

水酸基を官能基とするキトサン系吸着材によるホウ素の除去 およびゲルマニウムの選択分離

1. はじめに

元素周期表で金属と非金属の中間に位置するホウ素などの半金属は、健康障害を引き起こす有害元素であり、また、ゲルマニウム、ホウ素などの半金属は触媒やガラス工業などに使われ、ほとんど全量を輸入している有用元素である。このように、有害半金属の除去および有用半金属の分離・回収という観点から、産業界では半金属選択性吸着材が求められている。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吸着材は適用できない。また、陰イオン交換樹脂は陰イオンを吸着するが、一般に、選択性は示さない。一方、半金属のオキソ酸またはその陰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おり(図1)、ホウ素吸着材としてグルカミン型ポリスチレン樹脂が市販されている。

そこで、当所は、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吸着材の開発を進めており、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吸着材の創製を目指している。ここでは、キトサン系吸着材を用いたホウ素の除去およびゲルマニウムの選択分離について紹介する。

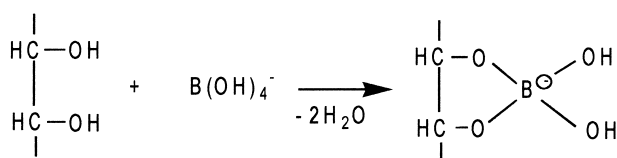


図1 ポリオールとホウ酸イオンとの錯体

2. 実験

多数の水酸基を有する糖側鎖キトサン誘導体(図2)は、キトサンと糖をジメチルアミンボラン存在下、還元アルキル化により糖側鎖をキトサンに導入して単離した後、クロロメチルオキシランとの架橋反応により合成した。

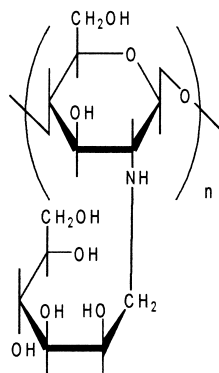


図2

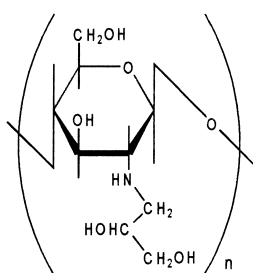


図3

2個の水酸基を有するN2,3ジヒドロキシプロピルキトサン誘導体(図3)は、キトサンと3クロロ1,2プロパンジオール(または2,3エポキシ1プロパノール)を反応させ、1,2ジオール側鎖をキトサンに導入して単離した後、クロロメチルオキシランとの架橋反応により合成した。

バッチ法半金属吸着実験は、キトサン誘導体約50mgを用いて、25℃、24時間行った。半金属の初濃度は10mmol dm⁻³とし、0.1mol dm⁻³塩化カリウム溶液または塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液とした。

カラム法半金属吸脱着実験は、キトサン誘導体約2cm³を直径5mmのカラムに湿式充填し、試料溶液または溶離液を通液空間速度[流速(cm³h⁻¹)/吸着材体積(cm³)]約10h⁻¹で室温にて通液させた。試料溶液には、1mmol dm⁻³の半金属を含む塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を用いた。溶離液には、希塩酸を用いた。

3. 糖側鎖キトサン誘導体によるホウ素の除去¹⁻³⁾

各種の糖側鎖キトサン誘導体によるpH7~9でのバッチ法半金属単独吸着実験では、性質が類似するホウ素、ゲルマニウム(IV)およびテルル(VI)のいずれも吸着され、ゲルマニウム(IV)の吸着量が最も多かった。ホウ素の吸着量はマンノースおよびガラクトース側鎖キトサン誘導体で多く、ホウ素の吸着に及ぼすpHの影響では、pH8~9でホウ素は最大吸着量1~1.5mmol g⁻¹を示した。これらのホウ素吸着量は、グルカミン型ポリスチレン樹脂(市販ホウ素吸着材)の吸着量と比較して同程度か、あるいは多かった。

次に、マンノース側鎖キトサン誘導体(図2)によるホウ素、ゲルマニウム(IV)およびテルル(VI)の共存溶液のカラム法吸脱着実験を行い、漏出曲線および溶離曲線を求めた。pH8.5での漏出曲線を図4に示す。テルル(VI)はすぐに漏出し始めたが、ホウ素およびゲルマ

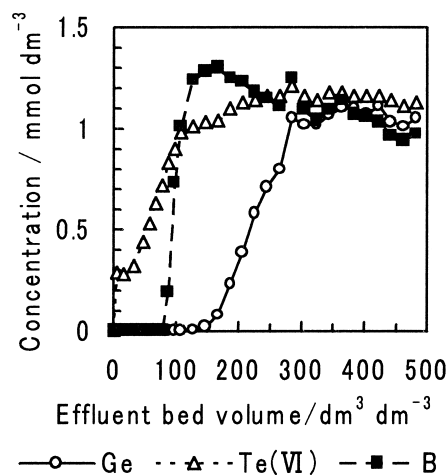


図4 半金属の漏出曲線

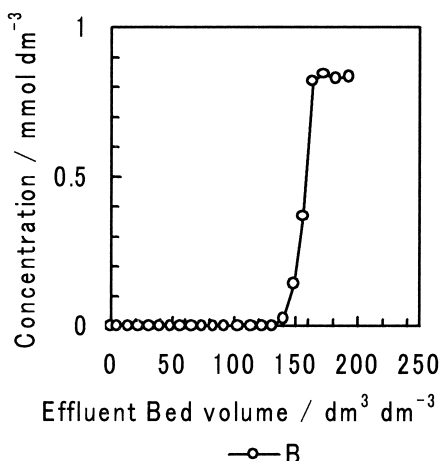


図5 ホウ素の漏出曲線

ニウム(IV)はキトサン誘導体カラム床体積の約80倍および約170倍量まで漏出しなかった。ホウ素は漏出開始後、すぐに初期濃度よりも高濃度となっているが、これは吸着されたホウ素を、より強く吸着されるゲルマニウム(IV)が置換溶離しているためと考えられる。ホウ素単独の場合の漏出曲線を図5に示す。ホウ素はキトサン誘導体カラム床体積の約140倍量まで漏出せず、グルカミン型ポリスチレン樹脂と同程度であった。また、希塩酸による溶離曲線では、吸着されたホウ素はほぼ定量的に溶離された。

以上、マンノースおよびガラクトース側鎖キトサン誘導体は、カラム法でホウ素およびゲルマニウム(IV)を吸着したが、ホウ素とゲルマニウム(IV)が同時に含まれる産業排水はあまりなく、ホウ素除去用の吸着材となることがわかった。

4. N23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(IV)の選択分離・回収⁴⁾

半金属の選択的な吸着を目的として、2個の水酸基を有するN23ジヒドロキシプロピルキトサン誘導体による半金属の吸脱着挙動を調べた。N23ジヒドロキシプロピルキトサン誘導体へのゲルマニウム(IV)、テルル(VI)またはホウ素の単独吸着に及ぼすpHの影響を図6に示す。ゲルマニウム(IV)はpH2~9で吸着され、テルル(VI)やホウ素はほとんど吸着されなかった。

さらに、N23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(IV)、テルル(VI)およびホウ素の共存溶液のカラム法吸脱着実験を行い、漏出曲線および溶離曲線を求めた。pH8.4での漏出曲線を図7に示す。テルル(VI)およびホウ素はすぐに漏出し始めたが、ゲルマニウム(IV)はキトサン誘導体カラム床体積の85倍量まで漏出しなかった。溶離曲線では、キトサン誘導体カラム床体積の20倍量の希塩酸で、吸着されたゲルマニウム(IV)の大部分は溶離された。また、カラムによ

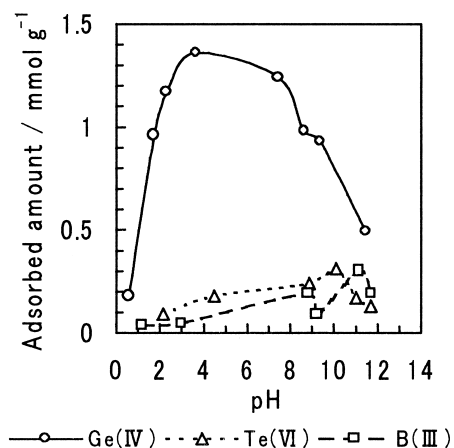


図6 pHの影響

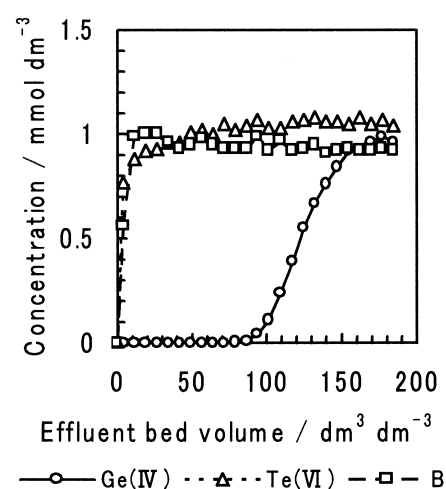


図7 半金属の漏出曲線

るゲルマニウム(IV)の回収実験を行った。吸脱着のサイクルを3回繰り返した結果、定量的にゲルマニウム(IV)が濃縮回収された。

以上、N23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ゲルマニウム(IV)を分離・濃縮回収できた。

参考文献

- 1) Y. Inukai, Y. Kaida and S. Yasuda, *Anal. Chim. Acta* **343**, 275 (1997).
- 2) Y. Inukai, Y. Kaida and S. Yasuda, *Anal. Sci.*, **13** (supplement) 221 (1997).
- 3) 犬養、濱田、甲斐田、安田、日本化学会第77秋季年会講演予稿集、319 (3P2A0 21) (1999).
- 4) Y. Inukai, T. Chinen, T. Matsuda, Y. Kaida and S. Yasuda, *Anal. Chim. Acta* **371**, 187 (1998).

(材料化学部 半金属分離材チーム
犬養吉成 inukai@kniri.go.jp)