(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-233694
(P2012-233694A)
(43)公開日　平成24年11月29日(2012.11.29)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
G01N 30/88	(2006.01)	G01N	30/88	B	2G042
G01N 31/00	(2006.01)	G01N	31/00	T	2G054
G01N 30/00	(2006.01)	G01N	30/00	E	2G059
G01N 30/26	(2006.01)	G01N	30/88	201G	4D017
G01N 31/22	(2006.01)	G01N	30/88	101K	4G066

審査請求 未請求　請求項の数 15　ＯＬ　（全 37 頁）　最終頁に続く

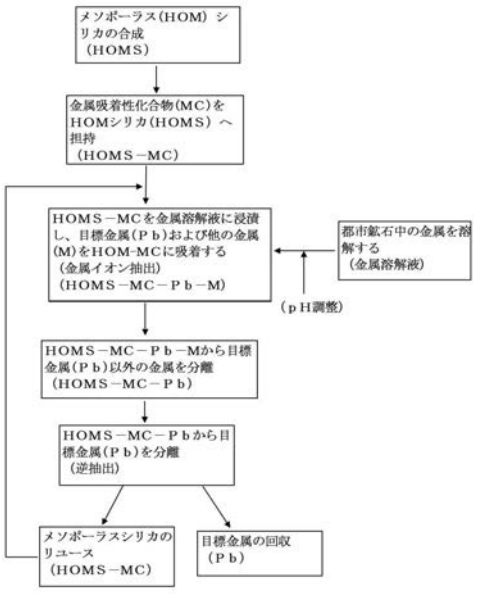
(21)出願番号　特願2011-100254 (P2011-100254)
(22)出願日　平成23年4月27日 (2011.4.27)

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(74)代理人　100147740
弁理士　保坂　俊
(72)発明者　シェリフ　エルザフティ
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　モハメド　ラビウル　アウアル
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　モハメド　シェナシェン
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカおよびそれを用いた鉛イオンセンサーおよび鉛回収方法

(57)【要約】
【課題】鉱石等や溶液に含まれる鉛を効率よく安価に取り出す鉛イオン検出センサーを提供する。
【解決手段】有機シリコン化合物および界面活性剤から作製した高秩序化メソポーラスシリカ（HOMS）に、目標金属である鉛を選択的に吸着するキレート化合物等の鉛イオン吸着性化合物を担持させる。その鉛イオン吸着性化合物を担持したHOMSを目標金属である鉛が溶解された溶液と接触させ、目標金属である鉛イオンを選択的にHOMSに担持された鉛イオン吸着性化合物に吸着させる。目標金属である鉛イオンを吸着した鉛イオン吸着性化合物を担持したHOMSを化学的処理し、目標金属である鉛イオンをHOMSに担持された鉛イオン吸着性化合物から遊離させ、目標金属である鉛を回収する。鉛イオンが遊離された鉛イオン吸着性化合物を担持したHOMSは、再使用できる。この鉛イオン吸着性化合物を担持したHOMSは鉛濃度検出センサーとしても使用できる。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
目標金属である鉛を含む各種金属が溶解された溶液（金属溶解溶液）から鉛イオンを吸着するとともに吸着された鉛イオンを遊離することが可能な、鉛イオンを吸着する鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカ。
【請求項２】
鉛イオン吸着性化合物は目標金属である鉛イオンを選択的に吸着可能な化合物であることを特徴とする、特許請求の範囲第１項に記載のメソポーラスシリカ。
【請求項３】
鉛イオン吸着性化合物はキレート化合物であることを特徴とする、特許請求の範囲第２項に記載のメソポーラスシリカ。
【請求項４】
キレート化合物は、4-(2-ジアゼニル-1,3,4-チアジアゾール)-6-ドデシルレゾルシノール{4-(2-diazenyl-1,3,4-thiadiazole)-6-dodecylresorcinol} (DTDR)、2-ドデシル-4-((フェニル)ジアゼニル)レゾルシノール {2-dodecyl-4-((phenyl)diazenyl)resorcinol} (DPAR）、またはアンモニウム・メチル・2-メルカプトフェニルカルバモジチオエート {ammonium methyl 2-mercaptophenylcarbamodithioate} （AMPC）から選択された１または２以上の化合物であることを特徴とする、特許請求の範囲第３項に記載のメソポーラスシリカ。
【請求項５】
鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを、目標金属である鉛イオンが最大に吸着されるpH値に調整された金属溶解溶液と接触させ、メソポーラスシリカに吸着した鉛イオン吸着性化合物に目標金属である鉛イオンを吸着させることを特徴とする、特許請求の範囲第１項～第４項のいずれかの項に記載のメソポーラスシリカ。
【請求項６】
前記DTDRおよびDPARの場合には前記pH値は11.5～13.0、好適には12.0～13.0であり、前記AMPCの場合には前記pH値は5.5～9.0、好適には6.0～8.0であることを特徴とする、特許請求の範囲第５項に記載のメソポーラスシリカ。
【請求項７】
鉛イオン吸着性化合物をメソポーラスシリカに担持する工程と、
目標金属である鉛イオンを最も良く吸着するpH値に調整された目標金属である鉛イオンを含む金属溶解溶液に鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを接触させ、前記鉛イオン吸着性化合物に目標金属である鉛イオンを選択的に吸着する工程と、
目標金属である鉛イオンを吸着した前記鉛イオン吸着性化合物から目標金属である鉛イオンを遊離する工程とを
含むことを特徴とする鉛回収方法。
【請求項８】
鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカはリユースすることを特徴とする、特許請求の範囲第７項に記載の鉛回収方法。
【請求項９】
鉛イオン吸着性化合物はキレート化合物であることを特徴とする、特許請求の範囲第７項または第８項に記載の鉛回収方法。
【請求項１０】
キレート化合物は、4-(2-ジアゼニル-1,3,4-チアジアゾール)-6-ドデシルレゾルシノール{4-(2-diazenyl-1,3,4-thiadiazole)-6-dodecylresorcinol} (DTDR)、2-ドデシル-4-((フェニル)ジアゼニル)レゾルシノール {2-dodecyl-4-((phenyl)diazenyl)resorcinol} （DPAR）、またはアンモニウム・メチル・2-メルカプトフェニルカルバモジチオエート {ammonium methyl 2-mercaptophenylcarbamodithioate} （AMPC）から選択された１または２以上の化合物であることを特徴とする、特許請求の範囲第９項に記載の鉛回収方法。
【請求項１１】

前記DTDRおよびDPARの場合には前記pH値は11.5～13.0、好適には12.0～13.0であり、前記AMPCの場合には前記pH値は5.5～9.0、好適には6.0～8.0であることを特徴とする、特許請求の範囲第１０項に記載の鉛回収方法。

【請求項１２】

4-(2-ジアゼニル-1,3,4-チアジアゾール)-6-ドデシルレゾルシノール {4-(2-diazenyl-1,3,4-thiadiazole)-6-dodecylresorcinol} (DTDR)、2-ドデシル-4-((フェニル)ジアゼニル)レゾルシノール {2-dodecyl-4-((phenyl)diazenyl)resorcinol} （DPAR）、またはアンモニウム・メチル・2-メルカプトフェニルカルバモジチオエート {ammonium methyl 2-mercaptophenylcarbamodithioate} （AMPC）から選択された少なくとも１を担持したメソポーラスシリカ用いた鉛イオン検出センサー。

【請求項１３】

鉛イオン濃度は、比色法または紫外可視分光法により検出することを特徴とする、特許請求の範囲第１２項に記載の鉛イオン検出センサー。

【請求項１４】

紫外可視分光法による鉛イオン濃度は、400nm～600nmの波長を用いて検出することを特徴とする、特許請求の範囲第１３項に記載の鉛イオン検出センサー。

【請求項１５】

請求項１～６のいずれかの項に記載のメソポーラスシリカを用いた鉛除去フィルター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、目標金属として鉛イオンを選択的に吸着可能な鉛イオン吸着性化合物を担持した規則的な配列を持って多孔質化されているメソポーラスシリカに関するものであり、メソポーラスシリカに担持された鉛イオン吸着性化合物を用いて、鉛イオンを含む金属溶解溶液に含まれる鉛イオンを効率的かつ選択的に回収する方法に関する。さらに、メソポーラスシリカに担持された鉛イオン吸着性化合物を用いた金属溶解溶液に含まれる鉛イオン濃度を検出するセンサーに関する。

【背景技術】

【０００２】

鉛は自動車や各種機械に用いられる蓄電池、顔料やガソリン添加剤等の無機薬品、電線や配管等に使用されているが、鉛中毒として知られているように鉛の毒性が問題となっている。ヨーロッパではローズ（RoHS）指令により、電気・電子製品への鉛の使用が原則として禁止されている。また、従来はガソリンのオクタン価を高める目的や吸排気バルブと周辺部品の保護にテトラエチル鉛等が添加されていたが、排気ガス中に鉛が含まれてしまうことから汚染源となるので、日本を含めて先進諸国では法的規制により有鉛ガソリンは使われなくなっている。このように、鉛の使用は制限されてきているが、散弾銃等の銃弾には依然として鉛が使用されており、かつて地中に埋められた鉛製水道管は今も使用されており交換が進んでいない。さらに、鉛蓄電池は、良好な性能と電気自動車の要求が強いために生産増大の傾向にある。

【０００３】

人間の健康に害を与える鉛を当分は使用せざるを得ない状況を考えると、人間の体内に鉛が入らないようにする必要があり、種々の検討が行なわれてきた。たとえば、人間の健康や環境に与える鉛のような重金属の周知の影響を低減するには、特に環境科学や環境技術において充分な改善や浄化プロセスを行なう必要がある。（非特許文献１、２）選択吸着剤を用いた鉄凝集や生物学的除去および吸着作用のような上水や下水からの毒性金属を除去する方法や測定手段に関して、多くの技術が提案されてきた。様々な環境においてほとんどの汚染物質は、普通に使用されている処理法の検出限界よりもはるかに低い濃度で存在する。（非特許文献３）これらの文献に記載された方法では、Pb(II)イオンを含む複数イオン混合物または鉛以外の活性金属が存在する場合は、微量濃度レベルのPb(II)イオンを測定したり抽出したりすることはできない。さらに、微量Pb(II)イオンの測定および抽

出に関して、迅速で、費用効率が高く、使いやすく、信頼性のある技術が求められている。

【０００４】

そこで、近年、精度が良く迅速な検出法および汚染物質の選択性良好な測定方法として、光化学センサー材料を発展させようとする世界的な要求が強まっている。（非特許文献４）汚染物質を検出するために使われる多くの検知技術の中で、特に視覚的検査方法は、複雑な装置や充分にコントロールした環境を必要としない簡単な技術であるから、有用な方法であるが、鉛イオンの検出に関しては簡便で迅速な精度の良い方法が見つかっていない。

【０００５】

一方、メソポーラスシリカを用いた金属イオン検出方法は種々研究されている。たとえば、特許文献１および２においては、メソポーラスシリカにアミノポルフィリン、ジチゾン、ポルフィリンスルホン等の色素分子を保持して複合センサーを作り、Ｃｄイオン、水銀イオン、Ｃｒイオンなどを色素分子に吸着させて、そのスペクトル変化を利用してイオン濃度を検出することが記載されている。しかしながら、これまでのどの先行特許文献や非特許文献においても、メソポーラスシリカに吸着させた金属、特に鉛の回収について簡便で迅速で精度の良い方法の開示はない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２００７－３２７８８６
【特許文献２】特開２００７－３２７８８７

【非特許文献】

【０００７】

【非特許文献１】A. P. F. Turner,Biosensors-sense and sensitivity. Science, 290 (2000) 1315-1317
【非特許文献２】P. Chen, C. He, Ageneral strategy to convert the merr family proteins into highly sensitive andselective fluorescent biosensors for metal ions. J. Am. Chem. Soc., 126(2004)728-729
【非特許文献３】A. Sayari, S.Hamoudi, Y. Yang, Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 1. Removalof Heavy Metal Cations and Organic Pollutants from Wastewater. Chem. Mater., 17(2005) 212-216
【非特許文献４】B. Lei, B. Li,H. Zhang, S. Lu, Z. Zheng,W. Li, Y. Wang, Mesostructured silica chemically dopedwith RuII as a superior optical oxygen sensor. Adv. Funct. Mater., 16(2006)1883-1891
【非特許文献５】S. A. El-Safty,A. A. Ismail, H. Matsunaga, T. Hanaoka, F.Mizukami, Optical nanoscale pool-on-surfacedesign for control sensing recognition of multiple cations. Adv. Funct. Mater.,18(2008) 1485-1500
【非特許文献６】S. A. El-Safty,T. Balaji, H. Matsunaga, T. Hanaoka, F. Mizukami, Optical sensors based on nanostructuredcage materials for the detection of toxic metal ions. Angew. Chem. Int. Ed. 45(2006)7202-7208
【非特許文献７】S. A. El-Safty,D. Prabhakaran, A. A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami, Nanosensor design packages:A smart and compact development for metal ions sensing responses. Adv. Funct.Mater., 17(2007) 3731-3745

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

上記説明した様に鉛は広範囲な分野で使用されているが鉛中毒等に見られるように毒性が強く人間の健康に影響を与えるので、人間の体内や動植物に極力取り込まれないようにすることが必要である。そのためには、生活用水や廃水等の溶液にどの程度の濃度の鉛が含

まれているのか知る必要がある。しかし、ppbオーダーの微量な鉛濃度を迅速に正確に測定する鉛濃度センサーは少なく、あっても繰り返し使用することができないという問題がある。また鉛を選択的に検出するセンサーは殆どないため、複数の金属イオンが含まれる溶液では鉛以外の金属に影響されて精度良く鉛濃度を測定することができない。さらに、生活用水や廃水等の溶液に有毒な鉛が存在した場合にその鉛を除去することが必要であるが、ppbオーダーレベルまで鉛を除去する方法は少ない。また、回収剤で鉛を除去した後、その鉛を分離する手段が困難なため、回収した鉛を有効に活用することが難しいという問題がある。生活用水や廃水等の溶液の鉛を回収しリサイクルするためのコストが高いという問題もある。有害な鉛の環境における濃度検出や環境からの除去、鉛を回収し有用な鉛をリサイクルする方法等に関して、簡単でコストが低く選択性良く、かつ精度良好で高速に行なうことができる方法が要求されている。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

我々は最近、表面が官能基を有する材料によって担持された広範囲ケージ状メソ構造上に発色分子プローブを構成する方法や金属イオンの広い濃度範囲を検出でき簡単で信頼性の良い方法、さらに、低濃度レベルの毒性金属を検出する光化学ナノセンサーを提案してきた。（非特許文献５、６、７）本発明はその延長技術として発展させたものである。

本発明の目的は、高度に秩序化した構造を有するメソポーラスシリカに鉛イオンを選択的に吸着することができる化合物（以下、鉛イオン吸着性化合物という）を担持させて、担持された鉛イオン吸着性化合物に鉛イオンを吸着させ、この吸着された鉛を回収する効率的な方法およびそれに使用される鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを提供する。さらに、この鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを用いて鉛イオン濃度検出を精度良くしかもppbオーダーの微量な測定が可能な鉛イオンセンサーを提供する。

【００１０】

シリカ源と界面活性剤を混合した後、酸性水溶液を添加して、これを焼成すると、メソポーラスシリカが生成される。このメソポーラスシリカに鉛イオン吸着性化合物（鉛イオンはまだ吸着されていない）を担持する。鉛イオン吸着性化合物は、鉛イオン｛Pb(II)｝を選択的に吸着することができる化合物である。たとえば、キレート化合物のような金属錯体である。（特定の金属を選択的に吸着しやすい化合物を本出願では金属吸着性化合物と呼ぶ。ここで、金属吸着性化合物が選択的に吸着可能な特定金属を回収するという意味で、この特定金属を目標金属と称する。本発明においては、目標金属は鉛である。）

【００１１】

鉛を含む種々の金属が溶解された金属溶解溶液に前記鉛イオン吸着性化合物を担持（または修飾）したメソポーラスシリカを接触させ、メソポーラスシリカに担持した鉛イオン吸着性化合物に目標金属である鉛を吸着させる。このとき、金属溶解溶液のpH値、溶液濃度や溶液温度等の環境要因を調節すれば、効率的に目標金属を吸着させることができる。（たとえば、都市鉱石等を王水等の酸性溶液に溶かして固形物を除去した溶液は、目標金属である鉛を含む種々の金属が溶解された金属溶解溶液となる。）

【００１２】

次に、鉛イオンが吸着された鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを鉛イオンが遊離可能な溶液（鉛イオン遊離溶液）に接触させて、吸着された鉛イオンを鉛イオン遊離溶液に溶解させる。この溶液をろ過して固形物と液体に分離する。分離された液体は鉛イオンだけを溶解しているので、目標金属である鉛の回収が可能となる。溶液の濃度、ｐＨ、反応温度等をコントロールすることで、鉛の回収効率を上げることができる。また、分離された固形物は、鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカであり、メソポーラスシリカに担持された鉛イオン吸着性化合物は鉛を吸着していない。すなわち、固形物は鉛イオン吸着性化合物（鉛イオンを吸着していない）を担持したメソポーラスシリカに戻る。しかも本体（鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカ）は変化していないので、再度目標金属である鉛イオン吸着材として利用できる。

【発明の効果】
【００１３】
本発明において、鉛イオン吸着性化合物が広い表面積や高秩序化した構造を持つメソポーラスシリカの表面およびポア（細孔）内壁に担持（修飾）されているので、鉛イオン吸着性化合物の反応基に鉛イオンが容易にしかも速く吸着する。従って、吸着の応答速度が速いだけでなく、鉛イオン吸着性化合物への吸着効率が、単独の鉛イオン吸着性化合物への吸着効率よりも非常に大きくなるとともに、鉛イオン吸着量も多くなる。また、鉛イオン吸着性化合物に吸着された鉛イオンも整然と配列し密に吸着されているので、吸着した鉛イオンを容易に速く遊離することができる。従って鉛イオンの遊離効率も非常に大きい。また、鉛イオン吸着性化合物は鉛イオン溶解溶液のpH値等を調整することにより鉛イオンを選択的に多量に吸着することができる。従って、鉛だけを効率良く回収できる。またppbオーダーの微量な鉛イオンも吸着除去することができるので、生活用水や廃水等の溶液に含まれる鉛の濃度を極めて微量なレベルまで低減できる。
【００１４】
さらに、鉛イオン吸着性化合物を担持しているメソポーラスシリカはその骨格が強固であり、鉛イオン吸着性化合物の担持や鉛イオンの吸着によってもメソポーラスシリカの骨格には変化が殆どない。吸着した鉛イオンもほぼ完全に遊離できるので、もとの状態（鉛イオンを吸着していない鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカ）に戻るので、鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを繰り返し使用することができる。
従って、トータル(全体)の鉛の回収費用を小さくすることができる。また、本発明の鉛イオンが吸着された鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカは、比色法または紫外可視分光法を用いてppbオーダーの非常に低濃度の鉛イオン濃度も検出することができるので、鉛イオン濃度センサーとしても使用することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１５】
【図１】本発明の鉛回収システムを示す図である。
【図２】図２は、HOM-Cageの生成方法を示す図である。
【図３】図３は、レセプターDTDRの合成方法を示す図である。
【図４】図４は、レセプターDPARの合成反応を示す図である。
【図５】図５は、レセプターAMPCの合成反応を示す図である。
【図６】図６は、レセプターDPARを担持したHOM－DPARの製造方法を示す図である。
【図７】図７は、HOM－DPARの窒素吸着・脱着等温線を示す図である。
【図８】図８は、窒素吸着・脱着等温線から求めたHOM－DPARの特性を示す表である。
【図９】図９は、HOM－DTDRの窒素吸着・脱着等温線を示す図である。
【図１０】図１０は、窒素吸着・脱着等温線から求めたHOM－DTDRの特性を示す表である。
【図１１】図１１は、波長が531nmにおけるHOM－DPARの種々のpH条件での吸収分光強度（室温測定）を示す図である。
【図１２】図１２は、波長が501nmにおけるHOM－DTDRの種々のpH条件での吸収分光強度（室温測定）を示す図である。
【図１３】図１３は、HOM－DPAR－Pb(II)の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。
【図１４】図１４は、波長が531nmの可視光における吸光度と鉛｛Pb(II)｝イオン濃度との関係を示す図である。
【図１５】図１５は、HOM－DTDR－Pb(II)の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。
【図１６】図１６は、波長が501nmの可視光における吸光度と鉛｛Pb(II)｝イオン濃度との関係を示す図である。
【図１７】図１７は、HOM－AMPC－Pb(II)の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調

を示す図である。
【図１８】図１８は、HOM－DPAR－Pb(II) の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。
【図１９】図１９は、HOM－DPAR－Pb(II)を0.05MHClによってPb(II)イオンを溶出した後の固体材料の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。
【図２０】図２０は、実施例１２に示したHOM－DPARを添加する前の鉛｛Pb(II)｝イオンを含む複数イオンが入った溶液のICP-OESによる各金属イオンの含有量を示す表である。
【図２１】図２１は、実施例１２に示したHOM－DTDR添加後のろ過液のICP-OESによる各金属イオンの含有量を示す表である。
【図２２】図２２は、0.05MHClによってHOM－DPARに吸着したPb(II)イオンを溶出した後のろ過液のICP-OESによる各金属イオンの含有量を示す表である。
【図２３】図２３は、鉛イオンを吸着したHOM－DTDR｛HOM－DTDR－Pb(II)｝の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。
【図２４】図２４は、HOM－DTDR－Pb(II)を0.05MHClによってPb(II)イオンを溶出した後の固体材料の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。
【図２５】図２５は、実施例１５に示したHOM－DTDRを添加する前の鉛｛Pb(II)｝イオンを含む複数イオンが入った溶液のICP-OESによる各金属イオンの含有量を示す表である。
【図２６】図２６は、実施例１５に示したHOM－DTDR添加後のろ過液のICP-OESによる各金属イオンの含有量を示す表である。
【図２７】図２７は、0.05MHClによってHOM－DTDRに吸着したPb(II)イオンを溶出した後のろ過液のICP-OESによる各金属イオンの含有量を示す表である。
【図２８】図２８は、HOM－AMPC－Pb(II)の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。
【図２９】図２９は、この固体材料、HOM－AMPC－Pb(II)を0.05MHClによってPb(II)イオンを溶出した後の固体材料の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。

【発明を実施するための形態】
【００１６】
本発明は、高い選択性と光学的検出機能を有する種々のキレート等を用いた鉛イオン検出技術および鉛回収技術を提供するものである。この技術の特徴は異種原子から構成されるメソポーラス材料の原子レベルで配列したナノサイズの表面状態を利用していることである。本発明は、活性金属および貴金属を含む廃棄物から鉛を抽出する方法として非常に優れている。
【００１７】
メソポーラスシリカのナノレベルで配列した内表面は、pHなどの環境条件を制御して固着・解離状態を可変することによって鉛イオン検出センサーを作る。隣接原子と電子軌道構造の異なる表面原子とキレートとの結合によって、鉛イオンを確実に吸着できる。さらに、ナノレベルの内側配列は電荷移動を増大させるので、ppbレベルの非常に微量の鉛吸着でも肉眼で観察可能な変化が起こる。
【００１８】
以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。
図１は、本発明の鉛回収システムを示す図である。まず、第1段階で高度に秩序化したメソポーラスシリカ（HOMシリカ（HOMS）：High Ordered Mesoporous Silica、尚通常、HOMと言った場合、シリカ（Silica）は含まないが、本明細書においてはHOMと記載した場合も、特に明記しない限りシリカ（Silica）も含むものとする。）を合成する。ここで、メソポーラスシリカとは、多孔質シリカの1種であり、メソポア領域と呼ばれる、２から５０ｎｍの領域の大きさのほぼ均一で規則的な直径の細孔（メソ孔）を有し、細孔の作るネットワークの様式（空間対称性）や製造方法等によって、様々な特性を有することが知られている多孔質物質群である。しかし、本特許出願においては、メソ孔よりも小さなマイクロ孔（２ｎｍ以下の細孔）やメソ孔よりも大きなマクロ孔（５０ｎｍ以上の細孔）を

有するポーラスシリカもメソポーラスシリカと呼ぶ。

【００１９】

本発明に用いられるHOMの形態は、薄膜状形態やモノリス形態を含む。モノリス形態とは、通常薄膜以外の各種の形態、たとえば微粒子、粒子、ブロック状のもの等の形態を言う。高度に秩序化したとは、立方晶や六方晶系メソポーラス構造が3次元的に表面や内壁表面に規則正しく配列した状態を言い、たとえば立方晶Ia3d、Pm3n、Fm3mや六方晶P6m構造を言う。これらの構造が広範囲に存在すると、鉛イオン吸着性化合物を大量に担持することができ、全体の鉛イオン吸着量を大きくすることができる。また、HOMのBET比表面積は大きいほど良いが、通常300ｍ^2／g以上であり、好適には400ｍ2／ｇ以上である。

【００２０】

HOMシリカは種々の方法により合成できる。たとえば、界面活性剤を鋳型としたゾルゲル法においては、水溶液中に臨界ミセル濃度以上の濃度で界面活性剤を溶解させると、界面活性剤の種類に応じて一定の大きさと構造をもつミセル粒子が形成される。しばらく静置するとミセル粒子が充填構造をとり、コロイド結晶となる。ここで溶液中にシリカ源となる有機シリコン化合物などを加え、微量の酸あるいは塩基を触媒として加えると、コロイド粒子の隙間でゾルゲル反応が進行しシリカゲル骨格が形成される。最後に高温で焼成すると、鋳型とした界面活性剤が分解・除去されて純粋な高度に秩序化したメソポーラスシリカ（ＨＯＭシリカ）が得られる。また、たとえば、好適には、有機シリコン化合物と界面活性剤を混合してリオトロピック型液晶相を形成し、さらに、酸水溶液を加えることによって、短時間に有機シリコン化合物の加水分解反応を起こし、メソポーラスシリカと界面活性剤の複合生成物を得た後、界面活性剤を除去して、HOMシリカを得る方法が利用される。

【００２１】

有機シリコン化合物として、たとえば、TEOS（テトラエトキシシラン）、TMOS（テトラメトキシシラン）、テトラメチルオルトケイ酸（C4H12O4Si）やテトラエチルオルトケイ酸（C8H20O4Si）などのシリコンアルコキシドを用いる。（生成物から加熱や真空引き等でエタノールよりメタノールを除去する方が容易であるから、生産性はTEOSよりTMOSの方が好適である。）尚、HOMの形成には、有機シリコン化合物の他に無機シリコン化合物を用いることもできる。たとえば、カネマイト（ＮａＨＳｉ２Ｏ５・３Ｈ２Ｏ）、ジ珪酸ナトリウム結晶（Ｎａ２Ｓｉ２Ｏ５）、マカタイト（ＮａＨＳｉ４Ｏ９・５Ｈ２Ｏ）、アイラアイト（ＮａＨＳｉ８Ｏ１７・ＸＨ２Ｏ）、マガディアイト（Ｎａ２ＨＳｉ１４Ｏ２９・ＸＨ２Ｏ）、ケニヤアイト（Ｎａ２ＨＳｉ２００４１・ＸＨ２Ｏ）、水ガラス（珪酸ソーダ）、ガラス、無定形珪酸ナトリウムを用いることもできる。これらは、２種以上を混合して用いてもよい。

【００２２】

また、テンプレート（鋳型）となる界面活性剤も、種々のものを使用できる。たとえば、カチオン性やアニオン性や両性や非イオン性の界面活性剤を使用できる。鋳型となる陽イオン性界面活性剤としては、たとえば、第１級アミン塩、第２級アミン塩、第３級アミン塩、第４級アンモニウム塩が挙げられる。また、鋳型となる陰イオン性界面活性剤としては、たとえば、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩などが挙げられ、セッケン、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化オレフィン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩および高級アルコールリン酸エステル塩が挙げられる。

【００２３】

鋳型となる両性界面活性剤としては、たとえば、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタインが挙げられる。鋳型となる非イオン界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン２級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン酸誘導体

、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどのエーテル型のものや、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどの含窒素型が挙げられる。これらは、２種以上混合して用いても良い。

【００２４】

界面活性剤の種類を変更することによりHOMの構造（細孔の大きさや形、結晶構造など）を制御することができるので、結晶構造の秩序性が高くBET比表面積が大きい細孔密度の大きなHOMを形成できる界面活性剤が好適である。たとえば、ポリオキシエチレン(10)セチルエーテル（Brij56：C16H33(OCH2CH2)10OH、C16EO10）、トリブロック共重合体界面活性剤（たとえば、pluronic（登録商標）P123：EO20PO70EO20、Pluronic（登録商標）F108：EO141PO44O141）を用いることができる。Brij56：TMOS＝0.5の重量比の混合により、立方晶構造Pm3nが得られ、P123：TMOS＝0.75の重量比の混合により、立方晶構造Ia3dが得られ、F108：TMOS＝0.7の重量比の混合により、立方晶構造Im3mケージ状シリカ構造が得られる。

【００２５】

図２はケージ状或いはシリンダー状の立方晶モノリス（以下、HOM-Cageと記す）の生成方法を示す図である。丸形フラスコに8.0gのTetramethylorthosilicate (TMOS)を入れ、その中に5.6ｇの界面活性剤(EO141PO44EO141)F108を添加する。界面活性剤を完全に溶解させるためにフラスコは約60℃の温水に保持された。その後、4gのpH1.3の酸性水溶液(H2O-HCl)が添加され、ロータリーエバポレータにより溶液を１０分間蒸発させると、固体材料が形成された。この固体材料は水分を含み塊状なので、さらにオーブン中において40℃で１日保持し、その後さらに450℃で8時間焼成することにより粉末状のHOM-Cage （ケージ状メソポーラスシリカ）が形成される。

【００２６】

次に、第２段階で、鉛イオン吸着性化合物をHOMに担持させる。この段階では、鉛イオン吸着性化合物には鉛イオンは（他の金属イオンも）吸着されていない。（鉛イオンを吸着していないことを示す用語として「鉛イオン吸着性化合物」と称する。本発明に用いられる鉛イオン吸着性化合物として、金属錯体、無機金属化合物や有機金属化合物がある。セルロース、タンパク質などの鉛イオン吸着性化合物も含まれる。金属錯体として、無機および有機の金属錯体や金属カルボニル化合物、金属クラスターや有機金属化合物が挙げられる。また、キレート化合物も含まれる。基本的には、金属の中で鉛（イオン）を吸着できる化合物であって、HOMに担持でき、化学処理により、目標金属である鉛以外の金属イオンを遊離でき、その後に他の化学処理により目標金属である鉛を遊離できる化合物である。鉛イオン吸着性化合物は、化学的にはたとえばOH基を介してHOMシリカに強固に結合している。

【００２７】

鉛イオン吸着性化合物は、回収しようとする目標金属である鉛イオンを選択的にしかも多量に吸着する化合物が望ましい。たとえば、鉛イオンに対して選択的に結合するキレート化合物が挙げられる。鉛を含む各種の金属が溶解した金属溶解溶液のpH値や温度や濃度などを調整すれば、鉛イオン吸着性化合物に目標金属である鉛イオンを選択的に吸着できる。また、キレート化合物は、非常に微量の（たとえば、ppbオーダー）鉛を選択的に吸着することができるので、金属溶解溶液中に含まれる鉛イオンの量が少なくても、効率的に選択的に鉛イオンを吸着する。

【００２８】

たとえば、我々は、4-(2-ジアゼニル-1,3,4-チアジアゾール)-6-ドデシルレゾルシノール {4-(2-diazenyl-1,3,4-thiadiazole)-6-dodecylresorcinol} （略称DTDR）（以下レセプターDTDRとも称する）、2-ドデシル-4-((フェニル)ジアゼニル)レゾルシノール {2-dodecyl-4-((phenyl)diazenyl)resorcinol} （略称DPAR）（以下レセプターDPARとも称する）、あるいはアンモニウム・メチル・2-メルカプトフェニルカルバモジチオエート {ammonium methyl 2-mercaptophenylcarbamodithioate} （略称AMPC）（以下レセプターAMPCとも称する）のキレート錯体が鉛イオン {Pb(II)} を選択的に優先的に吸着することを

見出した。本出願では、上記の鉛イオン吸着性化合物をレセプター（DTDR、DPAR、AMPC）とも称する。（レセプター（receptor）とは本来「受容体」という生物学的用語であるが、本出願では特定金属（鉛イオン）を吸着する金属イオン吸着性化合物という意味でレセプターという用語を用いることもある。）

【００２９】

これらのレセプターは後述するように、溶液を特定のpH値に調節した鉛イオン｛Pb(II)イオン｝を含有した溶液にレセプターを担持したHOMシリカを浸漬すると、レセプターは他のpH値の溶液における場合よりも大量にしかも選択的にPb(II)イオンを吸着する。Pb(II)イオンの吸着量が増していくとレセプターを担持したHOMシリカの色が変化していく。色調と吸着されたPb(II)イオン濃度とは相関関係にあるので、色調からPb(II)イオン濃度を知ることができる。すなわち比色分析が可能である。選択的にという意味は、鉛イオン｛Pb(II)イオン｝およびその他の種々の金属イオンを含む溶液にこれらのレセプターを担持したHOMシリカを浸漬すると、鉛イオン｛Pb(II)イオン｝だけを吸着し、他の種々の金属イオンは殆ど吸着しないということを意味している。すなわち、これらのレセプターを担持したHOMシリカは、Pb(II)イオン吸着の選択性が極めて優れている。これらのレセプターの１つまたは複数をHOMシリカに担持させても良い。それぞれのレセプターの特性を併せ持つHOMシリカを得ることができる。

【００３０】

また、Pb(II)イオン吸着後の光吸収スペクトルからもPb(II)イオン濃度を測定できる。すなわち、レセプターを担持したHOMシリカはPb(II)イオン濃度検出センサーでもある。たとえば、これらのレセプターを担持したメソポーラスシリカ（HOMS－DTDR、DPAR、AMPC）は、鉛イオン｛Pb(II)｝を吸着すると紫外可視分光法において400nm～600nmの波長を持つ可視光に吸収ピークを示し、この波長域の吸収率と鉛イオン濃度とは相関関係があるので、キャリブレーションカーブを事前に作っておくことにより、鉛イオン｛Pb(II)｝を吸着したHOMS－DTDR、DPAR、AMPC の紫外可視分光法における当該波長の吸収率データからこのHOMS－DTDR、DPAR、AMPCの鉛イオン濃度を知ることができる。しかもこのHOMS－DTDR、DPAR、AMPCは溶液中の鉛イオンを選択的にほとんど全部の鉛イオンを吸着するとともに、他の含有金属イオンはほとんど吸着しないので、非常に感度の良い鉛イオン濃度センサーとなる。特にppbレベルの微量な鉛でも正確な濃度を検出できる。

【００３１】

このような鉛イオン吸着性化合物をHOMに担持（修飾）させる方法（複合化法とも呼ぶ）として種々の方法が挙げられる。たとえば、HOMに保持されるべき鉛イオン吸着性化合物が中性である場合には、試薬含浸法（ＲＥＡＣＴＩＶＥ ＆ ＦＵＮＣＴＩＯＮＡＬ ＰＯＬＹＭＥＲＳ，４９，１８９（２００１）など）が用いられ、陰イオン性である場合には、陽イオン交換法が用いられ、陽イオン性である場合には陰イオン交換法が用いられる。これらの複合化法は、特別の条件や操作ではなく、既知の一般的な技術分野に属するものである。したがって、これらの一般的な技術分野の詳細については、当該固体吸着分野に関する総説、文献などを参照することができる。

【００３２】

たとえば、メソポーラスシリカを陽イオン性有機試薬（たとえば、陽イオン性シリル化剤）を用いて表面処理し、そのメソポーラスシリカに陽イオン性官能基を付与し、次いで、この陽イオン性メソポーラスシリカと陰イオン性鉛イオン吸着性化合物の水溶液やアルコール溶液とを接触させ、鉛イオン吸着性化合物をメソポーラスシリカ内に吸着させる方法、メソポーラスシリカと鉛イオン吸着性化合物の有機溶媒溶液とを接触させ、有機溶媒だけをろ過あるいは蒸留などにより取り除くことで、鉛イオン吸着性化合物をメソポーラスシリカ内に物理的に吸着させて担持する方法、メソポーラスシリカをチオール基を持つシリル化剤を用いて表面処理し、次いで、生成する表面のチオール基を酸化処理することで、そのメソポーラスシリカに陰イオン性官能基を付与し、この陰イオン性メソポーラスシリカと陽イオン性金属吸着性化合物の水溶液とを接触させ、鉛イオン吸着性化合物をメソポーラスシリカ内に吸着させる方法、あらかじめ鉛イオン吸着性化合物を細孔内および表

面に充填した後に、これを陽イオン性有機試薬の有機溶媒溶液で処理して、鉛イオン吸着性化合物を細孔内および表面に固定する方法、鉛イオン吸着性化合物と陽イオン性有機試薬をあらかじめ混合し、得られた試薬複合体の有機溶媒溶液と該シリカとを接触させ、有機溶媒だけをろ過あるいは蒸留などにより取り除くことで、鉛イオン吸着性化合物を該シリカ内に担持する方法が使用される。

【００３３】

また、前述のレセプター(DTDR、DPAR、AMPC)をHOMに担持させるには、レセプターをN,N-ジメチルフォルムアミド {N,N-Dimethylformamide (DMF)} またはエタノールに溶解し、この溶液とHOMを接触させて、HOMへレセプター(DTDR、DPAR、AMPC)を含浸させる。このようにしてレセプター(DTDR、DPAR、AMPC)を高密度に整然と担持したHOMシリカが完成する。尚エタノールや水分等の液分を蒸発（加熱や真空引き等）させてさらに乾燥することによりレセプター(DTDR、DPAR、AMPC)を担持したHOMシリカを高純度の固体状態（粉末）で効率良く作製できる。

また、結晶構造の秩序性が高くBET比表面積が大きいポーラス（細孔）密度の大きなHOMシリカほど、多くのレセプターが規則的にHOMシリカの表面および細孔内壁に担持される。たとえば、好適には、立方晶構造Pm3n、Fm3m、Ia3d、六方晶構造P6mなどの構造が広範囲に形成されたHOMシリカにレセプター（鉛イオン）吸着性化合物を吸着させる。

【００３４】

鉛イオン吸着性化合物単独でも当然選択的に目標金属である鉛イオンを吸着できるが、鉛イオン吸着性化合物は凝集等するため、鉛イオン吸着が可能な官能基を有効に利用することができない。すなわち、凝集された（たとえば、粒子状の）鉛イオン吸着性化合物物質の表面に存在する官能基に目標金属である鉛イオンが吸着しても、拡散または浸透により鉛イオン吸着性化合物内部の鉛イオン濃度は距離（の２乗）に対して指数関数的に減少するから、その粒子状物質の内部にある鉛イオン吸着性化合物の官能基全部に鉛イオンが吸着することは困難である。また、仮にその粒子状物質の内部にある鉛イオン吸着性化合物の官能基に鉛イオンが吸着したとしても、その吸着した鉛イオンを取り出す（遊離するまたは逆抽出する）ことが難しいという問題がある。かなりの時間をかければ粒子状物質の内部に鉛イオンを拡散させ、さらに取り出すことも可能であるが、長時間をかけて鉛イオンを粒子状物質の内部を移動させることは生産性が悪く工業的には利用できない。

【００３５】

これに対して、メソポーラスシリカは、細孔表面積が非常に大きく高度に秩序化した配向構造を持つので、メソポーラスシリカの表面および細孔内壁に鉛イオン吸着性化合物を担持したものは、鉛イオン吸着性化合物が整然と配列して結合しているので、鉛イオン吸着性化合物の鉛イオン吸着率が非常に高くなる。すなわち、鉛イオン吸着性化合物の１分子ずつが鉛イオン吸着に利用できる。鉛イオン溶解溶液や遊離（逆抽出）溶液は、メソポーラスシリカの表面や細孔へ容易に速やかに侵入していくので、HOMに担持された鉛イオン吸着性化合物（の反応基）と容易に、しかも速やかに接触する。このことは、HOMに担持された鉛イオン吸着性化合物が鉛イオン溶解溶液と接触すると速やかに吸着される。また、吸着された鉛イオンを遊離するときも遊離溶液と接触すれば吸着された鉛イオンが速やかに遊離されるということも意味するので、生産性が飛躍的に向上する。

【００３６】

たとえば、キレート樹脂単独の場合には、キレート樹脂の表面において、表面原子がすべて有効にキレート（官能基）を持った状態にはならず、原子的には離散的にキレートの反応端がある状態となっている。キレート樹脂単独で鉛イオンを吸着する時も、キレート樹脂のどの部分につくか制御できない。また、鉛イオン溶解溶液と接触した部分のキレート官能基には鉛イオンが吸着（抽出とも言う）されると予想されるが、鉛イオン溶解溶液が浸透しにくいキレート樹脂内部では鉛イオンは殆ど吸着されないと考えられる。すなわち、鉛イオン吸着効率が非常に悪い。さらにキレート樹脂に吸着した鉛イオンを遊離するとき（逆抽出とも言う）も、キレート樹脂内部に吸着した鉛イオンを取り出すことも困難となる。

【００３７】
このキレート樹脂を繰り返し利用するときも、キレート樹脂中の残存物等の影響により、鉛イオンの抽出・逆抽出の効率がどんどん悪くなり、繰り返し使用でキレート樹脂の性能が大幅に劣化してしまう。これに対して、キレート樹脂をHOMに担持したものは、HOMの大きな比表面積と整列した原子配列を使って、キレート官能基をHOMの表面上に広範囲に形成することができる。言い換えれば、HOMではキレートの反応端はほぼ同一の性状になる。しかも、従来のキレート樹脂単独では実現できないほどに、HOM表面および細孔内壁に多量にキレートの反応端を有する。そのキレート官能基が鉛イオンもしくは鉛イオンを含む錯体イオンを選択的に捕獲するので、鉛イオンの吸着効率が非常に高くなる。また、その捕獲された鉛イオンもしくは鉛イオンを含む錯体イオンを逆抽出で取り出すことも容易に可能となる。さらに、キレート樹脂単独で使用した場合には樹脂そのものの物理的および／または化学的強度が不十分であるため、キレート樹脂の繰り返し使用による劣化が大きいが、キレート樹脂をHOMに担持したものは、その骨格たるHOMの物理的および／または化学的強度が十分であるため、繰り返し使用による劣化が小さい。

【００３８】
第３段階では、事前に都市鉱石や自然鉱石中の各種金属を溶解した酸性溶液またはアルカリ溶液（金属溶解溶液）或いは鉛イオンを含む各種金属が溶けた廃液（金属溶解溶液）などを準備しておく。この金属溶解溶液は、たとえば以下のようにして作製する。携帯電話やパソコンなどから得られたPb等の重金属を含む材料を王水溶液中に浸漬すると、Pb、Fe、Cu、Coなどの多数の金属（これらも都市鉱石等に含まれる）が溶解される。この溶液から固形分を除いた溶液が金属溶解溶液である。金属溶解溶液中に鉛イオン吸着性化合物（これをMCとする）を高密度に担持したHOM（以下、HOM－MC）に浸漬等して金属溶解溶液とHOM－MCと接触させる。この接触により、HOM－MCに金属イオンが吸着される。（これをHOM－MC－Pb－M（Pb：目標金属である鉛(Pb)、M：Pb以外の吸着された金属とする。）金属吸着性化合物は、一定の条件（pH値、温度、濃度等）下で目標金属である鉛を選択的にかつ優先的に吸着するので、その条件下の金属溶解溶液中に鉛イオン吸着性化合物を浸漬すれば、目標金属である鉛だけを吸着したHOM（すなわち、HOM－MC－Pb）を得ることができる。

【００３９】
たとえば、鉛イオンを最も良く吸着するpH値に調整された金属溶解溶液にHOM－MCを接触（浸漬を含む）させ、HOM-MCに鉛イオンを選択的に大量に吸着することができる。しかし、条件などの多少の変動によりわずかの他の金属Mが吸着される可能性もあるので、金属溶解溶液中の目標金属である鉛以外の金属をあらかじめ少なくしておくことにより、鉛以外の金属Mの吸着量が非常に少ないHOM－MC－Pb－Mが得られる。たとえば、金属溶解溶液中のpH調整や化学処理等を行い鉛以外の金属を析出沈殿させ除去しておくなどの方法がある。上述のレセプター(DTDR、DPAR)の場合、金属溶解溶液をpH＝11.5～13.0、好適にはpH＝12.0～13.0に調節することにより、レセプターAMPCの場合は、金属溶解溶液をpH＝5.5～9.0、好適にはpH＝6.0～8.0に調節することにより、鉛｛Pb(II)｝イオンをHOM-MC（HOM－DTDR、DPAR、AMPC)に効率的に吸着させることができる。尚、エタノールや水分等の液分を蒸発（加熱や真空引き等）させてさらに乾燥することにより鉛イオンを吸着したHOMシリカを高純度の固体状態（粉末）で効率良く収集できる。

【００４０】
第４段階では、目標金属である鉛を含む金属を吸着したHOM－MC－Pb－Mを、目標金属である鉛以外の金属を遊離できる溶液中に浸漬して、目標金属である鉛以外の金属を除去してほぼ目標金属である鉛だけを吸着したHOM－MC－Pbとする。或いは、pH値や温度や溶液濃度などの条件調整により目標金属である鉛以外の金属を除去してHOM－MC－Pbにできる場合もある。尚、目標金属である鉛以外の金属の吸着が非常に少ない場合（このときは、最初からHOM－MC－Pbである）や、目標金属である鉛だけを遊離できる方法があれば、第４段階は省略することもできる。たとえば、上述したレセプター(DTDR、DPAR、AMPC)を担持したHOM－(DTDR、DPAR、AMPC)の場合には、Mが殆どないので、すなわち、HOM－(DTDR、DP

AR、AMPC)－Pbの状態になっているので、第４段階は省略することが可能となる。

【００４１】

第５段階では、ほぼ目標金属である鉛だけを吸着したHOM－MC－Pbを、目標金属である鉛を溶解可能な溶液に浸漬して、目標金属である鉛イオンを溶解する。（溶出処理）或いは、pH値や温度や溶液濃度などの条件調整により目標金属である鉛イオンだけを遊離できる場合もある。或いは、目標金属である鉛イオンだけを遊離できる溶液に浸漬することにより、目標金属である鉛イオンを溶解できる。このような場合には、必ずしも目標金属である鉛イオンだけを吸着したHOM－MC－Pbにする必要がない。この溶解液から目標金属である鉛イオンが遊離されたHOM－MCは固形物であるから、ろ過して取り除く。固形物として取り除かれたHOM－MCは再度使用可能である。たとえば、HOM－(DTDR、DPAR、AMPC)－Pbの場合にはHCl溶液に浸漬することにより、Pbがほぼ完全に溶出する。

【００４２】

また、目標金属である鉛の溶解液から種々の方法（たとえば、電気分解法）により、目標金属を分離すると目標金属である鉛を回収できる。すなわち、都市鉱石等から目標金属である鉛を回収できた。たとえば、HOM－(DTDR、DPAR、AMPC)－Pbを塩酸水溶液に浸漬することにより、Pb(II)イオンを遊離できる。この結果、固形物HOM－（R1～R4）はろ過して再利用でき、第３段階において再び使用できる。Pb(II)イオンは溶離（溶出）液に溶けているので、メッキ等によりPb単体として回収できる。尚、HOM－MCに目標金属である鉛を吸着してHOM－MC－Pbにすることを目標金属である鉛の抽出と考えた場合に、この工程はHOM－MC－PbからPbを遊離してHOM－MCにするので逆抽出工程と言うこともできる。

【００４３】

以上述べた第１段階～第５段階の工程を経ることにより、都市鉱石等から得られた目標金属である鉛を溶解した金属溶解溶液から、鉛イオン吸着性化合物を担持した高度に秩序化したHOMシリカ（HOMS）を用いて、目標金属である鉛を回収することができる。

【実施例１】

【００４４】

＜レセプターDTDR[4-(2-ジアゼニル-1,3,4-チアジアゾール)-6-ドデシルレゾルシノール {4-(2-diazenyl-1,3,4-thiadiazole)-6-dodecylresorcinol}]の生成＞

図３は、レセプターDTDRの生成に関する合成方法を示す図である。約0.05モルの2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール（2-amino-1,3,4-thiadiazol）を40mlのHClに溶解する。この溶液を０℃に冷却し、水に溶かした3.5gの$NaNO_2$をこの溶液にゆっくりと添加した。反応の進行は、ヨウ化デンプン紙により制御された。最終的に、このジアゾニウム塩溶液は、4NのHCl溶液60mlに3.4gの6-ドデシルレゾルシノール（6-dodecylresorcinol）を溶解し充分に冷却した溶液に、ゆっくりと注がれた。この結果得られた溶液を０℃で30分冷却し、その後で、180mlの水に60gの酢酸ナトリウムを溶解した水溶液を加えた。このカップリング反応は０℃で２時間かけて行なわれ、生成した析出物は水洗された。この析出物がDTDRである。

【実施例２】

【００４５】

＜レセプターDPAR[2-ドデシル-4-((フェニル)ジアゼニル)レゾルシノール {2-dodecyl-4-((phenyl)diazenyl)resorcinol}]の生成＞

図４は、レセプターDPARの生成に関する合成方法を示す図である。約0.05モルのアニリンを40mlのHClに溶解する。この溶液を０℃に冷却し、水に溶かした3.5gの$NaNO_2$をこの溶液にゆっくりと添加した。反応の進行は、ヨウ化デンプン紙により制御された。最終的に、このジアゾニウム塩溶液は、4NのHCl溶液60mlに3.4gの6-ドデシルレゾルシノール（6-dodecylresorcinol）を溶解し充分に冷却した溶液に、ゆっくりと注がれた。この結果得られた溶液を０℃で30分冷却し、その後で、180mlの水に60gの酢酸ナトリウムを溶解した水溶液を加えた。このカップリング反応は０℃で２時間かけて行なわれ、生成した析出物は水洗された。この析出物がDPARである。

【実施例３】

【００４６】
＜レセプターAMPC[アンモニウム・メチル・2-メルカプトフェニルカルバモジチオエート{ammonium methyl 2-mercaptophenylcarbamodithioate}]の生成＞
図５は、レセプターAMPCの生成に関する合成方法を示す図である。28%アンモニア水溶液10mlを3mlの2-アミノベンゼンチオールへ氷浴中で１０分間攪拌しながら添加し、その後、10mlの二流化炭素を３０分以内に滴状に加え、この混合液を２時間攪拌した。その後、ろ過し水洗し、AMPCを生成した。
【実施例４】
【００４７】
＜HOM材料の合成＞
図２は、ケージ状あるいはシリンダー状の立方晶モノリス（以下、HOM-Cage1と記す）の生成方法を示す図である。丸形フラスコに8.0gの テトラメチルオルトシリケート{Tetramethylorthosilicate (TMOS)}を入れ、その中に5.6ｇの界面活性剤(EO141PO44EO141)F108を添加する。界面活性剤を完全に溶解させるためにフラスコは約60℃の温水に保持された。この後、4gのpH1.3の酸性水溶液(H2O-HCl)を添加し、ロータリーエバポレータにより溶液を１０分間蒸発させると、固体材料が形成された。この固体材料は水分を含み塊状なので、さらにオーブン中において40℃で１日保持し、その後450℃で8時間焼成することにより粉末状のHOM-Cage（ケージ状メソポーラスシリカ）を形成した。（以下HOM－Cage1とも称する。）
【実施例５】
【００４８】
＜HOM－センサー材料（HOM－DPAR）の合成＞
HOM－センサー材料すなわち、HOMにレセプターDPAR、DTDRおよびAMPCを担持し、HOM－DPAR、DTDR、AMPCを作製する方法はほとんど同じであるので、HOM－DPARを合成する方法について以下に示す。図６は、レセプターDPARを担持したHOM－DPARの製造方法を示す図である。丸形フラスコに入ったエタノール液中に0.05gの2-ドデシル-4-((フェニル)ジアゼニル)レゾルシノール（DPAR）を入れ、実施例４で生成したHOM－Cageを１ｇ添加した。丸形フラスコ中のエタノールは、フラスコをロータリーエバポレータへ連結し、４５～５０℃でゆっくりと真空引きして取り除かれた。フラスコ中の粘性液体は、2時間以内に有色のゲル状材料（固体生成物）へ変化した。この材料を65～70℃で5時間乾燥した後温水洗浄し、再度65～70℃で乾燥した。乾燥した塊状粉末をすりつぶして細かい粉末状にして、この粉末状材料（HOM－DPAR）は鉛イオン{Pb(II)}抽出に使用された。
【実施例６】
【００４９】
＜HOM－センサー材料（DPAR）の特性＞
図７は、HOM－センサー材料（DPAR）の窒素（N_2）吸着・脱着等温線を示す図である。縦軸に吸着量、横軸に相対圧力（P0＝1atm）を示す。４つの試料{(1)HOM-Cage1、(2)HOM－DPAR、(3)HOM－DPAR－Pb(II)、(4)HOM－DPAR（after Elution）}ともIUPACのIV型の曲線であり、メソポーラス（細孔直径２～５０nm）の存在を示している。また、４つの試料すなわちHOMモノリスのN_2吸着・脱着等温線は、吸着／脱着ブランチの周知の急峻な屈曲パターンを有する顕著なヒステリシスループを示している。これらはHOMサンプルの特徴であり、ケージ状ポア（細孔）が均一性良く形成され規則的に配列されていることを示し、またセンサー材料であるDPARが均一にかつ規則的にHOMに担持されていることを示している。さらに、等温線形状およびP/P0(0.5-0.55レンジ)の毛管蒸発はこの４つの試料全てに関して類似している。
【００５０】
図８は、窒素（N_2）吸着・脱着等温線から求めたHOM－センサー材料（DPAR）の特性を示す表である。上記材料{(1)HOM-Cage1、(2)HOM－DPAR、(3)HOM－DPAR－Pb(II)、(4)HOM－DPAR（after Elution）}のBET比表面積（Surface area）は、それぞれ、473.96$m^2 g^{-1}$、347.01$m^2 g^{-1}$、349.81$m^2 g^{-1}$、362.49$m^2 g^{-1}$である。また、上記材料{(

1)HOM-Cage1、(2)HOM－DPAR、(3)HOM－DPAR－Pb(II)、(4)HOM－DPAR（after Elution）}の全細孔体積（Pore volume）は、それぞれ、0.72cm^3 g^{-1}、0.41 cm^3 g^{-1}、0.43 cm^3 g^{-1}、0.47 cm^3 g^{-1}であり、細孔サイズ（Pore size）は、それぞれ、8.6nm、5.4nm、5.83nm、6.29nmである。BET比表面積は大きく、細孔サイズも小さく、HOM－DTDRは良好な吸着サイトを持つことが分かる。さらに、HOM－DPARに鉛イオンを吸着させ、その鉛イオンを溶出させても窒素吸着・離脱等温線には大きな差はなく、HOM－DPARは鉛イオン吸着に繰り返し利用できることが分かる。

【実施例７】

【００５１】

＜HOM－センサー材料（DTDR）の特性＞

図９は、HOM－センサー材料（DTDR）の窒素（N_2）吸着・脱着等温線を示す図である。縦軸に吸着量、横軸に相対圧力（P0＝1atm）を示す。４つの試料{(1)HOM－Cage1、(2)HOM－DTDR、(3)HOM－DTDR－Pb(II)、(4)HOM－DTDR（after Elution）}ともIUPACのIV型の曲線であり、メソポーラス（細孔直径２～５０nm）の存在を示している。また、４つの試料すなわちHOMモノリスのN_2吸着・脱着等温線は、吸着／脱着ブランチの周知の急峻な屈曲パターンを有する顕著なヒステリシスループを示している。これらはHOMサンプルの特徴であり、ケージ状ポア（細孔）が均一性良く形成され規則的に配列されていることを示し、またセンサー材料であるDTDRが均一にかつ規則的にHOMに担持されていることを示している。さらに、等温線形状およびP/P0(0.45-0.5レンジ)の毛管蒸発はこの４つの試料全てに関して類似している。

【００５２】

図１０は、窒素（N_2）吸着・脱着等温線から求めたHOM－センサー材料（DTDR）の特性を示す表である。上記材料{HOM－Cage1、HOM－DTDR、HOM－DTDR－Pb(II)、HOM－DTDR（after Elution）}のBET比表面積（Surface area）は、それぞれ、473.96m^2 g^{-1}、422.26m^2 g^{-1}、430.03m^2 g^{-1}、463.43m^2 g^{-1}である。また、上記材料{HOM－Cage1、HOM－DTDR、HOM－DTDR－Pb(II)、HOM－DTDR（after Elution）}の全細孔体積（Pore volume）は、それぞれ、0.72cm^3 g^{-1}、0.48cm^3 g^{-1}、0.51cm^3 g^{-1}、0.57cm^3 g^{-1}であり、細孔サイズ（Pore size）は、それぞれ、8.6nm、4.63nm、4.99nm、4.99nmである。BET比表面積は大きく、細孔サイズも小さく、HOM－DTDRは良好な吸着サイトを持つことが分かる。さらに、HOM－DTDRに鉛イオンを吸着させ、その鉛イオンを溶出させても窒素吸着・離脱等温線には大きな差はなく、HOM－DTDRは鉛イオン吸着に繰り返し利用できることが分かる。

【実施例８】

【００５３】

＜HOM－DTDR、HOM－DPAR、およびHOM－AMPCに関するpHの調査＞

８種類のpH水溶液（2.0、3.5、5.2、7.0、9.5、11.0、12.5および13.5）を使用し、鉛{Pb(II)}イオンがどのpHで最も吸着されるか、各センサーHOM－DTDR、 HOM－DPAR、およびHOM－AMPCに関して調査した。pH2.0およびpH3.5に関しては0.01M硫酸または0.2M KCl－HClのどちらかのpH調整溶液を使い、pH5.2に関してはCH_3COOH－ CH_3COONaのpH溶液を使用した。PH7.0、9.5、11.0、12.5および13.5に関しては、3-モルホルノプロパン・スルホン酸{3-morpholinopropane sulfonic acid (MOPS)}、N-シクロヘキシル-3-アミノプロパン・スルホン酸{N-cyclohexyl-3-aminopropane sulfonic acid (CAPS)}、2-(シクロヘキシルアミノ)エタン・スルホン酸{2-(cyclohexylamino) ethane sulfonic acid (CHES)}、およびKClの混合液を使用し、さらに、0.2MのNaOHを使ってpH調整を行なった。各ｐH溶液４mlに2ppmのPb(II)を添加し、必要量の水を加えて20ml水溶液にした。この水溶液に各センサーHOM－DTDR、DPAR、AMPCを添加し、２５分間攪拌してからろ過し固体材料を得た。

【００５４】

この固体材料を紫外可視分光光度計（UV-VIS-NIR Spectroscopy）により、吸収スペクトルを測定した。図１１は、波長が531nmにおけるHOM－DPARの種々のpH条件での吸収分光強

度（室温測定）を示す。縦軸はpH＝12.5のときの信号強度に対する相対強度（％）を示し、横軸にpH値をプロットしている。この図から、pH＝12.5の場合が最も高い信号強度を示し、水溶液をこのpH値に保持すると、センサーHOM－DPARは鉛イオンPb(II)を最も良く吸着することが分かる。

【００５５】

図１２は、波長が501nmにおけるHOM－DTDRの種々のpH条件での吸収分光強度（室温測定）を示す。縦軸はpH＝12.5のときの信号強度に対する相対強度（％）を示し、横軸にpH値をプロットしている。この図から、pH＝12.5の場合が最も高い信号強度を示し、水溶液をこのpH値に保持すると、センサーHOM－DTDRは鉛イオン｛Pb(II)｝を最も良く吸着することが分かる。

【００５６】

また、HOM－AMPCに関しては、波長が411nmにおけるHOM－DPARの種々のpH条件での吸収分光強度（室温測定）を測定することにより、図１１および図１２と同様の図を作成できる。この結果から、HOM－AMPCに関しては、最高応答信号はpH7.0で見出された。すなわち、pH＝7.0の場合が最も高い信号強度を示し、水溶液をこのpH値に保持すると、センサーHOM－AMPCは鉛イオン｛Pb(II)｝を最も良く吸着する。

【００５７】

以上から、pH値のばらつきも考慮すると、HOM－DPARおよびHOM－DTDRに関しては鉛イオン｛Pb(II)｝を最も吸着するpH値は11.5～13.0の間、好適には12.0～13.0の間であり、HOM－AMPCに関しては鉛イオン｛Pb(II)｝を最も吸着するpH値は5.5～9.0の間、好適には6.0～8.0の間である。

【実施例９】

【００５８】

＜種々の鉛｛Pb(II)｝イオン濃度におけるHOM－DPARによる鉛｛Pb(II)｝イオンの抽出＞

鉛｛Pb(II)｝イオンを最も良く吸着するpH12.5溶液を4ml取り、種々の濃度（0.2ppb～2ppm）の鉛｛Pb(II)｝イオンを加えた後、所定量の水を加えて20ml水溶液を作った。これにHOM－DPARを20mg加え、３０分間攪拌して、ろ過した。得られた固体材料を紫外可視分光光度計（UV－VIS－NIRスペクトロメーター）を使って紫外可視分光法による吸収スペクトルを測定した。

【００５９】

図１３は、この固体材料、すなわち鉛｛Pb(II)｝イオンを吸着したHOM－DPAR｛HOM－DPAR－Pb(II)｝の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。得られた固体材料の色調は、鉛｛Pb(II)｝イオンが吸着していないときの色（0ppb試料は薄い褐色で、これはHOM－DPARの色である）に対して、鉛｛Pb(II)｝イオン濃度が増加するにつれてだんだん濃い褐色（2ppm）に遷移していく。従って、この色調を見ることによって固体材料中に取り込まれた鉛｛Pb(II)｝イオン濃度を知ることができ、HOM－DPARは比色分析法による鉛｛Pb(II)｝イオン濃度センサーとして使用できる。

【００６０】

図１３に示す分光曲線のグラフにおいて、横軸は測定波長、縦軸は吸収率を示す。分光光度曲線は下の方から、Pb(II)濃度が0ppb（曲線1）、0.2ppb（曲線2）、0.5ppb（曲線3）、1.0ppb（曲線4）、5ppb（曲線5）、50ppb（曲線6）、100ppb（曲線7）、500ppb（曲線8）、および2ppm（曲線9）である場合を示す。このように、分光光度はすべての測定波長（300nm～900nm）において、鉛｛Pb(II)｝イオン濃度が増加するに従い吸収率が連続的に増加する。特に鉛｛Pb(II)｝イオン吸着の効果は波長が531nmの可視光におけるスペクトルデータに表れる。

【００６１】

図１４は、図１３に示す分光曲線を使って求めた、波長が531nmの可視光における吸光度と鉛｛Pb(II)｝イオン濃度との関係を示す図である。横軸に鉛｛Pb(II)｝イオン濃度｛マイクロモル（μM）｝、縦軸に吸光度の相対強度を示す。Pb(II)濃度が０のときにおける吸光度をＡ0とし、種々のPb(II)濃度のときにおける吸光度をＡとし、吸光度の相対強度

を、（Ａ－Ａ0）で示す。従って、Ａ＝Ａ0のとき吸光度の相対強度は０である。
【００６２】
図１４からも（波長が531nmにおいて）吸収スペクトル強度は鉛｛Pb(II)｝イオン濃度が増加するに従い大きくなる。この曲線を使えば、HOM－DPARに吸着された鉛｛Pb(II)｝イオン濃度を知ることができる。すなわち、HOM－DPARは良好な鉛｛Pb(II)｝イオン濃度センサーである。特に、0.05μM以下の鉛｛Pb(II)｝イオン濃度の場合、内グラフから分かるように吸収率の相対強度と鉛｛Pb(II)｝イオン濃度との関係は直線性があるので、吸収率が分かれば即座に鉛｛Pb(II)｝イオン濃度を求めることができる。従って、図８はHOM－DPARの鉛｛Pb(II)｝イオン濃度センサーのキャリブレーションカーブと言える。
【００６３】
このHOM－DPARを用いた鉛｛Pb(II)｝イオン濃度センサーの紫外可視分光光度計（UV－VIS－NIRスペクトロメーター）による測定時間は約２分、検出限界は4.3×10^{-8}mol／dm３、検出範囲は0.0002～10.0ppmであり、センサーの必要量は10gで約1gのPbとなる。HOM－DPARは繰り返し使用できるので、鉛｛Pb(II)｝の回収剤としても使用できる。
【実施例１０】
【００６４】
＜種々の鉛｛Pb(II)｝イオン濃度におけるHOM－DTDRによる鉛｛Pb(II)｝イオンの抽出＞
鉛｛Pb(II)｝イオンを最も良く吸着するpH12.5溶液を4ml取り、種々の濃度（0.2ppb～2ppm）の鉛｛Pb(II)｝イオンを加えた後、所定量の水を加えて20ml水溶液を作った。これにHOM－DTDRを20mg加え、３０分間攪拌して、ろ過した。得られた固体材料を紫外可視分光光度計（UV－VIS－NIRスペクトロメーター）を使って紫外可視分光法による吸光度を測定した。
【００６５】
図１５は、この固体材料、すなわち鉛｛Pb(II)｝イオンを吸着したHOM－DTDR｛HOM－DTDR－Pb(II)｝の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。得られた固体材料の色調は、鉛｛Pb(II)｝イオンが吸着していないときの色（0ppb試料は薄い褐色で、これはHOM－DTDRの色である）に対して、鉛｛Pb(II)｝イオン濃度が増加するにつれてだんだん濃くなり、濃い褐色（2ppm）に遷移していく。従って、この色調を見ることによって固体材料中に取り込まれた鉛｛Pb(II)｝イオン濃度を知ることができ、HOM－DTDRは比色分析法による鉛｛Pb(II)｝イオン濃度センサーとして使用できる。
【００６６】
図１５に示す分光曲線のグラフにおいて、横軸は測定波長、縦軸は吸収率を示す。分光光度曲線は下の方から、Pb(II)濃度が0ppb（曲線1）、0.2ppb（曲線2）、0.5ppb（曲線3）、1.0ppb（曲線4）、5ppb（曲線5）、50ppb（曲線6）、100ppb（曲線7）、500ppb（曲線8）、および2ppm（曲線9）である場合を示す。このように、分光光度はすべての測定波長（300nm～900nm）において、鉛｛Pb(II)｝イオン濃度が増加するに従い吸光度が連続的に増加する。特に鉛｛Pb(II)｝イオン吸着の効果は波長が501nmの可視光におけるスペクトルデータに表れる。
【００６７】
図１６は、図１５に示す分光光度曲線を使って求めた、波長が501nmの可視光における吸光度と鉛｛Pb(II)｝イオン濃度との関係を示す図である。横軸に鉛｛Pb(II)｝イオン濃度｛マイクロモル（μM）｝、縦軸に吸光度の相対強度を示す。Pb(II)濃度が０のときにおける吸光度をＡ0とし、種々のPb(II)濃度のときにおける吸光度をＡとし、吸光度の相対強度を、（Ａ－Ａ0）で示す。従って、Ａ＝Ａ0のとき吸光度の相対強度は０である。
【００６８】
図１６からも（波長が501nmにおいて）吸光度は鉛｛Pb(II)｝イオン濃度が増加するに従い大きくなることが分かる。この曲線を使えば、HOM－DTDRに吸着された鉛｛Pb(II)｝イオン濃度を知ることができる。すなわち、HOM－DTDRは良好な鉛｛Pb(II)｝イオン濃度センサーである。特に、0.05μM以下の鉛｛Pb(II)｝イオン濃度の場合、内グラフから分かるように吸光度の相対強度と鉛｛Pb(II)｝イオン濃度との関係は直線性があるので、吸光

度が分かれば即座に鉛｛Pb(II)｝イオン濃度を求めることができる。従って、図１０はHOM－DTDRの鉛｛Pb(II)｝イオン濃度センサーのキャリブレーションカーブと言える。

【００６９】

このHOM－DTDRを用いた鉛｛Pb(II)｝イオン濃度センサーの紫外可視分光光度計（UV－VIS－NIRスペクトロメーター）による測定時間は約２分、検出限界は3.0×10^{-8}mol／dm３、検出範囲は0.0002～15.0ppmであり、センサーの必要量はセンサー10gで約1gのPbとなる。HOM－DTDRは繰り返し使用できるので、鉛｛Pb(II)｝の良好な回収剤としても使用できる。

【実施例１１】

【００７０】

＜種々の鉛｛Pb(II)｝イオン濃度におけるHOM－AMPCによる鉛｛Pb(II)｝イオンの抽出＞

鉛｛Pb(II)｝イオンを最も良く吸着するpH7.0溶液を4ml取り、種々の濃度（500ppb～10ppm）の鉛｛Pb(II)｝イオンを加えた後、所定量の水を加えて20ml水溶液を作った。これにHOM－AMPCを20mg加え、３０分間攪拌して、ろ過した。得られた固体材料を紫外可視分光光度計（UV－VIS－NIRスペクトロメーター）を使って紫外可視分光法による吸光度を測定した。

【００７１】

図１７は、この固体材料、すなわち鉛｛Pb(II)｝イオンを吸着したHOM－AMPC｛HOM－AMPC－Pb(II)｝の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。得られた固体材料の色調は、鉛｛Pb(II)｝イオンが吸着していないときの色（0ppb試料は白色で、これはHOM－AMPCの色である）に対して、鉛｛Pb(II)｝イオン濃度が増加するにつれてだんだん黄色が着いていき、黄白色（10ppm）に遷移していく。従って、この色調を見ることによって固体材料中に取り込まれた鉛｛Pb(II)｝イオン濃度を知ることができ、HOM－AMPCは比色分析法による鉛｛Pb(II)｝イオン濃度センサーとして使用できる。

【００７２】

図１７に示す分光曲線のグラフにおいて、横軸は測定波長、縦軸は吸光度を示す。分光光度曲線は下の方から、Pb(II)濃度が0ppb（曲線1）、500ppb（曲線2）、1ppm（曲線3）、2ppm（曲線4）、5ppm（曲線5）、および10ppm（曲線6）である場合を示す。このように、分光光度は曲線６を除いたすべての測定波長（300nm～900nm）において、鉛｛Pb(II)｝イオン濃度が増加するに従い吸光度が連続的に増加する。特に鉛｛Pb(II)｝イオン吸着の効果は波長が411nmの可視光におけるスペクトルデータに表れる。

【００７３】

図１７に示す分光光度曲線を使って求めた、波長が411nmの可視光における吸収率と鉛｛Pb(II)｝イオン濃度との関係において、吸光度は鉛｛Pb(II)｝イオン濃度が増加するに従い大きくなる。この関係を使えば、HOM－AMPCに吸着された鉛｛Pb(II)｝イオン濃度を知ることができる。すなわち、HOM－AMPCは良好な鉛｛Pb(II)｝イオン濃度センサーである。

【実施例１２】

【００７４】

＜DPARによる種々の金属を含む溶液からの鉛イオンの抽出＞

鉛｛Pb(II)｝イオンを最も良く吸着するpH12.5溶液を４mlビーカーに取り、ビーカーへ0.4Mの混合液（クエン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム）溶液4mlを添加し、種々の金属イオンおよび2ppmのPb(II)を添加し、それから、必要量の水を加えて20ml水溶液にした。この水溶液へNaOHを加えて、pH 12.5に調整した。複数混合物水溶液において、Pb(II)の濃度は2ppmであり、他の金属イオン（Al^{3+}、Co^{2+}、Cr^{3+}、Bi^{3+}、Pd^{2+}、Mn^{2+}、Se^{4+}、Li^{+}、Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+}、Sn^{2+}、Ca^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}）濃度は、それぞれ4ppmであった。その後、HOM－DPARを20mg添加し３０分間攪拌した。その水溶液をろ過し、固体材料を得、固体材料について紫外可視分光（UV-VIS-NIR）分析を行なった。ろ過溶液中の金属イオン濃度はICP-OES（ICP発光分光分析）により解析された。ろ過溶液にはPb(II)イオンは含まれず、Pb(II)イオン以外のすべての金属イオンが存在した。

固体材料中のPb(II)は、UV-VIS-NIR スペクトルによって測定された。

【００７５】

図１８は、この固体材料、すなわち鉛イオンを吸着したHOM－DPAR｛HOM－DPAR－Pb(II)｝の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。鉛イオンを含む溶液（2ppm
Pb(II)のみを含む溶液｛曲線２：2ppmPb｝、2ppm Pb(II)と複数イオンを含む溶液｛曲線３：２－４ppm｛Pb＋Ions｝、）に浸漬したHOM－DPARはλ＝531nmのピークを示すが、鉛イオンを含まない溶液｛曲線１：０ppb、曲線４：2ppm　Ions｝に浸漬したHOM－DPARはλ＝531nmのPb(II)のピークを示さない。このことにより、HOM－DPARは鉛イオン以外の金属イオンは吸着しないことが分かる。

【００７６】

図１８に示された色調から、鉛｛Pb(II)｝イオンを含む複数イオンが含まれた混合液から得られたHOM－DPAR－Pb(II)の色調は、鉛｛Pb(II)｝イオンだけを含む溶液から得られたHOM－DPAR－Pb(II)の色調と殆ど同じであり、複数イオンが含まれた混合液から得られたHOM－DPAR－Pb(II)は鉛｛Pb(II)｝以外の金属は含まないことが示唆される。

【実施例１３】

【００７７】

＜0.05MHClによるHOM－DPARに吸着したPb(II)イオンの溶出／抽出操作＞

実施例１２において示した複数イオン混合液からPb(II)を抽出した固体材料を溶出液（0.05MHCl）20mlが入ったビーカー中に入れて、３０分間攪拌した。この溶液をろ過し、ろ過液と固体材料に分離した。図１９は、この固体材料、すなわち鉛｛Pb(II)｝イオンを吸着したHOM－DPAR｛HOM－DPAR－Pb(II)｝を0.05MHClによってPb(II)イオンを溶出した後の固体材料の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。比較のために、鉛｛Pb(II)｝イオンを吸着する前のHOM－DPARの紫外可視分光光度曲線（曲線１）および色調（０ppm）、鉛｛Pb(II)｝イオンを吸着したHOM－DPAR｛HOM－DPAR－Pb(II)｝の紫外可視分光光度曲線（曲線２）および色調（２ppm　Pb）を一緒に載せている。0.05MHClによってPb(II)イオンを溶出した後の固体材料の紫外可視分光光度曲線が曲線３で色調が「Elution　by　0.05MHCl」である。これらの３つの紫外可視分光光度曲線を比較すると、Pb(II)イオンを吸着すると吸光度が大きくなるが、0.05MHCl処理を行なうと元の状態（HOM－DPAR）に戻ることが分かる。特に波長531nmにおけるPb^{2+}の典型的ピークが変化していることからも理解できる。このことは、0.05MHCl処理によってHOM－DPAR－Pb(II)のPb(II)イオンがほとんど溶出してHOM－DPARに変化したことを示しているとともに、HOM－DPARを繰り返しPb(II)イオンを吸着するために使用することが可能であることを示している。

【００７８】

図１９に示された色調から、鉛｛Pb(II)｝イオンを含まないHOM－DPARの色調（０ppm）は薄い黄褐色であり、鉛｛Pb(II)｝イオンを含むHOM－DPAR－Pb(II)の色調｛２ppm　Pb(II)｝は褐色へと変化するが、鉛｛Pb(II)｝イオンを溶出後のHOM－DPARの色調（Elution　by　0.05MHCl）は元に戻ることが分かる。このことからも0.05MHCl処理によってHOM－DPAR－Pb(II)のPb(II)イオンがほとんど溶出してHOM－DPARに変化したことを示している。

【００７９】

図２０は、実施例１２に示したHOM－DPARを添加する前の鉛｛Pb(II)｝イオンを含む複数イオンが入った溶液のICP-OESによる各金属イオンの含有量を示す表である。単位はppmである。鉛｛Pb(II)｝イオン（Pb^{2+}）の含有量は2.3ppmで、他の金属イン含有量は3.6～5.3ppmであった。図２１は、実施例１２に示したHOM－DTDR添加後のろ過液のICP-OESによる各金属イオンの含有量を示す表である。このろ過液の鉛｛Pb(II)｝イオン濃度は0.021ppmであり、ろ過液には鉛｛Pb(II)｝イオンが殆ど含まれていないことが分かる。すなわち、HOM－DPARに鉛｛Pb(II)｝イオンがほぼ100％（約99.1％）吸着された。鉛｛Pb(II)｝以外の金属イオンはHOM－DPARには殆ど吸着されていない。従って、HOM－DPARの鉛｛Pb(II)｝イオンの吸着性の選択性は非常に高いことが分かる。図２２は、0.05MHClによるHOM－DPARに吸着したPb(II)イオンを溶出した後のろ過液のICP-OESによる各金属イオンの含有量

を示す表である。ろ過液中にはPb(II)イオンが2.18ppm含有しているが、他の金属イオンは全く含まれていない。このことからもHOM－DPARに吸着した金属イオンはPb(II)イオンだけであることが分かる。また、当初溶液中に含まれていた鉛｛Pb(II)｝イオンの９５％が回収できたことが分かる。分析の誤差も考えるとほぼ１００％の回収率と言える。しかもHOM－DPARは ppb～ppmオーダーの非常に微量なPb(II)イオンを溶液中から除去できるので、Pb(II)による問題も解決することができる。たとえば、微量なPb(II)が生活用水に含まれると人間の健康に影響を与えるが、本発明のHOM－DPARを用いて微量なPb(II)を除去して健康に影響を与えないレベルまで低減することができる。さらに、N_2吸着・脱着等温線によるデータからも、ろ過後の固体材料の特性は本来のHOM－DPARとほとんど同じ特性を有している。従って、Pb(II)イオンを吸着したHOM－DPAR－Pb(II)がHOM－DPARに戻ったことが示され、HOM－DPARは鉛イオン吸着に繰り返し利用できることが分かった。

【実施例１４】

【００８０】

＜DTDRによる種々の金属を含む活性金属混合溶液からの鉛の除去および選択性＞

鉛｛Pb(II)｝イオンを最も良く吸着するpH12.5溶液を４mlをビーカーに取り、ビーカーへ0.3Mの混合液（クエン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム）溶液4mlを添加し、さらに種々の金属イオンおよび2ppmのPb(II)を添加し、それから、必要量の水を加えて20ml水溶液にした。この水溶液へNaOHを加えて、pH 12.5に調整した。複数混合物水溶液において、Pb(II)の濃度は2ppmであり、他の金属イオン（Al^{3+}、Co^{2+}、Cr^{3+}、Bi^{3+}、Pd^{2+}、Mn^{2+}、Se^{4+}、Li^{+}、Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+}、Sn^{2+}、Ca^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}）濃度は、それぞれ4ppmであった。その後、HOM－DTDRを20mg添加し３０分間攪拌した。その水溶液をろ過し、固体材料を得、固体材料について紫外可視分光（UV-VIS-NIR）分析を行なった。ろ過溶液中の金属イオン濃度はICP-OES（ICP発光分光分析）により解析された。ろ過溶液にはPb(II)イオンは含まれず、Pb(II)イオン以外のすべての金属イオンが存在した。また、固体材料中のPb(II)は、UV-VIS-NIR スペクトルによって測定された。

【００８１】

図２３は、この固体材料、すなわち鉛イオンを吸着したHOM－DTDR｛HOM－DTDR－Pb(II)｝の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。鉛イオンを含む溶液（2ppm Pb(II)のみを含む溶液｛曲線２：2ppmPb｝、2ppm Pb(II)と複数イオンを含む溶液｛曲線３：２－４ppm｛Pb＋Ions｝）に浸漬したHOM－DTDRはλ＝501nmのピークを示すが、鉛イオンを含まない溶液｛曲線１：０ppb、曲線４：2ppm each Ions｝に浸漬したはλ＝501nmのPb(II)のピークを示さない。このことにより、HOM－DTDRは鉛イオン以外の金属イオンは吸着しないことが分かる。

【００８２】

図２３に示された色調から、鉛｛Pb(II)｝イオンを含む複数イオンが含まれた混合液から得られたHOM－DTDR－Pb(II)の色調は、鉛｛Pb(II)｝イオンだけを含む溶液から得られたHOM－DTDR－Pb(II)の色調と殆ど同じであり、複数イオンが含まれた混合液から得られたHOM－DTDR－Pb(II)は鉛｛Pb(II)｝以外の金属は含まないことが示唆される。

【実施例１５】

【００８３】

＜0.05MHClによるHOM－DTDRに吸着したPb(II)イオンの溶出／抽出操作＞

実施例１４において示した複数イオン混合液からPb(II)を抽出した固体材料を溶出液（0.05MHCl）20mlが入ったビーカー中に入れて、３０分間攪拌した。この溶液をろ過し、ろ過液と固体材料に分離した。図２４は、この固体材料、すなわち鉛｛Pb(II)｝イオンを吸着したHOM－DTDR｛HOM－DTDR－Pb(II)｝を0.05MHClによってPb(II)イオンを溶出した後の固体材料の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。比較のために、鉛｛Pb(II)｝イオンを吸着する前のHOM－DTDRの紫外可視分光光度曲線（曲線１）および色調（０ppm）、鉛｛Pb(II)｝イオンを吸着したHOM－DTDR｛HOM－DTDR－Pb(II)｝の紫外可視分光光度曲線（曲線２）および色調｛２ppm Pb(II)｝を一緒に載せている。0.05MHClによってPb(II)イオンを溶出した後の固体材料の紫外可視分光光度曲線が曲線３で色調が

（Elution by 0.05MHCl）である。これらの３つの紫外可視分光光度曲線を比較すると、Pb(II)イオンを吸着すると吸光度が大きくなるが、0.05MHCl処理を行なうと元の状態（HOM－DTDR）に戻ることが分かる。特に波長501nmにおけるPb^{2+}の典型的ピークが変化していることからも理解できる。このことは、0.05MHCl処理によってHOM－DTDR－Pb(II)のPb(II)イオンがほとんど溶出してHOM－DTDRに変化したことを示しているとともに、HOM－DTDRを繰り返しPb(II)イオンを吸着するために使用することが可能であることを示している。

【００８４】

図２４に示された色調から、鉛｛Pb(II)｝イオンを含まないHOM－DTDRの色調（０ppm）は薄い黄褐色であり、鉛｛Pb(II)｝イオンを含むHOM－DTDR－Pb(II)の色調｛２ppm Pb(II)｝は褐色へと変化するが、鉛｛Pb(II)｝イオンを溶出後のHOM－DTDRの色調（Elution by 0.05MHCl）は元に戻ることが分かる。このことからも0.05MHCl処理によってHOM－DTDR－Pb(II)のPb(II)イオンがほとんど溶出してHOM－DTDRに変化したことを示している。

【００８５】

図２５は、実施例１５に示したHOM－DTDRを添加する前の鉛｛Pb(II)｝イオンを含む複数イオンが入った溶液のICP-OESによる各金属イオンの含有量を示す表である。単位はppmである。鉛｛Pb(II)｝イオン（Pb^{2+}）の含有量は2.2ppmで、他の金属イン含有量は3.6～5.3ppmであった。図２６は、実施例１５に示したHOM－DTDR添加後のろ過液のICP-OESによる各金属イオンの含有量を示す表である。このろ過液の鉛｛Pb(II)｝イオン濃度は0.031ppmであり、ろ過液には鉛｛Pb(II)｝イオンが殆ど含まれていないことが分かる。すなわち、HOM－DTDRに鉛｛Pb(II)｝イオンがほぼ100％（約98.6％）吸着された。鉛｛Pb(II)｝以外の金属イオンはHOM－DTDRには殆ど吸着されていない。従って、HOM－DTDRの鉛｛Pb(II)｝イオンの吸着性の選択性は非常に高いことが分かる。図２７は、0.05MHClによりHOM－DTDRに吸着したPb(II)イオンを溶出した後のろ過液のICP-OESによる各金属イオンの含有量を示す表である。ろ過液中にはPb(II)イオンが2.11ppm含有しているが、他の金属イオンは全く含まれていない。このことからもHOM－DTDRに吸着した金属イオンはPb(II)イオンだけであることが分かる。また、当初溶液中に含まれていた鉛｛Pb(II)｝イオンの９６％が回収できたことが分かる。分析の誤差も考えるとほぼ１００％の回収率と言える。しかもHOM－DTDRは ppb～ppmオーダーの非常に微量なPb(II)イオンを溶液中から除去できるので、Pb(II)による種々の問題も解決することができる。たとえば、微量なPb(II)が生活用水に含まれると人間の健康に影響を与えるが、本発明のHOM－DPARを用いて微量なPb(II)を除去して健康に影響を与えないレベルまで低減することができる。さらに、N_2吸着・脱着等温線によるデータからも、ろ過後の固体材料の特性は本来のHOM－DPARとほとんど同じ特性を有している。従って、Pb(II)イオンを吸着したHOM－DTDR－Pb(II)がHOM－DTDRに戻ったことが示され、HOM－DTDRは鉛イオン吸着に繰り返し利用できることが分かった。

【実施例１６】

【００８６】

＜AMPCによる種々の金属を含む活性金属混合溶液からの鉛の除去および選択性＞

鉛｛Pb(II)｝イオンを最も良く吸着するpH7.0溶液４mlをビーカーに取り、ビーカーへ1.0Mの混合液（クエン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム）溶液4mlを添加し、さらに種々の金属イオンおよび2ppmのPb(II)を添加し、それから、必要量の水を加えて20ml水溶液を作った。この複数混合物水溶液において、Pb(II)の濃度は2ppmであり、他の金属イオン（Al^{3+}、Co^{2+}、Cr^{3+}、Bi^{3+}、Mn^{2+}、Se^{4+}、Li^{+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+}、Sn^{2+}、Ca^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}）濃度は、それぞれ4ppmであった。その後、HOM－AMPCを20mg添加し３０分間攪拌した。その水溶液をろ過し、固体材料を得、固体材料について紫外可視分光（UV-VIS-NIR）分析を行なった。ろ過溶液中の金属イオン濃度はICP-OES（ICP発光分光分析）により解析された。ろ過溶液にはPb(II)イオンは含まれず、Pb(II)イオン以外のすべての金属イオンが存在した。また、固体材料中のPb(II)は、UV-VIS-NIR スペクトルによって調査された。

【００８７】

図２８は、この固体材料、すなわち鉛イオンを吸着したHOM－AMPC の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。鉛イオンを含む溶液（2ppm Pb(II)のみを含む溶液｛曲線２：2ppmPb｝、2ppm Pb(II)と複数イオンを含む溶液｛曲線３：２－４ppm｛Pb＋Ions｝、）に浸漬したHOM－DTDRはλ＝411nmのピークを示すが、鉛イオンを含まない溶液｛曲線１：０ppb、｝に浸漬したはλ＝501nmのPb(II)のピークを示さない。このことにより、HOM－AMPCは鉛イオン以外の金属イオンは吸着しないことが分かる。

【００８８】

図２８に示された色調から、鉛｛Pb(II)｝イオンを含む複数イオンが含まれた混合液から得られたHOM－DTDR－Pb(II)の色調は、鉛｛Pb(II)｝イオンだけを含む溶液から得られたHOM－DTDR－Pb(II)の色調と類似色調であり、複数イオンが含まれた混合液から得られたHOM－DTDR－Pb(II)は鉛｛Pb(II)｝以外の金属は含まないことが示唆される。

【実施例１７】

【００８９】

＜0.05MHClによるHOM－AMPCに吸着したPb(II)イオンの溶出／抽出操作＞

実施例１６において示した複数イオン混合液からPb(II)を抽出した固体材料を溶出液（0.05MHCl）20mlが入ったビーカー中に入れて、３０分間攪拌した。この溶液をろ過し、ろ過液と固体材料に分離した。図２９は、この固体材料、すなわち鉛｛Pb(II)｝イオンを吸着したHOM－AMPC｛HOM－AMPC－Pb(II)｝を0.05MHClによってPb(II)イオンを溶出した後の固体材料の紫外可視分光光度曲線および固体材料の色調を示す図である。比較のために、鉛｛Pb(II)｝イオンを吸着する前のHOM－AMPCの紫外可視分光光度曲線（曲線１）および色調（０ppb）、鉛｛Pb(II)｝イオンを吸着したHOM－AMPC｛HOM－AMPC－Pb(II)｝の紫外可視分光光度曲線（曲線２）および色調｛２ppm Pb｝を一緒に載せている。0.05MHClによってPb(II)イオンを溶出した後の固体材料の紫外可視分光光度曲線が曲線３で色調が（After elution by 0.05MHCl）である。これらの３つの紫外可視分光光度曲線を比較すると、Pb(II)イオンを吸着すると吸光度が大きくなるが、0.05MHCl処理を行なうと元の状態（HOM－AMPC）に戻ることが分かる。特に波長411nmにおけるPb^{2+}の典型的ピークが変化していることからも理解できる。このことは、0.05MHCl処理によってHOM－AMPC－Pb(II)のPb(II)イオンがほとんど溶出してHOM－AMPCに変化したことを示しているとともに、HOM－AMPCを繰り返しPb(II)イオンを吸着するために使用することが可能であることを示している。

【００９０】

図２９に示された色調から、鉛｛Pb(II)｝イオンを含まないHOM－AMPCの色調（０ppm）は白色であり、鉛｛Pb(II)｝イオンを含むHOM－AMPC－Pb(II)の色調｛２ppm Pb(II)｝は薄い黄白色へと変化するが、鉛｛Pb(II)｝イオンを溶出後のHOM－AMPCの色調（After elution by 0.05MHCl）は元に戻ることが分かる。このことからも0.05MHCl処理によってHOM－AMPC－Pb(II)のPb(II)イオンがほとんど溶出してHOM－AMPCに変化した（元に戻った）ことを示している。

【００９１】

上述したように、本発明は、有機シリコン化合物および界面活性剤から作製した高秩序化メソポーラスシリカに目標金属である鉛｛Pb(II)｝イオンを選択的に吸着するキレート化合物のような鉛イオン吸着性化合物を担持させ、その鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを目標金属である鉛イオンが溶解された溶液と接触させ、目標金属である鉛イオンを選択的にメソポーラスシリカに担持された鉛イオン吸着性化合物に吸着させる。その後で、目標金属である鉛イオンを吸着した鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを化学的処理し、目標金属である鉛イオンをメソポーラスシリカに担持された鉛イオン吸着性化合物から遊離させ、目標金属である鉛を回収する。目標金属である鉛イオンが遊離された鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカは、再使用できる。また、この鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカは鉛（イオン）濃度検出センサーとして使用することもできる。

【００９２】

本発明は都市鉱石等に含まれる鉛を効率よく安価に取り出す材料およびその方法さらには鉛イオンセンサーを提供するものであるが、上記の説明からも分かるように、都市鉱石ばかりではなく、各種金属を含む通常の鉱石からの鉛イオンの抽出・吸着・逆抽出にも適用できるし、鉛イオンが溶け込んだ溶液、たとえばメッキや冶金等の工程から排出される廃液からの鉛の抽出・吸着・逆抽出して、鉛を回収できる。また、生活用水や廃液等に有害な鉛が溶け込んでいるかどうかを検査することができるし、その濃度がppb～ppmオーダーという微量な濃度でも検出することができる。さらに生活用水や廃液等に溶け込んだ鉛を吸着して非常に微量な濃度まで鉛濃度を低減することができる。従って鉛除去フィルターとしても使用することができる。たとえば、水道管として使用していた鉛水道配管からの鉛の水道水への混入が人体に影響を与えることが指摘されているが、本発明の鉛イオン吸着性化合物を担持したメソポーラスシリカを水道水のフィルターに用いると鉛を非常に低いレベルまで低減することができる。特にpH＝7.0付近で最も良く鉛イオンを吸着するHOM－AMPCは最適である。

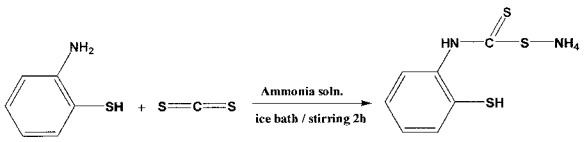
尚、明細書のある部分に記載し説明した内容を記載しなかった他の部分においても矛盾なく適用できることに関しては、当該他の部分に当該内容を適用できることも言うまでもない。

【産業上の利用可能性】

【００９３】

本発明は、鉛センサーに関する産業分野、種々の金属を含む物質や材料から鉛を除去する産業分野、および鉛を回収する産業分野において利用することができる。

【図５】

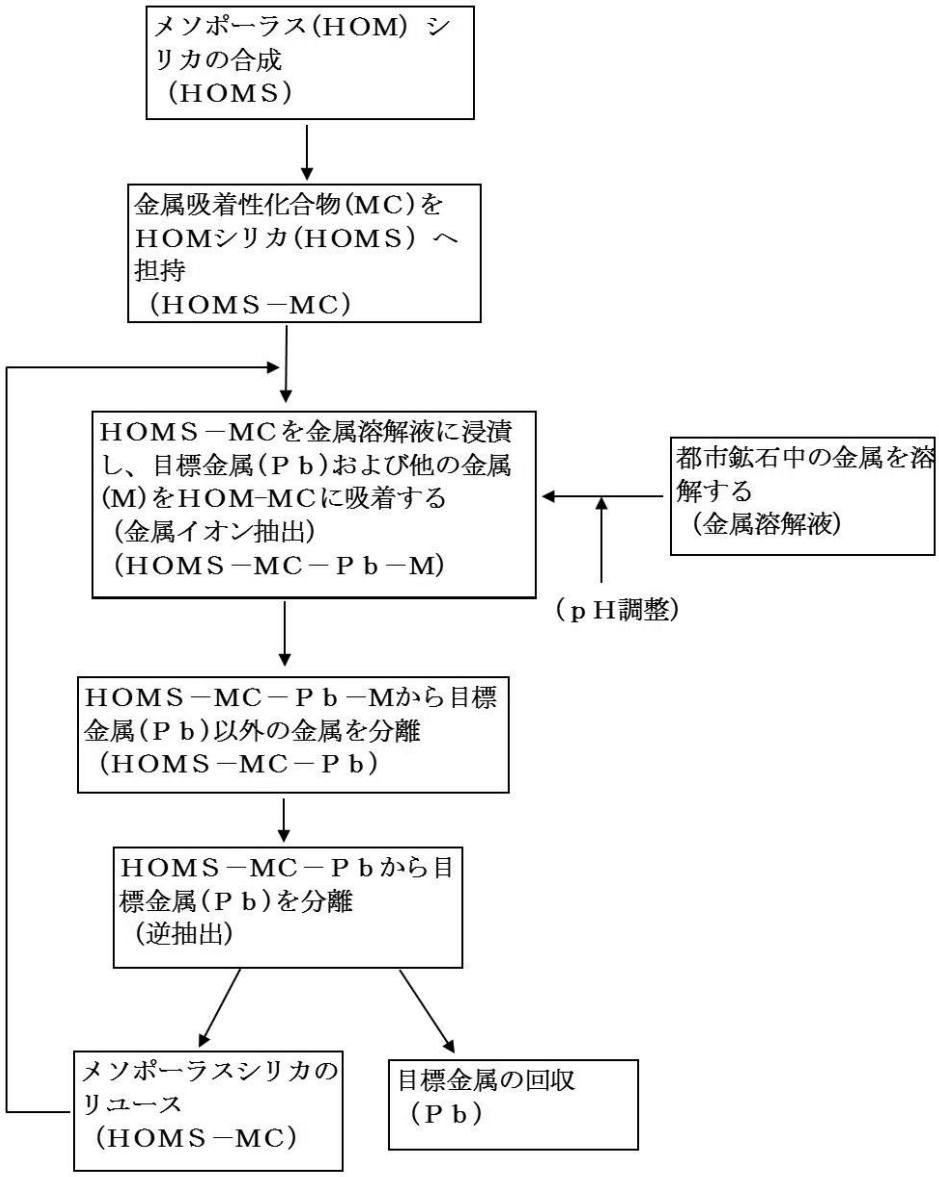


【図２２】

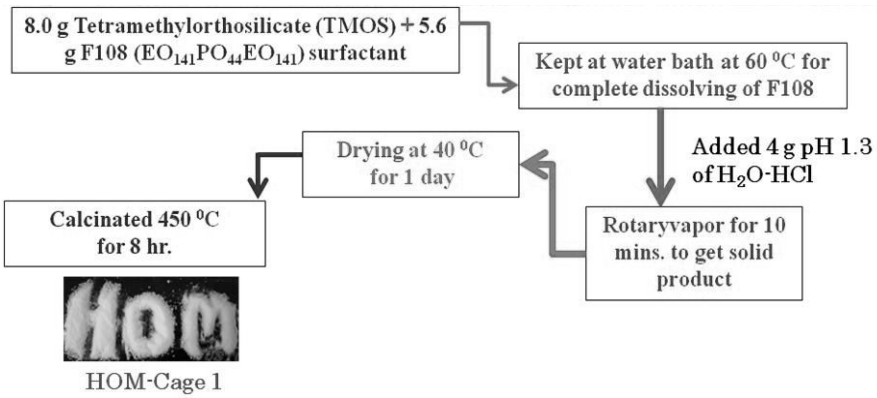
After Elution/Extraction of Pb2+ by 0.05 M HCl

Pb^{2+}	Al^{3+}, Bi^{3+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Li^{+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Se^{4+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}
2.18	No metal existed

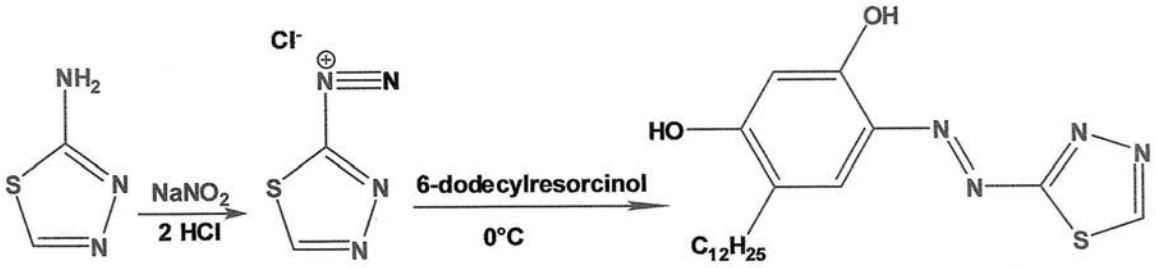
【図１】


メソポーラス(HOM) シリカの合成
（HOMS）
金属吸着性化合物(MC)をHOMシリカ(HOMS) へ担持
（HOMS－MC）
HOMS－MCを金属溶解液に浸漬し、目標金属(Ｐｂ)および他の金属(M)をHOM-MCに吸着する
（金属イオン抽出）
（HOMS－MC－Ｐｂ－M)
都市鉱石中の金属を溶解する
（金属溶解液）
（ｐＨ調整）
HOMS－MC－Ｐｂ－Mから目標金属(Ｐｂ)以外の金属を分離
（HOMS－MC－Ｐｂ）
HOMS－MC－Ｐｂから目標金属(Ｐｂ)を分離
（逆抽出）
メソポーラスシリカのリユース
（HOMS－MC）
目標金属の回収
（Ｐｂ）

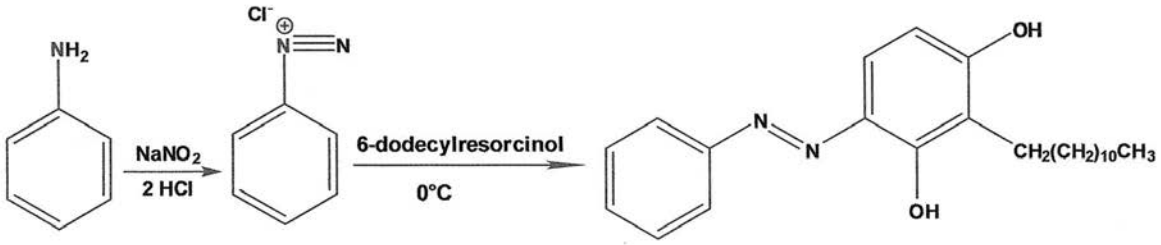
【図２】


8.0 g Tetramethylorthosilicate (TMOS) + 5.6 g F108 ($EO_{141}PO_{44}EO_{141}$) surfactant
Kept at water bath at 60 °C for complete dissolving of F108
Added 4 g pH 1.3 of H_2O-HCl
Rotaryvapor for 10 mins. to get solid product
Drying at 40 °C for 1 day
Calcinated 450 °C for 8 hr.
HOM
HOM-Cage 1

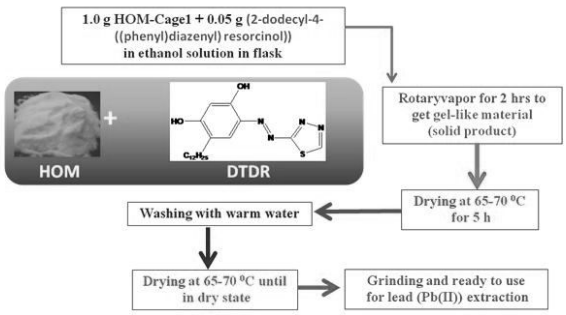
【図３】


NH2
S
N
N
NaNO2
2 HCl
Cl-
N≡N
S
N
N
6-dodecylresorcinol
0°C
OH
HO
N
N
N
N
S
C12H25

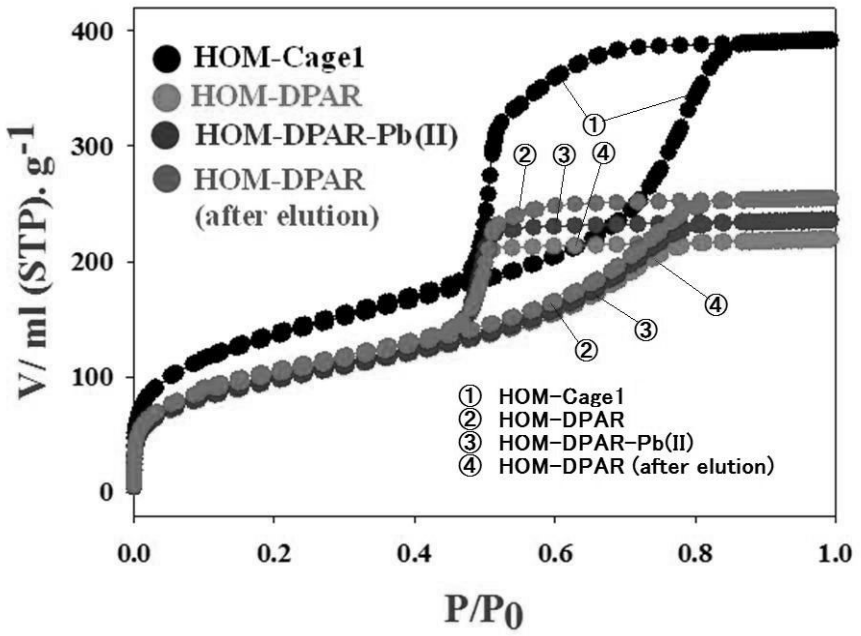
【図４】


NH2
NaNO2
2 HCl
Cl-
N≡N
6-dodecylresorcinol
0°C
N
N
OH
CH2(CH2)10CH3
OH

【図６】


1.0 g HOM-Cage1 + 0.05 g (2-dodecyl-4-((phenyl)diazenyl) resorcinol)) in ethanol solution in flask
HOM
DTDR
Rotaryvapor for 2 hrs to get gel-like material (solid product)
Drying at 65-70 °C for 5 h
Washing with warm water
Drying at 65-70 °C until in dry state
Grinding and ready to use for lead (Pb(II)) extraction

【図７】

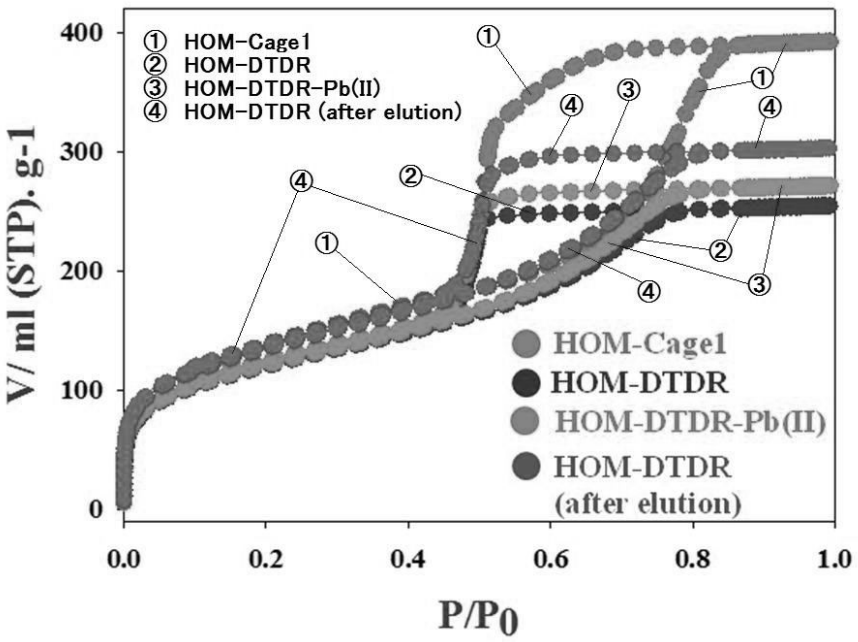


【図８】

< Properties of different materials by N_2 isotherms >

	Surface area (m^2g^{-1})	Pore volume (cm^3g^{-1})	Pore size (nm)
HOM-Cage1	473.96	0.72	8.6
HOM-DPAR	347.01	0.41	5.40
HOM-DPAR-Pb(II)	349.81	0.43	5.83
HOM-DPAR (after elution)	362.49	0.47	6.29

【図９】

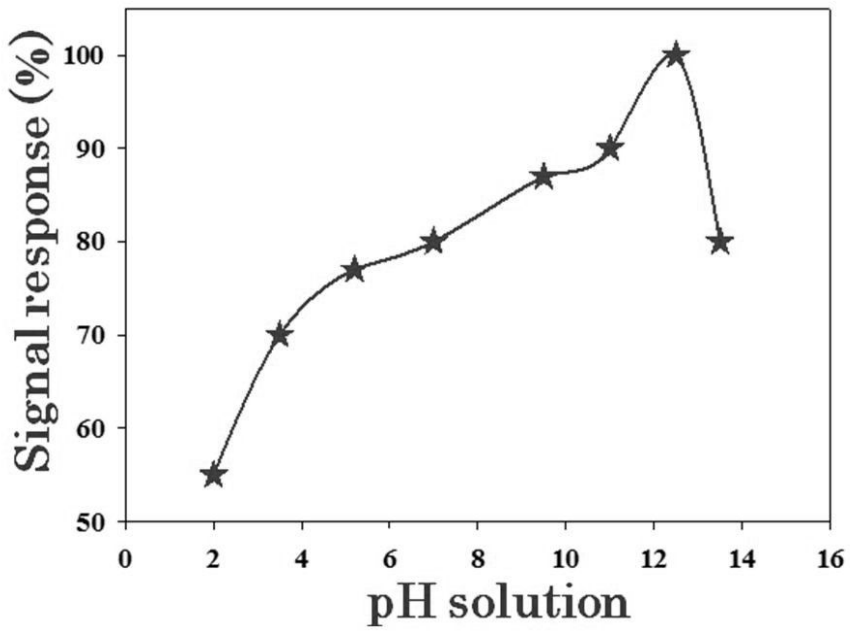


【図１０】

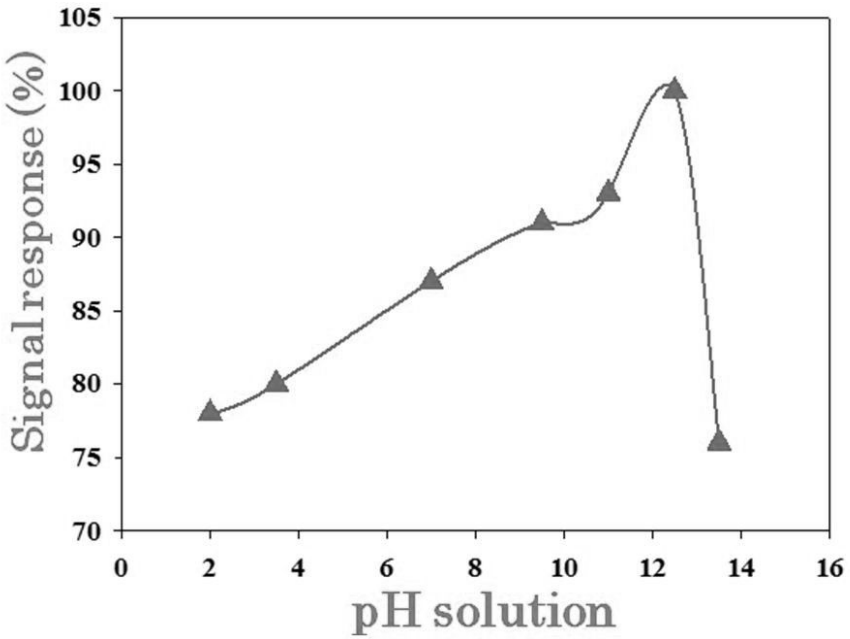
＜ Properties of different materials by N_2 isotherms ＞

	Surface area (m^2g^{-1})	Pore volume (cm^3g^{-1})	Pore size (nm)
HOM-Cage1	473.96	0.72	8.6
HOM-DTDR	422.26	0.48	4.63
HOM-DTDR-Pb(II)	430.03	0.51	4.99
HOM-DTDR (after elution)	463.43	0.57	4.99

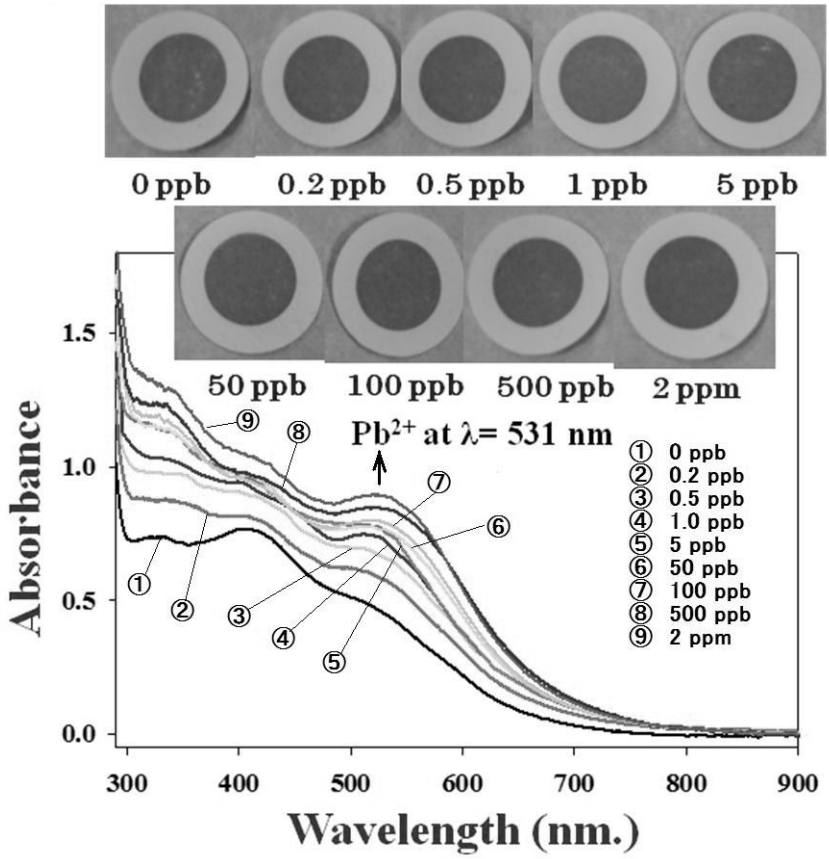
【図１１】


Signal response (%)
100
90
80
70
60
50
0
2
4
6
8
10
12
14
16
pH solution

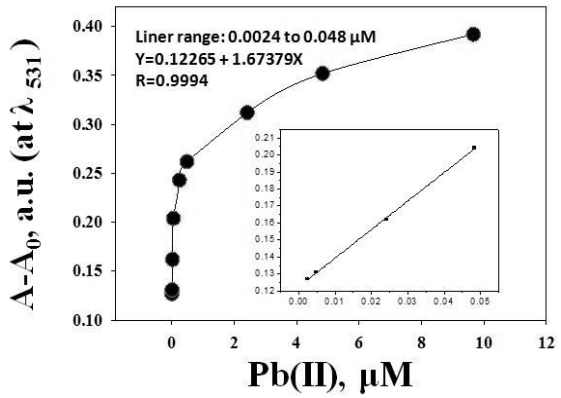
【図１２】


Signal response (%)
105
100
95
90
85
80
75
70
0
2
4
6
8
10
12
14
16
pH solution

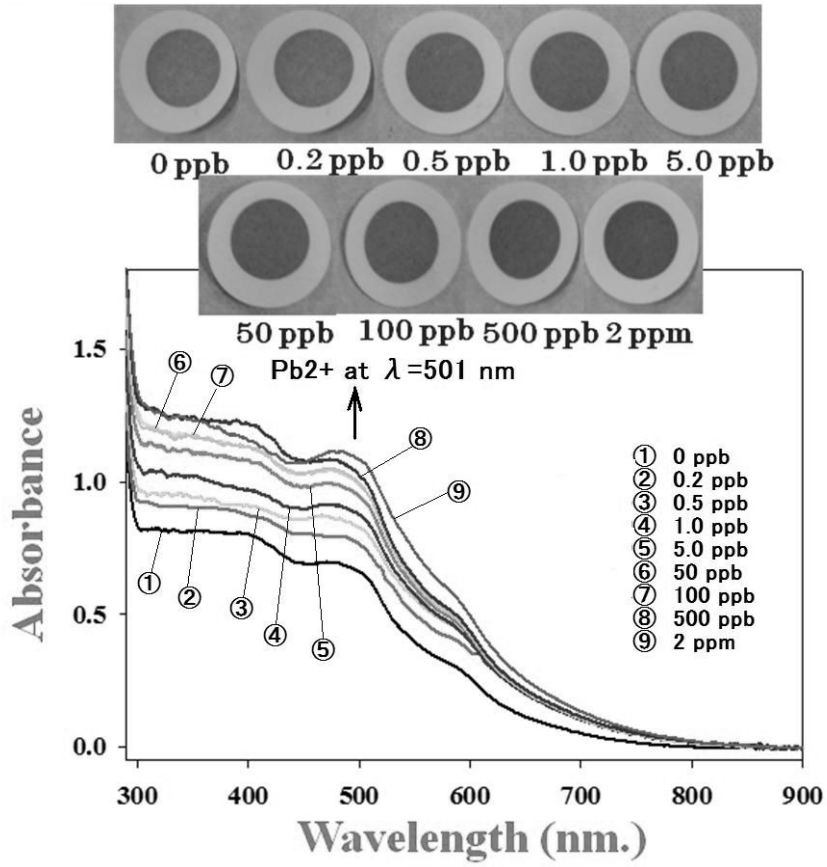
【図１３】


0 ppb
0.2 ppb
0.5 ppb
1 ppb
5 ppb
50 ppb
100 ppb
500 ppb
2 ppm
Pb2+ at λ= 531 nm
① 0 ppb
② 0.2 ppb
③ 0.5 ppb
④ 1.0 ppb
⑤ 5 ppb
⑥ 50 ppb
⑦ 100 ppb
⑧ 500 ppb
⑨ 2 ppm
Absorbance
Wavelength (nm.)

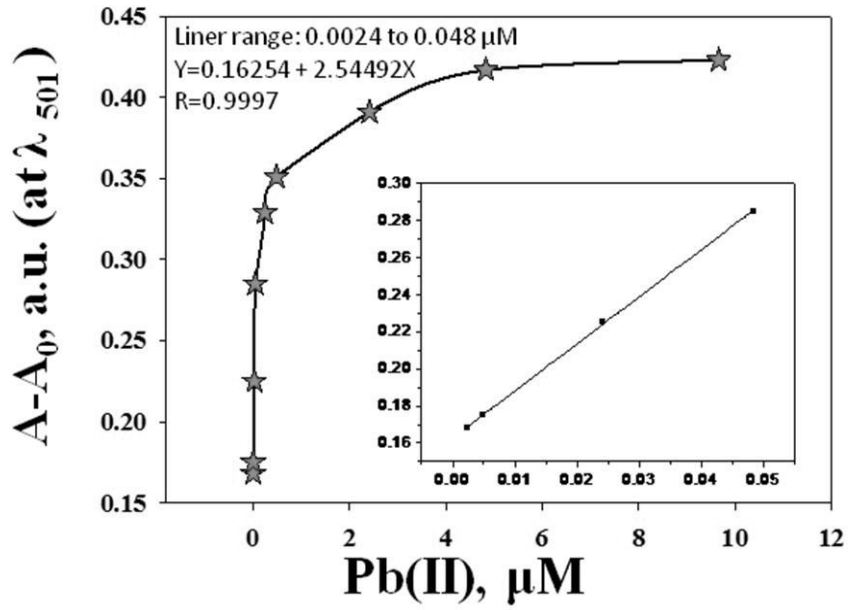
【図１４】


Liner range: 0.0024 to 0.048 μM
Y=0.12265 + 1.67379X
R=0.9994
A-A0, a.u. (at λ 531)
Pb(II), μM

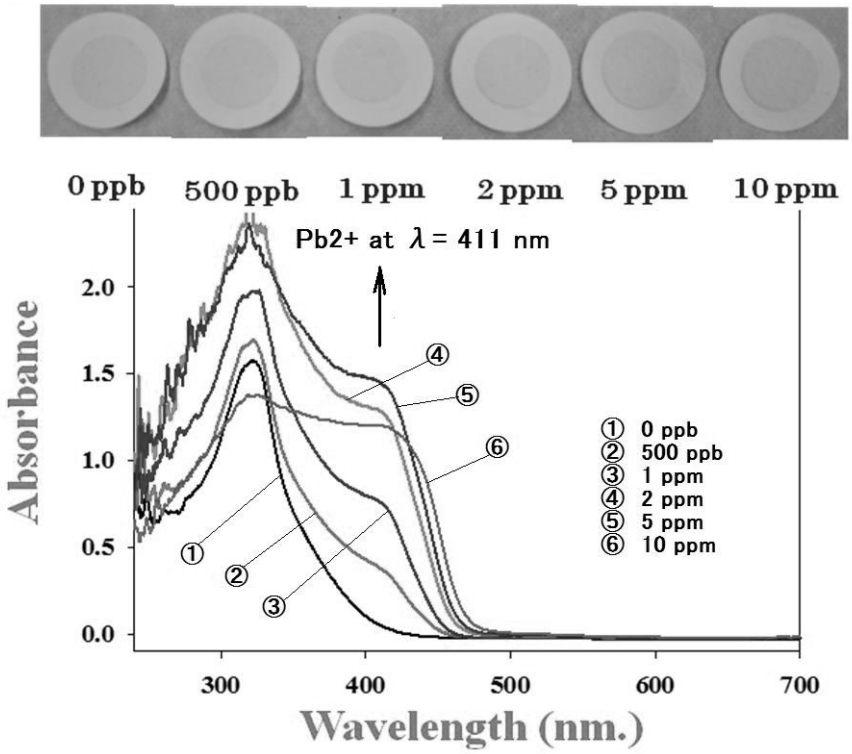
【図１５】


0 ppb
0.2 ppb
0.5 ppb
1.0 ppb
5.0 ppb
50 ppb
100 ppb
500 ppb
2 ppm
Pb2+ at λ=501 nm
Absorbance
Wavelength (nm.)
① 0 ppb
② 0.2 ppb
③ 0.5 ppb
④ 1.0 ppb
⑤ 5.0 ppb
⑥ 50 ppb
⑦ 100 ppb
⑧ 500 ppb
⑨ 2 ppm

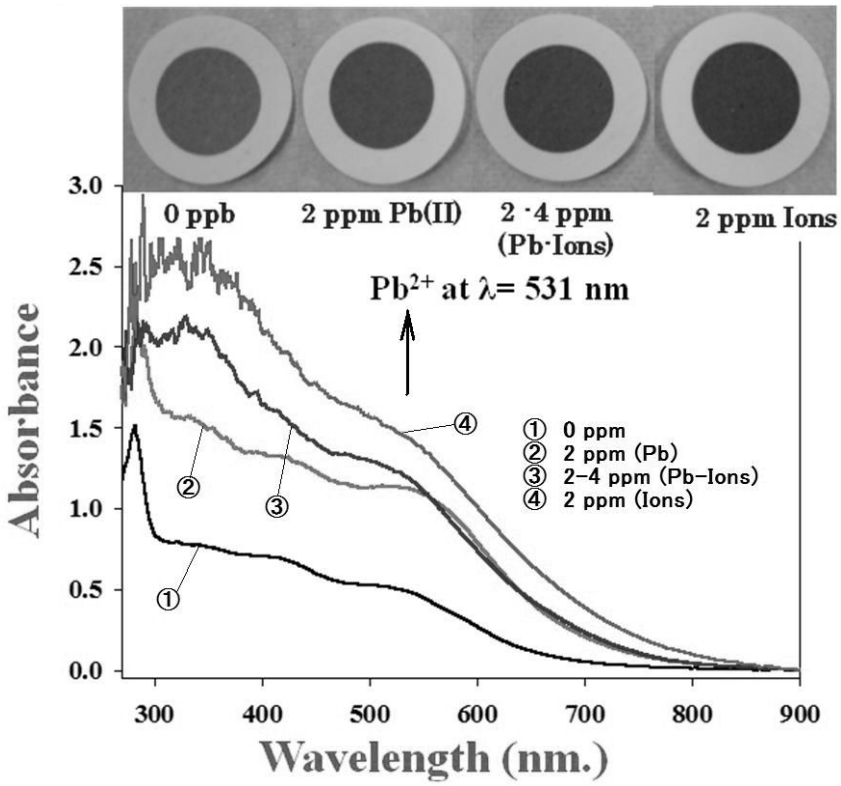
【図１６】


Liner range: 0.0024 to 0.048 μM
Y=0.16254 + 2.54492X
R=0.9997
A-A0, a.u. (at λ 501)
Pb(II), μM

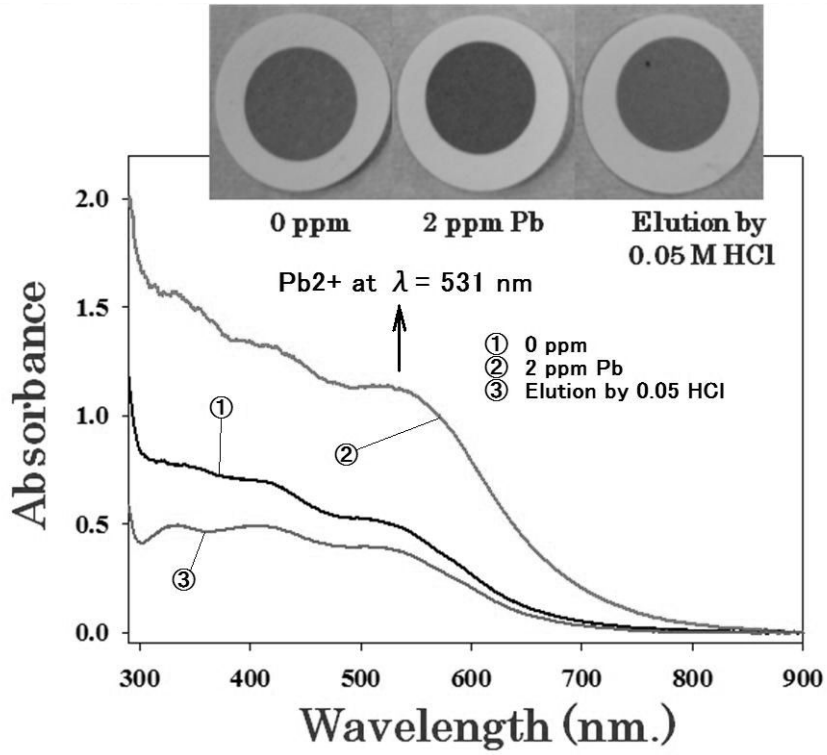
【図１７】


0 ppb
500 ppb
1 ppm
2 ppm
5 ppm
10 ppm
Pb2+ at λ = 411 nm
Absorbance
Wavelength (nm.)
① 0 ppb
② 500 ppb
③ 1 ppm
④ 2 ppm
⑤ 5 ppm
⑥ 10 ppm

【図１８】


0 ppb
2 ppm Pb(II)
2 -4 ppm
(Pb-Ions)
2 ppm Ions
Pb2+ at λ= 531 nm
Absorbance
Wavelength (nm.)
① 0 ppm
② 2 ppm (Pb)
③ 2-4 ppm (Pb-Ions)
④ 2 ppm (Ions)

【図１９】



【図２０】

< Before removal of lead >

Pb^{2+}	Al^{3+}	Bi^{3+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}
2.3	4.3	3.9	5.3	4.1	4.3	4.2	5.1	3.6

Hg^{2+}	Li^{+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Pd^{2+}	Se^{4+}	Sn^{2+}	Zn^{2+}
3.9	4.4	4.7	4.5	4.4	4.3	3.8	3.7	4.5

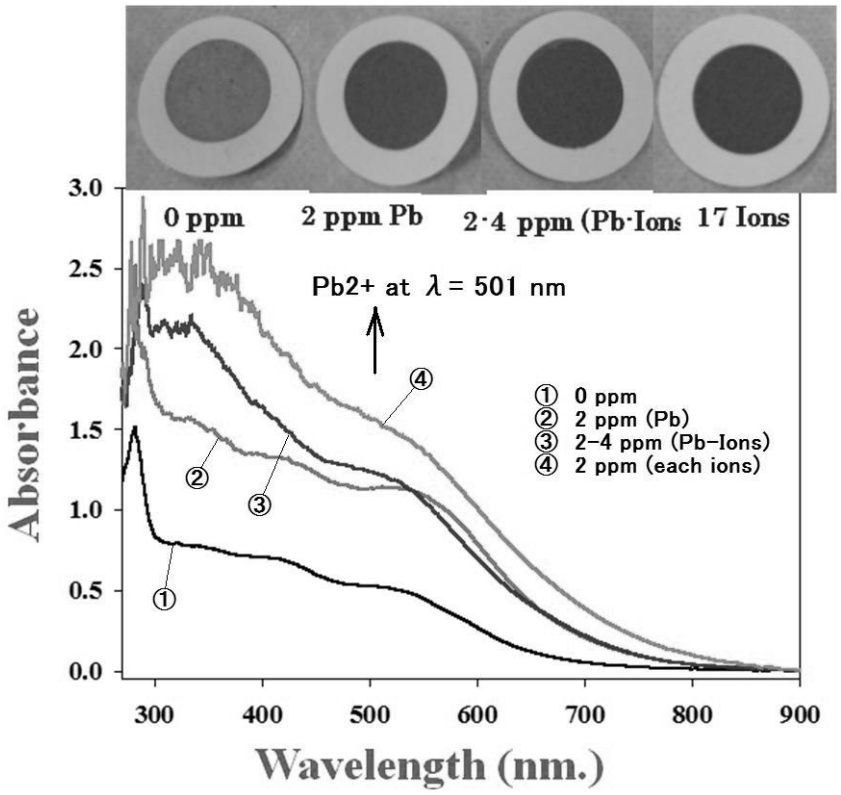
【図２１】

＜ After removal of lead by 20 mg of HOM-DPAR ＞

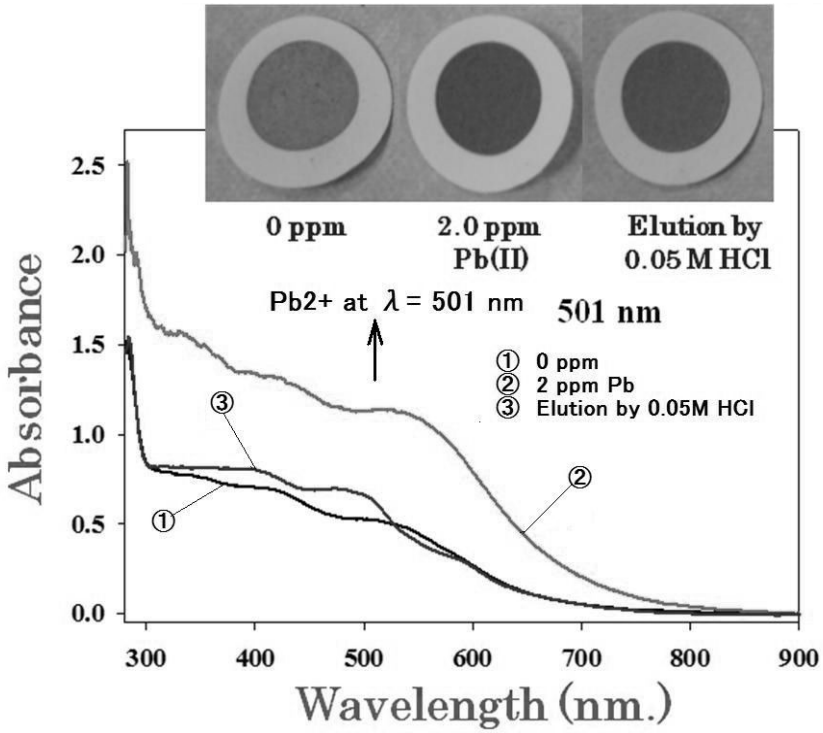
Pb^{2+}	Al^{3+}	Bi^{3+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}
0.021	4.1	3.6	5.1	3.7	3.9	3.5	4.1	3.7

Hg^{2+}	Li^{+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Pd^{2+}	Se^{4+}	Sn^{2+}	Zn^{2+}
4.1	3.9	4.4	4.2	4.2	3.8	3.9	3.6	4.4

【図２３】



【図２４】



【図２５】

< Before removal of lead >

Pb^{2+}	Al^{3+}	Bi^{3+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}
2.2	4.3	3.9	5.3	4.1	4.3	4.2	5.1	3.6

Hg^{2+}	Li^{+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Pd^{2+}	Se^{4+}	Sn^{2+}	Zn^{2+}
3.9	4.4	4.7	4.5	4.4	4.3	3.8	3.7	4.5

【図２６】

< After removal of lead by 20 mg of HOM-DTDR >

Pb^{2+}	Al^{3+}	Bi^{3+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}
0.031	4.1	3.6	5.1	3.7	3.9	3.5	4.1	3.7

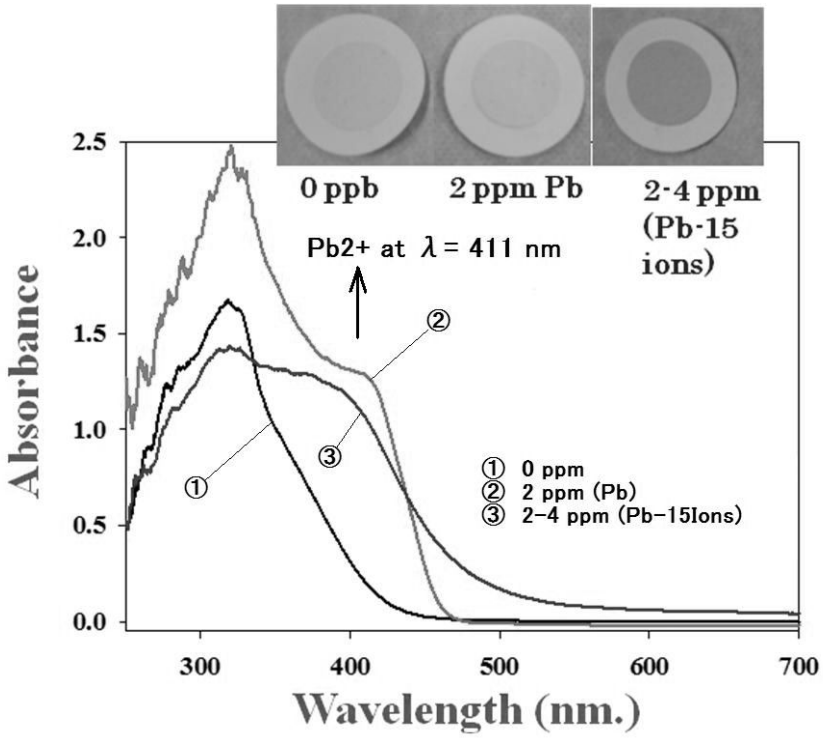
Hg^{2+}	Li^{+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Pd^{2+}	Se^{4+}	Sn^{2+}	Zn^{2+}
4.1	3.9	4.4	4.2	4.2	3.8	3.9	3.6	4.4

【図２７】

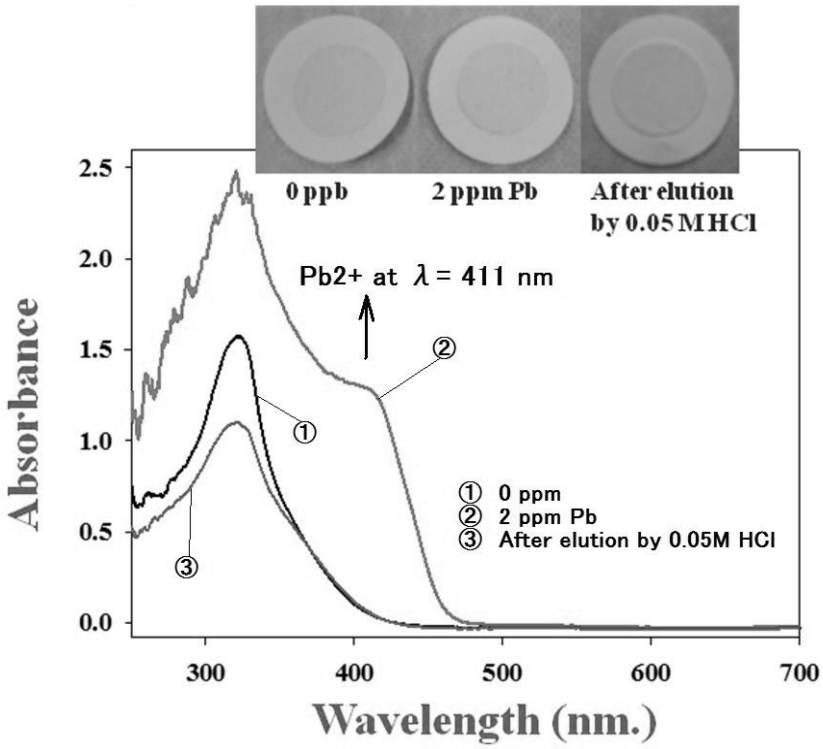
< After Elution/Extraction of Pb2+ by 0.05 M HCl >

Pb^{2+}	Al^{3+}, Bi^{3+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Li^{+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Se^{4+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}
2.11	No metal existed

【図２８】


0 ppb
2 ppm Pb
2-4 ppm (Pb-15 ions)
Pb2+ at λ = 411 nm
①
②
③
① 0 ppm
② 2 ppm (Pb)
③ 2-4 ppm (Pb-15Ions)
Absorbance
Wavelength (nm.)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
300
400
500
600
700

【図２９】


0 ppb
2 ppm Pb
After elution by 0.05 M HCl
Pb2+ at λ = 411 nm
①
②
③
① 0 ppm
② 2 ppm Pb
③ After elution by 0.05M HCl
Absorbance
Wavelength (nm.)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
300
400
500
600
700

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｇ０１Ｎ 21/78	*(2006.01)*	Ｇ０１Ｎ 30/26	Ａ	
Ｇ０１Ｎ 21/27	*(2006.01)*	Ｇ０１Ｎ 31/22	１２４	
Ｂ０１Ｊ 20/281	*(2006.01)*	Ｇ０１Ｎ 31/00	Ｙ	
Ｂ０１Ｄ 15/08	*(2006.01)*	Ｇ０１Ｎ 31/22	１２１Ｄ	
		Ｇ０１Ｎ 31/22	１２１Ｎ	
		Ｇ０１Ｎ 21/78	Ｚ	
		Ｇ０１Ｎ 21/27	Ｚ	
		Ｂ０１Ｊ 20/22	Ｄ	
		Ｂ０１Ｄ 15/08		

(72)発明者　原田　幸明
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内

Ｆターム(参考) 2G042 AA01 BC13 CA10 CB03 DA06 DA08 EA01 EA02 FA06 FA14
FB02 GA05 HA07
2G054 AA02 AB07 CA10 EA06
2G059 AA01 CC03 DD03 EE01 EE12 HH02 HH06 JJ01
4D017 AA01 BA13 CA11 CB01 DA03
4G066 AA22C AA34D AB06B AB10B AB12B AB13B AB15B AB16B CA46 DA07
DA08 EA01 GA11