

Title	ポーラログラフ法およびそれに関連する方法による核燃料ウラン分析の研究
Author(s)	中島, 史登
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/295">https://hdl.handle.net/11094/295</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

ポーラログラフ法およびそれに関連する  
方法による核燃料ウラン分析の研究

中 島 史 登

# 目 次

I 緒 論	1
II ウラン中の微量不純物の分析	
オ 1 章 矩形波ポーラログラフ法に関する基礎的検討	
1 前 言	11
2 矩形波ポーラログラフ法の理論	12
3 装置の構造	20
4 装置の性能に関する実験	28
5 考 察	44
6 結 語	55
オ 2 章 カドミウムの定置	
1 前 言	58
2 実験方法	59
3 ウラン中のカドミウムの分離	61
4 支持電解質の検討	67
5 定量法および定量結果	70
6 結 語	75
オ 3 章 マンガンの定量	
1 前 言	78
2 実験方法	78
3 ウラン中のマンガンの分離	81
4 支持電解質の検討	84
5 定量法および定量結果	94
6 結 語	99

オ 4 章	鉛とニッケルの同時定量	
1	前 言	102
2	実験方法	102
3	ウラン中の鉛およびニッケルの分離	103
4	支持電解質の検討	107
5	定量法および定量結果	110
6	結 語	118
Ⅲ	ウランの原子価に関する状態分析	
オ 1 章	酸化ウランの溶解法	
1	前 言	121
2	実験方法	122
3	実験結果と考察	124
4	結 語	134
オ 2 章	ウラン(Ⅵ)の定量	
1	前 言	136
2	実験方法	137
3	実験および結果	138
4	結 語	146
オ 3 章	ウラン(Ⅳ)の定量	
1	前 言	148
2	自動記録式電位差滴定装置	149
3	実験方法	158
4	実験および結果	159
5	結 語	172

才 4 章	全ウランの定量	
1	前 言	174
2	実験方法	175
3	実験および結果	175
4	結 語	190
才 5 章	八三酸化ウランおよび二酸化ウランの O/U の決定	
1	前 言	192
2	実験方法	193
3	結果と考察	193
4	結 語	201
IV	総 括	203

# I 緒 論

核燃料として用いられるウランおよびその化合物または合金はきわめて高純度のものが要求されているので、その分析には非常に高度の技術を必要とする。その分析は大別すると、微量不純物の分析、主成分の分析およびウランの同位体分析に分けられる。

ウランをはじめとする原子炉材料が特に一般の工業材料と異なるのは、しばしば「核的純粋」という言葉で表現されるように、つねに中性子との関連において純度を考慮しなければならないことである。そのため、核燃料用ウランの純度に対する要求は従来<sup>(1)</sup>の工業材料にはみられないくらい苛酷なものとなつている。したがつて、ウラン中に含まれる痕跡量の不純物の分析に対しては非常に高感度の分析法を開発しなければならない。一方、主成分であるウランの量は原子炉の臨界に直接関連するものであるから、その分析は特に精度のすぐれた方法をもつて対処しなければならない。化合物や合金の燃料を用いる場合にはウランの分析は特に重要である。またウランの同位体分析、すなわちウラン-235の濃縮度の測定は濃縮ウランを用いる場合には欠くことはできない。

核燃料中に不純物が混在していると中性子利用率が低下しウランの核分裂はそれだけ阻害される。ウラン中のある特定の不純物元素が熱中性子を吸収する割合は次式で示される。

$$\frac{\Sigma_{a1}}{\Sigma_{a0}} = \frac{\sigma_{a1}}{\sigma_{a0}} \cdot \frac{A_0}{A_1} \cdot M_1 = K_{d(a)} \cdot M_1$$

ただし、 $\Sigma_{a1}$ 、 $\Sigma_{a0}$  は不純物元素、ウランのマクロ吸収断面積、 $\sigma_{a1}$ 、 $\sigma_{a0}$  はそれぞれのミクロ吸収断面積、 $A_1$ 、 $A_0$  は原子量、 $M_1$  は燃料 1 g 中に含まれる不純物元素の g 量である。また  $\sigma_{a1} \cdot A_0 / \sigma_{a0} \cdot A_1$  で定義される  $K_{d(a)}$  はウランについての不純物元素の危険係数 (Danger coefficient) であり、この大きさが不純物による障害の大小を示す。そこで各元素について、それらがウラン中に含まれる場合の危険係数  $K_{d(a)}$  を算出し、それぞれの熱中性子吸収断面積  $\sigma_a$  および原子量  $A$  とともに表 I-1 にまとめて示す。燃料の核的性質のみを考えると、各不純物元素はできるだけ微量であり、しかも各元素がだい

表 I - 1 熱中性子吸収断面積と危険係数

元素	$\sigma_a^*$	原子量	$K_d(u)$	元素	$\sigma_a^*$	原子量	$K_d(u)$
Gd	46000	157.25	9057	Ho	64	164.930	12.0
B	755	10.81	2160	Kr	28	83.80	10.3
Sm	5500	150.35	1132	H	0.33	1.00797	10.1
Eu	4600	151.96	937	Nd	46	144.24	9.9
Cd	2550	112.40	702	Tb	44	158.924	8.5
Li	71	6.939	317	Xe	35	131.30	8.3
Dy	1100	162.50	210	Mn	13.2	54.9381	7.4
Ir	430	192.2	69.6	Cs	29.0	132.905	6.7
Hg	380	200.59	58.6	Yb	36	173.04	6.4
In	190	114.82	51.3	Se	11.8	78.96	4.6
Rh	150	102.905	45.1	Ne	2.8	20.183	4.3
Er	166	167.26	30.7	N	1.88	14.0067	4.1
Cl	31.6	35.453	27.6	Ta	21.3	180.948	3.7
Tm	118	168.934	21.5	Ti	5.6	47.90	3.6
Co	37.0	58.933	19.4	W	19.2	183.85	3.2
Lu	108	174.97	19.1	V	5.1	50.942	3.1
Hf	105	178.49	18.2	Br	6.6	79.909	2.6
Ag	62	107.870	17.8	Pr	11.2	140.907	2.5
Sc	24	44.956	16.5	Ni	4.6	58.71	2.4
Au	98	196.967	15.4	Os	14.7	190.2	2.4
Re	84	186.2	14.0	Pd	8.0	106.4	2.3



元素	$\sigma_a^*$	原子量	$K_d(u)$	元素	$\sigma_a^*$	原子量	$K_d(u)$
La	8.9	138.91	2.0	Y	1.38	88.905	0.48
Cu	3.69	63.54	1.8	S	0.49	32.064	0.47
Cr	2.9	51.996	1.7	Sr	1.16	87.62	0.41
As	4.1	74.9216	1.7	Nb	1.1	92.906	0.37
I	6.7	126.9044	1.6	Ca	0.43	40.08	0.33
K	1.97	39.102	1.6	Ba	1.17	137.34	0.26
Sb	5.5	121.75	1.4	Al	0.23	26.9815	0.26
Fe	2.53	55.847	1.4	Rb	0.70	85.47	0.25
Pt	8.1	195.09	1.3	P	0.19	30.9738	0.19
Ga	2.77	69.72	1.2	Sn	0.60	118.69	0.16
Te	4.5	127.60	1.1	Ce	0.70	140.12	0.16
Ge	2.35	32.59	1.0	Si	0.13	28.086	0.14
U	7.68	238.03	1.00	Mg	0.063	24.312	0.080
Th	7.0	232.038	0.94	Zr	0.180	91.22	0.061
Mo	2.5	95.94	0.81	He	0.007	4.0026	0.054
Ru	2.46	101.07	0.75	Be	0.010	9.0122	0.034
Na	0.505	22.9898	0.69	F	0.01	19.00	0.016
Zn	1.06	65.37	0.50	C	0.0032	12.01115	0.0083
Tl	3.3	204.37	0.50	Bi	0.032	208.980	0.0047
A	0.62	39.948	0.48	O	0.0002	15.9994	0.0004

\* C.R.Tipton, Jr. (Editor), "Reactor Handbook" 2nd Ed., Vol. I Materials, Interscience Publ. Inc., N.Y. (1960) p.1032 による。

(注) 中性子吸収断面積が非常に小さい元素は省略した。本研究で分析した鉛も  $\sigma$  は 0.1 以下で核的には問題とならない元素であるが、表 I-2 の例にあるように化学的純度の上からは問題になる。

たい相等しい $K_d(a) \cdot M_i$ を与える程度の量だけ含まれるのが理想的で、したがって $K_d(a)$ が大きい元素ほどその大きさに反比例してそれだけ微量であるのがよいといえる。しかし、実際にはウランの精製や加工上の技術的な問題のため、必ずしもそうすることはできないし、また燃料要素の物理的、冶金学的性質に対する不純物の影響も考慮しなくてはならない。

ウラン中の不純物に関する制限規格は核的性質のみを考慮すれば不純物全体としての全危険係数 (Total Danger Summation) を規制すればよいと考えられるが、上述のように核的性質以外の問題も考慮する必要がある、現状では核的性質、冶金学的性質、製造上の限界、分析技術の限界などから総合的に判断して、問題となる不純物元素について個々に制限値が定められるのが普通のものである。そして、おのおのの原子炉ごとに燃料の不純物に関する仕様が定められている。その例として国産1号炉 JRR-3 の金属天然ウラン燃料、動力試験炉 JPDR の 2.6% 濃縮二酸化ウラン燃料および日立教育訓練用原子炉 HTR の 10%濃縮二酸化ウラン燃料についての不純物に関する仕様を表 I-2 に示す。またこれらの仕様から算出した全危険係数 (TDS) とホウ素当量 (B.e.) とをあわせて表 I-2 の下欄に示した。ここに規制されている不純物元素を分類してみると、だいたいつぎの3つのグループに分けられる。

#### (1) 核的に問題となる元素

ホウ素、カドミウム、銀、希土類元素などのように熱中性子吸収断面積の大きい元素である。これらの元素はできるだけ微量に抑えることが必要であつて、いずれの元素も1ないし0.1 p.p.m.以下というきわめて微量になるように制限されている。これらの元素の分析に対しては特に高感度の分析法を用いる必要がある、比色分析、発光分光分析、ポーラログラフ分析などが利用されている。また、希土類元素については種々分析法が検討せられていて、発光分光分析が実用に供せられている場合が多い。しかし、その中性子吸収断面積が特に大きいところから、極微量分析としては放射化分析が有望であり、実用に供せられるようになる見込みが大きい。

表 I - 2 核燃料用ウラン中の不純物に関する仕様

(単位 p.p.m.)

元 素	JRR-3	JPDR		HTR	
	(U,天然)	(UO <sub>2</sub> , 2.6%濃縮)		(UO <sub>2</sub> , 10%濃縮)	
	インゴット	原料粉末	ペレット	原料粉末	ペレット
Ag	—	1	1	0.1	0.1
Al	30 *	25	150	100	500
B	0.2	0.25	1	0.5	1.5
C	600	150	400	200	400
Ca	—	25	400	50	75
Cd	0.2	0.5	1	0.2	0.7
Cl	15	25	25	—	—
Co	5	—	—	—	—
Cr	20 *	25	30	50	110
Cu	—	5	10	10	15
F	—	25	25	200	300
Fe	150	125	500	100	750
Mg	30 *	—	100	20	60
Mn	10	—	—	20	40
Mo	—	25	25	10	100
N	60	200	200	—	—
Ni	80	50	70	60	260
Pb	—	5	5	10	15
Si	50	100	400	100	500
Sn	—	15	20	10	15
V	30 *	—	—	—	—
TDS(%)	0.25	0.28	0.56	0.21	0.61
B <sub>eq</sub> (ppm)	1.2	1.3	2.6	1.0	2.8

\* 参考値

## (2) 原料および精錬加工工程中に混入する元素

仕様に定められている大半の不純物元素がこれに属する。アルミテウム，カルシウム，塩素，コバルト，クロム，銅，フッ素，鉄，マグネシウム，マンガン，モリブデン，ニッケル，鉛，ケイ素，すず，バナジウムなどがそれであるが，これらのうち危険係数が比較的大きいコバルト，マンガン，ニッケル，塩素は量が多くなると核的にも問題となる元素である。これらの元素については数 p.p.m. ないし数百 p.p.m. 以下となるように定められている。

## (3) 燃料加工上問題となる元素

代表的なのは炭素であるが，金属ウランではこの他水素，酸素，窒素が問題となる。また二酸化ウランでは後述するように酸素－ウラン比が問題である。炭素および窒素は比較的多量に混入しがちな元素であるが，これらは核的には障害とならないけれども，燃料要素の物理的性質および加工性に与える影響が大きい。したがって，その制限値も主に燃料の加工性や物理的性質に対する影響を考慮して定められている。

ウラン分析に関するもう一つの問題は燃料であるウラン自体の分析である。金属ウランが用いられる場合はともかくとして，合金ウランあるいはウランの化合物を用いる場合にはウラン量を正確に知る必要がある。また濃縮ウランの場合には濃縮度の測定も重要である。たとえば，国産 2 号炉 JRR-4 に用いられるウラン－アルミニウム合金燃料ではウランは 20% とされているが，これについてはウラン量にして ± 0.2% 程度あるいはそれ以下まで精度よく定量する必要がある。また，しばしば用いられる二酸化ウラン燃料についても全ウラン量を定量する必要があるが，より重要なのはウランの酸化状態，すなわち酸素－ウラン比 O/U の測定である。一般に，二酸化ウランは還元が不完全であるか，あるいは空気酸化のためにわずかの 6 価ウランを含有する。したがって，ちょうど化学量論的な二酸化ウラン  $UO_2$  とすることは困難であつて，O/U は整数 2 よりもわずかに大きいのが普通である。O/U の大きさは燃料要素の製造工程においてその焼結性に影響をあたえるといわれている。この O/U につ

いても仕様が定められており，たとえば J P D R では原料粉末については 2.02 ~ 2.06 ，焼結燃料要素については 2.00 ~ 2.03 とされている。

以上のようなウラン分析に関する問題に対してこれまで多くの研究が行なわれてきた。アメリカでは分析の問題の重要性は早くから認識され，オ二次大戦中 Manhattan 計画において多くの分析化学者が参加して分析法を検討している。<sup>(2)</sup> 国内では昭和 34 年原子燃料公社における金属ウランの製造とほぼ期を同じくして金属ウラン分析合同委員会が設置され，主として金属ウラン中の不純物の分析法が検討された。<sup>(3)</sup> また，1962 年 9 月には国際原子力機関 I.A.E.A. によつて核物質の分析に関する国際会議が開かれ，分析に関する国際的協力も進められつつある。その間，ウラン燃料に関する分析化学的研究は原子炉の発達と各種の新しい分析機器の進歩とあいまつて非常に数多く行なわれている。<sup>(4)</sup>

核燃料用ウラン中の微量不純物の分析は非常に高感度な方法によらなければならないが，分析を必要とする元素の数が多いうえに各元素に対する要求も一様でないから，ただ一種の分析手段によつてすべてを満足に分析することは不可能である。近年機器分析法に関する進歩はめざましく，ウラン中の不純物分析にも数々の機器分析法を用いる研究が報告されている。表 I - 3 に各種の機器分析法を微量分析に適用する場合のだいたいの適用濃度範囲と精度を比較して示す。これらの各種の方法のなかでウラン中の不純物の分析のために現在広く活用されているのは発光分光分析，光吸収分析，それにポーログラフ分析の三方法である。それはこれらの方法が単に感度がすぐれているからではなく適用されうる元素の種類が比較的多いからである。

一方，ウラン自体の分析は，その試料の状態によつてそれぞれ最適な方法を使いわけることが必要である。ウランの各種の定量法の適用濃度範囲と精度はおよそ表 I - 4 に示すごとくである。燃料中のウランのように精度よく定量したい場合には滴定法あるいは電量分析のようなウランの酸化還元反応を利用する電気化学的分析法が，またウラン鉱石のように精度よりもむしろ感度よく定量したい場合には，その量に応じて他の方法を用いるのが適当である。また，二酸化

表 I - 3 各種機器分析法の比較\*

方 法	濃度範囲 p.p.m.	精 度 %
発光分光分析	0.01-1-10	± 50
光 吸 収 分 析	0.1-1	± 10
炎 光 分 析	0.01-1-10	± 25
原子吸光分析	0.1-1	± 25
螢 光 分 析	0.0001-0.01	± 30-50
濁 度 分 析	0.1-1	± 40
ポーログラフ法	0.001-1	± 20
電 量 分 析	1-10	± 20
放 射 化 分 析	0.00001-1-10	± 20
同位体希釈法	1-10	± 30
X 線 分 析	0.1	± 30
質 量 分 析	0.01	-

\* J. Minczewski, I. A. E. A. 分析会議資料による。

表 I - 4 ウランの定量法の比較\*

方 法	濃度範囲	精 度
電位差 (指示薬) 滴定法	25 - 100 mg	± 0.3 %
電 量 分 析 法	5 - 25 mg	± 0.2 %
光吸収分析法	100 - 200 μg	± 2 %
ポーログラフ法	10 - 100 μg	± 3 %
螢 光 光 度 法	0.01 - 0.1 μg	± 7-10 %

\* U. S. A. E. C. Report, No. TID-7015 (Section 1)  
(1958)による。

ウランの O/U は従来は空气中で加燃酸化して八三酸化ウランにして、そのまきの重量変化から求められているが、最近ではポーログラフ法によつて 6 価ウランを測定して求める方法がより簡便なためによく利用されるようになってゐる。

これまで述べてきたような核燃料用ウランに関する分析上の問題と現状に対して、本研究はよりすぐれた新しい分析法の開発を目的として行なつたものでポーログラフ法を中心とする電気化学的方法による分析について研究した。ことに近年発展しつつある矩形波ポーログラフ法が非常にすぐれた感度を有することに着目し、これを用いてウラン中のいくつかの微量不純物の分析法を研究した。また、ウランの分析に関しては、酸化ウランを対象としてその中の 6 価ウラン U(VI) と 4 価ウラン U(IV) とを別々に分析し、これに基づいて酸化ウランの O/U を決定する方法について研究した。そのための分析法はポーログラフ法と電位差滴定法とを用いた。

本論文は、[ I ] 緒論、[ II ] ウラン中の微量不純物の分析、[ III ] ウランの原子価に関する状態分析、[ IV ] 総括の 4 部からなる。[ II ] ウラン中の微量不純物の分析においては、まず矩形波ポーログラフ法の特徴と性能について述べたあと、核的に最も問題となる元素の一つであるカドミウムのほか、マンガン、鉛、ニッケルの分析法について述べる。[ III ] ウランの原子価に関する状態分析においては、酸化ウラン中のウランの原子価状態を変えることなく溶解する方法を検討したのち、U(VI)、U(IV)、および全ウランのそれぞれの分別的定量について研究し、これらの定量結果から酸化ウランの純度および O/U を決定する方法について述べる。

## 文 献

- (1) S.Glasstone and M.C. Edlund, "The Elements of Nuclear Reactor Theory", D.Van Nostrand Co., N.Y.(1952) p.379.

- (2) C. J. Rodden, editor, "Analytical Chemistry of the Manhattan Project"; McGraw-Hill, N.Y. (1950).
- (3) 金属ウラン分析合同委員会編, 「金属ウラン中の微量物質の分析方法」  
原子燃料公社 (1962).
- (4) 日本原子力研究所編, JAERI-4013(1959), 4017(1961).  
ウランおよびトリウム中の各種元素の分析法, 文献抄録.



## II ウラン中の微量不純物の分析

# 第1章 矩形波ポーラログラフ法に関する基礎的検討

## 1 前 言

不純物分析を行なうにさきだつて、本章では矩形波ポーラログラフ法の特性について基礎的に検討した結果を述べる。

ポーラログラフ法は1925年Heyrovsky, 志方博士によつて創始されて以来、機器分析の一翼をになつて著しい進歩を続けてきたが、その間、特に感度を向上させるための種々の工夫が試みられた。なかでも、1952年英国のハウエル原子力研究所のBarker<sup>(1)</sup>によつて考案された矩形波ポーラログラフ法が非常に高感度であり、今日最も実用的な方法として普及しつつある。ハウエル原子力研究所分析化学部においては、これまでこの矩形波ポーラログラフ法によつてアルミニウム合金、亜鉛合金、マグネシウム合金、すず合金、銅合金などの中の微量の銅、カドミウム、鉛、亜鉛、インジウム、ニッケル、クロム、すずの定量を行なつて<sup>(2)(3)</sup>いる。また、原子炉の冷却水系統において材料の腐食によつて水中に溶解した1千万分の1という超微量の鉄、クロム、マンガ、ニッケルの定量に矩形波ポーラログラフ法を適用すると好都合であることを報告<sup>(4)</sup>している。一方、国内においては、現在では同一原理に基づく高感度ポーラログラフ装置が市販されるに至つており、これまでインジウム、セレン、銀、金などの高純度金属中の微量不純物の定量に応用した報告がみられる<sup>(5)</sup>。このように矩形波ポーラログラフ法はその特長をいかしていろいろ利用されているが、これまでウラン中の微量不純物の定量に応用した例は見当らない。

矩形波ポーラログラフ法は非常に高感度な方法であるけれども、他のいかなる分析法もそうであるように万能ではあり得ない。そこで、矩形波ポーラログラフ法の理論について簡単に考察し、使用した装置の特性について詳細に検討した。

## 2 矩形波ポーラログラフ法の理論

### 2.1 原理と特徴

通常の直流ポーラログラフ法は  $10^{-2} \sim 10^{-5}$  M の濃度範囲にある復極剤の測定に適用されるが、 $10^{-5}$  M 以下の濃度範囲にあるものの測定はむずかしい。というのは、直流ポーラログラフ法においては復極剤の電解に基づく電流（ファラデー電流）の他に電極界面における電気二重層の充電のために流れる蓄電器電流（非ファラデー電流）および不純物の電解に基づく電流との和として現われる残余電流があるためである。滴水銀電極を用いる場合、この残余電流の大きさはだいたい  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{A}$  であるが、電流をただ電氣的に増幅するだけではこの残余電流も増幅されるので、測定しようとする成分についての感度を実質的に高めることはできない。

Barker の矩形波ポーラログラフ法は、直流ポーラログラフ法における直流加電圧に微小の交流矩形波電圧を重ねることにより、上記の非ファラデー電流を有効に除去して分析感度の向上をはかつたものである。

電極に突然電圧を加えて電解を行なうとき、電圧を印加した直後は大きな電流が流れ次第に減少する。このことは矩形波電圧を印加して電解するときの半周期における電流についても同様である。この電流はファラデー電流と非ファラデー電流とが重なつたものである。非ファラデー電流すなわち蓄電器電流は回路の抵抗と電極界面の容量とによつて定まる時定数に従つて時間とともに指数関数的に減衰する。これに対し、ファラデー電流の減衰は非ファラデー電流に比べて非常に遅く、時間の平方根に逆比例して減少する。

一定周期の矩形波電圧  $\Delta E$  (peak to peak) で電解するときの全電流  $\Delta i$ 、非ファラデー電流  $\Delta i_c$ 、ファラデー電流  $\Delta i_f$  の変化のようすを図 II-1 に示す。非ファラデー電流の減衰はすみやかであるから、矩形波の半周期  $\tau$  を非ファラデー電流が減衰しきつて零になるまでの時間よりも大き

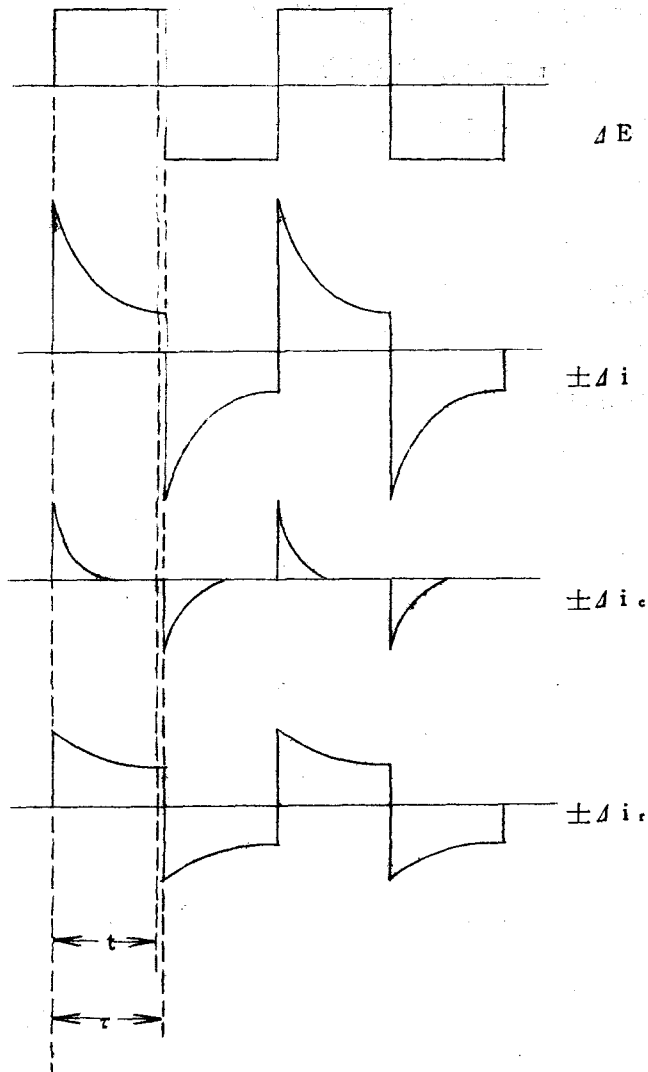


図 II - 1 矩形波ポーログラフ法の原理説明図

$\Delta E$  : 矩形波電圧 ,  $\Delta i$  : 全電流 ,  $\Delta i_c$  : 非フアラデー電流  
 $\Delta i_f$  : フアラデー電流 ,  $t$  : 時間 ,  $\tau$  : 矩形波の半周期

くなるように選び， $\tau$ よりわずかに小さい時間  $t$  における電流をとり出すならば，それはファラデー電流のみからなり非ファラデー電流は効果的に除かれることになる。そして  $t$  における電流を電氣的に増幅することにより，分析感度は一段と向上させることができる。

また，矩形波ポーログラフ法では上述の微小な矩形波電圧を直流加電圧に重畳して電解するから，交番電流の変化のようすは図 II - 2 に示すようになる。そして矩形波ポーログラフ法で得られるポーログラムは直流加電圧と交番電流との関係を示すものであるから，それは直流ポーログラムを微分した山形の波形となる。

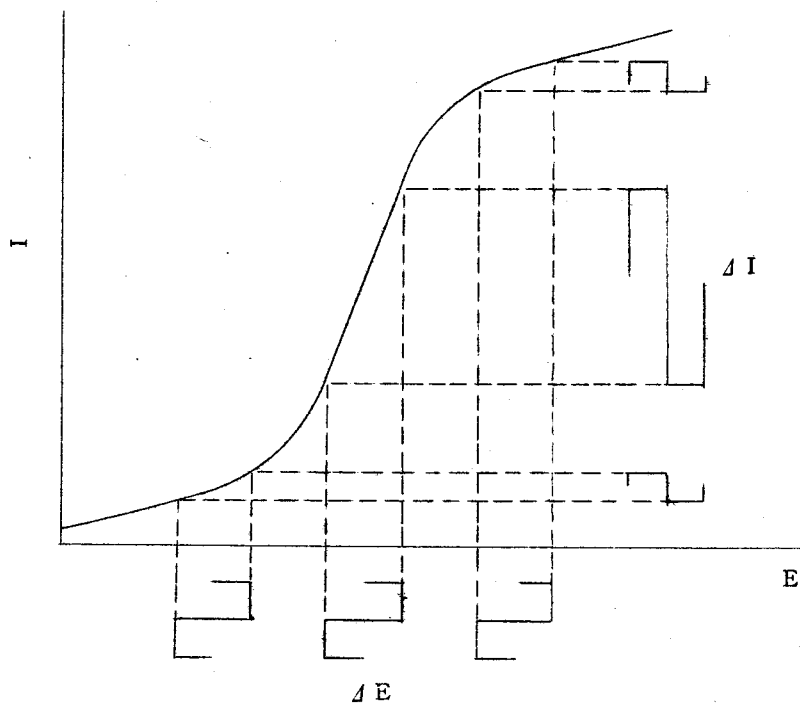


図 II - 2 直流ポーログラムと交番電流との関係

$E$  : 直流加電圧 ,  $I$  : 直流電流

$\Delta E$  : 矩形波電圧 ,  $\Delta I$  : 交番電流

以上が矩形波ポーラログラフ法の原理であるが、これを用いる分析法はつぎのような特徴を有する。

- (1) 感度がすぐれている。金属イオンの定量下限はBarkerによると、可逆的に還元をうけてるイオンについては  $4 \times 10^{-8} M$  , 不可逆的還元をうけるイオンについては約  $10^{-6} M$  であつて、従来の直流ポーラログラフ法により数百倍すぐれた感度で測定可能である。
- (2) 分離能がすぐれている。微分波形が得られるので半波電位の接近している共存物質の影響をうけることが少ない。また前放電物質がかなり多量に共存していても妨害をうけない。

## 2.2 電極反応の可逆度と波形

直流加電圧に重畳する矩形波電圧の周期は小さく電極には非常に早い電位の周期的変化があたえられるから、矩形波ポーラログラフ法で得られるピークの波形は電極反応の可逆度、すなわち反応速度定数および透過係数によつて著しく異なる。Barkerら<sup>(6)</sup>は電極反応の可逆度を(1)可逆な場合、(2)やや不可逆な場合、(3)大いに不可逆な場合の三つに区別して、矩形波ポーラログラフ法における電解電流の交流成分の大きさ  $\Delta I$  (amp.  $cm^{-2}$ ) についてつぎのような理論式を誘導している。

(1) 電極反応が可逆な場合

$$\Delta I = \pm \frac{n^2 F^2}{RT} C_0 \Delta E \frac{P}{(1+P)^2} \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{1}{\sqrt{m+\beta}} \dots \dots \dots (1)$$

(2) 電極反応がやや不可逆な場合

$$\Delta I = \pm \frac{n^2 F^2}{RT} C_0 \Delta E \frac{k_{1/2}}{P\alpha + P(1-\alpha)} \times \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \exp M^2 (m+\beta) \operatorname{erfc} M \sqrt{m+\beta} \dots \dots \dots (2)$$

(3) 電極反応が大いに不可逆な場合

$$\Delta I = \pm \frac{n^2 F^2}{RT} \Delta E \alpha C_0 k_t \times \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \exp N^2 (m+\beta) \operatorname{erfc} N \sqrt{m+\beta} \dots (3)$$

ただし,  $\beta = t/\tau$  ( $0 < t < \tau$ )

$$P = \exp (E - E_{1/2}) nF/RT$$

$$M = (P - \alpha + P^{1-\alpha}) k_{1/2} \sqrt{\tau/D}$$

$$N = k_t \sqrt{\tau/D}$$

であり,  $C_0$  および  $C_0^\circ$  は復極剤の溶液中および電極界面における濃度 ( $\text{moles cm}^{-3}$ ),  $D$  は復極剤の拡散係数 ( $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ),  $\Delta E$  は矩形波電圧 ( $\text{V peak to peak}$ ),  $E$  は滴下水銀電極の平均電位 (直流電位),  $E_{1/2}$  は半波電位,  $t$  は矩形波電圧の極性が変化した後の経過時間 ( $\text{sec}$ ),  $\tau$  は矩形波の半周期 ( $\text{sec}$ ),  $k_{1/2}$  は半波電位における電極反応の速度定数 ( $\text{cm sec}^{-1}$ ),  $k_t$  は進行反応の速度定数 ( $\text{cm sec}^{-1}$ ),  $\alpha$  は電極反応の透過係数である。

(1), (2), (3)式について詳しく考察すると, 電極過程と得られる矩形波ポーラログラムの形状との関連が明らかになるので, 以下簡単に述べる。

(1)式は典型的な可逆波の式であつて, 電極過程において電子授受は非常に早く, 電流は復極剤の電極表面への拡散によつて律速される場合である。その矩形波ポーラログラムは(1)式の  $P/(1+P)^2$  の項で示されるように半波電位  $E_{1/2}$  を軸として対称形のピークとなり, ちょうど直流ポーラログラムを微分した形となる。  $\Delta I$  は  $E = E_{1/2}$  において最大となり, そのピーク電流  $\Delta I_p$  は復極剤濃度  $C_0$ , 矩形波電圧  $\Delta E$  に比例し, また電子数  $n$  の2乗および拡散係数の平方根に比例する。  $\beta$  は装置において一定に設定されているので, (1)式右辺の  $\Sigma$  項は一定である。得られるピークの半値幅 (Half-wave width)  $w$ , すなわちピーク高の2分の1のときのピーク

の幅は、後で詳しく述べるようにつぎの式であたえられる。

$$w = 3.522 \frac{RT}{nF} \dots\dots\dots (4)$$

(4)式を用いて25℃における半値幅を求めてみると、 $n=1$ および $n=2$ のときそれぞれ9.04および45.2 mVとなる。以上の考察から、電極反応が可逆な場合には反応に参加する電子数が大きいほど、ピーク高はその2乗に比例して高く、ピークの幅はそれに反比例して小さいことがわかる。

(2)式は矩形波の各周期においては拡散の速さが電子授受の反応よりも速いのでこのときの電流は反応速度によつて律速されるが、半周期の末期に近づくと電極界面における濃度勾配が小さくなつて拡散速度が小さくなつて拡散律速の電流が流れるような場合について得られた式である。この場合に得られる波形は(1)式であたえられる可逆波とほとんど同じで實際上区別できない。すなわち半値幅はほぼ同程度であり、ピーク高も(1)の場合に比べて1~2%低いだけである。直流ポーラログラフ法においてはこのような場合は可逆とみなされている。

(3)式は電子授受が非常に遅くて、 $\Delta E$ の電位変化によつて生ずる交番電流の変化は復極剤の濃度が $\Delta C$ だけ変化したときに生ずる電流の変化と同じであるとみなすことができ、かつ逆方向の反応は無視できると仮定して得られた式である。この場合、ピークは $n^2$ 、 $\Delta E$ 、 $C^0$ 、 $k_f$ 、および $\alpha$ に比例する。可逆度が小さいほど、すなわち $k_f$ および $\alpha$ が小さいほどピークは低くなることがうかがえる。この場合のピーク高は可逆な場合のだいたい20分の1程度である。ピークの形は左右対称であるが半値幅は可逆な場合の2倍以上である。このような場合の電極反応は直流ポーラログラフ法においても明瞭に不可逆波とみなされるものである。

これらの三つの場合の他に中程度に不可逆な場合もあり、得られるポーラログラムの特徴は(2)の場合と(3)の場合の中間にあるものも多い。



以上の考察によつて、電極反応の可逆度により得られる矩形波ポーラログラムの形状がかなり異なることが知られた。これまで、電極反応の反応速度に関するデータを集録したものは見当たらないが、Randles<sup>(7)</sup>らによつていくつか測定されているので、それを表Ⅱ-1に示す。通常典型的な可逆波をあたえるものとされている $Tl^+$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ の還元反応の速度定数は1に近いかあるいは1よりも大きい。このような金属イオンは矩形波ポーラログラム法において非常に高く鋭いピークをあたえるので、 $4 \times 10^{-8}M$ というきわめて低濃度まで測定することができる。しかし、このように電極反応が可逆な場合はどちらかというとな数少なく、他の多くの金属イオンの還元は多かれ少なかれ不可逆なものである。とはいえ、 $Bi^{3+}$ の反応速度が $1M HClO_4$ 中では小さいけれども $1M HCl$ 中では1より大きくなつて可逆的に還元されるという例でも明らかなように、電極反応の可逆度は支持電解質の種類によつて、換言すると金属イオンの錯化状態によつて相当に変化することがうかがえる。先に述べたように矩形波ポーラログラム法においては電極反応が可逆であるほど感度よく定量することが可能となるから、できるだけ可逆度を大きくするよう工夫する必要があり、そのためにはそれぞれのイオンについて支持電解質を十分検討することが肝要であるといえる。

表 II - 1 電極反応速度定数

イオン	支持電解質	反応速度定数(cm sec <sup>-1</sup> )
Ti <sup>4+</sup>	1M 酒石酸	9 × 10 <sup>-3</sup>
Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	0.5M K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	>1
Eu <sup>3+</sup>	1M KCl	2.1 × 10 <sup>-4</sup>
	1M KI	1.6 × 10 <sup>-3</sup>
	1M KSCN	8 × 10 <sup>-3</sup>
V <sup>3+</sup>	1M KClO <sub>4</sub>	4 × 10 <sup>-3</sup>
V(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	0.5M K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.4 × 10 <sup>-3</sup>
Cr <sup>3+</sup>	1M KCl	1 × 10 <sup>-5</sup>
Cr(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	1M KCN	2.5 × 10 <sup>-1</sup>
Bi <sup>3+</sup>	1M HClO <sub>4</sub>	3 × 10 <sup>-4</sup>
	1M HCl	>1
Cd <sup>2+</sup>	1M KNO <sub>3</sub>	~0.6
Pb <sup>2+</sup>	1M KNO <sub>3</sub>	>1
Cu <sup>2+</sup>	1M KNO <sub>3</sub>	4.5 × 10 <sup>-2</sup>
Cu(en) <sup>2+</sup>	En-HCl	3.7 × 10 <sup>-2</sup>
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1M NH <sub>4</sub> Cl-NH <sub>3</sub>	1.1 × 10 <sup>-2</sup>
Zn <sup>2+</sup>	1M KNO <sub>3</sub>	3.5 × 10 <sup>-3</sup>
	1M KCl	4 × 10 <sup>-3</sup>
	1M KBr	8 × 10 <sup>-3</sup>
	1M KCNS	1.7 × 10 <sup>-2</sup>
	1M KI	7 × 10 <sup>-2</sup>
Tl <sup>+</sup>	1M KNO <sub>3</sub>	>1
Na <sup>+</sup>	1M(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH	4 × 10 <sup>-1</sup>
K <sup>+</sup>	1M(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH	1 × 10 <sup>-1</sup>
Cs <sup>+</sup>	1M(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH	2 × 10 <sup>-1</sup>

### 3 装置の構造

本研究で使用した装置は Mervyn-Harwell Square Wave Polarograph, Mark III であり, これはハウエル原子力研究所の Barker の考案に基づいて Mervyn Instruments Ltd. が製作したものである。

この装置の外観写真を図 II-3 に示す。上部右に記録計, 中央に滴下水銀電極および恒温槽などからなる電解部, 中央左寄りに直流加電圧指示メータ, 矩



図 II-3 Mervyn-Harwell 矩形波ポーラログラフ

### 3 装置の構造

本研究で使用した装置は Mervyn-Harwell Square Wave Polarograph, Mark III であり, これはハウエル原子力研究所の Barker の考案に基づいて Mervyn Instruments Ltd. が製作したものである。

この装置の外観写真を図 II-3 に示す。上部右に記録計, 中央に滴下水銀電極および恒温槽などからなる電解部, 中央左寄りに直流加電圧指示メータ, 矩



図 II-3 Mervyn-Harwell 矩形波ポーラログラフ

### 3 装置の構造

本研究で使用した装置は Mervyn-Harwell Square Wave Polarograph, Mark III であり, これはハウエル原子力研究所の Barker の考案に基づいて Mervyn Instruments Ltd. が製作したものである。

この装置の外観写真を図 II-3 に示す。上部右に記録計, 中央に滴下水銀電極および恒温槽などからなる電解部, 中央左寄りに直流加電圧指示メータ, 矩

操作部

指示部

電解部

記録計

ポーラログラフ回路部

電源部

図 II-3 Mervyn-Harwell 矩形波ポーラログラフ

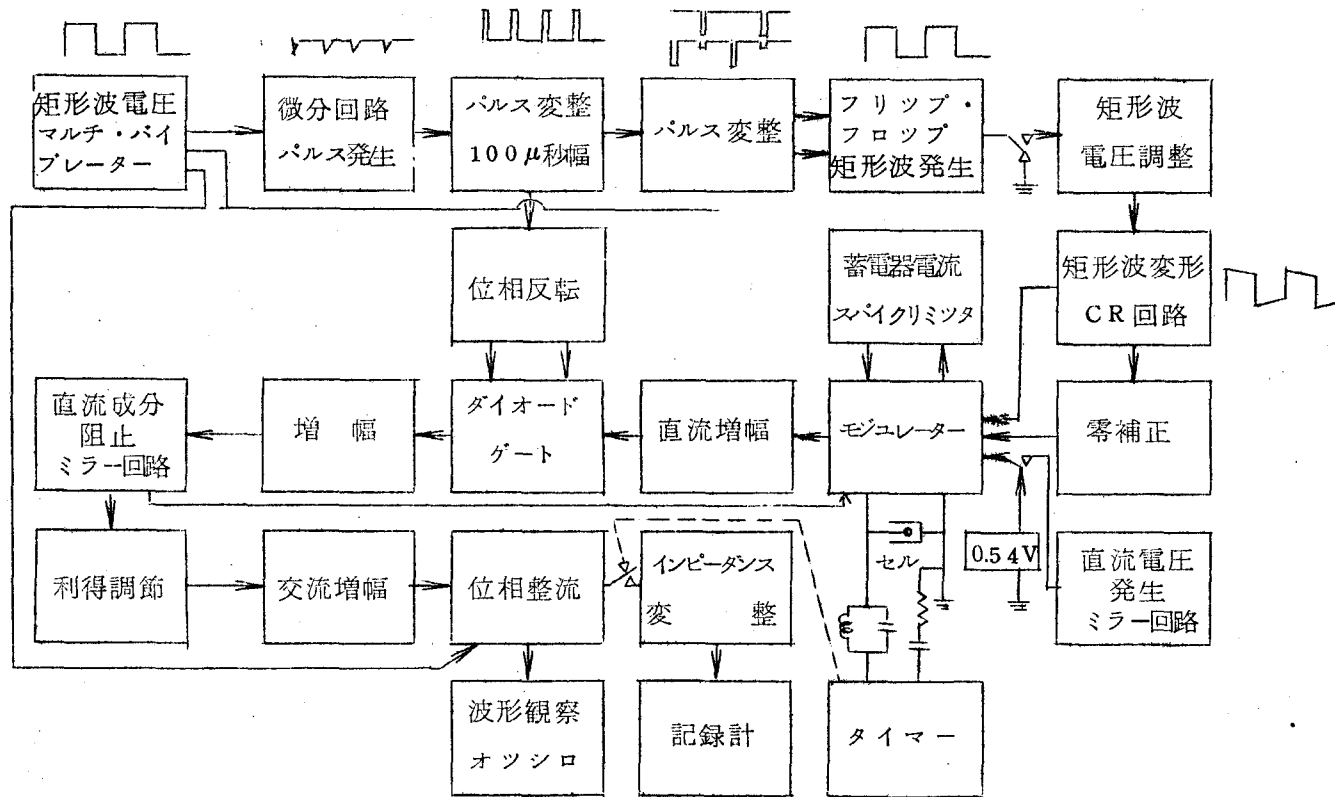


図 II - 5 矩形波ポーラロググラフ装置のブロック線図

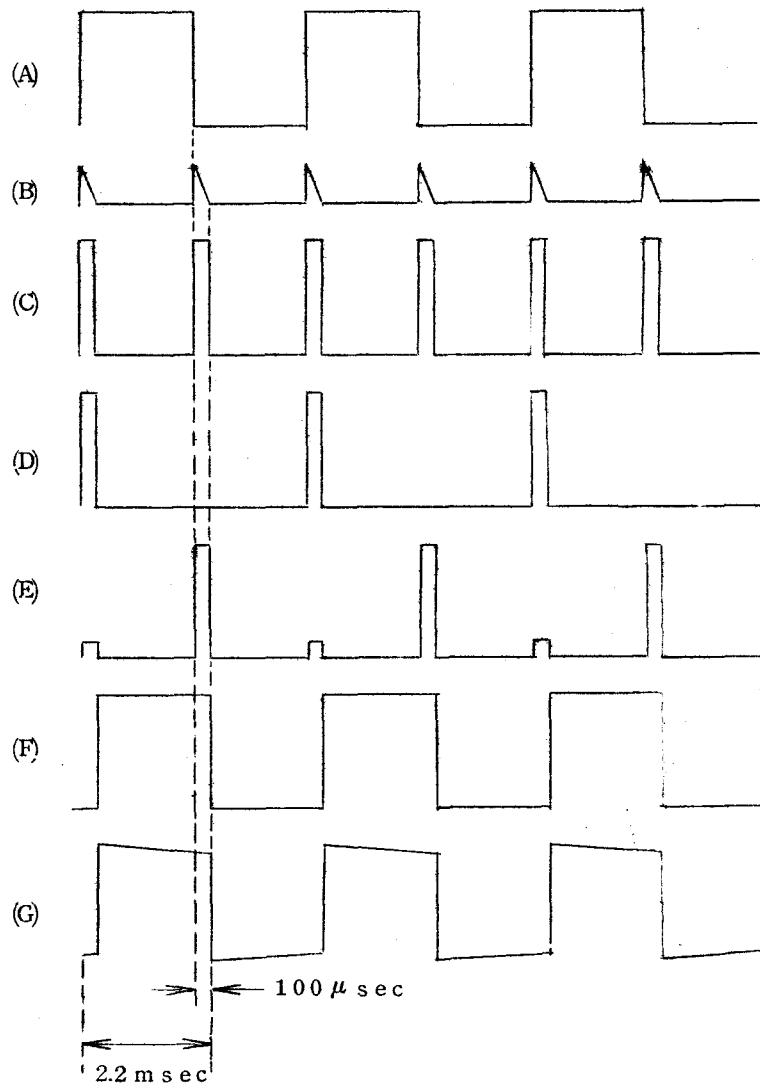


図 II - 6 矩形波発生部で生ずる波形

時には電圧の記録とポーラログラムのピークとがちょうど重なるということがあつたので、別にX-Y軸記録計を利用して記録した。すなわち、X軸にはポーラログラム出力を、Y軸には直流加電圧を接続して矩形波ポーラログラムを記録するように改良して用いた。

重畳された矩形波電圧は電解セルにかけられ、セル内に流れる電流は電圧に変換される。そのうち非フアラデー電流成分のいくらかをスパイクリミッターによつて削除して直流増幅器に入れる。ついで位相反転回路から互いに $180^\circ$ 位相のずれている二つの $100\mu\text{sec}$ 幅のパルスが入るときに開かれるダイオードゲートによつて、矩形波の半周期の末期の $100\mu\text{sec}$ 間のみをとり出して増幅し、ミラー積分回路に導いて直流成分と排除する。そしてこれは交流増幅され、位相整流されたのち、CRフィルターをへて記録計に導かれている。

本装置ではポーラログラムの記録は、(1)連続ポーラログラム(Continuous Polarogram)、(2)同期ポーラログラム(Strobe Polarogram)、および(3)同期ポーラログラムと電気毛管極大(Strobe Polarogram & ECM)と呼ぶ三方法が可能である。(1)は従来のポーラログラムと同じく、直流加電圧、矩形波電圧ともに連続的に印加しておいて記録する方法であり、滴下水銀電極の生長落下に対応して電流の小振動が記録される。(2)、(3)は水銀滴の滴下後 $0.5\text{sec}$ から $2.0\text{sec}$ までの $1.5\text{sec}$ 間だけ電極に矩形波電圧が印加され、 $2.0\text{sec}$ のところではリレーが動作してそのときの電流を記録する方法である。この動作は水銀滴が落下するときの電極の容量変化を利用して発振回路を働かせ、これから得られるパルスを用いてタイマー・リレーを動作させて行なっている。図II-7に水銀滴の生長落下とタイマーの動作との関係を示す。図においてBの間だけ矩形波が印加され、Bの最後あるいは水銀落下後Dの点においてリレーが働いて同期ポーラログラムが記録される。このとき得られるポーラログラムは階段状となる。なお、同期ポーラログラムを記録するときの滴下間隔は $2\text{sec}$ よりも大きくなければならない。(2)の方法と(3)の方法との相違は矩形波を印加しない間隔Cの直流加電圧にある。すなわち、(2)では直流加電圧が連続



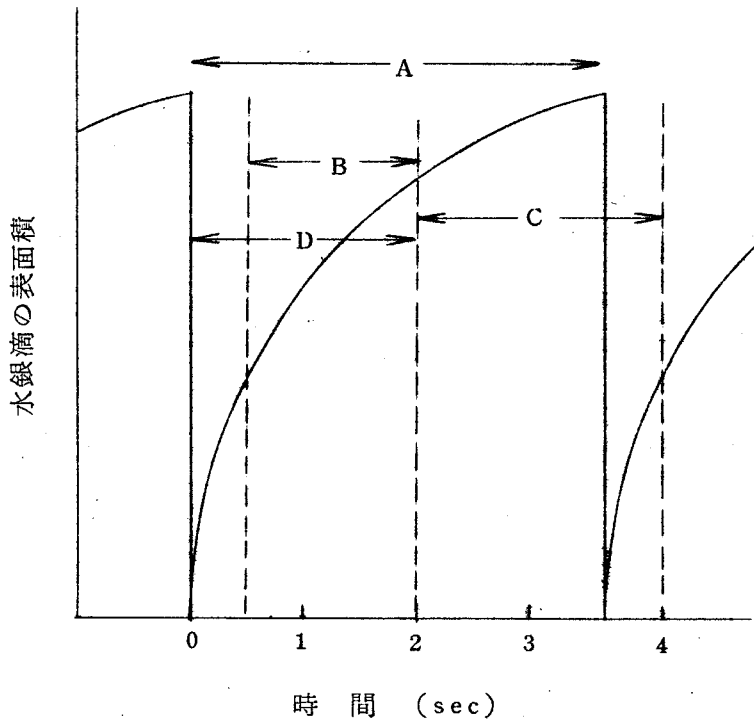


図 II - 7 水銀滴の生長とタイマーの動作との関係

- A : 滴下間隔
- B : 矩形波電圧を印加する間隔
- C : 矩形波電圧を印加しない間隔
- D : 同期ポーラログラム記録のための遅れ時間

的に印加されるのに対し、(3)では矩形波電圧が印加されないCの間は直流加電圧を $-0.54\text{ V}$ に切換えて一定に保つようになっている。 $-0.54\text{ V}$ は多くの溶液についての電気毛管極大電位に近く、これによつて滴下水銀電極の滴下時間が直流加電圧の広い範囲にわたつて一定に保たれ、水銀の滴下の安定性が保たれるものである。

オツシロスコープは位相整流の入力トランスの二次側からとり出した出力を縦軸に、電源周波数を横軸に入れてあり、矩形波の周波数と交流増幅器からの

出力変化とを観察することができる。

操作パネルについているものは、矩形波周波数調節ダイヤル（25%ずつ5段階）、ポーラログラム選択ダイヤル（Continuous, Strobe, Strobe & ECM）、セル回路切換ダイヤル（OFF, Cell, Dummy load, Calibration, External load）、較正用抵抗ダイヤル（1M $\Omega$ , 500 k $\Omega$ , 200 k $\Omega$ , 100 k $\Omega$ , 50 k $\Omega$ , 20 k $\Omega$ , 10 k $\Omega$ , 5 k $\Omega$ , 2 k $\Omega$ ）、模擬負荷スイッチ（OFF, 0.2  $\mu$ F, 0.4  $\mu$ F）、電気二重層容量測定スイッチ、直流加電圧の走査開始電圧設定ダイヤル（粗、密）、走査速度切換ダイヤル（1, 2, 3, 4, 5, OFF）、走査方向切

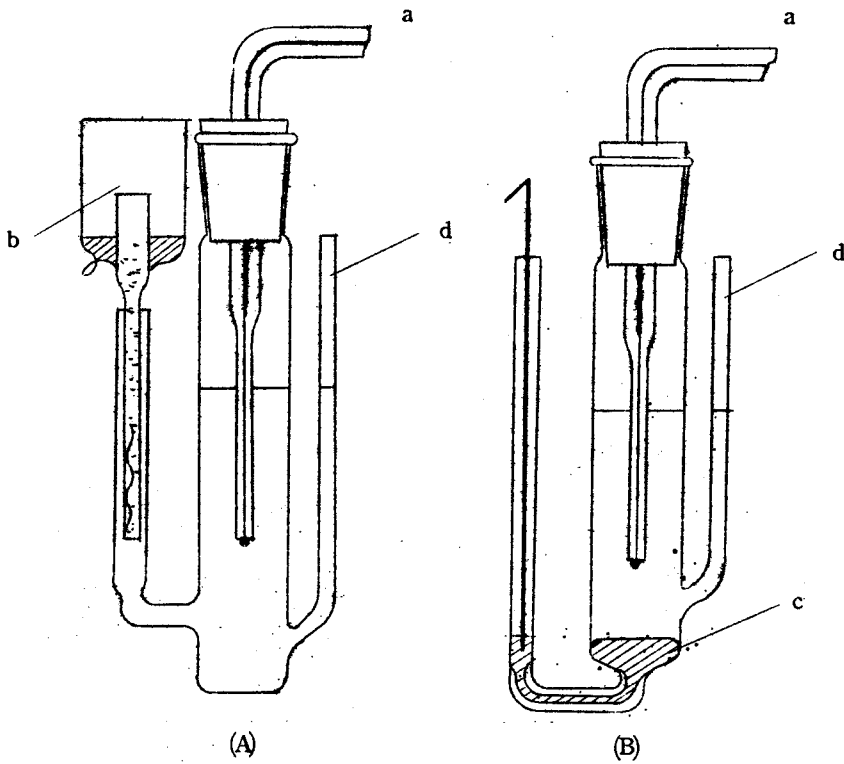


図 II - 8 ポーラログラフ用電解セル

- a 滴水銀電極 , b 飽和甘汞電極  
c 水銀プール対極 , d 窒素通気口

換スイッチ，走査開始スイッチ，電圧記録スイッチ，出力の利得調節ダイヤル（6段，各段ごとに2倍変化），感度切換スイッチ（1，1/5），矩形波電圧調節ダイヤル（2，4，8，16，32mV），記録計零調節ダイヤル，電源指示ランプ，タイマー発振器指示ランプ，外部負荷ターミナルなどである。

本装置に付属している電解セルは図Ⅱ-8に示すごとくで，Aは参照電極として飽和甘汞電極を使用する場合，Bは水銀プールを使用する場合のセルである。これらの電解セルは恒温槽内に固定されるようになっている。

## 4 装置の性能に関する実験

使用する装置の性能を十分検討して特性を把握しておくことはこの実験に重要であると考えて，いくつかの基礎実験を行なった。

まず，ポーラログラム電極の代りに両極間に較正用抵抗を入れて装置の利得切換や矩形波電圧の直線性を調べ，ついで二，三の金属イオンについて矩形波ポーラログラムを記録し，電極面積の測定，支持電解質濃度の影響の検討，および回路抵抗の影響の測定を行なった。

### 4.1 較正用抵抗による試験

本装置では感度をチェックするために，電極の代りに1M $\Omega$ から2k $\Omega$ までの9種の固定抵抗を挿入するようになっている。また，ポーラログラム出力は交流増幅器の入力側にある利得調節（1～6），直流増幅器の感度切換（1，1/5）および重畳する矩形波電圧のいずれによつても変えることができる。

まず，利得，感度，矩形波電圧を一定にして，挿入する固定抵抗をいろいろ変えて記録計のペンの振れの変化を測定した。抵抗の逆数（ $\mu\Omega$ ）と記録計（10mV/full scale）の指示との関係を図示したところ，図Ⅱ-9に示すように非常に良好な比例関係が得られた。この結果から，較正

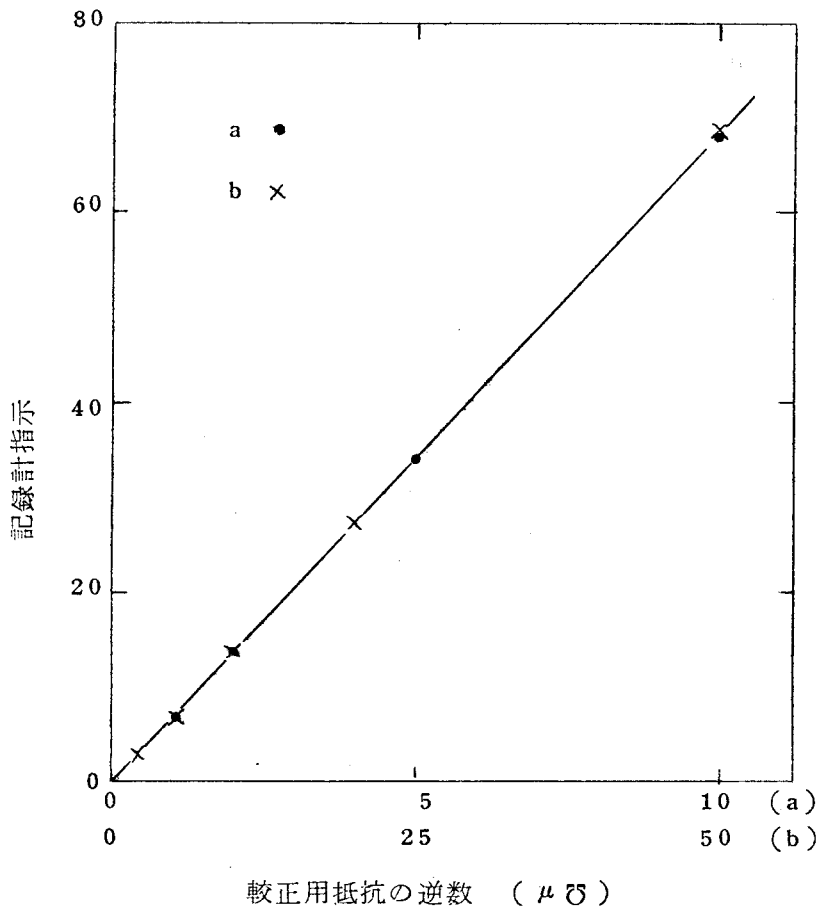


図 II - 9 較正用抵抗の逆数と記録計指示との関係

(a) 利得 3 , 矩形波電圧 32 mV

(b) 利得 3 (  $\times 1/5$  ) , 矩形波電圧 32 mV

用抵抗は精度よく作られており , これを用いて装置の感度をチェックすることは適当であることが認められた。

つぎに利得切換および矩形波電圧と記録計の指示との関係を検討した。矩形波電圧を一定にして利得を変えて測定した場合の関係を図 II - 10 に

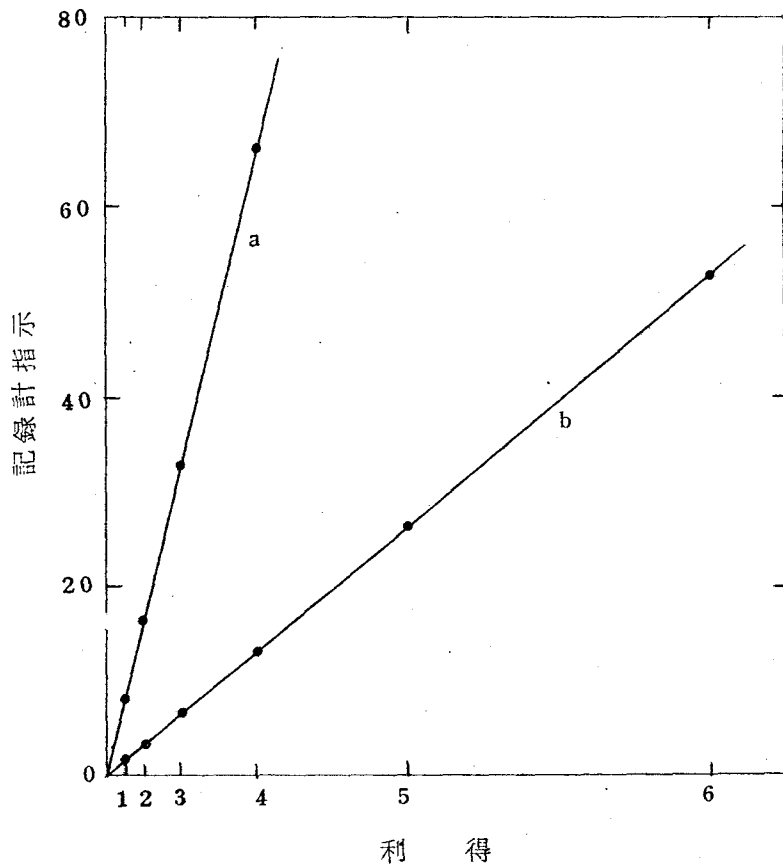


図 II - 10 利得と記録計指示との関係

(a) 矩形波電圧 16 mV, 較正用抵抗 100 kΩ

(b) 矩形波電圧 16 mV, 較正用抵抗 500 kΩ

示す。また、利得を一定にして矩形波電圧を変えて測定した場合の関係を図 II - 11 に示す。いずれの場合にも良好な比例関係が得られた。したがって、本装置の利得切換および矩形波電圧切換の直線性は非常に良好なものであると判断できる。

本装置の感度は利得切換により  $2^5$  倍、矩形波電圧を変えることにより

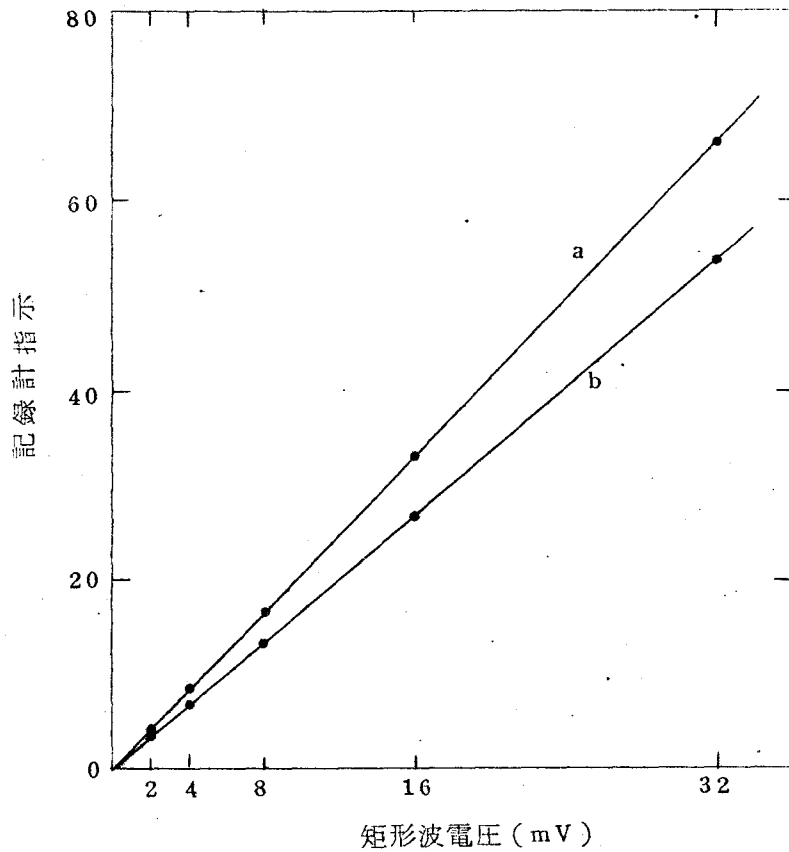


図 II - 1 1 矩形波電圧と記録計指示との関係

(a) 利得 3 , 較正用抵抗  $100 \text{ k}\Omega$

(b) 利得 6 , 較正用抵抗  $1 \text{ M}\Omega$

$2^4$  倍 , それに感度切スイッチによつて 5 倍だけ変えられるようになって  
 いる。したがつて, 最高感度と最低感度との比は  $2^5 \times 2^4 \times 5 = 2560$  倍と  
 なつている。そこで, 最高感度 (利得 6 , 矩形波電圧  $32 \text{ mV}$  , 感度切換 1 )  
 において較正用抵抗  $1 \text{ M}\Omega$  を挿入して記録計の指示を測つたところ 5.0 目  
 盛であり, また, 高低感度 (利得 1 , 矩形波電圧  $2 \text{ mV}$  , 感度切換  $1/5$  )

において  $2\text{ k}\Omega$  を挿入して測定したところ 10 目盛であつた。これより記録計の全目盛 (100 目盛) に相当する電導度を算出すると、最高感度の場合  $2 \times 10^{-6} \text{ } \Omega/\text{full scale}$ 、最低感度の場合  $5 \times 10^{-3} \text{ } \Omega/\text{full scale}$  となり、両者の比は 2500 である。この値は先に利得と矩形波電圧の切換段数から求めた値 2560 にだいたい近い値となつている。

#### 4.2 ポーラログラムの記録

直流加電圧の走査速度は 5 段階に切換えられるようになってはいるが、その電位-時間関係線を記録計に記録して直線性を調べ、同時に各段の走査速度を求めた。その結果、電位変化の直線性は全域にわたつて良好であり、各段の走査速度はそれぞれ 0.62, 0.31, 0.10, 0.066, 0.027 V/min であつた。この直流加電圧はポーラログラムの記録の途中に間歇的に記録計の入力が切換えられて記録されるようになってはいるので、記録された電圧を直線で結んで精密な電位を知ることができる。こうして記録した矩形波ポーラログラムの一例を図 II-12 に示す。この方法で直流加電圧を記録すると  $\text{Cd}^{2+}$  のピークにみられるように、ピークの頂点と電位記録とがたまたま一致して、ピーク高の測定に不都合をきたすといふことがある。そこで、X-Y 軸記録計を利用し、X 軸にポーラログラム出力を、Y 軸に直流加電圧を接続して記録するように改装したところ非常に便利であつた。

つぎに、矩形波ポーラログラムに対する直流加電圧の走査速度の影響を調べた。 $\text{Cd}^{2+}$  のピークについて走査速度をいろいろ変えて記録したのが図 II-13 である。滴下間隔が 5 sec 前後の滴下水銀電極を用いて矩形波ポーラログラムを記録するときには、走査速度は 0.1 V/min 以下でなくてはならないことが図 II-13 からうかがえる。

本装置では三種のポーラログラム、すなわち連続 (Continuous)、同期 (Strobe) および同期と ECM (Strobe & ECM) のポーラログラムが記録される。 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  の 1M KCl 溶液について得られた連続ポーラログラムと同期ポーラログラムとを図 II-14 に示す。

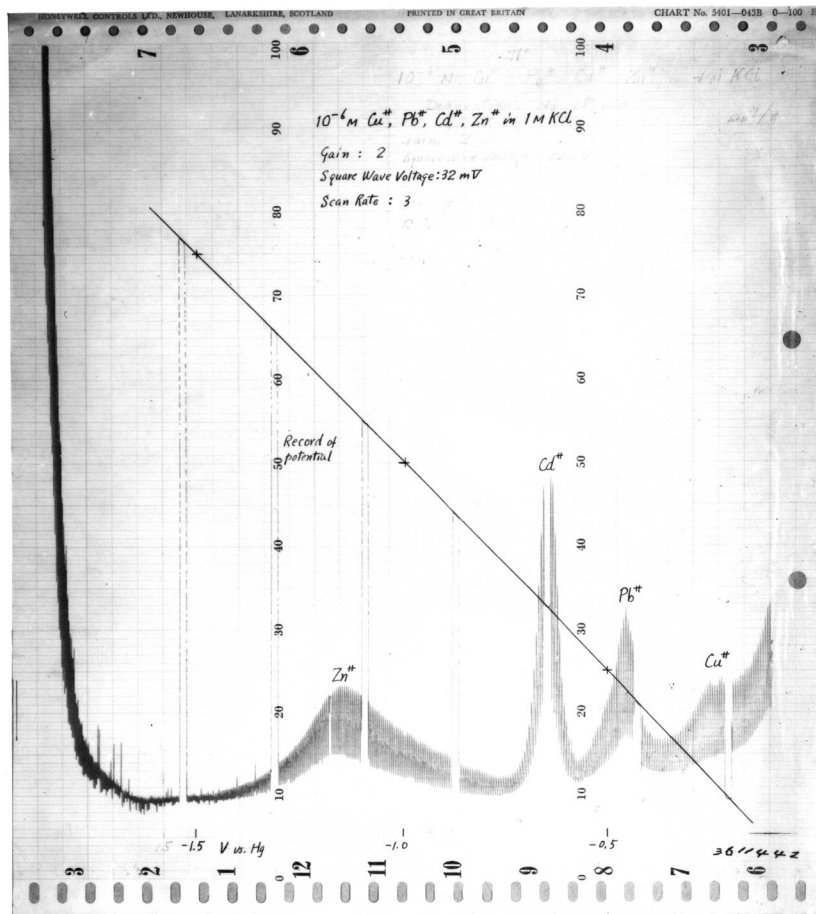


図 II - 12 矩形波ポーラログラムおよび直流加電圧の記録例

Strobe & ECMによつて得られるポーラログラムは外観上は Strobe によつて得られるものとほとんど同じである。ただ、前二方法によると、電位がだいたい  $-1.2 \text{ V vs. Hg}$  より負になると水銀の滴下間隔が小さくなり、これがポーラログラム上にもはつきり識別できるようになるけれども、才三の Strobe & ECMではこのような現象は認められず、ほとんど全電位域にわたつて滴下間隔は一定に保たれるのでよりきれいなポーラログラムが得られる。また、最高感度（利得 6，矩形波電圧 32 mV）で連続ポーラ



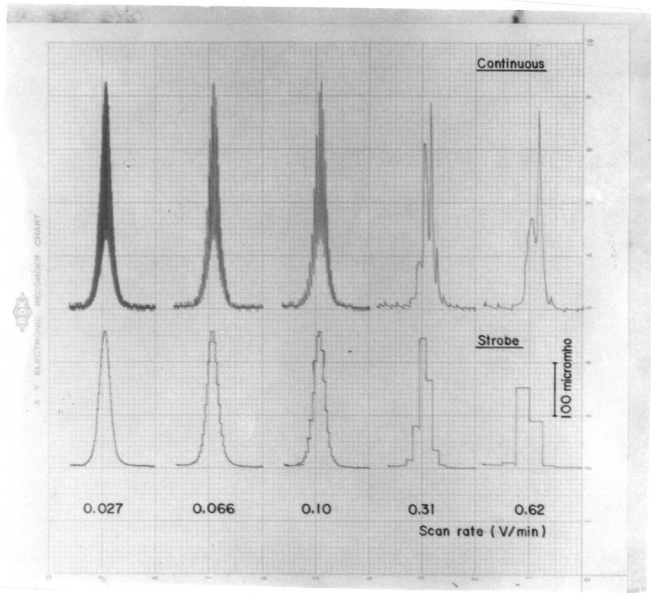


図 II - 1 3 直流加電圧の走査速度の影響

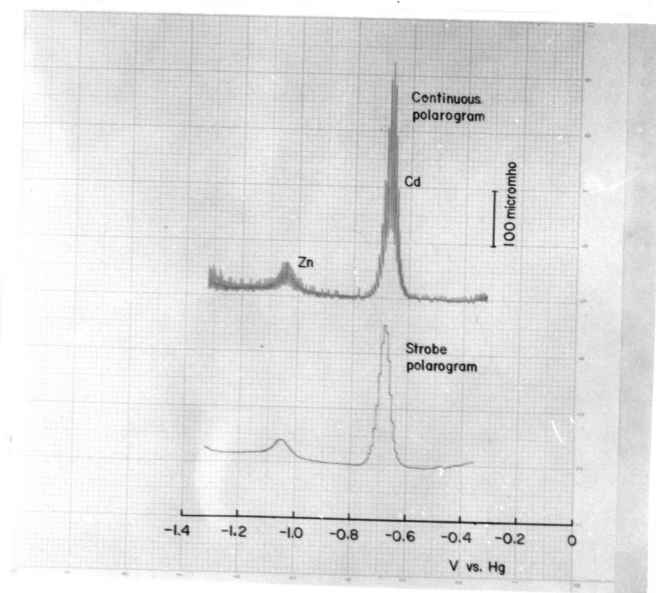


図 II - 1 4 連続ポーラログラムと同期ポーラログラム

ログラムを記録すると、滴下水銀電極の生長塔下に対応した周期的な小振動の他に、不規則により大きく振れることがあり、得られるポーラログラムの小振動が不規則なものとなる。これは水銀滴が落下する寸前に瞬間的に電解液が電極毛细管の先端に侵入するためである。このような不規則性はしかし、同期ポーラログラムを記録すると現われない。したがって、低濃度の溶液を装置の感度をあげて測定する場合には、連続ポーラログラムよりも同期ポーラログラムを記録する方が好ましい。

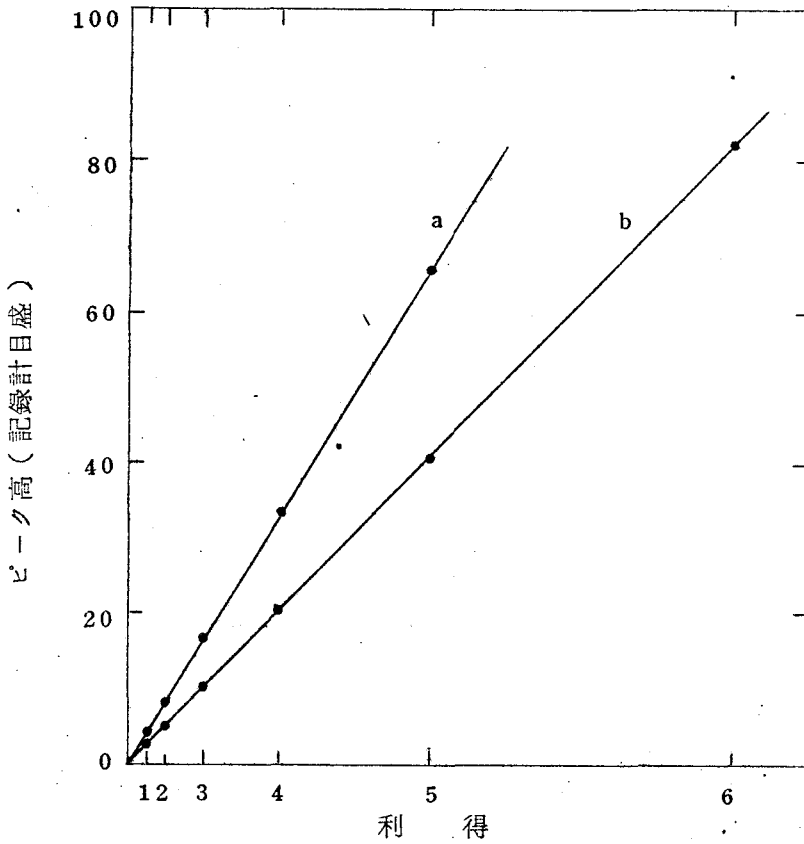


図 II - 15 利得とピーク高との関係

$1.0 \times 10^{-5} \text{ M Cd}^{2+}$ ,  $10^{-2} \text{ M HCl}$ ,  $1 \text{ M KCl}$

矩形波電圧 2 mV

(a) 連続ポーラログラム

(b) 同期ポーラログラム

つぎに利得および矩形波電圧をいろいろ変えて矩形波ポーラログラムを記録してピーク高との関係を調べた。 $1.0 \times 10^{-5} \text{ M Cd}^{2+}$  の  $1 \text{ M KCl}$  溶液について測定したところ、図 II - 15 および図 II - 16 に示すような関係が得られた。利得を変えた場合（図 II - 15）にはきれいな比例関係が得られたが、矩形波電圧を変えた場合（図 II - 16）には  $32 \text{ mV}$  のとき直線からずれることが認められる。また、利得と矩形波電圧とを適当に変え

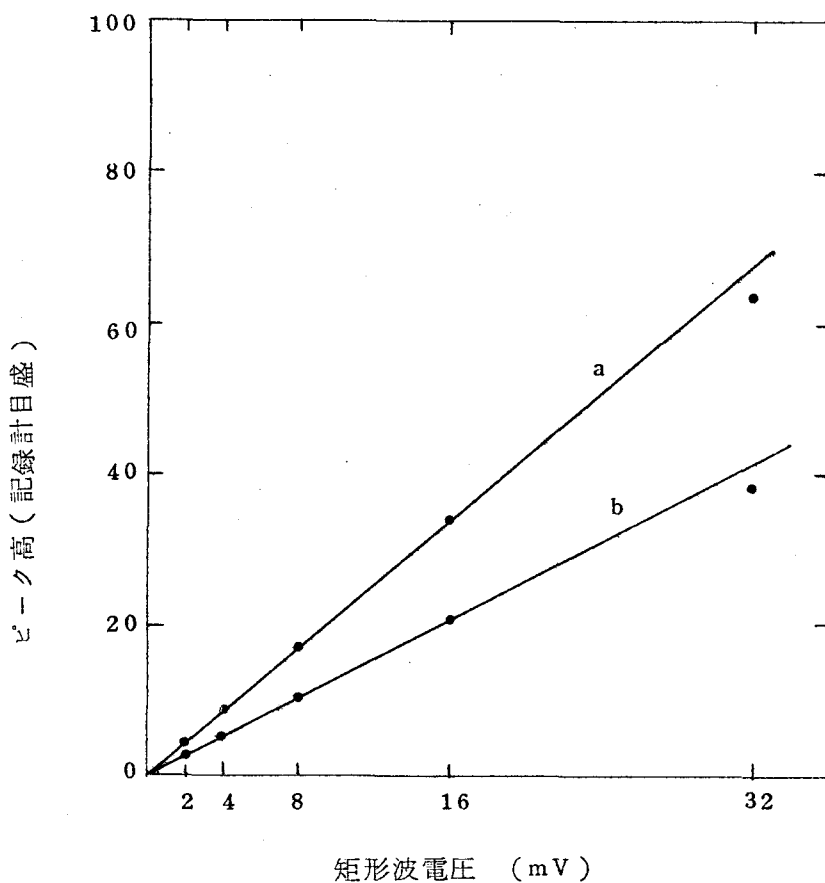


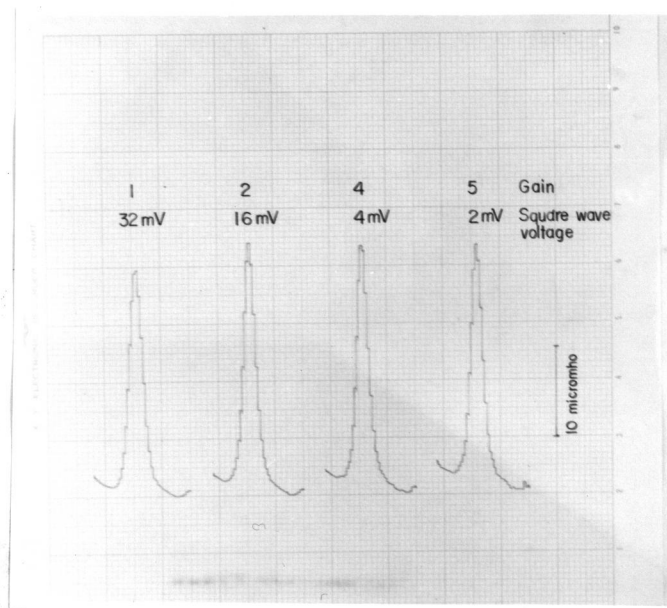
図 II - 16 矩形波電圧とピーク高との関係

$1.0 \times 10^{-5} \text{ M Cd}^{2+}$ ,  $10^{-2} \text{ M HCl}$ ,  $1 \text{ M KCl}$

利得 1 (a) 連続ポーラログラム

(b) 同期ポーラログラム

て全体としての装置感度が等しくなるようにして矩形波ポーラログラム記録したところ，図Ⅱ-17に示すように，矩形波電圧が32mVのときピーク高が低いことが認められた。この原因については後に考察する。これらの結果から，一連の測定を行なう場合に感度を変えたいときは矩形波電圧よりも利得を変えた方が好ましいことがわかる。



図Ⅱ-17 矩形波電圧にともなうピークの変化

#### 4.3 滴下水銀電極の表面積

装置の性能の比較とか理論的考察を行なう場合には，電流密度あるいは単位面積あたりの界面電導度を求めて比較するのが便利である。そのためには滴下水銀電極の表面積を知る必要がある。

滴下水銀電極の表面積は通常水銀の流出速度と滴下間隔とを測定して算出されるが<sup>(8)</sup>，これによつて得られる表面積は一滴の水銀の最大面積である。本装置では水銀滴の生長の途中でリレーが働いて記録されるところの同期ポーラログラムの記録が可能であるが，このときの電極表面積は通常の方法では測定できない。しかし，Barkerらは電極の微分容量を測定して表<sup>(9)</sup>

面積を求める方法を提案している。本研究の装置によると電極の微分容量を測定できるようになっている。また、1M KCl 溶液について、各電位における単位面積あたりの微分容量が Barker によつて求められている。したがつて、本装置によつて微分容量を測定し、これを単位面積あたりの微分容量で割れば、電極の表面積を求めることができる。滴下水銀電極の滴下間隔を 5 sec として、1M KCl 溶液について微分容量曲線を記録したところ、図 II-18 に示すような曲線が得られた。各電位における微分容量の測定値とそれから算出した電極表面積は表 II-2 に示すごとくである。使用した電極の表面積は、連続ポーラログラムを記録するときは  $0.0260 \text{ cm}^2$ 、同期ポーラログラムを記録するときは  $0.0185 \text{ cm}^2$  であつた。

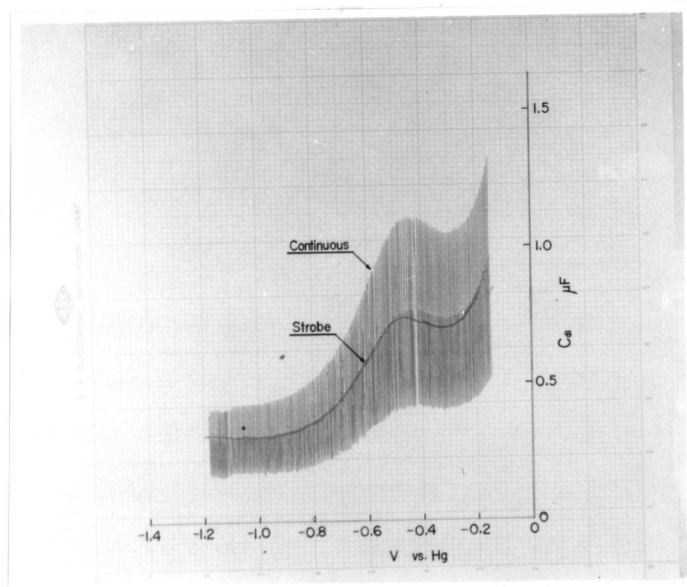


図 II-18 1M KCl 溶液についての微分容量曲線

表 II - 2. 微分容量の測定による電極面積の決定

電位 (V vs .Hg)	微分容量 * ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	連続ポーラログラム		同期ポーラログラム	
		容量 ( $\mu\text{F}$ )	面積 ( $\text{cm}^2$ )	容量 ( $\mu\text{F}$ )	面積 ( $\text{cm}^2$ )
- 0.6	33.3	0.86	0.0254	0.61	0.0180
- 0.7	24.9	0.67	0.0261	0.45	0.0181
- 0.8	20.1	0.53	0.0261	0.37	0.0184
- 0.9	17.7	0.46	0.0260	0.33	0.0185
- 1.0	16.5	0.44	0.0266	0.31	0.0188
- 1.1	16.5	0.43	0.0258	0.31	0.0188
- 1.2	16.4	0.43	0.0260	0.31	0.0188
		0.0260		0.0185	
		± 0.0004		± 0.0003	

\* G.C.Barkerによる。

#### 4.4 支持電解質の濃度

ポーラログラフ法における支持電解質の役割は(1)溶液の電導度を大にすること, (2)泳動電流の寄与をなくすること, および(3)イオンの錯化状態を変えることの三点である。直流ポーラログラフ法においては通常0.1M程度の支持電解質濃度で測定されることが多いが, 矩形波ポーラログラフ法では塩を用いるときに1 M程度, 強酸を用いるときには0.2M以上で測定するのが好ましいといわれている。

ここでは, 可逆波をあたえる $\text{Cd}^{2+}$ と不可逆波をあたえる $\text{Zn}^{2+}$ とについて, それぞれのピーク高に対する $\text{KCl}$ の濃度の影響を検討した。加水分解をさけるために塩酸を少量加え, これらの金属イオンの液にいろいろな濃度になるように塩化カリウムを加えて測定した。その結果, 図 II-19 に示すような結果が得られた。 $\text{Cd}^{2+}$ のピークは $\text{KCl}$ 濃度が0.1~2Mの

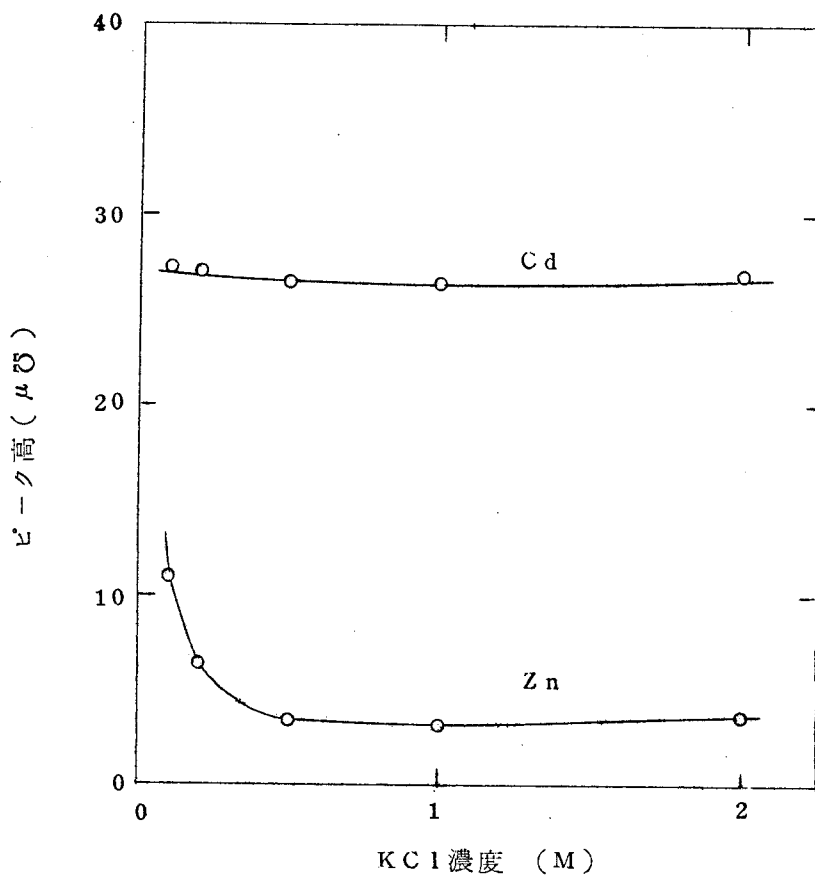
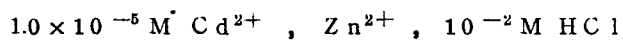


図 II - 19 支持電解質濃度によるピーク高の変化



範囲ではほとんど影響をうけないが， $\text{Zn}^{2+}$  のピークは KCl 濃度が 0.5M 以下のときより高くなり，しかも測定の再現性はあまり良好ではなかつた。けれども，KCl 濃度が 0.5M 以上になると  $\text{Zn}^{2+}$  のピーク高はほぼ一定となつた。

この実験によつて，支持電解質の濃度は，これまでよくいわれているように，0.5～1M 程度として測定すると，安定した再現性のよいピークが得られることがわかつた。

#### 4.5 ポーログラフ回路の抵抗

ポーログラフ回路の抵抗が大きいと非ファラデー電流の減衰のしかたが遅くなり、そのため非ファラデー電流分の除去が不完全となることが予想される。実際に矩形波ポーログラムを測定するにあたって、この抵抗はどの程度の大きさまで許されるかを知るために、ここでは電解セルに直列に一定の抵抗を挿入して影響を調べた。

まず、1M KCl 溶液中の  $Cd^{2+}$  のピークを、電解セルに直列に挿入した抵抗の大きさをいろいろ変えて記録した。得られたピークを図 II-20 に示す。直列抵抗の大きさが大きくなるとともに、連続ポーログラムでは水銀滴の生長落下にともなう振幅が大きくなり、また、連続ポーログラム、同期ポーログラムともに、ピークの両すその基底部が高くなる傾向が認められた。

つぎに、復極剤を含まない 1M KCl 溶液について  $-0.6$  V vs. Hg におけるポーログラフ出力の直列抵抗の大きさにともなう変化を記録したと

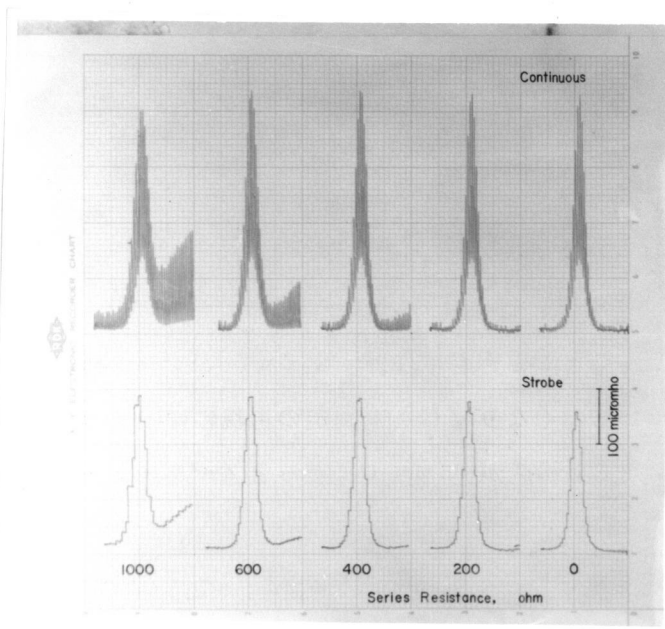
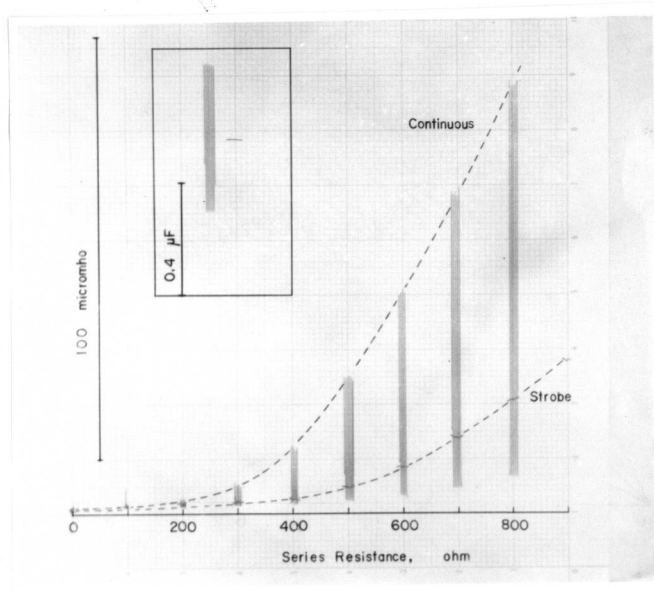


図 II-20 直列抵抗による矩形波ポーログラムの変化



ころ，図Ⅱ-21に示す結果が得られた。この場合のポーログラフ出力は基底電流に相当し，復極剤を含まない溶液について測定したものであるから非フアラデー電流に相当する。これが直列抵抗  $200 \sim 300 \Omega$  以上になると急に増大するのは，後に詳しく考察するように，回路の時定数が大きくなって非フアラデー電流の減衰が遅くなって，そのため矩形波の半周期の終りにおいてもなお減衰しきらないためである。このような基底部の増大は装置の感度を高めて測定するとき一層大きくなるので，後に理論的に考察するように，ポーログラフ回路の抵抗は  $200 \Omega$  より小さいのが好ましい。本実験に用いた滴下水銀電極の毛管部の抵抗は実測したところ  $21 \Omega$  であり，また  $1 \text{ M KCl}$  溶液の抵抗はほぼ  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  であつたから，電解セル全体としての抵抗はだいたい  $30 \Omega$  であり十分小さかつた。



図Ⅱ-21 直列抵抗によるポーログラフ出力の変化

## 6 濃度比例性

これまでの実験によつて、本研究の装置はほぼ満足に動作していることがうかがえたので、最後にピーク高の濃度比例性を調べた。

種々の濃度の  $\text{Cd}^{2+}$  の  $1\text{M KCl}$  溶液について装置の感度をいろいろ変

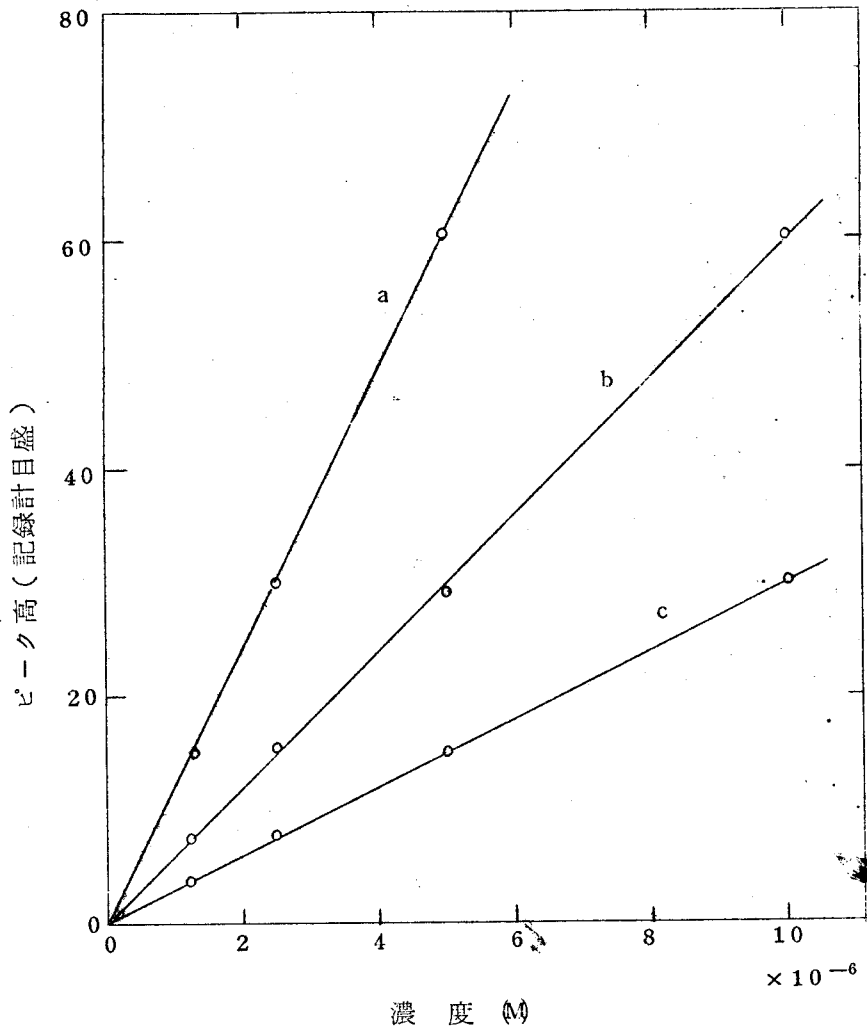


図 II - 2 2 濃度比例性

$\text{Cd}^{2+}$ ,  $1\text{M KCl}$

感度 (a) 1 (  $0.02 \mu\text{S}/\text{目盛}$  )

(b)  $\frac{1}{2}$  (  $0.04 \mu\text{S}/\text{目盛}$  )

(c)  $\frac{1}{4}$  (  $0.08 \mu\text{S}/\text{目盛}$  )

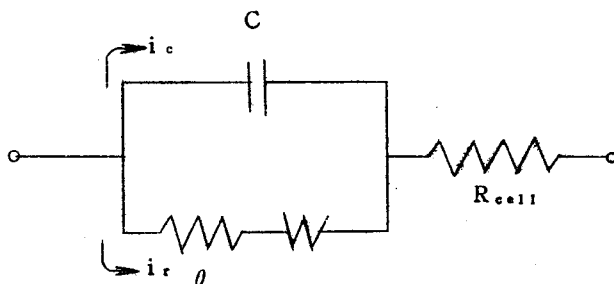
えてピークを測定し，ピーク高と濃度との関係を求めた。その結果は図Ⅱ-22に示すごとくで，きわめて良好な比例関係が得られた。このことから，本装置を用いて定量を行なう場合には，検量線法あるいは標準添加法のいずれによつても良好な結果が得られているものと推定される。

## 5 考 察

装置の性能に関する基礎的実験の結果に基づいて，非ファラデー電流の除去，感度と半値幅についての理論式との比較，矩形波電圧のピーク高に対する影響，およびポーログラフ回路の抵抗の影響について考察した。

### 5.1 非ファラデー電流の除去

ポーログラフにおける電解現象は，一般に図Ⅱ-23に示すような等価回路を用いて考えると便利である。図Ⅱ-23において， $R_{cell}$ は電解セルの抵抗で，滴下水銀電極の毛管水銀柱の抵抗も含まれる。 $C$ は電極界面の二重層容量で電解液の種類と濃度によつて定まる。 $\theta$ と $-W-$ がファラデー電流に基づくインピーダンスでファラデー・インピーダンス (Faradaic Impedance) と呼ばれ，このうち $-W-$ は Warburg Impedanceといわれ復極剤の拡散に基づくもので，交流に対しては抵抗およ



図Ⅱ-23 ポーログラフ電解セルの等価回路

び疑似容量 (Pseudo Capacity)<sup>(10)</sup> として表わされているものである。また、 $\theta$  は電極反応速度に基づく抵抗であり、電極反応が可逆である場合には無視できる。 $i_r$  と  $i_c$  とはそれぞれファラデー電流と非ファラデー電流とを示す。

ここで、矩形波電圧を重畳して電解するときの矩形波半周期における電流の時間的変化を考える。ファラデー電流は電極過程が拡散律速であるとすると次式で示される。

$$i_r = n F A C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

また、非ファラデー電流は次式に従つて変化する。

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ただし、 $A$  は電極の表面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $C_0$  は復極剤の濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )、 $D$  は拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )、 $t$  は矩形波の極性変化後の時間 ( $\text{sec}$ )、 $\Delta E$  は矩形波電圧 ( $\text{V}$ )、 $R$  はポーラログラフ回路の全抵抗 ( $\Omega$ )、 $C$  は電極界面の二重層容量である。そこで、(5)、(6)式によつて、矩形波半周期の終り、すなわち本研究の装置では  $2.2 \times 10^{-3} \text{ sec}$  における  $i_r$  および  $i_c$  の大きさを概算してみる。 $n = 1$ 、 $A = 0.02 \text{ cm}^2$ 、 $C_0 = 10^{-9} \text{ mol}/\text{cm}^3$ 、 $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $R = 200 \Omega$ 、 $\Delta E = 10^{-2} \text{ V}$ 、 $C = 0.5 \mu\text{F}$  とし計算したところ、 $i_r = 7.4 \times 10^{-7} \text{ amp.}$ 、 $i_c = 1.4 \times 10^{-14} \text{ amp.}$  であつた。計算に用いた上記の値は普通の条件下で得られる値である。この計算によると、 $t = 2.2 \times 10^{-3} \text{ sec}$  では  $i_c$  は  $i_r$  に比べてはるかに小さく、したがつて、この点の電流をとり出して記録すると非ファラデー電流は無視できるくらい小さくファラデー電流のみからなるとみなしてさしつかえない。本装置で採用している矩形波の周波数は  $225 \text{ c/s}$  で、半周期は  $2.2 \text{ msec}$  である。したがつて、上記の  $i_r$ 、 $i_c$  の計算値の比較から考えると、本装置における矩形波周波数の選定は妥当なものといえよう。

しかし、後で詳しく考察するように、ポーラログラフ回路の抵抗  $R$  があまりに大きすぎると  $i_c$  が大きくなり、完全に除去することはできなくなる。

## 5.2 感度と半値幅

矩形波ポーラログラフ法における交流電流に関する理論式は 2.2 に示したように、電極反応が可逆な場合、

$$\Delta I = \pm \frac{n^2 F^2}{RT} C_0 \Delta E \frac{P}{(1+P)^2} \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{1}{\sqrt{m+\beta}} \quad (1)$$

であるが、実際の装置においては矩形電圧  $\Delta E$  を正確に知ることは面倒である。そこで、本装置でもそうであるように、 $\Delta I$  を求める代りに見かけ上の電極界面電導度 (Apparent Interfacial Conductance) を測定するのが便利である。そうすると、電解セルの代りに較正用抵抗によつて必要に応じて較正を行なうことができる。すると、測定される電導度は図 II-23 の等価回路におけるファラデー・インピーダンスを示していることになる。この電導度  $G$  ( $\Omega/\text{cm}^2$ ) は

$$G = \frac{2 \Delta I}{\Delta E} \quad (7)$$

であたえられるから、(1)式は

$$G = \frac{2 n^2 F^2}{RT} C_0 \frac{P}{(1+P)^2} \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{1}{\sqrt{m+\beta}} \quad (8)$$

本研究の装置では  $\tau = 2.2 \times 10^{-3}$  sec であり、半周期の最後の  $100 \mu$  sec でゲートが開いて出力を取り出すように設計されているから  $\beta = 0.955$ 、したがつて(8)式右辺  $\sum$  項は 0.623 となる。これらの値と  $R$ 、 $T$ 、 $F$  を(8)式に入れて  $25^\circ\text{C}$  における  $G$  を求めると、次式が得られる。

$$G = 5.61 \times 10^7 n^2 \sqrt{D} \frac{P}{(1+P)^2} \cdot C_0 \quad (9)$$

また、ピーク高  $G_p$  は  $P = 1$  とおいて得られるから、

$$G_p = 1.40 \times 10^7 n^2 \sqrt{D} \cdot C_0 \quad (10)$$

で示される。

そこで、本装置を用いて実測されたピーク高と(10)式であたえられる理論値との比較を行なった。

$1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$  の  $\text{Cd}^{2+}$  溶液について得られたピーク高は、図 II-14 にみられるように  $410 \mu\text{V}$  であつた(連続ポーラログラム)。またこの測定に利用した滴下水銀電極の表面積は微分容量の測定によつて求めたところ  $0.0260 \text{ cm}^2$  であつたから、これより  $G_p/C_0$  の実測値を算出すると

$$\left(\frac{G_p}{C_0}\right)_{\text{obs}} = \frac{4.1 \times 10^{-4}}{0.0260 \times 10^{-7}} = 1.58 \times 10^5 \quad \text{V cm/mol}$$

一方、(10)式において、 $\text{Cd}^{2+}$  については  $n = 2$ 、 $D = 0.72 \times 10^{-5}$  であるから、これより  $G_p/C_0$  の理論値を求めると、

$$\left(\frac{G_p}{C_0}\right)_{\text{theor}} = 1.40 \times 10^7 \times 4 \times 2.68 \times 10^{-3} = 1.50 \times 10^5 \quad \text{V cm/mol}$$

$G_p/C_0$  の実測値と理論値とはほぼ一致している。同様に可逆的還元をうける  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Tl}^+$  についても比較し、これらをまとめて表 II-3 に示す。いずれの場合にも  $G_p/C_0$  の理論値と実測値とは一致した結果が得られている。

つぎに、本装置を用いて  $\text{Cd}^{2+}$  や  $\text{Pb}^{2+}$  のような可逆波を測定する場合の定量下限について検討する。 $1 \text{ M}\Omega$  の較正用抵抗を挿入して最高感度(利得 6, 矩形波電圧  $32 \text{ mV}$ )で記録すると、記録計のペンは全目盛の 50% 振れる。すなわち、全目盛の 50% は電導度にして  $1 \mu\text{V}$  に相当する。いま、全目盛の 10% が、得られるピークの高さを正しく測定できる下限とすると、それは  $0.2 \mu\text{V}$  に相当することとなる。また、 $0.2 \mu\text{V}$  は矩形波ポーラログラムの交流電流の大きさで表わすと、(7)式の関係から、 $0.0032 \mu\text{A}$

表 II - 3 可逆波の  $G_p/C_0$  の理論値と実測値

イオン	n	D* (cm <sup>2</sup> /sec)	$G_p/C_0$ ( $\bar{V}$ cm/mol )	
			理論値	実測値**
Cd <sup>2+</sup>	2	$0.72 \times 10^{-5}$	$1.50 \times 10^5$	$1.58 \times 10^5$
Pb <sup>2+</sup>	2	$0.98 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^5$	$1.70 \times 10^5$
Tl <sup>+</sup>	1	$2.00 \times 10^{-5}$	$0.63 \times 10^5$	$0.60 \times 10^5$

\* 品川睦明, "ポーログラフ分析法", 共立出版社 (1952) p.142による。

\*\* 支持電解質 1M KCl,  $10^{-2}$ M HCl

に相当している。一方, 本研究で使用した滴下水銀電極の表面積は, 連続ポーログラムを記録するときは  $0.0260 \text{ cm}^2$ , 同期ポーログラムを記録するときは  $0.0185 \text{ cm}^2$  であつたから, 結局  $G_p$  および  $I_l$  の測定下限は, 連続ポーログラムで  $7.7 \times 10^{-6} \bar{V}/\text{cm}^2$  および  $1.23 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$  であり, 同期ポーログラムでは  $1.08 \times 10^{-5} \bar{V}/\text{cm}^2$  および  $1.73 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$  ということになる。

Cd<sup>2+</sup> についての定量下限は, 上記のような値のピーク高をあたえる濃度ということになり, それは(10)式を用いて計算される。すると, 連続ポーログラムを記録する場合の定量下限濃度は  $5.1 \times 10^{-11} \text{ mol}/\text{cm}^3$ , 同期ポーログラムの場合はそれは  $72 \times 10^{-11} \text{ mol}/\text{cm}^3$  となる。すなわち, 以上のような計算によると Cd<sup>2+</sup> の定量下限は  $5 \times 10^{-8} \text{ M}$  および  $7 \times 10^{-8} \text{ M}$  ということになる。しかし, 実際に Cd<sup>2+</sup> について測定して調べたところでは定量下限はだいたい  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$  であつた。これ以下の濃度になるとノイズが大きくなつてピークの測定が困難となる。なお, 図 II - 8 に示した電解セルを用いると液量は 2 ml でも測定できるから,  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$  Cd<sup>2+</sup> 溶液 2 ml 中のカドミウム量は  $0.02 \mu\text{g}$  であり, これがカドミウムについての定量可能な下限量ということになる。

以上の考察の結果，本研究で用いた装置はほぼ理論通りの感度を発揮していることがわかった。

最後に，可逆波の半値幅について考察する。半値幅 (Half-wave width) はピーク高の  $\frac{1}{2}$  におけるピークの幅である。ピーク電流  $\Delta I_p$  は(1)式より，

$$\Delta I_p = \pm \frac{n^2 F^2}{RT} C_0 \Delta E \frac{1}{4} \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{1}{\sqrt{m+\beta}} \dots (11)$$

半値幅を  $w(V)$  とすると， $\Delta I = \Delta I_{p/2}$  における電位  $E = E_{1/2} \pm w/2$  であるから，(1)式より

$$\frac{\Delta I_p}{2} = \pm \frac{n^2 F^2}{RT} C_0 \Delta E \frac{\exp\left(\frac{w}{2} \frac{nF}{RT}\right)}{\left\{1 + \exp\left(\frac{w}{2} \frac{nF}{RT}\right)\right\}^2} \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{1}{\sqrt{m+\beta}} \dots (12)$$

(11)，(12)式より

$$\exp\left(\frac{w}{2} \frac{nF}{RT}\right) = 3 \pm 2.83$$

よつて  $w$  は次式で示される。

$$w = 3.522 \frac{RT}{nF} \dots (13)$$

(13)式によつて25℃における半値幅の理論値を算出すると， $n=1$  および  $n=2$  のときそれぞれ 90.4 および 45.2 mV となる。表 II-4 に(13)式から求めた半値幅の理論値と実測値とを比較して示した。可逆波をあたえる  $Cd^{2+}$ ， $Pb^{2+}$ ， $Tl^+$  の半値幅の理論値と実測値とはほぼ一致している。 $Zn^{2+}$  のピークは不可逆な還元によるものであるから(13)式を適用することはできず，その半値幅の実測値は可逆なものよりも大きい。

以上の感度ならびに半値幅についての考察から，本装置は正常に動作しており，矩形波ポーログラフ装置としての性能を十分に備えているとい



うことができる。

表 II - 4 半値幅の比較

イオン	n	半値幅 (mV)	
		理論値	実測値*
Cd <sup>2+</sup>	2	45.2	46
Pb <sup>2+</sup>	2	45.2	45
Zn <sup>2+</sup>	2	—	70
Tl <sup>+</sup>	1	90.4	90

\* 支持電解質 1M KCl, 10<sup>-2</sup>M HCl

### 5.3 矩形波電圧の影響

すでに 4.2 において述べたように, 矩形波電圧を変えてピーク高を測定した場合, 32 mV のときはいくらか低いピークをあたえることが認められたが (図 II - 16, 17), この原因について簡単に定性的な考察を行なう。

矩形波電圧を変えた場合, 較正用抵抗を挿入して測定すると良好な比例関係が得られるにもかかわらず (図 II - 11), 実際に Cd<sup>2+</sup> のピークについて測定した場合には矩形波電圧 32 mV のとき比例関係からずれるということは, その原因が装置上の特性によるのではなくて, 電極反応の特性に依存していることを示している。

電極反応が可逆な場合の頂点電位は直流ポーログラフ法の半波電圧と一致する。そこで半波電位における矩形波電圧と交流電流  $\Delta I$  との関係を図示すると図 II - 24 のようになる。矩形波電圧を零から次々に増大させていくとき交流出力電流はそれに比例して増大する。しかし, さらに矩形波電圧を大きくすると交流電流はそれほど増大しなくなり, ついには飽和する傾向になる。したがって, 矩形波電圧が 32 mV のときにはこの飽和の

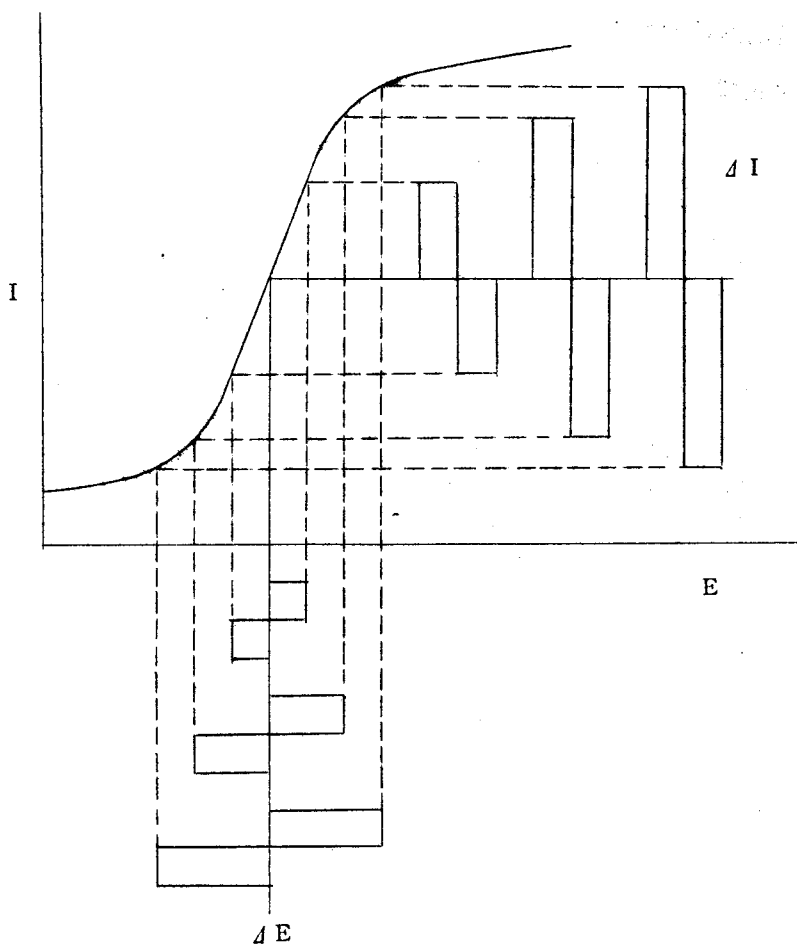


図 II - 24 半波電位における矩形波電圧と交番電流との関係

傾向が現われはじめるために，比例関係からずれていくらか低いピークが得られるものと考えられる。そして矩形波電圧 16 mV 以下ではこの飽和現象はポーラログラムの上で認められるほど大きくないため，ピーク高と矩形波電圧との間には見かけ上良好な比例関係が得られるものである。

#### 5.4 回路抵抗の影響

ポーラログラム回路の抵抗が大きくなると基底電流が大きくなることは，すでに 4.5 において述べたが，ここではこの点に関して詳しく検討する。

矩形波ポーラログラムにおいて基底部が増大するということは非フアラデー電流の除去が不完全なことを示している。5.1で述べたように、矩形波の半周期内における電流の変化に着目すると非フアラデー電流の時間的变化は次式であたえられる。

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \dots\dots\dots (6)$$

これより、 $i_c$  の減衰のしかたは回路抵抗  $R$  と電極界面の容量との積  $RC$  が大きくなればそれだけ遅くなることがわかる。(6)式において  $i_c$  と  $\Delta E$  とを同位相に変えて電導度(またはアドミッタンス)  $g_c$  で表わすと、

$$g_c = \frac{2i_c}{\Delta E} = \frac{2}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \dots\dots\dots (14)$$

4.5の図Ⅱ-21は1MKCl溶液について、 $-0.6\text{ V vs. Hg}$ における  $g_c$  の  $R$  による変化を測定したものである。このときの電極界面の二重層の容量は、連続ポーラログラムについては  $0.820\ \mu\text{F}$ 、同期ポーラログラムについては  $0.554\ \mu\text{F}$  であつた。そこで(14)式に  $C = 0.820\ \mu\text{F}$  を代入して、いろいろな  $R$  の値について  $g_c$  の減衰曲線を求めた。それは図Ⅱ-25に示すように、 $R$  の増大とともに  $g_c$  の減衰は著しく緩慢になることがうかがえる。

本装置においては、 $t = 2.1 \sim 2.2 \times 10^{-3}\ \text{sec}$  における出力を取り出しているので、この点における  $g_c$  と  $R$  との関係を求めてみると図Ⅱ-26に示すようになる。斜線で示した部分が  $t = 2.1 \times 10^{-3}\ \text{sec}$  と  $t = 2.2 \times 10^{-3}\ \text{sec}$  との間に入る値である。そして図Ⅱ-26には4.5で実測した  $g_c$  の値(図Ⅱ-21)を点記した。これらの実測値は理論曲線にだいたい近い値となつているが、回路抵抗  $R$  が小さいところではやゝ大きい値を示している。このことは溶液中の不純物、ことに酸素の還元によるためと考えられる。 $g_c$  の大きさは  $R$  が  $200 \sim 300\ \Omega$  を越えると急激に増大する。

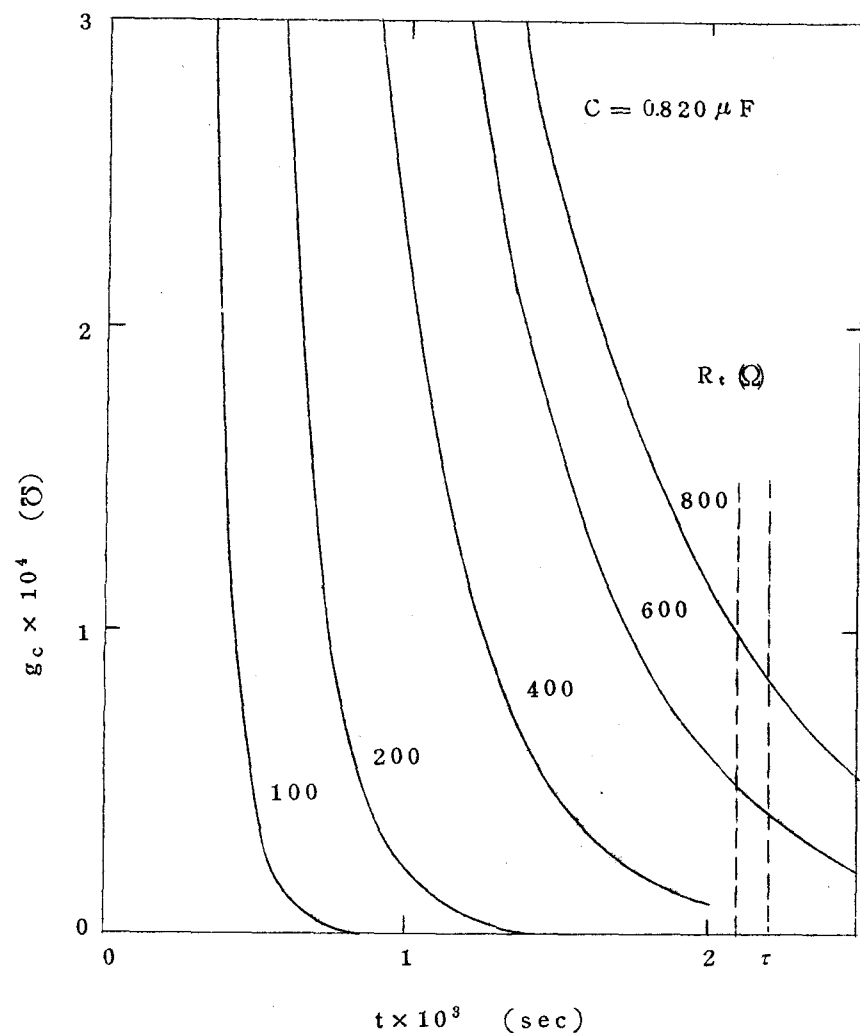


図 II - 25 非ファラデー・アドミッタンス  
の減衰に対する回路抵抗の影響

以上でポーラログラフ回路の抵抗  $R$  は小さくなくてはならないことがわかるが、つぎにその限界について検討する。5.2 で述べたように、本装置の定量下限は電導度（またはアドミッタンス）で表わして  $0.2 \mu\text{S}$  であるがこの程度のファラデー電流分を的確に測るためには、非ファラデー分は  $t = 2.1 \times 10^{-3} \text{ sec}$  において  $0.2 \mu\text{S}$  以下に減衰していることが必要である。

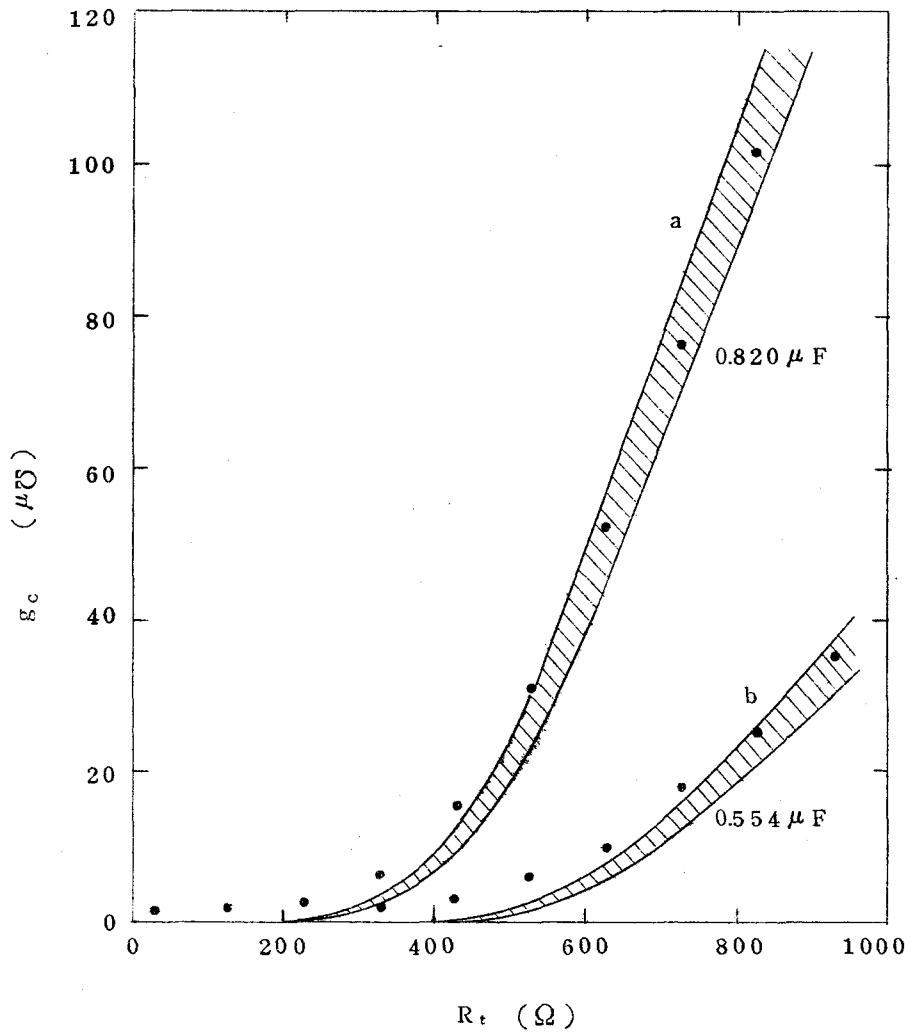


図 II - 2 6 回路抵抗による非フラデー・

アドミッタンスの変化

a : 連続ポーラログラム ,  $C = 0.820 \mu F$

b : 同期ポーラログラム ,  $C = 0.554 \mu F$

そこで， $g_c \leq 0.2 \times 10^{-6}$  ，  $t = 2.1 \times 10^{-3} \text{ sec}$  ，  $C = 0.82 \times 10^{-6} \text{ F}$  という値を(14)式に代入して， $R \leq 200 \Omega$  という条件を得ることができる。結局，本装置を用いて低濃度の溶液までの確に測定するためには，ポーラログラム回路の抵抗は  $200 \Omega$  に抑えなければならないことになる。この条件は電解質濃度を大にすることによつて満足される。たとえば， $\text{KCl}$  溶液は  $1 \text{ M}$  で約  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  ，  $0.1 \text{ M}$  で約  $100 \Omega \cdot \text{cm}$  であるから，ポーラログラム回路の他の部分の抵抗を考慮してもそれらは  $100 \Omega$  以下のことが多いので，上記の条件は満たされる。しかし，飽和甘汞電極を用い寒天橋で液路を作る場合には，その抵抗は  $200 \Omega$  を越えることがしばしばある。このような場合には，さらに白金または水銀池の補助電極を設け，これと飽和甘汞電極とを数百  $\mu \text{ F}$  のコンデンサーを経て接続して交流成分のみを分路させ，交流成分に対する  $R$  を小さくすることによつて良好な矩形波ポーラログラムを得ることができる。

## 6 結 語

矩形波ポーラログラム法について，Mervyn-Harwellの装置の性能を調べながら，基礎的検討を行なつた。その結果を要約するとつぎのようになる。

- (1) 矩形波ポーラログラム法は， $\text{Cd}^{2+}$  や  $\text{Pb}^{2+}$  のように可逆波をあたえるものについては  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$  まで，また  $\text{Zn}^{2+}$  のように不可逆なピークをあたえるものについては，だいたい  $10^{-6} \text{ M}$  程度まで定量可能な分析法であることを認めた。したがつて，本法は各種の電気化学的分析法ではもちろんのこと種々の機器分析法の中でも最も感度のすぐれた方法の一つであるといえる。
- (2)  $\text{Cd}^{2+}$  についての矩形波ポーラログラムの測定結果は理論式から予想される事項をだいたい満足していることを認めた。すなわち，可逆波についてのピーク高および半値幅は理論値にほぼ一致し，非ファラデー電流はポーラロ

グラフ回路の抵抗を  $200\ \Omega$  以下にすると完全に除かれることがわかった。

- (3) 本研究で使用した装置の感度切換，較正用抵抗，矩形波電圧の直線性は良好で，精度は信頼のおけるものであつた。一連の測定を行なう際には，感度の切換は矩形波電圧よりも増幅器の利得を変えて行なうのがよい。
- (4) 本装置によると連続ポーラログラム (Continus Polarogram) と同期ポーラログラム (Strobe Polarogram) との二種のポーラログラムが記録されるが，後者の方がいくぶん感度は低いけれども安定したきれいなポーラログラムが得られる。
- (5) 矩形波ポーラログラム法で測定する場合の支持電解質濃度は  $0.5\sim 1\text{ M}$  程度が適当である。

## 文 献

- (1) G.C.Barker and I.L.Jenkins, *Analyst* 77, 685(1952).
- (2) D.J.Ferret and G.W.C.Milner, *ibid.* 80,132(1955),81, 193(1956).
- (3) G.W.C.Milner and L.J.Slee, *ibid.* 82,139(1957).
- (4) D.J.Ferrett and G.W.C.Milner, *Proc.Intern.Conf.Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955 P/142, vol.9 United Nations, N.Y.(1955).*
- (5) 齋加実彦，安盛善一，“最新の分析化学”，才11集，槇書店(1960) p.97.  
藤永太郎，丸山正生編，“ポーラログラフイー”，才1集  
南江堂(1963).
- (6) G.C.Barker, R.L.Faircloth and A.W.Gardner, *A.E.R.E. Report C/R 1786 (1957).*  
G.C.Barker, *Anal.Chim.Acta* 18,118(1958).

- (7) J.E.B.Randles and K.W.Somerton, *Trans.Faraday Soc.*  
43, 937(1949).
- (8) 品川睦明, "ポーログラフ分析法", 共立出版社(1952).
- (9) G.C.Barker and D.R.Cockbaine, *A.E.R.E.Report C/R*  
1404(1957)
- (10) D.C.Graham, *J.Electrochem.Soc.*99, 370(1952).



## 第2章 カドミウムの定量

### 1 前 言

カドミウムの熱中性子吸収断面積は非常に大きいため (2250 barns), その微量でもウラン中に含まれると核分裂反応を阻害する。したがって, 核燃料用ウラン中のカドミウムは極微量に抑える必要があり, ホウ素とならんで, ウラン中の不純物のうちでは最も問題にされる元素である。そして, カドミウムについての制限規格は, 緒論で述べたように, 多くの場合 0.1 あるいは 0.2 p.p.m.とされているが, これ以下はもちろん, この程度のカドミウムを的確に分析する方法はまだ確立されていないようである。これまで, このカドミウムの定量にいくつかの機器分析法が適用されている。すなわち, Scribner, Mullin<sup>(1)</sup> はウラン中の金属不純物の定量に担体蒸留法という非常にすぐれた発光分析法を発展させており, これによつてカドミウムも定量可能である。Furman, Jensen<sup>(2)</sup> および森本, 芦沢<sup>(3)</sup> はジチゾンによる光吸収分析法を適用し, また, Sambucetti<sup>(4)</sup> および斎藤, 武内<sup>(5)</sup> は水銀陰極電解または溶媒抽出によつてカドミウムを分離濃縮して直流ポーラログラフ法によつて定量する方法を報告している。しかし, これらの方法はいずれも 0.1 p.p.m. 以下のカドミウムを定量するには感度が不十分である。より高感度な方法としては Kemula<sup>(6)</sup> の吊下水銀滴電極を用いる陽極溶出ポーラログラフイーがあるが, この方法は技術的に困難な点が多い。

そこで, カドミウムは矩形波ポーラログラフ法において可逆波をあたえ非常に感度よく測定できることに着目し, 本章ではウラン中のカドミウムの定量に矩形波ポーラログラフ法を用いる方法の研究を行なつた。

## 2 実験方法

### 2.1 装置

#### (1) 矩形波ポーログラフ

使用したのは Mervyn 社製の装置で、これについては前章で詳しく説明した。測定はすべて  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$  に調節された付属の恒温槽中で行なつた。滴下水銀電極の滴下間隔は  $1\text{M KCl}$  溶液中、 $-0.5\text{V vs. Hg}$  において、5 秒として実験し、また対極には水銀プールを用いた。ポーログラムの記録は同期ポーログラム (Sfrobe Polarogram) を行なつた。なお、測定に先だつて、<sup>(7)</sup> 活性化銅の充填塔を通して精製した窒素ガスを 5 分間通気して溶存酸素の除去を行なつた。

#### (2) イオン交換カラム

図 II - 27 に示すようなガラス製のカラムを使用した。内径  $10\text{mm}$ 、長さ  $100\text{mm}$  で、上部のロートの容積は約  $60\text{ml}$  である。このカラムの底部に、王水で洗浄したガラス綿をかるくつめ、その上にイオン交換樹脂を充填した。

### 2.2 試薬

#### (1) イオン交換樹脂柱

強塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex  $1 \times 8$  ( $50-100$  メッシュ, C1 型) を水洗し、その  $6\text{ml}$  を水とともにイオン交換カラムに注入する。これに  $12\text{M}$ ,  $6\text{M}$ ,  $3\text{M}$ , および  $1\text{M}$  の塩酸をおのおの  $30\text{ml}$  ずつ順次通し、さらに  $0.5\text{M}$  硝酸の  $30\text{ml}$  を通して樹脂中の不純物を除去する。これを十分水洗してから、 $3\text{M}$  塩酸  $30\text{ml}$  を通して C1 型にして使用に供した。使用後のカラムは、まず  $0.5\text{M}$  硝酸を通して吸着物を流出させ、水洗したのち  $3\text{M}$  塩酸  $30\text{ml}$  を通して再生して何回も繰返して使用した。

#### (2) カドミウムを含まないウランの溶液

$3\text{M}$  塩酸  $10\text{ml}$  中に  $2\text{g}$  のウランを含む溶液を、塩化ウラニル

( $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , 横沢化学製)

を用いて調製し、これをつぎのような操作によつて精製した。この溶液を先のイオン交換カラムに入れ、1 M塩酸で溶離して全部のウランイオンを流出させて100 mlのビーカーに集める。このときカドミウムは樹脂中に吸着されて溶出しない。集めた流出液は蒸発乾固したのち、3 M塩酸10 mlを加えて、カドミウムを含まないウランの溶液を得た。

### (3) カドミウム標準液

金属カドミウムを塩酸に溶解して $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ の原液を調製し、これを希釈して $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ および $1.00 \times 10^{-6} \text{ M}$ の溶液を得、これらを標準液として使用した。

その他の試薬はすべて特級試薬を使用した。また、使用した水は一度銅製蒸留器で蒸留したのち、モノベッド型イオン交換純水装置で精製したものである。

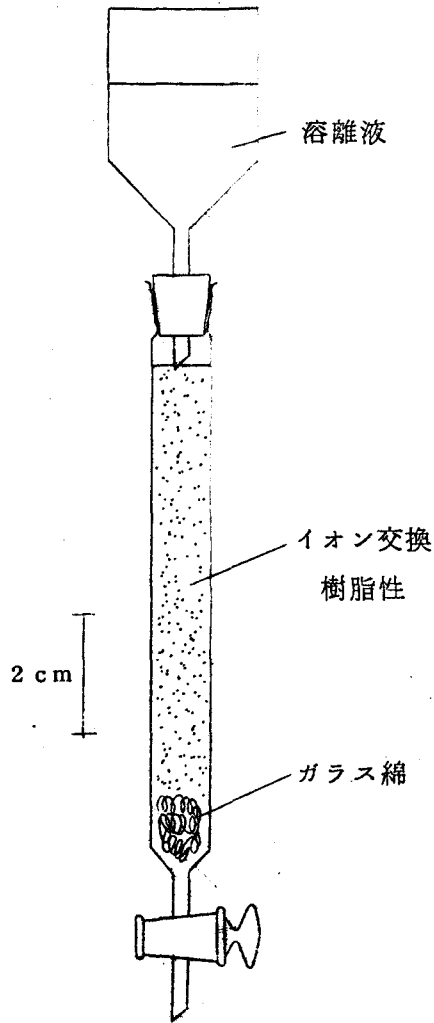


図 II - 27 イオン交換カラム

### 3 ウラン中のカドミウムの分離

一般に、核燃料用ウラン中に含まれる不純物の量は p.p.m. 量である。したがって、ウランは不純物に対して  $10^5 \sim 10^7$  倍も共存するので、このような試料中の不純物を矩形波ポーログラフ法によつて直接定量することは、ウランによる妨害のために不可能である。このような不純物を的確に分析するためには、あらかじめウランと分析を目的とする不純物とを分離する必要がある。分離法としては、光吸収分析法においてはしばしば溶媒抽出法が用いられているが、本研究ではイオン交換樹脂分離法を採用した。イオン交換樹脂分離法によると有機物が混入せず、特殊な有機試薬を必要とせず、しかも操作が簡便なので、ことに矩形波ポーログラフ法で定量する場合には有利な分離法と考えられる。

ウランとカドミウムとのイオン交換分離に関しては、これまで両者が同程度の量共存している場合についての陽イオン交換樹脂による分離例が報告されているが、<sup>(8)</sup> 本研究のように共存する両元素の量が著しく異なる場合についての分離例は見当らない。そこで、本研究において Kraus<sup>(9)</sup>らによつて測定された基礎的データを参考にして、ウランとカドミウムとを強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて分離する方法を検討した。すなわち、Krausらはウランとカドミウムとの分離については研究していないけれども、種々の金属イオンについて塩酸溶液から強塩基性陰イオン交換樹脂に対する吸着能を系統的に測定しており、これらを比較すると両者の分離は陽イオン交換樹脂を用いるよりも分離能がすぐれていると考えられた。

カドミウム  $Cd(II)$  およびウラニルイオン  $U(VI)$  の各種濃度の塩酸溶液からの強塩基性陰イオン交換樹脂に対する分配係数を比較すると、図 II-28 に示すようになる。これらのイオンが陰イオン交換樹脂に吸着されるのは、これらが塩酸中でクロロ錯陰イオンとして存在するからである。 $Cd(II)$  の分配係数は塩酸濃度が 2 M のとき最大を示し、その前後ではより小さい。また、 $U(VI)$  の分配係

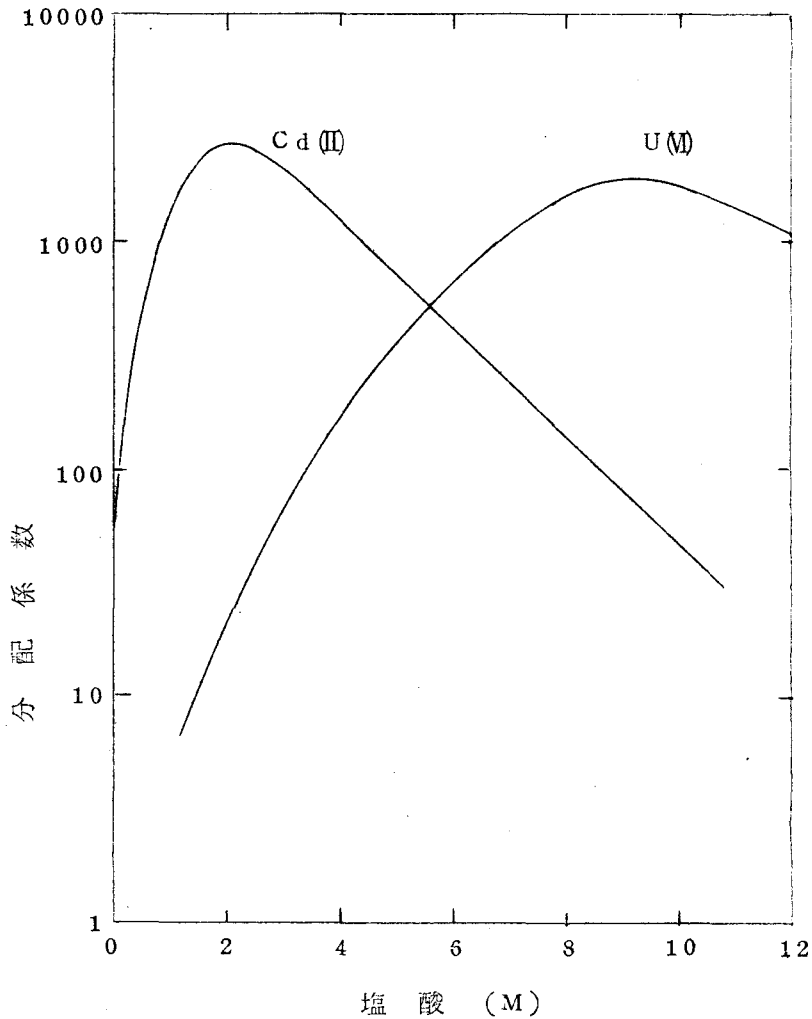


図 II - 28 塩酸溶液からの U(VI), Cd(II) の陰イオン交換<sup>(9)</sup>

数は塩酸濃度 1 M 以下ではほとんど 1 に近いが、塩酸が濃くなるにつれて増大し、9 M で最大となつて  $10^3$  以上に達する。そこで、ウランとカドミウムとの分離には両者の分配係数の差が大きい点を利用すればよく、それにはつぎの二方法が考えられる。

(a) U(VI)を吸着させてCd(II)を流出させ、流出液についてCd(II)を定量する方法

そのためには、U(VI)の分配係数がCd(II)のそれより大きいところの塩酸濃度、すなわち12M塩酸を用いるとよい。

(b) Cd(II)を吸着させてU(VI)を流出除去したのち、Cd(II)を溶離して定量する方法

そのためには、Cd(II)の分配係数がU(VI)のそれより大きいところの塩酸濃度、すなわち1M塩酸を用いるとよい。

両方法を比較すると、U(VI)とCd(II)の分配係数の差は12Mよりも1M塩酸を用いる方が大きいので(b)の方法の方が分離しやすいと思われる。また、(a)では12M塩酸で溶離するときCd(II)はU(VI)が溶出しはじめる前に完全に流出しつくしていなければならない。しかし、実際にはウランの量が多量であるのでCd(II)が流出しつくす前にU(VI)のいくらかが流出しはじめるのではないかという懸念がある。これに対して、(b)では1M塩酸で溶離するとCd(II)は樹脂中に定量的に吸着され、ウランの分配係数は約3であるので比較的容易に溶出すると考えられる。この場合吸着したCd(II)は水あるいは他の酸によつて溶離することができる。以上の考察に基づいて、こゝでは(b)の方法によつて分離することとし、分離法の条件をいろいろ検討した。

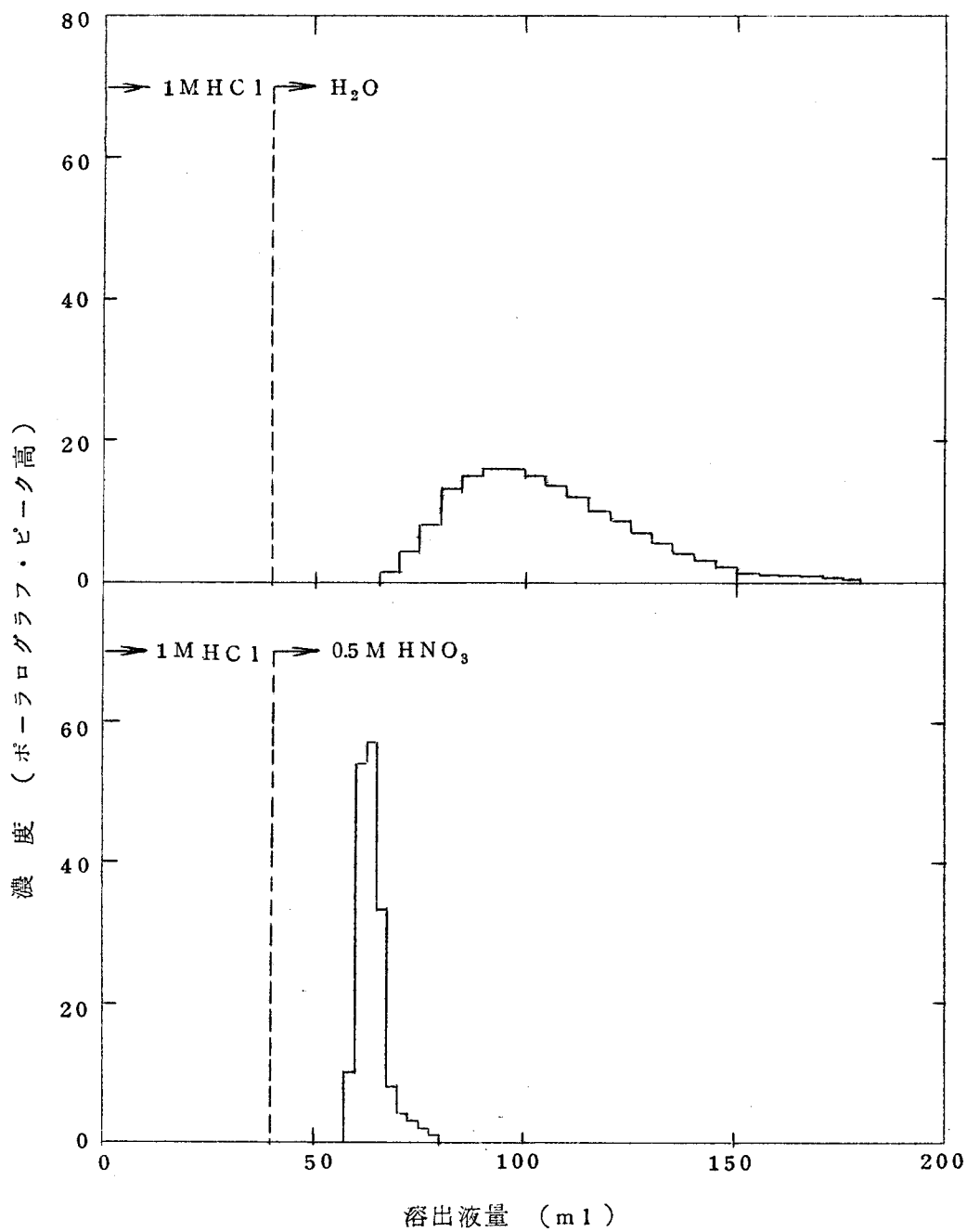
分離法の実験はつぎの操作に従つて行なつた。

ウランの溶液(2gU/3MHC1 10ml)に1 $\mu$ gのカドミウムを添加し、これをイオン交換カラムに流入して吸着させる。つぎに、1M塩酸を1ml/minの流速で通してU(VI)を溶出させる。約20mlを通したときウラニル・イオンによる樹脂層の黄色い着色は消えるが、さらに20mlの1M塩酸を通してU(VI)の流出を十分ならしめる。ついで、純水あるいは0.5M硝酸を同じく1ml/minの流速で通し、流出液をフラクション・コレクターによつて2.5mlずつ分取する。おのおののフラクションをポーラログラフ電解セルに移し、窒素を約5分間通気して溶存酸素を除いたのちCd(II)の矩形波ポーラログラムを記録する。

純水で溶離した場合には各フラクションに支持電解質として6 M塩酸5 mlを加えて測定する。そしてCd(II)のピーク高を測定して溶出液量との関係を求めて溶出曲線を得る。

上述の操作によつて得られたCd(II)の溶出曲線を図II-29に示す。純水を用いてCd(II)を溶離した場合には、溶出曲線の幅が広く、完全に溶出させるには150 mlにも及ぶ多量の溶離液を必要とし、分離に時間を要すると同時に溶出液量が多くなつて後の操作がやつかいとなる。このようにCd(II)の溶出に時間を要するのは図II-28からも明らかなように、Cd(II)はきわめて希薄な塩酸中でも陰イオン交換樹脂に対してかなり吸着能を有するからである。そこで、0.5 M硝酸を用いて溶離すると非常に鋭い溶出曲線が得られ、純水で溶離する場合よりも非常に早く溶出することが認められた。また1 M硝酸あるいは0.5 M過塩素酸を用いて溶離した場合にも0.5 M硝酸の場合と全く同じ溶出曲線が得られた。カドミウムの定量に際しては、この溶出曲線に基づいて、Cd(II)が溶出する部分の溶出液を集めて蒸発乾固したのち、適当な支持電解質を加えて矩形波ポーラグラムを記録して行なうわけであるが、過塩素酸を用いると溶出液の蒸発乾固に長時間を要するので、溶離剤としては硝酸の方が適当である。

上述の操作において、1 M塩酸を約20 ml通したとき樹脂柱のU(VI)の黄色い着色は消えるが、さらに20 mlの1 M塩酸を通してU(VI)の溶出を十分にしている。けれども、0.5 M硝酸によるCd(II)の溶出液中にはCd(II)よりも多量のU(VI)が混入してくることが認められた。また、同時にPb(II)もかなり多量に混入することが認められた。そこで、U(VI)およびPb(II)の溶出状態について詳しく検討した。Cd(II)の溶出曲線を求めた場合と全く同じ操作に従つて、各フラクションについてU(VI)とPb(II)の矩形波ポーラグラムを記録し、それぞれの溶出曲線を求めた。得られた溶出曲線を図II-30に示す。0.5 M硝酸で溶離しはじめるとU(VI)は多く流出するが、急に減少する。1 M塩酸による溶離をさらにひきのばして80 mlまで通した後0.5 M硝酸で溶離してもやはり同様にU(VI)が溶出した。そこで、0.5 M硝酸による溶出液の最初の15 mlを除い



図II-29 Cd(II)の溶出曲線



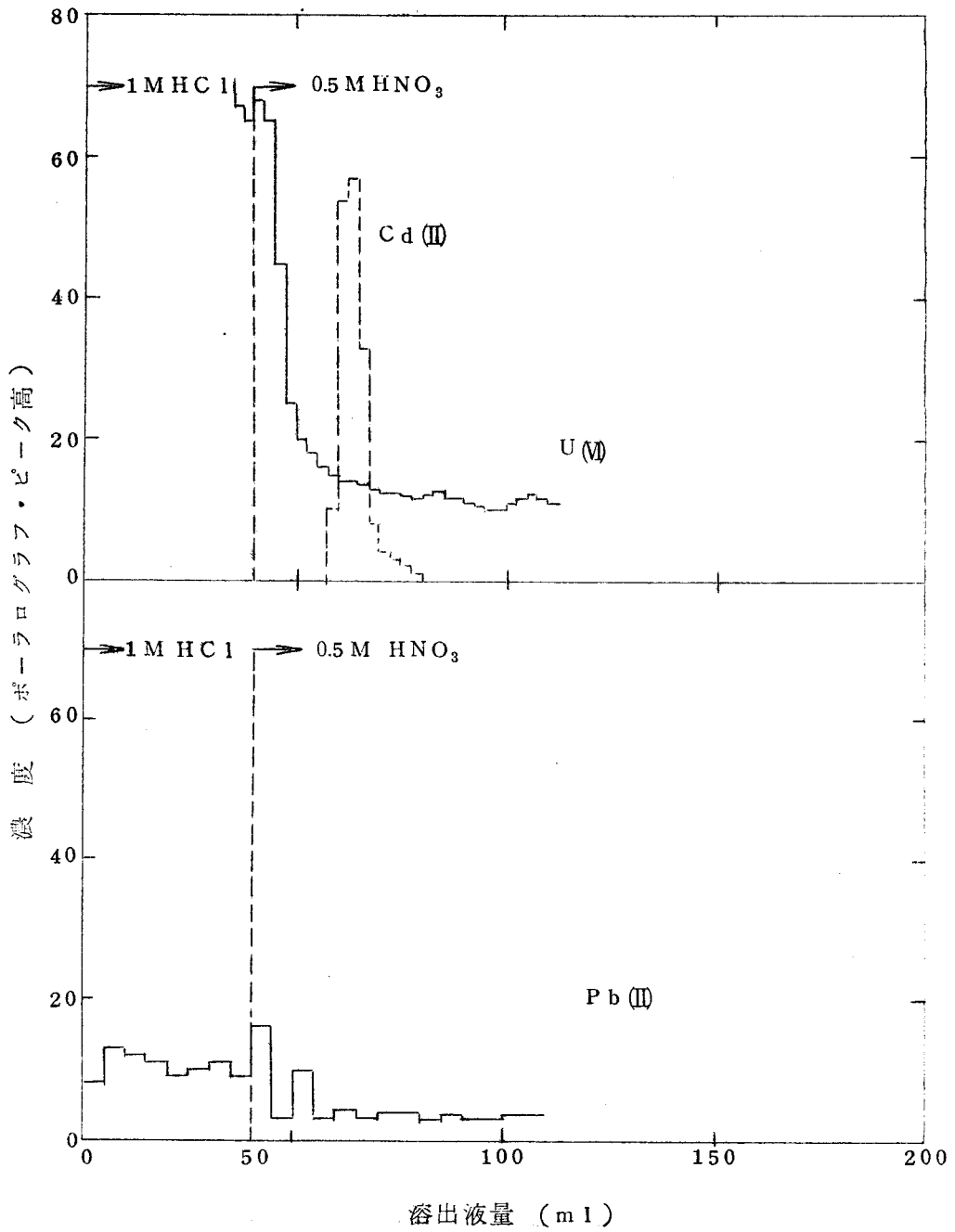


図 II - 30 U(V)およびPb(II)の溶出曲線

て、15~45 ml の間の溶出液を集めて測定したところ、U(VI)の混入量は半ないし¼に減少し、それはだいたい20 µgのウランに相当していた。次節で述べるように支持電解質を適当に選ぶならば、この程度のU(VI)が混入してもCd(II)の定量は妨害されないことを知った。Pb(II)の混入は試料および使用する試薬からもたらされるものである。そこで、10 µgの鉛を含む3 M鉛酸溶液を同じ操作に従って溶離したところ、同じく図II-30に示すように、最初から最後までわずかずつ徐々に溶出することが認められた。したがって、Pb(II)のいくらかの混入はまぬがれ得ない。しかし、次節で述べるようにCd(II)とPb(II)とは矩形波ポーラログラフ法において完全に分離したピークをあたえるので、Cd(II)の定量は妨害されない。

以上の検討結果から、カドミウムの分離は強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて行なえることがわかった。

#### 4 支持電解質の検討

陰イオン交換樹脂を用いるカドミウムの分離に際しては、Cd(II)の量よりも多量のU(VI)およびPb(II)が混入することが認められた。ここでは、分離操作において得られる液と同程度のU(VI)、Pb(II)およびCd(II)を含む溶液を調製して、その矩形波ポーラログラフ測定上の問題を検討した。これらの三種のイオンはいろいろな支持電解質中で良好なピークをあたえるであろうが、ここでは1 M塩酸、0.1 M塩酸-1 M塩化カリウム、および1 M塩化カリウムの三種の支持電解質について比較検討した。

それぞれのイオン濃度を、 $1 \times 10^{-6} \text{ M Cd}^{2+}$ 、 $2 \times 10^{-5} \text{ M Pb}^{2+}$ 、 $1.5 \times 10^{-4} \text{ M UO}_2^{2+}$ として矩形波ポーラログラムを記録したところ、図II-31に示すようなポーラログラムが得られた。U(VI)は二つのピークを示し、 $-0.22 \text{ V vs. Hg}$ に現われるオ一のピークおよび $-0.9$ ないし $-1.05 \text{ V vs. Hg}$ に現われる

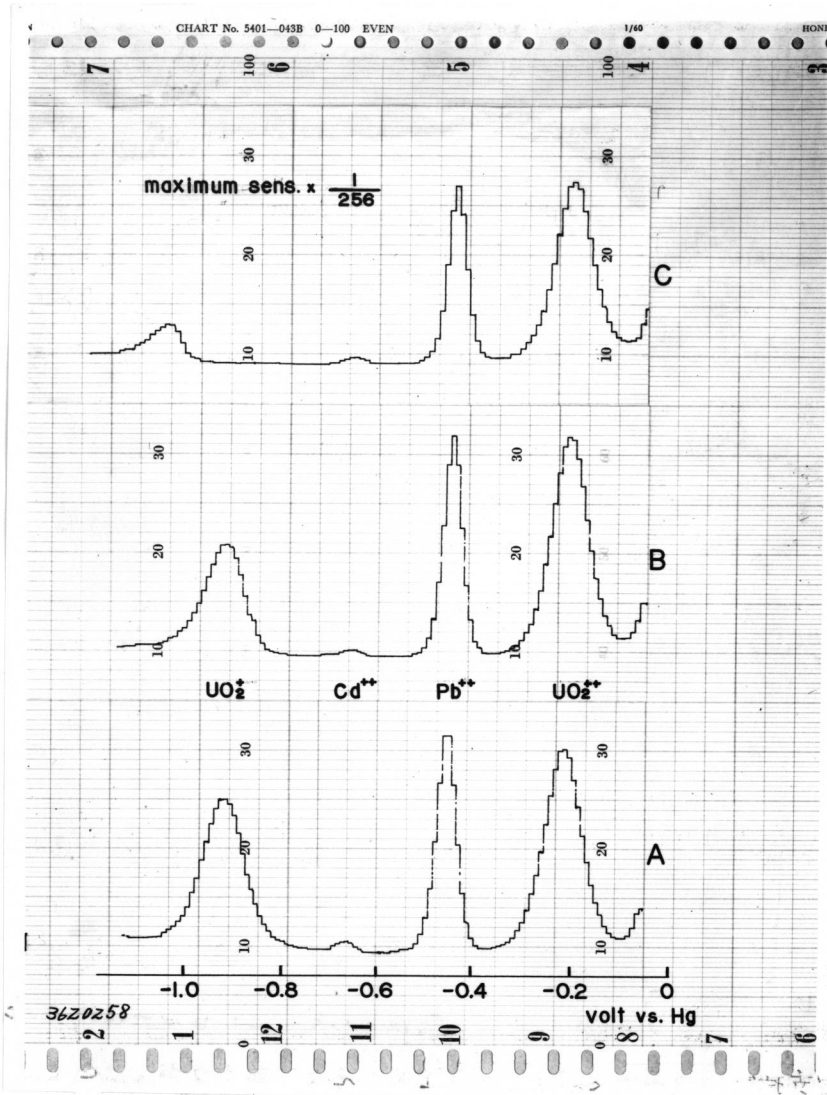


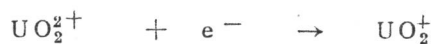
図 II - 31 U(Ⅵ), Pb(Ⅱ), Cd(Ⅱ)の矩形波ポーラログラム

$1.5 \times 10^{-4} M UO_2^{2+}$  ,  $2 \times 10^{-5} M Pb^{2+}$  ,  $1 \times 10^{-6} M Cd^{2+}$

(A) 1M HCl (B) 0.1M HCl+1M KCl

(C) 1M KCl

オ二のピークはそれぞれ次式の還元に対応している。



オ二のピークは 1 M 塩酸中で最も高く，0.1 M 塩酸 - 1 M 塩化カリウム中ではより低く，1 M 塩化カリウム中ではさらに低くなり，しかもより負電位にずれていることがうかがえる。Pb(II)のピークは -0.44 V vs. Hg に現われる。Cd(II)のピークは Pb(II)のピークと U(IV)のオ二ピークとの間の -0.6 V vs. Hg にかすかに認められる程度であるが，同じ溶液について装置の感度を高くして Cd(II)のピークを測定したところ，図 II-32 に示すようなポーラログラムが得ら

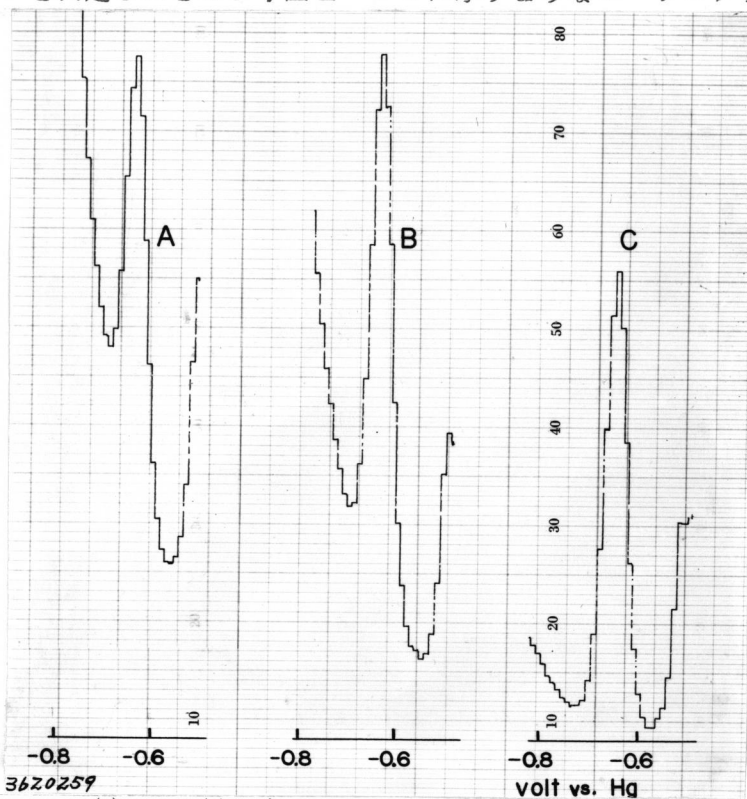


図 II-32 U(IV)，Pb(II)共存下における Cd(II)の矩形波ポーラログラム

$1.5 \times 10^{-4} \text{ M UO}_2^{2+}$ ， $2 \times 10^{-5} \text{ M Pb}^{2+}$ ， $1 \times 10^{-6} \text{ M Cd}^{2+}$

(A) 1 M HCl (B) 0.1 M HCl + 1 M KCl

(C) 1 M KCl

れた。1 M塩酸および0.1 M塩酸-1 M塩酸-1 M塩化カリウムを支持電解質とした場合には，Cd(II)のピークとU(VI)のオニピークとはたがいに底部が重なりあつていることが観察される。これでもCd(II)のピーク高の測定はできるが誤差が大きくなると思われる。これに対し，1 M塩化カリウム中ではCd(II)のピークは他のピークと完全に分離しているので，ここで検討した程度のU(VI)およびPb(II)の共存によつて影響をうけないことが認められる。

以上の実験結果から，支持電解質としては1 M塩化カリウム溶液が適當であることがわかつた。

## 5 定量法および定量結果

### 5.1 定量操作

3および4におけるカドミウムの分離法および支持電解質に関する検討結果に基づいて，ウラン中のカドミウムの定量操作をつぎのように定めた。

試料2 g（または1 g）を100 mlビーカーに秤り取り，蒸留塩酸（約6 M）10 mlを加えて加熱分解し，過酸化水素水（30%）約5 mlを滴下して酸化して完全に溶解させる。さらに加熱を続けて過剰の過酸化水素を分解すると同時に液量を約5 mlに濃縮する。冷却後，純水5 mlを加え（このときの塩酸濃度は約3 Mとなる），イオン交換カラム（Dowex 1×8，50-100メッシュ，10φ×70 mm）に注いで吸着させる。これに1 M塩酸の40 mlを約1 ml/minの流速を通してU(VI)を溶出させ，さらに0.5 M硝酸15 mlを通して残留U(VI)を溶出させる。ついで，0.5 M硝酸30 mlを通してCd(II)を溶出させ，このときの溶出液を100 mlビーカーに集めて砂浴上で濃縮乾固する。これに1 M塩化カリウム溶液2 mlを加えてよくかきまぜて溶解し，ポーラログラフ電解セルに移す。電解セルにはあらかじめ水銀対極用の水銀を入れておく。そして，精製窒素ガスを約5分

間通気して溶存酸素を除去したのち、Cd (II) のポーラログラムを記録する。得られたポーラログラムについて Cd (II) のピーク高を測定してあらかじめ作成してある検量線を用いてカドミウムの量を求める。3 M 塩酸溶液 10 ml について全く同じ操作を行なつてブランク値を求め、これを先に求めたカドミウムの量から差引いてウラン中のカドミウムの量を求める。

検量線はカドミウム標準液の一定量を 100 ml ビーカーにとり、蒸発乾固したのち 1 M 塩化カリウム溶液 2 ml を加えて溶解して得られる溶液について矩形波ポーラログラムを記録し、ピーク高と Cd (II) の濃度との関係を探めて作成する。装置の感度を変えて測定して得られた検量線の一例を図 II-33 に示す。カドミウムの濃度とピーク高の間には非常に良好な比例関係が認められる。

## 5.2 正確度，精度および感度

以上に述べたカドミウムの定量法を試験するために合成試料の分析を行なつた。ウランの溶液 (2 g U / 3 M HCl 10 ml) に既知量のカドミウムを添加して合成試料とした。これを分析して得られた結果を表 II-5 に示す。ブランク値 0.008 p.p.m. はイオン交換分離操作の途中で試薬から混入するものであるが、おのおのの定量値からこのブランク値を差引けば、定量値は添加量にだいたい一致している。このことはカドミウムがイオン交換分離において 100% 回収されることを示し、本研究の方法はカドミウムの定量に正確な方法を提供し得るものであることを示している。

つぎに、二酸化ウランの試料について 7 回繰返し定量を行なつて本法の精度を調べた。その結果は表 II-6 に示すごとくで、定量値の平均 0.074 p.p.m. に対して標準偏差は  $\pm 0.009$  p.p.m. ( $\pm 12\%$ ) であつた。この値は、この程度の微量のカドミウムの定量法の精度としては満足すべきものである。

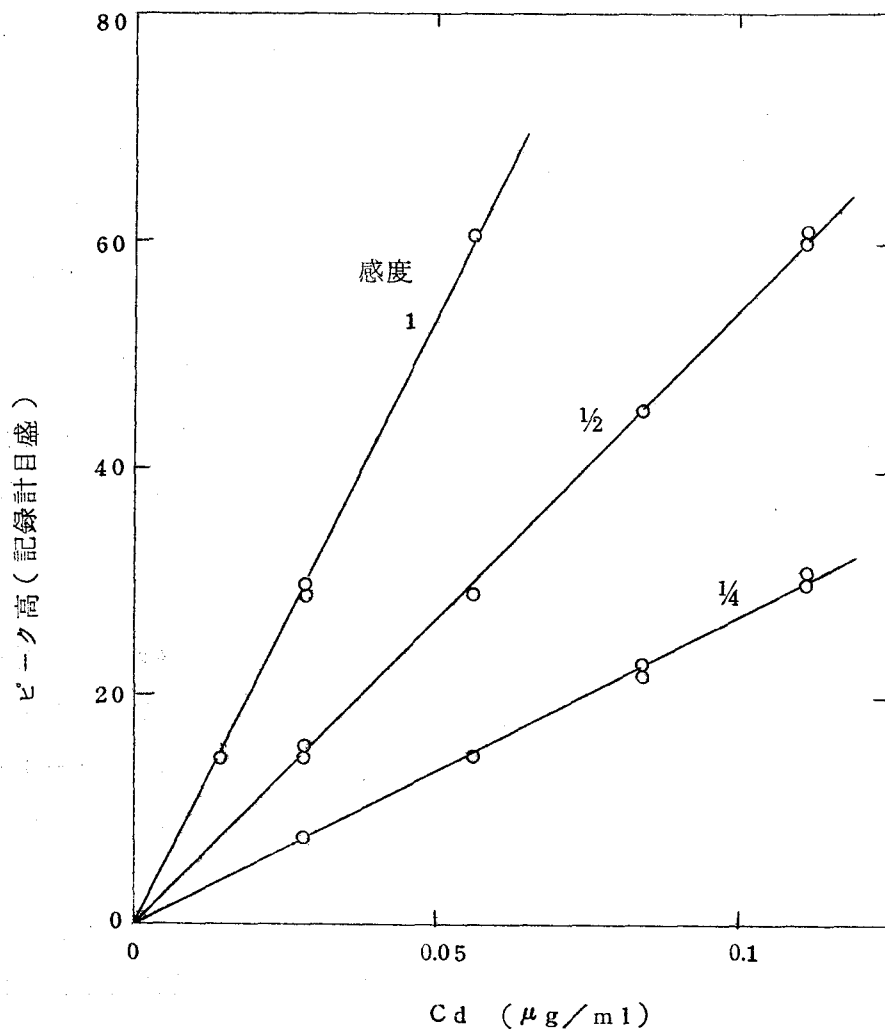


図 II - 33 カドミウムの検量線

なお、本定量法の定量下限は、矩形波ポーラログラフ法の感度およびブランク値の大きさから推して、だいたい 0.01 p.p.m. である。しかし、試料を 2 g 以上採取して分析すると、さらにいくらか定量下限を下げる事ができる。つぎに、本法と従来知られている担体蒸留による発光分光分析<sup>(1)</sup>およびジチゾンを用いる光吸収分析法<sup>(3)</sup>について、定量下限、精度および

表Ⅱ-5 合成試料の分析結果(カドミウム)

添加量 (p.p.m.)	定量値 (p.p.m.)	平均値 (p.p.m.)	差 (p.p.m.)
0.028	0.035	0.036	+0.008
	0.036		
	0.036		
0.056	0.063	0.065	+0.009
	0.071		
	0.061		
0.112	0.120	0.124	+0.012
	0.115		
	0.136		
ブランク	0.008	0.008	
	0.007		
	0.010		
	0.008		
	0.007		

表Ⅱ-6 定量精度(カドミウム)

測定試料番号	定量値(p.p.m.)
1	0.065
2	0.073
3	0.080
4	0.075
5	0.073
6	0.060
7	0.091
平均	0.074
標準偏差	±0.009(±12%)



所要試料量を比較すると，表Ⅱ-7に示すようになる。これら三方法のうち，本研究の方法は感度，精度ともに最もすぐれていることがうかがえる。

表Ⅱ-7 定量下限および精度の比較(カドミウム)

方 法	定量下限 (p.p.m.)	精 度 (p.p.m.)	試料所要量 (g)
本 法	0.01	± 0.01	2
発光分光分析法	0.1	± 0.1	0.1
光吸収分析法	0.1	± 0.1	5

### 5.3 分析例

本法によつて二，三の核燃料用二酸化ウランおよびウラン化合物の試薬についてカドミウムの分析を行ない，表Ⅱ-8に示すような結果を得た。

表Ⅱ-8 実試料の分析例(カドミウム)

試 料	採取量(g)	定量値(p.p.m.)
核燃料用 $UO_2$ , A	2	< 0.01
B	2	0.076
C	1	0.082
D	2	< 0.01
試薬用 $UO_2$	0.1	1.45
" $UO_2Cl_2$	0.1	2.7

核燃料用で Ceramic Grade と呼ばれている二酸化ウラン中のカドミウム量はきわめて微量でいずれも 0.1 p.p.m. 以下であつたのに対して、ここで分析した試薬中には意外に多量のカドミウムが含まれていた。

表 II-9 には HTR (日立教育訓練用原子炉) に用いられた 10%濃縮二酸化ウランの原料粉末およびこれを加工して製造したペレットについてのカドミウムの分析値を示す。カドミウム量は原料粉末よりもペレットの方が少ないという結果が得られているが、これはカドミウムあるいは酸化カドミウムの沸点が約 700°C であることを考えるとき、ペレット製造の焼結過程において蒸発したためと推定される。

表 II-9 HTR 用 10%濃縮ウラン中のカドミウム

試料	料	定量値(p.p.m.)
原料粉末	A	0.08
	B	0.07
ペレット	A	< 0.02
	B	< 0.02

本法の定量操作の所要時間は約 4 時間であるが、イオン交換分離を並行して数多く行なえばより能率的に分析できる。また、本法は金属ウラン、ウランの化合物およびある種の合金ウラン中のカドミウムの定量に適用可能である。

## 6 結 語

核燃料用ウラン中の不純物の中で最も問題とされる元素の一つであるカドミウムの定量のために、矩形波ポーログラフ法とイオン交換分離法とを併用す

る方法を検討した。その結果を要約するとつぎのとおりである。

- (1) 本法は他の光吸収分析法や発光分光分析法に比べて、感度、精度ともにごく優れており、試料 2 g を用いて分析するときは 0.01 p.p.m. まで定量可能である。したがって、本法は核燃料用ウランについてのカドミウムの制限規格以下を満足に測定できる方法といえる。
- (2) 塩酸溶液からの陰イオン交換法によつてカドミウムはウランから定量的に分離回収されることが認められた。したがって、カドミウムは正確に定量される。
- (3) 分離されたカドミウム中にはいくらかのウランおよび鉛が混入するが、1 M 塩化カリウム溶液を支持電解質として矩形波ポーラログラムを測定すれば、これらによつてカドミウムの定量が妨害されることはない。
- (4) 二、三の核燃料用二酸化ウランについてのカドミウムの分析結果はいずれも 0.1 p.p.m. 以下であつた。

## 文 献

- (1) B.F.Scribner and H.R.Mullin, J.Research Natl.Bur. Standards, 37, 379 (1946).
- (2) N.H.Furman and K.J.Jensen, "Analytical Chemistry of Manhattan Project," McGraw-Hill Co., N.Y. (1950) p.397
- (3) 森本良雄, 芦沢峻, 分析化学, 10, 1383 (1961).
- (4) C.J.Sambucetti, E.Witt and A.Gori, Proc.Intern.Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 8, 266 (1956).
- (5) 斎藤謙, 武内次夫, 分析化学, 10, 1129 (1961).
- (6) W.Kemula, E.Rakowska and Z.Kublik, J.Electroanal. Chem., 1, 205 (1959/1960)
- (7) G.Brauer, "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", 2nd Ed., Ferdinand Enke, Stuttgart (1960) p.411.

- (8) S.W.E. Strelow, Anal.Chem. 32, 363 (1960).
- (9) K.A. Kraus and F. Nelson, "Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 7, 113 (1956).

## 第 3 章 マンガンの定量

### 1 前 言

前章においては、イオン交換分離法と矩形波ポーラログラフ法とを併用することによつてウラン中のカドミウムを非常にすぐれた感度で定量できることを認めしたが、本章ではさらにこの方法を発展させてウラン中のマンガンの定量について研究した。

核燃料用ウラン中のマンガンの制限値は多くの場合 10 ないし数十 p.p.m. とされているが、実際に含まれている量は数 p.p.m. であることが多い。これまで、マンガンは光吸収分析法<sup>(1)(2)</sup>あるいは発光分光分析法<sup>(3)</sup>によつてほぼ満足に分析されているけれども、矩形波ポーラログラフ法を適用すれば、よりすぐれた感度でしかも精度よく定量できると考えられる。以下、種々の実験、検討を行なつてウラン中のマンガンの定量法を確立した。

### 2 実験方法

#### 2.1 装 置

##### (1) 矩形波ポーラログラフ

前章と同じく Mervyn 社製の装置を使用し、測定は付属の恒温槽によつて  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$  で行なつた。滴下水銀電極の滴下間隔は 4 sec に保つて実験した。支持電解質の検討に際しては飽和甘汞電極を対極として用い、マンガンの定量を行なう際には簡単のために水銀プール対極を用いた。矩形波ポーラログラムの記録に先だつて、精製した窒素を通気して溶存酸素を除去した。また矩形波ポーラログラムの記録は直流加電圧速度  $0.1 \text{ V/min}$  として行ない、すべて同期ポーラログラム (Strobe pola-

rogram) を記録して種々の検討を行なつた。

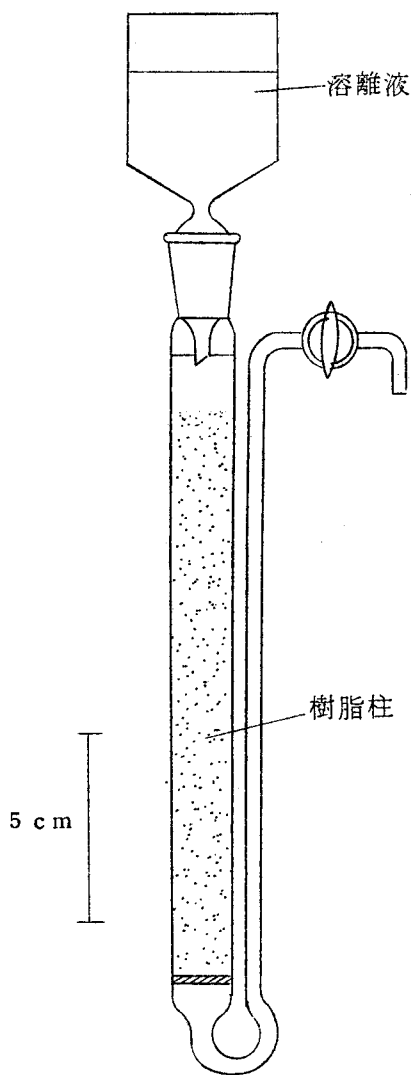
## (2) イオン交換カラム

カドミウムの定量の場合よりもやや大容量のものを用いた。それは図Ⅱ-34に示すような硬質ガラス製のカラムで、内径 12 mm、高さ 180 mm で、その底部にはガラス炉過板が付けられ、上部には容積 60 ml のロートが付けられている。カラム出口の細管の先端は樹脂柱上部より上に位置するように作られていて、樹脂柱は常に液に浸されるようにして気泡の発生を防いである。

## 2.2 試薬

### (1) イオン交換樹脂柱

さきのイオン交換カラムを 5 本用意して、それぞれに強塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex 1×8 (50~100 メッシュ) の約 13 ml を詰めて樹脂柱を作つた。このとき樹脂柱の高さは約 15 cm となる。最初に樹脂の汚染を除くために、9 M、6 M、3 M 塩酸のお



図Ⅱ-34 イオン交換カラム

のおの 40 ml を順次カラムに通し、水洗してから 0.5 M 硝酸 40 ml を通して再び水洗した。これに 9 M 塩酸 40 ml を通して C1 型にしてから使用に供した。

使用後の樹脂柱は吸着しているウランを純水で溶離して除き、さらに他の不純物を 0.5 M 硝酸で溶離して除去したのち、9 M 塩酸 40 ml を通して再生して繰返し使用した。

#### (2) 精製したウラン溶液

塩化ウラニル ( $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ) の 1.6 g を 9 M 塩酸 10 ml に溶解し、つぎの操作によつてマンガンの他の不純物を除去して精製した。塩化ウラニルのこの溶液をイオン交換カラムに通し、まず、9 M 塩酸 50 ml を通してマンガンの他の不純物を溶出させたのち、樹脂柱に吸着しているウランを純水で溶離して溶出液を集める。集めた溶出液は蒸発乾固したのち、9 M 塩酸 10 ml を加えて溶解し精製したウラン溶液を得る。こうして得られた溶液は 1 g のウランを含み、マンガンは含まない。この溶液は分離法の検討および合成試料の調製に使用した。

#### (3) マンガン標準液

硫酸マンガン  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の特級試薬を用いて  $1.00 \times 10^{-3}$  M 溶液を調製し、過硫酸アンモニウム法によつて標定した。これを希釈して、 $1.00 \times 10^{-3}$  M および  $1.00 \times 10^{-4}$  M の溶液を調製して標準液とした。

#### (4) トリエタノールアミン溶液

トリエタノールアミン  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$  (以下 TEA と略記する) は同仁薬化学研究所製の試薬で、特にいんべい剤用として精製されたものである。これを用いて 1 M 水酸化カリウム - 0.4 M TEA 溶液を調製して支持電解質として用いた。この溶液は空気中の炭酸ガスを吸収しやすいので、ソーダ・ライム管を付けて外気としや断した容器に保存した。

その他の試薬は特級または一級試薬を使用した。また、純水は一度銅製蒸留器で蒸留したものをモノベッド型イオン交換純水装置によつて脱イオ

ンして精製したものをを用いた。

### 3 ウラン中のマンガンの分離

ウラン中のマンガンを分離するために、カドミウムの場合と同じく、強塩基性陰イオン交換樹脂を用いる分離法について詳しく検討した。塩酸溶液から強塩基性陰イオン交換樹脂への各種イオンの吸着能に関しては Kraus<sup>(4)</sup>らの詳しい研究がある。それによると、図II-35に示すように、塩酸濃度が大であるとウラニルイオンU(VI)は非常に強く吸着されるのに対し、Mn(II)の分配係数は小さく、両者の分配係数には数100倍の差があることが認められる。したがって、6 M程度以上の塩酸を用いて溶離するならば、U(VI)は優先的に樹脂に吸着され、Mn(II)は溶出するから、両者のイオンは都合よく分離されると考えられる。この分離法を詳しく検討するために、つぎの実験によつてMn(II)およびU(VI)の溶出状態を調べた。

マンガン標準液および精製したウラン溶液を用いて、マンガン 27.5  $\mu$ g およびウラン 1 g を含む塩酸溶液 (10 ml) を調製し、これを同濃度の塩酸で処理したイオン交換カラムに約 1.5 ml/min の流速で通し、続いて同濃度の塩酸を通す。このときの流出液は 2 min ごとに小容量のルツボに分取する。分取した各フラクションは蒸発乾固したのち 1 M KOH-0.4 M TEA 溶液 3 ml を加えて溶解し、これをポーラログラム用電解セルに移して矩形波ポーラログラムを記録する。

Mn(II)はだいたい -0.5 V vs. Hg にピークをあたえるので、そのピーク高を測定して溶出液量との関係を求めて Mn(II) の溶出曲線を得た。

また、U(VI)については同じ操作で溶出液を分取し、各フラクションについて直接矩形波ポーラログラムを記録してその溶出曲線を求めた。試料液ならびに溶離液の塩酸濃度を 9 M および 6 M にして実験したときに得られた溶出曲線を



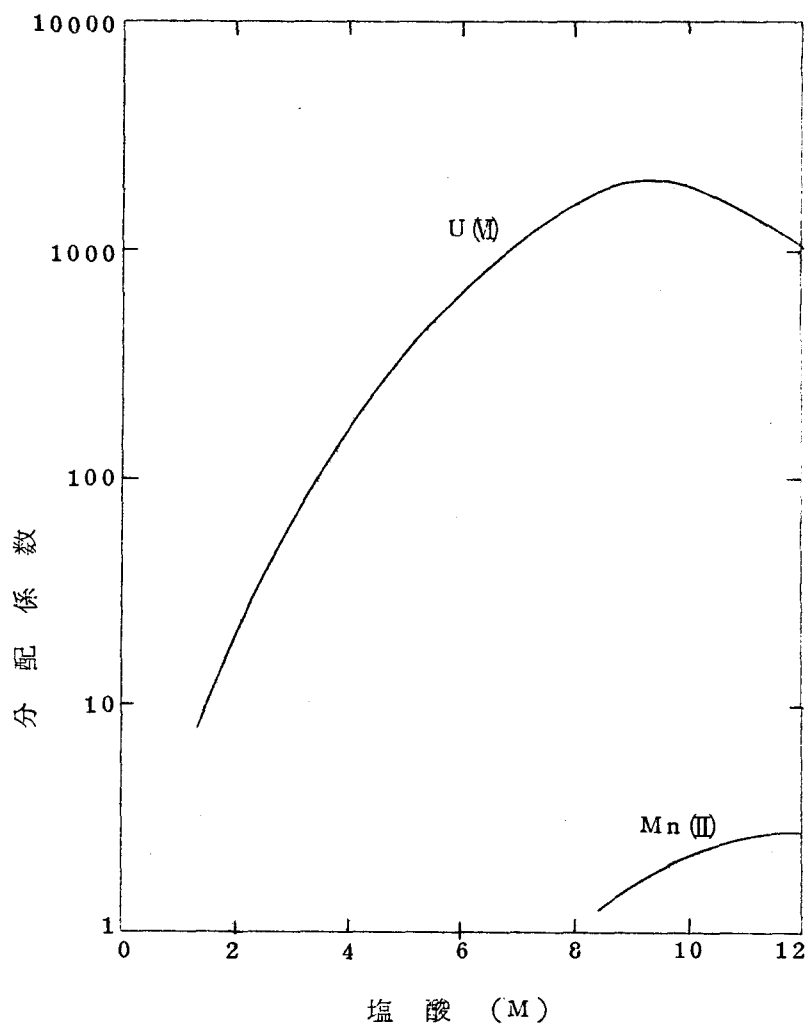


図 II - 35 塩酸溶液からの U (M), Mn (II) の陰イオン交換<sup>(4)</sup>

図 II - 36 に示す。9 M 塩酸で溶離するとき，Mn (II) は溶出液量が 50 ml で完全に溶出するが，U (M) の溶出は認められず，溶出液量 80 ml まで測定したところでは U (M) の溶出は全く認められなかつた。一方，6 M 塩酸で溶離すると Mn (II) の溶出はより早くなつて溶出液量 40 ml で完全に溶出しつくすけれども，

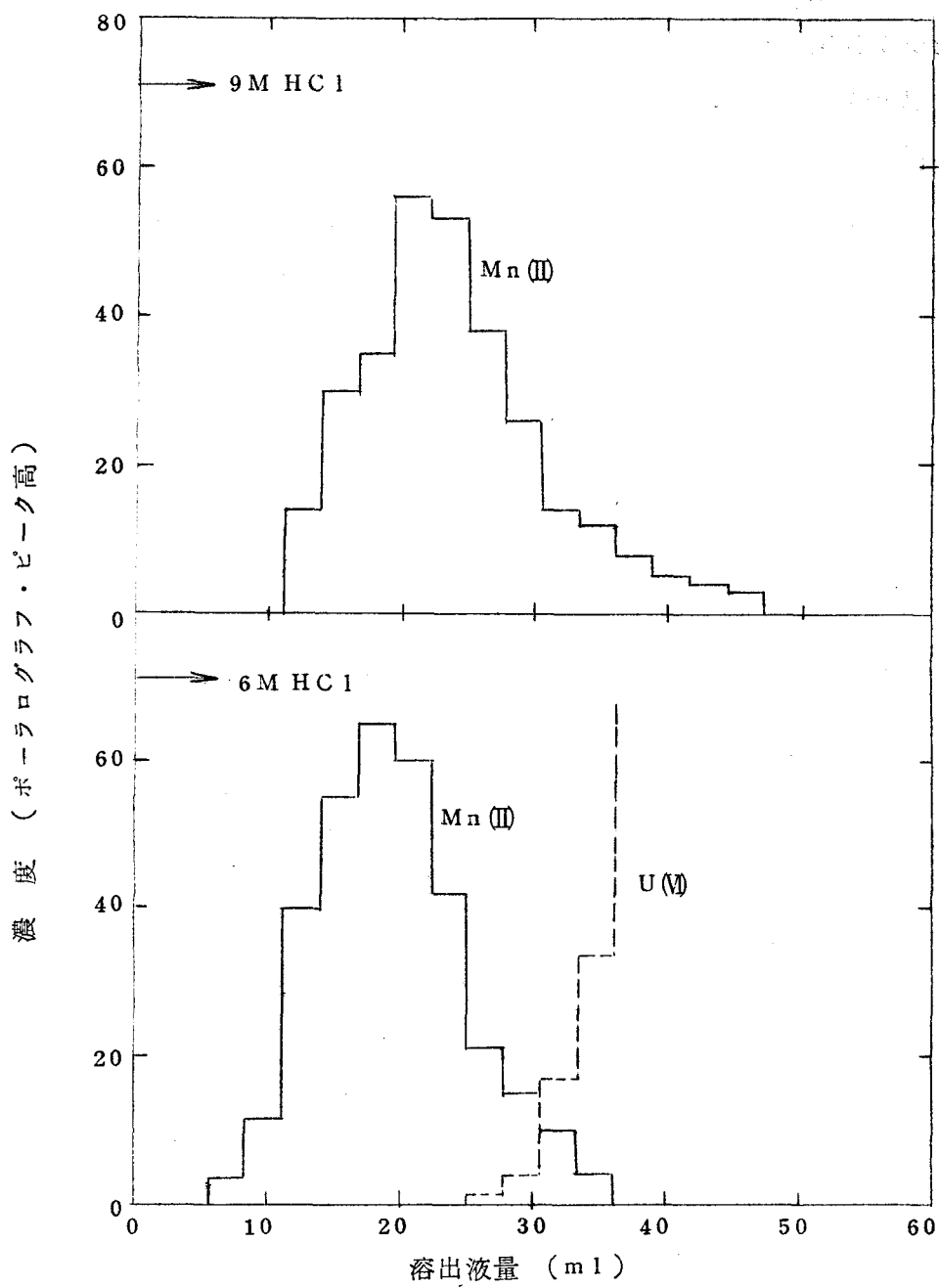


図 II - 36 Mn(II)およびU(V)の溶出曲線

U(VI)の溶出もまた早くなり、溶出液量25 ml位からU(VI)が溶出しはじめることがわかった。このため、6 M塩酸で溶離するとかなり多量のU(VI)が混入することがうかがえた。

以上の実験結果から、9 M塩酸を用いて溶離すればMn(III)はU(VI)から完全に分離されることがわかった。

#### 4 支持電解質の検討

矩形波ポーログラフ法において得られるピークの形状や高さは電極反応の可逆度によつて著しく左右されることはすでに第1章で詳しく述べた通りである。すなわち、電極反応の可逆度が大きいほど、換言すると反応速度定数が大きいほど得られるピークは高く鋭い。したがつて、矩形波ポーログラフ法によつて感度よく定量するためには電極反応の可逆度をできるだけ大きくする工夫が必要であり、そのためには、支持電解質の組成をいろいろ変えてイオンの錯化状態を変える方法がしばしばとられる。

Mn(III)の直流ポーログラフによる測定では、塩化カリウム、アンモニア性緩衝液、チオシアン化カリウムなどのいくつかの支持電解質が用いられているけれども、<sup>(5)</sup>いずれの場合にもMn(III)の還元反応が不可逆なために、矩形波ポーログラフ法で測定するときはあまり良好なピークをあたえず、マンガンの感度のよい定量は望めない。

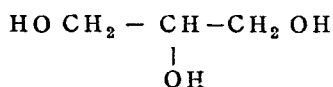
<sup>(6)</sup>FerrettとMilnerは原子炉用高純度冷却水中の微量のマンガン<sup>(6)</sup>を矩形波ポーログラフ法によつて定量することを提案し、その場合の支持電解質としてはアルカリ性シアノ化カリウム溶液がよいことを報告している。この場合Mn(III)シアノ錯イオンとなつているが、溶液が強アルカリ性であるために溶存酸素あるいは空気によつて容易に酸化されて酸化マンガンの沈澱を生ずる傾向があるため、空気酸化をうけないための特別な配慮が必要であり、また、Mn

(II) のピーク高の再現性があまり良くない。それに Mn (II) のピークは Ni (II) の共存によつていくらか妨害されるという欠点がある。

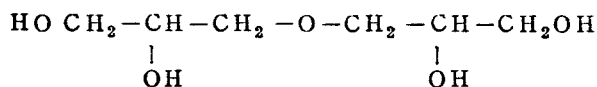
Issa<sup>(7)</sup>らは強アルカリ性トリエタノールアミン溶液を支持電解質として用い、Mn (II) を錯化しておいて Mn (III) に酸化したのち、Mn (III) 錯体の Mn (II) 錯体への還元を利用して直流ポーラログラフによつて定量する方法を提案している。また、最近藤永、萩原<sup>(9)</sup>は Issa らが用いた支持電解質を用いて矩形波ポーラログラフ法によるマンガンの定量を行なつている。

そこでまず、錯化剤を含むアルカリ性の溶液を支持電解質として用いると矩形波ポーラログラフ法による Mn (II) の定量に好都合であると考えて、いくつかの錯化剤について検討した。ここで検討した錯化剤はしばしば強い配位能を有し、ことに強アルカリ溶液中でも遷移金属イオンと安定なキレートを形成するもので、それらはつぎに示すような多価アルコール、アルコールアミン、およびアミノポリカルボン酸である。

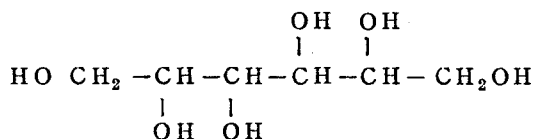
Glycerol (gly)



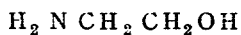
Diglycerol (dig)



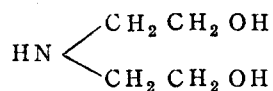
Mannitol (man)



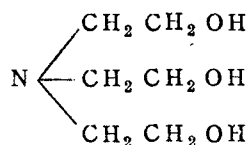
Monoethanolamine (MEA)



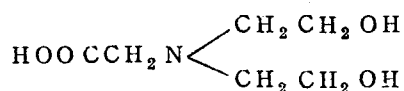
Diethanolamine( DEA )



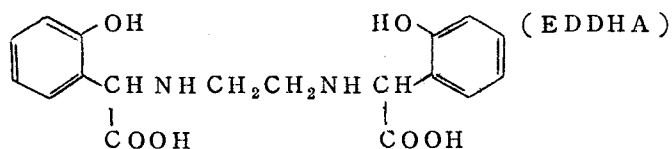
Triethanolamine( TEA )



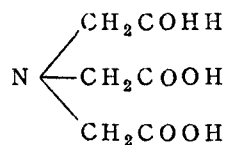
Dihydroxyethylglycine( DHEG )



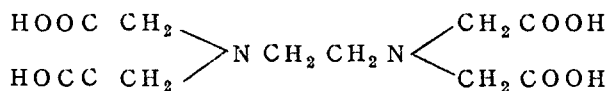
Ethylenediamine-di(o-hydroxy phenylacetic acid)



Nitrilotriacetic acid( NTA )



Ethylenediamine tetraacetic acid( EDTA )



これらの錯化剤の強アルカリ溶液を支持電解質としてマンガンの矩形波ポーラログラムを測定したところ、表Ⅱ-10に示すような結果が得られた。これらのうち、アルカリ性アミノポリカルボン酸溶液中ではMn(II)は錯生成にあずからず酸化マンガンの沈澱を生じ、そのため矩形波ポーラログラフにおいてピークをあたえなかつた。また、ジグリセリン(dig)およびモノエタノールアミン

表 II - 10 各種支持電解質中におけるマンガン  
の矩形波ポーラログラム

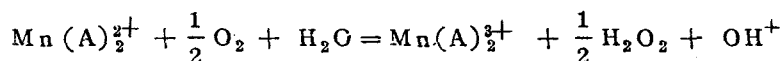
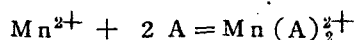
支持電解質	頂点電位 (V vs. SCE)	ピーク高* ( $\mu\text{C}$ )	溶液の外観
1 M KOH - 0.5 M gly	- 0.2	**	淡桃色
	- 1.72	25	
1 M KOH - 0.5 M dig	-	-	沈 澱
1 M KOH - 0.3 M man	- 0.33	47	淡褐色
	- 1.72	17	
1 M KOH - 1 M MEA	-	-	沈 澱
1 M KOH - 1 M DEA	- 0.48	31	淡褐色
1 M KOH - 0.4 M TEA	- 0.49	90	緑 色
1 M KOH - 0.1 M DHEG	- 0.42	86	無 色
1 M KOH - 0.1 M EDDHA	-	-	沈 澱
1 M KOH - 0.1 M NTA	-	-	沈 澱
1 M KOH - 0.1 M EDTA	-	-	沈 澱

\*  $1.0 \times 10^{-4}$  M Mn(II) について

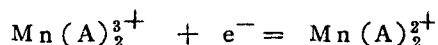
\*\* 測定不可能

(MEA) を用いた場合も同様であつた。グリセリンおよびマニトールを用いた場合には Mn(II) は二つのピークをあたえることが認められた。これらを直流ポーラログラム法によつて調べたところ、-0.2 または -0.33 V vs. SCE に現われるオ一のピークは Mn(II) とグリセリン (gly) あるいはマニトール (man) との錯体の Mn(II) 錯体への酸化に基づく、いわゆる酸化波に相当し、-1.72 V vs. SCE に現われるオ二のピークは Mn(II) 錯体の不可逆な還元に基づくものであることが確かめられた。しかし、オ一のピークは水銀の溶出波と重なり合うためにピーク高を正しく測定できないし、オ二のピークは十分高くないので、これらのピークはマンガンの定量にはあまり適当ではない。

最も満足すべき結果が得られたのはジエタノールアミン (DEA), トリエタノールアミン (TEA), およびジヒドロキシエチルグリシン (DHEG) の三種のアルコールアミンの強アルカリ溶液であつた。これらの溶液中では Mn(II) は次式に示すようにアルコールアミン錯体を形成し, 同時に空気酸化をうけて Mn(III) 錯体に変化する。



そしてこれらの溶液から得られる良好なピークは次式に示すような Mn(III) 錯体の Mn(II) 錯体への一電子還元に対応している。



これら三種の支持電解質のうち, 1M KOH-1M DEA 溶液中でのピークは他の二つの溶液から得られるピークよりも低いのは Mn(III) 錯体の空気酸化が不十分なためである。1M KOH-0.4M TEA および 1M KOH-0.1M DHEG 溶液はともにマンガンの定量に適当な支持電解質であるが, 本研究では 1M KOH-TEA 溶液を用いることにした。図 II-37 に Pb(II) および Ni(II) の共存下における Mn(III) の矩形波ポーラログラムを示した。Mn(III) のピークの半値幅は約 100 mV であつて可逆的一電子還元に対応する理論値 (904 mV) よりやや大きい。また, このピーク高と電極面積 (0.0185 cm<sup>2</sup>) と濃度とから算出した (G<sub>p</sub>/C<sub>o</sub>)<sub>obs</sub> は 0.2 × 10<sup>5</sup> Ω cm/mol であり, (10) 式の理論式を用いて計算した理論値 (G<sub>p</sub>/C<sub>o</sub>)<sub>theor</sub> = 0.3 × 10<sup>5</sup> Ω cm/mol (Mn(III) 錯体の拡散係数は近似的に 0.5 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/sec とした) に比べていくらか小さいだけである。このことから Mn(III) のピークは完全に可逆的とはいえないがかなり可逆に近いものといえよう。したがつて, 1M KOH-0.4M TEA 溶液はマンガンの定量には従来なく感度がよく適当な支持電解質である。

以上に述べた Mn(III)-TEA 錯体の還元を利用してマンガンを定量するためには Mn(III) の空気酸化は完全でなくてはならない。Issa<sup>(7)</sup>ら および 藤永<sup>(8)</sup>らによると, この空気酸化は常温では不完全であるので空気を通気しながら加熱する





表 II - 11 空気の通気および加熱の影響

( $1 \times 10^{-5} \text{M Mn(III)}$ ,  $1 \text{M KOH}-0.4 \text{M TEA}$ )

通気時間 (min)	Mn(III)のピーク高 ( $\mu\text{V}$ )	
	25°C	80°C
0	3.7	—
5	3.8	3.7
10	3.7	3.5
20	3.6	3.8

Mn(II)の1モルに対し酸素は $\frac{1}{2}$ モルあれば化学量論的にはMn(III)の酸化に十分といえる。空気中の酸素の水に対する溶解度は8 p.p.m.すなわち $2.5 \times 10^{-4} \text{M}$ であり、ここで用いた支持電解質 $1 \text{M KOH}-0.4 \text{M TEA}$ ではこれよりいくらか小さいであろうが、 $1 \times 10^{-5} \text{M Mn(II)}$ の酸化には十分な量の溶存酸素が存在することとなる。したがって、空気の通気を行なうまでもなくMn(II)は完全に酸化されるものと考えられる。Issa<sup>(7)</sup>は直流ポーラログラフ法によつて、 $10^{-3} \text{M}$ 程度の比較的高濃度のMn(II)を低濃度の支持電解質中で測定したので完全な酸化のために空気の通気と加熱を必要としたのであろう。

つぎに、 $1 \text{M KOH}-0.4 \text{M TEA}$ 溶液中における各種イオンの矩形波ポーラログラムを測定してMn(II)のピークの測定に対する妨害の有無を検討した。前節で述べたイオン交換分離法において、Mn(II)の溶出液に混入する可能性のあるイオンとしてはPb(II), Ni(II), Al(III), Th(IV), Ti(III), Cr(III), V(V), Ag(I), 希土類がある。これらのイオンのうち、Ni(II)とPb(II)を除く他のイオンはポーラログラフ法において還元波をあたえないからマンガンの定量を妨害することはない。鉛はマンガンに比べて多量に共存する場合にはMn(II)のピークを妨害するかもしれないので、Mn(II)とPb(II)のピークが完全に分離し得

るような条件を知るために支持電解質中の TEA の濃度をいろいろ変えて矩形波ポーログラムを記録して調べた。TEA 濃度にもなう Mn(III) および Pb(II) のピークの頂点電位の変化を図 II-38 に、またピーク高の変化を図 II-39 に示す。Mn(III) の頂点電位は TEA 濃度に無関係に一定で、 $-0.49\text{ V vs. SCE}$  であり、Pb(II) の頂点電位は TEA 濃度とともにより負電位にずれ  $0.2\text{ M}$  以上では  $-1.02\text{ V vs. SCE}$  でほぼ一定となる。一方、ピーク高は Mn(III) では  $0.05\text{ M}$  のとき最も高くそれ以上ではわずかに減少するのに対し、Pb(II) では  $0.05\text{ M}$  以

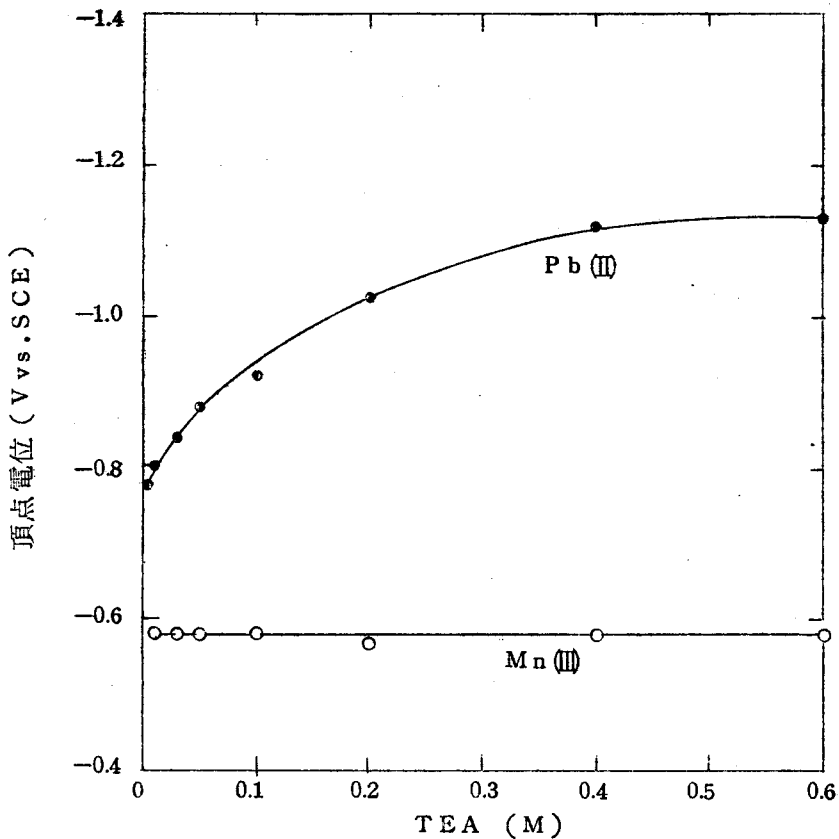


図 II-33 TEA 濃度による頂点電位の変化

$1 \times 10^{-4}\text{ M Mn(III)}$  ,  $\text{Pb(II)}$  ,  $1\text{ M KOH}$

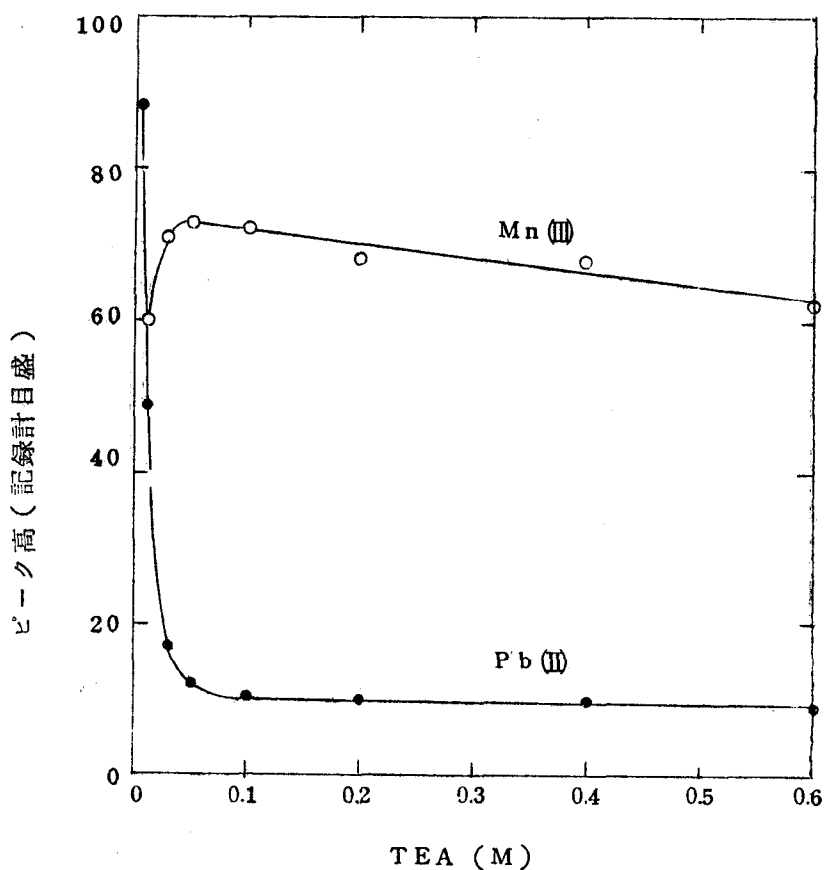


図 II - 39 TEA 濃度によるピーク高の変化

$1 \times 10^{-4} \text{ M Mn(III)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $1 \text{ M KOH}$

装置感度  $1/32$

上になると急激に低下して  $\text{Mn(III)}$  のピーク高はほぼ  $1/5$  になる。この結果から  $\text{Mn(III)}$  と  $\text{Pb(II)}$  のピークは  $\text{TEA } 0.2 \text{ M}$  以上であれば頂点電位に  $0.5 \text{ V}$  の差があるので、これらは完全に分離したピークをあたえる。 $1 \text{ M KOH} - 0.4 \text{ M TEA}$  溶液中での  $\text{Mn(III)}$  および  $\text{Pb(II)}$  の矩形波ポーラログラムは図 II - 37 に示したように、これらは互いに分離したピークをあたえる。また、 $\text{Ni(II)}$  は  $-1.4 \text{ V vs. SCE}$

にピークをあたえるがMn(III)のピークとは大きく離れているので全く影響をあたえない。

1M KOH-0.4M TEA溶液を支持電解質としていくつかのイオンの矩形波ポーラログラムを記録し、そのピーク高、波形から判断した可逆、不可逆の区別、および頂点電位についてのデータを表II-12にまとめて示した。比較しやすくするために各イオンの濃度はすべて $1 \times 10^{-4}$ Mとして測定した。この支持電解質中ではMn(III)の他にFe(III)が良好なピークをあたえる。Mn(III)のピークの近くに現われるものとしてはCu(II)の不可逆なピークがあり、これが共存するとMn(III)のピークの測定を妨害する。しかしながら、幸いなことにCu(II)はイオン交換分離過程において、9M塩酸溶液からは樹脂に強く吸着するためにMn(III)の溶出液には混入しない。したがって、前節で述べたイオン交換法で分

表II-12 1M KOH-0.4M TEA溶液中における  
各種金属イオンの矩形波ポーラログラム

イオン*	ピーク高 ( $\mu\text{V}$ )	波 形	頂点電位 (V vs. SCE)
Mn(III)	36	可 逆	- 0.49
Fe(III)	50	可 逆	- 1.05
Pb(II)	6.4	不可逆	- 1.02
Ni(II)	3.2	不可逆	- 1.4
Cu(II)	6.4	不可逆	- 0.55
Cd(II)	5.6	不可逆**	- 0.91, -1.02
Zn(II)	0.8	不可逆	- 1.6
Cr(VI)	4.8	不可逆	- 1.11
U(VI)	2.4	不可逆	- 0.94

\*  $1 \times 10^{-4}$  M

\*\* 二重波

離すれば Cu (II) は妨害しないと考えられるが，これを確認するために Cu (II) を添加した合成試料についてマンガンの定量を行なった。その結果は表 II - 13 に示すように銅は少なくとも 20.3  $\mu\text{g}$  まで共存しても妨害は認められなかつた。

表 II - 13 マンガンの定量に対する銅の影響  
( Mn 添加量 5.5  $\mu\text{g}$  )

	Cu 添加量 ( $\mu\text{g}$ )	Mn 定量値 ( $\mu\text{g}$ )
1	1.3	5.8
2	5.1	5.5
3	10.2	5.4
4	20.3	5.6

以上の実験ならびに考察の結果，マンガンの矩形波ポーログラフ法による定量は 1 M KOH - 0.4 M TEA 溶液を支持電解質として行なうことにより，非常に感度よく測定することができ，また通常ウラン中に含まれるような不純物による妨害はないことがわかつた。なお，この支持電解質で得られる Mn (II) のピーク高の濃度比例性は後の検量線で示されるように非常に良好であつた。

## 5 定量法および定量結果

### 5.1 定量操作

3 および 4 におけるマンガンの分離法および支持電解質についての検討結果に基づいて，ウラン中のマンガンの定量操作をつぎのように定めた。

試料 1 g を 100 ml ビーカに秤量し取り，6 M 塩酸 10 ml を加えて砂浴上で加熱しながら 30% 過酸化水素水約 10 ml を徐々に滴下して完全に溶解させる。さらに加熱を続けて過剰の過酸化水素を分解し，同時に液量が大

約 5 ml になるまで加熱蒸発を続ける。冷却後濃塩酸 5 ml を加え、あらかじめ用意してあるイオン交換カラムにそそぐ。続いて 9 M 塩酸 50 ml を約 1.5 ml/min の流速で通し、流出液は 100 ml ビーカーに捕集して砂浴上で加熱して蒸発乾固する。これに 1 M KOH-0.4 M TEA 溶液 5 ml を加えて残査を溶解してポーラログラフ用電解セルに移し、溶存酸素を除いたのち -0.1~0.6 V vs. Hg あるいは -0.3~-0.8 V vs. SCE の範囲で矩形波ポーラログラムを記録する。得られるマンガンのピーク高を測定し、あらかじめ作成してある検量線を用いてマンガンの量を求める。別に 6 M 塩酸 10 ml について上記の操作に従って処理して矩形波ポーラログラムを記録してブランク値を求め、試料中のマンガン含有量はこのブランク値を差引いて求められる。

検量線はマンガン標準液の一定量をメスピペットでビーカーにとり、砂浴上で蒸発乾固したのち 1 M KOH-0.4 M TEA 溶液 5 ml を加え、矩形波ポーラログラムを記録してマンガンのピーク高を測つて求める。装置の感度をいろいろ変えて、マンガンの濃度範囲 1~28  $\mu\text{g}/5\text{ ml}$  について得られた検量線を図 II-40 および図 II-41 に示す。この濃度範囲では濃度とピーク高との間には非常に良好な比例関係が成立している。

## 5.2 正確度，精度および感度

まず，5.1 に述べた操作に従って合成試料の分析を行なった。合成試料は精製したウラン溶液 (1 g U/9 M HCl 10 ml) にマンガン標準液を用いて既知量のマンガンを追加して調製した。これを分析して得られた結果を表 II-14 に示す。定量値はブランク値を差引くと添加量とよく一致している。このことはイオン交換分離法におけるマンガンの回収率はほぼ 100% であつて，本定量法は正確な方法であることを示している。

本定量法の精度を調べるために，5.5  $\mu\text{g}$  のマンガンを追加した合成試料を 14 回繰返し測定したところ，その平均値は 5.4  $\mu\text{g}$  で，標準偏差は  $\pm 0.26 \mu\text{g}$  であつた。

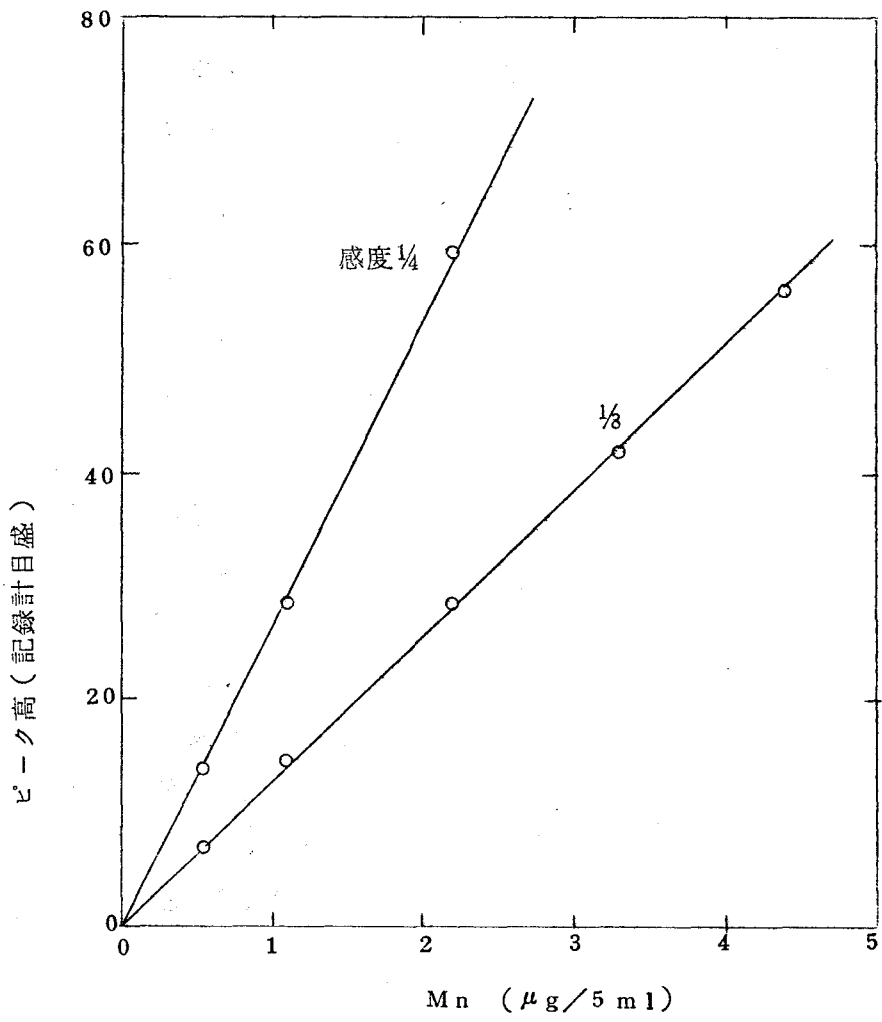
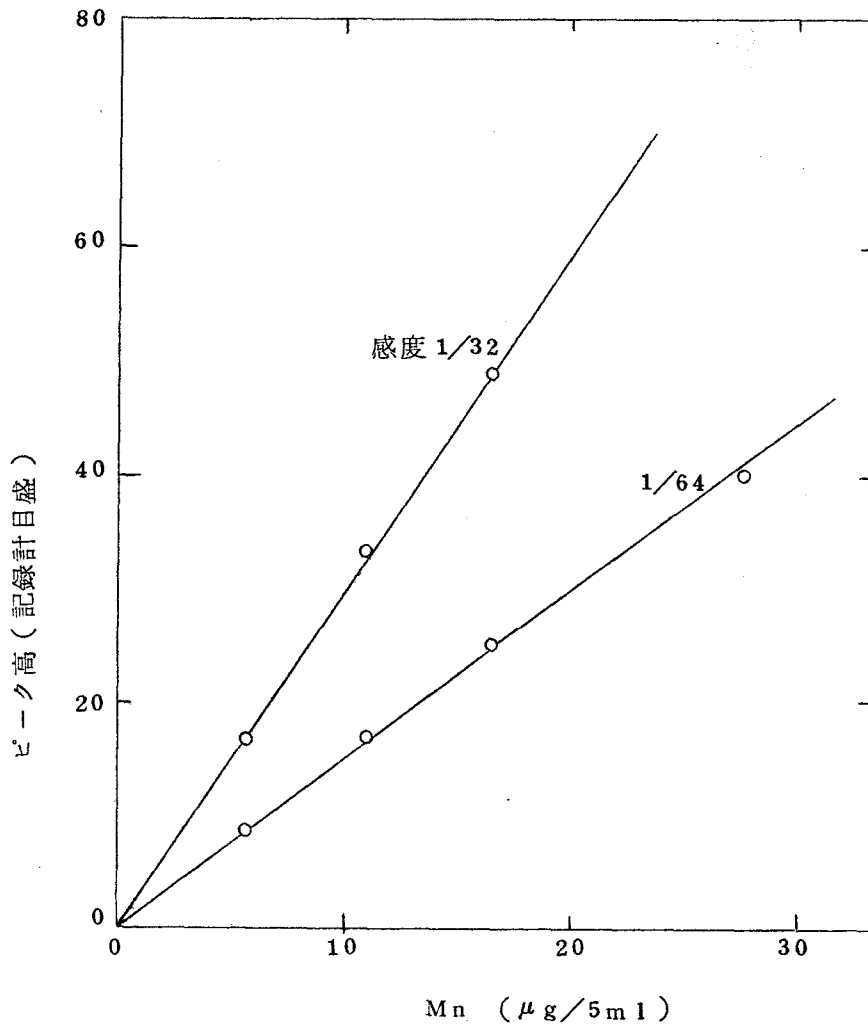


図 II - 40 マンガンの検量線 (低濃度)

なお、本法の定量下限は矩形波ポーログラフによる測定感度およびブランク値の大きさから推定してだいたい 0.5 p.p.m. である。ただし、試料採取量を多くするとさらに微量まで定量することができる。本法の定量下限、精度および試料所要量を従来の方法<sup>(2)(3)</sup>と比較すると、表 II-15 に示す



表II-41 マンガンの検量線(高濃度)

よくなる。矩形波ポーラログラフ法を用いる本法は発光分光分析法や光吸収分析法に比べて感度、精度ともすぐれている。



表Ⅱ-14 合成試料の分析結果(マンガン)

添加量 (p.p.m.)	定量値 (p.p.m.)	平均値 (p.p.m.)	差 (p.p.m.)
2.8	3.4	3.4	+ 0.6
	3.5		
	3.4		
	3.1		
4.4	4.9	5.2	+ 0.8
	5.2		
	5.4		
	5.2		
5.5	6.0	5.9	+ 0.4
	5.9		
	6.0		
	5.6		
ブランク	0.7	0.6	
	0.5		
	0.6		
	0.6		

表Ⅱ-15 定量下限および精度の比較(マンガン)

方 法	定量下限 (p.p.m.)	精 度 (p.p.m.)	試料所要量 (g)
本 法	0.5	± 0.3	1
発光分光分析法	2	± 2	0.1
光吸収分析法	2	± 1	2

### 5.3 分析例

本定量法に従つて三種類の二酸化ウラン中のマンガンを定量し，得られた結果を表Ⅱ-16に示した。また，比較のために担体蒸留法を用いる発光分光分析の結果も示したが，本法による定量値と発光分光分析による定量値はほぼ一致している。

表Ⅱ-16 実試料の分析例(マンガン)

試料	本法(p.p.m.)	発光分析(p.p.m.)
核燃料用 $UO_2$ , A	3.8	4
B	5.0	4
試薬用 $UO_2$	< 0.5	< 2

本法を用いるにあつては，あらかじめ検量線を作成しておき，数個のイオン交換カラムを用意しておけば，一度に並行して多くの試料の分析を行なうことができる。本法の全操作にわたる所要時間は約4時間である。なお，本法は二酸化ウランのみならず，金属ウラン，その他のウラン化合物，およびある種の合金ウランにも適用することができる。

## 6 結 語

ウラン中のマンガンを定量するために，矩形波ポーラログラフ法とイオン交換分離法とを併用する方法を検討し，つぎのような結果を得た。

- (1) 本法は従来用いられている発光分光分析法および光吸収分析法よりも感度がすぐれていて0.5 p.p.m.まで定量可能である。したがつて，本法は核燃料用ウラン中のマンガンの定量に適当な方法である。

- (2) 強塩基性陰イオン交換樹脂を充填した小型のカラムを用い、ウラニルイオン  $U(IV)$  はクロロ錯陰イオンの形で吸着させ、一方  $Mn(III)$  は流出させることによつて両者を完全に分離することができる。その際  $Mn(III)$  は 100% 回収されるので正確に定量することができる。
- (3) マンガンを定量するための支持電解質として種々の錯化剤を含む強アルカリ溶液を検討した結果、1 M KOH-0.4 M TEA 溶液が適当であることがわかつた。この溶液中では、 $Mn(III)$  は TEA と錯体を形成しただちに空気酸化を受けて  $Mn(IV)$ -TEA 錯体となつて緑色を呈する。矩形波ポーラログラフ法において、この  $Mn(IV)$ -TEA 錯体の  $Mn(III)$ -TEA 錯体への一電子還元にもとづく良好なピークをあたえ、その還元はほとんど可逆的なものであることを確認した。したがつて、この支持電解質はマンガンの定量のためには最もすぐれたものの一つである。
- (4) 本法によるウラン中のマンガンの定量はウラン中に通常含まれるような不純物によつて妨害されることはない。

## 文 献

- (1) K.Motojima, H.Hashitani and T.Imahashi, *Anal.Chem.*, 34, 571 (1962).
- (2) 石井大道, *分析化学*, 9, 698 (1960).
- (3) B.F.Scribner and H.R.Mullin, *J.Res.Natl.Bur.Std.*, 37, 379 (1946).
- (4) K.A.Kraus and F.Nelson, *Proc.Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva*, 7, 113 (1956).
- (5) I.M.Kolthoff and J.J.Lingane, "Polarography", 2nd Ed., Vol. II, Interscience Publ., N.Y. (1952) p.468.
- (6) D.J.Ferrett and G.W.C.Milner, *Proc.Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva*, 9, 412 (1956).

- (7) I.M.Issa, R.M.Issa, I.F.Hewaidy and E.E. Omar, Anal.Chim. Acta, 17, 434 (1957).
- (8) 藤永太一郎, 萩原一芳, 分析化学, 11, 442 (1962).

## 第4章 鉛とニッケルの同時定量

### 1 前 言

カドミウムおよびマンガンの定量において矩形波ポーラログラフ法は非常にすぐれた感度を有することを認めた。そこで、本章においてはさらにこの方法を推し進め、鉛とニッケルとの定量法について研究した。これまで、ウラン中のこれらの不純物の光吸収分析がいくつか報告されている。<sup>(1)(2)(3)</sup> その場合、鉛はジチゾン錯体として、またニッケルはジメチルグリオキシム錯体として溶媒抽出法によつてウランおよび他の不純物から分離して定量している。Sambucetti<sup>(4)</sup> は直流ポーラログラフ法を、また斎藤<sup>(5)</sup> は交流ポーラログラフ法を応用し、いずれの場合にも溶媒抽出分離法を併用している。これらの元素はまた発光分光分析法によつても定量されている。<sup>(6)</sup> ここでは、矩形波ポーラログラフ法とイオン交換分離法とを併用すればよりすぐれた定量法を提供し得ると考えて、鉛とニッケルの定量に応用しようと試み、種々の条件を検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 装 置

##### (1) 矩形波ポーラログラフ

これまでと同じく Mervyn 社製の装置を使用し、その操作条件は前章のマンガンの定量の場合と同じで、温度は  $25 \pm 0.2$  °C、滴下水銀電極の滴下間隔は 4 sec に保ち、直流加電圧速度は  $0.1 \text{ V/min}$  として矩形波ポーラログラムを記録した。対極には飽和甘汞電極と水銀ブール電極の両方を用いた。

(2) イオン交換カラム

マンガンの定量的場合と同一のカラムを使用した(図Ⅱ-34)。

2.2 試薬

(1) イオン交換樹脂柱

前章のマンガンの場合と同じく、強塩基性陰イオン交換樹脂Dowex 1×8(50-100メッシュ)を用い、前処理、コンディショニングも全く同じようにして調製し、9M塩酸型として使用した。

(2) 精製したウラン溶液

これもマンガンの場合と同じく、9M塩酸10ml中に1gのウランを含む溶液を調製し、さきのイオン交換カラムに通して鉛、ニッケルなどの不純物を除去して精製した。

(3) 鉛およびニッケルの標準液

それぞれ高純度の金属を塩酸と過酸化水素とで加熱溶解して $1 \times 10^{-3}$ Mの溶液を調製し、これを適当に希釈して用いた。

(4) シアン化カリウム溶液

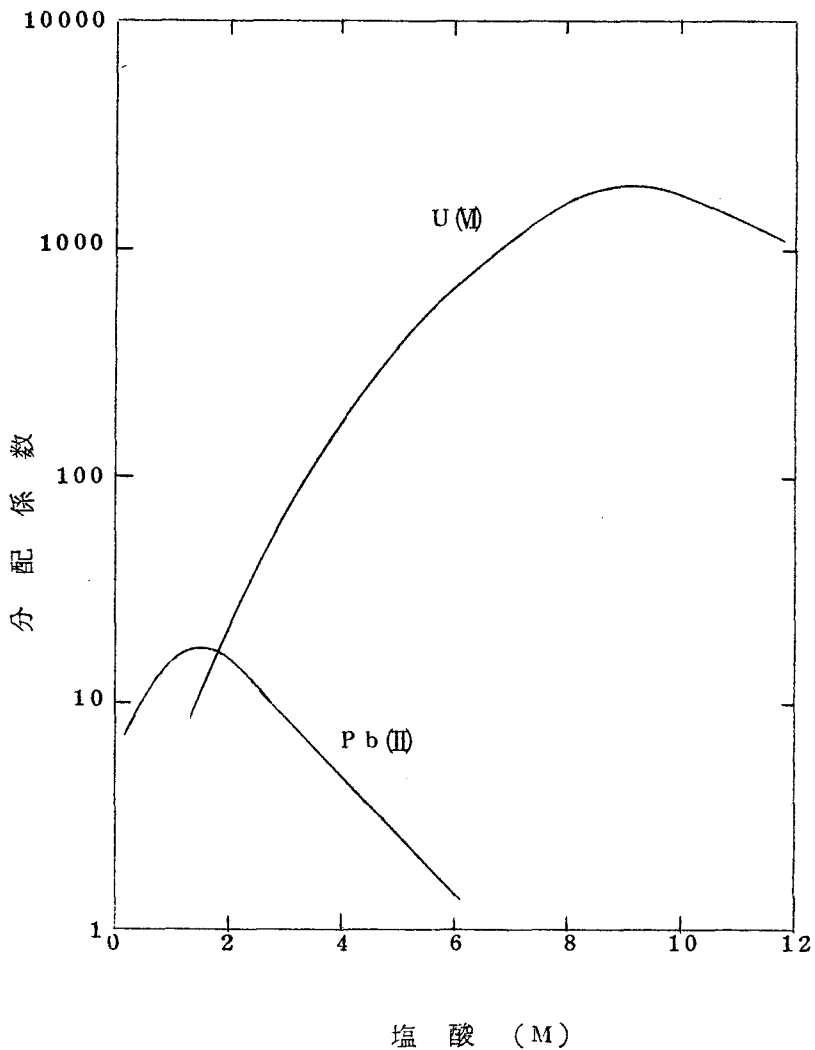
特級試薬を用いて1M KOH-0.1M KCN溶液を調製し、支持電解質溶液として用いた。この溶液は炭酸ガスの吸収をさけるためにソーダライムを付けて外気としや断した容器に保存した。

その他の試薬はすべて特級試薬を用いた。また、使用した水は一度蒸留したものをモノベッド型イオン交換純水装置で脱イオンしたものである。

### 3 ウラン中の鉛およびニッケルの分離

ウランから鉛およびニッケルを分離する方法としてはこれまで主に溶媒抽出法が用いられているが、ここでは強塩基性陰イオン交換樹脂を用いる分離法に

ついて詳しく検討した。Kraus<sup>(7)</sup>によつて求められた塩酸溶液から陰イオン交換樹脂に対する分配係数の基礎的データによると鉛、ニッケルともにウランから容易に分離できると思われる。すなわち、図Ⅱ-42に示すように、U(VI)は塩酸濃度が比較的高い場合にクロロ錯陰イオンとして非常に強く吸着される



図Ⅱ-42 塩酸溶液からのU(VI), Pb(II)の陰イオン交換<sup>(7)</sup>

のに対して、Pb(II)は塩酸がやや薄いときにいくらか吸着能を示し、Ni(II)の分配係数は塩酸濃法に無関係に1以下であつて全く吸着されない。このことから、7 M以上の濃度の塩酸を溶離剤として用いれば、U(VI)は吸着され、Pb(II)とは全然吸着されないで簡単に流出するものと考えられる。これを確認するためにつぎのような実験を行なつた。

鉛 26  $\mu$ g, ニッケル 29  $\mu$ gおよび1 gを含む9 M(塩酸10 ml)を調製し、これをイオン交換カラムに通し、続いて9 M塩酸を1.5 ml/minの流速に保つて通す。流出液は最初から2分ごとに小容量のルツボに分取して蒸気乾固する。これに1 M KOH-0.1 M KCN溶液の3 mlを加えて残査を溶解し、電解セルに移して矩形波ポーログラムを記録する。-0.76 V vs. SCEに現われるPb(II)およびNi(II)のピークを測定してそれぞれの溶出曲線を求める。

上に記した操作に従つて求めた溶出曲線を図II-43に示す。これよりPb(II)は溶出液量60 mlで、またNi(II)は50 mlで完全に溶出することがわかつた。さらに、同じ溶出操作におけるU(VI)の流出状態について調べたところ、溶出液量80 mlまで測定した結果ではU(VI)の溶出は全然認められなかつた。

以上の実験結果から、陰イオン交換樹脂を用いることによりPb(II)、Ni(II)は多量のU(VI)から完全に分離されることがわかつた。



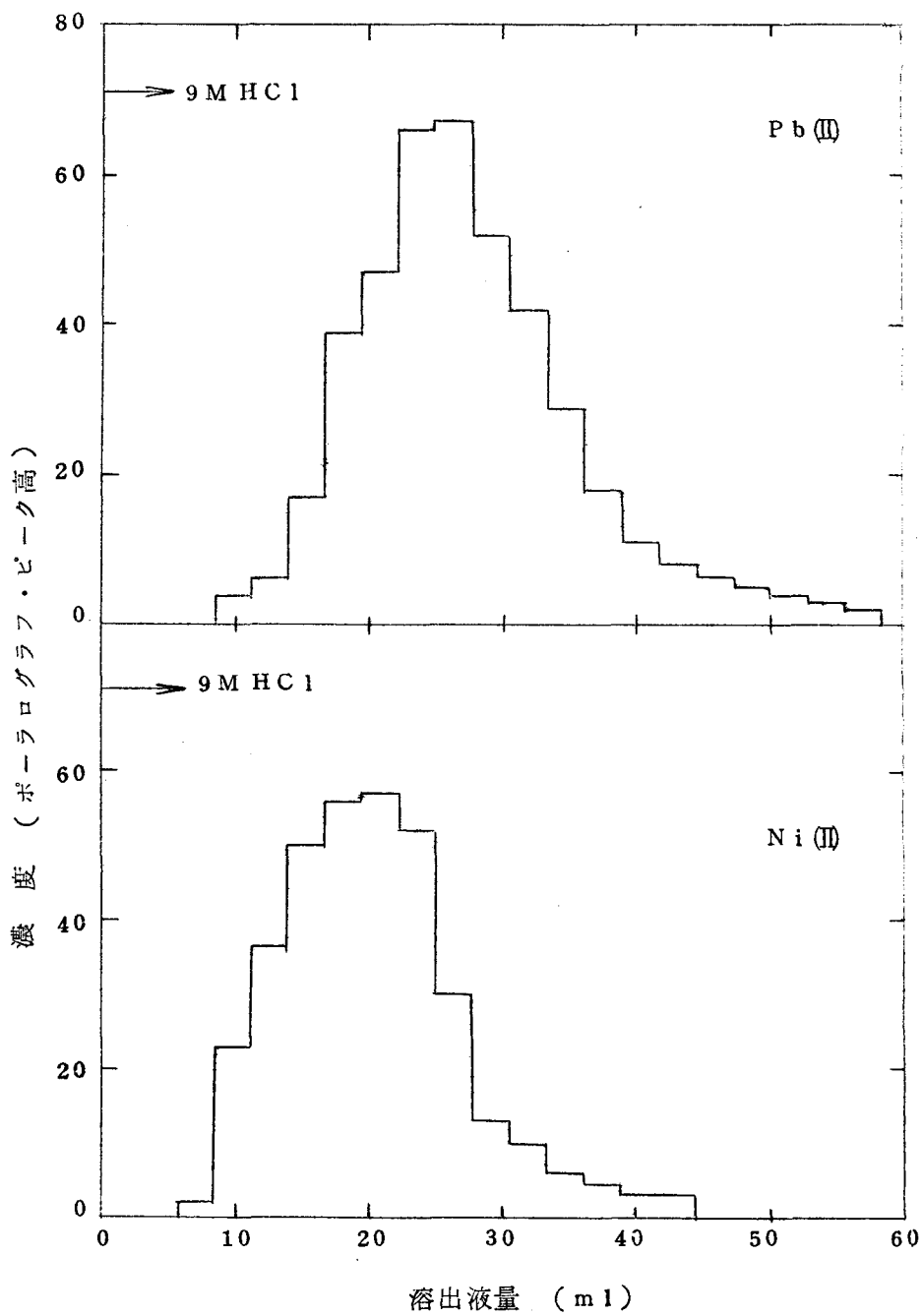


図 II - 43 Pb(II)およびNi(II)の溶出曲線

## 4 支持電解質の検討

Pb(II)は種々の支持電解質溶液から良好な可逆波をあたえることが知られているが、Ni(II)の還元は不可逆であつて良好な矩形波ポーログラムをあたえないことが多い。しかし、この点は支持電解質を選びNi(II)の錯化状態を変えることによつてかなり改善することができる。Hume, Kolthoff<sup>(8)</sup>はNi(II)シアン錯体を直流ポーログラフ法によつて詳しく研究しているが、シアンイオンが過剰に存在するときはNi(II)の還元はなお不可逆であるけれども得られる直流ポーログラフ波は非常に良好なものであることを報告している。また Ferrer<sup>(9)</sup>は強アルカリシアン化カリウム溶液を支持電解質として、アルミニウム合金中のニッケルの矩形波ポーログラフによる定量を行なつて

いる。ここでは鉛とニッケルとを同時に定量することを目的として、1M KOH - KCN系について検討した。KCNの濃度をいろいろ変えて矩形波ポーログラムを記録し、Pb(II)およびNi(II)のピークを比較した。得られたピークについての頂点電位とピーク高を表II-17に示す。Pb(II)およびNi(II)のピークはそれぞれ-0.76 V vs. SCEおよび-1.38 V vs. SCEに現われ、その電位はKCNの濃度に無関係に一定であつた。またピーク高もKCN濃度によつてあまり変化しないが、KCN濃度が0.01MのときにはNi(II)のピーク高の再現性が悪かつた。1M KOH-0.1M KCN溶液を支持電解質として用いたときの矩形波ポーログラムを図II-44に示す。

この支持電解質溶液で得られるPb(II)のピークは1M KOH溶液から得られるピークと全く同じで、頂点電位、ピーク高ともに相等しい。したがつて、Pb(II)は1M KOH-0.1M KCN溶液中ではシアン錯体としてよりもむしろ亜鉛酸イオン $\text{HPbO}_2^-$ として存在しているものと考えられ、そのピークは次式で示される二電子還元に対応している。

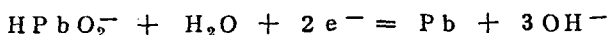


表 II - 17 Pb(II)およびNi(II)のピークに対する  
KCNの濃度の影響

( $1 \times 10^{-4}$  M Pb(II),  $2 \times 10^{-4}$  M Ni(II), 1 M KOH)

KCN濃度 (M)	Pb(II)		Ni(II)	
	頂点電位 (V vs. SCE)	ピーク高 ( $\mu\text{V}$ )	頂点電位 (V vs. SCE)	ピーク高 ( $\mu\text{V}$ )
0.01	- 0.76	215	- 1.38	108
0.05	- 0.75	236	- 1.35	123
0.1	- 0.76	225	- 1.38	128
0.2	- 0.76	220	- 1.38	123
0.3	- 0.76	215	- 1.38	123

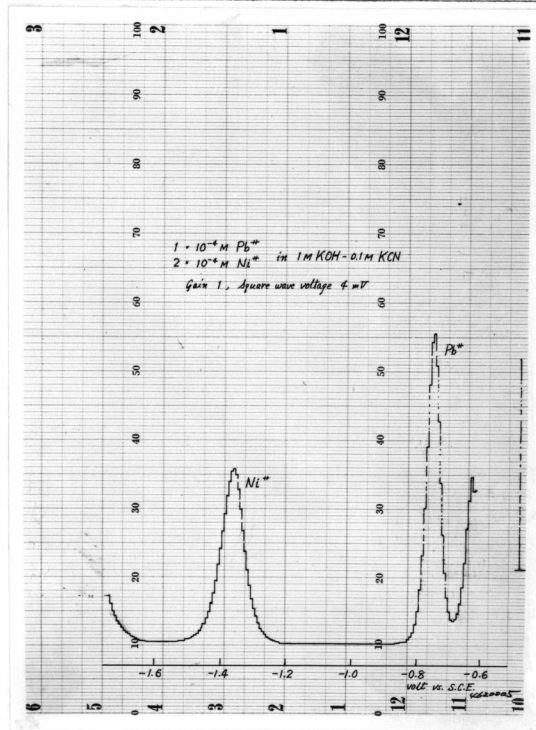
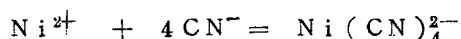


図 II - 44 1 M KOH - 0.1 M KCN 溶液中における  
Pb(II), Ni(II)の矩形波ポーログラム

ちなみに、1 M KCN 溶液における Pb (II) の半波電位は  $-0.72 \text{ V vs. SCE}$  である。<sup>(10)</sup> この亜鉛・鉛酸イオンの還元は完全に可逆なものであつて、1 M KOH-0.1 M KCN 溶液から得られるピークの高さはオ 1 章において考察した可逆波についての理論式(10)式から予想される理論値にだいたい近いものである。

一方、Ni (II) はこの支持電解質溶液中では次式に従つてシアン錯イオンの形で存在しており、



そのピークは  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  の二電子還元に対応している。そのピーク高は Pb (II) に比べて低く、だいたい  $\frac{1}{4}$  に近い。同じ二電子還元であるにもかかわらず Ni (II) のピークがこのように低いことは、その還元反応が不可逆であることを示すものである。とはいえ、この支持電解質中における Ni (II) のピークは他の酸性あるいは中性の支持電解質やアンモニア緩衝液を用いた場合よりもはるかに高く、ニッケルの定量に適している。

3 において述べたイオン交換分離法によると、分離された Pb (II) および Ni (II) に Mn (II), Al (III), Th (IV), Cr (III), V (V), Ag (I), 希土類が混入する可能性はあるが、これらのうち Mn (II) を除く他のイオンはポーラログラフ法において還元波をあたえないので Pb (II) および Ni (II) の定量を妨害することはない。Mn (II) については、<sup>(9)</sup> Ferrett, Milner は、空気との接触をさせて酸化を完全に防ぐならば Mn (II) シアン錯体の還元に基づくピークをあたえるので Mn (II) を Ni (II) と同時に定量できることを述べている。しかし、Mn (II) の酸化を完全に防ぐことは困難であつて褐色の酸化物を生成する傾向が強いので Mn (II) をも同時に定量することはできなかつた。また、Mn (II) は支持電解質中の溶存酸素によつてただちに酸化されるので、特に溶存酸素の除去を行なわないかぎりピークをあたえず、したがつて Pb (II) および Ni (II) のピークの測定を妨害しないことを認めた。

以上の検討の結果、支持電解質としては 1 M KOH-0.1 M KCN 溶液を用いると Pb (II) と Ni (II) とは感度よくしかも他の元素によつて妨害されることはなく

定量できることがわかった。

## 5 定量法および定量結果

### 5.1 定量操作

鉛およびニッケルの分離法および支持電解質の検討結果に基づいて、これら両者の同時定量のための操作をつぎのように定めた。

試料 1 g を 100 ml のコニカル・ビーカーに取り、6 M 塩酸 10 ml を加えて砂浴上で加熱する。加熱しながら 30% 過酸化水素水 10 ml を徐々に滴下して試料を完全に酸化溶解する。さらに加熱を続けて過酸化水素の残りを分解し、液量が 5 ml になるまで濃縮する。冷却後濃塩酸 5 ml を加えて試料液の塩酸濃度を約 9 M にする。これをあらかじめ用意してあるイオン交換カラムに入れ、続いて 9 M 塩酸 50 ml を約 1.5 ml/min の流速で通して鉛とニッケルを溶出させる。流出液は最初から捕集して、これを砂浴上で蒸発乾固させる。これに 1 M KOH-0.1 M KCN 溶液 5 ml を加えてよくかきまぜて残渣を溶解し、ポーラログラフ用電解セルに移して溶存酸素を除いたのち、直流加電圧  $-0.6 \sim -1.6$  V vs. SCE の範囲にわたって矩形波ポーラログラムを記録する。 $-0.76$  および  $-1.38$  V vs. SCE に現われるピークの高さを測定して、あらかじめ作成してある検量線を用いて鉛およびニッケルの量を求める。

また、9 M 塩酸 10 ml について全く同じ操作を行なってブランク値を求め、これを差引いてウラン中の鉛およびニッケルの含有量を求める。

検量線は鉛とニッケルの標準液を用いて既知量を 100 ml ビーカーにとり、これを蒸発乾固したのち 1 M KOH-0.1 M KCN 溶液 5 ml を加えて溶解した液について矩形波ポーラログラムを記録して求める。装置の感度をいろいろ変えて矩形波ポーラログラムを記録し、得られた検量線を図 II-45、

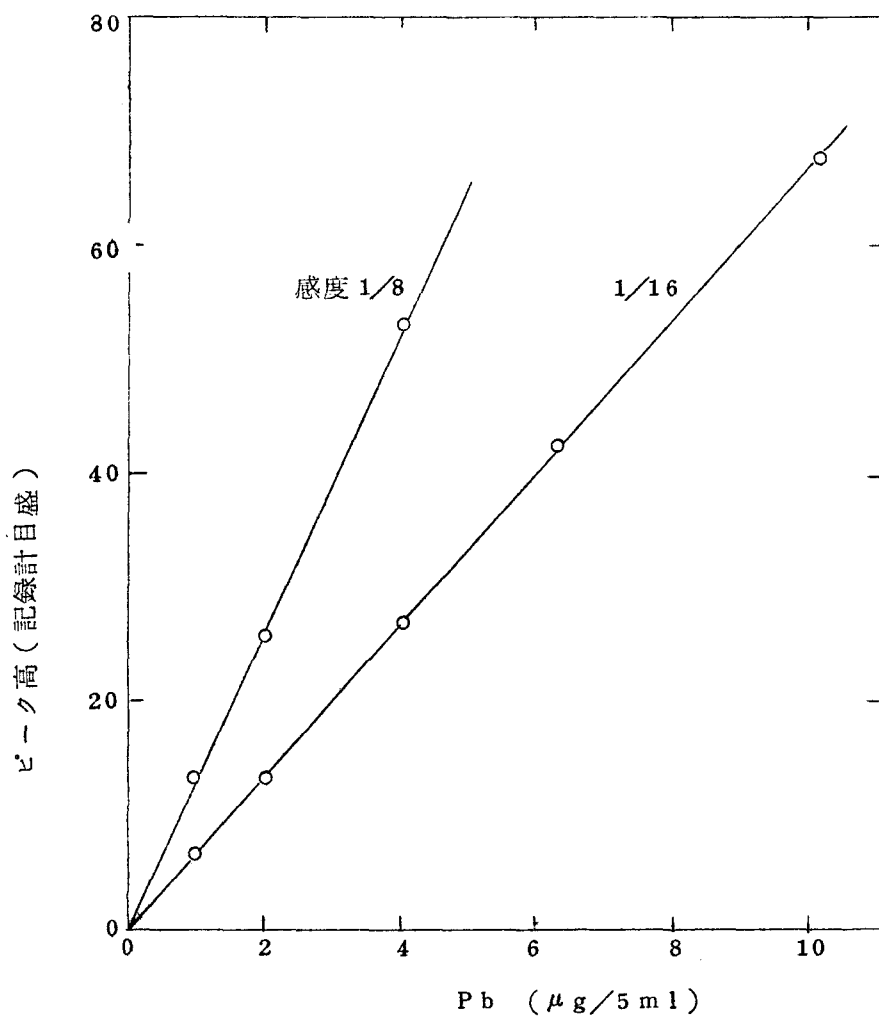


図 II - 45 鉛の検量線 (低濃度)

図 II - 46 , 図 II - 47 , および図 II - 48 に示す。鉛については 1~30  $\mu\text{g}/5\text{ml}$  の濃度範囲にわたって良好な比例関係が得られているが、ニッケルについてはやや曲つた検量線が得られた。

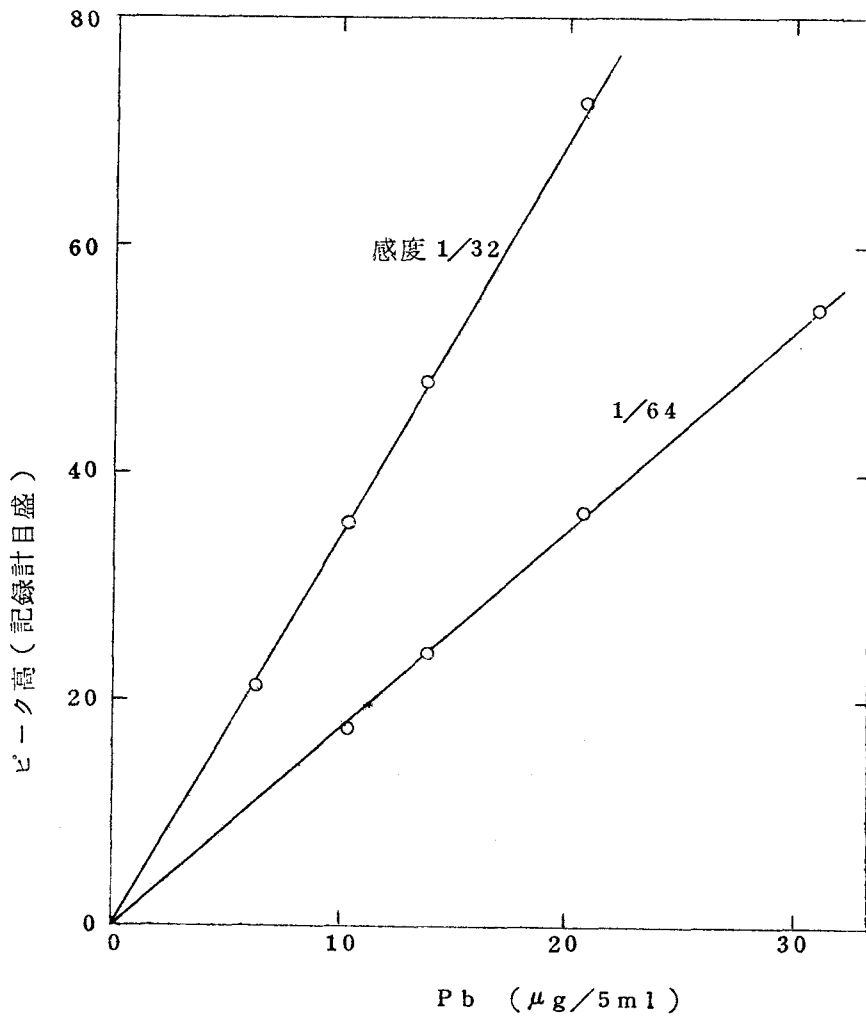


図 II - 46 鉛の検量線 (高濃度)

5.2 正確度, 精度および感度

鉛とニッケルの一定量を精製したウラン溶液に添加して合成試料を調製し, これを分析して本定量法の正確度を調べた。鉛とニッケルとを同時定量して得られた結果をそれぞれ表 II - 18 および表 II - 19 に示す。鉛,

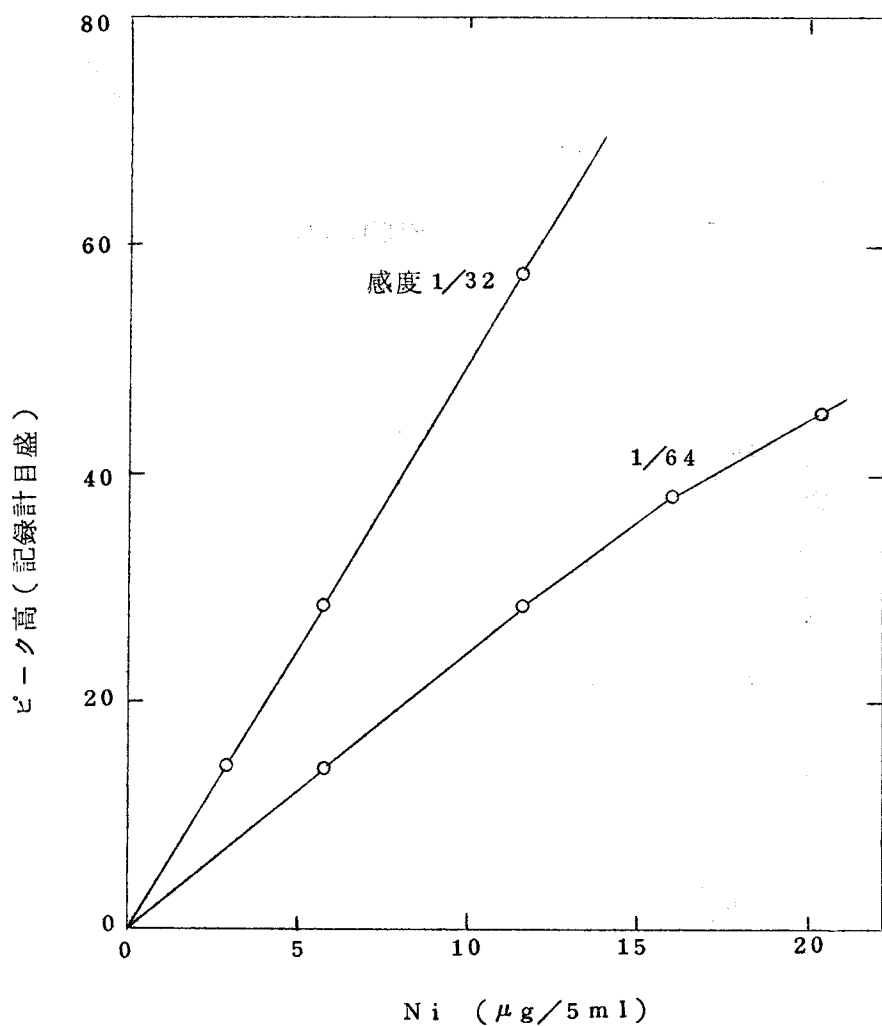


図 II - 47 ニッケルの検量線 (低濃度)

ニッケルともにブランク値を差引くと定量値は添加量にだいたい一致している。したがって、鉛およびニッケルはウランから定量的に分離されることがわかり、本定量法は正確な方法であることを知った。



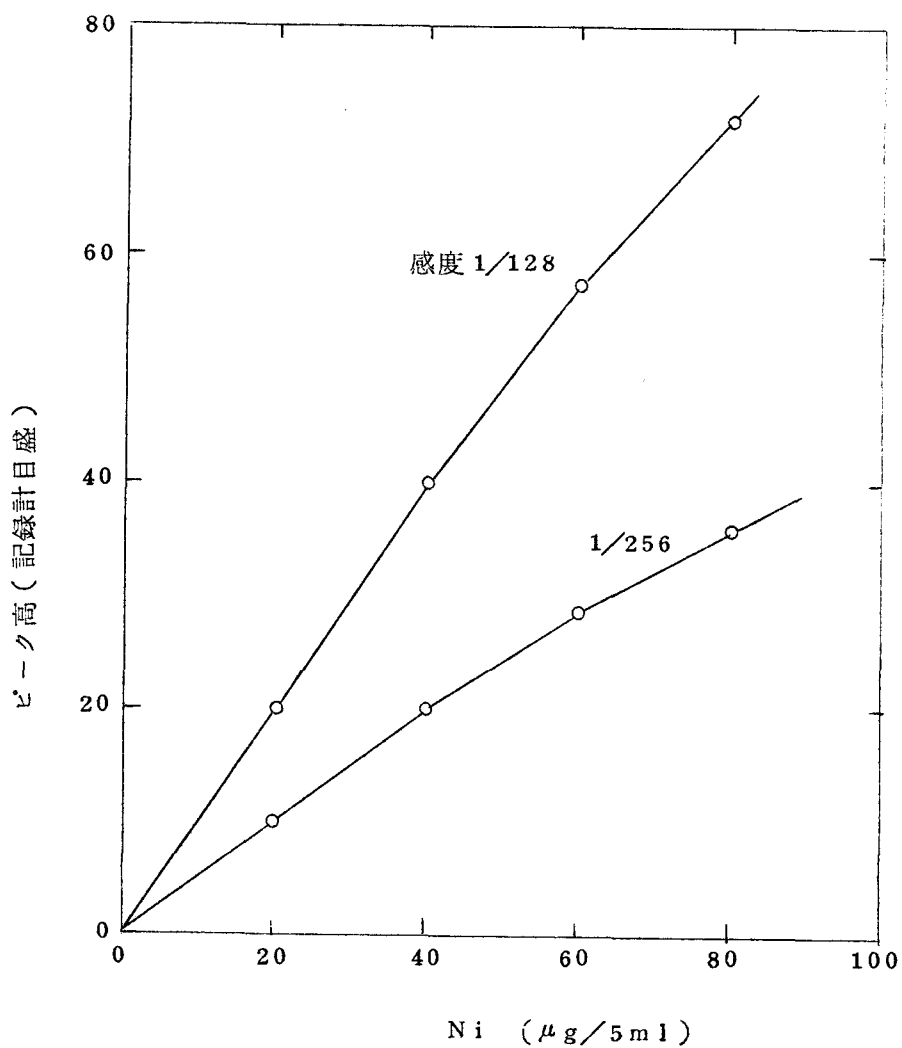


図 II - 48 ニッケルの検量線 (高濃度)

つぎに、 $6.2 \mu\text{g}$  の鉛と  $23.5 \mu\text{g}$  のニッケルを含む合成試料を調製し、これを 10 回分析して本法の精度を調査した。鉛およびニッケルの定量値はそれぞれ  $6.4 \mu\text{g}$  および  $23.2 \mu\text{g}$  であり、また標準偏差はそれぞれ  $\pm 0.3 \mu\text{g}$  および  $\pm 0.5 \mu\text{g}$  であつた。

表Ⅱ-16 合成試料の分析結果(鉛)

添加量 (p.p.m.)	定量値 (p.p.m.)	平均値 (p.p.m.)	差 (p.p.m.)
2.1	3.4	3.6	+ 1.5
	3.9		
	2.9		
4.1	5.6	5.7	+ 1.6
	5.8		
	5.8		
6.2	9.2	7.7	+ 1.7
	6.7		
	8.0		
10.4	10.8	11.6	+ 1.2
	11.7		
	12.4		
ブランク	1.4	1.7	
	1.9		
	1.6		

本法の定量下限は矩形波ポーログラフによる測定感度、標準偏差、およびブランク値の大きさから考えて、鉛については1p.p.m.、ニッケルについては2p.p.m.である。これを担体蒸留法による発光分光分析<sup>(6)</sup>およびジチゾンまたはジメチルグリオキシウムを用いる光吸収分析法<sup>(2)(3)</sup>の定量下限と比較すると表Ⅱ-20に示すようになる。鉛、ニッケルともに本法が最もすぐれた感度を有することがわかる。また、本法は鉛とニッケルとを

表 II - 19 合成試料の分析結果 (ニッケル)

添加量 (p.p.m.)	定量値 (p.p.m.)	平均値 (p.p.m.)	差 (p.p.m.)
5.9	7.6	7.5	+ 1.6
	7.6		
	7.3		
23.5	24.0	24.4	+ 0.9
	24.9		
	24.2		
29.4	30.2	30.7	+ 1.3
	31.2		
	30.6		
82.2	87.0	83.5	+ 1.2
	81.6		
	82.6		
ブランク	0.9	1.1	
	1.5		
	1.0		

表 II - 20 定量下限の比較

方 法	定量下限(p.p.m.)	
	鉛	ニッケル
本 法	1	2
発光分光分析法	2	10
光吸収分析法	1	5

同時に定量できるという点で光吸収分析法よりも有利な方法である。

### 5.3 分析例

本法を適用して核燃料用二酸化ウランおよび試薬二酸化ウランおよび塩化ウラニル中の鉛とニッケルの同時定量を行なった。その結果を表Ⅱ-21に示す。また、比較のために同じ試料について発光分光分析（担体蒸留法）を行ない、その結果も一緒に示した。ここで分析した核燃料用二酸化ウラン中の鉛は1 p.p.m.以下、ニッケルは2 p.p.m.以下といずれも本法の定量下限以下であつた。横沢化学製紙試薬二酸化ウランには約5 p.p.m.程度の鉛とニッケルが含まれていた。

表Ⅱ-21 実試料の分析例（鉛，ニッケル）

試料	鉛 (p.p.m.)		ニッケル (p.p.m.)	
	本法	発光	本法	発光
核燃料用 $UO_2$ , A	< 1	< 2	< 2	< 10
B	< 1	< 2	< 2	< 10
試薬用 $UO_2$	5.6	5	4.4	< 10
$UO_2Cl_2$	2.3	2	< 2	< 10

本法の全操作にわたる所要時間は約4時間であるが、あらかじめ検量線を作成しておき、一連のイオン交換カラムを用意しておけば、数多くの分析を能率的に行なうことができる。

なお、本法は金属ウラン、各種のウラン化合物およびある種の合金ウラン中の鉛とニッケルの定量に応用することができる。

## 6 結 語

矩形波ポーログラフ法とイオン交換分離法とを併用することにより，ウラン中の微量の鉛とニッケルを定量する方法を検討し，つぎのような結果を得た。

- (1) 本法によると鉛とニッケルとを同時に定量することができ，鉛は 1 p.p.m. まで，ニッケルは 2 p.p.m. まで定量可能であつて，いずれも他の方法より感度がすぐれている。
- (2) 強塩基性陰イオン交換樹脂を用い，カラム法によつて多量のウランから鉛とニッケルとを分離する方法を確立した。すなわち，9 M 塩酸溶液から U(Ⅳ) を樹脂に吸着させ，Pb(Ⅱ)とNi(Ⅱ)とは溶出させることによつてこれら微量の不純物をウランから定量的に分離することができた。したがつて，本法によれば正確な定量値が得られる。
- (3) 鉛とニッケルとを矩形波ポーログラフ法によつて同時に定量するための条件を検討し，支持電解質としては 1 M KOH-0.1 M KCN 溶液が適當であることを認めた。この溶液中で Pb(Ⅱ)は可逆的二電子還元に相当するピークをあたえ，また，Ni(Ⅱ)のピークは可逆的ではないが，従来直流ポーログラフ法でよく用いられている他の支持電解質中よりも高く良好なピークであつた。
- (4) 本法はウラン中に通常含まれているような不純物によつて妨害されることはない。

## 文 献

- (1) C.J.Rodden, "Analytical Chemistry of the Manhattan Project," McGraw-Hill, N.Y. (1950) p. 379.
- (2) 斎藤謙，武内次夫，分析化学，10，152 (1961)。
- (3) 本島健次，橋谷博，勝山和夫，日本原子力誌，3，89 (1961)。

- C.J.Sambucetti, E.Witt, and A.Gori, Proc.Intern.Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 8, 266 (1956).
- 斎藤謙, 武内次夫, 分析化学, 10, 1129 (1961).
- B.F.Scribner and H.R.Mullin, J.Res.Natl.Bur.Std., 37, 379 (1946).
- K.A.Kraus and F.Nelson, Proc.Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 7, 113 (1956).
- D.N.Hume and I.M.Kolthoff, J.Am.Chem.Soc., 72, 4423 (1950).
- D.J.Ferrett and G.W.C.Milner, Analyst, 80, 132 (1955).
- 品川睦明, "ポラログラフ分析法", 共立出版, (1952) p-93, p-225.

### Ⅲ ウランの原子価に関する状態分析

# 才 1 章 酸化ウランの溶解法

## 1 前 言

酸化ウラン中のウランの原子価を知り，酸素とウランの原子数比 O/U を求めることは酸化ウランの物性との関連において重要な問題であり，核燃料用ウランの分析における課題の一つである。

ウランの酸化数は 3, 4, 5, 6 の四種類が知られているが，これらのうち最も安定に存在するのは酸化数 6 と 4 である。3 価のウラン U(III) は Cr(III) のような強い還元剤の共存下あるいは電解によつてのみ生成し不安定である。また，5 価のウラン U(V) も不安定であつて不均等化反応をおこして，たゞちに 4 価のウラン U(IV) と 6 価のウラン U(VI) とに変化する。このことは固体酸化物中でも同様と考えられ，その中のウランは U(IV) か U(VI) のいずれかの形で存在するものと考えられる。そうすると，酸化ウラン中の U(IV) と U(VI) とを別々に定量することによつて酸化ウランの組成を明らかにすることができる。

U(IV) と U(VI) とを別々に定量するためにはウランの原子価の変化を利用するのが最も有効であり，そのためには酸化還元反応を利用するかあるいは電解を利用する電気化学的分析法によるのが最適と思われる。しかし，それに先だつてまず問題となるのは固体状態の酸化ウランを溶解して溶液にする方法である。すなわち，U(IV) と U(VI) とを的確に分析するためには固体中のウランの酸化状態を変換することなくそのまま溶液にすることが肝要である。従来報告されている数多くのウランの定量法ではこの点が十分に検討されていないようである。それはこれまでのウランの定量法の研究の大部分が全ウランの定量ということにだけ注目しており，U(IV) と U(VI) とを分別的に定量しようという試みがあまり行なわれなかつたためと思われる。そこで本章ではこれらの定量法の研究に先だつて，まず酸化ウランの溶解法について検討した。原子価を変えないで酸化ウランを溶解するためには非酸化性の酸を用いる必要があり，ここでは塩酸とリ



ン酸とを用いて溶解した。そして得られた溶液については直流ポーラログラフおよび矩形波ポーラログラフを用いてU(V)の分析を行ない、溶解過程における酸化の有無を調べた。

## 2 実験方法

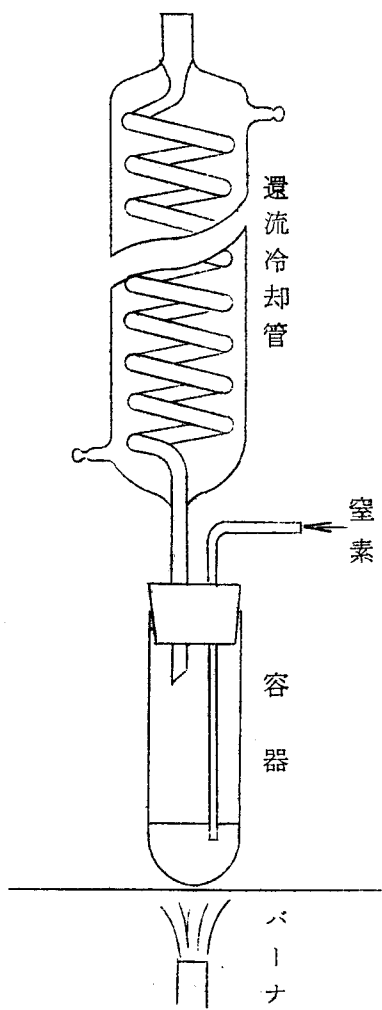
### 2.1 装 置

#### (1) 試料溶解装置

図Ⅲ-1に示すような径26 mm, 深さ80 mmの丸底ガラス容器に還流冷却管と窒素通気用ガラス管とをとり付けたものを使用した。これをアスベスト付金網の上において下からガスバーナによつて加熱し試料の溶解を行なつた。

#### (2) 矩形波ポーラログラフ

Mervyn-Harwell矩形波ポーラログラフMark IIIを使用した。その特徴と性能についてはすでに〔Ⅱ〕オ1章で詳しく説明した。滴水水銀電極の滴水間隔は5 secとし、対極には水銀プールを用いて、直流加電圧変化速度は0.1 V/minとしてポーラログラムを記録した。



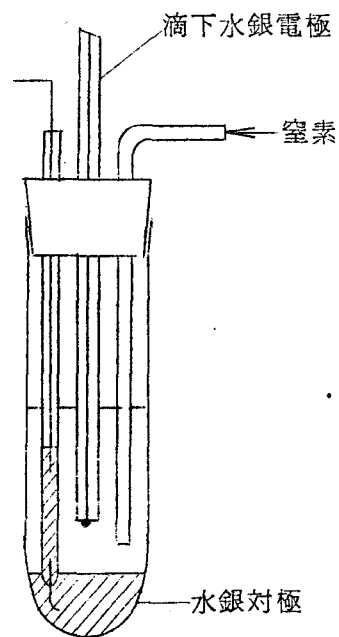
図Ⅲ-1 試料溶解装置

### (3) 直流ポーラログラフ

柳本製作所製ペン記録式直流ポーラログラフPB-105形を使用した。滴下水銀電極の毛管特性は  $1.943 \text{ mg}^{2/3} \text{ sec}^{-1/2}$  ( $0.7 \text{ V vs. Hg}$ ,  $25^\circ \text{C}$ ) であり，滴下間隔は  $4 \text{ sec}$  である。対極には水銀プールを用いた。

### (4) 電解セル

試料の溶解に使用した容器をそのまま使用し，図III-2に示すように，水銀を入れて対極とし，ゴム栓に滴下水銀電極，水銀プール用リード線，窒素通気管を固定してとり付けた。



図III-2 電解セル

## 2.2 試薬

### (1) 酸化ウランおよび合金ウラン

八三酸化ウランは Johnson-Matthey 社製 "Specpure" 試薬を用い，三酸化ウランは横沢化学製試薬（純度 99.96%）を用いた。二酸化ウランは Mallinckrodt 社製 Ceramic Grade で，これに添付されている分析表を表III-1に示す。

金属ウランは酸化されやすくして保存が面倒であるので，本研究ではウラン-アルミニウム合金（ウラン含量約 20% および 15%）を使用した。これは日立研究所で試作されたものである。

### (2) ウラニルイオン溶液

三酸化ウラン 1.456 g を 6M 塩酸 10 ml に希釈して塩酸酸性溶液を調製した。また，三酸化ウラン 1.456 g を濃リン酸 10 ml に加熱溶解し 500 ml に希釈してリン酸酸性溶液を調製した。これらの溶液の  $\text{UO}_2^{2+}$  の濃度は  $1.018 \times 10^{-2} \text{ M}$  ( $2.75 \text{ mg UO}_2^{2+} / \text{ml}$ ) である。

リン酸およびその他の試薬はすべて特級試薬を使用した。

表Ⅲ-1 Mallinckrodt社製二酸化ウランの分析表

U	87.9 %	Cu	1 p.p.m.
U-oxide	99.9	Fe	10
F	< 50 p.p.m.	Pb	1
Mo	2	Ni	150
Ag	< 0.01	Si	50
B	0.3	Sn	1
Cr	8		

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 試料の溶解

まず、ウラン-アルミニウム合金、二酸化ウラン、八三酸化ウラン、および三酸化ウランについて、塩酸およびリン酸への加熱溶解を試みた。

(1)  
Tishkoff<sup>(1)</sup>は0.1M塩酸と煮沸すると溶解することを報告しているが、ここで窒素を通気しながら煮沸したところ、ウラン-アルミニウム合金および二酸化ウランはほとんど溶解せず、八三酸化ウランおよび三酸化ウランも一部溶解しただけであった。そこで、さらに溶解を十分にするために6M塩酸5mlと各試料0.2gとを窒素気流下で煮沸したところ、八三酸化ウランおよび三酸化ウランは約20分で完全に溶解した。しかし、ウラン-アルミニウム合金と二酸化ウランとは溶解しなかつた。

つぎに濃リン酸5mlと試料0.2gとを加熱したところ、ここで用いた四種の試料はすべて約5分以内に完全に溶解した。そして、ウラン-アルミ

ニウム合金と二酸化ウランとは緑色の溶液に，また八三酸化ウランと三酸化ウランとは黄色の溶液になつた。これらはそれぞれ  $U^{4+}$  および  $UO_2^{2+}$  の色である。

以上の結果をまとめて示すと表Ⅲ-2 のようになる。結局濃リン酸を用いればこれら四種の試料は完全に溶解するのに対し，6 M 塩酸では八三酸化ウランと三酸化ウランしか溶解しない。

表Ⅲ-2 ウランおよび酸化ウランの溶解

試料	6 M HCl (20 分)	濃 $H_3PO_4$ (5 分)
ウラン-アルミニウム	不 溶	溶解 (緑色)
二酸化ウラン	一部溶解 (淡黄色)	溶解 (緑色)
八三酸化ウラン	溶 解 (黄 色)	溶解 (黄色)
三酸化ウラン	溶 解 (黄 色)	溶解 (黄色)

## 2 ウラニルイオンの定量

試料を酸に溶解して得られた溶液についてはウラニルイオン  $UO_2^{2+}$  を定量することによつて，試料中の  $U(IV)$  と  $U(V)$  とが定量的に溶液中にもたらされたかどうかを知ることができる。そこで， $UO_2^{2+}$  の定量にはポーラログラフ法を用いることとし，その定量に先だつて塩酸およびリン酸溶液中における  $UO_2^{2+}$  のポーラログラフ的挙動を検討した。そして  $UO_2^{2+}$  の定量に適当な酸濃度を定め，溶解液を適当に希釈して定量した。

### (1) $UO_2^{2+}$ のポーラログラム

$UO_2^{2+}$  は各種の溶液中で良好なポーラログラフ波をあたえることが知られている。<sup>(2)</sup> 塩酸溶液中における  $UO_2^{2+}$  の直流ポーラログラムは塩酸濃度とともに著しく変化する。塩酸濃度をいろいろ変えて記録して得られた直流ポーラログラムを図Ⅲ-3 に示した。0.1M 塩酸中では二段波をあたえ，才 1 波は  $U(IV) + e \rightarrow U(V)$  の一電子還元に相当し，才 2 波は  $U(V) +$

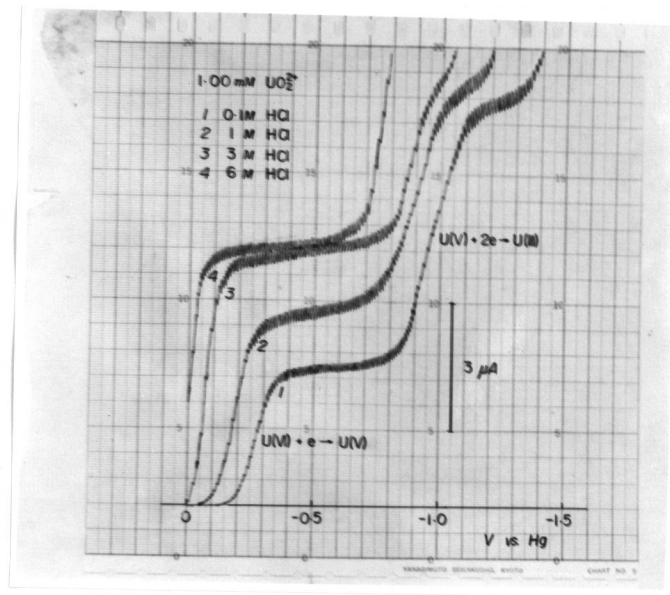


図 III - 3 塩酸溶液中における  $\text{UO}_2^{2+}$  の直流ポーラログラム

$2e \rightarrow \text{U(III)}$  の二電子還元に対応してその波高は才 1 波の二倍となつている。ところが、塩酸濃度が増大すると才 1 波は高くなる。この現象についてはすでに Kolthoff, Harris<sup>(3)</sup> が詳しく検討して、塩酸濃度が高いときは一電子還元で生成する  $\text{U(V)}$  が不均等化反応を起しやすくなつて電極上で  $\text{U(IV)}$  と  $\text{U(V)}$  とに変化し、 $\text{U(IV)}$  が再生するために才 1 波が高くなるのである。そのため濃度比例性も悪くなる。したがつて、塩酸溶液中で  $\text{UO}_2^{2+}$  を精度よく定量するためには、才 1 波が不均等化反応によつて影響されないような条件下で測定するのが好ましい。0.1M 塩酸を支持電解質として  $\text{UO}_2^{2+}$  の濃度をいろいろ変えてポーラログラムを記録して濃度比例性を調べた。それぞれの波高 ( $\mu\text{A}$ ) を測定して電流感度を求め、その結果を表 III - 3 に示した。濃度範囲 0.1 ~ 5 mM では電流感度は一定で  $3.10 \mu\text{A}/\text{mM}$  であり、濃度比例性は良好であつた。

表 III - 3 塩酸溶液中における  $\text{UO}_2^{2+}$  の波高

$\text{UO}_2^{2+}$ 濃度, C (mM)	波高, $i_d$ ( $\mu\text{A}$ )	電流感度, $i_d/C$ ( $\mu\text{A}/\text{mM}$ )
0.1	0.31	3.1
0.5	1.56	3.12
1.0	3.14	3.14
2.0	6.20	3.10
3.0	9.16	3.05
5.0	15.47	3.09
		平均 3.10

つぎに、リン酸溶液中における挙動を調べた。直流ポーラログラフおよび矩形波ポーラログラフによる記録例をそれぞれ図 III - 4 および図 III - 5 に示す。直流ポーラログラムにおいては、リン酸濃度が低いときには波が二段に分かれ、波高はリン酸濃度の増大とともに次第に減少した。二段波はリン酸濃度が 0.6M 以下のとき必ず生ずるのではなくて、 $\text{UO}_2^{2+}$  の濃度が 1 mM よりも大きい場合にはより濃いリン酸中でも生じ、また  $\text{UO}_2^{2+}$  が 1 mM より薄いときはリン酸濃度もより低くなければ二段に分かれない。この現象は  $\text{UO}_2^{2+}$  とリン酸イオンとの錯形成に関連するものと推定されるが、二段に分かれても  $\text{UO}_2^{2+}$  の定量にはさしつかえなかつた。矩形波ポーラログラフにおいては、 $\text{UO}_2^{2+}$  は不可逆なピークをあたえ、ピーク高はリン酸濃度の増加とともに低下することが認められた。

4.4M リン酸中で  $\text{UO}_2^{2+}$  の濃度をいろいろ変えて直流ポーラログラムおよび矩形波ポーラログラムを記録して濃度比例性を調べた。その結果は表 III - 4 に示すように非常に良好であつた。直流ポーラログラフによる測定では電流感度が  $3.76 \mu\text{A}/\text{mA}$  であり、矩形波ポーラログラフにお

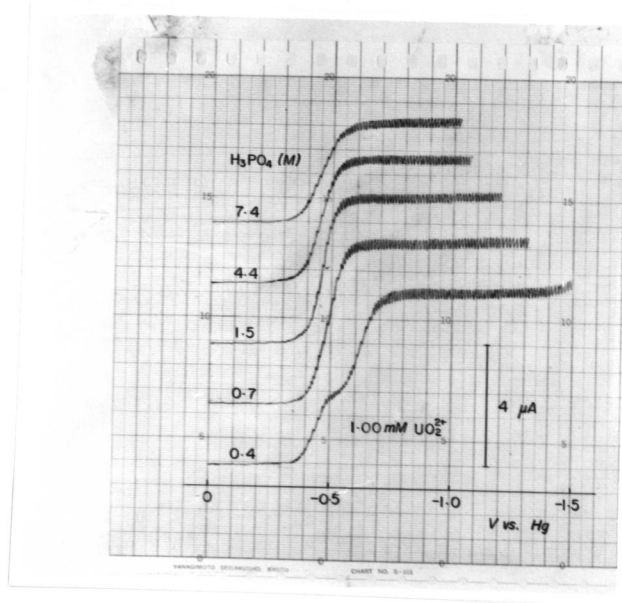


図 III - 4 リン酸溶液中における  $\text{UO}_2^{2+}$  の  
直流ポーラログラム

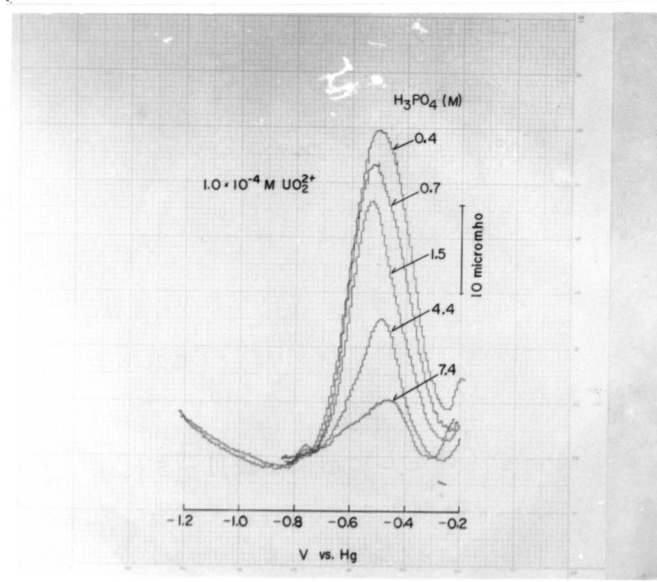


図 III - 5 リン酸溶液中における  $\text{UO}_2^{2+}$  の  
矩形波ポーラログラム

ける感度は  $10.3 \mu\text{C}/\text{mM}$  であつた。

表Ⅲ-4 4.4Mリン酸中における  $\text{UO}_2^{2+}$  の測定

$\text{UO}_2^{2+}$ 濃度 (mM)	直流ポーラログラフ		矩形波ポーラログラフ	
	波高 ( $\mu\text{A}$ )	電流感度 ( $\mu\text{A}/\text{mM}$ )	ピーク高 ( $\mu\text{C}$ )	感度 ( $\mu\text{C}/\text{mM}$ )
0.02	—	—	2.0	10.0
0.05	—	—	5.1	10.2
0.1	0.38	3.80	10.6	10.6
0.2	0.75	3.75	21.0	10.5
0.5	1.88	3.76	51.2	10.2
1.0	3.76	3.76	100	10.0
2.0	7.55	3.78	—	—
5.0	18.5	3.71	—	—
	平均	3.76		10.3

(2) 溶解液中の  $\text{UO}_2^{2+}$

6 M塩酸 5 ml および濃リン酸 5 ml に溶解して得られた溶液をそれぞれ 250 ml および 20 ml に希釈して、直流ポーラログラフによる  $\text{UO}_2^{2+}$  の測定を行なつた。希釈液の酸濃度はそれぞれ 0.1 M塩酸および 3.7 Mリン酸であり、これらの酸液中における  $\text{UO}_2^{2+}$  の電流感度は 3.10 および  $4.30 \mu\text{A}/\text{mM}$  である。

八三酸化ウランについて測定した結果を表Ⅲ-5 に示す。測定した試料は Johnson-Matthey 社製 "Specpure" 試薬で非常に高純度のものであるから、試料中には  $\text{U(IV)}$ 、 $\text{U(V)}$  および  $\text{O}^{2-}$  以外の不純物は無視できおろくらい少ないものと仮定して  $\text{U(IV)}/\text{U}_t$  を次式によつて算出した。



表Ⅲ-5 八三酸化ウラン中のU(M)の測定

塩酸溶解			リン酸溶解		
試料量 (mg)	波高 ( $\mu A$ )	$\frac{U(M)}{U_t}$	試料量 (mg)	波高 ( $\mu A$ )	$\frac{U(M)}{U_t}$
33.0	0.99	0.679	8.3	4.26	0.672
51.5	1.48	0.650	11.8	6.01	0.666
54.5	1.66	0.691	14.2	7.28	0.669
61.1	1.78	0.659	18.7	9.50	0.664
78.7	2.24	0.645	31.1	15.5	0.659
102.2	3.00	0.666	41.5	21.3	0.670
	平均	0.666			0.667

$$\frac{U(M)}{U_t} = \frac{842 \cdot V \cdot i_d}{I \cdot 1000 \cdot 3W} \quad (1)$$

ただし、 $V$ は試料液の容積で塩酸溶解の場合は250 (ml)、リン酸溶解の場合は20 (ml)である。 $i_d$ は測定したポーログラムの波高 ( $\mu A$ )、 $I$ は電流感度で塩酸溶解では3.10 ( $\mu A/mM$ )、リン酸溶解では4.30 ( $\mu A/mM$ )である。また、 $W$ は試料採取量 (mg)である。

得られた  $U(M)/U_t$  の値は塩酸溶解とリン酸溶解とを比較するとよく一致しており、その値は0.667である。八三酸化ウラン中のウランは  $U(M)1$  と  $U(M)2$  の割合で存在すると考えられるから  $U(M)/U_t$  の理論値は  $2/3 = 0.667$  となり、表Ⅲ-5の結果は理論値によく一致していることがうかがえる。この結果から、八三酸化ウラン中の  $U(M)$  と  $U_t$  とは塩酸溶解でもリン酸溶解でもその原子価を変えずに溶解するものと考えられることができる。

同様に二酸化ウランを溶解して得られた液についても  $UO_2^{2+}$  の測定を

行なつた。二酸化ウランは 6 M 塩酸には一部しか溶解しないけれども，一応  $UO_2^{2+}$  を測定してリン酸溶解と比較した。得られた結果を表 III - 6 に示す。八三酸化ウランについての U(VI) の測定結果は非常によく一致したにもかかわらず，二酸化ウランについては塩酸溶解の方がリン酸溶解よりもはるかに小さい値となつてゐる。これは塩酸溶解では二酸化ウランが完全に溶解しないために，試料の内部にある U(VI) が溶液中に抽出されなかつたためと考えられる。以上の結果から，二酸化ウラン中の U(VI) の定量にはリン酸溶解法を用いるのが好ましいことがわかつた。

表 III - 6 二酸化ウラン中の U(VI) の測定

塩 酸 溶 解			リ ン 酸 溶 解		
試料量 (mg)	波 高 ( $\mu A$ )	U(VI) (%)	試料量 (mg)	波 高 ( $\mu A$ )	U(VI) (%)
245.5	0.70	5.48	52.5	4.06	8.53
343.7	0.99	5.55	70.2	5.42	8.62
369.3	1.06	5.51	84.8	6.55	8.63
437.0	1.23	5.40	101.0	7.80	8.53
	平均	5.49			8.58

### (3) 空気酸化の影響

つぎに，試料の溶解過程および希釈時において U(VI) が空気酸化をうけて U(VI) に変化するかどうかを検討した。試料は二酸化ウランを用いて，得られた溶液の  $UO_2^{2+}$  をポーログラフで測定して空気酸化の有無を確かめた。

まず，塩酸溶解法について，試料の煮沸溶解を窒素を通じないで空気と接触したまま行なつたところ，窒素を通気しながら煮沸した場合よりも約 10% 大きい値が得られた。また，希釈して得られた溶液を常温で空

気中に放置しておいたところ，1時間以内では $UO_2^{2+}$ のポーラログラフ波高に変化は認められなかつたが，約30分間空気を試料液中に通気したところポーラログラフ波高は約2%増大し，明らかに空気酸化をうけることが認められた。

これに対し，濃リン酸に溶解する際には窒素を通気した場合と通気しない場合とでは全く差は認められなかつた。そして窒素を通気しないで空気との接触下で煮沸し，煮沸時間をいろいろ変えて得られた溶液の $UO_2^{2+}$ のポーラログラフ波を測定した。その結果は表Ⅲ-7に示すように煮沸時間5ないし20分では差は認められず，空気酸化はうけないことがわかつた。つぎに空気中での放置時間の影響を調べたところ，表Ⅲ-8に示すように，溶液を希釈する前でも希釈した後でも少なくとも24時間はU(M)の定量値に変化は認められなかつた。

表Ⅲ-7 リン酸溶解法における煮沸時間の影響

煮沸時間 (min)	試料量 (mg)	U(M)定量値	
		(mg)	(%)
5	108.2	9.25	8.53
5	102.4	8.82	8.61
10	101.6	8.77	8.63
10	102.2	8.72	8.54
15	105.3	9.00	8.54
20	109.3	9.25	8.50

表 III - 8 放置時間の影響

放置時間 ( h r )	U (M) の定量値 (%)			
	希釈前	希 釈 後		
—	8.55	8.64	8.54	8.52
1	8.57	—	—	—
5	8.53	—	—	—
9	—	8.64	8.54	8.57
24	8.61	8.64	8.60	8.52

以上の実験結果から，酸化ウランを溶解するにあつては 6 M 塩酸よりも濃リン酸とを加熱して溶解する方が好ましいことがわかつた。その際，窒素を通気して空気との接触を避ける必要はなかつた。この点をさらに詳しく確かめるために，ウラン-アルミニウム合金の試料を濃リン酸に溶解して感度の高い矩形波ポーログラフによつて  $UO_2^{2+}$  を測定した。金属ウランは濃リン酸に溶解すると緑色を呈することはすでに 3.1 で述べたとおりであるが，この場合ウランの原子価は 4 価で止まり，6 価にはならないことが知られている。実際に空気と接触したまま加熱溶解するときいくらかでも空気酸化が起るならば，得られた溶液中に  $UO_2^{2+}$  が検出されるはずである。そこで，ウラン-アルミニウム合金 0.5g を 30 ml の濃リン酸にビーカー中で加熱溶解し 100 ml に希釈して得られた溶液について矩形波ポーログラムを記録したところ， $UO_2^{2+}$  のピークは認められなかつた。そして  $UO_2^{2+}$  の既知量を添加して同じ条件下で矩形波ポーログラムを記録して  $UO_2^{2+}$  のピーク高から推定したところ， $UO_2^{2+}$  がたとえ生じたとしてもそれは 0.01 mg 以下であることがわかつた。この結果から，濃リン酸に加熱溶解する際は窒素を通気しなくても，金属ウランは 4 価の状態で溶解していることがわかつた。同時にこのことは酸化ウランの溶解に際して，その

中の  $U(IV)$  は空気によつて  $U(VI)$  に酸化されないことを実証するものである。

## 4 結 語

酸化ウラン中の  $U(IV)$  と  $U(VI)$  とを定量するにあつてまずオーに必要な試料の溶解法について検討した。酸化ウラン中のウランの原子価を変えないで溶解することが肝要であるが、そのためには濃リン酸に加熱溶解するのが適當であることを認めた。種々検討した結果を要約するとつぎのようになる。

- (1) 八三酸化ウラン、三酸化ウラン、二酸化ウランおよび金属ウラン-アルミニウム合金の 6 M 塩酸および濃リン酸への溶解について調べたところ、前二者は塩酸にもリン酸にも溶解して黄色の溶液となるが、後二者は塩酸にはあまり溶解せず、濃リン酸には完全に溶解して緑色の溶液となる。
- (2) 得られた溶液を希釈してポーログラフ法によつて  $UO_2^{2+}$  を測定し、試料中の  $U(IV)$  を定量したところ、八三酸化ウランについては塩酸溶解、リン酸溶解のいずれによつても理論値に一致した値が得られた。二酸化ウラン中の  $U(IV)$  は試料自体にいくらか含まれているものであるが、塩酸溶解の方がリン酸溶解の場合より小さい値が得られた。これは試料が 6 M 塩酸中にはあまり溶解しないために、粉末粒子の内部にある  $U(IV)$  が抽出されないためである。
- (3) 酸化ウランを溶解する酸としては濃リン酸が適當であり、空気中で煮沸しても溶解液中の  $U(IV)$  は酸化されて  $U(VI)$  に変化することはなかつた。よつて、酸化ウラン中の  $U(IV)$  と  $U(VI)$  とはそれぞれの原子価を変えることなくリン酸中に溶解することが確認された。
- (4) ウラン-アルミニウム合金のリン酸への溶解液については  $U(IV)$  は検出されず、金属ウランはすべて  $U(IV)$  として溶解し、空気酸化をうけないことを確かめた。

## 文 献

- (1) G.H.Tishkoff, U.S.AEC Rep., AEC D-2005 (1948).
- (2) 品川睦明, 村田寿典, ポーラログラフイー, 5, 41 (1957).
- (3) I.M.Kolthoff and W.E.Harris, J.Am.Chem.Soc., 68, 1175 (1946).
- (4) C.J.Rodden, "Analytical Chemistry of the Manhattan Project", McGraw-Hill (1950)p.7.
- (5) J.A.Duckitt and G.C.Goode, Analyst, 87, 121 (1962).

## 才 2 章 ウラン ( VI ) の定量

### 1 前 言

前章において、酸化ウランは濃リン酸に加熱溶解すると原子価は不変のまま定量的に溶解することが認められたので、本章ではその溶解法を利用して酸化ウラン中の U(VI) のポーラログラフ法による定量法について研究した。

U(VI) の定量はことに核燃料として用いられる二酸化ウランについて非常に重要である。一般に二酸化ウランは還元が不十分であるか、あるいは空気酸化のために微量の U(IV) を含むことが多い。そして二酸化ウランの酸素-ウラン原子数比 O/U は整数 2 よりもわずかに大きいところの非化学量論的酸化物 (Non-stoichiometric oxide) となつている。この O/U の大きさは二酸化ウラン焼結体燃料の製造において大きな影響力をもつものである。すなわち、O/U の大きい二酸化ウランを真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で焼結すると高密度の焼結体が得られるが、焼結体についても O/U が大きくなり熱伝導度や耐食性が悪くなる。これに対して、水素中で焼結すると O/U はほとんど 2.00 に近くなり、密度はやや小さいが熱伝導度がよくなることが知られている<sup>(1)</sup>。

従来、二酸化ウランの O/U の測定には乾式の酸化重量法<sup>(2)</sup> が広く用いられているようであるが、近年ポーラログラフ法を用いてより簡便に測定しようとする試みがなされるようになった。最初にポーラログラフ法の適用を試みたのは Tishhoff<sup>(3)</sup> で、塩酸と煮沸して U(VI) を抽出して定量する方法を報告している。しかしこの方法は、前章で明らかにしたように、U(VI) の抽出が不完全であつて適当な方法とはいえない。Burd, Groward<sup>(4)</sup> は二酸化ウランを濃リン酸に溶解したのち、4 N 硫酸で希釈して U(VI) を定量し、また最近本島、星野<sup>(5)</sup> はシロップ状の強リン酸に溶解して定量している。これらの方法は操作がやや面倒であるので、ここではより簡便で迅速な方法を確立するために種々の検討を行なつた。

## 2 実験方法

### 2.1 装 置

#### (1) 試料溶解装置

前章で用いたものと同一のものを使用した(図Ⅲ-1)。

#### (2) ポーラログラフ

前章と同じく柳本製直流ポーラログラフ, PB-105を使用し, 測定条件も全く同じである。電解セルも同じく試料の溶解に用いた容器をそのまま用い, 対極には水銀プールを使用した(図Ⅲ-2)。

### 2.2 試 薬

#### (1) 酸化ウラン

八酸化ウランと二酸化ウランとを使用した。八三酸化ウランは Johnson-Matthey社製と横沢化学製の二種の試薬を用いた。分析条件の検討に用いた二酸化ウランは前章で用いたものと同じMallinckrodt社製 Ceramic Gradeであり, 分析試料としては国内外各社の8種の二酸化ウランを用いた。

#### (2) ウラニルイオン溶液

前章と同じく三酸化ウラン(横沢化学製, 純度99.96%)を用いて, この1.456gを10mlの濃リン酸に溶解して蒸留水で500mlに希釈して調製したものである。 $\text{UO}_2^{2+}$ の濃度は $1.018 \times 10^{-2} \text{M}$ (2.75mg  $\text{UO}_2^{2+}$ /ml)であり, 分析条件の検討や検量線の作成に使用した。

#### (3) リン酸

和光純薬製特級濃リン酸(85%, 比重1.7)を直接使用した。

#### (4) 極大抑制剤

Tween-80の0.1%溶液を調製して用いた。



### 3 実験および結果

#### 3.1 試料の溶解と希釈

試料の溶解法については前章で詳しく述べた。約 100 mg の試料を数 ml の濃リン酸に加熱溶解するとき、八三酸化ウランはほとんどたゞちに溶解するが、二酸化ウランはこれよりやや時間を要する。すなわち、ガスバーナを用いて加熱して煮沸するとき、二酸化ウラン粉末が完全に溶解するには 3～4 分を必要とする。また、核燃料用の二酸化ウラン焼結体はそれを粉碎したもので完全に溶解するまでには 10 分近くかかる。

$UO_2^{2+}$  は濃リン酸中では良好なポーラログラフ法をあたえないので、溶解によつて得られた溶液を直接分析することはできず、希釈して  $UO_2^{2+}$  のポーラログラフ波を測定しなければならない。しかし、あまり希釈しすぎると U(VI) のリン酸塩  $U(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$  の沈澱を生ずる。この沈澱は少量のときには綿状に浮遊している程度であり、 $UO_2^{2+}$  のポーラログラフによる測定の妨害にはならないが、多量の場合には寒天状に固化するのでポーラログラフによる測定の精度が悪くなることが認められた。二酸化ウランの試料約 100 mg を 4 ml の濃リン酸とともに加熱して溶解し、これを 100 ml に希釈するときは（リン酸濃度 0.6 M）、多量の膠状沈澱を生じて測定できなかつた。そこで、溶解液はこの U(VI) のリン酸塩が沈澱が生じない程度に希釈して測定を行なうこととした。また、メスフラスコを用いて希釈すると、試料の溶解に用いた容器を洗浄する際に沈澱が器壁に付着して取れず、溶液を完全にフラスコ中に移すことが困難となる。したがつて、試料の溶解に用いた容器中で希釈することとし、ピペットで一定量の水を添加して希釈する方が簡便で、かつ U(VI) についての測定精度も良かつた。

#### 3.2 定量操作

上述の検討結果に基づいて定量操作をつぎのように定めた。

八三酸化ウランを分析する場合にはその 10 ないし 30 mg の試料を、ま

た二酸化ウランを分析する場合にはその 100 mg 前後の量を試料溶解用の容器に精秤しとり，4 ml の濃リン酸を加えて還流冷却管をつけ，ガスバーナで加熱して 5 分間煮沸させて試料を完全に溶解する。放冷したのち 10 ml の蒸留水をピペットで添加して希釈する。このときのリン酸濃度は 4.2 M である。ついで，精製した水銀 2 ml を加えて水銀対極をつくり，極大抑制剤を加えてから窒素ガスを通気して溶存酸素を除去する。これを 0 ~ -0.8 V vs. Hg の範囲でポーログラムを記録し， $\text{UO}_2^{2+}$  の波高を測定することによりあらかじめ作成してある検量線を用いて試料中の  $\text{UO}_2^{2+}$  を求める。

検量線はつぎのようにして作成した。4 ml の濃リン酸を容器にとり，還流冷却管を付けて約 5 分間煮沸する。放冷したのちウラニルイオン溶液と蒸留水とを添加し，以後上記の操作に従つて  $\text{UO}_2^{2+}$  の波高を測つて  $\text{UO}_2^{2+}$  量との関係を求め検量線とした。添加するウラニルイオン溶液と蒸留水との和は 10 ml なるようにして  $\text{UO}_2^{2+}$  の量をいろいろ変えた。こうして得られた検量線は図 II - 6 に示すごとくで， $\text{UO}_2^{2+}$  量 (mg) と波高 ( $\mu\text{A}$ ) との間には非常に良好な比例関係が得られた。なお，このとき得られたポーログラムの一例を図 III - 7 に示した。

### 3.3 各種条件の検討

上述の定量操作によつて酸化ウラン中の U(VI) を定量するときの煮沸時間と試料採取量の影響について検討した。

#### (1) 煮沸時間の影響

濃リン酸を加熱すると縮合反応によつて種々のポリリン酸を生じて組成が変化し，強リン酸となる。そこで酸化ウランを濃リン酸とともに煮沸して溶解するとき，つぎの二つの点を検討しておく必要がある。その一つは (a) 煮沸中における空気酸化の影響であり，もう一つは (b) リン酸の組成の変化の  $\text{UO}_2^{2+}$  のポーログラフ波に対する影響である。

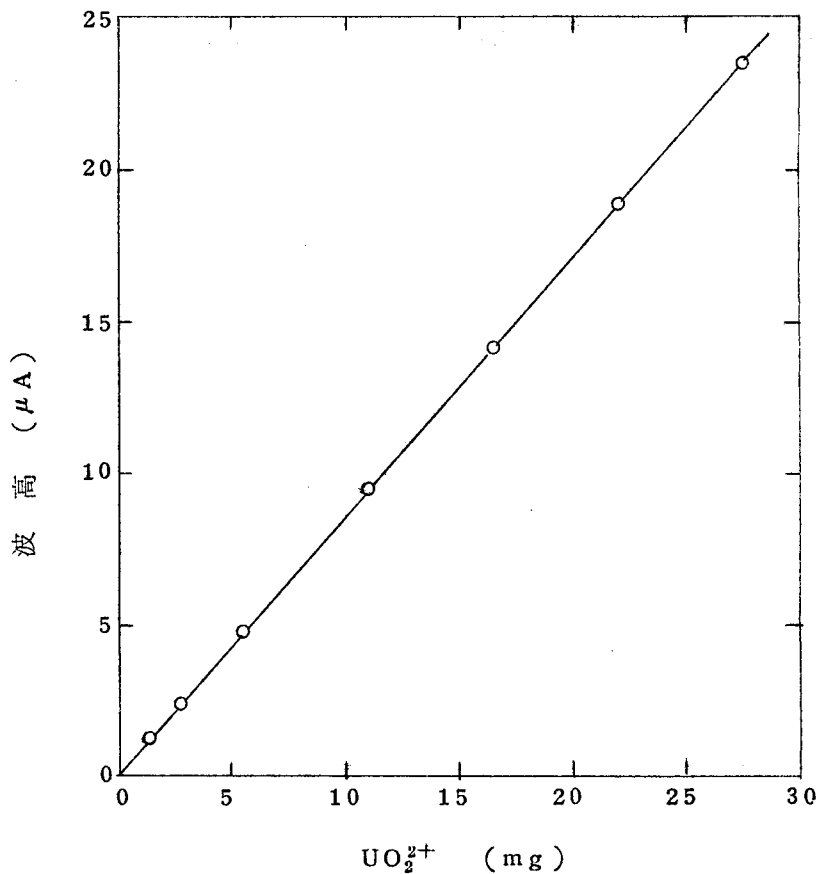


図 III - 6  $\text{UO}_2^{2+}$  の検量線

(a)の空気酸化については、才1章で詳しく検討したようにU(M)は全く空気酸化を受けないので問題はない。

(b)の点に関してはつぎのような実験を行なつてその影響を調べた。濃リン酸4mlを容器にとり一定時間煮沸し、これにウラニルイオン溶液2mlと蒸留水8mlとを加えて試料液とし、 $\text{UO}_2^{2+}$ のポーラログラフ波を記録して比較した。その結果、ポーラログラフ波の波形は煮沸時間によつて変わらず、また波高も表III-9に示すようにリン酸を加熱煮沸しないときにわずかに高いだけであり、煮沸時間5ないし20分では差は

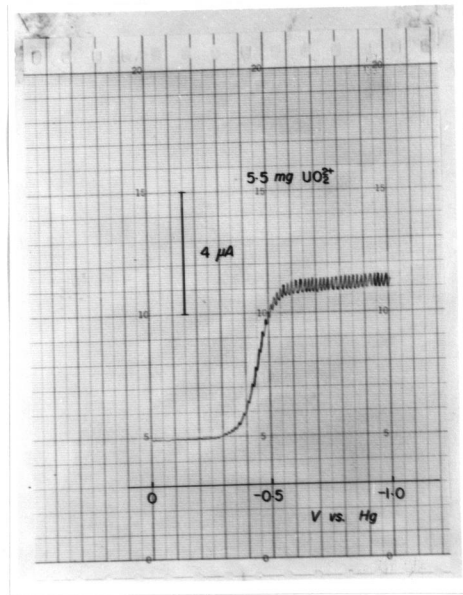


図 III - 7  $UO_2^{2+}$  のポーラログラムの記録例

表 III - 9  $UO_2^{2+}$  波高に対するリン酸の煮沸時間の影響

煮沸時間 (min)	波 高* ( $\mu A$ )	
0	4.70	4.72
5	4.68	4.64
10	4.64	4.67
20	4.64	4.67

\*  $UO_2^{2+}$  の量 5.5 mg

認められなかつた。

(2) 試料の採取量の影響

すでに述べたように溶解液を希釈しすぎると U(IV) のリン酸塩が沈殿するが、このことは U(IV) の量が多いとその傾向は強い。そうすると二酸化ウランのように多量の U(IV) を含む試料ではあまりに多くの試料を用いる

と上述の定量操作においても沈澱を生ずる。実際には二酸化ウラン 300 mg 以上を採取した場合は希釈時に U(VI) のリン酸塩が寒天状に固化し、ポーラログラフ測定が不可能であつた。したがつて本定量操作においては二酸化ウランの採取量は 200 mg 以下としなければならない。試料量を 200 mg 以下でいろいろ変えて測定したところ表 III-10 に示すような結果が得られ、定量値に対する影響は認められなかつた。また、八三酸化ウランについては U(VI) の含有量が少ないから沈澱生成の心配はないが、U(VI) の量が多いからポーラログラフによる測定の濃度範囲から考えて、その採取量は数 10 mg とするのが好ましい。

表 III-10 試料採取量の影響

試料量 (mg)	波 高 ( $\mu A$ )	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 定量値 (%)
40.6	3.40	9.80
81.5	6.75	9.69
84.7	7.00	9.67
108.2	8.95	9.68
142.0	11.9	9.80
170.5	14.2	9.75
平 均		9.73
標準偏差 ±		0.06

### 3.4 定量結果

#### (1) 八三酸化ウラン中の U(VI) の定量

酸化ウランのなかで最も安定した組成を有する八三酸化ウラン中の U(VI) の定量に本法を適用した。二種の試料について得られた結果は表 III-11 に示すとくである。試料中の不純物量は無視できるくらい微量であると仮定することによつて、試料についてのモル比 U(VI)/U<sub>0</sub> はつき

表Ⅲ-11 八三酸化ウラン中のU(VI)の定量結果

試料	採取量 (mg)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 定量値 (mg)	U(VI)/U <sub>t</sub>
J	6.9	4.39	0.661
	13.7	8.66	0.657
	19.8	12.6	0.665
	20.8	13.3	0.667
	22.4	14.2	0.664
	32.8	21.1	0.669
平均			0.664
標準偏差			± 0.004
			(± 0.6%)
Y	10.1	5.76	0.676
	14.8	8.52	0.680
	18.4	11.9	0.672
	20.2	13.3	0.684
平均			0.678
標準偏差			± 0.005
			(± 0.7%)

のようにして求められる。すなわち，試料W (mg) を採取して分析し，得られたUO<sub>2</sub><sup>2+</sup> の定量値がw (mg) であつたとすると，

$$\frac{U(VI)}{U_t} = \frac{w/270}{3W/842} = 1.04 \frac{w}{W} \dots\dots\dots (1)'$$

であたえられる。

八三酸化ウランがちょうど化学量論的な組成  $U_3O_8$  となつているならば、そのなかのウランは  $U(VI)$  2 と  $U(IV)$  1 との割合で含まれ、見かけ上の組成は  $UO_2 \cdot 2UO_3$  とみなすことができる。そうすると  $U(VI)/U$  の理論値は  $2/3$ 、すなわち 0.667 である。ここで測定した試料の  $U(VI)/U$  は Johnson-Matthey 社製試薬(J)で 0.664、横沢化学製試薬(Y)で 0.678 であつた。前者はほぼ理論値に等しいので、その組成はだいたい  $U_3O_8$  に近いものとみなされる。しかし、後者については理論値よりやや大きく、したがつて  $U(VI)$  が理論値より多いことがうかがえる。

(2) 二酸化ウラン中の  $U(VI)$  の定量と  $O/U$  の測定

本法を適用して種々の核燃料用二酸化ウラン粉末について  $U(VI)$  の定量を行ない、 $O/U$  を求めた。得られた結果を表Ⅲ-12 に示す。

表Ⅲ-12 二酸化ウラン中の  $U(VI)$  の定量結果

試料	$UO_2$ 含有量 <sup>*</sup> (%)	原子数比 $O/U$
A	15.76	2.158
B	16.83	2.168
C	8.61	2.086
D	8.63	2.086
E	3.29	2.033
F	5.40	2.054
G	1.06	2.011
H	4.29	2.043

\* 3回測定の平均値

原子数比  $O/U$  は、試料が高純度な酸化ウランであると仮定して、試料採取量  $W$  (mg) とそれについての  $UO_2^{+}$  の定量値  $w$  (mg) とを用いて次式によつて算出される。

$$\begin{aligned} \frac{O}{U} &= 2 + \frac{U(V)}{U_t} = 2 + \frac{w \frac{238}{270}}{\left\{ W - w \frac{16}{270} \right\} \frac{238}{270}} \\ &= 2 + \frac{w}{W - w \frac{16}{270}} \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

ただし、 $U(V)$ 、 $U_t$  はそれぞれ試料中の  $U(V)$  量、全ウラン量を示す。(2) 式は  $w$  が小さい場合には近似的につぎのように現わされる。

$$\frac{O}{U} = 2 + \frac{w}{W} \dots\dots\dots (2)'$$

ここで測定した試料の  $O/U$  は大きいもので 2.168、小さいもので 2.011 であつた。また、これらの試料のあるものは容器の開封後日数とともに  $O/U$  がわずかに増大するものも認められた。これは二酸化ウラン粉末が空気に曝らされていくらか酸化されることを示している。

つぎに、本法の精度を調べるためくり返し測定を行なつたところ、標準偏差は  $UO_2^{+}$  含有量(%)にして  $\pm 0.04\%$  であつた。したがつて、 $O/U$  についての測定精度は  $\pm 0.0004$  であり、 $O/U$  は小数点以下三桁まで正確に求めることができる。またポーログラフ法による  $UO_2^{+}$  の測定感度から推定すると、二酸化ウラン中の  $U(V)$  は  $0.05\%$  ( $UO_2^{+}$  として) まで定量可能である。従来しばしば用いられている熱天秤による酸化重量法<sup>(2)</sup> の精度は、 $O/U$  にしてだいたい  $\pm 0.01$  であるから、この方法に比べて本研究の方法は感度精度ともに非常にすぐれている。しかも、本法の定量操作の所要時間は 20 分であつて、酸化重量法に比べて簡便で迅



速な方法である。

## 4 結 語

酸化ウラン中の 6 価のウランを定量するために、試料を濃リン酸に煮沸溶解してポーラログラフ法によつて  $UO_2^{2+}$  を測定する方法を検討し、より簡便で精度のすぐれた方法を確立することができた。結果を要約するとつぎのようになる。

- (1) 本法による試料中の  $U(VI)$  は 0.05% まで定量可能であり、測定精度は  $\pm 0.04\%$  である。高純度の酸化ウランについては、 $U(VI)$  の定量結果から  $U(VI)/U$  および  $O/U$  を算出することができる。核燃料として用いる場合に重要な二酸化ウランの  $O/U$  は本法によると小数点以下三桁まで正確に求めることができ、他の方法よりも正確である。
- (2) 本法によつて測定する場合の試料量は  $U(VI)$  の量によつて変えるのが好ましく、八三酸化ウランについては 10–30 mg が、また二酸化ウランについては 100 mg 前後が適当である。二酸化ウランについては 300 mg 以上を分析しようとするとき希釈時に  $U(VI)$  のリン酸塩が寒天状に固化するので測定不可能となる。
- (3) 本法の所要時間は約 20 分であり、他の方法に比べて簡便迅速であるから二酸化ウランの製造現場における管理分析法としても適当である。

なお、水分などの不純物を多く含む場合とか、他の金属または酸化物が混合している場合には、本法のみによつて  $O/U$  あるいは  $U(VI)/U$  を求めることはできない。このような場合には次章以後で述べる  $U(VI)$  あるいは全ウランの定量をあわせて行なう必要がある。

## 文 献

- (1) J. Williams, E. Barnes, R. Scott, and A. Hall, J. Nuclear Materials, 1, 28 (1960).
- (2) L. J. Stonhill, Canad. J. Chem., 37, 454 (1959).
- (3) G. H. Tishkoff, U.S. AEC Rep., AECD-2005 (1948).
- (4) R. M. Burd and G. W. Goward, U.S. AEC Rep., WAPD-205 (1959).
- (5) 本島健次, 星野昭, 原子力誌, 2, 1 (1960).
- (6) 木羽敏泰, 化学と工業, 11, 730 (1958).

### 才 3 章 ウラン ( IV ) の定量

#### 1 前 言

前章では酸化ウラン中の U(Ⅳ) をポーログラフ法によつて定量する方法を研究したが、本章においては U(Ⅳ) の定量法について研究した。

これまで精度の高いウランの定量法としては、重クロム酸カリウム溶液を滴定剤とする酸化還元滴定法が非常に多い。<sup>(1)~(4)</sup>しかし、これらの方法はすべて全ウランを定量しようとする方法であつて、本研究で目的としているような U(Ⅳ) と U(Ⅵ) とを分別的に定量しようとしたものではない。U(Ⅳ) と U(Ⅵ) とを分別的に定量した例としては、最近 Zittel<sup>(5)</sup>らによつて定電位クロメトリーによる方法が報告されているだけである。また、従来の酸化還元滴定によるウランの定量はほとんど硫酸あるいは塩酸溶液中で行なわれている。リン酸溶液中で滴定した例としては、最近 Rao<sup>(6)</sup>ら が濃リン酸中で U(Ⅳ) を Fe(Ⅲ) で還元滴定する方法を報告しているにすぎない。

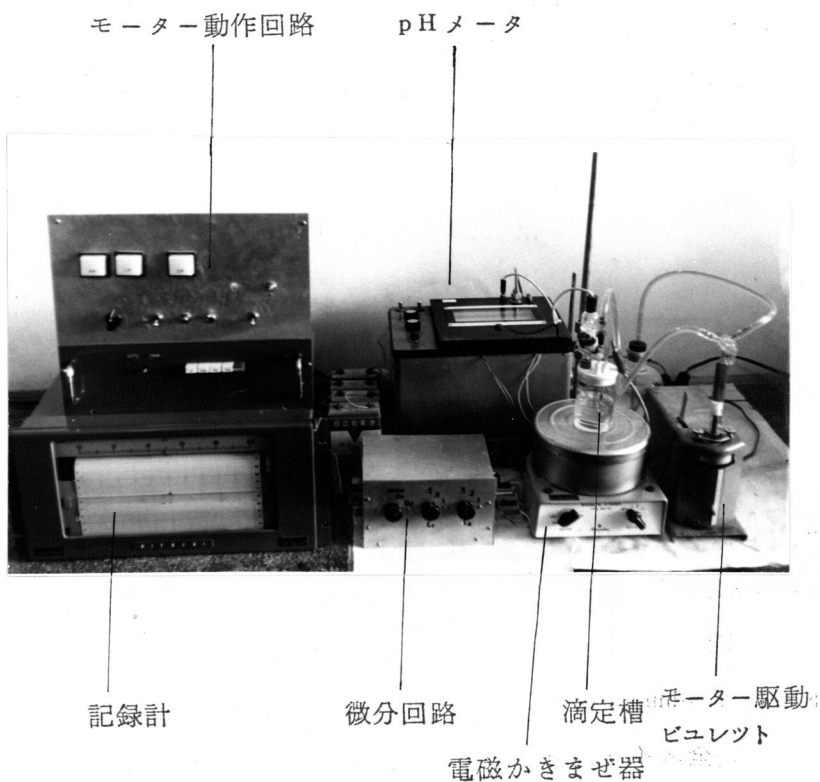
才 1 章において、酸化ウランを濃リン酸に溶解するときウランはその原子価 ( 4 価または 6 価 ) を変えることなく完全に溶解し、しかもリン酸溶液中では空気酸化をうけないことが確認された。そこで、リン酸溶液中で滴定を行なうならば U(Ⅳ) と U(Ⅵ) との分別的定量が可能と考えられる。まず本章ではリン酸溶解によつて得られた溶液中の U(Ⅳ) を重クロム酸カリウム溶液で直接滴定する方法について検討した。

なお、自動記録式電位差滴定装置を試作し、これを用いて実験を行なつた。

## 2 自動記録式電位差滴定装置

### 2.1 構造と動作

滴定を正確かつ簡便に行なうために自動記録式の電位差滴定装置を試作して使用した。装置の外観を図Ⅲ-8に、また系統図を図Ⅲ-9に示す。本装置は滴定槽、ビュレット、pHメータ、微分回路、モーター動作回路、および記録計の各部からなる。



図Ⅲ-8 自動記録式電位差滴定装置の外観

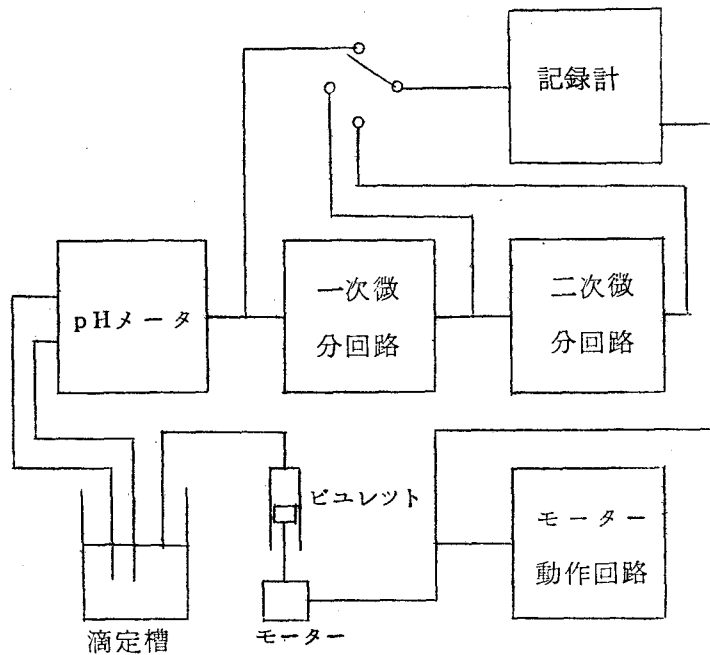
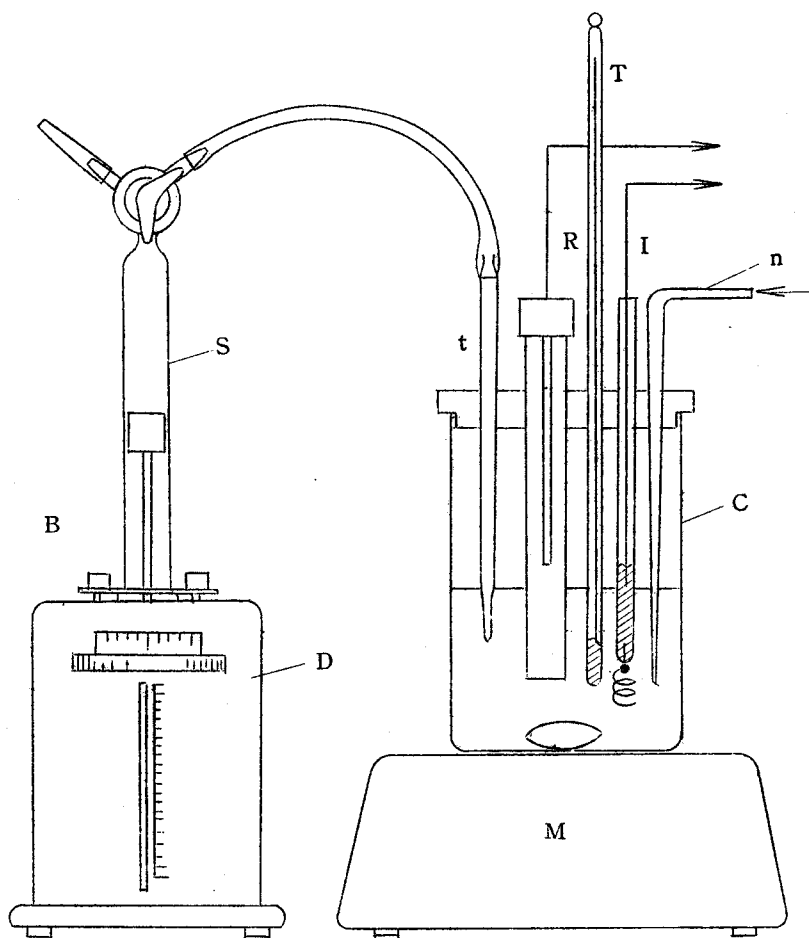


図 III - 9 自動記録式電位差滴定装置の系統図

滴定槽と電極およびビュレットの構成は図 III - 10 に示すごとくである。図において B はモーター駆動のシリンジ形ビュレットで、S はシリンジ、D は駆動部である。C は滴定槽、M は電磁かきませ器、I は白金電極、R は飽和甘汞電極、T は温度計、t はビュレットの先端、n は窒素通気管である。ビュレットは Metrohm 社製の手動ビュレットに同期モーターと歯車および上限と下限に安全スイッチをとりつけて電動形にしたものである。このビュレットは全容積 10 ml、最小目盛 0.01 ml であり、滴定速度は 0.5 ml/min の定速にたもたれる。滴定槽は内径 60 mm、深さ 100 mm のガラス製容器でテフロン製のふたをもうけ、それに電極、温度計、ビュレット先端、窒素通気管を固定してとりつけた。この滴定槽は必要に応じてマントル・ヒーターに入れて加熱することもできるようにした。白金電極は



図Ⅲ-10 滴定槽とビュレット

- |   |             |   |         |
|---|-------------|---|---------|
| B | モーター駆動ビュレット | M | 電磁かきまぜ器 |
| D | 駆動部         | C | 滴定槽     |
| S | シリンジ        | I | 白金電極    |
| t | ビュレット先端     | R | 飽和甘汞電極  |
| n | 窒素通気管       | T | 温度計     |

径 0.5 mm , 長さ 150 mm の白金線をガラス管の先に封入して作ったものである。飽和甘汞電極は日立－堀場製 pH メータ用比較電極（ピンホール形）を使用した。

滴定の開始停止の動作は図 III - 1 1 に示す回路を用いて行なつた。M<sub>B</sub> および M<sub>R</sub> はそれぞれビュレット駆動用モーターおよび記録計の記録紙送りモーターである。これらのモーターの回転停止はキーブリレー RE によつて行なわれる。電源スイッチ S<sub>1</sub> を閉じると M<sub>B</sub> は回転するが、停止ス

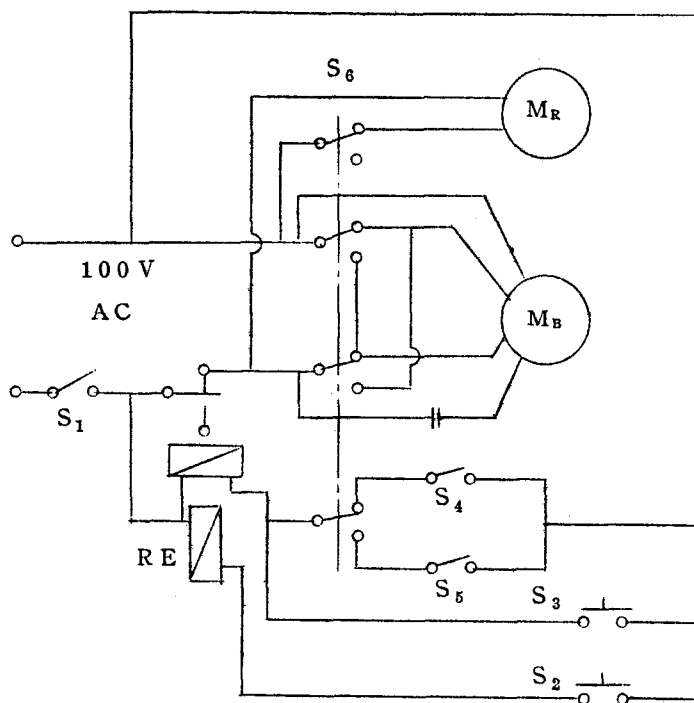


図 III - 1 1 モーター動作回路

- |                              |                                   |                         |
|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| M <sub>B</sub> , ビュレット駆動モーター | S <sub>3</sub> ,                  | 停止スイッチ                  |
| M <sub>R</sub> , 記録計モーター     | S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> , | ビュレット上下限停止スイッチ          |
| S <sub>1</sub> , 電源スイッチ      | S <sub>6</sub> ,                  | M <sub>B</sub> 逆転切換スイッチ |
| S <sub>2</sub> , 始動スイッチ      | RE ,                              | キーブリレー                  |

スイッチ  $S_3$  を押すと R E の接点が開いて停止する。また、前の動作のとき一度  $S_3$  を押して R E の接点を開いてあると  $S_1$  を閉じても  $M_B$  は回転しない。そして始動スイッチ  $S_2$  を押すと R E の接点が開いて  $M_B$  は回転し始める。 $S_4, S_5$  はビュレットの駆動部にとりつけられたマイクロスイッチで、シリンジが上限あるいは下限に達したときの自動停止用である。 $S_6$  は  $M_B$  の回転方向を切換えるスイッチである。 $M_B$  と  $M_R$  とは  $M_B$  が滴定の方向に回転するときのみ駆動して回転し、 $M_B$  が逆転するときは  $M_R$  は停止している。この動作によつて滴定と記録とはたがいに同期させて行なうことができる。

pH メータは日立製 EHM-2 形を電圧計 (mV) として使用し、微分回路は Malmstadt<sup>(7)</sup> らの報告に基づいて作製したものである。使用した pH メータは入力を交流に変換して交流増幅器で増幅し、最終段において同期整流して指示計 ( $\pm 500 \mu A$  の電流計) を振らせる方式のものである。そこで記録計または微分回路のための出力は同期整流後の負饋還回路において指示計と直列にある抵抗の両端からとり出した。記録計のための出力は pH メータ入力の  $1/100$  とした。記録計は全目盛  $10 \text{ mV}$  の感度のものを使用したので、その全目盛は pH メータの入力にして  $1 \text{ V}$  に相当する。微分回路へ接続される部分の出力の大きさは pH メータへの入力の大きさと相等しくなるように調整した。

微分回路を図 III-12 に示す。入力はフィルターを経て三極管で増幅したのち、コンデンサー  $C_1$  と抵抗  $R_1 + R_3$  とで組合わされた微分回路によつて微分される。この一次微分の出力は  $R_1$  と  $R_3$  とで分圧して記録計に接続した。記録計の全目盛は一次微分出力の  $2 \text{ V}$  に相当する。この一次微分の出力は直接三極管のグリッドに導いて増幅し、 $C_2$  と  $R_2$  とで再び微分して二次微分出力を得る。この出力は  $1/1000$  に分圧して記録計に導いた。記録計の全目盛は二次微分出力  $10 \text{ V}$  に相当する。このように大きい出力は滴定ビュレットを自動的に停止させるためのリレー回路を動作させるの



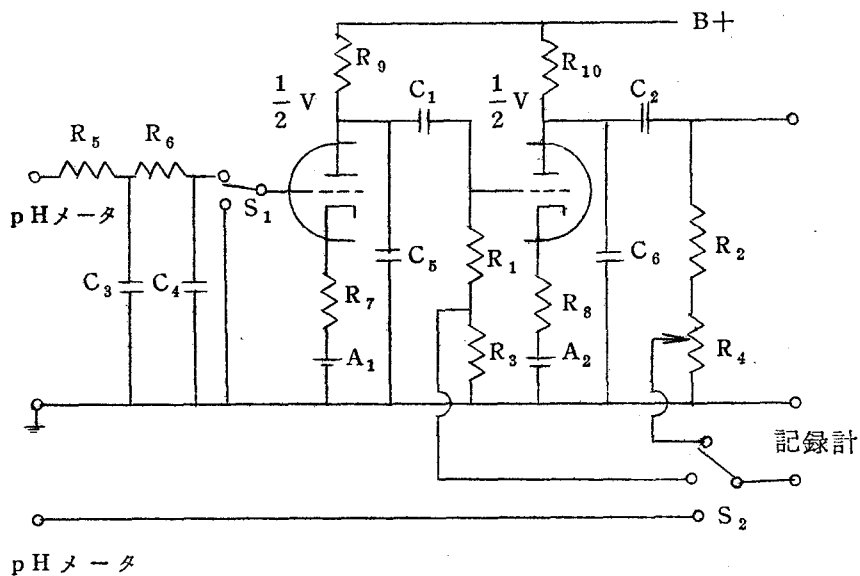


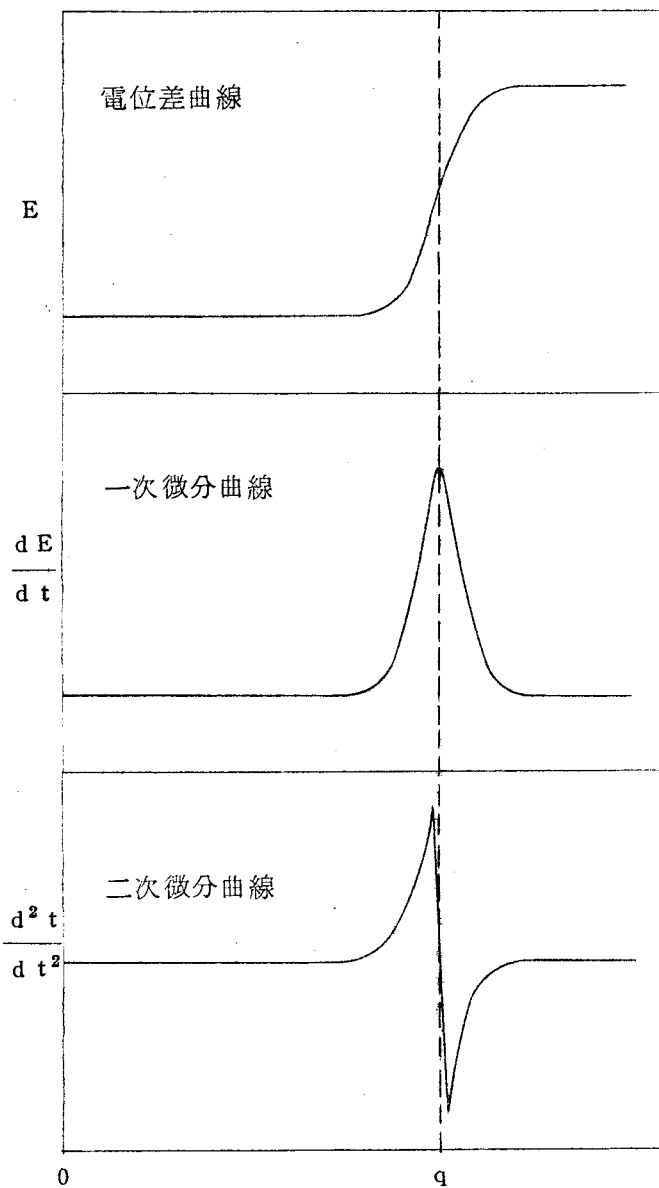
図 12 微分回路

$R_1, R_2$ ,	$1\text{ M}\Omega$	$C_1, C_2$ ,	$0.5\ \mu\text{F}$
$R_3$ ,	$5\text{ k}\Omega$	$C_3$ ,	$0.05\ \mu\text{F}$
$R_4$ ,	$1\text{ k}\Omega$ (可変)	$C_4$ ,	$0.02\ \mu\text{F}$
$R_5, R_6$ ,	$5\text{ M}\Omega$	$C_5, C_6$ ,	$0.02\ \mu\text{F}$
$R_7, R_8$ ,	$2\text{ k}\Omega$	$A_1, A_2$ ,	$1.5\text{ V}$ 乾電池
$R_9, R_{10}$ ,	$1\text{ M}\Omega$	$V$ ,	$12\text{ AX}7$

に必要なものであるが、本研究ではこのリレー回路は使用しなかつた。

pHメータよりの出力、一次微分の出力および二次微分の出力は切換によつて記録計に接続されるようになってゐる。したがつて、本装置を用いて滴定を行なうと、通常の滴定曲線、すなわち電極電位(E)~滴定量(v)曲線のほかに、その近似的な一次微分曲線( $dE/dt \sim v$ 曲線)および二次微分曲線( $d^2E/dt^2 \sim v$ 曲線)をも自動的に記録することができる。これ

らの曲線を模式的に示すと図Ⅲ-13に示すようになる。そして滴定の終点は電位曲線の変曲点，一次微分曲線の頂点および二次微分曲線が零線を切る点のいずれかによつて知ることができる。また，ビュレットの滴定速



図Ⅲ-13 電位差滴定曲線とその微分曲線

度は一定であるから，得られた滴定曲線について終点までに要した時間を定することにより滴定量を正確に求めることができる。

## 2.2 滴定例

上に述べた自動記録式電位差滴定装置を用いて，代表的な酸化還元反応の一つであるオー鉄イオン  $\text{Fe(III)}$  の重クロム酸イオン  $\text{Cr(VI)}$  による滴定を試みた。

0.1 N  $\text{Fe(III)}$  溶液の 1 ml をとり，濃リン酸 30 ml と水 70 ml とを加え（リン酸濃度 4.4 M），この溶液を 0.03 N  $\text{Cr(VI)}$  標準液によつて滴定した。この滴定によつて記録された電位差曲線，一次微分曲線および二次微分曲線をそれぞれ図 III - 14，図 III - 15 および図 III - 16 に示す。いずれも非常に良好な曲線をあたえている。

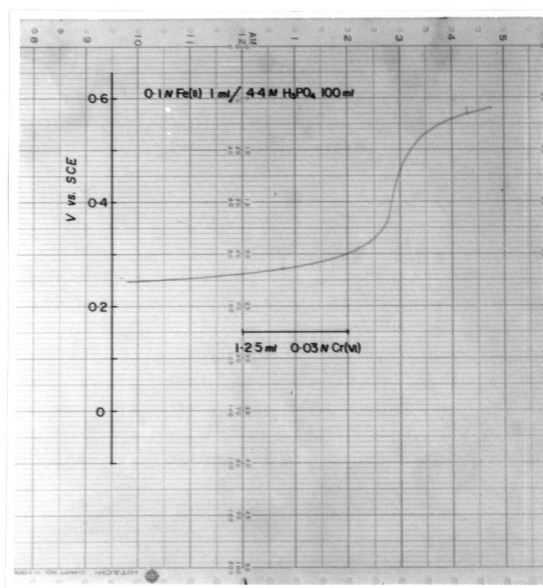


図 III - 14 電位差滴定曲線

( $\text{Cr(VI)}$ による $\text{Fe(III)}$ の滴定)

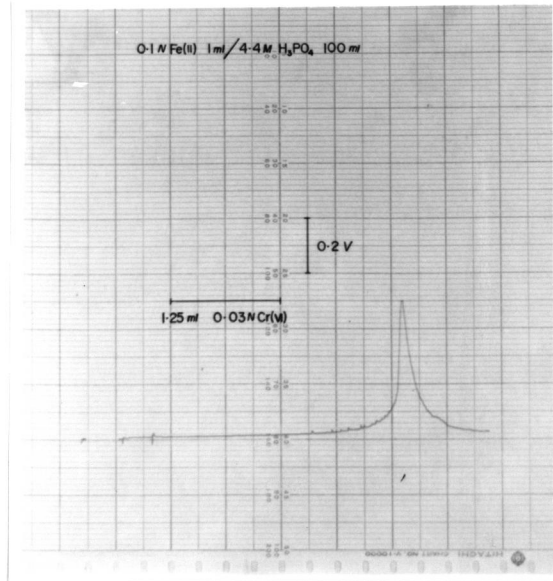


図 III - 15 一次微分曲線  
(Cr(VI)によるFe(III)の滴定)

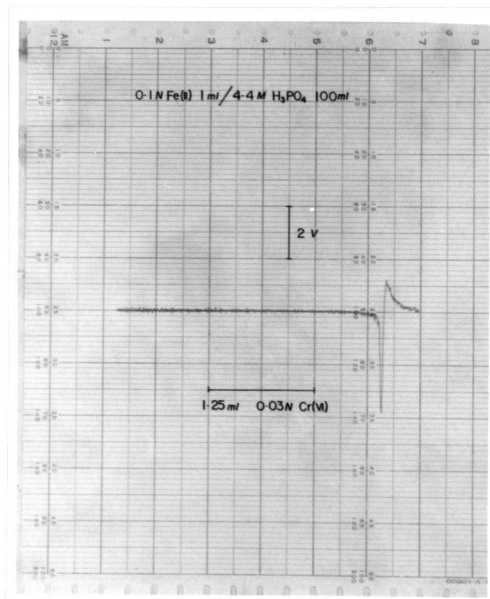


図 III - 16 二次微分曲線  
(Cr(VI)によるFe(III)の滴定)

つぎに、0.1 N Fe(II)溶液の一定量をとつて滴定を行ない、それぞれ電位差曲線、一次微分曲線および二次微分曲線を記録して滴定量を求めて比較した。その結果は表Ⅲ-13に示すように、これら三種の曲線から求めた滴定値はおたがいに実験誤差内でよく一致していた。

表Ⅲ-13 滴定値の比較

0.1 N Fe(II) 採取量 (ml)	0.03 N Cr(VI) 滴定量 (ml)		
	A	B	C
0.5	1.66	1.67	1.67
1.0	3.33	3.31	3.35
1.5	5.00	5.00	5.04
3.0	9.99	10.02	10.01

A : 電位差曲線より求めた値

B : 一次微分曲線より求めた値

C : 二次微分曲線より求めた値

### 3 実験方法

#### 3.1 装置

先に述べた自動記録式電位差滴定装置を使用した。試料を溶解するための容器は滴定槽を兼用した。

#### 3.2 試薬

##### (1) Cr(VI)標準液, 0.03 N

和光純薬製重クロム酸カリウムの標準試薬(純度99.99%,通産省工業検査所検定品)を140℃で約2時間加熱して乾燥し、デシケータ中で冷却したのち、その1.4711gを精秤して水に溶解し1ℓに希釈して調製

した。

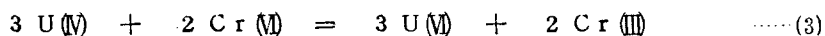
## (2) U(IV)溶液

ウラン-アルミニウム合金(ウラン含有量14.6%)のだいたい100 mgを精秤し,一定量の濃リン酸を加えて加熱溶解してU(IV)の溶液を得た。これを100 mlに希釈して滴定を行なった。

# 4 実験および結果

## 4.1 滴定曲線

U(IV)をCr(VI)で酸化滴定するときの反応は次式で示される。



まず, 4.4 Mリン酸溶液中で滴定を行ない, 自動滴定装置で自記々録した場合と手動でpHメータの指示計を読みながら滴定した場合とについて得られる滴定曲線を比較した。自動滴定における滴定速度は0.5 ml/minである。得られた滴定曲線は図III-17に示すごとくで, 実線で示したのが自動滴定によつて記録された曲線であり, 点記したのが手動滴定によつて得られた曲線である。電位は当量点において0.4 Vから約0.55 Vへ急激に変化するので滴定終点は明瞭に検知することができる。自動記録曲線と手動滴定による曲線はだいたいよく一致しているが, 当量点における電位の急変後の部分でわずかにすぐれている。これは自動滴定の際に電極の応答がいくらか遅れるためであるが, この程度のずれは滴定終点の検出になんら支障はなかつた。その結果自動記録滴定によつて正しく滴定終点が求められることがわかつた。

なお, ウランを含まない4.4 Mリン酸溶液100 mlについてブランクの滴定を試みたところ, ただちに電位は変化しブランク値は零であつた。このことはリン酸中に被酸化性の不純物が含まれていないことを示すものである。

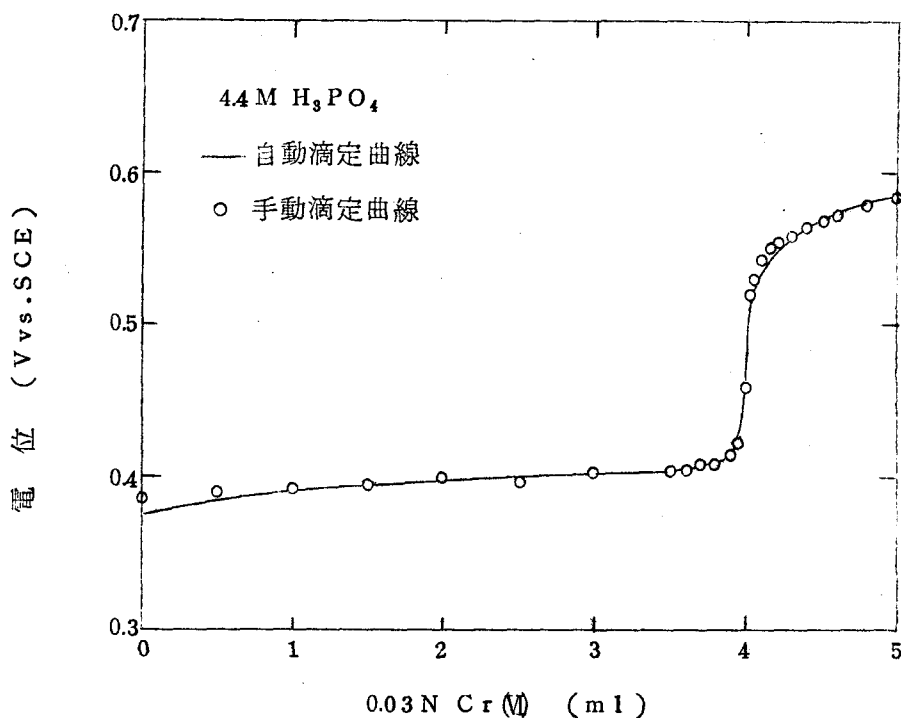


図 III - 17 Cr(VI)によるU(V)の滴定曲線

#### 4.2 リン酸濃度の影響

U(V)をCr(VI)で滴定する際の滴定曲線に対するリン酸濃度の影響について検討した。また得られた滴定曲線から、 $U(V)/U(VI)$ および $Cr(VI)/Cr(III)$ の見かけの酸化還元電位を求め、そのリン酸濃度による変化を調べた。

試料溶液の液量は100 mlとしてリン酸濃度をいろいろ変えて滴定を行ない、電位差滴定曲線とその一次微分曲線および二次微分曲線を記録した。リン酸濃度が4.4 M, 7.4 Mおよび10.4 Mのときに得られた各曲線をそれぞれ図 III - 18, 図 III - 19および図 III - 20に示す。当量点前の電位はリン酸濃度の増大とともにごくわずかに卑電位の方向にずれ、当量点以後の電位はより貴電位に移行することが認められる。したがって、リン酸濃度は高い方が当量点における電位変化は大きくなり、その微分出力も大きく

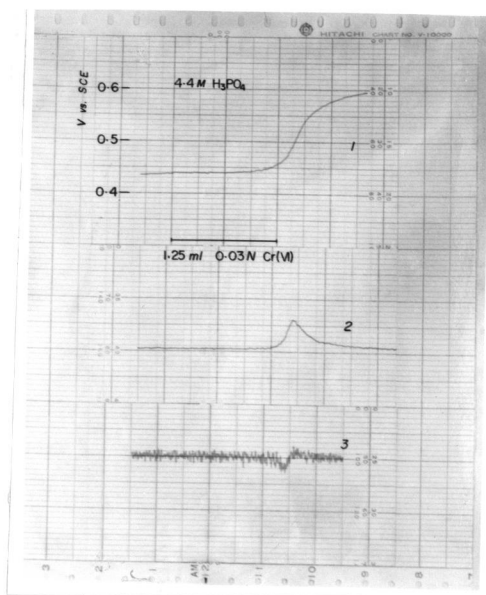


図 III - 18 4.4 M リン酸中における滴定

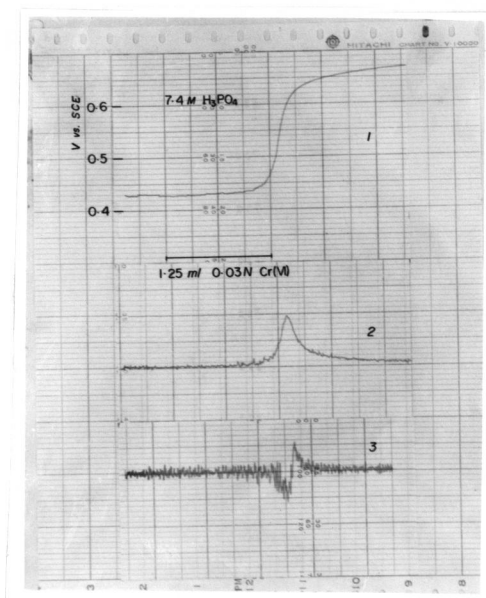


図 III - 19 7.4 M リン酸中における滴定



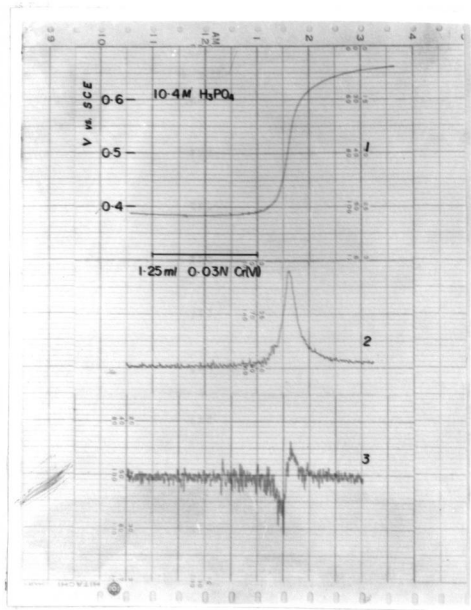


図 III - 20 10.4Mリン酸中における滴定

なる。微分曲線を記録して当量点を求める場合には、一次微分曲線の頂点から非常にはつきりと求められるが、二次微分曲線はやや出力が小さいのであまりはつきりしない。

つぎに、記録された電位差曲線から見かけの酸化還元電位を求めた。滴定中の反応は(3)式で表わされるが、当量点以前では  $U(VI)$  と  $U(IV)$  とによつて電位が決定され、当量点を過ぎてウランは全部  $U(VI)$  に酸化された後では  $Cr(VI)$  と  $Cr(III)$  とが電位を決定する。 $Cr(VI)$  標準液の添加量を  $v$  (ml) とし、当量点までに添加した量を  $q$  (ml) とすると、当量点よりもずつと前の電位があまり変化しない領域 ( $0 < v < q$ ) における電位は次式で示される。

$$\begin{aligned}
 E &= E_{U}^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[U(VI)]}{[U(IV)]} \\
 &= E_{U}^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{v}{q-v} \dots\dots\dots (4)
 \end{aligned}$$

(4)式より  $v = q / 2$  , すなわち当量点の半分の点まで滴定したときの電位が  $U(IV) / U(III)$  の見かけの酸化還元電位  $E_v^\circ$  を示すこととなる。当量点をすぎた後の電位が緩徐に変化する領域 ( $v > q$ ) における電位は次式であたえられる。

$$\begin{aligned}
 E &= E_{Cr}^\circ + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Cr(IV)]}{[Cr(III)]} \\
 &= E_{Cr}^\circ + \frac{0.0591}{n} \log \frac{v - q}{q} \dots\dots\dots (5)
 \end{aligned}$$

(5)式より  $v = 2q$  , すなわち当量点の2倍の点まで滴定したときの電位が  $Cr(IV) / Cr(III)$  の見かけの酸化還元電位  $E_{Cr}^\circ$  ということになる。そして当量点  $v = q$  における電位は次式であたえられる。

$$E_q = \frac{3 E_v^\circ + 2 E_{Cr}^\circ}{5} \dots\dots\dots (6)$$

これらの電位と滴定曲線との関係を図示すると図 III - 2 1 に示すようになり、得られる電位差滴定曲線から見かけの酸化還元電位の概略値を求めることができる。溶液のリン酸濃度をいろいろ変えて滴定を行ない、得られた電位差滴定曲線から  $U(IV) / U(III)$  および  $Cr(IV) / Cr(III)$  の見かけの酸化還元電位を求めた。得られた結果は図 III - 2 2 に示すごとくであり、リン酸濃度の増大とともに  $E_v^\circ$  はやや卑電位に、また  $E_{Cr}^\circ$  は貴電位に移行することが認められた。そして  $E_v^\circ$  と  $E_{Cr}^\circ$  の差は 0.1 ないし 0.3 V であつた。

以上の実験結果から、3.0 ないし 13.2 M のリン酸溶液中では  $U(IV) / U(III)$  および  $Cr(IV) / Cr(III)$  の酸化還元電位は十分離れており、しかも当量点近傍における電位の変化は急激であるから、非常に明瞭に滴定終点を検知できることがわかつた。

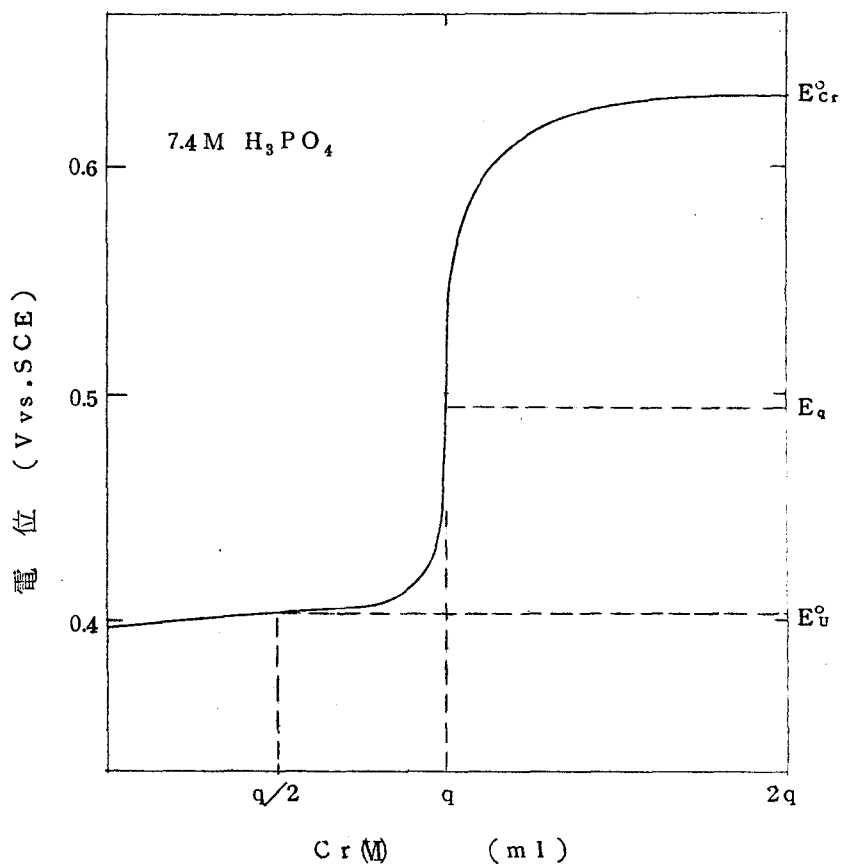


図 III - 21 見かけの酸化還元電位の求め方

#### 4.3 滴定時の温度の影響

滴定時の温度の滴定曲線に対する影響を調べるために試料液を加熱して滴定した。常温および95℃で滴定したときに得られた電位差曲線を図 III - 23 に示す。95℃における滴定曲線は当量点における電位変化がやや大きいけれども、滴定量がわずかに小さいことが認められる。この点はずきのような実験によつてさらに詳しく検討した。

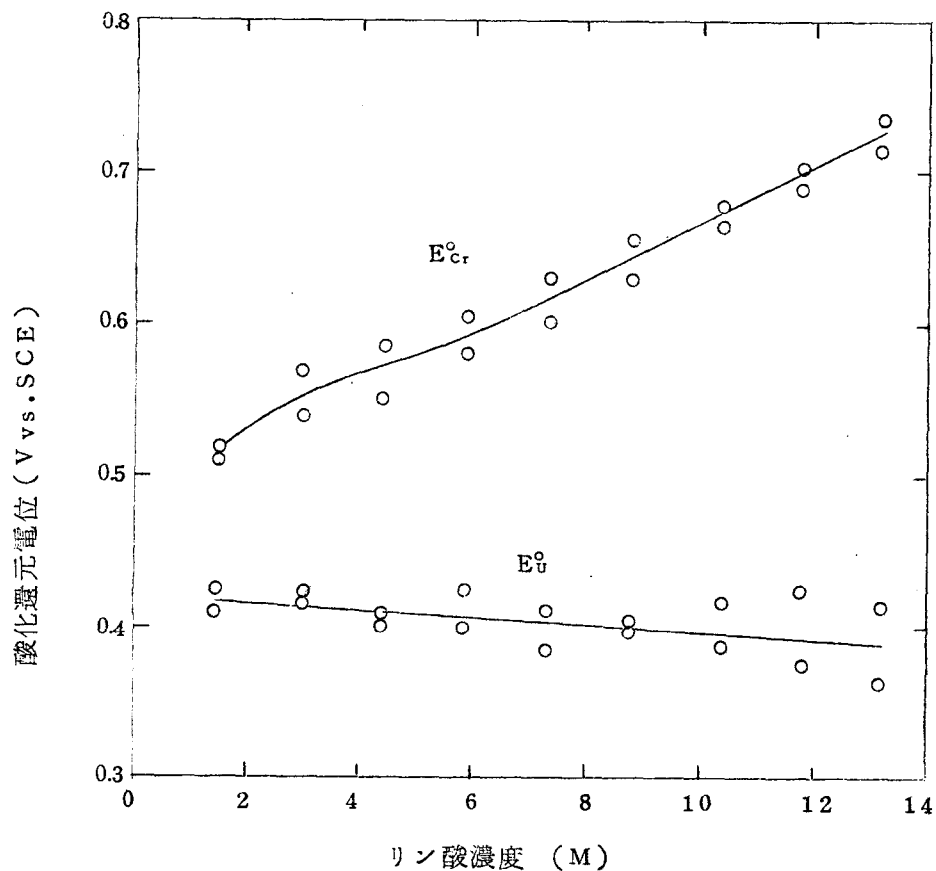


図 III - 22 リン酸濃度による見かけの酸化還元電位の変化

ウラン-アルミニウム合金 100 mg を 30 ml の濃リン酸に溶解して得た溶液 (リン酸濃度 4.4 M ) について常温または 95°C で U(IV) を直接滴定したのち、生成した U(IV) を次章で述べる方法によつて再度滴定して両者の結果を比較した。次章で述べる方法は過剰の Ti(III) によつて U(IV) を U(III) に還元してから Cr(VI) で滴定する方法であるから、最初の直接滴定による結果と後のこの滴定の結果とは金属ウランを分析する限りにおいて一致すべきで

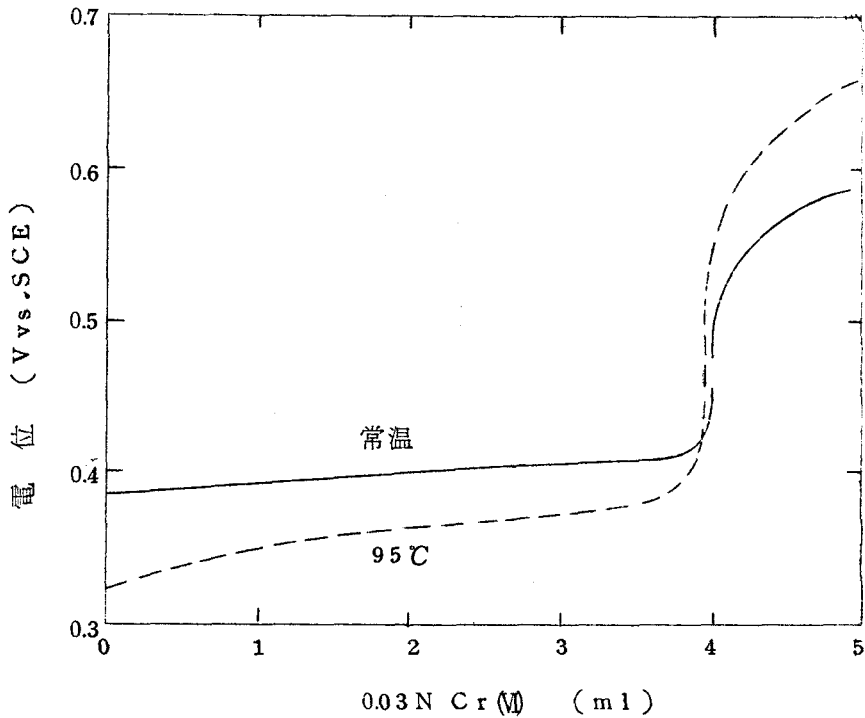


図 III - 23 滴定曲線に対する温度の影響

ある。得られた結果は表 III - 14 に示すように、常温で滴定したときの値は  $Ti(III)$  で還元して滴定した値とよく一致しているが、 $95^{\circ}C$  に加熱して直接滴定したときの値はわずかに小さい。したがって、 $95^{\circ}C$  に加熱して滴定するときには一部の  $U(VI)$  が空気酸化をうけるために  $U(VI)$  の定量値は小さくなるものと考えられる。このことはさらに矩形波ポーラログラフにより  $U(VI)$  を測定して確かめた。ウラン-アルミニウム合金の試料  $100\text{ mg}$  を濃リン酸  $30\text{ ml}$  に溶解し、水  $70\text{ ml}$  を加えた溶液については  $U(VI)$  の還元に基づくピークは現われなかつた。しかし、この溶液を約  $20$  分かかつて  $95^{\circ}C$  まで加熱し  $5$  分間この温度に保持したのち放冷して矩形波ポーラログラムを記

表Ⅲ-14 滴定時の温度の影響

ウラン-アルミニウム合金 100 mg についての定量値(mg)

	A (常温)	A (95℃)	B
1	14.5 <sub>0</sub>		14.6 <sub>1</sub>
2	14.6 <sub>2</sub>		14.5 <sub>7</sub>
3	14.6 <sub>3</sub>		14.6 <sub>1</sub>
4		14.3 <sub>2</sub>	14.6 <sub>3</sub>
5		14.3 <sub>6</sub>	14.5 <sub>8</sub>
6		14.3 <sub>2</sub>	14.6 <sub>1</sub>
平均	14.5 <sub>8</sub>	14.3 <sub>3</sub>	14.6 <sub>0</sub>

A: リン酸に溶解後直接滴定する方法

B: AにひきつずいてTi(Ⅲ)で還元して滴定する方法

録したところ U(Ⅳ)のピークが現われた。その濃度を標準添加法によつて求めたところ、約 0.24 mg/100 ml に相当していた。この値は先に得られた常温および95℃で滴定したときの U(Ⅳ)の定量値の差にだいたい近い。

以上の検討によつて、試料を濃リン酸に溶解して U(Ⅳ)を酸化滴定する場合には、希釈した後で加熱すると一部の U(Ⅳ)が酸化されるので常温で滴定するのが好ましいことがわかつた。

#### 4.4 定量操作と定量結果

##### (1) 定量操作

これまでの実験結果に基づいて定量操作をつぎのように定めた。

試料の量は U(Ⅳ)量にしたい 10 ないし 100 mg になるように採取し、濃リン酸 30 ml を加えて砂浴上で加熱溶解する。冷却後蒸留水 70 ml を加えて希釈し、白金電極を指示電極として 0.03 N Cr(Ⅵ)標準液によつて滴定する。滴定はモーター駆動ビュレットによつて行ない電位差滴定曲線あるいはその一次微分曲線を記録して滴定終点を求め、それ

までに要した 0.03 N Cr (Ⅳ)標準液の添加量  $v$  (ml) から次式を用いて U (Ⅳ)の量  $w$  (mg) を算出する。

$$w = \frac{0.03 \times 238 \times v}{2} = 3.570 \times v \quad \dots\dots\dots (7)$$

(2) 八三酸化ウラン中の U (Ⅳ)の定量

上記の方法によつて二種の八三酸化ウラン中の U (Ⅳ)の定量を行なつた  
そして試料中の不純物は微量で無視できるとして、モル比  $U(Ⅳ)/U_6$  を  
次式によつて求めた。

$$\frac{U(Ⅳ)}{U_6} = \frac{w' / 238}{3W / 842} = 1.18 \frac{w'}{W} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ただし、 $W$ は八三酸化ウランの量 (mg) ,  $w'$ は U (Ⅳ)の定量値 (mg) である。得られた結果を表Ⅲ-15に示す。八三酸化ウランはちようど

表Ⅲ-15 八三酸化ウラン中の U (Ⅳ)の定量結果

試料	採取量 (mg)	U (Ⅳ)定量値 (mg)	U (Ⅳ)/U <sub>6</sub>
J	19.8	5.5 <sub>7</sub>	0.332
	20.0	5.6 <sub>4</sub>	0.333
	20.2	5.6 <sub>4</sub>	0.329
	39.7	11.1 <sub>3</sub>	0.336
	40.1	11.2 <sub>8</sub>	0.332
平均			0.332
標準偏差			± 0.002 <sub>6</sub>
( ± 0.8 % )			
Y	66.1	17.3 <sub>9</sub>	0.311
	59.2	15.8 <sub>2</sub>	0.316
	60.6	16.0 <sub>7</sub>	0.313
	64.2	17.0 <sub>7</sub>	0.314
平均			0.314
標準偏差			± 0.002 <sub>2</sub>
( ± 0.7 % )			

化学量論的な組成  $U_3O_8$  を有するならば  $U(IV)/U = 1/3 = 0.333$  であるべきである。ここで分析した試料の  $U(IV)/U$  は試料 J (Johnson-Matthey 社製 "Specpure") で 0.332, 試料 Y (横沢化学製) で 0.314 であつた。前者はほぼ理論値に近いが, 後者は理論値より小さい。U(IV)の量が理論値より少ないことは, U(IV)がそれだけ多いかあるいはウラン以外の不純物が多いかのいずれかである。これをいずれかはつきりさせるためには U(IV)のみの定量で不十分であつて, 前章で述べた U(IV)の定量あるいは次章で述べる全ウランの定量が必要である。

(3) 二酸化ウラン中の U(IV)の定量

通常二酸化ウラン中にはわずかの U(IV)を含むから U(IV)の量はそれだけ少ない。二種の試料についての U(IV)の定量結果を表 III-16 に示す。二酸化ウランが高純度でしかも U(IV)を含まないならば U(IV)の含有量は  $\{U/(UO_2)\} \times 100 = 88.15\%$  である。ここで分析した試料はいずれも

表 III-16 二酸化ウラン中の U(IV)の定量結果

試料	採取量 (mg)	定量値 (mg)	含有量(%)
M-1	130.2	109.2 <sub>0</sub>	83.8
	94.6	79.1 <sub>3</sub>	83.7
	111.2	92.9 <sub>5</sub>	83.6
平均			83.7
標準偏差 ±			0.1
M-2	88.9	70.4 <sub>6</sub>	79.3
	97.1	77.4 <sub>9</sub>	79.8
	99.2	78.8 <sub>1</sub>	79.4
平均			79.5
標準偏差 ±			0.3



この値より小さかつた。このことは試料中に二酸化ウラン以外の不純物あるいはより高次の酸化ウランを含むことを示すものである。そして、このU(VI)の定量結果からO/Uを決定することができるのは試料中に酸化ウラン以外の不純物が無視できるくらい微量である場合だけに限られ、一般にはU(VI)あるいは全ウランの定量も併用しなければならない。この点に関しては才5章で詳しく述べる。

#### (4) ウラン-アルミニウム合金中のウランの定量

金属ウランは濃リン酸に加熱溶解するとき定量的にU(VI)となつて溶けることはすでにしばしば指摘したとおりである。これをCr(VI)で直接滴定するならば金属ウランの定量は従来になく簡便になるであろう。これまで、合金中のウランは硫酸、硝酸などに酸化溶解してU(VI)の溶液とし、これを還元剤で還元してから酸化滴定を行なつており還元操作が面倒である。しかし、濃リン酸に溶解すれば還元する必要はないので操作は非常に簡単になる。

ウラン-アルミニウム合金中のウランを本法によつて定量した結果を表Ⅲ-17に示す。なお、本法による定量に引続いて次章に述べる全ウランの定量法を適用して定量を行なつた。表Ⅲ-17には前者の方法による結果をA、後者の方法による結果をBで示したが両者は非常によく一致した値を示している。

つぎに、試料100mgについてくり返し定量を行なつたところ、その結果は表Ⅲ-18に示すとくで、標準偏差は±0.08mgであり、定量値に対する変動係数は±0.6%弱であつた。

表Ⅲ-17 ウラン-アルミニウム合金中のウランの定量

試料採取量 (mg)	U 定量値 (mg)	U 含有量 %
102.6	A 15.0 <sub>0</sub>	14.6 <sub>2</sub>
	B 14.9 <sub>3</sub>	14.5 <sub>5</sub>
197.6	A 28.9 <sub>5</sub>	14.6 <sub>6</sub>
	B 28.9 <sub>3</sub>	14.6 <sub>3</sub>
512.4	A 74.7 <sub>8</sub>	14.5 <sub>9</sub>
	B 75.0 <sub>3</sub>	14.6 <sub>5</sub>

A : リン酸に溶解して直接滴定する方法

B : AにひきつづいてTi (III)で還元して滴定する方法

表Ⅲ-18 ウランのくり返し測定

(ウラン-アルミニウム合金 100mg)

	0.03 N Cr (M) 滴定量 (ml)	U 定量値 (mg)
1	4.06	14.5 <sub>0</sub>
2	4.08	14.5 <sub>7</sub>
3	4.12	14.7 <sub>1</sub>
4	4.08	14.5 <sub>7</sub>
5	4.10	14.6 <sub>4</sub>
6	4.10	14.6 <sub>4</sub>
7	4.08	14.5 <sub>7</sub>
8	4.06	14.5 <sub>0</sub>
	平均 14.5 <sub>9</sub> 標準偏差 ± 0.0 <sub>8</sub> (± 0.6%)	

## 5 結 語

自動記録式電位差滴定装置を用いてリン酸溶液中におけるU(IV)のCr(VI)による滴定法を研究した。その結果はつぎのごとくである。

- (1) 3.0ないし13.2Mのリン酸溶液中でU(IV)をCr(VI)で酸化滴定するとき、当量点における電位の変化は十分大きく明瞭に滴定終点を知ることができる。そして当量点における電位変化の大きさはリン酸濃度の増大とともに大きくなる。
- (2) 試作した自動記録式電位差滴定装置を用いて記録した電位差滴定曲線およびその一次微分曲線は満足すべきものであり、これによつて滴定終点を正確に求めることができ、また滴定操作をより簡便にすることができた。
- (3) 試料を濃リン酸に溶解したのち、本法を適用すれば酸化ウランあるいはその他のウラン化合物中のU(IV)を選択的に定量することができる。また、本法によれば合金ウラン中の金属状のウランを従来になく簡便に定量することができる。
- (4) 1.0ないし数10mgのU(IV)を0.03N Cr(VI)溶液で滴定した場合の本法の精度は±0.1mg以下であつた。

なお、本法によつて測定したU(IV)の値から酸化ウランの化学量論的な解析を行なうことは試料中にウランと酸素以外の不純物が無視できるくらい微量であることが確かな場合にのみ可能であつて、一般には前章で述べたU(IV)の定量あるいは次章で述べる全ウランの定量をあわせて行なう必要がある。

## 文 献

- (1) C.J.Rodden, "Analytical Chemistry of the Manhattan Project," McGraw-Hill(1950)p.51.
- (2) C.J.Rodden, Anal. Chem. 31, 1940(1959).
- (3) U.S.AEC Rep., TID-7015(Section 1)(1958).

- (4) T.W.Steele and L.Taverner, Proc.2nd U.N.Conf.  
Peaceful Uses Atomic Energy,3, 510(1958).
- (5) H.E.Zittel and L.Dumlap, Anal.Chem. 35, 125(1963).
- (6) G.G.Rao and S.R.Sagi, Talanta, 9, 715(1962).
- (7) H.V.Malmstadt and E.R.Fett, Anal.Chem. 26, 1348(1954).

## 才 4 章 全ウランの定量

### 1 前 言

これまでポーログラフ法による  $U(IV)$  の定量および電位差滴定法による  $U(IV)$  の定量について述べた。本章では前章と同じく電位差滴定法による全ウランの定量について研究した。

従来，電位差滴定による全ウランの定量の研究は非常に数多く報告されている<sup>(1)(2)</sup>。なかでも亜鉛などの金属粒またはアマルガムを用いるか，あるいは  $Cr(III)$ ， $Ti(III)$  などの還元剤溶液を加えて  $U(IV)$  を  $U(III)$  に還元したのち適当な酸化剤の規定液で滴定する方法が最も多い。そしてこれらの方法はほとんど硫酸あるいは塩酸溶液中で滴定する方法である。

全ウラン量はすでに研究した  $U(IV)$  の定量と  $U(III)$  の定量とを行なえば，それらの和として間接的に求めることができるけれども，直接定量できる方法を確立しておきたい。しかも， $U(III)$  あるいは  $U(IV)$  の定量と同じ方法によつて同時に全ウランも定量できるならなお好都合である。そこで，本研究では前章で述べた  $U(IV)$  の定量ののち，同一試料液について全ウランを同じく電位差滴定によつて定量する方法を検討した。 $U(III)$  を  $Cr(III)$  で滴定した後の溶液中のウランはすべて  $U(III)$  となつているので，これを還元剤で還元したのち  $Cr(III)$  の規定液で滴定すれば全ウラン量を求めることができる。ここではリン酸溶液を用いているので亜鉛や鉛を用いて還元することは沈殿生成の心配があり望ましくない。本研究では  $Ti(III)$  の濃リン酸溶液を還元剤として使用し，満足な結果を得ることができた。

## 2 実験方法

### 2.1 装置

前章で詳しく説明した自動記録式電位差滴定装置を使用した。

### 2.2 試薬

#### (1) U(IV)溶液, 0.02 N

Johnson-Matthey 社製 "Specpure" 試薬の八三酸化ウラン 2.807 g を精秤し, 6 M 塩酸 100 ml を加えて砂浴上で加熱しながら 30% 過酸化水素水を滴下して完全に酸化溶解し, これを 1 l に希釈して調製した。

#### (2) Ti(III)溶液, 約 0.4 N

金属チタン (大阪チタニウム社製スポンジチタン, 純度 99.7%, Fe 含量 0.01%) の 4.8 g を 1 l のビーカーにとり, 濃リン酸 250 ml を加えて砂浴上で加熱して溶解して調製した。

#### (3) Fe(II)溶液, 0.1 N

硫酸オー鉄アンモニウム 39.22 g を精秤し, 硫酸 20 ml とともに水に溶解し 1 l に希釈して調製した。

#### (4) Cr(VI)標準液, 0.03 N

重クロム酸カリウムの標準試薬を用いて前章で述べた方法によつて調製した。

その他の試薬はすべて特級試薬を用いた。

## 3 実験および結果

### 3.1 還元剤の選択

全ウランを定量するにあつて, まず U(IV) を還元して溶液中のウランを全部 U(IV) の状態にしなければならない。その還元剤としては, 本研究の場

合，金属粒やアマルガムよりも溶液の方が好ましい。還元剤溶液にはこれまで  $\text{Cr(III)}$ ， $\text{Sn(II)}$ ， $\text{Ti(III)}$  が知られており，また最近 Rao ら<sup>(3)</sup> は濃リン酸中では  $\text{Fe(III)}$  で還元されることを報告している。これらの還元剤溶液には空気酸化を受けやすく保存が面倒なものもあるので，こゝでは空気中でも安定な  $\text{Fe(III)}$  と  $\text{Ti(III)}$  について検討した。

まず，各種濃度のリン酸溶液中で  $\text{Fe(III)}$  および  $\text{Ti(III)}$  を  $0.03\text{N Cr(VI)}$  標準液で滴定して電位差滴定曲線を記録し，前章の 4.2 で述べた方法によつて  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$  および  $\text{Ti(IV)}/\text{Ti(III)}$  の見かけの酸化還元電位を求めた。 $\text{Fe(III)}$  および  $\text{Ti(III)}$  を滴定して得られた電位差曲線の一例を図 III-24 に示す。また，リン酸濃度にとまらうこれらの見かけの酸化還元電位  $E_{\text{Fe}}^{\circ}$ ，

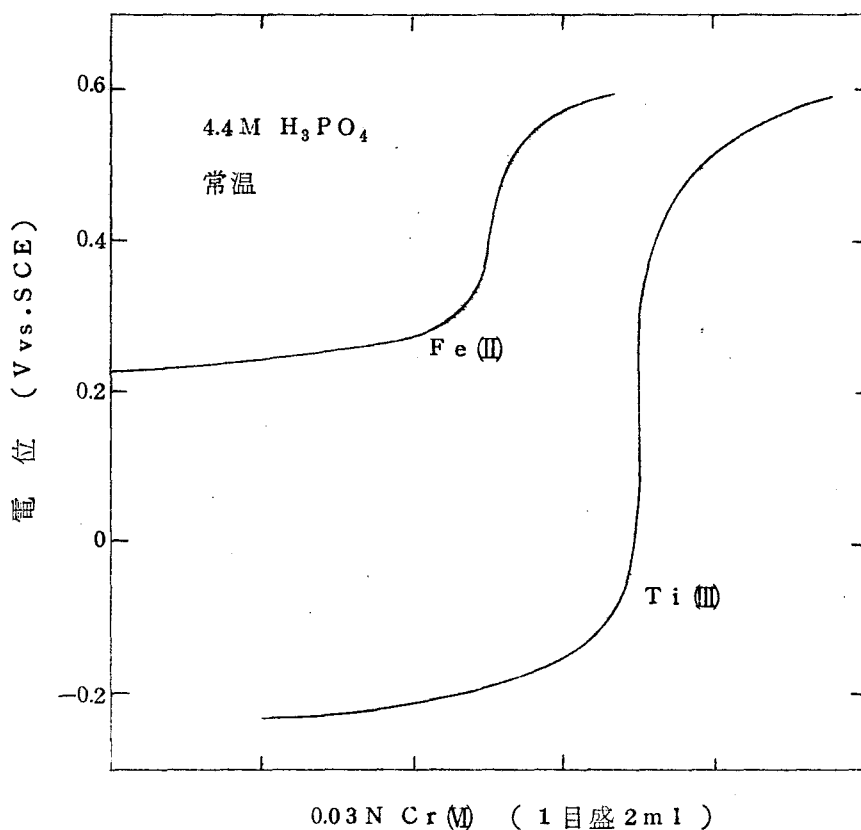


図 III-24  $\text{Cr(VI)}$  による  $\text{Fe(III)}$  および  $\text{Ti(III)}$  の滴定

$E_{T_1}^{\circ}$  の変化を前章で求めた  $E_{C_r}^{\circ}$  および  $E_{U}^{\circ}$  と比較して図 III-25 に示した。  
 $E_{F_e}^{\circ}$  は  $E_{U}^{\circ}$  よりも 0.1 ないし 0.2 V 卑であり，リン酸濃度の増大とともにより卑電位に移行した。 $E_{T_1}^{\circ}$  はさらにより卑であつて  $E_{U}^{\circ}$  との差は約 0.5 V であつた。そして， $E_{T_1}^{\circ}$  はリン酸濃度が 5.9 M までは濃度とともにより貴電位にずれたが，それより濃いリン酸中ではきわめてわずかに卑電位にずれ

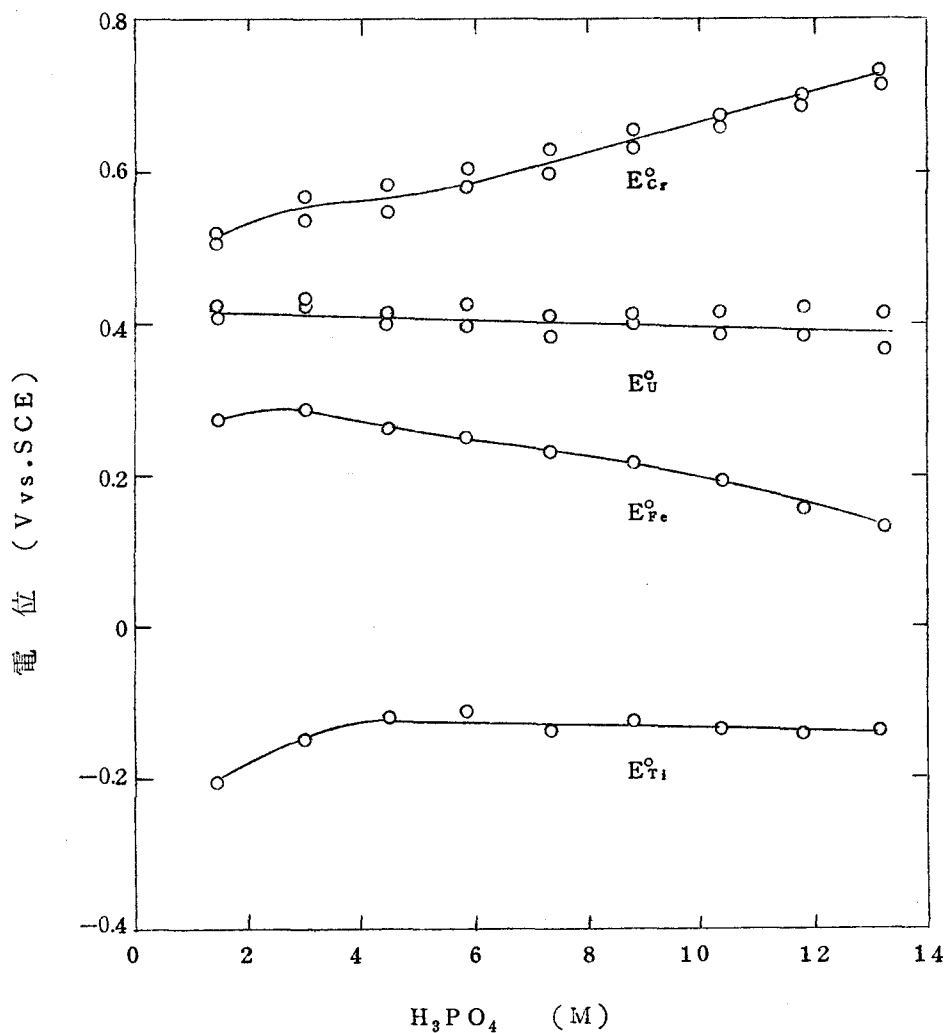


図 III-25 リン酸濃度による見かけの酸化還元電位の変化

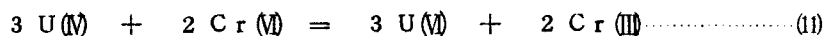
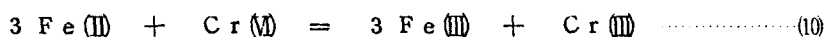


ることが認められた。

以上の実験によつて  $Fe(III)/Fe(II)$  および  $Ti(IV)/Ti(III)$  の電位はともに  $U(V)/U(IV)$  の電位よりも卑であることが確認されたので、つぎに  $Fe(II)$  および  $Ti(III)$  が還元剤としてうまく利用され得るかどうかを検討した。まず、 $Fe(II)$  溶液を過剰に加えて  $U(V)$  を還元したのち、 $Cr(VI)$  標準液で滴定を行なつた。 $Fe(II)$  を加えて還元するときの反応は次式で示される。



また、これを  $Cr(VI)$  で滴定するときの反応はつぎのようになる。



7.4M および 11.7M リン酸中で滴定して得られた電位差曲線をそれぞれ 図 III-26, 図 III-27 に示す。なお比較のために、 $U(V)$  溶液を 0.03N  $Cr(VI)$  標準液で直接滴定した場合に得られた滴定曲線もあわせて示した。図中で左側の曲線がこの直接滴定の曲線である。 $Fe(II)$  を過剰に加えたとき電位は卑の方向にずれ  $Fe(III)/Fe(II)$  の電位に近い値となつている。これを  $Cr(VI)$  で滴定したところ、図 III-26 にみられるように 7.4 M リン酸中で滴定した場合には(10)式に相当するところの  $Fe(II)$  の酸化が完結する点の電位変化が認められなかつた。しかし、11.7M リン酸中で滴定した場合には電位は二段に変化し、(10)式と(11)式の反応が段階的に起ることが認められた。しかし、才1段の電位変化はあまり鋭くなかつた。

以上  $Fe(II)$  を還元剤として用いる滴定を検討した結果、かなり高濃度のリン酸中で滴定しなければならないし、また才1段の電位変化があまり急激ではないので定量精度が悪いと思われた。そこで図 III-25 に示した見かけの酸化還元電位を比較すると、 $Ti(III)$  を用いて還元するならば才1段の電位変化は非常に大きくなり、 $Fe(II)$  を用いるよりも有利であると考えられる。以下  $Ti(III)$  を用いて還元して滴定する方法について各種の条件を詳しく検討する。

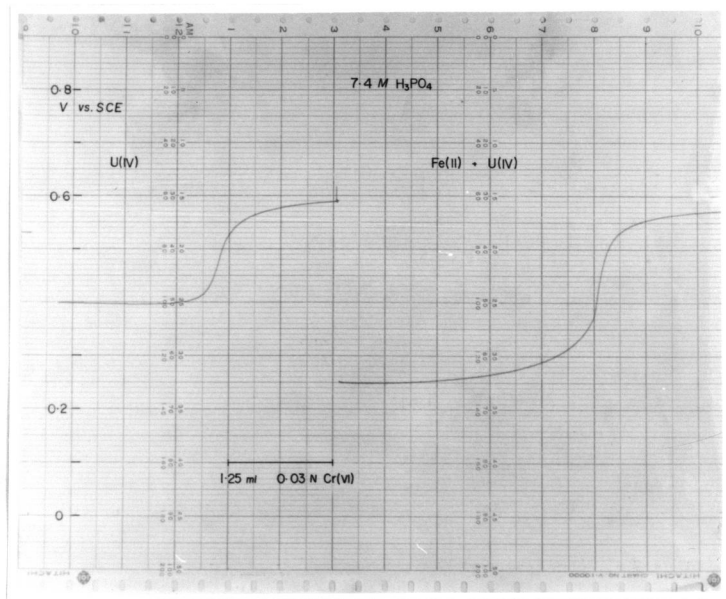


図 III - 2 6 7.4 M リン酸中における滴定  
( Fe(II) による還元 )

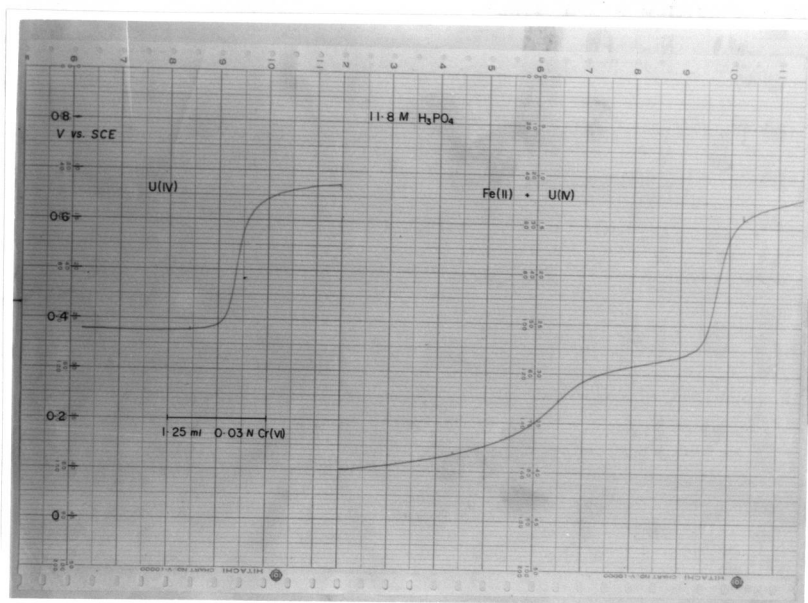


図 III - 2 7 11.7 M リン酸中における滴定  
( Fe(II) による還元 )

### 3.2 Ti(III)の溶液

U(IV)を還元するためにTi(III)を用いた例としてはWahlbergら<sup>(4)</sup>およびCorpelら<sup>(5)</sup>の報告があるが、いずれも指示薬滴定であつて過剰のTi(III)は硝酸あるいはCu(II)で酸化したのちU(IV)の酸化滴定を行なつている。ここで検討する方法は、過剰のTi(III)を加えてU(IV)の状態に還元しておき、Cr(VI)標準液によつて滴定しながらTi(III)の過剰分およびU(IV)の酸化がそれぞれ完結するとき起る電位の急激な変化を観察してウランを定量しようとする方法である。

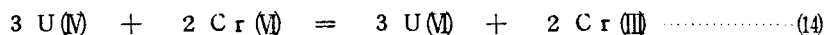
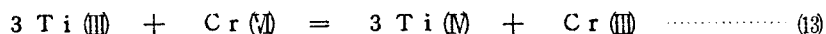
これまで用いられているTi(III)の溶液は硫酸あるいは塩酸溶液であつて、空気酸化を受けやすいために亜鉛アマルガムで還元して不活性ガスの雰囲気下で保存しなければならないという不便な点がある。また、市販の硫酸チタン(III)や塩化チタン(III)は不純物として鉄をかなり多く含んでいて妨害となるから、Piersonら<sup>(6)</sup>は水素化チタンTiH<sub>2</sub>を不活性ガス気流中で硫酸に溶解して使用することを推奨している。本研究では比較的純度の高い金属チタンを濃リン酸に溶解したものをを用いた。これまで金属チタンを濃リン酸に溶解することは一般にあまり行なわれていない。これは希釈したときに空気酸化を受け同時にリン酸チタンTi<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>の沈澱を生ずるためである<sup>(7)</sup>。しかし、比較的濃いリン酸中では沈澱を生じないし、金属チタンは濃リン酸に加熱溶解するとき紫青色を呈してTi(III)の状態に溶けあまり空気酸化を受けないことを見出した。すなわち、2.1で述べた方法によつてTi(III)の濃リン酸溶液を調製し、この溶液を用いて0.03M Cr(VI)標準液50mlを4.4Mリン酸溶液中で滴定してTi(III)の量を測定したところ、溶解した金属チタンの98%がTi(III)の状態に溶解していることがわかつた。この溶液を試薬びんに入れて放置しておいても、Ti(III)の量は1日後では変化せず、10日後でも約1%減少したにすぎなかつた。このように、Ti(III)の濃リン酸溶液は調製が簡単でしかも空気中に放置しても安定であるから、取扱いが簡単であつた。

### 3.3 滴定曲線と温度の影響

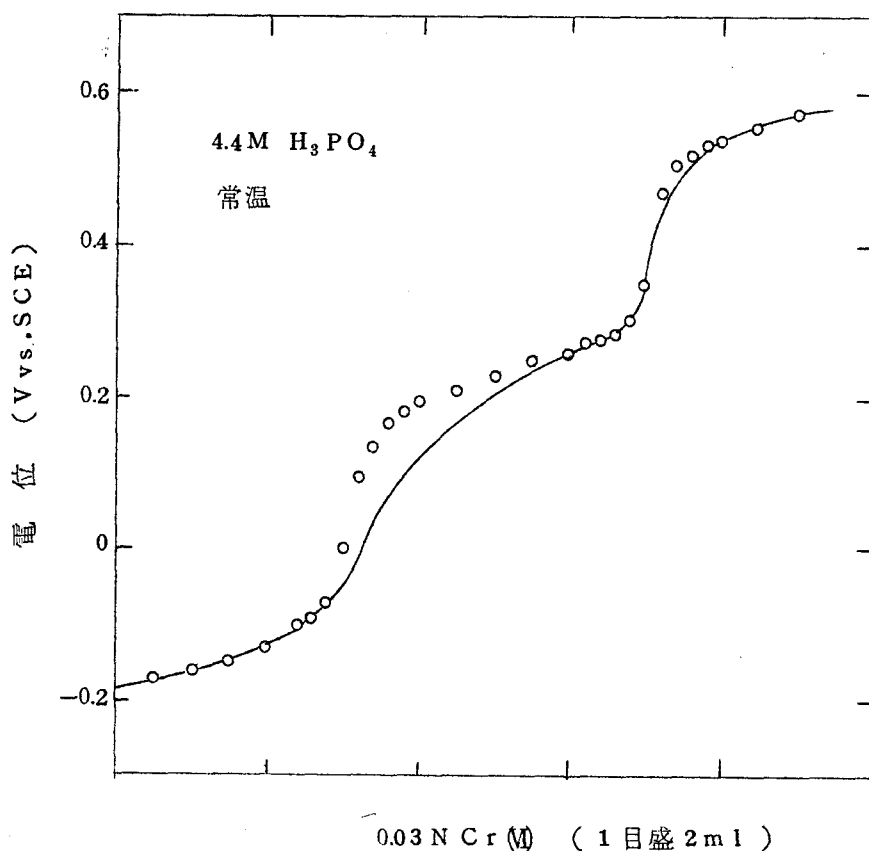
Ti(III)の溶液を加えてU(IV)を還元するときの反応は



また、これをCr(VI)で滴定するときの反応は



で示される。Ti(III)を加えて還元する前の電位はだいたい0.35ないし0.4 V vs. SCEであるが、これに加えてU(IV)を完全に還元すると電位は急に-0.05ないし-0.15 V vs. SCEに変化する。まずこれを0.03 N Cr(VI)標準液で適定し、自動滴定によつて電位差滴定曲線を自記々録したものと手動滴定によつて求めた曲線とを比較したところ、図III-28に示すようになった。手動で滴定する場合には一定量ずつCr(VI)溶液を加え電位が一定値に達するのを待つて点記し、自動滴定では滴定速度を0.5 ml/minとした。いずれの場合にも電位は二段に変化することが認められるが、両曲線は才1段の電位変化の近傍でかなりずれている。これはCr(VI)によるTi(III)の酸化反応が遅く、白金電極の電位の指示の応答が遅いためと考えられる。そのため、自動滴定では平衡値に達する前の電位を記録することとなり、電位の急変部が間のびした形となる。また、手動で滴定した場合、才1段の電位変化の近傍ではCr(VI)の添加後電位が平衡値に達するまでには1分近くかかることが認められた。これでは才1変曲点の検知の誤差が大きくなると考えられたので、電位がより早く平衡値に達するようにするために溶液を加熱して滴定を行なつた。滴定槽をマントル・ヒータに入れて加熱し、温度を55、73、および95℃に保持して滴定した。その結果、55℃の場合には常温で滴定した場合とあまり変らなかつたが、73℃では電位はかなり早く平衡値に達するようになり、95℃ではより早く変化してすばやく一定値を指示するようになることが認められた。95℃における自動滴定と手動滴定とを比較すると図III-29に示すようになり、常温の場合に比



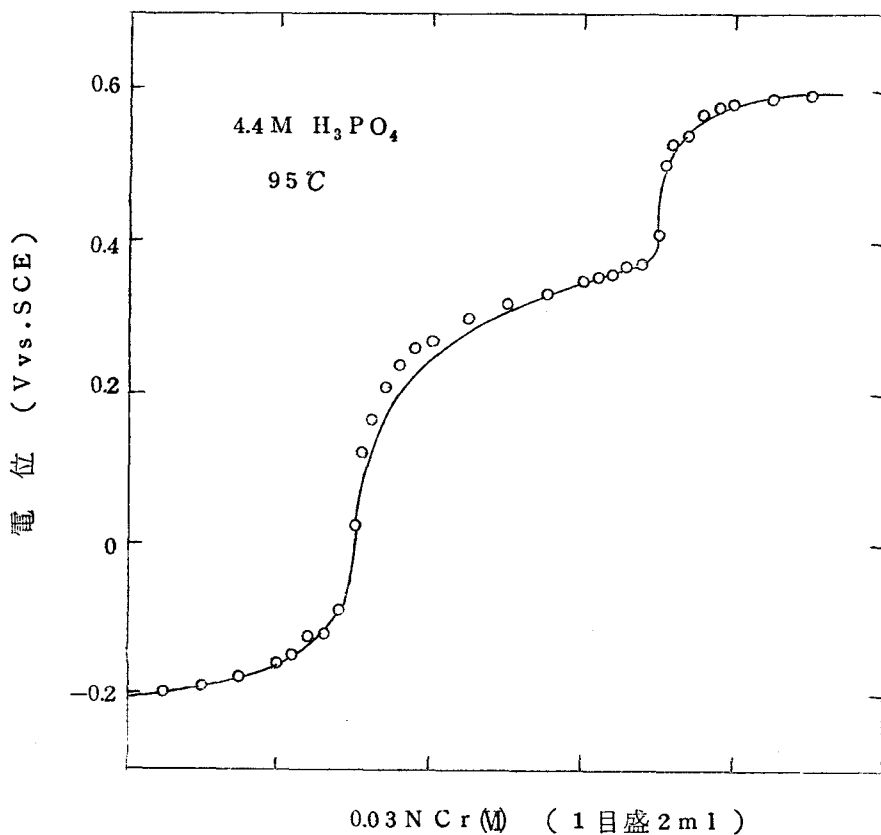
図Ⅲ-28 自動滴定と手動滴定との比較(常温)

べて両者の滴定曲線はかなりよく一致している。そして自動滴定によつても正しい滴定終点を求められることがうかがえる。

以上の検討結果から、滴定は液温を約95℃にたもつて行なうこととした。なおオ2の電位変化は温度にあまり関係なくすみやかであつた。

### 3.4 リン酸濃度の影響

リン酸濃度をいろいろ変えて滴定曲線を求めたところ、図Ⅲ-30に示すような結果が得られた。0.02 N U (M) 溶液 10 ml (ウラン 23.8 mg に相当) を採取して滴定したところでは、リン酸濃度が 0.7 M のとき Ti (III) を加えると



図Ⅲ-29 自動滴定と手動滴定との比較(95°C)

リン酸チタン(Ⅳ)  $Ti_3(PO_4)_4$  の白色沈澱を生じ良好な曲線は得られなかつたが、リン酸濃度が 1.5 M 以上ならば沈澱を生ずることはなく良好な滴定曲線が得られた。リン酸濃度を増大してゆくと才 1 段の電位変化はわずかに小さくなり 4.4 M 以上ではほぼ一定であり、また才 2 段の電位変化は徐々に大きくなることが認められる。このことは図Ⅲ-25 に示した見かけの酸化還元電位のリン酸濃度にもなり変化の傾向と一致している。また、才 1 段の電位変化の近傍における電位指示のはやさはリン酸濃度が高い方がいくらかはやいことが認められた。

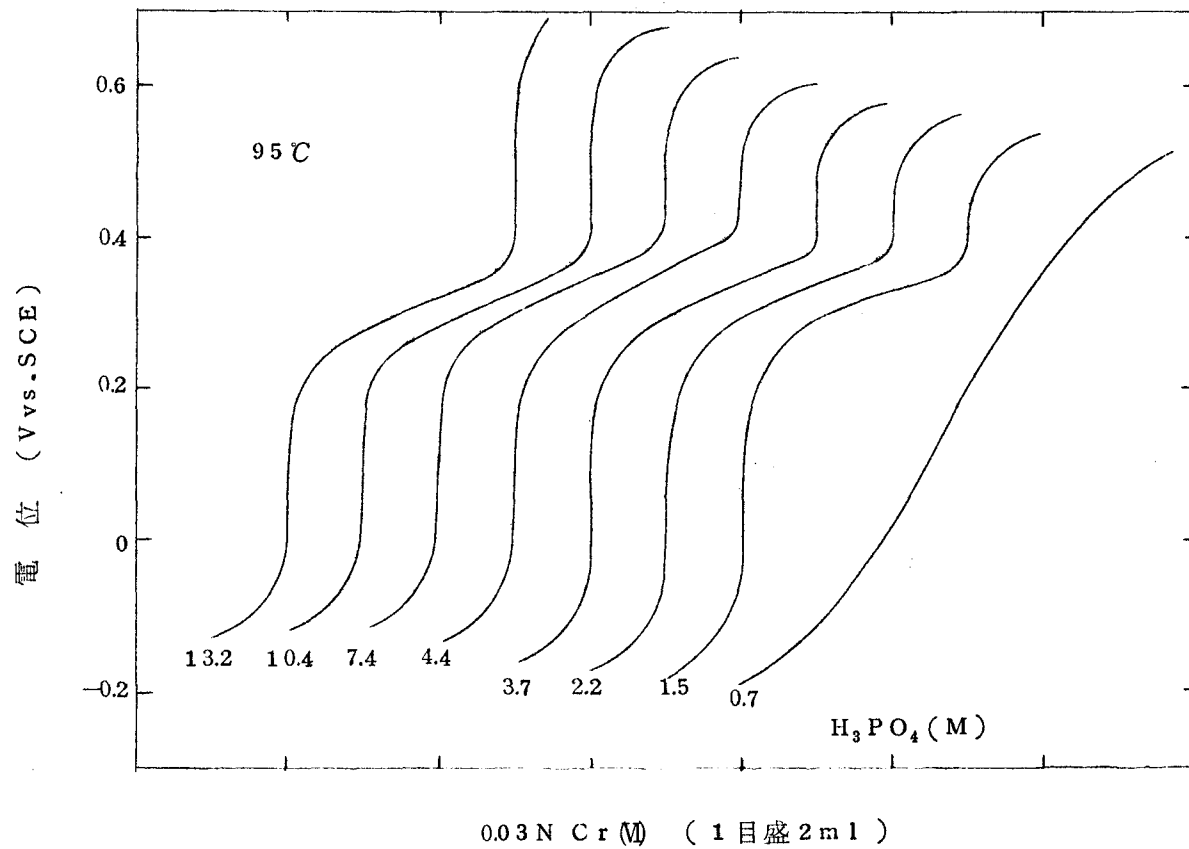
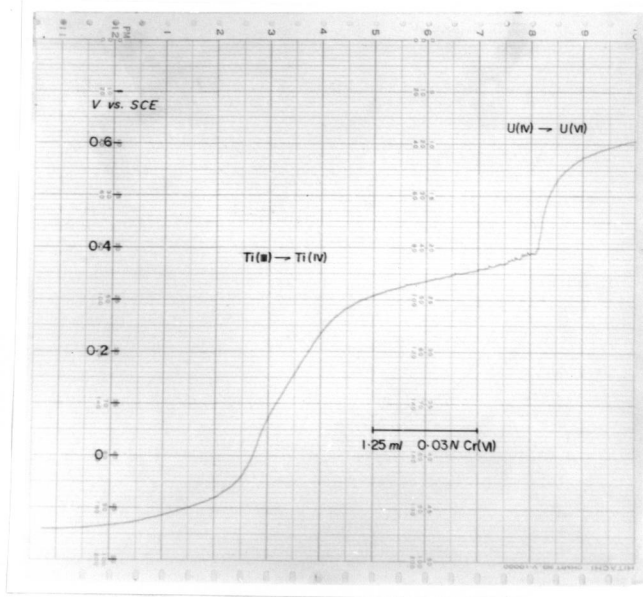
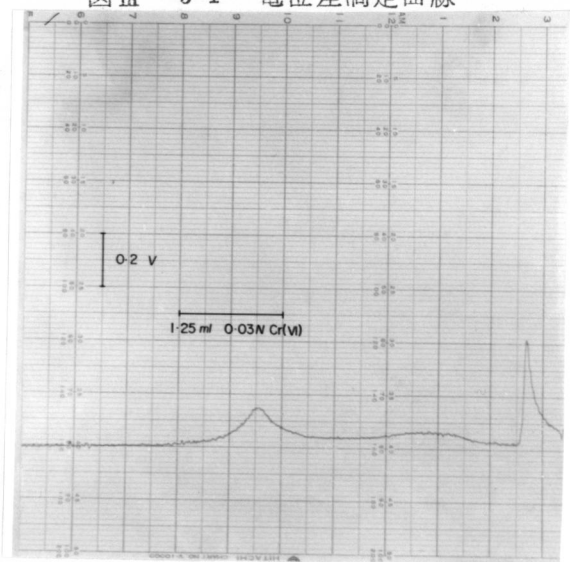


図 III - 3 0 滴定曲線に対するリン酸濃度の影響

以上の結果から，本法においては 4.4 M リン酸溶液，すなわち市販の 85% リン酸 30 ml をとり 70 ml の水を加えて得られる溶液中で滴定を行なうこととした。この溶液中で得られた電位差滴定曲線，一次微分曲線，および二次微分曲線の記録例をそれぞれ図Ⅲ-31，図Ⅲ-32，および



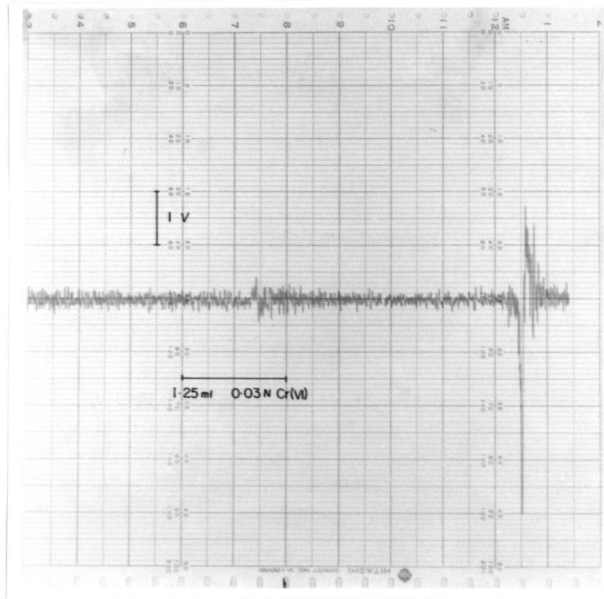
図Ⅲ-31 電位差滴定曲線



図Ⅲ-32 一次微分滴定曲線



図Ⅲ-33に示す。二次微分曲線はノイズが大きくして才1の終点を見分けることができないが、一次微分曲線を用いるとはつきりと滴定終点を求めることができる。



図Ⅲ-33 二次微分滴定曲線

### 3.5 窒素の通気の影響

酸化還元滴定を行なう場合には空気が共存すると酸素の酸化性のために妨害をうけることがしばしばある。そこで本法においても空気の影響を調べるために、窒素を通じながら空気との接触を避けて滴定した場合と窒素を通じないで滴定した場合とについて比較した。その結果は表Ⅲ-19に示すように、窒素を通気してもしなくても得られる値に差は認められなかった。このことはTi(Ⅲ)を過剰に加えると溶存酸素は還元されており、しかも液温を95℃に保持しているので滴定槽内の空間の空気は水蒸気によつて追い出され溶液は空気からしや断されているために、窒素を通気しなくても空気酸化をうけないことを示すものと考えられる。したがつて、本法は窒素またはその他の不活性ガスを通気しながら行なう必要はない。

表Ⅲ-19 窒素の通気の影響

	U採取量 (mg)	U定量値 (mg)	差 (mg)
窒素を通気した場合	14.2 <sub>8</sub>	14.3 <sub>6</sub>	+0.0 <sub>8</sub>
	21.4 <sub>3</sub>	21.4 <sub>6</sub>	+0.0 <sub>3</sub>
窒素を通気しない場合	14.2 <sub>8</sub>	14.3 <sub>2</sub>	+0.0 <sub>4</sub>
	21.4 <sub>3</sub>	21.4 <sub>3</sub>	0.0 <sub>0</sub>

### 3.6 他の酸の影響

リン酸溶液中で滴定する場合、他の酸が共存するといかなる影響をあたえるかを検討した。4.4 M リン酸-2.0 M 硫酸溶液中および4.4 M リン酸-1.2 M 塩酸溶液中で滴定を行なつたところ、いずれも良好な滴定曲線が得られた。これらを4.4 M リン酸中で滴定して得られた滴定曲線と比較すると、滴定開始前(Ti(III)の過剰に相当する部分)の電位がわずかに貴電位にあり、滴定終了後(Cr(VI)の過剰に相当する部分)の電位よりも貴電位にずれている。このことはリン酸濃度を高くしたときと同じ傾向であり、硫酸および塩酸を加えたときの影響は全体の酸濃度が増大することに起因しているだけで、その他の特別な効果は認められなかつた。しかし、硝酸が共存する場合にはその酸化力のためにTi(III)を加えてもU(VI)は還元されなくなり、そのため滴定は不可能となつた。

### 3.7 定量操作と定量結果

#### (1) 定量操作

これまで検討してきた結果に基づいて、全ウランの定量操作をつぎのように定めた。

一定量の試料(ウラン量にして10ないし100mg程度)を滴定容器に精秤しとり、濃リン酸30mlを加えて砂浴上で加熱溶解する。冷却後

蒸留水 70 ml を加えて液量を約 100 ml にし、電磁かきまぜ器でかきまぜながら加熱して 95℃ に保持する。ついで電位を監視しながら Ti(Ⅲ) 溶液 (約 0.4 N) を徐々に加え、電位が -0.1 V vs. SCE 付近に達するまで添加を続ける。このとき U(Ⅳ) は完全に U(Ⅲ) に還元されている。これを 0.03 N Cr(Ⅵ) 標準液によつて自動滴定しながら滴定曲線を記録する。得られた電位差曲線の才 1 および才 2 の変曲点、または一次微分曲線の二つの頂点の間に加えられた 0.03 N Cr(Ⅵ) 標準液の量を求め、これより全ウラン量を算出する。また、市販の濃リン酸 (特級) には不純物として 100 分の数% の鉄を含んでいるが、これが上記のウランの定量値に加算されて出るので、ウランを含まないリン酸溶液について同じ操作に従つて滴定を行ないブランク値を求めて差引かなければならない。そして試料中のウラン量は次式によつて算出する。

$$U \text{ (mg)} = \frac{238 \times 0.03 (v - v_B)}{2} \\ = 3.571 \times (v - v_B) \dots\dots\dots (14)$$

ただし、 $v$  は試料についての 0.03 N Cr(Ⅵ) の滴定量 (ml) ,  $v_B$  はブランク滴定量 (ml) である。

(2) ウラニルイオン溶液の分析

0.02 N U(Ⅳ) 溶液の一定量を滴定容器にとり上記の操作に従つて滴定を行なつた。その結果は表Ⅲ-20 に示すごとくで、ウランの採取量と定量値はよく一致していて、本法は非常に正確な方法であることがわかつた。また、U(Ⅳ) 21.4<sub>3</sub> mg を含む溶液についてくり返し測定を行なつて標準偏差を求めたところ ± 0.08 mg であつた。

(3) 八三酸化ウラン中の全ウランの定量

酸化ウランの中では組成が最も安定している八三酸化ウランについて全ウランの定量を行なつた。その結果は表Ⅲ-21 に示すごとくである。いま仮りに八三酸化ウランの純度が 100% でしかも組成がちょうど U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

表Ⅲ-20 ウラニルイオン溶液の分析

U 採取量		0.03 N Cr (M) 滴定量 (ml)	U 定量値 (mg)	差 (mg)
0.02 N U (M) (ml)	U (mg)			
3.0	7.1 <sub>4</sub>	1.99	7.1 <sub>1</sub>	- 0.0 <sub>3</sub>
		1.97	7.0 <sub>3</sub>	- 0.1 <sub>1</sub>
		2.01	7.1 <sub>8</sub>	+ 0.0 <sub>4</sub>
		2.00	7.1 <sub>4</sub>	0.0 <sub>0</sub>
6.0	14.2 <sub>8</sub>	4.03	14.3 <sub>9</sub>	+ 0.1 <sub>1</sub>
		4.00	14.2 <sub>8</sub>	0.0 <sub>0</sub>
		4.01	14.3 <sub>2</sub>	+ 0.0 <sub>4</sub>
		3.98	14.2 <sub>1</sub>	- 0.0 <sub>7</sub>
9.0	21.4 <sub>3</sub>	5.98	21.3 <sub>5</sub>	- 0.0 <sub>8</sub>
		6.01	21.4 <sub>6</sub>	+ 0.0 <sub>3</sub>
		6.02	21.5 <sub>0</sub>	+ 0.0 <sub>7</sub>
		6.00	21.4 <sub>3</sub>	0.0 <sub>0</sub>
15.0	35.7 <sub>1</sub>	10.01	35.7 <sub>5</sub>	+ 0.0 <sub>4</sub>
		10.00	35.7 <sub>1</sub>	0.0 <sub>0</sub>
		10.02	35.7 <sub>0</sub>	+ 0.0 <sub>7</sub>
		10.00	35.7 <sub>1</sub>	0.0 <sub>0</sub>

であるならば、その中の全ウラン含有量は 84.80 % となる。ここで分析した試料は Johnson-Matthey 社製の "Specpure" 試薬であるが、ウラン含有量の実測値は 84.7<sub>4</sub> % でだいたい理論値に近いものであつた。

表Ⅲ-21 八三酸化ウラン中の全ウランの定量

試料採取量 (mg)	U 定量値 (mg)	U 含有量 (%)
20.0	17.0 <sub>0</sub>	85.0 <sub>0</sub>
	16.9 <sub>2</sub>	84.6 <sub>0</sub>
	16.9 <sub>6</sub>	84.8 <sub>0</sub>
40.0	33.8 <sub>6</sub>	84.6 <sub>5</sub>
	33.8 <sub>6</sub>	84.6 <sub>5</sub>
	33.9 <sub>0</sub>	84.7 <sub>5</sub>
平均		84.7 <sub>4</sub>
標準偏差		± 0.1 <sub>5</sub>
		(± 0.2%)

#### 4 結 語

リン酸溶液中で電位差滴定を行なうことにより，全ウランを定量する方法を研究した。本法の特徴は，前章で述べた U(Ⅳ)の滴定を行なった後の溶液について全ウランを定量できる点にあり，これらを併用すれば同一試料についての U(Ⅳ)と全ウランとを一度に定量することができる。得られた結果はつぎのごとくである。

- (1) U(Ⅳ)は過剰の Ti(Ⅲ)を加えて U(Ⅳ)に還元したのち，Cr(Ⅵ)標準液で滴定すると電位は二段に変化するのでその間に要した滴定剤の量から全ウラン量が求められる。液温が低いと才1終点，すなわち過剰の Ti(Ⅲ)が酸化される点の電位変化が遅いが，95℃に加熱して滴定すると急激に変化するようになり明瞭に終点を検知できる。才2終点は温度に関係なく明瞭である。
- (2) Ti(Ⅲ)の溶液は金属チタンを濃リン酸に加熱溶解して調製したものが純度

が高く，しかもあまり空気酸化をうけないので保存が簡単で使いやすい。

- (3) 自動記録式電位差滴定装置を用いて滴定を行ない，電位差曲線あるいは一次微分曲線を滴定と同期させて記録すると，滴定終点は正確に求められ滴定操作はより簡便となる。
- (4) 10 ないし 10 mg のウランを本法によつて定量する場合，定量精度は約 0.1 mg 以下である。また，U(IV) の溶液の既知量について滴定を行なつた結果，定量値は理論値によく一致しその差は 0.1 mg 以内であつた。

## 文 献

- (1) C.J.Rodden, "Analytical Chemistry of the Manhattan Project", McGraw-Hill (1950) p.51.
- (2) U.S.AEC Rep., TID-7015 (Section 1) (1958).
- (3) G.G.Rao and S.R.Sagi, Talanta, 9, 715 (1962).
- (4) T.S.Wahlberg, D.L.Skinner and L.F.Rader, Jr., Anal. Chem. 29, 954 (1957).
- (5) J.Corpel and F.Regnaud, Anal.Chim.Acta, 27, 36 (1962).
- (6) R.H.Pierson and E.St.C.Ganitz, Anal.Chem. 26, 1809 (1954).
- (7) M.Codell, "Analytical Chemistry of Titanium Metals and Compounds", Interscience (1959) p.16.

## オ5章 八三酸化ウランおよび二酸化ウランのO/Uの決定

### 1 前 言

オ2章で述べたように、核燃料としてよく用いられる二酸化ウランについての酸素-ウラン原子数比O/Uを測定することは燃料要素の製造上非常に重要である。また、二酸化ウランのみならずその他の酸化ウランについても、その固体化学的研究とあいまつてO/Uを測定することは非常に重要と思われる。これまで、酸化ウランのO/Uを決定する方法としては、空気中で $U_3O_8$ に酸化して重量変化から求める酸化重量法<sup>(1)</sup>、水素または一酸化炭素で $UO_2$ に還元するときに生成する水または二酸化炭素の量から求める還元法<sup>(2)</sup>、三フッ化臭素と反応させるときに生ずる酸素の量から求める方法<sup>(3)</sup>、X線回折による格子定数から求める方法<sup>(4)</sup>、ポーログラフ法によるU(M)の定量から求める方法<sup>(5)(6)</sup>などの方法が報告されている。本研究においても、オ2章でポーログラフ法によるU(M)の定量結果からO/Uを求める方法を述べた。上記の各種の方法のなかで、ポーログラフ法だけは酸化ウラン中の酸素を定量するのではなくてU(M)を定量して間接的に酸素量を知りO/Uを求める方法である。しかし、U(M)あるいはU(M)の定量によつて間接的にO/Uを求めることは妥当であつて、この方法が他の酸化重量法や還元法などに比べて簡便で精度が高いために次オ<sup>(7)</sup>に利用されてきている。たとえば、Lyndsらはこの方法によつて求めたO/Uと格子定数および密度との関係を論じている。

ポーログラフ法によるU(M)の定量結果からO/Uを求める場合、試料中にはウランと酸素以外の不純物は無視できるくらい微量でなくてはならない。そして、酸化ウランの純度が悪い場合や、他の金属酸化物が共存する場合には正しいO/Uの値をあたえない。このことはポーログラフ法のみならず他の方法でも同様であつて、正しいO/Uを求めることはできない。しかし、この場合でも、ポーログラフ法によるU(M)の他にU(M)あるいは全ウランの定量を行

なりならば正しいO/Uの値を求めることができる。そこで、これまで研究してきたU(Ⅳ), U(Ⅵ)および全ウランの定量法を併用すれば, 酸化ウラン中のU(Ⅳ)とU(Ⅵ)との存在割合を求めることができ, それからO/Uを正しく決定することができる。本章ではこれらの方法を用い, 三の酸化ウランの分析を行ないO/Uを決定して若干の考察を加えた。

## 2 実験方法

### 2.1 実験操作

U(Ⅳ)と全ウランとの定量をオ3章およびオ4章に述べた方法を併用して同一試料液について行なつた。すなわち, 試料を濃リン酸に溶解し, 最初にU(Ⅳ)をCr(Ⅵ)で滴定して定量し, ついでこれをTi(Ⅲ)で還元後Cr(Ⅵ)で滴定して全ウランを定量した。

U(Ⅳ)は全ウランとU(Ⅵ)との差として求められるが, 比較のために別にポラログラフ法によつても定量した。

### 2.2 装置および試薬

前章までに用いたものと全く同じ装置および試薬溶液を使用した。

分析に供した試料はJohnson-Matthey社製八三酸化ウラン(Spec-pure 試薬), 横沢化学製八三酸化ウラン, およびMallinckrodt社製二酸化ウラン(Ceramic Grade)二種である。

## 3 結果と考察

### 3.1 分析結果

二種の八三酸化ウランを分析したところ表Ⅲ-22に示すような結果が



表Ⅲ-22 八三酸化ウランの分析\*

	U <sub>1</sub> (%)	U (Ⅱ) (%)	U (Ⅲ) (%)	U (Ⅲ) / U (Ⅱ)
理論値	84.8	28.3	56.5	2.00
J	84.7	28.2	56.5 (56.3)	2.00
Y	83.7	26.5	57.2 (57.5)	2.16

( )内はポーログラフ法による測定値

\*各分析値は5回測定の平均値で標準偏差は約±0.3である。

得られた。ここで理論値とは八三酸化ウランがちょうどU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>の組成を有するものについての値である。U (Ⅲ)の値はU<sub>1</sub>とU (Ⅱ)の差としてあたえたが、別にポーログラフ法によつて直接定量して( )内に記した。試料JはU<sub>1</sub>、U (Ⅱ)、U (Ⅲ)ともほぼ理論値に近い値を示しているが、試料YではU<sub>1</sub>とU (Ⅱ)とは理論値より小さく、U (Ⅲ)はやゝ大きいことが認められる。

二酸化ウランについても二種の試料を分析した。その結果を表Ⅲ-23に示す。これらの試料はいずれも数%のU (Ⅲ)を含んでいた。

八三酸化ウランの分析においてもまた二酸化ウランの分析においても、U (Ⅲ)の定量値は電位差滴定によつて間接的に求めたものとポーログラフ法によつて直接定量した値とが測定誤差内でよく一致している。この結果から、酸化ウラン中のウランはU (Ⅱ)とU (Ⅲ)とからなるとみなしてもよいことがわかる。すなわちU<sub>1</sub> = U (Ⅱ) + U (Ⅲ)の関係を満足する。したがつて、酸化ウランの組成の分析にはU (Ⅱ)、U (Ⅲ)、およびU<sub>1</sub>のうちいずれか2者を定量すれば十分である。

表Ⅲ-23 二酸化ウランの分析\*

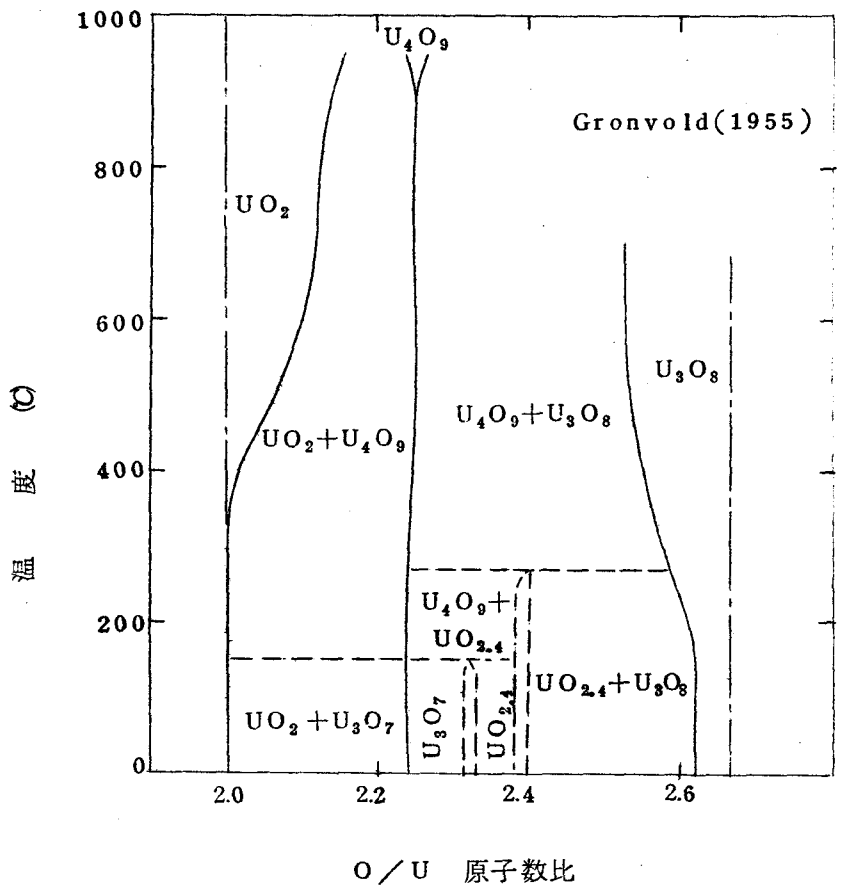
	U: (%)	U(IV) (%)	U(VI) (%)
理論値	88.15	88.15	0
M-1	87.4 <sub>0</sub>	33.7 <sub>1</sub>	3.6 <sub>9</sub> (3.74)
M-2	86.6 <sub>9</sub>	79.5 <sub>3</sub>	7.1 <sub>6</sub> (7.16)

( )内はポーログラフ法による測定値

\* 各分析値は5回測定の平均値でその標準偏差は約±0.3である。

### 3.2 酸化ウランの組成

酸化ウランには種々の組成のものが知られていて、なかでも二酸化ウランと八三酸化ウランが代表的なものである。しかし、これらの酸化ウランは $UO_2$ および $U_3O_8$ で現わされる化学量論的酸化物(Stoichiometric oxide)になつていない場合がしばしばある。ことに二酸化ウランは常温でも酸素を吸収するから、一般に $UO_{2+x}$ で現わされる非化学量論的な組成になつている。ウランと酸素との状態図は多くの研究者によつて調べられているが、図Ⅲ-34にGronvold<sup>(8)</sup>がまとめたものを示す。ここにはO/Uが2.00から2.667にいたる、すなわち $UO_2$ から $U_3O_8$ にいたる種々の酸化ウランが示されている。酸化ウラン中のウランはU(IV)かU(VI)のいずれかの状態で存在するとみなしてよいことは先に述べたが、そうすると酸化ウランは、結晶構造はともかくとして、巨視的な組成としては $UO_2$ と $UO_3$ とが混合して一つの酸化物を構成しているものとみなすことができる。そこで、図Ⅲ-34における各酸化ウランについての見かけの組成、U(VI)/U(IV)、およびO/Uをまとめてみると表Ⅲ-24に示すようになる。



(8)

図 III-34 ウランと酸素との状態図

酸化ウランは  $UO_2$  と  $UO_3$  とからなるとみなすとき、それぞれの含有率は先に定量した  $U(N)$  および  $U(M)$  の含有率から次式を用いて求めることができる。

$$\begin{aligned}
 UO_2 &= \frac{270}{238} \times U(N) = 1.134 \times U(N) \\
 UO_3 &= \frac{286}{238} \times U(M) = 1.202 \times U(M)
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

表Ⅲ-24 酸化ウラン中のウランの酸化状態

酸化ウラン	見かけの組成	U(M)/U(M)	O/U
UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	0 / 1	2.000
U <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	3 UO <sub>2</sub> · UO <sub>3</sub>	1 / 3	2.250
U <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	2 UO <sub>2</sub> · UO <sub>3</sub>	1 / 2	2.333
UO <sub>2.4</sub>	3 UO <sub>2</sub> · 2 UO <sub>3</sub>	2 / 3	2.400
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	UO <sub>2</sub> · 2 UO <sub>3</sub>	2 / 1	2.667

そして、酸化ウランの純度は (UO<sub>2</sub> + UO<sub>3</sub>) の含有率であたえられる。

先に測定したU(M)およびU(M)の定量値(表Ⅲ-22, 表Ⅲ-23)から, (15)式を用いてUO<sub>2</sub>, UO<sub>3</sub>の含有率とそれからの和であたえられる純度とを算出したところ, 表Ⅲ-25および表Ⅲ-26に示すようになった。

表Ⅲ-25 八三酸化ウランの組成と純度

	UO <sub>2</sub> (%)	UO <sub>3</sub> (%)	純度 (%)
理論値	32.1	67.9	100.0
J	32.0	67.9	99.9
Y	30.1	68.8	98.9

表Ⅲ-26 二酸化ウランの組成と純度

	UO <sub>2</sub> (%)	UO <sub>3</sub> (%)	純度 (%)
理論値	100.0	0	100.0
M-1	94.9	4.5	99.4
M-2	90.2	8.6	98.8

八三酸化ウランは酸化ウランの中では組成が最もはつきりしているので、ウランの重量分析における秤量形として用いられるものであるが、よく調べてみると厳密に  $U_3O_8$  の組成にすることはなかなか困難で、つくるとき条件によつて異なることが知られている<sup>(9)(10)</sup>。ここで分析した二種の試料のうち、試料 J はほぼ  $U_3O_8$  に近い組成を有し純度も高かつたが、試料 Y は純度がやや悪く、しかも  $UO_3$  が多くて  $UO_2$  が少なかつた。 $UO_3$  の量が多いのはウラニル塩を加熱分解して八三酸化ウランをつくる際の加熱条件が不十分であつたためと思われる。

核燃料の原料として用いられる二酸化ウラン粉末は比較的活性に富み、常温でもいづらか空気酸化をうける。ここで分析した試料も核燃料用粉末であつて、数%の  $UO_3$  を含んでいた。

### 3.3 酸化ウランの O/U

酸化ウランについての O/U と  $U(IV)$ 、 $U(VI)$ 、および  $U_1$  との間にはつぎの関係がある。

$$\begin{aligned} \frac{O}{U} &= \frac{2 U(IV) + 3 U(VI)}{U(IV) + U(VI)} = 2 + \frac{U(VI)}{U_1} \\ &= 3 - \frac{U(IV)}{U_1} \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

ただし、 $U_1 = U(IV) + U(VI)$  である。したがつて O/U は  $U(IV)$ 、 $U(VI)$ 、および  $U_1$  のうちいずれか二つを定量すれば(10)式によつて算出することができる。

しかし、オ 2 章で述べたように、酸化ウランの試料がウランと酸素のみからなるとみなすことができ、他の不純物の含有量は無視できるような場合、すなわち酸化ウランの純度が 100% である場合には、 $U(IV)$  または  $U(VI)$  のいずれか一つを定量すれば O/U を求めることができる。

結局、O/U の求め方にはつぎの三方法がある。

(a)  $U_1$  と  $U(M)$  または  $U(N)$  の定量値から求める方法

$U_1$  ,  $U(M)$  ,  $U(N)$  の含有量をそれぞれ  $R \times 100$  ,  $r \times 100$  ,  $r' \times 100$

% で現わすと ,  $O/U$  は次式で算出される。

$$\frac{O}{U} = 2 + \frac{r'}{R} = 3 - \frac{r}{R} \quad (16')$$

(b)  $U(N)$  の定量値から求める方法

$U(N)$  の含有量  $r$  は

$$r = \frac{238 \times U(N)}{238 \times U_1 + 16 \times O}$$

$$\begin{aligned} & \frac{U(N)}{U_1} \\ = & \frac{16}{1 + \frac{16}{238} \times \frac{O}{U_1}} \end{aligned}$$

(16) 式を代入して整理すると  $O/U$  は

$$\frac{O}{U} = \frac{3 - r}{1 + \frac{16}{238} \times r} \quad (17)$$

(c)  $U(M)$  の定量値から求める方法

$U(M)$  の含有量  $r'$  は

$$r' = \frac{U(M)}{U_1} \cdot \frac{1 + \frac{16}{238} \times \frac{O}{U_1}}{1}$$

これに(16)式を代入して整理すると  $O/U$  は

$$\frac{O}{U} = \frac{2 + r'}{1 - \frac{16}{238} \times r'} \quad (18)$$

表Ⅲ-22および表Ⅲ-23に示した定量結果に基づいて、上記の三方法によつて各試料のO/Uを算出したところ、表Ⅲ-27に示すような結果が得られた。

表Ⅲ-27 酸化ウランのO/U

算出法	八三酸化ウラン		二酸化ウラン	
	J	Y	M-1	M-2
(a)	2.66 <sub>7</sub>	2.68 <sub>3</sub>	2.042 <sub>2</sub>	2.082 <sub>6</sub>
(b)	2.66 <sub>7</sub>	2.68 <sub>7</sub>	2.047 <sub>7</sub>	2.092 <sub>8</sub>
(c)	2.66 <sub>6</sub>	2.67 <sub>6</sub>	2.042 <sub>0</sub>	2.081 <sub>6</sub>

これら(a), (b), (c)の三方法によつて求めたO/Uを比較すると、八三酸化ウランの試料Jではたがいにほぼ相等しい値を示しているが、試料Yについて小数点以下二桁目が異なつてゐる。これは試料の純度に起因しているものであつて、3.2で求めたように試料Jの純度は99.9%であるのに対して、試料Yの純度は98.9%でやや悪いため、(b)あるいは(c)の方法で求めた値は(a)の方法で求めたO/Uからずれるものである。よつて純度の悪い試料についてはU(M), U(M), U:のうち少なくとも二つを定量して(a)の方法によつてO/Uを求めるのが望ましい。

二酸化ウランについては、(a)と(c)の方法で求めた値はだいたい近い値になつてゐるが、(b)の方法で求めた値はやや大きい。これも試料の純度が100%でないためである。したがつて二酸化ウランのO/Uの決定は、厳密には(a)の方法によるのが好ましいが、ここで分析した程度の純度の試料ではU(M)の定量値から求める(c)の方法によつてもだいたい正しい値が得られる。オ2章で求めた種々の二酸化ウランのO/Uはこの(c)の方法によつて求めたものであつた。

## 4 結 語

これまで研究してきた各種の方法を併用して酸化ウラン中の  $U(IV)$ 、 $U(V)$ 、および  $U_6$  の分析を行ない、その結果にもとづいて原子数比  $O/U$  および酸化ウランの純度の求める方法を述べた。その結果は大体つぎのごとくである。

- (1) 酸化ウラン中のウランは  $U(IV)$  あるいは  $U(V)$  のいずれかの状態で存在するものとみなすことができ、そのため  $U(IV)$ 、 $U(V)$ 、および  $U_6$  のうちいずれか二つを定量すれば酸化ウランの組成を決定することができる。最も便利なのは、電位差滴定法によつて  $U(IV)$  と  $U_6$  とを継続的に定量する方法である。
- (2) これらの定量結果から酸化ウランの化学量論性、すなわち  $O/U$  を的確に求めることができる。また、酸化ウランの組成は  $UO_2$  と  $UO_3$  とからなるとみなし、酸化ウランの純度はそれらのおのおのの定量値の和 ( $UO_2 + UO_3$ ) であたえられる。
- (3)  $O/U$  は試料が純粋な酸化ウランとみなせる場合にのみ、 $U(IV)$  か  $U(V)$  のいずれかを定量すれば求めることができる。しかし、水分などの不純物を比較的多く含む場合とか、他の金属酸化物が混在する場合には、 $U(IV)$ 、 $U(V)$ 、 $U_6$  のうちいずれか二者を定量することによつてはじめて正しい  $O/U$  を求めることが可能である。

## 文 献

- (1) L.G.Stonhill, *Canad.J.Chem.*37, 454(1959).
- (2) L.E.J.Roberts and E.A.Harper, AERE-C/R-885(1952),  
*Chem.Abstr.*48, 6209(1954).
- (3) H.R.Hoekstra and J.J.Katz, *Anal.Chem.*25, 1068(1953).
- (4) L.M.Osika. U.S.AEC Rep., KAPL-M-LMC-3(1959); NSA  
13, 15053(1959).



- (5) R.M.Burd and G.W.Goward, U.S.AEC Rep., WAPD-205(1959),  
Chem.Abstr.54, 1176(1960).
- (6) 本島健次, 星野昭, 原子力誌 2, 1 (1960).
- (7) L.Lynds, W.A.Young, J.S.Mohl and J.J.Libowitz, "Nonstoi-  
chiometric Compounds", Amer.Chem.Soc., Washington,  
D.C.(1963) p.58.
- (8) F.Gronvold, J.Inorg.Nuclear Chem.1, 537(1955).
- (9) J.J.Katz and G.T.Seaborg, "The Chemistry of the  
Actinide Elements", Wiley(1957) p.138.
- (10) G.S.Petit and C.A.Kienberger, Anal.Chim. Acta,25,  
579(1961).

# IV 総括

本論文は、原子炉の発展とともに強く要望されてきたウラン分析の問題に対して、よりすぐれた新しい分析法を開発することを目的として、矩形波ポーラログラフ法をはじめとする電気化学的方法による分析法について研究したものである。内容は(I) 緒論，(II) ウラン中の微量不純物の分析，(III) ウランの原子価に関する状態分析，(IV) 総括の4部からなる。

緒論においては、核燃料用ウランが一般の工業材料と異なることを述べ、燃料の規格仕様の実例に基づいてその分析上の特質と問題点を指摘し、本研究の意義と目的を明らかにした。ウラン分析の問題は大きく分類するとウラン中の微量不純物の分析とウラン自体の分析とに分けられるが、前者に対しては非常に高感度な矩形波ポーラログラフ法を適用し、後者に関しては特に酸化ウラン中のU(IV)とU(VI)の分析をとりあげ、それにはポーラログラフ法と電位差滴定法を用いる方針を述べた。

(II)ウラン中の微量不純物の分析においては、まずオ1章で矩形波ポーラログラフ法の特徴を述べ、使用した装置の性能について詳しく検討した。その結果、矩形波ポーラログラフ法はカドミウムのように可逆的還元をうけるイオンについてはいきわめてすぐれた感度を有し、発光分光分析法にも劣らないことを認めた。また、使用した装置はほぼ理論どおりの性能を発揮していることを確かめた。

オ2章、オ3章、およびオ4章においては矩形波ポーラログラフ法を利用して、ウラン中の不純物のうちで最も問題とされる元素の一つであるカドミウムのほかに、マンガン、鉛、ニッケルの定量について述べた。これらの微量の不純物は、定量に先だつて多量のウランから分離しなければならず、そのために貧イオン交換樹脂を用いてそれぞれを定量的に分離することに成功した。そしてこれらの不純物元素についての定量感度はウラン中の不純物の制限値に関する規格を十分満足するものであり、またこれまで知られている他の分析法と比較してよりすぐれていることを認めた。それぞれの定量法は要約するとつぎのごとくである。

オ2章のカドミウムの定量では、塩酸溶液からカドミウムを陰イオン交換樹脂カラムに吸着させ、ウランは流出させたのち、吸着したカドミウムを溶離捕集して矩形波ポーログラフによつて定量する方法を確立した。この方法によるとウラン中のカドミウムを0.01 p.p.m.まで定量することができ、従来法に比べて格段すぐれた感度を有する方法である。

オ3章のマンガンの定量では、ウランを9 M塩酸溶液から陰イオン交換樹脂に吸着させ、このときマンガンは流出して分離されるのでこれを捕集して測定する方法とした。マンガンを矩形波ポーログラフ法によつて感度よく定量するために種々の支持電解質を検討したところ、1 M水酸化カリウム—0.4 Mトリエタノールアミン溶液が最適であることを認めた。この溶液中ではマンガンは空気酸化をうけてMn(III)—トリエタノールアミン錯体となり、そのMn(III)錯体への還元に基づく矩形波ポーログラフ・ピークがマンガンの定量に相当であつた。この方法によるマンガンの定量下限は0.5 p.p.m.であり、感度精度ともに他の方法よりすぐれていた。

オ4章の鉛とニッケルの同時定量においては、陰イオン交換樹脂によつて分離するとき鉛とニッケルとは一緒に分離されるので、これらを矩形波ポーログラフによつて同時に定量するための検討を行なつた。そのための支持電解質には1 M水酸化カリウム—0.1 Mシアン化カリウム溶液が適当であつた。この方法による鉛とニッケルの定量下限はそれぞれ1 p.p.m. および2 p.p.m.であり、核燃料用ウランについての制限値程度のこれらの不純物は満足に分析することができる。

Ⅳ)においては、U(IV)、U(VI)および全ウランの定量法を研究し、それぞれの定量結果に基づいて酸化ウランについての酸素—ウラン原子数比O/Uを決定する方法について述べた。

オ1章においては、まずオ—に重要な酸化ウランの溶解法について述べた。U(IV)とU(VI)とを分別的に正しく分析するには、溶解操作の途中で酸化あるいは還元が起ることは許されない。その点濃リン酸に加熱溶解すると酸化還元をう

けることなく、それぞれウラニルイオン  $UO_2^{2+}$  と 4 価のイオン  $U^{4+}$  とになることを確認し、したがって得られたリン酸溶液について分析すれば酸化ウラン中の  $U(IV)$  と  $U(VI)$  とを正しく定量できることを知った。

オ 2 章では、 $U(IV)$  をポーログラフ法によつて定量する方法を述べた。濃リン酸に溶解して得られた溶液を希釈して直流ポーログラフによつて  $UO_2^{2+}$  を測定することにより、試料中の  $U(IV)$  は 0.05 % まで定量することができる。そして高純度の二酸化ウランについてはこの方法による  $U(IV)$  の定量結果から  $O/U$  を求めることができ、その精度は  $\pm 0.0005$  であつて、他の酸化重量法などよりも正確であり、その上簡便である。

オ 3 章では電位差滴定法による  $U(IV)$  の定量法について述べた。そのため自動記録式電位差滴定装置を試作し、これを用いて  $U(IV)$  を重クロム酸カリウム溶液によつて直接酸化滴定した。この方法により試料中の  $U(IV)$  は  $\pm 0.6\%$  の精度で定量することができる。

オ 4 章においては、引続いて電位差滴定法による全ウランの定量法について述べた。全ウランの定量は先の  $U(IV)$  の滴定に継続して一連の操作で実施できるように工夫した。すなわち、 $U(IV)$  の滴定を終つた溶液に対して  $Ti(III)$  の濃リン酸溶液の過剰量を加えてウランは全部  $U(IV)$  に還元したのち、再度重クロム酸カリウム溶液で滴定する方法である。これら  $U(IV)$  と全ウランの連続定量法は、数多く知れているウランの滴定分析法の中では最も簡便な方法であると同時に、同一試料について一度に  $U(IV)$  と全ウランとを定量できるという特長を有している。

オ 5 章では、これまで研究した定量法を用いて八三酸化ウランおよび二酸化ウラン中の  $U(IV)$ 、 $U(VI)$  および全ウランを分析し、その分析結果に基づいて酸化ウランの化学量論性を検討する方法について述べた。酸化ウランの  $O/U$  を決定するためには、酸化ウランが高純度の場合には  $U(IV)$  または  $U(VI)$  のいずれかを定量するだけで十分であるが、純度が悪い場合および他の金属酸化物が混存する場合には  $U(IV)$ 、 $U(VI)$  および全ウランのうちいずれか二者を定量しなければな

らないことを明らかにした。

終りに本研究に対して御懇篤な御指導をいただいた恩師大阪大学品川睦明教授に深く感謝申し上げます。

また、本研究の遂行にあたり御指導、御激励をいただいた日立中央研究所高橋部長、日立研究所中戸川部長、ならびに川島主任研究員、有益な御討論、御指示をあたえられた酒井主任研究員に厚くお礼申し上げるとともに、多大の御協力をいただいた菅原研究員をはじめ関係各位に感謝いたします。

本論文の内容についての学会における講演ならびに公表誌名はつぎのとおりである。

題 名	公 表 誌 名	講 演 学 会
Determination of Cadmium in Uranium by Ion Exchange and Square-Wave Polarography	Anal.Chim.Acta <u>28</u> , 54(1963)	日本化学会 才15年会 (1962年4月)
Determination of Manganese in Uranium by Ion Exchange and Square-Wave Polarography	Anal.Chim.Acta <u>30</u> , 167(1964)	分析化学 討論会 (1962年5月)
Simultaneous Determination of Lead and Nickel by Square-Wave Polarography	Anal.Chim.Acta <u>30</u> , 255(1964)	

題 名	公 表 誌 名	講 演 学 会
ポーログラフ法による二酸化ウラン中の6価ウランの分析	分析化学 9, 961(1960)	日本化学会 才13年会 (1960年4月)
リン酸溶液中におけるウラン(VI)およびウラン(V)の電位差滴定 — 酸化ウランの分析 —	日本化学雑誌 85, 40(1964)	日本化学会 才16年会 (1963年4月)
核燃料用ウラン中の微量不純物分析	日立評論 45, 469(1963)	