

Title	電気透析法を用いたセシウムイオン分離に関する研究
Sub Title	Separation of cesium ion using electro dialysis with cation exchange membrane
Author	中川, 慎一郎(Nakagawa, Shinichiro) 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.60 (2016. 9) ,p.1- 6
JaLC DOI	
Abstract	Fukushima Daiichi nuclear power plant accident that occurred in March 2011 were a serious nuclear accident. One of the troublesome problems in this accident treatment is the removal of the radioisotopes from the turbid water leaked from the reactor. In this radioactively polluted waste treatment, the separation processes with absorbent and ion-selective membrane plays the central role. We researched the cesium ion-selective separation with polystyrene-based cation exchange membrane. In particular, the separation of cesium ion by electro dialysis have been investigated in the case of the coexistence of monovalent ion (Na ion) and divalent ion (Ca or Mg ion). It is suggested in this membrane that cesium ion can be effectively separated from divalent ions although cesium ion separation from same monovalent ion is difficult.
Notes	原著論文
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20160930-0001

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.

電気透析法を用いたセシウムイオン分離に関する研究

中川慎一郎^{*1}・母里彩子^{*2}・井上浩義^{*3, #}

Separation of cesium ion using electrodialysis with cation exchange membrane

Shinichiro NAKAGAWA, Ayako MORI and Hiroyoshi INOUE

Summary—Fukushima Daiichi nuclear power plant accident that occurred in March 2011 were a serious nuclear accident. One of the troublesome problems in this accident treatment is the removal of the radioisotopes from the turbid water leaked from the reactor. In this radioactively polluted waste treatment, the separation processes with absorbent and ion-selective membrane plays the central role. We researched the cesium ion-selective separation with polystyrene-based cation exchange membrane. In particular, the separation of cesium ion by electrodialysis have been investigated in the case of the coexistence of monovalent ion (Na ion) and divalent ion (Ca or Mg ion). It is suggested in this membrane that cesium ion can be effectively separated from divalent ions although cesium ion separation from same monovalent ion is difficult.

1. 緒 言

2011年3月に発生した東日本大震災の影響で、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」と判定された。当該事故では、多く

^{*1} 早稲田大学本庄高等学院 (〒367-0032 埼玉県本庄市栗崎239-3) : Waseda University Honjo Senior High School, 239-3 Kurizaki, Honjo, Saitama 367-0032, 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 April 14, 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、その影響はわが国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 は当初はその存在が健康上の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 年と長いので、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装置の開発を目的とする。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、その解析によって透過機序を明らかにした。

2. 実験方法

本研究では、強酸性陽イオン交換膜 NEOCEPTA-CMX (株式会社トクヤマ) を用いた。本陽イオン交換膜は、ポリスチレンマトリックス上に、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。本膜のポアサイズは 1 nm 程度であり、イオンは透過することができるが、アミノ酸程度の分子でも透過できない。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。

本研究では放射線セシウムを直接使用することはできないので (放射線の利用は 18 歳以上が可能で実験実施者は 18 歳未満)、非放射性のセシウム試薬 (和光純薬) を用いて実験を行なった。実験は、図 1 に示すように、アクリルブロックの間に陽イオン交換膜をはさみ、左のブロックの溶液相を I 相 (phase I と標記) とし、右のブロックにある溶液相を II 相 (phase II と標記) とした。I 相および II 相には白金板を電極として挿入し、通電できるように工夫した。その後、定電流装置を用いて、単位面積あたり 5 mA/cm^2 の電気を流した。

実験は表 1 の電解質と濃度の組み合わせを用いて行なった。実験自体は 3 回行ない、その平均値を測定値とした。測定値は、単位時間に単位膜面積を通過するイオン濃度として表わした。なお、この実験は外部から大きな電流を流しているため、濃度は活量表示せず、モル濃度をそのまま用いた。また、温度にも影響されにくい実験系であるため、すべての測定は室温 ($20 \sim 30^\circ\text{C}$) で実施した。

測定溶液系は表 1 に示す。溶液についてはすべて、試薬を和光純薬から購入し、超純水 ($17 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ 以上) を用いて溶解した。各回の実験では通電時間を 1 分、5 分および 10 分とし、その時間ごとに溶液相 I から溶液を $200 \mu\text{L}$ サンプリングした。サンプリングされたそれぞれの溶液は適切に 0.1 mol/L の塩酸溶液で希釈され、原子吸光光度計 (AA6200; 島津製作所) で、Cs, Na, Mg および Ca 濃度を測定し、電気浸透量を算出した。

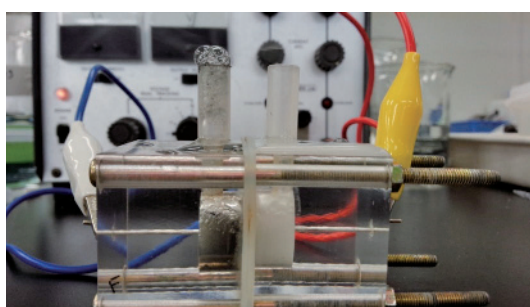
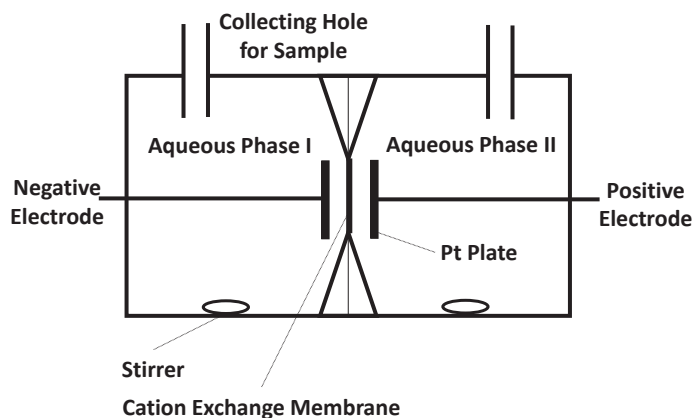


図1. 陽イオン交換膜を用いたセシウム電気透析実験装置
上図は概念図であり，下図は実際の実験装置写真である。

表1. 実験に用いたイオンの種類と濃度

系の番号	溶液相 I	溶液相 II
1	1×10^{-3} mol/L NaCl	1×10^{-3} mol/L NaCl + 1×10^{-3} mol/L CsCl or 1×10^{-2} mol/L CsCl or 1×10^{-1} mol/L CsCl
2	1×10^{-3} mol/L MgCl ₂	1×10^{-3} mol/L MgCl ₂ + 1×10^{-3} mol/L CsCl or 1×10^{-2} mol/L CsCl or 1×10^{-1} mol/L CsCl
3	1×10^{-3} mol/L CaCl ₂	1×10^{-3} mol/L CaCl ₂ + 1×10^{-3} mol/L CsCl or 1×10^{-2} mol/L CsCl or 1×10^{-1} mol/L CsCl

3. 実験結果と考察

表1の系1～系3の電気浸透の結果を図2，図3および図4に示す。これらの図では，phase IIからphase IへのCsの移動量を測定している。これらの図から明らかなように，本研究に用いたNEOCEPTA CMXは，系に1価イオンであるNaが共存する場合には，濃度依

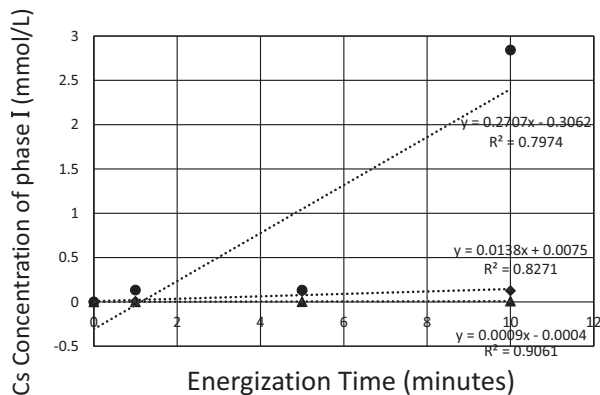


図2. 系1 (NaCl-CsCl系) における電気透析による phase I の Cs の増加量
 図中記号▲, ◆, および●はそれぞれ phase II の CsCl 濃度が 1×10^{-3} mol/L, 1×10^{-2} mol/L, および 1×10^{-1} mol/L を示す。図中の一次式は近似式を表わし, R^2 は相関係数を示す。

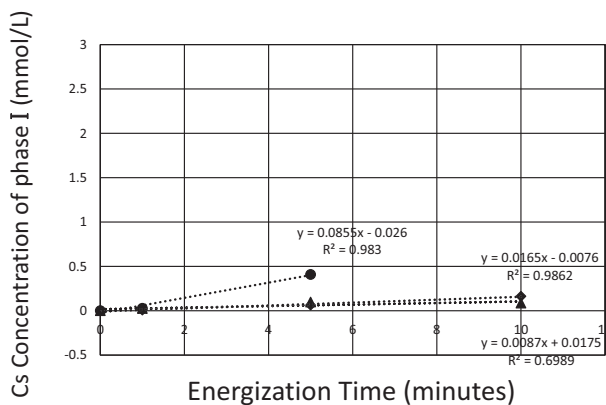


図3. 系2 (MgCl₂-CsCl系) における電気透析による phase I の Cs の増加量
 図中記号などは図2 と同様である。

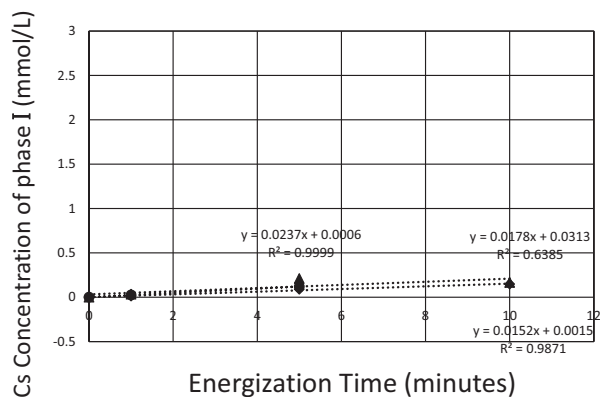


図4. 系3 (CaCl₂-CsCl系) における電気透析による phase I の Cs の増加量
 図中記号などは図2 と同様である。

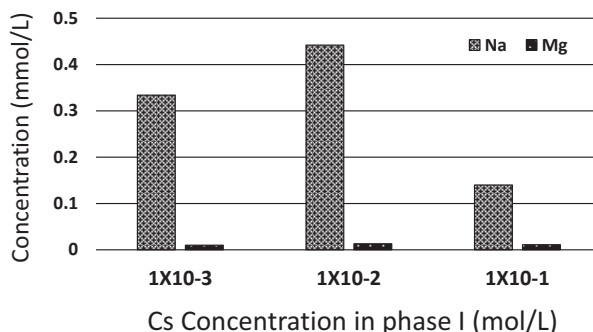


図5. 系1および2におけるNaならびにMgのphase Iへの移動

存的に高いCs移動を示す。一方で、2価イオンであるMgあるいはCaが共存する場合には、Cs移動はほとんど起こらないことが明らかになった。

このような結果の場合、2つのことが考えられる。1つは通電された電気量に応じて、Csイオンではなく2価イオンであるMgあるいはCaイオンが透過した可能性、あるいはMgあるいはCaイオンが共存することによって、膜自体の透過性が低下する可能性である。通常、本研究のような電気透析系では、表面電荷密度が大きい2価イオンの透過が優位となるなり、前者の現象が生じる。

そのため、本研究では同じく原子吸光度法で、phase IIからphase Iへ移動した共存イオンの量を調べた。その結果、表1の系1および系2を比較した場合、図5に示すように、1価イオンであるNaはphase IIのCsイオン量とともに増加したが、Mgはほとんど透過していないことが明らかになった。つまり前述の可能性としては、後者の現象が観察されたことになる。これは、本研究のNEOCEPTA CMXが理想的な1価イオン選択性を示すことであり、各種イオンが共存した放射性廃水から2価以上のイオンを排除するために大きな役割を果たすことが明らかとなった。

4. 結論と展望

本研究では、ポリスチレン系陽イオン交換膜は、セシウムイオンを選択的に透過させ、環境中あるいは放射性排水中の放射性セシウムを濃縮除去できる可能性があることが示唆された。とくに、当該膜を介して接する水溶液相濃度が近接するときに、理想的な陽イオン性を示すことが明らかとなり、実際の放射性セシウム含有水処理現場での利用期待が高まった。このセシウムイオンの選択透過機序としては、導電性膜透過係数に塩化物イオンとの間に差が生じたことから、本陽イオン交換膜は、溶液相→膜および膜→溶液相における静電的エネルギー（導電性）を利用して、セシウムイオンの回収・濃縮をできることがわかった。

なお、本自主学习では本レポートのような結果を得たが、さらに応用研究を続け、実際に福

島県岩瀬郡天栄村の山際の放射性セシウム含有水を用いた濃縮実験を実施する予定である。

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 Membrane 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 Controlling 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 (99mTcO_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).