

粘土を充填剤としたクロマトグラム法によるホウ素同位体分別実験

Chromatographic observation of boron isotopic fractionation between kaolin clay and boron bearing solution

武蔵 正明[1]; 松尾 基之[2]; 大井 隆夫[3]; 藤井 靖彦[4]

Masaaki Musashi[1]; Motoyuki Matsuo[2]; Takao Oi[3]; Yasuhiko Fujii[4]

[1] 東大院・総合文化; [2] 東大院・総合文化; [3] 上智大・理工・化; [4] 東工大・原子炉

[1] ESA, Univ. of Tokyo, Komaba; [2] Univ. of Tokyo, Komaba; [3] Dept. Chem., Sophia Univ.; [4] RLNR, Tokyo Inst. Technol.

本研究では、ホウ素が粘土と溶液との間で分配したときのホウ素同位体分配係数を測定することを目的として、ブレイクスルーカラムクロマトグラム法を実行した。

実験には、ステンレス製の耐圧カラム(内径 7mm、長さ 25cm) にホウ素吸着剤としてカオリン粘土(フィッシャーケミカル) を充填した。吸着体高さは 8cm であった。カラム供給液には 9.25 mmol/l ホウ酸溶液を用いた。送液には低流速高圧パーソナルポンプ(日本精密科学)を用い、毎時 0.8 ml の速度で通液した。このときの水圧は 12.0 MPa であった。耐圧カラムにはウォータージャケットを装着し、水温 25 の恒温水槽水を循環させた。高圧ポンプと耐圧カラムとの間にはステンレス製の耐圧チューブで接続し、その他にはテフロン製チューブを用いた。カラムからの流出液はフラクションコレクターで 0.8 ml ごとに回収した。回収した流出液の全体積は 34 ml であった。各フラクション毎のホウ素濃度は ICP-AES で測定し、またホウ素同位体比は表面電離型質量分析計でメタホウ酸 2 ナトリウムイオンの同位体比として求めた。

各フラクション毎のホウ素濃度を測定した結果、流出液の初出から 3 ml まではホウ素が含まれておらず、その後 20 ml まではホウ素濃度が 0 から 9.25mol/l まで徐々に増加し、20 ml 以降は 9.25 mol/l で一定であることが分った。各フラクション毎のホウ素同位体比(11B / 10B)は、ホウ素の初出したフラクションにおいて最大値(10B のモル分率の値として 0.1942)を示し、以後徐々に減少して 10 ml 以降では供給液のホウ素同位対比(10B のモル分率の値として 0.1973)を示した。

本実験の結果から 25 における粘土に吸着したホウ素と溶液中のホウ素との間の一段の同位体分別係数(S)を算出し、 $S = 1.0023$ を得た。この値はすでに幾つか報告されているバッチ法による粘土 - 海水系のホウ素同位体分別係数 1.03(常温)よりも小さい値となり、むしろ電気石 - ホウ素を含む蒸気系のホウ素同位体分別係数の値(1.003, 625)に等しい。ホウ素が粘土鉱物中には $B(OH)_4^-$ として取り込まれ、一方水溶液中には $B(OH)_3$ として存在すると仮定した場合のホウ素同位体分別係数の理論値(K)は 1.019 (25) を用いて本実験により得られた分別係数(S)とから実際に粘土に取り込まれたホウ素の構造として $B(OH)_4^-$ と $B(OH)_3$ との存在割合を計算すると、前者が 12%、後者が 88% となり、粘土中における $B(OH)_4^-$ の存在割合がかなり低いことが分った。このことは即ち高圧下では、ホウ素が $B(OH)_3$ として粘土中に取り込まれる可能性のあることを示している。あるいは高圧下における理論値(K)について、新たに検討する必要があることを示している。