

資 料

# ポリプロピレン樹脂ビーズ表面への N-メチル-D-グルカミン 重合量とヒ素吸着特性

樋野 耕一\*・田島 政弘\*

## 1. 目 的

ヒ素化合物は、主に半導体材料工場などの工業廃水中に含まれる他に、地下水や温泉水のような環境水中から環境基準値以上の濃度で検出される例もある<sup>1), 2)</sup>。このようなヒ素汚染水中のヒ素処理方法については、すでに多くの方法が知られている<sup>3)</sup>。その一つに、N-メチル-D-グルカミン (NMDG) を樹脂表面にグラフト重合したイオン交換樹脂<sup>4)</sup>があるが、電子線照射反応を利用した電子線グラフト重合法<sup>5)</sup>を取り入れた合成手順によりポリプロピレン (PP) などの汎用樹脂を原料として簡単に作製することができる。電子線グラフト重合法は、様々な形状の対象物に応用できることや、グラフト率の調整により官能基密度をコントロールしやすいなどの利点が挙げられる。我々も前報<sup>6)</sup>において既に、電子線グラフト重合法を含む合成手順により、PP ビーズの表面改質を行い、ヒ素吸着材を作製しヒ素吸着特性の評価を行った結果を報告している。PP は反応性が低く、PP ビーズ表面に直接 NMDG を重合するのは容易ではないため、まず PP ビーズ表面にアクリル酸グリシジル (GMA) を電子線グラフト重合法により重合し、重合した GMA と NMDG を反応させることにより目的のヒ素吸着ビーズを作製した。

本資料では前報<sup>6)</sup>の補足として、ヒ素吸着ビーズの電子線グラフト重合法、および NMDG 付加反応について記載するとともに、NMDG 重合量とヒ素吸着特性の相関について検討した結果を報告する。図 1 には、本研究で用いた化合物の構造を示す。

## 2. 方 法

### 2.1 PP ビーズと GMA の電子線グラフト重合反応

ヒ素吸着ビーズの基材となる原料には、平均粒子径約 49 μm の PP ビーズを用いた。原料の PP ビーズを PET フィルムの袋に入れ、窒素雰囲気下、電子線照射装置 (岩崎電気製, EC/250/200) により 300 kGy の電子線 (EB) を照射した。その後、GMA をメタノール (MeOH) に 50 wt% 溶解した反応溶液を原料 PP ビーズに添加し、50℃ で 15 時間反応させた。反応後、ろ過、洗浄、乾燥を行い、GMA がグラフト重合したビーズ 1 を作製した。PP ビーズ

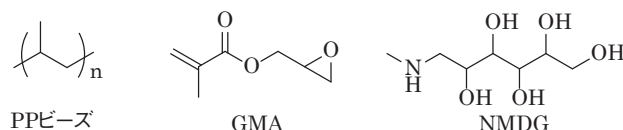


図 1 反応化合物の分子構造

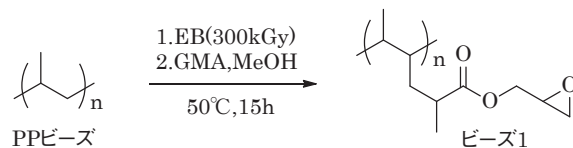


図 2 PP ビーズと GMA の電子線グラフト重合

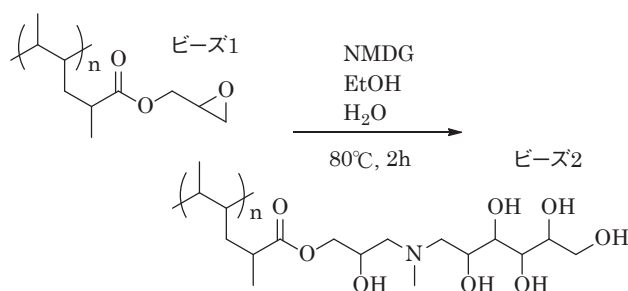


図 3 ビーズ 2 の作製方法

ズへの GMA 電子線グラフト重合反応を図 2 に示す。なお、GMA 添加量は PP ビーズに対して 0.8 から 5.0 重量当量の範囲で変化させて、GMA グラフト率の異なる複数種のビーズ 1 を得た。PP ビーズに対する GMA グラフト率は重量法により次式から算出した。

$$\text{GMA グラフト率 (wt\%)} = 100 [(W_2 - W_1) / W_1] \quad (\text{式 1})$$

$W_1$  = 反応前ビーズ重量

$W_2$  = 反応後ビーズ重量

### 2.2 ビーズ 1 と NMDG の反応

ビーズ 1 に、NMDG、エタノール (EtOH)、水の重量比を 1 : 2 : 2 に調整した溶液を、重合した GMA モル量に対して NMDG が約 1.1 モル当量になるように添加し、80℃ の還流条件下で 2 時間反応させた。反応後、同様にろ過、洗浄、乾燥を行い、NMDG とビーズ 1 の反応化合物であるビーズ 2 を得た。この合成反応及び、ビーズ 2 の構造を図 3 に示す。また、同様に GMA に対する NMDG

\*環境技術グループ

反応率を重量法により次式から算出した。

$$\text{NMDG 反応率 (mol\%)} = 100 (M_2/M_1) \quad (\text{式 2})$$

$M_1$  = グラフト重合した GMA のモル数

$M_2$  = 付加した NMDG のモル数

ここで、 $M_1$  はビーズ 1 と PP ビーズとの重量差から、 $M_2$  はビーズ 2 とビーズ 1 との重量差からそれぞれ求めた。さらに、CHN 同時分析装置（住化分析センター製 NC-900）によりビーズ 2 の窒素含有量を測定し、GMA グラフト率および NMDG 反応率から計算した窒素含有量と比較した。

### 2.3 NMDG 含有量とヒ素吸着特性の評価

ヒ素吸着試験では、五価のヒ素化合物にはヒ酸水溶液を用い、三価のヒ素化合物には亜ヒ酸水溶液を用いた。ヒ酸（メルク株式会社製、ヒ素標準液 1,000mg/L）、および亜ヒ酸（和光純薬株式会社製、ヒ素標準液 1,000mg/L）のヒ素標準溶液をそれぞれ超純水で希釈してヒ素吸着試験に使用した。pH の調整には硝酸と水酸化ナトリウムを用いた。

溶液のヒ素濃度は 10mg/L にし、pH を 7 に調整したヒ素溶液 10mL にヒ素吸着ビーズ 2 を 0.1g 入れ、振とう機に設置し 40 時間振とうした後、溶液を濾過し、濾液中のヒ素濃度を測定した。そしてヒ素吸着試験前後のヒ素濃度変化から計算によりヒ素吸着率を求めた。ヒ素濃度の測定はフレームレス原子吸光光度法（日立製作所株式会社製原子吸光光度計 Z-5010）で行った。

## 3. 結 果

### 3.1 PP ビーズと GMA の電子線グラフト重合反応

窒素雰囲気での PP ビーズと GMA の電子線グラフト重合反応の結果を図 4 に示す。GMA 添加量と GMA グラフト率の間には比例関係が見られるため、ほぼ定量的に反応は進行することがわかる。つまり、任意の GMA グラフト率のビーズ 1 を作製することが可能である。

### 3.2 ビーズ 1 と NMDG の反応

電子線グラフト重合で作製したビーズ 1 は、表面に GMA のグラフト重合層があり、GMA のエポキシ基と NMDG のアミノ基がモル比 1 : 1 の関係で反応することが期待できる。そこで、GMA グラフト率から求まる GMA 含有量に対し、過剰量の NMDG を反応させた。その結果を図 5 に示す。GMA グラフト率が 76 wt% ~ 437 wt% のビーズ 1 に対して反応を行ったところ、全てのサンプルにおいて反応率はほぼ一定となり、約 80mol% の良好な NMDG 反応率が得られた。また、GMA グラフト率、NMDG 反応率、窒素含有率を表 1 にまとめた。窒素含有率については、GMA グラフト率および NMDG 反応率から求めた計算値に対し、CHN 同時分析装置で測定した実測値を比較したが、両者の窒素含有量はほぼ一致した。3.1 の結果とあわせて考えると、NMDG 反応率はビーズ 1 中の GMA グラフト率にかかわらず一定のモル比率で進

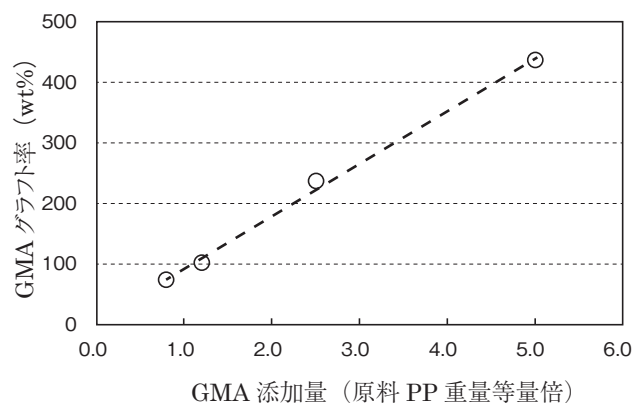


図 4 GMA 添加量と GMA グラフト率

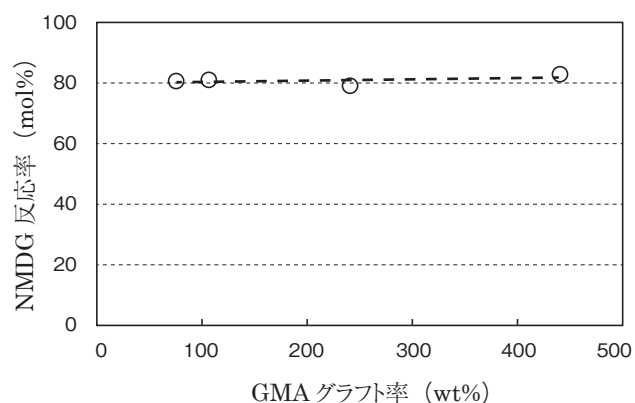


図 5 GMA グラフト率と NMDG 反応率

表 1 反応結果のまとめ、および窒素含有率

GMA グラフト率 (wt%)	NMDG 反応率 (mol%)	窒素含有率 (wt%)	
		計算値	実測値*
76	80	2.4	2.3
105	81	2.7	2.8
237	80	3.3	3.1
437	82	3.6	3.4

\*CHN同時分析装置による測定値

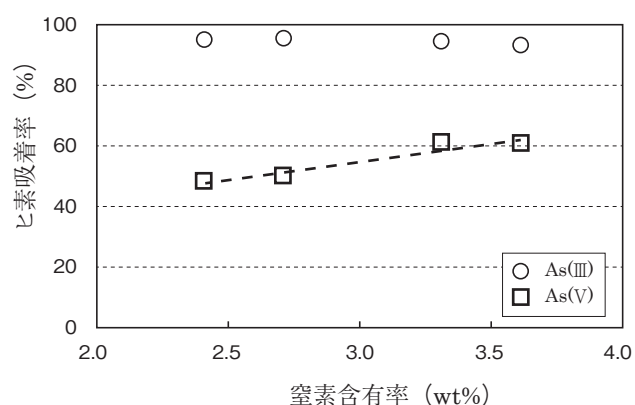


図 6 窒素含有率とヒ素吸着率の関係

行するため、PP ビーズへの GMA グラフト重合における GMA 添加量を制御することにより、任意にヒ素吸着官能基である NMDG の量を制御したヒ素吸着ビーズ（ビーズ 2）を作製することが可能となる。

### 3.3 NMDG 含有量とヒ素吸着性の評価

環境水中に流出するヒ素は、五価のヒ酸 ( $H_3AsO_4$ ) と三価の亜ヒ酸 ( $H_3AsO_3$ ) の形態をとることが知られている<sup>7)</sup> ため、作製したビーズ 2 のヒ素吸着試験では五価、三価それぞれのヒ素溶液を用いた。窒素含有量すなわち NMDG 含有量の異なるビーズ 2 でヒ素吸着試験を行った結果を図 6 に示す。

ヒ素 (Ⅲ) の吸着試験では全てのサンプルが 95% 以上の吸着率を示し、窒素含有量とヒ素吸着性の相関は認められなかった。これは前報<sup>6)</sup> で報告したように、今回の吸着条件である pH7 の中性域においては、NMDG を吸着官能基とするヒ素吸着ビーズは優れたヒ素吸着性能を示すため、窒素含有量が低い (NMDG 含有量の少ない) 吸着ビーズにおいても、試験溶液中のヒ素 (Ⅲ) のほぼ全量を吸着するのに十分な NMDG 含有量を有しているためであると推測される。したがって、今回の条件よりさらに高濃度のヒ素 (Ⅲ) を対象としたヒ素吸着性を評価すれば、窒素含有量とヒ素吸着性の相関が得られるものと考えられる。

これに対して、ヒ素 (Ⅴ) での吸着試験では、窒素含有量が多いほど吸着性が高くなる結果となった。前報<sup>6)</sup> で示したように pH7 の中性域においては、このヒ素吸着ビーズはわずかしき吸着性を示さない。このため、試験溶液中のヒ素量に対して、ヒ素を吸着するための NMDG 量が不

足している状態にあり、窒素含有量すなわち NMDG 量が増加するにつれて、ヒ素吸着率も高くなったと考えられる。しかし、液性が酸性側の低 pH 域においては、極めて強いヒ素 (Ⅴ) 吸着性を示すようになるため、仮に酸性域において同様の評価を行えば、逆に試料の窒素含有率が異なっても、全て 100% に近いヒ素吸着率を示すものと予想される。

## 文 献

- 1) 安藤正典. 開発途上国における水と衛生 インド・バングラディッシュにおける地下水汚染と健康影響. 公衆衛生研究. 2000, 49(3), p.266-274.
- 2) Kazuharu, Yoshizuka.; Syouhei, Nishihama.; Hideki, Sato. Analytical survey of arsenic in geothermal waters from sites in Kyushu, Japan, and a method for removing arsenic using magnetite. Environ. Geochem. Health. 2010, 32(4), p.297-302.
- 3) 徳永修三. 水中からのヒ素の除去技術. 水環境学会誌. 1997, 20(7), p.452-454.
- 4) Laurent, Dambies.; Richard, Salinaro.; Spiro D. Alexandratos. Immobilized N-Methyl-D-glucamine as an Arsenate-Selective Resin. Environmental Science & Technology. 2004, 38(22), p.6139-6146.
- 5) Hiroyuki, Hoshina.; Noriaki, Seko.; Yuji, Ueki.; Masao, Tamada. Synthesis of Graft Adsorbent with N-Methyl-D-glucamine for Boron Adsorption. Journal of Ion Exchange. 2007, 18(4), p.236-239.
- 6) 樋野耕一, 田島政弘. 電子線グラフト重合によるヒ素吸着材の開発と性能評価. 島根県産業技術センター研究報告. 2012, 48, p.12-15
- 7) 吉村尚久, 赤井純治. 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染-総説-. 地球科学. 2003, 57(3), p.137-154.