

博士論文

# 分相ポーラスガラスの応用研究と キャラクタリゼーション

---

Applications and characterization of phase-separating porous glass

横浜国立大学大学院

工学府

山崎和子

Kazuko YAMASAKI

2015年3月

## Abstract

Phase-separating porous glass (PG) has a jungle gym structure with cylindrical pores connecting with each other three-dimensionally. This structural feature gives PG high surface areas and good permeability, suitable for filtration processes or sensing system. Specific surface area is also based on gel deposition in PG. Inner pores are covered with silanol groups bring it hydrophilic and chemically reactive. PG had eagerly studied since it was developed by Corning Incorporated in the 1930s. However, there is a few research of PG in the present owing to the difficult treatment of gel remaining in the pores after an acid leaching process as the gel was sensitive to the acid condition. However PG has many remarkable characteristics from demands to the eco-friendly products and acceleration of nanotechnology. Therefore, I focused on the well-controlled PG to be applied to the research of an adsorbent and a sensing system.

In part 1, the removal of  $\text{Cs}^+$  or  $\text{Sr}^{2+}$  from contaminated water by PGs inherently having the ion exchange function and the good permeability were examined in order to overcome the poor permeability indicated in much of the conventional technology. The capacity of ion-exchange is considerably dependent on the trace element (especially Al or B) included in the gel. The PG having the highest capacity is comparable to the zeolite utilized generally as an adsorbent for the decontamination of the radioactive substances. Therefore PG is an advanced material as a replacement of the zeolite.

In part 2, the relation between the adsorbed water in inner surface of PG and the electrical resistance was explained. This is important to elucidate the surface conduction in the purpose of presenting a new sensing method using a glass material. In contrast with a bulk glass, a large specific surface area of PG facilitates the electrochemical measurement. Reviewing the experimental results of the reported humidity sensor, the followings were discovered. The multiple electrode reactions related to the cyclic voltammogram and the dissociations of  $\text{H}^+$  from silanol groups accord with the increasing adsorption layers of water.

## 序論

## 1. 分相ポーラスガラスとは

1.1 ガラスの歴史.....	1
1.2 分相ポーラスガラスの誕生.....	1
1.3 分相領域.....	2
1.4 熱処理条件.....	3
1.5 可溶相の溶出.....	4
1.6 PG の開発経緯.....	4
1.7 PG の特徴.....	5
1.8 母材ガラスの組成.....	6
1.9 骨格内の堆積シリカゲル.....	6
1.10 PG の利用.....	7
1.11 他の多孔質材料 (シリカ系材料に限って).....	8
1.12 本研究の目的.....	9
参考文献.....	10

## 第一部 吸着材への応用

2. 評価方法の確立.....	12
2-1 PG の吸着材としての有用性.....	12
2-2 サンプル条件.....	13
2-3 組成分析.....	14
2-4 表面積測定.....	17
2-5 イオン交換試験のモデル汚染水条件.....	21
2-6 定量分析.....	22
2-7 2 章まとめ.....	24
参考文献.....	25
3. PG のイオン交換機能.....	26
3-1 等温吸着式.....	26
3-2 pH 依存性.....	30
3-3 イオン選択性.....	34
3-4 3 章まとめ.....	37
参考文献.....	38

4. PG のイオン交換メカニズム.....	39
4-1 アルミノホウ珪酸系 PG とホウ珪酸系 PG.....	39
4-2 ホウ珪酸系 PG における B 量の比較.....	46
4-3 アルミノホウ珪酸系 PG における Al 及び B 量の比較.....	50
4-4 Al と B の効果.....	54
4-5 4 章まとめ.....	58
参考文献.....	59
5. 実用化に向けて.....	60
5-1 ケミカル処理の影響.....	60
5-2 C.E.C.....	63
5-3 Sr <sup>2+</sup> に対するイオン交換.....	64
5-4 Cs <sup>+</sup> ・Sr <sup>2+</sup> の同時存在下における競争反応.....	66
5-5 高マトリクス溶液からの放射性元素の回収の検討.....	67
5-5-1 海水中の Cs <sup>+</sup> 交換試験.....	68
5-5-2 高マトリクス溶液からの Sr <sup>2+</sup> 交換試験.....	69
5-6 カラム方式における通液速度の粒径依存性.....	70
5-7 破過試験.....	72
5-8 5 章まとめ.....	83
参考文献.....	84
6. 他の吸着材.....	85
6-1 蛍光 X 線を用いた仁木産ゼオライトの組成分析.....	86
6-2 ゼオライトの比表面積.....	89
6-3 ゼオライトの Cs <sup>+</sup> 及び Sr <sup>2+</sup> に対する交換性能.....	91
6-4 ゼオライトの通液性.....	93
6-5 仁木産ゼオライトの C.E.C.....	98
6-6 6 章まとめ.....	98
参考文献.....	100
7. プルシアンブルーを担持させたPGの吸着性能.....	101
7-1 PB 付 PG の作製.....	102
7-2 PB 付 PG の比表面積.....	104
7-3 PB 付 PG のイオン交換性能.....	106
7-4 PB 付 PG の交換容量.....	106
7-5 PB 付 PG の通液性.....	108
7-6 7 章まとめ.....	110
参考文献.....	110

## 第二部 センサへの応用

8. ガラス材料とセンサ.....	111
8-1 光導波路型アンモニアセンサ.....	112
8-2 Probe on Carrier 型 DNA チップ.....	113
8-3 電気化学式 PG 湿度センサ.....	115
参考文献.....	116
9. PG の電氣的表面特性.....	117
9-1 研究詳細.....	117
9-2 電氣的等価モデル.....	122
9-3 電流電圧特性.....	122
9-4 電流値と吸着水量の関係.....	125
9-5 表面積の見積り.....	127
9-6 9 章まとめ.....	128
参考文献.....	129
総括.....	130
本論文を構成する学術論文及び学会発表.....	131
謝辞.....	132



# 序論

## 1. 分相ポーラスガラスとは

### 1.1 ガラスの歴史

ガラスの歴史は古く 5000 年以上前にメソポタミヤの地で発祥したとされる (由水, 1988)。現在まで主に 3 種類のガラスが使用されてきた。ソーダライムガラス、鉛クリスタルガラス、硼珪酸ガラスである。ソーダライムガラスは窓ガラスやガラス瓶として、多くの場面で出会うことができる。その名前のおとおり Na 成分 (ソーダ) や Ca 成分 (ライム) を含むため融点が低く加工はし易いが、熱膨張係数が大きいため急激な熱変化に耐えられないという特徴を持つ。鉛クリスタルガラスは鉛ガスの生成という製造上の困難さをもつが、高い透明度と高屈折率を持つガラスとして、高級食器や光学用途に使用されてきた。ソーダライムガラスや鉛クリスタルガラスは紀元前に生み出された古い材料である一方、硼珪酸ガラスは 1890 年ごろショットにより開発された最も新しい物質である (Shott online, 17.10.13\_final\_schott\_history\_flyer\_e\_row.pdf)。熱膨張係数が最も小さいガラスとして理化学用製品や調理器具に利用されている。コーニング社のパイレックス (土橋, 1972) という商標は特に有名である。

### 1.2 分相ポーラスガラスの誕生

化学的安定性に優れているはずの硼珪酸ガラスだったが、酸に溶解するという現象が発見された。これは後述するように、ホウ酸、ナトリウム成分、シリカ成分がある特定の組成比で含有され、且つ徐冷方式によって作製された場合のみ生じた現象であると推測される。また、硼珪酸ガラスに熱処理を加えることによって、化学的安定性だけでなく、熱膨張係数、粘度、密度、屈折率などにも影響が及ぶことが確認された。これらは、一様な相がアルカリ成分を多く含む可溶成分と主にシリカで構成される骨格成分の2相に分離する現象、すなわち分相に起因することがコーニング社のNordberg や Hoodらにより発見された。そして可溶成分のみを酸で溶出させ、残った骨格成分をシンタリングさせて石英に近い組成のガラスを作製することが考案された (H.P. Hood and M.E. Nordberg, 1938)。なぜなら石英ガラスはシリカ成分の純度が最も高いガラスであり、熱膨張係数が低い、熱伝導率が高い、透明度が高いなどの有用な特徴を多く持つため重宝されていたが、融点が1600°C以上と高いため成型物を得るのが非常に困難な物質だったからである。こうして最終的な目的を達成するための副

産物として、分相ポーラスガラス (PG) が誕生した。

### 1.3 分相領域

分相現象を生じさせるには硼珪酸ガラスならば、どのような組成でもよいというわけではなかった。Molchanova (O. S. Molchanova, 1957) は、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  の 3 成分系において、分相領域を示した (Fig. 1-3-1)。斜線領域は分相領域、網目部分はパイレックス領域である。これによると、A 点 ( $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 84 : 16$ ) と  $\text{SiO}_2$  を結ぶ直線の上下に分布が広がっていることが確認できる。分相が生じる限界温度は最低で  $500^\circ\text{C}$ 、最高で  $760^\circ\text{C}$  であった。W.Skatulla (W.Skatulla et al., 1958) らは電子顕微鏡写真によってこれらの構造を調べた。 $\text{SiO}_2$  が 80%程度の場合、骨格構造が連続しているが、50%以下では連続していないことが確認された。これは、分相にも 2 種類あるためである。一つはスピノーダル分相、一つはドロップレット分相と呼ばれるものである。スピノーダル分相は、互いの相が貫通しあって、骨格構造が 3 次的に絡み合った構造をしている。ドロップレット分相は正確には 2 種類あり、うち一方は、骨格相内に可溶相が液状的に分散する状態、もう一方はその逆で、可溶相内に骨格相が液状的に生じる現象である。

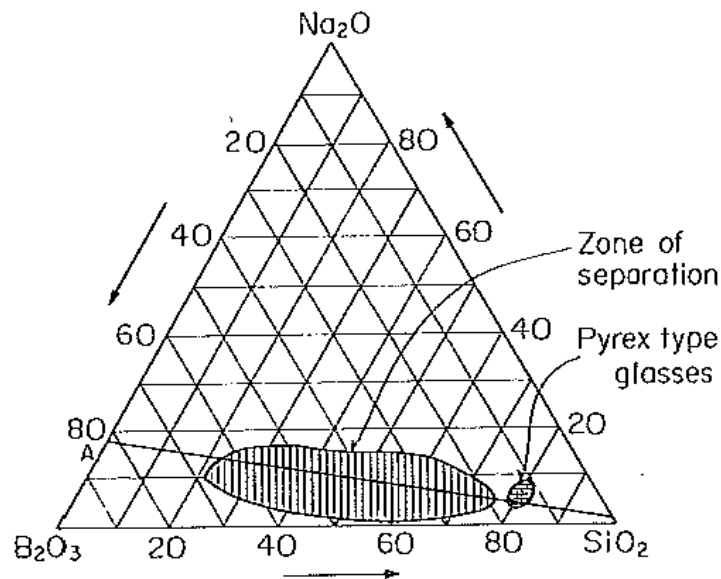


Fig. 1-3-1 The  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ternary system and zones of maximum separation (After O.S. Molchanova) A: 84 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 16 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$  glass, 江口, 大阪工業技術試験所報告, 第 355 (1979) p.3



## 1-4 熱処理条件

スピノーダル分相を適切に生じさせるためには、温度はガラス転移点以上、軟化温度以下の温度領域から選択しなければならない。これはガラス組成にも依存する。酸化物2成分系の不混和領域を調べると、ケイ酸塩の多くで、液相線以下での準安定不混和領域が現れる (Fig. 1-4-1)。この系では、高温で均一な液相状態のものを急冷すると見かけ上は均質なガラスが得られる。しかし、潜在的には不混和傾向であるため、物質の拡散が可能な温度で温度で保持すれば相分離が進む。そのためこの相分離は準安定不混和と呼ばれる。この不混和領域内は更にドロップレット (バイノーダル) 領域とスピノーダル領域に細分化される。ドロップレット領域では、核生成-成長機構で相分離が説明され、マイナー相がメジャー相 (マトリックス相) 中に液的状または花形状に分布する。相分離が自発的に進行しないため、通常は液状組成の大きさや分布に規則性はないとされる。それに対してスピノーダル領域では、自発的に2相に分離するため、分相組成の大きさや位置にある程度規則性を持つようになる (安盛, 2003)。そのため、孔のサイズは温度と熱処理時間で制御できる。細孔径と熱処理温度の関係はアレニウスプロットに従うことが確認されており、これは分相ガラスの線膨張係数の測定から得られる曲線の変化より明らかにされた (毛利 et al., 1963)。

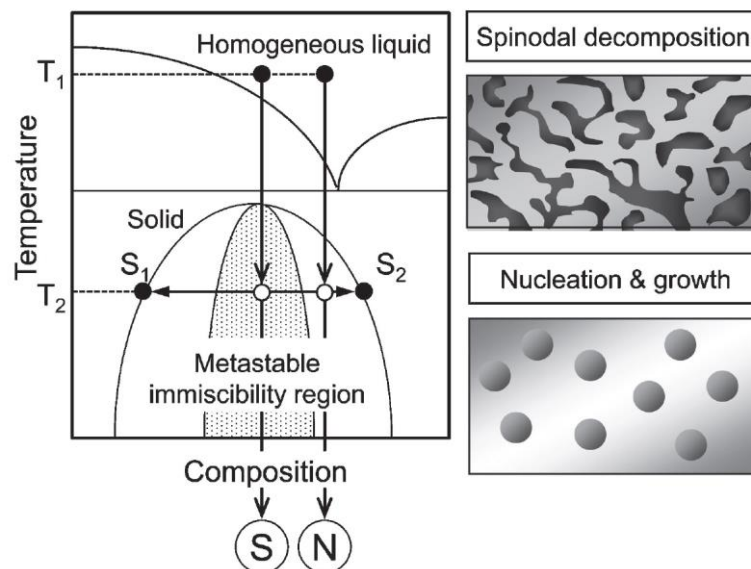


Fig. 1-4-1 Schematic phase diagram showing metastable immiscibility regions with images of phase separation texture. The spinodal decomposition and nucleation growth (droplet) mechanism are denoted, respectively, as “S” and “N”, A. Yasumori., JCS-Japan, 121 (2013) p. 474

## 1-5 可溶相の溶出

酸で溶出する成分があると確認されてから、実際に骨格のみの構造物を得るまでには長い時間を要した。酸で簡単に溶出するアルカリ成分 (ナトリウム) とホウ酸を除去しただけでは、孔内にシリカゲルが堆積し、骨格構造を変化させても細孔径はいつもシリカゲル由来の細孔径 4 nm を示すばかりだったからである。そのため、アルカリ処理によって半ば強引に処理された砂状のものが製品として拡販された。この方法では骨格も溶解するため、エッチングに時間を要する成型体の製作は困難だった。堆積シリカゲルのコントロールができなかったために、コーニング社の商品名バイコールガラスで知られる分相ポーラスガラスは、品質が安定しないままであった。これらの制御ができるようになったのは 1970 年代後半のことである。江口ら日本の大阪工業技術試験所 (現産業技術研究所関西支部) において、酸の濃度と処理液量によってシリカゲルを除去し、骨格のみの構造物を得られるようになった (江口 et al., 1980)。従来型の製造過程と新しく得られた過程の違いは Fig. 1-5-1 中 Type A と Type B のように描くことができる。厳密にはケミカル処理を終えて乾燥するまでの間、孔内に堆積しているのは流動性を持つシリカゾルで、乾燥後の堆積物であるシリカゲルと区別するべきだが、本研究に用いた PG はすべて乾燥後のものを用いたため論文中の表記をゲルに統一することにした。

## 1-6 PG の開発経緯

アメリカのコーニング社の他、アメリカの PPG 社、そして日本の大阪工業試験所、宮崎工業試験所等が分相ポーラスガラスの研究機関であった。コーニング社は先述のバイコールガラスという PG (T.H.Elmer, 1992) を、PPG 社は可溶成分を熱水で処理することが特徴の PG を開発した (J. J. Hammel and T. Allersma, 1974) (近沢 et al., 1995)。宮崎工業試験所では、70 年代後半に火山ガラスの有効利用を目的としたシラスポーラスガラス (SPG) の研究開発を行った (中島 et al., 1980)。また大阪工業試験所では、最も基本的な組成である  $\text{NaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系、 $\text{NaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系 PG の基礎的な研究を行った上で、80 年代にアルカリ処理に強い Zr 入りの PG の開発に貢献した。以上のことから PG の発展は 2 段階で捉えることができる。初期は高ケイ酸型の PG であるバイコールガラスがその分野を独占し、70 年代後半になってようやく骨格にその他成分が含有される SPG や Zr 系 PG が誕生した。PG の研究は 1945 年から 1960 年頃には盛んに行われたが、1970 年以降急速にその体制が失われ、2013 年現在コー

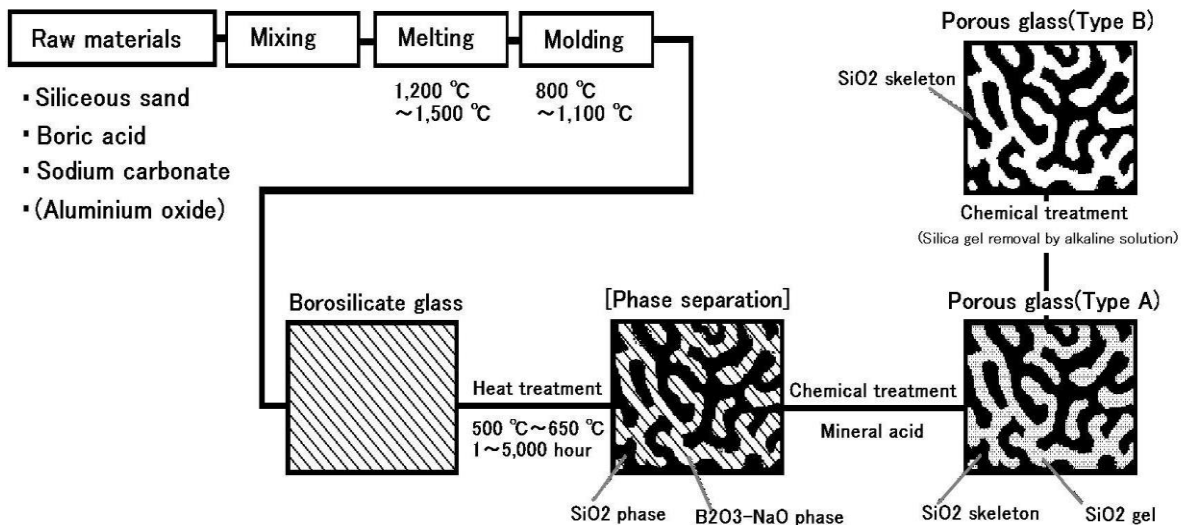


Fig. 1-5-1 Production process of phase separating porous glass (Type A with gel deposition, Type B without gel deposition), 江口, 表面, Vol.25, 3 (1987) pp. 184-194

ニング社もバイコールガラスの販売をストップし、PGを扱える大きな研究機関はほとんど存在しなくなった。本研究の基礎は、大阪工業試験所で蓄積されたゲルのコントロールが可能になった Fig. 1-5-1 の Type A や Type B の知見が元になっている。

### 1-7 PGの特徴

細孔の形状は、円筒管の絡み合い構造(3次元的なジャングルジム構造)をしている。細孔径のサイズは5 nm ~ 70 μm 程度まで制御可能だが、どのサイズにおいても細孔の形状が維持される。つまり相似形である (Fig. 1-7-1)。そのため、骨格と細孔径の大きさが同じ (例えば骨格が 100 nm ならば細孔径も 100 nm) になり、中でも出発原料が同じ場合は細孔容積が常に一定になる。ただ、5 nm ~ 70 μm という細孔径範囲のすべてを同一の原材料でカバーできるわけではなく、私たちがコントロールできる原材料として現在3つの母材ガラスを用意することができる。1つは5 ~ 50 nm という最も小さな細孔径を得るために、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の母材ガラスを用いる。次に50 ~ 200 nm には $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系を用いる。最も広い細孔径200 nm 以上(より確実には300 nm 以上)の細孔径をカバーするには、Zrが混合された母材ガラスを用いる。多孔質ガラスとして最も汎用的に利用されるゾル-ゲルガラスと比

較して、細孔径の分布が少なく、非常にシャープな立ち上がりが各細孔径において確認されている (Fig. 1-7-2) (長澤 et al., 第7回液体クロマトグラフィー春期討論会要旨集, 1990)。ガス吸着法における表面積の測定では、5 nm で約 500 m<sup>2</sup>/g という実績があり、30 nm 程度で 80 ~90 m<sup>2</sup>/g、50 nm で 30 m<sup>2</sup>/g まで小さくなることが知られている (長澤 et al., 第33回液体クロマトグラフィー研究会要旨集, 1990)。表面はシラノール基で覆われているため親水性となり、水の吸着現象 (笠井 et al., 2012) や陽イオン交換機能 (矢沢 et al., 1987) が認められている。また、高い表面活性を持ち、シランカップリング剤を用いて親水基・疎水基の導入や、他有機分子・金属とのバインダーとして働くアミノ基・エポキシ基・メルカプト基などの修飾を付与することも可能である。

### 1-8 母材ガラスの組成

母材ガラスの組成は、その目的に応じて決定されたものである。最も小さい細孔径範囲をカバーする Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系は、アルミニウムに相抑制効果があるため、SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では達成できない 50 nm 以下の細孔径を形成することができる。Zr を含む系は、PG の骨格に Zr を取りこみ耐アルカリ性を向上させる目的で研究された (特許 H 1-145349)。また、Ca は母材ガラスの軟化点を高め、高い分相温度の設定が可能になると同時に、Al や Zr 等を骨格に残存させる効果を持つ元素である。

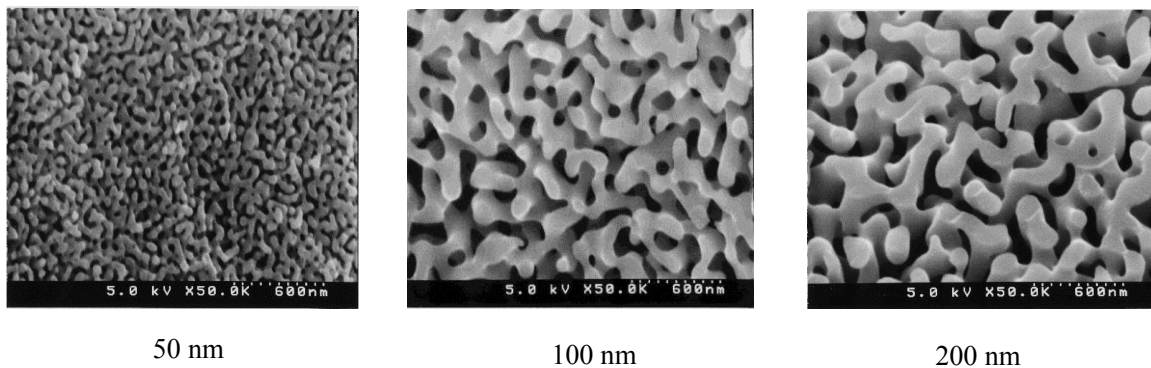


Fig. 1-7-1 PG are similar figures regardless of different pore diameters.  
池端 et al., ニューセラミックスレター, No. 49 (2013), pp. 6-11

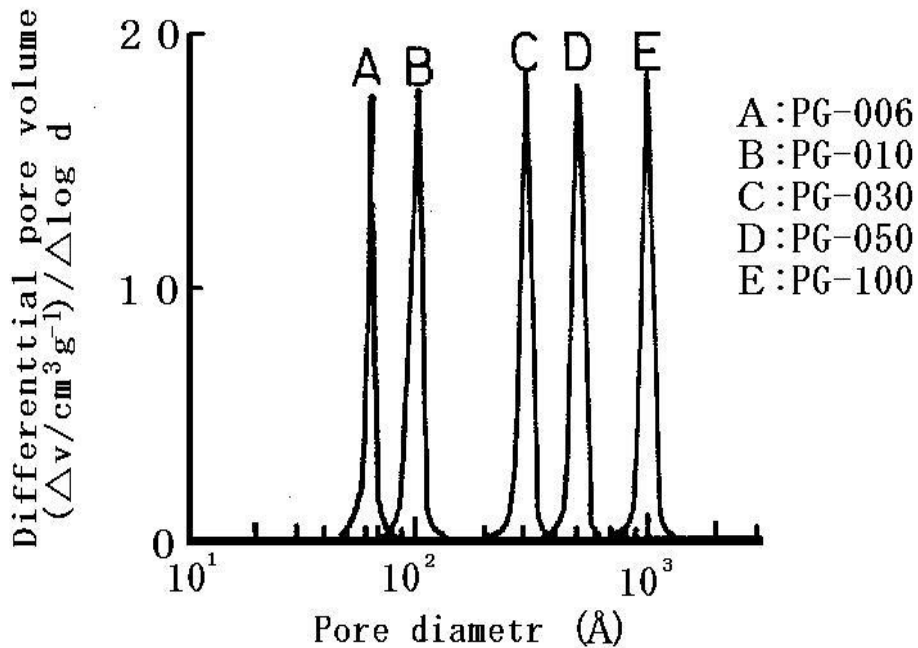


Fig. 1-7-2 Differential pore volume  $(\Delta v / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}) / \Delta \log d$  as a function of pore diameter  $(d / \text{\AA})$ ,  
池端 et al., ニューセラミックステター, No. 49 (2013), pp. 6-11

### 1-9 骨格内の堆積シリカゲル

PGはその用途によって、細孔内にゲルが堆積したもの、また完全に除去されたもの(骨格のみの構造物)を作製することが可能である(G.Toquer, 2011)。堆積ゲルは吸着材のように比表面積が必要な場合に有利に働く。逆に、合成担体や触媒担持の担体として用いるような場合には、骨格が純粋なシリカで構成され、且つ孔径の揃った均一な反応場を与える完全除去品が有利な場合もある。前述のように、ゲルのコントロールが困難だったために、研究が頓挫したケースがほとんどだが、骨格のみの構造物が得られるようになったのと同時に、ゲルの堆積具合とその組成もケミカル処理の条件により、安定にコントロールできるようになった。この結果、主にシリカで構成されるゲル中に、母材ガラスの選定によってトレース量のアルミニウムや他金属元素を残存させ、PGの化学的な性質を制御することが可能となった。

## 1-10 PGの利用

これまでに提案されてきた PG の応用例を挙げる。

- ① HPLC のカラム充填剤 (池端 et al., ニューセラミックスレター, No.50, 2013)
- ② DNA 合成担体 (T.Tsukahara and H. Nagasawa, 2004)、  
カーボンナノチューブ合成担体 (鈴木 et al., 特許第 4899025)
- ③ 放射性物質の吸着材及び、ガラス固化体の担体 (江口, 1984)

はじめに、HPLC 様の充填剤、ガードフィルターなどである。均一な細孔径と細孔形状に依存した分離機能、そして表面の化学的な活性を生かした保持機能などが生かされている。次に DNA 合成用の担体、又はカーボンナノチューブの合成担体、触媒などを担持したリアクターなどである。こちらも均一な細孔径と細孔形状、加えて幅広い細孔径の選択性と化学的な表面活性が利用される。それぞれの合成に最適な細孔径が均一な生成物を導き、また化学的な活性を持つためアミノ基等の合成開始点が導入できるため様々な機能を付与することができる。最後に放射性物質の吸着材、そしてガラス固化体としての応用である。素材が無機であることから樹脂の吸着材と比べて耐放射性で耐久性がよいこと、陽イオン交換機能をもつため吸着材として働くこと、そして、吸着後の廃棄物はそのまますガラス固化体として最終処分することが可能なことが理由としてあげられる。元々が珪酸ガラスであるため耐水性もよく、長期保管中の漏出も抑えることができる。以上のように純粋なシリカで構成されながら、他の多孔質材料には見られない構造体であることが、応用先の多彩さを生み出している。

## 1-11 他の多孔質材料 (シリカ系材料に限って)

ここで他のシリカ系多孔質材料の特徴を作製方法と細孔形状、細孔径に注目して分類したい。まずは焼結法である。形状はガラス粒同士の隙間構造になっている。細孔径は数十～数百  $\mu\text{m}$  と比較的大きくなり、ガラスフィルターとして使用される (井上, 2006)。第二に低温で多孔質ガラス体を合成できる技術として注目されてきたゾル-ゲル法がある。こちらも 1 次的な構造が 2 次的に連なって形成されるガラス粒同士の隙間が細孔になっており、細孔径は  $< 10 \text{ nm}$  である。細孔径の均一性は分相法に比較するとブロードになっている。更に合成法

は進み、均一な細孔が規則正しく配列した形状をとるポーラスガラスが作製可能になった。それは、界面活性剤などの有機超分子を鋳型としてシリカ種が縮重合することによって形成される。細孔径はメソ孔と呼ばれる 2~50 nm の範囲で制御されたものが多く、筒状やスリット状、球状形状が多く、3 次的に連結したような形状は少ない (菅野 et al., 2010)。いずれの多孔体も、細孔径や形状、その構造を得るためのコスト等、需要に合わせて一長一短であることがわかる。

## 1-12 本研究の目的

特殊な構造をもつ分相ポーラスガラスは、まだ未開明な部分の多い古くて新しい材料である。昨今の分析技術の発展に伴い、ナノ構造体の解明が容易になってきたという背景もあり、今後様々な分野での応用と原理解明が期待される。そこで本論文では応用研究とキャラクターゼーションの一環として Type A (ゲル堆積型) と Type B (ゲル除去型) のそれぞれを用いる 2 テーマについて報告したい。第一部では、TypeA を用いて、東日本大震災が原因で起こった福島第一原発事故に起因する放射性物質の除去材としての応用を試みた。また第二部では、TypeB を用いたセンサへの応用として、特に湿度センサとして用いる場合の PG の内表面吸着水の電気伝導挙動に焦点をあてることにした。

## 参考文献

- A. Yasumori, JCS-Japan, 121 (2013) p. 474
- 近沢 正敏, 武井 孝, コロイド科学 I . 基礎および分散・吸着, 第 16 章 (1995) pp. 360-368
- 江口清久, 表面, Vol. 25, 3 (1987)
- 江口清久, 大阪工業技術試験所報告, 第 355 (1979) p. 3
- 江口清久, 日本金属学会会報, Vol.23 (1984) pp. 989-995
- 江口清久, 田中博史, 栄西俊彦, 長澤浩, 高ケイ酸多孔質ガラスにおける高分散シリカの析出と酸処理条件の関係, 窯協年会 (1980)
- 江口清久, 矢沢哲夫, 田中博史, 長沢浩, 横山茂, 公開特許公報, H1-145349.
- G. Toquer, C. Delchet, M. Nemeč and A. Grandjean, J. Non-cryst. Solids, 357 (2011) pp. 1552-1557
- H. P. Hood and M. E. Nordberg, USP 2,106,744 (1938)
- 池端潤一, 多田嘉宏, 長澤浩, ニューセラミックスレター, No.49 (2013) pp.6-11
- 池端潤一, 多田嘉宏, 長澤浩, ニューセラミックスレター, No.50 (2013) pp.6-12
- 井上悟, 2006 年度物質材料研究機構アウトブック, 第 3 部, 第 2 章, 5 (4) (2006) pp. 198-201
- Joseph J. Hammel, Ties Allersma, USP 3,843,341 (1974)
- 菅野陽将, 黒田一幸, 革新的な多孔質材料, Chap.4, 化学同人 (2010) pp.63-69
- 笠井卓也, 山崎和子, 有坂暁雄, 長澤浩, 雨宮隆, 伊藤公紀, Electrochemistry, 80 (2012) pp. 632-635
- 毛利良雄, 江口清久, 植月倫夫, ガラス工学ハンドブック, 第2編, 12, 朝倉書店 (1963) pp. 275-280



長澤 浩, 松本 米蔵, 大井 尚文, 矢澤 哲夫, 田中 博史, 江口 清久, ODS化多孔質ガラスHPLC充填剤の機械的強度と化学的安定性, 第7回液体クロマトグラフィー春期討論会要旨集 (1990) pp. 73-74

長澤 浩, 松本 米蔵, 矢澤 哲夫, 田中博史, 江口 清久, 多孔質ガラスHPLC充填剤の基礎的性質 第33回液体クロマトグラフィー研究会要旨集 (1990) pp. 39-43

中島 忠夫, 黒木裕一, シラスを主原料にした $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系ガラスの分相におよぼす化学組成と熱処理条件の影響, 日本化学会誌, No.8 (1981) pp. 1231-1238

O. S. Molchanova, *Glass. Ceram.*, 14, 5 (1957) pp. 157-159

Shott, Shott Milestone,

[http://www.schott.com/english/download/17.10.13\\_final\\_schott\\_history\\_flyer\\_e\\_row.pdf](http://www.schott.com/english/download/17.10.13_final_schott_history_flyer_e_row.pdf) (9/1/2014)

鈴木信三, 長澤浩, 特許第4899025(2012)

T.H.Elmer, Porous and Reconstructed Glasses, *ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK*, Vol. 4, (1992) pp. 427-32.

土橋正二, ガラスの化学, 講談社現代の化学シリーズ 10, 講談社 (1972) p80

T. Tsukahara and H. Nagasawa, *Sci.Techno.Adv. Materials*, 5 (2004) pp. 359-362

W. Skatulla, W. Vogel, and H. Wessel, *Silikat Technol.*, Vol. 9 (1958) pp. 51-62

安盛敦雄, *NEW GLASS*, Vol.18 (2003) pp. 50-56

矢沢哲夫, 中道弘, 田中博史, 江口清久, 窯協, 95 (1987), pp. 1128-113

由水常雄, *ガラスの道*, 序, 中央公論新社 (1988) pp.11-26

## 第一部 吸着材への応用

### 2. 評価方法の確立

2011年3月11日に起こった東日本大震災によって引き起こされた未曾有の大惨事である福島第一原子力発電所事故は、その周辺に大量の放射性物質を飛散させ土地や水を汚染した。飛散した物質のほとんどはCs-137とCs-134であり、うち半減期が30年のCs-137の総排出量は、原子力安全保安院発表データによると、 $1.5 \times 10^{16}$  Bq (重量5 kg相当) (原子力安全・保安院発表データ, 2011)、また、燃料プールからの排出量を合わせると、 $3.5 \times 10^{16}$  Bq (G. Brumfiel, 2011) というデータが報告されている。放射能レベルが高かった地域では、3年半が経過した今でも帰宅困難区域や居住困難区域が設定されている。また、福島第一原発内では、津波が押し寄せて破壊された瓦礫の撤去作業もままならず、数々の除染装置も正常に作動しないため、汚染水はたまり続けている。そして地下水流入と汚染水漏出が起こり、放射性物質が海洋に流れ出すという最悪の事態を招いている。ここで問題なのは、セシウムだけではなく、ベータ線を出すSr-90である。また、汚染水には大量のトリチウムも含まれている。ストロンチウムはセシウムよりも無機イオン交換体での選択性が低く、しかも海水中から除去しなければいけないため、大量の共存イオンが除去を妨害するという困難が生じている。

#### 2-1 PGの吸着材としての有用性

環境水や高濃度の汚染水中に溶存している放射性物質を除去するために、無機吸着材が提案されている。これは放射性物質を吸着した状態で長期保管するためには、放射線によってその構造が壊れず、放射性物質が溶出しないことが必要とされるためである。一般的なイオン交換吸着材として樹脂製のものが使用されているが、有機物では放射線によって化学結合が切れ構造が破壊されるため、長期保管には向かない。

無機吸着材の中でも、その除去対象のイオン種に選択性のあるものや、イオン交換機能をもつ様々な物質が提案されてきた。Cs<sup>+</sup>に対しては、プルシアンブルーが選択性のある物質として知られている。また、強力な固体酸として知られるゼオライトのようなアルミノシリケートを用いる方法が採用されている。Sr<sup>2+</sup>に対しては、選択性のある吸着材はほとんど報告されておらず、チタニア系の吸着材が汎用的に使用されている (山岸, 2001)。しかし、海水中からSr<sup>2+</sup>を除去するためには、いずれの報告例にも有効なものはない。使用勝手にも問題がある。天然物のゼオライトは安価だが、粘土鉱物のためカラムに充填すると水を含んで

膨潤し、通液性が著しく悪い。かなり高負荷な圧力をかけなければならず実用的ではない。同様にプルシアンブルーも粉末状で合成される物質のため、そのままでは通液性が悪く加工が必要になる。選択性が高いもののコストが高く、大量の汚染水を処理するには不向きである。チタニア系の吸着材もコスト高で、特に事故後の原発内汚染水処理装置 (ALPUS) に使用されている吸着材は海外製で代替品が求められている。いずれの吸着材も一長一短あるが、第一の優先事項はカラム使用ができることである。一方 PG は砂礫状に加工が容易なため、通液性のよいカラム充填剤となる。Cs<sup>+</sup>や Sr<sup>2+</sup>などの陽イオンを交換できるシラノール基を内表面に持つため、イオン交換機能を示す。表面活性が高いため、追加の化学修飾を施すことも可能である。また、耐熱性があるため、放射熱による分解が生じにくい。ホウ素を含有するため、耐水性もよく一度捕捉した放射性物質の溶出を抑制することができる。原材料がガラスのため、シアノ基を含むプルシアンブルーと異なり環境負荷が少ない。合成試薬の珪酸、ホウ砂、酸化ナトリウム等を基本原料として用いるため、天然ゼオライトよりもコストはかかるが、安定した品質が得られる。とはいうものの合成ゼオライトやゾル-ゲル法で作製されるガラスよりはるかに低いコストで手に入れることが可能である。

これまでの報告では、PG の骨格と堆積ゲルが示すイオン交換性能は同等とみなされ、そのメカニズムの解明や性能のコントロールまでは論じられてこなかった (矢沢, 1987)。第一部では、このイオン交換性能のメカニズムの解明を堆積ゲル中の微量成分に着目して行う。その他、実用性の検証や、現在放射性物質の除去材の汎用品として使用されている天然ゼオライト等との性能比較、機能性材料であるプルシアンブルーを PG に担持させた応用例も合わせて報告する。

## 2-2 サンプル条件

PG を用いた一連のイオン交換試験を行うにあたり、試験方法の妥当性を判断する予備試験を行った。現在までに報告されているアルミノホウ珪酸系 PG やホウ珪酸系 PG に対する組成分析、比表面積測定、イオン交換試験に用いるモデル汚染水の条件と、残存イオン濃度の定量分析の4項目について検討し、試験方法の確立を試みた。

はじめにアルミノホウ珪酸系 PG とホウ珪酸系 PG の作製方法を述べる。それぞれの出発原料は、Table 2-2-1 の通りである。

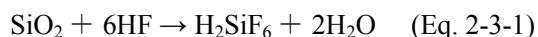
Table 2-2-1 Row material compisition of the Alminoborosilicate-type PG and the Borosilicate-type PG

	SiO <sub>2</sub> (%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Alminoborosilicate-type PG	62.5	27.3	7.2	3.0
Borosilicate-type PG	62.5	28.3	9.3	-

アルミノホウ珪酸系 PG に対しては 580°C-16 h、ホウ珪酸系 PG に対しては 600°C -20 h の熱処理を加えスピノーダル分相させた。分相後の PG 100 g に対して 90°C 以上の 1N-HCl を 500 ml 用いて多孔化処理を行った。ただしこのケミカルの条件は、アルカリ成分 (Na) とホウ酸 (B) は溶出するが、細孔内にシリカゲルが堆積する条件になっている。そのため、580°C-16h の熱処理で作製されるアルミノホウ珪酸系 PG の細孔径は本来 15 nm 程度とされているが、ゲルが堆積するために、その間隙が示す細孔径は 5 nm 以下となる。同様に、600°C-20 h の熱処理で作製されるホウ珪酸系 PG の細孔径は 50 nm とされているが、こちらも堆積ゲルのために細孔径は 5 nm 以下となる。堆積ゲルの主な成分は SiO<sub>2</sub> であるが、そのほか、出発原料である Al、B、Na なども微量元素として含まれる。一方骨格も主な成分が SiO<sub>2</sub> であることは相違ないが、Al、Na などの微量成分は含有しない。ケミカル処理を終えた PG は純水で洗浄後 130°C で乾燥し、重量残存率を調べた。アルミノホウ珪酸系 PG は 65.6%、ホウ珪酸系 PG は 66.9% であった。どちらの PG も約 2/3 の重量になった。そのうち堆積ゲルと骨格の占める割合はほぼ等量でそれぞれが 1/3 ずつを占める (言い換えると母材ガラスを 1 とする場合それぞれは 1/3 を占める)。

### 2-3 組成分析

ガラスの組成分析には破壊検査と、非破壊分析がある。破壊分析は、前処理と定量分析という 2 段階に分けられる。前処理としてフッ化水素酸による全溶解、若しくは炭酸ナトリウム等によるアルカリ溶融が採用される。それぞれの分解反応は Eq. 2-3-1 と Eq. 2-3-2 に示す通りである。フッ化水素酸を使用するためにはフッ化水素酸専用のスクラバーを備えたドラフト、更にはフッ化水素酸廃液の取扱い業者による廃液処理が必要になる。アルカリ溶融に対しても、白金製の坩堝が必要になるなど、どちらの方法とも一般的な実験器具と設備では実施が困難な作業となる。



Eq. 2-3-1 中のヘキサフルオロケイ酸は揮発性の物質のため、Si は系外に排出される。それぞれの方法で得られた溶液中の金属イオンの定量は ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) や ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometer) などで分析されることが多い。

非破壊分析では試料の前処理は必要なく、蛍光 X 線分析を行う方法がある。ただし、この方法は定量性に乏しく、定性分析・半定量分析として使用される機器のため、検出したい元素の含有量が大きくないと相対比較にもならない可能性がある。そこで、予め全溶解と ICP-AES による定量分析により組成が判明しているアミルノホウ珪酸系 PG とホウ珪酸系 PG 内のアルミニウム量を比較し、蛍光 X 線分析が両者の相対比較として利用可能かどうかの検討を行った。それぞれの組成は Table 2-3-1 に示す通りである。ICP-AES での分析では、酸化状態まではわからないため、結果を元素の含有率で示した。フッ化水素酸での前処理と組成分析は三菱マテリアルテクノ株式会社に依頼した。

蛍光 X 線装置は、横浜国立大学機器分析センター設置の JSX-3100R II エlementアナライザ (日本電子) で粒径 75 μm ~ 1 mm の砂状サンプルに対して真空下での測定を行った。両者のスペクトルを重ね合わせた結果を Fig. 2-3-1 に示す。また、それぞれのサンプルに対する測定結果の詳細を Table 2-3-2 と Table 2-3-3 に示す。

Table 2-3-1 Compositions of the Alminoborosilicate-type PG and the Borosilicate-type PG

	B (%)	Na (%)	Al (%)
Alminoborosilicate-type PG	1.05	0.16	0.30
Borosilicate-type PG	0.72	0.07	0.01

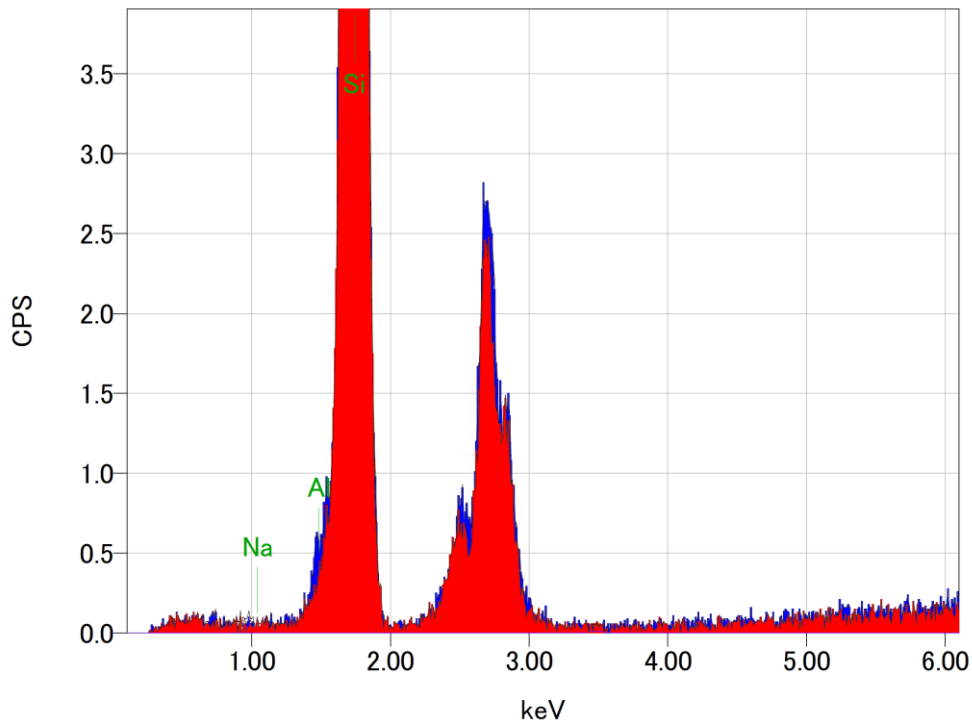


Fig. 2-3-1 X-ray fluorescent spectra of the Borosilicate-type PG (red) and the Alminoborosilicate-type PG (blue)

Table 2-3-2 The details of the X-ray fluorescent measurement on the Alminoborosilicate-type PG

測定日時 : 2013/01/31 11:22:26						
測定条件						
管電圧	: 30.000 kV	管電流	: 1.000 mA			
リアルタイム	: 102.36 秒	デッドタイム	: 2 %			
ライブタイム	: 100.00 秒	計数率	: 1310 Counts/秒			
プリセット	: ライブタイム 100.00 秒	PHA モード	: T2			
エネルギー範囲	: 0 - 41 keV					
雰囲気	: VAC					
光学系条件						
コリメータ	: 1.000 mm	フィルタ	: Open			
定性結果						
分析元素: Na, Al, Si						
フィッティング係数: 0.1467						
定量条件						
定量結果						
化学式	質量%	モル%	$\sigma$	積分強度	Kレシオ	ライン
11 Na*	nd					K
13 Al*	0.0806	0.0839	0.1925	29	0.0001791	K
14 Si	99.9194	99.9161	0.2305	66760	0.2182451	K

Table 2-3-3 The details of the X-ray fluorescent measurement on the Borosilicate-type PG

測定日時 : 2013/01/31 11:07:38						
測定条件						
管電圧	: 30.000 kV	管電流	: 1.000 mA			
リアルタイム	: 102.15 秒	デッドタイム	: 2 %			
ライブタイム	: 100.00 秒	計数率	: 1194 Counts/秒			
プリセット	: ライブタイム 100.00 秒	PHA モード	: T2			
エネルギー範囲	: 0 - 41 keV					
雰囲気	: VAC					
光学系条件						
コリメータ	: 1.000 mm	フィルタ	: 0pen			
定性結果						
分析元素: Na, Al, Si						
フィッティング係数: 0.1445						
定量条件						
定量結果						
化学式	質量%	モル%	$\sigma$	積分強度	Kレシオ	ライン
11 Na*	nd					K
13 Al*	nd					K
14 Si	100.0000	100.0000	0.2195	60825	0.1988436	K

この結果より、主な成分である SiO<sub>2</sub>のみがはっきりと検出されており、Naはどちらも N.D. (検出不可)であった。わずかながらアルミノホウ珪酸系 PG の Al 量が多めに検出されているが、明確な違いではないため、小数点以下の%オーダーでの含有率の比較において、蛍光 X 線による元素分析は利用できないことが確認された。

## 2-4 表面積測定

アルミノホウ珪酸系 PG を用いて多点式 N<sub>2</sub> (窒素) -BET 法 (Brunauer-Emmett-Teller method) と一点式 N<sub>2</sub>-BET 法で得られる比表面積の妥当性を確認した。なぜなら、多点式の吸着等温線より、比表面積や細孔径分布を求めるのが本来だが、時間のかかる測定となるため、一点法で得られる結果が多点法と同様であれば、内部構造が同一の PG には一点法での測定が適用できるからである。吸着等温線には IUPAC で定められた 6 種類の型 (Fig. 2-4-1) がある。それぞれの特徴は以下ようになる。

I 型 : Langmuir 型と呼ばれ、吸着量は圧力の増加とともに、ある一定値になる。マイクロ細孔 (直径 2 nm 以下) の存在を示している。

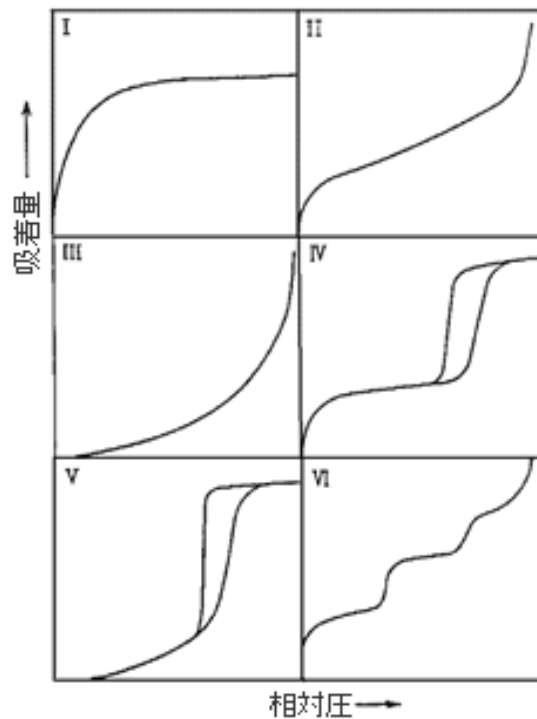


Fig. 2-4-1 Adsorption/desorption isotherm classifications.

Shimazdu Co. online, 吸脱着等温線 (isotherm)

II型：BET型と呼ばれ、多分子層を形成する物理吸着の等温線である。細孔が存在しないか、またはマクロ細孔 (直径 50 nm 以上) の存在を示している。

III型：II型と同様に多分子層吸着に適用される物理吸着の等温線である。細孔が存在しないか、マクロ細孔の存在を示している。

IV型：吸着平衡圧を順次増加 (吸着) して得られる吸着量と、平衡圧を順次減少 (脱着) させて得られる吸着量とが異なる場合 (ヒステリシスをもつという) の等温線である。メソ細孔 (直径 2~50 nm) の存在を示す。

V型：IV型と同じくヒステリシスをもつ等温線である。メソ細孔の存在を示す。

VI型：稀なタイプで階段型吸着等温線と呼ばれ、細孔の存在しない平滑表面への段階的な多分子層吸着を示す。吸着分子間の引力が大きい物理吸着に見られる。



このうちⅢ型とⅤ型に対して一点法は不向きとされている。なぜなら、Eq. 2-4-1 で表される BET プロットの内、C 値は BET 定数と呼ばれるもので、吸着熱を反映している。この値が大きい場合、吸着相互作用が強くなり等温線は低圧部で立ち上がるが、逆に小さいと低圧部の吸着量が少なくなり、Ⅲ型、Ⅴ型の低圧部のような形状をとる。C 値が小さいと切片にあたる  $1/V_m C$  値が 0 近似できなくなるため、一点法が適応できない。つまり、一点法とは C が十分に大きく切片が 0 近似できることと、 $C \gg 1$  で  $(C-1) \approx C$  であることから  $(C-1)/V_m C \approx 1/V_m$  が成り立つために、一組の V と  $P/P_0$  測定で決定される  $V_m = V(1-P/P_0)$  の直線関係式で  $V_m$  の値が求まることを利用する方法である。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{Eq. 2-4-1})$$

$V_m$  : 単分子層の吸着ガス量、 $P_0$  : 飽和蒸気圧、 $P$  : サンプルセルの圧力、 $V$  : 全ガス吸着量

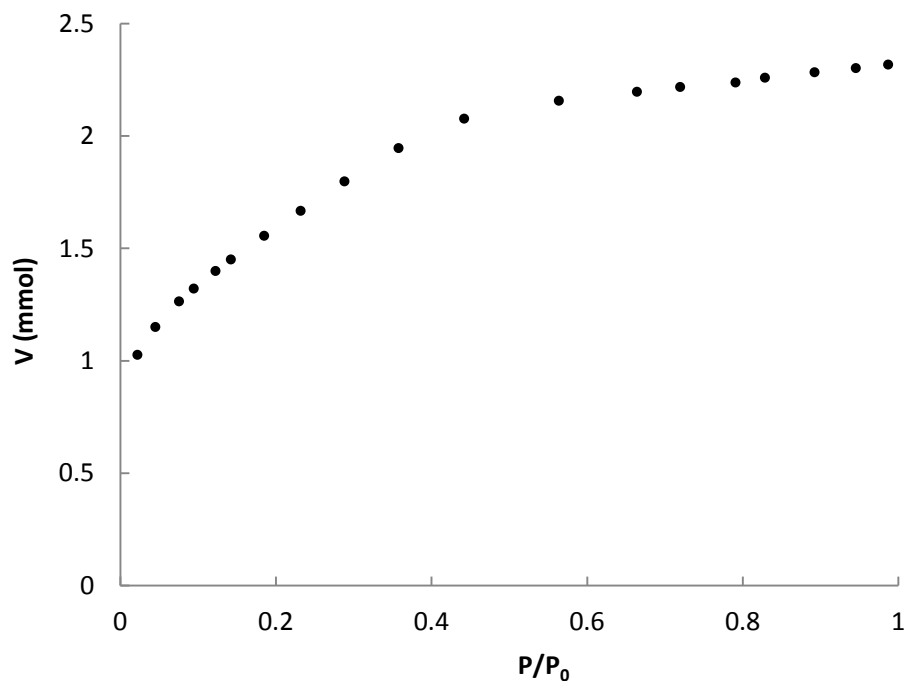


Fig. 2-4-2 Nitrogen adsorption isotherm for the Aluminoborosilicate-type PG

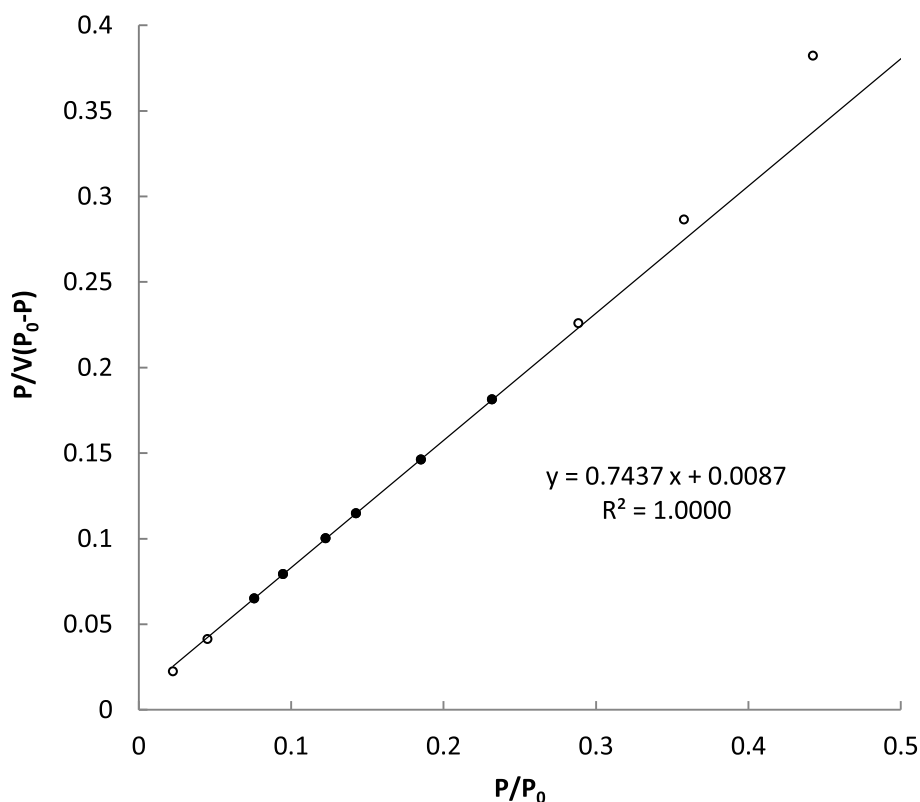


Fig. 2-4-3 BET plot for the Aluminoborosilicate-type PG. Closed circles denote the experimental data in the relative pressure range from 0.08-0.23 where BET equation is applicable, and open circles represent the others.

$N_2$ -BET 多点測定は東京電気通信大学鈴木勝教授ご自作の装置にて行った。測定は同大学の細見斉子博士に行っていただいた。 $N_2$ -BET 一点測定は、横浜国立大学多々見純一教授のご協力のもと、ユアサダイオニクス社製モノソープにて行った。多点測定の場合は、アルミノホウ珪酸系 PG の塩酸液比 5 倍相当品を真空下 250°C で 30 min 前処理を行ってから測定した。一点法の測定は、同様にアルミノホウ珪酸系 PG の塩酸液比 5 倍処理品を装置内蔵のプレヒート機構で 15 min 以上窒素雰囲気下 200°C にて前処理を行ってから測定した。サンプル量 0.352 g を用いた場合の多点測定時の吸着等温線を Fig. 2-4-2 に示す。

初期の立ち上がりが急でその後分圧 1 近くまで緩やかな上に凸状のカーブを描く I 型の吸着等温線が得られた。更にこれを BET プロットに変換すると、Fig. 2-4-3 のようになった。

Table 2-4-1 Specific surface area of Aluminoborosilicate-type PG by single point BET nitrogen adsorption method

Sampling No.	1	2	3	Ave.	S.D.
Sample amount (g)	0.1971	0.1762	0.183		
Surface area (m <sup>2</sup> )	73.9	65.5	66.1		
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	375	372	361	370	6.0

白丸で示したプロットの内、通常分圧 0.05 ~ 0.35 が BET プロットの適用範囲なので、0.08 ~ 0.23 (黒丸表示) で直線近似を行い、相関係数ほぼ 1 が得られた。近似直線の傾きと切片から、 $V_m = 1.33$  mmol、 $C = 86.5$  が求まり、更に窒素分子の占有断面積  $0.162$  nm<sup>2</sup> を適用すると、アルミノホウ珪酸系 PG の比表面積は、 $369$  m<sup>2</sup>/g となった。再測定の結果も、 $353$  m<sup>2</sup>/g となり、平均比表面積は  $361$  m<sup>2</sup>/g、標準偏差 (SD) は  $8.2$  (n=2) となった。

次に、一点測定法で得られた結果を示す (Table 2-4-1)。測定は 3 回ずつ行った。原理的に一点法で得られる  $V_m$  値は多点法よりも小さくなるはずだが、今回の測定は測定数が少ないためばらつきが大きくほぼ同等の測定ができているという結論に至った。これは、多点法で得られた  $C$  値  $86.5$  からわかるように、アルミノホウ珪酸系 PG は N<sub>2</sub> との吸着力が強く、一点測定法でも妥当性のある比表面積測定が行えることが確認できた。また、本サンプルは直径  $5$  nm 以下に細孔分布を持つサンプルとされており、多点式で得られた I 型の吸着等温線の形状から  $5$  nm よりも小さな細孔径分布を予想できる結果となった。

## 2-5 イオン交換試験のモデル汚染水条件

イオン交換試験は、物質材料研究機構 (NIMS) のバッチ方式に準拠した方法で行うこととした。吸着材量  $0.3$  g に対し溶液量  $30$  ml の固液比  $100$  の条件で、室温  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  下にてマグネチックスターラーによる攪拌を  $24$  h 行った。交換試験後、吸着材と溶液を  $0.45$   $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで分離し、溶液中の残存イオン濃度の定量分析を行った。吸着性能の評価は、吸着率 (Eq. 2-5-1) と分配係数 (Eq. 2-5-2) で行った。また、溶液には 2 種のモデル汚染水、 $1$  ppm Cs<sup>+</sup> 単独溶液と  $1$  ppm Cs<sup>+</sup> と  $80$  ppm Na<sup>+</sup>、 $150$  ppm K<sup>+</sup>、 $150$  ppm Ca<sup>2+</sup> の 4 種の陽イオンの混合溶液を準備した。各イオンの濃度は Cs<sup>+</sup> に対して  $500$  倍のモル濃度で含有される。Cs<sup>+</sup> に

は CsCl、Na<sup>+</sup>には NaCl、K<sup>+</sup>には KCl、Ca<sup>2+</sup>には CaCl というようにすべて塩化物試薬 (和光純薬社製：特級試薬) で調整した。1 ppm の根拠として、事故後 2.5 年が経過した現在、放射性物質の多くは微粒子に固定化された状態にあり、環境水中に溶存したフリーの陽イオンの濃度は 1 ppm には遠く及ばない濃度であること、また仮に除染現場で出た汚染水中の放射性物質がすべて溶存イオンとして存在した場合でも、1 ppm という濃度には達しないことに由来する。また、NIMS のデータベースとの比較が容易であることも理由の一つである。妨害イオンは、環境中にありふれたアルカリ金属・アルカリ土類金属を、クラーク数を参考に選択した。500 倍のモル濃度で設定した理由は、あるアルミノホウ珪酸系 PG で 1000 ppm Cs<sup>+</sup>に対する交換挙動を調べたところ、吸着率は 99% を大きく下回り、21.3% となった。これは交換容量を確認する正確な試験ではないが、200 ppm 強分の Cs 交換容量は持つが、500 ppm 分はないと見なすことができる。そのため、PG に Cs<sup>+</sup>に対する選択性があると仮定すると、混合溶液中に交換容量以上の濃度で含有される Cs<sup>+</sup>以外の陽イオンに先んじて、Cs<sup>+</sup>の交換が生じる様子を確認することができると推測されたからである。

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 2-5-1})$$

$$K_a(\text{ml/g}) = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{V}{m} \quad (\text{Eq. 2-5-2})$$

C<sub>0</sub>: 液初期濃度 C: 溶液平衡濃度 V: 溶液量 (ml) m: 吸着材量 (g)

## 2-6 定量分析

残存イオンとして存在するであろう、Cs<sup>+</sup>や Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>が微量分析できるのは勿論、今後の応用を考慮すると、その他のアルカリ土類金属やアルカリ金属、重金属類も同時に測定できることが望ましい。そのようなサンプルに対する定量分析方法として、原子吸光分析法 (AAS: Atomic Adsorption Spectrometry)、ICP-AES 法、ICP-MS 法等が利用されている。AAS は測定元素を原子化し、これに測定元素特有の波長の光を透過させると基底状態の原子が光を吸収して励起状態に遷移する際の吸光度から元素濃度を測定する分析方法である。ICP-AES 法 (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) は、プラズマにより励起された元素が基底状態に戻る際に放出される光を分光して、波長から元素の定性、

強度から定量を行う方法である。ICP-MS 法 (Inductively coupled plasma mass spectrometry)は、プラズマ中で生成したイオンが高真空中に引き込まれ、イオンレンズで収束された後、質量分析計で質量/電荷数 ( $m/z$ ) に応じて検出される分析方法である。いずれの装置にも、検出可能な元素や定量下限に違いがあり、サンプル溶液のマトリクス濃度や干渉元素によって影響を受ける。イオン交換後の  $\text{Cs}^+$  吸着率 99%以上を評価するためには、原液 1 ppm を用いた場合、残存  $\text{Cs}^+$  濃度 10 ppb 以下を定量できなければならない。そのため、サブ ppb ~ 数 ppb の  $\text{Cs}^+$  に対して定量実績のある ICP-MS を用いて、分析が可能かどうかを確認することにした。

試料は前節 2-5 で説明したイオン交換試験後の溶液を用いた。吸着材と溶液を 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで分離する理由は、PG は攪拌子を摩耗させてしまうために、テフロン製の被覆材料が剥離し、また PG 自身も粉碎されて細粒となり、ICP-MS へのサンプル導入の際にネブライザーを詰まらせてしまうからである。また、ICP-MS 分析ではサンプルを硝酸酸性に調整することが推奨されているため、定量濃度範囲を考慮して希釈倍率を決定し、硝酸を 0.1 mol/l となるように添加した。具体的には、 $\text{Cs}^+$  単独溶液を用いた交換試験後の溶液は 2 倍希釈、 $\text{Cs}^+$  混合溶液には 50 倍の希釈倍率を用いた。60-61wt% の濃硝酸は、100 倍希釈になるように添加した。検量線の条件は Table 2-6-1 に示す通りである。

これによって描かれた検量線の相関係数は、 $\text{Cs}^+ : 0.9994$ 、 $\text{Na}^+ : 0.9999$ 、 $\text{K}^+ : 1.0000$ 、 $\text{Ca}^{2+} : 0.9999$  である。どの元素に対してもスリーナイン以上の相関係数が得られた。この検量線を用いて、アルミノホウ珪酸系 PG における 1 ppm  $\text{Cs}^+$  溶液に対するイオン交換試験後の溶液中の残存  $\text{Cs}^+$  濃度は 2.46 ppb (CPS:  $2.63 \times 10^5$ )、混合溶液の各元素に対する残存濃度は、 $\text{Cs} : 17.04$  ppb (CPS:  $1.60 \times 10^6$ )、 $\text{Na} : 1.88$  ppm (CPS:  $1.03 \times 10^8$ )、 $\text{K} : 2.78$  ppm (CPS:  $1.26 \times 10^8$ )、 $\text{Ca} : 2.97$  ppm (CPS:  $2.66 \times 10^5$ ) となった。CPS (Count per second) は 1 秒当たりのカウント数を表す。ICP-MS で検出される各元素の blank のカウント値は正規性を持たないため、blank 測定から導かれる一般的な検出限界 ( $3\sigma$ ) や定量下限 ( $10\sigma$ ) の値が意味を持たないとされているが (上本, 2010)、仮に成り立つとすればそれぞれの値は Table 2-6-2 のようになる。

サンプル中の各元素に対する CPS 値はいずれの元素においても数百 ~ 数万倍の  $\sigma$  値に相当し、大きな信頼性 (相対標準偏差 RSD が数%以下) でもって定量されていることが示された。仮に blank 値から定量下限値を算出する方法が適切でないにしても、実測値の RSD から定量下限を評価する方法では、 $30\sigma$  相当で RSD が約 5% と見積もられているため、これと比較し

Table 2-6-1 Calibration standards for ICP-MS

Elements	Range of concentrations	Standards (4 or 5 points)
Cs	0 ~ 100 ppb	Blank (0 ppb), 5 ppb, 10 ppb, 50 ppb, 100 ppb
Na	0 ~ 5 ppm	Blank (0 ppb), 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm
K	0 ~ 5 ppm	Blank (0 ppb), 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm
Ca	0 ~ 5 ppm	Blank (0 ppb), 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm

Table 2-6-2 Limits of detection (LOD) and limits of quantitation (LOQ) estimated by the values of the deviation ( $\sigma$ ) obtained from blank measurement of each element

Elements	LOD of CPS ( $3\sigma$ )	LOQ of CPS ( $10\sigma$ )	LOD of concentration (ppb)
Cs	250	833	0.007
Na	15400	51300	0.8
K	88900	296000	4.2
Ca	324	1080	7.7

でも ICP-MS は、先述の希釈倍率で調整されたサンプルの定量分析に対して十分に利用可能であることが確認された。

## 2-7 2章まとめ

PG のイオン交換反応を評価するために必要な様々な分析方法の妥当性を検討した。組成分析はフッ化水素酸やアルカリ溶融等の全溶解過程と、ICP-AES や ICP-MS 等による元素分析が必要であった。表面積測定は  $N_2$ -BET での 1 点測定で十分であった。NIMS に準拠した交換試験に用いた  $Cs^+$  や妨害イオンの濃度は、ICP-MS の定量下限を考慮した上で、吸着率 99.9% 以上を確認するのに十分高いことが確認された。以上により評価方法が確立できた。

## 参考文献

G. Brumfiel, Fallout forensics hike radiation toll, Nature News, vol.478 (2011) p. 435

原子力安全・保安院発表データ H23.6.6 「東京電力株式会社福島第一原子力発電所の事故に係る 1 号機、2 号機及び 3 号機の炉心の状態に関する評価について」の訂正資料  
(H23.10.20)

Simazu Co., 吸脱着等温線 (isotherm),

<http://www.an.shimadzu.co.jp/powder/lecture/practice/p02/lesson04.htm> (9/1/2014)

上本道久, 検出限界と定量下限の考え方, ぶんせき, 5 (2010) 216

山岸功, 無機イオン交換体を用いた酸性媒体からの Sr 及び Cs の分離と固定化, JAERI-Review 2011-027, p. 2

矢沢哲夫, 中道弘, 田中博史, 江口清久, 窯協, 95 (1987), pp. 1128-1130

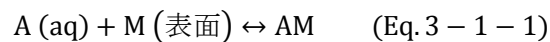
### 3. PGのイオン交換機能

イオン交換は吸着の一種と見なせるために、その物理化学的な挙動は吸着と同様に論じられる場合が多い。等温吸着線はその一例である。また、一般的に金属酸化物表面のヒドロキシル基と電解質溶液中のイオンとの交換反応は pH による影響を大きく受ける。一方イオン交換反応では、イオン選択性というイオン交換に特有の現象も生じる。これは、固体吸着材側にイオンを保持する構造的な特徴がなく、交換基がヒドロキシル基ならば、その選択性は電解質溶液中のイオン種に依存するというものである。以下では、アルミノホウ珪酸系 PG をベースに PG の基本的なイオン交換機能を理解したい。

#### 3-1 等温吸着式

イオン交換現象を化学吸着に分類すると、吸着等温線を得ることができる。吸着の理論はいくつか提唱されているが、最も有名で基本的なのが、Langmuir の理論である。これは以下の3つの前提の元に成り立っている。

1. 固体表面には、有限の吸着点  $N$  (mol/g) がある。
2. 吸着点はいずれも全て等価である (同一の吸着点しかない)。
3. 吸着分子同士には、相互作用がない。



吸着に対する速度定数を  $k_a$ 、脱着に対する速度定数を  $k_d$  とする。また、単位吸着材量当たりの全吸着点数を  $N$  (mol/g)、吸着によって占められた吸着点数を  $N_a$  (mol/g) とすると、表面被覆率  $\theta$  は  $N_a/N$  で表される。吸着速度  $\dot{A}$  は、 $A$  の吸着平衡濃度  $C_e$  (mol/L) と空の吸着点の数、 $N(1-\theta)$  に比例する。

$$\dot{A} = k_a C_e N (1 - \theta) \quad (\text{Eq. 3-1-2})$$

脱着速度  $\dot{D}$  は吸着数  $C_e \theta$  に比例する。

$$\dot{D} = k_d C_e \theta \quad (\text{Eq. 3-1-3})$$



平衡では2つの速度が等しいから $\dot{A} = \dot{D}$ とし、 $\theta$ について解くと Langmuir の等温吸着式が得られる。

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (\text{Eq. 3-1-4}) \quad \text{ここで } K = \frac{k_a}{k_d} \quad (\text{Eq. 3-1-5})$$

吸着量  $N_a$  を用いて式を変形すると、

$$\frac{N}{N_a} = \frac{1 + KC_e}{KC_e} \quad (\text{Eq. 3-1-6})$$

$$\frac{C_e}{N_a} = \frac{1 + KC_e}{KN} = \frac{C_e}{N} + \frac{1}{KN} \quad (\text{Eq. 3-1-7})$$

$$\therefore \frac{1}{N_a} = \frac{1}{N} + \frac{1}{KN} \frac{1}{C_e} \quad (\text{Eq. 3-1-8})$$

となり、 $1/C_e$  に対する  $1/N_a$  をプロットすると傾き  $1/KN$  で切片  $1/N$  の直線関係が得られる。

2-2 節で記載したケミカル処理を施したアルミノホウ珪酸系 PG に対して、濃度の異なる  $\text{Cs}^+$  溶液を用いて NIMS に準拠したイオン交換試験後の溶液中の残存  $\text{Cs}^+$  濃度から、吸着平衡濃度  $C_e$  と吸着量  $N_a$  を求め、Fig. 3-1-1 のようにプロットした。

また、Langmuir と共に経験的な等温吸着式として有名な Freundlich 式は以下のように表される。

$$\frac{N_a}{m} = \alpha C_e^{1/\beta} \quad (\text{Eq. 3-1-9})$$

ここで  $\alpha$  と  $\beta$  は定数である。

Eq. 3-1-9 は次のように変形できる。

$$\log \frac{N_a}{m} = \frac{1}{\beta} \log C_e + \log \alpha \quad (\text{Fig. 3-1-10})$$

$\log N_a/m$  に対する  $\log C_e$  をプロットすると  $\log 1/\beta$  で切片  $\log \alpha$  の直線関係が得られる。先ほどの吸着データを Freundlich 型に当てはめると Fig. 3-1-2 のように示される。

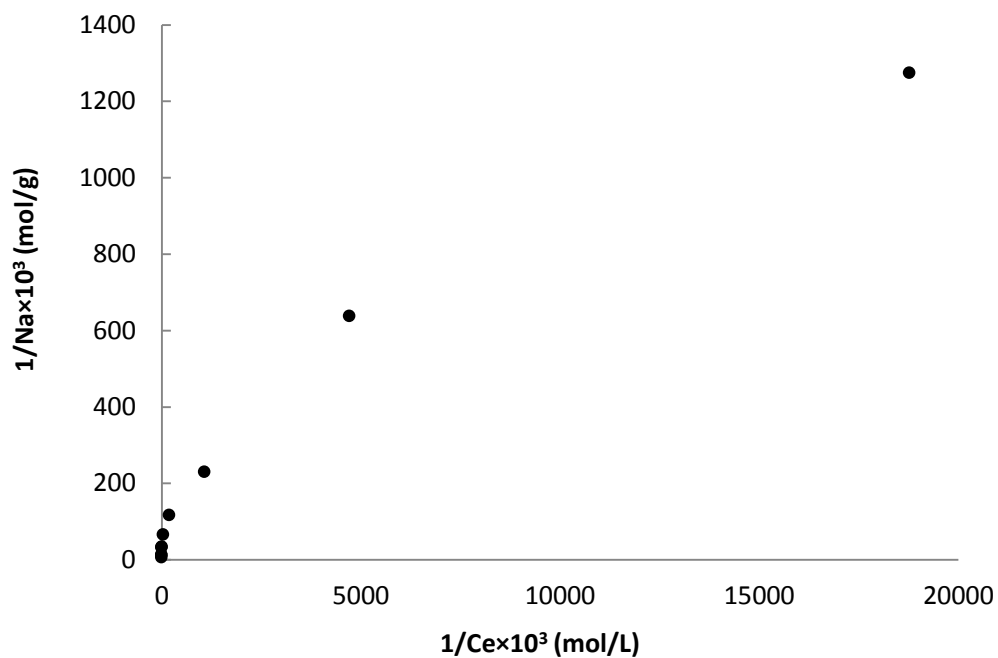


Fig. 3-1-1 Plot of  $1/N_a \times 10^3 \text{ (mol/g)}^{-1}$  versus  $1/C_e \times 10^3 \text{ (mol/g)}^{-1}$  for Aluminoborosilicate-type PG

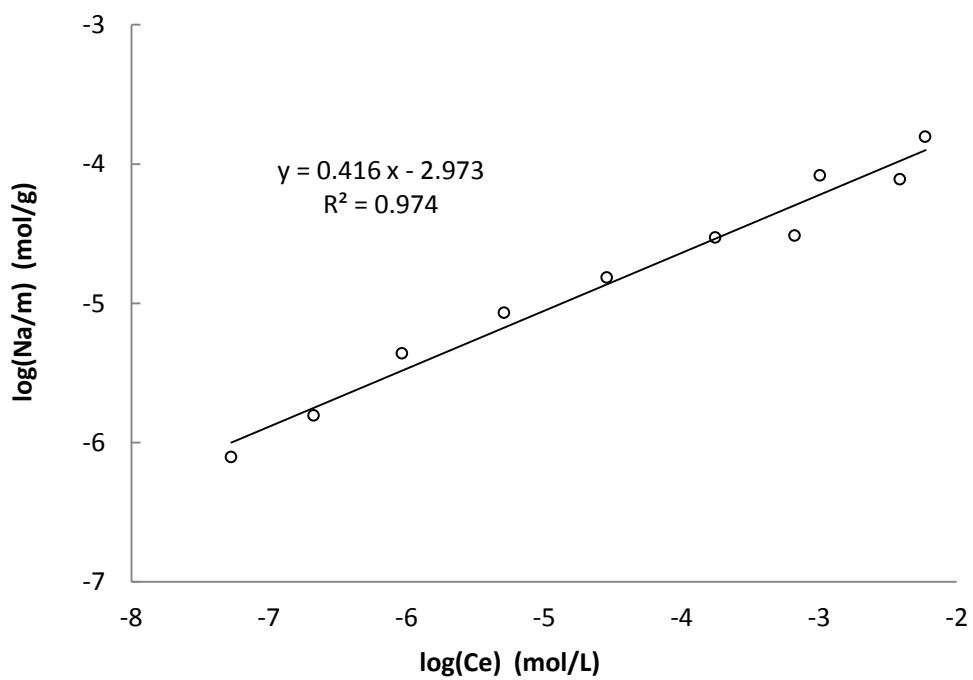


Fig. 3-1-2 Freundlich isotherm of Aluminoborosilicate-type PG

吸着原理がイオン交換であるにも拘わらず、Langmuir の等温式に従わなかった。これは、そもその仮定が成り立たないためである。主な理由として、吸着質と吸着サイトの結合方法は一つではなく、アルミノホウ珪酸系 PG の吸着材表面には Fig. 3-1-3 に示すようないくつかの吸着サイトが存在すると予想されるためである。これらのサイトは吸着エネルギーが異なる上に、化学量論的な結合が生成するとは限らないことが考えられる。希薄な濃度範囲でプロットすると、見かけ上直線に近似できる可能性もあるが、いくつかの吸着サイトの競争反応になると推測され、完全に Langmuir の仮定を満たさないと考えられる。一方、実験式と呼ばれる Freundlich の等温式には従うことが確認された。 $\alpha$  や  $\beta$  は理論的に導かれた係数ではないが、最小二乗法で求めた切片と傾きより、それぞれの値は 0.00106 と 2.40 となった。吸着量と平衡濃度との関係は、一般的に Fig. 3-1-4 のように表され、 $\beta > 1$  は吸着材表面と吸着質との間に吸着を促進させる引力が働く場合に、 $\beta = 1$  はごく希薄な溶液からの吸着や吸着質の被覆率が小さい場合等に、また  $\beta < 1$  は吸着の引力が非常に弱い場合に確認される。今回の吸着データでは、 $\beta > 1$  となり、吸着材表面と吸着質との間に強い引力が働いていることがわかった。

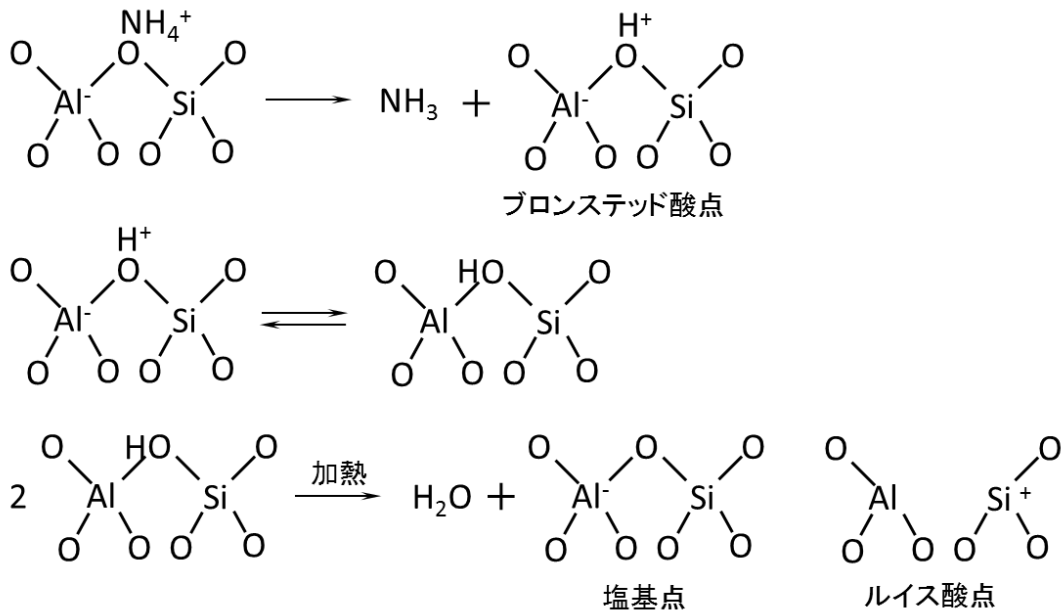


Fig. 3-1-3 Acid and base sites of Aluminosilicate,  
田部, 触媒のはたらき, 7 章, 化学同人 (1988) pp. 47-67

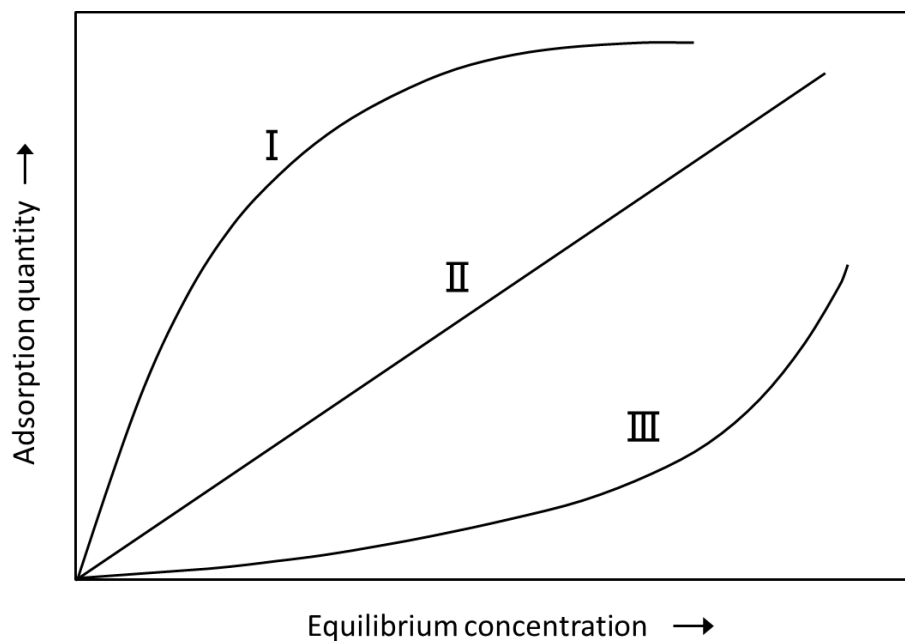
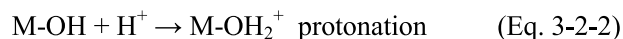


Fig. 3-1-4 Isotherm types: I , II and III express the relations  $\beta > 1$ ,  $\beta = 1$  and  $\beta < 1$ , respectively.

安部, オレオサイエンス, Vol.2 (2002) pp.275-281

### 3-2 pH 依存性

金属酸化物はその表面の官能基に応じて様々な酸性度を示す。表面にヒドロキシル基を持つ酸化物 M は、



どちらかの反応が pH に依存して生じる。zero point of charge (zpc)と呼ばれる表面上の positive charge と negative charge が等しくなる固有の pH に比較して、高い pH 溶液中では Eq. 3-2-1 が生じ、低い pH 溶液中では Eq. 3-2-2 が進む。Eq. 3-2-1 が進むと表面には negative charge が強くなり、陽イオン交換に有利になる。逆に positive charge が優勢になると、陽イオンではなく、陰イオン交換機能を持つようになる。そのため、陽イオン交換を目的とする場

合、広い pH 領域で交換反応を進めるためには、なるべく低い pH 点を zpc に持つ物質がよい (D. L. Sparks, 2013)。

アルミノホウ珪酸系 PG のイオン交換反応における pH 依存性を調べるために以下の条件でサンプルを用意した。

#### Sample preparation condition

Row material : Aluminoborosilicate glass
Heat treatment : 580°C 16 h
Particle size : 75 $\mu\text{m}$ ~ 1 mm
Chemical treatment
Ratio of solution (mL) to PG (g) : 3
Chemical : 1N-HCl
Treatment time : approximately 3 h
Temperature : > 90°C

イオン交換試験は  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  を 7.5  $\mu\text{mol/L}$  ( $\text{Cs}^+$  1 ppm の物質濃度) ずつ含有した混合溶液を 5 本用意し、0.1 N-HCl を用いて pH=1.46、2.41、3.37、4.36、5.63 に調整したものをを用いた。それぞれの溶液をサンプル i ~ v とした。溶液 30 mL に対して PG 0.3 g を投入し 25°C で 24 h 攪拌して平衡に達した後、溶液中に残存するアンモニア以外の各イオンの濃度を ICP-MS にて定量した。アンモニアのみインドフェノール法 (JIS K0102) で分析した。吸着率は Eq. 2-5-1 を用いて算出した。pH は吸着試験前後で確認を行った。交換試験前の各イオンの濃度 (Fig. 3-2-1) はすべて 7.5  $\mu\text{mol/L}$  に調整したものの、pH=5.63 と 4.36 において  $\text{K}^+$  の値が大きくなった。これは、pH 測定用に溶液を取り分けず pH メーターのガラス電極を直接吸着試験用の溶液に浸漬したために、電極から  $\text{K}^+$  がコンタミしたという人為的なミスが原因である。吸着試験後の各イオンの濃度は Fig. 3-2-2 に示した。原液の pH=1.46、2.41、3.37、4.36、5.63 はそれぞれ試験後 pH=1.51、3.01、5.18、6.14、6.28 に変化し、どの pH にも共通して  $\text{Na}^+$  と  $\text{Ca}^{2+}$  の排出が生じた。これは、アルミノホウ珪酸系 PG の表面には Si-OH (H 型シラノール基) のみではなく、Si-ONa (Na 型シラノール基) や  $(\text{SiO})_2\text{Ca}$  (Ca 型シラノール基) が存在する可能性を示唆している。このうち  $\text{Na}^+$  は原材料に起因するが、 $\text{Ca}^{2+}$  の混入経路ははっきりしない。可能性として考えられるのは、PG の原材料を溶融する際に使用する土製

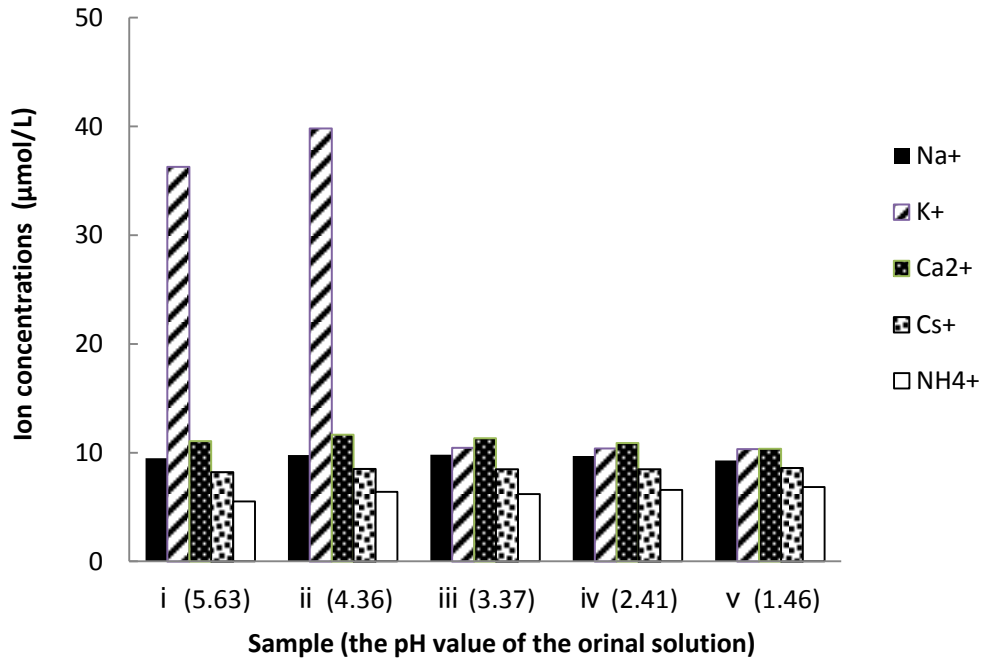


Fig. 3-2-1 Ion concentrations in the original solutions having different pH

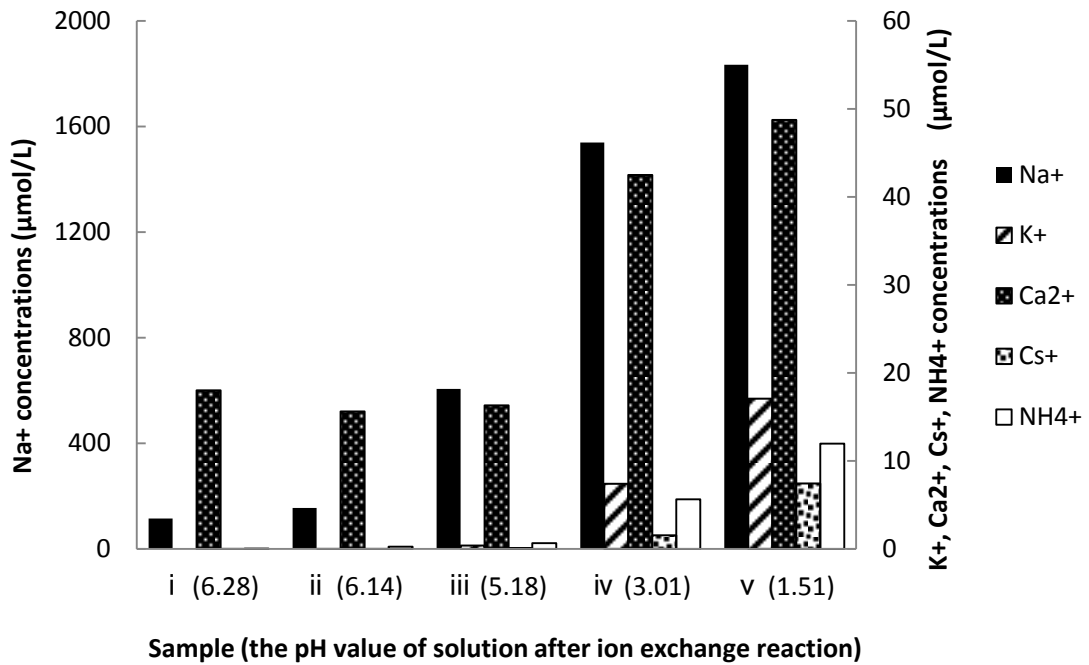


Fig. 3-2-2 Ion concentrations of the solutions after ion exchange reactions

坩堝から溶出した  $\text{Ca}^{2+}$  が考えられる。両イオンとも pH が低いほど排出が大きくなったが、本来含有されていないはずの  $\text{Ca}^{2+}$  の排出量は  $\text{Na}^{+}$  に比べてそれほど大きくはなかった。また、 $\text{NH}_4^{+}$  の定量下限は 100 ppb であるにも拘わらず、初期濃度を含めすべての濃度が定量下限以下であったため、結果は定性的にしか捉えられないものの、pH=1.51 のサンプルでは初期濃度よりも試験後の濃度が高くなってしまったことを除いて、その他のサンプルでは pH が高いほど交換反応が進むことが確認された。 $\text{K}^{+}$  と  $\text{Cs}^{+}$  でも同様に、pH が高いほど交換反応が進むことが確認されたが、 $\text{NH}_4^{+}$  と同様に  $\text{K}^{+}$  でも pH=1.51 において初期濃度よりも試験後の濃度が高くなってしまった。この  $\text{NH}_4^{+}$  と  $\text{K}^{+}$  の pH=1.51 における逆転現象は実験上のコンタミネーション等におけるミスであると考えられる。排出が生じた  $\text{Na}^{+}$  と  $\text{Ca}^{2+}$ 、そして試験後の濃度が逆転した pH=1.51 における  $\text{K}^{+}$  と  $\text{NH}_4^{+}$  の結果を除き、それぞれの吸着率と pH の関係をプロットすると、Fig. 3-2-3 のようになった。pH = 3 を境界に、 $\text{Cs}^{+}$ 、 $\text{NH}_4^{+}$ 、 $\text{K}^{+}$  のイオン交換性能が落ちてくることが確認された。 $\text{SiO}_2$  の zpc の値は Fig. 3-2-4 に示すように、pH = 2 程度であるので、この結果は妥当であると考えられる。pH = 2 以下の pH に対しても  $\text{Cs}^{+}$  に対する吸着性能を示したことから、アルミノホウ珪酸系 PG の zpc は  $\text{SiO}_2$  よりもより低い pH にあることが推察される。また、 $\text{NH}_4^{+}$  は定量性に不足があるものの  $\text{Cs}^{+} > \text{K}^{+} > \text{NH}_4^{+}$  の順で pH の影響を受けにくいという結果も示された。

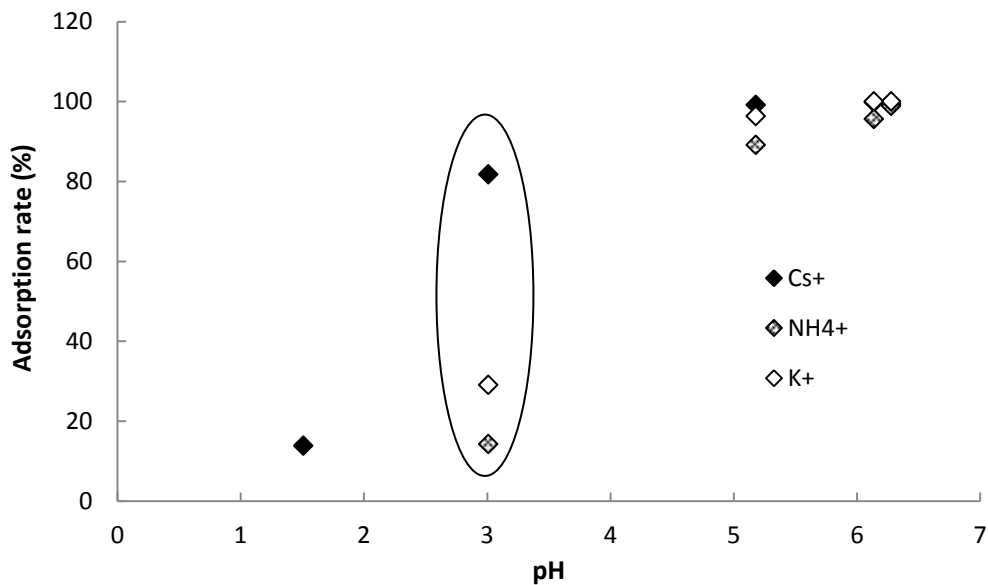


Fig. 3-2-3 pH dependence of adsorption rates (ion exchange reactions) of  $\text{Cs}^{+}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$  and  $\text{K}^{+}$

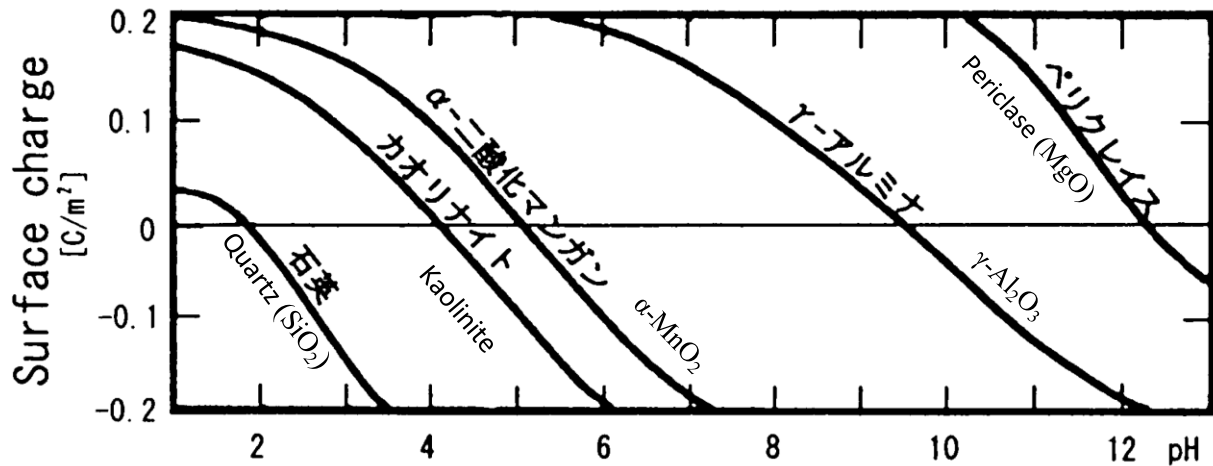


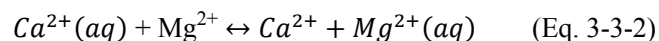
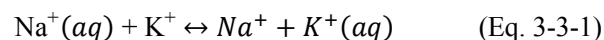
Fig. 3-2-4 Surface charge of representative clay minerals according to the hydrogen concentration in solution from 佐藤, 粘土科学, Vol.41 (2001) pp. 26-33

### 3-3 イオン選択性

イオン選択性はイオン交換反応に一般的にみられる現象で、イオンの価数、水和半径、交換基の種類に左右される。価数が高いほど交換基とのクーロン相互作用が高まり、水和半径が小さいイオンほど交換サイトに優先的に近づくためである。Table 3-3-1 に代表的なアルカリ金属、アルカリ土類金属の水和半径を示す。同族イオンでは分子量が小さいほど水和半径が大きくなる。3-2 節の pH 依存性の試験結果から、 $Cs^+ > K^+ > NH_4^+$  も予想できる。また、後述するアルカリ成分の排出を抑制した PG の交換反応では、イオン選択性はほぼ水和半径に従う。

しかし実際のイオン交換反応は、水和イオン半径のみに従うわけではないので、交換反応を定量的に取り扱うためには選択定数を考慮しなければならない。選択定数は Eq. 3-3-1 ~ Eq. 3-3-4 で表される一般的なイオン交換反応に対して、Table 3-3-2 のように定義されている。

#### Common Symmetric Exchange Reactions





Common Asymmetric Exchange Reactions

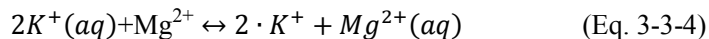
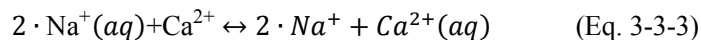


Table 3-3-1 Hydrated radii and hydration numbers of ions in water (approximate)  
 J. Israelachvili, Intermolecular & Surface Forces 2<sup>nd</sup> Ed., Carp.4, Academic Press (1991) p.55

Ion	Bare ion radius (nm)	Hydrated radius (nm)	Hydration number ( $\pm 1$ )	Lifetime (exchange rate) (s)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-	0.28	3	-
Li <sup>+</sup>	0.068	0.38	5-6	10 <sup>-9</sup> -10 <sup>-8</sup>
Na <sup>+</sup>	0.095	0.36	4-5	10 <sup>-9</sup>
K <sup>+</sup>	0.133	0.33	3-4	10 <sup>-9</sup>
Cs <sup>+</sup>	0.169	0.33	1-2	10 <sup>-10</sup> -10 <sup>-9</sup>
Be <sup>2+</sup>	0.031	0.46	4 <sup>a</sup>	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-2</sup>
Mg	0.065	0.43	6 <sup>a</sup>	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-5</sup>
Ca <sup>2+</sup>	0.099	0.41	6	10 <sup>-8</sup>
Al <sup>3+</sup>	0.050	0.48	6 <sup>a</sup>	10 <sup>-1</sup> -1
OH <sup>-</sup>	0.176	0.30	3	
F <sup>-</sup>	0.136	0.35	2	
Cl <sup>-</sup>	0.181	0.33	1	
Br <sup>-</sup>	0.195	0.33	1	
I <sup>-</sup>	0.216	0.33	0	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.264	0.34	0	
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.347	0.37	0	

<sup>a</sup> Number of water molecules forming a stoichiometric complex with the ion (e.g., [Be(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>). The hydration number gives the number of water molecules in the primary shell, though the total number of water molecules affected can be much larger and depends on the method of measurement. Similarly, the hydrated radius depends on how it is measured. Different methods can yield radii that can be as much as 0.1 nm smaller or larger than those shown. Table compiled from data given by Nightingale (1959), Amis (1975), Saluja (1976), Bockris and Reddy (1970), Cotton and Wilkinson (1980).

Table 3-3-2 Frequently Encountered Ion Exchange Selectivity Coefficients and Quotients  
 W. F. Bleam, Soil and Environmental Chemistry, 1<sup>st</sup> ed., Academic Press, Chap. 4, (2011) p. 124

Designation	Symmetric Exchange	Asymmetric Exchange
Kerr	$K_K^c = \frac{[K^+] \cdot q_{Na^+}}{q_{K^+} \cdot [Na^+]}$	$K_K^c = \frac{[Ca^{2+}] \cdot q_{Na^+}^2}{q_{Ca^{2+}} \cdot [Na^+]^2}$
Vanselow	$K_V^c = \frac{[K^+] \cdot \tilde{N}_{Na^+}}{\tilde{N}_{K^+} \cdot [Na^+]}$	$K_V^c = \frac{[Ca^{2+}] \cdot \tilde{N}_{Na^+}^2}{\tilde{N}_{Ca^{2+}} \cdot [Na^+]^2}$
Gaines-Thomas	$K_{GT}^c = \frac{[K^+] \cdot \tilde{E}_{Na^+}}{\tilde{E}_{K^+} \cdot [Na^+]} = K_V^c$	$K_{GT}^c = \frac{[Ca^{2+}] \cdot \tilde{E}_{Na^+}^2}{\tilde{E}_{Ca^{2+}} \cdot [Na^+]^2}$
Gapon	$K_G^c = \frac{[K^+] \cdot \tilde{E}_{Na^+}}{\tilde{E}_{K^+} \cdot [Na^+]} = K_V^c$	$K_G^c = \frac{[Ca^{2+}]^{1/2} \cdot \tilde{E}_{Na^+}}{\tilde{E}_{Ca^{2+}} \cdot [Na^+]}$

Kerr の選択定数では溶液濃度は ( $mol \cdot L^{-1}$ )、固体濃度を ( $mol \cdot kg^{-1}$ ) で表した。一方 Vanselow は、モル分率  $\tilde{N}_{A^{u+}}$  ( $mol \cdot mol^{-1}$ ) で交換体と結合しているイオンを扱った。以下、反応を  $A^{u+} + B^{v+} (aq) \leftrightarrow A^{u+} + B^{v+} (aq)$  として扱った。

$$\tilde{N}_{A^{u+}} = \frac{\tilde{m}_{A^{u+}}}{\tilde{m}_{A^{u+}} + \tilde{m}_{B^{v+}}} \quad (\text{Eq. 3-3-5})$$

$$\tilde{N}_{A^{u+}} = 1 - \tilde{N}_{B^{v+}} \quad (\text{Eq. 3-3-6})$$

また Gaines-Thomas は結合しているイオンを物質のみでなく電荷量を考慮し  $\tilde{E}_{A^{u+}}$  ( $mol_c \cdot mol_c^{-1}$ ) を使用した。

$$\tilde{E}_{A^{u+}} = \frac{u \cdot \tilde{m}_{A^{u+}}}{u \cdot \tilde{m}_{A^{u+}} + v \cdot \tilde{m}_{B^{v+}}} \quad (\text{Eq. 3-3-7})$$

$$\tilde{E}_{A^{u+}} = 1 - \tilde{E}_{B^{v+}} \quad (\text{Eq. 3-3-8})$$

Gapon の選択定数は特定の分野の科学者に使用され、従来的には Vanselow や Gaines-Thomas の選択定数が利用される。係数の上付文字 c は conditional の略で、本来  $\tilde{E}_{A^{u+}}$  や  $\tilde{E}_{B^{v+}}$  の活量を考慮すべきところを、希薄溶液ではほぼ理想的にふるまうと仮定し、その活量係数を 1 とす

る条件を意味している。 $K_{GT} < 1$ では、 $B^{v+}$ への交換が進みにくく、逆に $K_{GT} > 1$ では、 $B^{v+}$ への交換が進みやすい。 $K_{GT} = 1$ では $A^{u+}$ と $B^{v+}$ の交換に選択性がなく、 $E_{A^{u+}} = \tilde{E}_{A^{u+}}$ 又は、 $E_{A^{v+}} = \tilde{E}_{B^{v+}}$ となるように交換反応が進むことを意味する。

参考までに Table 3-3-3 に強酸性イオン交換樹脂 Dowex50 のイオン交換選択定数を示す。交換基はスルホン基で、図中 DVB は交換性能に影響する架橋度の指標であるジビニルベンゼンの略である。一価同士では、 $Cs^+ > K^+ > Na^+$ となり水和半径に従うが、価数の違う  $Ca^{2+}$  と  $Cs^+$  では  $Ca^{2+} > Cs^+$  であることが示されている。この表からも明らかなように、イオン選択性は複数の交換条件に依存する。PG では選択定数を求めるには至っておらず、水和半径による定性的な解釈に留める。

### 3-4 3章まとめ

アルミノホウ珪酸系 PG のイオン交換反応に対する基本的な理解を深めた。イオン交換反応を吸着現象の一種と捉えると、PG はフロイントリッヒ型の等温吸着を示した。そして、反応はイオン交換のみに限られず、クーロン相互作用のような物理吸着まで含まれている可

Table 3-3-3 Selectivity Coefficients of strongly acidic cation-exchange resins (Dowex50)

妹尾 学, イオン交換, 講談社 (1991) p. 10

Ion B	% DVB			Ion B	% DVB		
	4	8	16		4	8	16
$Li^+$	1.00	1.00	1.00	$Co^{2+}$	3.23	3.74	3.81
$H^+$	1.32	1.27	1.47	$Cu^{2+}$	3.29	3.85	4.46
$Na^+$	1.88	1.98	2.37	$Cd^{2+}$	3.37	3.88	4.95
$NH_4^+$	1.90	2.55	3.34	$Mn^{2+}$	3.42	4.09	4.91
$K^+$	2.27	2.90	4.50	$Be^{2+}$	3.43	3.99	6.23
$Rb^+$	2.46	3.16	4.62	$Ni^{2+}$	3.45	3.93	4.06
$Cs^+$	2.67	3.25	4.66	$Ca^{2+}$	4.15	5.16	7.27
$Ag^+$	4.73	8.51	22.9	$Sr^{2+}$	4.70	6.51	10.1
$Tl^+$	6.71	12.4	28.5	$Cr^{3+}$	6.6	7.6	10.5
$UO_2^{2+}$	2.36	2.45	3.34	$Pb^{3+}$	6.6	9.9	18.0
$Mg^{2+}$	2.95	3.29	3.51	$Ce^{2+}$	7.5	10.6	17.0
$Zn^{2+}$	3.13	3.47	3.78	$Ba^{2+}$	7.5	11.5	20.8

Notice: Dowex 50 A  $\equiv Li^+$

能性があり厳密に区別できないと考えられる。そのため、これ以降「吸着」若しくは「イオン交換」をほぼ同義で用いることにした。またシリカは金属酸化物のため酸側に zpc (zero point charge) を持ち、強酸性以外の広い pH 範囲で良好な陽イオン交換が生じることが確認された。交換の優先順位は、PG が構造的な選択性を持たず、電解質溶液中のイオン種のみ依存することが推測できる結果となった。

## 参考文献

安部 郁夫, オレオサイエンス, Vol.2 (2002) pp. 275-281

Donald L. Sparks, Environmental Soil Chemistry 2<sup>nd</sup> ed., Carp.5, Academic Press, (2013) pp. 183-185

JIS K0102

J. Israelachvili, Intermolecular & Surface Forces 2<sup>nd</sup> Ed., Carp.4, Academic Press (1991) p.55

佐藤 努, 粘土科学, Vol.41 (2001) pp. 26-33

妹尾 学, イオン交換, 講談社 (1991) p. 10

田部 浩三, 触媒のはたらき, 7 章, 化学同人 (1988) pp. 47-67

W. F. Bleam, Soil and Environmental Chemistry, 1<sup>st</sup> ed., Academic Press, Chap. 4, (2011) p. 124

## 4. PGのイオン交換メカニズム

アルミノホウ珪酸系 PG に Al や B が微量に含有されることは 2-3 節で述べた。酸塩基触媒の分野では Al が固体酸の強度を増加させることがよく報告されている。これはシリカマトリクス中の Si が Al に同型置換するため、本来 3 本の結合しかないはずの Al が 4 本目の結合に電子を吸引し、OH 基上の O の電子密度が低くなり、H (もしくは他の陽イオン) が離れやすくなるためである。Al だけではなく B も同様の効果を持つと考えられる。そのため、より高い Al や B の含有率をもつ PG がより高い酸性度を示し、Cs<sup>+</sup> や Sr<sup>2+</sup> などの陽イオンを交換しやすくなると期待される。Al や B は主に細孔内の堆積ゲル中に存在し、イオン交換機能に寄与しているものと考えられる。ここでは、Al や B、Na 等微量元素のイオン交換機能への影響を調べるために、まずは Al 有無での比較を行い、次にそれらの含有量を検討することにした。

### 4-1 アルミノホウ珪酸系 PG とホウ珪酸系 PG

Al 有無の比較のために、Al を含有するアルミノホウ珪酸系 PG と Al を含有しないホウ珪酸系 PG のサンプル調整、組成分析、表面積測定、イオン交換試験は 2 章に示す通りに行った。交換試験の結果は Eq. 2-5-1 の吸着率  $R$  と Eq. 2-5-2 で表される分配係数  $K_d$  で評価した。試験回数 (N 数) はそれぞれの表又は図に示した。

$$R (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 2-5-1})$$

$$K_d (\text{mL/g}) = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{V}{m} \quad (\text{Eq. 2-5-2})$$

$C_0$ : 液初期濃度  $C$ : 溶液平衡濃度  $V$ : 溶液量 (mL)  $m$ : 吸着材量 (g)

次節からの議論が容易なように、母材ガラスの種類と多孔化処理に用いた酸、酸液量 500 ml とサンプル処理量 100 g の比 (液比) を指標にサンプル名を付与した。すなわち、ホウ珪酸系 PG は PG-b-hcl5、アルミノホウ珪酸系 PG を PG-al-b-hcl5 と表記する。サンプル作製条件を以下にまとめ、組成分析結果を Table 4-1-1 に (Table 2-3-1 と同様のデータ)、アルミノホウ珪酸系 PG の表面積測定の結果を Table 4-1-2 に (Table 2-4-1 と同様のデータ) 示し、ホウ珪

酸系 PG の結果を Table 4-1-3 に記した。イオン交換試験は 1 ppm Cs<sup>+</sup> 単独溶液と 1 ppm Cs<sup>+</sup> を含む混合溶液に対して行った。それぞれの試験結果は、Fig. 4-1-1 と Fig. 4-1-2 の通りである。

PG-al-b-hcl5 preparation condition

Row material : Aluminoborosilicate glass
Heat treatment : 580°C 16 h
Particle size : 75 μm ~ 1 mm
Chemical treatment
Ratio of solution (mL) to PG (g) : 5
Chemical : 1N-HCl
Treatment time : approximatery 3 h
Tempareture : > 90°C

PG-b-hcl5 preparation condition

Row material : Borosilicate glass
Heat treatment : 600°C 20 h
Particle size : 75 μm ~ 1 mm
Chemical treatment
Ratio of solution (ml) to PG (g) : 5
Chemical : 1N-HCl
Treatment time : approximatery 3 h
Tempareture : > 90°C

Table 4-1-1 Compositions of PG-al-b-hcl5 and PG-b-hcl5 (N=1) (Data is same as Table 2-3-1)

sample	B (%)	Na (%)	Al (%)
PG-b-hcl5	0.72	0.07	0.01
PG-al-b-hcl5	1.05	0.16	0.30

Table 4-1-2 Specific surface area of PG-al-b-hcl5 by single point BET nitrogen adsorption method (N=3) (Data is same as Table 2-4-1)

Sampling No.	1	2	3	Ave.	SD
Sample (g)	0.1971	0.1762	0.183		
Surface area (m <sup>2</sup> )	73.9	65.5	66.1		
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	375	372	361	370	6.0

Table 4-1-3 Specific surface area of PG-b-hcl5 by single point BET nitrogen adsorption method (N=3)

Sampling No.	1	2	3	Ave.	SD
Sample (g)	73.935	65.53	66.09		
Surface area (m <sup>2</sup> )	0.1971	0.1762	0.183		
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	421	411	418	416	4.2

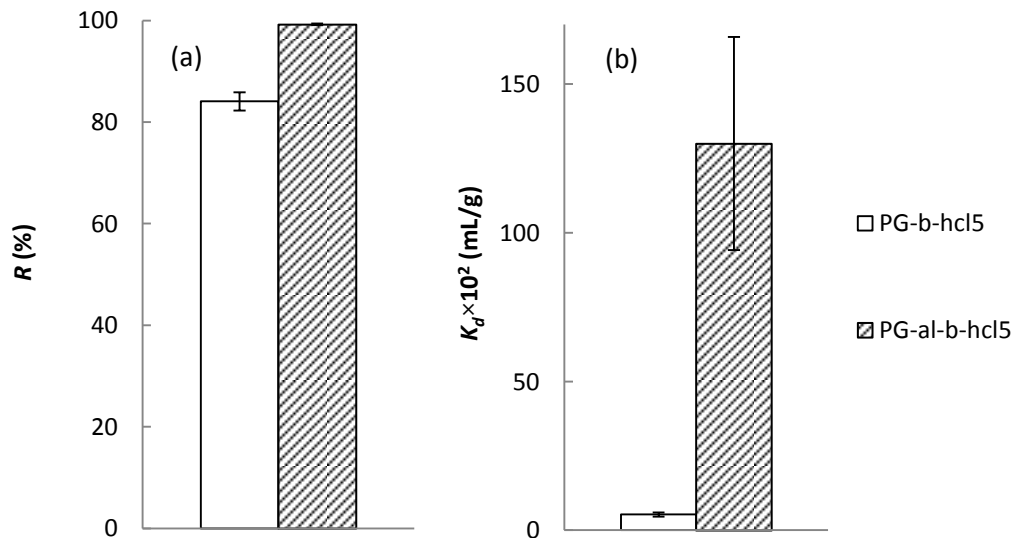


Fig. 4-1-1 (a) Cs<sup>+</sup> adsorption rates ( $R$ ) and (b) distribution coefficients ( $K_d$ ) for PG-b-hcl5 and PG-al-b-hcl5, ion exchange reactions occurred in solutions containing 1 ppm Cs<sup>+</sup> (a single element).

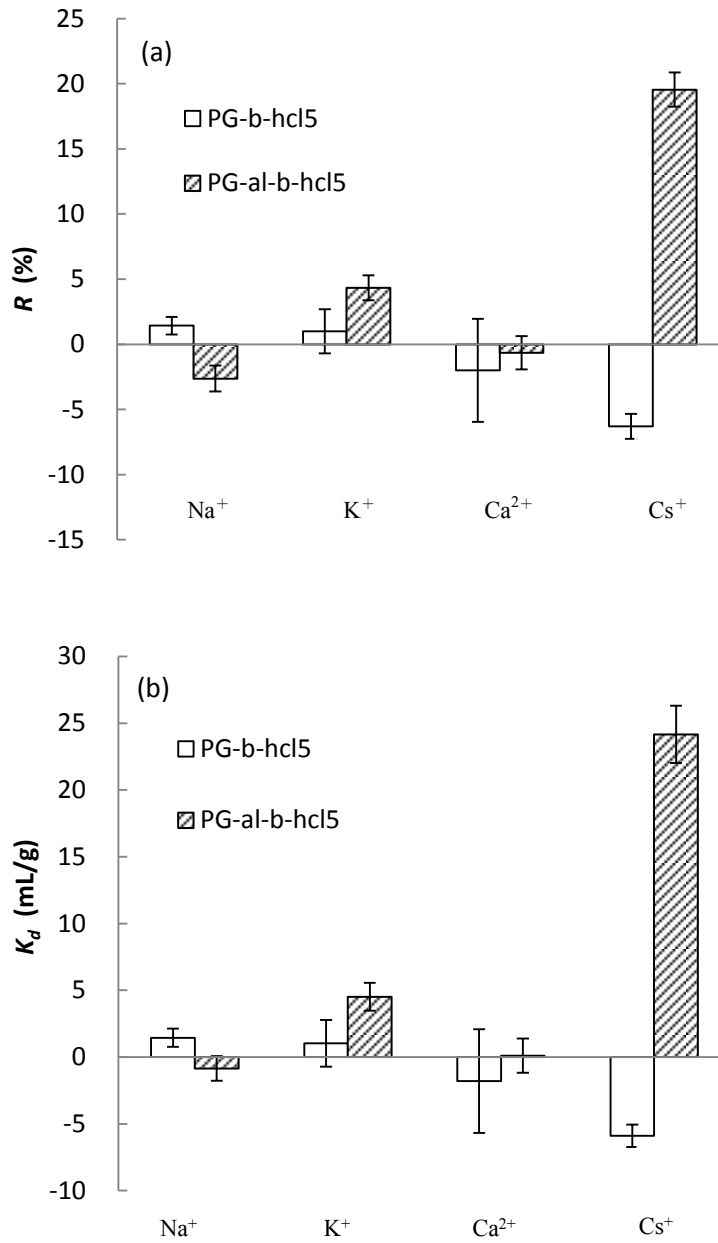


Fig. 4-1-2 (a) Adsorption rates ( $R$ ) and (b) distribution coefficients ( $K_d$ ) of each ion for PG-b-hcl5 and PG-al-b-hcl5, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm Cs<sup>+</sup>, 80 ppm Na<sup>+</sup>, 150 ppm K<sup>+</sup> and 150 ppm Ca<sup>2+</sup>.



1 ppm Cs<sup>+</sup> 単独溶液に対しては、PG-al-b-hcl5 ではほぼ 100%、PG-b-hcl5 では 80%以上の吸着率が得られ、どちらの PG を用いても高い除去効率が得られることが確認された。汚染水の体積減容率の指標である分配係数は、両者間の差が大きく、PG-al-b-hcl5 の実用性が示された。また、妨害イオンが多量にある混合溶液中からの Cs<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>や Ca<sup>2+</sup>等のイオン交換では、PG-b-hcl5 はどのイオンの交換もほとんど生じず、 $R$  と  $K_d$  は 0 に近い値を示した。特に Cs<sup>+</sup> に関しては、吸着率がマイナスになったが、PG 作製工程上排出される要因は考えられないため、吸着は検出不可とみなした。原因としては、分析前処理の不備で溶存イオンの安定性が悪かったためと考えられる。PG-al-b-hcl5 では、Ca<sup>2+</sup> に関してはサンプル調整や分析時のばらつきのため、吸脱着どちらが生じているのか判断がつかない結果ではあったが、Cs<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> の順で交換が生じた。Na<sup>+</sup> は明らかに排出が確認された。単独溶液の場合と比較すると  $R$  と  $K_d$  の値も減少したものの、妨害イオン存在下でも PG-al-b-hcl5 では Cs<sup>+</sup> に対する吸着が認められた。

PG-b-hcl5 より PG-al-b-hcl5 でイオン交換性能が高いことが示された要因として、表面積と構成元素を検討した。シラノール基の密度がどちらの PG でも一定であると仮定すると、表面積は PG-b-hcl5 が大きいいため要因ではない。構成元素は、微量元素として含有される Al、B、Na が候補としてあげられるものの、B の含有量は現象を説明できるだけに十分な違いがないため、要因として除外できる。残る Al と Na の寄与が考えられるが、このままの PG 作製条件では主要因がどちらであるかは明らかにできない。Na は工程上 PG 表面上に Na 型シラノール基 (Si-ONa) として存在するか、あるいは単純に Na の塩として存在していると考えられる。そこで追加の酸処理により、Na 型シラノール基をすべて H 型シラノール基 (Si-OH) に置換し、同時に Na 塩の除去を行うことで、Al との切り分けを行うことにした。同工程では Na だけではなく、Ca 型シラノール基 [(Si-O)<sub>2</sub>Ca] の置換と Ca 塩の除去も同時に行われるため、より正確に構成元素の寄与を明らかにできると考えられる。また、PG-b-hcl5 と PG-al-b-hcl5 の同条件での比較のために、PG-b-hcl5 に対しても追加処理を行った。

追加処理の工程は以下の通りである。Na (Ca も含む) の効果を確認するために、0.3g の PG-b-hcl5 又は PG-al-b-hcl5 に対して、1N-HCl 中に浸漬後 10 min 振とう、3000 rpm での 5 min の遠心分離を経て、上澄み液をデカンテーションという一連の操作を 3 回繰り返した。その後、処理液をイオン交換水に替えて同操作を 3 回行い洗浄とした。追加酸処理の液濃度は、置換反応を 1 M 程度の塩溶液で行う手順に従った (W. F. Bleam, 2011)。追加処理を行った

PG-b-hcl5 と PG-al-b-hcl5 をそれぞれ PG-b-hcl5-H、PG-al-b-hcl5-H と記した。サンプルは乾燥せずに 2-5 節に示すイオン交換反応を行った。

混合溶液に対する交換反応 (Fig. 4-1-4) より、PG-al-b-hcl5-H では  $\text{Na}^+$  と  $\text{Ca}^{2+}$  の排出が認められなかったため、シラノール基はすべて H 型に置換され、残存の塩も全て除去できたと考えられる。もともと Na の排出がなかった PG-b-hcl5-H でも、追加処理により各イオンに対する吸着率が確認されるようになったため、アルカリ成分の除去のおかげで交換反応のメカニズムをより単純化できるようになったと思われる。単独溶液では追加処理の有無に拘わらず、ホウ珪酸系では 80% 程度、アルミノホウ珪酸系では 100% 近い  $R$  を示し、違いは認められなかった (Fig. 4-1-3)。混合溶液では PG-b-hcl5-H では、 $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ \approx \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 、で、PG-al-b-hcl5-H では  $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$  の優先順でイオン交換が認められた (Fig. 4-1-4)。特に PG-al-b-hcl5-H の  $\text{Cs}^+$  に対する  $R$  を比較すると、PG-al-b-hcl5 よりも減少したが、PG-b-hcl5-H もしくは PG-b-hcl5 よりもはかなり大きな値を示した。妨害イオンが存在する条件中でもアルミノホウ珪酸系 PG はその表面が Si-ONa 型か Si-OH 型かに拘わらずイオンの交換が生じたことから、交換性能には Al の寄与が最も大きく、Na の寄与は Al よりも小さいことが明らかとなった。

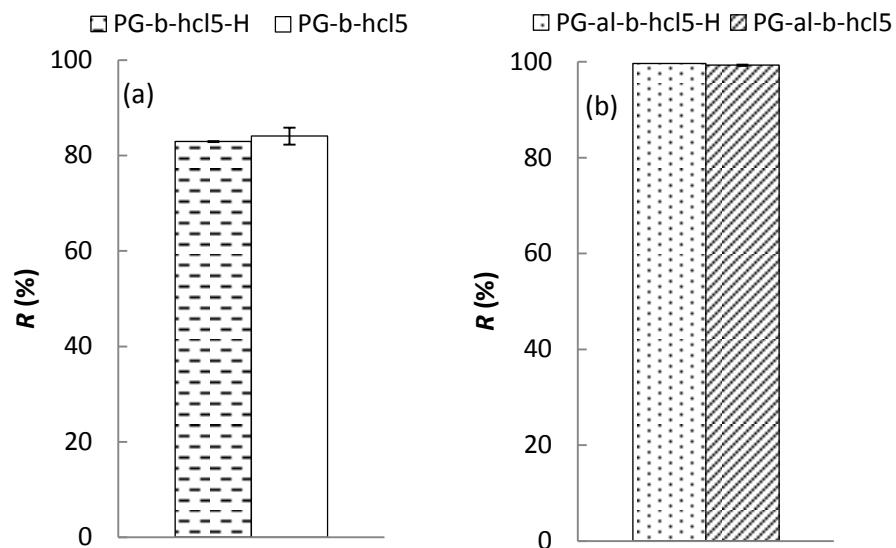


Fig. 4-1-3  $\text{Cs}^+$  adsorption rates ( $R$ ): (a) for PG-b-hcl5 and PG-b-hcl5-H; (b) for PG-al-b-hcl5 and PG-al-b-hcl5-H, respectively, ion exchange reactions occurred in solutions containing 1 ppm  $\text{Cs}^+$  (a single element).

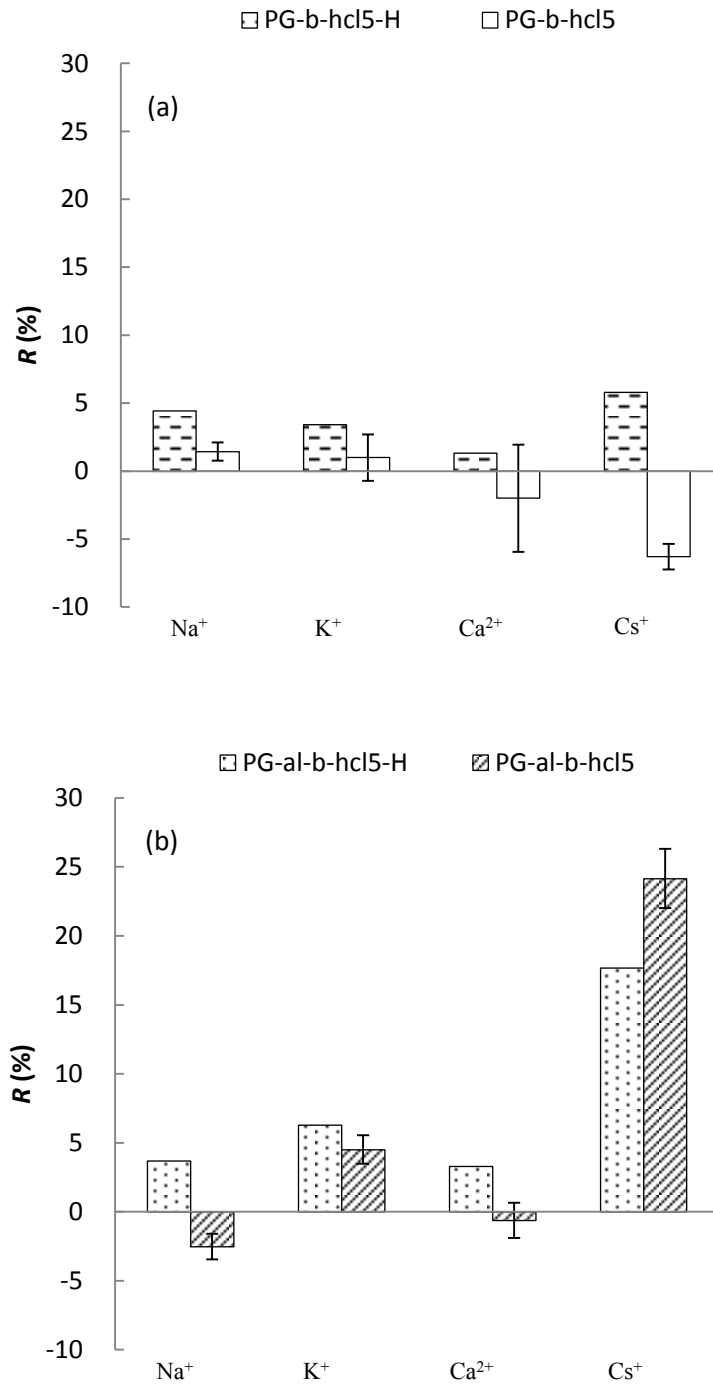


Fig. 4-1-4 Adsorption rates ( $R$ ) of each ion: (a) for PG-b-hcl5 and PG-b-hcl5-H; (b) for PG-al-b-hcl5 and PG-al-b-hcl5, respectively, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm  $\text{Cs}^+$ , 80 ppm  $\text{Na}^+$ , 150 ppm  $\text{K}^+$  and 150 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ .

## 4-2 ホウ珪酸系 PG における B 量の比較

前節において、PG-b-hcl5 でも 1 ppm Cs<sup>+</sup> に対する交換性能があることが示された。PG-b-hcl5 は孔内の堆積ゲル中に Al は含有しないものの、微量元素として B を含有し交換性能に寄与していると考えられる。本節ではこの B 量を増加させ、交換性能の B 量依存性を調べることにした。

B 量を増加させる手順として、多孔化処理の際、PG 投入量 100g に対して酸液量 220mL (液比 2.2 倍) になるように調整した。これは Na 等のアルカリ成分が溶出するのに少し不足ぎみの液量にあたる。ホウ珪酸型母材ガラスにおいてもアルミナホウ珪酸型母材ガラスにおいても、Na 量は Na<sub>2</sub>O 換算で 7.2~9.3% 含有されているため、Na<sub>2</sub>O + 2HCl → NaCl + H<sub>2</sub>O の反応が進むためには、100 g の PG に対して、1N-HCl の必要量が最低 232 mL ~ 300 mL と計算される。溶出を不足気味に行い、Na だけではなく B やその他微量元素の溶出まで抑制するために、必要最低量の低い方に合わせ、220 mL で処理することとした。B は酸よりもむしろ液温によって溶出されるため、酸の必要量は主なアルカリ成分 Na の含有量で見積もった。サンプル作製条件を以下にまとめた。組成分析は三菱マテリアルテクノ株式会社に依頼した。イオン交換試験は前節と同様に行い吸着率で評価した。追加処理についても同様に行った。更に前節の PG-b-hcl5 と PG-b-hcl5-H 等と性能を比較した。

### PG-b-hcl2.2 preparation condition

Raw material : Borosilicate glass
Heat treatment : 600°C 20 h
Particle size : 75 μm~1 mm
Chemical treatment
Ratio of solution (ml) to PG (g) : 2.2
Chemical : 1N-HCl
Treatment time : approximatery 3 h
Tempareture : > 90°C

サンプル調整後の重量残存率は 68.6% となり、ゲルの堆積が PG-b-hcl5 の 66.9% に比べて大きくなった。組成分析の結果を Talbe 4-2-1 の通りである。ホウ珪酸系 PG (ゲル堆積増強型)

におけるイオン交換試験の結果を Fig. 4-2-1 と Fig. 4-2-2 に示す。追加処理有りのものを PG-b-hcl2.2-H、無しのを PG-b-hcl-2.2 と略した。

Table 4-2-1 より堆積ゲルの B 含有率が PG-b-hcl5 に比較して大きくなっていることが確認された。イオン交換反応では 1 ppm Cs<sup>+</sup> に対して R ≈ 100% を示し、追加処理の有無で違いは現れなかった。混合溶液のイオン交換反応において、PG-b-hcl2.2-H では Cs<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup>、PG-b-hcl2.2 では Cs<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> ≈ Ca<sup>2+</sup> で交換反応が進んだ。追加処理で完全に Na の排出が抑制できなかったため、PG-b-hcl2.2-H における Na に対する交換は認められなかった。Cs<sup>+</sup> に対する追加処理有無の差である ΔR ≈ 20% が Na の寄与だと考えられる。次に液比 5 倍品との比較を Fig. 4-2-3 と Fig. 4-2-4 に示す。1 ppm Cs<sup>+</sup> に対する R は液比 5 倍においても 2.2 倍においても

Table 4-2-1 Composition of PG-b-hcl2.2 (N=1)

sample	B (%)	Na (%)	Al (%)
PG-b-hcl5	2.59	1.71	0.06

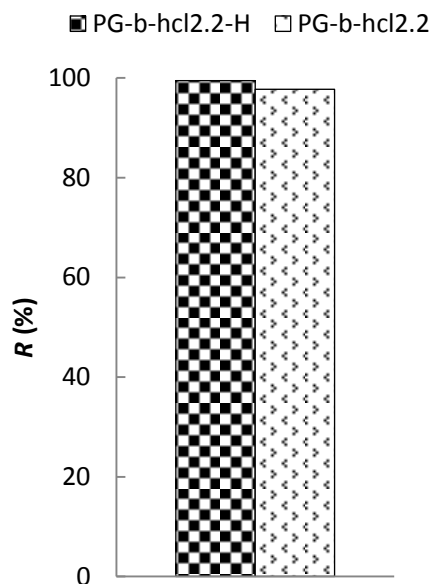


Fig. 4-2-1 Cs<sup>+</sup> adsorption rates (R) for PG-b-hcl2.2 and PG-b-hcl2.2-H, ion exchange reactions occurred in solutions containing 1 ppm Cs<sup>+</sup> (a single element).

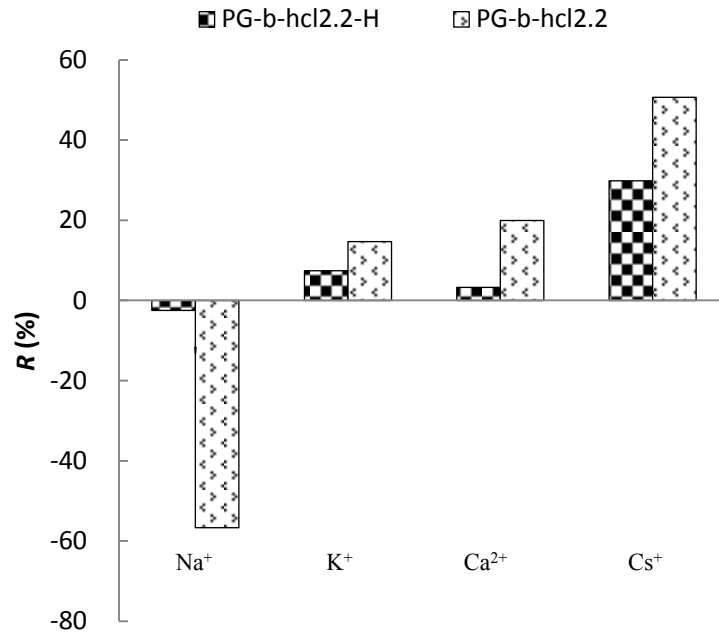


Fig. 4-2-2 Adsorption rates (*R*) of each ion for PG-b-hcl5 and PG-b-hcl5-H, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm Cs<sup>+</sup>, 80 ppm Na<sup>+</sup>, 150 ppm K<sup>+</sup> and 150 ppm Ca<sup>2+</sup>.

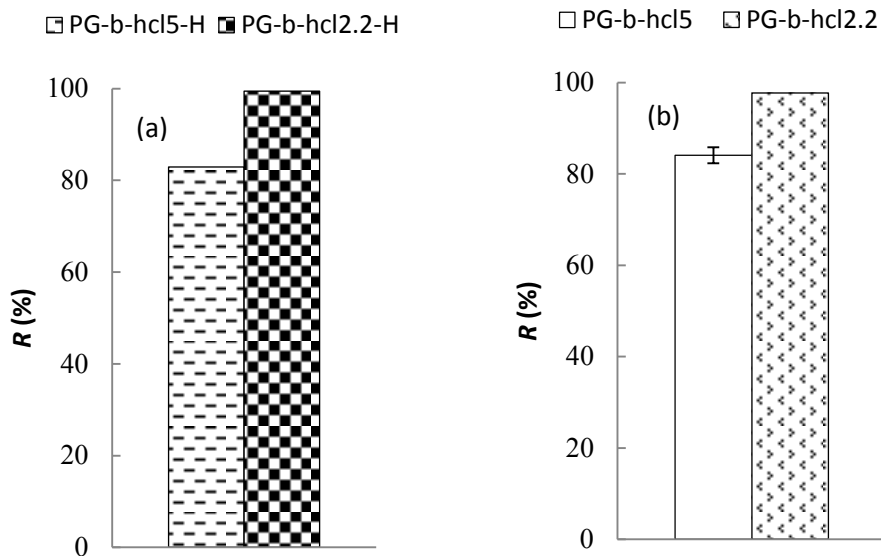


Fig. 4-2-3 Comparison of Cs<sup>+</sup> adsorption rates (*R*) between borosilicate-type PGs prepared under the different ratio of solution (mL) to PG (g) conditions; (a) for PG-b-hcl5-H and PG-b-hcl2.2-H and (b) for PG-b-hcl5 and PG-b-hcl2.2, ion exchange reaction occurred in solutions containing 1 ppm Cs<sup>+</sup> (a single element).

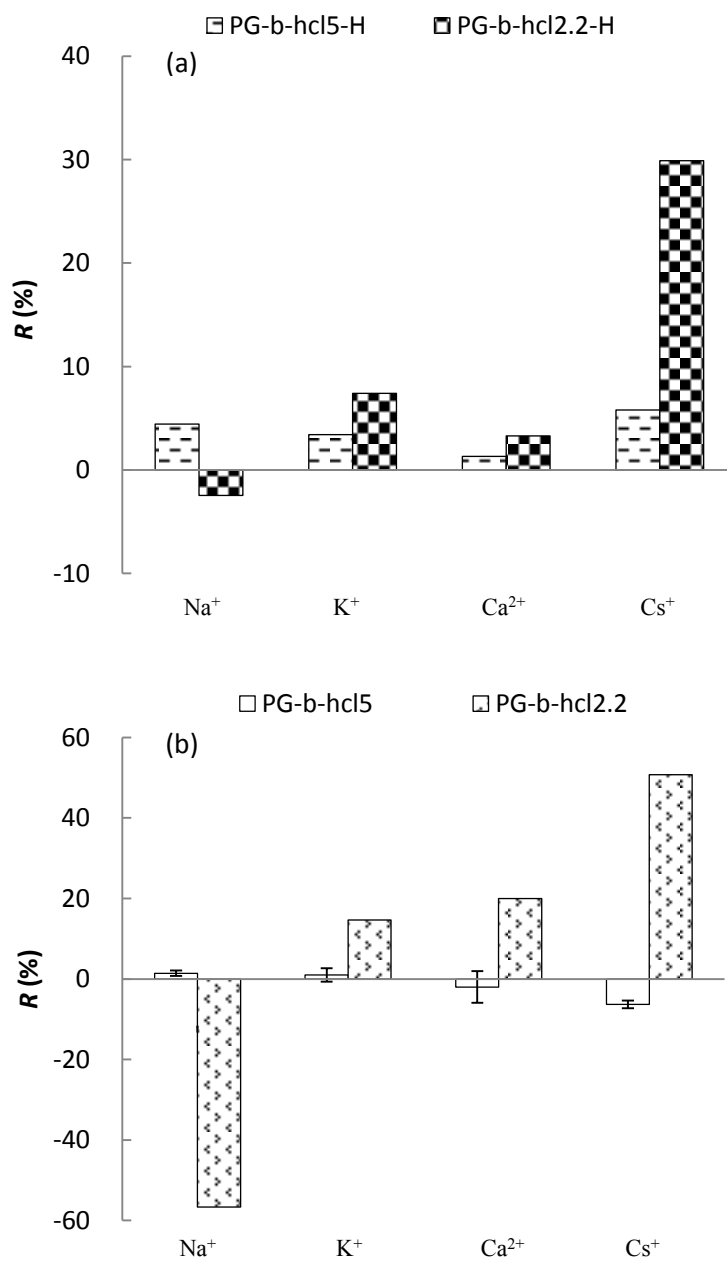


Fig. 4-2-4 Comparison of adsorption rates ( $R$ ) of each ion between borosilicate-type PGs prepared under the different ratio of solution (mL) to PG (g) conditions; (a) for PG-b-hcl5-H and PG-b-hcl2.2-H and (B) for PG-b-hcl5 and PG-b-hcl2.2, ion exchange reaction occurred in mixed solutions containing 1 ppm  $\text{Cs}^+$ , 80 ppm  $\text{Na}^+$ , 150 ppm  $\text{K}^+$  and 150 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ .

追加処理による影響がなかったため、液比間の 17%の差に対する Na の寄与は小さく、主な構成元素である B 量が要因だと考えられる。表面積は実測の必要があるものの、PG-al-b-hcl5 と PG-b-hcl5 の表面積に  $46 \text{ m}^2/\text{g}$  の差があるにも拘わらず、構成要素の影響の方が大きかったため、相対的に大きな要因ではないとした。混合溶液の結果では、PG-b-hcl5-H と PG-b-hcl2.2-H 間で認められた  $\text{Cs}^+$  に対する  $R$  の 24%の差が B 量の増加に依存していると考えられる [Fig. 4-2-4 (a)]。PG-b-hcl5 は本来含有する B 量に応じたイオン交換機能や Na や他のアルカリ成分による塩基効果分の交換反応を示しても不思議ではなかったが、実際は検出不可能なレベルであった。また PG-b-hcl2.2 における混合溶液中の各イオンに対する  $R$  が  $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$  ではなく  $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ \approx \text{Ca}^{2+}$  で反応が進んだことも予想に反した。複数の交換メカニズムが存在する可能性はあるものの、試験回数が不足しているため結論づけることはできない。

### 4-3 アルミノホウ珪酸系 PG における Al 及び B 量の比較

4-1 節ではアルミノホウ珪酸系 PG 中の Al がイオン交換性能に最も影響することを述べた。B と同様に Al も堆積ゲル中に存在するため、4-1 節で作製された堆積増強型の PG の作製方法をアルミノホウ珪酸系 PG にも応用することができる。ただし、Al の含有量のみ増やすことは不可能である。本節では、Al 並びに B 量を同時に増加させ、交換性能の微量元素量 (Al 及び B 量) 依存性を調べることにした。

Al 量並びに B 量を増加させる手順として、先の手順と同様にアルミノホウ珪酸型母材ガラスを出発原料とし、PG の投入量 100 g に対して酸液量 220 mL (液比 2.2 倍と表記) になるような液比条件で多孔化処理を行った。作製詳細は以下にまとめた。

#### PG-al-b-hcl2.2 preparation condition

Raw material : Aluminoborosilicate glass
Heat treatment : 580°C 16 h
Particle size : 75 $\mu\text{m}$ ~ 1 mm
Chemical treatment
Ratio of solution (ml) to PG (g) : 2.2
Chemical : 1N-HCl
Treatment time : approximatery 3 h
Tempareture : > 90°C



Table 4-3-1 Composition of PG-al-b-hcl2.2 (N=1)

sample	B (%)	Na (%)	Al (%)
PG-al-b-hcl2.2	1.70	1.26	1.84

イオン交換試験や追加処理は前節までと同様の方法で行い、追加処理有りのPGをPG-al-b-hcl2.2-H、無しのをPG-al-b-hcl2.2と略した。組成分析は、三菱マテリアルテクノ株式会社に依頼した。表面積測定は4-2節で述べた理由より行っていない。多孔化処理後の重量残存率は74.6%となり、ゲル堆積がPG-al-b-hcl5の65.6%に比べて大きくなった。組成分析の結果はTable 4-3-1の通りである。追加処理有無でのアルミノホウ珪酸系PG(ゲル堆積増強型)におけるイオン交換試験の結果をFig. 4-3-1とFig. 4-3-2に示した。

Table 4-3-1よりPG-al-b-hcl2.2では5倍液比品に比べて、AlとBどちらの含有率も大きくなっていることが確認された。イオン交換反応では、1 ppm Cs<sup>+</sup>に対してR $\approx$ 100%を示し、追加処理の有無で違いは現れなかった(Fig. 4-3-1)。混合溶液では、Cs<sup>+</sup>に対する吸着率がほぼ90%となり4-1節~4-3節を通し最も高い交換性能を示した。また追加処理の影響なくCs<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup>で交換反応が進んだ(Fig. 4-3-2)。Naの排出に関しては、追加処理で完全にNaの排

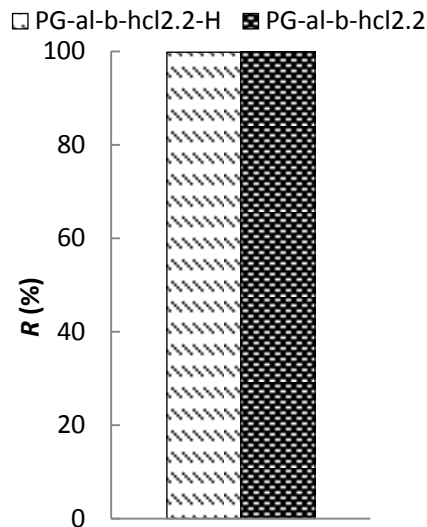


Fig. 4-3-1 Cs<sup>+</sup> adsorption rates (R) for PG-al-b-hcl2.2 and PG-al-b-hcl2.2-H, ion exchange reactions occurred in solutions containing 1 ppm Cs<sup>+</sup> (a single element).

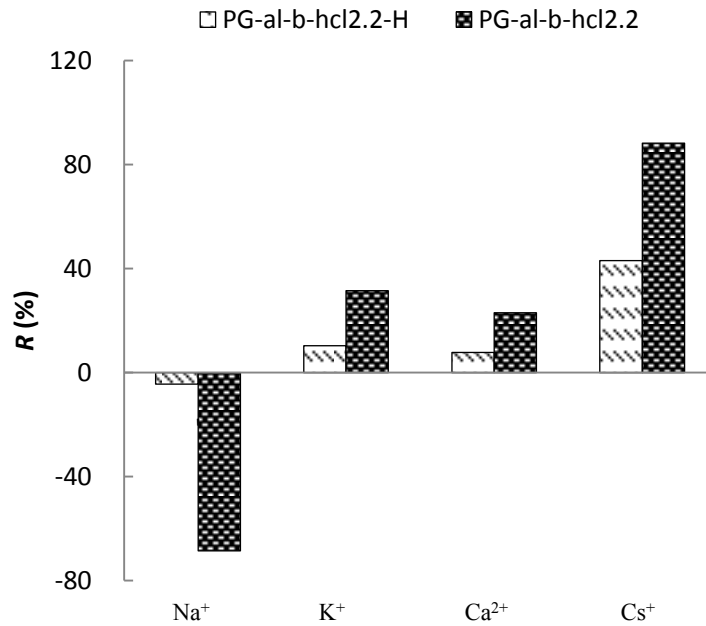


Fig. 4-3-2 Adsorption rates ( $R$ ) of each ion for PG-b-hcl5 and PG-b-hcl5-H, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm Cs<sup>+</sup>, 80 ppm Na<sup>+</sup>, 150 ppm K<sup>+</sup> and 150 ppm Ca<sup>2+</sup>.

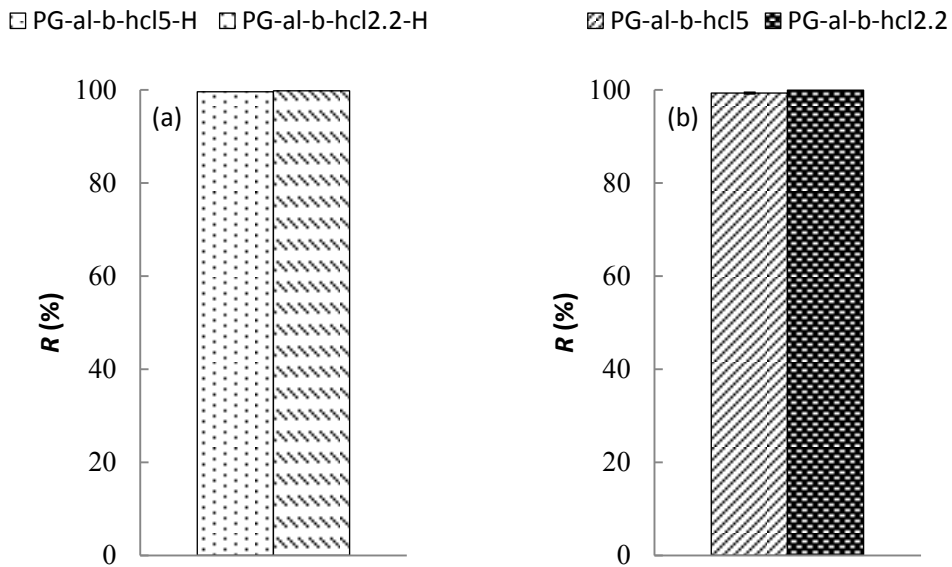


Fig. 4-3-3 Comparison of Cs<sup>+</sup> adsorption rates ( $R$ ) between aluminoborosilicate-type PGs prepared under the different ratio of solution (mL) to PG (g) conditions; (a) for PG-al-b-hcl5-H and PG-al-b-hcl2.2-H and (b) for PG-al-b-hcl5 and PG-al-b-hcl2.2, ion exchange reaction occurred in solutions containing 1 ppm Cs<sup>+</sup> (a single element).

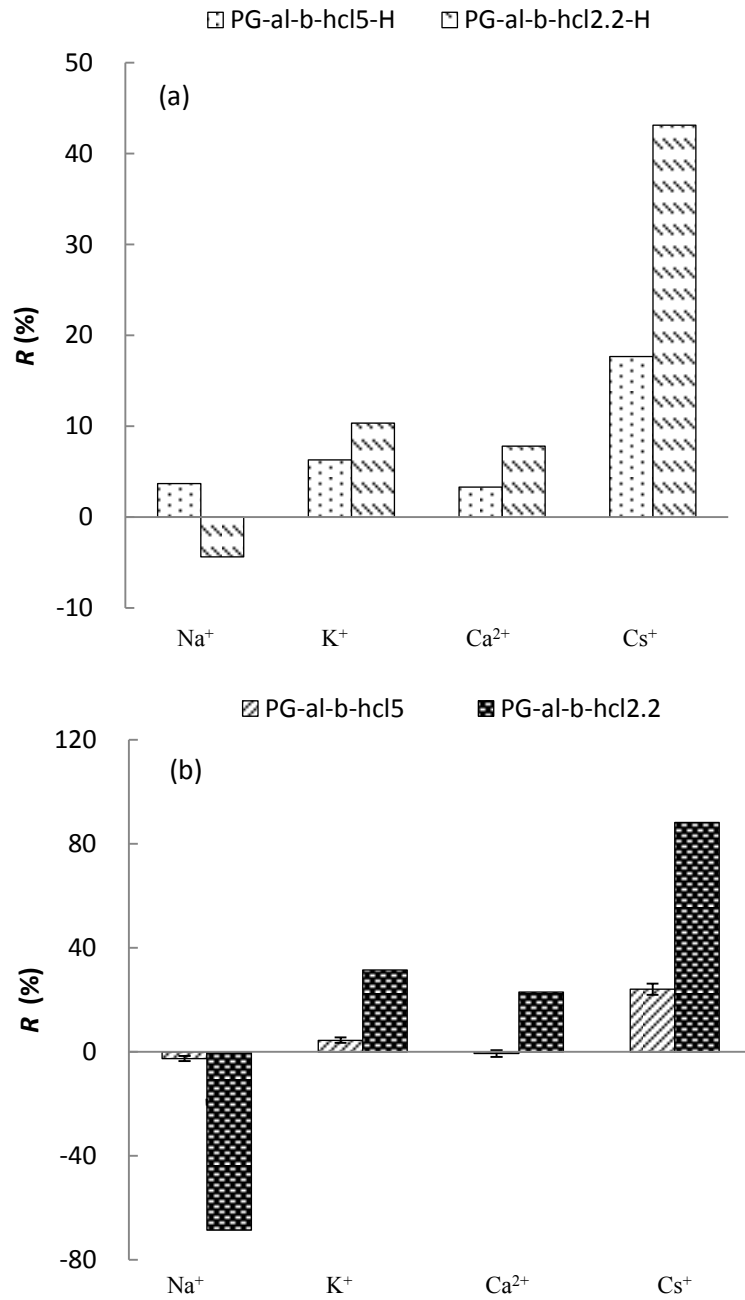


Fig. 4-3-4 Comparison of adsorption rates ( $R$ ) of each ion between borosilicate-type PGs prepared under the different ratio of solution (mL) to PG (g) conditions; (a) for PG-al-b-hcl5-H and PG-al-b-hcl2.2-H and (B) for PG-al-b-hcl5 and PG-al-b-hcl2.2, ion exchange reaction occurred in mixed solutions containing 1 ppm  $\text{Cs}^+$ , 80 ppm  $\text{Na}^+$ , 150 ppm  $\text{K}^+$  and 150 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ .

出が抑制できなかつたため、PG-al-b-hcl2.2-HにおけるNaに対する $R$ は認められなかつた。しかし、 $\text{Cs}^+$ に対する追加処理有無の差である $\Delta R \approx 45\%$ は、Naの寄与だと見なすことができた。

次に5倍液比品との比較をFig. 4-3-3とFig. 4-3-4に示す。Fig. 4-3-3より、単独溶液に対するアルミノホウ珪酸PGの吸着率は液比や追加処理に関係なく、いずれもほぼ100%であった。Fig. 4-3-4(a)、(b)における $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ というイオン選択性は追加処理に拘わらず5倍液比品も2.2倍液比品も同様の傾向を示し、これは前節のB量増強型のPGとも一致した。酸性度がある程度高まると、アルカリ成分の影響が相対的に小さくなり、水和半径に従ったイオン選択性が得られることが確認された。また吸着率としては $\text{Cs}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ のいずれのイオンにおいてもAl及びB量増強型のPG-al-b-hcl2.2やPG-al-b-hcl2.2-HがPG-al-b-hcl5やPG-al-b-hcl5-Hに比べて高くなった。また、Fig. 4-3-3(a)より $\text{Cs}^+$ に対する吸着率の差 $\Delta R \approx 25\%$ をAlとB量増加の効果と見なすことができる。一方Fig. 4-3-3(b)の差はそれに比べると $\Delta R \approx 64\%$ とかなり大きい。これはAlやB量の増加に加えてNaによる塩基効果もあり交換性能が相乗的に高められたためと考えられる。

#### 4-4 AlとBの効果

次にPG-al-b-hcl2.2、PG-b-hcl2.2、PG-al-b-hcl5、PG-b-hcl5中のAlとBの含有率とNa等のアルカリ成分を取り除いたPG-b-hcl5-H、PG-al-b-hcl5-H、PG-b-hcl2.2-H、PG-al-b-hcl5-Hの吸着率(Fig. 4-4-1、Fig. 4-4-2)を用いて、AlとBの影響力を検討した。組成分析の結果は、Table 4-1-1とTable 4-2-1、及びTable 4-3-1のデータより、原材料を100%とした時の酸化物換算の重量パーセント濃度でTable 4-4-1に表した。

いずれのPGにおいても可溶相溶出後の堆積ゲルの重量パーセントは全体の3分の1程度であるが、その中のAl、Bの含有量はごく微量であることが確認された。1 ppm  $\text{Cs}^+$ に対する $R$ はPG-b-hcl5のみ80%程度で、あとのPGではほぼ100%の $R$ が得られた。先に説明したようにこれはB量の差と考えられる。各構成要素の差は混合溶液の結果で明確になった。 $\text{Na}^+$ を除くいずれのイオンに対しても、PG-al-b-hcl2.2-H > PG-b-hcl2.2-H > PG-al-b-hcl5-H > PG-b-hcl5-Hの順で $R$ が減少した。イオンの選択性は $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ であった。PG-al-b-hcl2.2ではAl量がPG-al-b-hcl5から1.54%増加し、B量は0.65%増加した。PG-b-hcl2.2ではPG-b-hcl5に比べてB量が1.87%増加した。このAlとB量のわずかな増加が交換性能を高めたと考えら

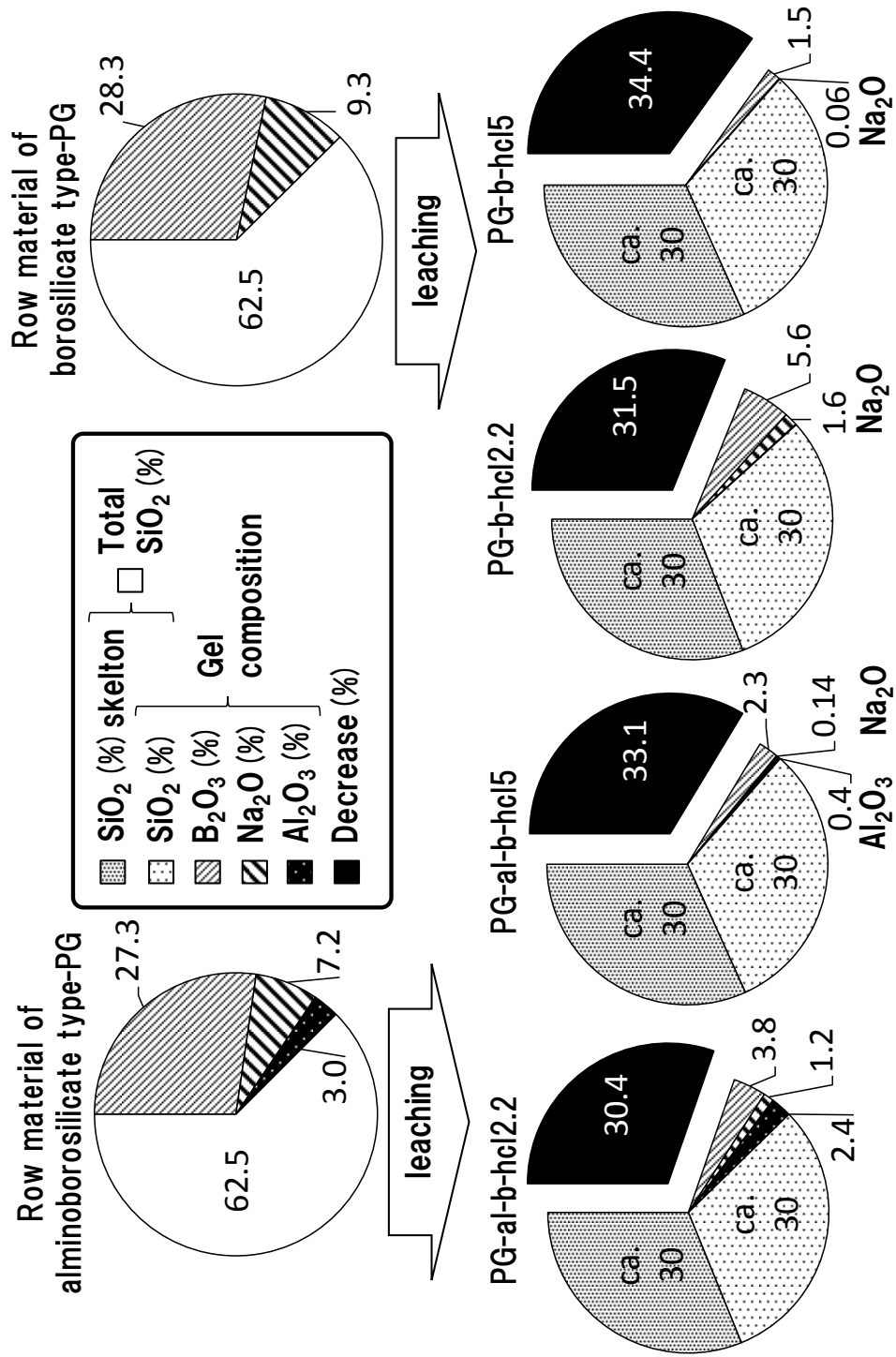


Fig. 4-4-1 Compositions of row materials and products (data is same as Table 4-1-1, Table 4-2-1 and Table 4-3-1).

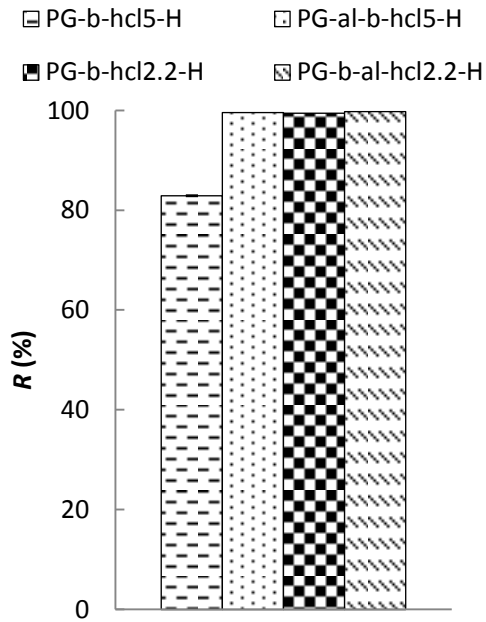


Fig. 4-4-2 Effect of Al and B on the Cs<sup>+</sup> adsorption rates (*R*) among the PGs from which Na was removed, ion exchange reactions occurred in solutions containing 1 ppm Cs<sup>+</sup> (a single element) (N=1).

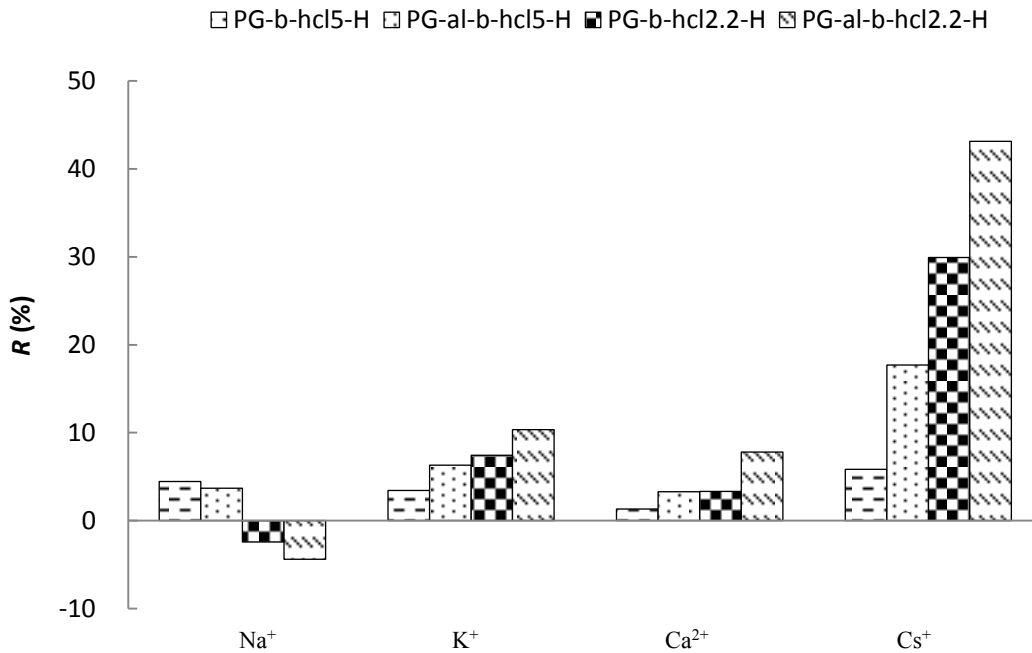


Fig. 4-4-3 Effect of Al and B on the Cs<sup>+</sup> adsorption rates (*R*) among the PGs from which Na was removed, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm Cs<sup>+</sup>, 80 ppm Na<sup>+</sup>, 150 ppm K<sup>+</sup> and 150 ppm Ca<sup>2+</sup>.

れる。Naは逆にPG-b-hcl5-H > PG-al-b-hcl5-H > PG-b-hcl2.2-H > PG-al-b-hcl5-Hとなった。排出率がPG-al-b-hcl5-H > PG-b-hcl2.2-H > PG-al-b-hcl5-H > PG-b-hcl5-Hであったともいえる。特にPG-al-b-hcl5-HとPG-b-hcl2.2-Hにおいて、1 N-HClというイオン交換樹脂の再生に利用されるのに十分な濃度を用いてもSi-ONaが存在するという事は、PG-al-b-hcl2.2やPG-b-hcl2.2は1 N-HCl以上の酸性度を持ち、その強度はPG-al-b-hcl2.2 > PG-b-hcl2.2と考えられる。次に各PGのB含有率に対するCs<sup>+</sup>吸着率 (Fig. 4-4-3) を Fig. 4-4-4 にプロットした。

アルミノホウ珪酸系PGとホウ珪酸PGではCs<sup>+</sup>の吸着率に対して異なる傾向が得られた。もちろんNa溶出を抑制するための追加処理では、同型置換しているシリカマトリクス中のAlやBが加水分解される可能性があるため、そのもののB含有率を用いていないこのプロットはあくまで間接的な情報ではある。しかし4-1節～4.3節における追加処理をしていないPGが示すCs<sup>+</sup>の吸着性能は、第一にゲル堆積大で、第二にAlを含む程大きいという関係がFig. 4-4-3でも示されていることから考えると、Fig. 4-4-1のPGの含有率がある程度維持されていると考えられる。更にもう一つ、この情報が間接的な情報である理由は、先の多孔化処

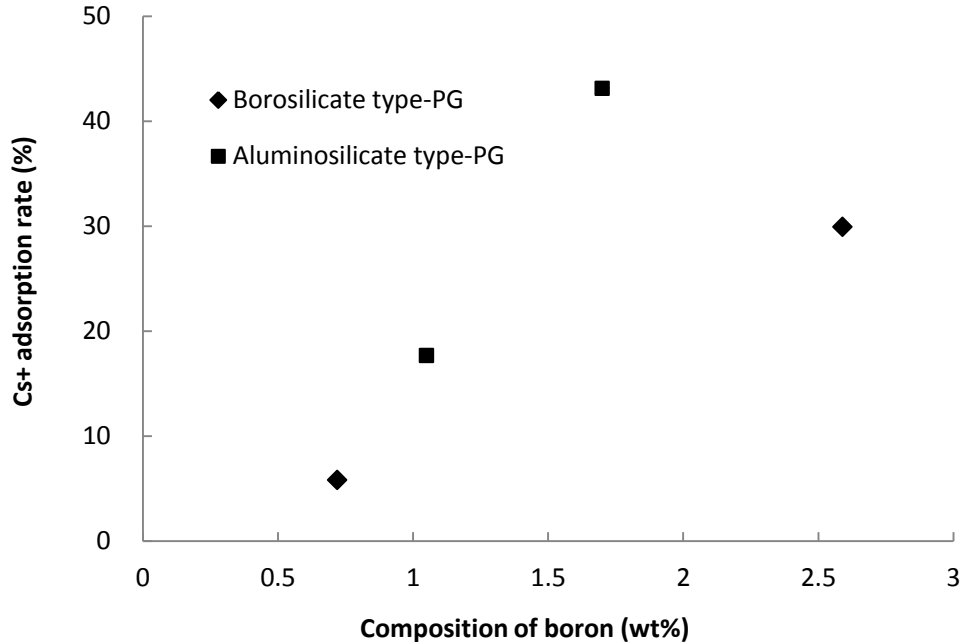


Fig. 4-4-4 Cs<sup>+</sup> adsorption rates in Fig. 4-4-3 as a function of the composition of boron including in PG (PG-b-hcl5, PG-al-b-hcl5, PG-b-hcl2.2 and PG-al-b-hcl2.2).

理も含む酸処理によって加水分解された Al や B が溶出されずに酸化物や塩の形状で孔内に残存する場合、また、B の結合様式が同型置換効果を示す 4 配位のみならず 3 配位も存在する場合等、組成分析の結果がこれらの値を含み、同型置換効果を表す元素量のみを正確に判断できない可能性があるためである。その条件付きの元 Fig. 4-4-4 からは、Cs<sup>+</sup>に対する吸着率は B 含有率だけでは決まらず、Al に大きく影響を受けると推測される。各 PG の Al と B の物質量を比較すると (Table 4-4-1)、ゲル堆積量の少ない PG では、吸着率の大きなアルミノホウ珪酸系 PG の方で、B 単独とトータルの物質量が共に大きいため、Al と B が増加すれば、吸着性能が大きくなるということのみ判断できる。一方、ゲル堆積量が大きな PG では、ホウ珪酸 PG とアルミノホウ珪酸 PG のトータルの物質量が同等にも拘わらず、吸着率はアルミノホウ珪酸系 PG の方が大きい。物質あたりの吸着性能 (Fig. 4-4-4 で示された Cs<sup>+</sup>吸着率) に対する効果は、B が 124%/mol、Al が 330%/mol となり、Al の効果が B よりも高くなった。同型置換種の研究では、経験的に酸性度が Al > B であることが知られている (G. Coudurier and J.C. Védrine, 1986)。PG においても同様の現象が現れたと推測される。しかし Al と B の違いについて、電気陰性度や原子の大きさに帰属させる文献は多いが、現在のところ明確な答えは明らかになっておらず、今後の課題である。

#### 4-5 4 章まとめ

現段階では、Al と B のそれぞれの働きを正確に区別することは難しいが同型置換効果を示す微量元素が多く取り込まれることで、PG の酸性度及び交換性能をコントロールすること

Table 4-4-1 Molar amounts of Al and B contained in the 100 g of products  
(data is obtained from Table 4-1-1, Table 4-2-1, Table 4-3-1 or Fig.4-4-1)

Sample	Al (mol)	B (mol)	Total (mol)
PG-b-hcl5	-	0.07	0.07
PG-b-hcl2.2	-	0.24	0.24
PG-al-b-hcl5	0.01	0.1	0.11
PG-al-b-hcl2.2	0.07	0.16	0.23



ができた。それに付随して Si-ONa 型のシラノール基が多くなることも明らかとなった。交換性能に影響する表面積の寄与は構成元素に比べると小さかった。微量元素の取り込みは多孔化処理に使用する酸液量とサンプル重量比 (液比と呼ぶ) に依存し、ゲル堆積が最も大きく且つアルミノホウ珪酸系 PG である PG-al-b-hcl2.2 では、妨害イオンである  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  及び  $\text{Ca}^{2+}$  を多量に含む混合溶液中からでも  $\text{Cs}^+$  を 90% 近い吸着率で除去できることが確認された。

#### 参考文献

G. Coudurier and J.C. Védrine, *Pure & Appl. Chem.*, Vol.58 (1986) pp. 1389-1396

W. F. Bleam, *Soil and Environmental Chemistry*, 1<sup>st</sup> ed., (Ed. E. J. Cash), Academic Press, Massachusetts, Chap. 4, (2011)

## 5. 実用化に向けて

PGのイオン交換メカニズムと環境中に放出された放射性セシウムの回収に十分な能力は示された。次に実用化に向けたいくつかの特性を明らかにしたい。まずは作製方法の見直しを行う。メカニズムの解明のために用いてきた塩酸での酸処理は、塩酸の揮発性のため安全の面から好ましくない。これを硫酸に変更し、PG表面に残るであろう硫酸根がイオン交換に及ぼす影響を確認する。次にイオン交換物質として基本的かつ重要項目であるC.E.C (cation exchange capacity)を調べる。その上で、Cs<sup>+</sup>だけではなく、福島第一原子力発電所内で問題視されているSr-90の回収が可能かどうかを検討したい。Cs<sup>+</sup>の試験と同様に、Sr<sup>2+</sup>の単独溶液とSr<sup>2+</sup>の妨害イオンとなるMg<sup>2+</sup>やCa<sup>2+</sup>を含む混合溶液を用意する。また、Cs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>が同時に存在するケースや、海水中からのそれらの回収を想定した実験を実施する。一通りバッチ方式での交換性能が明らかになったところで、カラム方式の検討を行う。なぜなら、実用上吸着材は何らかの容器にパッキングされて使用されなければならない。中には、吸着材を汚染水に散布し、高分子凝集剤を用い汚泥状の汚染物質ごと沈殿させて取り除く(あるいはその場で汚泥を堆積・固定化)という方法も採用できないこともないが、放射性物質のため二次汚染を引き起こすリスクも高ければ、コストもかかり現実的ではない。パッキングの形状としては、福島第一原子力発電所に設置されているアルプス(東芝製)に代表されるような吸着塔(カラム)方式、除染現場で出た大量の洗浄水のような、低濃度の放射性物質を含む汚染水を環境に放出する前段にかませるフィルター形状(フレコン状に加工したもの等も含む)のもの、排水溝に置くための土嚢方式などが例としてあげられるが、ここでは最も使用に適切な形状であるカラム方式を採用し、通水の粒径依存性能とCs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>に対する破過曲線を評価する。

### 5-1 ケミカル処理の影響

酸処理によって交換能をコントロールできることを先に述べた。同じ酸としての働きが期待される硫酸や硝酸を使用しなかった理由は、PG表面に残る硫酸根や硝酸根が交換反応に影響しないように、その影響が低い塩酸を用いたためである。しかし塩酸は揮発性のため、硫酸の取扱いの方が容易で安全性が高い。そのため、多孔化処理に対する同様な作用性と硫酸根による交換性能への影響を調べるために、塩酸の代替として硫酸を用いたサンプル作製を行った。

PGの作製条件は以下にまとめた通りである。2.2倍液比と5倍液比のものを作製した。イオン交換反応は前章までと同様の1 ppm Cs<sup>+</sup>単独溶液と1 ppm Cs<sup>+</sup>、80 ppm Na<sup>+</sup>、150 ppm K<sup>+</sup>、150 ppm Ca<sup>2+</sup>を含む混合溶液の2種を用いてNIMSに準拠したバッチ方式で行った。サンプル名は5倍液比作製、2.2倍作製のものに対してそれぞれPG-al-b-hso5、PG-al-b-hso2.2と付与した。

PG-al-b-hso5 & PG-al-b-hso2.2 preparation condition

Row material : Aluminoborosilicate glass
Heat treatment : 580°C 16 h
Particle size : 75 μm ~ 1 mm
Chemical treatment
Ratio of solution (ml) to PG (g) : 5 or 2.2
Chemical : 1N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Treatment time : approximately 3 h
Temperature : > 90°C

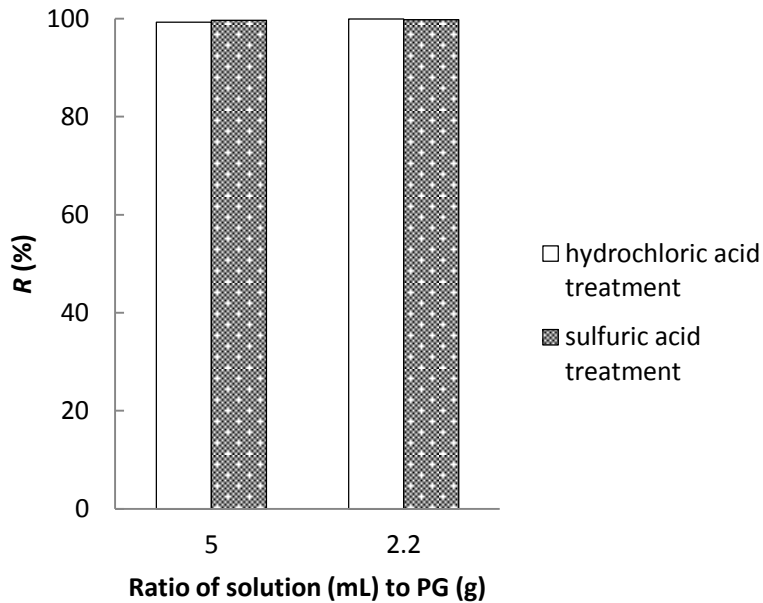


Fig. 5-1-1 Difference of Cs<sup>+</sup> adsorption rates (*R*) between hydrochloric acid and sulfuric acid treatments, ion exchange reaction of aluminoborosilicate-type PGs prepared under the 5 and 2.2 of the ratios conditions occurred in solutions containing 1 ppm Cs<sup>+</sup> (a single element).

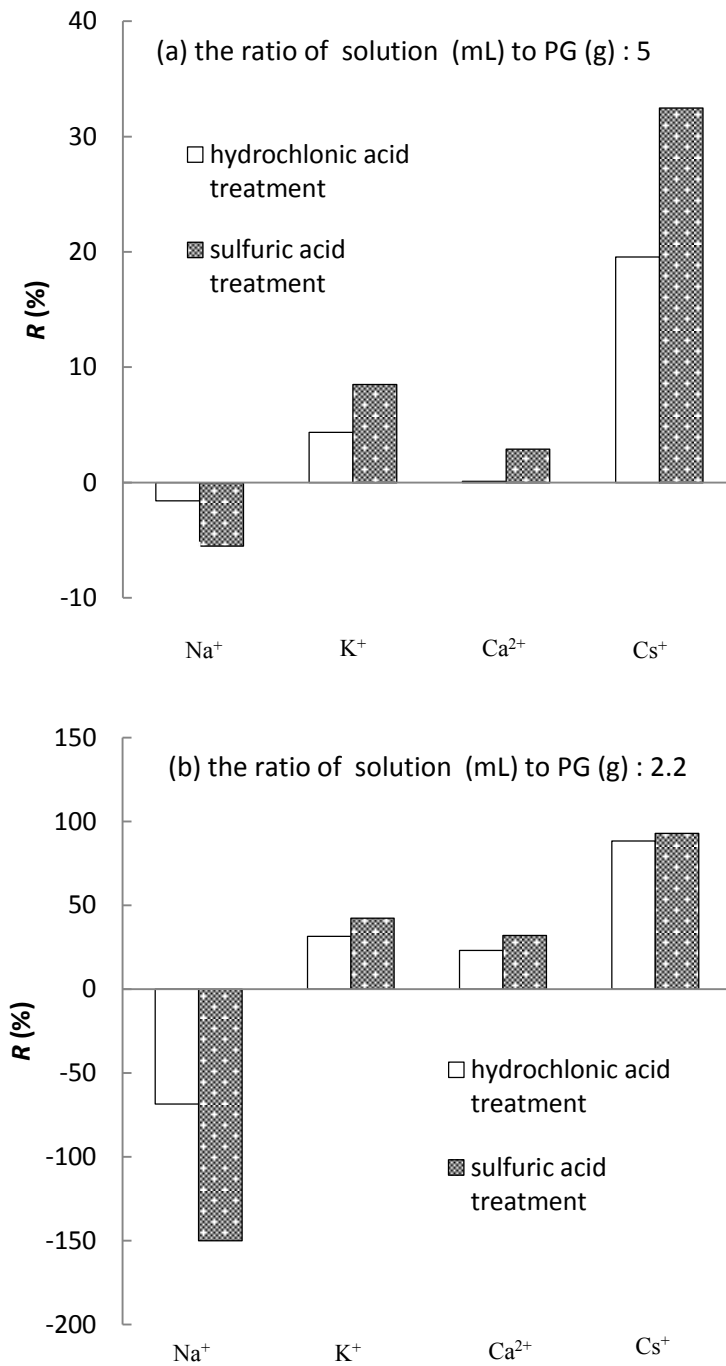


Fig. 5-1-2 Difference of the adsorption rates ( $R$ ) of each ion between hydrochloric acid and sulfuric acid treatments; ion exchange reaction of aluminoborosilicate-type PGs prepared under (a) 5 and (b) 2.2 of the ratios conditions occurred in mixed solutions 1 ppm Cs<sup>+</sup>, 80 ppm Na<sup>+</sup>, 150 ppm K<sup>+</sup> and 150 ppm Ca<sup>2+</sup>.

アルミノホウ珪酸系ガラスを出発原料とした PG は、1 ppm Cs<sup>+</sup>溶液中の Cs<sup>+</sup>に対して、これまでと同様に酸処理の条件による違いは現れず、どの PG においても 100%近い R を示した (Fig. 5-1-1)。混合溶液では、5 倍液比にしる 2.2 倍液比にしる、硫酸で処理した PG は、交換が生じたどのイオンに対しても R が塩酸処理の PG に比べて大きいという結果が得られた。その優先順は、Cs<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> となり、硫酸根がイオン選択性に与える影響はなかった。Na の排出量の結果から、硫酸処理した PG ではより多くの Na がサンプル中に残存しやすいことが分かった (Fig. 5-1-2)。

## 5-2 C.E.C

陽イオン交換性能の評価では C.E.C (Cation Exchange Capacity) という指標が参考にされる。日本語では陽イオン交換容量である。C.E.C は meq/100 g (吸着材 100 g あたりのミリ当量) または cmol<sub>e</sub>/kg (吸着材 1 kg あたりのセンチモルチャージ) の単位で表される。C.E.C にはいくつかの測定方法があるが、最も有名なのはショーレンベルジャー法 (D. S. Ross and Q. Ketterings, 2011) (JIS K1478, 2009) である。酢酸アンモニウムでサンプルの交換基すべてをアンモニウム型に置換し、続けて KCl や NaCl で置換を行い、溶出された NH<sub>4</sub> 量を測定するという方法である。しかしここでは、5 種類の PG の交換容量をナトリウムの置換量で調べることにした。

C.E.C の測定は以下の手順で行った。塩酸処理をした PG-b-hcl5、PG-al-b-hcl5、PG-b-hcl2.2、PG-al-b-hcl2.2 と硫酸処理をした PG-al-b-hso2.2 それぞれの 0.3 g に対し、1 N-NaCl 中に浸漬、10 min 振とう、3000 rpm での 5 min の遠心分離、上澄み液のデカンテーションという一連の操作を 3 回繰り返した。その後、処理液をイオン交換水に替えて同操作を 3 回繰り返し洗浄とした。Na 溶出は 1 N-HCl を用いて Na 置換と同様の手順で行った。溶液中の Na 濃度は ICP-AES で定量した。試験は 1 回ずつ行った。

Table 5-2-1 C.E.C (Cation Exchange Capacity) of PGs

PG	PG-b-hcl5	PG-al-b-hcl5	PG-b-hcl2.2	PG-al-b-hcl2.2	PG-al-b-hso2.2
C.E.C (mmol/g)	0.0066	0.031	0.23	0.34	0.44

交換容量は PG-b-hcl5 < PG-al-b-hcl5 < PG-b-hcl2.2 < PG-al-b-hcl2.2 < PG-al-b-hso2.2 の順に大きくなった (Table 5-2-1)。これは、微量元素の含有率に依存して交換性能が向上した結果と硫酸処理の方が塩酸処理よりも交換性能が高まる結果と合致する。交換容量を交換反応に携われる最大シラノール基数と捉えると、過去の文献 (長澤 et al., 分析化学会第 40 年会要旨集) よりシランカップリング剤を用いて定量した PG 表面のシラノール基密度 (約  $4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) を採用すると、表面積  $370 \text{ m}^2$  で計算すれば、最も大きな C.E.C を持つ PG-al-b-hso2.2 でも全シラノール基数の 30% であった。交換に携われるサイトは限られていることが予想される結果となった。

### 5-3 $\text{Sr}^{2+}$ に対するイオン交換

$\text{Sr}^{2+}$  の回収には同じアルカリ土類金属である  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  の影響を強く受ける。そこで、はじめに  $\text{Sr}^{2+}$  に対する交換性そのものがあるかどうかの確認を  $1 \text{ ppm Sr}^{2+}$  単独溶液を用いて行い、次に  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  を含有する混合溶液中の  $\text{Sr}^{2+}$  の除去を検討することにした。

サンプルは PG-b-hcl5、PG-al-b-hcl5、PG-b-hcl2.2、PG-al-b-hcl2.2 と PG-al-b-hso2.2 の 5 種を用意した。溶液には 2 種のモデル汚染水、 $1 \text{ ppm Sr}^{2+}$  単独溶液と  $1 \text{ ppm Sr}^{2+}$  と  $140 \text{ ppm Mg}^{2+}$ 、 $230 \text{ ppm Ca}^{2+}$  の 3 種の陽イオンの混合溶液を準備した。各イオンの濃度は  $\text{Sr}^{2+}$  に対して 500 倍のモル濃度で含有される。Sr には  $\text{SrCl}_2$ 、Mg には  $\text{MgCl}_2$ 、Ca には  $\text{CaCl}_2$ 、というようにすべて塩化物試薬 (和光純薬社製：特級試薬) で調整した。イオン交換反応は NIMS のバッチ方式を採用し、 $R$  で評価した。

$1 \text{ ppm Sr}^{2+}$  に対する結果は Fig. 5-3-1 の通りである。左から  $\text{Cs}^+$  に対する交換能力が高かったサンプル順に並べたところ、 $\text{Sr}^{2+}$  に対しても  $\text{Cs}^+$  と同様の傾向が得られた。PG-b-hcl5 のみ 80% 強の交換が起こり、その他 PG ではほぼ 100% の交換が確認できた。Fig. 5-3-2 より混合溶液において、5 倍液比で作製された PG ではいずれのイオンに対しても  $R$  は 5% 以下で違いは現れなかった。2.2 倍液比で作製された PG では、最も交換能の大きな PG-al-b-hso2.2 において  $R \approx 40\%$  に達し、いずれの PG に対しても交換の優先順位は  $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  で水和イオンの大きさに依存する結果となった。水和半径は先の Table 4-1-2 や、粒子径が大きくなるほど粘性が大きくなる関係から導かれるストークス半径 (Table 5-3-1) を参考に、その大きさの関係を見積もることができる。

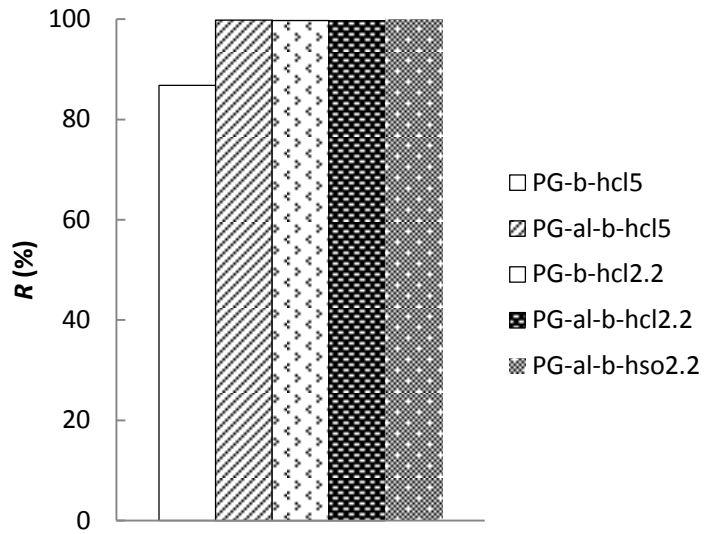


Fig. 5-3-1 Sr<sup>2+</sup> adsorption rates (*R*) for PG-b-hcl5, PG-al-b-hcl5, PG-b-hcl2.2, PG-al-b-hcl2.2 and PG-al-b-hso2.2, ion exchange reactions occurred in solutions containing 1 ppm Sr<sup>2+</sup> (a single element).

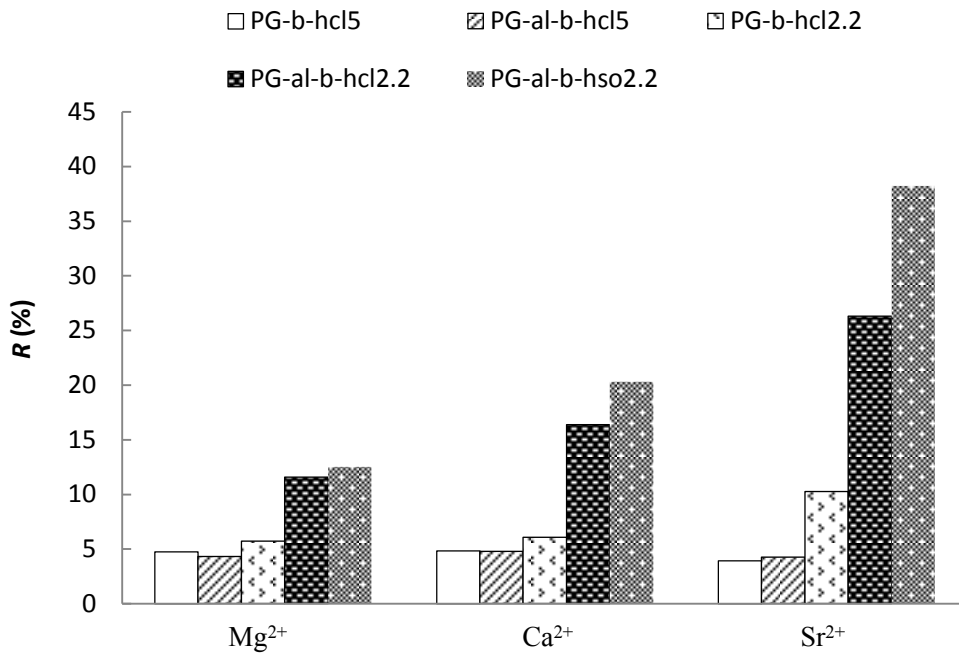


Fig. 5-3-2 Adsorption rate (*R*) of each ion for PG-b-hcl5, PG-al-b-hcl5, PG-b-hcl2.2, PG-al-b-hcl2.2 and PG-al-b-hso2.2, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm Sr<sup>2+</sup>, 140 ppm Mg<sup>2+</sup>, 230 ppm Ca<sup>2+</sup>.

Table 5-3-1 Crystal ionic radii ( $r_e$ ) and Stokes radii ( $r_s$ ) of ions in aqueous solution at 25 °C

ion	$r_e$ /pm	$r_s$ /pm	$r_e/r_s$	ion	$r_e$ /pm	$r_s$ /pm	$r_e/r_s$
Li <sup>+</sup>	73	240	3.3	Be <sup>2+</sup>	41	470	11
Na <sup>+</sup>	116	180	1.6	Mg <sup>2+</sup>	86	350	4.1
K <sup>+</sup>	152	130	0.86	Ca <sup>2+</sup>	114	310	2.7
Rb <sup>+</sup>	166	120	0.72	Sr <sup>2+</sup>	132	310	2.3
Cs <sup>+</sup>	181	120	0.66	Ba <sup>2+</sup>	149	290	1.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	148	130	0.88	La <sup>3+</sup>	130	400	3.1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	347	204	0.59	F <sup>-</sup>	119	170	1.4
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	400	281	0.70	Cl <sup>-</sup>	167	70	0.4
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	452	392	0.87	Br <sup>-</sup>	182	60	0.3
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	494	471	0.95	I <sup>-</sup>	206	60	0.3
(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	529	525	0.99				

大瀧仁志, 化学 one point 26 イオンの水和, 第 4 章, p. 55, 共立出版, 1990 より

#### 5-4 Cs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>の同時存在下における競争反応

原子力発電所内の汚染水は、放射性ストロンチウムが単独ではなく、その他放射性元素と共存している状況が考えられる。特に多量に存在するとされる放射性セシウムとの競争反応が時として必要になることが想定し得る。水和半径からSr<sup>2+</sup>の交換はCs<sup>+</sup>に比べて進みにくいことが推測される。そこで、最も交換性能が高いPG-al-b-hso2.2を用いて、Cs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>がどちらも多量に存在する状況を仮定し、両元素の共存下での交換反応を調べることにした。溶液は、同濃度のCs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>の単独溶液2種とそれらが同濃度ずつ、あるいは同当量ずつ含む混合系溶液2種を用意した。濃度は、PG-al-b-hso2.2のC.E.C = 0.44 mmol/g以上のイオン数を含むように5 mmol/Lを基準に設定した。溶液の詳細はTable 5-4-1の通りである。イオン交換反応はNIMSのバッチ方式に準拠し、 $R$ と吸着量で評価した。

Table 5-4-1 Solutions to examine a competing reaction between Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup>

Solution	Solution containing a single ion		Solution containing two ions			
	A	B	C		D	
Ion	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
Concentration (mol/L)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.0025	0.005



Table 5-4-2 Results for the experiment using solution C and D

	Equilibrium concentration (mol/L)		Exchange amount (mmol <sub>c</sub> )		
	[Cs <sup>+</sup> ]	[Sr <sup>2+</sup> ]	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Total
Solution C	0.0026	0.0040	0.074	0.066	0.14
Solution D	0.0026	0.0018	0.077	0.049	0.13

結果を Table 5-4-2 に示す。A 溶液において Cs<sup>+</sup> に対する R は 72.2%、B 溶液において Sr<sup>2+</sup> に対する R は 36.2% となった。C.E.C から見積もられる 0.13 mmol<sub>c</sub> の交換量よりは小さかったが、Cs<sup>+</sup> が 1 価、Sr<sup>2+</sup> が 2 価であることを考慮すると、どちらも 0.10 mmol<sub>c</sub> の交換が生じており妥当な結果となった。混合系の場合 Cs<sup>+</sup> と Sr<sup>2+</sup> の吸着量から計算される全交換量が、C 液では 0.14 mmol<sub>c</sub>、D 液では 0.13 mmol<sub>c</sub> となり、C.E.C から見積もられる最大交換量となった。価数が違うイオン交換 X<sup>2+</sup> ↔ Y<sup>+</sup> で、イオンの選択性が Y<sup>+</sup> > X<sup>2+</sup> の場合、選択定数の Eq. 5-4-1 から  $\tilde{E}_{Y^+}^2/[Y^+]^2 > \tilde{E}_{X^{2+}}/[X^{2+}]$  が成り立つ。X<sup>2+</sup> = Sr<sup>2+</sup>、Y<sup>+</sup> = Cs<sup>+</sup> とすると、C 溶液に対しては、 $\tilde{E}_{Y^+}^2/[Y^+]^2 : \tilde{E}_{X^{2+}}/[X^{2+}] = 354:1$ 、D 溶液では  $\tilde{E}_{Y^+}^2/[Y^+]^2 : \tilde{E}_{X^{2+}}/[X^{2+}] = 259:1$  が得られ、Cs<sup>+</sup> に対する選択性が高いことが示された。また、Sr<sup>2+</sup> の交換にとって Cs<sup>+</sup> が妨害イオンとして多量に存在する場合でも Sr<sup>2+</sup> の交換が生じることが確認された。

$$K_{GT}^c = \frac{[A^{2+}] \cdot \tilde{E}_{B^+}^2}{\tilde{E}_{A^{2+}} \cdot [B^+]^2} > 1 \quad (\text{Eq. 5-4-1})$$

### 5-5 高マトリクス溶液からの放射性元素の回収の検討

原発事故における冷却水確保のため投入された大量の海水が原因で、問題の放射性元素は多量の海水成分と共存している。しかもその存在量はけた違いに大きい。高マトリクス溶液から、目的とする放射性物質を回収するためには、吸着材がそのイオンに対する高い選択性を持つか、大きな吸着容量 (交換容量) を持つかのどちらかである。PG のイオン交換機能は被交換元素の水和半径に依存するが、交換体側に構造的、又は化学的な選択性は持たない。そのため、交換容量が海水のような高塩濃度の妨害に耐えうるかがカギとなる。そこで、最も交換性能が高い PG-al-b-hso2.2 が高マトリクス溶液中から Cs<sup>+</sup> や Sr<sup>2+</sup> を回収可能かどうかの検討を行った。

### 5-5-1 海水中の Cs<sup>+</sup>交換試験

海水に含有されるイオンとその比率は Table 5-5-1-1 の通りである。成分中、吸着性能に最も影響のあると考えられる主な陽イオンの Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>と目的の吸着質である Cs<sup>+</sup>をすべて塩化物試薬で濃度調整し、人工海水とした。Cs<sup>+</sup>濃度は他の試験との整合性を得るために、1 ppm で試験を行った。Na<sup>+</sup>・Mg<sup>2+</sup>・Ca<sup>2+</sup>・K<sup>+</sup>の濃度はそれぞれ 1.06wt%、0.13wt%、0.04wt%、0.38wt%である。吸着材は PG-al-b-hso2.2 を用いて、試験回数 2 回で NIMS のバッチ方式に準拠したイオン交換試験を実施した。つまり PG 量 0.3 g、溶液量 30 mL の固液比 100 で、25±2°C の環境下にて 24 h の交換反応を行った。試験後の ICP-MS による溶液中の Cs<sup>+</sup>濃度の分析では、マトリクス濃度が高いため、10 倍希釈した溶液に対し、インジウム (In) による内標準補正ありの絶対検量線法を採用した。結果は R で評価した。

Table 5-5-1-1 Seawater Composition

Chemical species	Percent (wt%)
Na <sup>+</sup>	1.0556
Mg <sup>2+</sup>	0.1272
Ca <sup>2+</sup>	0.0400
K <sup>+</sup>	0.0380
Sr <sup>2+</sup>	0.0008
Cl <sup>-</sup>	1.8980
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.2649
Br <sup>-</sup>	0.0065
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0140
F <sup>-</sup>	0.0001
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	0.0026

Cs<sup>+</sup>に対する  $R$  は平均  $55.6 \pm 0.74\%$  ( $n=2$ ) となった。Na<sup>+</sup>の濃度はCs<sup>+</sup>濃度の約61万倍、今回用いた陽イオンの総濃度は約71万倍と圧倒的に他のイオンが多い溶液中からでも除去できた理由として、Cs<sup>+</sup>はイオン交換の選択性が最も高い陽イオンの1つであること、またシラノール基のNa<sup>+</sup> (又はH<sup>+</sup>) とCs<sup>+</sup>の交換は同価数同士の交換のため、マトリクス濃度が高い条件でもイオン強度の影響を受けにくかったことが考えられる。

### 5-5-2 高マトリクス溶液からのSr<sup>2+</sup>交換試験

福島第一原子力発電所内の実際の汚染水の放射能レベルや塩素イオン濃度が公表されている。放射能レベルから含有されるSr<sup>2+</sup>濃度を、塩素イオン濃度から塩濃度を見積もり、高マトリクス中のSr<sup>2+</sup>の除去が可能かどうかの検討を行った。

H4 エリアタンク漏えい水の情報より想定されるCs<sup>+</sup>濃度、Sr<sup>2+</sup>濃度と塩素濃度公表値をTable 5-5-2-1に示す。Cs<sup>+</sup>濃度は、Cs-134とCs-137を合わせて $2.35 \times 10^{-13}$  mol/cm<sup>3</sup>、Sr<sup>2+</sup>は $1.74 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>3</sup>なので、これを非放射性のCs<sup>+</sup> (分子量132.9) とSr<sup>2+</sup> (分子量87.62) に置き換えた場合の各濃度は、それぞれ31.2 pptと15.3 ppbとなる。しかしSr<sup>2+</sup>は海水中に元々含有されているイオンで、その濃度は8 ppm程度である。実用上海水中からの非放射性Sr<sup>2+</sup>の吸着と事故由来の放射性Sr<sup>2+</sup>は区別なくイオン交換反応に関わるため、Sr<sup>2+</sup>の濃度は8 ppm $\pm\alpha$ を十分に包括できる10 ppmを設定することにした。Cs<sup>+</sup>濃度はSr<sup>2+</sup>濃度と比べて1/1000程度と濃度が大きく異なるため、今回はSr<sup>2+</sup>のみを測定対象物として考慮することにした。また、塩素がすべてナトリウム塩だと仮定すると、NaCl濃度は8570 ppmとなり、これは海水中のNaCl濃度の約1/3の濃度にあたる。そのため、汚染水のマトリクスは海水成分が約1/3の濃度で混在している溶液とみなし、主な陽イオン4種の濃度は海水の1/3程度を設定した。Na<sup>+</sup>・Mg<sup>2+</sup>・Ca<sup>2+</sup>・K<sup>+</sup>・Cs<sup>+</sup>・Sr<sup>2+</sup>の濃度はすべて塩化物試薬を用いて表5-5-2-2のような組成で調整した。イオン交換はPG-al-b-hso2.2を用いて、人工海水中のCs<sup>+</sup>の交換試験と同様の方法で試験を2回行い、 $R$ で評価した。分析は試験後の溶液を20倍希釈したものを絶対検量線法で求めた。内標準は使用しなかった。

Na<sup>+</sup>やMg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>が海水濃度の1/3程度の濃度で共存している汚染水中のSr<sup>2+</sup>に対して、吸着率平均 $8.3 \pm 1.0\%$ が確認された。水和半径(ストークス半径)(Fig. 5-3-1)より推測されるイオン交換における選択性は、 $K^+ > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ となっており、Sr<sup>2+</sup>は何よりも優先して交換されるイオンではないため、大量の妨害イオン存在下ではSr<sup>2+</sup>交換性能が著し

Table 5-5-2-1 Water leak at the tank in H4 area in Fukushima Daiichi Nuclear Power Station  
(TEPCO online, Contaminated Water Leakage from the Tank in the H4 Area)

Contaminated water leakage from the H4 area tank (sampling performed at 4:00 PM on August 19, 2013)				
Chemical species	Cs-134	Cs-137	Sr-90	Chloride
Radioactive concentration (Bq/ cm <sup>3</sup> )	4.60E+01	1.00E+02	8.00E+04	
Molar concentration (mol/ cm <sup>3</sup> )	7.17E-15	2.28E-13	1.74E-10	
Mass concentration	0.96 (ppt)	31.2 (ppt)	15.7 (ppb)	5200 (ppm)

Table 5-5-2-2 Artificial wastewater composition

Element	Concentration (ppm)
Na	3519
Mg	420
Ca	131
K	130
Sr	10
Cs	10 (ppb)

く阻害され、且つ、1価-2価の異価同士の交換のためイオン強度(マトリクス濃度)の影響を受けた可能性も考えられる。

#### 5-6 カラム方式における通液速度の粒径依存性

工業的な水処理において、大量の汚染水をいかに迅速に処理できるかということがまず優先される課題である。イオン交換反応自体の速度はミリ秒とされているので、問題ではない。

PG 周辺への交換対象イオンの到達と、PG 内でのイオンの拡散のどちらかが律速段階となる。多くの場合、PG 周辺のイオン濃度は攪拌によって解消されるので、反応は拡散律速であることが多い。拡散は温度によって促進される。また、中心部までの到達距離を短くするために、粒径を小さくすることでも拡散時間を短くすることが可能である。カラム方式では、周囲のイオンは攪拌ではなく、自重又はポンプによって絶えず新しいイオンが PG 周辺に供給されることになる。この際、PG 内部に入り込めず下方へ移動した交換対象イオンが、そのまま他の PG と出会うことなく、漏出してしまふような通液速度は問題になる。通液速度は速いほど効率のよい処理となるが、一方速すぎると漏出の問題が生じるため、つり合いのとれた条件出しが必要である。また、通液速度を決めるのは PG の粒径であるが、粒径を増加させると、中心部までの拡散距離が長くなるため、すべての表面積を効率よく利用できなくなる可能性がある。実用上生じるかもしれないこれらの問題に対して、まずは粒径違いの PG の通液速度への影響を調べた。

粒径違いの PG のサンプル調整を Table 5-6-1 にまとめた。1 mm 以下の粒径に対しては、3 h の多孔化処理で十分だが、1 mm ~ 2 mm では不足する可能性があるため、4.5 h の処理を採用した。バッチ方式でのイオン交換試験の結果、性能に大きな差がないことが確認されたものを本試験で用いた。粒径範囲は、75  $\mu\text{m}$  ~ 250  $\mu\text{m}$ 、250  $\mu\text{m}$  ~ 500  $\mu\text{m}$ 、500  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm、1 mm ~ 2 mm の 4 種類を用いた。それぞれの粒径範囲の PG 10.0 g を内径 20 mm のクロマトカラムに充填し、充填上端から上方 15 cm - 20 cm 間を純水が通液するのに要する時間をストッ

Table 5-6-1 Sample preparation condition

Row material : Aluminoborosilicate glass
Heat treatment : 580°C 16 h
Particle size : 75 ~ 250 $\mu\text{m}$ , 250 ~ 500 $\mu\text{m}$ , 500 $\mu\text{m}$ ~ 1 mm, 1 ~ 2 mm
Chemical treatment
Ratio of solution (ml) to PG (g) : 2.2
Chemical : 1N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Treatment time : 3 h [75 ~ 250 $\mu\text{m}$ , 250 ~ 500 $\mu\text{m}$ , 500 $\mu\text{m}$ ~ 1 mm] 4.5 h [1 ~ 2 mm]
Temperature : > 90°C

ブウォッチで測定した。測定は1回のPG充填につき5回行った。また、それぞれの粒径範囲のPGに対し、同様の試験を3回(75  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm に対しては2回)行った。評価は、粒径のメジアン値に対する空カラムの通液時間を差し引いた通液時間の平均値のプロットから粒径と通液時間の相関関係を調べた。それぞれの粒径範囲に対する通液試験結果を Table 5-6-2 ~ Table 5-6-5 に示した。更に Table 5-6-2 ~ Table 5-6-5 の結果を Fig.5-6-1 にまとめた。また、この横軸を粒径メジアン値に、縦軸に  $n=3$  の平均値をとると、Fig. 5-6-2 のような相関図が得られた。粒径と通液時間にはべき関数の相関があり、粒径が大きいくほど、通液時間が短くなることが確認された。相関図よりメジアン値が 750  $\mu\text{m}$  以下で急激に通液速度が遅くなることも確認された。75  $\mu\text{m}$  ~ 250  $\mu\text{m}$  間の PG では、相関図から予想される 47 s よりもはるかに長い通液時間を要し、しかも値が不安定なため、カラムの焼結フィルターの目詰まりか、充填が不十分で、通液の度に徐々に充填具合が密になった為と考えられる。

## 5-7 破過試験

これまでのバッチ方式の試験では平衡反応を利用するため、たとえ高濃度の溶液を繰り返し用いても、厳密には PG の真の最大吸着量を見積もることが困難である。実使用上はカラム方式における製品寿命が最も参考になる。また、通液後の放射性元素の漏出程度、汚染水の除去速度も重要項目である。先の C.E.C がカラム方式でも成り立つかどうかの確認も含め、 $\text{Cs}^+$  と  $\text{Sr}^{2+}$  に対する破過曲線を評価することにした。合わせて、最大交換させた充填材に水による通液を行い、回収の対象とする元素の流出が生じないかどうかの確認も行った。また、粒径違いの PG を充填材に用いて通液速度を速めた場合の破過曲線を求め、適切なカラム設計の必要性を確認することにした。

$\text{Cs}^+$  の破過試験は粒径 75  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm の PG-al-b-hso2.2 を用いて 2 回、粒径 1 mm ~ 2 mm の PG-al-b-hso2.2 を用いて 1 回行った。 $\text{Sr}^{2+}$  の破過試験は粒径 75  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm の PG-al-b-hso2.2 を用いて 2 回行った。 $\text{Cs}^+$  1 回目の試験では 10 ppm  $\text{Cs}^+$  溶液をまず 10 L 通液させてみて漏出がなかったために、継続して 100 ppm  $\text{Cs}^+$  溶液を 9 L 通液させた。2 回目の試験では、100 ppm  $\text{Cs}^+$  溶液を 10 L 通液させた。粒径 1 mm ~ 2 mm での試験では、100 ppm  $\text{Cs}^+$  溶液を 13 L 通液させ粒径の影響を調べた。 $\text{Sr}^{2+}$  1 回目の試験では、100 ppm  $\text{Sr}^{2+}$  溶液を 5 L 通液させ、2 回目では 33 ppm  $\text{Sr}^{2+}$  を 30 L 通液させた。 $\text{Sr}^{2+}$  破過試験の 2 回目のみ 20 g の PG を、それ以外の試験では 10 g の PG を  $\phi 20$  mm のクロマトカラムに充填し通液させた。それぞれの試験に対して

Table 5-6-2 The time required for passing water in the column system filled with the PG classified between 75  $\mu\text{m}$  to 250  $\mu\text{m}$

Experimental No.		1	2	
Height of packed PG (cm)		4.0	4.0	
The time required for water passing in the empty column (s)				
The time required for water passing in the PG column (s)	Repeating order	1	171	87.3
		2	412.5	209.3
		3	863.3	115.8
		4	1431.7	1120.7
		5	2053	1791.5
	Ave.		986.3	664.92

Table 5-6-3 The time required for water passing in the column system filled with the PG classified between 250  $\mu\text{m}$  to 500  $\mu\text{m}$

Experimental No.		1	2	3	
Height of packed PG (cm)		3.6	3.6	3.6	
The time required for water passing in the empty column (s)		8	8	8	
The time required for water passing in the PG column (s)	Repeating order	1	20.2	19.3	17.8
		2	20.7	19.4	19
		3	20.9	19.9	19.4
		4	21	20.4	19.8
		5	20.8	20.2	20
	Ave.		20.72	19.84	19.2
Difference of time required between of PG and empty column (the average value employed as PG time)		12.72	11.84	11.2	

Table 5-6-4 The time required for water passing in the column system filled with the PG classified between 500  $\mu\text{m}$  to 1 mm

Experimental No.		1	2	3	
Height of packed PG (cm)		3.5	3.5	3.5	
The time required for water passing in the empty column (s)		8	8	16.7	
The time required for water passing in the PG column (s)	Repeating order	1	9.5	10.8	17.9
		2	9.4	11.7	19.1
		3	9.4	12.1	19.6
		4	9.7	12.7	19.8
		5	9.6	13.3	20.1
	Ave.	9.52	12.12	19.3	
Difference of time required between of PG and empty column (the average value employed as PG time)		1.52	4.12	2.6	

Table 5-6-5 The time required for water passing in the column system filled with the PG classified between 1 mm to 2 mm

Experimental No.		1	2	3	
Height of packed PG (cm)		3.4	3.4	3.4	
The time required for water passing in the empty column (s)		9.6	9.5	12.7	
The time required for water passing in the PG column (s)	Repeating order	1	10.7	11.3	12.9
		2	10.5	11	13.2
		3	10.6	10.6	13.2
		4	10.2	10.6	13
		5	10.3	10.2	12.9
	Ave.	10.46	10.74	13.04	
Difference of time required between of PG and empty column (the average value employed as PG time)		0.86	1.24	0.34	



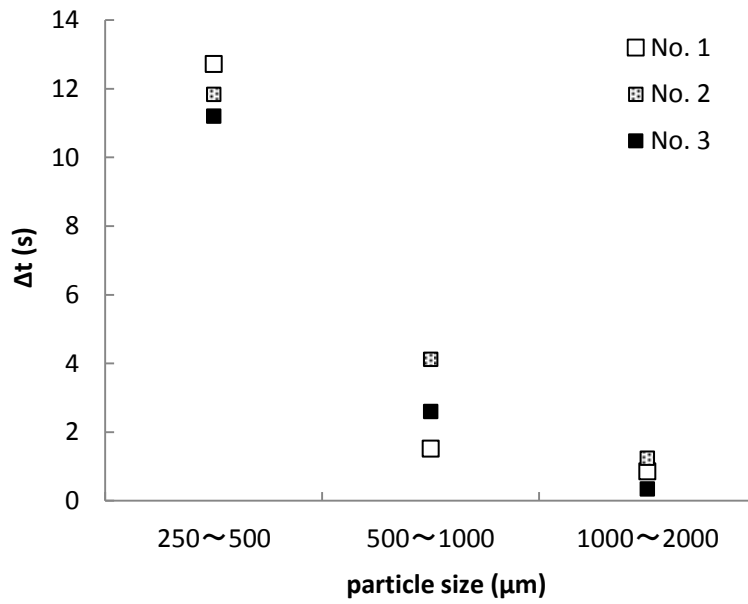


Fig. 5-6-1 Relation between particle size and the difference of time ( $\Delta t$ ) required between PG and empty column for water passing (the average value employed as PG time)

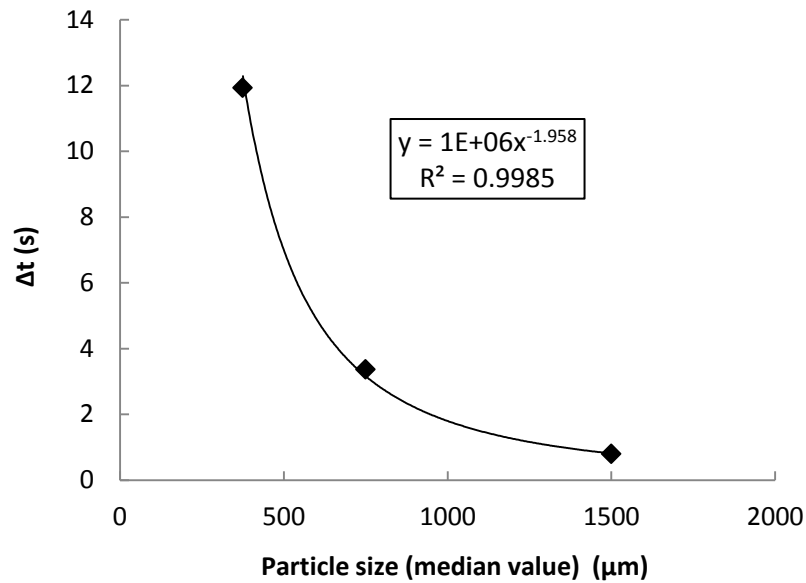


Fig. 5-6-2 Relation between particle size (median value) and the difference of time ( $\Delta t$ ) required between PG and empty column for water passing (the average value employed as PG time)

充填材の高さと通液速度を記録した。通液速度は 50 mL の溶液が通過するのに要した時間から算出した。フィルターの詰まり等のトラブルは充填材上端から上方 15 - 20 cm 間の溶液の通液時間をモニターしながら回避した。試験は 23±5°C の環境下で行った。破過試験の結果は Cs<sup>+</sup>又は Sr<sup>2+</sup>の通液積算量に対する漏出濃度をプロットし、漏出開始点や破過終点、その曲線の形状で評価した。漏出濃度は ICP-MS で分析した。また Cs<sup>+</sup>によって破過に至った PG に対して MilliQ を通液させた際の溶出を確認した。

それぞれの破過試験での PG 充填高さや平均通液速度を Table 5-7-1 に示す。充填高さは充填量に対してほぼ比例するが、通液速度はばらつきが大きくなった。また、充填材上端から上方 15 - 20 cm 間の通液時間を目詰まりの指標としてモニターしたところ、つまりは生じず試験を通じてほぼ一定の時間内に溶液が通過したが、それぞれの試験での時間は異なった。これらは、75 μm ~ 1 mm という粒径の分布が大きく、通液抵抗が PG 10.0 g に含まれる細粒分の割合に大きく依存するためだと考えられる。Cs<sup>+</sup>破過試験 1 回目の結果を Fig. 5-7-1 に、2 回目の結果を Fig. 5-7-2 に示す。Cs<sup>+</sup>破過曲線 (1 回目) において、漏出は 0.5 g から始まり、0.7g でほぼ完全な破過に至った。これを PG 1 kg を内径 200 mm のカラムに充填し 1% の Cs<sup>+</sup> 溶液を通液させた場合に換算すると、破過点は 50 g/kg (PG 単位質量あたりの Cs<sup>+</sup>最大吸着量) となる。また、再現性確認のため、Cs<sup>+</sup>破過曲線 (2 回目) を調べたところ、漏出は 0.5 g から始まり、0.9 g で完全な破過に至った。0.5 g 付近でチャネリングが生じ一点漏出が生じたが、その後チャネリングが解消し破過曲線が得られた。ただ流速が速かったために、完全に Fig. 5-7-1 と一致はせず (Fig. 5-7-3)、破過終点が後ろにほんのわずかずれることが確認された。開始点は積算量 0.5 g 以前のデータにチャネリングが生じていた可能性が高く、明確に前方へずれたとは言いきれないが、試験を通じての流速が特に初期に速かったことから、若干 0.5 g より手前に開始点が存在している可能性がある。しかし全体的な傾向は 2 回の試験とも同様

Table 5-7-1 Height of packed PG-al-b-hso2.2 and flow rate (mL/min)

Particle size	75 μm ~ 1 mm				1 ~ 2 mm
	Cs <sup>+</sup>		Sr <sup>2+</sup>		Cs <sup>+</sup>
Experimental No.	1	2	1	2	1
Height of packed PG (cm)	32	32	32	63	34
Flow rate (mL/min)	6.7	11.6	8.3	15.6	50.0

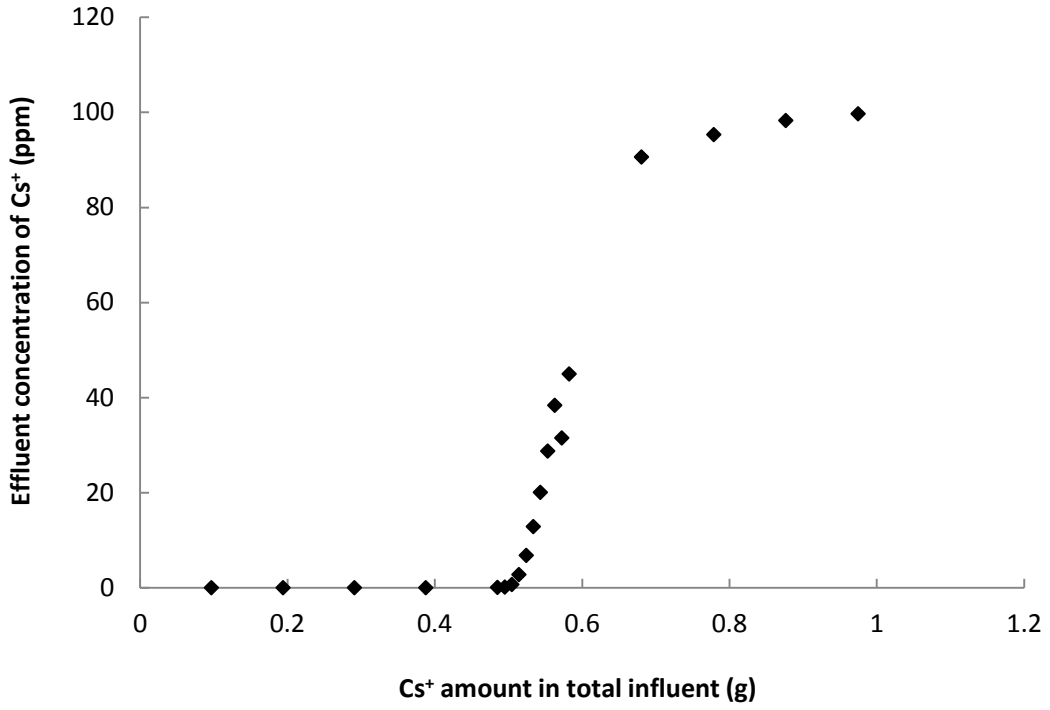


Fig. 5-7-1 Breakthrough curve for Cs<sup>+</sup> (1); number in parenthesis expresses the experimental No.

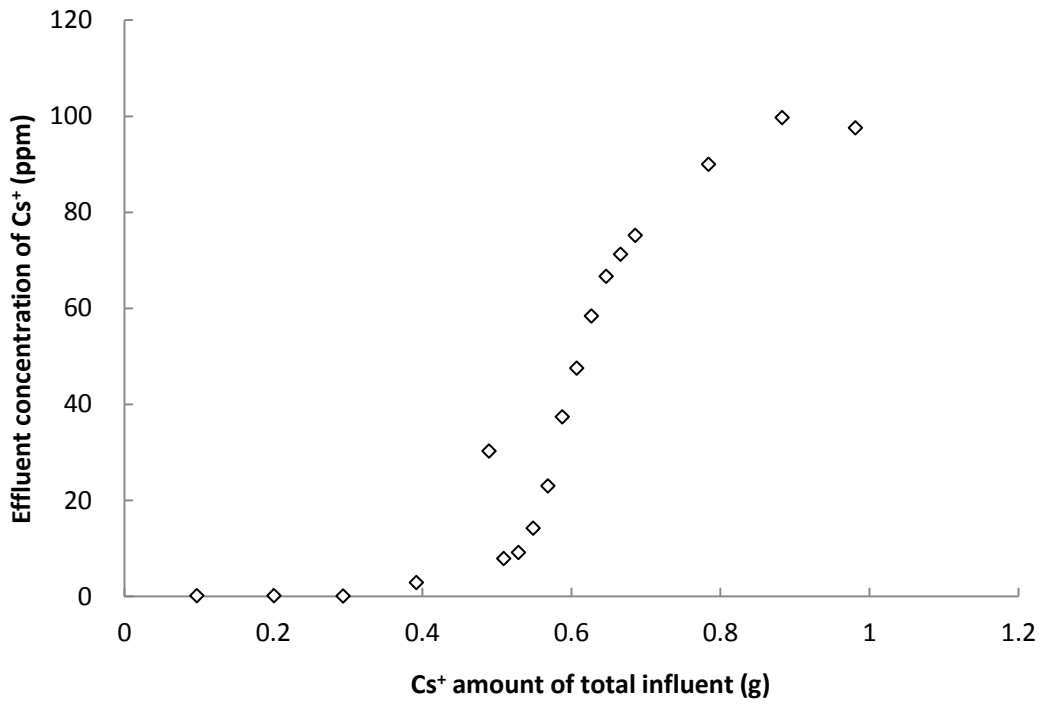


Fig. 5-7-2 Breakthrough curve for Cs<sup>+</sup> (2); number in parenthesis expresses the experimental No.

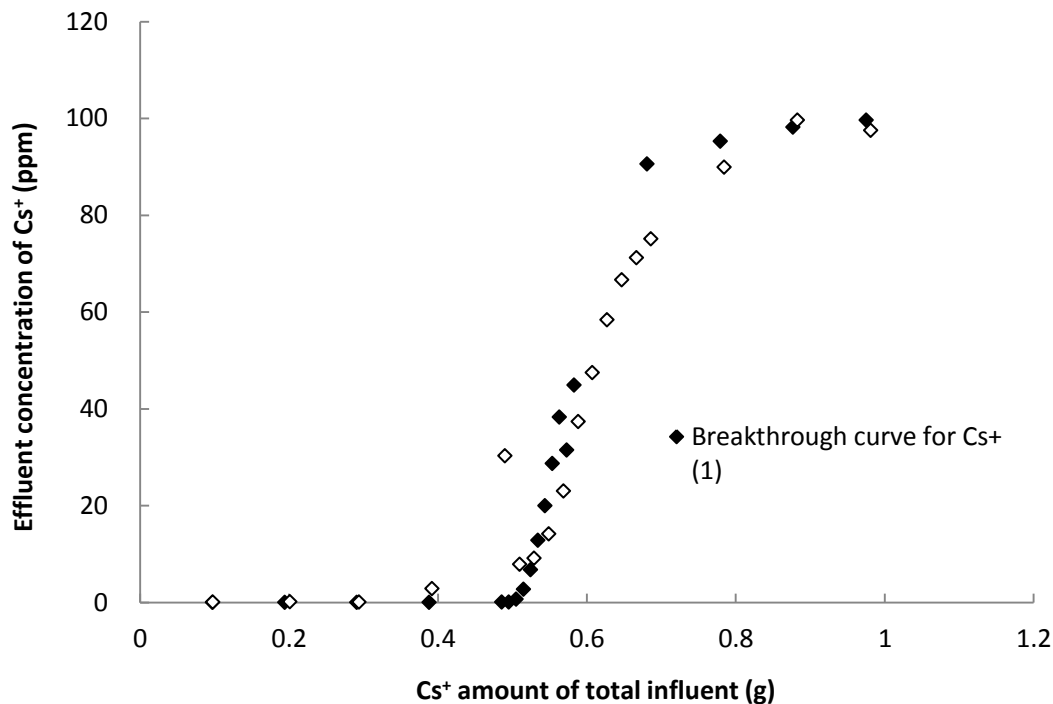


Fig. 5-7-3 Breakthrough curve for Cs<sup>+</sup> comparing (1) and (2)

で再現性を確認できたため、Cs<sup>+</sup>破過点は 50 g/kg であると結論づけることができた。破過曲線は通液速度や溶液の濃度によってその形状が急峻に立ち上がるか、緩慢に立ち上がるか変化する。そのため、破過が 50%に達したところを最大吸着量 (60 g/kg) とするならば、これは C.E.C 0.44 mmol/g から見積もられる吸着量であるため、Na 置換量で評価する C.E.C の求め方も妥当であることが同時に確認できた。

Sr<sup>2+</sup>破過試験 1 回目 (Fig. 5-7-4) の結果は、緩やかな立ち上がりとだんだんと破過終点に近づくカーブが得られた。漏出は 0.05 g から始まり、0.3 g で完全な破過に至った。単位質量あたりの吸着量に換算すると、5 g/kg は吸着可能という結果になるが、これは、Cs<sup>+</sup>破過点 50 g/kg から予想される Sr<sup>2+</sup>破過点 16.5 g/kg を大きく下回った。100 ppm Sr<sup>2+</sup>溶液は、75 μm ~ 1 mm 粒径 PG 10 g の充填に対して溶液の濃度が高すぎて実験系が不適切だったために、真の破過点より手前で漏出が生じたものと考えられる。そのため、2 回目の試験では、漏出が生じなかった Cs<sup>+</sup>の実験系と条件を揃えるために、PG とイオンの出会い率と 1 価と 2 価の電荷数の違いを考慮して、 $(87.62/132.9) \times (1/2) \div 1/3$  の濃度、つまり 33 ppm Sr<sup>2+</sup>を用意した。更に、10 g ではなく 20 g の PG に通液させることとし、溶液量は 6 倍量の 30 L を用意した。2 回目

の  $\text{Sr}^{2+}$  破過試験 (Fig. 5-7-5) は、急峻な立ち上がりと破過終点の明瞭なプロットとなった。漏出は 0.32g から始まり、0.55 g で完全な破過に至った。漏出開始点での吸着量は 16 g/kg、また破過が 1/2 となる点での吸着量は 22.5 g/kg となり、 $\text{Cs}^+$  破過点と最大吸着量に相違ない結果が得られた。よって、PG はイオン種に対する特異性は持たず、単純にイオン交換サイト数の総数で吸着量が決定されることが明らかとなった。Na 置換量から求められた C.E.C との関係も成り立っている。この 2 つの結果の重ね合わせを Fig. 5-7-6 に示す。ただし、1 回目と 2 回目ではデータの取得条件が異なるため、それぞれのデータの横軸を PG 10 g の  $\text{Sr}^{2+}$  積算量、縦軸は漏出濃度 (C) を原液濃度 ( $C_0$ ) (1 回目は 100 ppm、2 回目は 33 ppm) に対する比で規格化してプロットを行った。流速は 1 回目の方が遅いにも拘わらず、破過曲線のカーブが緩やかで漏出が生じていることから、やはり先に論じたように、充填条件に対して溶液の濃度が高すぎたことが原因だと考えられる。このように充填条件を適切に選ばなければ、効果的な汚染水浄化が行えないことが明らかとなった。

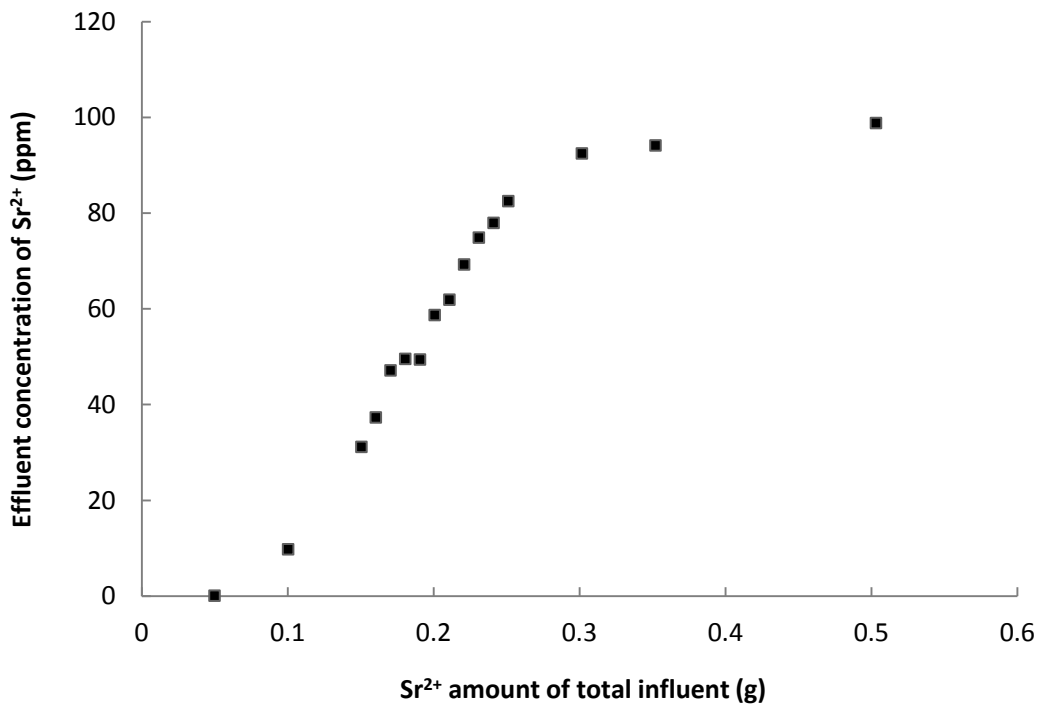


Fig. 5-7-4 Breakthrough curve for  $\text{Sr}^{2+}$  (1); number in parenthesis expresses the experimental No.

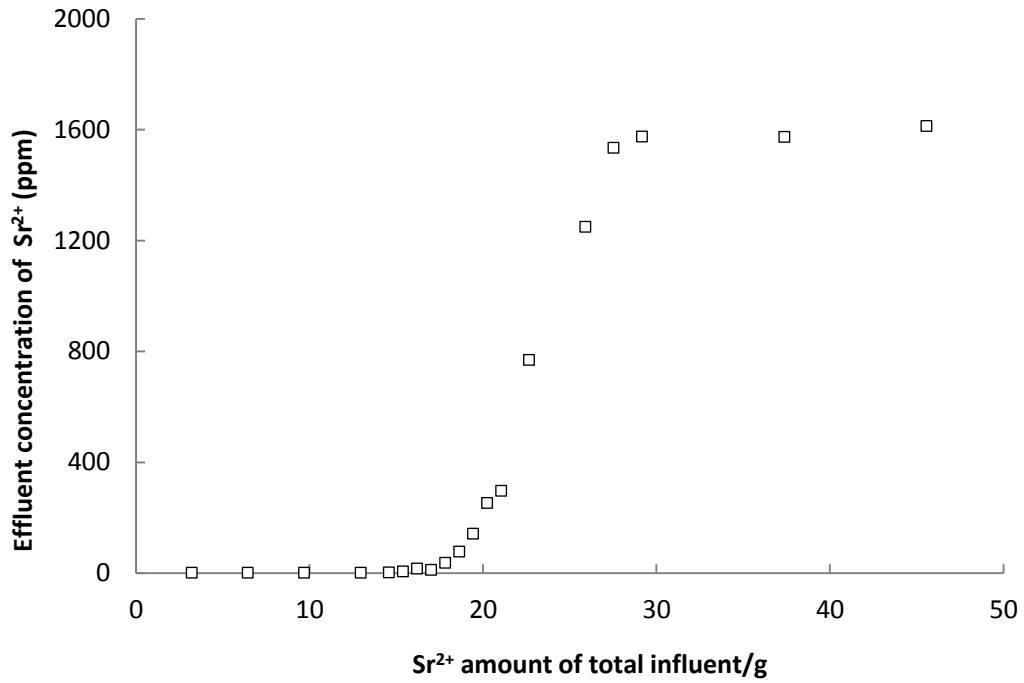


Fig. 5-7-5 Breakthrough curve for Sr<sup>2+</sup> (2); number in parenthesis expresses the experimental No.

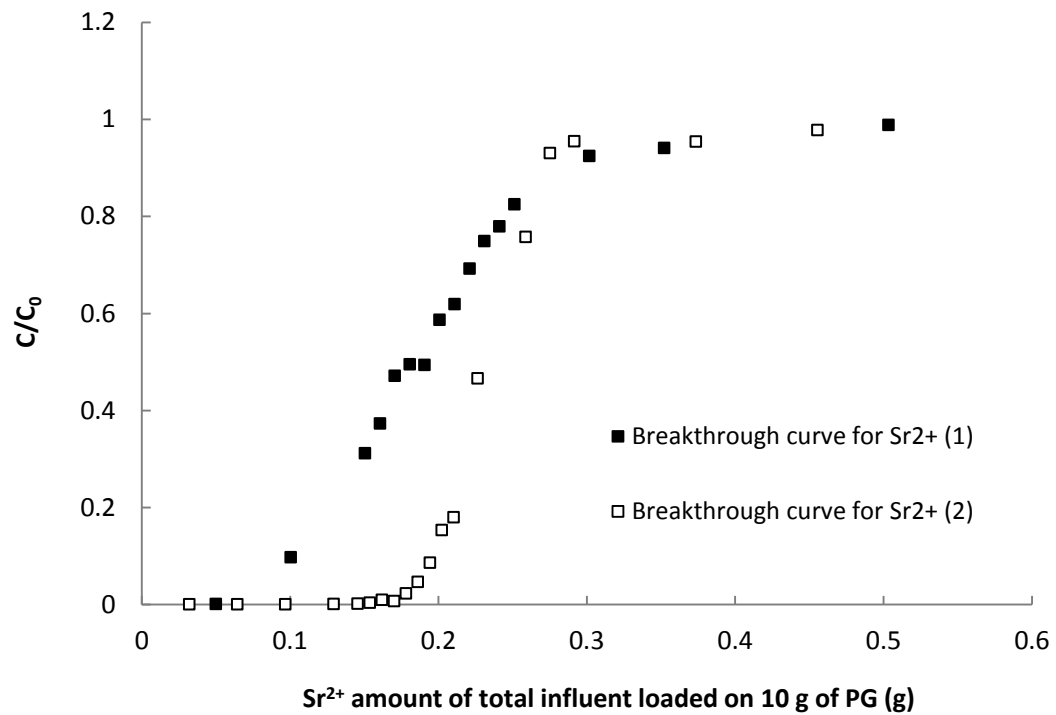


Fig. 5-7-6 Breakthrough curve for Sr<sup>2+</sup> comparing (1) and (2), C is effluent concentration and C<sub>0</sub> is influent concentration.

粒径 1 mm ~ 2 mm での破過試験では、充填高さは 34 mm となり、粒径 75  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm の 32 mm よりも若干大きくなった。充填材上端から上方 15 - 20 cm 間で試験を通じて変動はあったものの平均 0.7 s (空カラム通液時間減算後) であり、前節で得られた結果とほぼ一致する。また、50 mL の溶液を通液させるのに、平均約 1 min の通液時間を要したが、75  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm 粒径での 4 回の破過試験のいずれの通液時間 (最短時間で 3.2 min/50 mL) よりも短かった。通液させた  $\text{Cs}^+$  の積算量に対する漏出濃度の形状は Fig. 5-7-7 のように変化した。試験開始直後から生じた漏出は真の破過ではなく、カラム条件によるものだと考えられる。破過曲線の形状から、立ち上がりを見せ始める点を破過点とすると、 $\text{Cs}^+$  積算量 0.3 g あたりからだと考えられる。もう一段階上昇開始点 ( $\text{Cs}^+$  積算量 0.55 g) があるかのような形状が確認できるが、これは試験の特性上、連続した通液を継続できず一旦試験を休止したために生じたと思われる。同様のことは、 $\text{Cs}^+$  積算量 1.1 g の点でも確認できる。その 2 点をスムージングすると、破過曲線は緩やかなカーブを描きながら徐々に破過終点に近づいていく様子が確認できた。そのため、終点という一点を明確にとらえることは困難であったが、 $\text{Cs}^+$  積算量 1.3 g の時点でようやく原液と同程度の漏出が確認できた。これは  $\text{Sr}^{2+}$  破過試験の 1 回目と似た形状となったが、高濃度の溶液を通液させたことが原因ではなく、粒径が大きくなったことに起因する。粒径が大きくなると、通液速度が増加し、且つ PG 中心部への溶液の拡散に時間がかかるようになるためと考えられる。重ね合わせ (Fig. 5-7-8) により粒径 75  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm の PG の破過曲線との違いは明白で、見なし破過点は 75  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm の 0.5 g よりも手前へ大きくずれ、破過終点も後方へ大きくずれた。何より初期から生じた漏出で、破過点を見積もる試験として成り立たなかった。流速は確実に粒径 1 mm ~ 2 mm の PG の方が速いので、この流速を活用するならば、PG 充填量を多くして漏出を防ぐ必要があることが確認された。

$\text{Cs}^+$  破過試験で最大吸着させた PG 充填材に MilliQ を通液し、溶出が生じないかどうかの確認試験を行った。溶出が生じないことは、放射性物質を安全に保管するための必須項目である。試験は破過試験終了後の充填材に連続して MilliQ 水を 200 mL ずつ計 1 L 通液させ、回収液中の  $\text{Cs}^+$  濃度を ICP-MS によって調べた。結果を Fig. 5-7-9 に示す。破過試験直後のサンプリングでは、5 ppm 程度で溶出しているが、これはカラム内壁や PG 周辺に残存していた  $\text{Cs}^+$  が放出されたもので、実質の溶出とは関係と考えられる。2 点目以降は 1 ppm 程度の溶出に留まり、溶出は生じなかった。一度吸着した交換対象陽イオンが通常中性領域を示す環境水によって再び環境中に漏出しないことが示された。

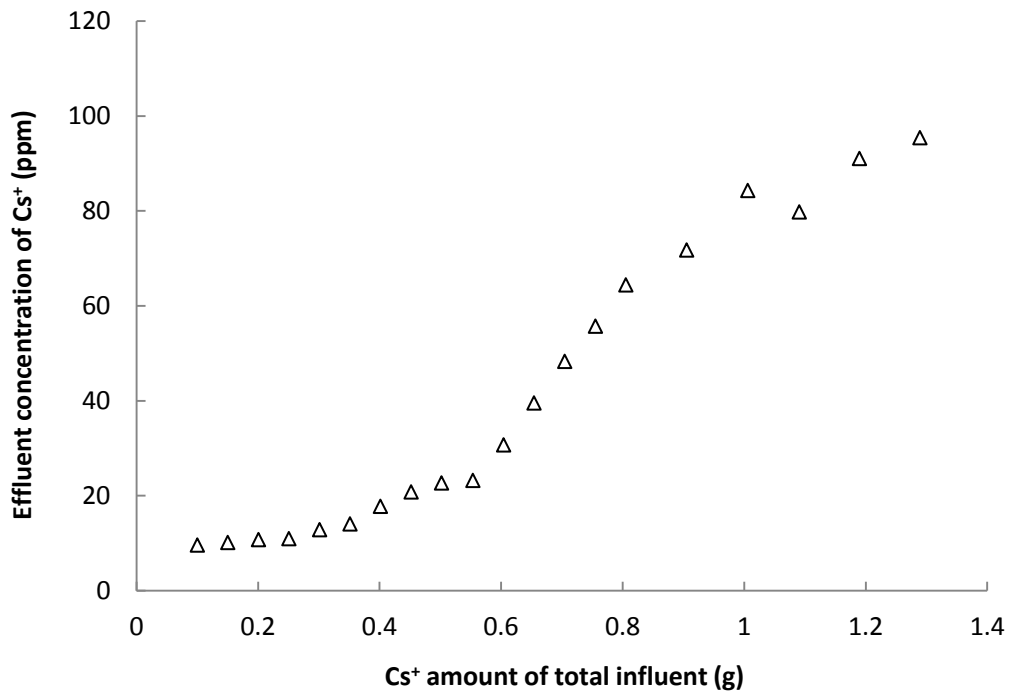


Fig. 5-7-7 Breakthrough curve for Cs<sup>+</sup> of PG classified between 1 mm to 2 mm

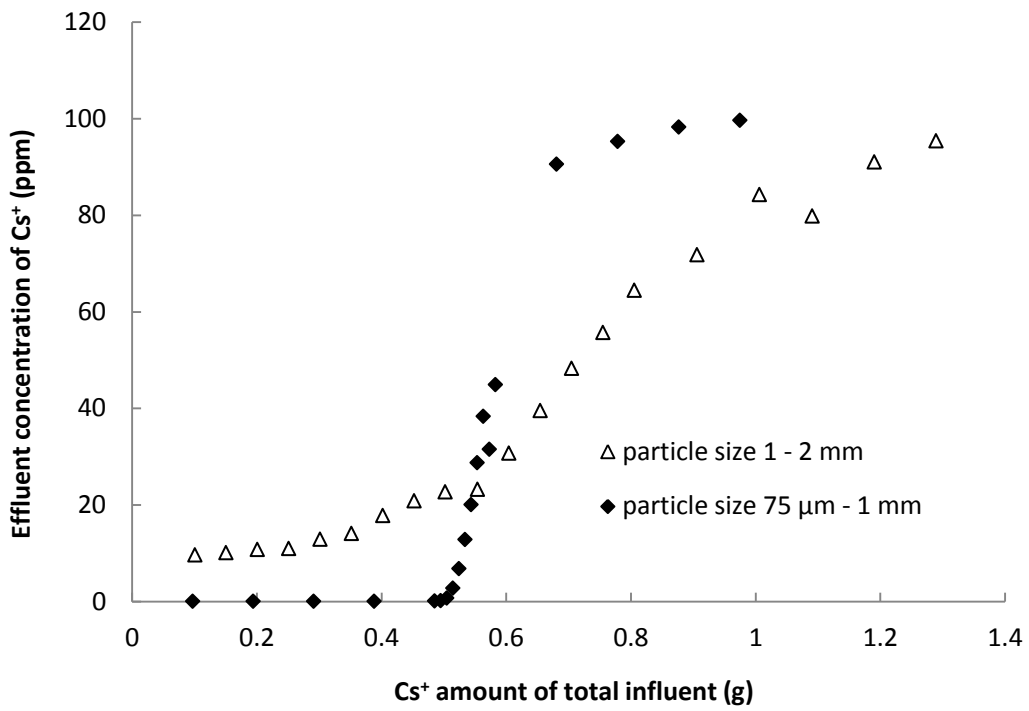


Fig. 5-7-8 Breakthrough curve for Cs<sup>+</sup> on PG particles having different sizes



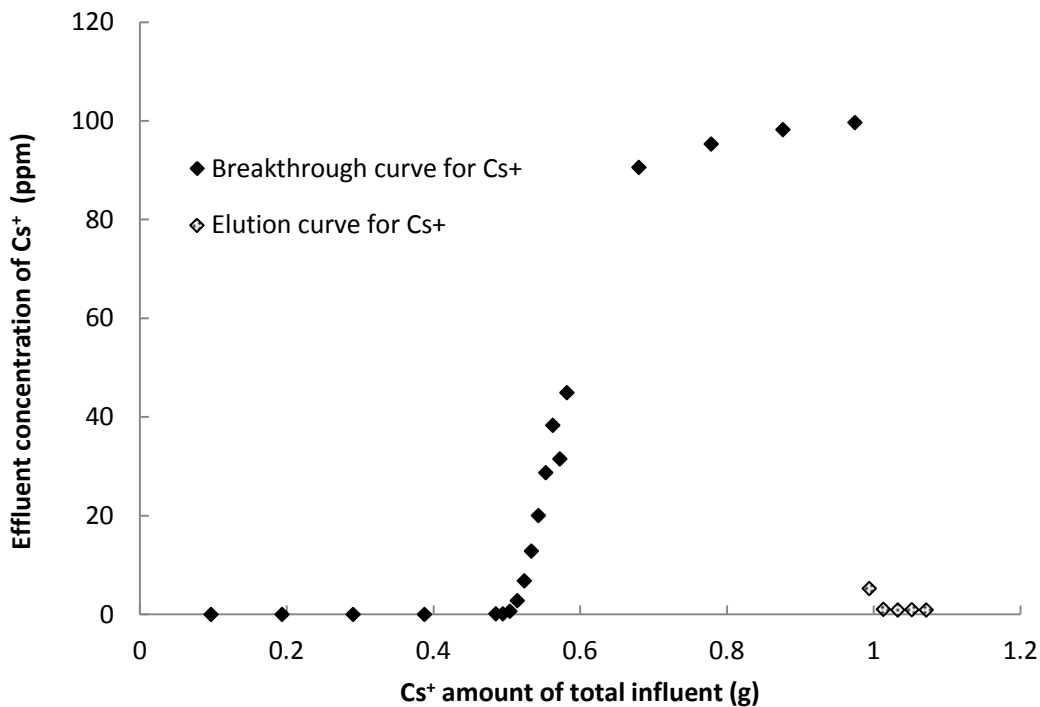


Fig. 5-7-9 Elution curve for Cs<sup>+</sup>

## 5-8 5章まとめ

実用化に必要な様々な試験を実施した。生産上安全性の高い硫酸への変更に伴い、イオン交換性能が塩酸使用に比べて高まったことで、よりよい交換体の作製が可能になった。Cs<sup>+</sup>だけではなく Sr<sup>2+</sup>に対する交換性能も示され、更に両元素が共存する環境下での Cs<sup>+</sup> > Sr<sup>2+</sup>優先性も確認できた。現場で問題とされる海水様の高マトリクス溶液中からの放射性物質の回収に対する検討では、Cs<sup>+</sup>はそのイオン選択性の高さから妨害イオンの影響を受けつつも高吸着率で吸着できることが示された。Sr<sup>2+</sup>は Cs<sup>+</sup>には吸着率では劣るものの、交換性能を維持しており、今後の課題を与えた。実使用上、重要項目である製品寿命はバッチ方式での C.E.C 評価とカラム方式での破過試験を通して最大吸着量 0.44 mmol/g が明らかとなった。それは被交換元素に依存せず一定であった。PG 単位質量あたりの Cs<sup>+</sup>破過点 50 g/kg を用いると、理論的には飛散した放射性 Cs<sup>+</sup>が約 100 kg の PG で回収できることが分かった。ただし、甚大な放射熱のためによりかなり非現実的である。その他には、カラム方式を採用するの

参考となる充填材の粒径と通液速度の関係を明らかにし、破過曲線の形状から設計上クリテ  
ィカルとなるカラム条件の一つを示すことができた。

## 参考文献

Donald S. Ross and Quirine Ketterings, Recommended Methods for Determining Soil Cation  
Exchange Capacity, Northeastern Regional Publication No. 493 3rd Ed., Chapter 9, The Northeast  
Coordinating Committee for Soil Testing (revised 2011)

JIS K1478, 2009

長澤 浩, 古屋 弘幸, 横山 茂, 松本 米蔵, 大井尚文, 矢澤 哲夫, 田中博史, 江口 清久, 多孔質ガラ  
ス HPLC 充填剤の表面修飾, 分析化学会第 40 年会要旨集, p.101

大瀧仁志, 化学 one point 26 イオンの水和, 共立出版, 第 4 章 (1990) p. 55.

TEPCO, Contaminated Water Leakage from the Tank in the H4 Area,  
<http://www.tepco.co.jp/en/nu/fukushima-np/water/13082101-e.html> (10/10/2014)

## 6. 他の吸着材

福島第一原子力発電所より周辺環境に放出された放射性物質の中で、特に Cs-137 と Cs-134 に対する除染活動が継続して実施されている。そこでは、環境水中に溶け込んだ汚染物質の回収方法として天然ゼオライトを用いる方法が普及している。ゼオライトはアルミノシリケートであり、オングストローム単位の規則的なチャンネル(管状細孔)とキャビティ(空洞)を有する結晶構造を持つ。一般的な特性として、陽イオンに対する交換能が高く、且つ交換容量が大きいため、除去材として非常に優れた能力を有する一方、粘土鉱物のため膨潤性があり、カラムの充填材として用いると通液性が著しく低いため、使用勝手に困難があるという特徴をもつ。また分子ふるい効果を持つため結晶構造を模した合成ゼオライトを作製し、触媒として利用する多くの報告がなされている。コストの面では、天然物であれば他のどのような合成材料よりも低価格であるが、やはり品質の安定性は得られない。しかし、環境浄化に使用するには通液性の困難さに目をつぶれば何ら問題はないため、コストの面からその他吸着材の追随を許さない現状となっている。

日本には主にモルデナイト[一般式  $(Ca, K_2, Na_2) [AlSi_5O_{12}]_2 \cdot 7H_2O$ ]、クリノプチロライト[一般式  $(Ca, Na_2) [Al_2Si_7O_{18}] \cdot 16H_2O$ ]という2種類のゼオライトが産出される。モルデナイトは MOR でコードされる骨格構造を有し、 $Cs^+$  に対する高い選択性があるとの報告例もある。これは、 $Cs^+$  の大きさ直径 0.338 nm に対して適切な大きさのキャビティ (0.4 ~ 0.8 nm) を内部構造に持つためと推定されている。クリノプチロライトは HEU でコードされる骨格構造をもち、10員環構造の大孔 (0.44 ~ 0.72 nm) と 8員環構造の2種の小孔 (0.40 ~ 0.55 nm、0.41 ~ 0.47 nm) を有することが明らかにされている。一方、合成ゼオライトとしてシルトン B [一般式  $(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O (n=3 \sim 4.5))$ ] という A 型のゼオライト(コード名 LTA) がゼオライト学会において標準品として扱われている。工業的には、洗濯洗剤のビルダーとして取扱われている。以下、PG の比較材料として、物質材料研究機構 (NIMS) のデータベースから天然系のゼオライトで最も吸着力の高いとされる北海道仁木産のクリノプチロライトを天然ゼオライトとして、また平均粒径 1.5  $\mu m$  のシルトン B (水澤化学) を合成ゼオライトとして採用し、組成分析や表面積の測定とバッチ方式における  $Cs^+$  や  $Sr^{2+}$  に対する吸着性能やカラム方式における通液性を PG との比較項目として検討した。

## 6-1 蛍光 X 線を用いた仁木産ゼオライトの組成分析

仁木産ゼオライト及びシルトンはそれぞれ Table 6-1-1 と Table 6-1-2 に示すように、予め組成がメーカーによって報告されているものを用いた。仁木産ゼオライトは東石商事より購入し、シルトン B は水澤化学製のものを用意した。ここでは仁木産ゼオライトの組成分析方法として蛍光 X 線測定が妥当であるかどうかの検証を行った。測定は横浜国立大学機器分析センター設置の JSX-3100R II エレメントアナライザ(日本電子)を用い、粉末状のサンプルを真空中で測定を行った。

測定結果を Fig. 6-1-1 に測定詳細を Table 6-1-3 に示す。また比較を容易にするために、Table 6-1-1 を元素換算した値を Table 6-1-4 に示した。固体酸の酸強度の指標として重要な Al 量は 6.36% のところ、分析値は 9.8% と定量性はなかったが、元素の含有量順は評価できる結果となった。微量元素は特定できない、若しくは定量性が著しくずれる元素も存在するという特徴を持つ蛍光 X 線測定でも、%オーダーで含有される元素はピークとして検出可能であり、ゼオライトの固体酸強度を他の鉱物と比較するための分析方法として使用できることがわかった。また、仁木産ゼオライトやシルトン B のシリカ以外の構成元素の含有量は PG に比較して大きいことがメーカーの仕様書並びに実測データより確認された。

Table 6-1-1 Composition of Niki zeolite

SiO <sub>2</sub>	65.64 (%)	MnO <sub>2</sub>	0.02 (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.02	TiO <sub>2</sub>	0.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.18	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.02
CaO	2.96	強熱減量	7.25
MgO	0.87	附着水	7.75
Na <sub>2</sub> O	0.69	結晶水	6.83
K <sub>2</sub> O	1.93		

Si/Al 比=4.8

Table 6-1-2 Composition of Silton B,  
MSDS of Silton B published by Mizusawa Industrial Chemicals, LTD.

SiO <sub>2</sub>	34.6(%)	Na <sub>2</sub> O	17.9 (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.3	強熱減量	18.0

Si/Al 比=約 1

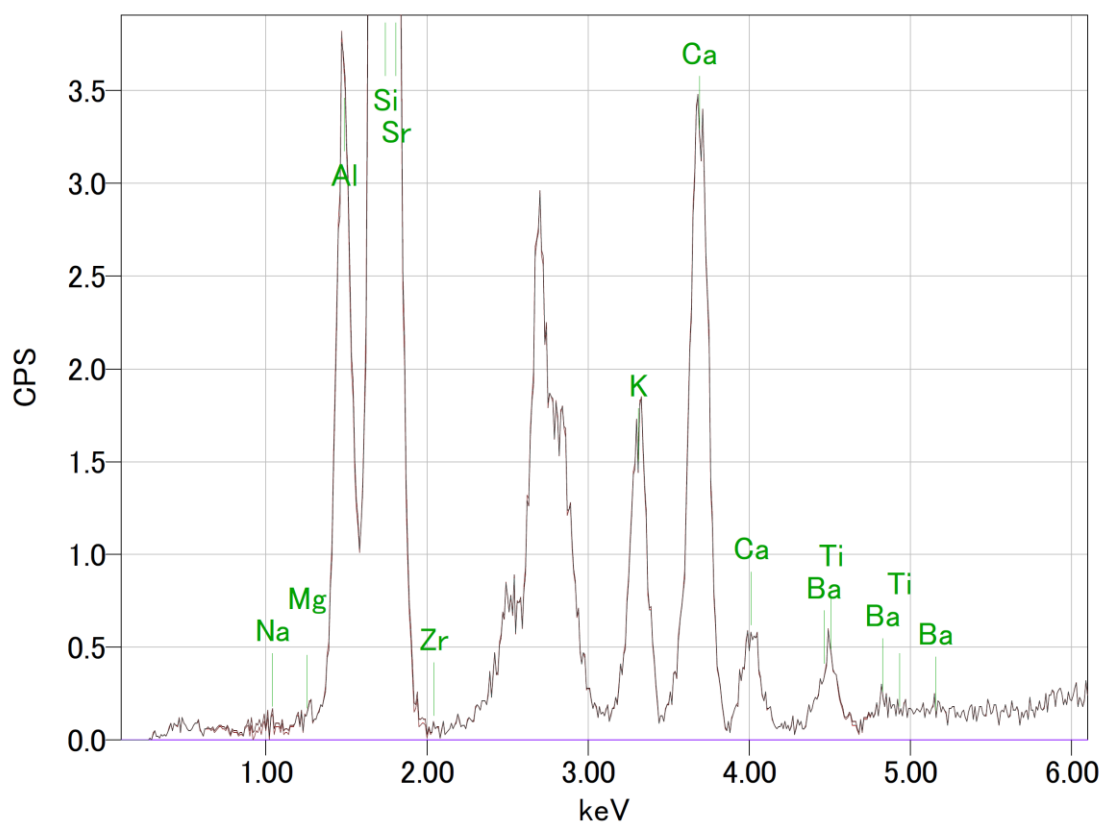


Fig. 6-1-1 X-ray fluorescent spectra of the Niki zeolite

Table 6-1-3 The details of the X-ray fluorescent measurement on the Niki zeolite

測定日時 : 2013/01/31 11:35:10						
測定条件						
管電圧	: 30.000 kV	管電流	: 1.000 mA			
リアルタイム	: 102.30 秒	デッドタイム	: 2 %			
ライブタイム	: 100.00 秒	計数率	: 1285 Counts/秒			
プリセット	: ライブタイム 100.00 秒					
エネルギー範囲	: 0 - 41 keV	PHA モード	: T2			
雰囲気	: VAC					
光学系条件						
コリメータ	: 1.000 mm	フィルタ	: Open			
定性結果						
分析元素: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Zr, Ba						
フィッティング係数: 0.1514						
定量条件						
定量結果						
化学式	質量%	モル%	$\sigma$	積分強度	Kレシオ	ライン
11 Na*	1.2282	1.5972	10.3710	37	0.0014361	K
12 Mg	0.6885	0.8469	0.4771	82	0.0011519	K
13 Al	9.8278	10.8891	0.1654	3552	0.0222620	K
14 Si	69.7741	74.2703	0.2043	45804	0.1497376	K
19 K	4.6804	3.5788	0.2334	2214	0.0089056	K
20 Ca	7.9914	5.9611	0.1768	5324	0.0163946	K
22 Ti	0.4322	0.2699	0.1110	400	0.0009703	K
26 Fe	4.3801	2.3448	0.0552	8485	0.0153459	K
38 Sr	0.1088	0.0371	0.0487	509	0.0012099	K
40 Zr	0.1021	0.0335	0.0538	479	0.0013478	K
56 Ba	0.7865	0.1712	0.2909	509	0.0034866	L

Table 6-1-4 Composition of Niki zeolite (Data is same as Table 6-1-1)

Si	30.68(%)	Na	0.01(%)
Al	6.36	K	1.60
Fe	0.83	Mn	0.01
Ca	2.12	Ti	0.05
Mg	0.52	P	0.006

## 6-2 ゼオライトの比表面積

ゼオライトの表面積測定ではキャビティのサイズを考慮して測定に使用する気体や測定方法を選択する必要がある。小さなキャビティを持つゼオライトでは吸着等温線はI型を示し多層吸着モデルである BET 測定は不向きとされる一方、II型を示すゼオライトには適応できる (D. J. C. Yetes, 1967)。そこで実際に仁木産ゼオライトにおいて、多点式の  $N_2$ -BET で比表面積を確認した。また、 $N_2$ -BET 一点測定が可能かどうかの検討も行った。

多点式  $N_2$ -BET 測定の前処理として、真空下  $250^\circ\text{C}$  の管状炉内で 30 min 乾燥したものを用いた。PG と同様に、装置は電気通信大学鈴木勝教授の自作機器を用い、測定を当該大学卒業の細見斉子博士に依頼した。サンプル量 0.209 g を用いた吸着結果は Fig. 6-2-1 に示す通りである。脱着曲線は図示していない。これを BET プロットに変換した結果は Fig. 6-2-2 の通りである。また、横浜国立大学多々見純一教授のご協力の元、ユアサイオニクス社製モノソープにて一点式  $N_2$ -BET 測定を行った結果を Table 6-2-1 に示す。

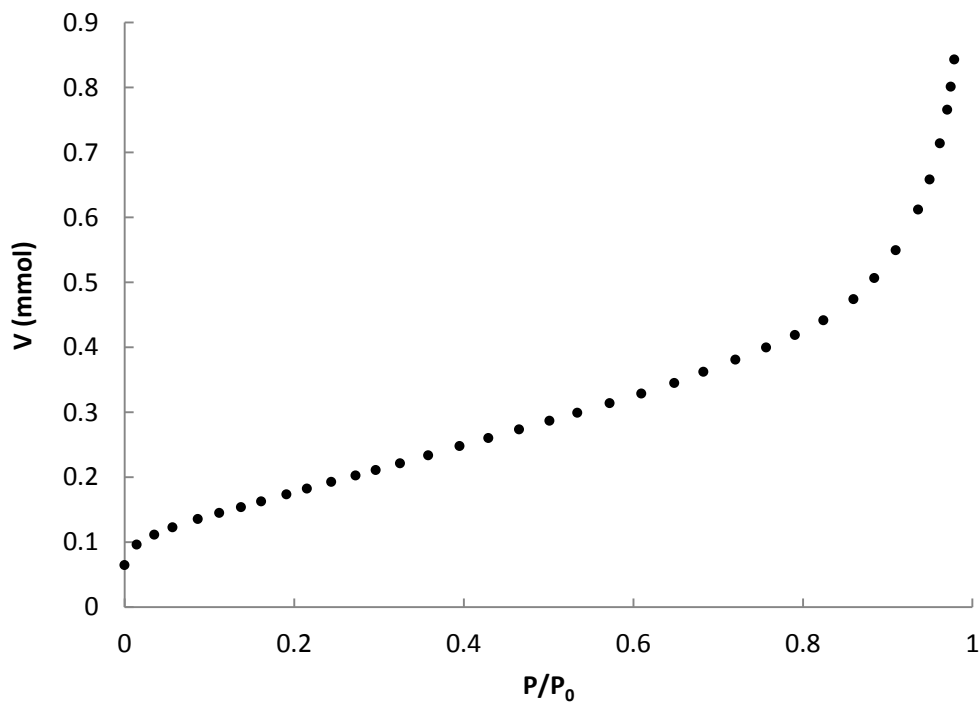


Fig. 6-2-1 Nitrogen adsorption isotherm for the Niki zeolite

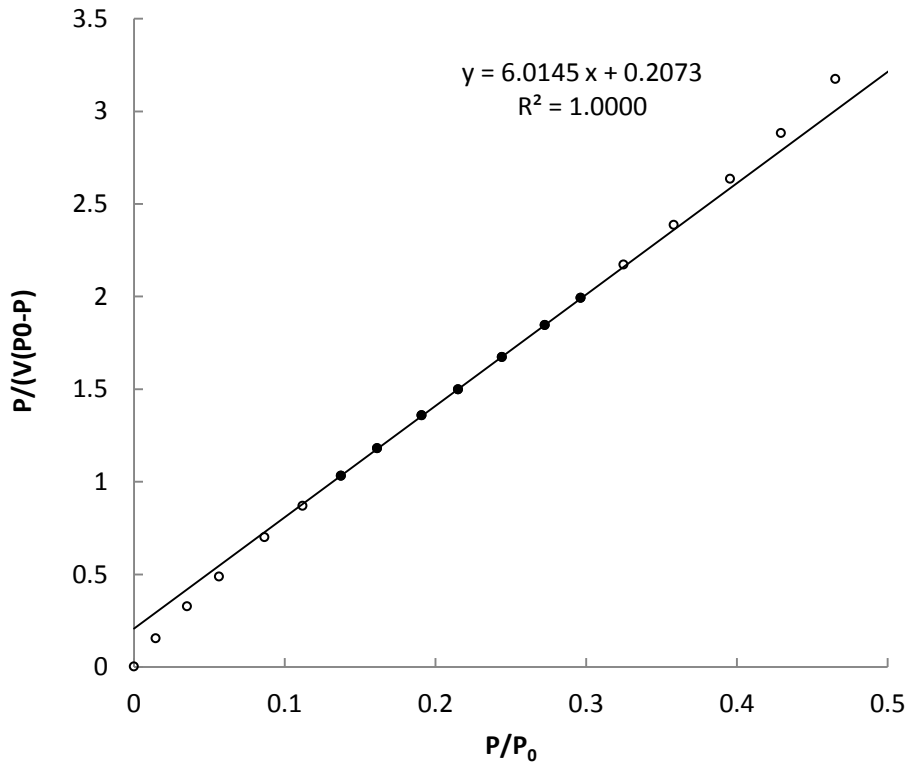


Fig. 6-2-2 BET plot for the Niki zeolite. Closed circles denote the experimental data in the relative pressure range from 0.14-0.30 where BET equation is applicable, and open circles represent the others.

Table 6-2-1 Specific surface area of the Niki zeolite by single point BET nitrogen adsorption method (N=3)

Sampling No.	1	2	3	Ave.	S.D.
Sample (g)	0.0895	0.2872	0.2857		
Surface area (m <sup>2</sup> )	2.81	8.16	8.44		
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	31.3	28.4	30.4	30.1	1.2



吸着等温線の形状は、PGに比べて低圧部での立ち上がりが小さく、ゼオライト表面とN<sub>2</sub>との吸着相互作用が弱いことがわかった。BETプロットにおいて、分圧0.14から0.30までを直線近似すると、相関係数1.0が得られ、直線の傾きと切片よりV<sub>m</sub>=0.16 mmol、C=30.0となり、比表面積は75 m<sup>2</sup>/gであった。明確にⅡ型またはⅢ型、若しくはⅣ型かⅤ型と区別することは難しいが、一点法で得られた30.1 m<sup>2</sup>/gと値が大きく異なることから、Ⅲ型やⅤ型に近い吸着等温線であったと思われる。主成分がほぼクリノプチロライトで構成される秋田県二ツ井産ゼオライトと比較してみると、吸着等温線の形状は同様ながら、比表面積は20~26 m<sup>2</sup>/gと報告されており(進藤 et al., 2001)、仁木産ゼオライトの値はこれらと異なることが分かった。ゼオライトの比表面積測定は、サンプルの履歴に大きく影響を受けるため(酒匂, 1985)、前処理なしで測定を行った今回の結果が妥当かどうかの疑問は残る。しかし、明らかにPGよりも小さな値を示しており、吸着性能の差が比表面積によるものではなく、その構成要素にあることが示唆される結果となった。

### 6-3 ゼオライトのCs<sup>+</sup>及びSr<sup>2+</sup>に対する交換性能

ゼオライトは交換性能に優れるため吸着材として普及している。そこで実際に仁木産ゼオライトを用いて、Cs<sup>+</sup>とSr<sup>2+</sup>に対するイオン交換反応を、シルトンを用いてCs<sup>+</sup>に対するイオン交換反応を確認することにした。

粒径1 mm以下の仁木産ゼオライトは東石商事より購入した。シルトンBは水澤化学製のものを準備した。Cs<sup>+</sup>に対するイオン交換反応は、1 ppm Cs<sup>+</sup>単独溶液と1 ppm Cs<sup>+</sup>とその他イオン80 ppm Na<sup>+</sup>、150 ppm K<sup>+</sup>、300 ppm Ca<sup>2+</sup> (Na<sup>+</sup>とK<sup>+</sup>はCs<sup>+</sup>の500倍のモル濃度、Ca<sup>2+</sup>は1000倍のモル濃度)を含む混合溶液の2種で行った。Sr<sup>2+</sup>に対する試験は、1 ppm Sr<sup>2+</sup>単独溶液と1 ppm Sr<sup>2+</sup>と140 ppm Mg<sup>2+</sup>、230 ppm Ca<sup>2+</sup> (それぞれSr<sup>2+</sup>の500倍のモル濃度)を含む混合溶液の2種を用いた。交換試験はNIMSに準拠したイオン交換試験を実施し、各イオンの吸着率と分配係数で評価した。

仁木産ゼオライトでは、1 ppm Cs<sup>+</sup>単独溶液に対してCs<sup>+</sup>に対する吸着率99.6%と分配係数23,700 mL/gが得られた。混合溶液に対してはTable 6-3-1に示す通りである。妨害イオン存在下においてもCs<sup>+</sup>に対してほぼ100%と高い吸着率を示し、他のイオンに関しては、特にイオン交換時の1価の陽イオン選択順Cs<sup>+</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>~K<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Li<sup>+</sup>の内、K<sup>+</sup>に対する吸着能も高いということが確認された。また、天然のゼオライトはNa型となっているため、イオン交換反応においてNa<sup>+</sup>が放出された。

Table 6-3-1 Adsorption rate ( $R$ ) and distribution coefficient ( $K_d$ ) of each ion for the Niki zeolite, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm  $\text{Cs}^+$ , 80 ppm  $\text{Na}^+$ , 150 ppm  $\text{K}^+$  and 300 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ .

	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cs}^+$
$R$ (%)	-154.7	78.3	15.1	$\cong 100$
$K_d$ (mL/g)	-60	356	18	-

Table 6-3-2 Adsorption rate ( $R$ ) and distribution coefficient ( $K_d$ ) of each ion for the Niki zeolite, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm  $\text{Sr}^{2+}$ , 140 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ , 230 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ .

	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$
$R$ (%)	6.71	34.5	88.8
$K_d$ (mL/g)	7.14	52.1	788

$\text{Sr}^{2+}$  1 ppm 単独溶液に対しては、吸着率 98.9%、分配係数 8,550 mL/g が得られた。 $\text{Sr}^{2+}$  混合溶液に対しては、Table 6-3-2 の通りである。 $\text{Cs}^+$  の場合と同様に、妨害イオン存在下でも  $\text{Sr}^{2+}$  に対する高い吸着性能 ( $R=88.8\%$ ) を示した。他のイオンに対しては、 $\text{Mg}^{2+}$  に対し 6.7%、 $\text{Ca}^{2+}$  に対し 34.5% とイオン選択性の差が強く現れた。これはより効率よく  $\text{Sr}^{2+}$  を除去できる可能性を意味している。

シルトン B では、1 ppm  $\text{Cs}^+$  単独溶液に対して、吸着率 98.3% 分配係数 5,760 mL/g が得られた。混合溶液の各イオンに対する吸着率と分配係数の結果は、Table 6-3-3 の通りである。混合溶液中の  $\text{Cs}^+$  に対する吸着率は、90% を下回ったものの、 $\text{K}^+$  や  $\text{Ca}^{2+}$ 、中でも  $\text{Ca}^{2+}$  に対する吸着率が非常に大きかった点でシルトンに特徴的な傾向を示した。これは、ゼオライトの交換容量が大きいことと、晶系によってイオン選択性が異なることなどが理由としてあげられる。また、仁木産ゼオライトとの比較では、 $\text{Cs}^+$  の吸着性能という点では、仁木産ゼオライトの方が優れており、妨害イオン存在下での他のイオンに対する振る舞いは晶系に応じた特性が確認された。同じ傾向として、どちらも Na 型であることから  $\text{Na}^+$  の放出が確認された。

Table 6-3-3 Adsorption rate ( $R$ ) and distribution coefficient ( $K_d$ ) of each ion for the Siltan B, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm  $\text{Cs}^+$ , 80 ppm  $\text{Na}^+$ , 150 ppm  $\text{K}^+$  and 300 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ .

	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cs}^+$
$R$ (%)	-306	85.7	97.8	88.5
$K_d$ (mL/g)	-74.8	593	4460	765

以上の結果を用いて  $\text{Cs}^+$  に対する交換性能と  $\text{Sr}^{2+}$  に対する交換性能に対するゼオライトと PG の比較をより鮮明にするために Fig. 6-3-1 ~ Fig. 6-3-4 でグラフ化を行った。PG は最も交換性能の高い PG-al-b-hso2.2 を採用した。混合溶液に対する試験結果は  $\text{Cs}^+$ 、または  $\text{Sr}^{2+}$  のみの比較を行った。1 ppm  $\text{Cs}^+$  単独溶液に対しては、いずれの吸着材でも 100% 近い吸着率が得られており、違いは見られなかった。妨害イオン存在下では、仁木産ゼオライトでは  $\text{Cs}^+$  の吸着率がほぼ 100% と PG の 93% よりも高く、他のイオンに関しては、特にイオン交換時の 1 価の陽イオン選択順  $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ \sim \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  の内、 $\text{K}^+$  に対する吸着能も高いということが確認された。シルトンでは、 $\text{Cs}^+$  に対する吸着性能は PG と同程度であったが、他のイオンの  $\text{K}^+$  や  $\text{Ca}^{2+}$ 、中でも  $\text{Ca}^{2+}$  に対する吸着率が非常に大きかった点で PG とは違う傾向を示した。 $\text{Cs}^+$  の吸着性能の点では、仁木産ゼオライトが最も優れていることが明らかとなった。 $\text{Sr}^{2+}$  においても、仁木産ゼオライトの単独溶液に対する吸着率がほぼ 100% であることは PG と同様であるが、妨害イオン存在下では、PG において  $\text{Sr}^{2+}$  吸着率が 38.2% だったのに対し、ゼオライトでは 88.8% と大きく異なった。他のイオンとの関係では、PG が  $\text{Mg}^{2+}$  に対し 12.5%、 $\text{Ca}^{2+}$  に対し 20.3% だったのに対し、ゼオライトではそれぞれ 6.7%、34.5% とイオンの選択性の差がより強く現れており、交換性能が高いほど選択性が拡大されるものと考えられる。

#### 6-4 ゼオライトの通液性

ゼオライトのような結晶性の物質は水分子を構造内に取り込むと膨潤が生じる。そのため通液性が著しく損なわれ、カラムの充填材としての取扱いが困難である。ゼオライトの最大の欠点というべき通液性の悪さを定性的に捉える試験を実施した。

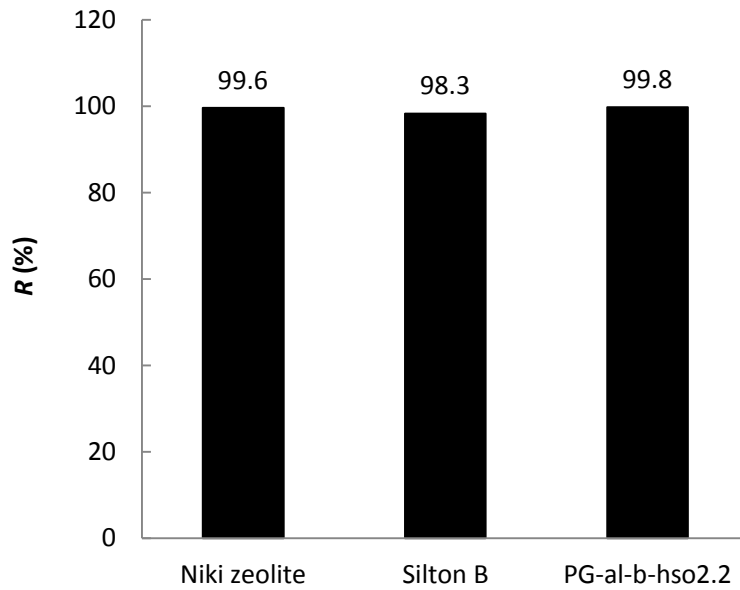


Fig. 6-3-1  $\text{Cs}^+$  adsorption rates ( $R$ ) for the Niki zeolite, the Silton B and PG-al-b-hso2.2, ion exchange reactions occurred in solutions containing 1 ppm  $\text{Cs}^+$  (a single element).

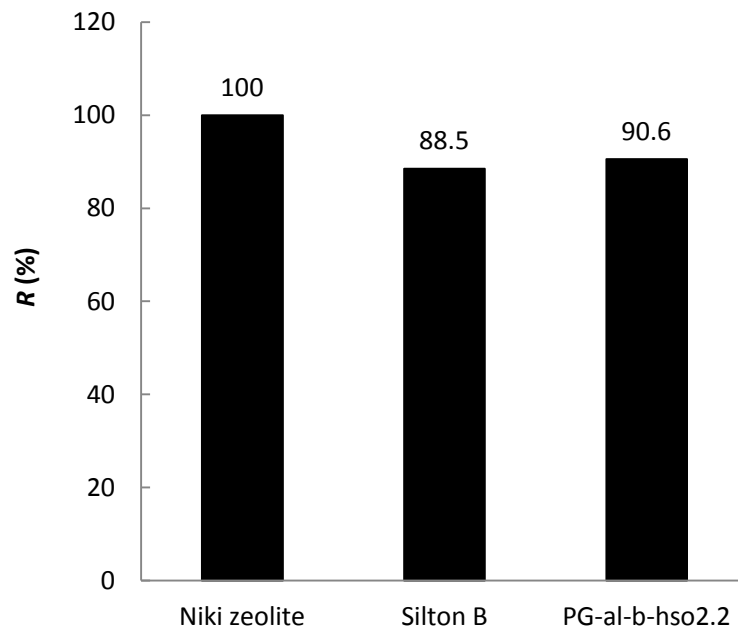


Fig. 6-3-2  $\text{Cs}^+$  adsorption rates ( $R$ ) for the Niki zeolite, the Silton B and PG-al-b-hso2.2, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm  $\text{Cs}^+$ , 80 ppm  $\text{Na}^+$ , 150 ppm  $\text{K}^+$  and 150 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ .

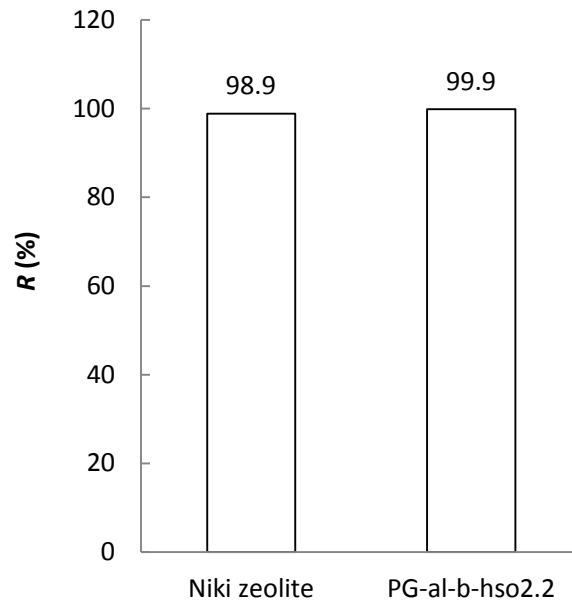


Fig. 6-3-3 Sr<sup>2+</sup> adsorption rates (*R*) for the Niki zeolite and PG-al-b-hso2.2, ion exchange reactions occurred in solutions containing 1 ppm Sr<sup>2+</sup> (a single element).

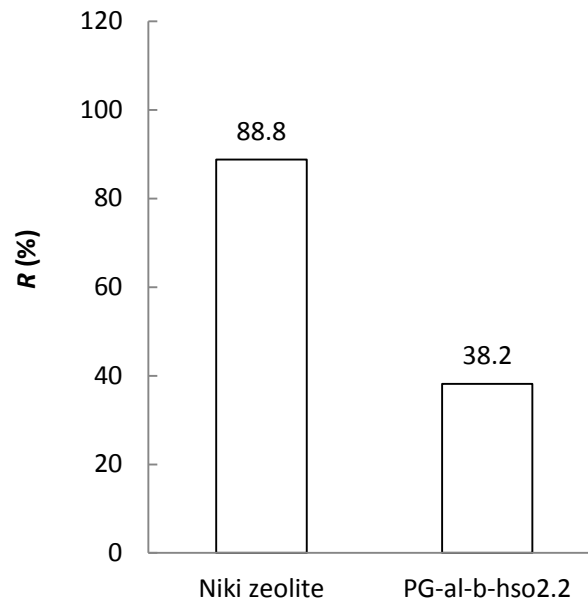


Fig. 6-3-4 Sr<sup>2+</sup> adsorption rates (*R*) for the Niki zeolite and PG-al-b-hso2.2, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm Sr<sup>2+</sup>, 140 ppm Mg<sup>2+</sup>, 230 ppm Ca<sup>2+</sup>.

φ20 mm のクロマトカラムに 10 g のゼオライトと PG を充填し、1 s あたりの純水の通液量を確認した。ゼオライトは仁木産ゼオライトやシルトン B では粒子が細かすぎて通液そのものが確保できないため、家庭菜園用の土壌改良剤として販売されている粒状ゼオライト (発売元グリーンプラン株式会社) を > 1 mm に分級したものをを用いた。PG は粒径 75 μm < 1 mm を用いた。通液時間は充填上端から上方 15 ~ 20 cm 間の容積 15.7 mL の純水が通過するのに要する時間と定義した。

Table 6-4-1 に結果を、通液中の様子を Fig. 6-4-1 に示す。粒状ゼオライトの粒径は PG よりも大きいにも拘わらず、膨潤性のために通液性が損なわれ通液速度に 8 倍の差を与えたと考えられる。参考までに、JIS A1218 に規定される土の透水係数試験方法に基づき得られたデータを Table 6-4-2 に示す。透水係数は浸透流の見かけの流速と動水勾配を関係づける比例定数のことで、Fig. 6-4-3 に示される比例定数  $k$  (m/s) である。

Table 6-4-2 によると、PG は礫と呼ばれる砂状の材料なので、その透水係数は  $10^{-4}$  m/s 程度、ゼオライトはシルトと呼ばれる粘土鉱物のため、 $10^{-7}$  m/s 程度とすると、その差は 3 桁違うということになる。これは、PG では 1m 進むのに 1 s かかるとして、ゼオライトでは 1000 s かかるという計算になる。今回用いたゼオライトはある程度の通水性を確保するために、粒状のものを選択したが、これが仁木産ゼオライトやシルトン B のような粉末状のサンプルだった場合、PG との差が 8 倍どころではなく、1000 倍程度の違いが出てもおかしくないことが予想される。

Table 6-4-1 Flow rates of zeolite particle and PG (calculated from time required for 15.7 mL of DI water to pass through the 5 cm interval above 15 cm of zeolite particle and PG packed in φ20 mm column)

Packed material	Flow rate (cm <sup>3</sup> /s)
Zeolite particle ( >1 mm)	1.2
PG (75 μm ~ 1 mm)	9.7

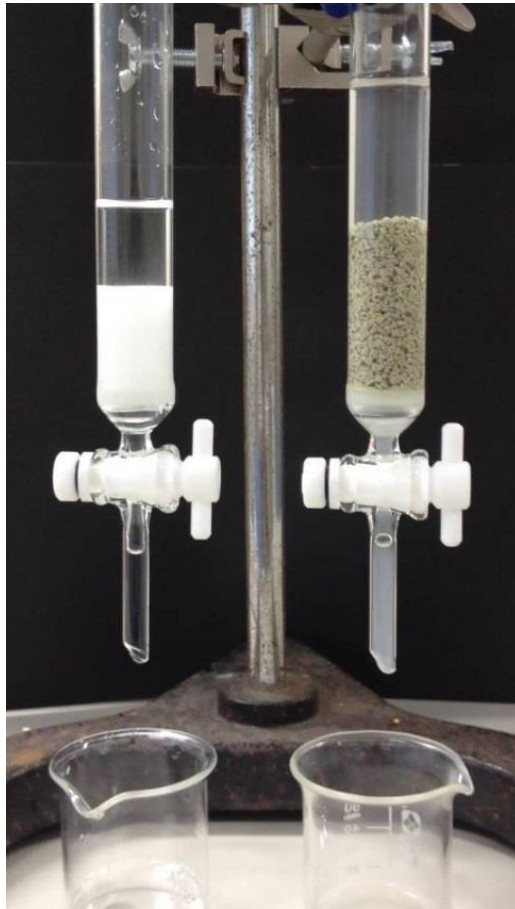


Fig. 6-4-1 Column system of zeolite particles and PG ones

Table 6-4-2 Soil and permeability coefficient, JIS A1218 (2009)

		透水係数 $k$ (m/s)											
		$10^{-11}$	$10^{-10}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^0$
透水性	実質上不透水	非常に低い			低い			中位		高い			
対応する土の種類	粘性土 (C)	微細砂, シルト 砂-シルト-粘土混合土 (SF) (S-P) (M)					砂及びれき (礫) (GW) (GP) (SW) (SP) (G-F)			清浄なれき (GW) (GP)			
透水係数を直接測定する方法	特殊な変水位透水試験	変水位透水試験				定水位透水試験				特殊な変水位透水試験			
透水係数を間接的に測定する方法	圧密試験結果から計算	なし				清浄な砂及びれきは、粒度と間げき(隙)比から計算							

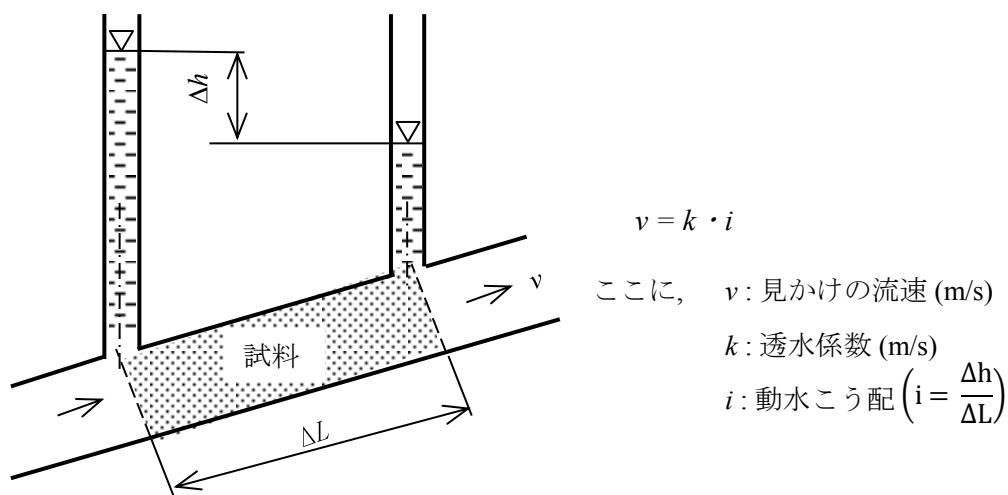


Fig. 6-4-3 Illustration of permeability coefficient, JIS A1218 (2009)

## 6-5 仁木産ゼオライトの C.E.C

最後に、参考文献との比較になるが、硝酸アンモニウムを用いた仁木産ゼオライトの C.E.C (cation exchange capacity) の報告値 1.27 mmol/g (和嶋, 2008) は、最も交換容量の高い PG の 0.44 mmol/g に比べて 3 倍ほどの違いを示している。交換容量が 1.0 mmol/g 違うだけでも性能差は歴然としており、PG との大きな差によって交換能が比較にならないほど高いことが推察される。

## 6-6 6章まとめ

天然ゼオライトの仁木産ゼオライト (クロノプチロライト) と合成ゼオライトのシルトン B の評価を行った。Cs<sup>+</sup> と Sr<sup>2+</sup> の吸着率の差は、表面積や吸着剤を構成する元素による固体酸強度、それら 2 つから導かれる交換容量に起因する。仁木産ゼオライトと PG の比表面積の比較では、明らかに仁木産ゼオライトの表面積が小さいため、交換サイト数も少ないと考えられるが、吸着性能は逆の結果となっている。これは、蛍光 X 線での組成分析から確認されたように構成する元素の違い、特に Al 量が吸着性能を左右する固体酸強度を決定しているためと推察される。シルトンの表面積実測データはないものの、一般的な比表面積 (<100 m<sup>2</sup>/g) であると予想すれば、仁木産ゼオライトとの違いは、その組成に起因するものと考えられる。



シルトンBの物性データから算出されるSi/Al比は約1、それに対し、仁木産ゼオライトでは4.8となる。仁木産ゼオライトの方がAlの含有率は低い。そのためAl量が多いほど吸着性能が上がるという訳ではなく固体酸強度がピークとなるような含有率が存在するか、もしくは仁木産ゼオライト中の他の元素が固体酸強度に影響を与えている可能性も否定できない。また、その結晶構造の違いによって、分子ふるい効果により優先的に吸着されるイオンが異なることもゼオライトの特徴の一つとなっている。仁木産ゼオライトとPGには、今回用いたイオンに対する分子ふるい効果は確認されていないため、 $\text{Cs}^+$  と  $\text{Sr}^{2+}$  の妨害イオン存在下での吸着率の差が  $\text{Sr}^{2+}$  の方が大きかった原因は、それらの水和半径で決定されるイオン交換時の選択性により、 $\text{Cs}^+$  の方が優先して交換されやすかったためと考えられる。

吸着性能は低い濃度で放射性物質が存在する場合には、ゼオライトでもPGでも問題なく使用可能であった。妨害イオンが多量に存在する中では、 $\text{Cs}^+$  や  $\text{Sr}^{2+}$  の除去効率はPGの方が小さかった。ゼオライトとの組成の比較から、これはAl含有率に依存すると考えられる。そのためPGのAl含有率を高めることにより性能の向上が見込める。そして、含有率と吸着率は正の比例関係ではなく、どこかにピークが存在すると予想される。現在、原材料の制約により3.0%以上のAlをPGに残存させることはできない。しかし、一旦多孔化したPG細孔内にアルミナゲルを二次的に堆積させる等のサンプル調製は可能であると考えられる。PGの良好な通液性を生かすためにも、これらの検討により更なる吸着性能の向上が必要だと考えられる。

## 参考文献

D. J. C. Yates, Can. J. Chem., 46 (1967) pp. 1695-1701

JIS A1218 (2009)

MSDS of Silton B published by Mizusawa Industrial Chemicals, LTD.

酒匂 春海, 新田 正弘, 青村 和夫, 北海道工学部研究報告, 第128号 (1985) pp. 69-83

進藤 隆世志, 猿田 直子, 中田 竜, 山崎 達也, 北林 茂明, 小沢 泉太郎, 素材物性学雑誌, Vol.14, (2001) pp. 6-12

和嶋隆昌, 志水倫恵, 大和武彦, 池上康之, 産地の異なる天然ゼオライトのNaCl溶液中におけるイオン交換に関する基礎的実験, OTEC : 佐賀大学理工学部附属海洋熱エネルギー変換実験施設報告 13 (2008) pp. 63-68.

## 7. プルシアンブルーを担持させた PG の吸着性能

Cs<sup>+</sup>に対する選択性の高さで知られるプルシアンブルー (PB) は、原発事故のような有事における放射性セシウムの被ばくへの対応として、体外への排出を目的に処方される。PBは紺青 (こんじょう) とも呼ばれる顔料の一種である。[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (e.g. フェロシアン化カリウム) と Fe<sup>3+</sup> (e.g. 塩化鉄Ⅲ)、又は [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (フェリシアン化カリウム) と Fe<sup>2+</sup> (e.g. 塩化鉄Ⅱ) の組み合わせで合成される、一般式 Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> で表される混合原子価化合物である。混合原子価化合物とは異なる原子価を持つ同種の元素を含む化合物である。Fe<sup>2+</sup> から Fe<sup>3+</sup> への電荷移動吸収に起因して強い青色を呈色する (入江, 2002) (吉野, 2013)。PB の結晶は、面心立方の中心と各頂点に Fe<sup>2+</sup>、各辺の中心に Fe<sup>3+</sup> が位置し、Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> 間を CN (シアノ基) が Fe<sup>2+</sup>-C-N-Fe<sup>3+</sup> のように架橋するジャングルジム構造となっている (Fig. 7-0-1)。この空隙の大きさ 0.5 nm に水と半径 0.33 nm を持つ Cs<sup>+</sup> が選択的に脱挿入できる。しかし、PB は微粒子 (粉末) で得られるため、その加工性に問題があり吸着材として実用化が困難な物質である。そこで、PG の通液性と PB の選択性を生かし、PG と PB のハイブリッド構造を有す吸着材の作製を試みた。

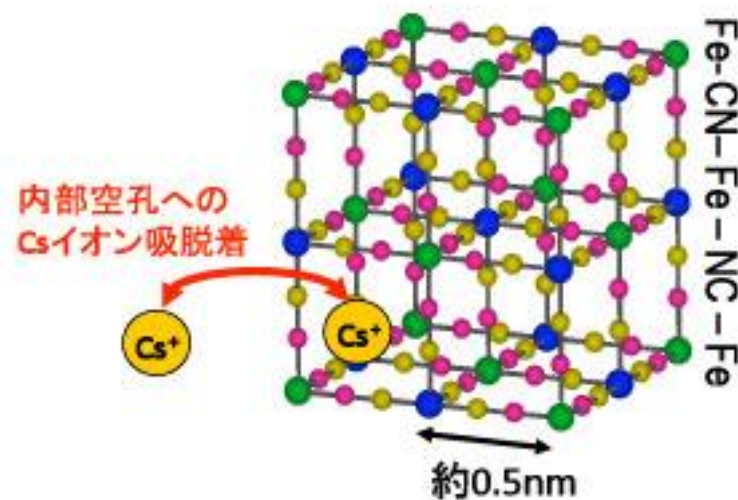


Fig. 7-0-1 Structure of Prussian blue

(AIST online, 産総研：植物系放射性セシウム汚染物の焼却灰を脱染する技術を実証)

## 7-1 PB付PGの作製

担体となるPGはアルミノ系母材ガラスを熱処理後、液比3~5倍の1N-塩酸を用いてケミカル処理したものをを用いた。PGの仕様の詳細は下にまとめた。孔内にPBを析出させるために3段階の工程 (Fig. 7-1-1) を経た。初めに、0.02 M 塩化鉄 (III) 溶液 30 mL を 50.0 g の PG に浸透させ、5 min 攪拌後 PG 表面のシラノール基の  $H^+$  (又は  $Na^+$ ) と  $Fe^{3+}$  をイオン交換した。次に 0.04 M フェロシアン化カリウム溶液 30 mL を浸透させ、孔内で PB を生成させた。最後に再度 0.02 M の塩化鉄 (III) 溶液 30 mL を浸透させ、反応残りを除去した。各工程は反応後一旦 100°C で真空乾燥を行った。含浸させた  $Fe^{3+}$  の量は 0.6 mmol で PG-al-b-hcl5 の C.E.C. 0.031 mmol/g で計算されるシラノール基数よりも少なくなるように調整した。これは、表面積が保たれるように第一層分のみ PB を析出させるためである。バルクの PB が孔内に生成していないかどうかの確認は目視で行った。

### Preparation condition for PG as a PB support

Raw material : Alminoborosilicate glass
Heat treatment : 580°C 16 h
Particle size : 75 $\mu$ m ~ 1 mm
Chemical treatment
Ratio of solution (ml) to PG (g) : 3 ~ 5
Chemical : 1N-HCl
Treatment time: approximatery 3 h
Treatment temperature : > 90°C

PB付PGの外観は Fig. 7-1-2 の通りである。透明な青色のPB付PGが得られたことから、バルクのPBが孔内に析出している様子ではなく、PG表面に薄く結晶構造が生成したものと考えられる。

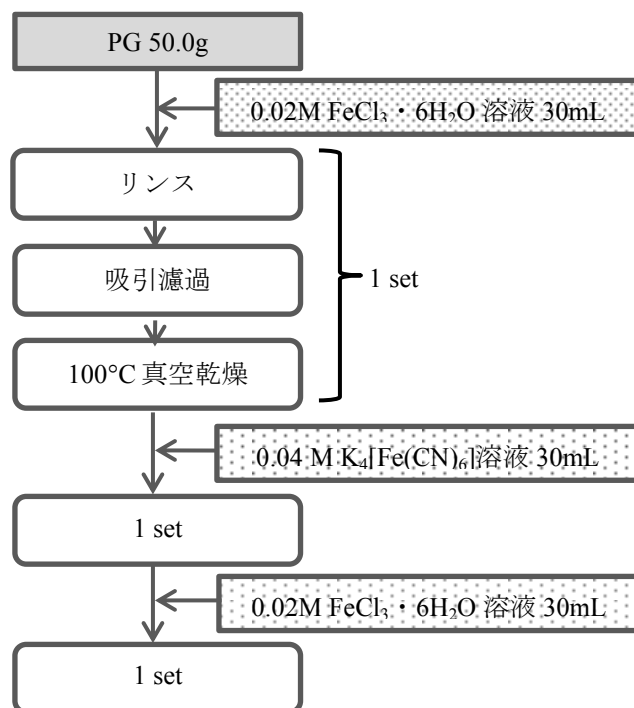


Fig. 7-1-1 The method for producing PB supported by PG



Fig. 7-1-2 The appearance of PB supported by PG

## 7-2 PB付PGの比表面積

表面積は、東京電気通信大学鈴木勝教授ご自作の装置にてN<sub>2</sub>-BET多点測定を行った。測定は細見斉子博士に行っていた。サンプルは、0.367 gのPB付PGに対して250°C30 minの真空乾燥を行ったものと、0.343 gに対して80°C30 minの真空乾燥の前処理を施したものの2種を用意した。

250°C30 minの真空乾燥を行ったPB付PGのN<sub>2</sub>-BET比表面積の吸着等温線 (Fig. 7-2-1) をBETプロットに変換すると Fig. 7-2-2 のようになった。250°Cの前処理でPBが分解してしまい、薄茶色に変色してしまったもののそのまま測定を続行した。吸着等温線の形状はPGのそれと同じであった。BETプロットの分圧0.05から0.24間で直線近似を行うと相関係数約1の直線が得られた。切片と傾きから計算  $V_m=1.33$  mmol と  $C=87.3$  が求められ、比表面積 354 m<sup>2</sup>/g が導かれた。一方 80°C30 minの真空乾燥を行ったPB付PGのN<sub>2</sub>-BET比表面積の吸着等温線 (Fig. 7-2-3) のBETプロットを Fig. 7-2-4 で示す。80°Cでは分解は生じず、PB付PGは変色しなかった。こちらも吸着等温線の形状はPGと同様で、BETプロット中分圧0.06から

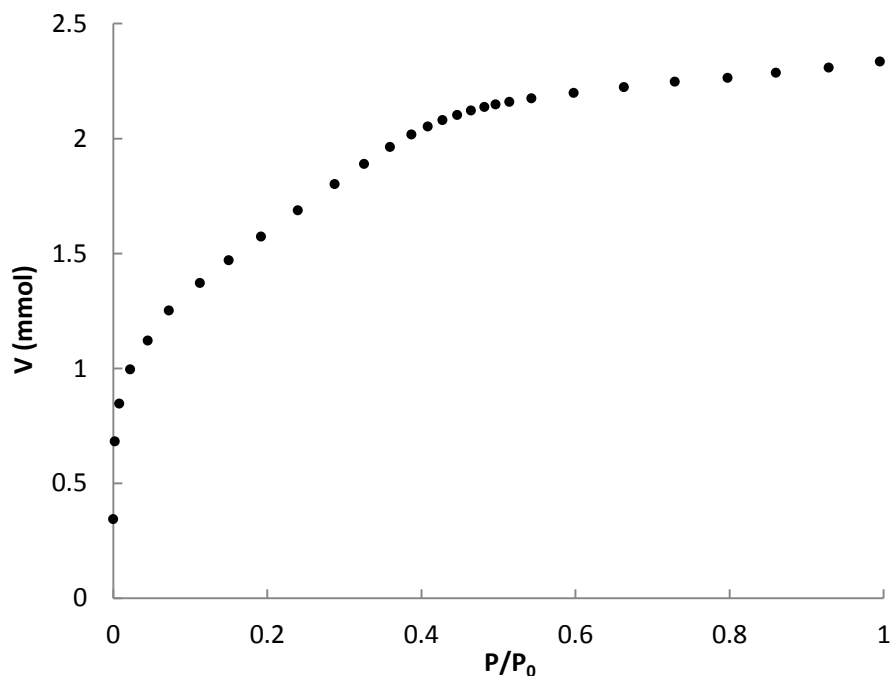


Fig. 7-2-1 Nitrogen adsorption isotherm for the PB supported by PG (pretreated by vacuum drying at 250°C for 30 min)

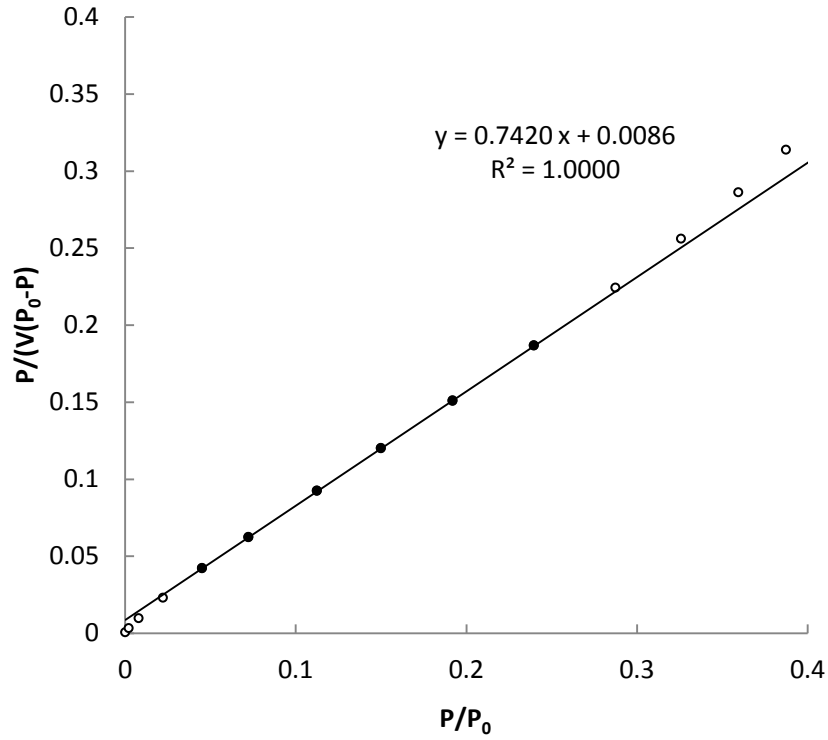


Fig. 7-2-2 BET plot for the PB supported by PG (pretreated by vacuum drying at 250°C for 30 min). Closed circles denote the experimental data in the relative pressure range from 0.05-0.24 where BET equation is applicable, and open circles represent the others.

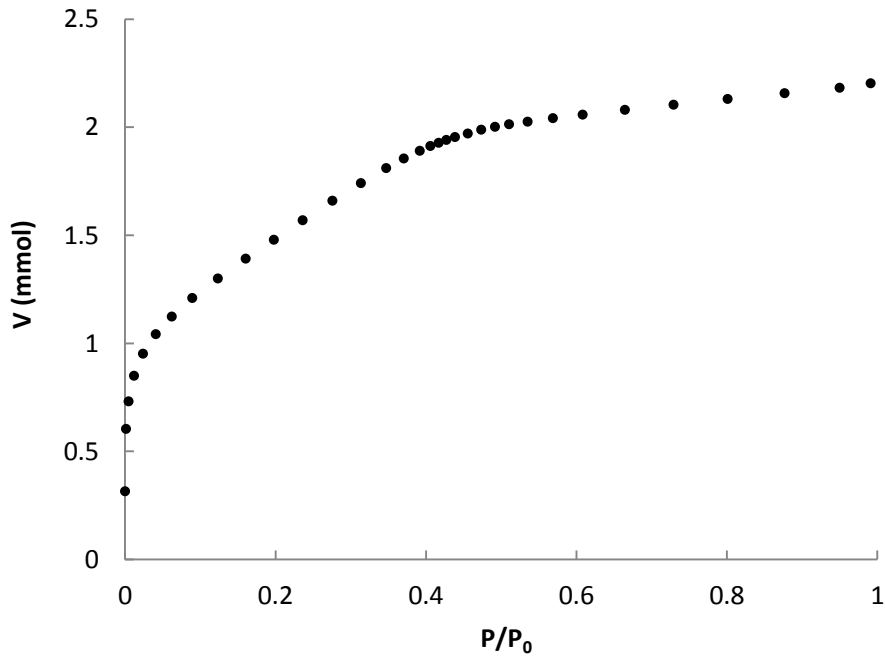


Fig. 7-2-3 Nitrogen adsorption isotherm for the PB supported by PG (pretreated by vacuum drying at 80°C for 30 min)

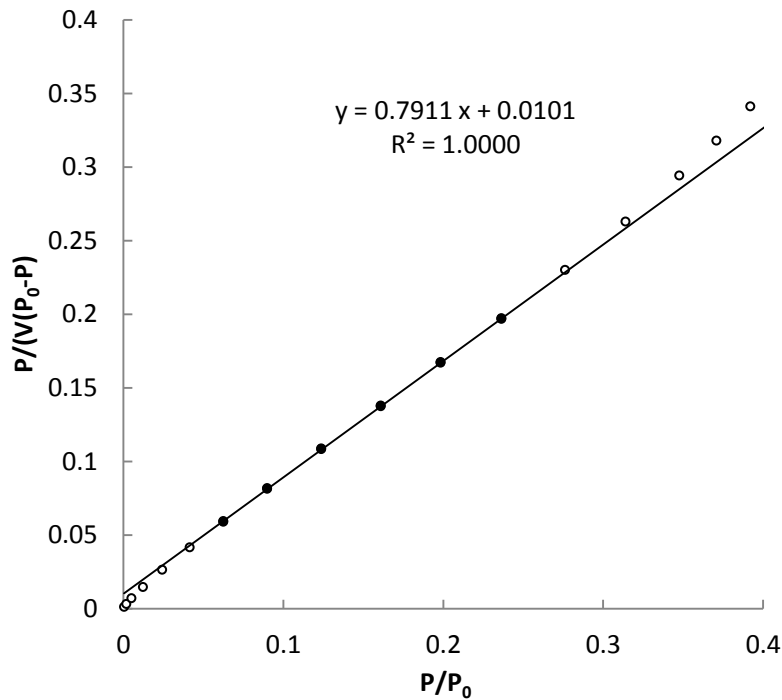


Fig. 7-2-4 BET plot for the PB supported by PG (pretreated by vacuum drying at 80°C for 30 min). Closed circles denote the experimental data in the relative pressure range from 0.06-0.24 where BET equation is applicable, and open circles represent the others.

0.24間を直線近似すると、相関係数約1の直線が得られた。切片と傾きから求められた  $V_m=1.25$ 、 $C=79.3$  より、比表面積  $356 \text{ m}^2/\text{g}$  となった。これは、PGの比表面積  $361 \pm 8.2 \text{ m}^2/\text{g}$  と大差なく、分解してしまった  $250^\circ\text{C}30$  分の前処理を施したPB付PGと同等であった。故に、孔壁に付着したPB量はほんのわずかで、PGの大きな比表面積を損失することのない仕上がりになったと考えられる。

### 7-3 PB付PGのイオン交換性能

イオン交換試験は、1 ppm  $\text{Cs}^+$  単独溶液と 1 ppm  $\text{Cs}^+$  と 80 ppm  $\text{Na}^+$  と 150 ppm  $\text{K}^+$ 、150 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  を含有する混合溶液の2種を用い、NIMSに準拠したイオン交換試験を実施した。結果は吸着率で評価し、PGとゼオライトとの比較を行った。



Table 7-3-1 Adsorption rate ( $R$ ) and distribution coefficient ( $K_d$ ) of each ion for the PB supported by PG, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm  $\text{Cs}^+$ , 80 ppm  $\text{Na}^+$ , 150 ppm  $\text{K}^+$  and 300 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ .

	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cs}^+$
$R$ (%)	0.63	0.06	-0.50	$\cong 100$
$K_d$ (mL/g)	0.63	0.06	-0.50	-

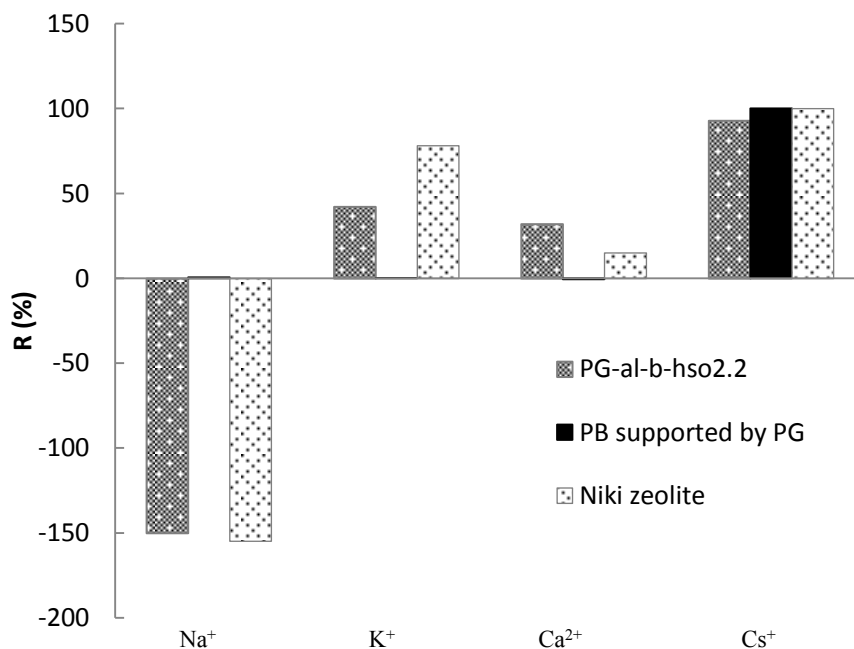


Fig. 7-3-1 Adsorption rate ( $R$ ) of each ion for PG-al-b-hso2.2, the PB supported by PG and the Niki zeolite, ion exchange reactions occurred in mixed solutions containing 1 ppm  $\text{Cs}^+$ , 80 ppm  $\text{Na}^+$ , 150 ppm  $\text{K}^+$  and 300 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ .

1 ppm Cs<sup>+</sup>単独溶液に対する吸着率は 99.4%、分配係数は 14,700 mL/g となった。1 ppm Cs<sup>+</sup>という低濃度、且つ単独溶液に対しては問題なく 99%以上の交換が確認された。これはアルミノシリケート系 PG やゼオライトとも同様の結果であった。1 ppm Cs<sup>+</sup>とその他元素 80 ppm Na<sup>+</sup>、150 ppm K<sup>+</sup>、150 ppm Ca<sup>2+</sup>を含む混合溶液に対するイオン交換反応の結果は、Table 7-3-1 に示す通りである。Cs<sup>+</sup>に対して  $R \approx 100\%$  が得られ、その他イオンに対しては  $R \approx 0\%$  という、PB の特徴である Cs<sup>+</sup>に対する選択性がはっきりと現れた。Cs<sup>+</sup>の濃度は検出不可のレベルだったため、分配係数は求められなかった。ほぼ同条件で行った PG-al-b-hso2.2 と仁木産ゼオライトを吸着材に用いた試験結果と比較すると (Fig. 7-3-1) 違いは明白で、PG そのものやゼオライトは交換性能が高いためイオン種に関係なく水和半液等で決定される選択性に従って交換が生じるが (Na<sup>+</sup>のように排出されるイオンもある)、PB 付 PG は PB の Cs<sup>+</sup>に対する特異的な選択性によって他のイオンの交換がほとんど生じず Cs<sup>+</sup>のみを除去可能なことが確認された。

#### 7-4 PB 付 PG の交換容量

C.E.C の簡易の見積りとして高濃度の Cs<sup>+</sup>溶液を用いて、固液比 100、室温下 24 h 攪拌の条件でイオン交換試験を行った。その結果、500 ppb Cs<sup>+</sup>溶液に対して交換された Cs<sup>+</sup>量は 0.017 mg/g となった。予め行った 1000 ppb Cs<sup>+</sup>溶液に対する試験では、変化量がわずかで ICP-MS による原液と反応後の溶液の濃度差が明確に判別できなかつたため低濃度に変更した。そのため、500 ppb で得られた交換量は C.E.C とほぼ同等だと考えられる。最も交換容量が高い PG の PG-al-b-hso2.2 の C.E.C は 0.44 mmol/g のため、この条件で作製された PB 付 PG の交換容量は相対的に低いことが認められた。しかし担体で用いる PG の交換性能に依存して PB 化第一段の Fe<sup>3+</sup>量が異なり、生成した PB の性質が変化する可能性があるため、PB 付 PG の交換性能がこれに限定されるものではない。

#### 7-5 PB 付 PG の通液性

φ20 mm のクロマトカラムに 10.0 g の PB 付 PG を充填し、50 mL の 1 ppm Cs<sup>+</sup>溶液を連続で通液させた際の通液速度と Cs<sup>+</sup>濃度の変化を確認した。その際、最初の 50 mL の通液後に一旦濾過液を採取後、5 mL だけ分析のためにサンプリングし、残液を再度カラムに通液という方法をとったため、2 回目の通液量は 45 mL、3 回目の通液量は 40 mL になった。

Table 7-5-1 Flow rates of water passing through the column packed with the PB supported by PG

Flow No.	DI water volume (mL)	Time required for water passing (min)	Flow rate (mL/min)
1	50	4.0	12.4
2	45	3.4	13.4
3	40	3.0	13.2

PGの通液性が維持されているかどうかの確認はカラム式の試験を通して得られた通液速度により明らかとなった。50 mLの1 ppm Cs<sup>+</sup>溶液を通液させるのに要した時間から計算された速度はTable 7-5-1の通りである。通液量が1回目から3回目になるにつれて5 mLずつ減少したものの、通液速度はほとんど変化がなかった。PGの通液時間は破過試験の結果より6.7~15.6 mL/minの幅を持つため、PGの通液性は維持されていることが認められた。

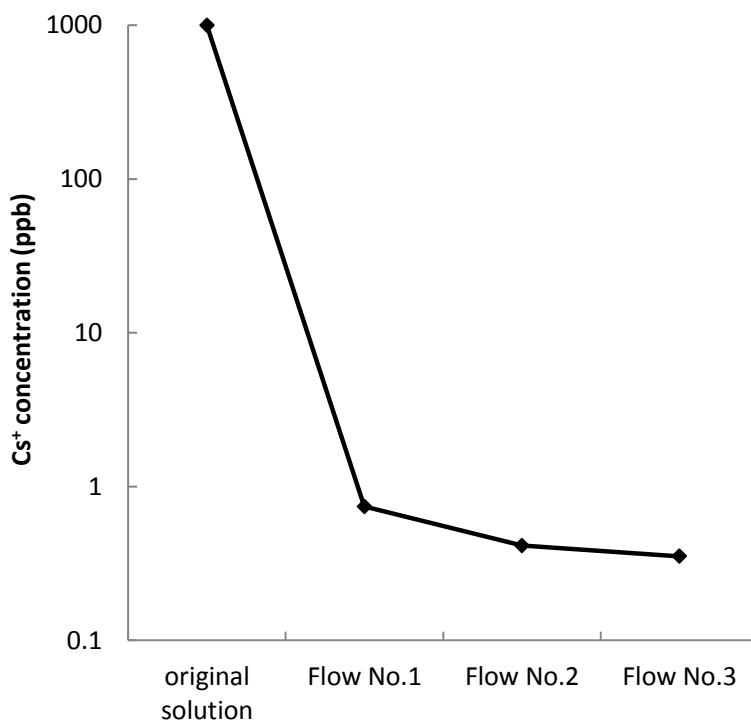


Fig. 7-5-1 The change of Cs<sup>+</sup> concentration accompanying Flow No., 1 ppm Cs<sup>+</sup> solution passed repeatedly through the column packed with the PB supported by PG.

Cs<sup>+</sup>の濃度変化は縦軸対数の Fig. 7-5-1 のように表される。1 回の通液で 99.9%以上の R で除去できた。通液回数が増えるごとに除去率も高くなっており、一度取り込んだ Cs<sup>+</sup>を放出することなく、交換余力がある限り除去が可能であることが確認された。

## 7-6 7章まとめ

PG の化学的に活性な表面を応用した一例を示すことができた。PG そのものではなく他の機能性材料であるプルシアンブルーを組み合わせることで、PG と PB の性質を合わせ持つ物質の合成に成功した。PB 付 PG を用いると、通液性を保ったまま、Cs<sup>+</sup>に対する高い選択性で放射性汚染水を浄化することができる。PB 化によって工程数と原材料費は上がるものの、実用的な吸着材の 1 つになり得ると考えられる。今回の PB 付 PG は PG やゼオライトに比較するとかなり小さな交換容量を示したが、汚染水中の Cs<sup>+</sup>濃度は H4 タンクエリア汚染水の実測放射能レベルから換算されたように非常に小さいため、高い選択性を持つ PB 付 PG に大きな交換容量は必要ないと思われる。今後、担体で用いる PG の条件を適切に選択し、PB の性質をコントロールすることで、より実用的な物質を創作することも可能であると考えられる。

## 参考文献

AIST, 産総研：植物系放射性セシウム汚染物の焼却灰を除染する技術を実証,  
[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2013/pr20131120/pr20131120.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2013/pr20131120/pr20131120.html) (10/12/2014)

入江正浩 監修. 機能性色素の応用. (株) シーエムシー出版, 2002, 312p

吉野和典, 関東化学 THE CHEMICAL TIMES, 2013, No.3 (通巻 229 号)

## 第二部 センサへの応用

### 8. ガラス材料とセンサ

センシングシステムは、測定したい対象物の検知部(センサ)と信号処理、信号伝達装置などのハードウェアと信号処理アルゴリズムなどのソフトウェアで構成される。心臓部であるセンサは、測定対象の物理的または化学的な変化(量)を光信号や電気信号に変換しリアルタイムに出力することが求められる。光信号には吸光、発光、消光、ラマンシフト、プラズモン共鳴、位相、屈折率などが含まれる。また、電気信号としては電気伝導度や酸化還元電位等が用いられる。質量変化を振動数の変化で捉える QCM もセンシング手法として有名である。これらの信号は演算・伝送され、最終的には電気信号に統一されて視覚化される。ここでセンサの材料と出力信号は設置場所に依りて選択されなければならない。高温多湿環境では、耐熱性や耐食性に優れたセンシング材料の必要がある。出力形式は防爆型である光学的システムの安全性が高い。また要求される精度や感度、個数なども材料の選定要因となる。例えばガス警報器のような ppm オーダーのガス濃度を検知するのに分析機器のようなハイスペックで高価格の装置は必要なく、しかも複数箇所に設置したいため小型で低価格の方がよい。この場合、高性能化と小型化が進む電子部品のおかげで低価格且つ自由度の高い設計が可能な電氣的システムが有利である。

センサ材料としてのガラスは、光学材料として、又は基材として利用されてきた。ここでは pH 電極のようなガラス薄膜は除く。光学材料では、波長 350 nm ~ 2  $\mu\text{m}$  程度の紫外 ~ 可視 ~ 近赤外光に対する透過性に代表される光学的特徴が生かされている。光学的特性はガラスの組成に依りて幅広く制御が可能である。基材では化学的耐久性や強度が生かされ、経年変化が少ない材料として重宝されてきた。その他、ガラスではこれまで培われてきた表面修飾の技術をセンシングに容易に応用できる。ガラスの表面に官能基や機能性材料を付与し多種多様な化学反応のインターフェースとして働く光素子の例は数多い。金属層を設けたプリズムの反射面で生じる誘電率変化を出射光の強度変化として検知する原理を用いたセンサ(下山 et. al., 特開 2013-145137)や光ファイバーのクラッド層に染み出すエバネッセント波の強度変化を利用するガスセンサ等がある(藤井 et. al., 2009)。伊藤らによって研究され、筆者も関わった光導波路型アンモニアセンサもその一つである(伊藤, 1993)。また、長澤によって開発された PG と蛍光を組み合わせた DNA チップもガラス製センサの応用例として挙げることができる(T.Tsukahara and H. Nagasawa, 2004)。DNA チップは横浜国立大学伊藤雨宮研究室卒

業生である塚田・柳兩名において環境評価の研究にも用いられた(塚田, 2008)(柳, 2008)。更に PG を用いたセンシング技術は進み、その比表面積から従来のガラスでは実現できなかった電氣的計測が可能となり、電気化学的手法と PG を組み合わせた湿度センサも同研究室卒業生である笠井らにおいて考案された(笠井, 2012)。

光導波路型アンモニアセンサで用いられたガラスは PG ではないが、将来的に PG とのコラボレーションも可能な技術とみなし、以下、ガラスと検出手段から成るセンサの一つとして紹介する。次に DNA チップの特徴を述べる。湿度センサについては、筆者が笠井らの実験結果を用いて PG の電氣的特性を評価し、特に今まで不十分であった動作原理の詳細を明らかにする。

### 8-1 光導波路型アンモニアセンサ

アンモニアには半導体工場内で生じるサブ ppb のようなごく微量の漏えいから数十 ppm のような人体に危険が及ぶ濃度まで幅広く、その用途と設置場所に応じたモニタリングが必要である。当然のことながら微量であるほど検知するのは難しい。サブ ppb のモニタリングともなると精度のよい測定にはイオン・モビリティ分光法 (IMS 法)、キャビティリングダウン分光法 (CRDS 法)、光音響法等の原理を用いた大型装置が必要となる(山崎 et. al., クリーンテクノロジー, 2008)。しかし、経済的な理由と場所的な理由から分析機器を数か所に設置することはできないため、測定希望の接点からチューブで検体を吸引することになる。輸送距離が長いほどガスの損失も大きくなり正確な濃度が得られない上に、接点数が多いほど分析が一巡する時間も長くなり、モニタリングの間隔は大きくなる。そのため、小型化と高精度が成り立つ光導波路のような原理を用いたアンモニアモニタが望まれていた(山崎, 工場管理, 2009)。光導波路を用いたアンモニアセンサの模式図は Fig. 8-1-1 の通りである。ソーダライムのスライドガラス表層に化学強化法として知られるイオン交換でもって  $K^+$  リッチの厚み約  $2\ \mu\text{m}$  のコア層を設ける。コア層は周辺の屈折率よりも少し大きい。プリズムカップリングで  $632\ \text{nm}$  のレーザー光を導入すると光は全反射しながら進行し、再びプリズムを介して取り出される。全反射の際、コア層とクラッド層の境界にはエバネッセント波が生じる。コア層上にアンモニアガスと反応して紫色(青色)に変化する色素を製膜しておく、清浄空気の際は出力強度に変化なく、ガスに曝されたときにはエバネッセント波の吸収により光強度が減少するセンサを構築できる。これは酸性とアルカリ性に調整した色素の水溶液に対する可視域

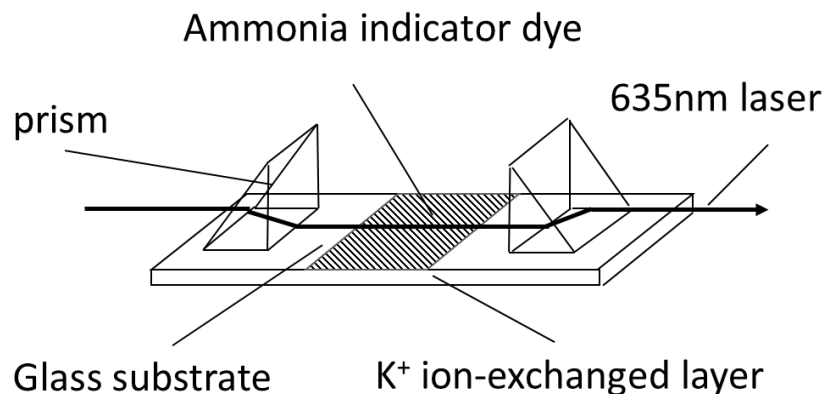


Fig. 8-1-1 Optical waveguide (OWG) ammonia sensor

の吸光スペクトルから説明できる (山崎 et. al., 化学装置, Vol.51, No.8, 2009)。しかも減衰量はアンモニア濃度と比例関係があるため、予めトレーサビリティのある標準ガスを用いて検量線を作製しておくことで定量性のあるモニタリングが可能となる。システム全体では、寸法は最大でも 200 mm×200 mm×300 mm の直方体中に納まり、清浄空気は装置内のケミカルフィルタを通した雰囲気を用いるため外付けの清浄ガスボンベ等も必要ない。光導波路法を利用することで小型化と検出下限 100 ppb という高精度化が同時に達成されたセンサである (山崎 et. al., 化学装置, Vol.51, No.10, 2009)。

## 8-2 Probe on carrier 型 DNA チップ

DNA マイクロアレイとも呼ばれる DNA チップは、一般的にはガラスや樹脂の基板の上にターゲットに対して相補的な配列を持った DNA 断片 (cDNA やオリゴ DNA) を数百～数万種類、高密度に配置させたものである。検体から取り出して予め蛍光物質で標識しておいた DNA や RNA をプローブとハイブリダイズさせ蛍光強度を測定すると、ターゲットに含まれる塩基配列の情報や、遺伝子変異の解析、遺伝子の発現量、コピー数の測定、及びメチル化状態の解析が可能になる。遺伝子解析をして個人個人にあったテーラーメイド医療の実現のために、短時間で簡便にそしてコストのかからない診断ツールとして DNA チップは発展してきた。

DNA チップには主に 2 つの作製方式がある。それは、プローブとなる DNA を基板上に直接合成し伸長する on chip 合成タイプと、合成・伸長させた DNA を基板上に固定化するスポ

ッピングタイプの2つである。DNAチップの製造販売で有名な米国のアフィメトリックス社は基板上にフォトリソグラフィの技術を利用して on chip 合成を行っている (Affymetrix, US 5,424,186)。高密度な配列が可能になるが、一旦マスクを作製してしまうと塩基配列の変更が困難で、非常にコストのかかる製品になっている。一方 Stanford 大学が開発したスポットティング方式 (Stanford, US 5,807,522) (Stanford, 特表平 10-503841) では、塩基配列の変更は容易だが、高密度化は困難になっている。ただ作製方法が容易なため、研究者の間では広く用いられている。

2005年に米国特許が成立した Probe on carrier 型 DNA チップは DNA 合成担体として PG が利用され、且つその担体ごと基板上に固定化するという、on chip 合成法とスポットティング方式、2つの長所を兼ね備えた方法となっている (Nagasawa, et.al., US6,897,021)。粒状 PG 表面に DNA 合成の始点となるリンカーを導入することで、一般的な DNA 合成器を用いて DNA を任意の塩基配列で伸長させることができる。しかもその均質な細孔のおかげで、合成効率は一塩基あたり 99.99%にも上り、20塩基合成を終えたときには、99.8%の合成効率となる。DNA 合成用に使用される PG は検出手段として蛍光を用いるため、自家蛍光のないほとんど純粋なシリカで構成される必要がある。そのため非アルミノ系母材ガラスのみ利用可能であり、細孔径は現在のところ最大 200 nm に制限される。そのため、プローブ及びターゲット鎖長等のハイブリダイズ条件は細孔径に応じて最適化されなければならない。合成を終えたプローブは合成担体から切り離されることなく、PG ごと蛍光顕微鏡用のスライドガラス上に自家蛍光の少ない接着剤を用いてスポットされる。予め蛍光標識しておいたターゲットとのハイブリダイズは、非特異吸着したターゲットを洗浄した後、蛍光観察することで反応を確認することができる。Probe on carrier 型 DNA チップでは高密度化や塩基の選択性という DNA 設計に対する高い自由度や構造的な有意性を生かした検出感度など、PG の特徴を最大限に生かしたセンサが構築されている。この一連の検出操作で一塩基違い (SNPs) の識別が可能になる。長澤、塚原らによると、P53 遺伝子とその SNPs である HSC-9、Ca9-22 の3種のプローブに対し、それぞれのアンチセンス鎖を反応させると、一塩基違いが明瞭に判別された。これは P53 に限らず p450 遺伝子とその SNPs を用いても同様の結果が得られている。一方、塚田は *Bacillus megaterium* (別名 *Bacillus fructosus*) という桿菌の種の特定が可能な変異に富む V1 領域からモデル遺伝子を作製し、環境微生物解析に用いるための一塩基識別の実験を試みた。また、柳は富栄養化が進む湖沼で問題視されている有毒アオコの属組成の同定を



目的に同様の実験を行った。現在センサの基本的な検討が不足しているが、近い将来、時間とコストを大きく削減する遺伝子診断ツールになるだろうと期待される。

### 8-3 電気化学式 PG 湿度センサ

絶縁体と考えられている板ガラスのようなバルク状のガラスでは、表面伝導は非常に小さく、簡易な測定装置に適切な低抵抗が達成できない。しかもその伝導は従来水の電気分解のみで説明されてきた。しかし PG のような比表面積の大きな材料を用いると、表面現象が拡大されるため、電気化学的測定が容易になる。笠井、有坂らは金電極を設けた板状 PG を用いてその電気伝導率と相対湿度に相関があることを発見し、湿度センサとして利用できる可能性を示した。しかしそのメカニズムは詳細に検討されていない。そこで、筆者が兩名の実験結果を用いて、PG の新しいセンシング技術の提案を目的に、その基礎になる内表面吸着水と表面伝導の関係を明らかにすることにした。次章では、はじめにその研究の詳細を述べ、次に実験結果から導かれるメカニズムを論証する。

## 参考文献

Affymax Technologies N.V., US 5,424,186.

藤井陽一, 村山英晶, Plant Engineer, Oct. (2009) pp.52-57

伊藤公紀, 化学工業, 44 (1993) pp. 859-864, p. 871

笠井卓也, 横浜国立大学大学院工学府修士論文 (2012)

H. Nagasawa, A. Fukunaga and M. Hirose, US6,897,021.

下山 勲, 松本 潔, 菅 哲朗, 竹井 裕介, 高橋 英俊, 石津 光太郎, 本多 祐仁, 特開 2013-145137

The Board of Trustees of the Leland Stanford Junior University, 特表平 10-503841

The Board of Trustees of the Leland Stanford Junior University, US 5,807,522.

T. Tsukahara and H. Nagasawa, Sci Techno Adv Materials,5 (2004) 359-362.

塚田結香, 横浜国立大学環境情報学府修士論文 (2008)

山崎 和子, 工場管理, Vol. 55, No.13 (2009) pp.101-103

山崎 和子, 余 万吉, クリーンテクノロジー, Vol.18, No.12 (2008) pp. 21-24

山崎 和子, 余 万吉, 化学装置, Vol. 51, No. 8 (2009) pp. 88-89

山崎 和子, 余 万吉, 化学装置, Vol. 51, No. 10 (2009) pp. 94-95

柳 洪香, 横浜国立大学環境情報学府修士論文 (2008)

## 9. PGの電氣的表面特性

### 9-1 研究詳細

電気化学式 PG 湿度センサの実験系と結果を説明する。550°C20 h で熱処理済みのアルミノホウ珪酸系 PG を 8 mm×8 mm×1 mm の板状に切り出し、エッチング処理にてゲル堆積品とゲル除去品の 2 種類の PG 成型体を準備した。エッチング条件はどちらのサンプルに対しても、まず 85°C 以上の 1 N-HCl にて液比 200 倍程度の条件下で 2day の浸漬を行い、続けて除去品に対してのみ 85°C 以上の 0.1 N-HCl を用いて液比約 200 倍の条件下での 9 day の浸漬を加え

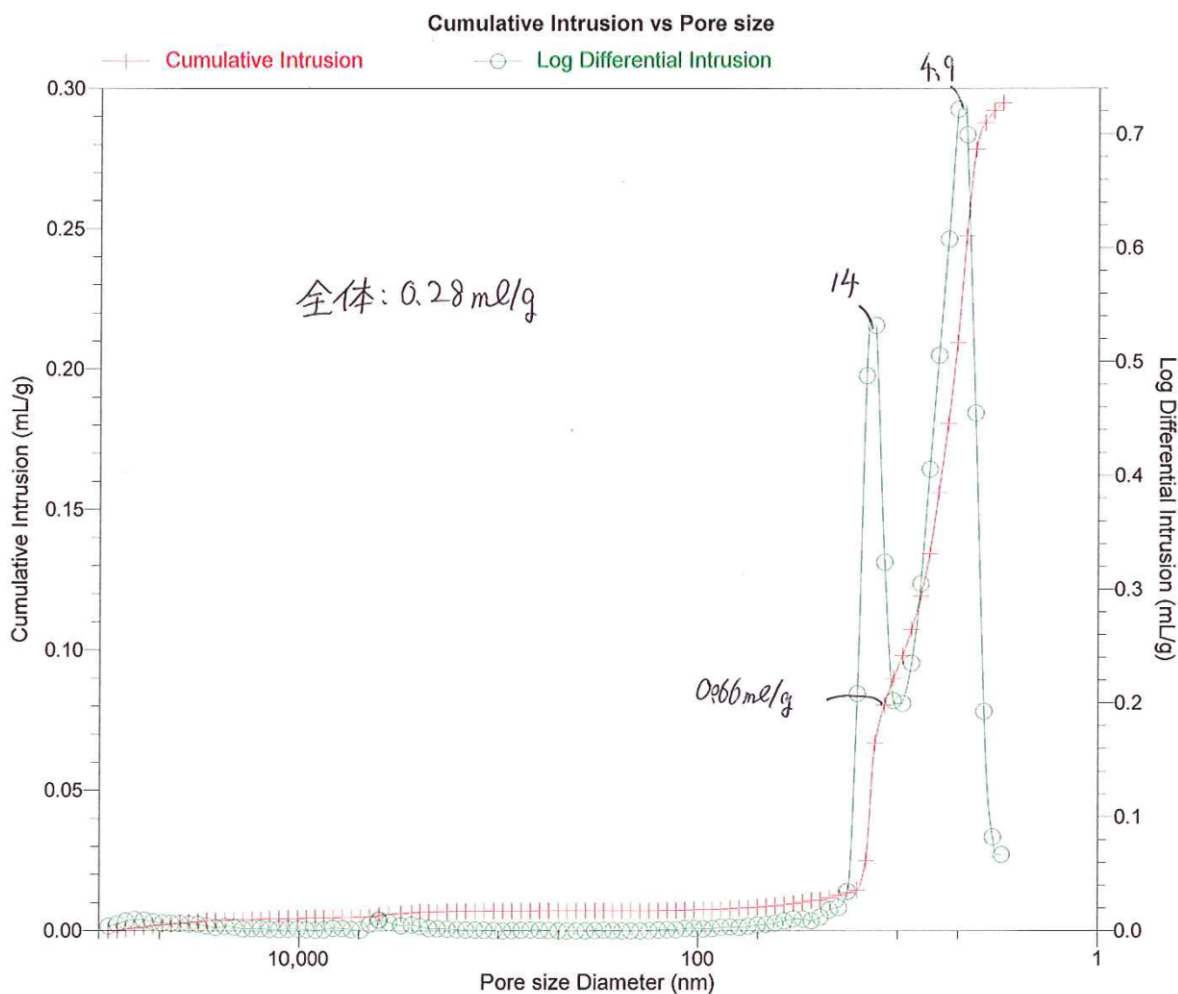


Fig. 9-1-1 Spectrum using mercury porosimetry for PG without gel deposition

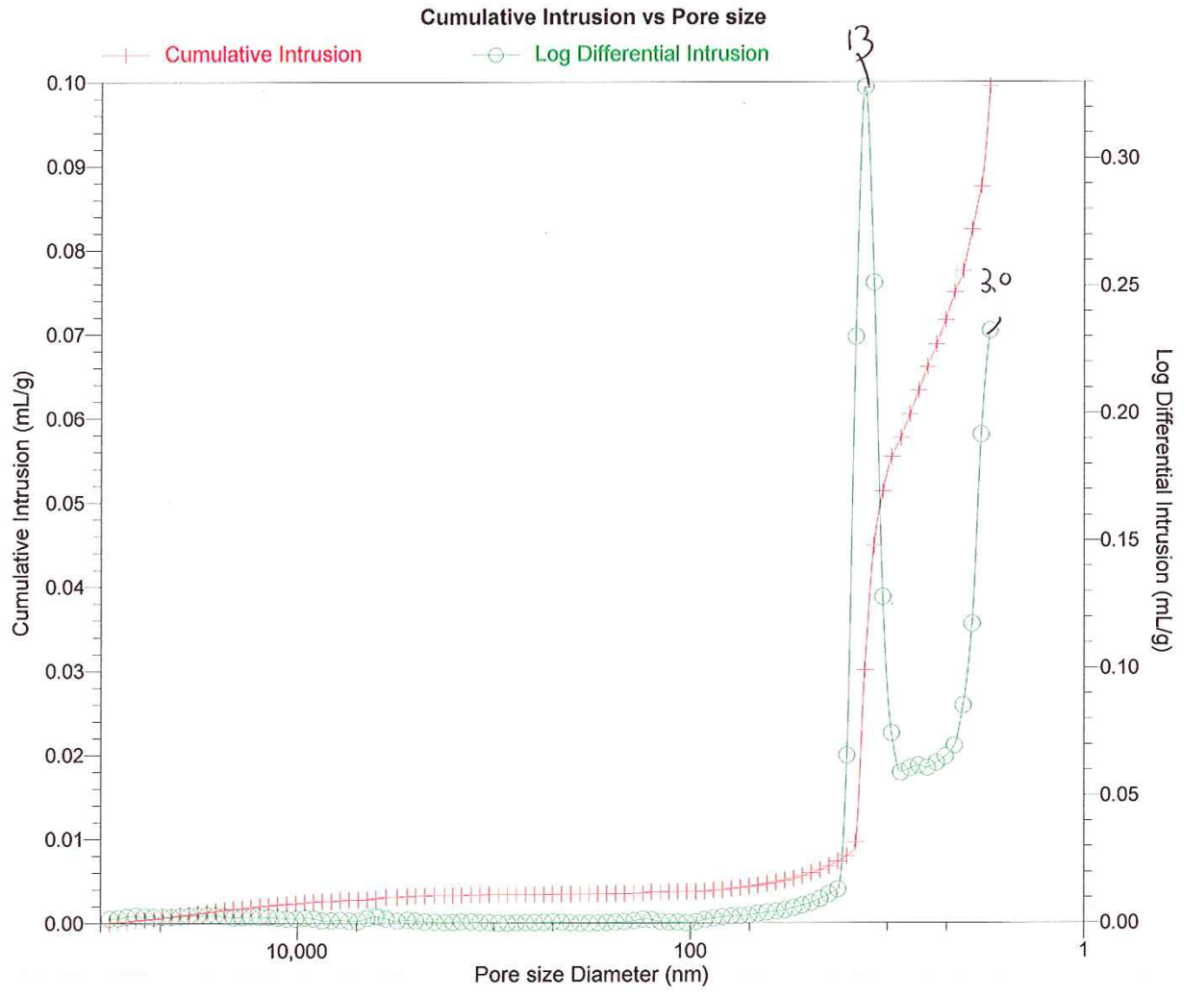


Fig. 9-1-2 Spectrum using mercury porosimetry for PG with gel deposition

た。処理後はどちらも 10 min の沸騰イオン交換水による洗浄と 16 h のメタノール置換を行った。サンプルは風乾後 100°C の乾燥機にて 16 h 乾燥した。除去品に対しては風乾後の重量が約 40%に達せず、50%以上であれば 100°C の乾燥前に追加処理を施した。それぞれの細孔径、細孔容積等の水銀ポロシメータの測定結果 (Fig. 9-1-1 と Fig. 9-1-2) によるとどちらも 2 つのピークが確認された。ゲル堆積品の 1 つ目のピークは細孔径 13 nm を示し、2 つ目は 3 nm (ポロシメータの測定限界) 以下を示した。13 nm が PG 骨格による細孔径にあたり、3 nm は主にシリカで構成されるゲルに由来する細孔径を示すと考えられる。一方、除去品のピークは、14 nm と 4.9 nm に認められた。4.9 nm はゲルの細孔径を表すため、孔内にゲルが残存したと考えられる。骨格による細孔径はゲル堆積品と同様の 14 nm を表し、両者が同じ分相

条件のものを用いた証拠となっている。これら板状の PG 表裏に金スパッタリングにて 5 mm × 5 mm の電極作製を行った。電極付板状 PG の外観を Fig. 9-1-3 に示す。笠井によると、膜厚が 200 nm ~ 300 nm の時、最も大きな電流値を与えることが確認されているため (Fig. 9-1-4)、スパッタリング装置 (SANYU DENSHI、SC-701) を用いて電流値 5 mA にて 5 min スパッタリングを行い、膜厚 200 nm の電極を作製した。

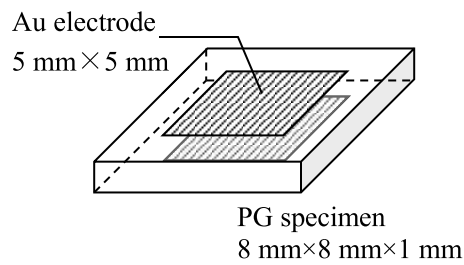


Fig. 9-1-3 Schematic view of the porous glass specimen having Au electrodes at the top and the bottom surfaces.

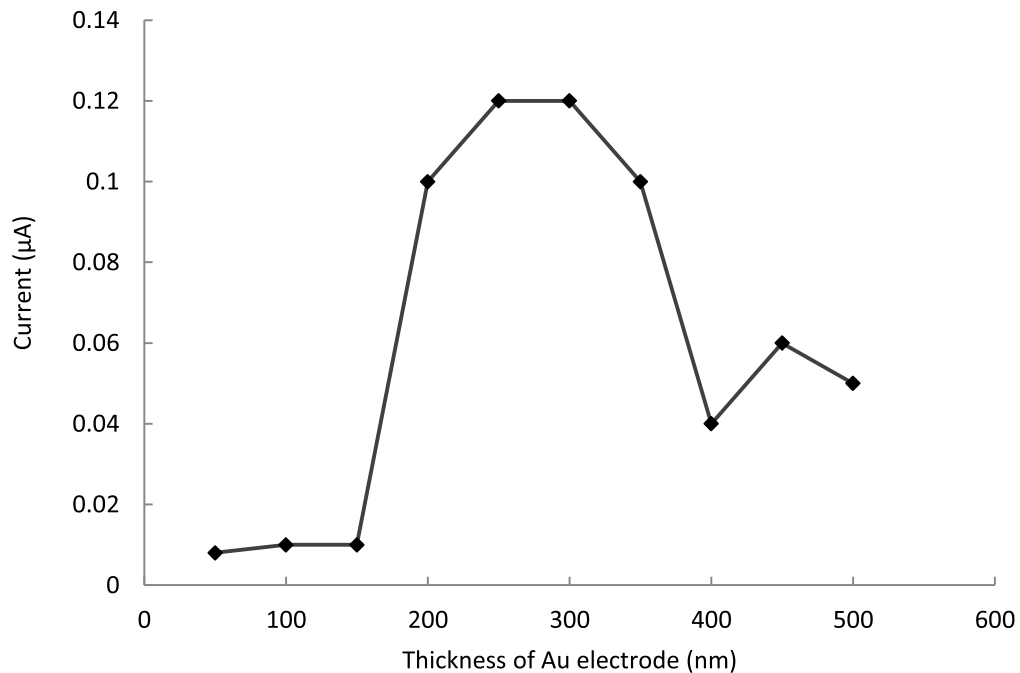


Fig. 9-1-4 Current value as function of thickness of Au on PG, a distance of electrodes is 1 cm and an applied voltage is 5 V. 笠井, 修論 (2012) p. 11

電気化学測定には、関数発生器 (nF WF1973) とポテンシostat (HOKUTO DENKO HAL3001) を用いた。温湿度は、EXTECH INSTRUMENTS、445815 で記録した。サンプルの湿度調整には適宜飽和塩法を採用し、500 mL 三角フラスコに Table 9-1-1 で示す塩の飽和水溶液を入れ、その上部に電極付 PG を設置して測定を行った (Fig. 9-1-5)。測定環境は  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  に保った。電極と銅線の接続には、導電性エポキシ接着剤 (CircuitWorks、CW2400) を用いた。PG 表面の附着水 (2 次水まで) の影響を除去する前処理として、 $130^\circ\text{C}$  のホットプレート (CORNING、PC-300) で 1 h 加熱した。電気化学測定中の水分の付着量の測定は同じ前処理を施した別サンプルを同環境中に静置し、そのサンプルの質量増加を電子天秤で確認した。

Table 9-1-1 Relative humidity of some saturated salt solutions at 296 K, 笠井, 修論 (2012) p.23

Salt	Relative humidity (%)
LiCl	19
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	35
$\text{K}_2\text{CO}_3$	44
NaBr	56
NaCl	68
KCl	77
$\text{KNO}_3$	87



Fig. 9-1-5 The experimental setup to keep the relative humidity, 笠井, 修論 (2012) p.24

笠井・有坂両名によると $\pm 2.5$  Vまたは5 Vの三角波を一周期60 sになるように走引したCV測定において、ゲル除去品でもゲル堆積品でも乾燥状態(低湿度)ではオーミックな関係を示すCVが得られ、多湿状態(高湿度)では、水の酸化還元に由来するピークを持つCVが得られた。前処理直後のサンプルでは電流はほとんど流れないが、環境中の水分がPG表面に付着することによって、電流値が立ち上がることが発見された。笠井の修論では、電流値の上昇開始点において付着水が単分子層形成されていると仮定し、PGの文献値による表面積を用いて単分子形成に必要な $H_2O$ 量を求め付着量と電流値の関係を論じた。ゲル除去品とゲル堆積品の吸着量の差は構造的な問題、吸着速度の違いは水分子の拡散の違いと結論づけられている。相対湿度と電流値又は抵抗値の関係(Fig. 9-1-6)では、低湿度から高湿度へ、高湿度から低湿度へ変化させた時の水の脱着曲線はゲルの有無に拘わらずヒステリシスを示した。そしてその吸着曲線の片対数プロットでは相対湿度に対して直線関係が得られたため、センサ素子としての有用性が認められた。

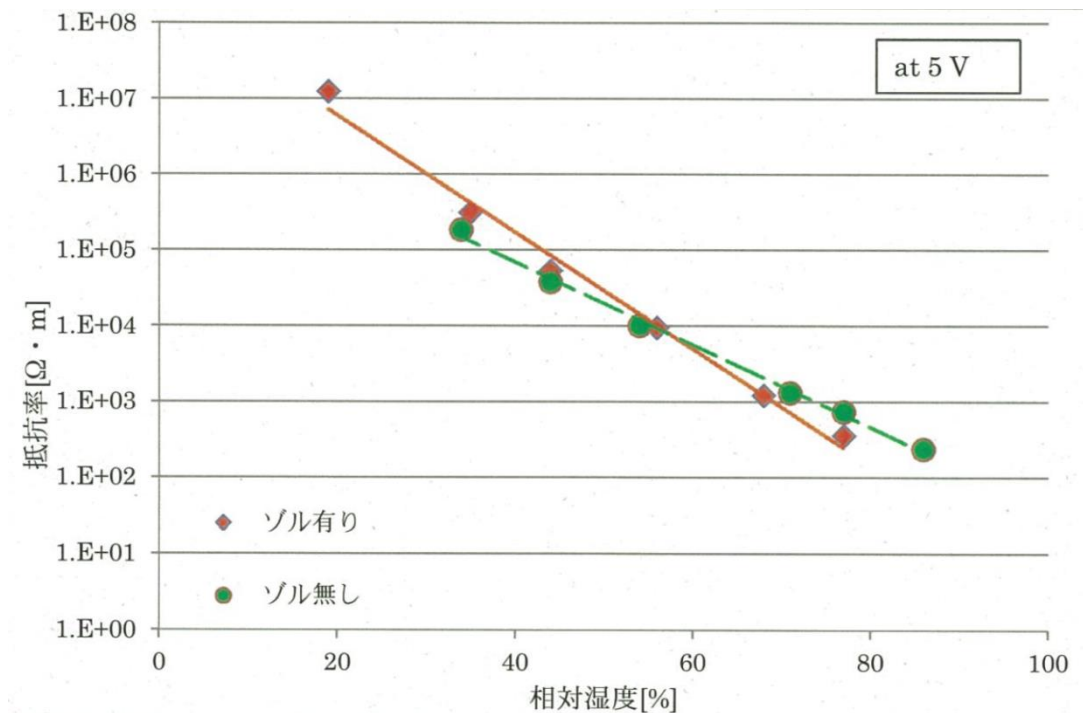


Fig. 9-1-6 Relationship between the resistivity and the relative humidity, 笠井, 修論 (2012) p.32

## 9-2 電氣的等価モデル

ゲル除去品、ゲル堆積品のどちらにおいても表面は主にシラノール基に覆われ親水性のため、程度の差はあるが同様の電気化学的挙動を示す。そのため、より構造と組成が単純なゲル除去品に焦点をあて、これまで不足していた電気化学的挙動の解釈を深めることにした。はじめに PG の電氣的等価モデルを考えた。PG は曲率が+数 nm から-数 nm の連通孔を持つジャングルジム構造 (Fig. 9-2-1 (A)) である。孔はすべて連続しているため、電氣的には Fig. 9-2-1 (B) のような平面が折りたたまれた構造と等価である。そしてこのモデルの等価回路は Fig. 8-3-2-1 (C) のように表される。ここで  $R_c$  は電極抵抗 (charge transfer resistance)、 $R_s$  は溶液抵抗 (solution resistance) である。 $R_s$  はこのモデルでは内表面の抵抗を意味する。実際は、 $R_s$  は骨格組成や吸着水量、電極間距離に依存するが、内表面上の吸着水の抵抗が最も低いため、この系では  $R_s$  を内表面の電気抵抗と見なして差支えない。両面の金電極は、内表面上の吸着水と接している部分で電極反応にかかわることになる。

## 9-3 電流電圧特性

CV 測定は、ゲル除去品において 2 電極系、電圧  $\pm 5.0$  V、走引速度 333 mV/s の条件を用いて、77%RH の多湿環境 (Fig. 9-3-1) または 20%RH (Fig. 9-3-2) の乾燥状態における電気化学的挙動を確認した。Fig. 9-3-1 では、 $\pm 0.3$  V の範囲内で電流がほとんど変化せず、 $\pm 1.6$  V にピー

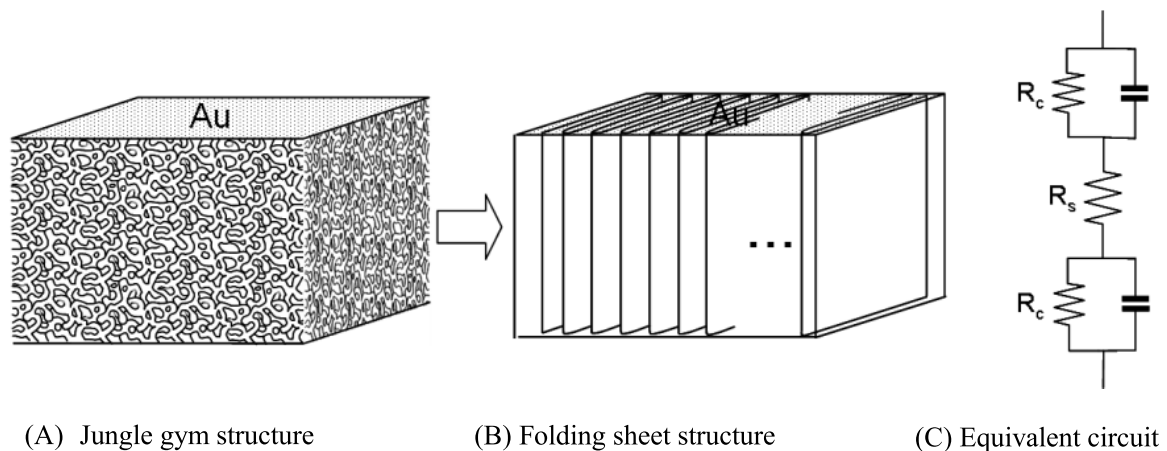


Fig. 9-2-1 The jungle gym structure of the porous glass (A), its folding sheet structure model (B), and an equivalent circuit (C) where  $R_s$  is the solution resistance and  $R_c$  is the charge transfer resistance.



ク電流 75  $\mu\text{A}$  が現れ、 $\pm 2.3$  V 付近で電流が増加し始めるボルタモグラムが得られた。これは金電極を用いた 3 電極系の硫酸溶液の CV (相澤他, 1985) (藤嶋他, 1996) を参考に解釈することができる。 $\pm 0.3$  V の範囲では電気二重層への充電、 $\pm 1.6$  V ではアノードで酸素の吸着、カソードで酸素の脱着、 $\pm 2.3$  V 以降では主に、アノードで酸素の酸化、カソードで酸素の還元と水素の還元が生じたと考えられる。また、酸素の還元によって生じる過酸化水素とその酸化還元もボルタモグラムに寄与していると思われる。実行電極面積は、金電極の酸素吸着波の電気量  $400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (J. C. Hoogvliet, et al., 2000) (S. Trasatti and O. A. Petrii, 1991) と酸素吸着波のピーク面積から水の電解電流分を差し引いた電荷量を用いて計算すると  $1.1 \text{ cm}^2$  となった。これは、見かけの電極面積  $0.25 \text{ cm}^2$  の 4.2 倍にあたり、ラフネスファクター (RF) は約 4 である。金電極が表面吸着水と接している箇所でのみ電極反応が起きていると考え、この RF 値は予想以上に大きい。一方 Fig. 9-3-2 では電流値が Fig. 9-3-1 の 10000 分の 1 程度で、オーミックな関係に近い CV が得られた。

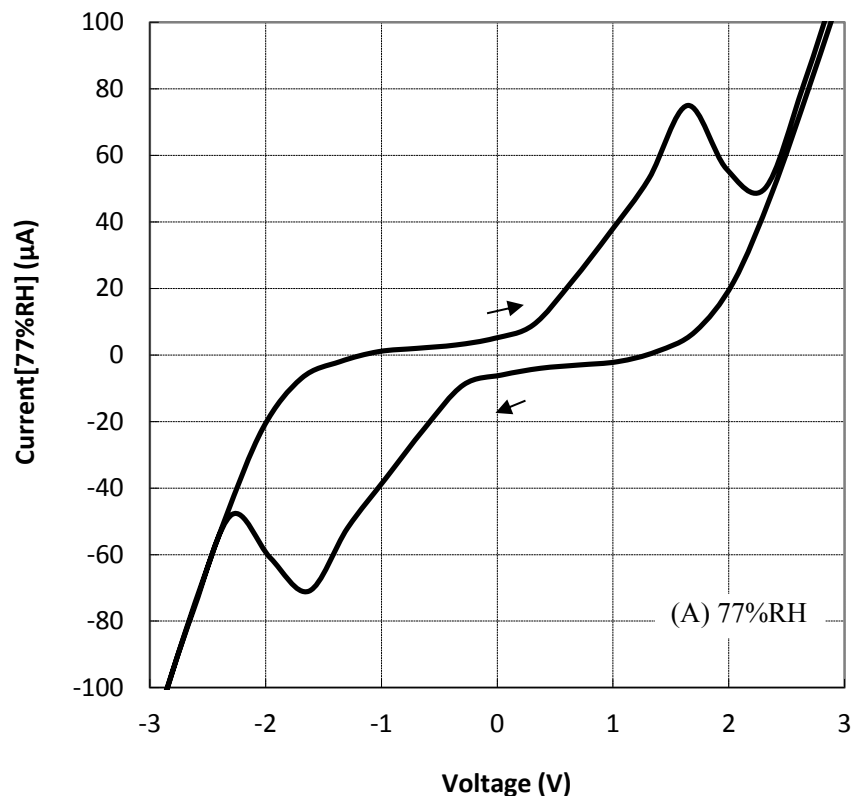


Fig. 9-3-1 Cyclic voltammogram for the porous glass specimen under 77%RH. Scan range was  $\pm 5$  V, and scan rate was 333 mV/s.

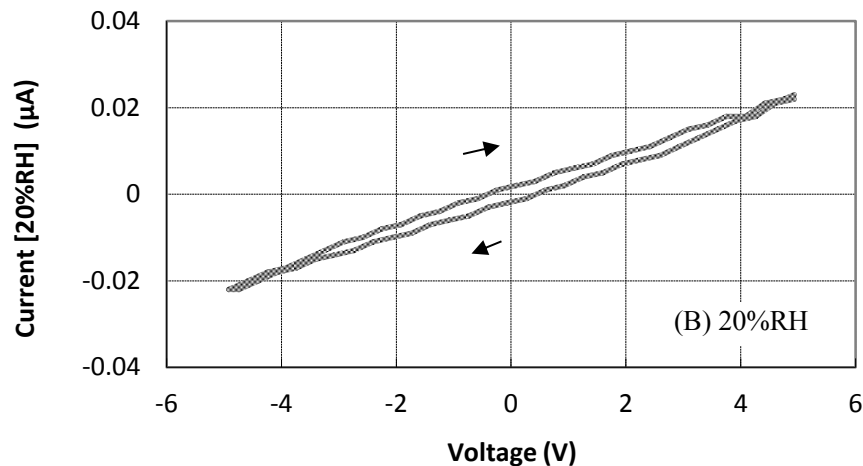


Fig. 9-3-2 Cyclic voltammogram for the porous glass specimen under 20%RH. Scan range was  $\pm 5$  V, and scan rate was 333 mV/s.

Fig. 9-3-1 と Fig. 9-3-2 の関係を調べるために、前処理を施したゲル除去品を 80%RH 下に静置し、電圧 $\pm 2.5$  V、走引速度 167 mV/s で連続走査した際の CV の経時変化を調べた。電圧範囲が異なるため、2.5 V 以上の電圧時の電極反応によって生じる水素や酸素の溶存量に違いが生じる可能性もあるが、基本的には $\pm 5$  V と同様のボルタモグラムが得られると考えられる。Fig. 9-3-3 によると、測定開始直後の 242 s での CV は金の酸素吸脱着に関するピークは確認されず、低湿下の CV と同様のオーミックな形状であった。一方、842 s 頃から出現し始めたピークは時間が経過するにしたがって大きくなり、且つ、ピーク位置は 1.1 V (CV がほとんど変化しなくなる 12842 s 時の CV が示すピーク位置) に向かって電圧の大きい方から小さい方へと変化した。

このことから、吸着水量が少ない時には  $R_s$  が大きいため、IR 効果が大きくなり、印加電圧が金の酸素吸脱着のピークに到達していなかったと推察される。また、同時に水の電気分解も生じていないと考えられる。電気伝導を担うのは Si-OH 基から生じる  $H^+$  又は  $H_3O^+$  のみである。付着水量や相対湿度に対する電流値の関係はこれらキャリアの量を反映していると考えられる。文献によると、平面ガラスでは 50%RH まではほとんど水の層が形成されず、50%RH ~ 85%RH で数層 ~ 数十層に至り、85%RH 以上では急激に層数が増加することが報告されている (I. R. MacHaffie and S. Lenher, 1925)。参考文献の 50%RH での実験結果によると、わずかな電流値しか流れておらず、Fig. 9-3-2 の結果と一致している (H. L. Crutis, 1915)。水の電気伝導には数層分の吸着水が必要であると考えられる。

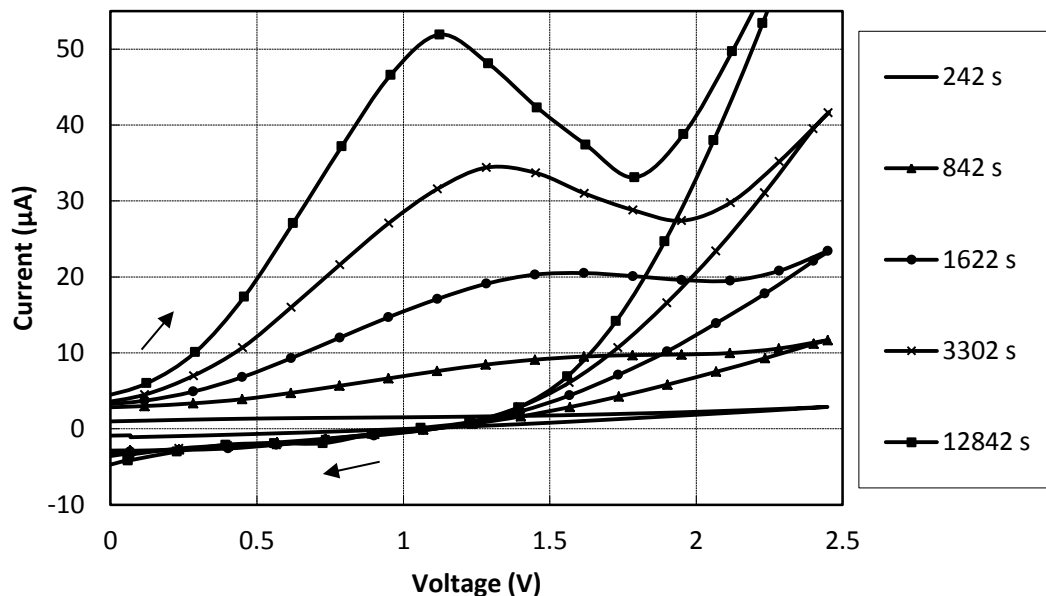


Fig. 9-3-3 Temporal change of Cyclic voltammograms for the porous glass specimen under 80%RH from dry to wet state: measurement made at 242s, 842s, 1622s, 3302s and 12842s.

#### 9-4 電流値と吸着水量の関係

室内 30%RH の環境下に静置し、 $\pm 5$  V の三角波を 333 mV/s で連続走引した時の +5 V 点での電流値と別サンプルで同時に測定した吸着水量の増加を時間に対してプロットした (Fig. 9-4-1)。吸着水量は初期に大きく立ち上がるのに対して、電流値は S 字状に増加し、異なる増加方法を示した。吸着水量は 5.4 mg で飽和している。このプロットを吸着水量に対する電流値に変換すると、Fig. 9-4-2 のようになる。吸着水量が 2.1 mg に達するまで電流値の立ち上がりは確認されず、吸着水量と電流値に比例の関係は成り立たないことが確認された。電流値の上昇開始点において、水分子が何層分積層されたものかを見積もるためにまず表面積の見積りから始めた。

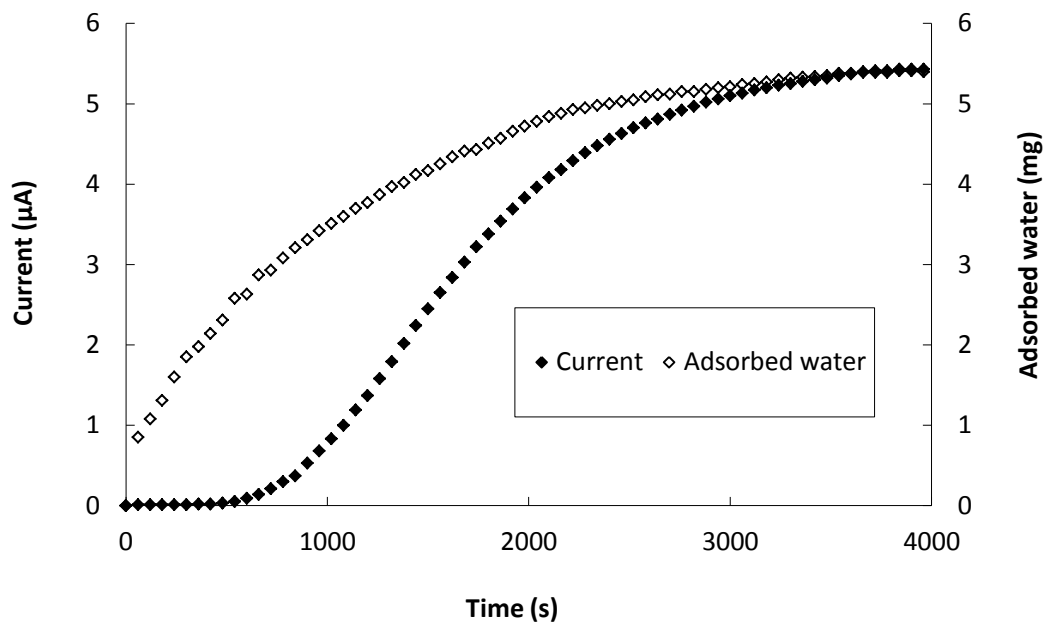


Fig. 9-4-1 Temporal changes in the current and in the amount of adsorbed water under 30%RH. The values of current were sampled at 5 V during continuous cyclic voltammetry (scan range  $\pm 5$  V and scan rate 333 mV/s).

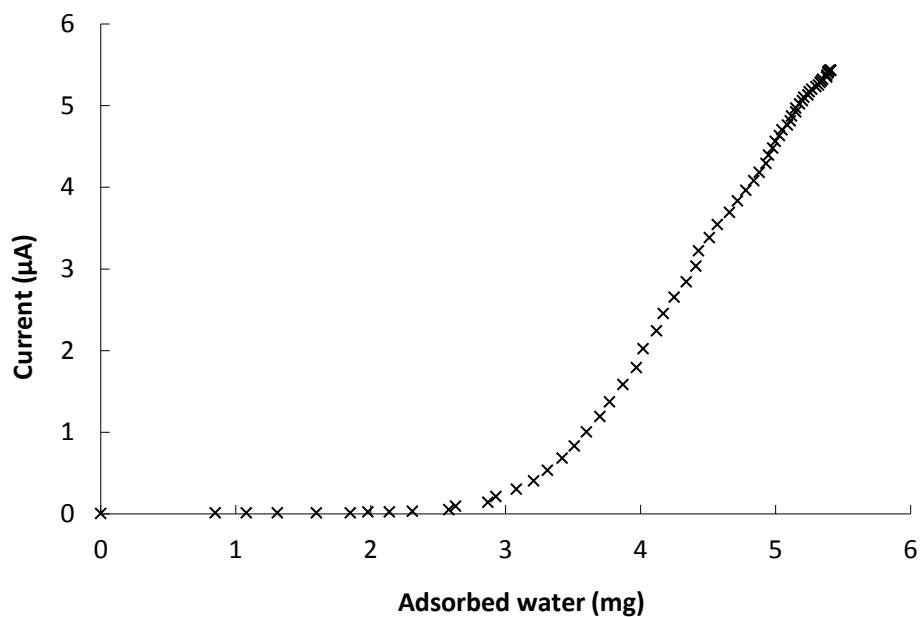


Fig. 9-4-2 Changes in the current as a function of the amount of adsorbed water. The data are the same as Fig. 4.

## 9-5 表面積の見積り

BETでの実測データはないものの、水銀ポロシメータ測定結果より細孔の形状を連続した長い円柱と仮定した上での表面積の概算を得ることができる。ゲル除去品の平均細孔径は、Table 9-5-1 より 6.8 nm (ゲルが完全に除去されていないため) なので、これを直径とする円柱の高さは電極反応にかかわる体積 25 mm<sup>2</sup> 中の孔体積 8.5 mm<sup>2</sup> より  $2.3 \times 10^6$  m と計算される。よって円柱の側面積 5.0 m<sup>2</sup> を表面積とみなすことができる。ここに体積抵抗 18 MΩcm の超純水が積層したと仮定すると、水の断面積 0.125 nm<sup>2</sup> (金子, 2004) より一層分に必要な水の量は 1.2 mg となる。電流値の上昇開始ポイントにおける吸着水量 2.1 mg/100 mm<sup>2</sup> の体積 25 mm<sup>2</sup> 分は 0.525 mg となるので、2~3 層分の水分子層に相当する。130 °C の前処理で 1 次水が残っているため (Fig. 9-5-1)、全部で 3~4 層の水分子層が存在することになる。1 mm × 5 mm のシートが 10<sup>6</sup> 枚折りたたまれた構造 (Fig. 9-2-1 (B)) に 3~4 層分の水分子が積層した場合、水分子の直径 0.38 nm を用いると、高さ 1~1.4 nm 程度の層になり、抵抗値は Eq. 9-5-1 より  $2.6 \sim 3.6 \times 10^7 \Omega$  と計算される。Fig. 9-4-2 より 2.1 mg 点での充電電流と考えられる 1 μA より導かれる抵抗値  $2 \times 10^7 \Omega$  と同程度となり、水分子数層では、シラノール基からの H<sup>+</sup> の遊離が十分に進まず、ほぼ超純水に近い組成であることが考えられる。多層化するにつれ H<sup>+</sup> の解離が進むため、R<sub>s</sub> が小さくなり電流値が得られるようになると考えられる。

Table 9-5-1 Relevant properties of the porous glass without gel deposition from mercury porosimeter analysis.

Average Pore diameter (nm)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Porosity (%)
6.8	0.28	34

$$R(\Omega) = \rho(\Omega \cdot \text{cm}) \frac{l(\text{cm})}{A(\text{cm}^2)} \quad (\text{Eq. 9-5-1})$$

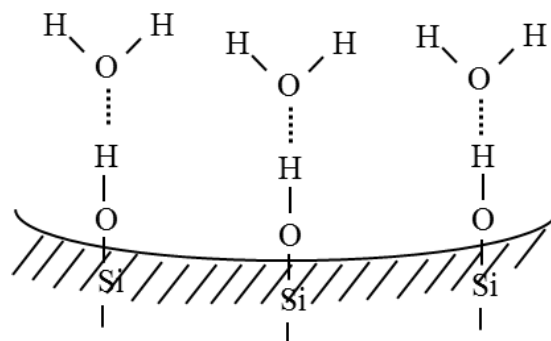


Fig. 9-5-1 Porous inner surface structure after 130°C heat treatment. Silanols are bound to first-H<sub>2</sub>O-layer by hydrogen bonds: hatched area is skelton of porous glass, dotted lines are hydrogen bonds.

また Fig. 9-3-1 より表面積に関する情報を得ることができる。水の電気分解が生じる 2.3 V 以降の電圧電流特性の傾きより 77%RH における  $R_s$  値  $8.1 \times 10^3 \Omega$  を得る。PG に最も化学的組成の近い石英ガラスでは、表面清浄度によりその値は 4 桁以上のバラつきはあるものの、 $5.2 \times 10^8 \Omega \sim 1.2 \times 10^{13} \Omega$  という値が報告されており (H. L. Crutis, 1915) (F. Deyhimi and J-L.Munoz, 1984)、これらの値を本試料シートサイズ (1/5 程度) にすると、ポーラスガラスの倍加率は、 $10^4 \sim 10^8$  倍程度と見積もることができる。これは PG と同等であり、細孔径と空孔率より求めた表面積と電圧電流特性から求めた表面積が同等であり、先ほどの水分子層数の見積議論にも一層の確証が得られた。

## 9-6 9 章まとめ

ガラスで構成されるセンサ素子として、光導波路型アンモニアセンサと probe on carrier 型 DNA チップ、そして PG 湿度センサを取り上げた。中でも電気的特性評価の乏しかった PG と電気化学的計測を組み合わせた湿度センサにおける表面伝導のメカニズムを検討した。通常絶縁体として捉えられるガラスが多孔質になることで表面吸着水を介した電気伝導が容易になった。そこでは印加電圧に応じて様々な電極反応が関わっていることや、相対湿度に相関をもつ吸着水量と伝導の関係が明らかになった。ここでは親水性の表面に単純に水分子が吸着する現象のみ扱ったが、この新しいセンシング技術は今後裾野の広い分野になると考えられる。

## 参考文献

相澤益男, 伊藤公紀, 輕部征夫他, 電気化学便覧第4版, 5章, 丸善出版 (1985) p.164

F.Deyhimi and J-L.Munoz, J. Appl. Electrochem., 14 (1984)

藤嶋昭, 相澤益男, 井上徹, 電気化学測定法(上), 4章 (1984) p.79

H.L.Crutis, U. S. Bureau of Standards, Scientific Paper No. 234 (1915)

J. C. Hoogvliet, M. Dijkma, B. Kamp and W. P. van Bennekom, Anal. Chem., 72 (9) 2016 (2000)  
(Slightly modified version)

金子克己, 化学便覧改訂5版基礎II, 8章, 丸善出版 (2004) p.112

笠井卓也, 横浜国立大学大学院工学府修士論文 (2012)

I. R. McHaffie and S. Lenher, J. Chem. Soc., 127, 1559 (1925)

S. Trasatti and O. A. Petrii, Pure & Appl. Chem., 63,711 (1991)

## 総括

多孔質材料と無機材料の特徴を合わせ持つ分相性ポーラスガラス(PG)のキャラクタリゼーションを行った。

第一部では、耐熱性と化学的安定性のために古くから放射性物質の長期保管に有利と期待されてきた PG を利用して放射性  $\text{Cs}^+$  と  $\text{Sr}^{2+}$  に対するイオン交換機能を調べた。これまで PG のイオン交換機能は報告されていたが、そのメカニズムは言及されてこなかった。本論文ではゲル堆積型 PG の中でも特にゲルに含有されるホウ素、アルミニウム、ナトリウムなどの微量成分の交換性能への効果を中心に論じた。アルミニウムやホウ素はケイ素と同型置換されると酸性度が向上する。そのため、交換機能はこれらの元素量に依存して大きくなった。また、シラノール基の塩基がナトリウムで置換された状態であればあるほど、その塩基効果により反応は進行した。微量元素量は PG の多孔化処理条件である程度制御可能である。福島第一原子力発電所の事故後、適切な固化材料の開発が急務とされている。本研究で解明されたメカニズムがその第一歩となることを願う。

第二部では、湿度センサに応用された PG の表面伝導のメカニズムを解明した。これまでガラスは絶縁体と考えられてきたが、PG はその大きな比表面積のおかげで、簡易な電氣的計測手段に妥当な表面伝導を実現できる。本研究では湿度センサの中でも、原理解明の単純化のためにゲル除去型 PG の実測値を用いて、文献値と比較しながら表面伝導のメカニズムを考察した。その結果、湿度に相関をもつ表面吸着水量に応じたボルタモグラムの解釈と、表面伝導と吸着水層数の関係を導くことができた。そして、PG は画期的なセンシング材料であるという新たな一面を発見することができた。

品質のコントロールが困難だったために、研究対象にされることが少なかった PG だが、ナノテクノロジーの発展によってそれを分析する技術も向上し、今後未発見の特徴の数々が明らかにされてくると考えられる。何より、地上に最も多いケイ素化合物であり、環境に対して負荷の少ない物質である PG が、将来的にクリーンな材料として活用されることを期待する。



## 博士論文を構成する学術論文および学会発表

### 公表論文

- 1) 笠井 卓也, 山崎 和子, 有坂 暁雄, 長澤 浩, 雨宮 隆, 伊藤 公紀, 分相性ポーラスガラス内表面吸着水の電気伝導挙動, 電気化学および工業電気化学 (Electrochemistry), 80 (2012) pp. 632-635
- 2) K. Yamasaki, H. Nagasawa, H. Nakajima, T. Amemiya, and K. Itoh, Ion-exchange of Cs<sup>+</sup> ions on phase-separating porous glass: effect of residual sol in pores, 電気化学および工業電気化学 (Electrochemistry), 82 (2014) pp. 162-164

### 国際学会

- 1) K. Yamasaki, H. Nagasawa, H. Nakajima, and K. Itoh, Adsorption property of Cs<sup>+</sup> on phase-separating porous glass, 3th International Engineering Symposium – IES 2013, March 4-6, Kumamoto University, Japan

### 国内学会

- 1) 山崎 和子, 長澤 浩, 雨宮 隆, 伊藤 公紀, 分相性ポーラスガラス内表面吸着水の伝導挙動の解明, 第 72 回秋季応用物理学会学術講演会, 愛媛大学, 9 月 11-14 日 (2012)

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導をいただいた横浜国立大学伊藤公紀教授、雨宮隆教授に深く感謝いたします。また日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂いた伊藤・雨宮研究室の中島啓光研究教員、株式会社環境レジリエンス代表取締役社長の長澤浩氏に感謝申し上げます。また、ゼミの設営、実験の準備等、研究生活にご協力いただいた同研究室の皆様にも感謝いたします。

社会人ドクターとして大学での研究に時間を費やすことにご理解いただきました株式会社テクノミカサ代表取締役会長の中村公三郎氏、代表取締役社長の中野孝則氏に感謝いたします。

その他、サンプル作製や測定等でお世話になりました、株式会社テクノミカサマネージャ一庄司陽介氏、電気通信大学鈴木勝教授、同大学理学博士の細見斉子氏他、本研究に関わっていただいたすべての方に感謝いたします。

最後に、本論文を仕上げるのに惜しみない協力をいただいた私の家族に感謝いたします。

2015年3月2日

山崎和子