

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 11 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340092

研究課題名(和文) クリティカルメタルのハイスループット分離を可能にする高分子配位子導入キレート樹脂

研究課題名(英文) Chelating resin immobilizing polymer ligand for high-throughput separation of critical metals

研究代表者

加賀谷 重浩 (Kagaya, Shigehiro)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・教授

研究者番号：50272894

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属元素、希土類元素、インジウムなどクリティカルメタルを選択的かつ迅速に分離できるキレート樹脂について研究した。元素捕捉基として分子量の大きなポリエチレンジアミンの一部をN-アセチル化、ホスホメチル化、カルボキシメチル化した高分子配位子を用い、それらの有用性について評価した。N-アセチル化したものは貴金属元素、特に金(III)の捕捉に、ホスホメチル化したものは希土類元素の捕捉に有用であったが、カルボキシメチル化したものは選択性、迅速性の観点から優れていた。

研究成果の概要(英文)：Chelating resins for selective and rapid separation of critical metals, such as noble metals, rare earth elements, and rare metals, were prepared. As functional groups, polymer ligands, such as N-acetylated (Ac-), phosphomethylated (PM-), and carboxymethylated (CM-) polyethyleneimines (PEI), were immobilized on porous polymer resins. The resins immobilizing Ac-PEI and PM-PEI were useful for adsorption of noble metals (especially Au(III)) and rare earth elements, respectively. The resin immobilizing CM-PEI had the most excellent ability from the viewpoints of both selectivity and rapidity.

研究分野：固相抽出剤の開発とその元素分離技術への応用

キーワード：環境技術 環境材料 廃棄物再資源化 固相抽出 キレート樹脂

## 1. 研究開始当初の背景

(1) クリティカルメタルは、材料・素材としてなくてはならない必須金属元素、需要の伸びが大きく資源量や回収・精製の困難性から供給に不安がある金属元素、価格の高騰により使用者が代替材料を望みつつも難しい金属元素、と定義されている。金、白金族元素、希土類元素、インジウムなど様々な産業を支える重要な元素がこれに該当するが、これらは我が国では産出されず、社会情勢に左右され時に供給も不安定となる。一方、我が国にはこれら元素を含む廃棄物が大量に存在し、「都市鉱山」として注目を集めている。これらから元素を分離し循環利用できれば、クリティカルメタル供給の安定化につながり、持続可能な社会づくりに貢献することができる。

(2) クリティカルメタルの分離には、既存の溶鉱炉を利用した乾式精錬方式が広く利用されてきているが、高温利用による経済面・環境面での負荷が大きい点が問題視されている。

(3) 近年、化学処理法を利用した湿式精錬方式による分離技術を開発し、対象元素種の増加、分離効率向上、省エネルギー化を目指す取り組みが経済産業省を中心に進められている。

(4) この中で、廃水中元素濃度が高濃度領域においては電解採取技術が有力であり、中濃度領域においては沈殿・共沈技術も効果的である。しかし低濃度領域においては、前者は効率低下のため、後者は生成沈殿の純度低下と固液分離操作の煩雑さのため、実用的な技術とは言いがたい。

(5) 一方、イオン交換樹脂、キレート樹脂などを用いる固相抽出技術は、低濃度領域において効率的な元素分離が可能であり、樹脂を缶体充填すれば流通式での簡便な操作が可能となる上、繰り返し利用も可能であることから有用である。

(6) しかし、これら樹脂への元素捕捉速度は大きいとは言えず、高流量下での処理は実際には困難である。加えて、これら樹脂は元素捕捉の選択性も不十分であり、共存する主要元素などの捕捉による目的元素の分離効率の低下が問題となる。これまで、様々な吸着剤が開発されてきているが、これら課題は本質的に解決されていないのが現状である。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究では、従来の樹脂に比べクリティカルメタル捕捉の選択性、迅速性に優れた樹脂を開発することを目的とした。

(2) 迅速な元素捕捉を達成するため、基材として比表面積が大きい多孔性の微細粒状高分子樹脂を、元素捕捉基として樹脂上での自由度が大きく元素捕捉に有利な高分子配位子を用いることにした。

(3) クリティカルメタルの捕捉選択性を改善するため、高分子配位子は、ポリエチレンイミン (PEI) を基本骨格とし、そのアミノ基を *N*-アセチル (Ac) 化、ホスホメチル (PM) 化、カルボキシメチル (CM) 化することにした。これにより、PEI 自体が有するアミノ基に加え、アミド基、アミノホスホン酸基、アミノカルボン酸基などを併せ持つ高分子配位子とすることが可能となる。これらはアミノ基と他の元素捕捉基との2つの能力に依存した元素捕捉挙動を示すと予想されることから、これらの比率を制御することにより元素捕捉の選択性を制御できる可能性があると考えた。

(4) 調製した樹脂の元素捕捉能力は、各元素を含む溶液に調製した微細粒状樹脂を加えて振盪する回分式操作、樹脂を充填した固相抽出カートリッジに各元素を含む溶液を通液して元素を捕捉し、次いで溶離液を通液して溶出させる流れ式操作のそれぞれを用いて、クリティカルメタルを含む 20 種類以上の元素を対象に詳細に検討された。

## 3. 研究の方法

(1) PEI 樹脂：メタクリル酸グリシジルとエチレングリコールジメタクリレートとを重合して多孔性の微細粒状親水性高分子樹脂を合成した。またクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンとを重合した樹脂も合成した。篩を用いて分級した後、異なる分子量の PEI を導入した。得られた PEI 樹脂を元素分析に供し、窒素含有率より PEI 導入量を決定した。

(2) *N*-アセチル化 PEI 型樹脂：樹脂に導入した PEI に無水酢酸を作用させ、*N*-アセチル化 PEI 型樹脂 (Ac-PEI 樹脂) を調製した。得られた樹脂において、貴金属元素を含む 20 種類以上の元素の捕捉能力、捕捉した元素の溶出条件について検討した。さらに、実廃水からのクリティカルメタル分離回収への適用性についても評価した。

(3) ホスホメチル化 PEI 型樹脂：樹脂に導入した PEI に塩酸共存下でパラホルムアルデヒドと亜リン酸とを作用させ、ホスホメチル化 PEI 型樹脂 (PM-PEI 樹脂) を調製した。条件を変化させて PM 化し、元素分析およびマイクロウエーブ分解/ICP 発光分光分析により PM 化率に関する情報を取得した。得られた樹脂において、希土類元素を含む 20 種類

以上の元素の捕捉能力、捕捉した元素の溶出条件について検討した。

(4) カルボキシメチル化 PEI 型樹脂：樹脂に導入した PEI にモノクロロ酢酸ナトリウムを作用させ、カルボキシメチル化 PEI 型樹脂 (CM-PEI 樹脂) を調製した。モノクロロ酢酸ナトリウム量を変化させ、CM 化率を変化させた樹脂を調製した。また、PEI 樹脂の PEI にエピクロロヒドリンを作用させ、再び PEI を導入してこれを繰り返すことにより PEI を複数回導入した樹脂を調製し、これを CM 化した樹脂を調製した。得られた樹脂による 20 種類以上の元素の捕捉について、詳細に検討した。また、得られた樹脂と市販のアミノカルボン酸型樹脂との元素捕捉能力を詳細に比較した。溶出条件についても検討した。

(5) Ac-PEI 樹脂, PM-PEI 樹脂, CM-PEI 樹脂において得られた知見を整理し、元素捕捉の選択性、迅速性に効果的な高分子配位子について考察した。

(6) 固相抽出剤のハンドリング向上とそれによる操作の迅速性を目指し、(4) で調製した CM-PEI 樹脂をポリエチレンと焼結させ、円筒型、円盤型の固相抽出剤を試作した。これらの元素捕捉能力についても評価した。

#### 4. 研究成果

(1) PEI 樹脂：メタクリル酸グリシジルとエチレングリコールジメタクリレートとを共重合して多孔性高分子樹脂を調製した。また、クロロメチルスチレンとジビニルベンゼンとを共重合して同様に樹脂を調製した。この樹脂に PEI600 (分子量約 600) など種々の分子量を持つ PEI をそれぞれ導入した。得られた樹脂すべてを元素分析し、PEI 導入量を決定した。

加えて、得られた樹脂を水酸化ナトリウム水溶液で脱プロトン化し、次いで塩酸溶液中でプロトン化させ、この塩酸溶液を自動滴定装置で酸塩基滴定して樹脂中の窒素含有量を見積もる手法を確立した。

(2) Ac-PEI 樹脂：樹脂に導入した PEI に無水酢酸を作用させ、Ac-PEI 樹脂を調製した。

得られた樹脂において、24 種類の元素の捕捉能力を検討したところ、Ac-PEI 樹脂が Au(III)、Pt(IV) および Pd(II) に対し優れた捕捉能力を有することを明らかにした (図 1)。なお、Ac 化時の無水酢酸量を増加させることにより、Pt(IV) および Pd(II) の捕捉は阻害される傾向にあったが、Au(III) の捕捉は顕著な影響を受けなかった。一方、導入した PEI の分子量の違いについては、顕著な影響を見いだすに至らなかった。

次いで、樹脂に捕捉された貴金属元素の脱離条件について詳細に検討した。Au(III)、

Pt(IV)、Pd(II) は、塩酸、硝酸では脱離は不十分であったが、チオ尿素/塩酸を用いることにより定量的に脱離させることができた。樹脂の繰り返し利用性について検討したところ、少なくとも 5 回までの使用が可能であった。

また Ac-PEI 樹脂を実廃液からの Au(III)、Pt(IV)、Pd(II) の分離回収に適用し、好結果を得た。

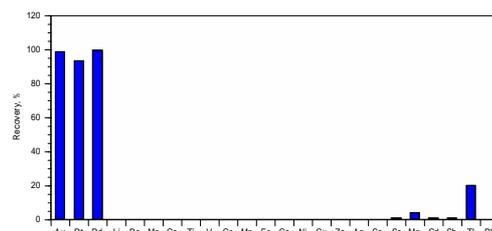


図 1 Ac-PEI600 樹脂による各元素の捕捉率 (pH 1)。

(3) PM-PEI 樹脂：樹脂に導入した PEI に塩酸共存下でパラホルムアルデヒドと亜リン酸とを作用させ、PM-PEI 樹脂を調製した。樹脂に導入された PEI の N 量に対し、パラホルムアルデヒドおよび亜リン酸の当量を変化させて PM 化を行い、得られた樹脂をマイクロウエーブ分解して ICP 発光分光分析にて P を定量したところ、当量の増加とともに樹脂中の P 量が増大していることを認めた。

次に樹脂に導入する PEI 分子量、PM 化率と各元素の捕捉能力との関係について検討した。分子量の異なる PEI を基材樹脂に導入し、元素分析で求めた樹脂上の N 量に対して種々の量の PM 化試薬を添加して調製した樹脂では、分子量ならびに PM 化試薬量の増大とともに希土類元素を定量的に捕捉できる pH 範囲が酸性側にシフトして広がった (図 2)。In(III) についても同様の傾向が認められた。なお、この樹脂は、Co(II)、Cu(II)、Ga(III)、Mo(VI)、Ni(II)、V(V) など定量的に捕捉するが、Mg(II)、Ca(II)、Sr(II) など捕捉してしまうことが明らかとなり、元素捕捉選択性に課題が残った。

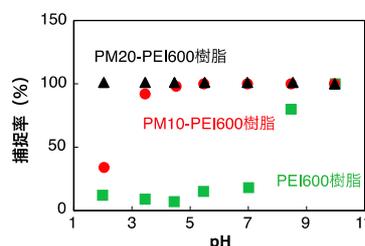


図 2 PM 化の程度異なる PM-PEI600 樹脂による Dy(III) の捕捉率 (試薬量: PM20 > PM10)。

樹脂を固相抽出カートリッジに充填し、希土類元素を含む溶液を通液させた場合、希土類元素の捕捉は少なくとも 9 mL/min までの流量では影響を受けなかったが、それ以上の

流量では重希土類元素の捕捉率が低下した。このことから、PM-PEI 樹脂は元素捕捉迅速性においても課題が残った。

捕捉された元素の溶離液として 3 mol/L 硝酸を用いた場合、塩基性条件下で捕捉させた軽希土類元素は高い脱離率を得ることができたが、重希土類元素の溶出は困難であった。また、Cd(II)、Cu(II)、Mn(II)、Ni(II)、Pb(II)、Zn(II)などは定量的な脱離が可能であったが、In(III)はほとんど脱離しなかった。一方、0.2 mol/L EDTA 溶液を用いた場合、Sc(III)を除く希土類元素はほぼ定量的に脱離可能であった。しかし、In(III)の脱離率は不十分であった。

なお、pH 2 で捕捉し、EDTA 溶液、次いで硝酸で脱離させる実験を繰り返したところ、少なくとも 10 回までは定量的な希土類元素の回収が達成された。

(4) CM-PEI 樹脂：樹脂に導入した PEI にモノクロロ酢酸ナトリウムを作用させ、CM-PEI 樹脂を調製した。樹脂上の PEI 量に対し、種々のモノクロロ酢酸ナトリウム量を添加して CM 化したところ、添加量の増大とともにイオン交換容量が増大し、CM 化率が増大することが明らかとなった。

CM 化率と元素捕捉選択性との関係について検討した。CM 化率が増大すると多くの元素捕捉能力が向上したが(図3)、Mo(VI)、V(V)など、水溶液中にオキソ酸イオン(陰イオン)として存在する元素の捕捉できる pH 範囲(弱アルカリ性～酸性)が狭まった(弱酸性～酸性)。また、CM 化率の増大とともに Mg(II)、Ca(II)、Sr(II)などの捕捉できる pH 範囲が中性から酸性へと広がった(図3)。これらのことから、選択性を得るためには、CM 化を低く(1~2 割程度)し、CM-PEI 中に存在するアミノ基の割合をアミノカルボン酸基に対して大きくすることが有効であることが明らかになった。なお、PEI 分子量を大きくすると、より酸性で元素の捕捉率が高まったが、その影響はそれほど顕著ではなかった。

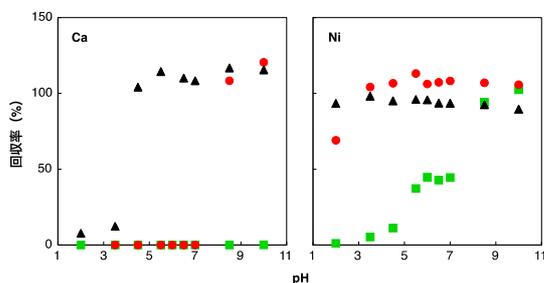


図3 CM-PEI600 樹脂による Ca と Ni の回収率. CM 化: (○) 0, (△) 0.131, (■) 0.360.

一方、元素捕捉迅速性について評価した結果、分子量の大きな PEI (例えば分子量 10000) を用いた場合、少なくとも 100 mL/min で試料溶液を通液しても多くの元素を定量的に

捕捉可能であり、この条件においても元素捕捉選択性は維持されていた。

捕捉された元素は 3 mol/L 硝酸で容易に溶出可能であり、少なくとも 10 回以上の繰り返し利用が可能であった。

以上のことから、CM-PEI 樹脂は元素捕捉選択性、迅速性に優れたキレート樹脂であると言える。

次いで、樹脂上の PEI600 にエピクロロヒドリンを作用させ、PEI600 を追加導入した樹脂を調製し、樹脂上の PEI を CM 化して CM-PEI600x 樹脂 (x は導入回数: x=1~5) を調製した。追加導入回数が増えるにつれ、大過剰のモノクロロ酢酸ナトリウムを添加しても CM 化率は低くなる傾向を有していた。また、元素捕捉選択性は CM 化率に依存していたが、迅速性は追加導入回数が増えるにつれ低下していった。迅速性は、より分子量の大きな PEI (例えば分子量 10000) を一段階で導入し、CM 化した方が圧倒的に優れていた。このことから、元素捕捉基としての CM-PEI の導入状態が迅速性に大きく影響することが明らかとなった。今後この点については詳細に検討を進める必要がある。

(5) 一連の研究により得られた知見にもとづき、元素捕捉選択性、迅速性に優れたキレート樹脂用高分子配位子について考察した。CM-PEI 型配位子の場合、CM 化率が大きくなると同様に捕捉能力も大きくなるが元素捕捉選択性は乏しくなる傾向を有していた。PM-PEI 型配位子も同様の傾向を有していた。これはアミノカルボン酸基、アミノホスホン酸基が錯形成に寄与し、その挙動がアミノ基のそれとは異なることに起因するためであると推測される。Ac-PEI 型配位子は Ac 化率の上昇とともに Au(III)以外の元素の捕捉を阻害する傾向にあり、これは Ac 部位が多い元素の捕捉を阻害しているためであると推測された。なお、PEI 分子量においては、大きい分子を用いた場合に捕捉能力の若干の向上が認められた。なお、CM-PEI 型配位子においては、分子量の大きな PEI を用いた方が元素捕捉の迅速性に優れている傾向を有していた。以上のことから、クリティカルメタルの分離回収のための高分子配位子としては、元素捕捉の選択性、迅速性の観点から CM-PEI が高い能力を持つことが明らかになった。なお、貴金属元素、特に Au(III)に関しては Ac-PEI も有用であるだろう。

(6) 焼結体：CM-PEI 樹脂とポリエチレン樹脂とを等量混合し、金型に入れて焼結して円柱型、円盤型の樹脂焼結体を試作した。

これらの元素捕捉能力について評価したところ、焼結体に含まれる樹脂の元素捕捉能力が維持されていることが確認された。また、得られた焼結体は多孔性であることから高流量で試料溶液を通液することが可能であった。円盤型の焼結体は、通液面積が大きく、

大量の試料溶液の処理に有用であると考えられる。今後その適用性について詳細に検討する必要がある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

S. Kagaya, T. Kajiwara, M. Gemmei-Ide, W. Kamichatani, Y. Inoue, Chelating resin immobilizing carboxymethylated polyethyleneimine for selective solid-phase extraction of trace elements: Effect of the molecular weight of polyethyleneimine and its carboxymethylation rate, *Talanta*, 147, 342-350 (2016).  
DOI: 10.1016/j.talanta.2015.09.071

S. Kagaya, Y. Inoue, Chelating Materials Immobilizing Carboxymethylated Pentaethylenehexamine and Polyethyleneimine as Ligands, *Anal. Sci.*, 30, 35-42 (2014). (Review)  
DOI: 10.2116/analsci.30.35

S. Kagaya, Y. Saeki, D. Morishima, R. Shirota, T. Kajiwara, T. Kato, M. Gemmei-Ide, Potential of Presep® PolyChelate as a Chelating Resin: Comparative Study with Some Aminocarboxylic Acid-Type Resins, *Anal. Sci.*, 29, 1107-1112 (2013).  
DOI: 10.2116/analsci.29.1107

〔学会発表〕(計16件)

加賀谷重造, 水中微量元素の高速分離濃縮技術, 日本分析化学会第76回分析化学討論会 主題討論: 1-6: 今,そして将来必要とされる環境分析化学とは?: 無機及び有機分析の観点から, 2016年05月28日, 岐阜.  
(コーディネーター, 依頼講演)

加賀谷重造, 微量元素の固相抽出分離における選択性・迅速性の改善, プラズマ分光分析研究会第96回講演会 環境分析を支えるプラズマ分光分析, 2016年03月11日, 富山.  
(依頼講演)

加賀谷重造, 微量元素の高速固相抽出分離のためのキレート樹脂, 中部化学関係学協会支部連合第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015年11月07日, 津.  
(招待講演)

城田理子, 梶原健寛, 井上嘉則, 加藤敏文, 齋藤満, 源明誠, 加賀谷重造, キレート樹脂含有ディスク型焼結多孔体を用いる微量元素の固相抽出分離, 日本分析化学

会第64年会, 2015年09月11日, 博多.

城田理子, 加藤雄大, 梶原健寛, 上茶谷若, 井上嘉則, 源明誠, 加賀谷重造, カルボキシメチル化ポリエチレンイミン型キレート樹脂を用いた微量元素の高速固相抽出分離, 日本分析化学会第64年会, 2015年09月09日, 博多.

城田理子, 加賀谷重造, 源明誠, 井上嘉則, 上茶谷若, 梶原健寛, 齋藤満, 長鎖アミノカルボン酸型樹脂による微量元素の高速固相抽出分離, 日本分析化学会第75回分析化学討論会, 2015年05月23日, 甲府.  
(若手講演ポスター賞受賞)

加藤雄大, 城田理子, 梶原健寛, 井上嘉則, 上茶谷若, 源明誠, 加賀谷重造, ポリエチレンイミン追加導入型樹脂: 元素捕捉におよぼすカルボキシメチル化の効果, 日本分析化学会第75回分析化学討論会, 2015年05月23日, 甲府.

加賀谷重造, 迅速な元素分離を可能にする固相抽出材の開発, 日本分析化学会中部支部平成26年度北陸地区講演会, 2014年07月12日, 金沢.  
(依頼講演)

城田理子, 加賀谷重造, 源明誠, 井上嘉則, 加藤敏文, 梶原健寛, 齋藤満, カルボキシメチル化ポリエチレンイミン型キレート樹脂を用いた元素捕捉におよぼすポリエチレンイミン分子量の影響, 中部化学関係学協会支部連合第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014年11月30日, 春日井.

城田理子, 源明誠, 加賀谷重造, ハイスループット処理が可能な長鎖アミノカルボン酸型樹脂, 日本化学会近畿支部平成26年度北陸地区講演会及び研究発表会, 2014年11月21日, 富山.

城田理子, 加賀谷重造, 源明誠, 井上嘉則, 加藤敏文, 梶原健寛, 齋藤満, キレート樹脂含有焼結多孔体を用いる環境試料中微量元素の固相抽出分離, 日本分析化学会第63年会, 2014年09月17日, 広島.

城田理子, 加賀谷重造, 源明誠, 井上嘉則, 上茶谷若, 梶原健寛, 齋藤満, 日本分析化学会中部支部第33回分析化学中部夏期セミナー, 2014年09月04日・05日, 富山.  
(優秀ポスター発表賞受賞)

加賀谷重造, 加藤雄大, 源明誠, 井上嘉則, 上茶谷若, 梶原健寛, 齋藤満, ポリエチレンイミン型樹脂へのポリエチレンイミン追加導入による元素捕捉容量の改善,

日本分析化学会第 73 回分析化学討論会，  
2014 年 05 月 25 日，郡山。

加賀谷重浩，城田理子，源明誠，井上嘉則，上茶谷若，梶原健寛，齊藤満，カルボキシメチル化ポリエチレンイミン型キレート樹脂による銅(II)の捕捉におよぼすポリエチレンイミン分子量の影響，日本分析化学会第 73 回分析化学討論会，2014 年 05 月 25 日，郡山。

池田涼，加賀谷重浩，井上嘉則，加藤敏文，齊藤満，ホスホメチル化ポリエチレンイミン型キレート樹脂を用いる固相抽出/ICP-AES による希土類元素の定量，日本分析化学会第 62 年会，2013 年 09 月 10 日，東大阪。

池田涼，加賀谷重浩，井上嘉則，加藤敏文，齊藤満，ホスホメチル化ポリエチレンイミン型キレート樹脂を用いる希土類元素の固相抽出分離，日本分析化学会第 73 回分析化学討論会，2013 年 05 月 18 日，函館。

〔図書〕(計 2 件)

加賀谷重浩，"第 1 章第 2 節 ICP 発光分光分析のための微量元素の分離濃縮技術"，"微量金属分析の前処理と測定ノウハウ"，技術情報協会，pp. 10-20 (2015)。

S. Kagaya, M. Gemmei-Ide, Y. Inoue, "Chelating resin", in "Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials", ed. by S. Kobayashi, K. Müllen, SpringerReference.com, pp. 1-10 (2014)。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

加賀谷 重浩 (KAGAYA, Shigehiro)  
富山大学・大学院理工学研究部 (工学)・  
教授  
研究者番号：5 0 2 7 2 8 9 4

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし