

金属イオンを除去するためのガラスビーズの表面改質

○日大生産工(院) 西野 杏
日大生産工 山田 和典

1. 緒論

近年、土壌汚染や水質汚染は深刻な問題となっており、水質汚染は特に途上発展国では人口の増加とともに深刻となっている[1]。様々な重金属イオンの除去方法として凝集沈殿や膜分離などがあげられるが、操作や金属イオンの回収が比較的容易であることから、吸着法も広く利用されている。本研究では化学的安定性に加えて化学反応による官能基の導入が容易である多孔質ガラスビーズを基質として選択した。既往の研究でも様々な基質にアミノ基やイミノジ酢酸基などの官能基が導入されている。特にイミノジ酢酸基は金属イオンに対する選択性が高く、キレート樹脂などに用いられている。ガラスビーズへのアミノ基の導入法としてシランカップリング剤の利用が報告されている。多くの研究でシランカップリング剤としてアミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)が使われているが、本研究では導入後の加水分解に対する安定性から図1に示す構造の3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン(AEAPTES)を使用した[2]。多孔質ガラスビーズをAEAPTESで処理した後、さらにアミノ基の反応性を利用してイミノジ酢酸基を導入した。

2. 実験

2.1. アミノ基とイミノジ酢酸基の導入

モレキュラーシーブ4Aで脱水した無水トルエンを溶媒としてAEAPTES溶液に塩酸で前処理した多孔質ガラスビーズ(直径: 250 μ m, 孔径: 60Å, 比表面積: 480cm²)を加えて1時間攪拌した[3]。

0.20mMのクロロ酢酸ナトリウムと3.0Mの

リエチルアミンのエタノール溶液にAEAPTESで処理したガラスビーズ1.0gを分散させ、70°Cで6時間攪拌することで、イミノジ酢酸基を導入させた[4]。

2.2. ATR-FTIRとXPSによる分析

X線光電子分析装置ESCA3400を用いて出力8kV、20mAでX線(hv=1253.4eV)を照射することでC1s、O1s、N1s、Si2sおよびSi2pスペクトルを測定した。

2.3. 逆滴定によるアミノ基の定量

AEAPTESで処理したガラスビーズを浸漬した20.0mMのHCl溶液を20.0mMのNaOH溶液でプロモチモルブルーを指示薬として逆滴定し、濃度差からアミノ基量を定量した。

2.4. Cr(VI)イオンおよびPb(II)の吸着実験

AEAPTESで処理したガラスビーズ20mgを30°CでpH3.0、0.20mMのK₂Cr₂O₇水溶液50.0cm³に浸漬させ、波長338.2nmでの吸光度からCr(VI)イオン吸着量を算出した。また、イミノジ酢酸基を導入したガラスビーズを0.20mMのPb(NO₃)溶液に浸漬させ、2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(ジエチルアミノ)フェノールを発色試薬として用いて波長557nmでの吸光度からPb(II)イオン吸着量を算出した[5][6]。

3. 結果および考察

上記の方法で処理したガラスビーズのATR-IR測定では未処理ガラスビーズと比較して明確なスペクトルの差が観察されなかったため、XPSによる表面分析を行った。AEAPTES処理したガラスビーズのナロースペクトルからは、図2に示すように399eVにN1sピークが現れたことやSiピークが小さくなったことから、アミノ基が導入されたことがわかった。さらにクロロ

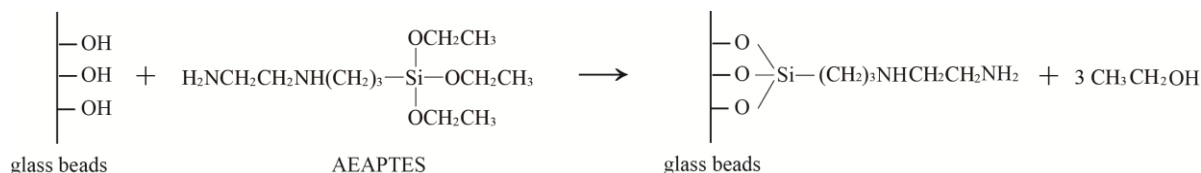


Figure 1 Schematic illustration of preparation of amine-functionalized glass beads with AEAPTES.

Surface modification of glass beads for removal of metal ions

Anzu Nishino and Kazunori YAMADA

酢酸ナトリウムで処理すると、289eVに -COOH に帰属するピークが現れたことからイミノジ酢酸基が導入されたことがわかった。

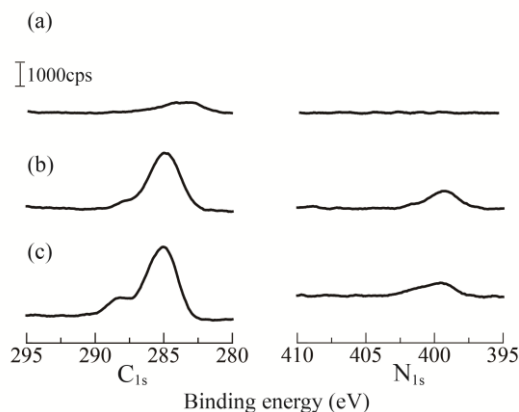


Figure 2 The C_{1s} and N_{1s} core level spectra of (a) untreated glass beads, (b) glass beads treated with AEAPTES and (c) glass beads treated with sodium chloroacetate after treatment with AEAPTES.

逆滴定によって求めた実効アミノ基量は図3に示すようにガラスビーズ量に比例し、直線的に上昇した。またAEAPTES濃度が高いほど多くのアミノ基が導入された。図3において最も傾きの高いAEAPTES濃度1.0Mでの実効アミノ基濃度は、0.160mmol/gであった。

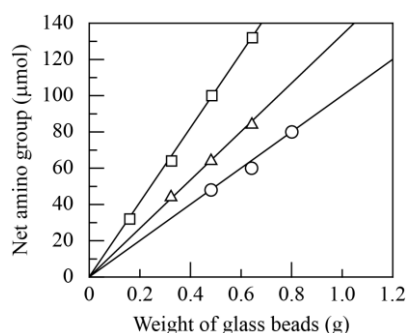


Figure 3 Changes in the amount of net amino group with the weight of glass beads. Concentration of AEAPTES (M)- $\bigcirc$: 0.25, $\triangle$: 0.42, $\square$: 1.0

pH3.0でCr(VI)イオンの吸着挙動を調べると、未改質のガラスビーズはCr(VI)イオンを全く吸着しなかったが、AEAPTES処理ガラスビーズはCr(VI)イオンを吸着し、図4に示すように約30～40分の非常に短い時間で吸着平衡に達した。このCr(VI)イオンの吸着は、pH3.0で溶液中に主に存在する HCrO_4^- イオンとプロトン化したアミノ基間でのイオン結合によって起きていると考えられる。

さらにpH5.0でPb(II)イオンの吸着実験を行うと、アミノ基を導入したガラスビーズはほとんどPb(II)イオンを吸着しなかったが、イミノジ酢酸基を導入したガラスビーズでは吸着す

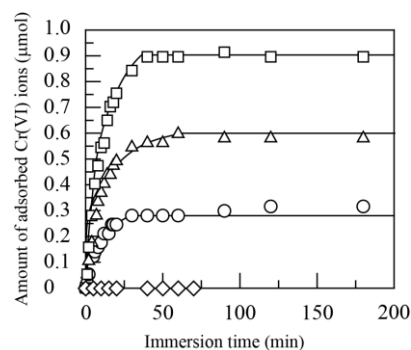


Figure 4 The time course of the amount of adsorbed Cr(VI) ions with the immersion time for porous glass beads of 5 ($\bigcirc$) 10 ($\triangle$), and 15 ($\square$) mg treated with AEAPTES at 0.25M and untreated glass beads of 10 ($\diamond$) mg.

ることがわかったので、今後Pb(II)イオンの吸着時の初期pHや温度依存性について検討する。

4. 結論

AEAPTES濃度が高いほどより多くのアミノ基をガラスビーズに導入することができた。XPSによる分析結果からAEAPTESとの反応によりアミノ基の導入が、またクロロ酢酸ナトリウムとの反応によりイミノジ酢酸基の導入ができたことがわかった。イミノジ酢酸基を導入したガラスビーズによるPb(II)イオンの吸着の結果より基本的な知見を得ることができ、他の重金属イオンでも同様の方法でできることを見いだせたため、今後は他の二価または三価の重金属イオンの吸着も行う予定である。また、シランカップリング剤をエポキシ基含有のシランカップリング剤などに変え、その反応性を利用し、ガラスビーズへ様々な官能基を導入することを行うことを考えていく。

参考文献

- 1) J. W. Kim, N. M. Tue, T. Isobe, K. Misaki, S. Takahashi, P. H. Viet, S. Tanabe, *Environ. Monit. Assess.*, **185**, 2909-2919, (2013).
- 2) W. A. T. Pech, A. E. Ruiz, P. Q. Owen, A. R. V. Nestor, C. C. Figueiras, A. A. Ortega, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **80**, 697-708, (2016).
- 3) N. M. Pope, D. L. Kulcinski, A. Hardwick, Y. A. Chang, *Bioconjug. Chem.*, **4**, 166-171 (1993).
- 4) E. Doustkhah, A. Baghban, M. Hussein, N. Assadi, R. Luque, S. Rostamnia, *Catal. Lett.*, **149**, 591-600 (2019).
- 5) Z. Ali, A. Zuhri, *Spectrosc. Lett.*, **19**, 333-341 (1986).
- 6) N. Menek, S. Topçu, M. Uçar, *Anal. Lett.*, **34**, 1733-1740 (2001).