

陽イオン交換樹脂内における金属イオンの加水分解

(昭和36年6月29日受理)

坪田 博行†・垣花 秀武††

陽イオン交換樹脂に交換吸着された Fe^{3+} あるいは Al^{3+} をギ酸アンモニウムや酢酸アンモニウムのような弱い錯形成剤の水溶液中で溶離する場合、 pH がそれぞれ約5または6以上になると事実上全く溶出されなくなることをたしかめた。この現象は Fe^{3+} や Al^{3+} が樹脂内に吸着されたまま加水分解を受けたためであると考えた。遊離金属イオンのみが溶出され、その加水分解生成物は溶出されないと仮定し、かつ、金属イオンの加水分解は外部溶液の pH によってのみきまり、樹脂の影響はないと考えて遊離金属イオンの濃度を計算した。遊離金属イオンの濃度が $6 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ で、金属イオンの溶出が事実上止まることとなった。この値が Fe^{3+} 、 Al^{3+} 以外の金属にも適用できるものと仮定して、 Be^{2+} 、 Bi^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Th^{4+} 、 UO_2^{2+} 、 VO^{2+} をギ酸、酢酸などの緩衝溶液中で溶出する場合に、 pH をこれ以上高くすると溶出されなくなると思われる pH を算出した。

1 緒 言

陽イオン交換樹脂により多価金属イオンを分離するためには、主としてそれらの金属イオンと錯イオンを形成するような溶離液が使用されている^{1)~5)}。これらの溶出機構は溶離剤の陰イオンが目的金属イオンに配位して錯イオンを形成し、その錯イオンを溶離液中の NH_4^+ で溶出することにある。溶離液は一般に緩衝作用を持っており、その pH を高めることにより遊離陰イオンの濃度を高めて行き、金属イオンと陰イオンとの間の錯安定数の大きい金属から順次溶出される。したがって一つの金属イオンについていえば、加水分解などの現象がおきなければ、溶離液の pH を高めて行くにしたがってより早く溶出されることになる。しかるにある種の金属イオン、たとえば Al^{3+} はギ酸-ギ酸アンモニウム混合溶液または酢酸-酢酸アンモニウム混合溶液では溶出される⁶⁾⁷⁾が、逆にギ酸アンモニウムあるいは酢酸アンモニウム溶液では溶出されない⁷⁾⁸⁾。溶離液の pH を高めることにより Al^{3+} が加水分解した結果、このような現象がみられたものと考えると、 Al^{3+} のみではなくほかの金属イオンでも同様のことがらみられるであろう。 Fe^{3+} 、 Al^{3+} については加水分解のデータがくわしくしらべられている⁹⁾のでそれらの値をもちい、また、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} はいずれも酢酸緩衝液またはギ酸緩衝液により溶離できることが知られている。そこで、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} をもちい、溶離液の pH をいろいろ変化させた場合の金属イオンの溶出状況をしらべて、加水分解とイオン交換溶離との関連をしらべた。

2 実 験

2.1 試薬および装置

樹脂柱: Amberlite IR-120, 100~200 mesh, $\phi 1.0 \times 10 \text{ cm}$

† 放射線医学総合研究所, 千葉市黒砂町

†† 東京工業大学原子炉研究施設, 東京都目黒区大岡山

- 1) E. R. Tompkins, J. X. Khym, W. E. Cohn, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2769 (1947).
- 2) J. G. Cuninghame, M. L. Sizeland, H. H. Willis, J. Eakins, E. R. Mercer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 163 (1955).
- 3) G. R. Choppin, B. G. Harvey, S. G. Thompson, *ibid.* **2**, 66 (1956).
- 4) 本田, 分析化学 **3**, 132 (1954).
- 5) H. Tsubota, Y. Kitano, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 765 (1960).
- 6) 坪田, 日化 **81**, 927 (1960).
- 7) 土橋, 坪田, 河瀬, 分析化学 **9**, 512 (1960).
- 8) 吉村, 堀, 分析化学 **6**, 362 (1957).
- 9) J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillén, "Stability Constants of Metal-ion Complexes, Part II: Inorganic Ligands" (1958) The Chemical Society, London.

(交換容量約 17 meq)。

Fe^{3+} 溶液: 特級塩化鉄(Ⅲ)(メルク社製)の 0.1N 水溶液 (塩酸微酸性溶液)。

Al^{3+} 溶液: 標準アルミニウム板 (99.99%) より 0.1N 塩化アルミニウム溶液 (塩酸微酸性) をつくった。

そのほか、ギ酸、酢酸、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウムなどはいずれも市販特級品をそのまま水溶液として使用した。

pH メーター: 東亜電波製, HM-5 型ガラス電極 pH メーター。

2.2 定量法

Fe^{3+} : 多量の場合はバリアミンブルー B を指示薬として EDT A で滴定した¹⁰⁾。微量の場合は硫シアン化アンモニウムによる発色を比色した¹¹⁾。

Al^{3+} : 多量の場合はクロムアズロール S を指示薬として EDT A で滴定し¹²⁾、微量の場合はアルミニウムのオキシ塩をクロロホルムで抽出比色した¹³⁾。

2.3 方法

H^+ 型陽イオン交換樹脂柱に試料溶液 5.00 ml (金属イオン 0.5 meq) をとおし、交換吸着後水洗し、1 mol/l ギ酸と 1 mol/l ギ酸アンモニウム、または 1 mol/l 酢酸と 1 mol/l 酢酸アンモニウムのいろいろの混合比の混合溶液で溶離した。溶出液は 5 または 10 ml のフラクションにわけ取り、各フラクション中の Fe^{3+} または Al^{3+} を定量し、それぞれの溶離液について Fe^{3+} または Al^{3+} の溶離曲線を求めた。

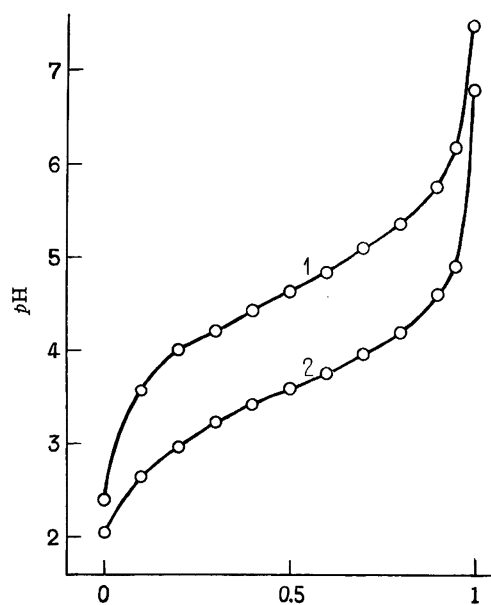
溶離液の pH は実験の度ごとにチェックせずあらかじめ 1 mol/l ギ酸と 1 mol/l ギ酸アンモニウム、または 1 mol/l 酢酸と 1 mol/l 酢酸アンモニウムの混合液について混合比と pH との関係を求めておいた (図 1)。また、溶出液の pH は予備実験の結果、樹脂柱が H^+ 型から NH_4^+ 型に変化したあとは、溶離液の pH とほとんどひとしかったので以後の実験ではいちいち検討しなかった。

3 結果とその考察

3.1 鉄イオンの溶離状況

いろいろの混合比の 1 mol/l ギ酸-1 mol/l ギ酸アンモニウム

- 10) 上野, "キレート滴定法" p. 193 (1956) 南江堂。
- 11) E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals" p. 363 (1950) Interscience Pub., New York.
- 12) 上野, "キレート滴定法" p. 168 (1956) 南江堂。
- 13) 本島, 日化 **78**, 903 (1955)。



1: 酢酸塩, 2: ギ酸塩

図1 1mol/l ギ酸-1mol/l ギ酸アンモニウムおよび
1mol/l 酢酸-1mol/l 酢酸アンモニウムの混
合率と pH の関係

混合液, または 1mol/l 酢酸-1mol/l 酢酸アンモニウム混合液を溶離液としたときの Fe^{3+} の溶離曲線のピークに達するまでに要した溶離液の量をもって Fe^{3+} の溶出に必要な溶離液の量を代表させ, 溶離の難易を示すようにした。溶離液の pH を横軸にとり, 上述の意味における必要な溶離液量を縦軸にとって, 溶離液の pH と溶離液量との関係を図2に示した。溶離液としてギ酸系混合液をもちいたときも, 酢酸系混合液をもちいたときも, ほぼ同じ傾向がみられた。

1) pH が 4.5 以下では Fe^{3+} は完全に溶出される (図中,

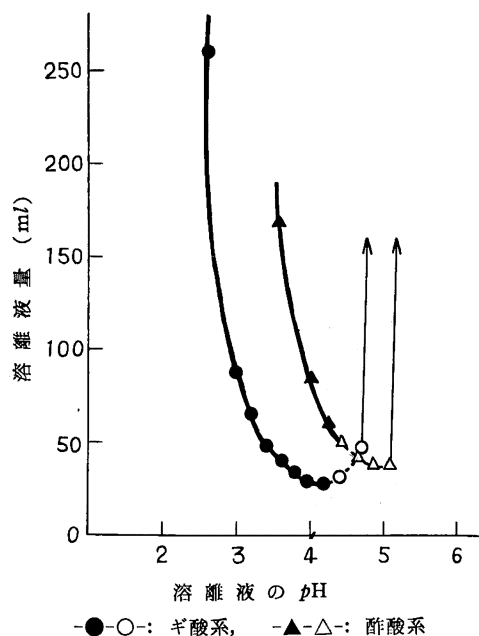


図2 Fe^{3+} の溶離状況の pH による変化

●で示した)。pH が 4.5 以上になると溶離曲線のピークはみられるが, Tailing がひどくなり, 大量の溶離液 (1~2 l 以上) を流してもなお樹脂中に Fe^{3+} が残り, 溶離は不完全となる (図中, ○で示した)。

2) pH がほぼ 4 以下では pH の増加とともに Fe^{3+} の溶離曲線のピークの出現ははやくなるが, pH 4.0~pH 4.5 付近でその傾向が止まる。さらに pH が高くなると, 0.1 ppm 程度の溶出はみられるが, 事実上溶出されなくなり, ピークはみられない。

3) 溶離液にギ酸系溶液をもちいた方が, 酢酸系溶液をもちいた場合よりもはやく溶離され, また前者の場合の方が上述のような pH の効果が幾分はやくでる。

3.2 アルミニウムイオンの溶離状況

Al^{3+} について得た結果を, Fe^{3+} の場合と同様に整理し, 図3に示した。 Al^{3+} の場合は Fe^{3+} の場合にくらべて溶出もおそく, また前述のような pH の効果もやや小さいが, Fe^{3+} の場合と同様の傾向を得た。すなわち,

1) pH が 5 以下では Al^{3+} は完全に溶出される (図中, ●で

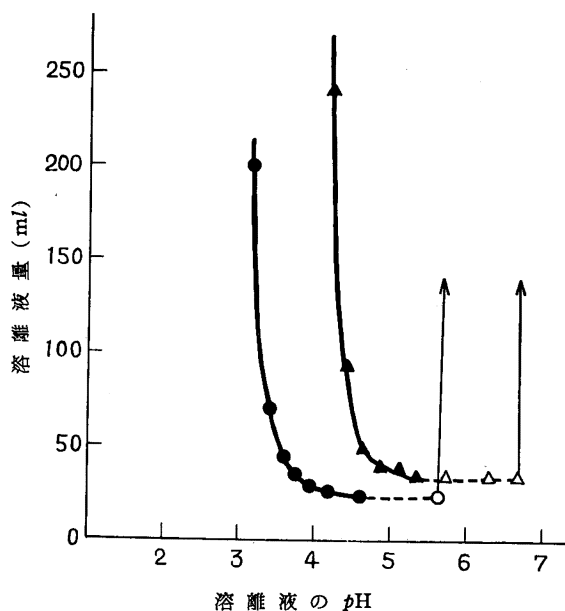


図3 Al^{3+} の溶離状況の pH による変化

示した)。pH が 6 ぐらいになると溶出曲線の Tailing がひどくなり, Al^{3+} の溶離は不完全である (図中, ○で示した)。

2) pH が 5 以下では pH の増加とともに Al^{3+} の溶出ははやくなるが, pH 5~pH 6 付近でその傾向が止まり, さらに pH が高くなると, ついには溶出されなくなる。

3) 溶離液にギ酸系溶液をもちいた方が, 酢酸系溶液をもちいた場合よりもはやく溶離される。また, 前者の方が上述のような pH の効果がいくぶんはやくでる。

3.3 考 察

Fe^{3+} , Al^{3+} いずれの場合も pH が低いところでは, pH が高くなるとともに溶出がはやくなる。これは pH の増大とともに溶離液中の遊離のギ酸イオン, または酢酸イオンの量が増し, その結果, これらの陰イオンと金属イオンとがつくる錯イオンが多くなり, 鉄やアルミニウムの溶出がはやくなったものである。また

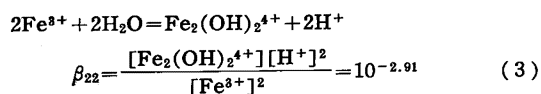
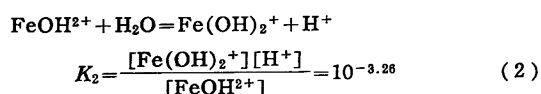
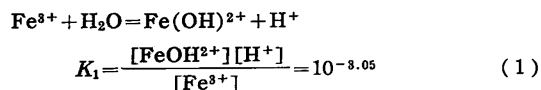
Fe^{3+} と Al^{3+} における差、ギ酸系溶液と酢酸系溶液による差なども錯イオンの安定度定数の差から説明される¹⁴⁾¹⁵⁾。

Fe^{3+} は pH 4~5 で、 Al^{3+} は pH 6~7 で溶出がおそくなり、ついに溶離されなくなる現象は、上の単純な考え方とはたがいに相反するものである。したがって、これについては別の理由を考えなければならない。

ギ酸、酢酸は一塩基酸であるから、pH によって陰イオン種が変わるということではなく、実験の範囲では陰イオン濃度は pH の単一増加関数であるから、pH とともに変化するほかの量を考えなければならない。これらの系においては、それは H^+ または OH^- のみである。ここでただちに考え得ることは、 Fe^{3+} または Al^{3+} がそれぞれ水酸化鉄(Ⅲ)または水酸化アルミニウム(Ⅲ)の沈殿をつくって、その結果、溶出されないことであるが、 Fe^{3+} または Al^{3+} 樹脂に吸着されたままであって、液相においてこのような反応はおこっていない。

樹脂内における反応で、かつ、多量の NH_4^+ で溶出されないことから、樹脂に非常に強く吸着されているようなイオン種が pH の高いところで、いいかえれば加水分解の結果生じたと考えれば、大した無理なく説明できる。すなわち Sillén らは Fe^{3+} および Al^{3+} の加水分解生成物として $\text{Fe}[(\text{OH})_2\text{Fe}]_n^{3+}$ などおよび $\text{Al}[(\text{OH})_3\text{Al}]_n^{3+}$ あるいは $\text{Al}[(\text{OH})_3\text{Al}_2]_n^{3+}$ などの高原子価の塩基性多核イオンができることを報告している^{16)~18)}。ここでは、 Fe^{3+} または Al^{3+} が樹脂に吸着されたままで加水分解を受け、このような錯イオンをつくり、その結果、前述のような現象がおこったと考えることもできる。ただし、これらの錯イオンは溶液中では不安定で短時間のうちに水酸化物として沈殿するが、樹脂に吸着された状態では安定に存在するという仮定を設けた。樹脂に吸着された Fe^{2+} が空気中で酸化されにくいことや、錯イオンで吸着されたイオンは水洗などによってもなお、錯イオンのままで存在しうる事実などから、このような仮定はそれほど乱暴ではないと思われる。

Hedström によれば Fe^{3+} はつぎのように加水分解することが知られている¹⁹⁾。



いま、 $[\text{H}^+] = 10^{-x}$ とおくと、加水分解生成物の濃度は、

$$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} = 10^{-3.05+x} [\text{Fe}^{3+}] \quad (4)$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ = 10^{-6.31+2x} [\text{Fe}^{3+}] \quad (5)$$

$$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} = 10^{-2.91+2x} [\text{Fe}^{3+}]^2 \quad (6)$$

で示される。一方、これらのイオンはすべて樹脂内にあるから、樹脂の交換基の濃度を E とすると、

$$3[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + 2[\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = E \quad (7)^{*1}$$

樹脂内でも、水溶液中と同様の加水分解反応がおこり、それらはただ、pH($=x$) と全鉄イオン濃度のみの関数で、樹脂の交換基(スルホン基)の影響がないものと仮定する。かつ、間隙水を除いた樹脂内の交換基の濃度を 20 meq/ml とし^{*2}、このような高濃度でも上の仮定が成立するものとすれば、(3)~(7) 式から、

$$3[\text{Fe}^{3+}] + 10^{-6.31+2x} [\text{Fe}^{3+}] + 2 \times 10^{-3.05+x} [\text{Fe}^{3+}] + 4 \times 10^{-2.91+2x} [\text{Fe}^{3+}]^2 = 20 \quad (8)$$

が得られる。(8) 式からいろいろの pH における各イオン種の濃度を計算すると表 1 のようになる。加水分解生成物は原子価のいかにかわらず溶離されにくいと考えると、pH の増加にともない Fe^{3+} の濃度が減少し、 Fe^{3+} の溶出が漸次困難になる。 Fe^{3+} が事実上溶出されなくなる限界濃度は、実験で得られた pH (ギ酸系で 4.7、酢酸系で 5.2) から $1.2 \times 10^{-3} \sim 4.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ である。

表 1 種々の pH における鉄イオンおよびその加水分解生成物の濃度 (mol/l)

pH	Fe^{3+}	FeOH^{2+}	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$
1	4.01	3.57×10^{-2}	1.96×10^{-4}	1.98
2	6.07×10^{-1}	5.40×10^{-2}	2.97×10^{-3}	4.52
3	6.33×10^{-2}	5.63×10^{-2}	3.10×10^{-2}	4.93
4	6.31×10^{-3}	5.62×10^{-2}	3.09×10^{-1}	4.90
5	5.89×10^{-4}	5.24×10^{-2}	2.89	4.27
6	3.10×10^{-5}	2.76×10^{-2}	15.2	1.18
7	4.08×10^{-7}	3.63×10^{-3}	19.99	2.04×10^{-2}

同様の計算を Al^{3+} について行なった結果を表 2 にまとめた^{*3}。しかし、 Al^{3+} については加水分解のデータは Fe^{3+} の場合のようになりよく一致した値が報告されておらず、また計算に使ったもの¹⁹⁾のほかに数多くのイオン種が知られているが、ここでは一応それらを除外した。 Al^{3+} が事実上溶出されなくなる pH (ギ酸で 5.7、酢酸で 6.7) における Al^{3+} の濃度は $6.0 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ である。

表 2 種々の pH におけるアルミニウムイオンおよびその加水分解生成物の濃度 (mol/l)

pH	Al^{3+}	AlOH^{2+}	$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$
1	6.66	6.22×10^{-4}	2.38×10^{-8}
2	6.37	5.94×10^{-3}	2.18×10^{-1}
3	2.43	2.27×10^{-2}	3.17
4	2.98×10^{-1}	2.78×10^{-2}	4.77
5	3.04×10^{-2}	2.83×10^{-2}	4.96
6	3.05×10^{-3}	2.84×10^{-2}	4.99
7	3.05×10^{-4}	2.84×10^{-2}	4.99

Fe^{3+} または Al^{3+} が溶出されなくなる pH における Fe^{3+} および Al^{3+} の濃度にはいくぶんの差がある。これは Al^{3+} の計算にもちいたデータの不正確さによる^{*4}ものか、外部溶液中の陰イオ

*1 本来は、(7) 式には、 $[\text{H}^+]$ および $[\text{NH}_4^+]$ を入れるべきであるが、加水分解を起している系であるから、 $[\text{H}^+]$ はきわめて小さい値であるので省略した。また、 $[\text{NH}_4^+]$ は取り扱いがきわめて複雑であるから、省略した。

*2 Isopiestic method で求めた Na 形樹脂の水和数は 4.6 (DVB 8%) である (H. Ohtaki, K. Gonda, H. Kakihana, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 293 (1961))。この値からみると、 $E=20$ はいくぶん大きすぎるが、ここでは極限値を考え、すべての金属イオンに同じ値を適用した。

*3 $K_1=10^{-3.05}$, $\beta_{22}=10^{-6.27}$ を使った (文献 19)。

19) H. Kubota, Thesis, Univ. Wisconsin, 1956, Univ. Microfilms 16183

*4 たとえば、Brosset のデータ (18) によれば、 Al^{3+} が溶出されなくなる pH における Al^{3+} の濃度は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ である。

- 14) J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillén, "Stability Constants of Metal-ion Complexes, Part I: Organic Ligands." (1957) The Chemical Society, London.
- 15) H. Tsubota, *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中.
- 16) B. O. A. Hedström, *Arkiv Kemi* 8, 1 (1953).
- 17) S. Hietanen, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* 8, 1607 (1954).
- 18) C. Brosset, G. Biedermann, L. G. Sillén, *ibid.* 8, 1917 (1954).

ン（ギ酸イオン，酢酸イオン）の影響による^{*5}ものかは不明である。おそらく、この両者が関与しているであろう。さらにまた、樹脂のスルホン基の影響を無視したこと、交換基の濃度を 20 meq/ml と仮定したことにも問題はあろう。それにもかかわらず、 Fe^{3+} および Al^{3+} の濃度がオーダーとして一致していることは、このような簡単な仮定の上に立つ計算を支持しているものと考え得る。

Fe^{3+} および Al^{3+} の陽イオン交換樹脂に対する挙動が樹脂の内部における加水分解から説明できるとすれば、ほかの金属イオンについても同様に溶離液の pH を高くすれば溶出されずに樹脂内にとどまる現象がみられるはずである。 Be^{2+} , Bi^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Sn^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , VO^{2+} について、すでに知られている加水分解のデータを使って、樹脂内において加水分解がおこり、溶出されなくなる pH を計算した。 Be^{2+} は $\log \beta_{33} = -8.66$, $\log \beta_{12} = -3.24$, $\log \beta_2 = -10.9^{20}$, Bi^{3+} は $\log \beta_{12, 6} = 0.33$, $\log K_1 = -1.58^{21}$, In^{3+} は $\log K_1 = -4.4$, $\log \beta_2 = -8.3$, $\log \beta_{2n, n+1} = -0.52 - 4.69n^{22}$, Sc^{3+} は $\log K_1 = -5.1$, $\log \beta_2 = -10.2$, $\log \beta_{2n, n+1} = -0.70 - 6.87n^{23}$, Sn^{2+} は $\log \beta_{43} = -6.77$, $\log \beta_{22} = -4.45$, $\log K_1 = -3.9^{24}$, Th^{4+} は $\log \beta_{22} = -4.7$, $\log \beta_{3n, n+1} = -7.50n^{25}$, UO_2^{2+} は $\log \beta_{22} = -6.05$, $\log \beta_{2n, n+1}$

$= -0.30 - 6.35n^{26}$, VO^{2+} は $\log K_1 = -6.0$, $\log \beta_{22} = -6.9^{27}$ の値をそれぞれ使用した^{*6}。結果を表 3 にまとめた。この場合、各金属が溶出されなくなる pH における遊離金属イオン濃度として $6 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ をとった。実際に、 Bi^{3+} はギ酸あるいは酢酸緩衝液ではまったく溶出されず、また UO_2^{2+} は pH ≈ 7 の溶離液では溶出されなかった。表以外の金属でもギ酸または酢酸緩衝液で Zr^{4+} はまったく溶出されず、 Ti^{4+} は事実上ほとんど溶出されなかった。また、希土類元素はギ酸または酢酸緩衝液で溶出される²⁸⁾が、pH 7 以上では溶出されなかった。

表 3 金属イオンが樹脂から溶離されなくなる pH

金属イオン	溶離されなくなる pH	金属イオン	溶離されなくなる pH
Fe^{3+}	4.7~5.1	Sc^{3+}	4.6~5.2
Al^{3+}	5.7~6.3	Sn^{2+}	3.7~4.5
Be^{2+}	5.4~6.5	Th^{4+}	3.5~4.0
Bi^{3+}	1.1~1.7	UO_2^{2+}	4.7~5.4
In^{3+}	3.6~4.2	VO^{2+}	6.2~7.3

これらの事実から、EDTA のような強い錯形成剤を使用した場合は別としても、少なくとも、ギ酸や酢酸程度の弱い錯形成剤で金属イオンを溶出しようとするときに、表 3 の計算結果は有効に利用できるであろう。

^{*5} ギ酸，酢酸の差は外部溶液の影響を考慮すべきことを示している。

20) H. Kakihana, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* **10**, 985 (1956).

21) A. Olin, *ibid.* **11**, 1445 (1957).

22) G. Biedermann, *Arkiv Kemi* **9**, 277 (1956).

23) G. Biedermann, M. Kilpatrick, L. Pokras, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* **10**, 1327 (1956).

24) R. S. Tobias, *ibid.* **12**, 198 (1958).

25) S. Hietanen, *ibid.* **8**, 1626 (1954).

26) S. Ahrland, S. Hietanen, L. G. Sillén, *ibid.* **8**, 1907 (1954).

27) F. J. C. Rossotti, H. S. Rossotti, *ibid.* **9**, 1177 (1955).

^{*6} $\text{M}(\text{OH})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_n + \text{H}^+$ の平衡定数を K_n とする。

$$K_n = [\text{M}(\text{OH})_n][\text{H}^+]/[\text{M}(\text{OH})_{n-1}]$$

$m\text{M} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons m\text{M}(\text{OH})_n + n\text{H}^+$ の平衡定数を β_{nm} とする。

$$\beta_{nm} = [\text{M}_m(\text{OH})_n][\text{H}^+]^n/[\text{M}]^m$$

ただし、M は金属イオンである。また、 β_{nm} の $m=1$ のとき、 m を省略して β_n で表す。

28) E. Minami, M. Honda, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 372 (1958).

金属ビスマス中の不純物の放射化分析

(昭和 36 年 7 月 29 日受理)

亀本 雄一郎・山 岸 滋†

金属ビスマス中の不純物を中性子放射化分析により定量した。非破壊法および化学分離を用いる方法の両者により分析を行ない、定量値を比較したが、定量値においても、またそれぞれの標準偏差においても大きな差異は見られなかった。ただ不純物の量が少なくなると非破壊法よりも化学分離を用いる方法の方が感度の点からすぐれている。

非破壊法により検討した不純物は、金、銅、ナトリウム、アンチモン、ヒ素、マンガン、コバルト、マグネシウム、塩素などである。一方化学分離を用いて金、銅、ナトリウム、アンチモン、ヒ素の定量を行なった。

1 緒 言

高純度の金属ビスマスは近年電子冷凍の素材として、また原子炉冷却材としてさかんに研究されている。精製法の研究が進むにつれて、次第に高純度のビスマスが得られるようになったが、同時にその分析法の開発研究が望まれるようになった。従来の分析法では、(1) 感度が十分でない、(2) 試薬からの汚染のおそれがある、などの欠点が見られる。放射化分析法がその欠点を補う一つの方法であることは周知のところである。ビスマスはその放射化断面積が小さく、したがって放射化分析により不純物を定量す

るには適した試料と考えられる。そこで著者らはビスマス中の不純物の定量にこの中性子放射化分析法を適用することを試みた。まず原子炉中で中性子照射をおこなったビスマス試料につき、非破壊放射化分析法により金、銅、ナトリウム、アンチモン、ヒ素、マンガンなどを直接定量する方法を検討し^{*1}、つぎに照射済みのビスマス試料から、金、銅、ナトリウム、アンチモン、ヒ素を放射化学的に純に分離し、それぞれの放射性核種について、放射能測定により定量する方法を検討した。この非破壊法と分離法

^{*1} 銀についてはすでに報告した¹⁾。コバルト、マグネシウム、塩素はいずれも規定量限界以下であった。

1) 中井、矢島、岡田、亀本、柴、日化 **81**, 1422 (1960).

† 日本原子力研究所，茨城県那珂郡東海村