

Cr(VI)イオン除去を目的とした多孔質シリカビーズの 分岐状ポリエチレンイミンによる化学修飾

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

クロムは、深刻な環境問題や健康被害を引き起こす有毒な汚染物質の一つである。自然環境中におけるCrの最も安定な酸化状態はCr(III)とCr(VI)であり、Cr(III)が無毒性で必須栄養素である一方で、Cr(VI)は発がん性物質として知られている。Cr(VI)を過剰に暴露すると、消化管や肺にがんを引き起こし、上腹部痛、吐き気、嘔吐、激しい下痢、出血等の症状を引き起こす可能性があることから、Cr(VI)イオンの排出は環境基準法や土壌汚染対策法によって厳しく規制されている。Cr(VI)の除去方法にはイオン交換法、凝集沈殿法、ろ過および膜処理、化学沈殿、吸着法、溶媒抽出などがある。これらの方法にはコストが高いという欠点があり、また、凝集沈殿法では二次廃棄物の処理が課題となっている[1]。これに対して吸着法は操作が容易であり、再生利用が可能であることから、Cr(VI)イオンの除去に有効な手段であると考えられる。多孔質シリカビーズは、化学的安定性が高く、かつ官能基の導入が容易であることから吸着材として有望な素材である[2]。

本研究では多孔質シリカビーズの特性を活かし、優れた吸着特性を有するCr(VI)イオン吸着材の開発を行った。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として分岐状ポリエチレンイミン(BPEI)を結合させた。本報告では、pH、アミノ基量、Cr(VI)イオン濃度、温度などの実験条件を変えてCr(VI)イオン吸着を評価し、動力学および吸着等温式による解析からBPEIで化学修飾したシリカビーズ(BPEI-シリカビーズ)のCr(VI)イオン吸着能についての基礎的知見を考察した。

2. 実験

2.1 官能基の導入

60°Cで2 Mの塩酸で前処理したシリカビーズを30°Cでトルエンを溶媒として(3-glycidyl-oxypropyl)trimethoxy-silane (GOPTS)で処理することでエポキシ基を導入した後、70°Cで20 wt%の分子量600、1800または10,000のBPEI(0.6K-, 1.8K-または10K-BPEI)水溶液に浸漬させるこ

とでBPEIを結合させた。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確認した。

2.2 逆滴定によるアミノ基量の決定

所定量のGOPTSで処理したシリカビーズ(GOPTS-シリカビーズ)を20.0 mMのHCl溶液に浸漬させて24時間穏やかに攪拌した。このHCl溶液をBTBを指示薬としてNaOH溶液で滴定することでHCl濃度を決定し、濃度差から導入されたアミノ基量を決定した[3]。

2.3 Cr(VI)イオン吸着

5.0 mgのBPEI-シリカビーズを30°Cで0.20 mMのK₂Cr₂O₇水溶液50 cm³に浸漬し、経時的に338.2 nmでの吸光度を測定することで、吸着量を求めた。

3. 結果および考察

3.1 XPSによる表面分析

GOPTS-シリカビーズとBPEI-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。

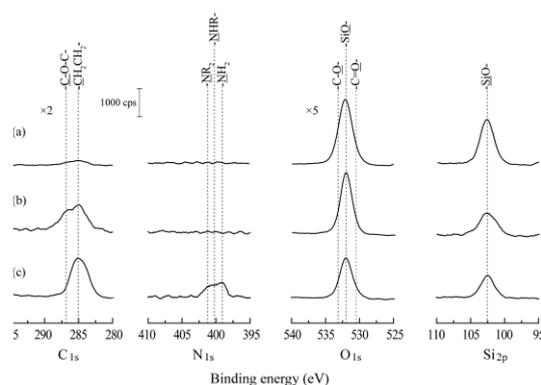


Fig. 1 The C_{1s}, N_{1s}, O_{1s}, and Si_{2p} core level spectra of (a) untreated silica beads, (b) GOPTS-silica beads, and (c) BPEI-silica beads.

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-C結合に帰属するピークが観察されたこ

Surface Modification of Porous Silica Beads with Branched Polyethylenimines
for Removal of Cr(VI) ions

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

とからエポキシ基が導入されたことが確認できた。また、BPEIで化学修飾すると、399~402 eVにBPEIの1級、2級および3級のアミノ基に由来する幅広いピークが検出された。これらの結果からシリカビーズにBPEI鎖を結合できたと判断した。

3.2 アミノ基量の決定

図2に示すようにHClの消費量は添加したBPEI-シリカビーズ量に比例したため、その傾きからアミノ基量を決定した。GOPTSとBPEI濃度を変えてアミノ基量を調整し、アミノ基量を2.17 mmol/gまで上昇させることができた。

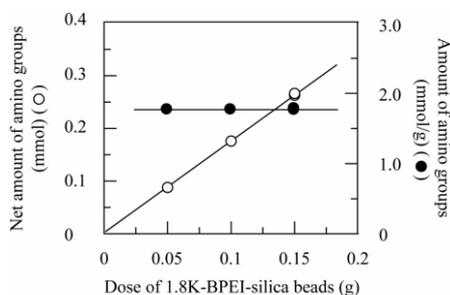


Fig. 2 Change in the net amount of amino groups (○) and the amount of amino groups (●) with the dose of 1.8K-BPEI-silica beads.

3.3 Cr(VI)イオン吸着と解析

アミノ基量 1.76 mmol/g の 1.8K-BPEI-シリカビーズを用いて pH、濃度および温度依存性を評価した。

3.3.1 pH 依存

30°C で Cr(VI)イオン吸着の pH 依存性を求めると、図3に示すように吸着量は pH 3.0 で最大となったのでアミノ基量、濃度および温度の吸着実験は pH 3.0 で行った。

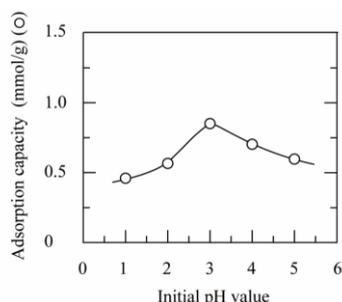


Fig. 3 Change in the adsorption capacity with the initial pH value for the 1.8K-BPEI-silica beads with 1.76 mmol/g in a 0.20 mM of $K_2Cr_2O_7$ solution at 30°C.

3.3.2 アミノ基量依存

30°C で 0.6K-, 1.8K-および 10K-BPEI を結合したシリカビーズ(0.6K-, 1.8K-および 10K-BPEI-シリカビーズ)への Cr(VI)イオン吸着は図4(a)に示すようにアミノ基量が約 0.5 mmol/g に以上で上昇した。このことから吸着サイトの導入によって表面が親水性になったことで吸着量が増加したと考えられる。吸着進行後はアミノ基量の増加につれて吸着量は急激に増加し、その後吸着量は緩やかに上昇した。また、BPEI の分子量によって傾向に違いがみられた。

さらに、アミノ基量に対する Cr(VI)イオン吸着量の比である吸着比を算出すると、図4(b)に示すように 1.8K-BPEI-シリカビーズでは高アミノ基量で約 0.5~0.6 で一定となり、約 5~6 割のアミノ基が吸着に関与することがわかった。この高い吸着比はこの研究で特記すべき結果であり、結合した BPEI の分岐した構造によるかさ高さと pH 3.0 でプロトン化したアミノ基による BPEI 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と考えられる。

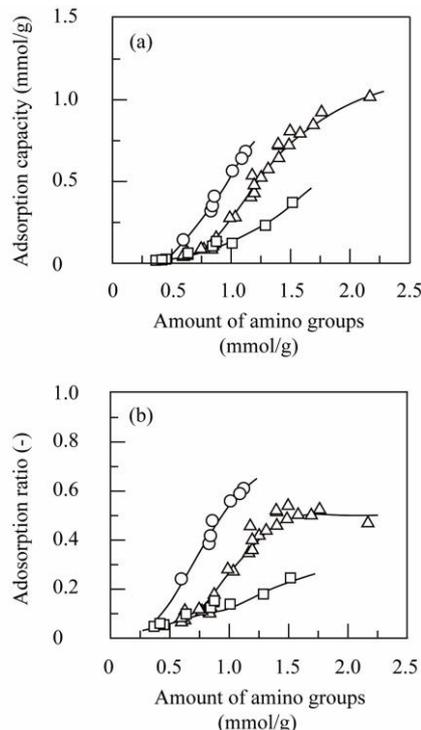


Fig. 4 Change in the (a) adsorption capacity and (b) adsorption ratio with the amount of amino groups for the 0.6K (○)-, 1.8K (△)-, and 10K (□)-BPEI-silica beads in a 0.20 mM of $K_2Cr_2O_7$ solution at pH 3.0 and 30°C.

3.3.3 濃度依存

pH 3.0, 30°C で Cr(VI)イオン濃度を 0.05~0.3 mM に変化させて Cr(VI)イオン吸着を行っ

た. 図5に示すように吸着量がCr(VI)イオン濃度に対して上昇し, 吸着の初速度が濃度に対して高くなった一方で, 平衡吸着量の50%に達するのに要する時間である $t_{1/2}$ 値は濃度に対して大きく低下した. これらの結果から, BPEI-シリカビーズへのCr(VI)イオン吸着は濃度に依存性することがわかったので, 3.3.5で吸着等温式による解析を行う.

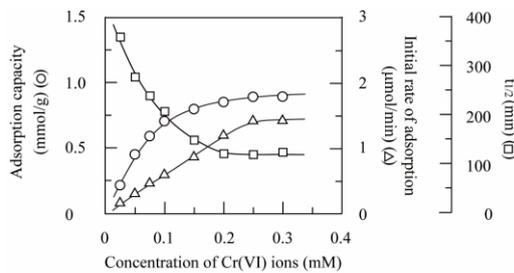


Fig. 5 Change in the adsorption capacity (○), the initial rate (△), and $t_{1/2}$ value (□) with the concentration of Cr(VI) ions for the 1.8K-BPEI-silica beads with 1.76 mmol/g in a $K_2Cr_2O_7$ solution at pH 3.0 and 30°C.

3.3.4 動力学式による解析

BPEI-シリカビーズへのCr(VI)イオン吸着の経時変化を擬一次動力学式と擬二次動力学式を用いて解析した.

擬一次動力学式: $\ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln Q_{eq} - k_1 t$

擬二次動力学式: $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} t$

ここで Q_t は吸着量, Q_{eq} は平衡吸着量, k_1 は擬一次速度定数, k_2 は擬二次速度定数である.

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-BPEI-silica beads with 1.76 mmol/g in a 0.20 mM $K_2Cr_2O_7$ solution at pH 3.0 and 30°C.

Pseudo-first order				
Q_{eq}^{exp} (mmol/g)	Q_{eq}^{cal} (mmol/g)	k_1 (1/h)	r^2	Time range (h)
0.8511	0.8527	0.3401	0.9944	2.5
Pseudo-second order				
Q_{eq}^{exp} (mmol/g)	Q_{eq}^{cal} (mmol/g)	k_2 (g/mmol·h)	r^2	Time range (h)
0.8511	0.8987	0.5340	0.9995	26

一例として 30°C, pH 3.0 でアミノ基量 1.76 mmol/g の 1.8K-BPEI-シリカビーズでの吸着挙動の解析結果を表1に示した.

吸着量の経時変化は擬二次動力学式に対してより長い浸漬時間で従い, 吸着容量の計算値は実験値と一致した. 擬二次動力学式の成立は, 吸着機構が律速段階を仮定した化学量論に基づくことを示すので, Cr(VI)イオンの吸着挙動がCr(VI)イオン濃度と温度に依存した化学吸着であることが示唆された. 吸着の濃度依存性は3.3.3で確認できているので, 温度依存性については3.3.6で述べる.

3.3.5 吸着等温式による解析

3.3.3で述べた濃度依存の結果をLangmuirとFreundlich吸着等温式を用いて解析した結果を表2に示す.

Langmuir 吸着等温式:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_L \cdot Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} C_{eq}$$

Freundlich isotherm 吸着等温式:

$$\log Q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq}$$

ここで C_{eq} は平衡濃度, Q_{max} は飽和吸着量, K_L はLangmuir定数, K_F はFreundlich定数, n は吸着強度である.

Table 2 The Langmuir and Freundlich parameters for adsorption of Cr(VI) ions on the 1.8K-BPEI-silica beads with 1.76 mmol/g in a 0.20 mM $K_2Cr_2O_7$ solution at pH 3.0 and 30°C.

Langmuir isotherm		
Q_{max} (mmol/g)	K_L (dm ³ /mmol)	r^2
0.9319	110.0	0.9995
Freundlich isotherm		
n	K_F (dm ³ /mmol) ^{1/n}	r^2
3.446	1.648	0.8571

表2より, 吸着挙動はより高い相関係数($r^2 > 0.9995$)でLangmuir吸着等温式に従うことがわかった. Langmuir吸着等温式の成立は量論的に吸着が進行することを意味するので, BPEI-シリカビーズへのCr(VI)イオンの吸着はプロトン化したアミノ基と $HCrO_4^-$ イオンが1対1で吸着することが示唆された.

3.3.6 温度依存

20～50°CでCr(VI)イオン吸着の温度依存性を評価した。図6より吸着量と初速度は温度に対して上昇したが、 $t_{1/2}$ は大きく低下した。これらの結果から温度が高いほどCr(VI)イオンの吸着が進行することがわかった。

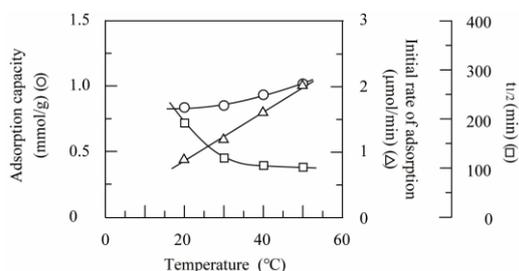


Fig. 6 Change in the adsorption capacity of adsorbed Cr(VI) ions (○), the initial rate of adsorption (△), and $t_{1/2}$ value (□) with the temperature for the 1.8K-BPEI-silica beads with 1.76 mmol/g in a 0.20 mM of $K_2Cr_2O_7$ solution at pH 3.0.

上記の温度依存の結果をArrhenius式によって解析した。3.3.4に示した擬二次動力学式を用いて k_2 値を算出すると、 k_2 は温度の上昇とともに増加したので、Arrhenius式を用いて活性化エネルギーを求めた。

$$\text{Arrhenius式} : \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

ここでAは頻度因子、 E_a は活性化エネルギー、Rは気体定数(8.314 J/K·mol)、Tは溶液の温度である。活性化エネルギーを計算すると、15.0 kJ/molとなった。一般に活性化エネルギーが4.2 kJ/mol以下であると物理吸着であり、化学吸着の活性化エネルギーは物理吸着より高いので[4]、この結果はBPEI-シリカビーズへのCr(VI)イオン吸着が化学吸着によって進行することを支持する。

3.3.8 分配係数と自由エネルギー

図6に示したように温度に対して吸着量が上昇したことから、各温度における分配係数(Q_{eq}/C_{eq})を算出すると、分配係数は温度が上昇するにつれて上昇した。算出した分配係数からvan't Hoff式を用いてエンタルピー変化(ΔH)とエントロピー変化(ΔS)を求め、さらに各温度における自由エネルギー(ΔG)を算出し、表3にまとめた。

$$\text{van't Hoff式} : \ln K_D = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}$$

表3より、 ΔH が正の値を示したことから、この反応が吸熱反応であり吸着が高温で有利で

あることが支持された。また、 ΔS は正の値を示したことから、 $HCrO_4^-$ イオンが吸着されることによる自由度の低下よりも塩化物イオンが溶液中に放出されることによる自由度の方が大きく、吸着によって乱雑が増大すると考えられる。また、自由エネルギーが負の値を示し、自由エネルギーの絶対値が温度の上昇につれて大きくなったことから、吸着が自発的に進行し、温度が高いほど吸着が起こりやすいことが示された。この結果は図6に示す結果を支持する。

Table 3 Thermodynamic parameters of adsorbed Cr(VI) ions for the 1.8K-BPEI-silica beads with 1.76 mmol/g in a 0.20 mM of $K_2Cr_2O_7$ solution at pH 3.0.

ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	ΔG (kJ/mol)			
		30°C	40°C	50°C	60°C
4.401	22.01	-2.050	-2.270	-2.490	-2.7

4. 結論

前処理した多孔質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、BPEI鎖を結合させ、XPSによる分析から、BPEI鎖の導入を確認した。1.8K-BPEI-シリカビーズのCr(VI)イオン吸着性を初期pH、温度およびアミノ基量依存性から評価し、初速度、 $t_{1/2}$ 、吸着比から考察した。導入したアミノ基量が高いほど吸着容量は多くなったが、吸着比は約0.5～0.6で一定となった。これはBPEI鎖の分岐状による高いかさが影響していると考えられる。また、吸着挙動は擬二次動力学式に従い、Langmuir吸着等温式が成立した。この結果は $HCrO_4^-$ イオンとプロトン化したアミノ基との静電相互作用によって1対1で吸着が進行することを示す。本研究で得られた結果からPEI-シリカビーズがCr(VI)イオンに対して優れた吸着挙動を有する吸着材として利用できることが期待できる。

参考文献

- [1] Z. A. AL-Othman, R. Ali, Mu. Naushad, *Chem. Eng. J.*, **2012**, 184, 238-247.
- [2] V. E. Pakade, N. T. Tavengwa, L. M. Madikizela, *RSC Adv.*, **2019**, 9, 26142-26164.
- [3] A. Nishino, A. Taki, H. Asamoto, H. Minamisawa, K. Yamada, *Polymers*, **2022**, 14, 2104.
- [4] F. Gorzin, M. M. B. R. Abadi, *Adsopt. Sci. Technol.*, **2018**, 36, 149-169.