including buffer solution whereas its size is minimized. Rapid saturation with vapor is attained by the reduced air space, and the buffer solution itself acted as a cooling medium to obtain sufficient cooling of the vessel. Filter paper is held on a strip holder, and can be removed and dried with ease.

The rational combination of electrophoretic and chromatographic actions enables the mutual separation of alkaloids which could not be achieved by a horizontal paper electrophoresis.

Several alkaloids have been separated from plant extracts.

(Received Dec. 9, 1963)

アセチルアセトンによる希土中トリウムの溶媒抽出分離

堤 健 一*

トリウムのアセチルアセトン錯塩-四塩化炭素系の溶媒抽出分離法を検討した。トリウムは 4.5 以上の pH で事実上完全に抽出されるが、ランタン、セリウム(III)、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、およびイットリウムは、1~8 の pH 範囲では全く抽出されない。重希土の非抽出性も実際の試料については確かめられたので、抽出分離の最適 pH 範囲を 4.5~6 と結論し、実用法を定め、合成試料について適用性を調べたが、この抽出分離法はトリウムと希土の分離手段として有効であることを確認した。保存溶液の標定に関連して、トリウムオキシネートの臭素酸塩溶液による分極電極滴定、およびセリウム(IV)の黄血塩溶液による電位差滴定を検討したが、いずれも非常に有用であった。

1 緒 言

希土中トリウムの有機溶媒による抽出分離の研究は近年急速に発展し、多くの研究例が発表されたが、これらのなかには、ジベンゾイルメタン¹⁾および TTA のベンゼン抽出²⁾などβ-ジケトン類の適用例も含まれている。β-ジケトンに関連して、アセチルアセトンの研究と利用も進み、トリウムと希土に限っても興味ある基礎的研究報告がいくつか発表されているが^{3)~5)}、アセチルアセトンを用いた希土中トリウムの溶媒抽出分離については、Fresenius らのハンドブック⁶⁾に示唆程度のものが見られるだけのようで、著者は詳細な報文に接することができなかった**。

著者は、β-ジケトン類のなかで最も簡単な構造にあるアセチルアセトンのキレート生成能に注目し、希土に含まれるトリウムの分析という観点から検討を加え、アセチルアセトン錯塩-四塩化炭素系の抽出分離法に達し、4.5 以上の pH で満足すべき分離が得られることを確認

したが、著者のこの抽出分離法についてはすでに簡単な紹介がなされている⁷⁾。なお、トリウムとセリウムの保存溶液の標定に関連して、トリウムオキシネートの臭素酸カリウム標準溶液による分極電極滴定、およびセリウム(IV)の黄血塩標準溶液による電位差滴定を検討してこれらの電気滴定法が十分であることの知見を得た。

2 標準溶液および装置

2.1 標準溶液

(1) トリウム, 5 mg ThO_2/ml : メルク製硝酸トリウムの約 10.5 g を希硝酸に溶解し、純水で 1 l に希釈して保存溶液とした(標定法 3.1)。

(2) セリウム, 5 mg CeO_2/ml : ジョンソン・マッセイ製硝酸第一セリウムの約 12.6 g を希硝酸に溶解し、純水で 1 l に希釈して保存溶液とした(標定法 3.2)。

(3) ランタン, 5 mg $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ml}$: 横沢化学製酸化ランタン 5 g を精ひょうし、希硝酸に加温溶解後、純水で 1 l に希釈して保存溶液とした。

(4) 他の若干の軽希土 およびイットリウム, 2 mg 酸化物/ml: ジョンソン・マッセイ製のプラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、あるいはイットリウムの各酸化物を 1 g 精ひょうし、希硝酸に加温溶解後、純水で 500 ml に希釈して保存溶液とした。

以上のほか、多くの試薬を使用した(主として特級品)。

2.2 装 置

電気滴定には柳本製の電位差滴定装置 KY-5 型およ

* 三井金属鉱業株式会社中央研究所：東京都三鷹市下連雀南浦

現在 日本原子力事業株式会社：東京都千代田区有楽町

** 本実験は主として昭和 32 年度に実施されたものである。

び簡単な自製真空管電位差滴定装置（分極電極滴定用）を、吸光度測定には平間製光電比色計 II 型を、pH 測定には東亜電機製 HM-5 型 pH メーターを、さらに抽出振とう用にはイワキ製シェーカーを、それぞれ使用した。

3 実験および結果

3.1 トリウムとセリウムの保存溶液の標定

3.1.1 トリウム アンモニア沈殿法とヨウ素酸カリウム併用のアンモニア沈殿法⁹⁾の重量法、および EDTA 滴定¹⁰⁾とトリウムオキシネートの臭素酸カリウムの標準溶液による分極電極滴定の容量法を用いて、トリウム保存溶液の標定を行なった。分極電極滴定時の操作法は次のとおりである。すなわち、酢酸-酢酸ナトリウムの緩衝液のもとで静かに煮沸しながら、トリウムオキシネートを生成沈殿させる常法¹¹⁾に従って得られた重い赤とう色沈殿を、小型ガラスフィルター(G4)を用いて吸引口過洗浄後、吸引しながら 2*N* 塩酸を用いて沈殿を溶解洗浄し、臭化カリウムの少量を加え、約 50°C に加温し、*N*/10 臭素酸カリウム標準溶液により、電流計の指針が跳躍して約 1 分間静止する点を終点として、双白金電極系で滴定を行なう。各方法によって得られた標定結果を Table I に示したが、平均標定値として 5.1 mg ThO₂/ml を採用することにした。

Table I Standardization of thorium standard stock solution^{a)}

Test No.	ThO ₂ found (mg/ml)			
	Gravimetrically ^{b)}		Volumetrically ^{c)}	
	Ammonia	Iodate-Ammonia	EDTA ^{d)}	Oxinate-Bromate
1	5.10	5.25	5.05	5.10
2	5.05	5.10	5.05	5.12
3	5.15	5.00	5.04	5.12
4	5.15	5.10	5.01	5.15
5	5.10	5.25	5.04	5.11
Mean	5.11	5.14	5.04	5.12

a) Accepted: 5.1mg ThO₂/ml.

b) Standard stock solution: aliquoted 10ml, respectively.

c) Standard stock solution: aliquoted 2ml, respectively.

d) 0.01*M* EDTA (*f*=1.0479).

3.1.2 セリウム セリウムの容量法に関連して、その酸化法は重要な意味をもち、最も有力な過硫酸アンモニウム法に限っても多くの研究例があり、Knorre の原報では単独法が、Willard と Young または Weiss と Siegel らの修正法では硝酸銀の添加法が採られているが、過酸化銀法の推奨例も見られる¹²⁾。著者の過硫酸アンモニウム酸化法の追試によれば、硫酸濃度が最も重要な因子で、最適酸度を 1~3*N* と結論し、1.5*N* 程度の

酸度を用いることにしたが、この条件のもとで 10 分程度の煮沸処理を行なえば、必ずしも硝酸銀の添加が必要でないことを確かめた*。

黄血塩は銀イオンを沈殿反応によって消費するので、銀イオンの存在下でセリウム(IV)を黄血塩により滴定することは好ましくないが、セリウムの酸化に対して、銀イオンの添加が省略できるということは、セリウム(IV)の黄血塩滴定の可能性を強く示唆するので¹³⁾、黄血塩電位差滴定法および 3 種の過硫酸アンモニウム酸化法を用いた、モール塩標準溶液による電位差滴定法を適用して**、セリウム保存溶液の標定を行なった。Table II はそれらの結果であるが、平均標定値として 4.9 mg CeO₂/ml を採用することにした。

Table II Standardizations of cerium(III) standard stock solution^{a)}

Aliquot (ml)	CeO ₂ found (mg/ml)			
	Method A ^{b)}	Method B ^{c)}	Method C ^{d)}	Method D ^{e)}
5.0	{ 4.88 4.88	{ 4.88 4.88	{ 4.88 4.88	{ 4.85 4.85
10.0	{ 4.91 4.88	{ 4.94 4.91	{ 4.91 4.91	{ 4.85 4.85
15.0	{ 4.92 4.92	{ 4.94 4.92	{ 4.92 4.94	{ 4.85 4.87
Mean	4.90	4.91	4.91	4.85

a) Accepted: 4.9mg CeO₂/ml.

b) Oxidized by modified Knorre's technique with 4g of ammonium persulfate (added amount of oxidizing agent is common also to other methods) and titrated with *N*/30 ammonium ferrous sulfate solution(*f*=1.0121).

c) Quite similar to that shown in b) but oxidizing agent is silver peroxide.

d) Quite similar to that shown in b) but oxidizing agent is ammonium persulfate alone.

e) Oxidized with ammonium persulfate alone and titrated with *N*/30 potassium ferrocyanide solution (*f*=0.8807).

3.2 アセチルアセトン錯化法による希土中トリウムの溶媒抽出分離

3.2.1 トリウムの抽出性と抽出曲線 種々の有機溶媒によってトリウムアセチルアセトネートの溶媒抽出を試みたが、実際応用上、四塩化炭素が有利なものと結論し、トリウムの抽出性と pH との関係を検討した。

トリウム標準溶液から、酸化トリウムとして、40.8 μg

* 実用酸化法としては硝酸銀を添加する修正法を採用した。

** 硫酸の発煙操作を行ってから最終液容を約 200 ml にととのえた。モール塩滴定では酸化還元指示薬⁹⁾を添加して、その変色点をも合わせて観察したが、指示薬誤差は認められなかった。

(低含量域) および 10.2 mg (高含量域) を、それぞれ 50 ml ビーカーに分取し、10 vol % アセチルアセトン水溶液を 10 ml ずつ加え、小液容のまま pH メーターで pH を調節し(1~8)、これらを 100 ml 分液ロートに液容を 50 ml 以下におさえるようにして移し(各 pH 値に調節した 0.5 vol % アセチルアセトン水溶液を洗浄として使用)、四塩化炭素を各 10 ml ずつ加え、1 分間激しく振とうし、二層に分離させてから有機層を約 0.2N の希塩酸の 20 ml を含む 100 ml ビーカーに抜き取り、確実な抽出と洗浄の意味で、さらに四塩化炭素による抽出操作を 2 回くり返し有機層をいっしょにする。

全有機層を含むビーカーを砂浴上で徐熱して四塩化炭素を完全に追い出してから、低含量域ではネオトロン比色法により¹⁴⁾、高含量域では有機物の破壊後オキシネートの分極電極滴定によって、トリウムの定量を行なった。水層も同様に処理してトリウムを定量したが、抽出分との比較によって、操作が良好であったことを確認した。Fig. 1 にトリウムの抽出曲線を示したが、pH 4 で急激に抽出され始め、4.5 以上で事実上完全に抽出されることが明らかである。

Fig. 1 Extraction curve of thorium at various controlled pH

○ 40.8 µg ThO₂ × 10.2 mg ThO₂

3.2.2 希土の非抽出性 セリウム(III)、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウムなどの軽希土およびイットリウムの各数百 µg について、1~8 の pH 域でトリウムの場合と同様の実験を行なった。セリウムは過硫酸アンモニウム比色法¹⁵⁾により、他の軽希土およびイットリウムはアリザリン比色法¹⁶⁾によって(過塩素酸で有機物を完全に破壊してから適用)、それぞれの定量を行なったが、事実上有機層への抽出は認められな

った。また、数十 mg 程度の軽希土混合物について、1~6 の pH 範囲で同様の実験を行なったが、軽希土の非抽出性が確認されるとともに、水層から良好な軽希土の回収結果を得た。さらに、イットリウムと重希土が主成分の、ゼノタイム鉱を処理して得られた混合希土酸化物について抽出を試みたが、重希土の抽出も実際上認められないことがわかった(分光定性)。

3.2.3 実用抽出操作と妨害元素 3.2.1 および 3.2.2 の実験結果に基づいて、希土からトリウムを抽出分離する最適 pH 範囲を 4.5~6 と結論したが、実際使用の観点から、ブロムクレゾールグリーンを用いる指示薬法によって pH 調節を行なう方法を採用することにした。酸化トリウム量が 100 mg 程度の場合に、著者が実用に供した抽出分離法の要点は次のとおりである。すなわち、

- (1) 硝酸または塩酸の微酸性試料溶液の約 20 ml を 100 ml 分液ロートに取り、
- (2) アセチルアセトンの飽和水溶液 20 ml、および 1~2 滴のブロムクレゾールグリーン指示薬を加え、希アンモニア水で中和し(青変、全液容は約 50 ml)、
- (3) 四塩化炭素の 20, 10, 10 各 ml を用いて順次に抽出し、
- (4) 有機層を希塩酸の約 20 ml を含む 150 ml ビーカーに集め(比色定量の場合には 0.2N 程度の希塩酸性のものが、またシュウ酸沈殿を行なうときは 0.5~1N の酸性度のものがよい)、
- (5) 有機抽出層を砂浴上で徐熱して四塩化炭素を完全に追い出し、トリウムの定量に供し、水層もほぼ同様に処理して希土の定量に供する。

この抽出分離法ではよく知られているように、鉄(III)、銅、チタン、ジルコニウム、またはウラン(IV, VI)など、多数の元素が抽出されるが、トリウムの分離定量上問題となったのは、特にジルコニウムの共存時に、しばしばコロイド状析出物が生じて抽出を妨害することであった。リン酸根も妨害するので、これらの元素をあらかじめ除去する必要があるが、フッ化水素酸群分離法はこの目的に好適なものと考えられ、たいいていの抽出性元素が除去できる。なお、希土類元素の妨害は全く認められない。

3.2.4 抽出分離例 実用抽出分離法をトリウムと若干の軽希土の混合系に適用して得られた結果を、Table III~V に示したが、実用できる程度の分離が得られており、分光定性結果と相まって、アセチルアセトンを用いる抽出分離法の有用性を確実にできたものと考ええる。

Table III Extraction separation of thorium from cerium at about pH 5.5 (I)

Test No.	Mixture		ThO ₂		CeO ₂	
	ThO ₂ (μg)	CeO ₂ (μg)	Found (μg)	Extraction (%)	Found (μg)	Detection (%)
1	20.4	98	20.5	100.5	97	99.0
2	40.8	98	40.0	98.0	92	93.9
3	61.2	98	60.5	98.9	94	95.9
4	20.4	196	19.5	95.6	195	99.5
5	40.8	196	38.5	94.4	190	96.9
6	61.2	196	58.8	96.1	197	100.5
7	20.4	294	19.8	97.1	300	102.0
8	40.8	294	39.8	97.5	295	100.3
9	61.2	294	61.0	99.7	300	102.0
			Mean	97.5	Mean	98.9

Table IV Extraction separation of thorium from cerium at about pH 5.5 (II)

Test No.	Mixture		ThO ₂ ^{a)}		CeO ₂ ^{b)}	
	ThO ₂ (mg)	CeO ₂ (mg)	Found (mg)	Extraction (%)	Found (mg)	Detection (%)
1	25.5	4.9	25.3	99.2	4.9	100.0
2	25.5	4.9	25.6	100.4	4.9	100.0
3	25.5	9.8	25.4	99.6	9.9	101.0
4	25.5	9.8	25.7	100.8	9.8	100.0
5	25.5	19.6	25.4	99.6	19.4	99.0
6	25.5	19.6	25.5	100.0	19.6	100.0
7	25.5	24.5	25.4	99.6	24.5	100.0
8	25.5	24.5	25.5	100.0	24.6	100.4
9	51.0	4.9	51.1	100.2	4.9	100.0
10	51.0	4.9	51.2	100.4	4.8	98.0
11	51.0	9.8	51.0	100.0	9.8	100.0
12	51.0	9.8	51.1	100.2	9.8	100.0
13	51.0	19.6	51.0	100.0	19.7	100.5
14	51.0	19.6	51.2	100.4	19.6	100.0
15	51.0	24.5	51.3	100.6	24.4	99.6
16	51.0	24.5	51.1	100.2	24.5	100.0
			Mean	100.1	Mean	99.9

a) Precipitated with ammonium hydroxide solution.

b) Titrated with N/30 ammonium ferrous sulfate solution (f=1.0121).

Table V Extraction separation of thorium from some light rare earths at about pH 5.5

Test No.	Mixture		ThO ₂ ^{b)}		Σ RE ^{b)}	
	ThO ₂ (mg)	Σ RE ^{a)} (mg)	Found (mg)	Extraction (%)	Found (mg)	Detection (%)
1	5.1	37.0	5.2	102.0	36.9	99.7
2	5.1	37.0	5.3	103.9	37.1	100.3
3	10.2	37.0	10.2	100.0	37.2	100.5
4	10.2	37.0	10.3	101.0	37.0	100.0
5	15.3	37.0	15.4	100.7	37.1	100.3
6	15.3	37.0	15.4	100.7	37.0	100.0
7	20.4	37.0	20.6	101.0	36.8	99.5
8	20.4	37.0	20.5	100.5	37.0	100.0
			Mean	100.2	Mean	100.0

a) Σ RE : 15.0mg La₂O₃+4.0mg Pr₂O₃+4.0mg Nd₂O₃ + 4.0mg Sm₂O₃+10.0mg Y₂O₃.

b) Determined gravimetrically with ammonium hydroxide.

4 総 括

アセチルアセトンを用いる希土中トリウムの溶媒抽出分離法を検討した。

(1) トリウムは4.5以上のpHで事実上完全に抽出されるが、希土類元素の抽出は認められない。

(2) 抽出分離の最適pH範囲を4.5~6と結論し実用法を定めた。

(3) 合成試料についての分離定量結果は満足すべきものと考えられる。

終りに、発表を許可された桑原所長、三野次長、ご指導を賜った徳永 惇前所長、伊賀前分析室長、森園分析室長、中村研究員ならびにご教示をいただいた東京大学物性研究所田村正平氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) H. Götze : *Z. Naturforsch.*, **1**, 377 (1946); *Chem. Abstr.*, **41**, 5014 (1947).
- 2) W. W. Meinke, R. E. Anderson : *Anal. Chem.*, **24**, 708 (1952).
- 3) D. B. Appleton, P. W. Selwood : *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2029 (1941).
- 4) J. Rydberg : *Arkiv. Kemi.*, **5**, 413 (1953); *Chem. Abstr.*, **47**, 9113 (1953).
- 5) I. N. K. Dutt, P. Bandyopdhyay : *Sci. and Culture (Calcutta)*, **22**, 690 (1957); *Chem. Abstr.*, **52**, 2634 (1958).
- 6) W. Fresenius, G. Jander : "Handbuch der Analytischen Chemie", Tl. III, Bd. IV b, S. 423 (1950), (Springer-Verlag).
- 7) 徳永 惇 : "鉱山読本, 鉱業分析", p. 125 (1961), (技術書院).
- 8) I. O. Proske, H. Blumenthal : "Analyse der Metalle", I Schiedsverfahren, 2. Aufl., S. 129 (1949), (Springer-Verlag).
- 9) J. J. Fahey, M. D. Foster : "Collected Papers on Methods of Analysis for Uranium and Thorium", Geological Survey Bull., No. 1006, Part 19 (1954), (U. S. Government Printing Office).
- 10) 上野景平 : "キレート滴定法", p. 177 (1956), (南江堂).
- 11) R. G. W. Hollingshead : "Oxine and its Derivatives", Vol. II, p. 471 (1954), (Butterworths Scientific Publications).
- 12) 木村健二郎, 村上悠紀雄 : *Microchemie*, **36/37**, 735 (1951).
- 13) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell : "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", p. 583 (1952), (Macmillan).
- 14) 石橋雅義, 東 慎之介 : 本誌, **4**, 14 (1955). 石橋雅義, 東 慎之介 : 同上, **5**, 135 (1956).
- 15) A. I. Medalia, B. J. Byrne : *Anal. Chem.*, **23**, 453 (1951).
- 16) R. W. Rinehart : *ibid.*, **26**, 1820 (1954).

Solvent extraction separation of thorium from rare earths with acetyl acetone. Ken-ichi TSUTSUMI (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd., Central Research Laboratory, Mitaka, Tokyo)

A solvent extraction separation of thorium from rare-earths in the system of acetyl acetone complex-carbon tetrachloride has been presented. The extraction of thorium is essentially complete at higher pH than 4.5, whereas the complexes of some light rare-earths such as lanthanum, cerium (III), praseodymium, neodymium, and samarium and yttrium are not at all extracted within the pH range 1~8.

The non-extraction of heavy rare-earths is also expected to be essentially the same as that found in the light rare-earths, and the optimum pH

range of 4.5~6 for the extraction separation of thorium has been adopted. It has been examined how synthetic mixtures containing thorium and light rare-earths can be well separated by a established practical technique, and the excellent results have been obtained.

The proposed method is recommended for the separation of thorium from rare-earths. The depolarimetry of thorium oxinate with potassium bromate and the potentiometry of cerium(IV) with potassium ferrocyanide have been also investigated, in conjunction with the standardizations of thorium and cerium stock solutions, with sufficiently acceptable results.

(Received Oct. 4, 1963)

トリウムの化学分析に関する若干の検討, 特に アセチルアセトンによる溶媒抽出分離の応用

堤 健 一*

アセチルアセトン錯塩-四塩化炭素系の溶媒抽出分離法を, トリウム関連試料の分析に応用するための検討を行なった。韓国産モナザイトは硫酸, マレー産ゼノタイムは過酸化ナトリウム融解, リン酸トリウムは塩酸で分解した。トリウムと希土を他元素から一括的に共同沈殿させる群分離法としてのフッ化水素酸法には, 常用のシュウ酸法に見られない特長がある。フッ化物沈殿のろ過の困難さは, 沈殿をスチームバス上で蒸発乾固すればかなり避けられる。フッ化水素酸群分離とアセチルアセトンによる溶媒抽出分離の組み合わせは有効で, 韓国産モナザイトでのトリウム, セリウムおよび全希土分析の変動係数はそれぞれ 1.7, 0.2 および 0.3% であった。

1 緒 言

トリウムと希土は相互随伴して産出し, トリウムおよびイットリウムの原料鉱石は, これらのほかにチタン, ジルコニウム, スズ, およびリン酸根などの成分を含むことが多く, トリウムの化学分析を, しばしば複雑で困難なものにしている。

著者は, トリウム原料としてのモナザイト, その二次原料としてのリン酸トリウム, イットリウム原料としてのゼノタイム, および多数の関連産物の分析を行ってきたが, 常用のシュウ酸沈殿法の欠点を, 補うものとして期待されるフッ化水素酸群分離法を検討して, その有

用性を確かめるとともに, これと既報¹⁾のアセチルアセトンによる溶媒抽出分離法を組み合わせることを考えた。

この組み合わせ分離方式を主として実際試料について検討し, 特にマレー産ゼノタイムのような複雑鉱に対する群分離剤としての有用性は, フッ化水素酸がシュウ酸にまさること, 溶媒抽出分離法の好適な応用性, およびセリウム定量法における黄血塩電位差法の実用性を確認することができた**。

2 試薬および装置

東芝製フッ化水素酸, 関東化学製のシュウ酸, ヘキサミン, 安息香酸, 過ヨウ素酸カリウム, および過酸化ナトリウムなどを除けば, 試薬および装置はすべて既報のものを使用した(試薬は特級品を使用)。

* 三井金属鉱業株式会社中央研究所: 東京都三鷹市下連雀南浦

現在 日本原子力事業株式会社: 東京都千代田区有楽町

** 本実験は主として昭和 32~33 年に実施したものである。