

令和 3 年 5 月 30 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05187

研究課題名(和文)水溶性ホウ素の分離・回収・検出機能を兼ね備えた三元ハイブリッド機能樹脂の開発

研究課題名(英文)Trifunctional resins for aqueous boron separation and detection

研究代表者

岩月 聡史(Iwatsuki, Satoshi)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：80373033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水溶性ホウ素の分離、回収、検出機能をすべて兼ね備えた高次機能化樹脂である「キレート配位子-陽イオン-センサー三元ハイブリッド機能樹脂」を開発した。本樹脂は、pH10程度において市販樹脂と同等のホウ素捕集能を有し、かつ高濃度の金属イオンが共存しても捕集能は保持された。一方、ホウ素捕集量に応じて樹脂色の変化し、比色検出樹脂として使用可能であった。さらに、ホウ素の吸脱着と比色検出は複数回繰り返すことが可能であった。以上のように、本研究の三元ハイブリッド機能樹脂は、水溶性ホウ素の分離回収技術と検出技術の両方を同時に実現する新たな分離分析技術として有望な樹脂であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水溶液中のホウ素化合物を「集める方法」(分離法)と「調べる方法」(検出法)は、従来、別個に研究開発がなされてきた。本研究で開発した三元ハイブリッド機能樹脂は、水溶性ホウ素を「集めながら調べる」ことができ、分離と検出の両方を一挙に実現する新たな方法として学術面に貢献し得る。また、樹脂の変色によるホウ素の検出は、樹脂上への吸着限界、すなわち樹脂の交換時期を目視で知ることができるほか、試料水を通じるだけでホウ素検出可能な簡易比色分析キットへの応用が期待されるなど、ユーザーフレンドリーな分離分析技術となり得る点で実用面への貢献も見込まれる。

研究成果の概要(英文)：A "chelate ligand-counter cation-colorimetric sensor" trifunctional resin has been prepared and investigated for the separation, recovery, and detection of the aqueous boron. This resin shows the maximum boron adsorption at pH 10, and the adsorption capacity is almost comparable to that of a commercially-available resin. The adsorption is maintained in the metal ions-coexisting solution, indicating the high boron selectivity. The resin color changes according to the amount of boron collected, suggesting the application to the boron colorimetric analysis. Both the boron adsorption/desorption and colorimetric detection can be repeated several times. Thus the present trifunctional resin has a great potential as a novel method achieving both the aqueous boron separation and detection.

研究分野：分析化学

キーワード：固相抽出 ホウ素 分離技術 検出技術 樹脂開発

1. 研究開始当初の背景

(1) ホウ素 (B) およびその化合物は、非常に幅広い科学分野で利用される主要な元素のひとつである。しかし、ホウ素化合物の分離・分析技術については多くの課題を抱えている。例えば、国内のホウ素原材料は輸入に頼る一方、工業廃液は基本的に廃棄される。つまり、我が国におけるホウ素資源は“買う・使う・捨てる”という経済的にも環境的にも負荷の高い方向の利用である。また「ほう素及びその化合物」は改正水質汚濁防止法 (2001 年施行) により排出基準が 10 mg/L 以下と定められているが、現在でもいくつかの業種で暫定排出基準 (最大 500 mg/L) が適用されている。

(2) 一方で、ホウ素の定量分析には、従来、誘導プラズマ発光分光分析法 (ICP)、蛍光フローインジェクション分析法 (FIA)、呈色試薬による吸光度法などが主に用いられる。しかし、これらの分析法では、高価で特殊な測定装置を用いるか、あるいは有機発色試薬との反応時間が長く、試料溶液の煮沸などの煩雑な実験操作を必要とする。つまり、ホウ素の簡易分析を実現する方法論の確立には至っていない。

(3) 上記(1)および(2)のような技術的課題を解決するためには、従来の分離・分析法に新たな発想を加えた新方法論を模索する必要がある。例えば、ホウ素の処理技術に関して、ホウ素の除去コストの低減に主眼を置くのではなく、ホウ素化合物を回収して再利用することで全体のコスト低減を目指すほうが環境調和を維持する持続可能な科学技術となり得る。また、ホウ素の分析技術については、ホウ素の検出反応を早めるべく試料溶液の濃縮過程を分析法に導入できれば、検出応答性の高い簡易分析法に展開することが可能となると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 上記 1 (1) および (2) に述べた国内のホウ素需要と廃棄に関する現状が抱える諸問題を解決するため、ホウ素の分離・回収・分析技術のすべてに資する多機能性材料として、複数の機能部位を化学結合により導入した高次機能化樹脂に着目した。機能部位として水溶性ホウ素の化学吸着に資する部位と、ホウ素を検出する比色センサー部位の両方を導入できれば、ホウ素の濃縮・回収と、ホウ素の検出・分析を同時に実現できるものと考えられる。

(2) 本研究では、高次機能化樹脂として (i) ホウ酸と選択的に錯体を形成するキレート配位子部位、(ii) 錯体形成反応によって生成した錯陰イオンであるキレートホウ酸イオンの負電荷と相互作用する陽イオン部位、ならびに (iii) 錯体形成反応に伴って光吸収特性が変化 (変色) する部位の 3 つの機能性部位で構成される『三元ハイブリッド機能樹脂』(図 1 参照) を開発し、その機能評価を行った。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、(i) キレート配位子部位として N-メチル-D-グルカミンを、(ii) 陽イオン部位としてトリエチルアンモニウムを、(iii) 水溶性ホウ素の比色センサー部位としてアリザリンコンプレキソンを導入した樹脂 (図 1) を開発した。この樹脂の合成経路として、化学修飾法により機能部位を導入する方法と、各機能部位のモノマーを合成後に重合する方法の 2 つを検討した。

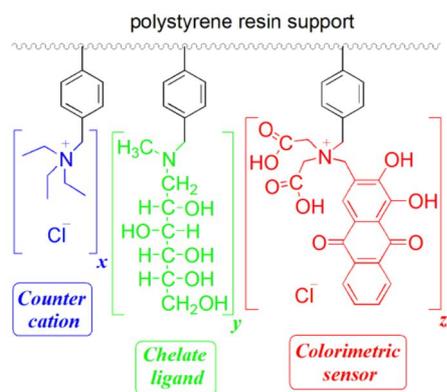


図 1. 本研究の三元ハイブリッド機能樹脂.

(2) 樹脂による水溶性ホウ素の捕集実験は、試料となるホウ酸水溶液の pH およびホウ酸濃度を变化させて実施した。樹脂によるホウ素捕集量は、試料溶液中に残留したホウ酸濃度を ICP 発光分光分析により定量し、間接的に求めた。他方で、ホウ素捕集における反応選択性の検討として、鉄(II)、ニッケル(II)、およびコバルト(II)イオンをホウ酸濃度より高濃度で共存させた試料溶液を用いてホウ素捕集実験を行い、共存金属イオンがホウ素捕集量に及ぼす影響について検討した。

(3) 本研究で導入した比色センサー部位の機能を評価するため、ホウ素捕集の際の樹脂色変化を目視により観察し、比色検出機能を評価した。

(4) ホウ素捕集後の樹脂について、酸性条件における脱着を検討するとともに、脱着後の樹脂を

用いて pH 10 程度で再度ホウ素捕集を行うことにより、ホウ素の吸脱着サイクルにおける樹脂の繰り返し使用の可能性について検討した。

4. 研究成果

(1) 三元ハイブリッド樹脂の合成方法を種々検討した結果、市販の 4-クロロメチルポリスチレン樹脂(担体)に対して、一段階目としてトリエチルアミンを部分的に作用させて第 4 級アンモニウム化し、二段階目として N-メチル-D-グルカミンを化学修飾し、三段階目にアリザリンコンプレキソンを作用させる段階的修飾法が最も安定して一定水準の機能を発揮する樹脂となることがわかった。各段階における機能部位の化学修飾は、赤外分光測定により同定し、各機能部位が確かに化学結合により樹脂に連結していることを確認した(図 2)。

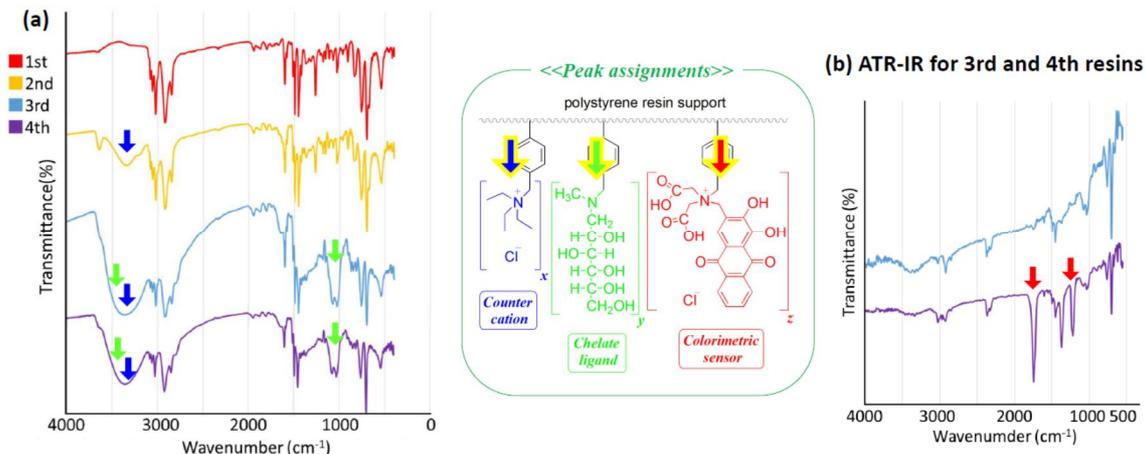


図 2. 段階的修飾法における各段階での樹脂の赤外スペクトル。修飾前のクロロメチルポリスチレン樹脂担体(1st), トリエチルアンモニウム部位導入後(2nd), N-メチル-D-グルカミン部位導入後(3rd), アリザリンコンプレキソン導入後(4th)。測定には(a)透過法(KBr ペレット)と(b)全反射(ATR)法を用いた。

なお、他の合成経路として、機能部位モノマーを別々に合成した後重合する方法を試みたが、モノマー合成の収率の低さや不純物の混入、合成操作の煩雑さなどの課題が多かった。したがって、段階的修飾法による合成が機能の信頼性や再現性の点で最も有望であると判断した。

(2) 開発した樹脂による水溶性ホウ素捕集挙動について、20 mmol/L ホウ酸水溶液の pH を変化させてホウ素捕集量を測定したところ、pH 5 ~ 12 程度の広い pH 範囲で安定してホウ素を捕集するが、ホウ素捕集量は pH 10 で最大となり、最大捕集量は市販のホウ素除去用樹脂(Amberlite[®] IRA-743)に匹敵することがわかった(図 3 a)。また、pH 10 における三元ハイブリッド機能樹脂によるホウ素捕集量のホウ素濃度依存性(図 3 b)を Langmuir の吸着式により解析した結果、ホウ素捕集量は 0.7 ~ 0.8 mmol/g-resin 程度であることがわかった。市販の Amberlite[®] IRA-743 の捕集量は 0.8 ~ 0.9 mmol/g-resin 程度と見積もられたため、本研究の三元ハイブリッド機能樹脂は、市販樹脂とほぼ同程度か若干低い捕集量を有していると考えられる。

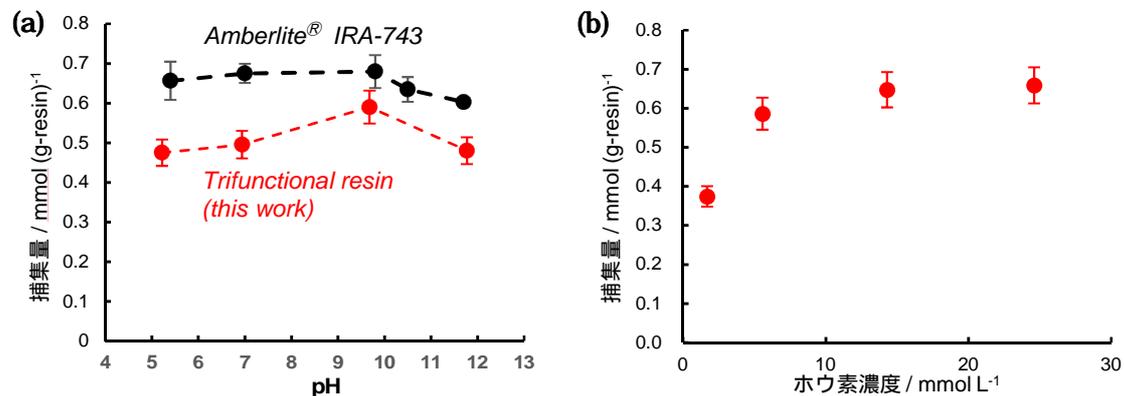


図 3. (a) 三元ハイブリッド機能樹脂と市販樹脂のホウ素捕集量の pH 依存性(20 mmol/L ホウ酸水溶液). (b) 三元ハイブリッド機能樹脂のホウ素捕集量のホウ素濃度依存性(pH 10).

なお、ホウ酸水溶液に塩化ニッケル(II)、硫酸鉄(II)、および塩化コバルト(II)を飽和濃度まで溶解した試料溶液を用いてホウ素捕集実験を行ったところ、ホウ素捕集量はまったく低下せず、

本研究の三元ハイブリッド機能樹脂は水溶性ホウ素に対して反応選択性が極めて高いことが明らかになった。

(3) ホウ素捕集に伴う三元ハイブリッド機能樹脂の変色について検討したところ、pH 5~10 程度で視認できる変色を確認した(図4)。特に pH 5~7 における変色は顕著であり、本樹脂によるホウ素の検出が可能であることが明確に示された。また、試料溶液中のホウ素濃度に応じて樹脂の変色度合は異なったことから、本樹脂によりホウ素の比色定量が可能であることが示唆された。

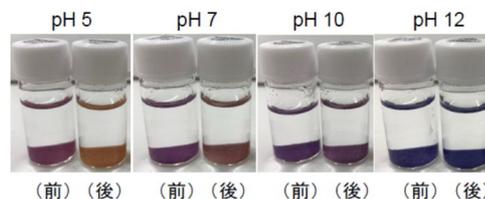


図4. 三元ハイブリッド機能樹脂のホウ酸捕集前後の樹脂色変化.

(4) 樹脂に捕集したホウ素の吸脱着試験について、pH 10 でホウ素を捕集した後、1 mol/L 塩酸を用いて脱着する実験を繰り返し行ったところ、少なくとも5回の吸脱着サイクルで安定した吸着と脱着が繰り返し可能であることがわかった(図5)。20 mmol/L ホウ酸水溶液を用いた場合、吸着率は上記(2)で求めたホウ素捕集率(最大捕集量)に対して80~90%程度であり、実際のホウ素捕集量に対する脱着率は90%程度であった。

一方で、脱着条件である pH < 1 では、樹脂の比色センサー部位の部分的な溶出による樹脂の退色が見られた(図6)。それでもなお、樹脂色変化は少なくとも5回の吸脱着サイクルにおいて視認可能であることがわかった。

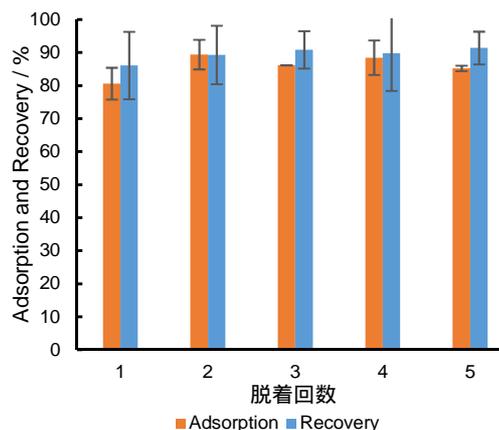


図5. 三元ハイブリッド機能樹脂によるホウ素の吸脱着効率. 吸着率は捕集能に対する捕集率、脱着率は捕集量に対する脱着率を示す.

(5) 以上の(1)~(4)の結果は、三元ハイブリッド機能樹脂が、水溶性ホウ素の捕集と脱着の繰り返しによる分離回収機能と、ホウ素の比色検出機能を兼ね備えていることを示している。本樹脂のホウ素捕集能は市販のホウ素除去用樹脂に匹敵し、かつ定量的な吸脱着サイクルを数回実現できる優れた機能を有していると判断される。また、ホウ素の比色分析に関しては、定性的な検出のみならず、定量分析への応用可能性を示唆した点は、当初予想を上回る成果である。



図6. 吸脱着サイクルにおける脱着後の樹脂色.

(6) 本研究成果は、『三元ハイブリッド機能樹脂』という高次機能化樹脂の概念を導入することにより、従来別個に研究開発されてきた水溶性ホウ素の分離回収技術と検出技術の両方に資する有望な分離分析技術を構築できることを強く示唆するものであり、学術面のみならず実用面に対して大きく貢献するものと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 S. Iwatsuki
2. 発表標題 Reaction analyses for chelate complex formations of boronic acids: Kinetic reactivities of boronic acid and boronate ion
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Muraoka, K. Kishi, S. Iwatsuki, K. Ishihara
2. 発表標題 Equilibrium analysis and product characterization for chelate complex formation of 3-nitrophenylboronic acid with triols in aqueous solution
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Iwatsuki, M. Masui, K. Miura
2. 発表標題 Trifunctional resins for effective separation and detection of aqueous boron compounds
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (Pacifichem 2020に申込受理, COVID-19により1年延期) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

甲南大学 機能設計・解析化学研究室ホームページ
<http://www.chem.konan-u.ac.jp/DARS/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------