対流電極による銅アンミン錯イオンのポーラログラフ還元波の検討^{*1}

(昭和 40 年 1 月 23 日 受理)

尾崎 徳郎・鈴木 淳亮†

円板回転式対流電極(押出水銀滴および水銀メッキ白金線使用)により, 1 mol/l アンモニアおよび 1 mol/l 塩化アンモニウム混合液中の銅アンミン錯イオンのポーラログラフ的還元波を検討した。直流では, 半波電位は滴下水銀電極(DME)にくらべて負に移行し, それぞれ -0.25 , -0.54 V vs. SCE の2段波となり, 銅濃度減少とともに正に移行する。波高比は約 $1:1.4$ である。限界電流は DME の約 10 倍で円板回転数の $1/2$ 乗および銅濃度に比例する。交流では明瞭なピークは1個のみで, ピーク電位は溶存酸素がなければ半波電位と一致し, 溶存酸素があれば半波電位より負となる。ピーク電流は DME の約 2 倍で円板回転数の増加とともに減少し, また銅濃度に比例するが溶存酸素があると減少する。これらの結果について, 液流動に基づく不可逆性および反応電流の概念を用い若干の定性的考察を行なった。

1 結 言

電極を固定し溶液を流動させる, いわゆる“対流電極”方式は初め Kolthoff, Jordan¹⁾によって考案されたが, わが国においても田中, 佐久間²⁾および小出, 木田³⁾はこれと類似の電極を電流滴定に応用した。その後, 尾崎, 中山⁴⁾は滑車型円板の回転により液を流動させる方法を考案し, 各種の固定電極(白金線⁵⁾, 水銀メッキ白金線⁶⁾, 電着水銀滴⁷⁾)を用いて, その基礎的性質および分析化学的応用⁸⁾を検討した。さらに著者らは既報⁹⁾において新しく考案した押出水銀滴対流電極(以下 PMDCE と称する)を用いてカドミウム, タリウムなどの単イオンについて $5 \times 10^{-7}\text{ mol/l}$ の低濃度まで約 2% の誤差で定量できることを示した。またカドミウムについて交流ポーラログラフ法を適用し, 若干の興味ある現象を見いだした⁹⁾。

現在, 支持電解質に錯形成剤を用いて被電解物質を錯イオンとする方法が広く行なわれているので, 本研究においては錯イオンの定量に対して PMDCE が適用可能であるか, また錯イオンの電極反応の解明に役立つかどうかを検討する目的で, 代表的錯イオンとして銅アンミン錯イオンを選び, 直流および交流ポーラログラフ法によりその還元波を調べた。なお比較のため水銀メッキ白金線対流電極⁶⁾(以下 MPPCE と称する)を用いた場合も検討した。その結果, PMDCE は錯イオンについても DME にくらべて感度が高く, 低濃度の定量に適していることを知り, また銅アンミン錯イオンの電極反応と液流動との関係を定性的にある程度まで説明することができたので報告する。

2 実験装置および試薬

電解セル, 円板回転装置, ポーラログラフ装置などは既報⁹⁾と

*1 この報告を“対流電極に関する分析化学的研究(第10報)”とする; 前報(第9報), 尾崎, 鈴木, 森, 分析化学 13, 889 (1964)。

† Tokuro OZAKI, Junsuke SUZUKI 静岡大学教育学部, 静岡市大岩

1) I. M. Kolthoff, J. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 3843(1954); 76, 5211(1954); J. Jordan, *Anal. Chem.* 27, 1768(1955)。

2) 田中, 佐久間, 分析化学 7, 223(1958)。

3) 小出, 木田, 武蔵学院女子大学紀要, 第4集(1956)p. 145。

4) 尾崎, 中山, 日化 81, 98(1960)。

5) 尾崎, 中山, 日化 82, 46(1961)。

6) 尾崎, 静岡大学教育学部研究報告, 第11号(1960)p. 133。

7) 尾崎, 中山, 日化 81, 1567(1960); 尾崎, 分析化学 11, 241(1962); 尾崎, 鈴木, 井沢, 分析化学 13, 107(1964); 尾崎, 鈴木, 森, 分析化学 13, 989(1964)。

8) J. Suzuki, T. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 236(1964)。

9) J. Suzuki, T. Ozaki, *ibid.* 37, 789(1964)。

同一である。MPPCE の場合は, PMDCE と同じ電解セルを用い電極のみを交換した。硫酸銅, 塩化アンモニウム, アンモニア水などはすべて特級品をそのまま使用した。基礎液は 1 mol/l 塩化アンモニウム, 1 mol/l アンモニアの混合溶液を用いた(この溶液では塩素イオンの酸化波が現われるのでポーラログラフ波の解析にはあまり適当ではないが, つぎに同一基礎液中のコバルト・アンミン錯イオンの検討を予定したのでこれを用いた)。

3 実験方法および結果

3.1 電極の処理, 操作および再生

PMDCE の場合は既報⁹⁾と同様にして電極処理および操作を行ない, MPPCE の場合は既報⁹⁾と同じく Marple¹⁾らの方法にしたがい前処理および再生を行なった(設定電位 -0.2 V vs. SCE , 放置時間 2 分)。

3.2 直流ポーラログラフ法

各種の銅濃度の試料溶液約 50 ml を電解セルに移したのち, 精製した水素を毎秒 3~4 泡の割合で約 1 時間通気した(円板回転数 600 rpm)。つぎに円板回転数 800 rpm, 加電圧速度 100 mV/min (これを標準条件とする)において還元波を記録した。その結果の一例を図 1 に示す。PMDCE の場合は滴下水銀電極(DME)と同様に2段波が得られるが, MPPCE では1段波である。PMDCE の第1波は, 銅濃度が小さいときは酸化電流のため作図が困難になる。ゆえに低濃度では第2波のみを検討した。

1: PMDCE による場合, 2: MPPCE による場合

図 1 銅アンミン錯イオンの電流・電位曲線

3.2.1 限界電流の再現性および濃度との関係: $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ の範囲の銅濃度における限界電流の再現性を調べた。

その結果を表1に示す(PMDCE では第1波, 第2波の波高をそれぞれ i_1^1 , i_1^2 とする)。

表1 銅アンミン錯イオンの限界電流の i_l (μA)

濃度 (mol/l)	PMDCE				MPPCE	
	i_1^1	偏差(%)	i_1^2	偏差(%)	i_l	偏差(%)
2×10^{-4}	5.09	0.96	8.10	1.60	—	—
1×10^{-4}	2.58	1.24	3.84	1.25	26.25	1.53
5×10^{-5}	1.38	1.56	1.97	1.22	12.57	0.67
1×10^{-5}	—	—	0.40	1.04	—	—

注 a) 5回の平均値。(回転数 800 rpm). PMDCE の i_l は DME の場合の約 10 倍。

以上のように平均偏差 2% 以下となり, 再現性は良好である。また銅濃度と第2波の波高との関係を調べたところ, 図2のような結果を得た。すなわち濃度と波高とは PMDCE, MPPCE ともにほぼ直線関係にある。

図2 濃度と電流値(限界電流およびピーク電流)との関係 (PMDCE による)

3.2.2 半波電位の再現性および濃度との関係: 3.2.1 と同じポーラログラムを用いて半波電位の再現性を調べた。その結果を表2-1, 2-2に示す(PMDCE における第1波, 第2波の半波電位をそれぞれ $E_{1/2}^1$, $E_{1/2}^2$ とする。 iR_{drop} は補正済み)。

PMDCE では平均偏差 1% 以下となり, 再現性は良好である。第2波については, 濃度減少とともに半波電位は徐々に正に移行する。このことは従来の研究の結果⁹⁾と一致する。MPPCEでは, 再生するたびに半波電位は負に移行し, また濃度減少とともに正

表2-1 PMDCE による銅アンミン錯イオンの半波電位 $E_{1/2}$ (V vs. SCE)

濃度 (mol/l)	$E_{1/2}^1$	偏差(%)	$E_{1/2}^2$	偏差(%)
2×10^{-4}	-0.248	0.59	-0.548	0.11
1×10^{-4}	-0.251	0.47	-0.546	0.69
5×10^{-5}	-0.249	0.78	-0.538	0.11
1×10^{-5}	—	—	-0.534	0.37
5×10^{-6}	—	—	-0.525	0.34

表2-2 MPPCE による銅アンミン錯イオンの半波電位 $E_{1/2}$ (V vs. SCE, 800 rpm)

番	号	1	2	3
$E_{1/2}$ {	濃度 (mol/ l) 2×10^{-5}	-0.734	-0.758	-0.768
	濃度 (mol/ l) 7×10^{-5}	-0.767	-0.772	-0.780
番	号	4	5	平均
$E_{1/2}$ {	濃度 (mol/ l) 2×10^{-5}	-0.779	-0.781	-0.763
	濃度 (mol/ l) 7×10^{-5}	-0.788	-0.800	-0.781

に移る。

3.2.3 円板の回転数と波高および半波電位との関係: PMDCE の場合は $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, MPPCE の場合は $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の銅濃度の溶液を用い, 円板回転数を 600 から 1200 rpm まで変化させ, 波高に与える影響を調べた。その結果を表3に示す。

表3 円板回転数と波高 (μA)

円板回転数 (rpm)	PMDCE			MPPCE
	i_1^1	i_1^2	i_1^2/i_1^1	i_l
600	2.35	3.30	1.40	11.59
800	2.64	3.72	1.41	12.57
1000	2.91	4.30	1.48	14.70
1200	3.18	4.90	1.54	15.87

回転数の増加にしたがい波高は増大し, PMDCE では第1波と第2波との波高比も増大する。また回転数と波高の対数をとると, PMDCE, MPPCE ともに図3に示すように直線関係にある。

また同じポーラログラムから円板回転数と半波電位との関係を調べたところ, 表4のような結果を得た。

表4 円板回転数と半波電位 $E_{1/2}$ (V vs. SCE)

円板回転数 (rpm)	600	800	1000	1200
PMDCE {	$E_{1/2}^1$ -0.248	-0.249	-0.249	-0.249
	$E_{1/2}^2$ -0.535	-0.541	-0.541	-0.542
MPPCE $E_{1/2}$	-0.763	-0.787	-0.789	—

すなわちこの程度の円板回転数の変化は半波電位にほとんど影響を与えないが, 傾向としては回転数の増加とともに負に移行しているといえよう。MPPCEでは, 円板回転数の増加とともにわずかに負に移行することが認められた。

3.3 交流ポーラログラフ法(主として PMDCE を使用): 電極の操作, 試料調製, ポーラログラム記録の条件などは3.1および既報⁹⁾とまったく同様である(ただし重畳交流電圧は特別の場合以外は 20 mV とした)。図4に交流ポーラログラムの一例を示す。

斎藤¹⁰⁾によれば, DME の場合, 1 mol/l アンモニア, 1 mol/l 塩化アンモニウムの混合液中の銅の交流ポーラログラムは2個の

- 1: MPPCE による場合
2: PMDCE による場合(第2波)
3: PMDCE による場合(第1波)

図3 円板回転数 r と電流値 i_p との関係

- 1: 酸素除去 } $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l Cu}^{2+}$
2: 酸素溶存 } (1 mol/l $\text{NH}_3 + 1 \text{ mol/l NH}_4\text{Cl}$ 中)

図4 PMDCE による銅アンミン錯イオンの交流ポーラログラム

ピークを示し、ピーク電位 (E_s) はそれぞれ 溶存酸素の有無にかかわらず -0.22 , -0.49 V vs. SCE (半波電位と一致) である。PMDCE の場合、 -0.2 V 付近において DME の第1ピークに相当するきわめて小さい突起が認められる (図4 ではスケールの関係で図外に出てしまうので省略してある)。またこれは曲線の肩に乗ったような形であり波高などの測定が困難なので、以下主として第2の大きなピークのみについて検討した。なお MPPCE を用いた場合にも PMDCE の第2ピークとほぼ同様のピーク1個 (-0.7 V 付近) が得られるが、PMDCE にくらべて電流値もいちじるしく小さく再現性もよくないので、もっぱら PMDCE について調べた。

3.3.1 ピーク電流の再現性および濃度との関係: 各種の銅濃度

におけるピーク電流の再現性を調べたところ、表5のようになった。

表5 銅アンミン錯イオンのピーク電流 i_s (μA)

濃度 (mol/l)	酸素溶存		酸素除去	
	i_s	偏差(%)	i_s	偏差(%)
1×10^{-4}	4.41	1.6	5.06	0.8
6×10^{-5}	—	—	2.92	0.4
5×10^{-5}	2.35	0.6	—	—
2.5×10^{-5}	1.17	1.8	1.25	1.5
1×10^{-5}	0.42	1.2	—	—

注 5回の平均値。PMDCE 使用(800 rpm)。 i_s の値は DME の場合の約2倍(電極面積大)。

以上のように偏差はいずれも2%以下であり、再現性は良好である。また溶存酸素はピーク電流を減少させる。この結果は DME を用いた斎、鈴木ら⁴⁾の報告と一致している。一方 1 mol/l 塩酸中のカドミウムの場合は逆に溶存酸素はピーク電流を増大させるが、DME を用いても同様である⁹⁾。またピーク電流と銅濃度との関係は図2のようになり、酸素の有無にかかわらず両者比例している。

3.3.2 ピーク電位の再現性および濃度との関係: 3.3.1 と同じポーラログラムから各種濃度におけるピーク電位の再現性および濃度との関係を調べた。その結果を表6に示す。

表6 銅アンミン錯イオンのピーク電位 E_s (V vs. SCE)

濃度 (mol/l)	酸素溶存		酸素除去	
	E_s	偏差(%)	E_s	偏差(%)
1×10^{-4}	-0.559	0.36	-0.528	0.23
6×10^{-5}	—	—	-0.532	0.02
5×10^{-5}	-0.559	0.22	—	—
2.5×10^{-5}	-0.557	0.29	-0.530	0.03

注 5回の平均値。PMDCE 使用(800 rpm)。

MPPCE の場合は回転数 800 rpm, 銅濃度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ において -0.744 V vs. SCE となる。以上のように PMDCE におけるピーク電位の再現性はきわめて良好であり、濃度によって変化しないが、酸素が溶存すると負に移行する(1 mol/l 塩酸中のカドミウムの場合と一致する⁹⁾)。

3.3.3 円板回転数とピーク電位との関係: 酸素溶存の場合には $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, 酸素除去の場合には $6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の銅濃度の溶液を用いて円板回転数を 600 から 1200 rpm まで変化させ、ピーク電流、ピーク電位に対する回転数の影響を調べた。その結果を表7に示す。

表7 ピーク電流 i_s (μA)、ピーク電位 E_s (V vs. SCE) に対する円板回転数の影響

円板 回転数 (rpm)	酸素溶存		酸素除去	
	i_s	E_s	i_s	E_s
600	4.55	-0.554	3.05	-0.528
800	4.47	-0.559	2.92	-0.530
1000	4.45	-0.562	2.90	-0.530
1200	4.42	-0.569	2.90	-0.534

注 PMDCE 使用。

11) 斎、鈴木、分析化学 8, 89(1959)。

以上のようにピーク電流は円板回転数の増加とともに減少し、ピーク電位はわずかに負に移行する(この関係は 1 mol/l 塩酸中のカドミウムの場合と一致する⁹⁾)。

3.3.4 ピーク電流・ピーク電位に対する加電圧速度の影響:

3.3.3 と同一の試料について加電圧速度の影響を検討した。その結果を表 8 に示す。

表 8 ピーク電流 $i_s(\mu\text{A})$, ピーク電位 $E_s(\text{V vs. SCE})$ に対する加電圧速度の影響

加電圧 速度 (mV/min)	酸素溶存		酸素除去	
	E_s	i_s	E_s	i_s
100	-0.559	4.47	-0.532	2.92
200	-0.553	4.15	-0.530	2.44

注 PMDCE 使用(800 rpm)。

すなわち E_s はほとんど変化せず, i_s は加電圧速度の増大とともに減少する(カドミウムの場合は逆に増加する⁹⁾)。

3.3.5 重畳交流電圧の影響: 3.3.3 と同じ試料を用いてピーク電流・ピーク電位に対する重畳交流電圧(JE)の影響を検討した。その結果を図 5, 表 9 に示す。

1: 酸素除去, 2: 酸素溶存

図 5 重畳交流電圧 JE とピーク電流 i_s との関係

表 9 ピーク電位 $E_s(\text{V vs. SCE})$ に対する重畳交流加電圧 $JE(\text{mV})$ の影響

JE	E_s	
	酸素溶存	酸素除去
10	-0.557	-0.531
20	-0.559	-0.532
30	-0.558	-0.530

注 PMDCE 使用(800 rpm)。

この範囲ではカドミウムの場合⁹⁾と同様に i_s と JE とは比例関係にあり, E_s は JE の変化によって影響されない(DME 使用

の場合と一致)。

4 考 察

4.1 限界電流と液流動速度との関係

図 3 の直線の傾斜を求めると 0.50 となる。ゆえに既報⁹⁾に述べたように限界電流とかきまぜ速度との間の実験式 $i_l = pr^a$ 中の a は 0.5 となり, 電流値は円板回転速度の平方根に比例する。円板回転数と電極表面の流速とは比例すると考えられるから, 銅アンミン錯イオンの場合も, カドミウムイオン⁹⁾と同じく, 限界電流は流速の 1/2 乗に比例することになる。この関係は, すでに回転円板電極¹³⁾, 回転滴水銀電極¹⁴⁾などにおいても認められており, また最近, 層流中に平板または回転体電極をおいた場合も, 同様の関係が成立することが理論的に証明された¹⁵⁾。PMDCE も近似的に回転体の特別な場合(よどみ点のごく近傍だけにかぎる)と考えられる。

4.2 半波電位, ピーク電位と液流動速度との関係および可逆度

表 4 に示すように, PMDCE における半波電位はこの程度の液流動速度の変化によってはほとんど影響されないが, DME よりはいちじるしく負に移行している。このことは log-plot による可逆度の検討の結果とも一致している。円板の各回転数における log-plot の直線の傾斜 S および見かけの電子数 n を求めると表 11 のようになる。

表 11 log-plot の傾斜 $S(\text{mV})$ と還元電子数 n

回転数 (rpm)	第 1 波		第 2 波		MPPCE	
	S	n	S	n	S	n
600	77	0.74	70	0.82	120	0.48
800	82	0.70	70	0.82	127	0.46
1000	82	0.70	70	0.82	134	0.43
1200	82	0.70	70	0.82	137	0.42

すなわち, DME の場合に比較すると S は大であり, n は小であるが, この程度の回転数の変動に対しては, S, n はほとんど変わらない。これらの半波電位の負移行および log-plot の傾斜の増大は, Jordan が述べているように対流によって物質移動速度が電子移動速度にくらべて相対的に大となり, 可逆度が減少するために生ずる。一方ピーク電流は交流的可逆度¹³⁾の低下とともに減少するものであるから, PMDCE におけるピーク電流は円板回転数の増大にしたがい減少すべきである。このことはカドミウムの場合⁹⁾と同じく, 表 7 に示したように実験的に確かめられた(表 11 においても, 回転数の増大とともに, いくぶん S は増大し, n は減少する傾向にあるといえよう)。反応速度定数と液流動によって生ずる半波電位の移行, log-plot の傾斜の増大, 見かけ上の不可逆度の増加などとの一般的関係については, なお検討する予定である。

PMDCE と MPPCE との直流ポーラログラムのいちじるしい相違(半波電位の差および 1 段波, 2 段波の違い)は, 電極の形態

- 12) V. G. Levich, *Acta Physicochim.* 17, 257(1942); Z. Galus, C. Olson, H. Y. Lee, R. N. Adams, *Anal. Chem.* 34, 104(1962).
- 13) Y. Okinaka, I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 324(1960); 沖中, “ポーラログラフィー第 2 集(新しいボルタムメトリ)” 南江堂(1963)p. 152.
- 14) 松田, 第 11 回ポーラログラフ討論会講演要旨集(1964)p. 30.
- 15) 千田, “ポーラログラフィー第 1 集(交流ポーラログラフィー)” 南江堂(1962)p. 19.

の相違によりまたは MPPCE の場合は電着水銀量によって流体力学的条件が変化し(水銀量が多くなると、断面が楕円形または流線形に近くなると考えられる)、したがって電極表面の流速が相違することに基づくと思われる。

4.3 PMDCE の 2 段波における第 1 波, 第 2 波の比較

直流ポーラログラムの第 1 波, 第 2 波は, それぞれつぎの反応に対応する¹⁶⁾。

第 2 波の反応については, Randles¹⁷⁾ により反応速度定数として約 $10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ なる値が与えられている。一方 PMDCE の場合, この波の log-plot の直線の傾斜は 70 mV であり, 第 1 波より約 10 mV だけ小さい(表 11)。他の条件はほとんど同一と考えられるから, この差は第 1 波の電子移行速度(反応速度)が第 2 波にくらべて非常に小さく, 速度定数が $10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ 程度であるためと思われる。このことは交流ポーラログラムにおける第 1 ピーク(図 4 には示していない)が, 第 2 ピークにくらべ

ていじむしく小さいという実験結果と一致する。

直流ポーラログラムの第 1 波, 第 2 波の波高比 i_2/i_1 は, DME ではほぼ 1 であるが, PMDCE では約 1.4 となり, この値は円板回転数の増加とともに大きくなる傾向にある(表 3)。この現象については, 著者らはつぎのように考えた。すなわち 1 mol/l のアンモニアを含む溶液中では, アンモニアの配位数の大きい錯イオン $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ が, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ と平衡をたもって存在している¹⁸⁾。

前者は第 1 波の電位では直接還元され難く, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+} \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{NH}_3$ なる反応により $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ となってから還元される。第 2 波より負の電位では $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ も還元され $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ となり, さらにただちに $\text{Cu}(\text{Hg})$ となる。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+} \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{NH}_3$ の反応速度は比較的小さく, したがって物質移動速度が対流のために大となるときは, この反応速度が電流値を支配するようになる。ゆえに PMDCE では全体として電流値は増大するが, 第 1 波の波高が第 2 波にくらべて相対的に小さくなるのではないかと考えられる(コバルト(Ⅲ)アンミン錯イオンについても, MPPCE を用いて同様の結果が得られている)。

(1962 年 10 月, 第 9 回ポーラログラフ討論会(一部)発表)

16) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, "Polarography Vol. 1" Interscience Pub. (1952)p. 227.

17) J. E. B. Randles, K. W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 951 (1952).

光核反応によるガリウム, インジウムおよびタリウムの放射化と混合物中の各元素の定量

(昭和 40 年 2 月 1 日 受理)

岡 好良†・加藤 豊明†・佐々木三千夫††

光核反応を利用して特異的な放射化分析法を確立する目的で, 本報では, 類縁元素としてたがいに共存の機会が多いガリウム, インジウムおよびタリウムに, 日本原子力研究所の電子線型加速器で得られる最大エネルギーが 20 MeV の γ 線を 3 時間照射し, 光核反応の残留核によってこれら 3 元素のうちの任意の 2 者混合物中の各自を非破壊で定量する方法について検討した。また, 多量成分を γ 線束強度の内部モニターとする方法を行ない, それぞれの場合についてできるだけ鋭敏で SN 比の大きな定量条件を求めた。

ガリウムは (γ, n) 反応によって半減期が 68 分の ^{68}Ga を生じ, この β^+ の消滅放射, 0.511 MeV の γ 線の光電ピーク強度を照射終了時の値とし, 同時刻における $^{114\text{m}}\text{In}$ (50 day) の 0.190 MeV あるいは ^{202}Tl (12 day) の 0.439 MeV の光電ピークの示す計数率との比, R_A を求め, これと混合重量比, R_W との関係求めたところ, それぞれ, $R_W/R_A = (1.47 \pm 0.21) \times 10^{-3}$ および $R_W/R_A = (5.53 \pm 0.64) \times 10^{-3}$ で示される比例関係が得られ, 約 200 ppm までのガリウムの定量が行なわれることを明らかにした。インジウムの定量には, インジウム-ガリウム系試料ではガリウムをモニターとして $^{68}\text{Ga}(\gamma, 2n)^{67}\text{Ga}$ (78 hr) で生成する ^{67}Ga の 0.092 MeV のピークと $^{114\text{m}}\text{In}$ の 0.552~0.722 MeV のピーク面積を, インジウム-タリウム系では ^{202}Tl (12 day) の 83 keV および $^{114\text{m}}\text{In}$ の 27 keV の X 線を測定して, それぞれの比をとり R_W との関係求め, ガリウム中の数%程度のインジウムおよびタリウム中の 0.3% までのインジウムの定量法とした。また, ガリウムあるいはインジウムに含まれるタリウムは, ^{202}Tl の 0.439 MeV あるいは 83 keV のピークを測定して同様の取り扱いによってガリウム中の 0.1% までのタリウムおよびインジウム中の 1% 程度までのタリウムを非破壊分析できることを明らかにした。

1 緒 言

著者らより, さきにベータートロンで得られる電子ビームを制動放射により γ 線に変換してジルコニウム-ハフニウム混合物を照射し, この中のジルコニウムを定量する方法について報告し,

光核反応を放射化分析に利用すれば熱中性子を主とする他の放射化法では得られない特異的な分析法となる場合の一例を示した。

日本原子力研究所の電子線型加速器(ライナック)で発生した電子ビームを白金コンバーターにより最大エネルギーが 20 MeV の γ 線に変換すると約 $5 \times 10^6 \text{ r/min}$ の γ 線束による試料の照射が行なわれる。各種ターゲット物質に対する (γ, n) 反応生成物も求められており²⁾, 残留核の生成量, 比放射能とも十分放

† Yoshinaga OKA, Toyoaki KATO 東北大学理学部化学教室, 仙台市片平丁

†† Michio SASAKI 現在 富士製鉄株式会社室蘭製鉄所, 室蘭市仲町

1) 岡, 加藤, 佐々木, 日化 **84**, 588(1963).

2) 田村, 黒柳, 田中, 第 5 回アイソトープ会議議文集, B/P & C-3(1962); 黒柳, 田中, 田村, 同報文集 B/P & C-4(1962).