

東京大学大学院工学系研究科 ○鈴木 健

東京大学大学院工学系研究科 滝沢 智

東京大学大学院工学系研究科 大垣真一郎

1. はじめに

近年、活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、イオン交換樹脂、ゼオライトなどの無機多孔質体とその表面積の広さを活かした吸着剤や触媒として用いられている。また、均一孔をもつメソポーラスシリカ（以下 **HMS : Hexagonal Mesoporous Silica** とする）を合成し、それを吸着剤として利用することも試みられている。これまでに **HMS** を用いて有機汚染物質や微量重金属を吸着除去することが試みられている。¹⁾

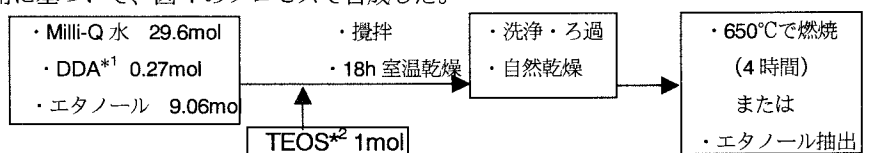
本研究では、実際に **HMS** を合成・修飾 (**Grafting**) し、重金属の吸着除去実験をおこなった。対象重金属として、水道管や家屋の塗料からの流出などの身近な中毒発生源をもつ鉛に加え、毒性が特に強く水俣病などの被害事例の多い水銀を扱った。また、**HMS** の有用性、環境浄化への実用可能性を考え、より効果的な吸着剤を合成する方法を検討した。その際 **HMS** と活性炭の吸着能力についても比較をおこなった。

2. 実験方法

2. 1 HMS の合成と修飾

(1) HMS の合成

HMS は中性シリカの前駆物質(**TEOS**)と界面活性剤であるアルキルアミン(**DDA**)と間の水素結合による自己合成作用に基づいて、図-1のプロセスで合成した。



*1: DDA : Dodecylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$) *2: TEOS : Tetraethyl Orthosilicate ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$)

図-1 HMS の合成方法²⁾

(2) HMS の修飾 (**Grafting**)

本研究で用いた重金属吸着のための **Grafting** 方法および **Grafting** 後の細孔内構造を表-1 に示す。

Amino-HMS はアルキル基の末端にアミノ基($-\text{NH}_2$)が付いており、アミノ基との相互作用により重金属を吸着することが期待される。**MP-HMS** ではチオール基($-\text{SH}$)で同様のことがいえる。

2. 2 HMS の分析

HMS, **MP-HMS**, **Amino-HMS** の構造および **Grafting** 効率を分析するために、窒素吸着(**B.E.T.**)、全窒素含有率および全硫黄含有率を測定した。

それぞれの分析には、窒素吸着に横浜国立大学辰巳研究室の測定器(**Belsorp 28SA sorptometer**)、全窒素含有率に **Coleman 社 Model29Nitrogen Analyzer**、全硫黄含有率に三田製作所元素分析装置を使用した。全窒素および全硫黄含有率の測定はマイクロアナリティカ成田に依頼し、それぞれ **Duma's 法**、加熱銀法で定量分析をおこなった。

表-1 Grafting の方法および細孔内構造

合成物質	官能基	方法	細孔内の構造
Amino-HMS	3-aminopropyltriethoxysilane $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (ATPS) (A 液)	HMS(8g) $\Rightarrow$ 真空乾燥(150°C, 20h, N_2 flow) $\Rightarrow$ $\Rightarrow$ 還流(25°C, 4h) $\Rightarrow$ 濾過・洗浄 ^{*1} $\Rightarrow$ 真空乾燥 $\uparrow$ stir (150°C, 4h) A 液(5.2g)・トルエン(115ml)・ N_2 flow $\Rightarrow$ Amino-HMS	$\begin{array}{c} \text{Si} \quad \text{OCH}_3 \\ \\ \text{Si} \quad \\ \quad \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{Si} \quad \text{OCH}_3 \\ \\ \text{Si} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$
MP-HMS ³⁾	・thiol 3-mercaptopropyltrimethoxy silane (B 液)	HMS(1g) $\Rightarrow$ 真空乾燥(110°C, 15h, N_2 flow) $\Rightarrow$ $\Rightarrow$ 還流(50°C, 48h) $\Rightarrow$ 濾過・洗浄 ^{*1} $\Rightarrow$ ソクスレー抽出 $\uparrow$ stir (エタノール, 18h) B 液(1g)・無水トルエン(25ml)・ N_2 flow $\Rightarrow$ MP-HMS	$\begin{array}{c} \text{Si} \quad \text{OCH}_3 \\ \\ \text{Si} \quad \\ \quad \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{SH} \\ \quad \\ \text{Si} \quad \text{OCH}_3 \\ \\ \text{Si} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$

*1: 濾過・洗浄は、適量のトルエンで数回洗浄した後、適量のエタノールで洗浄する。

2. 3 吸着実験

(1) 実験条件

実験で用いた鉛含有溶液は、酢酸鉛を Milli-Q 水又は水道水に溶解し、pH を水酸化ナトリウムにより 5.5 又は 7.7 に調整した。また水銀含有溶液は、水銀標準液を希釈した後、同様にして pH を調整した。

(2) 実験方法

鉛又は水銀含有溶液 50ml に対し吸着剤(HMS、粉末活性炭)10mg を加え、30°C に保って 18 時間スターラーで密閉攪拌した。攪拌終了後、吸引濾過により濾液を取り分け、それをサンプル溶液とした。サンプル溶液は予め硝酸槽に入れておいた P E 製の広口瓶に取り、吸着後の状態を安定させるために(容器への吸着防止、金属イオンのイオン状態での安定維持など)硝酸を加えて、pH を 2 以下に調整した。

(3) 分析

鉛と水銀の分析には ICP 発光分析器 (PERKIN ELMER OPTIMA3000DV)、および ICP 質量分析器 (横河 HP-4500) を用いた。鉛又は水銀濃度が 1ppm 以上のサンプルには ICP 発光分析器、1ppm 以下のサンプルには ICP 質量分析計を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 吸着剤分析実験

B.E.T.測定から得られる HMS の平均孔径、表面積および孔体積と成分分析による硫黄又は窒素含有率(%)を表-2 に示す。これより、活性炭は HMS に比べて孔内表面積は大きい孔の体積が小さいことが分かる。

表-2 窒素吸着測定による HMS 構造結果

3. 2 鉛の吸着実験

Amino-HMS、MP-HMS 及び粉末活性炭による水道水中の鉛の吸着実験結果を図-2 に示す。この結果より

	平均孔径(nm)	孔内表面積(m ² /g)	孔の体積(mm ³ /g)	S 含有率(%)	N 含有率(%)
HMS	3.48	524.00	917.8	≈ 0	≈ 0
Amino-HMS	2.32	533.41	488.3	N.A.	1.43
MP-HMS	3.00	567.31	882.8	1.05	N.A.
活性炭	1.90	980.46	276.3	—	—

N.A. : Data not available

水道水中の鉛吸着では、粉末活性炭による吸着能が極端に劣っていることが分かる。さらに図-3 では、HMS が鉛を選択的に吸着しているのに対し、粉末活性炭は鉛以外のイオンも区別なく吸着している。これらの結果より、HMS は粉末活性炭と異なり金属吸着における選択性があることが分かる。そのため HMS は水道水や自然水など各種イオンが混入している水中においても対象重金属を効率良く吸着できると考えられる。

次に Amino-HMS による鉛の最大吸着量からアミノ基による吸着効率を計算すると次のようになる。

Amino-HMS 1g に含まれるアミノ基の数
 $= 1000^{①} \times 0.0143^{②} \div 14^{③} \approx 1.0 \text{ mmol/g}$

吸着平衡時の鉛吸着量 $\approx 1.0 \text{ mmol/g}^{④}$

①Amino-HMS 量(mg) ②Amino-HMS 中の窒素の割合
 (=1.43%) (表-2) ③窒素の原子量 ④鉛の吸着平衡量(図-2)

この結果から Amino-HMS に含まれるアミノ基と鉛吸着量は 1 : 1 の相関があると考えられる。

この他に Milli-Q 水中における鉛吸着の実験では、Amino-HMS の吸着能が高く、MP-HMS の吸着能が低いという結果が得られている。

3. 3 水銀の吸着実験

Milli-Q 水中における Amino-HMS、MP-HMS 及び粉末活性炭による水銀の吸着実験結果を図-4 に示す。

MP-HMS と粉末活性炭の吸着能はほぼ同じであるが、Amino-HMS の吸着能が劣っている。また、文献によると MP-HMS の最大吸着量は約 $1.5 \text{ mmol/g}^{2)}$ で本研究よりも高い結果が示されている。

MP-HMS に関しても 3.2 と同様に水銀の最大吸着量とチオール基の数との関係を比較したところ 1.9 : 1.0 となり、水銀の最大吸着量がチオール基の数を上回っていた。このことは今後の検討課題である。

4. 結論

本研究により Amino-HMS 中のアミノ基は鉛に、MP-HMS 中のチオール基は水銀に対する選択性があることが分かった。粉末活性炭には選択性がないために共存イオンの存在下では重金属を効率良く吸着することができなかった。また、アミノ基には鉛の吸着量と 1 : 1 の相関があったが、チオール基と水銀の吸着量の間にはその関係がなかった。以上のことから HMS の特徴である吸着の選択性は本研究を解析する上で重要な要素になると考えられる。これらのことより、アミノ基(-NH₂)やチオール基(-SH)以外にカルボキシル基(-COOH)やイミダゾール基(=NH)のように、水銀・鉛・カドミウムなどへの親和力強い官能基を HMS に修飾することも今後の課題とする。

謝辞：本研究を行うにあたり、横浜国立大学辰巳敬教授には HMS の修飾・測定についての助言と施設使用の便宜をはかっていただいた。また、豊橋技術科学大学松本明彦助手には HMS の修飾方法について御教示いただいた。

5. 参考文献

- 1) 竹内 雍, 1999. 多孔質体の性質とその応用技術, pp.69-110, pp.323-371
- 2) Tanev, P.T et al., 1994. Nature, Vol.368, p.321
- 3) Mercier, L. and Pinnavaia, T.J., 1997. Advantages of a Uniform Pore Structure in the Design of a Heavy Metal Ion Adsorbent for Environmental Remediation, Advanced Materials, Vol.9, No.6, pp.500-503

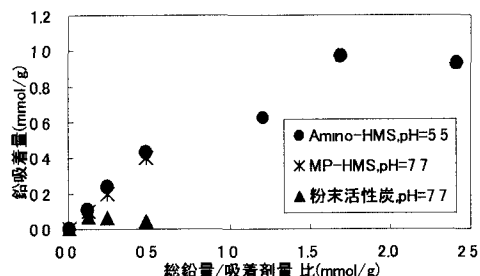


図-2 鉛の吸着

(Amino-HMS, MP-HMS, 粉末活性炭-水道水中)

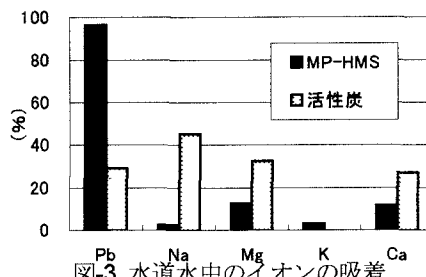


図-3 水道水中のイオンの吸着

(MP-HMS, 粉末活性炭)

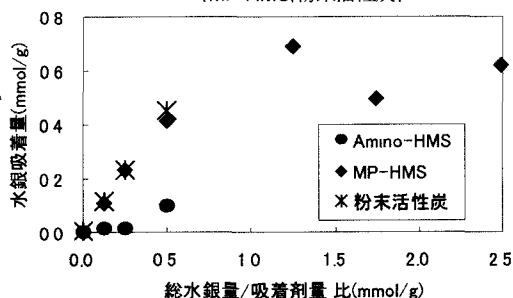


図-4 水銀の吸着

(Amino-HMS, MP-HMS, 粉末活性炭-Milli-Q 水中, pH=5.5)