

9508 岩塩中のランタノイド並びにアクチノイド元素の定量

助成研究者：大井 隆夫（上智大学 理工学部）

共同研究者：小坂 知子（上智大学）

原塩中の微量成分分析の一環として、岩塩中のランタノイド元素（ $^{57}\text{La} \sim ^{71}\text{Lu}$ ；Ln）並びにトリウム（ ^{90}Th ）・ウラン（ ^{92}U ）の定量を試みた。対象とした岩塩試料はドイツ Stassfurt の二疊紀に形成された岩塩層から採取されたものである。また、定量法として中性子放射化分析法を採用した。中性子照射に先立ち、定量目的元素を濃縮し、 γ 線計測時において妨害となる核種の量を低減するため岩塩試料に前処理を施した。その中心となる過程はアルミニウムを用いた供沈である。すなわち、岩塩を希塩酸に溶解（不溶解部分は別し、別に照射用試料を作成した）後、アルミニウムを加え、中性付近で水酸化アルミニウムを沈殿させた。Ln・Th・Uはこれに供沈するため、溶液側に残る元素から分離することができる。中性子照射条件・冷却時間等は、検出・定量に利用した核種の核特性を考慮し決定した。共鳴積分の大きな核種の場合には、通常の熱中性子による放射化の他に熱外中性子による放射化も試みた。

試料の前処理において希塩酸に溶解した部分（溶解部分）に関しては、天然に存在する14 Lnのうち、7～8元素が定量できた。Th・Uはすべての溶解部分において定量できた。定量値は、Ln・Th・Uともサブppbのレベルであった。14 Lnのうち、すべての試料について定量できたのはランタン（La）、セリウム（Ce）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）の4元素であった。逆に、全く検出できなかった元素は、プラセオジウム（Pr）、ガドリニウム（Gd）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）の4元素であった。このうち、PrとErは、初めから検出を試みなかった。Gdを除く3元素は半減期が比較的短く（時間のオーダー）、一般に本研究の方法ではサブppbレベルでの定量は難しい。Gdが定量できなかったのは、利用したGd核種の核特性の問題というよりは、 γ 線スペクトル上でピークの重なる妨害核種が存在していたためであると考えられる。その核種の同定とそれに対する補正が今後の課題である。不溶解部分に関しては、ひとつの試料においてCe、Sm、ジスプロシウム（Dy）、Th、Uのみが定量され、他の不溶解部分では全く検出されなかった。濃度的にはサブppmレベルであったことから、本研究で採用したアルミニウムを用いた供沈が、試料の前処理法として優れていたことが分かる。

試料中のLn濃度をLecdey chondrite中の含有量に対して規格化して得られるLnパターンは大ざっぱにみると互いによく似ており軽Lnがやや濃縮した左上がりのものであった。これは、濃度的には10倍程度高いものの、海水の蒸発残差に対して期待されるパターンとも類似していた。

9508 岩塩中のランタノイド並びにアクチノイド元素の定量

助成研究者：大井 隆夫（上智大学 理工学部）

共同研究者：小坂 知子（上智大学）

1. 研究目的

原塩の分析では従来、塩化ナトリウムの高精度定量および若干の有害元素の定量に主要な関心が払われている。しかし、塩化ナトリウムの高純度化、塩品質の多様化等が進むにつれ、塩試料中の微量元素分析の必要性が急速に高まっている。原塩中の不純物の定量に関しては、日本海水学会、ソルト・サイエンス共編の「塩の分析と物性測定」¹⁾等に記載があるが、記載のない元素も多く、それら元素の定量法の確立が望まれる。

このような、原塩中の微量成分の定量に関する現状を背景として、本研究は、研究対象として岩塩を選び、それらの中に微量成分として存在することが予想されるランタノイド元素（ $_{57}\text{La} \sim _{71}\text{Lu}$ ）およびトリウム（ $_{90}\text{Th}$ ）、ウラン（ $_{92}\text{U}$ ）を中性子放射化分析法を用いて定量すること、並びにその定量方法を確立することを目的とした。

中性子放射化分析法は、高感度分析法のひとつであり、同時に多数の元素を定量することが可能である。また、微量のランタノイド元素の定量法のひとつである同位体希釈法に比べ、定量精度は劣るものの、安定同位体が一種類しかない元素にも適用できるという特徴を持つ。

2. 研究方法

2.1 岩塩試料

本研究で用いた岩塩試料は、ドイツ・Stassfurtにおいて二畳紀に形成された岩塩層より採取されたもの7種類である²⁾。試料には1番から7番の番号をつけたが、番号の小さいものほど上の地層、すなわち、年代的に新しい試料である。

2.2 中性子放射化分析

2.2.1 核データ

Table 1に、本研究における放射化分析で定量に利用した核種の核データをまとめた。ランタノイド元素は全部で15種あるが、安定同位体の存在しないプロメチウム（ $_{61}\text{Pm}$ ）を除く14元素が天然に存在する。いずれのランタノイド元素も放射化分析で利用できる核反応を持つが、本研究で利用した反応はいずれも（ n, γ ）反応である。すなわち、（ n, γ ）反応で生成する、標的核より質量数の1だけ大きな放射性核種が β^- 崩壊する際

Table 1 Nuclear data of the nuclides of lanthanoids, thorium and uranium

Element	Target Nuclide	Natural Abundance, %	Thermal neutron activation cross section, barn	Resonance activation integral, barn detection	Nuclide used for	Half life	γ -ray energy, keV (branching ratio, %)
$_{57}\text{La}$	^{139}La	99.911	9.0	7.5	^{140}La	40.3 h	486.6(46.5), 1595.4(96.5)
$_{58}\text{Ce}$	^{140}Ce	88.48	0.58	0.23	^{141}Ce	32.5 d	145.4(48)
$_{59}\text{Pr}$	^{141}Pr	100	11.5	---a)	^{142}Pr	19.2 h	1575.3(3.7)
$_{60}\text{Nd}$	^{146}Nd	17.22	1.4	2.0	^{147}Nd	11.1 d	91.1(21), 531.0(10)
$_{62}\text{Sm}$	^{152}Sm	26.72	210	2850	^{153}Sm	47 h	103.2(28)
$_{63}\text{Eu}$	^{151}Eu	47.82	5300	---a)	^{152}Eu	12 y	344.3(31.4), 1407.9(24.3)
$_{64}\text{Gd}$	^{152}Gd	0.20	1100	---a)	^{153}Gd	242 d	103.2(24)
$_{65}\text{Tb}$	^{159}Tb	100	25	343	^{160}Tb	72.1 d	879.3(31), 1178.1(15)
$_{66}\text{Dy}$	^{164}Dy	28.18	2600	---a)	^{165}Dy	139 m	94.7(4)
$_{67}\text{Ho}$	^{165}Ho	100	61.5	700	^{166}Ho	26.9 h	80.6(6.2)
$_{68}\text{Er}$	^{170}Er	14.88	6	---a)	^{171}Er	7.52 h	308.3(100), 295.9(45)
$_{69}\text{Tm}$	^{169}Tm	100	106	---a)	^{170}Tm	130 d	84.3(3.3)
$_{70}\text{Yb}$	^{168}Yb	0.135	3200	35706	^{169}Yb	32 d	130.5(11), 177.2(22)
$_{71}\text{Lu}$	^{176}Lu	2.6	2050	---a)	^{177}Lu	6.7 d	208.4(6.1), 113.0(2.8)
$_{90}\text{Th}$	^{232}Th	100	7.4	83	^{233}Pa	27.0 d	311.9(34)
$_{92}\text{U}$	^{238}U	99.2739	2.720	280	^{239}Np	2.35 d	277.6(14), 228.2(12)

a) No data available.

に放出される γ 線を標的核種の検出・目的元素の定量に利用している。一方、Th, Uでは、それぞれ ^{232}Th , ^{238}U から(n, γ)反応で生ずる核種(^{233}Th , ^{239}U)が β^- 崩壊して生ずる ^{233}Pa , ^{239}Np が、さらに β^- 崩壊する際に放出される γ 線を利用して定量を行っている。

2.2.2 照射用試料の調製

岩塩中のランタノイド元素およびトリウム・ウランの含有量はppt～ppbレベルであることが予想されたため、試料を前処理なしで放射化分析すること、すなわち非破壊放射化分析、は不可能であろうと考えられた。そこで、定量目的元素を濃縮し、 γ 線計測における妨害元素の量を減らすため、照射に供する試料を調製する際に、何らかの前処理が必要となる。本研究では、試料を一旦蒸留水に溶解した後、ランタノイド元素およびトリウム・ウランを水酸化アルミニウムの沈殿に供沈させるという方法（アルミニウム供沈法^{3, 4)}）で、その目的を達成することとした。

岩塩試料を2 mm角程度まで粉碎し、140℃で2日間乾燥させた。その約1.6 kgを精秤し、蒸留水6 dm³に溶解させ、これに濃塩酸6 cm³加えた。一部の試料（試料1, 3, 4, 5, 6）では濃塩酸を加えても溶けない部分があったため、この部分を不溶解部分とした。不溶解部分はろ過後、灰化、粉碎、混合し、溶解部分とは別に照射用試料とした。すなわち、不溶解部分に関しては、アルミニウム供沈法を適用していない。溶解部分については、アルミニウムを硫酸アルミニウムのかたちで加えた後（アルミニウムとして60～120 mg）、アンモニア水で中和し、水酸化アルミニウムの沈殿を得た。ランタノイド元素およびトリウム・ウランはこれに供沈し、沈殿側に取り込まれる。一方、アルカリ金属、ハロゲン元素等は溶液側に残り、ランタノイド元素およびトリウム・ウランから分離される。沈殿をろ別し、充分洗浄後、灰化、粉碎、混合して、照射用試料とした。一部の岩塩試料については、アルミニウム供沈後、再度蒸留水に溶解し、メチルイソブチルケトンを用いた溶媒抽出により、鉄(Fe)およびアンチモン(Sb)の除去を試みた。この場合には、溶媒抽出後アルミニウム供沈を再度行い、灰化、粉碎、混合後、照射用試料とした。

ブランク試料としては、蒸留水2 dm³に岩塩試料の溶解部分に施したのと同様の処理をして得られたものを用いた。また、各元素の既知量をろ紙にしみこませた後、充分乾燥させたものを標準試料として用いた。ブランク試料、標準試料とも実試料と同時に中性子照射を行った。

2.2.3 中性子照射

以上のように準備した照射用試料から一定量を分取し（通常、一回の照射に数10 mg程度）、中性子源として、立教大学の研究用原子炉（トリガ Mark II, 出力100 kW）を使用して、中性子照射を行った。各元素に対する照射条件は、標的核並びに検出に使用した核種の核特性を考慮して、Table 2のように設定した。一般的には放射化されにくい核種ほど高中性子束密度で長時間照射する必要がある。利用した照射場所はFリングチュー

Table 2 Irradiation sites, cooling times and target elements

Irradiation site	Irradiation time	Cd cover	Thermal neutron flux density, $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Cooling time	Target elements
F ring ^{a)}	12 h	without	1.7×10^{12}	1 w, 2 w, 1 mon, 2 mon	La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu, Th, U
F ring	6 h	with	1.7×10^{12}	1 w, 2 w, 1 mon, 2 mon	La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb, Th, U
RSR ^{b)}	6 h	with	5.1×10^{11}	1 d	Ho
Pn ^{c)}	5 min.	without	1.5×10^{12}	3 h	Dy

a) F ring tube.

b) Rotary specimen rack.

c) Pneumatic tube.

ブ（F ring），回転試料棚（RSR），気送管（Pn）の3ヶ所である。熱中性子束密度が異なり，それぞれ $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ， $5.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ および $1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。Table 2 にはまた設定した照射条件でどの元素の定量を目的としたかを示したが，最も普通の照射条件はFリングチューブにおいてカドミウムカバーなしで12時間照射というものである。共鳴積分の値が比較的大きい核種については（Table 1 参照），試料をカドミニウムカバーで覆うことにより，熱中性子による放射化を抑え，熱外中性子による放射化も試みた。気送管は短時間の照射のための設備であるが，本研究ではジスプロシウム（Dy）検出専用に使った。なお，ホルミウム（Ho）の検出にも回転試料棚での専用の照射条件を設定した。

Table 2 から分かるように，本研究ではランタノイド元素の中でプラセオジウム（Pr）とエルビウム（Er）の定量は試みなかった。これは，我々の過去の研究結果から，pptレベルのPrとErの定量が，本研究で採用している方法（中性子照射条件等）では困難であろうと判断したためである。pptレベルでのこれら二元素の定量法の確立は今後の検討課題のひとつである。

2.2.4 γ 線計測

各照射済みの試料につき，適当な冷却時間（Table 2 参照：今回の照射では，3時間，1日，1週間，2週間，1ヶ月，2ヶ月を設定した）の後， γ 線計測を行った。計測は，武蔵工業大学原子力研究所において，高純度Ge半導体検出器と4096チャンネル波高分析器を使用して行った。計測時間は試料，冷却時間によって様々であるが，一般に冷却時間が長いほど，また妨害元素の量が多いほど，長くする必要がある。今回の実験では，200～43200秒であった。

2.2.5 データ解析

γ 線スペクトルの解析は、既存のコンピュータプログラムを用いて行った⁵⁾。簡単に言うと、まず各試料の各元素（核種）につき、 γ 線スペクトル上のピーク面積を計算し、そこから中性子照射終了時のピーク面積を算出する。この面積は元の試料中の核種の量に比例するものである。同様の計算を標準試料中の各元素についても行い、二つの面積比と標準試料中の元素含有量とから、試料中の元素濃度を算出する。ブランク試料についても同様の計算を行い、実試料での定量値からブランク試料中の定量値を差し引いたものを、最終的な定量値とした。なお、実試料、ブランク試料の定量値を求める際には、各種の妨害核種に対する補正も行っている。ひとつの試料について複数のピークから濃度が計算できる場合は、妨害核種の存在を考慮した上で、 γ 線計数時の誤差の小さいピークから得られるデータを測定値として採用するのを一般原則とした。

2.3 その他の分析

中性子放射化分析によるランタノイド元素・トリウム・ウランの定量の他に、ICP-AES、イオンクロマトグラフ法、炎光光度法等により、各岩塩試料中の主成分の定量を行った。また、岩塩試料および中性子照射用試料調製の際に不溶解部分がある場合はその不溶解部分につき粉末X線回折を行い、含有鉱物の同定を試みた。さらに、試料の電子顕微鏡観察を行った。

3. 研究結果と考察

Table 3(a) に各岩塩試料の主成分定量値を示した。このTable から分かるように、試料間で Na^+ と Cl^- 以外の成分の変動が大きい。これは岩塩層が形成された際に、ハライト（ NaCl ）層の間に部分的に他の鉱物層が形成されているためと考えられる。粉末X線回折の結果では（Table 3(b) 参照）、ハライトの他に、試料3, 4, 5, 6で硬石膏（ CaSO_4 ）が、1, 2, 7で少量のポリハライト（ $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）の存在が確認された。また、不溶解部分の粉末X線回折からは硬石膏と石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）が検出された。ただし、石膏は照射用試料の調製の段階で生成した可能性もあり、元の岩塩試料に含まれていたかどうかは不明である。

Table 4 に溶解部分についてのランタノイド元素、トリウム、ウランの定量結果をまとめた。ランタノイド元素に関しては、定量を試みた12元素（La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu）中、7～8元素がサブppbレベルで定量された。トリウム、ウランに関してはすべての試料において、やはりサブppbレベルで定量された。一般に、トリウム・ウランは放射化分析ではかなり高感度で定量できるな元素であり、放射化分析に適した元素であるといえる。

Table 4 でND（not detected）とあるものには、 γ 線スペクトル上で、ピークが全く観測されなかったものばかりでなく、ピークは観測されたものの、計数誤差が大きいため最

Table 3(a) Contents of major components in the rock salt samples examined in ppm

Component	Sample No.						
	1	2	3	4	5	6	7
Na ⁺	345000	372000	367000	361000	372000	386000	391000
K ⁺	12300	2030	300	530	300>	300>	1300
Mg ²⁺	3690	293	27.7	86.4	19.7	13.9	270
Ca ²⁺	8820	962	7320	10300	3600	2100	1150
Cl ⁻	558000	595000	555000	554000	576000	593000	604000
SO ₄ ²⁻	50500	6060	20300	29800	10400	7100	7240

Table 3(b) Results of powder X-ray diffraction

Mineral identified	Sample No.						
	1	2	3	4	5	6	7
Anhydrite			○ ^{a)}	○	○	○	
Polyhalite	○	○					○

^{a)} Identified.

最終的な定量値として採用しなかったものも含まれる。原則として、計数誤差が20%を越えるものはデータとして棄却したが、一部では後出のランタノイド元素パターン等を考慮して、データとして採用したものもある。

すべての試料について定量できたランタノイド元素はランタン (La), セリウム (Ce), サマリウム (Sm), ユーロピウム (Eu) である。これら元素は一般に中性子放射化分析による定量が容易な元素である。逆に、定量を試みたにも関わらず、すべての試料において定量できなかった元素は、ガドリニウム (Gd), と Ho であった。Ho は専用の照射条件を設定したにも関わらず検出できなかった。Gd については、若干の説明を要する。Gd は検出に用いているピークが Sm のそれと重なる（共に 103.2 keV ; Table 1 参照）。しかし、Sm と Gd では半減期が大きく異なるため（47 時間と 242 日）、この違いを利用すると両者を定量することができる。Sm の定量値としては1週間あるいは2週間冷却の時のγ線スペクトルから得られたものを用いた。この時点では Gd の影響は計数誤差に含まれてしまう程度であり、無視できる。1ヶ月以上の冷却期間をおくと、Sm のピークは減衰し、通常は半減期の長い Gd が定量できるようになる。しかし、今回の測定では、1ヶ月以上の冷却期間の後、103.2keV の位置にピークが観測される試料もあったものの、そこから計算される定量値が異常（異常に大きい）であったため、結果はすべて ND であるとした。未知の妨害核種のピークが重なっている可能性が高いが、その同定には至っていない。我々の過去の経験では、冷却期間を6ヶ月以上取ると正常な Gd の定量値を示すようになることがあり、今回の試料でも冷却期間をさらに長く取ると Gd の定量が可能となる可能性

Table 4 Contents (ppt) of lanthanoids, thorium and uranium
in the soluble parts of the rock salt samples examined

Element	Sample No.						
	1	2	3	4	5	6	7
La	110±20	360 ± 20	500± 50	230±20	980±50	130± 50	110±20
Ce	230±20	930 ± 30	930± 20	740±30	1620±30	630± 20	300±30
Pr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nd	230±40	500 ±210	530±140	610±90	ND	330±150	200±50
Sm	306±09	88 ± 3	330± 10	122± 4	256± 7	339± 8	108± 5
Eu	5± 0.3	18 ± 1	26± 1	26± 2	27± 1	24± 1	7± 1
Gd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tb	17± 2	80 ± 30	11± 1	16± 2	25± 2	13± 1	ND
Dy	58± 4	110 ± 3	111± 5	81± 3	ND	ND	27± 4
Ho	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Er	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tm	ND	ND	ND	ND	12± 2	ND	ND
Yb	42± 5	ND	ND	38± 5	86± 6	34± 5	24± 4
Lu	ND	1.4± 0.8	ND	ND	ND	ND	ND
Th	56± 2	122 ± 4	84± 3	49± 2	60± 2	103± 3	49± 2
U	2680±30	161 ± 6	1330± 30	197± 5	800±10	800± 20	614± 8

ND: Not detected.

±:Errors in gamma-ray counting

がある。ただし、計測時間を1日程度取る必要がある。

不溶解部分では、試料4においてのみ、ThとU、およびランタノイド元素ではCe, Sm, Dyの3元素のみが検出された。定量値はそれぞれ、250±40 ppb, 420±50 ppb, 960±90 ppb, 130±10 ppb, 64±10 ppbであった。これらの定量値は溶解部分における値の約 10^3 倍 (Table 4 参照) である。一方、他の試料 (1, 3, 5, 6) ではTh, Uを含めランタノイド・アクチノイド元素は全く検出されなかった。溶解部分に較べてランタノイド元素が高濃度で存在するにも関わらず検出元素数が極端に少なかったのは、不溶解部分の分析を非破壊で行ったためであると考えられる。定量元素数を増やし、定量精度を上げるためには、不溶解部分にも前処理を施し、あらかじめランタノイド元素を濃縮し、妨害元素量を低減する必要があるだろう。

今回の岩塩の溶解部分についての結果を天日塩の場合^{4, 6)}と比較してみる。天日塩では本研究と同様な分析方法により、ランタノイド元素に関し10~11元素が定量できており、今回の結果に較べ定量できた元素が3元素程度多い (Th, Uに関してはいずれの天日塩

試料においても定量されている)。γ線スペクトルを比較してみると、今回の岩塩の方が全体的に定量目的元素のピークに較べ相対的にバックグラウンドの計数値が大きくなっており、妨害元素の除去が天日塩のときより不十分であった可能性が示唆される。天日塩の製造過程において天日塩に取り込まれる微量元素より、岩塩形成過程において岩塩に取り込まれる微量元素の方が量・種類とも多いことは容易に想像されるが、それが反映された結果となっている。今後、岩塩中のより多くの元素を定量し、測定精度を向上させるために、前処理方法を改良する必要がある。また、妨害元素を特定しその補正を行うことも重要な課題である。なお、濃度的にみると、天日塩中でのランタノイド元素の濃度はppbレベルであり、今回の岩塩中より10倍程度高い。これも今回の定量元素数が少なかった大きな理由のひとつであろう。

Fig. 1に、いくつかの試料について、溶解部分中のランタノイド元素濃度を対応するLeedey chondrite中の濃度^{7, 8)}で規格化して得られる相対濃度を原子番号の小さい順に並

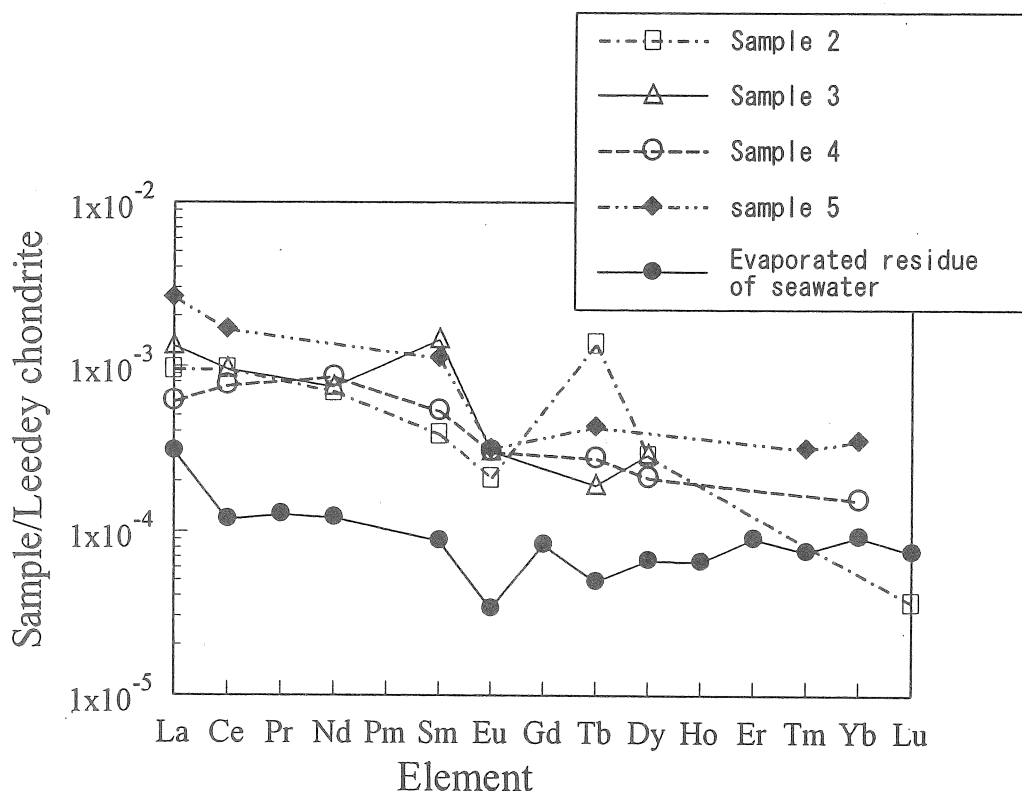


Fig 1 Lanthanoid patterns of the selected rock salt samples and evaporated residue of seawater

べた元素記号に対してプロットしたもの、すなわち、ランタノイド元素パターンを、海水の蒸発残査に期待されるパターン⁹⁾と共に示す。定量精度の問題もあり、海水の蒸発残査の場合に較べ凹凸が激しく、また、試料間の差も必ずしも小さくないものの、全体的にみるとやや左上がりの海水の蒸発残査の場合とよく似たパターン（軽ランタノイド元素が相対的にやや濃縮している）が得られ、海水中でのランタノイド元素の相対的存在状況を比較的よく保存しているといえる。ただし、濃度的には海水の蒸発残査の場合の10倍程度となっている。

4. 結論

本研究で得られた結果を簡単にまとめると次のようになる。

- (1) 中性子放射化分析法により岩塩中のランタノイド元素、トリウム、ウランの定量を試みた。天然に存在するランタノイド14元素中7～8元素が定量できた。また、トリウム、ウランはすべての岩塩試料で定量できた。濃度はいずれもサブppbレベルであった。
- (2) ランタノイド元素パターンは、全体的に軽ランタノイド元素に富んだ、やや左上がりの形をしていた。今回の岩塩試料は、ランタノイド元素に関しては、海水中での存在状況を比較的よく保存していた。

4.1 今後の課題

天然に存在するランタノイド元素14種の内、定量を試みなかった元素を含めて、どの試料でも検出できなかった元素は、Pr, Gd, Ho, Erの4元素であった。Pr, Ho, Erの半減期はいずれも10時間前後と短く、本研究で採用している方法では検出は難し元素である。しかし、より高中性子密度照射、短冷却期間計測で検出できる可能性はある。また、標準添加法¹⁰⁾の適用も考えられよう。Gdの検出では冷却期間を1年程度と長く取れば妨害元素の影響が少なくなり、定量できる可能性もある（ただし、pptレベルの定量ではそれは難しいかもしれない）。いずれにしても妨害元素を同定をする必要がある。また、全体的なこととして、天日塩の場合に較べて妨害元素量が多く、前処理のさらなる改良が要求される。例えば、中性子放射化分析で感度の高いスカンジウムを除去を行うとγ線スペクトル上でバックグラウンドが下がり、計数誤差が減って、検出元素が増える可能性がある。また、ウランを分離することは、ウランの核分裂反応の影響をも軽減することになり、ランタノイド元素の定量には有効であろう。

本研究で使用した岩塩試料は、ドイツ GSF-Forschungszentrum, IfT の Gies 教授より提供していただいた。また、γ線の計測には武蔵工業大学原子力研究所の施設を利用させていただき、その際、同研究所の野崎徹也助教授と本多照幸講師のご援助を受けた。ここに、以上の方々に対し感謝の意を表します。

文献

- 1) 日本海水学会, ソルト・サイエンス(編), 塩の分析と物性測定, 1992.
- 2) H. Gies, in *Scientific Basis for Radioactive waste Management - V*(ed; L. Werner), Elsevier Science Publishing Co., 1982.
- 3) T. Honda, T. Oi, T. Ossaka, T. Nozaki and H. Kakihana, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 130, 81 (1989).
- 4) 大井隆夫, 荻原康司, 油井瑞明, 小坂知子, 向田政男, 本多照幸, *海水誌*, 49, 27 (1995).
- 5) 鈴木章悟, 学位論文, 東京工業大学(1988).
- 6) K. Ogwara, T. Oi, T. Ossaka, M. Mukaida and T. Honda, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 191, 273 (1995).
- 7) A. Masuda and N. Nakamura, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 328 (1973).
- 8) A. Masuda, *Geochem. J.*, 9, 183 (1975).
- 9) 松尾禎士(監修), *地球化学*, 講談社サイエンティフィック, 1991.
- 10) T. Honda, T. Oi, T. Ossaka, T. Nozaki and H. Kakihana, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 134, 13 (1989).

Determination of lanthanoids and actinoids in rock salts

Takao OI

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University

Summary

Lanthanoids (Ln's; ${}_{57}\text{La}$ - ${}_{71}\text{Lu}$), thorium (${}_{90}\text{Th}$) and uranium (${}_{92}\text{U}$) in seven rock salt samples from Stassfurt, Germany, were determined by the neutron activation analysis (NAA). In the preparation of samples for neutron irradiation, incorporated was a coprecipitation process (aluminium coprecipitation) in which aluminium was used as a collector of Ln's, Th and U after dissolving the salt samples in dilute hydrochloric acid, in order to enhance concentrations of those elements and to reduce amounts of interfering nuclides in gamma-ray spectra in advance of neutron irradiation. Two kinds of neutron activation were attempted, *i.e.*, activation by thermal neutrons and activation by epithermal neutrons; the latter is effective for the detection of such nuclides as ${}^{152}\text{Sm}$ and ${}^{238}\text{U}$ whose resonance activation integrals are large.

Seven or eight elements out of fourteen naturally occurring Ln's (promethium does not occur in nature) were determined at sub ppb levels in the soluble-in-dilute hydrochloric acid parts (soluble parts) of the rock salt samples. Th and U were also determined at sub ppb levels in all the soluble parts. Among the fourteen Ln's, lanthanum, cerium, samarium and europium were determined in all the samples. Thus, they are elements suitable for the determination by NAA. Contrary to these elements, praseodymium (Pr), gadolinium (Gd), holmium (Ho) and erbium (Er) were not detected in any of the samples. The half lives of the Pr, Ho and Er nuclides used for the determination are relatively short, which is a reason for those elements being not detected by the present method. In order to determine Gd, it will be necessary to identify the interfering nuclide whose peak overlaps with that of the Gd nuclide in gamma-ray spectra and to correct for its amount. Although their concentrations were at sub ppm level, only a very small number of the target elements were determined for the insoluble-in dilute hydrochloric acid parts of the rock salt samples, for which the coprecipitation process was not adopted. This fact strongly suggests that the aluminium coprecipitation in the irradiation sample preparation is quite effective for the determination of Ln's, Th and U by NAA.

The lanthanoid abundance patterns (Ln patterns) of the rock salt samples obtained by normalization with the Ln contents of Leedey chondrites resembled each other as a whole, showing a relative enrichment of the light Ln's and negative slopes. They also resembled roughly the Ln pattern expected for the evaporated residue of seawater (Ers), although Ln contents of the rock salt samples were about ten times higher than that of Ers.