

チタニアゲルによる金属イオンの吸着

大矢 公彦・内藤 英治・鶴泉 彰恵

Adsorption of Metallic Ions by Titania Gel

Kimihiro OHYA, Eizi NAITO, Akie TSURUIZUMI

要 旨

金属イオンの吸着現象については吸着媒の表面の複雑な残留基による化学吸着もしくはイオン交換的挙動と吸着媒の多孔性構造に大きく左右される。本報ではこの両者の性質をかねそなえたチタニアゲルを吸着媒として合成し M_g , N_i , C_u , A_g の各イオンの液相吸着を行いチタニアゲルの表面水酸基が金属イオンの吸着量の律速になることを明らかにした。

1. 緒言

著者らは水中の微量金属イオンを抽出利用することを目的として研究を進めている。従来、イオン交換樹脂⁽¹⁾や無機吸着剤^(2,3)を応用して水中から金属イオンを抽出する試みがなされているが、吸着剤が水中で不安定であることや、吸着量が低いなどの難点があり、いまだ満足すべき吸着剤は見出されていない。一方、目的物質と安定な化合物を形成する物質をあらかじめ活性炭にふくませて用いるという報告もあるがこれらの場合活性炭は単に担体として用いられているにすぎない。そこで、金属水酸化物が無機イオンに対して吸着性をもつことあるいはイオン交換性を示すことおよびチタニアゲルがもっている多孔性構造および官能基に着目し、この両者を組み合わせることによって、金属イオンに対して複合のものとは異なった吸着性を生ずることを期待した。この研究ではチタニアヒドロゲルの乾燥処理を異にして合成したチタニアゲルを吸着剤として水溶液からのイオン吸着挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

2.1 実験方法

吸着剤の調製：硫酸法による加水分解法を採用した。

この加水分解の方法は次の四つに大別できる。

1) アルカリによる中和分解, 2) 水添加による分解, 3) 加熱による分解, 4) 種子添加による加熱分解, このうち 1) のアルカリによる中和分解法によった。すなわち硫酸チタン水溶液をアンモニア水で中和して生成した白色沈殿物を十分水洗し、口過後、風乾して試料とした。これをTG25とした。TG25を110°Cで乾燥したものをTG110の試料とした。

試料溶液：試薬の硫酸マグネシウム、硫酸ニッケル、硫酸銅および硝酸銀をおのおの蒸留水に添加し、それぞれ1,000 μ g/lの金属イオンを含む溶液を調製し

て試料原液とした。吸着にあたり試料原液を希釈して試料溶液とした。

金属イオン吸着実験：チタニアゲル試料 0.5グラムを精秤し 100mlの共栓付エルレンマイヤーフラスコに入れ、試料溶液50mlを加えて35°Cに保持した振とう機に入れ吸着平衡に達するまで振とうした。

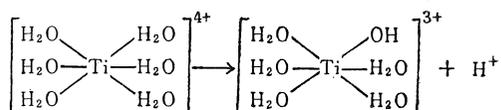
振とう条件は振とう数が毎分160回で振巾は3cmとした。振とう終了後、ただちに遠心分離（毎分 3,000回転で10分）にかけ、その上澄液を原子吸光分析によって分析した。

金属イオンの分析：日立 HLA-3 原子吸光分光分析装置によった。吸光測定にはマグネシウムの共鳴線 2852.1Å ($3^1S_0 - 3^1P_1$)、銀の共鳴線 3280.7Å ($5^2S_{1/2} - 5^3P_{3/2}$)、ニッケルの共鳴線 3414.8Å ($a^3F_4 - y^3G_5^0$)、銅の共鳴線 3247.5Å ($4^2P_{3/2} - 4^2P_{1/2}$) をそれぞれ使用し、空気—アセチレンフレームで行った。

2.2 結果および考察

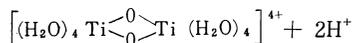
2・2・1 チタニアゲルの生成機構

硫酸チタン水溶液の加水分解の正確な機構は未だ明確にされていないが、Werner の錯化合物説によると配位数 6 を有するチタンイオン溶液はこの 2 次原子価の結合によって 6 個の水分子と結合していると見なされている。加水分解の第 1 段階は水分子の内の一つから水素イオンが脱離する過程であって、5 個の H_2O 基と 1 個の OH 基を有し電荷 1 個減少したチタン錯化合物が生成する。

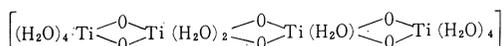


これに続く過程においてはこのような 2 個の単位が OH 基を媒介として 2 分子の水を遊離して 2 核のチタ

ol錯化合物を形成する。このol錯化合物はOH基から順次2個の水素イオンを失い、その結果より安定なoxo-結合を生ずる。したがって、ここにできたoxo-錯化合物は正電荷が2個だけ少ない。



またol基およびoxo基各1個ずつよりなる結合を有する化合物も存在すると考えられる。Dioxo錯化合物中の他の水分子も脱離してOH基となる結果、更に結合が進んでtetra oxo化合物を形成する傾向がある。



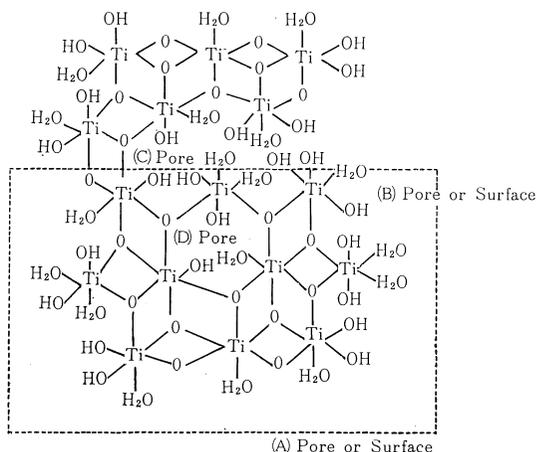
ol化、oxo化が順次進行して多核錯化合物を形成する。

この化合物はコロイド状になるまで成長し、ついには沈殿しはじめるが、その際、ひだ状の部分にいくつかの水分子を帯同するものと思われる。

これらの反応が図に示すように鎖状あるいは網目状結合をするものと考えられる。

図の(A)および(B)は粒子の表面または粒子間細孔でゲルの多孔性構造の大部分をしめる。(C)は粒子内部の開孔に、(D)は粒子内部の閉孔にそれぞれ相当するものと解釈することができよう。

OHの部分とH₂Oの部分があるが、これは電気的中性を満たすため等価なOH基の3個当り1個のH⁺が存在することを意味する。破線に囲まれた部分は単粒子とみなし得るが、実際にはこの数倍の寸法に発達しているものと考えられる。



試料のTG25はできるだけこの構造を固体状で維持しようとして室温風乾させたものである。従って、TG110に比べればその乾燥水分は23%だけ多い。また、TG110は110°Cで乾燥しているため単位粒子の表面水酸基が減少した表面構造になっているものと考えられる。なお、TG110の細孔構造は細孔半径20Åにピークを持つ細孔分布を示すものである。

2・2・2 チタニアゲルによる金属イオンの吸着

加水分解条件を同じにして調整したチタニアゲルTG25およびTG110に対するマグネシウムイオン、ニッケルイオン、銅イオン、銀イオンの各金属イオンの吸着量の関係を等温吸着平衡線と求めその結果を図1から図4に示した。図1から明らかなようにマグネシウムイオンの吸着はTG25の吸着量がTG110

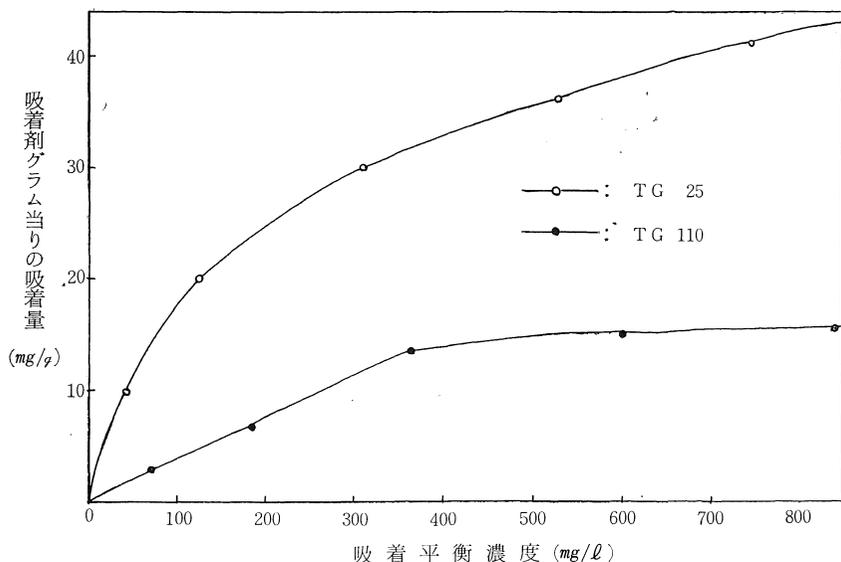


図1 チタニアゲルによるマグネシウムの吸着

の2倍量にはほぼ一致している。この吸着挙動と全く同じ結果がニッケルイオンについても認められた。図3の銅イオンについては、TG110はマグネシウムイオンおよびニッケルイオンと変わりがないが、TG25では吸着平衡濃度が50mg/lの低濃度の時、その吸着量はグラムあたりTG110の約8倍である。この様に銅イオンに対してTG25の特性が顕微に表われTG25の特殊吸着性が認められた。

さらに、銀イオンについては他の金属イオンよりも

吸着性が極めてすぐれている結果が認められた。ただし、吸着平衡線からの吸着挙動は他の金属イオンと同じであった。この場合も TG25 は TG110 の2倍量の吸着量を示した。この様にチタニアゲルは金属イオンに対して親和性の強いことが認められるが、いずれにしても TG25 は TG110 よりも金属イオンに対し吸着量増加が確認された。TG25 および TG110 において、金属水酸化物のみが金属イオンの吸着に役立っているならば、それぞれの試料のグラムあたりの金属イオンの吸着量（モル数）は一定であると考えられる。しかし実験では一致しない。吸着平衡線は Freundlich 型を示し多孔性構造による影響が大きな要因となっており、さらにチタニアゲル生成機構のモデルに示したように金属イオンの吸着は表面水酸基に大きく影響された。このことは、TG25 の金属イオン吸着結果より明らかとなった。

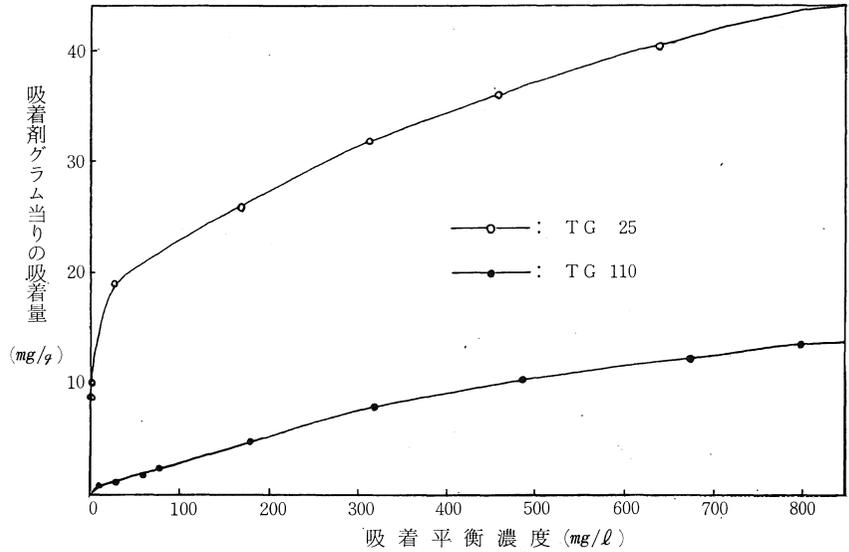


図2 チタニアゲルによるニッケルイオンの吸着

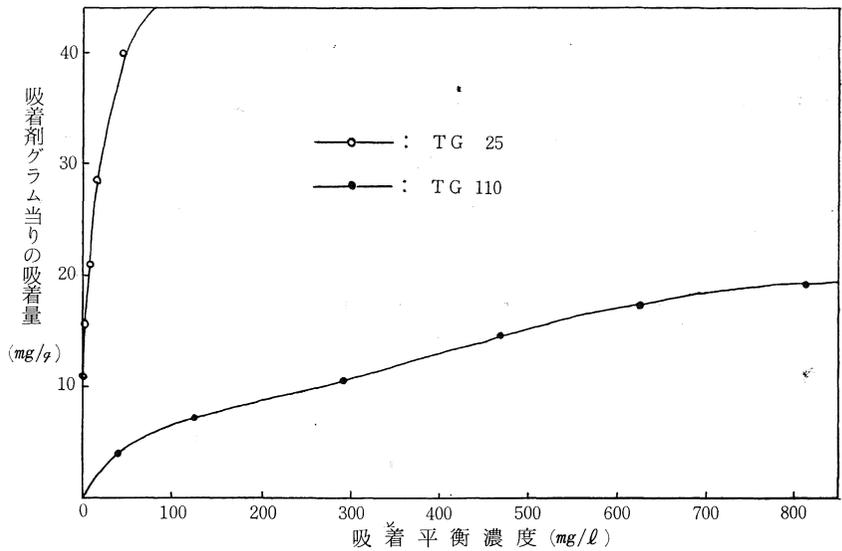


図3 チタニアゲルによる銅イオンの吸着

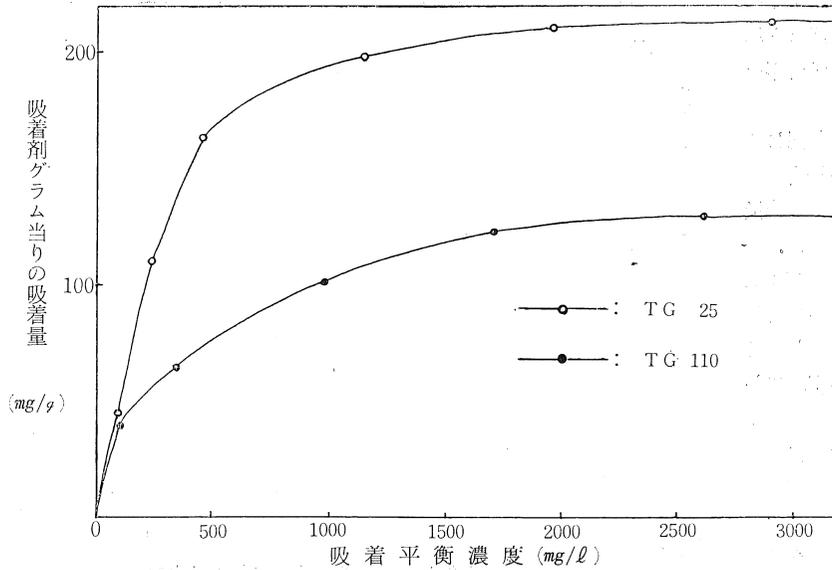


図4 チタニアゲルによる銀イオンの吸着

参 考 文 献

- (1) R. V. Davies, J. Kennedy, R. W. McLroy, R. Spence, K. M. Hill, Nature 203, 1110 (1964)
- (2) 尾方昇, 垣花秀武, 原子力誌 11, 672 (1968)
- (3) 尾方, 垣花秀武, 原子力誌 11, 82 (1969)
- (4) L. A. McClaine, P. Noble, E. P. Bullruinkel, J. Phys. chem., 62, 299 (1958)
- (5) D. Ya. Evdokimov, F. A. Kogan, Zh. Prikl. Khim., 41, 2668 (1968)
- (6) M. Herrmann, H. P. Bohem, Z. anorg. allg. chem., 368, 73 (1969)
- (7) R. Flaig-Baumann, M. Herrmann, H. P. Bohem, Z. anorg. chem., 372, 296 (1970)