吸収極大波長はアルキル基の導入により若干短波長側にシフトし, 吸光度は2位にアルキル基特にエチル基を導入すると大きくなるが, 3位にアルキル基特にエチル基を導入すると小さくなる傾向がある. 2-メチルおよび2-エチル-5-オキシクロモン錯体は5-オキシクロモン錯体より吸光度が10~25%大きい, 試薬ブランクが無視できなくなり, 分析用試薬としては5-オキシクロモンと一長一短と考えられる. 3-オキシクロモン錯体は, 5-オキシクロモン錯体より吸収極大波長が相当短波長側にシフトしており, これは鉄(III)錯体の場合⁵⁾と同じ傾向であるが, 吸光度は, 鉄(III)の場合には3-オキシクロモン錯体のほうが約2倍大きくなるのに対して, バナジウム錯体では少し小さくなっている. すなわち, 鉄(III)の定量用試薬としては, 3-オキシクロモンのほうが鋭敏度の点ですぐれていたが, バナジウムの定量用試薬としては, 一定の吸光度を与えるpH範囲の広い点で5-オキシクロモンのほうがすぐれている.

文 献

- 1) 村田 旭, 鈴木哲夫, 伊東琢史: 本誌, **14**, 630 (1965).
- 2) 村田 旭, 伊東琢史, 鈴木哲夫: 日化, **89**, 54 (1968).
- 3) 村田 旭, 伊東琢史, 鈴木哲夫: 本誌, **17**, 1284

(1968).

- 4) 村田 旭, 伊東琢史, 藤安洸一郎, 鈴木哲夫: 同上, **15**, 143 (1966).
- 5) 村田 旭, 伊東琢史: 同上, **18**, 1131 (1969).

☆

Spectrophotometric determination of palladium with 5-hydroxychromone. (Studies on the hydroxyl derivatives of chromone as analytical reagents. VII.) Akira MURATA and Katsuhiro MIZOGUCHI (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu-shi, Shizuoka-ken)

Palladium reacts with 5-hydroxychromone at pH < 1 to give yellow precipitate which is soluble in various organic solvents. The complex extracted into benzene from a solution of pH 3.0~9.5 shows an absorption maximum at 430 m μ with constant absorbance. Various analytical conditions for the spectrophotometric determination of palladium were studied. The calibration curve obeys Beer's law for 0~100 μ g of palladium. Ions forming stable complex with palladium such as chloride, cyanide, and ammonium ions interfere. A number of cations do not form extractable complex with this reagent at pH lower than 4, and are practically harmless at least in moderate amounts. The complex has a composition of 1:2 in mole ratio of palladium and the reagent. It is more advantageous than 3-hydroxychromone and seven alkylated 5-hydroxychromones.

(Received June 2, 1969)

降下ばいじん, 浮遊じんあい中バナジウムの放射化分析

坂東 昭次, 今橋 強*

(1969年6月4日受理)

中性子放射化分析法により降下ばいじん, 浮遊じんあい中のバナジウムの定量を行なった. 捕集した試料を JRR-1 (3×10^{11} n/cm²·sec) で2分間中性子照射し, 水酸化ナトリウムで融解したのち, pH 4 からバナジウムを2-メチルオキシシン錯体としてクロロホルムで抽出分離した. 抽出液を用いて γ 線スペクトロメトリーを行ない, また吸光度を測定して光度法より化学収率を求めバナジウムを定量した. 化学収率は平均95%であり, 分析の所要時間は約10分であった. 本法により降下ばいじん, 浮遊じんあい中の0.03 μ gまでのバナジウムを迅速に定量しうる.

1 緒 言

最近, 公害問題の一つとして大気汚染に関する調査が

* 日本原子力研究所: 茨城県東茨城郡大洗町

大きく取り上げられ, 各地において亜硫酸をはじめ窒素酸化物, 一酸化炭素などの分析が進められている. 一方大気中の微量金属成分についても鉛, クロム, 亜鉛, カドミウムほか多くの元素が光度法¹⁾, 分光法²⁾, 原子吸

光法³⁾などによって定量され、解析が行なわれている。またバナジウムは重油中に比較的多く含まれており、しかも近年石炭に代わり重油燃料が使用されるようになったことから、大気中にかなりの量が飛散し、人体に対する毒性が問題にされつつある。したがって大気汚染に関連し、このものの分布あるいは亜硫酸ガスなどの相関性など重要な問題と考えられる。著者らは放射化分析法による大気汚染測定に関する研究の一環として降下ばいじん、浮遊ばいじん中のバナジウムの定量法を確立するため種々の検討を行なった。

バナジウムの中性子放射化分析は (n, γ) 反応によって短寿命放射性核種 ^{52}V (半減期 3.76 分, γ 線エネルギー 1.44 MeV) を生成させ、 γ 線スペクトロメトリーを行なう非破壊分析⁴⁾が多く用いられている。 γ 線スペクトル測定において Ge (Li) 検出器は分解能がすぐれ、共存核種による影響が少ない利点をもっているが計数効率が低く、高価でしかも常時冷却を必要とするなど現時点では一般的でない。このことから NaI (TI) 検出器による測定を試みたがアルミニウム、ナトリウムの多い試料ではこれらのコンプトンスペクトルの妨害があり、非破壊分析によって定量することが不可能でバナジウムの放射化学的分離が必要となった。従来このような分離にはクペロンによる沈殿⁵⁾、TTA-ベンゼン抽出⁶⁾、クペロン-クロロホルム抽出⁷⁾などを用いる迅速分離法も行なわれているが化学収率は必ずしも高くなく、収率の測定に ^{48}V の放射性トレーサーを用いる⁸⁾など煩雑である。著者らはバナジウムを 2-メチルオキシシシ錯体としてクロロホルムに抽出し、抽出液を用いて γ 線スペクトロメトリーを行ない、また光度法により化学収率を求めてバナジウムを定量する方法を確立した。本法により少量の試料から感度よく迅速にバナジウムを定量することができる。

2 実 験

2.1 装置および試薬

- (1) 放射能測定器：日立製 400 チャンネル波高分析器 RAH-403 型。3"×3"φ NaI (TI) 検出器接続。
- (2) 分光光度計：島津製 QR-50 型。
- (3) pH メーター：日立-堀場製 M-5 型ガラス電極。
- (4) バナジウム担体溶液：特級メタバナジン酸アンモニウム 2.296 g をアンモニア水 (14%) 10 ml に溶解し、正確に 1 l に希釈した。
- (5) バナジウム標準試料：上記バナジウム担体溶液をさらに水で希釈し、適当な濃度に調製したものを約 6 cm² の濾紙にしみ込ませ、赤外線ランプで乾燥したの

ち、ポリエチレン袋に封入した。

(6) チオ尿素溶液：特級チオ尿素 5 g を 100 ml の水に溶解した。

(7) 2-メチルオキシシシ 溶液 (2 w/v%)：精製した 2-メチルオキシシシ 2 g を水酢酸 4 ml に加熱溶解し、水で 100 ml に希釈した。

(8) クロロホルム：市販 1 級品をアンモニア水ならびに水で数回ずつ洗浄したのち、塩化カルシウムで脱水し、蒸留したものを使用した。

その他の試薬はいずれも特級品を使用した。

(9) 中性子モニター用金：金ばく 86.0 mg を少量の王水に溶解し、適当に希釈した溶液 (1.72 mg/ml, Au) の 0.02 ml をマイクロピペットでとり、小さな濾紙にしみ込ませ赤外線ランプで乾燥したのちポリエチレン袋に封入した。

2.2 分析試料

降下ばいじんについてはデボジットゲージを用いて一定期間採取した試料を灰化し、また浮遊ばいじんについては集じん装置⁹⁾ (吸引容量 20 m³/hr) にミリポアーフィルター SC (ポアーサイズ 8 μ , 90 mmφ) を装着し、集めたものをそれぞれ試料として用いた。

2.3 分析操作

試料 (降下ばいじんの場合は約 10 mg, 浮遊ばいじんの場合は集じんしたフィルターの 4 cm²) を薬包紙で包みポリエチレン製袋に封入する。試料および中性子モニター用の金は同一の照射容器に入れ、JRR-1 気送管 (熱中性子束密度：3×10¹¹ n/cm²·sec) で 2 分間照射した。照射後ただちに試料を取り出し、あらかじめバナジウム担体 40 μ g を入れて乾燥し、水酸化ナトリウム 2 g を加え融解しておいたニッケルをつぼに入れ、1 分間加熱溶融する。つぼは氷水につけ急冷したのち、融成物は少量の水を加えて加温溶解し、50 ml のビーカーに移す。硫酸 (1+1) 2 ml を加えてアルカリ性を弱めたのち、ミリポアーフィルター AA を用いて吸引濾過する。濾液は 100 ml のビーカーに受け、硫酸 (1+1) 2 ml を加えて酸性とし、0.1 N 過マンガン酸カリウム溶液 2 滴、2-メチルオキシシシ 溶液 3 ml および 5% チオ尿素溶液 7 ml を加える。ついで 30% 水酸化ナトリウム 2 ml, 17% 酢酸ナトリウム溶液 1 ml を加え pH メーターを使用して pH を 3.8~5.0 に調節する。溶液は 150 ml の分液漏斗に移し、全容を約 100 ml とする。クロロホルム 10 ml を正確にはかり入れ、30 秒間激しく振り混ぜてバナジウム・2-メチルオキシシシ錯体を抽出する。有機層は無水硫酸ナトリウム 1 g を入れた 30 ml のせん付き三角フラスコにとり、軽く振って混入してく

る水分を除いたのち, 正確に 5 ml をポリエチレン製棒びんにはかりとる. ただちに波高分析器を用いて ^{52}V の γ 線スペクトル (γ 線エネルギー: 1.44 MeV) を 1 時間測定する. 測定の終わったクロロホルム溶液はもとの三角フラスコにもどし入れ化学収率の測定に供する.

バックグラウンド, 金モニターによる中性子量, 吸光度による化学収率および照射後測定までの経過時間による壊変補正を行ない, 検量線よりバナジウム量を算出する.

2.3.1 中性子束密度の変動に関する補正 試料と同時に照射した中性子モニター用の金は試料の気送管内照射位置のずれ, 照射時間の誤差などにもともなう中性子量の変動を補正するため γ 線波高分析器により ^{198}Au (半減期 2.72 日) の 0.41 MeV における光電ピークを測定し, 得られた計数値より中性子束を求め, 試料に対する中性子量の変動補正を行なう.

2.3.2 化学収率 放射能を測定したクロロホルム溶液は分光光度計により 385 m μ および 580 m μ における吸光度を測定し, 抽出されている鉄の影響を次式¹⁰⁾を用いて補正してバナジウムを定量し, その化学収率を求める. この式により同時に抽出されてくる鉄の影響を補正することができる.

$$C_V = \frac{A_{385} - A_{580} \frac{a_{385}^{\text{Fe}}}{a_{580}^{\text{Fe}}}}{a_{385}^{\text{V}}}$$

C_V : バナジウム量 (μg)

A_{385}, A_{580} : 385 m μ , 580 m μ における吸光度測定値.

$a_{385}^{\text{V}}, a_{385}^{\text{Fe}}, a_{580}^{\text{Fe}}$: 385 m μ , 580 m μ におけるバナジウムおよび鉄の 1 μg あたりの吸光度.

3 分析法の検討

3.1 アルミニウムの影響

降下ばいじん, 浮遊じんあい中には一般にアルミニウムが多く含まれている. アルミニウムは中性子照射によって短寿命の放射性核種 ^{28}Al (半減期: 2.27 分, γ 線エネルギー: 1.78 MeV) を生成する. ^{28}Al と ^{52}V とは γ 線エネルギーにおいて 250 keV の差があり, アルミニウムの存在量の少ないときは γ 線スペクトロメトリーによるバナジウムの定量は可能である. しかしながらアルミニウムの存在量が大きくなるにつれ, Fig. 1 に見られるように ^{28}Al のコンプトンスペクトルによって影響され, アルミニウムとバナジウムの存在比が 10 以上になると直接定量することが困難となる. 一方, 半減期も両者に大きな差がなく, 照射時間あるいは冷却時間など

Fig. 1 γ -Ray spectra in various activity ratios of ^{28}Al and ^{52}V

Weight ratio of aluminum and vanadium (V/Al)

A	1 : 1	C	1 : 100
B	1 : 10	D	1 : 1000

による調節でアルミニウムの影響を避けることは期待できない. 実際試料のほとんどのアルミニウム: バナジウムは 50 以上であり, アルミニウムを分離せずにバナジウムを定量することは不可能といってよい.

3.2 バナジウムの吸収曲線および抽出 pH

従来からバナジウム・2-メチルオキシシキ錯体の吸収スペクトルは 370 m μ に極大吸収を示すと報告¹¹⁾されているが, 過マンガン酸カリウムおよびチオ尿素が存在すると Fig. 2 に示すように, その吸収極大波長は 385 m μ にずれ, 感度の増大することが認められた. また吸光度と抽出 pH との関係は Fig. 3 に見られるように pH 3.8~5.0 の範囲では一定の吸光度を示し, 定量的に抽出されることがわかった. 試料をニッケルをつぼ中で水酸化ナトリウムによる融解を行なうとバナジウムが還元

Fig. 2 Absorption curves of vanadium 2-methyl oxinate complex

A: Potassium permanganate and thiourea added (V: 40 μ g); B: Not added (V: 100 μ g)

Fig. 3 Extractability of vanadium 2-methyl oxinate complex into CHCl_3

される可能性があり、著者らは硫酸酸性溶液に変えたのちに過マンガン酸カリウムを添加してバナジウムをすべて5価に調製することにした。過マンガン酸カリウムの添加はバナジウムを5価にそろえる量を加えればよく、過剰の試薬は容易に分解してバナジウム・2-メチルオキシン錯体の抽出挙動には影響を与えなかった。ところが銅をマスクしその抽出をおさえるために続いて加えるチオ尿素は、バナジウム・2-メチルオキシンの吸収極大波長を370 $m\mu$ から385 $m\mu$ に変え、極大におけるバナジウム1 μ gあたりの吸光度は約2倍とすることが明らかとなった。一般に5%チオ尿素溶液5 ml を加えれば一定の吸光度を示すようになり、実際には7 ml を使用することにした。ところがこの場合、あらかじめ過マン

ガン酸カリウムを添加していないと、このチオ尿素添加の影響は小さく、再現性もよくない。この理田については明らかでなく目下検討を進めている。しかしながらさきに述べた操作条件ではきわめて再現性よく、しかも従来の約2倍の高感度でバナジウムを吸光光度定量できることが明らかとなった。検量線をFig. 4に示す。バナジウムの吸光度における検量線は70 μ gまでベールの法則に従い、1 μ gあたりの吸光度は0.114であった。

Fig. 4 Calibration curves of vanadium

1: Potassium permanganate and thiourea added;
2: Not added

Fig. 5 Calibration curve of ^{52}V

Neutron irradiation, $3 \times 10^{11} n/cm^2 \cdot sec$, 2.0 min. Each value was normalized to decay time zero, and was corrected for neutron fluctuation and chemical yield, after NaOH fusion and extraction.

3.3 ^{52}V の検量線

バナジウム標準試料は $0.04\sim 10\ \mu\text{g}$ をとり, 2 分間中性子照射を行なったのち, 2.3 の分析操作に従って抽出分離し, ^{52}V の γ 線を波高分析器で測定した. 中性子量の変動ならびに化学収率を求め, 経過時間の補正を行なって照射直後の計数値に合わせ検量線を作成した. 結果は Fig. 5 に示すようによい直線関係が得られた.

4 結果および考察

本法により千葉県千葉市, 市原市における降下ばいじん, 浮遊じんあい中のバナジウムについて分析を行なっ

た結果を Table I に示す.

Fig. 6 はバナジウムの分離前と分離後の γ 線スペクトルを測定したものであるが, 分離前においては明らかに ^{28}Al の影響が大きく, バナジウムを精度よく分析することはできない. 分離したものの γ 線スペクトルは 1.44 MeV における ^{52}V の光電ピークのみで, 他の放射性核種の存在は見られず, Fig. 7 の減衰曲線から半減期においても文献値¹²⁾とよく一致した値を示している. ^{52}V の定量に際し, 妨害する放射性核種を対象として半減期 1~60 分, γ 線エネルギー 1.1~1.8 MeV をもつものをあげると $^{28,29}\text{Al}$, ^{38}Cl , ^{66}Cu , $^{88,89}\text{Rb}$, ^{116}In , $^{138,139}\text{Cs}$

Fig. 6 γ -Ray spectra obtained before and after separation of vanadium

I: Deposits; II: Airborne particulate matter; (A) Before separation; (B) After separation

Table I Analytical results of vanadium in typical samples

Deposits			Airborne particulate		
Sampling date	Sampling points	Amounts of vanadium (V $\mu\text{g}/\text{mg}$ ash)	Sampling date	Sampling points	Amounts of vanadium (V $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Feb. 1967	Chiba city	0.38	June 21, 1968	Chiba city	0.13, 0.14
	Ichihara city	1.52		Ichihara city	0.67, 0.98
Jul. 1967	Chiba city	0.90, 0.88, 0.92	June 24, 1968	Chiba city	0.23
	Ichihara city	0.58		Ichihara city	0.47

Fig. 7 Decay curve of vanadium, fraction separated from airborne particulate sample

などである。これらのうちアルミニウム、塩素、ルビウム、セシウムは2-メチルオキシシと錯体をつくらない。銅は2-メチルオキシシと錯体をつくり、クロロホルムで抽出されるが、チオ尿素の添加によって150 μg までマスクすることができる。またインジウムは抽出の前の処理において水酸化物の沈殿として除去されるのでそれぞれ妨害とはならない。なお、集じん用汚紙として使用したミリポアーフィルターについてバナジウムのブランクを調べた結果はバックグラウンドと同程度であり、ほとんど無視することができた。

本法における分析の所要時間は約10分であり、化学収率は平均95%であった。検出限界は ^{52}V の1.44 MeV γ 線ピークの計数をバックグラウンドの2倍(照射後8分経過時において20 cpm)とすると0.03 μg であり、浮遊じんあいについては前述の集じん装置(20 m^3/hr)を使用して2時間吸引したときに0.007 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ までの検出が可能である。バナジウムの分析に対して放射化分析法は検出感度の点で特に高く、試料の採取量は少量ですみ、かつ迅速であることから本法は公害問題に

関連する大気汚染の解析に適用されるものと考えられる。

終わりに、種々ご指導をいただいた日本原子力研究所本島健次博士、小林昌敏室長、千葉大学山根靖弘教授および試料採取にご援助いただいた千葉県公害研究所加地信所長ならびに集じん装置を貸してくださった電力中央研究所大野博教室長に謝意を表します。

(昭和43年10月、第12回放射化学討論会において発表)

文 献

- 1) 鈴木武夫ほか：公衆衛生研, **16**, No. 1 (1967).
- 2) U. S. Depart. of Health, Education and Welfare, Public Health Service: "Air Pollution Measurements of the National Air Sampling Network, Analysis of Suspended Particulates", (1962).
- 3) G. Thilliez: *Anal. Chem.*, **39**, 427 (1967).
- 4) 中井敏夫ほか：日化, **81**, 104 (1960).
- 5) J. Brownlee, W. W. Meinke: *U. S. Atomic Energy Comm. Rept.*, AECU-3887, 59 (1958).
- 6) R. Fukai: *ibid.*, 3887, 71 (1958).
- 7) R. Fukai: *ibid.*, 3887, 63 (1958).
- 8) D. G. Kaiser, W. W. Meinke: *Anal. Chim. Acta*, **29**, 211 (1963).
- 9) 仲佐博裕, 大野博教: 電中研技術研究所報告, No. 67013 (1967).
- 10) 本島健次: 本誌, **16**, 616 (1967).
- 11) 本島健次, 橋谷 博: 同上, **9**, 151 (1960).
- 12) 木村健二郎: "放射線データブック", (1958), (地人書館).

☆

Determination of vanadium in deposit and airborne particulate by neutron activation analysis. Shoji BANDO and Tsuyoshi IMAHASHI (Japan Atomic Energy Research Institute, Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken)

A method of neutron activation analysis has been developed for the determination of trace amount of vanadium in the deposit and in its airborne particulate. The sample irradiated for 2 min. in JRR-1 (3×10^{11} n/cm²-sec) was fused with sodium hydroxide. Vanadium was extracted from pH 4 solution into chloroform as its 2-methyl-oxine complex. The radioactivity, γ -ray energy 1.44 MeV, of ^{52}V was measured and the value was corrected for the chemical yield, average 95%, obtained by photometry. The time for a determination was about 10 min. The proposed method is simple, rapid and applicable to as little as 0.03 μg of vanadium both in the deposit and airborne particulate.

(Received June 4, 1969)