1971.10.10

イオン交換法によるルビジウムとセシウムの分離*

石橋 雅義, 藤永太一郎, 小山 睦夫, 内藤 泰二**

^{86}Rb と ^{137}Cs をトレーサーとして, ルビジウムとセシウムのイオン交換分離をバッチ法ならびにカラム法で検討した. 陽イオン交換樹脂 Dowex 50-X 8, 200~400 メッシュを用い, バッチ法によって 0.2~1N 塩酸溶液中におけるルビジウムとセシウムの分布率を測定した結果, 塩酸濃度が小さいほど分離が良好であることが推定された. カラム法では, それぞれ単独の場合の溶離曲線をレートメーターで自動記録し, 塩酸濃度, 当該塩存在量などの溶離曲線におよぼす影響を検討し, 0.5N 塩酸を溶離液として直径 0.6 cm, 長さ 25.5 cm のカラムを用いて塩化ルビジウム 7.0 mg と塩化セシウム 9.8 mg を分離できた. なお他のアルカリ金属およびアンモニウムイオンのセシウム溶離曲線におよぼす影響も検討し, 二, 三の知見を得た.

1 緒 言

重アルカリ金属の分離については, 塩化アンチモン酸塩, リン・タングステン酸塩などの溶解度の差を用いて分離する沈殿分離法があるが, 高純度の塩を得るためには, はんな操作が必要である. 近年スルホン酸系強酸性陽イオン交換樹脂を用いて分離しようとする試みがいくらかおこなわれている^{1)~6)}. リチウム, ナトリウムおよびカリウムなどよりのセシウムの分離は比較的容易であるが, ルビジウムとセシウムの分離はかなり困難であることが示されている.

著者らは, 塩酸を溶離液として用い, バッチ法ならびにカラム法によりトレース量よりマクロ量までのルビジウムとセシウムの詳細な分離の条件を検討し, ほぼ所期の結果を得た. また共存する他のアルカリ金属およびアンモニウムイオンのセシウム溶離曲線におよぼす影響を検討し, ナトリウム, カリウムおよびアンモニウムよりトレース量のセシウムを分離できた.

2 試薬および装置

2.1 試 薬

イオン交換樹脂は Dowex 50-X 8, 200~400 メッシュで, 常法により十分再生洗浄し最後に水素型とした. 交換容量は 5.06 me/g であった. 塩化アルカリは三津和化学薬品の純品, ヘキシルカルシウムは三菱化成工業製カリウム定量用試薬を用いた. 塩酸は特級試薬を蒸留精製した. ^{137}Cs は無担体, ^{86}Rb は比放射能 1125 mc/g でいづれも Oak Ridge National Laboratory より入手した.

2.2 装 置

神戸工業製 G. M. 132 (窓厚 1.95 mg/cm²) 付レートメーター, 横河計器製レコーダー, メトロ電機製スクレーパーなどを用いた.

イオン交換カラムは, 内径 0.6 cm のガラス管に 5 g の樹脂をつめたもので, 樹脂柱の高さは 25.5 cm である. カラムの下端には, 肉厚 0.1 mm, 内径 2 mm のビニル管をつなぎ, 溶離液の放射能を自動記録するようにした⁹⁾.

3 実験および結果

3.1 バッチ法

水素型樹脂を用いて, 種々の濃度の塩酸溶液中におけるルビジウムとセシウムの分布率を測定した. 分布率はつぎの式で示される.

$$K_d = \frac{\text{樹脂 1 g に吸着した量}}{\text{溶液 1 ml に存在する量}} = \left\{ \frac{(A_T - A_L)}{M} \right\} \cdot \left\{ \frac{V}{A_L} \right\}$$

ここで A_T : 加えた全放射能, A_L : 溶液中に存在する放射能, M : 樹脂の重量, L : 溶液の体積である.

^{137}Cs をトレーサーとして加えたセシウムの塩酸溶液 100 ml を調製し, その 0.5 ml を試料皿にとり赤外線ランプで乾固する. 樹脂約 1 g を正確に秤量して 200 ml 入りエルレンマイヤーフラスコに入れ, ついで上記溶液を加えてマグネチックスターラーでかきまぜ, 十分放射平衡に達してから上澄液 0.5 ml を試料皿にとって乾固し, イオン交換前後の放射能を測定して分布率を求めた. 交換平衡に達する時間は測定の結果, セシウムおよび塩酸濃度のいかに問わず 10 分以内であった. なお

* 放射性指示作用による分析化学的研究 (第 23 報)

** 京都大学理学部化学教室: 京都市左京区吉田本町

放射能の測定は, 試料採取後少なくとも 30 分間放置し, ^{137}Cs - ^{137}Ba が十分放射平衡に達してからおこなった。

ルビジウムの分布率の測定には, セシウムの場合と同様の操作をおこなったが, ^{86}Rb の入手の時期および半減期の都合で定量はヘキシルによる比色定量でおこなった⁷⁾。

Table I トレース量の Cs^+ の分布率

塩酸濃度 (N)	M (g)	V (ml)	$A_T - A_L$ (cpm)	A_L (cpm)	$K_d \text{ Cs}$
1.00	0.9073	100	51400	455600	12.4
0.70	"	"	183000	455000	44.3
0.50	"	"	247000	424200	64.2
0.20	"	"	418600	26420	175.0

† ^{137}Cs の無担体は, ここではトレース量と表現する。

Table II CsCl 9.8 mg を加えた場合の分布率

塩酸濃度 (N)	M (g)	V (ml)	$A_T - A_L$ (cpm)	A_L (cpm)	$K_d \text{ Cs}$
1.00	0.7280	100	73600	266000	38.0
0.70	"	"	121200	241600	68.8
0.50	"	"	173200	317400	75.0
0.20	"	"	124000	72000	236.5

Table III RbCl 9.8 mg を加えた場合の分布率

塩酸濃度 (N)	M (g)	V (ml)	$W_T - W_L$ (g)	W_L (g)	$K_d \text{ Rb}$
1.00	0.9601	100	-0.00005	0.00695	—
0.70	"	"	0.00125	0.00565	32.1
0.50	"	"	0.00145	0.00545	38.6
0.20	"	"	0.00265	0.00425	90.5

W_T : 加えた Rb のグラム数 W_L : 溶液中に存在する Rb のグラム数

Table I~Table III よりルビジウムの方が樹脂に吸着され難く, また $K_d \text{ Cs}$ の値はセシウム添加量の大きい方がやや大きくなっていることが示される。

ここで $K_d \text{ Rb}$ と $K_d \text{ Cs}$ の比 α を求めれば分離条件を検討することができ, 分離の目安が得られる。Table IV から明らかなように α は塩酸濃度が小さいほど大きく, したがって溶離液としては希薄な塩酸を用いるほど分離がより効果的におこなわれるのであろうことが推定される。

Table IV Cs と Rb の分布率の比 (α)

塩酸濃度 (N)	$\alpha = K_d \text{ Cs} / K_d \text{ Rb}$	
	トレース量の Cs の K_d より	9.8mg の Cs の K_d より
1.0	—	—
0.7	1.38	2.14
0.5	1.67	1.94
0.2	1.94	2.61

3.2 カラム法

3.2.1 Rb と Cs の溶離曲線

塩化ルビジウム (^{86}Rb) と塩化セシウム (^{137}Cs) の水溶液をカラムの上端につけ, 種々の濃度の塩酸を通して, おのおの単独の溶離曲線をえがいた。Fig. 1 と Fig. 2 にその結果を要約して示す。

Fig. 1 トレース量の RbCl と CsCl の溶離曲線におよぼす塩酸濃度の影響

カラム: 25.5 cm $\times$ ϕ 0.6 cm 溶離液: HCl
流速: 0.21~0.24 ml/min ---- Rb — Cs

Fig. 2 トレース量 CsCl と 9.8 mg CsCl の溶離曲線

1: トレース量 CsCl 2: 9.8 mg CsCl
カラム: 25.5 cm $\times$ ϕ 0.6 cm 流速: 0.21~0.24 ml/min
溶離液: 0.5N HCl

トレース量の場合山の形は左右対称形を保っているが, 塩の添加量が増加すると, 山の形はくずれてピークが左にずれ, 前端の位置が前になる。またルビジウムとセシウムの溶離曲線を比較すると, 1N 塩酸では山の裾が接するが, 0.5N 塩酸では 20 ml の余裕を持って分離している。

3.2.2 Rb と Cs の分離

希薄な塩酸を用いれば, 効果的に分離できることは, バッチ法ならびにカラム法の結果より明らかであるが, 所要時間を考慮して, 分離をおこなうにあたっては 0.5N 塩酸を溶離液として用い

ることとした。Fig. 3 より Fig. 5 までに分離の実例を示す。

両方がトレース量である時には、それぞれ単独の溶離曲線を重ね合わせたものとまったく同一であるが、塩の量が増加すると、前端が早くできるようになり分離は困難となる。そのいちじるしい例は、Fig. 5 の塩化セシウム 9.8 mg と塩化ルビジウム 98 mg の場合で、ルビジウムの溶出前端は約 50 ml 前にずれて、セシウムの溶出前端もいちじるしくはやくでる。本カラムでは 9.8 mg の塩化セシウムと 7.0 mg の塩化ルビジウムまでは分離可能であるが、さらにそれ以上大量の混合物を分離するには、容量の大きいカラムが必要であろう。

Fig. 3 トレース量の CsCl と 7.0 mg RbCl の分離

溶離液: 0.5N HCl カラム: 25.5cm × φ 0.6cm
流速: 0.21~0.24 ml/min

Fig. 4 9.8 mg CsCl と 7.0 mg RbCl の分離

カラム: 25.5cm × φ 0.6cm
溶離液: 0.5N HCl 流速: 0.21~0.24 ml/min

Fig. 5 9.8 mg CsCl と 98 mg RbCl の分離

溶離液: 0.5N HCl カラム: 25.5cm × φ 0.6cm
流速: 0.21~0.24 ml/min

3.2.3 アルカリ金属およびアンモニウムイオンのセシウム溶離曲線におよぼす影響

さきにルビジウムがセシウムの溶出をはやめることを述べたが、実際の試料たとえばフォールアウト中あるいは海水中のセシウムなどの分離に際しては、ナトリウム、カリウム、あるいはアンモニウムなどの影響を考慮しなければならない。そこで他のアルカリ金属およびアンモニウムイオンがトレース量のセシウムの溶離曲線におよぼす影響、およびそれらとの分離について検討した。

本実験においては、24.5 cm × φ 0.6 cm のカラムを用いた。加えた塩はすべて 70.0 mg RbCl と等しいモル数 (0.580 mmol) である。

塩化ナトリウムと塩化カリウムの溶出位置は、それぞれの塩化物の重量分析法により、アンモニウムの場合は水酸化ナトリウムを加えてアンモニアガスを蒸留して受液を既知濃度の塩酸で滴定する方法により決定した。

Fig. 6 と Fig. 7 にその結果を示す。0.580 mmol のナトリウムとアンモニウムは、トレース量のセシウムの溶離曲線には認められるほどの影響はおよぼさず、セシウムとは分離できる。カリウムはセシウムの溶出をかな

Fig. 6 セシウム溶離曲線の塩添加量による変化

1: トレース量の Cs 単独の溶離曲線
2: RbCl 70.0mg を加えた場合
3: CsCl 98.0mg を加えた場合
カラム: 24.5cm × φ 0.6cm
流速: 0.22~0.24 ml/min 溶離液: 0.5N HCl

Fig. 7 セシウム溶離曲線の塩添加量による変化

1: NH₄Cl 31.0mg, NaCl 34.0mg を別個に加えた場合
2: KCl 43.2mg を加えた場合
カラム: 24.5cm × φ 0.6cm
流速: 0.22~0.24 ml/min 溶離液: 0.5N HCl

りはやめルビジウムはカリウムよりその効果は大きい。セシウムを 0.580 m mol にすると山のピークの位置は前に傾き, 溶出前端はもっとも前にでる。以上の事実よりイオン交換の観点よりすれば, セシウムと分離する場合ナトリウムがもっとも容易であって, その序列は $\text{Na}^+ \gg \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ となる。

4 結 言

バッチ法ならびにカラム法によって重アルカリ金属の分離の基礎条件を検討し, トレース量より 7.0 mg の塩化ルビジウムと 9.8 mg までの塩化セシウムを分離できた。

またトレース量のセシウムの溶離曲線におよぼす他のアルカリ金属およびアンモニウムイオンの影響を検討しルビジウムが分離できる条件では, それらイオンとセシウムイオンは容易に分離されることを示した。

なお plate theory⁹⁾を用いて, 分離に要した理論段数を計算すると Fig. 4 では約 200 段となった。

(昭和 33 年 6 月, 分析化学討論会にて一部講演)
(昭和 33 年 11 月, 第 2 回放射化学討論会にて講演)

文 献

- 1) W. E. Cohn, H. W. Kohn : *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1986 (1948).
- 2) G. Kayas : *Compt. rend.*, **228**, 1002 (1949).
- 3) G. Kayas : *J. Chim. Phys.*, **47**, 408 (1950).
- 4) J. Beukenkamp, W. Rieman III : *Anal. Chem.*, **22**, 582 (1950).
- 5) 坪田博行 : 日化, **81**, 927 (1960).

- 6) 山 泉 登 : 同上, **78**, 513 (1957).
- 7) E. Amdur : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 731 (1940).
- 8) J. Beukenkamp, W. Rieman III, S. Lindenbaum : *Anal. Chem.*, **26**, 505 (1954).
- 9) 本田雅健, 垣花秀武, 吉野諭吉編 : “イオン交換樹脂”, p. 52 (1955), (広川書店).

☆

Ion exchange separation of rubidium and cesium. (Chemical studies on radioactive indicators. XXIII.) Masayoshi ISHIBASHI, Taitiro FUJINAGA, Mutsuo KOYAMA and Taiji NAITO (Chemistry Institute, Faculty of Science, University of Kyoto)

Ion exchange separation of Rb and Cs was investigated by the batch and the column methods using ^{86}Rb and ^{137}Cs as radioactive indicators. Dowex 50-X8 (200~400 mesh) was used as the exchange resin and HCl solutions were employed for the eluant. From the values of both elements determined by the batch method, it was shown that the lower concentration of the eluant would give the more effective separation. By the column method, elution curves for each element were taken automatically using a recording rate-meter. The effects of the amounts of the salts in question and of the concentration of HCl to the elution curves were examined. From the results of the foregoing experiments, Cs and Rb from trace quantities to 0.058 m mole could be separated using 0.5N HCl as the eluant with the column of 25.5 cm $\times$ ϕ 0.6 cm.

Effects of Na, K and NH_3 to the elution curve of carrier free ^{137}Cs were investigated and the separation of them from ^{137}Cs was made.

(Received July 4, 1960)

この紙

チタンの真空溶融白金浴からの白金の回収法*

嶋崎 亀治, 小野 主嘉, 進藤 進**

チタンの真空溶融法酸素分析に用いた白金浴からの経済的な白金の回収法はこの分析法を実用的なものにするために第 1 に確立されなければならない。チタンを含む浴を王水に溶解, 加熱してチタンの大部分を加水分解によって沈殿分離したのち溶液を塩酸処理して完全に六塩化白金酸とし, 金属マグネシウムを加えて白金を析出させると浴からの白金回収率 95% 以上が得られた。なお回収された白金の純度は分光分析および実際に浴として使用した結果 99% 以上のものであることも確認された。

1 緒 言

チタン, ジルコン, モリブデンなどの高融点非鉄金属の真空溶融法酸素分析の特色は試料を黒鉛ルツボ中の溶

融金属浴中で溶融する点にある。その理由はこれらの金属は炭化物を生成しやすく, それによって溶融試料の流動性が悪化して, 金属酸化物の還元が不完全になることをさけるためである¹⁾。チタンの真空溶融法に用いられる浴には鉄浴法²⁾³⁾⁵⁾⁶⁾¹⁰⁾¹²⁾¹⁹⁾, dry-bath 法¹⁾⁴⁾⁸⁾¹¹⁾¹³⁾などが知られているが, 最近白金を浴またはフラックスと

* 金属チタン中のガス分析法の研究 (第 3 報)

** 大阪チタニウム製造株式会社: 尼崎市東浜町