

精密ろ過・限外ろ過用フィルターの吸着特性 (コロイド特性把握の研究 - その 1)

金井 豊¹・立花好子²

Yutaka Kanai and Yoshiko Tachibana (2008) Adsorption properties of microfiltration and ultrafiltration membrane filters. -Study on elucidation and characterization of colloid (part 1). *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 59(9/10), p.473-495., 17 figs., 3 tables.

Abstract: The adsorption properties of microfiltration and ultrafiltration membrane filters (cellulose mixed ester and polysulphone), were studied for uranium and rare earth elements (REE). These elements in a neutral solution showed a considerable amount of adsorption losses on the filters whereas those in a pH3 solution did little. Apparent adsorption coefficient (K) of polysulphone filter is three times larger than that of cellulose filter. Heavy REE shows larger K than light REE. Much attention should be paid to the sampling treatment of environmental water such as washing and preconditioning of filter before sampling. A method for precise determination of K is also presented.

Keywords: adsorption, filter, distribution coefficient, filtration, colloid

要 旨

精密ろ過・限外ろ過フィルターにおける吸着特性を把握するため、セルロース混合エステル製のメンブランフィルターおよびポリサルフォン製のウルトラフィルターを用いて、ウラン・希土類元素等を含む多くの元素に関する吸着特性を検討した。その結果、中性に近い希薄溶液では、多くの元素でフィルターへの吸着が観察され、おおよそ pH3 程度ではフィルターによる吸着はほとんど無いと見なすことができた。見かけの吸着分配係数で比較すると、限外ろ過に使用されるポリサルフォンフィルターはセルロースフィルターに比べ約 3 倍の大きさであった。希土類元素間では、軽希土類元素よりも重希土類元素の方がおおむね吸着が大きい傾向があった。野外調査において試料水を採取する場合、洗浄・コンデショニング等の注意が必要である。更に精度の高い吸着分配係数を求める実験の為の指針を示した。

1. はじめに

環境水中には溶存成分とともに懸濁物質が存在している。水質特性に関わるものは主にイオンや溶存酸素のような溶存成分であるが、この懸濁物も物質移動や他の地球化学的現象に関わる物質として重要であり、無視できるものではない。このため、研究目的と研究対象を考慮して、試料溶液から懸濁物質などの分離を行う前処理は必須となっている。一方、懸濁物といっても

様々な大きさの物質が存在しており、量が多いときには $1\mu\text{m}$ のガラス繊維フィルターでろ過して分離定量したり、 $1-0.2\mu\text{m}$ のフィルターでろ過して懸濁態・溶存態とに分けたりしている。このように実際には水に溶けていない粒子の大きさは幅広いが、濁りのように目視できる $1-0.2\mu\text{m}$ よりも大きな粒子が懸濁物というのに対し、 $1-0.2\mu\text{m}$ よりも小さな粒子はコロイドといわれている。近年ではコロイド態粒子が物質移行作用に与える影響がこれまで考えられていた以上に大きいと考えられ、環境汚染に関わる研究や土壌・農学関係でも重要視されている (McCarthy and Zachara, 1989; Miller *et al.*, 2000; Ryan and Elimelech, 1996; 足立・岩田, 2003 など)。

著者の一人 (金井) は高レベル放射性廃棄物の地層処分のためのコロイド物質の研究に関わってきた。放射性廃棄物の地層処分においては、人工バリアから溶出した放射性核種が地下水に伴って移行するという地下水シナリオが安全評価のために検討されており、このシナリオでもコロイド物質の影響が検討課題となっている (例えば, Miller *et al.*, 2000)。コロイドが核種移行を促進するのか、その影響はどの程度なのか、等についても結論が未だ出されておらず、関心の高い課題である。このため、著者らは環境水等におけるコロイドに関するレビューを行い、コロイドを検討することの重要性を唱えてきた (金井・鈴木, 2007; 金井ほか, 2007)。また、研究グループでは実際の野外におけるコロイドの調査を行い、その動態について検討をしてきた (上岡, 2006; 須甲, 2007; 金井・上岡, 2007; 尾山ほか, 2008)。

¹ 地圏資源環境研究部門 (AIST, Geological, Survey of Japan, Institute for Geo-Resources and Environment, GSJ)

² 地質情報研究部門 (AIST, Geological, Survey of Japan, Institute of Geology and Geoinformation, GSJ)

コロイドを分析する際の手法としては、コロイドの物性を利用して粒径分布や形状を物理的に観察する手法と粒径毎に分離して特性を把握する手法とがある(第1表; 金井ほか(2007)を基に一部改変)。粒径毎に分離する手法の中で、フィルターろ過法は、溶存物と懸濁物の2者を簡便に分離する手法として、通常良く使用されている。フィルターといっても様々な種類のフィルターが開発されており、用途・目的に応じて選択されているが、野外においては懸濁物除去用に0.45 μm のメンブランフィルターが使用されることが多い。また、更に粒径の小さなコロイド粒子を分離するために、限外ろ過膜(UF膜)が使用されることがある。

このようなろ過において、試料の溶存成分が変化してしまえば、前処理を行う意味はなくなってしまう。この段階で注意すべき項目は、汚染と損失である。汚染は汚れた器具や不純物を含む試薬によって成分が増える方向に変化するが、損失は主に操作器具による吸着によって減少するものである。この中で、器具は十分に洗浄すれば汚染は防げると考えられるが、吸着についてはあまり明らかにされておらず、フィルターの製造元に問い合わせてもあまり具体的な答えが得られていない。

ところで、物質が気相または液相中の物質がその相と接触する固相表面に濃縮するとき、一般に「吸着」と言われ、「吸着」のうち固体表面に固溶体や化合物を作る現象を伴うときに特に「収着」という。また、原子力分野では、固相表面に濃縮する場合を「吸着」、固相の内部にまで浸入する場合を「吸収」と分けて使用し、その両者をまとめて「収着」と呼ぶこともある(日本原子力学会, 2006)。本研究ではフィルター表面を考慮しているため、すべて「吸着」と表現することにする。この吸着現象は、分析化学分野においては低濃度物質を濃縮して回収・分析する超微量分析法という利用の他に、産業界や地球化学分野でも資源・汚染物質の回収目的に積極的に利用されている現象である。また、原子力関連では、放射性廃棄物の地層処分において核種の移行に関わる遅延効果をもたらすものとして関心が高く、岩石・土壌等における様々な核種の分配係数に関する検討やデータベース化が行われている(OECD, 2005; 日本原子力学会, 2006)。吸着現象は、2相間における界面現象であるため、様々な因子に影響されることが知られている。例を挙げると、2相の物質の違い、2相が同じであっても温度や液のpH、共存イオンなどによっても変化する。このような吸着現象をもたらす化学的メカニズムの詳細は不明な点も多いが、イオン交換反応や表面錯体生成反応などに基づくモデル化もなされている。しかしながら、ろ過に使用されるフィルターについては具体的な検討がなされていない。

著者らは、放射性廃棄物の地層処分に絡んで環境水中におけるコロイド物質の挙動に関心を持って研究を進め

ており、コロイド特性把握のためにはその分析法の確立が急務と考えている。本報告の一部はその大きなテーマの一部分を構成している。本報告では、ろ過操作に用いるフィルターにおける吸着の検討(金井・上岡, 2007)やろ過操作の野外調査一般への適用を検討した研究の結果について報告する。

2. 実験

通常使用されると想定されるメンブランフィルター(精密ろ過膜 Microfiltration Membrane: MF膜)には、孔径が1.0, 0.8, 0.65, 0.45, 0.3, 0.22, 0.1 μm , 50, 25nm等があり、野外調査用には0.45 μm のものが多用される。一方、限外ろ過膜(Ultrafiltration Membrane: UF膜)ではタンパク質のような有機物が対象であることが多く、公称分画分子量20万, 5万, 2万, 1万Daltonのように分子量のサイズで種類分けされている。メーカーによって対応する孔径は異なるようであるが、おおよそ0.1, 0.05 μm , 10, 6.3nmにそれぞれ対応している(アドバンテック, 私信)。孔径の多様性と様々な親水性・疎水性材質の組み合わせでフィルターは多種多様に存在しているが、本研究において検討したフィルターは、MF膜ではセルロース混合エステル(酢酸セルロース・硝酸セルロース)製の0.45 μm メンブランフィルター(外径47mm: 日本ミリポア(株)製)、また、限外ろ過膜ではポリサルフォン($[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-]_n$)製のウルトラフィルター(公称分画分子量1万Dalton, 外径62mm: アドバンテック)である。エタノールで保存されたフィルターは、本研究では水洗浄後4等分し除染のため1%塩酸溶液に保存して、使用時によく水洗した。以降、本論文ではそれぞれセルロースフィルター、ポリサルフォンフィルターと略記することにする。

高レベル放射性廃棄物に含まれる核種のうち、短寿命の核種は比較的早く減衰してしまうため、核種移行に関して関心が持たれている元素は、比較的長寿命の核種である(核燃料サイクル開発機構, 1999)。これらの中でLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U, Th, Zr, Co, Pbに注目して実験を行った。原子吸光用の1000ppm標準溶液(東京化成(株)製, 米国SPEX社製)から各1mlを分取して合わせ、塩酸塩も混在することから硝酸を加えて乾固することを繰り返して硝酸塩に変え、硝酸に溶かして最終的に各元素10ppmとなる標準混合溶液(0.1N硝酸)を調製した。これを0.1M過塩素酸ナトリウム溶液でイオン強度、水酸化ナトリウム溶液でpHを3-7の範囲に調整し、超純水で希釈して約100ppbの試験溶液をそれぞれ調製した。

試験溶液はpH調整により沈澱形成の可能性があるため、使用前に25nmのメンブランフィルターで吸引ろ過

第1表 コロイド物質の様々な分析法の比較 (金井ほか, 2007 を基に一部改変)

Table 1 Comparison of various analytical techniques used for colloidal materials (modified after Kanai *et al.*, 2007)

analytical method	abbreviation	aim of analysis	character of analytical method		target	in-situ	preparation / pre-treatment	non-destructive / usable in other method	
			merit	demerit					
observation	Transmission Electron Microscopy	TEM	<ul style="list-style-type: none"> • observation of particle • nano-system of inner structure 	<ul style="list-style-type: none"> • effective for nano-system of inner structure • high resolution (0.1nm) 	<ul style="list-style-type: none"> • need ultra high vacuum • risk of coagulation during preparation • under dry condition (no water) • 3-dimensional information is uncertain 	single particle	-	time-consuming	destructive, damage of structure, atomization by high energy electron
	Scanning Electron Microscopy	SEM	<ul style="list-style-type: none"> • 3-dimensional observation of particle • nano-system of inner structure 	<ul style="list-style-type: none"> • effective for nano-system of inner structure • 3-dimensional analysis • chemical analysis by EDS spectra 	<ul style="list-style-type: none"> • need ultra high vacuum • risk of coagulation during preparation • under dry condition (no water) • information for 1-10nm is uncertain • need of coating with conductor • risk of damage of structure, atomization by high energy electron 	single particle	-	time-consuming	destructive, damage of structure, atomization by high energy electron
	Scanning Tunneling Microscopy	STM	<ul style="list-style-type: none"> • geometry of surface 	<ul style="list-style-type: none"> • can remove atoms by needle 	<ul style="list-style-type: none"> • only for electric conductor 	single particle	-	time-consuming	(○)
	Atomic Force Spectrometry	AFM	<ul style="list-style-type: none"> • geometry of surface 	<ul style="list-style-type: none"> • non-destructive • needless of coating with electric conductor • measurable in air and water under RT • 3-dimensional mapping 	<ul style="list-style-type: none"> • need flat plain • need long time 	single particle	(○)	middle	(○)
	Static Light Scattering	SLS	<ul style="list-style-type: none"> • size distribution 	<ul style="list-style-type: none"> • in-site analysis • non-invasive, non-destructive • rapid analysis 	<ul style="list-style-type: none"> • difficult for complex distribution • sensitivity depends on grain size 	single particle/ population	○	none	○
	Single Particle Counter	SPC	<ul style="list-style-type: none"> • number of particle • size distribution 	<ul style="list-style-type: none"> • in-site • needless of pretreatment, non-invasive • non-destructive • absolute concentration (number) 	<ul style="list-style-type: none"> • only effective for sub-micron size 	single particle/ population	○	none	○
	Dynamic Light Scattering (Photon Correlation Spectroscopy)	PCS	<ul style="list-style-type: none"> • size distribution 	<ul style="list-style-type: none"> • in-site • needless of pretreatment • non-invasive • non-destructive 	<ul style="list-style-type: none"> • sensitivity depends on grain size • supposition of uniform shape and refractive index • difficult for multi-modal distribution 	single particle/ population	○	none	(○)
	Laser Induced Breakdown Detection	LIDB	<ul style="list-style-type: none"> • size distribution 	<ul style="list-style-type: none"> • in-site, non-invasive • wide dynamic range (5-1000nm, 1ppt - several ppm) • sensitive 	<ul style="list-style-type: none"> • destructive (10⁵ atoms) • need of photon-fluence data • need calibration by standard material 	single particle/ population	○	none	destructive, atomization by high energy photon
	Centrifugation		<ul style="list-style-type: none"> • size distribution 	<ul style="list-style-type: none"> • not clogging • fractionation • free from contamination by filter 	<ul style="list-style-type: none"> • low-resolution, long time • invasive • mix with small high density and large low density particles • risk of coagulation 	population	(○)	middle	(○)
	Ultra Filtration	UF	<ul style="list-style-type: none"> • size distribution 	<ul style="list-style-type: none"> • fractionation • easy process to chemical analysis 	<ul style="list-style-type: none"> • non-quantitative of cut-off, low-resolution • adsorption on filter, contamination • clogging 	population	(○)	middle	(○)
	Sedimentation		<ul style="list-style-type: none"> • size distribution 	<ul style="list-style-type: none"> • fractionation • easy process to chemical analysis 	<ul style="list-style-type: none"> • invasive • need a long time • need data of density 	population	-	middle	○
	Field Flow Fractionation	FFF	<ul style="list-style-type: none"> • size distribution 	<ul style="list-style-type: none"> • fractionation • easy process to chemical analysis • high resolution based on mass • mathematically comprehensible of mass and radii • small sample amount (10⁴ l) 	<ul style="list-style-type: none"> • need highly sensitive analytical instruments • risk of adsorption loss or contamination by instrument 	population	-	low	○

した。その50mlをガラスビーカー3つに取り、1つはそのまま(ブランク)、1つはポリサルフォン製ウルトラフィルター1/4カット(両表面積15.1cm²)、1つはセルロース混合エステル製フィルター2枚(全両表面積69.4cm²)を入れ、テフロンコーティングされたスターラーで攪拌しながら一定時間毎に溶液1mlを採取した。採取した溶液は0.1N硝酸溶液で15mlに希釈し、ICP-MS(横河アナリティカルシステムズ製HP-4500)で元素分析を行った。測定では岩石標準試料JB-1aを間に挟んで測定し、補正して濃度を算出した。注目元素の測定精度は標準試料の5回繰り返し精度でおおむね2%程度(1.4-4.4%)と見積もられた。

3. 結果と考察

3. 1. 希薄溶液における吸着現象

3. 1. 1 中性付近(pH6.4)における吸着挙動

標準混合溶液を水で希釈してから中性に近いpH6.40に調整した試験溶液の結果を第1図に示す。この溶液の初期組成は液量を定容していないために100ppbにあわせていないが、イオン強度(I.S.)はたかだかI.S.=1.05×10⁻³と見積もられ、十分希薄な硝酸塩溶液である。Zr, Thについてはほとんど溶存成分としては存在しない。CoやLa, Ceではブランクの初期濃度は想定される100ppbに近いが、その他の希土類元素では90-80ppb当りに低下し、Uでは45ppb程度となっている。中性付近のpHにおいて、数ppb以下であったZr, Thや初期濃度低下が観察された元素ではそれぞれ溶解度が低下していると推定される。各元素の水酸化物の溶解度積(化学便覧, 第4版, 1993)から計算されるpH7での濃度は、Co(OH)₃ < U(OH)₄ < Ce(OH)₄ < Pb(OH)₄ < Zr(OH)₄ < Th(OH)₄ (0.85ppb) < Er(OH)₃ (138ppb) < Lu(OH)₃ < Eu(OH)₃ < Pb(OH)₂ < UO₂(OH)₂ < Yb(OH)₃ < Ho(OH)₃ < Dy(OH)₃ < Tb(OH)₃ < Gd(OH)₃ < Sm(OH)₃ < Tm(OH)₃ < Nd(OH)₃ < Ce(OH)₃ < Co(OH)₂ < La(OH)₃で、傾向としては一致している。Er(OH)₃やUO₂(OH)₂は、pH7ではそれぞれ約140ppb, 360ppbの溶解度を有しているが、実験では約84ppb, 45ppb程度に低下していた。これは、試料溶液の調製時に微小なコロイド様の物質ができて25nmのメンブランフィルターでろ過した際に除かれたものか、吸着等で損失したものか不明であるが、実験開始前に既にその濃度になっていたことになる。

第1図の吸着実験結果を見ると、Coでは濃度がほぼ一定している。ポリサルフォンフィルター・セルロースフィルターを浸した試験溶液では両者ともブランクよりも低下していること、浸して1分後から既に低下していること、全体として時間とともに濃度低下していく傾向があること、等がこの図から読み取れる。ブランクでも時間とともに濃度低下が認められていることから、ビー

カー壁やスターラー等への吸着が起こっている可能性が推定される。また、低濃度であるZr, Th, およびばらつきの大きかったPbについては、今回は議論の対象から外す。

濃度変化のパターンをより明確にするために、ブランク濃度との差をフィルターの吸着とし、フィルター1枚当たりで計算し直して、ブランクに対する割合としてその変化を第2図に示した。計算誤差が拡大されてデータがばらついているが、1分後から374分後までいずれも低下していることが確認される。ポリサルフォンフィルターのこの間の平均を見ると、Coが一番濃度が高く91%であり、その他は76-48%の範囲であった。一方、セルロースフィルターでは、同じくCoが一番濃度が高く99%であり、その他は90-95%の範囲であった。フィルターのサイズが異なるため単純な比較はできないが、前者が後者の約5倍量の吸着が起こっているとすると、面積比では約1.7倍の面積差があることから、単位面積当たりの吸着量はポリサルフォンフィルターの方がほぼ3倍程度大きいと推定される。

そこで、フィルター類の吸着の程度をより定量的かつ詳細に把握するために、見かけの吸着分配係数Kを以下の計算によって求め、Kの時間変化を検討した。なお、一般の吸着分配係数K_dは固相の重量濃度(例えば、g/g)の液相濃度(例えばg/ml)に対する比で表されるが(例えば、日本原子力学会, 2006)、ここでは固相は面積濃度(例えば、g/cm²)とした。

$$K = (\text{フィルター上の濃度}) / (\text{溶液濃度}) \quad \dots\dots \text{式(1)}$$

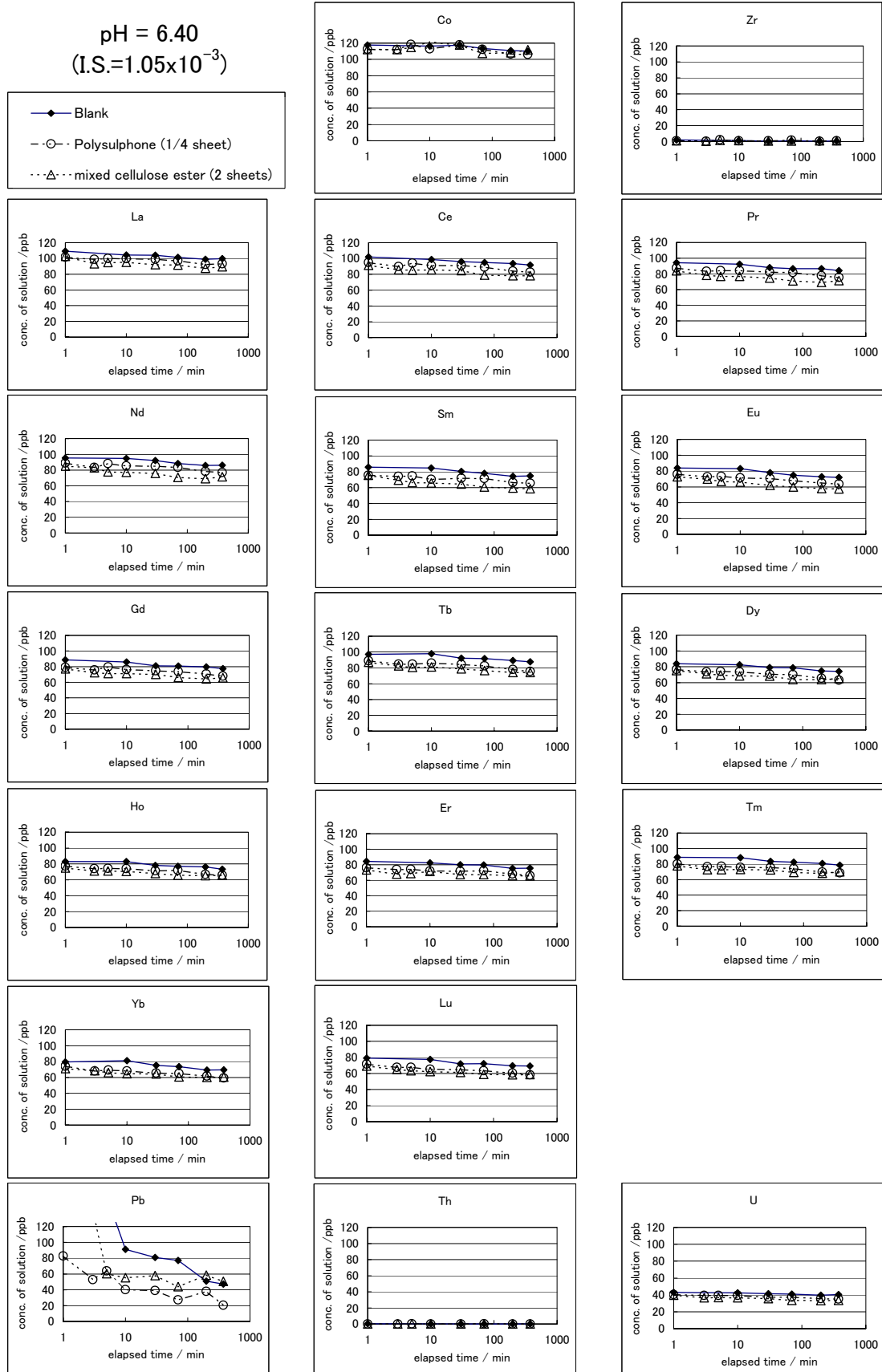
$$= (X/S) / C \quad \dots\dots \text{式(2)}$$

ここで、Xはフィルターに吸着した元素量、Sはフィルター面積、Cは溶液濃度を示す。ある時点nでのX_nは、溶液濃度C_nと初期溶液濃度との差として計算されるが、第3図に示したようにサンプリングによる液量の変化(初期50ml, 逐次減少1ml)と元素の除去、ならびにブランク(溶液濃度C_{Bn})での減少を考慮して、ある時点でのX_nを

$$X_n = (C_{Bn} - C_n) \times (50 - n + 1) + \sum_{i=1}^{n-1} (C_{Bi} - C_i) \quad \dots\dots \text{式(3)}$$

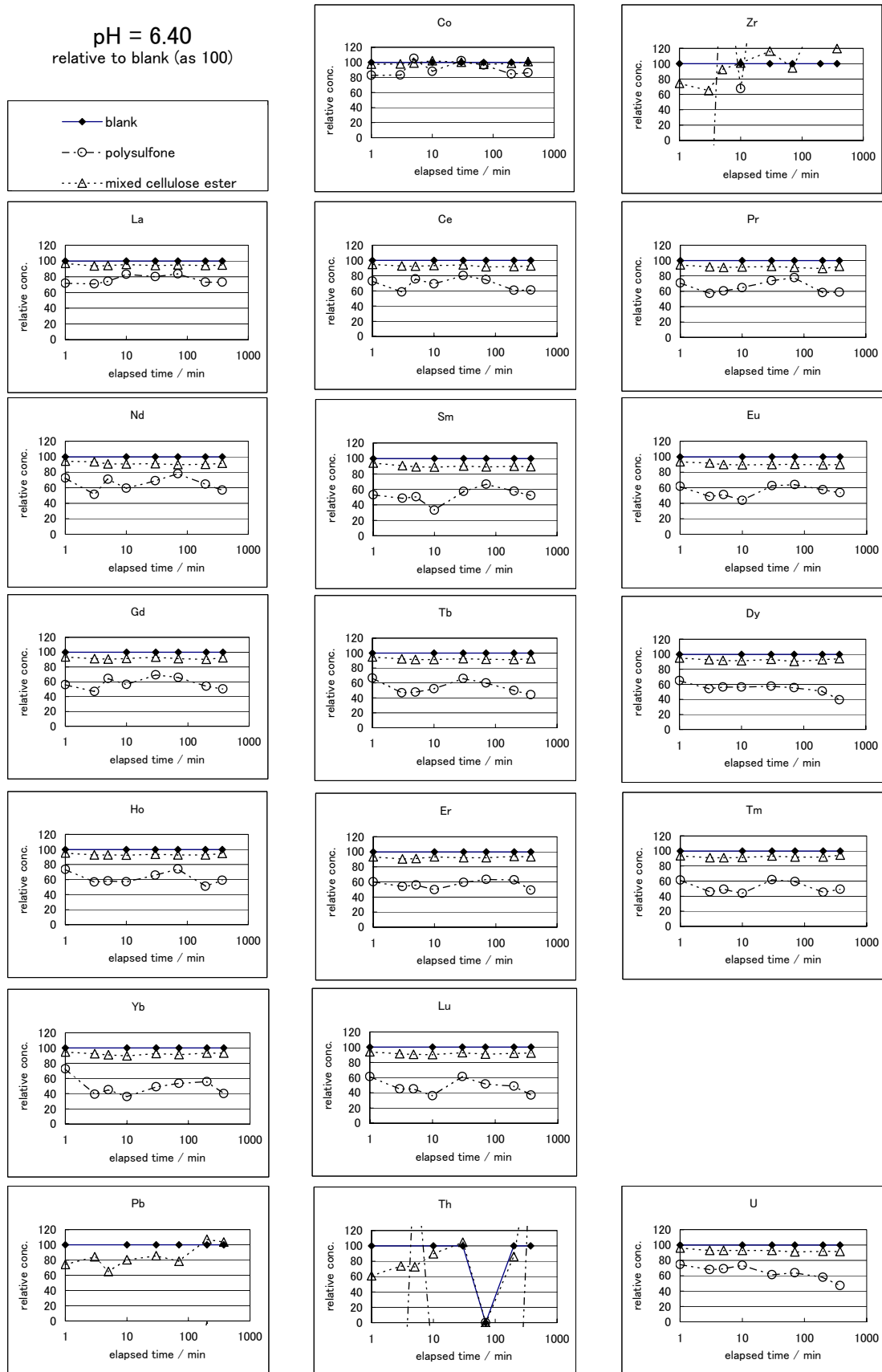
と計算して、式(2)から段階的な見かけの吸着分配係数K_nを算出した。ブランクでの濃度変化は器壁での吸着等を意味し、吸着分配係数K_dを算出するのには使用できないという指摘もあるが(日本原子力学会, 2006)、今回の場合はガラス壁への吸着量が少ないため、器壁での吸着等を考慮したブランクでの濃度をその初期濃度とした。

段階的なK_nの変化を第4図に示した。単位は式(1)から、(g/cm²) / (g/ml) = (cm)である。繰り返しサンプリングによる誤差の累積に起因するデータのばらつきが多少見られ、吸着の少ないCoは特にばらつきが大きい



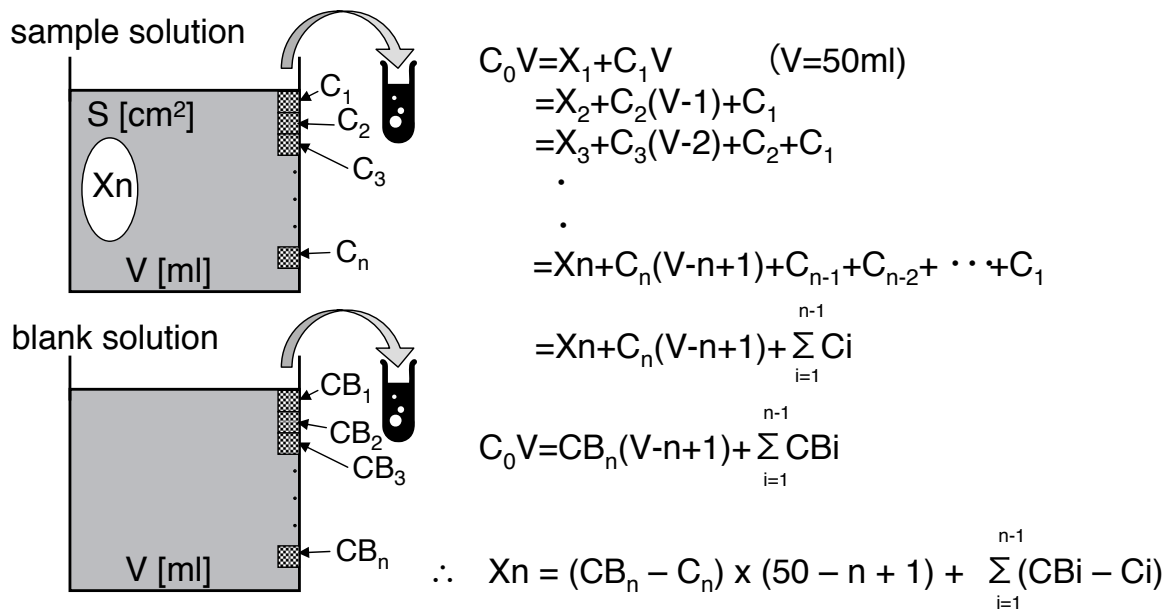
第1図 pH6.40の溶液における溶存元素濃度の時間変化

Fig.1 Variation of dissolved elemental concentration in solution (pH 6.40) with time.



第2図 pH6.40の溶液における相対的な溶存元素濃度の時間変化

Fig.2 Variation of relative dissolved elemental concentration in solution (pH 6.40) with time.



第3図 式(3)の概要と簡単な説明

Fig.3 Outline and simplified explanation of the equation (3).

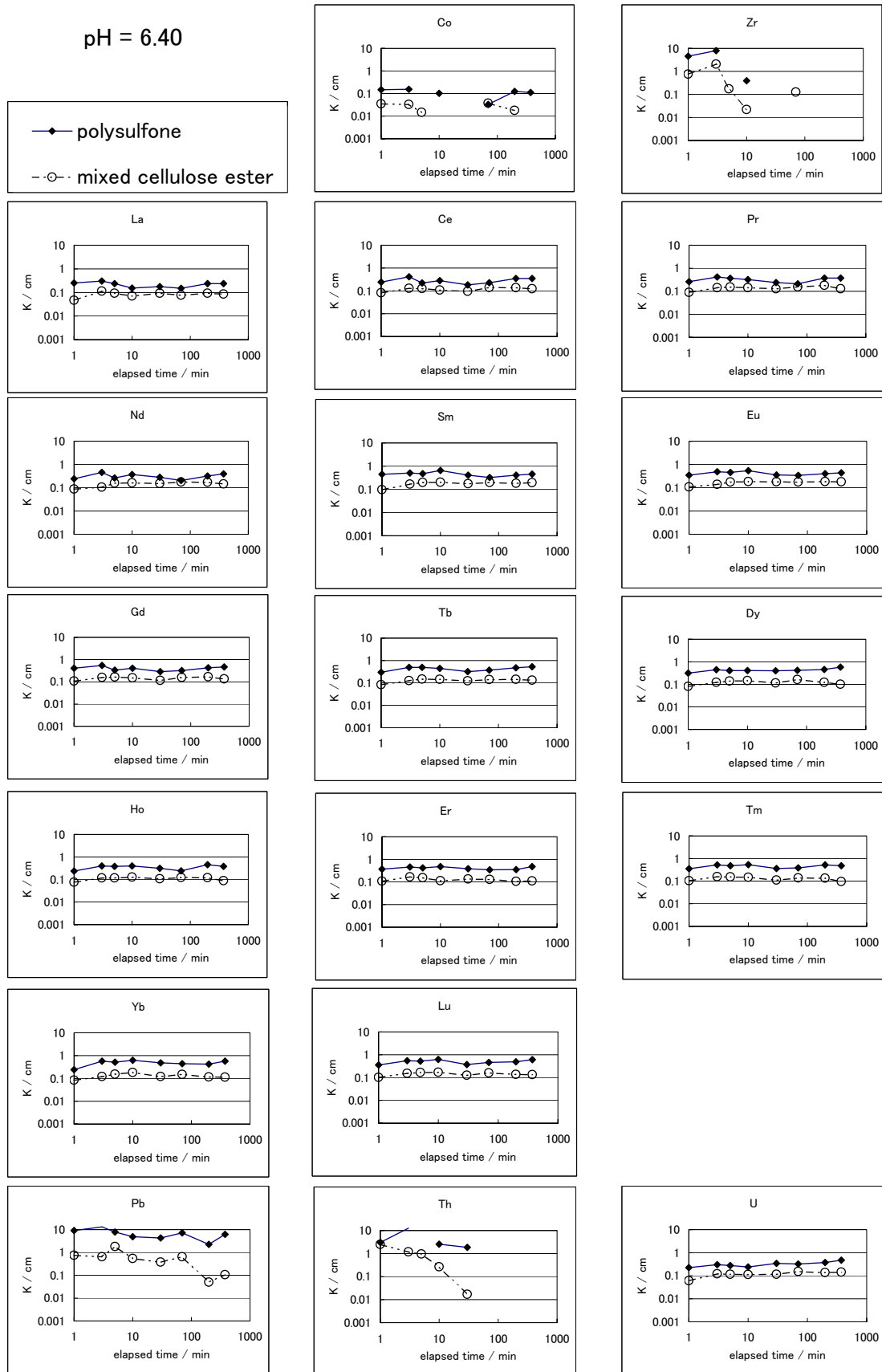
第2表 pH6.40における見かけの吸着分配係数(K)
Table 1 Apparent adsorption distribution coefficient (K) for pH 6.40.

element	apparent adsorption distribution coefficient (K / cm)	
	polysulfone filter	mixed cellulose ester filter
Co	0.08 ± 0.06	0.02 ± 0.02
Zr	nd	nd
La	0.22 ± 0.05	0.08 ± 0.02
Ce	0.28 ± 0.08	0.12 ± 0.02
Pr	0.32 ± 0.07	0.14 ± 0.03
Nd	0.32 ± 0.09	0.15 ± 0.03
Sm	0.46 ± 0.10	0.18 ± 0.03
Eu	0.42 ± 0.07	0.17 ± 0.03
Gd	0.40 ± 0.08	0.14 ± 0.02
Tb	0.43 ± 0.09	0.13 ± 0.02
Dy	0.43 ± 0.07	0.12 ± 0.03
Ho	0.35 ± 0.08	0.11 ± 0.02
Er	0.41 ± 0.05	0.13 ± 0.02
Tm	0.45 ± 0.08	0.13 ± 0.02
Yb	0.48 ± 0.12	0.13 ± 0.03
Lu	0.50 ± 0.10	0.14 ± 0.02
Pb	nd	nd
Th	nd	nd
U	0.32 ± 0.08	0.12 ± 0.03

nd : not determined

いが、これを除くとほぼ一定の値を示している。式(2)と式(3)から計算上負の値となったものを除き、これを平均化した見かけの吸着分配係数を元素毎に第2表に示した。この結果、pH6.40という液性においては、希土

類元素やウランに対して先に述べたようにポリサルホンフィルターはセルロースフィルターに比べおおよそ2.2～3.7倍の大きさの見かけの吸着分配係数を有していることが明らかとなった。



第4図 pH6.40の溶液における元素の見かけの吸着分配係数(K)

Fig.4 Apparent adsorption distribution coefficient (K) of element in solution (pH 6.40).

3. 1. 2. 弱酸性 (pH5, pH3) における吸着挙動

続いて、溶液の pH を 5.02, 3.00 に調製した試験溶液での吸着実験結果を、同様にして見かけの吸着分配係数 K として計算したが、吸着量が少なかったために誤差が大きくて負の値を取る場合が多く、pH5.02 の例のみを第 5 図に示した。そこで吸着のパターンをより分かり易くするために、第 2 図にならいフィルター 1 枚当たりのブランクに対する割合として、それぞれ第 6 図、第 7 図にその吸着変化を示す。pH が 5.02 の試験液での約 98 時間にわたる結果 (第 6 図) では、ポリサルフォンフィルターで平均 70% の低下を見せた U を除くと、ほとんどの元素でフィルターによる低下はわずかであった。セルロースフィルターではいずれの元素も平均 97% 以上であり、吸着は少ないものと推定された。また、ブランクの試験溶液の初期濃度は Zr, Th が pH6.40 の時と同様に数 ppb 以下であったが、U では 97ppb 程度となり、想定される 100ppb に近かった。一方、pH3.00 の試験溶液を用いた約 97 時間にわたる実験では、総じてフィルターによる吸着はほとんど無いと見込まれ、ブランク溶液とほとんど同濃度であった。

3. 1. 3 吸着分配係数と pH

溶液中の残存割合は実験開始後の早い時期に低下し、その後は変動しているものの定常的のようである。1 分後にもかなり吸着が起こっており、吸着現象は比較的速い反応であることが確認された。吸着を避けるためにろ過を 1 分以内に終わらせるというのは現実的に無理であり、新しいフィルターでは常に吸着が起こると考えてその対応を考慮しておくことが必要である。

pH を 6.40, 5.02, 3.00 と変化させた実験結果から、溶液の pH が下がるに従ってフィルターへの吸着は低下する傾向が見られる。コバルトは重金属元素の一つではあるが、比較的溶解性があり、希土類元素のグループに対して別のグループと見なせる。ウランも関心の高さから別のグループと見なせば、これらの 3 グループの中ではコバルトが一番吸着が少なさそうである。

そこで、吸着の傾向をより明らかに知るために、実験期間において平均化した元素毎の見かけの吸着分配係数 K を第 8 図に表示した。この図からもコバルトが一番吸着が少ないことが明らかである。一方、希土類元素のグループにおいて pH6.40 という液性では、La から Sm に向かって見かけの吸着分配係数 K の増大傾向が認められ、軽希土類元素よりも重希土類元素の吸着が大きい傾向がある。希土類の分配係数に関しては、水酸化鉄やアルミニウムのコロイドに対する分配係数 (Bau, 1999; Congqiang *et al.*, 2002) の変化が知られており、本研究結果と同様に重希土類元素の方が大きい傾向を指摘している。また、pH が高いほど大きい傾向があるといわれているが、pH5.02, 3.00 では吸着量が少なくデータの誤

差が大きいため、希土類元素間の pH による変化傾向は明確ではなかった。

ウランは、コバルトや希土類元素と比べると pH5 においても比較的吸着分配係数が大きい傾向が見られた。しかし、pH3 においては、本研究で検討したいずれの元素においても、吸着はかなり少ないものと推定された。

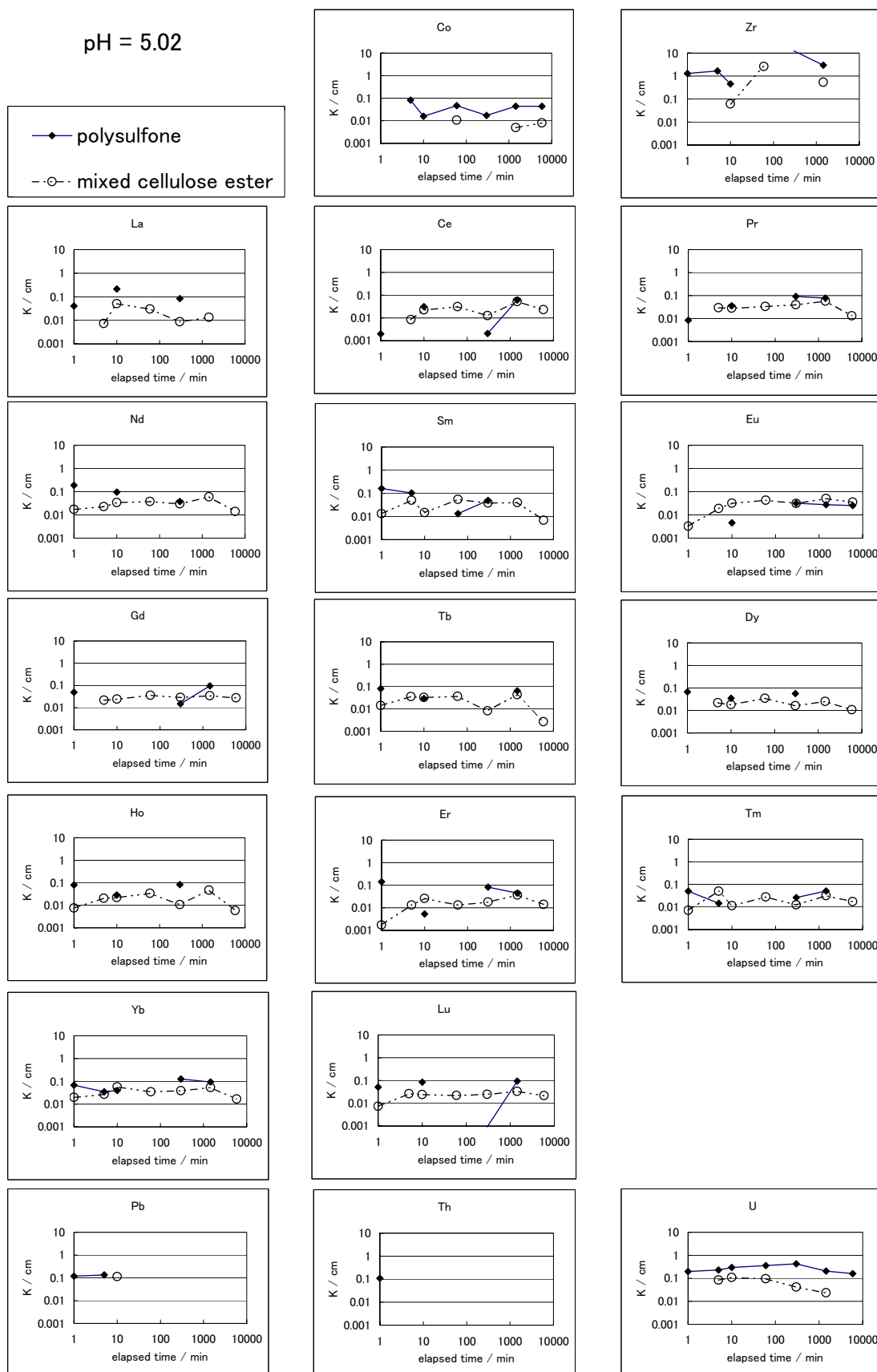
3. 2. イオン強度調整試験液における吸着現象

過塩素酸ナトリウム溶液を添加して、1mM NaClO_4 とし、pH が 7.07, 5.18, 3.15 の試験溶液で同様に吸着実験を行った。このときのイオン強度 (I.S.) は $\text{I.S.}=2.05 \times 10^{-3}$ である。pH7.07 の場合には、pH6.40 の時よりも pH が高いために Co を除いてはいずれも初期濃度が低く、Zr, Th が pH6.40 の時と同様に数 ppb 以下、他の元素でも 40-20ppb とかなり低下していた。pH7.07 の濃度変化を第 9 図に示したが、初めの数分の間は濃度の低下が少なく、6 分後あたりから低下している傾向の元素が多い。pH5.18, 3.15 の試験溶液ではそのような傾向は明白でなく、逆に U を除いては顕著な吸着による低下は無かった。U については、ポリサルフォン 1 枚あたりで pH7.07 で 67%, pH5.18 で 80%, pH3.15 で 96% の溶存割合であった。

また、式 (2) と式 (3) から計算した見かけの吸着分配係数 K の変化を pH7.07 について第 10 図に示した。 K の値は、最初の数分は低い値となっているので、約 6 分後からのほぼ安定したデータを平均して、その元素の平均値として第 3 表及び第 11 図に示した。希土類元素については、pH7.07 ではポリサルフォンフィルター、セルロースフィルターのいずれでも軽希土において La から Sm に向かって K が増しており、3.1.3 でみたのと同様のことが観察された。第 8 図と比較すると、いずれも K の値が高くなっていることが認められる。これは pH が 6.40 から 7.07 に高くなったことが原因と考えられ、高 pH ほど吸着しやすいことを示している。また、コバルトに関しては 3 グループの中では一番吸着が少ない傾向は同じであるが、ウランについても pH5.18 の溶液での吸着が高いという独特の傾向がここでも認められた。

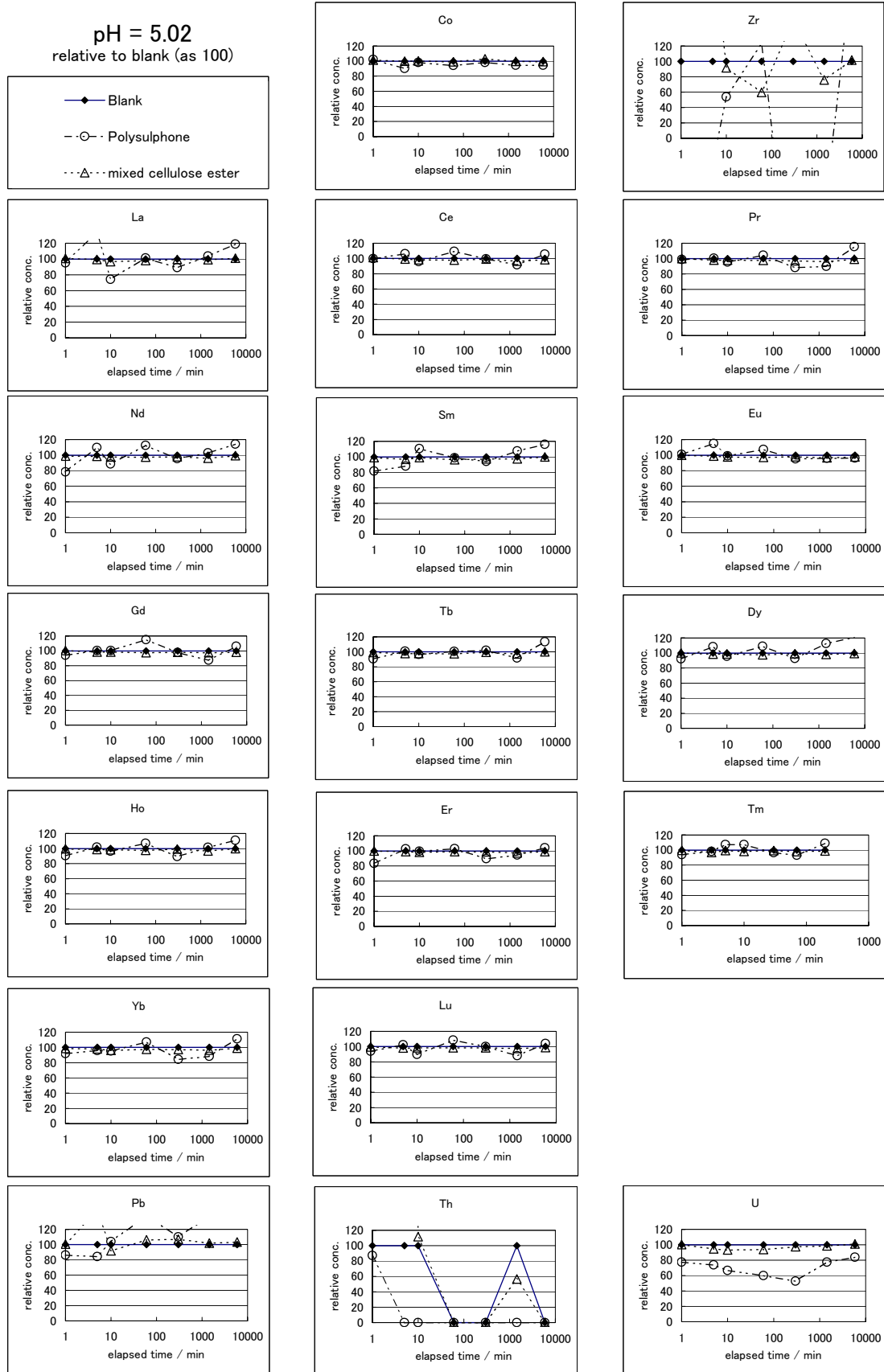
イオン強度を更に 5mM, 10mM, 20mM NaClO_4 と変えて (それぞれ $\text{I.S.}=6 \times 10^{-3}$, 11×10^{-3} , 21×10^{-3} に相当)、pH も中性に近い pH6.76, pH6.77, pH6.81 で同様な実験を行った。しかし、ポリサルフォンフィルターの洗浄が不十分であったためか、ブランク濃度よりも高くなるデータが比較的多く散見され、良い解析が不可能であった。セルロースフィルターにおける見かけの吸着分配係数の結果を第 12 図に示す。計算可能なデータが少ないために目安程度かも知れないが、いずれも小さな見かけの吸着分配係数となっている。

初めに述べたように、吸着現象は 2 相の物質の違い、温度や液の pH, 共存イオンなど様々な因子に影響され



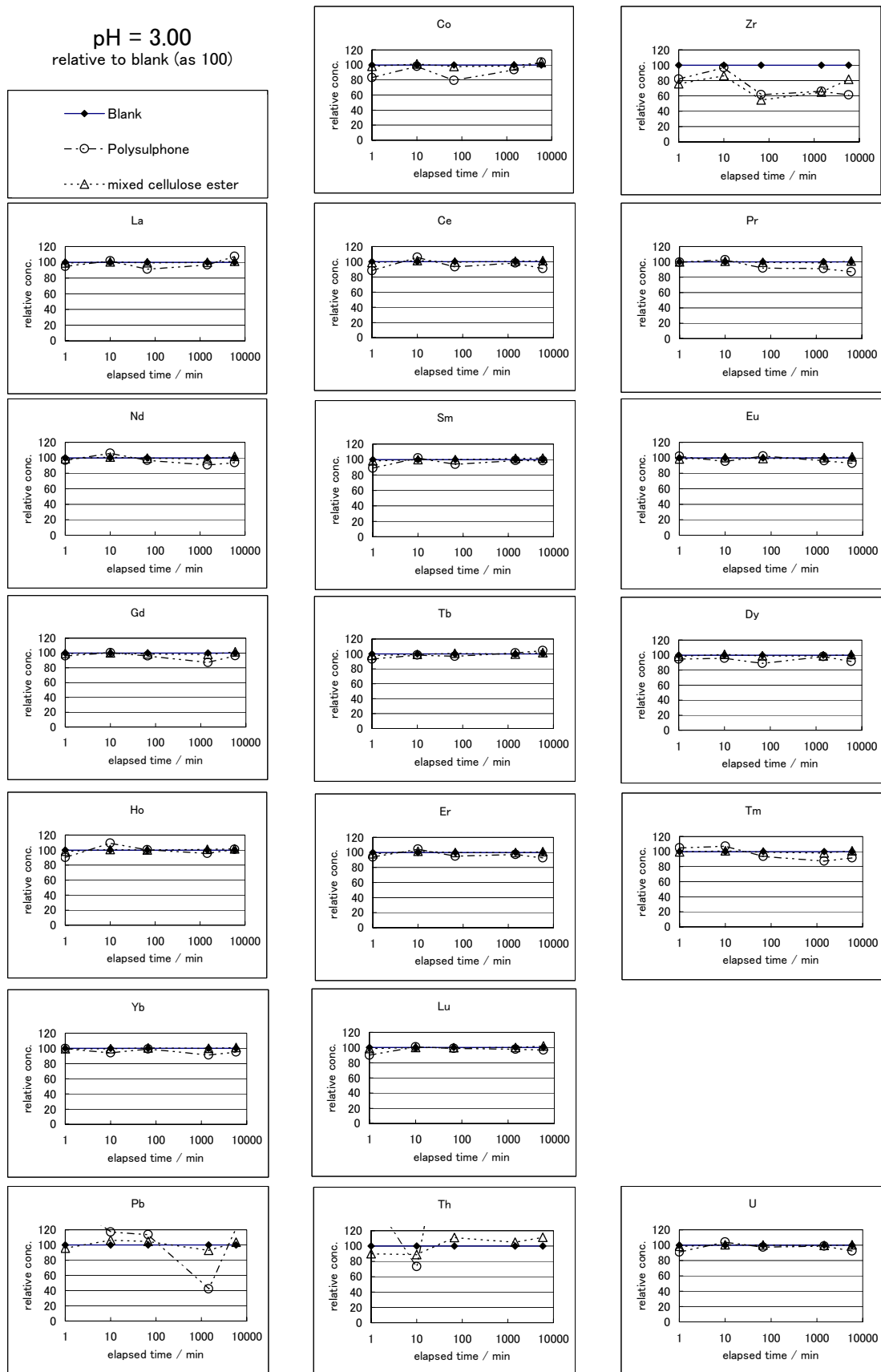
第5図 pH5.02の溶液における元素の見かけの吸着分配係数(K)

Fig.5 Apparent adsorption distribution coefficient (K) of element in solution (pH 5.02).



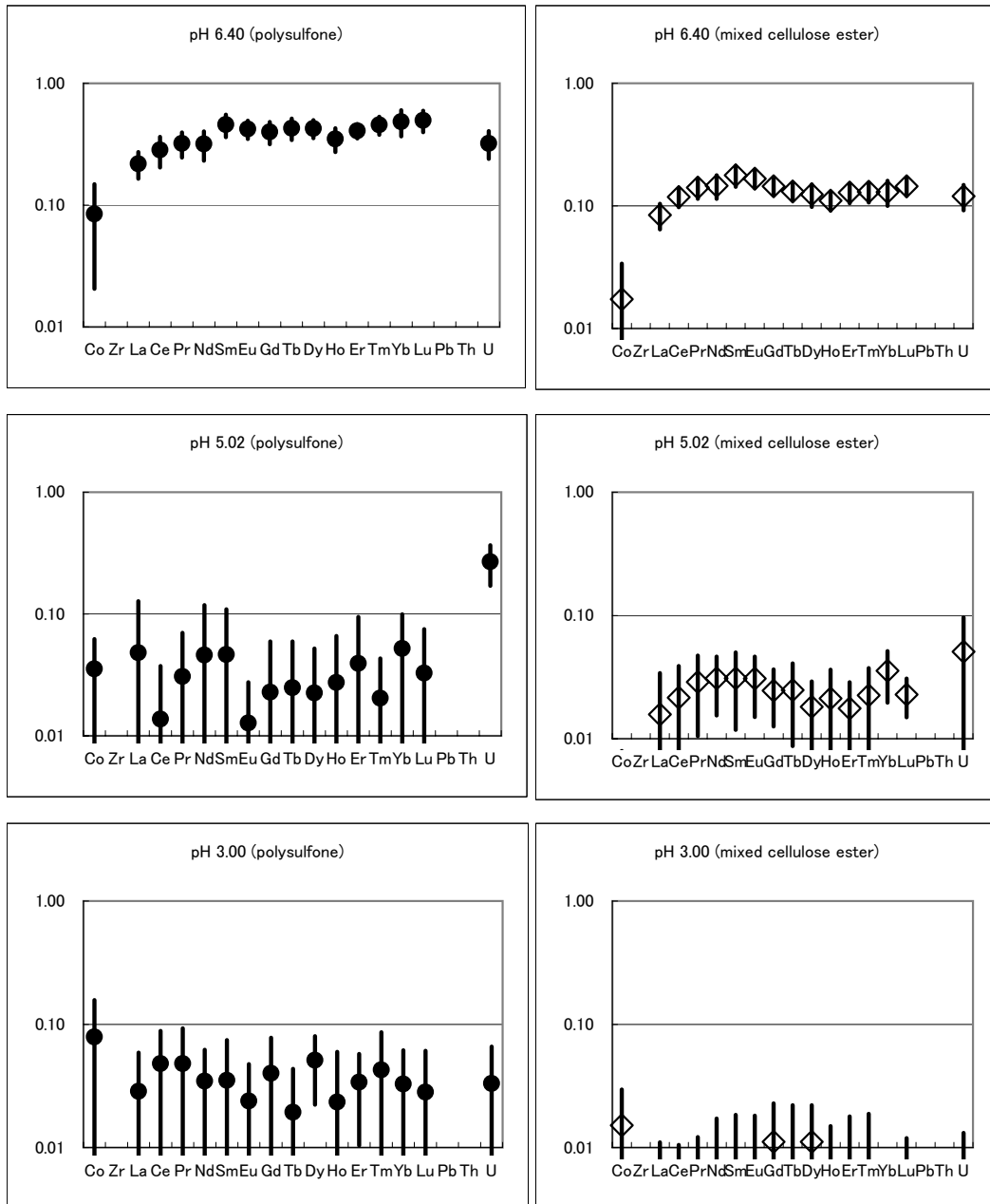
第 6 図 pH5.02 の溶液における相対的な溶存元素濃度の時間変化

Fig.6 Variation of relative dissolved elemental concentration in solution (pH 5.02) with time.



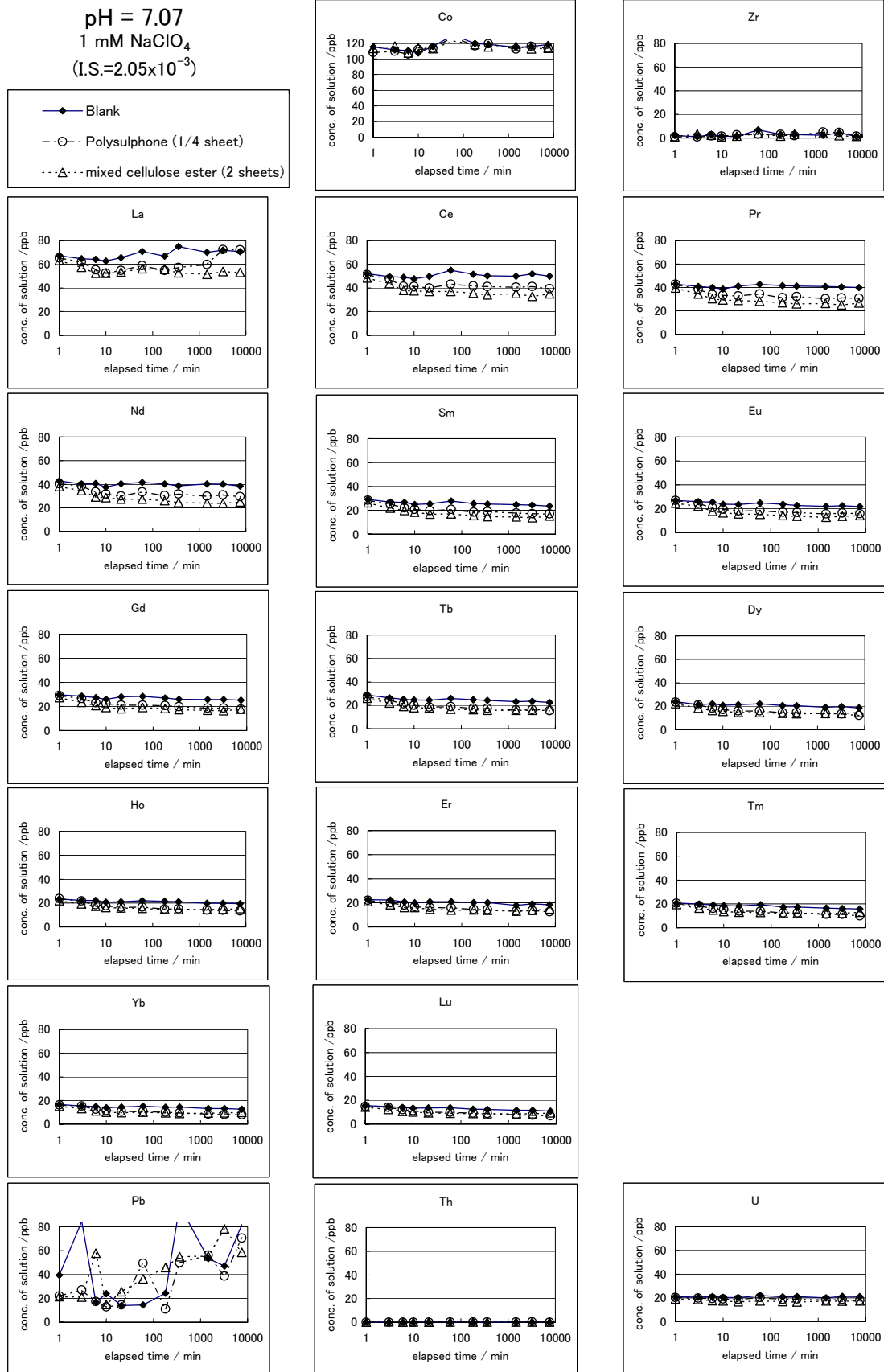
第7図 pH3.00の溶液における相対的な溶存元素濃度の時間変化

Fig.7 Variation of relative dissolved elemental concentration in solution (pH 3.00) with time.



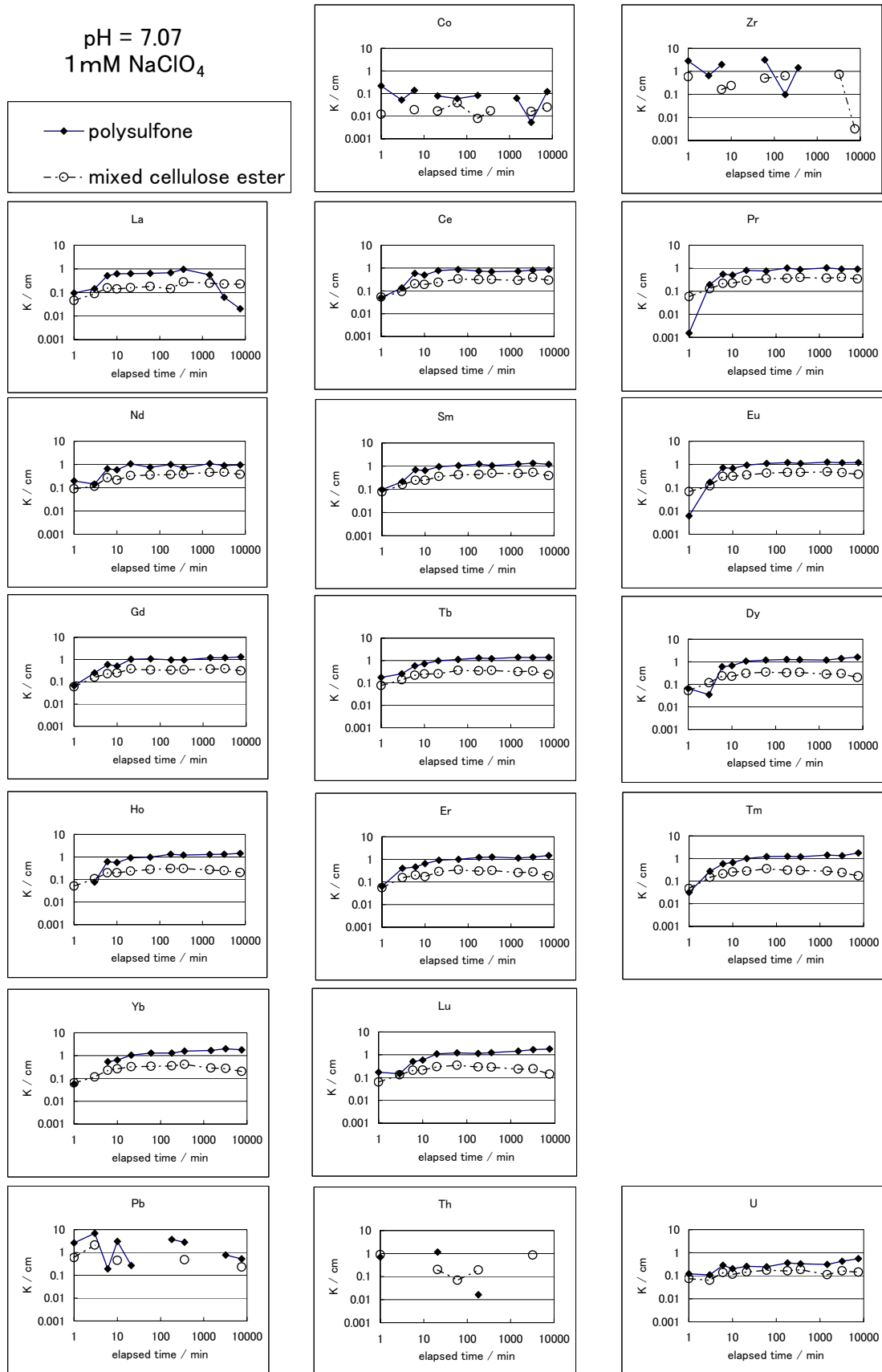
第 8 図 元素の平均の見かけの吸着分配係数 (K)

Fig. 8 Average of apparent adsorption distribution coefficient (K) of element.



第9図 pH7.07 (1mM NaClO₄) の溶液における溶存元素濃度の時間変化

Fig.9 Variation of dissolved elemental concentration in solution (pH 7.07; 1mM NaClO₄) with time.



第 10 図 pH7.07 (1mM NaClO₄) の溶液における元素の平均の見かけの吸着分配係数 (K)

Fig.10 Apparent adsorption distribution coefficient (K) of element in solution (pH 7.07; 1mM NaClO₄).

第3表 pH7.07における見かけの吸着分配係数(K)
(1mM NaClO₄ 溶液における6分後からのデータの平均)
Table 3 Apparent adsorption distribution coefficient (K) for pH 7.07.
(1mM NaClO₄: average of data after 6 minutes)

element	apparent adsorption distribution coefficient (K / cm)	
	polysulfone filter	mixed cellulose ester filter
Co	0.05 ± 0.08	0.01 ± 0.02
Zr	nd	nd
La	0.52 ± 0.30	0.20 ± 0.05
Ce	0.72 ± 0.12	0.28 ± 0.06
Pr	0.82 ± 0.19	0.33 ± 0.07
Nd	0.86 ± 0.18	0.36 ± 0.08
Sm	1.04 ± 0.24	0.40 ± 0.10
Eu	1.05 ± 0.21	0.40 ± 0.07
Gd	0.98 ± 0.27	0.33 ± 0.06
Tb	1.12 ± 0.30	0.30 ± 0.06
Dy	1.14 ± 0.33	0.29 ± 0.05
Ho	1.07 ± 0.32	0.25 ± 0.04
Er	1.04 ± 0.32	0.26 ± 0.06
Tm	1.15 ± 0.36	0.26 ± 0.05
Yb	1.31 ± 0.50	0.30 ± 0.07
Lu	1.18 ± 0.43	0.25 ± 0.06
Pb	nd	nd
Th	nd	nd
U	0.33 ± 0.11	0.15 ± 0.02

nd : not determined

るため、見かけの吸着分配係数も様々な因子で変化する。第13図にはpH変化に伴う見かけの吸着分配係数の変動の様子を示した。コバルトはpHの変化に対してほとんど変化せず、一方、ウランの変化が滑らかなのに対して希土類元素の場合には急激な変化となっていることが分かる。ウランはウラニルイオン(UO₂²⁺)として2価イオンであるのに対し、希土類元素では通常3価イオンであることが多いため、このような相違を示しているのかも知れない。

3. 3. 誤差について

見かけの吸着分配係数Kを検討する上で、誤差について検討してみたい。Kの計算では式(2)と式(3)を使用するが、一番は濃度C_nとCB_nに起因する誤差である。ICP-MSを用いた測定では、高感度・高精度測定が可能であるが、それでも様々な状況で誤差が生じる。低濃度溶液の測定だと相対誤差も大きくなるので、溶液濃度は高い方が測定精度が高まるため望ましい。一方で、(2)式で表される線形関係の挙動は希薄溶液時の吸着反応であるため、高濃度になると線形関係の挙動はとらない恐れがあるので、あまり濃厚すぎても好ましくはない。これらを考慮して程よい濃度で実験を行う必要がある。K

の相対誤差は吸着量(CB_n - C_n)の大きさに依存しており、今回の場合、吸着量は多くても19ppb(100ppbの試験溶液に対して)程度であった。これから、ICP-MSの測定精度を2%としてCB_n及びC_nの測定値に2ppbの誤差があるとして計算すると、最善でも相対誤差は2√2/(19)の計算から15%となってしまう。具体的に誤差の大きさを示したものを、第14図に示してある。pHが中性近くの試験溶液での結果は比較的小さな誤差となっているが、これは吸着量が大きいため、これらのことから誤差を小さくするためにはKの値に対応して濃度変化(吸着量)が適度に大きな範囲に収まるよう、フィルターの表面積を調整することが重要である。

また、本研究で計算された見かけの吸着分配係数Kの誤差の中で、器壁による吸着の誤差を考えてみよう。溶液中に2つの吸着体が存在したとすると、

$$K_1 = X_1/S_1/C \quad \dots\dots \text{式(4)}$$

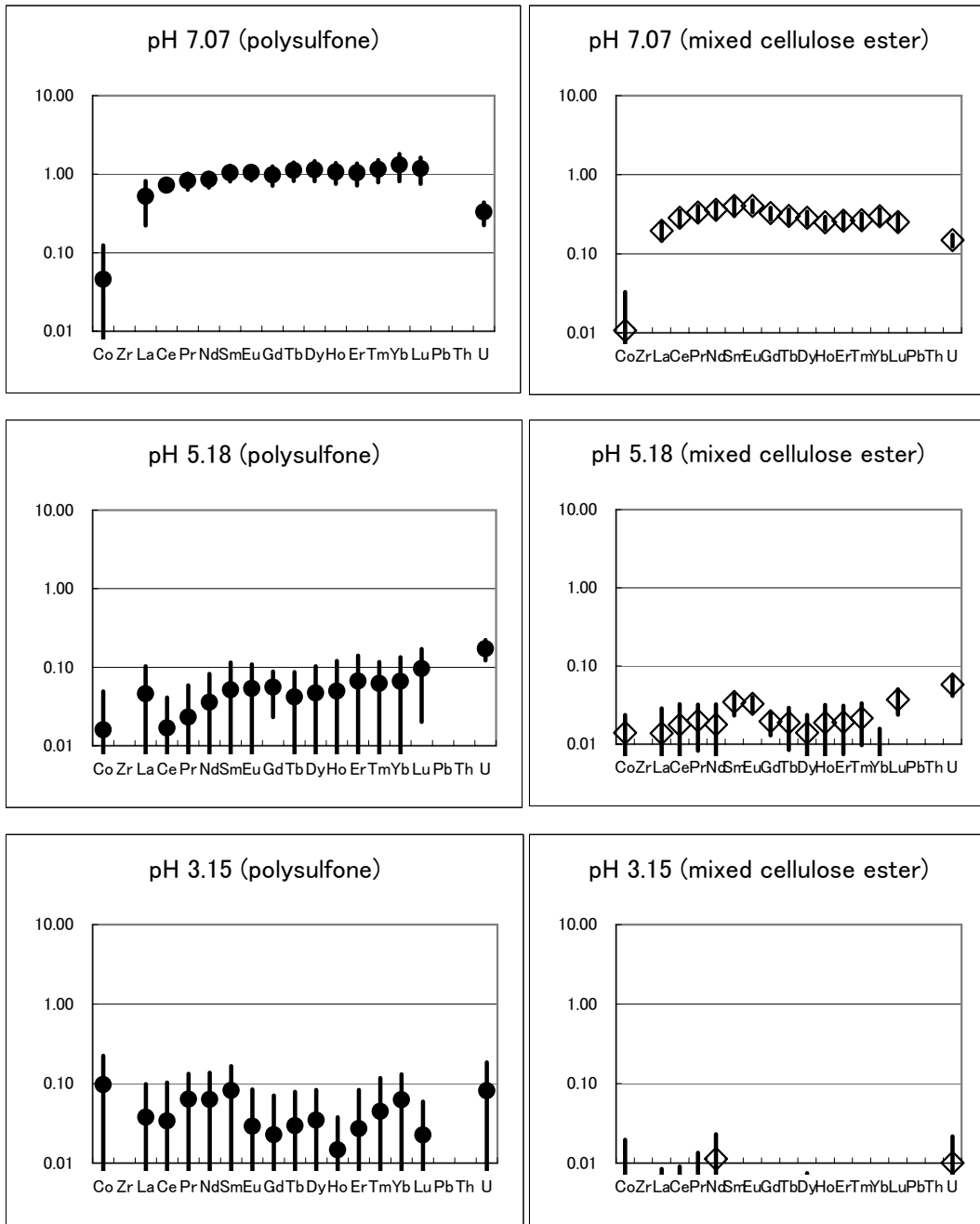
$$K_2 = X_2/S_2/C \quad \dots\dots \text{式(5)}$$

$$X_1 + X_2 = (C_0 - C) \cdot V \quad \dots\dots \text{式(6)}$$

$$K_1 \cdot S_1 \cdot C + K_2 \cdot S_2 \cdot C = (K_1 \cdot S_1 + K_2 \cdot S_2) \cdot C = (C_0 - C) \cdot V \quad \dots\dots \text{式(7)}$$

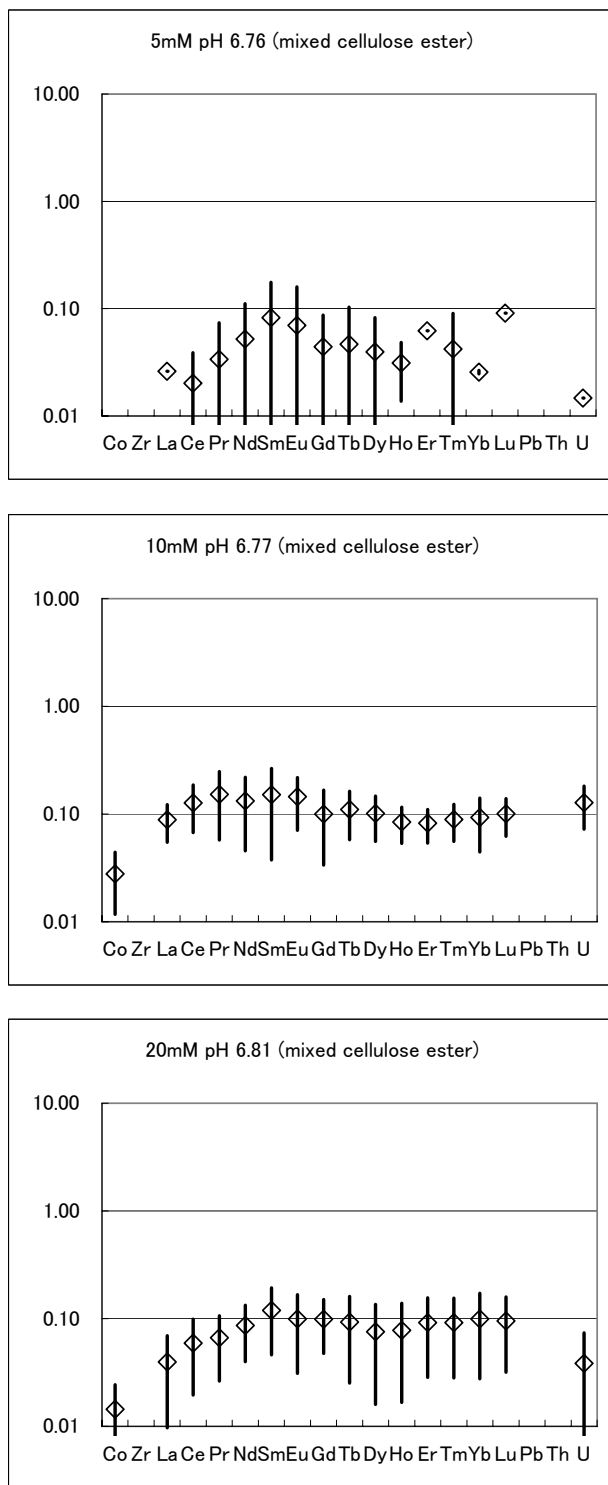
$$K_1 \cdot S_1 + K_2 \cdot S_2 = (C_0 - C)/C \cdot V \quad \dots\dots \text{式(8)}$$

となる。X₁が無くてX₂のみとしたときの変化を器壁の



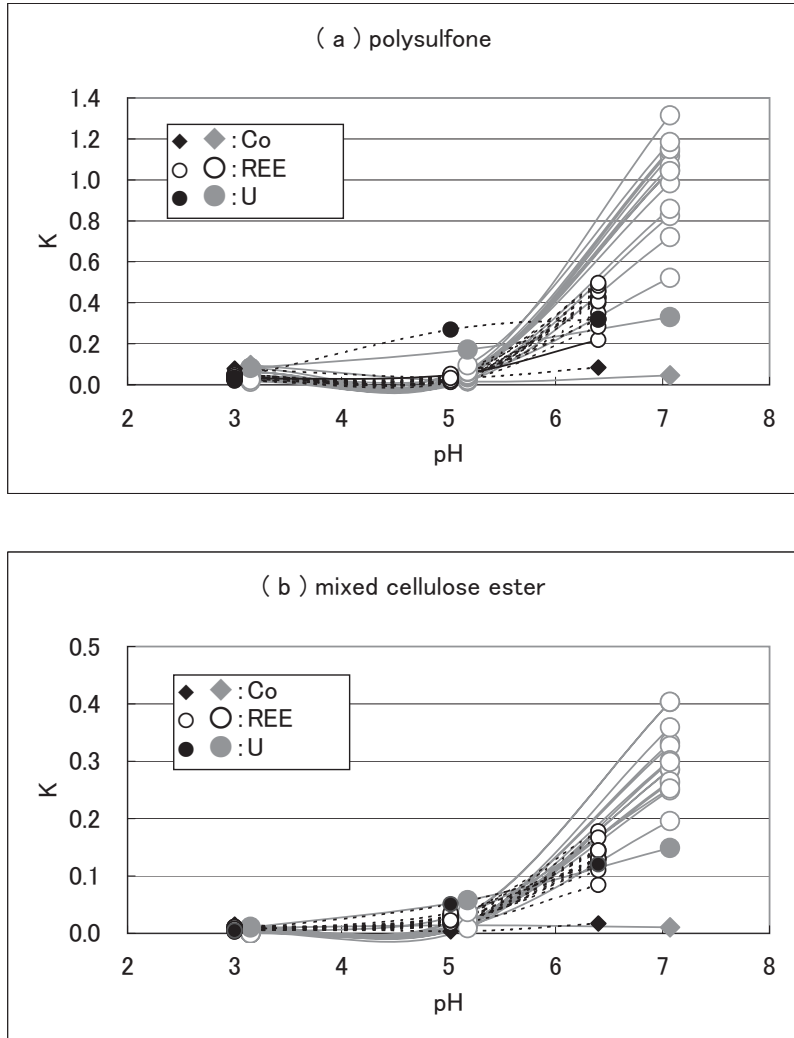
第 11 図 1mM NaClO₄ の溶液における元素の平均の見かけの吸着分配係数 (K)

Fig.11 Average of apparent adsorption distribution coefficient of element (1mM NaClO₄).



第12図 混合セルロースエステルメンブランフィルターによる元素の平均の見かけの吸着分配係数(K)
(5, 10, 20mM NaClO₄ 溶液)

Fig.12 Average of apparent adsorption distribution coefficient of elements for mixed cellulose ester membrane filter (5, 10, 20mM NaClO₄ media).



第13図 pHに伴う見かけの吸着分配係数(K)の変化
(大きな記号は1mM NaClO₄溶液での結果を示す)

Fig.13 Variation of apparent adsorption distribution coefficient (K) with pH.
Larger symbols indicate the results of 1mM NaClO₄ media.

ブランクと考えて、そのときの値に添え字Bをつけると、

$$K_B \cdot S_B = (C_0 - C_B) / C_B \cdot V \quad \dots\dots \text{式 (9)}$$

であり、一方、X₁とX₂とを両方考えたときの濃度変化を添え字Sとし、X₁が試料、X₂が器壁のブランクとすると、式(8)、(9)から

$$K_1 \cdot S_1 + K_2 \cdot S_2 = K_1 \cdot S_1 + K_B \cdot S_B = (C_0 - C_S) / C_S \cdot V \quad \dots\dots \text{式 (10)}$$

$$K_1 S_1 = (C_0 - C_S) / C_S \cdot V - (C_0 - C_B) / C_B \cdot V \quad \dots\dots \text{式 (11)}$$

$$K_1 = (C_B - C_S) / (C_S \cdot C_B) \cdot (C_0 \cdot V / S_1) \quad \dots\dots \text{式 (12)}$$

となる。C_B = C₀と近似して計算したKをK'とすると(本研究に該当)、

$$K' = (C_B - C_S) / (C_S \cdot C_B) \cdot (C_B \cdot V / S_1) \quad \dots\dots \text{式 (12)}$$

と表され、この近似による相対的な誤差(δK'/K)は

$$\delta K' / K = (K' - K) / K = (C_B - C_0) / C_B \quad \dots\dots \text{式 (14)}$$

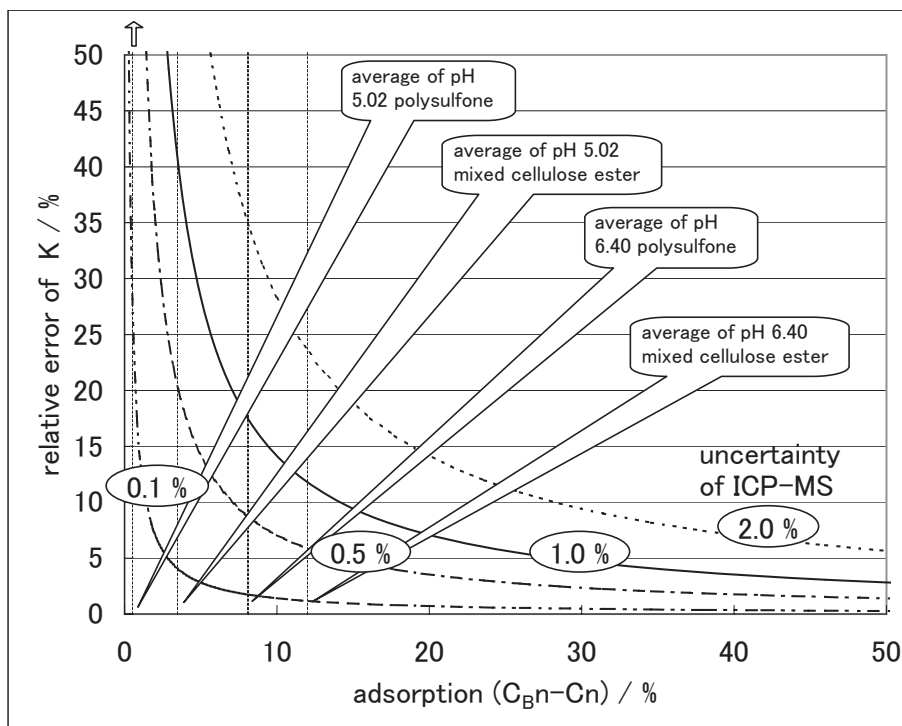
となることから、実験では器壁の吸着があるとC_B < C₀となるので、式(14) < 0となっており、K'が過小評価となることが判る。その割合は、ブランク濃度の相対減少量に相当しており、5%の減少でK'も約5%の誤差を生じている。しかし、吸着された試料濃度C_Sには影響されない。

一方、ブランクの実験系列を作らないで、器壁の吸着を無視し初期濃度のみをC₀として使用すると、当然のことながら過剰評価である。この近似を用いて計算した見かけの吸着分配係数をK''、その誤差をδK''とすると、

$$K'' = (C_0 - C_S) / C_S \cdot V / S_1 \quad \dots\dots \text{式 (15)}$$

$$\delta K'' / K = (K'' - K) / K = (C_S / C_0) \cdot (C_0 - C_B) / (C_B - C_S) \quad \dots\dots \text{式 (16)}$$

と表され、式(16)から明らかなように、相対誤差



第 14 図 吸着量による見かけの吸着分配係数 (K') の相対誤差

Fig. 14 Relative error of adsorption distribution coefficient (K') by amount of adsorption.

($\delta K'/K$) はブランク濃度の減少量のみならず実験での吸着量にも関係する。吸着量を, $(C_s/C_0)=0.2$ (多い) 0.5, 0.8 (少ない) と変化させた場合の相対誤差 ($\delta K'/K$) の変化を第 15 図に示した。試料の吸着量がかなり大きいとブランクの吸着量はあまり大きな影響を受けないが、試料の吸着量が小さいと、ブランクが 5% 低下しただけでも 27% も過剰評価となってしまい、注意が必要である。

3. 4. 野外でのフィルターを使用する採水調査法について

野外での環境水調査においては、懸濁物の除去を目的にろ過操作を行う。その際に通常は $0.45\mu\text{m}$ のセルロースメンブランフィルターが使用されることが多い。本研究においては、河川水のような中性に近い試料では、フィルターによる吸着が明らかにされた。そこで、実際のろ過操作においてどのようにするのがよいか、モデル計算を試みた。

試験水 (濃度 C_0) をろ過する際、ろ過されたろ液 (濃度 C) はフィルター (面積 S , 吸着量 M) と直ちに吸着平衡 (みかけの吸着分配係数 K) になっていると仮定する (第 16 図参照)。わずかにろ過されたろ液 (体積 dV , 濃度 C) によって、フィルターに吸着して増加した吸着量 dM は、式 (2) から

$$dM = (C_0 - C) dV = [C_0 - (M/S/K)] dV \quad \dots\dots\text{式 (17)}$$

となる。 $V=0$ の時は $M=0$ であるという初期条件を使用

して式 (17) を解析すると、次式が得られる。

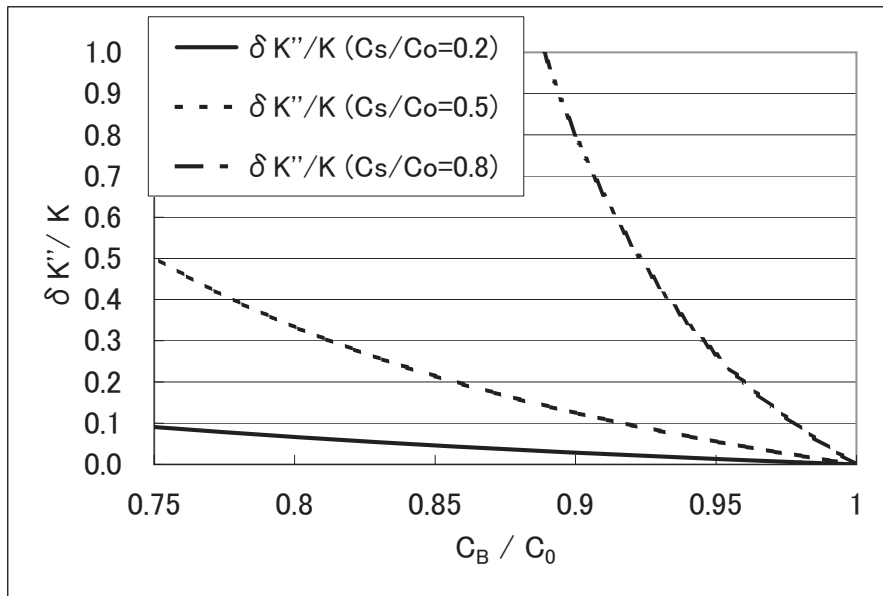
$$M = C_0 \cdot S \cdot K \cdot [1 - \exp(-1/S/K \cdot V)] \quad \dots\dots\text{式 (18)}$$

$$C = C_0 \cdot [1 - \exp(-V/V_0)] \quad (V_0 = S \cdot K) \quad \dots\dots\text{式 (19)}$$

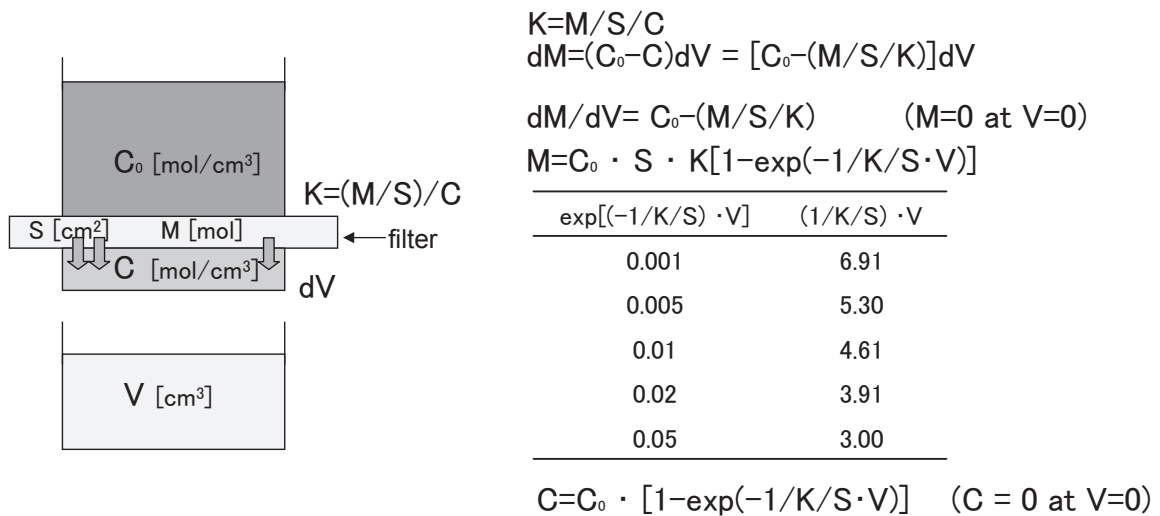
ここで、 $V_0 (=S \cdot K)$ は約 37% が吸着されるのに必要な液量を示し、本論文で 1 洗浄単位と呼ぶことにすれば、式 (18)・式 (19) は飽和特性のある増加をする (第 17 図 (a))。

試験水のろ過操作で、フィルターによる吸着が避けられないのであれば、どの程度の試料で共洗いをすれば十分といえるかは、この洗浄単位 $V_0 (=S \cdot K)$ の大きさによる。第 17 図 (a) に示されるように、2.3 洗浄単位で原水の 90% 組成のろ液が得られ、3 洗浄単位で 95% の、4.6 洗浄単位で 99% 組成のろ液が得られることが分かる。95% 以上を欲しければ 3 洗浄単位の、99% 以上を望むならば、4.6 洗浄単位の試料で共洗いし、洗浄廃棄しなければならない。河川水のように多量に試料が採取可能であるならば、5 洗浄単位以上の試料をろ過した後試料採取容器に取ることもできるであろうが、採取可能な試料量が限定される状況下ではなかなかそうはできないため、注意を払う必要がある。

仮に、良く使用される $47\text{mm}\phi$ のセルロースフィルターで希土類元素を含む試料水をろ過した場合、1 洗浄単位 ($=S \cdot K$) は有効ろ過面積が 13.5cm^2 (カタログから)、 $\text{pH}6.4$ 及び 7.07 での K として平均で 0.13 ($0.08-0.18$),



第 15 図 プランクの吸着を無視することによる見かけの吸着分配係数(K'')の相対誤差
 Fig.15 Relative error of adsorption distribution coefficient (K'') by neglect of blank adsorption.

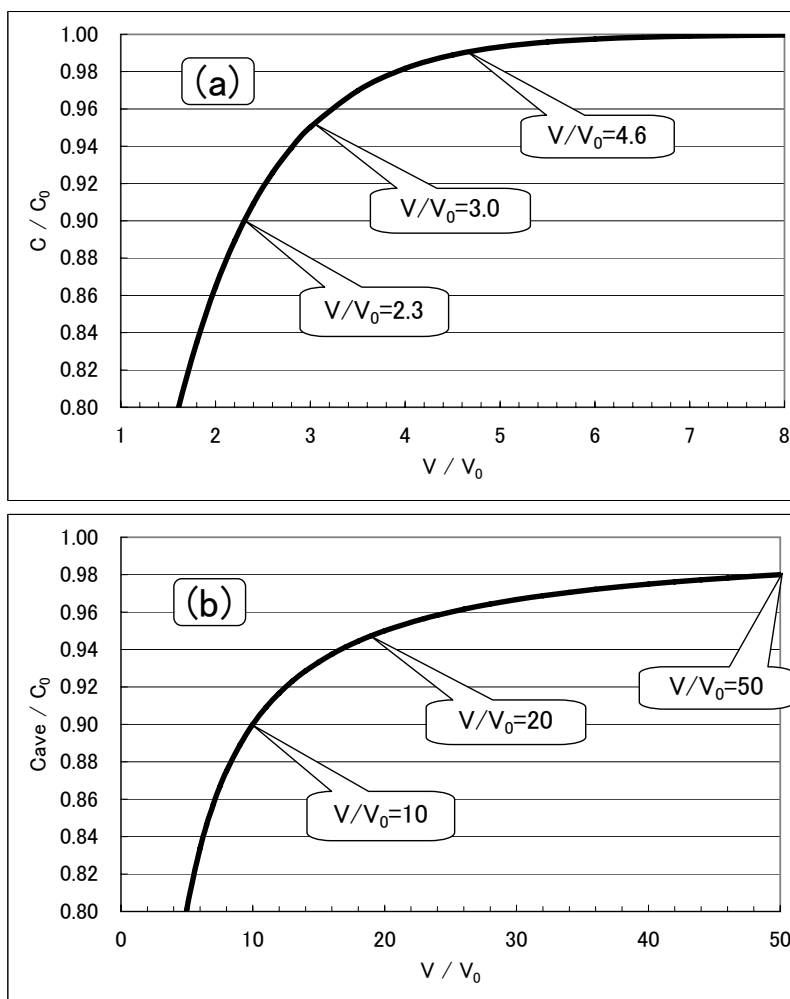


第 16 図 吸着による損失を考慮したろ過モデル
 Fig.16 Model of filtration with adsorption loss.

0.30 (0.20-0.40) の値を用いると、 V_0 はそれぞれ 3.5cm^3 、 8.1cm^3 となる (K を算出する際に S として両表面積を使用していたために有効ろ過面積の 2 倍を使用した)。より中性での試料水は K の値が大きくなる傾向があるが、5 洗浄単位でも $18-40\text{cm}^3$ 程度であるため、この程度の共洗いでほぼ十分であることが分かる。フィルターサイズが大きくなると、当然必要な液量も比例して大きくな

る。一方、ポリサルフォンのフィルターでは K の値がセルロースフィルターの約 3 倍あったことから、共洗いに必要な試料水も 3 倍に増えてしまい、廃棄される試料量が増えるとともに、ろ過量が増えることによるフィルターの日詰まりなど、別の観点からの操作上の注意を払う必要がある。

仮に、ろ過の洗浄操作を行わずに採水したとすると、



第17図 サンプルのろ過に伴うフィルター吸着によるろ液の濃度変化

- (a) ろ液の濃度
- (b) 廃棄しないで貯めたるろ過液の平均濃度

Fig. 17 Variation of filtrate concentration by filter adsorption with sample volume.

- (a) filtrate concentration
- (b) average filtrate concentration without discard

採水容器中の平均濃度 C_{ave} は、

$$C_{ave} = \int C \, dV / \int dV \quad \dots\dots \text{式 (20)}$$

$$= C_0 [1 - V_0/V \cdot (1 - \exp(-V/V_0))] \quad \dots\dots \text{式 (21)}$$

となり、式 (21) を洗浄単位で表した体積 (V/V_0) で図示したものが、第17図(b)である。10 洗浄単位で10%低い濃度、20 洗浄単位でも5%低い濃度となっている。20 洗浄単位でも3 洗浄単位を廃棄することと同等レベルに過ぎず、洗浄することが非常に重要であることを示している。

4. まとめ

溶存成分と懸濁物・コロイド物質等を簡便にろ過分離するために使用される精密ろ過・限外ろ過フィルターに

おける吸着特性を把握するため、セルロース混合エステル（酢酸セルロース・硝酸セルロース）製の0.45 μ mメンブランフィルター（外径47mm：日本ミリポア（株）製）およびポリサルフォン製のウルトラフィルター（公称分画分子量1万Dalton，外径62mm：アドバンテック）を用いて、ウラン・希土類元素等を含む多くの元素に関する吸着特性を検討し、以下のことを明らかにした。

- (1) 中性に近い希薄溶液では、多くの元素でフィルターへの吸着が観察された。見かけの吸着分配係数で比較すると、限外ろ過に使用されるポリサルフォンフィルターはセルロースフィルターに比べ約3倍の大きさであった。pHが下がると吸着量も低下し、おおよそpH3程度ではフィルターによる吸着はほ

とんど無いと見なすことができた。

- (2) 希土類元素間では、中性に近い条件下での見かけの吸着分配係数が La から Sm に向かって増大する傾向が認められ、また、軽希土類元素よりも重希土類元素の方がおおむね吸着が大きい傾向があった。
- (3) 野外調査において試料水を採取する場合、中性の条件下では注意が必要である。フィルターの吸着分配係数・大きさにもよるが、原液濃度の 95% 以上が欲しければ 3 洗浄単位 (=S・K) の、99% 以上を望むならば、4.6 洗浄単位の試料水で洗浄廃棄しなければならない。
- (4) 精度の高い吸着分配係数を求める実験のためには、吸着量がほどよい濃度に収まるよう、試料溶液の量とフィルターの大きさを調整することが必要である。また、ブランクテストを並行して行い、ある程度濃度の高い実験を行って分析精度を高める必要がある。

コロイドの特性把握のためには幾つかの課題が想定されるが、本研究ではろ過分離における元素のフィルターへの吸着について検討した結果を報告した。実際にコロイドを分離し、総量、粒径特性、化学組成等を把握するためには、粒子の数によるのか重量によるのか等を始めとしてまだまだ課題も多く、また、共通的な認識に基づいて評価を行うには、他のデータと比較検討できるようなプロトコールに基づいた調査・研究が必要であるが、それもない現状では、まずその基準作りが重要である。今後、関連研究をレビューしながら指標を示していくことが必要であろう。

謝辞：本研究を行うに当たり、産総研の鈴木正哉氏、上岡 晃氏、吉田崇宏氏（現電力中央研究所）、須甲武志（現原子力安全基盤機構）の諸氏には種々お世話になった。竹野直人氏、今井 登氏にはいろいろと便宜を図っていただいた。また、月村勝宏氏には査読を通して貴重なご助言を頂いた。ここに記して感謝申し上げる。

文 献

足立泰久・岩田進午 (2003) 土のコロイド現象. 学会出版センター, 東京, 451p.

Bau, M. (1999) Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 67-77.

Congqiang, L., Jiahong, W. and Wenhui, Y. (2002) Controls of interactions between iron hydroxide colloid and water on REE fractionations in surface

waters: Experimental study on pH-controlling mechanism. *Science in China (Series D)*, **45**, 449-458.

化学便覧, 第 4 版 (1993) 日本化学会編, 丸善, 東京.

核燃料サイクル開発機構 (1999) 「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第 2 次取りまとめ -」.

上岡 晃 (2006) 天然における核種移行とコロイド粒子 - 高レベル放射性廃棄物地層処分の観点から. 産総研 TODAY, **6**, 32-33.

金井 豊・上岡 晃 (2007) コロイド分析におけるフィルターの吸着特性と金丸鉱山排水中のコロイド特性把握. 2007 年度日本地球化学会第 54 回年会 (岡山), 要旨集, **89**.

金井 豊・鈴木正哉 (2007) 「HLW 地層処分とコロイド研究」特集にあたって. 地質ニュース, **631**, 4.

金井 豊・鈴木正哉・上岡 晃・吉田崇宏・須甲武志 (2007) 高レベル放射性廃棄物地層処分におけるコロイドの影響 - 自然界のコロイドの理解に向けて -. 地球化学, **41**, 89-107.

McCarthy, J. F. and Zachara, J. M. (1989) Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 496-502.

Miller, W. M., Alexander, W. R., Chapman, N. A., McKinley, I. G. and Smellie, J. A. T. (2000) *Geological Disposal of Radioactive wastes and Natural Analogues*. Waste Management Series, 2, Pergamon, Amsterdam.

日本原子力学会 (2006) 吸着分配係数の測定方法 - 浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順及び深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順 -. 標準委員会 技術レポート AESJ-SC-TR001 : 2006, 193p.

OECD (2005) NEA Sorption Project Phase II. Interpretation and prediction of radionuclide sorption onto substrates relevant for radioactive waste disposal using thermodynamic sorption models. 286p.

尾山洋一・鈴木正哉・上岡 晃・金井 豊 (2008) 原子間力顕微鏡と透過型電子顕微鏡を用いた天然水中のコロイド分析 - 山形・新潟県境金丸地区の例 -. 地球化学 (2008. 8. 26 投稿).

Ryan, J. N. and Elimelech, M. (1996) Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **107**, 1-56.

須甲武志 (2007) 産総研でなされた河川微生物の調査研究例. 地質ニュース, **631**, 33-34.

(受付：2008 年 10 月 21 日；受理：2008 年 11 月 26 日)