

自作の炎光光度計を用いた海水中のリチウムイオン確認実験

池田太一 小幡来豊 榊原奨 山形飛翔
岡山県立玉島高等学校 理数科

1 要約

我々は地域に関係する研究を行おうと、リチウムイオンの回収方法に注目し、リチウム回収作業に使用されるような大規模な装置を使用せず、瀬戸内海中でのリチウムの存在を確認する実験を考案し実行した。その結果リチウムの確認に成功し、さらに発展研究としてリチウムの定量分析を行い、海水(にがり)中に含まれるリチウムイオンの量を計測することが出来た。

【キーワード】自作炎光光度計、リチウムイオン、海水、にがり、イオン交換クロマトグラフィー、炎色反応、定量分析、スペクトル

2 はじめに

近年、車やスマートフォンのバッテリーなどの多くにリチウムイオン電池が導入され、リチウムの需要が増加し、必要性が高まってきている。

リチウムとは、原子番号3、原子量6.941のアルカリ金属元素のひとつで、ペグマタイトなどの火成岩中から、もしくは鉱泉や塩湖かん水、堆積塩などからチリのカルメンに置かれる炭酸リチウム精製工場にて分離や抽出が行われ回収・精製されている。しかし、この多くはチリやオーストラリアなどで行われており、鉱山や塩湖が存在しない日本では行うことができず、現在日本は、輸入に頼らざるを得ない状況となっている。

そこで現在進められている海水中よりリチウムを回収するという研究¹⁾を参考にし、チリのカルメンに置かれる炭酸リチウム精製工場にて使用されているような装置を使用せず、より簡易的にリチウムイオンを回収・精製する方法として、本研究を考案した。

また、本研究では加熱濃縮実験を行うが、海水中には約2300億トンのリチウムが含まれており、これは海水5.6トン中リチウム約1gという量で、海水から直接リチウムイオンを取り出そうとすると膨大な時間がかかってしまう。そこで、濃縮作業を短縮するため、海水より食塩を製造した際にできた「にがり」を用いた。各種分離法を用い、リチウムイオンのみを分離し、自作の炎光光度計を用いて、リチウムのスペクトルを確認し定量分析を行った。

3 研究内容

3.1 材料

測定試料としてイオン交換膜製法のにがり(サンビオテック製)を使用した。石灰乳(水酸化カルシウム懸濁液)は純水500 mLに攪拌器を用いて攪拌しながら酸化カルシウム粉末70 gを加えて調整した。炭酸ナトリウム(無水物)の飽和水溶液は純水750 mLに攪拌器を用いて攪拌しながら炭酸ナトリウム(無水物)162 gを少量ずつ加えて調

整した。

また、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウムの試薬品は調整せずそのまま使用した。また、水はすべてイオン交換水を用いた。

イオン交換樹脂は100 gのダウエックス50 W×8を使用した。1.0 mol/L塩化ナトリウム溶液でNa型にした後、ガラス製クロマト管に充填し、その中に2000 mLの2.0 mol/L塩酸を流下させてH型に変換した後、十分に水洗して使用した。

3.2 実験方法

3.2.1 マグネシウムイオンの分離除去

にがりに一番多く含まれているとされる塩化マグネシウムの除去実験を行う。

1000 mLビーカー中ににがり500 gを入れ、温度計や校正が完了したpH測定器(TOA-DKK製MM-60R型及びHORIBI B-212)を取り付ける。その後恒温槽にビーカーを浸漬しクランプで固定する。さらに、攪拌器で攪拌しながらにがりの温度を40℃付近まで昇温する。

石灰乳50 mLをメスシリンダーに計り取り、pHの測定と経過時間の計測を開始させ、40℃に設定したにがり中に一定量ずつ加える。この時pH値が上昇してから降下するが、一定になるまで加えるのを中断し、一定になったら再び石灰乳50 mLを加えていく(時間にして約10分程度)。また、pH値が10以下であることを常に確認しながら、この操作を8回繰り返す。その後最後に石灰乳を少量ずつ加えて反応液のpH 11を反応終点とする²⁾。反応終了後、ビーカーにラップをかけドラフト内に保管する。

1週間静置後、ガラスろ紙GS-25を使い減圧ろ過器で沈殿した水酸化マグネシウムをろ別する。ろ液は1000 mLビーカーに受け、沈殿物は重量を測定した500 mLビーカーに移し、100℃の乾燥器で12時間ほど乾燥する。乾燥後質量を測定してポリ容器に保管する。ろ液は全量を次の実験に使用する。

3.2.2 カルシウムイオンの分離除去

にがりに二番目に多く含まれているとされている塩化カルシウムの除去実験を行う。先の実験にて得られた水酸化マグネシウムをろ別したろ液を2000 mL 広口ポリ容器に入れ、これに純水 650 mL を加えて希釈し、2つの1000 mL ビーカーに希釈したろ液を2等分する。また、先の実験で用いた反応装置を組み立て、この時恒温槽の温度を60℃に設定し、希釈したろ液を60℃付近まで昇温させる。その後炭酸ナトリウム(無水物)の飽和水溶液100 mLをメスシリンダーで量り取り、希釈ろ液に少量ずつ加える。この操作を3回繰り返す。もう一方のビーカーでも同様の操作を行う。最後に炭酸ナトリウム(無水物)の飽和水溶液100 mLをメスシリンダーに取り、これを少量ずつ希釈ろ液に加え、pH 9.5に達したら反応終点とする³⁾。反応終了後、ビーカーにラップをかけ、ドラフト内に保管する。

1週間静置後、マグネシウムイオンの分離除去時に行ったろ過実験と同様の操作を行い、沈殿物を保管する。ろ液は全量を次の実験に使用する。

3.2.3 カルシウムイオンを除去したろ液の濃縮

カルシウムイオンを除去したろ液中には多量のナトリウムイオンとカリウムイオンが含まれており、次に行うイオン交換クロマトグラフィーによるアルカリ金属類の分離分析においてリチウムイオンの存在比率が極めて低くリチウムの分取が困難である。そこでカルシウムイオンを除去したろ液を、加熱式攪拌器を用いて蒸発濃縮し、塩化ナトリウムと塩化カリウムを結晶化させ再度ろ過により分離し、可能な限りナトリウムイオンとカリウムイオンの量を減少させる。

3.2.4 イオン交換クロマトグラフィーによるリチウムイオンの分離

試料溶液に残ったアルカリ金属イオンの分取を行う。

前処理の終了したイオン交換樹脂を入れたカラムの上端に10 mL程度の0.2 mol/L 塩酸をカラムの内壁全体を伝わらせて添加しコックを開き添加した0.2 mol/L 塩酸を流し出す。充填層に完全にしみ込んだらコックを閉じる。この操作を2回ほど行う。その後液相の高さが10 mL程度になるように0.2 mol/L 塩酸を添加し、300 mLの0.2 mol/L 塩酸を入れた500 mL 分液ロートをカラム管の上部へ取り付け、4.0 mL/分の流速で分液ロート内の0.2 mol/L 塩酸を流し、カラムのコックを開ける。全量流したら、分液ロートを取り出し、0.2 mol/L 塩酸が充填層にしみ込んだらカラムのコックを閉じる。またこの時カチオン総量が26 mL 当量となるように先の実験にて得られた試料の濃縮液を駒込ピペットで計り取り、これをカラムの内壁を伝

わらせて樹脂層を乱さないようにかつ均一にしみ込むように添加する。次にコックを閉じ、充填層にしみ込む程度に0.2 mol/L 塩酸を加え、500 mLの0.2 mol/L 塩酸を入れた500 mL 分液ロートをカラム管の上部へ取り付け、1000 mL ビーカーを受器としてカラムの下へ置く。

溶離液は0.2 mol/L 塩酸を用いた。分液ロートのコックを調節して3.6 mL/分の流速で溶離液をカラム上部に流下させ、さらに充填層上部の液の高さが変わらないようにカラムのコックを調節して一定のペースで受器に滴下させる。また、分液ロート内の0.2 mol/L 塩酸はなくなる程度に随時追加していく。溶離液の流下液量が500 mLに達したら、試験管立てに並べた予め20 mLの位置にマークし、番号を記入した試験管に20 mLずつ分取する。この操作を、試験管25本を用いて全体の流下量が1000 mLまで採取する⁴⁾。

分取された流出液の最後の試験管の液から順に前の分取液を白金線を用いた炎色反応実験でナトリウムイオンが存在する分取液の範囲を決定する。

この操作を行うのは、今回使用したイオン交換樹脂より溶出するアルカリ金属イオンの溶出順がリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンの順であり、ナトリウムイオンが確認できた分取液以前にリチウムイオンが存在しているはずであるとしたからである。

ナトリウムイオンが存在する分取液は最終的に1つのビーカーにまとめる。そして、それらより以前に分取された分取液をすべてポリ容器に移してリチウムフラクション液とし、保管する。

3.2.5 DVDを使った自作の炎光光度計によるリチウムの分析

3.2.5.1 DVDを使った炎光光度計の製作

若林⁵⁾の論文を参考に潜望鏡型DVD分光器を製作し、これで得られる線スペクトルをデジタルカメラ(OLYMPUS製TG-4 CMLLT)で撮影する。

炎光光度計は松浦の報告⁶⁾を参考に製作し、試料溶液を超音波加湿器を用いて霧状に噴射し、ブンゼンバーナーの空気取り入れ口に導入することで安定かつ持続的に炎色反応を発生させ、それを前述の潜望鏡型DVD分光器により線スペクトルとして撮影する。得られた画像を画像解析ソフト「image J」で処理し線スペクトルの輝度を求める。自作した炎光光度計を図1.に示す。



図1. DVD分光器を用いた簡易型炎光光度計

3.2.5.2 リチウムイオン定量のための検量線

370 mg/L 濃度の炭酸リチウム水溶液を、マイクロシリンジを用いて、3.0 mL、1.5 mL、0.5 mL、0.3 mL それぞれ計り取り 4 本の試験管に注入する。これらの 4 本の試験管を、ブロックヒーターを用いて水を完全に蒸発させ、メスピペットを用いて 10 mmol/L 塩化カリウム標準溶液を 3.0 mL 正確に量り取り、各試験管に添加し、試験管をよく振り混ぜ乾固物を完全に溶解し、先に製作した炎光光度計を用いて炭酸リチウムの濃度が低い順番に分光器による線スペクトルをカメラで撮影した。

得られた画像ファイルを画像解析ソフト「imageJ」を用いスペクトルの輝度の関係を示すグラフを作成し、671 nm のリチウム線スペクトルと 768 nm のカリウム線スペクトルの輝度比を求めた。

また、各溶液のリチウム濃度を、式 1 を用いて計算により求め、Li/K の強度比とリチウムイオン濃度の関係を示すグラフ(検量線)を求めた。

$$\text{リチウムイオン濃度 (mg/L)} = 23.2 \times A \text{ (mg/L)} \cdots \text{(式 1)}$$

A は 37 mg/100 mL 濃度の炭酸リチウム水溶液の採取量(mL)

3.2.5.3 リチウムイオン定量用試料の準備

保管していたリチウムフラクション液を乾固物にし、3.0 mL の純水に溶解した。この溶液の一部をメスピペットで吸い取り、その体積を求めた。

これと同体積の 20 mmol/L 塩化カリウム標準溶液をメスピペットで正確に量り取り、Li フラクション乾固物の水溶液の入った容器に入れてよく振り混ぜて均一溶液にした。これを測定用試料とした。これを先に製作した炎光光度計にて分光器による線スペクトルをカメラにて撮影し、得られた画像ファイルを「imageJ」を用いてスペクトルの輝度の関係を示すグラフを作成し、671 nm のリチウム線スペクトルと 768 nm のカリウム線スペクトルの強度比を求め、検量線を使って測定用試料のリチウムイオン濃度(mg/L)を求めた。

3.3 結果と考察

3.3.1 マグネシウムイオンの分離除去

図 2 のグラフは操作中の pH 値の変化グラフである。pH 値の変化が緩やかな範囲で水酸化マグネシウムが生成されている。また、その時の水酸化マグネシウムの沈殿の様子を図 3. に示す。

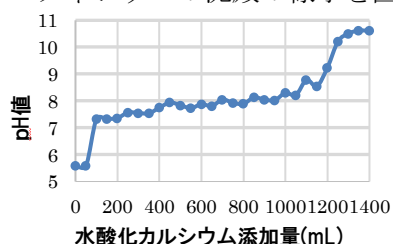


図 2. pH 値の変化 1



図 3. 水酸化マグネシウム

3.3.2 カルシウムイオンの分離除去

図 4. のグラフは操作中の pH 値の変化グラフである。pH 値の変化がほぼ一定になっている範囲で炭酸カルシウムが生成されている。また、その時の炭酸カルシウムの沈殿の様子を図 5. に示す。

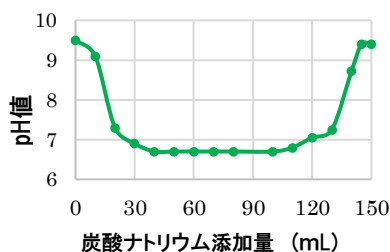


図 4. pH 値の変化 2



図 5. 炭酸カルシウム

3.3.3 カルシウムイオンを除去したろ液の濃縮

カルシウムイオンを除去したろ液は体積が 2000 mL であった。これを加熱式攪拌器を用いて加熱し、水分を蒸発させることで濃縮した。また、この時加熱に時間がかかってしまうことが予想されたため、1000 mL ビーカーを 4 つ用意しそれぞれに 500 mL ずつ 4 分割し、4 つのビーカーにて同様の操作を行うことで作業にかかる時間を短縮した。生成した白色結晶(塩化ナトリウム、塩化カリウム)を減圧濾過でろ別し、36 mL の濃縮液を得た。また、使用した「にがり」500 g 中には 18 g の塩化カリウムが含まれていることが分かっており、濃縮液の体積が 50 mL 以下であれば塩化カリウムは飽和している状態にある。よってこの濃縮液を塩化ナトリウムと塩化カリウムの二元系飽和溶液とみなし正岡ら⁷⁾の論文を参考にそれらの濃度を 7.5 質量%、および 6.5 質量%としてイオン交換樹脂と当量関係となるように、のちに行うイオン交換クロマトグラフィーによる分離実験に使用する濃縮液の体積を 4.0 mL と設定した。

3.3.4 イオン交換クロマトグラフィーによるリチウムイオンの分離

イオン交換クロマトグラフィーの様子を図 6. に示す。

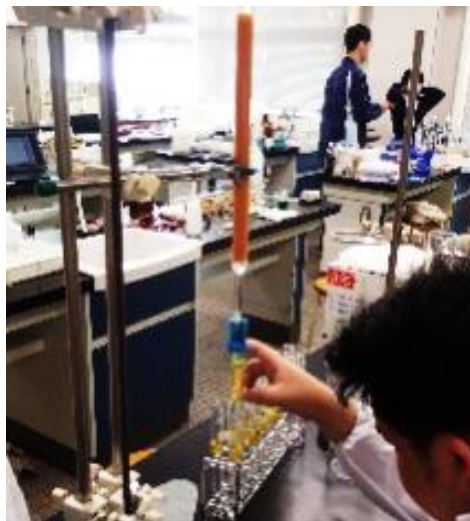


図 6. イオン交換クロマトグラフィーの様子

白金線を用い炎色反応にて分取液中のナトリウムイオンの存在範囲を測定すると、試験管 18 本目ですれながらナトリウムの炎色反応を確認することができ、その後の試験管では 18 本目以上のナトリウムの炎色反応を確認できたことより 18 本目以前の試験管をまとめリチウムフラクション液として保管した。この操作の様子を図 7. に示す(橙色はナトリウムイオンの炎色反応の色の濃さを表す)。

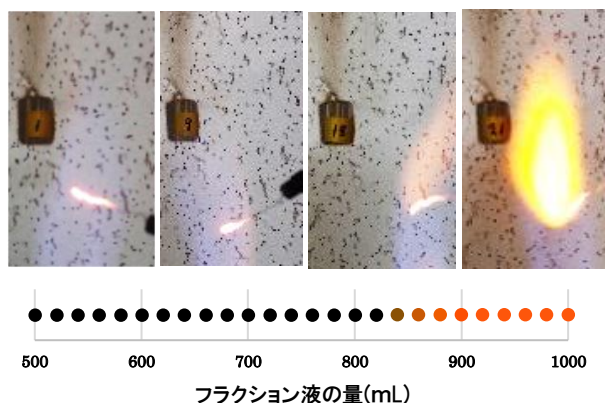


図 7. ナトリウムの炎色反応の変化

3.3.5 炎色反応を用いたリチウムの定量分析

3.3.5.1 検量線の作成

Li/K の輝度比とリチウムイオン濃度の関係を示す検量線を作成した。得られた検量線を図 8. に示す。

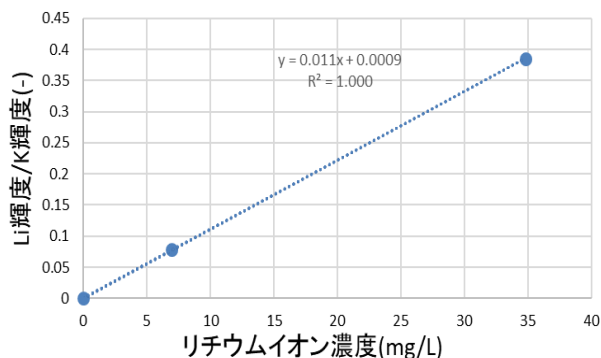


図 8. Li/K の輝度比とリチウムイオン濃度の関係を示す検量線

3.3.5.2 にがり中のリチウムイオン濃度の測定

測定試料を炎光光度計にて分光器による線スペクトルをカメラにて撮影し、得られた画像ファイルを用いて「imageJ」を用いて輝度の関係を示すグラフを作成し、671 nm のリチウム線スペクトルと 768nm のカリウム線スペクトルの輝度比を求め、図 8. の検量線を使って測定用試料のリチウムイオン濃度 (mg/L) を求めた。

その結果、測定用試料中のリチウムイオン濃度は 30 mg/L であった。試料中のリチウムイオン濃度及び実験に用いたにがりの質量から算出したにがり中のリチウムイオン濃度は 3.1 mg/kg となった。

4. 結論

自作の炎光光度計を用いて日本国内産のにがりより、にがり中のリチウムイオン濃度が 3.1 mg/kg ということを確認する事に成功した。よって我々高校生が入手可能な範囲の器具でもリチウムイオンの回収が可能で、物質の確認、定量分析を行えることが証明できた。しかし、大学などの専門機関のある施設で測定されたにがり中のリチウムイオン濃度より我々が測定した濃度はやや低いという結果になったことより、実験の操作の過程で分離不足があった可能性があるといえる。

5. 課題と展望

本研究では、多くの操作で自作の装置を使用し実験を行っていった。そのため操作中に空気中や人間の皮脂が試料に混入し、確認されないはずのナトリウムのスペクトルが確認できてしまうなど、結果の信頼性が低くなってしまった。とくに水酸化マグネシウムの粘性が高かったことで、ろ過しきれておらず、十分ににがり中からリチウムイオンを回収できなかった可能性があり、測定結果に影響を及ぼしていると思われる。そこで我々は、今後得られる数値をより正確にし、信頼性を持たせるために本研究中に使用した自作の各種装置の改良を行い、さらにコストパフォーマンスや実験時間の改善を行うために実験手順を簡略化する方法を検討し実践していきたい。また、本研究にて得られたリチウムイオンの定量分析方法を応用して、岡山県浅口市に生息するアッケシソウと呼ばれる塩性植物中のリチウムイオン濃度を測定する実験、研究も行っていきたい。

* 参考文献

- 1) 日本原子力研究開発機構 (2014) プレス発表 ” 海水中のリチウム資源を回収する革新的な元素分離技術を確立” <https://www.jaea.go.jp/02/press2013/p14020701/> (参照 2014-2-7)
- 2) 菅坡和彦 (1967) 工業化学雑誌 70, 399-401
- 3) 日根文男 (1959) 工業化学雑誌 62, 778-782
- 4) 上杉勝弥 (1966) Japan Analyst 15, 482-487
- 5) 若林文高 (2017) 化学と教育 65, 76-79
- 6) 松浦紀之 (2015) 化学と教育 63, 182-183
- 7) 正岡功士、加留部智彦、中村彰夫 (2008) 日本海水学会誌 62, 104-111