糖導入型ポリアリルアミンのホウ素吸着特性

甲斐田 泰彦* 犬養 吉成* 安田 誠二* 山下 武広**
迎 勝也*** 境 正志*** 津 留 壽 昭***

Adsorption Properties of Boron on Branched-Saccharide-Polyallylamine Resins

Yasuhiko KAIDA *, Yoshinari INUKAI *, Seiji YASUDA *, Takehiro YAMASHITA **
Katsuya MUKAE ***, Masashi SAKAI ***, and Toshiaki TSURU ***

* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Kyushu, 807-1 Shuku-machi, Tosu-shi, Saga 841-0052, Japan

** Asahi Pretec Corp., 21 Uozakihama-machi, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-0024, Japan

*** Department of Industrial Chemistry, Kyushu Sangyo University, 2-3-1 Matsukadai, Fukuoka-shi, Fukuoka 813-8503, Japan

Abstract

A boron adsorption material for treating wastewater containing boron was synthesized from various types of saccharides and a polyallylamine resin. The adsorption properties of boron were investigated by the batch and column methods using model wastewater. In the synthetic reaction for the D(+)-mannose-type polyallylamine resin, the optimum mole ratio of D(+)-mannose to one unit of polyallylamine was 1.0. Furthermore, the optimum reaction time and temperature of the synthetic reaction were found to be 24 hours and 35 °C, respectively. The amount of boron adsorbed on the D(+)-mannose-type polyallylamine resin exceeded $0.5 \text{ mM} \cdot \text{g}^{-1}$ in the pH range of 2-12, and boron could be effectively adsorb onto the D(+)-mannose-type polyallylamine resin from model wastewater. At the optimum pH of 8.5, the maximum quantity of boron adsorbed was $2.06 \text{ mM} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption isotherm of boron on the D(+)-mannose-type polyallylamine resin follows Freundlich's equation in the equilibrium concentration range from $0.045 \text{ mM} \cdot \text{l}^{-1}$ to $15.0 \text{ mM} \cdot \text{l}^{-1}$ at 25 °C. When a feed solution containing $2.0 \text{ mM} \cdot \text{l}^{-1}$ boron was pumped into the D(+)-mannose-type polyallylamine resin column, the volume of effluent containing less than $0.02 \text{ mM} \cdot \text{l}^{-1}$ boron was about 311 times the bed volume, which was about 3.3 times the column of Amberlite IRA-743. The boron that was adsorbed on the D(+)-mannose-type polyallylamine resin column was easily eluted with a $1.0 \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$ hydrochloric acid solution, and the elution ratio was 100.6% of the adsorbed boron on the column.

Key words : D(+)-mannose-type polyallylamine resin, saccharide, boron, adsorption properties, wastewater

1. はじめに

ポリアリルアミンは側鎖に第1アミノ基を有するカチオン系高分子であり、第1アミノ基の高い反応性を利用した各種誘導体の母材としても有用である¹⁻⁴⁾。ポリアリルアミンを架橋処理して得られた粒状の高分子樹脂は高い陰イオン交換能を有するため有害半金属のオキソ酸陰イオンの吸着材として優れているが、ホウ素等一部の有害半金属はほとんど吸着しない⁵⁾。他方、ホウ素は有害半金属として平成11年2月に水質汚濁に係る環境基準項目に追加され、平成13年7月には排水基準項目に加えられており、3年後の暫定基準の見直しや上乗せ基準の導入も予想されることから、事業所等のホウ素含有廃水処理が急務となっている。ホウ素は耐熱・液晶ガラスをはじめ、触媒、粘薬、殺虫剤等幅広く利用され、ほぼ全量を外国からの輸入に依存している。年間輸入

量はホウ酸、ホウ砂合わせて7.9万トン(2000)に達しており、究極的には回収して再利用が望まれる貴重な資源である⁶⁾。

以上の観点から筆者等は、有害半金属含有廃水の処理を目的として、新しいホウ素吸着材の開発および高品位のホウ素の回収が見込まれる吸脱着処理システムの開発について検討を行っている⁷⁻¹⁰⁾。今回、ポリアリルアミンに各種糖類を導入した糖型ポリアリルアミンによるホウ素の吸着挙動について検討を行い、特にD(+)-マンノース型ポリアリルアミン吸着材の合成法および同吸着材のホウ素に対する吸着特性を検討した結果について述べる。

2. 方 法

2.1 D(+)-マンノース型ポリアリルアミンの合成

D(+)-マンノース型ポリアリルアミンの合成法を Fig.1 に示す。

* 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター基礎素材研究部門 〒 841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1

** アサヒブリテック株式会社 神戸事業所 〒 658-0024 兵庫県神戸市東灘区魚崎浜町 21

*** 九州産業大学工学部工業化学科 〒 813-8503 福岡市東区松香台 2-3-1

Fig.1 Synthesis of branched D(+)-mannose-type polyallylamine

合成反応はジメチルアミンボランを用いる還元的アルキル化反応によった。合成手順は以下の通りである。ポリアリルアミン塩酸塩粒状物(PAA-B:日東紡績社製、極微粒分を傾斜洗浄除去したもの、粒径:約0.21~0.45 mm) 1.0gを100ml容三角フラスコに分取し、適量の純水を加えて膨潤後、あらかじめ純水に溶解したD(+)-マンノースを加えて全容積を20mlとし、ジメチルアミンボランを直接添加した後、恒温水槽内で振とうして合成した。得られたD(+)-マンノース型ポリアリルアミンはジメチルアミンボラン由来のホウ素を1.0mol・l⁻¹塩酸で洗浄除去した後、純水およびメタノールで洗浄し、室温で減圧乾燥して暗所保存した。吸着材のD(+)-マンノース導入率は元素分析値のC/N値より算出した。また、比較のためD(+)-アラビノース型ポリアリルアミン等の8種類の糖型ポリアリルアミンについても同様の方法により合成した。合成実験に供した試薬はジメチルアミンボランなど一部の試薬を除いていずれも市販特級試薬を使用した。元素分析計はパーキンエルマー社製CHNS/O Analyzer 2400型を使用した。

2.2 吸着実験

吸着実験に供したホウ素溶液はホウ酸の100mmol・l⁻¹原液を適宜希釈して調製した。バッチ吸着実験は、50ml容三角フラスコに所定濃度のホウ素溶液25mlを入れ、所定量の吸着材を精秤して加え、希水酸化ナトリウム溶液または希塩酸を用いてpHを調整した後、恒温水槽内で所定時間振とうして吸着させた。カラム吸着実験は、室温下、下降流式で行った。内径5mm、管長100mmのガラス製カラムに所定量の吸着材を充填し、ペリスタ型ポンプを用いてホウ素溶液を送入し、処理液をフラクションコレクターで分画採取した。カラム吸着実験のホウ素濃度は排水基準値の約2倍の2.0mmol・l⁻¹とし、吸着帯のpHを一定に保つために0.1mol・l⁻¹塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液を用いた。バッチおよびカラム吸着実験にはD(+)-マンノース型ポリアリルアミンのほか、各種糖型ポリアリルアミン、および市販吸着材の中から既報⁷⁾により優れたホウ素吸着のpH依存性および吸着等温線を示したメチルグルカミン系ホウ素吸着材のアンバーライトIRA-743(粒径:0.39~0.49 mm)、ならびにポリアミン系陰イオン交換樹脂アンバーライトIRA-60E(粒径:0.36~0.46 mm)等の各塩酸塩型を使用した。供試薬はいずれも市販特級相当品を用いた。pHの測定は東亜ディーケーケー社製HM-5Sを使用した。ホウ素の分析はセイコーインスツルメント社製ICP分析装置SPS-1200AR型を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 D(+)-マンノース型ポリアリルアミンの合成

3.1.1 D(+)-マンノース添加量の影響

D(+)-マンノース型ポリアリルアミンの合成におよぼすD(+)-マンノースの添加量の影響について検討した。ポリアリルアミン1単位に対するD(+)-マンノースの添加モル比を0.25~1.5と変え、温度30℃、24時間で合成したときのD(+)-マンノース導入率をFig.2に示す。図より、D(+)-マンノースモル比0.25においてD(+)-マンノース導入率は26.8%であったが、同モル比1.0においては66.5%に達した。D(+)-マンノースモル比1.0~1.5においては、同モル比と共にD(+)-マンノース導入率がわずかに高くなる傾向が認められたが、同モル比1.5におけるD(+)-マンノース導入率は68.1%であり、ほぼ一定の値を示した。以上より、D(+)-マンノースの最適添加量はポリアリルアミン1単位に対してモル比1.0相当であると考えられる。

3.1.2 ジメチルアミンボラン添加量の影響

還元剤のジメチルアミンボランの最適添加量を調べるため、ポリアリルアミン1単位に対するジメチルアミンボランの添加モル比を0.25~2.0と変え、温度30℃、24時間で合成した結果をFig.3に示す。図より、D(+)-マンノース導入率は、ジメチルアミンボランモル比1.0において、66.5%と最も高くなるのがわかる。ジメチルアミンボランを等モル以上に添加すると逆にD(+)-マンノース導入率は低下し、同モル比2.0においてはD(+)-マンノース導入率は56.3%となった。以上より、ジメチルアミンボランの添加量はポリアリルアミンの1単位に対して等モル量が最適であり、過剰量の添加は極力避ける必要があることがわかった。

3.1.3 反応時間の影響

D(+)-マンノース型ポリアリルアミンの合成におよぼす反応時間の影響を調べた。ポリアリルアミン1単位に対して等モル量のD(+)-マンノースおよびジメチルアミンボランを加え、温度30

Fig.2 Effect of the amount of the D(+)-mannose on the yield point of the D(+)-mannose-type polyallylamine resin at 30 °C.

Feed mole ratio of dimethylamine-borane / polyallylamine=1.0, Shaking time:24hr

℃で合成したときの反応時間とD(+)-マンノース導入率の関係を Fig.4 に示す。同図より、D(+)-マンノース導入率は反応時間と共に高くなり、24時間で約66.5%に達し、以後はほぼ一定となった。このことより、D(+)-マンノース型ポリアリルアミンの合成における最適反応時間は24時間と考えられる。本実験においては、次の温度の効果も考慮して反応時間は24時間とした。

3.1.4 反応温度の影響

次に、D(+)-マンノース型ポリアリルアミンの合成におよぼす反応温度の影響を調べた。ポリアリルアミン1単位に対して等モル量のD(+)-マンノースおよびジメチルアミンボランを加え、24時間振とう合成したときの反応温度とD(+)-マンノース導入率の関係を Fig.5 に示した。同図より、反応温度20℃においてD(+)-マンノース導入率は54.9%であったが、30℃では66.5%に達し、さらに35℃以上では68.4~69.8%とほぼ一定になることがわかった。このことから、最適反応温度は35℃と考えられ、D(+)-マンノース型ポリアリルアミンの合成におよぼす温度の影響は極めて顕著であることがわかった。同図において、反応1時間後のD(+)-マンノース導入率は、温度50℃および60℃において各々54.4%および57.7%に達することから、温度50℃以上において短時間で合成する方法も有効と考えられる。しかしながら、反応温度20~40℃で得られた吸着材が白色または白黄色を帯びたものであるのに対して、温度50℃以上で得られた吸着材は黄色が濃くなる傾向を示した。このような外観上の変化は、水-メタノール(1:1)混合溶媒を用いて温度50℃以上で合成した場合にも明瞭に観察され、得られた吸着材は元素分析値のC/N値が高く、D(+)-マンノース導入率は75.6%と高い値を示したが、ホウ素吸着量は予想に反して著しく低い値を示した。母材のポリアリルアミンはメタノールに対して易可溶性であることから、温度効果も相まって母材または吸着材が化学的変成を受けた可能性を示唆している。温度の影響については、C/N値より算出したD(+)-マンノース

ス導入率による評価ではなく、直接的にホウ素の吸着量を求めて検討する必要がある。

以上の結果をもとに、D(+)-マンノースおよびジメチルアミンボランはポリアリルアミン1単位に対して各々等モル量を加え、温度は比較的穏和な条件の30℃とし、反応時間24時間で合成した吸着材を以下のホウ素吸着実験に供した。得られたD(+)-マンノース型ポリアリルアミンはわずかに黄白色を帯

Fig.4 Effect of the shaking time on the yield point of the D(+)-mannose-type polyallylamine resin at 30 °C. Feed mole ratio of D(+)-mannose / polyallylamine=1.0 Feed mole ratio of dimethylamine-borane / polyallylamine=1.0

Fig.3 Effect of the amount of the dimethylamine-borane on the yield point of the D(+)-mannose-type polyallylamine resin at 30 °C. Feed mole ratio of D(+)-mannose / polyallylamine=1.0 Shaking time:24hr

Fig.5 Effect of the temperature on the yield point of the D(+)-mannose-type polyallylamine resin. Feed mole ratio of D(+)-mannose/polyallylamine=1.0 Feed mole ratio of dimethylamine-borane / polyallylamine=1.0, Shaking time:24hr

びた吸湿性の粒状物であり、元素分析値より算出したD(+)-マンノース導入率は66.2%であった。

3.2 ホウ素のバッチ吸着処理

3.2.1 ホウ素の吸着速度

ホウ素 $10\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ および塩化カリウム $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の溶液 25ml にD(+)-マンノース型ポリアリルアミン 0.05g を添加し、温度 25°C で吸着させた時のホウ素吸着量の経時変化をFig.6に示す。同図には比較のために、母材のポリアリルアミンおよびアンバーライトIRA-743の測定結果も示してある。図より、D(+)-マンノース型ポリアリルアミンの場合、ホウ素吸着量は時間と共に増大し、約5時間で吸着平衡に到達すると共に、吸着量は $2.05\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-dry}$ に達した。アンバーライトIRA-743は吸着平衡時の吸着量は $0.66\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-dry}$ と低い、ほぼ類似の傾向を示した。D(+)-マンノース型ポリアリルアミンによるホウ素の吸着はO原子を配位原子する錯体の形成に起因すると考えられ¹¹⁻¹⁴、イオン交換吸着等と異なり、吸着速度は必ずしも速くない。D(+)-マンノース導入率が低い吸着材についても同様に吸着時間とホウ素吸着量の関係を調べた結果、D(+)-マンノース導入率48.6%の場合、わずかに吸着曲線の立ち上がりは早い、吸着平衡時間は約5時間とほとんど差がなかった。以後の実験においては、吸着時間は24時間とした。

3.2.2 ホウ素吸着のpH依存性

ホウ素 $2.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ および塩化カリウム $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の溶液 25ml にD(+)-マンノース型ポリアリルアミン 0.03g を添加し、ホウ素吸着のpH依存性を調べた。結果をFig.7に示す。図より、pH2からpH9.0の範囲ではpHが高くなるにつれてホウ素吸着量が高くなり、pH9.5以上では、ポリアリルアミンの第1アミン残基が遊離化して吸着材全体が強く疎水性を帯びるためホウ素吸着量は急激に低下し、pH12.5以上ではほとんど吸着しなくなった。ホウ酸の酸解離定数 pK は(1)式において $9.1^{15)}$

であるが(イオン強度 $\mu = 0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)、Fig.7に○印で示したホウ酸のオキソ酸陰イオンの分布曲線からも明らかなように、pH9以下の中性および弱酸性領域では主としてオキソ酸イオンとして、他方pH9以上の弱アルカリ性領域においては主としてオキソ酸陰イオンとして吸着除去されているものと考えられる。なお、塩化カリウム非共存下では、ポリアリルアミンの第1アミン残基に吸着した塩素イオンがホウ素の吸着に伴って溶離することから、ホウ素の吸着には、第一アミノ基による陰イオン交換も寄与している可能性が示唆された。

3.2.3 ホウ素の最大吸着量

D(+)-マンノース型ポリアリルアミン以下、9種類の糖型ポリアリルアミン、ポリアリルアミン、アンバーライトIRA-743およびアンバーライトIRA-60Eによるホウ素の最大吸着量について検討した。ホウ素 $10\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ および塩化カリウム $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の溶液 25ml に吸着材 0.05g を加え、温度 25°C 、24時間で吸着実験を行った時の最大吸着量をTable 1に示した。表より、ホウ素の最大吸着量はポリアリルアミンに導入された糖鎖の種類によって異なり、ヘキソースのD(+)-マンノース、D(+)-グルコース、D(+)-ガラクトース、およびペントースのD(+)-キシロース、D(+)-アラビノースの各糖型ポリアリルアミンは $2\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-dry}$ 前後のホウ素吸着量を示し、特にD(+)-アラビノースおよびD(+)-ガラクトース型の各ポリアリルアミンは各々 $2.34\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-dry}$ 、および $2.23\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-dry}$ と高い吸着量を示した。D(+)-マンノース型ポ

Fig.6 Effect of the shaking time on the adsorption of boron on the D(+)-mannose-type polyallylamine resin at 25°C .
●:D(+)-mannose-type polyallylamine
○:Amberlite IRA743
▲:Polyallylamine
Boron: $10\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, KCl: $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
pH8.43 ~ 8.51, Resin: 0.05g , Shaking time:24hr

Fig.7 Effect of pH on the adsorption of boron on the D(+)-mannose-type polyallylamine resin at 25°C .
●:D(+)-mannose-type polyallylamine
○: B(OH)_4^-
Boron: $2.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, KCl: $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
Resin: 0.03g , Shaking time:24hr

リアリルアミンの最大吸着量は $2.06\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{-dry}$ であり、粒径が異なるので直接的比較は困難であるが、メチルグルカミン系ホウ素吸着材のアンバーライトIRA-743の約3.6倍であつ

Table 1 Adsorption capacity of saccharide-type polyallylamine resin for boron at 25 °C.

Saccharide	B (mmol·g ⁻¹ -dry)
D(+)-Mannose	2.06
D(+)-Glucose	2.02
D(+)-Galactose	2.23
L(+)-Rhamnose	1.59
D(+)-Xylose	1.93
D(-)-Arabinose	2.34
D(+)-Lactose	1.46
D(+)-Maltose	1.03
D(+)-Galacturonic acid	1.25
Amberlite IRA-743	0.58
Polyallylamine	0.13
Amberlite IRA-60E	0.05

Boron: 10 mmol·l⁻¹, KCl: 0.1 mmol·l⁻¹

Resin: 0.05 g, pH: 7.78 ~ 8.82, Shaking: 24 hr

た。糖鎖の末端にメチル基を有するメチルペントースのL(+)-ラムノース型ポリアリルアミンや二糖型ポリアリルアミンはヘキソースおよびペントース型ポリアリルアミンより若干低い吸着量を示した。このようなホウ素最大吸着量の差異は、同一の合成条件下において糖鎖導入率が糖の種類によって各々異なることが主因の一つと考えられ、例えば、二糖のD(+)-マルトースの場合、導入率が26.3%と低いためにホウ素の最大吸着量が低いものと考えられる。しかし、D(+)-ガラクトースの導入率は57.1%と低いにもかかわらずホウ素最大吸着量はD(+)-マンノースよりも高いという結果も得られており、糖鎖とホウ素吸着量の関係は必ずしも明瞭ではない。なお、母材のポリアリルアミンおよびポリアミン型陰イオン交換材のアンバーライトIRA-60Eは吸着量が低いかまたはほとんど吸着しないことがわかった。

3.2.4 ホウ素の吸着等温線

ホウ素0.5~20.0 mmol·l⁻¹および塩化カリウム0.1 mol·l⁻¹の溶液25 ml にD(+)-マンノース型ポリアリルアミン0.1 gを添加し、温度25 °C、24時間で吸着実験を行った。吸着平衡時の液相中のホウ素濃度と吸着量を測定し、Freundlich型吸着実験式を用いて吸着等温線を求めた。結果を Fig.8 に示す。同図より、測定値に多少のばらつきはあるが、ホウ素の吸着平衡濃度0.0446~15 mmol·l⁻¹の範囲で比較的良好な直線関係が得られ、次の実験式(2)が得られた。

$$x \cdot m^{-1} = 0.904 \cdot C^{0.37} \quad (2)$$

ここで、 x はホウ素吸着量 (mmol·g⁻¹)、 m は吸着材重量 (g)、 C はホウ素吸着平衡濃度 (mmol·l⁻¹) である。

以上より、D(+)-マンノース型ポリアリルアミンによるホウ素の吸着はFreundlich型吸着であり、樹脂内部への吸収もホウ素吸着に寄与していることが示唆された。また、平衡濃度15 mmol·l⁻¹におけるホウ素吸着量は2.50 mmol·g⁻¹-dry に達した。

3.3 ホウ素のカラム吸着処理

3.3.1 ホウ素の破過曲線

D(+)-マンノース型ポリアリルアミン、アンバーライトIRA-743およびポリアリルアミンによるホウ素の動的吸着特性を明らか

Fig.8 Adsorption isotherm for boron on the D(+)-mannose type polyallylamine resin at 25 °C.Boron: 0.5 ~ 20 mmol·l⁻¹, KCl: 0.1 mol·l⁻¹
pH: 8.20 ~ 8.55, Resin: 0.1 g, Shaking: 24 hr **Fig.9** Breakthrough curves for boron on the D(+)-mannose type polyallylamine resin and N-methylglucamine type resin at room temperature.●: D(+)-mannose-type polyallylamine (0.21-0.45 mm)
○: Amberlite IRA743 (0.39-0.49 mm)
△: Polyallyl-amine (0.21-0.45 mm)
Boron: 2.0 mmol·l⁻¹, 0.1 mol·l⁻¹ NH₄Cl-NH₄OH
Resin: 1.50 ~ 1.80 ml, pH: 8.5

にするため、各吸着材1.50~1.80 ml を充填したカラムに、ホウ素2.0 mmol·l⁻¹ 溶液をSV(Space Velocity¹⁶⁾ 5.0 h⁻¹ で通液してカラム吸着実験を行った。ホウ素溶液のpHはD(+)-マンノース型ポリアリルアミンカラムと同様に、アンバーライトIRA-743カラムの場合も予備実験の結果および既報⁷⁾に基づいて

Fig.10 Elution curves for boron on D(+)-mannose-type polyallylamine resin at room temperature.

●:HCl:1.0 mol·l⁻¹, SV:5.0 h⁻¹
○:HCl:0.1 mol·l⁻¹, SV:10 h⁻¹

最適値の8.5に調節した。処理液量を吸着材容積で除した通液倍数と処理液中のホウ素濃度から吸脱着7回目の破過曲線を求めて Fig.9 に示した。D(+)-マンノース型ポリアリルアミンカラムの破過点(C/C₀=0.01)における通液倍数は311であり、アンバーライトIRA743カラムの95より3.3倍高いことがわかった。

3.3.2 カラムの再生

ホウ素を吸着したD(+)-マンノース型ポリアリルアミンカラムの溶離再生について検討した。上述の吸着実験に供したカラムに、溶離液として1.0mol·l⁻¹または0.1mol·l⁻¹の希塩酸をSV 5.0h⁻¹または10h⁻¹で通液したときの溶離液中のホウ素を分析し、溶離曲線を求めて Fig.10 に示した。D(+)-マンノース型ポリアリルアミンカラムの溶離再生に1.0mol·l⁻¹希塩酸を用いた結果、7回目の吸脱着において、吸着材容積の約5倍量を通液したときのホウ素溶離率は100.6%であり、ホウ素の濃縮比は最高275倍に達した。また、0.1mol·l⁻¹希塩酸の場合、吸着材容積の約10倍量でホウ素の溶離率は98.5%であり、SVが10h⁻¹と高いことも相まって、溶離曲線がブロードになり、濃縮比は108倍と低い値を示した。

4. 結論

ホウ素吸着材の開発および高品位のホウ素の回収が見込まれる吸脱着処理システムの開発を目的として、カチオン系高分子ポリアリルアミンにD(+)-マンノースなどの糖類を導入した糖型ポリアリルアミン吸着材の合成法を明らかにすると共に、得られた吸着材のホウ素吸着特性について検討した。

ジメチルアミンボランを還元剤とする還元的アルキル化反応によるD(+)-マンノース型ポリアリルアミンの合成条件を調べた結果、ポリアリルアミンに対するD(+)-マンノースおよびジメチルアミンボランの最適添加量はいずれも母材1単位に対して等モル量であった。最適反応時間および同反応温度は各々24時間、および35℃であり、反応温度が高いほど反応時間が短縮できる傾向にあった。

バッチ法によるホウ素吸着特性を調べた結果、吸着速度は市販のメチルグルカミン系ホウ素吸着材と同等であることがわかった。吸着のpH依存性を調べた結果、オキソ酸イオンとして溶存する弱酸性からpH9.5の範囲では、pHが高くなるにつれてホウ素吸着量は増加し、pH9.5以上では急激に低下した。最適吸着pHは8.5付近と考えられた。ホウ素の最大吸着量を求めた結果、D(+)-アラビノースおよびD(+)-ガラクトース型ポリアリルアミンのホウ素吸着量が最も高く、D(+)-マンノース型ポリアリルアミンのホウ素吸着量は最大2.06mmol·g⁻¹-dryであった。D(+)-マンノース型ポリアリルアミンによるホウ素の動的吸着特性を明らかにするため、カラム吸着実験を行って破過曲線を求めた結果、破過点はメチルグルカミン系ホウ素吸着材より約3.3倍高い値が得られた。吸着したホウ素は1.0~0.1mol·l⁻¹の希塩酸により容易に溶離し、濃縮比は最高275倍に達した。

(原稿受付 2002 年 1 月 7 日)

(原稿受理 2002 年 6 月 26 日)

参考文献

- 1) Harada, S. and Hasegawa, S. (1984) Homopolymerization of monoallyl ammonium salts with azo-initiators, *Makromol., Chem., Rapid Commun.*, **5**, 27-31.
- 2) 橋本武雄, 上田敏夫, 向井隆一, 長谷川作郎, 原田享 (1984) ポリアリルアミンの二, 三の誘導体の合成, *Polymer Preprints, Japan*, **33** (2), 310.
- 3) 上田敏夫, 佐藤良典, 原田享 (1988) 特許庁, 特公昭 63-29881.
- 4) 田中由紀, 井上勝利 (1996) EDTA 及び DTPA の官能基を修飾したポリアリルアミンによる金属の吸着, 分析化学討論会, 第 57 回, pp.178.
- 5) 甲斐田泰彦, 犬養吉成, 安田誠二 (1999) Polyallylamine (PAA) および糖型 PAA による半金属吸着, 水環境学会第 33 回年会, pp.200.
- 6) 早川智 (2001) 排水中のほう素回収リサイクルシステム, 表面技術協会, めっき部会 8 月例会, pp.1-9.
- 7) 安田誠二, 山内博利 (1987) キレート樹脂による天然ガス付随水からのホウ素の回収, 日本化学会誌, (4), 752-756.
- 8) 安田誠二, 犬養吉成, 大庭英樹 (1993) プロパンジオール系キレート樹脂によるホウ素, ゲルマニウム (IV) 及びテルル (VI) の吸着特性, 分析化学, **42**, 713-718.
- 9) 山下武広, 迎勝也, 境正志, 甲斐田泰彦, 犬養吉成, 安田誠二 (2000) ポリアリルアミン (PAA) 糖鎖誘導体の有害半金属の吸着特性, 日本化学会第 78 回年会, pp.161.
- 10) Inukai, Y., Kaida, Y. and Yasuda, S. (1997) Adsorption behavior Germanium (IV) on branched-saccharide Chitosan derivatives, *Analytical Sciences*, **13**, 221-224.
- 11) Ooi, K., Kanoh, H., Sonoda, A. and Hirotsu, T. (1996) Screening of adsorption for boron in brine. *J. of Ion Exchange*, **7** (3), 2-9.
- 12) Mitsumoto, M., Matsui, T. and Kondo, K. (1999) Adsorption mechanism of Boric acid on Chitosan resin modified by saccharides. *J. of Chemical Engineering of Japan*, **32** (2), 190-196.
- 13) Antikainen, P.J., Huttunen, E. (1973), Comparative study on the chelation of pentose with some inorganic oxy acids. *Suom. Kemistilehti B*, **46**, 184-190.
- 14) Yoshimura, K., Miyazaki, Y., Ota, F., Matsuoka, S., and Sakashita, H. (1998) Complexation of boric acid with the N-methyl-D-glucamine group in solution and in cross-linked polymer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94** (5), 683-689.
- 15) Ringbom, A. (1965) 錯形成反応, pp.269, 産業図書, 東京
- 16) 化学大辞典委員会 (1963) 化学大辞典, pp.10, 共立出版, 東京