- 46, 471 (1950).
 3) J. E. Wells, D. P. Hunter : *Analyst*, **73**, 671 (1948).
 4) N. H. Nachtrieb, J. G. Conway : *ibid.*, **73**, 3547 (1948).
 5) J. Axelrod, E. H. Swift : *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 33 (1940).
 6) 山本作次郎 : 日化, **73**, 292 (1952).
 7) J. H. Yoe, L. G. Overholser : *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2058 (1939).
 8) C. E. White, H. J. Rose : *Anal. Chem.*, **25**, 351 (1953).
 9, 10) Geological Survey Bulletin, 1006 "Collected papers on method of Analysis for Uranium and Thorium".
 11) F. J. Welcher : "Organic Analytical Reagents", Vol. 2, p.238, (D. Van Nostrand

Company Inc., New York).

☆

Separation of ferric chloride by ethyl acetate. Tadashi FUJINUKI (Geological Survey of Japan)

Extraction of ferric chloride with ethyl acetate has been investigated. The extraction can be carried out in the presence of sulfuric acid, perchloric acid, a small amount of phosphoric acid and nitric acid without disturbing influence by adding of 6N free hydrochloric acid, stirred for 5 sec and allowed to stand for 5 to 10 min for extraction of iron from a solution containing aluminum, cobalt, zinc, manganese, titanium, etc. This method was applied for rapid analysis of iron ore or steel, or mineral deposit in field tests and good results were obtained. (Received Apr. 15, 1958)

溶出法による放射性ランタン ^{140}La の無担体分離について

池田 長生*, 海老原 寛**

放射性バリウム ^{140}Ba からその娘核種の放射性ランタン ^{140}La を無担体で分離することは、共沈法などによりすでに行われている。この研究では同様の分離をより容易に、かつ迅速に行う目的で塩酸による溶出法を試みた。 ^{140}Ba の溶液に非放射性的の塩化バリウムを担体として加え、均一沈殿法により硫酸バリウムとして沈殿させ、ろ紙上に移して放置し、 ^{140}La を生成させる。

この沈殿に種々の濃度の塩酸を溶出剤としてそそぎ、流出液について ^{140}La と ^{140}Ba の検出を行い、分離が完全に行われているかどうかをしらべた。その結果 3N 塩酸-エチルアルコール (1:1) を溶出剤として用いるのがもっともよいことがわかった。

1 序 言

放射性同位元素を無担体で使用することは、各方面においてしばしば必要とされる。放射性ランタン ^{140}La の無担体分離に関しては、すでにいくつかの報告がある。たとえば G. K. Schweitzer および W. M. Jackson¹⁾ はラジオコロイド法により ^{140}La を分離しており、W. E. Cohn, G. W. Parker および E. R. Tompkins²⁾, C. D. Coryell および J. W. Irvine³⁾, C. D. Coryell および P. Krüger⁴⁾ はイオン交換樹脂法、J. Fouarge⁵⁾ はペーパークロマトグラフ法、また H. W. Kirby および M. L. Saltsky^{6,7)} らは溶液残留法による ^{140}La の分離を報告している。しかし溶出法によるものはまだ報告されていない。

そこで筆者らはより容易に、かつ迅速に、しかも純粋に ^{140}La を分離することを目的として、塩酸による溶出法を試みた。またこの溶出法を選んだのは、無担体の ^{140}La を継続的に分離するための、いわゆるミルキングの操作を行うのに非常に便利であるということも一つの理由である。

2 実 験

2.1 試 薬

放射性バリウム-ランタン溶液 (^{140}Ba - ^{140}La 30,000~40,000 cpm/ml).

塩酸 (0.005~6.0N).

塩酸 (2~6N) とエチルアルコールの等容混合液。

EDTA 溶液 (0.5M).

過硫酸アンモニウム。

アンモニア水 (1~6N).

硫酸 (1~6N).

* 東京教育大学理学部化学教室：東京都文京区大塚窪町

** 現在 日本原子力研究所：茨城県那珂郡東海村

塩化第二鉄溶液 (1 mg Fe^{3+}/ml).

塩化バリウム溶液 (10 mg Ba^{2+}/ml).

2.2 操作

2.2.1 均一沈殿法による沈殿の作成

この実験では硫酸バリウムの沈殿を口紙上に放置して ^{140}La を生成させ、上から塩酸を注いでランタンだけを溶出させようとする方針であるから、純粋な ^{140}La を得るためには硫酸バリウムの溶解を最小限におさえる必要がある。また口過を迅速に行うためには均一沈殿法により硫酸バリウムを作成することが望ましいと考え、A. H. A. Heyn および E. Schupak⁹⁾ がバリウムの新しい定量法として報告している均一沈殿法を検討、改良して用いた。つぎにその方法の概要を述べる。

放射性バリウム-ランタン溶液 1 ml に担体として塩化バリウム (Ba^{2+} として 100 mg) を加え、これに水 50 ml を加えて希釈する。つぎに EDTA 溶液 (0.5M) 3 ml, 水 30 ml を加え、塩酸またはアンモニア水を用いて pH を 10.5 に調節する。つぎに過硫酸アンモニウム 5 g を加えてかきまぜる。上のように処理したビーカーをサーモスタットに入れ、30 分間に温度を 60°C にまで徐々に上昇させ、さらに 2 時間 60°C に保つ。そのあとサーモスタットからとり出し、放置して冷却を待ち、pH が 4 ~ 5 よりも大きい値を示したら、さらに 3 g の過硫酸アンモニウムを追加して、上述の加熱の操作を行う。

沈殿の生成後、東洋口紙 (5 B) にその沈殿を移す。そして沈殿をそのまま口紙上に放置して ^{140}Ba から ^{140}La が生成するのを待つ。半減期からの計算によれば、 ^{140}La の生成量が極大に達するのは分離後 5, 6 日であるが、親核種の ^{140}Ba の半減期も比較的短かいので 5 日間放置することにした。

2.2.2 口液の処理 沈殿から分離された口液には ^{140}La が含まれるはずであるが、沈殿の機械的な口紙通過などによる ^{140}Ba の混入をつぎのようにしてしらべた。まず溶液に担体として第二鉄イオン 4 mg を加える。これにアンモニア水を加えて水酸化第二鉄を沈殿させ、口過したのち、塩酸に溶解し、保持担体としてバリウムイオン 10 mg を加える^{**}。ふたたびアンモニア水で水酸化第二鉄を沈殿させ、口過してこれを測定皿にとる。この時の口液を最初の水酸化第二鉄を沈殿させたさいの口液に合し、硫酸を加えて硫酸バリウムを沈殿させ、口別

* EDTA は前の操作によって分離されており、鉄イオンを遮蔽することはない。

** この操作によって水酸化第二鉄沈殿中に混入する ^{140}Ba は、全体の放射能の 0.01% 程度におさえることができる。

してこれを測定皿にとる。このようにして得られた水酸化第二鉄および硫酸バリウムの沈殿を赤外線乾燥電球の下で乾燥し、科学研究所製 100 進式 G-M 計数装置で計数し、それぞれの試料の減衰状態をしらべた。

2.2.3 塩酸による溶出 口紙上に放置しておいた硫酸バリウムの沈殿に、 60°C に加温した 0.005~6.0N のいろいろの濃度の塩酸 50 ml を注ぎ、流出液中の ^{140}La と ^{140}Ba をそれぞれつぎのようにして分離し、計数した。

流出液に第二鉄イオン 4 mg とバリウムイオン 10 mg を担体として加え、加熱し、アンモニア水を加えて水酸化第二鉄を沈殿させ、再沈殿を行って吸引口過する。沈殿を測定皿にとり、乾燥して計数した。また口液の方には硫酸を加えて硫酸バリウムを沈殿させ、それを吸引口過し、測定皿に移して乾燥し、計数した。

3 結果および考察

3.1 ^{140}Ba - ^{140}La 溶液より硫酸バリウムの沈殿を口別した口液中の ^{140}La と ^{140}Ba について

実験は 35 試料について行われた。いずれの場合も口液中の ^{140}La に対する ^{140}Ba の比は、数パーセント以下であつた。測定されたいくつかの例を Table 1 に示

Table 1 口液中の ^{140}La と ^{140}Ba の放射能

試料番号	^{140}La の放射能 (cpm)	^{140}Ba の放射能 (cpm)	口液中の全放射能に対する ^{140}Ba の百分率 (%)
1-9	1714	90	5.0
1-12	1913	109	5.4
2-5	2718	58	2.1
2-9	3137	79	2.5
3-1	1077	38	3.5
4-1	1315	17	1.3
5-1	1659	82	4.7

Fig. 1 BaSO_4 より口別した ^{140}La の減衰曲線

す。なお、表中の放射能値は各回について ^{140}Ba , ^{140}La と相互に分離した時刻における値に換算したものである。

これらの結果からわかるように口液にはランタンのほかに少量のバリウムが混入してくる。つぎにこれらのランタン試料のなかから二つを選んで減衰曲線を作製したところ、その半減期は 40 時間となり、文献の値 40.2 時間⁹⁾とよく一致している。Fig. 1 にその減衰曲線を示す。

3.2 塩酸で溶出した流出液中の ^{140}La と ^{140}Ba について

第 1 回の実験では適当な塩酸の濃度を定めるのがおもな目的であったので、溶出には 0.005N から 6.0N までの 12 種の濃度の塩酸を用いた。溶出前の ^{140}Ba - ^{140}La の全放射能は約 35,000 cpm であり、溶出した ^{140}La の計数値は、第 2 回の実験結果とともに Fig. 2 にグラフで示しておいた。第 2 回の実験では塩酸の濃度は 0.5N から 6.0N までの濃度の塩酸について行い、流出液に混入してくる ^{140}Ba の放射能も測定した。その結果を Table 2 に示す。なお、計数値は塩酸を通しはじめた時刻に換算してある。

第 1 回、第 2 回とも塩酸の濃度が 1.5~2.5N の間に ^{140}La の溶出量の極大が現われている。一方、流出液に入る ^{140}Ba の方は 2N 付近までは塩酸の濃度とともに増大し、その増し方も ^{140}La に並行しているが、それ以後は 500 cpm 付近のほぼ一定値を示している。

第 3 回、第 4 回、第 5 回の実験結果においては、いずれ

Fig. 2 塩酸で溶出した ^{140}La と ^{140}Ba

Table 2 流出液中の ^{140}La と ^{140}Ba の放射値

試料番号	塩酸濃度 (N)	La の計数値 (cpm)	Ba の計数値 (cpm)	流出液中の全放射能に対する ^{140}Ba の百分率 (%)
2-1	0.5	1821	188	9.4
2-2	1.0	2585	208	7.4
2-3	1.2	2713	226	7.7
2-4	1.4	2815	332	10.5
2-5	1.5	2990	357	10.7
2-6	1.6	3085	477	13.4
2-7	1.8	3128	494	13.6
2-8	2.0	3215	530	14.2
2-9	2.2	3410	553	14.0
2-10	2.5	3320	567	14.6
2-11	3.0	3185	479	13.1
2-12	4.0	2682	428	13.8
2-13	5.0	2320	401	14.7
2-14	6.0	1928	384	16.6

も溶出剤に塩酸と等容のエチルアルコールを混じて、溶出するバリウムの量を減じさせる工夫をした。第 3 回の 3 試料は均一沈殿法によってつくった硫酸バリウムの沈殿を東洋口紙 5B に移し、さらに下に別の 5B の口紙を入れた漏斗で受けて (合計 5B の口紙 2 枚) 溶出したものである。第 4 回の 3 試料は均一沈殿法で沈殿させた硫酸バリウムを東洋口紙 5C にとり、溶出したものである。また第 5 回の 4 試料はふつうの非均一沈殿法で沈殿させた硫酸バリウムを東洋口紙 5C にとり、溶出したものである。これらの結果を Table 3 に示す。

試料番号 3-1 より 5-4 までは、いずれも最初の ^{140}Ba - ^{140}La の全放射能約 35,000 cpm のものについて行ったものであるが、これらの結果を比較すると、ふつうの非均一沈殿法で沈殿させたものは溶出する ^{140}La の量はや

Table 3 塩酸-エチルアルコール (1:1) で溶出した ^{140}La および ^{140}Ba

試料番号	沈殿法	口紙	溶出剤の濃度 (N)	La の計数値 (cpm)	Ba の計数値 (cpm)	流出液中の全放射能に対する ^{140}Ba の百分率 (%)
3-1	均一沈殿	5B2枚	1.0	1187	34	2.8
3-2	"	"	1.5	1255	14	1.1
3-3	"	"	2.0	1247	40	3.1
						平均 2.3
4-1	均一沈殿	5C1枚	1.0	1392	65	4.5
4-2	"	"	1.5	1718	55	3.1
4-3	"	"	2.0	1730	54	3.0
						平均 3.5
5-1	非均一沈殿	5C1枚	1.0	1765	118	6.3
5-2	"	"	1.5	2308	156	6.3
5-3	"	"	2.0	2270	186	7.6
5-4	"	"	3.0	1945	196	9.2
						平均 7.4

や多いが、混入する ^{140}Ba も増すので ^{140}Ba の百分率はやや大きくなっている。

また、50 ml の溶出剤が口紙を通過し終るのに要する時間は、第2回、第3回の実験では2～3分であるのに対し、第4回、第5回の実験では4～7分である。結局操作時間からみると、均一沈殿法による沈殿を5Bの口紙を2段に重ねて用いて溶出するのがもっとも迅速であることになる。

4 結 言

上述のようにして、 ^{140}La をその親核種の ^{140}Ba から無担体に分離できることが示された。この方法は操作がすこぶる簡単で、所要時間も少なくともすみ、かつ、くりかえして溶出するミルキングの操作も可能である利点を有している。ただ、いままでに得られたもっとも良好な場合でも、なお、1%程度の ^{140}Ba の混入がみられるので、その原因の解明や、さらによい溶出剤の選択など、今後の検討にまつべき問題を残している。

(昭和32年12月、第1回放射化学討論会講演)

文 献

- 1) G. K. Schweitzer, W. M. Jackson: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4178 (1952).
- 2) W. E. Cohn, G. W. Parker, E. R. Tompkins: *Nucleonics*, **3** (No. 5), 22 (1948).
- 3) C. D. Coryell, J. W. Irvine: *Progress Rept.*, NP-1777, 58 (1950).
- 4) C. D. Coryell, P. Krüger: *J. Chem. Educ.*, **32**, 1051 (1954).
- 5) J. Fouarge: *Anal. Chim. Acta*, **12**, 231 (1955).
- 6) H. W. Kirby, M. L. Saltsky: *Phys. Rev.*, **93**, 1051 (1954).

- 7) M. L. Saltsky, H. W. Kirby: *Anal. Chem.*, **26**, 1140 (1954).
- 8) A. H. A. Heyn, E. Schupak: *ibid.*, **26**, 1243 (1954).
- 9) G. Friedlander, J. Kennedy: “*Nuclear and Radiochemistry*”, (1955), (John Wiley and Sons, Inc., New York).

☆

Carrier-free Separation of Lanthanum-140 from Barium-140 by the Leaching-out Method. Nagao IKEDA* and Hiroshi EBIHARA** (Department of Chemistry, Tokyo University of Education*; Japan Atomic Energy Research Institute**)

The authors have investigated the possibility of leaching out ^{140}La by washing barium sulfate which contains ^{140}Ba and her daughter ^{140}La with dilute hydrochloric acid. No report has yet been published on the separation of ^{140}La by such leaching procedure.

The outline of the procedure is as follows:

To a solution of ^{140}Ba which also contains ^{140}La in transient equilibrium with ^{140}Ba , barium chloride (Ba^{2+} 100 mg) was added as the carrier, and barium sulfate was precipitated by the homogeneous precipitation method. The barium sulfate precipitate was transferred to a filter paper (Toyo-roshi No. 5B or 5C), and let stand for 5 days to allow the growth of ^{140}La in it. Then, barium sulfate was leached on the filter paper by passing hot dilute hydrochloric acid of various concentrations (0.005~6.0 N) through the filter funnel. The filtrate thus obtained was subjected to a determination of ^{140}Ba and ^{140}La activities.

In this way, various kinds of leaching solution were tried in order to obtain the most preferable procedure for preparing carrier-free ^{140}La in high purity: a mixture of 3 N hydrochloric acid and ethyl alcohol (1:1) gave fairly good results.

(Received May 29, 1958)

有機化合物中のイオウの微量定量法

須藤 猛郎，下江 大三，辻井 孝朋，副田 維子*

有機化合物中のイオウの定量には二、三の代表的な方法を挙げることができるが、このうち比較的新しい銀網吸収法を追試して、定量操作が簡単でかつ非常に迅速であることを確めた。しかし銀の反応性が低いために試料の秤取量の増加とともにいちじるしい(一)の傾向を示した。

筆者らは三井らがハロゲンの定量に用いた電解銀を用い、詳細に定量条件を検討した。その結果、従来の銀線や銀網と比較して電解銀は酸化イオウとの反応性が非常に高いことを確認し、一層広範囲な条件下で有機化合物中のイオウが正確にかつ精度よく定量でき、しかも迅速性は従来に劣らないイオウの定量法を確立することができた。なお、0.01~1%の微量成分としてのイオウも、本法で同様に定量できることを確めた。

* 三菱化成工業株式会社黒崎工場開発部：八幡市黒崎