

## 報 文

おが屑を基体とするポリアミン系キレート樹脂の合成と  
その金属イオン吸着特性黒木 和志<sup>®1</sup>, 宮内 俊幸<sup>1</sup>, 高橋 誠<sup>1</sup>, 田中 渥夫<sup>1</sup>, 盛 秀彦<sup>1</sup>

スギおが屑を濃塩酸処理後, ポリアミンを導入し, 木粉を基体とするキレート樹脂を合成し, 金属イオンに対する吸着特性の評価を行った. スギおが屑に濃塩酸を加え, 約 100°C で 4 時間処理したのち, 洗浄乾燥後ポリアミンと約 100°C で 20 分間反応させて種々のポリアミンを導入した. ポリアミンの種類によってその導入割合は変化 (窒素含有量: 3.6~8.2%) し, トリエチレンテトラミンで最も高い値となった. 金属イオン吸着に関しては,  $\text{Cu}^{2+}$  及び  $\text{Hg}^{2+}$  はよく吸着するが, その他の金属イオンに対しての吸着は見られず, 両イオンに対して高い選択性を示した. 吸着 pH 領域は  $\text{pH} = 3 \sim 6$  で, 飽和吸着量は  $0.3 \text{ meq Cu}^{2+} \text{ g}^{-1} \text{ R}$  (乾燥樹脂) であった. 交換速度も速く約 5 分以内で平衡に達し, そのため高速での金属イオン吸着が可能であった. 密度は  $1.20 \text{ g mL}^{-1}$  であり, 水溶液中で浮くという欠点もなく, カラム操作に十分に対応できるものであった. カラム法により種々の金属イオン共存下, 水道水をベースにした試料で  $\text{Cu}^{2+}$  及び  $\text{Hg}^{2+}$  の回収を試みたが, 両イオンとも約 100 w/w% と良好な結果となった.

## 1 緒 言

建築などの木材利用部門で排出される廃木材は, その約 60~80% が焼却か埋め立てで最終処分されている. 木質バイオマスはカーボンニュートラルで環境負荷の小さい材料であり, 木質バイオマスを化学修飾して化学材料への転換を行うことは, 新しい機能性材料の開発に結びつく. そこで, 著者らは, 生体高分子である木粉を化学修飾し, イオン交換樹脂並びにキレート樹脂の基体としての活用を目指した.

木質バイオマスに対する化学修飾的アプローチは, 主にセルロース及びリグニンに対するものであり<sup>1)~5)</sup>, 高次構造を有する木質そのものに対する研究例は少ない<sup>6)~8)</sup>. 特に木粉をイオン交換樹脂の基体として取り扱った研究例はなく, 前報で著者らは, 木粉を合成高分子で化学修飾することにより強化を図り, それを基体とする陽イオン交換樹脂の特性について報告した<sup>9)</sup>. そこでは, ホスホン酸ジフェニル-ホルムアルデヒド樹脂を用いて木粉の強化を試み, 最小原料仕込み濃度の合成高分子で強化に成功し, これを陽イオン交換樹脂の基体として応用した. しかしながら, 環境面での安全性を考えると, 木粉の強化には合成高分子を使用しないほうが望ましい. 本報では, 木粉が濃塩酸で処理するとうまく強化でき, ポリアミンの導入が容易になることを見いだしたので, 木粉を基体とするするポリ

アミン系キレート樹脂の合成を試みた. スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を基体とするポリアミン系キレート樹脂 (DIAION CR 20) は, アルカリ金属及びアルカリ土類金属に対しての吸着能はなく, 多くの重金属イオンに対して吸着能を有し, かつ, 選択性を有している. しかしながら,  $\text{Hg}^{2+}$  に対する選択性は低く, このため  $\text{Hg}^{2+}$  吸着に対して選択性を持たせるため, 基体に硫黄を含む橋かけポリスチレン<sup>10)</sup>, クロロメチル化ポリスチレン<sup>11)</sup>を用いた報告, また種々の重金属イオンに対して選択性を高めるためにグリシジルメタクリレート-*N,N*-メチレンビスアクリドアミド<sup>12)</sup>を用いた報告がなされている.

木粉を基体とするポリアミン系キレート樹脂は, 木粉に含まれるヒドロキシル基あるいはメチルヒドロキシル基のため, 合成高分子から成るキレート樹脂に比べて親水性に富み, 金属イオン吸着に対して新たな選択性の発現があるものと期待される. 合成ポリアミン系キレート樹脂の物性, 交換容量, 吸着速度などを測定し, キレート樹脂としての評価を行った. 更に, 金属イオン吸着の選択性について検討し,  $\text{Cu}^{2+}$  及び  $\text{Hg}^{2+}$  吸着に対して選択性が見られたので報告する.

## 2 実 験

## 2.1 試薬及び装置

エチレンジアミン (EDA), ジエチレントリアミン (DETA), トリエチレンテトラミン (TETA), テトラエチレンペンタミン (TEPA), ペンタエチレンヘキサミン

<sup>1</sup> 中部大学工学部応用化学科: 487-8501 愛知県春日井市松本町 1200

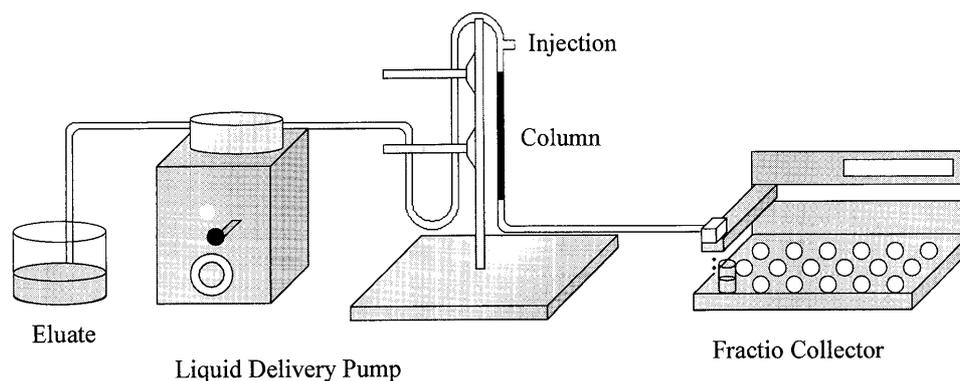


Fig. 1 Experimental apparatus for separation of metal ions

(PEHA) は関東化学製 1 級試薬を使用した。金属イオン吸着に使用した各種金属イオンは硝酸塩を使用し、各種金属イオン標準溶液は原子吸光分析用標準溶液を使用した。木粉は脱脂スギおが屑くずで東洋樹脂(株)から提供されたものであり、それを 60 メッシュ以下にそろえて使用した。その他の試薬はすべて市販の 1 級試薬を使用した。

元素分析には、SUMIGRAPH NCH-21 (住友分析センター) を使用した。表面観察には、走査型電子顕微鏡 S-3500 (日立工機) を用いた。表面結合に関する評価は X 線光電子分光法 (XPS) ESCA-3300KM (Shimadzu/Kratos) を使用し、X 線源は Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) を使用した。X 線の出力並びにバスエネルギーはそれぞれ 200 W (20 mA $\cdot$ 10 kV)、38 eV であり、測定された束縛エネルギーは Cls (285.0 eV) により帯電補正した。比表面積の測定には島津製マイクロメリテック自動比表面積測定装置フローソープ II 2310 を使用した。金属イオンの測定には、エスアイアイ・ナノテクノロジー製誘導結合プラズマプラズマ発光分光分析装置 SPS7800 を使用した。

## 2.2 木粉の前処理

スギおが屑の鉍酸処理を試みたところ、濃硫酸、濃硝酸では分解し、回収が困難であったが、濃塩酸で処理すると分解は最小限にとどまり、仕込み量で 76% が回収可能であった。以下塩酸処理の方法を示す。500 mL ビーカー中にスギおが屑を 30 g 入れ、濃塩酸 150 mL を徐々に加えてなじませた。約 100 $^{\circ}$ C の湯浴場で 4 時間加熱・攪拌すると、スギおが屑は当初の茶色からこげ茶色、更に黒色に変化した。塩酸処理したスギおが屑を水洗とアセトン洗浄を十分に繰り返し、100 $^{\circ}$ C で乾燥して、塩酸処理スギおが屑を得た (粗収量 23 g)。

## 2.3 塩酸処理木粉へのポリアミンの導入

500 mL ビーカー中に塩酸処理したスギおが屑 10 g 入れ、EDA 20 mL (0.3 mol) をかき混ぜながら徐々に加え、約 100 $^{\circ}$ C の湯浴場で 20 分加熱・攪拌した。続いて塩酸溶液

で洗浄後、水洗とアセトン洗浄を十分に繰り返し、100 $^{\circ}$ C で乾燥して、EDA を含むスギおが屑 (以下 Cedar sawdust-EDA) を得た (粗収量 8 g)。以下、ポリアミンを DETA, TETA, TEPA, PEHA に変えて同様の処理を行い、ポリアミンを含むスギおが屑 (以下 Cedar sawdust-DETA, Cedar sawdust-TETA, Cedar sawdust-TEPA, Cedar sawdust-PEHA) を得た。

## 2.4 交換容量の測定

Cedar sawdust-TETA 2 g をはかり取り、内径 8 mm、長さ 400 mm のガラスカラムに水を用いて移し、純水で洗浄した後、5 w/v% 硫酸銅水溶液を 100 mL 通液した。純水で洗浄した後、2.0 mol L $^{-1}$  塩酸水溶液 50 mL を通液し Cu $^{2+}$  を溶出して全量を 100 mL にした。Cu $^{2+}$  濃度を測定し、交換容量を求めた。

## 2.5 分配係数

Cedar sawdust-TETA を 0.5 g はかり取り、100 mL メスフラスコに移し、これに各種金属イオン (1 mL = 5 mg) を 1 mL 加えた。緩衝溶液を用いて pH を 3.5~5.5 に調整し常温 (25  $\pm$  1 $^{\circ}$ C) で 60 分間攪拌した。吸着平衡に達した後、溶液に含まれる金属イオンを定量し、分配係数を求めた。

## 2.6 金属イオンの相互分離

金属イオンの相互分離に使用した装置を Fig. 1 に示した。内径 8 mm、長さ 400 mm のガラスカラムに Cedar sawdust-TETA 2 g を詰め、移動相に純水を用いて流量 2.5 mL min $^{-1}$  で展開した。サンプル注入口から各種金属イオン 1 mL (各金属イオン: 5 mg) の金属イオンをマイクロシリンジで注入した。溶出液 10 mL を 4 分間隔でフラクションコレクターで採取した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 木粉ポリアミン系キレート樹脂の性質

スギおが屑に直接ポリアミン (TETA) を導入すると, その窒素含有量は 0.7% であった. これに対し 30 分塩酸処理したものは窒素含有量が 3.6%, 60 分塩酸処理したもので 4.4%, 90 分塩酸処理したもので 5.2%, 4 時間塩酸処理したもので 8.2% と最大になり, ポリアミンの導入には塩酸で 4 時間の前処理を行う必要があった. ポリアミン導入の再現性を見ると, Cedar sawdust-TETA においてその 5 ロット分の窒素含有量は, 7.7~8.4% であり再現性よくポリアミン系スギおが屑を得ることができた. スギおが屑表面の窒素原子 (N1s) の結合状態を調べるため, XPS スペクトルを測定し, その結果を Fig. 2 に示した. スギおが屑自身ではピーク (c) はほとんど観測されないが, 塩酸処理後ポリアミンを導入したスギおが屑ではピーク (a) が観測された. 文献値<sup>13)14)</sup>と比較すると, 399.9~400.0 eV に見られるピークの起源はアミンあるいはアミド由来の C-N 結合に起因するものであり, 塩酸処理後ポリアミンを導入したもの (a) は, 塩酸未処理でポリアミンを導入したもの (b) に比べて, そのピーク強度が著しく

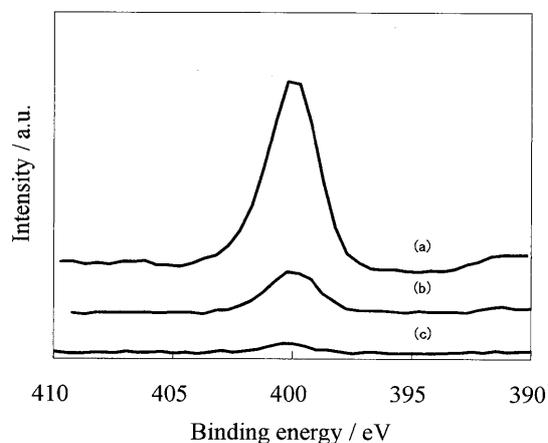


Fig. 2 N1s spectra of Cedar sawdust

a) Cedar sawdust-TETA prepared with treatment by hydrochloric acid ; b) Cedar sawdust-TETA prepared without treatment by hydrochloric acid ; c) Cedar sawdust

向上していることから, 塩酸処理後はポリアミンの導入が容易になることは明らかである.

導入したポリアミンの種類によってポリアミン系キレート樹脂の窒素含有量は 3.6~8.2% と変化するが (Table 1), ポリアミンが本来有する窒素数で割ると, Cedar sawdust-PEHA  $\equiv$  Cedar sawdust-TEPA < Cedar sawdust-TETA  $\equiv$  Cedar sawdust-DETA  $\equiv$  Cedar sawdust-EDA となり, ポリアミンの導入比率は, ポリアミンの分子量の大小に対応する傾向を示した. すなわち, TEPA 及び PEHA は導入されにくく, TETA, DETA 及び EDA では導入されやすい傾向を示した. また, ポリアミン系キレート樹脂の収量は, ポリアミンの種類による違いはなく, 約 80% の粗収量で再現性よく得られた.

スギおが屑, 塩酸処理スギおが屑及び Cedar sawdust-TETA の走査型電子顕微写真を Fig. 3 に示した. スギおが屑の表面は均一であるが塩酸処理後のものは, その表面は粗くなり, 更にポリアミンを導入すると表面が粗れ, ポリアミンによって化学処理された変化が観察される. 木粉を化学材料として取り扱う上での欠点は水に浮くことであ

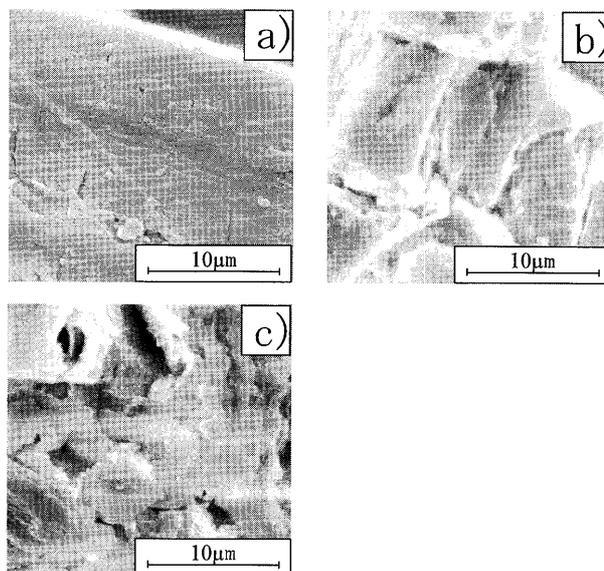


Fig. 3 SEM picture of Cedar sawdust-TETA

a): Cedar sawdust ; b): Cedar sawdust treated by hydrochloric acid ; c): Cedar sawdust-TETA

Table 1 Properties of Cedar sawdust modified with polyamine

Materials	Nitrogen, %	Exchange capacity/meq g <sup>-1</sup> -R	Apparent density/g mL <sup>-1</sup>	Specific surface area/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Cedar sawdust-EDA	3.6	0.18	1.12	9.12
Cedar sawdust-DETA	6.0	0.27	1.20	9.22
Cedar sawdust-TETA	8.2	0.30	1.18	9.03
Cedar sawdust-TEPA	5.8	0.25	1.14	9.23
Cedar sawdust-PEHA	5.5	0.24	1.16	9.35

Table 2 Distribution coefficients of several metal ions in buffer solutions

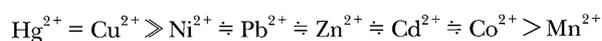
Cation	pH: 3.5	pH: 4.5	pH: 5.5
Hg <sup>2+</sup>	3 × 10 <sup>2</sup>	1 × 10 <sup>3</sup>	2 × 10 <sup>3</sup>
Cu <sup>2+</sup>	2 × 10 <sup>2</sup>	1 × 10 <sup>3</sup>	5 × 10 <sup>3</sup>
Ni <sup>2+</sup>	0	50	90
Pb <sup>2+</sup>	0	40	80
Co <sup>2+</sup>	0	20	70
Zn <sup>2+</sup>	0	30	60
Cd <sup>2+</sup>	0	10	50
Mn <sup>2+</sup>	0	0	10

る。そこでスギおが屑ポリアミン樹脂の密度を測定したが、密度は約 1.10~1.20 g mL<sup>-1</sup> の範囲にあり、水中での取り扱いに支障はなかった。

### 3・2 金属イオン吸着特性

合成したポリアミン系キレート樹脂の各種金属イオンに対する選択性を調べるため、Cedar sawdust-TETA を用いて、pH = 3.5~5.5 の領域での各種金属イオンの分配係数を測定し、その結果を Table 2 に示した。なお、pH の調整には塩酸-クエン酸二ナトリウム、酢酸-酢酸ナトリウム及びリン酸-カリウム-リン酸二ナトリウム緩衝溶液を用いた。

その中で pH = 5.5 の溶液中での分配係数を比較すると



の順となり、Ni<sup>2+</sup>を除いてはトリエチレンテトラミンとこれらの金属イオンの錯生成定数<sup>15)</sup>の大きさの順と一致している。したがって、合成した木粉ポリアミン系樹脂の金属イオン捕捉はキレート生成によるものと考えられる。pH = 5.5 における分配係数値は、Hg<sup>2+</sup> 及び Cu<sup>2+</sup> で 10<sup>3</sup> のオーダー、他の金属イオン間では 100 以下であり、合成したキレート樹脂が Hg<sup>2+</sup> 及び Cu<sup>2+</sup> に対して選択性を有することは明らかである。また、吸着した Hg<sup>2+</sup> 及び Cu<sup>2+</sup> は塩酸溶液を用いて容易に回収が可能であり、木粉ポリアミン系キレート樹脂は他の重金属イオンからの Hg<sup>2+</sup> 及び Cu<sup>2+</sup> の分離・回収に十分に利用できるものであると言える。なお、基体にクロロメチル化ポリスチレン<sup>11)</sup>を用いたビス {2-(2-ベンゾチアゾリルチオエチル)スルホキド} を官能基にもつキレート樹脂での Hg<sup>2+</sup> 及び Cu<sup>2+</sup> に対する吸着挙動と比較すると、Hg<sup>2+</sup> については、吸着容量 (1.4 mmol g<sup>-1</sup>) では劣るが、吸着平衡に達する時間は約 150 分と本合成キレート樹脂 (5 分) に比べて長く、カラム操作上欠点がある。また、Cu<sup>2+</sup> に対しては吸着容量 (0.5 mmol g<sup>-1</sup>) は本合成キレート樹脂とほぼ同じであるが、吸着平衡時間 (150 分) は長く、カラム操作上での難点が見られる。

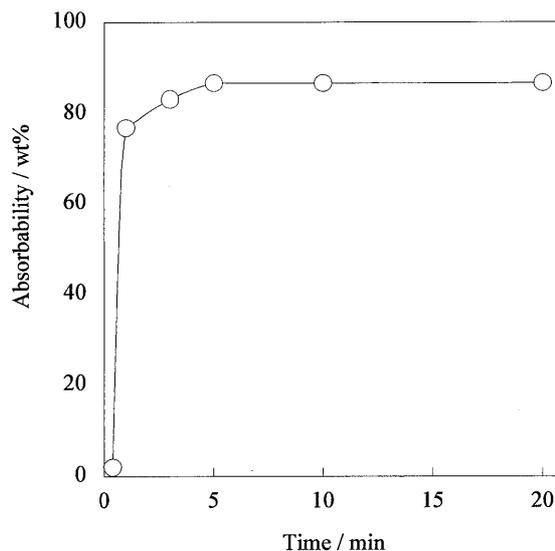


Fig. 4 Time dependence of Cu<sup>2+</sup> adsorption on cedar sawdust-TETA

Cedar sawdust-TETA : 0.5 g ; Concentration of Cu<sup>2+</sup> : 5 mg L<sup>-1</sup> ; pH : 5.5 ; Temp. : 25 ± 1°C

Table 3 Decrease in exchange capacity on repeated runs of cedar sawdust-TETA

Run	Exchange capacity/meq g <sup>-1</sup> -R
1	0.30
3	0.30
5	0.30
7	0.30
9	0.14

Column : 8 φ × 400 mm, Cedar sawdust-TETA : 2.0 g, pH of Cu<sup>2+</sup> solution : 5.5, Flow rate : 5 mL min<sup>-1</sup>

見られる。

**3・2・1 吸着速度** Cedar sawdust-TETA を用いて Cu<sup>2+</sup> の吸着速度を測定した (Fig. 4)。約 5 分で吸着平衡に達しておりカラム操作によるイオン吸着に十分に対応できることを示している。しかも通液性に優れているので、高速でのイオン吸着が可能であった。すなわち、内径 8 mm、長さ 400 mm のガラスカラムに Cedar sawdust-TETA を 2 g 充填し、5 mg L<sup>-1</sup> の Cu<sup>2+</sup> 溶液を 20 mL min<sup>-1</sup> の高速で展開しても Cu<sup>2+</sup> の漏出は認められなかった。

カラム操作での Cedar sawdust-TETA の再生利用について検討した (Table 3)。7 回の再生使用までは交換容量の減少が認められなかった。

**3・2・2 金属イオンの溶出挙動** 実験操作 2・6 に従って pH = 3.5 で Hg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup> 及び Mn<sup>2+</sup> をそれぞれ 5 mg 含む溶液を展開した溶出曲線を Fig. 5 に示した。Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup> 及び Mn<sup>2+</sup> は、カラム内に保持されることなく直ちに溶出

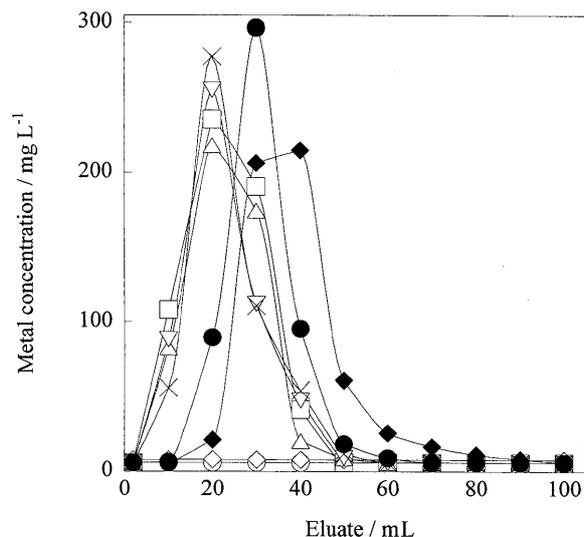


Fig. 5 Elution curves for several metal ions  
Column :  $8 \phi \times 400$  mm ; Flow rate :  $2.5 \text{ mL min}^{-1}$  ;  
Cedar sawdust : 2.0 g ; Metal ions taken : 5 mg ; One  
Fraction : 10 mL ;  $\circ$  :  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\diamond$  :  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\square$  :  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\triangle$  :  
 $\text{Co}^{2+}$ ,  $\nabla$  :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\bullet$  :  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\times$  :  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\blacklozenge$  :  $\text{Pb}^{2+}$

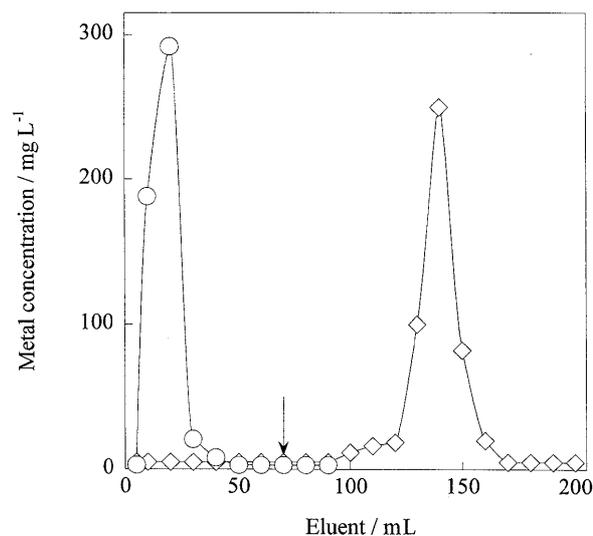


Fig. 6 Elution curves for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$   
Column :  $8 \phi \times 400$  mm ; Flow rate :  $2.5 \text{ mL min}^{-1}$  ;  
Cedar sawdust : 2.0 g ; Eluent :  $2 \text{ mol L}^{-1}$  hydrochloric acid ;  $\downarrow$  : change of eluent ;  $4 \text{ mol L}^{-1}$  hydrochloric acid ;  $\circ$  :  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\diamond$  :  $\text{Hg}^{2+}$

Table 4 Recoveries of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  contained tap water by using cedar sawdust-TETA

	$\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Hg}^{2+}$ Taken/mg	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Hg}^{2+}$	
		Found/mg	Recovery, %	Found/mg	Recovery, %
Sample I	$1.0 \times 10^{-2}$	$0.98 \times 10^{-2}$	98	$1.0 \times 10^{-2}$	100
Sample II	$1.0 \times 10^{-1}$	$0.99 \times 10^{-1}$	99	$1.0 \times 10^{-1}$	100
Sample III	1.0	0.98	98	0.99	99
Sample IV	$1.0 \times 10$	$1.0 \times 10$	99	$1.0 \times 10$	99
Sample V <sup>a)</sup>	1.0	0.82	82	1.0	100

Sample : 20 L of Tap water ; a) 20 L of Tap water containing 50 mg of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ , respectively

するのに対して,  $\text{Hg}^{2+}$  及び  $\text{Cu}^{2+}$  はカラム内に保持されたままであった. 続いて  $2 \text{ mol L}^{-1}$  の塩酸溶液を展開するとカラム内に保持された  $\text{Cu}^{2+}$  が溶離し, 更に  $4 \text{ mol L}^{-1}$  の塩酸溶液を展開すると  $\text{Hg}^{2+}$  が溶離した (Fig. 6). この結果から合成キレート樹脂は多種の重金属イオン共存下で  $\text{Hg}^{2+}$  及び  $\text{Cu}^{2+}$  を選択的に分離・回収するのに適したキレート樹脂である. なお,  $\text{Pb}^{2+}$  と  $\text{Cd}^{2+}$  の溶出挙動はカラム内に保持される他の金属イオンの溶出挙動と若干異なる傾向を示しているが, この結果は何に起因するのか目下検討中である.

**3.2.3 モデル試料中の  $\text{Cu}^{2+}$  及び  $\text{Hg}^{2+}$  の回収** Cedar sawdust-TETA を用いて, 20 L の水道水中 ( $\text{pH} \approx 6.3$ ) に  $\text{Cu}^{2+}$  及び  $\text{Hg}^{2+}$  をそれぞれ  $0.01 \sim 10 \text{ mg}$  加え, Fig. 1 の装置を用いて Cedar sawdust-TETA を  $2 \text{ g}$  カラムへ詰め, 流量  $15 \text{ mL min}^{-1}$  で展開した. カラムに捕捉された  $\text{Cu}^{2+}$  及び  $\text{Hg}^{2+}$  を  $4 \text{ mol L}^{-1}$  の塩酸で溶離し, 両金属イオンの回収率を調べた. 更に, 同様の操作でそれぞれ  $1 \text{ mg}$   $\text{Cu}^{2+}$  及

び  $\text{Hg}^{2+}$  を含む 20 L の水道水中に, 他の重金属イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) を 50 倍量加えた試料を展開し, 試料中の  $\text{Cu}^{2+}$  及び  $\text{Hg}^{2+}$  の回収を試みた. これらの結果をまとめて Table 4 に示した. 水道水 20 L に  $\text{Cu}^{2+}$  及び  $\text{Hg}^{2+}$  をそれぞれ  $0.01 \sim 10 \text{ mg}$  加えたときは,  $\text{Cu}^{2+}$  及び  $\text{Hg}^{2+}$  をほぼ 100% 回収することができ, また重金属イオン共存下では,  $\text{Cu}^{2+}$  で 82% の回収率となるが,  $\text{Hg}^{2+}$  は 100% 回収でき,  $\text{Cu}^{2+}$  及び  $\text{Hg}^{2+}$  の回収に十分に利用できることが認められた.

#### 4 ま と め

木質廃棄物を有効利用するため, 木粉にポリアミンを導入した機能性材料の開発と, その金属イオンに対する吸着特性についての評価を行った. ポリアミンを導入するには, スギおが屑の塩酸処理が効果的であり, 短時間でうまくポリアミンを導入することが可能となり, 木粉を基体とするキレート樹脂を得ることができた. 本材料は木質系材

料の持つ水に浮く、通液性が悪いという欠点を解消しており、かつ、交換容量、交換速度などに優れている。更には環境的に有害物質とされている  $\text{Hg}^{2+}$  の選択的吸着特性が見いだされた。

### 文 献

- 1) A. Hebeish, A. Waly, F. A. Abdel-Mohdy, A. S. Aly : *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1029 (1997).
- 2) A. Hebeish, Z. H. El-Hilw : *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 739 (1998).
- 3) M. H. V. Baouab, R. Gauthier, B. Chabert, M. B. Ramnah : *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 171 (2000).
- 4) M. Yu, W. Tian, D. Sun, W. Shan, G. Wang, N. Xu : *Anal. Chim. Acta*, **428**, 209 (2001).
- 5) S. Sana, B. Sibel : 18th Annual International Ion Chromatography Symposium, September 18 (2005).
- 6) T. O. Odozi, S. Okeke, R. B. Larrey : *Agric. Wastes*, **12**, 13 (1985).
- 7) C. Raji, T. S. Anirudha : *Indian J. Chem. Technol.*, **3**, 345 (1996).
- 8) M. Geay, V. Marchetti, B. Loubinoux, P. Gerardin, A. Clenent : *J. Wood Sci.*, **46**, 331 (2000).
- 9) 宮内俊幸, 黒木和志, 石川徳久, 高橋 誠, 盛 秀彦 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 9 (2007).
- 10) C. Sun, R. Qu, Q. Xu, H. Chen, C. Ji, C. Wang, Y. Sun, G. Cheng : *Eur. Polym. J.*, **43**, 1501 (2007).
- 11) C. Ji, R. Qu, C. Wang, H. Chen, C. Sun, Qi. Xu, Y. Sun, C. Wei : *Talanta*, **73**, 195 (2007).
- 12) Monine N. M, Sourougy M. R., Sharban D. A. F. : *Pigm. Resin Technol.*, **34**, 3329 (2005).
- 13) S. D. Gardner, S. K. Singamsetty, C. U. Pittman : *J. Appl. Spectrosc.*, **51**, 636 (1997).
- 14) M. L. Sham, J. K. Kim : *Carbon*, **44**, 768 (2006).
- 15) 日本化学会編 : “改訂 4 版 化学便覧 基礎編 II”, (1993), (丸善).

## Preparation of Polyamine Type Cheleting Resins Based on Sawdust and Adsorption Behavior of Metal Ions

Kazushi KUROKI<sup>1</sup>, Toshiyuki MIYAUCHI<sup>1</sup>, Makoto TAKAHASHI<sup>1</sup>,  
Atsuo TANAKA<sup>1</sup> and Hidehiko MORI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Chubu University, 1200, Matumoto, Kasugai-shi, Aichi 487-8501

(Received 5 February 2008, Accepted 27 March 2008)

Cheleting resins based on wood powder with polyamine were prepared, and the characterization of adsorption for metal ions was studied. Cedar sawdust was treated with a hydrochloric acid concentration of about 100°C for 4 h. Next, the modified cedar sawdust was reacted with polyamine at about 100°C. When the cedar sawdust was treated by triethylenetetramine, the content of nitrogen contained in cedar sawdust was higher than after treating with other polyamines.  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  were adsorbed on cedar sawdust with polyamine compared to other metal ions. The pH range for the adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  was about 3~6. The maximum adsorption capacity was 0.3 meq  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{g}^{-1}$  (dry resin). The rate of adsorption was rapid, and the adsorption equilibrium was attained within about 5 min. Thus, the cedar sawdust with polyamine could be used with a high flow rate to the column operation. When 20 L of tap water containing 0.01~10 mg of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  in the presence of several metal ions was developed by the column method,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  could be recovered in about 100 w/w%.

**Keywords** : cedar sawdust ; polyamine ; adsorption ; copper ion ; mercury ion.