

015 海水中のトリウムの分析について

西脇 安*, 河合 広, 本田 嘉秀,
木村 雄一郎, 森 嶋 弥 重, 古 賀 妙 子,
宮 口 耀 一 郎**

On the Analysis for Thorium in Sea Water

By Yasushi NISHIWAKI*, Hiroshi KAWAI,
Yoshihide HONDA, Yuichiro KIMURA,
Hiroshige MORISHIMA, Taeko KOGA and
Youichiro MIYAGUCHI**

I ま え が き

自然水圏中に含まれているトリウムは比較的微量である。この微量なトリウムの定量については、色々と検討され、すでに幾つかの報告¹⁻⁹⁾がある。我々は海水中及び海底沈積物中のトリウムの定量にあたり、東³⁾による方法を適用した。その分析操作段階に於ける、シクロヘキサノン抽出の pH 依存性及びトリウム量の影響について検討するため、硝酸ウラニルから分離精製した ²³⁴Th をトレーサーとして添加し、その抽出率を測定した。その結果、最適 pH は 1.0 で、抽出に及ぼすトリウム量の影響は 5~100 μg で 80% 以上の収率であり、この範囲においては収率の変化は認められなかった。そこで自然海水 (2~10 l) に一定量の ²³⁴Th を添加し、一連の分析操作を行って、全体の回収率を検討した結果は、82.6~92.3% であった。

II 実 験

1 試薬類及び器具

試薬は全て特級を使用した。トレーサーとしての、²³⁴Th は含水硝酸ウラニル結晶 (UO₂(NO₃)₂·6H₂O) より陰イオン交換樹脂法⁹⁾によって分離した。担体のトリウムは含水硝酸トリウム (Th(NO₃)₄·4H₂O) を弱酸性溶液として、各々の濃度に希釈した。シクロヘキサノンは再蒸留精製し、熔融剤は硫酸水素加里を使用した。放射能測定は、β線は Low-Back, Ground

Counter (Aloka 製) を、α線は 2π, Gas-Flow-Counter (神戸工業製) を用い、pH メーターは日立掘場製を使用した。

2 分析操作法

一連の分析操作は Table. 1 に示す通りである。本分析操作上に於けるシクロヘキサノン抽出の pH 依存性及びトリウム量の影響を明らかにするために ²³⁴Th をトレーサーとして用いた。その ²³⁴Th は硝酸ウラニル (²³⁸U) から分離調整した。

²³⁸U から ²³⁴Th の分離調整

陰イオン交換樹脂を用いた、バッチ法によって分離調整した。その大要を Table. 2 に示す。

その分離曲線は Fig. 1 に示す。

これらの結果から Fraction Number, 20~22 を ²³⁴Th として使用した。α放射能で確認したウランの混入はほとんど無視できる。またその試料について減衰測定を行ったところ Fig. 2 に示す様に ²³⁴Th の物理的半減期 24.1 day と一致した。

3 検討実験

3-1 シクロヘキサノン抽出の pH 依存性

シクロヘキサノンによるトリウム抽出に及ぼす pH の影響を明らかにするため、トリウムの一定量 (50 μg) に ²³⁴Th (約 2500 cpm) を加え、pH 0.1~2.0 の範囲に於いて、9 点にわたって検討した。即ち、上記試

* 東京工業大学原子炉工学研究所

** 近畿大学理工学部

Table. 1 Diagram of Separation

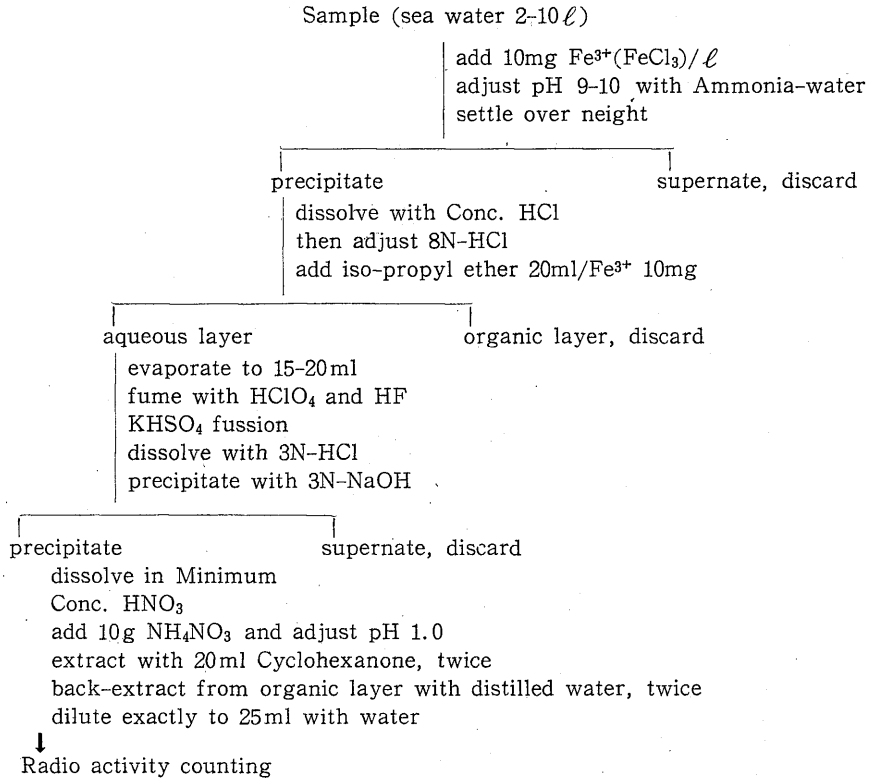
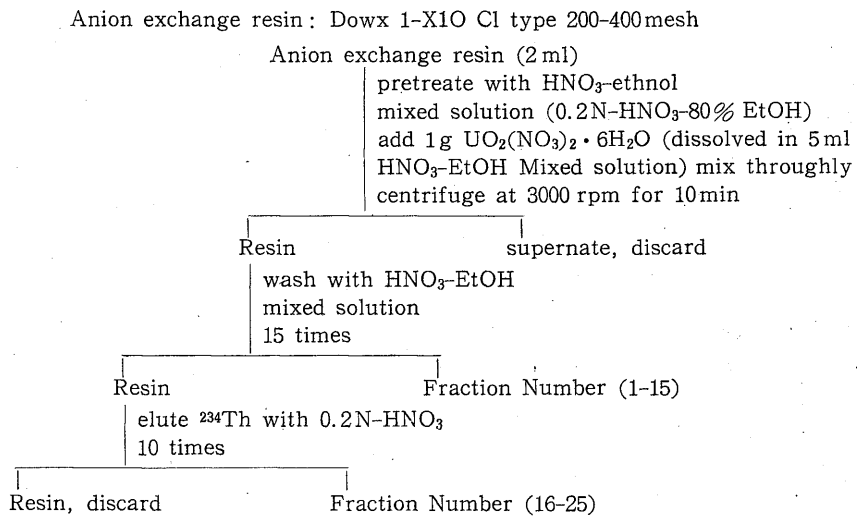


Table. 2 Preparation of ^{234}Th from ^{238}U by Anion Exchange (Batch Method)



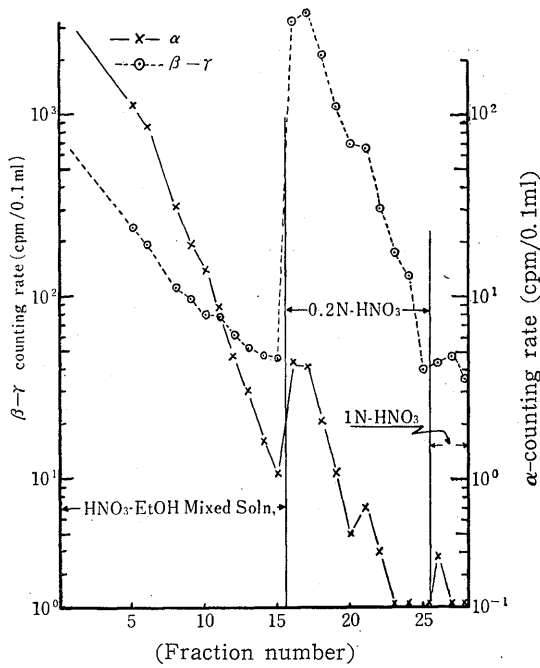


Fig. 1 Elution Pattern of ^{234}Th

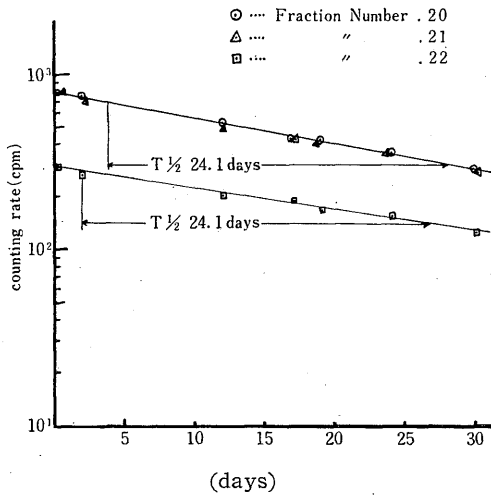


Fig. 2 Radioactive Decay Curve

料に 10g の硝酸アンモニウムを加えて蒸留水で硝酸アンモニウムの飽和溶液として, 更に再蒸留精製シクロヘキサノン 20ml を加えて分液ロート内で振盪し, 静置後トリウムを包含したシクロヘキサノン層を分離し, さらに下層に 0.2ml の濃硝酸を加え, 再び 20ml のシクロヘキサノンで抽出操作を繰返す。合計 40ml のシクロヘキサノンに蒸留水 10ml を加えてトリウムを逆抽出し, 分離後さらに 5ml の蒸留水で逆抽出

を繰返す。逆抽出液を 25ml に精秤し, その 0.5ml を測定試料皿にとり赤外線乾燥後, Low-Back Ground Counter にて測定した。その結果を Fig. 3 に示す。

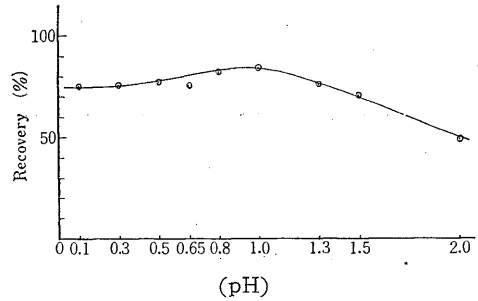


Fig. 3 Effects of pH on Cyclohexanone Extraction

東³⁾によると, シクロヘキサノン抽出は pH 0.65 としているが, 我々の実験ではむしろ pH 1.0 が最も抽出率が良かった。これはシクロヘキサノンによる抽出はキレート錯体溶媒抽出ではなく, 硝酸アンモニウムを塩析剤とする吸着抽出であることから考えられる。即ち, pH 1.0 では東⁶⁾も指摘している様に, ほぼ大部分のトリウムの沈澱が生成し, そしてこのときの沈澱は純度の高いトリウム沈澱と混在する若干の希土類を含むものと考えられ, さらにこの水和加水分解途上のトリウムが活性にシクロヘキサノンに吸着するものと思われる。

3-2 シクロヘキサノン抽出に対するトリウム量の影響

40ml のシクロヘキサノンで抽出され得るトリウム量を知るため, トリウム量(硝酸トリウム)を 5, 50, 100, 500, 1000 μg とし, ^{234}Th (約 2300cpm) をトレーサーとして加えて pH 1.0 で抽出を行った。その結果を Fig. 4 に示す。

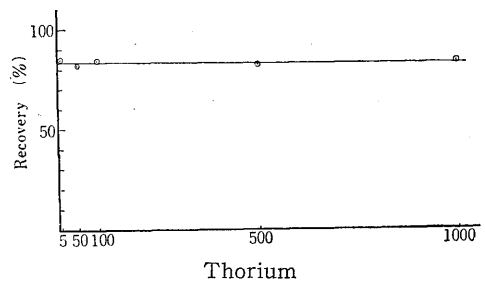


Fig. 4 Effects of Quantity of Th on Cyclohexanone Extraction

Table. 3 Recovery of Thorium in Sea Water

Sea Water	Volume (l)	Added Th		Detected Th-234 (cpm)	Recovery (%)
		Th-234 (cpm)	Th (μg)		
Fukae, Kobe	2	2289.3 \pm 15.1	50	1890.2 \pm 9.8	82.6
Misaki, Osaka	10	1204.8 \pm 31.6	50	1112.5 \pm 6.3	92.3
"	10	1204.8 \pm 31.6	50	1030.8 \pm 6.1	85.6

この結果からトリウム量 5~1000 μg の範囲に於いては、その抽出収率に変化が認められなかった。

4 海水中のトリウム定量について

自然海水 (2~10 l) に担体トリウム(硫酸トリウム) 50 μg 及び ^{234}Th (約 1200~2280 cpm) を加えて、Fig. 1 に示す一連の分析操作法に従って、その回収率を検討した。その結果を Table. 3 に示した。

ここで試料海水 1 l あたり 10mg の Fe^{3+} (FeCl_3) を加えて、トリウムを沈澱させるが、このときの共沈率は98%であった。しかしさらにリン酸イオン除去のため、3N-NaOH で処理し、トリウムを共沈澱させ、分離するが、このときの生成微粒子、コロイドは用いた遠心分離法では、充分に分離されないためか、収率は悪く、その損失率は最高11.9%に及んだ。次に海底沈積物試料に ^{234}Th をトレーサーとして加えて、その回収率を検討した結果は 13.2~37.3%程度の低い値で、満足すべき結果を得られなかった。この原因については今後さらに実験を重ねて検討したい。

文 献

- 1) FOYN, E, B, KARIK, H. PETTERSON and E. RONA: "The radioactivity of seawater". Medd. Oceanog. Inst. Goteborg, **6**, 12 (1939)
- 2) KOCZY, F. F.: "Thorium in seawater and marine sediments" Geol. Foren. i Stockholm Fohr., **71**, 238 (1949)
- 3) 石橋雅義, 東慎之介 "海水中のトリウムに就て 化学と工業 **2**, 14 (1949)
- 4) SACKERT, W. M. and H. A. POTRATZ: "Thorium content of ocean water" Science. **128**, 204 (1958)
- 5) 石橋雅義, 東慎之介 "トリウムの微量分析法第3報" 分析化学 **5**, 135 (1956)
- 6) 東慎之介 "植物, 貝殻, さんご類に含まれるトリウムに就て" 分析化学 **7**, 441 (1958)
- 7) 石橋雅義, 東慎之介 "トリウムの微量分析法 続報" 分析化学 **4**, 14 (1955)
- 8) JUN AKAISHI: "Determination of Thorium in Various Samples by Anion Exchange, II" 原子力学会 **4**, No. 6 (1962)
- 9) 赤石準 "The preparation of carrier-free $^{234}\text{Th}(\text{OX})$ by anion exchange from nitric acid-alcohol mixed solution of uranyl nitrate" Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1198, (1961)