熱中性子放射化分析のための試料の簡易前処理法について†

——シアン化ナトリウムペレット中の痕跡元素の定性分析——

磯 野 秀 夫

帝京大学薬学部

199-01 神奈川県津久井郡相模湖町寸沢嵐 1091-1

1978年9月1日 受理

1. 緒 言

ナトリウムを主成分とする試料中の痕跡元素を熱中性子放射化分析で定性することを目的として、溶媒抽出法とペーパークロマトグラフィの原理を用いて、照射試料の簡易な前処理法を検討した。

2. 実 験

2・1 試薬および装置

①ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム(APDC)および②メチルイソブチルケトン(MIBK): 原子吸光分析用特級試薬, ③東洋ろ紙 No. 50 (2×40cm): 2N 塩酸と精製水とで交互に2回展開して洗浄し, 乾燥後, 切断して使用, ④4096チャンネル線多重波高分析器: ノーザンサイエンス社製, NS-720 型, ⑤Ge (Li) 半導体検出器: ハーショ社製, 30 cm³, ⁶⁰Co による分解能: 2.3 keV, ⑥武蔵工業大学原子炉: TRIGA II 型, 熱出力100kW。

2・2 測定条件

熱中性子束密度: 4×10^{12} n/cm²·sec, 5時間照射, 24~30時間の冷却, 放射能強度: フォトピーク中央から±3σ のチャンネル区間の正味の計数。

2・3 照射用試料の調製法

小試験管(10×1cmφ)を用い, 一定量の試料を精製水1mlに溶解後, 1% APDC 水溶液2滴を加えてよく攪拌し, ついで MIBK 1ml を加えてよく振とうす

る。MIBK層の一定量を中試験管(13×1.5cmφ)に移し, この中にろ紙片(1×10cm)を立てて溶媒を吸収させ, 溶媒がすべてろ紙先端部から自然に蒸発するようにして室温で放置する。溶媒が揮散したのち, ふたたび同試験管にクロロホルム1mlを入れ, まえと同様に室温で放置して溶媒を展開する。ついでろ紙先端部(1×1cm)を切り取り, 照射用の試料とした。

3. 結 果

3・1 添加元素の検出に及ぼす試薬からの影響

塩化ナトリウム100mg(1級)に水銀, カドミウム, および銅の混合標準液(0.25, 2.5, 0.20ppm, 同順)1mlおよび1M 緩衝液(特級, pH 4は酢酸-酢酸ナトリウム, pH 5, 6, 7, 8 はリン酸-および二ナトリウム, pH 9, 10はトリス*-塩酸)1mlを加えた溶液について実験2・3の分離操作を行った。また, ブランクは混合標準液の代わりに精製水1mlを加え, 他はすべて同様に操作した。その結果(Table 1), 試料中に添加した水銀, カドミウム, および銅の放射能はブランクより高く, いずれのpHでも各フォトピークは明瞭に検出された。また, ナトリウムは大部分除去され, 添加した元素の検出を妨害することはなかった。

3・2 ろ紙先端部への元素の移動性

ナトリウムを主成分とする試料として, シアン化ナトリウム(試料S₃)100mgを小試験管に採り, 精製水1mlで溶解後, Hg-Cd-Cu 混合標準液1mlを添加して試料溶液を調製した。これに36%塩酸(特級)5滴を加えて酸性とし, 窒素ガスを3時間通気して発生するシアン化ガスを水酸化ナトリウム溶液に導入して除去した。つぎに, アンモニアガスを十分通気(pH

† A Simple Pretreatment of Samples for Thermal Neutron Activation Analysis—Qualitative Analysis of Trace Elements in a Pellet of Sodium Cyanide—. Hideo ISONO: Faculty of Pharmaceutical Sciences, Teikyo University, Sagamiko, Kanagawa, 199-01, Japan.

* tris (hydroxymethyl) amino methane

Table 1 Effect of reagents and sodium on detection of trace elements added to sodium hydrochloride

found	pH	4	5	6	7	8	9	10
¹⁹⁷ Hg	a	3.87(37)	6.08(56)	6.31(62)	5.08(50)	4.99(48)	4.11(41)	4.14(40)
	b	0.24	0.53	0.24	0.18	0.25	0.07	0.15
¹¹⁵ Cd	a	2.69(12)	8.31(37)	9.38(43)	6.01(28)	4.05(18)	2.31(10)	5.45(24)
	b	0.09	0.22	0.04	0	0.19	0.07	0.17
⁶⁴ Cu	a		66.2(129)	72.0(144)	46.5 (90)	47.3 (64)	46.3 (76)	44.2 (71)
	b	14.4	13.9	13.5	9.99	21.4	15.5	15.4
²⁴ Na	a	16.9	9.94	18.3	17.4	17.7	17.9	17.2
	b	18.9	17.7	20.3	15.7	15.4	17.2	15.7
⁸² Br	a	2.59	2.83	2.63	2.26	1.97	1.78	1.57
	b	3.42	3.60	4.27	1.59	1.16	1.53	1.67
^{69m} Zn	a	0.28	0.13	0.49	0.83	0.40	0.26	0
	b	0.58	0.93	0.42	0	0	0.05	0.71

unit: cps at the end of irradiation.

a : addition of Hg, Cd, and Cu (0.25, 2.5, 0.20 μ g, respectively)

b : blank without addition of Hg, Cd, and Cu.

values in parentheses: recovery (%) at the time of observation.

Table 2 Movement of the elements on a strip of paper

found	¹⁹⁷ Hg	¹¹⁵ Cd (^{115m} In)	⁶⁴ Cu	²⁴ Na	⁸² Br	^{69m} Zn
samples						
front(cm)						
9~10	4.40	17.3	62.7	18.1	2.42	0.572
8~9	0.077	0.241	2.91	19.7	0.490	0.288
6~7	0.036	0.164	3.25	19.5	0.255	0.255
4~5	0.098	0.108	9.51	22.3	0.408	0.310
2~3	0.200	0.195	2.99	27.9	0.607	0.190
1~2	0.191	0.182	9.76	46.3	0.805	0.159

unit: cps at the end of irradiation.

sample: irradiated section of the paper.

約10になる)して実験2・3の分離操作を行った。ろ紙片を1 cm ずつ切り取って測定した結果(Table 2), 添加した水銀, カドミウム, 銅, また使用した試薬, 器具に由来すると考えられる臭素, 亜鉛はいずれもろ紙先端部へ移行し, ナトリウムは原点部分に止まった。ナトリウムの影響がないため, ²⁰³Hg (279 keV, $T_{1/2}=47$ d) より半減期の短い ¹⁹⁷Hg (77.6 keV, $T_{1/2}=65$ h) および AuK α_1 (68.8 keV, $T_{1/2}=65$ h) が明瞭に検出できた。また, カドミウムについては, 親核種 ¹¹⁵Cd ($T_{1/2}=53$ h) とほぼ同じ半減期で減衰する ^{115m}In (336.5 keV, 半減期は 4.5 h) が明瞭に検出できた。

3・3 応用—シアン化ナトリウム中の痕跡元素

工業用シアン化ナトリウム S₁, S₂, S₃, および S₄ について, おのおの 100mg を小試験管を用いて精製水 2 ml に溶解し, 36%塩酸 5 滴を加えて窒素ガスを 3 時間通気して実験 2・3 の分離操作を行った。また, ブランクはシアン化ナトリウムを用いず, 他はすべて同様に操作した。その結果, Fig. 1 の測定条件下では, 試料 S₃ を除く他の試料 S₁, S₂, および S₄ から水銀が明瞭に検出され, ブランクからは検出されなかった。銅, カドミウム, 亜鉛, 臭素の γ 線エネルギー部位の放射能は非常に弱く, ブランクと同程度であった。また, ナトリウムの放射能もブランクと同程度でシアン化ナトリウムからの寄与はまったく認められなかった

Table 3 Mercury in the pellet of sodium cyanide

samples	blank	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
found					
¹⁹⁷ Hg	0.046 $\pm$ 0.007*	4.02 $\pm$ 0.06	1.17 $\pm$ 0.03	0.079 $\pm$ 0.009	0.315 $\pm$ 0.018
⁸² Br	2.12 $\pm$ 0.05	2.77 $\pm$ 0.05	5.58 $\pm$ 0.07	2.18 $\pm$ 0.05	1.64 $\pm$ 0.04
²⁴ Na	21.0 $\pm$ 0.14	18.4 $\pm$ 0.1	20.7 $\pm$ 0.1	18.1 $\pm$ 0.1	18.7 $\pm$ 0.1

unit: cps at the end of irradiation.

blank: only the reagents.

*: standard deviation of counting.

Fig. 1 γ -ray spectra of mercury in the pellet of sodium cyanide.
 blank: only the reagents.
 cooling time: S₁ (1.09 day), S₂ (1.10),
 S₃ (1.12), S₄ (1.16).
 counting time: 1,000 sec.

(Table 3)。

4. 考 察

照射前の試料の化学的処理は放射化分析の常法から若干はずれるが、ナトリウムを主成分とする試料の場合には、添加実験、ブランク（使用する試薬のみから成る）および試料について数点の同一照射試料を作成して分析するならば、試料の前処理^{2),3)}も放射化分析に有効な一手段と考えられる。本法では、とくに外部からの汚染をできるだけ少なくするため、使用する試薬量、器具の大きさ、個数なども必要最少限にした。また、比較的多くの元素を広範な pH 領域で抽出するため、APDC キレートの MIBK 抽出法を採用した。

5. 結 論

ナトリウムを主成分とする試料中の痕跡元素を熱中性子放射化分析で定性するため、痕跡元素の APDC キレートの MIBK 抽出液をろ紙片に吸収させ、すべて溶媒をろ紙片先端部から蒸発させることにより、その先端部を照射用試料とする簡易前処理法を考案した。

また、1 応用例として、ペレット状工業用シアン化ナトリウムから水銀が検出された(試料 S₁: 約 5 ppm)。

文 献

- 1) F. Girardi, E. Sabbioni: *J. Radioanal. Chem.*, **1**, 169 (1968)
- 2) J.B. Luten: *ibid.*, **37**, 897 (1977)
- 3) Y. Kusaka, H. Tsuji, Y. Tamari, T. Sagawa, S. Ohmori, S. Imai, T. Ozaki: *ibid.*, **37**, 917 (1977)