

## キレート濃縮カートリッジの溶出試験検液への適用について

(正)○渡辺信久 湯麗君  
大阪工業大学

### 1 はじめに

溶出試験方法では、固体と水を接触させた後、ろ過を行い、ろ液中の物質を測定するが、しばしば目的物質の濃度が低く、また共存する塩分の濃度が高いため、溶液を噴霧する原子スペクトル分析で直接分析することが困難である。そこで、塩類除去と濃縮を目的としてキレート樹脂による処理を行うことが望ましい。

キレート樹脂での濃縮は、すでに環境水<sup>1,2)</sup>や生体試料<sup>3)</sup>での適用事例があり、溶出試験でも有効な方法と考えられるが、そのための検証が必要である。そこでここでは、市販されているキレート濃縮に使用される樹脂：イミノニ酢酸型(IDA)とポリアミノポリカルボン酸型(PAPC)(図 1)を用意し、精製水と人工海水に重金属標準液を添加し、pH を変化させながら、キレート樹脂カラム通過液に残る重金属イオンを計測する実験を行った。

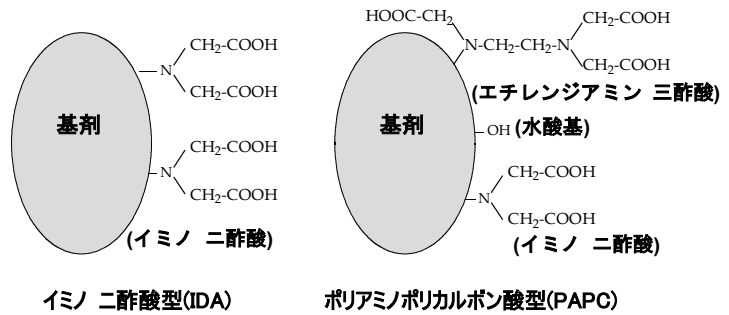


図 1 検討したキレート樹脂

### 2 実験方法

図 2 に実験方法を示す。1 M 硝酸および 0.1 M 酢酸アンモニウムを用いて、pH を 2; 3; 4; 5; 6; 7 に調節した精製水もしくは人工海水(魚類等飼育用の指定濃度の 1/2 にしたもの)に Cd; Cu; Fe; Pb; Zn を添加し、初期濃度を 3 - 10 mg L<sup>-1</sup> としたものを試料とした。

キレート樹脂カラムの前処理として、アセトン 5mL; 3 M 硝酸 10mL; 精製水 20 mL; 0.1 M 酢酸アンモニウム 10mL; 精製水 30 mL を順に通過させた後に、試料液を 25 mL 通過させた。通過液を、0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25 mL の各フラクションに分けて採取した。キレート通過前の試料、および各フラクション中の重金属濃度をフレイム原子吸光法で計測した。試料液を通過させた後のキレート樹脂カラムは、3 M 硝酸 4mL; 精製水 30 mL を通過させてから再使用した。なお、キレート樹脂カラムが乾燥することがないように、精製水を満たして室温で保存した。

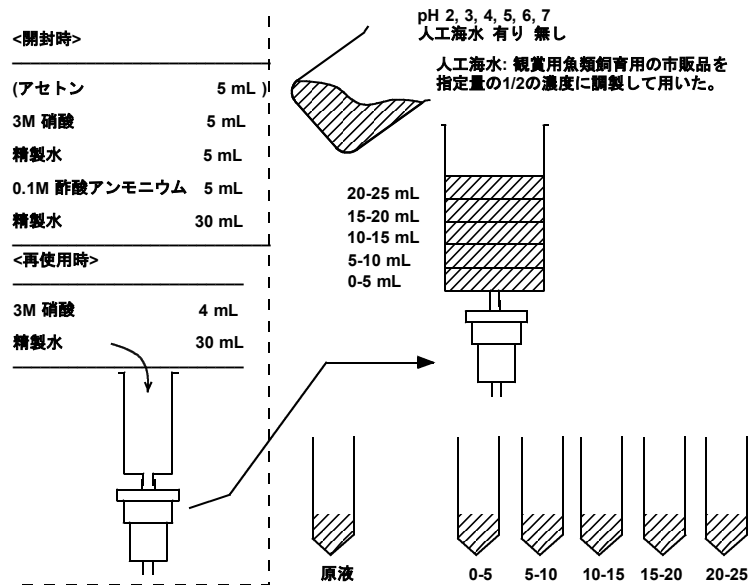


図 2 実験方法

### 結果および考察

結果の一部を図 3 に示す。Cd および Pb の水溶液を PAPC 型キレート樹脂に通過させたところ、精製水ベースの pH2-5 では、5-10%の破過が見られたが、人工海水ベースでは、pH 2 の場合を除いて、ほとんど破過が見られなかった。他報<sup>4)</sup>では、IDA および他の重金属での実験結果を詳述しており、総じて、IDA 型より PAPC 型の方が、精製水ベースより人工海水ベースの方が、酸性領域より中性領域に近づく方が、破過が少なかった。

【連絡先】〒 535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1 大阪工業大学 環境工学科 渡辺信久

Tel : 06-6954-4407 FAX : 06-6954-4051 e-mail : watanabe@env.oit.ac.jp

【キーワード】重金属、キレート、溶出試験、濃縮、焼却灰

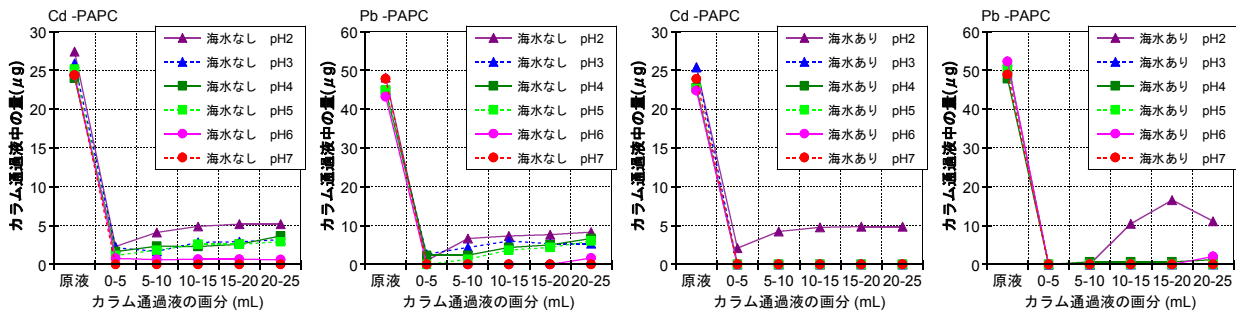
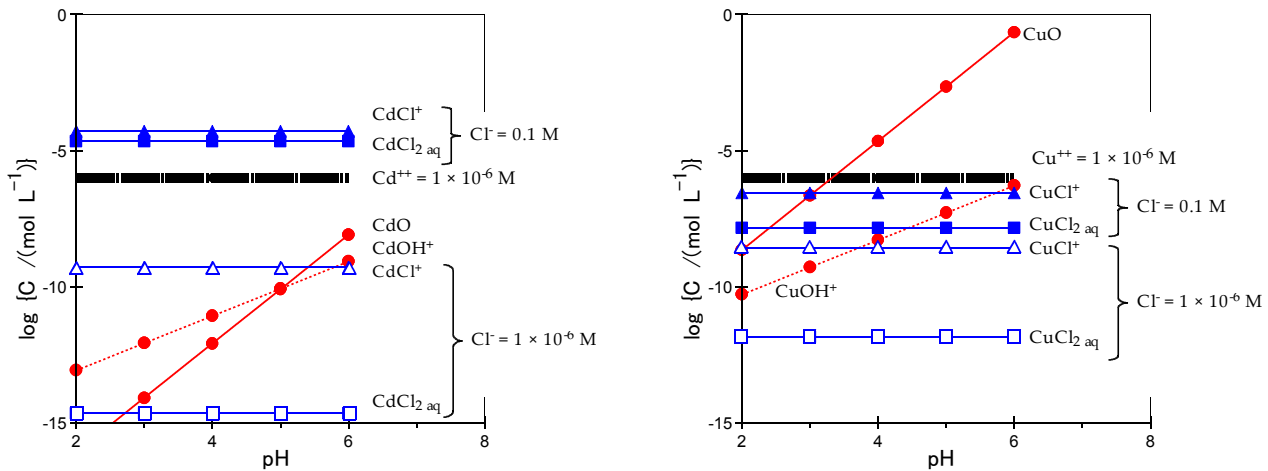


図3 CdおよびPbの水溶液をPAPC型キレート樹脂通過液に残る溶存態のCdおよびPb

塩分の影響は、一つには、塩析効果によって、キレートに結びつきやすくなるのが期待されるが、逆に、塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)が過剰に含まれている水溶液では、重金属類がCl<sup>-</sup>に取り囲まれて、錯イオンを形成し、固相への吸着が少なくなることがある。とりわけCdの場合それが顕著<sup>5)</sup>であり、塩析と錯イオン生成のどちらの効果が支配的になるのかは、実験によってはじめて明らかになるわけであるが、今回の結果からは、塩析が優位であったと見なせる。

Cl<sup>-</sup>が配位した錯イオンの割合がどれほどであるのかを推定するため、Cdについて、人工海水中のCl<sup>-</sup>濃度を0.1 M (3.6 gCl L<sup>-1</sup>)、精製水でのCl<sup>-</sup>の濃度を1 × 10<sup>-6</sup> Mと仮定して、Cd<sup>2+</sup>; CdCl<sup>+</sup>; CdCl<sub>2(aq)</sub>; CdOH<sup>+</sup>; CdO(s)のそれぞれの活量を計算した<sup>6)</sup>(図4(a))。[Cl<sup>-</sup>] = 1 × 10<sup>-6</sup> Mにおいては、CdCl<sup>+</sup>とCdCl<sub>2(aq)</sub>は、Cd<sup>2+</sup>の1000分の1以下であったが、[Cl<sup>-</sup>] = 0.1 Mでは、CdCl<sup>+</sup>とCdCl<sub>2(aq)</sub>は、Cd<sup>2+</sup>の100倍以上であった。

比較のためにCuについても同様の計算を行った(図4(b))。Cuについては、[Cl<sup>-</sup>] = 1 × 10<sup>-6</sup>、0.1 Mいずれの場合においても、CuCl<sup>+</sup>やCuCl<sub>2(aq)</sub>がCu<sup>2+</sup>を上回ることはなかった。



(a) Cdの錯イオン平衡

(b) Cuの錯イオン平衡

図4 精製水ベースおよび人工海水ベースでのCd、Cuの錯イオン平衡

人工海水では、99%以上のCdがCl<sup>-</sup>に取り囲まれた形態でありながら、PAPC型キレートは、それを十分に捕集する能力を持つ。すなわち、塩分による捕集阻害を受ける可能性は非常に低い。

以上、天然水や生態試料に加え、焼却灰溶出液についても、PAPC型キレート樹脂による重金属の濃縮および脱塩が可能であることが明らかとなった。

- 1) 高久雄一・工藤友華・木村盛児・林匠馬・太田郁子・長谷川英尚・植田真司, 分析化学, 51: 539-544 (2002)
- 2) 坂元秀之・山本和子・白崎俊浩・井上嘉則, 分析化学 55: 133-139 (2006)
- 3) 田宮さやか・吉永淳 (2008) 分析化学, 57:99-104
- 4) 渡辺信久・湯麗君・長野良啓・岸田修一 (2010) 第19回環境化学討論会講演論文集 840-841
- 5) Turner A; Martino M; Le Roux S M (2002) Environ Sci Technol 36:4578-4584
- 6) RockWare社 Geochemist's Workbenchに格納されているデータベース Thermo. v8. r6+. full を参照した