



研究ノート

光応答性 LB 膜を利用した金属イオンの分離・回収

泉 佳 伸*

Separation of Metal Cations by Using a Photo-Responsive LB Thin Film

Key Words : LB film, UV irradiation, Separation

1. はじめに

溶液中から金属イオンを回収する技術はあらゆる産業において重要であり、原子力分野でも炉水中の不純物イオンの除去、使用済み核燃料の再処理(核分裂生成物の除去とウラン、プルトニウムの回収)などのために様々な研究がなされてきた。従来のイオン分離法は、イオン交換法、溶媒抽出法などの化学平衡を利用した方法がほとんどであり、多段分離を活用することによって数多くの成果を上げてきた。近年では、放射線グラフト重合法によって高分子材料にアミドキシム基を導入した海水中のウラニルイオンの捕集材が注目を集めている¹⁾。

しかしながら、上述の様な化学平衡を利用する方法では反応の外部制御は一般的に非常に困難であり、放射線場などの特殊環境下での適用に障害が伴うことがある。筆者らの研究グループは、アゾベンゼン類の光異性化機能に着目し、光機能性を有する分子をLB膜(Langmuir-Blodgett Film)に構築し、種々の金属イオンの固/液分配を紫外線によって外部から制御する方法を開発した²⁾。ここでは、ウラニルイオンの吸着分離への適用を中心として簡単に紹介する。

2. 光応答性 LB 膜の構築

両親媒性を有する有機分子を水面上に展開して圧縮していくと、図1の様に水面側に親水基を、気相側に疎水基を向けた1分子層の固体膜(単分子膜)が生成する。これを基板に転写し、積層していったものがLB膜である。特徴として、高度に配向制御された分子結晶様の膜であり、各々の分子コンフォメーション変化などが著しく制限される。また、それぞれの分子同士はいわゆる化学結合で結ばれているわけではなく、分子間力のみで構造を保っているためにその力学的強度が弱いという欠点を持っている。

本研究では、2種の分子(5-(octadecyloxy)-2-(2-thiazolylazo)phenol ; TARC18, 5-(octadecyloxy)-2-(2-pyridylazo)phenol) ; PARC18)を合成した(図2)。これらの分子を合成石英基板上に積

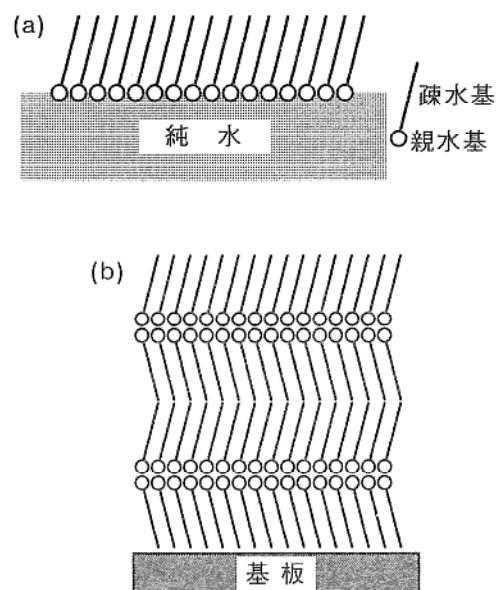


図1 水面上の単分子膜(a), 及びLB膜(b)



*Yoshinobu IZUMI
1966年9月29日生
1991年大阪大学大学院工学研究科原子力工学専攻博士前期課程修了
現在、大阪大学大学院・工学研究科・原子力工学専攻・原子核化学工学領域、助手、博士(工学)、放射線化学、光化学、分離科学
TEL 06-6879-7897(直通)
FAX 06-6879-7889
E-Mail izumi@nucl.eng.osaka-u.ac.jp

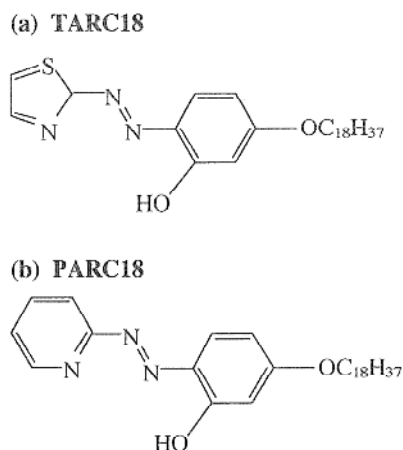


図2 新たに合成した2種類の膜分子

層した。XRD分析の結果、これらのLB膜は規則正しく配列しており、1分子層当たりの厚みはTARC18で約3.1nm、PARC18で約2.4nmであることが分かった。

3. 膜分子の耐光性

TARC18やPARC18は有機溶媒(例えばクロロホルム等)に可溶であり、通常の溶媒抽出法にも適用可能である。しかしながら、溶液中では分子のコンフォメーション変化が室温においても熱的過程で自由に起こり、外部制御には向かない。他にもフォトクロミックな抽出剤を用いた溶媒抽出分離の研究例はあるが³⁾、溶液中での自由なコンフォメーション変化のためにせっきくの光応答機能を活かしきれていないようである。

またPARC18の場合、図3に示すようにエタノール溶液中で330nmの光照射を施すと、非常に速やかにアゾ基による吸収が消失した。このことから、

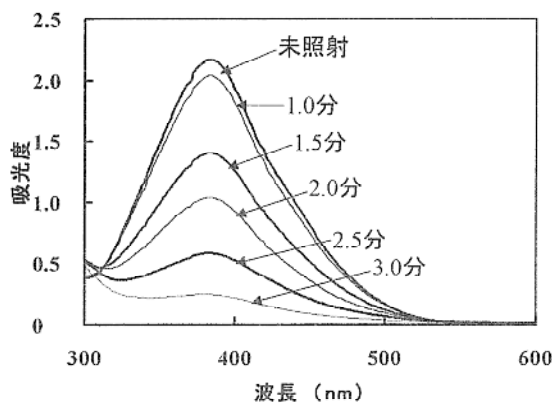


図3 0.1mMPARC18エタノール溶液に330nm光照射した時の膜分子の吸収スペクトル変化(分解過程)

溶液中での光照射によって、PARC18分子が効率良く分解されてしまっていることが分かる。従って、液/液抽出系への光制御が非常に困難であることを意味している。

一方、LB膜に構築したPARC18は長時間にわたる紫外線照射に対しても全く分解しないことが確かめられた。溶液状態では耐光性に劣るPARC18がLB膜の状態では光分解しにくいのは、非常に密な分子結晶内では、光照射によって生成する中間体が籠効果によって効率良く再結合するためであると考えられる。

4. 紫外光照射によるウラニルイオンの吸着の促進

図4は、15mN硝酸酸性の0.5mMウラニルイオン水溶液にPARC18 LB膜を浸し、超高圧水銀灯からの330nm光を照射したときのLB膜の吸収スペクトルの経時変化である。最初、メタルフリーのLB膜は330nmに吸収の極大を持つが、光照射に伴ってウラニルと錯形成し、580nmでの吸収が増大してくる。この錯形成速度は同一条件の遷移金属イオンを用いた場合よりも約2倍以上速く、種々の金属イオンが共存する溶液からウラニルイオンを選択的に回収出来る可能性を示唆している。現在は、ICP等の高感度機器分析を用いて、多元素共存系での光促進吸着の選択性を評価している。

また、この様な方法でイオンを吸着させたLB膜を硝酸などの酸性溶液に浸すと、吸着したウラニルイオンを回収できることが確かめられた。さらに、イオンを脱着(解放)したLB膜の再利用についても確認を行ったところ、原理的には(光照射によるイ

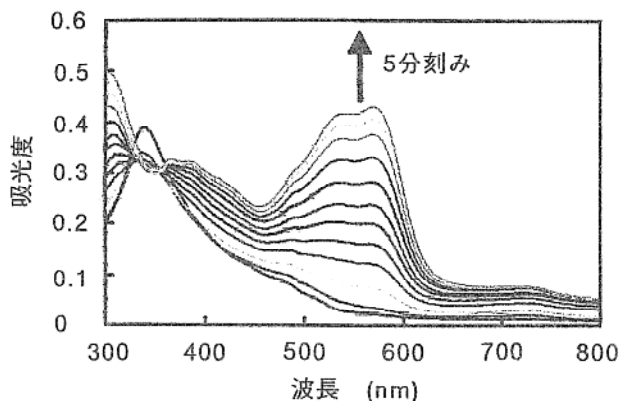


図4 330nm光照射によって起こるウラニルイオン吸着に伴うPARC18LB膜の吸収スペクトル変化(0.5mMウラニルイオン in 15mM HNO₃)

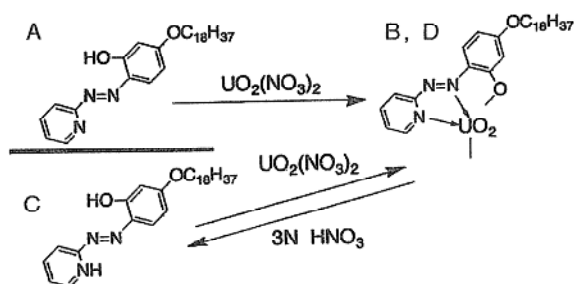
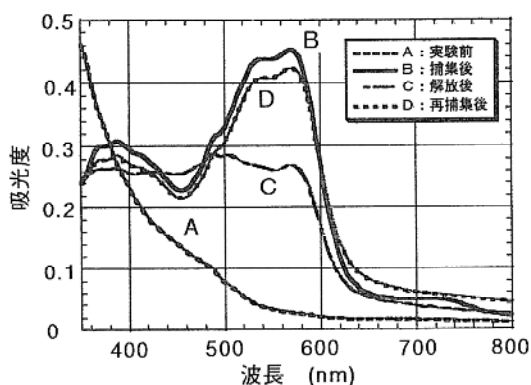


図5 光照射によるウラニルイオンの吸着→3N硝酸によるイオンの解放→光照射によるウラニルイオンの再吸着の過程に伴う吸収スペクトル変化の例、および対応する構造変化

オンの吸着→酸によるイオンの脱着(解放)→光再照射によるイオンの再吸着→……)のサイクルを繰り返して行うことが可能であることが分かった(図5)。尚、イオンの解放に際しては、pHを下げるほど解放が速やかに進むということと、pHを下げすぎると膜分子の劣化が致命的になってくるといふジレンマがあり、条件の設定について更なる検討

を要する。

5. まとめ

新たに合成した光応答性分子を用いたLB膜によって、金属イオンの固/液分配を光によって外部制御することに成功した。従来の金属イオン分離法と比べて処理能力や強度の点では劣るが、製膜技術の向上や放射線固相重合法による強度改善などによって、今後の利用拡大が期待される。今後の研究の方向としては、反応機構や構造変化をさらに詳細に追跡するとともに、ランタニドやアクチニドイオンの分離への適用性などを検討していきたい。

謝 辞

本研究は、以下の方々(敬称略)との共同研究であり、有益な議論に感謝いたします。丑田公規、劉鳴華/理化学研究所、青木基晋、山本剛/阪大・原子力工、館盛勝一/日本原子力研究所。

参 考 文 献

- 1) 片貝ら, 第42回放射線化学討論会講演要旨集 (1999)pp.99-100, 2P10.
- 2) M. -H. Liu *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 101 (7), 1101-1104 (1997); K. Ushida *et al.*, *Sep. Sci. Technol.*, 34 (3), 359-367 (1999); 劉鳴華ら, 公開特許公報, 特開平 158148 (1999).
- 3) 館盛ら, 日本原子力学会第36回春の年会要旨集 (1998) pp.580-581, K55.

