研究論文

417. “鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”による
海水中の放射性核種の捕集

渡利一夫*, 坪田博行**, 小柳卓*, 伊沢正実*

*Concentration of Radionuclides in Sea Water by
“Ferric Hydroxide-Cation Exchange Resin”*By Kazuo WATARI, Hiroyuki TSUBOTA,
Taku KOYANAGI and Masami IZAWA

It is generally difficult to concentrate trace amounts of metals present in sea water because of the high salt concentration. Co-precipitation with ferric hydroxide has been commonly used for this purpose.

The method reported here is based on the fact that radionuclides in a solution can be adsorbed on “ferric hydroxide-cation exchange resin”.

The resin was prepared by converting a hydrogen form of Dowex 50 W, X 8, to ferric form, and then transforming it to ferric hydroxide in the resin by adding ammonia water.

Experiments were carried out by batch method: 50 ml of sea water containing radionuclides were shaken with 0.5 g of air-dried “resin”. ^{144}Ce , ^{95}Zr and ^{106}Ru were quantitatively adsorbed on the “resin”, while ^{85}Sr and ^{137}Cs were adsorbed by about 35 and 15% respectively.

The “resin” could also be applied to the concentration of radionuclides in natural waters.

I. 緒 言

核爆発実験や原子力利用に伴う放射性廃液投棄による海水や河川水の放射能汚染の調査には、非常に低濃度まで測定をする必要があるため、多量の試料水から目的の放射性核種を能率よく濃縮することが必要である。水溶液中に存在する放射性核種の捕集、濃縮には、核種の種類、その溶存状態および共存物質などに応じて、吸着法、イオン交換法、溶媒抽出法などの異なる原理に基づく種々の方法が用いられている。最も広く用いられているのは共沈法で、とくに、海水のように塩濃度の高い場合には濃縮の最初の段階としては唯一の方法とみなされてきた。 ^{95}Zr 、 ^{144}Ce 、 ^{147}Pm 、 ^{106}Ru などは水酸化第二鉄⁽¹⁾や硫化銅⁽²⁾、 ^{80}Sr は炭酸塩⁽³⁾、 ^{137}Cs はリンモリブデン酸アンモニウム⁽⁴⁾との共沈により、それぞれ効率よく捕集、濃縮される。

しかし、これらの捕集方法は操作が繁雑であり、沈殿形状の取扱いも困難である。その他、近年リンモリブデン酸アンモニウム⁽⁵⁾、鉄粉⁽⁶⁾、二酸化マンガン⁽⁷⁾などへの海水中の放射性核種の吸着を利用した報告もある。

われわれは、陽イオン交換樹脂の内部で鉄(Ⅲ)の加水分解物を生成させたものを捕集剤として用いることを試みた。この樹脂は、作製も容易で粒状であるので使用に便利である。

このような樹脂の有用性は、海水中の ^9Be の濃縮にこの種の樹脂を用いた本田らの実験によって示された⁽⁸⁾。

坪田らは、このような樹脂内の鉄の状態を種々の形の鉄の加水分解生成物(ヒドロキシル錯陽イオン)が樹脂内に形成されたものであると考え、さらに、鉄以外

* 放射線医学総合研究所(National Inst. Radiological Science)

** 東京大学海洋研究所(Ocean Res. Inst., Univ of Tokyo)

の金属も同様に樹脂内に加水分解物として捉えられることを確かめた¹⁰⁾。

また、鉄またはアルミニウムの加水分解物が陽イオン交換樹脂内で安定に存在する pH 範囲では、そのような陽イオン交換樹脂内に捉えられた希土類元素などが、その加水分解物の溶解度以下のトレーサ量であっても、強く捕捉されて多量の溶離液で溶出されないことを示した¹⁰⁾。

このような現象の本質は、まだ明確にはされていないが、トレーサ量の物質の濃縮に充分役立つことは明らかである。われわれは、これを“鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂” (“Ferric hydroxide-cation exchange resin”) と名づけることとしたい。この種の樹脂は、鉄水酸化物以外にも種々の難溶性金属塩とイオン交換樹脂との組合せについて考えうる。

本研究では、この“鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”に対する代表的な核分裂生成物の吸着挙動を調べ、捕集剤としての可能性を検討した。

II. 実 験

1. 試薬と装置

イオン交換樹脂： スルホン化ポリスチレン形陽イオン交換樹脂 Dowex 50 W, X 8, 50~100メッシュを充分コンディショニングしたのち、H形にした。

海水： 神奈川県藤沢市江の島沖で採水した。東洋戸紙No.5 Aで濾過して用いた。

放射性核種： アメリカ Oak Ridge National Laboratory およびイギリス The Radiochemical Centre から輸入配分された $^{85}\text{Sr}^*$, ^{95}Zr , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{144}Ce を用いた。これらは必要に応じて適当な化学処理を行ない、γ線スペクトロメトリにより放射化学的に純粋であることを確かめた。これらの核種の塩化物をそれぞれキャリアフリーのまま 10^{-2}N 塩酸溶液とした。Ru については、つねに考慮を払わねばならないニトロシル化合物⁽¹¹⁾についても実験を行なった。その合成は Fletcher⁽¹²⁾, Gries⁽¹³⁾ らの方法に従い、ニトロシルトリニترات化合物 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ とした。

その他の試薬： すべて市販の試薬特級をそのまま使用した。

振とう器： 森下化学工業(株)製電気恒温振とう器およびイワキ(株)製KM式万能シェーカー型式VSを用いた。

pH 測定装置： 東亜電波工業(株)製 Model HM-5 Aを用いた。

放射能測定器： 東芝(株)製、メディカルスペクト

ロメータ UCH-23103 ウェル型、および RCL 社製256チャンネル波高分析器ウェル型を用いた。

2. “鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”の作製

実験に用いた“鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”の作成法は、本田らの方法⁽⁸⁾とほぼ同様である。H形のDowex 50 W, X 8 (50~100メッシュ)に塩化第二鉄水溶液を加え十分に鉄形にする。水洗したのち、これに1.5 M アンモニヤ水を加えてイオン交換樹脂内に鉄の加水分解物を生成させる。中性になるまで水洗し、風乾して使用する。この樹脂は暗褐色粒状である。

3. 実験操作

海水に各放射性核種の 10^{-2}N 塩酸溶液を加え、炭酸ナトリウム溶液または塩酸溶液で種々の pH 値に調整して試料溶液とした。吸着の基礎データはバッチ法により求めた。すなわち、100 ml 容量の共栓三角フラスコに50 mlの試料溶液(調整後、24 hr経過したもの)をとり、これに風乾樹脂0.5 gを加えてふりまぜる。一定時間ごとに、水溶液中よりフィルタつきピペットで1 mlずつ取り出し、その放射能をウェル型シンチレーションカウンタで測定し、測定値(C cpm/min)および初めに加えた海水1 ml当りの放射能濃度(C_0 cpm/min)から、次式により吸着率(%)を求めた。

$$\text{吸着率}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

ここで、樹脂の膨潤による外部溶液の濃度の変化の補正はしなかった。

III. 結 果

1. 接触時間と各核種の吸着率

海水中の各放射性核種の“鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”への吸着率の時間変化を求めた。同時に、Na形陽イオン交換樹脂を用いて同様の実験を行ない捕集効果を比較した。その結果を Figs. 1~3 に示す。

^{144}Ce , ^{95}Zr , ^{106}Ru , $^{106}\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ とも Na形陽イオン交換樹脂にくらべて、“鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”の方が高い吸着率を示し、捕集効果の大きいことがわかる。

^{144}Ce , ^{95}Zr は約 5 hr, ^{106}Ru は約 10 hr でそれぞれ定量的に吸着される。 $^{106}\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ の場合には、定量的に吸着されるまでに約 50 hr を要する。

一方、 ^{137}Cs , ^{85}Sr は、“鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”の場合と、Na形陽イオン交換樹脂の場合とはほぼ一致した値を与え、 ^{137}Cs は約 15%, ^{85}Sr は約 35% の吸着率を示した。

* ^{90}Sr の代わりに ^{85}Sr を用いた。

2. pH の影響

海水の pH は外洋水の場合、通常表面水で 8.0~8.3, 場所、深さによる差を考慮しても 7.5~8.5 である⁽¹⁴⁾。沿岸水や特殊な場合、あるいは、もっと広く“鉄水酸

化物-陽イオン交換樹脂”の使用できる pH 範囲を見るために、pH の変化が吸着率に及ぼす影響を調べた。

海水に各放射性核種を添加し、塩酸または炭酸ナトリウムを加えて pH を変えて実験を行なった。その結果を Fig. 4 に示す。

^{144}Ce , ^{95}Zr , ^{106}Ru , $^{106}\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ とも pH 6~10 の範囲で吸着率に変化は見られず、いずれの核種も定量的に吸着される。 ^{85}Sr は pH 9 以上では吸着率は増大する。このことは、pH の上昇に伴う炭酸イオン濃度の増加により SrCO_3 なる可溶性錯体が生じ、これが樹脂に捉えられるためと考えられる。

3. 塩濃度および共存イオンの影響

水溶液中の塩濃度が吸着率に及ぼす影響を見るため、海水を蒸留水で希釈し、いろいろの濃度の試料溶液を調整して、各核種の吸着率を求めた。同時に、塩化ナトリウム溶液中でも同様の実験を行ない、海水の場合と比較した。その結果を Fig. 5 に示す。

^{144}Ce , ^{95}Zr , ^{106}Ru は海水、塩化ナトリウム溶液の場合とも、塩濃度に関係なく、定量的に吸着される。

^{85}Sr , ^{137}Cs は一般に塩濃度が減少するに従い吸着率は増大し、蒸留水中ではいずれも定量的に吸着され

る。 ^{137}Cs , ^{85}Sr とも、海水よりも海水と同濃度の塩化ナトリウム溶液からの方が吸着率は高いが、 ^{137}Cs はその差が小さく、 ^{85}Sr は比較的大きい。

そこで、海水中に存在する代表的な陽イオンを対象として、これらが ^{85}Sr の吸着に及ぼす影響を検討した。その結果をFig. 6に示す。

Fig. 6 Effect of the Co-existing Metal Ions on the Adsorption of ^{85}Sr

マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオンの関与が大きい。

IV. 考 察

以上の実験結果から、“鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”は鉄の加水分解生成物の捕集剤としての効果とともに、陽イオン交換樹脂本来の陽イオン交換能も保持していることがわかった。海水中では一般に ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{95}Zr は会合状態、 ^{90}Sr , ^{137}Cs は解離イオンとして存在しているといわれているが⁽¹⁵⁾、この“鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”に対して前者は錯吸着または分子吸着、後者は単純なイオン交換吸着をしていると考えられよう。このような難溶性の金属塩-イオン交換樹脂は、イオン交換樹脂内で交換反応以外の化学反応が起きるような系⁽¹⁶⁾を作り出すために作製された新しい樹脂の1つと考えることもできる。また、樹脂相と鉄の水酸化物と溶液相との3つの相の間における物質の分配であると考えられることもできる。

これらの詳細については、さらに検討を加え、別に報告する。

V. 結 語

“鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”の利点は粒状であ

るため取り扱いやすく、目的に応じてメッシュ数も調節できるので、水酸化鉄共沈法における沈殿形状の取扱いにくさ、複雑な化学操作をはぶけることである。とくに、海水のように塩濃度の大きく、かつ、多量処理の必要のあるものから ^{144}Ce , ^{95}Zr , ^{106}Ru などを捕集する場合に有利であると考えられる。もちろん海水以外の天然水にも充分利用できる。目的の放射性核種が γ 放射体の場合には、あらかじめ吸着の基礎データを求めておけば、樹脂相をそのまま γ 線スペクトロメーターにより迅速に検出、定量することも期待できる。

〔日本化学会第16年会, (1963); 第7回放射化学討論会, (1963)にて発表〕

(1965年 8月6日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) Y. MIYAKE, Y. SUGIURA: *Pap. Met. Geophys.*, **6**, 33 (1955).
- (2) V. T. SODD, A. S. GOLDIN, R. J. VELTEN: *Anal. Chem.*, **32**, 25 (1960).
- (3) T. T. SUGIHARA, H. I. JAMES, *et al.*: *ibid.*, **31**, 44 (1959).
- (4) M. IZAWA, H. TSUBOTA: *J. Radiation Res.*, **3**, 120 (1962).
- (5) Y. MIYAKE, K. SARUHASHI, *et al.*: *Pap. Met. Geophys.*, **12**, 1 (1961).
- (6) 木羽敏泰, 内島宏和, 杉岡泰幸: 日本化学会第14年会, (1961); 文部省研究報告集録, 放射線影響-総合研究, (昭36).
- (7) N. YAMAGATA, K. IWASHIMA: *Nature*, **200**, 52 (1963).
- (8) J. R. MERILL, E. F. X. LYDEN, M. HONDA, *et al.*: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **18**, 108 (1969).
- (9) 坪田博行, 垣花秀武: 日 化, **82**, 1650 (1961).
- (10) H. TSUBOTA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1445 (1963).
- (11) 岩島 清, 渡利一夫: 化学と工業, **17**, 702 (1964).
- (12) J. M. FLETCHER, I. L. JENKINS, *et al.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 378 (1955).
- (13) J. C. GRIESS: *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 429 (1953).
- (14) H. W. HARVEY: “*The Chemistry and Fertility of Sea Water*”, (1960), Cambridge Univ. Press.
- (15) A. E. GREENDALE, N. E. BALLOU: “*U.S. Naval Radiological Defence Laboratory Document*”, 436 (1960).
- (16) 垣花秀武, 野村昭之助, 森 芳弘: 本 誌, **3**(11), 849 (1961).