3 結果と考察

ここに述べた実験では、先に報告した場合より感度ははるかに増大しているの、主として試料自身の持つ放射能強度の増大に起因する不つごうを除くため検討が行なわれた。従来の感度では D. L. が 4 MeV でじゅうぶんであったが、ここでは 5 MeV にしなければならなかった。これは従来の感度でのマトリックスによる妨害が 4 MeV 以上には現われなかったのに、今回の実験の感度ではそれを無視しえなかったためである。

また吸収に関する補正法も改良された。すなわち、透過率測定用試料調製の際、従来の金属片と紙を交互に重ねる方式をやめ、ほとんど厚さを無視しうるセロファン紙をロ紙の代わりに用いて、この試料の軸方向へののびによる誤差を防止するようにした。また、セロファン紙が一番下にくる場合とそうでない場合の平均値を用いて酸素の偏在による効果をより減少させた。ストリップ方式の場合、新たに“透過率”による補正法を採用し従来の“吸収係数”の代わりとした。以上がすでに報告した方法に対する改良点である。

新しい条件による分析結果を Table I に示したが、従来法（真空融解法）による結果とよく一致している。また、標準偏差は 0.2~6.2% の範囲にあるが、最小値の 0.2% および最大値の 6.2% を除外して考えれば、他のものはすべて 2~4% の範囲にあり、本法の精度は 4% 程度と考えてよいであろう。また、放射化法の所要時間

は、試料の作製および前処理などを別にすれば約 1 分である。Table I の場合の感度は酸素 1 mg あたり約 1000 counts であった。

この研究の発表にあたり、真空融解法による分析値（平均値）の発表を許された日本分析化学会原子炉材料分析研究懇談会チタン中酸素分析小委員会の委員各位に感謝する。また実験に協力された佐藤正志氏に感謝する。

文 献

- 1) 藤井 勲, 武藤治夫, 三好克彦: 本誌, **13**, 249 (1964).
- 2) 藤井 勲, 谷 彰, 武藤治夫, 小川一行, 佐藤正志: 原子力誌, **5**, 218 (1963).
- 3) I. Fujii, K. Miyoshi, H. Muto, K. Shimura: *Anal. Chim. Acta*, **34**, 146 (1966).

☆

Determination of oxygen in titanium metal by a fast neutron activation method. Isao Fujii and Haruo Muto (Central Research Laboratory, Tokyo Shibaura Electric Co., Kawasaki-shi)

The oxygen content of titanium metal was determined by bombarding samples with 14 MeV neutrons from a Cockcroft-Walton machine and measuring the 7.35 second nitrogen-16 gamma activity produced by the reaction $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$. In this paper, optimum condition for the measurement of gamma rays of ^{16}N , a correction for the absorption of gamma-rays by samples are discussed. The analytical results by this method are in good agreement with those by the vacuum fusion method. The sensitivity for oxygen is about 1000 counts/mg of oxygen and the standard deviation of the method at the level of oxygen concentration 0.1% is 4%.

This method may be used to study the accuracy and the precision of the conventional method because the method is non-destructive.

(Received Feb. 28, 1966)

Table I Analytical results of oxygen in titanium samples

Sample number	Sample weight (g)	Net counts	Oxygen found (%)	Average (%)	By conventional method (%)
Plate-A-7	5.134	4013	0.082	0.083±0.003	0.073±0.007
		4231	0.087		
		4290	0.088		
Plate-B-7	5.288	5551	0.110	0.102±0.006	0.099±0.008
		5240	0.104		
		4828	0.096		
		4958	0.099		
Plate-C-7	5.217	8762	0.176	0.177±0.008	0.178±0.022
		8426	0.170		
		9191	0.185		
Forgin 211	4.895	2940	0.063	0.066±0.002	0.067±0.001
		3105	0.067		
		3202	0.069		
		2979	0.064		
		3154	0.068		
Forgin 124	4.905	5798	0.124	0.124±0.000	0.126±0.005
		5792	0.124		
		5813	0.124		
Forgin 342	4.961	15471	0.327	0.331±0.007	0.311±0.015
		15375	0.325		
		15691	0.331		
		15719	0.332		
		16188	0.342		

カントメーターによるマグネシウム合金中の希土類元素の分析

佐野貞雄, 松井 浩*, 中川良三**

1 緒 言

マグネシウム合金中の合金元素はアルミニウム, 亜鉛, マンガン, ジルコニウム, 希土類元素, トリウムで

* 神奈川県工業試験所川崎支所: 川崎市南幸町 3

** 東京都立大学理学部: 東京都世田谷区深沢町 1

ある。その合金の種類は希土類元素を含有するものと、含有しないものに大別できる。著者らはさきにマグネシウム合金中の合金元素、アルミニウム、亜鉛、マンガン、および不純物元素、銅、鉄、ニッケル、鉛、スズ、ケイ素の分析について報告したり。

マグネシウム合金中の希土類元素およびジルコニウムの分析に関しては一、二報告がある²³⁾。著者らは金属電極を用いる point-to-plane 法によるカントメーター分析法を確立する目的で研究を行なった結果について報告する。

2 装置および実験条件

装置は A.R.L. の 1.5m Industrial Research Quantometer を使用した。発光条件は既報²⁾で述べたように、合金に対して最良の結果を与える高圧スパークを使用した。その条件を Table I に示す。実験した元素とその濃度範囲を Table II に示す。標準試料は Dow Chemical Co. 製を用いた。

Table I Excitation condition

High voltage spark		
Capacitance (μ F)		0.007
Inductance (μ H)		360
Resistance (Ω)		residual
Voltage (kV)		20
Analytical gap (mm)		3
Pre-spark (sec)		3
Integration time (sec)		13
Counter-electrode	20° hemispherical 1/4" graphite	

Table II Elements and concentration range

Elements	Concentration range (%)
La	0.06~1.4
Ce	0.04~1.9
Nd	0.4 ~3.5
Pr	0.16~0.5
Zr	0.4 ~0.7

3 実験および結果

希土類元素は遷移元素であり、そのスペクトル線は複雑である。一般に希土類元素は 3000Å 以上の波長領域に感度のよいスペクトル線がある。まず波長表⁴⁾から、セリウム、ランタン、ネオジウム、プラセオジウム、ジルコニウムの適当な強度を有するスペクトル線をそれぞれ約 20 本選び、妨害線の存在の有無を調べた。希土類元素のスペクトル線は希土類元素相互間の妨害線が多いので注意する必要がある。

次にそれぞれのスペクトル線について、スペクトル線強度とバックグラウンドとの比および検量線のこう配を検討した。その結果、各元素とも妨害線のない適当な強度のスペクトル線を選べばよいことがわかった。

Table III に二、三のスペクトル線についての再現性を、Fig. 1 に検量線の 1 例を示す。

Table III Precision data

Elements	Wave length (Å)	$\bar{x}$ (%)	σ	ν (%)
Ce II	4075.85	0.85	0.0200	2.35
	4289.94	0.85	0.0189	2.22
	4628.16	0.86	0.0158	1.84
La II	3794.78	0.59	0.0170	2.89
	3245.35	0.60	0.0161	3.03
	3759.08	0.59	0.0173	2.94
Nd II	4109.46	0.66	0.0160	2.42
	4061.09	0.67	0.0197	3.03
	4303.58	0.68	0.0141	2.07
Pr II	3964.83	0.22	0.00654	2.98
	4179.42	0.22	0.00535	2.43
	4225.33	0.23	0.00471	2.05
Zr II	3505.67	0.51	0.00535	1.05
	3572.47	0.52	0.0146	2.81
	3279.21	0.51	0.0145	2.85

† $n=10$.

Fig. 1 Working curves

(昭和 39 年 5 月 21 日、分析化学討論会において発表)

文 献

- 1) 佐野貞雄, 松井 浩, 中川良三: 金属誌, **28**, 448 (1964).
- 2) E. J. Hunemorder, T. M. Hess: *Anal. Chem.*, **29**, 236 (1957).
- 3) A. S. T. M. "Method for Emission Spectrochemical Analysis", p. 500 (1964).
- 4) "Tables of Spectral-line Intensities", NBS Monograph 32-part I.

☆

Quantometric analysis of rare earth elements in magnesium alloys. Sadao SANO, Hiroshi MATSUI and Ryoza NAKAGAWA (Kawasaki Branch, Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, Kawasaki-shi)

Using A R L's 1.5 m Industrial Research Quantometer, analyses of rare earth elements and zirconium in magnesium alloys have been carried out by the point-to-plane method. High voltage spark discharge ($L=360 \mu\text{H}$, $C=0.007 \mu\text{F}$, $R=\text{residual}$, $V=20 \text{ kV}$) is used for excitation. Elements analysed and the range of their concentration are: La 0.06~1.4%, Ce 0.04~1.9%, Pr 0.16~0.5%, Nd 0.4~3.5% and Zr 0.4~0.7%, and these elements are determined with the coefficient in the variation of about 1~3%.

(Received Mar. 21, 1966)

定性分析第IV 属陽イオンの硫化物沈殿の ESR

藤原鎮男, 長島弘三, 小林大機*

定性分析において第IV 属陽イオンは、アンモニアアルカリ性で硫化物として沈殿させたのち、沈殿を希塩酸で処理すると、亜鉛、マンガンは溶解するが、コバルト、ニッケルは不溶物として残るので相互に分離される。種々の割合で (1) 亜鉛-マンガン、(2) コバルト-マンガンを含む硫化物沈殿をつくり、ESR により沈殿中のマンガンの分布状態を調べた。マンガンは (1) においても (2) においても、均一に分布していることがわかった。

1 緒 言

少量のマンガン (II) イオンがイオン結合的な固体化合物中に存在するとき、それが分散して存在すれば (結晶質の化合物のときは固溶していれば)、6本の超微細構造 (hfs) を有する ESR シグナルを与えるが、マンガン (II) イオンがやや集まって存在すると、双極子相互作用の結果、hfs は見られなくなり、広幅の単シグナルを与える。著者らは、この現象を利用し、天然および人工の炭酸カルシウム中のマンガン (II) の分布¹⁾、各種の金属オキシ塩と銅 (II) オキシ塩の固溶体生成の有無²⁾を検討してきた。ここでは亜鉛と少量のマンガン、およびコバルトと少量のマンガンを含む溶液から硫

化物を沈殿させ、得られた沈殿の ESR の観察結果について述べる。

硫化物中のマンガン (II) の ESR は ZnS_{hex} ³⁾ および ZnS_{cub} ⁴⁾ 中の微量のマンガンの ESR が観測報告されている。両者いずれも6本のhfsを与え、磁気パラメーターは $g=2.0024 \pm 0.0004$, $A=67.4$ ガウス (ZnS_{hex} 中)³⁾, $A=68.4$ ガウス (ZnS_{cub} 中)⁴⁾ である。後述するように、通常の手法で作った亜鉛、マンガン、コバルト、ニッケルの硫化物沈殿は、いずれもX線的に無定形であるが、硫化亜鉛や硫化コバルト中に分散させたマンガン (II) の磁気パラメーターは、上記の値と異なっており、 $A=71.6$ ガウスである。

第IV 属硫化物沈殿を希塩酸で処理すると、亜鉛とマンガンは溶出し、コバルトとニッケルは不溶物として残るのであるから、マンガンを主として考えるとき、沈殿中で硫化マンガんと硫化亜鉛は1相であってもよいが、硫化マンガんと硫化コバルトまたは硫化ニッケルは2相であって、そのうちの硫化マンガンのみが希塩酸に溶けるものと予想した。ESR による検討の結果は、この予想に反し、少量のマンガンは、硫化亜鉛、硫化コバルトのいずれとも固溶 (X線的に無定形であるから、このことは適当でないかもしれないが、固相中に均一に分布しているという意味で以下に用いる) することがわかった。

2 実験および結果

2.1 装置および試薬

ESR スペクトロメーター: 日本電子製 JES 118 型、発振周波数 9400 メガサイクル。

試薬はすべて市販の特級品を用いた。亜鉛、マンガン、コバルト、ニッケル (硫酸塩または硝酸塩) の溶液の濃度は EDTA 滴定によって決定した。硫化アンモニウムは 1:4 のアンモニア水に硫化水素をじゅうぶん通して調製した。

2.2 混合硫化物沈殿の調製

全金属原子中のマンガンのモル % が、0.01, 0.03, 0.06, 0.1, 0.3, 0.6, 1.0, 3.0, 6.0% になるように、亜鉛、コバルト、ニッケルの各水溶液とマンガン水溶液を混合し、標準列を作った。おのおのかき混ぜながら硫化アンモニウム溶液を滴下して、硫化物の沈殿を生成させた。

この沈殿物中のマンガンの存在状態を ESR で測定するのであるが、湿った試料中ではシグナルを観測しにくいので、試料を乾燥する必要がある。また硫化物は空気中では不安定で、硫化マンガ (II) は、容易に酸化さ

* 東京大学理学部化学科: 東京都文京区本郷 7 丁目