(昭和 44 年 4 月, 日本化学)
会第 22 年会において発表)

文 献

- 1) 大西 寛, 樋田行雄: 日本分析化学会第 17 年会講演要旨集, p. B282 (1968).
- 2) 河口広司, 大内義彦: 本誌, **18**, 1024 (1969).
- 2) 小森卓二ほか: 未発表.
- 4) F. L. Moore: *Anal. Chem.*, **29**, 941 (1957).

☆

Determination of uranium in zirconium and zircaloy by neutron activation. Hiroyuki YOSHIDA and Chushiro YONEZAWA (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken)

A method is described for the determination of small amount of uranium in zirconium and zircaloy by neutron activation. The sample and standard solution containing known amount of uranium are irradiated. After cooling for one day, the sample is dissolved in hydrochloric acid and hydrofluoric acid. The solution is evaporated, and treated with sulfuric acid to remove excess fluoride ion. After dissolving the residue in 1N hydrochloric acid, ^{239}Np is separated by 2-thenoyltrifluoroacetone extraction. Gamma-radioactivity of ^{239}Np is measured using an NaI(Tl) scintillation counter. The proposed method has been successfully applied to several standard samples containing more than 2 ppm of uranium.

(Received June 30, 1969)

メチルキシレノールブルーによる

水銀 (II) の比色定量

出口 正一*, 坂井 紘治**

(1969 年 8 月 15 日受理)

1 緒 言

水銀 (II) をはじめ種々の金属とキレートを生成し, キレート滴定法の指示薬となるメチルキシレノールブルーを水銀 (II) の比色定量試薬として用いるための諸条件を検討し, $6\sim60\text{ }\mu\text{g}/25\text{ ml}$ の水銀 (II) を定量しうる方法を見いだしたので報告する。

* 広島大学工学部応用化学科: 広島市千田町 3 丁目
** 広島県警察本部鑑識課: 広島市基町

2 試薬および装置

2.1 試 薬

水銀 (II) 標準溶液: 特級硝酸第二水銀を少量の硝酸に溶かしたのち水でうすめ一定容量とした。水銀 (II) 濃度をキレート滴定法で定めたのち, さらに水でうすめ適当濃度の溶液とした。

メチルキシレノールブルー溶液: 同仁薬化学研究所製メチルキシレノールブルー (以下 MXB と略記) 0.1 g を水に溶かし 100 ml とした。

緩衝溶液: ヘキサメチレンテトラミン 40 g を水に溶かし 100 ml とした溶液と硝酸 (1+1) を混合し調製した。

その他の試薬: すべて市販特級品を使用した。

2.2 装 置

吸収曲線の作成には島津光電分光光度計 QV-50 型 (1 cm セル) を, 諸条件検討のための吸光度測定には日立光電光度計 FPW-4 型 (1 cm セル) を使用した。pH の測定には日立-堀場ガラス電極 pH メーター (M-3 型) を使用した。

3 定量操作法

水銀 (II) $6\sim60\text{ }\mu\text{g}$ を含む試料溶液 15 ml を 25 ml のメスフラスコにとり, 緩衝溶液 1 ml および MXB 溶液 1 ml を加えたのち, さらに水を加え液量を 25 ml とする (最終溶液の pH は 6.8)。5 分後に試薬ブランクを対照液として $610\text{ m}\mu$ における吸光度を測定し, 検量線から水銀 (II) 量を求める。

4 定量条件の検討

4.1 吸収曲線

水銀 (II) $50\text{ }\mu\text{g}$ を含む溶液をとり, 3 の操作を適用したのち, $400\sim700\text{ m}\mu$ における吸光度を測定し作成した吸収曲線を Fig. 1 に示す。水銀 (II) 錯体の吸収極大は水を対照とする場合には $600\text{ m}\mu$ に, 試薬ブランクを対照とする場合には $615\text{ m}\mu$ に認められた。なお, 諸条件検討のための吸光度測定は, 試薬ブランクを対照液とし $610\text{ m}\mu$ (フィルター) で行なうことにした。

4.2 pH の影響

水銀 (II) $50\text{ }\mu\text{g}$ をとり, 緩衝溶液の添加により溶液の pH を種々に変化させた場合の吸光度に対する影響を調べた結果を Fig. 2 に示す。溶液の pH が $6.7\sim7.0$ ではほぼ一定の吸光度を示したので, 溶液の pH は 6.8 とすることにした。

Fig. 1 Absorption spectra

0.1% MXB solution: 1.0 ml; Hexamethylenetetramine-HNO₃ buffer: 1.0 ml; Final pH: 6.8; Final volume: 25 ml; ① Hg-MXB complex (Hg, 50 μg); Reference: Water; ② Reagent blank; Reference: Water; ③ Hg-MXB complex (Hg, 50 μg); Reference: Reagent blank

Fig. 2 Effect of pH

Hg: 50 μg; Final volume: 25 ml; Reference: Reagent blank

4.3 緩衝溶液添加量の影響

添加する緩衝溶液量を変化させ、吸光度に対する影響を調べたが、その量が 1~3 ml ではほぼ一定の吸光度を示した。

4.4 試薬添加量の影響

添加する MXB 溶液量を変化させ、吸光度に対する影響を調べた結果を Fig. 3 に示す。試薬量が 0.8 ml 以上であればほぼ一定値が得られたので、その量は 1 ml とした。

4.5 呈色の安定性

水銀 (II) 錯体の吸光度はただちに一定値に達し、60 分以内では変化しなかった。

Fig. 3 Effect of reagent volume

Hg: 50 μg; Reagent: 0.1% MXB solution; pH: 6.8; Final volume: 25 ml; Reference: Reagent blank

4.6 検量線

水銀 (II) 6~70 μg をとり、3 の操作を適用し作成した検量線を Fig. 4 に示す。水銀 (II) 6~60 μg で吸光度との間に直線関係が成立した。測定値の再現性を検討した結果、50 μg の水銀 (II) が変動係数 1.4% で測定可能であった。検量線から求めた分子吸光係数は約 8500 であった。

Fig. 4 Calibration curve for mercury

pH: 6.8; Final volume: 25 ml; Reference: Reagent blank

4.7 共存物質の影響

水銀 (II) 50 μg に、一定量のお他イオンを添加し定量を行ない、お他イオンの影響を調べた結果を Table I に示す。本法では多くのイオンが妨害を与えることがわかった。

分析例として水道水 1 ml に水銀 (II) 50 μ g を添加し、水銀の回収実験を行なったところ、回収率は 100% であった。

Table I Effect of diverse ions

Ion	Added (μ g)	Added as	Mercury found (μ g) [†]
Ca ²⁺	250	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	50.0
Mg ²⁺	50	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	51.2
Ba ²⁺	250	Ba(NO ₃) ₂	50.0
Sr ²⁺	"	Sr(NO ₃) ₂	"
Cu ²⁺	5	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	58.4
Zn ²⁺	"	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	60.0
Pb ²⁺	"	Pb(NO ₃) ₂	56.7
Ni ²⁺	"	NiSO ₄ ·7H ₂ O	67.4
Co ²⁺	"	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	65.9
Cd ²⁺	"	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	58.5
Mn ²⁺	"	Mn(NO ₃) ₂ ·4~6H ₂ O	61.6
Al ³⁺	"	K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ ·24H ₂ O	39.0
"	"	"	50.0 (Added 200 μ g of F ⁻)
Fe ³⁺	50	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·24H ₂ O	51.9
Ag ⁺	250	AgNO ₃	50.0
Mo ⁶⁺	"	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	"
Cr ⁶⁺	"	K ₂ CrO ₄	"
SO ₄ ²⁻	"	Na ₂ SO ₄	"
Cl ⁻	"	KCl	"
F ⁻	"	NaF	"
Br ⁻	5	KBr	48.5

[†] Hg²⁺ taken = 50.0 μ g

5 結 語

本法では 6~60 μ g/25 ml の水銀 (II) を簡単迅速に定量することができる。しかし妨害元素が多いので実試料へ適用するためには水銀 (II) を適当な方法で分離する必要がある。感度の点では MXB の類縁化合物である MTB による水銀 (II) の定量法²⁾の場合と同様にジチゾン法³⁾に劣るが、錯体の呈色が安定であり、溶媒抽出を必要としないなどの利点もある。

文 献

- 1) *Dotite News Letter*, **16**, No. 2, 17 (1968).
- 2) 入谷信彦, 宮原武恒: 本誌, **12**, 1183 (1963).
- 3) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Metals", 2nd Ed., p. 444 (1950), (Interscience Publishers Inc., New York).

☆

Colorimetric determination of mercury(II) with Methylxlenol Blue. Masakazu DEGUCHI* and Kouji SAKAI** (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University, Senda-machi, Hiroshima-shi; **Identification Section, Hiroshima Prefectural Police Headquarters, Moto-machi, Hiroshima-shi)

Mercury(II) formed a blue complex with Methylxlenol Blue(MXB) in an aqueous solution. The absorption maximum of the complex was at 615 m μ , and the absorbance was nearly constant over the pH range from 6.7 to 7.0. The calibration curve followed Beer's law over the range from 6 to 60 μ g of mercury(II) in 25 ml solution. Variation coefficient for 50 μ g of mercury(II) was 1.4%.

The recommended analytical procedure was as follows: fifteen milliliters of the sample solution containing 6 to 60 μ g mercury(II) was mixed with 1.0 ml of hexamethylenetetramine-HNO₃ buffer and 1.0 ml of 0.1% MXB solution, and made up to 25 ml with water (the final pH 6.8). After 5 minutes, the absorbance at 610 m μ was measured against the reagent blank. Many metal ions interfered. Good results were obtained for the analysis of tap water added with known amounts of mercury (II).

(Received Aug. 15, 1969)

レニウム (VII), モリブデン (VI), タングステン (VI) の薄層クロマトグラフィー

塩 原 ヤ イ*

(1969 年 8 月 27 日受理)

1 緒 言

レニウム (VII), モリブデン (VI), およびタングステン (VI) の分離は, 分析化学的にも放射化学的にも重要な課題であり, また実用的にも, レニウム-モリブデン, レニウム-タングステン, モリブデン-タングステンおよびレニウム-モリブデン-タングステン系合金は, 原子力, 宇宙, 電子工学ならびに関連する高温工学部門に広く用いられ, したがってそれらの分離分析も重要な位置を占めるにいたった¹⁾. 薄層クロマトグラフィーについては, これらの R_f 値が一, 二の系で散見されるほか²⁾, シリカゲルを固定相として, 硝酸を含む混合溶媒系で, これら 3 元素の分離が Kuroda ら³⁾によって報告されている. 著者はほぼ時を同じくして, 純水溶液系において, シリカゲル薄層上における 3 元素の R_f 値を系統的に測定し, 分離条件を明らかにするとともに, R_f 値を支配する因子について考察した⁴⁾. この系にお

* 東京教育大学理学部: 東京都文京区大塚 3 丁目