二酸化マンガン水和物によるインジウムの共沈捕集

氏 平 祐 輔*

μg 量インジウムは 0.1N 以下の硝酸酸性溶液から二酸化マンガン水和物によってほとんど完全に共沈捕集されるが、得られた実験結果を吸着理論で取り扱い、結果の統一性を見いだした。すなわち $2\text{mg}/25\text{ml}$ 以下のインジウムはマンガン(IV)担体 27.5mg で 0.1N 硝酸溶液中からほとんど 100% 共沈されるが、 $2\text{mg}/25\text{ml}$ 濃度以上では、 $\log(\text{In})_{\text{ad}} = \log k + 1/n \log(\text{In})_{\text{inl}}$ に従って共沈率は減少する。また、 $2\text{mg}/25\text{ml}$ 濃度のインジウム共沈率はマンガン(IV)沈殿量 ($\text{Mn}-\text{Mn}^0$) の減少により $\log(\text{In})_{\text{ad}} = a \log(\text{Mn}-\text{Mn}^0) + b$ に従って減少する。これらの結果から二酸化マンガン水和物沈殿表面上に存在すると考えられる吸着活性点に限りがあることを示唆する。

EDTA, Fe^{3+} , Pb^{2+} , または多量の H^+ などの共存は μg 量のインジウムの共沈率を著しく減少させる。

1 緒 言

著者は数年来、共沈現象の利用によって水溶液中に $0.01\sim 0.5\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度で存在する無機元素を分離、濃縮する方法を分析化学的な見地から研究してきたが、微量元素の共沈が 100 パーセントあるいは定量的な場合の多くは微量元素と共沈試薬とで水にきわめて難溶な化合物が生成されていると考えられた^{1)~8)}。ところが、二酸化マンガン水和物およびジチオ- β -イソインジゴを共沈剤として用いた共沈においては、微量元素の共沈挙動が溶液の酸性度によってそれぞれ 5 種類および 3 種類に分類され、このうち二酸化マンガンの鉄(III)、インジウムイオンの共沈とジチオ- β -イソインジゴによる銅(II)イオンの共沈は不溶性化合物の生成を推定するよりは微量元素が共沈剤表面の吸着活性点上に強く吸着されていると考えるほうが各種の実験結果を説明しやすいことが認められた^{9)~12)}。そこで本報では二酸化マンガン水和物による μg 量インジウムの共沈を詳しく検討し、その結果を吸着理論的に考察することを試みた。共沈現象の原因の一つとして不純物の沈殿への吸着は古くから取り入れられてきたが¹³⁾、その概念は種々雑多であり、Kolthoff は結晶成長過程における不純物の吸着¹⁴⁾を、Hahn は結晶成長の終了後における不純物の吸着¹⁵⁾ (いわゆる post precipitation) を、また Karaoglanov は不純物が結晶格子中の反対荷電のイオンとある種の化合物

をつくる結果吸着現象を起こす¹⁶⁾と考え、Bararew も結晶成長過程での不純物の結晶性塩の生成によって吸着は起こる (いわゆる 内部吸着)¹⁷⁾ と考えている。一方、Imre は吸着には“イオン吸着”と“化合物の生成、再溶解のプロセスのくりかえしによる吸着”の 2 種が存在することを指摘しているが^{14)~16)}、本報での吸着という語は“不純物もしくは微量元素が共沈剤の結晶格子中にはいり込まず、共沈剤表面に付着したりあるいは共沈剤中に欠かん格子をつくっている現象”¹⁷⁾ と考えた。従来吸着による共沈と目されてきた例のうちには ^{212}Pb (ThB) の硫酸カルシウム結晶への共沈¹⁸⁾、 ^{212}Pb (ThB)、 ^{212}Bi (ThC) のハロゲン化銀への共沈^{14)~16)}、あるいは $^{133\text{m}}\text{Ba}$ の水和酸化鉄への吸着^{19)~20)} などがある。なおコロイド状沈殿および非結晶性沈殿などによる微量元素の吸着、共沈についての基礎的検討はまだほとんどなされていないようである。

2 実 験

2.1 試薬および装置

放射性インジウム標準溶液：金属インジウム (純度 99% 以上) 1.0g を水 5ml および硝酸 20ml で加熱溶解したのち約 5 分間煮沸する。冷却後 1N 硝酸で全量を 100ml として貯蔵液 ($10\text{mg-In}/\text{ml}$) をつくり、これを 1N 硝酸で順次 $1/10$ に希釈して $1\text{mg-In}/\text{ml}$ 、 $100\text{ }\mu\text{g-In}/\text{ml}$ 、 $10\text{ }\mu\text{g-In}/\text{ml}$ および $1\text{ }\mu\text{g-In}/\text{ml}$ のインジウム標準溶液を調製した。一方 The Radiochemical Center (英国, Amersham) から購入した放射性インジウム ($^{114\text{m}}\text{In}$, 半減期 50.0 日, $I. T. \gamma$, 0.190 MeV ,

* 東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本郷7丁目

比放射能 0.676 mc/g) の 1N 硝酸溶液をつくり、これを前述のインジウム標準液に一定量ずつ添加して約8000 cpm/ml の放射性インジウム標準溶液を調製した。

マンガン (II) 溶液 : 特級硝酸 マンガン (4 水塩) 4.54 g を水に溶解して 100 ml とし 10 mg-Mn/ml 溶液を調製した。

過マンガン酸溶液 : 特級過マンガン酸カリウム 3.2 g を水 100 ml に溶解して煮沸したのち、生成したかった色沈殿をガラスワールで濾別し、濾液を水で 100 ml に希釈して 11 mg-Mn/ml の溶液を調製した。

鉛溶液、鉄溶液、0.01M EDTA 溶液の調製法および装置などについては既報と同じである^{24,25)}。

2.2 実験操作

二酸化マンガン水和物沈殿は次の反応によって生成させた。

すなわち放射性インジウム標準溶液 1.0 ml を 25 ml ビーカー中にはかり取り、水または希硝酸で全量を約 21 ml としたのちマンガン (II) 溶液 1.65 ml および過マンガン酸溶液 1.0 ml を加える。また必要があれば 2N 水酸化ナトリウム、2N 硝酸および 1M 酢酸ナトリウムを少量添加して pH を調整する。これを電気加熱板上で静かに 10 分間加熱して二酸化マンガン水和物を凝集させ、冷却後生成した沈殿を濾紙 (東洋濾紙 5B, 直径 5.5 cm) で濾過し、水 2~3 ml でビーカー内部および沈殿を洗浄する。水分をじゅうぶんきったのち、使用した濾紙に沈殿を包み込みながらピンセットで試験管中に移す。また使用したビーカー壁に付着している沈殿を 6N 塩酸 0.3 ml 中に溶解して同じ試験管中に入れる。同じ操作を 2 回くりかえしたのち、試験管中のインジウム-114m の γ 放射能強度を井戸型シンチレーションカウンタ (理研製) で測定し、はじめに加えた γ 放射能強度と比較してインジウムの共沈量を求める。

3 実験結果および考察

3.1 共沈剤の熟成と μg 量インジウム 共沈率の関係

吸着による共沈の特長の一つとして「共沈剤を沈殿完了後、長時間母液と接触させておくと不純物の沈殿内部への拡散あるいは沈殿の自浄作用などによって共沈率に変化する」現象が認められている^{10,17)}。たとえば、第一鉄イオンが硫化銅に共沈する例のように後期沈殿の起こる系では共沈が時間とともに増大し²¹⁾、また Kurbatov らの ^{133}mBa の水和水酸化第二鉄への吸着の実験²⁰⁾ では ^{133}mBa の吸着率は時間経過とともに減少している。こ

こでインジウムイオンが水素イオンと競合的に二酸化マンガン水和物表面の吸着活性点上に吸着していると考えて Kurbatov らの導いた式と同様な式をつくると

$$Q_{t=t} = \frac{k[\text{In}^{3+}]G}{D} [1 - Fe^{-Dt}]$$

が得られる。ここで $Q_{t=t}$ は t 時間経過後の In^{3+} の共沈量、 k は吸着点における In^{3+} と 3H^+ との交換反応速度定数、 G は吸着点の総数、 D は定数で F は $(1 - DQ_{t=0}/k[\text{In}^{3+}]G)$ である。すなわち、前式は $Q_{t=t} = Q_{t=\infty} - Q_{t=0} \cdot \exp(-Dt)$ と書け、不純物、微量元素の共沈は縦軸に共沈率、横軸に時間をとったグラフ上で直線となることが示されるが、 μg 量インジウム-二酸化マンガン水和物の系においては Fig. 1 に示すとおりとなり、共沈剤の熟成は共沈率になんらの効果も及ぼさないことがわかった。この系では、前述の式の D が 0 であると考えられる。

Fig. 1 Relation of standing time on the indium recovery

○ In^{3+} 1 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$, 0.1N HNO_3
 △ In^{3+} 50 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$, 0.1N HNO_3

3.2 インジウムと競合するイオン共存の効果

3.1 の考察が正当であるかどうかを確かめる目的で、水素イオン共存、鉛イオン共存および第二鉄イオン共存の影響を検討した結果は Fig. 2 のとおりである。どの場合も共存イオン増大により μg 量インジウムの共沈率は減少の傾向を示している。このとき、加えた共存イオンの対陰イオンの効果を考慮する必要は考えられなかった。たとえば鉛イオンは鉛を硝酸鉛の水溶液として加えたが、硝酸鉛からの硝酸濃度の増加は高々 0.8N であるので硝酸の影響は一応無視してよい。しかし別に行なった実験では、ナトリウム 1 g/25 ml、タンゲステン 38 mg/25 ml およびヒ素 15 mg/25 ml 濃度の共存はイン

Fig. 2 Influence of lead, iron and hydrogen ion on the recovery of indium

○ Pb^{2+} , □ Fe^{3+} , △ H^+
(In^{3+} : 1 $\mu g/25 ml$, 0.1N HNO_3 except △)

ジウムの共沈率になんらの効果も及ぼさなかったで、二酸化マンガン水和物の吸着活性点に吸着される強さが元素によって差があるのではないかと推定される。

3.3 錯化剤および還元剤の共存によるインジウム共沈率の低下

微量元素を共沈分離濃縮する多くの系において微量元素の錯化剤を共存させると共沈率が著しく低下することが認められているが^{3,4,7,9)}、二酸化マンガン水和物による μg 量インジウムの共沈においても同様な効果が存在することが認められた。例として EDTA が共存した場合のインジウム共沈率の低下の様子を Fig. 3 に示す。酸性が強い溶液中では EDTA の錯化力がきわめて弱いので EDTA 共存の効果は現れないが²⁾、pH 2.2, pH

Fig. 3 Effect of EDTA on the precipitation of indium

□ 0.1N HNO_3 , △ pH 2.2, ○ pH 5.6
(In^{3+} : 1 $\mu g/25 ml$)

5.6 の溶液中では EDTA が $10^{-3} mol/l$ 以上存在すると共沈率が著しく低くなっている。また還元性物質、たとえば塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンなどの共存は二酸化マンガン水和物沈殿の生成を妨害するためインジウムの共沈を妨げる。

3.4 インジウムの初濃度と共沈率の関係

インジウムの初濃度を 0~40 $mg/25 ml$ に変化させたとき 2 $mg/25 ml$ までのインジウムがマンガン (IV) 27.5 mg^* で完全に共沈捕集されたが、インジウム初濃度が 2 $mg/25 ml$ 以上では、その共沈率が急激に減少する。この様子を縦軸にインジウム吸着量 Q 、横軸にインジウム初濃度 $(In)_{in1}$ をとり、両対数グラフに示すと Fig. 4 のようになり、次式の成立が認められる。

$$\log Q = \log k + \frac{1}{n} \log (In)_{in1}$$

ここで k および n は定数。

この関係は Freundlich の式に合致することを示すものであり、インジウムの初濃度が 2 $mg/25 ml$ 以下の範囲では $k=1$, $n=1$ であり、2~40 $mg/25 ml$ の範囲では $k=1.4$, $n=0.56$ である。Fig. 4 で矢印のついた○点では沈殿の容積が大きくなっているため、 ^{114m}In の γ 線測定の際自己吸収などにより放射能の計数効率が低下したため負の誤差を生じたためであろう。これらの結果はインジウムが二酸化マンガン水和物表面の吸着活性点に捕そくされているとの仮定の妥当性を示唆するものであり、インジウム約 2 mg がマンガン (IV) 27.5 mg に

Fig. 4 The existence of $\log X = \log k + 1/n \log C$ relation (X : In carried down, C : Initial In)

* 実際には汚液がかなり MnO_4^- の紫色を呈しているためこの量以下である。

吸着されるとして $\text{In} : \text{Mn} = 2/115 : 27.5/55 = 1 : 28$ であり、マンガン 28 原子以上にインジウムが 1 原子捕えられることになる。

3.5 共沈剤使用量とインジウム共沈率との関係

3.4 でインジウム濃度が In/Mn 比で $1/28$ をこえるとインジウムの共沈率が著しく低下することがわかったが、インジウムの初濃度を一定とし、共沈剤量を減少させて In/Mn 比を $1/28$ より大きくしたときの結果を Fig. 5 に示す。インジウムの初濃度が $1 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$, 50

Fig. 5 Effect of manganese amounts on the recovery of indium

○ In : $1 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$, △ In : $50 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$,
□ In : $2 \text{ mg}/25 \text{ ml}$, in $0.1N \text{ HNO}_3$

$\mu\text{g}/25 \text{ ml}$, $50 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ ではマンガン (IV) 量を約 $1/5$ に減少させても共沈率にはほとんど影響があらわれなかったが、インジウム初濃度が $2 \text{ mg}/25 \text{ ml}$ の場合にはマンガン量の減少とともにインジウムの共沈率も低下していった。この現象を 4.1, 4.4 に準じて考察する。いま水に溶解するマンガン (IV) 量を Mn^0 , 使用したマンガンの全量を Mn であらわすと、実際に沈殿として固相となったマンガン (IV) 量は $(\text{Mn} - \text{Mn}^0)$ であり、沈殿生成反応の進行にともなう沈殿の密度および沈殿粒子 1 個あたりの大きさに変化が生じないと仮定すると、インジウムイオンが吸着可能なマンガン (IV) 沈殿上の吸着活性点の数 S は、

$$S = k' (\text{Mn} - \text{Mn}^0)$$

で表わせる。またある微量時間 dt が経過するうちに $(\text{Mn} - \text{Mn}^0)$ が $(\text{Mn} - \text{Mn}^0) + d(\text{Mn} - \text{Mn}^0)$ に変化して S が $S + dS$ になったとすると、 S の増加に伴ってインジウム吸着量 Q も $Q + dQ$ に増大するので

$$\frac{dQ}{Q} = a' \frac{dS}{S} = a' \frac{d(\text{Mn} - \text{Mn}^0)}{(\text{Mn} - \text{Mn}^0)}$$

である。積分すると

$$\log Q = a \log (\text{Mn} - \text{Mn}^0) + \log b$$

となり、 a および b は定数である。したがって、マンガン沈殿量とインジウム共沈量は両対数グラフ上で直線関係が成立するはずである。 Mn^0 として 2.5 mg をとって Fig. 5 を両対数グラフに書き直すと Fig. 6 のようになり前述の仮定の正当性が実証される。Fig. 6 から $a = 0.084$, $b = 0.52$ という値が得られるが、 $(\text{Mn} - \text{Mn}^0)$ が 25 mg 以上では $2 \text{ mg}/25 \text{ ml}$ 濃度のインジウムが完全に共沈されるので $a = 0$, $b = 2$ となる。また前式において $a = 1$ および $b = b' C^{1/n}$ (b' , n は定数, C はインジウムの初濃度) とおくと

$$\log \frac{Q}{(\text{Mn} - \text{Mn}^0)} = \frac{1}{n} \log C + \log b'$$

となり Freundlich の等温吸着式となるので、前式は Freundlich の等温吸着式の拡大した式と推定される。

Fig. 6 Existence of $\log \text{In} = a \log (\text{Mn} - \text{Mn}^0) + \log b$ relation

In : $2 \text{ mg}/25 \text{ ml}$, in $0.1N \text{ HNO}_3$

4 結 び

インジウムの二酸化マンガンの共沈現象を吸着理論的に考察し、その共沈挙動を説明することを試み一応の成功をおさめた。なお二酸化マンガンの μg 量のインジウムを共沈捕集する方法は、微量インジウムの分離、濃縮方法としてすぐれている方法と考えられる。

文 献

- 1) 鎌田 仁: “分析化学”, I, p. 260 (1965), (コ
ロナ社).
- 2) 平野四蔵, 水池 敦, 氏平祐輔: 本誌, **12**, 160
(1963).
- 3) 氏平祐輔: 日化, **84**, 642 (1963).
- 4) 氏平祐輔: 本誌, **14**, 399 (1965).
- 5) 平野四蔵, 氏平祐輔: 工化, **66**, 939 (1963).
- 6) Y. Ujihira, S. Hirano: *Bull. Chem. Soc. Japan*,
37, 66 (1964).
- 7) H. Kamada, Y. Ujihira, K. Fukuda: *Radio-
isotopes* (Tokyo), **14**, 206 (1965).
- 8) 氏平祐輔, 仁木栄次: 日化, **87**, 620 (1966).
- 9) Y. Ujihira: *Anal. Chim. Acta*, 投稿中.
- 10) O. Hahn: “Applied Radiochemistry”, (1936),
(Ithaca, Cornell University Press).
- 11) I. M. Kolthoff: *J. Phys. Chem.*, **36**, 860 (1932).
- 12) Z. Karaoglanow: *Z. phys. Chem.*, **A178**, 143
(1937); *Chem. Abstr.*, **31**, 3361 (1937).
- 13) D. Balarew: *Kolloidchem. Beihefte*, **32**, 304
(1931); *Chem. Abstr.*, **25**, 4165 (1931).
- 14) L. Imre: *Z. physik. Chem., Abt. A*, **153**, 127
(1931); *Chem. Abstr.*, **25**, 2897 (1931).
- 15) L. Imre: *Z. angew. Chem.*, **43**, 875 (1930);
Chem. Abstr., **25**, 2618 (1931).
- 16) L. Imre: *Z. physik. Chem., Abt. A*, **146**, 41
(1930); *Chem. Abstr.*, **24**, 2933 (1930).
- 17) N. A. Bonner, M. Kahn: *Nucleonics*, **8**, 46
(1951).
- 18) O. Hahn: *Z. angew. Chem.*, **43**, 871 (1930);
Chem. Abstr., **25**, 859 (1931).
- 19) M. H. Kurbatov, F. C. Yun, J. D. Kurbatov:
J. Chem. Phys., **16**, 87 (1948).
- 20) M. H. Kurbatov: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 858
(1949).
- 21) I. M. Kolthoff, F. S. Griffith: *ibid.*, **60**, 2036
(1938).

☆

**Carrier precipitation of indium with hydrated
manganese dioxide.** Yusuke UJIHIRA (Faculty of
Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo)

The carrier precipitation of $\mu\text{g}\sim\text{mg}$ range of indium in 25 ml of diluted nitric acid ($<0.1\text{ N}$) with hydrated manganese dioxide has been studied using In-114 m as a tracer, and the results were discussed by assuming the adsorption of indium on a surface of the collector. The $\mu\text{g}\sim\text{mg}$ range of indium in 25 ml of solution was almost completely coprecipitated with 27.5 mg of manganese carrier. The carried-down percentage of indium decreased effectively by the elevation of initial concentration of indium above 2 mg/25 ml following the Freundlich's isotherm: $\log(\text{In})_{\text{ad}} = \log k + 1/n \log(\text{In})_{\text{ini}}$, where k and n are constants. The amounts of the carrier also showed the effect on the entrained percentage of indium according to the equation: $\log(\text{In})_{\text{ad}} = a \log(\text{Mn}-\text{Mn}^0) + \log b$, where $(\text{Mn}-\text{Mn}^0)$ denotes the quantities of precipitated manganese and a, b are constants.

The presence of more than 10^{-6} mol/l of EDTA, 0.1 mol/l of H^+ , 10^{-4} mol/l of Pb^{2+} or 10^{-4} mol/l of Fe^{3+} diminishes the recovery of μg quantities of indium.

(Received June 10, 1966)

表面電離法による銅同位体存在比の測定

神崎 忠雄, 横塚 征一郎, 垣花 秀武*

アトラス CH4 型質量分析計を用いて表面電離法による銅同位体存在比の測定法を検討した。

検討したなかでは試料として硝酸銅(II), フィラメント配置としてはダブルフィラメント配置(イオン化フィラメント: レニウム, 蒸発用フィラメント: タングステン)を用いた場合が最もよい。またダブルコレクター法によるよりシングルコレクター法によるほうが実用的見地から便利であることが明らかとなった。その際次の諸条件を満足させれば標準偏差で $\pm 0.5\%$ (よくて $\pm 0.3\%$) 以内の精度で相対的測定が可能であることが明らかとなった。

(1) 同一系列の試料については捕獲イオン量がほぼ同じ値について(このときイオンピークは同じ感度範囲において測定される)相互に比較する。

(2) 同一イオン化ケースを用い, イオン化フィラメント電流および蒸発用フィラメント電流を一定とし, そしてフィラメントに電流を流しはじめてからペンレコーダーを用いて銅のイオンピークを記録するまでの時間を一定とし, さらにペンレコーダーによる記録開始後その初期部分を除き, ほぼ一定時間内に記録されたイオンピークから求めた同位体存在比について相互に比較する。

また一つの試料に要する分析時間は約2時間である。このことは従来かなりの長時間を要していた分析法に比べて多数の試料の迅速な分析法としてすぐれている。

* 東京工業大学原子炉工学研究所: 東京都目黒区大岡山