solution. After 10~15 minutes, molybdenum blue color was extracted with 10.0 ml (or a definite volume) of *n*-butyl alcohol, and the phosphate was determined by the measurement of absorbance of *n*-butyl alcohol phase at 730 m μ . The proposed method (A) was utilized for the practical analyses, and the results were compared with those obtained by the method (B) which

was operated without an extraction of disturbing substances. Discussions on the conditions for coloration and extraction were presented.

The phosphate more than 0.02 ppm could be determined, and the salt effect of chloride up to 2% was eliminated by sufficient shakings in the extraction process.

(Received Mar. 17, 1961)

中性子放射化分析による高純度鉛中の金およびヒ素の定量

平野 四蔵, 水池 敦, 高城 俊介*

中性子放射化分析によって高純度鉛中の極微量の金およびヒ素を定量した。JRR-1 原子炉で数時間照射した 5 g 試料を、担体を加えつつ酸に溶解したのち、まず大量の鉛を硫酸鉛として沈殿除去した。ロ液の塩酸溶液から ^{199}Au を酢酸エチルで抽出し、残りの水相から ^{76}As を蒸留分離し、おのおの還元したのちその放射能を G-M 計数管で測定した。担体回収率は 60~100% であった。棒状高純度鉛(国産)を分析した結果、内部の値として金 17.1 ppb, ヒ素 3.2 ppb, 表面の値として金 23.2 ppb, ヒ素 6.2 ppb が得られた。誤差は $\pm 10\%$ 程度と考えられる。

1 緒 言

高純度鉛は各種半導体素子用, 超伝導回路素子用, 原子炉の液状冷却体 (あるいは燃料体) 合金用などとして新しい用途が開発されつつある。これにともない, このなかに含有される不純物の定量が次第に必要となってきたが, ppb (part(s) per billion の略, 10 億分率) 程度の極微量の不純物を比色分析法, 発光分光分析法など従来の諸分析法で定量することは一般に非常に困難である。放射化分析はこの目的に適した方法と考えられるが, 鉛への応用は従来希土類元素の定量例¹⁾一つがあるだけである。著者らは中性子放射化分析によって高純度鉛中の金およびヒ素の定量を試み, ほぼ満足すべき結果を得たので以下その概略を述べる。

2 使用装置および試薬

2.1 装 置

(1) 原子炉: 日本原子力研究所 1 号炉 (JRR-1)。実験炉 No. 3。中性子束は出力 50 kW で 8.5×10^{11} n/cm 2 ·sec。

(2) G-M 計数管: 東京芝浦電気製および理化学研究所製。いずれも端窓型。窓厚, 3.5 mg/cm 2 および 1.7 mg/cm 2 。100 進スケーラーつき。

2.2 試 薬

(1) 金担体溶液: 1 級試薬塩化金水素酸 (4 水塩) 2 g を塩酸 9 ml と水とに溶解し液量を 90 ml とした。重量分析法で標定した力価は 10.98 mg Au/ml。

(2) 金標準液: 金箔 (純度 99.9%) 479 mg を王水 10 ml に加熱溶解し, 液量 5 ml まで濃縮したのち塩酸 5 ml および水を加えて 50 ml に希釈した。さらにこの溶液 1 ml を 1.2N 塩酸で希釈し 1 l にした。最終濃度は 9.58 μg Au/ml。

(3) ヒ素担体溶液: 特級試薬三酸化ヒ素 1.324 g を塩酸 5 ml, 硝酸 10 ml, 水 10 ml に加熱溶解し, 液量 5 ml まで濃縮したのち水で希釈して 100 ml とした。濃度は 10.03 mg As/ml。

(4) ヒ素標準液: 上記ヒ素担体溶液 1 ml に王水 50 ml および水を加えて 1 l に希釈した。濃度は 10.03 μg As/ml。

(5) アンチモン担体溶液: 金属アンチモン 1.00 g を王水 15 ml に溶解し, 液量 5 ml まで濃縮後, 硝酸 45 ml および水を加えて 100 ml に希釈した。濃度は 10.0 mg Sb/ml。

(6) ビスマス担体溶液: 特級試薬硝酸ビスマス (5 水塩) 2.4 g を硝酸 20 ml に溶解し, 水を加えて 100 ml に希釈した。濃度は 10 mg Bi/ml。

(7) 銅担体溶液: 電解銅 106 mg を硝酸 (1+4) 10 ml に加熱溶解後, 水を加えて 100 ml に希釈した。濃度は 1.06 mg Cu/ml。

(8) 銀担体溶液: 特級試薬硝酸銀 160 mg を水に溶解し 100 ml とした。濃度は 1.01 mg Ag/ml。

* 東京大学工学部: 東京都文京区本富士町

(9) 試料溶解用溶液：金、ヒ素、アンチモン、銅の各担体溶液 5ml ずつ、ビスマス担体溶液 0.5ml、硝酸 2ml を混合した溶液。

(10) ハイドロキノン 5% 溶液：写真用ハイドロキノン 5.0g を水に溶解して 100ml とした。調製後 1 週間以内に使用した。

(11) 塩化第一スズ溶液：特級試薬塩化第一スズ（2 水塩）20g を塩酸 30ml に溶解した。使用のたびに新しく調製した。

3 実験方法

3.1 試料

棒状鉛試料（国産品）をタンガロイ・バイトで削ってこまかい削片とした。その 5.0g を秤量し薬包紙に包んだのちポリエチレン袋に入れ密封した。

3.2 標準試料

金およびヒ素の標準液各 0.100ml をそれぞれ別々のポリエチレン・シート上にとり、赤外線ランプ下で乾燥したのちポリエチレン袋中に密封した。ポリエチレン・シートの大きさは 4cm×4cm で、クロム酸洗浄液、希王水中に少時間浸しさらに 1 夜塩酸（1+1）中に浸したのち水洗、乾燥したものである。

3.3 中性子照射

試料、標準試料の入ったポリエチレン袋を 30mmφ×80mm のポリエチレン・カプセルに入れて、原子炉中で中性子照射を行なった。この際金およびヒ素は、それぞれ $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$, $^{75}\text{As}(n, \gamma)^{76}\text{As}$ なる核反応によって放射化される。

3.4 放射性金(^{198}Au)およびヒ素(^{76}As)の分離と測定

照射後約 24 時間で実験室に運搬し、試料の溶解を行なったのち 1 夜放置し、翌日分離操作を行なった。全操作は照射終了後約 50 時間で完了した。分離方法としては、まず大量の鉛を硫酸鉛として沈殿除去したのち塩酸溶液から金を酢酸エチルで抽出し^{2)~6)}、のこりの水相からヒ素を蒸留する⁷⁾⁸⁾方法を取り、放射能測定にはもっぱら G-M 計数管を使用した。操作の詳細はつぎのとおりである。

試料を 300ml テレックス・ビーカーに入れ、試料溶解用溶液 22.5ml を加え加熱溶解する。溶解が終ったのち（黒色の軽い不溶解物が存在してもよい）、銀担体溶液 5ml を加えてかきまぜる。硫酸（1+3）20ml、ついで塩酸 2ml を加え、約 30 秒間煮沸する。冷却後、溶液を東洋汙紙 No. 5C を用いてろ過し、沈殿を硫

酸（1+10）22ml で洗浄する。ろ液に塩酸 15ml を加えて等量の酢酸エチルと分液ロート中でふりまぜたのち静置する。金は酢酸エチル相に、ヒ素は水相に存在する。

（金）酢酸エチル相をとり出し、酢酸エチルで飽和した塩酸（10%）で洗浄したのち 300ml テレックス・ビーカーに入れ、湯浴上で加熱し酢酸エチルを蒸発させる。乾固後の残留物を塩酸（1+3）20ml に溶解し水で 50ml に希釈したのち、ハイドロキノン溶液 6ml を加えて金を還元析出させる。約 10 分間放置後、東洋汙紙 No. 5C と直径 15mm のろ過装置を用いて吸引ろ過する。塩酸（1+9）10ml、ついで水で洗浄し、最後にエチルアルコールでろ過装置側壁にクリップした沈殿を洗い落とし均一な沈殿層をつくる。これを真ちゅう製測定用試料台上に固定し、ステンレス試料皿におさめ、赤外線ランプ下で約 15 分間乾燥する。デシケーター中で冷却後秤量して担体の回収率を求め、G-M 計数管で放射能を測定する。標準試料の場合にはポリエチレン・シートを金担体溶液 5ml、王水 5ml 混合溶液に 1 夜浸す。この溶液を湯浴上で蒸発乾固したのち、塩酸（10%）50ml に溶解し酢酸エチルで抽出し、以下試料と全く同様の操作を行なう。

（ヒ素）ヒ素を含む水相を 300ml テレックス・ビーカーに入れ、これに硝酸 15ml を加えて砂浴上で硫酸白煙が発生するまで加熱する。冷却後 300ml 蒸留フラスコに移し、塩酸 20ml、臭化水素酸（47%）10ml を加えて 120~140°C のグリセリン浴で 1 時間加熱蒸留する。臭化水素酸（47%）10ml を加えてさらに 1 時間蒸留をつづける。以上の留出液は水 20ml に吸収させる。これに塩酸（1+1）40ml（一部は冷却器の洗浄に使用する）を加えて 300ml コニカルフラスコに移し、塩化第一スズ溶液（2 水塩 20g 含有）を加え、還流冷却器をつけて沸騰湯浴上で約 20 分間加熱してヒ素を還元析出させる。これを東洋汙紙 No. 5C と直径 15mm のろ過装置を用いてろ過し、塩酸（1+1）10ml、ついで水で洗浄し、以下金と全く同様にして担体回収率の測定および G-M 計数管による放射能測定を行なう。

標準試料の場合には、ポリエチレン・シートをヒ素担体溶液 5ml、王水 5ml 混合溶液に 1 夜浸す。この溶液に硝酸 5ml、硫酸 5ml を加えて砂浴上で硫酸白煙が出るまで加熱し、以下試料と同様の操作を行なう。

3.5 計算および放射化学的純度の確認

試料中の金あるいはヒ素の含有率は次式によって計算した。

$$\text{含有率(ppb)} = 10^9 \times \frac{\left(\frac{\text{放射能}}{\text{担体回収率}} \right)_{\text{試料}}}{\left(\frac{\text{放射能}}{\text{担体回収率}} \right)_{\text{標準試料}}} \times \frac{(\text{標準試料採取量})}{(\text{試料採取量})}$$

ただし放射能測定値はすべて自然計数を差し引いたものを用い、金の場合には自己吸収の補正を、また計数率が高い場合には数え落しの補正をする必要がある。

放射化学的純度は β 線最大エネルギー（アルミニウム板による吸収曲線）および半減期の測定によって確認した。

4 実験結果および考察

4.1 第1回実験結果

棒状鉛の表面付近の削片 5.0g 試料（試料 No. 1）を原子炉出力 40 kW で約 7.5 時間照射した。照射終了後 16 時間で炉から取り出したときカプセル表面での線量は

Table I 国産高純度鉛中の金の定量結果（第1回実験）

試 料	担体添加量 (mg)	担体回収率 (%)	^{198}Au 放射能† (cpm)	鉛中の金 (ppb)
鉛 (No. 1) 5.0g	54.9	80.5	384±9	23.2
標準試料Au 0.958 μg	54.9	93.5	3680±66	

† 照射終了後 115 時間で測定。自然計数、自己吸収、数えおしとの補正をした値。

Table II 国産高純度鉛中のヒ素の定量結果
（第1回実験）

試 料	担体添加量 (mg)	担体回収率 (%)	^{76}As 放射能† (cpm)	鉛中のヒ素 (ppb)
鉛 (No. 1) 5.0g	50.2	101	30.8±2.6	6.2
標準試料As 1.00 μg	50.2	104	991±18	

† 照射終了後 90 時間で測定。自然計数の補正をした値。

Table III 国産高純度鉛中の金の定量結果
（第2回実験）

試 料	担体添加量 (mg)	担体回収率 (%)	^{198}Au 放射能† (cpm)	鉛中の金 (ppb)
鉛 (No. 2) 5.0g	54.9	65.0	342±14	17.7
" (No. 3) 5.0g	54.9	60.3	295±13	16.4
標準試料Au 0.958 μg	54.9	95.8	5470±114	

† 照射終了後 67 時間で測定。自然計数、自己吸収、数えおしとの補正をした値。

Table IV 国産高純度鉛中のヒ素の定量結果
（第2回実験）

試 料	担体添加量 (mg)	担体回収率 (%)	^{76}As 放射能† (cpm)	鉛中のヒ素 (ppb)
鉛 (No. 2) 5.0g	50.2	68.8	55.4±4.5	2.9
" (No. 3) 5.0g	50.2	79.1	77.4±6.7	3.5
標準試料As 1.00 μg	50.2	76.3	4230±65	

† 照射終了後 67 時間で測定。自然計数、数えおしとの補正をした値。

は 0 mr/hr（日本原子力研究所測定）であった。定量結果を Table I~II に示した。

4.2 第2回実験結果

棒状鉛の内部の削片 5.0g 試料 2 コ（試料 No. 2, No. 3）を原子炉出力 40 kW で約 6 時間照射した。照射終了後 18 時間で炉から取り出したときカプセル表面での線量は 3 mr/hr（日本原子力研究所測定）で、東京の実験室まで運搬したとき（照射終了後 25 時間経過）には 0.4 mr/hr であった。定量結果を Table III~IV に示した。

4.3 考 察

鉛はその熱中性子吸収断面積が 170 mb にすぎないから、中性子照射のさいの自己遮蔽の現象はきわめて少なく、試料の厚さ 2 cm ですら中性子束の減衰は 1% 程度で、本実験では全く無視できるものであった。

つぎに試料溶解のさい金が完全に溶解するかどうかを調べるため金箔の薄片を投入してみたが、その溶解は十分すみやかであることがわかった。また標準試料の場合、照射後のポリエチレン・シートからの金またはヒ素の溶出がほぼ完全であることも確認した。

第三の問題として、金やヒ素の標準液を調製したときに使用した酸類、水、標準試料を付着させるのに用いたポリエチレン・シートなどからの汚染がある。使用した酸、水の同量をポリエチレン・シート上で乾固したのち、標準試料と同様に放射化したところ、汚染量は金、ヒ素いずれも 0.01 μg 程度以下で、定量上なんらの誤差の原因にもならないことがわかった。

最後に放射化学的純度は十分満足すべきものであり、 ^{198}Au の Feather 法による β 線最大エネルギーの測定値は 0.93~0.98 MeV で文献値 0.96 MeV とほぼ一致し、また半減期も文献値 2.7 日とよく一致した。 ^{76}As は計数率が小さいため精密な解析は不可能ではあったが、その吸収曲線はヒ素標準試料のそれとほぼ一致し、半減期も文献値 26.5 時間とよく一致した。

以上の実験結果および考察から本法による高純度鉛中の金およびヒ素の定量値は $\pm 10\%$ の誤差を許容すれば十分信頼できると思われる。Table I~IV の諸測定値を見ると棒状鉛試料に若干の偏析が見られるようである。したがって内部の値として金 17.1 ppb、ヒ素 3.2 ppb、表面の値として金 23.2 ppb、ヒ素 6.2 ppb を採用するのが妥当であろう。

（昭和 35 年 4 月、日本化学会第 13 年会講演）

文 献

- 1) J. V. Jakovlev : *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva*, 15, 54 (1956).
- 2) V. Lenher, C. H. Kao : *J. Phys. Chem.*, 30, 126 (1926).
- 3) F. E. Beamish, J. J. Russell, J. Seath : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9, 174 (1937).
- 4) E. D. Goldberg, H. Brown : *Anal. Chem.*, 22, 308 (1950).
- 5) R. W. Hummel : *Analyst*, 82, 483 (1957).
- 6) 平野四蔵, 水池 敦, 山田光二 : *工化*, 62, 1494 (1959).
- 7) J. W. Irvine, Jr. : *J. Phys. Chem.*, 46, 910 (1942).
- 8) A. A. Smales, B. D. Pate : *Anal. Chem.*, 24, 717 (1952).

☆

Determination of gold and arsenic in high-purity lead by neutron-activation analysis. Shizo HIRANO, Atsushi MIZUIKE and Shunsuke TAKAGI (Faculty of Engineering, University of Tokyo)

A method has been developed for the determination of submicrogram quantities of gold and arsenic in high-purity lead based on the use of neutron activation. Five-gram samples, together with standards, are irradiated in the JRR-1 pile at a flux of 7×10^{11} n/cm² · sec for about 7 hrs. The radiochemical separation employed consists of the following steps; addition of carriers, precipitation of lead as sulphate, extraction of gold with ethyl acetate, distillation of arsenic, followed by precipitation of gold and arsenic by reduction. Chemical yields range from 60 to 100%. The radioactivity is measured by means of a G-M counter, and the radiochemical purity is checked by measuring the decay curve and the maximum energy of β particles emitted. Analytical results for a rod of high-purity lead (manufactured in Japan) are as follows: Au 17.1 ppb, As 3.2 ppb (inside) and Au 23.2 ppb, As 6.2 ppb (surface). The error might be about $\pm 10\%$.

(Received Mar. 18, 1961)

トリ-*n*-オクチルアミン抽出-銅スパーク法 によるウラン中の微量希土類元素の定量

吉田 博之, 高橋 正雄*

トリ-*n*-オクチルアミンおよびテノイルトリフロロアセトンを用いる溶媒抽出法によってウラン中の微量希土類元素を迅速に分離濃縮し, 銅スパーク法で定量する方法を確立した。

ウランは塩酸酸性溶液からトリ-*n*-オクチルアミンによって定量的に抽出されるが, 希土は抽出されずに水相に残る。水相の希土をトリウムから分離するために, アンモニア水で pH を 2.5 にして TTA-ベンゼン溶液で抽出したのち, pH を 5.5 にしてふたたび TTA-ベンゼン溶液とふりまぜて希土を抽出する。希塩酸で逆抽出したのちエルビウムを標準元素にして銅スパーク法で定量した。本法によって 20 g のウランを用いた場合, Eu > 0.1 ppm, La > 0.1 ppm, Dy > 0.5 ppm, Gd > 0.5 ppm を迅速に定量することができる。

1 緒 言

ガドリニウム, サマリウム, ジスプロシウムなどの希土類元素は熱中性子に対する吸収断面積がきわめて大きいため, 核燃料として用いられる金属ウラン, 酸化ウラン中に含まれるそれらの微量の定量法が要求されており, すでに数多くの方法が報告されている^{1)~5)}。しかしながら, 多量ウラン中の微量希土を問題にする場合, 単一の操作で両者を完全に分離し希土を濃縮することはむ

ずかしく, 従来からの方法はおおむね二, 三の方法を組み合わせている。古くから用いられている希土のフッ化物, シュウ酸塩あるいは水酸化物沈殿法などは, ウランや他の金属類から希土を分離するのに有効な方法であるが, 微量希土を取扱う場合には適当な担体を加える必要があり, 分光分析あるいは吸光度法で定量するときに問題を生じる。また沈殿法が長時間を要する点でも実際分析には必ずしも適当といえない。しかしながら, 最近の報告でも沈殿法による分離の例は多く, 普通 TBP 抽出, エーテル抽出などで大部分のウランを除いた試料に

* 日本原子力研究所: 茨城県那珂郡東海村