研究論文

320. 焦点クロマトグラフ法による希土類元素の分離

亀本雄一郎*, 萩谷公子*, 山岸 滋*

Separation of Rare Earth Elements by Focussing Chromatography

By Yuichiro KAMEMOTO,
Kimiko HAGIYA and Shigeru YAMAGISHI

Focussing chromatography was applied to the mutual separation of rare earth elements and the effect of several conditions upon the separation of rare earth elements was studied. The most satisfactory result was obtained in the conditions as follows: 0.1 M citric acid was used as the complexing agent and 0.01 N hydrochloric acid as the decomplexing agent, pH gradient of both solutions between anode and cathode was pH 2.8(HCl) — 4.4 (citric acid), the rare earth solutions contained no nitric acid, the applied voltage was 1,000V/30 cm, the treatment time was 20 min, and the filter paper was Toyo Roshi No. 50.

After treatment of separation, the autoradiographic technique was employed to decide the position of each separated line.

I. 緒 言

希土類元素の放射化分析についてはすでにいくつかの報告⁽¹⁾がなされている。しかし、いずれも希土類元素相互の分離が困難であるため、照射条件、測定条件を変化させたり、壊変曲線を解析したりすることによりいくつかの希土類元素を定量しているに過ぎない。希土類元素はいずれも放射化断面積が大きいので、相互の分離法が完成できれば個々の定量が可能と考えられる。

従来希土類元素の分離には、主としてイオン交換樹脂法⁽²⁾が満足のいく方法として採用されているが、本法による希土類元素の分離は割合に長時間を要し、放射化分析に用いるには必ずしも適当でない。一方、近年焦点クロマトグラフ法⁽³⁾が痕跡量の元素のすぐれた分離法として開発されているが、Schumacher ら⁽⁴⁾の研究により希土類元素の分離に本法の適用が最近可能となった。

著者らは本法の放射化分析法への適用を検討してきたが、さらに希土類元素の担体を用いた場合にも本法による分離が可能となるように濾紙パイル、棒状濾紙などの使用の検討を試みた。今回はこの基礎研究であ

る通常のペーパークロマトグラフ用濾紙を用いた希土類元素の相互分離について報告する。

II. 試 薬・装 置

1. トレーサ溶液

横沢化学(株)製の各希土類酸化物 2 mg を JRR-1 原子炉中で、中性子束 $\sim 3 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ で 2 hr または 3 日間(1 日最大 5 hr) 中性子照射を行なう。照射後できるだけ少量の濃硝酸にとかし、塩酸とともに加熱して硝酸を除去する。蒸発残渣を水にとかし水酸化ナトリウムと塩酸の希溶液で pH を 2 に調節して 25 ml まで希釈する。ユーロピウムはさらに 1/100 に希釈したものを使用した。

2. 試 薬

- (1) 錯化剤: 0.1 M クエン酸溶液を調節し、pH 調節は水酸化ナトリウムと塩酸の希溶液を用いた。
- (2) 塩酸: 陽極側に使用する塩酸は 0.1 ~ 0.001 N の範囲のものを種々調製し、pH を水酸化ナトリウムの希溶液を用いて調節した。
- (3) 四塩化炭素: 冷却剤として四塩化炭素の特級品

* 日本原子力研究所, 化学部 (Div. Chem., Japan Atomic Energy Res. Inst.)

を使用した。

3. 濾紙

ペーパークロマトグラフ用東洋濾紙 No. 50 (幅 2 cm, 長さ 35 cm に切断)を使用した。

4. 装置

分離装置は東洋濾紙(糊)製電気泳動装置を使用した。

直流電源部(1,500 V, 100 mA)と泳動槽からなり、泳動槽の濾紙は四塩化炭素で冷却される。第1図に概略の泳動槽の図を示す。

pH 測定には柳本製作所製ガラス電極 pH メータを使用した。

平面図
第1図 泳動槽

Ⅱ. 分離

1. 分離操作

クロマトグラフ用濾紙の中央部に印をつけ、トレース溶液 0.1 ml をマイクロピペットで塗着する。この試料塗着帯の陽極側は塩酸で、陰極側はクエン酸溶液で一樣に浸した後、過剰の液を別の大型の濾紙でふきとる。つぎに、第1図に見られるように両極間の濾紙の長さが約 30 cm になるように泳動槽中にこの濾紙片を

セットし(1度に4枚セット可能), 1,000 V/30 cm で 5~25 min 間通電した。通電後濾紙片を泳動槽から取り外し、直ちに赤外線ランプ下で乾燥した。濾紙上の各核種の分離線の位置は富士 X 線フィルムによるオートラジオグラムから決定した。

2. 最適条件

はじめに各トレーサを単独に用いていろいろな条件(塩酸の濃度および pH, クエン酸溶液の pH, 通電時間など)下で分離線の位置を決定し、各分離線が相互に最もよく分かれる条件を決定した。この結果、トレーサ溶液は硝酸根不在の状態にして pH 2 に調節し、陽極側に pH 2.8 に調節した 0.01 N 塩酸、陰極側に pH 4.4 に調節した 0.1 M クエン酸溶液を使用し、通電時間 20~25 min で最良の分離を示すことが明らかとなった。次節以下にこの検討結果を報告する。

Ⅳ. 実験結果

1. トレーサ溶液の硝酸根の影響

希土類酸化物は硝酸にとかして溶液とするので、トレーサ溶液に硝酸酸性溶液を用いることができれば極めて好都合である。pH があまり低いものであれば、当然 pH 勾配を乱して満足のいく分離線が得られないと考えられる。著者らはトレーサ溶液として、濃硝酸性のもの、希硝酸溶液の pH を水酸化ナトリウムにより 2 に調節したもの、塩酸酸性溶液に硝酸ナトリウムを加えて pH を 2 に調節したものを、使用して硝酸根の影響を調べた。陽極側に pH 2.8 の 0.01 N 塩酸、陰極側に pH 4.4 の 0.1 M クエン酸溶液を使用し、各トレーサ溶液を塗布後 1,000 V/30 cm, 20 min 間の通電を行なった。その結果をまとめて第2図に示す。この図からわかるように明らかに硝酸根は分離に影響を与え、その存在は望ましくないことがわかった。したが

トレーサ溶液	
酸性度	硝酸根濃度(M)
濃硝酸	1.5×10^{-3}
希硝酸 pH 2	1.2×10^{-4}
希塩酸 pH 2	2.2×10^{-4}
希塩酸 pH 2	1.6×10^{-4}
希塩酸 pH 2	1.1×10^{-4}
希塩酸 pH 2	6.8×10^{-5}
希塩酸	0

(分離線の位置を示す目盛は 0 が塗着した中心、陽極側および陰極側を 10 等分してその区切りの番号で表わした。
1 目盛が 1.5 cm に相当する。)

第2図 分離線に及ぼす硝酸根の影響

って、以後硝酸根は塩酸とともに加熱することにより完全に除去することにした。

2. 錯化剤の pH 値が分離線に及ぼす影響

錯化剤として用いた 0.1 M クエン酸溶液の pH を水酸化ナトリウムおよび塩酸で種々に変え、分離線の位置と pH の関係を調べた。すなわち、塩酸の濃度 0.01, 0.05, 0.1 N についてクエン酸の pH を種々に変えて分離線の位置を調べた。その 1 例を第 3 図に示す。

第 3 図 クエン酸の pH による分離線の位置の変化

検討の結果、クエン酸の pH 4.5 付近で最もよい分離を示したので、以後 pH を 4.4 に調節した。

3. 陽極側の塩酸溶液の pH 値が分離に及ぼす影響

分離に大きな影響を与える陽極側の塩酸溶液の pH を水酸化ナトリウムで種々に変え、0.1 M クエン酸溶液 (pH 4.4) との間で通電を行ない、最適の pH 値を検討した。1 例を第 4 図に示す。この図からもわかるように pH 2.8 の時が最も良好な結果を示した。

第 4 図 塩酸の pH による分離線の位置の変化

4. 通電時間の検討

前述の実験結果より陽極側 0.01 N 塩酸 (pH 2.8)、陰極側 0.1 M クエン酸 (pH 4.4) の pH 勾配の時最良の分離を示したので、この条件で通電時間を変えて分離線の移動を調べた。1 例を第 5 図に示す。

通電時間 5~15 min の間比較的分離線の移動が早く、20~25 min ではほぼ同一の位置に分離線を示す。したがって、通電時間として 20 min 間を採用した。

第 5 図 分離線に及ぼす通電時間の影響

5. pH 勾配

通電時間の変化とともに pH 勾配がいかに変化するかを pH 試験紙を用いて検討した。すなわち、トレーサを塗布しない濾紙片の一端を 0.01 N 塩酸 (pH 2.8) の液に、他端を 0.1 M クエン酸 (pH 4.4) の液にそれぞれ浸して通電を行なった。通電時間を 5~20 min に変化し、濾紙片の種々な位置に pH 試験紙の小片をつけてそれぞれの pH 値を求めてみた。結果を第 6 図に示す。5~20 min では通電時間によって目立つ変化は見られなかった。

第 6 図 通電時間による pH 勾配の変化

6. 分離線の位置

陽極側 0.01 N 塩酸 (pH 2.8)、陰極側 0.1 M クエン酸 (pH 4.4)、通電時間 20 min、加電圧 1,000 V の条件で 1 種ずつのトレーサを用いて分離線の位置を求めた。結果を第 7 図に示す。微小な条件の差により分離線の位置がやや異なって現われるが、全体を見ると分離線の位置は、希土類元素のクエン酸錯塩の安定度に従って変化し、異常は見られなかった。

希土類元素が重くなるに従って分離線の位置の差が少なくなり、分離線の間隔が軽い方に比べてせまくなる。

(数回の実験をくり返し分離線の位置が斜線内に入ることを示す。)

第7図 各トレーサの分離線の位置

7. 分離例

前述のようにして分離の最適条件が決定されたので、トレーサの種々混合液を用いて分離を試みた。2～6種のトレーサ混合溶液0.1 mlを用い、上記の分析操作に従って分離を行なったいくつかの例を第8図に示す。

第8図 希土類混合物の分離例

V. 考 察

上述の方法により希土類元素相互の分離が可能となったことが明らかとなった。この各希土類元素の分離線の位置は毎回の実験で多少のズレがあり(第7図)、そのつどオートラジオグラフにより位置を確かめねばならない。この位置のズレは各液のpH、通電時間、加電圧などのわずかの差異に起因すると考えられる。

通常のガラス電極pHメータ、定電圧加電装置を用いる場合には、どうしても多少のズレはさけえなかった。

各分離線にそって濾紙片を切断し、NaIシンチレータ上にマウントし、γ線スペクトルおよび半減期から不純物の有無を検討したが、不純物はほとんど検出されなかった。

トレーサの量が増大すると分離線の太さがまし、相互の分離が不十分となるので、このままでは放射化分析には適用できない。現在担体を入れてもなお分離が可能となるように厚手濾紙、濾紙パイルを用いる焦点クロマトグラフ法を検討中であるが、この方法が可能となれば全希土類元素の放射化分析が可能となることと期待される。

種々ご教示いただいた中井敏夫博士に感謝いたします。

〔第6回放射化学討論会(1962.10月)にて講演〕

(1963年 2月19日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) 中井 敏夫, 矢島 聖使, 藤井 勲, 亀本 雄一郎, 柴 是行: 日 化, **82**, 197 (1961);
T. KAWASHIMA, M. OSAWA, Y. MOCHIZUKI, H. HAMAGUCHI: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 701 (1961);
J. V. JAKOVLEV: *AI/Conf.*, 15/P/632, (1955), Geneva.
- (2) L. R. BUNNEY, E. C. FREILING, L. D. McISAAC, E. M. SCADDEN: *Nucleonics*, **15**, No. 2, 81 (1957);
A. K. LAVRUKHINA, F. I. PAVLOTSKAYA, A. A. POZDNYAKOV, I. M. GRECHISHCHEVA: *Zhur. Neorg. Khim.*, **3**, 82 (1958); *Nucl. Sci. Abst.*, 13807 (1958);
D. C. STEWART: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 131 (1957);
V. V. NEKRASOV, E. P. CHERNEVA, V. A. Bryukhanov, N. N. TUNITSKIĖ: *Khromatog., ee Teoriya i Primen.*, *Akad. Nauk SSSR, Trudy*

- Vsesoyuz. Soveshchaniya, Moscow, 1958, 47;
Chem. Abst., **55**, 19417 i (1961);
 B. K. PROBRAZHENSII, A. V. KALYAMIN, O.
 M. LILOVA: *Radiokhimiya*, **2**, 239 (1960);
Chem. Abst., **54**, 18020 b (1960);
 K. WOLFSBERG; *Anal. Chem.*, **34**, 518 (1962);
 藤井 勲: 本誌, **3**, No. 3, 186 (1961).
 (3) E. SCHUMACHER: *Helv. Chim. Acta*, **40**, 221
 (1957);
 H. J. STREIF; *ibid.*, **228**, 234, 2322 (1957);
 品川睦明, 木曾義之: 分析化学, **10**, 912 (1961);
 A. KOLIN; "Method of Biochemical Analysis",
 Vol. W, p. 259, (1954); *J. Chem. Phys.*, **22**, 1628
 (1954); **23**, 407 (1955).
 (4) E. SCHUMACHER: *Helv. Chim. Acta*, **40**, 221
 (1957);
 W. FRIEDLI, E. SCHUMACHER: *ibid.*, **44**, 1829
 (1961).

研究論文

321. 水酸化鉄凝集による放射性廃水の除染

松村 隆*, 石山 稔雄*, 真室 哲雄*

Decontamination of Radioactive Waste Water by Ferric Hydroxide Flocculation

By Takashi MATSUMURA, Toshio ISHIYAMA and Tetsuo MAMURO

Recently flocculators of slurry circulation type have been adopted at various institutes in Japan for the treatment of weakly contaminated radioactive waste water. The mechanism of decontamination in the flocculator is, however, still not enough realized. There are some problems which should be solved in order to make best use of the flocculator. For this purpose, the experiments involving the test flocculations in beakers and in a small flocculator have been carried out in the case of ferric hydroxide flocculation. Among the results obtained, the following facts were considered to be noticeable.

- (1) The pH value of the reacting medium has a serious effect on the removal.
- (2) As for radioactive ions, the main decontamination process is completed in the stage that the ferric hydroxide particles are formed in the reacting medium. The continuation of strring after this stage gives rise to no further improvement in the removal.
- (3) The removal of Sr is effectively raised by the addition of equivalent or more amount of carbonate ion when the waste water to be decontaminated contains alkali earth metal ions.
- (4) Noticeable difference in the removal is not found between the flocculations in a beaker and in a flocculator under the same flocculation conditions.
- (5) The main role of slurry circulation type flocculator in the decontamination of radioactive waste water is to clarify the effluent by dynamical separation of solid from liquid.

* 大阪府立放射線中央研究所 (Radiation Center of Osaka Pref.)