

J A E R I - M
93-035

吸光光度法によるV価の
ネプツニウムの連続定量

1993年3月

田中 忠夫・神山 秀雄

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）にて、お申し込みください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1993

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 ニッセイエプロ株式会社

吸光光度法によるV価のネプツニウムの連続定量

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

田中 忠夫・神山 秀雄

(1993年1月29日受理)

ネプツニウム(V)とアルセナゾⅢとの錯形成による呈色反応を利用して、吸光光度法による水溶液中微量ネプツニウム(V)の連続定量を試みた。容量300 μ lのフローセルへ、pHを4.3に調節した酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液中のアルセナゾⅢ 2×10^{-5} Mとネプツニウム(V) $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ Mをそれぞれ0.5 ml/minで送液し、650 nmでの吸光度を検出した。種々の土壌試料からの溶出イオンの共存下で、 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Mのネプツニウム(V)の連続定量が可能であることを確認した。本法を砂質土壌層中におけるネプツニウム(V)の移行実験に応用した。測定された砂質土壌層流出液中におけるネプツニウム(V)の濃度は、放射能分析との比較で良好な結果が得られた。

Consecutive Determination of Pentavalent Neptunium
by Spectrophotometric Method

Tadao TANAKA and Hideo KAMIYAMA

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 29, 1993)

Consecutive spectrophotometric determination of neptunium (V) was investigated on flow system, by using color reaction based on a complex formation with arsenazo III. Sample solutions containing $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ M neptunium (V) were used, and a 2×10^{-5} M arsenazo III (in HOAc-NaOAc buffer solution of pH 4.3) as a reagent solution. Two streams were propelled into flow-cell at the same flow rate of 0.5 ml/min by using a double plunger pump. Absorbance was measured at 650 nm. There was a linear relationship between $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ M neptunium (V), without influence of interfere ions dissolved out from various sedimental materials. The present method was successfully applied to the migration experiment of neptunium (V) in a sandy soil layer.

Keywords: Consecutive Determination, Pentavalent Neptunium, Arsenazo III, Spectrophotometry, Sandy Soil, Interfere Ion, Migration Experiment

目 次

1. 緒 言	1
2. ネプツニウムの分析法	2
3. 実 験	3
3.1 試 薬	3
3.2 装 置	3
3.3 操 作	4
4. 結果と考察	5
4.1 アルセナゾⅢによるネプツニウム(V)の定量	5
4.2 ネプツニウム(V)の連続定量	6
4.3 ネプツニウム(V)の環境中移行実験への応用	7
5. 結 言	8
謝 辞	8
参考文献	9

Contents

1. Introduction	1
2. Analytical Methods of Neptunium	2
3. Experimental	3
3.1 Reagents	3
3.2 Equipment	3
3.3 Procedure	4
4. Results and Discussion	5
4.1 Determination of Neptunium (V) with Arsenazo III	5
4.2 Consecutive Determination of Neptunium (V)	6
4.3 Application to Migration Experiment of Neptunium (V) in Environment	7
5. Conclusion	8
Acknowledgement	8
References	9

1. 緒 言

青森県六ヶ所村に処分予定の低レベル放射性廃棄物に続き、原子力発電所からの低レベル廃棄物のうち濃度上限値を越すもの及び再処理施設や混合酸化物燃料加工施設から発生する廃棄物のうち放射能レベルが低いものなど、低濃度のアクチニド元素を含む廃棄物（TRU廃棄物）の処分方策の検討が重視されてきている。さらに、再処理工場の運転と回収したプルトニウムの利用の開始に伴い、我が国におけるTRU廃棄物の発生量は今後増大することが見込まれ、TRU廃棄物の処分の可否が多くの原子力技術の発展に少なからぬ影響を与えるものと考えられる。

アクチニド元素は生態への毒性が強い α 線を放出するものが多く、またその半減期が極めて長いため、これらを含む廃棄物の処分においては長期にわたり安全性を確保することが不可欠である。そのためには、処分に係る区分値の決定、安全評価手法の確立、安全評価に必要なデータの蓄積など多くの課題を解決していく必要がある。

我が国においては、アクチニド元素を含む放射性廃棄物について、具体的な処分方策を検討、推進していくに当たっての「区分目安値」として、廃棄物中の α 核種の濃度が1 t当たり約1 GBq (0.03 Ci)で線引きすることが提案されている¹⁾。この濃度を下回るものについては、低レベル放射性廃棄物と同様に「浅地層処分」の可能性が考えられるとして、浅地層処分を実施する場合の具体的な濃度上限値等について現在検討が進められている。

このように、アクチニド元素の人間社会への接近に対して“最終的バリア”となる浅地層が有するアクチニド元素移行阻止能力の評価が、TRU廃棄物処分に係る重要な研究課題として注目されてきた。これまで、高レベル廃棄物の深地層処分を前提としたアクチニド元素の岩石層中における吸着、溶解、移行、拡散現象等は多く研究されてきたが、浅地層を対象とした研究例は少なく、アクチニド元素の浅地層中における移行評価手法の確立ならびに吸着・移行データの取得が早急に求められている。

このような動向に呼応して日本原子力研究所東海研究所では、TRU廃棄物の処分における安全性の向上とその検証に資するための研究を行うことを目的の一つとする核燃料サイクル安全工学施設（NUCEF）の建設・整備を進めてきている。NUCEFでは、土壌及びそれに接する堆積岩中におけるアクチニド元素の吸着・移行データを取得することを目的とした総合的なバリア性能評価試験を平成5年度末から開始する計画である。

水溶液中でのアクチニド元素は、pH、酸化還元電位、イオン強度、濃度、共存イオ

ン、有機成分などの関与によって溶解・沈殿、加水分解、錯生成、酸化還元、コロイド生成など多岐にわたる反応を起こす。特にネプツニウムは、再処理工程及び環境中でその原子価の変化がIV価とV価の間で顕著であり、処分も含めた核燃料サイクルのバックエンド研究分野で最も厄介な核種であるとされている。浅地層環境中でのネプツニウムは土壤中に含まれる有機物との錯体形成あるいは風化過渡期にある堆積岩中の多様な酸化・還元雰囲気の影響により種々の移行化学形を生成するが、空気が混入する浅地層環境は一般に酸化雰囲気にあるので、ネプツニウムはV価 (NpO_2^+) で安定に存在するとされている²⁾。したがって、浅地層環境中でのネプツニウムの移行挙動を把握するためには、ネプツニウム(V)の吸着・移行を実験的に調べるのが不可欠である。

しかしながら、ネプツニウムも含めアクチノイド元素は非常に有害であり、取り扱いにはグローブボックス等の隔離容器内に制限される。グローブボックス内でネプツニウムを取り扱う実験操作や分析操作を安全かつ効率良く行うためには、取り分け密閉性、遠隔性、インライン性に適した方法が必要である。本報では、ネプツニウム(V)の移行実験を効率良く行うため、アルセナゾIIIとの錯形成を利用した吸光光度法による水溶液中ネプツニウム(V)濃度の連続測定を試みた結果を報告する。

2. ネプツニウムの分析法

ネプツニウムの分析法としては、定電位電量滴定³⁾、ポーラログラフ分析⁴⁾、光音響分析法⁵⁾、吸光光度法⁶⁾、放射能分析⁷⁾など多数報告されてきているが、分析情報として重要な原子価までも測定する方法としては、定電位電量滴定、光音響分光法及び吸光光度法が有効である。しかしながら、グローブボックス内での分析操作を考慮した場合、吸光光度法に連続分析への応用の可能性が見出される。最近、分光光度計の小型化が進んで、グローブボックス内に充分設置可能な大きさのものが入手できるようになり、また、フローシステムを導入することによりインライン化することも容易である。

吸光光度法によるネプツニウムの分析には、強酸性水溶液中でネプツニウムイオンによる吸光度を直接測定する方法と有機物や発色試薬との反応による呈色を利用する方法とがある。ネプツニウムイオンは強酸性水溶液中で原子価ごとに個々の極大吸収波長を有するので、各原子価のネプツニウムを分離定量が可能であるが、モル吸光係数が小さく検出限界は最も感度が高い吸収波長を用いた場合でも 10^{-4} M程度であり微量分析に有効な方法ではない⁸⁾。

ネプツニウムと反応して強い色を呈する物質としてはケルセチン、トロン、クロロホスフォナゾⅢ、アルセナゾⅢ、キシレノールオレンジなど多数知られている⁹⁾⁻¹³⁾。しかしながら、その多くはネプツニウム(Ⅳ)の定量に有効なものであり、ネプツニウム(Ⅴ)を定量した例は多くない。Chudinovは、ネプツニウム(Ⅴ)との反応で呈色する12種の試薬について、定量分析の可能性を詳細に検討した。それによると、ネプツニウム(Ⅴ)の吸光度分析にはアルセナゾⅢが最も有効な試薬であると結言している¹⁴⁾。

3. 実 験

3.1 試薬

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液：0.1Mの酢酸を含む0.2Mの硝酸ナトリウムに、pHが4.3になるまで1N水酸化ナトリウムを添加して調製した。

アルセナゾⅢ水溶液：同仁製薬製アルセナゾⅢ〔4,5-ビス(アゾ-2)-アルソノフェニル-1,8-ジヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸〕を脱イオン水に溶解して 1×10^{-3} Mとした。この溶液を酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液で適宜希釈して用いた。

ネプツニウム(Ⅴ)水溶液：日本アイソトープ協会から購入したフランス原子力庁電離放射線計量研究所(CEA/LMRI)製の $^{237}\text{NpO}_2\text{NO}_3$ を脱イオン水で 1×10^{-3} Mに希釈したものを原液とし、これを希釈することにより所定濃度のネプツニウム(Ⅴ)水溶液を得た。ネプツニウムの原子価は、吸光スペクトル測定結果よりⅤ価であることを確認した¹⁵⁾。

人工地下水：日本原子力研究所東海研究所敷地内から採取した海岸砂及び青森県下北地区から採取したローム、砂質土壌、凝灰岩、砂岩を風乾したものそれぞれ20gを脱イオン水200mlと24hr接触させた。液相を3000Gで20min遠心分離した後の上澄み液を人工地下水とした。下北地区の砂質土壌採取地点付近の地下水のイオン組成(K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- 及び SO_4^{2-} 濃度)を模擬した合成地下水もあわせて人工地下水として用いた。これら人工地下水のイオン濃度などの分析値をTable 1に示す。

砂質土壌：日本原子力研究所東海研究所敷地内から採取した海岸砂をJIS標準篩いを用いて42~60メッシュに分級した後、脱イオン水で充分洗浄したものをを用いた。

3.2 装置

吸光度および吸光スペクトルの測定は、光路長1cmの石英セルを使用して、島津製作

所 UV-240型分光光度計を用いて行った。

連続定量に使用したフローシステムをFig. 1に示す。ダブルランジャー型ポンプ (DP) は日本精密科学 SP-D-2502U型、フラクシオンコレクタ (F) は東京理科 DC-1200型、チューブはFig. 1のNp~MP~C~SJ~Fと流れる移行実験系にシリコンチューブ、その他のチューブ及びジョイントはテフロン製を用いた。本システムはグローブボックス内に設置されているが、出力ケーブルを介してスペクトルや吸光度の時間変化などの測定結果をグローブボックス外に出力することができる。吸光度測定部は、島津製作所 UV-1200型分光光度計に光路長1 cm、内容量300 μ lのフローセルを取り付けたものである。

ネプツニウム 237の放射能分析には、セイコー・イーザー&ジー製低エネルギー γ 線スペクトロメータを用いた。

3.3 操作

3.3.1 バッチ法によるネプツニウム (V) の定量

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液10 ml及びアルセナゾⅢ水溶液0.2 mlを入れた20 mlのメスフラスコに、人工地下水2 ml、所定量のネプツニウム (V) 水溶液を加え、脱イオン水で標線まで希釈する。水を対照として波長650 nmにおける吸光度を測定し、ネプツニウム (V) の定量を行った。

3.3.2 フロー法によるネプツニウム (V) の定量

Fig. 1のダブルランジャー型ポンプの一方の流路 (反応液側) より 2×10^{-5} MのアルセナゾⅢを含む酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を送液し、他方 (試料液側) より 1×10^{-6} ~ 1×10^{-5} Mのネプツニウム (V) 水溶液を送液する (この時、流路切替ジョイントCJは1側)。流量はそれぞれ0.5 ml/minとした。合流混合された反応液は反応チューブを介して分光光度計のフローセルに送られ、波長650 nmにおける吸光度を測定し、吸光度の時間変化曲線より、ネプツニウム (V) の定量を行った。

3.3.3 ネプツニウム (V) の砂質土壌層中移行実験

水を張った内径2.5 cm、高さ5 cmのアクリル樹脂製カラムに砂質土壌を注ぎ、水で飽和した砂質土壌層を調製する。砂質土壌層の上下部には、それぞれガラスビーズが厚さ0.5 cm充填されている。このカラムの下部から 1×10^{-5} Mのネプツニウム (V) 水溶液をマイクロチューブポンプを用いて2 ml/minの一定流量で透水した。砂質土壌層から

流出するネプツニウム濃度の経時変化を調べるため、フラクシオンコレクタを用いてカラムからの流出液を5 min間隔で採取し、放射能分析によりネプツニウム濃度を測定した。カラムからの流出液の一部はFig. 1のT型分岐ジョイントS Jを介してダブルプランジャー型ポンプの試料液側の流路に接続した(流路切替ジョイントC Jは2側)。カラムからの流出液をインラインでフロー法ネプツニウム(V)定量システムに導入し、吸光度の時間変化曲線を得た。

4. 結果と考察

4.1 アルセナゾⅢによるネプツニウム(V)の定量

4.1.1 アルセナゾⅢ-ネプツニウム錯体

アルセナゾⅢとの錯体形成による呈色反応を利用してネプツニウム(V)を定量するための諸条件はChudinovによって検討されている¹⁴⁾。それによると、pHが4.3の水溶液中でネプツニウム(V)はアルセナゾⅢと1:1のモル当量比で錯体を形成する。その錯体は605及び650 nmに吸収極大をもち、650 nmにおけるモル吸光係数は40,000に至ることが報告されている。

アルセナゾⅢの濃度を 1×10^{-5} Mに固定し、ネプツニウム(V)の濃度を $0 \sim 2 \times 10^{-5}$ Mの間で変化させたときのアルセナゾⅢ-ネプツニウム(V)錯体の吸収スペクトルをFig. 2に示す。水溶液のpHが4.3におけるアルセナゾⅢは540 nmに吸収極大を有し、それは赤色を呈する。水溶液のネプツニウム(V)濃度が高くなるとともに紫色から青色へと変色する。この色の変化に伴い、650 nmにアルセナゾⅢ-ネプツニウム(V)錯体による吸収が増大する。ネプツニウム(V)濃度に感応する波長650 nmの吸光度を利用することによりネプツニウム(V)を定量することが可能である。

650 nmにおけるアルセナゾⅢの吸光度は非常に小さいが、低濃度のネプツニウム(V)を定量する場合には、アルセナゾⅢ-ネプツニウム(V)錯体による吸収に及ぼす影響を避けるためにアルセナゾⅢの濃度は可能な限り低濃度に設定することが必要である。

上記条件下で作成した検量線をFig. 3に示す。検量線は 5×10^{-6} M以下のネプツニウム(V)濃度範囲で良好な直線を示し、Beerの法則に従うが、それを超える濃度範囲では直線から大きなずれを生じた。これは、ネプツニウム(V)がアルセナゾⅢと1:1の錯体を形成するため、両者がほぼ等量存在する条件及びアルセナゾⅢに対してネプツニウム(V)が過剰に存在する条件では、ネプツニウム(V)の錯化反応が100%完了

しなくなることによるものと推定される。これらの実験結果を考慮すると、定量するネプツニウム(V)の濃度はアルセナゾⅢの濃度の50%以下に保ことが適切である。

4.1.2 妨害イオンの影響

アルセナゾⅢによってネプツニウム(V)を定量するさいの他の元素の影響についても僅かに調べられている。Chudinovによれば、アルセナゾⅢと結合したネプツニウム(V)の吸収は、2価及び3価の金属化合物と結合した場合に比較して著しく高いことが報告されている¹⁴⁾。

土壌や地下水等の環境試料中に存在するネプツニウム(V)をアルセナゾⅢ-ネプツニウム(V)錯形成を利用して定量する場合、環境試料中に存在する種々の元素の妨害を受けることが考えられる。アルセナゾⅢ-ネプツニウム(V)錯形成反応系に人工地下水を添加し、土壌・岩石試料から溶出する成分元素の妨害の影響を調べた。6種類の人工地下水を共存させた場合の結果をTable 2に示す。

6種類全ての人工地下水について、それらの共存によるアルセナゾⅢ-ネプツニウム(V)錯形成に基づく650 nmの吸光度に変化はみられず、土壌・岩石試料から溶出する成分の妨害の影響を受けないことが見出された。また、ネプツニウム(V)を添加しないブランク試験においても、6種類の人工地下水の共存によって、540 nm及び650 nmのアルセナゾⅢの吸光度に変化は見られない。

今回の測定条件において、人工地下水に含有する元素とネプツニウム(V)あるいはアルセナゾⅢとの間には、吸光分析に影響を及ぼすような呈色反応は起こらないと思われる。したがって、含有される共存元素の影響をあらかじめ測定対象試料ごとに調べておく必要はあるが、アルセナゾⅢによる呈色反応を利用して、多くの環境水中のネプツニウム(V)を共存元素の妨害を受けずに定量することが可能である。

4.2 ネプツニウム(V)の連続定量

ネプツニウム(V)濃度をフロー法により連続定量する方法について検討した。初めに、 2×10^{-6} 、 4×10^{-6} 、 6×10^{-6} 、 8×10^{-6} 及び 1×10^{-5} MのアルセナゾⅢのみをフローセルへ流速1 ml/minで送液し、波長540 nmにおける吸光度の立上がり速度、安定化する時間、波長540及び650 nmにおける吸光度等を調べた。Fig. 4は各濃度ごとに吸光度の時間変化を測定した結果を示したものである。吸光度は180 sec前後から上昇し始め、約300 sec後から一定値となった。この立上がりの時間は、送液チューブやフローセル内での拡散によるものである。定常化した吸光度は非常に安定した値を与える。

540 nmで1/2の吸光度を与えるまでの時間をTable 3に示した。本フローシステムに係るDead timeを表す1/2の吸光度を与えるまでの時間はアルセナゾⅢの濃度によらずほぼ一定となり、平均で260 secであった。アルセナゾⅢの吸光度が定常化した後、アルセナゾⅢ水溶液から脱イオン水に換えて送液し、吸光度の減少傾向を観察した。その結果をFig. 5に示す。減少にかかる時間やDead timeは、アルセナゾⅢ送液時とほぼ同じである。

定常化した後の540及び650 nmの吸光度による検量線をFig. 7に与えた。

2×10^{-5} MのアルセナゾⅢ及び 1×10^{-6} 、 2×10^{-6} 、 4×10^{-6} 、 6×10^{-6} 、 8×10^{-6} 及び 1×10^{-5} Mのネプツニウム(V)をそれぞれ0.5 ml/minで送液し、650 nmにおける吸光度の時間変化を測定した。各濃度ごとの結果をFig. 6に示す。ここでは、ネプツニウム(V)とアルセナゾⅢとの間での混合拡散の効果も働くため、アルセナゾⅢのみを送液した場合に比べて拡散の効果が大きくなり、吸光度の立上がり角度が緩くなることが懸念されたが、その差は極めて微小で無視できる範囲であることが分かった。定常化した吸光度はアルセナゾⅢのみの場合と同様、非常に安定した値を与える。650 nmで1/2の吸光度を与えるまでの時間をTable 4に示した。Dead timeはアルセナゾⅢのみ送液時とほぼ同じ250 secである。アルセナゾⅢのみ送液の場合と同様に、ネプツニウム(V)水溶液から脱イオン水に換えて送液し、吸光度の減少傾向を観察した。その結果をFig. 8に示す。拡散はやや大きくなるが、Dead timeはネプツニウム(V)水溶液とほぼ同じである。

定常化した後の650 nmの吸光度を用いてフロー法での検量線を作成し、Fig. 9に破線で与えた。検量線は送液したネプツニウム(V)濃度 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ Mの範囲で良好な直線を示すが、原点を僅かに外れる。これは、未反応で存在するアルセナゾⅢによる吸収に起因するものと考えられる。アルセナゾⅢ-ネプツニウム錯形成反応に基づく精度の高い検量線を作成するため、Fig. 7に与えたアルセナゾⅢの650 nmの吸光度を用いて未反応アルセナゾⅢによる吸収の影響を補正し、Fig. 9に実線で与えた。補正後の検量線は原点を通る直線となった。しかしながら、送液するアルセナゾⅢ水溶液の濃度を一定に保つ実験条件では、補正前の検量線を適応することで充分である。

4.3 ネプツニウム(V)の環境中移行実験への応用

一般に、放射性廃棄物処分場から漏洩して環境中を移行する放射性核種の挙動を明らかにするため、地層カラムを用いた核種の透過実験によって吸着・移行特性を調べる方法がよく用いられている¹⁶⁾¹⁷⁾。本法を砂質土壌層カラムから流出する試料液中のネプ

ツニウム濃度のモニタに応用した。流出液中に含まれるネプツニウム(V)とアルセナゾⅢとの錯体の吸光度を連続的に測定した、吸光度の時間変化曲線をFig. 10に示す。また、カラムからの流出液を5 min間隔で採取し、放射能分析によりネプツニウム 237濃度を測定した。これらの測定結果からネプツニウム(V)及びネプツニウム 237の破過曲線を作成してFig. 11に示した。両者による破過傾向は良く一致しており、ネプツニウム(V)のモニタとして充分満足する結果が得られた。

このように本法は、環境試料を対象とした定量においても優れた選択性、応答性及び感度が期待され、ネプツニウム(V)の種々の地層中移行実験や地下水中のネプツニウム(V)濃度のモニタとして応用することが可能であろう。

5. 結 言

ネプツニウム(V)とアルセナゾⅢとの錯形成を利用した、ネプツニウム(V)の吸光度分析をインライン化することを試みた。フロー法においても、ネプツニウム(V)濃度が $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{M}$ の範囲で安定した吸光度が得られた。また、種々の地層試料から溶出する妨害イオン等の共存下でも、影響を受けずにネプツニウム(V)を定量できることが確認された。

本法をネプツニウム(V)の環境中移行実験に応用した結果、砂質土壌層から流出する試料液中のネプツニウム(V)をモニタする方法として充分満足する結果が得られた。今後、NUCEFにおいて実施計画中であるバリア性能試験への利用が期待できる。

謝 辞

本報告をまとめるに際して貴重な御助言を頂いた環境安全研究部浅地処分研究室武部慎一氏に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 科学技術広報財団; "STA TODAY vol. 3", p.4 (1991).
- 2) 中山真一; 原子力誌, 32, 970 (1988).
- 3) Stromatt R.W.; Anal. Chem., 32, 134 (1960).
- 4) Slee L.J., Phillips G., Jenkins E.N.; Analyst, 84, 596 (1959).
- 5) 木原武弘, 他; JAERI-M 91-142 (1991).
- 6) Gauthier R., Ilmatadter V., Lieser K.H.; Radiochim. Acta, 33, 35 (1982).
- 7) Burney G.A., Harbour R.M.; NAS-NS-3060 (1974).
- 8) Hagan P.G., Cleveland J.M.; J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2905 (1966).
- 9) Chudinov E.G., Yakovlev G.N.; Radiochemistry of Soviet, 4, 329 (1962).
- 10) Britt, Jr. R.D.; Anal. Chem., 33, 969 (1961).
- 11) Chudinov E.G., Yakovlev G.N.; Radiochemistry of Soviet, 4, 444 (1962).
- 12) Chudinov E.G., Yakovlev G.N.; Radiochemistry of Soviet, 4, 526 (1962).
- 13) Ermolaev N.P., et al.; J. Anal. Chem. of Soviet, 20, 1371 (1965).
- 14) Chudinov E.G.; J. Anal. Chem. of Soviet, 20, 880 (1965).
- 15) Friedman H.A., Toth L.M.; J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 1347 (1980).
- 16) Relyea J.F.; "Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, Vol.3", p.151 (1982).
- 17) Tanaka T., Yamamoto T.; J. Nucl. Sci. Technol., 28, 53 (1991).

Table 1 Chemical properties of artificial ground waters

Item	Coastal sand	Loamy soil	Tuff sand	Tuff rock	Sand stone	Synthetic Ground water
pH	7.0	6.2	6.4	6.5	8.0	6.8
Cation concentration (mg/l)						
K ⁺	1.0	0.4	0.3	1.5	4.7	0.8
Na ⁺	1.2	3.3	2.2	5.9	48.2	8.6
Mg ²⁺	0.2	0.8	0.2	0.6	0.2	1.9
Ca ²⁺	3.4	1.7	0.6	0.9	0.8	2.0
Cl ⁻	0.6	4.5	0.8	1.4	0.3	15.2
HCO ₃ ⁻	11	1.9	3.1	6.3	186	6.2
SO ₄ ²⁻	2.4	8.1	2.6	2.0	2.9	6.2
Fe component (mg/l)	1.2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	—
Al component (mg/l)	1.7	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	—

Table 2 Influence of interfere ions dissolved out
from various sedimental materials

Test sample	Absorbance			
	Blank test		Np(V) complex	
	540nm	650nm	540nm	650nm
Non-interfere ion	0.29	0.03	0.15	0.24
Coastal sand	0.29	0.04	0.15	0.24
loamy soil	0.28	0.03	0.15	0.25
Tuff sand	0.29	0.03	0.15	0.24
Tuff rock	0.30	0.03	0.15	0.24
Sand stone	0.30	0.04	0.16	0.25
Synthetic ground water	0.29	0.04	0.16	0.25

Table 3 Propelled time at which absorbance of Arsenazo III reached to half of the maximum at 540 nm

Arsenazo III concentration (M)	Time _{1/2} absorbance (sec)
2×10^6	265
4×10^6	260
6×10^6	260
8×10^6	260
1×10^5	235
average	260

Table 4 Propelled time at which absorbance of Neptunium-Arsenazo III complex reached to half of the maximum at 650 nm

Neptunium (V) concentration (M)	Time _{1/2} absorbance (sec)
1×10^6	260
2×10^6	240
4×10^6	265
6×10^6	275
8×10^6	230
1×10^5	230
average	250

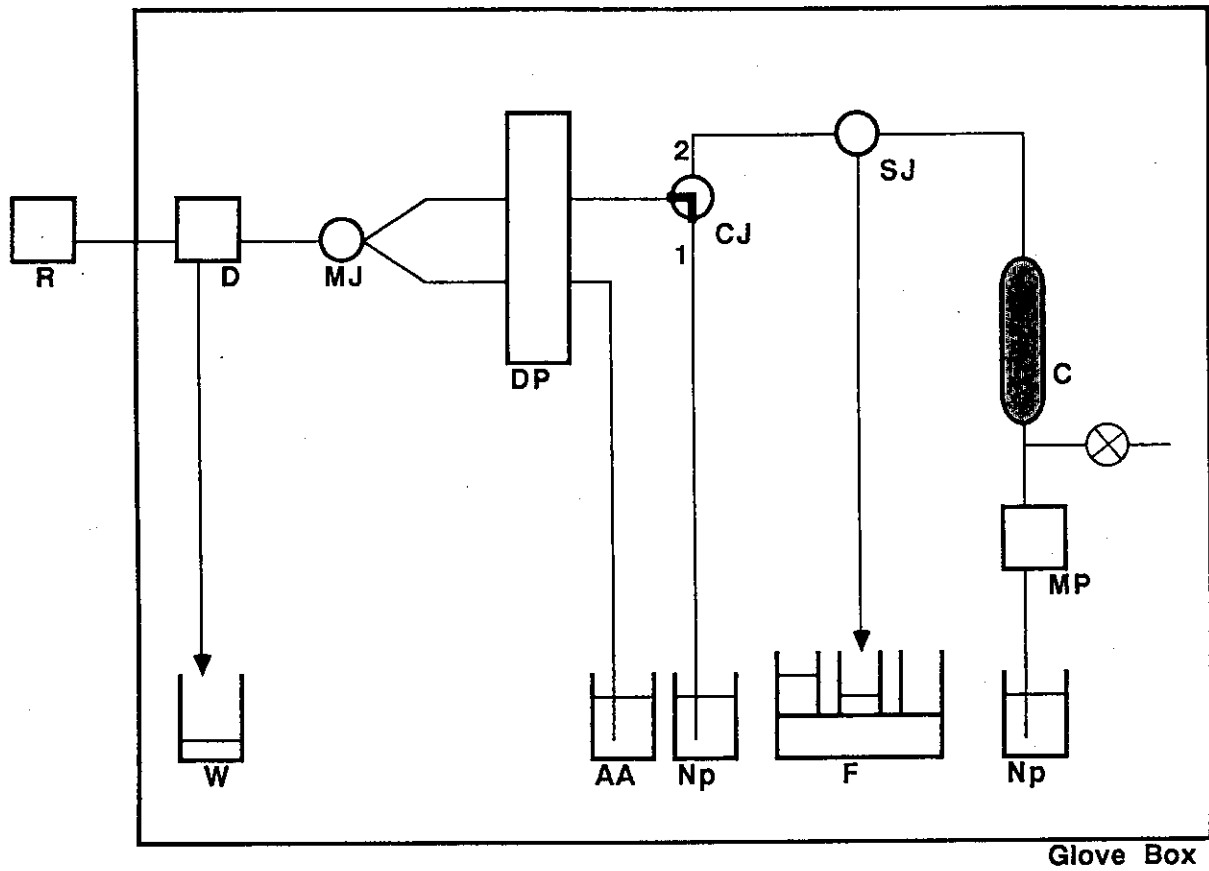


Fig.1 Schematic diagram of flow system

NP:Neptunium (V) solution; AA:Arsenazo III solution (pH 4.3);

MP:micro tube pump; C:sandy soil layer column; DP:double plunger

pump; D:spectrophotometer (650 nm); R:recorder; W:waste;

SJ:separating joint; CJ:watercourse changing joint; MJ:mixing joint

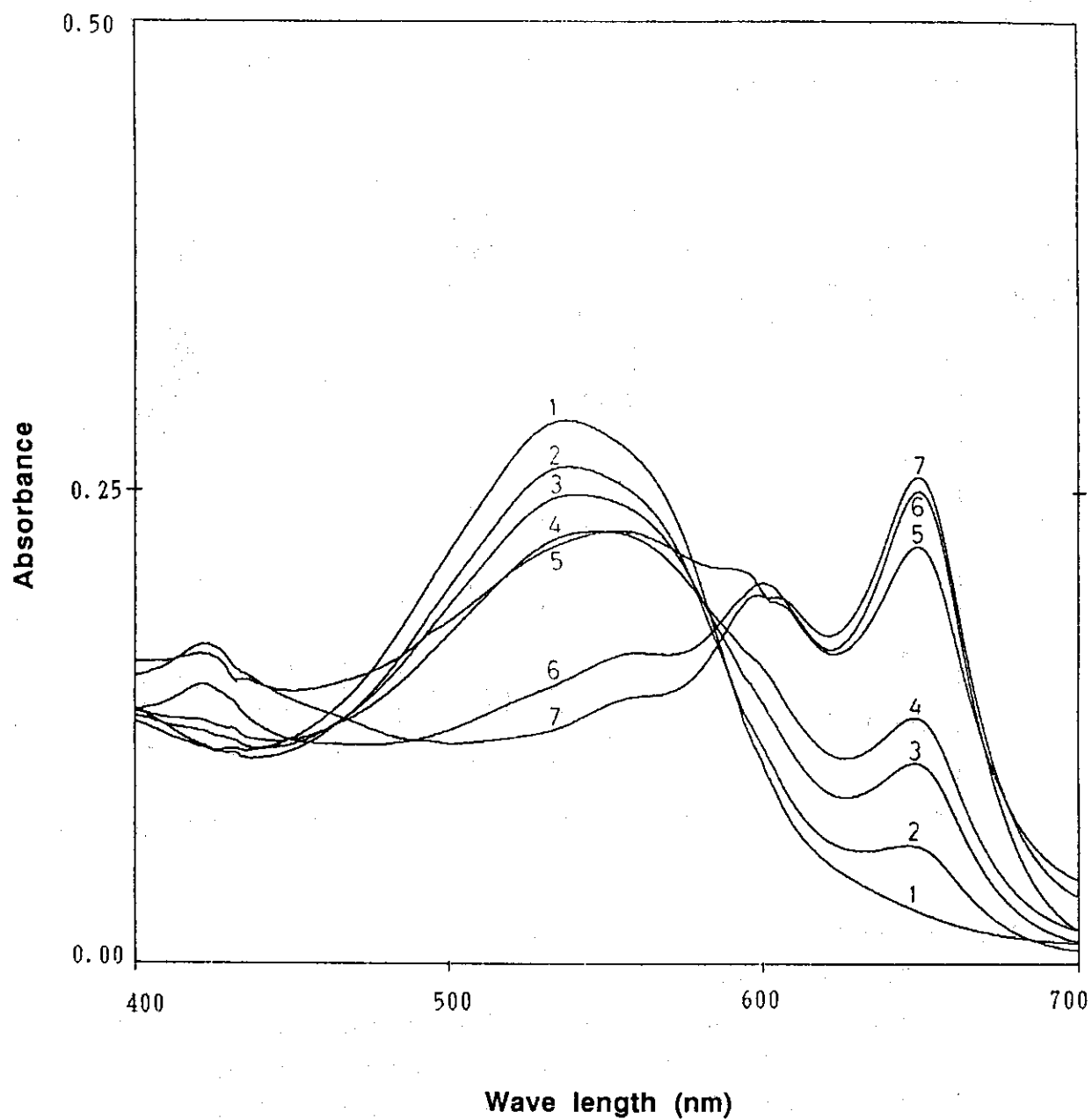


Fig.2 Absorption spectra of Neptunium (V)-Arsenazo III complex
Arsenazo III concentration; $1 \times 10^{-5} \text{M}$.
Neptunium (V) concentration: 1:0 M; 2: $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$; 3: $2.0 \times 10^{-6} \text{M}$;
4: $2.5 \times 10^{-6} \text{M}$; 5: $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$; 6: $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$. 7: $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$.

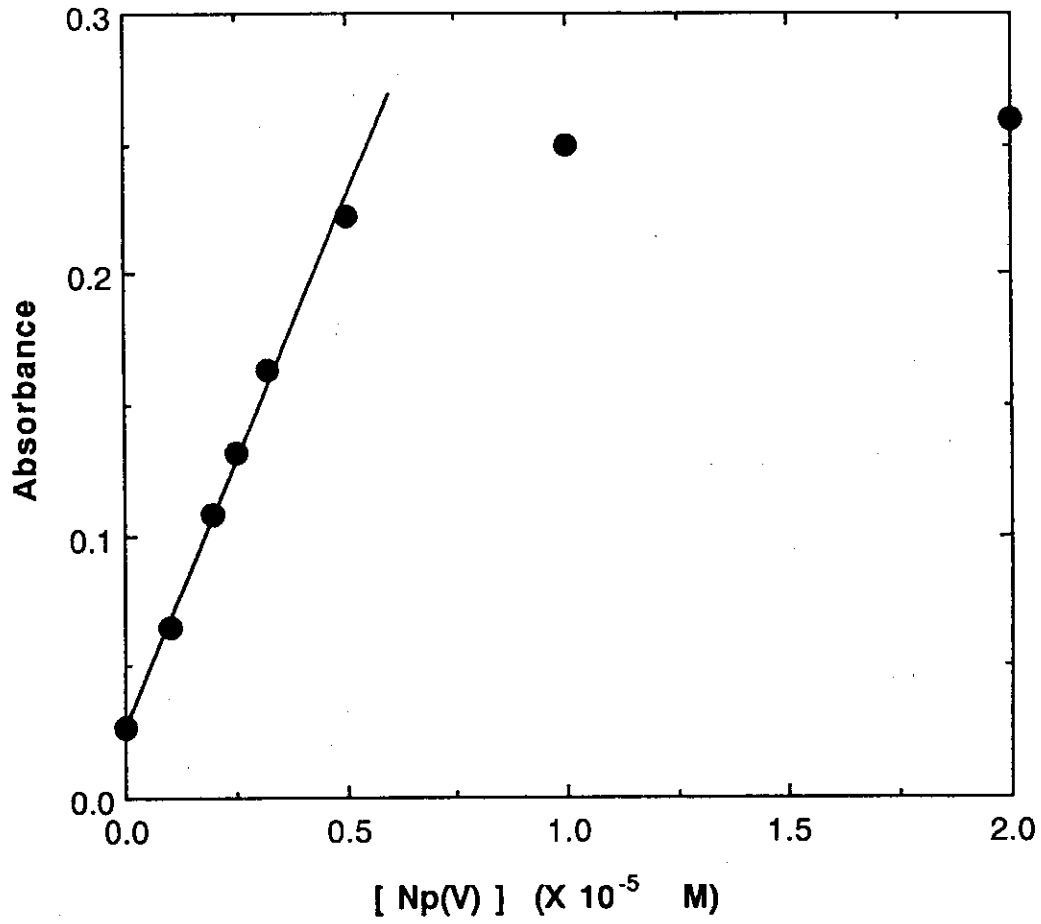


Fig.3 Calibration curve of Neptunium (V) by batch method
 Arsenazo III concentration; 1×10^{-5} M, Wave length; 650 nm

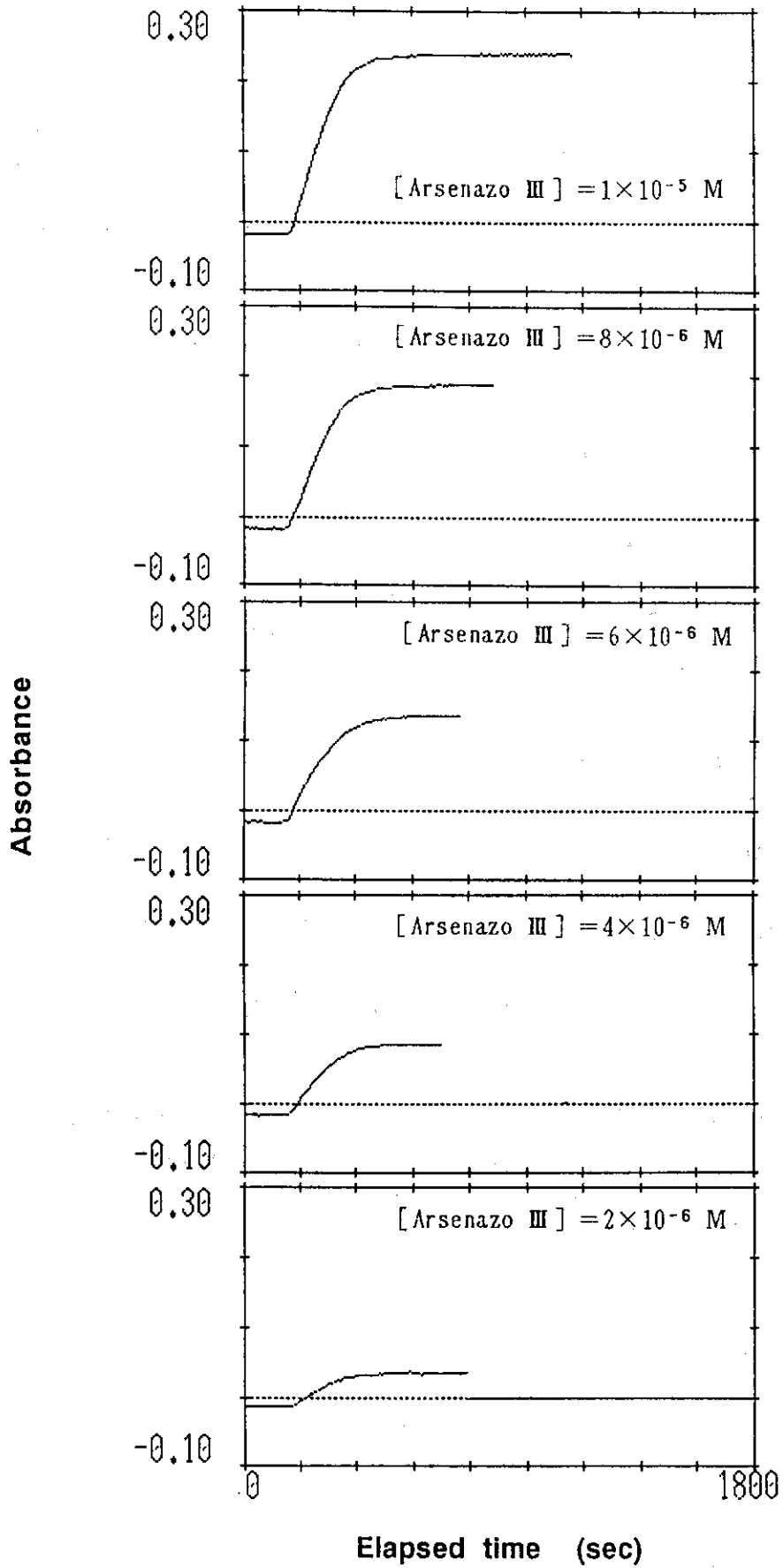


Fig.4 Time course of absorbance of Arsenazo III by flow method (under inflowing Arsenazo III)

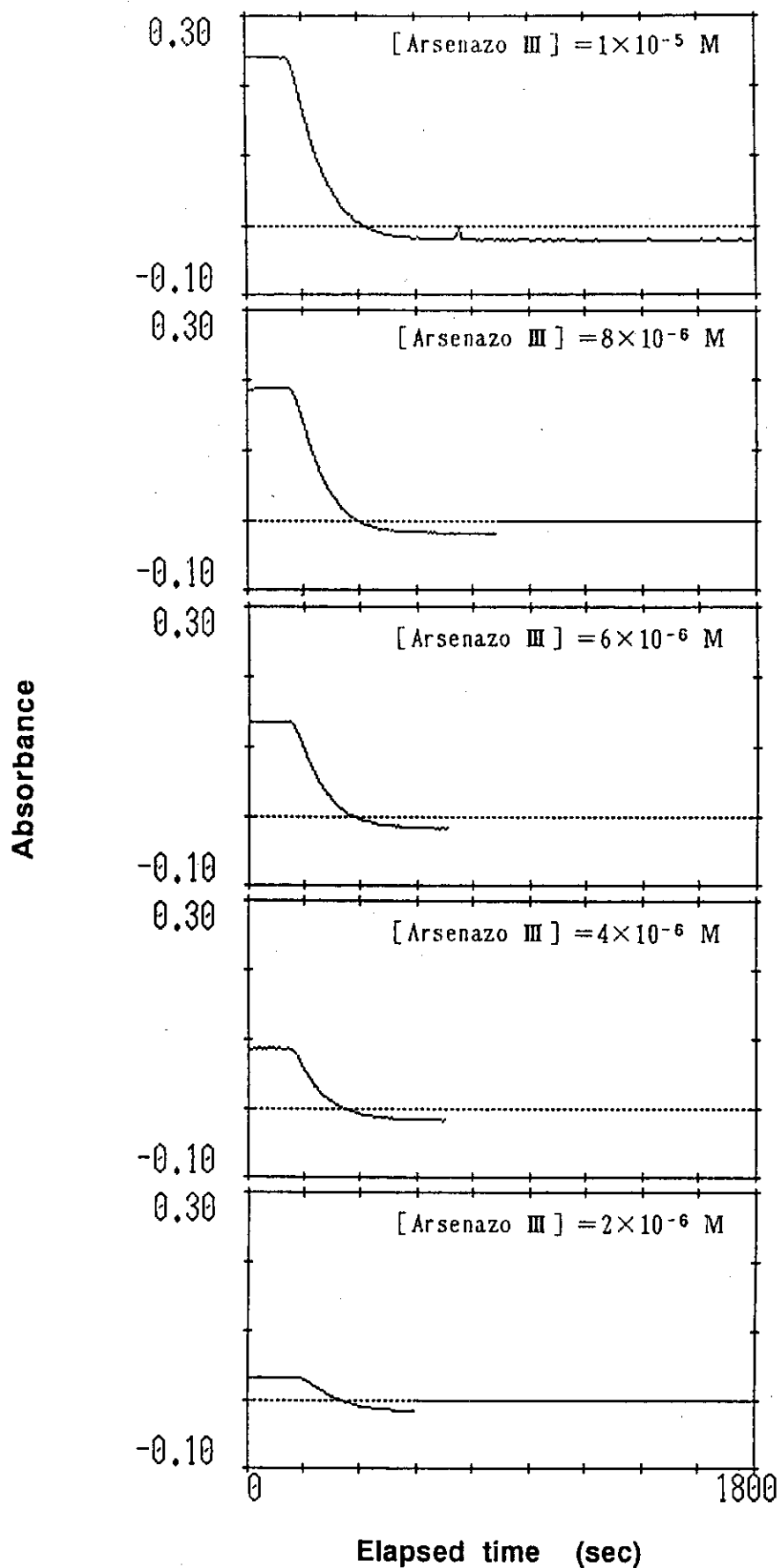


Fig.5 Time course of absorbance of Arsenazo III by flow method (under infowing deionized water)

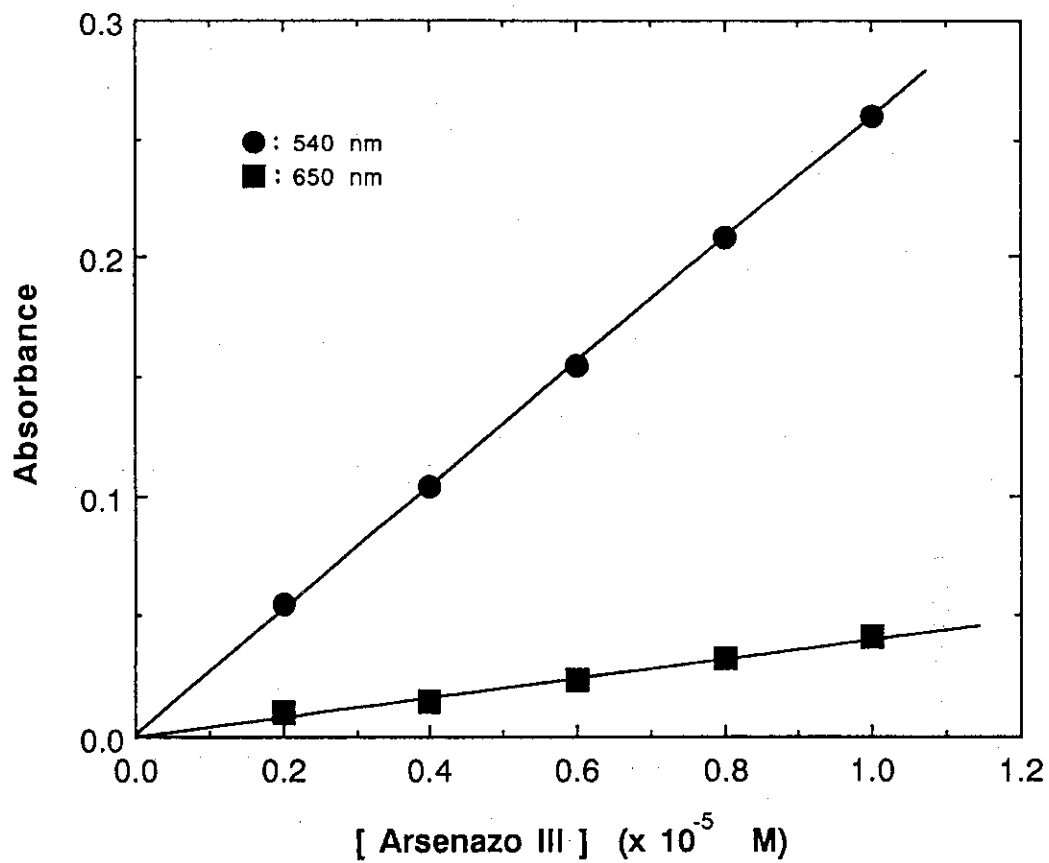


Fig.6 Calibration curve of Arsenazo III by flow method

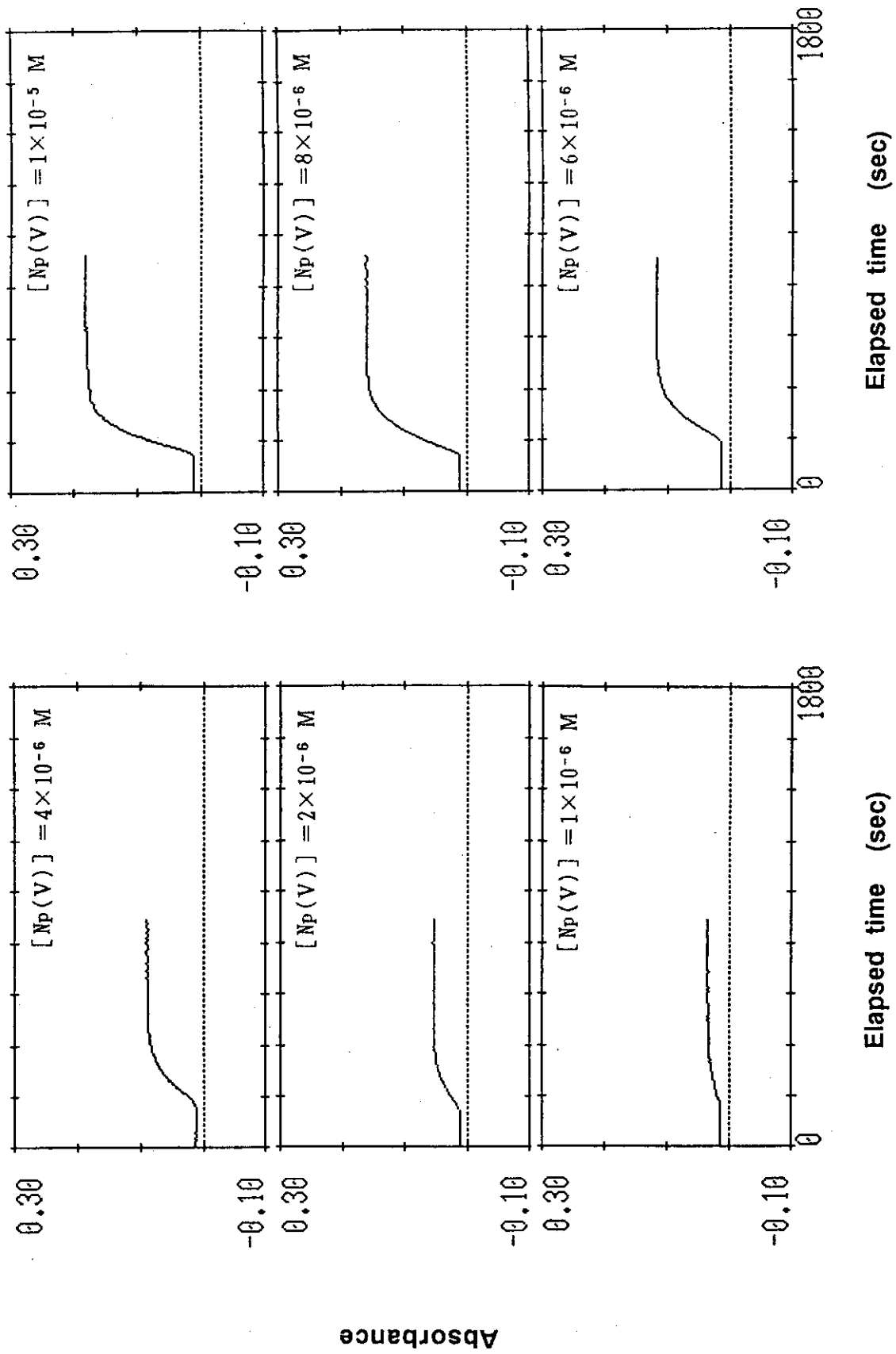


Fig.7 Time course of absorbance of Arsenazo III-Neptunium (V) complex by flow method (under infowing Neptunium (V))

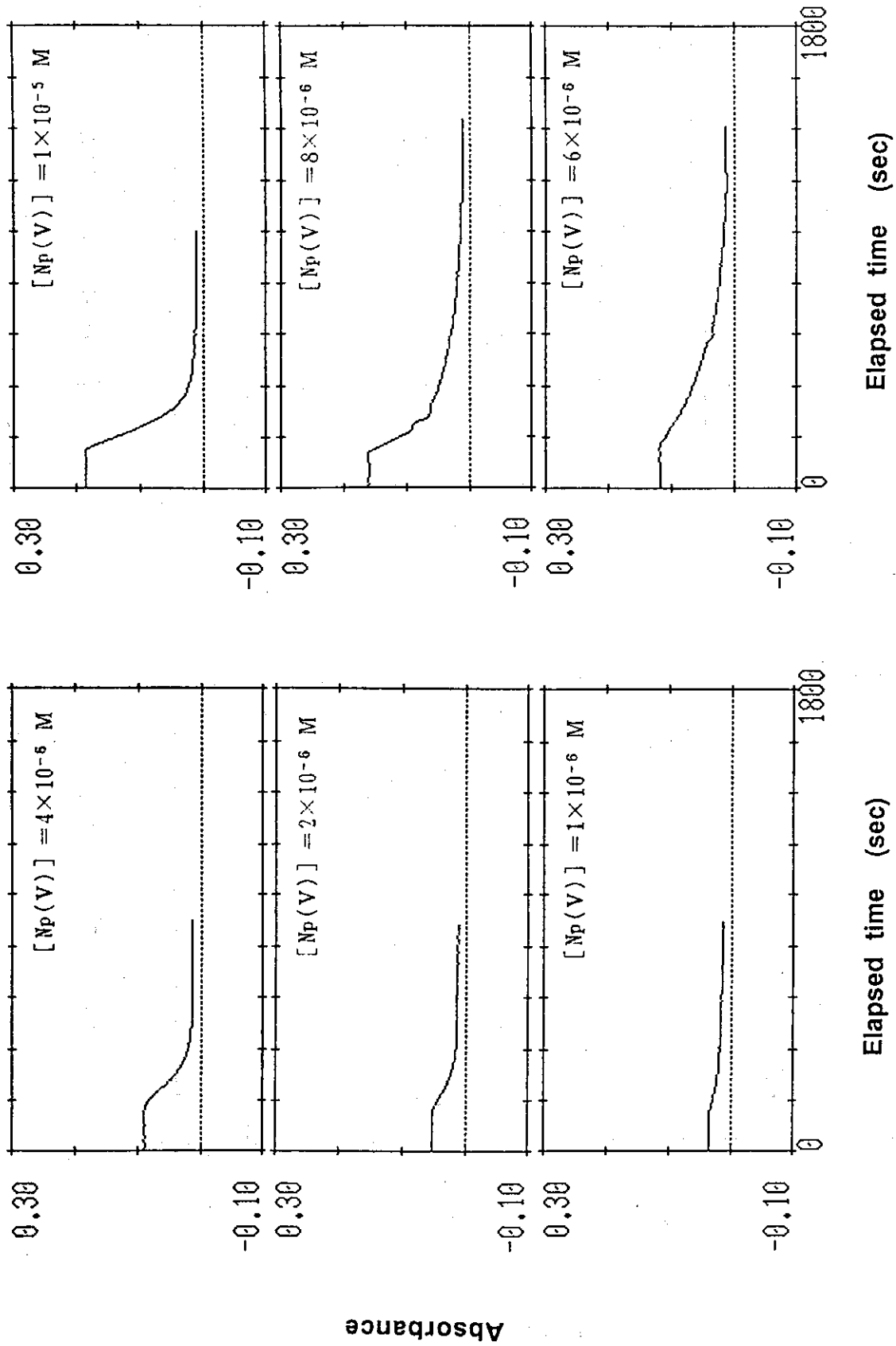


Fig.8 Time course of absorbance of Arsenazo III-Neptunium (V) complex by flow method (under inflowing deionized water)

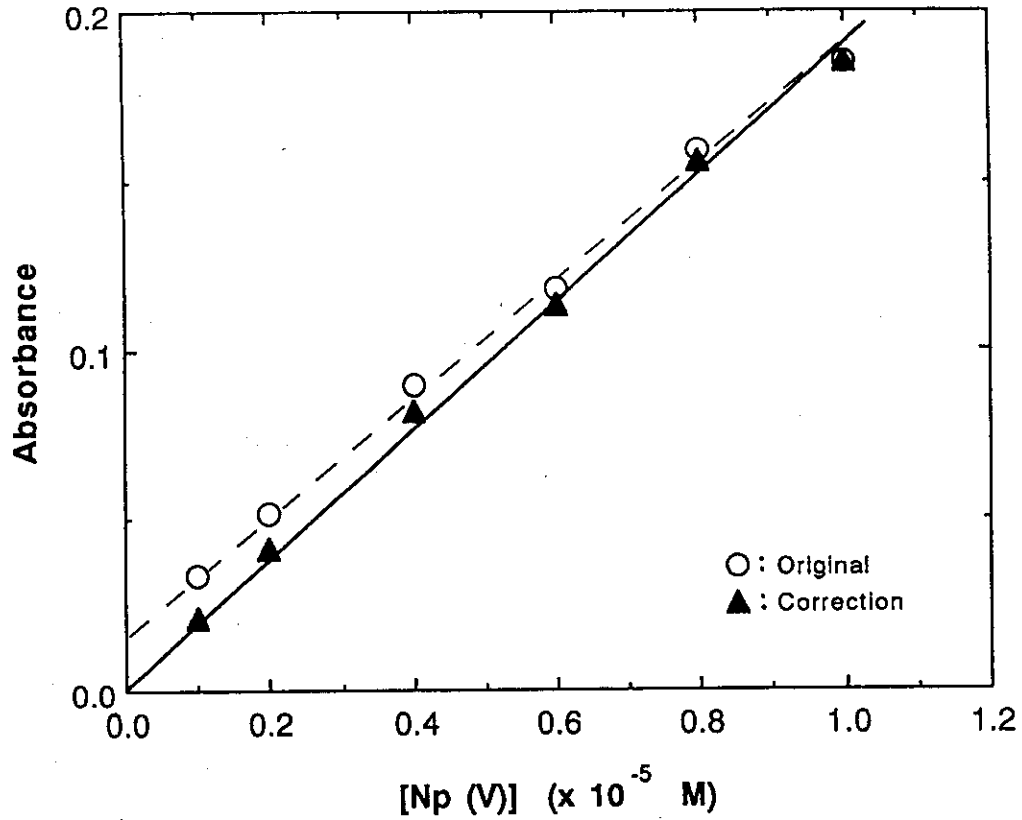


Fig.9 Calibration curve of Neptunium (V) by flow method

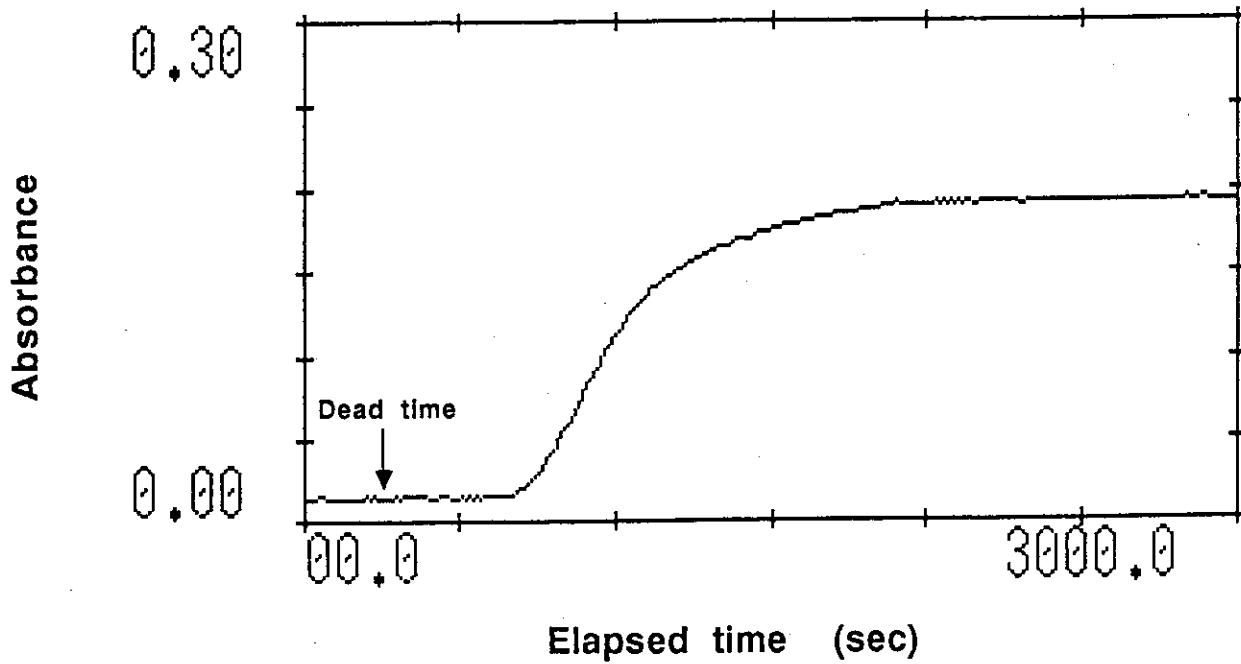


Fig.10 Time course of absorbance of Arsenazo III complex with Neptunium (V) eluted from coastal sandy soil column

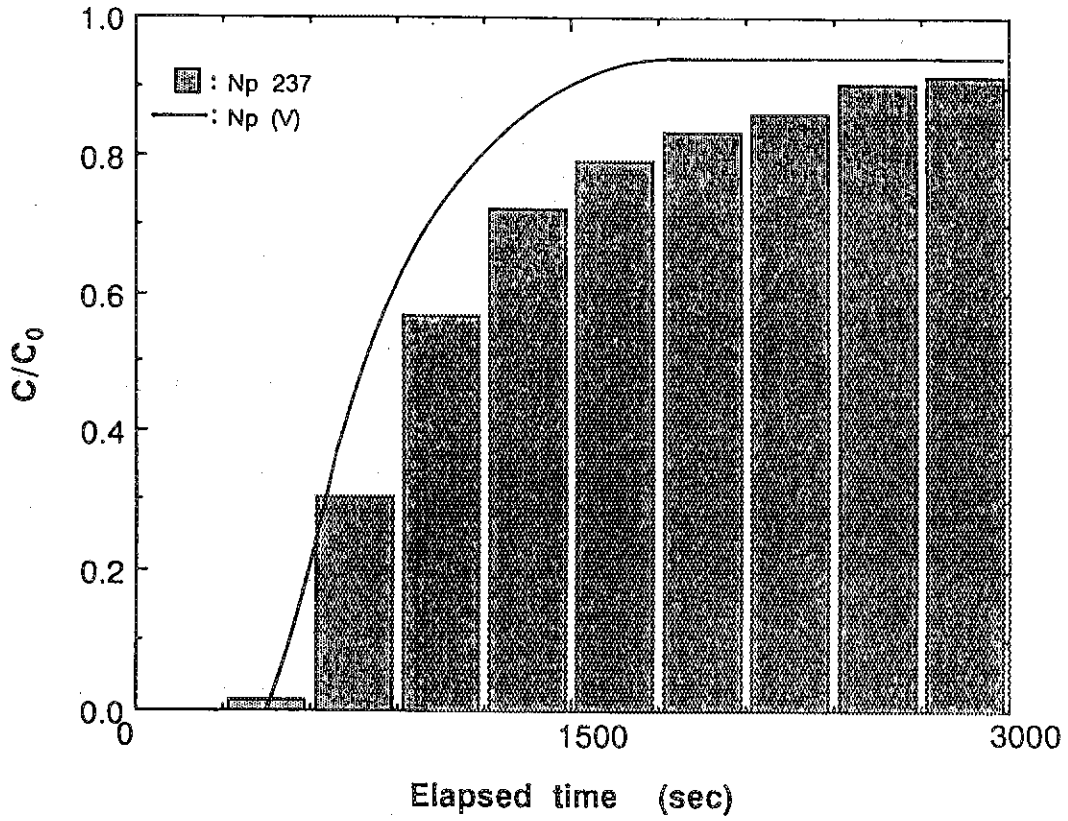


Fig.11 Comparison of breakthrough curve between activity of Neptunium 237 and concentration of Neptunium (V)