



## 放射性核種の迅速分離を実現する 抽出試薬担持型グラフト多孔性膜

浅井 志保

### 1 放射性核種の分離法における課題

放射性核種の分析は、環境放射線のモニタリング、原子力施設の運転管理、および放射性廃棄物の効率的な処理・処分を目的として実施されている。分析対象となる放射性核種のうち、 $\gamma$ 線放出核種は非破壊分析が可能であるのに対し、 $\alpha$ および $\beta$ 線放出核種は、測定の前処理として化学分離が必要となる<sup>1)</sup>。

放射性核種の分離では、溶媒抽出法およびイオン交換樹脂などを充填したカラム分離法を組み合わせる手法が主流となっている。溶媒抽出法では、アクチノイドや希土類元素などに高い選択性をもつ抽出試薬を利用できるため、放射性核種分析の現場ではたいへん有効である<sup>2)</sup>。代表的な抽出試薬として、TBP (tri-*n*-butyl phosphate) および HDEHP {Bis(2-ethylhexyl) phosphate} などの有機リン酸系試薬と Aliquat 336 (tri-*n*-octylmethylammonium chloride) などの四級アンモニウム塩がある (図1)。しかし、一度に多数の試料を処理できない、また有害な有機溶媒廃液が発生するなどの欠点がある。カラム分離法では、イオン交換基やキレート形成基など、金属イオンを捕捉する機能を導入したビーズ状樹脂をカラムに充填し、分離目的の化学種に応じて調製した溶液をカラムに通過させる。このため数種類の化学種を一つのカラムで相互分離できる。カラム分離法で用いられる樹脂の作製方法には、共有結合によって官能基を導入する方法のほかに、疎水性相互作用によって抽出試薬を担持する方法がある<sup>3)</sup>。抽出試薬を担持した樹脂は、溶媒抽出で用いられる抽出試薬の選択性と、カラム分離の利便性を備えており、かつ調製が容易であるという特徴がある。1990年に Eichrom 社から、抽出試薬を担持した抽出試薬担持樹脂 (抽出クロマトグラフィー樹脂)<sup>4)~7)</sup> が市販され、従来の分離法に加えて、放射性核種の分析現場で広く用いられるようになった。

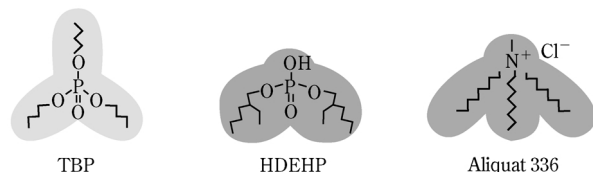


図1 溶媒抽出に用いられる代表的な抽出試薬

てきている。

カラム分離法では、ビーズ樹脂内部の官能基まで分離目的の化学種が拡散するのに時間を要する。したがって、試料溶液を速く通液させるとビーズ状樹脂内部の官能基には捕捉されずに流出し、回収率低下の原因となる {図2(a)}。また、吸着した化学種を溶出する際にも、ビーズ樹脂内部まで溶出液が拡散するのに時間を要するため、多量の溶出液を通液しなければ全て回収できないという課題が残されている。

### 2 グラフト鎖を付与した多孔性膜を抽出試薬の担持基材として採用する

放射性核種の分析では、作業者の被ばくや汚染物品の発生を最小限にするため、分離時間が短いこと、また分離スケールが小さいことが重要である。このためには、吸着および溶出速度が速く、吸着および溶出に必要な液量が少量で済むようなしくみを考えればよい。本研究では、抽出試薬の担持基材として、細孔表面にグラフト鎖を付与した多孔性膜を採用し、吸着および溶出の迅速化を試みた。グラフト鎖とは、グラフト (接ぎ木) 重合によって高分子基材に付与される高分子鎖である。物理的強度や耐薬品性をもつ高分子基材に、分子やイオンを捕捉する機能をもつ高分子をグラフト重合することにより、高性能な材料を開発できる<sup>8)9)</sup>。

グラフト鎖を付与した多孔性膜による分離では、試料溶液中の分子やイオンが拡散する時間を最小限にできる。多孔性膜に試料溶液を透過させると、分子やイオンがグラフト鎖に担持された抽出試薬の近傍まで輸送されるためである {図2(b)}<sup>10)11)</sup>。したがって、試料溶液を高速で透過させた場合でも、吸着量が飽和するまでは、グラフト鎖に担持された抽出試薬は、目的の化学種をほぼ 100% 捕捉できる。さらに、吸着および溶出液はごく少量で済む。

多孔性膜を抽出試薬の担持基材として採用した新規な迅速分離材料を設計するにあたり、(1)抽出試薬の担持後も多孔性膜の透水性が保たれていること、(2)実用的に十分な金属イオン吸着容量を達成できること、そして(3)吸着および溶出時に担持した抽出試薬が漏れ出さないことを作製の評価基準として開発を進めることとした。

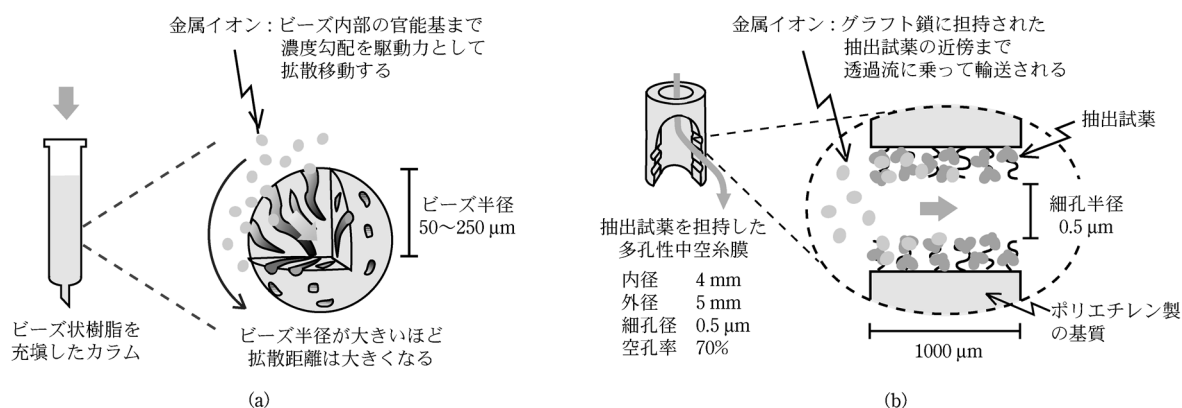


図2 ビーズ状樹脂充填カラムによる分離(a)と抽出試薬担持型グラフト多孔性膜による分離(b)

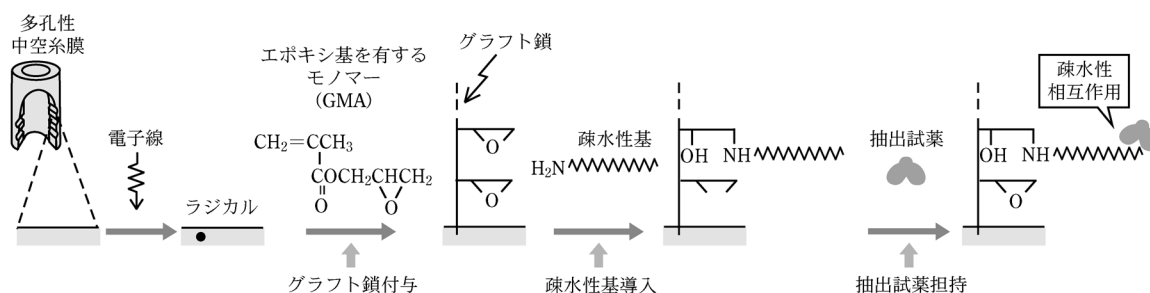


図3 抽出試薬担持型グラフト多孔性膜の作製経路

### 3 透水性を保持したままグラフト鎖へ抽出試薬を多量かつ安定に担持する

#### 3.1 抽出試薬担持量と透水性の関係

抽出試薬の担持には、グラフト鎖に疎水性基を導入し、抽出試薬のアルキル部とグラフト鎖の疎水性基との疎水性相互作用を利用した。作製経路を図3に示す。まず、ポリエチレン製の基材膜にグラフト鎖を付与するために、基材膜に電子線を照射してラジカルを生成させ、モノマーと反応させた。このモノマーには、エポキシ基を有するグリシジルメタクリレート(GMA)を用いた。エポキシ基の開環反応によって様々な官能基を導入できるからである。得られた膜をGMA膜と呼ぶ。GMA膜にオクタデシルアミノ( $C_{18}H_{37}NH-$ )基を導入して疎水性膜とした。得られた疎水性膜を $C_{18}NH$ 膜と呼ぶ。エポキシ基からオクタデシルアミノ基へ転化した割合を次式により定義した。

$$\text{モル転化率(\%)} = 100 \times \frac{\text{オクタデシルアミノ基のモル数}}{\text{反応前のエポキシ基のモル数}} \quad \dots\dots(1)$$

抽出試薬は、アクチノイドの分離に用いられている代表的な抽出試薬、TBPを用いた。エタノールで希釈したTBP担持溶液{TBP/エタノール=50/50(v/v)}に $C_{18}NH$ 膜(モル転化率60%)を2時間浸漬させ、その後乾燥させてエタノールを除去し、抽出試薬担持膜とした。担持量は次式によって算出した。

$$\text{担持量 (mol/kg)} = \frac{(W_3 - W_2)/MW_{\text{extr.}}}{W_1} \times 1000 \quad \dots\dots(2)$$

ここで、 $W_3$ 、 $W_2$ 、および $W_1$ は、それぞれ抽出試薬担持膜、 $C_{18}NH$ 膜、およびGMA膜である。 $MW_{\text{extr.}}$ は抽出試薬の分子量である。TBP担持量は1.34 mol/kg-GMA膜となり、十分な金属イオン吸着容量が期待できる値であった。次にTBP担持後の膜の透水性の変化を調べた。膜の透水性は、一定圧力、一定温度における透過流束を測定することにより評価できる。透過流束を次式により定義した。

$$\text{透過流速 (m/h)} = \frac{\text{溶液の透過流量}}{\pi(\text{膜の内径})(\text{膜の長さ})} \quad \dots\dots(3)$$

純水の透過流束はほぼゼロとなり、担持したTBPが細孔を塞いでいることがわかった。担持溶液中のTBP濃度を低くした場合{TBP/エタノール=5/95(v/v)}、純水の透過流束は担持前の値(1.25 m/h, 0.05 MPa, 25°C)の半分まで回復するものの、担持量は0.35 mol/kg-GMA膜まで減少し、実用化できるレベルに達しなかった。担持されたTBPは、担持溶液から膜を取り出し、エタノールを蒸発させた後に細孔内に残されたものであり、グラフト鎖に導入したオクタデシルアミノ基には担持されなかったためである。したがって、TBP濃度が高い場合には細孔が塞がれ透水性が低下するのに対し、TBP濃度が低い場合は、十分な担持量が得られない結果となった。

### 3・2 抽出試薬担持後も高い透水性を維持するための工夫

オクタデシルアミノ基へ抽出試薬を担持するためには、グラフト鎖を細孔半径方向へ立ち上がらせ、そこに形成される空間に抽出試薬を担持する必要がある。溶媒の組成や種類を変化させ、オクタデシルアミノ基のアミノ部分をイオン化すれば、荷電反発によってグラフト鎖を立ち上がらせることができると考えた。そこで、エタノールに水を加える、あるいは希釈溶媒の種類を変えることによって、溶媒の極性を強める方法を検討したが、TBP 担持量および透水性の向上は認められなかった。次に、溶媒ではなく抽出試薬の化学的性質を変えることによって、グラフト鎖への担持を試みた。担持抽出試薬として、酸性抽出試薬である HDEHP および塩基性の抽出試薬である Aliquat 336 を選び、それぞれの担持溶液（抽出試薬/エタノール=5/95）に C<sub>18</sub>NH 膜を浸漬させた。HDEHP に浸漬した膜では、乾燥後に顕著な膜体積の増大が認められた。HDEHP 担持膜が膨潤したことから、ポリエチレンの基質内部に存在するグラフト鎖へ HDEHP が担持されたことが示唆された。一方、Aliquat 336 の場合は、TBP の場合と同様に体積変化は認められなかった。HDEHP の担持量を算出すると、2.1 mol/kg-GMA 膜となり、TBP や Aliquat 336 の 6~7 倍に達した。また、純水透過流束は 1.5 m/h となり、担持前よりも透水性が向上し、実用レベルを満足する性能が得られた<sup>12)13)</sup>。

体積の膨潤および透水性の向上と HDEHP 担持との関係を明らかにするため、様々なモル転化率の C<sub>18</sub>NH 膜を作製し、それぞれ HDEHP 担持溶液（HDEHP/エタノール=5/95）に C<sub>18</sub>NH 膜を浸漬させた。HDEHP 担持量、純水透過流束および C<sub>18</sub>NH 膜に対する HDEHP 担持膜の膨潤比  $V_3/V_2$  を算出した結果を図 4 に示す。HDEHP 担持量は、モル転化率と

も増加した。また、純水透過流束および  $V_3/V_2$  は、担持量が多い膜ほど高い値となった。HDEHP は、担持溶液中で分離して陰イオンとなり、オクタデシルアミノ基のアミノ部分と静電相互作用することによってグラフト鎖間へ侵入可能となったため、導入したオクタデシルアミノ基の割合が上昇するとともに担持量の増大がもたらされた。さらに、HDEHP は細孔表面から細孔内部へ向かって伸長するグラフト鎖だけでなく、ポリエチレンの基質内部に存在するグラフト鎖にも担持されたため、膜体積の膨潤が引き起こされた。HDEHP を多量に担持した膜では、グラフト鎖の伸長による細孔径の減少よりも、

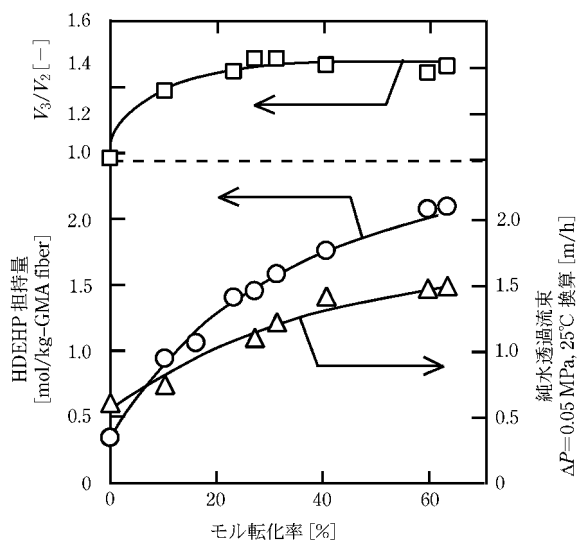
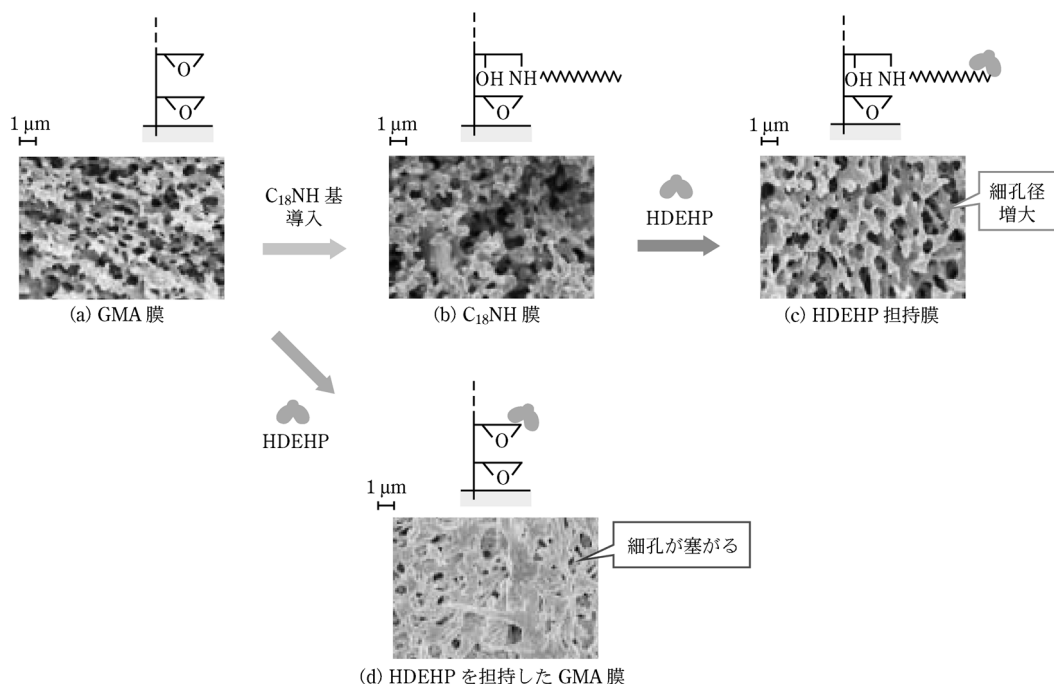


図 4 HDEHP 担持量、純水透過流束、および膨潤化  $V_3/V_2$  とモル転化率の関係



C<sub>18</sub>NH 膜に HDEHP を担持した場合は担持後も細孔構造は保持され、かつ膨潤によって細孔径が増大するため透水性が向上する。一方、GMA 膜に HDEHP を担持した場合は、膨潤しないため細孔が塞がる。

図 5 膜断面の SEM 写真

表1 HDEHP 担持量と保持率の比較

|                | 基材膜  | GMA 膜 | C <sub>18</sub> NH 膜 |
|----------------|------|-------|----------------------|
| 担持量 [mol/kg-膜] | 0.41 | 0.31  | < 1.2                |
| HDEHP 保持率 [%]  | 20   | 25    | < 100                |

膨潤による細孔径の増大の効果が優位となるので透水性が向上したといえる。SEM によって細孔構造を観察すると、オクタデシルアミノ基導入後 {図 5-(b)} および HDEHP 担持後 {図 5-(c)} も細孔構造は維持され、また細孔径が増大したことを確認できた。一方、オクタデシルアミノ基を導入せずに GMA 膜に HDEHP を担持した場合 {図 5-(d)} は、HDEHP によって細孔が塞がれることがわかった。

分離材料として実用化するためには、担持された HDEHP が漏出しにくいことも重要である。そこで基材膜、GMA 膜および C<sub>18</sub>NH 膜にそれぞれ HDEHP を担持し、HDEHP 保持率を調べた (表 1)。ここで、HDEHP 保持率は、HDEHP 担持後に 0.05 M 塩化アンモニウム水溶液に浸漬し、浸漬後も保持された HDEHP の割合と定義した。HDEHP 保持率は、C<sub>18</sub>NH 膜では 100% であった。一方、基材膜や GMA 膜では、それぞれ 20% および 25% となった。HDEHP を安定に担持するためにも、C<sub>18</sub>NH 基を導入したグラフト鎖が重要な役割を果たしていることがわかった<sup>14)</sup>。

#### 4 抽出試薬は吸着性能を損なうことなく安定にグラフト鎖に担持される

希土類元素であるイットリウムイオンをモデル金属イオンと

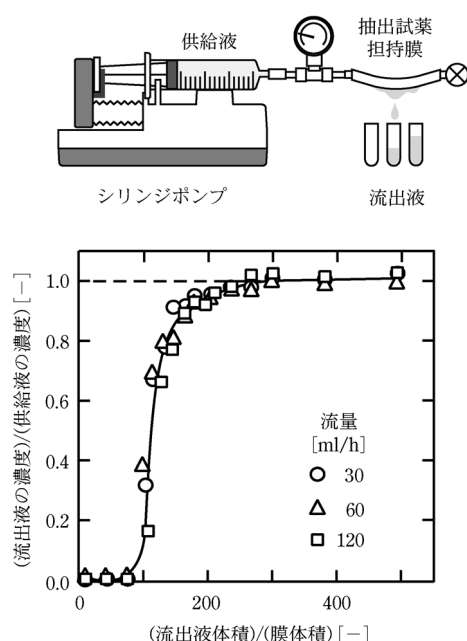


図6 HDEHP 担持膜へ 50 mg-Y/L 水溶液を通過させたときの破過曲線

して選び、0.01 M 硝酸に溶解した 50 mg-Y/L のイットリウム溶液を HDEHP 担持膜に透過させた。図 6 に示すように片側を塞いだ HDEHP 担持膜をシリンジポンプに取り付けると、溶液を膜の内面から外面に一定流量に調整して透過させることができる。流出液中のイットリウムの濃度を追跡していくと、図 6 に示されるような破過曲線が得られた。さらに供給するイットリウム溶液の流量を変えて、それぞれ破過曲線を作成すると、流量によらずに破過曲線は一致した。これは、流量を大きくするほど総括の吸着速度が上がることを示している。多孔性膜では、膜内における液の滞留時間に比べて、孔半径方向のイオンの拡散時間が十分に短いからである。したがって、試料溶液を高速で透過させた場合でも、試料中のイットリウムイオンがグラフト鎖に担持された抽出試薬にすばやく吸着されるので、回収率は低下しない。

HDEHP 担持膜のイットリウム吸着容量は、0.38 mol/kg-GMA 膜であった。Eichrom 社製の抽出クロマトグラフィー樹脂と同等の性能であり、グラフト鎖に担持された状態でも HDEHP の吸着性能は損なわれていないことがわかった。

吸着したイットリウムイオンは 7 M 硝酸によって 100% 溶出され、また吸着および溶出を繰り返しても吸着容量は変化せず、溶出率も一定であった。これは、HDEHP が疎水性のグラフト鎖に安定に担持され、吸着および溶出時に漏出しにくいことを示している<sup>12)</sup>。

#### 5 抽出試薬担持膜の展望

オクタデシルアミノ基を導入したグラフト鎖をもつ多孔性膜に、酸性の抽出試薬 HDEHP を担持すると、HDEHP は金属イオンの吸着および溶出時に漏出することなく、金属イオンを迅速に分離することができる。中性の抽出試薬 (TOPO) および塩基性の抽出試薬 (Aliquat 336) の場合には、グラフト鎖に導入する疎水性基を適切に選ぶことにより、透水性を損なうことなく、実用上十分な量の担持量が得られることがわかってきている<sup>15)16)</sup>。現在、得られた抽出試薬担持型グラフト多孔性膜を、コバルト、亜鉛、およびビスマスなどの遷移金属元素、白金およびパラジウムなどの白金族元素の分離に適用し、迅速分離の実証試験を行っている。今後は、疎水性基と抽出試薬とを分離目的に応じて適切に組み合わせることによって、実用性に優れた抽出試薬担持型グラフト膜の設計法を確立する計画である。抽出試薬担持型グラフト膜は、担持する抽出試薬を自由に選択できるため、容易に分離対象を広げることができ、多様なニーズへの応用が期待できる。特に放射性核種の分析は、試料の放射能濃度が高い場合には、心身ともにたいへん負担の大きい作業である。抽出試薬担持型グラフト多孔性膜による分離を従来の放射性核種分離手順に組み込んで、分析の迅速化や簡便化に貢献することをめざしている。

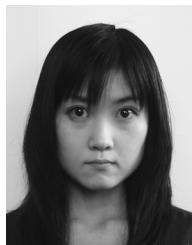
#### 文 献

- 財団法人日本分析センター：“放射能測定法シリーズ，放射性ストロンチウム分析法（1983），ウラン分析法（1982），プルトニウム分析法（1990），アメリカウム分析法（1990）”，（文部科学省）。
- 長谷川佑子，松林 出：ぶんせき，**2003**，660。
- 松永英之：分析化学，**50**，89（2001）。
- E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond : *Anal. Chim.*

- Acta*, **266**, 25 (1992).
- 5) E. P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz, H. Diamond, M. D. Nelson : *Anal. Chim. Acta*, **281**, 361 (1993).
  - 6) E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S. L. Maxwell, III, M. R. Nelson : *Anal. Chim. Acta*, **310**, 63 (1995).
  - 7) E. P. Horwitz, M. L. Dietz, D. E. Fisher : *Anal. Chem.*, **63**, 522 (1991).
  - 8) 斎藤恭一, 須郷高信 : “猫とグラフト重合”, p. 47 (1996), (丸善).
  - 9) K. Saito, T. Sugo : “*Radiation Chemistry: Present Status and Future Trend*”, Edited by C. D. Jonah, M. Rao, p. 671 (2001), (Elsevier).
  - 10) I. Ozawa, K. Saito, K. Sugita, K. Sato, M. Akiba, T. Sugo : *J. Chromatogr. A*, **888**, 43 (2000).
  - 11) S. Nishiyama, Kaori Saito, K. Saito, K. Sugita, K. Sato, M. Akiba, T. Saito, S. Tsuneda, A. Hirata, M. Tamada, T. Sugo : *J. Membr. Sci.*, **214**, 275 (2003).
  - 12) S. Asai, K. Watanabe, T. Sugo, K. Saito : *J. Chromatogr. A*, **1094**, 158 (2005).
  - 13) S. Asai, K. Watanabe, T. Sugo, K. Saito, accepted for publication to

*Sep. Sci. Technol.*

- 14) S. Domon, S. Asai, K. Saito, K. Watanabe, T. Sugo : *J. Membr. Sci.*, **262**, 153 (2005).
- 15) S. Asai, K. Watanabe, T. Sugo, K. Saito : submitted to *J. Membr. Sci.*
- 16) 斎藤恭一, 浅井志保, 須郷高信 : 特願 2005-123948 (平成 17 年 4 月 21 日).



浅井志保 (Shiho ASAI)

日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学  
研究部門 環境・放射線工学ユニット 環  
境・原子力微量分析研究グループ (〒319  
-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-  
4)。早稲田大学大学院理工学研究科修  
了。《現在の研究テーマ》グラフト鎖を利用  
した分離材料の設計および放射性核種の  
分析。《趣味》お散歩。

E-mail : asai.shiho@jaea.go.jp

## 原稿募集

### 創案と開発欄の原稿を募集しています

**内容**：新しい分析方法・技術を創案したときの着想、  
新しい発見のきっかけ、新装置開発上の苦心と問  
題点解決の経緯などを述べたもの。但し、他誌に  
未発表のものに限ります。

**執筆上の注意**：1) 会員の研究活動、技術の展開に参  
考になるよう、体験をなるべく具体的に述べる。  
物語風でもよい。2) 従来の分析方法や装置の問  
題点に触れ、記事中の創案や開発の意義、すな  
わち主題の背景を分かりやすく説明する。3) 図  
や表、当時のスケッチなどを用いて理解しやす

くすることが望ましい。4) 原稿は図表を含めて  
4000~8000 字 (図・表は 1 枚 500 字に換算) と  
する。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。採用分  
については規定の原稿料をお支払いします。原稿の  
送付先・問い合わせは下記へ。

〒141-0031 東京都品川区五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304 号

☎日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

〔電話：03-3490-3537〕

## レンタカー特別割引のご案内

ニッポンレンタカー販売㈱とレンタカーの本会会員特  
別割引を実施しておりますので、ご利用ください。ご不  
明な点は、ニッポンレンタカーサービス㈱ワンデークー  
ポン担当窓口 (TEL : 03-3468-7131) まで直接お問い  
合わせください。

**利用方法** (ご利用日の 5 日前までに下記の手順でお申  
し込みください。)

### (1) インターネット

レンタカーの予約からクーポンの注文までインター  
ネットです。

下記アドレスにアクセスして ID・PASSWORD を入  
力してください。

[https://www.nipponrentacar.co.jp/cgi-bin/coupon\\_](https://www.nipponrentacar.co.jp/cgi-bin/coupon_enter.cgi)  
[enter.cgi](https://www.nipponrentacar.co.jp/cgi-bin/coupon_enter.cgi)

ID : 673 PASSWORD : 4261

### (2) TEL

下記予約センターに「ワンデークーポン利用」でご予

約ください。

ワンデークーポン専用予約センター (フリーコール) :

0800-300-0919 (全国の予約 OK)

携帯電話・PHS からは下記電話番号へ

ニッポンレンタカー予約センター

東京 03-3469-0940 (全国の予約 OK)

札幌 011-717-5394 (北海道専用)

### 主なクラス (車種) と割引料金

|                      |          |
|----------------------|----------|
| B-S (フィット, マーチ)      | 6,300 円  |
| B-A (カローラ, シビックフェリオ) | 7,140 円  |
| B-B (プレミオ)           | 8,505 円  |
| B-C (アコード, シルフィ)     | 9,450 円  |
| L-C (マーク II)         | 10,395 円 |
| L-D (クラウン)           | 14,700 円 |
| C-WS (ストリーム)         | 9,450 円  |
| J-MD (オデッセイ)         | 13,230 円 |

なお、料金等は変更される場合があります。