# 淡水中のセシウム除去のためのビニルベンジルトリメチル アンモニウムクロリド(VBTAC)をグラフト重合した 6-ナイロン繊維への不溶性フェロシアン化コバルトの担持

天海 亘<sup>1</sup>、岡村 雄介<sup>1</sup>、藤原 邦夫<sup>2</sup>、須郷 高信<sup>2</sup>、梅野 太輔<sup>1</sup>、斎藤 恭一<sup>1\*</sup> <sup>1</sup>千葉大学工学部共生応用化学科(〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33)</sup> <sup>2</sup>株式会社環境浄化研究所(〒370-0833 群馬県高崎市新田町5-2)

## Impregnation of Insoluble Cobalt Ferrocyanide onto Poly-(vinylbenzyl) trimethylammonium-chloride Chain Grafted onto 6-Nylon Fiber for the Removal of Cesium Ions from Freshwater

Wataru AMAKAI<sup>1</sup>, Yusuke OKAMURA<sup>1</sup>, Kunio FUJIWARA<sup>2</sup>, Takanobu SUGO<sup>2</sup>, Daisuke UMENO<sup>1</sup>, and Kyoichi SAITO<sup>1\*</sup> <sup>1</sup>Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Chiba University (1-33 Yayoi, Inage, Chiba 263-8522 Japan) <sup>2</sup>KJK Co. (5-2 Shinden, Takasaki, Gunma 370-0833 Japan)

## Summary

(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride was graft-polymerized onto a commercially available 6-nylon fiber. First, ferrocyanide ions (Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4</sup>) were bound to quaternized ammonium salt groups before the precipitation induced by immersing the fiber in a solution containing both cobalt ions (Co<sup>2+</sup>) and alkaline metal ions (A<sup>+</sup>). The insoluble cobalt ferrocyanide was impregnated onto the 6-nylon fiber at various contents by adjusting the amount of Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> bound to the strongly basic anion-exchange group. The content of insoluble alkaline metal cobalt ferrocyanide (A<sub>2</sub>Co[Fe(CN)<sub>6</sub>]) in the fibrous adsorbent ranged from 2.5 to 11%. The removal rate of cesium ions from freshwater was high in the order of K<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Li<sup>+</sup>. When the K<sub>2</sub>Co [Fe(CN)<sub>6</sub>] -impregnated fiber was contacted with 10 mg-Cs/L CsCl solution at a liquid-to-fiber ratio of 100, the cesium concentration decreased to below 0.2 mg-Cs/L for 30 min.

**Key Words:** Impregnation, Insoluble cobalt ferrocyanide, (Vinylbenzyl) trimethylammonium chloride, 6-Nylon fiber, Cesium removal, Freshwater

## 1. 緒言

2011年3月11日の東日本大震災に伴う東京電力㈱福島第一 原子力発電所のメルトダウン事故によって、放射性セシウムが 環境中に拡がった。セシウムイオン(Cs<sup>+</sup>)の形態で水中に溶存 しているセシウムを除去するには、固体の吸着材を用いる吸 着法が有効である。しかしながら、自然界には、非放射性セ シウムが、放射性セシウムに比べて高濃度で溶存している。 例えば、海水中の非放射性セシウム濃度は0.3 μg-Cs/Lであ る。したがって、放射性および非放射性のセシウムを識別でき ない固体吸着材には高い吸着容量が要求される。

液中のセシウムイオンに対して高い選択吸着性を示す固体

として、不溶性フェロシアン化金属が報告されている<sup>1-6</sup>。しか しながら、不溶性フェロシアン化金属は微粉末(粒径100 nm 程度)として生成するために、固体吸着材として取扱いに くい。したがって、さまざまな支持体(担体)に不溶性フェロシ アン化金属を固定(担持)した吸着材が提案されてきた<sup>7-13)</sup> (Table 1)。例えば、1965年にWatariと Izawa<sup>11)</sup>は市販のアニ オン交換樹脂ビーズに不溶性フェロシアン化銅を担持して、3 M 硝酸溶液中からセシウムを回収した。

放射線グラフト重合法は、さまざまな形状(例えば、繊維<sup>14,15)</sup>、 多孔性中空糸膜<sup>16,17)</sup>、フィルム<sup>18)</sup>の高分子材料にイオン交換 基をもつ高分子鎖を付与できる有力な手法である<sup>19)</sup>。筆者ら

Support		Metal	Impregnation	Deference
Shape	Quality	ferrocyanide	[%]	Reierence
porous bead	anion-exchange resin	Fe	—	K. Watari & M. Izawa <sup>11)</sup>
		Со	5	T.P. Valsala et al. <sup>12)</sup>
		Cu	36	K. Tanihara <sup>13)</sup>
	chelating resin	Cu	—	T. D. Clake et al. <sup>10)</sup>
	chabazite	Ni	3.7-13	H. Mimura et al. <sup>8)</sup>
	silica gel	Ni	22	H. Mimura et al. <sup>7)</sup>
non-porous bead	siloxane-acrylate	Cu Ni Co	1.3	V. Avramenko et al. <sup>9)</sup>
fiber	carbon	6	1.7	V. Avramenko et al. <sup>9)</sup>
	6-nylon	CO	2.5-11	this study

 Table 1
 Previous studies on impregnation of metal ferrocyanides onto various supports.

は、市販の6-ナイロン繊維にアニオン交換基をもつ高分子鎖を 付与し、そのグラフト鎖にフェロシアン化物イオン([Fe(CN)。]<sup>4-</sup>) を吸着させ、引き続き、コバルトイオン(Co<sup>2+</sup>)との反応によっ て不溶性フェロシアン化コバルト(A<sub>2</sub>Co[Fe(CN)<sub>6</sub>]、ここで、 A はアルカリ金属を表す)を沈殿生成させ、グラフト鎖内に担 持させた<sup>20)</sup>。得られた不溶性フェロシアン化コバルト担持繊 維は、組み紐やワインドフィルターなどの繊維集合体に成形で き、汚染水や海水に直接に浸漬できるという利点を有する<sup>21)</sup>。 しかしながら、担持された不溶性フェロシアン化コバルトの構 造とセシウム吸着特性の詳細は不明である。本報では、不溶 性フェロシアン化コバルトの担持率および結晶構造のトンネル 状孔路内部に入るアルカリ金属の種類を変えて、吸着繊維の 淡水中でのセシウム吸着速度を調べた。

グラフト重合に用いる出発材料(基材)として、市販の6-ナ

イロン製の繊維(東レ(株)製、繊維径 40 μm)を用いた。第 4級アンモニウム基(-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl)を有するビニルモノマーと して、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド ((vinylbenzyl) trimethylammonium chloride(以下、 VBTAC)、CH<sub>2</sub>=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl)をAGC セイミ ケミカル(株)から購入し、そのまま用いた。ヘキサシアノ鉄 (II)酸カリウム三水和物(以下、フェロシアン化カリウム)、 塩化コバルト(II) 六水和物、および塩化セシウムを和光純薬 工業(株)から購入した。塩化リチウム、塩化ナトリウム、お よび塩化カリウムをナカライテスク(株)から購入した。 VBTACを除いて、試薬には特級を用いた。

## (2) 不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維の作製

不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維の作製経路をFig.1 に示す。作製経路は次の4つの工程からなる。 ① 照射:6-ナイロン繊維(以後、ナイロン繊維)に電子線を照射し、ラジ カルを発生させた。線量を200 kGyとした。 ② グラフト重



Fig. 1 Preparation scheme of insoluble cobalt ferrocyanide onto 6-nylon fiber.

2. 実験

(1) 材料および試薬

合: ナイロン繊維上のラジカルを開始点として、VBTAC をグ ラフト(接ぎ木)重合した。グラフト重合に伴う重量変化から、 グラフト率およびアニオン交換基密度を、それぞれ式(1)およ び(2)から算出した。

グラフト率 [%] =  $\frac{100 (W_1 - W_0)}{W_0}$  .....(1)

アニオン交換基密度 [mmol/g]

ここで、W<sub>0</sub>およびW<sub>1</sub>は、それぞれナイロンおよび重合後の繊 維の重量である。212はVBTACの分子量である。得られた繊 維をVBTAC(dg)繊維と呼ぶ。ここで、dgはグラフト率である。 VBTAC水溶液の濃度、反応温度、および反応時間を、それ ぞれ10wt%、40°C、および1~24時間とした。③フェロ シアン化物イオンの固定:VBTAC(dg)繊維を4~45 mM フェロシアン化カリウム水溶液に浸漬し、VBTAC(dg)繊維の アニオン交換基にフェロシアン化物イオン(Fe(CN)<sup>4</sup>)をイ オン交換によって吸着させた。反応後に繊維を脱イオン水で 十分に洗浄し、未吸着のフェロシアン化物イオンを取り除い た。フェロシアン化カリウム溶液の重量をVBTAC(dg)繊維の 重量で割った値を液樹脂比として定義し、50とした。このとき、 繊維のアニオン交換基とフェロシアン化物イオンとの結合モル 比を式(3)によって定義した。

④不溶性フェロシアン化コバルトの担持:塩化コバルト (CoCl<sub>2</sub>)と塩化リチウム(LiCl)、塩化ナトリウム(NaCl)、ま たは塩化カリウム(KCl)の混合溶液に浸漬することによって、 式(4)および(5)に示す反応によって、不溶性フェロシアン化 コバルト(A<sub>2</sub>Co[Fe(CN)<sub>6</sub>]およびCo<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]の混合物) を沈殿生成させて繊維に担持した。

 $[Fe(CN)_6]^{4^-}+CoCl_2+2ACl \longrightarrow A_2Co[Fe(CN)_6]+4Cl^- \cdots (4)$ 

 $[Fe(CN)_6]^{4-}+2CoCl_2 \longrightarrow Co_2[Fe(CN)_6]+4Cl^{-}$ (5)

反応後に繊維を脱イオン水で十分に洗浄し、未反応のコバル トおよびカリウムイオンを取り除いた。

このとき、CoCl<sub>2</sub> および ACl(A はアルカリ金属を表し、ここ では Li、Na、または K である)の濃度を、それぞれ 0.13 およ び 0.25 M とした。担持率 x を式 (6) によって定義し、算出 した。

担持率 x [%] = 100 
$$\left[ \frac{(W_2 - W_1)}{W_2} \right]$$
 .....(6)

ここで、W2 は不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維の重量 である。得られた繊維を ACo-FC(dg, x) 繊維と呼ぶ。

#### (3) バッチ法による淡水中におけるセシウム吸着速度の測定

水中でのセシウム吸着性能を評価するため、作製した吸着 繊維へのセシウム吸着速度を測定した。実験条件は、日本原 子力学会のデータベースにある「福島第一原子力発電所内汚染 水処理技術のための基礎データ」に記載の条件に従った。すな わち、脱イオン水に塩化セシウムをセシウム濃度 10 mg/L と なるように溶解させ、セシウム溶液とした。ACo-FC(dg, x)繊 維を0.1 gをセシウム溶液 10 mL に投入し、25 ℃、100 rpm で 振とうした。所定時間ごとに液を採取して、液中のセシウムを イオンクロマトグラフィー(DIONEX、ICS-1100)によって定 量した。セシウムの定量限界は0.2 mg/Lであった。

## 3. 結果と考察

## (1) ナイロン繊維への VBTAC のグラフト重合

ナイロン繊維へのVBTACのグラフト重合でのグラフト率の 経時変化をFig. 2 に示す。最終グラフト率は92%であり、ア ニオン交換基密度は2.3 mmol/gとなった。Hirayama et al.<sup>22)</sup> は、6-ナイロン繊維に40 kGyの電子線を照射した後、VBTAC をグラフトした場合の最終グラフト率(24 時間)は24%であっ たと報告している。本論文では、線量を200 kGy に増加させ ることで 3.8 倍の最終グラフト率を得た。繊維の物理的強度





○: Degree of VBTAC grafting

riangle : Anion-exchange group density

を保持するため、以下の実験では、グラフト率50%以下の繊 維を用いた。

## (2) 不溶性フェロシアン化コバルト沈殿生成時に共存させる アルカリ金属イオンの選定

VBTAC(25)繊維に Fig. 1の経路に従って不溶性フェロシ アン化コバルトを担持し、LiCo-FC(25, 5.8)、NaCo-FC(25, 6.2)、およびKCo-FC(25, 6.4)繊維を作製した。このとき、フェ ロシアン化カリウム濃度を20 mM に設定した。LiCo-FC(25, 5.8)、NaCo-FC(25, 6.2)、および KCo-FC(25, 6.4)繊維の セシウム吸着速度を Fig. 3 に示す。不溶性フェロシアン化コ バルトが沈殿生成するときに共存するアルカリ金属イオンがリ チウム、ナトリウム、およびカリウムイオンのとき、接触時間 60 分における残留セシウム濃度は、それぞれ9.0、1.6、および 0.2 mg/L 未満となり、アルカリ金属イオンのサイズが大きいほ ど(Li、Na、およびKのイオン半径<sup>23)</sup>は、それぞれ0.92、1.18、 および1.51 Å) セシウムの吸着速度は増加した。

Matsuda et al.<sup>24)</sup>は、不溶性フェロシアン化コバルトのトン ネル状孔路に含まれるアルカリ金属のサイズによって、不溶性 フェロシアン化コバルトの結晶構造が変化することを報告して いる。トンネル状孔路に含まれるアルカリ金属が、カリウムから ナトリウムに交換された場合、不溶性フェロシアン化コバルト



Fig. 3 Effect of kinds of alkaline metal on cesium removal rate.

の結晶構造は立方晶から菱面体晶へと変化する (Fig. 4)。 LiCo-FC(25, 5.8) および NaCo-FC (25, 6.2) 繊維に担持さ れている不溶性フェロシアン化コバルトは、それぞれリチウム およびナトリウムがトンネル状孔路に含まれることによって、構 造が菱面体晶となると考えられる。セシウムはカリウムよりもイ オン半径が大きい (Cs のイオン半径<sup>23)</sup>は 1.74 Å) ため、不溶 性フェロシアン化コバルトがセシウムを吸着した後の結晶構造 は立方晶となる。したがって、不溶性フェロシアン化コバルトの トンネル状孔路に含まれるアルカリ金属が小さいほど、セシウ ム吸着における不溶性フェロシアン化コバルトの構造変化が大 きいために、セシウムの吸着平衡関係は不利になる。それに 伴って、繊維 / 液の界面と液本体とのセシウム濃度差が小さく なるため、セシウムの吸着速度が低下すると考えられる。

## (3) フェロシアン化カリウム濃度が担持率に及ぼす影響

KCo-FC(50, x) 繊維の作製における、フェロシアン化カリ ウム溶液の濃度と担持率との関係をFig.5に示す。フェロシ アン化カリウム濃度15mMまではフェロシアン化カリウム濃度 の増加に伴って担持率は増加し、その後11%で一定となっ た。フェロシアン化物イオンは4価のアニオンであり、VBTAC (50)繊維の第4級アンモニウム基とモル結合比0.25 でイオン 交換すると仮定すると、フェロシアン化カリウム濃度は9 mM において化学当量であると算出できる。また、アニオン交換基 にフェロシアン化物イオンがモル結合比 0.25 で固定された後、 すべて不溶性フェロシアン化コバルトとして繊維に担持される として理論最大担持率を算出すると、12%となる(Fig.5中の 点線)。この値は、実験によって得られた最大の担持率(11%) とほぼ一致するため、繊維に固定したフェロシアン化物イオン は、すべて沈殿生成に消費されるとわかった。また、この値は、 Valsala et al.<sup>12)</sup>によって報告されたアニオン交換樹脂に不溶性 フェロシアン化コバルトを担持した担持率 (5%) の2.2 倍に相 当する。

フェロシアン化カリウム濃度を20 mM として作製した4種類の担持率の KCo-FC (50, x)繊維を用いて算出したセシウム吸着速度を Fig. 6 に示す。接触時間 30 分における溶液中のセシウム濃度は、担持率が 2.5、5.0、9.6、および 11 %の繊維について、それぞれ 8.9、6.8、1.0、および 0.2 mg/L 未満とな



Fig. 4 Possible structual change of insoluble cobalt ferrocyanide by cation exchange.



Fig. 5 Impregnation percentage as a function of potassium ferrocyanide concentration.

り、担持率の増加に伴ってセシウム吸着速度が増加することが わかった。これは、担持率の増加に伴って、吸着平衡関係が 有利となり、繊維 / 液の界面と液本体でのセシウム濃度差が 増加するためである。担持率の増加による吸着速度の増加は、 Watari et al.<sup>25)</sup>がアニオン交換樹脂にフェロシアン化ニッケル を繰り返し担持したセシウム吸着材についても報告されている。

#### 4. 結言

6-ナイロン繊維を基材として、放射線グラフト重合法を適用 し、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド(VBTAC) を重合した。フェロシアン化物イオンをアニオン交換基に固定 した後、塩化コバルトと接触させて沈殿生成させ、繊維にフェ ロシアン化コバルトを担持した。沈殿生成の際に塩化コバル ト溶液に塩化リチウム、塩化ナトリウム、または塩化カリウム を混合させた。得られた不溶性フェロシアン化コバルト担持 繊維の淡水中でのセシウム吸着速度を比較し、以下の結論を 得た。

①沈殿生成時に塩化コバルト溶液に混合した塩が、それぞれ 塩化カリウム > 塩化ナトリウム > 塩化リチウムの順に得られ た繊維のセシウム吸着速度は増加した。

②フェロシアン化カリウム濃度の増加に伴って、繊維の担持率 は増加し、セシウムの吸着速度は増加した。

繊維のセシウム吸着容量や吸着速度を高めるには、担持率 を高める必要がある。そのためには、放射線グラフト重合法を 適用して6-ナイロン繊維にアニオン交換基を有するグラフト鎖 を高密度に付与するのが有効である。しかしながら、本研究で 採用したアニオン交換基を持つビニルモノマー(VBTAC)の 場合、重量増加率に当たるグラフト率は繊維の物理的強度か ら50%以下に制約された。そこで、現在、ビニルモノマーやア ニオン交換基の種類を変えて、フェロシアン化コバルトの担持 率を高める研究を進めている。





## 謝 辞

この研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(B)課題 番号25289070「グラフト鎖内での無機化合物の沈殿生成を 利用する極低濃度のイオンの除去用材料の開発」の支援によ り行われました。また、平成24と25年度に研究助成をしてく ださった公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団に感謝いた します。

## 参考文献

- J. Lehto, R. Harjula, and J. Wallance: Absorption of cesium on potassium cobalt hexacyanoferrate(II). J. Radioanal. Nucl. Chem. 111, 297-304 (1987)
- J. Lehto, A. Paajanen, and R. Harjula: Selectivity of potassium cobalt hexacyanoferrate(II) for alkali and alkaline earth metal ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 164, 39-46 (1992)
- H. Mimura, J. Lehto, and R. Harjula: Ion exchange of cesium on potassium nickel hexacyanoferrate(II)s. J. Nucl. Sci. Technol. 34, 484-489 (1997)
- I. M. Ismail, M. R. El-Sourougy, N. Abdel Moneim, and H. F. Aly: Preparation, characterization, and utilization of pottasium nickel hexacyanoferrate for the separation of cesium and cobalt from contaminated waste water. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 237, 97-102 (1998)
- I. M. Ismail, M. R. El-Sourougy, N. Abdel Moneim, and H. F. Aly: Equilibrium and kinetic studies of the sorption of cesium by potassium nickel hexacyanoferrate complex. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 240, 59-67 (1999)
- C. Loos-Neskovic, S. Ayrault, V. Badillo, B. Jimenez,
   E. Garnier, M. Fedoroff, D. J. Jones, and B. Merinov:

Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium. *J. Solid State Chem.* **177**, 1817-1828 (2004)

- 7) H. Mimura, M. Kimura, K. Akiba, and Y. Onodera: Selective removal of cesium from highly concentrated sodium nitrate neutral solutions by potassium nickel hexacyanoferrate(II)-loaded silica gels. *Solv. Extr. Ion Exch.* **17**, 403-417 (1999)
- H. Mimura, M. Kimura, K. Akiba, and Y. Onodera: Selective removal of cesium from sodium nitrate solutions by potassium nickel hexacyanoferrateloaded chabazites. *Sep. Sci. Technol.* 34, 17-28 (1999)
- V. Averamenko, S. Bratskaya, V. Zheleznov, I. Sheveleva, O. Voitenko, and V. Sergienko: Colloid stable solbents for cesium removal: preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides. *J. Hazard. Mater.* 186, 1343-1350 (2011)
- T. D. Clarke and C. M. Wai: Selective removal of cesium from acid solutions with immobilized copper ferrocyanide. *Anal. Chem.* **70**, 3708-3711 (1998)
- K. Watari and M. Izawa: Separation of radiocesium by copper ferrocyanide-anion exchange resin. *J. Nucl. Sci. Technol.* 2, 321-322 (1965)
- 12) T. P. Valsala, S. C. Roy, J. G. Shah, J. Gabriel, K. Raj, and V. Venugopal: Removal of radioactive caesium from low level radioactive waste (LLW) stream using cobalt ferrocyanide. *J. Hazard. Mater.* **166**, 1148 -1153 (2009)
- 13) K. Tanihara: Composite ion exchangers of redox type for cesium separation. sorption-desorption-regeneration cycle with cupric ferrocyanides impregnated macroporous anion-exchange resins. J. Radioanal. Nucl. Chem. 201, 509-519 (1995)
- 14) K. Ikeda, D. Umeno, K. Saito, F. Koide, E. Miyata, and T. Sugo: Removal of boron using nylon-based chelating fibers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 5727 -5732 (2011)
- 15) M. Sugiyama, K. Ikeda, D. Umeno, K. Saito, T. Kikuchi, and K. Ando: Removal of urea from water using urease-immobilized fibers. *J. Chem. Eng. Jpn.* 46, 509-513 (2013)
- 16) H. Yamagishi, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and I. Ishigaki: Introduction of a high-density chelating group into a porous membrane without lowering the flux. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 2234-2237 (1991)

- S. Tsuneda, K. Saito, S. Furusaki, and T. Sugo: High-throughput processing of protein using a porous and tentacle anion-exchange membrane. *J. Chromatogr.* A 689, 211-218 (1995)
- 18) K. Miyoshi, T. Miyazawa, N. Sato, D. Umeno, K. Saito, T. Nagai, and N. Yoshikawa: Development of novel ion-exchange membrane for electrodialysis of seawater by electron-beam-induced graft polymer-ization. *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.* 63, 167-174 (2009)
- K. Saito and T. Sugo: "Delicious Recipe for Graft Polymerization", Maruzen, Tokyo, 2008
- R. Ishihara, K. Fujiwara, T. Harayama, Y. Okamura, S. Uchiyama, M. Sugiyama, T. Someya, W. Amakai, S. Umino, T. Ono, A. Nide, Y. Hirayama, T. Baba, T. Kojima, D. Umeno, K. Saito, S. Asai, and T. Sugo: Removal of cesium using cobalt-ferrocyanideimpregnated polymer-chain-grafted fibers. *J. Nucl. Sci. Technol.* 48, 1281-1284 (2011)
- Y. Okamura, K. Fujiwara, N. Iijima, T. Syoda, K. Suzuki, T. Sugo, T. Shimidu, R. Itagaki, A. Takahashi, T. Ono, T. Kikuchi, T. Someya, R. Ishihara, T. Kojima, D. Umeno, and K. Saito: Preparation of adsorptive fibers for removal of cesium from seawater. *J. Ion Exchange* 24, 8-13 (2013)
- 22) Y. Hirayama, Y. Okamura, K. Fujiwara, T. Sugo, D. Umeno, and K. Saito: Effect of salt concentration of cesium solution on cesium-binding capacity of potasium cobalt-hexacyanoferrate-impregnated fiber. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **39**, 28-32 (2013)
- 23) Y. Morimoto and T. Matsuda: Symmetry switch of cobalt ferrocyanide framework by alkali cation exchange, Spring-8 Research Frontiers 2010, 56 -57 (2011)
- 24) T. Matsuda, J. Kim, and Y. Moritomo: Symmetry switch of cobalt ferrocyanide framework by alkaline cation exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12206 -12207 (2010)
- 25) K. Watari, K. Imai, and M. Izawa: Study of multiloaded metal salt-ion exchange resins, (I) Multiloaded nickel ferrocyanide-anion exchange resin and nickel ferrocyanide • calcium phosphate-anion exchange resin. J. Nucl. Sci. Technol. 6, 522-525 (1969)

2014年2月14日受付 2014年4月18日受理

## 和文要約

市販の6-ナイロン繊維に第4級アンモニウム基をもつビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド(VBTAC)をグラフト重合した。フェロシアン化物イオン([Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4</sup>)を第4級アンモニウム基に固定した後、コバルトイオン(Co<sup>2+</sup>)とアルカリ金属イオン(A<sup>+</sup>)とを含む液に浸漬させることによって不溶性フェロシアン化コバルト(A<sub>2</sub>Co[Fe(CN)<sub>6</sub>])を沈殿生成させた。繊維の第4級アンモニウム基に固定するフェロシアン化物イオンの量を変化させることで、さまざまな担持率(2.5~11%)の不溶性フェロシアン(化コバルト担持繊維を作製した。A<sub>2</sub>Co[Fe(CN)<sub>6</sub>]に含まれるアルカリ金属(Li、Na、K)イオンを、淡水からのセシウム除去性能が高い順に並べると、K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup>となった。担持率が11%の繊維を、液繊維比100で10 mg-Cs/Lの塩化セシウムを溶かした水中に投入すると、30分の接触時間でセシウム濃度は0.2 mg-Cs/L 以下までに低下した。

# +\_\_\_\_\_\_

