Table VII Series of analyses with different types of organic iodine compounds

Sample	Amount (mg)	Absorbance	I (%)		
			Calcd.	Found	Deviation
o-Iodosobenzoic acid	{ 4.481	0.390	48.07	47.96	-0.11
	{ 3.931	0.344		48.22	+0.15
Iodoacetamide	{ 3.571	0.446	68.61	68.82	+0.21
	{ 3.896	0.483		68.31	-0.30
3,5-Diiodo-L-tyrosine	{ 3.906	0.384	54.12	54.17	+0.05
	{ 4.048	0.399		54.31	+0.19
7-Iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid	{ 4.346	0.283	36.14	35.88	-0.26
	{ 4.790	0.313		36.00	-0.14

蒸気圧が高いため、蒸発によりヨウ素溶液の最終体積の再現性がわるくなり、ややばらつきが大きくなっている。したがって、本法にはトルエン、またはキシレンが好適と考えられる。

トルエンを用い異種化合物の連続分析を行なった結果を Table VII に示す。

文 献

- 1) W. Schöniger: *Microchim. Acta*, **1956**, 869.
- 2) "International Pharmacopoeia", 2nd Ed., p. 176 (1967), (World Health Organization, Geneva).
- 3) D. Pitre, M. Grandi: *Microchim. Ichnoanal. Acta*, **1965**, 193.
- 4) 木下盛雄, 穂積啓一郎: 本誌, **14**, 352 (1965).
- 5) 太田茂輝: 同上, **15**, 689 (1966).
- 6) 日本分析化学会編: "有機定量分析", (基礎分析化学講座, 11), p. 38 (1965), (共立出版).
- 7) 柴田雄次: "無機化学全書", III, 4 版, p. 310 (1951), (丸善).
- 8) J. W. Mellor: "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. II, Suppl. I, p. 784 (1956), (Longmans Green and Co.).

☆

Colorimetric determination of organic iodine using flask combustion. Naoshige AKIMOTO and Keiichiro HOZUMI (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto-shi)

A simple colorimetric method for determining organic iodine involving the flask combustion and the successive dilution of liberated iodine in a definite volume of hydrocarbon solvent has been investigated.

An organic sample containing about 2 mg of iodine was burnt in a dry oxygen flask and 3 ml of toluene or xylene was pipetted to the flaring lip at the top of flask. The solvent was drawn into the flask by loosening the stopper because of a reduced pressure produced in the flask after combustion, and the flask was stood for 5 minutes for complete absorption of iodine in the solvent. Twenty milliliters of the same solvent was further pipetted to the flask and the absorbance of the solution was measured at 505 m μ for toluene or at 500 m μ for xylene.

A statistic comparison showed that the substitution

of above solvents by benzene gave higher standard deviation of analytical results (Table VI) probably due to its higher volatility.

A presence of chlorine above 4% in the sample gave lower analytical results due to formation of ICl. Sulfur in the sample gave sulfuric mist in the flask which made the solution turbid. This interference was avoided by standing the flask for 1 hour after the combustion until the sulfuric mist sank to the bottom of the flask.

(Received Feb. 6, 1969)

けい光 X 線分析法によるジルカロイ中の微量ウランの定量

河口 広司, 大内 義彦*

(1969 年 2 月 13 日受理)

1 緒 言

ジルカロイを使用している原子炉では、燃料棒破損検出系のバックグラウンドを下げるために、ジルカロイ中に不純物として存在するウランをできるだけ少なくする必要がある、1 例として、日本原子力研究所の JPDR 用燃料では 3.5 ppm 以下と規定されている。ジルカロイ中のウランの定量法としては、溶媒抽出またはイオン交換などによってウランを分離したのち、けい光法¹⁾または比色法²⁾³⁾によって定量する方法が報告されている。

著者らは、ジルカロイ中のウランをカラム法によるイオン交換で分離したのち、濾紙を支持体としてけい光 X 線分析法で定量する方法を試みた。けい光 X 線分析法に

* 日本原子力研究所：茨城県那珂郡東海村

よるウランの定量は、けい光法や比色法などに比べ他元素の妨害が少ないので、分離操作が簡単になるという特徴があり、満足すべき結果が得られたので報告する。

2 装置および試薬

けい光 X 線分析装置およびその操作条件は Table I に示した。試料ホルダーの X 線照射窓にはバックグラウンドを増加させないために、薄いマイラーフィルム（厚さ 20μ ）を張り、この上に試料濾紙を置くようにした。濾紙は、東洋濾紙 No. 5B を X 線照射窓の大きさに切って用いた。

イオン交換樹脂カラムは、内径 11 mm のポリエチレン製のパイプに、陰イオン交換樹脂 Dowex 1X-8 (100~200 メッシュ, G1 型) を長さ約 6cm 詰めたものを使用した。流速は $2\sim 3\text{ ml/min}$ であった。内標準元素として用いたイットリウムは、Johnson Matthey 社製のものをを用いた。そのほかの試薬は特級品を使用した。

Table I Apparatus and operating conditions

Apparatus	GE XRD-5
X-ray tube	Machlett AEG-50 T, 50 kV, 40 mA
Irradiation area	$13\times 19\text{ mm}$
Crystal	LiF, Plane, in air
Slit	Soller slit, 0.005 in
Detector	Proportional counter
U	$\text{UL}\alpha$, $2\theta=26.14^\circ$, 400 sec
Y	$\text{YK}\alpha$, 23.82° , 100 sec
Background	25.50° , 400 sec

3 分析操作

試料 $1\sim 2\text{ g}$ をポリエチレンビーカーにはかりとり、塩酸 10 ml と試料量に応じて、フッ化水素酸 (1+4) $6\sim 12\text{ ml}$ を加え、ただちにポリエチレン時計ざらでふたをする。試料が完全に溶解したら、時計ざらやビーカー壁を塩酸 (1+1) 10 ml で洗い、過酸化水素水 (3%) $2\sim 3$ 滴を加えてウランなどを酸化する。陰イオン交換樹脂柱に試料溶液を流し、次に塩酸 (1+1) 30 ml 、塩酸 (1+2) 40 ml を順次流してジルコニウムを溶離する。次に塩酸 (1+11) 40 ml を樹脂柱に流してウランを溶離し、 100 ml のビーカーに受ける。この溶離液に内標準元素として、イットリウム溶液 (0.1 mg Y/ml) を正確に 1 ml 加え、ホットプレート上で $0.5\sim 1\text{ ml}$ になるまで蒸発濃縮する。X 線照射窓の大きさに切った濾紙をこの濃縮液に浸し、そのまま赤外線ランプで乾燥する。この濾紙を試料として、けい光 X 線強度を測定する。バックグラウンドを差し引いたウランおよびイットリウムの強度からその強度比を求め、検量線からウランを定量する。

4 検討および考察

4.1 分離操作

陰イオン交換樹脂によるウランの分離の方法は、多田ら³⁾の方法を参考にした。ジルコニウムは、樹脂から溶離する際長くテーリングする傾向があり、ときにより、ウランの溶離液に数十マイクログラム程度のジルコニウムが混入してくることがあった。しかし、この方法では、ジルコニウムが 1 mg 以下であれば妨害にならない。ジルカロイの合金成分であるクロム、ニッケルおよびスズは、この方法で分離されるが、鉄はウランとほとんど同じ挙動を示し、ウランの溶離液にはいる。

X 線のバックグラウンド強度は、鉄の共存量とともに増加するが、ウランと内標準元素との強度比は鉄が数 mg 以下であれば影響しない。しかし、鉄の量が多くなると、試料濾紙の吸湿性が強くなってきて取り扱いにくくなるので、鉄の量が 5 mg 以下になるようにすることが望ましい。ジルカロイの鉄の含量は $0.77\sim 0.20\%$ であるから、試料の採取量は 2.5 g 以下とする。

4.2 バックグラウンドの補正

上に述べたように、バックグラウンドは鉄の共存量によって変化するため、試料ごとにバックグラウンドを測定して補正しなければならない。Fig. 1 に、試料溶液 (U: $5\mu\text{g}$, Y: 0.1 mg , Fe: 2 mg) に浸した濾紙 (A)、およびブランクの濾紙 (B) の X 線スペクトルを示した。A のバックグラウンドが B のそれより高くなっているのは主として鉄の影響である。また、Fig. 1 からわかるように、 $\text{YK}\alpha$ のバックグラウンドは $\text{UL}\alpha$ のバック

Fig. 1 X-ray spectra of sample and blank
A: U $5\mu\text{g}$, Fe 2 mg , Y 0.1 mg ; B: Blank

グラウンドの約2倍になっているので、試料の測定では、 UL_{α} のバックグラウンドを $2\theta=25.5^{\circ}$ で測定し、その2倍の強度を YK_{α} のバックグラウンドとした。

4.3 内標準元素

試料から分離したウランを、けい光X線測定用の汚紙に定量的に集めることは困難なので、試料溶液を汚紙に浸み込ませる前に内標準元素を添加し、内標準法をとることにした。内標準元素としては、文献⁹などを参考にしてイットリウムを用いた。内標準法の効果を確認するために、一定量のウランをとって、分析操作に従い数個の試料汚紙を作製し、それらのX線強度を測定した。その結果を Table II に示す。この場合のスペクトル線強度比の変動係数は6.1%であった。一方、計数率の統計的変動に基づくウラン強度の誤差は約5.3%になるので、測定結果の誤差の大部分は計数率の統計的変動に基づくものと思われる。

Table II Reproducibility of intensity ratio
(U : 10 μ g)

No.	Intensity, counts			Intensity ratio†
	U/400 sec	Y/100 sec	BG/400 sec	
1	11,210	39,230	8,910	6.62×10^{-2}
2	11,110	35,770	8,700	7.66
3	11,330	38,990	8,560	7.98
4	11,330	41,020	8,640	7.33
5	11,660	41,930	8,880	7.42
6	11,720	46,310	8,810	6.95
7	12,440	49,680	9,070	7.46
Mean				7.35×10^{-2}
Coefficient of variation				6.1%

† $(U-BG)/(Y-BG/2)$

4.4 定量結果

検量線は、ウランおよび内標準元素の標準溶液を一定

量ずつ分析操作に従って汚紙に浸み込ませたもので作成した。その1例を Fig. 2 に示す。また、NBS のジルカロイ標準試料を分析した結果を Table III に示した。

Fig. 2 Calibration curve

本法による分析の誤差は、バックグラウンドに比べてウランの正味の計数率が低いために、ウランの量が10 μ g 以下の場合にはほとんどバックグラウンドの変動による誤差に支配され、ウラン濃度の減少とともに急激に増加する。ウランおよびバックグラウンドの計数率からの計算によれば、2 μ g 以上のウランはほぼ20%以下の精度で定量できると推定された。また、バックグラウンドの標準偏差の $3\sqrt{2}$ 倍をウランの検出限界とすれば、この方法の検出限界は1.4 μ g であった。

終わりに、この研究を行なうにあたり、ご指導をいただいた当研究所の中島篤之助博士、種々討論をしていただいた、当研究所の核燃料・炉材料等分析委員会、ジルカロイ分析小委員会の委員のかたがた、ことに、イオン交換分離の方法についてご指導いただいた東芝中央研究所の多田格三博士に深く感謝いたします。

(昭和43年7月、分析化学討論会において発表)

文 献

- 1) Am. Soc. Testing Materials : 1968 Book of ASTM Standards, Part 32, Philadelphia, Pa., p. 683.
- 2) 大西 寛, 榎田行雄 : 日本分析化学会第17年会講演要旨集, p. B282 (1968).
- 3) 多田格三, 市原寿義, 合志和子 : 同上, p. B184 (1968).
- 4) J. N. van Niekerk, J. F. de Wet : *Nature*, **186**, 380 (1960).

☆

Fluorescent X-ray analysis of microgram quantities of uranium in zircaloy. Hiroshi KAWAGUCHI and Yoshihiko OUCHI (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,

Table III Analytical results

Sample taken	Intensity ratio	U found			Certified value
		μ g	ppm	mean	
NBS 1210	1.53 g	2.13×10^{-2}	2.90	1.9	1.5 ppm 1.8 ppm
	2.01	2.58	3.51	1.7	
	2.00	1.45	1.97	1.0	
	2.00	1.94	2.64	1.3	
NBS 1213	2.00	2.04	2.78	1.4	2.0 2.0
	1.50	1.88	2.56	1.7	
	3.02	4.88	6.63	2.2	
	2.00	2.92	3.97	2.0	
	2.00	2.77	3.77	1.9	
NBS 1215	2.00	2.94	4.00	2.0	9.8 9
	1.00	5.64	7.67	7.7	
	0.605	4.41	6.00	9.9	
	0.305	2.70	3.67	11.8	

Ibaraki-ken)

The sample is dissolved in hydrochloric and hydrofluoric acids. Uranium is separated from zirconium by adsorption on an anion-exchange resin from a 6*N* hydrochloric acid solution and is eluted with dilute hydrochloric acid. Yttrium is added to the effluent as an internal standard, a filter paper that fits the sample holder of the spectrograph is placed in the solution and the mixture is evaporated to dryness. The paper is examined by X-ray fluorescence spectrography. The lower limit of detection is 1.4 μg of uranium (0.7 ppm in zircaloy) and 2 μg may be determined with relative standard deviation of 20%.

(Received Feb. 13, 1969)

アルミニウム板亜鉛被膜中の亜鉛，銅， ニッケル，鉄のけい光 X 線分析

樋口 英雄*

(1969 年 2 月 24 日受理)

1 緒 言

アルミニウム上に金属メッキを施すには，亜鉛を主成分とするボンダル液にアルミニウム板を浸し，前もって亜鉛被膜を作る必要がある。したがってこの被膜の良否を定量的に判定することが望まれる。通常の分析法では試料を分解するため被膜を分析したのちメッキを施し検討を加えることができない。近年，下地のけい光 X 線強度から金属メッキの厚さを算出するけい光 X 線分析が試みられているが¹⁾²⁾ アルミニウムが下地の場合，このような方法を適用することは困難である。著者は放射化分析，比色分析により被膜試料をあらかじめ定量し，これを標準として検量線を作成し，亜鉛被膜中の亜鉛，銅，ニッケル，鉄のけい光 X 線分析を試みた。

2 実 験

2.1 アルミニウム板亜鉛被膜試料の作製

アルミニウム板をカッターで 40 mm×50 mm×1 mm に切り取り，電解クリーナーで 1 分 30 秒，硝酸で 1 分間洗浄後，種々の組成のボンダル液に 45 秒間浸し，水洗，乾燥した。このアルミニウム板の一部 (10 mm×5 mm) を切り取り亜鉛，銅，ニッケル，鉄の定量に使用した。

* 立教大学原子力研究所：神奈川県横須賀市佐島

なお，ボンダル液は硫酸亜鉛，硫酸銅，硫酸ニッケル，硫酸第二鉄，水酸化ナトリウム，シアン化ナトリウム，ロッセル塩を適量量配合した。

2.2 装置ならびに測定条件

理学電機製けい光 X 線分析装置を次の条件で使用した。

X 線管球：Machlett OEG-50 タングステン対陰極
電圧 40 kV，電流 8~10 mA.

分光結晶：フッ化リチウム。

検出器：NaI(Tl) シンチレーションカウンタ，
印加電圧 850 V.

測定 X 線：各元素の K_{α} 線を使用。

2.3 定性分析および妨害元素

被膜試料からのけい光 X 線を走査法により調べた。その結果を Fig. 1 に示す。鉄の K_{α} 線については他元素の妨害を受けず，また亜鉛 K_{α} ，銅 K_{α} については対陰極から生ずるタングステン L_{α} のピークが少し重なるので，無処理のアルミニウム板をバックグラウンドとして補正を行なった。

Fig. 1 Fluorescent X-ray spectra of zinc film coating on aluminum plate

2.4 亜鉛，銅，ニッケルの放射化分析

試料の中性子照射は立教大学 TRIGA II 型炉の回転試料だな (熱中性子束 $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$) で比較標準試料とともに 6 時間照射した。

2.4.1 亜鉛の放射化学分離 照射試料に化学収率補正用担体 (亜鉛，銅，ニッケルのおおの 10 mg) を加え，硝酸 (1:1) 10 ml を加え被膜を溶解し，すばやくアルミニウム地金を取り除く。蒸発乾固したのち，0.5 *N* 塩酸を加え，硫化水素ガスを飽和し，硫化銅を汙別する。この硫化銅は銅の定量に供する。汙液を煮沸し，ふたたび硫化銅スカベンジングを行なう。銅を除いた汙液に 1% ジメチルグリオキシム (DMG) を加え，