

# 琉球大学学術リポジトリ

## 無機物質の吸着性に関する研究(2)

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2012-02-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 桂, 幸昭, Katsura, Kosho メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/23072">http://hdl.handle.net/20.500.12000/23072</a>

# 無機物質の吸着性に関する研究 (II)

桂 幸 昭

## Studies on Adsorption of Cations by Inorganic Substances (II) “Adsorption of Ca, Sr and Cu ions by Ryukyuan Sand”

Kosho KATSURA

### Summary

Optimum conditions for the adsorption of Ca, Sr and Cu ions on the Ryukyuan Sandy Soil (called Niibi in Okinawa) which was collected in Shuri, Okinawa, was studied.

At the optimum condition, Ca, Sr and Cu ions were adsorbed up to 0.229 (meq/5 g), 0.214 (meq/5 g) and 0.132 (meq/5 g), respectively. Results show that the soil can be used for the substance which can decontaminate the radio-active substances contained in rain-water.

### 緒 論

放射線及び熱に対する高い安定性、高度の選択吸着性の点から無機物質をイオン交換体を使用する分離例は近年とくに増加している<sup>(1-3)</sup>し、ガラスに対する吸着性の研究<sup>(6)</sup>もある。沖縄に産する坭灰岩の Ca イオンの吸着性についてはすでによい結果が得られた<sup>(4)</sup>ので、ここでは沖縄産第三紀砂岩（通称 Niibi）のイオン吸着性について検討した。砂岩は天然の状態でも、サラサラした細い粒状をなすので、坭灰岩について行った溶液の通過を容易ならしめるための熱処理は必要ではないが、吸着容量を増大させるために熱処理を行った。しかしその効果は特にみいだせなかった。食塩溶液による処理は有効であるが、第二リン酸ナトリウム溶液及び希塩酸による処理はいつも食塩溶液処理よりも効果がない。砂岩はイオンを吸着するのみならず、イオンの交換性もあることがわかったのでここで報告する。

### I. 試 薬 及 び 装 置

緩衝溶液 (pH 10): アンモニア水 (比重0.900) 570 ml に塩化アンモニウム70 g を溶かし、蒸留水を加えて全容を 1 l とする。0.01M 塩化カルシウム標準溶液は、CaCO<sub>3</sub> を 110°C で乾燥し、1.0040 g を少量の塩酸にとかしてから蒸留水で全容し 1 l にしてつくった。0.01M EDTA 標準溶液は同仁試薬 (ETA-2 Na) の約 3.73 g を秤取して、蒸留水にとかし 1 l とする。これを標準塩化カルシウム溶液で滴定して濃度を決定した。

キレート滴定に用いた試薬はすべて同仁化学製品であり、その他は一級または特級試薬を用いた。

放射性物質に関する研究はすべて広島大学理学部放射能研究室において行った。

放射能の測定に用いた計数器は Shimadzu 1000 進計数装置 D-55型 GM管 (雲母窓厚み3.1 mg/cm<sup>2</sup>)、及び理科学研究所製ローリッチェン検電器である。pH の測定には Horiba Model M-3 pH メータを使用した。

## Ⅱ. 実験材料及び実験法

実験材料として、沖縄本島中部に産する第三紀砂岩(以下砂岩と称する)を用いた。こゝで用いた砂岩は細い砂状のものであり、かるく手でほぐせば、そのままカラムにつめて使用できるが、金属イオンの吸着容量を大きくするために未処理の砂岩、食塩溶液及び希塩酸にひたして処理したものについて吸着量を比較検討した。こゝで用いた砂岩化学的主成分の分析結果を第1表に示す。

Table I. Chemical Components of Ryukyuan Sand (Niibi)

Components	-H <sub>2</sub> O	+H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Total
Contents (%)	1.39	2.52	85.04	4.79	3.64	0.53	—	97.91

金属イオンの吸着量は前処理によって溶出する Ca イオンの量が大きい程大である。Ca イオンの定量は次のようにして行う。5g の砂岩を200 ml のビーカーにとり、100 ml の蒸留水を加える。よく振とうしてから20分間静置する。定性用濾紙を用いて濾過し、濾液10 ml について EDTA で滴定する。Ca-45 及び Sr-90 の検出はβ線を測定して行った。

Ca<sup>++</sup>、Sr<sup>++</sup> 及び Cu<sup>++</sup> 各イオンの吸着量を測定するには、一定量のイオンを含む溶液に砂岩を加え、攪拌してから20分間静置する。その濾液を EDTA 滴定法によって各イオンの残存量を求め、加えたイオンの量との差を吸着量とした。吸着量の測定はバッチ法ならびにカラム法を用いた。

## Ⅲ. 結 果

### 1. Ca イオンの溶出量測定

未処理砂岩5gを200 ml のビーカーにとり、a) 各濃度の食塩溶液、b) 希塩酸を加える。20分間静置してから濾過し、濾液について、EBT を指示薬として EDTA 標準溶液で滴定する。食塩溶液は4.0F までの6種類の異った濃度について測定の結果、第1図からわかるように1.0F 以上ではほぼ一定の溶出量を調べるのに1.0M までの5種類の濃度を用いた。希塩酸を用いた場合は0.1M までは急激に溶出量が增大するが、0.1M 以上ではゆるやかに上昇する。第2図。1.0M 以上では溶出液中に多量の鉄分の溶解がおこるので、これ以上の濃度の塩酸は使用しなかった。第1図。第2図から Ca イオンの溶出には食塩溶液より希塩酸がよいことがわかるが、希塩酸によって砂岩の化学的成分が溶解し、変化を及ぼすことが考えられるので、きわめてうすい0.1M 塩酸以外は用いないようにした。

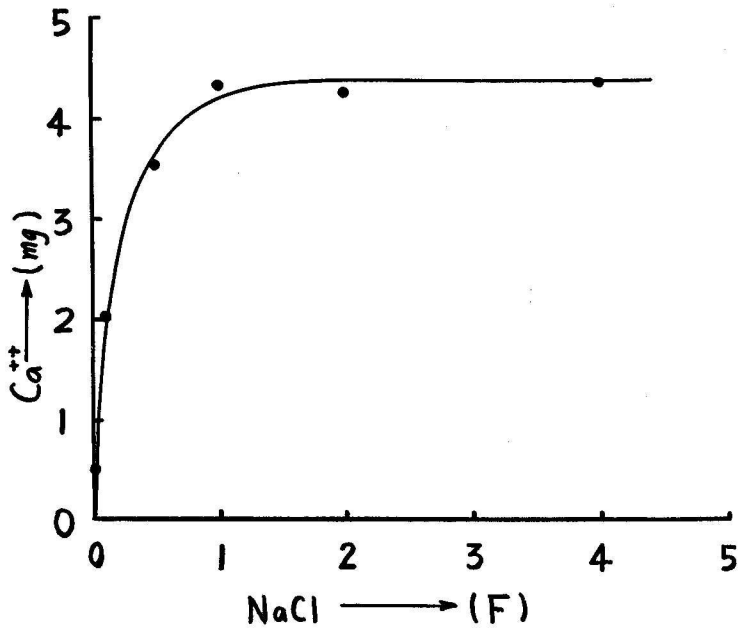


Fig. 1. Relation between dissolved Ca<sup>++</sup> and NaCl concentration

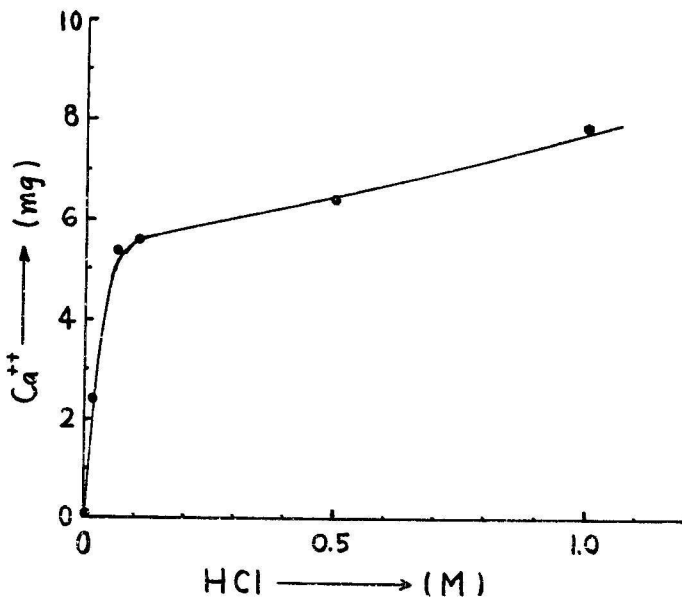


Fig. 2. Relation between dissolved Ca<sup>++</sup> and HCl concentration

## 2. Ca イオンの溶出量と時間との関係

Ca イオンの未処理砂岩からの溶出量は加える溶液の種類と濃度によって異なるけれども、ここでは Ca イオンの溶出量の変化を静置時間との関係において求めた。

未処理砂岩 5 g を秤取し、200 ml のビーカーに移す。こそに 100 ml. の (a) 蒸留水、(b)

1.0F 食塩溶液, (c) 0.1M 塩酸溶液を加えて攪拌し, 一定の時間静置してから濾過する. 濾液について Ca イオンを測定して溶出量を求めた. 結果を第3図に示す.

第3図から蒸留水による Ca イオンの溶出量は非常にわずかである (0.04mg/5g) が, 1.0F 食塩溶液及び0.1F 塩酸によって4.8~5.5 (mg/5g) の Ca イオンが溶出する.

蒸留水及び1.0F 食塩溶液では, 攪拌後直ちに測定したものと, 10分後に測定したものととの相異は殆んどないが, 0.1M 塩酸を用いた場合には3分までゆるやかに Ca イオンの溶出量が増し, その後は一定となる. すなわち0.1M 塩酸を加えるとイオン間の交換ではなくて, 多分に砂岩の溶解がおこると考えられる.

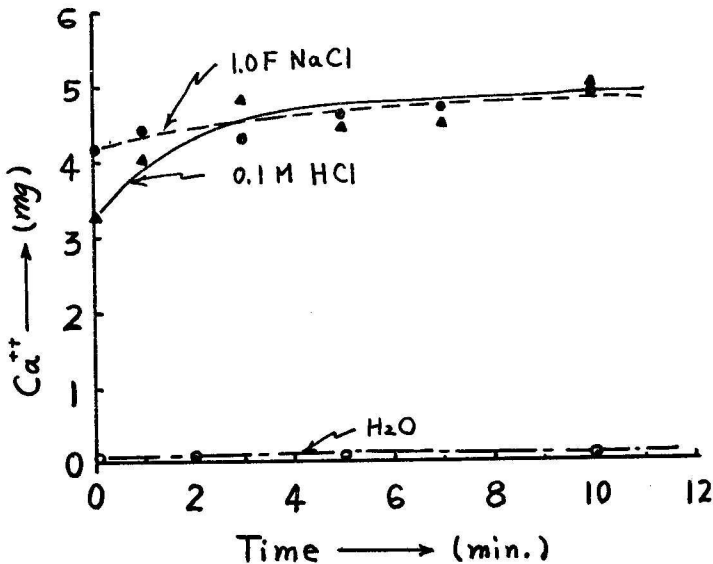


Fig. 3. Relation between dissolved  $\text{Ca}^{++}$  and time with two kinds of media

### 3. イオンの吸着に及ぼす pH の影響

未処理の砂岩 5g 及び 1.0F 食塩溶液で処理した砂岩 5g による  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$  及  $\text{Cu}^{++}$  の各イオンの吸着に対する, 最適条件をみいだすために, これらの溶液 (0.01Mで100ml ずつを使用) の水素イオン濃度を色々変えて吸着量の変化を検討した. pH の調節には 0.1N NaOH 及び 0.1N HCl を用いた. 結果を第4図に示す. 図から曲線の形態がよく似ていることがわかる. 曲線 (a), (c), (d) は 1.0F 食塩溶液で処理した砂岩を用い, 曲線 (b) は未処理の砂岩を用いたものである.

曲線 (b) では, pH 3 以上においては Ca イオンを吸着する性質はなく, むしろ Ca イオンが溶出する. 又いずれの曲線も pH が上昇すると吸着量が増大し, (a), (b), (c) 曲線では pH 12~14 で急激な上昇があり, (d) 曲線では pH 6 において急激に増大する. これらの現象は, 金属イオンが水酸化物の沈澱<sup>(5)</sup>を生成するためである. 溶液としての最適の pH 範囲は  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$  で pH 9~11,  $\text{Cu}^{++}$  で pH 4~5 である.

Ca イオンの溶出量は蒸留水を用いるよりも 1.0F 食塩溶液, 1.0F 食塩溶液よりも希塩酸を用いる方が大であった. 第4図は, 未処理砂岩の吸着量は 1.0F 食塩溶液で処理した砂岩より

吸着量が少ないことを示している。これは天然の砂岩は多種の金属イオンの吸着に用いるためには、すでに吸着されている金属イオンを溶離しておく必要があることを示す。

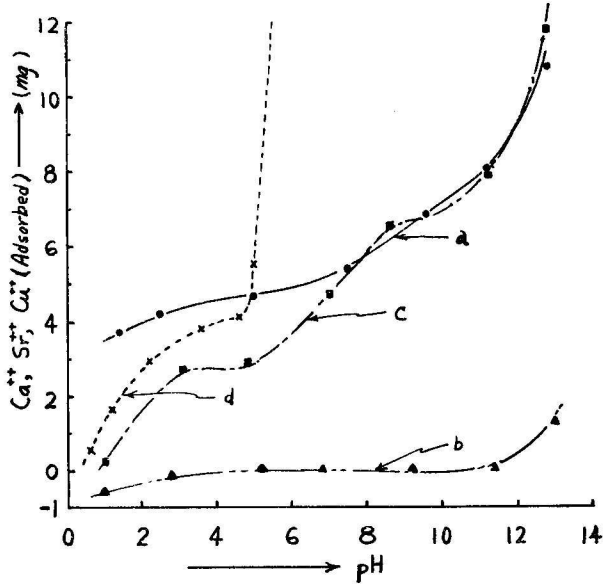


Fig. 4. Effect of pH to the adsorption of  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$  and  $\text{Cu}^{++}$  by Ryukyuan sand (Niibi) processed with 1.0F NaCl except b (Natural sand).  
a, b:  $\text{Ca}^{++}$ ; c:  $\text{Sr}^{++}$ ; d:  $\text{Cu}^{++}$

#### 4. 吸着量と静置時間との関係

金属イオンの吸着には、1.0F 食塩溶液で処理した砂岩が適当と思われるので、これを用い

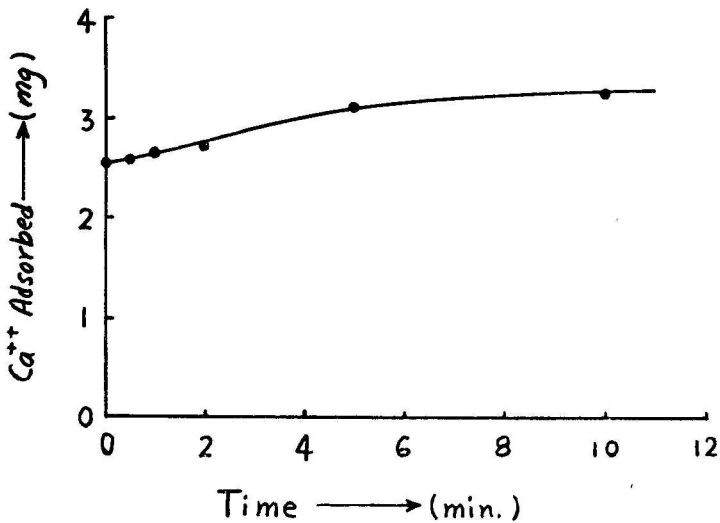


Fig. 5. Effect of time to the adsorption of  $\text{Ca}^{++}$  by Ryukyuan sand (Niibi)

て Ca イオンの吸着量と静置時間の関係について検討した。1.0F 食塩溶液で処理した砂岩 5g をビーカーにとり、100 ml の 0.01 M 塩化カルシウム溶液を加える。一定の時間静置してから濾過し、濾液について EDTA で滴定して吸着量をその減少量から求めた。第 5 図。図は静置時間に対して Ca イオンの吸着量は直線的に増大しているが、10 分後と 24 時間後の差は 0.54 (mg/5g) にすぎないので 10 分間静置しておけば充分吸着されたと考えてよい。

### 5. カラム法による吸着量の測定

1.0F 食塩溶液で処理した砂岩 10g を秤取し、直径 1.5 cm のガラス管に充填してカラムをつくる。これを 50 ml の蒸留水で洗滌してから、0.01M 塩化カルシウム溶液 (pH 7.4) をカラムの上部から 3~5 (ml/min) の流速で加える。流出液は 10 ml ずつのフラクションに分けて、EDTA で滴定して吸着量を求める。Ca イオンの吸着と溶出量の容積との関係から得られる曲線から、全 Ca イオンの吸着量を求めた結果 0.229 (meq/5g) であった。

次に Ca イオンを吸着させた砂岩に 0.1M 塩酸 50 ml を加えて、Ca イオンを溶離すると、吸着量の約 90% を溶離したので、これを蒸留水で洗滌してから、再び 0.01M 塩化カルシウム溶液を吸着させたところ、その吸着量は 0.178 (meq/5g) であった。更にこの砂岩に 0.1M 塩酸 50 ml を加えて、Ca イオンの溶離後、水洗して、三回目の塩化カルシウムの吸着を試みた結果 0.151 (meq/5g) を吸着した。

この結果、砂岩を用いて Ca イオンを吸着する場合、希塩酸によって溶離をくり返せば、同じ砂岩を同様な目的に数回用いることができる。再生回数とともに、吸着量の減少することは避けられない。

Ca イオンと同様な方法によって  $\text{Sr}^{++}$  の吸着容量を求めた結果は 0.22 (meq/5g) であった。これを 1.0F 食塩溶液 50 ml で溶解したら、0.16 (meq/5g) が再び溶離液中に流出して来るので、 $\text{Sr}^{++}$  に対しても再生すれば、くり返し同じ砂岩をイオンの吸着に用いることができる。

### 6. 放射性同位元素の吸着

1.0F 食塩溶液で処理した砂岩は  $\text{Ca}^{++}$  の着吸に有効に働くことがわかったので、こゝでは、放射性のカルシウム ( $\text{Ca-45}$ ) を用いて砂岩に対する吸着性をしらべた。

砂岩 10g でカラムをつくり、カラムの上部から放射性のカルシウム溶液 (5000 cpm/ml) を流速 2.0 (ml/min) で 400 ml 加える。 $\text{Ca-45}$  には特に担体を加えてない。10 ml ずつのフラクションにわけて、放射能を測定した結果、全溶液 (400 ml) が通過するまで、特に多量の  $\text{Ca-45}$  の通過をみなかった。すべてのフラクションについて 40~45 (cpm/ml) ずつは流出してくるが、バックグラウンドが 20~25 (cpm) であるから  $\text{Ca-45}$  にもとづく放射能は 20~25 (cpm/ml) であり、加えた量の約 0.5% にすぎない。すなわち 99.5% は吸着されたことになる。

### 7. 放射性カルシウムの溶離

実験 6、において吸着した  $\text{Ca-45}$  を 1M 塩酸で溶離した結果を第 2 表に示す。第 2 表の各フラクションは 10 ml である。第 2 表から明らかのように最初の 30 ml で大部分の  $\text{Ca-45}$  は溶離する。100 ml の溶離液を流した点、すなわち、第 10 番目のフラクションでは 50 (cpm/ml) の放射能しか検出されなかった。一方放射性カルシウムは強力に砂岩へ吸着しているため全吸

着量の約50%しか 1M 塩酸によって溶離されなかった。この現象は無担体のままで使用したためラジオコロイドをつくったのではないと思われる。

Table II. Elution of Calcium Ion by 1.0 M HCl

Fraction No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Activity (Dev. /5min.)	695	203	9.0	1.8	1.5	1.3	1.0	0.9	0.6	0.5

Each fraction contains 10 ml. of effluent.

#### IV. 考察及び結論

金属イオンの吸着量を増大させるには、水素イオン濃度は小さい方がよいが、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Sr}^{++}$  で pH 12-14、 $\text{Ca}^{++}$  では pH 6 をこえると水酸化物を沈澱するので、イオンの吸着ではなく水酸化物の吸着がおこる。実験3の (a)、(b) 曲線から天然の砂岩はすでに Ca イオンまたは他の金属イオンを飽和の状態まで吸着していると考えられるので、金属イオンの吸着体として利用するためには、 $\text{Na}^+$  のように吸着力のあまり強力でないイオンと他種イオンを交換しておくことと吸着量が増大する。

以上の実験の結果、次のことがはっきりした。

1.  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Sr}^{++}$  及び  $\text{Cu}^{++}$  の吸着に砂岩を用いるには、溶液の pH を  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Sr}^{++}$  の場合 9~11、 $\text{Cu}^{++}$  のときは 4~5 の範囲が最適である。
2. 未処理の砂岩よりは 1.0 F 食塩溶液で処理したものがよい。
3. 吸着容量は  $\text{Ca}^{++}$  が pH 7.4 において 0.229, (meq/5g),  $\text{Sr}^{++}$  が pH 4.6 で 0.214 (meq/5g) である。 $\text{Cu}^{++}$  は pH 4.6 において 0.132 (meq/5g) であった。
4. 砂岩は再生をくり返せば、再び使用することができるが、吸着量はしだいに減少する。
5. 砂岩は天然のものでも、細い砂状をなし取扱いが非常に便利であるから、放射能をもった雨から放射性物質をとり除くための濾過装置に使用すれば大変効果がある。

この実験に関して始終御世話下さった広島大学理学部放射能研究所の諸氏に深く感謝します。

#### V. 文 献

1. 垣花秀武, 小島 隆: 日化, **82** 1038 (1961)
2. S. Ohashi, K. Yamagishi: Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1432 (1960)
3. 藤本昌利: 分析化学進歩総説, **11**, No. 13, 50R-55R (1960)
4. 桂 幸昭: 投稿中, 第一報 (1964)
5. G. Charlot: 定性分析化学, 曾根与三, 田中元治共訳. Vol. II, p.p. 223-303 (1958). 共立全書
6. I. E. Starik, N. G. Rozouskaya: Rad io khimiya, **3**, 144 (1961); C. A. **56**, 9670 b (1962).