

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26550055

研究課題名(和文) 錯体・イオン会合体化によるCs濃縮法の開発

研究課題名(英文) Development of Cs concentrating process into ionic associate phase using complexes

研究代表者

吉岡 敏明 (Yoshioka, Toshiaki)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：30241532

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)：スラッジの発生量が少ないセシウム汚染水の処理方法の開発を目的として、種々の錯形成物質を用い、イオン会合体相へセシウムを濃縮する手法を検討した。錯形成物質として用いた物質の中で、tetraphenylborate(TPB⁻)が水相から高度にセシウムを抽出可能であることを明らかにした。さらに、イオン会合体としてn-pentyl amine (PA⁺)とperfluoro octanoic acid (PFOA⁻)を組み合わせた系において、TPB⁻を用いることで、水相からイオン会合体相への抽出率及び分配比の向上が可能であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Cs concentration into the ionic associate phase using complexes was investigated in this work. Tetraphenylborate (TPB⁻) as a complex molecule showed the highest Cs recovery rate from the water phase. In addition, the combination of n-pentyl amine (PA⁺) and perfluoro octanoic acid (PFOA⁻) as ionic associate phase showed the highest concentration rate of TPB⁻-Cs complex into the ionic associate phase, suggesting that this technique will be one possibility to reduce the amount of sludge.

研究分野：環境学

キーワード：セシウム 濃縮 イオン会合体

1. 研究開始当初の背景

福島第一原発事故によって放出された¹³⁷Csは半減期が30年と長いため、その除染は最上位の社会的優先課題となっている。また¹³⁷Csは水に溶けやすいため、これを含んだ汚泥や廃水の処理にはゼオライト等の粘土鉱物の手法が検討されているが、発生するスラッジの量が多いといった問題点がある。一方、吸着法に代わる処理方法として液液抽出法がある。その1つとしてイオン会合体を用いた濃縮法があり、これは適当な有機陽イオンと有機陰イオンによりイオン会合体相を形成し、その相へ目的の物質を1000倍程度濃縮する手法である。しかし、この手法は水に溶けやすいCsに対して直接、イオン会合体相へ濃縮することが困難であるため、Csを錯化することで生成した錯体をイオン会合体相へ濃縮することが期待される。これまで有機溶媒へのCsの抽出では、クラウンエーテル、カリックスクラウンやテトラフェニルボロンなどを錯化剤として用いた報告がある。しかし、濃縮については十分に検討されておらず、その効果は明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究では、種々の錯形成物質を用いて、液液抽出法(イオン会合体による濃縮法及び有機溶媒による濃縮法)によってCsを濃縮することを目的にその効果について検討した。

3. 研究の方法

種々の錯形成物質によるCs濃縮の知見を得るため、Fig.1に示す流れで水溶液系からのCs除去率及び濃縮率を測定した。¹³⁷CsCl溶液に種々の錯形成物質を加え、イオン会合体及び有機溶媒によって抽出を行い、残存水相のCs濃度を原子吸光分析(AAS)で測定した。濃縮の評価として(1),(2)式に示す抽出率E及び分配比Dで評価を行った。また、種々の錯形成物質の構造はFig.2に示す。

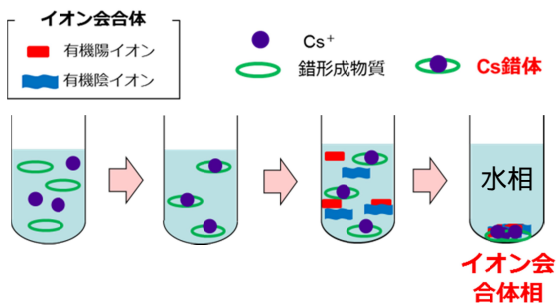


Fig.1 イオン会合体による濃縮プロセス

$$E(\%) = \left(1 - \frac{C_{w1}}{C_{w0}}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$D(-) = \frac{C_{org}}{C_{w1}} = \frac{V_{w1}}{V_{org}} \times \frac{E}{100 - E} \quad (2)$$

C_{w0}: 初期水相 Cs 濃度(M)
 C_{w1}: 実験後の水相 Cs 濃度(M)
 C_{org}: 実験後のイオン会合体相及び有機相 Cs 濃度(M)
 V_w: 水相体積(ml)
 V_{org}: イオン会合体相及び有機相体積(ml)

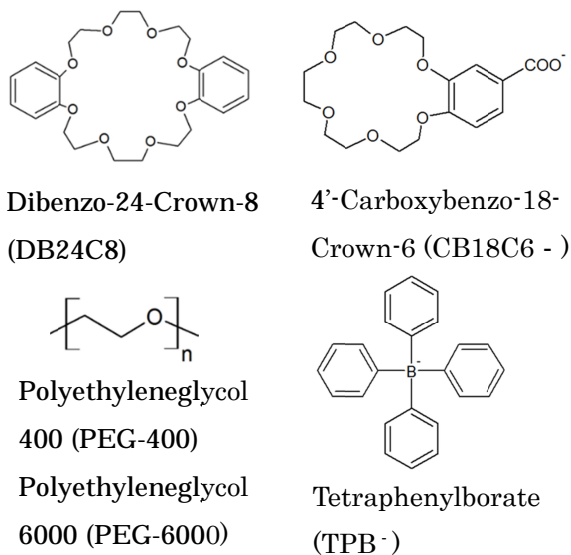


Fig.2 用いた錯形成物質の構造

イオン会合体(有機陽イオンと有機陰イオン)は、それぞれHexyltriphenyl phosphonium (HTPP⁺)とPerfluoro octanoic Acid(PFOA⁻)及びn-Pentyl amine (PA⁺)とPFOA⁻の2種類の組み合わせを用いた。また、有機溶媒はニトロベンゼンを用いた。それぞれのイオン会合体の構造式をFig.3に示す。

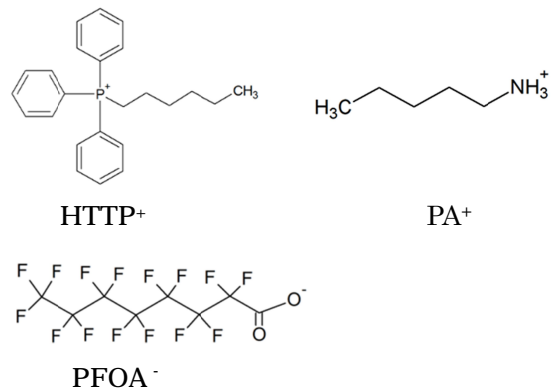


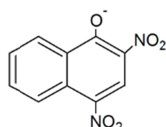
Fig.3 用いたイオン会合体の構造

4. 研究成果

Scheme 1 に、錯形成物質を添加しなかった場合、錯形成物質として DB24C8、CB18C6⁻、PEG-400、PEG-6000 及び TPB⁻ を添加した場合のイオン会合体による Cs 濃縮の結果を示す。Cs は一価のカチオンであるため、カウンターアニオンとして 1,4-Dinitro-1-naphthol(NOL⁻)を加えた。NOL⁻の構造は Fig.4 に示す。CB18C6⁻及び TPB⁻は一価のアニオンであるため NOL⁻は添加しなかった。錯形成物質を入れない場合において、E=15.7%となった。これはイオン会合体相中の有機陽イオン(HTPP⁺)と Cs⁺がイオン交換したことによって濃縮されたと考えられる。DB24C8、CB18C6⁻、PEG-400 及び PEG-6000 を用いた場合では十分な濃縮効果が得られなかった。これらは溶解するために DMSO を添加している。そのため、DMSO 添加によって水相に対する Cs 錯体の溶解性が高まったために水相へ残存したと考えられる。一方、TPB⁻を用いた場合では、DMSO の添加を必要とせず、E=59.5%と高い値となった。

Scheme 1 種々の錯形成物質によるイオン会合体(HTPP⁺+PFOA⁻)を用いた Cs 濃縮の結果

| 錯形成物質 | 溶解させるための溶媒 | E(%) |
|---------------------|------------|------|
| 無 | DMSO | 15.7 |
| DB24C8 | DMSO | 38.8 |
| CB18C6 ⁻ | DMSO | 32.3 |
| PEG-400 | DMSO | 17.5 |
| PEG-6000 | DMSO | 0 |
| TPB ⁻ | 水 | 59.5 |



1,4-Dinitro-1-naphthol(NOL⁻)

Fig.4 NOL⁻の構造

TPB⁻を用いた系で最も高い抽出率が得られたため、イオン会合体相を作る際のイオン会合体の種類を変化させ、その影響を検討した。Fig.5 にイオン会合体の種類として HTPP⁺+PFOA⁻系と PA⁺+PFOA⁻系を用いた場合における V_{IA} に対する D の変化を示す。HTPP⁺よりも PA⁺を用いた方が D 値は高くなった。また、PA⁺では V_{IA}の増加で D 値は一定となったが HTPP⁺では D 値が減少した。これは、用いた錯形成物質 TPB⁻と有機陽イオン HTPP⁺の強い疎水性相互作用によって Cs-TPB 錯体が解離し、水相に Cs⁺が残存したと考えられる。

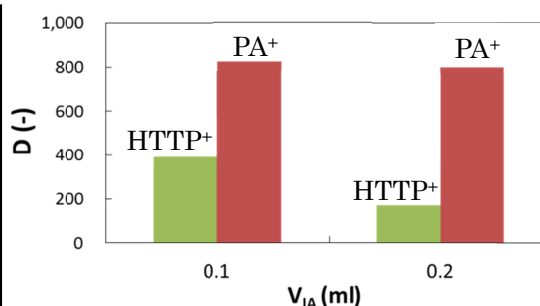


Fig.5 HTPP⁺と PA⁺を用いた場合の D の変化 (Cs⁺: TPB⁻ = 1 : 2.5、V_{w0}=40 ml)

続いて、実際の ¹³⁷Cs を含んだ汚染水には競合イオンとして K⁺や Na⁺が含まれている場合がある。そのため、これらの競合イオン存在下でも Cs 濃縮が可能であるかを検討するために、PA⁺+PFOA⁻系を用いた場合における K⁺及び Na⁺の影響を検討した。Fig.6 及び Fig.7 にその結果を示す。K⁺/Cs⁺モル比の増加に伴い E は減少した。K⁺と Cs⁺が TPB⁻に対して競合したことで Cs-TPB 錯体の生成量が減少したと考えられる。一方、Na⁺ではモル比増加に伴い E が増加した。これは Cs-TPB の周りに Na⁺が凝集して沈殿したことによるものと考えられる。

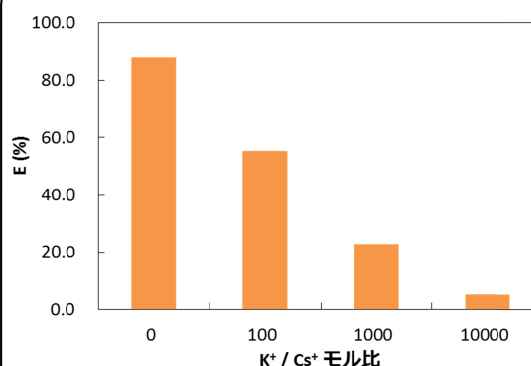


Fig.6 競合イオン K⁺の影響 (Cs⁺: TPB⁻ = 1 : 2.5、V_w/V_{IA}=200)

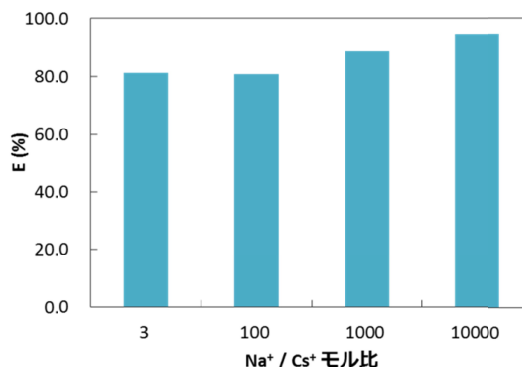


Fig.7 競合イオン Na⁺の影響 (Cs⁺: TPB⁻ = 1 : 2.5、V_w/V_{IA}=200)

TPB⁻を用いた系では、K⁺存在下での抽出率の低下が見られたため、より Cs⁺への選択性が高い物質としてカリックスクラウン(Calix-C6)及びスルホ基を置換基に持つ水溶性カリックスクラウン(SO₃⁻型 Calix-C6)の

合成を行った。Fig.8 にその構造を示す。

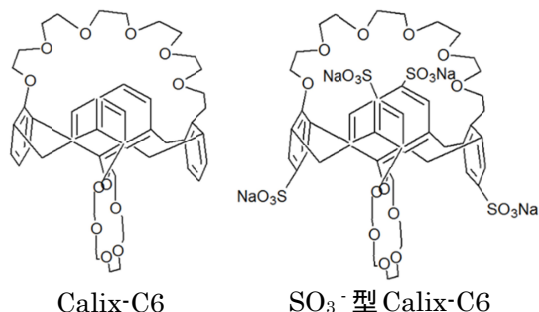


Fig.8 各カリックスクラウンの構造

合成した Calix-C6 及び NOL⁻ を用いてニトロベンゼンによる濃縮を行った。 $V_{w1}/V_{org}=4000$ において $E=33.5\%$ 、 $D=2.02 \times 10^3$ と高い値となった。Fig.9 に ESI-TOF-MS による SO₃⁻ 型 CalixC6 と Cs⁺ の錯体形成の有無を示す。実測値とシミュレーションの値が一致したことから 1:1 で錯体を形成していることが分かった。

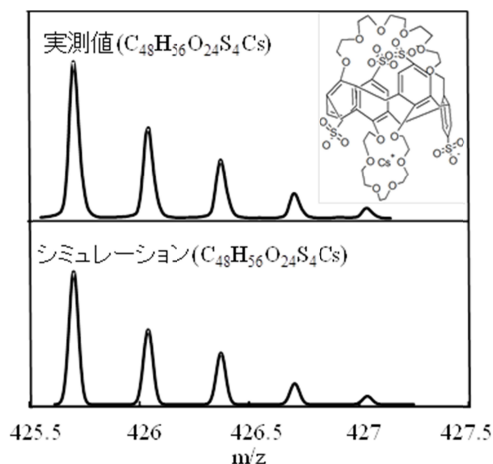


Fig.9 ESI-TOF-MS による錯形成の有無

以上、イオン会合体による Cs 濃縮では、K⁺が存在しない条件において、錯形成物質として TPB⁻ を、イオン会合体として PA⁺PFOA⁻系を用いることで高い濃縮が得られた。Calix-C6 を用いたニトロベンゼンによる濃縮では、カウンターアニオンとして NOL⁻ を用い高い濃縮効果が得られた。従って、イオン会合体及び有機溶媒による濃縮法において錯形成物質を導入することにより Cs 濃縮の可能性を見出した。

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 0 件)
該当なし
〔学会発表〕(計 6 件)

- 1). 林 航太郎、諸橋 直弥、服部 徹太郎、亀田 知人、吉岡 敏明、錯形成物質を用いた Cs の濃縮、第 7 回廃棄物資源循環学会東北支部研究発表会、仙台、ハーンル仙台[2015.2.14]
- 2). Kotaro Hayahi, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Evaluation of the concentration of cesium by using ionic associates in water solution, International Symposium on Chenucak-Environmental-Bioneducak technology(isCEBT2014), Taoyuan, Taiwan [2014.9.11]
- 3). 林 航太郎、Guido Grause、亀田 知人、吉岡 敏明、錯形成物質を用いたイオン会合体による Cs 濃縮の評価、日本化学会第 94 回春季年会、名古屋、名古屋大学[2014.3.28]
- 4). 林 航太郎、Guido Grause、亀田 知人、吉岡 敏明、イオン会合体を用いた水溶液中からの金属濃縮、第 24 回廃棄物資源循環学会研究発表会、北海道、北海道大学[2013.11.4]
- 5). Kotaro Hayashi, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Concentration of Cs⁺ using ionic associate and organic solvent, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, Japan, Tohoku University [2013.9.28]
- 6). Kotaro Hayashi, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Concentration of Cs⁺ using Perfluorooctanoic Acid and Nitrobenzene, International Symposium of Chemical-Environmental-Biomedical Technology 2013, Iwanuma(Montana Resort), Japan [2013.9.9]

〔図書〕(計 0 件)

該当なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

東北大学大学院環境科学研究科 吉岡研究室ホームページ

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~env/index.html>

6．研究組織

(1) 研究代表者

吉岡 敏明 (YOSHIOKA TOSHIAKI)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：30241532