

イオン交換樹脂による温泉中の放射性元素の濃縮とその分析への応用

岡山大学温泉研究所化学部

芦 沢 峻

緒 言

放射性同位元素の研究に対して屢々イオン交換樹脂が用いられている。¹⁾ この樹脂を天然の温泉水に用いて放射性元素を濃縮する試みは行われていない様である。筆者は先にパーモチットによる濃縮を試みたが成功しなかつた。²⁾ 放射能泉は普通食塩泉であるためにイオン交換樹脂を用いる事は不適當と考えられるが、併し三朝温泉は単純泉乃至弱食塩泉であり、又ラジウムを除いたRaB, RaC, ThB, 等々の放射性元素が鉛又はビスマスの同位元素であるために、樹脂に対してはアルカリ金属やアルカリ土類金属よりも吸着力が強い。これらの好条件により、温泉からそれらを完全に濃縮する事に成功した。又泉中のThBの定量に用いられる事とThBとThCの分離の可能性を示した。

予備的実験

研究所温泉水1lに対して鉛を硫酸鉛として沈澱しない量即ち約数mgを加え、硝酸でPH3に調節した溶液を、スルホン酸型樹脂である。アンバライトIR-120の20ccに通過させ、後硝酸で脱着させてから、ガイガー計数器で放射能を測定すると、1分間に約200カウントあつた。又温泉水1lに鉛5mgを加え、硝酸でPH3にして樹脂5gと、20分間放置後、6N-硝酸20cc

で脱着したものの分離後30分の放射能は、Table 1の如くであつて、Ra B, Ra Cによるものである事がわかる。この泉水のラドンは約10マツヘであつた。この簡単な実験でRa Bの約50%が得られる事が解つた。それでこれらの条件を検討するために、モナズ石からのThB及び鉛を用いて、以下の如き基礎的な実験を行つた。併しイオン交換樹脂を応用するための条件が極めて複雑なために、これらの実験では未だ不充分である。

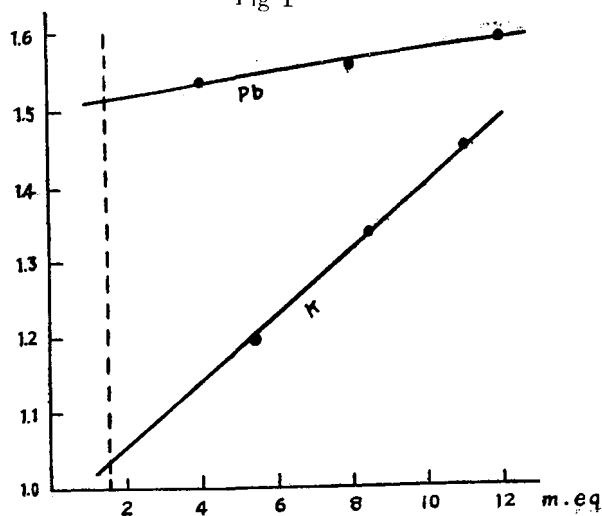
Table 1

時間(分)	0	10	30	50	65	80	100
c/m	146	124	120	80	64	60	36

アルカリ金属と鉛の交換容量

アルカリ金属中で最も強い吸着能を示すカリウムと鉛を比較した。その結果はFig 1に示

Fig 1

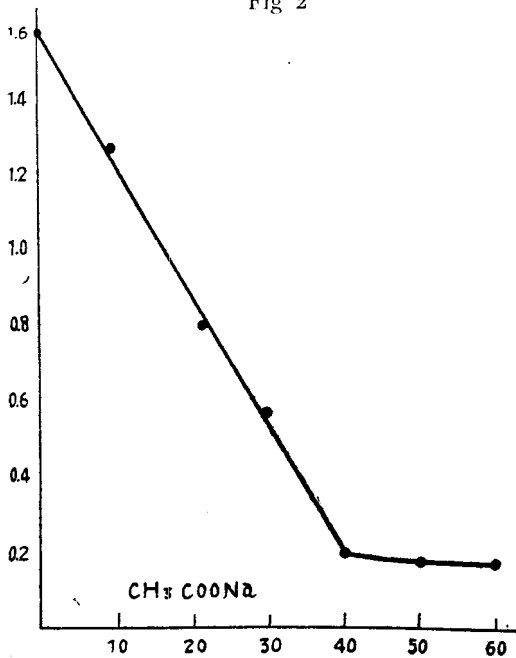


す。この実験から食塩泉でも充分鉛が濃縮される事が解かる。この交換容量は静的状態の場合である。交換容量1.57m. eqのSO₃H-型樹脂2ccに対して鉛は4m. eqを加えれば交換容量測定に満足であるが、カリウムは11m. eqでも不満足である。これは $H-R+K^+ \rightleftharpoons H^+ + K-R$ の間の平衡が左右するからである。鉛はカリウムと異り、当量以下でも95%以上交換吸着される事がわかる。又鉛はPH2でも吸着する事を示している。

醋酸ソーダ共存時の鉛の交換容量

樹脂に吸着した鉛を脱着する際の醋酸ソーダの条件と多量のナトリウムイオン共存時の影響を検討した。その結果は Fig 2に示した。この結果によるとH-樹脂はNa-Pb-樹脂となっており、交換容量は1.62m.eq/ccで、全ての際に飽和交換している。鉛の脱着に対しては8% NaAcet 3H₂O以上のものを鉛4m. eqに対して70cc以上用いる事である。

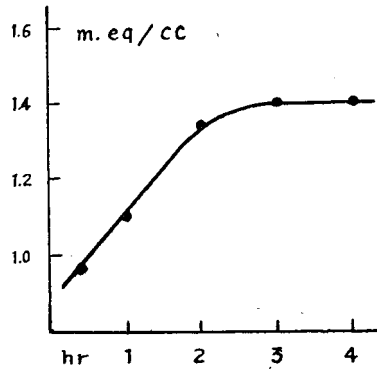
Fig 2



平衡に達する迄の時間

静的条件で硝酸でPH 3にした時はFig 3に示す様に2時間で平衡に達している。動的の際はより速かな事になる。

Fig 3



溶液の容積の異なる際

鉛2m. eqと樹脂1ccを用いて検討した。Fig 4にその結果を示した。Iは溶液の容積が異なる時の吸着条件である。IIはThBのみで行った実験である。交換吸着が質量作用の法則に従っている様なので微量で低濃度になると静的条件では樹脂は多量に消費されないと交換は不満足な事がわかる。鉛の吸着率は僅かに50%以下に過ぎない。

Fig 4

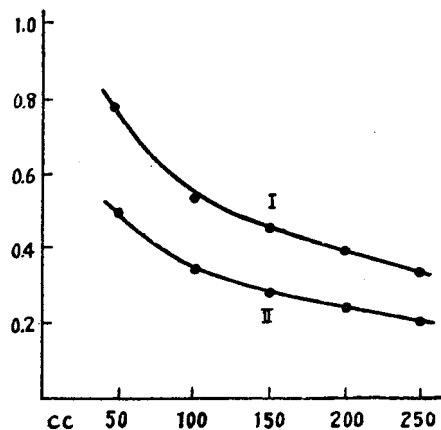
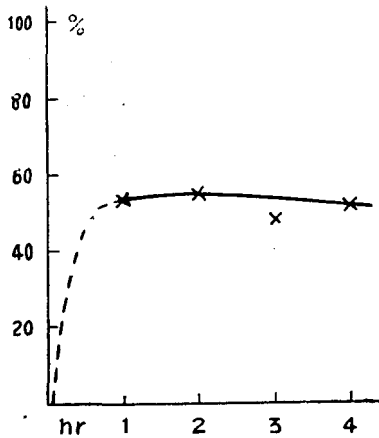


Fig 5



ThB吸着の平衡に達する迄の時間

Th Bの吸着された割合は Fig 5 の如し. 吸着された率は平均 53% である. 分配係数は

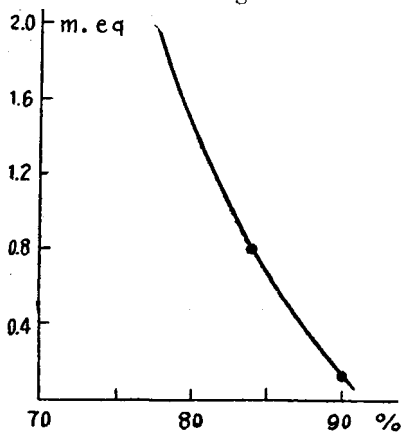
$$K_d = \frac{\text{樹脂のトレーサー}\%}{\text{溶液のトレーサー}\%} \times \frac{\text{溶液の容積}}{\text{樹脂の容積}}$$

$$= \frac{53}{47} \times \frac{100}{2} = 5.6 \text{ になる. 稀薄溶液で当量関係が金属より樹脂が大きければ直ちに平衡状態に達するものとみえる. この事から静的でなく動的の際は稀薄溶液から平衡迄の時間が短い事が解かる.}$$

カルシウム樹脂の鉛イオンによる交換

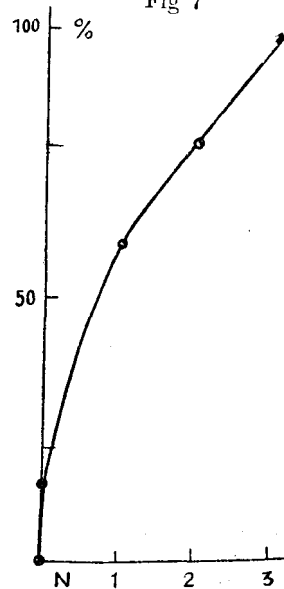
温泉水を処理する時は, 樹脂はRaB, ThBを交換する前に, カルシウム, ナトリウム等

Fig 6



と交換してしまう. それなのに上部にRa B, ThBが吸着する事は, $Ca - R + RaB^{++} \rightarrow RaB - R + Ca^{++}$ が行われるからである. カルシウム樹脂に鉛イオンを加えた際の結果を Fig 6 に示した. これからよく交換される事がわかる. 又カルシウム樹脂の脱着に対する塩酸の濃度は Fig 7 に示した. これから静的な脱着は数回行わねばならぬ事がわかる. 鉛の方がカルシウムより吸着力が約 1.7 倍強い事がわかる.

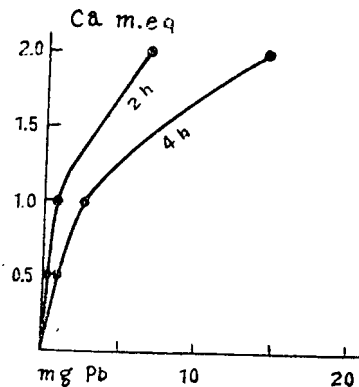
Fig 7



鉛樹脂のカルシウムイオンによる交換

鉛樹脂 2ccを溶液100ccで中性で放置した際

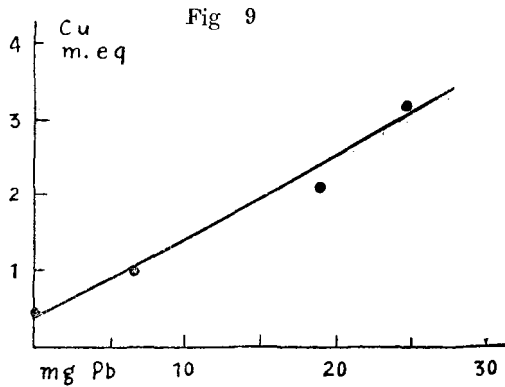
Fig 8



の鉛の交換量を Fig 8 に示した. 濃度が高ければカルシウムによつて鉛は脱着される事がわかる.

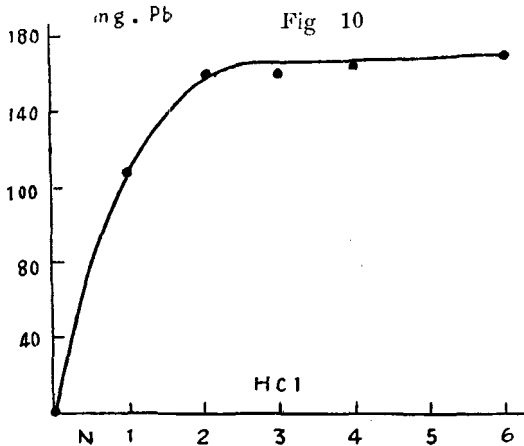
鉛樹脂の銅イオンによる交換

鉛樹脂 2cc を用いて, 硝酸銅溶液で脱着した. 鉛は銅によつても脱着されるが, 鉛の方が銅よりも約 6 倍吸着力が強い. それらについては Fig 9 に示す.



鉛樹脂の硝酸による脱着

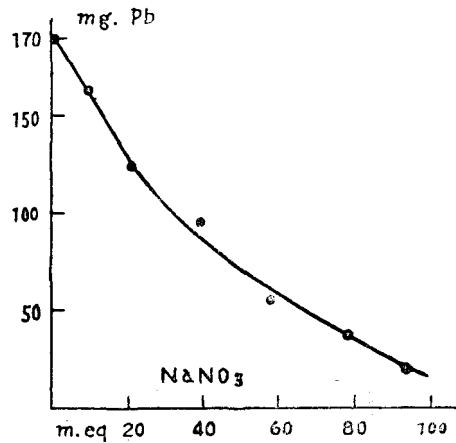
鉛樹脂 1cc を溶液 50cc で静的条件に 48 時間放置して一回の脱着量を求めた. その結果は Fig 10 に示した. 平衡に達する迄時間をかけるなら溶出に 2N-硝酸でよい. 動的の際は この条件によつてよい. 逆に又 0.01N の硝酸溶液から鉛は吸着される事がわかる. (予備的実験の項参照)



硝酸ソーダ共存時の鉛の吸着

強食塩泉の際には鉛の吸着はどうなるかを検討した. その結果は Fig 11 に示した. 即ち溶液 1l に樹脂 20cc を加えた時, ナトリウムイオンを 1g 含有すると鉛の吸着率は 80% になってしまう. 温泉から放射性元素を濃縮する際 収率は 80% 以上ないと興味が無い.

Fig 11



鉛樹脂の醋酸ソーダによる階段的抽出

50cc の溶液で鉛樹脂 1cc を醋酸ソーダで 24 時間づつ 3 回溶出した際の鉛の量を Table 2 に示した. これによると 8% CH₃COONa · 3H₂O で抽出すると 50cc づつ 2 回で 99% 以上の鉛が脱着する.

Table 2

醋酸ソーダ m. eq	鉛の溶出量 mg		
	1 回	2 回	3 回
3 0	168	8.4	0.2
4 0	194	4.6	0.3
5 0	207	3.4	0.1

鉛樹脂の硝酸による動的脱着

樹脂 2cc に ThB, C を加えた鉛 5mg を吸着させて後 Fig 12 の装置によつて 6N-硝酸で流速を 1 分間 0.6cc として脱着を

行つた。鉛とビスマスは殆ど同じに行動するのでガイガー計数器によつて濾液の放射能を測定した。Table 3 にその結果を示す。6cc で殆ど脱着している。

Table 3

HNO ₃ cc	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
c/m	—	400	400	400	280
4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
200	200	50	10	0	0

鉛樹脂の硝酸銅による脱着

Cu(NO₃)₂·3H₂O 20g を水 100cc に溶かし、硝酸でPH3にした液で流速を1分間1ccで展開した。その結果を Table 4 に示す。この条件では脱着能率はよくない。0.1N-硝酸銅の0.05N-硝酸溶液では流速1分間に 0.3cc

でも脱着は不可能である。

Table 4

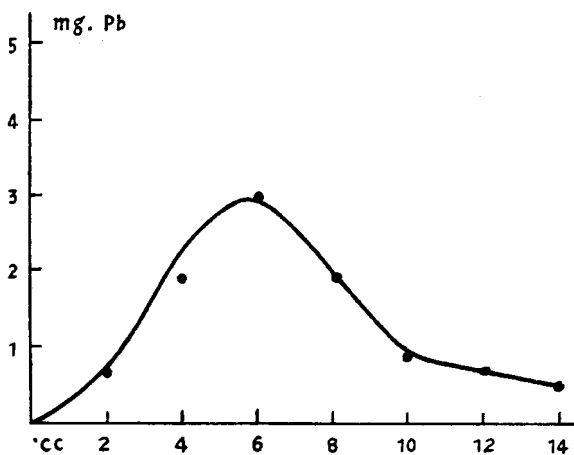
Cu(NO ₃) ₂ cc	2.5	3	5	7	9	10	13	15	19	23
c/m	152	377	320	380	235	190	170	170	170	150

鉛樹脂の醋酸ソーダによる脱着

10%CH₃COONa·3H₂Oに20%醋酸1cc加えた酸性液を溶離剤として鉛 10mgを樹脂1.5cc

に吸着させ脱着を行つた。その結果は Fig 13 に示す。この条件でビスマスと鉛は全く同様に行動するので分離は行われな

Fig 13



ThBとThCの硝酸カルシウムによる分離

ThBとThCの混合物を Fig 12 の様な装置で 1m の樹脂に通した。はじめの 3cc の樹脂に全部放射能は見出された。溶離剤として 0.1 M硝酸カルシウムの PH 3 の溶液 460cc で展開後鉛板で覆い 5 等分し、外部から放射能を測定した。その結果は Table 5 に示した。樹脂柱は 300cc のカルシウム溶液で飽和する。この展開したものの上部 $\frac{1}{3}$ を溶出したものの放射能は

Fig 12

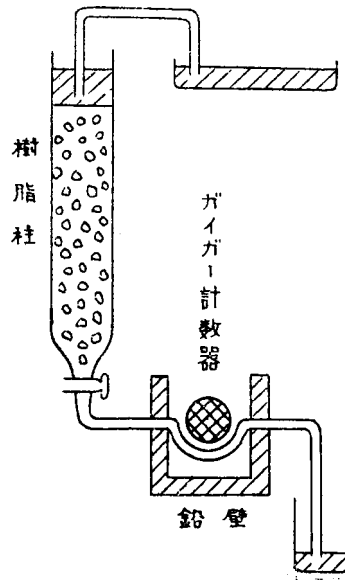


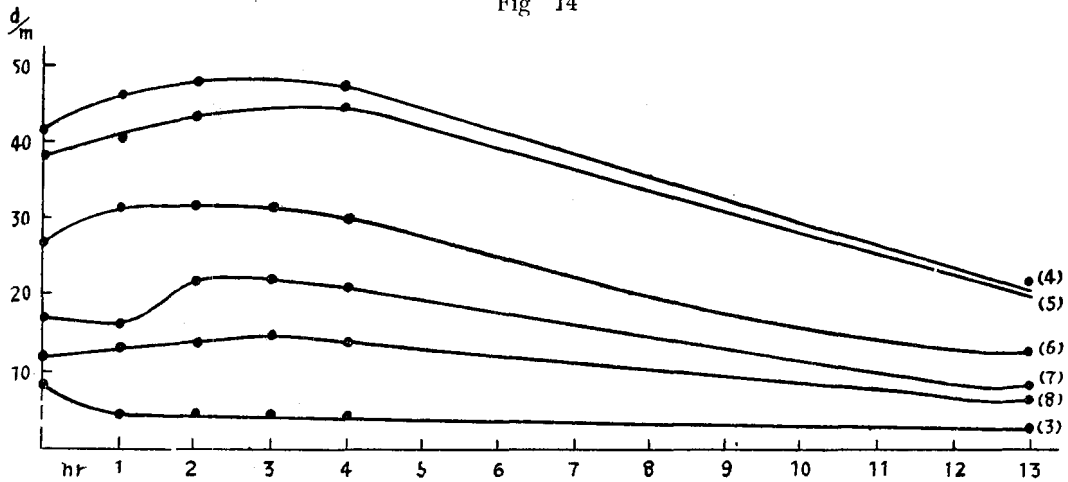
Table 6 の如くであつて、ThC が濃縮しているらしい事を示す。10 時間後には放射能

Table 5		Table 6	
区分	放射能 c/m	時間 h	c/m
1	400<	0	360
2	320	0.5	290
3	230	1.0	260
4	100	1.5	210
5	50	11.	80

が $\frac{1}{4}$ に減少している。この際ラジウム系は壊

変しつくしている。又同様に行つて、濾液を 100ccづつ採取して、放射能をローリツエン 験電器で測定した結果は Fig 14 に示す。はじめの 300cc 迄は放射能は認められない。400~ 500cc の時、最も強い放射能が現れ、その放射能は又時間につれて増大する。この事は ThB と ThC が分離され、ThB がはじめに脱着されてきている事を示している。併しこの方法は一時間以上を費すので RaB と RaC の分離には用いれない。

Fig 14

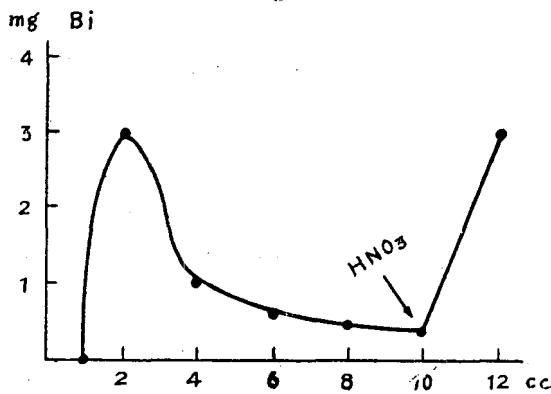


ビスマス樹脂の食塩による脱着

ビスマス 10mg を樹脂 1.5cc に吸着させ 35% NaCl を塩酸で PH1 にした溶離剤で動的に脱

着した。これによると食塩濃度が高くても完全に脱着しない事を示している。この結果は Fig 15 に示す。

Fig 15



ThB 添加鉛の静的交換吸着

0.058N-硝酸溶液に ThB を加えた鉛を加え、樹脂 1g を加えて 1 時間放置後、樹脂と母液の放射能を測定した。この際鉛とビスマスが同様に行動すると仮定している。その結果は Table 7 の如し。又溶液を PH 3 にして行つた結果は Table 8 の如し。吸着率はよくないがこれは放置時間が短いために平衡に達していないためと考えられる。

Table 7

鉛 mg	母液 c/m	樹脂 c/m	吸着率 %
1	340	150	30
5	420	70	14
10	400	100	25
15	440	110	25

Table 8

鉛 mg	母液 c/m	樹脂 c/m	吸着率 %
1	160	50	25
5	170	80	30
10	160	40	20
15	200	75	25

ThB添加鉛の動的交換吸着

ThBに鉛5mgを加えたPH3の溶液500ccを樹脂20ccに1時間1ℓの流速(常識の50倍の速度)で濾過して吸着させた。濾液の放射能計数値は100で樹脂は260であり72%が吸着した事になる。流速を1時間200ccで行った際も鉛添加及びThBのみでも同程度の吸着であった。中性で行った際の結果はTable 9に示す。

これは鉛とビスマスの行動が同じであるという仮定により、3時間後にローリツェン計測器で測定した値である。Table 10はThBとThCの平衡に達した後ガイガー計数器で測定

Table 9

ThB-Pb mg	樹脂 d/m	濾液 d/m	吸着率 %
0	15	5.5	75
5	13	2.5	84
10	8	2	80

Table 10

ThB-Pb mg	樹脂 c/m	濾液 c/m	吸着率 %
0	190	85	70
5	280	55	84
10	190	45	81

した値である。

これによると80%吸着される事がわかる。又樹脂50ccを使用して中性で1時間1ℓの流速でThBのみ濾過して、98%以上吸着させる事が出来る。脱着は同じ速度で2N-硝酸100ccを濾過すると90%以上が脱着する。

研究所温泉水の放射性元素の濃縮

約10マツへの温泉水1ℓを20分間の流速で、50ccの樹脂で濾過し、2N-硝酸100ccで脱着すると、ガイガー計数器で1分間の計数約1000のRaB, RaC等を得る。この値はヂチゾン抽出法によつて得られるRaB, RaCの値と殆ど同じであるので、泉水からの収率は90%以上と考える事ができる。それらの値とヂチゾン法との値をTable 11に示した。

Table 11

	樹脂法	ヂチゾン法	比率%
1	200	250	80
2	125	140	89
3	370	410	90

放射性元素の収率と処理能力

三朝温泉は単純泉乃至弱食塩泉であるから塩類をナトリウムに換算しても1ℓ中に20m.eqに過ぎないので、鉛、ビスマス同位元素の吸着を妨害しない。樹脂1ccは1.5m.eqの能力を持つ。鉛、ビスマスの同位元素はナトリウム型樹脂にも吸着する。又泉水は鉄、アルミニウムが微量であるために、樹脂50ccは温泉10ℓの処理が可能である。研究所泉水100ccを1時間3ℓの流速で濾過した濾液は、0.1N-苛性ソーダを中和するに2.1cc必要とする。H-樹脂とNa, Ca-樹脂は色調が異なるために、樹脂の交換能力を外部から判別出来る。放射性元素中RaB, RaCは半減期が短いので、温泉水を処理している間に減少してしまう。今

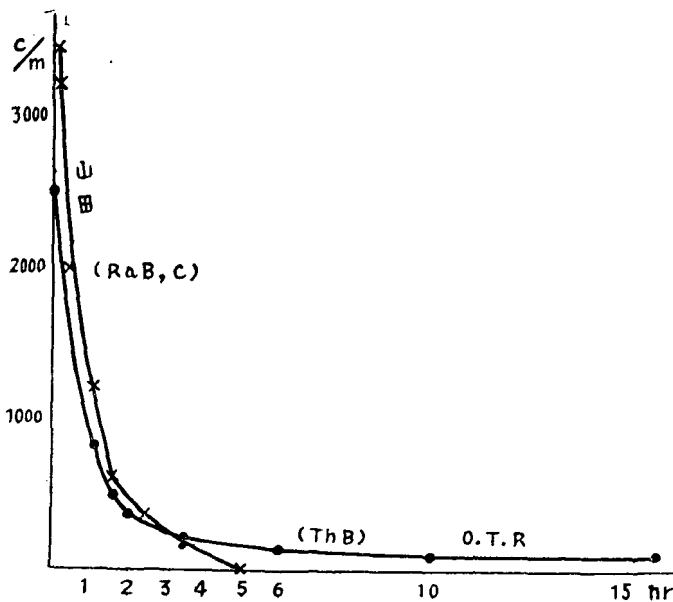
1ℓ中に1分間100カウントの放射性元素を含む際に、ThBなら10ℓ処理しても、1ℓの時の約10倍の放射能を得る事が出来るが、RaBなら6ℓを2組の樹脂で1時間で処理して約500カウントとなる。これは1組で6ℓを処理する時の約1.5倍の収量にあたるし、又時間も半分となる。

應 用 例

トロン泉であるO.T.R泉水2ℓを樹脂50ccに流速1時間に3ℓの割合で通した後、2N-塩酸100ccで脱着したものの放射能はTable12及びFig16の如くであつた。この値からThBを

Table 12		Table 13	
時間 (分)	計数值 c/m	時間 (分)	計数值 c/m
0	2500	0	3320
60	800	10	3160
90	520	20	1980
120	340	30	2020
195	180	60	1240
300	150	90	600
1020	70	130	230
		300	10

Fig 16



求めると 1.5×10^{-10} curie/ℓとなり、これはチゾン法に比敵するので、トリウムBの定量法とする事ができる。又RaBは 2.5×10^{-8} curieに相当する。常時ラドンを100マツヘ以上含有する山田共同湯の泉水2ℓを全く同様に処理した結果はTable 13 及び Fig 16に示す最初の放射能は 3×10^{-8} curie units RaBに相当する。この泉水はRaE 2×10^{-12} curie units/ℓ、とThBを 10^{-12} curie/ℓの桁で含有する。²⁾ 温泉水そのままでは現在のガイガー計数器では放射能を計測する事は困難である。この方法によつて温泉水から容易に、キャリヤーなしで、1分間に3000カウント以上の放射性同位元素が得られる事は、温泉水中の放射性元素をトレーサー等に応用する事を容易にする。

石炭交換体による濃縮

温泉水中の放射性元素の濃縮を一般化するために、石炭をスルホン化したものを使用した。その製法は次の様に行つた。³⁾ 径2mm位に粉碎した石炭80gを濃硫酸1kgに加え、70°Cで2間時処理した。この樹脂100cc (約50g)

には山田共同湯泉水2ℓを、40分間費して、濾過し、2N-塩酸200ccで脱着したものの1時間後の放射能は、1分間に2930カウントであつた。この値はアンパライトIR-120樹脂に比敵するので濃縮の目的に満足である。

測定結果の一例はTable 14に示す。

Table 14

時間(分)	0	28	43	60
計数值c/m	2930	1800	1400	700

総 括

(1) 三朝温泉水からキャリアーを用いずにイオン交換樹脂及びスルホン化石炭によつて

Ra B, Ra C, Th B 等を殆ど完全に濃縮する事ができた。

(2) イオン交換樹脂は温泉中の Th B の定量に用いられる。

(3) 鉛, ビスマスのイオン交換の条件を検討した。

文 献

- 1) 小田良平, 清水博著: イオン交換樹脂, P. 335, 350, 木村健二郎, 齊藤信房, 池田長生, 垣花秀武, 石森達二郎. 昭25年10月, 日化無機分析地球化学討論会.
- 2) 本誌: (4), 1951.
- 3) 小坂勇次郎, 化学の領域, 321, (1950).

CONCENTRATION OF RADIOACTIVE ELEMENTS IN THERMAL WATERS BY ION EXCHANGE RESIN AND ITS APPLICATION ON ANALYSIS.

Takashi ASHIZAWA.

(Balneological Laboratory, Okayama University)

The author succeeded to concentrate Radium B, Radium C, Thorium B etc. in thermal waters of Misasa almost completely without carrier using ion exchange resin and sulfonated coal.

Ion exchange resin is useful for the determination of Th B in the mineral waters.

The condition of ion exchange reaction concerning lead and bismuth was investigated.
