

水質保全をめざす革新的濃縮・スマートデバイス融合型

コントロールシステムの開発

加藤 健* 永島 佑樹* 間中 淳** 横田 優貴**

1. はじめに

日本における金属の歴史をふまえると、例えば金は8世紀のはじめの記録から登場し、東大寺の仏像で金めっきが用いられたのは有名である¹⁾。金属の恩恵に基づく人類の発展は広がっていったが、1950年代以降に生じた環境問題は、重金属を含む工業排水等の人工的な環境汚染源に基づくものが主であった。こうした状況から環境省では、人の健康の保護に関する環境基準として、カドミウムや全シアン、鉛、6価クロム等の基準値を定め、環境保全を進めている。これらの基準値への管理に向けて、ICP-MSをはじめとする機器分析が用いられるが、比較的安価に対処することができる比色分析も多く用いられている。現場で評価を行うための簡易目視比色キットが市販され²⁾、比色分析による定量に関する応用研究も進んできている³⁻⁵⁾。現場での測定という意味で可能性は広がってきているものの、感度および操作性に課題を有している。そこで本研究では、溶液を加えるだけで高倍率濃縮を可能とする均一液液抽出、高感度な迅速画像処理を可能とするスマートフォン等のスマートデバイスを融合した現場ニーズに即したシステムを開発する。

2. 目的

本研究では、6価クロムをはじめとする重金属を対象とした均一液液抽出(高倍率濃縮)、スマートデバイス計測(簡易計測)を融合した計測システムの確立をめざす。本年度は、均一液液抽出による6価クロムの抽出系の検討を行った。

3. 研究内容

3.1 重金属と簡易目視計測

重金属は、低濃度でも人体に悪影響を及ぼすものである。重金属の一例として6価クロムに注目すると、近年国内外で汚染事例は発生してしまっている。日本の水質基準では、6価クロムは 0.05 mgL^{-1} 以下と基準値が設定されている。こうした状況への対応として、現場で濃度をモニタリングすることができる簡易目視比色キットが市販されている。この簡易目視比色キットは現場で迅速に対応することができるが、上記の水質基準値付近において標準色との判別は色が薄いため困難なことが多い。測定可能と言われている濃度範囲においても課題を有すると言える。

3.2 均一液液抽出

金属の分離・濃縮に広く用いられる溶媒抽出法では、水相と有機相との間に接触界面が存在するため、機械

的な振り混ぜにより接触界面を大きくし、抽出を促す。これに対し、均一液液抽出法は、均一溶液に溶液を加えるだけで微小体積の液体析出相へ対象物を高倍率濃縮(数百倍程度)することができる⁶⁻⁸⁾。均一液液抽出およびスマートデバイス融合型システムの概念図を図1に示す。これにより計測における感度不足をカバーし、スマートデバイスでの計測につなげていくことを想定している。

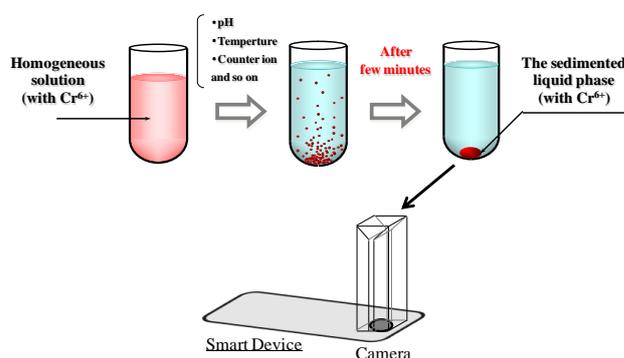


図1 均一液液抽出とスマートデバイス計測

本実験において以下の手順で実験を行った。6価クロムをジフェニルカルバジドで錯形成させた溶液に対して、2-プロパノールとフタル酸ジメチルの均一混合溶液を加え、相分離を行った。得られた微小体積の液体析出相に対して評価を行った。

4. 研究結果と考察

4.1 抽出系の検討

均一液液抽出は抽出対象物に応じて様々な抽出系を選択することが可能である。6価クロムを抽出するために、まずpH依存均一液液抽出を行ったが、抽出後上澄み溶液に6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体自身の呈色が残っていた。これよりpH依存均一液液抽出では抽出困難であることがわかった。次に疎水的環境場である液体析出相を形成することができる三成分系均一液液抽出を用いることとした。水/酢酸/クロロホルムの三成分系均一液液抽出を用いて抽出を行い、析出相は6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体の呈色がなされていた。三成分系均一液液抽出により抽出できる可能性が見出されたため、本検討で用いることとした。本系は三成分溶媒間の溶解度差を利用して迅速に濃縮することが可能である。上記のようにクロロホルムを用いた報告等が存在するが⁹⁾、現場での抽出を想定すると環境負荷が小さい抽出系を選択する必要がある。これより本実験では、比重等が異なる各種溶

媒を検討した結果、水/2-プロパノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出を用いることとした。図2に示したとおり、良好に抽出が可能であることがわかった。析出相のみに6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体の呈色が確認できる。



図2 6価クロムの三成分系均一液液抽出

4.2 6価クロムの均一液液抽出

4.1に示した三成分系均一液液抽出により6価クロムへの検討を進めた。良好な相分離はなされるものの、抽出率に改善の余地があった。水/2-プロパノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出で得られる疎水的環境場である液体析出相は、抽出対象物である6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体に電荷を有していると抽出しづらくなる。このため、6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体の電荷を打ち消す必要がある。そこで、アニオン系界面活性剤のひとつであるドデシル硫酸ナトリウムを添加することで析出相へ高効率に抽出することができることがわかった。

水/2-プロパノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出に加えて、6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体の電荷を打ち消すためのドデシル硫酸ナトリウムを用いて検討した結果、88%の高抽出率が得られることがわかった。濃縮倍率は以下のとおり119倍の高濃縮倍率が確認された。

$$\begin{aligned} \text{濃縮倍率} &= \\ &(\text{水相の体積 : mL}) / (\text{析出相の体積 : mL}) = \\ &27.4 / 0.230 = 119 \text{ (倍)} \end{aligned}$$

5. まとめ

三成分系均一液液抽出による6価クロムの抽出の基礎検討を行った。

- 6価クロムを抽出するにあたって最適な抽出系を探索した。pH依存均一液液抽出では抽出が困難であったが、三成分系均一液液抽出を用いることで抽出できる可能性が示された。現場での抽出を想

定して検討を進めた結果、水/2-プロパノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出を用いることで良好な相分離がなされた。

- 水/2-プロパノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出において形成される疎水的環境場である液体析出相に6価クロムを抽出するためには6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体の電荷を打ち消す必要があった。ドデシル硫酸ナトリウムを用いることで析出相へ抽出することが可能となった。88%の高抽出率、119倍の高濃縮倍率で6価クロムが抽出可能であった。

本研究により、溶液を加えるだけのシンプルな手順で良好に6価クロムを抽出可能であることがわかった。今後は他の重金属への検討やスマートデバイス計測への応用が期待される。

6. 参考文献

- 1) 下沢隆, 田矢一夫, 吉田俊久: 身のまわりの化学 (2009).
- 2) 株式会社共立理化学研究所ホームページ, <http://kyoritsu-lab.co.jp/seihin/list/packet/est/index.html>.
- 3) M. A. Zaitoun: International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol. 85, pp. 399-407 (2005).
- 4) J. Wang, B. Xue: Analytical Sciences, vol. 22, pp. 1233-1236 (2006).
- 5) L. F. Tian, D. S. Zou, Y. C. Dai, L. L. Wang, W. Gao: Analytical Methods, vol. 9, pp. 4471-4475 (2017).
- 6) T. Kato, S. Igarashi, Y. Ishiwatari, M. Furukawa, H. Yamaguchi: Hydrometallurgy, vol. 137, pp. 148-155 (2013).
- 7) T. Kato, S. Igarashi, O. Ohno, S. Saito, R. Ando: Journal of Environmental Protection, vol. 7, pp. 277-286 (2016).
- 8) T. Kato, S. Saito, S. Oshite, S. Igarashi: Environment and Natural Resources Research, vol. 7, pp. 44-51 (2017).
- 9) S. Igarashi, T. Arai, T. Kawakami: BUNSEKI KAGAKU, vol. 43, pp. 1183-1188 (1994).

7. 謝辞

本研究は、環境省の環境研究総合推進費(課題番号5RF-1701)の支援を受けて実施した成果である。ここに記して感謝の意を表す。