

金属イオンの化学分離技術に関する研究

2000

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第112号

目 次

要旨

英文要旨

1. 研究概要及び構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究構成員	1
1. 4 無機材質研究会	1
1. 5 執筆の分担	1
2. 金属イオン交換分離に関する研究	2
2. 1 はじめに	2
2. 2 物質の分離法とイオン交換研究の歴史	2
2. 3 イオン交換体として利用可能なチタン酸ベース化合物	2
2. 4 結晶質四チタン酸カリウム繊維の合成	3
2. 5 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ金属イオンのイオン交換特性	3
2. 6 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ土類金属イオンのイオン交換特性	4
2. 7 ストロンチウムの固定化	5
2. 8 結論と今後の展望	5
2. 9 その他のイオン交換研究と今後の展開	5
3. 抽出制御剤によるアルカリ及びアルカリ土類金属イオンの抽出分離	7
3. 1 はじめに	7
3. 2 アルカリ金属イオン間の分離	7
3. 3 アルカリ土類金属イオン間の分離	7
3. 4 結論と展望	8
4. 残された問題点と将来展望	10
5. 研究成果	11
5. 1 発表論文	11
5. 1. 1 口頭発表	11
5. 1. 2 誌上発表	12
5. 2 特許出願	12
5. 3 受賞 表彰	12

金属イオンの化学分離技術に関する研究

無機材質研究所 小松 優

要 旨

層状構造を有する結晶質四チタン酸繊維は、層間に位置するプロトンがアルカリ金属、アルカリ土類金属等のイオンと交換能を有する。これらの金属イオンと無機イオン交換体である結晶質四チタン酸繊維間のイオン交換反応に関して、定量的な解析を行った。これらのデータから、全ての金属イオンに対して、イオン交換体中に取り込まれた金属イオンの価数と同じ数のプロトンが水溶液中に放出される反応機構を解明した。次に各金属元素群中での同族金属イオン交換分離に関する研究を行った。本稿では、原子力発電によって生じる高レベル放射性廃棄物中に存在するセシウム-138及びストロンチウム-90の分離を目的に行った研究成果について述べる。この繊維によるアルカリ金属イオン

群中のイオン交換選択系列は、 $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順を示し、最も反応率の高い Cs^+ は容易に他のアルカリ金属群と分離出来た。一方、アルカリ土類金属イオン群でのイオン交換選択系列は、 $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ の順を示した。 Sr^{2+} は最初に Ba^{2+} と分離した後、2段階目で Ca^{2+} 及び Mg^{2+} と分離した。分離されたチタン酸中の Cs^+ 及び Sr^{2+} は、熱処理によりイオン交換能を持たない安全な固定化体に構造変換した。

次に、アルカリ金属イオン間及びアルカリ土類金属イオン間の分離能向上を目指し、抽出制御剤を利用した溶媒抽出法による金属イオン間の分離に関して検討を行った。

Research for Separation of Metal Ions

Yu Komatsu

National Institute for Research in Inorganic Materials 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044 Japan

Both Cs^+ and Sr^{2+} have been recognized as serious components of high level radioactive waste. To separate Cs^+ or Sr^{2+} from other s-block metal ions, the separation of metal ions has been studied by an ion-exchange method. An ion exchanger, composed of dihydrogen tetratitanate hydrate fibers, $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, was prepared by synthesizing $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ and converting it to a H^+ form. Ion-exchange equilibria of alkali and alkaline earth metal ions on the crystalline fibers were measured at 298 K. The separation of Cs^+ from the aqueous solution containing alkali metal ions, such as Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ and Li^+ , has been studied by the ion-exchange method. The ion-exchange reaction is explained in terms of one hydrogen-ion from the fibers being ion exchanged with one alkali metal ion in the aqueous solution. As the selectivity series of the ion-exchange system using dihydrogen $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ fibers was $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, Cs^+ can easily separate from other alkali metal ions.

Separation of Sr^{2+} from other alkaline earth metal ions was also studied by the same ion-exchange method. The selectivity series of the ion-exchange system using $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ fibers was $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. The ion-exchange reaction is explained in terms of similar reaction to that for alkali metal ions except the divalent effect. To immobilize Sr^{2+} in the fibers, the structure of $\text{SrTi}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ were changed to a perovskite structure by a heat treatment method. To improve the separation of these metal ions, quantitative separation systems have been studied in the synergetic extraction of alkali and alkaline earth metal ions with benzoyltrifluoroacetone (BFA) and tri-n-butylphosphine oxide (TOPO) into cyclohexane in the presence of cryptand as an ion-size selective masking reagent.

Diazapolyoxabicyclic ligands (Cryptands) exhibit the possibility to separate alkali and alkaline earth metal ions.

第1章 研究概要及び構成

1. 1 はじめに

本研究は無機材質研究所が平成11年4月より平成12年3月までの1年間、独立研究テーマとして取り上げた「金属イオン分離に関する研究」をまとめたものである¹⁾。研究の主要内容は、同族金属イオン間の相互分離を試みたものであり、イオン交換法、溶媒抽出法及びそれらの応用法により分離能向上を目指した。この結果、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン間の分離に関して、従来法を上回る分離結果が得られた。本報告内容は、国内外の学会及び学会誌で既発表のものに加えて、今回得られた未発表データも掲載した。

本研究に対し、ご指導、ご尽力を頂いた木村茂行所長、加茂睦和総括研究官、客員研究官をお願いした小熊幸一先生（千葉大学）、梅谷重夫先生（京都大学）、鶴房繁和先生（朝日大学）、共同研究をお願いした関根達也先生（神奈川工科大学）、国仙久雄先生（東京学芸大学）、島津省吾先生（千葉大学）などをはじめ、ご指導下さいました先生方に厚くお礼申し上げます。

1. 2 研究概要

チタン酸アルカリ金属、チタノルテニウム酸塩に関する研究グループ課題を調査中に、ある種のチタン酸塩にイオン交換能があることを見いだした。即ち、酸化チタンにアルカリ金属を加えていくと、トンネル構造から層状構造を経て食塩型構造へと変化する。この中で、層状構造を有するチタン酸塩にイオン交換能が

あることを見いだした。このイオン交換能を利用して、種々の同族金属イオン間の分離を試みた。また、チタン系イオン交換体では分離能が発現しなかった金属イオン間に関しては、抽出制御剤による分離法及び疎水性ゲル分離材で分離能を発現させることが出来た。

1. 3 研究構成員

小松 優、小熊幸一（客員研究官、千葉大学）、梅谷重夫（客員研究官、京都大学）、鶴房繁和（客員研究官、朝日大学）

1. 4 無機材質研究会

2回の研究会を行い、外部研究者として下記の先生方（敬称略）にご参加いただいた。

- 1 9月 D.Shallcross（メルボルン大学）梅谷重夫（京都大学）、鶴房繁和（朝日大学）
- 2 12月 G.W.Stevens（メルボルン大学）、J.M.Perera（メルボルン大学）、小熊幸一（千葉大学）、鶴房繁和（朝日大学）、渡会仁（大阪大学）、島津省吾（千葉大学）、国仙久雄（東京学芸大学）、野呂純二（日産アーク）

1. 5 執筆の分担

本報告書は、前述の先生方のご指導により進展したものであるが、当研究所テーマ責任者の小松が代表して全ての章を担当した。

第2章 金属イオン交換分離に関する研究

2.1 はじめに

原子力発電によって生じる高レベル放射性廃液中には、数多くの放射性核種が含まれている。現在、これらの危険核種の長期保存には、ガラス一括固化法が採用されている。すなわち全廃棄物一括処理法である。このため、長寿命核種（半減期が28-30年）であるセシウムやストロンチウムの放射能が減衰するまで安全に生活圏から隔離しておく必要があり、狭い国土の日本では保管場所などの問題が生じている。また、ガラス固化法では、使用しているガラスをコンクリートなどでカバーしないと、非晶質であるガラスが結晶化することによる放射能漏出の危険もはらんでいる。この問題解決のためには、原子力発電などの放射性廃棄物発生源を断つか、廃棄物量減容化のいずれかの選択を迫られている。現在我が国では、総発電量の40%程度を原子力発電に依存している。この原子力発電を継続するべきかどうかの議論は別として、既に多量に抱えている放射性廃棄物に関しては、これらの安全保管とともに減容化に関する研究が必要である。本研究においては、長寿命と短寿命の核種を分離し、長寿命核種のみを安全に保管する方法を考案した。今回は、長寿命核種であるセシウム及びストロンチウムに関して、比較的分離が困難な同族元素群、即ちアルカリ金属イオン群及びアルカリ土類金属イオン群からの分離をイオン交換法により試みた。セシウム及びストロンチウムを捕獲したイオン交換体は、捕獲後もイオン交換能を保持しているため、酸性条件下でこれらの金属イオンが再流出する恐れがある。そこで、結晶質四チタン酸ストロンチウムを熱処理することによりペロブスカイト型構造を有するチタン酸ストロンチウムへと構造変換し、ストロンチウムの侵出率測定を行った。セシウムに関しても、類似の方法で安全に固定化することが出来た。

2.2 物質の分離法とイオン交換研究の歴史

近年の目覚ましい科学技術の発展に伴い、高純度物質の需要が急激に増大している。特に金属イオンに関しては、超高純度原料の創製が要求されている。従来から行われている分離法としては、下記の6種類を挙げることができる。

- 1 ろ過法
 - 1 固一液分離
 - 2 粒子サイズ分離
- 2 再結晶法
 - 固一液分離（溶解度の差を利用した分離）
- 3 蒸留法
 - 気一液分離（蒸発）
- 4 抽出法（溶媒抽出）
 - 液一液（水一油）分離
- 5 昇華法
 - 気一液分離（i.e. Naphthalen(e) : $C_{10}H_8$ ）
- 6 吸着法（イオン交換）
 - 固一液分離

これらは2相間分配反応を利用して、目的の物質を他の相に移動させる反応を利用している。この中で水溶液中の金属イオンを分離する方法としては、「イオン交換法」及び「溶媒抽出法」が多く用いられている。いずれも、金属イオンの価数の違いを利用するか、同族イオンの反応力の違いを利用する方法である。我々が知っているイオン交換現象としては、約2億年前に生存していたと思われる大木が、水中に没し成分中の炭素がケイ素に置き換わった珪化木などの存在を挙げることが出来る。アリゾナ州の北西部にある化石の森（Petrified forest）は壮大であり、直計30kmにわたり珪化木が点在しており、イオン交換の始まりをみることが出来る。イオン交換研究としては、1850年頃イギリスの Spence らによる土壌の持つ塩基交換反応の働きの解明あたりから始まり、1955年の Kraus らによる含水酸化物や酸性塩などのイオン交換体の研究が、この頃から本格化した。本稿では、層状構造を有するチタン酸ベースの無機イオン交換体を用いて金属イオン交換分離に関する研究をセシウムを含むアルカリ金属イオン群及びストロンチウムを含むアルカリ土類金属イオン群の2系列である。

2.3 イオン交換体として利用可能なチタン酸ベース化合物

一般的に TiO_2 を基本構造とするチタン酸化物は、トンネル構造を有する。ルチル、ラムステライトなどである。しかし、基本物質であるトンネル構造酸化チタ

ンは、アルカリ金属イオンを含有することにより層状構造へと変化し、アルカリ含有量がさらに増えると食塩型構造となる。この中でイオン交換特性を持つのは、アルカリ含有量の比較的少ない層状構造チタン酸アルカリ金属群であり、 $K_2Ti_2O_5$ 、 $Na_2Ti_3O_7$ 、 $K_2Ti_4O_9$ 等をあげることが出来る。層状構造を有するチタン酸アルカリ金属は、層間に位置する金属イオン(カリウム、ナトリウム等)が水素イオンまたは金属イオンとイオン交換能を有する。本研究で用いた結晶質四チタン酸カリウム繊維は、断熱材(鉄骨被覆、耐熱性シート、クロス、断熱紙、塗料等)、絶縁材(電線被覆、電気絶縁紙、耐熱パッキング等)、イオン交換材(高レベル放射性廃液処理及び固化体の処分、工場廃液浄化、触媒等)、摩擦材(ブレーキライニング、クラッチ等)及び補強材(金属、耐熱性プラスチック等)等への用途が期待されている。これらの用途の中、今回はイオン交換材としての機能に着目した。この結晶質四チタン酸カリウム繊維を酸処理することにより、水素型四チタン酸繊維($H_2Ti_4O_9$ 水和物)に組成変換出来、無機イオン交換体としての機能が発現する。

2. 4 結晶質四チタン酸カリウム繊維の合成

層状構造チタン酸繊維の合成法として、フラックス法、徐冷焼成法及びメルト法を挙げることが出来る。本研究では、フラックス法により結晶質四チタン酸カリウム繊維を合成した²⁾。モリブデン酸カリウムをフラックスとして、二酸化チタン及び炭酸カリウムを1423 K (1150°C) で24時間保持した後、徐冷法で結晶質四チタン酸カリウム ($K_2Ti_4O_9$) 繊維を合成した。(Fig.1) この繊維の粉末 X 線パターンを Fig.2 に示す。10度付近に見られるピークが (200) に対応する層間を示し、この中に位置する水素イオンと水溶液中に溶存する各種金属イオンの間でイオン交換反応を行うことができる。この結晶質四チタン酸カリウム繊維を塩酸処理することにより、層間に位置するカリウムイオンが水素イオンと組成変換し、H 型無機イオン交換体である結晶質四チタン酸繊維 ($H_2Ti_4O_9$ 水和物) が得られる³⁾。

2. 5 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ金属イオンのイオン交換特性

H 型に組成変換された結晶質四チタン酸繊維($H_2Ti_4O_9$ 水和物) は、アルカリ金属イオンに対してイオン交換能を有する³⁻⁵⁾。すなわち結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンは、金属イオンを含む水溶液と接触することにより、金属イオンとイオン交換反応を起こす。水

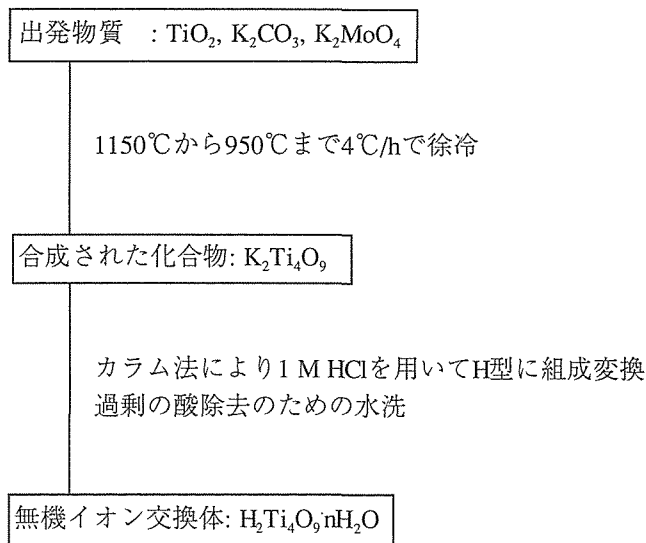


Fig.1 結晶質四チタン酸カリウム繊維の合成

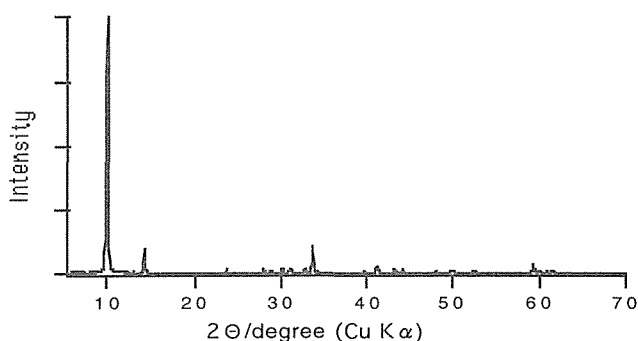
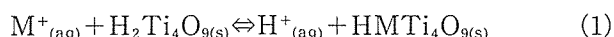


Fig.2 結晶質四チタン酸カリウム繊維の粉末X線パターン

素イオンとアルカリ金属イオンとの交換反応は、下記の式にしたがって進行する。



(添字“aq”は水溶液中の化学種を, “s”は固相中の化学種を示す。)

アルカリ金属イオンとして、セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム及びリチウムの5種類を選び、水溶液中の酸濃度を変化させイオン交換反応を行った結果を Fig.3 に示す。縦軸に示した分配係数の対数値は、次式より算出した。

$$\log K_d = \log (C_{solid}/C_{aq}) \quad (2)$$

(C_{solid} : 固体1 g 中の金属イオン濃度, C_{aq} : 溶液1 cm³中の金属イオン濃度を示す。)

いずれの金属イオンに対してもグラフは傾き1の直線

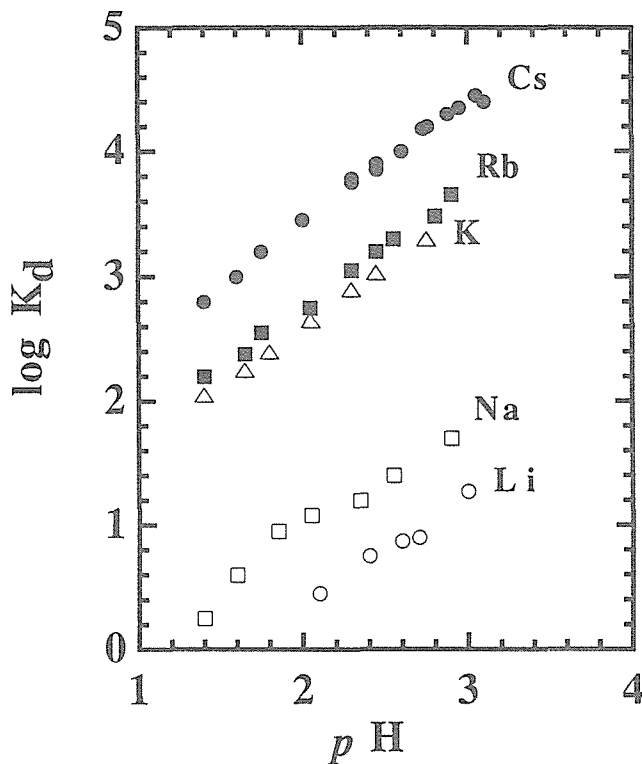


Fig.3 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ金属イオンのイオン交換反応

を示し、アルカリ金属イオン交換反応は上記(1)式に従って反応が進行している。

各金属イオンの反応量は、同じ pH では原子番号の大きい金属イオンほど大きい。即ち、イオン交換能系列は次の通りである。



結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンと水溶液中の金属イオンがイオン交換反応を行う場合、水溶液中の金属イオンの水和水が離れる力、即ち脱水と反応が反応量を決定する要因と思われる。従って、水和力の弱い大きな金属イオンが、より多くイオン交換反応を行っている。即ち、本研究でイオン交換反応を行ったアルカリ金属イオン群中では、イオン半径の最も大きいセシウムが一番良くイオン交換され、イオン交換体中に選択的に移動する。Fig.3 のイオン交換反応の結果から、隣接する金属イオン間の分離係数を算出した結果を Table 1 に示す。Table 1 よりセシウムを完全にイオン交換体中に取り込んだ場合、ルビジウムの77%、カリウムの81%を取り除くことが可能であり、さらにナトリウムとリチウムはほぼ完全に取り除くことができる。一般に一回の操作で50%以上の不純物を取り除ける場合、多段分離操作を行うことにより、不純物除去

Table 1 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ金属イオン交換反応の分離係数対数値

	Na/Li	K/Na	Rb/K	Cs/Rb
log SF	0.58	1.76	0.09	0.64

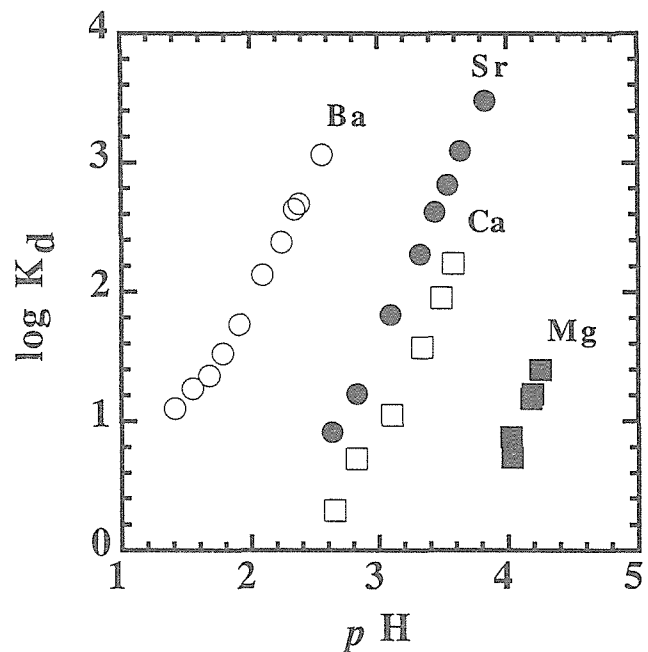
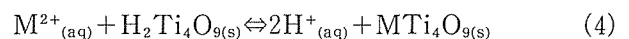


Fig.4 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ土類金属イオンのイオン交換反応

が可能である。従って、結晶質四チタン酸繊維をイオン交換体として用いた場合、セシウムを他の4種類のアルカリ金属イオンと分離可能と結論できる。

2.6 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ土類金属イオンのイオン交換特性

結晶質四チタン酸繊維は、アルカリ土類金属イオンに対してもイオン交換能を有する⁶⁻¹³⁾。アルカリ土類金属イオンとの交換反応は、下記の式にしたがって進行する。



(添字“aq”は水溶液中の化学種を、“s”は固相中の化学種を示す。)

アルカリ土類金属イオンとして、バリウム、ストロンチウム、カルシウム及びマグネシウムの4種類を選び、種々の pH の水溶液からイオン交換反応を行った結果を Fig.4 に示す。いずれの金属イオンに対しても、グラフ

Table 2 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ土類金属イオン交換反応の分離係数対数値

	Ca/Mg	Sr/Ca	Ba/Sr
log SF	2.24	0.71	2.24

は傾き 2 の直線を示し上記(4)式に従って反応が進行していることが分かる。

各金属イオンの反応量は、同じ pH ではアルカリ金属イオンの場合と同様に原子番号の大きい金属イオンほど多い。即ち、イオン交換能系列は次の通りである。



Fig.4 のイオン交換反応の結果から、隣接する金属イオン間の分離係数を算出した結果を Table 2 に示す。この結果、ストロンチウムはマグネシウム及びバリウムと分離する場合、マグネシウム及びバリウムの混入を 1%以下に抑えることができる。一方、ストロンチウムとカルシウムの分離に関しては、80%以上のカルシウムを除去することができる。

2.7 ストロンチウムの固定化

結晶質四チタン酸繊維を用いることにより、高レベル放射性廃棄物中に含まれる長寿命核種を短寿命放射性核種とイオン交換分離することが出来た。この分離操作により、危険核種廃棄物量の大幅な減容化が見込まれる。しかし、高レベル放射性核種を含む結晶質四チタン酸繊維は、酸性条件下でイオン交換された危険核種イオンの再流出の恐れがある。これらを安全に保管するためには、危険核種を固体中に安定に留めておくなくてはならない¹⁴⁻¹⁶⁾。セシウム及びストロンチウムともこの操作が不可欠であるが、ここでは、ストロンチウムの固定化法についての結果を述べる。結晶質四チタン酸繊維中にイオン交換されたストロンチウムは、層間で他のイオンとイオン交換可能な状態で存在している。この結晶質四チタン酸ストロンチウム(SrTi_4O_9)を二酸化チタン(TiO_2)と混合し高温で反応することにより、トンネル構造を有するペロブスカイト型チタン酸ストロンチウムへと構造変換することが出来る。この試料を常温及び水熱条件下で水(H_2O)と接触させ、侵出率測定を行った。この結果を Table 3 に示す。トンネル構造中に取り込まれたストロンチウムイオンはペロブスカイト型構造の構造構成元素として安定に取り込まれ、イオン交換活性を失い安定化した。

Table 3 ペロブスカイト構造内に捕獲したストロンチウムの侵出率 (蒸留水中で 24 時間反応)

	侵出率 ($\text{g cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$)
常温・常圧下	1.4×10^{-10}
水熱条件下	4.0×10^{-10} (873 K、100 MP)

高レベル放射性廃液中に溶存していたストロンチウムが、反応活性を失ったペロブスカイト構造化合物として安定化し、安全に保管することが可能となる。セシウムの固定化に関しては、チタン酸セシウムをアルミナと混合し焼成することにより、セシウムブリダイトとチタニアの混合相に変換され、ストロンチウムの場合同様に水熱条件下(500°C、1000気圧)でも安定に固相内に留まることを確認した。

2.8 結論と今後の展望

原子力発電により発生した高レベル放射性廃棄物中に存在する長寿命危険核種は、結晶質四チタン酸繊維をイオン交換体として他の金属イオン群と分離することが可能である。さらにイオン交換されたチタン酸ストロンチウムの構造変換を行うことにより、反応不活性であるペロブスカイト構造化合物として安全に保管できる。また、危険核種のみを他の元素と分離することにより、廃棄物量の減容化にも成功した。今後のイオン交換研究に関しては、徹底した基礎研究から実用化へ向けた応用研究の時代に突入したと思われる。有用資源捕獲利用課程には、

- 1) イオン交換材の開発
 - 2) イオン交換体への交換反応及び離脱反応
 - 3) 目的元素の濃縮反応
 - 4) 目的元素の単離
- の4段階が必要であり、これらを円滑に行うには、
- 1) イオン交換速度が早いこと
 - 2) 反応率の高いこと
 - 3) 目的金属に対する選択性の高いこと
 - 4) イオン交換体の反復利用での劣化が少ないこと
 - 5) 高濃度のままの取扱いが可能であること
 - 6) 価格の安い材料であること
- などの条件を揃えた材料の探索が重要であろう。

2.9 その他のイオン交換研究と今後の展開

高レベル放射性廃棄物中に存在する長寿命危険核種の群分離処理に関する研究結果を報告した。現在、群分離効率をさらに向上させるため、溶媒抽出分離¹⁸⁻²¹⁾、

溶媒抽出系にイオン交換体を加える三相間分離法での研究を推進中である⁹⁻¹³⁾。結晶質四チタン酸繊維をイオン交換体とした応用研究としては、同じく原子力発電時に生じる高温冷却水中のコバルトイオンの捕獲²²⁻²³⁾、二価遷移金属イオン間の分離²⁴⁻²⁵⁾、希土類金属イオン間の分離^{19,26)}、海水中のウランの捕獲²⁷⁻²⁸⁾なども行ってきた。今後これらの分離技術を駆使して、金または銀などに重イオン照射して得られる多種類の金属イオンから、必要とするイオンを分離し利用するマルチトレーサー活用技術に関する研究を推進する所存である。

文 献

- 1) Y.Komatsu Journal of Ion Exchange Vol.10, No.1, 8- (1999)
- 2) Y.Fujiki and N.Ohta. Yogyo-Kyokai-Shi, vol.88, 111 (1980)
- 3) Y.Komatsu and Y.Fujiki. Chem. Lett., 1525-1528 (1980)
- 4) Y.Komatsu, Y.Fujiki, and T.Sasaki. Bunseki Kagaku Section E, vol.31, E225-E229 (1982)
- 5) Y.Komatsu, Y.Fujiki, and T.Sasaki. Solv. Extr. and Ion Exch., 11 (1), 159 (1993)
- 6) Y.Komatsu, Y.Fujiki, and T.Sasaki. Bunseki Kagaku Section E, vol.32, E33- (1983)
- 7) Y.Komatsu, Y.Fujiki, and T.Sasaki. Bunseki Kagaku Section E, vol. 33, E159 (1984)
- 8) Y.Komatsu, Y.Fujiki, and T.Sasaki. Anal. Sci., Vol.7, 153 (1991)
- 9) Y.Komatsu. Solvent Extraction and Process Industries, Vol.2, 775 (1993)
- 10) Y.Komatsu, Y.Fujiki and T.Sasaki Proceedings of International Trace Analysis Symposium'94 305 (1994)
- 11) Y.Komatsu, T.Sasaki and Y.Fujiki. The 1995 International Conference on Ion Exchange, 189 (1995)
- 12) Y.Komatsu. Value Adding Through Solvent Extraction Vol.1, 83 (1996)
- 13) Y.Komatsu, S.Umetani. Analytical Sciences Vol.13, 107 (1997)
- 14) Y.Fujiki, Y.Komatsu, and N.Ohta. Chem. Lett., 1023-1026 (1980)
- 15) Y.Fujiki, Y.Komatsu, T.Sasaki and N.Ohta. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1656-1663 (1981)
- 16) Y.Komatsu, Y.Fujiki, and T.Sasaki. Yogyo-Kyokai-Shi, vol.92, 665-668 (1984)
- 17) Y.Fujiki, Y.Komatsu, and T.Sasaki. Yogyo-Kyokai-Shi, vol.94, 313 (1986)
- 18) Y.Komatsu, H.Honda, and T.Sekine. J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 38, 1861-1864 (1976)
- 19) Y.Komatsu and H.Freiser. Anal. Chim. Acta, vol.227, 397-404 (1989)
- 20) Y.Komatsu, Y.Fujiki, Y.Michiue, Y.Yajima, and T.Sasaki. Solv. Extr. and Ion Exch., Vol.9 (3), 471 (1991)
- 21) Y.Komatsu Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC '90), 521-526 (1992)
- 22) Y.Komatsu, Y.Fujiki, and T.Sasaki. Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 59, 49 (1986)
- 23) Y.Komatsu, Y.Fujiki, and T.Sasaki. Solv. Extr. and Ion Exch., Vol.8 (1), 173 (1990)
- 24) T.Sasaki, Y.Komatsu, and Y.Fujiki. Sep. Sci. and Technol., vol. 18, 49-58 (1983)
- 25) Y.Fujiki, T.Sasaki, and Y.Komatsu. Yogyo-Kyokai-Shi, vol.93, 225 (1985)
- 26) T.Sasaki, Y.Komatsu, and Y.Fujiki. J. Radioanal. Nucl. Chem., vol. 107, 2 (1987)
- 27) Y.Komatsu, T.Sasaki, and Y.Fujiki. Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 60, 4443 (1987)
- 28) Y.Komatsu, Y.Fujiki, Y.Yajima, and T.Sasaki. New Developments in Ion Exchange (Proceedings of the International Conference on Ion Exchange, ICIE '91 Tokyo, Japan) 537 (1991)

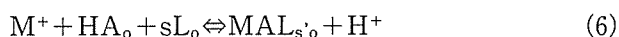
第3章 抽出制御剤によるアルカリ及びアルカリ土類金属イオンの抽出分離

3.1 はじめに

本研究は、抽出制御剤による同族イオン間分離効率の向上を目的として行った。一般的に溶媒抽出法においては、 β -ジケトンのような開環キレートが金属イオン捕獲に適している。同族イオン間の分離に関しては、小さいイオン半径の金属イオンほど安定度が高い。一方、クラウンエーテルやクリプタンドのようなリング状の金属捕獲剤は、リングサイズにより特有の挙動を示す。これらの両試薬の特性を利用して、s-ブロック元素間における同族金属イオン間分離を試みた¹⁻²⁾。

3.2 アルカリ金属イオン間の分離

アルカリ金属イオン間の分離に関して、溶媒抽出法では分離が困難とされている Li と Na 分離を試みた。抽出剤として BFA (4,4,4-trifluoro-1-phenylbutane-1,3-diene), 共同抽出剤として TOPO (Trioctylphosphine oxide), 抽出制御剤として Cryptand [2.2.1] (4,7,13,16,21-pentaoxa-1,10-diazabicyclo [8.8.5] tricosane) を用いた。抽出制御剤である Cryptand [2.2.1] を含む系と含まない系の Li と Na の抽出結果を図5に示す。図から、抽出制御剤である Cryptand [2.2.1] を含まない場合、両金属イオンとも低 pH 領域では傾き 1 の直線上にある。抽出剤 (BFA) と共同抽出剤 (TOPO) の濃度依存性に関しては、図6で検討した。図6の傾きは、いずれも 1 を示した。これらの結果から、本反応系は、下式に従って反応が進行している。



$$K_{ex,s} = ([MAL_s^o] \cdot [H^+]) / ([M^+] [HA]_o [L]_o^s) \\ = (D [H^+]) / ([HA]_o [L]_o^s) \quad (7)$$

(但し、 M^+ はアルカリ金属イオン、HA は BFA, L は TOPO を示し、D はアルカリ金属イオンの分配比 $([MAL_s^o]_o / [M^+])$ である。)

両金属イオンの反応量は、一般的な溶媒抽出系と同じく、イオン半径の小さい Li が Na の約1000倍抽出される。

一方、抽出制御剤である Cryptand [2.2.1] を加え

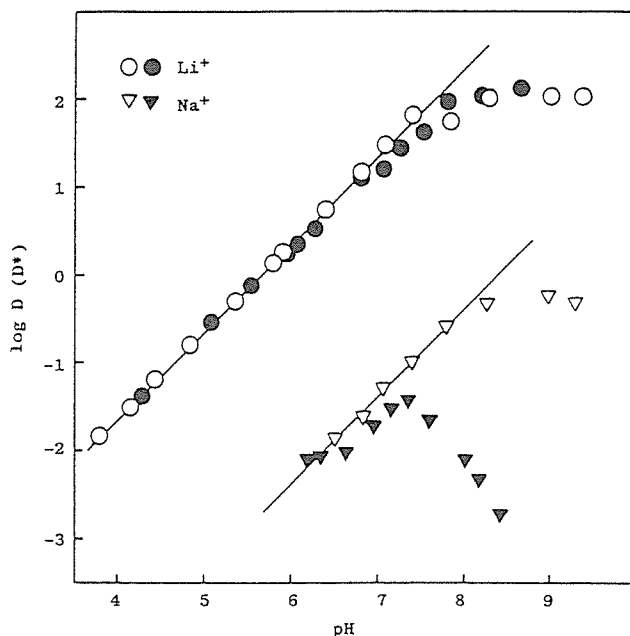


Fig.5 抽出剤BFA及び協同抽出剤TOPOによるLiとNaのシクロヘキサン中への溶媒抽出

Blank Symbols: Cryptand [2.2.1] を含まない系

Solid Symbols: Cryptand [2.2.1] を含む系

[BFA]_o = 0.1 M [TOPO]_o = 0.03 M [CR] = 0.01 M

た系では、Na と抽出制御剤が pH7付近からアルカリ側で錯形成反応を起こすが、Li との反応は起こらない。この結果、中性以上の領域では、錯形成により抽出が制御される Na 系では抽出量が減少する。Li 系では錯形成反応が起こらないため分離能は向上し、Na 抽出量が Li の数万倍となり、完全分離に成功した。

3.3 アルカリ土類金属イオン間の分離

アルカリ金属イオン中の Li と Na の分離に関して、Cryptand[2.2.1]が非常に効果的であることを述べた。一方、アルカリ土類金属イオン中の Sr の抽出分離に対しては、Cryptand[2.2.2] (4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo [8.8.8] hexacosane) が効果的であることを見いだした。抽出剤として BFA, 協同抽出剤として TBP (Tributyl phosphate) を用いた場合のアルカリ土類金属イオン (Mg, Ca, Sr) の抽出挙動を図7に示す。Cryptand [2.2.2] を含まない場合は、水溶液中の pH に対して傾き 2 の直線を示し、アルカリ土類金属イオン 1 個に対して、抽出剤中のプロトン 2

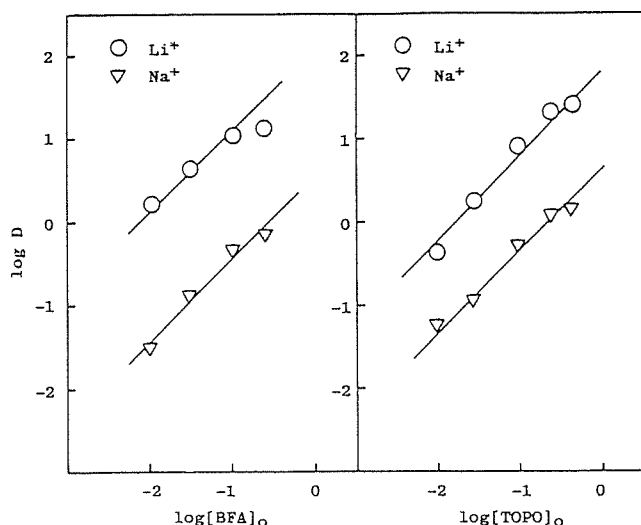


Fig.6 LiとNa抽出に及ぼすBFAとTOPO濃度の影響
pH(Li)=6.1 pH(Na)=7.5

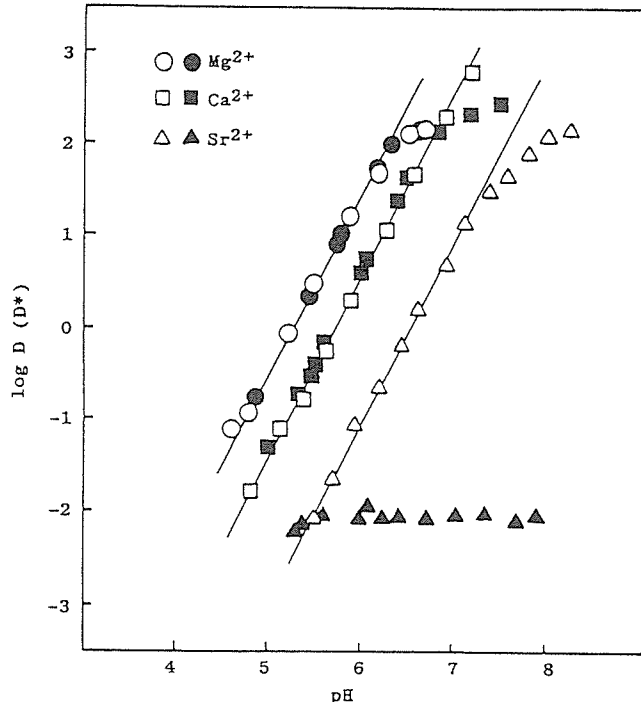


Fig.7 抽出剤BFA及び協同抽出剤TBPによるアルカリ土類金属イオンのシクロヘキサン中への溶媒抽出
Blank Symbols: Cryptand [2.2.2] を含まない系
Solid Symbols: Cryptand [2.2.2] を含む系
[BFA]₀ = [TBP]₀ = 0.015 M [CR] = 0.01 M

個と反応していることがわかる。一方, Cryptand[2.2.2]を加えた場合は, 水溶液中でSrとCryptand[2.2.2]が強い錯体を作り水溶液中に保持される。この結果, 他の金属イオン(Mg, Ca)はBFA及びTBPと錯形成を行い有機相中に抽出されるのに対し, 水溶液中に保持されるSrを分離することが出来た。

3. 4 結論と展望

一般的に, β -ジケトン等の開環抽出は, 同族金属イオンの抽出において小さい金属イオンほど良く抽出する。これに対して, 環状構造を有するクラウンエーテルやクリプタンドは, ある種の金属イオンに対して特異的な挙動を示す。この特性を利用して, アルカリ金属イオンであるLiとNa, アルカリ土類金属イオンであるCaとSrの分離を行った。この結果, 従来得られている溶媒抽出分離値と比較して, 格段に高い分離値を得ることが出来た今後は, s-ブロックに属するアルカリ金属イオン間及びアルカリ土類金属イオン間のみならず, 現在行っている他の金属イオン間分離³⁻²³⁾を完成させ, さらに分離能の高い分離材を開発する所存である。

参考文献

- 1) S.Tsurubou, S.Umetani and Y.Komatsu, *Analytica Chimica Acta*. Vol.394, 317- (1999)
- 2) S.Tsurubou, S.Umetani and Y.Komatsu, *Proceedings of International Solvent Extraction Conference '99* (1999)
- 3) 福井義治(京都大学), 梅谷重夫(京都大学), 小松 優 日本分析化学討論会(弘前大学)(1999.5)
- 4) Y.Komatsu, S.Umetani(Institute for Chemical Research, Kyoto University) and S.Tsurubou(Asahi University) *International Solvent Extraction Conference '99* (Autonoma University, Barcelona, Spain) (1999.7)
- 5) S.Tsurubou (Asahi University), S.Umetani (Institute for Chemical Research, Kyoto University) and Y.Komatsu *International Solvent Extraction Conference '99* (Autonoma University, Barcelona, Spain) (1999.7)
- 6) 小松 優, 第1回マルチトレーサー研究会(理化学研究所)(1999.8)
- 7) 鶴房繁和(朝日大学), 梅谷重夫(京都大学), 小松 優 日本分析化学会年回(神戸大学)(1999.9)
- 8) 福井義治(京都大学), 梅谷重夫(京都大学), 小松 優 日本分析化学会年回(神戸大学)(1999.9)
- 9) S.Umetani (Kyoto University), Y.Komatsu and S.Tsurubou (Asahi University) *(The 15th International Symposium on Separation Chemistry)* (1999.9)
- 10) S.Tsurubou (Asahi University), Y.Komatsu and S.Umetani (Kyoto University) *(The 15th International Symposium on Separation Chemistry)* (1999.9)
- 11) Y.Komatsu, S.Umetani(Kyoto University) and S.Tsurubou (Asahi University), *(The 15th International Sym-*

- posium on Separation Chemistry) (1999.9)
- 12) 山崎咲恵子, 古寺順一, 國仙久雄(東京学芸大学)小松 優
(第17回溶媒抽出討論会)(大阪府立大学)(1999.10)
- 13) 小松 優, 鶴房繁和(朝日大学), 佐々木高義, 梅谷重夫
(京都大学)(第15回イオン交換研究発表会)(横浜国立大
学)(1999.10)
- 14) 安田利恵, 山崎咲恵子, 古寺順一, 國仙久雄(東京学芸大
学), 小松優(第15回イオン交換研究発表会)(横浜国立大
学)(1999.10)
- 15) S.Enomoto (Riken), Y.Kawamura (Riken), Y.Komatsu
(NIRIM) and R.Amano (Kanazawa University) (The
16th International Symposium on Separation Chemis-
try)(1999.11)
- 16) H.Kokusen, Saeko Yamazaki (Tokyo Gakugei Daiga-
ku) and Yu Komatsu (The 16th International Sympo-
sium on Separation Chemistry)(1999.11)
- 17) 小松 優(宮崎大学物質環境化学科セミナー)(宮崎大学)
(1999.12)
- 18) 小松 優(原子力クロスオーバー研究交流委員会)(理化学
研究所)(1999.12)
- 19) 小松 優(マルチトレーサー研究会)(理化学研究所)
(1999.12)
- 20) 梅谷重夫(京都大学), 小松 優(マルチトレーサー研究会)
(理化学研究所)(1999.12)
- 21) S.Tsurubou (Asahi University), Y.Komatsu and S.
Umetani(Kyoto University)(The17th International
Symposium on Separation Chemistry)(University of
Melbourne)(2000.1)
- 22) Y.Komatsu, J.Noro(Nissan arc.)and T.Sekine(Kanag-
awa Institute of Technology)(The17th International
Symposium on Separation Chemistry)(University of
Melbourne)(2000.1)
- 23) 小松 優, 川村昌寛(金沢大学), 保倉明子(第2回マルチ
トレーサー研究会)(航空会館)(2000.1)

第4章 残された問題点と将来展望

本研究は、平成11年4月より無機材質研究所の独立研究として行ったものである。当初5年間の研究計画でスタートしたが、志半ばにして打ち切ることとなった。幸い新研究グループを発足させる運びとなり、グループテーマの中心が分離化学材料の開発であるため、今後も本研究テーマ完結に向けて同研究を継続する所存である。

現在は、アルカリ金属イオン間やアルカリ土類金属イオン間の分離に関して、かなり高い分離値が得られている。しかし、他のグループ間での分離に関しては、さらにデータを蓄積する必要があると感じている。

それらの元素間で高い分離値を得るために、新規発足グループテーマである多孔質ケイ酸塩、即ち人工ゼオライトなどのマイクロポア系分離材、MCMなどのメソポア系分離材、疎水性ゲルを中心としたマクロポア系分離材などを利用した研究を継続する所存である。また、リングサイクロトロンにより製造されたマルチレーザーの分離、自動車塗装時に発生する遷移金属群を中心とする重金属処理、アンモニア等の環境汚染物質の捕獲など、目的対象物質を定めた分離技術の開発も視野に入れた研究を推進したい。

第5章 研究成果

5.1 発表論文

5.1.1 口頭発表

- 1) 福井義治 (京都大学), 梅谷重夫 (京都大学), 小松 優
 嵩高い末端基を有する β -ジケトン誘導体の合成と金属イオンの高選択的溶媒抽出 日本分析化学討論会 (弘前大学) (1999.5)
- 2) Y.Komatsu, S.Umetani (Institute for Chemical Research, Kyoto University) and S.Tsurubou (Asahi University)
 Separation of Cesium and Strontium from S-block Metal Ions by Double and Triple Phase System International Solvent Extraction Conference '99 (Autonoma University, Barcelona, Spain) (1999.7)
- 3) S.Tsurubou (Asahi University), S.Umetani (Institute for Chemical Research, Kyoto University) and Y.Komatsu
 Application of Diazapolyoxabicyclic Ligands to the Quantitative Extraction of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions as the Ion-size Selective Masking Reagent International Solvent Extraction Conference '99 (Autonoma University, Barcelona, Spain) (1999.7)
- 4) 小松 優
 自動化学分離装置の開発 第1回マルチトレーサー研究会 (理化学研究所) (1999.8)
- 5) 鶴房繁和 (朝日大学), 梅谷重夫 (京都大学), 小松 優
 クリプタンドのマスキング効果を利用するアルカリ土類金属イオンのイオン交換分離 日本分析化学会年回 (神戸大学) (1999.9)
- 6) 福井義治 (京都大学), 梅谷重夫 (京都大学), 小松優
 立体因子に基づく高選択的配位子の分子設計 日本分析化学会年会 (神戸大学) (1999.9)
- 7) S.Umetani (Kyoto University), Y.Komatsu and S.Tsurubou (Asahi University)
 Molecular Design of High Selective Ligands (The 15th International Symposium on Separation Chemistry) (1999.9)
- 8) S.Tsurubou (Asahi University), Y.Komatsu and S.Umetani (Kyoto University)
 Effect of Macrocyclic Compounds as the Extraction Inhibitor on the Quantitative Separation of Alkaline Earth Metal Ions (The 15th International Symposium on Separation Chemistry) (1999.9)
- 9) Y.Komatsu, S.Umetani (Kyoto University) and S.Tsurubou (Asahi University)
 Triphasic Separation System (The 15th International Symposium on Separation Chemistry) (1999.9)
- 10) 山崎咲恵子, 古寺順一, 國仙久雄 (東京学芸大学) 小松 優
 溶媒抽出系に疎水性ゲル状分離剤を用いた金属イオン分離 (第17回溶媒抽出討論会) (大阪府立大学) (1999.10)
- 11) 小松 優, 鶴房繁和 (朝日大学), 佐々木高義, 梅谷重夫 (京都大学)
 種々の分離法によるアルカリ土類金属イオン分離 (第15回イオン交換研究発表会) (横浜国立大学) (1999.10)
- 12) イオン対抽出系に疎水性ゲル状分離剤を用いた金属イオン分離
 安田利恵, 山崎咲恵子, 古寺順一, 國仙久雄 (東京学芸大学), 小松 優 (第15回イオン交換研究発表会) (横浜国立大学) (1999.10)
- 13) Enomoto (Riken), Y.Kawamura (Riken), Y.Komatsu and R.Amano (Kanazawa University)
 The Multitarcerc; Production and Application to Chemistry and Biology (The 16th International Symposium on Separation Chemistry) (1999.11)
- 14) H.Kokusen, S.Yamazaki (Tokyo Gakugei Daigaku) and Y.Komatsu
 Separation of lanthanides by new phase transfer method (The 16th International Symposium on Separation Chemistry) (1999.11)
- 15) 小松 優

- 有害金属分離法(宮崎大学物質環境化学科セミナー)(宮崎大学)(1999.12)
- 16) 小松 優
希土類金属イオン分離技術に関する研究(原子力クロスオーバー研究会)(理化学研究所)(1999.12)
- 17) 小松 優
金属イオンの分離法(マルチトレーサー研究会)(理化学研究所)(1999.12)
- 18) 梅谷重夫(京都大学), 小松 優
金属イオン分離のための配位子設計(マルチトレーサー研究会)(理化学研究所)(1999.12)
- 19) S.Tsurubou (Asahi University), Y.Komatsu and S.Umetani (Kyoto University)
Attempt of the Quantitative Extraction Separation for Alkali and Alkaline Earth Metal Ions using Cryptands as Ion-size Selective Masking Reagents (The 17th International Symposium on Separation Chemistry) (University of Melbourne) (2000.1)
- 20) Y.Komatsu, J.Noro (Nissan arc.) and T.Sekine (Kanagawa Institute of Technology)
Improving the Separation of Metal Ions by Solvent Extraction and Ion Exchange Methods. (The 17th International Symposium on Separation Chemistry) (University of Melbourne) (2000.1)
- 21) 小松 優, 川村昌寛(金沢大学), 保倉明子
金属イオン分離材・結晶質四チタン酸繊維の耐熱性について—コバルトイオン交換反応における温度依存性と構造の変化—(第2回マルチトレーサー研究会)(航空会館)(2000.1)
5. 1. 2 誌上発表
- 1) 小松 優
金属イオン交換分離に関する研究 Journal of Ion Exchange, Vol.10, No.1, 8(1999)
- 2) 小松 優
環境親和性機能性材料/アパタイト Journal of Ion Exchange, Vol.10, No.1, 41(1999)
- 3) 小松 優
第12回イオン交換セミナー報告 Journal of Ion Exchange, Vol.10, No.2, 77(1999)
- 4) 小松 優
International Solvent Extraction Conference'99に参加して Journal of Ion Exchange, Vol.10, No.2, 79(1999)
- 5) 小松 優
自動車塗装表面処理により生じるCr(VI)の処理 Journal of Ion Exchange, Vol.10, No.2, 85(1999)
- 6) S.Tsurubou (Asahi University), S.Umetani (Kyoto University) and Y.Komatsu
Quantitative Extraction Separation of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions using Cryptands as Ion-size Selective Masking Reagent. Analytica Chimica Acta. Vol.394, 317(1999)
- 7) 小松 優
多孔質ケイ酸塩 Journal of Ion Exchange, Vol.10, No.3, 129(1999)
- 8) 小松 優
今後のイオン交換研究の展望 Journal of Ion Exchange, Vol.10, No.3, 148(1999)
- 9) Y.Komatsu, S.Umetani (Institute for Chemical Research, Kyoto University) and S.Tsurubou (Asahi University)
Separation of Cesium and Strontium from S-block Metal Ions by Double and Triple Phase System Proceedings of International Solvent Extraction Conference '99 (in press)
- 10) S.Tsurubou (Asahi University), S.Umetani (Institute for Chemical Research, Kyoto University) and Y.Komatsu
Application of Diazapolyoxabicyclic Ligands to the Quantitative Extraction of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions as the Ion-size Selective Masking Reagent Proceedings of International Solvent Extraction Conference '99 (in press)
5. 2 特許出願
小松 優, 国仙久雄(東京学芸大学)
疎水性ゲルによる金属イオン抽出分離法(特願平11-282547)
5. 3 受賞 表彰
小松 優, 佐々木高義
三相間分配法(特許第2720928号)
科学技術庁注目発明選定証

発 行 日 平成12年 5 月22日

無機材質研究所研究報告書第112号
金属イオンの化学分離技術に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1 丁目 1 番
電 話 0298-51-3351
F A X 0298-52-7449
