precipitated strontium nitrate was centrifugally separated. The supernatant containing Zr was discarded. The precipitate was washed with an aliquot of cooled nitric acid. After dissolution of the precipitate in 3 ml water, the solution was transferred to a glass centrifuge tube with 10 mg of Y(III) carrier as scavenger. The volume of the solution was then adjusted to 5 ml. With ammonia at pH 8 was precipitated yttrium hydroxide which was then centrifuged. So far at this stage, the radioactive Sr remains in the so-

lution. The precipitate was washed with 2 ml of water. From the mixture of the supernatant and the water used for the washing, strontium carbonate was precipitated with 1 ml of 1 M ammonium carbonate solution. The precipitate was washed with an aliquot of alcohol and ether. Then it was mounted on a counting dish for activity measurement. The over-all radiochemical yield of strontium was $60 \pm 2\%$.

(Received Nov. 24, 1973)

トリ-*n*-オクチルアミンによるテルル(IV)の抽出とその応用*

鈴木 俊雄, 外林 武, 小山 誠太郎**

(1973 年 12 月 8 日受理)

トリ-*n*-オクチルアミン (TnOA と略記) のキシレン溶液によるテルル(IV, VI) の塩酸, 臭化水素酸, ヨウ化水素酸溶液からの抽出について検討した. テルル(IV) の抽出率は酸濃度の高いほど大であり, また塩酸, 臭化水素酸, ヨウ化水素酸の順に増大した. ヨウ化水素酸より 0.1M ヨウ化ナトリウム-0.2M 過塩素酸溶液を用いる方法がテルル(IV) の抽出分離によく, この方法を放射性降下物中のテルルの分離定量法に応用した. また, 2N 臭化水素酸溶液から 1 vol% の TnOA のキシレン溶液に抽出したテルル(IV) 錯体が示す 452 nm における吸収極大を利用するとテルル(IV) の吸光光度定量が可能であり, この波長におけるモル吸光係数は 4300 で, 再現性のある結果が得られた. なお, これら TnOA 抽出におけるテルル(IV) の抽出化学種は, $(R_3NH)_2TeX_6$ (X は臭素またはヨウ素, R はオクチル基) であった.

1 緒 言

従来, ハロゲン化水素酸溶液からのテルルの抽出剤として, メチルイソブチルケトン¹⁾ 4), アセトフェノン⁵⁾, メチルエチルケトン⁶⁾, TBP⁷⁾ 9), ニトロベンゼン¹⁰⁾ などが報告されているが, 高分子量アミンを用いるテルルの抽出に関しては, 中川¹¹⁾, 道野¹²⁾, 石森¹³⁾, Coleman¹⁴⁾ らによる塩酸溶液からの抽出があるにすぎない. 特に, アミン抽出によるテルルの抽出種についての報告は見あたらない. そこで, 著者らはトリ-*n*-オクチルアミン (TnOA と略記) を用いてテルルを臭化水素酸, ヨウ化水素酸溶液から抽出すると同時にその抽出種についても検討した. また, テルルヨウ素錯体としての抽出につい

ての最適条件を求め, この方法を放射性降下物中のテルルの分離定量法に応用した. また, 臭化水素酸溶液から TnOA に抽出されたテルル錯体が示す吸収を利用する微量テルル(IV) の比色定量法についても検討した.

2 試薬および装置

2.1 試 薬

テルル(IV) 標準溶液: 特級亜テルル酸ナトリウムを一定量の水に溶かして, テルル(IV) 10 mg/ml および 1 mg/ml の標準溶液を調製した. この溶液の正確な濃度は重量分析法¹⁵⁾により求めた. さらに, テルルの抽出化学種の決定のために, テルル(IV) 33.5 mg/ml の標準溶液を調製した.

テルル(VI) 標準溶液: 特級テルル酸ナトリウムを 1N 塩酸, 臭化水素酸, ヨウ化水素酸溶液にそれぞれ溶かして, テルル(VI) 10 mg/ml の 3 種類の標準溶液を調製した.

放射性テルル標準溶液: 無担体のテルル-132 (亜テルル酸ナトリウム) を水に希釈して, 約 10000 dpm/ml の放射能強度の溶液を調製した.

* 分析化学への高分子量アミンの応用 (第 11 報).

前報は, 鈴木俊雄, 外林 武, 小山誠太郎: 日化, **91**, 68 (1970)

** 新潟大学理学部化学教室: 新潟県新潟市五十嵐二ノ丁

トリ-*n*-オクチルアミン溶液: TnOA (花王石鹼KKまたは半井化学KK) をキシレンまたはベンゼンに溶かし、1 または 5 vol% TnOA 溶液にした。このアミンの正確な濃度は、メタノールに溶かしたのち pH メーターを用いて 0.05*N* 塩酸のメタノール標準溶液で中和滴定により求めた。なお、TnOA 溶液は机上に放置しておくときと光重合などにより黄色味をおび 292 nm に吸収極大を有する溶液に変化するがテルル(IV) の抽出能力にはほとんど変化がなかった。溶液調製後、冷蔵庫に入れて保存すると 1 年以上経ても黄色味をおびることなく 292 nm における吸収もみられなかった。

その他の試薬は特級品を使用した。

2.2 装置

吸収スペクトルおよび吸光度の測定には島津ダブルビーム分光光度計 UV-200 を使用した。

抽出実験の振とうには、イワキ KM 式万能振とう機を用いた。

放射性テルルの放射能強度の測定には三菱電機製 200 チャンネル波高分析器 ND 1660 型 {3 in×3 in のヨウ化ナトリウム検出器または ϕ 10 mm×4 mm の Ge(Li) 検出器} および日本無線 Aloka DC-5 型を使用した。

3 実験および結果

3.1 抽出操作

テルルの一定量を含む溶液を 30 ml 容量分液漏斗にとり、これにハロゲン化水素酸を加えて一定濃度のハロゲン化水素酸溶液 10 ml とする。これに TnOA 溶液 10 ml を加え、振り混ぜ機で振とうする。なお、1 分間で抽出平衡に達するが、振とう時間は 5 分間とした。静置後、水相中のテルルを比色定量法¹⁶⁾で定量し、抽出率または分配比を求めた。

3.2 ハロゲン化水素酸溶液からのテルルの抽出率

3.1 の操作法により、5 vol% の TnOA のキシレン溶液を用いて、テルル(IV) 10 mg を含む種々の酸濃度の塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸溶液を抽出した。Fig. 1 からわかるように、テルル(IV) のハロゲン錯体の抽出率は酸濃度の増加とともに大となる。また同じ酸濃度では、塩素錯体<臭素錯体<ヨウ素錯体の順に抽出率が增大した。

なお、テルル(VI) についても、その 10 mg をとり、同様に操作し抽出率を測定した。その結果、テルル(VI) は塩酸溶液からはまったく抽出されなかった。しかし、臭化水素酸、ヨウ化水素酸溶液からは酸濃度を増すにつれて高い抽出率を示した。しかも、このテルル(VI) の抽出率は酸を加えてから振とうするまでの時間によって変化し、放置時間が増すにつれて抽出率が増した。この

Fig. 1 Effect of acid concentration on the extraction of Te(IV) complex with 5 vol% TnOA-xylene

—○— HCl; —●— HBr; —×— HI; Te(IV): 10 mg/10 ml

ことは、臭化水素酸、ヨウ化水素酸によってテルル(VI) がテルル(IV) に還元されるためと考えられた。そこで、6*N* 臭化水素酸またはヨウ化水素酸溶液にテルル(VI) を 10 mg 加えて、30 分間放置ののち、5 vol% の TnOA のキシレン溶液に抽出し、有機相のテルルを 1*N* アンモニア水で振りもどし、塩化第一スズによるテルル(VI) と(IV) の単体への還元性の差を利用して調べた。その結果、有機相に抽出されたテルルはテルル(IV) であることが確かめられた。

TnOA の希釈溶媒の種類がテルル(IV) 錯体の抽出に与える影響を調べるために、種々の希釈溶媒の 1 vol% TnOA 溶液を用いて、3.1 の操作に準じ 1*N* 臭化水素酸溶液からテルル(IV) を抽出した。結果を Table I に

Table I Extraction of Te(IV) with TnOA solution in different diluents

Diluent	Dielectric constant ¹⁷⁾	Extractability of Te(IV) (%)
Xylene	2.3~2.6	78.0
Benzene	2.3	53.5
Toluene	2.4	60.0
Kerosene	—	97.5
Chloroform	4.8	0
<i>o</i> -Dichlorobenzene	9.9	47.0
Nitrobenzene	34.1	95.0

Te(IV): 1 mg

示す。Table I からは、溶媒の誘電率とテルル(IV)の抽出率とは相関が認められず、TnOA による抽出には誘電率以外、たとえば TnOA と溶媒との相互作用なども考慮すべきことを示している。希釈溶媒としてはケロシン、ニトロベンゼンが高い抽出率を示すが、ケロシンは特級品が得られないことと、ニトロベンゼンは振とう後の分相がきわめて困難であることなどから、以後の実験にはキシレンを使用した。

3.3 ヨウ化ナトリウム-過塩素酸からのテルルの抽出

Fig. 1 から明かなように、ヨウ化水素酸溶液の場合低い酸濃度からでもテルル(IV)の抽出率は高いが、ヨウ化水素酸は空気酸化によりヨウ素を遊離しやすいので、これにかえてヨウ化ナトリウム-過塩素酸溶液を用いる方法について検討した。Fig. 2 でみられるように、過塩素酸濃度 0.2M でヨウ化ナトリウム濃度が 0.08N 以下のとき、TnOA 濃度 5 vol% のほうが 1 vol% よりもテルル(IV)の抽出率が低くなっている。これは、ヨウ化物イオンが TnOA のヨウ化物塩の生成に消費され、テルル(IV)のヨウ素錯体の生成が困難となるためと思われる。また、過塩素酸のかわりに硫酸を用いた場合は同じ酸濃度で抽出率は低下し、ヨウ化ナトリウム 0.2M 濃度以上、硫酸濃度 0.5M 以上でテルル(IV)の抽出率は 100% となった。以後の実験では、0.1M ヨウ化ナトリウム-0.2M 過塩素酸溶液を抽出液として用

Fig. 2 Effect of NaI concentration on extraction of Te(IV)

—○— 5 vol% TnOA in xylene; --×-- 1 vol% TnOA in xylene; Concentration of acid : 0.2M HClO₄; Te(IV) : 1 mg/10 ml

いた。なお、5 vol% の TnOA のキシレン溶液 10 ml を用いると、20 mg までのテルル(IV)を抽出することができた。

このようなテルル(IV)の抽出条件で同じ抽出挙動を示す金属イオンとしては銅(II)、カドミウム、鉛、ビスマスイオンなどがあるが¹⁸⁾、それ以外のおもな金属イオンの抽出挙動について検討した。すなわち、亜鉛、鉄(III)、アルミニウム、ニッケル、コバルト、マンガン(II)、カルシウム、マグネシウムイオンのそれぞれ 10 mg を含む溶液について、テルルの抽出条件で TnOA と振とうののち、水相を蒸発乾固して生じたヨウ素を揮散させ、水相中の金属イオンをキレート滴定法¹⁹⁾で定量してそれぞれの抽出率を求めた。その結果、それらの抽出率はいずれも小さく 0.7~1.8% であり、有機相を新たな 0.1M ヨウ化ナトリウム-0.2M 過塩素酸溶液と振り混ぜ洗浄することにより、容易に抽出率を 0.1% 以下にすることができた。また、テルル(IV)を抽出後、有機相を上記と同様の溶液で洗浄してもテルル(IV)の損失量は 1% 以下であった。以上のことは、これらの金属イオンからテルル(IV)を分離することが可能であることを示すものである。

3.4 テルル(IV)の逆抽出

テルル(IV)を塩酸、臭化水素酸あるいはヨウ化ナトリウム-過塩素酸溶液から TnOA で抽出したのち、種類の溶液を用いてテルル(IV)を水相に逆抽出した結果を Table II に示す。Table II から、塩酸および臭化水素酸溶液から抽出したテルル(IV)は 0.1N 塩酸によって簡単に水相に逆抽出できるが、ヨウ化ナトリウム-過塩素酸溶液から抽出されたテルルヨウ素錯体は 0.1N 塩酸、1.0N 硝酸、1.0N 過塩素酸のいずれの溶液によってもその逆抽出は不完全である。このテルルヨウ素錯体の場合には、逆抽出を定量的とするためにはアルカリでテルル錯体中の TnOA を遊離アミンとすることが必要である。あとの処理のことを考えて以後の実験では

Table II Back extraction of Te(IV)

Original aqueous phase for extraction of Te(IV)	Stripping aqueous phase	Back extracted Te(IV) (%)
4N HCl	0.1N HCl	99.0
2N HBr	"	99.1
0.1M NaI-0.2M HClO ₄	"	0
"	1.0N HNO ₃	9.0
"	" HClO ₄	88.0
"	" NaOH	100
"	" NH ₄ OH	"

Extraction condition : 1 vol% TnOA in xylene, Te(IV) 1 mg

1M アンモニア水を逆抽出剤として用いた。

3.5 放射性降下物からの放射性テルルの分離方法

著者らは、放射性降下物から短寿命核種を分析することにより、核分裂破片のフラクショネーションの問題および爆発日時の推定などを行なっている。そこで、これまでの検討から放射性降下物から放射性テルルを分離定量する方法として、Fig. 3 の方法を考案した。この方法によるテルル-132 の回収率は 94% となった。他の放射性核種の影響を調べるために、ジルコニウム-95-ニオブ-95、セリウム-144、ルテニウム-103、モリブデン-99-テクネチウム-99m、バリウム-140、ストロンチウム-89 トレーサーをそれぞれ用いて Fig. 3 に従って操作し、テルルフラクション中の放射能を測定した。結果は、ジルコニウム、ニオブ以外については最初加えた放射能の 0.2~2% しか認められなかった。ジルコニウム、ニオブについても、テルルヨウ素錯体を抽出した有機相を 0.1M ヨウ化ナトリウム-0.2M 過塩素酸溶液で 2 回洗浄をくりかえすことにより、その放射能を 0.8% に減らすことができた。従来の方法²⁰⁾に比べて本法はテルルが短時間に分離できることと、担体を含まないテルルが得られる利点がある。

Fig. 3 Separation of radioactive tellurium from fall-outs

3.6 TnOA 抽出によるテルル(IV) の比色定量法

臭化水素酸溶液から TnOA-キシレンに抽出されたテルル(IV) 錯体は Fig. 4 に示すように、452 nm に吸収

Fig. 4 Absorption spectra of Te(IV) bromide complex

— In 1 vol% TnOA xylene (Reference : TnOA-xylene); --- Reagent blank (Reference : TnOA-xylene); - · - · In 2N HBr medium (Reference : 2N HBr); Te(IV) : 0.2 mg/10 ml

極大を有し、この波長でのブランク値は 1cm のセルの吸光度で 0.008 と小さい。また、この錯体の有機相における呈色は安定であり、1 日の放置によってもその吸光度の変化は 2% の増加にとどまった。そこで、この呈色をテルル(IV) の比色定量法に応用してみた。

1 vol% TnOA のキシレン溶液 10 ml を用いて、種種の酸濃度の臭化水素酸溶液から 120 μ g のテルル(IV) を抽出して、有機相の吸光度に与える酸濃度の影響を検討した。結果は Fig. 5 に示すように、臭化水素酸濃度 1.5N 以上では吸光度は一定値を示した。以後の実験では臭化水素酸濃度を 2N としてテルル(IV) を抽出した。Fig. 5 には抽出前の水相中のテルル(IV) の吸光度も示した。この定量法のモル吸光係数は 4300 であった。

テルル(IV) 定量に対する共存物質の影響を Table III に示す。580 μ g の鉄(III) は有機相の洗浄によって除かれるが、それ以上の鉄(III) は妨害する。ハロゲン錯体を利用するテルル(IV) の水溶液中での吸光度定量法は従来からも知られている。特にテルルのヨウ素錯体を利用する比色定量法²¹⁾は感度がよいためにしばしば使用されているが、その吸光度が時間とともに急激に変化する欠点がある。本抽出法はヨウ素錯体を利用する方法よりは感度がわるいが、安定性にすぐれている。また、これまでの塩素、臭素錯体を利用する方法²²⁾より

Fig. 5 Effect of hydrobromic acid concentration on the absorbance of Te(IV) complex

—○— In 1 vol% TnOA-xylene; -- × -- In 2N HBr solution; Te(IV) : 120 μ g/10 ml

Table III Influence of diverse ions

Ion	Added amount (mg)	Added as	Te(IV) found (μ g)	Error (μ g)
Cl ⁻	1.1	HCl	121	+ 1
SO ₄ ²⁻	1.5	H ₂ SO ₄	122	+ 2
NO ₃ ⁻	1.9	HNO ₃	118	- 2
Se(IV)	30	Na ₂ SeO ₃	125	+ 5
Fe(III)	0.58	Fe ₂ (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₄ ·24H ₂ O	340	+220
"	"	"	123†	+ 3
Ni(II)	1.0	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	122	+ 2
Zn(II)	"	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	121	+ 1
Co(II)	"	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	123	+ 3
Mn(II)	"	MnCl ₂ ·4H ₂ O	122	+ 2
Cu(II)	"	CuSO ₄ ·5H ₂ O	148	+ 28
"	"	"	122†	+ 2
Cd(II)	"	CdCl ₂ ·2½H ₂ O	118	- 2
Pb(II)	"	Pb(NO ₃) ₂	116	- 4

Te(IV) : 120 μ g; † Organic phase was washed with 2N HBr

も, 本抽出法は低い酸濃度で呈色を行なうことができ, 感度もよく, 妨害物が少ないという利点がある。

3.7 テルル(IV)の抽出種

TnOA を用いて 2N 臭化水素酸, 0.1M ヨウ化ナトリウム-0.2M 過塩素酸溶液からテルル(IV)を抽出する場合の抽出種を知るために, TnOA 濃度変化がテルル(IV)の分配比に及ぼす影響を調べた。Fig. 6 の結果が示すように, その直線の傾斜が 2.0 となることから, 上

Fig. 6 Effect of TnOA concn. on the distribution ratio of Te(IV)

—○— 2N HBr; —●— 0.1M NaI-0.2M HClO₄; Diluent : Xylene; Te(IV) : 670 μ g/10 ml

Fig. 7 Te(IV) concn. in the organic phase plotted against total Te(IV) concn.

—○— 2N HBr; -- × -- 0.1M NaI-0.2M HClO₄; Concn. of TnOA : 20 mM in xylene

記いずれの抽出溶液からの抽出錯化合物も, TnOA とテルルが 2 : 1 の結合比になっていることがわかる。さ

らに、一定濃度 TnOA に対して種々の濃度のテルル(IV)を加えた場合の有機相中のテルル濃度を測定した結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 の結果は Fig. 6 の結果と一致し、テルル(IV)の抽出種としては、 $[(R_3NH)_2TeX_6]$ 、 $X=$ 臭素、ヨウ素、 $R=$ オクチル基]という錯化合物が考えられる。Fig. 4 から 2N 臭化水素酸溶液中には $TeBr_6^{2-}$ などの錯陰イオンの存在はきわめて少ないものと予想される。そこで、金属の中性塩がアミンによって抽出されるとする Good ら¹⁸⁾の抽出機構によると、テルル(IV)の抽出反応式は次のようになる。

文 献

- 1) 伊藤三郎, 林謙次郎, 太泰康光: 本誌, **12**, 257 (1963).
- 2) C. L. Chakrabarti: *Anal. Chim. Acta*, **39**, 293 (1967).
- 3) 後藤秀弘, 柿田八千代, 古川 洸: 日化, **79**, 1513 (1958).
- 4) 後藤秀弘, 柿田八千代: 同上, **82**, 1212 (1961).
- 5) I. Havezov, M. Stoeppler: *Z. Anal. Chem.*, **258**, 189 (1972).
- 6) B. V. Atanasova: *Mikrochim. Ichnoanal. Acta*, **10**, 970 (1966).
- 7) G. P. Giganov, I. A. Sputnova, F. I. Vershinina: *Zh. Neorg. Khim.*, **12**, 755 (1967).
- 8) L. V. Shikheeva: *ibid.*, **12**, 1937 (1967).
- 9) 藝目清一郎, 吉田仁志: 本誌, **8**, 756 (1959).
- 10) 田中 克: 同上, **18**, 315 (1969).
- 11) 中川元吉: 日化, **81**, 446, 1258 (1960).
- 12) 道野鶴松: 旭硝子工業技術奨励会, **11**, 329 (1965).
- 13) 石森富太郎, M. Sammour, 木村 幹, 村上弘子, 泉 富子: 原子力誌, **3**, 698 (1961).
- 14) C. F. Coleman: *Nucl. Sci. Eng.*, **17**, 274 (1963).
- 15) I. M. Kolthoff, P. J. Elving: *Treatise on Analytical Chemistry*, Part II, Vol. 7, p. 173 (1961), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 16) D. F. Boltz: "Colorimetric Determination of Nonmetals", p. 316 (1958), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 17) G. H. Morrison, H. Freiser: "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", p. 250 (1966), (John Wiley & Sons, Inc., New York).
- 18) M. L. Good, S. C. Srivastava: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2429 (1965).
- 19) 上野景平: "キレート滴定法", (1972), (南江堂).
- 20) T. B. Novey: *NNES-PPR*, **9**, 1611 (1951).
- 21) R. A. Johnson, F. P. Kwan: *Anal. Chem.*, **23**, 651 (1951).
- 22) M. W. Hanson, W. C. Bradbury, J. K. Calton: *ibid.*, **29**, 490 (1957).

☆

Extraction of tellurium with tri-*n*-octylamine and its application.

(Application of a high molecular weight amine to analytical chemistry. XI.) Toshio SUZUKI, Takeshi SOTOBAYASHI and Seitaro KOYAMA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University, Igarashinino-cho, Niigata-shi, Niigata)

The liquid-liquid extractions of tellurium(IV, VI) from hydrochloric, hydrobromic and hydroiodic acid solutions with a 5 vol% tri-*n*-octylamine solution in xylene were investigated. It could be seen from Fig. 1 or 2 that tellurium(IV) showed a high extractability from each acid solution. The extractability of tellurium(IV) from each acid solution increased in the following order: hydrochloric acid < hydrobromic acid < hydroiodic acid. Instead of unstable hydroiodic acid solution, sodium iodide solution containing perchloric acid or sulfuric acid was used for the separation of tellurium(IV). Complete extraction of tellurium(IV) was achieved by the pair of solutions which gave a final concentration of 0.1 M sodium iodide and 0.2 M perchloric acid. Tellurium(IV) extracted with the tri-*n*-octylamine was hardly back-extracted into acid solutions, but quantitatively into 1 N ammonium hydroxide solution. The method was successfully utilized to the separation of radioactive tellurium in the fall-out.

A new method was also developed for the colorimetric determination of tellurium (IV) using the high molecular weight amine. The method was based on the extraction of tellurium(IV) with a 1 vol% tri-*n*-octylamine solution in benzene from 2 N hydrobromic acid solution, followed by the direct photometry of the organic phase at 452 nm. Beer's law was obeyed and the molar absorptivity was 4300. Hydrochloric, nitric, and sulfuric acid do not interfere with the tellurium(IV) determination. Iron (III) was extracted in the organic phase together with tellurium(IV) under these conditions, but trace of iron(III) was removed by washing the organic phase with a 2 N hydrobromic acid solution.

The extracted species of tellurium(IV) from hydrobromic or hydroiodic acid solutions were examined. The results indicated that the ratio of amine to tellurium (IV) was 2 : 1 in the extracted species obtained from both acid solutions. Possible formulation for these extracted species was:

in which $X=Br$ or I , and $R=C_8H_{17}$.

(Received Dec. 8, 1973)