

汚染水中のヨウ素とストロンチウムの除去材を開発

— 塩素やミネラルを含む汚染水からも選択除去可能で 原発処理利用へ期待 —

平成23年7月27日

独立行政法人物質・材料研究機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田資勝）元素戦略材料センター（センター長：津崎兼彰）資源循環設計グループ（グループリーダー：原田幸明）のシェリフ・エル・サフティ（Sherif El-Safy）主幹研究員は、メソポーラス材料と呼ばれる多孔質材料を用いて水溶液中に存在するごく微量のヨウ素（I）およびストロンチウム（Sr）を選択的に吸着・除去できる捕獲材を開発した。
2. この捕獲材はシリカ（酸化珪素）の多孔質体で、表面には高秩序で整列した微細な孔が無数に存在する。研究では、ナノサイズの微細な孔の内壁に、ヨウ素イオンもしくはストロンチウムイオンを選択的に捕獲する吸着性化合物をびっしりと敷きつめた。こうして作った捕獲材を汚染水に混ぜることで、ヨウ素イオンまたはストロンチウムイオンを選択的に捕獲することに成功した。捕獲材の孔の内壁に敷いた吸着性化合物は非常に高密度で並ぶため、ヨウ素では 0.001ppm、ストロンチウムでは 0.5ppm というごく微量でも捕獲が可能である。
3. イオンの捕獲のメカニズムは化学的作用であるため、原理的には化学的性質が同等の I^{131} や Sr^{90} のような放射性同位元素も同じように吸着、捕獲することができる。このヨウ素用捕獲材 1g あたり 0.02g のヨウ素が吸着除去でき、これがすべて I^{131} なら 90T（テラ=1兆）ベクレルに相当する。またストロンチウム用捕獲材 1g で吸着除去できるストロンチウム量は 13mg であり、放射性 Sr^{90} ならば 65G（ギガ=10億）ベクレルに相当する。
4. この捕獲材の大きな特徴は選択性が高いことである。従来の吸着材では周期表で上下に並んだ同じ族になる物質をも同等に吸着するものが多い。ヨウ素に対しては塩素（Cl）、ストロンチウムに対してはマグネシウム（Mg）やカルシウム（Ca）という海水等に大量に含まれる成分との区別がつかなくなる場合も多かった。今回開発した捕獲材では、目的の元素と他の物質とを厳密に識別して捕獲することができ、ミネラル分や海水の混じった水溶液中からもヨウ素やストロンチウムの除去が可能である。
5. さらに、捕獲材に捕獲されたヨウ素やストロンチウムは「逆抽出」という処理を行うことで捕獲材から分離することができる。この特徴により、集めた放射性元素を濃縮し容積を減らして、より効果的に管理することも可能になる。また捕獲材をくり返し再利用することもできる。
6. また、ヨウ素捕獲材ではヨウ素を吸着すると捕獲材の色が変化する。そのため捕獲が有効に行われていることを目視で確認できるだけでなく、放射性ヨウ素の検出にも使用することができる。
7. 今後他機関と連携して放射線環境での劣化試験などを行ない、早急に実用に供したいと考えている。
8. なお、本研究においてヨウ素に関する部分は、平成23年度科学技術戦略推進費「重要政策課題への機動的対応の推進」によるプロジェクト「農地土壌等における放射性物質除去技術の開発（うち、天然鉱物等の無機材料を利用した環境からの放射性物質回収・除去技術等の開発）」により遂行したものである。

社会的背景

ヨウ素やストロンチウムはこれまで化学的毒物として問題にされることはなかった。福島第一原子力発電所から放射性物質として放出され、環境汚染や事故対策の点でその除去法が注目されている。

表1に示すのはウラン235の核分裂で生じる生成物の代表的な割合とその半減期である。このうち安定な元素や、半減期がきわめて長いジルコニウム936やテクネチウム99などは短い期間での崩壊 γ 線量は小さい。そこでヨウ素、セシウム、ストロンチウムの処理が重要となる。

このうちセシウムは現在喫緊の課題として対策が進められ、ゼオライトを用いた吸着法の適用が進められている

が、今後原子炉に近い部分での対策を考えると、生成率が同程度のストロンチウムに対しても適切な処理材の準備を怠ってはならない。またヨウ素は、当初の放出量が最も多かった物質であり、かつ甲状腺等人体中に濃縮しやすい物質として、今後もそれを検出し、除去することをおろそかにすることはできない。

ウラン235の核分裂による主な核分裂生成物		
生成物	収率	半減期
セシウム133	6.79%	安定
ヨウ素135	6.33%	6.57時間
ジルコニウム93	6.30%	1,530,000年
セシウム137	6.09%	30.17年
テクネチウム99	6.05%	211,000年
ストロンチウム90	5.75%	28.9年
ヨウ素131	2.83%	8.02日
プロメチウム147	2.27%	2.62年
サマリウム149	1.09%	安定
ヨウ素129	0.66%	15,700,000年

表1 核分裂で生じる物質と半減期、wikipedia より

技術的背景

選択性の高さが求められる

セシウムは先述のようにゼオライト吸着が用いられ、またチェルノブイリの経験としてプルシヤンブルーと呼ばれる物質が、金属イオンの一部をセシウムと置換することでセシウムを捕獲できることも知られている。一方、ストロンチウムに関しては体内に入った場合の除去剤としてアルギン酸ナトリウムやキトサンが挙げられているにすぎない。理由は、ストロンチウムと同族の元素であるカルシウムやマグネシウムが自然界に豊富に存在し、これらに妨害されて、通常用いられるイオン交換樹脂などを使っても除去効果がきわめて低くなってしまうからである。(たとえばストロンチウムの分析においてDowex 50W-X8のようなNa型強酸性陽イオン交換樹脂が用いられる〔文部科学省 放射能測定法シリーズ、No.2 放射性ストロンチウム分析〕が、この樹脂は同時にカルシウムも捕獲するためそのカルシウムを取り除く作業に多くの工程を費やすこととなる。)このように、ストロンチウムの除去にはミネラル分として多く存在するカルシウムなどの影響を受けない除去材の開発が求められている。

ヨウ素は、揮発性の高い成分であるため原子力発電所の通常運転時も放射性ヨウ素の除去のフィルターが組み込まれている。しかし、それは「同位体交換」と呼ばれるものでゼオライトの表面に担持したヨウ化銀の非放射性的のヨウ素と放射性的のヨウ素を置換させるものであり、その処理速度、対象濃度からして環境中に放出されたヨウ素の除去にはとうてい使えない。チェルノブイリでも結局は環境中から除去するよりも、事前に非放射性的のヨウ素を体内に取り入れ甲状腺濃縮

を防ぐことが主要な対策とされていた。ヨウ素はストロンチウムやセシウムと異なり陰イオンを形成するが、この場合も同族に塩素(Cl)という普遍性の高い元素が存在し、塩素がほとんどのヨウ素の化学反応を妨害する。(ヨウ素と塩素を分けるためには貴金属の一つであるパラジウム(Pd)を用いなければならない〔文部科学省 放射能測定法シリーズ、No.4 放射性ヨウ素分析〕)。ヨウ素もまた選択性の高いイオン捕獲材が必要である。

ごく微量からの処理が求められる

上記のような高い選択性に加え、放射性物質の除去には極微量の希薄溶液から捕獲できることが求められる。放射能の強さの表現で用いられる1ベクレルとは1秒間に1つの原子核が崩壊して放射線を放つ放射能の量であり、たとえば約130gのヨウ素に 6×10^{23} 個の原子があることを考えると、1立方センチ当たり1万ベクレルの放射性ヨウ素は通常の濃度表示では0.000017ppmに満たない。これは我が国の水銀(Hg)イオンの水道水質基準の0.0005ppm以下であり、従来の化学毒性物質処理よりも一桁も二桁も鋭敏な除去能力が求められている。

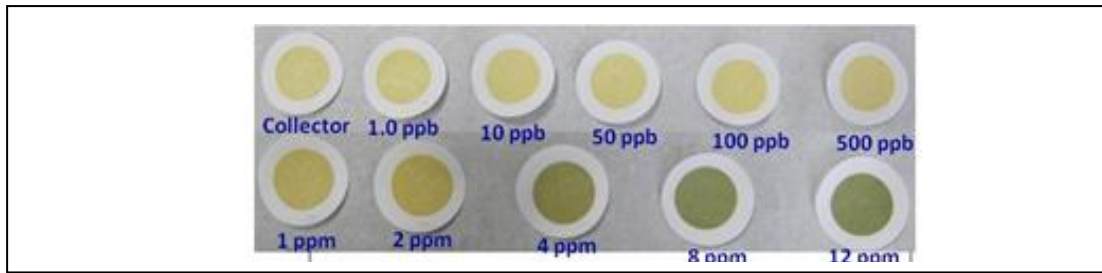
濃縮・管理につなげられることが求められる

また、捕獲後の除去材の処理も重要である。一般に高性能の吸着材から再度離脱させることは難しく、放射性物質を吸着剤とともに管理しなければならず、その際、安定化や減容化(容積を小さくすること)が求められる。捕獲後に再び放射性物質を離脱させ、さらには濃縮プロセスへと持っていくことができるならば、その管理は比較的容易になることが期待される。

技術の概要

この技術は当機構で従来から研究していた、メソポーラス材料の持つナノサイズ微細孔の内壁に、目的のイオンだけを捕獲する官能基を持つ吸着性化学物質を高密度で担持し、水溶液中から検出・捕獲する技術をヨウ素およびストロンチウムに適用したものである。

シェリフ主幹研究員が開発してきたメソポーラス材料は、高秩序メソポーラス材料(HOM: highly ordered meso-porous monolith 以降 HOM と記す)と呼ばれ、ナノサイズの微細孔とそれを形成する原子が秩序正しく配列することが特徴である。これにより吸着性化学物質を、官能基の特性を維持したままで高密度かつ強固に担持することができる。これを HOM-捕獲体(HOM-captor)と呼ぶ。HOM-captor の形成において適切な表面活性状態つくことで多様な吸着化学物質を担持できるため、特定のイオンに選択性のよい吸着化学物質を用いることができる。また、吸着性化学物質は高密度かつ強固に担持されているため、目的イオンをごく微量から高速で捕獲することができる。その上、担持が強固であるため、イオンを逆抽出で離脱させて濃縮し、HOM-捕獲体を繰り返し使用することもできる。さらに、イオン捕獲時に呈色反応を示す官能基を用いれば色彩が変化し、目視によるイオン検出も可能になる。



ヨウ素イオンの検出、捕獲に用いた吸着性化合物は DSNPD と呼ばれるものと、Thiomichler's Ketone (TK) と呼ばれるものである。DSNPD は中性に近い領域での吸着特性に優れ、TK の効率的な吸着域は酸性だが塩素イオンが存在していてもヨウ素を選択的に吸着することができる。

HOM-TK の捕獲体を用いると、HOM-TK 捕獲体 1g あたり 0.02g のヨウ素が吸着除去できる。これが放射性ヨウ素なら 90T (テラ=1 兆) ベクレルに相当する。また、吸光特性からはヨウ素濃度 0.001ppm から色の変化を検出することができる。

ストロンチウムの捕獲に用いた吸着性化学物質は、クロロホスホナゾ 3 (Chlorophosphonazo-III) (CCP) である。この時の処理量は 1g の HOM-DDAB-CCP あたりストロンチウムイオン 13mg であり、放射性 Sr90 ならば、65G (ギガ=10 億) ベクレルに相当する。なお、ストロンチウムの場合の微量目視検出は今後の課題である。

今後の方向性と課題

今回の実験は非放射性的ヨウ素およびストロンチウムを用いて行われたが、放射性ヨウ素やストロンチウムも化学的性質は同じであるため、吸着に関しては同様の成果が得られると考えられる。しかし、放射線存在雰囲気下では吸着性化学物質やその官能基が放射線によりダメージを受け短期間で劣化する可能性もある。そのため放射性雰囲気下での耐久試験を関係機関と協力して進めていきたい。

また、ストロンチウムに関しては、呈色反応のスペクトル変化が可視領域では乏しいためヨウ素と比べて検出・確認が容易ではない。今後より広いスペクトル域での検討を進め、極微量域からの捕獲や離脱の状態を検出・確認しながら捕獲除去が進められるような HOM 捕獲体のさらなる開発を進めていきたい。

謝辞

本研究においてヨウ素に関する部分は、平成 23 年度科学技術戦略推進費「重要政策課題への機動的対応の推進」によるプロジェクト「農地土壌等における放射性物質除去技術の開発（うち、天然鉱物等の無機材料を利用した環境からの放射性物質回収・除去技術等の開発）」により遂行したものであり、関係者の皆様に感謝の意を表します。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

シェリフ・エル・サフティ (Sherif El-Safty)

元素戦略材料センター 資源循環設計グループ 主幹研究員

TEL 029-859-2135

(日本語：秘書 鬼澤(おにざわ) TEL029-859-2000(代表)後、内線 6165)

E-mail: Sherif.ELSAFTY@nims.go.jp

原田幸明 (はらだ こうめい)

元素戦略材料センター 資源循環設計グループ グループリーダー

TEL 029-859-2668

E-mail: HALADA.Kohmei@nims.go.jp

(報道担当)

独立行政法人物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026、FAX: 029-859-2017

用語の説明

官能基

ある目的のイオンと反応するなど特殊な化学反応を起こすために組み合わせさせた原子のユニット。単独の分子として作用する場合もあるが、多くは他の物質や分子の表面に形成され、あたかもその固着物質が反応を起こしているかのように振舞わせる。

今回は、モリブデン系の化合物を官能基として用いチタニアナノチューブの上に固着させている。

メソポーラスシリカ

数十ナノメートルの微細孔により形成された空隙の大きなシリカ(SiO₂)。シリカだけでもシリカゲルで有名なように比表面積が大きく、各種の吸着剤や吸着官能基の支持材に用いられており、それをメソポーラスと呼ばれる微細孔構造にすることで大幅に性能が向上されている。

吸着性化学物質

キレートなどイオンを捕獲する官能基を持つ物質。今回の発表では、DSNPD と呼ばれる N,N'-ジサリチリデン-4-ニトロフェニレンデン {N, N'-disalicylidene-4-nitro-phenylenedene}、Thiomichler's Ketone (TK) と呼ばれる N,N,N',N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノチオベンゾフェノン (N, N, N', N'-Tetramethyl-4, 4'-diaminothiobenzophenon) をヨウ素用捕獲材に、

CCP と呼ばれるクロロホスホナゾ 3 (Chlorophosphonazo-III) をストロンチウム捕獲材に用いている。

ベクレル(Bq)

放射能の量を表す単位で、1 s(秒)間に 1 つの原子核が崩壊して放射線を放つ放射能の量が 1 ベクレル (Bq)。1 ベクレルがどのくらいの物質量にあたるかは放射性物質の原子量と半減期によって決まるが、 I^{131} 1 ミリグラムでは約 600 兆ベクレル、 Sr^{90} 1 ミリグラムでは約 50 億ベクレルになる。吸着・除去の観点からはそれだけ希薄な状態から吸着できなければならない。

1 HOM 捕獲体 (HOM captor)

本技術の基本となっているものは HOM 捕獲体であり、HOM と呼ぶ多孔質体の内壁にイオンを捕獲する官能基を持つ吸着性化合物を高密度でつけたものである。HOM (Highly Ordered Meso-porous monolith 高秩序多孔質体) とは、10 から数十ナノメートルのサイズで空隙がびっしり空いた多孔質体であり、しかもその空隙がきわめて秩序だって整列しているものである。その X 線回折、吸着曲線、電子顕微鏡写真を図 1 に示す。(A) X 線回折の鋭いピークは、HOM がきわめて高い秩序構造を持つことを示しており、その格子感覚は 15.7nm であることがわかる。(B)の吸着曲線からは空隙の孔径が 7.0nm であり比表面積が 760m²/g と大きいことを示している。さらに(C),(D),(E)の電子顕微鏡写真からもその高秩序性が読み取れ、写真中の[100]、[110]などは結晶の原子配列の方向を示し、この多孔質体がきわめて高い秩序構造にあることを意味している。

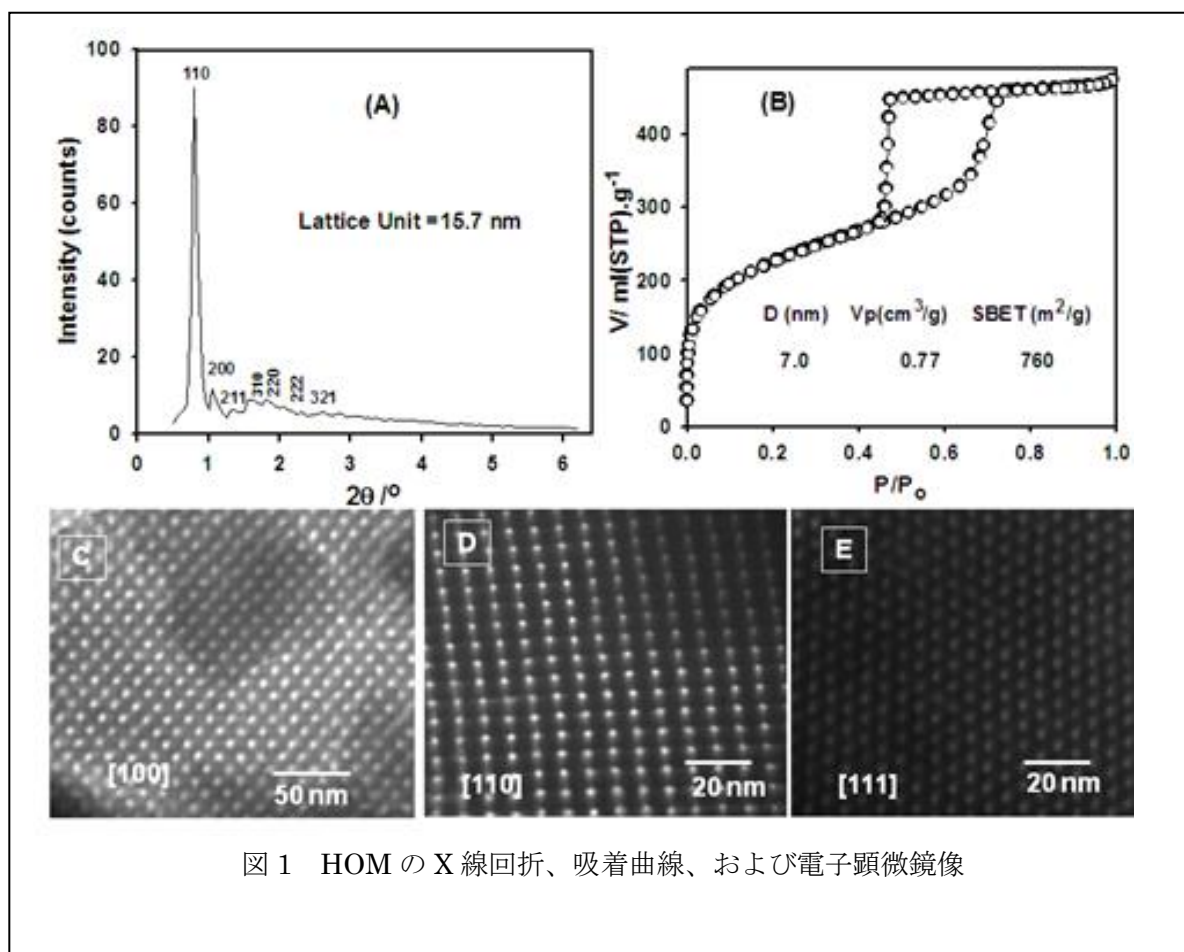


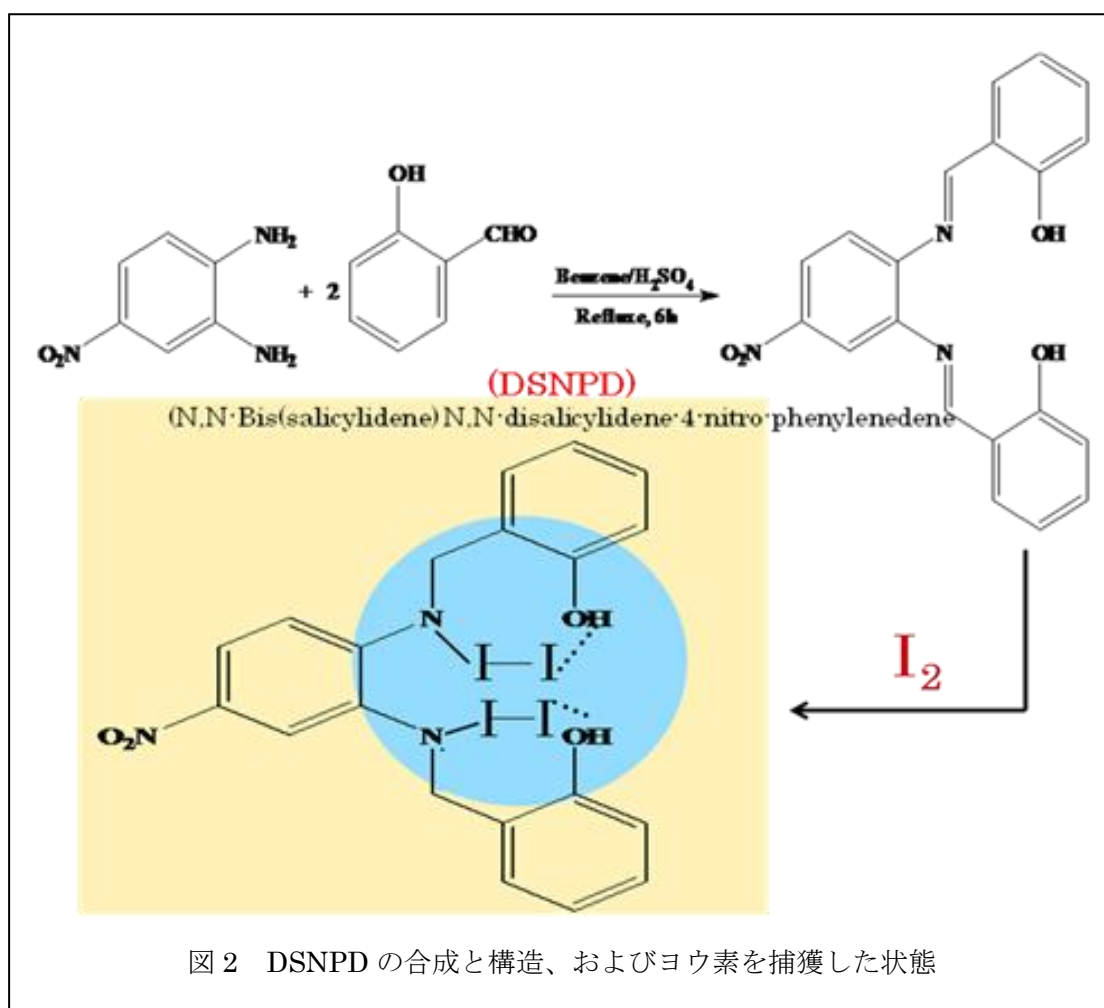
図 1 HOM の X 線回折、吸着曲線、および電子顕微鏡像

一般にイオン交換樹脂では高分子の複雑構造で表面積を稼いで吸着性化合物を付けている場合が多いが、その場合は立体障害と呼ばれる現象が起き空間をフルに有効に使うことができなくなる問題がある。それに対し HOM 構造ではその秩序だった内壁表面にびっしりと吸着性化合物を敷き詰めることができるために、多孔質の空間を有効に活用できる。さらに、吸着性化合物も秩

序だって配列することで、ランダムに存在しているよりさらに敏感に官能基が作用することも期待できる。

この HOM に吸着性化合物を担持する。ヨウ素を捕獲する吸着性化合物としては DSNPD と呼ばれる N,N'-ジサリチリデン-4-ニトロフェニレンデン {N,N'-disalicylidene-4-nitro-phenylenedene} が適切であった。

図 2 に DSNPD の構造と DSNPD がヨウ素を捕獲した状態を示す。また、図 3 に示す N,N,N',N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノチオベンゾフェノン (N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminothiobenzophenon {Thiomichler's Ketone (TK)}) も同様にヨウ素を捕獲することも見出している。



このような官能基を持つヨウ素イオン吸着性化合物単独でも当然選択的に目標元素であるヨウ素イオンを吸着できるが、ヨウ素イオン吸着性化合物は単独ではそれ同士凝集するため、ヨウ素イオン吸着が可能な官能基を有効に利用することができない。これは、凝集された（たとえば、粒子状の）ヨウ素イオン吸着性化合物物質の表面に存在する官能基にヨウ素イオンが吸着しても、内部へ拡散または浸透するヨウ素イオン濃度は距離に対して指数関数的に減少するから、その粒子状物質の内部にあるヨウ素イオン吸着官能基全部にヨウ素イオンが吸着することは困難になる。また、吸着性化合物からヨウ素イオンを離脱させて取り出す場合も同じである。かなりの時間を

かければ粒子状物質の内部にヨウ素イオンを拡散させ、さらに取り出すことも可能であるが、長時間をかけてヨウ素イオンを粒子状物質の内部を移動させることは生産性が悪く工業的には利用できないことになる。

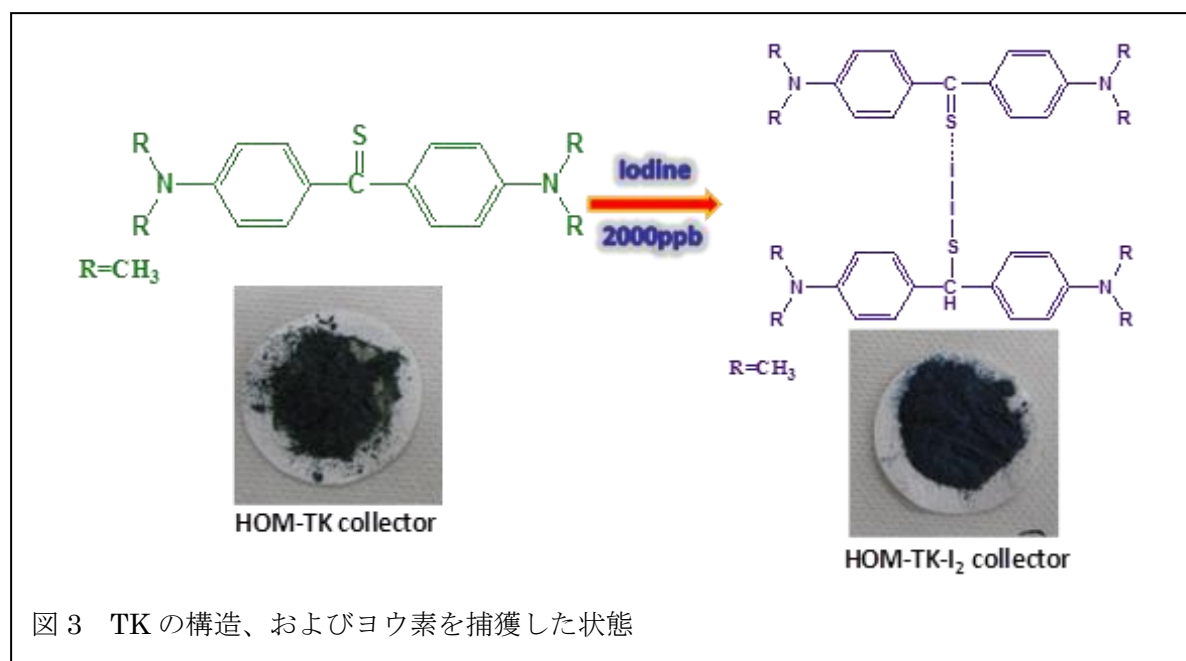


図3 TKの構造、およびヨウ素を捕獲した状態

単独の化合物ではなく連続した高分子鎖に官能基を持たせるものとしてキレート樹脂があるが、キレート樹脂は高価なうえに、キレート樹脂単独の場合には表面原子がすべて有効に官能基を持った状態にはならず、原子的には離散的にキレートの反応端としての官能基がある状態となっている。キレート樹脂単独でヨウ素イオンを吸着する時も、キレート樹脂のどの部分につくかを制御できない。また、ヨウ素イオン溶解溶液が浸透しにくいキレート樹脂内部ではヨウ素イオンは殆ど吸着されないと考えられ、ヨウ素イオン吸着効率が劣ってしまう。さらにキレート樹脂に吸着したヨウ素イオンを遊離するときも、キレート樹脂内部に吸着したヨウ素イオンを取り出すことも困難であった。

これに対して、HOMに担持されたものは、ヨウ素イオン吸着性化合物が整然と配列して結合しているため、ヨウ素イオン吸着性化合物の1分子ずつがヨウ素イオン吸着に利用できる。またヨウ素イオン溶解溶液は、メソポーラスシリカの表面や細孔へ容易に速やかに侵入していくので、HOMに担持された官能基と速やかに接触することで速やかに吸着する、ということの意味する。また、吸着されたヨウ素イオンを遊離するときも遊離溶液と接触すれば吸着されたヨウ素イオンが速やかに遊離されるということも意味するので、ヨウ素イオンの吸着および遊離が非常に効率的に進行し、その結果として生産性を飛躍的に向上させることができる。

ストロンチウムについても、HOM捕獲体の優位性は同様に考えられる。ストロンチウムの場合に有効なイオン捕獲の吸着性化合物はクロロホスホナゾ3 (Chlorophosphonazo-III) (以下CCPと称す)であった。

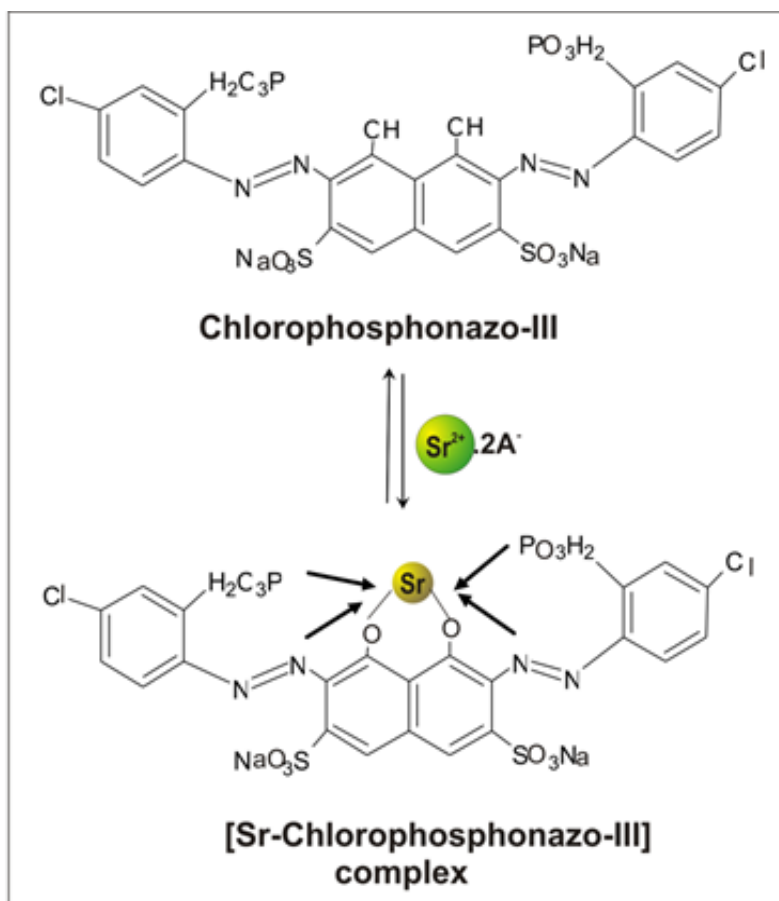


図4 CCPの構造、およびストロンチウムを捕獲した状態

これらの吸着性化合物は、メソポーラスシリカによる HOM の内側表面に、その表面と吸着性化合物の親水性および疎水性を制御するための界面活性剤を用いて担持される。担持された吸着性化合物はメソポーラスな多孔体の内壁を高密度で覆っており、この状態は *poor-on-surface* 状態と呼ばれ、それによりそれぞれのイオン捕獲に適した HOM 捕獲体として機能する。

2 ヨウ素の検出・除去

ヨウ素の捕獲官能基を持つ吸着化合物である DSNDP および TK はヨウ素を捕獲することで電子状態が微妙に変化することから光学スペクトルが変化して呈色反応を示す。

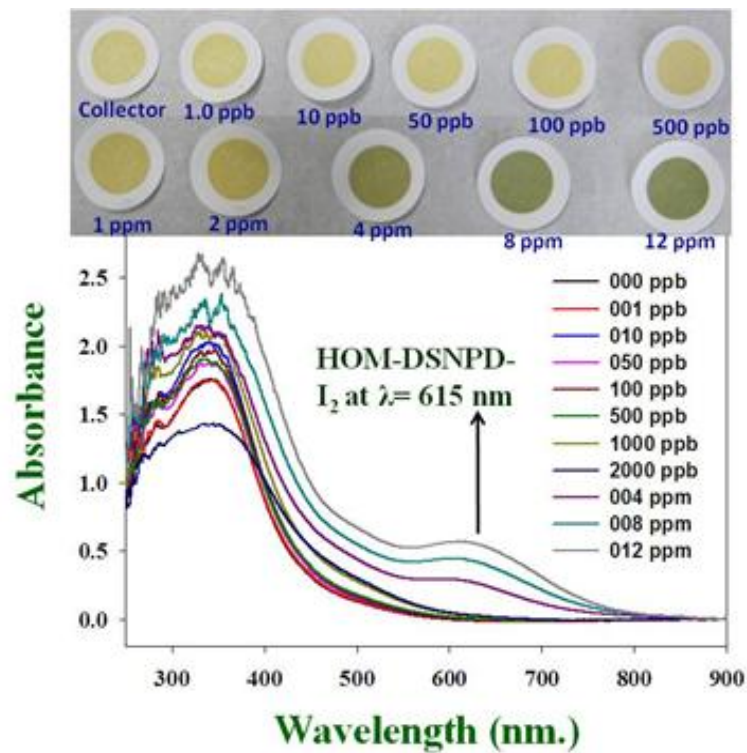


図5 HOM-DSNDP の光学スペクトルのヨウ素量に対する変化と色の違い

図5はHOM-DSNDPを用いた場合のヨウ素量に対する光学スペクトルの違いを見たものである。試料を目視してもヨウ素の吸着量に合わせて色が変化していくのがわかるが光学スペクトルからは1ppbすなわち0.001ppmから変化が起こっていることが認められる。

なお、このようにHOM-捕獲体による呈色反応を確認した後の溶液に、同一の新たなHOM-捕獲体を浸漬しても全く呈色反応を示すことはなく、溶液中にあったヨウ素イオンはすべてHOM-捕獲体に吸着されていることを示している。

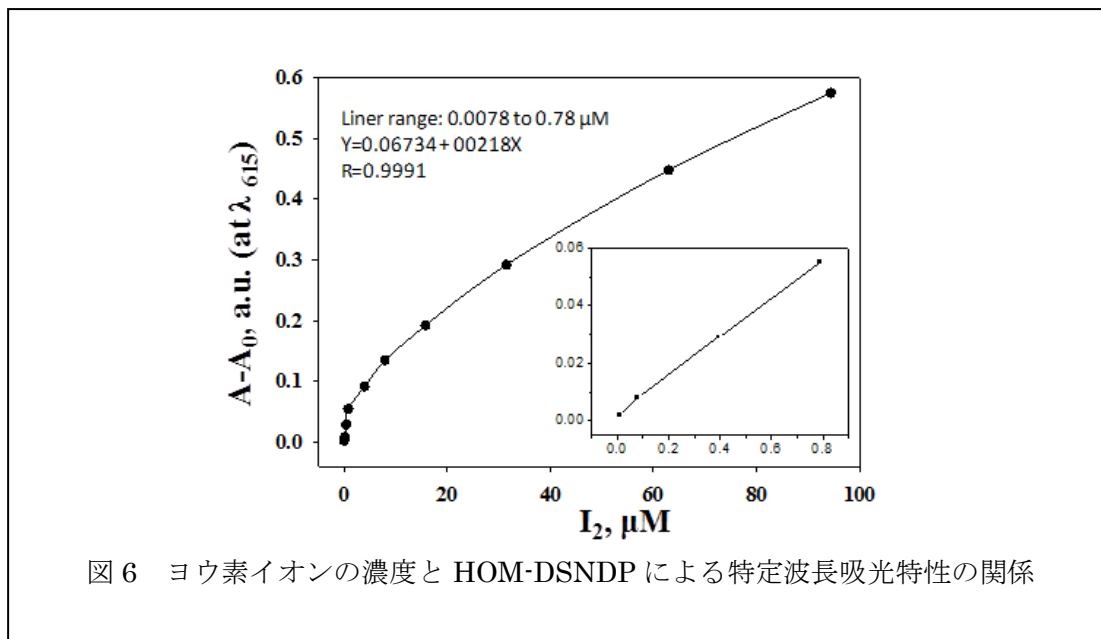


図6 ヨウ素イオンの濃度と HOM-DSNDP による特定波長吸光特性の関係

このスペクトルから 615nm の波長にだけ注目し量的関係を表したものが図 6 である。0.8ppm 以下の領域ではほぼ直線的な関係を示しており、単に、検出、除去だけでなく、ppm 以下の微量領域で半定量分析に使用できる可能性も示している。これらの関係は HOM-TK においても異なる波長すなわち呈色変化として確認されている。

この吸着能力は pH によって変化する。図 7 は HOM-TK および HOM-DSNDP のヨウ素吸着能と pH の関係で表したものである。これにより HOM-TK の良好な処理領域は pH=0.3-3.5、また HOM-DSNDP は pH=4-7 が良好な処理領域であることがわかる。

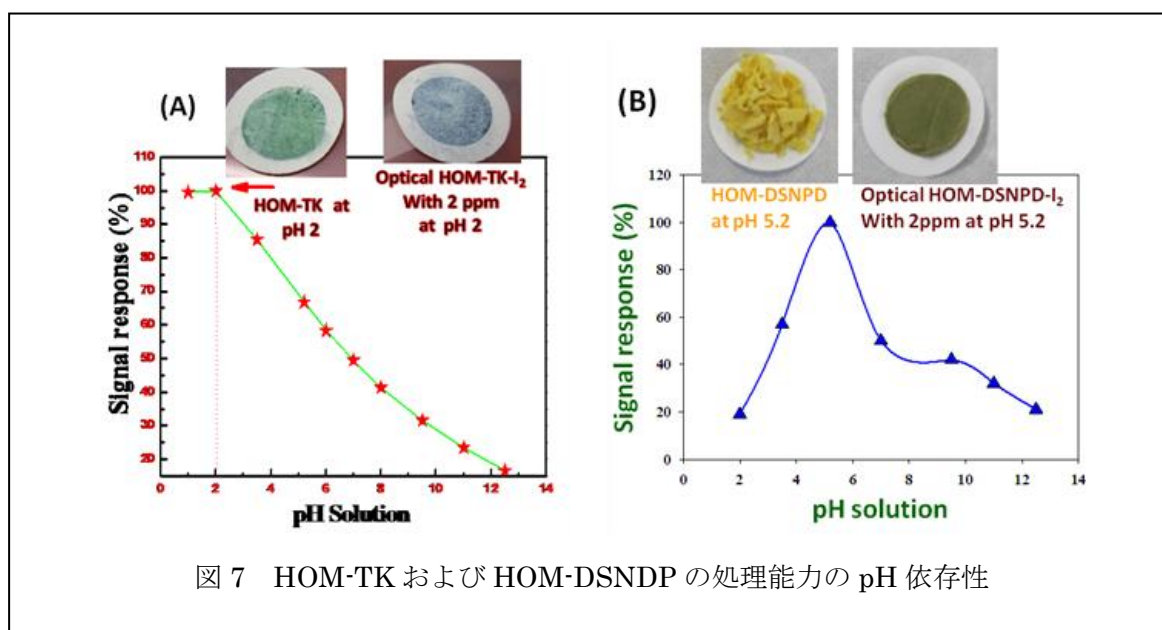


図7 HOM-TK および HOM-DSNDP の処理能力の pH 依存性

水溶液中に存在する各種イオンに対する選択性実験の結果を図8に示す。これは20mLの溶液中に各種イオンを4ppm入れてHOM捕獲体がイオンを吸着して呈色反応を示すか否かをチェックしたものである。陰イオンでは(7)の硝酸イオンにわずかに反応が見られるものの、(6)塩素イオンにはほとんど反応を示していない。また陽イオンでは(7)銅、(12)Cd、(13)Pbに反応が見られるがほんのわずかであり、ヨウ素イオンに対する選択性に富むことが確認できた。

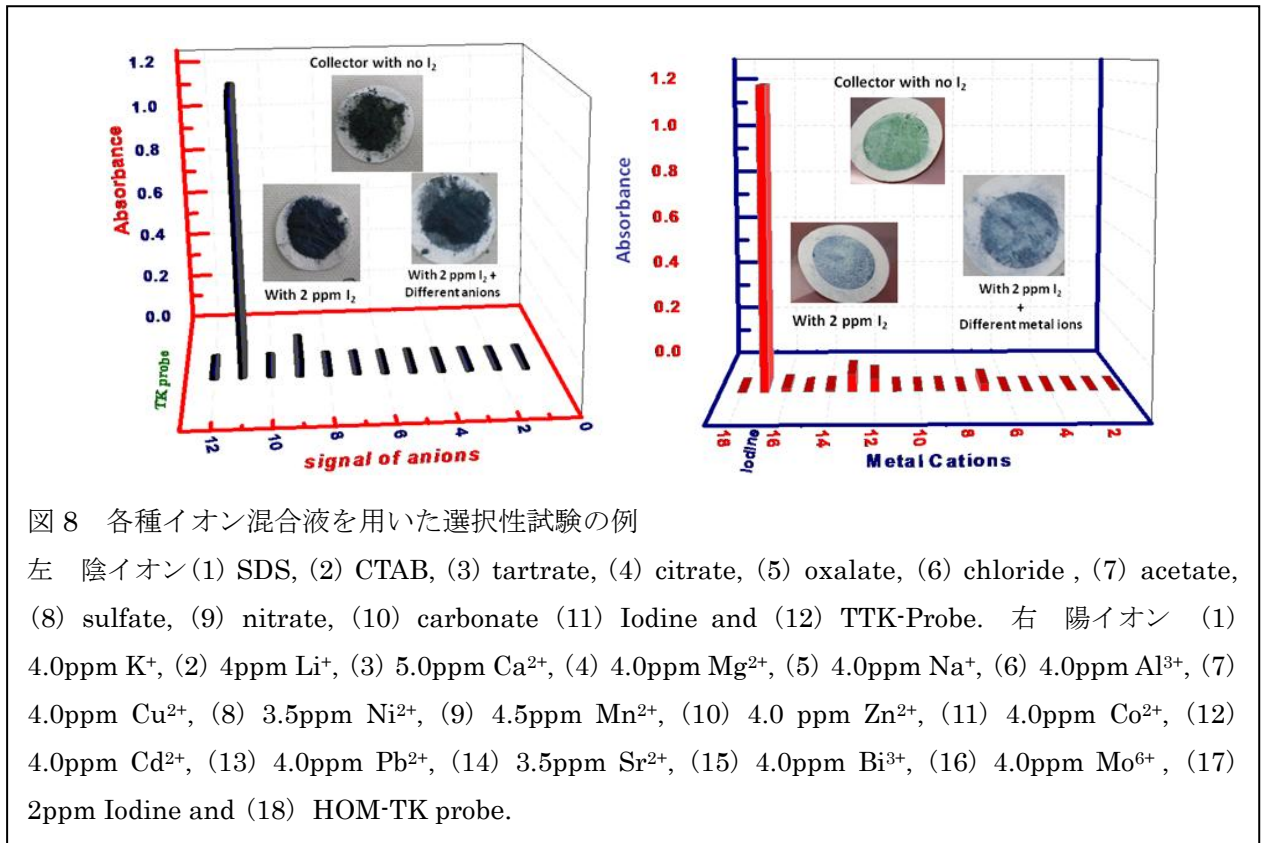


図8 各種イオン混合液を用いた選択性試験の例

左 陰イオン(1) SDS, (2) CTAB, (3) tartrate, (4) citrate, (5) oxalate, (6) chloride, (7) acetate, (8) sulfate, (9) nitrate, (10) carbonate (11) Iodine and (12) TTK-Probe. 右 陽イオン (1) 4.0ppm K⁺, (2) 4ppm Li⁺, (3) 5.0ppm Ca²⁺, (4) 4.0ppm Mg²⁺, (5) 4.0ppm Na⁺, (6) 4.0ppm Al³⁺, (7) 4.0ppm Cu²⁺, (8) 3.5ppm Ni²⁺, (9) 4.5ppm Mn²⁺, (10) 4.0 ppm Zn²⁺, (11) 4.0ppm Co²⁺, (12) 4.0ppm Cd²⁺, (13) 4.0ppm Pb²⁺, (14) 3.5ppm Sr²⁺, (15) 4.0ppm Bi³⁺, (16) 4.0ppm Mo⁶⁺, (17) 2ppm Iodine and (18) HOM-TK probe.

総合試験として、20mLのヨウ素2ppmの水溶液に図9に記すような各種イオンを2ppmずつ加え、それにHOM捕獲体(TK)を20mgを浸漬させて溶液中からの除去とHOM捕獲体(TK)からの逆抽出を行った。除去の条件は室温、pH=2で一時間の拡販である。このうちHOM捕獲体をろ過した残存液中からはヨウ素は検出されず、他方で他のイオンはもとのままの濃度で残存していた。さらにヨウ素を捕獲したHOM-捕獲体を0.025MのNaOH(水酸化ナトリウム)水溶液に入れて2時間攪拌した後ろ過すると、HOM-捕獲体の色は吸着前に戻り、水酸化ナトリウム水溶液中からは、当初の94%に相当するヨウ素が検出された。このように、ヨウ素が選択的に除去できるだけでなく、逆抽出も可能となり、放射性物質を処理した後の管理の問題も軽減できることが期待できる。

なお、この場合のHOM-TK1gあたりのヨウ素処理量は約0.02gであるが、これが放射性ヨウ素なら90T(テラ=10の12乗)ベクレルに相当する。

I_2	K^+ , Li^+ , Ca^+ , Mg^+ , Na^+ , Al^{3+} , Cu^+ , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} , Mo^{6+}
2.0 ppm	2.0 ppm/each

2. After removal of I_2 by HOM-TK collector

I_2	K^+ , Li^+ , Ca^+ , Mg^+ , Na^+ , Al^{3+} , Cu^+ , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} , Mo^{6+}
—	2.0 ppm/each

3. After Elution/Extraction of I_2 from HOM-TK collector

I_2	K^+ , Li^+ , Ca^+ , Mg^+ , Na^+ , Al^{3+} , Cu^+ , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} , Mo^{6+}
1.89	No metal existed

図9 イオン混在溶液からのヨウ素の抽出と逆抽出例

3 ストロンチウムの除去

ストロンチウムに関しては、これまでも針鉄鉱 (goethite)、ヘマタイト (hemitate)、カオリナイト (kaolinite)、ペカン殻 (pecan shell)、ジルコニア担持バーミキュライト (zirconia-modified Vermiculite) などの多くの吸着材が調査されてきており、分析化学の分野からもストロンチウムイオンに対して選択性の高いキレート物質として、クロロホスホナゾ3 (Chlorophosphonazo-III) (CCP) や 4-(2-ジアゼニル-1,3,4-チアジアゾル)-6-ドデシルレゾルシノール {4-(2-diazenyl-1,3,4-thiadiazole)-6-dodecylresorcinol (DTDR)} が挙げられている。

本研究ではこの両者に対して HOM-捕獲体化を行い特性をチェックしたが、HOM-DTDR においては検出波長域が測定装置の領域外となったため、今回は HOM-CCP についてのみ紹介する。

CCP の構造については先の図 4 で示したように、環状に近い分子構造の中にストロンチウムイオンを取り込むことで選択性を発揮する。本研究でのもっとも大きな障害はこの CCP を HOM に担持することであった。これはメソポーラスシリカの HOM 内壁表面と CCP の電子的極性の違いに由来するものであり、その解決のために二段階の担持方式を採用した。すなわち、まずメソポーラスシリカ HOM に臭化ジメチルアンモニウムジラウリル {dilauryl dimethyl ammonium

bromide (DDAB) を担持して HOM 表面を官能化させ、さらにその上に CCP を担持させる方法である。

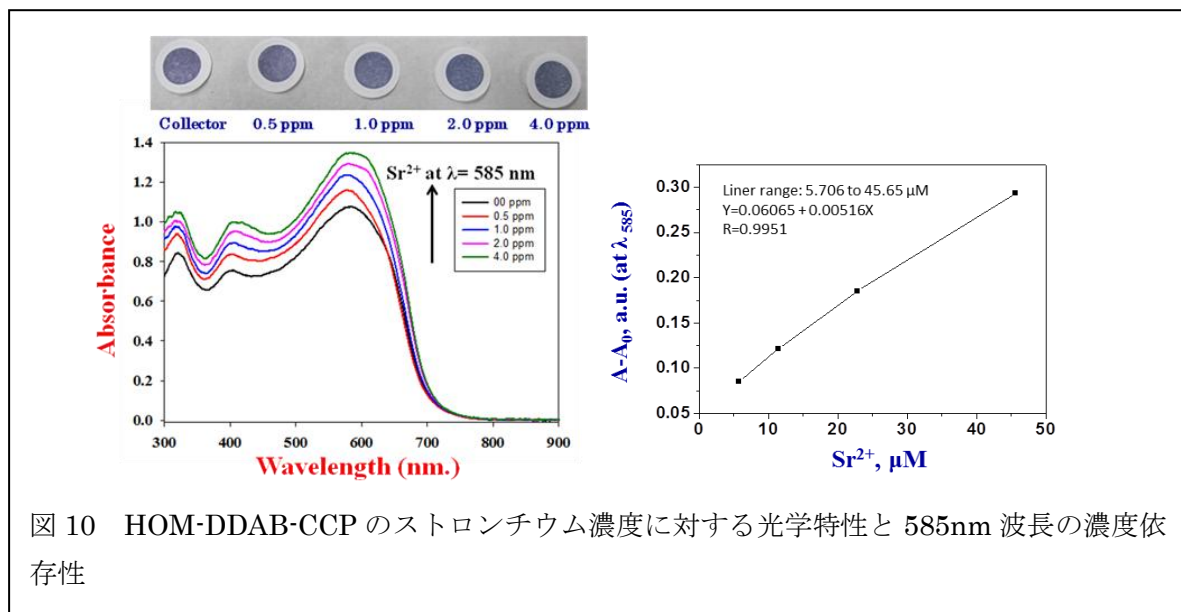


図 10 HOM-DDAB-CCP のストロンチウム濃度に対する光学特性と 585nm 波長の濃度依存性

図 10 が、そうして得られた HOM-DDAB-CCP を用いて濃度の異なるストロンチウムイオン水溶液を処理した場合の HOM-DDAB-CCP の変化である。この場合も先述のヨウ素の処理と同様に、処理後の水溶液に新規の HOM-DDAB-CCP を浸漬しても光学スペクトルの変化が見られることなく、ストロンチウムは一回の処理で除去されたものとみなせる。

ヨウ素の場合に比べて、目視での変化は小さいもののスペクトルでは変化が顕著に出ており、かつ特定波長においても濃度に対してほぼ直線的な関係を示しており、ストロンチウムイオンの捕獲がヨウ素と同様に起こっていることが確認された。

HOM-DDAB-CCP の場合の最適処理 pH は 11 であり、0.8ppm の Sr イオンを含む水溶液 10mL に HOM-DDAB-CCP は 6mg を添加し常温で浸透すると数分で吸着は終了する。この時の処理量は 1g の HOM-DDAB-CCP あたりストロンチウムイオン 13mg であり、放射性 Sr90 ならば、65G(ギガ=10 億)ベクレルに相当する。

また、このストロンチウムを捕獲した HOM 捕獲体を酸性水溶液中に戻すことで、ストロンチウムは液中に離脱できるため、ストロンチウムの濃縮と HOM-DDAB-CCP の再利用が可能となる。