ントナイト, 酸性白土について計算した構造式はつぎのようである。

モンモリロナイト

ベントナイト

酸性白土

このうち, *m*-ベントナイトは示差熱分析結果⁹⁾, およびX線回折結果からイライトとモンモリロナイトの混合層粘土鉱物であると思われる。したがって波長変化との関係は, 簡単に論ずることができない。酸性白土は結晶構造はモンモリロナイトと同型であるがX線回折の結果3次元構造不整がより大きいと考えられる。構造式には, 若干の4配位のアルミニウムを有するが $\Delta^2\theta$ の値は3者中もっとも大きい。この間の関係については不明である。

カオリナイト, ハロイサイトの二層構造型粘土物質では, ハロイサイトの方がカオリナイトより若干波長変化が大きい。しかしハロイサイトのX線回折の結果, 若干のギブサイト, およびアロフェンと思われる粘土鉱物を含んでいると思われる。化学分析値

から計算した構造式はつぎのとおりである。

カオリナイト

ハロイサイト

どちらも4配位のアルミニウムはほとんど存在しないと見てよい。AlK α 線の $\Delta^2\theta$ の値もこの配位状態とよく一致している。

以上, 述べたようにアルミニウムの配位数と, アルミニウムのK α 線スペクトルの波長との間には密接な関係がみられる。またパイロフィライトとカオリナイトのように, どちらも6配位のアルミニウムのみであっても $\Delta^2\theta$ の値にわずかの相異が認められることがある。このような相異を生ずる原因として,

- 理想的な配位状態以外の配位状態をとるアルミニウムが若干存在するため
- Al-O 距離に差異があるため
- 結晶構造に不整があるため

の三つが考えられるが, この点を明らかにするには, さらに測定精度をあげ, さらに多くの試料について検討する必要がある。

最後に本研究に際し, 多くの粘土鉱物の提供をいただいた名古屋大学理学部地球科学教室の長沢敬之助助教授, および有益な御助言をいただいた同教室の都築芳郎博士に深謝の意を表します。

(1965年4月, 日本化学会第18年会発表)

同位元素希釈定量法を併用する放射化分析法

——比較法による金の定量——

(昭和40年6月2日受理)

工藤 洸・鈴木 信 男

同位元素希釈定量法を放射化分析に併用するならば, 分離操作が簡略化でき, 収率補正についても考慮する必要がないなどの利点を有する新しい放射化分析法となる。この放射化分析法には直接法, 担体量変化法, 通常の放射化分析のように標準試料と比較する比較法の三つの方法があるが, 比較法による金属銅中の金の定量について, ローダミンBを用いて検討した。

標準試料(M_s)と未知試料(M_x)を同一条件で放射化したのち, M_s , M_x よりきわめて大きい一定量の担体を両者に加え, この担体より少ない一定量を分離し, その放射能(a_s , a)を測定すると, $M_x = M_s \cdot a/a_s$ により容易に算出される。ローダミンBと金との反応について種々の条件で検討し, ローダミンBクロロホルム溶液を用い, 金の定量の可能なことを見いだした。応用として, 銅中の微量の金の定量を試み, 満足すべき結果を得た。

1 緒 言

1958年鈴木により始められた同位元素希釈法の原理による新しい型の微量分析法, すなわち, 同位元素希釈定量法^{1)~3)}は微量金属の定量法として興味ある方法であり^{4)~6)}, 最近, Růžička,

Starý らによるかなり詳細に検討されてきている^{7)~12)}。

中性子照射により放射化した試料について, この同位元素希釈定量法を併用するならば分離操作がきわめて簡略化でき, 収率補正についても考慮する必要がないなどの利点を有する新しい放射化分析法となる。この新しい放射化分析法には直接法, 担体量変化法, 通常の放射化分析のように標準試料と比較する比較法の三つの方法がある。これらの原理および原理的にもっともすぐれている担体量変化法により, ジチゾンを用いて, スズ, 亜鉛金属中の微量の銅および銀を定量した場合についてはすでに報告してい

† Kiyoshi KUDO 日本電信電話公社電気通信研究所茨城支所, 茨城県那珂郡東海村

†† Nobuo SUZUKI 東北大学産業製錬研究所, 仙台市長町

1) 鈴木, 第2回アイソトープ会議報告集(1958)p. 151.

2) 鈴木, 日化 80, 379(1959).

3) 鈴木, 日化 80, 373(1959).

4) 鈴木, 第3回アイソトープ会議報告集(1960)p. 362.

5) 鈴木, 第5回アイソトープ会議報告集(1963)p. 274.

6) 加藤, 大段, 鈴木, 第3回アイソトープ会議報告集(1960)p. 113.

7) Ying-MasChen, *J. Chinese Chem. Soc. Ser. II*, 6, 118(1960).

8) J. Růžička, J. Starý, *Talanta* 8, 228(1961).

9) J. Starý, J. Růžička, *ibid.* 8, 296(1961).

10) J. Růžička, J. Starý, *ibid.* 8, 535(1961).

11) J. Starý, J. Růžička, *ibid.* 8, 775(1961).

12) J. Růžička, J. Starý, *ibid.* 9, 617(1962).

る¹³⁾。本報では比色試薬として用いられているが、本法への適用例のないローダミン B を用い、比較法により銅金属中の微量の金の定量を試みたので報告する。

標準試料 (M_s) と未知試料 (M_x) を同一条件で放射化したのち (そのときの放射能がそれぞれ A_s , A)、 M_s , M_x よりきわめて大きい一定量の担体 (M) を両者に加え、 M より少ない一定量の m を分離し、その放射能 (a_s , a) を測定すると、未知量 M_x は次式により容易に算出される。

$$\frac{A_s}{M_s + M} = \frac{A_s}{M} = \frac{a_s}{m}, \quad \frac{A}{M_x + M} = \frac{A}{M} = \frac{a}{m}$$

そして、

$$\frac{M_x}{M_s} = \frac{A}{A_s}$$

$$\therefore M_x = \frac{a}{a_s} \cdot M_s$$

なお、この比較法については最近、Růžicka, Starý らがいくつかの報告を行なっている^{14)~21)}。

2 試薬および装置

2.1 トレーサー溶液

トレーサーとして用いた ^{198}Au , ^{64}Cu , $^{122,124}\text{Sb}$ は横沢化学製の金属 (純度 99.999%) を JRR-1 で照射したものを、王水または硝酸に溶解して用いた。 ^{65}Zn の溶液はアメリカから輸入したものをそのまま用いた。

2.2 一般試薬

抽出試薬として用いたローダミン B は市販品をエチルアルコール、エーテル溶媒で再結晶法により精製²²⁾したものを、担体溶液は横沢化学製純金属 (純度 99.999%) から調製したものを、有機溶媒はいずれも市販品を 2 回蒸留して用いた。塩酸および硝酸は特級品を 1 回蒸留したものを、その他の試薬は特級品をそのまま使用した。

2.3 装置

放射能測定には医理研製 G-M カンターまたは日立製 (井戸型 NaI 付属) シングルチャンネル線スペクトロメーターを用いた。

3 実験

3.1 ローダミン B による金の抽出

最初に過剰のローダミン B による微量の金および数種の金属の抽出について検討した。 ^{198}Au を含む金または該当する放射性元素を含む金属の塩酸溶液 5 ml を分液漏斗にとり、ローダミン B の水溶液 1 ml または有機溶媒の溶液 5 ml を加える。ローダミン B の水溶液を加えた場合には、さらに有機溶媒 5 ml を加えたうえ、1~2 分間ふりまぜる。水相と有機相を分離したのち、有機相の放射能を測定する。採取時の放射能との比較から抽出率を算出した。

結果は表 1 に示すとおりである。表 1 からわかるように、クロロホルムおよびイソプロピルエーテルを溶媒に用いた場合、金の抽出率は良好であった。しかし、金はイソプロピルエーテルのみでも抽出されるから²³⁾、定量手段に用いるには複雑になると考え、溶媒としてクロロホルムを用いることにした。また、銅、亜鉛、アンチモンはローダミン B により抽出されなかった。アンチモン (V) はローダミン B に抽出されるが、本実験ではアンチモン金属を王水に溶解、塩酸酸性溶液にしたものを使用したため、5 価への酸化が行なわれず、抽出されなかったものと思われる²⁴⁾。

表 1 過剰のローダミン B による金および数種の金属の抽出率

実験 番号	トレー サー	担体 量 (μg)	塩酸 の 濃度 (N)	加えたロー ダミン B の濃度 (mol/l)	溶媒の 種類	有機相 への 抽出率 (%)
1	^{198}Au	10	0.2	4×10^{-3} の	イソプロピル エーテル	81
2	"	10	0.5	4×10^{-3} の	"	87
3	"	10	2.4	4×10^{-3} の	"	79
4	"	10	6	4×10^{-3} の	"	89
5	"	10	9.6	4×10^{-3} の	"	90
6	"	10	0.5	4×10^{-3}	C_6H_6	79
7	"	10	0.5	4×10^{-3}	CCl_4	3
8	"	10	0.1	4×10^{-3}	CHCl_3	100
9	"	10	0.1	1×10^{-3}	"	97
10	"	10	0.2	1×10^{-3}	"	97
11	"	10	0.3	4×10^{-3}	"	98
12	"	10	0.5	4×10^{-3}	"	98
13	"	10	1	1×10^{-3}	"	98
14	"	10	1	1×10^{-3}	"	99
15	"	10	1.5	4×10^{-3}	"	99
16	"	10	2.5	4×10^{-3}	"	99
17	"	10	3	1×10^{-3}	"	97
18	"	10	5	4×10^{-3}	"	100
19	"	10	6	1×10^{-3}	"	94
20	^{64}Cu	20	1	2×10^{-4}	"	0.1 以下
21	"	44	1	4×10^{-3}	"	0.1 以下
22	^{65}Zn	3	0.4	1×10^{-3}	"	0.1 以下
23	"	1.5	1	1×10^{-3}	"	0.1 以下
24	"	3	1	1×10^{-3}	"	0.1 以下
25	$^{122,124}\text{Sb}$	23.2	1	1×10^{-3}	"	5
26	"	46.5	1	1×10^{-3}	"	4
27	"	46.5	3	1×10^{-3}	"	4

注 a) 水溶液の場合。

3.2 少ない反応量のローダミン B と金との反応の検討

3.2.1 少ない反応量の試薬と金との反応比：同位元素希釈定量法を併用する新しい放射化分析法では直接法、担体量変化法、比較法いずれの場合でも、存在する金属と反応するより少ない試薬と反応させ、しかも、このような条件で試薬と金属との反応比がつねに一定であることが必要である。そこで、ローダミン B と金との反応比について検討した。

種々の量の金 (^{198}Au の比放射能は一定) を含む 0.3 または 1 N 塩酸溶液 10 ml に 1×10^{-4} mol/l ローダミン B クロロホルム溶液 1 ml を加え、2 分間ふりまぜ、得られる有機相の放射能を測定した。結果は表 2 のとおりであり、金 100~500 μg の間では一定比で反応することが知られた。なお、用いた ^{198}Au の比放射能から金とローダミン B との反応比を計算すると 1:1 となった。

23) W. A. McBryde, J. H. Yoe, *Anal. Chem.* **20**, 1094(1948).

24) J. MacNulty, L. D. Woolard, *Anal. Chim. Acta* **13**, 64(1955).

13) N. Suzuki, K. Kudo, *Anal. Chim. Acta* **32**, 456(1965).

14) J. Růžicka, J. Starý, *Talanta* **10**, 287(1963).

15) A. Zeman, J. Růžicka, J. Starý, *ibid.* **10**, 685(1963).

16) J. Starý, J. Růžicka, A. Zeman, *Anal. Chim. Acta* **29**, 103(1963).

17) J. Růžicka, J. Starý, A. Zeman, *Talanta* **10**, 905(1963).

18) A. Zeman, J. Starý, J. Růžicka, *ibid.* **10**, 981(1963).

19) T. B. Pierce, P. F. Peck, *Analyst* **88**, 603(1963).

20) A. Zeman, J. Růžicka, J. Starý, E. Klečková, *Talanta* **11**, 1143(1964).

21) J. Růžicka, J. Starý, A. Zeman, *ibid.* **11**, 1151(1964).

22) R. W. Ramette, E. B. Sandell, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4872(1956).

表2 ローダミンBと金との反応比

例 1 ^{a)}		例 2 ^{b)}	
金の存在量 (μg)	得られた 放射能 (cpm)	金の存在量 (μg)	得られた 放射能 (cpm)
50	51805	50	21676
100	54228	100	23353
200	53130	200	22875
300	55874	300	23575
500	54320	500	23584

注 a) 0.3N 塩酸性。 b) 1N 塩酸性。

3.2.2 抽出時間の影響: 金の担体 100 μg を含む 0.3N 塩酸性 ^{195}Au 溶液 10 ml に, $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ローダミンBクロロホルム溶液 1 ml を加え, 種々の時間ふりまぜたときの得られる有機相の放射能を測定したところ, 表3のような結果が得られた。表3からわかるように 0.5~20 分では抽出量に変化が認められなかった。そこで以下の実験ではふりまぜ時間を2分に設定した。

表3 ふりまぜ時間の影響

ふりまぜ 時間 (min)	得られた 放射能 (cpm)	ふりまぜ 時間 (min)	得られた 放射能 (cpm)
0.5	20017	5	20106
1	20146	10	20060
2	20092	20	20548

3.2.3 金の抽出の再現性: 金の担体 246 μg を含む 0.3 または 1N 塩酸性 ^{195}Au 溶液について, $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ローダミンBクロロホルム溶液 1 ml により, くり返し抽出を行なった場合, および数個の同一組成の溶液について抽出を行なったときの再現性について検討した。結果は表4に示すとおりであり, 少ない反応量のローダミンBによる金の抽出は同一組成の溶液の場合, および同一水相での反復抽出による場合, ともに再現性がよいことが示された。

表4 同一組成の溶液での抽出および同一水相での反復抽出の場合の再現性

同一組成の溶液 の場合		同一水相での反復 抽出の場合	
試料番号	得られた 放射能 (cpm)	実験回数	得られた 放射能 (cpm)
No. 1	12109	1 回目	21434
No. 2	12307	2 回目	21104
No. 3	12311	3 回目	21659
No. 4	12224	4 回目	21248
		5 回目	21280

3.2.4 担体量変化に対する放射能の比例性: ^{195}Au を含む 1.2 ~ 11.7 μg 量の金(比放射能は一定)を採取し, これに 246 μg の金の担体を加え, 0.3N 塩酸性溶液 10 ml とし, $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ローダミンBクロロホルム溶液 1 ml を加えて, ふりまぜ, 有機相の放射能を測定した。結果は図1のとおりである。図からもわかるように, もとの試料中の金量の変化に対し, 抽出された有機相の放射能はよく比例しており, 金の放射化分析に対し, 本法の適用の可能なことがわかる。

3.2.5 水相の液量の影響: 金の担体 246 μg を含む 1N 塩酸性 ^{195}Au 溶液 10~80 ml の試料について, $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ローダ

図1 ^{195}Au 量の変化に対する放射能の比例性

ミンBクロロホルム溶液 1 ml を加え, 抽出を行なったところ, 表5のような結果が得られた。表5からもわかるとおり, 液量 30 ml までは影響が認められない。

表5 水相の液量の影響

水相の液量 (ml)	得られた 放射能 (cpm)	水相の液量 (ml)	得られた 放射能 (cpm)
10	2264	50	2058
30	2230	80	2023

3.2.6 銅共存時の金の抽出: 本法のように存在する金属と反応するより少ない量の試薬との反応では目的金属より生成定数の小さい金属の共存は妨害にならない。生成定数の大きい金属の共存は妨害になるが, この場合は妨害金属が最初に抽出されるから, 少ない試薬での抽出を反復することにより容易に除去することができる。ローダミンBで銅試料中の金を抽出する場合も同様で, 他の不純物の影響についてはとくに考慮する必要がない^{*}。しかし, 銅については試料が大量であるため注意が必要であろう。そこで, 銅共存時の金の抽出への影響について検討した。すなわち, 金の担体 246 μg を含む 1N 塩酸性 ^{195}Au 溶液に種々の量の銅を加え, $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ローダミンBクロロホルム溶液 1 ml で抽出したときの有機相での ^{195}Au の放射能を測定したところ, 表6のような結果が得られ, 200 mg 程度の銅の共存は金の抽出に妨害にならないことがわかった。

なお, 実際の試料を分析する場合には銅の放射能が金にくらべきわめて大きいため, ^{64}Cu による有機相の汚染に注意せねばならない。あらかじめ, 1N 塩酸で飽和したローダミンBクロロホルム溶液およびクロロホルムを用いて抽出し, そして抽出液を 1 N 塩酸で洗浄したのち, 有機相を遠心分離し, その一部を採取することにより, ^{64}Cu の汚染をさけることができた。

表6 銅共存時の少ない反応量の試薬での金の抽出

金の存在量 (μg)	銅の共存量 (mg)	得られた 放射能 (cpm)
246	なし	28373
246	80.2	29092
246	202.5	29102
246	498.2	27635

^{*}1 アンチモンが問題になるが本操作ではアンチモンは抽出されず(表1), 銅試料の分析において水相の抽出を反復した際, 得られた放射能値が一致していたことから, このことが裏書きされる。

表 7 銅 試 料 中 の 金 の 分 析 結 果

試料 番号	銅 の 純 度	試料の 採取量 (mg)	標準試料 の金の含 有量(μg) [M_s]	標準試料 の放射能 (cpm) [a_s]	試料の 放射能 (cpm) [a]	金 の 検出量 (μg)	金 の 含有量 (ppm)
Cu-1	市 販 品 G R	223.6	4.91	971	76.2	0.39	1.7
Cu-2	"	256.5	4.91	971	106.9	0.55	2.1
Cu-3	"	257.4	4.91	971	171.1	0.87	3.4
Cu-11	電解銅 99.95%	212.2	4.91	5885	18.2	0.015	0.07
Cu-12	"	214.6	4.91	5885	18.4	0.015	0.07
Cu-21	電解銅 99.99%	202.3	4.91	1752	3.0	0.008	0.04
Cu-22	"	241.4	4.91	1752	2.9	0.008	0.03

3.3 銅試料中の金の分析: 以上の検討から, 本法により金の定量の可能なことが確かめられたので, ローダミン B を抽出試薬に用い, 金属銅中の微量の金の定量を試みた。

通常の放射化分析の場合と同様, 葉包紙とポリエチレンで包装した約 200 mg の銅試料とろ紙に浸ませ, ポリエチレンで包装した金の標準試料とを同一の キャプセルに入れ, JRR-1 で 1 日または 1 週間照射を行なう。照射試料を数日間放置したのち, 試料を開封, 標準試料と試料に各 246 μg の金の担体を加え, 硝酸, または王水で溶解, 蒸発乾固後, 1N 塩酸酸性溶液 30 ml とする。これにあらかじめ 1N 塩酸で飽和した $2 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ ローダミン B クロロホルム溶液 1 ml を加え, 2 分間ふりまぜる。水相を 1N 塩酸で飽和したクロロホルム 1 ml で 3 回洗浄したのち, 有機相を合わせ, 1N 塩酸で洗浄, 遠心分離を行ない(4000 rpm, 5 分間), 有機相の半分をステンレス製の試料ザラに入れ蒸発乾固し, その放射能を測定した。

4 結果と考察

銅試料中の金の分析を行なった結果は表 7 のとおりである。

純度の異なる試料について分析を行なったが, 高純度試料の方が金の含有量が減少している。また, Cu-1~Cu-3 の試料では金の含有量に若干の差があるが, これは採取した銅の塊の差によるものと思われる。なお, 同一水相について抽出をくり返し行な

った場合でも得られる放射能は良好な一致を示した^{*2}。さらに, 最終的に得られた放射能の半減期はいずれも ^{198}Au の半減期 2.7 日とよく一致した。

以上同位元素希釈定量法を併用する新しい放射化分析のうち, 比較法によるローダミン B を抽出試薬に用いた場合の銅中の金の定量について報告したが, 本法は従来の放射化分析のように収率補正を行なう必要がなく, また不純物などの影響なども考慮することなく, 分析操作もきわめて簡略化できる利点を有している。比較法は最終的には標準試料と比較せねばならないので, 中性子遮蔽, 中性子束の変動に起因する誤差については従来法と同様の注意が必要であるが, 多量の担体を付加しているため, 分離操作では比較的高濃度の試薬の使用が可能であり, したがって, 酸化などによる反応量の変動に対し, 薄い濃度の試薬の場合のような注意を必要とせず, さらに, きわめて低濃度の金属の定量が可能であるという長所も有している。

最後に本研究を進めるにあたり, 種々御援助賜った日本電信電話公社電気通信研究所白松豊太郎前茨城支所長, 鈴木和郎前研究室長に感謝する。

(1964 年 11 月, 第 8 回放射化学討論会講演)

*2 たとえば表 7 の Cu-1 試料での 3 回抽出を行なった場合の計数誤差と平均値の標準偏差はつぎのとおりであり, 3 回の抽出値に差は認められない。このことは他の金属の汚染のないことを意味している¹³⁾¹⁷⁾。各測定値 $73.7 \pm 4.3 \text{ cpm}$, $81.1 \pm 4.5 \text{ cpm}$, $73.9 \pm 4.3 \text{ cpm}$, 平均値と標準偏差 $76.2 \pm 3.4 \text{ cpm}$ 。