

テトラフェニルホウ酸イオンによる水相セシウムの捕捉 および有機イオン会合体相への濃縮

熊谷 将吾、 林 航太郎、 亀田 知人、 吉岡 敏明*

東北大学大学院環境科学研究科 (〒 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07)

Removal and Condensation of Cesium Ion from Water Phase into Ionic Associate Phase Using Tetraphenylborate

Shogo KUMAGAI, Kotaro HAYASHI, Tomohito KAMEDA, and Toshiaki YOSHIOKA*

Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University
(6-6-07 Aoba, Aramaki-aza, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan)

Summary

Importance of minimization of sludge volume derived from waste water treatment of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant is recognized due to the difficulty of procuring enough area for temporary facility site and final disposal site. In this work, tetraphenylborate (TPB⁻) was applied for selective removal of Cs⁺ from water phase, which was further condensed into ionic associate phase consisting of perfluorooctanoate (PFOA⁻) and n-hexyltriphenylphosphonium ion (HTPP⁺) or pentylamine ion (PA⁺). The present work achieved the maximum Cs⁺ extraction rate from water phase of 97% and enhanced the maximum condensation rate by 3.0×10^2 times into PA⁺/PFOA⁻ ionic associate phase. In addition, influence of K⁺ and Na⁺ on the removal and condensation of Cs⁺ into ionic associate phase was also investigated, assuming the treatment of waste water contaminated by sea-water. It was revealed that TPB⁻ showed selective removal of Cs⁺ in the presence of K⁺ and Na⁺, and it was further condensed into ionic associate phase. Thus, this work implied the possibility of sludge volume reduction by using this process.

Key Words: Cesium, Waste water treatment, Condensation, Ionic associate phase, Tetraphenylborate

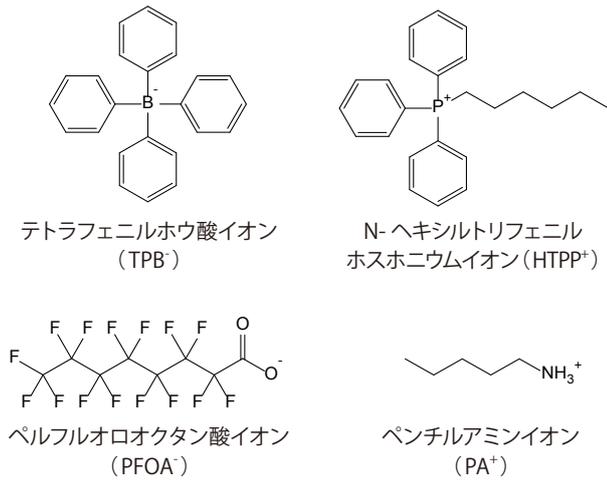
1. はじめに

2011年に発生した東日本大震災による福島第一原子力発電所の事故以降、放射性物質を含んだ汚染水の処理が継続的に行われている。現在、汚染水はゼオライトへの吸着および凝集沈殿法により処理されている¹⁾。しかし、2015年10月1日時点で、汚染水処理により発生した使用済みベッセルは2813本に達しており²⁾、ベッセル体積から推定されるスラッジ量は3000 m³を上回る。放射性物質の中でも、¹³⁷Csは特に、半減期が30.2年と長く、汚染水から除去された後も長期間に渡って適切に管理する必要がある。しかし、中間貯蔵施設および最終処分場の用地確保が極めて困難な状況にある今、汚染水処理に伴うスラッジ等二次廃棄物の発生量を最小化する試みが極めて重要である。

二次廃棄物の発生量を減らすためには、汚染水中のCs⁺を

選択的に除去すること、および小さい体積に濃縮すること、の主に2点が求められる。錯形成物質であるクラウンエーテル³⁻⁶⁾やカリックスクラウン⁷⁻¹⁴⁾を用いた液液抽出法は、水相からCs⁺を選択的に捕捉し有機相に抽出することを可能とする。また、電荷密度の小さいCs⁺は、やわらかい塩基であるテトラフェニルホウ酸イオン(TPB⁻)と選択的にテトラフェニルホウ酸セシウム塩(CsTPB)を形成し¹⁵⁻¹⁷⁾、その水に対する溶解度も低い¹⁸⁾ため($2.79 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ at 25°C¹⁸⁾、水相からの固液分離が可能である。実際に、TPB⁻により¹³⁷Csの除去が可能であることも報告されている^{19,20)}。さらに、CsTPBからCs⁺を塩化セシウム(CsCl)として取り除き、テトラフェニルホウ酸ナトリウム(NaTPB)に再生する報告もある²¹⁾。しかし、汚染水中の¹³⁷Cs⁺濃度^{2,22)}はCsTPB沈殿を形成するには小さく、汚染水処理に直接適用するのは難しい。

*Corresponding author: TEL: 022-795-7211, FAX:022-795-7212, E-mail:yoshioka@tohoku.ac.jp

図1 本研究で用いたTPB⁻およびイオン会合物質の化学構造式

濃縮手法として、適当な有機陽イオンおよび陰イオンのイオン会合によって水相から新たなイオン会合体相を形成する均一液抽出法がある。本手法は、目的物質を小体積のイオン会合体相に高倍率に濃縮可能であり²³⁻²⁵⁾、機械的撹拌を必要としないメリットを有する。

以上から、著者らは、個々に検討されてきた水相Cs⁺の選択的捕捉およびイオン会合体相への濃縮、の両手法を複合

することで、汚染水処理に伴う二次廃棄物を大幅に削減できると着想した。本研究では、Cs⁺の選択的捕捉に実績のあるTPBを用いて水相のCs⁺をCsTPBとして捕捉し、更に、CsTPBを有機陰イオン会合体相に濃縮する均一液抽出プロセスを検討した。有機陰イオンとして、大容量(10-1000 mL)の水相からμLスケールのイオン会合体相の形成に実績のあるペルフルオロオクタン酸イオン(PFOA⁻)²³⁻²⁵⁾、PFOA⁻の対カチオンとして、分相倍率が極めて良好と報告されているペンチルアミンイオン(PA⁺)²⁶⁾、また、3つのフェニル基を持ちイオン会合体相の芳香族性の向上が期待されるN-ヘキシルトリフェニルホスホニウムイオン(HTPP⁺)を選択した(図1)。捕捉および濃縮プロセスに及ぼすTPB⁻濃度の影響、有機陰イオン種の影響、および海水を含む汚染水処理を想定し、共存するカリウムイオン(K⁺)およびナトリウムイオン(Na⁺)の影響を検討した。

2. 実験操作

表1に示すRun 1~10の実験条件において、水相Cs⁺の捕捉およびイオン会合体相への濃縮に及ぼす、TPB⁻濃度およびイオン会合物質である有機陽イオン種(HTPP⁺およびPA⁺)の影響を検討した。

まず、遠沈管に、 6.3×10^{-5} Mの塩化セシウム(CsCl)水溶液40.0 mLを加えた。続いて、TPB/Cs⁺モル比が1.0~10.0となるように濃度調整したテトラフェニルホウ酸ナトリウム

表1 実験条件一覧

Run No.	TPB ⁻ /Cs ⁺ /K ⁺ /Na ⁺ モル比 [-]	各イオンの仕込濃度 [M]						
		Cs ⁺	K ⁺	Na ⁺	TPB ⁻	HTTP ⁺	PA ⁺	PFOA ⁻
1	1.0/1.0/0.0/1.0	4.0×10^{-5}	-	4.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}	1.9×10^{-2}	-	6.3×10^{-3}
2	1.0/1.0/0.0/1.0	4.0×10^{-5}	-	4.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}	-	1.6×10^{-2}	6.3×10^{-3}
3	2.0/1.0/0.0/2.0	4.0×10^{-5}	-	8.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}	1.9×10^{-2}	-	6.3×10^{-3}
4	2.0/1.0/0.0/2.0	4.0×10^{-5}	-	8.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}	-	1.6×10^{-2}	6.3×10^{-3}
5	2.5/1.0/0.0/2.5	4.0×10^{-5}	-	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	1.9×10^{-2}	-	6.3×10^{-3}
6	2.5/1.0/0.0/2.5	4.0×10^{-5}	-	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	-	1.6×10^{-2}	6.3×10^{-3}
7	5.0/1.0/0.0/5.0	4.0×10^{-5}	-	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	1.9×10^{-2}	-	6.3×10^{-3}
8	5.0/1.0/0.0/5.0	4.0×10^{-5}	-	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	-	1.6×10^{-2}	6.3×10^{-3}
9	10.0/1.0/0.0/10.0	4.0×10^{-5}	-	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	1.9×10^{-2}	-	6.3×10^{-3}
10	10.0/1.0/0.0/10.0	4.0×10^{-5}	-	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	-	1.6×10^{-2}	6.3×10^{-3}
11	2.5/1.0/100.0/2.5	4.0×10^{-5}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	-	1.6×10^{-2}	6.3×10^{-3}
12	2.5/1.0/1000.0/2.5	4.0×10^{-5}	4.0×10^{-2}	4.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	-	1.6×10^{-2}	6.3×10^{-3}
13	2.5/1.0/10000.0/2.5	4.0×10^{-5}	4.0×10^{-1}	4.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	-	1.6×10^{-2}	6.3×10^{-3}
14	2.5/1.0/0.0/100.0	4.0×10^{-5}	-	4.0×10^{-3}	1.0×10^{-4}	-	1.6×10^{-2}	6.3×10^{-3}
15	2.5/1.0/0.0/1000.0	4.0×10^{-5}	-	4.0×10^{-2}	1.0×10^{-4}	-	1.6×10^{-2}	6.3×10^{-3}
16	2.5/1.0/0.0/10000.0	4.0×10^{-5}	-	4.0×10^{-1}	1.0×10^{-4}	-	1.6×10^{-2}	6.3×10^{-3}

(NaTPB) 水溶液 2.0 mL を加え、室温において 1500 rpm で 60 min 攪拌を行った。その後、攪拌を止め、有機陽イオンとして、0.1 M の臭化 N-ヘキシルトリフェニルホスホニウム (HTPPBr) 水溶液 12.0 mL または 0.2 M のペンチルアミン (PA) を 5.0 mL、および有機陰イオンとして 0.1 M ペルフルオロオクタノ酸 (PFOA) 4.0 mL を遠沈管に加えた。最終的に、イオン交換水を加えることで仕込水溶液体積 V_w を 63.0 mL に統一し、各イオンの仕込濃度は表 1 に示す通りとした。今回設定した Cs^+ 濃度 (4.0×10^{-5} M) は、原子吸光分析法において信頼性のある測定値を得るための濃度であり、実際の放射性セシウムによる汚染水の濃度を想定したものではない。今回、仕込 NaTPB 濃度に対して過剰のイオン会合物質を添加した理由は主に二つある。一つ目は、過剰のイオン会合物質を用いることで、水相に分散している Cs^+ および TPB⁻ のイオン会合体相への濃縮効率を高めるためである。二つ目は、イオン会合体相形成の目視確認およびその体積を測定可能な量とするためである。予備実験として、上述量の有機陽イオンおよび有機陰イオンから形成するイオン会合体相の体積を、マイクロシリンジを用いて測定した結果、体積 V_1 が 0.20 mL となることを確認した。遠心分離 (3000 rpm, 10 min) によりイオン会合体相と水相を分離し、水相中の Cs^+ 濃度を原子吸光分析装置 (iCE3500, ThermoFischer) により測定した。なお、いずれの条件においても、NaTPB に由来する Na^+ が Na^+/Cs^+ モル比で 1 ~ 10 含まれていたが、 Na^+ による Cs^+ の捕捉および濃縮に対する阻害の影響は無いと考えられる^{27,28)}。

共存イオンの影響を検討するため、表 1 に示す Run 6, 11 ~ 16 の実験条件において、 K^+ or Na^+/Cs モル比が 0 ~ 10000 となる濃度の CsCl、NaCl、および KCl 混合水溶液 40.0 mL を調製した。この際、TPB⁻/ Cs^+ モル比は 2.5 に固定し、有機

陽イオンとして PA^+ 、有機陰イオンとして $PFOA^-$ を用いた。

水相からの Cs^+ の抽出率 E [%] を計算式 (1)、実験後の水相 Cs^+ 濃度 C_{w1} に対するイオン会合体相の Cs^+ 濃度 C_1 を分配比 D [-] として計算式 (2)、水相の初期 Cs^+ 濃度 C_{w0} に対するイオン会合体相の Cs^+ 濃度 C_1 を濃縮率 CR [times] として計算式 (3) により定義した。

$$\text{抽出率 } E[\%] = \frac{C_{w0} - C_{w1}}{C_{w0}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{分配比 } D[-] = \frac{C_1}{C_{w1}} = \frac{V_w}{V_1} \times \frac{E}{100 - E} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{濃縮率 } CR[\text{times}] = \frac{C_1}{C_{w0}} = \frac{V_w}{V_1} \times \frac{E}{100} \quad \dots\dots\dots (3)$$

- C_{w0} : 水相の Cs^+ 初期濃度 [M] (4.0×10^{-5} [M])
- C_{w1} : 水相の Cs^+ 実験後濃度 [M]
- C_1 : イオン会合体相の Cs^+ 実験後濃度 [M]
- V_w : 水相の体積 [mL] (63.0 [mL])
- V_1 : イオン会合体相の体積 [mL] (0.20 [mL])

3. 結果と考察

(1) TPB⁻ 濃度およびイオン会合体の有機陽イオン種の影響

水相 Cs^+ の抽出率 E に及ぼす TPB⁻ 濃度およびイオン会合体の有機陽イオン種の影響を図 2 (a) に示す。抽出率 E は、HTPP⁺/ $PFOA^-$ 系および PA^+ / $PFOA^-$ 系双方において TPB⁻ 濃度の増加に伴い増加した。例として、HTPP⁺/ $PFOA^-$ 系、TPB⁻/ Cs^+ モル比 2 で形成したイオン会合体相の写真を図 3 に示す。遠沈管の底に無色透明の液相のイオン会合体相を形成しており、 Cs^+ TPB がイオン会合体相に溶解していることを確認

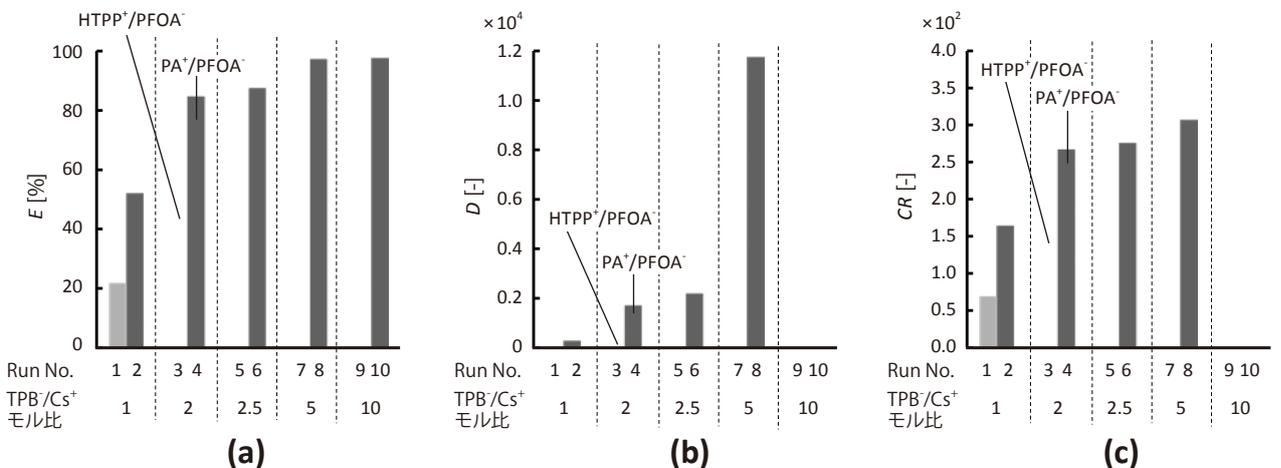


図 2 水相 Cs^+ の捕捉およびイオン会合体相への濃縮に及ぼす TPB⁻ 添加量および有機陽イオン種の影響
(a) 抽出率 E , (b) 分配比 D , および (c) 濃縮率 CR

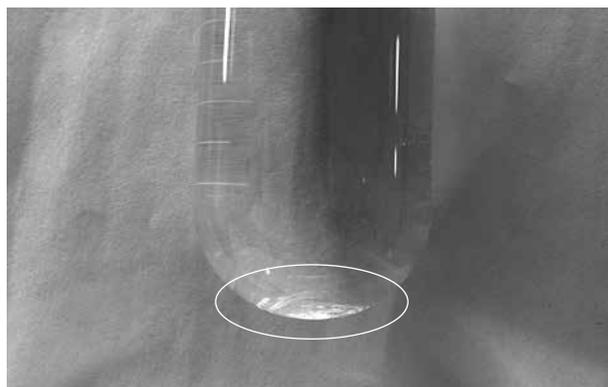


図3 CsTPBが溶解した液体のイオン会合体相の写真 (HTPP⁺/PFOA⁻系、TPB⁻/Cs⁺モル比2)

した。イオン会合体相の形成は、HTPP⁺/PFOA⁻系およびPA⁺/PFOA⁻系それぞれにおいて、TPB⁻/Cs⁺モル比2.5および5.0まで確認されたが、それより大きいモル比では大量の白色沈殿を生じた。白色沈殿の生成が有機陽イオンとTPB⁻の塩であると予想し、異なる濃度のTPB⁻水溶液にHTPP⁺水溶液を添加する確認実験を行った。その結果、TPB⁻濃度の増加に伴い白色沈殿を形成し水相Cs⁺濃度が減少したことから、TPB⁻と各有機陽イオンが塩沈殿を形成し、その際CsTPBも共沈除去されることを確認した。よって、HTPP⁺/PFOA⁻系およびPA⁺/PFOA⁻系それぞれにおいて、TPB⁻濃度が1.0×10⁻⁴ Mおよび2.0×10⁻⁴ M以下の条件で液相のイオン会合体相を形成し、その最大抽出率*E*はそれぞれ67%および97%となった。抽出率が低かったHTPP⁺は3つのフェニル基を持ち、4つのフェニル基を持つTPB⁻とのπ電子相互作用により疎水的イオン会合性が強い²⁹⁾。これは、TPB⁻とHTPP⁺の沈殿形成が、PA⁺との沈殿形成よりも低いTPB⁻濃度において確認された事実とも一致する。よって、抽出率の低下は、TPB⁻とHTPP⁺の間の強い疎水的イオン会合により、水相でCsTPBのCs⁺とHTPP⁺の間でカチオン交換反応が起こり、Cs⁺が水相に放出されたためと考えられる。しかし、HTPP⁺がTPB⁻よりも約190倍の高濃度で添加されたにもかかわらず、抽出率67%を示したことから、3つのフェニル基を有するCsTPBが、強い芳香族性を有するHTPP⁺/PFOA⁻のイオン会合体相に抽出されやすかったことが示唆された。一方、PA⁺はPFOA⁻と強く疎水的イオン会合するため²⁹⁾、CsTPBのCs⁺とPA⁺がカチオン交換することなくイオン会合体相にCsTPBを取り込んだと考えられる。

イオン会合体相を形成した条件 (Run 1-6, 8) において算出した分配比*D*および濃縮率*CR*を図2 (b) および (c) に示す。分配比は実験後の水相Cs⁺濃度に対するイオン会合体相Cs⁺濃度、濃縮率は初期水相Cs⁺濃度に対するイオン会合体相Cs⁺濃度である。分配比は、TPB⁻/Cs⁺モル比の増加に伴い増加し、かつ有機陽イオンとしてPA⁺を用いた場合に飛躍的に向上した。分配比*D*の最大値は、HTPP⁺/PFOA⁻系およびPA⁺/

PFOA⁻系それぞれにおいて、5.3×10² および 1.1×10⁴ となった。濃縮率も分配比と同様の傾向を示し、HTPP⁺/PFOA⁻系およびPA⁺/PFOA⁻系それぞれにおいて、最大1.9×10²倍および3.0×10²倍となった。

(2) K⁺ および Na⁺ の影響

水相Cs⁺のイオン会合体相への濃縮に及ぼす、同族アルカリ金属イオンK⁺およびNa⁺の影響を検討した (図4)。水層中にK⁺を含まない場合の抽出率が88%であるのに対し、K⁺/Cs⁺モル比が100に増加することで54%まで減少した。Cs⁺はK⁺に比べて軟らかいルイス酸であり、TPB⁻のベンゼン環のπ電子との親和性が高いため、Cs⁺に対して高い選択性を示すことが報告されている^{27,28)}。本条件では、K⁺が100倍量含まれているにもかかわらず抽出率54%を示したが、大過剰のK⁺の存在によりCs⁺に対する選択性の効果が弱まり、抽出率は減少した。K⁺/Cs⁺モル比100における分配比*D*およびCs⁺濃縮率*CR*は、抽出率の低下に伴いそれぞれ3.6×10² および1.7×10²倍となった。K⁺/Cs⁺モル比が1000 および10000の場合、抽出率はそれぞれ18%および9%と大幅に減少した。この際、イオン会合物質であるPA⁺/PFOA⁻投入前に水相が白濁したことから、TPB⁻とK⁺の塩であるテトラフェニルホウ酸カリウム塩 (KTPB) が飽和溶解量以上に生成したと考えられる¹⁸⁾。さらに、イオン会合物質を投入することで、多量の白色沈殿を形成したことから、K⁺濃度の増加に伴いPFOA⁻とK⁺の塩を形成したことが示唆された。つまり、本実験のTPB⁻の仕込濃度 (1.0×10⁻⁴ M) およびPFOA⁻仕込濃度 (6.3×10⁻³ M) において、K⁺濃度が4.0×10⁻² M以下であればイオン会合体相の形成およびCs⁺の濃縮が可能であるが、それ以上のK⁺濃度では、Cs⁺選択性の低下に加え、KTPB沈殿およびPFOA⁻とK⁺の塩沈殿を生ずることが確認された。

一方、Na⁺共存下において、抽出率*E*はNa⁺濃度の影響を受けず、Na⁺/Cs⁺モル比1000まではほぼ一定の88%を示した。

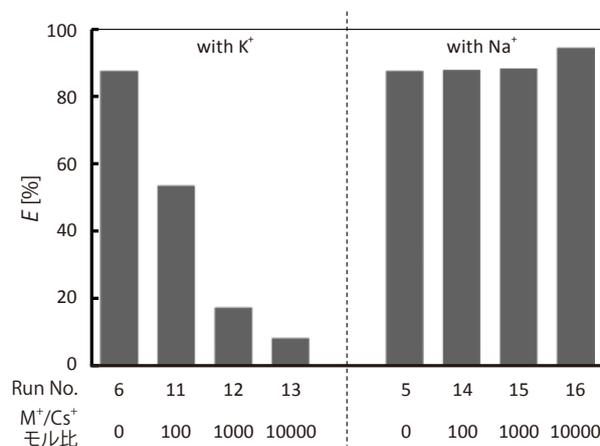


図4 水相Cs⁺の抽出率に及ぼすK⁺およびNa⁺共存量の影響

Na⁺はK⁺よりもイオン半径が小さく硬いルイス酸に分類されるため、芳香環π電子との親和性が低い。したがって、TPB⁻のNa⁺に対する選択性はK⁺よりも低く、Cs⁺に対してより高い選択性を示した。本研究で確認されたTPB⁻に対するアルカリ金属イオンの選択性の序列Cs⁺>K⁺>Na⁺は、既往の報告とも良く一致している¹⁵⁻¹⁷)。Na⁺/Cs⁺モル比100における分配比*D*およびCs⁺濃縮率*CR*は、それぞれ2.3×10²および2.8×10²となった。しかし、K⁺と同様、Na⁺/Cs⁺モル比が1000(Na⁺濃度4.0×10⁻² M)を超えた際、イオン会合物質投入後に白色沈殿を形成した。よって、この白色沈殿は、PFOA⁻とNa⁺の塩であると考えられる。本研究の実験条件で生成し得るNaTPB濃度は、既往の報告の溶解度以下であるため、NaTPBの析出は起こらない^{16,18})。Na⁺/Cs⁺モル比10000において、抽出率が94%に向上したが、これはPFOA⁻とNa⁺の塩が沈殿する際に、水相中のCs⁺も共沈したためと考えられる。しかし、放射性セシウム除去により生じる二次廃棄物減容化の重要性から、塩沈殿を形成せず、より小体積の液体相に濃縮可能な条件が求められる。海水中のNa⁺およびK⁺の濃度はそれぞれ4.6×10⁻¹ Mおよび1.0×10⁻² Mであり、本論文のTPB⁻およびPFOA⁻添加濃度による直接海水中のCs⁺のイオン会合体への濃縮を想定すると、K⁺によるCs⁺捕捉の阻害およびPFOA⁻とNa⁺の塩沈殿形成が予想される。一方、汚染水中の海水濃度を10%程度まで抑えることができれば、K⁺によるCs⁺捕捉阻害および塩沈殿形成を抑制し、Cs⁺のイオン会合体相への濃縮が可能と考えられる。

4. 結言

本研究では、TPB⁻による水相Cs⁺の選択的捕捉およびCsTPBのイオン会合体相への濃縮による均一液液抽出プロセスを検討した。その結果、TPB⁻/Cs⁺モル比5、PA⁺/PFOA⁻系において、最も高い抽出率97%、分配比1.1×10⁴、および濃縮率3.0×10²倍を示した。PA⁺がイオン会合物質として効果的に機能した一方、HTPP⁺はTPB⁻との疎水的イオン会合性が強く、CsTPBのCs⁺とHTTP⁺がカチオン交換することが示唆され、抽出率は低下した。

TPB⁻はK⁺共存下でもCs⁺に対し高い選択的捕捉能を発揮し、K⁺/Cs⁺モル比100において抽出率54%を示した。さらに、TPB⁻はNa⁺濃度によらずCs⁺に対する高い選択的捕捉能を発揮し、Na⁺/Cs⁺モル比100において抽出率88%を維持した。一方で、過剰なTPB⁻、イオン会合物質、およびアルカリ金属イオン(K⁺およびNa⁺等)が存在する条件では、液相のイオン会合体相が形成されず、しかも各々の間で塩沈殿を形成することが明らかとなった。以上より、汚染水中のアルカリ金属イオン濃度の事前調整および適正量のTPB⁻およびイオン会合物質の添加により、¹³⁷Csを選択的に捕捉し、かつイオン会合体相へ濃縮することで、汚染水処理により生じる二次廃棄物を大幅に低減できる可能性が見いだされた。一方、実際の汚染水

濃度は本論文で検討したCs⁺濃度よりも低濃度であるため、より低濃度のCs⁺に対する本プロセスの検討が今後の課題として挙げられる。

謝 辞

本研究は、JSPS 科研費No.26550055の助成を受けて実施されたものです。ここに記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 東京電力株式会社 福島第一原子力発電所 放射性滞留水の回収・処理の取組み～水処理(放射能除去). (http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_111029_02-j.pdf), 2015年11月閲覧.
- 2) 東京電力株式会社 福島第一原子力発電所における高濃度の放射性物質を含むたまり水の貯蔵及び処理の状況について(第221報). (<http://www.tepco.co.jp/cc/press/betu15.j/images/151002j0101.pdf>), 2015年11月閲覧.
- 3) C. J. Pederson: The discovery of crown ethers. Nobel Lecture, 495-511 (1987).
- 4) C. Chen, W. Wallace, E. Eyring, S. Petrucci: Solvent effect on the kinetics of complexation of alkali ions with the macrocyclic ligand 18-crown-6. *J. Phys. Chem.*, **88**, 2541-2547 (1984).
- 5) T. G. Levitskaia, L. Maya, G. J. Van Berkel, B. A. Moyer: Anion partitioning and ion-pairing behavior of anions in the extraction of cesium salts by 4,5'-bis(tert-octylbenzo)dibenzo-24-crown-8 in 1,2-dichloroethane. *Inorg. Chem.*, **46**, 261-272 (2007).
- 6) A. G. Vendilo, D. I. Djigailo, S. V. Smirnova, I. I. Torocheshnikova, K. I. Popov, V. G. Krasovsky, I. V. Pletnev: 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 assisted extraction of cesium from water into room temperature ionic liquids and its correlation with stability constants for cesium complexes. *Molecules*, **14**, 5001-5016 (2009).
- 7) Z. Asfari, C. Bressot, J. Vicens, C. Hill, J.-F. Dozol, H. Rouquette, S. Eymard, V. Lamare, B. Tournois: Doubly crowned calix[4]arenes in the 1,3-alternate conformation as cesium-selective carriers in supported liquid membranes. *Anal. Chem.*, **67**, 3133-3139 (1995).
- 8) V. Lamare, C. Bressot, J. F. Dozol, J. Vicens, Z. Asfari, R. Ungaro, A. Casnati: Selective extraction of cesium at tracer level concentration from a sodium nitrate solution with calix-crowns. Molecular modeling study of the Cs⁺/Na⁺ selectivity. *Separ. Sci. Technol.*, **32**, 175-191 (1997).
- 9) A. Mathieu, Z. Asfari, P. Thuéry, M. Nierlich, S. Faure, J. Vicens: Water-soluble para-sulfonated 1,2,3,4-calix[4]

- arene-biscrowns in the 1,2-alternate conformation. *J. Incl. Phenom. Macro.*, **40**, 173-181 (2001).
- 10) P. K. Mohapatra, S. A. Ansari, A. Sarkar, A. Bhattacharyya, V. K. Manchanda: Evaluation of calix-crown ionophores for selective separation of radio-cesium from acidic nuclear waste solution. *Anal. Chim. Acta.*, **571**, 308-314 (2006).
 - 11) L. Nicod, S. Pellet-Rostaing, F. Chitry, M. Lemaire, H. Barnier, V. Fédérici: Synthesis of water soluble molecular receptor from calix[4]arene-bis-crown-6. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9443-9446 (1998).
 - 12) S. Pellet-Rostaing, F. Chitry, L. Nicod, M. Lemaire: Synthesis and complexation properties of 1,3-alternate calix[4]arene-bis (crown-6) derivatives. *J. Chem. Soc. Perkin. T. 2*, 1426-1432 (2001).
 - 13) S. Pellet-Rostaing, F. Chitry, J.-A. Spitz, A. Sorin, A. Favre-Réguillon, M. Lemaire: New water-soluble calix[4]arene-bis (benzocrown-6) for caesium-sodium separation by nanofiltration-complexation. *Tetrahedron*, **59**, 10313-10324 (2003).
 - 14) H. Zhou, K. E. Connery, R. A. Bartsch, B. A. Moyer, T. J. Haverlock, L. H. Delmau: Lipophilic, mono-ionizable, calix[4]arene-bis (benzocrown-6) compounds for solvent extraction of cesium from nuclear wastes: Synthesis and evaluation. *Solvent Extr. Ion. Exc.*, **31**, 683-696 (2013).
 - 15) 春山 貫二, 芦沢 峻: セシウムおよびフランシウムのテトラフェニルボロン溶媒抽出法. *分析化学*, **24**, 120-124 (1965).
 - 16) R. A. Peterson, J. O. Burgess, D. D. Walker, D. T. Hobbs, S. M. Serkiz, M. J. Barnes, A. R. Jurgensen: Decontamination of high-level waste using a continuous precipitation process. *Separ. Sci. Technol.*, **36**, 1307-1321 (2001).
 - 17) T. Guo, Y. Hu, X. Gao, X. Ye, H. Liu, Z. Wu: Competitive adsorption of i , Na, K, Rb and Cs ions onto calcium alginate-potassium tetrphenylborate composite adsorbent. *RSC Adv.*, **4**, 24067 (2014).
 - 18) R. T. Pflaum, L. C. Howick: Spectrophotometric determination of potassium with sodium tetraphenylborate. *Anal. Chem.*, **28**, 1542-1544 (1956).
 - 19) M. A. Soliman, G. M. Rashad, M. R. Mahmoud: Fast and efficient cesium removal from simulated radioactive liquid waste by an isotope dilution-precipitate flotation process. *Chem. Eng. J.*, **275**, 342-350 (2015).
 - 20) H. Rogers, J. Bowers, D. Gates-Anderson: An isotope dilution-precipitation process for removing radioactive cesium from wastewater. *J. Hazard. Mater.*, **243**, 124-129 (2012).
 - 21) S. M. Ponder, T. E. Mallouk: Recovery of ammonium and cesium ions from aqueous waste streams by sodium tetraphenylborate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4007-4010 (1999).
 - 22) 東京電力株式会社 福島第一原子力発電所における汚染水処理とトリチウム水の保管状況. (http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/140115/140115_01c.pdf), 2015年11月閲覧.
 - 23) S. Igarashi, T. Yotsuyanagi: Homogeneous liquid-liquid extraction by ph dependent phase separation with a fluorocarbon ionic surfactant and its application to the preconcentration of porphyrin compounds. *Microchim. Acta*, **106**, 37-44 (1992).
 - 24) G. Yokohashi, S. Igarashi: Effect of the form of the quaternary ammonium ion on the ion-pair phase separation phenomenon with perfluorooctanoic acid. *J. Colloid Interf. Sci.*, **185**, 278-280 (1997).
 - 25) A. Takahashi, Y. Ueki, S. Igarashi: Homogeneous liquid-liquid extraction of uranium (VI) from acetate aqueous solution. *Anal. Chim. Acta.*, **387**, 71-75 (1999).
 - 26) S. Igarashi, T. Kyuwa, M. Matsuura, T. Yotsuyanagi: A novel homogeneous liquid-liquid extraction based on three-phase formation with perfluorosurfactant and amine compounds. *Chem. Lett.*, **23**, 1189-1190 (1994).
 - 27) R. Li, R. E. K. Winter, J. Kramer, G. W. Gokel: Alkali metal and ammonium cation-arene interactions with tetraphenylborate anion. *Supramol. Chem.*, **22**, 73-80 (2010).
 - 28) D. Zhu, B. E. Herbert, M. A. Schlautman, E. R. Carraway: Characterization of cation- π interactions in aqueous solution using deuterium nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Environ. Qual.*, **33**, 276-284 (2004).
 - 29) 本水 昌二: イオン会合と分析化学. *ぶんせき*, (12), 734-736 (2003).

2016年4月6日受付

2016年6月15日受理

和 文 要 約

中間貯蔵施設や最終処分場の用地確保が極めて困難な状況にある今、福島第一原子力発電所の汚染水処理により発生するスラッジ等二次廃棄物の発生量を最小化する試みが極めて重要である。そこで本研究では、テトラフェニルホウ酸イオン(TPB⁻)により水相のCs⁺を選択的に捕捉し、有機イオン会合体相へと濃縮する均一液抽出プロセスを検討した。その結果、Cs⁺はTPB⁻によりテトラフェニルホウ酸セシウム(CsTPB)として選択的に捕捉され、ベンチルアミンイオン(PA⁺)およびペルフルオロオクタン酸イオン(PFOA⁻)からなるイオン会合体相に濃縮された。水相からのCs⁺抽出率は最大で97%、イオン会合体相への濃縮率は最大で3.0×10²倍を達成した。また、海水の混入した汚染水を想定し、Na⁺やK⁺混入の影響を検討した結果、TPB⁻はNa⁺およびK⁺よりもCs⁺に対する高い選択性捕捉能を発揮し、さらにイオン会合体相へ効果的に濃縮されることが明らかとなった。

