

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月10日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550186

研究課題名（和文） 多孔性無機陰イオン交換体の細孔制御及び過塩素酸イオンの選択的捕捉技術に関する研究

研究課題名（英文） Development of inorganic anion exchanger with high selectivity toward perchlorate ion

研究代表者

榎田 洋二（MAKITA YOJI）

独立行政法人産業技術総合研究所・健康工学研究部門・主任研究員

研究者番号：80357988

研究成果の概要（和文）：

陽イオン交換性を持つ層状アルミノケイ酸塩のモンモリロナイトの層間に、塩化ヘキサデシルピリジニウムを陽イオン交換量よりも過剰に挿入することによって陰イオン交換性が発現した。この塩化ヘキサデシルピリジニウム担持モンモリロナイトの過塩素酸イオンの交換容量は1.02 mmol/g となり高い交換量を示した。また、ガラスカラムにこの陰イオン交換体を充填し、過塩素酸イオンを添加した水道水を流して過塩素酸イオンの濃度変化を調べたところ、少なくとも吸着剤体積の4,000倍量の排出液において、過塩素酸イオンは検出限界濃度（0.01 mg/L）以下に低減できた。

研究成果の概要（英文）：

Na-type montmorillonite modified with Hexadecylpyridinium chloride (CPC-montmorillonite) showed anion ion-exchange property and the perchlorate ion adsorptive capacity of CPC-montmorillonite was 1.02 mmol/g. The column elution of a drinking water containing 0.5 mg/dm³ of perchlorate ion through the CPC-montmorillonite bed caused extreme decreases of perchlorate ion concentration to less than 0.01 mg/dm³ up to at least 4,000 bed volumes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：

科研費の分科・細目：材料化学、無機工業材料

キーワード：合成化学、イオン交換、反応・分離工学

1. 研究開始当初の背景

過塩素酸イオン（ClO₄⁻）は、塩化物イオンの周りに4つの酸素原子が配位した正四面体構造をとる1価の陰イオンであり、水溶液中で非常に安定である。過塩素酸イオンを含むイオン結晶の過塩素酸塩は、強力な酸化剤であり、炭素、硫黄、有機物および金属粉な

どとの混合物は摩擦、衝撃などにより激しく爆発する。この反応性を応用し、ミサイルやロケットの燃料、火薬、花火、自動車のエアバッグなど、さまざまな製品に使用されている。一方、過塩素酸イオンは、甲状腺へのヨウ素の取り込みを阻害することが報告され

ている。妊婦や乳幼児が過剰に摂取すると、発育障害（知能低下、運動能力低下、言語障害など）を引き起こすことが懸念されている。特に胎児は甲状腺機能低下症やヨウ素欠乏症を生じやすいとされる。

過塩素酸イオンは、現時点では、厚生労働省が定める水道水の水質基準項目や水質管理目標設定項目には該当していないものの、要検討項目に挙げられており、その目標値は0.025 mg/L (25 ppb) 以下となっている。首都圏の約2,700万人の飲み水となる利根川では、本流上流域において最大340 ppb、支流上流域において最大2,300 ppbの過塩素酸イオンが検出された事例があり、過塩素酸イオンは身近な健康リスク因子の一つとなっている。現時点において、水道水から過塩素酸イオンをppbレベルまで効率的に取り除く方法は開発されていない。よって、過塩素酸イオンの効率的かつ経済的な除去技術の確立は、緊急に解決すべき社会的課題である。

2. 研究の目的

本研究は、上水に過塩素酸イオンが混入した場合に、吸着剤を用いて過塩素酸イオンの濃度を厚生労働省が検討中の目標濃度（25 ppb）以下に低減するための技術を開発するものである。この過塩素酸イオン濃度は、水道水に含まれる主要な陰イオン（塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン）の濃度に比べて2桁以上低いため、過塩素酸イオンに対して極めて高い選択性を持つ吸着剤の開発が必要となる。また、過塩素酸イオンは水道水に含まれる主要な陰イオンに比べてサイズが大きく、大きな吸着サイトを持つことが必要となる。本研究では、層状無機イオン交換体の層間修飾によって過塩素酸イオンに対して高い選択性を持つ新規な無機陰イオン交換体を開発するとともに、水道水中の過塩素酸イオンの低減効果を明らかにすることを目的とする。本研究では、開発した過塩素酸イオン選択性捕捉剤を用いて、過塩素酸イオン添加水道水中の過塩素酸イオン濃度を20 ppb以下に低減することを目標とした。

3. 研究の方法

(1) 過塩素酸イオン選択性捕捉剤の合成方法

過塩素酸イオン選択性捕捉剤の前駆体として、合成モンモリロナイト（クニミネ工業（株）製クニピアF）を用いた。合成モンモリロナイトはNa型の層状無機陽イオン交換体であり、理論交換量は1.19 mmol/gである。この合成モンモリロナイトの懸濁液に、陽イオン交換容量の約4倍のモル量の塩化ヘキサデシルピリジニウム（ $C_{21}H_{38}NCl$ 、別名：塩化セチルピリジニウム（Cetylpyridinium chloride）、以下CPC）溶液をゆっくりと添加

しながら攪拌した。24時間攪拌後、遠心分離で固液分離・水洗し、室温で乾燥してCPC担持モンモリロナイトを得た。

CPC担持モンモリロナイトの結晶構造は、X線回折（XRD）法により解析した。また、CPC担持モンモリロナイトの陰イオン交換特性（過塩素酸イオンの交換容量および各種陰イオンに対する選択性等）はバッチ法で調べ、水道水からの過塩素酸イオンの低減効果はカラム法で調べた。

4. 研究成果

(1) CPC担持モンモリロナイトの結晶構造

合成モンモリロナイトおよびCPC担持モンモリロナイトのXRDパターンを調べた（図1）。合成モンモリロナイトの底面間隔に相当する(001)ピークは1.26 nmから4.16 nmに拡張した。シリケート層の厚さ0.97 nmを考慮すると、層間は0.29 nmから3.19 nmに広がったことになる。これは、合成モンモリロナイトの層間にあるナトリウムイオン（ Na^+ ）が、イオンサイズの大きなセチルピリジニウムイオン（ CP^+ ）と交換したためである。層間が3.19 nmになるが、 CP^+ の長さが2.31 nmであることを考慮すると、 CP^+ はモンモリロナイトのシリケート層に対して 42° 傾いた状態で2分子層でインターカレートしていると示唆された。

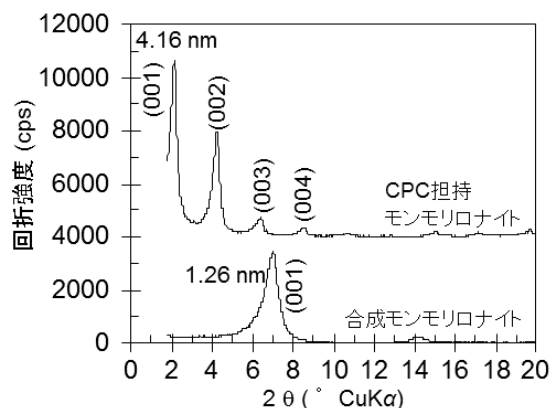
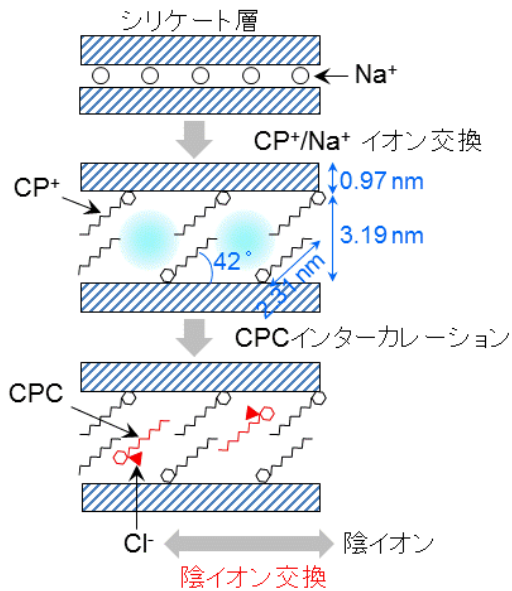


図1 モンモリロナイトのXRDパターン

後述するが、合成モンモリロナイトは陰イオン交換性を示す。 CP^+ のイオン交換だけでは、陰イオン交換性を示さないことから、層間には CP^+ だけでなく、CPCが分子の状態でインターカレートし、CPCを構成する塩化物イオン（ Cl^- ）が溶液中の陰イオンと交換することによって陰イオン交換性が発現したと考えられる（図2）。通常、無機イオン交換体の層間にCPCのような大きな中性分子をインターカレートすることは困難であるが、疎水基をもつ CP^+ をインターカレートしたことによって層間が疎水性となり、CPCのインターカレートが可能になったと推測される。

図2 CPC担持モンモリロナイトの結晶構造



(2) CPC 担持モンモリロナイトの過塩素酸イオンに対する交換特性

0.1 mmol/dm³ の過塩素酸ナトリウム溶液 500 cm³ に CPC 担持モンモリロナイト 50 mg を添加し、過塩素酸イオン吸着量の経時変化を調べた (図 3)。過塩素酸イオンの吸着量は、溶液中の過塩素酸イオンの濃度変化から求め、溶液中の過塩素酸イオンの濃度はイオンクロマトグラフィー法で測定した。CPC 担持モンモリロナイトは明らかに過塩素酸イオンを吸着していることから、陰イオン交換性を持つことがわかった。過塩素酸イオンの吸着量は約 0.7 mmol/g となり、約 4 時間で吸着平衡に到達した。

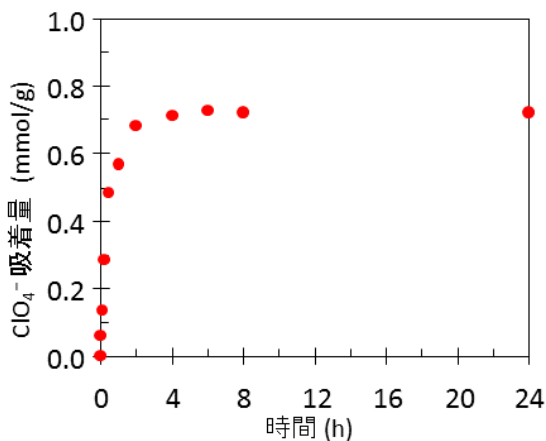
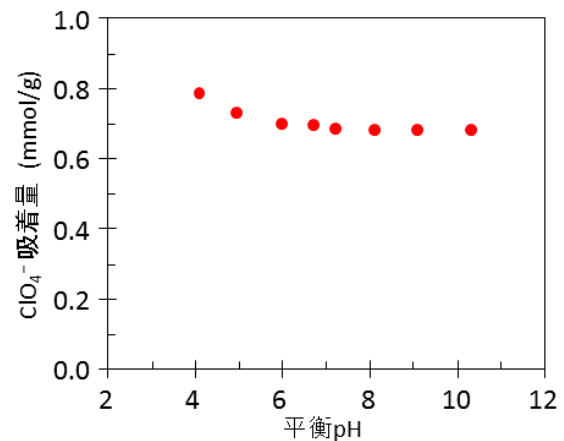
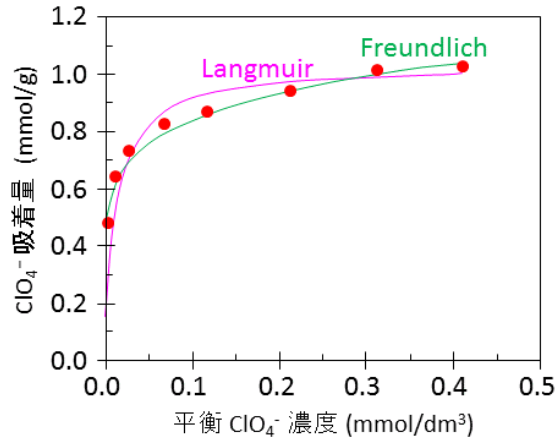


図 3 過塩素酸イオンの吸着量の経時変化

過塩素酸イオンの交換容量は、異なる濃度 (0.05~0.50 mmol/dm³) の過塩素酸ナトリウム溶液 500 cm³ に CPC 担持モンモリロナイト 50 mg を添加し、過塩素酸イオンの吸着量を測定し、得られた吸着等温線をラングミュアモデルおよびフレンドリッヒモデルで解析して求めた (図 4)。吸着等温線の実験値は、

フレンドリッヒモデルによる吸着等温式よりもラングミュアモデルによる吸着等温式に良く一致した。ラングミュア等温式より求めた過塩素酸イオンの交換容量は 1.02 mmol/g となり、比較的高いイオン交換容量を示した。

図 4 過塩素酸イオンの交換容量



過塩素酸イオン吸着における溶液 pH の影響について調べた (図 5)。異なる pH の 0.1 mmol/dm³ の過塩

素酸ナトリウム溶液 500 cm³ に CPC 担持モンモリロナイト 50 mg を添加し、溶液中の濃度変化から過塩素酸イオンの吸着量を調べた。溶液 pH は 0.5 mol/dm³ HCl または 0.5 mol/dm³ NaOH で調整した。過塩素酸イオンの吸着量は、pH 4~6 の範囲で緩やかに低下するが、pH 4~10 の範囲で約 0.7 mmol/g 以上の高い吸着量を示した。無機陰イオン交換体としてよく知られている層状複水酸化物 (LDH) は溶液 pH が高いほど陰イオンの吸着量が低下する。CPC 担持モンモリロナイトは、LDH に比べて、溶液 pH の影響をあまり受けない陰イオン交換体であるといえる。

図 5 過塩素酸イオン吸着における pH 依存性

過塩素酸イオンに対する選択性は、各種陰イオンに対する分配係数を測定し評価した。

分配係数は、異なる濃度 (0.1, 1, 2 mmol/dm³) の過塩素酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウムの混合溶液 10 cm³ に CPC 担持モンモリロナイト 100 mg を添加して吸着実験を行い、次式より求めた。

$$K_d (\text{cm}^3/\text{g}) = \frac{\text{吸着剤1gあたりの吸着量}(\text{mmol}/\text{g})}{\text{溶液1cm}^3あたりの濃度}(\text{mmol}/\text{cm}^3)$$

各種陰イオンに対する分配係数は、初期イオン濃度が 0.1 mmol/dm³ の時、SO₄²⁻ < HPO₄²⁻ < NO₃⁻ < ClO₄⁻ (平衡 pH 7.0) となり、初期イオン濃度が 1 および 2 mmol/dm³ の時、HPO₄²⁻ < SO₄²⁻ < NO₃⁻ < ClO₄⁻ (平衡 pH 8.2~8.3) となった。一般的に、イオン交換体の吸着サイトが疎水的な場合、疎水性の高いイオンほど吸着されやすい。CPC 担持モンモリロナイトの熱分析の結果、層間の結晶水は 5 重量% と少なく、層間は疎水的であると考えられる。また、Hofmeister シリーズでは、ClO₄⁻、NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、HPO₄²⁻、の順に疎水系が高い。このことから、CPC 担持モンモリロナイトの分配係数は、疎水性が高いイオンほど高い分配係数を示したと考えられる。CPC 担持モンモリロナイトの過塩素酸イオンに対する分配係数は、初期イオン濃度に関係なく、他の陰イオンに比べて 1 桁以上高い値を示していることから、CPC 担持モンモリロナイトは過塩素酸イオン選択性捕捉剤として有望であると考えられる。

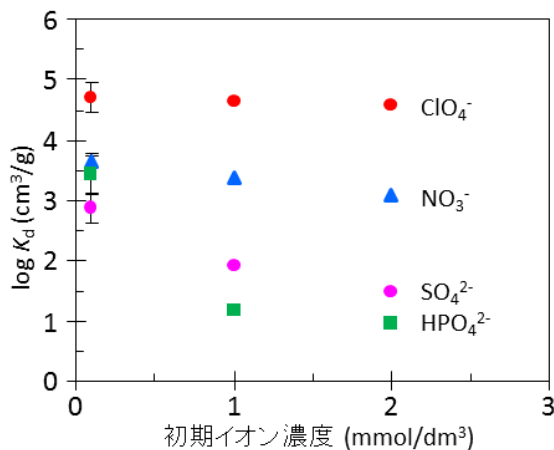


図 6 各種陰イオンに対する分配係数

(3) CPC 担持モンモリロナイトを用いた水道水からの過塩素酸イオンの低減技術

水道水中の過塩素酸イオンを CPC 担持モンモリロナイトで捕捉し、どの程度まで過塩素酸イオン濃度を低減できるかをカラム法で調べた。63~1000 μm の大きさにふるい分けした CPC 担持モンモリロナイトを充填したガラスカラムに、過塩素酸イオンの濃度が 500 ppb (分析値 480 ppb) になるように調整した水道水を空間速度 (SV) 5.2 h⁻¹ で流し、カ

ラムからの排出液をフラクションコレクターでサンプリングした。サンプリングした溶液の過塩素酸イオン濃度を調べたところ、吸着剤の充填体積 (1 BED) の 4,000 倍の体積 (4000 BED) 以上、イオンクロマトグラフィー法では検出されず、10ppb 以下に低減できることがわかった (図 7)。このように、CPC 担持モンモリロナイトを過塩素酸イオン捕捉剤として用いることで、水道水中の過塩素酸イオンを厚生労働省が検討中の目標濃度 (25 ppb) 以下に低減できることから、上水への応用性は高いと考えられる。

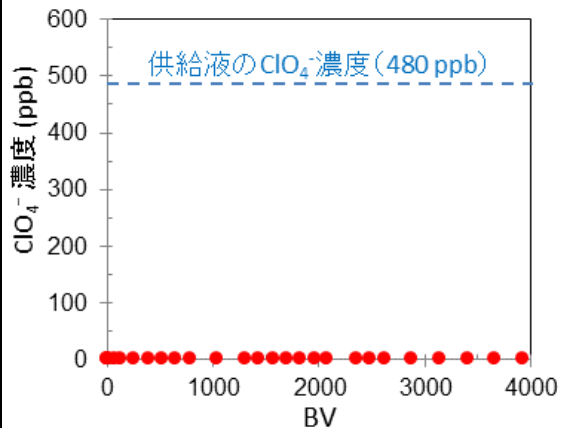


図 7 カラム法による過塩素酸イオン添加水道水中の過塩素酸イオンの除去

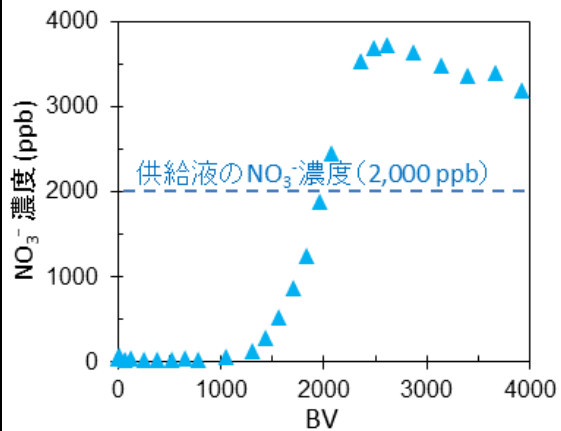


図 8 カラム法による過塩素酸イオン添加水道水中の硝酸イオンの除去

水道水中のその他の陰イオン濃度を調べたところ、硝酸イオンも 1,400 BED まで 200 ppb 以下に低減できることがわかった (図 8)。2,000 BED 以降は、CPC 担持モンモリロナイトに吸着した硝酸イオンの溶出が始まり、硝酸イオン濃度は供給水の濃度よりも高い値を示した。硝酸イオンは多量に飲用するとがんやヘモグロビン血症 (乳児) を引き起こす健康リスク因子である。厚生労働省は、水道水の水質基準において、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の基準値を 10 mg/L (10,000 ppb)

以下と定めている。CPC 担持モンモリロナイトは飲用井戸水等に含まれる硝酸イオンを基準値以下に低減するための硝酸イオン選択性捕捉剤としても有望であると考えられる。

最後に特記するが、当初、過塩素酸イオンを吸着可能なトンネル型無機陰イオン交換体をイオン鑄型反応法を用いて開発する計画であったが、イオン鑄型法では大きなトンネル構造を構築させることができなかった。そこで、「研究が当初計画どおりに進まないときの対応」にしたがって、層状化合物を用いた過塩素酸イオン選択性捕捉剤の開発を進めた。イオン鑄型反応法を用いた大きなトンネル構造を構築した新規な無機陰イオン交換体の開発は次回の研究に期する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

Chitrakar R., Sonoda A., Makita Y., Montmorillonite modified with hexadecylpyridinium chloride as highly efficient anion exchanger for perchlorate ion; Chemical Engineering Journal, 191, 141-146, 2012, 査読有り
DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.085

[学会発表] (計 1 件)

- ① 榎田洋二、チトラカーラメッシュ、廣津孝弘、苑田晃成、CPC 担持モンモリロナイトの過塩素酸イオンに対する交換特性、日本イオン交換学会 第 28 回日本イオン交換研究発表会、東京工業大学 (東京都)、2012 年 10 月 19 日
- ② 苑田晃成、榎田洋二、無機イオン交換体を用いた分離技術、日本化学会 2011 年日本化学会西日本大会 (招待講演)、徳島大学 (徳島県)、2011 年 11 月 12 日
- ③ 苑田晃成、榎田洋二、チトラカーラメッシュ、海水溶存物の選択的分離技術、日本海水学会 第 60 周年記念 2011 年度第 62 年会、赤穂市民会館 (兵庫県)、2011 年 6 月 9 日

[その他]

本研究の成果の一部は、2013 年 10 月に東北大学で開催される第 29 回日本イオン交換研究発表会で発表予定である。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榎田 洋二 (MAKITA YOJI)

独立行政法人産業技術総合研究所・健康工学

研究部門・主任研究員

研究者番号：80357988

(2) 研究分担者

苑田 晃成 (SONODA AKINARI)

独立行政法人産業技術総合研究所・健康工学
研究部門・健康リスク削減技術研究グループ
長

研究者番号：90357335