文 献

- 1) P. G. Brewer, D. W. Spencer : Trace Element Intercalibration Study, Reference No. 70-62, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Mass. December 1970(unpublished manuscript).

- 2) H. Gysel : *Mikrochim. Acta*, **1953**, 266; **1956**, 577.
3) D. E. Robertson : *Anal. Chem.*, **40**, 1067 (1968).

(広島大学理学部 山本勇雄)

—— ポストコンGRESシンポジウム (福岡) ——

K. H. Lieser* : こん跡量の分析への放射化学的方法の応用と
選択性の高い分離法**

放射化学的方法の最も顕著な利点は感度の高いことである。この感度の高いことをどのように利用するかがわれわれの課題である。こん跡量の分析に際して問題になるのは、非放射性物質のこん跡量の検出と挙動の研究である。これらの二つの問題について話すとともに数例について例証する。

放射化分析

上に述べたはじめのほうの問題はこん跡量の物質を放射化学的方法で検出・定量することである。その方法が放射化分析のおもな分野なのである。放射化分析では与えられた物質を照射し、照射によって生じた放射能を測定するのであって、次の四つの問題を考慮に入れておかなければならない。

(1) 主成分の放射化：多量に存在する元素の核反応断面積は小さくなければならない。

(2) 最も適当な核反応の選定： (n, γ) 反応が広く利用されているが、特定の場合にこん跡元素の放射化と主成分の放射化の割合を考慮すれば、他の反応のほうがもっと好つごうなことがある。実際には吸収体で熱中性子を吸収させてエピサーマル中性子を利用する場合がある。

(3) 化学処理は時間がかかるし誤差を持ち込むことがあるので、分析化学者はできるだけやらないように努める傾向がある。したがって非破壊分析法が最も適当である。そうなれば放射化分析を行なう場合に、試料を照

射し γ 線スペクトルを測定してスペクトルの解析を行なうことにとどめようとすることになる。多くの場合このような非破壊分析が可能であるが、その他の場合は不可能である。

(4) 照射後の化学処理が必要なときにも放射化学者が役にたつのであって、こん跡量の物質の定量的な分離というめんどろな方法を避けてキャリアを加え希釈法を利用するであろう。

放射化によってこん跡量の分析が可能であるということが次の例からわかると思う。

例 1：セシウムおよびルビジウム試薬中のこん跡量の
カリウムの定量

この三つの元素は熱中性子によってかなり放射化されしかもほとんど同程度に放射化される。カリウムをセシウムおよびルビジウムから化学的に分離する必要がある。分離法と分析結果について説明した。感度は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ gK/g である。

例 2：核燃料中の希土類元素の定量

二、三の希土類元素は熱中性子に対する大きな吸収断面積をもつ。したがって、核燃料中のこん跡量の希土類元素の定量はきわめて重要である。断面積が非常に大きいので放射化分析の感度が非常に高い。しかしつごうのわるいことに照射中の核分裂によって核燃料内に希土類元素ができてくる。したがってこの場合は照射の前に核燃料から希土類元素を化学処理で分離しておくこととした。ウランからの分離には陰イオン交換樹脂を用い、トリウムからの分離には TBP による抽出を行なった。この分離の際の化学収率は Eu-152, Eu-154 および Tm-172 を加えて測定し、95~98% であった。照射後希土

* Tech. Hochschule Darmstadt

** Application of Radiochemical Methods in Trace Analysis and Highly Selective Separations

類元素をそれぞれ 0.5 mg ずつ加えた。各元素の分離は α -HIBA (α -オキシイソ酪酸) を錯形成剤として用いた陽イオン交換で行なった。それぞれのフラクションは別々に測定し、硝酸ウラニルと硝酸トリウム試薬中の希土類元素濃度を求め、さらに希土類元素間の相対濃度は地球化学的相対存在度と比較した。

例 3 : Rhine 河の水のこん跡元素

これは化学的な分離をしない放射化法でこん跡量の分析を行なった例である。環境物質の研究においてはこのような分析法もまた重要である。

こん跡量の物質の化学的挙動

こん跡量の物質の化学的挙動の研究は非常に重要であって、放射化学的な方法が広く利用される分野である。

この場合もまた放射性元素が高感度であることを利用するのである。しかしこの場合は、対象となる物質と同じ化学形の放射性核種を無担体に近いくらいの量だけ加えて、その物質をラベルする。そうすれば、こん跡量の物質の位置をオートラジオグラフィーか特別の計数法で知ることができるのである。このようなこん跡量の分析法の例を示すことにしよう。

例 4 : ガラス表面へのイオンの付着

ナトリウム-イオンはガラス表面で交換されて鉛イオンがかなりしっかりとくっつくことはすでに知られている。この研究ではナトリウムガラスを用いた。きわめて少量のイオンの付着は時間とガラス表面の事前処理の関数であることがトレーサーの助けをかりて明らかとなった。 10^{-10} mol/cm² 以下のこん跡量がこの方法で定量できる。

例 5 : 腐食が進んでいるときのこん跡量の鉄

腐食の初期にはこん跡量の金属しか溶け出ない。このような腐食の初期過程の研究のために放射性核種を用いた。きわめて早い時期にごく少量の水酸化鉄(III) が析出することを見つけることができた。水素を含む鉄を用いて局所的な腐食の反転を観察した。腐食の諸過程におけるこん跡量の鉄は直接には放射化学的な方法によってのみ検出できるのである。

例 6 : 真ちゅうの腐食

この場合溶液中の亜鉛/銅比は金属中におけるよりずっと大きく、この結果を説明するために次の二つの腐食の過程を考えた。

a) 金属相に銅がとどまっている間に亜鉛が金属相から抽出される。

b) 亜鉛と銅は同時に溶液中に移動しながら、銅はふたたび金属の陽イオンの位置に析出する。

a) と b) のいずれが適切かを決めるために比放射能の高い銅と亜鉛を加えた実験は、はっきり b) のほうを支持するような結果となった。この場合の直接の解決には放射化学的方法以外の分析法では不可能である。

例 7 : きわめて希薄な溶液からの沈殿

非常にうすい溶液中の沈殿反応開始後、時間とともにある物質の何%が溶液と行動をともにし何%が行動をともにしないかを知る目的で、その物質をラベルした。沈殿開始後いろいろな時間間隔で試料をとり、ペーパークロマトグラフィーで簡単かつ迅速に分離を行なって結果を出した。

選択性のある放射化学分離法

選択性は次の式で定義される。

$$S = \log K_d(1) - \log K_d(2)$$

ここで $K_d(1)$ は対象とする元素、イオンまたは化合物の分配定数で、 $K_d(2)$ は共存するすべての他の化学種の分配定数中最高の値とする。

ある物質がただ一つの元素、イオンあるいは化合物とのみ反応すれば、最高の選択性をもつことになる。このような物質を見いだすことが多くの分析化学者の目的である。放射化学や原子核工学、環境工学の領域では、特定の放射性核種、長寿命の核分裂生成物あるいはこん跡量の元素・化合物を、多量の元素・化合物から分離しなければならないが、このような領域では高い選択性をもった物質が非常に重要である。

高度の選択性はある種の化合物に限定されるわけではない。無機化合物、有機化合物または特定の反応基をもつ樹脂は、ある元素、イオンまたは化合物に対して高い選択性を示すだろう。次に二、三の例について説明するが、これらの例は交換反応であって、溶媒抽出や沈殿反応は含まれていない。

例 8 : ヨウ素を分離するための銀の化合物

固体の銀ハロゲン化物へのハロゲンイオンの同位体交換や非同位体交換の研究によって、塩化銀はヨウ素イオンまたは分子状のヨウ素とかなり速くしかも定量的に反応することがわかった。すべての場合ほんのわずかしは溶けないヨウ化銀の生成が好つごうなのである。反応は非常に選択的である。At⁻、S²⁻、Se²⁻ および Te²⁻ が存在しないで塩素イオンが高濃度であれば、 $S > 5$ である。核分裂生成物からヨウ素を分離し単離する方法について説明した。

例 9 : テクネチウムの分離のための硫化カドミウム

テクネチウムが +7 の酸化状態にある場合は、酸性溶

液から分離するのに硫化カドミウムが非常に有効であることがわかった。テクネチウムは硫化テクネチウムに変わる。硫化カドミウムは沈殿させてつくり、かわかして粒状にするか支持物にくっつける。核分裂生成物からテクネチウムを単離する方法について説明した。

例 10：セシウム分離のためのチタンのヘキサシアノ鉄酸塩

ヘキサシアノ鉄酸塩はセシウムに対して選択性が高い。チタンのヘキサシアノ鉄酸塩の交換動力学と分配定数を詳細に調べた。アルカリ元素イオン（フランシウム以外）とアルカリ土類元素のイオンの共存下ではセシウムは $S > 2$ である。ジルコニウムやトリウムのような別の族の元素も加わった場合には $S > 1$ である。

例 11：アルカリ-イオン分離の反応物質としてのテトラフェニルホウ素化合物を含むポリスチロール樹脂

1~2 meq/g の容量をもつ反応物質としてテトラフェニルホウ素-リチウムを含むポリスチロール樹脂を合成でつくった。この樹脂はタリウム(I)をも含めてアルカリイオンに対して非常に選択性があり、+1 以上の酸化状態のイオンとは反応しない。いろいろなイオンに対する分配係数を示した。酸化状態 +1 のイオンは $S > 3$ である。この樹脂の短所は、合成の過程が長く pH 4 以下 pH 9 以上で不安定なことである。二、三の分離例を示した。

質 疑 応 答

与座範政（九大理）：金属イオンの無機イオン交換体への分配係数を縦軸にとって横軸に酸濃度をとった図で、 Na^+ や K^+ の場合には酸濃度の増加とともに分配係数は小さくなっている。しかし Cs^+ の場合は増大後減少する理由を説明してほしい。

答：水和イオンが穴の中にはいるのであるが、 Cs^+ の場合は水和した場合と脱水和した場合が酸濃度に依存するので、このような現象が起こる。

石橋信彦（九大工）：テトラフェニルホウ素化合物の樹脂への K^+ , Rb^+ その他のイオンの吸着性はよいということであるが、Skogseid 樹脂やある種の無機イオン交換体と比べて選択性に違いがあるか。

答：Skogseid 樹脂では分配係数の差がはっきりしない。またグループに分離することもはっきり行なえない。しかし Skogseid 樹脂でもいくぶんの差がある。

E. Pungor（ブダペスト工大）：放射線に対する安定性はどうか。

答：mCi 以下の放射能に対しては安定である。

梅本春次（九大理）：希土類元素の相対的分布を論ずる場合は、用いた試料を製造した原料の産地の違いを考慮に入れておく必要がある。

（九州大学理学部 梅本春次）

H. Freiser*：イオウを含むキレート試薬に関する最近の研究**

イオウ原子は酸素や窒素原子に比較して、原子半径が大きく、電気陰性度もかなり違うので、イオウを含むキレート試薬の研究は、キレート化学を理解するうえに、また新しい試薬をデザインするのに非常に有用である。したがって分析化学的に興味ある含イオウキレート試薬の研究は過去 20 年にわたって、わたしやわたしの研究員および学生にとってきわめて魅力あるものであった。

今日はわたしたちが行ってきた研究のいくつかについて述べることにする。まず一般的に O , O_2^- , O , N -,

N , N -, N , S -, O , S - 配位の約 80 種のキレート試薬とニッケル(II)、亜鉛(II)、マンガン(II)とのキレート生成定数¹⁾²⁾について考察してみる。ニッケル(II)と亜鉛(II)はいずれも 2 価イオンであるが、ニッケルは平面配位と八面体配位、亜鉛は四面体配位と八面体配位型の結合をする。また、ニッケルキレートは結晶場安定化エネルギー (CFSE) により安定化されるが、亜鉛キレートでは CFSE はない。このような相違から両金属のキレートの安定度定数 (β_{Ni} , β_{Zn}) を比較することは興味深い。

N , O -配位, N , N -配位の配位子と両金属とのキレートの安定度定数の間には、大略 $\log \beta_{\text{Ni}} \approx \log \beta_{\text{Zn}} + 2$ の

* University of Arizona

** Recent Research with Some Sulfur-Containing Chelating Agents