

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
環境システム学専攻

2019年度

修士論文

超音波と超臨界二酸化炭素を併用した
オスミウム含有廃液処理の検討

2020年2月25日提出

指導教員 布浦 鉄兵 准教授

萱村 剛志

目次

第1章 緒論

1.1	オスmium	4
1.1.1	オスmium (Os) の概要	4
1.1.2	四酸化オスmium (OsO ₄) の概要	6
1.1.3	オスmium含有廃液の現状	8
1.1.4	オスmium含有廃液の処理に関する既往の研究	10
1.2	超臨界二酸化炭素	12
1.2.1	超臨界二酸化炭素の概要	12
1.2.2	超臨界二酸化炭素抽出の概要	15
1.2.3	超臨界二酸化炭素抽出に関する既往の研究	15
1.3	超音波	17
1.3.1	超音波の概要	17
1.3.2	超音波キャビテーションの概要	18
1.3.3	再現性のある実験のための既往の基礎研究	20
1.3.4	超音波の応用例に関する原理と既往の研究	25
1.4	本研究の目的	28
1.5	本論文の構成	28

第2章 実験装置及び実験方法

2.1	実験試料	29
2.2	分析方法	30
2.3	「超臨界二酸化炭素抽出による OsO ₄ の単離」の実験方法	36
2.3.1	超臨界二酸化炭素抽出装置の作成	36
2.3.2	実験手順	38
2.3.3	実験条件	38
2.3.4	計算方法	39
2.4	4章・5章の実験方法	39
2.4.1	高周波超音波照射器の選定	39
2.4.2	4章の実験手順	44
2.4.3	5章の実験手順	45

第3章 超臨界二酸化炭素抽出による OsO₄ の単離

3.1	はじめに	46
-----	------	----

3.2 実験パラメータによる抽出率・回収率への影響	46
3.2.1 先行研究の再現性の確認	46
3.2.2 回収部温度による影響	51
3.2.3 回収部のコネクタ部分の短化による影響	53
3.2.4 抽出部温度・圧力による影響	55
3.2.5 回収液量による影響	57
3.2.6 回収部のコネクタ部分のステンレス化	59
3.2.7 使用后シリコンゴムチューブからの Os 化合物の抽出検討	61
3.3 超臨界二酸化炭素抽出での OsO ₄ 含有廃液処理の可能性	63
3.3.1 抽出速度	63
3.3.2 回収速度	66
3.3.3 回収液に亜硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合の OsO ₄ の移動	75
3.3.4 リン酸緩衝液を含む OsO ₄ 水溶液からの OsO ₄ の単離	84
3.3.5 SCCO ₂ 装置のアップスケール検討	86
3.4 総括	93

第4章 超音波によるオスミウム廃液の共存物処理の検討

4.1 はじめに	94
4.2 超音波を用いたモデルオスミウム化合物の酸化検討	94
4.2.1 カロリメトリーの方法を用いた超音波強度の定量	94
4.2.2 ・OH ラジカルの再結合を利用した超音波化学作用の定量	96
4.2.3 超音波によるヘキサクロオスミウム酸カリウム (K ₂ OsCl ₆) の酸化検討	98
4.2.4 超音波と酸化剤を用いた K ₂ OsCl ₆ の酸化検討	100
4.2.5 リン酸緩衝液含有 K ₂ OsCl ₆ 水溶液に対する超音波の影響	103
4.3 超音波を用いた K ₂ OsCl ₆ 水溶液中共存有機物の酸化検討	105
4.3.1 メタノールの分解	105
4.3.2 K ₂ OsCl ₆ ・有機物の同時酸化における K ₂ OsCl ₆ の分解速度	109
4.3.3 K ₂ OsCl ₆ ・有機物の同時酸化における有機物の分解速度	112
4.4 総括	114

第5章 真空ポンプオイル含有オスミウム廃液中でのオスミウムの挙動の検討

5.1 はじめに	115
5.2 オスミウム含有オイルの乳化・解乳化	115
5.2.1 乳化度合いの定量と妥当性	115

5.2.2	OsO ₄ と真空ポンプオイルの乳化・解乳化検討	118
5.3	各種溶媒間でのOsO ₄ の分配係数の定量分析	119
5.3.1	分配係数についての予備実験	119
5.3.2	OsO ₄ の各種分散媒中での分配係数	123
5.4	総括	124
第6章 結論		
6.1	本研究の総括	125
6.2	今後の展望	126

参考文献

謝辞

第1章 緒論

1.1 オスミウム

1.1.1 オスミウム (Os) の概要

図 1-1 に示すように、オスミウム (Os) は青白色の光沢を有する原子番号 76 の白金族に属する貴金属である。白金族金属はルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、オスミウム、イリジウム (Ir)、白金 (Pt) の 6 金属の総称であり、これらの金属の多くは融点が高く、耐熱性・耐蝕性に優れ、触媒特性を有する。また、白金族金属は希少な元素で生産量に制限があり、一次供給源となる鉱山が特定地域に偏っている。そのため、白金族金属の生産シェアは、リサイクルによる供給を除くと南アフリカとロシアの 2 か国のみで 90% 以上に達する (世界鉱物資源データブック, 2006)。そして、白金鉱石中の元素存在形態や品位は採掘する場所によって大きく異なり、白金族の三大鉱脈 (南アフリカの Merensky、UG2、ロシアの Norilsk) 中でオスミウムの割合は Merensky 鉱脈が最も高い。それでも、図 1-2 に示すように、オスミウム存在量は少なく、微量しか得られない (岡部ら, 2008)。実際、オスミウムの存在度は大陸地殻中で 5 ppb 程度、海洋地殻中で 0.004 ppb 以下 (S. R. Taylor *et al.*, 1985)、平均マントル中で 4.2 ppb 程度 (S. J. Barnes, *et al.*, 1988) と見積もられている。そのため、オスミウムは白金の副産物として生産されるほか、ニッケル精製の副産物 (中川, 2010)、オスミウムとイリジウムの天然合金であるオスマリジウム (オスミウム存在比 50% 以下) やイリドスミン (オスミウム存在比 30% 以下) からの精製 (高橋ら, 1947) において生産されている。金属オスミウムの基本的な性質を表 1-1 に示す。



図 1-1 金属オスミウム (0 価)
(世界で一番美しい元素図鑑, 2010)

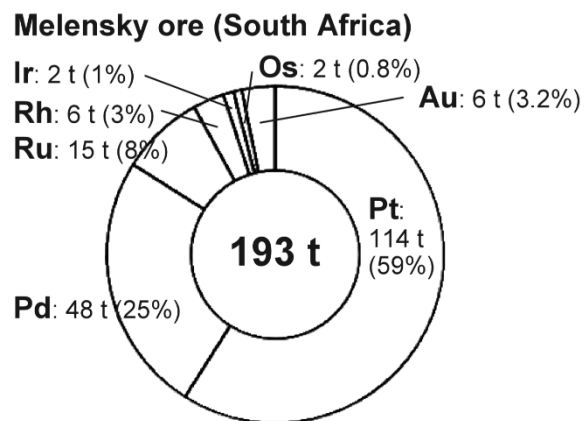


図 1-2 Merensky 鉱脈中における白金族と金の割合
(岡部ら, 2008)

このように、非常に希少で高価なオスミウムであるが、金属のままでの用途は少なく、イリジウムとの合金で、電灯フィラメント、万年筆のペン先、時計のベアリングに用いられる程度であ

る (A. I. G. McLaughlin *et al.*, 1946 ; W. P. Griffith, 1965) 。しかし、表 1-2 に示すように、オスミウムには様々な化合物が存在し、9 つ以上の酸化状態 (+8~-2) があることが知られており (W. P. Griffith, 1965) 、その中で四酸化オスミウム (OsO₄ : 酸化数+8) は最も一般的なオスミウム化合物である。粉末状のオスミウムは空気下に曝すと室温で四酸化オスミウムに気化することが知られている (S. I. Venetskii, 1974) 。

表 1-1 金属オスミウムの性質

(W. P. Griffith, 1965 ; 田中貴金属グループ, 2019 ; J. W. Arblaster, 1995)

原子番号	76
モル質量	190.23
密度(293 K)	22.6
結晶構造	六方晶の最密結晶格子構造 (a = 2.73 Å、c/a = 1.58)
同位体	184~194
安定同位体	184、186、187、188、189、190、192
融点	3338 K
沸点	5305 K
比熱	0.13 J / (g · K)
殻構造	2,8,18,32,14,2
原子半径	1.92 Å
共有結合半径	1.26 Å
熱容量(293K)	24.7 J / (mol · K)
融解熱	31.8 kJ / mol
蒸発熱	746.0 kJ / mol
熱伝導率(293K)	0.88 W / (cm · K)
電気抵抗率(293K)	8.1 × 10 ⁻⁶ Ω cm
線熱膨張率(293K)	4.7 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
第 1 イオン化電位	8.4 V
電子親和力	1.1 eV
電気陰性度	2.2
モース硬度	7.0
ポアソン比	0.25
音速(293K)	4940 m / s

表 1-2 酸化状態におけるオスミウム化合物の代表例 (W. P. Griffith, 1965)

VIII	OsO ₄ K(OsO ₃ N) (OsO ₃ F ₂) _n
VII	OsOF ₅
VI	OsF ₆ OsOF ₄ OsOCl ₄ K ₂ [OsO ₂ (OH) ₄] K ₂ (OsO ₂ Cl ₄) K ₂ (OsNCl ₅) K[OsNBr ₄ (H ₂ O)]
V	(OsF ₅) _n K(OsF ₆)
IV	OsF ₄ OsCl ₄ OsO ₂ OsS ₂ OsSe ₂ OsTe ₂ OsBr ₄ K ₂ OsCl ₆
III	OsCl ₃ OsI ₃
II	OsCl ₂ OsBr ₂ OsI ₂ OsO [OsH(CO)Br(PPh ₃) ₃] (π-C ₅ H ₅) ₂ Os
I	OsI
0	Os Os(CO) ₅ Os ₃ (CO) ₁₂ [Os ₃ (CO) ₁₂]

1.1.2 四酸化オスミウム (OsO₄) の概要

図 1-3 に示すように、四酸化オスミウムは淡黄色の個体である。表 1-3 に四酸化オスミウムの基本的な性質を示す。沸点 (130 °C) より低い室温でも気化・昇華しやすく、OsO₄ 蒸気は特有の刺激臭があるだけでなく毒性が高く、特に目、鼻、喉の粘膜や呼吸器に対して有害であり、一時的な失明や毛細気管支炎による死亡例もある (W. P. Griffith, 1965)。強酸化性を持ち、有機物や還元性の物質と接触すると容易に反応し、黒変する。そのため使用する際には保護具・保護衣を着用し、換気できる場所で取り扱い、保管する方法についても注意が必要な物質である。

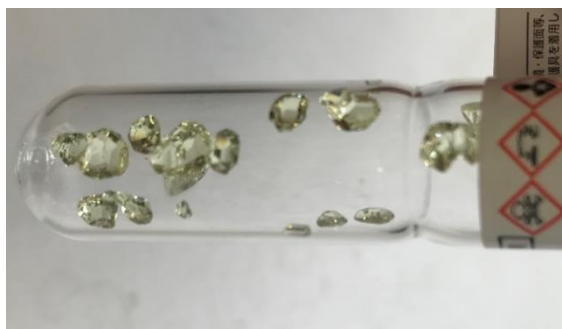


図 1-3 四酸化オスミウム試薬

表 1-3 四酸化オスミウムの基本的な性質
(キシダ化学, 2019 ; 富士フィルム, 2019)

化学式	OsO ₄
モル質量	254.2
密度	4.9 g/cm ³
融点	315 K
沸点	403 K
水への溶解度 (293 K)	6 g/100 mL
飽和蒸気圧 (293 K)	9 hPa
相対蒸気密度	8.8
比重	4.9

四酸化オスミウムの作業環境許容濃度は日本国内においては定められていないが、米国産業衛生専門家会議 (ACGIH) では、時間荷重平均曝露限界 (TLV-TWA : Threshold Limit Value - Time weighted average) が 0.0016 mg/m³、あるいは短時間曝露限界 (TLV-STEL : Threshold Limit Value - Short term exposure limit) が 0.0048 mg/m³ と定めている (E. L. William et al, 2007)。

TLV-TWA は時間荷重平均として示された曝露限界を意味し、ほとんどすべての労働者が毎日繰り返し曝露しても悪影響を受けないことがない、通常 1 日 8 時間労働または週 40 時間労働に対する時間荷重平均濃度である。TLV-STEL は、1 日のどの 15 分間の時間加重平均も超えてはならない値を意味する。また TLV-TWA を超えない場合でも TLV-TWA から TLV-STEL までの間の高濃度曝露が 1 日 4 回を超えないこと、及びその高濃度曝露と次の高濃度曝露との間には少なくとも 60 分の間隔が必要であるとしている (国立医薬品食品衛生研究所, 2020)。


表 1-4 に四酸化オスミウム、水銀、カドミウム、鉛、セレン、マンガン、クロム、ヒ素の TLV-TWA を示す。表より、四酸化オスミウムの許容濃度は他の代表的な重金属より極めて低く、取り扱いには十分注意する必要があることが分かる。

また、表 1-5 に示す製造元における四酸化オスミウムの価格表から分かる通り、純度を高めることの難しさと、金属オスミウムの希少性から、非常に高価な物質となっている。

表 1-4 許容濃度の低い重金属の TLV-TWA (富士フィルム, 2020)

物質名	TLV-TWA (mg/m ³)
四酸化オスミウム	0.0016
水銀 (蒸気)	0.025
カドミウム	0.05
鉛	0.1
セレン	0.1
マンガン	0.1
クロム	0.5
ヒ素	1

表 1-5 四酸化オスミウムの製造元価格 (Strem Chemicals, Inc., 2020)

CAS Number:	20816-12-0																					
MDL Number:	MFCD00011150																					
Molecular Formula:	O ₄ Os																					
Formula Weight:	254.20																					
Chemical Formula:	OsO ₄																					
Color and Form:	pale yellow xtl.																					
Note:																						
Safety: Hazardous - an additional Dangerous Goods freight charge may apply Physical Characteristics: melting point 41-42°C, density 4.906		<table border="1"> <thead> <tr> <th>SIZE</th> <th>PRICE</th> <th>AVAILABILITY</th> <th>QUANTITY</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>250mg</td> <td>US\$ 61.00</td> <td>In Stock</td> <td><input type="text"/></td> </tr> <tr> <td>500mg</td> <td>US\$ 92.00</td> <td>Available on 11-Feb-2020</td> <td><input type="text"/></td> </tr> <tr> <td>1g</td> <td>US\$ 153.00</td> <td>Available on 11-Feb-2020</td> <td><input type="text"/></td> </tr> <tr> <td>5x1g</td> <td>US\$ 578.00</td> <td>Available on 11-Feb-2020</td> <td><input type="text"/></td> </tr> </tbody> </table>	SIZE	PRICE	AVAILABILITY	QUANTITY	250mg	US\$ 61.00	In Stock	<input type="text"/>	500mg	US\$ 92.00	Available on 11-Feb-2020	<input type="text"/>	1g	US\$ 153.00	Available on 11-Feb-2020	<input type="text"/>	5x1g	US\$ 578.00	Available on 11-Feb-2020	<input type="text"/>
SIZE	PRICE	AVAILABILITY	QUANTITY																			
250mg	US\$ 61.00	In Stock	<input type="text"/>																			
500mg	US\$ 92.00	Available on 11-Feb-2020	<input type="text"/>																			
1g	US\$ 153.00	Available on 11-Feb-2020	<input type="text"/>																			
5x1g	US\$ 578.00	Available on 11-Feb-2020	<input type="text"/>																			
Related Categories: <ul style="list-style-type: none"> Catalysts 		Get a Bulk Quote Request! <input type="button" value="Add to Cart"/>																				

このように、四酸化オスミウムは高い毒性と価格の高さにもかかわらず、その有用性のため使用され続けている。主な利用例は、オスミウムコーターでの走査型電子顕微鏡観察の前処理（導電性薄膜形成）、および触媒としての使用である。オスミウムコーターの詳細は 1.1.3 に記す。触媒としては、アルケンを 1,2-ジオールへと変換する反応に用いられる。反応機構を図 1-4 に示す。1,2-ジオールは他の官能基へ変換することが可能であるため有機合成上重要である。OsO₄ を触媒として用いた反応は極めて穏和に進行し、他の試薬では実現しにくい変換であるため頻繁に用いられる (Chem-Station, 2020)。

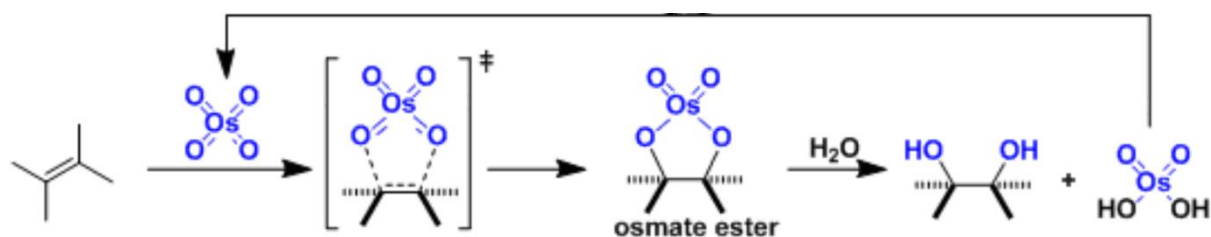


図 1-4 アルケンから 1,2-ジオールへの反応機構 (Chem-Station, 2020)

1.1.3 オスミウム含有廃液の現状

オスミウム化合物で最も安定している状態が二酸化オスミウム (OsO_2) であり、これは重金属を含む廃液の処理において操作性が容易であることから一般的に用いられている沈殿凝集法では処理できない。また、処理中に有毒な四酸化オスミウムが発生する可能性があることなどの理由から、多くの産業廃棄物処理業者は処理を受託していない。そのため、多くの研究機関において、未処理のオスミウム含有廃液が保管せざるを得ない状況にある (I. C. Smith, 1974)。図 1-5 に示す東京大学の「化学的有害廃棄物分別収集早見表」においても、オスミウムは処理方法が開発されていないため研究室等で保管するよう記載されている。

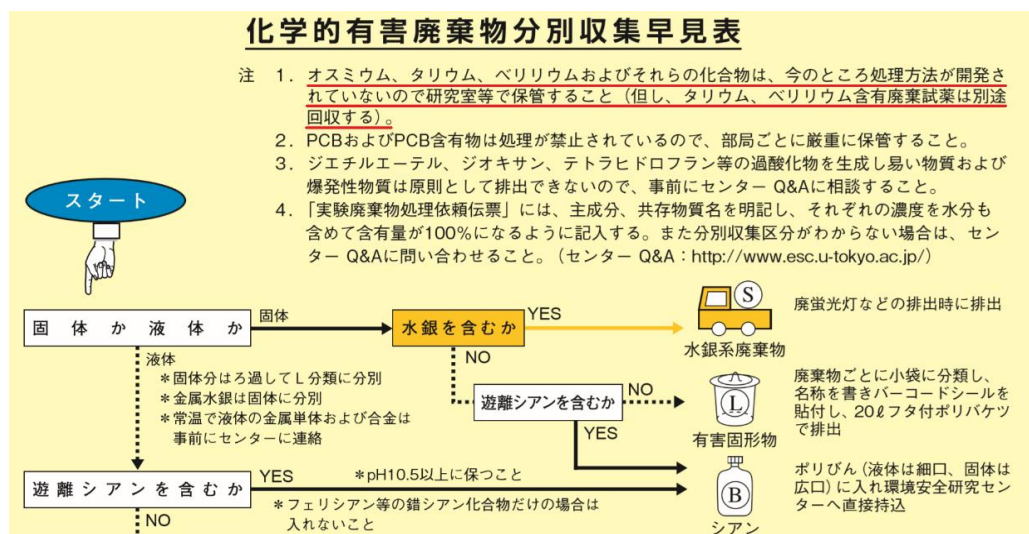


図 1-5 東京大学の化学的有害廃棄物分別収集早見表：一部抜粋、筆者加筆

東京大学で行われた、オスミウム含有廃液の保有量調査について検討した梶の報告によると、東京大学が保有するオスミウム廃液は 2016 年時点で約 530 L あり、廃液に含まれるオスミウム化合物の多くは四酸化オスミウムであり、廃液中でのオスミウム濃度は 0.05 w%、1 w%、5 w%、0.3 w% の順で多く存在する (梶, 2016)。さらに、梶はオスミウム廃液中の共存物質の内訳を分析し、共存物としてリン酸緩衝液、チオ硫酸ナトリウム、カコジル酸緩衝液、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム、アセトン等が多く含まれることを示した。東京大学が保有するオスミウム廃液の共存物別内訳を図 1-6 に示す (梶, 2016)。

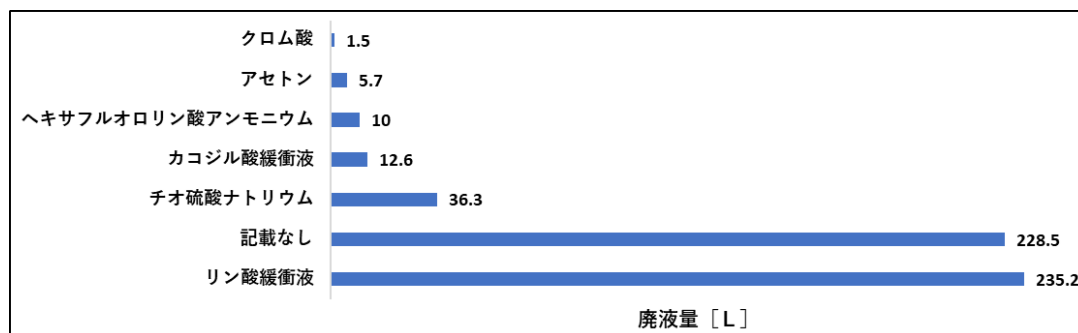


図 1-6 東京大学の保有するオスミウム廃液の共存物別内訳 (梶, 2016)：筆者編集

また、生体試料の SEM 観察では帯電を防ぐために試料表面に導電性薄膜をコーティングして導電性を確保する作業が必要となる。従来ではこの導電性薄膜の作成に、Pt-Pd を用いたイオンスパッタ装置が使用されていたが、高分解能観察時には不向きであるため、現在では図 1-7 に示すようなオスmiumコーターを用いるのが一般的である。オスmiumコーターではコーティング材に四酸化オスmiumがガスとして供給され、次の手順で導電性薄膜が形成され（1～4）、オスmium廃棄物が生じる（5～6）（メイワフォーシス, 2020）

- 1) 試料をチャンバー内の陰極に装填して内部を真空にする。
- 2) 密閉された昇華筒より昇華した四酸化オスmiumガスをチャンバー内に導入して充満させる。
- 3) 直流グロー放電でオスmium陽イオンを発生させ四酸化オスmiumガスをプラズマ化させる。
- 4) 陰極側の試料表面に瞬時に純粋な金属オスmiumの被膜（アモルファス）が形成される。
- 5) コーティング終了後、図 1-8 に示す真空ポンプにより自動的にリーク・真空引きを行い、チャンバー内を安全な大気に置換する。この時、真空ポンプオイルに OsO_4 がトラップされる。
- 6) 真空ポンプ排気側には、活性炭臭気除去ユニットが設けてあり二段式の排気トラップで OsO_4 が排出されないように活性炭で吸着させる。

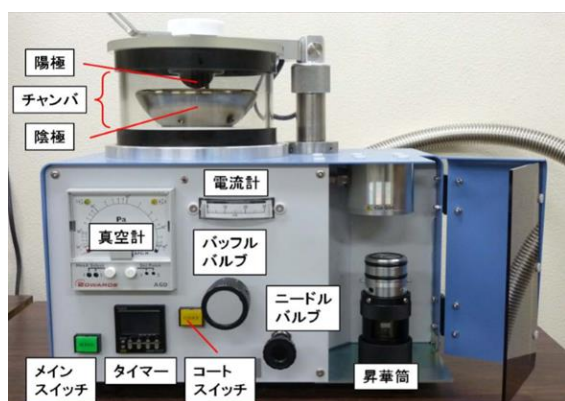


図 1-7 オスmiumコーター（メイワフォーシス, 2020）



図 1-8 真空ポンプ（Meiwafosis.com, 2018）

すなわち、オスmiumコーターでは真空ポンプオイルと活性炭にオスmiumが混在していることになる。メーカー（メイワフォーシス株式会社、真空デバイス株式会社）の方々にお話を伺ったところ、コーティング 1 回に 20～30 秒必要で約 30 mg の OsO_4 が使われる。推奨する真空ポンプオイル・活性炭の交換時期は OsO_4 を 10 g 使用した時であるため、高濃度のオスmiumがこれらの中に含まれていると考えられる。また、この真空ポンプオイルは他のオスmium廃液に共存することも報告されている。そのため、オスmium廃液の共存物は梶が報告しているものの他、真空ポンプオイル、生体試料の固定や脱水に用いられる薬品等が含まれることが考えられる。また、生体試料や活性炭等のオスmium含有固形廃棄物も多く存在している。

これらオスmium化合物は希少で高価であること、そしてオスmium含有廃液は処理方法が確立されていないこと等の理由から、オスmium含有廃液の処理方法及び、オスmiumの回収方法の確立が望まれている。

1.1.4 オスミウム含有廃液の処理に関する既往の研究

オスミウム含有廃液の処理方法としては、過マンガン酸カリウムと無水エタノールを用いた酸化・還元法、水素化ホウ素ナトリウムとペルオキシ二硫酸カリウムを用いた還元・酸化法、エタノールとアセトアルデヒドを用いた還元法、オゾン酸化法、超臨界水酸化法等が検討されている。また、廃液中のオスミウム化合物の分離方法としては、二クロム酸カリウムと硫酸を用いた蒸留法、タンニン酸水溶液とグルテン水溶液を用いた沈殿法、ナノアルミナのマイクロカラムを用いた吸着法、超臨界二酸化炭素抽出法等が検討されている。

阿部らは、オスミウムコーターにて用いられた後のオスミウム廃液中の二酸化オスミウム・二水和物に過マンガン酸カリウムを加えることで四酸化オスミウムへと酸化させ、四塩化炭素にて抽出できることを報告した。また、抽出後の四酸化オスミウムは無水エタノールを加えて還元することで固体の二酸化オスミウムとして回収できることも報告している（阿部ら, 1982）。しかし、この方法では操作が煩雑であるだけでなく、有害物質である四塩化炭素を用いる必要がある。また、廃液 1 L に対して、酸化剤としての過マンガン酸カリウムは約 10 g 加えるなど、大量の試薬を必要とする問題もある。

江見らは、オスミウム含有廃液に水素化ホウ素ナトリウムを加えて遠心分離することで金属オスミウムを還元分離させ、沈殿部の金属オスミウムを過酸化水素で十分に溶解させた後、ペルオキシ二硫酸カリウムを加えて四酸化オスミウムにまで酸化した。また、この 1 wt % 四酸化オスミウム水溶液は SEM 観察前のコーティングに使用することができることも報告した（江見ら, 1997）。しかし、現在では安全上、コーティングはアンプルとして密閉された固体の四酸化オスミウムを用いるのが一般的である。またこの方法では廃液 1 L に対して、酸化剤としてのペルオキシ二硫酸カリウムは約 120 g 加えるなど、大量の試薬を必要とする問題がある。

梶らは、エタノールとアセトアルデヒドといった入手性や取扱性の高い還元剤を用いた場合でも OsO_4 を 99% 以上の高効率で還元沈殿できることを報告した。しかし、その反応速度は水素化ホウ素ナトリウムを用いる場合と比べて極めて遅い。また、エタノールやアセトアルデヒドを還元剤として用いると酸や塩基、リン酸塩 pH 標準液などの存在下ではオスミウムの除去が難しく、適切な前処理が必要となる問題が残る（梶ら, 2015）。

鈴木らは、オスミウムコーターにて用いられた後のオスミウム廃液に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硫酸、塩酸等で pH を調整し、オゾンを任意の流量で 7 時間流して四酸化オスミウムまで酸化した。これを水酸化ナトリウム水溶液に吸収させることで回収後溶液の四酸化オスミウムは 2 wt % となり、再利用可能であることを報告した（鈴木ら, 2014）。オゾン酸化剤として用いた場合、オゾンは自然分解するため有害な廃棄物を排出しないが、オスミウム自体も揮発してしまうため、安全性の課題が残る。また、処理後の廃液には四酸化オスミウムが 500 ppm 残存してしまい、廃液処理の観点からは不十分である。

原は、ヘキサクロオスミウム酸カリウム (K_2OsCl_6) は超臨界水酸化反応条件において OsO_4 へと酸化できることを報告した。しかし、反応前は全て液相に存在したオスミウムが、反応後には液相中の他に、固相と気相に移動してしまうことを報告しているため、液相にて回収することが課題である。また、共存物にメタノールが存在すると OsO_4 への酸化が阻害される問題を報告している (原, 2015)。また平井は、超臨界水酸化において、酸素供給源としての H_2O_2 濃度を高めると K_2OsCl_6 は高効率に OsO_4 にまで酸化されることを報告した。しかし、共存物にメタノールが存在すると、酸化された OsO_4 はメタノールの酸化を促進し、別の Os 化合物に還元されてしまうことを報告した。これはメタノールが 100 ppm という低濃度でも OsO_4 生成が阻害され、さらに、リン酸緩衝液が含まれるとより阻害が強くなってしまうことも報告している (平井, 2017)。

江見らは、オスミウム含有廃液に二クロム酸カリウムと硫酸を加え、1 時間加熱しながらエアレーションを行うと、回収液であるチオ尿素あるいはエタノール水溶液に四酸化オスミウムが約 99 % 回収されることを報告した (江見ら, 1991)。しかし、オスミウム含有廃液に高濃度エタノールが含まれると OsO_4 回収率が著しく低下してしまう問題が残る。また、廃液 1 L に対して二クロム酸カリウムは約 10 g 必要であり、有毒なクロムを含む廃液が多量に生じてしまう問題もある。

村上は、有機物とカコジル酸緩衝液を含有した四酸化オスミウム廃液に 20 % のタンニン酸水溶液を加えて攪拌し、続けて 20 % のグルテン水溶液を加えて攪拌することで、固形のオスミウム含有複合体を沈殿させた。この沈殿をろ過した後乾燥させることで固体オスミウム化合物を分離できることを報告した (村上, 1999)。しかし、オスミウムの固形化のために煩雑な操作が必要で、処理後もオスミウムの固形廃棄物が生じてしまう問題がある。

Fang らは、Cu、Zn、Co、Ni、Cd、Pb、Fe、Ir、そして二酸化オスミウム含有廃触媒から、ナノアルミナのマイクロカラムを用いることで、Ir と二酸化オスミウムを固相吸着させた。さらに、Ir と二酸化オスミウムの吸着性質は pH に大きく依存することに着目し、4.0~8.0 の pH 範囲内でナノアルミナに Ir と二酸化オスミウムを吸着させ、8.0~10.0 の pH 範囲内で Ir のみを吸着させることで通過した二酸化オスミウムを 95 % 以上の効率で回収できることを報告した (W. Fang *et al.*, 2015)。しかし、この方法では 4.0~8.0 の pH 範囲から外れるとほとんど吸着されず、pH 調整操作が煩雑であることから実際の廃液には不向きである。また、実際の廃液に共存物として含有している有機物や緩衝液等の影響について検証されていないため、こちらも廃液処理の観点からは不十分である。

三好は、四酸化オスミウムが無極性溶媒との親和性が高いことに着目し、超臨界二酸化炭素を用いた四酸化オスミウムの単離抽出を検討した。三好の結果では、抽出部圧力：10 MPa、抽出部温度 75 °C、回収液：4 °C 以下の純水、液体 CO_2 流量：3 mL/min、抽出時間：4 時間の条件で最も抽出率、回収率が高く、四酸化オスミウム 200 ppm を試料に用いた場合、抽出率は 99 %、回収率は 93 % となることを示した。また、実験後、回収部に用いたシリコンゴムチューブの SEM 画を観察することで、回収率が低いのは、四酸化オスミウムがシリコンゴムチューブ内部に浸透してしまうことが原因であることを明らかにした (三好, 2017)。しかし、抽出・回収工程における速度論的検討、回収率向上の検討、共存物による影響の検討、装置のアップスケールの検討については不十分である。

1.2 超臨界二酸化炭素

1.2.1 超臨界二酸化炭素の概要

平衡状態において、液相と気相が共存しうる限界の温度と圧力を臨界点といい、二酸化炭素の臨界点は $31.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 7.4 MPa である。臨界点以上の物質の状態（超臨界状態）での流体を超臨界流体といい、流体が二酸化炭素の場合は特に超臨界二酸化炭素という。二酸化炭素の状態図を図 1-9 に示す。

一般的に、超臨界流体は密度、粘度、拡散係数、熱伝導率において液体と気体の中間の性質を持ち、温度・圧力を変化させることでその物性は連続して変化させることができる。超臨界二酸化炭素は超臨界流体の性質に加え、不活性ガスなので爆発性、化学反応性が無く、無毒、安価、臨界温度が低い等の特徴を持つ。このような特徴と環境にやさしい性質から、様々な分野にて用いられている。二酸化炭素の各相における物性を表 1-6 に、超臨界二酸化炭素利用技術の実用化動向を図 1-10 に示す。

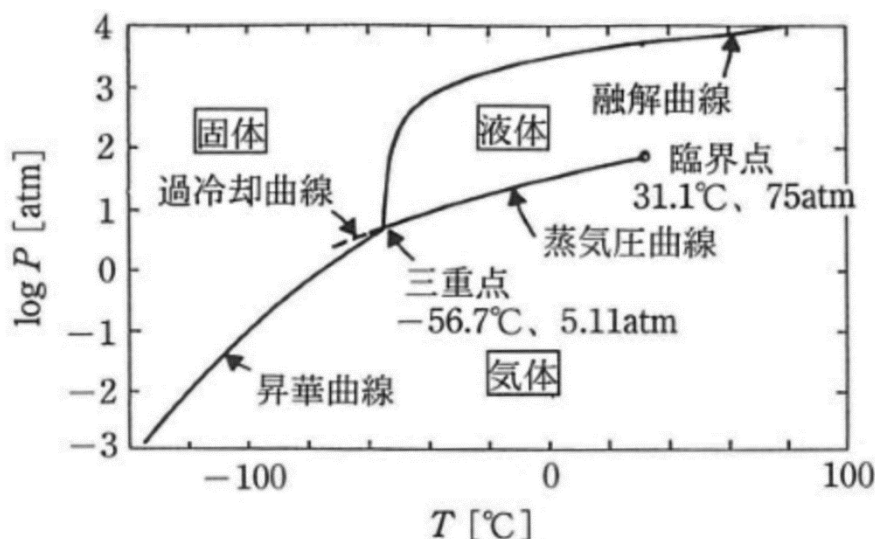


図 1-9 二酸化炭素の状態図 (S. M. Walas, 1984)

表 1-6 二酸化炭素の各相における物性 (栃木勝己, 2002)

物性	気体	超臨界	液体
密度 [kg / m^3]	1	400	1000
拡散係数 [$10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$]	1000	10	0.1~1
粘度 [$10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$]	1	10	100
熱伝導率 [$10^{-3} \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$]	1	1~100	100

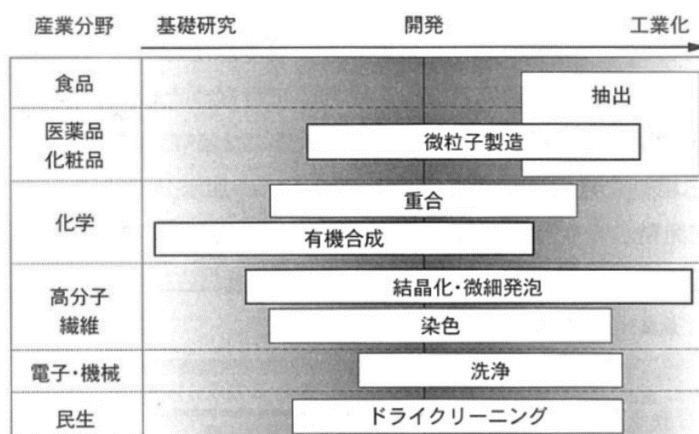


図 1-10 超臨界二酸化炭素利用技術の実用化動向 (新井, 2004)

図 1-11 に超臨界二酸化炭素の粘度を示す。粘性率は密度に依存して変化するが、例えば、65 °C、10 MPa では約 20 $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$ である。比較として、表 1-7 に代表的な有機溶媒の粘度を示す。超臨界二酸化炭素は一般的な有機溶媒と比べて粘度が低いことが分かる。

図 1-12 に超臨界二酸化炭素の誘電率を示す。誘電率も密度に依存して変化するが、例えば、60 °C、10 MPa では 1.1~1.2 である。比較として、表 1-8 に代表的な無極性溶媒の誘電率を示す。超臨界二酸化炭素は一般的な無極性溶媒と比べて誘電率が低いことが分かる。誘電率が大きい (電気双極子モーメントが大きい) 液体は極性溶媒であることから、超臨界二酸化炭素は無極性溶媒との親和性が高く、極性溶媒を溶かさなことが分かる。

図 1-13 に各圧力の超臨界二酸化炭素による直鎖アルカンの溶解度を示す。超臨界域では分子間距離が変わるので溶解度パラメータは圧力に大きく依存することが分かる。また、直鎖アルカンの炭素数が増えるにつれて溶解度が大きく減少していることから、高分子量の物質になるほど溶けにくくなることが分かる。

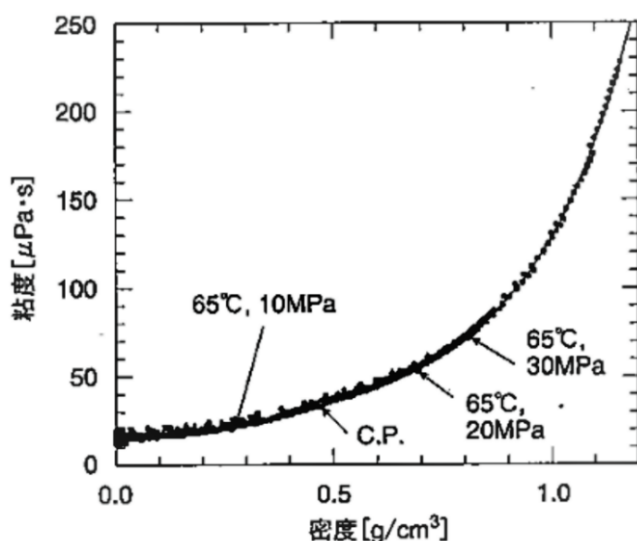


図 1-11 超臨界二酸化炭素の粘度 (佐々木, 2004)

表 1-7 代表的な有機溶媒の粘度 (65 °C、30 MPa) (大竹, 2004)

	粘度 [$\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$]
ペンタン	224
ベンゼン	606
シクロヘキサン	895
四塩化炭素	909

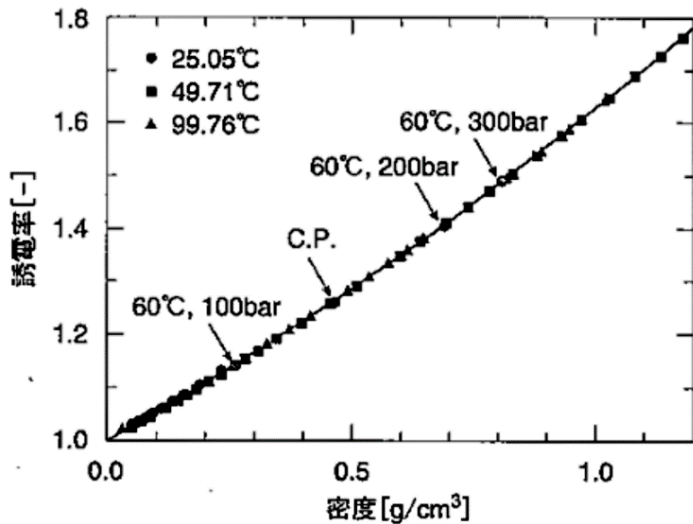


図 1-12 超臨界二酸化炭素の誘電率 (佐々木, 2004)

表 1-8 代表的な有機溶媒の誘電率
(60 °C、30 MPa) (大竹, 2004)

	誘電率 [-]
ペンタン	1.84
ヘキサン	1.89
2-メチルヘキサン	1.92
オクタン	1.95
トルエン	2.24
ベンゼン	2.25

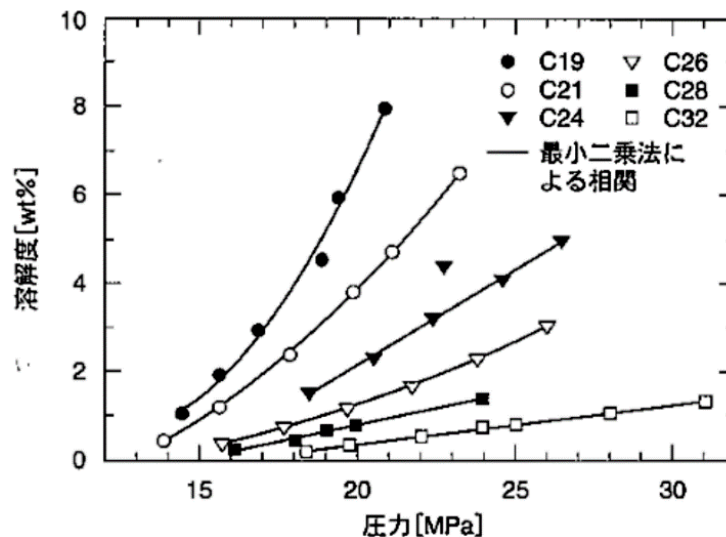


図 1-13 各圧力の超臨界二酸化炭素による直鎖アルカンの溶解度 (佐々木, 2004)

このように、超臨界二酸化炭素は圧力・温度を変化させることで物質の状態や物性を広範囲に制御でき、液相と気相の長所を生かして、高選択的、かつ高速な反応を行うことができると考えられている。例えば、水素や一酸化炭素などが関与する反応を有機溶媒中で行うと気液二相系となる。しかし超臨界二酸化炭素中ではこれらの気体成分が任意の割合で混ざるため、反応相への気体の溶解が律速段階になるような反応に関して反応の高速化が期待されている。(榎木啓人ら, 2004)

1.2.2 超臨界二酸化炭素抽出の概要

超臨界二酸化炭素抽出は、超臨界二酸化炭素を溶媒として固体または液体から目的物質を抽出する分離法である。この方法では抽出後、大気圧に減圧することで気体の二酸化炭素になるため目的物質を汚染する心配がない。また、従来の抽出と異なり、環境負荷の大きな有機溶媒を用いる必要がないため、残存溶媒のリスクも無い。さらに、比較的低温・低圧で超臨界状態になるため、目的物質への熱や圧力によるダメージリスクも少ない。こういった理由から、安全性が求められる食品、医薬・化粧品分野において、超臨界二酸化炭素抽出に対する期待が高まっている。

実際、紅茶やコーヒーからのカフェインの抽出、種子・根・葉・花からの風味成分の抽出、樹皮からの抗がん剤の抽出等に 응용されている。超臨界流体抽出技術の実用化に向けた重要検討事項は、以下のとおりである（超臨界技術センター, 2020）。

- ① 被抽出物の超臨界流体への溶解度
- ② 助溶媒であるエントレーナ（超臨界流体のみでは抽出が不十分な場合に用いる）の効果
- ③ 抽出操作条件（温度、圧力、溶媒流速、原料含水率、原料形状など）の最適化
- ④ 抽出過程の速度解析
- ⑤ 抽出装置の最適化（プロセス設計）

四酸化オスミウムは無極性溶媒との親和性が高く、超臨界二酸化炭素抽出による単離ができると期待されている。実際に三好（2017）の報告から、①～③については検討されており、④と⑤の検討を行う必要がある。

1.2.3 超臨界二酸化炭素抽出に関する既往の研究

S. M. Ghoreishi らは、ウラン・ハフニウム・ジルコニウム・カドミウムを含む有害重金属の合成固体廃棄物の超臨界二酸化炭素抽出を行った。エントレーナーとしてはメタノール、アセチルアセトン、アセトン、アセトニトリルを用い、抽出温度（40～100℃）、圧力（8～35 MPa）、抽出時間（10～90分）のパラメータで重金属の抽出率を測定し、抽出条件の最適化を検討した。結果、エントレーナーにはメタノール、抽出温度 80℃、圧力 26 MPa、抽出時間 70分において最も高い抽出率（ウラン：99.1%、ハフニウム・ジルコニウム・カドミウム：100%）を取ることを報告している（S. M. Ghoreishi *et al.*, 2016）。

M. Bo らは、超臨界二酸化炭素を用いて石油掘削後に発生する廃油ベースの泥から、炭素数 10 から 26 の有害炭化水素の抽出実験を行った。抽出温度（20～65℃）、圧力（10～30 MPa）、抽出時間（20～150分）のパラメータで各種炭化水素の抽出率を測定し、抽出条件の最適化を検討

した。結果、炭素数 10~14 の低分子の炭化水素と n-アルカン構造の炭化水素は抽出することができ、抽出温度 35 °C、圧力 20 MPa、抽出時間 60 分において、最大 98 % の抽出率を取ることを報告している (M. Bo *et al.*, 2019)。

A. B. Argenta らは、廃棄携帯電話の液晶ディスプレイに存在するインジウムを超臨界二酸化炭素を用いて抽出した。比較として行った有機酸での抽出実験では、大気圧において、温度 90 °C、濃硝酸 1 M、過酸化物 5 vol%、反応時間 120 分において、リンゴ酸で 70.9 %、クエン酸で 74.5 % のインジウムを抽出した。しかし、超臨界二酸化炭素を用いた抽出では、抽出温度 100 °C、圧力 15 MPa の条件において、抽出時間を 30 分に短縮したのにも関わらず、インジウムの抽出率は 94.6 % に増やすことができたことを報告している。また、液晶ディスプレイにはスズも含まれていたが、被抽出液には検出されなかったため、プロセスはインジウムに対して選択的であることも報告している (A. B. Argenta *et al.*, 2017)。

L. Antoine らは、エントレーナーとして有機リン酸塩、酸化剤として MnO_2 と H_2SO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いて天然鉱石からウランの超臨界二酸化炭素抽出実験を行った。超臨界二酸化炭素の抽出温度、圧力、 CO_2 流量、エントレーナー・酸化剤の量を変えることでプロセスパラメーターの影響を評価している。最適条件は、抽出温度 40 °C、圧力 25 MPa、酸化剤として $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いた場合で、ウランは最大 97 % の収率で抽出できたことを報告している。また、天然鉱石にもかかわらず、被抽出液には鉄、チタン、バナジウム等の金属不純物はほぼ含まれず、選択的にウランを抽出できることも報告している (L. Antoine *et al.*, 2017)。

Z. Liyang らは、トリ-n-ブチルリン酸-硝酸 (TBP- HNO_3) 錯体をエントレーナーに用いて、酸化ネオジムからのネオジムの超臨界二酸化炭素抽出の速度を求めた。抽出効率は抽出温度 40 °C~60 °C の範囲において、抽出温度に依存して高くなる。また、圧力は 15 MPa~30 MPa の範囲において、圧力に依存して低くなることを報告している。反応は擬一次反応で表すことができ、21 MPa、40 °C~60 °C の範囲では、見かけの活性化エネルギーは (16.47 ± 3.02) kJ/mol と計算された (Z. Liyang *et al.*, 2009)。

小島は、効率的な超臨界二酸化炭素抽出プロセスの構築を目指し、20 kHz、50 W・80 W の超音波を照射中で超臨界二酸化炭素抽出を行うことができる装置を設計、開発し、超臨界二酸化炭素抽出プロセスにおける超音波照射の効果について検討した。30 分までの抽出初期において、試料中カフェインの抽出速度は、超音波未使用で 7.1×10^{-4} g/min、50 W の超音波併用で 9.7×10^{-4} g/min、80 W の超音波併用で 20×10^{-4} g/min となることを示し、超臨界二酸化炭素抽出に対して超音波照射の併用が有効であることを報告した。また、カフェイン試料に共存するクロロゲン酸は被抽出液に含まれなかったことから、超臨界二酸化炭素抽出過程に超音波を併用しても、抽出物の選択性に影響を及ぼさないことも報告している (小島, 2014)。

1.3 超音波

1.3.1 超音波の概要

周波数（1秒間の振動数）が20 kHz以上の音は超音波と呼ばれる。超音波を発する生き物としてはコウモリが有名で、コウモリの鳴き声の周波数は30～100 kHzである。超音波は人の耳では聞き取ることができないが、その特性は様々な分野に用いられている。応用例としては、魚影や資源の探査、エコー診断といった音の反射特性を利用して情報を計測する「通信的応用」が一般的である。しかし近年では、超音波によって生じる衝撃波（マイクロ攪拌効果）を利用して様々な物質に物理的・化学的あるいは生物的作用を及ぼすという「動力的応用」が注目されている。動力的応用の例としては、胆石破壊・細胞破壊といった医療分野での利用、洗浄・攪拌・脱気・粉碎・乳化といった工学分野での利用、新しい化学反応の開拓・反応の加速といった化学分野での利用、表面処理・新材料の創製といった材料分野での利用が挙げられる。超音波を利用したプロセスはソノプロセスと呼ばれ、従来の操作と超音波を組み合わせることにより物質移動の促進と反応の効率化を行うものが多い。動力的応用におけるソノプロセスの例を表1-9に示す。動力的応用は通信的応用に比べると理論が少なく進歩が遅いため、未だ解明されていない特性が多く、この分野の応用の幅を広げるために基礎理論の解明が急がれている。

表 1-9 動力的応用におけるソノプロセスの例（崔博坤ら, 2012）

	代表的な応用例
固液プロセス	洗浄, 抽出, 凝集・分離, 吸着, 吸収, 分散, ろ過, 晶析, 殺菌
液液プロセス	乳化, 攪拌, 混合
気液プロセス	霧化, 蒸留
反応プロセス	合成, 重合, 分解, 酵素反応

1.3.2 超音波キャビテーションの概要

溶液に一定以上の出力で超音波を照射すると、超音波の疎密波による疎（引き裂くような振動）によって微小気泡が発生する。この微小気泡はキャビテーションバブルと呼ばれている。生成されたバブルは疎の部分で膨張し、密（押しつぶすような振動）の部分で圧縮される。バブルは μ 秒オーダーで膨張と圧縮を繰り返し成長する。図 1-14 にキャビテーションの概略図を示す。バブルが臨界サイズとなると密の部分で圧壊される。こういったキャビテーションバブルの生成、膨張、圧縮、圧壊の一連の現象をキャビテーションといい、特に、超音波を用いたキャビテーションを超音波キャビテーションという。

このように生成した μm サイズのバブルは超音波の音圧変化で断熱圧縮崩壊されやすく、その結果、バブル内の温度が数千度以上、圧力が数百気圧以上に達することが報告されている (A. Tauber *et al.*, 1999)。また同時に、衝撃波やマイクロジェットといった物理作用も発生する。

超音波キャビテーションの反応場は、有機化合物を二酸化炭素まで無機化できる可能性が示唆されており、環境に有害な物質の無害化・金属ナノ粒子の合成・重合反応ができるなど新しい化学反応場として考えられている。超音波キャビテーションの反応場は、①キャビテーションバブル内部、②キャビテーションバブル界面、③バルク溶液の3つに分類することができる (A. Tauber *et al.*, 1999)。図 1-15 にキャビテーションバブルの概略図を示す。

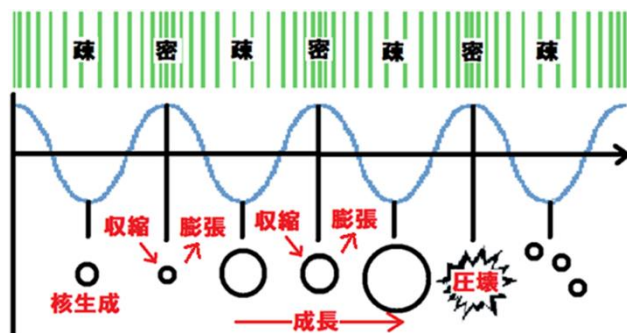


図 1-14 キャビテーションの概略図

キャビテーションバブル：溶液に超音波を照射することで得られる微小気泡

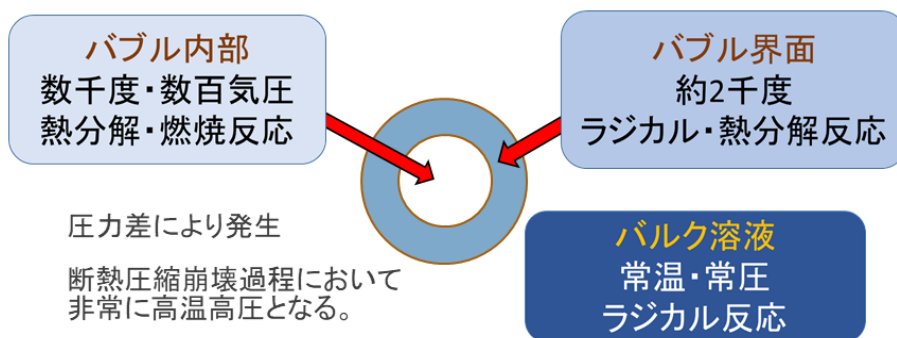


図 1-15 キャビテーションバブルの概略図

①キャビテーションバブル内部

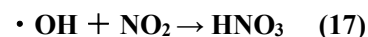
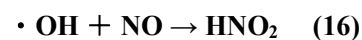
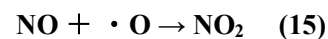
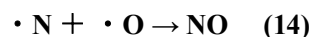
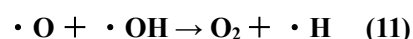
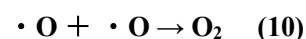
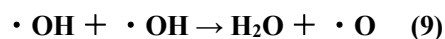
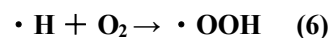
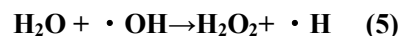
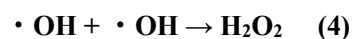
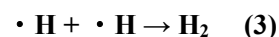
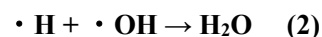
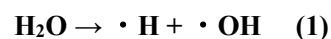
キャビテーションバブル内部は数千度以上・数百気圧以上の高温高压の気相領域である。そのため、光を放射する。ここでは、溶質の熱分解反応や燃焼反応が起こる。

②キャビテーションバブル界面

キャビテーションバブルとバルク溶液の境界であり温度勾配を持つ。ここでは熱分解反応が起こるだけでなく、ラジカルが高濃度に存在しているためラジカル反応が起こる。溶媒として水を用いると式(1)のように H_2O が OH ラジカルと H ラジカルになる反応が起こる。式(1)の反応で生成した H ラジカルや OH ラジカルは速やかに再結合して式(2)~(5)の反応が起こる。また、空気雰囲気では式(6)~(17)の反応も起こる。

③バルク溶液

常温・常圧の液相であり、キャビテーションバブル界面から拡散したラジカルが存在する。



このような特異的なバブルを化学反応の場として利用する研究が活発であるが、 μ 秒オーダーでバブルが生成・消滅を繰り返すことや、生成されるバブルの数、温度や圧力が正確に分かっていないこと、超音波を照射する容器の素材・サイズ・形状・雰囲気・ヘッドスペース等によって大きく異なる挙動を示すことなどから、反応場の特徴や、実際の反応での反応物濃度を正確に見積もることができていないのが現状である（原田ら, 2012）。

1.3.3 再現性のある実験のための既往の基礎研究

1.3.2 で述べたように、反応に関わる因子が多いことなどから、定量的な議論を行うことが難しい。超音波の実験で再現性に関わる因子を表 1-10 に示す。この項では、「超音波によるオスミウム廃液の共存物処理」、「真空ポンプオイル含有オスミウムの乳化・解乳化」の実験を行う上で、特に重要な因子である、「雰囲気ガス」「反応容器」「試料」についての特性について記す。

表 1-10 再現性のある実験に関する因子 (崔博坤ら, 2012)

	因子
超音波照射	強度, 周波数, 時間, 連続波 / パルス波, 間接照射 / 直接照射
振動子	種類, 大きさ, 放射面積, 配置, 大きさ, 装着方法
反応容器	形状, 材質, 容積, 液高さ, 角度
実験条件	操作温度, 雰囲気ガス, 流速, 攪拌, 溶液

「雰囲気ガス」

超音波照射容器に導入する雰囲気ガスの種類によって実験結果は大きく変動する。用いる雰囲気ガスを選択するために最も必要な要素は、「試料と雰囲気ガスの固有音響インピーダンス (Z) の差」と「比熱比 (γ)」である。

固有音響インピーダンス Z は物質の密度 ρ と音速 c の積によって求められ、音の反射率・透過率・散乱・減衰、音波強度、音圧、キャビテーションバブルの振動・サイズ等に影響を及ぼす因子である。代表的な物質の密度、音速、固有音響インピーダンスを表 1-11 に示す。一般的に、雰囲気ガスと溶液の固有音響インピーダンスの差が大きいほど界面で音は反射しやすく、差が小さいほど音は透過しやすい。物質 1 を伝搬している平面波が物質 2 に垂直に入射した場合の超音波の強度の反射率 R は式 (1-1) にて求めることができる。

表 1-11 各種物質の密度、音速、固有音響インピーダンス (0°C、1 atm) (熊本乙彦, 1968)

物質	密度 ρ [kg / m ³]	音速 c [m / s]	固有音響インピーダンス Z [10 ⁶ kg / m ² s]
空気	1.29	331	0.00043
二酸化炭素	1.98	258	0.00051
アルゴン	1.78	319	0.00057
水	1000	1500	1.5
メタノール	790	1120	0.88
エタノール	790	1180	0.93
鉄	7700	5850	45.0
石英ガラス	2700	5570	15.0

$$R = \left(\frac{\rho_1 c_1 - \rho_2 c_2}{\rho_1 c_1 + \rho_2 c_2} \right)^2 = \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1-1)$$

例えば、試料溶液が水で雰囲気ガスが空気の場合、 $R=0.999$ となり、照射した超音波の 99.9% が反射する。つまり、溶液が水の場合に雰囲気ガスとして空気を用いることは、音を逃がさない反射体として、適しているといえる。

もう1つは比熱比 γ (定圧比熱/定積比熱) であり、比熱比が大きい雰囲気ガスを用いるほどキャビテーションバブルの到達温度が高くなるため、有機物の分解効率は高くなる。この関係は式 (1-2) に示す、Neppiras の式から分かる。代表的な気体の比熱比 γ を表 1-12 に示す。表 1-12 から、空気の比熱比は二酸化炭素やメタンよりも大きく、圧壊バブルの最高到達温度は高くなり、比較的分解効率が良い。しかし、雰囲気ガスに何を用いても、アルコール水溶液に超音波を照射すると、アルコールは分解して、水素や一酸化炭素、二酸化炭素、メタン等が生成してしまう。そのため、分解反応の進行とともに圧壊バブルの最高到達温度は低下してしまうことが知られている。アルゴン ($\gamma=1.67$) 等の希ガスは比熱比が高いことが知られているため、難分解性の化合物を分解する際には適している。

また、超音波照射によって溶液自体の温度が上昇すれば、蒸気圧が上昇するため、バブルはできやすくなる。しかし、式 (1-2) から分かるように、バブルの圧壊の激しさが弱まり、バブル温度は下がってしまうため、有機物等の分解が起こりにくくなってしまっている。一般的な化学反応と異なり、超音波化学では溶液温度の上昇が必ずしも反応の加速に結びつかないことが難しいところである。

$$T_{max} = \frac{T_0 \times P_{max}(\gamma - 1)}{P_0} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1-2)$$

T_{max} : 圧壊バブルの最高到達温度

T_0 : 溶液温度

P_{max} : バブル圧壊時の最高到達圧力

P_0 : 雰囲気ガス圧と溶媒蒸気圧の和

表 1-12 各種気体の定圧比熱、定積比熱、比熱比 (0°C、1 atm) (日本化学会, 1993)

気体	定圧比熱 [kcal/kg · deg]	定積比熱 [kcal/kg · deg]	比熱比
空気	0.24	0.1718	1.40
二酸化炭素	0.196	0.1506	1.30
メタン	0.524	0.3997	1.31
窒素	0.243	0.1781	1.36
酸素	0.219	0.1565	1.40
一酸化炭素	0.249	0.1776	1.40
水素	3.394	2.4094	1.41

「反応容器」

溶液への超音波照射には、間接照射と直接照射の 2 種類がある。間接照射は直接照射と比べて超音波強度の損失が大きいが、少量の溶液へ超音波照射することができ、溶液の汚染等を避けられるという利点がある。間接照射では、水槽内の溶液中に反応容器を浸して間接的に反応容器内の溶液に超音波照射する方法である。振動子で発生した超音波は水槽内の溶液を伝搬して反応容器の底を透過し、反応容器内の溶液に伝搬する。そのため、反応容器の「材質」や「底板の厚さ」、「振動子から反応容器までの距離」等の実験条件に依存して結果が異なることになる。

「材質」に関してはガラス製やステンレスが用いられることが一般であるが、表 1-11 と式 (1-1) から、溶液が水 ($Z=1.5$) の場合、石英ガラス ($Z=15$)、鉄 ($Z=45$) の水との超音波強度の反射率はそれぞれ、 $R=66.9\%$ 、 $R=87.5\%$ となる。つまり、ステンレス製のものよりも、石英ガラス製の反応容器を用いた方が超音波強度は透過しやすいということが分かる。

「底板の厚さ」は用いる超音波の $1/2$ 波長の整数倍、あるいは波長より十分に薄い $1/10$ 波長以下の厚さであれば効率良く音が容器内に透過することが報告されている。例えば、材質が石英ガラス製で、周波数が 1600 kHz の超音波を用いた場合の 1 波長は式 (1-3) のように求めることができる。よって、この場合、 1.74 mm の整数倍となる厚さの底板を用いるとよいことになる。

$$1 \text{ 波長} = \frac{\text{音の伝搬速度}}{\text{音の周波数}} = \frac{5570 \times 10^3 (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})}{1600 \times 10^3 (\text{s}^{-1})} = 3.48 \text{ mm} \cdot \cdot \cdot (1-3)$$

「振動子から反応容器までの距離」については、間接照射する場合、水槽に用いる流体における超音波の $1/2$ 波長の整数倍であれば効率良く容器内に超音波が透過することが報告されている。例えば、水槽に導入する流体が水であり、用いる超音波の周波数が 1600 kHz である場合、振動子から容器までの距離は式 (1-3) と同様に、 0.469 mm の整数倍離せばよいことになる。

「試料」

前述したとおり、試料の温度や、分解生成ガスの比熱比によって常にバブルの温度は変動してしまうため、これらのコントロールが重要である。さらに、試料の「疎水性」及び、「液高さ」によって実験結果は大きく異なってしまうことが報告されている。

「疎水性」について、一般的に、超音波分解を引き起こす場合には疎水性の指標である、 P (オクタノール/水分配係数) の値が高い化合物ほど分解速度が速くなることが知られている (B. Nanzai *et al.*, 2008)。図 1-16 は、アルゴン雰囲気下における、各種芳香族化合物の超音波分解速度と $\text{Log } P$ との関係を示す。有機化合物を超音波分解する場合、疎水性の高い物質ほどキャビテーションバブル界面の表面張力を下げる働きが生じ、振動中にバブル界面や近傍に蓄積されやすく、その結果、 OH ラジカルによる分解や直接の熱分解がより速やかに起こると考えられている。また、アセトンのような、揮発性有機化合物の場合は分解がバブル内部でも生じると考えられている。つまり、試料の疎水性が高いものほど分解が起こしやすいということが出来る。

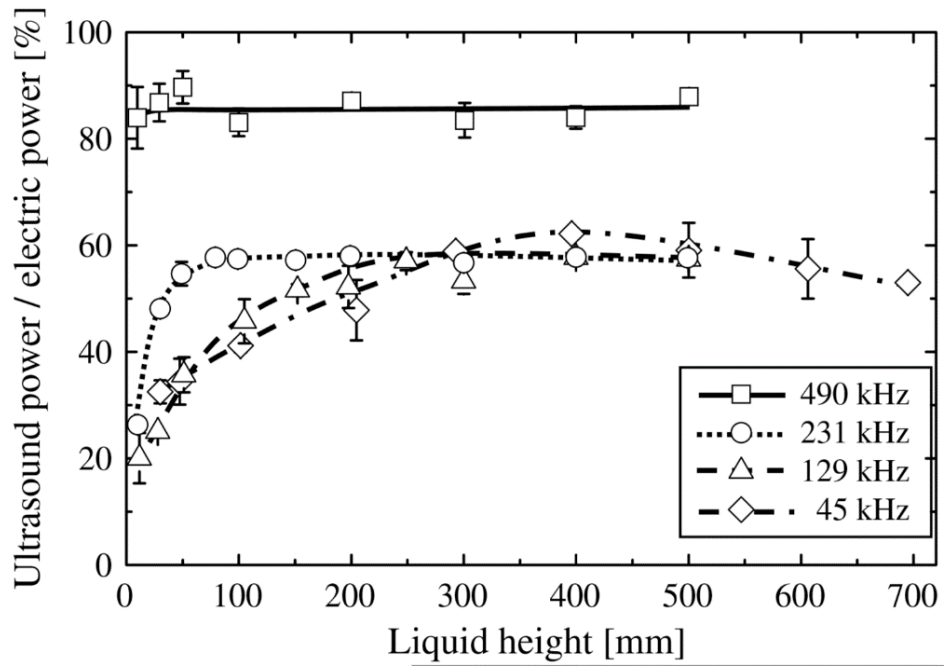


図 1-17 液高さを変えた場合の振動子への印加電力と超音波強度の比 (Y. Asakura *et al.*, 2008)

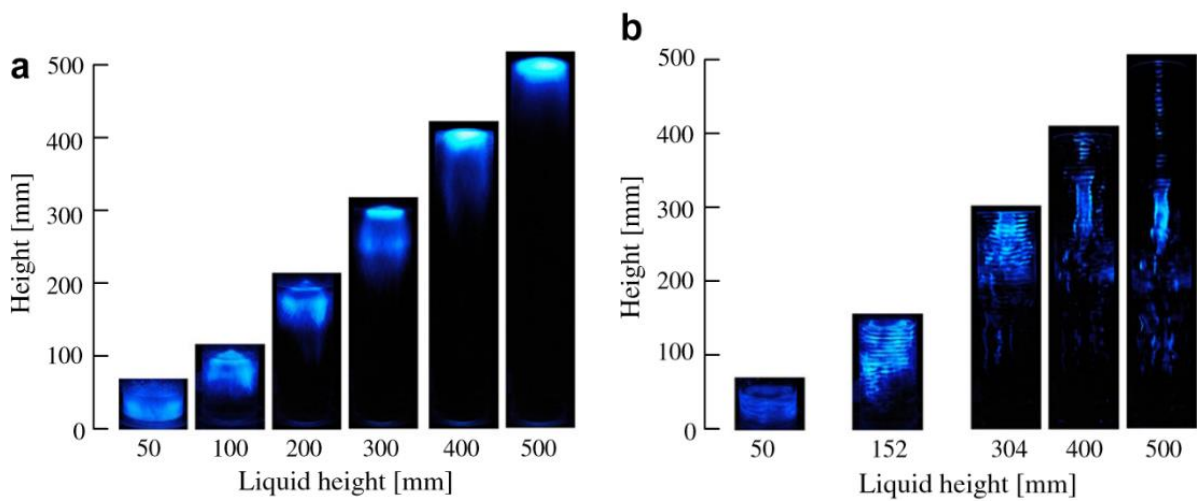


図 1-18 液高さを変えた場合のルミノール発光に対する周波数の影響 (Y. Asakura *et al.*, 2008)

(a : 490 kHz、b : 129 kHz)

$$F_2 = \frac{\kappa^2 E}{2\pi} \left(1 - \frac{\gamma_d}{\gamma_w}\right)^2 \frac{V_2 V_1}{d^2} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1-7)$$

γ_w : 水の圧縮率 γ_d : 油滴の圧縮率 V_i : 油滴 i の体積
 d : 相互作用する 2 つの油滴間の中心距離

二次音響力は、2 つの油滴間の距離が減少するにつれて大きくなり、油滴の合体を引き起こす (K. Yasuda *et al.*, 2015)。

この式 (1-5) ~ 式 (1-7) から、超音波の周波数が増加するほど、また、超音波出力が大きくなるほど、一次音響力と二次音響力が大きくなり、解乳化しやすくなることが分かる。また、一次音響力は油滴半径の 3 乗に比例し、二次音響力は油滴体積の 2 乗に比例するため、油滴半径の 6 乗に比例して、解乳化が起こりやすいことが分かる。

「高圧流体中での微粒子の複合」

微粒子の複合化技術は様々な種類の材料製造法として利用されている。微粒子の生成や複合化の場として、超臨界・亜臨界状態の水や二酸化炭素を用いる技術が検討されている。超臨界二酸化炭素を用いた粉体加工技術の課題の 1 つは、「高圧流体中での粒子の分散・複合化技術の確立」である。常温常圧下では、「液相法」において、分散剤を利用した化学的手法、攪拌や超音波による機械的な粒子の分散・複合化技術が開発されており、「気相法」においても機械的な粒子の分散・複合化の方法が開発されている。しかしながら、超臨界・亜臨界領域を含む、高圧流体プロセスに常温常圧下において有効な化学的・機械的な粒子の分散・複合化法を導入することはできない。一般に、溶解性や親和性の問題から、通常の液体溶媒中で利用されている分散剤は高圧二酸化炭素中で機能しないからである (松山ら, 2012)。

超音波キャビテーションバブルの圧壊により発生する衝撃波を利用して、マイクロサイズの粒子 (ホスト粒子) とナノサイズの粒子 (ゲスト粒子) の分散・複合化技術が検討されている。固体粒子が分散した溶媒中に超音波を照射した場合、溶媒の振動により粒子の分散性が向上する。キャビテーション閾値と呼ばれる音圧よりも大きな負の音圧を有する超音波を照射した場合、超音波の作用によりキャビテーションバブルが発生する。バブルは成長し、臨界サイズ以上に大きくなると圧壊し、そのときに発生する衝撃波やマイクロジェットによる粒子の分散性の向上が期待できる。ただし、粒子同士の衝突も激しくなるため、粒子の凝集も進行する。

バブルが発生するために必要な音圧 (キャビテーション閾値: P_B) は式 (1-8) で求められる。

$$P_B = P_0 - P_V + \frac{4}{3} \sigma \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\sigma}{\left(P_0 + 2\frac{\sigma}{R_0} - P_V\right) R_0^3}} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1-8)$$

P_0 : 圧力 P_V : 流体の蒸気圧 σ : 流体の表面張力 R_0 : バブルの直径

⇒キャビテーション閾値は、流体の表面張力や蒸気圧などの物理化学的な特性に依存する。

また、超音波による音圧： P_A は式 (1-9) で求められる。

$$P_A = \sqrt{2\rho c I_{US}} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1-9)$$

ρ : 流体密度 c : 音速 I_{US} : 超音波出力

つまり、 $P_A > P_B$ の条件を満たす場合、水だけでなく、一般の有機溶媒や高圧流体中でも超音波を用いてバブルを発生することが可能である (松山ら, 2012)。

「有機物の分解」

S. Koda らは、19.5 kHz～1.2 MHz の範囲で周波数を変数とし、超音波化学作用の定量を行った。結果を図 1-19 に示す。超音波化学作用の定量方法については 4.2.1 にて詳しく記す。縦軸は超音波化学作用の大きさを表す。周波数 200 kHz 付近に極大を持つため、この周波数で最もラジカル反応が起こり、有機物の分解が生じやすいと考えられる (S. Koda, *et al.*, 2003)。

K. Okitsu らは、初期濃度数百 ppm の酪酸水溶液にアルゴン雰囲気下において 200 kHz の超音波を照射し、擬似速度定数 (k) の値を報告している。 k は $8.0 \mu\text{M} / \text{min}$ (pH 2) および $3.5 \mu\text{M} / \text{min}$ (pH 10) となった。pH 10 の条件における超音波照射時間と酪酸濃度の関係を図 1-20 に示す。酪酸分子の疎水性が高く、酸性水溶液の条件下においてキャビテーションバブル界面の表面張力を下げる働きが生じ、バブル界面や近傍に蓄積されやすいため分解速度が速いと考えられている (K. Okitsu *et al.*, 2009)。

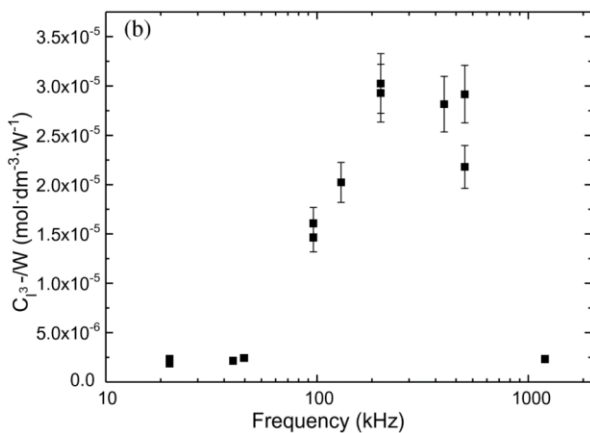


図 1-19 超音波化学作用の周波数依存性 (S. Koda *et al.*, 2003)

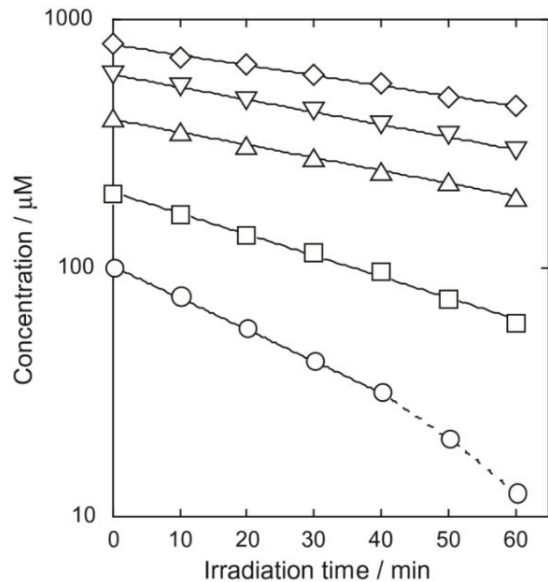


図 1-20 酪酸の分解例 (K. Okitsu *et al.*, 2009)

1.4 本研究の目的

オスmium含有廃液の処理のために、現時点での問題は大きく以下の点である。

- ① OsO₄の超臨界二酸化炭素 (SCCO₂) 抽出における OsO₄の低い回収率
- ② OsO₄の SCCO₂抽出における、共存物による影響の検討と速度論が不十分な点
- ③ アルコール含有 Os 水溶液の超臨界水酸化において、アルコールが残存すると OsO₄にまで酸化されない点
- ④ 真空ポンプオイルに含まれる OsO₄の処理方法の検討が不十分である点と、真空ポンプオイルが他の Os 廃液と共存してしまっている点

Os 廃液の問題が1つの方法で解決できないことを理由に、Os 廃液の共存物処理を目的とした3つの異なる検討を行った。

(I) 1つ目の目的は、①と②に関して、SCCO₂抽出における OsO₄の回収率の向上を目指すとともに、抽出速度・回収速度を導いて、共存物の影響についても知見を得ることである。また処理のプロセス評価を行い、アップスケールに対しても検討を行うことを目的としている。

(II) 2つ目の目的は、③に関して、Os 含有廃液中の共存物に対して超音波分解を試みることで、共存物の分解についての知見を得ることである。速度論的に、他の分解方法と比較を行うことで、超音波キャビテーションの長所・短所について評価することも目的とした。

(III) 3つ目の目的は、④に関して、真空ポンプオイルと水における OsO₄の分配係数を導くことで、オイルに含まれる OsO₄の処理方法に乳化・解乳化の方法を取り入れて、既存 Os 廃液処理に組み込む可能性について評価を行うことである。

1.5 本論文の構成

本論文は6つの章で構成している。

第1章では、Os 含有廃液の処理問題についての必要性・難しさについて述べた上で、本研究で用いている手法である、超臨界二酸化炭素抽出と超音波処理プロセスの技術について紹介し、本研究の目的を示した。

第2章では、本研究で用いた実験装置、実験方法等について述べた。

第3章では、(I)の目的に沿い、SCCO₂抽出による OsO₄の単離の検討を行った。

第4章では、(II)の目的に沿い、超音波による Os 水溶液の共存物処理の検討を行った。

第5章では、(III)の目的に沿い、オイル含有 Os 廃液中での Os の挙動について検討した。

第6章では、本研究の総括を述べた。

巻末には、参考文献、謝辞を載せている。

第2章 実験装置及び実験方法

2.1 実験試料

本研究にて用いた試薬を表 2-1 に示す。

表 2-1 使用した試薬の一覧

薬品名	グレード	入手先
四酸化オスミウム	和光特級	和光純薬
ヘキサクロオスミウム酸カリウム	記載なし	和光純薬
リン酸緩衝粉末 (1/15 mol/L pH 6.8)	生化学用	和光純薬
メタノール	試薬特級	和光純薬
エタノール (99.5 %)	1 級	関東化学
1-ブタノール	試薬特級	和光純薬
1-オクタノール	和光一級	和光純薬
オレインアルコール	化学用	和光純薬
メチルオレンジ	試薬特級	和光純薬
1,3-ブタンジオール	和光特級	和光純薬
アセトン	和光一級	和光純薬
クロロホルム	和光特級	和光純薬
亜硫酸水素ナトリウム	試薬特級	和光純薬
硝酸	和光特級	和光純薬
ビスマス標準液	JCSS	和光純薬
リチウム標準液	原子吸光分析用	和光純薬
インジウム標準液	JCSS	和光純薬
四塩化炭素	和光特級	和光純薬
硫酸鉄(II)七水和物	試薬特級	和光純薬
過酸化水素	試薬特級	和光純薬
ヨウ化カリウム	試薬特級	和光純薬
水酸化ナトリウム	試薬特級	和光純薬
モリブデン酸アンモニウム四水和物	試薬特級	和光純薬
フタル酸水素カリウム	試薬特級	和光純薬
炭酸水素ナトリウム	試薬特級	和光純薬
炭酸ナトリウム	試薬特級	和光純薬
硝酸カリウム	試薬特級	和光純薬
高真空ポンプ油	工業用	MORESCO
真空ポンプ油	記載なし	ULVAC
高性能 真空ポンプオイル	記載なし	TASCO
エアーツールオイル	記載なし	三共コーポレーション

各試薬はミリポア工業製 Direct-Q-3UV で製造した超純水にて希釈、調製した。

2.2 分析方法

実験における定量分析には ICP-MS、UV-vis、TOC 分析計を用いた。それぞれの分析条件について以下に記す。

(1) ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析計)

本研究中で、液体試料中の全オスミウム濃度の定量分析に ICPM-8500 (島津製作所製) を用いた。分析手順を以下に示す。洗浄水、チューニング液、試料はすべて 1 wt% に調製した硝酸水溶液を用いて希釈等を行った。チューニング液には、ビスマス標準液 10 ppb、リチウム標準液 10 ppb、インジウム標準液 10 ppb を用いている。また、オスミウムの安定同位体には、1.1.1 で紹介した通り、質量数 184, 186, 187, 188, 189, 190, 192 が存在するが、検量線分析を行う際に他元素の干渉を受けない質量数 188 と 189、そして最も同位体比の大きい質量数 192 の 3 種を分析対象とした。

分析手順

- ① 循環冷却装置 (EYELA CA-2600) を 20 °C の設定で、循環冷却装置 (EYELA UNI COOL UC-55N) を 5 °C の設定で作動させる。
- ② ドラフトを作動させ、排気ダクトを開ける。
- ③ アルゴンガスを 2 次圧 0.75 MPa に調整して装置に導入する。
- ④ ペリスタポンプに試料導入チューブをセットし、1 % 硝酸を送る。
- ⑤ ペリスタポンプの動作確認をした後、プラズマを点灯させる。
- ⑥ 試料導入チューブからチューニング液を送り、リンスする。
- ⑦ 感度調整等の後、四酸化オスミウムの検量線を測定し、それぞれの強度を記録する。
- ⑧ 1 ppm 以下の濃度になるように調製した試料を測定し、検量線の強度からオスミウム濃度に換算する。オイルや有機溶媒中の全オスミウム濃度の分析は、低周波超音波を用いて、数百倍の超純水と乳化させた状態で分析した。
- ⑨ 全オスミウム濃度は 3 種の質量数において求められる濃度の平均 (式 2-1) で求めた。オスミウムの質量数が 190.2、四酸化オスミウムの式量が 254.2、ヘキサクロロオスミウム酸カリウムの式量が 481.12 であることから、四酸化オスミウム濃度は (式 2-2) において、ヘキサクロロオスミウム酸カリウム濃度は (式 2-3) において求めた。(系内が OsO_4 のみ、もしくは K_2OsCl_6 のみの場合に限る)
- ⑩ 分析後、プラズマを消灯してアルゴンガス、排気ダクトを閉じ 2 台の循環冷却器の電源を切る。

$$Os \text{ 濃度} = \frac{(\text{質量数188 での濃度}) + (\text{質量数189 での濃度}) + (\text{質量数182 での濃度})}{3} \dots (2-1)$$

$$\text{四酸化オスミウム濃度} = \frac{Os \text{ 濃度} \times 254.2}{190.2} \dots (2-2)$$

$$\text{ヘキサクロオスミウム酸カリウム濃度} = \frac{Os \text{ 濃度} \times 481.12}{190.2} \dots (2-3)$$

測定結果の例として、ICP-MSによる四酸化オスミウムの検量線（25, 50, 100, 200, 400 ppb）を図 2-1 に示す。

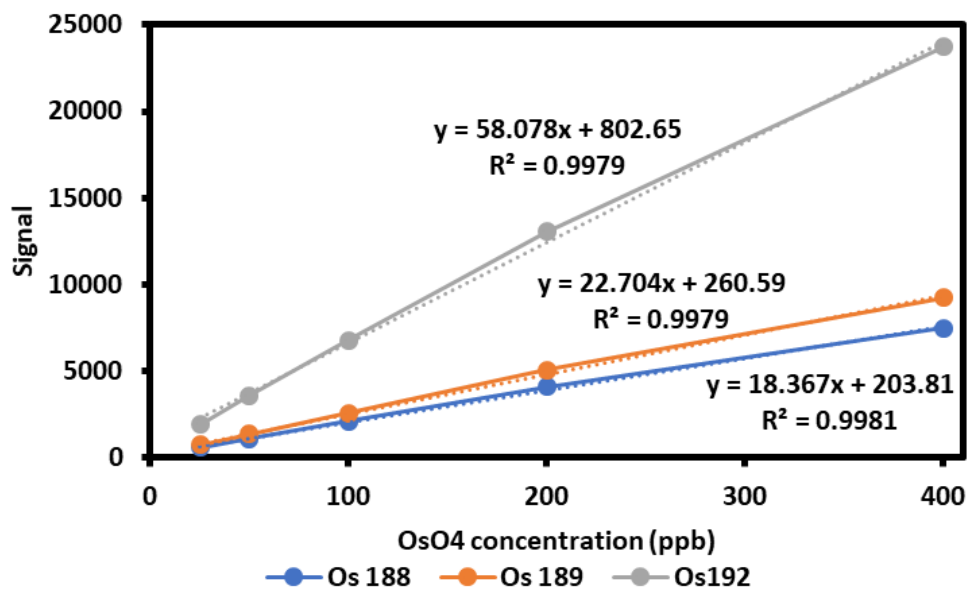


図 2-1 ICP-MS による四酸化オスミウムの検量線

図 2-1 より、各質量数のオスミウムにおいて四酸化オスミウム濃度に比例して線形の検量線が得られる。決定係数 R^2 はおよそ 1 と高い値を示し、ppb オーダーの低濃度でも信頼性の高い定量分析ができることが分かる。

(2) UV-vis (紫外可視分光光度計)

本研究では、四酸化オスミウム、ヘキサクロオスミウム酸カリウム、過酸化水素、リン酸緩衝液、亜硫酸水素ナトリウム、乳化度合い等の定量に UV-1650PC (島津製作所製) を用いた。分析手順を以下に示す。

分析手順

- ① 分析対象の濃度、吸光スペクトルが範囲内となるように、各物質の検量線をそれぞれ作成する。すべての分析において、UV-vis 用の石英ガラス製セルは測定と測定の間、2回以上の共洗いを実施した。
- ② 超純水でのベースラインを引く。
- ③ 分析対象を分析する。ここで、乳化しているものは遠心分離等で解乳化させてから分析を行った。検量線より濃いサンプルを分析する場合は、分析精度が高い、吸光度 0~2 の範囲に入るように希釈してから分析した。
- ④ 事前に作成した検量線から各分析対象の濃度を定量化した。ヘキサクロオスミウム酸カリウム等のピークが複数あるものでは、すべてのピークの平均から定量を行った。

測定結果の例として、四酸化オスミウムの吸収スペクトル (0, 50, 100, 150, 200 ppm) を図 2-2 に、246 nm 波長における四酸化オスミウム濃度の検量線を図 2-3 に示す。

また、ヘキサクロオスミウム酸カリウムの吸収スペクトル (0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20 ppm) を図 2-4 に、210, 334, 370 nm 波長のピークの平均から求めた、ヘキサクロオスミウム酸カリウム濃度の検量線を図 2-5 に示す。

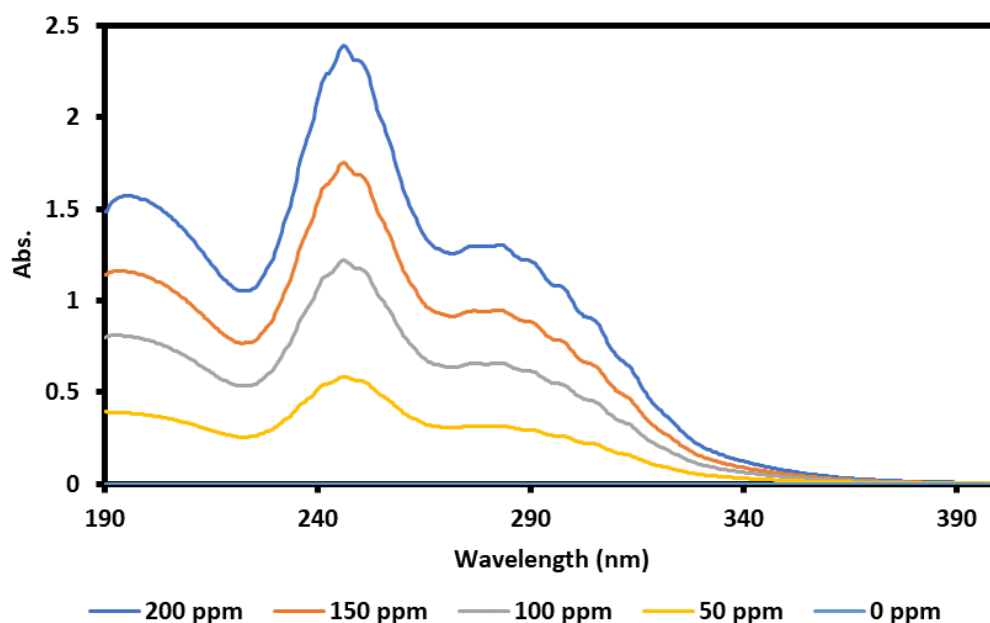


図 2-2 四酸化オスミウムの吸収スペクトル

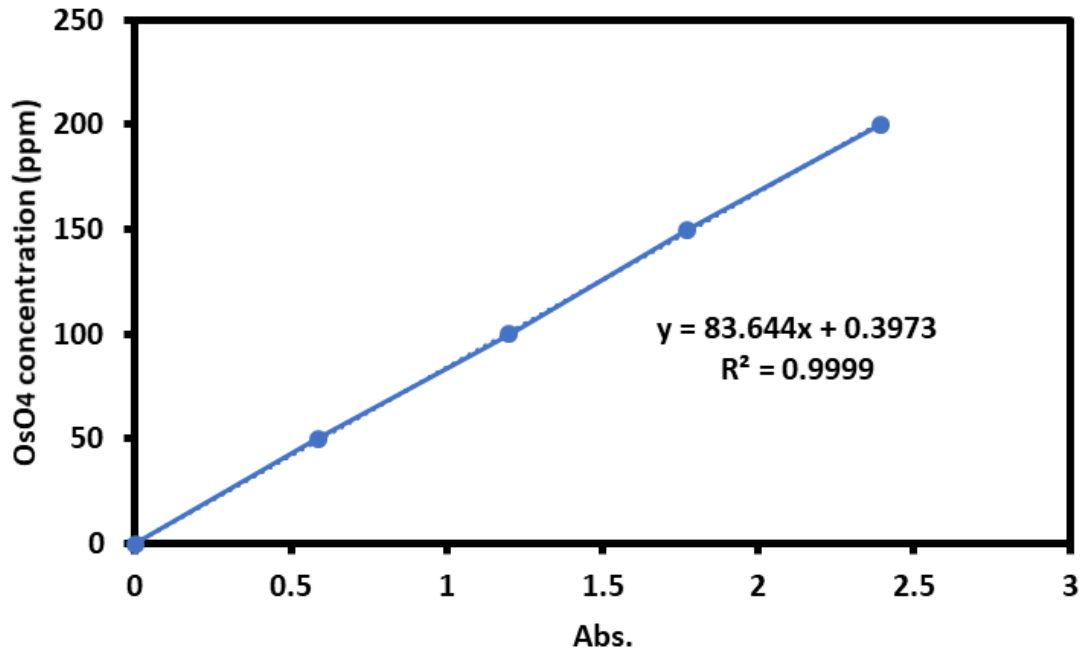


図 2-3 246 nm 波長における四酸化オスミウム濃度の検量線

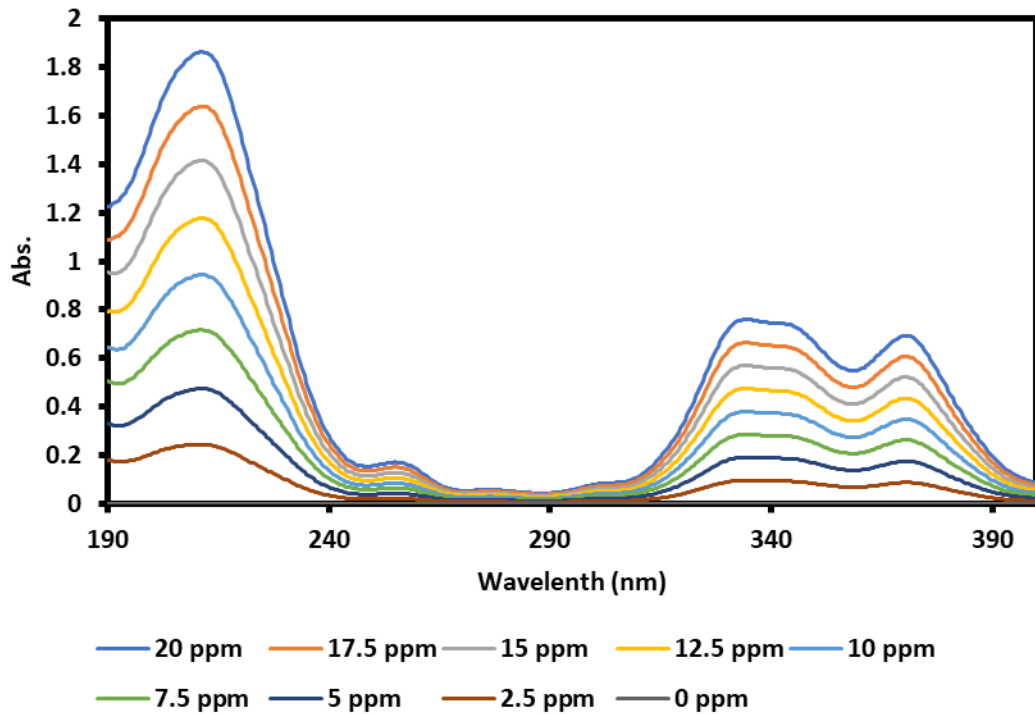


図 2-4 ヘキサクロオスミウム酸カリウムの吸光スペクトル

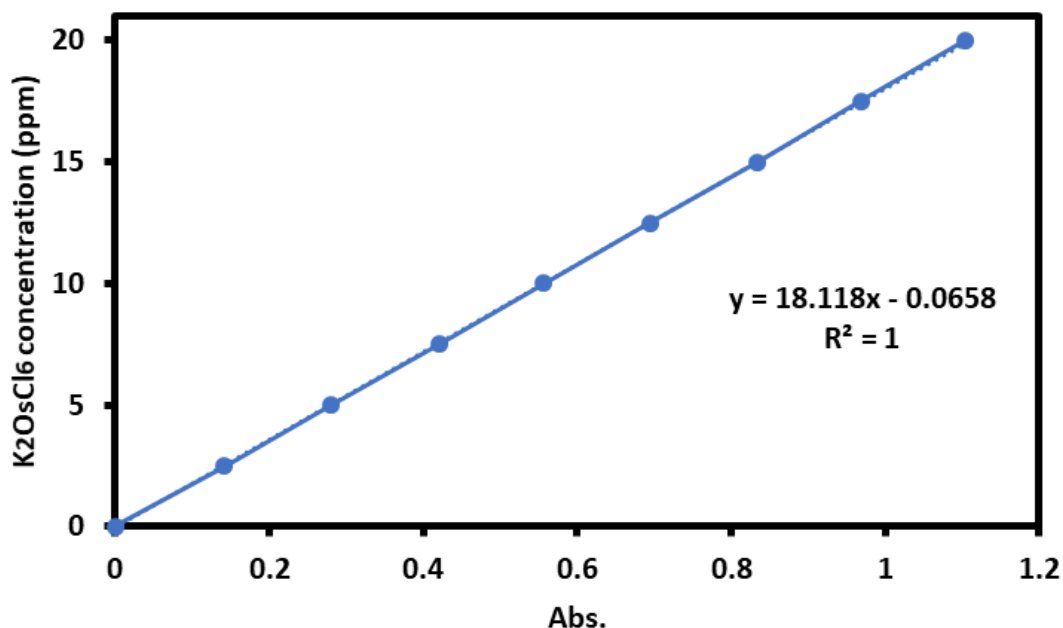


図 2-5 210, 334, 370 nm 波長の平均におけるヘキサクロロオスミウム酸カリウム濃度の検量線

図 2-3 と図 2-5 より、四酸化オスミウムは<200 ppm の範囲で、ヘキサクロロオスミウム酸カリウムは<20 ppm の範囲内は、UV-vis を用いて線形の検量線が得られる。いずれにおいても、決定係数 R^2 はおよそ 1 と高い値を示し、信頼性の高い定量ができることが分かる。しかし、装置の性能上、四酸化オスミウムは 0.2 ppm 以下、ヘキサクロロオスミウム酸カリウムは 0.05 ppm 以下の低濃度では検出強度が弱くなるため、そのような場合では ICP-MS によって分析を行った。

(3) TOC 分析計（全有機炭素計）

本研究では、メタノール、エタノール、アセトン、1-ブタノール等の有機物の定量に大島研究室所有の TOC-5000A（島津製作所製）を用いた。分析手順を以下に示す。

分析手順

- ① 以下の TC 標準液と IC 標準液を全量が 20 mL になるように超純水を用いて<1000 ppm の濃度範囲で希釈し、検量線を作製する。

TC 標準液 (1000 mgC / L) : フタル酸水素カリウム 0.0355189 %

IC 標準液 (1000 mgC / L) : 炭酸水素ナトリウム 0.058723889 % + 炭酸ナトリウム 0.0738144 %

- ② 有機物含有試料における TOC の値が検量線範囲内になるように超純水を用いて希釈して分析する。
- ③ 測定結果から試料の TOC 濃度を (式 2-4) で求めた。

$$TOC \text{ 濃度 } \left(\frac{mgC}{L} \right) = (TC \text{ 濃度} - IC \text{ 濃度}) \times \text{希釈倍率} \dots \dots (2-4)$$

④ 得られた TOC 濃度から各種有機物の濃度を定量化した。

例として、C (炭素) の原子量を 12.01 として、メタノール : CH₄O (32.04 g/mol)、エタノール : C₂H₆O (46.07 g/mol)、アセトン : C₃H₆O (58.08 g/mol)、1-ブタノール : C₄H₁₀O (74.1 g/mol) 濃度の定量計算を (式 2-5) ~ (式 2-8) に示す。

$$\text{メタノール濃度} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{32.04 \times TOC \text{ 濃度}}{12.01} \dots \dots (2-5)$$

$$\text{エタノール濃度} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{46.07 \times TOC \text{ 濃度}}{12.01 \times 2} \dots \dots (2-6)$$

$$\text{アセトン濃度} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{58.08 \times TOC \text{ 濃度}}{12.01 \times 3} \dots \dots (2-7)$$

$$1 - \text{ブタノール濃度} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{74.1 \times TOC \text{ 濃度}}{12.01 \times 4} \dots \dots (2-8)$$

2.3 「超臨界二酸化炭素抽出による OsO₄の単離」の実験方法

2.3.1 超臨界二酸化炭素抽出装置の作成

本実験で用いた超臨界二酸化炭素抽出装置の概略図を図 2-6 に示す。

本実験で用いた超臨界二酸化炭素抽出装置の写真を図 2-7 に示す。

四酸化オスミウム蒸気の曝露を防ぐため、逆止弁以降のすべての装置をドラフト内に設置し、実験中は常に換気した状態で行った。

本実験では半回分式装置を用いており、液化炭酸ガスを、サイフォン式液化炭酸ガスポンプ：(a) (鈴木商館 99.5 % 40 L) から超臨界二酸化炭素ポンプ：(b) (日本分光製 SCF-Get 型インテリジェント超臨界二酸化炭素送液ポンプ) へ直接供給している。供給部の鋼管は 1/8 インチチューブ (SUS316 製 外径 3.18 mm) と 1/16 インチチューブ (SUS316 製 外径 1.59 mm) を用いている。液化二酸化炭素の流量及び抽出部圧力は超臨界二酸化炭素ポンプを用いて調節することができる。

液化炭酸ガスは超臨界二酸化炭素ポンプで約-5℃に冷却された後、逆止弁：(c) (スウェージロック製 SS-CHS2-1)、ニードルバルブ：(e) (スウェージロック製 SS-20VS4)、安全弁：(RV) (多摩精器工業製 20-3A)、予熱部：(f)を経由して抽出部：(h)へ送られる。

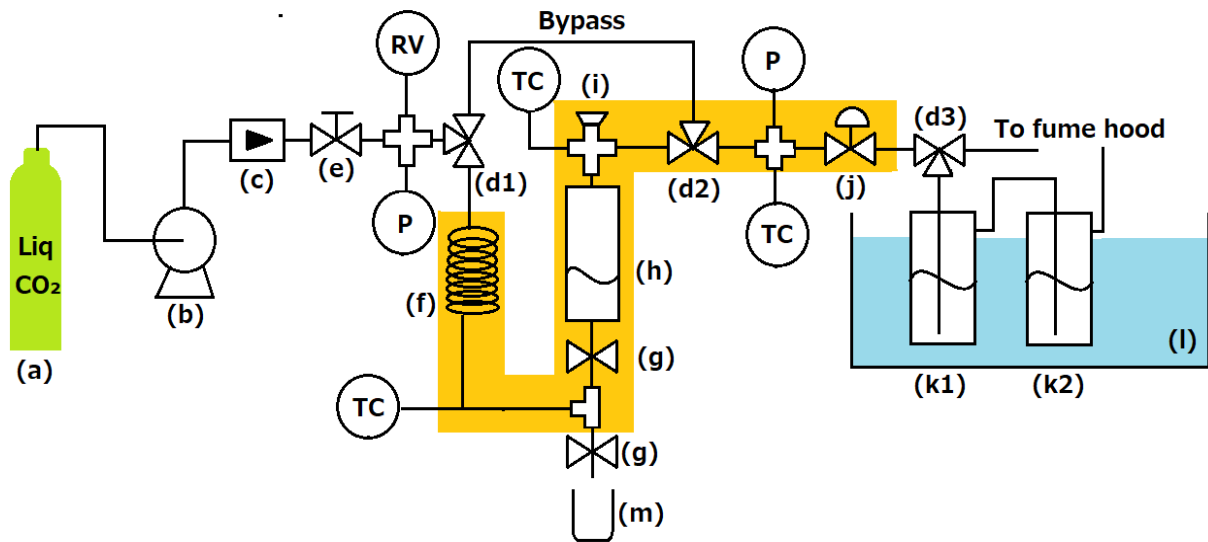
抽出部は SUS316 製の外径 19.05 mm、長さ 250 mm、内容積約 40 mL のものを用いた。

二酸化炭素は抽出部を出た後、背圧弁：(j) (TESCOM：26M1762.24.194, 最大圧力 41.36 MPa) によって圧力を大気圧まで開放させた後、ガラス製集塵用インピンジャー (内径 51 mm、高さ 285 mm) を使用した回収液コレクター1：(k1)と回収液コレクター2：(k2)で回収した。

実験後に抽出部内に残った被抽出液はボールバルブ：(g)を開けることで被抽出液コレクターに回収した。予熱部から背圧弁手前までは温度調節機能付きリボンヒーター (アズワン製 JK-3)、および断熱テープを鋼管に巻くことによって温度を制御している。

実験操作の便宜上、抽出部を通らずに背圧弁まで二酸化炭素を送ることができる Bypass 路：(d1~d2) を併設しており、三方バルブを切り替えることで二酸化炭素の流路を切り替えることができる。

予熱部手前の圧力はアナログ式圧力計 (スウェージロック製 EN837-1) によって、背圧弁手前の圧力はデジタル式圧力計 (テムテック研究所製 702SZS-420TC1) によってモニタリングしている。また、予熱部、抽出部内部、背圧弁手前の内部の温度はそれぞれ、AS ONE 製のデジタル式温度計 (TR-KN-T、TR-KN-T、TR-KN) によってモニタリングしている。



- | | | |
|-----------------------------|--------------------|---------------|
| (a) 液化 CO ₂ ボンベ | (g) ボールバルブ | (m) 被抽出液コレクター |
| (b) 超臨界 CO ₂ ポンプ | (h) 抽出部 | P 圧力計 |
| (c) 逆止弁 | (i) サンプル注入口 | RV 安全弁 |
| (d1) (d2) (d3) 三方バルブ | (j) 背圧弁 | TC 熱電対温度計 |
| (e) ニードルバルブ | (k1) (k2) 回収液コレクター | |
| (f) 予熱部 | (l) 氷浴 | |

図 2-6 超臨界二酸化炭素抽出装置の概略図



図 2-7 超臨界二酸化炭素抽出装置の写真

2.3.2 実験手順

実験装置の操作方法は以下のとおりである。

- ① 超臨界二酸化炭素ポンプに電源を入れる。
- ② すべての圧力計、温度調節器の電源を入れ、所定の温度に到達するまで待機する。
- ③ 背圧弁を閉め、Bypass に流れる状態に設定し、サイフォン式液化炭酸ガスポンベを開ける。
- ④ 超臨界二酸化炭素ポンプを作動させ、実験条件まで圧送し、ポンプを停止させる。
- ⑤ サンプル注入口から試料液を注入して閉める。
- ⑥ 背圧弁手前の三方バルブを抽出部側に、抽出部手前の三方バルブを抽出部側に切り替える。
- ⑦ 抽出部側のボールバルブを開けて二酸化炭素を抽出部内に導入する。
- ⑧ 回収液コレクターをセットし、再びポンプを作動させ実験条件圧力まで圧送する。
- ⑨ 圧力が実験条件に達したら背圧弁後の三方バルブを回収液コレクター側にし、実験開始。
- ⑩ 実験時間経過後、ポンプを停止し、温度調節器の電源を切り二酸化炭素ポンベを閉じる。
- ⑪ 抽出部手前の三方バルブをバイパス側に、回収液コレクター前の三方バルブを大気開放側に切り替え、回収液コレクターをサンプリングする。
- ⑫ 背圧弁から 0.5 MPa/min 程度のペースで大気圧まで脱圧し、ボールバルブとサンプル注入口を開けて被抽出液をサンプリングする。

2.3.3 実験条件

実験条件パラメータを表 2-2 に示す。

表 2-2 実験条件パラメータ

実験条件	
試料	OsO ₄ 200 ppm, リン酸緩衝液含有 OsO ₄ 200 ppm, 超音波照射 OsO ₄ 200 ppm
試料の量	10 mL, 20 mL, 100 mL
予熱部・抽出部温度	50 °C, 60 °C, 70 °C, 75 °C
背圧弁手前の温度	95 °C
抽出部圧力	6 MPa, 7 MPa, 8 MPa, 10 MPa
液体二酸化炭素流量	2 mL/min, 2.5 mL/min, 3 mL/min, 4 mL/min
抽出時間	5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 80, 100, 120 min
回収液	超純水, 亜硫酸水素ナトリウム 250 ppm
回収液量	50, 100, 150, 200 mL
氷浴の高さ	154 mm
回収部間の素材	シリコンゴムチューブ (マスターフレックス製)、 3/8 インチチューブ (SUS316 製 外径 9.5 mm)
抽出部	内容積約 40 mL

2.3.4 計算方法

本研究では抽出率、回収率はそれぞれ(式 2-9)、(式 2-10)で定義した。抽出速度式、回収液からの移動速度については3章3節で詳しく定義する。

$$\text{抽出率} = \frac{\text{試料液の四酸化オスミウム濃度} - \text{被抽出液の四酸化オスミウム濃度}}{\text{試料液の四酸化オスミウム濃度}} \dots (2-9)$$

$$\text{回収率} = \frac{\text{回収液の四酸化オスミウム濃度} \times \text{回収液の体積}}{\text{試料液の四酸化オスミウム濃度} \times \text{試料液の体積}} \dots (2-10)$$

2.4 4章・5章の実験方法

2.4.1 高周波超音波照射器の選定

準備段階として、4章・5章で用いるべき超音波照射器の選定・試用実験を行った。各種超音波照射器、分析機器等は大阪府立大学人間社会システム科学研究科の興津研究室のものを使わせていただいた。試用した超音波照射器は図 2-8～図 2-10 に示す。

図 2-8 : 高出力超音波照射器 : 200 W、200 kHz (KAIJO 製 TA-402)

図 2-9 : 低出力低周波超音波照射器 : 50 W、26, 78, 130 kHz (KAIJO 製 QUAVA mini Low freq)

図 2-10 : 低出力高周波超音波照射器 : 100 W、1600 kHz (KAIJO 製 QUAVA mini High freq)



図 2-8 : 高出力超音波照射器



図 2-9：低出力低周波超音波照射器



図 2-10：低出力高周波超音波照射器

ピーカーやフラスコでの検討は既に行っていたので、オスミウム含有廃液の処理を行うことを前提に、「ステンレス製回分式反応器内で有効に超音波化学作用を引き起こす超音波」、「乳化・解乳化を引き起こすことができる超音波」の 2 点を考えた。用いたステンレス製回分式反応器（1/2 インチ・12 cm・容積：10 mL）のイメージを図 2-11 に示す。反応器の側部から超音波を照射する様子を図 2-12 に示す。

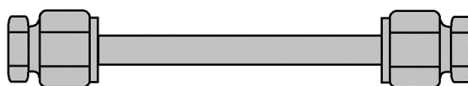


図 2-11 ステンレス製回分式反応器

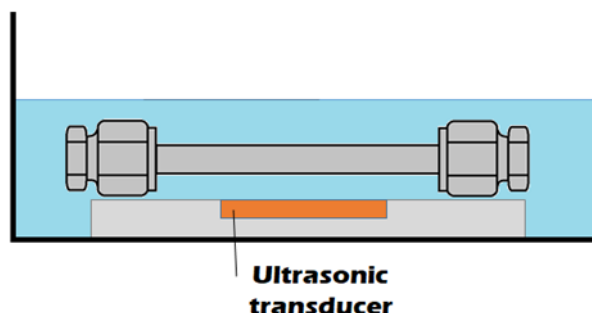


図 2-12 反応器の側部から超音波を照射する様子

(1) 「ステンレス製回分式反応器内で有効に超音波化学作用を引き起こす超音波」については以下の実験を行い、適切な超音波照射装置について判断した。結果は表 2-3 に示す。

- ① 反応器内に様々な量の超純水を入れ、キャップを締める。(20%、40%、60%、80%、100%)
- ② 冷水循環器で 20℃ に保たれた水槽に反応器を 5 分間入れ、反応器内の水温を 20℃ にする。
- ③ 最も超音波が入りやすいように振動子と反応器との距離を離す。(26 kHz = 29.2 mm、78 kHz = 9.7 mm、100 kHz = 7.6 mm、130 kHz = 5.8 mm、200 kHz = 3.8 mm、1600 kHz = 0.5 mm)
- ④ 図 2-8～図 2-10 の超音波照射装置、および 100 kHz の超音波洗浄機を用いて超音波を照射し、それぞれの反応器内で生成された過酸化水素量によって、超音波化学作用の有無を考えた。(過酸化水素量の定量方法は 4.2.2 に記す。)

表 2-3 ステンレス製回分式反応器内で発生した過酸化水素

出力 (W)	周波数 (kHz)	反応器内の水 (%)	照射時間 (min)	生成した H ₂ O ₂ 量 (mM)
200	200	20	30	12.24
		40	30	5.45
		60	30	5.40
		80	5	2.74
			10	3.08
			15	6.84
			20	6.21
			30	8.65
			45	15.18
			60	21.55
	100	30	8.81	
50	26	80	30	0.02
	78			0.31
	130			7.71
100	0			
100	1600			1.57

過酸化水素の定量から、ステンレス製反応器内で超音波化学作用を及ぼすのは、高出力超音波照射器 > 低出力高周波超音波照射器 > 低出力低周波超音波照射器の順であることが分かった。

(2) 「乳化・解乳化を引き起こすことができる超音波」については以下の実験を行い、適切な超音波照射装置について判断した。

- ① ガラス製容器に超純水：分散媒=1：49の割合で入れる。(分散媒には真空ポンプオイルとクロロホルムを用いた)
- ② 26 kHzの低周波超音波洗浄機で超音波を1分間照射して乳化させる。
- ③ 図 2-8 と図 2-10 の超音波照射器を用いて高周波超音波を照射し解乳化させる。
- ④ 透明度の見た目から、乳化の有無を簡単に判断する。

図 2-13：分散媒に真空ポンプオイルを用い、低出力高周波超音波照射器を用いた。

(a：試料 b：乳化後 c：解乳化5分後 d：解乳化10分後 e：解乳化30分後)

図 2-14：分散媒に真空ポンプオイルを用い、高出力高周波超音波照射器を用いた。

(f：試料 g：乳化後 h：解乳化3分後 i：解乳化12分後 j：解乳化30分後)

図 2-15：分散媒にクロロホルムを用い、低出力高周波超音波照射器を用いた。

(k：試料 l：乳化後 m：解乳化10分後 n：解乳化30分後)



図 2-13 (a)



図 2-13 (b)



図 2-13 (c)



図 2-13 (d)



図 2-13 (e)



図 2-14 (f)



図 2-14 (g)



図 2-14 (h)



図 2-14 (i)



図 2-14 (j)



図 2-15 (k)



図 2-15 (l)



図 2-15 (m)



図 2-15 (n)

見た目での判断であるが、乳化は超音波洗浄機でも有意に可能であることが分かる。しかし、高出力超音波照射器、低出力高周波超音波照射器のいずれを用いても完全には解乳化しなかった。図 2-13 と図 2-15 は図 2-14 よりも有意に透明になっていることから、1600 kHz の低出力高周波超音波照射器を用いた方が解乳化が進むことが分かる。なお、分散媒にクロロホルムを用いた理由

は、真空ポンプオイルと水との比重の差に比べ、クロロホルムと水との比重の差の方が大きく、解乳化しやすいからである。

複数の超音波照射装置を試用した結果、化学作用・解乳化の実験はともに、出力が大きいものほど好ましいことが分かった。また、化学作用については 200 kHz 付近の周波数において、最も高くなり、解乳化は 200 kHz の超音波では生じないが、1.6 MHz の周波数では生じるという結果となった。これらは 1.3.4 で紹介した先行研究の報告通りの結果となった。

これら超音波試用実験の結果を鑑み、化学作用については、超音波を照射する容器の素材・サイズ・形状・雰囲気・ヘッドスペース等、溶液温度等のパラメータを振ることで向上させることができるが、解乳化については高周波の超音波が必要であったため、4 章・5 章の実験には高周波の超音波照射装置が好ましいという結論を出し、使用した。

本実験で用いた超音波照射装置の一組を図 2-16 に示す。左の発振器 (KAIJO 製 QR-003)、右下の振動子 (KAIJO 製 30900S : 周波数 1.6 MHz 出力~100 W)、右上の外槽 (KAIJO 製 3303103 縦 100 mm 横 100 mm 高さ 150 mm) から構成されている。

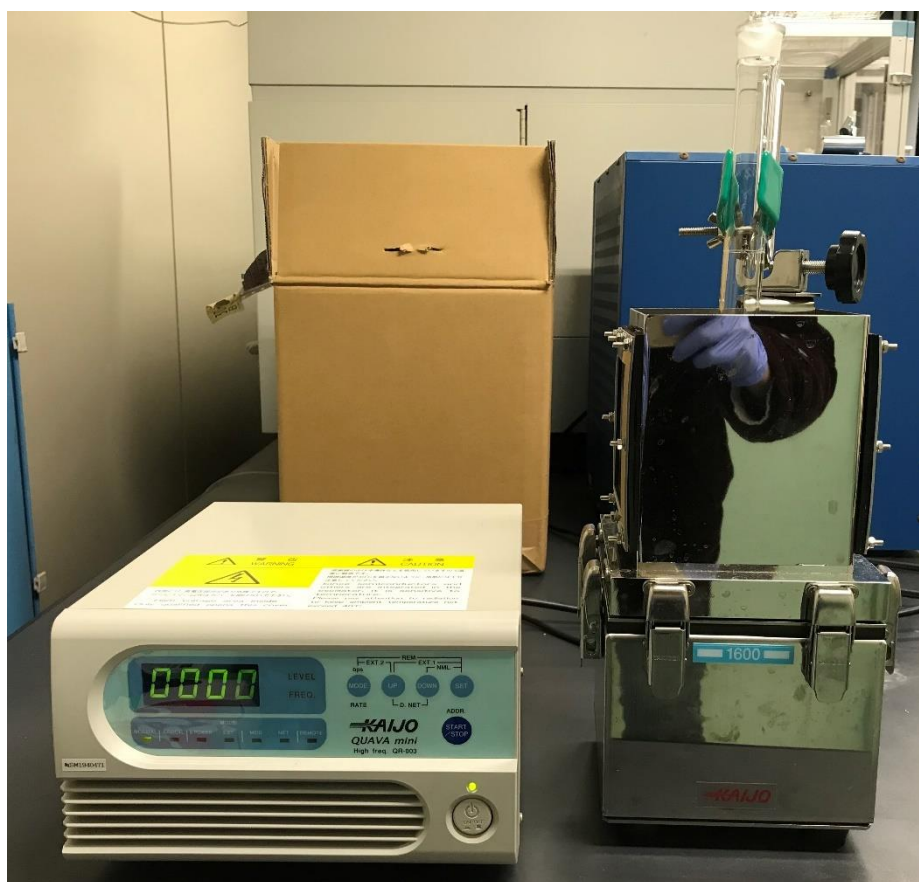


図 2-16 本実験で用いた超音波照射装置

2.4.2 4章の実験手順

実験手順は以下のとおりである。

- ① 4.2.1にて記す、カロリメトリーの方法を用いて、溶媒に印加される超音波パワーを計測し、外槽に導入するバルク水の量を決定する。
- ② 4.2.2にて記す、KI比色分析法によって、様々な超音波照射容器を用いた場合の超音波化学作用の大きさ（ソノケミカル効率）の値を定量する。
比色液は、(0.10 M フタル酸水素カリウム + 0.40 M ヨウ化カリウム + 0.050 M 水酸化ナトリウム + 1.6×10^{-4} M モリブデン酸アンモニウム四水和物水溶液)を用い、比色液と試料を2 : 1の割合で混合して着色させた。
- ③ 試料を空気雰囲気下において超音波照射容器に導入し、外槽内のバルク水温を $25 \pm 5^\circ\text{C}$ に保った状態で照射容器を外槽に固定した。容器と振動子の間隔は水の音速において 1600 kHz の半波長となるように、約 0.5 mm の間隔を空けて固定した。外槽内を側面から見た概略を図 2-17 に示す。液高さについて、今回用いた周波数の範囲では、先行研究の値が使えないため、液高さは 66 mm に統一している。(超音波照射容器に 500 mL メスフラスコを用いて、振動子上 0.5 mm に固定した場合、外槽に 1000 mL の水を導入すると液高さが 66 mm となる)
- ④ 試料の温度がバルク水温と同じになったタイミングで超音波を照射する。
- ⑤ 照射容器に合わせて、ピペッターやピペットを用いて内容液をサンプリングする。

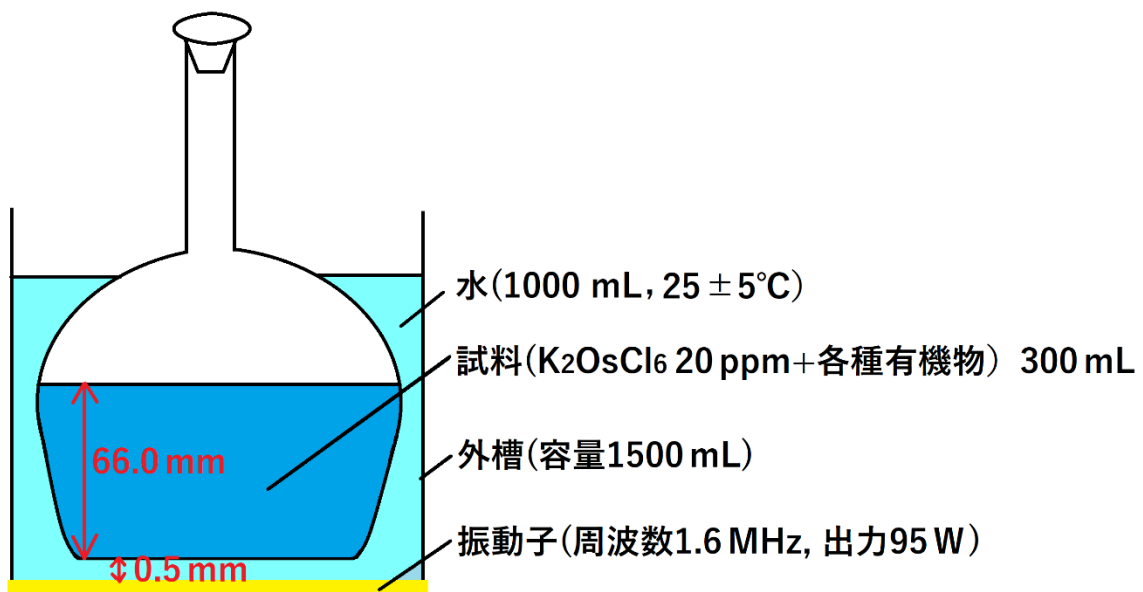


図 2-17 外槽内の概略図

2.4.3 5章の実験手順

実験手順は以下のとおりである。

「オスミウム含有オイルの乳化・解乳化」

- ① 乳化度合いの定量方法には定められた方法がないため、先行研究や Os 化合物を含む実験の特性を鑑みて、UV-vis での波長 800 nm での吸光度を用いて乳化度を定義した。
- ② 乳化には 23 kHz の低周波超音波を各 5 分間照射した。容器にはバイアル瓶とメスフラスコを用いた。それぞれの乳化状態の例を図 2-18、図 2-19 に示す。解乳化には 4000 rpm の回転数において遠心分離を行った。



図 2-18 バイアル瓶での乳化状態



図 2-19 メスフラスコでの乳化状態

「各種溶媒間での OsO₄ の分配係数の定量分析」

- ① 分配係数を求めるに当たって、用いる OsO₄ 濃度、分散媒（超純水）と分散質（各種有機溶媒・オイル）の比率等を決定するための予備実験を行う。
- ② 予備実験で得られた濃度範囲内において、適切な分散媒と分散質の比率の 1 倍、2 倍、0.5 倍となるように振盪容器内に容積の 90 % 以上を占めるように導入する。（例えば、適切な分散媒と分散質の比率が X : Y であると、(X : Y)、(2X : Y)、(X : 2Y) の 3 種の比率を用いる必要がある）
- ③ OsO₄ 濃度が 2500 ppm 以下の濃度となるように 3 種類の濃度（20 ppm、100 ppm、200 ppm）で調製した。
- ④ 回転数 20 回/分で 5 分間振盪した後、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌する。層を形成しやすい容器に移し替えて室温にて 12 時間静止して分離させた。
- ⑤ 水層の OsO₄ 濃度は UV-vis を用いて分析した。オイル層の OsO₄ 濃度は 400 倍希釈となるように超純水を加え、23 kHz の超音波を照射して乳化させてから ICP-MS によって分析した。
- ⑥ [分配係数 $K = \text{オイル中の OsO}_4 \text{濃度} / \text{超純水中の OsO}_4 \text{濃度}$] の式から分配係数を導いた。

第3章 超臨界二酸化炭素抽出による OsO₄の単離

3.1 はじめに

前述のとおり、OsO₄は無極性溶媒との親和性が高く、SCCO₂抽出による単離を行うことができると報告されている。しかし、①、②の問題が残っている。

① OsO₄のSCCO₂抽出におけるOsO₄の回収率は最大で93%程度と低い

② OsO₄の共存物による影響の検討と速度論的検討が不十分

この章では、先行研究の再現性を確認し、装置の改良等によってOsO₄の回収率の向上を目指す検討について述べる。次に、改善した装置、実験条件において抽出速度・回収速度を導いて、共存物による影響についての知見を得るために行った検討について述べる。

3.2 実験パラメータによる抽出率・回収率への影響

3.2.1 先行研究の再現性の確認

三好の研究結果では、抽出部条件（圧力：10 MPa、温度：75 °C）、回収部条件（回収液：2～4 °Cの超純水、液量：200 mL）、CO₂流量：3 mL/min、抽出時間 240 分において、抽出率は99.9%を超えるが、回収率は抽出時間 60 分付近で極大 93.1 %を取り、抽出時間に伴って低下していくと報告している。三好の報告では、実験温度の低下によって、装置内でOsO₄が沈着してしまうことが問題として挙げられていたため、新しく作成した装置（図 2-6）では、抽出部と背圧弁手前だけでなく、予熱部にも熱電対温度計を取り入れ、装置内温度を厳密にモニタリングできるように変更した。

先行研究の再現性が得られるかを検討するために、試料液に200 ppmのOsO₄水溶液10 mLを用いて、抽出部圧力は10 MPaに統一してSCCO₂抽出実験を行った。抽出時間は、20分、40分、60分とした。回収液には超純水を用いている。氷浴は図 3-1 に示す高さ50 mmのものを用いた。（抽出部温度、CO₂流量、回収液量）がそれぞれ、（50°C、3 mL/min、100 mL）の結果を図 3-2 に、（70°C、3 mL/min、100 mL）の結果を図 3-3 に、（70°C、4 mL/min、100 mL）を図 3-4 に、（70°C、4 mL/min、200 mL）の結果を図 3-5 に示す。また、OsO₄水溶液への超音波照射による影響についての知見を得るため、200 ppmのOsO₄水溶液に超音波を60分照射したものを試料として用い、抽出部温度：70°C、CO₂流量：4 mL/min、回収液量：200 mLの結果を図 3-6 に示す。また、200 ppmのOsO₄水溶液に超音波を照射したときのスペクトル変化を図 3-7 に、超純水に超音波を照射したときのスペクトル変化を図 3-8 に示す。超音波照射OsO₄を試料とした時の試料・被抽出液・回収液のスペクトルを図 3-9 に示す。

図 3-2 と図 3-3 の結果から、抽出部温度は 50℃よりも 70℃の方が、抽出率・回収率ともに高い値を取ることが分かる。そして、図 3-4 と図 3-5 から、回収液の容量は 100 mL よりも 200 mL の方が、回収率が上がる事が分かる。これらの点に関しては、三好の報告と一致した。

また、図 3-3 と図 3-4 から、液化二酸化炭素の流量は 3 mL/min よりも 4 mL/min の方が、抽出率・回収率ともに、高い値を取った。この点に関しては、三好の報告と異なる結果となった。回収液を 2 つに増やしたため、回収液 1 から飛ばされた OsO₄ を回収液 2 でトラップできたことが原因であると考えられる。

いずれの結果においても、抽出時間が長いほど抽出率は高くなる事が確認された。60 分抽出において、抽出率は 99% と、先行研究と同等の結果が得られた。しかし、回収率については、先行研究より極めて低い結果となった。この理由は、図 3-1 に示す氷浴の高さが低く、氷浴温度が実験中に上昇したことが原因であると思われる。回収液温度が高いと、回収された OsO₄ の蒸気圧が高くなるため、回収液コレクター 2 から揮発してしまったと思われる。

図 3-5 と図 3-6 において、抽出率、回収率はほとんど差がないことから、OsO₄ 試料に超音波を照射することは無意味であると考えられる。これは、OsO₄ の酸化数が最大であり、超音波に起因する OH ラジカルによって酸化されないためであると思われる。

図 3-7 と図 3-8 において、超音波照射に伴って、210~230 nm 付近に大きなピークが見られる。これは OH ラジカルの再結合反応で生成した過酸化水素のピークであり、ICP-MS の分析によって、全 Os 濃度は変化していないことを確認した。図 3-9 から、被抽出液は、220 nm 付近に吸収ピークが得られたが、回収液にはこの付近に吸収ピークはなかった。このことから、無極性溶媒との親和性が低い化合物であるということができ、過酸化水素と OsO₄ は分離できることを示唆している。



図 3-1 高さ 50 mm の氷浴

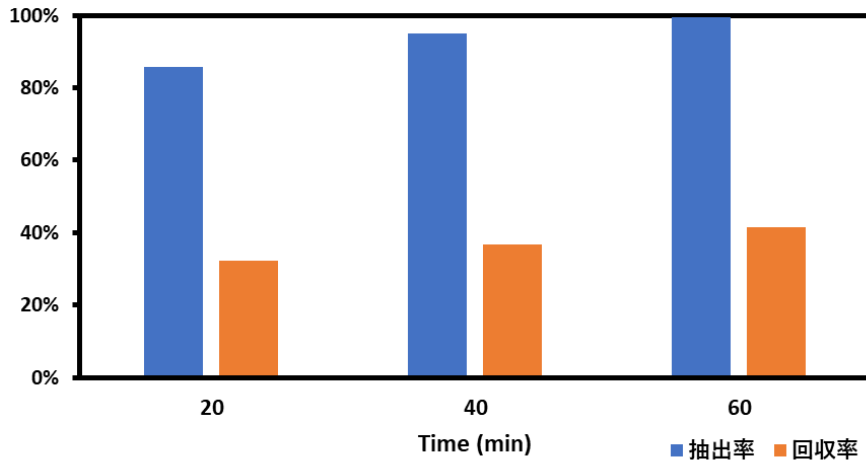


图 3-2 抽出部温度：50°C、CO₂ 流量：3 mL/min、回收液量：100 mL

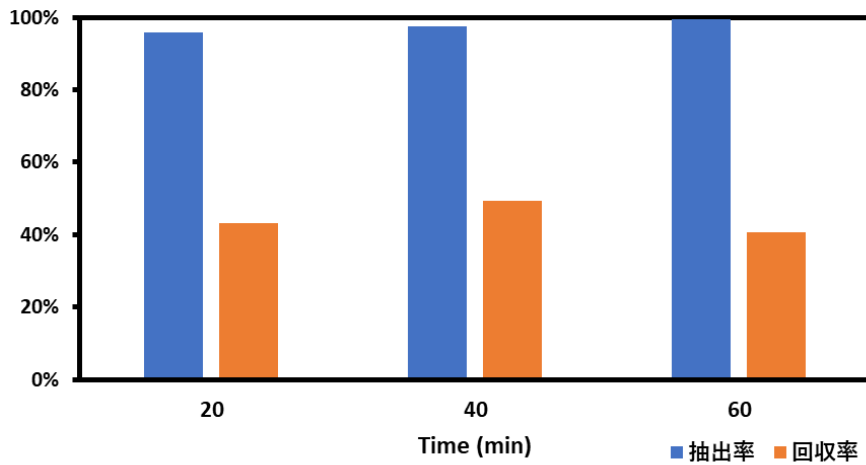


图 3-3 抽出部温度：70°C、CO₂ 流量：3 mL/min、回收液量：100 mL

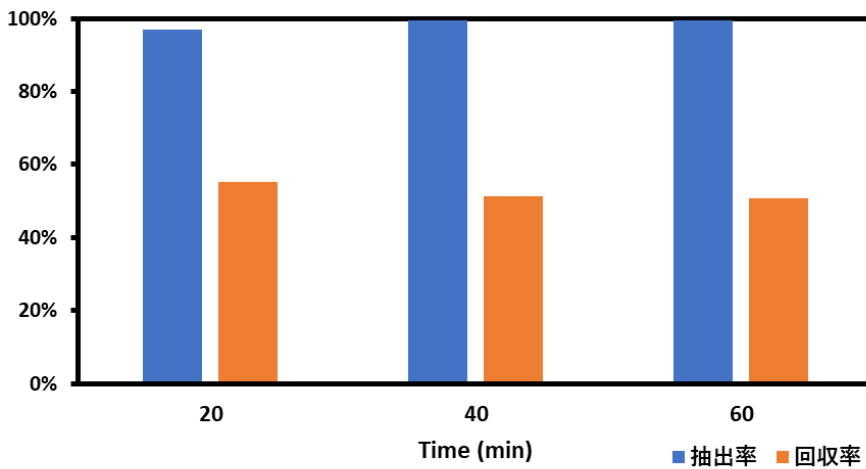


图 3-4 抽出部温度：70°C、CO₂ 流量：4 mL/min、回收液量：100 mL

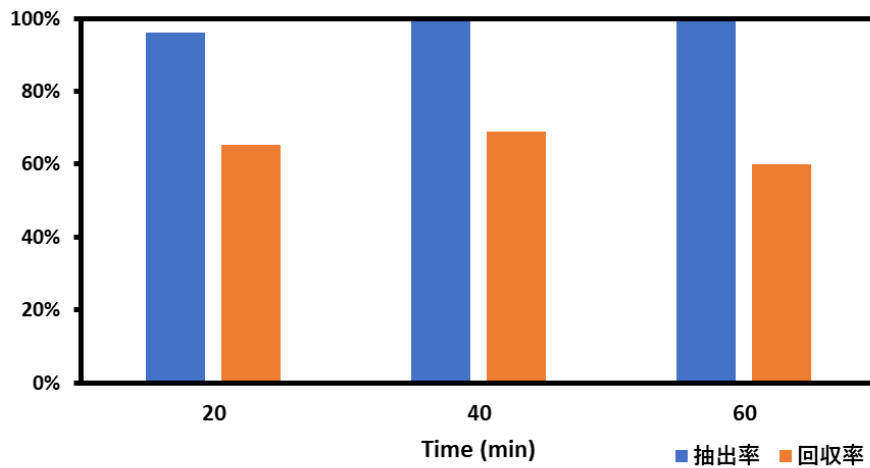


図 3-5 抽出部温度：70°C、CO₂ 流量：4 mL/min、回収液量：200 mL

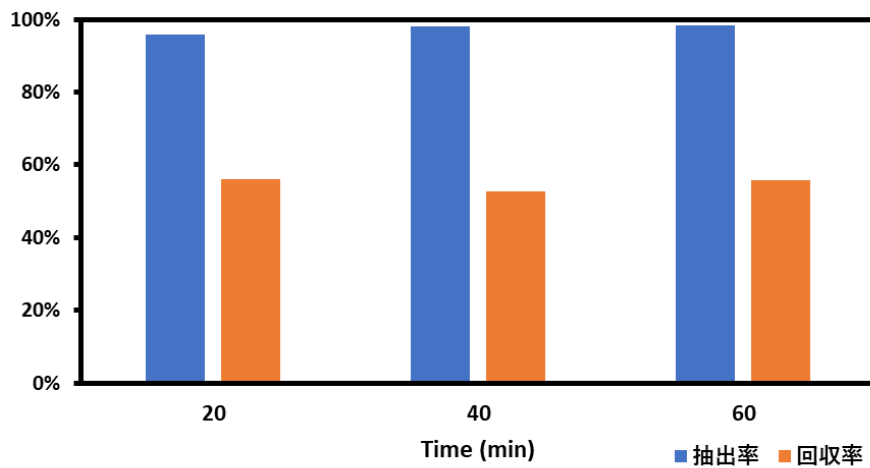


図 3-6 試料：超音波照射 OsO₄ 抽出部温度：70°C、CO₂ 流量：4 mL/min、回収液量：200 mL

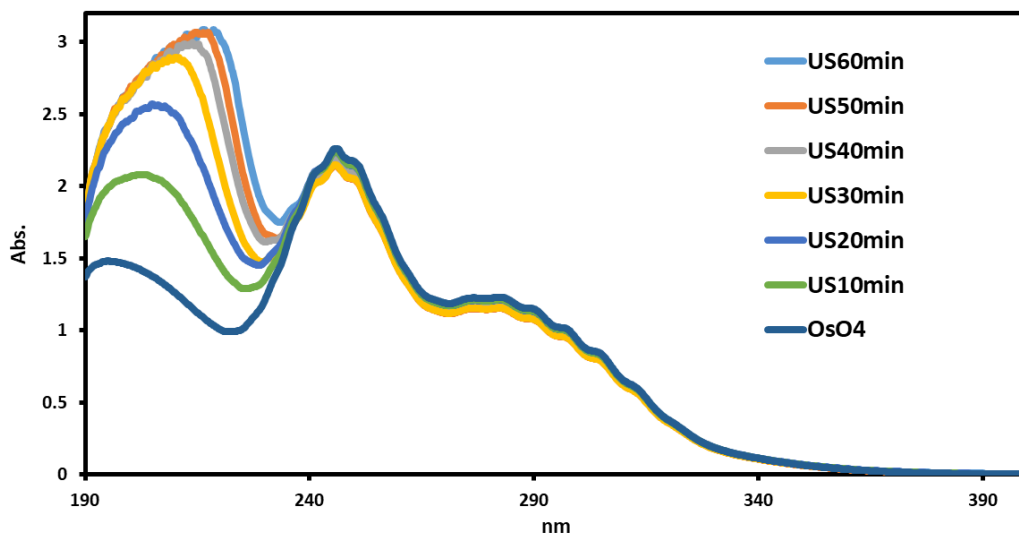


図 3-7 200 ppm の OsO₄ 水溶液に超音波を照射したときのスペクトル変化

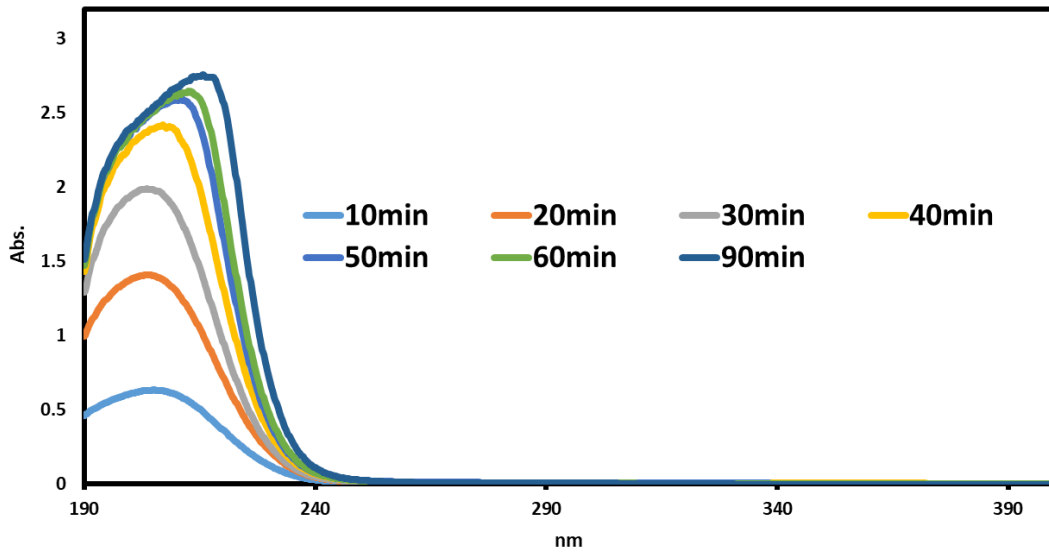


図 3-8 超純水に超音波を照射したときのスペクトル変化

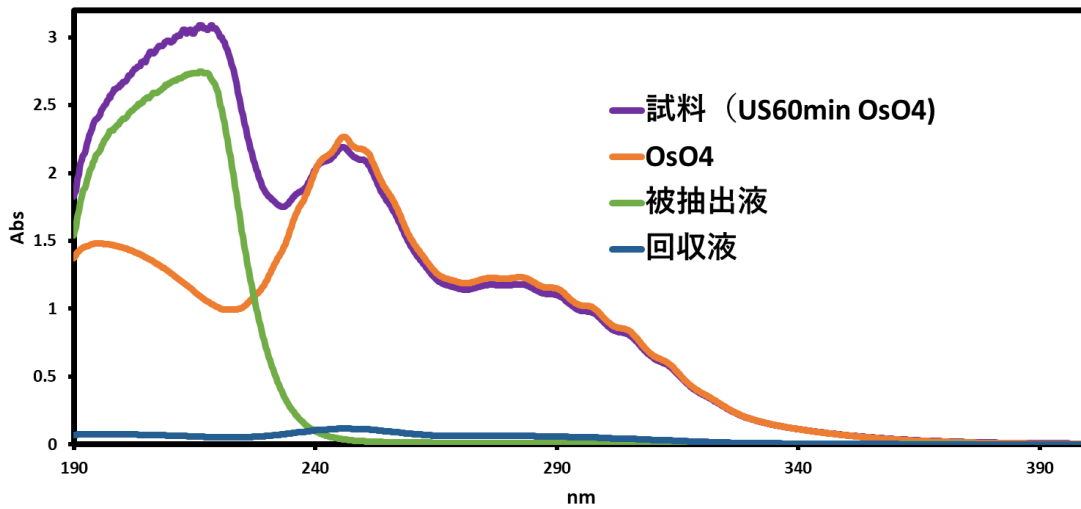


図 3-9 超音波照射 OsO_4 を試料とした時の試料・被抽出液・回収液のスペクトル

3.2.2 回収部温度による影響

前項にて、回収率が先行研究より極めて低く、その主な原因は回収液の温度が十分に冷やされていないことであると考えられた。そのため、氷浴を、**図 3-10**に示す、高さが 154 mm で、容積も大きいものに変え、4.5 kg の保冷剤を用いて、水層だけでなく、回収液温度も 4°C以下に保つ改善を行った。



図 3-10 高さ 154 mm の氷浴

氷浴の高さを高めることで、回収液の温度上昇を防ぐ検討を行い、氷浴の高さの違いによる結果の比較を行った。試料液に 200 ppm の OsO_4 水溶液 10 mL を用いて、抽出部温度は 70°C、抽出部圧力は 10 MPa、 CO_2 流量は 4 mL/min、回収液は超純水 200 mL に統一して SCCO_2 抽出実験を行った。抽出時間は、20 分、40 分、60 分とした。氷浴の違いによる抽出率の比較を**図 3-11**に、氷浴の違いによる回収率の比較を**図 3-12**に示す。また、**表 3-1**には、氷浴の違いによる、回収液コレクター1と2内の OsO_4 濃度比を示す。

図 3-11 から、抽出率は回収液温によって影響を受けないことが分かる。**図 3-12** から、氷浴を改善することで回収率を平均 4.4%向上させることができた。回収液中の OsO_4 の蒸気圧が低下することで、 OsO_4 の移動を抑制することができたと考えられる。また、**表 3-1** から、氷浴を改善した場合は、回収液2に対する回収液1の比率が高くなっており、回収液1からの OsO_4 の吹き飛ばしが減少したことが考えられる。

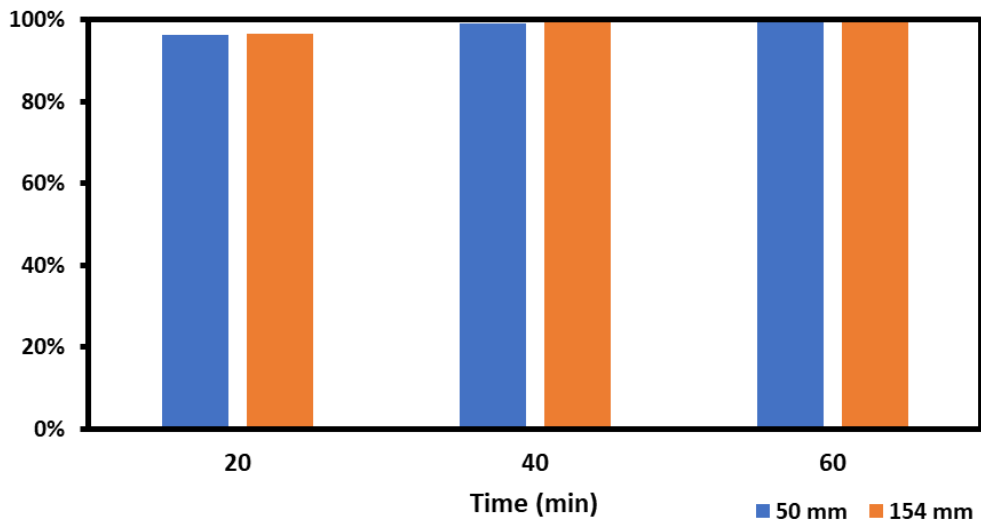


図 3-11 氷浴の違いによる抽出率の比較

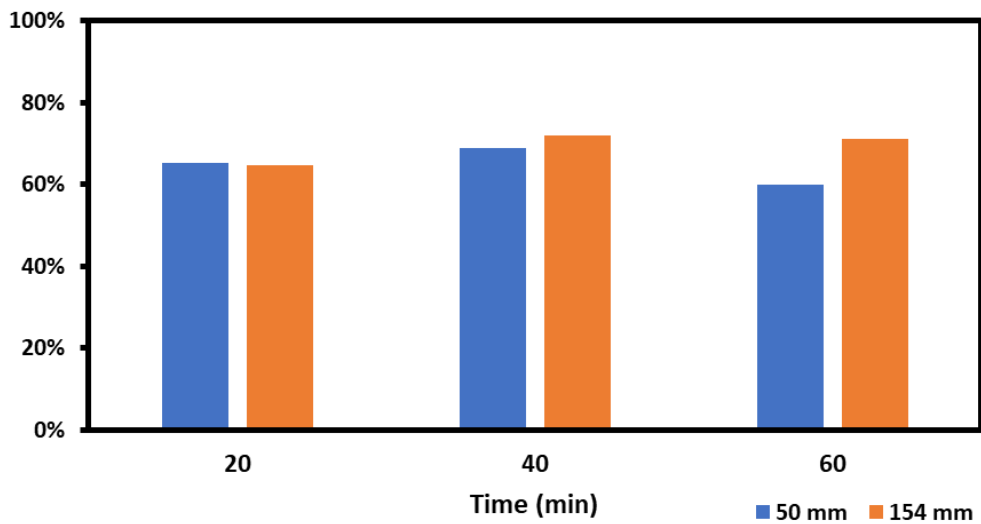


図 3-12 氷浴の違いによる回収率の比較

表 3-1 氷浴の違いによる、回収液コレクター1と2内の OsO₄濃度比

	50 mm	154 mm
20 min	23 : 1	23 : 1
40 min	12 : 1	15 : 1
60 min	7 : 1	10 : 1

3.2.3 回収部のコネクタ部分の短化による影響

前項では氷浴を改善して回収率の向上を検討したが、それでも三好の結果と比べると、回収率は著しく低かった。問題点は2つあり、回収液コレクターと三方バルブを繋ぐシリコンゴムチューブにあった。1つは、径が大きいチューブを用いていたので OsO_4 の漏れが発生しており、チューブを包んでいたテープは黒くなっていた (図 3-13)。もう1つは、チューブ内部へ OsO_4 が浸透してしまっていることであった。新しいチューブとの比較を図 3-14 に示す。



図 3-13 チューブを包んでいたテープ

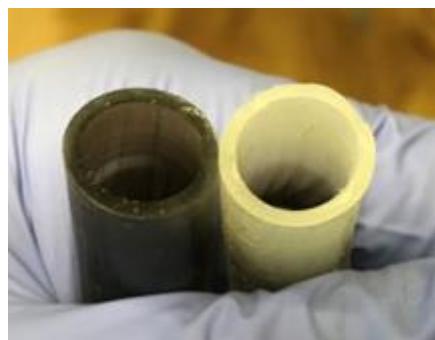


図 3-14 黒ずんだチューブと新品の比較

改善として、 OsO_4 がチューブから漏れることを防ぐため、径が小さいチューブを用いた。そして、 OsO_4 がチューブ内部に浸透することを抑制するため、チューブを可能な限り最短化した。以前のコネクタ部分を図 3-15 に、新しく改善したコネクタ部分を図 3-16 に示す。



図 3-15 以前のコネクタ部分



図 3-16 最短化したコネクタ部分

コネクタ部分を改善することで、回収率向上を目指す検討を行い、コネクタ部分の違いによる結果の比較を行った。試料液に 200 ppm の OsO_4 水溶液 10 mL を用いて、抽出部温度は 75°C、抽出部圧力は 10 MPa、 CO_2 流量は 3 mL/min、回収液は超純水 200 mL に統一して SCCO_2 抽出実験を行った。抽出時間は、20 分、40 分、60 分、80 分、100 分、120 分とした。コネクタ部分の違いによる抽出率の比較を図 3-17 に、コネクタ部分の違いによる回収率の比較を図 3-18 に示す。

図 3-17、図 3-18 から読み取れるように、コネクタ部分を改良することで抽出率には影響を及ぼさない一方、回収率を著しく向上させることができた。40 分から 100 分の結果では、抽出率は 99.5% を上回り、回収率も 85% を超えた。この実験条件の場合、40 分の抽出で残存 OsO_4 濃度は 0.027 mg/L、回収率は 92.22% となり、先行研究と同等の結果が得られた。

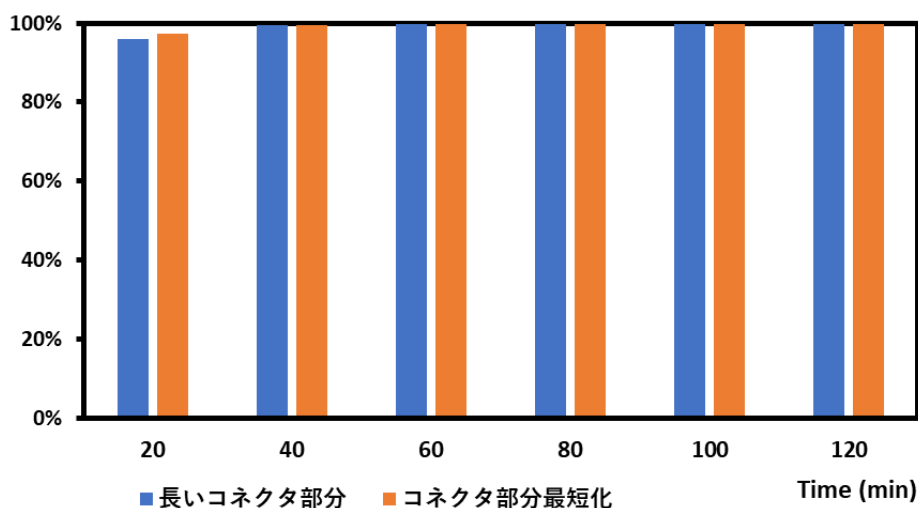


図 3-17 コネクタ部分の違いによる抽出率の比較

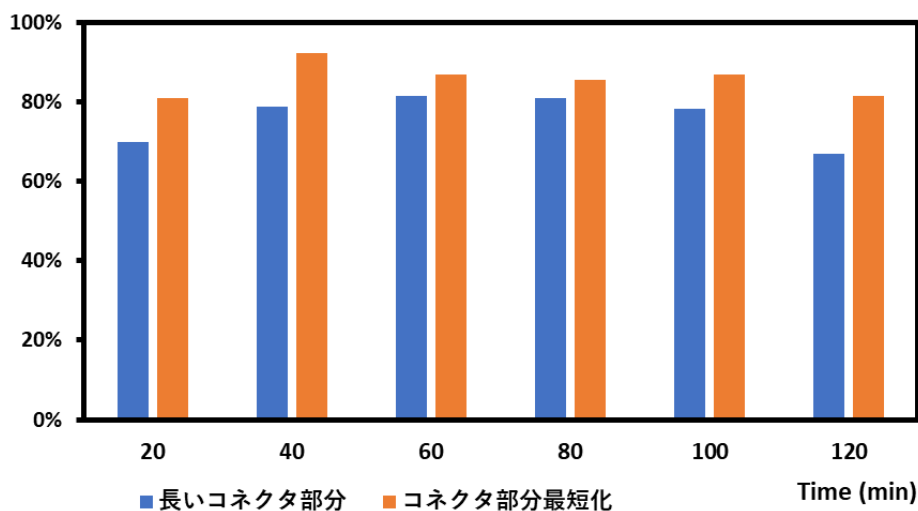


図 3-18 コネクタ部分の違いによる回収率の比較

3.2.4 抽出部温度・圧力による影響

前項まで先行研究の再現性に追いつく検討を行ったが、回収率については課題があるが、抽出率は比較的容易に 99.9%を上回ることができた。そこで、より処理に必要なエネルギーを削減するため、抽出に必要な温度・圧力についての検討を行った。前述のとおり、CO₂ の臨界点は 31.1°C、7.38 MPa であるため、その付近の温度・圧力を用いて OsO₄ の抽出率を比較した・

試料液に 200 ppm の OsO₄ 水溶液 10 mL を用いて、CO₂ 流量は 3 mL/min、回収液は超純水 200 mL、抽出時間は 20 分に統一して SCCO₂ 抽出実験を行った。抽出部温度 50°C における圧力と抽出率の結果を図 3-19 に、抽出部温度 60°C における圧力と抽出率の結果を図 3-20 に、抽出部温度 70°C における圧力と抽出率の結果を図 3-21 に示す。

50、60、70 °C のいずれの結果においても、CO₂ が超臨界状態になっている 8 MPa の時の抽出率が最も高くなっている。しかし、6、7 MPa の圧力での抽出率も 60 % を超えている。この結果から、6、7 MPa での抽出部内においても、一定の抽出は可能であることが分かる。抽出部温度については、70°C、60°C、50°C の順で抽出率が高いことから、温度が高いほど OsO₄ の蒸気圧が増加し、より CO₂ 相に移動しやすくなったと考えられる。

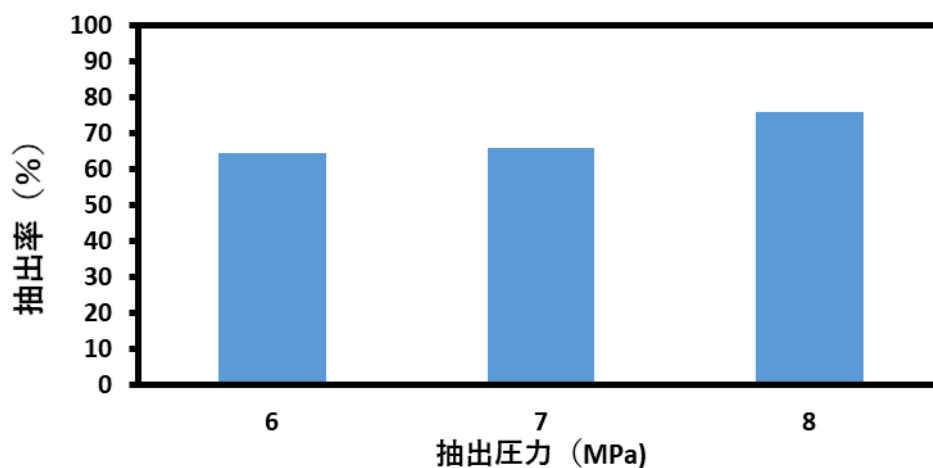


図 3-19 抽出部温度 50°C における圧力と抽出率の結果

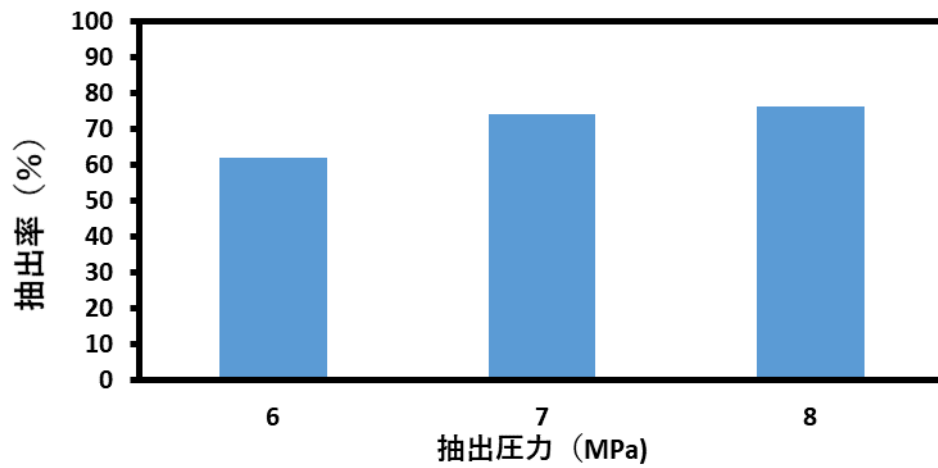


図 3-20 抽出部温度 60°Cにおける圧力と抽出率の結果

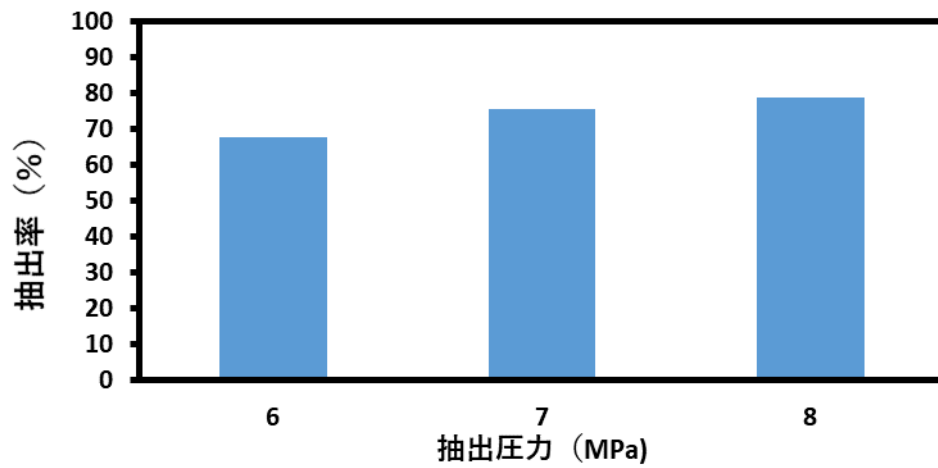


図 3-21 抽出部温度 70°Cにおける圧力と抽出率の結果

3.2.5 回収液量による影響

回収液に用いる量が少ないとその分 Os 含有廃液処理を行う必要がないため、回収液は少ない方が好ましい。回収液の量の違い（200 mL と 50 mL）による回収率の比較を検討した。試料液に 200 ppm の OsO_4 水溶液 10 mL を用いて、抽出部温度は 75°C、抽出部圧力は 10 MPa、 CO_2 流量は 3 mL/min、回収液は超純水に統一して SCCO_2 抽出実験を行った。抽出時間は、20 分、40 分、60 分、80 分、100 分、120 分とした。回収液量の違いによる抽出率の比較を図 3-22 に、回収液量の違いによる回収率の比較を図 3-23 に示す。また、表 3-2 には、回収液量の違いによる、回収液コレクター 1 と 2 内の OsO_4 濃度比を示す。

図 3-22 から、抽出率は回収液量の違いによって影響を受けないことが分かる。図 3-23 と表 3-2 から、回収液を 50 mL に減らした場合の回収率は、40 分以降、急激に低下し、回収液 1 に対する回収液 2 の割合が大きくなっている。このことから、回収液に超純水を用いた場合、回収液が少ないほど、 OsO_4 が回収液 1 から吹き飛ばされると考えられる。この場合、同じく回収液 2 からも吹き飛ばされていると考えられる。試料体積に対する回収液体積は小さいことが好ましいが、ある程度の量は必要であることが分かった。

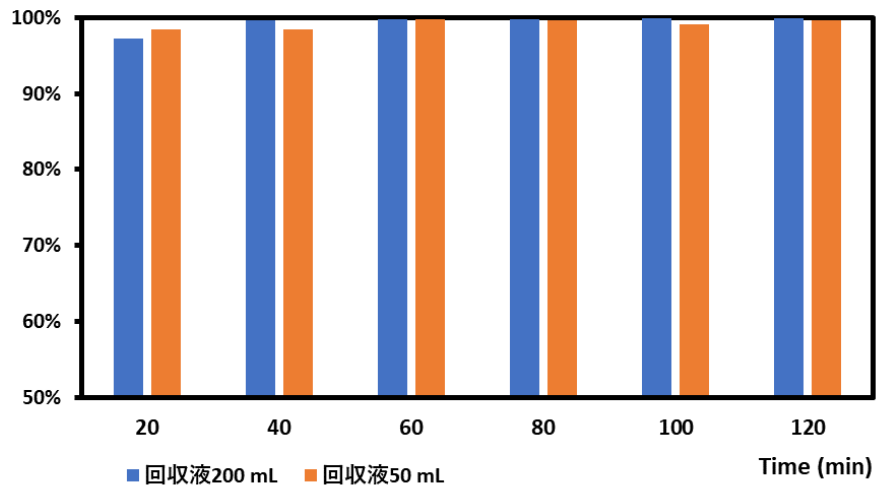


図 3-22 回収液量の違いによる抽出率の比較

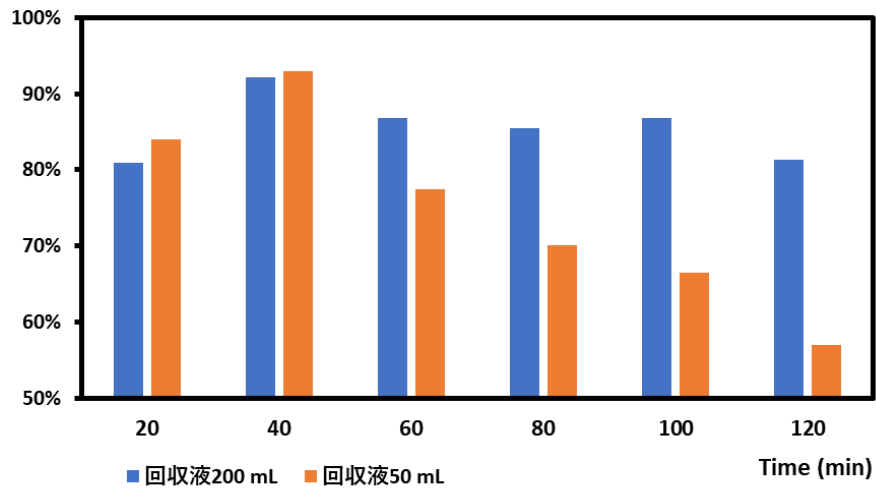


図 3-23 回収液量の違いによる回収率の比較

表 3-2 回収液量の違いによる、回収液コレクター1と2内の OsO₄濃度比

	200 mL	50 mL
20 min	29 : 1	7 : 1
40 min	14 : 1	4 : 1
60 min	11 : 1	3 : 1
80 min	9 : 1	2 : 1
100 min	7 : 1	2 : 1
120 min	6 : 1	1 : 1

3.2.6 回収部のコネクタ部分のステンレス化

前項までにおいて同条件で、「冷却水槽の深化」⇒「シリコンゴムチューブ・コネクタ部分の短化」等を試みた。結果、抽出時間 40 分での回収率は、**49.49 % ⇒ 71.92 % ⇒ 92.22 %**と向上した。しかし、回収率 92.22 %でも、残存 OsO_4 濃度は 0.027 mg/L と高く、原因も、シリコンゴムチューブに OsO_4 が浸透してしまう、と明らかであった。

回収率の更なる改善のため、2 つの回収液のコネクタ部分をシリコンゴムチューブからステンレスに変更する検討を行った。以前のコネクタ部分を図 3-24 に、変更後のコネクタ部分を図 3-25 に示す。

回収部のコネクタ部分の材質の違い（シリコンゴムチューブとステンレス）による回収率の比較を検討した。試料液に 200 ppm の OsO_4 水溶液 10 mL を用いて、抽出部温度は 75°C 、抽出部圧力は 10 MPa、 CO_2 流量は 3 mL/min 、回収液は超純水 200 mL に統一して SCCO_2 抽出実験を行った。抽出時間は、20 分、40 分、60 分、80 分、100 分、120 分とした。コネクタ部分の違いによる抽出率の比較を図 3-26 に、コネクタ部分の違いによる回収率の比較を図 3-27 に示す。

図 3-26 から、抽出率はコネクタ部分の材質の違いによって影響を受けないことが分かる。図 3-27 から、回収率はコネクタ部分をステンレスにすることで大幅に改善していることが分かる。変更後、40 分抽出後の回収率は、92.22 %から 98.69 %まで向上させることに成功した。



図 3-24 シリコンゴムチューブコネクタ



図 3-25 ステンレスコネクタ

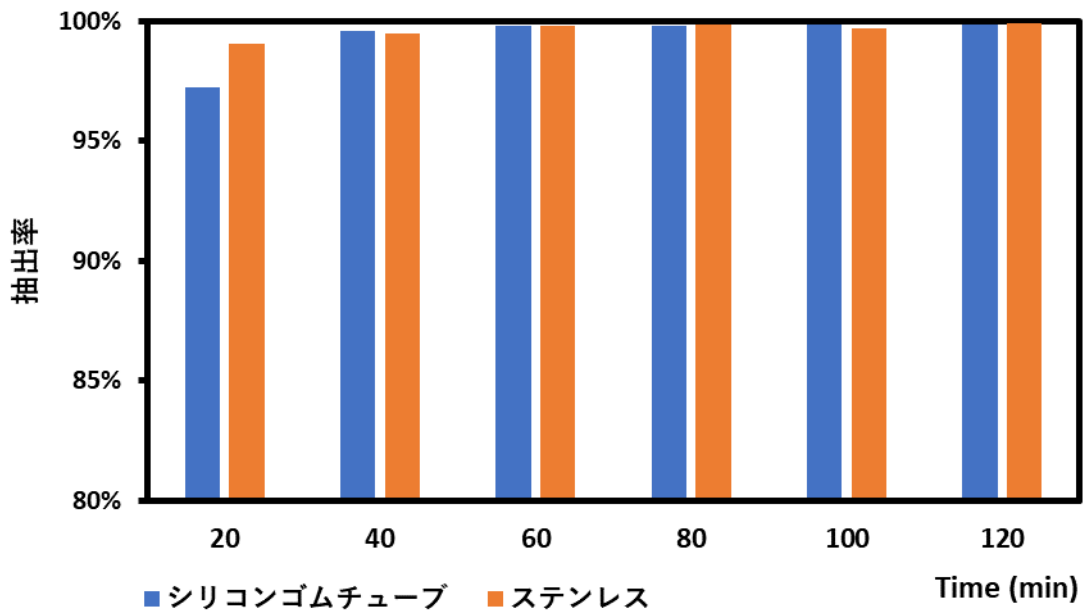


図 3-26 コネクト部分の違いによる抽出率の比較

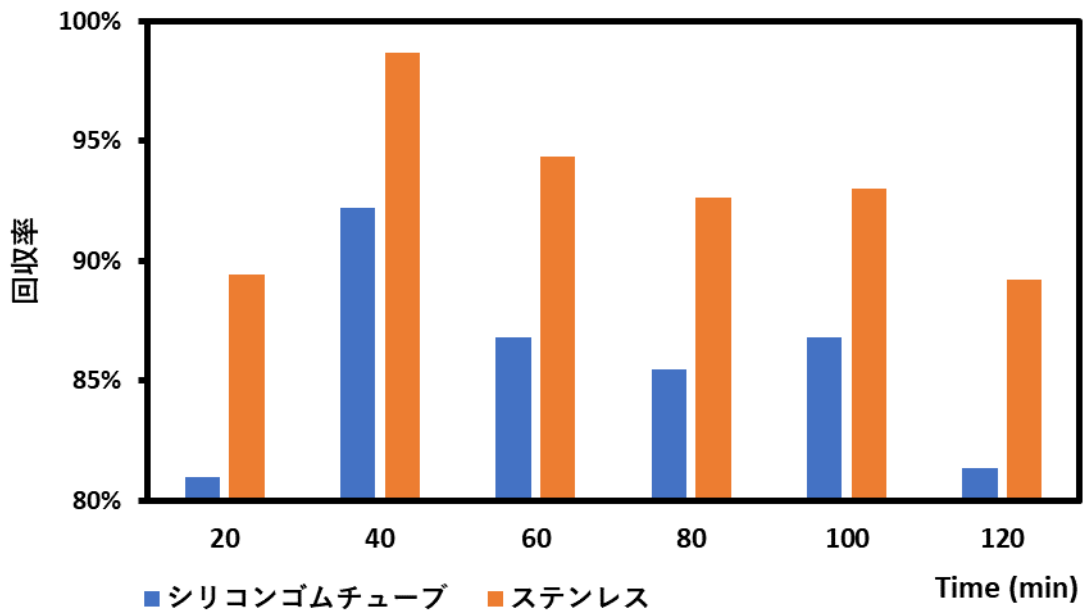


図 3-27 コネクト部分の違いによる回収率の比較

3.2.7 使用後シリコンゴムチューブからの Os 化合物の抽出検討

78 時間抽出実験後（10 ppm の OsO_4 が 680 mL 流通後）の黒ずんだシリコンゴムチューブ 1 g とそれを直径約 2 mm に刻んだもの（図 3-28）を四塩化炭素、超純水を用いて抽出を試みた。四塩化炭素 30 mL に粉碎したチューブ 1 g を入れ、低周波超音波と高周波超音波を 1 時間照射した。また、四塩化炭素中で塊のチューブと粉碎したチューブを 3 時間静置したもので比較した。四塩化炭素での抽出検討後のチューブを図 3-29（左上：粉碎 低周波超音波 1h、右上：粉碎 高周波超音波 1h、左下：粉碎 3h 静置、右下：塊 3h 静置）に示す。スペクトル結果を図 3-30 に示す。

290 nm より短波長に四塩化炭素の吸収ピークがあるため、UV-vis を用いて OsO_4 濃度を求めることはできなかった。また、ICP-MS においても高濃度四塩化炭素は分析できないので、四塩化炭素を用いた OsO_4 の抽出について定量的に評価できなかった。しかし、四塩化炭素中での静置では、 OsO_4 が抽出されないことが分かった。また、低周波超音波、高周波超音波を用いると 277 nm 波長に吸収ピークが現れた。四塩化炭素に超音波を照射してもこのピークは得られなかったため、オスmium化合物である可能性がある。一般的に、四塩化炭素に高周波超音波を照射すると、四塩化炭素が分解して反応性の高い塩素が生成し、塩素処理と類似の反応が進行することが知られている（K. Okitsu et al, 2008）。そのため、シリコンゴムチューブに沈着していた Os 化合物の酸化が生じているものだと考えられる。

超純水 30 mL に粉碎したチューブ 1 g を投入し、低周波超音波と高周波超音波を 30 分、1 時間、2 時間照射し、ICP-MS によって、全 Os 濃度を分析した。結果を図 3-31 に示す。全 Os 濃度は超音波照射時間が長いほど増加したが、超音波照射初期において比較的抽出が速い。また、低周波超音波を用いた方が抽出効率は良かった。これは、超音波を用いた抽出・分散の先行研究と同じであり、超音波の化学的作用ではなく、キャビテーションによる局所的な高速流動による粒子の分散という物理的な作用によって引き起こされていることが考えられる。

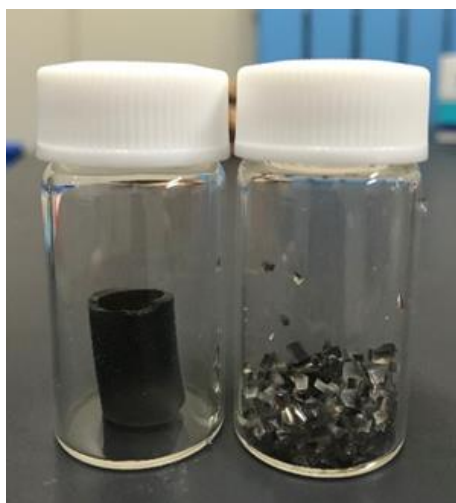


図 3-28 使用後のチューブ

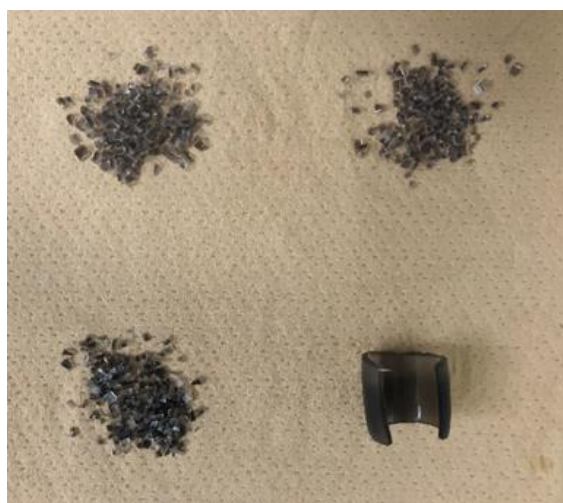


図 3-29 四塩化炭素での抽出検討に用いたチューブ

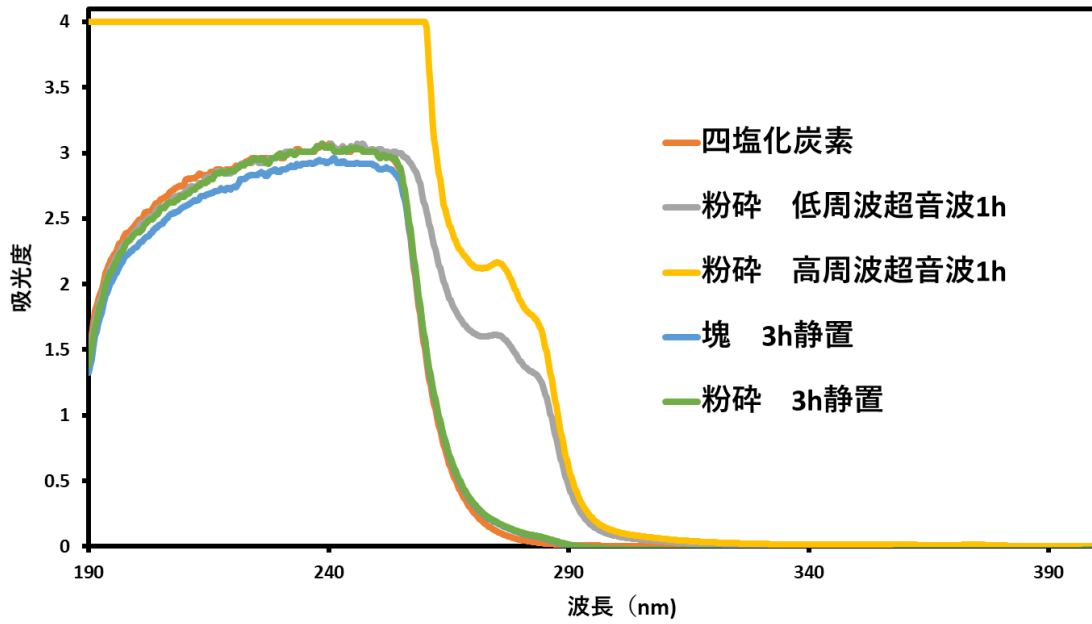


図 3-30 四塩化炭素に超音波を照射したシリコンゴムチューブからの OsO_4 の抽出検討

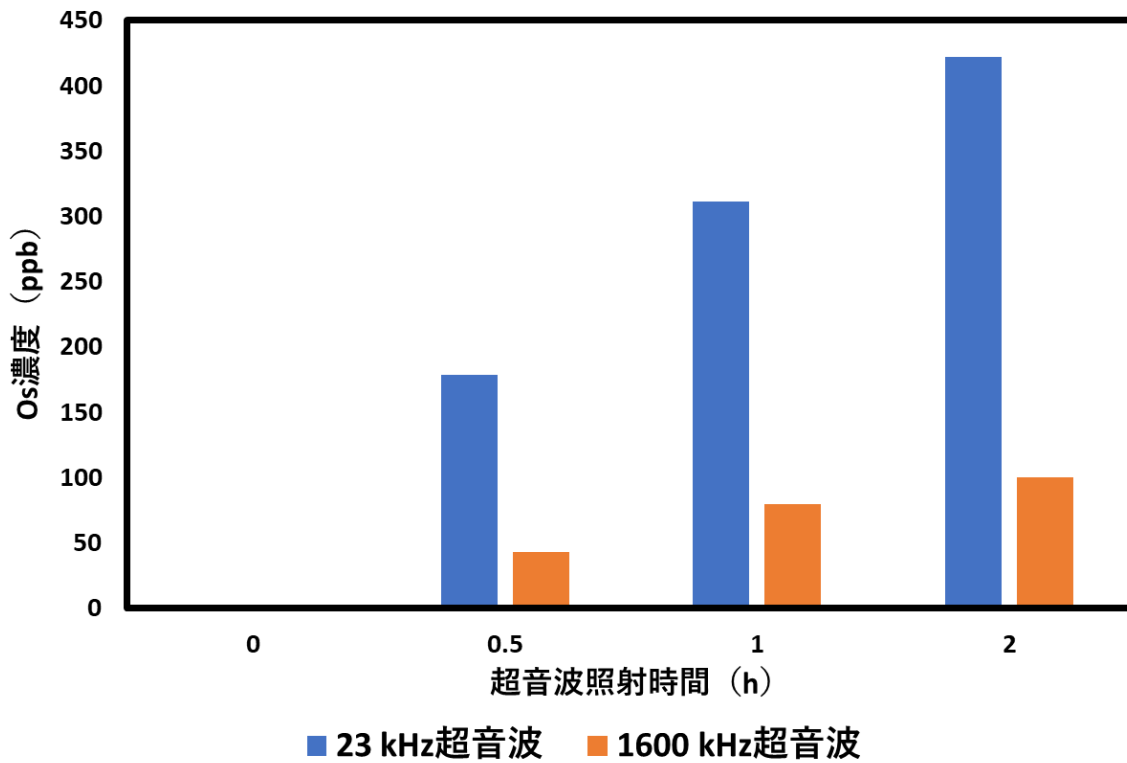


図 3-31 粉碎したチューブからの超音波支援型 OsO_4 抽出

3.3 超臨界二酸化炭素抽出での OsO₄ 含有廃液処理の可能性

3.3.1 抽出速度

温度・圧力変化に依存する抽出効率について議論するため、抽出速度を求める簡単なモデルを考える。

OsO₄の抽出速度を(式3-1)で定義する。

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad \dots \dots \dots (3-1)$$

r_A : 抽出速度[ppm / min] C_A : 抽出液中の OsO₄濃度 [ppm] t : 時間 [min]

抽出速度は、温度・圧力・流量が一定の条件において、液中の OsO₄濃度と流入する CO₂中の OsO₄濃度の差に比例するが、CO₂中の OsO₄濃度は0に近似できるため(式3-2)が成り立つ。

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad \left(\frac{dC_A}{dt} < 0, k_1 C_A > 0 \right) \quad \dots \dots \dots (3-2)$$

k_1 : 移動係数 [min⁻¹]

t=0のときの OsO₄濃度を C₀、t=tで濃度 C_Aの条件において(式3-1)、(式3-2)の条件で積分すると、

$$t = \int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad \dots \dots \dots (3-3)$$

(式3-3)に $-r_A = -k_1 C_A$ を代入すると、(式3-4)が得られる。

$$t = \frac{1}{k} \int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C_A} \quad \dots \dots \dots (3-4)$$

上記で定義した抽出率を X_Aとすると、

$$C_A = C_0(1 - X_A) \quad \dots \dots \dots (3-5)$$

となり、抽出速度式は

$$-r_A = -k_1 C_0(1 - X_A) \quad \dots \dots \dots (3-6)$$

となる。(式3-4)と(式3-6)より、

$$t = -\frac{1}{k_1} \ln(1 - X_A) \quad \dots \dots \dots (3-7)$$

$$k_1 t = -\ln(1 - X_A) \quad \dots \dots \dots (3-8)$$

が得られる。

(式 3-8) を用いて、時間 t (min) における抽出率をプロットすることで、抽出速度定数 k_1 を求めた。ここでは、より抽出初期の抽出量も考察するため、抽出時間は 5 分、10 分、15 分、20 分、25 分、30 分、40 分、60 分、80 分、100 分、120 分としている。抽出時間が短い場合は装置内に OsO_4 が多量に残っていることが考えられるため、実験と実験の間は数十分 CO_2 を送り込むことによって装置内の OsO_4 を放出してから実験を行った。

抽出部温度：75°C、回収液温度：<4°C、回収液 1、2：超純水 200 mL、抽出部圧力：10 MPa、 CO_2 流量：3 mL/min、の条件の下、試料に 200 ppm の OsO_4 水溶液 20 mL、10 mL を用いた場合の抽出率を図 3-32 に、抽出 60 分までの $-\ln(1-\text{抽出率})$ を図 3-33 に、抽出 120 分までの $-\ln(1-\text{抽出率})$ を図 3-33 に示す。

図 3-32 から、いずれの試料においても抽出時間 60 分で抽出率は 99 % を超え、120 分抽出後における被抽出液の OsO_4 濃度は 0.1 ppm を下回っていることが分かる。

図 3-33 から、抽出 60 分までの抽出速度係数 k_1 (傾き) は試料が 20 mL で 0.0938 min^{-1} 、10 mL で 0.1134 min^{-1} となった。試料を 2 倍の 20 mL に増やしても同程度の抽出効率の結果が得られたため、抽出を行う試料を更に増やすことが可能であることが分かった。

図 3-34 から、抽出 120 分までの抽出速度係数 k_1 (傾き) は試料が 20 mL で 0.0731 min^{-1} 、10 mL で 0.0731 min^{-1} となった。試料を 2 倍の 20 mL に増やしても同程度の抽出効率の結果が得られていることが分かる。しかし、抽出時間 60 分以降のプロットは明らかに直線性が変化しており、なおかつ、抽出 60 分までの抽出速度係数と比べると低い値を取っていることから、 OsO_4 の抽出は 60 分まででほぼ 100% を達成していることが分かる。そのため、抽出速度の比較で議論を行う場合、抽出初期の抽出速度係数を用いるべきであると考えられる。

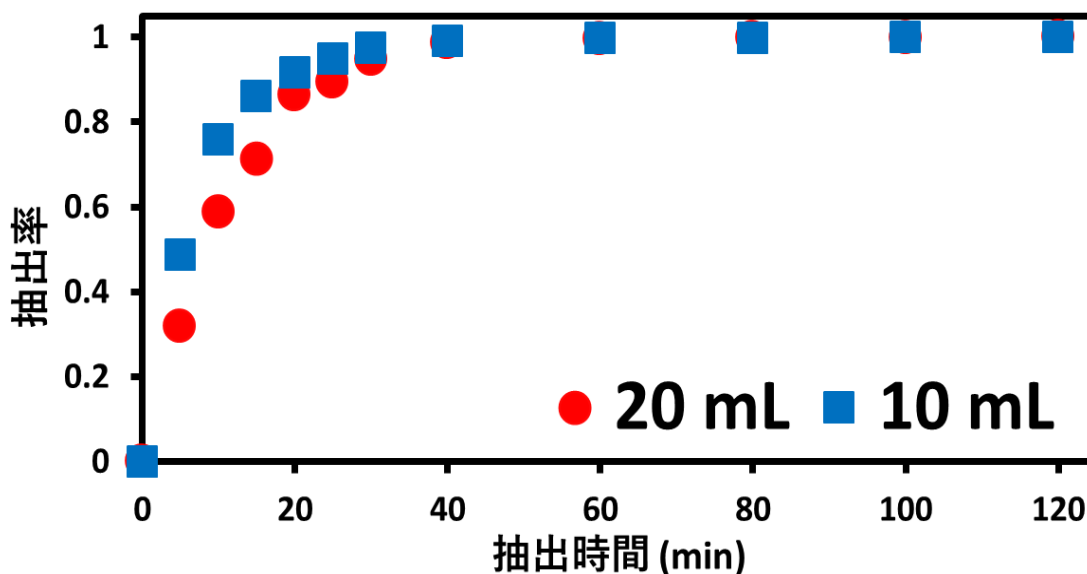


図 3-32 試料に 200 ppm の OsO_4 水溶液 20 mL、10 mL を用いた場合の抽出率

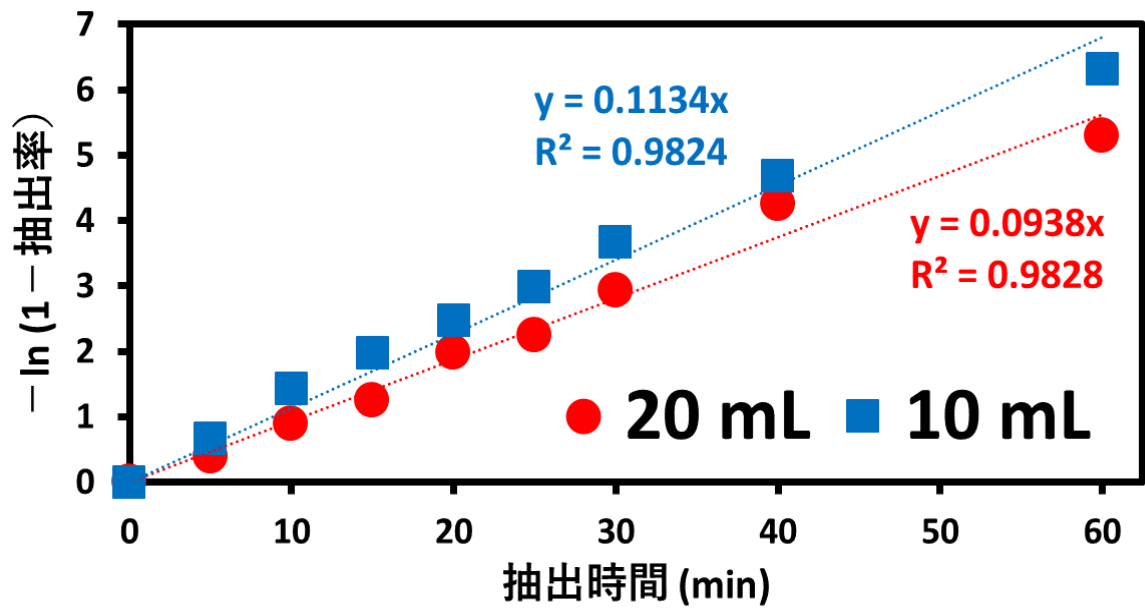


図 3-33 抽出 60 分までの $-\ln(1-\text{抽出率})$

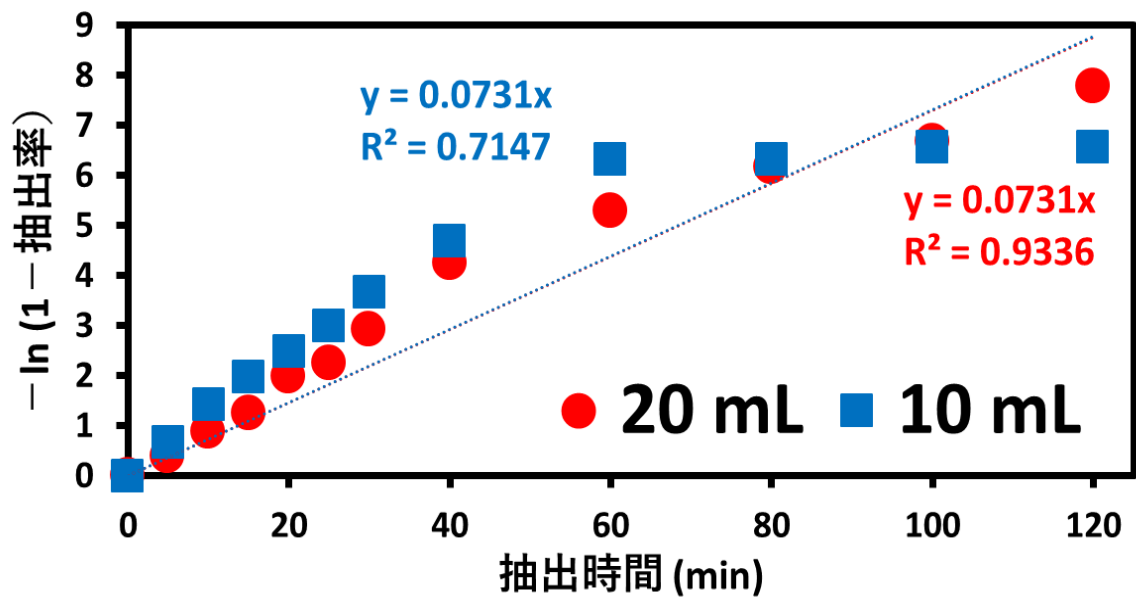


図 3-34 抽出 120 分までの $-\ln(1-\text{抽出率})$

3.3.2 回収速度

図 3-35 の回収液コレクターを定常状態流装置として、回収液コレクター1 と回収液コレクター2 における、OsO₄ の回収速度を求める簡単なモデルを考える。それぞれのコレクターにおいて、回収液への OsO₄ の流入は CO₂ からの液への溶解であり、回収液からの OsO₄ の流出は液から CO₂ への揮発である。

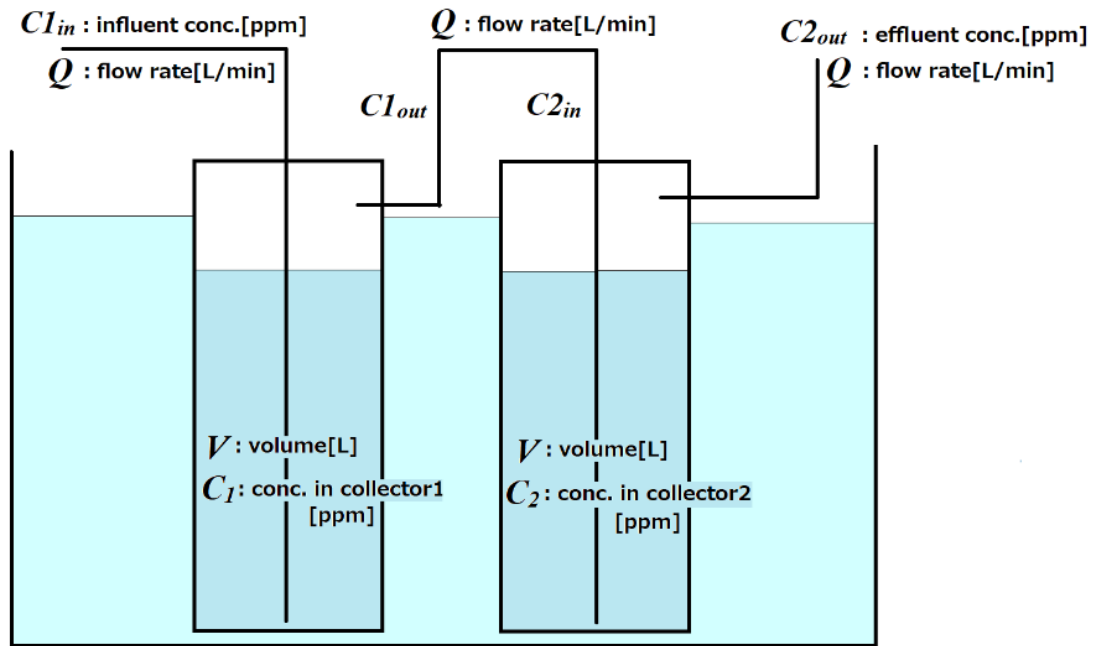


図 3-35 回収部

OsO₄ の移動速度を (式 3-9) で定義する。

$$J_n = \frac{dc_n}{dt} \dots \dots \dots (3-9)$$

J_n : 移動速度 [ppm / min] C_n : 濃度 [ppm] t : 時間 [min]

移動速度は液中の OsO₄ 濃度と CO₂ 中の OsO₄ 濃度の差に比例するため (式 3-10) が成り立つ。

$$\frac{dc_n}{dt} = \pm k \Delta C_n \dots \dots \dots (3-10)$$

k : 移動速度係数 [min^{-1}]

回収液コレクター1・2における OsO₄ の収支式は (式 3-11) となる。

$$\text{蓄積速度} = \text{流入速度} - \text{流出速度} \dots \dots \dots (3-11)$$

まず、コレクター1・2における流入速度を考える。一般に、気中の物質が液中に移動（溶解）する速度は、気中の物質濃度に依存し、なおかつ（液中の飽和濃度－液中の濃度）に比例すると定式化される（エアレーション時の酸素移動速度など）。

この実験において、実験中に流入する CO₂ 中の OsO₄ 濃度は変動する。一方、25°Cにおける OsO₄ の飽和濃度（60 g/L）と回収液中 OsO₄ 濃度（< 35 mg/L）とでは差が大きく、「液中の飽和濃度－液中濃度」は一定とみなせる。よってここでは、流入速度は CO₂ 中の OsO₄ 濃度に比例すると定式化した。

コレクター1・2における流出速度については、OsO₄ の物質移動速度が回収液中の濃度に比例すると仮定して計算した。コレクター1とコレクター2は直列につないでいるため、コレクター1の流出がコレクター2の流入となる。

コレクター1への流入（C_{1in}）は、その瞬間に抽出された OsO₄ 濃度である。実験で観測した抽出率をもとに計算した。

図 3-36 に、容量 40 mL の抽出部、200 ppm の OsO₄ 水溶液試料 20 mL を用いた場合の C_{1in} を示す。図 3-37 に、容量 130 mL の抽出部、200 ppm の OsO₄ 水溶液試料 80 mL を用いた場合の C_{1in} を示す。図 3-38 に、容量 130 mL の抽出部、2000 ppm の OsO₄ 水溶液試料 80 mL を用いた場合の C_{1in} を示す。結果から、それぞれ $14.351 e^{-0.071t}$ 、 $5.1806 e^{-0.028t}$ 、 $30.66 e^{-0.018t}$ の値を用いた。

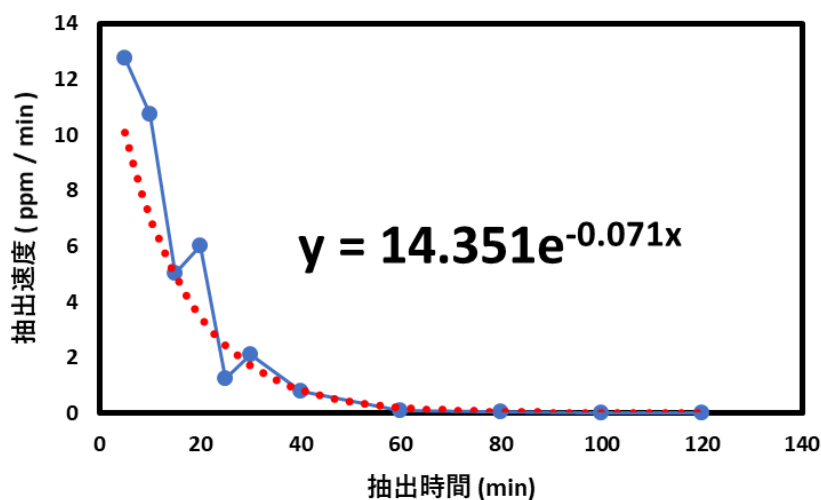


図 3-36 抽出速度（容量 40 mL の抽出部、200 ppm の OsO₄ 水溶液試料 20 mL）

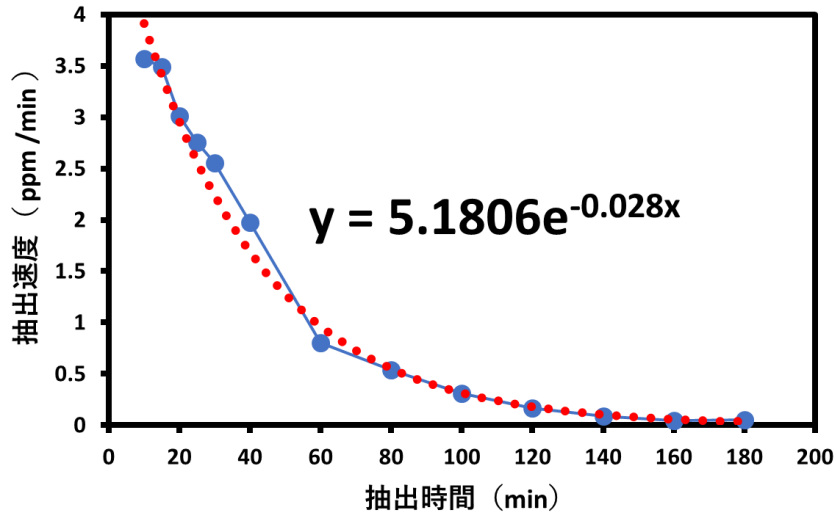


図 3-37 抽出速度（容量 130 mL の抽出部、200 ppm の OsO₄水溶液試料 80 mL）

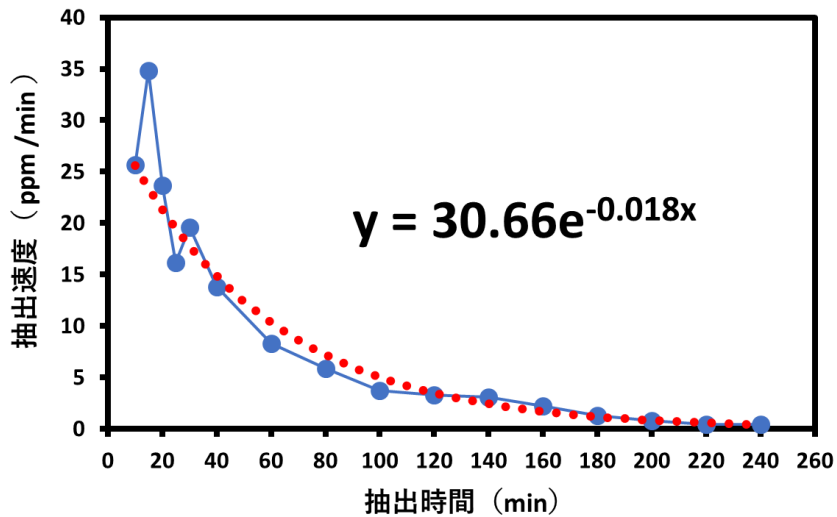


図 3-38 抽出速度（容量 130 mL の抽出部、2000 ppm の OsO₄水溶液試料 80 mL）

蓄積速度 = 流入速度 - 流出速度 の式から、

$$J_n \cdot V = C_{n_{in}} \cdot Q - C_{n_{out}} \cdot Q \dots \dots \dots (3-12)$$

$\tau = V/Q$ として、

$$J_n = \frac{C_{n_{in}} - C_{n_{out}}}{\tau} \dots \dots \dots (3-13)$$

となる。

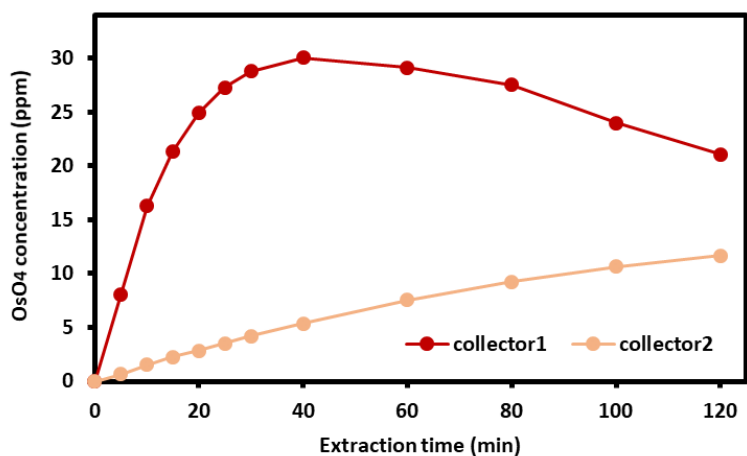


图 3-39 回收液：超純水 100 mL、CO₂ 流量：2 mL/min

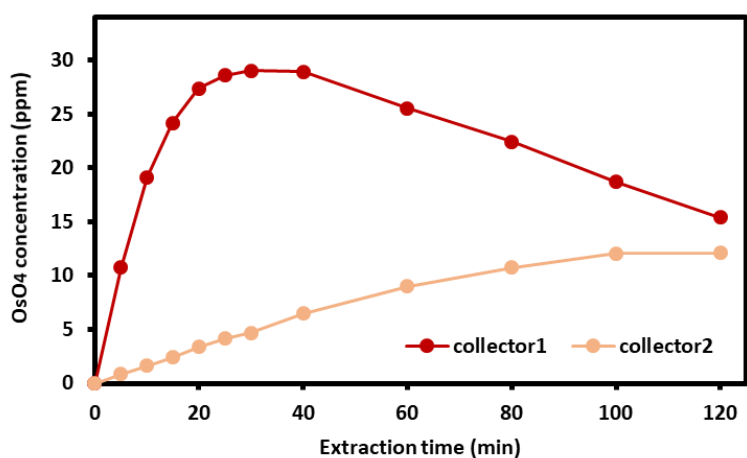


图 3-40 回收液：超純水 100 mL、CO₂ 流量：3 mL/min

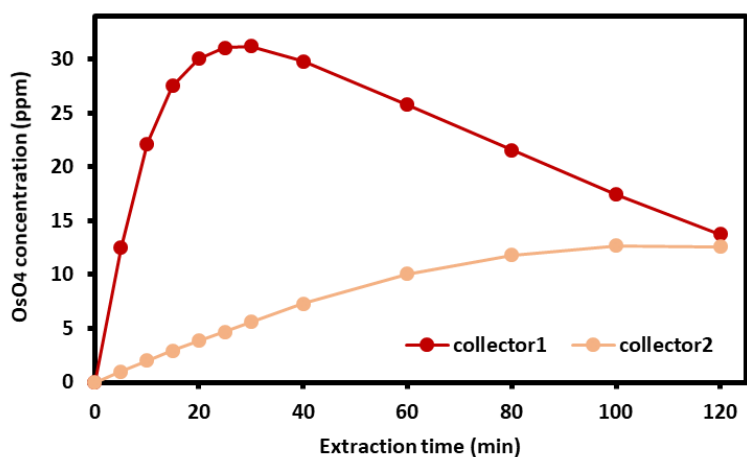


图 3-41 回收液：超純水 100 mL、CO₂ 流量：4 mL/min

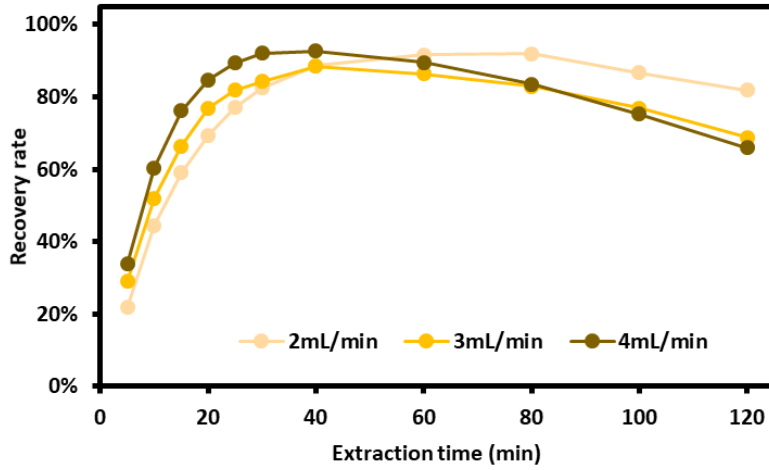


図 3-42 CO₂ 流量における回収率 (超純水 100 mL)

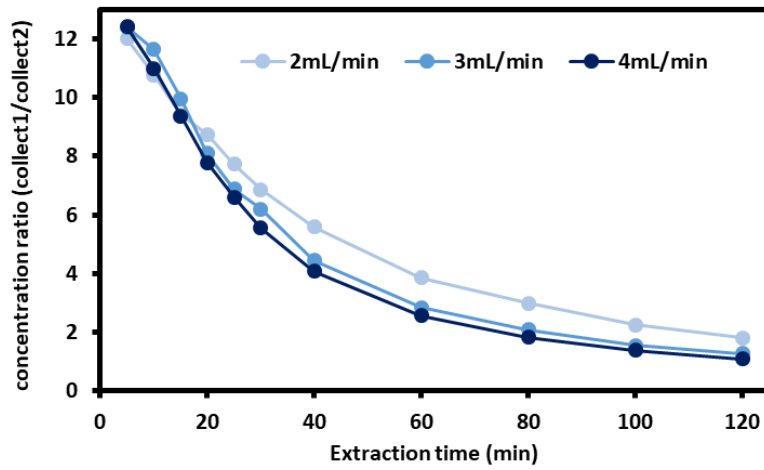


図 3-43 回収液 1 と回収液 2 の OsO₄ 濃度比 (超純水 100 mL)

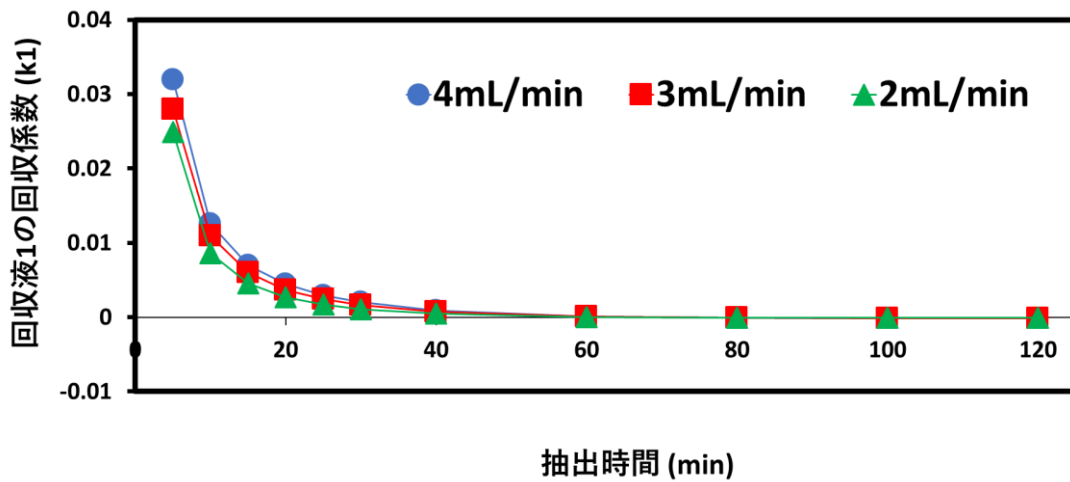


図 3-44 回収液 1 の回収速度定数 (超純水 100 mL)

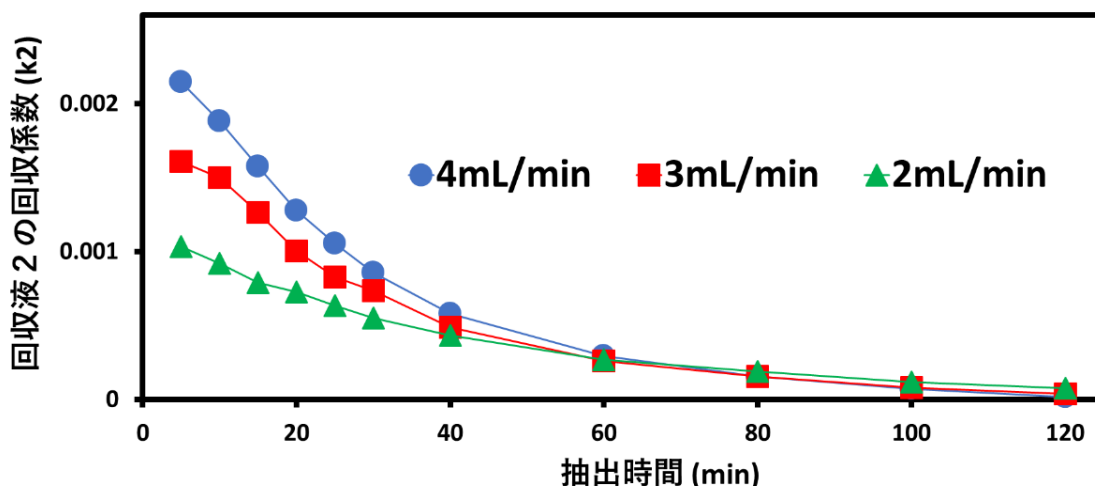


図 3-45 回収液 2 の回収速度定数 (超純水 100 mL)

抽出部温度：75°C、回収液温度：<4°C、抽出部圧力：10 MPa、試料：200 ppm の OsO₄ 水溶液 20 mL、回収液 1、2：超純水 200 mL の条件の下、最大 120 分間抽出を行った。CO₂ 流量：2、3、4 mL/min における回収液の OsO₄ 濃度をそれぞれ、図 3-46、図 3-47、図 3-48 に示す。また、各 CO₂ 流量における回収率を図 3-49 に、回収液 1 と回収液 2 の OsO₄ 濃度比を図 3-50 に、回収液 1 の回収速度定数を図 3-51 に、回収液 2 の回収速度定数を図 3-52 に示す。

CO₂ 流量が 3 mL/min での回収率は 40 分で 100.0 %、4 mL/min での回収率は 40 分で 94.0 %であった。これは回収液が 100 mL の結果より優位に高く、回収液の水位が高くなることで OsO₄ との接触時間が長くなったためであると考えられる。

回収液量が多い場合は、回収液 1 と 2 の濃度比は CO₂ 流量の影響を受け、CO₂ 流量が少ないほど回収液 2 に対する回収液 1 の濃度比が大きくなった。これは、回収液が多い場合は、CO₂ による吹き飛ばしの力が小さいと回収液 2 に移動しにくいということが考えられる。

いずれの CO₂ 流量においても、移動係数 k は回収液が 100 mL の場合よりも大きくなった。これは計算上では、平均滞留時間 τ が半分となるが、回収液が多いために激しく攪拌されたことが原因であると考えられる。CO₂ 流量が 2 mL/min の場合は著しく濃度等が低く、回収液量が多く、かつ CO₂ 流量が小さいため、バブリングがうまく生じなかったためであると考えられる。つまり、 τ の値は 100 以下にすべきであると考察できる。

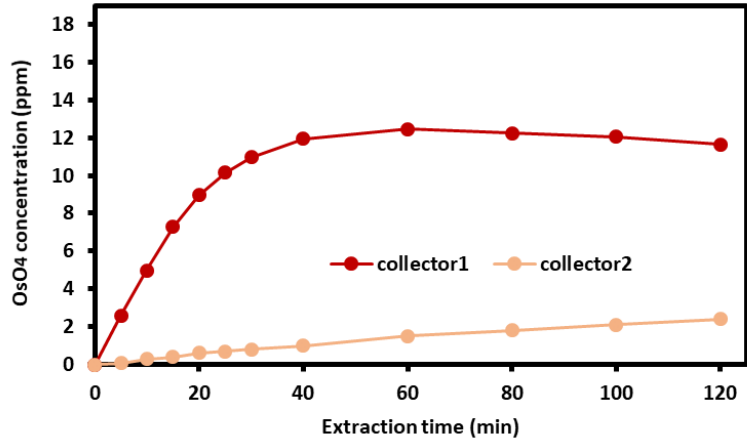


图 3-46 回收液：超純水 200 mL、CO₂ 流量：2 mL/min

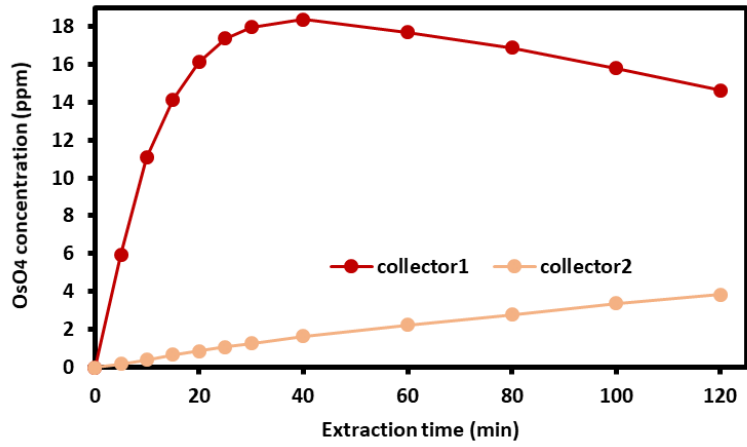


图 3-47 回收液：超純水 200 mL、CO₂ 流量：3 mL/min

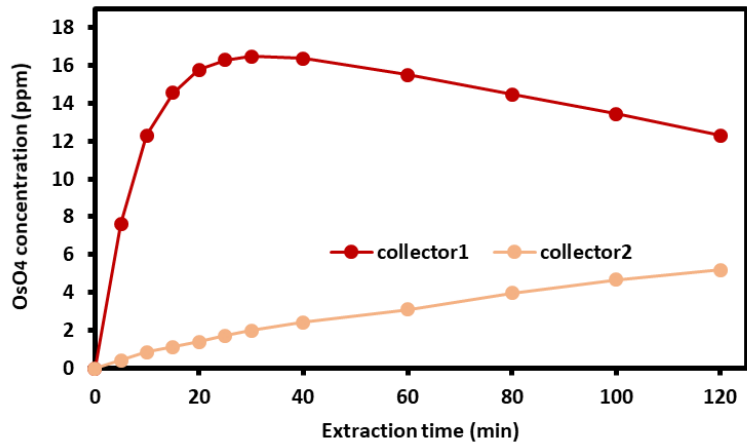


图 3-47 回收液：超純水 200 mL、CO₂ 流量：4 mL/min

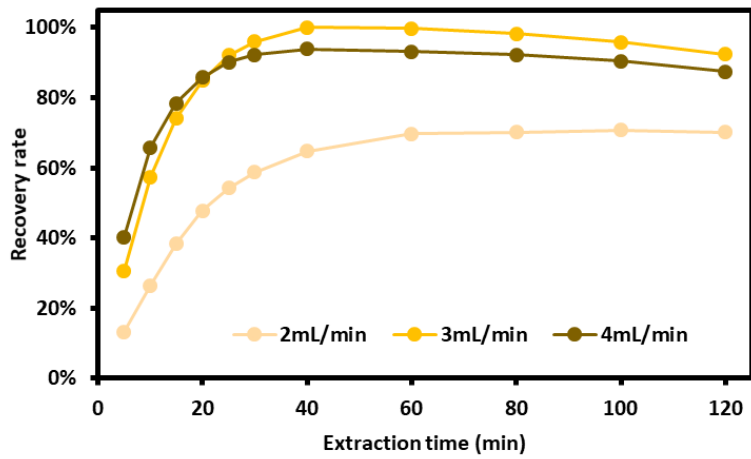


図 3-48 CO₂ 流量における回収率 (超純水 200 mL)

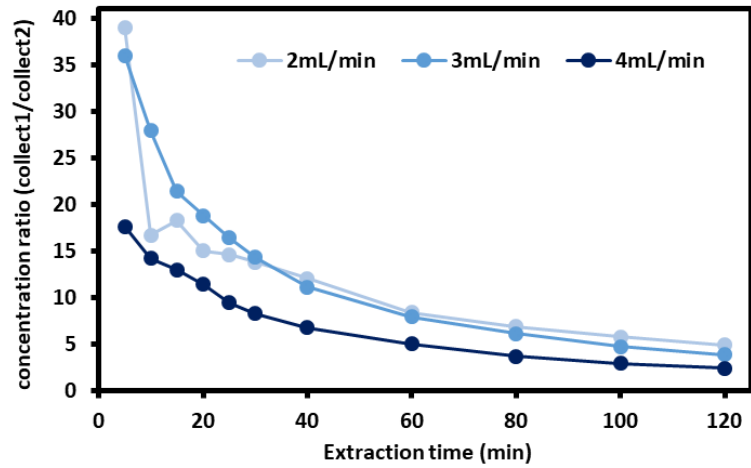


図 3-49 回収液 1 と回収液 2 の O₂O₄ 濃度比 (超純水 200 mL)

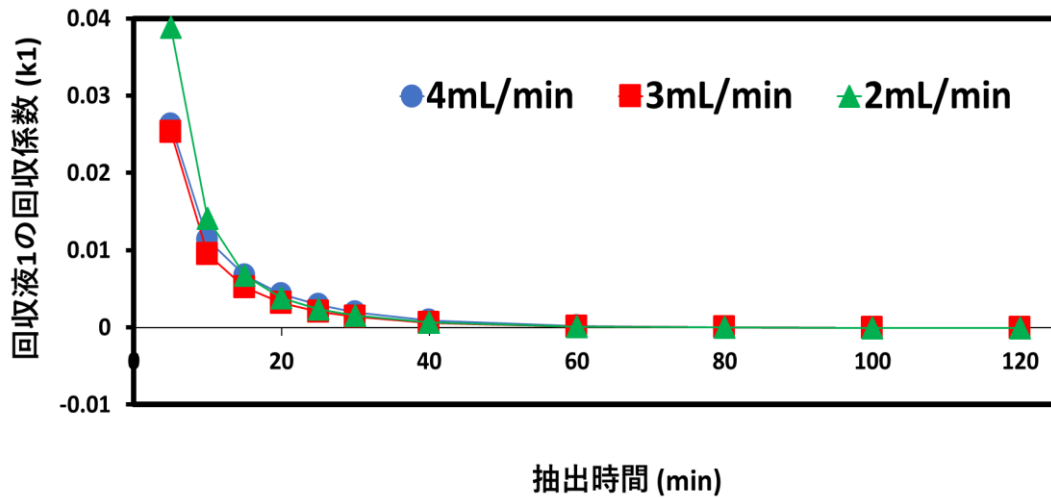


図 3-50 回収液 1 の回収速度定数 (超純水 200 mL)

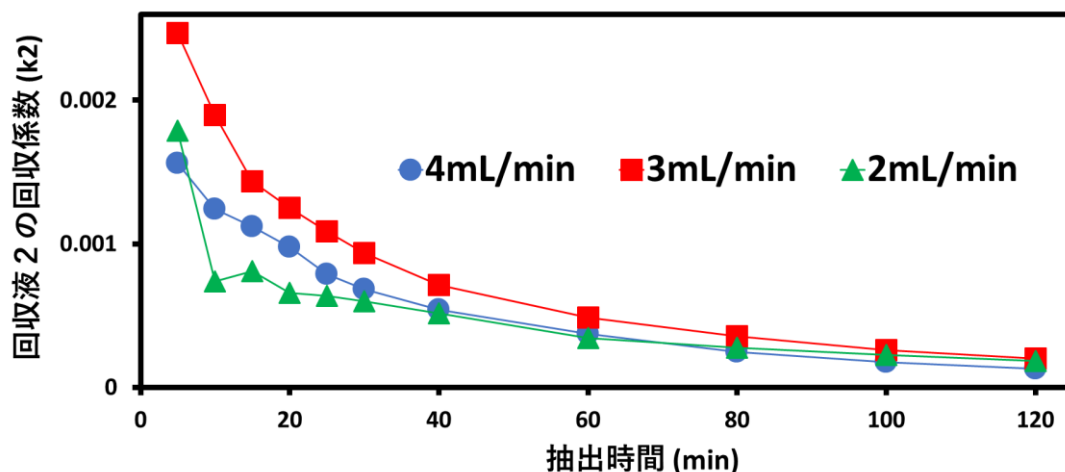


図 3-51 回収液 2 の回収速度定数 (超純水 200 mL)

3.3.3 回収液に亜硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合の OsO_4 の移動

コネクタ部分をステンレスにすることで、課題であった OsO_4 の回収率が、いずれの抽出時間でも向上した。しかし、回収液に超純水を用いた場合、抽出時間が長くなるにつれて、回収率が減少する問題があった。これは、回収液 (超純水) から OsO_4 が吹き飛ばされることが原因であると考えられる。そこで、 OsO_4 の還元を期待できる、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を回収液として用いた。

亜硫酸水素ナトリウムの検量線スペクトルを図 3-52 に示す。220 nm、270 nm 波長付近に吸収ピークを持つが、250 ppm 以下の濃度では 270 nm 波長にピークを持たない。そのため、250 ppm の亜硫酸水素ナトリウム水溶液 200 mL を回収液として、以前と同様の実験パラメータで抽出実験を行うこととした。回収液の違いによって抽出に影響が生じないかの検討を行った。亜硫酸水素ナトリウム 250 ppm を用いて最大 120 分抽出を行い、抽出率と回収液のスペクトルについて考えた。各抽出時間における抽出率を図 3-53 に示す。回収液 1 と 2 のスペクトルについて図 3-54 に示す。

図 3-53 から、回収液の種類によって、抽出率には影響を及ぼさないことが分かる。また図 3-54 から、回収液は 230 nm 波長にピークをもつ挙動が得られた。含まれる OsO_4 濃度が高いほど 230 nm 波長の吸光度が大きくなったため、この付近に OsO_4 が還元された Os 化合物の吸収ピークであることが考えられた。そのため、 OsO_4 濃度を変えて 250 ppm の亜硫酸水素ナトリウム水溶液に入れ、亜硫酸水素ナトリウム水溶液中での OsO_4 濃度を定量した。各 OsO_4 濃度における 230 nm 波長の吸光度を用いて OsO_4 を定量した。検量線を図 3-55 に示す。

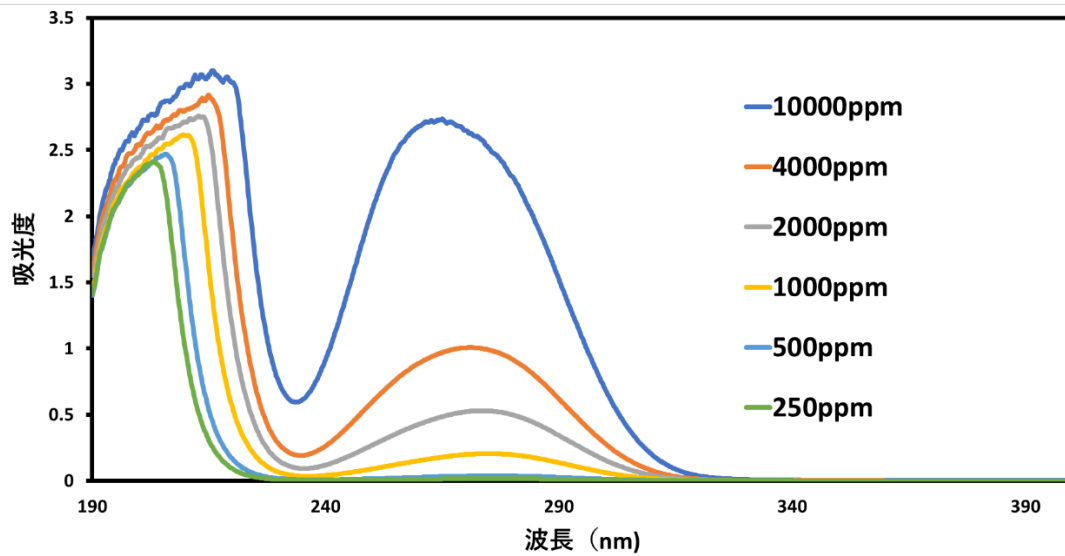


図 3-52 亜硫酸水素ナトリウムの検量線スペクトル

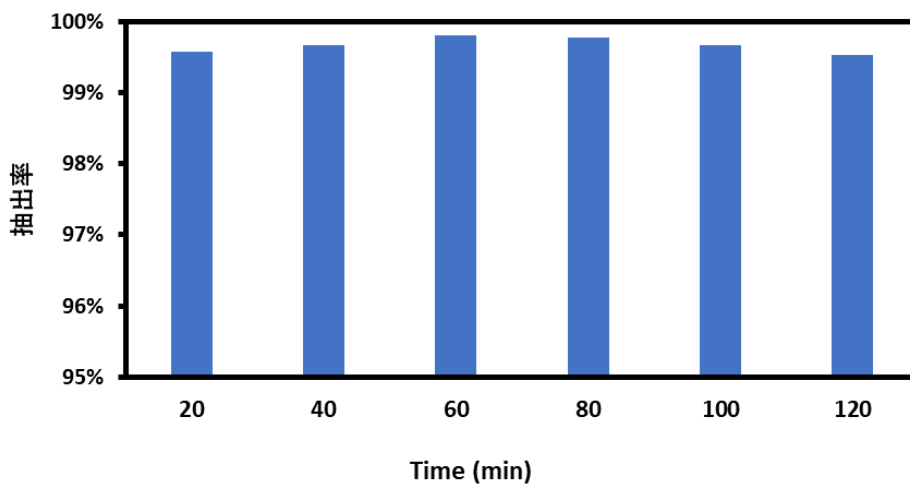


図 3-53 回収液に亜硫酸水素ナトリウムを用いた場合の抽出率

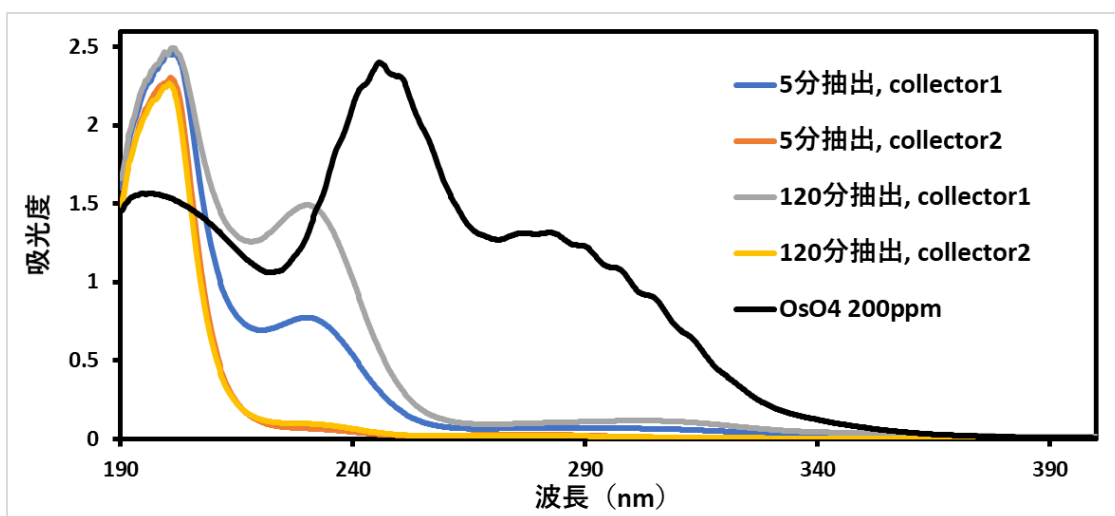


図 3-54 回収液 1 と 2 のスペクトル

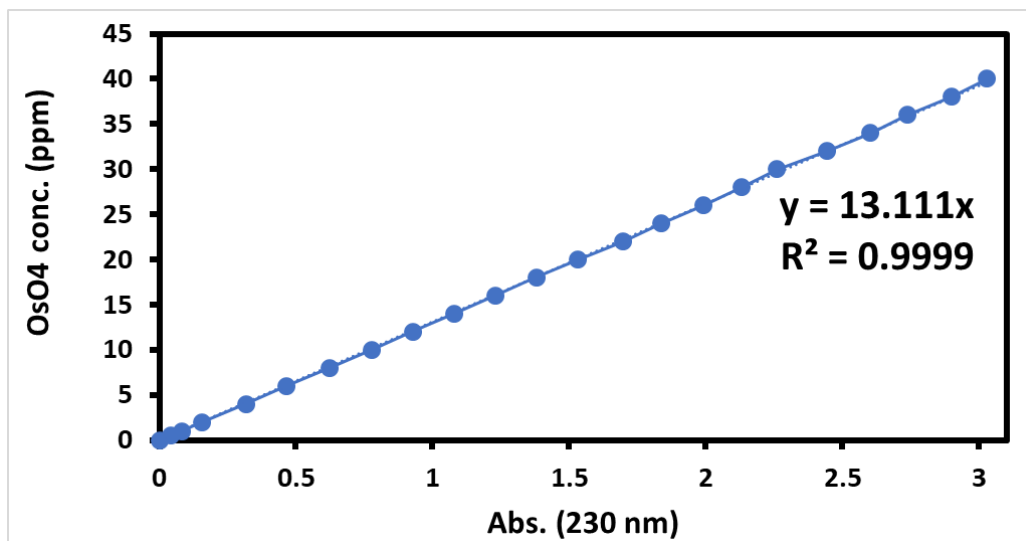


図 3-55 250 ppm 亜硫酸水素ナトリウム含有 OsO₄ の検量線

抽出部温度：75°C、回収液温度：<4°C、抽出部圧力：10 MPa、試料：200 ppm の OsO₄ 水溶液 20 mL、回収液 1、2：250 ppm の亜硫酸水素ナトリウム水溶液 100 mL の条件の下、最大 120 分間抽出を行った。CO₂ 流量：2、3、4 mL/min における回収液の OsO₄ 濃度をそれぞれ、図 3-56、図 3-57、図 3-58 に示す。また、各 CO₂ 流量における回収率を図 3-59 に、回収液 1 と回収液 2 の OsO₄ 濃度比を図 3-60 に、回収液 1 の回収速度定数を図 3-61 に、回収液 2 の回収速度定数を図 3-62 に示す。

回収液に亜硫酸水素ナトリウムを用いた場合、抽出時間の延長による回収率の低下がみられなかった。このことから、OsO₄ は回収液コレクター内で瞬時に別の化合物となり、CO₂ による吹き飛ばしの影響を受けにくいと分かる。つまり、この化合物は揮発しにくいものであるとも考えられる。

回収液に水 100 mL を用いた結果（図 3-43）と比べると、回収液 1 と 2 の濃度比は抽出初期では差がない。しかし抽出時間が長い場合は、水の場合ではこの濃度比が大幅に減少するのに対して、亜硫酸水素ナトリウムを用いると減少がみられなかった。つまり、回収液 1 から回収液 2 への移動が小さく、長時間抽出を行う場合には魅力的である。

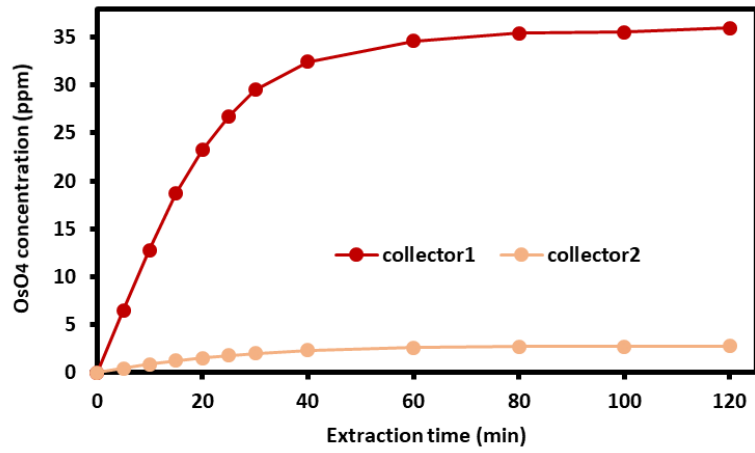


図 3-56 回収液：亜硫酸水素ナトリウム水溶液 100 mL、CO₂ 流量：2 mL/min

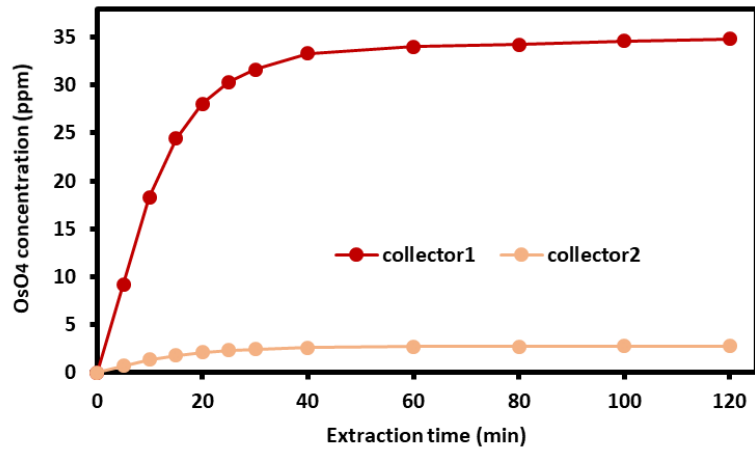


図 3-57 回収液：亜硫酸水素ナトリウム水溶液 100 mL、CO₂ 流量：3 mL/min

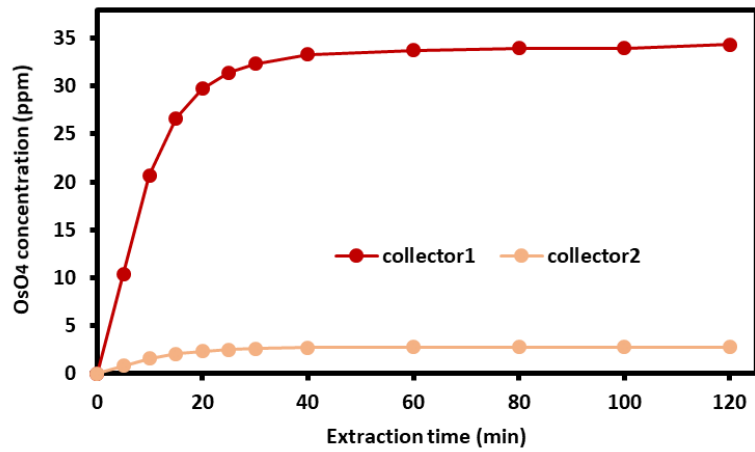


図 3-58 回収液：亜硫酸水素ナトリウム水溶液 100 mL、CO₂ 流量：4 mL/min

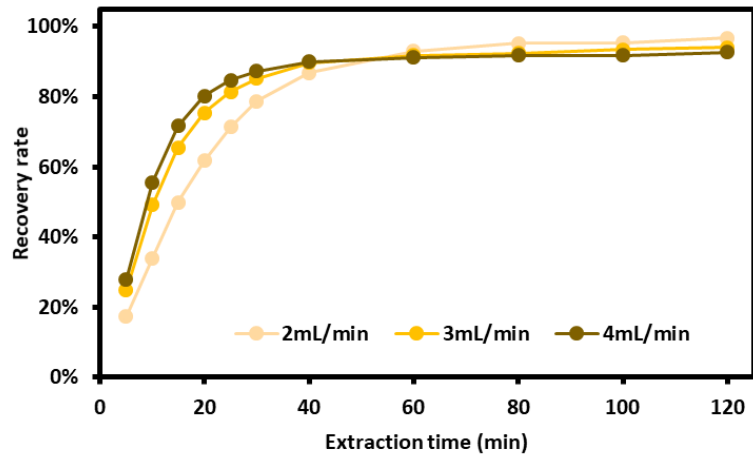


図 3-59 CO₂ 流量における回収率 (亜硫酸水素ナトリウム水溶液 100 mL)

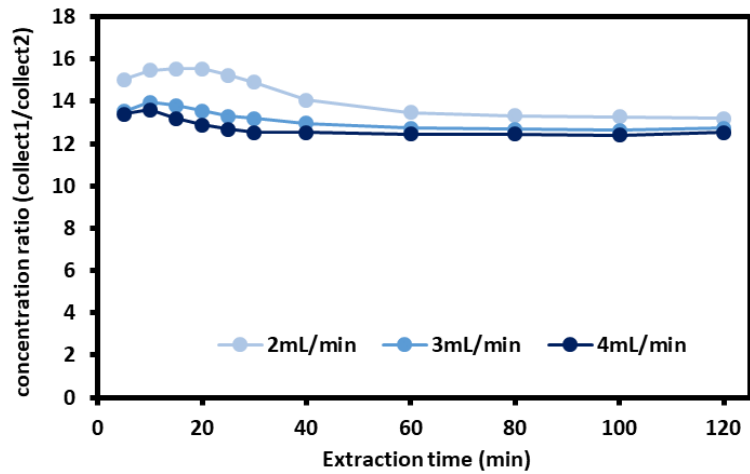


図 3-60 回収液 1 と回収液 2 の OsO₄ 濃度比 (亜硫酸水素ナトリウム水溶液 100 mL)

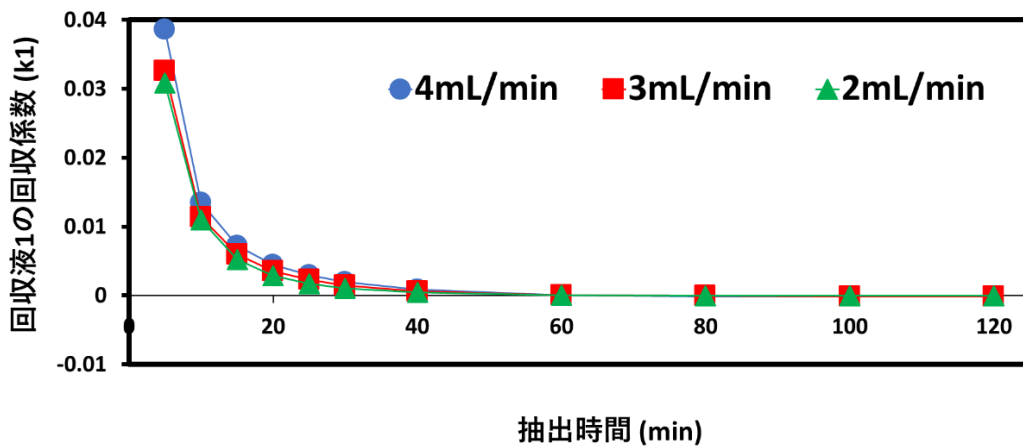


図 3-61 回収液 1 の回収速度定数 (亜硫酸水素ナトリウム水溶液 100 mL)

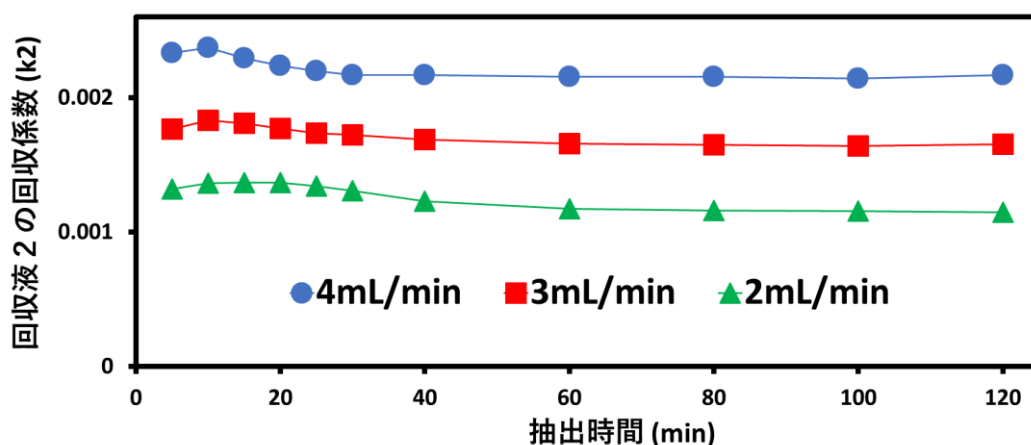


図 3-62 回収液 1 の回収速度定数 (亜硫酸水素ナトリウム 100 mL)

抽出部温度：75°C、回収液温度：<4°C、抽出部圧力：10 MPa、試料：200 ppm の OsO₄ 水溶液 20 mL、回収液 1、2：250 ppm の亜硫酸水素ナトリウム水溶液 200 mL の条件の下、最大 120 分間抽出を行った。CO₂ 流量：2、3、4 mL/min における回収液の OsO₄ 濃度をそれぞれ、図 3-63、図 3-64、図 3-65 に示す。また、各 CO₂ 流量における回収率を図 3-66 に、回収液 1 と回収液 2 の OsO₄ 濃度比を図 3-67 に、回収液 1 の回収速度定数を図 3-68 に、回収液 2 の回収速度定数を図 3-69 に示す。

回収液が水の場合と同じく、回収液が 200 mL では、100 mL の結果より回収率は高くなった。このことから、回収率向上には、回収液の水位を高くして OsO₄ との接触時間を延ばすことが重要であると考えられる。また、回収液が水の場合と異なり、回収液が亜硫酸水素ナトリウムの場合は CO₂ 流量が大きいほど回収率が高くなったことから、激しい攪拌が生じても瞬時に亜硫酸水素ナトリウム水溶液にトラップされることが示唆される。

回収液 1 と 2 の濃度比は、抽出時間が長いほど大きくなり、回収液が水の場合 (図 3-49) と真逆の結果となった。このことから、亜硫酸水素ナトリウム水溶液のトラップポテンシャルは高く、OsO₄ から変化した化合物は亜硫酸水素ナトリウム水溶液中で安定し、移動しにくいと分かる。

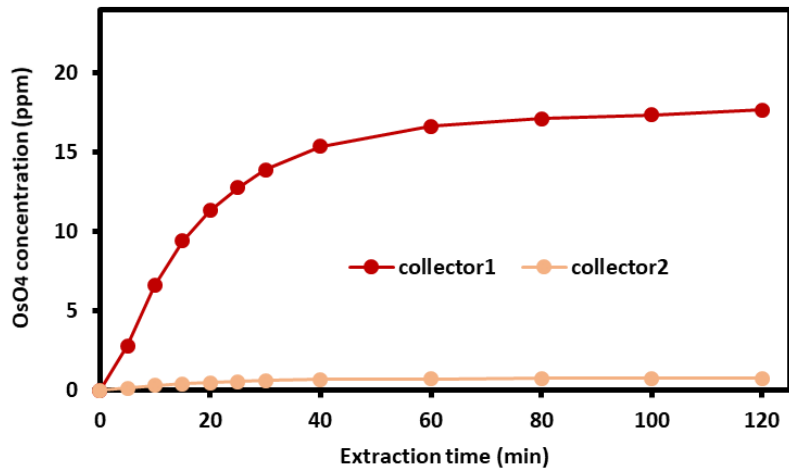


図 3-63 回収液：亜硫酸水素ナトリウム水溶液 200 mL、CO₂ 流量：2 mL/min

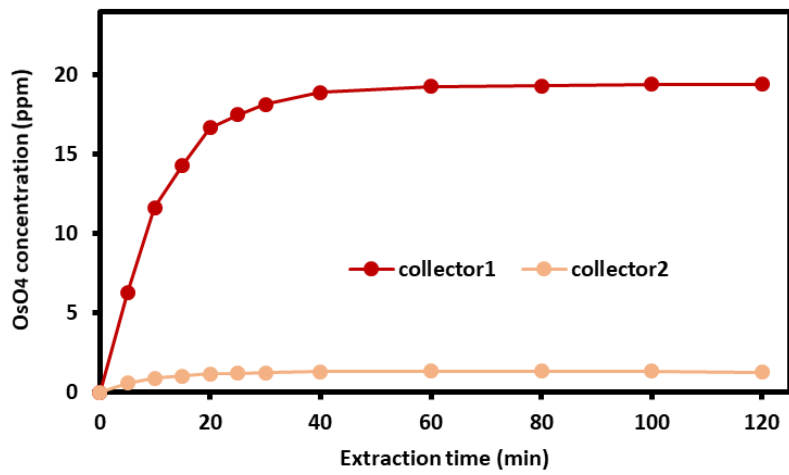


図 3-64 回収液：亜硫酸水素ナトリウム水溶液 200 mL、CO₂ 流量：3 mL/min

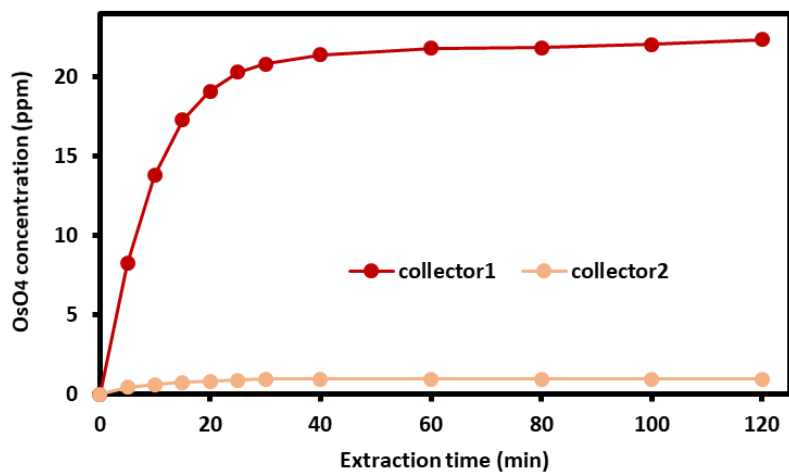


図 3-65 回収液：亜硫酸水素ナトリウム水溶液 200 mL、CO₂ 流量：4 mL/min

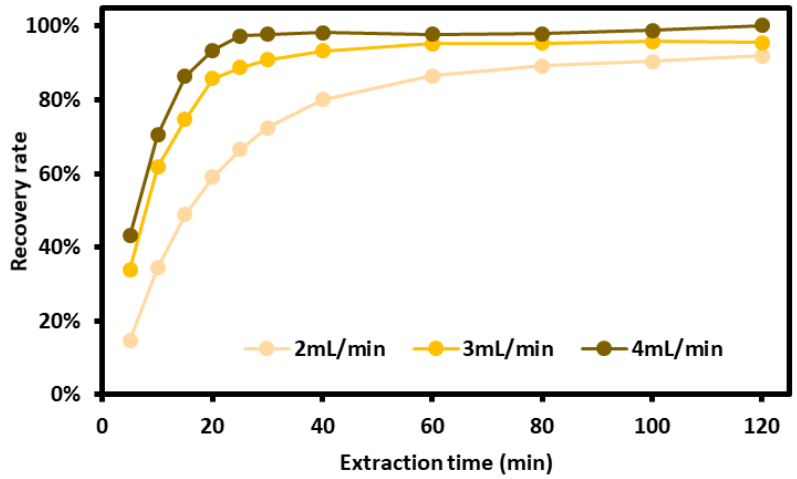


図 3-66 CO₂流量における回収率（亜硫酸水素ナトリウム水溶液 200 mL）

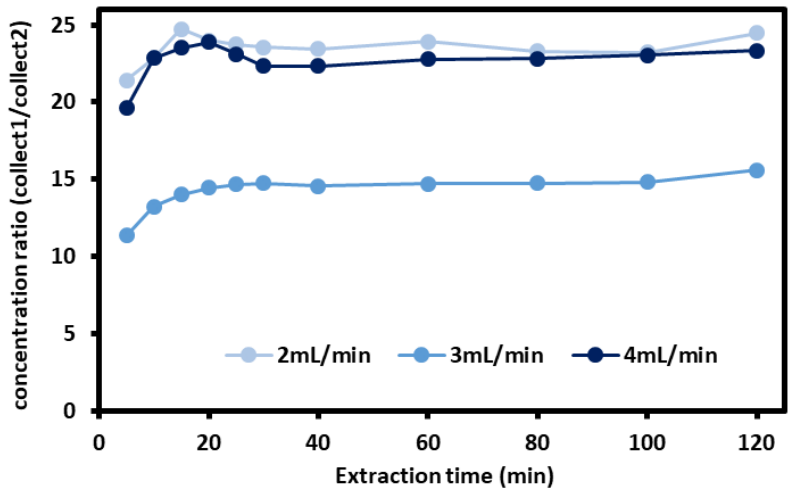


図 3-67 回収液 1 と回収液 2 の OsO₄濃度比（亜硫酸水素ナトリウム水溶液 200 mL）

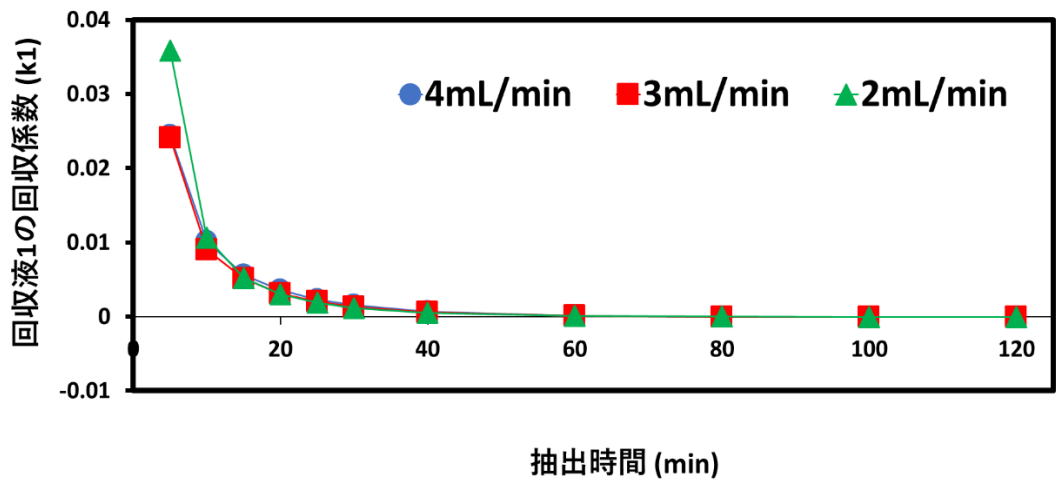


図 3-68 回収液 1 の回収速度定数（亜硫酸水素ナトリウム水溶液 200 mL）

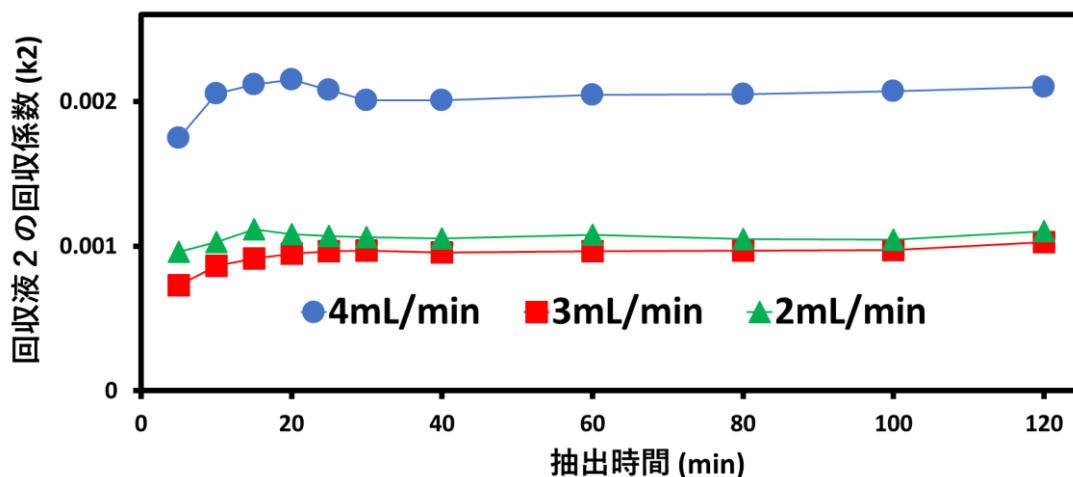


図 3-69 回収液 1 の回収速度定数 (亜硫酸水素ナトリウム 200 mL)

亜硫酸水素ナトリウム水溶液にトラップされた化合物がオスミウム化合物であることを確認するために ICP-MS を用いてそれぞれの抽出時間における回収液を分析した。結果を図 3-70 に載せる。

条件 回収液 : 250 ppm 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 200 mL、CO₂ : 3 mL/min

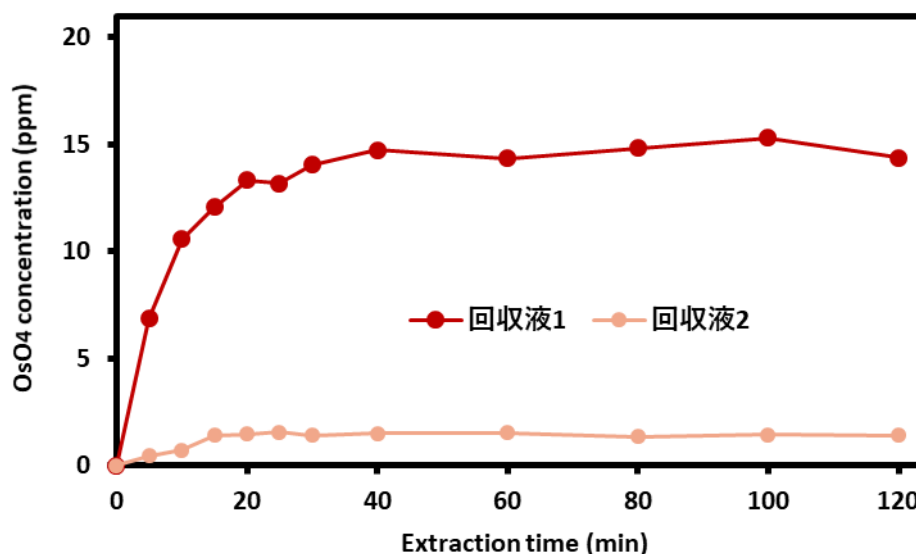


図 3-70 亜硫酸水素ナトリウムを回収液に用いた場合のトラップされた全 Os 濃度

同条件において、UV-vis で分析した OsO₄ 濃度 (図 3-64) とほぼ同様の結果になった。このことから、UV-vis で 230 nm 波長に吸収ピークを持つ化合物はオスミウム化合物であることを確認できた。

3.3.4 リン酸緩衝液を含む OsO₄ 水溶液からの OsO₄ の単離

図 3-71 に、リン酸緩衝液（PBS）を試料として用いた場合の試料・被抽出液・回収液のスペクトルを示す。1/15 M のリン酸緩衝液を含有する OsO₄ 200 ppm 水溶液を試料に用いて CO₂ 流量：3 mL/min、回収液：超純水 200 mL の条件で SCCO₂ 抽出を行った。試料や被抽出液は 1/15M の PBS の吸収ピークと同様に 196 nm 付近にピークを持つが、回収液は持たないことが分かる。また、被抽出液は 246 nm 波長にピークを持たず、ICP-MS でも Os を検出しなかった。そのため、共存物としてリン酸緩衝液を含む OsO₄ 水溶液であっても OsO₄ の単離が可能であることが明らかになった。

抽出部温度：75°C、回収液温度：<4°C、抽出部圧力：10 MPa、CO₂ 流量：3 mL/min、回収液 1、2：超純水 200 mL の条件の下、最大 120 分間抽出を行った。試料として、OsO₄、PBS 含有 OsO₄ いずれも 200 ppm を用いた場合の -ln(1-抽出率) と回収率を図 3-72 に示す。抽出速度、及び回収率についても、純水な OsO₄ を用いた場合とほぼ等しい結果が得られた。これらの結果から、試料がリン酸緩衝液含有 OsO₄ 水溶液であっても SCCO₂ 抽出後の化合物は OsO₄ として回収できることが分かる。

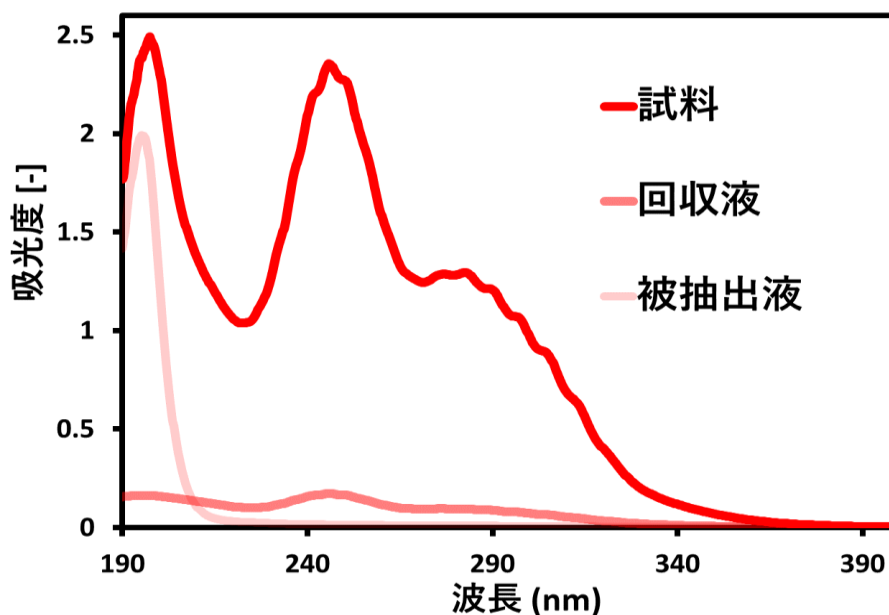


図 3-71 リン酸緩衝液含有 OsO₄ 水溶液のスペクトルデータ

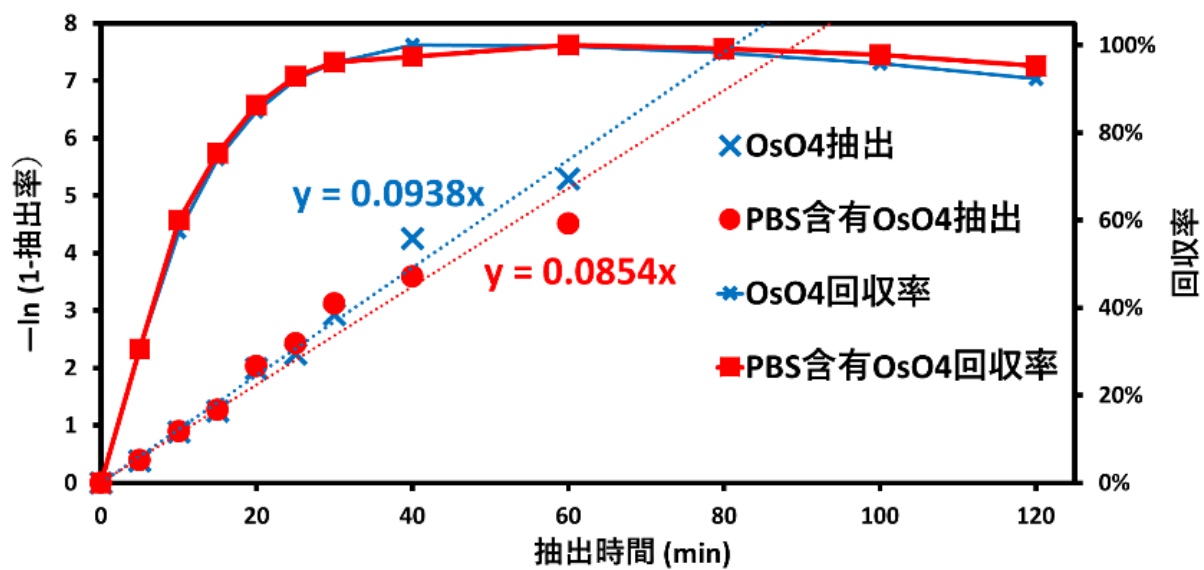


図 3-72 OsO₄とリン酸緩衝液含有 OsO₄の-ln (1-抽出率)、回収率

3.3.5 SCCO₂装置のアップスケール検討

これまでの検討により、適切な実験条件の下、抽出率、回収率ともに 99.9%を達成することができた。そのため 1 回の抽出で処理する試料の量を増やすため、SCCO₂ 装置の抽出部を容量 40 mL のものから容量 130 mL のものに変更し、スケールアップした装置による抽出、回収の検討を行った。

試料：200 ppm の OsO₄ 水溶液試料 80 mL

抽出部温度：75°C、回収液温度：<4°C、抽出部圧力：10 MPa、試料：200 ppm の OsO₄ 水溶液 80 mL、回収液 1、2：超純水 100 mL の条件の下、最大 180 分間抽出を行った。CO₂ 流量：3 mL/min における、抽出時間と抽出率の関係を図 3-73 に示す（比較として、小さい抽出部での実験結果も掲載）。また、抽出 60 分までの $-\ln(1-\text{抽出率})$ を図 3-74 に、抽出 180 分までの $-\ln(1-\text{抽出率})$ を図 3-75 に示す。また、抽出時間と各回収液の OsO₄ 濃度を図 3-76 に、抽出時間と回収率との関係を図 3-77 に示す。

図 3-73 から、大きい抽出部を用い、試料の量を 80 mL に増やした場合でも、OsO₄ の抽出を行うことができることが確認できた。抽出率は抽出 180 分において、99.6%を上回る結果となった。しかし、小さな抽出部を用いた実験においては抽出時間 60 分で 99%の抽出率が得られたのに対し、大きな抽出部を用いた実験では 99%の抽出率を得るのに 160 分必要であった。そのため、図 3-74 と図 3-75 から読み取れるように、抽出速度定数は、抽出 60 分までと 180 分までとで大きな差はなく、大きな抽出部を用いて多量の OsO₄ 試料の抽出を試みる場合、長時間の抽出が必要であるということが分かる。

図 3-76 と図 3-77 から、抽出 120 分において OsO₄ の回収率は 91%を超えることが読みとれる。小さい抽出部を用いた実験では 99%を超える回収率を得られたが、大きい抽出部を用いた実験では回収液にトラップされる OsO₄ 濃度が高くなるため、より揮散されるということが考えられる。多くの試料を抽出する場合、回収液の量を多くすることや、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を用いる等の改善が必要である。

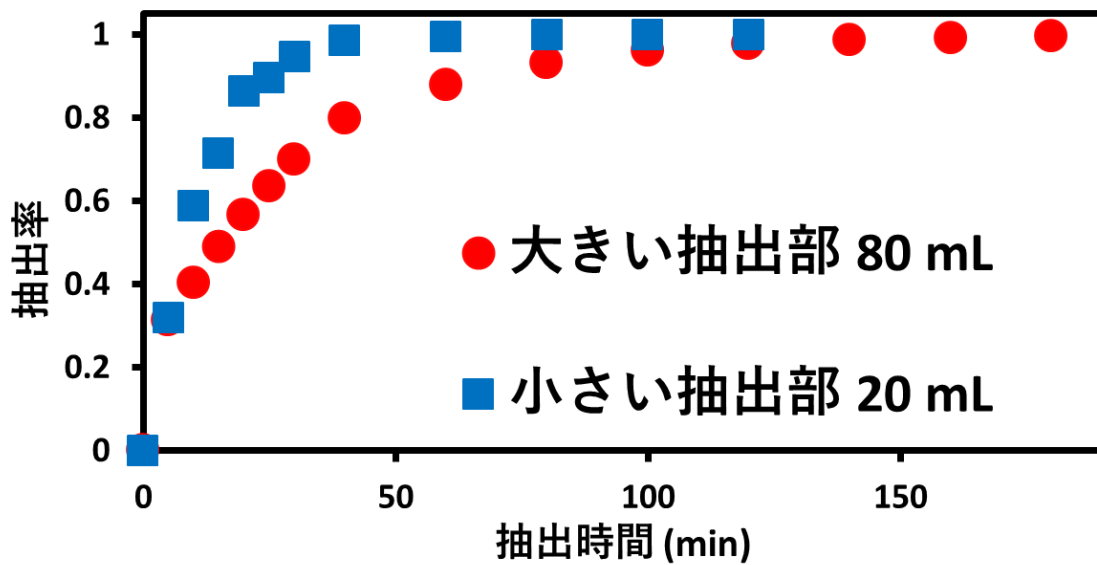


図 3-73 大きい抽出部を用いた場合における、抽出時間と抽出率の関係

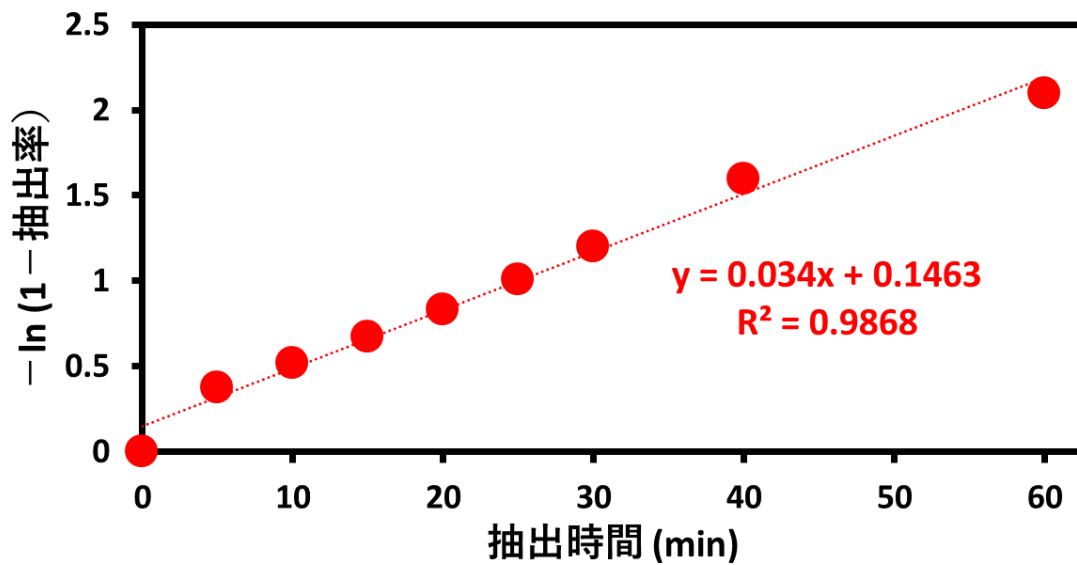


図 3-74 抽出 60 分までの $-\ln(1-\text{抽出率})$

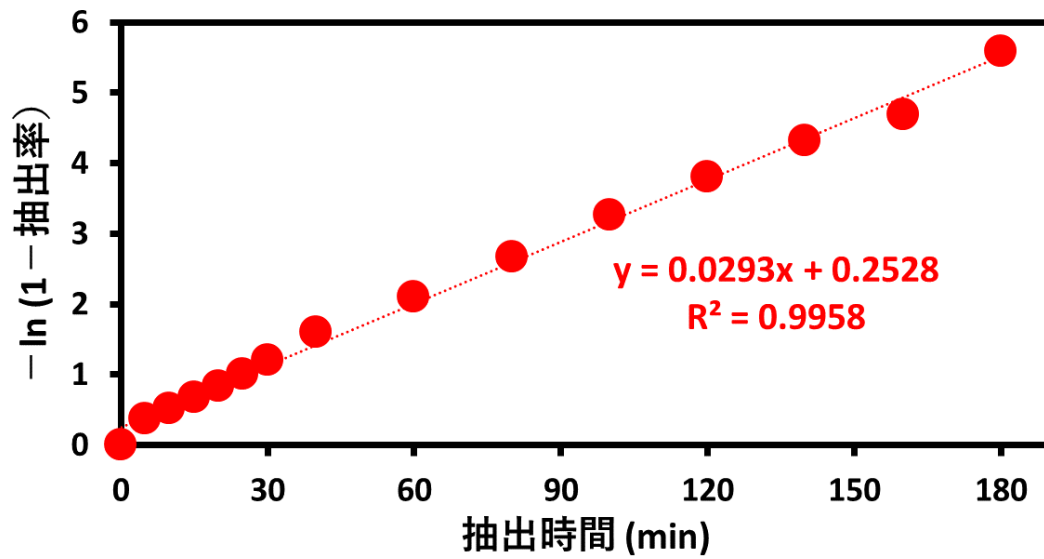


図 3-75 抽出 180 分までの $-\ln(1 - \text{抽出率})$

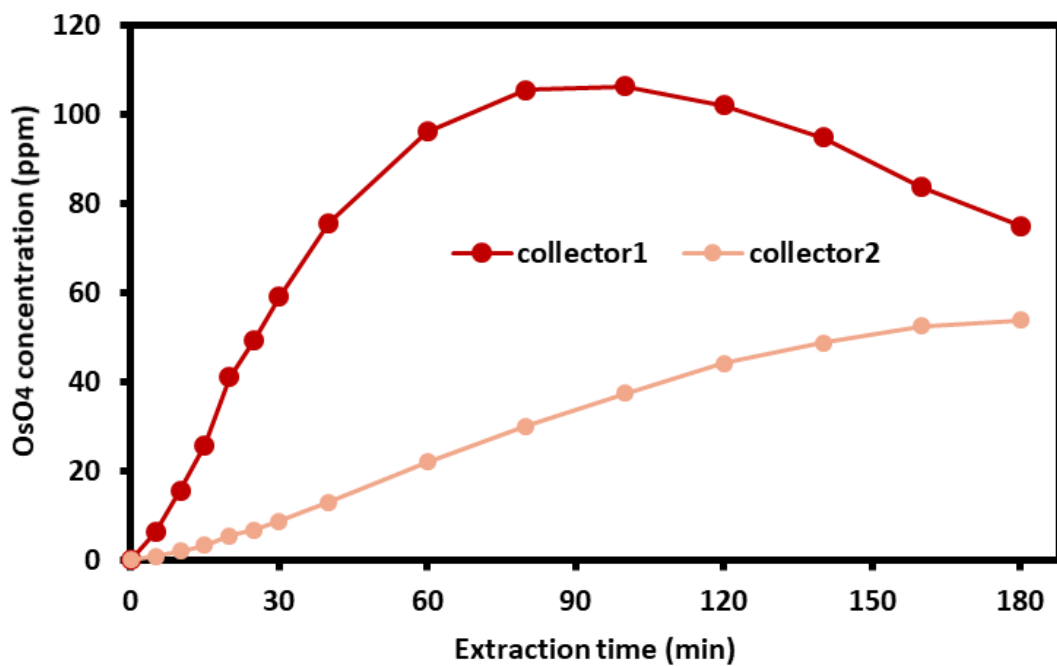


図 3-76 回収液の OsO_4 濃度

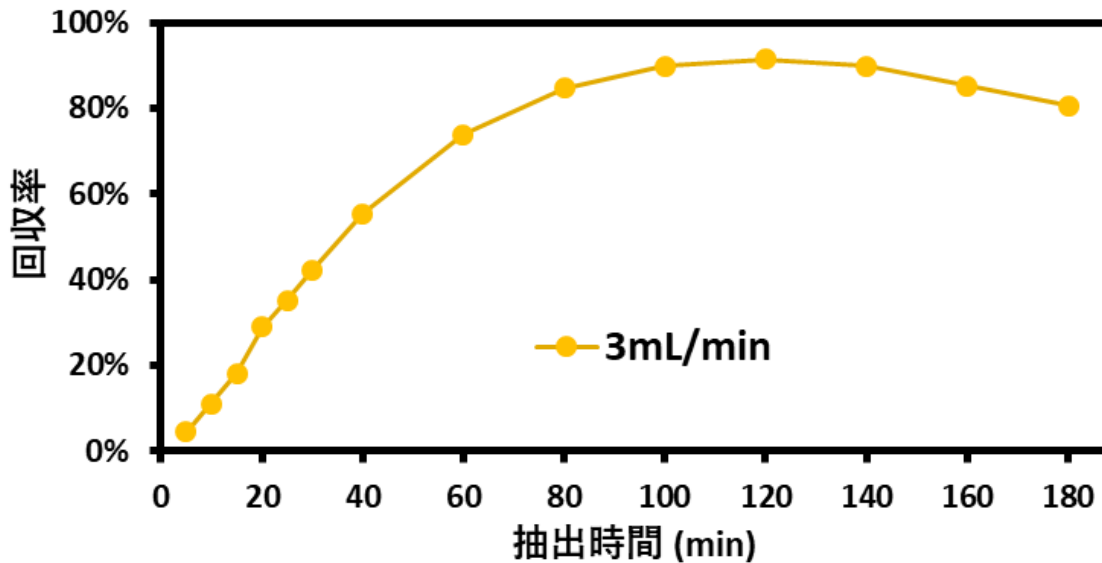


図 3-77 抽出時間と OsO₄回収率との関係

試料：2000 ppm の OsO₄水溶液試料 80 mL

抽出部温度：75℃、回収液温度：<4℃、抽出部圧力：10 MPa、試料：2000 ppm の OsO₄ 水溶液 80 mL、回収液 1、2：超純水 100 mL の条件の下、最大 240 分間抽出を行った。CO₂ 流量：3 mL/min における、抽出時間と抽出率の関係を図 3-78 に示す（比較として、200 ppm の OsO₄ 水溶液 80 mL を試料に用いた場合の結果も掲載）。また、抽出 60 分までの -ln (1-抽出率) を図 3-79 に、抽出 180 分までの -ln (1-抽出率) を図 3-80 に示す。また、抽出時間と各回収液の OsO₄ 濃度を図 3-81 に、抽出時間と回収率との関係を図 3-82 に示す。

図 3-78 から、大きな抽出部を用い、試料に 2000 ppm の OsO₄ 水溶液 80 mL を用いた場合、200 ppm の試料を用いた場合に比べ、抽出時間における抽出率の増加は緩やかになった。しかし、抽出 240 分において抽出率は 99%を上回り、高濃度の OsO₄ 水溶液を試料として抽出した場合においても、抽出時間を延長することで有意に抽出可能であることが示された。図 3-79 と図 3-80 から読み取れるように、抽出速度定数は、抽出 60 分までと 180 分までとで大きな差はなく、大きな抽出部を用いて高濃度の OsO₄ 試料の抽出を試みる場合、長時間の抽出が必要であるということが分かる。

抽出 180 分において OsO₄ の回収率は極大値（約 81%）をとるが読みとれる。高濃度の OsO₄ 水溶液を試料に用いた実験では回収液にトラップされる OsO₄ 濃度が高くなるため、より揮散されるということが考えられる。高濃度の試料を抽出する場合、回収液の量を多くすることや、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を用いる等の改善が必要である。

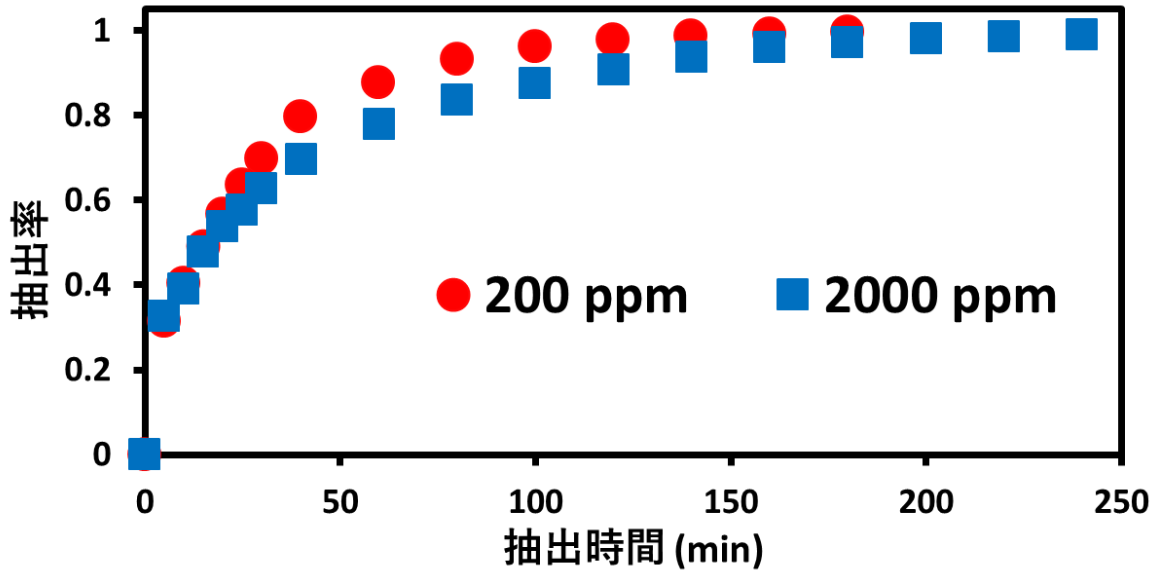


図 3-78 200 ppm 試料、2000 ppm 試料を用いた場合における、抽出時間と抽出率の関係

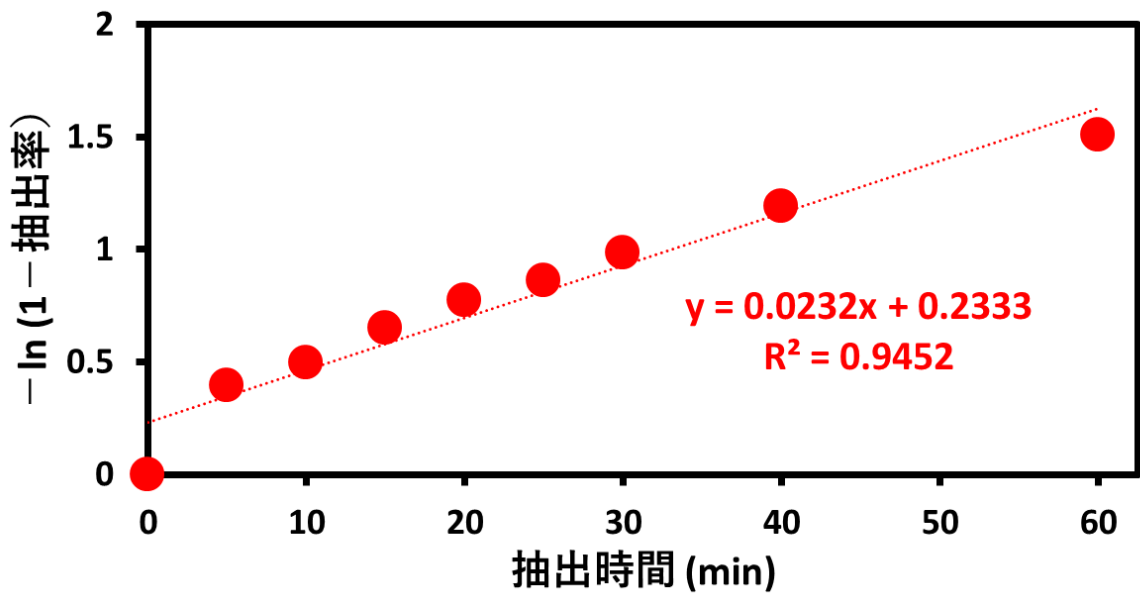


図 3-79 抽出 60 分までの $-\ln(1 - \text{抽出率})$

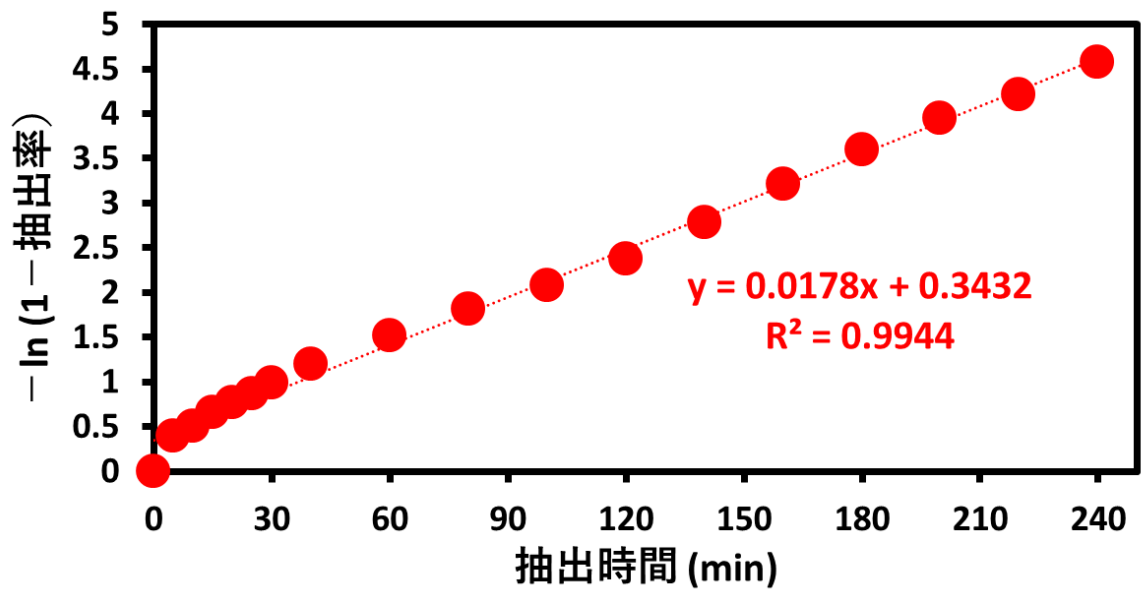


図 3-80 抽出 240 分までの $-\ln(1-\text{抽出率})$

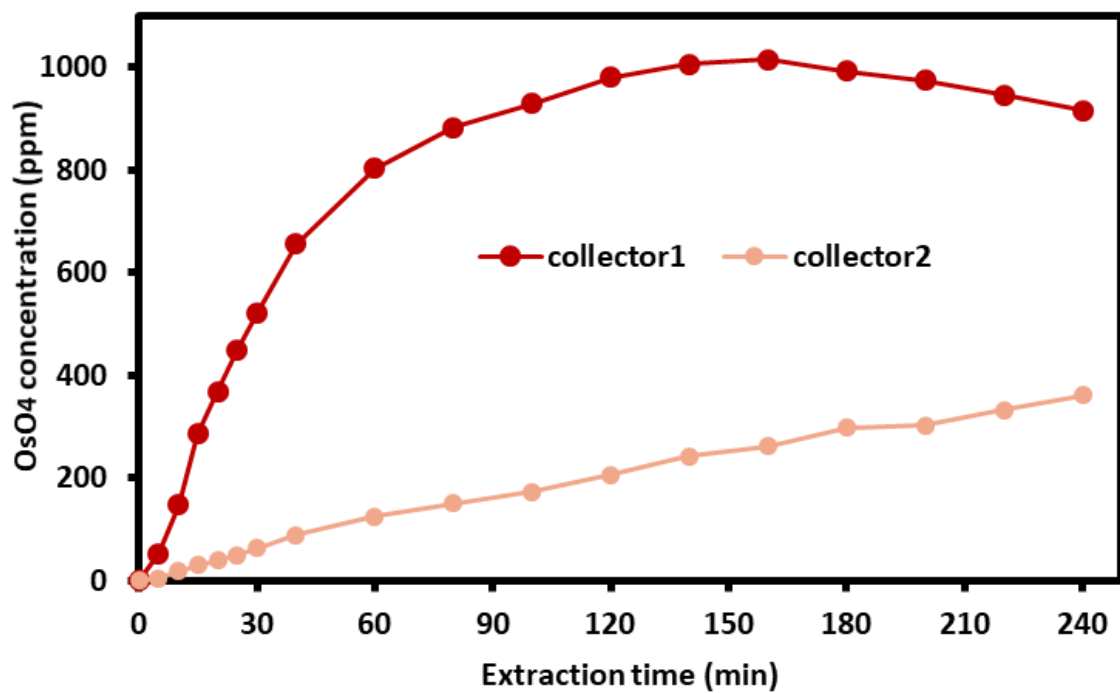


図 3-81 回収液の OsO_4 濃度

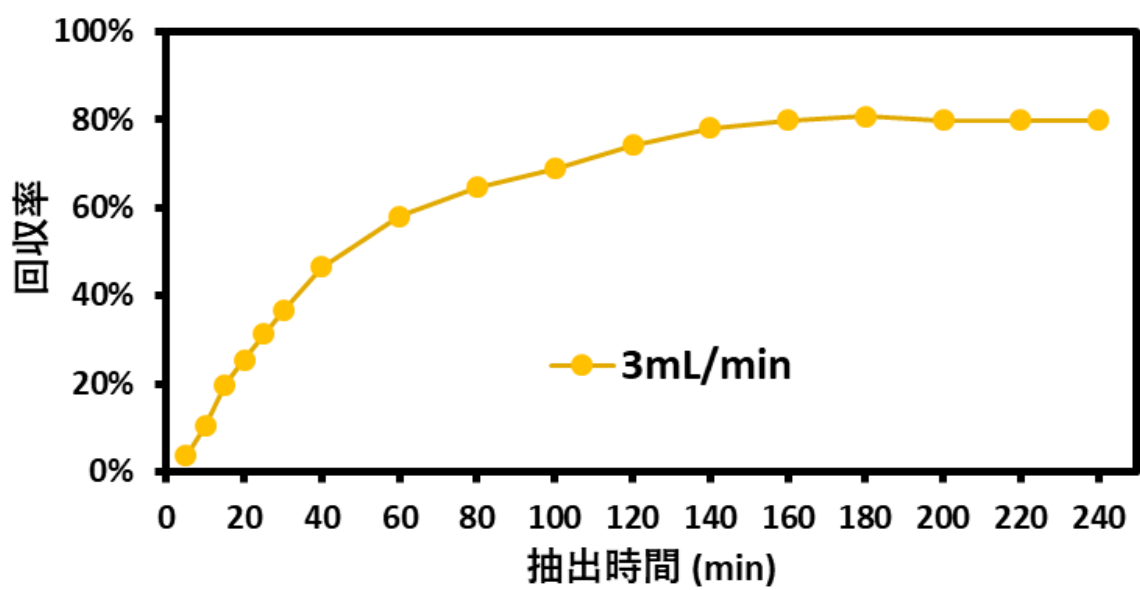


図 3-82 抽出時間と OsO₄回収率との関係

3.4 総括

OsO₄のSCCO₂抽出について問題であった、①（OsO₄のSCCO₂抽出におけるOsO₄の回収率は最大で93%程度と低い）と②（OsO₄の共存物による影響の検討と速度論的検討が不十分）についての検討を行った。

まず、①について、装置の改良を行うこと、特に回収部のコネクタ部分をシリコンゴムチューブからステンレスに変えることで、回収率を抽出時間40分において最大98.7%にまで向上させることに成功した。また、回収部からOsO₄が揮散していることが原因で、抽出時間の延長に伴って回収率が低下することに着目し、OsO₄を亜硫酸水素ナトリウム水溶液中において還元した状態で回収する検討を行った。結果、抽出部温度：75°C、回収部温度：<4°C、抽出部圧力：10 MPa、CO₂流量：4 mL/min、回収液1、2：250 ppmの亜硫酸水素ナトリウム水溶液200 mLの条件下、抽出120分間後においても回収率は最大99%を保持することに成功した。

②について、Os廃液に最も多い共存物であるリン酸緩衝液を共存させた状態でOsO₄抽出を行ったが、抽出速度、回収速度共に、無添加の場合とほぼ同じ結果を得た。また、UV-vis分析、ICP-MS分析により、被抽出液にはリン酸緩衝液が得られ、回収液にはOsO₄水溶液が得られ、有意に単離を起こすことができることを確認した。抽出速度は抽出初期において速く、抽出温度：75°C、圧力：10 MPaの条件において、抽出60分でほぼ100%抽出されていることが示唆された。回収速度については、回収液1と回収液2において異なる挙動を示し、回収液に超純水を用いる場合は液量が多いほど、OsO₄との接触時間が長くなり、回収しやすくなることが示された。しかし、回収液に亜硫酸水素ナトリウムを用いた場合、100 mLの少ない液量においてもほぼ100%回収された。

さらに、抽出部をアップスケールする検討を行い、80 mLのOsO₄水溶液（200 ppm、2000 ppm）を用いた場合においても抽出率は99%を超え、OsO₄を優位に分離することができた。ただ抽出時間は延ばす必要があることが示された。また、多量の試料や高濃度の試料を用いた場合、回収液にトラップされるOsO₄濃度も高濃度となるため、回収率には課題が残る。そのため、回収液量を増やすことや、回収液に亜硫酸水素ナトリウムを用いる必要である。

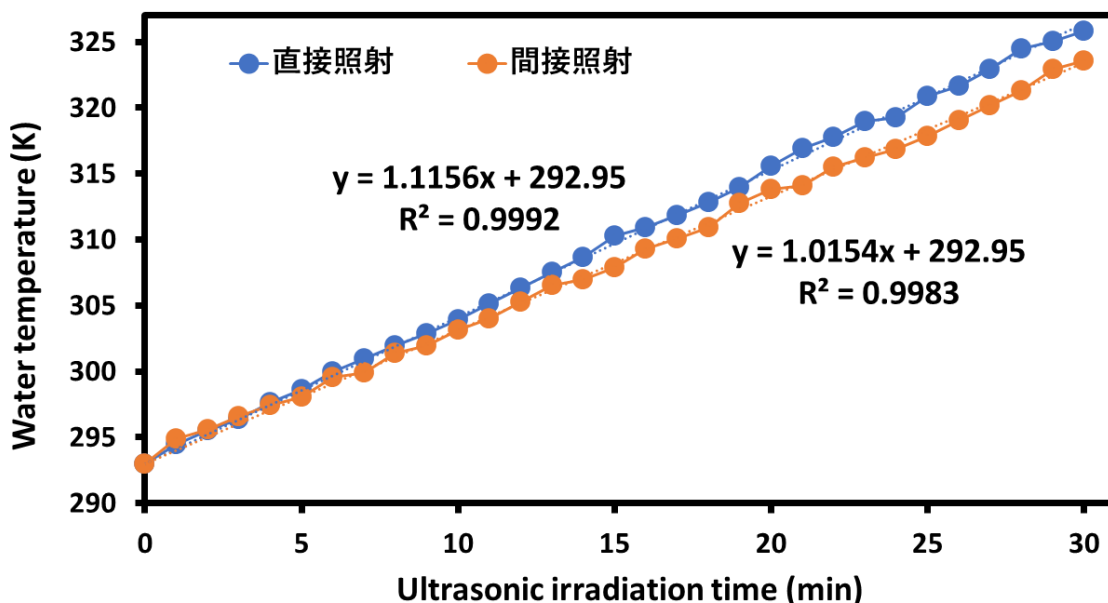


図 4-1 直接照射・間接照射における水温上昇

図 4-1 では、直接照射、間接照射共に温度データを最小二乗法で直線近似して傾きから温度上昇速度を割り出した。水の定圧比熱容量を 4200 J/kg/K として、超音波パワーを計算した。

直接照射では 78.1 W の超音波パワーが、間接照射では 21.3 W の超音波パワーが溶液に印加されているということが分かった。これらはそれぞれ、定格出力の 82%、22%のパワーが印加されていることになる。

外槽に直接サンプルを投入して超音波を照射すると、メスフラスコの外側から照射する効率の約 3.7 倍良くなる。しかし、オスミウム化合物による汚染が心配であることや、密閉の難しさ等を理由に、4 章の実験ではすべて間接照射を用いることとした。

容器の底面積が大きいことや、底部分が薄いことから、メスフラスコを用いる方が、効率よく、超音波の化学作用が得られた。また、メスフラスコを用いた方がサンプリング方法は容易なため、メスフラスコを用いた方が決定計数も高い値を示した。

図 4-2 から、メスフラスコを超音波照射容器とした場合、80 mL の水を試料とすると、毎分約 30 ppb の割合で過酸化水素が生成されることが分かった。

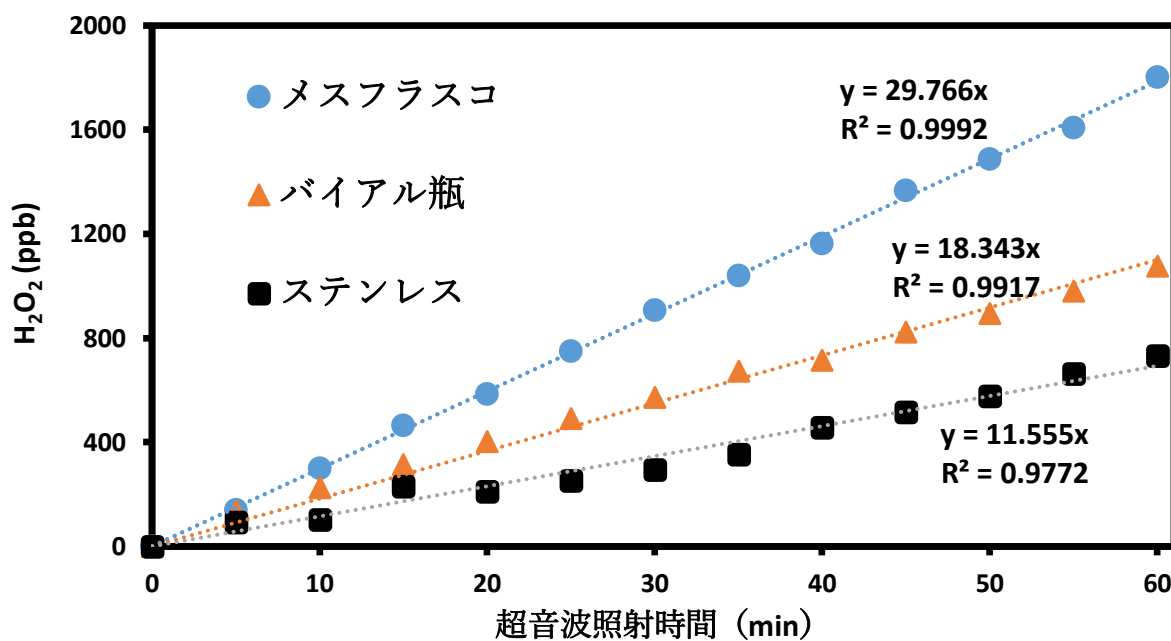


図 4-2 各種超音波照射容器を用いることによる化学作用の違い

4.2.3 超音波によるヘキサクロオスmium酸カリウム (K_2OsCl_6) の酸化検討

K_2OsCl_6 の水中での安定性は低いことが知られている。そこで、10 ppm の K_2OsCl_6 水溶液を 90 mL 作製し、高周波超音波 (1600 kHz · 95 W) を 4 時間照射したものと、未照射のものを 96 時間、288 時間静置 (冷蔵庫保存 · 常温保存) して、スペクトル変化を観察した。96 時間後の結果を図 4-3 に、288 時間後の結果を図 4-4 に示す。

K_2OsCl_6 は常温では 96 時間以内 (24 時間以降) に、冷蔵庫では 288 時間以内 (240 時間以降) に別の化合物に変化することが分かった。288 時間後では、常温保存と冷蔵保存によってスペクトルが変わったため、温度に依存した変化が生じていることも考えられる。また、超音波を照射した場合、288 時間の保存では、冷蔵庫でも常温でも安定な化合物が生じていることが分かる。この 220 nm 波長付近の化合物は、3.2.1 で述べたように、過酸化水素であることが分かっている。

10 ppm の K_2OsCl_6 水溶液を 90 mL 作製し、高周波超音波を各時間照射したときのスペクトルを図 4-5 に示す。超音波照射時間に伴い、過酸化水素由来の 220 nm 付近の吸収ピークは大きくなるが、334 nm、370 nm 付近のピークは変化していない。また、 OsO_4 の吸収ピークである 246 nm 波長にピークを持たないことから、超音波照射によって K_2OsCl_6 は OsO_4 にまでは酸化されないことが考えられる。

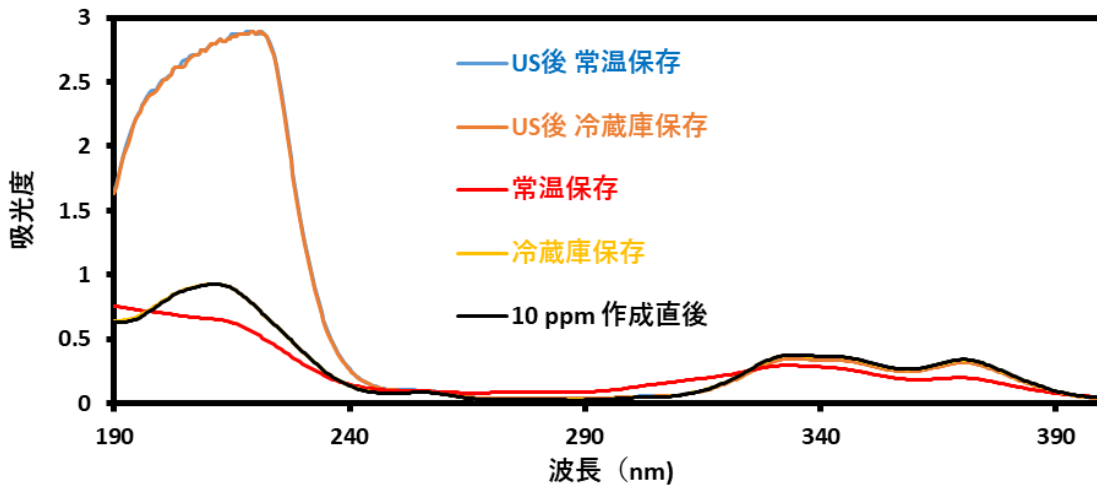


図 4-3 各種試料の 96 時間保管後のスペクトル

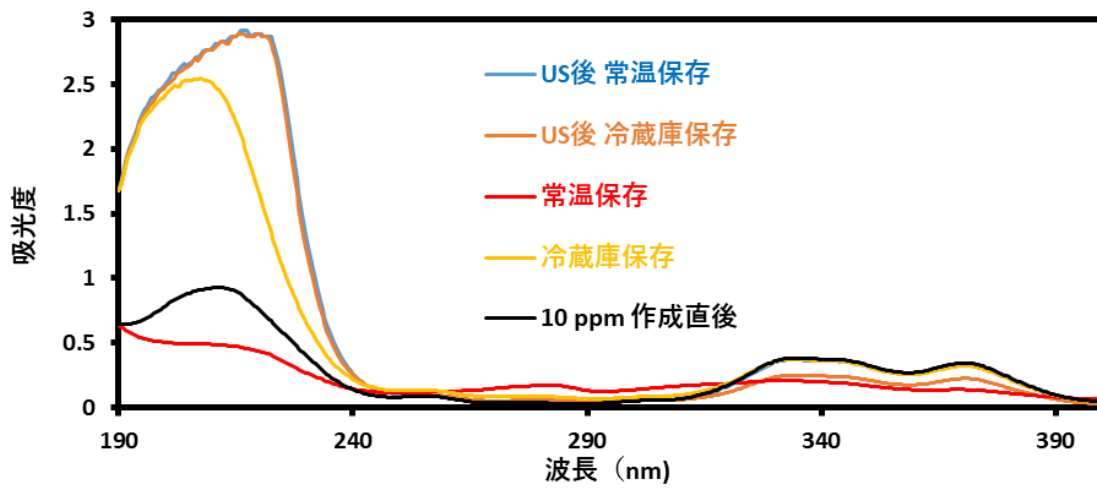


図 4-4 各種試料の 288 時間保管後のスペクトル

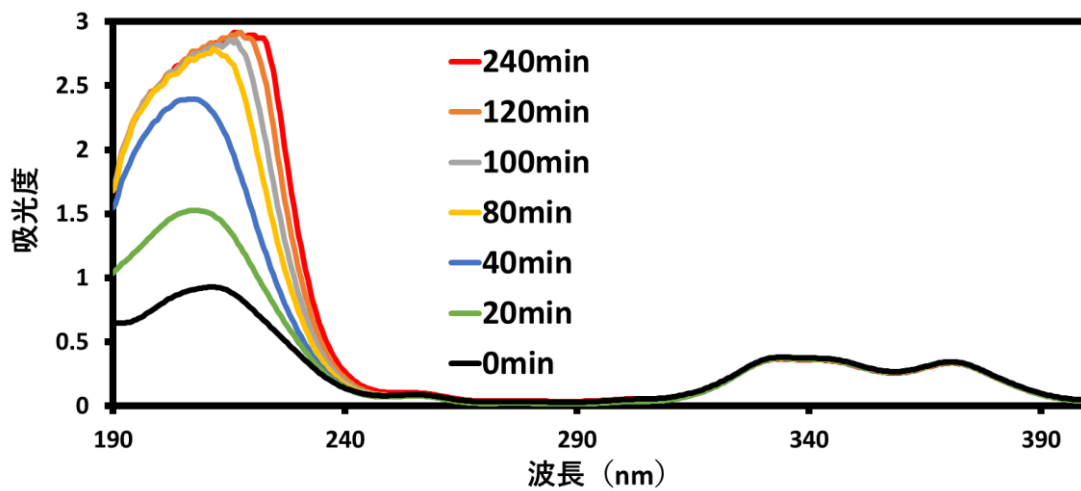


図 4-5 K_2OsCl_6 水溶液への超音波照射によるスペクトル変化

4.2.4 超音波と酸化剤を用いた K_2OsCl_6 の酸化検討

K_2OsCl_6 水溶液に超音波を照射する検討は各種濃度において行ったが、 K_2OsCl_6 を OsO_4 にまで酸化させることはできなかった。そのため、この項では、酸化剤として知られる試薬と超音波を併用して K_2OsCl_6 の OsO_4 までの酸化を検討した。

図 4-6 に、酸化剤として用いられる硝酸カリウム 25 ppm を用いて、超音波を照射して K_2OsCl_6 の酸化を試みた結果を示す。246 nm 波長にピークは得られず、四酸化オスミウムにまでは酸化しないことが示唆された。硝酸カリウムの濃度を 500 ppm と高濃度で試した結果においても 246 nm 波長にピークは見られなかった。

図 4-7 に、pH が 3 付近となるように硫酸で酸性化し、フェントン反応で用いられる硫酸鉄 (II) 七水和物 50 ppm を用いて、超音波を照射して K_2OsCl_6 の酸化を試みた結果を示す。 K_2OsCl_6 は四酸化オスミウムにまでは酸化されなかった。 K_2OsCl_6 と硫酸鉄 (II) 七水和物の混合物はピークを持たないが、超音波を照射することにより、透明だった混合物が灰色に濁った。ここから、硫酸鉄から鉄が還元されたことが示唆される。

図 4-8 に、pH が 3 付近となるように硫酸で酸性化し、硫酸鉄 (II) 七水和物 3.75 ppm を用いて、超音波を照射して K_2OsCl_6 の酸化を試みた結果を示す。 K_2OsCl_6 は四酸化オスミウムにまでは酸化されなかった。超音波を照射しても、混合物は透明のまま、灰色に濁らなかった。低濃度では、硫酸鉄から鉄が還元されないことが考えられる。

図 4-9 に、pH が 3 付近となるように硫酸で酸性化し、硫酸鉄 (II) 七水和物 3.75 ppm と高濃度の過酸化水素を用いて、超音波を照射して K_2OsCl_6 の酸化を試みた結果を示す。フェントン反応に用いられる試薬を混ぜ、OH ラジカルを常に与えるように超音波を照射したが、 K_2OsCl_6 は四酸化オスミウムにまでは酸化されなかった。

これらの結果から、 K_2OsCl_6 を常温で超音波を用いて四酸化オスミウムにまで酸化することは困難であると考えられた。

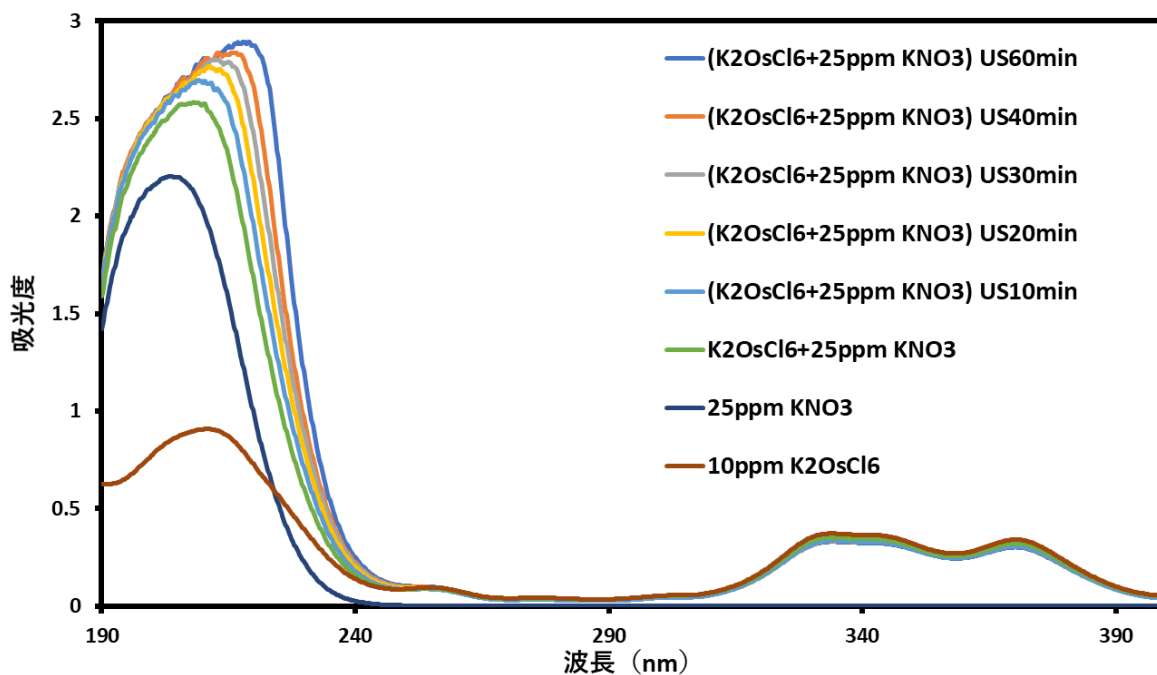


図 4-6 硝酸カリウムと K_2OsCl_6 水溶液への超音波照射の影響

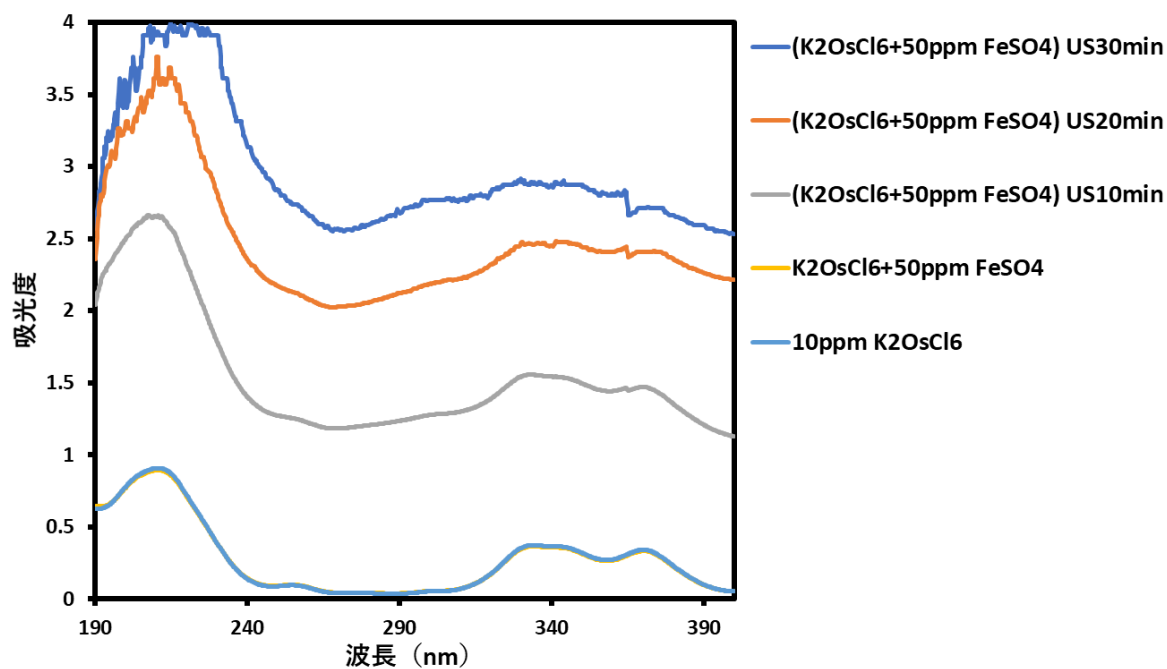


図 4-7 高濃度硫酸鉄 (II) 七水和物と K_2OsCl_6 水溶液への超音波照射の影響

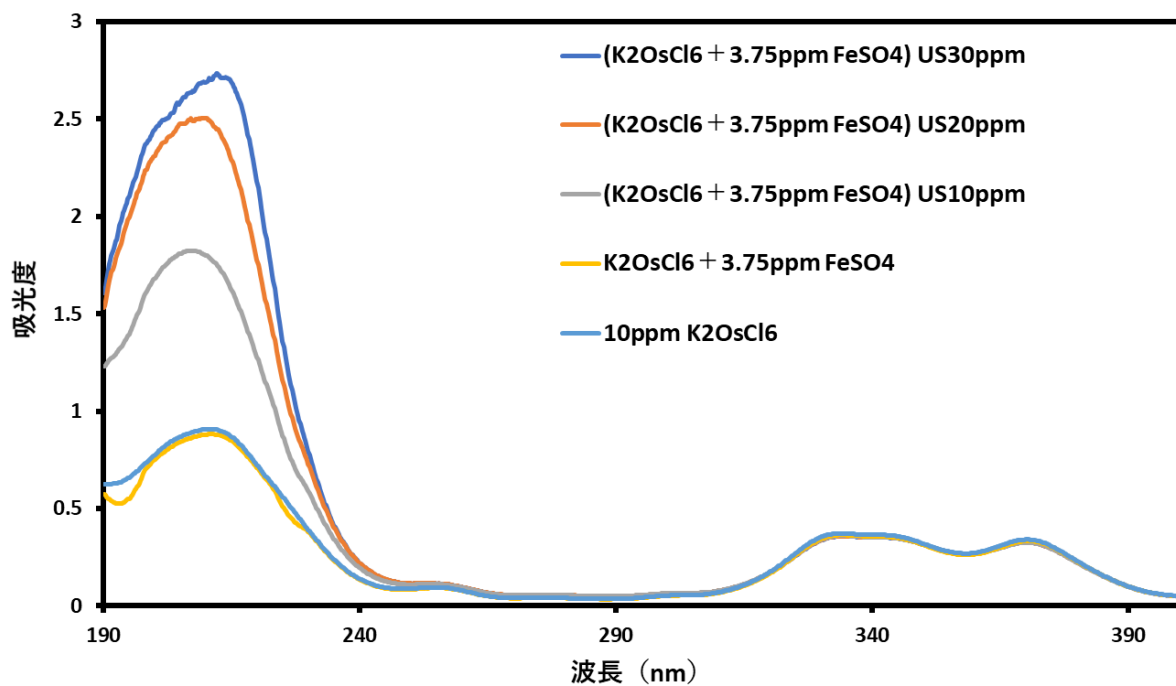


図 4-8 低濃度硫酸鉄（Ⅱ）七水和物と K_2OsCl_6 水溶液への超音波照射の影響

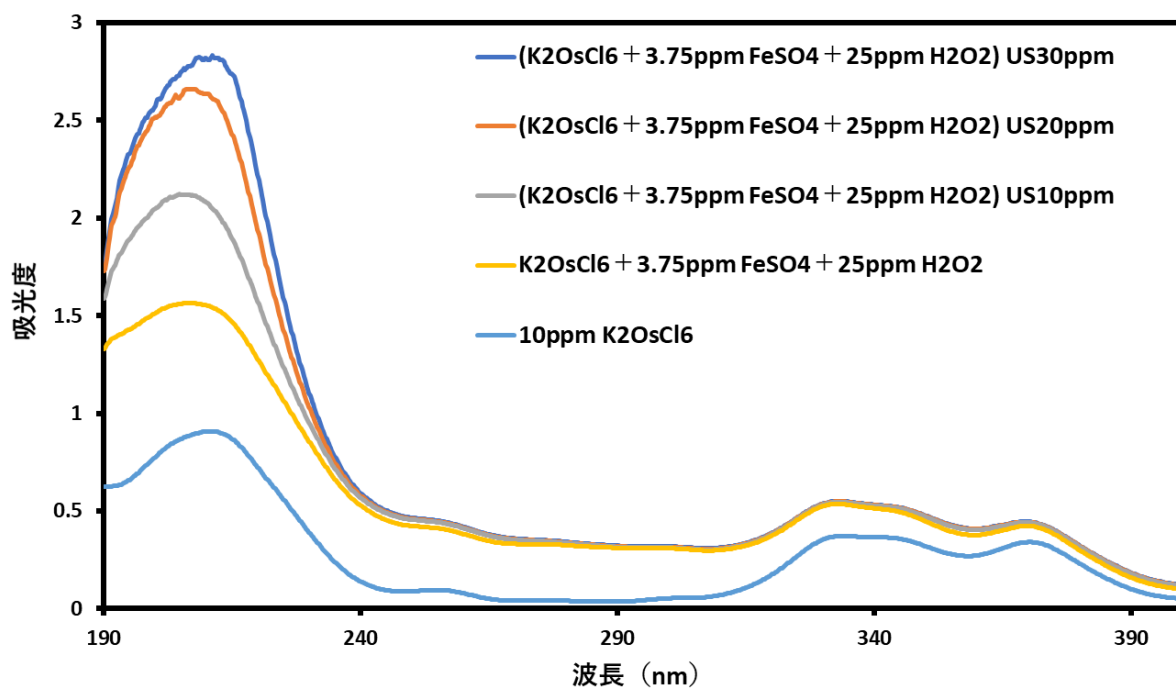


図 4-9 硫酸鉄（Ⅱ）3.75 ppm と高濃度の過酸化水素と K_2OsCl_6 水溶液への超音波照射の影響

4.2.5 リン酸緩衝液含有 K_2OsCl_6 水溶液に対する超音波の影響

1.1.3 に示したように、Os 廃液の共存物として最も多いものはリン酸緩衝液である。そのため、超音波を用いたオスミウム廃液処理の前処理を目指すにあたって、リン酸緩衝液を含むオスミウム化合物の処理を検討する必要がある。そこで、リン酸緩衝液 (1/15 mol/L、pH 6.8) を含む K_2OsCl_6 水溶液への超音波照射を行い、リン酸緩衝液の有無による K_2OsCl_6 の分解について検討した。

リン酸緩衝液を含む、20 ppm の K_2OsCl_6 水溶液を作成し、12 日冷蔵庫で静置すると水溶液は黒く濁った。この水溶液 90 mL をメスフラスコに取り、最大 120 分間、高周波の超音波を照射した。スペクトル変化の結果を図 4-10 に示す。

超音波の照射に伴い、黒く濁っていた水溶液は透明になった。246 nm 波長にピークは無いので、 OsO_4 までの酸化は起こっていないが、リン酸塩等の微粒子の分散は引き起こせていることが考えられる。

黒ずんだリン酸緩衝液を含有する 20 ppm の K_2OsCl_6 水溶液を 20 倍希釈し、1 ppm の K_2OsCl_6 水溶液に超音波照射を行った。1 ppm の K_2OsCl_6 を酸化するのに必要な過酸化水素濃度は 2.83 ppm であり、発生する過酸化水素の濃度が、その化学量論比が 5、10、15、20 となるように、超音波を 47.5、95、142.5、190 分間照射した。結果を図 4-11 に示す。

246 nm 波長にピークはなく、超音波で K_2OsCl_6 水溶液を OsO_4 までの酸化させることはできないと考えられる。

超音波を用いて、4 価の K_2OsCl_6 は 8 価の OsO_4 にまで酸化させることはできなかった。よって、次節では、 K_2OsCl_6 水溶液中に共存させた有機物の分解に焦点を当てて検討を行った。

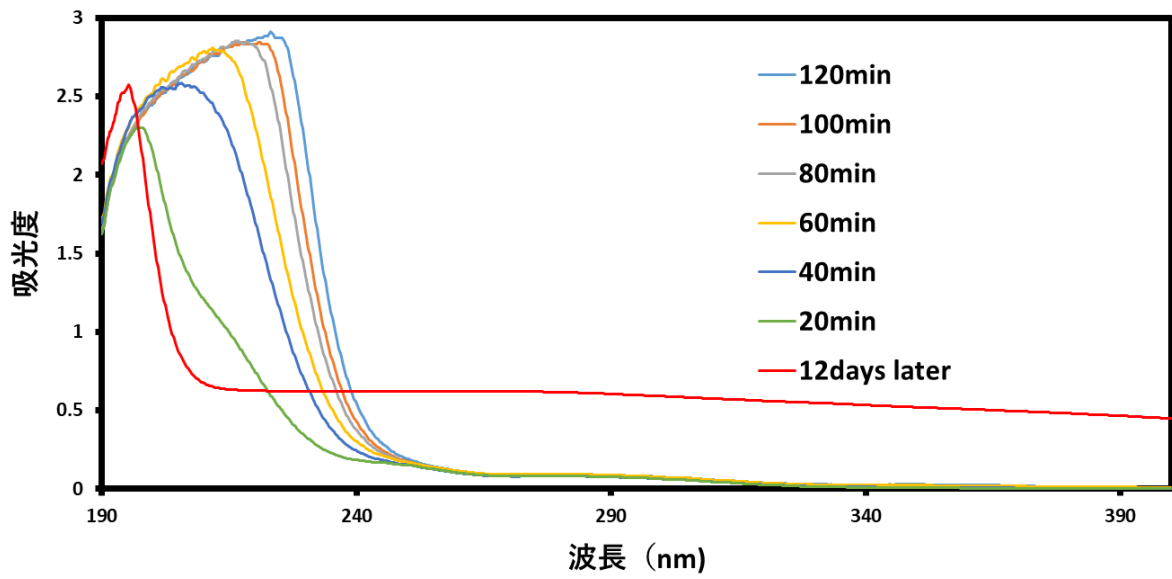


図 4-10 黒ずんだ PBS 含有 K_2OsCl_6 水溶液への超音波照射によるスペクトル変化

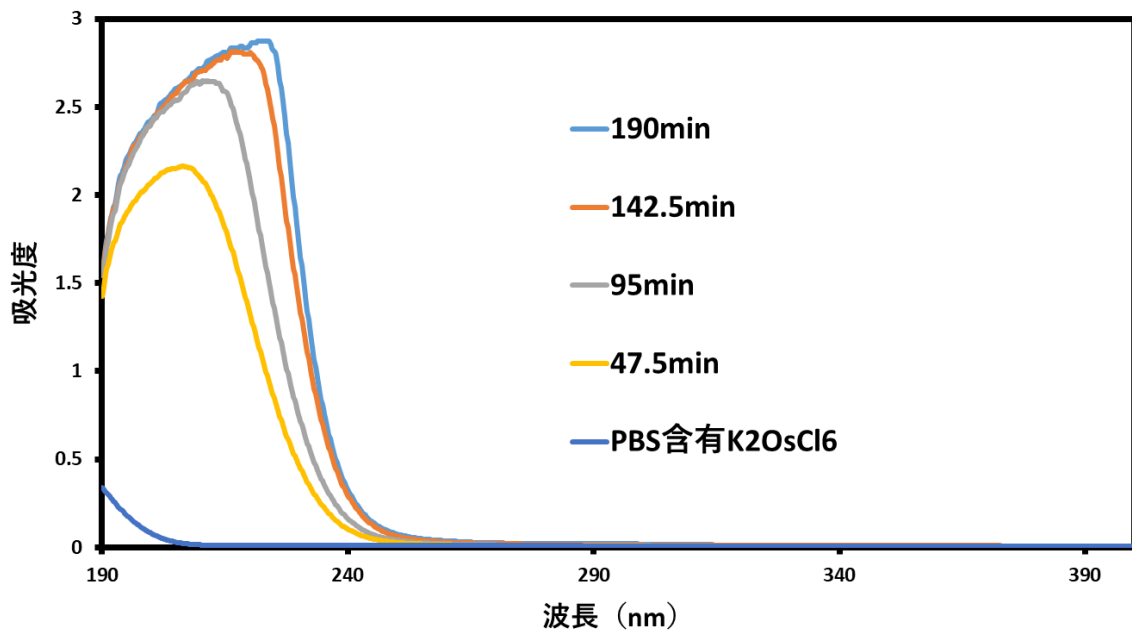


図 4-11 PBS 含有 K_2OsCl_6 水溶液 1 ppm への超音波照射によるスペクトル変化

4.3 超音波を用いた K_2OsCl_6 水溶液中共存有機物の酸化検討

4.3.1 メタノールの分解

K_2OsCl_6 水溶液の超臨界水酸化を検討していた平井は、共存有機物にメタノールを選択し、メタノール共存下で K_2OsCl_6 水溶液の超臨界水酸化を検討した。結果、メタノールが残存する系では OsO_4 にまでは酸化されないことを報告している。

そこで、まず、有機物の超音波分解について検討するため、単純な構造を持つメタノールを用いた。 K_2OsCl_6 を含まないメタノール水溶液に超音波を照射して、分解特性を予備検討した。

図 4-12 に 20 ppm のメタノール水溶液 40 mL に最大 6 時間超音波を照射した場合のメタノール濃度の変化を示す。比較として、図 4-13 に、20 ppm のメタノール水溶液を 30~50°C の温水中に放置したときのメタノール濃度の変化を示す。

同様に、図 4-14 に 1000 ppm のメタノール水溶液 40 mL に最大 120 分間超音波を照射した場合のメタノール濃度の変化を示す。比較として、図 4-15 に、1000 ppm のメタノール水溶液を 30~50°C の温水中に放置したときのメタノール濃度の変化を示す。

20 ppm メタノールの完全分解に必要な酸素は過酸化水素換算で 63.7 ppm であるが、用いた超音波では 6 時間照射において、33.8 ppm の過酸化水素しか生成できない。それに関わらず 75% のメタノールが分解されていることから、1.3.2 で紹介した先行研究通り、空気雰囲気下なので、OH ラジカル以外の、メチルラジカル等のラジカル種が発生して分解を促進していることが考えられる。高濃度のメタノールを試料とした方が分解量は多くなった。しかし、超音波を用いてメタノールの完全分解を起こすには非常に分解時間が長いことが分かる。

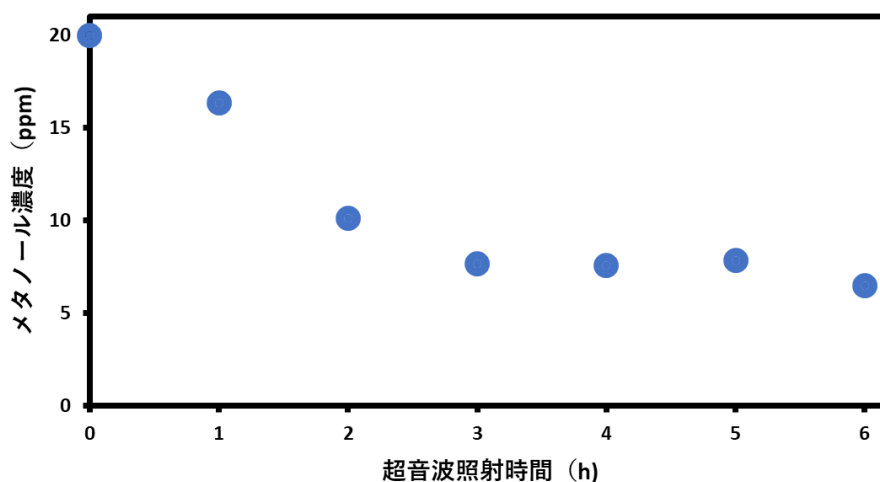


図 4-12 20 ppm のメタノール水溶液 40 mL に超音波を照射した場合のメタノール濃度の変化

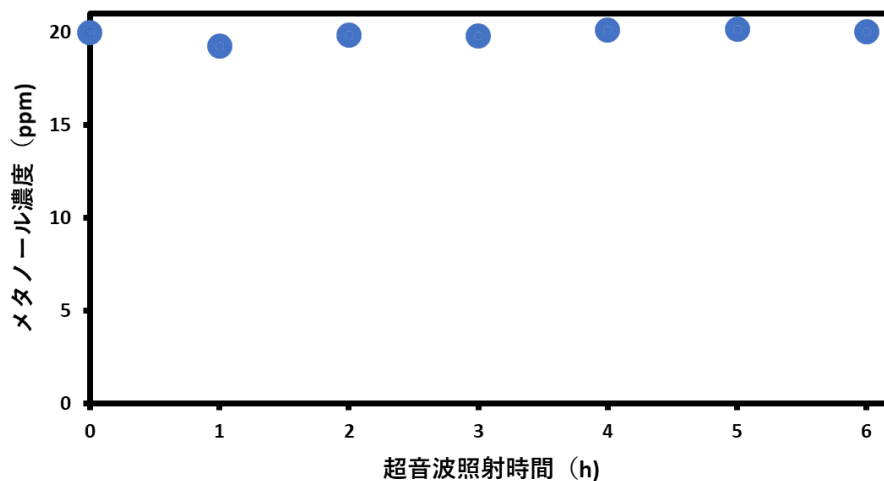


図 4-13 20 ppm のメタノール水溶液を温水中に放置したときのメタノール濃度の変化

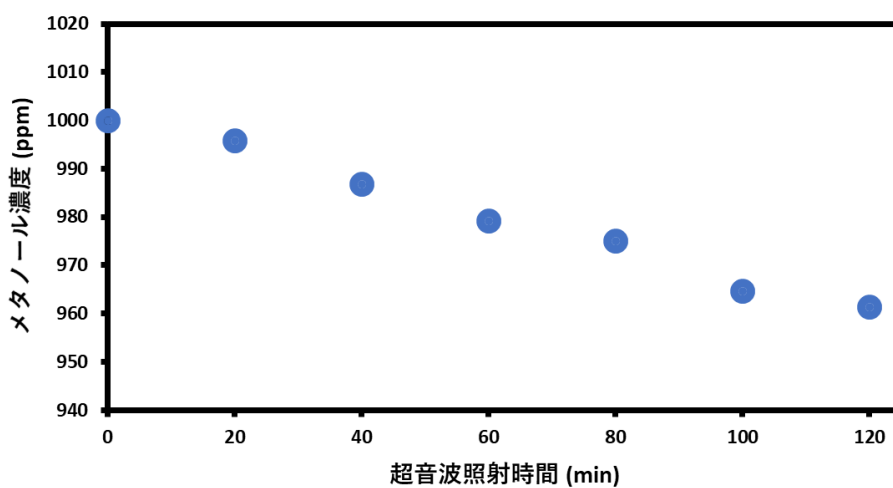


図 4-14 1000 ppm のメタノール水溶液 40 mL に超音波を照射した場合のメタノール濃度の変化

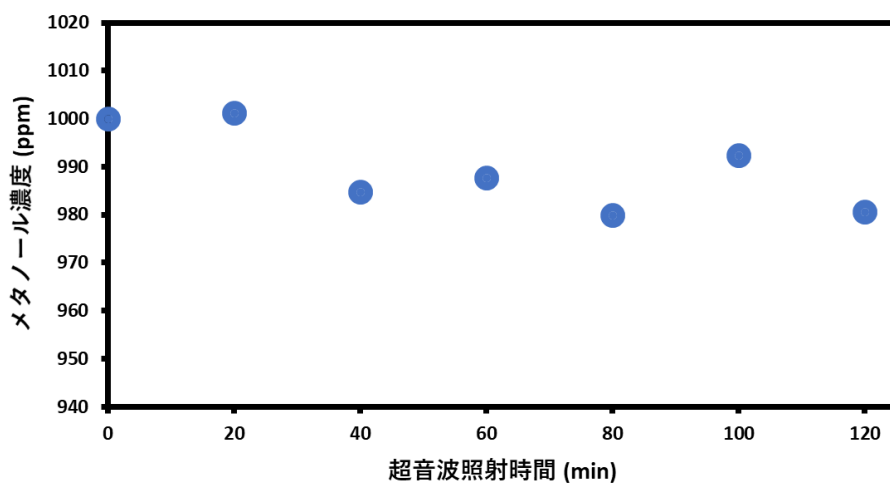


図 4-15 1000 ppm のメタノール水溶液を温水中に放置したときのメタノール濃度の変化

予備実験にて、メタノールは超音波を用いて分解することを確認したため、 K_2OsCl_6 水溶液中に共存するメタノールの分解を試みた。

20 ppm メタノール含有 20 ppm K_2OsCl_6 40 mL に最大 6 時間超音波を照射したときの、メタノール濃度、 K_2OsCl_6 濃度の変化を図 4-16 に示す。超音波照射により K_2OsCl_6 共存下でもメタノールは分解されることが示された。理論上 20 ppm メタノール、20 ppm K_2OsCl_6 の完全酸化に必要な H_2O_2 はそれぞれ、63.7 ppm、5.7 ppm である。360 分の超音波照射でメタノールが 75%、 K_2OsCl_6 が 25% 分解されている。そのため、メタノールが優先的に分解されることが判明した。

20 ppm の K_2OsCl_6 水溶液 40 mL と、20 ppm メタノール含有 20 ppm の K_2OsCl_6 水溶液 40 mL に超音波を照射したときの H_2O_2 生成量を図 4-17 に示す。メタノール含有 K_2OsCl_6 水溶液に超音波を照射した場合は、 K_2OsCl_6 水溶液の場合と比べて H_2O_2 生成が抑制され、OH ラジカルがメタノールの分解に寄与していることを確認した。

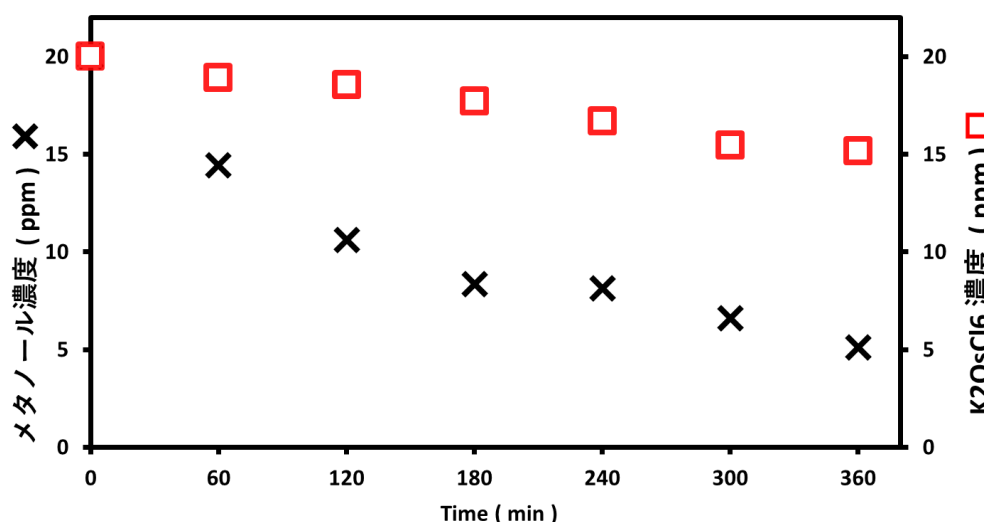


図 4-16 メタノールと K_2OsCl_6 の同時酸化

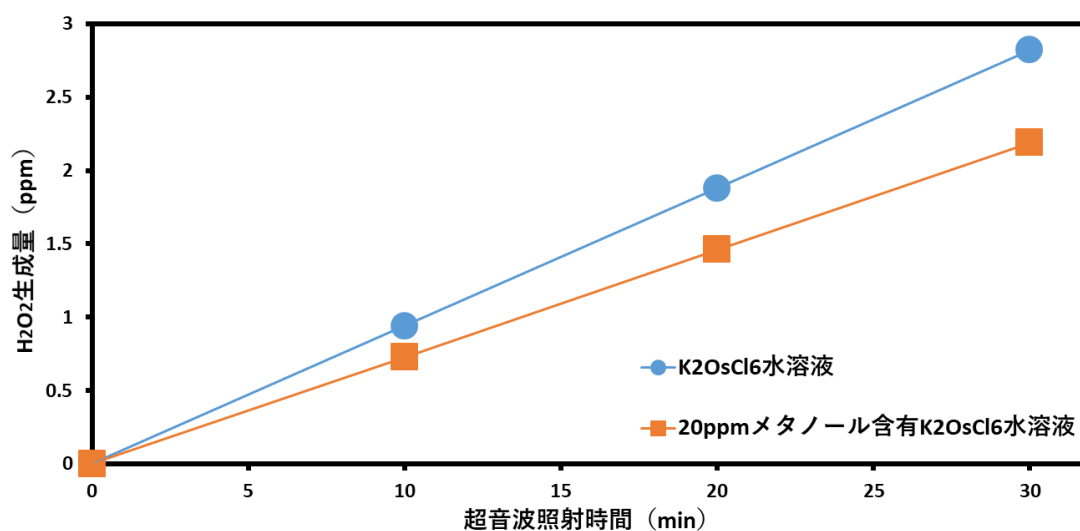


図 4-17 各種水溶液に超音波を照射したときの H_2O_2 生成量

超音波照射容器の拡大検討を行った。500 mL メスフラスコに、20 ppm の K_2OsCl_6 水溶液、20ppm の各種アルコール水溶液を 300 mL 入れ、高周波超音波を 1、2、3、4、5、6 時間照射し、UV-vis を用いて K_2OsCl_6 濃度を、TOC を用いて各種アルコール濃度の変化を測定した。

アルコールとして、エタノール 20 ppm を用いた結果を図 4-18 に、メタノール 10 ppm + エタノール 10 ppm を用いた結果を図 4-19 に示す。メタノールはエタノールよりも OH ラジカルとの反応速度定数が小さい (中山, 2013) にもかかわらず、アルコール二成分系では、超音波による分解量が最も多いという結果となった。

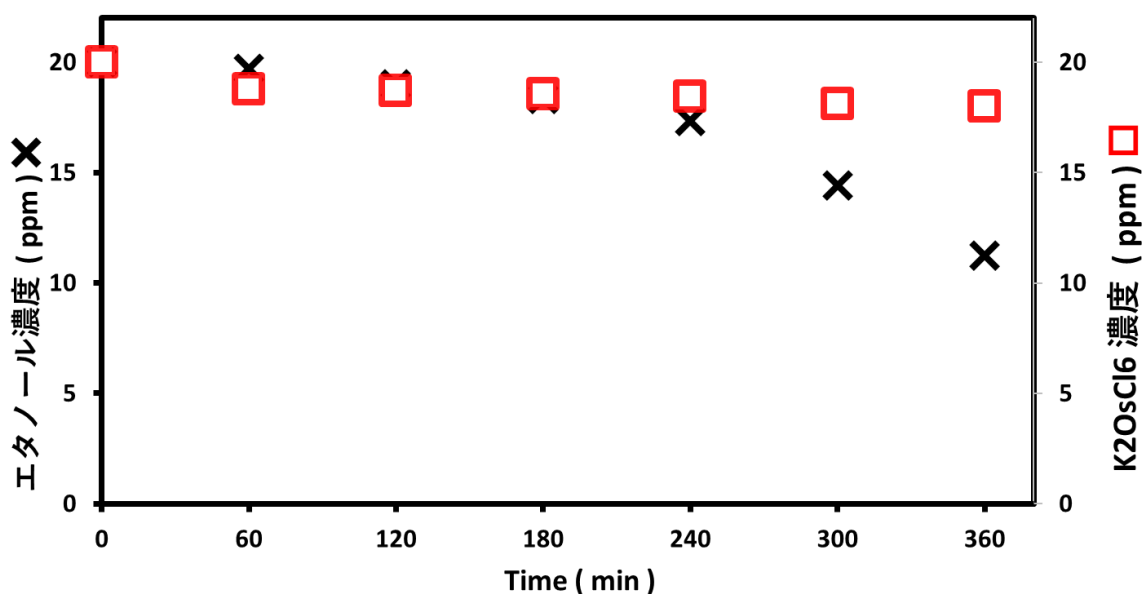


図 4-18 エタノールと K_2OsCl_6 の同時酸化

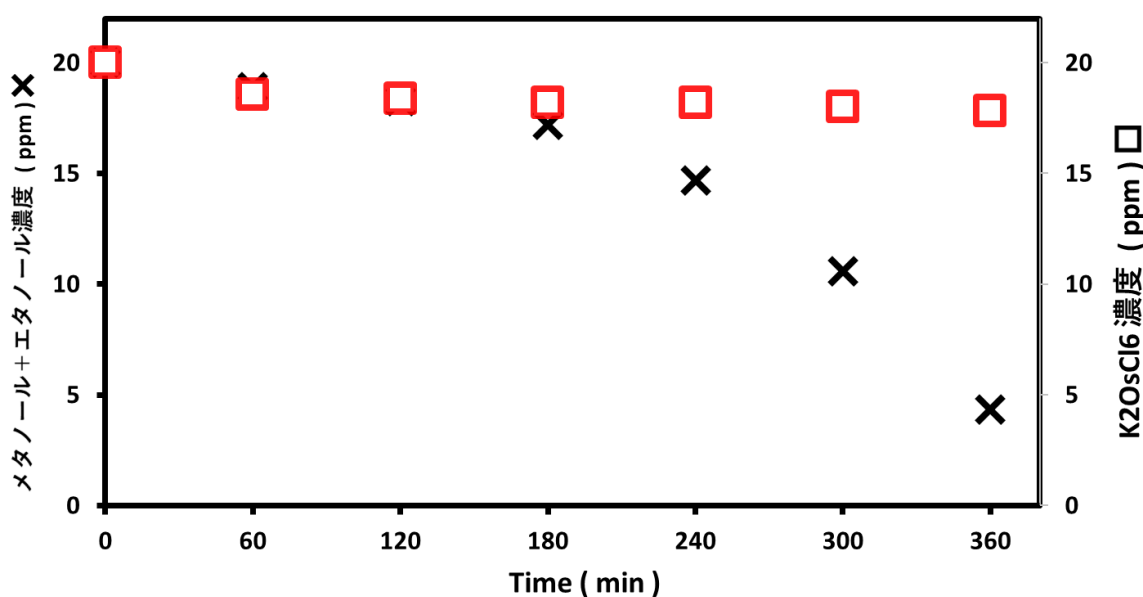


図 4-19 メタノール・エタノールと K_2OsCl_6 の同時酸化

4.3.2 K_2OsCl_6 ・有機物の同時酸化における K_2OsCl_6 の分解速度

Os 廃液処理を前提に、前節より高濃度の有機物の超音波分解実験を行った。選択した有機物の種類とその理由を表 4-1 に示す。オスミウムコーターのメーカー（株）メイワフォーシス、（株）真空デバイス）への聞き取りと、東京大学で保有する Os 廃液の共存物を調査した梶の報告を参考に選択した。

表 4-1 超音波分解検討に用いた有機物とその理由

	選択した理由
エタノール	顕微鏡観察時に、生体試料の脱水に多く用いられる
1-ブタノール	核酸の濃縮に使用され、生体試料に含まれる量が多い
アセトン	判明しているオスミウム廃液の共存有機物で最も多い

500 mL メスフラスコに 20 ppm の K_2OsCl_6 水溶液と各濃度の各種有機物水溶液を 300 mL 導入して密封し、1600 kHz、95.0 W の超音波を各時間照射し、UV-vis を用いて K_2OsCl_6 濃度を、TOC を用いて全有機炭素量の変化を測定した。

K_2OsCl_6 ・有機物混合液への高周波超音波の照射後、 K_2OsCl_6 濃度、Os 濃度を測定することで、 K_2OsCl_6 の超音波分解速度について検討した。共存有機物濃度が 1000 ppm、500 ppm、100 ppm における超音波照射時間に対する K_2OsCl_6 濃度 (mmol/L) をそれぞれ、図 4-20、図 4-21、図 4-22 に示す。 K_2OsCl_6 の分解は、有機物の種類と濃度に依存しない結果となり、 K_2OsCl_6 の分解速度係数は共存有機全実験条件で $0.0150\sim 0.0198\text{ h}^{-1}$ の範囲に入った。すなわち、 K_2OsCl_6 の分解における有機物の影響は小さいと考えられる。

図 4-23 は共存有機物が 1000 ppm のアセトンの場合における、超音波照射時間に対する K_2OsCl_6 濃度 (mmol/L)、Os を K_2OsCl_6 換算した濃度 (mmol/L) を示す。図 4-23 では K_2OsCl_6 濃度は超音波照射時間に対して指数関数的に減少し、分解速度係数 k は 0.018 h^{-1} となった。超音波照射後の Os 濃度は変化していないため、4 価の K_2OsCl_6 は 5~7 価のオスミウム化合物に酸化されたと考えられる。

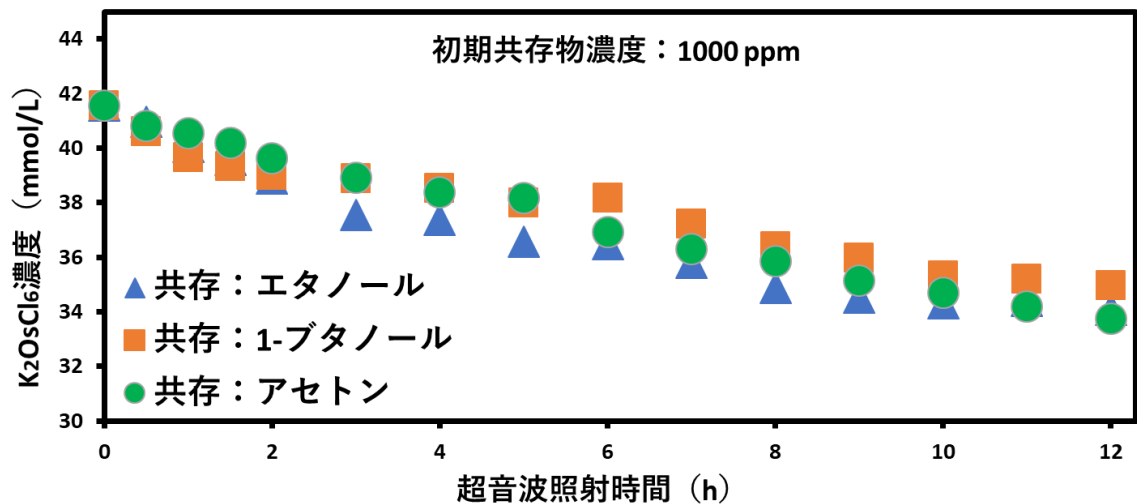


図 4-20 1000 ppm の共存有機物を含有する K_2OsCl_6 の超音波分解

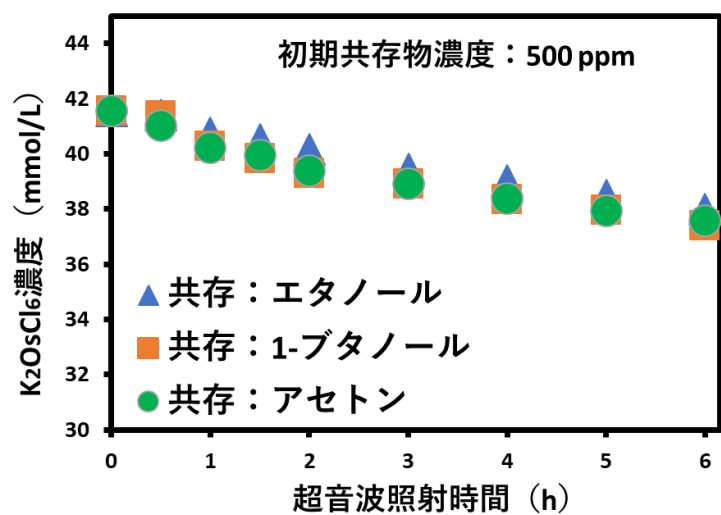


図 4-21 500 ppm の共存有機物を含有する K_2OsCl_6 の超音波分解

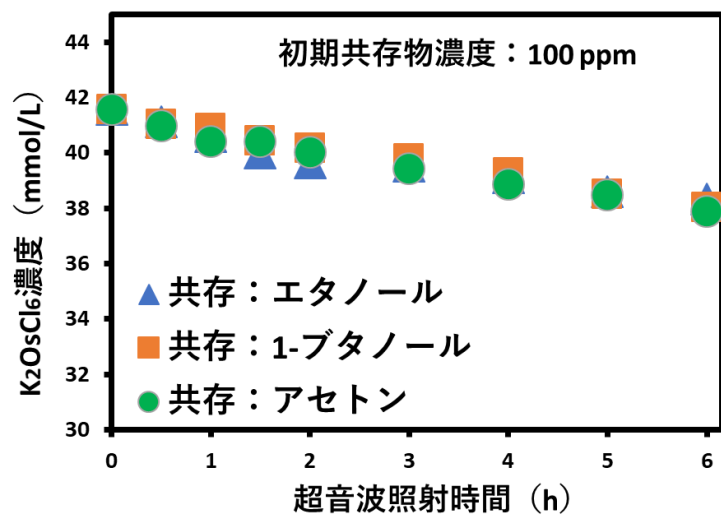


図 4-22 100 ppm の共存有機物を含有する K_2OsCl_6 の超音波分解

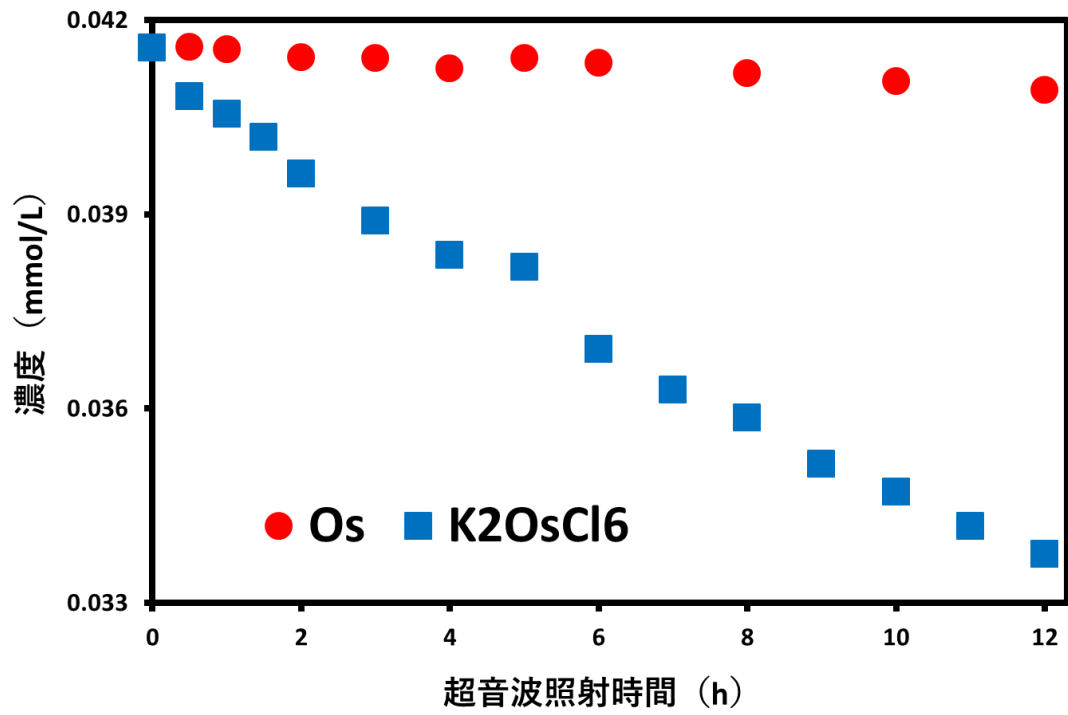


図 4-23 超音波照射時間と各 Os 化合物濃度との関係

4.3.3 K_2OsCl_6 ・有機物の同時酸化における有機物の分解速度

K_2OsCl_6 ・有機物混合液への高周波超音波の照射後、各種有機物の濃度を測定することで、有機物の超音波分解速度について検討した。図 4-24、図 4-25、図 4-26 はそれぞれ初期有機物濃度が 1000, 500, 100 ppm の超音波照射時間に対する有機物濃度 (ppm) の自然対数を示す。

初期有機物が 1000 ppm の場合、超音波 12 時間照射において、アセトンは 4.4%、エタノールは 21.2%、1-ブタノールは 54.0% 分解された。それぞれの有機物濃度の対数が初期濃度に依存せずほぼ同じ傾きで減少しており、アセトン、エタノール、1-ブタノールの超音波分解速度係数はそれぞれ 0.004 h^{-1} 、 0.024 h^{-1} 、 0.064 h^{-1} となった。それぞれ 1000 ppm を今回用いた超音波のみで完全分解するには、72 日 (164 kWh)、12 日 (27 kWh)、4.5 日 (10 kWh) 必要となる。Os 廃液中に共存する有機物の分解についての速度論的検討はこれまでに報告されていないため単純な比較はできないが、オゾンと、アセトン、エタノール、1-ブタノールとの水中での反応速度定数はそれぞれ、 1900 h^{-1} 、 23500 h^{-1} 、 81500 h^{-1} と報告されている (中山, 2013)。超音波はオゾン等と違い、Os 化合物が揮発しないシステムで処理できるが分解速度は非常に遅いという結果となった。

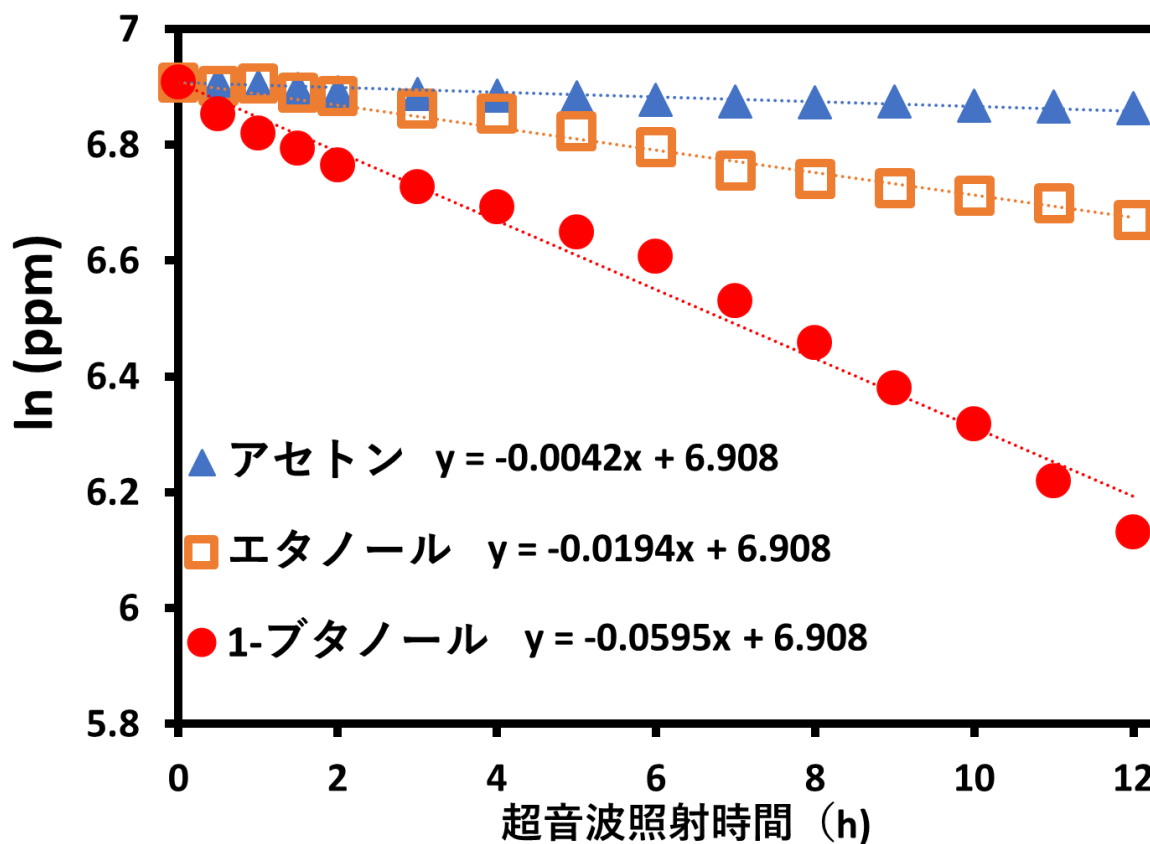


図 4-24 超音波照射時間に対する有機物濃度 (初期有機物 1000 ppm)

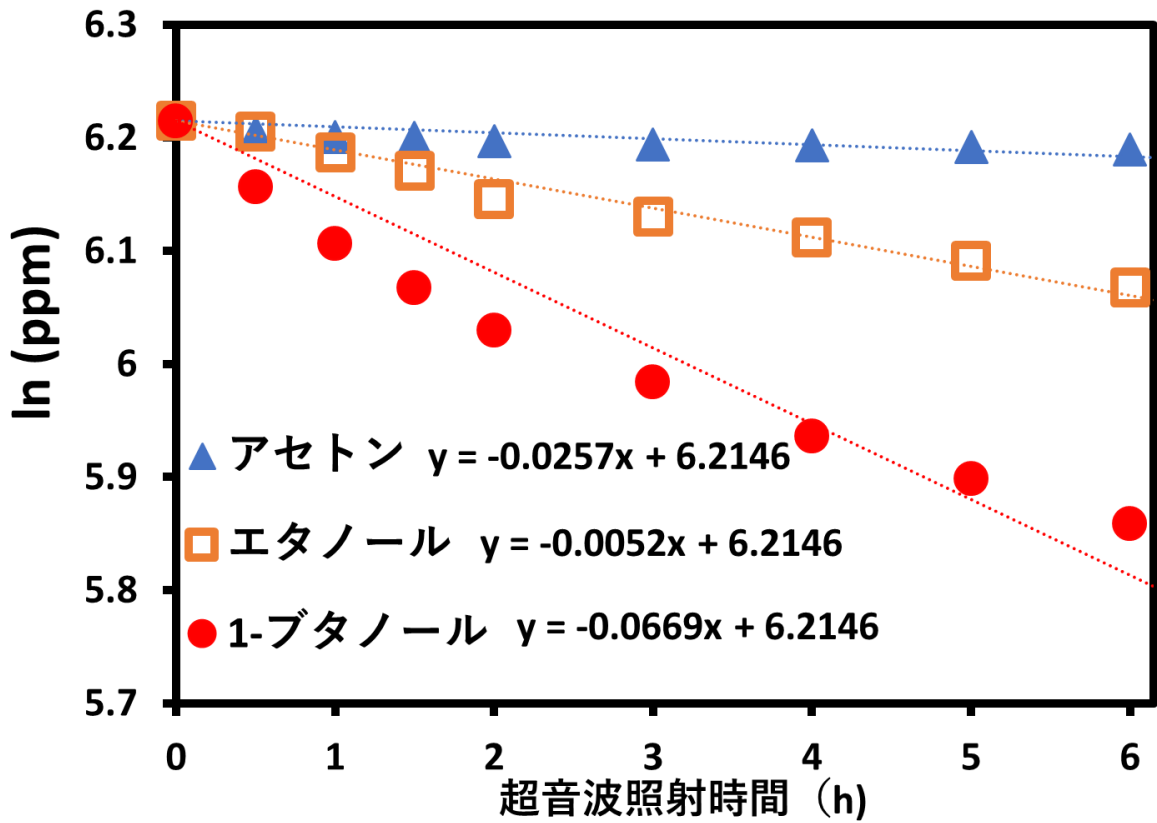


図 4-25 超音波照射時間に対する有機物濃度 (初期有機物 500 ppm)

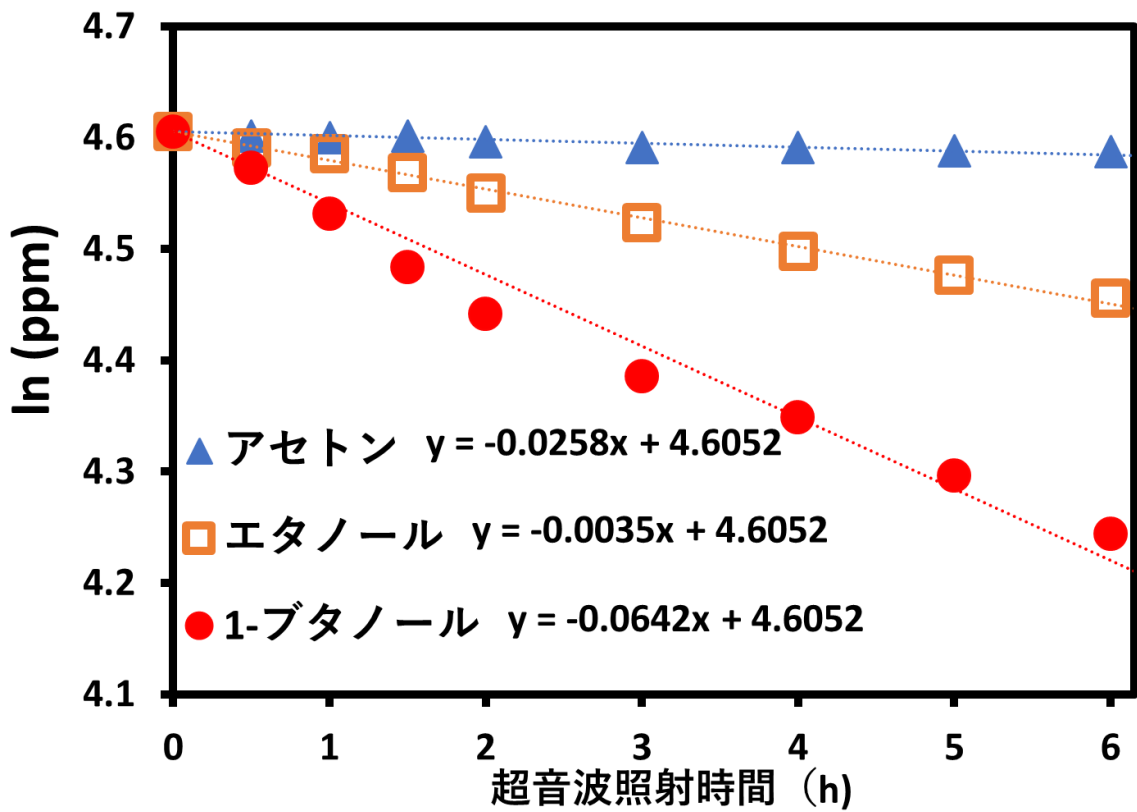


図 4-26 超音波照射時間に対する有機物濃度 (初期有機物 100 ppm)

4.4 総括

オスミウム含有廃液の超臨界水酸化において、問題があった、

「③アルコール含有 Os 水溶液の超臨界水酸化において、アルコールが残存すると OsO₄にまで酸化されない点」に関して、Os 廃液中に共存する共存物に対して超音波分解を試みることで、共存物の分解についての知見を得るための検討を行った。

結果は、K₂OsCl₆ をモデルオスミウム化合物とした場合、超音波化学作用によって、5~7 価の化合物への酸化は起こるが、8 価の OsO₄にまでは酸化されなかった。

K₂OsCl₆ と各種有機物との同時酸化の検討においては、初期有機物濃度が 1000 ppm の場合、超音波 12 時間照射において、アセトンが 4.4%、エタノールは 21.2%、1-ブタノールは 54.0% 分解された。オゾン酸化等と比較をすると、超音波化学作用のみでの有機物の分解速度は遅い。しかし、揮発しやすいという Os の性質上、反応が閉鎖系である超音波化学作用を用いた有機物分解の方法は、安全な処理方法になりうると考えられる。

本実験に用いた超音波照射装置の出力は 95 W であり、間接照射を行っているため、定格出力の 22% (21 W 程度) の作用しか得られていない。また、1600 kHz と、有機物の分解に用いるには少し高周波数過ぎる。オスミウム含有有機物の分解に用いる場合、より高出力のもの、そして 200 kHz 程度の周波数のものを用いることで分解速度は向上すると期待できる。

第5章 真空ポンプオイル含有オスmium廃液中でのオスmiumの挙動の検討

5.1 はじめに

前述のとおり、 OsO_4 の主な利用例がオスmiumコーターとしての利用であり、オスmiumが真空ポンプオイル内にトラップされている。そのため、④の問題が存在する。

④ 真空ポンプオイルに含まれる OsO_4 の処理方法に関する検討が不十分である点と、真空ポンプオイルが他の Os 廃液と共存してしまっている点

この章では、④の問題に関して、 OsO_4 含有真空ポンプオイルと水の乳化・解乳化の検討を行った。また、オスmium化合物の分配係数についての知見が存在しないため、一般的に用いられる、オクタノール/水分配係数の値を見積もり、同様の方法で真空ポンプオイル/水分配係数の値を導く。この値を基に、真空ポンプオイル中に含有される OsO_4 を水層に移動させるのに必要な水の量を概算し、乳化・解乳化による処理方法の能否について評価を行った。

5.2 オスmium含有オイルの乳化・解乳化

5.2.1 乳化度合いの定量と妥当性

乳化度合いの定量には様々な方法があるが、吸光度法を利用した濁度（吸光度×液相の長さ×定数）の値の大小を用いて乳化度合いと定義している研究がほとんどである。特に、紫外可視分光光度計を用いて吸光度を求める場合、800 nm 波長における吸光度が採用される。しかし、800 nm 波長を用いる意義等については触れられていない。そこで、乳化度合いの定量方法として、波長 800 nm での吸光度を用いることの妥当性について検討した。

分散媒として超純水を、分散質に真空ポンプオイルを用い、各割合において容積 50 mL になるように混合し、23 kHz 低周波超音波を 5 分照射して乳化させた。その後、最大 90 分間 4000 rpm の回転数にて遠心分離して解乳化を試みた。

超純水と真空ポンプオイルの比率が 99 : 1 の条件における各乳化状態のスペクトルを図 5-1 に、199 : 1 の条件におけるスペクトルを図 5-2 に、499 : 1 の場合のスペクトルを図 5-3 に示す。

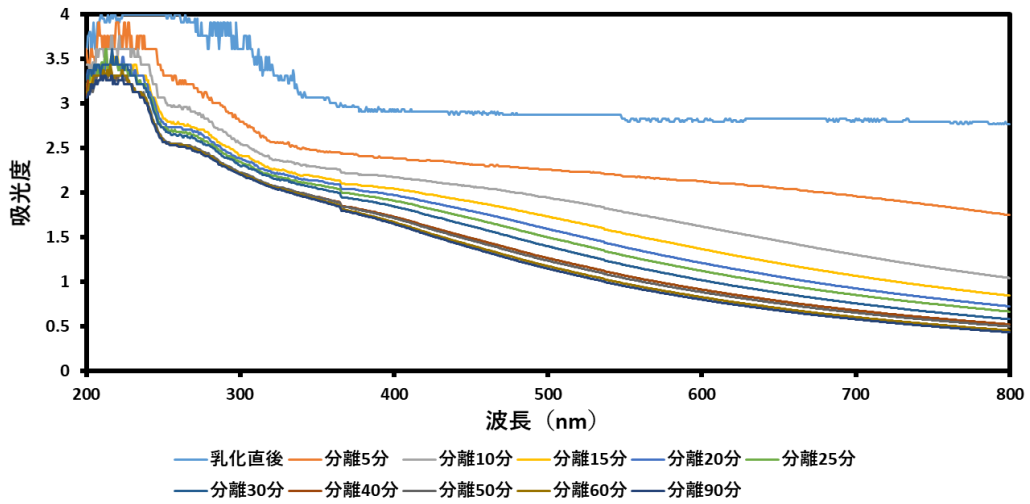


図 5-1 超純水：真空ポンプオイル=99：1

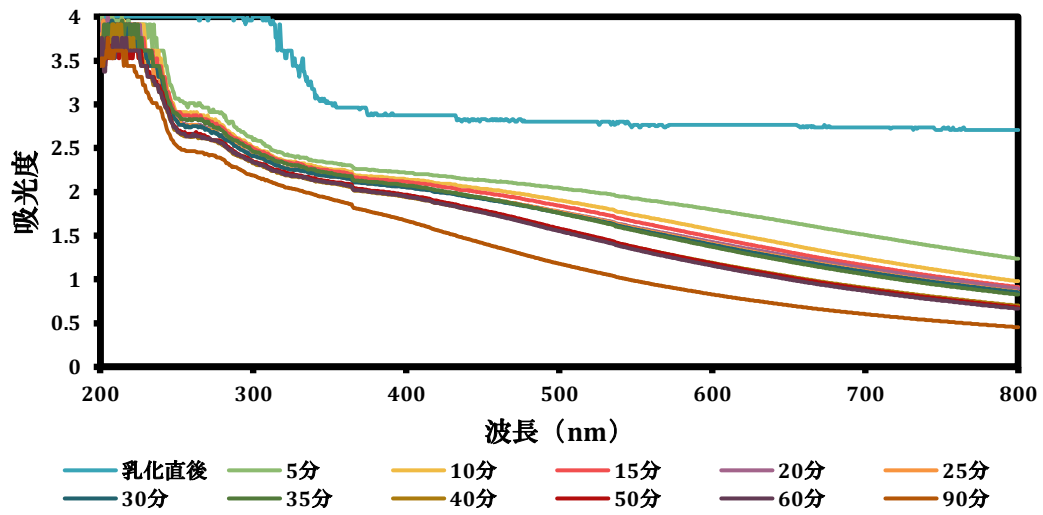


図 5-2 超純水：真空ポンプオイル=199：1

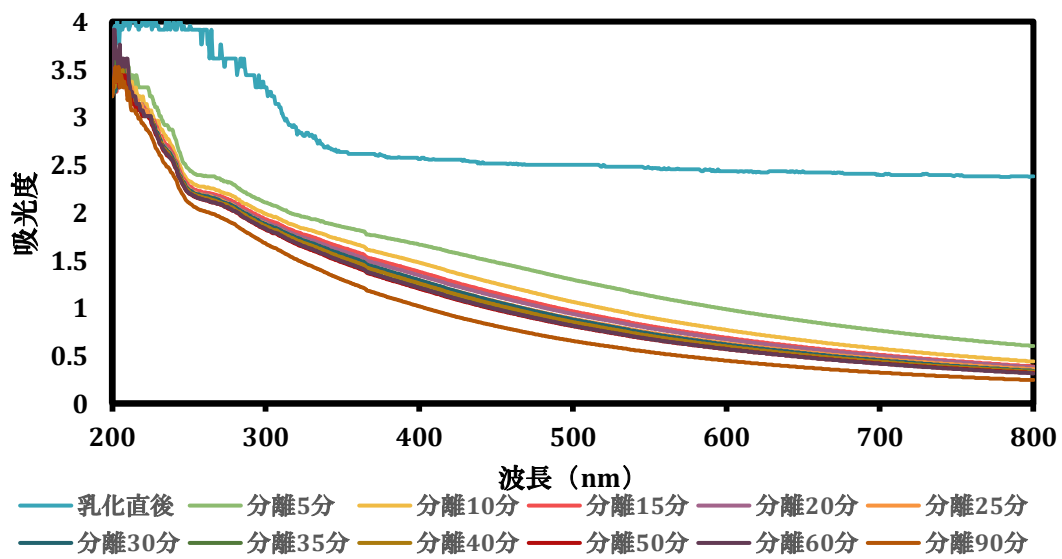


図 5-3 超純水：真空ポンプオイル=499：1

乳化直後のサンプルの吸光度がほぼ一定である 400、500、600、700、800 nm 波長でそれぞれ、各遠心分離時間後での吸光度の割合を、乳化直後のものを 1 として比較した。表 5-1～表 5-3 に各照射時間と波長の吸光度の割合を載せる。

表 5-1 100 倍希釈

乳化度	乳化直後	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	40 min	50 min	60 min	90 min
400 nm	1	0.82	0.74	0.7	0.68	0.66	0.63	0.59	0.59	0.57	0.57
500 nm	1	0.79	0.68	0.61	0.56	0.53	0.49	0.45	0.44	0.42	0.41
600 nm	1	0.77	0.58	0.49	0.44	0.41	0.37	0.33	0.32	0.3	0.29
700 nm	1	0.7	0.47	0.38	0.33	0.31	0.27	0.25	0.24	0.22	0.21
800 nm	1	0.64	0.38	0.31	0.27	0.25	0.22	0.2	0.19	0.17	0.16

表 5-2 200 倍希釈

乳化度	乳化直後	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	40 min	50 min	60 min	90 min
400 nm	1	0.78	0.75	0.74	0.72	0.72	0.72	0.68	0.69	0.68	0.59
500 nm	1	0.74	0.69	0.66	0.64	0.64	0.63	0.57	0.57	0.56	0.43
600 nm	1	0.65	0.57	0.54	0.52	0.51	0.51	0.43	0.43	0.42	0.3
700 nm	1	0.56	0.46	0.43	0.42	0.4	0.4	0.33	0.33	0.32	0.22
800 nm	1	0.46	0.37	0.34	0.34	0.32	0.32	0.26	0.26	0.25	0.17

表 5-3 500 倍希釈

乳化度	乳化直後	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	40 min	50 min	60 min	90 min
400 nm	1	0.65	0.58	0.54	0.53	0.51	0.51	0.5	0.47	0.48	0.4
500 nm	1	0.52	0.43	0.39	0.38	0.36	0.36	0.35	0.33	0.33	0.27
600 nm	1	0.41	0.32	0.29	0.28	0.26	0.26	0.25	0.24	0.24	0.19
700 nm	1	0.32	0.24	0.22	0.21	0.2	0.19	0.19	0.18	0.18	0.14
800 nm	1	0.26	0.19	0.17	0.16	0.16	0.15	0.14	0.14	0.14	0.11

それぞれの希釈率において、乳化直後のサンプルの乳化度を 1 とした場合、評価する波長 (400～800 nm) によって、分離したときの乳化度が決定されることが分かる。短波長で評価すると分離した場合の乳化度が高く見積もられ、長波長で評価すると分離した場合の乳化度が低く見積もられる。本研究においては、オスミウム化合物の吸収ピークと重ならない波長が好ましいため、先行研究通り、全て実験で乳化の程度の評価に 800 nm 波長の吸光度を用いて、統一した乳化度の値とした。

5.2.2 OsO₄と真空ポンプオイルの乳化・解乳化検討

OsO₄を含有する真空ポンプオイルを水と乳化・解乳化させた場合に、OsO₄が水層に移動するのなら、オイルの処理においても本研究で検討しているOs廃液処理方法やSCCO₂抽出による単離の検討ができる。

200 ppmのOsO₄水溶液と真空ポンプオイルを99:1の割合で混合し、23 kHz超音波を5分間照射してメスフラスコ内で乳化させた。その後、各時間遠心分離を行い、乳化度合いの変化と、水層内におけるOsO₄濃度の変化を分析した。結果を図5-4に示す。

遠心分離時間に伴い乳化度は低下し、解乳化が進んでいることが分かる。しかし、それに伴い水層内のOsO₄濃度も減少し、解乳化90分で約30%は真空ポンプオイル層に移動したことが分かる。乳化状態から、解乳化させても、OsO₄は真空ポンプオイルに高選択的に溶解することが判明した。リン酸緩衝液含有OsO₄水溶液についても同様の結果となった。

オイル層に存在するOsO₄は乳化・解乳化の方法で一部は水層に移動するが、オイル層に選択的に移動する結果であるため、この方法では従来のOs廃液処理に組み込むことができない。そのため、次節ではOsO₄の真空ポンプオイルと水との分配係数を求め、オイルに対する水の量をどれだけ用いればOsO₄水溶液として抽出して処理することができるのかを検討した。

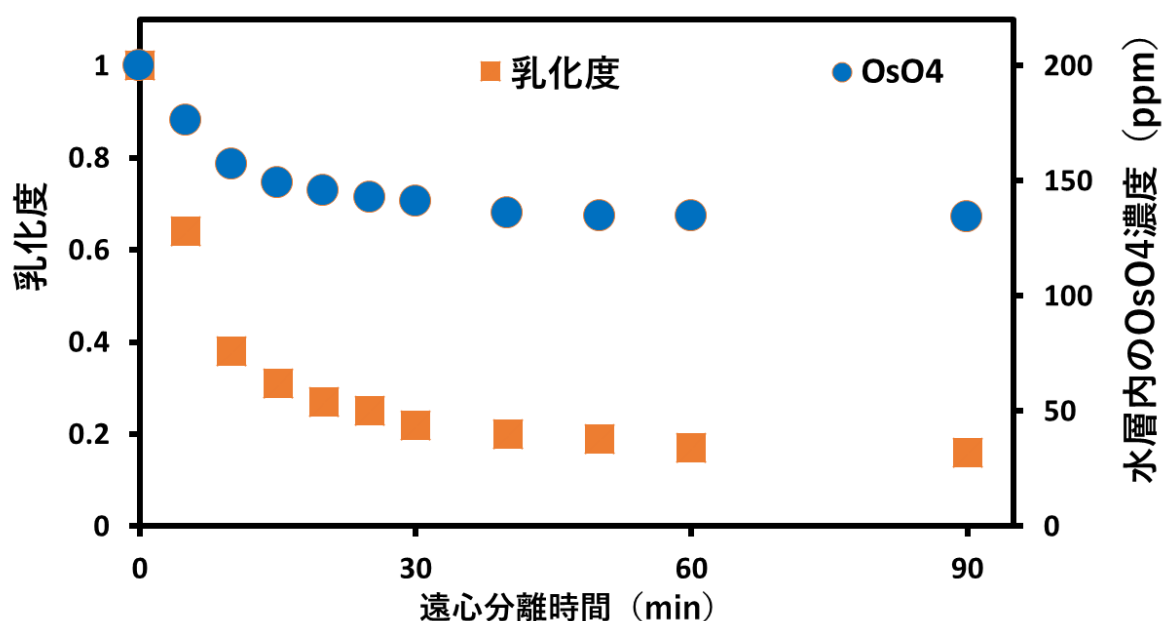


図 5-4 解乳化検討と水層内のOsO₄濃度変化

5.3 各種溶媒間での OsO₄ の分配係数の定量分析

5.3.1 分配係数についての予備実験

1.1.3 で述べたように、OsO₄ の主な利用例であるオスミウムコーターでは、メーカーの推奨する真空ポンプオイル交換時は OsO₄ を 10 g 使用したときであるため、使用済み真空ポンプオイルおよび、活性炭には高濃度の OsO₄ がトラップされていると考えられる。そのうち、OsO₄ 含有活性炭は「オスミウム含有固形廃棄物」として個別に保管される。一方、OsO₄ 含有真空ポンプオイルは「オスミウム含有廃液」として、様々な共存物と混合され様々なオスミウム化合物になってしまうことが実際の問題として挙げられる。オスミウムのリサイクルにおいて、最も利用しやすい 8 価の OsO₄ として回収することが望ましい。そのため、真空ポンプオイル中・真空ポンプオイル含有オスミウム廃液中でのオスミウムの挙動を明らかにすることが求められる。

OsO₄ は無極性溶媒との親和性が高いことが知られており、超臨界 CO₂ や四塩化炭素で抽出できることを 3 章 2 節にて確認した。また、OsO₄ 含有超純水／真空ポンプオイルを乳化させ、再び解乳化して 2 層に分離すると、OsO₄ はオイル層に移行することから、疎水性・親油性があることを 5 章 2 節にて確認した。しかし、OsO₄ 単体での、疎水性・移行性が定量的に示されている報告はない。

化学物質の疎水性の指標には、一般的に「分配係数」が用いられる。これは 2 種類の溶媒間での化学物質の溶解度の比のことであり、液—液抽出の指標の 1 つである。2 種類の互いに溶け合わない溶媒を入れた平衡容器に物質を入れ、よく振り混ぜるとその物質は 2 つの溶媒に分配される。温度が一定であれば、物質の濃度に関わらず、それぞれの溶媒における物質の濃度比は常に一定となることが知られている（Nernst の分配の法則）。

化学物質の疎水性の定量には一般的に 1-オクタノールと水における分配係数が用いられる。定量方法は日本工業規格（Z7260-107 (2000)）に記されており、この方法に従って分配係数を求めた。まず、OsO₄ のような報告例の無い化合物の場合、測定に用いるべき OsO₄ の濃度範囲と分散媒の比率について予備試験を行うことで推定しなければならない。この項では予備試験の結果について述べ、分配係数 K を決定する際の実験条件について知見を得ることを目的とした。

用いた平衡容器は図 5-5 に示すような 200 mL 分液ロートである。分散媒として、1-オクタノールと、低粘度真空ポンプオイル（図 5-6）、中粘度真空ポンプオイル（図 5-7）、高粘度真空ポンプオイル（図 5-8）、エアーツールオイル（図 5-9）、四塩化炭素について検討した。

各濃度の OsO_4 水溶液と、対となる溶媒を分液ロートに合わせて 100 g となるように取る。室温で、静止しながら、5分に1回混ぜることを30分繰り返し、十分に分離するよう6時間静置する。上層と下層をそれぞれ UV-vis で分析して OsO_4 濃度を測定し分配係数を求めた。混ぜ合わせることで濁ってしまったものは30分間遠心分離（4000 rpm）し2層に分けてから分析を行った。



図 5-5 用いた分液ロート



図 5-6 低粘度真空ポンプオイル



図 5-7 中粘度真空ポンプオイル



図 5-8 高粘度真空ポンプオイル



図 5-9 エアーツールオイル

予備実験の一例として、分散媒として1-オクタノールを用いた時の結果を表 5-4 に示す。

それぞれのオクタノールと OsO₄ 水溶液の比率では、OsO₄ 濃度の違いに関係なく、分配係数はほぼ一定となっている。しかし、オクタノールの割合が小さいものほど、分配係数は高くなっている。OsO₄ は水からオクタノールに移行するが、オクタノールが少ない状況では移行しにくいことが分かる。よって、分配係数を求める検討ではオクタノールと水を同じ量として検討を行うべきであると考えられる。オクタノール/水を用いた予備実験で生じた廃液を図 5-10 に、廃液の 12 時間後を図 5-11 に示す。黒ずんだことから、OsO₄ とオイルが共存すると、OsO₄ が別の化合物に変化してしまっていることが考えられる。

表 5-4 予備実験における 1-オクタノール/水の分配係数 K

オクタノール [g]	OsO ₄ [ppm]	オクタノール中 OsO ₄ [ppm]	水中 OsO ₄ [ppm]	K
0.5	50	912.9	40.8	22.4
1	25	264.9	22.3	11.9
	50	912.9	40.8	12.3
	75	724.4	67.7	10.7
	100	911.9	90.8	10.0
2	50	748.9	34.7	21.6
3	50	638.2	30.3	21.1
4	50	567.9	26.3	20.2
5	10	65.0	6.6	9.9
	20	129.1	13.2	9.8
	30	198.2	19.6	10.1
	40	297.0	26.2	10.1
	50	73.4	13.3	5.5
10	25	109.5	12.8	8.5
	50	207.6	26.9	7.7
	100	417.8	53.6	7.8
	150	649.2	77.9	8.3
	200	876.9	102.6	8.6
30	50	73.4	13.3	5.5
	100	142.6	28.7	5.0
	150	209.9	45.0	4.7
	200	266.6	66.7	4.0



図 5-10 分配係数予備実験の廃液



図 5-11 分配係数予備実験の廃液 (12 時間後)

5.3.2 OsO₄の各種分散媒中での分配係数

予備実験で得られた結果から、オクタノール、低粘度真空ポンプオイル、中粘度真空ポンプオイル、エアーツールオイルと水との分配係数を求める検討を行った。オイルが少ないと正しい値が得られなかったため、オイルと OsO₄水溶液の比率は表 5-5 に示すものとした。OsO₄濃度は 20、100、200 ppm として、計 9 データの平均によって、各種溶媒/水間における OsO₄の分配係数を求めた。

表 5-5 実験で用いたオイルと OsO₄水溶液の質量比

	各オイル : OsO ₄ 水溶液
条件 1	33.33 : 66.67
条件 2	50 : 50
条件 3	66.67 : 33.33

表 5-6 に示すように、OsO₄は親油性があり、オイル層中の OsO₄を水層に移動させて処理するには多量の水が必要となること分かる。この結果から、オクタノール、低粘度真空ポンプオイル、中粘度真空ポンプオイル、エアーツールオイル、それぞれ 100 g 中に含まれる OsO₄の半分を水層に移動させるためには、それぞれ水が 1133 g、1841g、2950 g、5279 g 必要であることが確認された。OsO₄含有オイル/水を乳化・解乳化させることで、廃液量が大きく増えてしまう問題はあるが、一定量はオイル層から水層に移動し、本研究で検討している Os 廃液処理・OsO₄の単離を行うことができると期待できる。

表 5-6 得られた OsO₄の分配係数

	OsO ₄ の分配係数
オクタノール/水	5.7
低粘度真空ポンプオイル/水	9.2
中粘度真空ポンプオイル/水	14.7
エアーツールオイル/水	26.5

5.4 総括

④ 真空ポンプオイルに含まれる OsO_4 の処理方法についての検討が不十分である点と、真空ポンプオイルが他の Os 廃液と共存してしまっている点

この章では、④の問題に関して、 OsO_4 含有真空ポンプオイルと水の乳化・解乳化の検討と、 OsO_4 のオイル/水での分配係数を求める検討を行った。

乳化・解乳化の検討では、低周波超音波を用いることで、5分という短時間において有意に乳化することができた。乳化の度合いについて、UV-vis を用いて評価するため、定量方法の妥当性を検討し、800 nm 波長の吸収ピークを用いることとした。解乳化については高周波超音波を用いても容易には分離できなかったが、遠心分離を行うことで乳化度合いは低くすることができた。 OsO_4 が真空ポンプオイルに共存する場合、乳化・解乳化の過程で、オイル層に移動してしまうことが判明した。

この結果を踏まえて、 OsO_4 の各種オイル/水分配係数を求める検討を行い、結果、1-オクタノール/水系では 5.7、低粘度真空ポンプオイル/水系では 9.2、中粘度真空ポンプオイル/水系では 14.7、エアーツールオイル/水系では 26.5 という値を求めた。オスミウムコーターに使われる、低粘度真空ポンプオイル 100 g 中に含まれる OsO_4 の半分を水層に移動させるためには水は約 1.8 L 必要となることが判明した。

第6章 結論

6.1 本研究の総括

3章では SCCO₂ 抽出による OsO₄ の単離の検討を行った。課題であった、抽出後の低い回収率について、コネクタ部分の素材・長さ等を改良することで、回収率を抽出時間 40 分において最大 98.7%にまで向上させることに成功した。抽出速度、回収速度についての解析を行うことで、抽出時間の延長とともに OsO₄ 回収率が低下する原因が気体 CO₂ の流れによって回収部から揮散することであることを確認した。回収液中で OsO₄ を固定するため、回収液に、強い還元剤である亜硫酸水素ナトリウム水溶液を用いることで、抽出 120 分間後においても回収率は最大 99%を保持することに成功した。

Os 廃液に最も多い共存物であるリン酸緩衝液を共存させた状態で OsO₄ 抽出を行ったが、抽出速度、回収速度共に、無添加の場合とほぼ同じ結果を得た。また、UV-vis 分析、ICP-MS 分析により、被抽出液にはリン酸緩衝液が残存し、回収液には OsO₄ 水溶液が得られ、有意に分離ができていたことを確認できた。抽出速度は抽出初期において速く、抽出温度：75°C、圧力：10 MPa の条件において、抽出 60 分でほぼ 100%抽出されていることが示唆された。回収速度の解析から、回収液を増やすほど OsO₄ との接触時間が長くなり、回収しやすくなることが示された。しかし、回収液に亜硫酸水素ナトリウムを用いた場合、少ない液量（100 mL）においても OsO₄ をほぼ 100% 回収することに成功した。抽出部のアップスケール検討を行い、試料の量を増やした場合や、試料に高濃度の OsO₄ 水溶液を用いた場合においても抽出率は 99%を超える高い値を取った。しかし、抽出時間を延ばすことや、回収液量を増やすこと、回収液に亜硫酸水素ナトリウムを用いる必要が示された。

4章では K₂OsCl₆ と有機物の超音波分解についての検討を行った。結果は、K₂OsCl₆ をモデルオスミウム化合物とした場合、超音波化学作用によって、5~7 価の化合物に酸化できるが、8 価の OsO₄ にまでは酸化できなかった。K₂OsCl₆ と各種有機物との同時酸化の検討においては、K₂OsCl₆ と、アセトン、エタノール、1-ブタノールの酸化反応速度定数を導いた。それぞれ、0.018 h⁻¹、0.004 h⁻¹、0.024 h⁻¹、0.064 h⁻¹ となり、密閉した容器内において、超音波を用いた OH ラジカルによる酸化分解ができることを示した。

5章では OsO₄ 水溶液含有真空ポンプオイルの処理技術の提案として超音波を用いた乳化・解乳化の検討を行った。低周波超音波で容易に乳化を引き起こすことができたが、完全に解乳化を引き起こすことはできなかった。乳化・解乳化の検討を通して OsO₄ の疎水性が大きいことに着目し、JIS の方法に沿って各種溶媒間での分配係数を求めた。オスミウムコーターに用いられる低粘度真空ポンプオイル中から OsO₄ の半分を水層に移動させるためにはオイルの約 18 倍の水を用いる必要があることが判明した。

6.2 今後の展望

Os 含有有機物の超音波分解については、分解速度が低い結果となった。本実験に用いた超音波照射装置の出力は 95 W であり、間接照射を行っているため、定格出力の 22% (21 W 程度) の作用しか得られていない。また、1600 kHz と、有機物の分解に用いるには少し、高周波数過ぎる。オスmium含有有機物の分解に用いる場合、より高出力のもの、そして 200 kHz 程度の周波数のものを用いることで分解速度は向上すると期待できる。

Os 含有オイルの処理検討において、現状では Os 含有廃液の処理技術が確立されていないため、膨大な水を用いて OsO_4 をオイル層から水層に移動させることに意味はないと考えられる。ただ、試薬としての Os 化合物は希少で高価であるため、Os 廃液処理の技術が確立されたならば、乳化・解乳化の方法を用いてオイル層の Os 化合物を水層に移動させて単離等のリサイクル検討を行う意義はあると考えられる。

参考文献

- A. B. Argenta, C. M. Reis, G. P. Mello, G. L. Dotto, E. H. Tanabe, and D. A. Bertuol, "Supercritical CO₂ extraction of indium present in liquid crystal displays from discarded cell phones using organic acids", *The Journal of Supercritical Fluids*, **120**, 95-101, 2017
- A. I. G. McLaughlin, R. Milton, and K. M. A. Perry, *British Journal of Industrial Medicine*, 183-186, 1946
- A. Tauber, G. Mark, H. P. Schuchmann, and C. V. Sonntag, "Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution", *Journal of the Chemical Society*, **2**, 493-503, 1999
- B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, H. Bandow, Y. Maeda, "Sonochemical degradation of various monocyclic aromatic compounds: Relation between hydrophobicities of organic compounds and the decomposition rates", *Ultrason. Sonochem*, **15**, 478-483, 2008
- "Chem-Station", Osmium Tetroxide (OsO₄) 閲覧日 2020年1月9日
<https://www.chem-station.com/odos/2009/06/-dihydroxylation-with-osmium-t.html>
- E. L. William, B. G. Cory, "Toxic tips; Osmium tetroxide", *Journal of Chemical Health and Safety*, **14**(5), 40-41, 2007
- G. D. Pangu, D. L. Feke, "Kinetics of ultrasonically induced coalescence within oil water emulsions modeling and experimental studies", *Chemical Engineering Science* **64**, 1445-1454, 2009
- I. C. Smith, B. L. Carson, and T. L. Ferguson, "Osmium: An Appraisal of Environmental", *Environmental Health Perspectives*, **8**, 201-213, 1971
- J. W. Arblaster, "Osmium, the Densest Metal Known", *Platinum Metals Review*, **39**(4), 164, 1995
- K. Okitsu, B. Nanzai, K. Kawasaki, N. Takenaka, and H. Bandow, "Sonochemical decomposition of organic acids in aqueous solution: Understanding of molecular behavior during cavitation by the analysis of a heterogeneous reaction kinetics model", *Ultrason. Sonochem*, **16**, 155-162, 2009
- K. Okitsu, K. Kawasaki, B. Nanzai, N. Takenaka, and H. Bandow, "Effect of carbon tetrachloride on sonochemical decomposition of methyl orange in water", *Chemosphere*, **71**, 36-42, 2008
- K. Yasuda, T. T. Nguyen, R. Okura, S. Nakayama, Y. Asakura, and J. Jin, "Dispersion and coalescence of oil droplets by ultrasound and application for solvent extraction of gallium", *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, 2015
- L. Antoine, H. Laurence, H. Audrey, H. Didier, G. Agnès, and B. Olivier, "Supercritical CO₂ extraction of uranium from natural ore using organophosphorus extractants", *Chemical Engineering Journal*, **316**, 196-203, 2017
- M. Bo, W. Ruihe, N. Hongjian, and W. Kaize, "Experimental study on harmless disposal of waste oil based mud using supercritical carbon dioxide extraction", *Fuel*, **252**(15), 722-729, 2019
- S. I. Venetskii, "Osmium", *Metallurgist*, **18**(2), 155-157, 1974

S. J. Barnes, and I. H. Campbell, "Role of late magmatic fluids in Merensky-type platinum deposits: a discussion", *Geology*, **16**, 488-491, 1988

S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, and H. Mitome, "A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system", *Ultrasonic Sonochemistry*, **10**(3), 149-156, 2003

S. M. Ghoreishi, Ali. Hedayati, and K. Ansari, "Experimental investigation and optimization of supercritical carbon dioxide extraction of toxic heavy metals from solid waste using different modifiers and chelating agents", *The Journal of Supercritical Fluids*, **117**, 131-137, 2016

S. M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, (Butterworth), 1984

S. R. Taylor, and S. M. McLennan, "The continental crust: its composition and evolution", *Blackwell Science Publish London*, 312, 1985

"Stream Chemicals, Inc.", Product Catalog-Osmium(VIII)oxide 閲覧日 2020年2月6日

T. Kikuchi and T. Uchida, "Calorimetric method for measuring high ultrasonic power using water as a heating material", *J. Phys. Conf. Ser.*, **297**, 2011

W. Fang, Z. Tingting, Z. Zhenzhen, Z. Lei, "Simultaneous separation of noble metals osmium and iridium in simulated leaching of spent catalysts using nano-alumina microcolumn", *Separation and Purification Technology*, **152**, 108-114, 2015

W. P. Griffith, "Osmium and its compounds", *Quarterly Review of the Chemical Society*, **19** (3), 254-274, 1965

W. P. Griffith, "Osmium Tetroxide and Its Application", *Platinum Metal Review*, **18**, 94-96, 1974

Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka, and S. Koda, "Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors" *Ultrason. Sonochem.*, **15**, 244-250, 2008

Z. Liyang, D. Wuhua, X. Jingming, and Z. Yongjun, "Kinetics of Reactive Extraction of Nd from Nd₂O₃ with TBP-HNO₃ Complex in Supercritical Carbon Dioxide", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **17**(2), 214-218, 2009

阿部一彦, 関口守衛, 長尾博昭, "四酸化オスミウムの再生法", *細胞*, **14**(4), 39-43, 1982

新井邦夫, "超臨界流体技術の現状と工業化進展への課題", *超臨界流体の最新応用技術*, エヌ・ティイー・エス, 1-17, 2004

江見清次郎, 大沼英明, 田中信寿, "オスミウム含有廃液からのオスミウム金属のリサイクルに関する研究", *資源・素材学会一般発表講演要旨集*, 107, 1997

江見清次郎, 渡辺寛人, "生物試料固定液廃液中のオスミウムの蒸留分離/吸光高度定量", *BUNSEKI KAGAKU*, **40**, 503-506, 1991

大竹勝人, “超臨界 CO₂ を溶媒とした高分子重合”, *超臨界流体の最新応用技術*, エヌ・ティー・エス, 165-188, 2004

岡部徹, 中田英子, 森田一樹; “白金族金属の回収技術”, *表面化学*, **29**(10), 592-600, 2008

梶伸之介, 澤井理, 布浦鉄兵, “廃液中四酸化オスミウムの酸化還元反応挙動の検討”, *第26回廃棄物資源循環学会研究発表会要旨集*, E2-10, 2015

梶伸之介, “オスmium含有廃液の処理方法に関する基礎的検討”, 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻修士論文, 2016

榎木啓人, 碓屋隆雄, “超臨界 CO₂ を活用した有機合成反応の新展開”, *超臨界流体の最新応用技術*, エヌ・ティー・エス, 21-42, 2004

キシダ化学株式会社, 四酸化オスミウム安全データシート 閲覧日 2020年1月9日
<http://www.kishida.co.jp/product/catalog/msds/id/9238/code/000-57911j.pdf>

熊本乙彦, 超音波技術便覧, 実吉純一, 菊池喜充, 熊本乙彦監修, 日刊工業新聞社, 1165-1376, 1968

国立医薬品食品衛生研究所, ICSC に出てくる用語 閲覧日 2020年1月9日
<http://www.nihs.go.jp/ICSC/yogo.html>

小島義弘, “超音波支援型超臨界二酸化炭素媒体を用いた有価資源の抽出回収プロセスの開発”, *科学研究費助成事業研究成果報告書*, 2014

崔博坤, 榎本尚也, 原田久志, 興津健二, 『音響バブルとソノケミストリー』 コロナ社, 2012

佐々木満, “超臨界流体を利用したバイオマス再資源化技術”, *超臨界流体の最新応用技術*, エヌ・ティー・エス, 123-141, 2004

鈴木一成, 中村祥悟, 宮澤雄一, 神谷あゆみ, 藤本忠蔵, 大田勲, 伊藤聖孝, 坂田訓章, “酸化オスミウム (VIII) を含む電子顕微鏡試料作成廃液の再生に関する研究”, *環境と安全*, **5**(1), 3-8, 2014

“世界鉱物資源データブック”, 資源・素材学会資源経済部門委員会, 東京大学生産技術研究所 共編, オーム社, 2006

“世界で一番美しい元素図鑑”, 創元社, 174-175, 2010

高橋麟太郎, 田中時昭, “北海道産イリドスミンに就て”, *日本鑛業會誌*, **63**(721), 59-70, 1947

田中貴金属グループ 産業事業グローバルサイト, 貴金属 Os 閲覧日 2020年1月9日
<https://tanaka-preciousmetals.com/jp/library/element/Os/>

超臨界技術センター ホームページ 閲覧日 2020年1月9日
<http://www.sctc.co.jp/extraction/>

栃木勝己, “超臨界 CO2 系”, *超臨界流体のすべて*, テクノシステム, 79-100, 2002

中川充, “レアメタルテキスト : (2) 白金族元素”, *資源地質*, **60**(2), 123-140, 2010

中山繁樹, “オゾンの反応 (4) 反応速度定数”, 関西オゾン技術研究会, **43**, 2013

日本化学会編 : 化学便覧, II-233-235, 丸善, 1993

原宇広, “オスmium含有廃液の超臨界水処理に関する検討”, 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻修士論文, 2015

平井晴菜, “オスmium含有廃液処理における超臨界水酸化の適用可能性に関する検討”, 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻修士論文, 2017

富士フィルム和光純薬工業株式会社, 四酸化オスmium安全データシート 閲覧日 2020年1月9日

<https://labchem-wako.fujifilm.com/sds/W01W0115-0040JGHEJP.pdf>

松山清, 三島健司, “高圧二酸化炭素中での超音波キャビテーションを利用した微粒子の複合化技術の開発”, *高圧力の科学と技術*, **22**(2), 2012

三好列, “超臨界二酸化炭素抽出を用いたオスmium含有廃液の無害化及びオスmiumの回収に関する研究”, 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻修士論文, 2017

村上卓郎, “四酸化オスmiumなど危険実験室試薬の廃液処理”, *電子顕微鏡*, **34**, 26, 1999

メイワフォーシス株式会社, Neoc/オスmiumコーター 閲覧日 2020年1月9日

http://www.meiwafosis.com/products/neoc/neoc_tokucho.html

謝辞

本修士論文は東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 布浦研究室において、2018年4月から2020年2月までの2年間に行った研究をまとめたものです。本論文の作成にあたり、多くの方から多大なるご協力・ご助言を頂きました。ここに心から感謝の意を表します。

主査の布浦鉄兵先生には、研究室のゼミやディスカッションにおいて日頃から多くの鋭く、かつ分かり易いご指摘を頂きました。研究では自主性を尊重して下さりつつ、行き詰まった際には必ず的確なアドバイスをして頂き、研究の要所にはいつも布浦先生のご指摘がありました。学部生時代に卒業研究で扱っていた超音波を修士の研究でも応用できるようなテーマについて教えていただき、新しい装置なども購入していただき、恵まれた環境のもと研究を遂行することができました。心より深く感謝いたします。

澤井理先生には、安全に実験を行うために重要な作業環境の確保をして頂きました。実験室の使い方を教えて頂くとともに、様々な実験器具・装置の使い方や組み立て方など、研究面において知識の乏しい私に対して親切丁寧にご指導いただきました。また、ポスターや要旨の作成時には手厚いご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

副査の飯本武志先生には、幅広い視点から研究を精査していただき、修士研究のゴールを早い段階で明確化し、自身の研究を整理することができました。また、データの見せ方や発表での強調すべきポイントについてもご指摘頂きました。ここに感謝の意を表します。

環境安全センターの佐藤佐和子様並びに環境システム学専攻事務の宮崎美穂様には、各種事務手続きの代行をして頂きました。感謝申し上げます。

秋月信先生には、異なる研究室にも拘らず分析装置を利用させていただきました。私の過失で装置が使えなくなってしまった時も修理していただきました。大変お世話になりました。

大阪府立大学人間社会システム科学研究科の興津健二先生には、学部時代に引き続き、自身の研究に有用な論文を紹介して頂きました。また、興津研究室の超音波照射装置を何種類も使わせていただき、購入すべき適切な装置を選定させていただきました。ここに謝意を示します。

同期の Zhou Xiaoyun 氏には普段から雑談の相手になってもらうと共に、一般公開の準備やイベントなどを一緒に協力して頂きました。

先輩の Jennifer Chia Wee Fern 氏、Diane Valenzuela Gubatanga 氏、Zhou Yiming 氏、小川拓哉氏には、研究や授業についての相談に乗っていただきました。特に小川氏とは居室や実験室で一緒になることが多く、プライベートでもよくご馳走になりました。

後輩の Qin Shiming 氏、Yang Jiongmei 氏、Zhang Peng 氏には多くの仕事を率先して行っていただき大変助かりました。研究室で旅行した熱海では、多くの美味しい物も食べられ、良い思い出を作ることができました。

本専攻の戸野倉研究室、徳永研究室、井原研究室の皆様とは居室を共にし、旅行や飲み会など、プライベートでも大変お世話になり、修士課程を大変楽しく過ごすことができました。

上記以外にも、専攻の先生方及び、同期や先に修了された先輩方、後輩方など、多くの方々には、学生生活の様々な活動において大変お世話になりました。皆様と出会い過ごせた2年間はかけがえのないもので、非常に有意義な学生生活となりました。

最後に、研究生生活を温かく見守り支えてくれた家族と清水亜優氏に篤く感謝申し上げます。

萱村剛志