

ポリエチレンイミンを表面修飾したシリカビーズの Cr(VI)イオンの除去への応用

日大生産工(院) ○瀧 綾音

日大生産工 朝本 紘充 南澤 宏明 山田 和典

1. 緒論

近年、重金属イオンによる水質汚染が問題となっており、その中でも6価クロム(Cr(VI))は毒性が高く、環境や生態系に悪影響を及ぼすだけでなく人体への有害性が懸念されている。Cr(VI)の除去において凝集処理法を用いると、活性汚泥を形成するので二次処理が必要となる[1]。これに対して吸着法は操作が容易であり、用いた吸着材の再生が可能であることから、Cr(VI)イオンの除去に広く用いられている。

本研究では化学的安定性が高く、かつ官能基の導入が容易である多孔質シリカビーズを用いることで優れた吸着特性が発現できると考え、吸着材基質として選択した。シリカビーズをシランカップリング剤で処理した後、アミノ基含有高分子の一種であるポリエチレンイミン(PEI)を結合させることでアミノ基を導入した。本報告では、PEI結合量、シリカビーズ添加量、Cr(VI)イオン濃度などの実験条件を変えてCr(VI)イオン吸着量を求め、さらに吸着比を算出することでPEIで化学修飾したシリカビーズ(PEI-シリカビーズ)のCr(VI)イオン吸着材としての基礎的知見を考察した。

2. 実験

2.1 官能基の導入

60℃で2 Mの塩酸で前処理したシリカビーズを30℃でトルエンを溶媒として(3-glycidyloxypropyl)trimethoxy-silane (GOPTS)で処理することでエポキシ基を導入し、さらに70℃で20 wt%のPEI(分子量600または1800)水溶液に所定時間浸漬させることでPEIを結合させた[2]。この表面修飾はX線光電子分光装置ESCA3400を用いて8 kV、20 mAでC_{1s}、N_{1s}、O_{1s}およびSi_{2p}スペクトルを測定することで行った。

2.2 アミノ基量の決定

結合したPEI鎖量は20 mMの塩酸による逆滴定によって求め、アミノ基量として算出した。

2.3 Cr(VI)イオン吸着

所定量のPEI-シリカビーズを30℃でpH 3.0のK₂Cr₂O₇水溶液に浸漬し、338.2 nmでの吸光度

を測定することで、吸着量を経時的に測定した。吸着実験は特に記載がない限り、5.0 mgのPEI-シリカビーズを0.20 mMのK₂Cr₂O₇水溶液に浸漬して行った。

3. 結果および考察

3.1 XPSによる表面分析とアミノ基量の決定

GOPTS で処理したシリカビーズと PEI-シリカビーズの C_{1s}、N_{1s}、O_{1s} および Si_{2p} スペクトルを図1に示す。多孔質シリカビーズを GOPTS で処理すると、シリカビーズに由来する Si_{2p} ピークが小さくなると同時に C_{1s} スペクトルで 287 eV に-C-O 結合に帰属するピークが観察されたことからエポキシ基が導入されたことが確認できた。さらに、PEI で化学修飾すると 399 ~402 eV に幅広いピークが検出された。アミノ基に帰属する N_{1s} ピークの位置は導入されたアミノ基の種類により異なり[3]、使用した PEI が 1 級、2 級、3 級のアミノ基を含む分岐状の構造をしているので、これらの結果からシリカビーズに PEI 鎖を結合できたと考えられる。

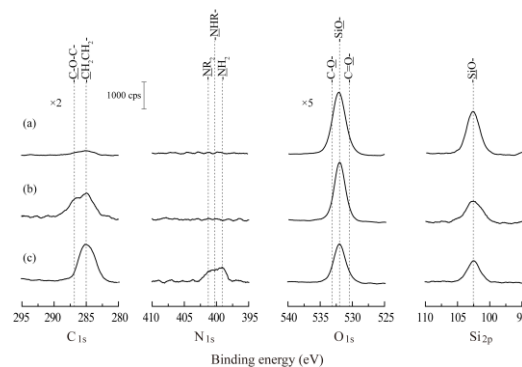


Fig. 1 The C_{1s}, N_{1s}, O_{1s}, and Si_{2p} core level spectra of (a) the untreated silica beads, (b) the GOPETS-silica beads, and (c) the PEI-silica beads.

XPS によってアミノ基の導入が確認できたので、逆滴定によってアミノ基量を決定した。HCl の消費量が添加した PEI-シリカビーズ量に比例したので、傾きからアミノ基量を求めた。GOPTS と PEI 濃度および処理時間を変えることでアミノ基量を調整し、2.17 mmol/g まで上昇させることができた。

Application of silica beads surface-functionalized with polyethyleneimine to removal of Cr(VI) ions.

Ayane TAKI, Hiroaki MINAMISAWA, Hiromichi ASAMOTO, and Kazunori YAMADA

3.2 Cr(VI)イオン吸着とアミノ基量依存

一例として 30°C, pH 3.0 でアミノ基量 1.68 mmol/g (PEI 鎖量 0.933 $\mu\text{mol/g}$ に相当)の 1.8K-PEI-シリカビーズを $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液に浸漬させた際のシリカビーズ量に対する吸着量の変化を図 2 に示す. シリカビーズ量に対して吸着量が比例したことから, 酸性下で Cr(VI)イオンが HCrO_4^- イオンとして存在することを合わせると, Cr(VI)の吸着は量論的に進行しているといえる. また, 直線の傾きから吸着容量が 0.85 mmol/g であることがわかった. さらに, 吸着量が平衡吸着量(吸着容量)の 50%に達する時間($t_{1/2}$)が 1.5~3 時間であったことから, 吸着は比較的速く進行すると考えられる.

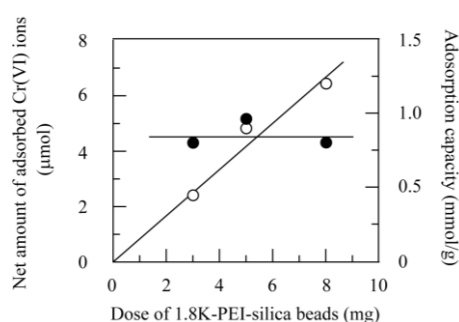


Fig. 2 Changes in the net amount of adsorbed Cr(VI) ions (○) and the amount of adsorbed Cr(VI) ions (●) with the dose of 1.8K-PEI-silica beads with the amount of amino groups of 1.68 mmol/g (amount of 1.8K-PEI = 0.933 $\mu\text{mol/g}$).

次に, アミノ基量が吸着容量に及ぼす効果を検討した. アミノ基に対する吸着容量と吸着比の変化を図 3 に示す. 吸着容量は導入されたアミノ基量が多いほど高くなったが, 吸着容量とアミノ基量から求めた吸着比はアミノ基量が少ないほど高くなり, アミノ基量 0.90 mmol/g で 1.0 に近い値が得られた. また, 0.6K-PEI-シリカビーズ(図 3 の△と▲印)では吸着容量と吸着比が 1.8K-PEI-シリカビーズより低くなった.

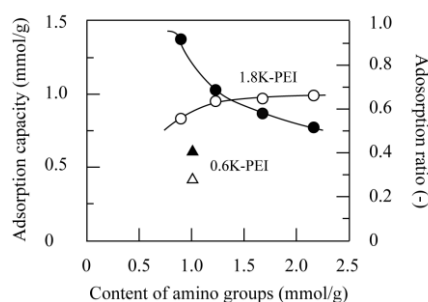


Fig. 3 Changes in the adsorbed capacity (open) and adsorption ratio (filled) with the content of amino groups for 0.6K-PEI-silica beads (○, ●) and 1.8K-PEI-silica beads (△, ▲).

このことから, 吸着量が導入された PEI 鎖の分子量に依存することが示唆される. さらに多価アミンであるペンタエチレンヘキサミン (PEHA)を導入すると, 吸着容量と吸着比がいずれも PEI-シリカビーズより低くなった. これはこの研究で特記すべき結果であり, 高い吸着比は結合した分岐状 PEI のかさ高さとプロトン化したアミノ基による PEI 鎖の分子内および分子間イオン反発が Cr(VI)イオンの吸着に効果的に関与したことを示すと考えられる.

3.3 Cr(VI)イオン吸着の濃度依存

アミノ基量 1.68 mmol/g の 1.8K-PEI-シリカビーズでの吸着量の経時変化は表 1 に示すように, 擬二次動力学式に対してより長い浸漬時間で従い, 吸着容量の計算値が実験値と一致した. 擬二次動力学式に従うことは吸着が濃度に依存し, かつ化学反応によって進行することを示唆するので, pH 3.0, 30°C で Cr(VI)イオン濃度を変えて吸着容量を求めると, 吸着容量は Cr(VI)イオン濃度に対して上昇した.

Table 1 The kinetic parameters calculated by pseudo-first order and pseudo-second order models for adsorption of Cr(VI) ions on the 1.8K-PEI-silica beads with 1.68 mmol/g in a 0.20 mM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution at pH 3.0 and 30°C.

	Pseudo first order	Pseudo second order
Q_{eq}^{exp} (mmol/g)	0.970	0.970
Q_{eq}^{cal} (mmol/g)	0.937	0.993
relative error	-3.38 %	2.37 %
r^2	0.9954	0.9997
kinetic constant	$k_1 = 0.239$ (1/min)	$k_2 = 0.3691$ (g/mmol·h)
time range (h)	4	30

4. 結論

シリカビーズをエポキシ基含有カップリング剤で処理することで, PEI鎖を結合させることができ, 得られた PEI-シリカビーズが Cr(VI)イオンを高い吸着比で吸着できたことは特記すべきことである. 本研究の結果から, PEI-シリカビーズが Cr(VI)イオンに対して有効な吸着材として利用できることが期待でき, 今後は種々の実験条件で吸着挙動を評価し, さらに動力学的および吸着等温式による解析を進める.

参考文献

- [1] 土壌・地下水汚染の調査・予測・対策, 地盤工学会, 報光社, 第 5 章 (2002).
- [2] A. Nishino, A. Taki, H. Asamoto, H. Minamisawa, K. Yamada, **2022**, *Polymers*, 14, 2104.
- [3] I. A. Udoetok, L. D. Wilson, J. V. Headley, **2016**, *Materials*, 9, 645.