

(様式第5号)

## SAXS 法による重金属吸着高分子ゲルの構造評価 Structure Analysis of Heavy Metal Adsorbed Polymer Gels by SAXS

岡部弘高 九州大学大学院工学研究院 エネルギー量子工学部門  
附属循環型社会システム工学研究センター

Hiroataka Okabe Department of Applied Quantum Physics and Nuclear  
Engineering / Research Institute of Environment for Sustainability, Faculty of  
Engineering, Kyushu University

河野真也・Md Murshed Bhuyan・Brian Adala Omondi・門柳悠太・永山敦規  
九州大学大学院工学府エネルギー量子工学専攻

Sinya Kawano・Md Murshed Bhuyan・Brian Adala Omondi  
Yuuta Kadoyanagi・Atsunori Nagayama  
Graduate School of Engineering, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

我々は、有機高分子ゲルを用いた廃液等からの重金属回収法を研究している。これまでの研究で、官能基を導入したゲルを試作し、重金属類を効率よく吸着できることを明らかにしてきた。吸着効率の向上のためには、どのように吸着されているかを理解する必要があると、SAXS測定により、凝集構造を調べた。その結果、吸着材の持つ10nm程度の凝集構造の大きさが吸着によって変化することが分かった。

#### (English)

We are studying heavy metal recovery method from waste liquid using organic polymer gel. We have tried on gels with functional groups introduced and clarified that heavy metals can be adsorbed efficiently. In order to improve the adsorption efficiency, it was necessary to understand how it was adsorbed, and the aggregation structure was examined by SAXS measurement. We found that the size of the aggregate structure of about 10 nm changes by adsorption.

### 2. 背景と目的

重金属は鉱工業、精錬、メッキ工場排水、都市排水など様々な発生源から河川や海へと排出されている。多くの重金属は有害であり、様々な経路で体内に蓄積された重金属は、人体に甚大な健康被害を及ぼして来た。現在では厳しい環境基準が定められており、また、環境保全分野の研究や技術が著しく進歩し、重金属汚染の状況は格段に改善されている。しかし、重金属廃液の大半は水酸化物沈殿（ケミカルスラッジ）として最終処分場に埋め立て処分されるが、重金属の漏出や処分場および重金属資源の枯渇が危惧されている。そこで我々は、これらを全て解決する有機高分子ゲルを用いた廃液等からの重金属回収法を研究している。これまでの研究で、側鎖に官能基を導入したゲルを試作し、重金属類を効率よく吸着できることを明らかにしてきた。

このような吸着材を高効率化するためには吸着がどのように起こっているかを明らかにする必要がある。即

ち、レアメタル吸着前後におけるナノスケールの構造変化を定量的に解析し、材料特性の理解、さらには材料設計に役立てることがきわめて重要である。そこでナノスケール構造解析の手段として小角X線散乱法（Small Angle X-ray Scattering, SAXS）を適用し、吸着による有機高分子ゲルの構造を調べた。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

ゲル吸着材は表 I の試薬からラジカル重合で作製した。作製したゲルから①単純に乾燥したもの、②pH4 の Cu と Cr 水溶液中に浸漬した後乾燥させたもの、③pH5 の Cu と Cr 水溶液中に浸漬した後乾燥させたもの、3種類に対して SAXS 測定を行った。SAXS 実験はエネルギーを 9keV、ビームサイズ  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$  に設定し、入射光と透過光強度をイオンチャンバーにてモニターし、カメラ長 1.68m で PILATUS 100K ( $33.5 \times 83.8 \text{ mm}^2$ ) 2 次元検出器で散乱光強度を測定した。

ベヘン酸銀で波長の校正を行い、2次元散乱パターンを fit2d ソフトウェアにより 1次元の波数に対する散乱データに変換した。さらに Guinier plot を行って凝集体の慣性半径を求めた。

表 I ゲル吸着材作製に用いた試薬

試薬名	成分
N-isopropylacrylamido	主鎖
Styrenesulfonic Acid	アニオン性モノマー
Dimethylaminopropylacrylamido	カチオン性モノマー
Methylenebisacrylamide	架橋剤
Tetramethylethylenediamine	重合促進剤
Ammonium peroxide	重合開始剤

### 4. 実験結果と考察

図 1 の散乱データより金属が吸着した pH4 と pH5 は散乱強度が大きく、吸着量が多い pH5 でより散乱が大きいことが確認できる。図 1 から pH4 と pH5 はピークを示しており、何らかの周期構造を持っていることが分かる。図 2 は Guinier プロットであり、それぞれの傾きから慣性半径が求まる。以上の結果をまとめたのが表 II である。以上の結果から、金属を吸着するほど金属は塊を作って、密度が高くなり、広がり小さくなって塊の周期が大きくなっていることが分かる。

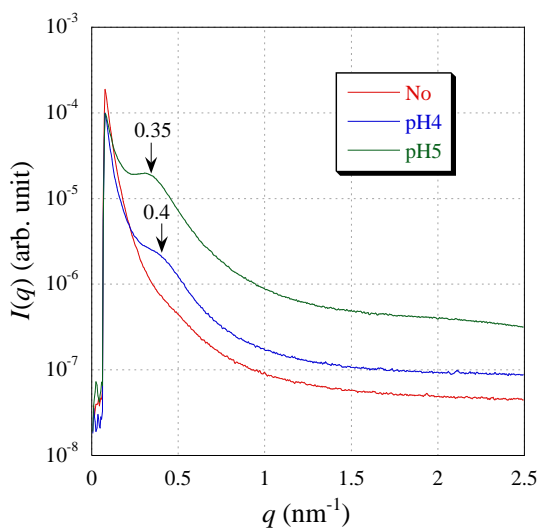


図 1 散乱プロファイル

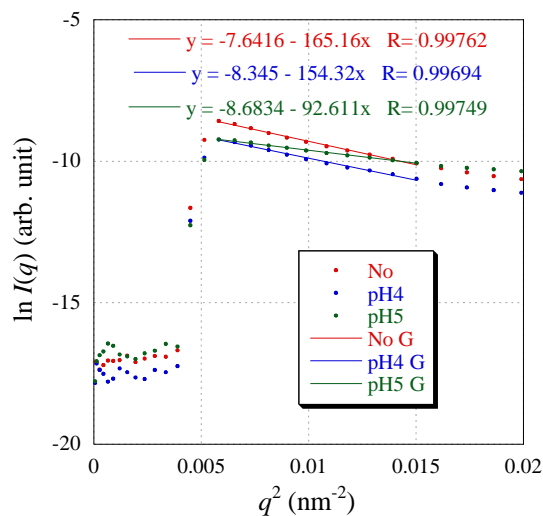


図 2 Guinier プロット

表 II 周期性と慣性半径

試料	散乱ピーク ( $\text{nm}^{-1}$ )	周期 (nm)	傾き	慣性半径 (nm)
浸漬無し	-	-	-165	7.9
pH4 浸漬	0.4	15.7	-154	7.7
pH5 浸漬	0.35	18.0	-92.6	6.5

### 5. 今後の課題

今回の実験では乾燥したゲルを 1 サンプルだけしか測定しておらず、その構造を理解するには決定的に情報が不足している。再現性を含めて異なる金属、異なる官能基、異なる密度での系統的实验や、可能ならば湿潤状態での測定を行って知見を蓄積し、構造を決定する要因を明らかにする必要がある。

### 6. 参考文献

特になし

**7. 論文発表・特許**（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

- Multicomponent adsorption of benzene and selected borderline heavy metals by poly (butadiene-co-acrylic acid) hydrogel  
Brian A. Omondi, Ronald Nguele, Hirotaka Okabe, Yoshiki Hidaka, Kazuhiro Hara  
Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 4, Issue 3, September 2016, Pages 3385-3392.
- Removal of metal ions from aqueous solutions using carboxymethyl cellulose/sodium styrene sulfonate gels prepared by radiation grafting  
Thu Hong Tran, Hirotaka Okabe, Yoshiki Hidaka, Kazuhiro Hara  
Carbohydrate Polymers, Volume 157, 10th February 2017, Pages 335-343

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

ゲル 重金属吸着 小角 X 線散乱

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2016年度実施課題は2018年度末が期限となります）。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2019年3月）