あるため、試料の処理能力が大きく、したがって、放射線管理業務のための分析方法として優れている。ペレット法による場合、放射線管理員1人で1日に100検体を分析することは、比較的容易である。

終りに、本研究の遂行および論文の執筆に当っては、東京大学放射線健康管理学教室の勝沼晴雄教授および吉沢康雄助教授にひとかたならぬご指導を賜った。また、研究を行うに際して三菱原子力工業(株)の大沢安隆氏、黒川良康氏および東芝中央研究所の皆川洋二氏には多くの有益な示唆をいただき、また、度重なるご便宜をも図っていただいた。ここに深く感謝の意を表したい。

— 参 考 文 献 —

- (1) C.J.RODDEN, et al.: "Analytical Chemistry of Manhattan Project", McGraw Hill, (1950).
- (2) F.S.GRIMALDI, et al.: U.S.Geol. Survey Bull., **1006**, (1954).
- (3) E.RABINOWITCH, R.L.BELFORD: "Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds", (1960). Pergamon Press.
- (4) ウラン・トリウム鉱物研究委員会編: "ウラン—その資源と鉱物", (1961). 朝倉書店.
- (5) J.AKAISHI: 本誌, **2**(7), 379~388 (1960).
- (6) "尿中に存在する放射性物質の分析法文献集," JAERI 4020, (1962).
- (7) 小寺嘉秀: "螢光体とその応用", OHM 文庫 (No. 58), (1961).
- (8) 阪上正信, 市川倫夫: 分析化学, **10**, 645 (1961).

研究論文

447. 球状酸化トリウムの製造, (IV)

混合アルコールによる球状化

山崎 彌三郎*, 吉田 健三*, 小守 松雄*

(1966年 12月12日 受理)

Preparation of Thorium Oxide Microspheres, (IV) *Experiments with Mixtures of Ethyl- and Isobutyl-Alcohol*

By Yasaburō YAMAZAKI, Kenzō YOSHIDA and Matsuo KOMORI

Further experiments on the preparation of thorium oxide microspheres using mixtures of ethyl- and isobutyl-alcohol instead of iso-propyl alcohol were carried out to verify the previously proposed mechanism of microsphere formation.

The mixed alcohol-water-ammonium nitrate system has a markedly different type of equilibrium diagram from that of isopropyl alcohol-water-ammonium nitrate system, and the shape of the equilibrium curve possessing minimum points vary with the composition of the mixed alcohol.

Most of the results obtained on microsphere preparation with various ammonium nitrate concentrations in thorium hydroxide sols at various mixed alcohol compositions showed fair agreement with the microsphere formation region estimated from the equilibrium diagram. The amorphous gel formation in the expected microsphere formation region may be explained from the "oil in water" type of emulsion formed by the mixing of the two liquid phases.

The average particle diameter of the thorium oxide microspheres may be controlled within a range of 4~20 μ at

* 日本原子研究所 (Japan At. Energy Res Inst.)

constant injection velocity by changing the mixed alcohol composition of the mixed alcohol, or the ammonium nitrate concentration in the sol.

I. 序 論

水酸化トリウムゾルとイソプロピルアルコールとを、適当な容積比にして激しく混合すると、球状の水酸化トリウムゲル粒子ができる⁽¹⁾。このゲルを加熱すると、比重は約9で粒径5～50 μ の球状トリアが得られる。球状ゲル粒子生成の機構はいままで行なった実験によって、イソプロピルアルコール-水-硝酸アンモニウム系の平衡とゾルのイソプロピルアルコールによる凝集という2つの現象の巧妙な組合せであるとする⁽¹⁾⁽²⁾。

この相平衡による球状化の機構を立証するためには、イソプロピルアルコール以外の有機溶媒について水-硝酸アンモニウムとの系の平衡が球状化に好適と考えられるものについて実験する必要がある。まえにイソブチル-エチル混合アルコールを使用して球状トリアを作ること成功したので⁽¹⁾、今回は有機溶媒としてこの混合アルコールを用いて水-硝酸アンモニウムとの平衡を測定し、その結果と、実際にこの溶媒を用いて球状トリアを作った結果とをあわせて述べる。

II. 実験方法

1. 平衡の測定

エチルアルコールとイソブチルアルコールとを混合して、エチルアルコールを重量比でそれぞれ40, 50, 60, 70%含む混合アルコールを作る。この混合アルコールと水とを種々の割合で混合した溶液を作り、これを一定量秤量して目盛つきの分液ロートに入れて恒温槽中で30°Cに保つ。つぎに、この中に硝酸アンモニウムを液がちょうど濁り始めるまで正確に秤量しながら加える。同様にして、各種組成の混合アルコール水溶液について硝酸アンモニウムを加えて平衡点を求めて平衡図を作成する。水の割合の多いところでは2液層に分れるときの上層の量が非常に少ないので、濁る点のはっきりつかめない。そこでこの部分では、適当な濃度の硝酸アンモニウム水溶液中にビベットで少しずつ混合アルコールを加えていって平衡点を決定した。

2. 球状トリアの製造

球状トリアの製造法については、前報で詳細に述べたのでここでは概略を述べるにとどめる。水酸化トリウムゾルをガラス製毛細管より種々の混合比の混合アルコール中に噴出して球状のゲル粒子を作る。これに

濃アンモニア水をアルコールに対し約1/5容積加えて完全に球状の水酸化トリウムにする。ゾルと混合アルコールとの容積比は1:10に押えた。洗浄はアルコールと濃アンモニア水の2:1混合液を用いて3回傾瀉を行い、カ焼(calcination)は電気炉を用いて800°Cで16 hr行なった。生成した粒子とイソプロピルアルコールを使用して作った粒子との性質を比較するために、比重と粒径分布とを測定した。比重測定はピクノメータ、粒径分布はウィグナー管を用いて沈降法で測定した。

III. 結果および考察

1. 混合アルコール-水-硝酸アンモニウムの平衡

30°Cで測定した結果を第1図に示す。イソプロピルアルコールの場合にくらべてその形は著しく異なっているが、やはり2液層に分離する部分が現われる。

第1図 水-硝酸アンモニウム-混合アルコール系の平衡図

混合アルコールでは、水の量が約20%のところでは平衡曲線に極小の点が現われ、またその極小値は混合アルコール中のエチルアルコール量が減るほどはなはだしくなる。このような現象は後でくわしく述べるように、主にこの付近で生成するエマルジョンの型が oil in water (O/W) 型から water in oil (W/O) 型に変わることと、混合アルコール中のエチルおよびイソブチルアルコールの2成分が互いに同一行動をとらないという点に関係しているらしい。2相分離を起すに必

要な硝酸アンモニウムの濃度は、混合アルコール中のエチルアルコール量が減るにつれて小さくなる。

第1図を作成するのに用いた測定結果を第1表にまとめて示す。イソプロピルアルコールのときと違い、混合アルコール中の2成分がどんな割合で上下2層中に分配するかが測定できないので、各層中のアルコール、水、硝酸塩の組成は決定できなかった。しかし混合アルコールが常に最初の混合比のまま上下2層に分

第1表 水-硝酸アンモニウム-混合アルコール系の平衡データ

エチルアルコールの割合 (%)	系 組 成 (%)		
	混合アルコール	水	硝酸アンモニウム
70	67.5	16.9	15.6
	53.3	22.8	23.9
	42.3	28.2	29.5
	33.2	33.1	33.7
	25.5	38.9	35.6
	19.4	45.2	35.4
	12.9	51.8	35.3
	7.9	46.0	46.1
60	68.3	17.1	14.6
	56.2	24.0	19.8
	45.8	30.5	23.7
	36.5	36.6	26.9
	28.6	43.0	28.4
	22.4	52.1	25.5
	20.8	53.4	23.8
	15.3	61.0	23.7
50	11.6	61.9	26.5
	8.2	55.1	36.7
	35.6	45.1	19.3
	28.0	57.6	14.4
40	10.6	71.5	17.9
	8.2	64.3	27.5
	72.2	18.9	8.9
	62.3	26.6	11.1
	51.8	35.4	12.7
	44.0	44.2	11.8
	38.0	53.5	8.5
	35.6	60.4	3.9
	35.2	64.8	0
	12.5	87.5	0
	10.6	79.6	9.8
	7.6	64.6	27.8
	5.0	52.9	42.1

配するのでないことは明らかである。第2図は、平衡測定にあたり硝酸アンモニウムを加える前の混合アルコール-水の組成と、加えたあとで生じた上下2層のうち上層との容積比をグラフにしたものを示す。

第2図 2層存在域での両層容積比変化

同時に示したイソプロピルアルコールの場合と比較して明かなように、混合アルコールが純アルコール（例えば、イソプロピルアルコール）と同じ行動をとるのは、アルコールが60%以上含まれているときのみで、これより水を40%以上含む時には急激に上層の量が減る。これは本来上層にくるべき混合アルコールのうちの何割かが下層の水層の方に移行したことを示す。ブチルアルコールは水に溶け難いことを考えると、水層に移ったアルコールは主にエチルアルコールであろう。したがって、イソプロピルアルコールのときとくらべて、混合アルコールでは（特に水の多い部分において）かなり多量のアルコールが水層中に溶存することになる。このことは、球状ゲルの生成という点から考えれば、ゾルから球状ゲルを作るに必要なアルコール量がイソプロピルアルコールの場合より少なくて済む可能性を示している。

第1図をみると、エタノール40%の曲線では、アルコールが12~35%の範囲で硝酸アンモニウムを加えなくても2層に分れる範囲がある。前報で述べたような球状化の機構を仮定すれば、硝酸アンモニウムを含まないゾルを用いても球状ゲルが生成するはずである。

また第1図では、2層分離の起る境界線は、イソプロピルアルコールのときにくらべてかなり下がり、硝酸アンモニウム濃度の低いところにあるから、ゾル中の硝酸塩濃度が低くても球状粒子が得られるはずで、ひいては硝酸塩除去のための洗浄法がずっと簡単にで

きることが期待される。

以上述べたように、混合アルコールについての平衡(第1,2図)と前に提出した球状化の機構とから、つぎのことが推論される。

- (1) エチルアルコール含量が少ない混合アルコールほどゾル中の硝酸塩濃度が低くても球状ゲルが得られる。
- (2) エチルアルコール40%の混合アルコールでは、硝酸アンモニウムを含まないゾルを用いても球状ゲルが生成する。

上記の諸点が実験によって確かめられれば、球状化の機構が確認されるのみならず、イソプロピルアルコールと比べて球状粒子製造のさいの所要アルコール量の減少、硝酸塩所要量の減少、洗浄の簡易化などの実用上の利点も期待できる。

2. 混合アルコールによる球状ゲルの生成

(1) 実験条件

使用した混合アルコールは、イソブチルアルコールとエチルアルコールとを混ぜたもので、重量比でエチルアルコールを40, 50, 60, 70%含むもの4種類である(以下これを40%アルコールなどと表わす)。ゾルはトリウムについて1.5 Mのものに一定量の硝酸アンモニウムを加え、これをそれぞれ0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 g/cc含むものを作りこれを用いた(以下これを0.2 g ゾルなどと表わす)。これらのゾルの中の(NH₄NO₃)と(NH₄NO₃+H₂O)との重量比は(トリウムは水酸化トリウムの形で比重約4として容積を求めて差し引く)それぞれ0.20, 0.29, 0.37, 0.46, 0.53である。

これらのゾルを第1報に示した装置により、混合アルコール中に噴出させた。明らかに球状粒子のできない条件については実験を行わなかった。

(2) 実験結果ならびに考察

混合アルコールとゾルの組成の種々の組合せに対する生成ゲルの形状を第2表に示す。

前節末の推論(1)によれば、エチルアルコール含有量の少ない混合アルコールほど曲線は下がるから、少量の硝酸アンモニウムを含むゾルで球状粒子を作ることができるはずである。結果は、40%アルコールでは0.4 g ゾル、50%アルコールで0.5 g ゾル、60, 70%アルコールでは0.6 g ゾルを用いると、球状粒子が出来てこの推定を裏づけた。40%アルコールの場合について詳細にみると、0.2 g ゾルでは全然粒子の球状化は起らず無定形の微細粒子にしかならない。0.3 g ゾルになると、幾分粒子は大きく固まるがまだ無定形である。0.4 g, 0.5 g ゾルでは完全に球状粒子が得られる。

第2表 混合アルコール中のエチルアルコール濃度およびゾル中の硝酸アンモニウム濃度が生成粒子の形状に与える影響

ゾル中の硝酸アンモニウム濃度(g/cc)	混合アルコール中のエチルアルコール濃度(%)			
	40	50	60	70
0.2	× 糊状沈殿	(×)	(×)	(×)
0.3	× 無定形粒子	(×)	(×)	(×)
0.4	○	△	× のり状沈殿	(×)
0.5	○	○	△ 球形にごく近い	(×)
0.6	(○)	○	○	○ 球形一部わずかにひずみ

○完全球状, △近球状, ×無定形
()は推測によるもので実際に実験は行っていない。

この場合、0.4 g ゾルの方が粒径が小さくなる傾向がある。写真1(a)~(c)にそれらの状態を示す。つぎに、第2表で横の欄について変化を見てみると、0.5 g ゾルの場合、40, 50%アルコールを使用すれば完全に球状の粒子が得られる。60%アルコールではやや不規則な形の粒子が得られた。粒径はエタノールの含有量が増すと小さくなるようである。結論として、実験を行った範囲では、エチルアルコールの量の少ないほど、また硝酸アンモニウム濃度の多いほど粒子の形は完全な球に近づく。しかし、粒径を小さくするためにはちょうど逆の条件が必要となる。

つぎに、前節末の推論(2)、すなわち40%アルコールでは、硝酸アンモニウムを含まないゾルでも球状ゲルが出来るという点についてみると、上記のように、0.2 g ゾルですでに球状化が起らず、また硝酸塩を含まないゾルを用いて実験してもやはり球状粒子は得られなかった。その原因については、以下のように考えることができる。平衡図に同時に示した生成するエマルジョンの型を見ると、この部分でできるエマルジョンはO/W型であるためゾルの液滴は球状に分散せず、したがって球状化が起らない。同様に70, 60, 50%アルコールにもこのようなO/W型を作る範囲が存在し、そこでは球状化が起らない。2相分離による球状化機構は成立していても、このような原因で球状化が起らないとすれば、第2表の結果が説明できる。

O/W型からW/O型に移る点は、混合アルコール

写真1 混合アルコール法によって製造した水酸化ナトリウムのゲル粒子の顕微鏡写真($\times 80$)

の組成によって異なる。第1図に示すように、エチルアルコールの多いほどアルコール量の少ないところで移行する。この移行点以上にアルコールの多い溶液を用いると、水層が球状になってアルコール層中に分散し、球状ゲルが生成する。この W/O 型への移行点の付近では、水層の量がかなり多い状態でも非常に安定なエマルジョンを作る。2層に完全に分離するのに数 hr 要するほどである。これは2層間の界面張力が非常に小さいことを示し、したがって、ゾルを球状化するさいにこのようなエマルジョンを経過するように条件を選べば、次節に示すように、ゾルの噴出速度その他の条件を変えずに、形のよい微細な球状粒子を得ることができる。

3. 混合アルコールを用いて製造した球状トリアの性質

以上のようにして作った水酸化トリウムゲルを洗浄

乾燥後、電気炉中で加熱して酸化トリウム粒子とし、それらについて比重、粒径分布を測定した。その結果は第3表に示す。また粒径分布の1例を第3図に示す。

第3表 混合アルコールの組成およびゾル中の硝酸アンモニウム濃度が比重と平均粒径に及ぼす影響

ゾル中の硝酸アンモニウム濃度 (g/cc)	混合アルコール中のエチルアルコール濃度 (%)			
	40	50	60	70
0.2	8.66 —	—	—	—
0.3	8.37 —	—	—	—
0.4	7.95 8.9	8.18 6.7	8.31 —	—
0.5	8.11 14.0	8.08 9.0	8.41 3.7	—
0.6	—	9.29 20	9.01 12	8.72 <4

各欄の上段は比重、下段は平均粒径(μ)を示す。

第3図 生成粒子の粒径分布

分布は対数確率紙にプロットするとほぼ直線となり、対数正規分布をすることがわかった。これは、以前にイソプロピルアルコールを用いて行なった結果⁽³⁾と一致している。平均粒径は1.5 M ゾルを用いて実験を行なった場合、イソプロピルアルコールで作ったものが約9 μ (噴出速度6 m/sec のとき) であるのに比べて、混合アルコールでは6 m/sec で4~20 μ となり大体一致した。第4表に、アルコールおよびゾル組成による比重と平均粒径との変化を示した。ゾルの噴出速度が実験のさいに一定に押えにくいので、平均径が噴出速度にほぼ逆比例するとして、速度6.0 m/sec に換算した値を平均径としてあげた。比重は8~9で、こ

の表よりわかるように、ゾル中の硝酸アンモニウムが多いほど大きくなる。40% アルコールで 0.2, 0.3 g ゾルを用いたときにはこの傾向が逆になったが、これはこの条件では球状粒子が出来ず非常に細かな糊状の沈殿ができ加熱したときに 2~3 mm の大きな塊になるため、球状粒子の場合と同一には論ぜられない。硝酸アンモニウムを多く含むゾルを用いるほど、不純物として硝酸塩が入る率が高くなり密度が下がると思われたが、結果は全く逆であった。この原因としてはいろいろ考えられるが、球状化の機構としてエマルジョンを仮定すれば、硝酸アンモニウム濃度が高いほどゾル液滴がアルコール中にエマルジョンの型でいる時間が長くなり、また 2 液間の界面張力も大きくなって、ゾルが長時間まわりから強く圧縮されるためではないかと思われる。アルコールの組成を変えた場合は、比重の変化にははっきりとした傾向はなく、その変化の割合も大きくない。

平均粒径は 4~20 μ 程度のものまで得られた。変化の傾向は比重の場合よりもずっと明瞭である。すなわち、硝酸アンモニウム濃度が大きいほど粒径は大きくなり、アルコール組成はエタノールが多くなるほど粒径が小さくなる。特に球状粒子の生成範囲の境界部分では粒径は著しく小さくなる。0.5 g ゾルと 60% アルコールを用いると 3.7 μ の小さな粒子が得られた。

この大きさのものを 100% イソプロピルアルコールと 1.5 M ゾルを用いて作ろうとすれば、ゾルの噴出速度を 12 m/sec にしなければならない。したがって、粒径をゾルの噴出速度だけでなくアルコールの組成で変えることができるという点で、イソプロピルアルコールより混合アルコールを使用した方が便利である。ア

ルコールの組成によって粒径の変化する原因ははっきりしないが、やはりゾル液滴とアルコール間の界面張力の変化に起因するのではないかと考えられる。

IV. 結 論

球状トリア生成の機構として、前に水-硝酸アンモニウム-イソプロピルアルコールの平衡が関係しているとして説明したが、この機構を確認するため、イソブチル-エチル混合アルコールを用いて前報と同様の実験を行なった。

混合アルコールの組成によって平衡図の形が変わるが、2 層分離する範囲が存在することはイソプロピルアルコールの場合と同じである。ゾル中の硝酸アンモニウム濃度を変えて球状ゲル製造の実験を行なったところ、球状ゲル生成の範囲は第 2 表のようになり、球状化の機構として 3 成分系の平衡と、混合アルコールによるゲル化との組合せから推論された結果が得られ、この機構を考えることが正しいことが確かめられた。

混合アルコールの組成とゾル中の硝酸アンモニウム濃度とを適当に変えることによって、噴出速度を一定 (6 m/sec 程度)、比重 8~9 で平均粒径 4~20 μ 程度の酸化トリウム粒子を得ることができることがわかった。

— 参 考 文 献 —

- (1) 山崎彌三郎, 吉田健三, 小守松雄: 本誌, **3**(5), 360~364 (1961).
- (2) 同上: 同上, **3**(12), 936~941 (1961).
- (3) 同上: 同上, **5**(3), 225~230 (1963).