

TK100 レジン& TK101 レジン

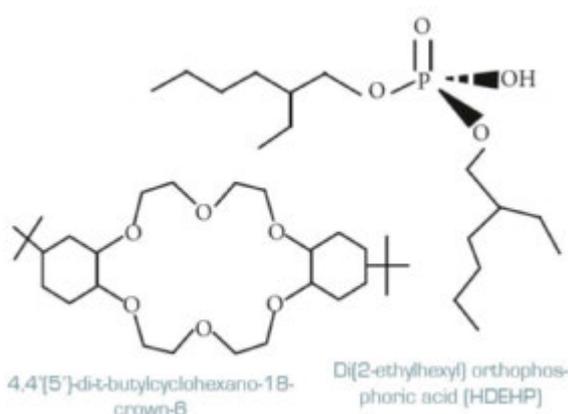
Sr レジンや Pb レジン（米国 EichromTechnologies 社製）等のクラウンエーテルベースの抽出クロマトグラフィーレジンは、水溶性サンプル中の Sr-90 や Pb-210 の分離や、液体シンチレーションカウンター（LSC）やガス比例計数管（GPC）による定量に用いられます。

これらのレジンは、中～高濃度の酸性条件でのみ Sr と Pb の保持に優れているため、ろ過した原水または酸性の水サンプルからの分析物の直接充填は向いていません。この場合は、イオン交換や共沈殿のような前濃縮のための追加ステップが必要になります。

Sr-90 や Pb-210 の分離プロセスを単純化するために 2 種類の抽出クロマトグラフィーレジンが開発され、幅広い pH 範囲で回収が可能になりました。水サンプル（pH2 ～ 8）の直接充填が可能になり、続く精製も同じカラムで行えるようになりました。

TK100 レジン

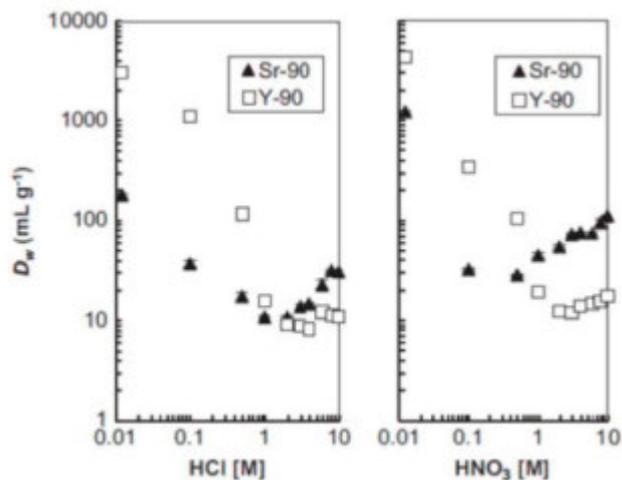
TK100 レジンは、Sr、Pb に対して選択性の優れたクラウンエーテルと、液体陽イオン交換体である HDEHP によって構成されています。



ランカスター大学の Jake Surman 氏は、pH2 以上の異なる pH 値、および 0.01M より高濃度の硝酸や塩酸条件における Sr の Dw 値の点で、このレジンの特徴づけました。最大 pH8 (Dw > 100) において、Sr に対して高い Dw 値を示しています。

Sr の回収率は pH2、特に硝酸において高くなっています。水サンプルは分析前の保管で安定させるため、サンプリングの直後に硝酸を用いて pH2 に酸性化させることがよくあるためこの事実は重要です。

高濃度の硝酸では、8 ～ 10M の硝酸で Sr の Dw 値が約 100 まで上昇することがわかります。これらの条件で TK100 レジンは Sr レジン（米国 EichromTechnologies 社製）と非常に似た働きをします。



硝酸および塩酸濃度と TK100 レジンに選択された Sr、Y の Dw 値

水や希硝酸で Sr を溶出することが不可能であることから、その他多数の溶離剤を試しました。2 M 塩酸、3M 塩酸と 0.1M エチレンジアミン四酢酸の使用が、試験した中で最も適切であることがわかりました。

その他複数の元素も TK100 レジンに対して pH7 で親和性を示しています。きれいな Sr フラクシオンを得るには分離化学が必要となります。

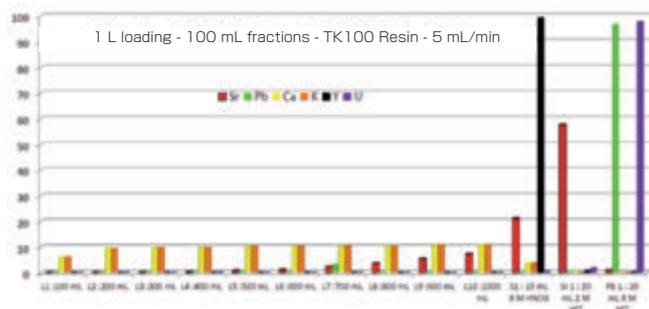
pH7 での TK100 レジンの回収率において、様々な代表的マトリックス元素の影響を調査しました。塩含有量の多いものは Sr 回収の妨げになりますが、塩化ナトリウム濃度 500mM、カリウム濃度 400mg/L、マグネシウム濃度 1300mg/L、カルシウム濃度 500mg/L では、Sr の Dw 値は 100 超を維持しました。

干渉物質の組み合わせによって限界濃度が低くなる場合でも、地表水や特に飲料水といった水サンプルに TK100 レジンがとても適しているように見えます。

さらに、Surman 氏らは、Ca、K、Mg、Ba、Co、Am、Cs、Pb のような元素から Sr を分離できることを、溶出研究において示しています。設定した条件で Pb が溶出していないことに注目してください。

Dirks 氏らの追加研究では、pH7 の 1L のサンプルを 2mL TK100 カラムに流速 5mL/分 で 100mL ずつ分注し、K と Ca は充填中に保持されることなく破過することを確認しました。

Sr は充填量が約 600mL を超えると破過を開始するため、2mL カラムで Sr 分析をする場合の充填可能なサンプル量は最大 500mL となることがわかります。



溶出試験：TK100 レジンに 1 L サンプルを 100mL ずつ分注 5 ~ 10mL/分の流速でサンプル充填した場合でさえ、250mL (95.2% ± 2.5%, N=3) ~ 500mL (88.2% ± 4.3%, N=3) の水サンプルから、高い収率で Sr を分離できることを Dirks 氏らが証明しました。

一方、Y、Pb、U は、サンプルを 1L 充填した場合もしっかりと保持されます。Y は 8M 硝酸を使用して定量的に除去できます。Pb と U は Sr 溶出ステップ後も保持されたままとなり、6M 塩酸で溶出して、 α / β 弁別液体シンチレーションカウンターによる Pb-210 の定量が可能です。

TK100 レジンを用いた Pb と U の分離研究は継続中ですが、TK101 という別のレジンを使用すると、他元素から Pb を容易に分離することができます。



主なアプリケーション

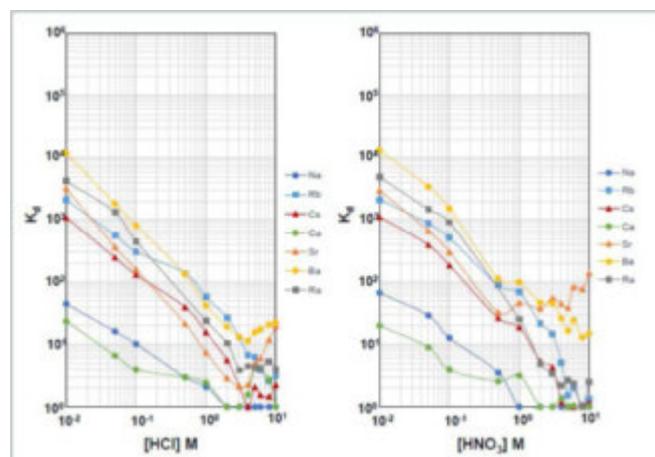
- 水サンプル中の Sr の直接分離に…
- 水サンプル中の Ra の直接分離に…
- 水サンプル中の Pb の直接分離に…

TK101 レジン

イオン液体内のクラウンエーテルによる Sr 抽出のメカニズムは、イオン液体の鎖長に強く依存することを Dietz 氏らは示しています。長鎖イオン液体の場合、高濃度の硝酸で Sr をよく回収する液-液抽出メカニズムが有利に働く一方で、短鎖イオン液体の場合、低酸濃度で陽イオン交換メカニズムを導入し、低い pH 値で Sr をよく保持します。このメカニズムはさらに Pb、Ba、Ra のようなその他の二価カチオンの保持においても有利に働きます。

Sr 保持率は酸濃度が高くなるにつれて減少し、1M 硝酸あたりで最も低くなります。高濃度の硝酸で液-液抽出法が優勢になると、Dw 値は期待通りに上昇します。

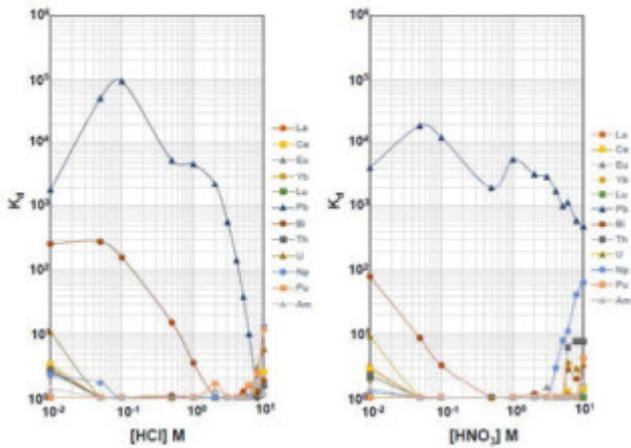
TK101 レジンの選択性については次のグラフの通りです。



硝酸において TK101 レジンに選択された元素の Dw 値 (データ提供：Ben Russell 氏 (NPL))

Sr レジン、Pb レジン、TK102 レジンは、TK101 レジンのような低濃度の酸における Sr、Ba、Ra に対する選択性は予想通りありませんでした。希硝酸や塩酸の場合、Ba、Ra、Sr を $\leq 0.01M \sim$ 約 $0.05M$ で非常によく保持しました。これらの保持率は酸濃度が上昇すると大幅に減少します。硝酸における Sr の保持は例外で、硝酸濃度 $> 3M$ で上昇します。

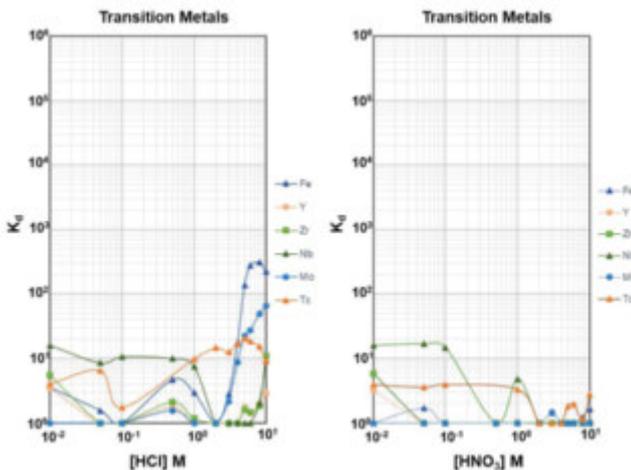
Ra と Ba は低酸濃度で同じような挙動を示しますが、高酸濃度では異なり、特に 3M 硝酸では Ra より Ba の Dw 値が大きくなるため、Ra と Ba を分離することが可能となります。



硝酸においてTK101 レジンに選択された元素の Dw 値
(データ提供 : Ben Russell 氏 (NPL))

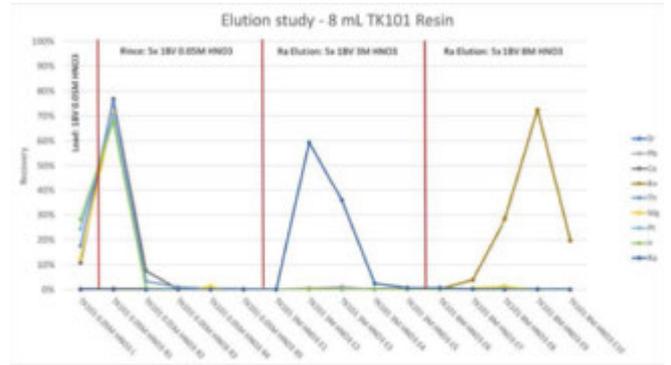
Pb はすべての硝酸濃度にわたってよく保持されており、塩酸の場合、約 3M まで非常によく保持されます。その後、保持率は塩酸濃度の上昇とともに著しく減少するため、Pb の溶出に高濃度の塩酸を使用することは適していると言えます。

上のグラフの元素の中で Bi のみが特に希塩酸で保持されますが、高濃度の硝酸を使用して簡単に除去できます。ランタニドとアクチニドは塩酸および硝酸においてTK101 レジンに保持されません。



硝酸においてTK101 レジンに選択された元素の Dw 値
(データ提供 : Ben Russell 氏 (NPL))

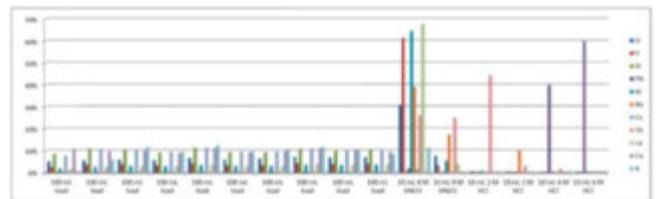
試験した遷移金属の中で、Nb だけが高濃度の塩酸でいくらか保持されますが、その他すべての元素は非常に低い Dw 値を示しました。下のグラフでは、Th、Ce、Pt、Ir、Ba、Ra、Pb に対して実施した溶出試験の結果を示しています。



溶出試験 : TK101 レジンに選択された元素
(データ提供 : Nora Vajda 氏 (RadAnal))

Ba、Ra、Pb 以外の元素は希酸（ここでは 0.05M 硝酸を使用）による充填と洗浄によって除去します。Ra は 3M 硝酸で溶出しますが、Ba と Pb は保持されたままです。Ba は 8M 硝酸で溶出します。Pb はこれらの条件で保持状態が維持されますが、6 ~ 8M 塩酸またはクエン酸塩 / クエン酸で溶出する可能性があります。

Dirks 氏らは TK101 レジンを使用した溶出試験で、TK100 レジンと同様の分離法によってきれいな Pb フラクションが得られることを証明しました。1 L サンプルの充填や流速 5 ~ 10mL/分の場合でも、高い Pb 収率を得ることができます。



溶出試験 : 1 L サンプルを 100mL ずつ分注 (TK101 レジン)



主なアプリケーション

- 水サンプル中の Pb の直接分離に…
- Ra の分離に…