Rapid photometric determination of phosphine in acetylene. Fumikazu KAWAMURA and Hiroshi NAMIKI (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

In order to determine phosphine in acetylene rapidly, method to determine the light absorbancy of molybdenum blue has been investigated. A gaseous sample of 25~50 ml contained in a 100 ml capacity injector is introduced into an absorption vessel, large sized test tube, containing 20 ml of 0.3% bromine water in 1 min. The sample is oxidized and transferred into a 50 ml measuring flask after 10% sodium sulfite is added dropwise for reduction of the excess bromine, 5 ml of a mixture of 6.5 N H_2SO_4 -1.5% ammonium molybdate and 0.25 ml of 2% SnCl_2 are added to the solution. The sample solution is allowed to stand for 10 min at 25°C and the absorbancy of blue colored solution is measured with pho-

toelectric colorimeter. The calibration curve was prepared by using a solution of a standard phosphate solution containing an equal amount of bromine and sodium sulfite to the sample solution and by developing a molybdenum blue after reduction with SnCl_2 . Acetylene evolved from calcium carbide is collected in a gas holder and the phosphine content is determined by this method and by the JIS method. Good agreements are observed between the results of both methods. In order to avoid the loss of phosphine in acetylene while standing for long time, an apparatus indicated in Fig. 1 was made. By this method, phosphine can be determined in 15 min. This method is also applicable for rapid determination of phosphine in acetylene in plant operation.

(Received May 7, 1958)

ガンマ線シンチレーションスペクトロメーター によるガンマ放射体混合物の迅速分析

青木 文雄*, 矢島 聖使**, 黒沢 敏夫*

入荷後約2年を経た, 核分裂生成物を適当に稀釈し, ガンマ線シンチレーションスペクトロメーターで波高値の分布を調べ, 試料中に含まれる Ce-Pr-144, Ru-Rh-106, Cs-Ba★-137 を確認した. 更に陽イオン交換樹脂で大別し, 波高値の分布図における光電ピークの面積から, 上記核種および Zr-Nb-95 の放射能強度の比を求め, 冷却期間を 2.5 年と推定した. Zr-Nb-95 は少量のため, 樹脂で分離することにより確認された.

1 緒 言

最近シンチレーションの現象を利用する測定技術の発達にともない, ガンマ線シンチレーションスペクトロメーターが普及し, 放射化学上重要な役割を占めるにいたった.

その特徴は, i) 光電ピークの位置からガンマ線エネルギーを即座に求め得ること, 従って核種を直ちに確認し得るか, あるいは一定の範囲内に限定することができること, ii) 光電ピークの面積から定量も可能であること, iii) 分析試料の化学的操作を簡略化し迅速に分析できることなどである.

従って核崩壊の研究¹⁾, 混合物の分析²⁾などに応用す

れば, その特徴を遺憾なく発揮しきわめて便利である.

本研究においては入荷後約2年を経た核分裂生成物を分析し, 残存する核種の放射能強度の相対比率を求めることを目的とし, これよりその冷却期間を推定した.

2 ガンマ線シンチレーション スペクトロメーター

本研究に使用したスペクトロメーターは Atomic Instr. Co. Model 513 で筆者らの前の実験³⁾に使用したものと同一である. クリスタルは Well-type の沃化ナトリウム ($1\frac{3}{4}'' \times 2''$, Well の大きさ $5/8'' \times 1\frac{1}{2}''$) である.

3 核種の確認

スペクトロメーターにより波高値の分布曲線を求めた

* 東京工業試験所: 東京都渋谷区幡谷

** 日本原子力研究所: 東京都港区田村町

場合、波高値はクリスタルが吸収したガンマ線エネルギーと比例関係にある。Fig. 1 は筆者らが実測した結果で、よい比例関係を示している。

Fig. 1 Gamma energy vs. pulse height

また光電ピークは誤差曲線と近似の曲線を描き、その半値巾はエネルギーの分解能を示す重要なファクターとなる。Fig. 2 は数種の核種についてチャンネル巾 1 V (0.02 MeV) にして実測した結果で、縦軸は半値巾のガンマ線エネルギーに対する百分率を示してある。

Fig. 2 Width at half height

本実験に使用した核分裂生成物は、入荷後約2年を経過しているから、試料中に残存することが予想されるガンマ放射体は、Ce-Pr-144, Ru-Rh-106, Cs-Ba★-137 および Zr-Nb-95 でそれらの光電ピークはいずれも分解可能と考えられるので特に分離操作を施さず、そのまま測定した。Fig. 3 にその結果を示す。測定はチャン

Fig. 3 Gamma-ray spectrometer scanning of gross fission products

ネル巾を 1 V (0.02 MeV) とし、試料を適当に蒸留水で稀釈し、その 2 ml を試料ビン (ガラス) にとり、これを Well のなかに置いて scanning した。以下の測定は全部同様である。

Fig. 3 における 0.13, 0.51, 0.66 MeV の各ピークから、それぞれ Ce-Pr-144, Ru-Rh-106, Cs-Ba★-137 の存在が確認された。Pr-144 には 0.69 MeV のガンマ線があり、Ba★-137 の 0.66 MeV と分解できないが、Ce-Pr-144 を単独に測定した場合、0.69 MeV のピークの高さは 0.13 MeV のその 2% であるため、0.66 MeV のピークは Ba-137^m によるものと判断して差支えない。

0.2 MeV 付近に現われた小さなピークは、多種散乱による散乱ガンマ線のピークと考えられる。

Zr-Nb-95 はごく少量のため、他の核種の分布曲線と重畳して、ピークが現われなかったものと思われるが、これはつぎに示すごとく、試料をイオン交換樹脂で大別することにより存在が確認された。

4 放射能強度の比率の決定

各核種についてクリスタルに入射したガンマ線の強度を求め、それらを 1 崩壊あたり放出されるガンマ線の箇数で割れば、相互の放射能強度の比率が得られる。

エネルギー E なるガンマ線がクリスタルに入射した場合、光電ピークの面積は、入射したガンマ線の強度 N と photopeak 効率 ϵ との積となるが、種々のエネルギーのガンマ線がクリスタルに入射した場合は、ある一つの光電ピークの見掛けの面積は、コンプトン散乱や二つのエネルギーの和の波高値が現われることなどの理由から、単に N と ϵ との積で表わせなくなる²⁾。従って一つの試料中に多くの核種を含む場合は、それらに対する多くの補正が必要となる。

Fig. 4 Gamma-ray spectrometer scanning of Sr-Y-90

また高エネルギーのベータ線は、試料ビン（壁厚 0.2 g/cm²）を透過してクリスタルに入射し、その波高値の分布曲線はたとえば Fig. 4 のごとくなり、純ベータ放射体が試料中に大量に含まれる時は大きな誤差を招く。

以上の理由から、筆者らは陽イオン交換樹脂(Dowex-50-X-8, 80~180 メッシュ)で試料を簡単に分離し、各フラクションについて波高値の分布曲線を描き、光電ピークの面積からガンマ線強度を求め、放射能強度の比率を算出した。

4.1 溶離液の波高値分布

分離方法は木村ら⁵⁾の方法に従った。溶離液の測定の結果は Fig. 5~7, および 8 に示すとおりで、Zr-Nb-95 はここではじめて検出された。

Sr-Y-90 および Pm-147 (いずれも純ベータ放射体)は大量存在すると思われるが、それらのうち Sr は pH 4.6~5.1 のクエン酸アンモニウムで、他は Ce とともに溶離される。従って Sr-90 および分離後それより生成される Y-90 の影響は除かれるが、Ce とともに溶離される Y-90 および Pm-147 が問題となる。しかし後者は低エネルギーのためガラス壁に吸収され、前者は短寿

Fig. 5 Gamma-ray spectrometer scanning of the effluent when 0.2N HCl solution was applied. Sample diluted to 1/25

Fig. 6 Gamma-ray spectrometer scanning of the effluent when 0.5% oxalic acid solution was applied

Fig. 7 Gamma-ray spectrometer scanning of the effluent when pH 3.5, 5% ammonium citrate solution was applied. Sample diluted to 1/25

Fig. 8 Gamma-ray spectrometer scanning of the effluent when pH 4.1, 5% ammonium citrate solution was applied

命で分離後数日して測定すれば問題ない。なお測定によって目的の各核種は、図に付記した 4 溶離液以外には存在しないことを確かめた。

4.2 ガンマ線強度および放射能強度

Fig. 5~7 および 8 の 0.13, 0.51, 0.66 MeV お

Table 1 Normalize した波高値分布

核 種	主ガンマ エネルギー (MeV)	各 エ ネ ル ギ ー に お け る %																	
		0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5	0.55	0.6	0.65	0.7	0.75	0.8	0.85	0.9
Ce-Pr-144	0.134	30	25	100	4.9	3.4	3.1	2.9	2.7	2.5	2.5	2.5	2.5	2.6	2.9	2.6	1.7	1.5	1.0
Ru-Rh-106	0.513	100	76	74	64	47	36	29	24	33	100	33	45	27	20	19	19	14	14
Cs-Ba★-137	0.661	31	31	29	42	25	22	20	15	10	6.4	5.1	34	100	34	0.8	0		
Zr-Nb-95	0.75	36	34	36	57	38	30	29	26	24	20	12	7.1	7.1	41	100	38	3.8	0

Table 2 主ガンマエネルギーにおける全吸収量,
photofraction, photopeak efficiency

核 種	主ガンマエネルギー (MeV)	ϵ_T	P	ϵ
Ce-Pr-144	0.134	0.97	0.35	0.34
Ru-Rh-106	0.513	0.53	0.099	0.052
Cs-Ba★-137	0.661	0.46	0.24	0.11
Zr-Nb-95	{ 0.721 0.745	0.45	0.27	0.12

Table 3 核分裂生成物試料中の放射能強度の比率

核 種	ガンマ線強度	1崩壊当りの ガンマ線放出数	放射能強度	相対 比率
Ce-Pr-144	$99.67 \times 10^5 \text{cpm}$	0.63	$158.2 \times 10^5 \text{dpm}$	1
Ru-Rh-106	11.28 "	0.40	28.2 "	0.18
Cs-Ba★-137	22.22 "	0.82	27.1 "	0.17
Zr-Nb-95	0.4 "	1.00	0.4 "	0.003

よび 0.75 MeV の各ピークの面積から、それぞれ Ce-Pr-144, Ru-Rh-106, Cs-Ba★-137, Zr-Nb-95 のガンマ線強度を求める。

ピークの面積 A は

$$A = 1.07 \times r \times w^2$$

r : 真のピークの高さ

w : 半値巾

であらわされる。真のピークの高さを見かけのピークの高さから他のガンマ線に基く部分を差引いた値で、各核種について一つのピークに対する百分率を各エネルギーごとに出しておいて求めた。Table 1 に normalize した波高値の分布を示す。

ガンマ線強度はピークの面積を photopeak efficiency で割って求められる。さらにそのガンマ線強度を 1 崩壊あたりのガンマ線放出数で割れば、目的とする試料中のアクティビティの比が得られる。

photopeak efficiency ϵ は

$$\epsilon = \epsilon_T \times P$$

ϵ_T : 全吸収量

P : photofraction

ϵ_T は Siegbahn の表⁶⁾から計算で、 P は各核種を単独

に含む試料について実験よりピークの面積と全計数の比から求め、 ϵ を出した。Table 2 に ϵ_T , P , ϵ の値を示す。

一つの核種のガンマ線エネルギーと他の核種のガンマ線エネルギー、または散乱線エネルギーとの和の波高値の分布は、測定の結果無視できたので、ガンマ線強度の計算には考慮しなかった。求められたガンマ線強度および放射能強度の比率は Table 3 に示すとおりである。

以上の結果を Hunter および Ballou の表⁷⁾と比較して、本試料は冷却期間 2.5 年程度と推定された。

5 結 び

使用した試料は入荷後約 2 年を経ていることおよびそれ以前の経歴を考慮すれば、本方法による推定は妥当なものと思われる。

試料を分離しない場合 Zr-Nb-95 のピークは認められなかったが、その量は僅少でとくに分離しなくても大部分のガンマ放射体を確認することができることがわかった。また定量は種々の影響により精密に行うことはかなりむずかしいが、大体の推定をするには本法により簡単に迅速に行えることがわかった。

終りに当り本研究について種々御指導御鞭撻下された東京工業試験所内田第一部長および日本原子力研究所中井博士に厚く敬意を表する。

文 献

- 1) T. B. Cook, S. K. Haynes : *Phys. Rev.*, **86**, 190 (1952).
- 2) R. E. Conally, M. B. Leboeuf : *Anal. Chem.*, **25**, 1095 (1953).
- 3) F. Aoki, S. Yajima, T. Kurosawa : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 583 (1957).
- 4) P. Shapiro, R. W. Higgs : *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 939 (1957).
- 5) 木村健二郎ほか : 本誌, **3**, 335 (1954).
- 6) K. Siegbahn : "Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy", p. 873 (1955).
- 7) H. F. Hunter, N. E. Ballou : *Nucleonics*, **9**, No. 5, C-2 (1951).

☆

Rapid analysis of unknown mixed gamma-emitters using a gamma-ray scintillation spectrometer. *Fumio AOKI, **Seishi YAJIMA and *Toshio KUROSAWA (*Government Chemical, Industrial Research Institute, Tokyo and **Japan Atomic Energy Research Institute)

A sample solution of fission products which had passed about 2 years since its arrival was measured by a gamma-ray scintillation spectrometer. And Ce-Pr-144, Ru-Rh-106 and Cs-Ba★-137 were identified by their photopeaks in the spec-

trometer scan. Further, the sample was separated into several fractions through a cation exchange resin column. The relative activities of the nuclides cited above and Zr-Nb-95 (which was identified in a fraction separated) were roughly obtained from their photopeaks of their principal gammas. Comparing the activities obtained with those of Hunter and Ballou's graph, the cooling time of the fission products was estimated about 2.5 years.

(Received Mar. 9, 1958)

ポーラログラフによるアルミニウム地金およびアルミニウム合金中の銅および鉄の同時迅速定量*

美 浦 義 明**

ポーラログラフによりアルミニウム地金およびアルミニウム合金中の銅および鉄の同時定量法について研究した。試料は水酸化ナトリウム溶液に溶かし，硫化ナトリウム溶液を加えて銅および鉄などを硫化物として分離してのち，最後に 0.5M-エチレンジアミン酒石酸+0.1M-ピロリン酸塩 (J. Doležal and P. Hofman: *Chem. Listy*, 48, 1325, 1954) を基礎液として用い銅および鉄を同時定量した。検量線法および絶対定量法を用いて定量したが，両者ともに化学分析値とよく一致した良好な結果を得た。分析所要時間 70~80 分で，Cu および Fe の含有量約 0.01% まで定量できる。

1 緒 言

従来，アルミニウム地金およびアルミニウム合金などの分析にポーラログラフは広く使われており，著者も製鉄所で用いる製鋼用アルミニウムなどのなかの銅および鉄の同時定量を試みた。I. M. Kolthoff, G. Matsuyama¹⁾による方法は，簡単であるが，基礎液として弱酸性溶液を用いるので，鉄のポーラログラムは水銀の溶出波に続いており，またポーラログラムは約+0.4 V vs. S. C. E. 付近より求めないと両還元波は分離されない²⁾ので，陰陽加電圧装置を必要とするなど，作業分析法としては，操作上やや難点が認められた。そこでほかに銅および鉄を同時定量する方法について調査したところ，ethylenediamine tartrate***+Pyrophosphate (これは複合錯形成電解質²⁾の一種と考えられる) 中では，

* ポーラログラフによる冶金分析法の研究(第5報)；第1~3報，金属誌，19, 310 (1955)；20, 573, 576 (1956)；第4報，製鉄研究，No. 223, 2063 (1958)。

** 八幡製鉄 K. K. 八幡製鉄所技術研究所：八幡市枝光

*** 便宜上 EDT と略し，たとえば 2M EDT とする。

銅および鉄の半波電位はそれぞれ -0.25, -0.43 V vs. S. C. E. であり，波の分離は完全で波形も定量に適しており³⁾，前述の I. M. Kolthoff らの用いた基礎液の場合の難点はみられない。さらにまた，この基礎液の種々の応用例^{4)~10)}も報告されているが，まだ，アルミニウム地金およびアルミニウム合金への応用例は見当らなかった。この基礎液自身が見出されたのは，比較的最近のことと思われるが，応用の可能性もかなり広いと考えられるので，この基礎液を用いて，アルミニウム地金およびアルミニウム合金中の銅および鉄の同時迅速定量を行ってみることにした。

2 実験ならびに結果

2.1 使用試薬・装置

銅標準液：大阪工業試験所製 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.98%) 1.964 g を水にとかし 500 ml とした。本溶液は 1 mg Cu/ml の濃度である。

鉄標準液：電解鉄を少量の硝酸に溶かし，水でうすめて 1 mg Fe/ml の濃度の溶液を調製した。

ethylenediamine tartrate 溶液：岸田化学製 ethyl-