

# 水銀陰極電解法による放射性アイソトープの分離

## Separation of Radioisotopes by the Mercury Cathode Electrolysis

村田 寿典\*  
Toshifumi Murata

### 内 容 梗 概

トレーサ濃度の放射性カルシウム, ストロンチウム, バリウム, コバルト, 亜鉛, ランタン, イットリウム, ルテニウム, ジルコニウムおよびセリウムの10種類の元素を水銀陰極法で定電流電解を行った結果, ジルコニウムおよびカルシウム以外の元素は約60分間の電解で溶液中の90%以上のものが析出分離されることがわかった。

とくに亜鉛, コバルト, バリウムおよびセリウムは析出速度が大きく, 完全に溶液から分離される。

またルテニウム, セリウムおよびジルコニウムは水銀と接触するのみで, これら元素の一部分は分離されることがわかった。さらに定電位電解法による臨界析出電位の測定を行った結果, バリウムおよびストロンチウムは相互分離が可能であることを知った。

これらのことから本水銀陰極電解法は廃棄溶液処理の一手段として適用できるものであると考えられる。

### 1. 緒 言

放射性廃棄溶液中の放射性アイソトープの分離除去法に関しては廃棄物処理または有用アイソトープの単離回収の目的で広範囲にわたって研究が行われている。

特にイオン交換法, 共沈法および蒸留濃縮法などについては詳細にわたって検討され, 実際にこれらの方法が上記の目的の手段として用いられている<sup>(1)</sup>。電解によって溶液中の金属イオンを分離する方法も操作が簡便であることなどから有効な分離法であると考えられている。しかし電解法自体に適用限界があり, ほかの方法ほどアイソトープの分離には広く利用されていない。最近になってパラジウムターゲットから放射性銀の無担体分離<sup>(2)</sup>また無担体ルテニウムの分離など極微量物質の分離法としての電解法の有用性が実証されつつある<sup>(3)</sup>。

この研究は溶液中に存在するトレーサ量の放射性アイソトープ (R. I.) を分離除去する目的で電解法の適応性についての基礎的な検討を行った。

実験に用いた R. I. は核分裂生成物中に比較的多量に含まれていると考えられている元素10種類, カルシウム, バリウム, ストロンチウム, セリウム, ランタン, イットリウム, ジルコニウム, ルテニウム, コバルトおよび亜鉛を選んだ。これら R. I. を水銀陰極法で電解し, このときの分離率および電解析出速度を測定した。またトレーサ量の R. I. の相互分離の可能性を知るためにこれら R. I. の臨界析出電位の測定を行った。

### 2. 水銀陰極電解法および定電位電解法

水銀を陰極とする電解分離法は古く Gibbs によって発見され, ついで Röttger<sup>(4)</sup>らによって詳細にわたり研究され発展してきた分離法で, 主として化学分析法の分離手段として賞用されてきた。白金などを陽極とし, 水銀を陰極として弱酸性または中性溶液中で電解を行うと溶液中の金属イオンは水銀表面上に析出し, これとアマルガムをつくり溶液から分離される。アマルガム化しない金属も水銀表面で還元され析出し, とともに溶液から除去される。水銀陰極法の特長は水素過電圧が著しく大きいことで, これがため白金など他物質の電極では電解分離できない金属イオンを析出分離することができる。これに加えて, 析出した金属がアマルガム化するために電解の進行が容易であるなどの利点をもっている。第1表に水銀陰極電

第1表 水銀陰極電解法で分離可能な元素

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VI B	VII B	VIII	IB	II B	IIIA	IVA	VA	VI A	VII A	0		
H															He		
Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	A		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Bj	Kj
Rb	Sj	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Rd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fj	Ra	Ac	Th	Pa	U												

- 注
- 定量的に溶液から分離される元素
  - 溶液から分離されるが水銀中へ完全に析出されない元素
  - 分離が不完全な元素

解法で溶液から分離除去できる元素を示す。この場合アルカリ金属などイオン化傾向の大きいイオンも端子電圧を十分高くすることによって中性溶液から分離することができる。さらにまたアルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンなどは Hildebrand の二重筒形電解槽を用いると, ほかの共存イオンから分離できることも知られている<sup>(5)</sup>。

しかしこれらの電解はすべて通常濃度 ( $\geq 10^{-4}M/l$ ) の元素についての結果であり, トレーサ濃度の R. I. 溶液 ( $\leq 10^{-8}M/l$ ) のような極希薄溶液についての研究例は非常に少ない。一般にトレーサ量の R. I. 溶液の挙動はラジオコロイドを形成するなどのために通常濃度の挙動とは異なることが多い。したがって第1表の結果をそのままトレーサ量の R. I. の電解に適用することはできない。

定電位電解法は陰極電位を一定に限定して目的の金属イオンを選択的に還元析出せしめ, これをほかのイオンから分離除去する方法である。標準還元電位 ( $E_0$ ) なる金属イオンの濃度  $[M^{n+}]$  の溶液においてこれの析出電位 ( $E$ ) はネルンストの式で表わされる。

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \dots \dots \dots (1)$$

ここに  $n$ : 還元電子数  $R$ : ガス定数

\* 日立製作所日立研究所

第2表 使用した R. I. の化学形

元素	化学形	溶液	比放射能
カルシウム	$^{45}\text{CaCl}_2$	HCl	7.9 mc/g
ストロンチウム	$^{90}\text{SrCl}_2$ - $^{90}\text{YCl}_3$	HCl	C. F.
バリウム	$^{140}\text{BaCl}_2$ - $^{140}\text{LaCl}_3$	HCl	C. F.
コバルト	$^{60}\text{CoCl}_2$	HCl	5 mc/g
亜鉛	$^{65}\text{ZnCl}_2$	HCl	360 mc/g
ランタン	$^{140}\text{LaCl}_3$	HCl	C. F.
イットリウム	$^{90}\text{YCl}_3$	HCl	C. F.
ルテニウム	$^{106}\text{RuCl}_3$ - $^{106}\text{RhCl}_3$	HCl	C. F.
ジルコニウム	$^{95}\text{Zr}(\text{OX})_2$ - $^{95}\text{Nb}_2(\text{OX})_5$	$\text{HNO}_3$	C. F.
セリウム	$^{144}\text{CeCl}_3$ - $^{144}\text{PrCl}_3$	HCl	C. F.

$T$ : 絶対温度  $F$ : ファラデー常数

標準還元電位は各金属イオン系において固有な値を有していることから、標準電位が異なる金属イオンの混合溶液では陰極電位を限定して電解を行うことによってこれらイオンを相互に分離することができる。しかし実際には電解の進行のために過電圧が必要である。この過電圧は電解条件によって異なり、特に希薄溶液においては大きな値を有しており、ネルンストの式よりの偏差が著しいことが多い。これがためトレーサ量の R. I. を定電位電解法で分離させるためには、過電圧を含めた金属イオンの析出電位を実測しておくことが必要である。すでにトレーサ量の銀、ポロニウム、ビスマスなどの臨界析出電位については種々の条件で測定されている<sup>(6)</sup>。

### 3. 実験

#### 3.1 装置

定電流および定電位電解には自動調整装置(島津製)を用い、定電位電解における陰極電位の限定は飽和甘こう電極(S. C. E.)を基準対極として行った。電解槽は通常ガラス製同筒形(定電流直径 61 mm, 高さ 120 mm, 定電位直径 42 mm, 高さ 55 mm)で、電極は白金陽極(ラセン形表面積 155 mm<sup>2</sup>)、水銀陰極を用いた。電解中はかきまぜ棒を一定速度で回転せしめ水銀および溶液のかきまぜを行った。この場合、一定条件での電解であるため温度の制御は行わなかった。

$\beta$ 線の測定は100進法G. M. 計数器で行ない、また核種の決定には RCL 社製 20611 形 256 チャンネル波高分析器を用いた。

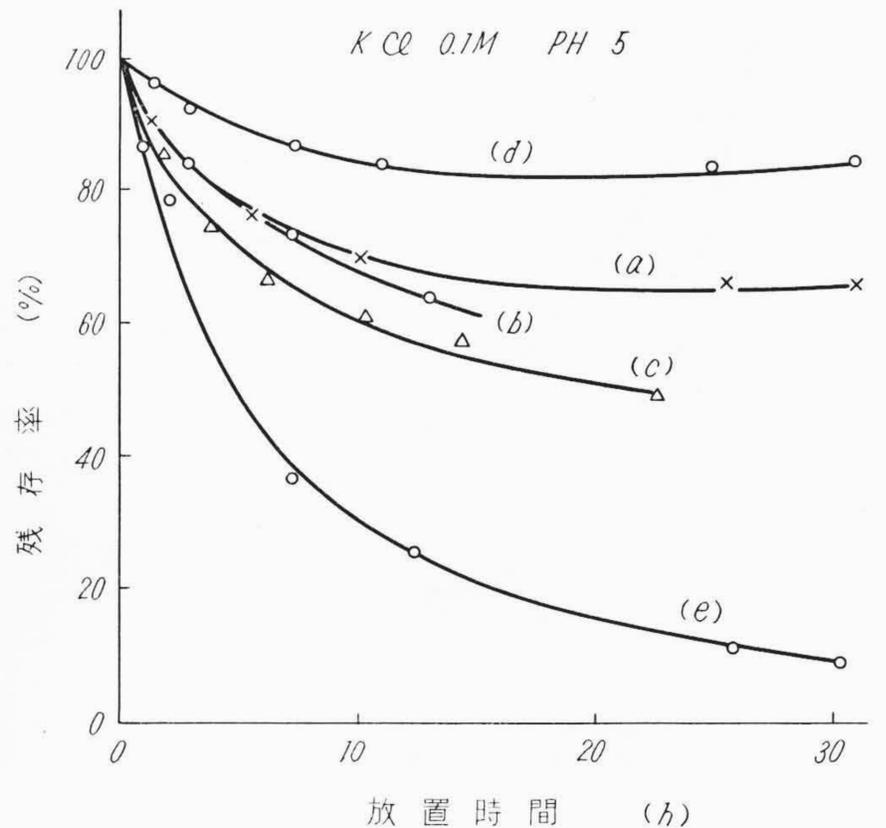
#### 3.2 溶液

セリウム以外の R. I. はアメリカから輸入したものを用いた。なおイットリウムおよびランタンはこれと放射平衡にあるストロンチウム<sup>(7)</sup>およびバリウム<sup>(8)</sup>から沈でん法および抽出法によって無担体分離を行った。ラジオコロイドを形成する傾向の大きいルテニウム、セリウムおよびジルコニウムは、これの形成を避けるために使用のつど塩酸または硝酸で処理した。

使用した R. I. の化学形および比放射能を第2表にあげる。塩化カリ、EDTA などの試薬はすべて特級試薬をそのまま用いた。特に実験用水は蒸留水をイオン交換樹脂で処理し再蒸留して精製した。

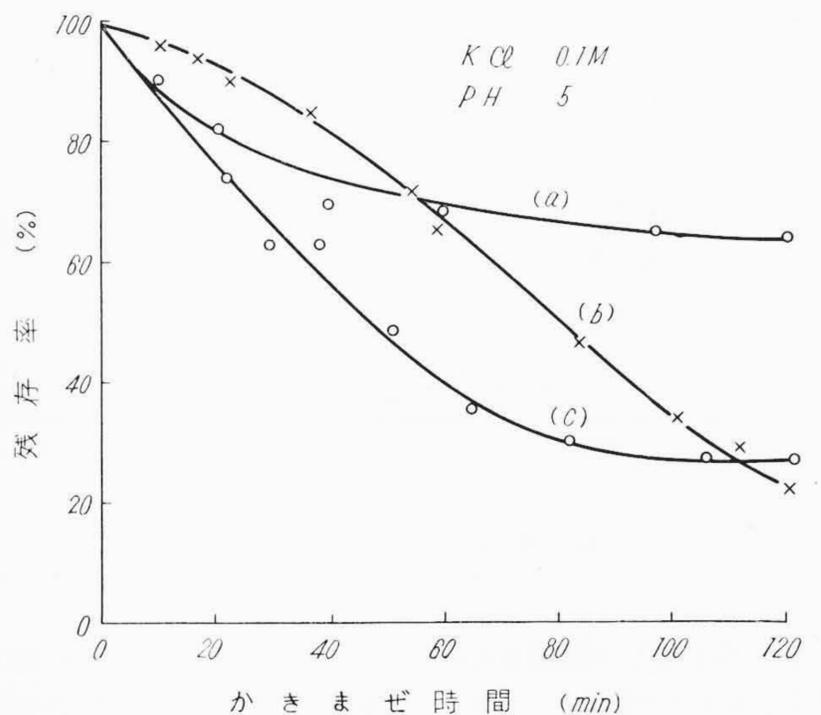
#### 3.3 実験方法

R. I. の電解分離率の決定は溶液中に残留している R. I. の  $\beta$ 線の測定によって行った。また溶液中の R. I. 濃度は、測定誤差を小さくするためあらかじめ  $\beta$ 線の比放射能が約 20,000~30,000 c/min/ml となるように調製した。電解質として塩化カリ(0.01~0.5 M/l)を加えたのち、溶液の pH を 5.0~5.5 とした。この試料溶液 50 ml をさきの電解槽に採り、一定量の水銀(10 ml)を加えたのち電解を行った。定電流電解では電流を 1.0 A (陰極電流密度 35 mA/cm<sup>2</sup>)に規定した。一定時間の電解を行ったのち、電解液 1.0 ml を測定試料皿に採り、赤外線乾燥器中で試料を固定した。これの  $\beta$ 線の計数値を同一の方法で作った標準試料の値と比較して間接的に電解率を求め



第1図 水銀表面への吸着

- (a) Ce
- (b) Zr
- (c) Ru (水銀)
- (d) ポリエチレン容器 Ce
- (e) ポリエチレン容器 Ce (水銀)



第2図 水銀表面への吸着

- (a) Zr
- (b) Ru
- (c) Ce

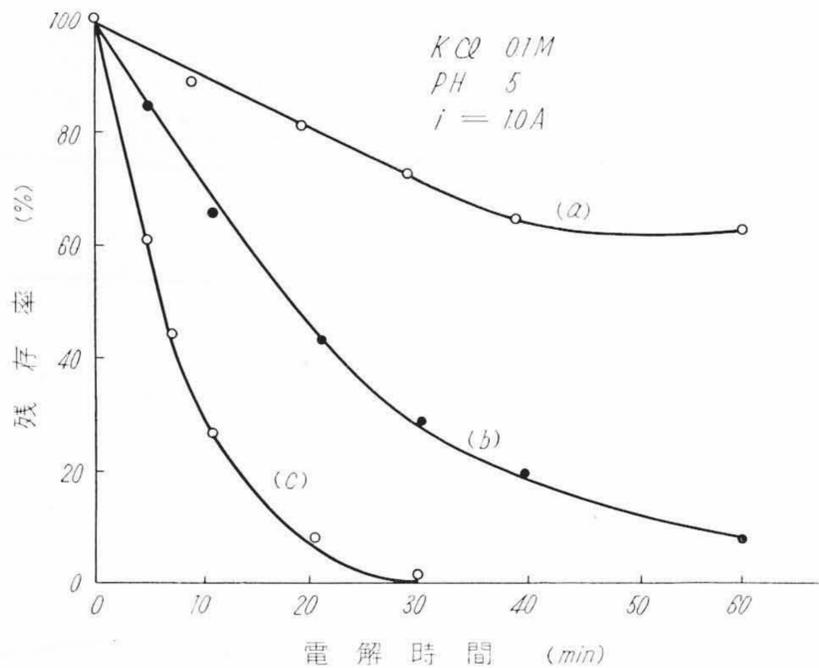
た。 $^{45}\text{Ca}$ は特に測定誤差が大きいのでしゅう酸添加法によって試料を固定した。なお用いた R. I. のうち第2表からも明らかなように  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{140}\text{Ba}$  および  $^{106}\text{Ru}$  はそれぞれの娘元素が引続いて  $\beta$ 崩壊をなす。これがためこれらの娘元素は  $\beta$ 線の測定に先だって分離除去しておくことが必要である。ここでは試料を一定期間放置しておき、これら元素が放射平衡に達したのち  $\beta$ 線の計数を行う方法を採用した。

定電位電解を行うとほとんどの R. I. は1時間以内で析出量はほぼ平衡値に達する。このことから電解時間は2時間に決定した。なおこの場合の析出量の測定は先の定電流と同一の方法で行った。

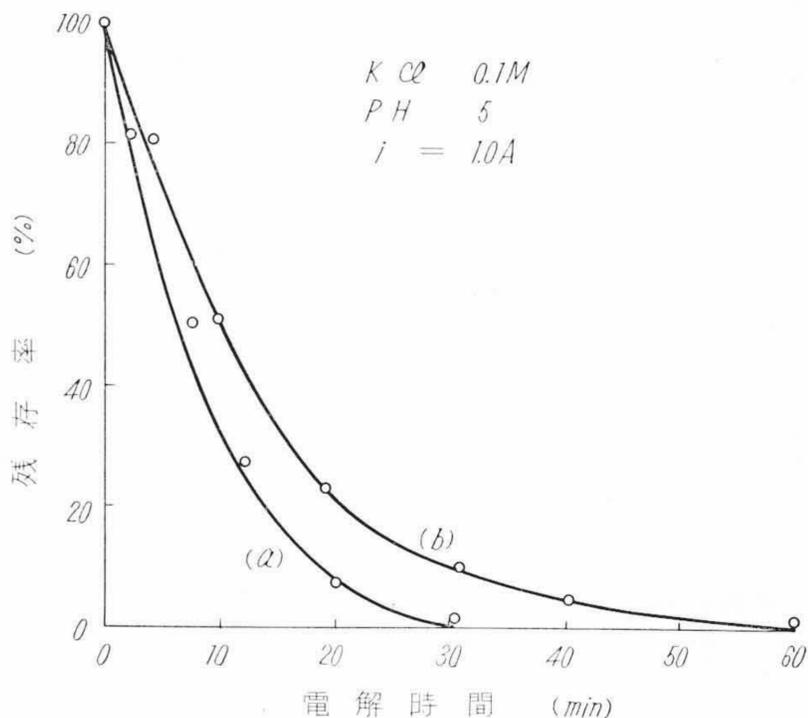
## 4. 結果および考察

### 4.1 容器表面への吸着

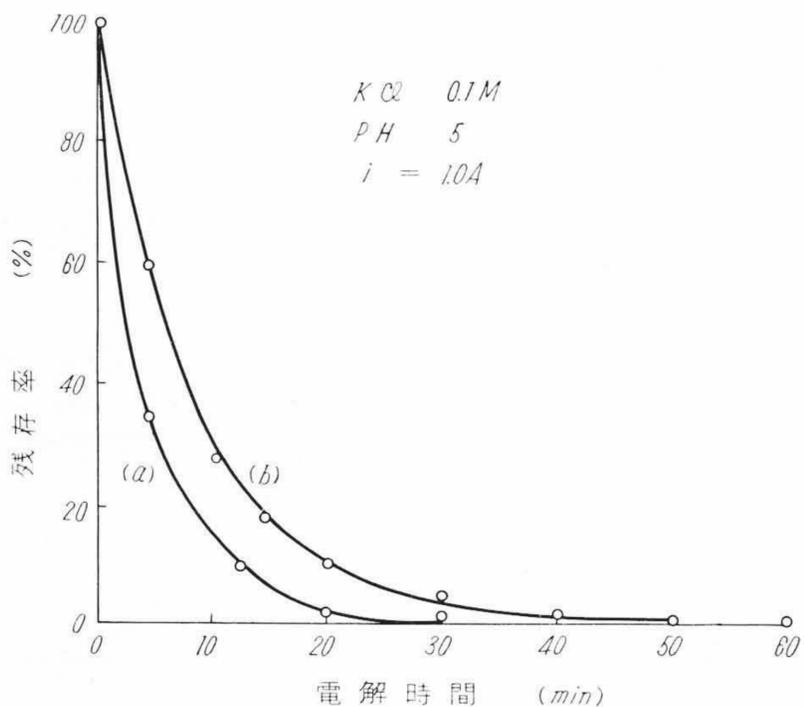
無担体 R. I. は通常量のイオンと異なって溶液から容器面への吸着損失が著しいと考えられている。これを確認するため電解時と同



第3図 Ca, Sr, Ba の電解  
(a) Ca (b) Sr (c) Ba



第5図 La, Y の電解  
(a) La (b) Y



第4図 Co, Zn の電解  
(a) Co (b) Zn

一条件での R.I. の吸着率を測定した。この結果使用した10種の R.I.ともガラス表面および甘こう電極の塩橋への吸着は実験誤差範囲内で認められないことがわかった。しかしこれに水銀を添加すると溶液中の Zr, Ru および Ce は減少する。第1図 b, c および a にこれの吸着速度を示す。この減少は水銀表面で R.I. が還元を受け、析出することに基因するものであると推察される。この水銀による還元によって R.I. が減少するので、水銀との接触面積を増すと当然吸着量も増加すると考えられる。

第2図に水銀および溶液をかきまぜたときの吸着速度を示す。これからも明らかのように静止溶液に比してこの場合の吸着速度は著しく増加し、約40%以上の R.I. が2時間以内に析出分離される。これに微量の錯化剤 EDTA (0.001 M/l) を加えると吸着は全く認められなくなる。

さらにポリエチレン容器への吸着を Ce について検討した。第1図 d はポリエチレン容器を使用したときの Ce の減少率を示す。一般にポリエチレン表面への吸着はガラスに比して無機イオンについてははるかに小さいと考えられている。しかし先の結果からしてトレーサ量の Ce は相当量のものがポリエチレン表面へ吸着されることがわかった。さらにこれに水銀を添加すると Ce の吸着量は著しく増大する(第1図 e)。

#### 4.2 定電流電解

##### 4.2.1 Ca, Sr および Ba

アルカリ土類金属イオンの析出電位は Ra, Ba, Sr, Ca の順に負電位となり、端子電圧を高くするとこれらイオンは水銀陰極上へ析出する。

トレーサ量の Ca, Sr および Ba 溶液についての電解析出量を第3図にあげる。Ba の析出速度は塩化カリ濃度 0.05, 0.1, 0.5 M の順に小さくなるが、いずれの溶液とも分離は完全で約60分の電解によってほとんど100%が溶液から分離除去される。Sr は Ba に比較して析出速度は小さく60分間の電解で90%のものが除去される。Ca はさらに電解が不完全で60分間の電解によって溶液中の40%のものが分離されるに過ぎない。なお析出速度と電解質濃度の関係について検討した結果、塩化カリ濃度 0.1M 溶液中の R.I. が析出速度最大となることがわかったので、以後の実験はこれに統一した。

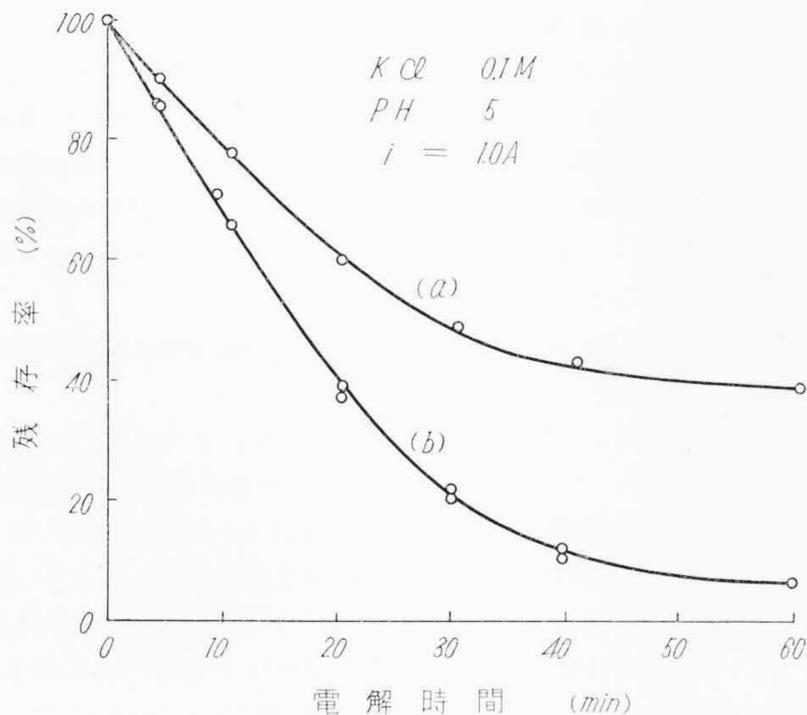
いま一定時間 (dt) 内に電解によって溶液から分離される R.I. の濃度 (dN) は、最初の溶液中の R.I. 濃度 (N<sub>0</sub>) および析出速度定数 (k) に比例するとすれば次の1次反応式が成立する。

$$-\frac{dN}{dt} = N_0 k, \quad N = N_0 e^{-kt} \dots \dots \dots (2)$$

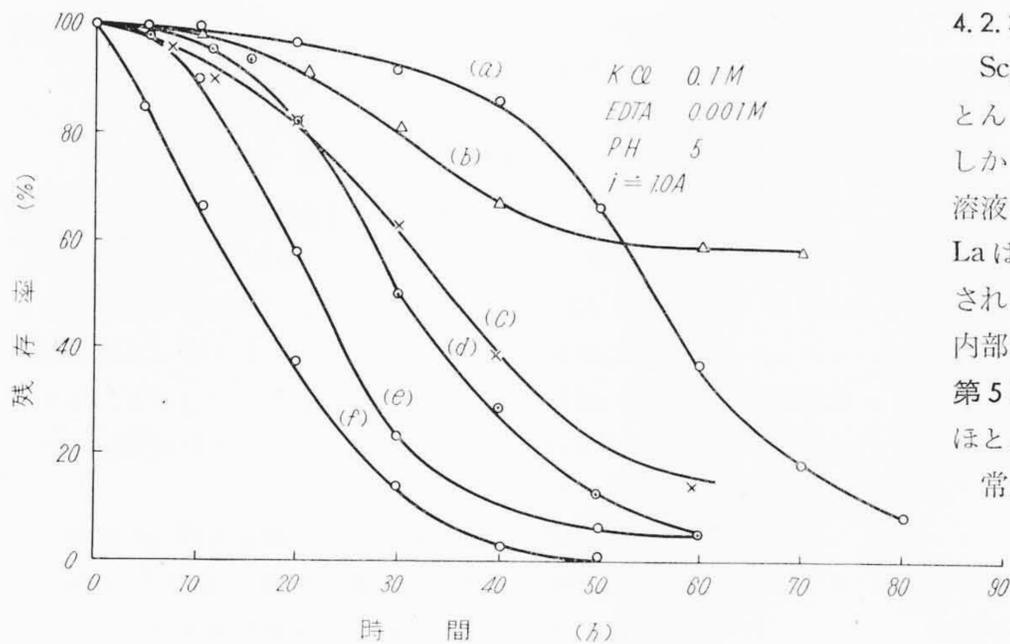
ここに N は電解開始 t 時間後の溶液中の R.I. 濃度である。

Lingane は定電位電解において(電流効率 100%) 溶液中の被電解物質の初濃度 C<sub>0</sub> と t 時間後の濃度 C との間には(2)式が成り立つことを実験によって確認している<sup>(9)</sup>。溶液中の R.I. 量が塩化カリに比較してきわめて小さいこの電解においては、R.I. の析出に基く陰極電位の変化はまったく無視できる。また電解進行中の陰極電位はカリウムイオンの還元電位に保たれていることを考えると、この場合も定電位電解と考えることができる。第4図の結果を析出量対時間の半対数グラフにプロットするとほぼ直線関係が成り立つことから、トレーサ量の R.I. の定電流電解においても(2)式が成立することがわかる。

なお(2)式における析出速度定数(k)は電極面積、かきまぜ速度、溶液の体積などの電解条件および電極反応度に依存する定数である。電解条件をほぼ一定に規定して行った本実験においては、速度定数(k)の値を求めることによってこれら R.I. の電解分離の容易さを知ることができる。しかし Ca など電解分離の不完全な R.I. では電解時間が一定値以上になるとこの析出は(2)式に従わなくなるため一定時間における電解分離率を知ることが



第6図 Ce, Ru, Zr の電解  
(a) Zr (b) Ce, Ru



第7図 EDTA 溶液の電解  
(a) Zn (b) Zr (c) Ru (d) Ce (e) La (f) Ba

必要となる。0.1M 塩化カリ溶液中の Ca, Sr と Ba の析出速度定数はおのこの  $0.016^{-1}$ ,  $0.039^{-1}\text{min}$  および  $0.096^{-1}\text{min}$  で、60 分間の電解分離率は 40, 95% および 100% であり、トレーサ量のアルカリ土類金属イオンも Ba, Sr, Ca の順に電解分離が困難なことがわかった。

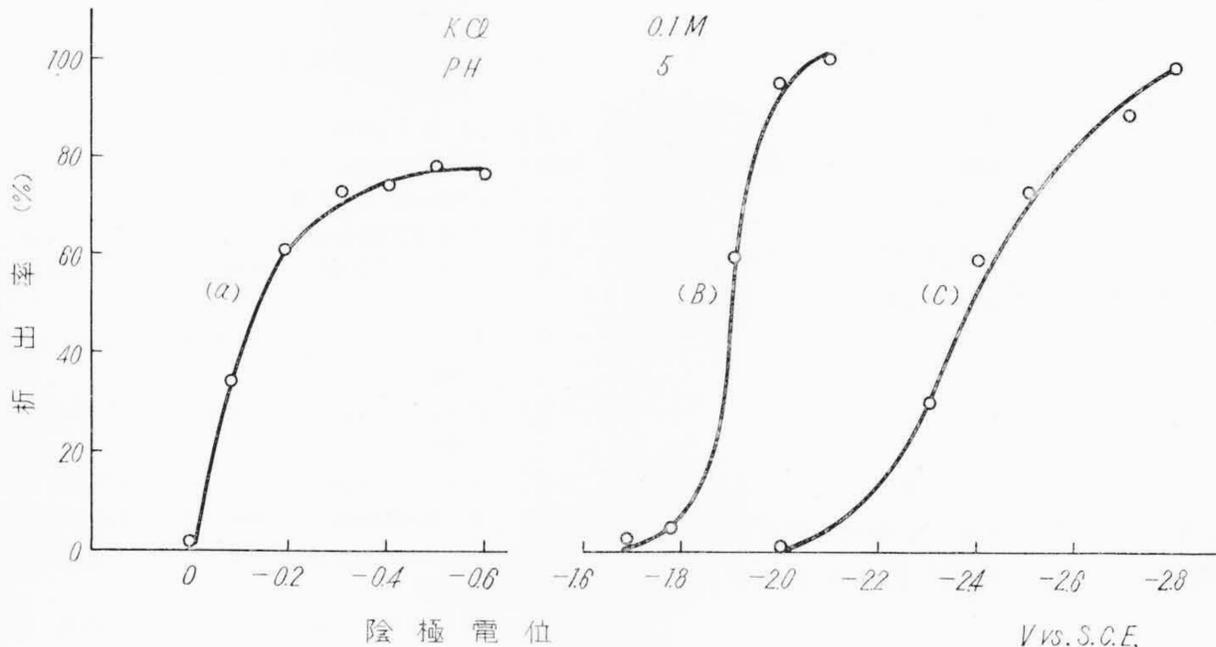
4.2.2 Co および Zn

Co は Ni などと同様に水銀電解法によって定量的に分離されることは古くから知られている。しかし水銀表面に析出した Co は比較的アマルガム化されにくい。トレーサ量の Co の電解分離率を第4図 a に示す。これからも明らかなようにトレーサ量の Co も常量溶液と同じく分離は完全で、30分間にほとんど100%が除去される。Zn は Co に比して析出速度はやや小さいが(曲線 b) ほとんど完全に電解分離される。Co および Zn の速度定数はアルカリ土類金属イオンよりもはるかに大きく  $0.17^{-1}\text{min}$  および  $0.11^{-1}\text{min}$  で、60 分間の分離率はそれぞれ100%および 99.5%である。この溶液に少量の EDTA が共存すると Zn の析出速度は著しく減少し、特に電解開始直後はほとんど分離されない(第7図参照)。この“析出の時間遅れ”はあとで述べるように Zn-EDTA 錯イオンの解離平衡の変化によるものである。

4.2.3 La および Y

Sc, Ac および希土類元素のうちで、La および Nd 以外のほとんどの元素は水銀陰極上へは析出されないと考えられている。しかも La などの還元析出される元素も電解分離は完全でなく、溶液中の一部分のものが溶液から分離されるに過ぎない。また La は Noddack らによれば  $-2.0\text{V vs. S.C.E.}$  で金属にまで還元されるとされている<sup>(10)</sup>。Y の電解については二重筒形電解槽で内部に残ることのみが知られている。トレーサ量の電解分離率を第5図に示す。この場合常量の電解と異なり、La および Y とともにほとんど定量的に還元を受け分離される。

常量の Y の電解分離が不完全な理由として、還元を受けた Y が加水分解を行うことが指摘されているが、R. I. の Y については加水分解はまったく行われぬ。これがためトレーサ量の Y の分離が完全であると考えられる。La および Y の速度定数は  $0.096^{-1}$ ,  $0.069^{-1}\text{min}$  でほぼ Ba のそれに等しい。また 60 分間の分離率はともに100%である。



第8図 定電位電解  
(a) Co (b) Sr (c) Ba

第3表 EDTA 錯イオンの生成定数と半減時

核種	EDTA濃度	半減時 (min)	
Ba	0.001M	16	7.76
La	0.001M	25	15.50
Ce	0.001M	28	15.98
Zr	0.001M	30	—
Ru	0.001M	35	—
Zn	0.001M	55	16.50

## 4.2.4 Ru, Zr および Ce

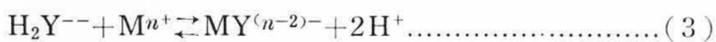
Ru, Zr および Ce は端子電圧を加えなくとも水銀自体によって還元を受け、一部分のものが溶液から分離される。これがため電解のみの析出速度定数を求めることは不正確となる。ここでは水銀の還元に基づく吸着をも含めた析出速度の測定を行った。常量の Ru は電解法によっては完全に分離されないが、第2図からも明らかなようにトレーサ量の Ru は水銀と接触するのみで2時間に約70%のものが分離される。電解を行うとこれの析出速度は増加し60分間で90%以上が分離される。第6図bにこれを示す。Ce についても Ru とまったく同一な分離率の増加が見られる。このときの Ru および Ce の速度定数は等しく  $0.034^{-1}\text{min}$  で、60分間の分離率は90%である。

Zr は電解還元を受けないが二重筒形槽では外室に分離される。しかし上記の R. I. と同じく水銀との接触によって約30%が溶液から分離される。

電解を行うことによって Zr の析出量は増加するが、第6図aからも明らかなように約30分間の電解で析出量はほぼ平衡値に達する。さらに電解を続けても溶液中に残留している Zr は分離できない。このことはトレーサ量の  $\text{RuO}^+$  の場合と同様に Zr の塩化錯イオンの難還元性と易還元性の2種以上のものが存在していることによるものと推察される<sup>(3)</sup>。このときの Zr の速度定数は  $0.023^{-1}\text{min}$  で分離率は60%である。

## 4.2.5 EDTA 溶液

溶液に少量の錯化剤 EDTA を添加すると、水銀表面への R. I. の吸着性は著しく減少する。また電解を行うと R. I. の析出は Lingane の式に従わなくなり“析出の時間遅れ”を生ずる。第7図にこれを示す。これらの現象は溶液中の R. I. が EDTA と安定な錯イオンを形成することに基くものである。EDTA は金属 R. I. イオンと結合して(3)式の平衡が成立する。



安定定数(K)は(4)式で表わされる。

$$K = \frac{[\text{MY}^{(n-2)-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{Y}][\text{M}^{n+}]} \dots\dots\dots (4)$$

EDTA 錯イオンの安定定数Kは一般に大きく、溶液中に存在する R. I. イオン濃度は著しく小さく、電解を行っても溶液中の R. I. イオンはほとんど析出されない。しかし溶液中の水素イオン濃度は電解の進行に伴って増加し、この結果 EDTA 錯イオンの解離によって R. I. イオン濃度は増加する。一定時間(t)に析出分離される R. I. イオン濃度(N)は次の関係が考えられる。

$$-\frac{dN}{dt} = f([\text{H}^+], k, K) \dots\dots\dots (5)$$

ここに k は各 R. I. イオンに固有な析出速度定数である。第3表に 0.001M EDTA 溶液中の R. I. イオンが最初の濃度の1/2になるまでに必要な電解時間(半減時)  $t_{1/2}$  と EDTA 錯イオンの安定定数を示す。

## 4.3 定電位電解

トレーサ量の R. I. を相互分離を行う目的で各 R. I. イオンの臨界析出電位の測定を行った。本実験で取り扱った R. I. のうち Ru, Ce および Zr は水銀によっても還元されるため、これらの析出電位の測定は水銀陰極法では不可能である。また La および Y の測定値は再現性が少なく、Ca は析出電位が負電位であることからいずれも測定できなかった。

第8図に Co, Ba および Sr イオンの各限定陰極電位における析出量を示す。

常量の Co イオンの還元電位は  $-1.2\text{V vs. S. C. E.}$  であることが知られているが<sup>(12)</sup>、この方法で求めたトレーサ量の Co の臨界析出電位(析出曲線の正弦電位)は先の値よりもはるかに正で  $0.0\text{V vs. S. C. E.}$  である。これはトレーサ量の Co 析出電位は著しく大きい過少電位を有していることによるものであると考えられる。これに比してトレーサ量の Ba イオンの臨界析出電位は  $-1.90\text{V vs. S. C. E.}$ 、同様に Sr イオンのそれは  $-2.20\text{V vs. S. C. E.}$  で、これらの値は常量の Ba および Sr イオンの還元電位とほぼ等しい。このことからトレーサ量の Ba および Sr イオン溶液ではネルンストの式が成立することがわかった。また陰極電位を Ba および Sr イオンの臨界電位の間限定して電解を行うことにより、トレーサ量の両者イオンを相互に分離できることを知った。

## 5. 結 言

以上10種類のトレーサ量の R. I. を水銀陰極法で定電流電解(1.0 A)を行った結果、ジルコニウムおよびカルシウム以外の R. I. は約60分間の電解で溶液中の90%以上のものが析出分離されることがわかった。特に亜鉛、コバルト、バリウムおよびセリウムは析出速度大で、完全に溶液から分離される。またルテニウム、セリウムおよびジルコニウムは水銀と接触するのみで、これら R. I. の一部分は分離されることがわかった。

さらに定電位電解法による臨界析出電位の測定を行った結果、バリウムおよびストロンチウムは相互分離が可能であることを知った。これらのことから本水銀陰極電解法は廃棄溶液処理の手段として適用できるものであると考えられる。

終りに、ご指導ご激励を賜った西堀博部長、葛岡常雄主任研究員ならびに人見男胤主任に深謝する。

## 参 考 文 献

- (1) たとえば日本化学会編：実験化学講座 No. 12, 放射化学 299 (昭-30 丸善)
- (2) J. C. Griess, L. B. Rogers: J. Electrochem. Soc., 95, 129 (1949)
- (3) M. H. Lietzke, I. C. Griess: Ibid 100, 434 (1954)
- (4) W. Bottger: Physikalische Methoden der Analytischen Chemie Teil II (1935)
- (5) J. H. Hildebrand: J. Am. Chem. Soc., 29, 447 (1907)
- (6) 日本化学会編：実験化学講座 No. 12, 放射化学 411 (昭-30 丸善)
- (7) J. D. Kurbatov, M. H. Kurbatov: J. Phys. Chem., 46, 441 (1942)
- (8) R. Overstreet, L. Jacobson, J. G. Hamilton: MDDC-1275 (1946)
- (9) J. J. Lingane: J. Am. Chem. Soc., 67, 1916 (1945)
- (10) W. Noddack, A. Bruckl: Angew. Chem., 50, 362 (1937)
- (11) S. Chaberk, A. E. Martell: Organie Sequestering Agents (1959)
- (12) 品川睦明：ポーラログラフ分析法 176 (昭-28 共立)