放射化分析法による温泉中の希土類元素の定量*

小 田 敏 之

九州大学温泉治療学研究所

1968年11月16日 受理

温泉中の希土類元素の定量法を研究し、別府温泉5箇所、ワイラケイ温泉（ニュージーランド）および海水（別府湾）中より、希土類元素を定量した。

温泉水10 l よりカルシウム担体を用い、シュウ酸塩として希土類元素を共沈させ、KUR ($4 \times 10^{12} n/cm^2 \cdot sec$) で30分照射した。照射後、カルシウムを分離し、512 ch. 多重波高分析器を用い、 γ 線スペクトロメトリーにより定量した。

温泉水中より、スカンジウム ($5.3 \sim 0.05 \mu g/l$)、ランタン ($0.8 \sim 0.02 \mu g/l$)、サマリウム ($0.34 \sim 0.01 \mu g/l$)、ユーロピウム ($0.04 \sim 0.001 \mu g/l$)、ジスプロシウム ($0.5 \sim 0.02 \mu g/l$) を定量した。

1. 緒 言

希土類元素の地球化学的研究は Goldschmidt, 南¹⁾の研究に始まり、松井²⁾、増田^{3), 4)}の研究などかなりな数にのぼっている。しかし水圏中の希土類元素の研究は Goldschmidt⁵⁾、池田⁶⁾、小沼⁷⁾の研究とわずかな数である。著者は別府温泉水中の希土類元素を分光分析、ケイ光X線分析法を用いて定量し報告した⁸⁾。今回は放射化分析法を用いて、別府温泉5箇所、ワイラケイ温泉（ニュージーランド）および海水中の希土類元素を定量したので報告する。

2. 試薬および装置

2.1 希土類元素標準試薬

ランタン、セリウム、ネオジム、イッテルビウム、スカンジウム、イットリウムの硝酸塩、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウムのメタル、プラセオジム、ツリウム、ルテチウムの酸化物を硝酸に溶かし、 $0.1 \sim 10.0 \mu g/ml$ の溶液を作り、標準液とした。各元素とも和光純薬製のものを使用した。

2.2 試 薬

塩酸、アンモニア水、シュウ酸、炭酸カルシウム、塩化アンモニウムは和光純薬製の特級試薬を使用した。

2.3 装 置

原子炉：京大原子炉（KUR）圧気輸送管（熱中性子密度 $4 \times 10^{12} n/cm^2 \cdot sec$ ）

放射線測定器：RCL 製 512 ch. PHA, NaI 3 in. ϕ $\times$ 3 in., 日立製 400 ch. PHA, NaI 1 $\frac{3}{4}$ in. ϕ $\times$ 2 in. 前者は京大原子炉実験所所有のものであり、半減期の短い ^{152}Eu , ^{163}Dy の測定に用い、後者は九大温研所有のものでウエル型ディテクターであり、比較的半減期の長い ^{46}Sc , ^{140}La , ^{153}Sm の測定に使用した。

3. 実 験

3.1 微酸性におけるスカンジウムの収率

希土類元素を鉄、アルミニウムから分離する方法として、前報⁸⁾と同じ方法をとった。つまり過剰のシュウ酸のもとでアンモニア水により、pH4.0 に調整し、担体として加えたカルシウムと希土類元素をシュウ酸塩として共沈させた。このさいスカンジウム、ルテチウムを除いた他の元素は、pH4.0 でいずれも定量的に沈殿することを確認した。スカンジウム、ルテチウムの2元素についても担体を用いることにより、ほぼ定量的に沈殿することをケイ光X線法により確認したが、スカンジウムはケイ光X線の波長が長いので十分な精度では確認しえなかった。したがって放射性スカンジウムを使用し、放射化学的方法により再確認した。

スカンジウム1 mg を、標準試料を作る方法により照射試料の形にし、KUR で30分照射したものを硝酸に溶かし、蒸留水により全量100 ml とする。これより2 ml（スカンジウム20 μg ）をとり、トレーサーとして使用した。

鉄82mgを含む10%硝酸溶液に、放射性スカンジウム

* “温泉中の希土類元素の分析化学的、地球化学的研究（第2報）”

ム溶液 2 ml を加える。炭酸カルシウム 100 mg を加え、過剰気味にシュウ酸溶液を加える。アンモニア水にて pH を調整し、沈殿を12時間熟成させたのち、ろ過し、焼灼したものの放射能強度を、ウエル型シンチレーション・カウンターで測定した。

その結果、pH0.9 で収率98.5%とほぼ定量的に沈殿することを知った。収率は pH の上昇とともに少しずつ減少して pH4.0 では95.5%, pH8.1 で91.0%を示した。

3.2 微酸性における微量ランタンの収率

ミリグラム単位の希土類元素が、pH4.0 で定量的に沈殿することは前報⁵⁾において重量法で確認した。今回はマイクログラム単位のものが、カルシウム担体とともに定量的に沈殿することをランタンを用いて放射化学的方法により確認した。

ランタン 1 mg を標準試料と同様な方法で照射試料の形にし、KUR で30分照射したのち、硝酸に溶かし全量100ml の溶液とする。その 2 ml をとり、スカンジウムの場合と同様に、鉄の存在のもとでの収率を放射能強度を測定することにより求めた。

その結果、pH4.0 で97%の収率であり、マイクログラム単位でも定量的に沈殿することを確認した。なお収率は pH3.0~6.0 の範囲で96.1~97.1%であり、pH7.0 で94.4%であった。

3.3 pH による水酸化ランタンの共沈率

希土類元素を分離するさいに、水酸化物として鉄と共沈させたが、この水酸化物を作る最良の pH 値を知るため、前項のランタンを使用して共沈率を測定した。

鉄 82mg を溶かした15%塩酸溶液に放射性ランタン 20 μ g を添加する。10%アンモニア水により pH 値を調整する。約60℃で1時間暖めながら、沈殿を熟成させたのち、ろ過する。沈殿の放射能強度を測定し共沈率を求めた。ランタンは pH6.0 から 7.0 では88%弱しか沈殿しないが、8.0から10.0では 97% の共沈率を示した。本報では pH9.0 を採用した。

3.4 希土類元素の分離法および照射試料

温泉水の採水量は10l とした。Fig. 1 に照射試料の調製のための分離法を示す。前報⁵⁾の分離法から改良した点は担体としての炭酸カルシウムとしたこと、および、スカンジウムの収率を考慮して、ロ液に再度炭酸カルシウム100 mg を加え、pH 0.9 に調整して、その

Fig. 1 Analytical method for the rare earth elements in hot spring water.

シュウ酸塩をとり、これを合わせて照射試料としたことである。

3.5 原子炉照射

試料はポリエチレンの薄膜の袋に入れ、カプセルに詰め、KUR にて照射した。30分照射後、30分間冷却で、カプセル（試料11個封入）の表面線量率は40mR/hr at 20cm であった。これを化学処理した。

3.6 放射性カルシウムの分離

担体として使用したカルシウムは、熱中性子照射により (n, γ) 反応を起こし、放射性核種を生ずる。その放射能強度はかなりの値を示すので除く必要がある。

照射後、30分間冷却した照射試料をポリエチレン薄膜のまま、ろつぼに入れて焼く。つぎに10%塩酸をそそぎ、ろつぼの放射能がほとんど検出されなくなるまで洗いとる。この塩酸溶液に担体として鉄82mg を加える。10%アンモニア水にて pH4.0 に調整し、希土類元素を水酸化物として鉄と共沈させる。1時間、約60℃で暖め、沈殿を熟成させたのちろ別する。沈殿を焼灼して酸化物としたのち測定を行なった。

4. 結果と考察

照射後3日の海地獄、血の池地獄の γ 線スペクトル

Fig. 2 γ -ray spectrum of the neutron irradiated sample of the "Umijigoku" hot spring water at 3 days after irradiation.

Fig. 3 γ -ray spectrum of the neutron irradiated sample of the "Chinoikejigoku" hot spring water at 3 days after irradiation.

を, Fig. 2, Fig. 3 に示す。Fig. 2 は ^{153}Sm に焦点を合わせたスペクトル図であり, Fig. 3 は ^{46}Sc のそれである。

半減期の短い ^{152}Eu , ^{165}Dy は照射12時間後のスペクトルを利用した。冷却がこの程度の時点では低エネルギー領域において種々の元素のスペクトルが重なりバックグラウンドは大きなものとなる。しかし, ^{152}Eu の 0.122 MeV, ^{165}Dy の 0.092 MeV のピークはバックグラウンドに比して圧倒的に大きいのであまり大きな精度を期待しなければ定量しうる。3日後のスペクトル図では ^{152}Eu の 0.122 MeV は約 $1/1000$, ^{165}Dy は完全に消えて ^{153}Sm の光電ピークが明確にでてくる。Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 に ^{140}La , ^{152}Eu , ^{165}Dy の減衰曲線を示す。

スカンジウムは ^{46}Sc の親核種の存在比が 100 % であり, 放射化断面積も 12 barn とかなり大きな値をもち, 温泉水中の含有量も大きいので定量しやすい元素である。しかも γ 線エネルギーが高いエネルギー領域の 0.89 MeV, 1.12 MeV であり, γ 線スペクトロメーターにさいして有利である。Fig. 3 をみてもわかるように 0.89 MeV のピークは他の混在元素の影響を受

Fig. 4 Decay curves measured at 0.49 MeV and their analysis for the determination of lanthanum.

Fig. 5 Decay curves measured at 0.122 MeV and their analysis for the determination of europium.

Fig. 6 Decay curves measured at 0.047 MeV and their analysis for the determination of dysprosium.

Table 1 Concentrations of rare earth elements in hot spring water

Hot spring	Temp. (°C)	pH	Total residue (mg)	Sc ($\mu\text{g/l}$)	La ($\mu\text{g/l}$)	Sm ($\mu\text{g/l}$)	Eu ($\mu\text{g/l}$)	Dy ($\mu\text{g/l}$)
Tennensunayu	52.0	6.9	1 283	0.12	0.8	0.02	0.003	0.00
Umijigoku	78.0	2.2	3 138	2.7	0.0	0.10	0.043	0.46
Tatsumakijigoku	98.2	2.6	3 106	2.8	0.0	0.34	0.037	0.37
Chinoikejigoku	60.0	2.3	2 980	5.3	0.0	0.27	0.000	0.02
Takegawara	59.5	7.3	1 126	0.2	0.0	0.01	0.000	0.00
Wairakei*	100	8.4	4 800	0.01	0.4	0.01	0.005	0.00
Sea water				0.005	0.02	0.06	0.001	0.00

* New Zealand.

けてない。

ランタンの定量には ^{140}La の 0.49 MeV の光電ピークを使用した。 ^{140}La の親核種 ^{139}La の存在比は 99.91 % であり、放射化断面積も 8.2 barn と相当な値をもっており、半減期も 40.2 時間、 γ 線も 0.33, 0.49 MeV とエネルギー的に検出しやすいものを 2 本ももっているため放射化分析には有利な元素である。しかし別府温泉水では含有量が小さいのか、天然砂湯でしか検出できなかった。

サマリウムの定量には ^{153}Sm の 0.069 MeV の光電ピークを使用した。 ^{153}Sm の親核種 ^{152}Sm の存在比は 26.63 % と Sm の同位元素中、最も大きな存在率である。放射化断面積 140 barn, 半減期 47 時間で放射化分析に対する感度は非常によい元素である。しかし、 γ 線ピークが、0.069 MeV, 0.103 MeV と低エネルギー領域に片寄っているため、他元素の混在する試料に対する γ 線スペクトロメトリーには不利である。本報においても、 ^{152}Eu , ^{165}Dy の影響、とくに ^{152}Eu の 0.122 MeV が重なるので、ユーロピウムの含有量の大きい竜巻地獄、海地獄では照射後 4 日、 ^{152}Eu が消えたのちに定量した。その他の温泉水については照射後 3 日において測定した。

ユーロピウムの定量には ^{152}Eu の 0.122 MeV の光電ピークを利用した。 ^{152}Eu の親核種 ^{151}Eu の存在比は 47.77 %, 放射化断面積は 1400 barn と非常に大きいので、希土類元素中でも最も感度の良い元素である。 γ 線は、0.122, 0.34, 0.84, 0.97 MeV とあるが、その相対強度は 0.122 MeV が圧倒的に強い。この光電ピークは低エネルギーであるうえに半減期が 9.2 時間と短いので本報のような種々の核種が混在する試料に対する γ 線スペクトロメトリーはサマリウムよりも不利

である。

ジスプロシウムの定量には ^{165}Dy を使用した。親核種である ^{164}Dy の存在比は 28.18 %, 放射化断面積 1 000 barn と大きく、放射化能率は非常に良い。しかし、 γ 線は 0.047, 0.093 MeV と低エネルギーのものしかなく、しかも半減期が 2.32 時間と極端に短いので、混在核種中の微量を測定するのは至難である。

上記、5 核種の定量にさいして、放射能強度の測定は面積法^{9),10)}で行なった。

別府温泉 5 箇所、ワイラケイ (ニュージーランド)、海水中の希土類元素の含有量を Table 1 に示す。

温度、pH、蒸発残量は昭和 42 年 6 月 20 日の値である。スカンジウム、ランタン、サマリウムの定量値は 2 回行なった値の平均値である。別府の代表的酸性泉である海地獄、竜巻地獄でランタンを除く 4 元素を検出した。一方、中性に近い天然砂湯でランタン 0.8 $\mu\text{g/l}$ を定量した。この温泉は海岸の近くにあり海水の混入が原因するとも考え海水の希土類元素も定量した。ランタン量を比較してみると海水では 1 桁低いオーダーであり、また蒸発残量からしても海水混入が原因したとは考えられない。

池田⁹⁾ らによる那須、草津両温泉中の希土類元素の含有量と本報の別府温泉水中の含有量と比較してみる。スカンジウムは海地獄、竜巻地獄、血ノ池地獄で那須と同程度、天然砂湯、竹瓦は草津と同程度で前者よりも 1 桁低い含有量である。しかし、ランタンはわずかに天然砂湯が那須と同じ程度の含有量を示すのみで、草津の 4.5~5.7 $\mu\text{g/l}$ よりもはるかに低い値である。サマリウム、ユーロピウムも低い値を示している。

定量にさいして、 $U(n, f)$ を考慮しなければならな

いが、本研究においては、ウランの含有量が希土類元素にもまして小さく、また $^{235}\text{U}(n,f)$ 反応による収率¹¹⁾も小さいので、これを無視した。

希土類元素の γ 線ピークはほとんど400 keV までの範囲内に多数重なってみられるので高いエネルギー分解能が望まれる。著者は本報につづき、高分解能をもつ $^{76}\text{Ge}(\text{Li})$ 検出器を用い、岩石、沈積物中の希土類元素を定量し、あわせて地球化学的考察を行なう。

なお、ワイラケイの試料、泉温、蒸発残さのデータは九大温研、古賀教授よりいただいた。

稿を終るに臨み、ご協力いただいた京大原子炉実験所の皆さまに謝意を表します。

文 献

- 1) 柴田雄次：無機化学全書，IX-1, 28 (1948)
- 2) 松井義人：岡山大学温泉研究所報告，**35**, 15 (1964)
- 3) Masuda, A.: *Geochemical J.*, **1**, 11 (1966)
- 4) 増田彰正：科学，**36**, 316 (1966)
- 5) Goldschmidt, V. M.: *J. Chem. Soc.*, 666 (1936)
- 6) Ikeda, N.: *Radioisotopes*, **14**, 357 (1965)
- 7) 小沼直樹：温泉工学誌，**4**, 3 (1967)
- 8) 小田敏之：日化投稿中
- 9) Bowen, Gibbons: *Radioactivation Analysis*, 53 (1963)
- 10) 阪井英次，五藤満：原子力工業，**12**, 67 (1967)
- 11) 矢島聖使：放射化分析法，195 (1960)

Abstract

Determination of Rare Earth Elements in Hot Spring Water by Radioactivation Method

Toshiyuki ODA

The Institute of Balneotherapeutics, Kyushu University,
4546 Tsurumibaru, Beppu

A radioactivation method for the determination of rare earth elements in hot spring water was studied and the concentrations of those elements in 5 Beppu hot springs, Wairakei (New Zealand), and sea water were determined.

The rare earth elements were coprecipitated on Ca-oxalate from 10 l spring water and ignited and then irradiated by KUR (neutron flux $4 \times 10^{12} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$).

After irradiation, the rare earth elements were separated radiochemically, and the radioactivities were measured with a 512 ch. pulse height analyzer.

The concentrations of Sc, La, Sm, Eu, and Dy in the waters were 5.3~0.05 $\mu\text{g/l}$, 0.8~0.02 $\mu\text{g/l}$, 0.34~0.01 $\mu\text{g/l}$, 0.04~0.001 $\mu\text{g/l}$, 0.5~0.02 $\mu\text{g/l}$, respectively.

The concentration of La in Beppu hot spring waters was considerably lower than that in Wairakei's.

(Received November 16, 1968)