

アミノ基含有ポリマーで複合化した多孔質シリカビーズの Cr(VI)イオンの吸着への応用

日大生産工(院) ○森岡 孝太

日大生産工 朝本 紘充 南澤 宏明 山田 和典

1. 緒論

六価クロム(Cr(VI))は水環境中で高い酸化力があり、環境中への放出によって人体や生態系に影響を与えるので、Cr(VI)の除去とその性能の向上が求められている。本研究では水環境中からCr(VI)を除去する方法として吸着法に着目し、多孔質シリカビーズにアミノ基含有ポリマーを導入し、吸着挙動を解析することでCr(VI)イオン吸着材の開発を目指した。

2. 実験

2.1 アミノ基含有ポリマーの導入

トルエンを溶媒として0.1～2.0 Mに調整した(3-グリシジルオキシプロピル)トリメトキシシラン(GOPTS)溶液に塩酸で前処理したシリカビーズを加え、30℃で撹拌することでエポキシ基を導入した。このエポキシ基を導入したシリカビーズを分子量の異なる分岐状と直鎖ポリエチレンイミン(BPEI, LPEI)またはポリアリルアミン(PAAm)水溶液に浸漬させることで、これらのアミノ基含有ポリマーを結合させ、X線電子分光法(XPS)により分析した。

2.2 アミノ基量の決定

所定量のアミノ基含有ポリマーを結合させたシリカビーズを20.0 mMのHClに24時間浸漬させ、NaOHを逆滴定することでアミノ基量を決定した。

2.3 Cr(VI)イオン吸着

5.0 mgのPEI-シリカビーズとPAAm-シリカビーズを30℃で0.20 mMのK₂Cr₂O₇水溶液に浸漬し、338.2 nmの吸光度を経時的に測定することでCr(VI)イオン吸着量を算出した。

2.4 Cr(VI)イオン脱着

Cr(VI)イオンを吸着したアミノ基量1.17と1.76 mmol/gのBPEI-シリカビーズを異なる濃度のHClを加え、脱着率を求めた。

3. 結果および考察

3.1 アミノ基量の決定

XPS分析によってシリカビーズにアミノ基含有ポリマーが結合したことを確認し、逆滴定においてアミノ基量がシリカビーズ量に対して比例的に増加したので、この値をシリカビーズ量で割ることでアミノ基量を求めた。

3.2 Cr(VI)イオン吸着

BPEI-シリカビーズのCr(VI)イオンの吸着はpH 3.0で最大となり、図1に示すようにアミノ基量の増加とともに増加した。また、結合したBPEIの分子量が小さいほど高い吸着量を示し

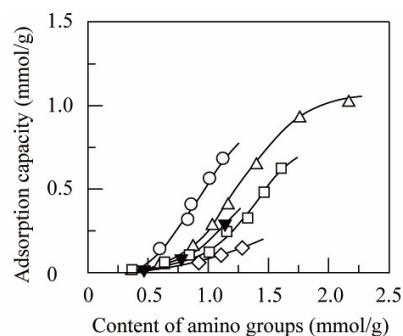


Fig. 1 Change in the adsorption capacity with the content of amino groups for the 0.6K (○), 1.8K (△), 10K (□), 60K (◇) BPEI-silica beads and 2.2KLPEI-silica beads (▼) in an aqueous 0.20 mM K₂Cr₂O₇ solution at pH 3.0 and 30°C.

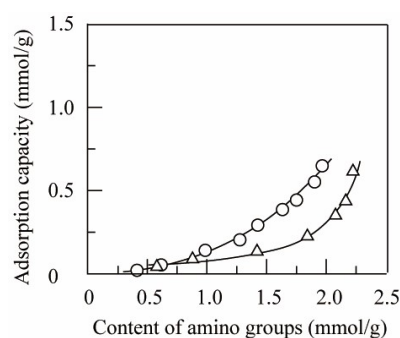


Fig. 2 Change in the adsorption capacity with the content of amino groups for the 1.6K (○) and 5.0K (△) PAAm-silica beads in an aqueous 0.20 mM K₂Cr₂O₇ solution at pH 3.0 and 30°C.

Application of porous silica beads complexed with amino group-containing polymers for the desorption of Cr(VI) ions

Kota MORIOKA, Hiromichi ASAMOTO, Hiroaki MINAMISAWA and Kazunori YAMADA

たことから吸着量はアミノ基量だけでなくBPEIの分子量に依存することがわかった[1]. さらに, 分子量2200のLPEI-シリカビーズの吸着量が分子量1800のBPEI(1.8KBPEI)-シリカビーズに比べて低いことから吸着量はPEIの構造にも依存することが示唆された. BPEI鎖のかさ高い状態によりCr(VI)イオンの吸着が起りやすくなったと考えられる.

次に分子量1600と5000のPAAmをシリカビーズに結合させると, 図2に示すようにBPEI-シリカビーズと同様にアミノ基量の増加とともに吸着量が増加し, 1.8KBPEI-シリカビーズより吸着量が低くなったので, 吸着量の分子量依存性をさらに検討する.

もに吸着量が増加し, 1.8KBPEI-シリカビーズより吸着量が低くなったので, 吸着量の分子量依存性をさらに検討する.

3.3 吸着挙動の解析

BPEI-シリカビーズの吸着量の経時変化が擬二次動力式に従い, 吸着挙動がCr(VI)イオン濃度に依存することが示唆された. 吸着容量と初速度はCr(VI)イオン濃度に対して上昇し, 吸着が化学的に進行することが示された. また, 吸着の濃度依存性がLangmuir吸着等温式に従ったことから, pH 3.0でプロトン化したアミノ基にクロム酸水素イオン(HCrO_4^-)が結合することで吸着が起ると考えられる[2]. さらに異なる温度で求めた速度定数 k_2 から活性化エネルギーを求めると4.2 kJ/molより大きい値となったことから吸着が化学反応によることを裏付けられた.

3.4 吸着部位の考察

Weber-Morris式($Q_t = k_p \cdot \sqrt{t} + C$)[3]を用いて吸着データを解析すると図3に示すように吸着量は初期段階で $\sqrt{t}$ に対して切片が0(ゼロ)の直線を示した. これは境膜がなく溶液中からの物質移

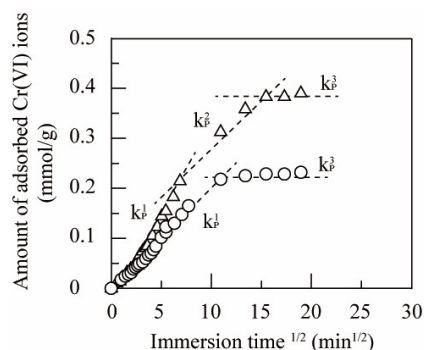


Fig. 3 A plot of the amount of adsorbed Cr(VI) ions against the square root of immersion time for the 1.8KBPEI-silica beads with content of amino groups of 0.98 (○) and 1.17 (△) mmol/g in an aqueous 0.20 mM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution at pH 3.0 and 30°C

動によってシリカビーズ表面に位置するBPEI鎖へCr(VI)イオンが吸着することを意味するが, アミノ基量が多くなると図3の△印で示すように $k_2 > 0$ となって細孔表面でも吸着が起きていると考えられる.

3.5 Cr(VI)イオン脱着

Cr(VI)イオンを吸着させたBPEI-シリカビーズをHClに浸漬すると, 図4に示すようにHCl濃度とともに脱着率は上昇し, アミノ基量1.17 mmol/gで吸着量を1.0 μmol とすることで脱着率を80.1%まで上昇させることができた.

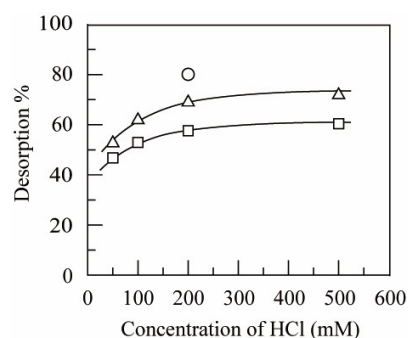


Fig. 4 Change in the desorption % with the concentration of HCl for 1.8KBPEI-silica beads with the content of amino groups of 1.17 (○) and 1.76 (△, □) mmol/g loading Cr(VI) ions of 1.0 (○), 2.0 (△) and 3.0 (□) μmol .

4. 結論

アミノ基含有ポリマーを結合したシリカビーズのCr(VI)イオン吸着量はアミノ基量が高いほど増加し, BPEI-シリカビーズでの結果からアミノ基量だけでなくBPEI鎖の分子量や高分子鎖のかさ高さにも依存することが明らかとなった. Cr(VI)イオン吸着はプロトン化したアミノ基に HCrO_4^- イオンが結合することで進行すると考えられ, またCr(VI)イオンが脱着することがわかり, アミノ基含有ポリマーを結合したシリカビーズのCr(VI)イオン吸着材としての利用に関する基礎的な知見が得られたと言える.

参考文献

- 1) Taki, A.; Morioka, K.; Noguchi, K.; Asamoto, H.; Minamisawa, H.; Yamada, K. *Physchem.* **2024**, 4, 3, 214-233.
- 2) Park, H.; Tavlarides, L.L. *Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 3401-3409.
- 3) Weber, W.J.; Morris, J.C. *J. Sanit. Eng. Div.* **1963**, 89, 31-59.