

(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2016-19967
(P2016-19967A)

(43) 公開日 平成28年2月4日(2016.2.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 20/22 (2006.01)	BO1J 20/22	B 4D624
DO6M 13/332 (2006.01)	DO6M 13/332	4G066
DO6M 14/04 (2006.01)	DO6M 14/04	4L033
DO6M 15/273 (2006.01)	DO6M 15/273	
DO6M 15/00 (2006.01)	DO6M 15/72	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-211950 (P2014-211950)	(71) 出願人	506209422
(22) 出願日	平成26年10月16日 (2014.10.16)		地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター
(31) 優先権主張番号	特願2013-215877 (P2013-215877)		東京都江東区青海二丁目4番10号
(32) 優先日	平成25年10月16日 (2013.10.16)	(74) 代理人	100093230
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 西澤 利夫
(31) 優先権主張番号	特願2014-125805 (P2014-125805)	(72) 発明者	梶山 哲人
(32) 優先日	平成26年6月18日 (2014.6.18)		東京都江東区青海二丁目4番10号 地方独立行政法人東京都産業技術研究センター内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	國仙 久雄
			東京都小金井市貫井北町四丁目1番1号 国立大学法人東京学芸大学内
		Fターム(参考)	4D624 AA09 AB15 AB16 BA19 BB02 BC04 DB03
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属イオン捕集材

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】水溶液中の金属イオンを捕集でき、金属イオンによっては選択的に捕集できる地球環境に優しい金属イオン捕集材の提供。

【解決手段】金属イオン捕集材が天然繊維からなり、当該天然繊維の分子中に、3つの窒素原子及び2つのフェノール残基を1分子中に持つシッフ塩基型配位子または環状ポリエーテル構造を持つ環状配位子を有し、前記シッフ塩基型配位子および前記環状配位子は、前記天然繊維の分子中の反応性官能基に、架橋剤からなるグラフト鎖を介して導入されている金属イオン捕集材。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

天然繊維からなることを特徴とする金属イオン捕集材。

【請求項 2】

前記天然繊維は、当該天然繊維に含まれるリグニン成分の一部が除去されている天然繊維であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属イオン捕集材。

【請求項 3】

前記天然繊維の分子中の反応性官能基に、架橋剤からなるグラフト鎖が導入されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の金属イオン捕集材。

【請求項 4】

前記天然繊維の分子中に、3つの窒素原子及び2つのフェノール残基を1分子中に持つシッフ塩基型配位子または環状ポリエーテル構造を持つ環状配位子を有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の金属イオン捕集材。

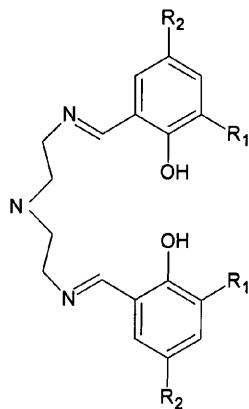
【請求項 5】

前記シッフ塩基型配位子および前記環状配位子は、前記天然繊維の分子中の反応性官能基に、架橋剤からなるグラフト鎖を介して導入されていることを特徴とする請求項 4 に記載の金属イオン捕集材。

【請求項 6】

前記シッフ塩基型配位子は、下記式 (I) で表わされることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の金属イオン捕集材。

【化 1】



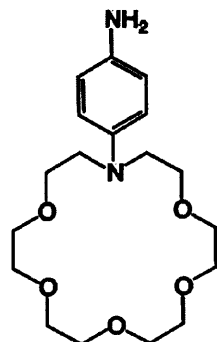
(I)

(式中、 R_1 及び R_2 は、各々同一又は別異に、水素原子、臭素原子、又は塩素原子を示す。)

【請求項 7】

前記環状配位子は、下記式 (II) で表わされることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の金属イオン捕集材。

【化 2】



(II)

【請求項 8】

前記架橋剤は、分子中にビニル基及びエポキシ基を有する化合物であることを特徴とする請求項3または5に記載の金属イオン捕集材。

【請求項9】

前記天然繊維は、パナナ繊維であることを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の金属イオン捕集材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は金属イオン捕集材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

水溶液から金属イオンを捕集するには、主にアンパーライトなどのポリスチレン系材料が使用されている。しかしながら、ポリスチレンは化学合成品であり、地球温暖化や化石燃料の枯渇などを考えると、より地球環境に優しい天然材料などへの置き換えが望まれている。近年、天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を介して、グリシジル基との反応性を有するアミノジカルボン酸、アミノカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物が結合されている金属キレート形成性繊維が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2000-248467号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1の金属キレート形成性繊維は、焼却処理が容易である等の利点を有するが、捕集可能な金属イオンの選択性についてはさらなる向上が望まれている。

【0005】

本発明は、以上のとおりの背景から、金属イオンを捕集することができ、金属イオンによっては選択的に捕集することができる地球環境に優しい金属イオン捕集材を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するため、本発明の金属イオン捕集材は、天然繊維からなることを特徴とする。

【0007】

この金属イオン捕集材においては、前記天然繊維は、当該天然繊維に含まれるリグニン成分の一部が除去されている天然繊維であってよい。

【0008】

また、この金属イオン捕集材においては、前記天然繊維の分子中の反応性官能基に、架橋剤からなるグラフト鎖が導入されていてもよい。

【0009】

また、この金属イオン捕集材においては、前記天然繊維の分子中に、3つの窒素原子及び2つのフェノール残基を1分子中に持つシッフ塩基型配位子または環状ポリエーテル構造を持つ環状配位子を有していてもよい。

【0010】

また、この金属イオン捕集材においては、前記シッフ塩基型配位子および前記環状配位子は、前記天然繊維の分子中の反応性官能基に、架橋剤からなるグラフト鎖を介して導入されていてもよい。

10

20

30

40

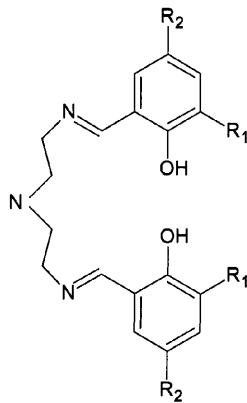
50

【 0 0 1 1 】

また、この金属イオン捕集材においては、前記 Schiff 塩基型配位子は、下記式 (I) で表わされていてもよい。

【 0 0 1 2 】

【化 1】



(I)

10

【 0 0 1 3 】

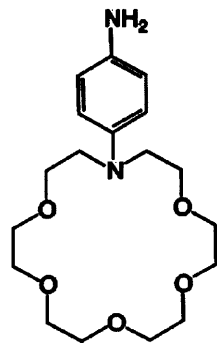
(式中、 R_1 及び R_2 は、各々同一又は別異に、水素原子、臭素原子、又は塩素原子を示す。)

20

また、この金属イオン捕集材においては、前記環状配位子は、下記式 (I I) で表わされていてもよい。

【 0 0 1 4 】

【化 2】



(I I)

30

【 0 0 1 5 】

また、この金属イオン捕集材においては、前記架橋剤は、分子中にビニル基及びエポキシ基を有する化合物であってよい。

【 0 0 1 6 】

また、この金属イオン捕集材においては、前記天然繊維は、バナナ繊維であってよい。

【発明の効果】

40

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、金属イオンを捕集することができ、金属イオンによっては選択的に捕集することができる地球環境に優しい金属イオン捕集材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

【図 1】バナナ繊維 - g - GMA の合成の概略図である。

【図 2】(2,2'-iminobis[etane-2,1-diylnitrilo(E) methylidene]) bis phenol 誘導体の合成の概略図である。

【図 3】バナナ繊維 - g - GMA に Schiff 塩基型配位子が導入された捕集材の合成の概略図である。

50

- 【図4】捕集材3の金属イオンの吸着量を示したグラフである。
- 【図5】捕集材3の金属イオンの吸着量を示したグラフである。
- 【図6】捕集材1及び捕集材2の金属イオンの吸着量を示したグラフである。
- 【図7】捕集材4の金属イオンの吸着量を示したグラフである。
- 【図8】捕集材5の金属イオンの吸着量を示したグラフである。
- 【図9】捕集材3の金属イオン(希土類元素のイオン)の吸着量を示したグラフである。
- 【図10】N-(4-アミノフェニル)アザ-18-クラウン-6エーテルの合成の概略図である。
- 【図11】バナナ繊維-g-GMAに環状配位子が導入された捕集材の合成の概略図である。
- 【図12】捕集材2および捕集材6のセシウムイオンの吸着率を示したグラフである。 10
- 【図13】捕集材7のセシウムイオンの吸着率を示したグラフである。
- 【図14】捕集材8のセシウムイオンの吸着率を示したグラフである。
- 【図15】捕集材1のセシウムイオンの吸着率を示したグラフである。
- 【図16】捕集材2のセシウムイオンの吸着率を示したグラフである。
- 【図17】捕集材9のセシウムイオンの吸着率を示したグラフである。
- 【図18】捕集材10のセシウムイオンの吸着率を示したグラフである。
- 【図19】捕集材11のセシウムイオンの吸着率を示したグラフである。
- 【図20】捕集材7のストロンチウムイオンの吸着率を示したグラフである。
- 【発明を実施するための形態】
- 【0019】 20
以下、本発明の実施形態について説明する。
- 【0020】
本発明の実施形態に係る金属イオン捕集材は、水溶液等の溶液中の金属イオンを捕集する捕集材である。この捕集材は、天然繊維からなる。ここで、天然繊維からなる捕集材とは、天然繊維のみからなるものであってもよいし、金属イオンとキレート形成するキレート形成基が天然繊維の分子中の反応性官能基に直接結合されているものであってもよい。また、天然繊維の分子中の反応性官能基に架橋剤からなるグラフト鎖が導入されたものや、前記キレート形成基が天然繊維の分子中の反応性官能基に架橋剤からなるグラフト鎖を介して導入されたものであってもよい。
- 【0021】 30
本実施形態に係る金属イオン捕集材に用いられる天然繊維としては、バナナ繊維、ケナフ繊維、竹繊維、さとうきび繊維、とうもろこし繊維、麻繊維等が挙げられる。なかでも金属選択性の観点からバナナ繊維を用いることが好ましい。
- 【0022】
天然繊維は、通常、リグニン成分を有している。リグニン成分を除去せずに天然繊維を使用することができるが、リグニン成分の一部、例えば繊維の表面に含まれるリグニン成分を除去したものを使用するができる。リグニン成分を除去しない天然繊維を用いた金属イオン捕集材とリグニン成分の一部を除去した天然繊維を用いた金属イオン捕集材とでは、金属イオン捕集能について、理由は不明であるが異なる挙動を示す。例えば、リグニン成分の一部を除去した天然繊維を用いた金属イオン捕集材は、リグニン成分を除去しない天然繊維を用いた金属イオン捕集材と比べて、金属イオン捕集能が高い傾向にある。リグニン成分除去の処理コストや金属イオン捕集の用途に応じていずれの天然繊維を適宜選択して使用すればよい。 40
- リグニン成分の除去は、1~20wt%水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ性水溶液中で天然繊維を所定時間浸漬すればよい。なお、天然繊維に含まれるリグニンの一部を除去するのは、リグニン成分を全て除去すると、捕集材としての強度が低下するためである。
- 【0023】
天然繊維は、一般的には、分子中にヒドロキシル基やアミノ基等の反応性官能基を有している。天然繊維自体にこのような反応性官能基を有していない場合には酸化等の処理を 50

施して分子中に反応性官能基を導入することができる。なお、反応性官能基としては、イミノ基、アルデヒド基、カルボキシル基、チオール基等の官能基であってもよい。

天然繊維の分子中に有する反応性官能基を利用してキレート形成基や架橋剤からなるグラフト鎖をこの反応性官能基に容易に導入することができる。

【0024】

天然繊維の分子中の反応性官能基に導入されるグラフト鎖を形成する架橋剤としては、例えば、分子中にビニル基及びエポキシ基を有する化合物（例えば、エポキシ基を有するビニルモノマー等）を挙げることができる。具体例として、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、グリシジルビニルエーテル、2-ビニルオキシラン、（メタ）アクリル酸2-メチルオキシラニルメチル、イタコン酸ジグリシジル、ペンテン酸グリシジル、ヘキセン酸グリシジル、ヘプテン酸グリシジル等が挙げられる。

10

【0025】

このような架橋剤を用いて天然繊維の分子中の反応性官能基にグラフト鎖を導入するには、例えば、後述する実施例のように、硝酸二アンモニウムセリウム塩、イオン交換水、硝酸、アセトン、及び架橋剤の混合溶液中に天然繊維を浸し、室温にて所定時間反応（グラフト重合反応）させてグラフト付加させればよい。

【0026】

本実施形態に係る金属イオン捕集材は、天然繊維の分子中に、3つの窒素原子及び2つのフェノール残基を1分子中に持つシッフ塩基型配位子をキレート形成基として有していてもよい。シッフ塩基型配位子は、天然繊維の分子中の反応性官能基に直接結合されていてもよいし、天然繊維の分子中の反応性官能基に架橋剤からなるグラフト鎖を介して導入されていてもよい。シッフ塩基型配位子を天然繊維の分子中の反応性官能基に直接結合する場合には天然繊維の分子中の反応性官能基と反応させればよく、グラフト鎖を介して導入する場合には架橋剤の反応性官能基（例えばエポキシ基）と反応させればよい。

20

【0027】

シッフ塩基型配位子としては、金属イオン捕集能や金属選択性の観点から、上記式（I）で表されるものが好適である。R₁が水素原子、R₂が臭素原子である式（I）で表されるシッフ塩基型配位子を用いた場合、R₁が水素原子、R₂が水素原子である式（I）で表されるシッフ塩基型配位子やR₁が水素原子、R₂が塩素原子である式（I）で表されるシッフ塩基型配位子を用いた場合と比べて、金属イオン捕集材の金属吸着率が高くなる傾向にある。特にコバルトイオンについて高い吸着率を示す。

30

【0028】

式（I）で表されるシッフ塩基型配位子は、例えば、サリチルアルデヒド類2等量とジエチレントリアミン1等量をエタノール溶媒下、室温で反応させ、次いで溶媒を減圧留去することで得ることができる。

【0029】

また、本実施形態に係る金属イオン捕集材は、天然繊維の分子中に、環状ポリエーテル構造を持つ環状配位子をキレート形成基として有していてもよい。環状配位子は、天然繊維の分子中の反応性官能基に直接結合されていてもよいし、天然繊維の分子中の反応性官能基に架橋剤からなるグラフト鎖を介して導入されていてもよい。環状配位子を天然繊維の分子中の反応性官能基に直接結合する場合には天然繊維の分子中の反応性官能基と反応させればよく、グラフト鎖を介して導入する場合には架橋剤の反応性官能基（例えばエポキシ基）と反応させればよい。

40

【0030】

環状配位子としては、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、チアクラウンエーテル、アザチアクラウンエーテルなどのクラウンエーテル類を有する化合物が挙げられる。金属イオン捕集能や金属選択性の観点から、環状配位子は、上記式（II）で表される化合物が好適である。

【0031】

50

本実施形態に係る金属イオン捕集材は、天然繊維を使用しているため地球環境に優しい。これまで廃棄されてきた未利用の天然繊維を金属イオン捕集材の天然繊維として使用可能であるので、この観点からも地球環境に優しいといえる。本実施形態に係る金属イオン捕集材は、銅や亜鉛をはじめ、またツリウム、イッテルビウム、スカンジウム、イットリウム等のレアアース、さらにはセシウムやコバルト、ニッケル、リチウム、バナジウム、クロム、マンガン、セレン、ルビジウム、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、ロジウム、パラジウム、インジウム、アンチモン、テルル、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、白金等のレアメタルをも含めた各種金属のイオンを捕集できる。しかも、これら各種金属のイオンを選択的に捕集することもできる。

【0032】

以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって本発明が限定されることはない。

【実施例】

【0033】

< 捕集材1の製造 >

バナナ繊維の表面に含まれるリグニン成分を除去するために、バナナ繊維を10～20wt%水酸化ナトリウム水溶液中で2時間浸漬させた。浸漬後、イオン交換水を用いてpHが7になるまでバナナ繊維を洗浄した。その後70℃で1日乾燥させた。こうしてバナナ繊維に含まれるリグニン成分の一部が除去されたアルカリ処理バナナ繊維を得た。このアルカリ処理バナナ繊維を捕集材1とした。

【0034】

< 捕集材2の製造 >

硝酸二アンモニウムセリウム塩0.5g、イオン交換水10mL、硝酸2g、アセトン10mL、メタクリル酸グリシジル(GMA)10gの混合溶液中に上記アルカリ処理バナナ繊維10gを浸し、密封した後、室温にて24時間反応させた。反応後、精製のためにイオン交換水、エタノールの順で洗浄した後、70℃で乾燥させてバナナ繊維-g-GMAを得た。このバナナ繊維-g-GMAを捕集材2とした。図1にバナナ繊維-g-GMAの合成の概略を示す。図1のアルカリ処理バナナ繊維を表す化学式中のn、バナナ繊維-g-GMAを表す化学式中のn及びmはそれぞれ、正の整数である。

【0035】

< 捕集材3の製造 >

サリチルアルデヒド類2等量とジエチレントリアミン1等量をエタノール溶媒下、室温で反応させた。その後、溶媒を減圧留去し、目的物である(2,2'-iminobis[etane-2,1-diylnitrilo(E)methylidine])bisphenol誘導体(上記式(I)で表されるシッフ塩基型配位子)を得た。図2に(2,2'-iminobis[etane-2,1-diylnitrilo(E)methylidine])bisphenol誘導体の合成の概略を示す。

次いで、上記バナナ繊維-g-GMA10gに対して(2,2'-iminobis[etane-2,1-diylnitrilo(E)methylidine])bisphenol誘導体5gを添加し、24時間反応させた。反応後、アセトン、エタノールにてバナナ繊維表面を洗浄し、乾燥機にて70℃で1日乾燥させ、捕集材3を得た。図3にバナナ繊維-g-GMAにシッフ塩基型配位子が導入された捕集材の合成の概略を示す。

【0036】

< 捕集材の金属イオン捕集能1 >

水相を金属イオン(Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+}) $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、塩素酸ナトリウム $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 、MES(2-Morpholinoethanesulfonic acid) $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、酢酸 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、酢酸ナトリウム $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ に調整した。水相 30 cm^3 に対して0.3gの上記捕集材1を遠心沈殿管に加えて5日間振とうさせた。5日後、捕集材1をろ過し、水相のpHを測定し、ICP-AESを用いて金属イオンの吸着量を測定した。pHを変えた水相の金属イオンの吸着量も同様にして測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

捕集材 2 及び捕集材 3 についても捕集材 1 と同様にして金属イオンの吸着量を測定した。さらにまた、捕集材 3 においてバナナ繊維に代えて市販のセルロースを用いた以外は捕集材 3 と同様にして製造した捕集材 4、及び市販の捕集材 5 (アンバーライト) についても捕集材 1 と同様にして金属イオンの吸着量を測定した。

【 0 0 3 8 】

この結果を図 4 - 図 8 に示す。図 4 - 図 8 は各種金属イオンの吸着率と水相の pH の関係を示したグラフである。グラフの縦軸は金属イオンの吸着率を示し、横軸は水相の pH を示す。

【 0 0 3 9 】

図 4 及び図 5 は捕集材 3 の金属イオンの吸着量を示している。図 4 (a) は、図 3 に示す Schiff 塩基型配位子 (官能基 R が水素原子) が導入されている捕集材 3 についての結果である。図 4 (b) は、図 3 に示す Schiff 塩基型配位子 (官能基 R が塩素原子) が導入されている捕集材 3 についての結果である。図 5 は、図 3 に示す Schiff 塩基型配位子 (官能基 R が臭素原子) が導入されている捕集材 3 についての結果である。

10

【 0 0 4 0 】

図 4 及び図 5 の結果から、Schiff 塩基型配位子 (官能基 R が臭素原子) が導入されている捕集材 3 は、Schiff 塩基型配位子 (官能基 R が水素原子) が導入されている捕集材 3 や Schiff 塩基型配位子 (官能基 R が塩素原子) が導入されている捕集材 3 よりも金属イオンの吸着率が高く、特にコバルトイオンの吸着率が高いことが確認された。また、図 4 及び図 5 の結果は、捕集材 3 が金属イオンを選択的に捕集することができることを示している。

20

【 0 0 4 1 】

図 6 (a) は捕集材 1 の金属イオンの吸着量を示している。図 6 (b) は捕集材 2 の金属イオンの吸着量を示している。図 6 の結果は、Schiff 塩基型配位子を有していなくても金属イオンを選択的に捕集することができることを示している。

【 0 0 4 2 】

また、アルカリ処理バナナ繊維の原料となるバナナ繊維 (アルカリ処理前のバナナ繊維 : リグニン成分を除去していないバナナ繊維) について捕集材 1 と同様にして金属イオンの吸着量を測定したところ、金属イオンを選択的に捕集することができることを確認した。

30

【 0 0 4 3 】

図 7 は捕集材 4 の金属イオンの吸着量を示している。図 7 の結果は、各種金属イオンの吸着率の挙動が図 4 や図 5 と異なっていることを示す。

【 0 0 4 4 】

図 8 は市販の捕集材 5 (アンバーライト) の金属イオンの吸着量を示している。図 8 の結果は、各種金属イオンが捕集材 5 に 100% 吸着されており、金属イオンの捕集について選択性がないことを示している。

【 0 0 4 5 】

< 捕集材の金属イオン捕集能 2 >

水相を金属イオン (Yb^{2+} 、 Tm^{2+}) $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、過塩素酸ナトリウム $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 、酢酸 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、MES (2-Morpholinoethanesulfonic acid) $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ に調整した。水相 30 cm^3 に対して 0.3 g の捕集材 (Schiff 塩基型配位子 (官能基 R が臭素原子) が導入されている捕集材 3) を遠心沈殿管に加えて 5 日間振とうさせた。5 日後、捕集材 3 をろ過し、水相の pH を測定し、ICP-AES を用いて金属イオンの吸着量を測定した。pH を変えた水相の金属イオンの吸着量も同様にして測定した。

40

【 0 0 4 6 】

この結果を図 9 に示す。図 9 は各種金属イオンの吸着率と水相の pH の関係を示したグラフである。グラフの縦軸は金属イオンの吸着率を示し、横軸は水相の pH を示す。

50

図9の結果は、捕集材3がイッテルビウムイオン、ツリウムイオンを良好に捕集することができることを示している。この結果は、他の希土類元素のイオンについても良好に捕集できることを示唆するものである。

【0047】

< 捕集材6の製造 >

THF（テトラヒドロフラン）が300ml入った二股フラスコに水素化ナトリウムを6.4g入れ、窒素雰囲気下で還流した。その後、N-フェニルジエタノールアミン14.5gとテトラエチレンアルコールジトシレート40.2gの混合溶液を5時間かけて滴下し、その後3時間還流した。冷却後、残留物をTHFで洗浄しながらろ過した。得られたTHFのろ液を減圧留去し、目的物を得た。得られた目的物に10mlのメタノールを加え、更に過塩素酸ナトリウム11.3gを15mlのメタノールに溶解した溶液を加え、10分間還流した。メタノールを減圧留去した後、酢酸エチルで再結晶し、12.2gのN-フェニルアザ-18-クラウン-6過塩素酸ナトリウム塩を得た。その後、塩化メチレン：水（1：1）溶液中で分解処理を行い、塩化メチレンを回収後、減圧留去して7.49gのN-フェニルアザ-18-クラウン-6を得た。

10

【0048】

N-フェニルアザ-18-クラウン-6（3.39g）を5mlの温37%塩酸に溶解し、氷水で5分まで冷却した。2mlの水に0.7gの NaNO_2 を溶解した溶液をゆっくり加え、20分攪拌した。30mlの氷水と20mlの塩化メチレンを加えて攪拌した。次に飽和炭酸ナトリウムを入れると有機層が緑色になった。得られた有機相を減圧留去し、目的物であるN-(ニトロソフェニル)アザ-18-クラウン-6を得た。

20

【0049】

N-(ニトロソフェニル)アザ-18-クラウン-6を3mlの37%塩酸に溶解し、塩化スズ1.85gを1.6mlの水に溶解した溶液を40℃で攪拌しながら加えた。20分攪拌した後、水を加え、さらに30分攪拌した。その後、40%の水酸化ナトリウムを加えると茶色い油状の物質が析出した。析出物を塩化メチレンで抽出し、溶媒を減圧蒸留し、N-(4-アミノフェニル)アザ-18-クラウン-6エーテル（上記式（II）で表される環状配位子）を得た。図10にN-(4-アミノフェニル)アザ-18-クラウン-6エーテルの合成の概略を示す。

N-(4-アミノフェニル)アザ-18-クラウン-6エーテルを溶解したアセトニトリル中に上記バナナ繊維-g-GMAを1.5g入れて、一日整置した。その後、アセトニトリルとアセトンで洗浄し、捕集材6を得た。図11にバナナ繊維-g-GMAに環状配位子が導入された捕集材の合成の概略を示す。

30

【0050】

< 捕集材の金属イオン捕集能3 >

1.0×10^{-4} Mのセシウム溶液30mlと0.3gの捕集材6を遠沈管に入れ、5日間振とうした。次いで、振とう実験で回収した溶液を10倍に薄め、原子吸光を用いて溶液中のセシウムイオンの定量を行った。この結果から捕集材6のセシウムイオンの吸着率を求めた。捕集材2についても捕集材6と同様にセシウムイオンの吸着率を求めた。

40

その結果を図12に示す。図12の結果は、捕集材2および捕集材6がセシウムイオンを捕集することができることを示している。また、この結果から、捕集材6のセシウムイオンの吸着能は捕集材2よりも良好であることが確認された。

【0051】

< 捕集材7～11 >

上記捕集材1におけるバナナ繊維を、リグニン成分を除去するアルカリ処理を行わずにそのまま使用し、これを捕集材7とした。

この捕集材7について、上記捕集材1からの捕集材2の製造と同様の処理を行い、バナナ繊維-g-GMAを得た。これを捕集材8とした。

捕集材9として天然繊維の麻を、捕集材10として市販の結晶セルロースを、捕集材1

50

1としてゼオライトを用いた。

【0052】

< 捕集材の金属イオン捕集能 4 >

セシウム濃度 10 ~ 1000 ppb に調整した水相 30 cm³ 中に各捕集材 0.3 g を入れ、1 時間振とうした。その後、原子吸光光度計を用いて水相中の残存セシウム濃度を測定し、吸着率を求めた。

その結果を図 13 ~ 図 19 に示す。図 13 は捕集材 7 (アルカリ未処理バナナ繊維)、図 14 は捕集材 8 (アルカリ未処理バナナ繊維 - g - GMA)、図 15 は捕集材 1 (アルカリ処理バナナ繊維)、図 16 は捕集材 2 (アルカリ処理バナナ繊維 - g - GMA)、図 17 は捕集材 9 (麻)、図 18 は捕集材 10 (結晶セルロース)、図 19 は捕集材 11 (ゼオライト) の結果である。

10

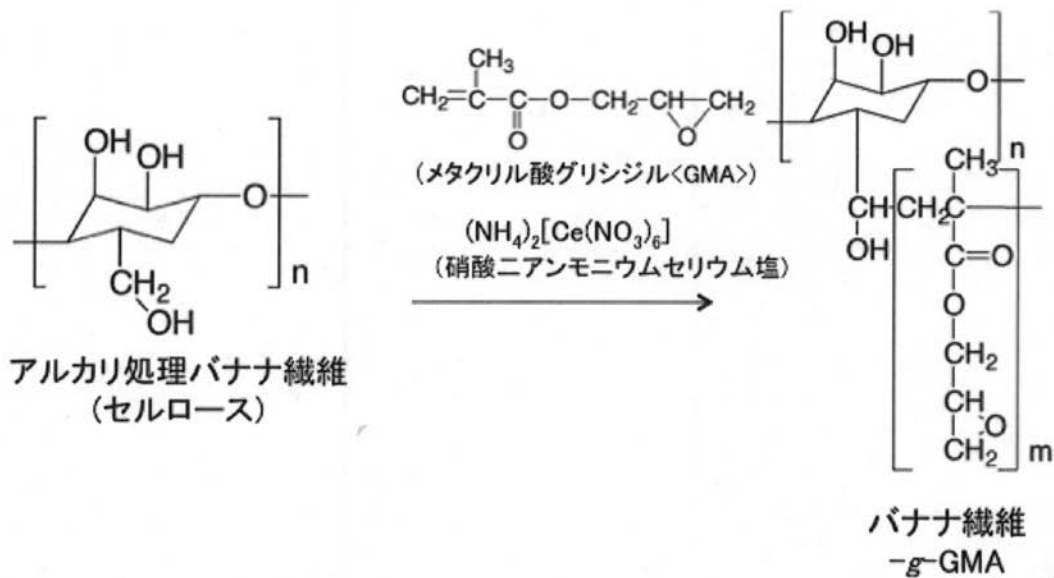
【0053】

< 捕集材の金属イオン捕集能 5 >

ストロンチウム濃度 25 ~ 300 ppb に調整した水相 30 cm³ 中に捕集材 7 (アルカリ未処理バナナ繊維) 0.3 g を入れ、1 時間振とうした。その後、原子吸光光度計を用いて水相中の残存ストロンチウム濃度を測定し、吸着率を求めた。

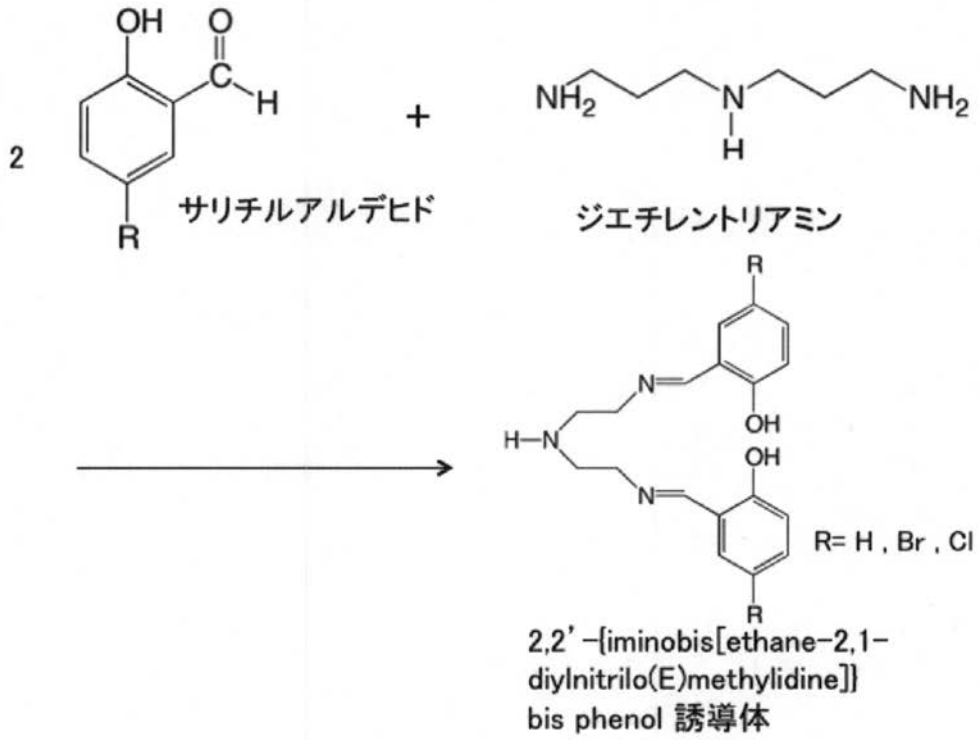
その結果を図 20 に示す。

【図 1】

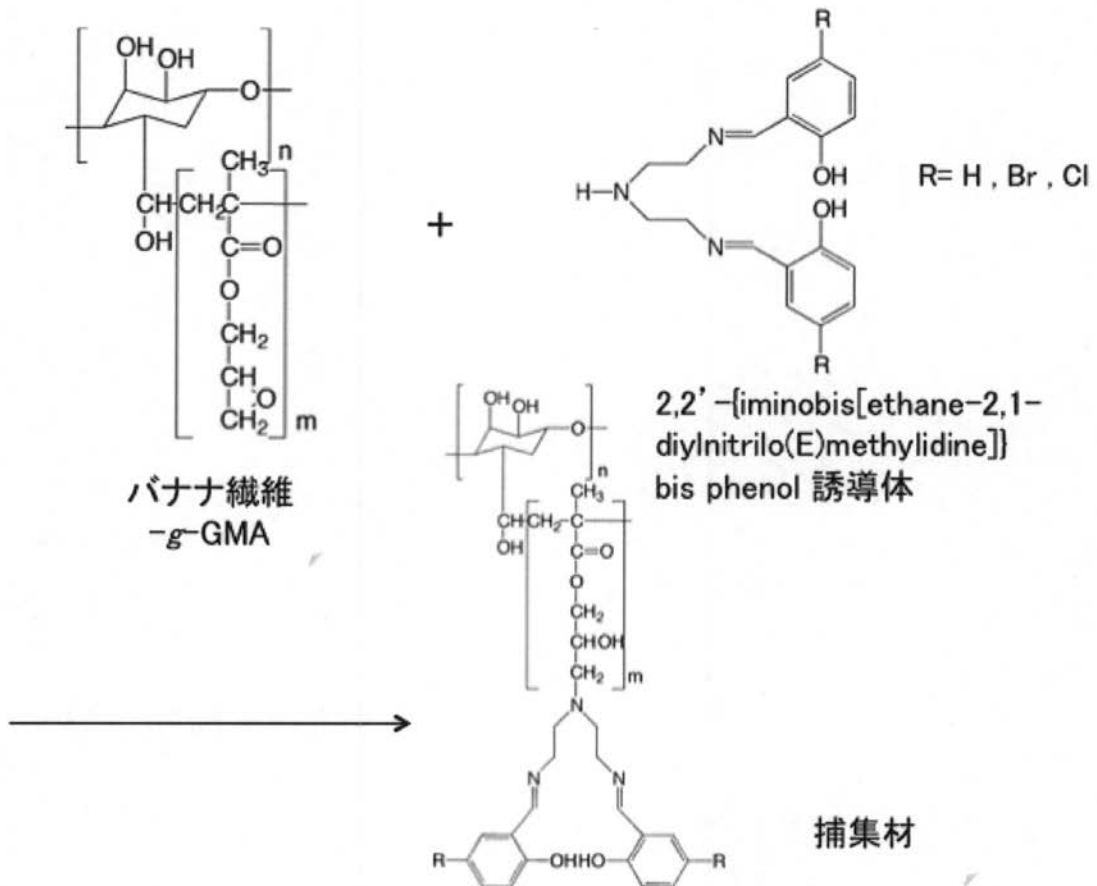


【 図 2 】

2,2'-[iminobis[ethane-2,1-diyl]nitri]lo(E)methylidene]] bis phenol 誘導体の合成

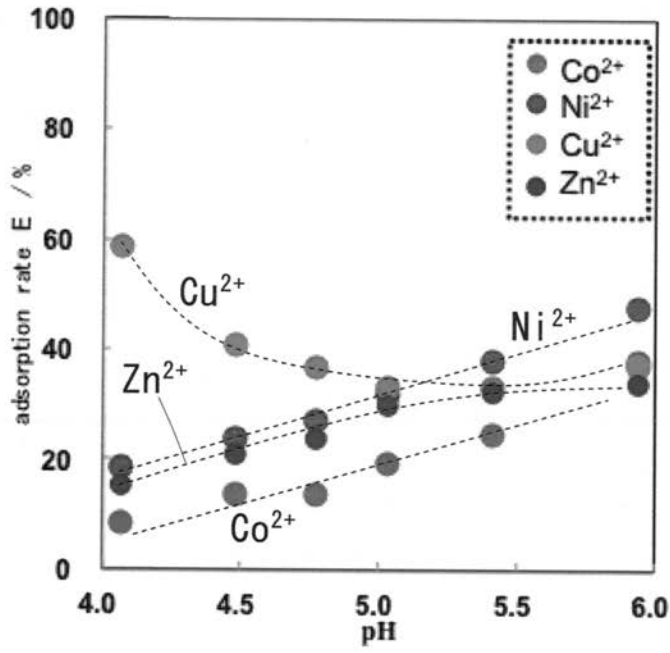


【 図 3 】

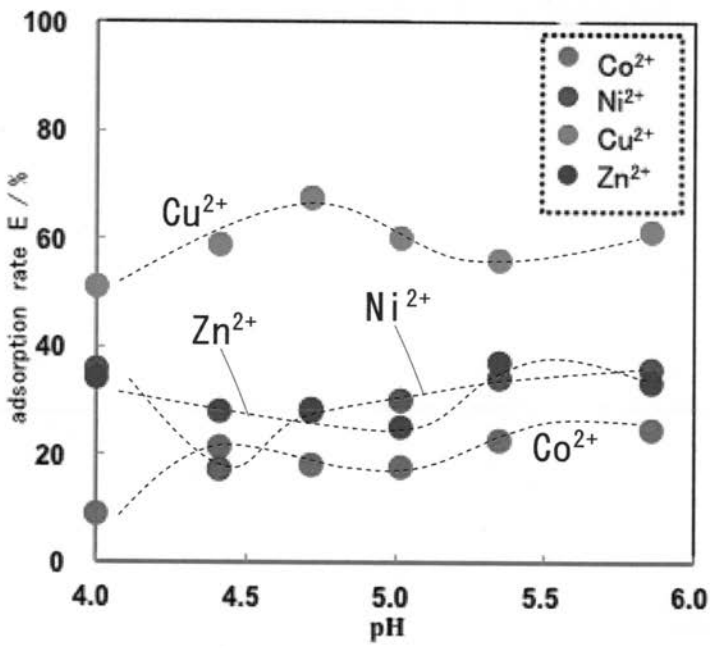


【 図 4 】

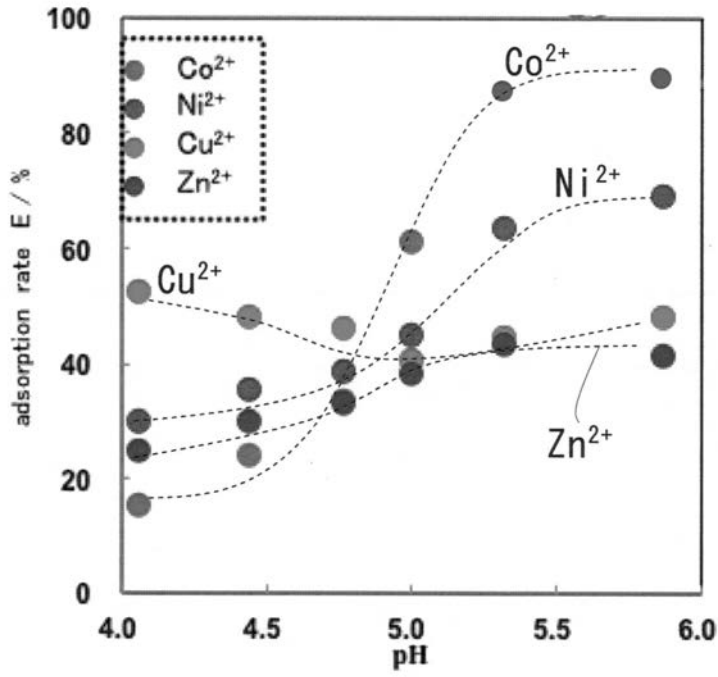
(a)



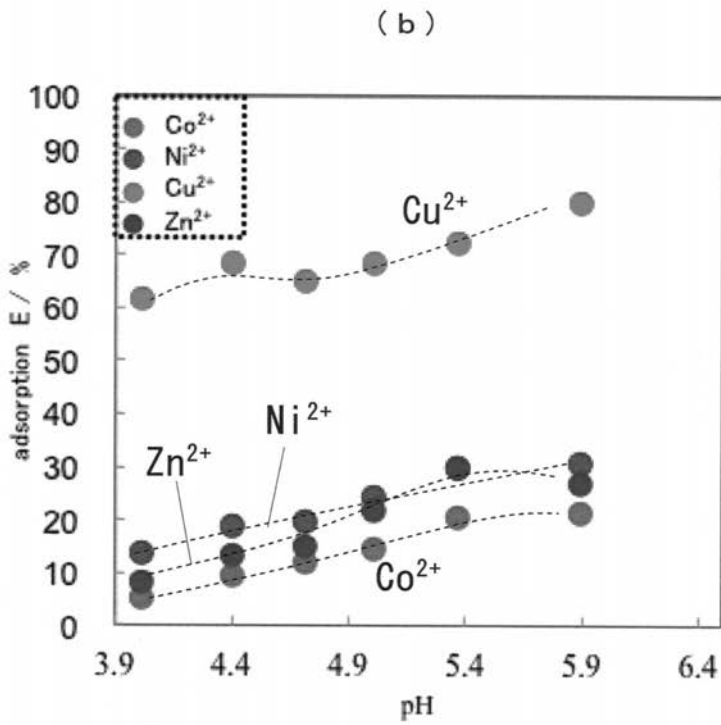
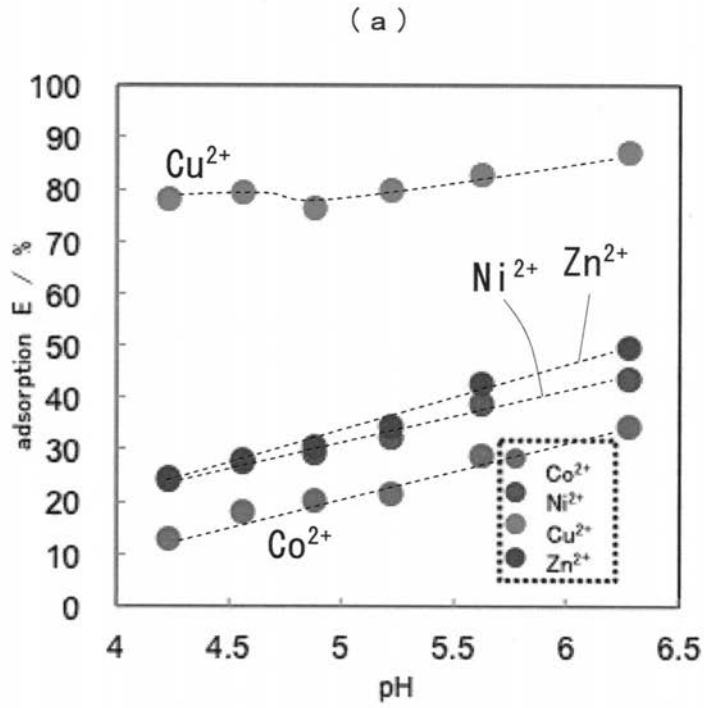
(b)



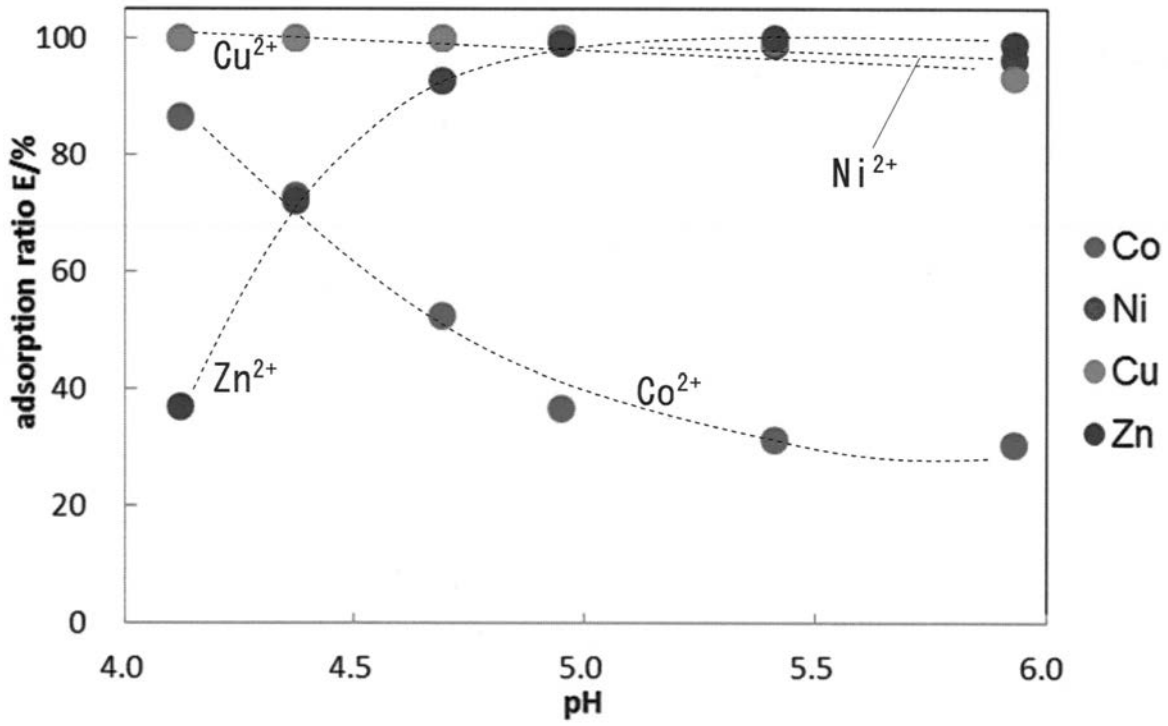
【 図 5 】



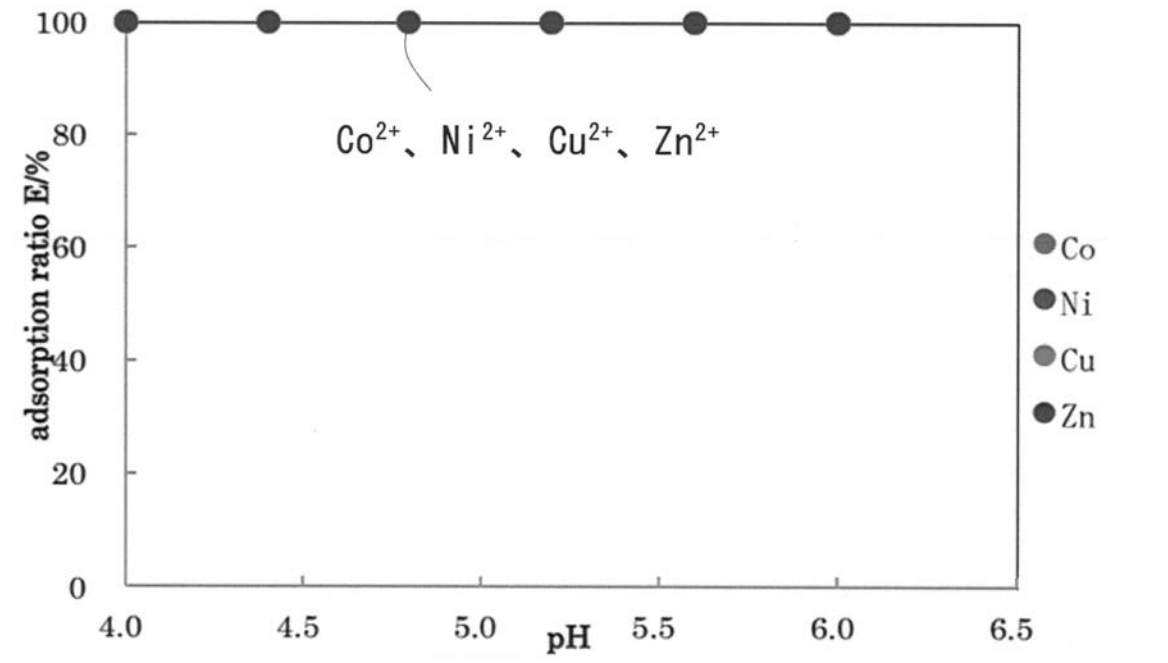
【 図 6 】



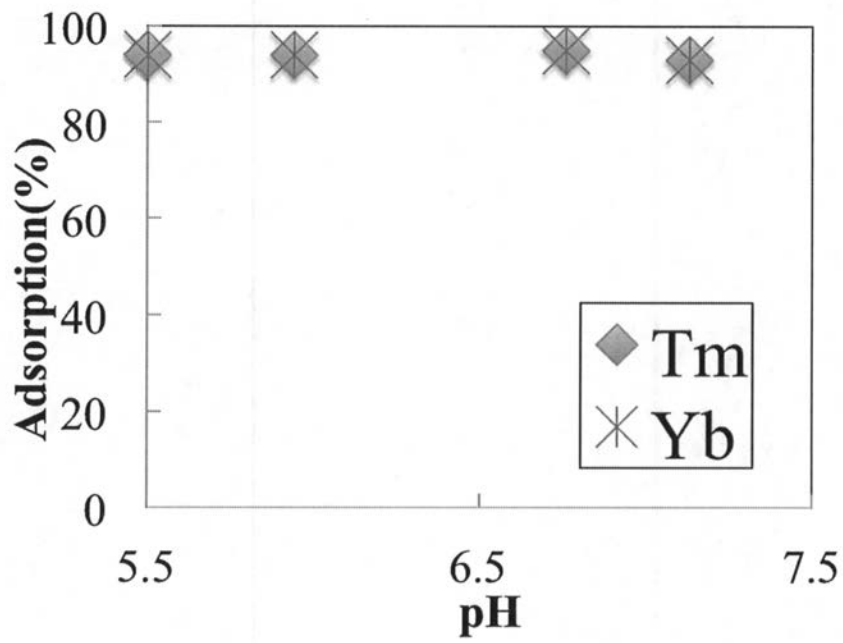
【 図 7 】



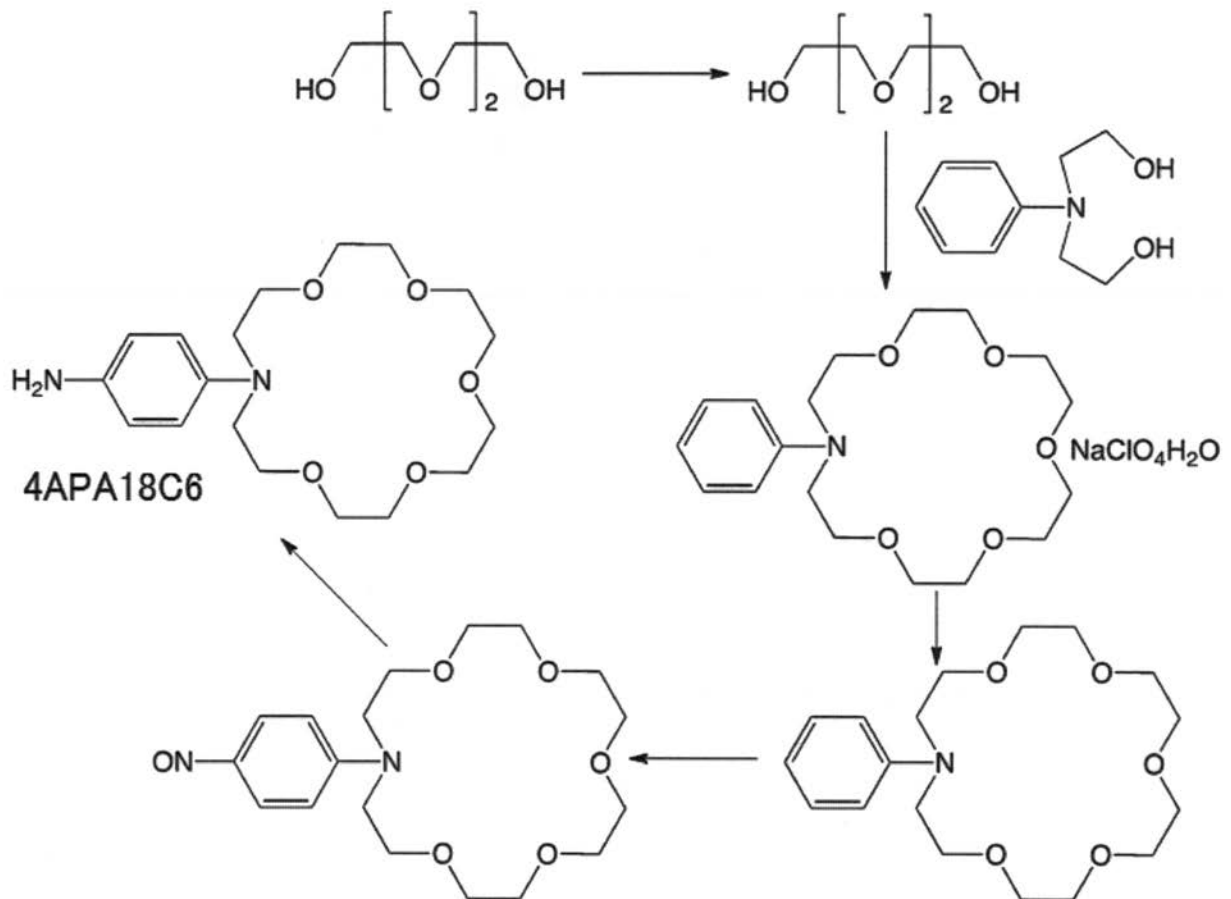
【 図 8 】



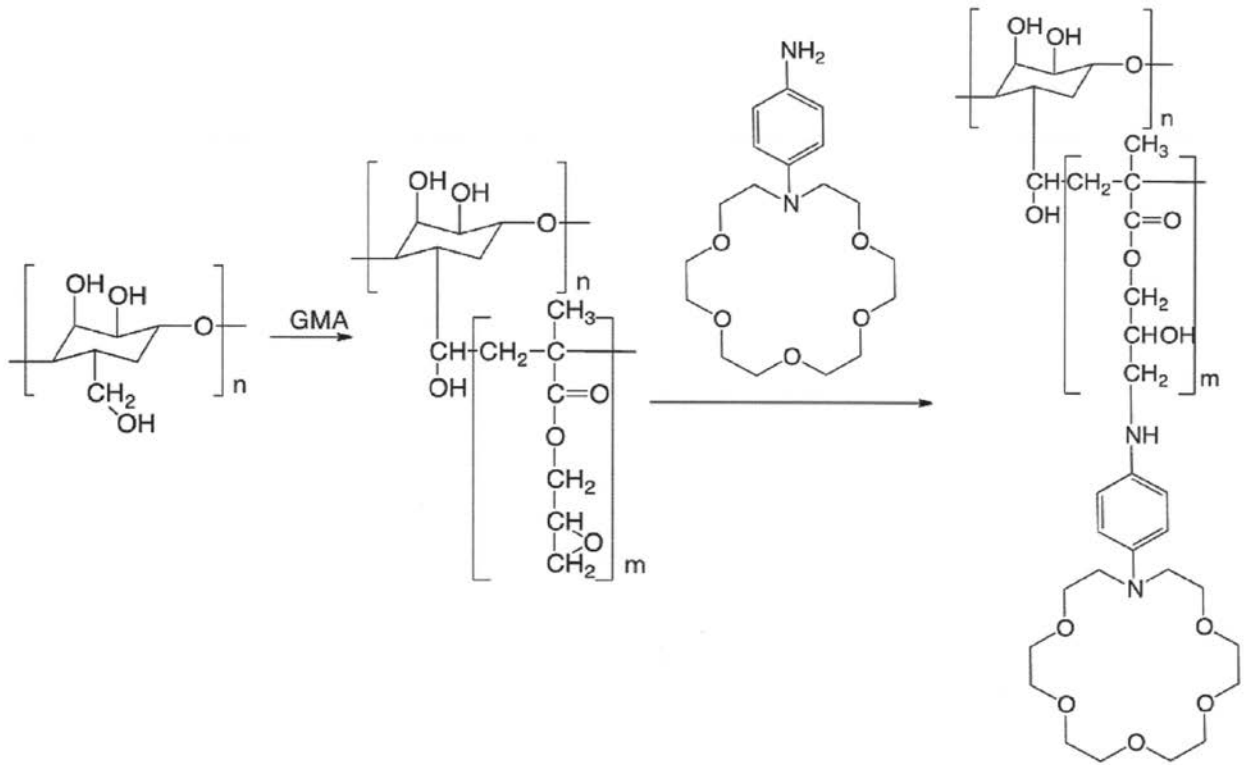
【 図 9 】



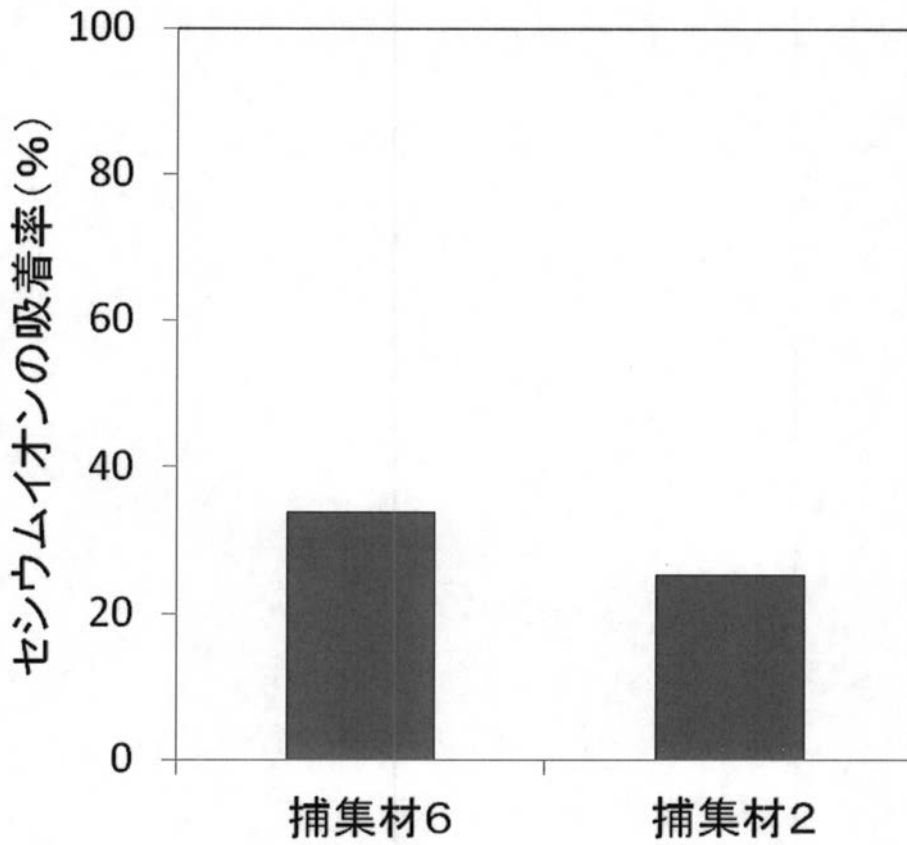
【 図 10 】



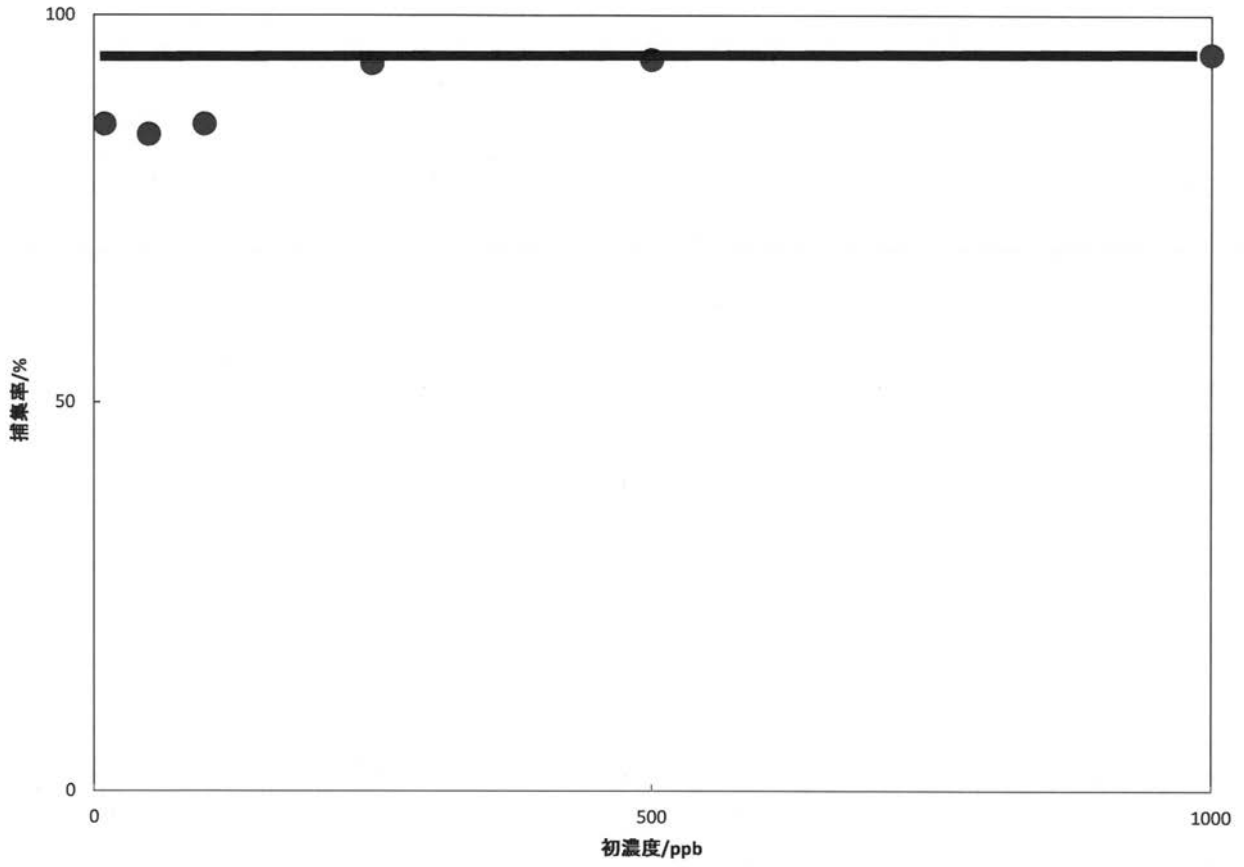
【 図 1 1 】



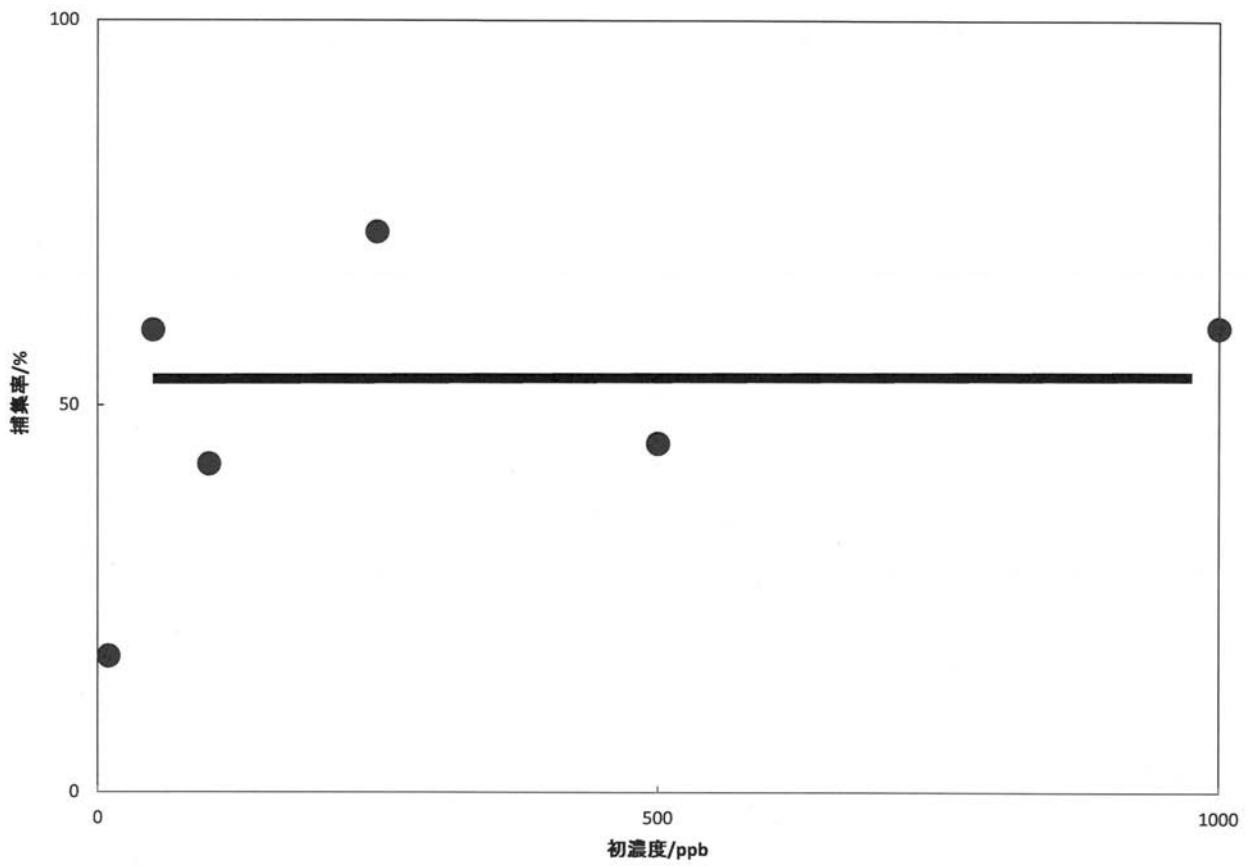
【 図 1 2 】



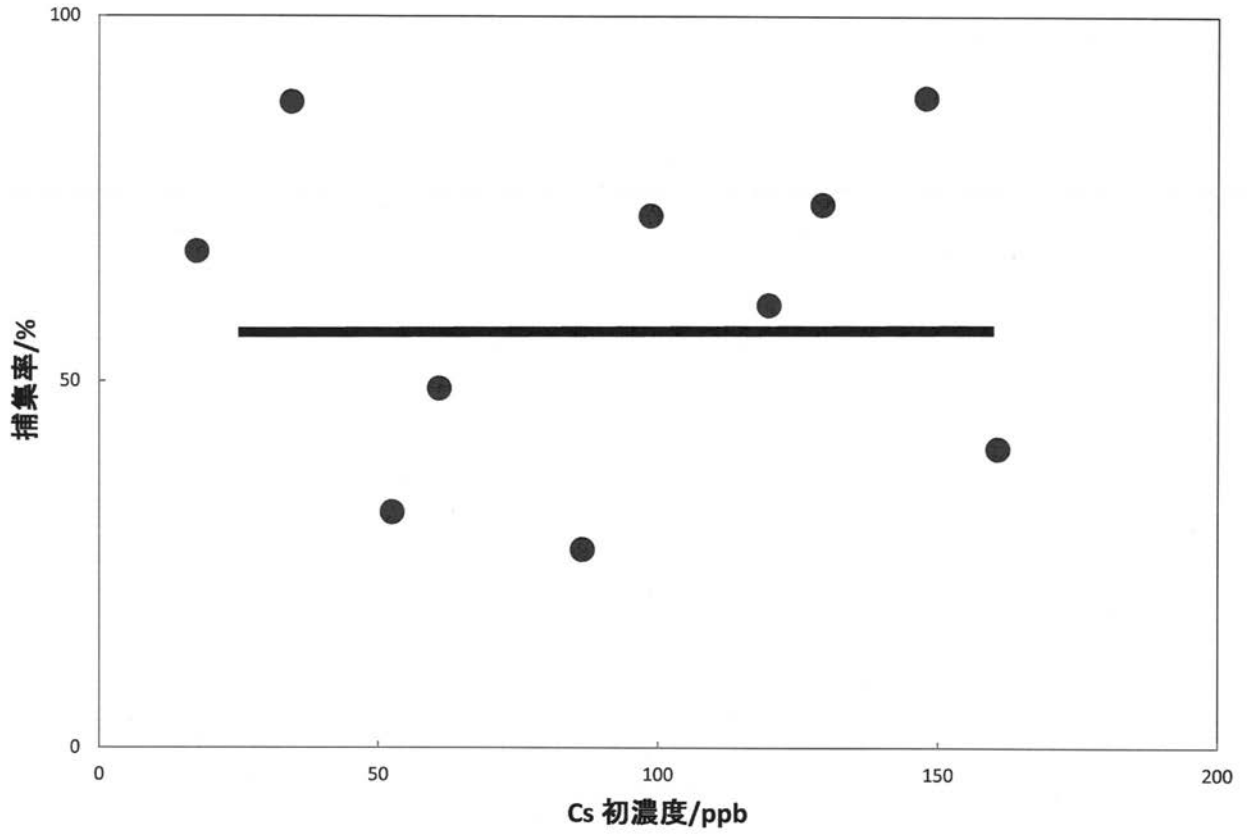
【 図 1 3 】



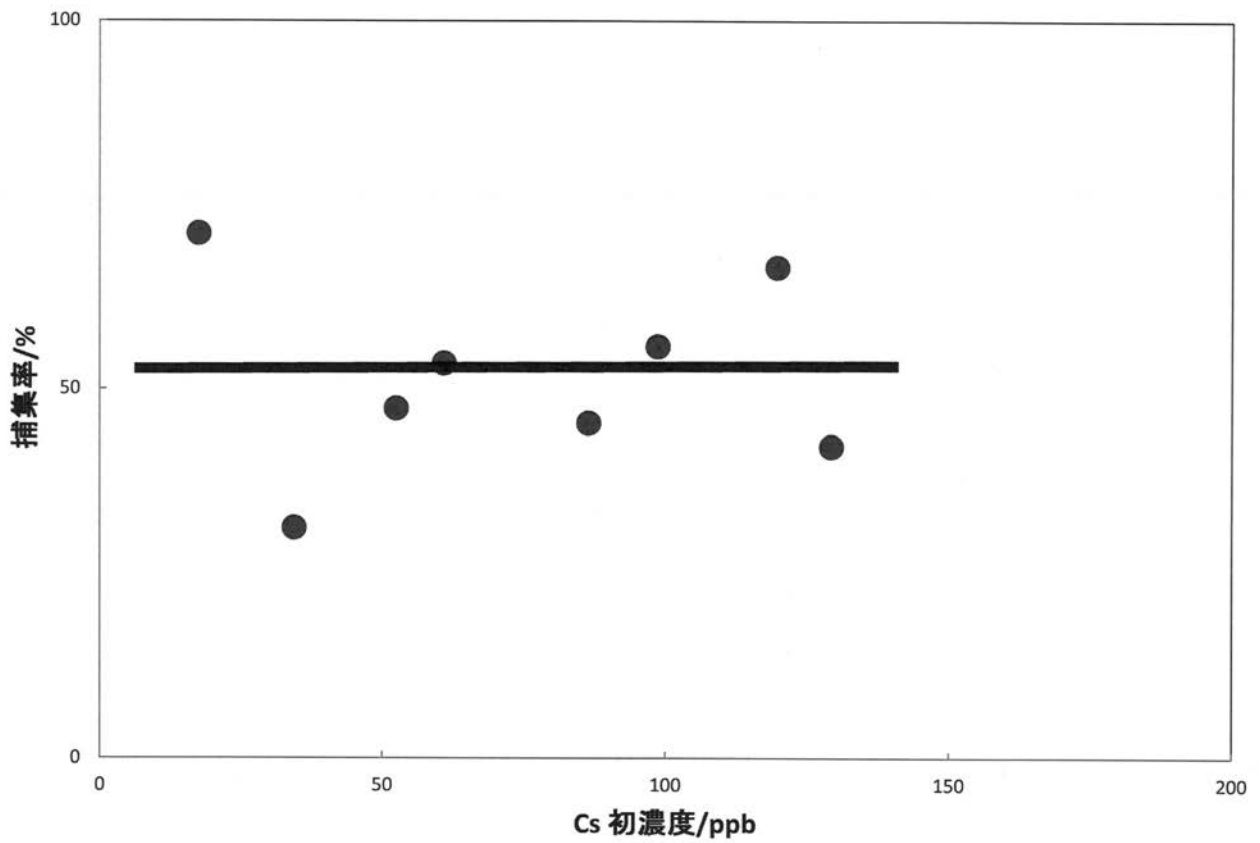
【 図 1 4 】



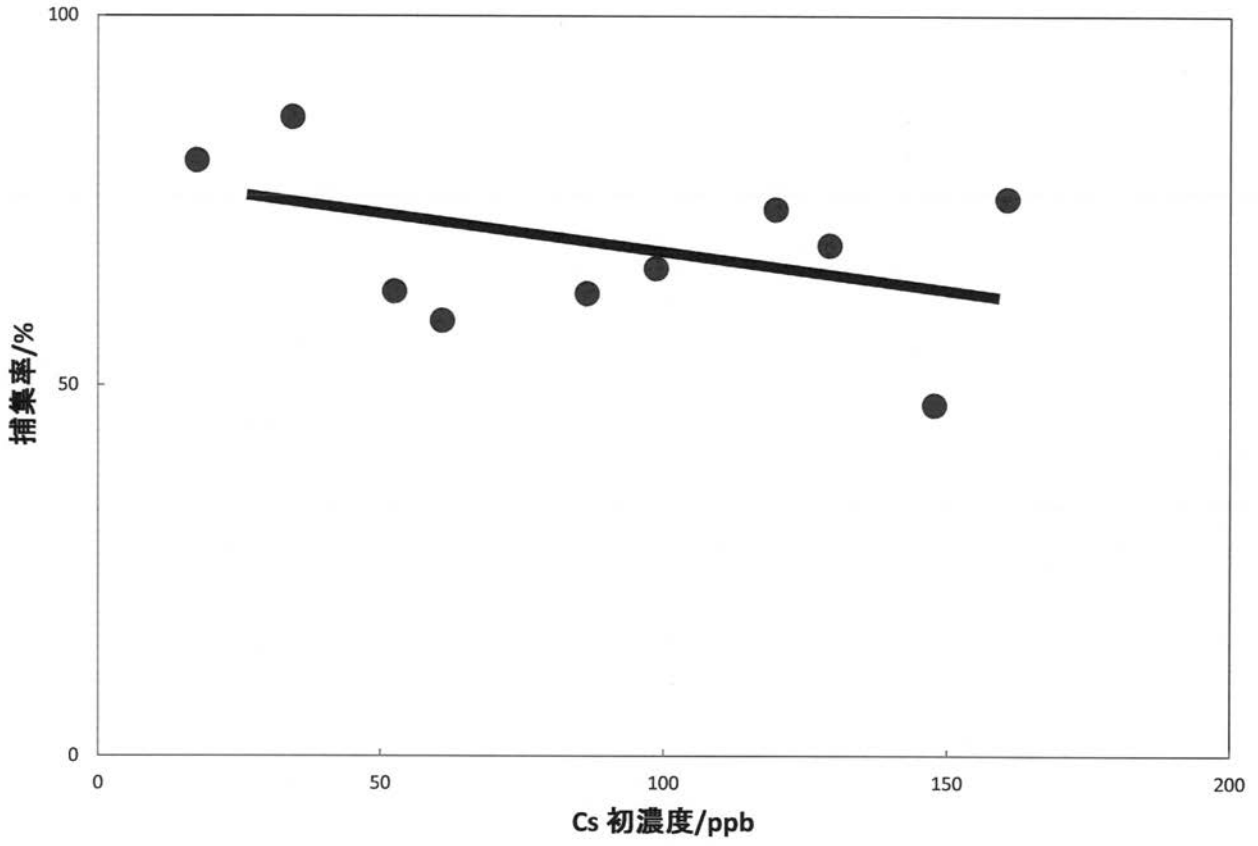
【 図 1 5 】



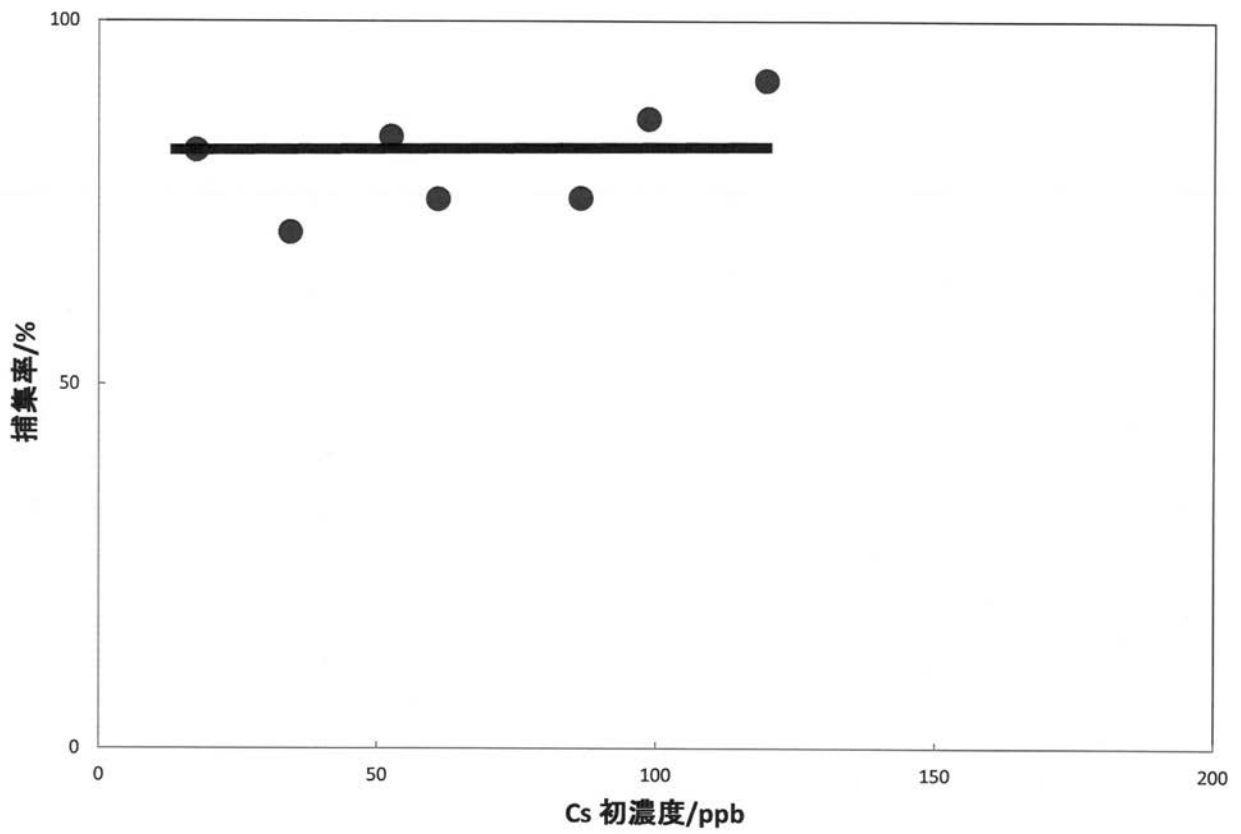
【 図 1 6 】



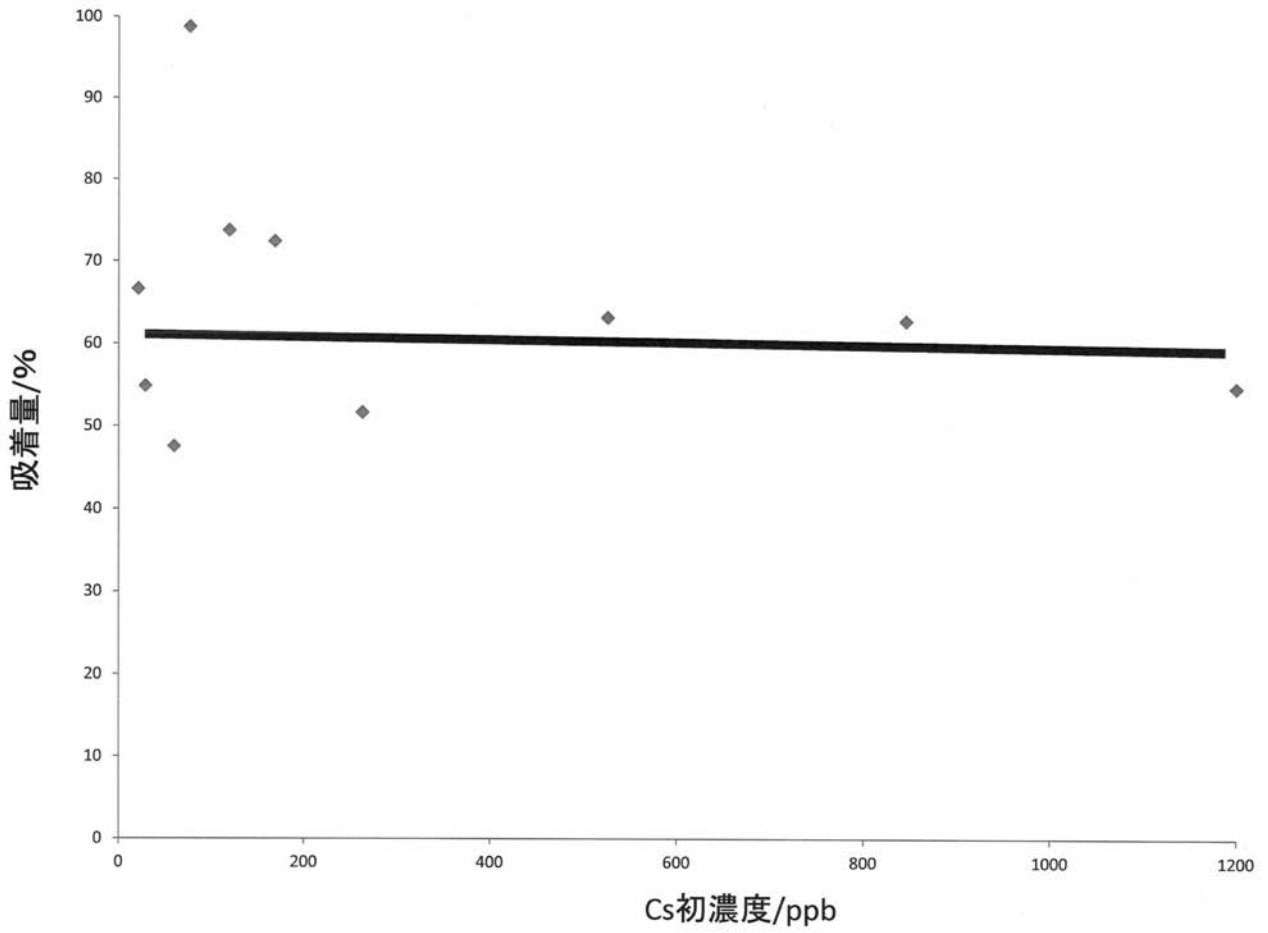
【 図 1 7 】



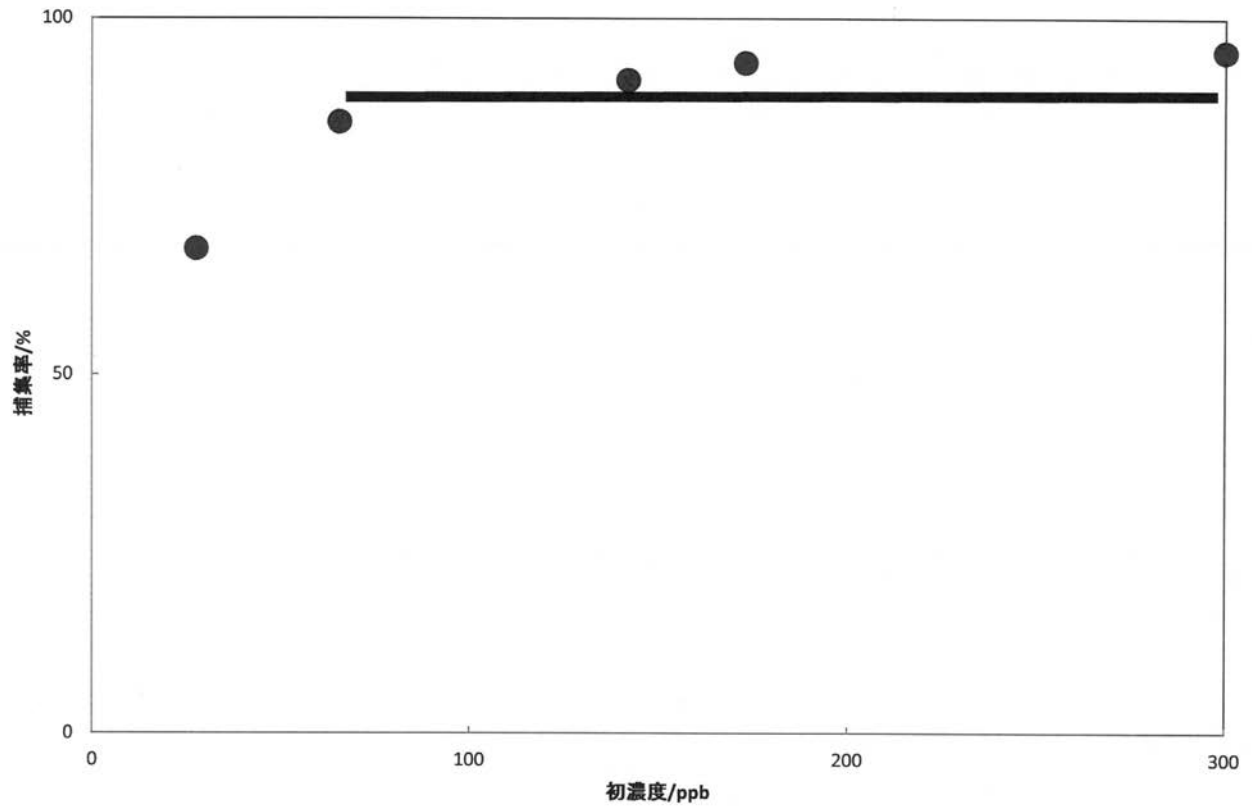
【 図 1 8 】



【 図 1 9 】



【 図 2 0 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
C 0 2 F	1/28	(2006.01)	C 0 2 F	1/28	B
D 0 6 M	101/04	(2006.01)	D 0 6 M	101:04	

Fターム(参考) 4G066 AB05B AB06B AB10B AB11B AB12B AB13B AC07C BA16 CA45 CA46
DA07
4L033 AA02 AB01 AC15 BA48 CA21 CA70