

イオン交換分離法を併用した放射化分析法 による温泉水中の希土類元素の定量*

九州大学温泉治療学研究所 小田 敏之

(昭和 44 年 12 月 5 日受理)

Determination of Rare Earth Elements in Hot Spring Waters by Activation Method in Combination with Ion Exchange Separation Method

Toshiyuki ODA

The Institute of Balneotherapeutics, Kyushu University

An activation method in combination with an ion exchange method was studied for a determination of the rare earth elements in hot spring waters. The content of lanthanum, samarium, europium and scandium were determined in the water samples from Yunotsu Hot Springs and Ikeda Mineral Springs. The rare earth elements contained in 10 liters of water sample were coprecipitated with calcium oxalate. After ignited carefully, the precipitates were irradiated with neutrons by using the KUR (neutron flux 2×10^{13} n/cm² sec) for 5 hrs. Then the rare earth elements were separated radiochemically by ion exchange method, using 0.5 M ammonium citrate solution of 3.5 in pH-value as an eluant.

Radioactivity was measured by using the 512 ch PHA. The content of the rare earth elements in the water samples from Yunotsu and Ikeda were 0.08-0.13 $\mu\text{g/l}$ La, 0.02-0.07 $\mu\text{g/l}$ Sm, 0.005-0.008 $\mu\text{g/l}$ Eu and 0.4-0.8 $\mu\text{g/l}$ Sc.

1. 緒 言

近年、希土類元素の定量分析に放射化分析法が盛んに用いられている。放射化分析法としては中性子照射を行なった後、希土類元素を相互に分離⁽¹⁾し、 γ 線スペクトロメトリーにて定量する方法と、相互分離は全く行⁽²⁾なわずに放射化学的操作で希土類元素を分離し、 γ 線スペクトロメトリーにより分析する方法とがある、

相互分離には主として陽イオン交換樹脂を用いたイオン交換分離法⁽³⁾が採用されてきた。このイオン交換分離法は分離に長時間を要するという難点がある。中性子照射により生成した。放射性希土類核種の中で半減期の短い、¹⁵²Eu, ¹⁵⁰Gd, ¹⁶⁵Dyなどは溶離途中にて減衰してしまうおそれがある。特に極微量の希土類元素を対象とする際に問題となる。

本報ではカラムの径を太めにし、樹脂として、Dowex-50×8を使い、カラム温度をあげ溶離速度をあげて分離を行なった。このため、分離能は多少、犠牲にすることとなり、希土類元

* この報文を“温泉中の希土類元素の分析化学的、地球化学的研究(第3報)”とする。

素を個別には分離しえなかったが、3 グループに分離しえた。即ち、原子番号が隣り合う元素間の分離はできないが原子番号が 3~4 異なれば分離しうる。

先に著者は温泉水中の希土類元素を分光分析並に蛍光 X 線分析で、7 元素を検出したことを報告した。放射化分析法の感度から計算して少なくとも、この 7 元素は検出しうる筈である。

然るに、 γ 線スペクトロメトリーのみによる放射化分析法では、ランタン、サマリウム、ユーロピウム、ジスプロシウム、スカンジウム の 5 元素を検出したに留まった。

この原因の一つとして、放射線測定に NaI(Tl) 検出器を用いる場合、 ^{140}La 、 ^{150}Sm 、 ^{152}Eu 、 ^{165}Dy のピークが 400 KeV までの低エネルギー領域に割拠し、放射能強度の弱い、 ^{159}Gd 、 ^{175}Yb などの検出を妨げることをあげうる。又、検出器のエネルギー分解能の関係でエネルギー差の小さい核種のピークは重なり、減衰を利用して検出するにしても定量精度は落る。

イオン交換分離法により、いくつかのグループに分けうればこの弊害を少なくし、より多種の元素を検出し、精度のよい定量をなしうる。

本報にはこの分析法を山陰地区の温泉津温泉、池田鉱泉に適用し分析した結果である。ついで、希土類元素の溶出実験を行なったので、酸性度の違いによる希土類元素の溶出状態を述べる。

2. 試薬および装置

2.1 希土類元素標準溶液

既報⁽⁵⁾のものを使用した。

2.2 試薬

塩酸、アンモニア水、シュウ酸、炭酸カルシウム、シュウ酸アンモニウムは既報⁽⁵⁾のものを使用した。クエン酸は和光純薬工業 KK 製の特級を使用した。

2.3 装置

原子炉：京大原子炉 (KUR)

水圧輸送管 (熱中性子密度 $2 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)

放射線測定器：RCL 製 512 Ch. PHA

NaI (Tl) $3'' \phi \times 3''$ (京大原子炉)

：日立製 400 ch. PHA

NaI (Tl) $1 \frac{3}{4}'' \phi \times 2''$ (九大温研)

3. 実験

3.1 カラム作成

イオン交換樹脂 Dowex-50 \times 8 (200~300 mesh) の適量をビーカーに入れ、蒸留水を充分加えてかきまぜ放置し、液相を捨てる。この操作をくり返して樹脂を洗浄する。洗浄した樹脂を赤外線にて約 50°C に保ちさらさらした状態になるまで乾燥した後 5g を秤り取る。

次に交換容量の測定を行なうために別に、この乾燥水素形 (HR 形) 樹脂 0.5g を精秤してビーカーにとり、1N の食塩水 10ml を加える。メチルオレンジ 1~2 滴を加え 0.1N のカ性ソーダで滴定する。

バッチ法で Dowex -50×8 の比交換容量を測定した結果、希土類元素 10~20mg を吸着させるのに 5g で充分であることを知った。

ガラス管 (長さ 67cm, 内径 5mm) をエーテルで良く洗浄した後、蒸留水で洗い、食塩水と塩酸で、コンディショニングした樹脂を静に注ぎ込む。放置して樹脂が落ち着いた後、1N アンモニア水 40ml を注ぎ、HR 形を、NH₄R 形にする。蒸留水で洗浄し分離用カラムとして使用する。

3.2 希土類元素担体による溶離実験

希土類元素標準液から、サマリウム、ガドリニウム、ホルミウム、イッテルビウムを各々 1.5mg ずつとり、硝酸で 0.5N 液、総量 8ml にする。これを 3.1 で作成したカラムに注ぎ、70~75°C に保ち吸着させる。3 時間余りで吸着は完了する。次に蒸留水で洗浄する。カラム温度を 70~75°C に保つため、カラムは二重管とし、外側に温水をサイホンを利用して循環させた。

洗浄を終ったカラム (70~75°C) に、溶離液クエン酸 (0.5M, pH 3.5) を注ぎ溶離する。溶離速度は 2ml/hr であった。

フラクションは 15 分間隔にポリエチレン製の皿にとり、赤外線ランプで乾燥させたのち、蛍光 X 線分析装置により、各フラクション中の希土類元素の量を測定した。

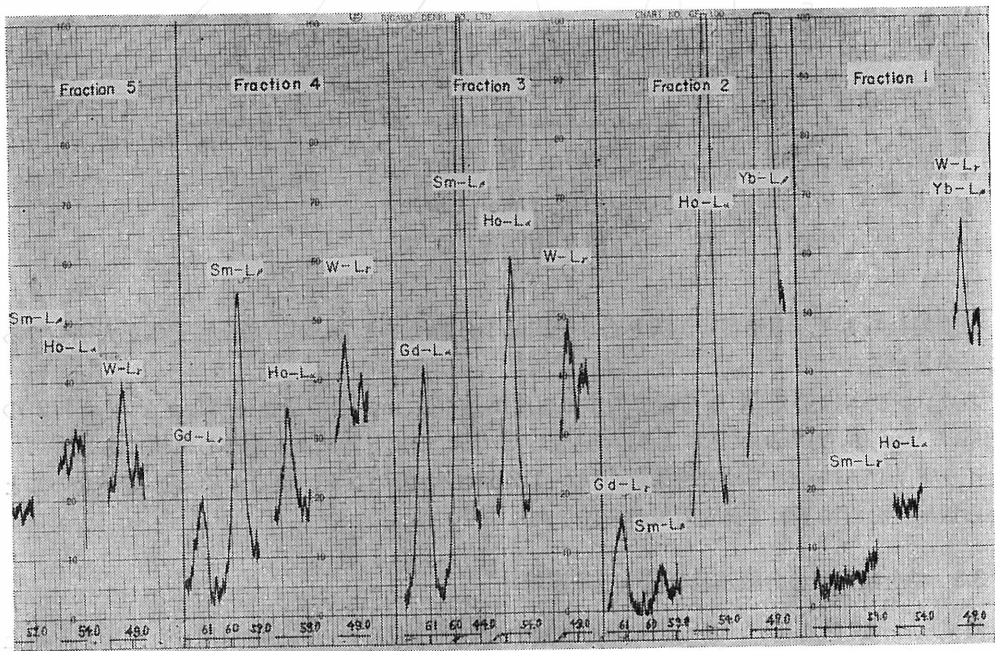


図 1 溶離された希土類元素の蛍光 X 線図

図 1 に蛍光 X 線チャートの 1 例を示す。紙面の関係でサマリウム、ガドリニウム、ホルミウム、イッテルビウムについて 0.5 時間間隔のフラクションをとり (1), (2), (3), (4), (5) として、その蛍光 X 線強度を示した。

フラクション (1) は溶離開始後 13.5 時間経過したものであるが、そのあたりから重希土であるイッテルビウムが溶出を始めている。特性 X 線の Yb-L_β と W-L_r は波長が 1.416 Å と 1.421 Å で接近しているため、波高分析器でも分離しえず重っている。しかしブランクで測定した W-L_r はこのピーク高の 8 割であり、Yb-L_β が入っていることを知る。フラクション (2) では軽希土であるサマリウムは殆んど検出されないが、重希土であるイッテルビウムとこれよりやや軽いホルミウムはかなりの溶出量を示している。フラクション (4) では (2) の場合と全く逆のことが言える。フラクション (5) になると溶出は終了、どの希土類元素の蛍光 X 線もみられない。これは希土類元素の溶出が 2.5 時間にわたって行なわれたことを示している。これをもとに溶離曲線を描いたものが図 2 である。

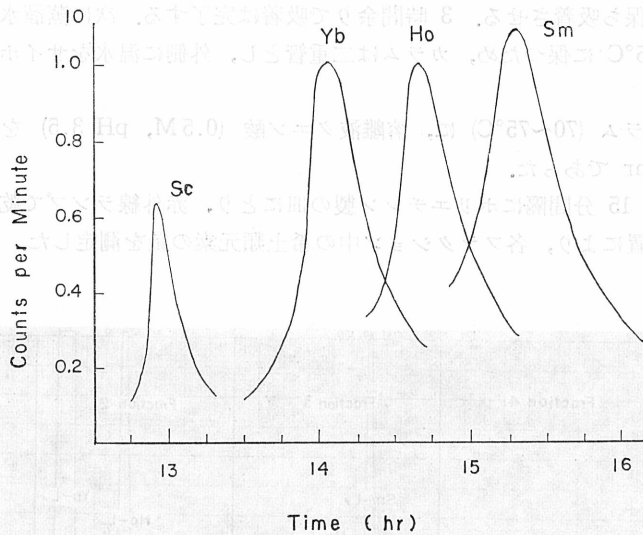


図 2 溶離曲線

分離能をみると、原子番号が隣り合う元素間の分離はできないが、希土類元素を大別しうる事がわかる。

スカンジウムは蛍光 X 線分析に対する感度が悪く数 mg の少量を追跡しえない。図 2 の結果は $^{46}\text{Sc} (n, \gamma)^{46}\text{Sc}$ 反応により、生成した ^{46}Sc の放射能により追跡した値である。

イットリウムについては放射化断面積が 1.2 barn と低いこと、適当な放出 γ 線がないことから放射化分析に不利であり対象から外した。

3.3 希土類元素の分離法及び熱中性子照射

温泉水は 10 l を用い、希土類元素を分離する方法は既報⁽⁵⁾の方法を採用した。即ち、希土類元素をカルシウム担体とシュウ酸塩として共沈させ、ろ別後、焼灼して酸化物とした。全量

を石英ガラス管に入れて密封し, KUR の水圧輸送管にて 5 時間照射した. 3 時間冷却後に化学処理を行なった.

3.4 放射性希土類元素のイオン交換分離

照射済の試料をビーカーに入れ, 20% 塩酸 10ml に溶す. 担体として, ランタン, サマリウム, ガドリニウム, スカンジウム各々 3mg を加える,

10% アンモニア水を加え水酸化物として希土類元素を沈殿させる. 20 分間, 沈殿を熟成させたのち, ろ別する. 0.1N アンモニア水でよく洗浄し, カルシウム (^{45}Ca , ^{49}Ca を含む) を完全に洗い落す. 沈殿を硝酸にとかし pH 0.95, 総量 7ml になるよう調整したのち, 3.1 で作成したカラムに注ぎ, 吸着させる. 吸着に要する時間はほぼ 3 時間であった. 蒸留水で洗浄した後, 前項の溶離条件で溶離を行なった.

3.5 放射線測定

γ 線測定には主として RCL 製 512 ch. PHA, NaI (Tl) 3'' ϕ ×3'' を使用した.

図 3, 図 4 に γ 線スペクトルを示す.

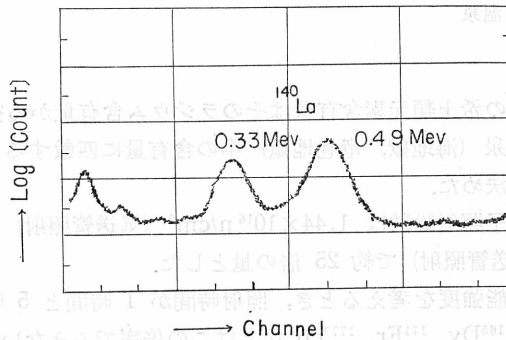


図 3 ^{140}La の γ 線スペクトル

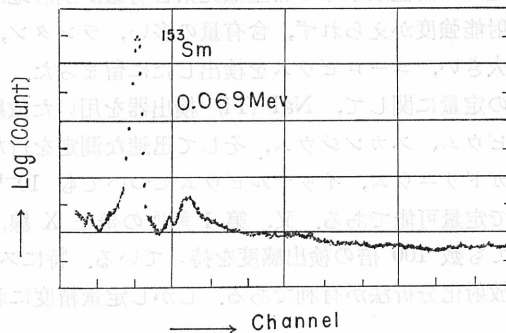


図 4 ^{153}Sm の γ 線スペクトル

4. 結果と考察

照射完了から放射線強度測定にいたるまでに、冷却 3 時間、放射化学的操作 1 時間、イオン交換分離 20 時間、赤外線乾燥 1 時間、計 25 時間を要した。イオン交換分離を出来るかぎり早く処理し、Ketelle⁽³⁾、Boyd、Nevik らの 50~80 時間の半分以下の時間にしても半減期の短い元素にとって含有量が小さいだけに、この 25 時間は検出感度に大きくひびいてくる。

表 1 に、この分析法を山陰地区の温泉津温泉、池田鉦泉の水に適用し定量した値を示した、

表 1 温泉水中の希土類元素の含有量

温 泉 名	温 度 (°C)	pH	蒸発残留物 (mg)	Sc ($\mu\text{g/l}$)	La ($\mu\text{g/l}$)	Sm ($\mu\text{g/l}$)	Eu ($\mu\text{g/l}$)
池田鉦泉 No. 1	15	6.0	8664	0.7	0.08	0.07	0.008
" No. 5	12	6.0	3901	0.4	0.10	0.02	0.005
温泉津温泉	50	6.2	7824	0.8	0.13	0.07	0.007
⁽⁶⁾ 海地獄温泉*	78.0	2.2	3138	2.6	0.0	0.1	0.04
⁽⁸⁾ 竜巻地獄温泉*	98.2	2.6	3106	2.8	0.0	0.3	0.03
円生沢温泉**	21.0	6.9		0.02	0.17	0.027	0.006
不老岩風呂温泉**	18.5	6.5		0.03	0.11	0.028	0.008

* 別府温泉 ** 増富温泉

山陰地区の両温泉水中の希土類元素含有量はそのラジウム含有量から推測して、少なくとも前報⁽⁴⁾で定量した別府温泉（海地獄、竜巻地獄）中の含有量に匹敵するものがあると予想し、本報の熱中性子照射量を決めた。

即ち、前報⁽⁴⁾の熱中性子照射総数は $1.44 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ （気送管照射）であり、今回のそれは $3.6 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ （水圧輸送管照射）で約 25 倍の量とした。

従って生成核種の放射能強度を考えると、照射時間が 1 時間と 5 時間と違っている関係で半減期の短い、¹⁵²Eu, ¹⁶⁵Dy, ¹⁷¹Er, ¹⁷⁷Yb などはこの倍率でふえないにしても ⁴⁶Sc, ¹⁴⁰La, ¹⁴⁷Nd, ¹⁷⁷Lu など半減期の長い核種はほぼこの倍率でふえる。これだけの放射能強度があれば本報のイオン交換分離法で充分検出しうる筈である。

しかし結果的には山陰地区の両温泉水中の希土類元素含有量が別府地区温泉水の約 10 分の 1 の量であり期待した放射能強度がえられず、含有量の多い、ランタン、サマリウム、スカンジウム、放射化断面積の大きい、ユーロピウムを検出したに留まった。

温泉水中の希土類元素の定量に関して、NaI (TI) 検出器を用いた放射化分析法ではランタン、サマリウム、ユーロピウム、スカンジウム、そして迅速な測定を行えばジスプロシウムの定量が可能であり、又ガドリニウム、イッテルビウムについても $10^{-1} \mu\text{g/l}$ のオーダーで含有しておれば本報の方法で定量可能である。又、第 1 報⁽⁵⁾の蛍光 X 線、分光分析法と比べると、いずれの元素に対しても数 100 倍の検出感度を持っている。特にスカンジウムは蛍光 X 線分析法が不利であり、放射化分析法が有利である。しかし定量精度においては蛍光 X 線が一番優ると考えられる。

検出した希土類元素 4 種の含有量を、池田⁽⁸⁾らによる山梨県の増富鉦泉 (pH 6.2~6.9) の

それと比べてみると、ランタン、ユーロピウムは大差ないが、サマリウムは 2~3 倍とかなり大きな差をみせている。

両鉱泉の炭酸ガス溶存量を比較してみると池田鉱泉は増富鉱泉の 2~3 倍の量であり、炭酸ガスが希土類元素と炭酸複塩を作り、希土類元素の溶出を助けるとも考えられるので、これに関して次報でくわしく述べたい。

更に酸性度の高い温泉水中の希土類元素含有量と比べると、いずれも 1 桁は低い値を示している。

これに関連して著者は希土類元素酸化物の溶出状態が pH 値により、どのように変わるかを知るため、次の溶出実験を行なった。

5. 溶出実験

- 1) 蒸留水 200 ml に食塩 1 g を加え、硫酸で pH 2.0 に調節した溶液
- 2) 蒸留水 200 ml に食塩 1 g を加えた溶液
- 3) 蒸留水 200 ml に炭酸ソーダー 200 mg, 食塩 1 g を加えた溶液, pH 11.5

希土類元素として、ランタン 17 mg, セリウム 16.5 mg サマリウム, ユーロピウム, ガドリニウム, ジスプロシウム, 各々 3 mg の酸化物を溶液 (1), (2), (3) に加え, 2 時間煮沸する。水蒸気は還流させて逃げないように注意する。

冷却後, ろ別し, その溶液に 5% 塩酸 10 ml, 炭酸カルシウム 200 mg, 20% 熱シュウ酸液 10 ml を加え, アンモニア水にて pH 4.0 に調節し, 一夜放置する。ろ別後, 灼熱して酸化物

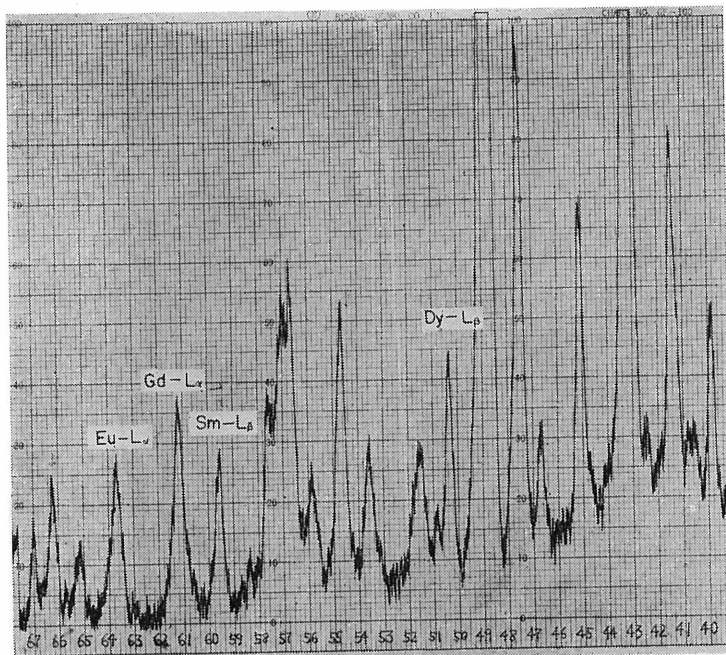


図 5 溶出実験に用いられた希土類元素酸化物の蛍光 X 線図

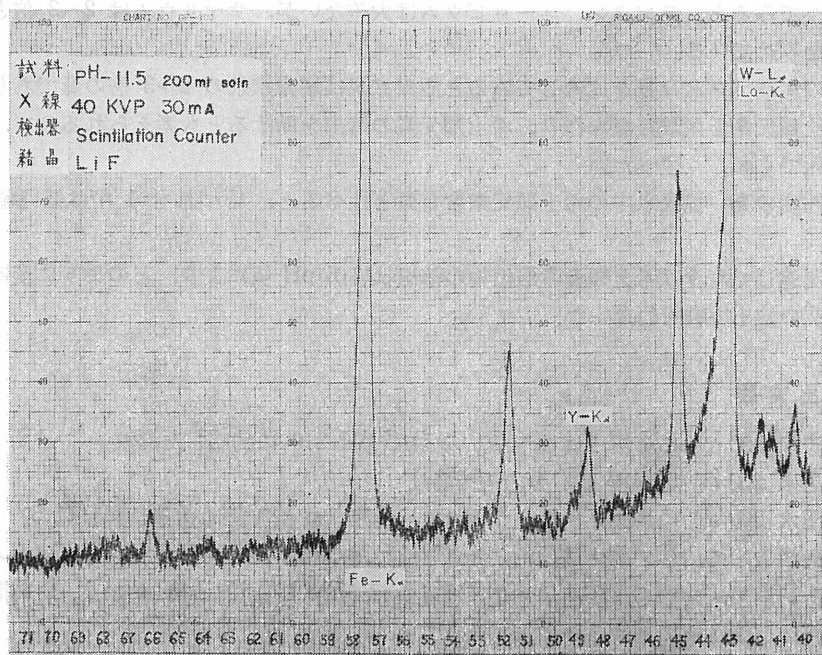


図 6 アルカリ水 (pH 11.5) で溶出された希土類元素の蛍光 X 線図

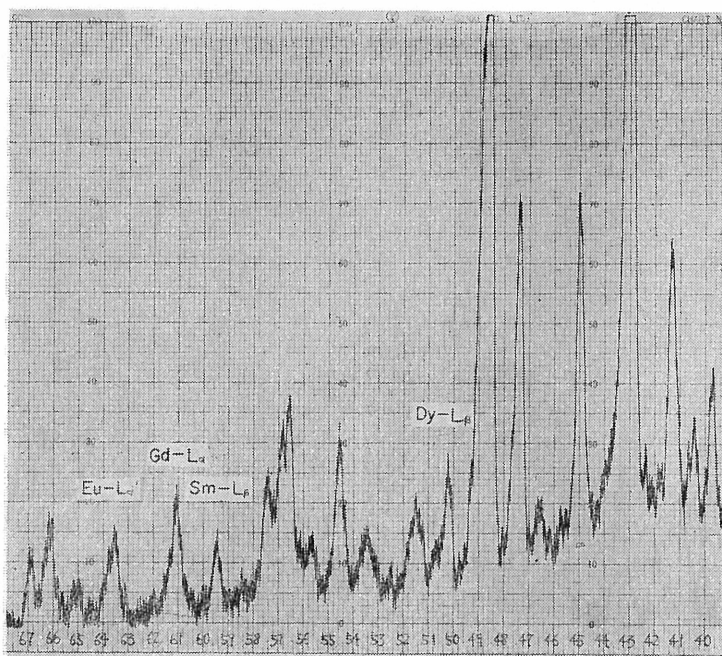


図 7 酸性水 (pH 2.0) で溶出された希土類元素の蛍光 X 線図

となし、蛍光 X 線分析装置にて希土類元素含有量を測定する。図 5、図 6、図 7 にその蛍光 X 線チャートを示す。

図 5 は希土類元素酸化物を直接炭酸カルシウム 200 mg に加え灼熱したものの蛍光 X 線チャートで溶出が 100% 行なわれればこの蛍光 X 線強度と等しい強度がえられることとなる。

図 6 は溶液 (3) で溶出された希土類元素の蛍光 X 線チャートである。これを図 5 と比較してみるとわかるように、pH 11.5 の溶液では殆んど溶出が行なわれていない。溶液 (2) の蛍光 X 線チャートは紙面にのせえないが図 6 と酷似しており、殆んどこれも溶出が行なわれていない。

図 7 は硫酸酸性 pH 2.0 の溶液 (1) から溶出した希土類元素の蛍光 X 線チャートである。これを図 6 と比較してみると前 2 者と異なり非常に溶出されているのがわかる。尚、図 7 の蛍光 X 線検出感度は図 6 の 2 倍であり強度を比較する際はこれを加味して行なわなければならない。表 2 に各元素の溶出率を示す。

表 2 酸性水 (pH—2) での希土類元素酸化物の溶出率

元素名	特性 X 線	波 長	希土酸化物の X 線強度 (cpm)	溶出した希土の X 線強度 (cpm)	溶出率 %
La	L _α	82.85	50.0×10 ²	36.0×10 ²	70
Ce	L _α	78.96	43.0	0	0
Sm	L _β	59.94	66.0	67.0	100
Eu	L _α	63.54	80.0	68.1	85
Gd	L _α	61.05	104.0	90.2	87
Dy	L _β	50.24	108.3	87.6	81

この表をみるとセリウムの酸化物は溶出され難いが他の元素は 70~100% 溶出されている。溶出実験で溶液中に食塩 1g を加えたのは温泉津温泉、池田鉱泉、共に食塩泉であり、食塩を多量に含んでいること、又塩素が錯塩を作り、溶出させる役を考えると考えられることを考慮したものである。

6. 結 論

温泉水中の希土類元素の定量をイオン交換分離法を併用した放射化分析法により試み、次の結論をえた。

1. 本報によるイオン交換分離法により、希土類元素を比較的短時間に 3 グループに分けうるので、 γ 線エネルギー 400 KeV までの低エネルギー領域にピークが集中している希土類元素の放射化分析に有効である。

2. 山陰地区の温泉津温泉、池田鉱泉水中のランタン、サマリウム、ユーロピウム、スカンジウムを定量した。

3. 温泉津温泉、池田鉱泉水の希土類元素含有量と山梨県の増富鉱泉水中のそれと比較するとスカンジウム、サマリウムの含有量は前者がかなり大きい、ランタン、ユーロピウムの含

