

JAERI-M
6669

ヒ素，アンチモン，セレン，水銀，スズ，
ゲルマニウムの臭化物のベンゼン抽出と
放射化分析によるベリリウム，亜鉛中の
不純物の定量への応用

1976年8月

田 村 則

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

ヒ素，アンチモン，セレン，水銀，スズ，ゲルマニウムの
臭化物のベンゼン抽出と放射化分析によるベリリウム，
亜鉛中の不純物の定量への応用

日本原子力研究所東海研究所分析センター

田 村 則

(1976年7月20日受理)

中性子放射化分析における属分離を目的に，ヒ素，アンチモン，セレン，水銀，スズ，ゲルマニウムの臭化物抽出法を検討した。硫酸あるいは過塩素酸が10M，臭素イオンが 10^{-2} Mの溶液からこれら6元素は定量的にベンゼンに抽出される。鉄，銅，クロム，亜鉛などは抽出されず，これらの元素から分離できる。

本法をベリリウム，亜鉛の放射化分析に応用し，ヒ素，アンチモン，セレン，水銀の定量を行なった。ベリリウム，亜鉛に含まれるこれらの元素量は少なかったので定量下限を下げるために臭化物抽出した有機相中のこれら元素をさらに相互分離する検討を行なった。その結果，臭素イオン濃度の選択によってこれら元素を相互分離することができた。しかしヒ素，セレン，水銀は本法の定量限界以下であった。

Benzene extraction of the bromides of arsenic, antimony, selenium, mercury, tin and germanium, and its application to neutron activation analysis of beryllium and zinc

Nori TAMURA

Analytical Chemistry Laboratory, Tokai, JAERI

(Received July 20, 1976)

A bromide extraction method has been studied for chemical separation of arsenic, antimony, selenium, mercury, tin, and germanium. The six elements were extracted quantitatively into benzene from 10M sulfuric acid or perchloric acid containing 10^{-2} M potassium bromide. The procedure is simple and rapid. The elements extracted in the organic phase were further separated to increase sensitivity of the determination of these elements in beryllium and zinc by activation analysis.

目 次

I	ヒ素，アンチモン，セレン，水銀，スズ，ゲルマニウムの臭化物のベンゼン抽出	1
1	まえがき	1
2	試薬および装置	1
3	抽出操作	2
4	検討および実験結果	2
4.1	酸濃度，臭素イオン濃度と抽出率との関係	2
4.2	担体量の抽出率への影響	3
4.3	他の酸の影響	3
4.4	他元素の影響	3
II	放射化分析によるベリリウム，亜鉛中のヒ素，アンチモン，セレン，水銀の定量	8
1	まえがき	8
2	試薬および装置	9
3	実 験	9
3.1	試料の溶解時における各元素の損失する割合	9
3.2	有機相中の臭化物の相互分離	9
3.3	ベリリウムの分析	10
3.3.1	臭化物抽出におよぼすベリリウムの影響	10
3.3.2	照射ベリリウムの臭化物抽出	11
3.3.3	分析操作	11
3.3.4	回収率と分析例	14
3.4	亜鉛の分析	15
3.4.1	臭化物抽出におよぼす亜鉛の影響	15
3.4.2	分析操作	16
3.4.3	回収率と分析例	16
4	結 果	18
	文 献	19

I ヒ素，アンチモン，セレン，水銀，スズ，ゲルマニウムの臭化物のベンゼン抽出

1 ま え が き

微量のヒ素，アンチモン，セレン，水銀，スズ，ゲルマニウムの代表的分離法としては，塩化物蒸留法があげられる。またヒ素，アンチモンの分離法としては水素化物蒸留法もすぐれている。塩化物蒸留法ではヒ素(Ⅲ)，アンチモン(Ⅲ)，スズ(Ⅳ)の逐次分離法が行われている¹⁾。属分離を目的とした場合，過酸化水素と臭化水素酸の溶液から蒸留によってこれらの元素が分離されている²⁾。蒸留法は溶解と同時に分離できるという利点があるが，回収率が一定でない欠点がある。

溶媒抽出法による分離法としてはヨウ化物あるいは臭化物抽出がよく用いられている。ヨウ化物抽出については田中による一連の報告³⁾でヒ素，アンチモン，ゲルマニウム，スズが高い抽出率で抽出されている。また硫酸-ヨウ化カリウム溶液からの各種元素のトルエンへの抽出挙動およびその放射化分析への応用が報告されている^{4,5)}。ヨウ化物抽出についてはよく検討され，総説⁶⁾もある。

臭化物抽出についてはStudler⁷⁾は硫酸溶液からヒ素，セレン，スズ，アンチモンを四塩化炭素に抽出している。著者はその後報告されたGrimanisらのアンチモンの臭化物抽出法⁸⁾に注目し，ヒ素，アンチモン，セレン，水銀，スズ，ゲルマニウムの抽出条件を基礎的に検討し，これら6元素を同時に定量的に分離する方法を確立した。本法は中性子放射化分析における属分離を目的としており，放射化分析への本法の適用を試みた。その結果，回収率の測定を省くことができ，蒸留法あるいは硫化物による沈殿分離法と比べて短時間で操作できる。また抽出された元素は水で簡単に逆抽出されるので微量成分の濃縮に有効であることがわかった。

2 試薬および装置

ヒ素標準溶液： J I S規格標準試薬三酸化二ヒ素132mgを正しくはかりとり，アンモニア水(28%)5mlで溶解したのち，硫酸(1+3)で100mlとした。この溶液1mlはヒ素1mgを含み，適当にうすめて用いた。

アンチモン標準溶液： アンチモン金属(横沢化学99.999%)100mgを正しくはかりとり，硫酸5mlで加熱溶解し，硫酸(1+3)で100mlとし，使用に際して適当にうすめて用いた。

セレン標準溶液： セレン金属(横沢化学99.99%)100mgを正しくはかりとり，硝酸5mlで加熱溶解し，硫酸(1+1)2mlを加え，硫酸白煙の生ずるまで加熱したのち，硫酸(1+1)で100mlにうすめた。

水銀標準溶液： 試薬特級酸化第二水銀(小島化学薬品)180mgを正しくはかりとり，硫酸5mlに加熱溶解して水で100mlにうすめた。この溶液1mlは水銀1mgを含む。

スズ標準溶液 : 試薬特級金属スズ(小島化学薬品)100mgを硫酸5mlで加熱溶解し、硫酸(1+2)で100mlにうすめた。

ゲルマニウム標準溶液 : 二酸化ゲルマニウム(Johnson Matthey Specpure)144mgを正しくはかりとり、ヒ素標準溶液と同様にして調製した。

トレーサ溶液 : 各種標準溶液および標準物質(ヒ素, アンチモン, セレン, 水銀, スズ, ゲルマニウム以外のもの)をJRR-2で照射したのち, 各々の溶液を調製した。なお用いたトレーサの放射化学的純度は γ 線エネルギーの測定, 半減期の測定などで確認した。

臭化カリウム溶液(1M)

臭化水素酸(8.6M, 47%以上)

臭化水素酸(4M)

硫酸-臭化カリウム洗浄溶液 : 硫酸濃度10M, 臭化カリウム濃度 10^{-2} Mに調整する。

これらの試薬および過塩素酸(70%), ベンゼンなどすべての試薬は特級品を用いた。

放射線測定器 : γ 線エネルギーの測定にはNaI(Tl)3×3"検出器と400チャンネル波高分析器(日立403型)を用いた。全 γ 放射能の計数にはNaI(Tl)1×1 $\frac{1}{2}$ " , 井戸型検出器と計数装置(神戸工業SA-230)を用いた。放射化学的純度を確認するためにGe(Li)検出器(ORTEC社製, 40cm³)と1024チャンネル波高分析器(ND社製)を用いた。

放射能測定びん : ポリエチレン製16mm ϕ ×86.5mmの棒状びん(容積10ml)。

3 抽出操作

試料溶液(各元素10~100 μ g, あらかじめ10M硫酸あるいは過塩素酸溶液に調製したもの)20mlを分液漏斗(100ml)にとり, 臭化カリウム溶液(1M)0.2mlを加え, 軽くふりませたのち, ベンゼン10mlを正しく加え, 2分間はげしくふりませる。ヒ素, アンチモン, セレン, 水銀, スズ, ゲルマニウムは有機相に抽出される。水相を分離し, 有機相をぬれた濾紙を通して測定びんに移し入れて全 γ 放射能を測定する。

4 検討および実験結果

4.1 酸濃度, 臭素イオン濃度と抽出率の関係

ヒ素, アンチモン, セレン, 水銀, スズ, ゲルマニウムについてトレーサを用いてその抽出率と酸濃度および臭素イオン濃度との関係を調べた結果をFig. 1, 2に示す。抽出は硫酸溶液(Fig. 1-a, 2-a)と過塩素酸溶液(Fig. 1-b, 2-b)から行なった。このとき加えた担体の量はヒ素100 μ g, アンチモン500 μ g, セレン100 μ g, 水銀100 μ g, スズ100 μ g, ゲルマニウム100 μ gである。この結果から酸濃度を10M, 臭素イオン濃度を 10^{-2}

Mにすることにより、これら6元素が同時に定量的に抽出されることがわかった。この条件から抽出を行なった各元素の抽出率をTable 1にまとめた。また有機相を水10mlとふりまぜると抽出された各元素の99%以上は水相に逆抽出される。

Table 1 Extraction of elements into benzene from 10MH^+
 -10^{-2}MBr^- solution

Element	Solution	Extracted, %*	Element	Solution	Extracted, %*
As (III)	H_2SO_4	99.6	Hg (II)	H_2SO_4	94.2
	HClO_4	99.7		HClO_4	93.6
Sb (III)	H_2SO_4	99.8	Ge (IV)	H_2SO_4	97.6
	HClO_4	99.4		HClO_4	98.6
Se (IV)	H_2SO_4	99.6	Sn (IV)	H_2SO_4	94.2
	HClO_4	99.8		HClO_4	94.4

* Average of four determinations.

4.2 担体量の抽出率への影響

各元素を硫酸溶液から抽出する際の担体量が抽出率に与える影響を調べた。Fig. 3に示したように数マイクログラムからミリグラムまでは各元素とも抽出率は変化しなかったので担体を加えるときは1mg以下とすることにした。

4.3 他の酸の影響

試料の溶解などにひろく用いられている塩酸、硝酸、フッ化水素酸についてその抽出率への影響をアンチモンについて検討した。アンチモン担体500 μg を加えたトレーサ溶液で硫酸溶液からの抽出を行なった。Fig. 4に示すようにこれらの酸濃度が0.1M以上になると抽出率が大きく低下することがわかった。

4.4 他元素の影響

トレーサ溶液を用いて他元素の抽出挙動を調べた。Table 2に有機相に抽出されてくる元素を、Table 3に影響の少ない元素をまとめた。

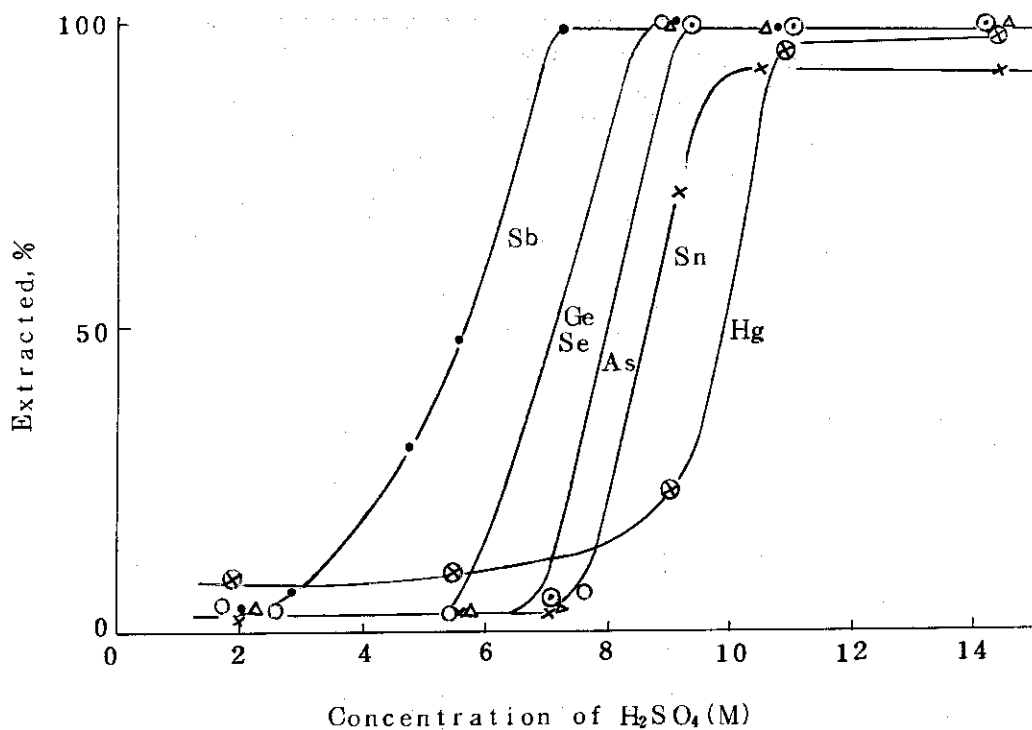
Table 2 Extraction of elements from $10\text{MH}^+ - 10^{-2}\text{MBr}^-$ solution (I)

Element	Tracer	Solution	Extracted, %
I (I^-)	I-131 Na_2CO_3 soln (I: $<1\mu\text{g}$)	H_2SO_4	97.9
		HClO_4	98.9
Br (Br^-)	Br-82 HNO_3 soln (Br: $10\mu\text{g}$)	H_2SO_4	15.3
		HClO_4	13.6
Te (Te^{4+})	Te irradiated from which iodine is removed. (Te: $\sim 10\mu\text{g}$)	H_2SO_4	4.1
		HClO_4	3.4

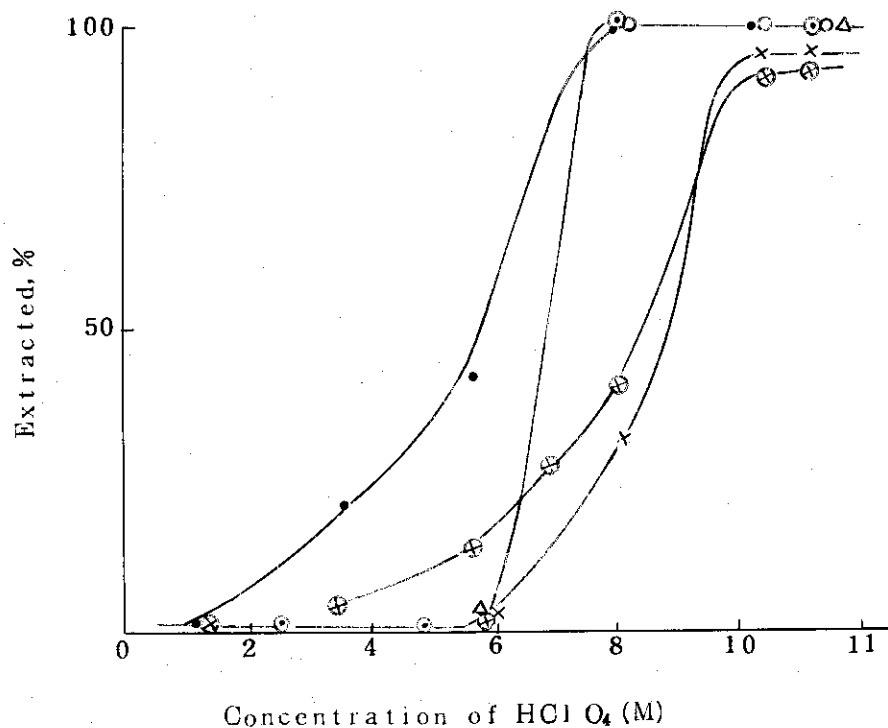
Table 3 Extraction of elements from $10\text{MH}^+ - 10^{-2}\text{MBr}^-$ solution (II)

Element	Tracer used	Solution	Extracted, %*
Au	Au-198 H_2SO_4 soln	H_2SO_4	0.58
		HClO_4	0.70
Ba	Ba-139 $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	0.43
		HClO_4	0.38
Co	Co-60 HCl soln	H_2SO_4	0.1
		HClO_4	0.2
Cr(III)	Cr-51 H_2SO_4 soln	H_2SO_4	0.05
		HClO_4	0.05
Cu	Cu-64 HNO_3 soln	H_2SO_4	< 0.01
		HClO_4	< 0.01
Fe(III)	Fe-59 HCl soln	H_2SO_4	0.7
		HClO_4	0.4
In(III)	In-116m H_2SO_4 soln	H_2SO_4	0.2
		HClO_4	0.1
Na	Na-22 H_2SO_4 soln	H_2SO_4	0.05
		HClO_4	0.05
Re(VI)	Re-188 H_2SO_4 soln	H_2SO_4	< 0.01
		HClO_4	9.5
Sc	Sc-46 H_2SO_4 soln	H_2SO_4	< 0.1
		HClO_4	< 0.1
Zn	Zn-65 H_2SO_4 soln	H_2SO_4	0.8
		HClO_4	0.7

* Average of two or three determinations

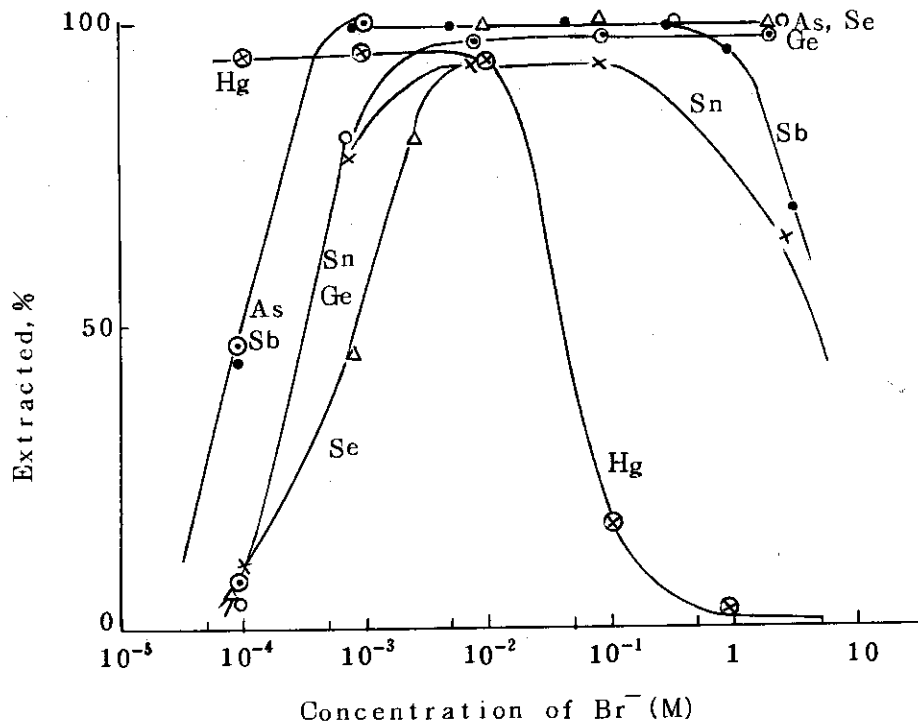


a. Effect of concentration of sulfuric acid.
Concentration of HBr: 10^{-2} M

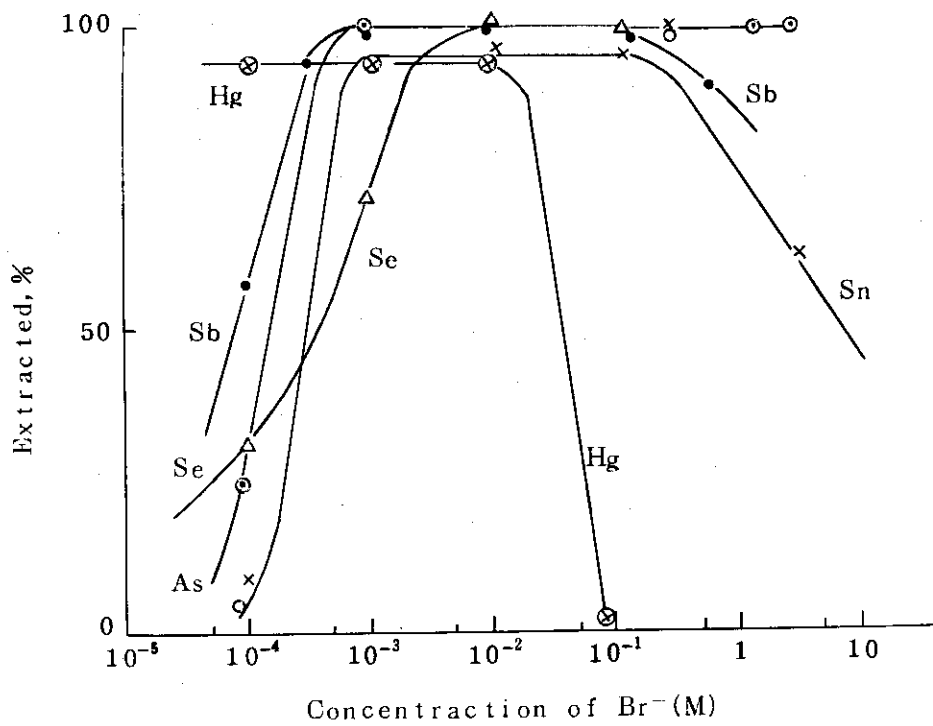


b. Effect of concentration of perchloric acid
Concentration of HBr: 10^{-2} M

Fig.1 Effect of concentration of acids on the extraction of elements.

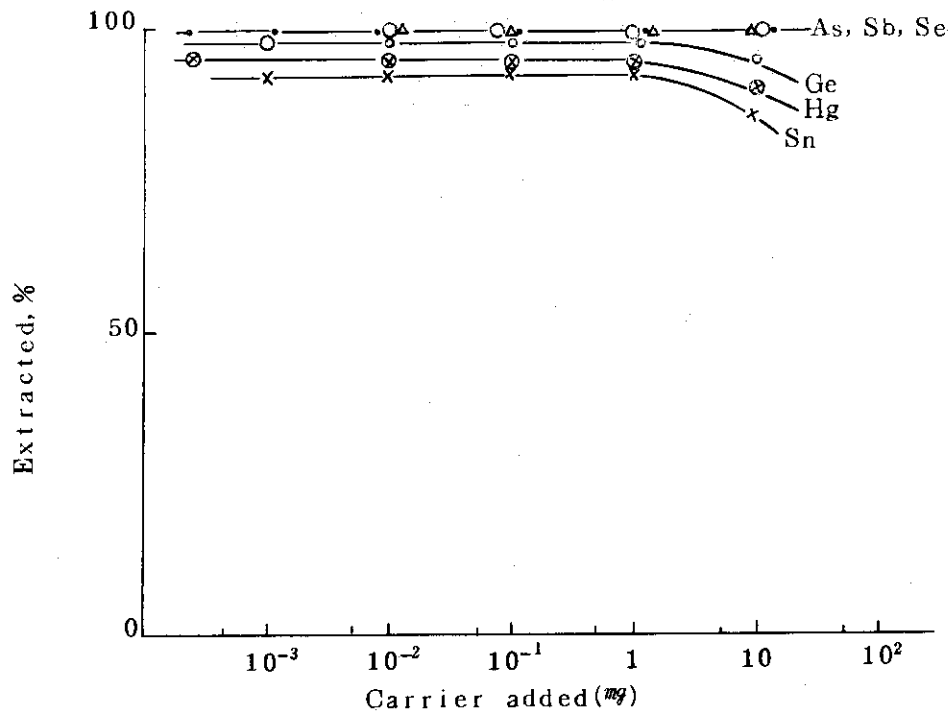


a. Extraction from H_2SO_4 solution
Concentration of H_2SO_4 : 10.5M



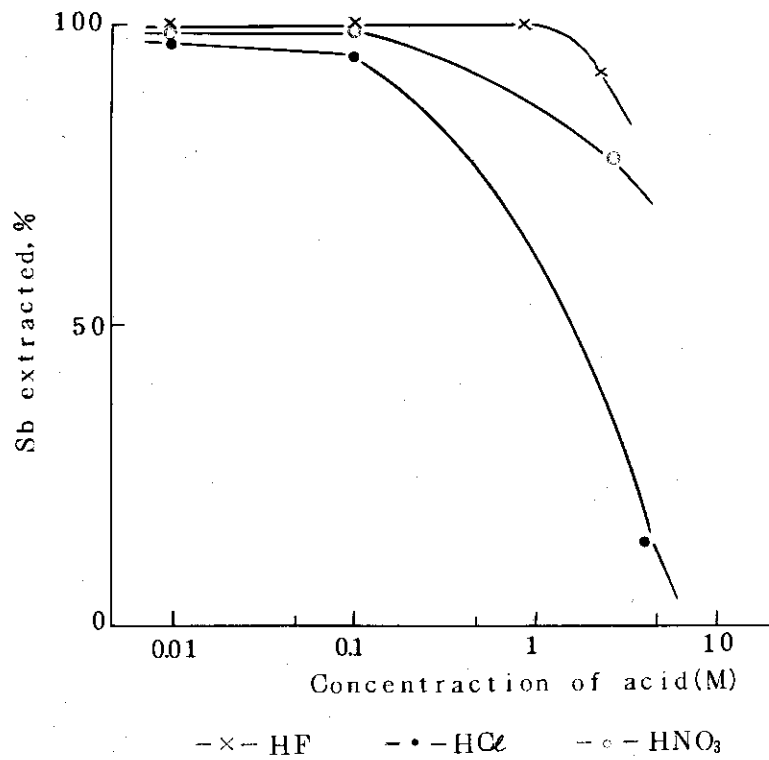
b. Extraction from HClO_4 solution
Concentration of HClO_4 : 10M

Fig.2 Effect of concentration of bromide ion



Concentration of Br⁻: 10⁻²M
 Concentration of H₂SO₄: 10M

Fig.3 Effect of Carrier added



Concentration of Br⁻: 10⁻²M
 Concentration of H₂SO₄: 10M

Fig.4 Effect of foreign acids

II 放射化分析によるベリリウム，亜鉛中のヒ素，アンチモン，セレン，水銀の定量

1 ま え が き

これまでに酸化ベリリウム中のヒ素がリン，硫黄とともに放射化分析法で定量されており，ヒ素は硫化物として分離されている¹⁰⁾。非破壊放射化分析でヒ素，アンチモンが他金属とともに定量されている¹¹⁾。また中性子放射化した硫酸亜鉛中のセレン，アンチモン，ヒ素，テルルをそれぞれ蒸留分離したのち，定量している報告¹²⁾があり，金属亜鉛中のヒ素，アンチモンが他元素とともに各種の抽出法による属分離のあと定量されている¹³⁾。このようにいろいろな試みが行われており，それぞれ一長一短がある。そこで著者は臭化物抽出法を放射化分析に利用することを試みた。従来法に比べ操作が簡単であり，同じ系から各元素を単離することもできるので，放射化分析法に適していると考えられた。

臭化物抽出で定量的にベンゼンに抽出される6元素の熱中性子による放射化のデータをTable 4に示す。JRR-2で照射して生成する核種の放射能を示した。計数値の例はI.2

Table 4 Nuclear reaction and produced activity for each element

Reaction	Half life	Activity of photopeak cps/ $1\mu\text{g}^*$	MeV
$^{75}\text{As}(n, \gamma)^{76}\text{As}$	26.5 h	$3.0 \times 10^{2\dagger}$	0.56
$^{121}\text{Sb}(n, \gamma)^{122}\text{Sb}$	275 h	$1.3 \times 10^{2\dagger}$	0.56
$^{123}\text{Sb}(n, \gamma)^{124}\text{Sb}$	60 d	$1.0 \times 10^{\dagger}, 2 \times 10^{2\dagger\dagger}$	0.60, 0.65
$^{74}\text{Se}(n, \gamma)^{75}\text{Se}$	120 d	$\sim 10^{-1\dagger}, 5 \times 10^{\dagger\dagger}$	0.28
$^{80}\text{Se}(n, \gamma)^{80\text{m}}\text{Se}$	57 m	$5 \times 10^{2\dagger}$	0.10
$^{196}\text{Hg}(n, \gamma)^{197\text{m}}\text{Hg}$	24 h	$1 \times 10^{2\dagger}$	0.13, 0.16
$^{196}\text{Hg}(n, \gamma)^{197}\text{Hg}$	2.7 d	$2 \times 10^{\dagger}$	0.078
$^{202}\text{Hg}(n, \gamma)^{203}\text{Hg}$	46.5 d	$2 \times 10^{2\dagger\dagger}$	0.28
$^{112}\text{Sn}(n, \gamma)^{113}\text{Sn}$	120 d	$8 \times 10^{-1\dagger\dagger}$	0.39 ($^{113\text{m}}\text{In}$)
$^{122}\text{Sn}(n, \gamma)^{123}\text{Sn}$	40 m	3^{\dagger}	0.15
$^{74}\text{Ge}(n, \gamma)^{75}\text{Ge}$	1.3 h	$8 \times 10^{\dagger}$	0.20, 0.26
$^{76}\text{Ge}(n, \gamma)^{77}\text{Ge}$	1.2 h	$2 \times 10^{-1\dagger}$	0.21, 0.26

* The gamma detector ($3 \times 3''$ NaI(Tl)) used was shown in Section I.2.

† Counts were measured about 2 hrs after irradiation for 20 min.
at 7×10^{13} n/cm²/sec.

†† Counts were measured 7 days after irradiation for 290 hrs.
at 1×10^{13} n/cm²/sec.

で示した放射能測定器による値を照射直後に換算したものである。これからヒ素、アンチモン、セレン、水銀は放射化分析で感度よく定量できることがわかり、金属ベリリウムおよび高純度亜鉛中のこれらの元素の定量に臭化物抽出法を適用した。

ベリリウム、亜鉛に含まれるこれらの元素の量は少なかったので定量感度を上げるため、臭化物として抽出された元素をさらに分離することを試みた。セレンは4 M臭化水素酸から定量的に有機相に抽出されることが知られている⁹⁾。このことに着目し、臭化物抽出した有機相を4 M臭化水素酸とふりませでセレンのみを有機相に残し、他を水相に逆抽出することを試み、よい結果を得た。また水相に逆抽出される核種の中で⁷⁶Asと¹²²Sbの560 keV付近のγ線エネルギーは近接しているのでヒ素とアンチモンは分離する方が望ましい。そこで臭化水素酸濃度をヒ素とアンチモンが逆抽出された4 Mから6.5 Mとし、ふたたびベンゼンとふりませ、ヒ素は有機相に抽出され、アンチモンは水相に残ることを確かめた。

2 試薬および装置

I ヒ素、アンチモン、セレン、水銀、スズ、ゲルマニウムの臭化物抽出。2 試薬および装置の項に同時に記載した。

3 実 験

3.1 試料の溶解時における各元素の損失する割合

ヒ素、アンチモン、セレン、水銀、スズ、ゲルマニウムは蒸留法で分離できる元素なのでベリリウム、亜鉛などを酸で加熱溶解するさいにこれらの元素が一部蒸発して損失することが十分考えられる。亜鉛100mgを用いて加熱溶解したときに、これらの元素が蒸発せずに溶液にとどまる量を調べた結果をTable 5に示す。この結果から、試料の溶解は硫酸(1+1)と少量の硝酸で行なうのが損失が少なく、適当と考えられ、亜鉛についてはこの方法をとることにした。ベリリウムについてこの条件での溶解を試みた結果、反応がはげしすぎて不適当であった。硫酸濃度を(1+11)にすることにより、ベリリウムをおだやかに溶解することができ、それぞれの元素の損失率はいずれも2%以下であった。

3.2 有機相中の臭化物の相互分離

硫酸濃度10 M、臭素イオン濃度 10^{-2} Mからベンゼンに抽出されたヒ素、アンチモン、セレン、水銀、スズ、ゲルマニウムの臭化物を同じ臭化水素酸系でさらに分離することを試みた。

まず有機相を4 M臭化水素酸とふりませ、セレンを有機相に残し、他を水相に逆抽出した結果をTable 6に示す。

また水相に逆抽出されたアンチモンとヒ素の分離は臭化水素酸濃度をヒ素とアンチモンが逆

Table 5 Recoveries of elements in the solution after the dissolution of zinc

Solution	H ₂ SO ₄ (1+1) 5ml	HCl(1+1)5ml HNO ₃ 0.5ml*	HNO ₃ (1+1) 5ml*	H ₂ SO ₄ (1+1)5ml HNO ₃ 0.5ml*
	% **	% **	% **	% **
As	93.4	92.9	60.3	98.9
Sb	31.5	99.2	92.7	99.0
Se	56.5	72.1	61.4	97.9
Hg	90.0	83.2	100	99.3
Sn	100	5.0	100	100
Ge	96.4	15.4	92.2	99.5

* After dissolution, solutions were evaporated to dryness and residues were dissolved in 5ml of H₂SO₄ (1+1).

** Average of two or three determinations.

Table 6 Back-extraction of elements into 4M HBr

Element	Per cent Back-extracted	Element	Per cent Back-extracted
Se	0.35 *	Ge	97.0 *
As	99.2	Hg	99.2
Sb	99.0	Sn	>99.8

* Average of four determinations

抽出された4Mから6.5Mとし、ふたたびベンゼンとふりまぜた。この操作により、ヒ素は有機相に抽出され、アンチモンは水相に残る。結果をTable 7に示す。ゲルマニウムは有機相に移り、水銀、スズは水相に残る。

3.3 ベリリウムの分析

3.3.1 臭化物抽出におよぼすベリリウムの影響

ベリリウム500mgを添加して各元素の回収実験を行った結果をTable 8に示す。この量のベリリウムは抽出に影響を与えないことがわかった。

Table 7 Extraction of elements into benzene from 6.5 M
HBr

Element	Extracted, % [*]	Element	Extracted, % [*]
As	82	Sb	< 0.5
Ge	96	Sn	< 0.1
		Hg	< 0.1

* Average of two determinations

Table 8 Extraction of elements from solution containing
beryllium (100mg)

Element	Extracted, %	Element	Extracted, %
As	98.5	Hg	92.2
Sb	99.0	Sn	94.2
Se	99.8	Ge	96.8

3.3.2 照射ベリリウムの臭化物抽出

JRR-2の気送管で20分間照射した金属ベリリウムを硫酸(1+1)5mlと硝酸数滴で溶解したのち、10M硫酸溶液から臭化物として抽出した有機相の γ 線スペクトルをFig. 5に示す。抽出された核種の γ 放射能のほとんどが ^{131}I によるものであり、これはベリリウム中に含まれるウラン(～1ppm)の核分裂によって生成されたものと考えられ、ベリリウムの分析ではヨウ素を除く必要が生じた。臭化物抽出を行う硫酸濃度(10M)からヨウ素のベンゼン抽出を行ったところ、93%のヨウ素が有機相に抽出された。そこでこのベンゼン抽出を3回くり返すことにより、ヨウ素の残存率を0.1%以下にすることができた。分析操作では臭化カリウム溶液を添加する前にあらかじめ、ベンゼン10mlで3回抽出をくり返し、有機相を捨て、水相をビーカーに移し、ゆるやかに加温して水相に残っているベンゼンを追い出したあと、臭化物抽出を行うこととした。

3.3.3 分析操作

その概略をFig. 6に示す。

1) 試料の調製および照射

金属ベリリウムのブロックあるいはターニングは硝酸(1+1)に約1分間浸したのち、水、アルコール、アセトンで順次洗い、乾燥する。粉末試料はアルコール、アセトンでのみ洗浄する。ヒ素、アンチモンの定量には試料100mgをはかりとり、石英管に封入する。標準溶液(As 0.01～1 μg , Sb 0.01～1 μg)をポリエチレン管に封入し、JRR-2の気送管(熱中性子束 $7 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)用カプセルに試料とともに入れ、20分間照射し

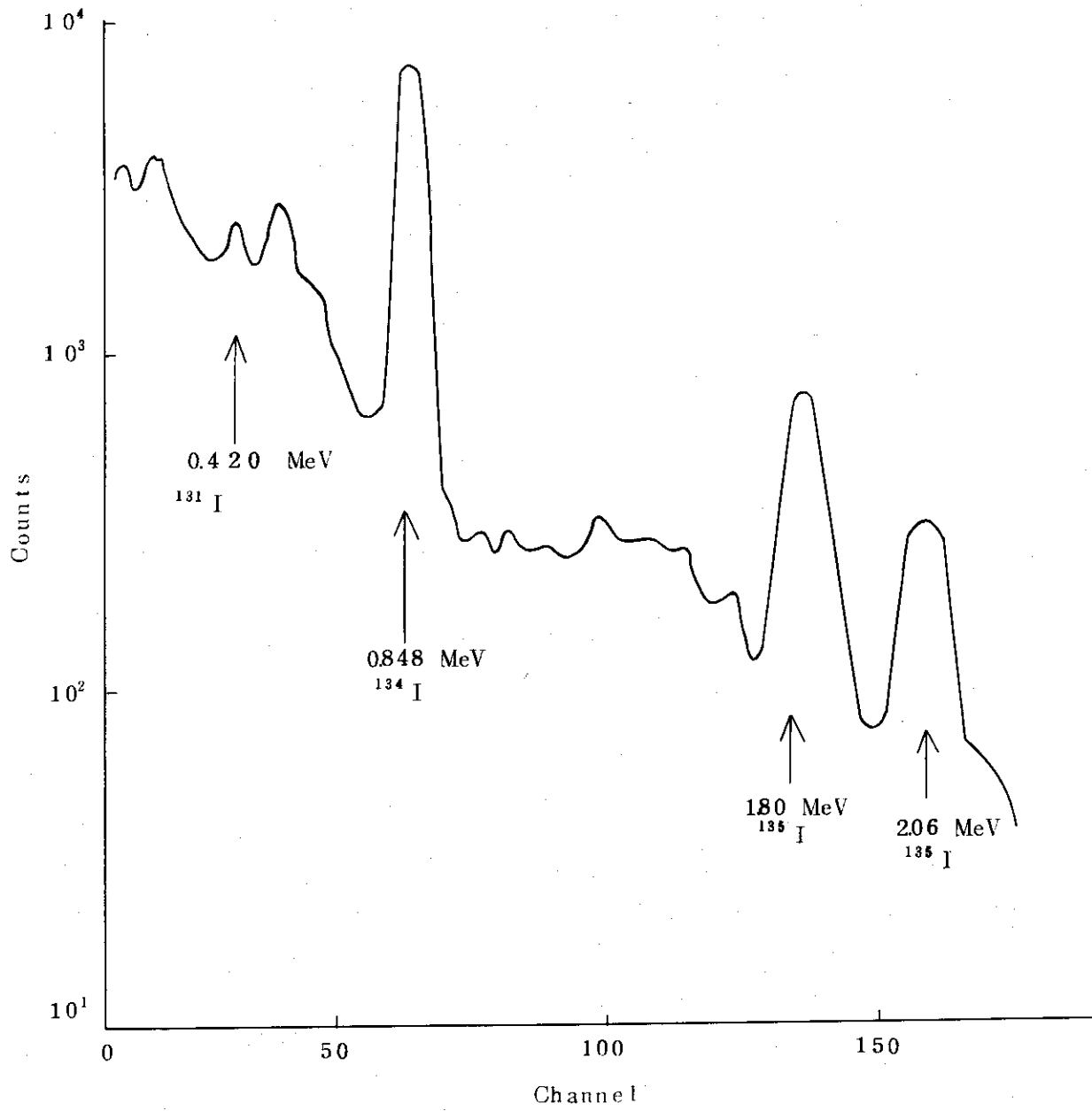


Fig.5 γ -ray spectrum of organic phase of Be sample

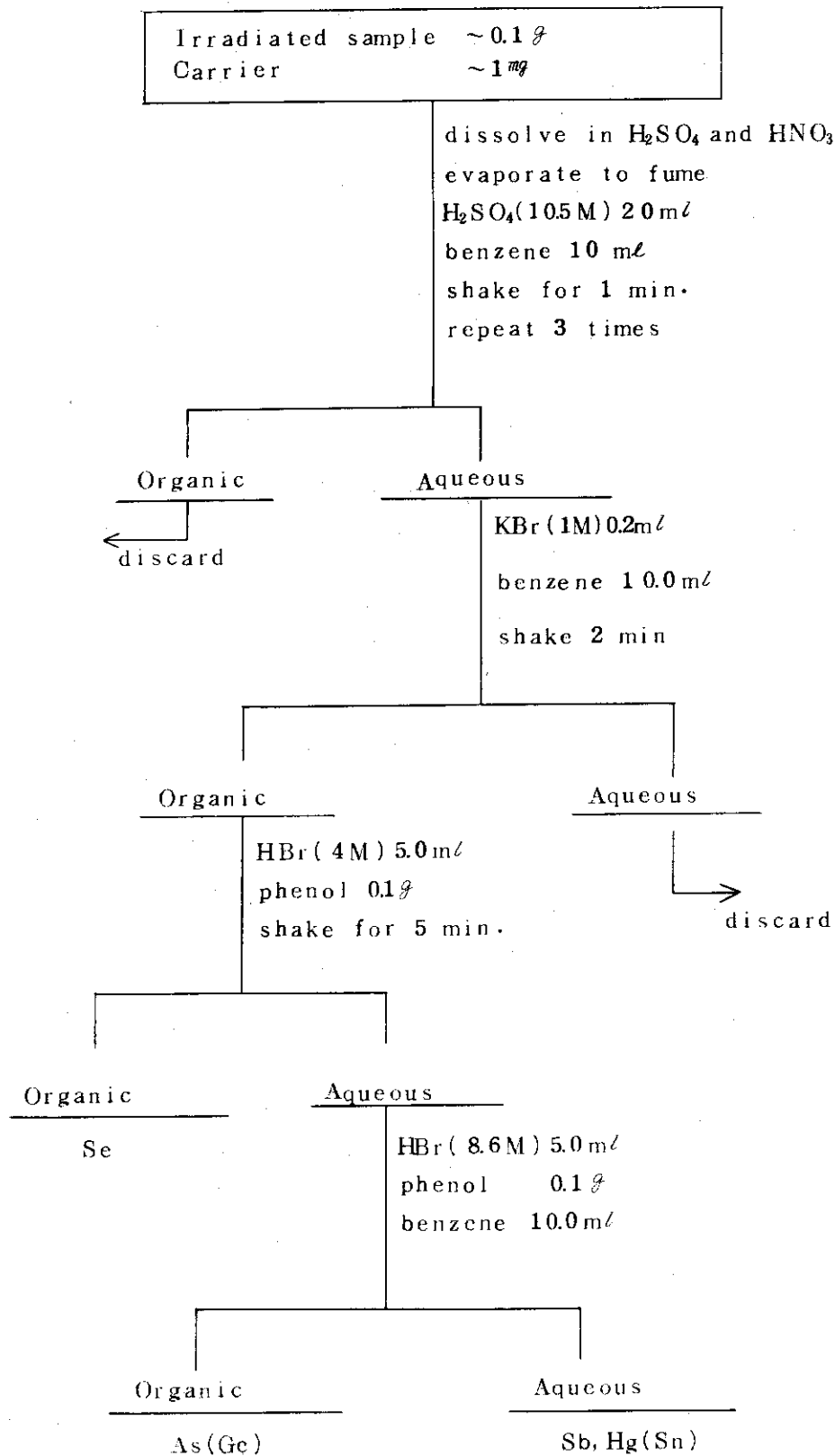


Fig.6 Scheme of beryllium analysis

た。照射後約1時間放置した。セレン，アンチモン，水銀の定量には試料100mgと標準溶液（Se 0.1~1 μ g，Sb 0.01~0.1 μ g，Hg 0.1~1 μ g）をそれぞれ石英管に封入し，JR R-2の垂直孔（ 2×10^{13} n \cdot cm $^{-2} \cdot$ sec $^{-1}$ ）で290時間照射した。照射試料は7日間冷却した。

ii) 分離操作 照射試料をビーカー（100ml）に移し，各担体（アンチモン1mg，ヒ素セレン，水銀は100 μ g）を加え，硫酸（1+1）5mlと硝酸0.5mlを加えて溶解する。溶液を硫酸の白煙が生じるまで加熱して硝酸を追い出す。放冷ののち硫酸（10M）20mlを用いて溶液を分液漏斗（50ml）に移し入れ，ベンゼン10mlで3回抽出をくり返し，有機相を捨てる。ふたたび水相をビーカー（50ml）に移し，かるく加温し，残っているベンゼンを追い出す。分液漏斗（50ml）に移し，臭化カリウム溶液（1M）0.1mlを加えてかるくふりまぜて混合する。ついでベンゼン10mlを加えて2分間ふりまぜる。有機相を硫酸-臭化カリウム洗浄溶液10mlとかるくふりまぜる。水相を除き，有機相に臭化水素酸（4M）5.0mlとフェノール0.1gを加え，5分間ふりまぜる。水相は別の分液漏斗（50ml）に移す。セレンを含む有機相は臭化水素酸（4M）10mlとふりまぜて洗浄したのち，測定びんにとる。水相はベンゼン10mlとふりまぜて洗浄したのち，臭化水素酸（8.6M）5.0mlとフェノール0.1gを加える。ベンゼン10mlを正しく加えてふりまぜ，ヒ素を抽出する。有機相は測定びんにとる。アンチモンを含む水相はベンゼンで2回洗浄したのち，測定びんにとる。

照射した標準試料はメスフラスコ（50ml）にとり，標準溶液の酸濃度の酸で希釈し，その10mlを測定びんにとる。

iii) 放射能測定 20分照射の試料については照射3時間後に測定を開始した。各測定びんは井戸型検出器で全 γ 計数率を， 3×3 " NaI(Tl)検出器で γ 線スペクトルを測定した。 γ 線スペクトルの測定においては1,000秒を，全 γ 計数率測定では300秒を計数時間とした。測定開始後は2時間おきに3回，その後は12時間おきに10回，そのあと，1日1回測定を行ない，15日間測定を続け，半減期を求めた。

3.3.4 回収率と分析例

トレーサを含む溶液をとり，金属ベリリウム100mgを加え，溶解からの全操作を行なったときの回収率を求めた結果をTable 9に示す。照射ベリリウムにアンチモン1mgを加えて分析操作を行ない，放射能測定後，一定量に希釈し，その一部をとり，ヨウ化物吸光光度法を用いてアンチモンの回収率を求めた。アンチモンは99 \pm 2.1%の範囲で回収されていることがわかり，バラツキは少ないので回収率の測定は省略してもよい。ヒ素については100 μ gを加えて分析操作を行ない，ヒ素の含まれる有機相を水10mlとふりまぜ，ヒ素を逆抽出したのち，

Table 9 Recovery of elements from beryllium sample

Element	Recovery, %	Element	Recovery, %
As	91.5	Hg	92.2
Sb	99.0	Sn	94.4
Se	99.4	Ge	95.0

モリブデン青法によって定量した。結果はTable 9の値と同じ， $90 \pm 2\%$ の回収率であった。

実際の分析例ではヒ素は検出されなかったので回収率の測定は行なわなかった。金属ベリリウムを分析した結果をTable 10に示した。

核種は γ 線エネルギーと半減期から確認した。

Table 10 Analytical results of beryllium metals

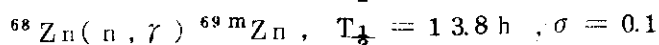
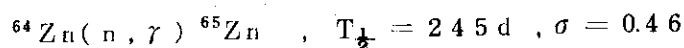
Sample	Found , ppm			
	As	Sb	Se	Hg
Metal A	< 0.1*	0.53, 0.72, 0.57, 0.60	< 0.05*	< 0.1*
Metal B	< 0.1	0.86, 0.80, 0.76, 0.76	< 0.05	< 0.1
NBL-85	< 0.1	0.054, < 0.03	< 0.05	< 0.1
NBL-86	< 0.1	0.088, 0.098	< 0.05	< 0.1

* Below detection limit

3.4 亜鉛の分析

3.4.1 臭化物抽出におよぼす亜鉛の影響についてトレーサを含む溶液に亜鉛100mgを添加して抽出を行なった結果はTable 11に示すように亜鉛の影響を無視できることがわかった。

亜鉛はつぎのような核反応により，放射性核種を生成し，試料の誘導放射能が大きくなる。



有機相に亜鉛の放射能が混入するのを防ぐために，有機相を硫酸-臭化カリウム洗浄溶液 (10M H^+ , 10^{-2}M Br^-) で洗浄した。Table 12に示すように3回の洗浄で有機相に残る亜鉛は最初の水相の放射能の0.001%以下であることがわかったが，安全のために実際の操作では5回の洗浄を行なうことにした。照射亜鉛100mgを用いて有機相を5回洗浄した結果，亜鉛による放射能はその γ 線スペクトルからは見いだされなかった。

Table 11 Extraction of elements from sulfuric solution containing zinc(100mg)

Element	Extracted, %	Element	Extracted, %
As	98.5	Hg	92.5
Sb	99.3	Sn	93.9
Se	99.1	Ge	97.6

Table 12 Effect of washing on amount of zinc in organic phase

Zn added, mg	$^{65}\text{Zn}^{***}$ contained, %				
	Original Aq. phase	Washing 1st.	solution		Last Org. Phase
			2nd.	3rd.	
100*	98.7	1.3	0.05	<0.01	<0.001
200*	96.8	3.1	0.07	<0.01	<0.001
100**	97.8	2.3	0.08	<0.01	<0.001
200**	98.5	1.5	0.03	<0.01	<0.001

* Extraction from H_2SO_4 soln.

** Extraction from HClO_4 soln.

*** Activity of ^{65}Zn used was 6×10^5 cpm.

3.4.2 分析操作

分析操作をFig. 7に示す。

i) 試料の調製および照射 金属亜鉛を硫酸(1+5)に約5分間浸したのち、水、アセトン、エチルエーテルで順次洗い、真空デシケーターの中で乾燥した。100mgをはかりとり洗浄したポリエチレン管に封入した。標準溶液(As 0.01~1 μg , Sb 0.01~1 μg , Se 0.1~10 μg , Hg 0.1~10 μg)をポリエチレン管に封入し、JRR-2の気送管用カプセルに試料とともに入れ、20分間照射した。

ii) 分離操作 照射試料をビーカー(50ml)にとり、担体としてヒ素、アンチモン、セレン、水銀を加えたのち、硫酸(1+1)5ml、硝酸0.5mlを加え、時計ざらでふたをし、溶解する。溶解後、時計ざらの水で洗い、砂ざら上で加熱して乾固直前まで蒸発する。放冷ののち、硫酸(10M)20mlを用いて残留物を溶かし、分液漏斗(50ml)に移し入れる。臭化カリウム溶液(1M)0.2mlを加えたのち、ベンゼン10mlを加え、2分間はげしくふりませる。水相を除き、有機相に洗浄溶液10mlを加えてふりませ、混入してくる亜鉛を除く。洗浄は5回行なう。水相を除いた有機相に臭化水素酸(4M)5.0mlとフェノール0.1gを加えて5分間ふりませる。水相は別の分液漏斗(50ml)に移し入れる。セレンを含む有機相は臭化水素(4M)10mlとかるくふりませで洗浄したのち、測定びんにとる。水相はベンゼン10mlで洗浄したのち、臭化水素酸(8.6M)5.0ml添加以降の操作を5.3.3に従って行なう。

iii) 放射能測定 5.3.3の20分照射の場合と同様に γ 放射能を測定する。

3.4.3 回収率と分析例

トレーサを含む溶液をとり、金属亜鉛100mgを加えて試料の溶解からの全操作を行なったときの回収率をTable 13に示す。

金属亜鉛を分析した結果をTable 14に示す。核種は γ 線エネルギーと半減期から確認した。

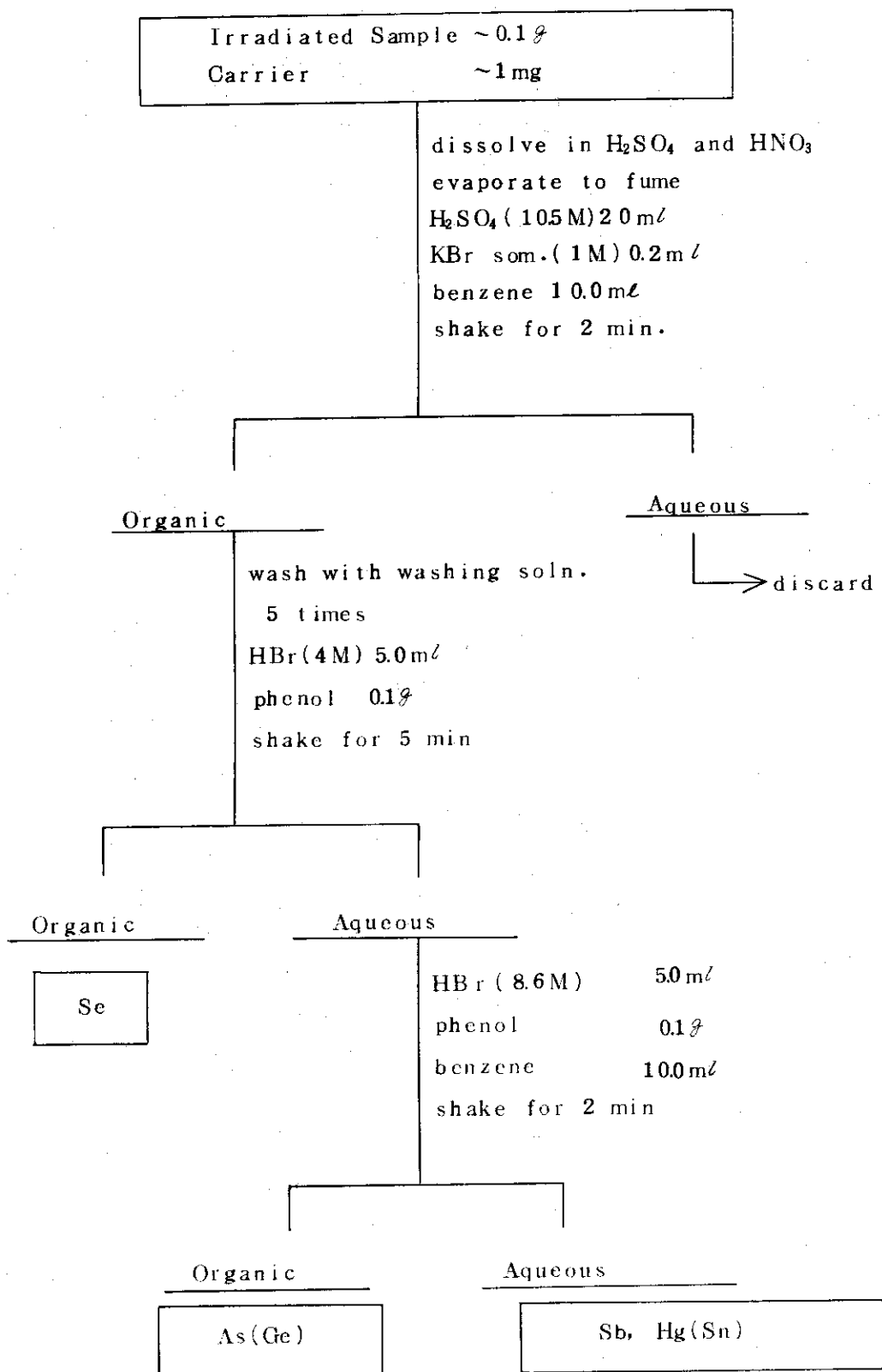


Fig.7 Scheme of zinc analysis

Table 13 Recovery of elements from zinc sample*

Element	Recovery, %	Element	Recovery, %
As	93.5	Hg	90.2
Sb	99.0	Sn	93.0
Se	98.0	Ge	94.0

* 100mg of zinc were used.

Table 14 Analytical results of zinc

Sample	Found, ppm			
	As	Sb	Se	Hg
Metal A	<0.1	0.023, 0.025, 0.026	<0.4	<0.5
NBS-682	<0.001	<0.01	<0.1	<0.5
NBS-683	<0.01	0.76, 0.79, 0.82	<0.1	<0.5

4 結 果

硫酸10M, 臭素イオン 10^{-2} Mからの臭化物抽出をベリリウム, 亜鉛中のヒ素, アンチモン, セレン, 水銀の定量に適用した結果, ヒ素, セレン, 水銀はいずれも定量下限以下であった。定量下限は照射条件によって変えられるが, 本法の分析操作3.3.3, 3.4.2に従うとヒ素, アンチモン, セレンについては0.01~0.1ppm, 水銀は0.5ppm程度であった。

抽出した有機相の γ 線スペクトルから, これらの元素とともに抽出されてくる元素(Table 2, 3)による妨害は無視できることがわかった。

検討に際し, 種々御指導をいただいた吉田博之博士(現在, 日本エヌ・ユー・エス株式会社)に深く感謝いたします。

- (1) Hildebrand W., et al. : "Applied Inorganic Analysis", 2nd Ed., John Wiley & Sons (1953)
- (2) Samsahl K. : AE-82 (1962)
- (3) 田中 克 : 分化, 9, 574 (1960), 1087 (1961)
- (4) Byrne A.R., Gorenc, D : Anal. Chim. Acta, 59, 81 (1972)
- (5) Byrne A.R. : Anal. Chim. Acta, 59, 91 (1972)
- (6) Prokoshev A.A., et al. : Zh, Analit. Khim., 27, 1364 (1972)
- (7) Studlar K. : Colln Czech. chem. Commun., 31, 1999 (1966)
- (8) Grimanis A., Hadzistelios I. : Anal. Chim. Acta, 41, 15 (1968)
- (9) McGee T., Lynch J., Boswell G.G.J. : Talanta, 15, 1435 (1968)
- (10) Mikheeva L.M., Wihitill I. : Zh. Analit. Khim., 17, 82 (1962)
- (11) Negrina V.R., Zamyatina V.N. : Zh. Analit. Khim., 16, 217 (1962)
- (12) Dams D., Hoste J. : Anal. Chim. Acta, 41, 205 (1968)
- (13) Thompson B.A. : "Modern Trends in Activation Analysis", NBS Special Publ. 312, Vol. I, p.634 (1969)