



## 問題6. 放射化学

ジルコン ( $\text{ZrSiO}_4$ ) はベトナムの中央海岸にある砂鉱床に豊富に含まれる鉱物である。ジルコンはセラミック工業において広範囲に利用されていることに加え、核反応において、二酸化ウラン燃料ペレットを含む燃料棒を作るために使用されるジルカロイ (ジルコニウム合金) の製造のための原料としても使用されている。ジルコン鉱石は微量のウランを含むが、実用的にはウランの持続的な資源とはならない。しかしながら、ジルコン結晶は、その安定な結晶構造のため、ウランと鉛の同位体を損失しない完璧な貯蔵媒体となる。このことが、ウラン-鉛年代測定法を発展させた。

3つの自然崩壊系列が存在する。

- $^{232}\text{Th}$ から始まり $^{208}\text{Pb}$ で終わるトリウム系列。
- $^{238}\text{U}$ から始まるウラン系列 (ウラン-ラジウム系列とも呼ばれる)。 $^{238}\text{U}$ の半減期 ( $t_{1/2}$ ) は $4.47 \times 10^9$ 年である。
- 半減期が $7.038 \times 10^8$ 年の $^{235}\text{U}$ から始まるアクチニウム系列。

自然界には、Pbの4つの安定同位体 ( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ) が存在する。次の表に、各同位体の天然存在比を示す。

$^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}$
1.4	24.1	22.1	52.4

ジルコン鉱物試料の分析により、次のようなUとPbの同位体の質量比が得られた。

$$m(^{238}\text{U}) : m(^{235}\text{U}) : m(^{206}\text{Pb}) : m(^{204}\text{Pb}) = 99.275 : 0.721 : 14.30 : 0.277$$

1. 上の崩壊系列とは関係のないPbの安定同位体を示せ。
2. ジルコン鉱物が最初に形成されたときの、 $^{235}\text{U}$ に対する $^{238}\text{U}$ の質量比を決定せよ。鉱物は、ちょうどその形成時に、天然存在比でPbを含んだと想定せよ。
3. 低級鉱物からのウランの生産は、特に高濃度の不純物や濾液のウラン濃度の低さなど、多くの困難に直面するであろう。前述の問題を克服するために、分別沈殿法、液-液抽



出法、イオン交換法などの様々な技術的進歩が適用されてきた。

希硫酸を用いて低濃度ウランを含む試料からウランを抽出する実験では、前処理した濾液で、硫酸ウラニル ( $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ) の濃度は0.01 M、硫酸鉄 (III) の濃度は0.05 Mに達した。分別沈殿法により、鉄や他の不純物からウランを分離できる。

ウランイオンを減らすことなく、 $\text{Fe}^{3+}$ の99 %を沈殿させるためのpHを計算せよ。水酸化鉄 (III) へのウランの吸着は無視できるとする。実験条件下では、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積はそれぞれ $1.0 \times 10^{-22}$ と $3.8 \times 10^{-38}$ である。

4. 多量のウラン溶液を得るための良い方法の一つは、灯油で薄めたトリブチルリン酸 (TBP) を抽出試薬として含む有機層を用いた液-液抽出法である。適切な条件下で、硝酸ウラニル ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) としてウランを抽出するとき、水中ウラン濃度と有機相ウラン濃度の関係は、次の式で与えられる。

$$\text{分配係数} : D = C_{\text{org}} / C_{\text{aq}} = 10$$

ここで、 $C_{\text{org}}$ と $C_{\text{aq}}$ はそれぞれ、有機相および水相における硝酸ウラニルの平衡濃度である。

500 mLの有機溶媒で1 Lの溶液 (初期濃度は0.01 M) を抽出した後、水相に残っている硝酸ウラニルのモルパーセント (初期濃度と比較した値) を計算せよ。

5. 1.0 Lの水相から500 mLの有機相に、96 %の硝酸ウラニルを抽出する手順を提案せよ。抽出過程の間、分配係数は一定 ( $D=10$ ) とする。