

## L201

## アミノ基修飾タンニンゲルによるRh(III)の吸着特性の検討

(東工大院総理工)○(正)森貞真太郎\*(学)林 哲全・金 演鎬・(正)中野義夫  
(三菱マテリアル) (正)西村健二

## 【緒言】

自然界に豊富に存在する水溶性の縮合型ワットルタンニンは、多数のポリフェニル基を有することから、金属イオンに対して高い親和性を示す。そのため、このタンニン分子を不溶化したタンニンゲルは、安価である上、C、H、Oのみから構成される低環境負荷型の吸着剤といえる。これまで我々は、タンニンゲルの優れた吸着能や還元能を利用した貴金属の還元吸着・分離機構について検討してきており、塩化物水溶液中における吸着機構がタンニンゲル中のヒドロキシル基と金属との錯体形成を中間段階とする内圏型酸化還元反応であることを明らかにしている[1]。この金属-タンニン錯体形成反応は、クロロ錯体とタンニンゲルのヒドロキシル基との配位子置換反応である。HSAB則によると、ヒドロキシル基の有するO-donorよりもアミノ基の有するN-donorの方がソフトであるため、タンニンゲル中のヒドロキシル基をアミノ基に置換することにより、ソフトな酸である貴金属イオンとの錯体がより安定になり、吸着量の増加につながると考えられる。実際に我々は、タンニンゲルのヒドロキシル基をアミノ基に置換することに成功し、Pd(II)およびPt(IV)に対する吸着能が大きく向上することを最近見出した[2]。そこで本研究では、従来のタンニンゲルでは強塩酸条件下において吸着分離が困難であったRh(III)に対するアミノ基修飾タンニンゲル(ATG)の吸着能について検討を行った。

## 【実験】

## タンニンゲルおよびアミノ基修飾タンニンゲルの作製

ワットルタンニン28 gを0.25 Mの水酸化ナトリウム水溶液50 mLに溶解させ、架橋剤として37wt%ホルムアルデヒドを6 mL添加し、353 Kで静置することによりゲル化を行った。作製した塊状のゲルを粉砕して125–250 μmにふるい分けし、水と硝酸で十分洗浄した後に、凍結乾燥することでタンニンゲル(TG)を得た。作製したTG2.5 gを10%アンモニア水溶液50 mLに加え、333 Kで12時間振とうすることによりTGにアミノ基を導入した。その後、大量の水で洗浄し、凍結乾燥を経てアミノ基修飾タンニンゲル(ATG)を得た。

## 吸着実験

塩酸濃度を0.1–5.0 M、Rh(III)濃度を100ppmに調整した水溶液50 mLにTGまたはATGを乾燥重量で1 g投入し、313 Kにおける吸着量の経時変化を測定した。ただし、Rh(III)の濃度はICP発光分析装置を用いて測定し、物質収支より吸着量を算出した。

## 【結果と考察】

TGおよびATGによるRh吸着実験の結果をFig.1に示す。

Fig.1aより、いずれの塩酸濃度においてもTGによるRh(III)の吸着はほとんど起こらないことがわかる。一方、ATGでは塩酸濃度が0.1 Mにおいて80%程度の回収率を得ることができ、5.0 Mという強塩酸条件下でもある程度Rh(III)を吸着することができた(Fig.2b)。このように、Rh(III)と安定な錯体を形成できるアミノ基を導入することによって、TGではほとんど吸着することのできなかつたRh(III)を吸着することに成功した。また、塩酸濃度が高くなるにつれてATGによるRh(III)吸着量は減少している。Rh(III)に対する各種安定度定数より推測される水溶液中でのRh(III)の主な存在形態は塩酸濃度の上昇とともに $\text{RhCl}_5^{2-}$ から $\text{RhCl}_6^{3-}$ に変化する。これより、塩化物イオンの配位数が多くなると錯体形成反応が起こりにくくなり、吸着量の低下につながると考えられる。

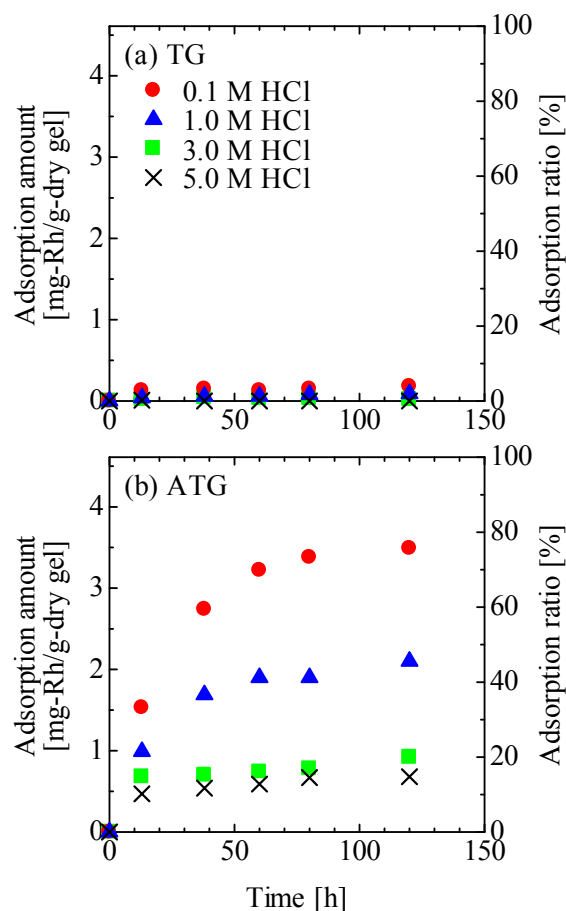


Fig. 1 Adsorption behaviors of Rh(III) onto TG and ATG at 0.1–5.0 M HCl and 313 K.

## 【参考文献】

- [1] Y.-H. Kim, *et al.*, *Water Res.*, **41**, 3043 (2007).  
[2] Y.-H. Kim, *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 956 (2009); 丸谷ら, 化学工学会・第40回秋季大会講演要旨 (2008).

\*Tel: 045-924-5419; E-mail: smorisada@chemenv.titech.ac.jp