

アミノ基含有モノマーを光グラフト重合したポリエチレンメッシュフィルムによる 水媒体からのクロム(VI)イオンの吸着除去

日大生産工(院) ○倉持力樹

日大生産工 木村悠二 朝本紘充 山田和典 南澤宏明

【緒論】

環境水への重金属イオンの流出は、生態系や公衆衛生に有害である。そのため、環境水中からの重金属イオンの除去が必要不可欠である[1]。重金属イオンの中でも六価クロム(Cr(VI))は、生態系や人体に対し高い有毒性を持ち、WHOによって水道水質基準におけるCr(VI)濃度は0.05mg/L以下と規制されている[2]。Cr(VI)の除去法として吸着は低コスト、操作の簡便さ、高い除去率などの多くの利点から広く利用されている。高分子系のCr(VI)イオン吸着剤として、アミノ基含有高分子鎖からなる架橋高分子が広く研究されているが[3]、グラフト高分子鎖を利用した研究例は少ない。そこで、本研究では比表面積の大きいポリエチレンメッシュ(mPE)フィルムにアミノ基含有モノマーであるメタクリル酸-2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAEMA)を光グラフト重合し、得られたグラフト化mPE(mPE-g-PDMAEMA)フィルムのCr(VI)イオンの吸着性を諸条件を変えて評価した。さらに、PDMAEMAグラフト鎖中のジメチルアミノ基の四級化により、吸着性の向上を目指した[3,4]。

【実験方法および測定方法】

<DMAEMAの光グラフト重合>

増感剤であるベンゾフェノン(BP)を溶解した0.5w/v%のアセトン溶液にmPEフィルム(長さ：7.0cm、幅：3.0cm)を浸漬した後、アセトンを蒸発させることでmPEフィルム表面にBPを塗布した。その後、濃HClでpHを8.0に調整した1.0MのDMAEMA水溶液に浸漬させて60℃で紫外線を照射することでmPEフィルムにDMAEMAを光グラフト重合した。

<XPSによる表面分析>

X線光電子分光分析装置(XPS)による表面分析からC1s, O1s, N1sスペクトルを測定した。

<PDMAEMAグラフト鎖の四級化>

2.0MのプロモドデカンBr(CH₂)₁₁CH₃/エタノールの混合溶液にmPE-g-PDMAEMAフィルムを浸漬し、90℃で4時間反応させることでPDMAEMA

グラフト鎖中のジメチルアミノ基を四級化させた[4]。

<Cr(VI)イオンの吸着>

mPE-g-PDMAEMAフィルムを0.20mMの二クロム酸カリウム(K₂Cr₂O₇)水溶液に浸漬させ、所定時間ごとに吸光度を測定することでCr(VI)イオン吸着量を求めた。さらに、擬一次と二次動力学式や吸着等温式による解析から吸着挙動を評価した。

【結果および考察】

紫外線照射時間を変えることで異なるグラフト量のmPE-g-PDMAEMAフィルムを調製した。XPSによる表面分析の結果から、mPEフィルムにDMAEMAを光グラフト重合すると、PDMAEMA鎖に帰属するピークが観察されたことからmPEフィルムにPDMAEMAグラフト層が形成したことが確認できた。mPE-g-PDMAEMAフィルムの吸水性はグラフト量の増加とともに上昇し、形成したPDMAEMAグラフト層が吸水性を示した。

初期pH3.0、30℃のK₂Cr₂O₇水溶液にmPE-g-PDMAEMAフィルムを浸漬させると、Cr(VI)イオン吸着量は浸漬時間の経過とともに増加した。また、グラフト量が増加するにつれて吸着量は増加したが、グラフト量2.6mmol/gで吸着速度が最も速く、吸着比(ジメチルアミノ基に対する吸着したCr(VI)イオンの割合)も最大値を示した。このグラフト量で、pH依存性を評価すると、吸着量と吸着速度はいずれも初期pH3.0で最大となった。さらにこのpHで温度依存性を評価すると、温度の上昇とともに吸着速度は上昇したが、吸着量は一定であった。Cr(VI)イオンの吸着過程を擬一次と二次動力学式を用いて解析した。擬一次よりも擬二次動力学式に対して高い相関性(r²>0.9991)を示したことから、K₂Cr₂O₇水溶液の濃度に依存することが示唆され、吸着過程は主に化学吸着(イオン結合)によって進行すると考えられる。そこで、初期pH3.0、30℃で初期濃度の異なるK₂Cr₂O₇水溶液でCr(VI)イオンを吸着し、LangmuirとFreundlich吸着等温式による解析から

Removal of Cr(VI) Ions through Adsorption from Aqueous Medium by
Polyethylene Mesh Films Photografted with an Amino Group-containing Monomer
Riki KURAMOCHI, Yuji KIMURA, Hiromichi ASAMOTO,
Kazunori YAMADA and Hiroaki MINAMISAWA

吸着挙動を評価した。FreundlichよりもLangmuir吸着等温式に対して高い相関性($r^2 > 0.9991$)を示した。以上の結果からCr(VI)イオンはpH3.0では主に HCrO_4^- イオンとして存在していることから[5], PDMAEMAグラフト層中のプロトン化したジメチルアミノ基と HCrO_4^- イオンが1:1で吸着していることが示唆される。上記の至適条件下でCr(VI)イオンを吸着したmPE-g-PDMAEMAフィルムを溶離液としてNaCl, NH_4Cl またはNaOH水溶液に浸漬させることで、Cr(VI)イオンの脱着における溶離液の濃度依存性ととも脱着性を評価した。溶離液の濃度に対する脱着率の変化を図1に示す。脱着率はNaClまたは NH_4Cl 水溶液の濃度が上昇するにつれて上昇し、1.0M以上で90%以上の高い脱着率が得られた。NaClや NH_4Cl 水溶液では、 HCrO_4^- イオンと Cl^- イオンのイオン交換によってCr(VI)イオンが脱着すると考えられる。一方、NaOH水溶液では0.5mM以上で95%以上の高い脱着率を維持し、NaOH水溶液では、ジメチルアミノ基の脱プロトン化によってCr(VI)イオンが脱着すると考えられる。以上のことから、溶離液としてNaOH水溶液を用いると、Cr(VI)イオンを最も低い濃度で脱着できたので、吸脱着を繰り返す際の吸着および脱着性を評価するため、今後はmPE-g-PDMAEMAフィルムの反復利用を検討する。

また、吸着性の向上を目指し、PDMAEMAグラフト鎖中のジメチルアミノ基の四級化を行った。四級化率14.2%, グラフト量2.6mmol/gの四級化mPE-g-PDMAEMA(mPE-g-QPDMAEMA)フィルムを初期pH3.0, 30°Cの $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液に浸漬した際の浸漬時間に対する吸着量の変化を図2に示す。ジメチルアミノ基の四級化により、Cr(VI)イオン吸着量は0.452mmol/gから0.567mmol/gと1.25倍増加した。この結果から、ジメチルアミノ基の四級化により、Cr(VI)イオン吸着量が増加することがわかった。

【結論】

mPE-g-PDMAEMAフィルムでのCr(VI)イオン吸着における至適初期pHは3.0となり、グラフト量2.6mmol/gで吸着速度と吸着比が最大値を示した。吸着挙動は擬二次動力式とLangmuir吸着等温式に対して高い相関性を示したことから、プロトン化したジメチルアミノ基と HCrO_4^- イオンが1:1で吸着し、吸着過程は化学吸着(イオン結合)によって進行すると考えられる。また、Cr(VI)イオンを吸着したmPE-g-PDMAEMAフィルムはNaCl, NH_4Cl およびNaOH水溶液で脱着でき、NaOH水溶液で最も低い濃度で95%以上の高い脱着率が得られた。さらに、PDMAEMAグラフト鎖中のジメチルアミノ基の四級化により、Cr(VI)

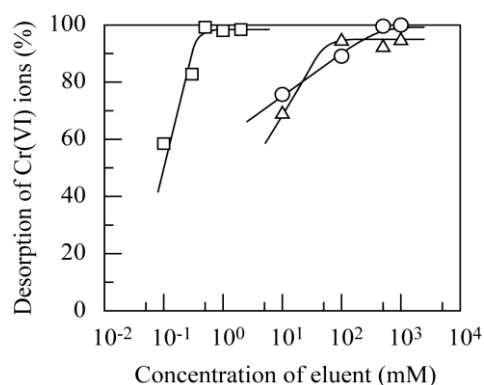


Fig. 1 Desorption of Cr(VI) ions from a mPE-g-PDMAEMA film with 2.6mmol/g prepared at 1.0 M in solutions of NaCl (○), NH_4Cl (△), and NaOH (□) at different concentrations at 30°C.

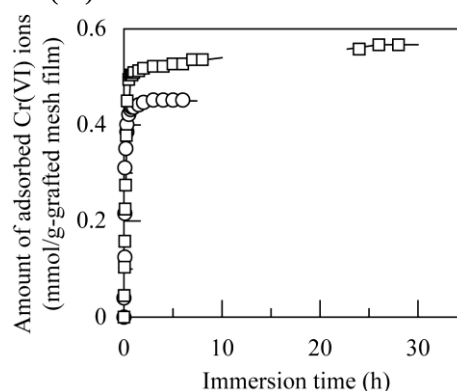


Fig. 2 Changes in the amount of adsorbed with the immersion time for mPE-g-PDMAEMA (○), mPE-g-QPDMAEMA (degree of quaternization : 14.2 %, □) films with 2.6 mmol/g in a 0.20 mM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution at pH 3.0 and 30°C.

イオン吸着量が増加することを見出した。今後は四級化反応条件の検討、流通型でのCr(VI)イオンの吸着除去を検討する。

【参考文献】

- [1] A. Z. M. Badruddoza, Z. B. Z. Shawon, W. J. D. Tay, K. Hidajat, M. S. Uddin, *Carbohydr. Polym.*, **91**, 322-332 (2013).
- [2] T. S. Anirudhan, J. Nima, P.L. Divya, *Appl. Surf. Sci.*, **279**, 441-449 (2013).
- [3] Q. Cheng, C. Li, L. Xu, J. Li, M. Zhai, *Chem. Eng. J.*, **173**, 42-48 (2011).
- [4] Z-y. Kong, J-f. Wei, Y-h. Li, N-n. Liu, H. Zhang, Y. Zhang, L.Cui, *Chem. Eng. J.*, **254**, 365-373 (2014).
- [5] H. J. Park, L. L. Tavlarides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 3401-3409 (2008).