Table VI Determination of niobium in stainless steel

Samples		Chemical analysis (%)	Polarographic detn. (%)	Composition
NBS	1236	0.75	0.77, 0.74	18~8 Nb
Nippon Yakin Kogyo standard sample	190	0.61	0.59, 0.60	"
"	191	0.69	0.69, 0.66	20~30 Mo, Cu, Nb
"	192	0.45	0.45, 0.45	25~25 Mo, Nb
"	193	0.78	0.76, 0.78	18~8 Nb
"	560	1.84	1.84, 1.82	Ni base alloy
"	561	1.77	1.74, 1.80	"

本研究に際し、種々協力願った当分析室の入倉一馬氏に感謝いたします。

文 献

- 1) E. I. Krylov, V. S. Kolevatova : *Zavod. Lab.*, **21**, 911 (1955).
- 2) P. J. Elving, E. C. Olson : *Anal. Chem.*, **28**, 338 (1956).
- 3) L. A. Balchin, D. I. Williams : *Analyst*, **85**, 503 (1960).
- 4) 斎藤 謙, 武内次夫 : 本誌, **10**, 1345 (1961).
- 5) S. Vivarelli, D. Cozzi : *Chem. e. Ind.*, **35**, 637 (1953).
- 6) 後藤秀弘, 鈴木 進, 細谷 稔 : 学振19委, 4950 (1957).
- 7) 川畑正夫, 望月平一, 梶山緑郎, 入倉一馬 : 本誌, **11**, 967 (1962).
- 8) D. J. Farrett, G. W. C. Milner : *Nature*, **175**, 477 (1955).
- 9) D. J. Farrett, G. W. C. Milner : *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1186.
- 10) M. Sankar, Das. Ch. Venkeswarlu, V. T. Athavale : *Analyst*, **81**, 239 (1956).
- 11) V. T. Athavale, V. P. Madhava Menon, Ch. Venkateswarlu : *ibid.*, **85**, 208 (1960).
- 12) K. L. Cheng : *Anal. Chem.*, **33**, 783 (1961).
- 13) 川畑正夫, 望月平一, 梶山緑郎, 渡辺正雄 : 学振19委, 6174 (1961).
- 14) R. Kirby, H. Freiser : *Anal. Chem.*, **35**, 122 (1963).
- 15) 学振19委員会編 : “鉄鋼化学分析全書”, **7**, 61 (1963), (日刊工業新聞社).
- 16) JIS G 1231 (1963).

☆

Polarographic determination of niobium in stainless steel. (Study on polarographic analysis of iron and steels. VI.) Rokuro KAJIYAMA and Masao KAWAHATA (Kawasaki Plant of Nippon Yakin Kogyo Co. Ltd., Daishikawara, Kawasaki)

Niobium gives polarographic waves in a slightly acidic solution in the presence of EDTA. Sulfates or acetates are recommended as the indifferent electrolyte, whereas tartrates or citrates remarkably reduce the wave height and the wave disappears in the presence of oxalates.

Although the characteristic two-step waves of niobium in an ammonium acetate-sulfuric acid buffer solution appear in the a. c. polarogram with two clear peaks at -0.80 , $-1.33V$ (vs. Hg pool), the second wave in the d. c. polarogram is not so well-defined due to the influence by the hydrogen wave, and the first is used for the determination. The amount of niobium and the wave height are linearly correlated over the range of 1~10 mg Nb/100 ml. Niobium is separated from matrix metals by the fuming treatment with perchloric acid followed by the hydrolysis. It is dissolved in KOH solution, and EDTA and the buffer are added to it to obtain the electrolytic solution. The polarogram is taken after gentle heating and ripening of the solution, and the amount of niobium is determined.

The method was applied to the determination of 0.5~2% niobium in stainless steels, and satisfactory results were obtained.

(Received Mar. 13, 1964)

イオン交換樹脂によるルビジウムとセシウムの分離

丸 山 芳 明*

イオン交換樹脂, ダイイオン SK #1 を用い, 0.5N, 0.75N 塩酸を溶離液とするルビジウムとセシウムの分離条件について検討した。バッチ法による分配係数 K_d の測定結果は, K_{dRb} , K_{dCs} ともにルビジウムまたはセシウム担体量が数 mg/10 ml に増加してもほとんど一定であるが, これ以上増加するに従って減少することを示した。次にカラム法によるルビジウムとセシウムの分離を試み, その結果から算出した分配係数 K_d と分離係数 α はバッチ法による値とほぼ一致した。また, 酢酸アンモニウム, 水酸化バリウムを溶離液とする分離も試みた。

* 武蔵工業大学原子力研究所: 川崎市王禅寺四ッ田

1 緒 言

イオン交換樹脂によるアルカリ金属相互の分離は Cohn, Kohn¹⁾ らが Dowex-50, HR 形樹脂を用い、塩酸を溶離液として初めて行なっているが不完全であった。Kayas²⁾ は Amberlite IR-100, HR 形樹脂と同じく塩酸を用いて、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムを完全分離している。石橋ら³⁾ は Dowex 50-X 8, HR 形樹脂、塩酸溶離液系についてバッチ法とカラム法でルビジウムとセシウムの分離条件を検討している。アルカリ金属相互の分離にはこれら HR 形強酸性樹脂、塩酸溶離液系以外に、この塩酸溶離液にアルコールを添加してリチウム、ナトリウム、カリウムの相互分離を試みた報告⁴⁾ があり、また最近においては、無機イオン交換体によりアルカリ金属相互の分離が行なわれている⁵⁾⁶⁾。

この実験においては樹脂として強酸性樹脂ダイヤイオン SK #1 を用い、塩酸を溶離液として、ルビジウムとセシウムの分離条件を調べた。石橋ら³⁾ の実験結果によれば塩酸の濃度が低いほど分離効果はよいが、分配係数 K_d も大きくなり、それだけ溶離に多量の溶離液を必要として実用上不便である。そこで $0.5N$ と $0.75N$ の塩酸を選び、まずバッチ法により担体量の増加が分配係数 K_d に与える影響を詳細に調べ、分離係数 α も検討した。

次に、カラム法によりルビジウムとセシウムの溶離曲線を求め、バッチ法の場合と比較した。また、酢酸アンモニウム、水酸化バリウム水溶液を溶離液とした場合のルビジウムとセシウムの分離についても、合わせ検討した。

2 試料および装置

イオン交換樹脂はダイヤイオン SK #1, HR 形を使用した。この樹脂の交換容量は風乾樹脂について測定し、その水分は別に 110°C で恒量となるまで乾燥して算出した。その結果 5.20 meq/g (110°C 乾燥) が得られた。塩化ルビジウム、硝酸セシウムは市販の高純度のもので特に精製をせず、また塩酸は特級塩酸を再蒸留したものを、酢酸アンモニウム、水酸化バリウムは市販特級品を使用した。放射性トレーサーとして用いた ^{137}Cs は Oak Ridge National Laboratory からの輸入品で無担体、 ^{86}Rb は JRR-2 で塩化ルビジウムを照射し比放射能 20 mc/g のものを製造して用いた。放射能の測定はすべて Atomic 社製シングルチャンネル γ 線スペクトロメーターによった。

3 実験結果

3.1 バッチ法による分配係数 K_d と分離係数 α の測定

3.1.1 担体量の増加が分配係数 K_d に与える影響

石橋ら³⁾ はバッチ法によりセシウムの分配係数 $K_{d\text{Cs}}$ を無担体 ^{137}Cs のとき、担体塩化セシウム 9.8 mg を加えた場合の二点について求めているが、それによると担体を加えた場合のほう少し大きいことが示されている。一方、Tompkins ら⁷⁾ の報告によれば、担体量がある程度以下のときは分配係数 K_d はほぼ一定となり、それ以上になると担体量の増加とともに減少するといわれている。

そこでルビジウムまたはセシウムの場合、どの程度の量から分配係数 K_d が減少しはじめるかを調べた。樹脂は 110°C 乾燥状態において 0.5 g 相当の $100\sim 200$ メッシュ、HR 形風乾樹脂を、溶液は 9 ml の所定の塩酸濃度と 1 ml の同じ塩酸濃度の ^{86}Rb を含むトレーサー溶液の計 10 ml とした。これらを塩化ルビジウムとともに共せんつき三角フラスコに入れ、かきまぜ一晚放置後、上澄み液を 1 ml ピペットによりポリエチレンの棒びんにとった。放射能の測定は γ 線スペクトロメーターにより 1.08 MeV の γ 線を計数した。セシウムの場合も上述と同様に行なった。ただし担体を加えるとき、樹脂に吸着させて加えた。この場合、CsR 形と HR 形の合計量が 110°C 乾燥 HR 形樹脂 0.5 g に相当するようにした。また、放射能の測定は ^{137}Cs の 0.66 MeV の γ 線によった。分配係数 K_d は次式により計算した。

$$K_d = \frac{A_R}{A_L} \cdot \frac{V}{M}$$

A_R : 樹脂に移動した放射能 (cpm)

A_L : 溶液中の放射能 (cpm)

M : 樹脂の重さ (g)

V : 溶液の容積 (ml)

ここに $A_R = A_T - A_L$, A_T は全放射能を示す。

Fig. 1, Fig. 2 にその結果を示す。これらから明らかなように、 $0.5N$ 塩酸溶液における分配係数 $K_{d\text{Rb}}$ と $K_{d\text{Cs}}$ はともに $0.75N$ 塩酸のそれより大きく、ルビジウムまたはセシウムが数 $\text{mg}/10 \text{ ml}$ に増加するまではほとんど一定であり、さらにルビジウムまたはセシウムの濃度が増加するに従って減少を示している。

3.1.2 分離係数 α の測定 110°C 乾燥により 0.5 g 相当の $100\sim 200$ メッシュ HR 形風乾樹脂と、所定濃度の塩酸 8 ml と、 ^{86}Rb と ^{137}Cs の同じ塩酸濃度のトレーサー溶液各 1 ml を共せんつき三角フラスコに入れ、一晚放置後その上澄み液 1 ml をピペットでとった。放射能の測定は ^{86}Rb の場合 1.08 MeV の γ 線を計数した。この場合共存する ^{137}Cs の放射線による影響は測定

誤差以内であることを確認した。また ^{137}Cs の放射能の測定は ^{86}Rb が減衰してから行なった。Table I にその結果を示す。

Fig. 1 Distribution coefficient, $K_{d\text{Rb}}$, by batch method

① 0.5N HCl ② 0.75N HCl

Fig. 2 Distribution coefficients $K_{d\text{Cs}}$ by the batch method

① 0.5N HCl ② 0.75N HCl

Table I Distribution coefficients, K_d and separation factors, α by the batch method

	HCl concentration			
	0.5N		0.75N	
	$^{86}\text{Rb}\dagger$	$^{137}\text{Cs}\dagger\dagger$	^{86}Rb	^{137}Cs
$K_{d\text{Rb}}$	43.0		25.9	
$K_{d\text{Cs}}$	56.6		33.5	
α	1.32		1.29	

† Specific activity 20 mc/g, about 0.1 mg Rb

†† Carrier free

3.2 塩酸によるルビジウムとセシウムの分離

イオン交換分離において分離すべき試料の量が用いるカラムの交換容量に対して十分小さく、樹脂の粒度に対して溶離速度が十分小さければ、樹脂相と溶離液相との間にイオン交換平衡が成り立ち、分離は最良の条件で行なわれる。このような見地から次の条件を選んだ。カラムは粒度 200~300 メッシュ、HR 形樹脂、0.8 cm ϕ $\times$ 20 cm のものを使用し、試料は比放射能 20 mc/g の ^{86}Rb と無担体の ^{137}Cs で、0.5N と 0.75N の塩酸により流速 2.0 ml/min で溶離を行なった。また担体としてルビジウム 10 mg を加え、0.5N 塩酸による分離も行なった。流出液は 4 ml ずつ試験管にとり、そのまま γ 線スペクトロメーターにより放射能を測定した。その結果を Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 に示す。

以上三つの溶離曲線より分配係数 K_d 、分離係数 α を求めたものが Table II である。これらの値は次式により計算した。

$$V = I + MK_d$$

V : 吸着体の最大濃度の溶出に要した液量 (ml)

I : カラムの間げき水量 (ml)

M : 樹脂の全重量 (g)

この実験に使用したカラムの場合、測定の結果 I は 5.4 ml, M は 4.2 g であった。 I の測定方法は 0.5N 塩酸を流出液も同じ濃度の塩酸になるまでカラムに通し、次に蒸留水によりカラムの塩酸を全部洗い出し、洗液の塩酸を既知濃度の水酸化バリウム水溶液で滴定し、用いた塩酸の濃度とから算出した。また M はカラムの全交換容量を比交換容量で割ったものである。これらの結果

Fig. 3 Elution curve of Rb and Cs

Column size : 0.8 cm ϕ $\times$ 21 cm, HR form ;
Eluant : 0.5N HCl ; Materials : Rb 0.1 mg, ^{137}Cs ;
Flow rate : 0.18 ml/min

Fig. 4 Elution curve of Rb and Cs

Column size : 0.8cm ϕ ×21cm, HR form ;
 Eluant : 0.75N HCl ; Materials : Rb 0.1mg, ^{137}Cs ;
 Flow rate : 0.18 ml/min

Fig. 5 Elution curve of Rb and Cs

Column size : 0.8cm ϕ ×21cm, HR form ;
 Eluant : 0.5N HCl ; Materials : Rb 10mg, ^{137}Cs ;
 Flow rate : 0.19 ml/min

Table II Distribution coefficients, K_d and separation factors, α by the column method

	HCl concentration					
	0.5N		0.5N		0.75N	
	^{86}Rb	$^{137}\text{Cs}^{\dagger\dagger}$	Rb 10mg	^{137}Cs	^{86}Rb	^{137}Cs
$K_{d\text{Rb}}$	45.1		37.3		28.8	
$K_{d\text{Cs}}$	61.3		54.4		36.8	
α	1.36		1.46		1.28	

† Specific activity 20 mc/g, about 0.1 mg Rb

†† Carrier-free

から明らかなように、分離係数 α は0.5N塩酸のとき1.36となり、0.75Nの1.28より大きく適当と思われる。また分配係数 K_d は、バッチ法で求めた値と誤差の範囲で一致している。担体10mgを加えた場合、同じ濃度の溶離液で、ルビジウムが微量のときと比べて K_d

が小さくなり溶出がはやくなっている。

ルビジウムとセシウムの溶離曲線を、希土類元素の分離の実験例⁷⁾⁸⁾と比べてみると、半値幅が大きいため分離効果はわるくなる。

3.3 酢酸アンモニウムを溶離液とするルビジウムとセシウムの分離

NH_4R 形樹脂に溶離液として酢酸アンモニウム水溶液を用い、ルビジウムとセシウムの分離を行なった。酢酸アンモニウムは加熱により114°Cで分解するので、溶出液より簡単に取り除くことができる点便利である。使用したカラムは200~300メッシュ、 NH_4R 形樹脂、0.8cm ϕ ×20cmのもので、0.15N酢酸アンモニウム水溶液により流速0.18ml/minで溶離した。試料は比放射能20mc/gの ^{86}Rb と無担体 ^{137}Cs を用いた。溶離曲線Fig. 6より分配係数 $K_{d\text{Rb}}$ は47.1、 $K_{d\text{Cs}}$ は52.5、分離係数 α は1.12となり、分離効果は塩酸溶離液の場合よりわるい。

NH_4R 形樹脂で溶離液として0.15Nの酢酸アンモニウムを用いた場合、その濃度が0.15N以外のときは明らかでないが、少なくともこの濃度における分離効果は、塩酸溶離液の場合と比べて著しくわるい。また、一般に $K_{\text{Rb}}^{\text{Cs}} = K_{\text{H}}^{\text{Cs}}/K_{\text{H}}^{\text{Rb}}$ 、 $K_{\text{Rb}}^{\text{Cs}} = K_{\text{NH}_4}^{\text{Cs}}/K_{\text{NH}_4}^{\text{Rb}}$ なる関係が近似的に使用できるとされているが、これから予想される $K_{\text{Rb}}^{\text{Cs}}$ と $(K_{\text{Rb}}^{\text{Cs}})_{\text{NH}_4}$ は異なった値を示した。

Fig. 6 Elution curve of Rb and Cs

Column size : 0.8cm ϕ ×20cm, NH_4R form ;
 Eluant : 0.15N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ solution ; Materials :
 Rb 0.1mg, ^{137}Cs ; Flow rate : 0.18 ml/min

3.4 水酸化バリウムを溶離液とする粗製ルビジウムの精製

2.6% のセシウムを含む 327 mg の粗製ルビジウムを試料として精製の予備実験を行なった。200~300 メッシュ, HR 形樹脂, $0.8\text{ cm } \phi \times 5\text{ cm}$ のカラムに粗製の塩化ルビジウムを通して樹脂を RbR 形に変えてから水洗した第一のカラムに 200~300 メッシュ, HR 形樹脂, $0.8\text{ cm } \phi \times 20\text{ cm}$ の第二のカラムを接続させた。溶離液として 0.1N 水酸化バリウム水溶液を流速 0.19 ml/min で第一のカラムに通した。ルビジウムやセシウムは、バリウムより樹脂に対する吸着力がかなり小さいので水酸化物として溶離され、HR 形樹脂に吸着する。こうしてルビジウムの吸着帯はカラムの下方にだんだん移動するが、この間にセシウムはルビジウムよりやや樹脂に対する吸着力が大きいので、ルビジウムの吸着帯の上部に濃縮される*。放射線が流出液に認められてから 5 ml ずつフラクションに分割してとり、それぞれの放射能からルビジウムとセシウムの量を求めた。Fig. 7 にその溶離曲線を示す。

Fig. 7 Elution curve of Rb and Cs

Column size: $0.8\text{ cm } \phi \times 5\text{ cm}$ RbR form, $0.8\text{ cm } \phi \times 20\text{ cm}$ HR form; Eluant: 0.1N $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solution; Materials: Rb 327mg, Cs 8mg; Flow rate: 0.19ml/min

4 結 論

強酸性 HR 形樹脂, 塩酸溶離液系によるルビジウムとセシウムの分離には、酸の濃度が 0.5N 塩酸のとき、分配係数 $K_{d\text{Rb}}$ は 43.0, $K_{d\text{Cs}}$ は 56.6, また分離係数 α は 1.32 となり適当と思われる。

* 荻原善次によれば、本法は F. H. Spedding らによりリチウム同位体分離に用いられている。

終りにのぞみ、本研究にあたって終始ご指導を賜った日本原子力研究所の夏目晴夫博士、柴田長夫博士に感謝を表す。

(昭和37年10月, 第6回放射化学討論会において講演)

文 献

- 1) W. E. Cohn, H. W. Kohn: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1986 (1948).
- 2) G. Kayas: *J. Chim. Phys.*, **47**, 408 (1950).
- 3) 石橋雅義, 藤永太郎, 小山睦夫, 内藤泰二: 本誌, **10**, 116 (1961).
- 4) 奥野久輝, 本田雅健, 石森達二郎: 同上, **2**, 428 (1953).
- 5) K. A. Kraus, H. O. Phillips, T. A. Carlson, J. S. Johnson: *Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, **28**, 3 (1958).
- 6) C. B. Amphlett, L. A. McDonald, J. S. Burgess, J. C. Maynard: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 69 (1959).
- 7) B. H. Ketelle, G. E. Boyd: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1862 (1951).
- 8) E. C. Freiling, L. R. Bunney: *ibid.*, **76**, 1021 (1954).

☆

Ion exchange separation of rubidium and cesium.
Yoshiaki MARUYAMA (Atomic Research Laboratory of Musashi Institute of Technology, Kawasaki)

Ion exchange separation of Rb and Cs was studied by the batch and the column methods using ^{86}Rb and ^{137}Cs as radioactive tracers. The cation exchanger Diaion SK #1 was chosen, and 0.5N, 0.75N HCl were used for the eluant. The distribution coefficients K_d were determined by the batch method. The apparent K_d were invariable when Rb or Cs carrier increased from trace quantities to about 5 mg, and decreased thereafter.

The separation factors α also were determined by the batch method. Their values of $K_{d\text{Rb}}$, $K_{d\text{Cs}}$ and α were 43.0, 56.6 and 1.32 in the 0.5N HCl, and were 25.9, 33.5 and 1.29 in the 0.75N HCl respectively. The elution curves were taken for Rb and Cs by the column method. The distribution coefficients K_d and separation factors α calculated from the column experiments coincided with those by the batch method.

Also 0.15N NH_4 acetate solution was used to elute Rb and Cs, but the separation was less effective than the elution by HCl.

At last 0.1N $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solution was used for the treatment of a large amount of material, and about 300 mg crude Rb (containing Cs) was purified experimentally.

(Received Jan. 30, 1964)