

解説

機能性イオン交換体シリーズ 2-4

キトサンおよび化学修飾キトサンの 金属イオン吸着・分離特性

(その4:コンプレキサン型化学修飾 キトサンの金属イオン吸着・分離特性)

井上 勝利¹, 大渡 啓介¹, 馬場 由成²

1 佐賀大学理工学部機能物質化学科 〒840-8502 佐賀市本庄町

2 宮崎大学工学部物質工学科 〒889-2192 宮崎市学園木花台西

(1998年1月5日受理)

要旨

希土類元素,白金族金属,銅(II), ニッケル,コバルト(II),亜鉛(II),鉛(II),バナ ジウム(N),モリブデン(U) およびアルミニウム(II)等の卑金属に対する数種のコンプ レキサン型化学修飾キトサンの吸着についての著者等の研究を概観した。グリシン, IDA, EDTA および DTPA のコンプレキサンの官能基の導入により吸着能は原料キトサンと比べて 高められ,吸着の起こる pH は低 pH 側にシフトした。特に EDTA 型,および DTPA 型キト サンでは銅(II)に対する吸着は 10,000 倍高められた。

EDTA 型および DTPA 型キトサンは通常のキレート樹脂とは大いに異なり、最も分離が困難な金属群である3価の希土類金属を認識、相互分離することが可能であった。これは EDTA や DTPA の優れたキレート形成能力がこれらをキトサンのポリマー骨格に固定化した 後も保持されるためである。

一方グリシンや IDA の官能基を導入したものでは白金(Ⅳ)やパラジウム(Ⅱ)を吸着した場合,塩酸による溶離特性が大幅に向上した。

卑金属の吸着特性は EDTA や DTPA の官能基の導入により劇的に変化した。両者の金属 の吸着の選択性の序列は以下の通りであった。銅(Ⅱ)=モリブデン(Ⅵ)>ニッケル>バナジ ウム(Ⅳ)≫亜鉛=コバルト(Ⅱ)≫アルミニウム。このような選択性は広範な実用的利用の点 で興味深い。実際, DTPA型キトサンを充填したカラムを用いてニッケルとコバルトの分離 を行ったところ両金属の分離は満足すべきものであった。

これらの化学修飾キトサンを用いて塩酸中からの卑金属の吸着も調べられた。その結果,鉛(II)が亜鉛などの他の金属から選択的に吸着された。吸着カラムを用いて大量の亜鉛からの 微量の鉛の分離が行われ,満足すべき結果が得られた。 1. はじめに

前報¹⁾で述べたようにキトサンはそれ自体が優れた金属吸着剤であるが、反応活性な多数の1 級アミノ基および 6-位の水酸基を有するため多様な化学修飾が可能である²⁾。このため特定の金属イオンに対して高い選択性、つまり高いイオン 認識機能を有する官能基を導入することにより、 さらに一層の高選択的、高性能の金属吸着剤を開 発できると期待できる。このような発想に立ち、 筆者等はこれまでに様々なタイプの化学修飾キト サンを開発してきた。前報^{3,4)}においてはオキシ ン, ピリジン, チオフェンあるいはチオエーテル の官能基を導入した化学修飾キトサンの金属吸着 特性に関する筆者等のこれまでの研究について紹 介した。本稿においては代表的なキレート剤とし て広く使用されている様々なコンプレキサンの官 能基を導入した化学修飾キトサンの金属イオンに 対する吸着挙動についての最近の研究⁵⁻¹⁴⁾を紹介 する。

2. コンプレキサン型キトサンの合成^{6,8)} 本研究においてはグリシン型,イミノ2酢酸





Scheme 1 Synthetic route of glycine-type chitosan



Scheme 2 Synthetic route of IDA-type chitosan



Scheme 3 Synthetic route of DTPA-type chitosan

型, EDTA 型, ならびに DTPA 型の4 種類のコ ンプレキサン型化学修飾キトサンを合成した。 Scheme 1~3 にそれぞれグリシン型、イミノ2 酢酸型,ならびに DTPA 型の合成経路を示す。 EDTA 型のものも DTPA 型のものの合成の場合 とほぼ同様である。この場合、グリシン型のもの はカルボキシル基が1級アミノ基に結合したも のの他, 6-位の水酸基に結合したものの生成も 考えられる。またこれらの合成反応は固/液の異 相系反応であり、用いるキトサンの種類、状態や 反応の微妙な条件によって官能基の導入率などが 大きく変化する。本実験の場合はグリシン、イミ ノ2酢酸, EDTA ならびに DTPA の官能基の導 入率はそれぞれ 88, 64, 100 および 22% であっ た。DTPA の官能基の導入率が低いのは官能基 自体の嵩高さによる立体障害と複数のカルボキシ ル基によるキトサンのポリマー鎖間の架橋が考え られる。

コンプレキサン型化学修飾キトサンに よる銅の吸着^{6,8)}

Fig.1に先に合成された各種のコンプレキサン型化学修飾キトサン,ならびに原料キトサンに対する1Mの硝酸アンモニウム水溶液からの銅

(II) イオンの吸着の分配比と吸着後の pH との 関係を比較して示す。このような化学修飾による 多数のカルボキシル基の導入により pKa が低下 し,吸着の起こる pH が低下することが分かる。 特に EDTA 型や DTPA 型キトサンでは pH が原 料キトサンに比べて 4 程度低 pH 側にシフトして おり,このことは吸着能が 10⁴ 倍強化されたこと を意味し,注目に値する。すなわち吸着能は以下 の順序で増大している。原料キトサン<グリシン 型 ≪IDA 型 ≪DTPA 型 <EDTA 型。DTPA 型 と EDTA 型との差異は先に述べたようにこれら の配位子の導入率の差異に起因しているものと考 えられる。

Fig. 2 は同じく1 M の硝酸アンモニウム水溶 液からのこれらの吸着剤に対する銅の吸着量と銅 の初濃度との関係を示す。いずれの場合もブロッ トは Langmuir 型のカーブに乗っており、それぞ れの一定値に漸近している。これらの一定値より 各吸着剤の飽和吸着量は以下のように求められ た。原料キトサン: 2.0、グリシン型: 1.7、IDA 型: 2.4、DTPA 型: 2.0、EDTA 型: 1.5(単位は いずれも mol/kg-乾燥吸着剤)。



Fig. 1 Plot of the distribution ratio (D) against equilibrium pH in the adsorption of copper (II) from 1 M ammonium nitrate solution on original chitosan and 4 kinds of complexane types chitosans. Initial concentration: 5–10 mM.

○: original chitosan, □: Glycine-chitosane,
 ▲: IDA-chitosan, ●: DTPA-chitosan, ♦:
 EDTA-chitosan

 コンプレキサン型化学修飾キトサンに よる希土類元素の吸着^{6,8)}

近年各種新素材の製造のために希土類元素に対 する需要が高まっていると共に、より一層の高純 度化が求められている。しかし周知の通り3価 の希土類元素は化学的性質が類似しており、相互 分離の最も困難な元素群である。イオン交換法に よりこれらの分離を行う場合には、これらを全て 陽イオン交換樹脂に吸着させ, EDTA 等の錯化 剤水溶液を用いた溶離を行うことにより行われ る。すなわち、溶離剤の分離能を利用して分離が 達成される。この方法では高価な錯化剤が使い捨 てされることになり、コストの面で問題となる。 もし各希土類元素を個別に識別・分離可能な吸着 剤が開発されれば溶離は塩酸などの安価な酸水溶 液を用いることにより、安価なコストで高純度の 希土類元素を生産することが可能となる。しかし ながらこのような高選択性を有する吸着剤はこれ まで未だ出現していない。

Fig.3は1Mの硝酸ナトリウム水溶液からの 原料キトサンに対する4種類の希土類元素の吸 着を示す。各元素の吸着線は相互に接近してお り,原料キトサンには希土類元素に対する識別・



Fig. 2 Relationship between the amount of adsorption of copper (II) on original chitosan and the 4 kinds of complexane types chitosans and initial copper concentration in the aqueous solution. The numericals in the figure stands for the maximum adsorption for each adsorbent.



Fig. 3 Plot of the distribution ratio against equilibrium pH in the adsorption of some trivalent rare earths from 1 M sodium nitrate solution on original chitosan.

分離機能がないことを表している。Fig.4およ び5はそれぞれ硫酸水溶液からのEDTA型およ び DTPA 型キトサンに対する希土類元素の吸着 の分配比と吸着後の pH との関係を示す。Fig. 3の結果とは大きく異なり、プロットは各元素毎 に吸着の起こる pH が異なった勾配が3の直線に ほぼ乗っており、これらの吸着剤による相互分離 の可能性を示している。Fig.6はこれらの勾配 が3の直線と縦軸との切片より求めた見掛けの 吸着平衡定数を各元素に対して、それぞれの吸着 剤についてプロットしたものである。この図は隣 あった元素間で縦軸の値が離れている程相互分離 が容易なことを表しており, DTPA 型の場合は ランタンからユーロピウムまでの軽希土の分離が 容易で, EDTA 型の場合はサマリウムからジス プロシウムまでの中希土以外の元素の分離が容易 であることを示している。Fig.7はEDTAや DTPA と各希土類元素とのキレート形成の安定 度定数を同様にプロットしたものである。Fig. 6と7の比較から両者は非常に類似していること が明らかである。このことはこれらの配位子はキ







Fig. 4 Plot of the distribution ratio against equilibrium pH in the adsorption of some trivalent rare earths from dilute sulfuric acid solution on EDTA-chitosan.



- ◇:dysprosium; ⊽:europium; ●:gadrinim;
 ◆:samarium; ■:yttrium; ○:neodymuim;
 v:praseodymium; □:cerium; ▲:lanthanur
- Fig. 5 Plot of the distribution ratio against equilibrium pH in the adsorption of some trivalent rare earths from dilute sulfuric acid solution on DTPA-chitosan.



Fig. 6 Apparent equilibrium constants (a) for adsorption of trivalent rare earths on EDTA- and DTPA-chitosan.

トサンのボリマーに固定化されてもなおその優れ たキレート形成能をほぼそのまま保持しているこ とを意味している。したがってこれらの化学修飾 キトサンを用いれば先に述べた固定相自体の選択 性に基づく希土類元素の高度かつ経済的な分離が 達成できると期待される。



Fig. 7 Stability constants of chelates of trivalent rare earths with EDTA and DTPA.

コンプレキサン型化学修飾キトサンに よる白金族元素の吸着^{5,7,10)}

白金やパラジウム等の白金族金属はわが国にお いては宝飾品や歯科材料の他, 電気・電子材料と して多く利用されている。またこれらとロジウム は石油化学工業や, 自動車の排ガス処理のための 3 元触媒としても多く利用されている。このため 使用済み触媒や電気・電子部品スクラップ等から の回収は他の金属以上に重要である。

これらの金属の分離・精製・回収は従来王水に よる溶解と沈殿分離を何度も繰り返すという多大 のエネルギーと時間と労力を要する非効率的な方 法で行われてきた15)。しかし近年溶媒抽出法や イオン交換法に基づく効率的な回収技術が開発さ れ、いくつかのプラントで採用されている¹⁶⁾。 これらのプロセスにおいては金属水溶液は王水の 代わりに塩素や次亜塩素酸塩を添加した塩酸水溶 液が用いられており、塩酸水溶液からの抽出や吸 着が問題となる。また白金族金属の吸着や抽出に は他の金属の場合と異なる特有の問題が存在す る。すなわち抽出や吸着速度が遅く、処理に長時 間を要したり、逆抽出や溶離が困難な場合によく 遭遇する。したがってこれらの金属のための吸着 剤や抽出剤のスクリーニングや設計においては選 択性や容量の他、これらの点に配慮せねばならな い。

Fig. 8 は 1.35 M の塩酸水溶液からの DTPA 型キトサンに対するパラジウム,白金 (N),イ リジウム (Ⅲ) およびロジウム (Ⅲ) の吸着量と 振り混ぜ時間の関係を示したものである。パラジ ウムやイリジウムは直ちに平衡に達するのに対 し,白金では平衡達成に 10 時間以上を要し,ロ ジウムは殆ど吸着されない。同様の結果が EDTA 型および IDA 型キトサンの場合において も見られた。

Fig. 9, 10 および 11 はそれぞれパラジウム (II),白金(N) およびイリジウム(II)の各コ ンプレキサン型化学修飾キトサン,ならびに前報 で述べた銅(II)鋳型架橋キトサンへの吸着の分 配比と塩酸濃度との関係を示したものである。吸 着挙動はそれぞれの金属,および吸着剤によって それぞれに異なっている。例えば**Fig. 9** に示し たパラジウムの吸着ではいずれの吸着剤において も吸着量は塩酸濃度の増加と共に減少する。塩酸 の高濃度の領域を除いてDTPA型キトサンの場 合が吸着能が最も高く,グリシン型やIDA型で は架橋キトサンよりも吸着能は劣る。**Fig. 10** お よび11 に示した白金(N)やイリジウムの場合 はさらに複雑になる。白金の場合,他の吸着剤で



Fig. 8 Relationship between amount of adsorbed palladium (II), platinum (IV), irridium (III), and rhodium (III) on DTPA-chitosan (q) and shaking time in the adsorption from 1.35 M HCI.



Fig. 9 Effect of HCl concentration on the distribution ratio of palladium (II) on 3 kinds of complexane types of chemically modified chitosan and crosslinked copper (II)-templated chitosan.



Fig. 10 Effect of HCl concentration on the distribution ratio of platinum (IV) on 3 kinds of complexane types of chemically modified chitosan and crosslinked copper (II)-templated chitosan.

は吸着量は塩酸濃度の増加と共に単調に減少する か,または高濃度領域において一定値に近づく が,DTPA型の場合は下に凸のカーブになる。 逆にイリジウムの場合は他の吸着剤では吸着量は 塩酸濃度の増加と共に減少するが,IDA型キト サンの場合は上に凸のカーブに乗る。このカーブ



Fig. 11 Effect of HCI concentration on the distribution ratio of irridium (III) on 3 kinds of complexane types of chemically modified chitosan and crosslinked copper (II)-templated chitosan.

の形状は高分子量アミンによる4価のイリジウムの抽出の場合において見られるものと同様であり¹⁷⁾,吸着に際して3価のイリジウムが4価に酸化されたものと考えられる。

先に述べたように他の金属の場合には吸着量と pH や酸濃度の関係から溶離について予測するこ とは合理的であるが,白金族金属では吸着は不可 逆的に起こる場合が多く,吸着の状態から溶離を 予測することはできない。また溶離が困難なため 吸着剤を焼却することにより金属を回収すること も行われる。

Fig. 12 は各吸着剤からのパラジウム(II)の 塩酸による溶離について溶離の百分率と用いた塩 酸濃度との関係を示す。架橋型キトサンでは 70% 程度の溶離しか達成されないのに対して吸 着が最も低かったグリシン型や IDA 型ではそれ ぞれ 100% および 95% の溶離が達成される。

Fig. 13 では各吸着剤からの白金(N)の塩酸 による溶離について溶離の百分率と用いた塩酸濃 度との関係を示す。ペラジウムの場合とは異な り、1回の操作で100%溶離されるものはない が、架橋型キトサンでは僅か5%しか溶離され ないのに対して IDA 型では3~4 M の塩酸によ



Fig. 12 Plot of % elution of palladium (II) from the palladium loaded adsorbents with HCl solution against its concentration.



Fig. 13 Plot of % elution of platinum (IV) from the platinum loaded adsorbents with MCI solution against its concentration.

り70% 程度の溶離が達成される。

 EDTA 型および DTPA 型化学修飾 キトサンによる硫酸水溶液からの 卑金属の吸着^{8,9,11-13)}

Fig. 14 および **15** にそれぞれ EDTA 型および DTPA 型キトサンへの硫酸水溶液からの銅 (II), = $_{y}$ ケル(II), コバルト(II), 亜鉛(II), バナジウム(N), モリブデン(M), アルミニウ ム(III)の吸着の場合の分配比と水素イオン濃度



Fig. 14 Plot of the distribution ratio against reciprocal of equilibrium hydrogen ion concentration in the adsorption of some base metals from sulfuric acid solution on EDTA-chitosan.

の関係を示す。銅(Ⅱ)の場合について前節で述 べたように EDTA や DTPA の官能基の導入に より吸着の起こる pH はいずれの金属についても 原料のキトサンと比較して大幅に低 pH 側にシフ トする。しかし各金属の選択性の序列は銅(Ⅱ) ~モリブデン (Ⅵ)>ニッケル (Ⅱ)>バナジウム (Ⅳ)≫亜鉛 (Ⅱ)~コバルト (Ⅱ)≫アルミニウム (Ⅲ)の順であり,前報で示した原料キトサンや 銅(Ⅱ)鋳型架橋キトサンの場合とはかなり異な る。例えば銅(Ⅱ)鋳型架橋キトサンではアルミ ニウムは銅(Ⅱ)を含む全ての2価金属よりも 選択的に吸着されていたが、これらのコンプレキ サン型キトサンではこの順序が大きく逆転してい る。例えば使用済み触媒等からニッケルやバナジ ウムやコバルト等の有価金属の回収を行う場合こ れらの金属を触媒の担体金属であるアルミから選 択的に分離することが求められるが¹⁸⁾,この点 に関し、このような選択性の序列は非常に有用と 考えられる。特にニッケルがコバルトやアルミか ら高選択的に吸着されることは工業的利用の面か



Fig. 15 Plot of the distribution ratio against reciprocal of equilibrium hydrogen ion concentration in the adsorption of some base metals from sulfuric acid solution on DTPA-chitosan.

ら興味が持たれる13)。

この点を確かめるためにこれらのコンプレキサ ン型キトサンを充填したカラムを用いてニッケル とコバルトの分離を行った。Fig. 16 は両者をそ れぞれ 120 ppm づつ含む pH=3.86 の希硫酸水 溶液を DTPA 型キトサンに通液した場合の破過 曲線を示し, Fig. 17 は両者が破過した後, 0.97 M の塩酸で溶離を行った場合の溶離曲線を示す。 Fig. 16 の破過曲線においてニッケルの方がコバ ルトよりも選択的に吸着されるため、コバルトは 一旦吸着された後、濃縮されてニッケルによりカ ラムから押し出される。このためコバルトの破過 曲線は鋭く上に凸の曲線となる。20 BV までの 液を集めるとニッケルの無いほぼ純粋に近いコバ ルトの液が得られる。Fig. 17の溶離曲線におい てはコバルトの流出は無視できる程僅かであり、 ほぼ純粋に近いニッケルが37倍程度に濃縮され て得られる。硫酸塩水溶液からのニッケルとコバ ルトの分離はこれらの金属の湿式製錬において重



Fig. 16 Breakthrough profile of cobalt (II) and nickel (II) from the column packed with DTPAchitosan. pH=3.86; feed rate=6.6 ml/h; bed volume=12.7 ml.



Fig. 17 Elution profile of cobalt (II) and nickel (II) with 0.96 M HCl after the complete breakthrough of both metals from the loaded column.

要であり¹⁹⁾,本実験結果はこの点に関して価値 あるものと思われる。

EDTA 型および DTPA 型化学修飾 7. キトサンによる塩酸および硝酸水 溶液からの鉛の吸着14)

鉛は言うまでもなく有害重金属の代表であり、 近年わが国において鉛に対する環境基準が10倍 強化されたことは記憶に新しい。一方、鉛は我々 の日常生活において多くの分野で用いられている 有用金属である。しかも使用量の割に資源量はそ れ程多くなく、将来最初に枯渇化が起こる金属で あると言われている。したがって環境中からの微 量の鉛の除去と都市ゴミ焼却灰、媒塵からの鉛の 回収は重要である。

Fig. 18 および 19 はそれぞれ EDTA 型および DTPA 型キトサンに対する塩酸水溶液からの鉄 (Ⅲ),銅(Ⅱ),ニッケル(Ⅱ),亜鉛(Ⅱ),ア ルミニウム(Ⅲ)および鉛(Ⅱ)の吸着について 分配比と水素イオン濃度との関係を示す。いずれ の場合も鉛はニッケルと同程度に選択的に吸着さ れることが分かる。特に自然界において鉛と共存 することの多い亜鉛に対しての選択性は重要であ る。



●: Fe³⁺, ○: Cu²⁺, ▼: Ni²⁺, ■: Zn²⁺, ♦: Al³⁺, ▽: Pb²⁺

Fig. 18 Plot of the distribution ratio against reciprocal of equilibrium hydrogen ion concentration in the adsorption of some base metals from hydrochloric acid solution on EDTAchitosan.



Fig. 19 Plot of the distribution ratio against reciprocal of equilibrium hydrogen ion concentration in the adsorption of some base metals

chitosan.

from hydrochloric acid solution on DTPA-

Fig. 20 は現在鉛の吸着に多く用いられている アミノホスホン酸型キレート樹脂(スミキレート MC-95) との比較を示したものである。吸着の 起こる pH はアミノホスホン酸型キレート樹脂と 比較して1以上低く,吸着能は10倍以上大きい ことを示している。

Fig. 21 は pH~2 の塩酸水溶液からの吸着を 行った時の吸着等温線を示す。いずれの場合も Langmuir 型の吸着等温線となり、鉛濃度の増加 と共に一定値に漸近する。この一定値より鉛の飽 和吸着量は EDTA 型および DTPA 型に対し, それぞれ 1.8 および 1.5 mol/kg と求められた。

Fig. 22 は DTPA 型キトサンを充填したカラ ムを用いて 10 ppm の鉛と 900 ppm の亜鉛を含 む pH=1.78 の塩酸水溶液を通液した場合の両金 属の破過曲線である。亜鉛は通液後直ちに破過す るのに対し、亜鉛の破過は10BVの所で始まる。 つまりこの点までの液を集めると鉛フリーの純粋 に近い亜鉛溶液が得られる。

Fig. 23 は鉛の破過後 2.4 M の塩酸で溶離を行 った場合の溶離曲線である。亜鉛の流出は僅かで あり、鉛は40倍以上に濃縮されて溶離される。

(): DTPA-chitosan, △: EDTA·chitosan, ◇: MC·95 resin

Fig. 20 Comparison of the adsorption of lead (II) between EDTA- and DTPA-chitosan and commercial amonophosphonic acid chelating resin (Sumichelate MC-95).



Fig. 21 Adsorption isotherms of lead (II) from hydrochloric acid solution at pH=2 on EDTA- and DTPA-chitosan.

EDTA 型キトサンを充填したカラムにおいて も同様な結果が得られた。これらの結果は大量の 亜鉛中に含まれる微量の鉛が EDTA 型および DTPA 型化学修飾キトサンを用いて効果的に分



Fig. 22 Breakthrough profile of lead (II) and zinc (II) from the column packed with DTPA-chitosan. Feed solution; pH=1.78, metal concentration=10 ppm for lead and 900 ppm for zinc. Feed rate=7.9 ml/h; bed volume=12.7 ml.



Fig. 23 Elution profile of lead (II) and zinc (II) with 2.4 M HCl after the complete breakthrough of both metals from the loaded column of EDTA-chitosan.

離、除去できることを示している。

8. おわりに

以上のようにコンプレキサン型キトサンは合成 が容易であり、その内特にEDTA型および DTPA型キトサンは様々な工業的利用が考えら れ興味深い。しかしこれらの合成反応は固−液の 異相系反応であり、反応の徴妙な条件の変化によ り官能基の導入率が大きく変化する。この点を克 服するためにはキトサンを有機溶媒に可容な形に 変換した後に官能基の導入を行い、さらに元の形 に戻すなど、導入反応に工夫が必要となる。今後 はこの点についてさらに研究を行うことが必要で ある。

文献

- 井上勝利,馬場由成,日本イオン交換学会誌,8, 115 (1997).
- 2) 例えばキチン,キトサン学会編, "最後のバイオマス キチン,キトサン", pp. 29-39,技報堂出版,東京 (1988).
- 井上勝利,吉塚和治,馬場由成,日本イオン交換 学会誌,8,180 (1997).
- 4) 馬場由成,井上勝利,日本イオン交換学会誌,8, 227 (1997).
- K. Inoue, K. Yoshizuka and Y. Baba, "New Development in Ion Exchange", pp. 543–548, Kodansha, Tokyo (1991).
- 井上勝利,大渡啓介,吉塚和治,新原隆司,馬場 由成,喜納兼勇,分析化学,42,725 (1993).
- K. Inoue, K. Yoshizuka and Y. Baba, "Biotechnology and Bioactive Polymers", pp. 35-41, Plenum Press, New York (1994).
- 8) 井上勝利,大渡啓介,吉塚和治,新原隆司,喜納

兼勇, 分析化学, 44, 283 (1995).

- K. Inoue, T. Yamaguchi, R. Shinbaru, H. Hirakawa, K. Yoshizuka and K. Ohto, ICIE '95 Proceedings, pp. 159–164 (1995).
- K. Inoue, T. Yamaguchi, M. Iwasaki, K. Ohto and K. Yoshizuka, Sep. Sci. Technol., 30, 2477 (1995).
- K. Inoue, T. Yamaguchi, R. Shinbaru, H. Hirakawa, K. Yoshizuka and K. Ohto, "Advances in Chitin Science", vol. 1, pp. 271–278, Jacques AN-DRE Publisher, Lyon (1996).
- 12) K. Inoue, K. Ohto and K. Yoshizuka, "Minerals, Metals and the Environment II", pp. 195–206, Instn. Min. Metall., London (1996).
- K. Inoue, "Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt", pp. 211–219, Can. Inst. Min. Metall., Montreal (1997).
- K. Inoue, K. Ohto, K. Yoshizuka, T. Yamaguchi, T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 2443 (1997).
- 15) 越村英雄, 化学技術誌 MOL, (4), 76, (1986).
- D. S. Flett, "HYDROMETALLURGY, Research, Development and Plant Practice", pp. 39-64, TMS, Warrendale (1983).
- M. J. Cleare, P. Charlesworth and D. J. Bryson, J. Chem. Technol. Biotechnol., 29, 210 (1979).
- 3. 張平偉,井上勝利,津山弘己,化学工学論文集, 21,457 (1995).
- D. S. Flett, "Extractive Metallurgy of Nickel", pp. 76–97, John Wiley & Sons, New York (1987).

Adsorptive Separation Behaviors of Chitosan and Chemically Modified Chitosan for Metal Ions 4. Adsorption of Metal Ions on Complexane Types of Chemically Modified Chitosan

Katsutoshi INOUE¹, Keisuke OHTO¹ and Yoshinari BABA²

2 Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Miyazaki University, Gakuen-Kibanadai Nishi, Miyazaki, 889–2192, Japan

(Received Jan. 5, 1998)

Summary

The authors' works on adsorption behaviors of some complexane types of chemically modified chitosan for metal ions including rare earths, platinum group metals and some base metals such as copper (II), nickel, cobalt (II), zinc (II), lead (II), vanadium (IV), molybdenum (VI), and aluminum (III) are reviewed. By incorporating functional groups of complexane such as glycine, iminodiacetic acid (IDA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), and diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), the adsorption of metal ions by these adsorbents is enhanced and pH at which the adsorption takes place is shifted to lower pH; especially, the adsorption of copper (II) on EDTA- or DTPA-type chitosan is much greater than original chitosan as high as 10,000 times.

Very different from commercial chelating resins, EDTA- and DTPA-chitosan are able to recognize and mutually separate trivalent rare earths, a group of metals which are most difficult to be mutually separated. This is attributable to the fact that the excellent chelating characteristics of these ligands are still maintained after their immobilization on matrices of chitosan. The elution behaviors of palladium (II) and platinum (IV) from the loaded chitosan-based adsorbents are much improved by incorporating the functional groups of glycine or IDA.

Adsorption behaviors for base metals are drastically changed compared with original chitosan by incorporating the functional groups of EDTA and DTPA. The selectivity series in the adsorption from sulfuric acid solution are the same with both of these as follows: Cu(II) = $Mo(VI) > Ni > V(IV) \gg Zn = Co(II) \gg Al$. The adsorption behaviors as such are expected for extensive practical application for the treatments of metal wastes and hydrometallurgy. Actually, mutual separation of nickel and cobalt was successfully achieved by using the column packed with DTPA-chitosan as an example.

Adsorption behaviors for some base metals including lead(II) were also examined from hydrochloric acid solutions on these chemically modified chitosan. Lead (II) is selectively adsorbed on these adsorbents over other metals such as zinc. The successful mutual separation of lead away from zinc was exemplified by using the column packed with these adsorbents.

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science & Engineering, Saga University, Honjo-machi, Saga 840–8502, Japan