

イオン液体を用いた天然かん水中のヨウ素の抽出

勝田 正一

千葉大学大学院理学研究院

概要 【緒言】ヨウ素は幅広い用途のある有用な元素であると共に、我が国にとって重要な輸出資源でもある。溶媒抽出法はヨウ素の分離法として有効な方法の一つであるが、従来の有機溶媒では基本的に無電荷の I_2 しか抽出されない。一方、ヨウ素は自然界では主に I^- 等のイオン種として存在するため、従来の溶媒抽出法では事前に酸化のプロセスが必要であった。本研究では、イオン抽出能に優れるイオン液体(IL)に注目し、種々の疎水性 IL/水二相系における I^- 及び IO_3^- の分配挙動を詳しく調べると共に、ヨウ素含有天然かん水からのヨウ素の抽出に適する IL 抽出系を探索した。

【実験】分配実験では 11 種類の疎水性 IL (陰イオンが主にビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドであるもの)を用いた。LiI 又は $NaIO_3$ を含む水溶液と水飽和 IL とを入れた栓付遠沈管を 25 °C で振盪し平衡化させた。各相の I^- 又は IO_3^- を、それぞれヨウ化物イオン電極法、吸光光度法により定量し、イオンの分配比 D を求めた。また、模擬かん水及び天然かん水からの抽出実験では、IL として主に塩化トリオクチルアンモニウム([HTOA]Cl)を用い、 I^- の抽出率を求めた。

【結果・考察】IL/水系における I^- 及び IO_3^- の D 値は、IL 種によって大きく異なることがわかった。 D 値の IL 種依存性について抽出機構に基づいて考察した結果、一般により高疎水性の陽イオンとより高親水性の陰イオンから成る IL ほどこれらの陰イオン種に対して高い抽出能を持つこと、また、プロトン性陽イオンを含む IL は特異的な高抽出能を持つことが示された。これは、プロトン性陽イオンと I^- 及び IO_3^- との間に水素結合のような特殊な相互作用が働くことを示唆している。 I^- と IO_3^- の比較では、いずれの IL/水系においても I^- のほうが抽出され易いことがわかった。

これらの基礎的な知見から、[HTOA]Cl が I^- の効率的抽出に適する IL であると考え、この IL によるかん水中 I^- の抽出について検討した。その結果、 Cl^- 等の他のイオンを高濃度に含む天然かん水から、その 1/40 程度の体積の [HTOA]Cl へ I^- を定量的に抽出できることが実証された。

1. 研究目的

ヨウ素は、X 線造影剤や防カビ剤、工業触媒、液晶ディスプレイ、医薬品などに幅広く利用されている重要な元素である。日本での年間のヨウ素生産量(約 1 万トン)は世界の生産量の約 30% を占め、日本は世界第 2 位のヨウ素産出国である。また、国内生産のヨウ素のうち 75% が千葉県で生産されていることから、千葉大学では千葉県のヨウ素を基盤とする研究プロジェクトを進めている⁽¹⁾。本研究はその一環として、かん水等に含まれるヨウ素の分離技術の開発を目指し、その基礎調査を行うものである。

国内でのヨウ素の原料は、天然ガスとともに地下から汲み上げられる「かん水」である。このかん水は古代海水で

あり、現在の海水と類似のイオン組成を持つが、ヨウ化物イオン(I^-)を現海水の約 2,000 倍の濃度(約 100 mg/L)で含むことが大きな特徴である。かん水からのヨウ素の分離には、現在は主にブローアウト法やイオン交換樹脂法が用いられている。これらの方法によるヨウ素の取り出し効率は約 90% であり、貴重なヨウ素を有効利用するためには、製品のヨウ素純度を低下させずに取り出し効率を 100% に近づける技術の開発が求められている。また、かん水の汲み上げ量の制限からヨウ素の急激な増産は難しい状況であるため、近年、使用済みヨウ素のリサイクルも求められている。その目的のために、溶媒抽出法等の汎用的な分離技術の応用が検討されている⁽²⁾。

溶媒抽出法では比較的多量の有機溶媒を用いるが、有機溶媒は一般に揮発性・引火性が高く毒性もあるため、環境や人体への影響が問題になる。また、ヨウ素の溶媒抽出では、通常、適当な酸化剤を加えて I^- を無荷電の単体ヨウ素 (I_2) に変換してから抽出を行うが、未酸化の I^- や、一部酸化された三ヨウ化物イオン (I_3^-)、過剰に酸化されたヨウ素酸イオン (IO_3^-) などのイオン種は抽出されにくいいため、酸化反応の精密なコントロールが必要になる。著者らは近年、常温で液体の塩であるイオン液体 (Ionic Liquid, IL) が、安全性と環境調和性に優れるばかりでなく、その成分である陽イオン・陰イオンの組み合わせによってイオン性物質に対する優れた抽出溶媒になり得ることを明らかにした⁽³⁻⁶⁾。本研究では、ヨウ素のイオン性化学種 I^- 及び IO_3^- について種々の疎水性 IL/水二相系における分配挙動を詳しく調べると共に、ヨウ素含有天然かん水からのヨウ素の抽出に適する IL 抽出系を探索した。

2. 研究方法

2.1 試薬及び装置

本研究では、以下の 14 種類の IL を使用した: 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)

イミド ([BMIm][NTf₂]), 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ([HMIm][NTf₂]), 1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ([MOIm][NTf₂]), 1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ([BM₂Im][NTf₂]), 1-ブチル-1-メチルピロリジニウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ([BMPyr][NTf₂]), メチルトリオクチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ([MTOA][NTf₂]), トリヘキシルテトラデシルホスホニウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ([THTDP][NTf₂]), 1-ブチルピロリジニウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ([HBPyr][NTf₂]), トリオクチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ([HTOA][NTf₂]), 1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム・テトラフルオロボレート ([MOIm][BF₄]), 1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム・ヘキサフルオロホスフェート ([MOIm][PF₆]), メチルトリオクチルアンモニウム・クロリド ([MTOA]Cl), トリオクチルアンモニウム・クロリド ([HTOA]Cl), トリヘキシルテトラデシルホスホニウム・クロリド ([THTDP]Cl)。各構成イオンの構造式を Fig. 1 に示す。これらのうち、[MOIm][BF₄] (関東化学、

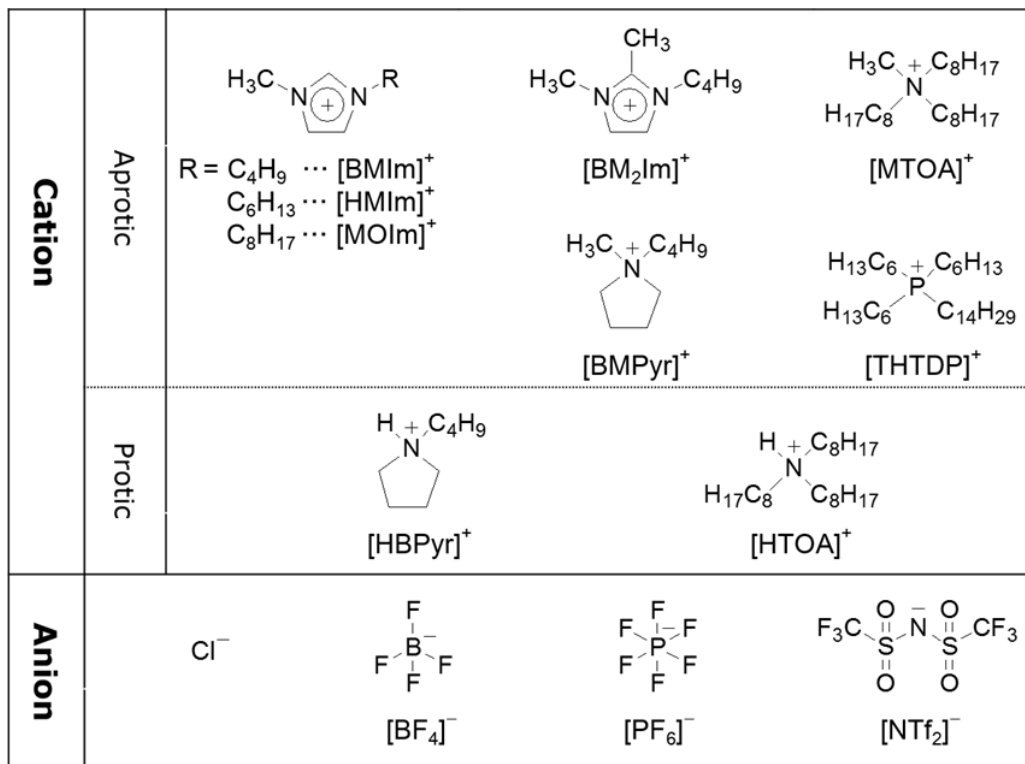


Fig. 1. Structural formulas of the component ions of ILs and their abbreviations

99%), [MTOA]Cl (Sigma-Aldrich, >97%), [THTDP]Cl (関東化学, >95%)は, 市販品を水で数回洗浄してから用いた。[HTOA]Clは既報⁷⁾の方法で調製した後, ヘキサンからの再結晶により精製し, 常温で真空乾燥した。他のILは既報⁴⁾と同様に調製した。ILは25℃で水を飽和させてから用いた。以下, 特に断らない限り, ILは水飽和状態のものを意味する。

水はイオン交換水をSimplicity UV (Millipore)を用いて更に精製したものをを用いた。他の試薬類は市販の特級品をそのまま用いた。

模擬かん水として, 25.40 g NaCl, 4.20 g MgCl₂•6H₂O, 1.40 g NaHCO₃, 0.70 g CaCl₂•2H₂O, 0.57 g KCl, 0.36 g NH₄Cl, 0.15 g NaBr, 0.13 g NaI, 0.010 g B(OH)₃を溶解させた水溶液1 Lを調製した。ヨウ素含有天然かん水は, 千葉県印旛郡で採取した後, 孔径0.45 μmのメンブレンフィルター(セルロース混合エステル)でろ過し, 使用直前まで5℃で保存した。

ヨウ化物イオンの電位差測定には, ヨウ化物イオン電極8004-10Cとダブルジャンクション型比較電極2565A-10Tを接続したイオンメーターF-23(堀場製作所)を用いた。吸光光度測定には, 紫外可視分光光度計UV-1800(島津製作所)を用いた。遠沈管の振盪と遠心分離には, それぞれ往復振盪機SR-1N(タイテック)及び卓上型遠心機2010(久保田製作所)を用いた。ILの密度測定には, 振動式密度計DMA35n(アントンパール)を用いた。

2.2 種々のIL/水二相系におけるヨウ化物イオン及びヨウ素酸イオンの分配

PP製の栓付遠沈管にKI又はNaIO₃の水溶液(2×10⁻⁵–1×10⁻¹ mol/L)とILとを体積比3:1–10:1の割合で入れた。このとき, ILの体積はその質量から水飽和ILの密度^{3,4,7)}を用いて正確に計算した。ここで, [THTDP][NTf₂]の密度0.9037 g/cm³(25℃, 水飽和)は今回決定した。遠沈管を10–120分間, 25℃の条件で振盪することにより, 抽出を行った。遠心分離後に水相を取り出し, 水相中のI⁻をヨウ化物イオン電極法で, IO₃⁻を吸光光度法⁸⁾でそれぞれ定量した。水中でのこれら対象イオンの初濃度と分配後の濃度との差からIL相中の濃度を算出し, イオンの分配比 $D = (\text{IL相中の濃度}) / (\text{水相中の濃度})$ を求めた。また, IL相への対象イオンの抽出率が非常に小さい場合は, 分配後のIL相中の対象イオンを水へ逆抽出してから

定量することによってIL相中での濃度を求め, D を算出した。

2.3 かん水からのヨウ化物イオンの抽出

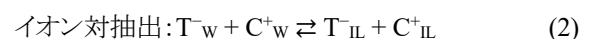
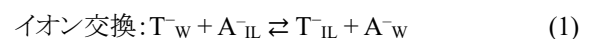
抽出条件の検討の際は, 水相にLiCl(1×10⁻² mol/L)とNaCl(0–0.5 mol/L)を含む水溶液又は模擬かん水を用いた。PP製遠沈管に上記水相とIL(水飽和)とを体積比10:1–100:1の割合で入れた。このとき, ILの体積は, その質量から水飽和ILの密度⁹⁾を用いて正確に計算した。なお, [THTDP]Clの密度1.0674 g/cm³(25℃, 水飽和)は今回決定した。遠沈管を60分間, 25℃で振盪することにより, 抽出を行った。遠心分離後に水相を取り出し, 水相中のI⁻をJIS K 2510による抽出吸光光度法¹⁰⁾で定量した。抽出前と抽出後の水相中のI⁻濃度から, I⁻の抽出率を算出した。また, 最適化された抽出条件を用いて, ヨウ素含有天然かん水からのI⁻の抽出を行い, 同様の方法で抽出率を求めた。

3. 研究結果及び考察

3.1 ヨウ化物イオン及びヨウ素酸イオンのIL/水間分配における特徴

ここでは陰イオンが[NTf₂]⁻, [PF₆]⁻, [BF₄]⁻である種々の疎水性ILを用いて, I⁻及びIO₃⁻のIL/水間分配比 D について調べた。初めに D の振盪時間依存性について検討したところ, ほとんど全てのIL/水系においてI⁻とIO₃⁻の D は30分以上の振盪で一定となり, 分配平衡の達成が確認された。但し, ILが[BMI][NTf₂]のようなアルキルイミダゾリウム系イオン液体の場合, IO₃⁻の D は調べた時間の範囲(10–120分間)で振盪時間が長いほど増大し, 一定にならなかった。これより, IO₃⁻とアルキルイミダゾリウムイオンが何らかの反応を起こしていることが示唆された。

平衡到達を確認できた系について, 著者らが以前発表したIL/水系における陰イオンの分配理論^{3,4,6)}に基づいて, 詳しい解析を行った。抽出対象の1価陰イオンをT⁻, ILの陽イオン成分をC⁺, ILの陰イオン成分をA⁻で表すと, IL/水系におけるT⁻の抽出反応として次の2つの反応を考えることができる。



ここで、添え字の IL と W は、それぞれ IL 相と水相を表す。T⁻ 濃度が希薄な場合は、IL 中の C⁺ 及び A⁻ の濃度は一定とみなせるので、(1) 式と (2) 式の反応の平衡定数、即ち、イオン交換抽出定数 ($K_{\text{ex-IE}}$) とイオン対抽出定数 ($K_{\text{ex-IP}}$) は、次のように定義される。

$$K_{\text{ex-IE}} = [\text{T}^-]_{\text{IL}}[\text{A}^-]_{\text{W}}/[\text{T}^-]_{\text{W}} \quad (3)$$

$$K_{\text{ex-IP}} = [\text{T}^-]_{\text{IL}}/([\text{T}^+]_{\text{W}}[\text{C}^+]_{\text{W}}) \quad (4)$$

また、水相中の C⁺ と A⁻ の濃度について、溶解度積 (K_{sp}) の関係が成り立っている。

$$K_{\text{sp}} = [\text{C}^+]_{\text{W}} [\text{A}^-]_{\text{W}} \quad (5)$$

(1) 式と (2) 式からわかるように、T⁻ が水相から IL 相に抽出される時、水相の A⁻ 濃度は増大し、C⁺ 濃度は減少する。水相中の T⁻ の初濃度を $[\text{T}^-]_{\text{init}}$ とすれば、電気的中性の法則から、次の関係が成り立つ。

$$\Delta\text{T} = [\text{T}^-]_{\text{init}} - [\text{T}^-]_{\text{W}} = [\text{A}^-]_{\text{W}} - [\text{C}^+]_{\text{W}} \quad (6)$$

ここで、 ΔT は抽出に伴う水相中の T⁻ 濃度の変化量である。(3)~(6) 式から、T⁻ の分配比 $D (= [\text{T}^-]_{\text{IL}} / [\text{T}^-]_{\text{W}})$ を表す式を導くと、次のようになる。

$K_{\text{ex-IE}}$ と K_{sp} を用いた表現:

$$\log D = \log K_{\text{ex-IE}} - \log \{ [\Delta\text{T} + (\Delta\text{T}^2 + 4K_{\text{sp}})^{1/2}] / 2 \} \quad (7)$$

$K_{\text{ex-IP}}$ と K_{sp} を用いた表現:

$$\log D = \log K_{\text{ex-IP}} + \log \{ [-\Delta\text{T} + (\Delta\text{T}^2 + 4K_{\text{sp}})^{1/2}] / 2 \} \quad (8)$$

これら 2 つの式は表現が異なるだけで、本質的に同じ式である ($K_{\text{sp}} = K_{\text{ex-IE}} / K_{\text{ex-IP}}$ の関係により相互変換可能)。

(7) 式と (8) 式から、分配比が ΔT に依存することがわかる。例えば、初濃度 $[\text{T}^-]_{\text{init}}$ を増大させると ΔT が増大し、 D は低下する。逆に、 $[\text{T}^-]_{\text{init}}$ が十分小さい場合は、以下の近似式が成り立ち、 D は一定値 (D_0) となる。

$$\log D_0 \approx \log K_{\text{ex-IE}} - \log K_{\text{sp}}^{1/2} \quad (9)$$

$$\log D_0 \approx \log K_{\text{ex-IP}} + \log K_{\text{sp}}^{1/2} \quad (10)$$

(7) 式及び (8) 式の関係を用いて、 D と ΔT_W の測定値 (各 IL/水系について、異なる $[\text{T}^-]_{\text{init}}$ 条件で 3 回以上測定) と K_{sp} の文献値^{3,4,7} から $K_{\text{ex-IE}}$, $K_{\text{ex-IP}}$ を求めた。また、(9) 式又は (10) 式を用いて、 $K_{\text{ex-IE}}$ と $K_{\text{ex-IP}}$ の値から D_0 を算出した。得られた定数を K_{sp} の値と共に **Table 1** に示す。 Γ と IO_3^- のいずれについても、無限希釈での抽出性を表す D_0 の値は IL 種によって大きく異なっている。同じ IL/水系では、 Γ よりも IO_3^- のほうが常に D_0 値が小さくなっている。

次に、IL の構成イオンの変化によって D_0 値がどのように変化するかを考えてみる。例えば、IL の陰イオン A⁻ の種類を固定して陽イオン C⁺ の種類を変えるとき、 $K_{\text{ex-IE}}$ の値についてはその定義 (3) 式に C⁺ 濃度が含まれないことから、変化は小さいと予想される。これが正しければ、(9) 式より $\log D_0$ と $\log K_{\text{ex}}^{1/2}$ の間に傾き -1 の直線関係が期待される。ここで、 $K_{\text{sp}}^{1/2}$ は IL の水への溶解度に相当する。**Fig. 2** は、A⁻ が $[\text{NTf}_2]^-$ で C⁺ が異なる種々の IL について、 Γ 及び IO_3^- の $\log D_0$ vs. $\log K_{\text{sp}}^{1/2}$ プロットを示したものである。

C⁺ がプロトン性 (プロトン付加型) イオンである 2 種類の IL (図中の番号 8: $[\text{HBPyrr}][\text{NTf}_2]$ と番号 9: $[\text{HTOA}][\text{NTf}_2]$) を除くと、 Γ と IO_3^- のいずれの場合も、予想通り傾き -1.0 の良い直線関係が見られる。 D_0 値は C⁺ の疎水性が高いほど大きくなる傾向にある。また、IL の C⁺ がプロトン性イオンである場合は、 D_0 値が上記の直線関係から予想される値よりも顕著に大きくなっている。このことから、プロトン性イオンと Γ との間に水素結合のような特殊な相互作用が存在することが示唆される。

IL の C⁺ を固定して A⁻ を変える場合は、(4) 式に A⁻ 濃度が含まれないことから、 $K_{\text{ex-IP}}$ 値の変化が小さいと予想され、(10) 式より $\log D_0$ と $\log K_{\text{ex}}^{1/2}$ の間に傾き +1 の直線関係が予想される。実際、陽イオンが等しく陰イオンの異なる 3 種類の IL ($[\text{MOIm}][\text{NTf}_2]$, $[\text{MOIm}][\text{PF}_6]$, $[\text{MOIm}][\text{BF}_4]$) について、 Γ の $\log D_0$ vs. $\log K_{\text{sp}}^{1/2}$ プロットを作ると、ほぼ予想通りの結果 (傾き +1.3 の直線関係) が得られた。この場合、A⁻ の親水性が高いほど D_0 値は大きくなった。

3. 2 IL によるかん水中ヨウ化物イオンの抽出

3. 1 で検討した IL の中で、 Γ に対して最も高い抽出能力を示したのは $[\text{HTOA}][\text{NTf}_2]$ であり、その D_0 値は $10^{2.26}$

Table 1. Distribution ratios of iodide and iodate ions at infinite dilution and extraction equilibrium constants in IL/water biphasic systems at 25°C

IL	$\log K_{sp}^{1/2}$	$\log D_0$		$\log K_{ex-IE}$		$\log K_{ex-IP}$	
		I^-	IO_3^-	I^-	IO_3^-	I^-	IO_3^-
[BMIm][NTf ₂]	-1.78 ^a	-1.70		-3.48		0.08	
[HMIm][NTf ₂]	-2.32 ^b	-1.49		-3.81		0.83	
[MOIm][NTf ₂]	-2.78 ^a	-1.02		-3.80		1.76	
[BM ₂ Im][NTf ₂]	-1.96 ^b	-1.68		-3.63		-0.28	
[BMPyr][NTf ₂]	-1.83 ^a	-1.77	-2.32	-3.59	-4.19	0.06	-0.49
[MTOA][NTf ₂]	-4.59 ^c	0.52	0.08	-4.07	-4.51	5.11	4.68
[THTDP][NTf ₂]	-4.96 ^a	1.33	1.09	-3.64	-3.88	6.29	6.05
[HBPyr][NTf ₂]	-1.50 ^b	-0.60	-1.82	-2.10	-3.32	0.90	-0.32
[HTOA][NTf ₂]	-5.20 ^c	2.26	1.92	-2.94	-3.28	7.46	7.12
[MOIm][PF ₆]	-2.09 ^b	0.02		-2.07		2.11	
[MOIm][BF ₄]	-1.21 ^a	1.01		-0.20		2.22	

^a Ref. 3. ^b Ref. 4. ^c Ref. 7.

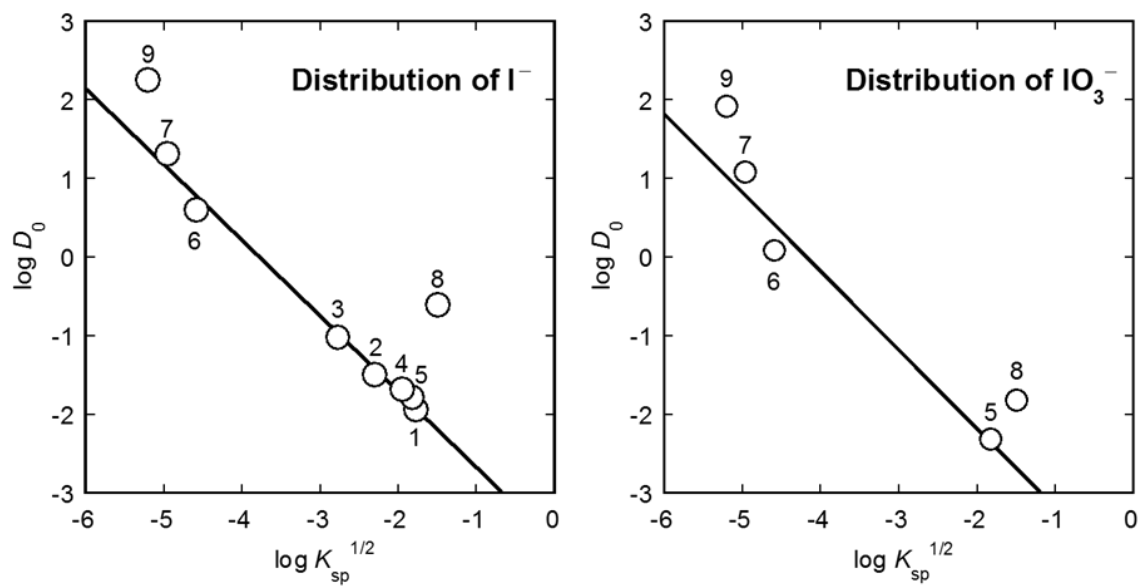


Fig. 2. Relationship between $\log D_0$ and $\log K_{sp}^{1/2}$ for [NTf₂]⁻-based ILs with different component cations. IL cation: 1. [BMIm]⁺; 2. [HMIm]⁺; 3. [MOIm]⁺; 4. [BM₂Im]⁺; 5. [BMPyr]⁺; 6. [MTOA]⁺; 7. [THTDP]⁺; 8. [HBPyr]⁺; 9. [HTOA]⁺

(= 180)であった。この大きさの分配比では、98%の抽出率を達成するために IL 相/水相の体積比を 1/4 以上にする必要があり、抽出によって高い濃縮率を達成するのは困難である。また、かん水中に共存する高濃度の Cl^- が、 I^- の抽出に干渉を与える可能性もある(下記参照)。従って、 I^- に対してより優れた抽出能を持つ IL を見いだす必要がある。3. 1での検討によれば、[HTOA]Cl のように高疎水性の陽イオンと高親水性の陰イオンから構成され、なおかつプロトン性陽イオンを含む IL が適していると予想される。そこで[HHTOA]Cl 等の塩化物系 IL を用いて、かん水からの I^- の抽出を行った。なお、[HTOA]Cl はトリオクチルアミンと塩酸との中和反応によって容易に調製可能なプロトン性 IL である。再結晶と真空乾燥によって得られる高純度の [HTOA]Cl は常温で固体であるが、水を飽和させることによって液体となる。著者らが以前測定した [HTOA]Cl の基礎物性は以下の通りである⁽⁹⁾:融点 72 °C (乾燥), 22 °C(水飽和);密度 0.8905 g/cm³(25 °C, 水飽和);粘度 183.0 mPa·s(25 °C, 水飽和);水含有量 7.6 wt%(25 °C, 水飽和);水への溶解度 0.000394 mol/L (25 °C)。

初めに、異なる濃度の NaCl を含む 1×10^{-2} mol/L LiI 水溶液から [HTOA]Cl による I^- の抽出を行い、NaCl 濃

度の影響を調べた。NaCl が共存しないときの分配比 D は、期待通り 1.3×10^4 という非常に大きな値であった。一方、NaCl を加えると、その濃度が増すにつれて D 値は低下した。これは、以下のようなイオン交換による抽出反応を考えることによって説明できる。



この抽出反応は、右辺の水中 Cl^- 濃度が増すと右へ進みにくくなる。但し、NaCl 濃度を天然かん水と同程度の 0.5 mol/L にしたときでも、 D は 580 という大きな値であった。

次に、模擬かん水を用いて検討を行った。Table 2 に、著者らが調製した模擬かん水のイオン組成を、天然ガスかん水の分析値⁽¹¹⁾とともに示す。この模擬かん水は、無機成分について、天然ガスかん水とほぼ同じ組成を持っている。この模擬かん水から、[HTOA]Cl, [MTOA]Cl, [THTDP]Cl の 3 種類の IL によって、IL 相/水相の体積比 1/75 の条件で抽出を行った。その結果、 I^- の抽出率は [THTDP]Cl (99%) \approx [MTOA]Cl (98%) > [HTOA]Cl (93%) であった。3. 1で述べた IL 構成陰イオン(A⁻)が [NTf₂]⁻ の場合とは異なり、プロトン性 IL ([HTOA]Cl,

Table 2. Composition of artificial brine

	concentration (g/L)	
Na^+	10.4	(10.0) ^a
Cl^-	17.7	(18.0–19.5) ^a
HCO_3^-	1.02	(1.0) ^a
Mg^{2+}	0.502	(0.50) ^a
K^+	0.30	(0.30) ^a
Ca^{2+}	0.19	(0.19) ^a
NH_4^+	0.12	(0.12) ^a
Br^-	0.12	(0.12) ^a
I^-	0.11	(0.11–0.13) ^a
$\text{B}(\text{OH})_3$	0.010	(0.010) ^a
Fe	0	2–5

^a Concentration in the iodine-rich underground brine in Chiba Prefecture (Ref. 11)

[HTEHA]Cl)よりも非プロトン性 IL ([THTDP]Cl, [MTOA]Cl)のほうが優れた抽出能力を示した。この結果は、 A^- の種類によってはプロトン性 IL が有利でない場合もあることを示しており、IL 構成陽イオン(C^+)の A^- との相互作用が I^- との相互作用に対する競合因子として重要であることが示唆される。本研究では、[HTOA]Cl の調製の容易さやコスト的な優位性を重視し、引き続き [HTOA]Cl について検討することにした。

模擬かん水から [HTOA]Cl への抽出について、 I^- の抽出率と IL 相/水相体積比との関係を調べた。結果を Fig. 3 に示す。IL 相/水相体積比が増すほど抽出率は上昇し、体積比が 0.025 (= 1/40) 以上の条件では 100%の抽出率が得られている。従って、[HTOA]Cl による抽出によって、かん水中の I^- を約 40 倍まで濃縮できる。

最後に、実際の天然かん水 (40.5 mg/L のヨウ素を含有) に対して [HTOA]Cl による I^- の抽出を行った。IL 相の体積を水相の 1/34 とした。3 回の実験によって得られた I^- の抽出率は平均 98.9% (標準偏差 0.6%) であり、IL によって天然かん水中の I^- を定量的に抽出・濃縮可能であることが確かめられた。

4. 結論及び今後の課題

本研究では、種々の IL (陰イオンが主に $[NTf_2]^-$ である疎水性 IL) と水から成る二相系において、 I^- 及び IO_3^- の分配挙動を調べた。これらの陰イオンの分配比は IL 種によって大きく異なること、また多くの場合、その相違は抽出機構に基づいて IL の水への溶解度 ($K_{sp}^{1/2}$) によって定量的に説明できることが明らかになった。一般に、より高疎水性の陽イオンとより高親水性の陰イオンから成る IL ほど I^- 及び IO_3^- に対する抽出能が高いこと、また、プロトン性陽イオンを含む IL は特異な抽出能を持つことが示された。これは、プロトン性陽イオンと I^- 及び IO_3^- との間に水素結合のような特殊な相互作用が働くことを示唆している。また、 I^- と IO_3^- の比較では、いずれの IL/水系においても I^- のほうが抽出され易いことがわかった。

これらの基礎的な知見から、[HTOA]Cl が I^- の効率的抽出に適する IL であると考え、この IL によるかん水中の I^- の抽出について検討した。その結果、 Cl^- 等の他のイオンを高濃度に含む天然かん水から、その 1/40 程度の体積の [HTOA]Cl へ、 I^- を定量的に抽出・濃縮できることが

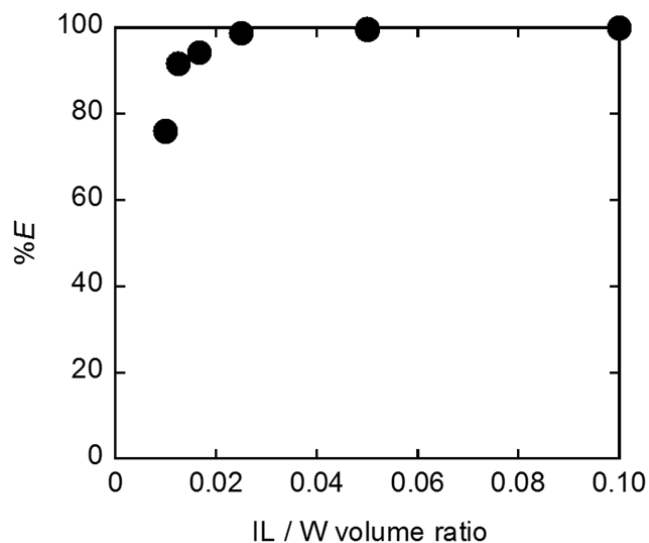


Fig. 3. Effect of IL/water volume ratio on the extractability of I^- from artificial brine

実証された。本抽出系は、ヨウ素含有かん水からのヨウ素の分離のみならず、環境水中の有害ヨウ素 (放射性ヨウ素) の除去等にも応用できる可能性がある。

今後の検討課題としては、(1) IL 相へ抽出された I^- の回収、(2) I^- と他のハロゲン化物イオン (Br^- , Cl^-)との相互分離、(3) IL と水との相分離性の向上、(4) IL の再利用法の確立などが挙げられる。IL の溶媒としての特性をよく理解した上で、これらの課題の解決に取り組んでいく必要がある。

最後に、本研究をご支援いただいた公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団に深謝いたします。

5. 文献

- 1) 千葉ヨウ素資源イノベーションセンター (CIRIC), <http://ciric.chiba-u.jp/center.html>.
- 2) 日宝化学, ヨウ素の回収方法, 特開 2016-124774 号, 2016-7-11.
- 3) S. Katsuta, K. Nakamura, Y. Kudo, and Y. Takeda, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 852–859.
- 4) Y. Watanabe and S. Katsuta, *J. Chem. Eng. Data*, 2014, **59**, 696–701.
- 5) T. Hamamoto, M. Okai, and S. Katsuta, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 6317–6325.
- 6) S. Katsuta, Y. Watanabe, Y. Araki, and Y. Kudo, *ACS*

- Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 564–571.
- 7) S. Katsuta, Y. Yoshimoto, M. Okai, Y. Takeda, and K. Bessho, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 12735–12740.
- 8) R. L. G. N. P. Silva, A. Fernando de Oliveira, and E. A. Neves, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1998, **9**, 171–174.
- 9) S. Katsuta and J. Tamura, *J. Solution Chem.*, 2018, **47**, 1293–1308.
- 10) JIS K 2510, 工場排水試験方法, 2010.
- 11) 海宝龍夫, 佐藤匡臣, 日本海水学会誌, 2006, **60**, 105–109.

Extraction of Iodine in Natural Salt Water Using Ionic Liquids

Shoichi Katsuta

Graduate School of Science, Chiba University

Summary

Iodine is a useful element with a wide range of uses and an important export resource in Japan. Solvent extraction is one of the effective methods for separating iodine, but conventional organic solvents basically extract only neutral I_2 . On the other hand, since iodine is mainly present as an ionic species such as I^- in nature, the conventional solvent extraction method requires an oxidation process in advance. In this study, focusing on ionic liquids with excellent ion extraction ability, we investigate in detail the distribution behavior of I^- and IO_3^- in hydrophobic IL/water biphasic systems, and find an IL extraction system suitable for iodine extraction from iodine-rich natural brines.

The distribution ratio (D) data obtained for I^- and IO_3^- in various IL/water systems revealed that the D value greatly varies depending on the IL species. From analysis of the dependence of D value on the IL species based on the extraction mechanism, it was found that, in general, an IL composed of a more highly hydrophobic cation and a more highly hydrophilic anion has a higher extractability for these anionic species of iodine, and that the IL containing a protic cation has a specific high extractability. Specific interactions such as hydrogen bonding between the protic cation and I^- or IO_3^- are suggested. In comparison of I^- and IO_3^- , I^- is more highly extracted in all the IL/water systems studied.

From these basic findings, trioctylammonium chloride ([HTOA]Cl) was expected to be a suitable IL for effective extraction of I^- , and the extraction of I^- in brines with this IL was examined. As a result, it has been demonstrated that I^- can be quantitatively extracted into [HTOA]Cl at a volume of about 1/40 from an iodine-rich natural brine containing high concentrations of other ions such as Cl^- .