

木質熱処理物の金属錯体形成 (第2報) — アルカリ土類金属存在下での錯体形成 およびSEM観察時の帯電抑制条件に関する検討 —

本間 千晶, 畑 俊充*¹

Immobilization of metallic ions from an aqueous solution on heat-treated wood -Examination of the influence of alkaline earth metal ions in solution and prevention of metal complex sample charging in SEM imaging-

Sensho HONMA, Toshimitsu HATA

Keywords: 木材, 熱処理物, 吸着材, セシウム, アルカリ土類金属

1. はじめに

これまで著者らは、木質バイオマス由来の環境浄化資材開発^{1,2)}の一環として、木質熱処理物とセシウム(Cs)、ストロンチウム(Sr)との錯体形成、錯体中の元素分布等について報告し³⁾、木質熱処理物が有するCsおよびSrの吸着挙動等に関する基礎的な性質を明らかにしてきた。

これらの性質を有した環境資材の想定される使用状況として、海水中などが考えられることから、CsやSrを含む複数の金属種の存在下で木質熱処理物の錯体形成能、吸着特性を明らかにする必要がある。これまでに、一部のアルカリ金属の共存が及ぼす影響について報告した⁴⁻⁶⁾が、同様にアルカリ土類金属等の共存が及ぼす影響の検討も重要と考える。一方、得られた錯体試料は帯電し易く、電子顕微鏡による観察において支障が生じるために、形状観察の妨げとなる。

本研究では、木質熱処理物の金属錯体の特性、化学構造の把握を目的とし、アルカリ土類金属存在下での金属錯体形成を検討した。また、SEM観察時の帯電抑制のため好ましい前処理条件の検討として、導電性付与剤の塗布を試みたので報告する。

2. 実験方法

2.1 木質熱処理物の調製

原料としてトドマツ材 (*Abies sachalinensis*, 北海道産) 木粉(16~32 mesh)を用いた。磁性容器に試料5gを入れ、これを空気雰囲気下、300℃で熱処理し、木質熱処理物を得た。

熱処理装置として、循環式オーブンをを用いた。

2.2 金属錯体の調製

塩化カルシウム (CaCl_2) をアルカリ土類金属を含む塩として用い、木質熱処理物CsおよびSr錯体形成に及ぼす影響を調べた。アルカリ土類金属とは分類されないが、第2族元素で類似性を持つ物質として、塩化マグネシウム (MgCl_2) についても検討した。塩化セシウム (CsCl)、塩化ストロンチウム (SrCl_2)、および MgCl_2 、 CaCl_2 を用いて金属錯体を調製した。

木質熱処理物の金属塩処理を行うため、次の金属塩処理溶液を用いた。

0.6N CsCl水溶液

0.6N CsCl + 0.042N MgCl_2 混合溶液

0.6N CsCl + 0.6N MgCl_2 混合溶液

0.6N CsCl + 0.025N CaCl_2 混合溶液

0.6N CsCl + 0.6N CaCl₂混合溶液

0.6N SrCl₂水溶液

0.6N SrCl₂ + 0.042N MgCl₂混合溶液

0.6N SrCl₂ + 0.6N MgCl₂混合溶液

0.6N SrCl₂ + 0.025N CaCl₂混合溶液

0.6N SrCl₂ + 0.6N CaCl₂混合溶液

木質熱処理物を上記の金属塩処理溶液に20℃にて48時間浸せき後、ろ別、水洗、および乾燥し、金属錯体を調製した(第1図)。調製した金属錯体の一部は乾燥後SEM観察に供試し、一部は湿式分解した後、金属含有量の定量に供試した。

2.3 金属含有量の定量および組織観察

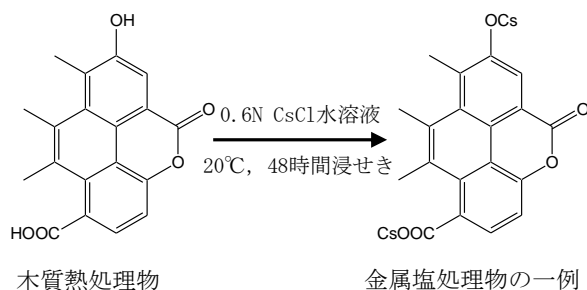
木質熱処理物およびその金属錯体中の金属含有量を原子吸光法により定量した。原子吸光光度計には、日立製作所(株) Z-2310を使用した。

木質熱処理物金属錯体の組織観察及び元素分布測定には、日本電子(株)製走査型電子顕微鏡JSM-5310(EDAXエネルギー分散X線分析装置付)を用いた。導電性付与剤には、1-Buthyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane) sulfonylamide (BMI TFSI)を使用した⁷⁾。導電性付与剤のエタノール溶液を木質熱処理物に塗布、風乾し、SEM観察用試料を調製した。SEM観察時の加速電圧は15kVとした。

3. 試験結果

木質熱処理物に対し、金属塩処理(第1図)を行い、金属錯体を調製し、木質熱処理物、金属錯体中のCs、およびSrを定量し、対照試料(0.6N CsCl水溶液、または0.6N SrCl₂水溶液で処理したもの)と比較した。

Cs含有量は他の金属塩を混合した場合において顕著な変化が認められず(第2図)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)含有量も対照試料と比べほと



第1図 木質熱処理物の金属塩処理方法

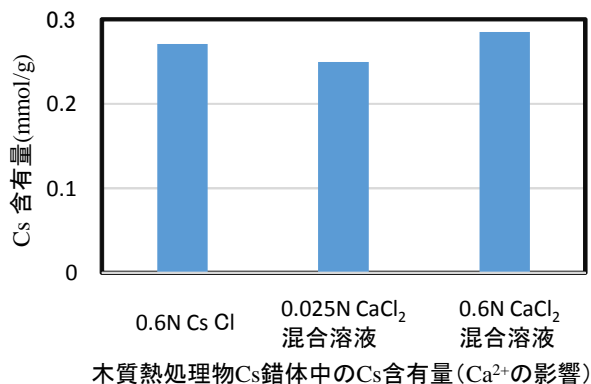
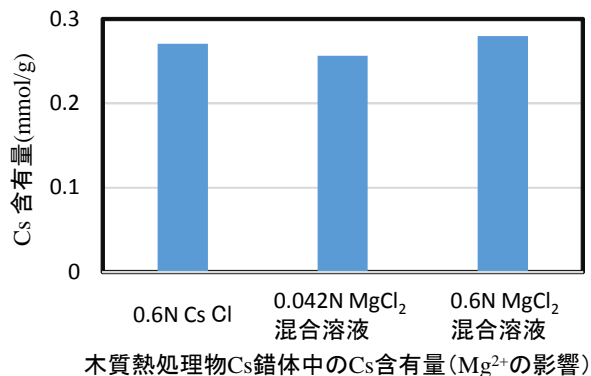
んど変わらなかった。木質熱処理物Cs錯体形成に及ぼす影響は、MgCl₂、CaCl₂とも小さいと考えられた。

MgCl₂を混合した場合のSr含有量の変化は小さいものの、CaCl₂が0.6N存在する場合に影響が認められ、Sr含有量の低下が認められた(第3図)。Ca含有量の変化から、Caの共存が木質熱処理物Sr錯体形成に影響を及ぼしたと思われる。

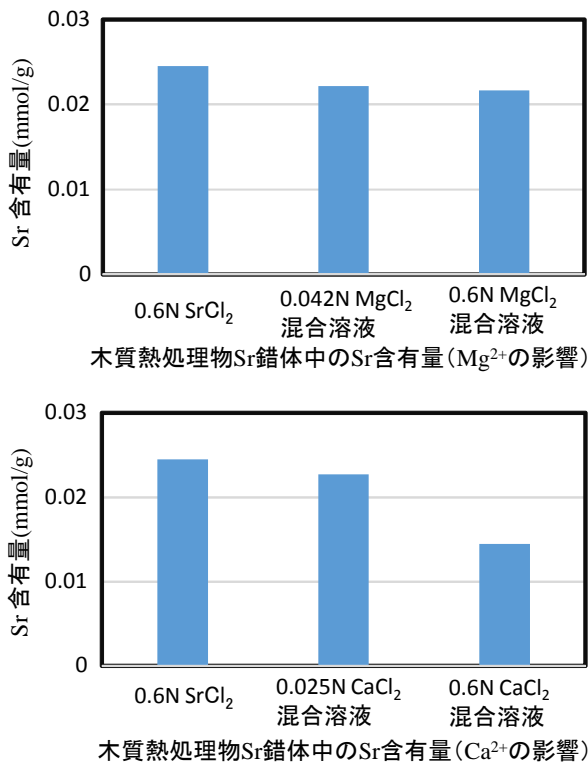
エタノールで希釈した導電性付与剤を塗布することにより、木質熱処理物のSEM観察時の帯電抑制を試みた。導電性付与剤塗布時の均一性を図るため、濃度約2%の溶液を複数回に分けて塗布した。その結果、Cs、Sr錯体試料とも、帯電に基づくSEM観察時の像の歪み、ノイズが軽減された。電子の滞留をより効果的に防いだと思われる(第4図)。

謝 辞

本研究は、平成27年度京都大学生存圏研究所木質材料実験棟全国共同利用研究により実施した。本原稿は同事業の研究報告会(第309回生存圏シンポジウム、平成28年3月)発表要旨を林産試験場報執筆



第2図 MgCl₂およびCaCl₂の存在が木質熱処理物Cs錯体の形成に及ぼす影響

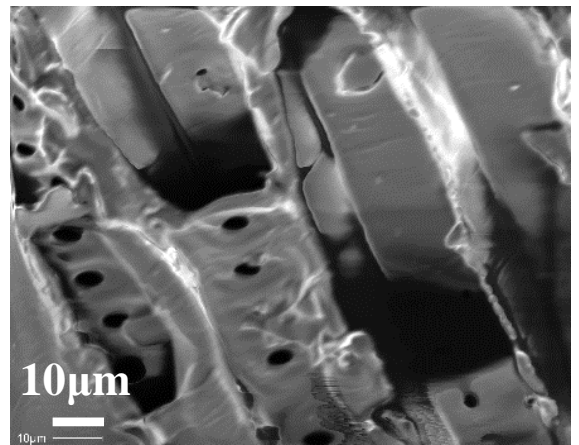


第3図 $MgCl_2$ および $CaCl_2$ の存在が木質熱処理物Sr錯体の形成に及ぼす影響

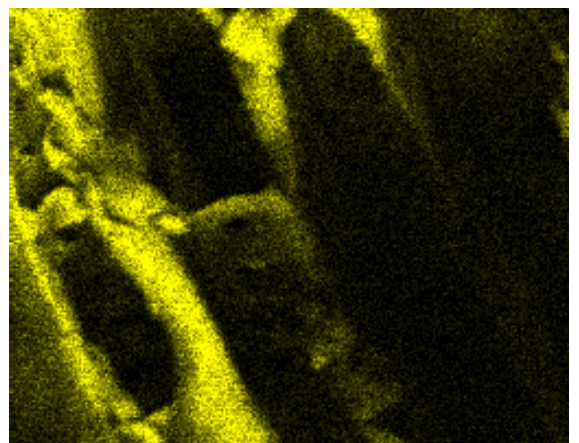
要領に沿って修正したものである。

4. 参考文献

- 1) 本間千晶, 梅原勝雄, 佐野弥栄子, 長谷川祐, 藤本英人: 空気雰囲気を得られた木質炭化物中酸性官能基及びその金属錯体の性質, 第11回日本MRS学術シンポジウム セッション1「植物系材料の最近の進歩」特別予稿集, 10-13(1999).
- 2) 本間千晶, 佐野弥栄子, 梅原勝雄, 窪田 実, 駒沢克己: 窒素及び空気雰囲気下で製造したトドマツ材炭化物の化学構造とアンモニア吸着能, 木材学会誌, Vol. 46, 348-354(2000)
- 3) 本間千晶, 畑俊充: 木質熱処理物の化学構造および金属イオン処理による錯体の形成, 第10回木質炭化学会研究発表会講演要旨集, 19-20(2012)
- 4) 本間千晶, 畑俊充: 木質熱処理物のセシウムイオン処理またはストロンチウムイオン処理による錯体の調製およびその性質, 第11回木質炭化学会研究発表会講演要旨集, 49-50(2013)
- 5) 本間千晶, 畑俊充: 木質熱処理物の複数の金属イオン存在下での錯体形成および金属錯体の帯電



木質熱処理物Sr錯体のSEM像の一例



Sr分布(明るい部分)の一例

第4図 導電性付与剤を塗布した木質熱処理物Sr錯体のSEM像とそのSr分布の一例

- 抑制に関する検討, 平成26年度木質材料実験棟全国共同利用研究報告会 (第277回生存圏シンポジウム), 41-42(2015)
- 6) 本間千晶, 畑俊充: 木質熱処理物の金属錯体形成 I—アルカリ金属イオンの存在および処理温度, pHが錯体形成に及ぼす影響—, 林産試験場報, 546号(2018)
 - 7) 桑畑進: イオン液体を用いた電子顕微鏡観察法の開発, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 56, 83-87(2013)

—利用部 バイオマスグループ—

—*1: 京都大学生存圏研究所—

(原稿受理: 17.10.27)