標準溶液 および 試料溶液滴定時の 硝酸銀溶液の量をそれぞれ $v_R, v_{R'}$, 標準溶液採取量を v_{st} とすれば, 標準溶液を滴定した値から硝酸銀の濃度の実験値は $[R] = [S_i]v_{st}/v_R$, 真の値はほぼ $[S_i]v_{st}/\{v_R - [E]_{st}(v_{st} + v_R)/[R]\}$ と考えられる。つぎに試料溶液 v_{sa} をこの硝酸銀溶液で滴定した値が $v_{R'}$ だから

$$[S_a]_{exp} = \frac{v_{R'}}{v_{sa}} [R] = \frac{v_{R'}}{v_{sa}} \frac{v_{st}}{v_R} [S_i]$$

試料溶液の真の濃度も同様に考えられるから

$$J_i = \frac{v_{R'}}{v_{sa}} \frac{v_{st}}{v_R} [S_i] - \frac{v_{st}}{v_R - [E]_{st} \frac{v_{st} + v_R}{R}} \frac{v_{R'} - [E]_{sa} \frac{v_{sa} + v_{R'}}{[R]}}{v_{sa}} [S_i]$$

塩素量測定の場合 $v_{st} = v_{sa} = v$ だから

$$J_i = \left\{ \frac{v_{R'}}{v_R} - \frac{[R]v_{R'} - [E]_{sa}(v + v_{R'})}{[R]v_R - [E]_{st}(v + v_R)} \right\} [S_i]$$

5.3 塩素量

標準海水を滴定したときの海水ビュレットの読取値を A , そのときの滴定誤差を同じ単位であらわしたものを JA , 試水の場合を同様に a, Ja とする。標準海水の塩素量を $N\%$, その 15° 比重を S_{15} , 塩素の原子量を A とすれば $[S_i] = NS_{15}/A$ で単位は mol/l になる。さて J_i を $\%$ になおすには A を乗じ試水の比重 S_{15}' で除すればよい。 $v_{R'} = 2a, v_R = 2A, [E]_{sa}(v + v_{R'})/R$ は試水滴定時に当量点を越える過剰量だから $2Ja$ に等しい。したがって

$$J_{Cl} = \left(\frac{a}{A} - \frac{a - Ja}{A - JA} \right) N \frac{S_{15}}{S_{15}'}$$

A はほとんど N に等しく調製するので $A \approx N, JA$ も N における直接滴定の誤差 JN に近似的に等しい。 $S_{15} \approx S_{15}'$ 。

$$J_{Cl} = \left(\frac{a}{N} - \frac{a - Ja}{N - JN} \right) N$$

$N = 19.374, JN = 0.046$ とし著者らの得た結果からの計算値を表 6 に示す。すなわち直接滴定では $Cl\% = 19$ で約 0.05% の正誤差を含んでいるが, 標準海水との比較による間接滴定ではこの誤差はほぼ相殺されてすべて塩素量測定の許容誤差 $\pm 0.01\%$ 以内におさまっていることがわかる。

表 6 $N = 19.374, JN = 0.046$ として計算した塩素量誤差

$V_R(\text{ml})^a$	$a(\%)$	$JV(\text{ml})$	$Ja(\%)^b$	$J_{Cl}(\%)$
0.000	0.000	0.002	0.001	+0.001
3.000	1.500	0.010	0.005	+0.001
6.000	3.000	0.017	0.008	+0.001
12.000	6.000	0.031	0.015	+0.001
15.000	7.500	0.038	0.019	+0.001
24.000	12.000	0.055	0.023	-0.001
30.000	15.000	0.071	0.035	-0.001
36.000	18.000	0.082	0.041	-0.002
42.000	21.000	0.104	0.052	+0.002

注 a) 0.22N 硝酸銀で 15 ml の試水を滴定したときの値。

b) 塩素量滴定時の硝酸銀の濃度は約 0.217N であるが滴定値の精度から考えて 0.22N の値を用い得る。

6 結 論

Mohr 法銀滴定の結果を電位差滴定の結果と比較してその滴定誤差を求めた。直接滴定における誤差の値はかなり大きい。塩素量測定は標準海水の滴定値と試水の滴定値を比較する間接法である。そこでこの滴定法に対する誤差の理論式を求め、塩素量決定において生ずべき誤差を計算した。その結果直接滴定の誤差の大きさにもかかわらず Knudsen の Tables は $\pm 0.01\%$ 以内において正しいことを見いだした。なお最近わが国では Fajans 法による滴定がよく行なわれている⁹⁾。著者らは同法についても詳細な検討を行なった。その結果については続報する。

焦点クロマトグラフ法によるミリグラム量の希土類元素の相互分離

(昭和 39 年 7 月 18 日 受理)

亀本 雄一郎・関 公 子†

焦点クロマトグラフ法を希土類元素相互の分離に適用し、分離におよぼす諸条件を検討した。なるべく多量の希土類元素を本法で分離するために、厚手ろ紙を使用したところ、つぎのような条件のときにもっとも満足のいく結果を得た。(1)陽極液: pH 3.3 に調製した 0.01N 塩酸, (2)陰極液: pH 4.4 に調製した 0.1 mol/l クエン酸, (3)ろ紙: 東洋濾紙 No. 527, (4)加電圧: 100 V/30 cm, (5)通電時間: 20 分。

本法により約 1 mg 程度の希土類元素の数種の混合物を放射化学的に純に分離することができた。

1 緒 言

放射化学分析法による希土類元素の定量は、その分析感度の高いこと、汚染のおそれが少ないことなどの利点を持ち、すでにいくつかの報告をみることができる。しかし大部分の報告は、希土

類元素相互の分離が困難であるため、照射条件、測定条件を変化させたり、壊度曲線を解析したりすることにより、いくつかの希土類元素を定量しているにすぎない。希土類元素はいずれも中性子放射化断面積が大きいので相互の分離法が完成されれば個々の定量が可能と考えられる。

従来希土類元素の分離には、主としてイオン交換樹脂法²⁾が満

† Yuichiro KAMEMOTO, Kimiko SEKI 日本原子力研究所原子力工学部, 茨城県那珂郡東海村

1) 中井, 矢島, 藤井, 亀本, 柴, 日化 82, 197(1961); T. Kawashima, M. Osawa, Y. Mochizuki, H. Hamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 701(1961); J. V. Jakovlev, *A/Conf.*, Geneva(1955)15/p/632.

2) L. R. Bunney, E. C. Freiling, L. D. McIsaac, E. M. Scadden, *Nucleonics* 15, No. 2, 81(1957); A. K. Lavrukina, F. I. Pavlotskaya, A. A. Pozdnyakov, I. M. Grechishcheva, *Zhur.*

足のいく方法として用いられてきたが、この方法による希土類元素の分離は比較的長時間を要したり分離が不完全であったりして、希土類元素の放射化分析に用いられた例もあるが、必ずしも最適な方法とはいえない。一方近年焦点クロマトグラフ法がコン跡量の元素の分離法として開発されているが、Schumacher らの研究により、希土類元素の分離に本法の適用が可能となった。

著者は本法と放射化分析法と組み合わせることにより、希土類元素を定量しようと考えた。通常のペーパークロマトグラフ用ロ紙を用いた焦点クロマトグラフ法によるコン跡量の希土類元素相互の分離はすでに報告したが、この方法では担体を用いることができないため、放射化分析法で必要な収率の補正が困難であった。そこで厚手のロ紙を用いる焦点クロマトグラフ法による希土類元素の相互分離を検討し、分離におよぼす諸条件の影響を調べたので以下に報告する。全希土類元素を一度に分離し得るまでにはいたっていないが 1 mg までの希土類元素のいくつかの混合物を本法により分離することができた。

2 試薬・装置

2.1 トレーサー溶液

既報¹⁾と同様にして調整した。この各溶液 0.1 ml 中にはユーロピウム $\sim 0.04 \mu\text{g}$ 、その他の希元素は $\sim 4 \mu\text{g}$ をそれぞれ含んでいる。

2.2 担体溶液

横沢化学株式会社製の各希土類酸化物をできるだけ少量の濃硝酸に溶かし、塩酸とともに加熱して硝酸を除去する。蒸発残留物を水に溶かし、水酸化ナトリウムと塩酸の希溶液で pH を 2 に調節し、約 10 mg/ml の溶液を調整した。さらに必要に応じて希釈し、種々の濃度の溶液に調整した。

2.3 試薬

錯化剤：既報と同様なものを使用した。

塩酸：既報と同様なものを使用した。

2.4 ロ紙

東洋汙紙 No. 527 (幅 2 cm, 長さ 35 cm に切断)を使用した。

2.5 装置

分離装置は東洋汙紙株式会社製電気泳動装置を使用した。本装置は直流電源部 (1500 V, 100 mA) と泳動槽からなっている。

図 1 に概略の泳動槽の図を示す。

pH の測定には 柳本製作所製ガラス電極 pH メーターを使用した。

図 1 泳動槽

3 分離

3.1 分離操作

クロマトグラフ用ロ紙の中央部に印をつけ、陽極に用いる塩酸と同一条件に調整した塩酸溶液に浸したのち、自然乾燥させる。中央部にトレーサー溶液と担体溶液の混液 0.1 ml をマイクロピペットで塗着する。この試料塗着部の陽極側は塩酸で、陰極側はクエン酸溶液でいちょうに浸したのち、過剰の液を別の大型のロ紙でふきとる。つぎに図 1 のように両極間のロ紙の長さが約 30 cm になるように泳動槽中にこのロ紙片をセットし、1000 V/30 cm で 20 分間通電した。通電後ロ紙片を泳動槽から取りはずし、ただちに電熱ヒータで乾燥した。ロ紙上の各核種の分離線の位置は富士 X 線フィルムによるオートラジオグラムから決定した。

3.2 最適条件

既報においてコン跡量の希土類元素の分離にもっとも適した条件を報告した。すなわちトレーサー溶液は硝酸根不在の状態にして pH 2 に調節し、陽極側に pH 2.8 に調節した 0.01 N 塩酸、陰極側に pH 4.4 に調節した 0.1 mol/l クエン酸溶液を使用し、通電時間 20~25 分間で最良の分離を示した。この条件を中心として検討したところ、厚手ロ紙を使用する場合の最適条件も、陽極側に pH 3.3 に調節した 0.01 N 塩酸を用いることを除いてほとんど差はなかった。次節以下にこの検討結果を報告する。

4 実験結果

4.1 ロ紙の種類

既報で 8 μg 程度の希土類元素の相互分離を報告したが、そのとき使用した東洋汙紙 No. 50 では希土類元素の量が増加すると分離線が太くなり、相互の分離が不完全になってくる。そこで担体を加えた場合にも分離線なるべく細くするためにロ紙パイル、厚手ロ紙の使用を検討した。

ロ紙パイルとして東洋汙紙 No. 5C (径 5.5 cm) を 900 枚重ね、中央の 20 枚にトレーサー溶液と担体溶液の混液 0.1 ml (希土類元素約 1 mg) をしみこませ、左側の 440 枚に pH 2.8 に調

- Neorg. Khim. 3, 82(1958); Nuclear Sci. Abstr. 1958, 13807; D.C. Stewart, J. Inorg. & Nuclear Chem. 4, 131(1957); V. V. Nekrasov, E.P. Cherneva, V. A. Bryukhanov, N.N. Tunitskii, Khromatog., ee Teoriya i Primen., Akad. Nauk SSSR, Trudy Vsesoyuz. Soveshchaniya, Moscow, 1958, 47; Chem. Abst. 55, 19417i(1961); B. K. Probrzhenskii, A. V. Kalyamin, O. M. Litova, Radiokhimiya 2, 239(1960); Chem. Abst. 54, 18020b(1960); K. Wolfsberg, Anal. Chem. 34, 518(1962); 藤井, 原子力誌 3, No. 3, 186(1961).
- 3) Krishnaswamy Rengan, W. W. Meinke, Anal. Chem. 36, 157(1964); F. W. Cornish, AERE C/R 1224(1956); K. M. Wong, A. F. Vorgt, U. S. Atomic Energy Comm. Rept. I. S. 376(1961).
- 4) E. Schumacher, Helv. Chim. Acta 40, 221(1957); H. J. Streif, ibid. 40, 228, 234, 2322(1957); 島川, 木村, 分析化学 10, 912(1961); A. Kolin, "Method of Biochemical Analysis" Vol. VI(1954)p.259; J. Chem. Phys. 22, 1628(1954); 23, 407(1955).
- 5) E. Schumacher, Helv. Chim. Acta 40, 221(1957); W. Friedli, E. Schumacher, ibid. 44, 1829(1961).
- 6) 龟本, 萩谷, 山岸, 原子力誌 5, 652(1963).
- 7) 最近大型ロ紙を用いる焦点クロマトグラフ法について、分離線におよぼす諸条件の影響(イオン強度、電極室の pH の変化、電位勾配、錯化剤濃度、通電時間などの影響)の詳細な研究が報告された。品川, 柳, 玉井, 西沢, 尾上, 池田, 分析化学 13, 729(1964).

節した 0.01N 塩酸、右側の 440 枚に pH 4.4 に調節した 0.1 mol/l クエン酸溶液をしみこませ、両端を陽、陰極の液に浸して、1000V、20 分間通電した。後にロ紙パイルを分解し、各部の γ 線を測定した。この結果希土類元素は塗着部から、ほとんど移動せず、ロ紙パイルの使用は不適当であることが明らかとなった。

つぎに厚手ロ紙として東洋汙紙 No. 800 を使用し、3.2 に述べた最適条件にしたがって分離操作を行なった。このロ紙は分離線が乱されたり、分離が不完全であったりして使用に適さなかった。この原因としてはこのロ紙が均一な組成からなっていないこと、表面の平滑でないことなどが考えられる。

ペーパークロマトグラフ用厚手ロ紙、東洋汙紙 No. 527 をつぎに使用したが、後述のような結果が得られ、試験を行なったロ紙の中ではもっとも適したものであった。この場合ロ紙を使用する前に陽極側に用いる塩酸と同じ pH を示す塩酸にあらかじめ浸し、やや乾燥した状態で用いるのがもっともよい結果を得た。これはロ紙が厚くなったためロ紙の pH 値が従来の方法では相当違ってくることによると考えられる。

4.2 冷却剤の検討

既報では泳動槽に挿入したロ紙は四塩化炭素槽に浸した状態に保持して電流による発熱を冷却するようにしていた。厚手のロ紙を使用する場合に同様に行なうとロ紙にしみこんだ液の流出や乱流が起り、希土類元素がロ紙片の端にそって流れた状態となり、分離線を得ることができなかった。そのオートラジオグラムの数例を図 2 に示す。

pH 2.8(HCl) - pH 4.4(クエン酸) 勾配による分離
一番下に示した分離例は四塩化炭素槽を用いなかった場合

図 2 四塩化炭素冷却による分離線の乱れ

そこで四塩化炭素槽をのぞき、図 1 のようにロ紙の支持棒を設けて空冷させることにした。

4.3 陽極側の塩酸溶液の pH

薄手のロ紙を使用した場合クエン酸の pH 4.4、塩酸の pH 2.8 を使用し、pH 勾配をつくるのが最適条件であった。この pH が厚手ロ紙を使用する場合にもあてはまると考えられたので、クエン酸の pH は 4.4 に固定し、分離線の位置に影響の大きい塩酸の pH を 2.8 を中心として 2.4~3.6 まで変化させて分離線の移動を調べた。その結果の一部を図 3 に示す。この結果からわかるようにクエン酸の pH 4.4、塩酸の pH 3.3 が最適条件となり、この pH 勾配を採用することにした。

4.4 希土類元素の量の検討

放射化分析で通常担体として用いる量は 5~10 mg 程度であるので、この程度の量まで分離できればきわめて好都合である。こ

図 3 陽極側塩酸溶液の pH による分離線の移動

れ以下の量でもある程度の担体を使用し得ればなんらかの手段により収率の補正を行なうことも可能となる。そこで著者らは本法によりどの程度までの希土類元素を分離し得るか検討した。トレーサー溶液に種々の量の担体溶液を加えた混液 0.1 ml を用いて行なった実験結果の一部を図 4 に示す。図からわかるように希土類元素の量が多くなるにつれて分離線は太くなり、相互の間隔もせまくなり、分離しがたくなる。本法により分離し得る希土類元素の量は約 1 mg 以下と考えられる。

図 4 分離線におよぼす希土類元素の量の影響

4.5 通電時間の影響

分離線の位置におよぼす通電時間の影響を検討した。トレーサー溶液と担体溶液の混液 0.1 ml (希土類元素 0.9 mg) を東洋汙紙 No. 527 の中央部に塗着したのち、両端をそれぞれ 0.01N 塩酸 (pH 3.3)、0.1 mol/l クエン酸溶液 (pH 4.4) に浸し、加電圧 1000V で 5~60 分間通電した。20 分以上では分離線の位置に大きな差はなく、通電時間として 20 分間を採用することにした。

4.6 分離例

本法による希土類混合物の分離例を図 5 に示す。分離線の位置は既報と同様に希土類元素のクエン酸錯塩の安定度の順にしたがってならび例外は示されなかった。一度に分離し得る希土類元素の数は 5~6 以下であり、それ以上の数の希土類元素の混合物では相互の分離線の間隔が狭くなり、分離が不完全となった。これはロ紙上の pH 勾配を緩くとることができなかったため、比較的狭い範囲にすべての希土類元素の分離線が分布したためである。pH 勾配をさらに緩くすれば、さらに多くの希土類元素を分離し得るかも知れないが、同時に分離線のボケも大きくなると考えられる。

4.7 放射化学的吟味

上述の最適条件にしたがって希土類元素混合物の分離操作を行

表1 核的性質⁹⁾

核種	半減期	壊変型およびエネルギー(MeV)
¹⁴⁰ La	40.2 hr	β ; γ 0.3286, 0.4867, 0.8151, 1.596
¹⁴² Pr	19.2 hr	β ; (γ 1.572)
¹⁵² Sm	47.1 hr	β ; γ 0.10318, 0.06966, Sum peaks 0.143 ⁹⁾ , 0.170 ⁹⁾
¹⁵² Eu	9.2 hr	β ; (β^+); γ 0.122, 0.837, 0.961, 1.41, 0.344, 0.983, 1.300, 1.327
¹⁵⁹ Gd	18.0 hr	β ; γ 0.0575, 0.364
¹⁶⁰ Tb	72.3 day	β ; γ 1.71, 0.861, 0.56, 0.37
¹⁶⁵ Dy	139.2 min	β ; γ 0.09479, 0.175, 0.27, 0.36, ~0.67, ~0.75
¹⁶⁶ Ho	27.3 hr	β ; γ 0.08025, 0.97, 1.38, 1.54, 1.62
¹⁷¹ Er	7.8 hr	β ; γ 0.00506, 0.01240, 0.11163, 0.11669, 0.12403, 0.2106, 0.2849, 0.2960, Sum peaks 0.359 ⁹⁾ , 0.420 ⁹⁾
¹⁷⁰ Tm	129 day	β ; 0.08426
¹⁷³ Yb	101 hr	β ; 0.11381, 0.13765, 0.14485, 0.2513, 0.2826, 0.3961 Sum peaks 0.335 ⁹⁾

図5 分離例

なったのも、各分離線の位置をオートラジオグラフにより確かめ、分離線にそってロ紙を切斷し、 γ 線スペクトロメーターにより放射化学的純度を検討した。ロ紙の各切片をそれぞれポリエチレン製棒状ビンに入れ、 $1\frac{3}{4} \times 2$ インチの NaI(Tl)シンチレータ上にマウントし、TMC-400 チャンネル波高分析器または RCL-256 チャンネル波高分析器により γ 線スペクトルを測定した。放射能が弱く γ 線スペクトルのとれない場合は γ 線全計数率を測定し、またプラセオジウムは GM 管により β 線計数率を測定し、壊変曲線を求めた。

希土類元素を照射して生成した核種は表1

に示すものが認められた。表には核的性質もあわせ記した。

分離例(図5)にしたがって放射化学的純度を検討した結果をつきに示す。

i) ランタン、エルビウム、ツリウムの分離例における相互汚染の検討: 各分離線にしたがって切斷したロ紙片の γ 線スペクトルを図6~8に示す。ランタンの γ 線スペクトルにエルビウムの 0.11 MeV のピークが見られないことからエルビウムはほとんど含まれていないと考えられ、また各ピークの半減期が約 40 時間であることからツリウムもほとんど含まれていないと考えられる。エルビウムの γ 線スペクトルの各ピークは約 7.5 時間の半減期で減少し、ランタンおよびツリウムはほとんど含まれていないと思われる。またツリウムの γ 線スペクトルにランタン、エルビウムの γ 線に相当するピークの見られなかったことから、両者ともほとんど含まれていないことがわかる。

ii) ランタン、サマリウム、ホルミウム、イッテルビウムの分離例における相互汚染の検討: 各分離線にしたがって切斷したロ紙片の γ 線スペクトルを図9~11に示す。ランタンの γ 線スペクトルは図6とほぼ同様のものであった。ランタン、エルビウム、ツリウムの分離例で述べたと同様な方法により、相互の汚染を検討したところほとんど汚染が認められなかった。汚染の有無の検

図6 ランタンの γ 線スペクトル 図7 エルビウムの γ 線スペクトル 図8 ツリウムの γ 線スペクトル

8) D. Strominger, J. M. Hollander, G. T. Seaborg, *Rev. Modern Phys.* **30**, No. 2, Part 2 (1958).

9) C. E. Crouthamel, "Applied Gamma-Ray Spectrometry" Pergamon Press, London(1960).

図 9 サマリウムのγ線スペクトル

図 10 ホルミウムのγ線スペクトル

計に際しては、ランタンの検出を 0.33, 0.49 MeV のピークの有無と半減期, サマリウムの検出を 0.103 MeV のピークの有無, ホルミウムの検出を半減期, イッテルビウムの検出を 0.114 MeV のピークの有無により行なった。

iii) プラセオジム、ジスプロシウムの分離例における相互汚染の検討: ジスプロシウムの分離線のγ線スペクトルを図 12 に示す。この試料のβ線計数を行なうと半減期約 2 時間を示し、プラセオジムの存在は認められなかった。一方プラセオジムの分離線のγ線スペクトルにジスプロシウムに相当するピークは認められず、ジスプロシウムはほとんど含まれていないと考えられる。

図 11 イッテルビウムのγ線スペクトル

図 12 ジスプロシウムのγ線スペクトル

5 考 察

担体を加えた場合の希土類元素の相互分離に使用し得る焦点クロマトグラフ法を検討し、5～6 種以下の希土類元素混合物を分離することができた。各希土類元素の分離線の位置は毎回の実験で多少のズレがあり、その都度オートラジオグラフにより位置を確かめねばならない。この位置のズレは各液の pH、通電時間、加電圧などのわずかの差異に起因すると考えられるが、通常のガラス電極 pH メータ、定電圧加電装置を用いる場合には、どうしても多少のズレはさげえなかった。このズレは厚いロ紙を用いたときの方が、薄いロ紙を用いた場合よりも大きい結果を得たが、この原因については明らかでない。

各分離線をオートラジオグラフで検出し、その線にそってロ紙を切断し、NaI シンチレータ上にマウントし、γ線スペクトルおよび半減期から不純物の有無を検討したが、不純物はほとんど検出されなかった。このことから担体を加えた場合の希土類元素の分離もほぼ完全であり、放射化分析にも使用し得る方法と考えられる。