平成 24 年度功績賞

受賞記念論文

有害性及び環境汚染性陰イオンを高速で 選択的に吸着する有機系吸着剤の探索と開発

城 昭典

熊本大学名誉教授（大学院自然科学研究科工学系） 〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1

（受理日：2013 年 3 月 31 日）

要 旨

地下水のヒ素と硝酸イオンによる汚染が健康上の問題となっているほか、リン酸イオンと硝酸イオンによる湖沼河川の汚染は富栄養化による環境問題を起している。このような有害性及び環境汚染性の陰イオンを高速で選択的に捕集可能な有機系吸着剤の探索と開発を行った。まず橋かけポリアリルアミン球状樹脂がリン酸イオンとヒ酸イオンを迅速かつ選択的に吸着できることを見出した。次にこの成果を参考に、電子線前照射グラフト重合法によりポリオレフィン繊維にビニルホルムアミドをグラフト重合した後グラフトされたポリビニルホルムアミド鎖のホルムアミド部位をアルカリ加水分解してポリビニルアミンを官能基とする弱塩基性陰イオン交換繊維を合成した。この繊維もヒ酸イオンを高速で選択的に吸着した。さらに、電子線前照射グラフト重合法によりクロロメチルスチレンをグラフト重合したポリオレフィン繊維をトリアミルアミン、トリヘキシルアミンで四級化して合成した強塩基性陰イオン交換繊維は、塩化物イオンや硫酸イオンの共存下でも硝酸イオンを高速で選択的に吸着した。以上の陰イオン交換体はいずれも吸着・溶離・再生の反復が可能であった。

1. はじめに

ジビニルベンゼンで橋かけされた球状ポリスチレン（PS-DVB）をスルホン化して得られる強酸性陽イオン交換樹脂ならびにクロロメチル化した PS-DVB とトリメチルアミンの反応により得られる強塩基性陰イオン交換樹脂

は、イオン交換樹脂の双壁として広い分野で利用されている。イオン交換基の電荷と反対符号電荷のイオンを対立イオンと称するが、対立イオン種相互間のイオン選択性はイオン交換樹脂の重要な性質の一つである。PS-DVB を基体とするイオン交換樹脂は、荷電数の等しい対立イオン種

*本稿は平成 24 年度の功績賞受賞研究の一部をまとめたものである。

Akinori JYO

筆者紹介

〔略歴〕 1947年 熊本市生まれ

1965年 熊本県立熊本高等学校卒業

1969年 熊本大学工学部合成化学科卒業

1971年 熊本大学大学院工学研究科工業化学専攻修了

1971年 株式会社日立製作所入社

1972年 九州大学工学部助手

1980年 ミネソタ州立大学ミネアポリス校化学教室博士研究員

1981年 熊本大学工学部助教授

1992年 熊本大学工学部教授

2006年 熊本大学大学院自然科学研究科工学系教授

2012年 定年退職、熊本大学名誉教授

〔本学会役員〕 副会長、会長

〔専 門〕 分離化学、分析化学

〔連絡先〕 Email : ak53ic@bma.biglobe.ne.jp

については結晶学的イオン半径が大きく水和エネルギーが小さい対立イオンを優先的に吸着する傾向がある。例えば、スルホン酸を交換基とする強酸性陽イオン交換樹脂のアルカリ金属イオンに対する選択性は $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ の順に高くなり¹⁾、トリメチルベンジルアンモニウムイオンを交換基とする陰イオン交換樹脂の1価陰イオンに対する選択性は $\text{F}^- \approx \text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{ClO}_4^-$ の順に高くなる^{2,3)}。これはイオン交換樹脂の基体である PS-DVB 部位は疎水性であるがこの基体導入されたイオン交換基とその対立イオンが樹脂相に親水性を付与するものの PS-DVB を基体とするイオン交換樹脂相はかなり疎水性である。このため電荷数の等しい対立イオンにおいては、水和性の低いイオンが水和性の高いイオンより優先的に吸着されることになる。なお電荷数の異なる対立イオンでは電気選択性により1価イオン<2価イオン<3価イオンの順に選択性が向上する^{4a)}。ところで有害なヒ酸イオン、硝酸イオンおよび環境汚染性のリン酸イオンは pH 5.7~8.0 の領域では1価陰イオンまたは1価と2価の陰イオンとして存在するが、PS-DVB を基体とし第四アンモニウムイオンを交換基とする汎用の強塩基性陰イオン交換樹脂は、過剰の塩化物イオンや硫酸イオンの共存下で上記陰イオンを効率よく吸着できない。このため本研究では有機高分子を基体とし上記陰イオンに高選択性の陰イオン交換体を探るならびに開発することを第一の目的とした。

第二の目的は吸着速度の向上とした。工業的規模のイオン交換カラムで用いられるイオン交換樹脂の粒径は 0.4~0.6 mm である場合が多い。イオン交換反応の速度はイオン交換樹脂内における対立イオンの拡散が律速となる場合が多く、半径 r_0 の球状樹脂の時間 t における平衡到達率 $U(t)$ は理想化された条件下では式(1)で示される^{4b)}。

$$U_A(t) = 1 - Q_A(t)/Q_A^0 \\ = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-Dt\pi^2 n^2/r_0^2) \quad (1)$$

ここで、 $Q_A(t)$ は時間 t における樹脂内の対立イオン A の量、 Q_A^0 は樹脂内の A の初期量、および D は A の樹脂内での拡散係数である。式(1)より球状樹脂における吸着速度は D/r_0^2 によって支配されていることが判る。このため粒径が小さくなるとともに平衡到達時間が短くなる。しかし、カラムの圧損は粒径の二乗に反比例して増大するので、粒径 0.01 cm 以下の球状樹脂を工業用大規模カラムで用いることは現実的でないのみならず、球は体積一定の条件下で最も表面積が小さく、イオン交換体相と液相間の物質移動速度の観点からは有利な形状とはいえない。例えば密度が 1.3 g/cm³ で粒子直径 ($2r_0$) が 0.05 cm の球ならびに同密度で直径 ($2r_0$) が 0.001 cm で長さが 3.8 cm の円筒 (繊維) について、それぞれの 1 g の表面積を計算した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 に示した球と円筒におい

	Spherical resin	Cylindrical fiber
Shape	Sphere	Cylinder
Radius (r_0) [cm]	0.025	0.0005
Length [cm]	—	3.8
number of spheres or cylinders/g	11753	257740
Surface area [cm ² /g]	92.3	3077

Densities of both exchangers are assumed to be 1.30 g/cm³.

Fig. 1 Geometric parameters of sphere and cylinder.

て、表面から中心までの拡散距離は円筒では球の場合の 1/50 であり、単位重量あたりの円筒の表面積は球の場合の 33 倍となる。このことより円筒 (繊維) では、平衡到達時間を球 (粒状樹脂) の場合より格段に短縮可能であることが理解できる。また、繊維充填カラムにおいては繊維の半径と同程度の半径の球を充填した場合に比べ、カラム圧損がかなり小さいことも⁵⁾認められている。

本稿では、上記の考察に基づいて行った有害性陰イオンと環境汚染性陰イオンすなわちヒ酸イオン、リン酸イオン、硝酸イオンを高速で選択的に吸着する有機系陰イオン捕集材の探索と開発に関する研究成果のなかから 2008 年から 2011 年までに学術雑誌と国際会議 Proceedings で公表済みの成果を紹介する。本稿では便宜上、リン酸二水素イオン、リン酸水素イオンも含めてリン酸イオンと表記する。同様にヒ酸が解離して生じる陰イオン種についてもヒ酸イオンと記す。なおイオンの名称を使用すると冗長となる場合には陰イオン種を化学式で記す。

2. ヒ酸とリン酸の陰イオン種を高速で選択的に吸着する弱塩基性陰イオン交換樹脂と繊維⁶⁻⁸⁾

2.1 研究の背景

リン酸では $\text{p}K_{a1}=2.12$, $\text{p}K_{a2}=7.21$, $\text{p}K_{a3}=12.32$ であり、ヒ酸では $\text{p}K_{a1}=2.26$, $\text{p}K_{a2}=6.77$, $\text{p}K_{a3}=11.5$ であるので、両酸の解離挙動は酷似している。しかし、強塩基性陰イオン交換樹脂による H_2PO_4^- (H_2AsO_4^-) ならびに HPO_4^{2-} (HAsO_4^{2-}) の吸着において、 Cl^- の妨害が問題であるほか SO_4^{2-} の妨害は極めて大きい。これは、強塩基性陰イオン交換樹脂では樹脂相の疎水性が高いので親水性の高い陰イオン種 H_2PO_4^- (H_2AsO_4^-), HPO_4^{2-} (HAsO_4^{2-}) が樹脂相に移動し難いのみならず、陰イオン交換基と HPO_4^{2-} (HAsO_4^{2-}) に水素結合のような特異的相互作用が働かないためである。

筆者は Fig. 2 に示すようにポリアリルアミンやポリビニルアミンがプロトン化して形成される $-\text{NH}_3^+$ と

Fig. 2 Selective recognition of hydrogenphosphate ion through hydrogen bonding between -NH_3^+ and HPO_4^{2-} . In cases of Cl^- and SO_4^{2-} , their basicity is so weak that hydrogen bonding is not formed. Short-dashed lines represent hydrogen bonding.

HPO_4^{2-} (HAsO_4^{2-}) 間に水素結合が形成され SO_4^{2-} より HPO_4^{2-} (HAsO_4^{2-}) に親和性が高くなるものと予測し、これらの高分子アミンを用いた樹脂と繊維のリン酸イオンとヒ酸イオンに対する吸着特性を評価した。

2.2 橋かけポリアリルアミン樹脂のリン酸イオン吸着特性の評価⁶⁾

Table 1 に日東紡績㈱から入手した球状橋かけポリアリルアミン樹脂 (PAA) の性質を示す。PAA の 1 級アミノ基含有量は極めて高く、樹脂の含水率ならびに膨潤度からこの樹脂が高い親水性を有することが判る。

Fig. 3 は、PAA による H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} の吸着に及ぼす Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} の影響を示す。ここでリン酸イオンの初濃度は 10 mM ($\text{M} = \text{mol}/\text{dm}^3$) であり、各共存塩の初濃度は 50 mM である。5 倍モルの 1 価異種陰イオン存在下において、リン酸イオン吸着量はわずかに減少する。興味深いことに $7 < \text{pH} < 8.5$ の領域では SO_4^{2-} が 5 倍モル共存しているにもかかわらずリン酸イオンのみ場合の 30% 程度のリン酸イオンが吸着されており、この pH 領域では SO_4^{2-} より HPO_4^{2-} に高選択的であることが判る。異種陰イオンが共存しない場合、pH の増加とともに吸着量が急激に減少している。これは pH の増加とともに、 -NH_3^+ の割合減少の効果と 2 価陰イオン HPO_4^{2-} の割合増加の効果が重畳されるためと考えている。つまり、 H_2PO_4^- の吸着には -NH_3^+ が 1 個必要であるが、 HPO_4^{2-} の吸着には -NH_3^+ が 2 個必要であるからである。pH が 3 から 7 弱付近まではリン酸の主要溶存種は 1 価の H_2PO_4^- であるので共存塩の妨害がやや大きい、2 価の HPO_4^{2-} が主要イオンである pH 7 強から 8.5 の領域では共存イオンの妨害が低下している。1 級アミノ基にプロトンが付加した -NH_3^+ は塩基性陰イオンと水素結合可能な水素原子を 3 個有する。一方 $\text{p}K_b$ が 6.79 である HPO_4^{2-} は塩基性

Table 1 Properties of crosslinked polyallylamine resin⁶⁾

Functional group	Primary amine (-NH_2)
Chemical structure ^{a)}	$\text{-(CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{))}_n\text{-}$
Particle size ^{b)}	0.13~0.18 mm
Swelling ratio (HCl form) ^{b)}	3.46
Swelling ratio (free amine form) ^{b)}	2.89
Resin type	Gel
Color	Pale yellow
Water content (HCl form) ^{b)}	69%
Chlorine content as received ^{b)}	10.2 mmol/g
Nitrogen content (free amine form) ^{b)}	14.6 mmol/g

a) Crosslinker and degree of crosslinking were not disclosed.

b) Determined in this work.

Fig. 3 Uptake of phosphate species as a function of equilibrium pH in the absence and presence of a competing anion⁶⁾. PAA in free amine form: 50 mg in dry state. Solutions: 50 mL of 10 mM phosphate of various pH in the absence and presence of a competing anion. Concentration of competing anion: 50 mM of sodium salt of each competing anion. Equilibration: 30°C for 24 h.

が高く -NH_3^+ と水素結合の形成が可能と期待できるが、塩基性が極めて低い SO_4^{2-} ($\text{p}K_b = 12.08$) は水素結合形成が期待できない。以上の効果により中性近傍の pH 領域では HPO_4^{2-} が SO_4^{2-} より優先的に樹脂相に補足されるものと考えている。また PAA では、交換基密度が極めて高いのでリン酸イオン濃度が薄い場合には高速通液条件下でもリン酸イオンの吸着が可能と期待できる。Fig. 4 は pH が 7 に調整された 1 mM リン酸塩溶液を空間速度 (SV) 300, 600, 1200, 2400 h^{-1} で通液した場合のリン酸イオンの破過曲線を示し、Table 2 にはカラム法によるリン酸塩の除去に関する実験条件と結果を要約した。通常のイオン交換樹脂充填カラムにおいて推奨されている通液速度 20~40 h^{-1} より⁹⁾かなり迅速な速度でリン酸塩溶液を通液しているにもかかわらず、リン酸イオンの破過容量は 1.6~3.9 mmol/g にも達した。なお PAA 充填カラムを用い

Fig. 4 Dependence of breakthrough profiles of phosphate species on flow rate of feeds⁶⁾. Figure near each profile represents run No. in Table 2. Column: PAA in hydrochloride form (2.0 mL in wet state, 0.38 g in dry state). Feed: 1.0 mM phosphate at pH 7. For detailed conditions and numeric results, refer to run numbers 1, 3, 5, 7 in Table 2.

たヒ酸イオンの吸着においてもほぼ同様の結果を得ている⁷⁾。

2.3 ポリビニルアミン鎖を有する弱塩基性陰イオン交換繊維の合成とそのヒ酸イオン吸着特性の評価⁸⁾

PAA によるリン酸イオンの吸着において、塩化物イオンと硫酸イオンの妨害が軽減されたので、1 級アミノ基を有するポリビニルアミン鎖がポリオレフィン繊維にグラフトされた構造を有する陰イオン交換繊維 (FVA) を合成した。PPA についてはリン酸イオンの結果を紹介したので、FVA についてはヒ酸イオンの結果を紹介する。**Fig. 5** に合成経路を示す。グラフト重合の基体として、芯がポリプロピレンで鞘がポリエチレンである芯鞘構造の短繊維 (PPPE) とその不織布を用いた。それぞれを接尾語 -c と -f を付して表した。窒素雰囲気下で基体繊維に 2 MV で加速された電子 200 kGy を照射し、基体繊維上にラジカルを発生させた。電子照射をした繊維を空気遮断下で *N*-ビニルホルムアミドの 30 wt% メタノール溶液と所定時間反応させ前駆体繊維 FVH 得た。FVH の 2 M NaOH による

Table 2 Experimental conditions and summary of numerical results for column-mode uptake of phosphate species by crosslinked polyallylamine resin⁶⁾

Run No.	Feed				BTP ^{b)} BV ^{d)}	BTC ^{c)} mmol/g	Total uptake mmol/g	Amount eluted mmol/g	Recovery %
	pH	Flow rate h ⁻¹	C ₀ ^{a)} mM	Fed volume BV ^{d)}					
1	6.98	300	1.01	1000	597	3.12	5.06	5.55	109
2	6.98	300	1.01	1000	586	2.98	5.06	4.93	97.4
3	6.96	600	1.00	1000	540	2.79	4.87	5.27	108
4	6.96	600	1.00	1000	532	2.71	4.82	5.17	107
5	6.96	1200	0.99	1000	498	2.55	4.72	4.67	98.9
6	6.96	1200	0.99	1000	495	2.55	4.73	5.01	106
7	7.02	2400	0.98	1000	320	1.62	4.53	4.64	102
8	7.02	2400	0.98	1000	328	1.66	4.50	4.67	103
9	7.02	600	0.50	2000	1037	2.68	4.80	5.01	104
10	7.02	600	0.50	2000	1032	2.67	4.76	4.73	99.3
11	6.97	600	2.00	500	350	3.63	5.12	5.21	102
12	6.97	600	2.00	500	335	3.48	5.12	5.09	99.4
13	7.03	600	4.06	250	185	3.90	5.21	5.53	106
14	7.03	600	4.06	250	186	3.92	5.21	5.30	102

^{a)}Concentration of phosphate in feed. ^{b)}Breakthrough point. ^{c)}Breakthrough capacity. ^{d)}Bed volumes (mL/mL-resin). Column: PAA in hydrochloride form (2.0 mL in wet state, 0.38 g in dry state).

Fig. 5 Preparation scheme of a weak-base anion exchange fiber having polyvinylamine chains grafted onto polyethylene-coated polypropylene fibers⁸⁾.

加水分解により FVA を得た。**Table 3** に FVA とその前駆体繊維 (FVH) ならびに比較の目的で用いた市販強塩基性陰イオン交換樹脂 Diaion SA10A の窒素含量を示す。不織布 FVA-c と短繊維 FVA-f は、それぞれバッチ法とカラム法の実験に用いた。FVA-c と FVA-f の窒素含量は、それぞれ 6.4 と 7.1 mmol/g であり、Diaion SA10A の 3.6 mmol/g の約 2 倍弱であった。

Fig. 6 は FVA-c と強塩基性陰イオン交換樹脂 Diaion SA10A (塩化物イオン形) によるヒ酸イオン吸着へ及ぼす NaCl と Na₂SO₄ の影響をバッチ法で検討した結果を示す。ヒ酸塩のみの溶液からの FVA-c によるヒ酸イオン吸着量の pH 依存性は、先に述べた PAA によるリン酸イオン吸着量の pH 依存性に酷似している。一方、強塩基性陰イオン交換樹脂 Diaion SA10A のヒ酸イオン吸着量は共存塩がない場合でも 1.25~1.47 mmol/g であった。これは FVA-c のヒ酸イオン吸着量よりかなり小さい。また、Diaion SA10A では Cl⁻ による妨害が FVA-c の場合よりかなり大きいほか、SO₄²⁻ の妨害はさらに大きくヒ酸イオ

Table 3 Nitrogen contents of precursory fiber (N-vinylformamide grafted fiber) and anion exchange fiber with primary amino groups⁸⁾

Fiber or resin	Symbol for fiber or resin ^{a)}	Nitrogen Content (mmol/g)
N-Vinylformamide grafted fiber	FVH-c (145%)	7.3
	FVH-f (112%)	4.6
Anion exchange fiber with primary amino groups	FVA-c	6.4
	FVA-f	7.1
Strong-base anion exchange resin	Diaion SA10A	3.6

a) Suffixes -c and -f mean non-woven cloth and staple fiber, respectively. Figures in parentheses are degree of crosslinking designated by 100($\Delta W/W_0$). Here, ΔW and W_0 are weight increase by graft polymerization and weight of trunk polymer, respectively.

ン除去への利用は困難である。例えば pH 6.8 での FVA-c のヒ酸イオン吸着量は 1.39 mmol/g であるが、Diaion SA10A では同 pH における吸着量は 0.32 mmol/g で官能基含量の 1/10 程度である。FVA-c では強塩基性陰イオン交換樹脂と異なり硫酸イオンの妨害がかなり軽減されていることが理解できる。

Fig. 7 はカラム法によるヒ酸イオン吸着操作におけるヒ酸イオンの破過曲線の例 (**Table 4** の Entry No. 5~10) を示し、**Table 4** には Entry No. 1~10 の実験条件と数値的結果を要約した。**Fig. 7** の Entry No. 5 と 6 は 0.080 mM と 0.078 mM の試料溶液をそれぞれ SV 590 と 625 h⁻¹ で通液した場合のヒ酸イオンの破過曲線を示す。**Table 4** から判るように Entry No. 5 と 6 の破過点はそれぞれ 1264 と 1204 BV (Bed volumes) であり、破過容量はそれぞれ 0.487 と 0.456 mmol/g である。Entry No. 5 と 6 では実験条件がほぼ同じであるのでほぼ同様の結果

Fig. 7 Some examples of breakthrough curves of arsenate species in their column-mode uptake by FVA-f⁸⁾. Parenthesized figures in the inset represent entry numbers in Table 4. For detailed experimental conditions and numerical results, refer to Table 4. Column: FVA-f (2.4 mL in wet state and 0.5 g in dry state).

Fig. 6 Uptake of arsenate species as a function of equilibrium pH in the absence and presence of foreign anions⁸⁾. Exchangers: FVA-c, Diaion SA10A (50 mg of each in dry state); solutions: 10 mM arsenate solution of various pH (25 mL); equilibration: 30°C for 24 h. The concentration of NaCl or Na₂SO₄ was 10 mM.

Table 4 Experimental conditions and summary of results for column-mode uptake of arsenate by FVA-f⁽⁸⁾

Entry No.	Feed flow rate in SV ^{a)} (h ⁻¹)	C ₀ ^{b)} (mM)	Volume of feed (BV) ^{c)}	1% BTP ^{d)} (BV) ^{c)}	1% BTC ^{e)} (mmol/g)	Total uptake of arsenate (mmol/g)	Amount of eluted arsenate (mmol/g)	Recovery (%)
1	100	1.32	117	93	0.591	0.707	0.784	110
2	210	0.66	413	187	0.589	1.16	1.14	98
3	350	0.33	829	361	0.567	0.941	0.976	103
4	425	0.15	1663	703	0.514	0.874	0.904	103
5	590	0.080	3325	1264	0.487	0.890	0.928	104
6	625	0.078	3325	1204	0.456	0.892	0.964	108
7	675	0.025	4992	3096	0.384	0.576	0.626	108
8	950	0.026	4992	3025	0.371	0.564	0.612	108
9	1000	0.015	7492	5077	0.351	0.498	0.508	102
10	1050	0.014	7492	4690	0.298	0.480	0.516	107

^{a)}SV: space velocity. ^{b)}C₀: concentration of arsenate in feed. ^{c)}BV: Bed volumes. ^{d)}1% BTP: 1% Breakthrough point. ^{e)}1% BTC: 1% breakthrough capacity. Column: FVA-f (0.5 g in dry state, 2.4 mL in wet state). pH of feeds: ca. 7.0.

となった。Entry No. 7 と 8 は、それぞれ 0.025 mM と 0.026 mM 溶液を SV 675 と 950 h⁻¹ で通液した結果を示す。両者間で通液速度に 275 h⁻¹ の差があるが、試料液濃度がほぼ等しいので破過曲線はほぼ重なっている。この結果は FVA-f のヒ酸イオン吸着速度が極めて迅速であることを示唆している。

Entry No. 9 と 10 は 0.015 mM と 0.014 mM の溶液をそれぞれ SV 1000 と 1050 h⁻¹ で通液した結果を示す。破過点はそれぞれ 5077 と 4690 BV であり、破過容量はそれぞれ 0.351 と 0.298 mmol/g である。両者の破過容量間には約 15% の差異がある。一方、それぞれの全ヒ酸イオン吸着量は 0.498 と 0.480 mmol/g であり、両者間の差異は 4% 弱であった。破過容量（破過点）の誤差が大きい原因を以下のように考えている。ここでは破過容量を C/C₀ = 0.01 までは吸着されたヒ酸イオン量（1% 破過容量）として定義している。従って、破過点でのヒ酸イオン濃度は C₀ の低下とともに低下することとなる。ヒ素を ICP-AES 法で測定しているのでそのバックグラウンドの影響が大きくなるために破過点の決定の精度が低下していくこととなる。Entry No. 9 と 10 の C₀ は 1.1 mg of As/L で破過点のヒ素濃度は 0.011 mg of As/L である。

FVA に吸着されたヒ酸イオンは下記の反応により 1 M HCl で定量的に溶離されるとともに FVA は塩化物イオン形に再生される。

溶離操作後カラムを水洗すると FVA の反復使用が可能であった。以上より、ポリオレフィン繊維にポリビニルアミン鎖をグラフトした構造の FVA は、ヒ酸イオン選択性と迅速な吸着速度を兼ね備えていることを明らかにできた。

3. 硝酸イオンを迅速かつ高選択的に吸着可能な陰イオン交換繊維の合成とその性能評価^{10,11)}

3.1 研究の背景

硝酸イオンを含む水を飲用し続けると発がんやメトヘモグロビン血症（乳児）を起すほか、硝酸イオンは湖沼河川の富栄養化の原因物質の一つでもある。このため種々の硝酸イオン除去法が活発に研究されているがイオン交換法も有力な方法であり、硝酸イオン吸着用陰イオン交換樹脂も市販されている。通常の強塩基性陰イオン交換樹脂では硫酸イオンが硝酸イオンの吸着を大きく阻害するが、硝酸イオン吸着への硫酸イオンの妨害軽減を実現するために水素結合に着目した方法は適用できない。その理由は硫酸イオンと硝酸イオンはともに強酸の共役塩基で塩基性が極めて低いからである。

2 価の硫酸イオンは 1 価の硝酸イオンより水和が強く、強塩基性陰イオン交換樹脂の陰イオン交換基である第四アンモニウムイオンのアルキル鎖長を長くして交換基近傍の疎水性を高くすると硝酸イオンへの選択性は向上し硫酸イオンへの選択性が低下することが知られている¹²⁾。本研究ではこの知見に着目してアルキル鎖長の異なる 3 級アミンを用いて第四アンモニウムイオンを有する強塩基性陰イオン交換繊維 6 種（Fig. 8）を合成し、これらの硝酸イオン吸着特性を評価した。

3.2 強塩基性陰イオン交換繊維の合成^{10,11)}

Fig. 5 に示した合成経路においてビニルモノマー溶液として、クロロメチルスチレン（CMS）の 50 wt% ジメチルスルホキシド溶液を用いて CMS が基体繊維 PPPE に、その重量とほぼ同重量グラフト重合された繊維 PPPE-g-CMS を得た。Fig. 9 に示した方法により、PPPE-g-CMS を 6 種の 3 級アミンで（Fig. 8 参照）四級化して強塩基性陰イオン交換繊維 FTEA, FDMA, FBDA, FTBA, FTAA 及び FTHA を合成した。得られた繊維をアセトン、エタノール、水の順に洗浄して風乾後真空乾燥

Anion exchange fiber	R ¹	R ²	R ³
FTEA	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
FDMA	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	CH ₃
FBDA	CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₃
FTBA	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉
FTAA	C ₃ H ₁₁	C ₃ H ₁₁	C ₃ H ₁₁
FTHA	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃

Fig. 8 Structures of strong-base anion exchange fibers, FTEA, FDMA, FBDA, FTBA, FTAA, and FTHA.

Fig. 9 Functionalization of PPPE-g-CMS with tertiary amines.

Table 5 Nitrogen contents and anion exchange capacities of FTBA, FTAA and FTHA¹¹⁾

Anion exchange fiber	Nitrogen content (mmol/g)	Anion exchange capacity (meq/g)
FTBA	1.5	1.4
FTAA	1.4	1.2
FTHA	1.3	1.1

Nitrogen was not detected in the precursor PPPE-g-CMS.

して、FTIR スペクトル測定と CHN 分析を行った。

合成したいずれの陰イオン交換繊維にも PPPE-g-CMS にみられた 1260 cm⁻¹ 付近のクロロメチル基に起因する吸収帯が消滅し、CHN 分析により PPPE-g-CMS には検出されなかった窒素が検出されたことにより四級化反応の進行を確認した。結果の例として FTBA, FTAA, FTHA の窒素含量を Table 5 に示した。Table 5 には塩化物イオン形とした各繊維から 1 M NaNO₃ で溶離された塩化物イオン量を銀滴定で定量して求めた陰イオン交換容量も併記したが、これらの値は CHN 分析から求めた N 含量とほぼ一致した。窒素含有量ならびに陰イオン交換容量は四級化に用いたアミンの分子量増加とともに減少した。

3.3 カラム法における硝酸イオン吸着特性^{10,11)}

炭素原子総数が 4 または 6 である 3 級アミンを用いて四級化を行った FTEA, FDMA および FBDA は硝酸イオンの吸着速度については満足な結果が与えたが、硫酸イオンの妨害軽減については不満足な結果が得られた¹⁰⁾。例

Fig. 10 Effect of flow rate of feed on uptake of nitrate by FBDA¹⁰⁾. Column: wet FBDA 2.0 mL (0.41 g in dry) packed in plastics column (i.d.: 1.3 cm). Feed: 1 mM NaNO₃.

Fig. 11 Effect of sulfate on column-mode uptake of nitrate by FBDA¹⁰⁾. Column: wet FBDA 2.0 mL (0.41 g in dry) packed in plastics column (i.d.: 1.3 cm). Feed: 1 mM NaNO₃ in the absence and presence of sodium sulfate. (1:1) and (1:0.5) in the inset mean nitrate to sulfate molar ratios in feed. Flow rate of feed: 1000 h⁻¹ in space velocity.

として FBDA の結果を Figs. 10 と 11 に示す。Fig. 10 は FBDA 充填カラムに 1 mM NaNO₃ 溶液を SV 1000, 2000, 3000 h⁻¹ で通液した場合の NO₃⁻ の破過曲線を示す。破過曲線の形状に通液速度依存性がみられないことより、FBDA の硝酸イオン吸着速度が迅速なことが判る。工業規模のイオン交換樹脂充填カラムへの推奨通液速度は SV 20~40 h⁻¹ であるので⁹⁾、SV 3000 h⁻¹ はその 75~150 倍の通液速度に該当する。換言すると通液所要時間が 1/150~1/75 となり、既存の陰イオン交換樹脂で 75~150 日かかる通液作業を 1 日で完了できることを意味する。しかし、Fig. 11 に示すように硫酸イオン共存下では硝酸イオンの吸着量が激減しており硫酸イオンの妨害がかなり大きいことが判る。Fig. 11 は、NaNO₃ 水溶液(control)、NaNO₃ と Na₂SO₄ をモル比 1:0.5 で含む溶液、NaNO₃ と Na₂SO₄ を等モルで含む溶液を通液した場合の各イオン

の破過曲線を示している。いずれの場合も NaNO_3 濃度は 1 mM である。 SO_4^{2-} 共存下では先ず NO_3^- が漏出し、続いて SO_4^{2-} が漏出している。また NO_3^- の漏出濃度 C/C_0 は 1 を超過して極大濃度を経て 1 に収束している。これは通液初期の段階で吸着された NO_3^- が SO_4^{2-} により置換溶離されたこと意味している。以上の結果よりこの繊維は NO_3^- より SO_4^{2-} に高い選択性を示すことが判る。FTEA と FDMA でも類似の結果となった。四級化に用いるアミンの炭素原子総数が 6 程度では硫酸イオンの妨害軽減が不可能と判ったので、次に炭素原子総数がそれぞれ 12, 15, 18 であるトリブチルアミン、トリアミルアミン、トリヘキシルアミンを用いて合成した陰イオン交換繊維 (FTBA, FTAA, FTHA) の NO_3^- 吸着特性の評価を行った¹¹⁾。Table 6 は FTBA, FTAA, FTHA の性能評価に用いたカラムに充填されたそれぞれの繊維の乾燥重量とカラム内での湿潤体積を示す。Fig. 12 は 3 種のカラムに NaNO_3 溶液を $\text{SV } 500 \sim 3000$ または $1000 \sim 3000\text{ h}^{-1}$ の範囲で通液した場合の NO_3^- の破過曲線を示す。いずれの繊維においても NO_3^- の破過曲線形状に顕著な通液速度依存性は認められない。Table 7 は $C/C_0 = 0.05$ までに吸着された NO_3^- 量である 5 % 破過容量と通液終了点までに吸着された全 NO_3^- 吸着量を示す。5 % 破過容量は通液速度の増加とともにわずかに減少している。一方、全吸着量は通液終了時点では $C/C_0 = 1$ であるので Table 5 に示した陰イオン交換容量とほぼ等しい値となっている。Fig. 12 と Table 7 に示した結果より FTBA, FTAA, FTHA はいずれも NO_3^- 吸着において優れた速度論的性能を持っていることが判った。

Table 6 Amount of fibers in columns¹¹⁾

Fiber in column	Dry weight	Wet volume
	(g)	(mL)
FTBA	0.40	1.92
FTAA	0.40	1.82
FTHA	0.41	1.47

Fig. 13 は競合イオンの NO_3^- 吸着に及ぼす影響を示す。この場合、競合陰イオンの妨害が大きいほど NO_3^- の破過曲線は左に移動する。競合陰イオンとしては地下水や河川水の主要陰イオンである Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} を選択した。炭素原子総数 12 のトリブチルアミンを用いた FTBA では Cl^- より SO_4^{2-} の妨害が大きい。しかし Fig. 11 に示した FBDA の場合と異なり SO_4^{2-} の 5 倍モル共存下でも NO_3^- の破過曲線が C/C_0 の値が 1 を超過していないので、 SO_4^{2-} より NO_3^- に高選択性であることが判る。炭素原子総数が 15 であるトリアミルアミンで四級化された FTAA では 5 倍モルの Cl^- , SO_4^{2-} の存在下でも NO_3^- 破過曲線の左への移動がわずかであるので、 SO_4^{2-} の妨害がかなり軽減されていることが判る。炭素原子総数が 18 のトリヘキシルアミンで四級化された FTHA では HCO_3^- の影響も検討したが、いずれの共存陰イオンも殆ど妨害を示さない結果となった。以上より、四級化に用いるアミンの炭素原子総数が 15 以上になると SO_4^{2-} の妨害をかなり軽減できることを明らかにできた。Table 8 は Fig. 13 より求めた NO_3^- の 5 % 破過容量および全吸着量を示す。これらの結果より NO_3^- への選択性は FTBA <

Table 7 Numerical data on effect of flow rate of feed on uptake of nitrate¹¹⁾

Fiber	Flow rate (h^{-1})	5% BTC ^{a)} (mmol/g)	Total uptake (mmol/g)
FTBA	1000	0.80	1.4
	2000	0.76	1.4
	3000	0.68	1.4
FTAA	500	0.52	1.2
	1000	0.52	1.2
	3000	0.46	1.2
FTHA	500	0.42	1.2
	1000	0.37	1.2
	3000	0.28	1.1

a) 5% Breakthrough capacity. Feed: 1.0 mM NaNO_3 for FTBA and FTAA columns, and 0.75 mM for FTHA column.

Fig. 12 Breakthrough profiles of nitrate in column-mode uptake of nitrate with FTBA, FTAA and FTHA¹¹⁾. Column: refer to Table 6. Feed: 1.0 mM NaNO_3 for FTBA and FTAA columns, and 0.75 mM for FTHA column.

Fig. 13 Breakthrough profiles of nitrate in column-mode uptake of nitrate from feeds containing both nitrate and competing anion¹¹⁾. Flow rate of feed: 2000 h⁻¹ for FTBA column, 1000 h⁻¹ for FTAA and FTHA columns. Feed: Concentration of nitrate was fixed at 1.0 mM for FTBA and FTAA columns and at 0.75 mM for FTHA column.

Table 8 Numerical data on effect of competing anions on column-mode uptake of nitrate by FTBA, FTAA and FTHA¹¹⁾

Fiber	Feed ^{a)}		5%BTC ^{c)} (mmol/g)	Total uptake (mmol/g)
	NO ₃ ⁻ (mM)	[X] ^{b)} /[NO ₃ ⁻]		
FTBA	1.0	NO ₃ ⁻ only	0.76	1.4
		Cl ⁻ 1	0.65	1.4
		Cl ⁻ 5	0.49	1.0
		SO ₄ ²⁻ 1	0.41	0.83
		SO ₄ ²⁻ 5	0.38	0.58
FTAA	1.0	NO ₃ ⁻ only	0.52	1.2
		Cl ⁻ 5	0.47	1.1
		SO ₄ ²⁻ 5	0.45	1.0
FTHA	0.75	NO ₃ ⁻ only	0.37	1.2
		Cl ⁻ 5	0.38	1.2
		SO ₄ ²⁻ 5	0.36	1.1
		HCO ₃ ⁻ 5	0.38	1.0

^{a)} Flow rate of feed: 2000 h⁻¹ for FTBA column and 1000 h⁻¹ for FTAA and FTHA columns. ^{b)} X represents a competing anion.

^{c)} 5% Breakthrough capacity.

FTAA < FTHA の順に向上しているが、陰イオン交換容量は FTBA > FTAA > FTHA の順に減少している。両者の兼ね合い考慮すると FTAA が硝酸イオンを含む水の高速浄化に最も適すると考えている。

4. おわりに

スチレンージビニルベンゼン共重合体粒子から誘導されるベンジルトリメチルアンモニウムイオンを陰イオン交換基とするイオン交換樹脂は、塩化物イオン、硫酸イオンの共存下でリン酸イオンとヒ酸イオンを効率よく吸着することは困難である。一方、脂肪族高分子を基体とし1級アミノ基を高密度で有する橋かけポリアリルアミン粒子(PAA)はpH 3~8の領域でリン酸イオンとヒ酸イオンを選択的かつ高速に吸着可能であることを明らかにした。これらの特性は、1級アミノ基-NH₂へのプロトン付加で形

成される-NH₃⁺が塩基性陰イオンHPO₄²⁻(HASO₄²⁻)とは水素結合するが、塩基性が極めて弱いCl⁻とSO₄²⁻とは水素結合形成が困難であることとPAAの高親水性との重畳によるHPO₄²⁻(HASO₄²⁻)に対する選択性高揚の効果に起因するものと推察している。PAAではアミノ基密度も10.2~14.6 mmol/gと極めて高く膨潤度も大きいので、リン酸イオンとヒ酸イオンを迅速に吸着できるものと思われる。

以上の成果を参考にして、電子線前照射グラフト重合法を用いてポリオレフィン繊維にビニルホルムアミドをグラフト重合した後、グラフトされたポリビニルホルムアミド鎖のホルムアミド部位をアルカリ加水分解してポリオレフィン繊維にポリビニルアミンがグラフトされた構造を有する弱塩基性陰イオン交換繊維(FVA)を合成した。FVAも脂肪族高分子に高密度で1級アミノ基が導入されており、官能基導入量は市販強塩基性陰イオン交換樹脂の約2倍である。この繊維と市販強塩基性陰イオン交換樹脂のヒ酸イオン吸着特性をバッチ法ならびにカラム法で検討した。バッチ法によりFVAのヒ酸イオン吸着量は強塩基性陰イオン交換樹脂の吸着量よりかなり大きく、塩化物イオンと硫酸イオンの妨害も強塩基性陰イオン交換樹脂に比べてかなり低いことが明らかになった。

結論として、脂肪族高分子基体に1級アミノ基が高密度で導入された弱塩基性陰イオン交換体は、芳香族系ポリマーであるスチレンージビニルベンゼン共重合体を基体とする陰イオン交換樹脂とかなり異なる陰イオン選択性を有するといえる。

硝酸イオンは有害性であるとともに富栄養化物質でもあるので、硝酸イオンを迅速かつ高選択的に吸着可能な陰イオン交換体の開発は重要である。本研究では、電子線前照射グラフト重合法によりポリオレフィン繊維にクロロメチルスチレンをグラフト重合した繊維PPPE-g-CMSと6種の3級アミンを反応させて合成した強塩基性陰イオン交換繊維の硝酸イオン吸着特性を評価した。3級アミンとして、ヒドロキシエチルジメチルアミン、トリエチルアミ

ン、ブチルジメチルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、トリヘキシルアミンを用いた。これらのアミンでは窒素原子に結合したアルキル基の炭素原子総数は、それぞれ4, 6, 6, 12, 15, 18である。合成した6種の陰イオン交換繊維はいずれも硝酸イオンの吸着速度が迅速でSV 3000 h⁻¹まで、硝酸イオンの破過曲線形状には通液速度依然性が殆ど認められなかった。しかし、窒素原子に結合した炭素原子総数が6以下の3級アミンで四級化した繊維は硝酸イオンより硫酸イオンに高選択性であった。

炭素原子総数が12, 15, 18の3級アミンを用いて合成したFTBA, FTAA, FTHAではいずれも硫酸イオンより硝酸イオンに高選択性であった。硝酸イオンへの選択性はFTBA < FTAA < FTHAの順に向上したが、陰イオン交換容量はFTBA > FTAA > FTHAの順に減少した。両者の兼ね合いを考慮するとFTAAが最も硝酸イオンの吸着剤として適している。

結論として、本研究では有機系高分子の親水性と疎水性のバランスの調整、官能基と標的陰イオンの水素結合の導入などを適宜組み合わせることにより、市販強塩基性陰イオン交換樹脂とはかなり異なる陰イオン選択性と優れた速度論的特性を兼ね備えた陰イオン交換体を得ることができた。

謝辞

今回の受賞は原子力研究開発機構の玉田正男博士、片貝秋雄氏、瀬古典明博士ならびに応用分離化学研究室内の教職員・学生の皆様のご協力の賜物であり、ご協力頂いた皆様

に深甚の謝意を表します。

References

- 1) O. D. Bonner and L. L. Smith, *J. Phys. Chem.*, **61**, 326–329 (1957).
- 2) R. M. Wheaton and W. C. Bauman, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1088–1093 (1951).
- 3) J. Aveston, D. A. Everest and R. A. Wells, *J. Chem. Soc.*, **58**, 231–239 (1958).
- 4) F. Helfferich, “Ion Exchange”, McGraw Hill, New York (1962), (a) Chap. 5, pp 156–158, (b) Chap. 6, pp 257–262.
- 5) V. S. Soldatov, A. A. Shunkevich and G. I. Sergeev, *React. Polym.*, **7**, 159–172 (1988).
- 6) A. Jyo, Md. R. Awual and K. Kobayashi, “Recent Advances in Ion Exchange, Theory and Practice”, Proceedings of IEX2008, (Ed. M. Cox), Society of Chemical Industry, London (2008), pp 487–494.
- 7) Md. R. Awual and A. Jyo, *Water Res.*, **43**, 1229–1236 (2009).
- 8) Md. R. Awual, S. Urata, A. Jyo, M. Tamada and A. Katakai, *Water Res.*, **42**, 689–696 (2008).
- 9) S. Lacour, B. Serpaud and J.-C. Bollinger, *Water Res.*, **38**, 4045–4054 (2004).
- 10) Y. Gou, H. Yoshida and A. Jyo, “Recent Advances in Ion Exchange, Theory and Practice”, Proceedings of IEX2008, (Ed. M. Cox), Society of Chemical Industry, London (2008), pp 353–361.
- 11) A. Jyo, H. Nakaatari, R. Fijimoto, M. Kitagaki, H. Matsuura, M. Tamada and N. Seko, Proceeding of the 1st International Conference on Methods and Materials for Separation Processes, (Eds. A. J.-Marcinkowska, A. W. Trochimczuk), Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Wroclaw, Poland (2011), pp 44–47.
- 12) J. Hradil, E. Kraloba and M. J. Benes, *React. Funct. Polym.*, **33**, 263–273 (1997).

Award Paper

Search for and Development of Kinetically Excellent Organic Adsorbents Selective to Hazardous and Non-environment-friendly Anions

Akinori JYO

Professor of Emeritus, Kumamoto University
2-39-1 Kurokami Chuou-ku Kumamoto 860-8555, Japan

(Received, March 31, 2013)

Abstract

Arsenate species and nitrate are hazardous anions, which cause cancer and serious diseases. Phosphate species and nitrate are non-environment-friendly anions because they trigger eutrophication in lakes and rivers. Therefore, it is important to search for and develop kinetically excellent organic adsorbents selective to these anions. In this work, we found that crosslinked polyallylamine beads (PAA) selectively took up phosphate and arsenate species in the presence of chloride and sulfate. It was also clarified that a PAA packed column could take up phosphate species under fast feed flow rates of $300\sim2400\text{ h}^{-1}$ in space velocity (SV). Referring to these findings, weak-base anion exchange fibers (FVA) containing polyvinylamine chains were prepared by means of alkaline hydrolysis of formamide moieties on polyvinylformamide grafted fibers, which were prepared by means of electron irradiation induced graft polymerization of vinylformamide onto polyolefin fibers (PPPE). The resulting FVA selectively took up arsenate species in the presence of chloride and sulfate, and an FVA packed column also took up arsenate species under fast feed flow rates of $100\sim1050\text{ h}^{-1}$ in SV. Furthermore, kinetically excellent nitrate selective anion exchange fibers, FTAA and FTHA, were prepared by quaternization of polychloromethylstyrene grafted polyolefin fiber (PPPE-*g*-CMS) with triamylamine and trihexylamine, respectively; here, the precursor, PPPE-*g*-CMS, was prepared by means of electron irradiation induced graft polymerization of chloromethylstyrene onto PPPE. The resulting FTAA and FTHA were able to rapidly take up nitrate in column-mode even at the high feed flow rate of $500\sim3000\text{ h}^{-1}$ in SV. Chloride, bicarbonate and sulfate up to 5 times the nitrate molarity did not interfere with the uptake of nitrate. Three kinds of anion exchangers described here were able to be used repeatedly through adsorption-elution-regeneration operations.