

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 18 日現在

機関番号：12501
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21360376
 研究課題名（和文）迅速吸着性と易燃性を兼ね備えた固相抽出用ポリマーブラシ搭載多孔性シートの開発
 研究課題名（英文）Development of Solid-Phase Extraction Porous Sheets Containing Polymer Brush Capable of High-Rate Adsorption and Easy Combustibility
 研究代表者 齋藤 恭一 (Kyoichi Saito)
 千葉大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：90158915

研究成果の概要（和文）：放射線グラフト重合法を利用して、微量分析の前処理に用いる、酸性の抽出試薬を担持した固相抽出材料を作製した。多孔性高分子シートの内部孔の表面に高分子鎖を取り付け、そこへ抽出試薬を担持して、金属イオンを高速で捕捉する仕組みをもつ材料を得た。海水中の希土類の定量に適用した。

研究成果の概要（英文）：An octadecylamino-group-introduced polymer chain grafted onto a porous sheet was impregnated with an acidic extractant. The extractant-impregnated porous-disk-packed cartridge was found to be applicable to the preconcentration of trace amounts of lanthanides in a multielement solution prior to their measurement by inductively coupled plasma mass spectrometry.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	12,600,000	3,780,000	16,380,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：多孔性シート，放射線グラフト重合法，接ぎ木高分子鎖，疎水性リガンド，抽出試薬，担持，金属イオン，吸着分離

1. 研究開始当初の背景

病院，研究機関，および原子力施設から発生する放射性廃棄物を安全かつ効率的に処分するために，数多くの廃棄物試料を分析し，処分対象廃棄物の総放射エネルギーを推算する必要がある。このため，半減期や濃度の異なる複数の放射性核種を正確にしかも迅速に測定することが必須である。分析工程のうち，

測定前処理として重要な化学分離は，特に多くの時間と労力を要することから，その迅速化が急務となっていた。

化学分離材料として，従来用いられている「イオン交換樹脂」や「抽出クロマトグラフィー用樹脂」は，イオン交換基の導入や抽出試薬の担持によって多孔性高分子ビーズに金属選択性を与えたものである。これらの従

来材料には、試料溶液を高速で通液すると、樹脂内部に存在するイオン交換基や抽出試

証することが本研究の目的である。

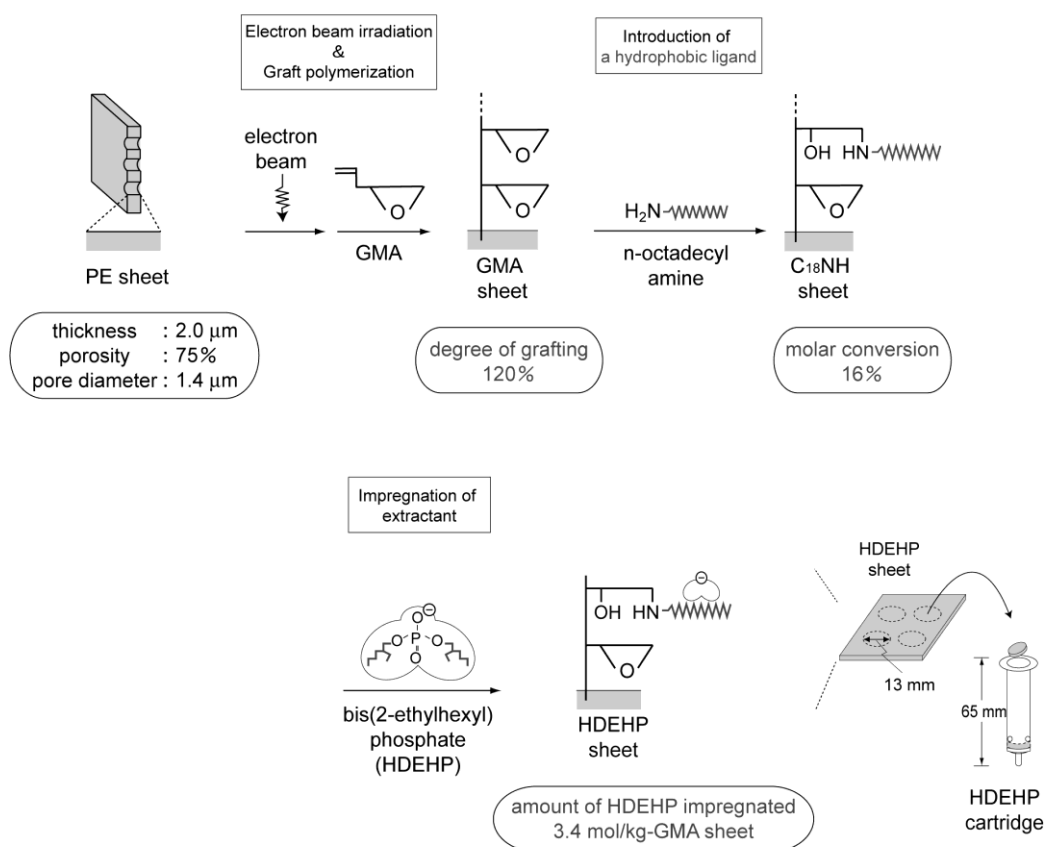


図1 酸性抽出試薬 HDEHP を多孔性シートへ担持する経路

薬まで、試料溶液中のイオンが到達できずにカラムから流出し回収率が低下するという欠点があった。この欠点を克服するために、本研究では、多孔性高分子シートを出発材料にして固相抽出材料を作製し、分析プロトコルの作成までを提示する。

2. 研究の目的

本研究では、「分離操作に時間がかかる」「使用済み樹脂を焼却できない」といった従来技術の欠点を一挙に解決できる材料を開発する。ポリエチレン製多孔性シートの内部細孔表面に疎水性基をもつグラフト高分子鎖（以下、ポリマーブラシと呼ぶ）を付与し、そこへさまざまな抽出試薬を担持固定する手法を確立する。得られたシートの細孔に金属イオン水溶液を透過させることによって、金属イオンの拡散物質移動抵抗を無視できるほどに小さくできるため、従来材料に比べて、吸着速度は飛躍的に向上する。こうした仕組みを達成できる“抽出試薬担持ポリマーブラシ搭載多孔性シート”を、カートリッジに充填して固相抽出材料とし、その材料の金属イオンの迅速吸着性を実

3. 研究の方法

“抽出試薬担持ポリマーブラシ搭載多孔性シート”の作製工程は次の4段階からなる。まず、ポリエチレン製多孔性シート（細孔の平均径 $2 \mu\text{m}$ 、細孔の体積比率 75%、膜厚 1.4 mm）を基材に用いて、まず、電子線照射によってラジカルを基材につくる。つぎに、エポキシ基をもつモノマー（ここでは、グリシジルメタクリレート）をグラフト（接ぎ木）重合する。さらに、付与したポリマーブラシ中に疎水性基としてアルキルアミノ基を導入する。最後に、抽出試薬として、例えば、リン酸系抽出試薬の代表であるビス（2-エチルヘキシル）リン酸（略称 HDEHP）を、ポリマーブラシ中のアルキル基との相互作用を利用して担持した（図1）。

金属イオンの吸着性能を評価するために、既知濃度の金属イオン水溶液（例えば、イットリウム水溶液）を抽出試薬担持カートリッジに透過させ、カートリッジからの流出液中の金属イオン濃度を連続的に追跡する。膜からの流出液量とその金属イオン濃度との関係（破過曲線と呼ぶ）から、抽出試薬担持カートリッジの金属イオン吸着容量を算出できる。また、金属イオン水溶液の透過流量を

広い範囲で変化させ、流出液中に金属イオンが漏出していないことを確認することによって、高速処理時でも金属吸着性能を保持できることを実証する。

4. 研究成果

(1) 酸性抽出試薬 HDEHP の担持

HDEHP 担持量およびオクタデシルアミノ基との結合モル比の担持溶液濃度依存性を図 2 に示す。担持量は担持溶液の濃度とともに増加した。ここで、担持溶液濃度 50% のときの担持量は 3.4 mol/kg、オクタデシルアミノ基と HDEHP の結合モル比は 5.4 であった。これは PE シートの 6 倍であり、市販材料の約 2 倍である。また 0.01 M HNO_3 透過流束の担持溶液濃度依存性を図 3 に示す。0.01 M HNO_3 透過流束は担持溶液濃度の増加とともに、言い換えると担持量の増加とともに減少した。これは担持した HDEHP が細孔を埋めたからである。また、0.01 M HNO_3 透過流束は 46 m/h となりこれは基材である PE シートのほぼ同一 (0.96 倍) である。

HDEHP 担持溶液濃度を 5-80% と変化 (HDEHP 担持量は 1.8-5.1 mol/kg) させた HDEHP シートへ、イットリウムイオンを吸着させたときに得られた破過曲線を図 4 に示す。HDEHP 担

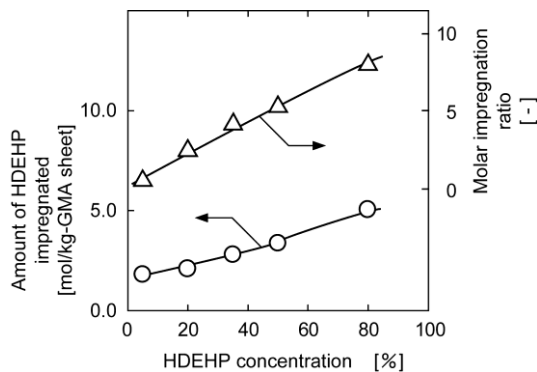


図 2 HDEHP 担持量およびオクタデシルアミノ基との結合モル比の HDEHP 担持

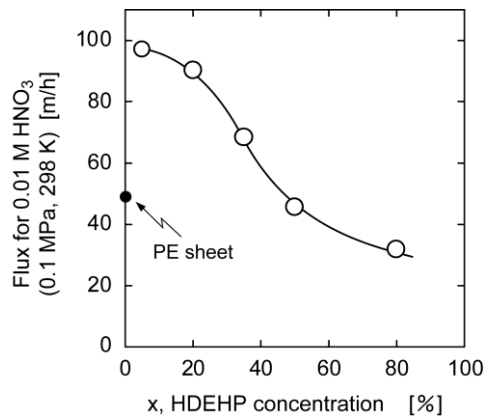


図 3 透過流束の HDEHP 担持溶液濃度依存性

持溶液濃度の増加と共に破過曲線が右へシフトし、50 および 80% の破過曲線は一致し

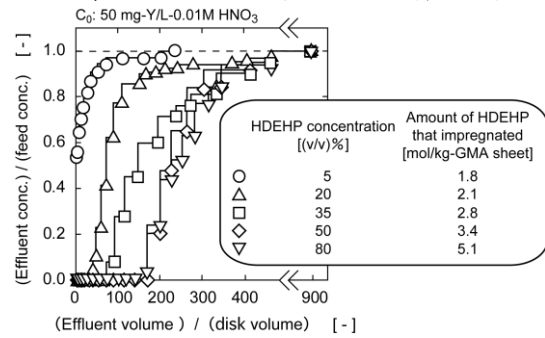


図 4 イットリウムイオンに対する HDEHP シートの破過曲線

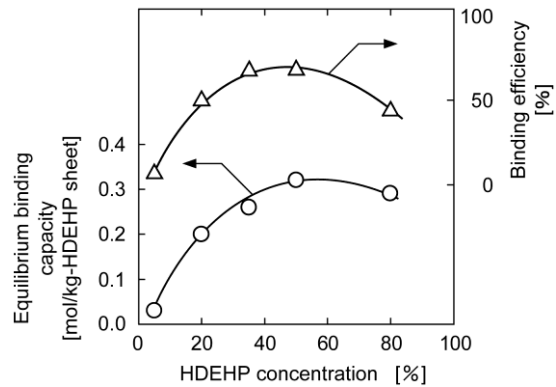


図 5 イットリウムイオン平衡吸着容量および HDEHP 利用効率の HDEHP 担持溶液濃度依存性

た。破過曲線から得られたイットリウム平衡吸着容量および HDEHP 利用効率を図 5 に示す。ともに HDEHP 担持溶液濃度 50% において最大となったことから、HDEHP カートリッジの作製には 50% が最適であることがわかった。

HDEHP 担持溶液濃度 50% で作製したシートのイットリウム平衡吸着容量および HDEHP に利用効率はそれぞれ、0.32 mol/kg および 65% となった。この吸着容量は市販の固相抽出材料と同程度である。また、利用効率 65% という値については、溶媒抽出系において HDEHP が溶媒や HDEHP の密度の影響を受け、3 価の金属イオンと 5:1 や 6:1 で錯体を形成することが知られていて、それらの値に近いことから、グラフト鎖に担持した HDEHP は溶媒抽出系に近い状態で担持されていると推察している。

(2) イットリウムイオンの吸着

HDEHP カートリッジへの供給液の流量を変化させて得られた吸着破過曲線を図 6 に示す。流量を 200 から 2000 mL/h へ、すなわちイットリウムイオンのシート内滞留時間を 7.7 から 0.77 s へ変化させても吸着破過曲線は一致した。これは透過流にのせてイットリウムイオンを HDEHP 近傍まで輸送できるため、

物質移動抵抗が無視できるからである。この特長は多孔性シートにキレート形成基を導入した材料でも同様の結果が得られている。供給液の流量を高くすればするほど総括のイットリウムイオン吸着速度が上がることを示している、HDEHP カートリッジの回収率は市販材料の 30-200 倍早く試料溶液を透過しても低下しないことが実証できた。さらに、本研究室でのこれまでの研究と比較しても HDEHP シートは高い透水性能および吸着容量を有していることが実証できた。

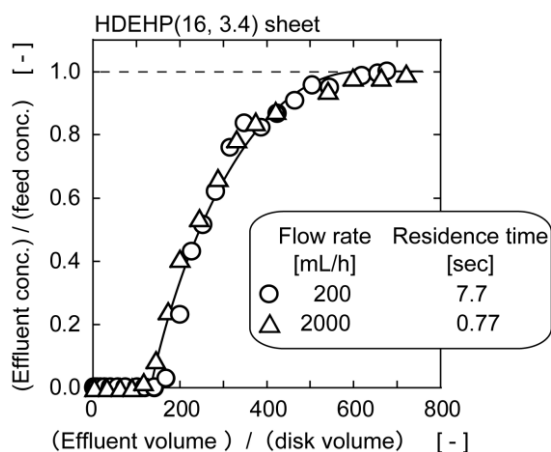


図6 さまざまな流量での HDEHP シートのイットリウム吸着の破過曲線

(3) イットリウムイオンの溶出

HDEHP シートへ吸着した Y イオン溶出率の HNO_3 濃度依存性を調べた。溶出率は HNO_3 濃度の増加とともに増加し、7-9 M においてはほぼ 100% となり、11M でわずかに低下した。このことから 7-9 M の HNO_3 によって、HDEHP シートへ吸着したイットリウムイオンが良好に溶出できることがわかった。わずかに 11 M で溶出率が低下したのは、液液抽出系において分配比が、 HNO_3 の濃度の増加とともに小さくなり、7 M あたりを極小にして、緩やかに上昇することから、それと同様の現象がグラフト鎖に担持された HDEHP にも起こっていると考えられる。このことから、HDEHP が溶媒抽出系に近い状態でグラフト鎖に担持されていることが示唆される。

(4) 実海水中の希土類分析への適用

実海水中の希土類を分析した。希土類の値は、深度やサンプリングポイントによって値が変わるため、同じ水塊(海水温、塩分、溶存酸素、栄養塩類などが一様な海水の塊のこと)のデータと比較した。値は文献値とおおむね一致したことから、本シートを ICP-MS による分析の前処理へ適用可能であると判断した。ICP-MS による、希土類の分析を、前

処理時の透過流量の点で、市販材料および論文と比較した。HDEHP カートリッジは、研究レベルでは 2-5 倍、市販材料との比較では 50 倍速く試料溶液を透過しても回収率が低下せず、分析の前処理を迅速化できた。また、ほぼすべての元素が測定サンプル中に混入しなかったことから、HDEHP が選択的に希土類元素を捕捉したことがわかる。これまで本研究室において、抽出試薬を担持した材料の性能は 1 種類のモデル金属の吸着によって評価してきた。本研究で得た結果は、抽出試薬 (HDEHP) がその特長である選択性を損なうことなくグラフト鎖に担持していることを示す重要な結果である。

放射線グラフト重合法を利用して、微量分析の前処理用である、酸性の抽出試薬を担持した固相抽出材料を作製した。HDEHP 担持量および透水性能が、3.4 mol/kg-HDEHP sheet と市販材料の 2 倍および 46 m/h と市販材料の 30-200 倍と十分な性能を示した。モデル金属であるイットリウム溶液の流量を 200-2000 mL/h と 10 倍変化させても、破過曲線は一致した。これは、イットリウムイオンの HDEHP へ到達するプロセスでの拡散物質移動抵抗が無視できたからであり、高速で試料溶液を透過可能なことを示している。また、吸着したイットリウムは、7-9 M の HNO_3 によって定量的に回収することができた。HDEHP カートリッジを海水に適用し得られた希土類の定量値は、文献値とほぼ一致した。市販材料と比較して 25-50 倍速く透過しても、回収率が低下しないことから、HDEHP カートリッジを用いることによって、ICP-MS の分析の前処理を迅速化できた。また、共存元素が ICP-MS の測定試料にほぼ混入しなかったことからグラフト鎖に担持した HDEHP がその選択性を失っていないことも初めて実証できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. R. Ishihara, S. Asai, S. Ootosaka, S. Yamada, H. Hirota, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, "Dependence of lanthanide-ion-binding performance of HDEHP concentration in HDEHP impregnation to porous sheet", *Solv. Extr. Ion Exch.*, 30(2012)171-180. 査読あり
2. R. Tanaka, R. Ishihara, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, S. Asai, S. Yamada, H. Hirota, "Modification of a hydrophobic-ligand-containing porous sheet using tri-n-octylphosphine

oxide, and its adsorption/elution of bismuth ions”, *React. Funct. Polym.*, 70, (2010) 986-990. 査読あり

3. 和田 剛, 石原 量, 三好和義, 梅野太輔, 齋藤恭一, 浅井志保, 山田伸介, 廣田英幸, 架橋型キレート多孔性シートの動的吸着容量の空間速度依存性, イオン交換学会誌, 22 (2011), 47-52. 査読あり
4. S. Asai, K. Miyoshi, and K. Saito, “Modification of porous sheet (MAPS) for high-performance solid-phase extraction of trace and ultratrace elements by radiation-induced graft polymerization”, *Anal. Sci.*, 26 (2010) 649-658. 査読あり
5. S. Asai, T. Kimura, K. Miyoshi, K. Saito, S. Yamada, H. Hirota, “Application of diethylamino-group-containing porous-polymeric-disk-packed cartridge to separation of U in urine sample”, *J. Ion Exchange*, 21(3) (2010) 117-362. 査読あり

[学会発表] (計 6 件)

1. S. Asai, T. Kimura, K. Miyoshi, K. Saito, S. Yamada, H. Hirota, “Application of diethylamino-group-containing porous-polymeric-disk-packed cartridge to separation of U in urine sample”, 5th International Conference on Ion Exchange, ICIE’ 10, 2010 年 7 月 18 日, Melbourne, Australia
2. 浅井志保, 木村貴海, 三好和義, 齋藤恭一, 山田伸介, 廣田英幸, “放射線グラフト重合法によって機能化した多孔性高分子の分析材料への展開”, 日本原子力学会北関東支部「若手研究者発表会」, 2009 年 4 月 24 日, 茨城県東海村
3. 浅井志保, 乙坂重嘉, 三好和義, 齋藤恭一, 山田伸介, 廣田英幸, “機能性分子をもつ高分子多孔性シートの分析材料への展開”, 日本膜学会第 31 年会, 2009 年 5 月 21 日, 東京
4. R. Tanaka, R. Ishihara, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, S. Asai, T. Kimura, S. Yamada, H. Hirota, “Impregnation of Aliquat 336 to carboxydecanyl-thiol-group-containing polymer chain grafted onto a porous sheet”, *The Fifth Conference of Aseanian Membrane Society, AMS 5*, 2009 年 7 月 12 日, 神戸
5. 和田 剛, 三好和義, 梅野太輔, 齋藤恭一, 浅井志保, 山田伸介, 廣田英幸, “金属イオンの実用吸着容量を向上させた放射線グラフト重合法による架橋型キレート多孔性シートの開発”, 第 13 回放

射線プロセスシンポジウム, 2009 年 11 月 12 日, 東京

6. 和田 剛, 三好和義, 梅野太輔, 齋藤恭一, 浅井志保, 山田伸介, 廣田英幸, “多孔性シートへの架橋型グラフト鎖の付与による金属イオン実用吸着容量の増加”, 第 47 回高分子と水に関する討論会, 2009 年 12 月 3 日, 東京

[産業財産権]

○取得状況 (計 2 件)

名称: 捕捉材料及びその製造方法並びに固相抽出用カートリッジ

発明者: 齋藤恭一, 山田伸介

権利者: 千葉大学, (株)イノアック

コーポレーション

番号: 第 4666377 号

出願年月日: 2011 年 1 月 21 日

国内外の別: 国内

名称: 抽出試薬を担持した吸着材料及びその製造方法

発明者: 齋藤恭一, 浅井志保

権利者: 千葉大学, 日本原子力研究開発機構

番号: 第 4660793 号

出願年月日: 2011 年 1 月 14 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤恭一 (Kyoichi Saito)

千葉大学大学院工学研究科

教授

研究者番号: 90158915

(2) 研究分担者

梅野太輔 (Daisuke Umeno)

千葉大学大学院工学研究科

准教授

研究者番号: 00400812

浅井志保 (Shiho Asai)

日本原子力研究開発機構

原子力基礎工学研究部門

研究員

研究者番号: 10370339