

γ線照射による水中重金属イオンの除去研究

呉 行正¹⁾、高見孝幸¹⁾、染川憲一²⁾、西尾 繁³⁾

¹⁾ 福井大学工学部
910-8507 福井市文京 3-9-1

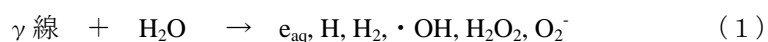
²⁾ 日本アイソトープ協会甲賀研究所
520-3043 滋賀県甲賀甲賀町鳥居野 121-19

³⁾ (財) 若狭湾エネルギー研究センター
914-0192 福井県敦賀市長谷 64-52-1

1 はじめに

現在、国内においては地下水に至るまで、人体にとって有害な物質であるトリクロロエタンや重金属イオンなどが検出されるようになった。このように、水環境で有機塩素系化合物、環境ホルモン、重金属などの有害物の汚染がますます深刻になっている。これらの水質汚染物の分解や除去方法の一つに放射線を用いた方法があるが、放射線を用いた分解や除去方法は世界的にも実用的な報告例は少なくまだ基礎的な研究段階である。

実際に水をγ線で照射した場合には様々な化学反応が誘起され、水和電子 (e_{aq})、OH ラジカル、過酸化水素などの活性種を生成することが知られている¹⁾。



これら活性種の中にOHラジカルは反応性が非常に高く水中の有害有機物を分解することが知られている。我々は今までに、水中のクロロホルム、トリクロロエチレン、芳香族化合物等の有機塩素系化合物の分解除去に関する研究を行ってきた²⁻³⁾。

一方、γ線で水に照射するとき生成した電子や、水素原子などの還元性活性種が水中重金属イオンを重金属原始に還元されることも考えられる。我々はこの考えに基づいて、γ線照射による水中重金属イオンの除去研究を近年始めた⁴⁾。今回γ線照射による水中重金属イオンの除去条件について検討したので報告する。水中重金属イオンとして Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ を用いた。

2 実験

CoCl_2 、 CuSO_4 、 ZnSO_4 、 AgSO_4 を水に溶解し、それぞれの濃度を 10^{-4}mol/l 、 10^{-3}mol/l 、 10^{-2}mol/l に調整した。これらの金属イオン水溶液をバイアル瓶(体積70ml)に50ml入れ、ゴム栓で封をし、試料を含有するバイアル瓶をγ線で約1kGy、10kGy、30kGyと段階照射した(線源： ^{60}Co からのγ線、日本アイソトープ協会甲

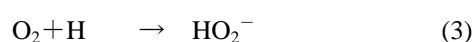
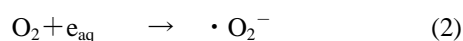
賀研究所)。

γ 線照射した重金属水溶液の分析については、はじめに $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターでろ過した。そのろ液を 0.1 mol/l の硝酸で必要な倍数まで希釈し、ICP 原子発光法 (若狭湾エネルギー研究センター) と PIXE 法 (日本アイソトープ協会滝沢研究所) で測定した。ICP 発光分析の装置は Optima 3300RL で、使用したキャリアーガスはアルゴンガスで、測定波長はそれぞれ Co が 228.616 nm 、Cu が 324.752 nm 、Zn が 213.857 nm 、Ag が 328.068 nm であった。

3 結果と考察

まず、金属イオンを含む水溶液をそのまま γ 線照射した。結果として、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、及び Ag^+ 水溶液にいずれ濃度変化が見られなかった。すなわち、重金属水溶液をそのまま γ 線照射した場合、重金属イオンの除去はできないことを意味する。

これは γ 線照射で生成した水和電子やH原子などの還元種が重金属イオンと反応していなかったことを示唆する。その理由は、水中で水和電子及び水素原子がより速い反応に関与して、消えていくことが考えられる。その水和電子及び水素原子反応するものを考えると溶存酸素が考えられる。つまり、溶存酸素が存在しているから、次のような反応が起こり、



重金属イオンの還元が出来なくなったと考えられる。

そこで、先ず重金属水溶液の脱気を試みた。重金属水溶液を He ガスで 15 分間脱気してから、 γ 線照射を行った。Fig.1 に Co^{2+} 水溶液

の結果を示す。実験誤差を考慮すれば、He ガスで 15 分間脱気しても γ 線照射により、水溶液中の Co^{2+} 濃度の減少が見られなかった。また、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 水溶液も Fig.1 と近い結果となった。

これは恐らく He ガスで 15 分間脱気しただけで、溶存酸素の除去が不完全と思われる。一方、亜硫酸塩イオンが水で溶存酸素と反応し、化学的に水中酸素を除去できることが知られている⁵⁾。そこで、亜硫酸ナトリウム 1.0 g を 50 ml 重金属イオン水溶液に加え、 γ 線の照射による金属イオンの濃度減少を検討した。水溶液中の金属イオンの濃度が 10^{-3} mol/l の時、照射による重金属イオンの濃度減少が見られ、また照射した重金属水溶液に沈殿が生成されていることも観察された。

Fig. 2 にコバルトイオン水溶液の照射線量とコバルトイオンの濃度残留率の関係を示す。明らかに照射線量の増加と共に、コバルトイオンの濃度が減少していることを明らかにした。それは一部のコバルトイオンが還元され、沈殿の形で水溶液から除去されていることを意味する。

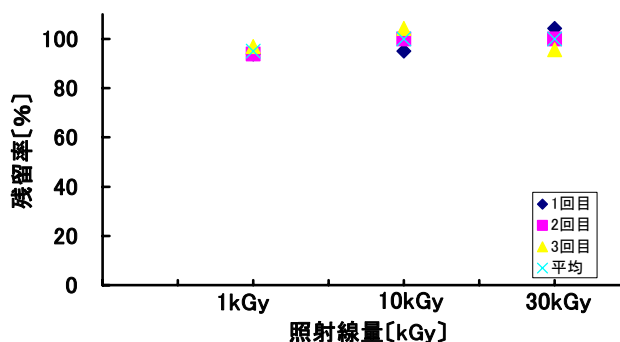


Fig.1 γ 線の照射線量と Co^{2+} の残留率との関係
(He ガスで 15 分間脱気してから γ 線照射)

また、銅イオン水溶液、亜鉛イオン水溶液、銀水溶液も類似な結果となった。

なお、Fig.3 にコバルトイオン水溶液の照射瓶内の酸素濃度と照射線量との関係を示す。明らかに、照射線量の増加と共に、酸素濃度が減少している。つまり、高い照射線量ほど、溶存酸素の残留量が少ないことが分かった。

以上のことから亜硫酸ナトリウムの存在下でγ線による重金属イオンの除去は可能であることを明らかにした。

特に銀イオンについては、濃度が 10^{-2} mol/l になっても、30 k Gy の照射線量ではほぼ 100%除去できることを明らかにした。その他の金属イオンについては、濃度が 10^{-2} mol/l になると除去率が低くなった。

この理由として、恐らく 30kGy のγ線の照射で発生した水和電子と水素原子の量が重金属イオンの除去に不足したためと考えられる。

また、照射によって析出した沈殿物の構造をX線回折法で測定した。結果として、銀水溶液からの沈殿物は銀であることが分かった (Fig.4)。その他の重金属水溶液から析出した沈殿物は金属及びその酸化物、水酸化物の混合物のようである。それは沈殿の濾過、洗浄、乾燥過程で酸素によって酸化されたり、水酸化物になったりしたと考えられる。

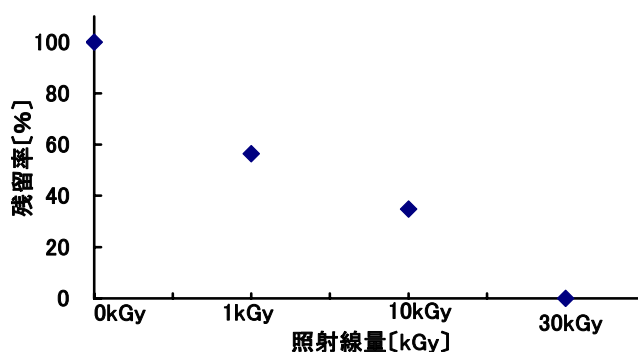


Fig. 2 Na_2SO_3 存在下でコバルトイオンの照射線量と残留率の関係

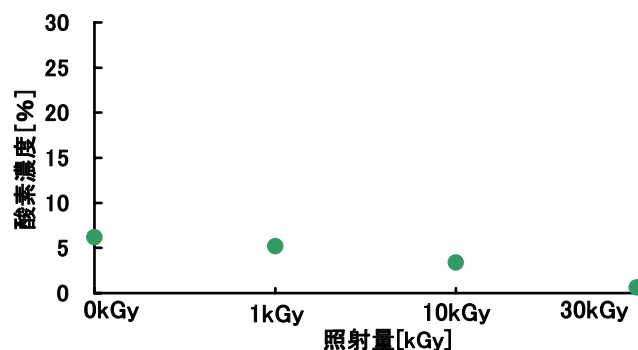


Fig.3 Na_2SO_3 の存在下で Co^{2+} 水溶液の照射瓶内の酸素濃度と照射線量との関係

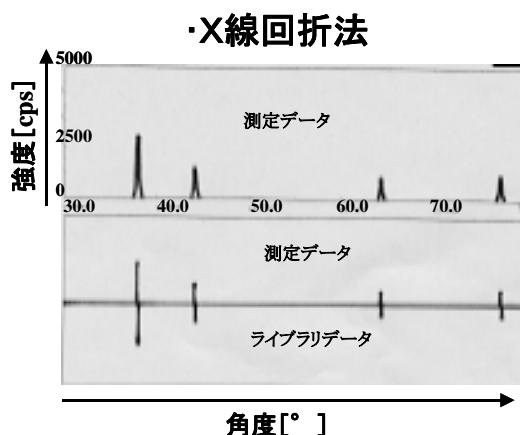


Fig. 4 γ線照射で生成した銀水溶液の沈殿のX線回折分析結果(上、測定データ、下ライブラリデータ)



Fig. 5 紫外線照射とγ線照射後の写真(硫酸銀と亜硫酸ナトリウム混合溶液)

また、Fig.5 に紫外線照射及び 30 kGy の γ 線で照射した銀イオン水溶液（含亜硫酸ナトリウム）の写真を示す。明らかに、紫外線照射では銀が析出していないのに対し、30kGy のガンマ線で照射した銀イオン水溶液から銀が析出されたことが分かった。

今後は、この手法を廃水溶液中の重金属イオンの除去に応用したい。

謝辞

本研究は日本アイソトープ協会滝沢研究所平成 15、16 年度研究助成を受けたもので、感謝の意を表したい。また、試料の PIXE 測定は日本アイソトープ協会滝沢研究所の二ツ川章二様及び岩手医科大学サイクロトロセンターの世良耕一郎先生が行ってくださったもので、深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 「放射線化学」、近藤正春、篠崎善治著、コロナ社、1980.
- 2) Xing-Zheng Wu, Takeshi Yamamoto, Masanori Hatashita, Bull. Chem. Soc. Jpn., 75, 2527-2532 (2002)
- 3) Masanori Hatashita, Takeshi Yamamoto, Xing-Zheng Wu, Anal. Sci., 17, Suppl., i123-i1625 (2001).
- 4) 呉 行正¹⁾、高見孝幸¹⁾、染川憲一²⁾、西尾 繁、NMCC 共同利用研究成果報文集 11、151-157 (2003)
- 5) Xing-Zheng Wu, Masanori Hatashita, Yuji Enokido, and Hidetake Kakihana, Chem. Lett., 2000, 572-573.