

多孔質シリカビーズの機能化と重金属イオン除去への応用

日大生産工(院)○ 西野 杏
日大生産工 山田 和典

1. 緒論

様々な重金属が様々な要因で環境中に放出され、生物濃縮を起こす可能性が指摘されている[1]。重金属イオンの除去方法として操作が容易であることから、吸着法は広く利用されている。本研究では化学的安定性に加えて官能基の導入が容易であることから、多孔質シリカビーズを基質として選択し、その表面にアミノ基やイミノジ酢酸基などの官能基を導入することに着目した。シリカビーズへのアミノ基の導入では、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が使われることが多いが、本研究では加水分解に対する安定性が高いことから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, 図1参照)を用いてアミノ基を導入し[2]、さらにアミノ基の反応性を利用してイミノジ酢酸(IDA)基への変換を行い、改質したシリカビーズによる重金属イオン吸着に対する基礎的な知見を得たので、その結果を報告する。

2. 実験

2.1. アミノ基とイミノジ酢酸基の導入

0.25~1.5MのAEAPTESトルエン溶液に塩酸で前処理した多孔質シリカビーズ(直径: 250 μm , 孔径: 6.0 nm, 比表面積: 480 m^2)を加えて攪拌することで、 NH_2 基を導入させた[3]。さらに、AEAPTES処理したシリカビーズ(NH_2 -シリカビーズ)を0.5 Mのクロロ酢酸ナトリウムと3.0Mのトリエチルアミンの混合溶液(溶媒: 50 vol/%エタノール水溶液)に分散させて70°Cで6時間攪拌することで[4]、IDA基を導入した。

2.2. XPSによる分析

X線光電子分光分析装置ESCA3400を用いて出力8 kV, 20 mAでX線($h\nu=1253.4 \text{ eV}$)を照射す

ることで C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} , Si_{2s} および Si_{2p} 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

NH_2 -シリカビーズを浸漬した20.0 mMのHCl溶液をブロモチモルブルーを指示薬として20.0 mMのNaOH溶液で逆滴定し、浸漬前後の濃度差から実効アミノ基量を算出した。

2.4. 重金属イオン吸着

NH_2 -シリカビーズを $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液に浸漬させ、波長 338.2 nm での吸光度変化から Cr(VI) イオン吸着量を求めた。特に記載がない限り、実験条件は 30°C, pH 3.0 で濃度 0.20 mM の $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液を用いて行った。また、IDA 基を導入したシリカビーズを pH5.5, 濃度 0.20 mM の Pb^{2+} 水溶液に浸漬させ、2-(5-ブromo-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波長 557 nm での吸光度から Pb(II)イオン吸着量を求めた[5]。

3. 結果および考察

シリカビーズをAEAPTESで処理し、処理前後でFT-IRスペクトルを測定したが、顕著な違いが見られなかったので、XPSによる表面分析を行った。 NH_2 -シリカビーズでは図2に示すように399 eVに N_{1s} ピークが現れたことから、アミノ基が導入されたことが、さらにクロロ酢酸ナトリウムで処理すると289 eVに -COOH に帰属するピークが現れたことからIDA基が導入されたことが確認できた。また、逆滴定によってシリカビーズに導入されたアミノ基量を定量することができ、AEAPTES濃度と反応時間を変えることでアミノ基量を調整した。結果として1.5MのAEAPTES溶液で2時間反応させることでアミノ基量を0.270 mmol/gまで上昇させることができた。

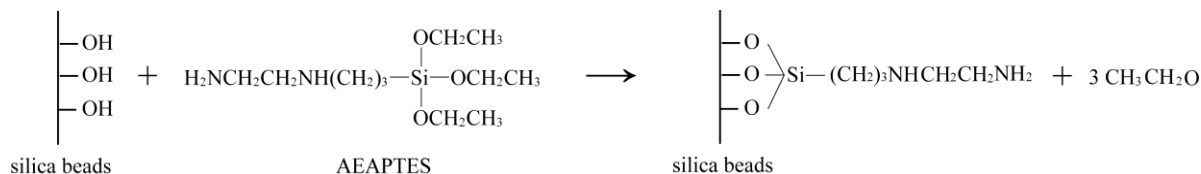


Figure 1 Schematic illustration of preparation of silica beads amine-functionalized with AEAPTES.

Functionalization of porous silica beads and their use for removal of metal ions

Anzu NISHINO and Kazunori YAMADA

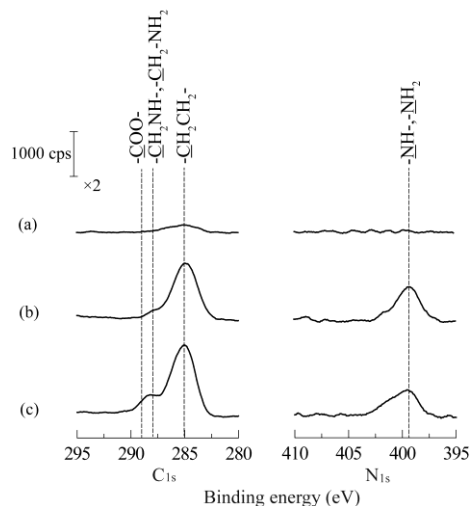


Figure 2 The C1s and N1s core level spectra of (a) untreated silica beads, (b) AEAPTES-treated silica beads and (c) IDA group-introduced silica beads.

アミノ基量0.220mmol/gのNH₂-シリカビーズで、30°CでCr(VI)イオン吸着のpH依存性を評価した結果、図3に示すようにpH 3.0で吸着量が最大となった。これはプロトン化したアミノ基へのHCrO₄⁻イオンのイオン結合によって起こることを示している。また、30°CでのCr(VI)イオン吸着では、吸着量は加えたNH₂-シリカビーズ量に比例し、また実効アミノ基量の増加とともに増加した。しかし、実効アミノ基量に対する吸着量の比として求めた吸着比は実効アミノ基量の増加に対して低下し、吸着効率はアミノ基量が低い方が高いことがわかった。

さらにpH 3.0で温度を変化させてCr(VI)イオン吸着を行い、温度に対するCr(VI)イオン吸着量と初速度の変化を図3に示す。吸着容量は温度に対してほとんど変化しなかったが、吸着速度は温度とともに上昇し、活性化エネルギーを求めると19.6 kJ/molとなった。この値から吸着は化学吸着によって進行すると考えられるので、その吸着挙動を擬一次動力学式と擬二次動力学式で解析すると、擬二次動力学式では高い

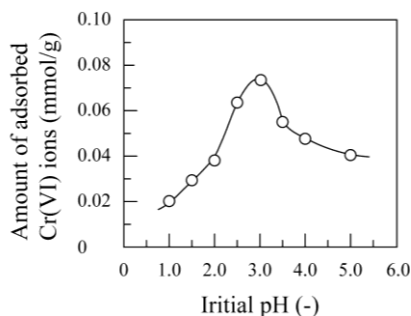


Figure 3 Change in the adsorption capacity with the initial pH value for adsorption of Cr(VI) ions on NH₂-silica beads in 0.20 mM K₂Cr₂O₇ solutions at 30°C.

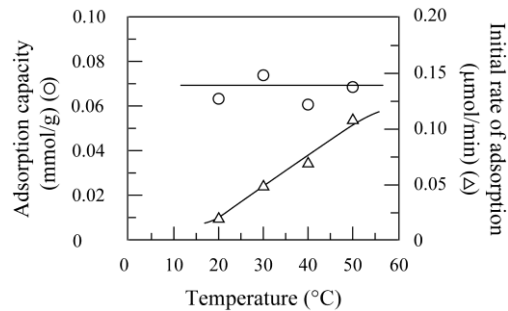


Figure 4 Changes in the adsorption capacity and initial rate with the temperature for adsorption of Cr(VI) ions on NH₂-silica beads in a 0.20 mM K₂Cr₂O₇ solution at pH 3.0.

相関関係を示して平衡吸着量の計算値が実験値とほぼ一致したので、さらにpH 3.0、30°CでCr(VI)イオン濃度を変化させて吸着実験を行うと、Langmuir吸着等温式が成立したことから、プロトン化したアミノ基へのHCrO₄⁻イオンの吸着が1:1で起こっていると判断できる。また、NH₂-シリカビーズはPb(II)イオンを吸着しなかったが、IDA基を導入するとpH 5.5でPb(II)イオンを吸着することが確認できたので、今後は詳細な吸着挙動を解析するとともに他の重金属イオンの吸着を行うことを考えている。

4. 結論

以上の結果より、NH₂-シリカビーズにおけるCr(VI)イオン吸着はpH 3.0が最大となり、擬二次動力学式と吸着等温式による解析から、プロトン化したアミノ基とHCrO₄⁻イオン間でのイオン結合によって吸着が進行すると考えられる。また、XPSによる分析結果からアミノ基とイミノ酢酸基の導入が確認されたので今後、Cr(VI)イオン吸着における物理化学的な解析(拡散係数の算出)やIDA基を利用した重金属イオンの吸着に応用することを検討する。

加えて、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、シリカビーズへ様々な官能基の導入を行うことを考えている。

参考文献

- 1) S. Ge, X. He, J. Zhao, L. Duan, J. Gu, Q. Zhang, W. Geng, *Water Air Soil Pollut.*, **228**, 460 (2017).
- 2) M. Zhu, M. Z. Lerum, W. Chen, *Langmuir*, **28**, 416-423 (2012).
- 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. Rostammia, *Catal. Lett.*, **149**, 591-600 (2019).
- 5) Z. Ali, A. Zuhri, *Spectrosc. Lett.*, **19**, 333-341 (1986).