627. イオン交換クロマトグラフィーと電気泳動法を併用したリチウム同位体の連続分離

平井昭司*, 垣花秀武**

(1975年 3月5日 受理)

(1975年 10月30日 再受理)

Continuous Separation of Lithium Isotopes by a Simultaneous Use of Ion-Exchange Chromatography and Electromigration

By Shoji HIRAI and Hidetake KAKIHANA

For the continuous separation of lithium isotopes, a new apparatus has been constructed and operated. In the apparatus the vertical effect of ion exchange chromatography and horizontal effect of ionic electromigration have been combined. A small amount of enriched ^6Li was eluted from compartment-2 (the compartment next to the cathode chamber) and a many amount of slightly enriched ^7Li was eluted from compartment-12 (the compartment next to anode chamber).

The ratio of the countercurrent influx of hydrogen ion to the total efflux of lithium ion, R , is a good index for optimizing the operation conditions. If the value of R is less than 0.93, the lithium band in the apparatus moved from the anode side to the cathode side. The apparatus has been operated during 136 days setting the R value between 0.93 and 0.95, and the content of ^6Li in lithium chloride obtained from compartment-2 was proved to increase day by day and reached from 7.58 to 8.34 $\text{mol}\%$.

KEYWORDS: separation processes, apparatus, vertical effect, ion exchange chromatography, horizontal effect, lithium 6, lithium 7, electromigration, good index, countercurrent

I. 緒 言

リチウム(Li)同位体を含む水溶液をイオン交換体に接触させると、イオン交換体内と外部溶液との間に同位体の分離作用が現れることが¹⁾、1938年 Taylor と Urey²⁾によって発見されて以来、多くの研究者によってイオン交換体を用いた Li 同位体の分離実験がなされてきた。また、垣花³⁾はイオン交換樹脂体を泳動媒体として同位体イオンに電場をかけると、同位体イオンの質量の差から生ずる移動速度の違いから同位体イオンが分離されることを見出し、Li 同位体の分離

を行なった。同位体イオン交換平衡において、外部溶液における Li 同位体の存在比($^7\text{Li}/^6\text{Li}$)とイオン交換体における Li 同位体の存在比との比(平衡係数)は非常に小さな値であるが、分離効果を多段化してイオン交換クロマトグラフィー操作を行うことにより、大きな分離効果を得ることができた³⁾。また電気泳動においても、Li 同位体イオンの移動速度差は非常に小さ

* 武蔵工業大学原子力研究所(At. Energy Res. Lab., Musasi Inst. of Technol.)

** 東京工業大学原子炉工学研究所(Res. Lab. for Nucl. Reactors, Tokyo Inst. of Technol.)

いが、泳動距離を長くすることにより、大きな分離効果を得ることができた⁽²⁾。これらイオン交換クロマトグラフィーと電気泳動法を2次的に組み合わせて、さらに大きな分離効果を生み出すことが可能となり⁽⁴⁾、従来のイオン交換クロマトグラフィーや電気泳動法だけでは、濃縮したLi同位体を半連続的にしか得ることができなかったのが、この組合せによって連続的に得ることができるようになった。しかし、この2次的な系も大きな分離効果を得るためには、大きな装置が必要となる。そこで岡本ら⁽⁵⁾は、この系に向流を与えることにより、実質的な移動距離を増大させて装置の小型化をはかり、連続的に大きな分離効果を得た。著者らは、さらに装置の小型化、流れ機構等の改良を行い、分離効果が効率よく現れるような向流の操作条件(向流流入量比 R : 0.93~0.95)を決定して、定電流200 mA (2.1 mA/cm²)で136日間にわたり、ほぼ一定な条件でLi同位体分離を行なった。この間⁶Liイオンの濃縮に注目して、時間的な濃縮の割合および系内のLi同位体の分布を測定した。

II. 実 験

1. 装 置

分離装置本体の概略図をFig. 1に示す。分離装置の各要素は陰極側から陰極室、溢入室、向流供給室、向流側泳動室(⁶Li濃縮室)、原液供給室、原液側泳動室(⁷Li濃縮室)、陽極室の順にフィルタ・プレス状に横に並べられて構成されている。陰極室と溢入室、原液供給室と原液側泳動室との間は、それぞれ両側を多孔板で保持された陰イオン交換膜、その他の要素の間には陽イオン交換膜で仕切られている。陰極室、陽極室は塩化ビニール製16×6×1cm(縦・横・厚さ)の大きさで、電極としてそれぞれ白金板とハステロイ合金線を使用している。溢入室はアクリル樹脂製16×6×0.1cmと非常に薄く、分離されてきた⁶Liをプロダクトとして取り出す室である。向流供給室、向流側泳動室、原液供給室、原液側泳動室はアクリル樹脂製16×6×0.5cmである。泳動室は実験条件により、適宜室の数を増減することが可能である。両電極間に電圧を加えることにより、イオンは泳動室を水平方向に泳動する。泳動室の上・下部の横にそれぞれ溶液の出入口が設けられ、入口・出口は塩化ビニール管によって隣りの室と連結されている。この管の途中には、Fig. 1で示すように、運転途中装置内の同位体分布を知るための試料採取器具を取り付けた。試料溶液は泳動室を水力学的に上部から下部に垂直に流れ、一度室の出口から外に出て、

Fig. 1 Separating apparatus

塩化ビニール管を通して再び隣りの室の入口に入り、次々と室の中を移動してゆく。泳動室には陽イオン交換樹脂粒を充填するため上・下端に口が設けられている。これら4つの出入口のうち上端の口を除いて、泳動室の内側に交換樹脂粒が流れ出ていかないためのサラン網が各出入口に付けられている。

分離装置全体のフローダイアグラムはFig. 2に示す。向流溶液、原液ともマグネットポンプで一度4~5mの高さのヘッドタンクへ持ち上げ、向流供給室、原液供給室に流入させた。流速はフロー・メータでチェックしながら、出入口に取り付けられているスクリーコックによって調節した。陰極液、陽極液は別のマグネットポンプによって極液槽と極室との間を循環させた。泳動電源として定電流電源を用い、電流は電流計で監視し、電圧は記録計で連続記録を行なった。これらの装置全体は、恒温室(25±2℃)の中に設置され、さらに分離装置本体は空気恒温槽内に置いて温度を一定(25.0±0.2℃)に保った。

2. 試薬ならびにイオン交換樹脂

陰極液として0.1~0.3M 塩酸溶液、陽極液として硫酸カリウムと炭酸カリウムとの混合溶液を使用した。陽極液は0.1~0.3M 硫酸カリウム溶液中に炭酸カリウムの固体を飽和接触させて作り、陽極で発生したHイオンを炭酸カリウムで捕獲して、系内にHイオンが泳動することを防いでいる。また、0.02M 塩酸溶液を

1: Countercurrent solution reservoir
2: Feed solution reservoir
3: Tank for keeping constant head level
4: Catholyte tank, 5: Anolyte tank
6: Thermometer, 7: Flow meter
A: Ampere meter, P: Pump
S: D.C. source, V: Voltage recorder

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

向流溶液として、0.10 M 塩化リチウム溶液を原液として使用した。陽および陰イオン交換膜はそれぞれ旭化成工業株式会社 CK-1, CA-1 交換膜で、パッチ法により CK-1 は H 型、CA-1 は OH 型に前処理して使用した。陽イオン交換樹脂粒は、三菱化成工業株式会社製ダイヤイオン SK #1(30~50 メッシュ)をカラム法で H 型にして使用した。

3. 実験条件ならびに方法

陰極室、溢室、向流供給室、 ^6Li 濃縮室 6 室、原液供給室、 ^7Li 濃縮室 2 室、陽極室で構成されている分離装置を組み立て、向流供給室、 ^6Li 濃縮室に H 型陽イオン交換樹脂粒を充填した。陰極液、陽極液、原液(4~6 ml/min)、向流溶液(約 6 ml/min)を流し、定電流 200 mA(電流密度 2.01 mA/cm²)-電圧 7~9 V で通電を始め、136 日間連続運転を行なった。その間に 1 日 2 回溢室出口、向流出口、原液出口の溶液を採取し、10 日から 20 日ごとに試料採取器具から系内の溶液を一部抜き取り分析試料とした。1 日に消費される電気量に相当する塩酸量を陰極液に補給し、数日ごとに固体の炭酸カリウムを陽極液に補給した。

4. 分析

^7Li 濃縮側における試料の濃度分析は Li, K イオンについて行い、 ^6Li 濃縮側における試料の濃度分析は Li, H イオンについて行なった。Li, K イオンの濃度分析は Varian-Techtron 製原子吸光度計(炎光で使

用)を用いて測定し、H イオン濃度は滴定により決定した。 ^6Li 同位体比の測定⁽⁶⁾は、試料をヨウ化リチウムに変えてから、Varian-Mat CH-5 型質量分析計で行なった。

III. 結果および考察

1. クロマトグラフィーの状態

本装置で同位体を分離する際には、電流値と向流溶液の濃度・流速との相関関係が最も重要である。電流値を一定(200 mA)で装置を稼働させたので、Fig. 3 に向流溶液に関する運転記録を示した。ここで、横軸は運転日数、縦軸は単位時間に向流として系内に流入する H イオンの量に対する、単位時間に向流出口および溢室から流出する Li イオンの総量(^6Li と ^7Li イオンとの合計量)との比で、これを向流流入量比 R と定義する。もし系内で H と Li イオンが互いに追い越し、あるいは追い抜かれることが少ないならば、すなわち水平方向に関していわゆる置換クロマトグラフィーに近い状態が保持されるならば、 R と溢室から流出してくる Li イオンの量とは密接な関係がある。 R が 0 から 1 に増大するに従って溢室から流出してくる Li イオンの量は減少し、 R が 1 を超すと Li イオンは溢室から流出しなくなるはずである。また、 R が 1 で完全な還流状態が実現すると、分離効果は時間とともに増大することになる。

Fig. 3 Operation condition: R -ratio of countercurrent influx of H ion to total efflux of Li ion

本実験は R が約 0.9~1.0 の間で行なったが、Fig. 4 に示すように溢室からの Li イオンの流出量は非常にわずかな量で、ほぼ完全還流に近い状態で装置が稼働していることを示している。Fig. 4 で Li 流出量がやや変化しているのは、 R のわずかな変化に関係していると思われる。また、Fig. 3 と 4 とを比較することにより、多少時間のズレはあるが、 R が 1 に近づくに

つれて溢出室から流出する Li イオン量は減少していることがわかる。このことは、置換クロマトグラフィーに近い状態で分離が行われていることを示すものである。

Fig. 4 Efflux of Li ion from compartment-2

2. 溢出室から流出するLi同位体比の変化

前述したような状態に分離系が保たれているとき、溢出室から流出してくる ^6Li 同位体の濃縮の様子を Fig. 5 に示した。図のように、運転し始めてから22日目では分離係数 1.06 で流出し、時間の経過に従ってバラついてはいるが、徐々に1日約 5×10^{-4} の割合で増大して ^6Li 同位体が濃縮して流出してくるのがわかる。このように時間の経過に従って分離係数が増大するのは、向流の還流作用に基づいていると思われる。ある同位体比を持った ^6Li , ^7Li イオンが陰極方向に移動して隣の室に透過してゆく際に、電気泳動とイオン交換クロマトグラフィーの分離効果が相乗され、同位体比は元の室の組成比とは変わってくる。この溶液は再び向流によって元の室にもどされ、同様な分離作用を受けることにより前以上の分離効果が現れてくる。そしてこの分離作用が順次各室で起ることにより、溢出室からは時間とともに濃縮してくる ^6Li をプロダクトとして得ることができる。

136日間の運転により、Li イオンが装置内のイオン

Fig. 5 Variation of Li isotopic separation factor of efflux from compartment-2

交換体を泳動した距離は次に述べるように概算した。通電電量のすべてが Li イオンを運んでいるとすると(陰極側の向流供給室から入ったHイオンは後に述べるように、原液供給室に達することなく、また陽極室から系内に入り込むKイオンも原液供給室まで達することがないので、この仮定はほぼ成り立っている)、136日間運転での通電電量は 136×180 (ミリ当量)(ここで180ミリ当量=17,280クーロン=1日の通電電量)であり、装置の容量が600ミリ当量(系内に充填されている陽イオン交換樹脂粒の全交換容量)であることから、装置の大きさの $(136 \times 180)/600$ 倍だけ供給された電量によって Li イオンが泳動したことになる。すなわち、距離に換算すると、装置の分離系での長さは全体で6.3cm あることから、 $(136 \times 180 \times 6.3)/600 = 257\text{cm}$ の距離を Li イオンが泳動したことになり、7.58から8.34%の ^6Li を塩化物として6 mg/day プロダクトとして取り出したことになる。

3. 分離装置内の状態

溢出室での同位体比測定は、系内に流入した Li 同位体イオンのほんの先端の一部を見ていることになり、系内で同位体がどのように分布しているかを知ることにはできない。それゆえ、室と室とを連結している管の途中に設けられている試料採取器具で、運転中の系内の溶液を一部抜き取って Li 濃度・同位体比を分析した。その結果の代表例が Fig. 6(a)~(c) である。

図から明らかなように、Hイオンはいずれもコンパートメント-5または-6より陽極側に進むことはない。Li イオンの濃度分布は、Fig. 6(a)において図の左方向(陰極方向)まで Li イオンのバンドが見掛け上進行して来ているが、Fig. 6(b), (c)になるに従って Li イオンのバンドが図の右方向(陽極方向)に後退している。図のように Li イオンバンドが進んだり、後退してみ

Fig. 6 Concentrations of H and Li ion and Li isotopic separation factor of solutions sampled from each compartment

えるのは、向流の操作条件によって引き起されていると思われる。すなわち、向流流入量が Li イオンの系内に流入する量よりも少ないと、Li イオンバンドが Fig. 6 (a) のようになんかなり進行し、向流流入量が段々多くなるに従って Fig. 6 (b) のように後退する。さらに向流流入量が Li イオンの系内に流入する量よりも多くなると、Fig. 6 (c) のように Li イオンバンドはかなり後退し、バンドの先端が溢出室まで達していない。このような向流の Li イオンバンドに対する作用を押し戻し作用と定義する。Fig. 6 (c) のような状態では Li イオンは完全に押し戻され、溢出室から流出してこないはずであるが、実際は非常にわずかな量が拡散によって流出してきたり、溢出室に残留しているイオンが流出して検出されている。

これら 3 つの図の R は、Fig. 6 (a) が 0.90, (b) が 0.93, (c) が 0.96 で、Fig. 6 (c) においても R は 1 を超えていない。これは系内に流入する H イオンは向流として流入する H イオンだけであると仮定し、向流以外に流入する H イオンを考慮していないからである。陰極室での H イオンが 0.1~0.3 M と高濃度のため、陰極室から陰イオン交換膜を透過し、溢出室を越えて向流供給室に流入する H イオンが少量存在すると思われる。それゆえ、このような状態のとき R の値が 1 以下であっても相当量の H イオンが拡散によって供給されるため、事実上 Li イオンが押し戻されているように思われる。 ^6Li 濃縮室の系内に流入する H イオンの量(向

流ならびに拡散で入ってくる量)と Li イオン量が等しい場合を系のバランスがとれている状態と呼ぶと、本実験から分離系のバランスのとれている状態は R が約 0.93~0.95 の値であると推測される。

系内における Li 同位体の分布は、Fig. 6 (a)~(c) において分離係数の値として示している。いずれも Li バンド中において、原液側から陰極側(バンドの先端)に向かって分離係数の値は増大している。しかしながら、その分離係数の増大する割合は、Fig. 6 (a) のように向流の押し戻し作用が弱いときは小さいが、Fig. 6 (b) のように向流のバランスがとれているときは、Fig. 6 (a) より増大する割合は大きくなる。しかし Fig. 6 (c) のように、向流の押し戻し作用が強すぎるときは、バンドの先端までは大きな割合で分離係数は増大するが、その先(コンパートメント-3, -4)は拡散による混合で減少してしまう。溢出室においては、前の状態の結果が残留して大きな分離係数が現れている。このようにわずかな R の変化が見掛け上系内の Li イオンバンドを前後に移動させ、溢出室での分離係数の変化を引き起し、その結果 Fig. 5 のように分離係数がバラつき、変化している原因になっていると思われる。なお、分離係数が増大することは ^6Li イオンの濃縮を意味する。

Fig. 7 に、ほぼ同じような Li イオンバンドの分布を形成しているときの各室間における分離係数の経時変化を示した。定性的ではあるが、各室とも時間の経

過に従って分離係数が増大していく様子がわか向る。流溶液出口(コンパートメント-9~10)において、すべての場合分離係数の値は1以下である。このことは向流の還流作用によってLiイオンバンドの先端部(陰極方向)に ^6Li が徐々に濃縮され、逆に後方において ^6Li が前方で濃縮した量に相当するだけ ^7Li が濃縮し、流出していることを示している。

Fig. 7 Li isotopic separation factor of solutions sampled from each compartment increase with time in nearly same conditions

これら分離系内の Li イオンバンド、分離係数(Li 同位体組成)の分布は、装置内の外部溶液を分析した結果で、系の容量(イオン交換体内は外部溶液の容量の約 300 倍)のほんの一部を見ていることになる。しかし、実験中にその系の大部分を知ることははなはだ困難であるが、実験終了時に装置を分解して各室の樹脂を抜き取り、樹脂内のイオン分布、同位体組成を知ることが可能である。Fig. 8 に、樹脂内の Li イオン濃度の分布と分離係数の分布を示した。分析試料は各室を上部、中部、下部の 3 箇所(縦の長さ約 3 cm の幅の部分)に分けて採取し、Li 濃度と同位体比の測定を行なった。Fig. 6 (b) と Fig. 8 とを比較すると、Li 濃度、分離係数の分布とも類似した様相を示している。Fig. 6 (b) と Fig. 8 において、試料を採取した位置は違うが、比較のため図上において Fig. 8 の位置を Fig. 6 (b) の位

Fig. 8 Li concentrations and isotopic separation factor in resin on 136th day

置に内挿して、その点における分離係数の値を比較したのが Table 1 である。樹脂相と外部溶液相の分離係数の比をとると、各室間での平均値は 1.001_1 となる。この値は質量分析計の精度の限界に近い値で正確な議論の基礎にはなり難いが、塩化リチウムによるダイヤモンド樹脂での同位体交換定数 1.001 の値⁽⁸⁾に等しく、このことから樹脂相と外部溶液相との間に近似的な平衡状態が成り立っていると推論することが可能と思われる。いずれにしても分離実験中に、外部溶液を分析することにより、イオン交換体内の Li イオンの全吸着量ならびに同位体組成の分布を知ることが可能である。

Table 1 Li isotopic separation factor in resin phase and solution phase

Compartment	Isotopic separation factor		Resin phase Solution phase
	Resin phase	Solution phase	
3	1.090	1.090	1.000
4	1.072	1.070	1.002
5	1.053	1.055	0.998
6	1.036	1.035	1.001
7	1.020	1.020	1.000
8	1.009	1.005	1.003
9	1.000	0.996	1.004
Average			1.001_1

Ⅳ. 結 論

以上のことを要約すると次のとおりである。

- (1) イオン交換クロマトグラフィーと電気泳動法を組み合わせた分離装置で Li 同位体分離を試み、溢出室において経時的に濃縮度が増大する ^6Li を取り出すことができた。
- (2) 分離効果を決定する条件の1つである R が1に近付くと、溢出室から流出してくる Li イオンの量は極めて少量となる。
- (3) R が増大するに従って、Li イオンバンドは陰極方向から陽極方向に動く。
- (4) R が0.9から1の間で分離実験を長期間連続に行うと、溢出室において分離係数は流出し始めたときからほぼ直線的に1日約 5×10^{-4} の割合で増大した。
- (5) 系内の同位体イオンの分離係数の分布は、ほぼ直線的に原液側から陰極方向に向かって大きくなっている。向流出口においては ^7Li が、先端部には

^6Li が濃縮している。

- (6) 運転中外部溶液を測定することにより、イオン交換樹脂粒内の Li 同位体比を推定することができる。

— 参 考 文 献 —

- (1) TAYLOR, T.I., UREY, H.C.: *J. Chem. Phys.*, **5**, 597 (1937); **6**, 429 (1938).
- (2) 垣花秀武, 岡本真実: 日 化, **84**, 402 (1963); **88**, 313 (1967); 垣花秀武, 他: 同 上, **89**, 230 (1968); KAKIHANA, H., OKAMOTO, M., FUJII, Y.: *Isotopenpraxis*, **4**, 232 (1968); **6**, 69 (1970).
- (3) HAGIWARA, Z., TAKAKURA, Y.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **6**[5], 279 (1969); **6**[6], 326 (1969); **6**[9], 508 (1969).
- (4) KAKIHANA, H., MORI, Y., HOSHINO, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 2055 (1962); 垣花秀武, 森 芳弘, 星野忠也: 本 誌, **6**[2], 65 (1964).
- (5) 岡本真実: 東京工業大学学位論文, (1966).
- (6) 森 芳弘, 神崎忠雄, 垣花秀武: 質量分析, **10**, 21 (1962).
- (7) 平井昭司, 垣花秀武: 電気化学, **43**, 578 (1975).
- (8) 垣花秀武, 野村 昭之助, 森 芳弘: 本 誌, **3**[11], 849 (1961).

別冊 **サイエンス** SCIENTIFIC AMERICAN 日本版

日本経済新聞社
東京千代田大手町1の9の5
TEL 03 (270) 0251(代)

特集 高エネルギー物理 素粒子の世界

上智大学教授 藤井昭彦編

1000円

ギリシャ時代以来、連綿として続けられてきた究極の物質を求める努力は、加速器の進歩により、最近急速に発展してきた。本書は、目に見えないため一般に理解されにくい素粒子の理論とその最近数年間の目ざましい発展を、第一線の研究者の解説と適切な図で明らかにする。

(収録11論文)

●陽子と中性子をこわす

●高エネルギー陽子の相互作用

●高エネルギー光子の性質

●高エネルギー電子・陽電子衝突

●プサイ粒子の発見と素粒子論

●ニュートリノの素粒子実験

●素粒子の新しい相互作用

●新素粒子を探す

●素粒子の相互作用に関する統一理論

●素粒子の二重共鳴モデル

●最新のクォーク理論