An automatic apparatus has been developed for measuring the absorbancies of colored sample solutions in measuring flasks. The apparatus consists of a sample solution changer with twelve suction tubes, a spectrophotometer with flow-through cuvette and an aspirator. The changer is mainly made up of twelve electromagnetic cocks, each of which is fitted with one of the twelve tubes dipped in the colored sample solutions. It is automatically controlled to open the cocks in order, sucking the sample solutions through the flow-through cuvette for absorbancy measurement. The cock is newly applied and works on the basis of pressing a tube between the plunger and the metal rod for closing the flow-pass of the tube.

The time required for measuring absorbancies of twelve sample solutions was about 6 min. The analytical results showed a good accuracy and reproducibility. (Received Dec. 1, 1972)

高純度亜鉛，セレン中のナトリウムの 中性子放射化分析

吉田 博*，米沢伸四郎**

(1972 年 12 月 6 日受理)

1 ま え が き

National Bureau of Standards (NBS) 標準試料の高純度亜鉛とセレン中のこん跡ナトリウムを定量する必要が生じた。これらの試料を原子炉で照射すると強い放射能を帯びるので，マトリックスから目的元素を分離しなければならない。著者らは微量 ^{24}Na の五酸化アンチモン (HAP) への吸着を利用した迅速分離法を検討し，それを用いて高純度亜鉛，セレン中のナトリウムの放射化分析を行なった。

亜鉛中のナトリウムの放射化分析の報告は見あたらないが，セレン中のナトリウムの放射化分析に関しては非破壊法¹⁾，抽出分離法²⁾およびセレンを蒸留によって除く方法³⁾が報告されている。本法はこれらの方法と比較して感度がよく，操作が簡単な点においては他の分離法よりすぐれていると思われる。HAP によるナトリウムの吸着については Girardi らの報告⁴⁾があり，照射試料中の多量の放射性ナトリウムの除去に利用されてい

る^{4)~7)}が，ナトリウムの放射化分析に用いた研究としては，生体試料中の数十 ppm 以上のナトリウムの定量に用いた報告⁸⁾があるのみである。

2 試薬および装置

五酸化アンチモン (HAP) カラム：Girardi らの方法⁴⁾に従って合成した 60~150 メッシュのものを，内径 5 mm のガラス製カラムに 30 mm の高さに詰め，濃塩酸を約 50 ml 流してカラムの調製をした。

^{22}Na トレーサー溶液：The Radiochemical Centre Ltd. 製。比放射能 4 mCi/mg Na。

ナトリウム標準溶液：無水炭酸ナトリウムを再蒸留水に溶解してナトリウム 1 mg/ml の溶液を調製したのち，1~0.1 $\mu\text{g/ml}$ の濃度にうすめた。原液も使用ごとに調製した。

水：銅製蒸留器で蒸留した水を石英製蒸留器でさらに蒸留し，ポリエチレンびんに保存した。蒸留は使用前日に行なった。

放射線測定器： γ 線エネルギーの測定には 3×3 インチ NaI(Tl) 検出器と，日立製 400 チャンネル波高分析装置を接続して用いた。

なお，試料の照射は JRR-2 の気送管（熱中性子束 $7 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ）で 20 分間行なった。

3 分析操作

3.1 試料の前処理

亜鉛：板状または砂状の試料 100~200 mg をビーカーにはかりとり，5N 硫酸中で 30 分間加熱して表面を溶解する。再蒸留水で洗浄後デシケーター中で乾燥する。

セレン：粒状の試料 100~200 mg をビーカーにはかりとり，王水中に数分間浸す。再蒸留水で洗浄後デシケーター中で乾燥する。

3.2 照射試料の表面処理と ^{24}Na の分離，定量

3.2.1 亜鉛 照射後約 2 時間冷却したのち，5N 硫酸中で 30 分間加熱して表面を溶解する。水で洗浄後，エタノール，エーテルで洗浄しひょう量する。濃塩酸 2 ml に溶解し，前もって濃塩酸で調整してある HAP カラムに通し，さらに濃塩酸 50 ml を流す（流速 0.5 ml/min）。カラムをそのままポリエチレン製棒びんにとり γ 線エネルギーを測定する。2.754 MeV の光電ピーク面積を求め，別に 0.01~0.10 μg のナトリウム（標準溶液）をポリエチレン管に入れ照射し，カラム分離以後の操作を行なって得られた検量線からナトリウムの含有率を求める。

3.2.2 セレン 照射試料を約 2 時間冷却したのち，王水中で数分間加熱して表面を溶解する。水，エタノー

* 現在 日本エス・ユー・エス株式会社：東京都千代田区大手町 2-2-1

** 日本原子力研究所：茨城県那珂郡東海村

ル, エーテルで洗浄しひょう量する. 濃硝酸 5 ml で加熱溶解後溶液を蒸発乾固する. 残留物を濃塩酸 2 ml に溶解したのちふたたび蒸発乾固する. 濃塩酸 2 ml を加え, 蒸発乾固する操作をさらに 2 回行ったのち残留物を濃塩酸 2 ml に溶解し, HAP カラムに通す. 以後は 3・2・1 の亜鉛の場合と同様に操作し, ナトリウム含有率を求める.

4 結果および考察

4・1 試料の表面処理

ナトリウムは自然界に多く存在するため汚染しやすい元素である. このため試料の表面をエッチングする必要がある. ここでは 3・1 のような方法で表面をエッチングした. その方法では全量の 5~10% がエッチングされる.

4・2 HAP によるナトリウムの吸着と亜鉛, セレンからの分離

^{22}Na をトレーサーに用いて多量の亜鉛, セレンが共存する試料中のナトリウムの吸着挙動を検討した.

金属亜鉛を濃塩酸に溶解して亜鉛溶液 (Zn 200 mg/ml) を調製したのち, この溶液 1 ml をとり, 約 0.1 μCi の ^{22}Na を添加する. 溶液をカラムに流したのち濃塩酸 50 ml を通して溶出液の放射能を測定した. セレンについても二酸化セレンを濃塩酸に溶解してセレン溶液 (Se 200 mg/ml) を調製したのちこの溶液 1 ml について亜鉛の場合と同様な検討をした. いずれの場合も溶出液中の ^{22}Na の量は添加量の 0.1% 以下であり, 定量的に吸着されることがわかった. また ^{65}Zn , ^{75}Se をトレーサーに用いて 200 mg の各担体が共存するときのカラムに残る亜鉛, セレンの量を求めたが, いずれも 0.01% 以下であった.

4・3 照射試料から分離した ^{24}Na の放射化学的純度

本法で分離した ^{24}Na の放射化学的純度を, その γ 線スペクトルから調べた (Fig. 1). ごくわずかの $^{69\text{m}}\text{Zn}$, ^{75}Se が認められた. ^{24}Na の定量には 2.754 MeV の光電ピークを用いたが, 2.754 MeV における $^{69\text{m}}\text{Zn}$ および ^{75}Se の γ 線の寄与は無視できることを確認した.

4・4 分析結果

分析操作に従って亜鉛, セレン中のナトリウムを分析した結果を Table I に示す. ただし, セレンについてはエッチングの方法を変えた値も示す.

検出限界を Kaiser の方法⁹⁾に従ってバックグラウン

Fig. 1 γ -Ray spectra

I: Separated from Na standard; II: Separated from reagent grade zinc; III: Separated from selenium (Johnson, Matthey)

Table I Determination of sodium in zinc and selenium

Sample	Na found (ppm)	
		average
Zinc	{NBS, SRM682 NBS, SRM683 Reagent grade	$<10^{-3}$, $<10^{-3}$ $<10^{-3}$, $<10^{-3}$ 0.17, 0.058
	{NBS, SRM726	0.021, 0.015, 0.012
	{Johnson, Matthey, Specpure	0.035, 0.032, 0.037
Selenium		0.015† 0.031††
		0.22, 0.23
		0.23††

† Sample etched with aqua regia; †† Sample etched with 4N HNO_3

ドの標準偏差の $3\sqrt{2}$ 倍とすると, 亜鉛, セレン中いずれも 10^{-3} ppm ナトリウムであった. NBS, SRM 726 セレンを王水でエッチングした場合のナトリウムの値は 4N 硝酸処理の場合よりも低かった. 4N 硝酸では試料はほとんど溶解されなかったのち, エッチングはふじゅうぶんと考えられる. したがって, 王水でエッチングすることにした.

終わりに, 有益なご意見をいただいた本研究所岡田実博士および田村 則氏に感謝する.

文 献

- 1) H. Gobrecht, W. Bock-Werthmann, A. Tausend, P. Brätter, G. Willers: *Intern. J. Appl. Rad.*

- Isotopes*, **16**, 655 (1965).
- 2) E. N. Gilbert, V. A. Pronin : *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, **2**, No. 4, 168 (1969); *Anal. Abstr.*, **18**, 3934 (1970).
 - 3) C. Ballaux, R. Dams, J. Hoste : *Anal. Chim. Acta*, **47**, 397 (1969).
 - 4) F. Girardi, E. Sabbioni : *J. Radioanal. Chem.*, **1**, 169 (1968).
 - 5) E. D. Bird, J. F. Emery, S. B. Lupica, W. S. Lyon : ORAU-107, 245-248 (1968).
 - 6) T. E. Gills, W. F. Marlow, B. A. Thompson : *Anal. Chem.*, **42**, 1831 (1970).
 - 7) H. R. Ralston, E. S. Sato : *ibid.*, **43**, 129 (1971).
 - 8) D. J. Mahler, A. F. Scott, J. R. Walsh, G. Haynie : *J. Nucl. Med.*, **11**, 739 (1970).
 - 9) H. Kaiser : *Z. Anal. Chem.*, **209**, 1 (1965).

☆

Determination of sodium in high-purity zinc and selenium by neutron activation. Hiroyuki YOSHIDA* and Chushiro YONEZAWA**(*Present Address, Japan NUS Co., Ltd., 2-2-1, Ote-machi, Chiyoda-ku, Tokyo; **Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki)

A method is described for the determination of traces of sodium in high-purity zinc and selenium by neutron activation. The sample and portions of standard solution were irradiated in JRR-2 for 20 min at a thermal neutron flux of about 7×10^{13} n/cm²·sec. The samples irradiated were cooled for about 2 hours. The zinc sample was etched with 5 N sulfuric acid and then dissolved in concentrated hydrochloric acid. The selenium sample was etched with aqua regia, dissolved in concentrated nitric acid, and converted to concentrated hydrochloric acid solution. The sample solution was poured into a hydrated antimony pentoxide (HAP) column (5 φ × 30 mm) which was previously conditioned with concentrated hydrochloric acid. The column was washed with concentrated hydrochloric acid. Sodium-24 was adsorbed on HAP but zinc and selenium were not. The column was transferred to a polyethylene vial and its γ -activity was measured with a 3 × 3 inch NaI(Tl) detector and 400 channel pulse-height analyzer. The 2.754 MeV γ -ray photopeak of ²⁴Na was used for the determination. The standard solutions were treated in the same way as the samples. Nuclides produced from zinc and selenium did not interfere with the determination of sodium.

The proposed method was successfully applied to three NBS standard samples. A detection limit of this method was 10⁻³ ppm Na in zinc and selenium.

(Received Dec. 6, 1972)

水素化ポリ塩化ビニルの熱分解

ガスクロマトグラフィー

奥本 忠興*, 武内 次夫**

(1972 年 12 月 6 日受理)

1 緒 言

ポリ塩化ビニルの塩素原子を水素化してその構造を求める研究はいくつかの報告¹⁾²⁾ がなされており、そのほとんどは IR を利用している。Cotman¹⁾ はポリ塩化ビニルを 97% 水素化した生成物の赤外吸収スペクトルをとるとポリエチレンのスペクトルとまったく同じであることを報告している。Batzer ら²⁾ は水素化ポリ塩化ビニルの無塩素の生成物の軟化点は 118°C であり、高圧法ポリエチレンとチーグラ法ポリエチレンの中間に位置することを報告している。

本研究ではポリ塩化ビニルを水素化した生成物について熱分解ガスクロマトグラフィーによるパイログラムから得られた特徴的な生成物と相対生成率から水素化過程の考察を行なった。また水素化ポリ塩化ビニルはエチレン-塩化ビニル共重合体とみなしうることからランダムとブロック性の共重合体との比較により水素化ポリ塩化ビニルの構造も検討した。

2 実 験

2.1 試 料

本研究に用いた水素化ポリ塩化ビニルは Batzer ら²⁾ の報告と同じ方法により市販されているポリ塩化ビニル(ゼオン 103 EP) を無水のテトラヒドロフランに完全に溶解させ、ふんい気を窒素ガスで置換し、水素化リチウムアルミニウムを添加して 70°C に加熱しながらき混ぜて合成した。さまざまな程度に水素化したポリ塩化ビニルを Table I に示す。また水素化ポリ塩化ビニルの構造を検討するために用いた塩化ビニル含量の多いエチレン-塩化ビニル共重合体は懸濁重合により合成し、それらの組成を Table II に示す。

水素化ポリ塩化ビニルの水素化度は塩素含有量から塩化ビニルの単位あたりに置換された水素原子数で示し、次式により求めた。

* 名古屋ゴム(株)技術部：愛知県西春日井郡春日村落合

** 名古屋大学工学部合成化学科：愛知県名古屋市中種区不老町