin		Semimetal adsorbed m mol g <sup>-1</sup>			Separation factor α
(Chemical formula and name of saccharide)		C/N	Ge(IV)	Te(VI)	Ge(IV) / Te(VI)
CHOCH(OH)CH <sub>2</sub> OH	DL-glyceraldehyde	9.8	1.4	0.71	
COCH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> OH	dihydroxyacetone	12.4	1.1	0.22	
CHOC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	D-(-)-arabinose	12.5	1.8	0.90	2.4
	D-(+)-xylose	13.4	1.7	0.69	2.8
	D-(-)-ribose	11.6	1.4	1.0	
CHOC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	D-(+)-glucose	16.1	1.7	0.78	2.7
	D-(+)-mannose	13.3	2.4	1.2	2.7
	D-(+)-galactose	15.1	1.7	0.92	2.4
COC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	D-(-)-fructose	13.2	0.89	0.14	
	L-(-)-sorbitose	10.5	1.0	0.32	
CHOC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> COOH	glucuronic acid	12.2	1.8	0.44	5.3
	α-D-galacturonic acid	13.2	1.9	0.35	7.3
CHOC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	α-L-rhamnose	13.8	1.3	0.57	
CHOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	α-methyl-D-glycoside	11.4	0.63	0.05	
CHOC <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> OH	D-(+)-lactose	20.8	0.75	0.36	
	D-(+)-maltose	22.5	0.55	0.36	
	original chitosan	7.7			
	glucamine resin		0.75	0.47	

## 6 . pHの影響

図1にアルドヘキソースのマンノースを導入したキトサン誘導体へのGe( )およびTe( )の吸着におよぼすpHの影響を示す。pHの調整は塩酸または水酸化ナトリウム溶液を用いて行い、pH値は24時間振り混ぜ後の平衡pHの値で示した。Te( )はpH2以上で吸着が起こり、pHの上昇とともに吸着量は増加した。Ge( )はpH9付近で吸着量が最大となったが、その付近ではTe( )の吸着量も約1.1mmol g<sup>-1</sup>位とかなり多い吸着量であった。一方、pH5付近では、Te( )の吸着量は約0.2mmol g<sup>-1</sup>位と少なく、Ge( )の吸着量は約1.5mmol g<sup>-1</sup>とまだ多いので、選択性の点ではpH5付近の方がTe( )に対するGe( )の選択性は高くなると考えられる。また、ウロン酸のガラクトロン酸およびグルクロン酸を導入したキトサン誘導体でも、pHの影響はほぼ同様であった。

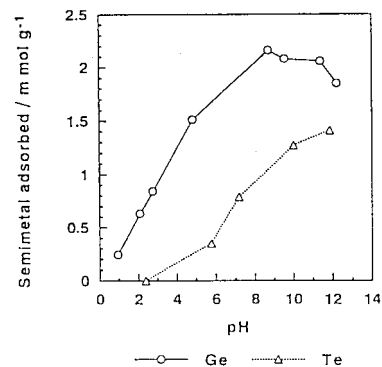


図1 半金属の吸着におよぼすpHの影響

## 7. 吸着速度

図2にマンノースを導入したキトサン誘導体 (Ma) によるGe(IV)の吸着量の経時変化を示す。実験は、Ge(IV)溶液には塩化カリウムを入れず、pHは0.1M NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>4</sub>OHでpH9.1に保って、所定時間毎に1mlずつ抜き取る方式で行った。同じマンノースを導入した市販架橋キトサン (MaB) の場合も同様な経時変化を示し、いずれも24時間の振り混ぜでほぼ平衡に達した。なお、マンノースを導入した市販架橋キトサンの場合には、湿潤状態のビーズ状のまま吸着実験を行うと、1時間でほぼ平衡に達し、拡散が容易になったために吸着速度が速くなったと考えられる。また、ガラクトツロン酸およびグルクロン酸を導入したキトサン誘導体でも、経時変化の傾向はほぼ同様であった。

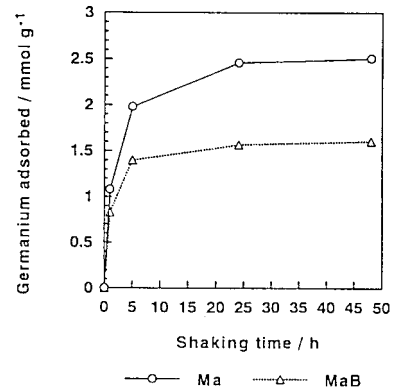


図2 Ge(IV)吸着量の経時変化

## 8. 吸着等温線

溶液中の半金属濃度による吸着量の変化を調べるため、25°Cでの吸着等温線を作成した。図3にマンノースを導入したキトサン誘導体によるGe(IV)およびTe(IV)の吸着等温線を示す。吸着等温線は、半金属の初濃度を変えた一連の試料溶液を用い、24時間振り混ぜ後の平衡濃度(c)と吸着量(q)の関係から求めた。このときの平衡pHは、Ge(IV)で4.3~6.7、Te(IV)で5.5~6.9であった。Te(IV)の吸着量は低濃度域では急激に低下したが、Ge(IV)の吸着量は低濃度域でもTe(IV)ほど大きく低下しなかった。これらの結果から、マンノースを導入したキトサン誘導体は特に低濃度域でのGe(IV)とTe(IV)の分離に利用できると考えられる。また、ガラクトツロン酸およびグルクロン酸を導入したキトサン誘導体でも、吸着等温線はほぼ同様であった。

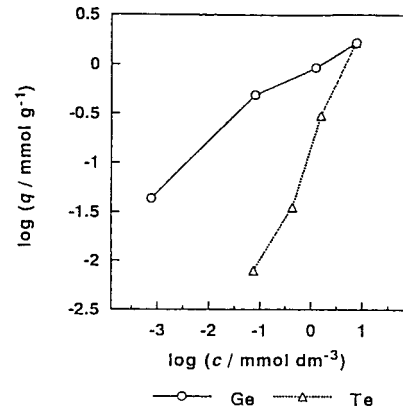


図3 半金属の吸着等温線

## 9. 分離係数

糖側鎖を導入したキトサン誘導体への半金属の吸着挙動を半金属に対するGe(IV)の分離係数を求めることによって検討した。表2に糖側鎖を導入したキトサン誘導体によるGe(IV)と他の半金属との競争吸着における分離係数を示す。表2で示した糖側鎖を導入したキトサン誘導体は、pH7付近でTe(IV)、B(III)、As(III)、As(V)、Se(IV)およびSe(VI)に対して2.7以上の高い分離係数となり、Ge(IV)選択性を示している。マンノースを導入したキトサン誘導体でpH7付近とpH5付近で求めた分離係数を比較すると、pH7付近で最も低かったTe(IV)に対する分離係数はpH5付近では高くなっており、pHを変えることによりTe(IV)に対するGe(IV)の選択性を上げることが可能であった。また、同じpH7付近では、マンノースを導入したキトサン誘導体とマンノースを導入した市販架橋キトサン(最下行)はほぼ同程度の分離係数を示し、Ge(IV)の選択性は同等と考えられる。

表 2 半金属の分離係数の比較

Branched-saccharide-chain chitosan resin (Name of saccharide )	Equilibrium pH	Separation factor $\alpha$					
		$\frac{\text{Ge(IV)}}{\text{Te(VI)}}$	$\frac{\text{Ge(IV)}}{\text{B(III)}}$	$\frac{\text{Ge(IV)}}{\text{As(III)}}$	$\frac{\text{Ge(IV)}}{\text{As(V)}}$	$\frac{\text{Ge(IV)}}{\text{Se(IV)}}$	$\frac{\text{Ge(IV)}}{\text{Se(VI)}}$
Glucronic acid	7.2 - 8.0	5.3	>1000	11.4	372	230	65.7
Galacturonic acid	7.0 - 7.8	7.3	>1000	24.1	47.1	425	29.8
Mannose	6.5 - 7.3	2.7	>1000	27.7	202	140	30.1
Mannose	4.8 - 6.2	5.5	>1000	7.3	5.0	4.7	5.2
Mannose	6.5 - 8.0	2.3	>1000	8.8	91.0	159	16.7

## 10 . おわりに

糖側鎖を導入したキトサン誘導体は、高吸着能を有するGe( )高選択性吸着材であることがわかった。今後は、カラム法による分離やキトサン以外の多糖類の誘導体の検討を行い、環境調和型半金属選択性吸着分離材の創製をさらに進展させていく予定である。

## 謝辞

マンノースを導入したキトサン誘導体関連の実験は、主に東和大学の足立健君が卒業研究で行ったものである。また、本研究で使用したキトサン(キミツキトサン LLWP)は、君津化学工業(株)から提供されたものである。ここに記して感謝の意を表す。

## 参考文献

- 1) 犬養、大庭、甲斐田、廣末、安田、日本分析学会第44年会講演要旨集、481 (1995).
- 2) 安田、川頭、分析化学、**37**、T67(1988).
- 3) 安田、川頭、九工試報告、2739(1989).
- 4) S.Yasuda, K.Kawazu, Sep. Sci. Technol., **26**, 1273 (1991).
- 5) 安田、日本イオン交換学会誌、**3**、1 (1992).
- 6) 安田、犬養、大庭、分析化学、**42**、713 (1993).
- 7) 安田、犬養、大庭、日化誌、**1994**、211.