

放射化学的中性子放射化分析による 岩石及び水に含まれるランタノイドと ウランの定量

－第2部 水試料分析のための水酸化アルミニウム 共沈捕集法の開発－

米沢 伸四郎*・黒澤 達也**

要旨

放射化学的中性子放射化分析（RNAA）による水試料中のランタノイドと U の定量に必要な、水酸化アルミニウムによる共沈捕集法を開発した。各種アルミニウム物質を分析して、ランタノイドと U が最も低濃度の高純度塩化アルミニウムを共沈剤に使用した。水溶液からランタノイド、Sc 及び U を水酸化アルミニウムと共沈分離するための、pH、Al 量、担体量及び水溶液量などの基本条件をトレーサー実験によって確認した。共沈捕集によるランタノイドと U の化学収率は、同じ共沈挙動をする ^{46}Sc を試料水に一定量添加して、捕集後にその γ 線計数によって求めて、補正した。開発した共沈捕集法を予備的に河川水と海水試料の RNAA に適用した結果、①水試料の共沈捕集をする実験室環境、②水酸化アルミニウム沈殿作製における最適 pH、及び③共沈捕集物の分解法について、更に検討が必要であることが明らかになった。

1. まえがき

高 U 濃度の地層を利用したナチュラルアナログ研究のため、放射化学的中性

* 日本原子力研究所（現在、日本国際問題研究所）

** 原子力エンジニアリング株式会社

^{*1} 第1報¹⁾と同様に、本稿でも「ランタノイド」は原子番号が57のLaから71のLuまでの15元素を指し、これを「LN」と省略し、中性子放射化によって生成したLNの放射性核種を「LN-RN」と表す。

子放射化分析 (RNAA) による、岩石と水試料中の 10 種類のランタノイド^{*1} (LN) と U の定量法を開発した。本論文第 1 部では、岩石試料分析を報告した¹⁾。第 2 部では、水試料分析のための水酸化アルミニウム共沈捕集法の開発結果を報告する。

研究用原子炉では 1 mL を超える水の中性子照射が困難であるため、RNAA 法によって水試料を分析するには、分析対象元素を何らかの方法で分離捕集して、捕集物を中性子照射する必要がある。これまで、水試料の RNAA に於いて、LN の捕集には水酸化鉄と水酸化アルミニウム共沈法が用いられた。水酸化鉄共沈法は塩分を含む陸上水²⁾の分析に、そして水酸化アルミニウム共沈法は温泉水及び火口湖水^{3)、4)}等の分析に用いられた。後者の水酸化アルミニウム共沈法は、火口湖水中の Th と U の分析⁵⁾にも用いられた。水酸化アルミニウムと水酸化鉄共沈法を比較すると、前者は、中性子照射による誘導放射能が後者よりも低く、試料の安全取扱い上及び分析のから試験値の点からも優れている。このため、水酸化アルミニウムによる水試料中の LN と U の共沈捕集法を開発し、本論文第 1 部¹⁾で報告した RNAA と組合わせて河川水と海水試料の予備的な分析に適用した。

2. 実験

2.1 装置及び標準溶液等

本論文第 1 部¹⁾の記述に加え、以下の装置と標準溶液等を使用した。

ロータリーエバポレーター：柴田化学機械工業製 RE120 型を水試料の濃縮に使用した。

分光光度計：HITACHI 200-20 型を、オキシシロ吸光光度法による Al、Th 及び U 定量における吸光度測定に使用した。

pH メータ：堀場製作所製 15 型、複合電極付を水溶液の pH 測定に使用した。

⁴⁶Sc 標準溶液 (195 kBq ⁴⁶Sc/mL、7.6 μ g Sc/mL)：酸化スカンジウム (日本イソトリウム工業製、Sc₂O₃、純度 99.9%) から調製した Sc 標準溶液 0.0464 g (Sc : 76 μ g) を石英アンブルに封入して、JRR-4 S-パイプで 6 時間中性子照射した。

照射後、水溶液を取り出し、0.1 M 硝酸で 10 mL に希釈した。この水溶液を更に 10 倍希釈して、水酸化アルミニウムによる共沈捕集の化学収率測定に使用した。

Th 標準溶液 (1.122 mg/g) : 三徳金属工業製酸化トリウム (ThO_2) を 800℃ で約 1.5 時間加熱後、0.0677 g を量り取り、8 M 硝酸と 2.7 M フッ化水素酸数滴を加えて、加熱溶解した。溶液を蒸発乾固した後、4 M 硝酸 25 mL で蒸発残留物を溶解し、水で 50 mL にして、秤量した。この水溶液を 2 M 硝酸で更に希釈して、水酸化アルミニウムによる Th の共沈実験に使用した。

塩化アルミニウム溶液 (10 mg Al/mL) : 日本電子金属製高純度塩化アルミニウム (純度 99.9999%) 24.7 g を水で溶解して、500 mL にした。水酸化アルミニウムの共沈捕集剤として使用した。

実験器具の洗浄及び使用した薬品 : 水試料の採取及び前処理に使用するポリエチレン瓶やガラス器具は、水道水と精製水で洗浄した後、希硝酸を満たして数日間以上放置して、溶出成分を除去してから使用した。精製水は、日本ミリポア製純水製造装置 (ミリ Q ラボ) によって精製した、比抵抗値が 17 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の水を使用した。水試料の pH 調整と水酸化アルミニウムの沈殿作製には、高純度の塩酸とアンモニア水 (TAMAPURE-AA-1000 又は TAMAPURE-AA-SUPER) を使用した。水酸化アルミニウムの沈殿作製時に緩衝剤として添加した塩化アンモニウムは、上記の高純度塩酸と高純度アンモニア水から合成した。

2.2 分析操作

2.2.1 水試料の前処理

河川水と海水試料の採取 : 水酸化アルミニウム共沈捕集法による水試料の RNAA を検討するため、表 1 に示す河川水と海水を採取した。採取した水試料はポリエチレンタンクに入れて実験室に持ち帰り、メンブランフィルター (0.45 μm) で減圧ろ過して固形物を除去した。ろ過した水試料に高純度塩酸を加えて、pH を 1 以下にしてポリエチレン瓶に保存した。

表 1 久慈川河川水及び海水の採取

	久慈川河川水	海水
採取日時	1991 年 1 月 18 日 11 時 25 分	1991 年 1 月 17 日 18 時 55 分
採取地点	久慈川河口から約 5 km 上流にある沈下橋 茨城県那珂町旧幸久橋の下流約 500 m	茨城県日立港沖、北緯：36 度 28.25 分、 東経：40 度 38.25 分、水深：17 m
採取量	20 L	20 L
採取方法	バケツによる汲み上げ	バンドン型採水器
pH	7.78	8.03
水温	4.0℃	12.29℃
塩分濃度	—	34.46 ‰

水試料中の LN と U の共沈捕集：試料水が 1 L 以上の場合、ロータリーエバポレーターで約 1 L に濃縮して、含まれる炭酸イオンを除去した。試料水が 1 L の場合、電熱器で 3 分間煮沸して炭酸イオンを除去した。炭酸イオンを除去した 1 L の試料水を 2 L のガラスビーカーにとり、 ^{46}Sc 標準溶液 0.05 mL (^{46}Sc : 500 Bq)、塩化アルミニウム水溶液 1 mL (Al : 10 mg)、及び塩化アンモニウム 0.25 g を加えて溶解した後、高純度アンモニア水を加えて pH を 8.0 ~ 8.5 にして、水酸化アルミニウムの沈殿をつくった。沈殿を含む水溶液を約 90℃ で数分間以上加熱して熟成後、メンブランフィルター (0.45 μm) でろ過した。沈殿を少量のアンモニア水を含む水で洗浄した後、フィルターごと 110℃ で乾燥した。乾燥した沈殿を中性子照射用石英アンブルに入れ、電気炉で 500℃ 1 時間加熱して酸化した後、減圧封入した。水試料捕集物の酸化物を封入した石英アンブルに含まれる ^{46}Sc の γ 線を、井戸型 NaI(Tl) 検出器のシンチレーションカウンターで計数し、試料に添加したものと同量の ^{46}Sc 標準溶液を封入した石英アンブルの計数値と比較して、沈殿捕集の化学収率を求めた。

2.2.2 中性子照射と放射化学分離

水試料の捕集物を封入した石英アンブル、及び LN 混合標準溶液と U 標準溶液を別々に石英アンブルに減圧封入した LN と U の比較標準試料を Al 製照射カプセルに詰め、JRR-4 の S-パイプ (熱中性子束 : $5.5 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) で 6 時間中性子を照射した。比較標準試料の内容を、付表 1 に示す。

2.2.3 照射試料の放射化学処理

水試料捕集物の溶解：中性子照射した水試料の捕集物を 50 mL のガラスビーカーに移し、LN 担体溶液 1 mL、 ^{237}Np トレーサー溶液 0.1 mL (^{237}Np : 700 Bq)、濃塩酸 3～5 mL 及び濃硝酸 1～2 mL を加えて、ホットプレート上で加熱溶解した。溶解液に Ba 担体溶液 0.5 mL (Ba: 5 mg) を加えて、蒸発乾固した。

イオン交換による LN-RN の分離：水試料の蒸発残留物を 2 M 塩酸 5 mL で溶解し、塩化第一鉄 0.1 g を加えて溶解した後、15 分間放置して $^{237, 239}\text{Np}$ を還元した。これ以降は、本論文第 1 部¹⁾と同様に操作して、 $^{237, 239}\text{Np}$ と ^{46}Sc の水溶液、及び LN-RN 水溶液の濃縮液を得た。

TTA 液液抽出による $^{237, 239}\text{Np}$ の分離：水試料の捕集物と U 比較標準試料をイオン交換分離して得られた $^{237, 239}\text{Np}$ と ^{46}Sc 水溶液に、オキシ塩化ジルコニウム 0.05 g (Zr: 14mg) を加えて溶解した。これ以降は、本論文第 1 部¹⁾と同様に操作して、 ^{46}Sc を除去した約 0.1 mL の $^{237, 239}\text{Np}$ 水溶液を得た。

LN 及び U 比較標準試料の処理：中性子照射した LN と U 比較標準試料は、本論文第 1 部¹⁾と同様に操作して、約 0.1 mL まで蒸発濃縮した LN-RN と $^{237, 239}\text{Np}$ 水溶液を得た。

2.2.4 γ 線スペクトル及び化学収率の測定

水試料、U 及び LN の比較標準試料から分離した LN-RN と $^{239, 237}\text{Np}$ フラクシオンの濃縮液をガラス製試料皿（内径：22 mm、外径：24 mm、深さ：3 mm）に蒸発乾固して γ 線測定試料を作製した。これ以降、本論文第 1 部¹⁾と同様に γ 線スペクトル測定及び ICP-AES による LN の化学収率測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 水酸化アルミニウムによる共沈捕集

捕集剤：水試料の RNAA に使用する LN と U の分離捕集法には、簡単な操作で LN と U を高収率で捕集することができ、捕集物は中性子照射による誘導放射能が低く、その後の化学処理が容易なものが望ましい。水酸化アルミニウムと

水酸化鉄共沈法はこのような要件を満足している。水酸化物沈殿剤の Al と Fe を中性子照射すると、Al は $^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na}$ 反応により ^{24}Na (半減期：14.997 時間) を生成するが、Fe は $^{58}\text{Fe} (n, \gamma) ^{59}\text{Fe}$ と $^{54}\text{Fe} (n, p) ^{54}\text{Mn}$ 反応により ^{59}Fe (半減期：44.490 日) と ^{54}Mn (半減期：312.20 日) を生成する。両者を JRR-2 気送管で 20 min 中性子照射して、3 日後の比放射能を比較すると、Fe は Al よりも 25 倍高い。このことから、本法では水酸化アルミニウム共沈法^{3)~5)}を採用した。LN と U 分析のから試験値を低くするために、共沈剤に使用する種々の Al 物質中の LN と U 濃度を機器中性子放射化分析(INAA)によって分析した。純度が 99.999% (5N) 以上の 3 種類の高純度 AlCl_3 と高純度金属 Al 中の LN と U の分析結果を表 2 に示す。分析した試料中の LN と U の濃度は、大部分が γ 線ピーク領域計数値の標準偏差の 3 倍から求めた検出限界以下であったが、純度が 99.9999% (6N) の AlCl_3 と金属 Al が最も LN と U 濃度が低いことが分かった。6N の金属 Al は溶解が難しく、溶解時に使用する薬品や器具から不純物が混入するため、共沈捕集剤には水への溶解が容易な純度 6N の AlCl_3 を使用した。

表 2 INAA による各種 Al 物質中の LN と U の定量結果

試料	元素濃度/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$										
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Tm	Yb	Lu	U
AlCl_3 6N	< 0.11	<4.1	<4.0	<0.012	<0.072	<6.3	<0.26	<0.74	<2.8	0.35	<0.48
AlCl_3 5N	34	<250	<240	3.8	<4.3	<360	<18	<31	<110	<3.0	<26
AlCl_3 5N	43	<200	<190	3.1	<3.4	<280	<15	<25	<90	<2.5	<32
Al 6N	<3.6	<100	<89	<0.39	<3.1	<180	<6.2	<22	<79	<1.8	<28

検出限界は、 γ 線ピーク領域のベースライン計数値の標準偏差の 3 倍をピークの検出限界として計算した。

水酸化アルミニウムによる LN と U の共沈挙動：はじめに、溶液の pH と水酸化アルミニウムの沈殿生成及び LN の共沈挙動を調べた。Al (10 mg)、LN-RN (^{141}Ce 、 ^{152}Eu 、 ^{169}Yb) 及び ^{46}Sc のトレーサーを含む 30 mL の希塩酸溶液を 50 mL のビーカーにとり、水酸化ナトリウム水溶液とアンモニア水で水溶液の pH を調整して水酸化アルミニウムの沈殿をつくり、ホットプレート上で沈殿を加熱熟成した。冷却後沈

殿を遠心分離して、その γ 線をシンチレーションカウンターで計数して、共沈率(%)を求めた。Al の沈殿率(%)は、オキシシ吸光度法⁶⁾によって求めた。水溶液の pH と ^{141}Ce (Ⅲ、Ⅳ)、 ^{152}Eu 、 ^{169}Yb 及び ^{46}Sc の共沈率、及び Al の沈殿率の関係を図1に示す。 ^{141}Ce (Ⅲ、Ⅳ)、 ^{152}Eu 、 ^{169}Yb と ^{46}Sc は、pH が 6 ~ 10 の範囲で水酸化アルミニウムと定量的に共沈することを確認した。更に、水酸化アルミニウム共沈法を 1 L 以上の試料水に適用するために、Al 10 mg を含む精製水 1 L からの LN の共沈挙動を ^{152}Eu のトレーサーを使用して調べた。その結果、水溶液の pH と共沈率の関係は 30 mL の場合と同一であり、5 mg 以上の Al により、Eu 担体量が 1.8 ~ 900 ng の ^{152}Eu を 95% 以上の回収率で捕集できることを確認した。

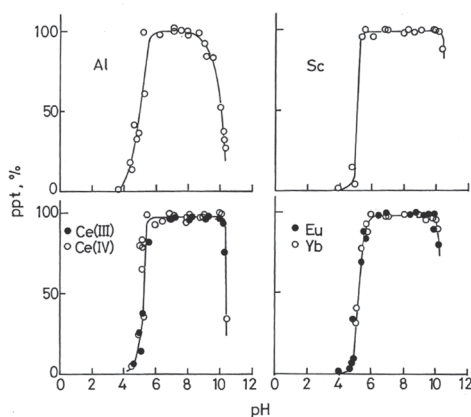


図1 水酸化アルミニウムの沈殿挙動及びそれによる LN と Sc の共沈挙動

水溶液量 : 30 mL、Al : 10.1 mg、Sc : 0.076 μg 、Ce (Ⅲ) : 19 μg 、Ce (Ⅳ) : 50 μg 、Eu : 0.009 μg 、Yb : 0.19 μg

^{46}Sc による共沈捕集の化学収率測定 : 水酸化アルミニウムによる共沈捕集物を中性子照射するには、沈殿を乾燥させて酸化物にして照射用石英アンフルに詰める必要がある。しかし、沈殿を加熱酸化したアルミナは静電気吸着によって、石英アンフルへの定量的な移しかえが困難であった。このため、水酸化アルミニウムによって LN 及び U と同じように共沈するが、中性子照射後のイオン交換に

よって LN-RN から分離される ^{46}Sc を化学収率測定用トレーサーとして添加することにした。LN-RN のトレーサーと U 及び Th を複数のグループに分けて混合した 1 L の水溶液に、一定量の ^{46}Sc 標準溶液を添加し、アンモニア水で pH を 8.0 ～ 8.5 にして水酸化アルミニウムを沈殿させた。沈殿をろ過してその γ 線計数によって、LN-RN と ^{46}Sc の共沈率を測定した。U と Th の共沈率は、オキシシ吸光光度法⁶⁾ による U と Th の定量値から求め、Ce (IV) の共沈率は ICP-AES によって測定した。表 3 には、LN-RN、U 及び Th の共沈率を同じグループの ^{46}Sc の共沈率で割った相対共沈率を示す。水 1 L 中に含まれる LN-RN、U 及び Th は、 ^{46}Sc と 5% 以内で一致した相対共沈率で捕集できることが分かった。このことから、水酸化アルミニウム共沈捕集による LN と U の化学収率は、トレーサーとして添加した ^{46}Sc の γ 線計数によって測定することにした。表 3 より、水酸化アルミニウム共沈捕集法は Th にも適用できることが分る。

表 3 水酸化アルミニウムによる Sc、LN、U 及び Th の共沈率

化学種	トレーサー	担体量/ μg	測定法	相対共沈率* n=3 以上
Sc(III)	^{46}Sc	0.076 ～ 0.38	γ 線スペクトロメトリー	1.00
La(III)	^{140}La	1.9	同上	0.98 ± 0.02
Ce(III)	^{141}Ce	0.98	同上	1.00 ± 0.04
Ce(IV)	—	50	ICP-AES	1.02 ± 0.03
Nd(III)	^{147}Nd	12	γ 線スペクトロメトリー	0.96 ± 0.00
Sm(III)	^{153}Sm	0.35	同上	0.98 ± 0.03
Eu(III)	^{152}Eu	0.0092	同上	1.00 ± 0.02
Gd(III)	^{153}Gd	1.8	同上	1.05 ± 0.03
Tb(III)	^{160}Tb	1.7	同上	0.95 ± 0.03
Tm(III)	^{170}Tm	0.49	同上	1.03 ± 0.06
Yb(III)	^{175}Yb	0.98	同上	0.98 ± 0.03
Lu(III)	^{177}Lu	0.38	同上	0.99 ± 0.01
U(VI)	—	13.2	オキシシ吸光光度法 ⁶⁾	0.99 ± 0.06
Th(IV)	—	11.9	同上	0.96 ± 0.01

* 相対共沈率 = LN、U 及び Th の共沈率 / ^{46}Sc の共沈率

水溶液量 : 1 L、Al : 10 mg、pH = 8.0 ～ 8.5

炭酸イオンの影響：Uの炭酸塩錯体の安定度定数（log K）は22.8⁷⁾と大きい
ため、水に含まれる炭酸イオンは水酸化アルミニウムによるUの共沈捕集に影響する。種々の炭酸イオン濃度におけるU(UO_2^{2+})と ^{46}Sc の共沈挙動を調べた
結果、炭酸イオン濃度の上昇により、Uの共沈率が低下し、 ^{46}Sc に対する相対共
沈率も1から大きく低下した。しかし、沈殿をつくる前に水溶液のpHを1以下
にして、3分間煮沸して炭酸イオンを蒸発させることにより、 ^{46}Sc に対するUの
相対共沈率はほぼ1になった。この煮沸操作は、炭酸イオン濃度が50 mmol/L
の高濃度まで有効であった。

3.2 RNAAによる水試料の予備的分析

3.2.1 から試験値

開発した水酸化アルミニウム共沈捕集法をRNAAに適用して、水試料分析の
から試験値を測定した。精製水1 Lをとり、種々の純度の酸（塩酸と硝酸）及び
アンモニア水でpHを調整して水酸化アルミニウムの沈殿を作製し、RNAAに
よってLNとU濃度を測定した。水酸化アルミニウムの沈殿は、トレーサー実
験に基づくpHが8.0～8.5に加え、Hondaらが温泉水等の分析^{3)～5)}に使用した

表4 水試料分析のから試験値

試料	沈殿作製 pH	元素濃度/ng・L ⁻¹										
		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Tm	Yb	Lu	U
Blank-2	8.0～8.5	0.097	<0.83	<0.82	0.00787	<0.015	<1.3	<0.057	<0.11	<0.38	<0.0098	<0.26
Blank-3	8.0～8.5	0.130	<0.70	<0.73	0.027	<0.012	<1.1	<0.046	<0.097	<0.32	<0.0080	<0.12
Blank-5	8.0～8.5	<0.036	<0.73	<0.74	0.00540	<0.012	<1.1	<0.045	<0.087	<0.31	<0.0073	<0.13
Blank-1	6.8～7.1	4.13	<0.68	<2.8	0.0868	<0.016	<1.2	<0.40	<0.081	<0.34	0.175	<0.21
Blank-4	6.8～7.1	6.49	<0.64	<2.1	0.0624	<0.015	<1.1	<0.038	<0.074	<0.16	<0.020	<0.14
Blank-4	6.8～7.1	2.04	<1.1	<2.5	0.0892	<0.025	<2.5	<0.073	<0.19	<0.17	<0.027	<0.20
Blank-6	6.8～7.1	3.94	<1.5	<9.8	0.124	<0.037	<3.7	<0.11	<0.24	<0.70	<0.065	<0.27

Blank-1：JIS 特級塩酸とアンモニア水で沈殿を作製

Blank-2：有害金属分析用硝酸とアンモニア水で沈殿を作製

Blank-3：JIS 特級硝酸とTAMAPURE-AA-SUPERのアンモニア水で沈殿を作製

Blank-4：TAMAPURE-AA-100の塩酸とアンモニア水で沈殿を作製

Blank-5：TAMAPURE-AA-SUPERの硝酸とアンモニア水で沈殿を作製

Blank-6：TAMAPURE-AA-SUPERの塩酸とアンモニア水で沈殿を作製

pHが6.8~7.1の両方で作製した。LNとUのから試験値の測定結果を表4に示す。この試験で検出されたLNは、LaとSmのみで、それら以外は検出されなかった。表中不検出のLNとUのから試験値は、測定対象RNの主要 γ 線ピーク領域のベースライン計数値の標準偏差の3倍として求めた検出限界値を示す。表より、①LNとUのから試験値はpH調整に使用した薬品の純度とはほぼ無関係である、②LNとUのから試験値は、この後紹介する久慈川河川水（これ以降、「久慈川水」と記述する）及び海水中のLNとU濃度に比べて十分に低い、及び③Laのから試験値はpH 6.8~7.1で作成した沈殿の方がpH 8~9のものよりも高い、ことが分った。

3.2.2 久慈川水と海水試料の分析

開発した水酸化アルミニウム共沈捕集法を久慈川水と海水試料に適用し、捕集物をRNAAによってLNとUを定量した。久慈川水と海水を1Lと5Lずつとり、高純度塩酸とアンモニア水でpHを8.0~8.5と6.8~7.1に調整して水酸化アルミニウムの沈殿をつくり、その捕集物をRNAAで分析した結果を表5に示す。表には1Lの精製水から高純度塩酸とアンモニア水でpHを8.0~8.5と6.8~7.1に調整して作製した捕集物のから試験値も示す。久慈川水及び海水中のLNとU濃度はから試験値よりも十分に高いため、表にはから試験値を差し引かない値を示す。久慈川水と海水中のEuよりも高原子番号LNの分析結果は、試料水の量及び沈殿作製pHに関係なく、ほぼ一定の値が得られた。しかし、Smよりも低原子番号のLNは分析試料間のばらつきが大きく、特にLaはその変動が最も大きい。Laのばらつきが大きい原因には、水酸化アルミニウムによる共沈捕集を行った実験室環境からの汚染の可能性に加え、沈殿作製のpHも影響しているようである。また、Laは低pHでの沈殿作製における分析値が、次項に示す標準添加実験の結果と同様に低い値が得られているようであるが、分析値のばらつきはさらに大きく、明確な原因は不明である。海水試料中のUを見ると、pHが6.8~7.1で作成した水酸化アルミニウムの沈殿は、海水中のU濃度の文献値⁸⁾ 3000 ng/Lと一致しているが、pHを8.0~8.5ではそれよりも低い。海水試料分析では、

照射した水酸化アルミニウム共沈捕集物は塩酸及び硝酸への溶解が完全ではなく、特に高 pH で作成した沈殿では不溶性の物質が多く存在した。海水試料の U 定量値が低い理由としては、照射した捕集物の不完全な分解も一因となっているようである。水酸化アルミニウムの共沈捕集物の塩酸と硝酸による溶解は、溶存物質濃度が高い試料ほど困難になる傾向にあり、岩石試料と同様に過酸化ナトリウム-水酸化ナトリウム融解など、試料を完全に分解する方法を使用する必要がある。

久慈川水の分析で得られた γ 線スペクトルには、分析目的 RN 以外の RN の混入は認められなかった。

表 5 水試料の分析結果

試料	沈殿作製 pH	元素濃度/ng・L ⁻¹										
		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Tm	Yb	Lu	U
久慈川水 1 L	8.0~8.5	1120	9.51	<35	2.19	0.568	2.53	0.395	0.337	3.76	0.806	21.1
久慈川水 5 L	8.0~8.5	111	21.6	6.67	2.53	0.573	1.64	0.472	0.403	3.99	0.633	18.2
久慈川水 1 L	6.8~7.1	12.8	5.42	<10	2.09	0.498	2.20	0.448	0.390	3.52	0.719	24.1
平均		415	12.2	6.67	2.27	0.546	2.12	0.438	0.377	3.76	0.719	21.1
海水 1 L	8.0~8.5	299	34.8	12.4	1.02	0.283	<1.6	0.260	0.197	1.58	<0.52	1270
海水 5 L	8.0~8.5	22.9	26.8	17.0	2.06	0.335	<1.9	0.368	0.194	1.98	0.046	1250
海水 1 L	8.0~8.5	53.7	<4.1	<44	1.15	0.308	<1.7	0.048	0.186	1.65	0.229	1860
海水 1 L	6.8~7.1	3.41	26	<25	0.626	0.264	<2.9	0.425	0.221	1.31	<0.13	3010
平均		94.8	29.2	14.7	1.21	0.298	<2.9	0.275	0.200	1.63	0.137	1848
から試験値 *	8.0~8.5	<0.03	<0.73	<0.74	0.00540	<0.012	<1.1	<0.045	<0.087	<0.31	<0.0073	<0.13
から試験値 *	6.8~7.1	3.94	<1.5	<9.8	0.124	<0.037	<3.7	<0.11	<0.24	<0.70	<0.065	<0.27

* TAMAPURE-AA-SUPER の塩酸とアンモニア水で沈殿を作製

3.2.3 標準添加実験

水試料分析の正確さを確認するため、LN と U の標準添加実験を実施した。1 L の精製水、久慈川水及び海水試料に一定量の La、Ce、Gd、Lu 及び U を添加して、pH 6.8 ~ 7.1 で水酸化アルミニウムの沈殿をつくった。沈殿捕集物を RNAA の分析操作に従って分析した結果を表 6 に示す。表には、各試料の添加元素の定量

値と共に、無添加試料の定量値、及び添加元素の添加量を示す。本実験では、Honda らの方法^{3)~5)}と同じ pH が 6.8 ~ 7.1 でのみ沈殿を作製した。La 及び Ce の定量値は添加量に比べて低く、特に La は低い値となった。海水中の U 添加試料の定量値は、文献値⁸⁾の 3000 ng/L を差し引くと、添加量とほぼ一致した。

表 6 水試料の標準添加実験

試料	元素濃度/ng・L ⁻¹				
	La	Ce	Gd	Lu	U
精製水	99.8, 505 (3.94)	2020, 4260 (<1.5)	4760, 6010 (<3.7)	53.3, 56.6 (<0.065)	487, 502 (0.27)
久慈川水	352, 191 (12.8)	4360, 2700 (5.42)	6450, 4480 (2.20)	61.9, 46.3 (0.719)	564, 444 (24.1)
海水	284, 284 (3.41)	3960, 3830 (26)	5890, 5970 (<2.9)	54.4, 57.3 (<0.13)	3500, 3450 (3000)
添加量/ng	474	4540	6240	53.6	491

沈殿作製 pH=6.8~7.1

() 内は水試料中の濃度で、精製水は表 4 の Blank-6 (pH=6.8~7.1 で沈殿作製) の値、久慈川水は表 5 の久慈川水の分析で pH=6.8 ~ 7.1 で沈殿を作製した定量値、海水の LN (La、Ce、Gd、Lu) は表 5 海水分析で pH=6.8~7.1 で沈殿を作製した定量値、及び U は文献値⁸⁾を示す。

4. まとめ

水試料中の LN と U を RNAA によって分析するために、水酸化アルミニウム共沈捕集法を開発した。開発した捕集法を久慈川水と海水試料の LN と U の予備的分析に適用した結果、① La の定量値の変動幅が他の LN 及び U よりも大きい、②水酸化アルミニウム沈殿を作製する pH が LN と U の定量値に影響する、及び③海水のような溶存成分が高濃度水試料からの共沈捕集物の溶解は硝酸と塩酸では不十分であることが判明した。開発した水酸化アルミニウム共沈捕集法を地下水などの水試料の分析に適用するには、更に以下の検討が必要である。

- ① La の汚染を防ぐため、クリーンルームで水酸化アルミニウム共沈捕集を行う。
- ② 共沈捕集物を完全に分解する溶解法を検討する。
- ③ 水酸化アルミニウム共沈によって水試料から LN と U を捕集するための最適 pH を明らかにする。

本法のから試験値はかなり低いため、上記問題を解決することにより、開発した水酸化アルミニウム共沈捕集法による RNAA は、河川水、海水、雪氷及び氷河等に含まれる極微量の LN と U の分析に有用である。

(本研究は、1990 ～ 1992 年頃に日本原子力研究所東海研究所で実施された。)

付録

本分析法で使用する RNAA 用比較標準試料の内容を付表 1 に示す。

付表 1 RNAA 用比較標準試料

照射区分	中性子照射	熱中性子束/ $\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$	元素	質量/ μg	標準溶液	採取量/ g
水試料用 長時間照射	JRR-4 S-パイプ 6 hr	5.5×10^{13}	La	3.32	LN-1B2	0.1
			Gd	7.83		
			Tm	0.315		
			Ce	4.55	LN-2B2	0.1
			Nd	4.43		
			Sm	0.0585		
			Yb	0.575		
			Eu	0.0449	LN-3B2	0.1
			Tb	0.135		
			Lu	0.0749		
			U	1.02	U4-3	0.1

文献

- 1) 米沢伸四郎、黒澤達也：武蔵大学人文学会雑誌：56、No.2 143 (2025).
- 2) J. C. Laul, E. A. Lepel, M. R. Smith: J. Radioanal. Nucl. Chem., **123**,349 (1988).
- 3) T. Honda, T. Oi, T. Ossaka, T. Nozaki, H. Kakihana: J. Radioanal. Nucl. Chem., **130**, 81 (1989).
- 4) T. Oi, Y. Kikawada, T. Honda, T. Ossaka, H. Kakihana: J. Radioanal. Nucl. Chem., **140**, 365 (1990).
- 5) T. Honda, T. Oi, T. Ossaka, T. Nozaki, H. Kakihana: J. Radioanal. Nucl.

Chem., 139, 65 (1990).

- 6) 本島健次：分析化学、8, 66 (1959).
- 7) A. リングボム：“錯形成反応－分析化学における応用－”、田中信行、杉晴子
訳、産業図書、p.284 (1965).
- 8) G. V. ヴイトケヴィチ、V. V. ザクルートキン：“地球化学原論”、岸本文男訳、
現代工業社、p.180 (1983).