

メソポーラスシリカの有害金属吸着特性に関する研究

笹木 哲也* 嶋田 一裕* 田畑 裕之*

近年，土壤や電子部品などに含まれる有害物質を規制する動きが強くなっており，簡単，短時間に有害物質を測定できる簡易型分析装置や可搬型分析装置の開発が進んでいる。しかし，これらの分析装置は大型の装置に比べ低感度の場合が多く，液体試料については固相抽出法による分析成分の濃縮処理を利用しているのが実情である。一方，メソポーラスシリカは数 nm の細孔が規則配列している材料で，比表面積が大きく，有機基の導入により細孔表面の吸着特性を制御できることから，吸着材料としての利用が期待できる。本研究では，チオール基，スルホン基を導入したメソポーラスシリカの鉛吸着特性を評価し，高感度分析のための固相抽出材料への利用を検討した。

キーワード：メソポーラスシリカ，有害物質，固相抽出

Adsorption Properties of Toxic Metals on Mesoporous Silica

Tetsuya SASAKI, Kazuhiro SHIMADA and Hiroyuki TABATA

Recently, regulations concerning hazardous substances in soil, electrical and electronic equipment etc., have become extensive and strict. This recent tendency promotes the development of a portable analyzer for toxic materials. However, the sensitivity of portable analyzers is low and most of these analyzers require a concentration process using a solid-phase extraction method. Mesoporous silica, consisting of ordered nano-sized pores, has a large specific surface area. The adsorption property of the surface of mesoporous silica can be controlled through the modification of organic groups. In this study, we evaluated the lead adsorption property of mesoporous silica using the thiol and sulfonic groups. We then tried to concentrate a lead aqueous solution with mesoporous silica in order to estimate its capacity as a solid-phase extraction material.

Keywords : mesoporous silica, toxic metal, solid-phase extraction

1. 緒 言

国内では土壤の有害物質汚染を取り締まる土壤汚染対策法の施行(2003 年)，海外では欧州において電子部品の有害物質含有量を規制する RoHS 規制の施行(2006 年)など，近年，土壤や電子部品などに含まれる有害物質を規制する動きが強くなっている。このため，簡単，短時間に有害物質を測定できる簡易型分析装置や可搬型分析装置の開発が進んでいる。一方，2005 年に東京都が「土壤汚染調査における簡易で迅速な分析技術」の公募を開始するなど，自治体も簡易分析の普及に積極的である。しかし，簡易型装置は大型の装置に比べ低感度の場合が多く，液体試料については固相抽出法による分析成分の濃縮処理をする必要がある。固相抽出材料にはイオン吸着性を表面に付与した樹脂が一般的に用いられているが，有害物質の規制が強化

される中，より高濃度に濃縮できる固相抽出材料の開発が求められている。

一般的に，メソポーラスシリカは数 nm の細孔が規則配列している材料で，有機基の導入により細孔表面の吸着特性を制御できる(図 1)。我々はこれまでに，有機基を修飾したメソポーラスシリカを合成し，X線回折法と透過型電子顕微鏡観察，比表面積/細孔分布

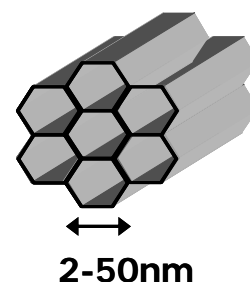


図1 メソポーラスシリカの拡大イメージ

* 化学食品部

測定により構造を評価した結果、合成したメソポーラスシリカは数 nm の細孔が規則配列し、比表面積が大きく、吸着材料に適していることを示した¹⁾。しかしながら、メソポーラスシリカを分析用濃縮材料に利用するためには、有害金属の吸着、脱着の切替を pH 調整で行えるように改良しなければならない。そこで、本研究では、チオール基およびスルホン基の有機基を導入したメソポーラスシリカを合成し、有害金属である鉛の吸脱着特性の pH 依存性を評価した。さらに、鉛濃縮用のカラムを試作して濃縮特性を評価することで、固相抽出材料への利用を検討した。

2. 実験

2.1 メソポーラスシリカの合成

メソポーラスシリカ(以下 MP-none)およびチオール基導入メソポーラスシリカ(以下 MP-SH)、スルホン基導入メソポーラスシリカ(以下 MP-SO₃H)の合成は文献²⁾の方法に準じた。詳細は次項に示す。

2.1.1 MP-none の合成

蒸留水 50mL、エタノール 50mL の混合溶液中に 28% アンモニア水を 13mL、N-Cetyl-N,N,N-trimethylammonium Bromide(東京化成工業(株)製)を 2.4g 加えて攪拌した。Tetraethyl Orthosilicate(以下 TEOS、和光純薬工業(株)製)3.8g を滴下して加えると無色沈殿が生成し、常温で 2 時間攪拌した後に沈殿をろ過した。得られた粉末を 1N 塩酸エタノール溶液に加え、3 時間加熱還流した。放冷後、ろ過、アセトン洗浄、乾燥し、無色粉末を得た。

2.1.2 MP-SH の合成

MP-none の合成と同様の方法で行い、MP-SH は TEOS の代わりに(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane (東京化成工業(株)製)と TEOS の 1:5 混合溶液を、MP-CN は TEOS の代わりに 4-(Triethoxysilyl) butyronitrile(東京化成工業(株)製)と TEOS の 1:5 混合溶液を用いた。

2.1.3 MP-SO₃H の合成

メタノール 75mL、35%過酸化水素水 21mL の混合溶液中に MP-SH 1.5g を加えて常温で 24 時間攪拌し、沈殿をろ過で回収した。得られた沈殿を 0.1M 硫酸水溶液 75mL に加え、常温で 4 時間攪拌した。その後、ろ過、エタノール洗浄、乾燥し、無色粉末を得た。

2.2 メソポーラスシリカの構造評価

2.2.1 X線回折

メソポーラスシリカの細孔の構造及び周期性を評価するため、粉末X線回折測定((株)マック・サイエンス製, SRAM 18XHF)を行った。

2.2.2 X線光電子分光分析

メソポーラスシリカ内の有機基の存在を確認するため、X線光電子分光分析計(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製, シグマプローブ)による定性分析を行った。

2.3 有害金属の吸着、濃縮特性評価

2.3.1 吸着特性評価

合成材料の鉛吸着能の pH 依存性を評価するため、pH 1 から pH7 域での鉛 5ppm 水溶液の吸着評価試験を行った。合成したメソポーラスシリカ 20mg と鉛 5ppm 水溶液(硝酸とアンモニアで pH 1-7 に調整)20mL を混合し、1 時間振盪した処理液の鉛濃度を ICP 発光分光分析計(日本ジャーレラルッシュ(株)製, IRIS Advantage/SSEA)で定量した。

次いで、pH 3 で高い吸着特性を示した MP-SO₃H については、市販吸着材(スルホン基修飾樹脂)との吸着容量を比較した。吸着剤 20mg、pH3 の鉛 100ppm 水溶液 20mL を混合し、1 時間振盪した後、処理液の鉛濃度を定量した。処理前後の鉛濃度から吸着材へ吸着した鉛の量を求め、吸着材 1g あたりに吸着する鉛の量を算出した。



図2 試作カラム

2.3.2 濃縮特性評価

MP-SO₃H による鉛の濃縮特性を評価するため、MP-SO₃H を充填した固相抽出用カラムを試作し、鉛濃縮

能を評価した。MP-SO₃H 200mg をガラス管に詰め(図2)、鉛の 20 倍、および 100 倍濃縮を試みた。すなわち、pH 3 の鉛 5ppm 水溶液 100mL、および 500mL を送液した後、3N 硝酸水溶液の抽出液 5mL を送液し、抽出液の鉛の濃度を定量した。

3. 結果と考察

3.1 メソポーラスシリカの構造評価

3.1.1 X線回折

粉末X線回折パターンを図3にパターンピークのd値を表1に示す。粉末X線回折パターンから合成試料の細孔の規則構造に由来するピークを確認した。本ピークのd値は試料の「細孔径+細孔壁」の周期構造に相当し、MP-noneは3.7nm、MP-SHは3.3nm、MP-SO₃Hは3.2nmであった。3試料とも3.5nm前後の微細な細孔を持つことが確認された。

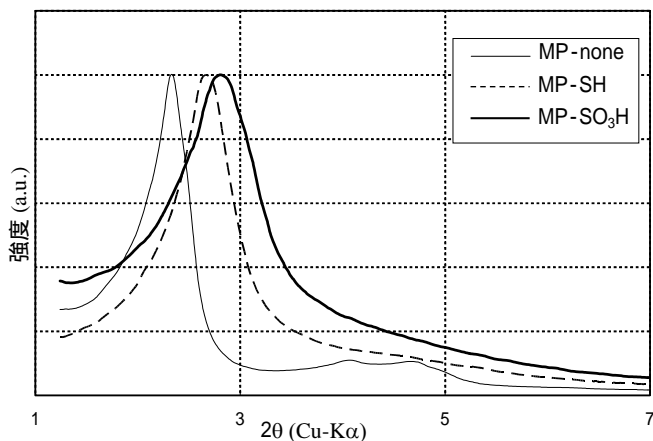


図3 X線回折スペクトル

表1 粉末X線パターンピークのd値

試料名	d 値 (nm)
MP-none	3.7
MP-SH	3.3
MP-SO ₃ H	3.2

3.1.2 X線光電子分光分析

MP-SHとMP-SO₃HのX線光電子分光分析スペクトルを図4,5に示す。MP-SHからはS-Hの結合エネルギーに相当する164eVのピークが検出され、チオール基の存在が確認された。また、MP-SO₃HからはS-Hの結合エネルギーである164eVとO₃S-Hの結合エネ

ルギーに相当する169eVのピークが検出された。これにより、MP-SO₃Hにはチオール基とスルホン基が混在していることが確認された。164eVと169eVのピーク面積が同程度であることから、MP-SO₃Hに存在するチオール基とスルホン基の割合は50%ずつであると推定される。

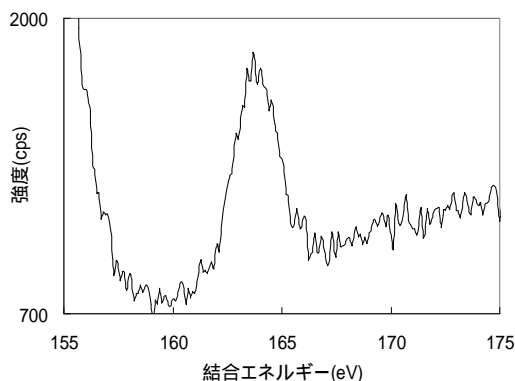


図4 MP-SHのX線光電子分光分析スペクトル

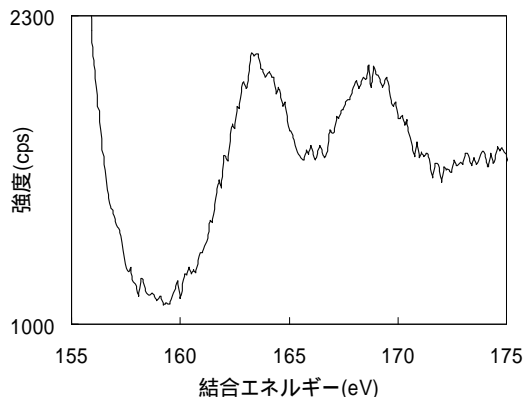


図5 MP-SO₃HのX線光電子分光分析スペクトル

3.2 有害金属の吸着、濃縮特性評価

3.2.1 吸着特性評価

MP-none, MP-SH, MP-SO₃Hの鉛吸着能のpH依存性を図6に示す。MP-noneは変化させたpH域で鉛の吸着が確認されないことが判った。MP-noneは有機基を修飾しておらず、メソポーラスシリカの骨格構造であるシリカだけでは鉛を吸着しないことが判った。これに対し、MP-SHはpH 0-4域で吸着が確認されず、pH 4以上でpH上昇に伴い吸着量が増加し、pH6-7域で吸着率100%近くとなった。MP-SHに修飾されているチオール基が、pH上昇に伴い鉛を吸着したものと考えられる。また、MP-SO₃HはpH 0-1では吸着が確

認められず、pH 2-4 域で高い吸着特性を示し、pH 5 以上は吸着率 60%前後で横ばいであった。MP-SO₃H に修飾されているスルホン基が pH 2-4 域で高い吸着特性を示したものと考えられる。

MP-SH と MP-SO₃H は pH 依存型の明瞭な吸着特性変化を示した。MP-SH は吸着を pH 4-6、脱離を pH 0-4 で行い、MP-SO₃H は吸着を pH 2-4、脱離を pH 0-1 で行うことで、濃縮材料としての利用の可能性が期待できる。通常、有害金属の分析液は酸性であり、中性、アルカリ性水溶液では金属イオンの溶解性が悪くなることを考慮すると、MP-SO₃H を用いて濃縮処理を行うことが最適と判断できる。

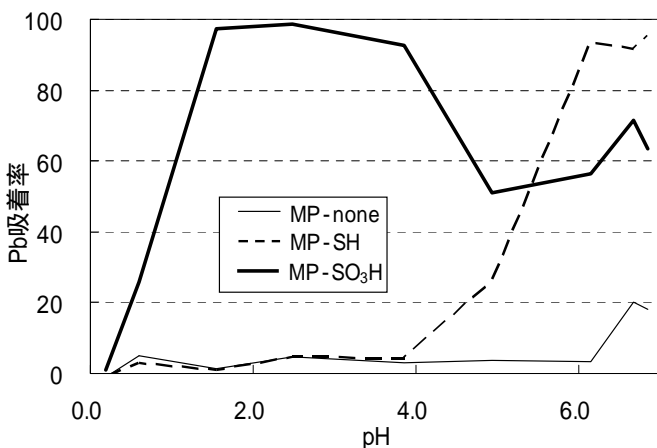


図6 合成材料の鉛吸着能のpH依存性

MP-SO₃H と市販吸着材(スルホン基修飾樹脂)の pH 3 条件下における鉛吸着容量の比較結果を表 2 に示す。それぞれの吸着材 1 g あたりに鉛 58mg, 16mg を吸着し、スルホン基修飾試料は市販材料より 3.6 倍高い吸着容量を示した。数ナノメートルの細孔を持つメソポーラスシリカは比表面積が大きいいため、樹脂製の市販材料よりも多くの鉛を吸着したものと考えられる。

表2 MP-SO₃Hと市販吸着材料の吸着容量

	鉛濃度(ppm)		吸着量 mg/g
	初濃度	残留濃度	
MP-SO ₃ H	100	42	58
市販吸着材料	100	64	16

3.2.2 濃縮能評価

試作カラムによる MP-SO₃H の濃縮試験結果を表 3 に示す。pH 3 条件下で鉛 5ppm の水溶液 100mL を濃

縮処理することで、濃度が 20 倍の鉛 100ppm の水溶液 5mL が得られた。また、鉛 5ppm の水溶液 500mL を濃縮処理することで、濃度が約 100 倍の鉛 509ppm 水溶液 5mL が得られた。また、前述の実験で MP-SO₃H の鉛吸着容量が 58mg/g であることから、同様の濃縮実験条件下では理論上は 5ppm 鉛水溶液を 400 倍以上の濃度に濃縮することも可能と考えられる。

表3 MP-SO₃Hの鉛濃縮能

	処理前	処理後	濃縮倍率
100mL 5mL	5ppm	100ppm	20 倍
500mL 5mL	5ppm	509ppm	102 倍

4. 結 言

- (1)チオール基およびスルホン基を導入したメソポーラスシリカを合成し、X 線回折分析、X 線光電子分光分析により、細孔構造、有機基の存在を確認した。
- (2)スルホン基を導入したメソポーラスシリカは pH 2-4 域で、チオール基を導入したメソポーラスシリカは pH 4-6 域で、鉛を効率よく吸着した。
- (3)スルホン基を導入したメソポーラスシリカは、pH3 における鉛の吸着容量は、市販の吸着材料(スルホン基修飾樹脂)よりも 3.6 倍高く、58mg/g であった。
- (4)スルホン基導入メソポーラスシリカを充填した試作カラムで、5ppm 鉛水溶液を 100 倍濃度に濃縮可能であることを確認できた。吸着容量の範囲でさらに濃縮が可能と考えられた。

参考文献

- 1) 笹木哲也, 嶋田一裕, 田畑裕之. メソポーラスシリカの合成と鉛吸着特性. 石川県工業試験場研究報告, 2007, no. 56, p.69-74.
- 2) V. Ganesan, A. Walcarus. Surfactant Templated Sulfonic Acid Functionalized Silica Microspheres as New Efficient Ion Exchangers and Electrode Modifiers. Langmuir. 2004, vol. 20, no. 5, p. 3632-3640.