

金属を捕捉するキレート樹脂の研究 (1)

斎藤 満里子*

Studies on Chelating Resin Collecting Metals (1)

Mariko Saitoh

緒言

従来のイオン交換樹脂はイオン結合によって金属イオンを吸着するもので、特定の金属に対する選択性は大きいとは言えない。一方、キレート樹脂は、分析化学で用いられる高選択性を有するキレート試薬を高分子担体中に化学結合させて導入するというアイデアに基づいて開発されたものである。そのキレート基は負電荷または共有結合電子対で金属イオンに配位し、金属イオンに固有な配位数とのくみあわせで安定なキレート環をつくるため、イオン交換樹脂に比べて選択性に大きな差がみられる。

この高い選択性により、多量の共存イオンに妨害されずに、微量の金属イオンを捕集することができる。また、吸着限界濃度が低いこと、吸着金属を少量の無機酸で脱着できること、省エネルギー的であること、などの特徴をもっている。したがって、近年、廃水処理、高価な金属の捕集、化学薬品の精製などさまざまな分野で着実な発展を遂げている。

本研究で合成したアミドキシム型キレート樹脂は、海水ウラン採取吸着剤として有望である。

* 本学講師 化学

海中にはナトリウム、マグネシウム、カルシウムなど高濃度（パーセントオーダー）の共存イオンがあり、また、ウラン濃度は約3 ppb(1 ppb=10億分の1)と極めて低濃度である。そこで、高選択性キレート樹脂が求められる。

本研究では、合成した多孔性ポリエチレン基材アミドキシム型キレート樹脂について、官能基量の測定実験を行なったので、その結果と考察について報告する。合わせて、電子顕微鏡を用いた細孔構造の観察、および、天然海水中におけるマグネシウム、カルシウムに対する選択性、また、吸着・脱着の繰り返しによる官能基量の変化についても考察する。

1 実験法

1.1 基材および試薬

基材として用いる多孔性ポリエチレンは、空孔率70%、最大孔径0.35ミクロン、膜厚100ミクロンであり、高密度ポリエチレン製である。

グラフト重合反応に用いるアグリロニトリルは、試薬の特級を使用した。他の試薬についても同様である。

官能基量の測定実験で用いる硝酸銀溶液の濃度は0.1規定のものを使用した。

1. 2 アミドキシム化反応

30gの塩酸ヒドロキシルアミンを300mlの水に溶解させ、飽和の水酸化カリウム水溶液でpHを7.0に調整後、全体量を500mlとした。これに500mlのメタノールを加えて3%のヒドロキシルアミン溶液を調整した。

冷却還流器の付いた反応容器にこの溶液を入れ、さらにアクリロニトリルグラフト膜を投入して、温度を77°Cに保って所定時間アミドキシム化を行なった。

合成したキレート樹脂をメタノール水で洗浄し、1規定塩酸中に1時間浸した。再び水洗後、湿潤状態で保存した。

1. 3 官能基量の測定

官能基量は、次の2通りの方法で求めることができる。

1) 重合反応の重量変化から算出する方法。

2) 塩酸吸着量の測定により求める方法。

まず、1)の方法について説明する。基材の重さ、グラフト重合後の重さ、アミドキシム化反応後の重さをそれぞれ、 W_0 、 W_1 、 W_2 とすると、アミドキシム基の量は次式で算出することができる。

$$(W_2 - W_1) / 69.5 / W_2$$

また、残存するニトリル基の量は、

$$\{(W_1 - W_0) / 53.0 - (W_2 - W_0) / 69.5\} / W_2$$

ニトリル基からアミドキシム基への変換率は、

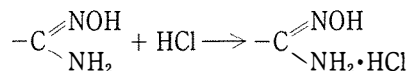
$$\{(W_2 - W_1) / 69.5\} / \{(W_1 - W_0) / 53.0\}$$

で求めることができる。

基材およびグラフト重合後の重さは真空乾燥ののち測定した。また、アミドキシム化により得られたキレート樹脂膜は、1規定塩酸に1時間浸したのち、pHが5.0付近になるまで蒸留水

で水洗した。その後、真空乾燥を行ない重量を測定した。

次に、2)の方法について説明する。アミドキシム基は次の反応により塩酸を吸着するので、所定量の樹脂を適当な濃度の塩酸に投入し、充分な時間経過後（塩酸の吸着量が平衡に達した後）、残存する塩酸の濃度を測定してその変化量からアミドキシム基の量を計算することができる。



アミドキシム型キレート樹脂はアルカリ処理によって膨潤して親水性が増し、吸着速度が大きくなるため、アルカリ処理を行った。

80°C、2.5%水酸化カリウム水溶液中で30分間アルカリ処理をすることにより得られたカリウム型のアミドキシム型キレート樹脂Mgを、0.1規定の塩酸Vmlの中へ浸し、塩酸の吸着が平衡に達した後、残存する塩酸の濃度がC規定に減少したとする。この時、官能基量は次式で計算される。

$$(0.1 - C) V / M \quad (\text{mmol} / \text{g})$$

塩酸の定量は、塩素イオンを沈殿滴定することにより行なった。すなわち、サンプリングした試料を0.1規定水酸化ナトリウム水溶液でpH4.0前後に調整後、ジクロロフルオロセインのエタノール溶液を2～3滴加え、0.1規定硝酸銀で滴定した。終点では塩化銀の沈殿が凝集し、沈殿表面が橙色に着色する。

1. 4 電子顕微鏡写真

基材である多孔性ポリエチレン、およびアクリロニトリルをグラフト重合後アミドキシム化により得られたアミドキシム型キレート樹脂の構造を電子顕微鏡を用いて観察した。

電子顕微鏡写真撮影のための前処理として、はじめ真空乾燥を行なったが、特にキレート樹脂の場合は水分の蒸発に伴ってかなり収縮がおり、外観からしても水溶液中の状態とかなり

異なっていた。そこで、凍結乾燥によって試料を乾燥させたところ、収縮がおこらなかったためこの操作を前処理法として採用した。基材およびアルカリ処理したキレート樹脂をドライアイス-アセトン中に入れて凍結後すぐに真空乾燥をすることにより凍結乾燥を行なった。

1.5 マグネシウム、カルシウムの吸着

天然海水からのマグネシウム、カルシウムのアミドキシム型キレート樹脂への吸着量の測定を行なった。1 l の海水を4枚のじゃま板付きの標準型攪拌槽（直径D，水位H=D，じゃま板幅W=0.1D）に入れ、そこへキレート樹脂約0.07gを投入して攪拌した。24時間ごとに新しい海水1 lと交換し、吸着時間を5日間に設定した。また、海水の温度は25°Cに保って行なった。天然海水は、八丈島付近の黒潮本流から採取したものである。攪拌翼は6枚羽根タービン型であり、攪拌の回転数は300rpmとした。

5日後にキレート樹脂を取り出して、1規定塩酸50mlに2回浸漬し、その後蒸留水50mlで水洗した。この脱着液を適当に稀釈して、マグネシウムおよびカルシウムを原子吸光光度法により定量した。

また、吸着・脱着の繰り返しによるマグネシウムおよびカルシウムの吸着量の変化を測定する。1規定塩酸で脱着ののうち、2.5%水酸化カリウム水溶液中で80°C、30分のアルカリ処理を行なった後、次のサイクルの吸着実験を行なった。

1.6 吸着・脱着の繰り返しによる官能基量の変化

吸着の前処理でのアルカリ処理、および脱着時の酸処理に官能基が化学的変化を起こして官能基量が変わることが考えられるため、アミドキシム型キレート樹脂の繰り返し使用による官能基量の変化を追跡した。

1規定塩酸で処理した後、2.5%水酸化カリウム処理を行なった所定量のキレート樹脂を0.1規定の塩酸中に浸して平衡に達した後の塩酸吸着量を求めた。また、キレート樹脂から溶離し

たカリウム量を原子吸光光度法により定量し、カリウム吸着量を算出した。

この操作を10サイクル行なった。

2 結果と考察

2.1 官能基量の測定

グラフト重合反応およびアミドキシム化反応によるアミドキシム型キレート樹脂の合成経路を図1に示した。各反応による重量の変化をまとめて表1に示した。それらの結果を1.3で示した式に代入して次の値を算出することができる。

$$\begin{aligned} \text{グラフト率} &= (W_1 - W_0) / W_0 \\ &= 75\% \end{aligned}$$

塩酸型樹脂基準の官能基量

$$\begin{aligned} &= (W_2 - W_1) / 69.5 / W_2 \\ &= 1.8 \text{ mmol/g} \end{aligned}$$

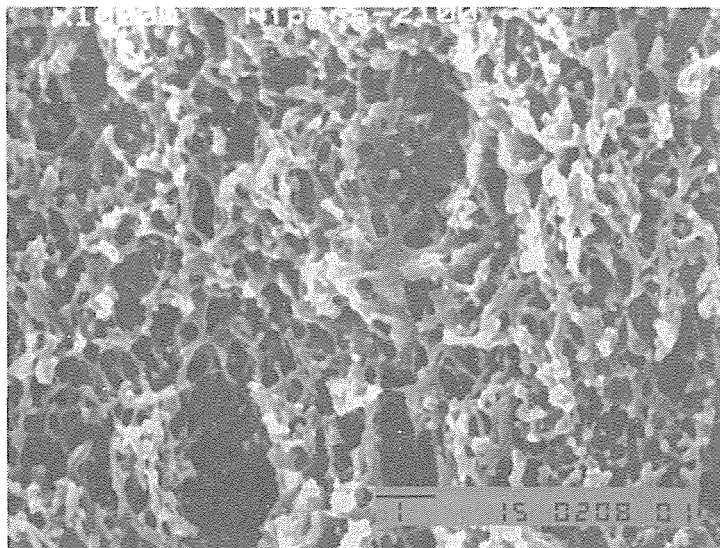
ニトリル基からアミドキシム基への変換率

$$\begin{aligned} &= \{(W_2 - W_1) / 69.5\} / \{(W_1 - W_0) / 53.0\} \\ &= 26\% \end{aligned}$$

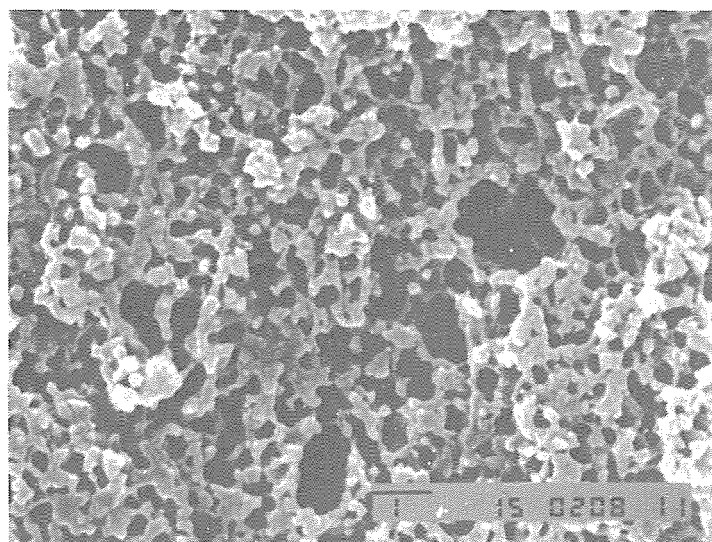
一方、塩酸吸着量の測定から求めることのできる塩酸型樹脂基準の官能基量は1.77mmol/gであったので、この値は上記の重量変化から求めた値とよく一致している。

表1 重量変化

基材	W_0 0.234g
アクリロニトリルグラフト後	W_1 0.410g
アミドキシム化後(塩酸型)	W_2 0.469g



(a) 多孔性ポリエチレン (基材)



(b) アミドキシム型キレート樹脂 (アルカリ処理)

図2 樹脂の電子顕微鏡写真

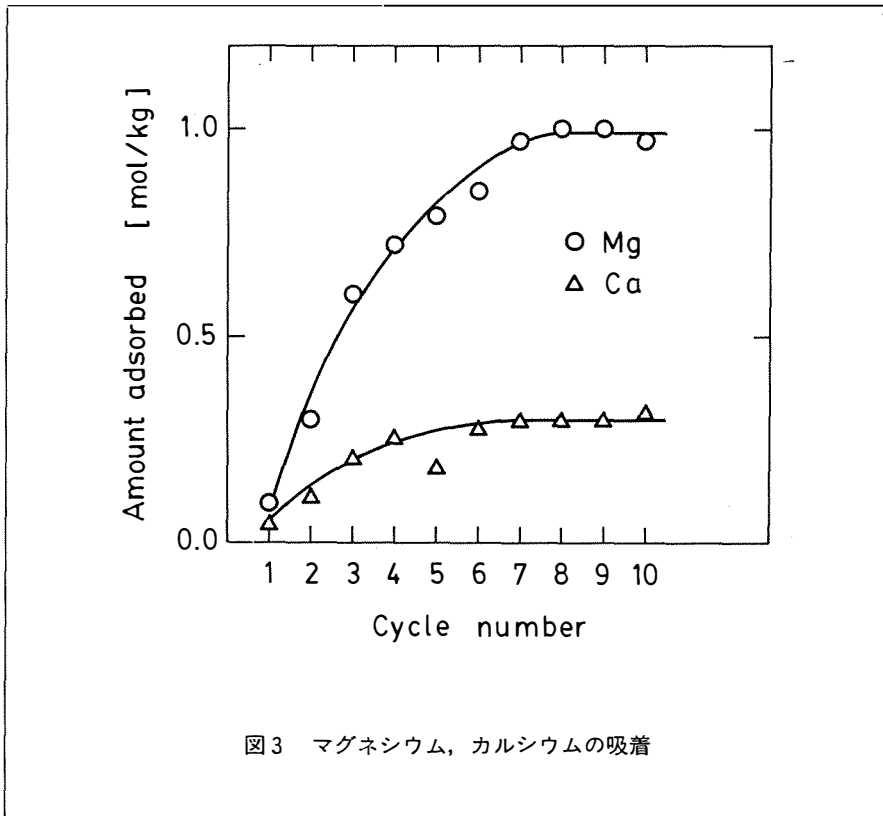


図3 マグネシウム、カルシウムの吸着

表2 濃縮係数

元素	海水中濃度 (g/l)	吸着材中濃度 (g/kg)	濃縮係数 (l/kg)
Mg	1.4	2.2	1.0
Ca	0.4	1.6	4.0

濃縮係数

= 吸着材中での濃度 / 海水中での濃度

計算結果を表2に示した。マグネシウム、カルシウムの濃縮係数は10程度であることから、このキレート樹脂のこれらの元素への選択性は低いものと考えられる。

2. 4 繰り返し使用による官能基量の変化

酸、アルカリ処理によりキレート樹脂の官能基量がどう変化するかを調べるために、サイクル数と塩酸吸着量およびカリウム吸着量との

関係を追跡し、結果を図4に示した。

アミドキシム基量に対応する塩酸吸着量は、はじめの2サイクルはわずかに増加し、3サイクル以後はほぼ一定であり、アミドキシム基の劣化はないことが判明した。

一方、カリウム吸着量は、サイクル数の増加とともに増加している。これは、上述したように、ニトリル基からのカルボキシル基への転化によるものと思われる。

結言

- 1 重量変化から求まる官能基量と、塩酸吸着量から測定された官能基量とは一致した。
- 2 天然海水中でのキレート樹脂のマグネシウム、カルシウムに対する濃縮係数は、10程度であることから、これらの元素に対する選択性は低いことがわかった。

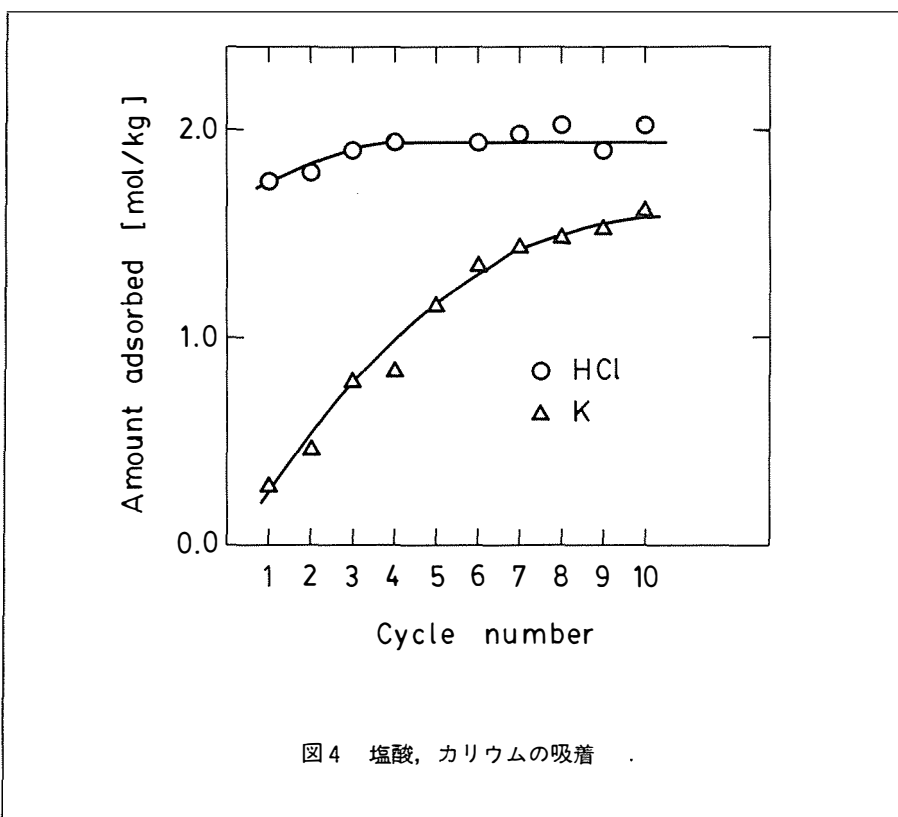


図4 塩酸, カリウムの吸着 .

- 3 酸およびアルカリ処理のサイクル数の増加とともに, カリウム吸着量が増加した。しかしながら, アミドキシム基は劣化しないことがわかった。

参考文献

- 1 Schwochau, K. et al., Proc. of IMRUS, 178(1983)
- 2 大道英樹ら, Proc. of IMRUS, 168(1983)
- 3 江川博明ら, 日本化学会誌, 1980, 1767 (1980)