水、牛乳および甲状腺中の放射性ヨウ素の定量法

田 中 義 一 郎*

放射性ヨウ素をベータ線計測により測定する方法であり、水、牛乳および甲状腺の各試料中より数 pCi 程度の放射性ヨウ素を精度よく定量することができる。

すべて試料はヨウ素キャリアー 15 mg を添加したのち、① 水試料ではアルカリを添加したのち濃縮し、チオ硫酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウムでそれぞれヨウ素を遊離させ抽出する。また、② 牛乳、③ 甲状腺試料はじゅうぶんな量のアルカリ添加でヨウ素の損失を防止しつつ灰化し、まだ残る有機物はさらに硝酸カリウムで完全に破壊し、水に溶かしたのちヨウ素を溶媒抽出する方法である。

抽出にあたっては試料中より有機物などの妨害物質を完全に除去したので、 I^- 以外の IO_3^- 、 IO_4^- は塩酸ヒドロキシルアミンで還元して I^- とし、次に亜硝酸ナトリウムおよび硝酸を加えてヨウ素とし、四塩化炭素により抽出する。さらに、有機相のヨウ素は亜硫酸により逆抽出を行なったのち、ヨウ化銀として沈殿させ、乾燥後、試料ごらにのせ、低バックグラウンド・ベータ・カウンターで放射能濃度を測定する。その測定値は試料採取時刻から計測時刻までの経過時間の補正を行ない測定結果とする。

また、甲状腺については既存の安定ヨウ素量を知るため、 ^{131}I の添加後同位体希釈法と比色法でヨウ素量を定量して収率を求め、その値より甲状腺中の安定ヨウ素量を求める方法である。

1 緒 言

原子炉事故の緊急事態の対策上と核実験後の放射能調査の目的から、その初期において最も多く放出され、広範な環境物質を放能で汚染し、人体に対してかなり影響の大きい放射性ヨウ素^①（おもに ^{131}I 、 ^{132}I 、 ^{133}I それぞれの半減期 8.06 日、2.3 時間、20.8 時間）の測定法について検討したので報告する。

分析法は放射性ヨウ素の短半減期核種の見合う迅速性と他の放射性核種との完全分離に重点をおき、数 pCi 程度の試料にも適用できることを目的としたものである。

放射性ヨウ素の測定^②についてはすでにマルチチャンネル波高分析器による γ 線の直接測定法^③のほか、蒸留法^④、イオン交換法^⑤、直接抽出法^⑥などがあるが、多くはその個々の試料についてのみ適用できるのみで一貫性がなく、操作にあたり不便な点が多くみられた。

ここで述べる方法は人体に関係ある試料および環境物質試料について上記の欠陥を補い、系統的分析操作により下記試料以外のかんりの試料にも適用できる方法で、以下のように検討を行なった。

まず、牛乳、甲状腺試料はじゅうぶんな量のアルカリ添加後加熱灰化し、試料成分およびヨウ素を無機態化

合物にまで完全に分解させる方法を、また、水試料については濃縮後ヨウ素をチオ硫酸ナトリウムおよび次亜塩素酸ナトリウムで遊離させ抽出する方法をとった。

特に、ヨウ素以外の他の放射性核種の混入を極力防ぐ目的で、四塩化炭素抽出のあと亜硫酸水による逆抽出を行ない、硝酸銀溶液によるヨウ化銀の沈殿をつくり、そのベータ線濃度を低バックグラウンド・ベータ・カウンターにより計測する方法である。

2 分析法および結果

分析操作は試料の灰化、分離を行なう前処理法と精製、測定についての抽出および計測法に分けて実験を行なった。

試料の量については雨水および落下じん（水盤法^⑦）や上水などの水試料では 500 ml～5 l、牛乳は 200～350 ml、甲状腺は 30 g（場合によっては 1～2 g）を用いた。

ここで、この試料の量以上を用いるときは処理が煩雑となり、そのためかえってかなりの損失を生じ、よい結果が得られないことがわかった。

2.1 試薬および装置

2.1.1 試 薬

ヨウ素キャリアー (7.5 mg I/ml)：ヨウ化カリウム

* 放射線医学総合研究所：千葉市穴川町 4 丁目

4.91 g を蒸留水に溶解して 500 ml とし、Volhard 法⁹⁾に従ってヨウ素の力価を決める。

$$0.1N \text{ AgNO}_3 \text{ 1 ml} = 12.69 \text{ mg I}$$

硝酸：試薬特級硝酸（比重 1.38）およびこれを蒸留水で希釈した 2N 硝酸、0.1N 硝酸を用いた。

2% 亜硫酸水：市販の試薬 1 級（SO₂ 6% 以上含有の表示のあるもの）を蒸留水で 3 倍に希釈して用いた。

次亜塩素酸ナトリウム：有効塩素 10% 以上含有の「食品添加物」をそのまま用いた。

このほか、1% 硝酸銀溶液、塩酸（1:1）、20% 水酸化ナトリウム、塩酸ヒドロキシルアミン、亜硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、四塩化炭素、チオ硫酸ナトリウム、エチルアルコール（1:1）、オクチルアルコールなどの薬品はすべて試薬特級を用いて実験を行なった。

¹³¹I 溶液：1 mCi の ¹³¹I を希釈液（水酸化リチウム 0.2 g、亜硫酸ナトリウム 0.2 g、ヨウ化カリウム 0.5 g を水 100 ml に溶かした水溶液）50 ml でうすめて原液とし、これを蒸留水で適当に希釈して 1 ml 中に約 5×10⁵ cpm 程度（ウェル型シンチレーションカウンタ）になるよう調製し、¹³¹I⁻、¹³¹IO₃⁻ の両化合物について実験を行なった。

核分裂生成物：入手後 1 か月経過のもの 1 mCi を水で希釈して 1×10⁵ cpm にしたものをを用いた。

2.1.2 測定器

低バックグラウンド・ベータ・カウンタ：Tracer-Lab, Auto. OMNI/Guard Lowbackground Beta Counting System with Auto/Computer Model 1600. 自然計数率 0.4 cpm.

ウェル型シンチレーションカウンタ：東芝 UDS-24302 Medical Spectrometer UCH-23103, NaI(Tl) 結晶、¹³¹I に対する効率 10.8% である。

マルチチャンネル波高分析器：東芝 256 超多重波高分析器 EDS-34202, NaI(Tl) 結晶 2.5''(φ)×3''.

分光光度計：Beckman Spectrophotometer, DU 型および日立 EPU 2 型光電分光光度計を用い、光路長 10 mm の石英セルを用いた。

2.2 前処理法

2.2.1 水 試料として雨水および上水の等量混合試料 5 l をとり、ヨウ素キャリアー 2 ml (I⁻ 15 mg) および ¹³¹I 5×10⁵ cpm を加えたのち、チオ硫酸ナトリウム 0.5 g、20% 水酸化ナトリウム溶液 20 ml を加え、蒸発皿に入れて 1/10 (約 500 ml) に濃縮する。この際濃縮による損失はほとんどなかった。次に、この液にさらにチオ硫酸ナトリウム 0.5 g を加えて溶かしたのち残留物を除去し、その残留物を 0.1% チオ硫酸ナトリウム溶液で洗い洗液を合わせたのち中和し、次亜塩素酸ナトリウム 35 ml、アンモニア水 10 ml を加えて 20 分間放置し、吸着、不溶性のヨウ素を水に溶出させたの

ち、塩酸ヒドロキシルアミン 1.5 g、亜硝酸ナトリウム 2 g、四塩化炭素 30 ml を加え、分液漏斗中で溶かしたのち硝酸を徐々に加えて酸性とし、ヨウ素を四塩化炭素層に抽出する。

この際反応⁹⁾は

一塩化ヨウ素はすぐに分解し I⁻ と Cl⁻ になり、さらに

ここで生じたヨウ素は四塩化炭素層に抽出される。

上記の水試料について行なった実験結果を Table I に示した。数回の実験結果から収率は約 90% 前後で加熱濃縮による損失がほとんどみられなかったもので、損失のおもなものは残留物に吸着結合された部分と溶媒抽出の際の水層の部分である。このため、残留物についてさらに実験を行なった。

Table I Recovery of added iodine-131 from rain water sample

通常、雨水、上水中の残留物はおおよそ 5 l あたり 200~400 mg で成分は不明であるので、集じん装置で集めたり、土壌、砂などを混合し残留物類似試料をつくった。ヨウ素の抽出試験はチオ硫酸ナトリウム、過塩素酸、次亜塩素酸ナトリウムについて行なった。まず、類似試料 1.5 g を数個の容器にとり、比放射能の高い ¹³¹I 5×10⁵ cpm を加え、赤外線ランプで乾燥させたのち水 100 ml、ヨウ素キャリアー 15 mg を加え、数分後に上記抽出試薬を添加してよく振り混ぜ、約 20 分放置後上澄と残留物に分け、おのおの放射能濃度を測定した。この成績は Table II に示したようにチオ硫酸がすぐれ、さらにこれに次亜塩素酸も添加したものが最もよくヨウ素を抽出した。しかし、試料に直接次亜塩素酸のみを加

えたものは最も抽出力がわかった。また、 ^{95}Zr - ^{95}Nb 、 ^{106}Ru 、 ^{144}Ce などの抽出にすぐれているという過塩素酸¹⁰⁾も、ヨウ素に対してはあまりよい抽出結果をもたらさなかった。

Table II Distribution of added iodine-131 in supernatant extract and in residue of rain water

Sample	Added to the extractant	Supernatant fluid	Residue
Sample 1.5g† with 100ml water	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2g	85%	15%
	10% NaClO 2ml	72% 59%††	28% ~41%
	70% HClO_4 2ml	62%	38%
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2g	90%	10%
	10% NaClO 7ml		
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2g	90%	10%
	10% NaClO 7ml		
	70% HClO_4 2ml	58%	42%
	none		

† A mixture of dust and soil, mixed with radioactive-iodine.

†† Direct extraction.

2.2.2 牛乳 牛乳中に排出されるヨウ素は、無機態のほかたん白および有機結合型も含まれ非解離型ヨウ素も測定する目的で、イオン交換法などによらない全成分を灰化して抽出する方法を検討した。

牛乳の灰化にはかなりの熱を加えるので、温度およびアルカリの添加量について調べた。まず牛乳 250 ml をとり、20% 水酸化ナトリウム溶液 15 ml を加えた系列のものおよび 30 ml を加えたものの 2 系列の試料のおののヨウ素キャリアー 15 mg、 ^{131}I 5.3×10^5 cpm を加えたものを蒸発乾固後電気炉に入れ、ヨウ素の損失率をみたものが Table III である。この結果 500°C、30 分～1 時間ではほとんど損失がなく、600°C にするとかなりの損失が目だった。ここで、アルカリの添加量を増すとヨウ素の損失をかなり防ぐことができるが、添加量をあまり増すと灰化が進まなくなり、炭化物が残りがえって次の操作の障害となった。一般にヨウ素の抽出にあたっては、少量の炭化物もヨウ素をよく吸着して収率に

Table III The loss of iodine-131 added in milk during ashing with sodium hydroxide in a muffle furnace

Ashing temperature	20% NaOH	30min	1 hr	2 hr	3 hr	5 hr
500°C	15ml	{ 1.3%	2.4%	4.2%	6.3%	12%
		{ 1.5	2.1	5.4	6.9	15
	30ml	{ —	1.8	—	—	5.6
		{ —	1.9	—	—	6.3
600°C	15ml	{ 6.5	9.5	19.2	18.9	—
		{ 7.2	9.2	21.5	29.8	—
	30ml	{ —	—	17.8	—	—
		{ —	—	18.1	—	—

大きな影響があるため、残存炭化物を完全に破壊する必要がある。このため、次のような酸化剤による処理を行った。

上記試験結果では牛乳 250 ml、20% 水酸化ナトリウム液 18 ml を加え、500°C、1 時間加熱処理したときの灰分量は約 7.5 g であったので、多量に処理してつくった灰試料をもとにヨウ素キャリアー 15 mg、 ^{131}I 5×10^5 cpm、硝酸カリウム 7.5～22.5 g をそれぞれ加えた混合物をニッケルるつぼ中で強熱酸化を行なった。結果は Table IV に示した。牛乳の灰分にこれの 2 倍量(重量)の硝酸カリウムを加えると有機物は完全に破壊されるが、等量では不じゅうぶんであり黒い灰がかなり残った。また、アルカリを再添加したものとししないものでは収率にかなりの差を生じたほか、その添加量の少ないもののほど酸化処理が容易であった。このほか、硝酸カリウムは一定量以上加えても炭化物がなくなるので反応が進まず、収率に影響はみられなかった。

Table IV The loss of iodine-131 from carbonized milk ignited with potassium nitrate in the presence of sodium hydroxide

Carbonized milk	KNO_3	20% sodium hydroxide solution			
		0ml	7.5ml	15ml	22.5ml
7.5g	7.5 g	32%†	19%†	7.3%†	—
	15 g	41%	18%	{ 12%	8.8%
	22.5 g	—	19%	{ 11%	8%
				{ 13%	

† Incomplete decomposition.

以上の結果、牛乳 250 ml に硝酸カリウム 15 g、20% 水酸化ナトリウム溶液 15～18 ml が適当であることがわかった。そこで、灰分を 2 倍量の 15 g (生牛乳 500 ml に相当) をとり上記試薬を 2 倍量ずつ加え同じ操作を行なったところ、総量が多いためのつぼ接触面に近い部分はよく酸化されるが、中央部に炭化物が残る、高温持続時間も長くかかるためヨウ素の損失も多く、約 18～20% が逸散した。

この操作によりつくられた白い灰に水 80 ml を加え加熱して溶かし、氷冷しながら塩酸ヒドロキシルアミン 1 g、亜硝酸ナトリウム 0.5 g、四塩化炭素 20 ml を加え、マグネチックスターラー上でかき混ぜながら硝酸を加え、炭酸ナトリウムの発ぼうがやんだのちに数 ml を過剰に加え、ヨウ素を溶媒に抽出した。

2.2.3 甲状腺せん あらかじめ甲状腺せんに付着している他の脂肪組織などを取り除き、その実質 32 g (通常 2～4 個分) を 30 g および 2 g に分けて 30 g を放射性

ヨウ素の分析に、2 g を安定ヨウ素の分析に供する。また、もしも乳幼児の甲状腺のような 2 g 前後の場合は多量のヨウ素 キャリアー 15~22.5 mg を加え、甲状腺中の既存のヨウ素の個体差変動を無視して 0.6 mg/g とし、前記キャリアー量に加えて最終の収率計算に用いる。

(1) 放射性ヨウ素の分析：30 g の甲状腺をニッケルつぼ（内容 200 ml）に入れ、 ^{131}I 5.2×10^5 cpm, 20% 水酸化ナトリウム溶液 45 ml を加え加熱して溶かし、水分を蒸発後強熱灰化し、有機物をできるだけ破壊する。さらに残った有機物は硝酸カリウム 2~3 g を直接黒い灰と混合し、ふたたび強熱して無機物のみのまっ白な灰にする。これを水 60 ml に溶かしてピーカーに移し、これに塩酸ヒドロキシルアミン 1 g, 四塩化炭素 20 ml, 亜硝酸ナトリウム 0.5 g を加えて溶かしたのち氷冷しながら硝酸を加え、発泡うがやんだのちさらに数 ml を過剰に加える。

(2) 安定ヨウ素の定量：収率計算をするため行なうもので、甲状腺 2 g をとり、ニッケルつぼに入れ、 ^{131}I 5.2×10^5 cpm, 20% 水酸化ナトリウム溶液 3 ml を加え加熱溶解し、前項同様の条件で操作を行ない灰化する。次に硝酸カリウム 0.4 g を加えてまっ白な灰とし、水 30 ml に溶かして分液漏斗中で塩酸ヒドロキシルアミン 0.3 g, 亜硝酸ナトリウム 0.2 g, 四塩化炭素 20 ml を加え、硝酸酸性としてヨウ素を四塩化炭素層に抽出する。

この赤桃色の有機相は遠心分離（3,000 rpm, 10 分間）したのち 8 ml をとり、ウェル型シンチレーション・カウンターで放射能濃度（ a cpm）を求める。次に残液の一部をとり、光路 10 mm のセルに入れて 516 m μ の波長で光度を測定し、四塩化炭素中の安定ヨウ素量（ c mg）を比色定量¹¹⁾¹²⁾する。

通常、ヨウ素は 1~300 ppm の範囲では Lambert-Beer の法則に従う。Fig. 1 はヨウ素の四塩化炭素中の吸収曲線であり、Fig. 2 はヨウ素 1~150 ppm の検量線である。

さて、安定ヨウ素量の算出は次式により行なう。

$$b = c \times \frac{n \times V}{a \times d \times 8} \times 2^{8.06}$$

ここで

- b : 生の甲状腺中のヨウ素量 (mg/g)
- c : 四塩化炭素中で比色定量したヨウ素量 (mg)
- n : はじめに加えた添加用 ^{131}I の放射能濃度 (cpm)
- a : 四塩化炭素 8 ml 中の放射能濃度 (cpm)

Fig. 1 Absorption spectra of iodine in carbon tetrachloride

Iodine: 150 $\mu\text{g/ml}$

Fig. 2 Calibration curve for iodine in carbon tetrachloride

d : 使用した生甲状腺の重量 (通常 2 g)

V : 初めに加えた四塩化炭素量 (ここでは 20 ml)

t : 添加より測定までの経過時間 (日)

Table V は実際の測定値である。

甲状腺処理においては、回収率はかなり高く通常 90% 以上であった。これは牛乳と異なり乳糖 (4.5%) などの炭素化合物が少なく、アルカリ添加量もその 7 倍量を加えてあるためで、損失はほとんどなく処理も容易であった。

2.3 抽出および計測法

ヨウ素を四塩化炭素層に抽出したならば有機相を別の分液漏斗に移し、水相にふたたび四塩化炭素 5 ml を加

Table V Determination of stable iodine in thyroid glands

Sample No.	1	2	3
Thyroid gland† flesh wt.	2 g	3 g	30 g
Added iodine-131	5.2×10^5 cpm	5.2×10^5 cpm	5.2×10^5 cpm
Radioactivity in CCl ₄ layer(20ml)	4.79×10^5 cpm	4.86×10^5 cpm	4.8×10^5 cpm
Recovery of iodine-131	92.0%	93.5%	92.3%
Stable iodine in CCl ₄ layer	1.49mg	1.75mg	17.4mg
Stable iodine in thyroid gland	0.81mg/g	0.62mg/g	0.63mg/g

† Dairy cattle

えて抽出をくりかえし有機相を合わせる。次に蒸留水で有機相を洗浄したのち 2% 亜硫酸水 2~3 ml, 水 30 ml を加えて振り混ぜ、ヨウ素をふたたび水相に転溶させる。

水相はピーカーに移し、四塩化炭素層にはさらに水 5 ml を加えて洗い洗液を合わせる。ピーカー中の溶液は 2N 硝酸 10 ml を加えて水浴上で加熱し、1% 硝酸銀溶液 5 ml を加え、5~10 分間煮沸してヨウ化銀の沈殿をつくる。この沈殿は分離型フィルターとあらかじめひょう量した 汚紙 (東洋汚紙 No. 5 種 C) を用いて汚過したのち、0.1N 硝酸で洗浄して亜硫酸および他の不純物を除く。

沈殿は汚紙とともに試料ざらに載せ、110°C, 30 分間乾燥させ、放冷後ひょう量して収率を求め、低バックグラウンド・ベータ・カウンターで放射能濃度を測定する。

また、ヨウ化銀の重量から自己吸収補正を行ない、試料採取日より測定日までの経過日数の補正を行なったのち、最終結果とする。

最後に他の放射性核種の混入をみるため、上記 3 試料に ¹³¹I を加えずに核分裂生成物 3×10^5 cpm を加え、同一手順で抽出を行ないヨウ化銀として沈殿させ、低バックグラウンド・ベータ・カウンターで測定したところ 1.5~4 cpm であった。しかし、この count 数がきわめて低く、かつ微量のためこの核種の同定は不可能であった。このほか、⁸⁵Sr, ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb, ⁹⁹Mo, ¹³⁴Cs, ¹⁴⁴Ce について添加実験を試みたが、いずれも混入はみられなか

Table VI Recovery of stable iodine and iodine-131 on three kinds of samples

Sample	Percent recovery
Natural water	85~90%
Milk	86~91%
Thyroid gland	92~94%

った。

なお、水試料、牛乳 および 甲状腺せん 試料に対するヨウ化銀沈殿段階での最終回収率は、数回の実験の結果 Table VI に示す範囲であった。

3 考 察

Frech¹³⁾ によれば、核実験および原子炉事故に伴って放出される放射性ヨウ素およびその前駆物質の放射性テルルなどはガス、蒸気となり、飛散して外界の物理的条件下により数ミクロン程度の浮遊じんなどに付着し、その一部は降下後生物体などに取り込まれるという。しかし、10 数種の放射性ヨウ素中化学結合型¹⁴⁾¹⁵⁾ はヨウ素およびヨウ化物が 36~80%, ヨウ素酸型 15~55%, 過ヨウ素酸は 10% 以下といわれている。このほか、ヨウ化メチル、ヨウ化エチルおよび次亜ヨウ素酸なども存在するがいずれも微量で、そのかなりの部分はこの分析操作中の酸化・還元作用により抽出可能となる。このため、この測定法により雨水中の放射性ヨウ素および動物体などに利用される大部分の放射性ヨウ素の定量は可能である。

付記

1964 年 10 月 16 日に行なわれた中国の核実験により、かなり高い放射性ヨウ素の測定を実際に行なうことができた。

水 (雨およびちりの水盤法)、牛乳、甲状腺せん (人、家畜) 肺、尿についてこの方法を用いベータ計測を行なった¹⁶⁾。

その結果、抽出率、残存率、化学結合形などを調べることができ、簡便でほぼ満足できるものであることを確認した。

(1964 年 4 月, 第 57 回日本獣医学会; 1964 年 7 月, 日本放射線影響学会第 6 回研究発表会において講演)

文 献

- 1) H. J. Dunster, H. Howells, W. L. Templeton: 2nd U. N. International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, **18**, 296 (1958).
- 2) H. Bergh: *ibid.*, **18**, 586 (1958).
- 3) U. K. A. E. A.: PG Report, 204, (W), (1961).
- 4) W. C. Hanson, F. W. Whicker, A. H. Dahl: *Science*, **140**, 801 (1963).
- 5) S. B. Barker: *J. Biol. Chem.*, **173**, 715 (1948).
- 6) M. L. Good, M. B. Purdy, T. Hoering: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 73 (1948).
- 7) 科学技術庁編: “放射能測定法”, p. 6 (1963).
- 8) A. I. Vogel: “A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis”, 3rd Ed., p. 266 (1961), (Longmans, London).
- 9) A. I. Vogel: *ibid.*, 3rd Ed., p. 343 (1961), (Longmans, London).

- 10) V. P. Shvedov, L. I. Gedeonov, M. I. Djulkina, G. V. Yakovleva: "Gosudarystvennyi Komitet po Ispolizovaniyu Atomnoi Energii", SSSR (1963), (Moskva).
- 11) D. F. Boltz: "Colorimetric Determination of Nonmetal", Vol. 8, p. 197 (1958), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 12) 石橋雅義, 佐原良太郎: 日化, **61**, 513 (1940).
- 13) V. Schultz, A. W. Klement: "Radioecology", p. 77 (1963), (Reinhold Publishing Corp., New York).
- 14) J. Z. Holland: *Health Physics*, **9**, 1095 (1963).
- 15) R. W. Perkins: *ibid.*, **9**, 1113 (1963).
- 16) 田中義一郎: 放射線医学総合研究所年報, p. 229 (1964).

☆

The determination of radioactive iodine in natural water, milk and thyroid gland. Giichiro TANAKA (National Institute of Radiological Sciences, Chiba-shi)

A method of determination of radioactive iodine was developed for use in environmental contamination survey. This method is suitable for low activity samples, and several pCi of radioiodine per sample can be determined.

After the addition of iodine carrier (I^- 15 mg), with an exception of thyroid, samples are treated as follows:

1. Water: Five liters of alkaline water are con-

centrated to 500 ml, and iodine is reduced to iodide with sodium thiosulfate and then oxidized to iodate with sodium hypochlorite.

2. Milk: To 250 ml of milk is added 6.6 g of sodium hydroxide, and they are wet-ashed. The ashing is led to completeness by an alkaline fusion with potassium nitrate.

3. Thyroid: 30 g of thyroid gland (without a carrier added) are ashed with alkali, and then destroyed by alkali fusion. Stable iodine in the same thyroid gland (2 g) is determined by isotope dilution and colorimetric method using 516 m μ absorption of iodine in carbon tetrachloride.

Iodate obtained by either of the above procedures is reduced to iodide with hydroxylamine hydrochloride, and the iodine is extracted into carbon tetrachloride after adding sodium nitrite and nitric acid to the solution. Iodine is back-extracted into aqueous phase after its reduction with sulfurous acid, and is precipitated as silver iodide. The precipitate is filtered through a filter paper, and washed with water and ethanol. The precipitate together with filter paper is placed on a stainless steel counting tray, dried at 110°C for 30 minutes, and is weighed to determine the recovery of the iodine.

Radioactivity of the precipitate is measured by a low-background beta counter, and the results are corrected for geometry, self-absorption, etc., by using standard I. A. E. A. ^{131}I solution.

(Received Mar. 28, 1966)

ポーラログラフ法によるバナジウムとモリブデンの定量

浅 岡 博*

0.1M EDTA-0.1M 酢酸塩支持電解質溶液中では、バナジウム (V) はモリブデン (VI) の還元波 ($E_{1/2} = -0.7V$ vs. S. C. E.) に先だって 0V vs. S. C. E. においてほとんど限界電流に達している。そこで同時定量について検討した結果、次のことがわかった。

後還元性のモリブデンはバナジウムの存在の影響を受けて、濃度と波高の間に直線的な関係が成立しないで曲線的となる。しかし、共存するバナジウム量と、それによるモリブデン波高の増加分との間には直線的関係があるので、計算式によってモリブデン波高を補正することができる。

バナジウム (V) を共存する場合、モリブデン (VI) の示す限界電流の中に含まれている反応電流は、還元生成物であるモリブデン (III) が、バナジウム (V) およびその還元生成物であるバナジウム (IV) などにより酸化されて、モリブデン (VI) を再生するためである。

1 緒 言

モリブデン、バナジウム共存の試料についてそれぞれの元素を直流ポーラログラフ法によって定量するには、

* 一橋大学商学部商品学教室：東京都北多摩郡国立町

バナジウムについてはアンモニア-塩化アンモニウム、またモリブデンについてはリン酸といったような支持電解質を使い分ければ、分離を必要としないで容易にそれぞれの元素を定量できるようなのであるが、ここでは1種類の支持電解質を用い1回のポーラログラム記録によ