合には、溶媒流速は遅い方が吸収率は低くても高感度でスペクトル測定ができることがわかった。

4 考 察

以上の実験結果より、適当な冷却器、液体流動セル、適当な溶媒流速を選ぶことにより、ほとんど TCD クロマトグラムの時間に対する濃度変化を保持したまま液体流動セルに伝えることが可能であることが判明した。そして追従度飽点では、 $C_v/T_v = S_v/L_v$ の関係式が成立する。これはこのようなレイノルズ数が 5 未満で、しかもほぼ溶液となつてから、30 秒後にはスペクトルの測定が行なわれる場合には、移動中の液-液拡散は、ほとんど問題にならないものと考えられる。これを模型的に考えると、図 9 左上のようなカラム中、キャリアーガスで展開されたクロマトグラムが、冷却器中でほとんど瞬時に気液平衡に達したのち、液体流動セルに入り、その段階では、時間に対する濃度変化がそのまま保持され、図 9 左下のような溶液状でのクロマトグラムが得られるものと考えられる。一般に気体が液体になるとその体積は数百分の一となるため、その比に相当するように、スペクトロメリーの検出系の体積を GC のそれに比して小さくする必要があると考えられる。しかし、ほぼ理想的なキャリアーガス流速-TCD 検出器容積系に対して、冷却器の構造および液体流動セルの容積、特に溶媒流速が適切でないと、冷却器中での気液平衡の時に、ク

図 9 気体状態、液体状態での試料の濃度分布の様子とそれを検出する各検出器

上段：キャリアーガス中での試料の分布、下段：溶媒中での試料の分布

ロマトグラムの拡がりが大きくなり、非常に溶媒流速が遅い時には、液-液拡散の項も無視できなくなり、また、容積の大きい液体流動セルを用いると、追従性がおちる原因となるものと考えられる。

(昭和 45 年 10 月 14 日、日本分析化学会第 19 年会で一部発表)

タングステンを内部標準とするベリリウム-重水素中性子放射化分析法による臭素の非破壊定量^{*1,*2}

(昭和 46 年 4 月 24 日 受理)

神野 清勝・石井 大道^{*3}

タングステンを内部標準として用いることにより、ベリリウム重水素 (Be-D) 中性子放射化分析法で、臭素の非破壊迅速分析法を検討した。その結果、市販化合物中の臭素を相対誤差 1.4% 以内で定量することができた。また、ハロゲン族の妨害についても検討し、フッ素が臭素に対して 70% 以上存在するときには妨害となることがわかった。しかし、他反応の利用により補正が可能である。

本方法の所要時間はほぼ 2 分である。

1 緒 言

14 MeV 中性子放射化分析法による臭素の分析には、 $^{79}\text{Br}(n, 2n)^{78}\text{Br}$ 反応が用いられるが、 ^{78}Br は β^+ 崩壊核種であるため、他の元素の $(n, 2n)$ 反応で生成する β^+ 崩壊核種の妨害を非常に受けやすいという欠点がある¹⁾。また、迅速分析の見地からいえば、 $^{79}\text{Br}(n, n')^{79m}\text{Br}$ ($t_{1/2}=5$ sec) を利用するのが有利であるが、14 MeV 中性子ではその感度が小さい。しかし、既報²⁾で

述べたように、この反応は Van de Graaff により生成する Be-D 中性子に対して非常に大きな分析感度を持っていることがわかったので、Be-D 中性子放射化分析による臭素の迅速非破壊分析を研究した。この研究で良好な分析精度を得るために内部標準法³⁻⁷⁾を適用し、内部標準としてはタングステンをを用いた。

2 実 験

2.1 装置と試薬

装置はすべて前報⁷⁾と同様である。試薬は内部標準のタングス

*1 この報文を「ベリリウム-重水素中性子放射化分析法の研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報)、神野清勝、吉川 守、石井大道、工化、74、164 (1971)。

*3 Kiyokatsu JINNO, Daido ISHII 名古屋大学工学部応用化学科：名古屋市中千種区不老町。

1) G. Oldham, K. G. Danall, *Anal. Chem. Acta*, 40, 330 (1968)。

2) K. Jinno, D. Ishii, *Radioisotopes*, 19, 406 (1970)。

3) 石井大道、森 英雄、広瀬陽治、工化、70, 1112 (1967)。

4) 石井大道、神野清勝、工化、72, 656 (1969)。

5) 石井大道、神野清勝、工化、72, 1994 (1969)。

6) 石井大道、神野清勝、工化、72, 2684 (1969)。

7) 神野清勝、吉川 守、石井大道、工化、74, 164 (1971)。

テンとして市販特級タングステン (99.99%), 標準物質として市販特級臭化カリウム, 分析物質として市販特級のブロムチモルブルー, 臭素酸カリウム, 臭素酸ナトリウムを用いた。

2.2 操作

前報⁷⁾とまったく同様である。

3 結果と考察

3.1 ^{79}mBr と ^{183}mW の半減期

文献⁸⁾によると, $^{79}\text{Br}(n, n')^{79}\text{mBr}$ 反応によって生成する ^{79}mBr は半減期が 5 秒, γ 線エネルギーは 0.215 MeV である。この ^{79}mBr にほぼ等しい半減期を有する核種は $^{183}\text{W}(n, n')^{183}\text{mW}$ 反応で生成する ^{183}mW ($t_{1/2}=5$ sec, γ 線エネルギー 0.052, 0.101, 0.160 MeV) である。

そこで ^{79}mBr と ^{183}mW の半減期をマルチスケラーモードで測定したところ, ^{79}mBr は 5.0 秒, ^{183}mW は 4.9 秒となり文献値と一致した。その壊変曲線を図 1 に示した。

このことから, ^{79}mBr と ^{183}mW は半減期はほぼ等しく, 内部標準物質として, タングステンが適していることが確かめられた。

3.2 γ 線スペクトル

前報⁷⁾と同じ手順で, タングステン 3 g, 臭化カリウム 377 mg (臭素: 254 mg) を 15 秒間照射し, 3 秒冷却後, 24 秒 live time 計数した時の γ 線スペクトルを図 2 に示した。 ^{183}mW のピークは 0.052 MeV の γ 線が最も大きく, 0.101 MeV は小さく, 0.160 MeV はほとんどみられない。また, ^{79}mBr のピークは 0.215 MeV に鋭く出ている。この γ 線スペクトルにおいて, ^{183}mW の計数値としては, 図 2 の斜線部, ^{79}mBr の計算値も同様に図 2 の斜線部として, それぞれ S_W , S_{Br} とし, 以後の実験結果の検討を行なった。

3.3 実験条件による影響

タングステンを内部標準として使う場合, その実験条件が変化した時に, それが内部標準として安定に働くことが必要となる。

図 1 ^{79}mBr と ^{183}mW の崩壊曲線

図 2 γ 線スペクトル

そこで冷却時間を気送系所要時間 3 秒として, 照射時間と計数時間を変化させ, その適応性を検討した。

著者らは照射および計数時間をあらかじめ, 15 秒, 24 秒とした。 ^{79}mBr , ^{183}mW の半減期が 5 秒であり, 長い照射, 計数は不要と考えたからである。したがってこの条件を中心として照射, 計数時間を変化させて S_{Br}/S_W の値がどのような影響を受けるかを調べた。その結果を表 1 に示した。

表 1 実験条件の変化による影響

W : 3 g, KBr : 377 mg (Br : 254 mg)

照射時間 (sec)	計数時間 (sec)	S_W	S_{Br}	S_{Br}/S_W	S_{Br}/S_W の 平均値からの 誤差(%)	相対標準 偏差 (%)
5	24	815	4010	4.920	-2.9	3.8
10	6	1285	6711	5.223	+3.0	3.1
15	24	1376	7124	5.177	+2.1	2.9
20	24	1606	7677	5.064	-0.1	2.7
30	24	1804	8952	4.962	-2.1	2.6
		平均		5.069		

表 1 中の相対標準偏差は, 放射線計数にともなう統計的変動によるものであり, S_{Br}/S_W の値のパラツキが, すべてこの標準偏差内におさまっていることから, この程度の照射, および計数時間の変化による影響はないことがわかった。以上から, タングステン内部標準は照射, 計数時間を多少変化させても安定に働くことがわかったので, これを用いて臭素の分析を行なった。

3.4. 検量線の作成と試料の分析

タングステン 3 g と, 臭化カリウムを 50~500 mg の範囲で含んでいる標準試料⁴⁾を用いて検討した。

その結果, S_{Br} と臭素重量との関係は図 3 にあるように, パラツキが大きく, 検量線として用いることはできない。また, 放物線にいくらかの点が乗っていることは, 主として数え落しによるものと考えられる⁹⁾。

そこで臭素重量に対し S_{Br}/S_W をプロットすると図 4 が得られた。図 4 は図 3 に比べてパラツキがほとんどなく, そのいずれの値も原点を通る一つの直線上に乗っていることがわかる。図 4 を表にしたものが表 2 である。

*4 黒鉛粉末と混合して調製した。

8) C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman, "Table of Isotopes, 6th Ed.", John Wiley and Sons, New York (1967).

図 3 S_{Br} v. s. 臭素重量

図 4 検量線

表 2 検量線データ

臭素重量 (mg)	S_{Br}/S_w	最小二乗法により求めた直線からのずれ (%)	相対標準偏差 (%)
35.0	0.634	+2.1	3.8
98.0	1.865	-3.6	2.1
158.3	3.202	± 0.0	2.7
234.3	4.601	-3.9	2.1
253.8	5.177	± 0.0	2.9
387.5	8.132	+1.6	2.4

表 2 の中の最小二乗法により求めた直線からのずれ (%) と、相対標準偏差とがほぼ一致していることから、これらのずれの原因は計数値の統計的な変動によるものと考えた。

この結果から図 4 の直線を検量線として、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、ブロムチモルブルー (いずれも 100~200 mg) 中の臭素含量を求めた。その結果が表 3 である。

3.5 ハロゲン元素の妨害

本方法において妨害となりうる元素として同族のフッ素がある。フッ素は $^{19}\text{F}(n, p)^{19}\text{O}$ 反応で半減期 29 秒, γ 線エネルギー

表 3 分析結果

試料名	臭素含量 (%)		相対誤差 (%)	相対標準偏差 (%)
	theo.	obs.		
ブロムチモルブルー	53.0	52.7	-0.6	1.3
臭素酸ナトリウム	47.9	47.3	-1.4	1.3
臭素酸カリウム	25.6	25.8	+0.6	2.8

図 5 フッ素の妨害がある γ 線スペクトル

表 4 フッ素の影響

臭素: フッ素	臭化カリウム中の臭素 (%)		相対誤差 (%)	相対標準偏差 (%)
	theo.	obs.		
1:0.3	67.1	67.1	± 0.0	1.4
1:0.9	"	70.9	+5.5	1.7
1:1.3	"	73.2	+9.0	1.7
1:3.1	"	77.5	+15.4	3.3

0.20 MeV の ^{19}O を生成する。これが ^{79}mBr の 0.215 MeV の γ 線ピークと重なって妨害する。

フッ素の妨害がどの程度あるかを検討するために、フッ素 (フッ化リチウム) と臭素 (臭化カリウム) を混合した試料を作り、照射、計数して γ 線スペクトルを測定した。それを図 5 に示した。図 5 において直線で囲まれた部分が、本方法で S_{Br} を求める時にひいたベースラインの両端を示している。臭素に対するフッ素量が多くなるにつれて、ピークの拡がりが大きくなっていくことがわかる。ベースライン法^{*5}でこのピークの面積を求めて、図 4 の検量線から臭素量を求めたところ、表 4 のような結果が得られた。

ピークが低エネルギー側へ広がったために、分析された臭素量は正の誤差を生じており、このことからフッ素の影響が無視できるのは、フッ素が臭素比 70% 程度までであることがわかった。フッ素量がこれより多い場合には、 $^{19}\text{F}(n, \alpha)^{16}\text{N}^{71}$ を用いて補正することができる。また、その他のハロゲン元素 (塩素, ヨウ素) はまったく妨害しない²⁾。

終りに臨み、中性子発生で御協力頂いた名古屋大学工学部 Van de Graaff 運転班の皆様へ厚く感謝します。

*5 図 5 において斜線部である。