

放射化分析によるトリウムの定量法

神谷 宏・尾崎敦子・功刀正仁・小林俊光・下方鉦蔵*

化学教室
(1970年9月12日受理)

Neutron-activation Analysis of Thorium

Hiroshi KAMIYA, Atsuko OZAKI, Masahito KUNUGI,
Toshimitsu KOBAYASHI and Kozo SHIMOKATADepartment of Chemistry
(Received September 12, 1970)

Thorium contents in natural water and iron ore were determined by neutron-activation analysis which is much more suited to the determination of a trace amount of thorium than colorimetric or emanation methods. Thorium in water was coprecipitated with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ by NH_4OH after addition of FeCl_3 and then dissolved with HCl . Iron ore was decomposed by alkali fusion or acid treatment and brought into HCl solution. Removing a great portion of iron from the above HCl solutions with ether, thorium samples with 2-3 mg of FeCl_3 were sealed in quartz tubes and irradiated in an atomic reactor, JRR-2 or JRR-3.

^{233}Pa (β -decay) produced from ^{232}Th by irradiation was dissolved with $\text{HCl}(8\text{N})\text{-HF}(0.1\text{N})$. After addition of ^{231}Pa (α -decay) as a tracer in order to calculate chemical yield of ^{233}Pa in the following procedures, ^{233}Pa and ^{231}Pa were separated and purified by extraction with di-isobutyl ketone. Electrodeposition of ^{233}Pa and ^{231}Pa on a cathode of Au-plated Cu was carried out at a constant current of 0.5 A for 4 hrs.

Thorium contents in the samples were determined by comparison of α - and β -activities on a plate with those of standards obtained by irradiation, separation and electrodeposition of a known amount of thorium.

1. まえがき

トリウムはアクチニドの一つであり、これを主成分とする鉱物としては thorianite (Th, U) O_2 , thorite ThSiO_4 が知られているが、極めて稀である。天然におけるトリウムの濃縮形態である鉱物は稀であるにもかかわらず、地殻にはかなり多量に存在し(火成岩1トン中に平均11.5gのトリウムが含まれる)、微量ではあるが広く分布する分散元素である。トリウムの原料となる鉱物としてはベグマタイト中に存在する monazite がもっとも重要であり、この鉱物は風化過程において、化学変化を受けることが少なく、堆積層中に濃縮されている場合が多い。したがってトリウムの原料としてはこの鉱物を含む酸性岩の風化堆積作用の結果生じた砂岩が主として用いられている。

トリウムが多量に含まれる試料は別として、一般には試料中のトリウムは微量であり、その分析法としては従

来比色法¹⁾あるいはその放射能を利用した方法²⁾が普通に用いられてきた。しかし比色法は妨害イオンが多く、分離操作が複雑であり、試料もかなり多量を必要とする。またトリウムとトリウムエマネーションであるトロンと放射平衡にあるものとして、ローリッツェン検電器などによりトロンの放射能を測定してトリウム含量を決定する方法においても、上記の放射平衡は必ずしも成立していない³⁾から、正確な結果を期待することはできない。したがって従来岩石、工業原料あるいは天然水中のトリウムの定量値として発表されたものの中で信頼できる結果は少ないと思われる。例えば海水中のトリウム含量としては古くは $10^{-6}\sim 10^{-7}\text{g/l}$ といわれていたが、現在では $10^{-9}\sim 10^{-11}\text{g/l}$ とされている。

近年核燃料などの必要性から中性子線を用いたトリウムの放射化分析が行なわれるようになり、それらにおいては、それぞれの試料に応じた工夫がなされている。これは放射化分析が他の方法よりさらに微量を定量することが可能だからである。

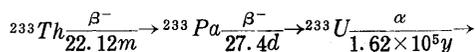
* (現在) 中部工業大学工業化学科

本報ではトリウムを放射化分析を天然水および鉄鉱物について行なったので、その方法と結果を報告する。

2. 実験

2.1 トリウムの放射化分析の原理

トリウムは中性子照射によって、 $^{232}\text{Th}(n, \gamma)^{233}\text{Th}$ なる核反応を起こし、生じた核種 ^{233}Th は続いて次のように壊変する。



ここで生じた ^{233}Pa は放射能測定に適当な半減期を持つ放射性核種であるから、これのみを分離するのである。実際にはトリウムを定量しようとする試料を一定量のトリウムを含む標準試料と共に同時に原子炉内で中性子照射する。ここで生じた ^{233}Pa のみをジイソプトルケトンを用いる溶媒抽出法で分離し、放射能測定のために金張り銅板上に電着した。また照射試料から上記の ^{233}Pa を分離、電着する操作におけるその収率を知るために、分離に先立って α 放射体の ^{231}Pa の一定量をトレーサーとして加えた。このようにして得られた ^{233}Pa による β 線強度を測定し、標準試料から生じた ^{233}Pa の β 線強度から未知試料中の元のトリウム含量を決定した。照射における中性子束* は原子炉によって異なり、また同一原子炉であっても時により、さらに照射孔の位置によっても異なるので、必ず標準試料を同時に照射する必要がある。

2.2 照射試料の作製

天然水については特に含量の多いもののほかは通常 30 l をとり、塩化鉄溶液と塩化アンモニウムを加えてからアンモニア水により、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と共にトリウムを沈殿させる。沈殿を汙別または遠心分離した後塩酸に溶解し、100ml の溶液とする。強酸性の温泉水などのように多量の Al^{3+} を含むときは、水酸化物沈殿に入ってくるから、このときは沈殿を 6N-NaOH 溶液で処理して除く。

褐鉄鉱については、その 0.5~1g をとり塩酸を加えて加熱溶解した。黒い不溶解物のある場合は砂、泥、硫化鉄などであるから除いた。鉄と結合しているケイ酸は塩酸によってゾル化するから、これを蒸発乾固し、再び鉄などを塩酸に溶かし、ケイ酸は不溶性となるから汙別して除いた。このケイ酸にトリウムが吸着している可能性があるので、フッ化水素で処理し、残留物をアルカリ溶融した後塩酸に溶かし、先の塩酸溶液と合わせて 100 ml とした。

* 日本原子力研究所の JRR-2, JRR-3 における中性子束はそれぞれ約 10^{13} , $10^{12} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ である。

黄鉄鉱については、その粉末試料約 1g を塩酸と硝酸の 1:3 混合物で処理し、硫黄の析出した場合は汙別して除いた後、アンモニア水で水酸化物沈殿をつくり、これを塩酸に溶かし全容を 100ml とした。

赤鉄鉱と磁鉄鉱については、その粉末試料約 1g をアルカリ溶融し、ケイ酸やアルミニウムの多い場合は前記の方法によって除き、水酸化物沈殿をつくり、これを塩酸に溶解した。

以上各試料から得られた塩酸溶液中には多量の鉄が含まれるので、これを除く必要がある。このためこれらの溶液の 1~2 ml をとり、メチルオレンジを指示薬として炭酸ナトリウム溶液で滴定し、塩酸濃度を 6 規定にするに要する塩酸または水の量を求めた。以下は Fig.1 に示すように試料溶液の 25~50ml をとり、塩酸濃度を 6 規定に調整してから、6NHCl で飽和したエーテルによって大部分の鉄を抽出除去し、鉄の残量を約 1mg とした。この溶液からエーテルを蒸発除去し、遠沈管に移してから水酸化物沈殿をつくり遠心分離した。これを塩酸に溶かして石英管に入れ、110°C で乾燥した。使用した石英管は内径 4 mm, 外径 5 mm, 長さ 50mm のものと、内径 6 mm, 外径 7 mm, 長さ 50mm のものの 2 種類である。

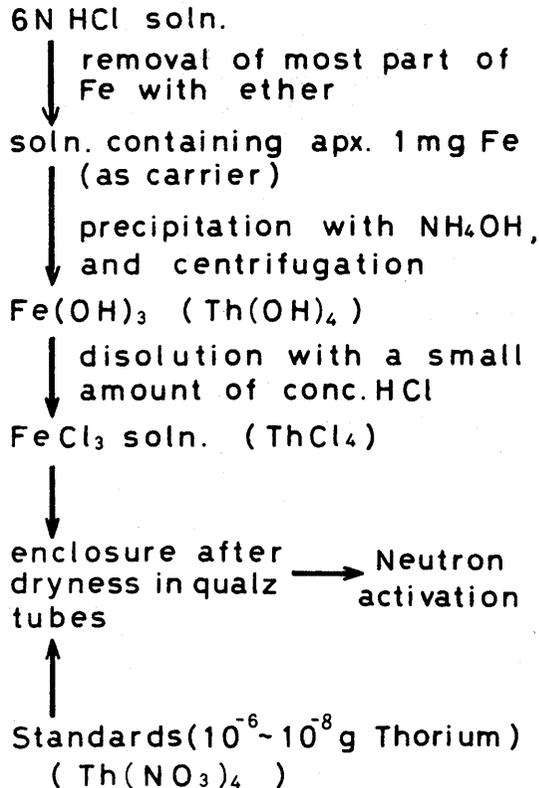


Fig.1 Preparation of sample for irradiation

トリウムの標準溶液としては和光純薬試薬特級硝酸トリウム $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の 1.7774g を 0.1N HNO_3 に溶かし、全容を 250ml にしたものをを用いた。この溶液は $2.99 \times 10^{-3} \text{g Th/ml}$ であり、照射するための標準試料としては、この溶液を希釈し、トリウムが $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{g}$ に相当するだけの溶液を石英管に入れ、110°C で乾燥した。

石英管に入れた試料と標準試料を十分乾燥した後、都市ガス・酸素焰で封じた。封入後の石英管の長さは20~40mm であった。これらの石英管は水に浸し、完全に封入されたことを確かめた後、20本程度をまとめアルミニウムはくに包み、照射用アルミニウムカプセルに入れた (Fig.2 参照)。これを日本原子力研究所に送り、JRR-2 または JRR-3 でサイクル照射を行なった。

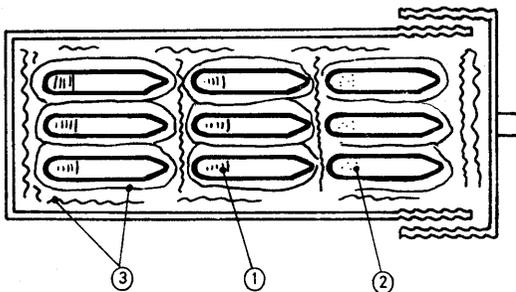


Fig.2 Samples and standard sources for irradiation in aluminum capsule.

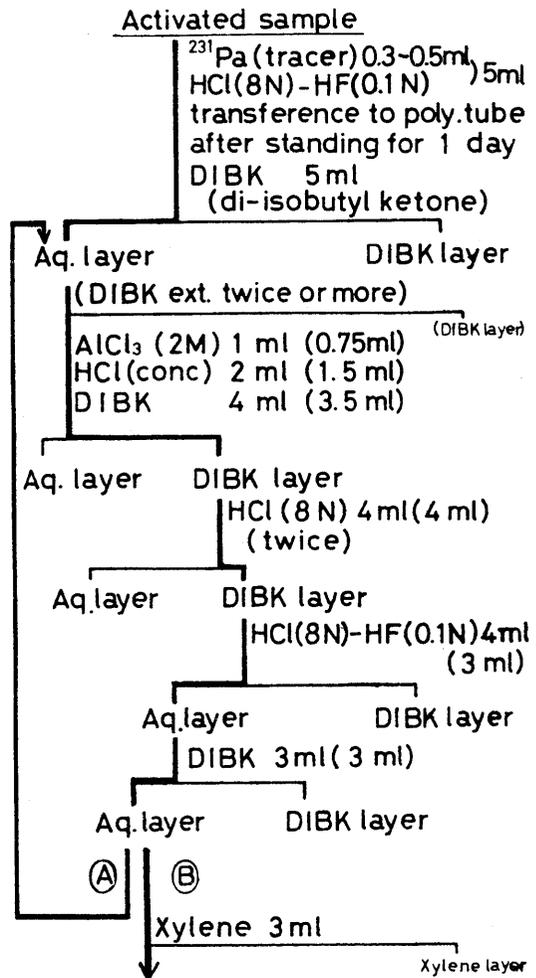
size: L 28mm × 140mm
S 28mm × 70mm

1. Samples in quartz tube
2. Standard sources in quartz tube
3. Aluminum foil for buffer

2.3 プロトアクチニウムの分離

2.3.1 使用する試薬

- (1) di-isobutyl ketone (略 DIBK) 和光純薬または東京化成の試薬特級を使用し、これを 8NHCl で飽和した。
- (2) 8NHCl-0.1NHF 8NHCl 300ml に HF (46%以上) 1 ml を加えた。
- (3) 8NHCl
- (4) 2MA AlCl_3
- (5) ^{231}Pa トレーサー溶液 ^{231}Pa の 3N H_2SO_4 溶液(金沢大学阪上研究室から分与されたもの) を 8NHCl-0.1NHF で希釈し、ポリエチレンびんに保存した。これを次のように精製した。すなわち Fig.3 に示したプロトアクチニウムの分離操作の第1サイクルを用いた。先ず DIBK と振りまぜて洗い、次に AlCl_3 と濃塩酸を加え、DIBK と共に振りまぜて ^{231}Pa を DIBK 層に移し、8NHCl で洗った。続いて 8NHCl-0.1NHF 溶液に戻し、最後に DIBK で洗った。これは ^{231}Pa が



Transference of aq. layer to Pt crucible.

Evaporation to SO_3 fumes after addition of 0.55 ml H_2SO_4 .

Decomposition of organic solvents with 1~3 ml conc. HNO_3 .

Adjustment of pH to 3 with 0.75ml HCO_2NH_4 & NH_4OH using TB or BPB pH paper.

Electro-deposition of Pa on Au plate, 500 mA, 4 hrs.

Measurement of α and β^- activities on Au plate.

Fig.3 Isolation of Pa

The figures in the brackets show the doses used in the second cycle separation.

ラジオコロイドをつくりやすいからである。上の精製溶液をさらに 8NHCl-0.1NHF で希釈し、その 0.3~0.5ml を金張り銅板上で乾燥したとき、その α 放射能が100cpm 程度になるように濃度を調整した。

(6) concHCl

(7) キシレン

2.3.2 分離操作

照射試料を作製したとき、水酸化物として濃縮したのであるから、照射によって ^{233}Pa のほか、希土類元素などより生じた放射性核種も存在する。したがって、できるだけ ^{233}Pa のみを分離することが望ましい。一般にこのような分離には溶媒抽出法が用いられ、抽出溶媒としてはケトンが多く利用されている。⁴⁾本報では阪上⁵⁾によって種々検討された方法によった。これはFig.3に示したようにDIBK溶媒と塩酸を用いるものである。なお、プロトアクチニウムの分離操作に使用する器具および容器は原則としてポリエチレン製のものとし、放射性核種の吸着による損出や汚染を防いだ。

まず照射後の石英製試料容器を小さなポリエチレン製の袋に包んでから割り、50 ml の遠沈管に移す。袋に付着した試料は 8NHCl-0.1NHF の少量で洗い出し、先の遠沈管に入れる。これに ^{231}Pa トレーサー溶液の一定量加える。このとき使用する 8NHCl-0.1NHF は洗液、トレーサー溶液を含めて合計 5 ml になるようにする。石英容器中の塩が非常に多い場合は 8NHCl-0.1NHF の 5 ml に完全に溶解しないから、さらにこの 5 ml を加える。これを室温で約 1 日放置して照射試料を完全に溶かす。

上の溶液を 20ml のポリエチレン試験管に移す。8NHCl-0.1NHF を 10ml 使用した試料については 5 ml ずつ 2 本の試験管にとって以下の操作を行なう。この場合や以後の操作で遠沈管や試験管に付着した少量の溶液は無視した。これはトレーサー ^{231}Pa を用い、最終の ^{233}Pa の収率がわかるからである。試験管に移した溶液に DIBK 5 ml を加えて、ポリエチレン製の栓をしてから振とう器で 10分振りませた。この溶液を 2 層に分けるため遠心分離器を用い、上層の DIBK 層は担体として用いた黄色の鉄を含むから、ピペットで除き、水溶液層がほとんど無色になるまで DIBK を加えて振りませる操作を行なった。通常はこの操作を 2 回行なえば十分であったが、アルミニウム塩などが多い場合は DIBK 層に黄色が完全に移らないことがあり、このようなときは 8NHCl-0.1NHF をさらに 5 ml 加え、2 本の試験管に 5 ml ずつに分けて上記操作を行なった。

以下 Fig.3 に示した操作を順に行なえば太線にしたがって、プロトアクチニウムは抽出または逆抽出される。ここで水溶液層から有機溶媒層へ、またはこの逆にプロ

トアクチニウムが移るときは 15分振りませ、同一層にとどまるときは 10分振りませた。分離を完全にするため Fig.3 にあるように分離操作は A, B の 2 回繰り返した。すなわち第 1 回のサイクルで用いた試薬の量はカッコ外に、第 2 回のサイクルの試薬の量はカッコ内に示した。

前述したように最初に照射試料を溶解するとき 8NHCl-0.1NHF を 10ml 用いた場合は、5 ml ずつ 2 つに分けた溶液についてそれぞれ DIBK で鉄を除いた後、その一方に 2MAICl₃, concHCl および DIBK を加え、DIBK 層にプロトアクチニウムを抽出し、この DIBK 層を他方の 5 ml 溶液に 2MAICl₃, concHCl と共に加えてプロトアクチニウムを抽出して 1 つにまとめた。

2.4 プロトアクチニウムの電着

上で分離精製した ^{231}Pa および ^{233}Pa の α , β 放射能を測定するのであるが、このために測定に便利でしかも溶液に作用されない金張り銅板を使用した。この上に放射性核種を均一に広げるには電着法が適している。単に蒸発したのでは、蒸発の遅い部分に放射性核種が特に厚くなり、 α 線の自己吸収を起こしやすい。このことはラジオグラムで確かめられている。

分離操作の最後にキシレンで洗った溶液は少量ではあるが DIBK を含み、また HF が存在するので電着を妨げる。したがって Fig.3 によって、これらを除かなければならない。まず上記の溶液を白金ルツボに移し、濃硫酸 0.55ml を加えて加熱し、HCl, HF を除き、SO₃の白煙が出始めたら加熱をやめる。冷却後水 2~3 ml でルツボの器壁を洗い、また SO₃の白煙が出るまで加熱する。このようにして HCl, HF を完全に追出す。この溶液は多くの場合黒褐色を呈するから濃硝酸を 1~3ml 加えて、SO₃の白煙が出るまで加熱して残っている DIBK を分解する。この操作で溶液がまだ褐色を呈するときは、さらに濃硝酸を加えて加熱し、溶液がほとんど無色になるまでこの操作を行なう。最後に水でルツボの器壁を洗ってから、SO₃蒸気が出るまで加熱する。冷却後溶液に少量の水を加えてから電解槽に移し、さらにルツボを水で洗う。このとき使用する水は合計 4.5ml になるようにする。直ちに電解を行なわないときは、この状態で保存する。

電解槽に移した溶液に 2MHCOONH₄ 0.75ml を加え、さらに濃アンモニア水 2~5 ml を加えて pH を調節する。pH の調節には pH 試験紙の TB と BPB を用い、TB では 2.4 (赤紫色→帯黄色)、BPB では 3.6 (黄色→帯青色)になるまでアンモニア水を滴下する。

プロトアクチニウムの電着は Fig.4 に示した電解槽によって行なう。電解槽の側壁をなす円筒部はポリエチレン製であり、上部のペークライト製絶縁部は電着の際、

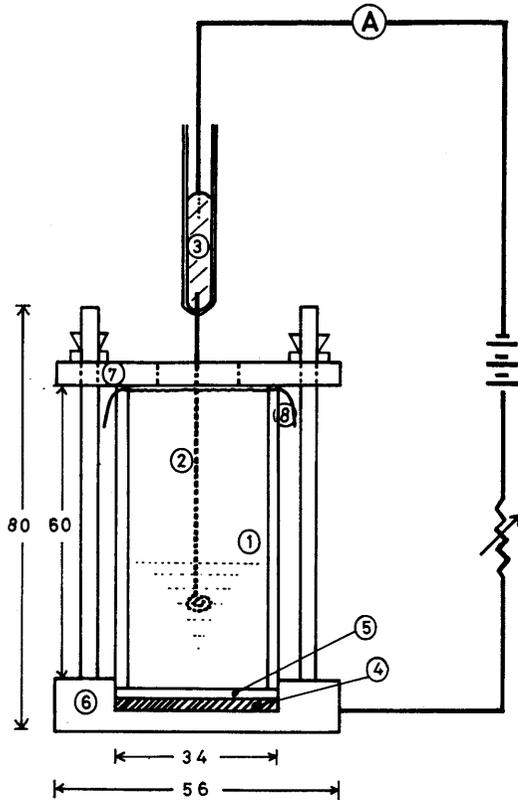


Fig.4 Apparatus for Electro-deposition
 1. electrolytic cell (polyethylene)
 2. anode of Pt-wire
 3. Hg
 4. cathode of Au-plated Cu
 5. packing
 6. stand(brass)
 7. lid(ebonite)
 8. parafilm

溶液の飛沫で汚染されないようにポリエチレンフィルムまたはパラフィンフィルムで覆って使用した。底部は陰極で中央の凹部に金張り銅板が入るようになっている。上部端のボルトにより、側壁と底部の金張り銅板を固定する。陽極は白金線を用い、電池と接続し、0.5 アンペアの一定電流で、4時間電着を行なった。これによりプロトアクチニウムは底部陰極の金張り銅板上に均一に電着される。電着終了後は電着板をよく水洗し、赤外線ランプで乾燥した。金張り銅板上に電着したプロトアクチニウムは通常はとれることはないが、電着板がはじめに汚れていると均一に電着されないから、使用前に金の表面を洗剤で洗った。

3. 結果

3.1 放射能測定とトリウム算出法

以上の操作によって試料中に含まれていたトリウムは ^{233}Pa として、トレーサーの ^{231}Pa と共に分離されて金

張り銅板上に電着されているので、この α および β 線強度を測定して元のトリウム含量を知ることができる。先ずその分離、電着操作における回収率を知るために、試料に使用したのと同量の ^{231}Pa トレーサー溶液を金張り銅板上に少量ずつなるべく薄層になるように広げて赤外線ランプで蒸発乾燥する。この α 線を測定して回収率100%とし、他の試料の α 線を測定しすれば、回収率を求めることができる。

次に試料の β 線強度を測定し、一定量のトリウムから生じた ^{233}Pa を含む標準試料の β 線強度と比較することによって、試料中のトリウムを求めるのであるが、次のように2つの補正をしなければならない。すなわち1つは試料の α 線強度を測定し、回収率100%の場合の β 線強度を求めるのである。他の1つは、一般に β 線検出器でも α 線によって計数するからであって、このため ^{231}Pa トレーサー溶液のみの分離電着を行ない、 α 線のみによる β 線検出器の計数を測定して、先に回収率100%のときの β 線強度から差し引かなければならない。以上をまとめると次式のようになる。

$$\beta_{100} = \beta_{\text{sample}} \times \frac{\alpha_{\text{evap}}}{\alpha_{\text{sample}}} - \beta_{\text{electro}} \times \frac{\alpha_{\text{evap}}}{\alpha_{\text{electro}}}$$

ただし β_{100} : 図にプロットする β 線強度

β_{sample} : 試料の β 線測定計数

α_{evap} : ^{231}Pa のみを蒸発乾固したものの α 線測定計数

α_{sample} : 試料の α 線測定計数

β_{electro} : ^{231}Pa のみを分離電着したものの β 線測定計数

α_{electro} : ^{231}Pa のみを分離電着したものの α 線測定計数

以上の α および β 線強度はいずれもバックグラウンドを差引いたものである。**Fig.5, 6, 7**に示すように求められた β 線の補正値を片対数グラフに記入して、 ^{233}Pa の半減期と同一であることを確かめるため、隔日に測定を行ない、少なくとも1カ月続ける。一方同じように4種の標準試料についても測定を行ない、**Fig.8**のような検量線を作り、試料中の ^{233}Pa すなわち元のトリウムの含量を求めることができる。

3.2 若干のトリウム定量値

天然水および鉱物について、上記の方法によって得られたトリウム含量の結果を**Table 1**に示す。

参考文献

- 1) V. I. Kuznetsov, Compt. Rend. Acad. Sci., U. R. S. S., **31**, 898, (1941)
- 2) J. C. Dalton and S. J. Thomson., Geochim.. Cosmochim. Acta., **5**, 75(1954)

- 3) 下方, 神谷, 尾崎. 1968年地球化学討論会講演
- 4) F. L. Moore, Anal. Chem., **27**, 70(1955)
- 5) 阪上他, 日本原子力学会誌, **6**, 503(1964)

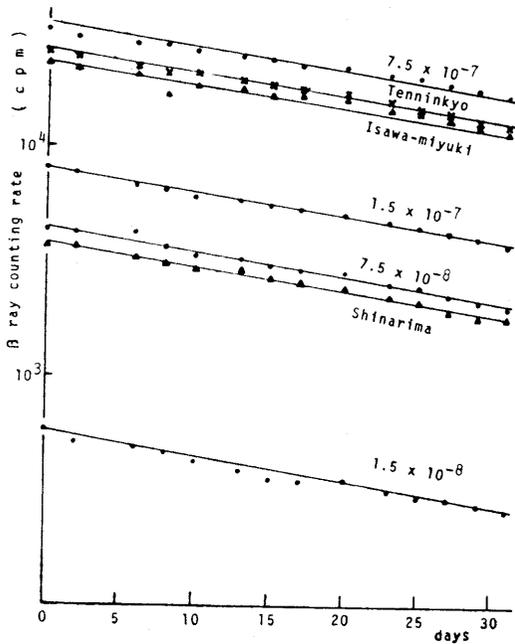


Fig.5 Decay of β -counting rate.(1)

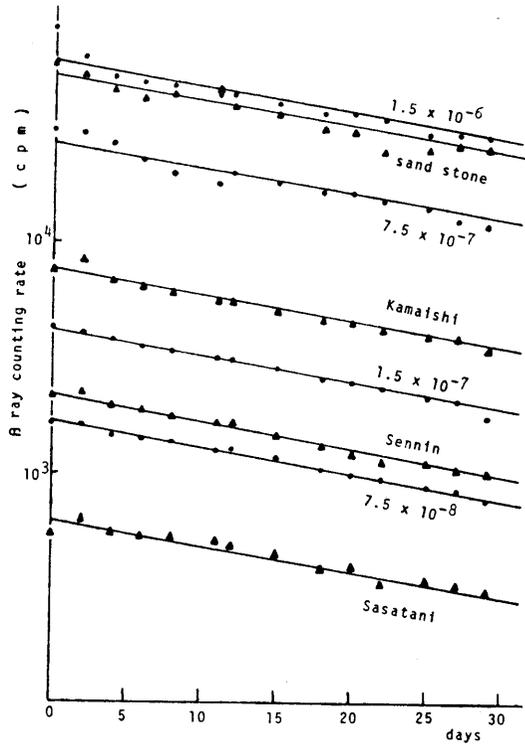


Fig.7 Decay of β -counting rate.(3)

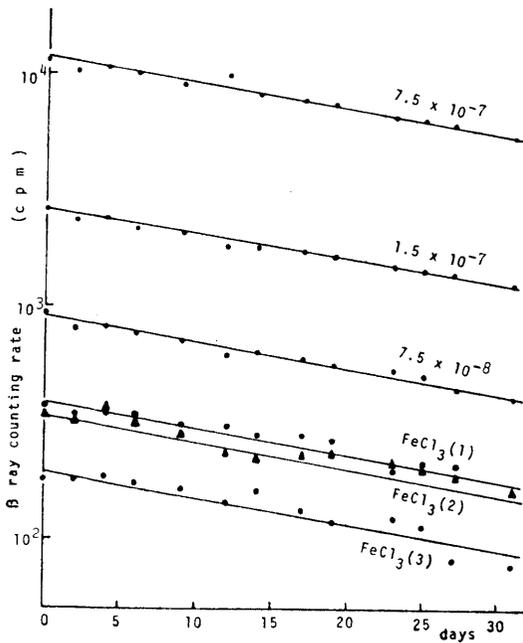


Fig.6 Decay of β -counting rate.(2)

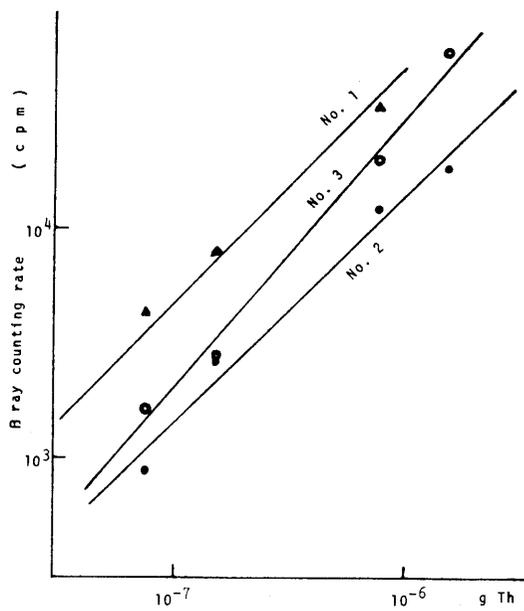


Fig.8 Calibration curves for Th standards.

Table. I Thorium contents

	locality	sampling	Th g/sample	Th g/g or ℓ
Spring water	Isawa-miyuki	3.2 ℓ	5.0×10^{-7} g	1.6×10^{-7} g/ ℓ
	Tenninkyo	3.2 ℓ	5.2×10^{-7}	1.7×10^{-7} / ℓ
	Shin-arima	1.6 ℓ	6.8×10^{-8}	4.3×10^{-8} / ℓ
Sandstone	Africa	101.9mg	1.9×10^{-6}	1.9×10^{-5} /g
Magnetite	Kamaishi	102.0mg	2.6×10^{-7}	2.5×10^{-6} /g
Hematite	Sennin	106.0mg	9.0×10^{-8}	7.5×10^{-7} /g
Pyrite	Sasatani	262.6mg	2.3×10^{-8}	8.8×10^{-8} /g
FeCl ₃ ·6H ₂ O (commercial)	No.1 Wako	(Fe 1,014mg)	2.5×10^{-8}	2.5×10^{-8} /g Fe
	No.2 Yoneyama	(Fe 1,096mg)	2.3×10^{-8}	2.1×10^{-8} /g Fe
	No.3 Kanto	(Fe 1,086mg)	1.3×10^{-8}	1.2×10^{-8} /g Fe