— 論 文 —

(日本化学会誌, 1981, (8), p. 1279~1282)

© 1981 The Chemical Society of Japan

含リンノボラック型樹脂を基体とする陰イオン交換樹脂の合成と陰イオンの選択的吸着¹⁾²⁾

(1980 年 12 月 16 日 受理)

盛 秀 彦*・藤 村 義 和・武 上 善 信**

ホスホン酸ジフェニル-ホルマリン樹脂 (DPP 樹脂) を基体とし、アミノ基を交換基とする陰イオン交換樹脂を合成し、その性質および陰イオン選択性を調べた。

本交換樹脂は DPP 樹脂をクロロメチル化し、つづいてアミノ化することで容易に得られた。弱塩基型の樹脂で pH 2~6 の領域でイオン交換が可能である。アミノ化条件で変動するが、その交換容量は 0.50~1.35 meq/g-R (乾燥樹脂) であった。交換速度は速く、約 15 分で交換平衡に達し、通液性も良好であった。

本交換樹脂は CrO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} および WO_4^{2-} イオンを選択的に吸着し、 SO_4^{2-} 、 Br^- イオンなどは吸着しない。 Cr(VI) 、 Mo(VI) および W(VI) の除去あるいは濃縮回収に効果的で、 10^{-3} ppm を含む Cr(VI) の希薄溶液からの Cr(VI) の回収率は約 96 wt% であった。また、 Cr(VI) と Mo(VI) の分離が 0.3 wt% H_2O_2 -1.5 mol/l H_2SO_4 溶液および 0.5 mol/l 水酸化ナトリウム溶液を用いて可能であった。

1 緒 言

著者らはこれまでホスホン酸ジフェニル (以下 DPP と略記する) とアルデヒドとから得られた含リンノボラック型樹脂 (以下 DPP 樹脂と略記する)³⁾ を基体とする陽イオン交換樹脂がスチレン-ジビニルベンゼン重合体あるいは縮合型のフェノール性樹脂を基体とする市販のそれとくらべて、金属イオンの選択性に関していくつかのすぐれた特色をもつことを報告した²⁾⁴⁾⁵⁾。とくに 2 価金属イオンとの分離が困難とされていた Pb^{2+} イオンが、どちらも比較的低い濃度の塩酸-アセトン分離液で分離できること、および Cu^{2+} イオンを Cd^{2+} イオンよりさきに溶出分離できることなどの特徴が認められた。今回は DPP 樹脂をクロロメチル化し、つづいてアミノ化して得た陰イオン交換樹脂の陰イオン選択性を調べた。本交換樹脂は弱塩基型に属し、最高 1.35 meq/g-R の交換容量をもち、通液性にもすぐれ、 CrO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} および WO_4^{2-} イオンに対して選択性をもつことが認められた。

一般に陰イオン交換樹脂の基体はスチレン-ジビニルベンゼン重合体であり、縮合型のフェノール性樹脂を基体とする交換樹脂には Amberlit IR-4 B, Doullite A-4 などがあるが、その合成

法の詳細は明らかではない⁶⁾。DPP 樹脂の性質はフェノール樹脂のそれと類似する点がみられるが³⁾、フェノール樹脂のクロロメチル化が樹脂の分解をとまなうのに対して、DPP 樹脂の場合はスチレン-ジビニルベンゼン重合体のクロロメチル化とはほぼ同じ条件でクロロメチル化が可能であった。また、これまで Cr(VI) の吸着剤としては活性炭⁷⁾、酸化ジルコニウム系⁸⁾、シリカ-チタン酸系⁹⁾などが良好な吸着能を示すことが報告されているが、いずれも無機系吸着剤である。

本報ではクロロメチル基を導入した DPP 樹脂のアミノ化で弱塩基型樹脂ができる機構の解明と、 CrO_4^{2-} と MoO_4^{2-} との分離あるいは希薄溶液から Cr(VI) の濃縮回収などについて新しい知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 DFA 樹脂の合成

陰イオン交換樹脂の基体となる DPP 樹脂の合成は既報³⁾に準じて行なった。すなわち DPP とホルマリンとの縮合物を 40°C 以下でかきまぜると、アセトン可溶の初期縮合物が得られる。これを温浴上で加温すると縮重合が進みアセトン不溶性の樹脂が得られる。本樹脂をアセトンに浸しておくと、粉末状の樹脂が得られる。この樹脂の 32~65 メッシュの部分を取り、クロロメチル化つづいてアミノ化を行なった。湿気を絶ったフラスコ中に樹脂を 15 g とクロロメチル=メチル=エーテル 25 cm³ を加え、常温で 30

中部工業大学工業化学科, 487 春日井市松本町

** 京都大学工学部石油化学教室, 606 京都市左京区吉田

1) この報文を“ホスホン酸ジフェニルの性質と反応性に関する研究 (第 9 報)”とする。

2) 前報 (第 8 報), 盛 秀彦, 藤村義和, 武上善信, 日化, 1981, 619.

3) 盛 秀彦, 藤村義和, 武上善信, 日化, 1978, 1281.

4) 盛 秀彦, 藤村義和, 武上善信, 日化, 1980, 338.

5) H. Mori, Y. Fujimura, Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 927(1981).

6) 吉野諭吉, 垣花秀武, 本田雅健, “イオン交換樹脂”, 広川書店 (1968) p. 363.

7) 吉田久良, 亀川克美, 有田静児, 日化, 1976, 1596.

8) N. J. Singh, S. N. Tandon, *Talanta*, 24, 459(1977).

9) 金子正治, 塚本恵三, 井本文夫, 日化, 1979, 1250.

分放置し樹脂を膨潤させる。無水塩化アルミニウム 25g を約 30 分間で加え、さらに 1 時間かきまぜる。反応後水中にあげ樹脂を分離する。アセトン洗浄後黄色樹脂を得た (14g)。つづいてクロロメチル化樹脂をアセトン中で膨潤させ、これにトリメチルアミンガスを 2 時間通気し、アミノ化反応を行なった。水およびアセトンで洗浄後風乾させ、橙色樹脂を得た。このように合成したものを以下 DFA 樹脂と呼ぶことにする。

2.2 交換容量の測定

乾燥 DFA 樹脂約 6g を精秤し、水を用いてカラムに移し、1.0mol/l 水酸化ナトリウム溶液を 0.5cm³/min で通液する。つぎに純水で十分に洗浄したのち、5 wt% 塩化ナトリウム溶液を同じ流量で通液し、溶出液の全容を一定にしたのち、溶出した水酸化物イオンを定量し強塩基型交換容量を求めた。つづいて 0.20 mol/l 塩酸溶液 200cm³ を 0.5cm³/min で流し、溶出液を集め、さらに純水でカラム内を洗浄した洗液と合わせて全容を 500cm³ とした。うち 25cm³ をとり 0.10mol/l 水酸化ナトリウムで滴定し、消費された塩酸量から弱塩基型交換容量を求めた。

2.3 カラムによる陰イオンの吸着と溶離

約 5g の乾燥樹脂を水を用いてカラム (φ 8×250mm) につめ、0.10mol/l 塩酸溶液を通液したのち、純水でカラム内を十分に洗浄した。つぎに陰イオンを吸着させて、各種濃度の塩酸溶液あるいは水酸化ナトリウム溶液を 2.0cm³/min の速度を通して、陰イオンを溶出させた。初流液の 10cm³ はすて、つぎの溶出液から 25cm³ ずつ分取し、濃度は mmol/25cm³ で示した。

2.4 各イオンの定量および試薬

SO₄²⁻、Br⁻、MoO₄²⁻、WO₄²⁻ および CrO₄²⁻ などのイオン溶液は市販特級品のカリウム塩を水に溶解して調製し、その濃度は常法に準じて定めた。樹脂の製造に用いた試薬はすべて市販の一般試薬であった。pH の調節には Britton-Robinson 万能緩衝液を用いた。

3 結果および考察

3.1 DFA 樹脂の合成と性質

DPP とホルマリンとから得られた縮合型の DPP 樹脂に無水塩化アルミニウム存在下クロロメチル=メチル=エーテルを反応させて、クロロメチル基を導入した。塩素含有量 4.59%，リン含有量 8.12% でおおよそ DPP 2 個あたり 1 個のクロロメチル基の入った樹脂となる。なお、触媒なしで DPP 樹脂とクロロメチル=メチル=エーテルとを 50~60°C で 1 時間加熱還流することでクロロメチル基の導入は可能であったが、この場合塩素含有量は 2.49% であった。

クロロメチル化物にトリメチルアミンガスを通ずると、弱塩基型の陰イオン交換樹脂が得られた。窒素含有率は 1.52% で、ほぼクロロメチル化物中の塩素含有量に相当するだけ窒素が導入されたことになる。2.2 に述べた交換容量測定法によると、本交換樹脂の交換容量は強塩基型に相当する部分が 0.05 meq/g-R、弱塩基型に相当する部分が 1.30 meq/g-R で、その総交換容量は 1.35 meq/g-R となる。アミノ化時の接触溶媒はニトロベンゼン、ベンゼン、アセトンおよび水を用いたが、いずれの場合も生成するのは弱塩基型の樹脂であった。アセトンを用いたとき、もっとも高い交換容量を示し、ついで水、ベンゼン、ニトロベンゼンの順に減少した。アミノ化の反応開始と同時に、溶媒系内に塩化メ

Table 1 Syntheses of the DFA resin

Amination agent	Conditions	Capacity (meq/g-R)	Specific gravity
	Solvent		
(CH ₃) ₃ N(Gas)	Propanone	1.35	1.25
	Water	0.67	1.25
	Benzene	0.46	1.25
	Nitrobenzene	0.45	1.25
(CH ₃) ₂ NH(Gas)	Propanone	1.13	1.25
CH ₃ NH ₂	Propanone	0.53	1.25
(CH ₃) ₃ N(Aq.)		0.51	1.25
(CH ₃) ₂ NH(Aq.)		0.45	1.25
CH ₃ NH ₂ (Aq.)		0.46	1.25

Fig. 1 Effect of pH on adsorption of chromate, molybdate and tungstate ions

○ : Cr(VI), ○● : Mo(VI), ● : W(VI)
Resin weight : 300mg, Concentration of Cr(VI), Mo(VI) and W(VI) : 1mg/100cm³, Stirring time : 20min

チルが生成し、その量は反応時間とともに増加することが認められた¹⁰⁾¹¹⁾。このことはクロロメチル化樹脂にトリメチルアミンガスが接触すると、樹脂中の塩素とアミン中のメチル基とから塩化メチルが生成することを示し、この脱塩化メチルのため樹脂への第四級アミノ基の導入は困難となり、弱塩基型樹脂が生成するものと考えられる。

表 1 にはモノ、ジ、およびトリメチルアミンガスおよびその水溶液で処理して得られたアミノ化樹脂の性質を示した。アセトン溶媒中にトリメチルアミンガスを通じて得られたアミノ化樹脂の交換容量がもっとも大きく、ついでジメチルアミンガス処理で、その他の条件下で処理したアミノ化樹脂の交換容量は小さく、第三級アミンガス処理の場合の約半分であった。いずれも pH 2~6 の領域でイオン交換能力をもち、CrO₄²⁻、MoO₄²⁻ および WO₄²⁻ イオンを選択的に吸着することが認められた。以下調製法として 2.1 で述べたように交換容量の大きいトリメチルアミンガスを反応させた樹脂を用い、前出の陰イオンの分離および CrO₄²⁻ イオ

- 10) 日本分析化学会編, “分析化学便覧”, 丸善 (1971) p. 463.
- 11) アセトンを溶媒に用いたときの反応で、塩化メチル量は反応開始時から約 1 時間にかけて増加し、以後一定値となるが、アセトンを含むつぎのトラップ中にも塩化メチル量が確認され、系外に塩化メチルが放出している。

Fig. 2 Adsorption of chromate ion as a function of time

Resin weight : 300mg, Concentration of Cr(VI)
1mg/100cm³, pH : 4.5, Temp.: about 25°C

Table 2 Adsorption of Cr(VI), Mo(VI) and W(VI)
from various media

Sample solutions ^{a)}	Amount of adsorption (wt%)		
	Cr(VI)	Mo(VI)	W(VI)
HCl (mol/l)			
4.0	81.3	0	22.4
2.0	81.6	0	32.4
1.0	87.5	0	42.1
0.1	88.0	60.0	93.0
0.01	100	98.0	100
Buffer soln.			
2.8	100	100	100
4.0	100	100	100
5.8	100	100	100
6.8	96.5	54.3	50.0
8.1	16.6	10.0	20.5
NaOH(mol/l)			
0.5	0	0	0

a) Each concentration of Cr(VI), Mo(VI) and W(VI)
is 20mg/l.

ンの濃縮回収について調べた。

3.2 CrO₄²⁻, MoO₄²⁻ および WO₄²⁻ の吸着

DFA樹脂に対する SO₄²⁻, Br⁻, CrO₄²⁻, MoO₄²⁻ および WO₄²⁻ イオンの吸着をバッチ法で初期 pH 0~9 の範囲で変化させて測定し、結果を図 1 に示した。SO₄²⁻ および Br⁻ イオンは吸着されないが、Cr(VI), Mo(VI) および W(VI) は pH 2~6 の範囲で 100wt% 吸着することが認められた。吸着速度は速く、Cr(VI) を用いて測定した結果を図 2 に示した (約 10~15 分)。また、Cr(VI), Mo(VI) および W(VI) を含む 0.01~4.0mol/l 塩酸溶液、pH 2.8~8.1 の各種緩衝溶液および 0.5mol/l 水酸化ナトリウム溶液をカラムに通じて各イオンの吸着挙動を調べ、表 2 に示した。

バッチ法の結果と同じく、吸着に最適な pH 範囲は 2~6 であった。しかしながら、Cr(VI) は 4mol/l 塩酸溶液中でも 81.3 wt% の吸着率を示し、Mo(VI) (ほぼ 0wt%) および W(VI) (30.0wt%) の吸着挙動と相違することが認められた。この結果は高濃度の酸溶液中に存在する Cr(VI) の除去ができることを示すと同時に、Cr(VI) と Mo(VI) の相互分離ができることを示している。

3.3 Cr(VI) と Mo(VI) の分離

2.0mol/l 塩酸溶液に Cr(VI) と Mo(VI) とを 5mg ずつ添加

Fig. 3 Elution curves for chromate and molybdate ions

Column : 8φ×250mm, Flow rate : 2.0cm³/min,
DFA resin : 32 to 65 mesh

Table 3 Recovery of chromate ion from the dilute
solution by column method

Sample		Recovery of Cr(VI)	
Concn. of Cr(VI) (mg/l)	Volume (l)	mg/200cm ³ a)	(%)
10 ⁻⁸	80	0.077	96.3
10 ⁻²	10	0.099	99.0
10 ⁻¹	5	0.49	98.0
1	1	0.98	98.0

a) 0.50mol/l NaOH solution.

した試料溶液 100cm³ をカラムに通じて、さらに同濃度の塩酸溶液でカラムを洗浄し溶出液 250cm³ を集めた。その中の Cr(VI) および Mo(VI) の溶出率は 18.5wt% および 100wt% であり、Mo(VI) と混在する Cr(VI) の 81.5wt% が除去されることが認められた。つぎに、両イオンをそれぞれ 5mg ずつ含む溶液 (pH 3~4) をカラムに通じて吸着させておき、2~4mol/l 塩酸溶液あるいは 0.5mol/l 水酸化ナトリウム溶液を通じて溶離を試みた。後者の溶離液では両イオンともその添加量の 100wt% が溶離したが、前者の溶離液では Mo(VI) で 1.0wt% 溶離し Cr(VI) は溶出しなかった。

そこで、いったん樹脂に捕捉された両イオンの溶離について種々の酸溶離液で調べたところ、0.3wt% H₂O₂-1.5mol/l H₂SO₄ 溶液を用いると、Mo(VI) のみを溶離し、Cr(VI) は溶離されないことが見いだされた。樹脂に吸着した Cr(VI) と Mo(VI) の分離を行ない、その溶出曲線を図 3 に示した。W(VI) に関しては、Cr(VI) あるいは Mo(VI) いずれのイオンとも分離できなかった。Cr(VI)-Mo(VI)-W(VI) 系の相互分離は困難であるが、これらのイオンのそれぞれの濃縮回収については十分有効である。

つぎに、公害関係で問題視されている 6 価クロムの除去あるいは、微量有用資源の回収などの観点から Cr(VI) の濃縮回収について検討した。

3.4 Cr(VI) の濃縮回収

0.001, 0.01, 0.1 および 1.0ppm の Cr(VI) を含む希薄溶液をそれぞれカラムに流し、吸着した Cr(VI) を 0.50mol/l 水酸化ナトリウム溶液で溶離回収した。その条件と結果を表 3 に示した。図 3 に示した Cr(VI) の溶出曲線からわかるように、吸着し

た Cr(VI) は水酸化ナトリウム溶離液 200cm³ を通液することでほぼ完全に溶離回収される (回収率 98.9wt%)。また、溶出液 100cm³ 中でも Cr(VI) の回収率は 82.8wt% に達する。

そこで、溶離開始後 200cm³ の溶出液をとり、その中の Cr(VI) 量を調べたところ、10⁻³ppm の Cr(VI) 溶液の場合、約 400 倍に濃縮されることが認められた。また、100cm³ の溶出液をとると約 600 倍に濃縮され、本樹脂が微量クロムの除去あるいは濃縮回収に有効であることを示した。

4 ま と め

DFA 樹脂は縮合型の DPP 樹脂のクロロメチル化物をアミノ化することによって合成される。とくに、アミノ化がモノー、ジーおよびトリメチルアミンのガス体およびその水溶液で行なえ、ア

ミノ基の導入がきわめて簡便であるのを特徴とする。本交換樹脂は弱塩基型に属し、とくに、CrO₄²⁻、MoO₄²⁻ および WO₄²⁻ イオンに対する選択性が認められ、Cr(VI) と Mo(VI) の分離、微量 Cr(VI) の濃縮などに有効であることが認められた。著者らがさきに報告¹²⁾した DPP-プロピオンアルデヒド硬化樹脂に対する Cr(VI) の選択性と比較すると、DFA 樹脂は 2~6 の広い pH 領域で Cr(VI) を吸着できること、さらに DFA 樹脂は 20% 水酸化ナトリウム溶液中に 24 時間浸漬しても交換容量は変化せず耐アルカリ性に富むため、水酸化ナトリウムで吸着 Cr(VI) を溶離できることなどの利点が認められた。

- 12) H. Mori, Y. Fujimura, Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 2120(1979).

Preparation of Anion Exchanger Based on Phosphorus-Containing Resin and Its Selective Adsorption for Anions†

Hidehiko MORI*, Yoshikazu FUJIMURA and Yoshinobu TAKEGAMI**

*Department of Industrial Chemistry, Chubu Institute of Technology;
Matsumoto, Kasugai-shi 487 Japan*

*** Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University; Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

The weak basic anion exchange resin was prepared by the chloromethylation of diphenyl phosphonate-formaldehyde condensation resin, followed by the amination of the chloromethyl group. The ion exchange capacity of the dry resin was in the range of 0.50 to 1.35 meq/g, depending on the conditions of the amination. The optimum pH range for ion exchange was between 2.0 and 6.0 and the time to reach an equilibrium state was 10 to 15 min. This resin showed selective adsorption for CrO₄²⁻, MoO₄²⁻ and WO₄²⁻ ions. Cr(VI), Mo(VI) and W(VI) adsorbed on the resin could be completely eluted with 0.5 mol/l NaOH solution. Using an acid solution as an eluent agent, only Mo(VI) could be stripped with 0.3 wt% H₂O₂-1.5 mol/l H₂SO₄ solution. The separation of Cr(VI) and Mo(VI) and the recovery of Cr(VI) from the dilute solution (10⁻³ppm) were also investigated.

† Studies on Property and Reactivity of Diphenyl Phosphonate. IX.