過電圧を高め、電極に多量の水素の発生するのをおさえるためと、析出したコバルトのアマルガム化によるコバルトの電極への保持を目的としたものである。この場合使用した水銀電極の水銀メッキの厚さは、水銀が均一に電極に析出しているものと仮定すると、水銀の密度、析出量、モル数、アボガドロー数、電極の表面積などに関係し、それらの値を用いて算出するとほぼ半径方向の水銀層の厚みは 10^4 個程度のものであると考えられる。

この際、コバルトの電解析出量 (W) および還元に要した電気量 (Q) は次式によって求めたものである。

$$Q = \frac{nFx}{2.22 \times 10^{12} \times K \times S \times W_m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$W = 1.39 \times 10^{-10} \times (\text{dps}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

また、電気量と析出量との関係はファラデーの法則より次式で与えられる。

$$W = \frac{W_m \times Q}{96484 \times n} = 3.05 \times 10^{-4} \times Q \quad \dots\dots (4)$$

ただし、 W_m : コバルトの原子量、 K : 計数効率 (6.79%)、 S : 比放射能 (c/g)、 x : 計数率 (cpm) である。

さらにまた本法は共存する γ 線放射体の γ 線エネルギーに測定器の分解能以上の差がある場合、 γ 線スペクトロメトリを使用し、分別定量が可能であり、目下検討中である。

(昭和 36 年 11 月, ポーラログラフ討論会にて発表)

文 献

- 1) 館 勇, 神原富民, 塚本 務: 電化, 18, 356, 386 (1950).
- 2) S. Brukenstein, T. Nagai: *Anal. Chem.*, 33, 1201 (1961).
- 3) J. W. Ross, R. D. Demars, I. Shain: *ibid.*, 28, 1768 (1956).
- 4) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: "Polarography", Vol. I, p. 33 (1952), (Interscience Publishers, New York).

☆

Micro-coulometry of cobalt using cobalt-60. (Radiometric Polarography. II.) Mutsuaki SHINAGAWA, Hiroyuki NEZU and Tadaharu TAMAI (Department of Nuclear Engineering, College of Engineering, Osaka University, Miyakozima-ku, Osaka)

A coulometry through the measurement of radioactivity of deposits was examined with several kinds of microelectrodes. The solution (50 ml) containing $5 \times 10^{-3} F$ $Hg(NO_3)_2$ -0.1F HNO_3 and $103 \mu c$ ^{60}Co was the best among the solutions examined. The electrolysis was performed at the controlled potential of $-1.50 V$ versus S. C. E. To determine the amounts of cobalt electro-reduced to metallic state, γ -rays from cobalt-60 were utilized and were measured with a scintillation counter.

From the experimental results, it was found that the weight of cobalt deposited or the quantity of the electricity passing through the electrode could be determined with a sensitivity of $2.87 \times 10^{-8} g$ Co or 0.94×10^{-4} coulombs.

(Received Jan. 5, 1963)

定電流電量分析法による二酸化ウラン中のウラン(VI)の定量

武内 次夫*, 吉森 孝良**, 加藤 喬***

核燃料用の二酸化ウラン中のウラン(VI)を、硫酸チタンを電解液に使用する定電流電量分析法によって定量した。まず試料の溶解方法について検討し、硫酸(約 2N)数 ml と 1~2 滴のフッ化水素酸との混合溶液を用いれば、従来使用されている熱濃リン酸よりも、いっそう容易に溶解することができた。またこれによって、電解液中でリン酸チタンが沈殿するような困難もなくなった。つぎにウラン(VI)定量のときの定量限界を低くするために、定電流電量分析の終点決定に、高感度電流終点法を用いた。この場合、指示回路電位差は 0.14~0.16 V (vs. S. C. E.) でよい結果が得られることがわかった。

以上の方法によって 13~1240 μg のウラン(VI)を定量し、また、実際の二酸化ウランおよび八三酸化ウランの組成分析を行ない、いずれも満足すべき結果を得た。この定量下限から考えて、従来の方法よりもいっそうよい感度で、より迅速に O/U の比が求められることがわかった。

* 名古屋大学工学部工業分析化学教室：名古屋市千種区不老町

** 岐阜大学工学部工業化学科：岐阜県各務原市那加町

*** 笠松中学校：岐阜県羽島郡笠松町

1 緒 言

最近, わが国においても核燃料として金属ウランのほかに二酸化ウランの使用が検討されている. この酸化ウラン中の不純物の定量は, これまで金属ウラン中の不純物の定量法として行なわれてきた方法が利用できると考えられる. しかし二酸化ウランは空気中において, 徐々に酸化される傾向があり, これを核燃料として使用するとき, 試料中の酸素とウランとの比 (すなわち O/U の値) を知ることがきわめて重要である.

従来はこの分析方法として, 空気中で高温に加熱し, 八三酸化ウランにしたときの重量増加を測定して酸素を定量する乾式方法¹⁾や, 濃リン酸を用いてウランの酸化をさせながら試料を分解して水溶液したのち, ウラン(IV)と共存するウラン(VI)を定量する方法などが報告されている. このウラン(VI)の定量には, 直流および交流のポーラログラフ法^{2)~6)}, 第一チタン塩標準溶液による電位差滴定法⁷⁾⁸⁾, あるいは定電位電量分析法^{9)~12)}, などの方法が利用されている. しかしこれらの方法においては, 定量下限が高かったり, 正確度がじゅうぶんでなかったり, また分析にかなり長時間を要するなど, まだ不満点がある. ことに従来は試料の分解に高濃度のリン酸が使用されているが, この場合は反応容器がおかされるため問題をおこしやすい. またその後の処理において, このリン酸の存在が好ましくない影響を与える場合がある.

著者らは定電流電量分析法によって, 金属ウランをはじめ各種材料中の微量成分を定量して好結果を得たが, 本報においてはこの方法を二酸化ウラン中のウラン(VI)の定量に応用した. すなわち, 多量のウラン(IV)と共存するウラン(VI)を定量する場合には, 定電流電量分析法によってウラン(VI)をウラン(IV)にして定量するのが合理的である. ウラン(VI)の定電流電量分析法としては, チタンの電解液を使用する方法が報告されている¹³⁾¹⁴⁾. しかし, この報告はかなり多量のウランの定量について検討されたもので, 微量のウラン(VI)の定量は検討されていない. また二酸化ウラン試料の分解に, これまでのようにリン酸を使用すると, 上記文献¹³⁾¹⁴⁾のチタン電解液を使用した場合, チタンがリン酸塩として沈殿してくるので, 定量は不可能であった. したがって, チタン電解液が使用できるような試料分解法を研究し, 新しく硫酸と少量のフッ化水素酸とを使用する方法を考案し, きわめて容易に, かつ迅速に試料を分解することができた. またウラン(VI)の定量においても, 13 μg までの微量のウランを定量することがわかった.

2 装置, 試薬および実験方法

2.1 装 置

装置は Fig. 1 に示したとおりで, これまでに報告したもの¹⁵⁾とほとんど同じである. 電極は指示極が 1.5 cm 角, 発生極は 1×2 cm 角のそれぞれ白金板をおもに使用し, 一部の実験では指示極に 1 cm 角の白金-イリジウム (10% Ir) 板を使用した. また, 発生対極は径 0.1 mm, 長さ 2 cm の白金線を使用した. 電解そうは容量約 70 ml の高型口なしビーカーを用い, 検流計の感度は $1.0 \times 10^{-8} \text{ A}$ であった. 定電圧装置は出力電圧約 250 V, 電流容量約 50 mA のものを使用した. また時間の測定はストップウォッチにより, 溶液のかきまぜは, 電極が露出しない程度でなるべく速くかきまぜるようにした.

Fig. 1 Apparatus

VR. 1: 1M Ω Variable resistor

VR. 2: 50 k~1M Ω Variable resistor

B : Bunsen valve

C. V. : Constant voltage supply 250 V, 50 mA

2.2 試 薬

試薬はすべて特級品を使用した, とくにその精製は行なわなかった. 二, 三の溶液の作製方法を述べる.

硫酸チタン溶液: 市販四塩化チタン約 29 g を Malmsstadt ら¹⁶⁾の用いた装置によって塩酸に溶解する. これに硫酸約 125 ml を加え, ビーカーに移してしばらく加熱し, わずかに沈殿が生成しはじめる程度まで硫酸白煙を発生させたのち冷却して, 水で約 250 ml にうすめた.

ウラン(VI)標準溶液: NBL 製三酸化ウラン (U: 82.1%) の一定量をはかりとり, 硫酸および少量の過酸化水素水で分解後, 過剰の過酸化水素を煮沸分解して冷却する. これをメスフラスコを用いて一定量にうすめたものを保存用標準溶液とする. 使用にさいしては, この一定量を酸素を除いたうすい硫酸で一定容積にうすめた.

その他の試薬類については略するが, 硫酸中の不純物について十分に注意すべきことは, 前報¹⁵⁾に示したと同様である. また, 窒素ガスはアルカリ性ピログロールなどで完全に酸素を除いてから使用する必要がある.

2.3 実験方法

ウラン(VI)の定電流電量分析法としては, これまでの研究をもとにして, つぎの指針をたてた.

〔指針 1〕

(a) 電解液の調製 硫酸チタン溶液 20 ml を Fig. 1 の電解そうにとり、硫酸第一鉄溶液 (1 mg Fe/ml, 硫酸約 5M) 約 10 ml を加える。これにウラン (IV) 溶液 (二酸化ウラン約 0.1 g を、後述の方法で溶解し、硫酸ウラン (IV) の沈殿が生成する直前まで濃縮したもの。これは実際の場合は、前の実験の残りの試料溶液を濃縮して使用できる) を加え、必要ならば硫酸を加えて、総容積 35~40 ml, 硫酸濃度 6~8M に調節する。これにさらにフッ化水素酸 3~5 滴を加えて電解液とする。

(b) 電位の調整 この電解液をかきまぜながら、完全に酸素を除いた窒素ガスを毎分約 300 ml の速さで約 20 分間通して電解液中の酸素を除く。つぎに窒素ガスの流速を毎分 50~100 ml とし、発生回路に電流を通して電解還元を行ない、溶液の電位を 0.14~0.16V (vs. S. C. E.) に調節すると同時に、発生回路の可変抵抗器を加減してその電流を適当な値にする。ただしこの場合、電解液の電位は発生回路の電流を切ってから測定するようにする。

(c) 電量分析 以上のようにして電位を調整した電解液に、ウラン (VI) を含む試料溶液をピペットの先をブンゼンバルブのすき間からさし込んで加えると、電解液の電位が変化して指示回路の検流計が振れる。この振れがもとにもどるまで定電流で電解還元を行ない、このときの電解時間をストップウォッチで測定し、電解電流と電解時間とからファラデーの法則によってウラン (VI) 量を計算する。この場合電解電流を通していうちは、検流計の指示は多少変動することが多い。したがって、終点に近づいてきたら電解を中止し (もちろんストップウォッチも止める)、30 秒ないし 1 分間放置して検流計の静止するのを待ってから読みとり、さらに短時間の電解を行なう操作をくり返して、電解電流を切ってから 30 秒ないし 1 分間後に検流計の振れがもとにもどった点を終点とする。

以上の実験方法において、とくに注意しなければならないのは、電解液の電位を安定させることである。すなわち、(b) の操作で電解液の電位をある値にしてから、試料溶液を加えないでおいた場合、少なくとも電解が終了する程度までの時間内に、電解液の電位が変化してはならないわけである。したがって、電解液には常に窒素ガスを通しておき、試料溶液を加えるときにもブンゼンバルブのすき間からピペットの先をさし込んで加えるようにする必要がある。このほかに硫酸中に不純物が含まれている場合はもちろん、電解液中に塩素イオンがはいった場合などにも、電解液の電位が不安定になりやすい

ので注意しなければならない。この点窒素ガスの精製には、塩化第一クロムを使用するよりも、硫酸第一チタンやピログロールなどを使用したほうが安全である。

以上のような点に十分注意すれば電解液の電位は安定になるが、いくぶん不安定な場合でも、このような原因による電解液の電位の上昇は、一般に比較的短時間内ではほぼ一定の速度とみなせる場合が多いから、それを補正することにより、かなり正確な結果を得ることもできる。

3 実験結果

3.1 終点電位の決定

従来、チタンの電解液を用いてウラン (VI) を定電流電量分析法で定量した報告では、終点は電位差測定法または電流測定法によって決定している。しかし、この方法をさらに微量のウラン (VI) の定量に利用するためには、これらの終点決定法を用いては定量は困難であり、高感度電流終点法 (sensitive amperometric end point procedure) を採用する必要がある。

この終点決定法において重要な点は、指示回路電位差計の電位すなわち試料を加える前と終点とにおける電解液の電位である。この電位の最適値を求めるために、Fig. 2 に示した約 1 mg のウランについての電位差滴定曲線の、終点付近における種々の電位 (0.18~0.10 V vs. S. C. E.) において、指針 1 によってウランを定量した結果を Table I に示した。

Fig. 2 Potentiometric titration curve

Table I Effect of the indicator circuit potentials on uranium determination

Indicator circuit potential (V vs. S. C. E.)	Uranium taken (mg)	Uranium found (mg)	Difference (mg)
0.18	1.24 ₂	1.24 ₀	-0.00 ₂
0.14	"	1.23 ₅	-0.00 ₇
0.12	"	1.23 ₃	-0.00 ₉
0.10	"	1.03 ₃	-0.20 ₆
0.18	0.124	0.132	+0.008
0.16	"	0.124	0.000
0.14	"	0.128	+0.004

Table I の結果から考えて, ウランが 1 mg 程度のときには 0.18~0.14 V, ウランが 100 μ g 程度になると, 0.16~0.14 V 付近がよい結果を得るようであった. このように試料のウラン量が少なくなったときには, 最適電位が多少低いほうへ移動する傾向があることは, 前報¹⁵⁾において述べたと同じ原因によるものと思われる. 以後の実験においては, 0.14 V を採用することにした.

3.2 ウラン(VI)標準溶液中のウランの定量

以上の研究で得た結果をもとにして, ウラン(VI)標準溶液中のウランを, 指針 1 に示した方法によって定量した.

Table II Determination of uranium in uranium standard solution

Uranium taken (μ g)	No. of determination	Uranium found (μ g)			Difference (μ g)	Current of electrolysis (mA)
		Maximum	Minimum	Mean		
621	2	627	617	622	+1	2.00
248	4	260	239	251	+3	"
124	3	127	123	125	+1	1.00
50	6	54	50	52	+2	0.500
25	6	29	25	26	+1	"
13	4	16	14	15	+2	0.300

結果は Table II に示したとおりで, 13 μ g までのウランを数 μ g 程度の誤差で定量することができた. この値は次節に述べる方法によって, 0.5 g の二酸化ウランを分析したとき, 0.0025% のウラン(VI)を定量できることを示している.

硫酸チタンの電解液における電流密度と電流効率との関係は, 硫酸濃度ならびにチタンイオン濃度によって大いに变化する. これについてはすでに Lingane ら¹⁷⁾がくわしく検討していて, 0.5~3 mA/cm² 以下の比較的小さい電流密度がよいとされている. 著者らは前述の白金極を用い, Table II に示した電解電流を用いて定量を行なったが, これはもちろん安全範囲にはいっている.

3.3 二酸化ウラン中のウラン(VI)の定量

3.3.1 定量方法 この方法を二酸化ウラン中のウラン(VI)の定量に応用する場合, 従来用いられてきたリン酸を用いる溶解法には多くの欠点があることは前述した. この試料溶解法についていろいろ予備実験の結果, 硫酸(2N)と少量のフッ化水素酸を用いるのが適当であることがわかったので, つぎのような指針をたてた.

[指針 2]

試料 0.1~0.5 g {分液してピペットで採取するウラン(VI)は 13~500 μ g} を小型ケルダールフラスコ(容量 25 ml)にはかりとり, 硫酸(2N) 8~10 ml およびフッ化水素酸 1~2 滴を加える. このフラスコ内に窒素ガスを通し, 約 10 分間後にしずかに煮沸する程度に加熱して試料を完全に分解する. 試料採取量が多く, 約 20 分間後にも分解しないときは, いったん冷却してからフッ化水素酸 1~2 滴を追加し, ふたたび加熱して試料を完全に分解する. 引続き窒素ガス気流中で冷流中で冷却してから 25 ml メスフラスコに移し, 標線までうすめる. この溶液の一定量をピペットでとり出し, 指針 1 に示した電位を調節した電解液に加え, 以後は指針 1 にしたがって定電流電量分析を行ないウラン(VI)を定量する.

この指針中, 試料溶解のときにウラン(IV)の酸化を防ぐために窒素ガスを用いたが, これを用いない場合にも, のちに示すように結果にはほとんど影響はないようであった. また, 試料溶液をうすめるメスフラスコの容積や, ピペットで採取する量などは, ウラン(VI)の含有量に応じて適当に加減すればよい. ただし試料溶液を電解液に加えたとき, 電解液の硫酸濃度がうすくなるおそれがあるから, この点にじゅうぶん注意しなければならない. なお, 全実験を通じて空試験を行ない, この値を差し引く必要があることはもちろんである.

3.3.2 定量結果 前述の方法によって, 実際に二酸化ウランならびに八三酸化ウラン中のウラン(VI)の定量を試みた. 二酸化ウランは, ウラン(VI)含量の少ない試料が手にはいらなかったのて, とくに微量のウラン(VI)を定量することができなかった. また, 組成のはっきりした酸化ウラン試料として, NBS 標準試料 No. 950 八三酸化ウラン(純度 99.9%)を分析した.

Table III Determination of O/U ratio of uranium oxides

Sample uranium oxides	O/U ratio	
	Found	Mean
U ₃ O ₈ (NBS standard sample No. 950) O/U=2.666	{ 2.67 ₁ , 2.65 ₂ , 2.68 ₃ , 2.66 ₈ ,	2.66 ₈
UO ₂ (Dissolved in N ₂ atmosphere)	{ 2.10 ₈ , 2.11 ₅ , 2.11 ₁ , 2.11 ₁ , 2.10 ₉	2.111
UO ₂ (Dissolved in air)	{ 2.11 ₈ , 2.11 ₄ , 2.11 ₄ , 2.11 ₅ , 2.11 ₆	2.115

結果は Table III に示したとおりで, いずれも満足すべき値を得た. また, 二酸化ウラン試料を空気中で溶解したときも, 窒素ガス気流中で分解したときに比べて,

たいした差はないようであった。

(昭和36年10月、本会第10年會に一部発表)

文 献

- 1) S. H. Anson, R. W. Bragdon, C. L. French, G. L. Martin: *U. S. A. E. C. Rept.*, MDDC-1435 (1947).
R. W. Stromatt, R. E. Connally: *ibid.*, 33, 345 (1961).
- 2) 本島健次, 星野 昭: 原子力学会誌, 2, 1 (1960).
- 3) 中島史登: 本誌, 9, 961 (1960).
- 4) R. M. Burd, G. W. Goward: *U. S. A. E. C. Rept.*, WAPD-205 (1959); *Anal. Abstr.*, 7, 1343.
- 5) H. Kubota: *Anal. Chem.*, 32, 610 (1960).
- 6) 武内次夫, 鈴木正巳: 本誌, 11, 1192 (1962).
- 7) J. Minczewski, R. Przytycka, L. Kohman: *Chem. Anal., Warsaw*, 3, 27 (1958); *Anal. Abstr.*, 7, 978.
- 8) L. G. Stonhill: *Canad. J. Chem.*, 36, 1487 (1958); *Anal. Abstr.*, 6, 3490.
- 9) G. L. Booman, W. B. Holbrook: *U. S. A. E. C. Rept.*, IDO-14435 (1958); *Anal. Chem.*, 31, 10 (1959).
- 10) L. G. Farrer, P. F. Thomason, M. T. Kelley: *Anal. Chem.*, 30, 1511 (1958).
- 11) W. D. Shults, P. F. Thomason: *ibid.*, 31, 492 (1959).
- 12) R. W. Stromatt, R. E. Connally: *ibid.*, 33, 345 (1961).
- 13) J. J. Lingane, R. T. Iwamoto: *Anal. Chim. Acta*, 13, 465 (1955).
- 14) J. H. Kennedy, J. J. Lingane: *ibid.*, 18, 240 (1958).
- 15) 吉森孝良, 三輪智夫, 竹村天志, 伊藤 登, 武内

次夫: 本誌, 11, 1243 (1962).

- 16) H. V. Malmstadt, C. B. Roberts: *Anal. Chem.*, 27, 741 (1955).
- 17) J. J. Lingane, J. H. Kennedy: *Anal. Chim. Acta*, 15, 465 (1956).

☆

Determination of uranium(VI) in UO_2 by the constant current coulometry. Tsugio TAKEUCHI*, Takayoshi YOSHIMORI** and Takashi KATO*** (* Institute of Techno-Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya; ** Faculty of Engineering, Gifu University, Kagamigahara; *** Kasamatsu Junior High School, Kasamatsu-cho, Gifu)

An accurate and simple method was described for the determination of U(VI) in uranium dioxide. The method was based on the constant current coulometry using titanium sulfate electrolyte proposed by Kennedy and Lingane (*Anal. Chim. Acta*, 18, 240, 1958). The sample (0.1~0.5 g) was dissolved readily in a mixture of 2N sulfuric acid and 1~2 drops of hydrofluoric acid, which was more preferable than the strong phosphoric acid. An aliquot of the solution was added to 35~40 ml of the electrolyte consisting of 7~8M sulfuric acid, 0.6~0.8M titanium sulfate, 10 mg of ferrous ion, 50~100 mg of uranium (IV) ion and a few drops of hydrofluoric acid. Uranium (VI) was determined coulometrically using a sensitive amperometric end point procedure.

Satisfactory results were obtained for 13~1240 μg of uranium(VI) when the indicator circuit potential was chosen at 0.14~0.16 V vs. S. C. E. Results of stoichiometric analysis of uranium oxides (UO_2 and U_3O_8) were also tabulated.

(Received Jan. 28, 1963)

陰イオン交換樹脂法を併用したハンダ合金中のビスマスの吸光光度定量

大 貫 佐 一 郎*

ハンダ合金中の微量ビスマスを陰イオン交換分離を併用し、ヨウ化カリウムを加えて 460 m μ で吸光光度定量し、満足できる結果を得た。

ハンダ合金よりビスマスを分離するには陰イオン交換樹脂、ダイヤイオン SA # 100 を用い、8M 塩酸溶液として樹脂柱を通して鉛を除き、吸着されたスズは 2M 硝酸、ビスマスは 0.5M 硝酸、アンチモンは 1M 水酸化ナトリウムで溶離した。

なお、そのほか、ハンダ合金中に共存する銅、鉄、アルミニウム、ヒ素、亜鉛などの微量成分は分離できずにビスマスと共存しても、吸光度測定に際して妨害するほどの量でない。所要時間は5時間であるが、ほとんど溶離および蒸発濃縮に要する時間で原理的困難さはない。ハンダ合金中 0.01~0.2% の範囲で定量可能であり、相対誤差 3% である。鉛地金にも応用可能である。

* 東京農工大学工学部：東京都小金井市中町