慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	陽イオン交換膜を用いたセシウムの選択透過性に関する研究
Sub Title	Study of selective-permeability of cesium ion through cation exchange membrane
Author	鈴木, 梓月(Suzuki, Azuki) 母里, 彩子(Mori, Ayako) 井上, 浩義(Inoue, Hiroyoshi)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2016
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of natural science). No.59 (2016. 3) ,p.1- 5
JaLC DOI	
Abstract	The safety treatment of large amount of radioactive-cesium containing water generated by Fukushima Daiichi nuclear power plant accident on March of 2011 has become a major issue in the accident processing. This study relates to selective permeation of cesium ion through a cation exchange membrane. The membrane permeation of cesium ions through the cation exchange membrane was found to vary depending on the concentration difference between phases separated by the membrane. Moreover, it was also revealed that it is hardly influenced by the charge of the metal ions coexisted. It was suggested that the cation exchange membrane are available to remove the two or more valences ions from radioactive waste water which was occurred by reactor accident and was mixed with sea water and soil.
Notes	原著論文
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20160331-0001

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

Hiyoshi Review of Natural Science
Keio University No. 59, 1-5（2016）

陽イオン交換膜を用いたセシウムの選択透過性に関する研究

鈴木梓月[*1]・母里彩子[*2]・井上浩義[*3,#]

Study of selective-permeability of cesium ion through cation exchange membrane

Azuki Suzuki, Ayako Mori and Hiroyoshi Inoue

Summary――The safety treatment of large amount of radioactive-cesium containing water generated by Fukushima Daiichi nuclear power plant accident on March of 2011 has become a major issue in the accident processing. This study relates to selective permeation of cesium ion through a cation exchange membrane. The membrane permeation of cesium ions through the cation exchange membrane was found to vary depending on the concentration difference between phases separated by the membrane. Moreover, it was also revealed that it is hardly influenced by the charge of the metal ions coexisted. It was suggested that the cation exchange membrane are available to remove the two or more valences ions from radioactive waste water which was occurred by reactor accident and was mixed with sea water and soil.

1. 諸　言

2011 年 3 月に発生した東日本大震災により同月に生じた福島第一原発事故は，原子力事故の深刻度を示す「国際原子力事象評価尺度（INES）」で，1989 年に旧ソビエト連邦で発生したチェルノブイリ原発事故と同じ最悪レベルの「7」と判定されている。当該事故では，多く

[*1] 湘南白百合学園高等学校（〒 251-0034　神奈川県藤沢市片瀬目白山 4-1）：Shonan Shirayuri Gakuen High School, 4-1, Mejiroyama, Katase, Fujisawa-city, Kanagawa 251-0034, Japan.
[*2] 慶應義塾大学医学部薬理学教室（〒 160-8582　東京都新宿区信濃町 35 番地）：Department of Pharmacology, Keio University School of Medicine, 35, Shinanomachi, Shijuku, Tokyo 160-8582, Japan. E-mail: ayamori@a5.keio.jp
[*3] 慶應義塾大学医学部化学教室（〒 223-8521　神奈川県横浜市港北区日吉 4-1-1）：Department of Chemistry, Keio University School of Medicine, 4-1-1, Hiyoshi, Kohoku, Yokohama 223-8521, Japan. E-mail: hiroin@keio.jp [Received Jan. 12, 2016]
[#] 慶應義塾大学医学部（信濃町キャンパス）放射線取扱主任者（〒 160-8582　東京都新宿区信濃町 35）：Radiation Safety Office, 35 Shinanomachi, Shinjuku-ku, Tokyo 160-8582, Japan.

の放射性同位元素が大気中あるいは水中に放出され，その影響は本邦にとどまらず，世界中に及んでいる。原子炉から放出された放射性同位元素は測定可能なものだけで数十種類にも及ぶが，とくにその量が多かったのは，ヨウ素 131（^{131}I），セシウム 137（^{137}Cs），およびセシウム 134（^{134}Cs）である。ヨウ素 131 は事故当初は問題になったものの，物理的半減期が約 8 日と短く，事故後 500 日以上経過した今日では問題とはなっていない。一方で，放射性セシウムは，セシウム 137 の半減期が約 30 年，セシウム 134 の半減期が約 2 年と長いため，今日だけでなく，将来の除染対象として最も重要な放射性同位元素である。本研究では，水中でイオン化したセシウムをその静電的な性質を利用して，選択的に濃縮除去することを目的とする。とくに本研究では，ポリスチレン系陽イオン交換膜を用いて，セシウムの膜透過特性を電気化学的に調べ，透過機序を解明し，最適な放射性廃水処理システムの構築をめざす。なお本研究では，18 歳未満の高校生が研究の中心をなしたため，非放射性セシウムを用いて実施した。

2. 実験方法

本研究に使用した陽イオン交換濾紙膜は，NEOCEPTA-CMX（株式会社トクヤマ）。本陽イオン交換膜は，ポリスチレン基盤上に，陽イオン交換基であるスルホン酸基（R–SO_3^-）を有する合成膜である（図 1 に拡大写真を示す）。本膜のポアサイズは 1 nm 程度であり，金属イオンなどは透過することができるが，重合体は透過できない。なお，本陽イオン交換膜は，事前処理によりイオン交換基を活性化し，H 型として使用した。

本研究では，当該陽イオン交換膜を用いて，セシウムイオンの膜透過性に関して，図 2 に示す装置を用いて電気化学的測定を行なった。系全体は，当該陽イオン交換膜を介して 2 つの水溶液相をつくり，両水溶液相に表 1 の水溶液の組合せを入れ，それぞれの水溶液相を撹拌した。系全体が定常状態に移行したのちに，両水溶液相に塩橋を入れ，それを対照電極に接続し，DUAL DISPLAY MULTIMETER（DL-2051；KENWOOD）で膜電位を測定した。また，本報には示していないが，膜電位測定後，低張側の水溶液を採取し，当該水溶液サンプルを原子吸光光度計（AA-6300；島津製作所）で測定することにより，イオン流束を測定した。最後に，両相へ水銀を導入し，さらに白金線を介して膜抵抗を測定した。

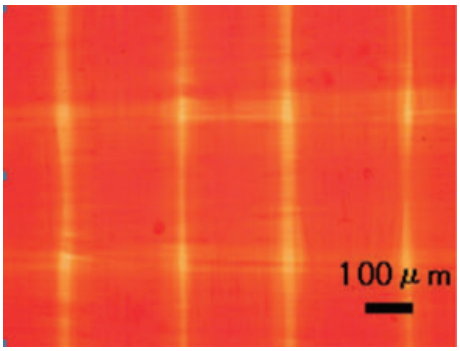

図 1．NEOSEPTA-CMX の顕微鏡写真

すべての実験は，25 ℃の恒温還流装置内で実施した。濃度は，Kielland の理論によって計算した活量を用いて表わした。試薬は和光純薬株式会社より購入したものを再精製することなく使用し，純水は 18 MΩ以上の抵抗値のものを使用した。

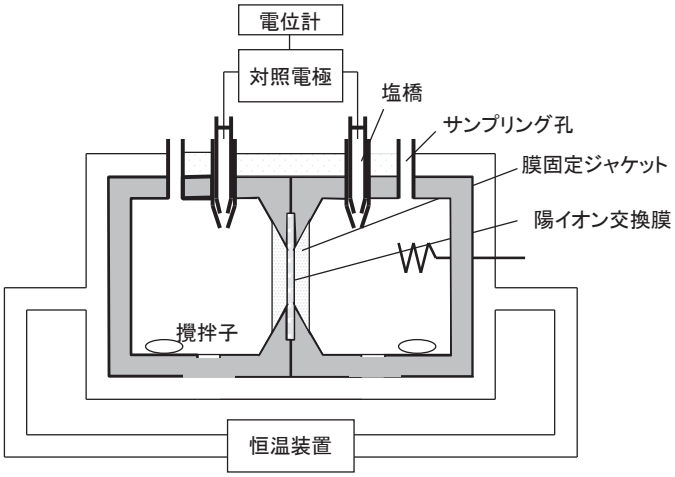

図 2．電気化学的測定装置概略図

表 1．測定した 3 種イオン系

No.	I 相溶液	II 相溶液
1	1.0×10^{-3} mol/L NaCl	1.0×10^{-3} NaCl + 1.0×10^{-3} − 1.0×10^{-1} mol/L CsCl
2	1.0×10^{-3} mol/L $CaCl_2$	1.0×10^{-3} $CaCl_2$ + 1.0×10^{-3} − 1.0×10^{-1} mol/L CsCl
3	1.0×10^{-3} mol/L $MgSO_4$	1.0×10^{-3} $MgSO_4$ + 1.0×10^{-3} − 1.0×10^{-1} mol/L CsCl
4	1.0×10^{-3} mol/L CsCl	1.0×10^{-3} CsCl + 1.0×10^{-3} − 1.0×10^{-1} mol/L CsCl
5	1.0×10^{-3} mol/L KCl	1.0×10^{-3} KCl + 1.0×10^{-3} − 1.0×10^{-1} mol/L CsCl

3. 実験結果・考察

膜電位測定の結果（図 3）は，II 相溶液の CsCl 活量に対してプロットした。各膜電位は CsCl 活量の増加とともに増大しており，陽イオン交換性が明瞭に示された。また，本陽イオン交換膜は低濃度側で傾きが小さくなっていることから，高濃度側で高い陽イオン選択性を示すことが明らかになった。通常では，低濃度側で理想的な陽イオン選択性を示す膜が多いが，当該陽イオン交換膜はそれらと異なった結果を示した。これは，高度な放射性廃水濃縮作業には適している。

また通常，このような陽イオン交換膜では，その選択透過性に荷電数が重要となる。これは静電作用によって分離するイオン交換性膜の場合には，イオン半径が大きく変わらないアルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンにおいて 1 価と 2 価ではその表面電荷密度が 2 価におおいに優位であるためである。しかしながら図 3 で示されるように，Ca イオンあるいは Mg イオンの共存においても 1 価イオンの共存の場合とほとんど膜電位は変化していない。したがっ

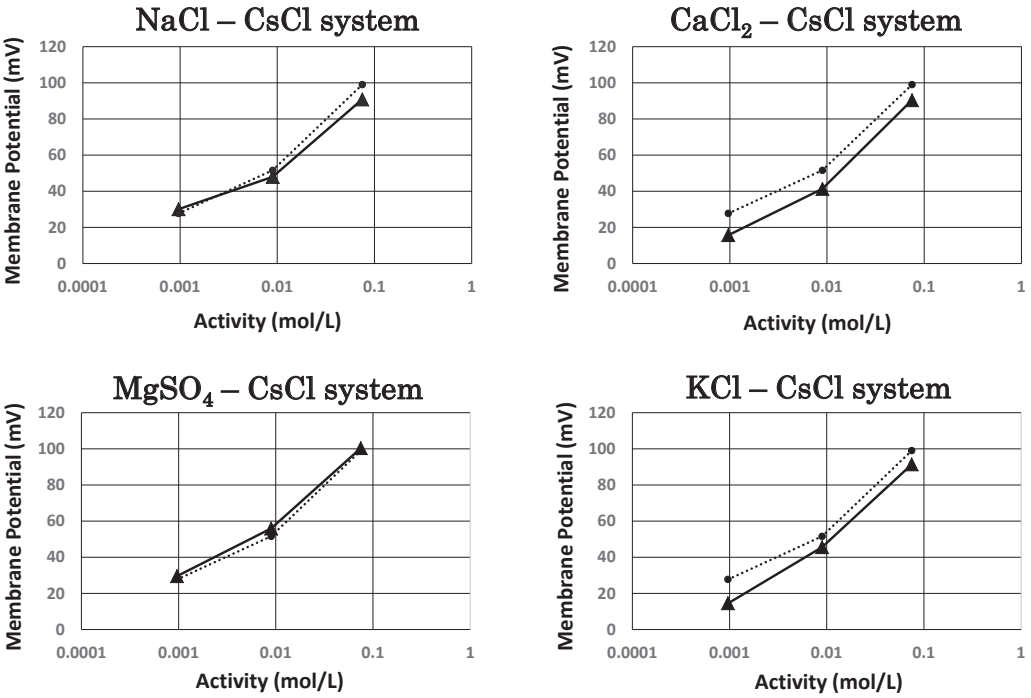

図 3. 膜電位測定結果
▲は標記系での測定結果を示し、点線は CsCl – CsCl 系における膜電位を示している。

て，本陽イオン交換膜は，ポアサイズのコントロールにより 2 価イオンの透過が抑制されていることがわかる。

4. 今後の展望

本研究では，陽イオン交換膜を用いた実験系により，株式会社トクヤマから譲渡してもらった NEOCEPTA CMX は，2 価イオンを排除することで 1 価イオンの透過性を確保できることが明らかとなった。ただし本研究で明らかなように，1 価イオンの中でセシウムイオンは，Na イオンおよび K イオンよりも選択透過性を示したが，その程度はそれほど大きくなかった。福島第一原子力発電所事故により生まれた放射性セシウムを含んだ海水からのセシウム除去を考えるとき，汚染水を本陽イオン交換膜で処理すると汚染水内の 2 価イオンの透過は抑制され，放射性セシウムを含む 1 価の金属イオンが交換膜内に移行し，さらに反対側の相へ移動することが期待できる。この結果，移行後の汚染水には放射性セシウムを含む 1 価イオンのみとなり，効率的な処理が可能となる。現在，本実験系の膜電導度およびイオン流束を測定中であり，これらを含めて，非平衡熱力学に基づく膜透過係数の導入を図り，より詳細な解析を行なう予定である。

5. 謝　辞

本研究の一部は，平成 26 ～ 29 年度グローバルサイエンスキャンパス事業（独立行政法人科学技術振興機構）ならびに平成 25 ～ 27 年度 JSPS 科研費基盤研究（C）（No. 25350264）の助成を受けました。ここに深謝申し上げます。

6. 参考文献

1) 井上浩義：放射線障害の機構．日本抗加齢医学会雑誌 **7**（5），671–675, 2011.

2) Inoue H：Influence of glucose and urea on 125 I transport across an anion exchange paper membrane. *Appl Radiat Isotopes* **54** ; 595–602 (2001).

3) Inoue H：Effects of co-ions on transport of iodine ions through a non-conventional anion exchange paper membrane. *J Membane Sci* **228** ; 209–215 (2004).

4) Inoue H, Kagoshima M, Yamasaki M, Honda Y：Radioactive iodine waste treatment using electrodialysis with an anion exchange paper membrane. *Appl Radiat Isotopes* **61** ; 1189–1193 (2004).

5) Inoue H：Radioactive iodine and chloride transport across a paper membrane bearing trimethylhydroxypropylammonium anion exchange groups. *J Membrane Sci* **222** ; 53–57 (2003).

6) Kaibara K, Inoue H, Aritomi T：Multi-ionic potential and membrane permeability matrix. III. Diffusion and concentration of ions within membrane phase as a zontrolling factor to ion permselectivity. *Bull Chem Soc Jpn* **62** ; 2362–2368 (1989).

7) Inoue H, Kagoshima M：Removal of ^{125}I from radioactive experimental waste with anion exchange paper membrane. *Appl Radiat Isotopes* **52**, 1407–1412 (2000).

8) Inoue H, Lakshmi DS, Yamasaki M, Yamagishi S：Removal of pertechnetate ion (99 mTcO_4^-) from radioactive waste using anion-exchange paper membrane. *Environ Protect Engin*. **31** (3–4) 119–126 (2005).

9) Kimizuka H, Nagata Y, Kaibara K：Nonequilibrium thermodynamics of the ion and solvent transports through ion-exchange membrane. *Bull Chem Soc Jpn* **56**, 2371–2379 (1983).