

環境汚染重金属除去機能を有する磁性粉体の開発

化学環境室 森 文彦, 海老原 昇, 齊木 みさ

Development of Magnetic Powder Which Has Ability to Catch Heavy Metal

Fumihiko MORI, Noboru EBIHARA and Misa SAIKI

磁力を利用して排水中の重金属を高効率で容易に捕捉し、回収することができる機能性粉体の開発を行った。この粉体はマグネタイトを種結晶とし、液層中でチタンテトラ-n-ブトキシド(TTNB)の加水分解を利用してチタン化合物を表面へ成長させた後、表面にEDTAを化学修飾したものである。この粉体を用いて、水溶液中のカドミウムやインジウム等の金属元素を捕捉・回収できることを確認した。この機能は、排水処理のみならずレアメタルの回収方法として有効と考えられる。

1. はじめに

排水中の重金属除去には、吸着剤を使用した吸着処理が多く行われている。しかし、従来の方法では吸着剤を回収するためにろ過・遠心分離等の操作が必要となり処理効率が悪い。

この問題を解決するため(独)産業技術総合研究所の野村らによって γ -酸化鉄を担持させたシリカゲルにエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を化学修飾した微粒子を使用して磁性を利用した分離・回収の方法が提案されている^{1) 2)}。また、磁性粒子を用いて排水中のビスフェノールA等を除去する技術等も研究されている³⁾。

本研究では、磁性が高く、しかも実用に際して酸・アルカリ等に強く、加えて金属除去能力が高い実用的なFe-Ti系粉体について検討を行った。本報告では、これらの条件を満足するため、粉体のコアに高い磁性を有するマグネタイトを原料に使用し、この外側をチタン化合物で覆って耐酸性を付与した後、この粒子表面へEDTAを化学結合により修飾した機能性粉体について報告する。

粒子表面へ酸化チタン層を成長させる方法としては、山形大学の木俣らによって、チタンのアルコキシドを用いた方法が発表されている^{4) 5)}。

本法ではグリセリンと1-ブタノールの混合溶液中でチタンテトラ-n-ブトキシド(TTNB)を用いてマグネタイト表面にチタン化合物層を作製し、これを加熱して目的物を得る手法について検討を行った。グリセリンを使用する系については山梨大学の谷らによって球形チタンを作成する方法につ

いて検討されているが⁶⁾、本法では、マグネタイト表面にグリセリン系で不均一核生成を行わせることを主目的に試験を実施した。

2. 実験方法

2.1 供試試料及び試薬

原料の酸化鉄(マグネタイト)は関東化学(株)製、四三酸化鉄の一級品を使用した。チタンテトラ-n-ブトキシド(TTNB)及びチタンテトライソプロポキシド(TTIP)は、松本製薬工業(株)製、オルガチックス TA-25、オルガチックス TA-10を使用した。ヒドロキシプロピルセルロース(2.0~2.9mPa·S)は、和光純薬工業(株)製の一級品、アミノプロピルトリエトキシシランは、信越化学工業(株)製LS-3150、エチレンジアミン四酢酸二無水物は東京化成工業(株)製を使用した。その他の試薬は、いずれも特級品を使用した。

2.2 マグネタイト粒子表面へ酸化化合物層の生成

グリセリン90mL、1-ブタノール130mL、 6×10^{-5} mol/L 塩酸3mLを攪拌混合し、この液にTTNB 0.02 mol をパスツールピペットで滴下し、反応液を作成する。一方、半月型(半径 5cm)の攪拌羽根を付けた攪拌機に500mL フラスコを取付け、この中にマグネタイト 5g、1-ブタノール 20mL、6%ヒドロキシプロピルセルロースのブタノール溶液 5mLを加え300rpmで攪拌しながら、超音波洗浄器で超音波を加える。30分経過後に前述の反応液の上澄み200mL をフラスコに加え、フラスコ中へ窒素ガスを 30mL/min で導入しながら、ウォーターバス

表 1 成長反応へのグリセリンが与える影響を調べた際の配合比率

	(ブタノール) - (塩酸性) 系	(グリセリン) - (ブタノール) - (塩酸性) 系
反応液		
ブタノール (mL)	220	130
グリセリン (mL)	0	90
6×10^{-5} mol/mL 塩酸 (mL)	3.0	3.0
TTNB (mol)	0.02	0.02
反応液使用量	200	200
マグネタイト分散液		
マグネタイト (g)	5.0	5.0
6% ヒドロキシプロピルセルロース ・ブタノール溶液 (mL)	5	5
ブタノール (mL)	20	20

で20℃定温とし、反応を開始する。2日後に反応したマグネタイト粉を遠心分離し、イソプロピルアルコール(IPA)で3回洗浄後、50℃の真空乾燥機で4時間乾燥しマグネタイト表面にチタン化合物層を形成する。

2.3 チタン層の焼成

横型電気炉内に石英反応管(50mmφ)を設置し、反応管中にチタン化合物層を形成したマグネタイトを灰化皿に載せて入れる。一夜、窒素ガスを30 mL/minで反応管に流して系内をパージした後、流速500mL/minとして450℃で2時間加熱し焼成する。40℃まで冷却した後反応管を開けて生成物を取り出し、乳鉢で軽くすり潰してチタン化合物層を表面に焼成した生成物を得た。また、同様にマッフル炉にマグネタイトを灰化皿に載せて入れ、窒素流速 1000mL/min, 400℃で2時間加熱後、40℃まで放冷して得られた粉体を上記と比較した。

2.4 EDTAを有する機能性基の導入

還流管と攪拌羽根を取り付けた 500mLフラスコ中に2.3で作成したチタン化合物層を表面に形成したマグネタイト1.5gとトルエン60mLを入れる。攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン 600μLを滴下する。攪拌を続けながら2時間加熱還流させた後、室温まで冷却する。これにエチレンジアミン四酢酸二無水物3mmolとピリジン 90mLを加え、2時間還流し、反応終了後室温まで冷却する。得られた生成物をビーカーに入れた0.5Mの炭酸水素ナトリウム水溶液 150mL中に流し込みよく攪拌した後、磁力によりビーカー下部に生成物を集め、上澄み液を排出し、生成物を3回水で洗浄する。細孔径1μmのガラスろ紙でろ過した後、

ろ紙上で残渣物を水、エチルアルコール、ジエチルエーテルの順で洗い、その後、60℃で1時間真空乾燥してEDTA修飾マグネタイトを得た。

3. 結果

3.1 マグネタイト粒子表面へチタン化合物層の生成条件の検討

3.1.1 グリセリンがTTNBの加水分解におよぼす影響

TTIPを有機溶媒に溶かし、これに水を加えると、TTIPが加水分解し、水酸化チタンの白色沈殿を生じるが、この際に種粒子が溶液中に介在しているとその表面に水酸化チタンの微粒子が成長し、粒子表面を覆っていく。

この方法における最大の欠点は、成長反応終了時のマグネタイトを回収する時点で水酸化チタンの均一成長が起こってしまうことである。これを防ぐために反応速度を抑えて核成長をおこさせることを目的として、TTIPより反応速度が遅く反応が穏和なTTNBを反応基材として用い、増粘と溶媒の親水性を増すためにグリセリンを使用して成長反応を実施した。

1.2に示した方法に従って7日間成長反応を行なった。この際、マグネタイトの分散性を上げるためにヒドロキシプロピルセルロースを用いた。また、TTNBが安定と考えられる酸性領域、すなわちpH5~6の水(塩酸性)を原料に用いた。さらに、反応開始から1日毎に反応液 2mLを取り出しこの溶液に含まれるチタン量を測定し、成長に伴うチタン消費量を調べた。チタン量の測定は、取り出した溶液を孔径 0.45μmのPTFEメンブランフィルターでろ過後、ろ液1mLを採取し 1N 塩酸

表 2 反応液中の水の有無及び水の液性が与える影響を調べた際の配合比率

	(グリセリン) - (ブタノール) - (水) 系	(グリセリン) - (ブタノール) - (塩酸性) 系	(グリセリン) - (ブタノール) 系
反応液			
ブタノール (mL)	130	130	130
グリセリン (mL)	90	90	90
6×10^{-5} mol/mL 塩酸 (mL)	0.0	3.0	0.0
水	3.0	0.0	0.0
TTNB (mol)	0.02	0.02	0.02
反応液使用量	200	200	200
マグネタイト分散液			
マグネタイト (g)	5.0	5.0	5.0
6% ヒドロキシプロピルセルロース ・ブタノール溶液 (mL)	5	5	5
ブタノール (mL)	20	20	20

溶液 10mL に溶解後、水で 100mL に希釈し、この溶液を水でさらに 10 倍に希釈して得られたものを、島津製作所(株)製高周波プラズマ発光分析装置 ICPS-8000 にて測定することにより実施した。また、成長後の粒子の状態を(株)日立製作所製電子顕微鏡 S-4700 にて観察を行った。

表 1 に示す組成の反応液を作成し、TTNB が加水分解してマグネタイト表面に成長していく際のグリセリンが与える影響について調べた。成長の速度の目安として、反応液中のチタン含有量の経時変化を図 1 に示す。溶媒としてブタノールのみのもものとグリセリンを含んだものの変化を比較すると、グリセリンを含んだ系では、ブタノール単独のものより、ゆっくりと反応が進んでいることが分かった。また、反応終了時の遠心分離等の処理

時においてもグリセリンを含んだ系では上澄み液に水酸化物の均一生成物が見られず、扱いやすかった。

図 2 に図 1 の横軸を対数プロットし、グラフの傾きが成長速度を表すようにしたものを用いる。グリセリンを含んだ系では、成長期間中一定の速度で反応が進んでいたが、ブタノールのみのは反応初期に急激に反応が進み、その後一定速度を保って成長することがわかった。

また、電子顕微鏡にてその結晶が成長していることを確認したが成長時間が長すぎたため単分散性は損なわれ、多くの粒子が結合していた。

3.1.2 反応液中の水の有無の影響

反応液に加える水の有無の影響について調べるため、表 2 に示す反応液を作成し、3.1.1 と同

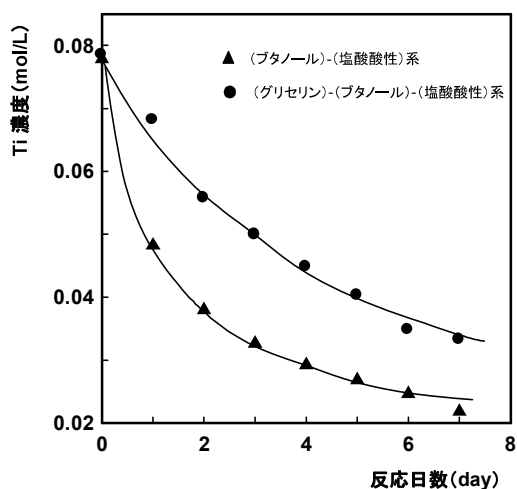


図 1 グリセリンの有無が反応液中のチタン濃度に与える影響

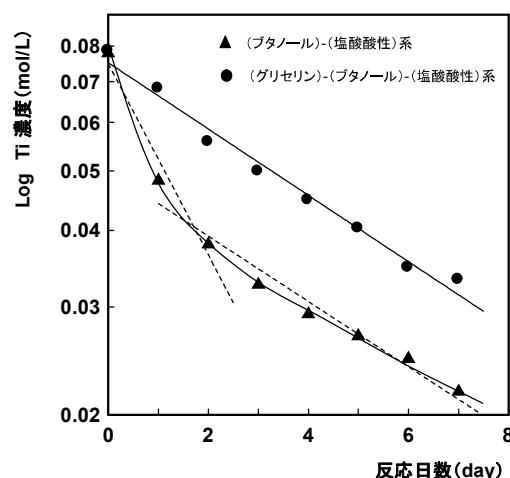


図 2 グリセリンが反応速度に与える影響

表 3 反応液中のグリセリン濃度の反応速度への影響を調べた際の配合比率

グリセリン量	(グリセリン) - (ブタノール) - (塩酸性) 系		
	少	標準	多
G/B比	70/150	90/130	120/100
反応液			
ブタノール (mL)	150	130	100
グリセリン (mL)	70	90	120
6×10^{-5} mol/mL 塩酸 (mL)	3.0	3.0	3.0
TTNB (mol)	0.02	0.02	0.02
反応液使用量	200	200	200
マグネタイト分散液			
マグネタイト (g)	5.0	5.0	5.0
6% ヒドロキシプロピルセルロース・ブタノール溶液 (mL)	5	5	5
ブタノール (mL)	20	20	20

様な方法で成長の過程について調べた。反応液の溶媒としてはグリセリン-ブタノールだけのもの、水及び 6×10^{-5} mol/L 塩酸を加えたものを使用して比較を行った。なお、この反応においては、使用したグリセリン中の水分量が無視できない可能性があるため、カールフィッシャー水分計（京都電子工業(株)製MKA-3）を用いて水分量を測定したところ、0.4%であった。反応液中のチタン濃度の対数値の経時変化を図3に示す。反応液中のチタン濃度は水及び塩酸を加えたときは直線を示して減少した。しかし、溶媒がグリセリン-ブタノールだけのものは、反応開始後1~2日で急激に減少し、その後ゆっくり減少した。このチタン減少速

度の違いから、水を加えないものは、加えたものとは反応自体が異なるのではないかと考えられた。水を加えない場合はグリセリンとTTNBに結合しているブトキシ基の交換反応が支配的になる可能性が考えられる。また、水と塩酸溶液では、後者の方が反応速度が大きくなった。TTNBはアルカリ側では水酸化物を作るなど不安定要素が生じるため、微酸性溶液で制御することが有利と考えられる。

3.1.3 反応液中のグリセリン濃度の与える影響

反応溶液中のグリセリン濃度とブタノール濃度の比率を変えて、結晶を成長させた時のチタン濃度の変化(反応速度)について調べた結果を示す。

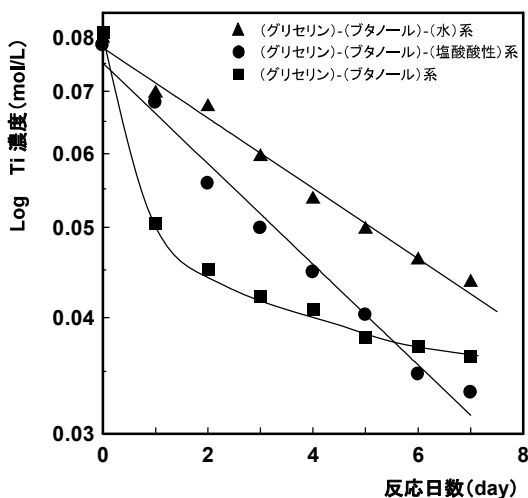


図 3 水の有無及び水の液性が与える影響

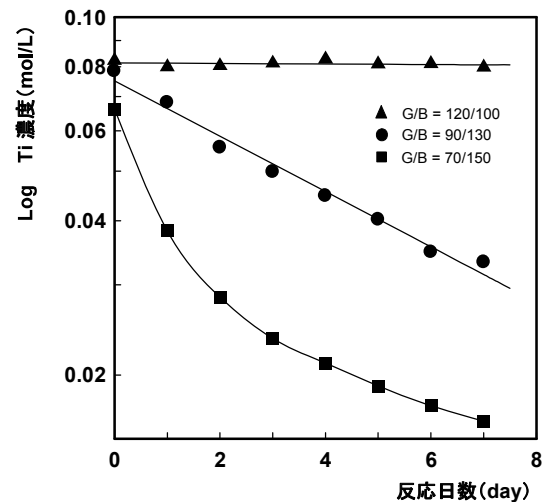


図 4 グリセリン濃度の反応速度への影響

反応溶液は表3に示す3種類で検討を行った。

各々のグリセリンとブタノールの配合比率(G/B比)は、グリセリン量少(G/B比=70/150)、グリセリン量標準(90/130)、グリセリン量多(120/100)である。

各G/B比における反応液中のチタン濃度経時変化を図4に示す。グリセリンの比率を上げたものほどチタンの反応速度が遅くなった。グリセリン比率を下げると反応曲線はグリセリンを含まないものに近づいていった。また、反応液調整時にTTNBを加えると瞬時に均一核生成が起こり、水酸化チタンと考えられる白色沈殿が生じ、チタンが損失してしまった。図4におけるG/B比=70/150の初期濃度が低い値となっているのはこのためで、デカンテーションによって沈殿を除いてから以降の試験を実施した。一方、グリセリン量を多くすると反応は進まなくなった。G/B比=120/100では反応液の粘度が高く、溶液作成時にTTNBを加えた時点で局所的にTTNB濃度が高くなり、グリセリンとTTNBのブトキシ基の交換反応により白色沈殿ができてしまった。

このような関係からこの成長反応は、疎水性のTTNB、ブタノールと親水性のグリセリン及び水を含む系の中で徐々にTTNBの加水分解とTTNBブトキシ基のグリセリン交換反応が起こることによって生成物がマグネタイト表面に析出して起こるものと考えられる。特にG/B比=90/130近辺においては、チタン濃度の対数値の減少は直線を示すことから、反応速度は一定である。なお、反応後の結晶洗浄処理についても、ブタノールより疎水性の強いものを使用すると、逆反応によりマグネタイト表面の生成物が溶け出す可能性が高いため、イソプロパノール等を使用することが望ましい。実際、ブタノールで長時間処理すると生成物は再溶解してしまった。

G/B比=70/150において成長途中のマグネタイトを1日ごとに取り出し洗浄、乾燥後の試料について電子顕微鏡(日本電子(株)製JSM5310LV・JED2110)のEDX分析を行い得られた特性X線強度のTi/Fe強度比を調べた結果が、図5である。成長時間が増すごとにTi/Fe比が増加し、成長が進んでいることが示唆された。また、この時の粒子成長過程の電子顕微鏡写真の関係を図5の上段に示

す。この条件で試験を行うと24時間程度でも十分にマグネタイト表面全体にコーティングできていることがうかがえる。この際の条件としては、チタン濃度で約0.015mol/Lの減少があったことから、マグネタイト5gに対してチタン量で0.14g程度で十分な成長を示すと考えられる。この条件をG/B比=90/130に適用すると、2~3日間の成長時間が妥当と考えられた。

3.2 熱処理によるチタン層の生成条件の検討

3.2.1 生成物の熱分析

TTNBを原料として結晶表面にチタン化合物を成長したマグネタイトを熱処理するにあたって2.2に示した方法で作成した熱処理前の試料を、示差熱重量計(SII NanoTechnology社製TG/DTA6300)によって熱分析を行った。測定条件としては、測定温度範囲:100°C~850°C、昇温速度:10°C/min、炉内雰囲気:空気又は窒素400mL/minとした。図6に空気雰囲気、図7に窒素雰囲気における分析結果を示す。

空気雰囲気では300°Cまでに2段階の重量減少が起こり、300°C近辺に発熱ピークが現れたため、生成物の有機成分が酸化分解していると考えられる。また、窒素雰囲気下では、380°Cまでに3段階の重量減少が起こり、340°Cに発熱ピークが認められた。このピークは有機物の熱分解が起こっているものと考えられるが、残存有機物中の酸素

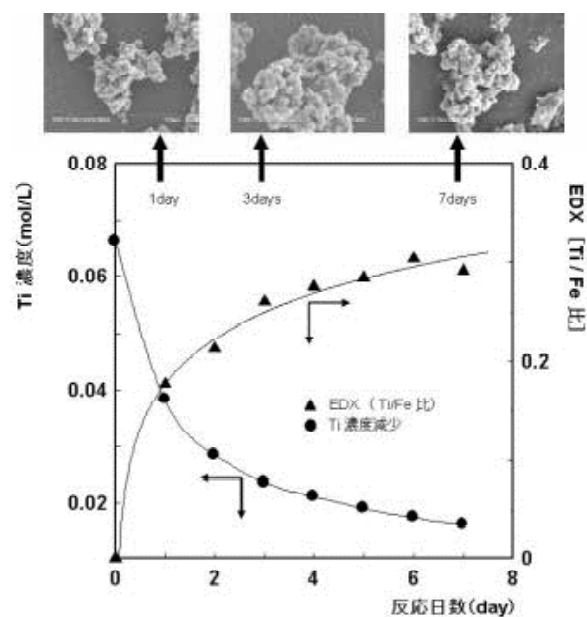


図5 チタン濃度の減少と結晶成長の相関 (G/B比=70/150)

表 4 チタン化合物を成長させたマグネタイトの熱処理条件

	加熱条件 1	加熱条件 2	加熱条件 3
使用炉	マッフル炉	マッフル炉	横型炉
加熱温度 (°C)	200	400	450
加熱時間 (h)	2.0	2.0	2.0
放冷方法	自然放冷 (60°Cまで)		
雰囲気	窒素	窒素	窒素
備考	冷却時の陰圧によりAir混入		

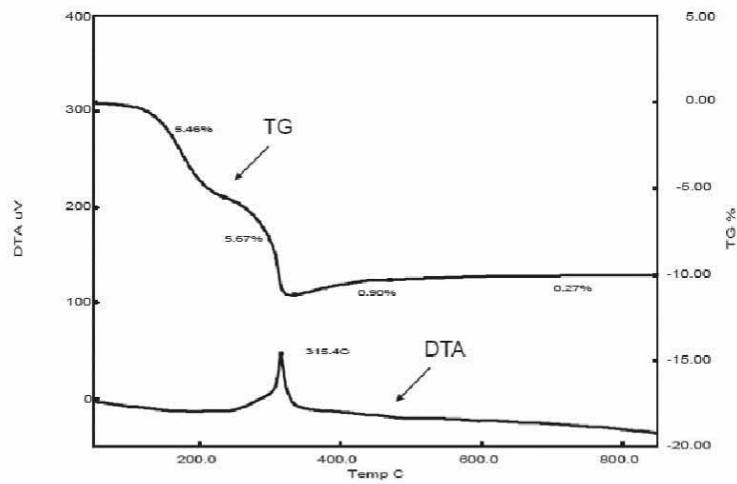


図 6 チタン化合物を成長させたマグネタイトの熱分析結果 (空気雰囲気)

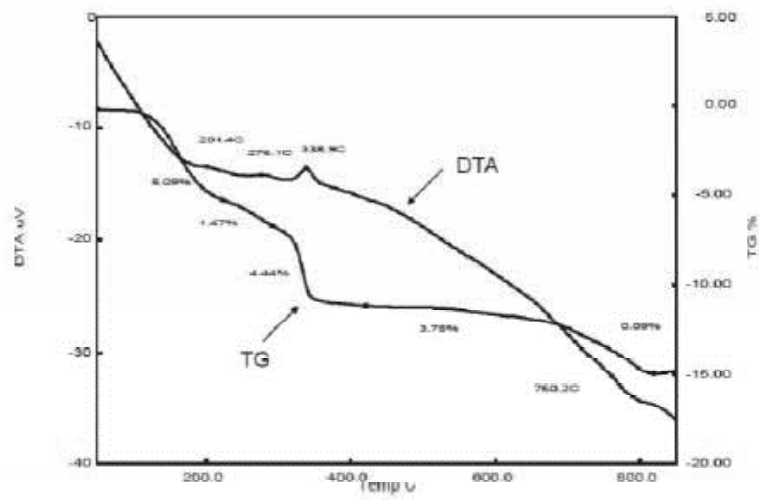


図 7 チタン化合物を成長させたマグネタイトの熱分析結果 (窒素雰囲気)

表 5 各加熱条件における比表面積の比較

	比表面積 (m ² /g)
マグネタイト	4.6
加熱条件 1	6.0
加熱条件 2	11.7
加熱条件 3	11.4
磁性シリカゲル	77.5

原子の影響で一部が酸化分解している可能性がある。

3.2.2 熱処理方法の比較

2.2 に示した方法で2日間反応させることにより、チタン化合物を表面に成長させたマグネタイトを得た。この試料をマッフル炉 ((株)デンケン製KDF S80G)に入れて窒素を一夜パージした後、窒素雰囲気中で熱処理を行った。また、比較対照として、炉中に導入できる窒素ガスと酸素ガス量を制御できるように改良した横型電気炉に同じ試料を入れて窒素ガスのみで加熱した。表4にこの時使用した熱処理条件をまとめて示す。

加熱条件1で加熱後マッフル炉から出した状態では粉体表面は黒色であった。加熱条件2で加熱したものは、冷却時に炉内が一時的に陰圧になり空気が混入したためか、粉体表面の色は赤褐色となった。一方、加熱条件3で加熱したものの粉体表面は黒色を保っていた。この3試料を示差熱重量分析に供したところ、加熱条件1のものは、空気、窒素両雰囲気中で図6、図7と同様な発熱ピークと重量減少が観察され、有機物の残留が確認された。加熱条件2、3では条件1のような大きな発熱ピークはみられなかった。生成した粉体の結晶形を確認するため、条件2、3の粉体をX線回折((株)マックサイエンスMPX-3A)に供した。条件2で生成した粉体はγ-酸化鉄の回折線、条件3はマグネタイトの回折線が得られた。

しかし、表層に成長したチタン層については、加熱温度が低いことや、薄層であることなどから、情報が得られなかった。

そこで表層に付いたチタン層を確認するため、条件3で加熱した得られた粉体を電子顕微鏡のEDX分析を行ったものを図8に示す。倍率3500倍で横軸方向に比較的広い範囲で鉄、チタン、酸素の元素分布について線分析を行った。粉体の凹凸

の影響を受けて粉体中心部の分布が高いものとなったが、均質な構造をとっているものと考えられた。

3.2.3 生成粉体の表面積

加熱処理による生成粉体の比表面積が異なる可能性があるため、比表面積計((株)島津製作所製マイクロメリティックス・フォローソープII 2300)によってBET1点法によってその比表面積を測定した。この結果を表5に示す。マグネタイト、加熱条件1、2、3について比較した。さらに、野村らの方法²⁾にしたがってシリカゲルにγ-酸化鉄を担持した粉体を作成し、この比表面積も比較対照として表5中に示した。

その結果、加熱条件2、3の高温で処理したものは、有機物が熱分解するときポラスとなったためか、原料マグネタイトに比べ比表面積が増加していた。加熱条件1の200℃処理のものはわずかに増加しただけだった。また、シリカゲルと

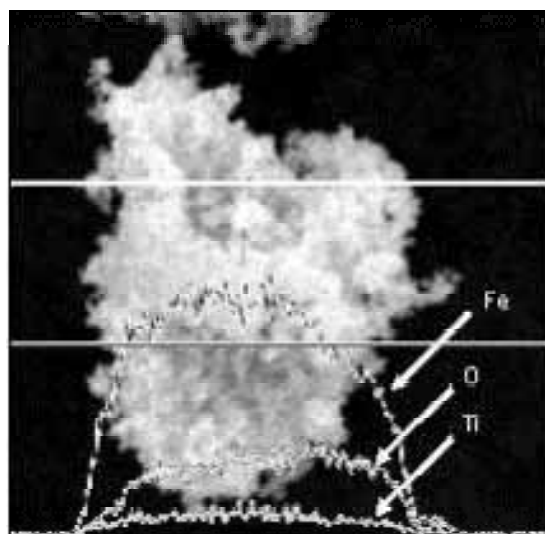


図 8 チタン層を確認するための電子顕微鏡EDX線分析結果

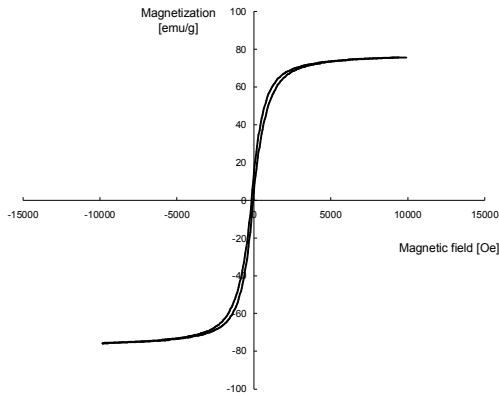


図9 マグネタイトのヒステリシス曲線

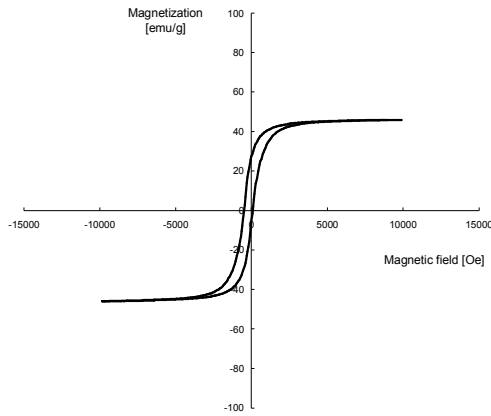


図10 加熱条件2で作成した粉体のヒステリシス曲線

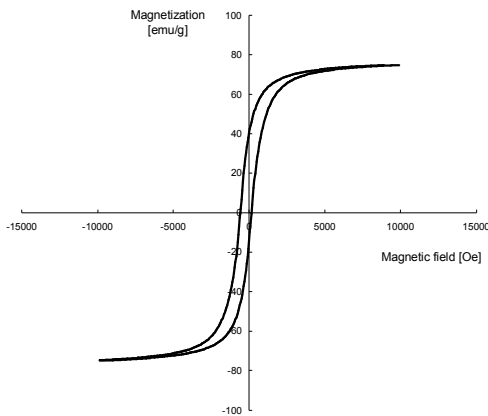


図11 加熱条件3で作成した粉体のヒステリシス曲線

の比較では今回のマグネタイト系のものは比表面積が1/7程度に留まった。

3.2.4 生成粉体の磁性

加熱処理の条件によってマグネタイト粉体は結晶形が変化することから、その磁化率を測定し評価を行った。測定には試料振動型磁力計（理研電子(株)製 BHV-55）を使用した。

原料のマグネタイトと加熱条件2, 3で処理した粉体のヒステリシス曲線を図9, 10, 11に示す。原料マグネタイトの磁化率は、10K0eにおいて75.6emu/gであり、それに比較して加熱条件2では45.9emu/g、加熱条件3では74.8emu/gであり、加熱条件を変えることによりマグネタイトと遜色のないものが作成できた。今回作製した粉体の特徴として残余磁化が生じた。また、特に加熱条件2では粉体に γ -酸化鉄が含まれているため、磁化率の減少したと考えられる。一方、野村らの方法によって作成した磁性シリカゲルは10K0eにおいて4.0emu/gであり、本法で作成した粉体の方が磁性の面では勝っていた。

3.2.5 生成粉体の耐酸・アルカリ性

異なる加熱条件で作成した粉体の酸性・アルカリ性領域における金属類の溶出試験を行った。試験方法は0.1, 0.01, 0.001mol/L HCl溶液を溶出液として用いた。各加熱条件で作成した粉体試料150mgを溶出液1.5mLに入れ、20分間振とうし、15,000回転で遠心分離を30分間行い、上澄み0.5mLに5mLの純水を加えて希釈し、得られた溶液をプラズマ発光分析装置にて、鉄、チタン、ケイ素量を測定した。

同様に溶出液として0.1, 0.01, 0.001mol/L NaOH溶液を用いて、鉄、チタン、ケイ素の溶出量を測定した。

酸性側の溶出結果を表6に、アルカリ性側の溶出結果を表7に示す。酸性側においては、野村らの磁性シリカゲルにくらべて、鉄の溶出量は少なくなった。また、原料マグネタイトと比較すると、チタン層を表面に作成した加熱条件1, 2, 3のいずれにおいても溶出を抑制する効果があることがわかったが、特にマuffle炉でやや酸化雰囲気中で加熱した加熱条件2のものが比表面積が高いにもかかわらず溶出量が少なかった。これは、マグネタイトが γ -酸化鉄になっていることと、次節で述べる表層の状態が影響しているものと考えられる。なお、チタンの溶出は、200℃の加熱

表 6 酸性溶液に対する溶解性

HC 1 濃度	鉄の溶出量 (mg/g)				
	マグネタイト	加熱条件 1	加熱条件 2	加熱条件 3	磁性シリカゲル
0.1M	0.87	0.22	0.32	0.65	6.36
0.01M	0.13	0.08	0.02	0.22	0.36
0.001M	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00

HC 1 濃度	チタンの溶出量 (mg/g)		
	加熱条件 1	加熱条件 2	加熱条件 3
0.1M	>100	0.38	0.03
0.01M	0.80	0.02	0.00
0.001M	0.00	0.00	0.00

HC 1 濃度	ケイ素の溶出量 (mg/g)
	磁性シリカゲル
0.1M	1.43
0.01M	0.46

表 7 アルカリ性溶液に対する溶解性

NaOH濃度	鉄の溶出量 (mg/g)				
	マグネタイト	加熱条件 1	加熱条件 2	加熱条件 3	磁性シリカゲル
1M	0.01	0.01	0.00	0.01	0.04
0.1M	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
0.01M	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00

NaOH濃度	チタンの溶出量 (mg/g)		
	加熱条件 1	加熱条件 2	加熱条件 3
1M	1.65	0.01	0.01
0.1M	0.96	0.01	0.01
0.01M	0.88	0.01	0.05

NaOH濃度	ケイ素の溶出量 (mg/g)
	磁性シリカゲル
1M	63.52
0.1M	44.20
0.01M	5.55

(加熱条件 1)では防げず、固化させるためにはより高温での処理が必要であることが分かった。

一方、アルカリ性側では、鉄の溶出量は少なかった。また、チタンは加熱条件 2, 3 で溶出量は低く抑えられていた。さらに、シリカゲル系にお

いてはケイ素が多く溶出し、鉄系のものが有利であることがわかった。

3.2.6 チタン層の結晶構造

チタン層の結晶構造が明確にできなかったことから、2.2 に示した方法で7日間結晶を成長さ

表 8 チタン層の結晶構造を調べるための加熱条件

	加熱条件 4	加熱条件 5
使用炉	横型炉	横型炉
加熱温度 (°C)	600	600
加熱時間 (h)	2.0	2.0
放冷方法	自然放冷 (60°C) まで	
雰囲気	窒素 100%	窒素 80% 酸素 20%

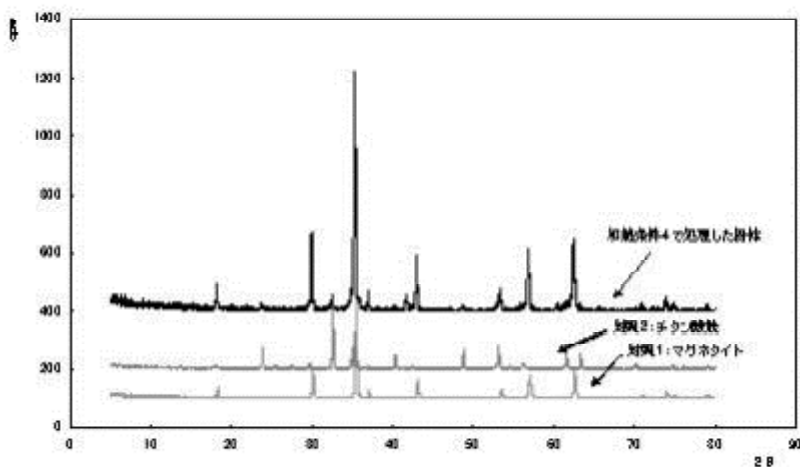


図 12 加熱条件 4 (窒素 100%) で処理して得られた粉体の X 線回折チャート

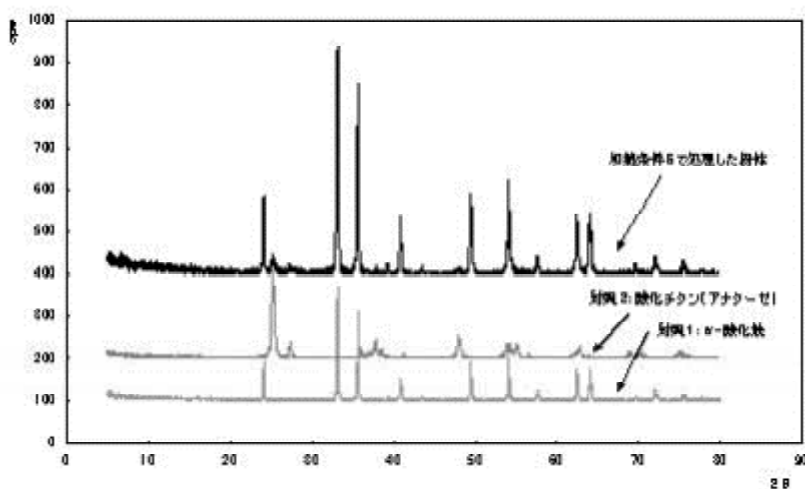


図 13 加熱条件 5 (窒素 80%, 酸素 20%) で処理して得られた粉体の X 線回折チャート

表 9 加熱条件によるEDTA修飾の比較

	炭素量 (mmol/ 1g)	窒素量 (mmol/ 1g)
EDTA修飾マグネタイト	4.58	1.12
加熱条件2で処理して得られた粉体のEDTA修飾物	7.08	1.66
加熱条件3で処理して得られた粉体のEDTA修飾物	6.28	1.34
EDTA修飾磁性シリカゲル	4.57	1.28

せ、結晶層を厚くし、横型電気炉で600℃、2時間加熱した。加熱時の雰囲気は、窒素流速500mL/min(加熱条件4)及び窒素80%、酸素20%全流速500mL/min(加熱条件5)の2種類で行った。使用した試験条件を表8にまとめて示す。

得られた粉体をX線回折にかけて回折パターンを比較した。図12に加熱条件4で得られた回折パターン、図13には加熱条件5の時の回折パターンを示す。なお、図12には市販試薬のマグネタイト(Fe_3O_4)とチタン酸鉄($FeTiO_3$)、図13には α -酸化鉄($\alpha-Fe_2O_3$)と酸化チタン(アナターゼ TiO_2)をX線測定した結果を重ね合わせで表示した。加熱条件4で得られた主回折パターンはマグネタイトのものであったがその中に表面層の弱いピークが表れており、このピークはチタン酸鉄のものと推定される。したがって、窒素雰囲気中で加熱した場合は成長界面を超えて拡散し、チタンと鉄の複酸化物となっているものと考えられる。

また、加熱条件5の場合はマグネタイトも酸化され α -酸化鉄となる。その、表層は酸化チタンとなっていることが推定される。

3.3 EDTA基の導入

3.3.1 EDTAの修飾量の比較

作成した粉体粒子の表面に重金属を捕捉する機能を付加し、粉体を重金属捕捉剤として活用する方法について検討した。EDTAを表面に修飾する手法については、前記2.4に示す方法で行った。シランカップリング剤で粉体表面にアミノ基を持つサイトを導入した後に、EDTAのカルボキシル基とアミド結合させることによりEDTAを導入し、最終的に残ったカルボキシル基端にナトリウムをつけ親水性を付与した。この際のEDTA導入率を比較するため、磁性シリカゲル、マグネタイト及び前述の加熱条件2、3にて作成したチタンコートマグネタイトを用いた。

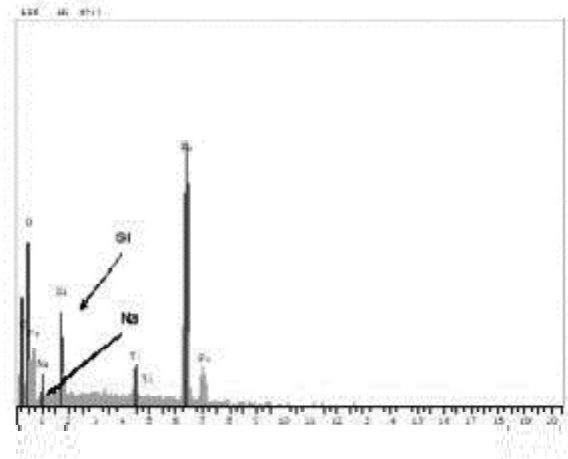


図14 チタンコートマグネタイトにEDTAを修飾した粉体のEDX分析結果

EDTAを導入した際に表面にケイ素及びナトリウムが付加されるため、これを電子顕微鏡のEDX分析によって確認を行った。図14に一例として、加熱条件3にて作成したチタンコートマグネタイトにEDTAを修飾した粉体の、EDX分析の結果を示す。チャート上に鉄、チタン、酸素の他にケイ素、ナトリウムのピークが得られ、粉体上でカップリング反応及び引き続いてのEDTA修飾反応が起こっていることが定性的に確認できた。

さらに、定量的に比較を行うため元素分析装置(パーキンエルマー社製2400II)によって炭素量、窒素量について調べた結果を表9に示す。EDTAを修飾するとEDTA中の窒素量の多少を比較できる。表9によるとチタンコーティングしたものは、マグネタイト、磁性シリカゲルより1gあたりのEDTAに修飾率が高いことが示された。さらに、実験に使用したシリカゲルの表面積がマグネタイトより格段に大きいことから(3.2.3)、単位表面積あたりの修飾率はマグネタイトや本法で作成した粉

表10 EDTA修飾チタンコートマグネタイトの金属除去率

	金属除去率 (%)	
	EDTAなし	EDTAあり
カドミウム	6	97
インジウム	2	96

体の方が高いものと考えられる。

3.3.2 金属除去試験

製作した粉体の金属除去性能を確かめるため、以下の試験を行った。3本のポリプロピレン製50mL遠沈管に水2.5mL、100 μ g/mLカドミウム標準液2.5mLを入れ、これにpH6.0に調整した25mMクエン酸緩衝液20mLを入れる。このうちの2本に遠沈管に各々EDTAを修飾した粉体、無修飾のマグネタイト50mgを入れ、他の1本はブランクとする。3本の遠沈管をすべて2時間振とうし、磁性で分離し、上澄み液を高周波プラズマ発光分析装置にてカドミウム含量を測定し、その減少量からEDTA修飾の有無による金属除去率を比較した。さらに同様な方法によりインジウムの除去率も調べた。表10にこの結果を示す。カドミウムの除去率は97%、インジウムの除去率は96%であった。

4. まとめ

グリセリン-ブタノール-水（塩酸酸性）系でTTNBを用いてマグネタイト粉体結晶表面にチタン化合物を成長させてコーティングする方法を検討した。さらに、得られた結晶表面にEDTAを修飾し、金属を捕捉する新しい金属除去用粉体について検討を行い、以下の結果を得た。

- ①本系における結晶成長法は、チタン化合物の均一成長を抑え、マグネタイト表面へ選択的に成長を行える方法である。
- ②グリセリンを加えることにより成長速度を調整することができる。
- ③成長で得られたチタン化合物のコーティングは、窒素雰囲気中で熱処理するとチタン酸鉄層となる。シリカゲルを用いたものに比べて耐酸・耐アルカリ性は向上する。
- ④本法で得られた粉体は、表面積がマグネタイトより大きくなり化学修飾に有利である。また、磁性は高い磁化率を保つことができる。

⑤EDTAを修飾した磁性粉体は、Cd、In等を捕捉する能力を有していた。この機能は、排水処理やレアメタルの回収等に有効と考えられる。

⑥EDTAを修飾した粉体の単位重量当たりの修飾率は、磁性シリカゲルと同様な値が得られた。単位表面積あたりでは、本法の方が大きくなった。

謝辞

本研究に助成いただきました双葉電子記念財団、及び関係者諸氏に厚く御礼申しあげます。

研究全体の御助言をいただきました（独）産業技術総合研究所 野村 明 様、東京家政大学 環境情報学科 村上 和雄 様に感謝いたします。

結晶成長の御助言をいただきました山形大学工学部 木俣 光正 様、千葉大学工学部 上川 直文 様、粉体磁性の測定をお願いしました信州大学工学部の山沢 清人 様、佐藤 敏郎 様に深謝いたします。

参考文献

- 1) 工業技術院：日本特許公開公報，平6-349620，(1994.12.22)
- 2) 工業技術院：日本特許公開公報，平10-212470，(1998.8.11)
- 3) K. Mitsuhasi, R. Yoshizaki, H. Okada, T. Ohara and H. Wada *Bunseki Kagaku* 2003. Vol. 52, No. 2, 121-126
- 4) M. Kimata, M. Koizumi and M. Hasegawa *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 1997, 34, 206-211
- 5) M. Hasegawa, M. Kimata, S. Ishibasi and Y. Kannda *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 1995, 21, 879-885
- 6) K. Tani, Y. Suzuki *Chromatographia*, 1994. Vol. 38, 291-294
- 7) Akira Nomura, Jean-Michel Kauffmann *Anal. Chem.*, 2004. 76, 5498-5502