

ポリウレタンフォームによるヒ素除去

○萩原竣太 (日大生産工・院)・朝本紘充 (日大生産工・教基),
古川茂樹 (日大生産工・環境), 南澤宏明 (日大生産工・教基)

1. まえがき

地下水のヒ素汚染は世界的な問題であり,特にミャンマーを含む東南アジア地域では深刻である。これらの地域は飲料水インフラが整っていないため,現在でも地下水を飲料水としている。しかし,この地域の地下水には世界保健機関 (WHO) が定めた飲料水中のヒ素濃度基準である0.01 [ppm]をはるかに超える10~100倍もの濃度のヒ素が含まれてためにヒ素中毒患者が急増しており,皮膚がんや腎臓がんといった健康被害が報告されている。これらのことより,ヒ素除去技術の開発が急務となっている。

従来のヒ素除去法として,活性炭やイオン交換膜を用いた分離技術などが行われているが,本研究ではポリオールとイソシアネートを混合して作成されるポリウレタンフォーム様吸着体を合成し,ヒ素の中でも特に毒性の強い亜ヒ酸 (H_3AsO_3) イオンの吸着除去の可能性について検討した。この吸着体は六価クロムイオンの吸着に有効であることが過去の研究¹⁾からわかっており,活性炭の30倍以上の吸着能を得ることができた。亜ヒ酸イオンは六価クロムイオンと同様に陰イオンであることから,本研究でも同様の高い吸着性能が期待される。

2. 実験方法および測定方法

2.1 ヒ素濃度測定方法

本研究では,水中のヒ素濃度を測定するために原子吸光光度計 (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) を使用した。原子吸光光度計は試料中に含まれる既知の金属元素の濃度を測定する装置で,試料中の元素が元素固有の光を吸収する性質を利用している。

具体的には,試料を高温で加熱してヒ素を原子化し,その原子が特定の波長の光を照射し,吸収する度合いを測定するものである。この吸光量に基づいて,試料中のヒ素濃度が計算される。本研究で使用した装置は PerkinElmer 社製の PinAAcle 900T 型原子吸光分光分析装置

である。測定の手順を以下に記す。試料溶液を適切に希釈後,マトリクスモデファイヤーを加える。得られた試料溶液を装置の原子化部に導入し,ヒ素の特定波長(197.2)で測定し,濃度既知の標準溶液を用いて得られた検量線を用いて,濃度を算出する。

Table. 1 Measuring conditions

Element(原子)	As			
Wavelength (波長)	197.20	nm		
Lump type(ランプの種類)	EDL			
Lump current(電流)	500	mA		
Ar flow rate (アルゴンガス流量)	250	mL/min.		
Slit width	0.7	nm		
Dry	110	°C	1	sec.
	130	°C	15	sec.
Pyrolysis(Ash)	1200	°C	10	sec.
Atomize	2450	°C	1	sec.
Measure mode	peak height			
Chemical Modifier	200ppm Mg(NO3)2			

2.2 ポリウレタンフォーム様吸着体の調製

ポリウレタンフォーム様吸着体の調製は以下の手順を以下に示す。なお,使用した試薬はすべて富士フィルム和光純薬株式会社製のものをを用いた。4'4'-ジフェニルメタンジイソシア



Fig.1 Polyurethane Foams

ネート (10 mL), トリオクチルアミン (5 mL), エチレングリコール (10 mL) および純水 (0.5 mL) である。これらをプラカップに入れ, 50°C の恒温層内で均一にかき混ぜて発泡させる。発泡したポリウレタンフォーム様吸着体は真空デシケーターに移し, 1日間乾燥させた。この

Arsenic removal with polyurethane foam

Shunta HAGIWARA, Shigeki FURUKAWA, Hiromiti ASAMOTO and Hiriaki Minamisawa

操作により約 21 g のポリウレタンフォーム様吸着体を得ることが出来た(Fig.1 参照)。

2.3 ポリウレタンフォーム様吸着体の物性評価

ポリウレタンフォーム様吸着体の物性と吸着機構を明らかにするために BET 式比表面積計と赤外線吸収装置を用い、得られた吸着体の比表面積測定と赤外線吸収スペクトル (IR) 測定をおこなった。吸着体の比表面積表面積が大きいほど吸着容量が高くなる傾向があるため、このデータは吸着体の吸着性能の重要な指標となる。また、IR 測定ではポリウレタンフォーム様吸着体の化学構造や官能基を分析することでヒ素との相互作用に関与する部分を特定することを目的とした。特に官能基の測定ではヒ素の吸着にどのような官能基が作用するかが示唆される。

これらの検討により物理的および化学的観点からポリウレタンフォーム様吸着体のヒ素吸着機構について検討を行った。

2.4 ヒ素除去実験

実験 1：ヒ素水溶液の初期濃度を 1 ppm に設定し、ヒ素除去実験を行った。1 ppm は WHO が定める基準値の 100 倍に相当し、東南アジアの地下水中のヒ素濃度を再現した。試料溶液 30ml を遠沈管に入れ、その後、ポリウレタンフォーム様吸着体を 0.1g 投入し、吸着時間を 3 時間として、EYELA 東京理科学器株式会社製の振とう機 CUTE MIXER CM-1000 を用い、回転数 1500 rpm で振とうさせてヒ素をポリウレタンフォーム様吸着体に吸着させた。吸着後は水相と固相をメンブランフィルターを用いて分離し、水相中のヒ素濃度を原子吸光分析装置を用いて測定し、吸着前後の濃度差から固相へのヒ素吸着量を求めた。得られた結果より吸着容量および吸着率を算出した。なお、同様の実験を活性炭についても行い、ヒ素吸着能力の比較を行った。

また、吸着機構の解析のために吸着等温線の実験を行った。実験は初期ヒ素濃度を 1, 2, 5, 10, 20, 50 ppm に設定し、吸着剤の投入量を 0.5 g とした。その他の実験条件は前述のとおりである。得られた結果をラングミュア吸着等式により検討を行った。

実験 2：ポリウレタンフォーム様吸着体へのヒ素吸着時の水相の pH の影響について検討

を行った。実験は pH 以外の吸着体の量、溶液量、かくはん条件は実験 1 と同様にし、pH を 2, 4, 6, 8, 10, 12 に変化させて行った。

3. 実験結果および検討

3.1 ヒ素除去結果

実験1では、ポリウレタンフォーム様吸着体が約90%のヒ素を除去したのに対し、活性炭はわずか21%の除去に留まった。

具体的なヒ素吸着量はそれぞれ活性炭が 0.063 mg/g、ポリウレタンフォーム様吸着体が 0.254 mg/g であり、ポリウレタンフォーム様吸着体の方が明らかに高い吸着能力を示した。Fig.3より初期濃度が上がると、吸着容量が0.4 mg/g程度まで増加していることがわかる。これにより、吸着サイトがヒ素で飽和することなく、高濃度でも効果的に吸着していることが示された。

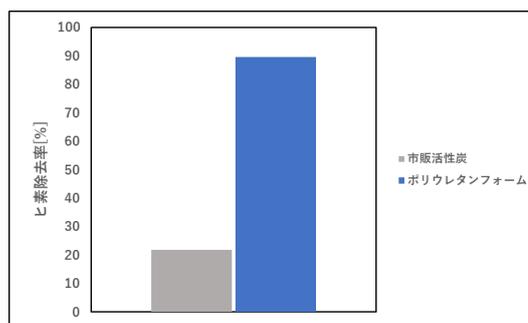


Fig. 2 Arsenic removal rate

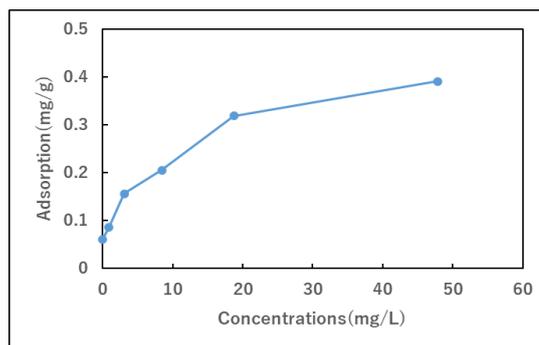


Fig. 3 Langmuir adsorption isotherm

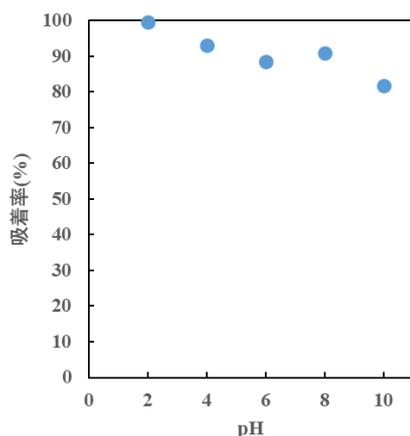


Fig. 4 Effect of pH

実験2では、pHが低いほどヒ素の吸着率が高い結果が得られた (Fig.4) . 特にpH2ではほぼ100%の吸着率が確認された. 一方、pHが高くなるにつれて吸着率は低下し、pH10では約80%に減少したが、いずれにしても広いpH範囲で高い吸着率を示した. 特にpHが小さいほどヒ素の吸着が優れていることが示唆された.

3.2 考察

pHが低いほどヒ素の吸着が促進される理由として、ポリウレタンフォームがヒ素 (亜ヒ酸 [H₃AsO₃]) を吸着する際の吸着メカニズムが関与していると考えられる. ここでポリウレタンフォーム様吸着体が亜ヒ酸を吸着する際の吸着メカニズムについて考察した.

BET式比表面積測定ではポリウレタンフォーム様吸着体の比表面積が0.92m²/gであり、比較的小さい比表面積であることからヒ素のポリウレタンフォーム様吸着体への吸着は物理的な吸着ではないと考えられる.

IR測定において、3300-3350cm⁻¹付近にて強いピークが観測された (Fig.5参照). これはアミノ基およびイミノ基に由来するピークであり、アミノ基がヒ素の吸着に関係しているものだと考えられる. 以下の式(1)は水溶液中でアミノ基がプロトン化した様子である. プロトン化したアミノ基は陰イオン交換能を有する²⁾. つまり、pHが低いほどプロトン化は起きやすいため吸着したのではないかと考察した³⁾.

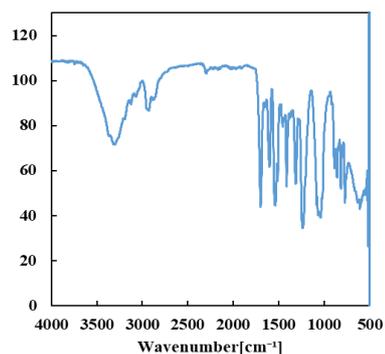
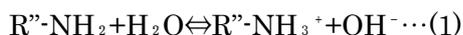


Fig. 5 IR Spectrum Results

4. まとめと展望

本研究では、ポリウレタンフォーム様吸着体を調製し、この吸着体が水中のヒ素 (亜ヒ酸) を効率的に除去できることが認められた. また、比較した活性炭よりも優れた吸着性能を持つことが確認された. 特に、低pH領域下での吸着効率が高いことが明らかとなり、ポリウレタンフォーム中のアミノ基がヒ素と相互作用することが吸着機構に寄与していると考えられる. さらに、IR測定と比表面積測定により、ポリウレタンフォームの物理的特性よりも化学的特性の方がヒ素の吸着能に影響を与えることが示唆された.

今後の研究では、ポリウレタンフォーム様吸着体の構造や表面改質によって吸着容量をさらに向上させることが期待される. また、実際のヒ素汚染水における長期的な性能評価や再生可能な吸着材としての可能性の検討も重要である. さらに、他の重金属や汚染物質に対する吸着性能の確認や、より大規模な実験によって実用化に向けたデータを蓄積することが求められる. これにより、東南アジアなどのヒ素汚染地域における安全な水供給に貢献できる可能性が高まると考えられる.

5. 参考文献

- 1) 南澤宏明, 朝本紘充, 「特開2013-176270 『六価クロムの吸着除去剤 および製造方法』」
- 2) 藤倉利成 「トリ-n-オクチルアミン内包アルギン酸ゲルビーズの六 価クロムのへの吸着機構」 平成30年度卒業論文.
- 3) Kwok, Katrina C. M., et al. "Mechanism of Arsenic Removal Using Chitosan and Nanochitosan." *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 416, Feb. 2014, pp. 1-10.