

キトサン被覆シリカゲルによるインジウムの吸着

前田 良輔・栗山 明子*

Adsorption of Indium by Chitosan Layer on Silicagel

Ryosuke MAEDA, Akiko KURIYAMA *

Abstract

Porous chitosan layer was immobilized on silica gel and the support was applied to metal ion adsorbent. Molecular weight of raw chitosan was calculated by viscosity method prior to use. The porous chitosan layer was formed using polyethylene glycol (PEG) as a porogen, then PEG was removed by methanol. The porous chitosan layer was crosslinked by epichlorohydrin and finally obtained by washing with ammonia solution and pure water. The support was identified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), elemental analysis(CHN), surface area and micro pore analyzer and scanning electron microscope (SEM). As to investigate the adsorption behavior of In^{3+} on the support (chitosilica), pH dependences and time course were studied. The adsorption isotherms of In^{3+} on chitosilica were well correlated with Langmuir equation, and obtained maximum adsorption capacity it was $53.8\mu\text{mol/g}$ -support. The desorption of In^{3+} from the support could carried out by control of pH, the desorption rate reached up to 71.5 % at pH2.3.

Key words : Chitosan, Silicagel, Metal ion uptake, Indium, Adsorption

1. 諸言

インジウムやレアアースに代表されるレアメタルは、家庭用品から産業機械に至るまで幅広く用いられている、現在のハイテク産業の根幹を支える必需品である。レアメタルの供給不足という課題に対し、資源の安定な確保のみならず、その二次資源使用が重要視されている。現在では主に廃棄された携帯電話やパソコン基板といった都市鉱山からレアメタルを回収し、溶解・分離・精錬することにより回収を行っているが、消費エネルギーが大きいことや、大量の有機溶剤を用いるためコストや環境の面でも課題が残されている^{1)~3)}。

キトサンはカニやエビなどの甲殻類の外骨格などに含まれるキチンを濃アルカリで脱アセチル化することで得られる。図1にはキチン、キトサン、セルロースの化学構造を示した。キトサンの構造はセルロースに類似しているが、分子内に遊離の一級アミノ基 ($-\text{NH}_2$) を有する高分子電解質であることから、食品廃棄物由来の生物資源として非常に有用である。またキチンとしての年間生合成量はセルロースに匹敵するとも言われ、およそ $10^9 \sim 10^{11}$ t/y とも推算されており、その機能と莫大な生合成量から高い潜在能力が期待されている。そのため、これまでキトサンについては様々な研究がなされており、その中でも金属キレート樹脂としての用途開発は主要な課題のひとつである。

本研究では、キトサンの多孔質層をシリカゲル上に固定化した金属捕集用担体を調製し、担体の評価を行った後、液晶電極などに用いられるレアメタルであるインジウムの吸着挙動および脱離挙動について検討した。

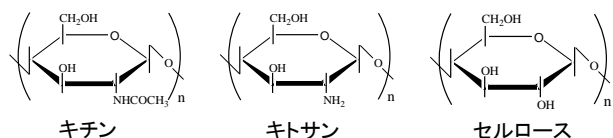


図1 キチン、キトサン、セルロースの化学構造

2. 実験方法

2.1 試薬

キトサンは大日精化工業(株)より脱アセチル化度 100% のものを提供頂き、事前にブレンダーを用いて粒径を調整したものを使用した。シリカゲルは Silicycle 社製の粒径 $40 \sim 63\mu\text{m}$ の破碎状カラムクロマトグラフィー用を希塩酸で前処理したものを使用した。ポリエチレングリコール (PEG #20000)、酢酸、メタノール、ジメチルスルホキシド (DMSO)、塩化インジウム、塩化ナトリウムはナカライテスク製、水酸化ナトリウム、エピクロロヒドリン、アンモニア水、インジウムの標準液は関東化学製のいずれも特級または一級試薬をさらなる精製をせずに用いた。

2.2 キトサンの分子量測定

キトサンの分子量測定は、ウベローデ型粘度計を用いた粘度法により算出した⁴⁾。4 M 尿素、0.1 M 塩化ナトリウムを含んだ 0.2 M 酢酸水溶液を溶媒として調製し、これにキトサンを $0.04 \sim 0.2$ g/dL の範囲で溶解させた試料を準備した。この試料溶液および溶媒を 25°C の恒温槽中に静置した粘度計に入れ、粘度計の標線間の流下時間をストップウォッチで測定した。いずれも 3 回測定を行い、その平均値を求めた。

2.3 シリカゲル上へのキトサンの固定化

シリカゲル上へ多孔質キトサン層の固定化は、以下に示すような Xi と Wu の方法⁵⁾を改良して行った。キトサン、PEG、1 M 酢酸をそれぞれ 2, 10, 88 wt% の割合で混合し、淡黄色透明な粘稠溶液を調製した。この溶液 200 mL とシリカゲル 100 g を混練し、一晚静置後、常温下で減圧乾燥した。乾燥後、メタノールで入念にデカンテーションしたものに 0.1 M NaOH-DMSO 溶液 1L を加え、 60°C 下で 1 時間攪拌した。これを減圧乾燥したものと 0.1 M NaOH / DMSO 溶液 1 L をセパラブルフラスコに入れ、攪拌翼を用いて攪拌しながら、1 mol 当量のエピクロロヒドリンを徐々に添加した。その後、 60°C で 24 時間反応させ、その反応物は純水で入念に洗浄後、0.85 M アンモニア水溶液中で 4 時間攪拌しながら処理した。これを純水で入念に洗浄し、凍結乾燥させたものを

*本校専攻科物質化学工学専攻

最終生成物であるキトシリカとした。得られた担体は走査型顕微鏡 (JEOL, JSM-6340F)、X 線光電子分光法 ((株)島津製作所 AXIS-Nova)、元素分析測定 (ヤナコ分析工業 CHN コーダー MT-5)、比表面積・細孔分布測定 (Quantachrome Instruments, NOVA1200e)を用いて評価した。

2.4 インジウムイオンの吸着特性

pH 依存性実験は次のように行った。キトシリカをそれぞれ 0.5 g ずつバイアル瓶にとり、pH 3~7 に調整した 70 ppm-In³⁺の 1 mol/L HCl-NH₃緩衝溶液 30 mLと共に、30 °Cの恒温槽中で 24 時間振とうした。ろ過を行った後、In³⁺濃度を原子吸光分析 (Analytic Jena 製 novAA.350)による定量、平衡 pH の測定を行い、吸着に対する最適平衡 pH を決定した。経時変化はキトシリカ 0.3g をバイアル瓶にとり、pH 5.0 の 1 mol/L HCl-NH₃溶液で調製した 50 ppm の In³⁺溶液 30 mL を加え、30°Cの恒温槽中で 5 分~ 48 時間の様々な時間において振とう後、前述と同様に In³⁺濃度を決定した。吸着等温線の作成は、キトシリカ 0.5 g をバイアル瓶にとり、pH 5.0 の 1 mol/L HCl-NH₃溶液で調製した 5~ 500 ppm の様々な濃度の In³⁺溶液 30 mL を加え、30 °Cの恒温槽中で 24 時間振とう後、同様に In³⁺濃度を決定した。

2.5 インジウムイオンの脱離特性

キトシリカに対して最適な吸着条件下で In³⁺を吸着させた担体を回収し 50°Cで減圧乾燥を行った。この In³⁺吸着担体 0.5g をスクルー瓶にとり、pH 0.5~4.5 の様々な pH の 1 mol/L HCl-NH₃溶液 30 mLと共に、30°Cで 24 時間振とうした。ろ過を行った後、In³⁺濃度を原子吸光分析による定量し、平衡 pH の測定を行い、脱離に対する最適平衡 pH を決定した。

3 結果と考察

3.1 キトサンの分子量測定

キトサンの平均分子量は図 2 に示した極限粘度 $[\eta]$ と濃度 C との関係から、 $C \rightarrow 0$ に外挿して得られる切片から $[\eta]_{C=0}$ を用いて式(1)に示した Mark-Houwink-Sakurada の式により算出した。

$$[\eta]_{C=0} = K \cdot M^a \quad (1)$$

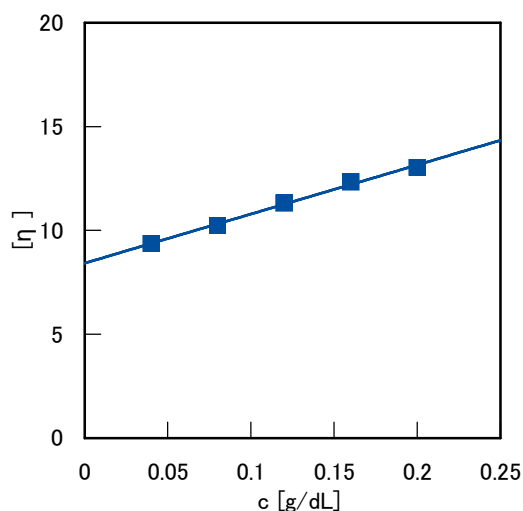


図 2 キトサンの分子量算出における $[\eta]$ と c の関係

ここで、 M は分子量、 K および a は高分子、溶媒、温度に依存する定数であり、本実験条件ではそれぞれ 8.93×10^{-4} 、0.71

である⁴⁾。図 2 より明らかなように、良好な直線関係を示しており、この切片である $[\eta]_{C=0} = 8.43$ より、使用したキトサンの粘度平均分子量は 4.0×10^5 であった。一般的なキトサンの分子量は $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ とされており、今回得られた粘度平均分子量が妥当であると考えられる。

3.2 シリカゲル上へのキトサンの固定化

調製した担体(キトシリカと呼ぶ)の色調は調製前の白色から淡黄色へと変化した。また、シリカゲルに対する収率は 77.8%であった。得られたキトシリカは SEM、XPS、元素分析測定(CHN)、比表面積・細孔分布測定により評価した。図 3

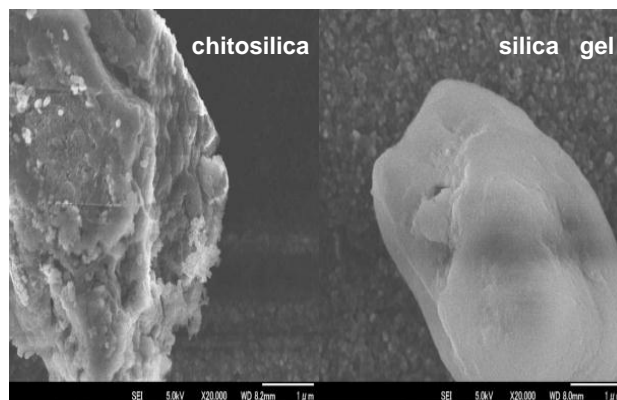


図 3 キトシリカおよびシリカゲルの SEM 画像

表 1 XPS の測定結果

	Atomic concentration[%]	
	silicagel	chitosilica
N1s	0.26	3.96
C1s	0	29.54
Si2p	32.47	19.02
O1s	67.27	47.47

はシリカゲルおよびキトシリカの SEM 画像である。いずれの画像も 20,000 倍のものであり、平滑な表面状態のシリカゲルに比べ、キトシリカの表面は物質の付着による凹凸が確認された。表 1 はシリカゲルおよびキトシリカの XPS 測定結果をまとめたものである。XPS の結果では、シリカゲルはその構造からも明らかなように大半を Si と O が占めるのに対し、キトシリカは N 原子の大幅な増加と新たに C 原子が観測されており、一方 Si および O の存在比が小さくなっていることが分かった。これより、シリカゲル上へのキトサンの固定化が明らかとなった。CHN 分析においては秤取量 (1958 μ g) のうちそれぞれ H (1.05 wt%), C (3.62 wt%), N (0.57 wt%), 残渣 (85.19 wt%)という結果を得た。キトシリカの構造上残渣は Si であると考えられるため、H、C、N のみの比を確認したところ、担体に付着していたと考えられる H₂O の H が過剰に検出されてはいたが、キトサンの基本骨格から算出した理論値とほぼ一致した。図 4 は BET 測定を行った結果である。比表面積はシリカゲルが 390.8 m²/g、キトシリカが 211.4 m²/g となりキトサンの被覆により 54%まで減少した。また細孔径に大きな変化

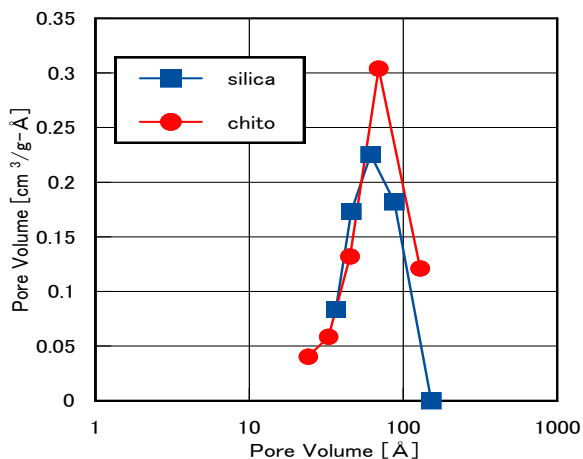


図4 キトシリカおよびシリカゲルの細孔分布測定

が観測されなかったため、シリカゲル上に固定化されたキトサン層の厚さは比較的小さなものであることが考えられる。

3.3 インジウムイオンの吸着特性

図5にキトサン上へのIn³⁺の吸着におけるpH依存性を示す。

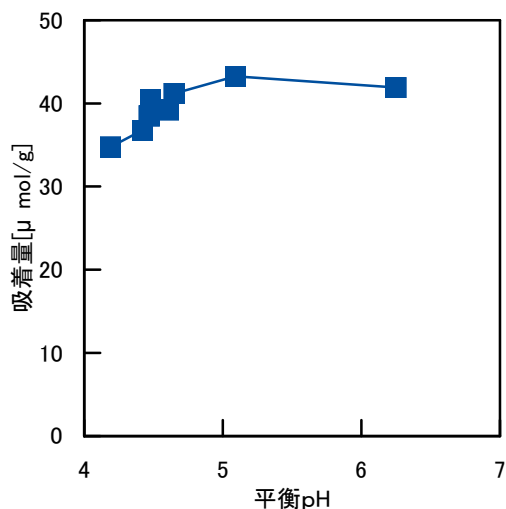


図5 キトシリカへのIn³⁺の吸着に及ぼす平衡pHの影響

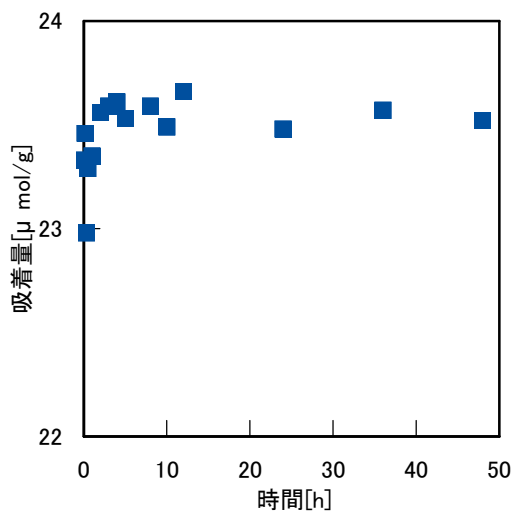


図6 キトシリカへのIn³⁺の吸着における経時変化

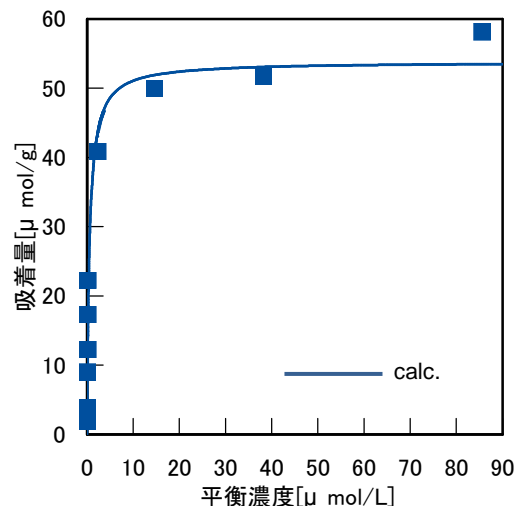


図7 キトシリカへのIn³⁺の吸着等温線

平衡 pH が大きくなるにつれて吸着量が増大し、平衡 pH 5.1 の時に最大の吸着量を示した。これはキトサンのアミノ基に対する In³⁺とプロトンの競争的な吸着のためである。平衡 pH の低い領域ではアミノ基のプロトン化による In³⁺の遊離のために吸着量の低下がみられ、平衡 pH の高い領域でみられた吸着量の低下は In³⁺が水酸化物を形成したことが原因であると考えられる。図6はキトシリカのIn³⁺の吸着における経時変化である。この結果より、約10時間で吸着平衡に達することが分かった。これまでの本研究室において調べられた銅イオンにおける経時変化からも約10時間と同様の結果を得ている⁶⁾。図7はキトシリカへのIn³⁺の吸着等温線である。実線は式(2)に示したLangmuirモデルに対してDelta Graph ver. 5.4.5a.jで回帰計算した計算線である。今回得られた吸着等温線はLangmuirモデルへの良好な相関が得られた。吸着等温線の形状から吸着質であるIn³⁺イオンと吸着剤であるキトシリカ間の親和性が非常に高いため、平衡濃度が極めて低濃度の領域でもIn³⁺イオンはほとんどがキトシリカに吸着され、溶液中にはほとんど検出されておらず、そのため得られた吸着等温線の初期部分はほとんど垂直に近い。一般にこのような形状の吸着等温線を示す例としては、高分子の吸着、極性吸着剤へのイオン性界面活性剤の吸着、ベンゼンからのステアリン酸の金属粉への吸着などがある⁷⁾。またフィッティング結果より得られた最大吸着量は53.8μmol/g-supportであった。ここで、Qは吸着量、Q_{max}は最大吸着量、Kは吸着平衡定数、Cは平衡濃度である。キトシリカへの銅イオンの吸着の場合⁶⁾、最大吸着量が251.8 μmol/g-supportであったため、銅に比べて著しく吸着量が減少している。これはインジウムの配位数やイオン半径によるところが大きく、銅が四配位に対してインジウムは六配位であり、キトサンのアミノ基に対しては立体的な障害も大きく、吸着量が減少したと考えられる。

$$Q = \frac{Q_{max}KC}{1 + KC} \quad (2)$$

3.4 インジウムイオンの脱離特性

キトシリカからのIn³⁺の脱離率を図8に示すように、平衡pHが低い領域で高く、pH 2.3の時71.5%と最大であった。この

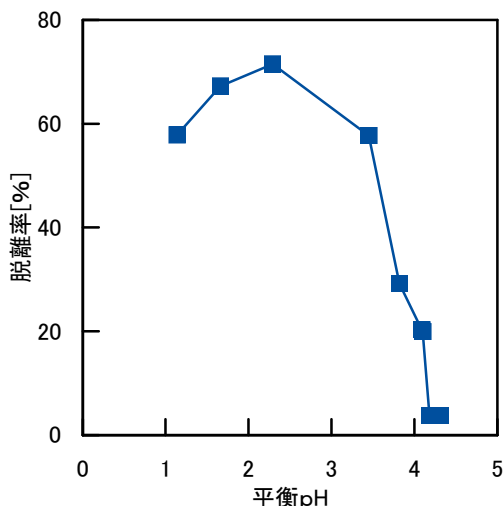


図 8 キトシリカからの In^{3+} の脱離における pH 依存性

ことは吸着における pH 依存性実験の結果である、平衡 pH の低い領域で生じる吸着量低下からも明らかである。また、pH 1 付近で見られる脱離率の低下は、プロトン化したアミノ基が過剰の塩酸中で生成したインジウム・クロロ錯体とイオン結合したためであると考えられる。このインジウム・クロロ錯体の形成は脱離率が 100% に達しなかった原因の 1 つとしても考えられるため、今後脱離率の向上を目指すためには緩衝溶液の影響も視野に入れる必要があると考えられる。また以上より、吸着における pH 依存性の結果とも整合性があることが分かった。

4. 結言

あらかじめ分子量を明らかにさせたキトサンを、シリカゲル

上に固定し金属捕集担体を調製した。得られた担体を SEM、XPS、元素分析(CHN)、比表面積・細孔分布測定により表面状態の確認した。調製した担体を用いて最適な pH および経時変化で In^{3+} の吸着等温線の作成を行った。得られた結果を Langmuir モデルの計算線にあてはめると良好な相関が得られた。また、その最大吸着量は $53.8 \mu\text{mol/g-support}$ となった。次に、 In^{3+} を吸着させたキトシリカからの脱離は、低 pH 領域で起こり、pH 2.3 の時脱離率 71.5 % と最大であった。

謝辞

本研究において、SEM 観察、XPS、元素分析では九州工業大学大学院横野照尚教授ならびに九州工業大学機器分析センターに懇切丁寧にご指導頂きました。また、比表面積・細孔分布測定については本学松嶋茂憲教授、小畑賢次准教授にご指導いただきました。キトサンは大日精化工業(株)よりご提供頂きました。また、本研究の一部は本校における平成 22 年度教育・研究プロジェクト経費により行われました。ここに記して謝意を表します。

引用文献

- 1) 日経ビジネス, 1.10 号 (2011)
- 2) 岡部徹, 現代化学, No. 448, 16 (2008)
- 3) 岡部徹, 化学工学, 74, 102 (2010)
- 4) キチン・キトサン研究会編, キチン・キトサン実験マニュアル, 技報堂出版, 61-67 (1991)
- 5) F. Xi and J. Wu, *Journal of Chromatography A*, 1057, 41 (2004)
- 6) 前田良輔他, 北九州工業高等専門学校研究報告, 44, 87 (2011)
- 7) 近藤精一他, 吸着の科学 第2版, 丸善株式会社, 112(2001)

(2011 年 11 月 7 日 受理)