

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656567

研究課題名(和文) モリブデンの酸化還元反応における同位体効果と同位体分離に関する基礎研究

研究課題名(英文) Basic Study on Molybdenum Isotope Effects in Oxidation-Reduction Reactions and Molybdenum Isotope Separations

研究代表者

鈴木 達也 (Suzuki, Tatsuya)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70323839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：塩酸溶液中のモリブデン化学種間の同位体交換反応における同位体分別効果を用いたモリブデン同位体分離の基礎的な研究を行った。また、塩酸溶液中の酸化還元反応を用いることによる、より大きな同位体効果を狙った研究も行った。研究では、陰イオン交換樹脂へのモリブデンの吸着特性や塩酸溶液中のモリブデン化学種の確認、還元剤の探索など、基礎的なデータの収集から行った。酸化還元反応では大きな同位体効果を見出せなかったが、陰イオン交換で溶液中の化学種間の同位体交換に基づく同位体効果では、モリブデン同位体分離が可能であることを示すとともに、その分離の効果は同位体の質量差によってもたらされる事を示唆した。

研究成果の概要(英文)：Basic study on molybdenum isotope separation by isotope fractionation effect in isotope exchange reaction among several molybdenum chemical species in hydrochloric acid solution was carried out. In addition, we studied a molybdenum isotope separation by oxidation-reduction reactions, because the isotope fractionation effects in oxidation-reduction reactions is expected to be high in general. In the present study, we started by obtaining the basic data; distribution coefficients of molybdenum on anion exchange resin, the fractionation of molybdenum chemical species, the searching the reductant from molybdenum(VI) to (V), etc. Unfortunately, we cannot found the high isotope fractionation effects in oxidation-reduction reactions. However, we found the isotope fractionation by anion exchange based on the isotope exchange reaction among several molybdenum chemical species in hydrochloric acid solution, and suggested that this fractionation is due to the mass effect of molecular vibration.

研究分野：核化学・放射化学、同位体科学

キーワード：同位体効果 同位体分離 モリブデン同位体 テクネチウム イオン交換

1. 研究開始当初の背景

水素や窒素などの軽元素では同位体の質量に由来する振動数の違いから化学反応における同位体効果が支配的であり、ウランのような重元素では原子核の体積に由来する同位体効果が支配的になることがわかっている。しかしながら、中重領域、特に質量100程度の同位体を持つ元素では一般に同位体効果の機構が明確でなく、なにより同位体効果が小さい。ところでガンの核医学診断で使用される Tc-99m は、日本では製造されておらず、国外の種々の理由により利用できなくなる事態が度々起こっている。そのため、国内での供給システム確立が急務であると考えられている。Tc-99m は Mo-99 の娘核種であり、Mo-99 として供給される。Mo-99 の製造は国外では高濃縮ウランの核分裂を用いているが、我が国の核不拡散体制下では本法の採用は不可能であり、Mo-98 の(n,γ)反応、Mo-100 の(n,2n)反応等が提案されており、いずれの方法もモリブデンの同位体濃縮が欠かせないが、モリブデンの同位体濃縮技術に関する研究はほとんど行われていない。我々は今までにイオン交換及び錯形成による同位体効果・同位体濃縮に関する試験[1]を行っており、同位体分離に係る特許も保有している[2]。また、同位体比測定技術やノウハウも持っている。更にはモリブデンのイオン交換についても多くの知見を有している[3]。これらの知見や技術等を利用することによりモリブデンの同位体濃縮を実現すべく、提案したものである。

2. 研究の目的

化学反応における同位体効果は、凝縮相での操作が可能であることから作業物質の密度が高く大量生産に向くため同位体分離や濃縮への応用が行われたり、応用が期待されたりしている。同位体効果は、軽元素における核の質量による効果とウランに代表される重元素の核の歪みや体積に由来する同位体効果で説明されるが、中重元素では同位体効果の機構が必ずしも明確では無い。また、核医学診断で用いられる Tc-99m の国内供給が急務とされているが、Tc-99m を作り出すためにはモリブデンの同位体分離が必要とされている。中重領域元素であるモリブデンの化学反応の内、同位体効果が最も大きいと期待される酸化還元反応に着目し、モリブデンの酸化還元反応における同位体効果の発現とその機構を明らかにすると共にモリブデン同位体分離に必要な基礎的知見を収集する。

3. 研究の方法

(1)イオン交換樹脂へのモリブデン吸着特性とイオン交換におけるモリブデン同位体分離

イオン交換樹脂として、旭化成が開発したシリカ担持イミダゾール型陰イオン交換樹

脂(AR01)を用いた。AR01 を用いたのは単一粒径多孔体のシリカビーズに樹脂が担持されており、樹脂の膨潤・収縮の影響を受けづらいのと圧力損失が少なく、長泳動距離のクロマトグラフィに向いており、官能基がイミダゾール基であり、通常の4級アンモニウム基を持ったものよりも、熱や酸化還元場の影響による劣化が少ないからである。

モリブデンの AR01 への吸着特性(分配係数)を評価した。モリブデンは6価のモリブデンである Na_2MoO_4 を用い、種々濃度の塩酸溶液に溶解させて、その溶液中に AR01 を加えて測定するパッチ試験で評価した。吸着試験は24時間、吸着温度は室温、分配係数は吸着前後のモリブデン濃度差で評価し、濃度は誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)で測定した。

モリブデンの同位体分離試験は、直径8mm で長さ1m の水冷ジャケット付カラムに AR01 を充填し、5本連結して破過クロマトグラフィで行った。モリブデンは Na_2MoO_4 を 0.1, 2, 6 mol/L(M)の塩酸溶液で 0.1 M の濃度で溶解したものをもちいている。流速は 0.35 mL/min で、カラム温度を 305K に調整した。溶離するモリブデンの濃度は ICP-MS で測定した。同位体比の測定ではモリブデンの濃度を約 1ppb に調整してから測定を行った。

(2)モリブデンの酸化還元反応による同位体分離技術検討

モリブデンの塩酸溶液中でのサイクリックポルタンメトリによる酸化還元反応の観測を行った。次に、6価モリブデンを還元するための方法を探索するため紫外可視分光計を用いた実験を行った。この実験では 2M 塩酸溶液に 6価モリブデン Na_2MoO_4 を 1×10^{-3} M 溶解させたものに還元剤である2価の塩化鉄、3価の塩化バナジウム、塩酸ヒドロキシルアミン、2価の塩化スズ、を、それぞれ濃度を変えて添加し、モリブデンが還元できるかを確認した。

還元を確認した塩化スズ(II)を用い、6価モリブデンを十分に還元できる量を加えた状態で(1)と同様の手法で AR01 への分配係数を評価した。また、5価モリブデンの化学状態についても評価を行った。

同位体分離試験は、6価モリブデンを吸着させて、還元剤である塩化スズ(II)を流して溶離させる逆破過法により行った。

4. 研究成果

(1)分配係数は、溶液と樹脂の体積モル濃度比で求めた。結果を図1に示す。なお、図1には(2)の結果である還元されたモリブデンお分配係数も示してある。分配係数は塩酸濃度が低いところで高く、1M あたりで最小値を取り、その後、緩やかに上昇し4M 付近でほぼ定常状態になる。なお、多くの教科書に記載されている陰イオン交換樹脂での分配係数は、低濃度塩酸のデータが示されてなく、

塩酸濃度の上昇とともに分配係数も増加するデータが載せられている。この塩酸濃度による変化は化学形態が濃度に依存することを示している。化学形態を推測するために、塩素イオンの濃度変化によるモリブデンの化学形態変化を安定度定数[4]を用いて評価した。また、塩酸濃度が低いところでの化学系を評価するために pH 領域で化学形態を同じく安定度定数[5]を用いて評価した。その結果を図 2 および図 3 に示す。図 2 から塩酸濃度が高いときは、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$ が樹脂に吸着していることがわかる。

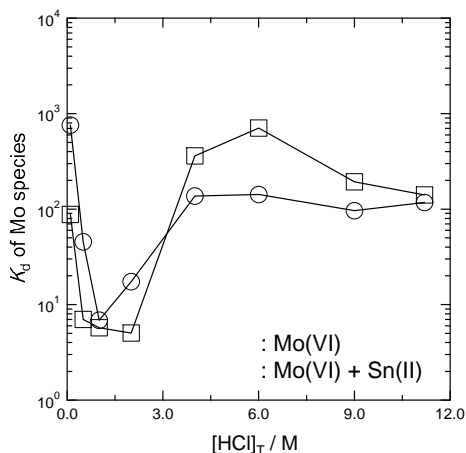


図 1 Mo(VI)の分配係数および塩化スズ(II)を加えて測定した分配係数

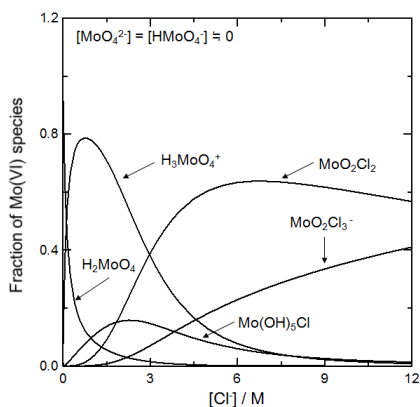


図 2 塩素イオン濃度とモリブデン化学種の関係

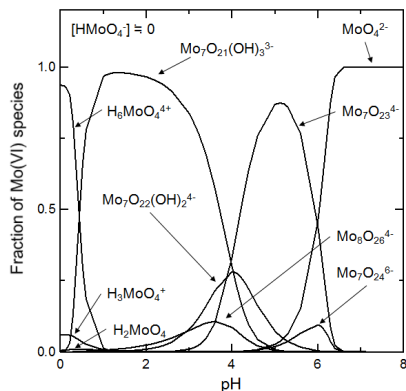


図 3 pH 領域でのモリブデンの化学種

この化学種の増加が飽和するのは陰イオン交換樹脂への吸着が塩素イオンとの競争反応によるものと推測できる。塩酸濃度が低いときには図 3 から $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$ が陰イオン交換樹脂に吸着しているイオン種であると推測できる。

溶液中の化学種は相互に入れ替わり、また同位体交換反応が起きている。したがって、陰イオン交換による同位体効果では、陰イオン種と吸着しない化学種の間での同位体交換反応が重要となる。具体的には 2M よりも濃度の高い塩酸濃度の領域では MoO_2Cl_2 と $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$ の間で起こる同位体交換反応が中心であり、1M よりも濃度が低い塩酸濃度の領域では H_2MoO_4 と $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$ の間で起こる同位体交換反応による同位体効果が中心であると推測できる。

ここで同位体分離試験を行った結果として、最も大きな同位体分別を示した 0.1M で行った結果を図 4 に示す。

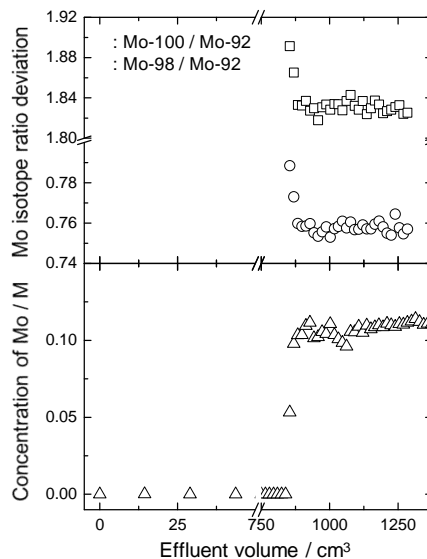


図 4 0.1M 塩酸溶液中でのモリブデン溶離曲線(下図)と同位体比変動(上図)

この結果は重い同位体は溶液側に軽い同位体は樹脂側に偏在する。つまり、陰イオン側に軽い同位体が集まることを意味する。塩酸濃度がより高い領域での同位体分離試験の結果はわずかにしか同位体比変動が見られなかったが、同様に重い同位体が溶液側に濃縮する傾向が見られた。しかしながら、上記に示したように塩酸濃度の高いところと低いところでは同じ陰イオン交換といえども全く異なる反応に基づいていると考えており、塩酸濃度が高いところでは、塩素イオンの脱着のみの変化の少ないものであるのに対して、塩酸濃度が低いところでは比較的大きな化学種の変化があるために大きな同位体効果が得られたものと推測している。図 4 の ^{98}Mo と ^{92}Mo の同位体比変動と溶離曲線から理論段高さ(HETP)と 1 段の単位質量数あ

たりの同位体分別係数($\epsilon/\Delta M$)を求めた。HETPは6.7mm, $\epsilon/\Delta M$ は 6.66×10^{-5} であった。この値を過去の他元素(Cu[6], Fe[7], Zn[8], Eu[9], Gd[10])のイオン交換による同位体分離で得られた同位体分別係数と比較したのが図5である。

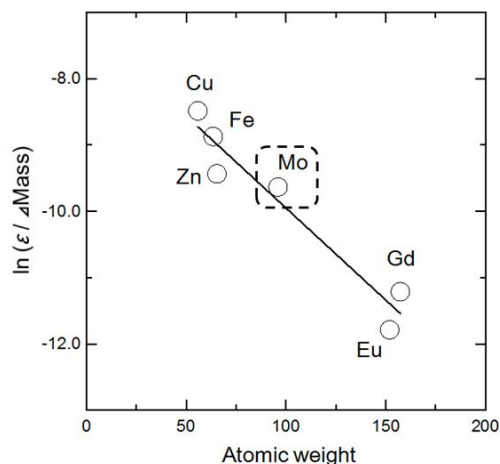


図5 他のイオン交換による同位体効果との比較

図5の結果を見ると今回得られたモリブデンの同位体分別は妥当な値であると言える。また、過去のこれらのイオン交換による同位体効果は解析により、同位体の質量によるものと結論付けられている。したがって、我々が得たこのモリブデンの同位体分別も質量効果によるものと考えられる。

(2)モリブデンに塩酸濃度を変えてサイクリックポルタンメトリで分析を行った結果、還元電位は塩酸濃度に依存し、数M塩酸濃度が濃くなるとコンマ数V分正側に移動することを確認した。続いて、紫外可視分光計を用いて6価モリブデンの還元反応を試みた。当初計画では還元剤としてFe(II)を用いた試験を行う予定であったが、Fe(II)では、6価モリブデンは還元されないことを確認した。そこで、種々の還元剤を試験した。化学法ウラン濃縮で用いられるV(III)や再処理で使われるヒドロキシルアミンを用いたが、還元が起きないことを確認した。我々は最終的にSn(II)にたどり着き、図6に見られるような還元によるシフトを観測した。図のような還元によるスペクトルのシフトは0.1M, 2Mの塩酸でも観測できた。

還元後の吸着特性評価の結果は図1に示してある。還元されたモリブデンは分光の結果から5価である。6価モリブデンとSn(II)で還元したモリブデンの分配係数の曲線は比較的似たものであるが、低濃度塩酸では6価の吸着が強く、高濃度塩酸では5価の吸着が強くなる。これは、今まで示されてきた多くの文献や教科書とも同様であるが、(1)で記述したのと同様、陰イオン交換樹脂へのモル部伝吸着特性については1M以下の低濃度のデータは示されていないことが多く、今回、

得られたデータは貴重なものである。また、5価モリブデンの塩酸溶液中の化学種について評価を行ったので、結果を図7に示す。

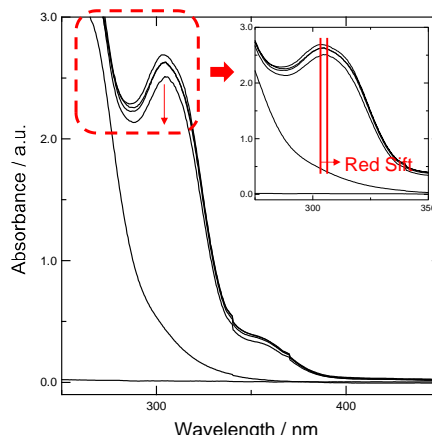


図6 SnCl₂を用いたMo(VI)のUVスペクトル。[HCl]=6M, [Mo(VI)]= 1.0×10^{-3} M, [Sn(II)]= 4.0×10^{-3} M

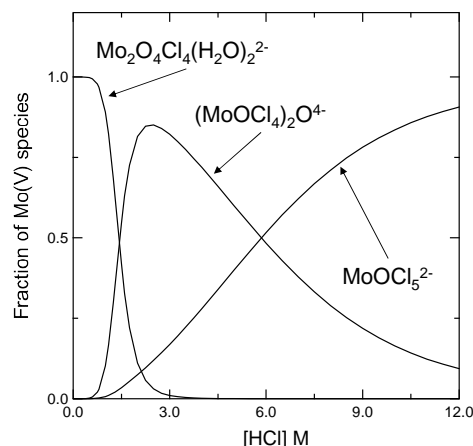


図7 塩酸溶液中の5価モリブデンの化学種

同位体分離システムでは、イオン交換における同位体効果と比較するため、0.1M塩酸の条件で試験した。また、この条件で試験を行ったのは、図1に示される分配係数が6価よりも5価の方が小さい値であるからである。つまり、還元によって吸着力が小さくなり、6価が樹脂相に5価が溶液相に分配されることを期待している。研究方法で示したとおり、6価で吸着させて、5価で溶離する逆破過法を用い、逆破過で採取されるモリブデンを評価した。この逆破過では、スズが陰イオン交換樹脂に強く吸着することがわかり、モリブデンの還元反応だけでなく、モリブデンとスズのイオン交換によるモリブデンの脱離も起きている。分取したモリブデンの同位体比測定を行ったが、結果として同位体比変動はほとんど観測されなかった。図7および図3を見ると還元による化学形態の変化は大きいと考えられるが、樹脂相と溶液相の間の6価-5価の分配がそれほど大きくなく、溶液中の混在割合が大きかったことが原因ではないかと推測している。また、より精密

な測定を行うべく、再測定を試みたが、モリブデンが沈殿を起こすと現象も見出した。この現象はモリブデンとスズが反応したことによると推測している。更には、スズの陰イオン交換への吸着が極めて強く、スズを脱離し再生するのに大量の薬剤が必要となる欠点も見出した。本件において、スズ(II)を用いた6価-5価還元系での同位体分離システムを構築したが、結果としては多くの課題を見出したが、化学形態変化は大きく、還元剤の改良、もしくは逆に5価から6価への酸化法への転換などにより大きな同位体効果を持ち、且つ工学システムを構築するに適した系の探索を今後も進めていきたい。

(3)まとめと今後の展望について

イオン交換により、モリブデン同位体が分離できることを示した。これは世界でも始めてのことであり、モリブデンのような中重領域元素でも化学的に分離が可能であるということを示したことは大きな意義がある。また、モリブデンのイオン交換による同位体効果は主に質量効果によるものであることを示したことも大きな成果である。

一方、より同位体効果が大きいと考えられる酸化還元反応を用いた同位体分離システムについては、課題を残したが、種々の知見を得ることができた。今後も引き続き研究開発を行っていく予定である。

<引用文献>

1. T. Suzuki et al. J.IonExchange, 21(2010) 328.
2. 特許第4587068号平成22年9月17日「同位体分離方法、同位体分離装置、および同位体分離手段」
3. 第54回放射化学討論会(2010)等
4. E.Högfeltdt, Stability constants metal-ion complexes part A: inorganic ligands,(1982) Pergamon Press, Oxford
5. M.A.Olazabal, et al, Sovent. Ext. Ion Exch. 10(1992)623
6. M.D.A. Matin, et al. Sep. Sci. Technol. 33(1998)1075.
7. S.-H. Kim, et al. J. Ion Ex. 11(2000)26.
8. Y. Ban, et al. J. Ion. Ex. 13(2002)46.
9. I.M. Ismail, et al. J. Chromatogr A 808(1998)185.
10. I.M. Ismail, et al., Anal. Chem. 72(2000)2841.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Yu Tachibana, Yuki Yamazaki, Masao Nomura, Tatsuya Suzuki, Molybdenum isotope fractionation in ion exchange reaction by using anion exchange chromatography, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 査読有, Volume 303, No.2, 2015, 1429-1434.

DOI: 10.1007/s10967-014-3510-6

〔学会発表〕(計4件)

稲木雅文、立花優、野村雅夫、鈴木達也、塩酸水溶液中における多孔質シリカ担持ベンゾイミダゾリウム型陰イオン交換樹脂に対するMo(VI)及びMo(V)の吸着挙動に関する基礎的研究、2012イオン交換学会年会・第28回日本イオン交換研究発表会、2012年10月25日、東京工業大学(東京)

Masafumi Inaki, Yu Tachibana, Masao Nomura, Tatsuya Suzuki, Adsorption behavior of molybdenum species on benzimidazole-type resin in hydrochloric acid solution, The 2nd International GIGAKU Conference in Nagaoka, June 21-23, 2013, Nagaoka, Japan, p.201

Masafumi Inaki, Yu Tachibana, Masao Nomura, Tatsuya Suzuki, Molybdenum Isotope Fractionation in Ion Exchange Reaction by using Anion Exchange Chromatography, The 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry Sep. 22-27, 2013, Kanazawa Japan

立花優、山崎祐希、野村雅夫、鈴木達也、クロマトグラフィー法を用いたMo(VI)化学種の同位体比変動に関する基礎研究、第12回同位体科学研究会 2014年2月28日 産業技術総合研究所臨海副都心センター(東京)

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 達也 (SUZUKI, Tatsuya)
長岡技術科学大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 70323839

(2)連携研究者

浅沼 徳子 (ASANUMA, Noriko)
東海大学・工学部・准教授
研究者番号: 70439660

野村 雅夫 (NOMURA, Masao)
東京工業大学・原子炉工学研究所・助教
研究者番号: 60100997

(4)研究協力者

立花 優 (TACHIBANA, Yu)
長岡技術科学大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 40634928

稲木 雅文 (INAKI, Masafumi)

山崎 祐希 (YAMASAKI, Yuki)