tion with potassium dichromate. (Studies on the COD determination. I.) Akira YOKOHATA, Tetsuo MUKAI, and Satoru TSUDA (Environmental Research Institute for the Inland Sea, Faculty of Engineering, Hiroshima University, 3-8-2, Senda-machi, Hiroshima-shi, Hiroshima)

The present work was undertaken to elucidate the effect of chloride ion on the COD determination with potassium dichromate. The COD value was determined by JIS method. Kraft pulp mill black liquor, its waste water effluent, municipal waste water influent, and its effluent were used as samples.

The results are as follows;

(1) The COD determination method with potassium dichromate as described in JIS was influenced by chloride ion.

(2) The COD values of all given samples increased with the increment of the concentration of chloride ion. The extent of the increment of the COD value varied with the concentration of sample and species of samples.

(3) In the presence of chloride ion, a linear relationship between the COD value and the dilution ratio of sample was not observed.

(4) The increment of the COD value (Δ COD) resulted by the oxidation of chloride ion increased with the decrement of the concentration of sample.

(5) Mercuric sulfate could not suppress the oxidation of chloride ion in spite of its further addition, twice to three times as much as the quantity described in JIS.

(Received Mar. 17, 1975)

Keywords

Chloride ion interference

COD

Municipal waste water

Potassium dichromate method

Pulp mill waste water

高純度金属ウラン及びウラン化合物中のウランの精密電量滴定

田中 龍彦, 吉森 孝良*

(1975 年 3 月 15 日受理)

硝酸ウラニル, 三酸化ウラン及び高純度金属ウラン中のウランを精密電量滴定法により定量した。ウラン(VI)を固体ビスマスアマルガムでウラン(IV)に還元した後, これを大過剰の第二鉄イオンで再酸化し, 生成した第一鉄イオンを電解発生したマンガン(III)のフッ素錯体で滴定した。滴定終点は定電圧電流法で決定した。

金属ウランの試料として, 日本原子力研究所のJAERI-U4標準試料を用いた。約0.2gの金属ウランの表面酸化物を除去した後, 定量した結果の平均値は, $(99.998 \pm 0.012)\%$ (95%信頼区間)であり, 標準偏差は0.018%であった。本法では, 終点付近で指示電流が平衡に到達するのが速く, 正確で高精度に主成分であるウランの定量が可能であった。

1 緒 言

核燃料物質中のウラン含量の定量に関しては従来から多くの研究があるが, そのうち電量分析法がかなり応用されている。定電位電量分析法は遠隔操作が容易であるから, これを用いてウランを分析した報告はBoomanら¹⁾のものをはじめ非常に多い。しかし, その精度はマトリックス成分のウランを分析できるほど高いとはいえない。一方, 電量滴定法は絶対定量法であり, 適当な化

学的処理法が得られれば従来の方法よりかなり正確にかつ精度よく微量あるいはマトリックス成分のウランを分析できる。

この分析法を応用して主成分であるウランを直接滴定する方法としては, チタン(III)^{2)~4)}及びウラン(III)⁵⁾を用いた還元滴定の報告がある。このチタン(III)とウラン(VI)の反応速度はかなり小さいので, 滴定を85°Cで行ったり²⁾, あるいは触媒として少量の第一鉄イオンを添加している^{3,4)}。しかし, それでも終点付近では平衡に達するのが遅く, 誤差の主原因となっている。

* 東京理科大学工学部: 東京都新宿区神楽坂 1-3

National Bureau of Standards (NBS) では、電解発生したチタン(III) によって金属ウラン標準試料 No. 960 中のウランの分析を十分な精度で行っている⁶⁾。又、四塩化ウランの酸性溶液を電解還元し、発生したウラン(III) を用いてウラン(VI) を滴定する方法⁵⁾ があり、その電流効率は最高 99.99% といわれている。しかし、陰極に水銀を使用しているので取り扱いには面倒である。更に、水素イオンの直接還元、水素イオンによるウラン(III) の酸化及び寒天隔膜より拡散してくる酸素から生ずる誤差がかなり大きいといわれる⁵⁾。従って、これを精密な分析に応用するにはまだ問題があるようである。

一方、ウランの酸化滴定法として、Fulda⁷⁾ はカドミウムアマルガムを用いてウラン(VI) をウラン(IV) に還元後、それを第二鉄イオンで再酸化し、生じた第一鉄イオンを電解発生したセリウム(IV) で滴定してウランを分析した。Goode ら⁸⁾ はチタン(III) でウランを4価にした後、Fulda と同様の方法⁷⁾ でウランを間接定量した。この方法は硝酸存在下でも定量可能という長所もあるが、セリウム(III) の電解酸化の電流効率は 99.9% であり⁸⁾、精密分析に利用するには滴定効率として考えても問題がないとはいえない。又、リン酸存在下において第一鉄イオンでウランを4価に還元し、その過剰の第一鉄イオンを電解発生したバナジウム(V) で滴定する方法⁹⁾ もみられる。この方法で金属ウランインゴットを分析しているが、バナジウム(V) を発生させる電流効率は $(99.97 \pm 0.05)\%$ であり⁹⁾、やはり問題が残っている。

Malinowski¹⁰⁾ は、カドミウムイオンの存在下で金属アルミニウムを用いてウラン(VI) をウラン(III) とウラン(IV) に還元し、このウラン(III) は添加した濃リン酸のプロトンに水素に還元してウラン(IV) になり、それからわずかに過剰に精ひょうした固体重クロム酸カリウムを投入してウラン(IV) を再酸化し、未反応の重クロム酸イオンを電解発生した鉄(II) で滴定している。この方法ではかなりよい精度が得られるが、重クロム酸カリウムに標準試薬を必要とし、この試薬の純度あるいはその乾燥及びひょう量などの取り扱いの誤差は分析結果にかなり大きく影響することが考えられる。

ウラン(VI) のウラン(IV) への還元には上述した以外にも多くの還元剤が用いられているが、その多くはウランの一部を3価にまで還元し、その後空気の通気などでウランを4価にそろえているが、この条件を調節するのは困難であることが指摘されている¹¹⁾。

ここでは染谷¹²⁾により推奨されたビスマスアマルガムを用いてウラン(VI) を還元する方法を試みた。これに

よると、ウランは3価には還元されないことになっている。又、ウラン(IV) の定量には既に著者らが鉄の分析¹³⁾ に応用して好結果を得たマンガンの(III) のフッ素錯体を利用する電解液を用いて、間接法により金属ウラン及びウラン化合物中のウランを分析し、一応の結果を得たので報告する。

2 実験方法

2.1 装置及び試薬

滴定剤の電解生成及び終点検出の装置は既報¹³⁾ とほぼ同じである。電解電流は標準抵抗 ($10\ \Omega$) の両端の電圧降下を精密級電位差計で測定した。この電流測定における誤差の標準偏差は 0.005% 以下と思われる。ファラデー定数には 96486.7C mol^{-1} を用いた。

陽極はJISの銅イオンの重量分析用白金電極(表面積約 113cm^2) を、陰極には直径 1 mm、長さ約 10 cm の白金線を使用した。隔膜は、底部に多数の細孔をあけたポリエチレン管に硫酸カリウム飽和寒天を約 1 cm の厚さに詰めたものである。滴定終点は2本の白金線電極間に 580 mV の電圧を印加した定電圧電流法により決定した。電解セルには口なしのポリエチレンビーカー(約 400 ml) を使用した。

ウラン(VI) の還元には固体ビスマスアマルガムを詰めたジョーンズ器型のカラムを用いた。このビスマスは市販品の純度 99.9% 以上のものである。その外の試薬はすべて特級品であり、それ以上の精製は行わなかった。

ウラン(IV) の酸化及び電解質として添加する硫酸第二鉄溶液は 1.5M、硫酸濃度 1.5M であり、使用前に過マンガン酸カリウム希薄溶液を加え、過マンガン酸イオンを煮沸分解した後使用した。

2.2 実験操作

2.2.1 金属ウラン試料溶液の調製 金属ウラン表面の酸化物は次の方法で除去した。まず、硝酸(1:1)中に浸して砂ざら上で(5~10)分間加熱し、水洗後塩酸(1:3)に5分間浸した。次に、水ついでアセトンで洗い、(1~2)分間空気中で乾燥後過塩素酸マグネシウムデシケーター中に保存し、30分間以内に微量天秤でひょう量した。すべてのひょう量値には分銅及び浮力補正を行った。

精ひょうしたウラン(約 0.2 g) を、テフロン製時計ざらでおおった石英ビーカーを用いて塩酸(1:1) 20 ml で分解した。反応終了後、濃硝酸 2 ml を徐々に加え、更に濃硫酸 5 ml を加えて加熱蒸発し、硫酸白煙処理を3回繰り返して塩酸及び硝酸を完全に除いた。これを水で 20 ml とし、大部分のウラン(VI) を数個のビスマス粒を投入して還元した後次の操作に移った。

2.2.2 電量滴定 この操作は基本的には既報¹³⁾ と同

じである。陽極液には 2M 硫酸マンガ溶液 75 ml, 1.5M 硫酸第二鉄溶液 10 ml, 濃硫酸 35 ml 及び 5M フッ化カリウム溶液 30 ml の混合溶液を用いた。硫酸濃度約 5M に調整した試料溶液を還元カラムに移し, 約 1 ml min^{-1} の流速で還元し流出させた。次に, 除酸素した 0.5M 硫酸でピーカー及びカラムを洗浄した。これをセル中の溶液が約 300 ml になるまで続け, 陽極液の最終硫酸濃度が約 3M になるようにした。この溶液を約 118 mA の定電流で電解酸化し, そのときの時間を測定して電解の電気量を求めた。このときの電流密度は約 1 mA cm^{-2} であり, 還元及び滴定はクロム(II) 溶液を通して完全に除酸素した窒素¹⁴⁾ふんい気中で行った。なお, 全操作に対して毎回空試験を行い, その結果を分析結果から差し引いた。

3 結果及び考察

3.1 最適実験条件の検討

第二鉄イオンを含まない電解液中でウラン(IV) を電解発生したマンガ(III) で直接滴定する方法を試みたが, この反応は非常に遅く定量は不可能であった。そこで, ウラン(IV) を第二鉄イオンで酸化する方法を試みたが, この酸化反応も遅い。この反応速度を増すには次の条件^{15)~18)}の少なくとも一つが必要である。すなわち, (1) 滴定温度の上昇, (2) 硫酸濃度の低下, (3) 大過剰の第二鉄イオンの添加である。ここで, 電解液の加温はマンガ(III) の発生効率を著しく低下させる¹⁹⁾ので適当でない。Florence¹⁷⁾によれば, 0.5M 以下の硫酸濃度の場合 20°C でこの反応は非常に速く進行し, 2.5 M までは使用可能であるという。しかし, 硫酸濃度の低下によりウラン(IV) はフッ素イオンと反応して四フッ化ウランの沈殿を生成するので, この条件も不適当であった。そこで, ここでは (3) の条件, すなわち大過剰の第二鉄イオンを添加してウラン(IV) を完全に 6 価に酸化した後, 生じた第一鉄イオンを電解発生したマンガ(III) のフッ素錯体で滴定する方法¹³⁾を採用した。

染谷¹²⁾及び吉村²⁰⁾によると, 炭酸ガスふんい気中液状ピスマスアマルガムを用いてウラン(VI) を還元するには, (3~6)M の濃い硫酸溶液が適当である。Florence¹⁷⁾及び Matous ら²¹⁾も又それぞれ 3.5M 及び 4.5M 溶液を使用した。そこで, ここでは還元時の硫酸濃度を 5M とし, カラムの洗浄には 0.5M 溶液を使用した。試料溶液のカラムからの流出速度については, その速度を約 0.5 ml min^{-1} に減少したが, 1 ml min^{-1} で得られた結果との間には差が認められなかった。

以上の条件下で得られた滴定曲線の 1 例を Fig. 1 に

Fig. 1 Typical titration curve

示す。先に鉄の分析で得られた滴定曲線¹³⁾よりも電流の降下が著しく, 終点は精度よく決定できた。又, 終点付近での指示電流も迅速に平衡に達した。

カラムからの流出の最中に, セル中にしばしば淡黄色の沈殿物の生成がわずかに認められた。これは, ウラン(IV) を第二鉄イオンで酸化した後フッ化カリウム溶液を加えた場合には生成しなかった。なお, この沈殿物が生成したときも結果に影響はなかった。

3.2 硝酸ウランの純度測定

まず, 市販特級の硝酸ウランを試料として純度測定を試みた。試料は乾燥せずにひょう量し, 5M 硫酸 30 ml に溶解後, 硫酸白煙処理を 3 回行った溶液を重量ビュレットに移し, その溶液約 11 g ずつをはかりとって 2.2.2 の方法で分析した。得られた結果を Table 1 に示す。

Table 1 Determination of uranium in uranyl nitrate

U taken (mg)	U found (mg)	Purity (%)
127.61	125.35	98.22 ₉
152.56	149.78	98.17 ₈
170.47	167.47	98.24 ₀
143.55	140.95	98.18 ₉
151.99	149.24	98.19 ₁
		Mean 98.205%
		$s_R = 0.027\%$

重量ビュレットからの誤差は無視できるので, 本法の精度は標準偏差パーセントで約 0.027% としてよい。なお, この試薬の純度はびんのラベルに表示された 99.0% 以上より低かったが, この差の大きな原因は, 試薬の結晶水の変化によるものと思われる。

3.3 三酸化ウラン中のウランの分析

本法により三酸化ウラン {New Brunswick Laboratory (NBL) Analyzed Sample No. 18} 中のウランを定量した。この試薬は吸湿性なので、前もって (105~110)°C で乾燥した。そのときに得られた試料の重量損失と乾燥時間との関係の 1 例を Fig. 2 に示す。35 時間後に恒量に達し、そのときの重量損失は約 1.12% であった。又、同一びん中のほかの部分では約 50 時間後に一定になり、1.53% とかなりの減量を示すなど採取試料によってばらついた水分量が得られたが、全般に 40 時間でほぼ恒量とみなされるので、ここでは 40 時間乾燥を採用した。

Fig. 2 Loss in weight of uranium trioxide (NBL Analyzed Sample No. 18) on heating at (105~110)°C

乾燥した試料を精ひょうして硫酸で分解後白煙処理をした後、2.2.2 の方法でウランを分析した。その結果を Table 2 に示す。得られた分析平均値は表示値より約 0.2% 高かった。この差の原因について次のように考察した。

この試料には不純物として 0.9% とかなりの硝酸塩が含まれているが、これは硫酸酸性にしたために影響はな

Table 2 Determination of uranium in uranium trioxide (NBL Analyzed Sample No. 18, U : 82.1%)

Sample taken (mg)	U found	
	(mg)	(%)
205.176	168.880	82.310
241.234	198.553	82.307
212.135	174.558	82.286
163.442	134.475	82.277
164.755	135.596	82.302
		Mean = 82.296%
		$\pm_R = 0.014\%$

い。又、外の不純物もそれらの総計が約 20 ppm であることからほとんど高値の原因とはなりえない。しかし、水分の表示値は 0.6% であり、上述したように採取部分による乾燥後の重量損失量にかなりの違いがあるところから、水分含有の不確定さが差の主な原因と思われる。又、塩酸不溶性物質が 0.6% 含まれるなど、この試料は問題が多いものといえよう。

3.4 高純度金属ウランの純度測定

日本原子力研究所で頒布している金属ウラン標準試料 (JAERI-U4) の純度を測定した。2.2.2 の方法で得た電量滴定の結果に、本法で用いた実験条件下でウランと同時に滴定されうる不純物 (鉄 : 3 ppm) を補正して得た結果を Table 3 に示す。この結果は、日本原子力研究所で不純物及び表面酸化物の分析結果をもとにして差数法で得られた保証値 (99.99%) とかなりよく一致した。しかし、結果のばらつきは NBS の分析値 (標準偏差 0.008%)⁴⁾ 及び Taylor らの結果 (標準偏差 0.006%)⁴⁾ に比較してやや大きかった。この原因について以下に考察した。

Table 3 Assay of uranium metal (Standard Sample JAERI-U4, U : 99.99%)

Sample taken (mg)	U found† (mg)	Purity (%)
228.699	228.619	99.965
172.459	172.447	99.993
202.084	202.091	100.003
183.036	183.076	100.022
215.592	215.588	99.998
161.807	161.760	99.971
235.940	235.943	100.001
192.626	192.627	100.001
197.659	197.694	100.018
185.229	185.216	99.993
189.413	189.438	100.013
		Mean = 99.998% $\pm 0.012\%$ ††
		$\sqrt{V} = 0.018\%$

† Corrected for 3 ppm of iron; †† The 95% confidence interval for the mean

この試料は天然ウランで原子量は 238.028 であるが、238.029 の使用が推奨されている²²⁾。ここでは後者の値を用いたが、この差は現在の分析結果に 0.0004% の影響しかないので無視できる。

マンガン(III) の発生の電流効率が考えられ、この値は本実験条件下では 99.994% 以上といわれている²³⁾。しかし、ここではウラン(IV) で第二鉄イオンを還元して生じた第一鉄イオンがマンガン(III) と反応するのであるから、第一鉄イオンの電極上での直接酸化を含めた

滴定効率は 100% とみなすことができる¹³⁾。

試料溶液中の溶存酸素量は無視できるほど小さく、又カラム洗浄用硫酸溶液などは十分除酸素を行ったので、その影響は無視できると思われる。

橋谷ら²²⁾によると、ウランの表面酸化物の除去方法及びデンケーター中での放置時間により酸素の量は容易に変化し、これも又結果に大きく影響する恐れがあるが、洗浄後 30 分間以内にひょう量すればその分析値に及ぼす影響は $\pm 0.001\%$ であった。

この外の誤差導入の原因として終点決定が考えられる。これは今日まで行われた多くのウランの電量分析における定量誤差の主要原因であった。しかし、本法では前述したように終点付近で指示電流が平衡に到達するのは十分速いので、この誤差は無視できるように思われる。又、指示電流値もかなり大きいので、作図上の誤差はほとんどない。

以上のように種々検討したが、NBS などの報告と比較してばらつきが大きい原因を確認することはできなかった。結局のところ、本法のように電量滴定前の化学処理操作が多い場合には、それに伴う種々の小さな誤差要因が重なりあってばらつきが大になるものと考えるのが妥当なように思われる。

試料中の不純物の総計及び酸素含有量はそれぞれ 40 ppm 以下及び 30 ppm 以下である²²⁾から、それをもとにしたウランの純度は 99.993% 以上となる。又、同研究所でこの試料を精密重量分析して純度を測定した結果の平均値は 99.997% であった²²⁾という。これらの値と本法で得られた分析値の 99.998% を考え併せると、表面処理に十分注意したときこの試料の純度は 99.995% 以上としてよいと思われ、市販品中最高の純度を持った物質の一つであることが分かった。

終わりに、金属ウラン標準試料を提供してくださいました日本原子力研究所原子炉化学部分析センター橋谷博、安達武雄両博士に感謝します。

(1974 年 11 月 3 日、日本分析化学会第 23 年会において一部発表)

文 献

- 1) G. L. Booman, W. B. Holbrook, J. E. Rein : *Anal. Chem.*, **29**, 219 (1957).
- 2) J. J. Lingane, R. T. Iwamoto : *Anal. Chim. Acta*, **13**, 465 (1955).
- 3) J. H. Kennedy, J. J. Lingane : *ibid.*, **18**, 240 (1958).
- 4) J. K. Taylor, G. Marinenko : "Round Table on High Precision Chemical Analysis of Substances of Interest to Nuclear Energy", Report EANDC, 42 S. (1965), (Euratom, Brussels).
- 5) G. C. Farrington, J. J. Lingane : *Anal. Chim.*

- Acta*, **60**, 175 (1972).
- 6) From Specification of NBS Standard Reference Material 960.
- 7) M. O. Fulda : *U. S. At. Energy Comm.*, Rep. DP-492, p. 14 (1960); *Anal. Abstr.*, **8**, 3259 (1961).
- 8) G. C. Goode, J. Herrington, W. T. Jones : *Anal. Chim. Acta*, **37**, 445 (1967).
- 9) C. G. Goldbeck, M. W. Lerner : *Anal. Chem.*, **44**, 594 (1972).
- 10) J. Malinowski : *Talanta*, **14**, 263 (1967).
- 11) C. J. Rodden, J. C. Warf : "Analytical Chemistry of the Manhattan Project", Edited by C. J. Rodden, p. 65 (1950), (McGraw-Hill, New York).
- 12) 染谷均一 : 金属の研究, **3**, 350 (1926); *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **152**, 368 (1926).
- 13) T. Yoshimori, T. Tanaka : *Talanta*, **22**, 33 (1975).
- 14) T. Yoshimori, I. Matsubara, T. Tanaka, K. Yoshida, K. Tanaka, T. Tanabe : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 734 (1971).
- 15) Ref. 11), p. 70.
- 16) C. E. Bricker, P. B. Sweetser : *Anal. Chem.*, **25**, 764 (1953).
- 17) T. M. Florence : *Anal. Chim. Acta*, **23**, 282 (1960).
- 18) T. M. Florence, P. J. Shirvington : *Anal. Chem.*, **37**, 950 (1965).
- 19) R. G. Selim, J. J. Lingane : *Anal. Chim. Acta*, **21**, 536 (1959).
- 20) 吉村長蔵 : 日化, **75**, 603 (1954).
- 21) K. Matous, B. Tomik : *Hutn. Listy*, **28**, 663 (1973); *Anal. Abstr.*, **26**, 2661 (1974).
- 22) 橋谷 博, 星野 昭, 安達武雄 : "純分定量用金属ウラン標準試料 JAERI-U4", JAERI M 5343, (1973), (日本原子力研究所).
- 23) M. Katoh, T. Yoshimori : *Talanta*, **19**, 407 (1972).

☆

Precise coulometric titration of uranium in a high-purity uranium metal and in uranium compounds. Tatsuhiko TANAKA and Takayoshi YOSHIMORI (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

Uranium in uranyl nitrate, uranium trioxide and a high-purity uranium metal was assayed by the coulometric titration with biamperometric end-point detection. Uranium(VI) was reduced to uranium(IV) by solid bismuth amalgam in 5 M sulfuric acid solution. The reduced uranium was reoxidized to uranium(VI) with a large excess of ferric ion at a room temperature, and the ferrous ion produced was titrated with the electrogenerated manganese(III) fluoride. In the analyses of uranium nitrate and uranium trioxide, the results were precise enough when the error from uncertainty in water content in the samples was considered. The standard sample of pure uranium metal (JAERI-U4) was assayed by the proposed method. The sample was cut into small chips of about 0.2 g. Oxides on the metal surface were removed by the procedure shown by National Bureau

of Standards just before weighing. The mean assay value of eleven determinations corrected for 3 ppm of iron was $(99.998 \pm 0.012) \%$ (the 95% confidence interval for the mean), with a standard deviation of 0.018%. The proposed coulometric method is simple and permits accurate and precise determination of uranium which is matrix constituent in a sample.

(Received Mar. 15, 1975)

Keywords

Coulometric titration

Uranium compounds

Uranium metal

Uranium purity

溶媒抽出-汙紙上濃縮-けい光X線分析法による微量水銀の定量

岩崎 廉, 田中 克*

(1975 年 2 月 27 日受理)

水銀(II)のジチゾン錯体をクロロホルム中に抽出し, その全量を汙紙上に滴下しながら乾かす。汙紙の周りからクロロホルムを浸透させ, 水銀錯体を汙紙の中心, 直径 2 cm の円内に集中濃縮, これについてけい光X線強度を測定し, 水銀を定量する。

この集中濃縮が定量的であることが ^{203}Hg をトレーサーとして用いた実験から確認された。けい光X線の測定において, 励起源にはタングステン対陰極管球を, 分析線には HgL_{β_1} 及び HgL_{α_1} を用いた。ここでバックグラウンド値は前者の場合は $2\theta = 29.5^\circ$ (分光結晶は LiF) において計数した。後者の場合は, HgL_{α_1} に散乱線 WL_{β_2} が重なるので $I_{\text{BG}} = 1.10 \times I_{\text{WL}_{\gamma_1}}$ (I_{BG} : バックグラウンド強度, $I_{\text{WL}_{\gamma_1}}$: 散乱線 WL_{γ_1} の強度) という関係を求めてバックグラウンドを補正した。水銀 1 μg 当たりのけい光X線強度において, 後者 (HgL_{α_1}) を用いるほうが有利であった。抽出から測定までを含めた分析精度は水銀 3 μg , 30 μg につき, 変動係数でそれぞれ 9% 及び 1% であった。パラジウム(II) は水銀錯体の汙紙上濃縮を著しく妨害し, 銀(I), 金(III) は 10 倍量の共存で (6~7)% の負誤差を与えた。又数十倍の銅(II) による妨害は抽出に際し, EDTA を添加して抑制できた。

1 緒 言

けい光X線分析法によりマイクログラム量の元素を分析する場合, 目的元素の分離及び濃縮は, 検出感度を高め, 共存元素の影響を除いて精度, 正確度を向上させるうえで好ましい。著者らは, 分離手段として溶媒抽出を用い, それに次ぐけい光X線測定に都合のよい試料の作製法を報告した¹⁾。そこでは主に多元素の同時抽出と抽出した錯体の汙紙上での集中濃縮, 得られた試料による定性分析について述べた。その際, 定量性についても若干検討し, 定量分析では選択性のある抽出系の利用が有効であること, けい光X線測定において, それにまつわる諸問題: 共存元素の影響, バックグラウンドの補正などをその都度解決しなければならないことを指摘した。

この研究ではマイクログラム量の水銀の定量を目的とした。ジチゾン-クロロホルム抽出系の利用と抽出した錯体の汙紙上濃縮の定量性, 並びにけい光X線測定における上記諸問題, 特にバックグラウンドの補正を検討し, 微量水銀の定量に成功した。

2 実 験

2.1 試薬及び汙紙

金属標準溶液 (各 1.00 mg/ml): 水銀(II), 銅(II), 金(III), パラジウム(II), 鉄(III) については純度 99.9% 以上の金属を硝酸又は王水に溶解し, 銀(I) については特級硝酸銀を希硝酸に溶解して調製した。使用に際し, その都度水で希釈した。

^{203}Hg : New England Nuclear 製 ^{203}Hg を含んだ水銀の 0.5N 硝酸溶液 (放射能濃度 10.5 mCi/ml, 比放射能 1.5 mCi/ml, 放射能純度 99%) を希釈して用いた。

ジチゾン-クロロホルム溶液 (0.01 wt/vol%): 特級

* 神奈川県工業試験所: 神奈川県横浜市金沢区昭和町 3173