低架橋度アニオン交換樹脂の金属イオン吸着性^{*1}

(昭和 45 年 7 月 8 日 受理)

江川 博明・佐 伯 宏^{*2}

キレート樹脂で金属イオンをキレート生成により吸着させる場合には、樹脂の架橋度が吸着性に大きな影響を与えるものと考えられる。本研究においてはこの点を明らかにするために、低架橋度のスチレン-ジビニルベンゼン球状共重合体をクロルメチル化した後、ポリエチレンポリアミンでアミノ化してアニオン交換樹脂を製造し、得られた樹脂の選択吸着性を検討した。吸着実験は各種金属イオンについてバッチ法で行なった。樹脂の架橋度は明らかに金属イオン吸着性に障害を与えることが見いだされ、低架橋度の樹脂が同じアミノ基導入量において高い金属イオン吸着量を示すことが認められた。これらの樹脂はアンミン錯塩を生成し易い金属イオンを選択的に吸着し、特に Au^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} に対し高い吸着性を示した。また、吸着される金属イオンも pH を調節することにより容易に分離できることおよびこれら金属イオンの吸着は他のイオンの存在にはほとんど影響されないことが明らかにされた。

1 緒 言

各種工場廃水および海水などから特定の金属イオンの分離回収および除去は化学工業における重要な課題と思われる。従来特定のイオンを選択的に吸着する樹脂の一つとして、キレート生成基を不溶性樹脂の中に導入した、キレート樹脂の製造に関する種々の報告¹⁻¹⁴⁾があり、現在球状のキレート樹脂としてイミノジ酢酸基を有する Dowex A-1 が市販されている。しかし、Dowex A-1 においても十分にすぐれた選択吸着性を有しているとはいえない。

著者の一人は先にポリエチレンポリアミン基を導入したアニオン交換繊維による金属イオン吸着性について報告¹⁵⁾し、キレート生成への立体障害が金属イオン吸着に大きな影響を与えることを

示し、またこのアニオン交換繊維が特定の金属イオンの分離回収に利用できることを述べた。引続き著者らは良好な選択吸着性樹脂の製造を目的として、一連の基礎的研究を行なってきた。ここに、キレート樹脂で金属イオンをキレート生成により吸着させる場合には、樹脂の架橋度が吸着性に大きな影響を与えるものと考えられるが、これに関する詳細な研究報告はみられない。

本研究では、樹脂内の架橋結合の程度がキレート生成による金属イオン吸着性に与える影響を明らかにするために、低架橋度スチレン-ジビニルベンゼン球状共重合体をクロルメチル化した後、ポリエチレンポリアミンでアミノ化して得られたアニオン交換樹脂の金属イオン選択吸着性を検討した。

2 実験方法

2・1 ポリエチレンポリアミン型アニオン交換樹脂の製造

通常の懸濁重合法により各種組成のスチレン (St)-ジビニルベンゼン (DVB) 球状共重合体 (モノマー 仕込比 DVB 0.5~7 容量 %^{*3}) を製造し、その 20~60 mesh 部分を分取し、無水塩化アルミニウムを触媒として、0~5°C でクロルメチルエーテルでクロルメチル化した¹⁶⁾。クロルメチル化は共重合体 15 g にクロルメチルエーテル 100 ml, テトラクロルエタン 15 ml, 無水塩化アルミニウム 20 g を用いて行なった。クロルメチル化後、元素分析により塩素含量を求めた結果、塩素含量は 23.5~24.5% であった。これは共重合体の芳香核に 1 個のクロルメチル基が導入されたとして計算した塩素含量にほぼ一致している。クロルメチル化共重合体にベンゼンを所定量加え、室温で一晩放置して、充分膨潤させた後、ポリエチレンポリアミンを所定濃度になるように加え (全量を 10 ml/g 共重合体とする)、密栓して 80~100°C で所定時間アミノ化する。アミノ化した樹脂はメタノール洗浄、塩酸洗浄を行なって、溶媒および未反応アミンを除去した後、OH 型にし既報の方法¹⁷⁾に準じてアニオン交換容量を測定した。ポリエチレンポリアミンとしてはシェル石油株式会社製の工業用ジエチレントリアミン (DTA), トリエチレンテトラミン (TTA),

*1 この報文を「選択吸着性樹脂に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Hiroaki EGAWA, Hiroshi SAEKI 熊本大学工学部: 熊本市黒髪町。

1) H. P. Gregor, M. Taifer, L. Citarel, E. I. Becker, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2834 (1952).

2) 北条舒正, 工化, 59, 631 (1956); 61, 778 (1958).

3) 小坂勇次郎, 清水明彦, 松本隆吉, 東洋曹達研究報告 2, No. 1 (1958).

4) L. D. Pennington, M. B. Williams, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 759 (1957).

5) L. R. Morris, R. A. Mock, C. A. Marshau, T. H. Howe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 377 (1959).

6) 大河原 信, 米田義章, 井本英二, 高分子化学, 17, 30 (1960).

7) K. Nakamura, M. Yanagita, *Sci papers I. P. C. R.*, 54, 143 (1960).

8) G. Schmuckler, *Talanta*, 12, 281 (1965).

9) R. Hering, *Z. Chem.*, 5, 29, 194, 402 (1965).

10) E. Blasius, B. Brozio, *Chelates Anal. Chem.*, 1, 49 (1967).

11) E. M. Vasil'eva, E. K. Podval'naya, O. P. Kolomeitsev, R. K. Gavurina, *Vysokomol. Soedin.*, Ser. A 9, 1499 (1967).

12) S. B. Savvin, O. P. Eliseeva, Yu. G. Rozovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 180, 374 (1968); *C. A.* 69, 36663 g (1968).

13) E. Blasius, E. Moeschter, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 236, 461 (1968).

14) W. Storck, G. Manecke, *Makromol. Chem.* 121, 129 (1969).

15) 江川博明, 工化, 68, 2499 (1965).

*3 市販の DVB は純度約 50% であるため、たとえば 1% DVB の場合は St 99 ml に市販 DVB 2 ml を加えた。共重合体の組成分析は行なわなかったが本報の目的には差支えないものと考えられる。

16) 本田雅健, 垣花秀武, 吉野論吉, “イオン交換樹脂”, 広川書店 (1955) p. 367.

17) 江川博明, 工化, 68, 1307 (1965).

テトラエチレンペンタミン (TPA) を用いた。それぞれ、ベンゼン溶液中アミンの濃度を 2~14% と変え、100°C、2 時間アミノ化することにより、アミノ基導入量の種々異なる樹脂 (アニオン交換容量 2~7 meq/g) を得ることができた。

2.2 試料金属塩溶液

実験は主にアンミン錯塩を生成し易い金属イオンについて行なった。一般に試薬 1 級の各硝酸塩を使用した。Hg²⁺ は塩化第二水銀を Au³⁺ は塩化金酸を使用した。また、吸着実験時の pH 変化を防ぐため緩衝液を使用した。あらかじめ調製した各緩衝液に金属塩を所定濃度となるように溶解して用いた。緩衝液としては pH 1~7 は Clark Lubs 緩衝液 (塩化カリウムおよびフタル酸水素カリウム使用) pH 7 以上は 0.25 mol/l 酢酸アンモニウム溶液に濃アンモニア水を加えて所定の pH に調製した緩衝液を用いた。イオン強度の異なる溶液を作る場合には、前記溶液に硝酸カリウムをそれぞれ 0.5 N、1 N となるように添加した。

2.3 金属イオン吸着量測定法

真空乾燥器中 50~60°C で十分乾燥した R-OH 型試料樹脂 0.25 g を精秤し、共栓付三角フラスコにとり 0.01 mol/l の金属塩溶液を 50 ml 加え、ときどきふりまぜながら室温で所定時間放置後 (パッチ法)、上澄液中の金属イオンを定量し、吸着前後の金属イオン量から吸着量を求めた。金属イオンの定量は Au³⁺ の他はすべてキレート滴定法により求めた。Au³⁺ の定量はヨウ化カリウムを加えて遊離するヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準液で滴定する方法により求めた。

3 実験結果と考察

3.1 金属イオン吸着性におよぼす架橋度の影響

前述したように金属イオンをキレート生成により樹脂に吸着させるためには樹脂内にキレートを生成するのに必要な空間が必要であると考えられる。樹脂の架橋度 (便宜上 DVB 仕込 % で比較する) が金属イオン吸着量におよぼす影響を検討した。実験結果の一例を図 1 に示す。本実験は各種架橋度の共重合体を TPA でアミノ化して得た樹脂を使用し、樹脂 0.5 g に対し 0.01 mol/l Cu²⁺ 溶液 (pH 6 緩衝液使用) を 100 ml 加え、96 時間後に上澄液を滴定して吸着量を求めたものである。同じアミノ基導入量 (アニオン交換容量で示す) においても架橋度が増加するにつれ

図 1 架橋度の影響

○—: 0.5% DVB, ●—: 1.5% DVB, □—: 3% DVB
●—: 7% DVB, ○—: TPA アミノ化樹脂

て明らかに吸着量の低下が認められ、とくに 7% DVB の樹脂はほとんど吸着しない。すなわち樹脂内架橋結合が予想したように金属イオン吸着に対し明らかに立体障害となることが明らかになった。この点から考慮すれば共重合体の DVB 含量をできるだけ低くすることが望ましいが樹脂の機械的強度、耐久性等を考えると 1~1.5% DVB から得られる樹脂が適当と考えられる。

3.2 導入アミノ基の影響

アミノ化に用いるポリエチレンポリアミンの違いによって、得られた樹脂の金属イオン吸着性に差が生ずるか否かを検討するために、DTA, TTA, TPA でアミノ化した樹脂を使用し、pH を変化させて Cu²⁺ の吸着量を求めた。結果を図 2 に示す。試料樹脂は 1% DVB から得られたもので、それぞれの pH 値は吸着後の値を示した。図 2 では高級アミンの方が幾分大きい吸着量を示しているがこれは交換容量の違いによって生じたものと考えられ導入アミノ基の種類による影響は明らかでない。pH 3~7 の間 pH の上昇に伴ない吸着量が増加しているのは、キレート生成による吸着を示し、アルカリ性側で吸着量の低下が認められるのは緩衝液に使用したアンモニアによる錯生成が競争的に起こっているためと考えられる。

図 2 導入アミノ基の影響

●—: TPA アミノ化樹脂 7.24 meq/g
○—: TTA アミノ化樹脂 6.94 meq/g
□—: DTA アミノ化樹脂 6.62 meq/g

3.3 各種金属イオンの吸着

本樹脂の各種金属イオンに対する選択吸着性について、主にアンミン錯塩を生成し易い金属イオンを中心に、これら金属イオンの吸着におよぼす pH の影響および共存イオンの影響などを検討した。パッチ法における吸着平衡時間を求めるために Cu²⁺, Hg²⁺, Zn²⁺ について吸着速度を求めた。結果を図 3, 4 に示す。Cu²⁺ の場合は、各種架橋度の樹脂を使用したもので、この結果からも架橋度が吸着量におよぼす影響が明らかである。また吸着速度も架橋度の低くなるにしたがって、わずかではあるが大きいことが認められた。室温 96 時間放置でまだ完全に吸着平衡には達していないが、以後の実験は 96 時間後の吸着量を求めて検討した。Hg²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Th⁴⁺ について吸着におよぼす pH の影響を検討した結果を図 5 に示す。pH は吸着量測定後の値である。ほとんどの金属イオンは前述の緩衝液を使用して 0.01 mol/l 溶液を調製したが pH 2 以下の Hg²⁺ 溶液は HgCl₃⁻ の生成を抑えるために 0.1~0.5 N

図3 Cu^{2+} 吸着速度

TPA アミノ化樹脂, 0.01 mol/l $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ pH 6.2
 —○—: 0.5% DVB, 6.41 meq/g —●—: 1% DVB, 6.33 meq/g
 —●—: 1.5% DVB, 6.36 meq/g —○—: 2.0% DVB, 6.31 meq/g

図4 Hg^{2+} , Zn^{2+} 吸着速度

0.5% DVB 共重合体, TTA アミノ化樹脂 5.52 meq/g
 —●—: 0.01 mol/l HgCl_2 pH 2.6
 —○—: 0.01 mol/l $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ pH 6.6

図5 各種金属イオンの吸着

1% DVB 共重合体, TTA アミノ化樹脂 6.50 meq/g
 0.01 mol/l 各金属塩溶液

硝酸に塩化第二水銀を溶解したものを用いた。樹脂に対する金属イオン添加量はすべての場合約 2 mmol/g である。本樹脂は $\text{O}^- < \text{N}$ 配位の金属イオンだけを選択的に吸着し、 $\text{O}^- > \text{N}$ の金属イオンである Mg^{2+} , Sr^{2+} , Th^{4+} などはまったく吸着しない。 $\text{O}^- < \text{N}$ 配位の金属イオンの吸着性は TTA のキレート生成定数の

順位と同じ傾向を示し、これら金属イオンの中でも Hg^{2+} , Cu^{2+} に対し特に大きい吸着性が認められた。また、各金属イオンとも pH により吸着性にかなりの差が見いだされた。したがって適当な条件を選択することにより、 Hg^{2+} と Cu^{2+} と Mn^{2+} および Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} 中の 1 種は、相互に分離可能と考えられる。たとえば、 Hg^{2+} と Cu^{2+} は pH 1~2 において、 Cu^{2+} と Ni^{2+} , Zn^{2+} などは pH 3~4 において分離できるものとする。さらに吸着された金属イオンの溶離は 1 N 程度の鉱酸によって可能である。 Au^{3+} の場合は塩化金酸の 0.005 mol/l 溶液 (Clark Lubs 緩衝液使用) 50 ml に試料樹脂 0.125 g を浸漬し 96 時間後に吸着量を求めた結果を図 6 に示す。低 pH では 1% DVB および 7% DVB 共重合体から得られた樹脂ともに非常に良好な吸着性を示しているが、これは緩衝液に用いた塩酸、塩化カリウムのために AuCl_4^- の形成が容易となり、アニオン交換による吸着が関与しているものと考えられる。pH 2.5 以上の緩衝液中から、7% DVB より得た樹脂がほとんど吸着性を示さないのはこの溶液中で錯アニオンの形成が少なく、また樹脂内キレート生成による吸着も困難なためと考えられ、これに対し、1% DVB より得た樹脂の吸着性の低下が小さいのはキレート生成による吸着が起こっているものと考えられる。この結果からも、樹脂の架橋度がキレート生成による吸着に大きな影響を与えることが明らかである。

図6 Au^{3+} の吸着

TTA のアミノ化樹脂
 —○—: 1% DVB, 6.51 meq/g —●—: 7% DVB 6.43 meq/g

図7 共存イオンの影響

—○—: イオン強度 0.05~0.1 = α^* —○—: イオン強度 $\alpha+0.5$
 —●—: イオン強度 $\alpha+1.0$

* 各緩衝液中 0.01 mol/l 金属塩溶液のイオン強度を α とする。

3.4 共存イオンの影響

$O^- < N$ 配位の金属イオンの吸着が共存イオンによって与えられる影響を検討するために、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} について各緩衝液を使用した 0.01 mol/l 溶液に硝酸カリウムをそれぞれ 0.5 N 、 1 N となるように添加したイオン強度の異なる溶液からの吸着実験を行なった。結果を図7に示す。共存イオンとしては K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 、フタル酸水素イオンなどが含まれている。樹脂は 1% DVB 共重合体を TTA でアミノ化したアニオン交換容量 6.63 meq/g のものを用いた。 Cu^{2+} においてわずかに共存イオンの影響が認められたが、 Zn^{2+} ではほとんど認められなかった。すなわち、本樹脂の $O^- < N$ 配位金属イオンに対する選択吸着性は非常に良

好であることが見いだされた。以上の結果より、キレート生成による金属イオンの吸着は樹脂内の架橋結合の度合に大きく影響されることが明らかになり低架橋度の樹脂が高い吸着量を示すことが認められた。また、ポリエチレンポリアミノ基を導入した低架橋度のアニオン交換樹脂はアンミン錯塩を生成し易い金属イオンの選択的分離回収に利用の可能性が見いだされた。しかし、このように低架橋度のゲル型樹脂は水中において膨潤が著しく機械的強度が小さいので、リサイクルを主体とした工業的利用にはその耐久性に問題がある。

(昭和 41 年 4 月 2 日、日本化学会第 19 年会講演)

色素による減感作用に対する乳剤の銀イオン濃度の影響^{*1,2}

(昭和 45 年 9 月 28 日 受理)

谷 忠 昭^{*3}

1 緒 言

色素による減感作用は、分光増感、強色増感などに関係する、きわめて重要な現象である¹⁻³⁾。著者は既報にて、色素の減感に「電子受容体型減感」と「ハロゲン受容体型減感」の二つがあることを示した^{1,4-6)}。本報告では、この二つの種類の減感が乳剤の銀イオン濃度にどのように依存するかを調べた。

2 実 験

電子受容体型減感を示す色素としてフェノサフラニンを⁴⁻⁶⁾、またハロゲン受容体型減感を示す色素として 9-メチルチアカルボシアニンを⁴⁻⁶⁾を用いた。

用いた乳剤は通常の Single jet 法による多分散純臭化銀乳剤であり、化学増感はしていない。乳剤の pAg は硝酸銀水溶液あるいは臭化カリウム水溶液を適宜加えて調製した。上記の乳剤にフェノサフラニン ($0.9 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) 水溶液あるいは、9-メチルチアカルボシアニン (0.05%) メタノール溶液を加え、透明フィルム・ベース上に $3 \sim 5 \mu$ の膜厚で塗布した。

露光はタングステン標準電球 (1000 W 、色温度 2854°K) で 10 秒間行なった。臭化銀のみが光を吸収するように青フィルターを用い、連続ウェッジを通して露光した。露光したフィルムは、 20°C 、10 分間表面現像と内部現像を行なった。表面現像は James らの処方による⁷⁾ メトール・アスコルビン酸現像薬を、また内部現像はこれに 3 g/l のチオ硫酸ソーダを加えたものを用いた。漂白液は下記の処方のものを用いた⁸⁾。

(漂白液)	赤血塩	3.0 g
	フェノサフラニン	12.5 mg
	水	1 l

写真濃度は当社製自記濃度計で測定した。写真感度は、カブリ + 0.1 の写真濃度を与えるに要する露光量 $E_{0.1}$ (CMS) の逆数で表現した。

図 1 乳剤の pAg とフェノサフラニンによる表面感度の減感
フェノサフラニン ($0.9 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) 水溶液, $1 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 乳剤

*1 この報文を「写真の感光機構に関する研究 (第 43 報)」とする。

*2 前報 (第 44 報), 谷, 電化, 39, 223 (1971)。

*3 Tadaaki TANI 富士写真フィルム (株) 足柄研究所: 神奈川県足柄上郡南足柄町中沼。

1) T. Tani, *Phot. Sci. Eng.*, 14, 237 (1970)。

2) W. West, B. H. Carroll, in "The Theory of the Photographic Process (Third Edition)", C. E. K. Mees, T. H. James, eds., Macmillan, New York (1966), p. 233~277。

3) S. Dähne, *Z. wiss. Phot.*, 59, 113 (1966)。

4) 谷 忠昭, 上田博造, 工化, 72, 1446 (1969)。

5) 谷 忠昭, 工化, 72, 1965, 1970, 1973 (1969)。

6) 谷 忠昭, 工化, 73, 129, 1650 (1970)。

7) T. H. James, W. Vanselow, R. F. Quirk, *PSA Journal*, 14, 349 (1948)。

8) E. A. Sutherns, *J. Phot. Sci.*, 9, 217 (1962); G. W. W. Stevens, *ibid.*, 9: 322 (1961); E. Moisar, S. Wagner, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 67: 356 (1963)。