

“今こそ復習！”主任者の基礎知識 —「もっと基礎を，ここが肝」編—

## 第5回 放射性核種の放射化学的分離

吉村 崇

放射性核種の化学分離は，放射性核種の精製や純 $\beta$ 線放出核種の同定等のために極めて重要である。実際，環境中の放射性ストロンチウムの定量は多段階の化学分離を経て行われている。現在までに様々な分離手法が見いだされているが，今回は代表的な化学分離法及びその基礎について解説する。

放射化学的分離法として，沈殿分離，共沈分離，溶媒抽出，及びクロマトグラフィー等が知られている。これらの手法は非放射性同位体を用いた通常の化学分離と何ら変わることはない。ただ，大抵の放射化学的分離ではトレーサ量の放射性核種を極希薄溶液で扱う。このような溶液中では，放射性核種の実験器具への吸着，ラジオコロイドの生成，及び溶液中の不純物の影響等の通常の濃度範囲では観測できないような問題が生じるため注意が必要である。通常の化学操作と同様の操作で放射性核種を分離を可能にするために担体を加えることがある。担体として用いるものは，対象核種の非放射性同位体が最も有効である。比放射能とは，元素の単位質量当たりの放射能であるが，比放射能低下が望ましくない場合は，ある程度類似した化学的挙動を持つ他元素の非放射性同位体を担体として用いることもある。この場合は，適当な方法で担体を分離除去できることが多い。

### 沈殿分離

式(1)に示す化学反応で $M_mL_n$ の沈殿が生成する条件は式(2)に示す通りである。



$$[M^{n+}]^m [L^{m-}]^n > K_{sp} \quad (2)$$

ここで， $[M^{n+}]$ は $M^{n+}$ の濃度， $[L^{m-}]$ は $L^{m-}$ の濃度である。例えば，塩化銀 $AgCl$ の沈殿が生じる反応(式(3))における $K_{sp}$ は $1.0 \times 10^{-10}$ である<sup>1)</sup>。



この条件では， $Ag^+$ 及び $Cl^-$ の濃度が $\sqrt{K_{sp}} = 1.0 \times 10^{-5}$  mol/Lを超えると沈殿を生成する。放射性核種をトレーサ量で用いる場合は，沈殿が生成するような濃度ではない。そのため，トレーサ量の放射性核種を沈殿として得る場合は担体を加えることが必須である。目的核種を溶液中に残しておきたい場合は，共沈等で沈殿物に目的核種が含まれるのを避けるために，担体を加える場合もある。図1に示すように，順に加える陰イオンを変えることによって系統的に沈殿分離する手法がまとめられている。

### 共沈分離

沈殿を生成する際に溶液中に存在する放射性核種も取り込むことにより分離する方法は共沈分離と呼ばれる。共沈によって放射性核種が取

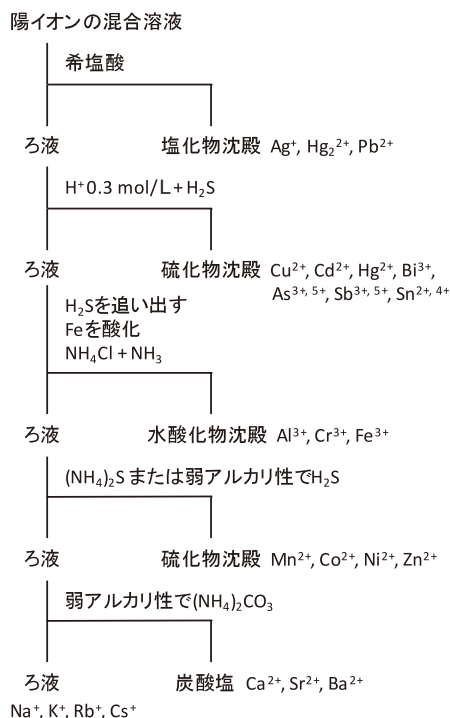


図1 陽イオンの系統的分離

り込まれる機構は、1) 沈殿粒子の表面に吸着される、2) 沈殿の内部に取り込まれる、3) 沈殿を構成する分子と化合物を作る等である。金属水酸化物や金属硫化物は表面積の大きなコロイド状の沈殿を形成し、陽イオンや陰イオンを吸着しやすいため、共沈によく用いられる。

共沈の例として、 $^{140}\text{Ba}$ - $^{140}\text{La}$  の分離を示す。これらの核種を含む塩酸溶液に担体として  $\text{Ba}^{2+}$  及び  $\text{Fe}^{3+}$  を加え、アンモニア水を加えると  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の沈殿とともに  $^{140}\text{La}$  が共沈する。 $\text{Ba}^{2+}$  は  $^{140}\text{Ba}$  が  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の沈殿に含まれることを防ぐために担体として加えている。このようにして  $^{140}\text{La}$  と  $^{140}\text{Ba}$  が分離される。

### 溶媒抽出

水及びこれと完全に混ざり合わない有機溶媒

を一定の温度で振り混ぜると一定の比で有機相と水相に溶質が分配される手法である。放射性核種が金属イオンの場合、水溶液中では陽イオンであることがほとんどである。一般的に水和した陽イオンは、有機相での安定度が低いため、有機相と水相で異なる化学種となる。放射性核種の金属イオンを  $M$  とした場合、分配比 ( $D$ ) は以下の式となる。

$$D = \frac{\text{有機相中の } M \text{ の全濃度}}{\text{水相中の } M \text{ の全濃度}} \quad (4)$$

$M$  が有機相中に移行した割合は抽出率と呼ばれる。抽出率 ( $E$ ) は、以下のように定義される。

$$E = \frac{\text{有機相中の } M \text{ の量}}{M \text{ の全量}} = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \quad (5)$$

$V_a$  及び  $V_o$  はそれぞれ有機相及び水相の体積を示す。もし有機相と水相の体積が同じならば、式(5)の関係は以下のように簡単になる。

$$E = \frac{D}{D+1} \quad (6)$$

金属イオンの溶媒抽出では、キレート剤を用いることが多い。キレート剤が金属イオンに結合して錯体を生成し疎水性が増すと、金属イオンが有機相へ移行する。水相中の金属イオン  $M^{n+}$  とキレート剤  $\text{HL}$  が反応し、中性の錯体  $\text{ML}_n$  が有機相に抽出される場合、以下の平衡反応式が成立していると仮定できる。



ここで、添字の (a) 及び (o) は水相及び有機相を示す。この抽出平衡反応における抽出平衡定数 ( $K_{\text{ex}}$ ) は式(8)になる。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ML}_n]_o [\text{H}^+]_a^n}{[\text{M}^{n+}]_a [\text{HL}]_o^n} \quad (8)$$

ここで  $[ML_n]_o$ ,  $[HL]_o$ ,  $[H^+]_a$ , 及び  $[M^{n+}]_a$  はそれぞれ有機相中の  $ML_n$  及び  $HL$  の濃度, 水相中の  $H^+$  及び  $M^{n+}$  の濃度である。また, 分配比  $D$  は式(9) で表され,  $D$  を用いて式(8) から式(10) が導かれる。

$$D = \frac{[ML_n]_o}{[M^{n+}]_a} \quad (9)$$

$$K_{ex} = D \frac{[H^+]_a^n}{[HL]_o^n} \quad (10)$$

ここで両辺に対数を取り, 式を変形すると式(11) が得られる。

$$\log D = \log K_{ex} + n \log [HL]_o + n(\text{pH}) \quad (11)$$

式(11) は分配比の対数が有機相中のキレート剤の濃度及び溶液の pH に依存するとともに, その傾きが有機相に抽出される化学種の金属イオンとキレート剤との比となることを示している。

例として図2 に塩酸溶液中の Sr と Y のビス(2-エチルヘキシル)リン酸 (HDEHP) のトルエン溶液での溶媒抽出における分配比の塩酸濃度依存性を示す。Sr, Y ともに分配比の対数と塩酸濃度の対数とは式(11) に示すような直線的な関係が見られる。また, HDEHP は 2 量化して -1 価のイオンとして金属イオンに結合す

るため, 図2 のグラフ中の直線の傾きは, +3 価イオンである Y の方が, +2 価イオンである Sr に比べて大きい。

### イオン交換分離

イオン交換樹脂と呼ばれる有機高分子がある。この樹脂には, スルホン基 ( $-SO_3H$ ) やアルキルアンモニウム基 ( $-NR_3X$ ; R=アルキル基, X=陰イオン) 等が存在している。スルホン基のように  $H^+$  を解離して, 陽イオンと交換する官能基を持つものが陽イオン交換樹脂である。アルキルアンモニウム基のように, X と陰イオンを交換する官能基を持つものは, 陰イオン交換樹脂と呼ばれる。

陽イオン  $H^+$  が吸着している陽イオン交換樹脂を陽イオンの放射性核種  $M^{n+}$  を含む水溶液に加えると,  $M^{n+}$  が  $H^+$  と交換して吸着する。この反応は式(12) が示すように平衡反応になる。



ここで, 添字の r は樹脂に吸着したイオン, 添字のないものは水相中のイオンである。平衡に達した際の平衡定数 ( $K$ ) は式(13) のように表される。

$$K = \frac{[H^+]^n [M^{n+}]_r}{[H^+]_r^n [M^{n+}]} \quad (13)$$

樹脂中の濃度  $[H^+]_r$  及び  $[M^{n+}]_r$  は, 乾燥樹脂 1 g 当たりの吸着イオンの量を用いることが多い。陽イオン交換樹脂の量に比べて  $M^{n+}$  の量がわずかな場合,  $K$  及び  $[H^+]_r$  は一定とみなすことができる。ここで, 樹脂及び水の両相の  $M^{n+}$  の比である分配係数 ( $K_d$ ) は式(14) で表され, 式(13) と式(14) から式(15) が導かれる。

$$K_d = \frac{[M^{n+}]_r}{[M^{n+}]} \quad (14)$$

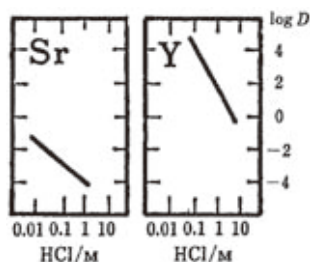


図2 Sr 及び Y の 50% HDEHP-トルエン溶液による溶媒抽出の分配比の塩酸濃度依存性 (文献2) より改変して転載

$$K_d = \frac{\text{Const}}{[\text{H}^+]^n} \quad (15)$$

ここで、Const は定数を表す。さらに、両辺に対数をとると式(16)が導出される。

$$\log K_d = \text{Const} + n(\text{pH}) \quad (16)$$

この式は、 $\text{H}^+$  形の陽イオン交換樹脂を用いて陽イオンの放射性核種を分離する場合、陽イオンの濃度には関係なく、放射性核種の分配係数の対数値と水溶液の pH に直線的な関係があることを示している。

イオン交換カラムクロマトグラフィーを行う場合は、イオン交換樹脂をカラムに詰め、カラムの上部に金属イオンの混合物を吸着させた後、ゆっくりとほかのイオンを含む水溶液を流すと、分離しにくいイオン同士を分離することが可能である。価数が同じ金属イオンの場合、そのままでは分離が非常に困難である。そこで、酸化還元反応によって金属イオンの酸化数を変えることや、陰イオンとの錯形成反応における安定度の違いを巧妙に用いて分離がされている。Mn(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、及び Zn(II) の分離には、塩化物イオンを持つ錯体の安定度の差を用いる例が知られている。図3に塩酸溶液中での各金属イオンの陰イオン交換カラムクロマトグラフィーにおける溶離曲線を示す。12 mol/L の塩酸溶液に前記のイオンを溶かし、陰イオン交換樹脂に通すと、Ni(II) はこの条件で陰イオン錯体が形成できないため、陰イオン交換樹脂に吸着することなく溶離される。カラムに流す塩化物イオンの濃度を薄めると、塩化物イオンとの錯形成の安定度の低いものの順に溶離される。6 mol/L の塩酸溶液を流すと Mn(II)、4 mol/L で Co(II)、2.5 mol/L で Cu(II)、0.5 mol/L で Fe(III)、0.005 mol/L で Zn(II) が溶離され、各金

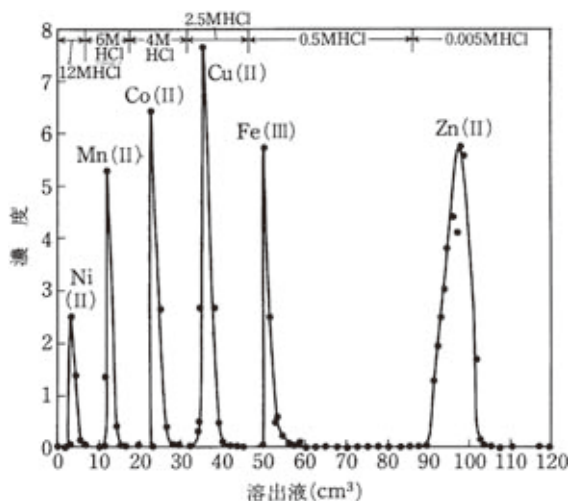


図3 陰イオン交換樹脂 (Dowex 1) を用いた Mn(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、及び Zn(II) の塩酸溶液による分離 (文献3)より転載)

属イオンを分離することができる。

### その他の分離法

放射性核種の分離には、ガスクロマトグラフィー、ペーパークロマトグラフィー等の各種クロマトグラフ法、電気泳動法、ラジオコロイド法、及び反跳法による方法等も知られている<sup>4,5)</sup>。

### 参考文献

- 1) 原口紘彦 (監訳), クリスマン分析化学 I, 丸善 (1989)
- 2) 田中元治, 溶媒抽出の化学, 共立出版 (1977)
- 3) 斎藤信房, 吉野諭吉, 斎藤一夫, 藤本昌利, 水町邦彦, 分析化学, 裳華房 (1988)
- 4) 村上悠紀雄, 佐野博敏, 鈴木康雄, 中原弘道, 基礎放射化学, 丸善 (1981)
- 5) アイソトープ便覧改訂3版, 丸善 (1984)

(大阪大学ラジオアイソトープ総合センター)