Polarography of Nuclear Reactor Materials

Fumito Nakashima

Hitachi Research Laboratory, Hitachi Co. Ltd.

ここでは原子炉材料に関連したポーラログラフ分析法について述べる。まず〔I〕においては核燃料を除く非分裂性金属材料の分析に関して、また〔II〕においては原子炉ループにおける水の分析に関して興味あると思われる報告をとりあげて御紹介したい。

〔I〕原子炉材料の分析

原子炉材料については、いままでの物理的、化学的性質に加えて核的性質が重要となつている。そして、わずかな不純物や添加元素でもその中性子吸収断面積の大きさが問題になる。

原子炉材料は核燃料、燃料希釈材、減速材、冷却材、反射材、制御材、遮蔽材および構造材などの多種にわたるが、それらは機械的強度は勿論のこと、耐熱性、耐食性がよく核的性質も良好なものでなくてはならない。実際に使用されている金属材料はこれらの条件を十分とはいえないまでもある程度満足しているものであつて、それらはわずかな数種に限られている。すなわち、研究用原子炉の場合には、おもにアルミニウム、ステンレス鋼、ベリリウム、カドミウムなどであり、動力炉の場合には、おもにジルコニウム、炭素鋼、ステンレス鋼、カドミウム、ハフニウムなどである。これらの金属材料の分析はその金属学的研究とならんで重要なものである。

(A) 痕跡元素の分析

鉄鋼：Milner²⁾は矩形波ポーラログラフにより、その特長²⁾を生かして鉄鋼中の微量のPb, Cu, Sn, Crを分析した。この場合には、全く分離操作を必要としないで、試料100mgを酸に溶解し直接または適当な支持電解質を加えてポーラログラムをとり、これらの定量を行なっている。CuおよびSnについては、Cu

原子炉材料のポーラログラフィー

中 島 史 登

日立製作所、日立研究所

: Fe = 1 : 5000, Sn : Fe = 1 : 20,000 という濃度比のものについても分離することなく直接定量できた。

アルミニウム：同じく Milner²⁾は矩形波ポーラログラフにより、リン酸を支持電解質としてアルミニウム合金中の微量の Cu, Pb, Zn の分析を行なっている。また、Neumann³⁾は 99.9~99.99% という高純度のアルミニウムを塩酸に溶解して濃厚アルミニウム塩溶液とし、その中の微量の Cu, Fe, Zn を通常ポーラログラフによつて定量した。

ジルコニウム：オークリッジ国立研究所⁴⁾では、スペクトルグラフ法のチェックとして Zr 金属に含まれる微量の Fe, Ti の痕跡量をポーラログラフ的に定量しようと試みている。

ベリリウム：Be は熱中性子吸収断面積が小さく、反射材として用いられている（材料試験炉MTR）。アルゴンヌ国立研究所の Banc⁵⁾は Be 金属を塩酸に溶解し、直接通常ポーラログラフ法によつて 150~800 p.p.m. の Pb を定量した。同一試料について、Argonne National Laboratory, National Bureau of Standards および Battelle Memorial Institute において行なわれた化学分析、吸光光度分析、ポーラログラフ分析の結果を比較して、よく一致することを認めている。

(B) 原子炉用合金の分析

ジルカロイ：原子力計画の発展とともに新しく工業的規模で生産されるようになった金属の一つにジルコニウムがある。Zr はその核的性質、および耐食性が特に優秀であるため、合金燃料の添加元素、燃料クラッド、構造材料などに使用されている。しかし純ジルコニウムは高温強度が劣るので、種々の金属を添加して合金を作り耐熱性と耐食性を改善しようとしてい

る。その中で殊に、Zr-Sn 合金であるジルカロイ (Zircaloy) が最も優れている。

Porter II⁷⁾ はジルカロイの中の Sn をポーラログラフ法で定量した。試料を窒素気流中で塩酸、硫酸、フッ化ホウ素酸に加熱溶解して Sn し酸化を妨げる方法と、いったん溶解してのち鉄粉を加えて窒素気流中で Sn^{4+} を Sn^{2+} に還元する方法との二つの方法で試料溶液を調製した。これを希釈し、ペプトンを極大抑制剤として加えてポーラログラムをとった。このとき Sn^{2+} は半波電位 $E_{1/2} = -0.48 \text{ V vs. S.C.E.}$ に典型的な還元波をあたえる。この波高を測ることにより約 1.5% Sn を含む三種のジルカロイ試料について標準偏差 $\pm 2\%$ で Sn を定量した。またジルカロイを原子炉に应用する場合には、ウラン共存時の Sn の定量が必要となるが、ジルカロイに対して 7.5% のウラン (UO_2SO_4 として) が共存していても Sn の定量に妨害はなかつた。ジルカロイには Sn の他に Fe, Ni, Cr が少量含まれているが (第 1 表), Fe^{3+} が共存しないかぎり、いずれも Sn の定量に妨害はなかつた。

アイダホの化学プロセス・プラントの研究部門⁸⁾では、Sn を SnBr_4 の形で蒸留し、これを強酸性支持電解質中でクッペロンを用いて電流滴定して定量した。Cu, Fe, Nb, Mo, Ti, W などは妨害とならず、Zr もモル比にして 100:1 までは妨害しないから、本法は Zr 合金中の Sn の定量法として推奨されるという。

合金燃料: 金属ウランは機械的強度がかなり弱く、耐食性の点でも劣っているので、これを克服するためにウラン合金を原子炉燃料として用いる場合がある。アルゴンヌ国立研究所の沸騰水型動力炉 EBWR に用いられている U-Zr-Nb 合金もその一例である。

Elving および Olson⁹⁾は、この合金燃料の分

析を目的として、合成試料を用いてポーラログラフ的に迅速、簡単、正確に分析する方法を研究した。U-Zr 混合物については、10%硫酸溶液中で U をポーラログラフ的に定量し、一方別の試料溶液について固定電位 $-1.0 \text{ V vs. S.C.E.}$ において、クッペロンを沈殿試薬として Zr の電流滴定を行なった。

U-Zr-Nb の混合物については Zr を、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液からリン酸塩として分離し、このリン酸塩の懸濁物をクッペロンによつて電流滴定し、U および Nb は濃塩酸中で直接ポーラログラフ法によつて同時定量した。その結果、U, Nb については 1.0%, Zr について 0.5% の精度で定量された。

Mg-Zr 合金: マグネシウム合金に Zr を添加すると耐熱性と機械的性質が良くなるのでジェット・エンジン用耐熱合金として使用されているが、原子炉材料として使用される可能性もある。Elving, Olson¹⁰⁾は Zr 0.8%, Zn 6% を含むものと、Zr 0.4%, Zn 3% を含むものの二種の市販 Mg 合金の中の Zr をクッペロンを用いて電流滴定法により定量した。

(C) その他

第 IV B 族元素 (Ti, Zr, Hf, Th) は合金元素として、また殊に原子炉材料として重要なものとなつてきたためその分析の興味も増してきた。これらの元素は水溶液中では 4 価で加水分解をおこし易いが、これを避けるためには水素イオン濃度を大きくしなければならない。またこれらは良好なポーラログラフ波をあたえない。Elving, Olson¹¹⁾は Ti, Zr, Hf を 10%硫酸溶液中でクッペロンによつて沈殿させ、電流滴定法によつて定量した。クッペロンは強酸性溶液中で典型的な還元波をあたえるので、電流滴定にはこのクッペロンの波を利用している。Th 以外の第 IV B 族元素は硫酸溶液中で次式の

第 1 表 ジルカロイの組成 (%)

	Sn	Fe	Cr	Ni
ジルカロイ 1	2.5			
ジルカロイ 2	1.2 ~ 1.7	0.07 ~ 0.20	0.05 ~ 0.15	0.03 ~ 0.08
ジルカロイ 3	0.25 ~ 0.50	0.25 ~ 0.40		

ようにクッペロンで沈殿し、10%硫酸中における沈殿の溶解度は 10^{-3}M 程度である。

この方法の精度は 0.3% であり、妨害イオンは $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{V}(\text{V})$, $\text{Nb}(\text{V})$, $\text{U}(\text{IV})$ などである。

アイダホの化学プロセス・プラントの分析化学マニュアル¹³⁾によると、このクッペロンによる Zr の電流滴定法は潜水艦用熱中性子炉 STR や実験用増殖炉 EBR-2 におけるプロセス試料に直接適用できるものであるという。

〔Ⅱ〕原子炉ループにおける分析

原子炉材料に関連して、ポーラログラフ法のもう一つの応用は、冷却材または減速材として用いられる水や均質炉の燃料溶液の中に含まれる腐食生成物および添加物の分析である。この場合の水または水溶液は放射性をおびているので、その分析には遠隔操作ができることが必要で、理想としては自動的に定量可能な方法が望ましい。ポーラログラフ法をはじめとして、電気化学的分析法は電解槽部分のみを放射線の照射下におけばよく、溶液の調製も比較的簡単であるから、他の機器分析法に比べてこの目的に合っている¹³⁾。

アイダホの化学プロセス・プラントでは遠隔操作分析室を作っているが¹⁴⁾、この Dykes,

Masterson Rein¹⁵⁾ は遠隔操作によつて酸およびアルミニウムの電位差滴定、フッ化物の電導度滴定、ジルコニウムの電流滴定などを試みて良好な結果を得た。

原子炉では高温の水、水溶液および液体金属を取扱うが、これと接触している各種金属材料の腐食が問題になる¹⁶⁾。原子炉における腐食は強い放射線照射のもとで起るため、通常の高温水による腐食に比して一般にその腐食速度が大きい。水の中に入つた腐食生成物は中性子の照射をうけて放射化されて炉心の外へ出てくるため厄介なもので、これを分析することは単に用いた材料の腐食進行の程度を知るためのみならず、原子炉の運転においても重要な意味をもっている。

(A) 燃料溶液の分析

オークリッジ国立研究所の Horton らは、均質炉燃料である硫酸ウラニル水溶液中に含まれる金属腐食生成物¹⁷⁾、および防食のために添加されるクロム¹⁸⁾を遠隔操作によつて、イオン交換法とポーラログラフ法または吸光光度法とを併用して分析した。この場合特に、イオン交換カラムからの流出液をポーラログラフ法によつて分析する方法は遠隔操作分析法として理想的なものであり均質炉の Fuel control の目的を満たすものである一ことを指摘している。以下

第2表 腐食生成物および添加物の分離

Dowex 1 (10% DVB, 50~100メツシュ)						Dowe x 50 (8% DVB, 50~100メツシュ)	
塩 化 物 形				硫 酸 塩 形			
9M-HCl		4.5M-HCl		0.3M-H ₂ SO ₄		希 H ₂ SO ₄	
吸 着	流 出	吸 着	流 出	吸 着	流 出	吸 着	流 出
U(VI)	Al(III)	U(VI)	Al(III)	U(VI)	Cu(II)	U(VI)	Cr(VI)
Cu(II)	Ni(II)	Cu(II)	Ni(II)	Sn(II, IV)	Fe(II, III)	Cu(II)	
Fe(II, III)	Cr(III)	Fe(III)	Cr(III)	Cr(III, VI)	Ni(II)	Fe(II, III)	
Sn(II, IV)	Ti(IV)	Sn(II, IV)	Ti(III)	Ti(IV)	Co(II)	Sn(II, IV)	
Co(II)	Mn(II)	Cr(VI)	Co(II)		Al(III)	Co(II)	
Zr(IV)			Zr(IV)		Zr(IV)	Zr(IV)	
Cr(VI)			Mn(II)		Mn(II)	Al(III)	
			Fe(II)			Ni(II)	
						Cr(III)	
						Ti(IV)	
						Mn(II)	

その概略を説明しよう。

均質炉の燃料溶液は核燃料として UO_2SO_4 , 防食のために加える $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 酸素と水素の再結合反応の触媒として働く CuSO_4 を含む硫酸酸性水溶液である。これを、例えばオークリッジ国立研究所の実験用均質炉 HRE では直径 18 インチの 347 ステンレス鋼製球状容器に入れている。溶液が酸性であるのと、高温(80°C前後)で、しかも強い放射線の照射をうけるので接触している材料の腐食が起り腐食生成物が溶液中に混入する。Horton ら¹⁷⁾ は下記のような組成の均質炉燃料溶液を合成して分析した。

U(VI), 40; Al(III), 0.05; Ni(II), 0.1;
Fe(III), 0.1; Zr(IV), 0.1; Cu(II), 0.1;
Cr(III), 0.05; (単位はいずれも g/liter)

陰イオン交換樹脂 Dowex 1 あるいは陽イオン交換樹脂 Dowex 50 をつめたカラムに、酸性度を調整した試料溶液を流すと第 2 表に示すような分離が行なわれる。樹脂に吸着されずに流出した部分はポーログラフ電解槽に直接うけいられる。必要があれば、これをヒータで蒸発乾固したのち、それぞれの場合に依じて適当な支持電解質中でポーログラムをとる。

第 1 図 イオン交換樹脂カラムと電解槽¹⁷⁾

第 1 図はその原理図である。

Al(III) と Zr(IV) は吸光光度法で、他の Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Cu(II) などはポーログラフ法で定量している。

Al(III) : 試料液を 9 M 塩酸酸性に調整し、Dowex 1 を通し、流出液を蒸発乾固したのち塩酸とピリジンを加え、アルミノン緩衝液を加える。沸騰浴中で 5 分間加熱して後、一定容積に希釈して、525m μ における吸光度を測定することにより定量を行なった。

Ni(II), Co(II) : 4 M 塩酸酸性にして Dowex 1 を通し流出液をポーログラフ電解槽にうけいれて蒸発乾固する。これに、5 ml に希釈するとき丁度 0.1M ピリジン—0.1M 塩化ピリジン溶液になるように塩酸とピリジンとを加える。この 5 ml 溶液についてポーログラムをとり、半波電位 $E_{1/2}=0.78$ V vs. S.C.E. で Ni を、 $E_{1/2}=-1.07$ V vs. S.C.E. で Co をそれぞれの波高を測って定量した。

Cr(III) : 過マンガン酸カリを加えて沸騰するまで加熱し完全に Cr(VI) に酸化してから Dowex 50 に通すと他の金属陽イオンから分離される。流出液はあらかじめ 3 個の NaOH 粒を入れた電解槽にとり、10ml に希釈して $E_{1/2}=-0.85$ V vs. S.C.E. の波について定量した。

Fe(全鉄量) : 0.3M H_2SO_4 に調整し、希硝酸で洗ったカドミウム箔をこれに浸け、15分間攪拌することにより共存する銅を析出させて除去する。次に過マンガン酸カリで鉄を再酸化し、硫酸塩形 Dowex 1 に通す。流出液はクエン酸を支持電解質として鉄の定量に供する。 $E_{1/2}=-1.5$ V vs. S.C.E. の波について定量した。

Mn(II) : 試料液は 9 M 塩酸酸性にして Dowex 1 に通し、流出液は蒸発乾固したのち 1N KCN 溶液 5 ml を加えて溶かし、 $E_{1/2}=-1.33$ V vs. S.C.E. の波の波高を測って定量した。

Zr(IV) : 試料液を 9 M 塩酸酸性にして Dowex 1 に通し、吸着した Zr(IV) は 4 M 塩酸で溶離する。溶離液は蒸発乾固して後、濃硫酸 7

滴, 20%ヒドロキシルアミン 1 ml と 0.2% トロン試薬 1 ml を加え 10 ml に希釈する. これについて波長 555 m μ における吸光度を測定して定量した.

Cu(II): イオン交換樹脂で分離せず, EDT A を加えて $E_{1/2} = -0.55$ V vs. S.C.E. の波を測って定量した.

以上の各方法によつて最低, Al, 5; Ni 10; Cr, 10; Fe, 20; Zr, 10; Cu, 5; Co, 10; Mn, 10 ($\mu\text{g/ml}$) まで 2~3% の精度で定量している.

さらに Horton ら¹⁹⁾は, 第2報として Cr を同様な方法で定量するためにイオン交換樹脂カラムの大きさなど詳しく研究した. 均質炉燃料は 40g/IU(VI), 2g/l Cu(II), および 0.2~0.5g/l Cr(VI) を含んでいる. Cr(VI) はステンレス鋼容器の腐食を妨げる目的であらかじめ加えられているものである. しかしその大部分は容器壁などに析出して, わずか10%程度が溶液中に残っているだけであり, また溶液中の Cr(VI) の一部は Cr(III) に還元されているという証拠もある. そこで次のような組成の合成試料についてクロムを遠隔分析している.

試料液 A		試料液 B	
U (VI)	40mg/ml	U (VI)	40mg/ml
Cu (II)	2	Cu (II)	2
Co (II)	0.1	Co (II)	0.1
Ni (II)	0.1	Ni (II)	0.1
Cr (III)	0.020	Cr (III)	0.020
		Cr (VI)	0.020

Cr(III) は試料液を 9 M 塩酸酸性にして, 陰イオン交換樹脂 Dowex 1 に通すと Cr(III) は吸着されずに流出する. 流出液は蒸発乾固し, 0.1 M $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 緩衝液を支持電解質としてポーラログラムをとると, -1.42 V vs. S.C.E. に $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$ の還元波をあたえるが, 感度は悪く $10\mu\text{g/ml}$ 以上の濃度でなければならない.

Cr(VI) の定量方法は前報に全く同じである. したがって過マンガン酸カリウムによつて酸化して全クロム酸 ($\text{Cr(III)} + \text{Cr(VI)}$) を定量す

れば, Cr(III) を直接定量しなくてす Cr(III) は求まる. ポーラログラフに供せられる試料はイオン交換分離ののち希釈されてその濃度が 1/10 に減少している. 精度は Cr(VI) については濃度 $2\mu\text{g/ml}$ で 2%, 全クロム量については濃度 $4\mu\text{g/ml}$ で 3% であつた.

(B) 水の分析

ハーウェルの AERE 分析化学グループの Ferrett と Milner¹⁹⁾ は原子炉における腐食生成物を分析する目的で, 矩形波ポーラログラフの適用について研究している.

ステンレス鋼の腐食生成物の主なものは鉄, クロム, マンガン, ニッケルである. この研究では, 試料液は 2 ml だけで十分であり, 1 ml は Fe と Cr の分析に, 残りの 1 ml は Mn と Ni の分析に用いた. クロムを過硫酸塩で酸化したのち, マニトールを含む NaOH 溶液から

第2図 NaOH の濃度による可逆性の変化¹⁹⁾
Fe $\sim 10\mu\text{g/ml}$, Cr $\sim 6\mu\text{g/ml}$,
3% マニトール

クロムと鉄のポーラログラムを記録した (第2図). いろいろ検討した結果, 3% マニトール 5 M NaOH を支持電解質とすると最も良好なことが分り, 鉄およびクロムの半波電位はそれぞれ -0.8 V vs. Hg 電極, -0.6 V vs. Hg 電極であつた. この方法で両者ともに 1 p.p.m. の濃度まで同時定量でき, 0.2 p.p.m. まで

検出可能である。

ニッケルとマンガンは酸性または中性では可逆的に還元されないから、可逆性を増すためにいろいろ試みられたが、結局、1 M NaOH, 0.03 M KCN を支持電解質として定量している。また溶存酸素を除去するために亜硫酸ソーダの飽和溶液を 0.1ml 加えた。Ni および Mn は、それぞれ 0.4 p.p.m. および 2 p.p.m. まで定量でき、検出限界はおおの 0.06 p.p.m. 0.4 p.p.m. であった。

矩形波ポーラログラフを用いる腐食生物の分析は、分離操作が全く不要である点と、感度が良い点で Horton らが行なつた方法より優れている。

(C) 重水の分析

最後に重水の中のカドミウムおよびアルミニウムの分析に単掃引陰極線ポーラログラフ (linear sweep cathode ray polarograph) を適用した例²⁰⁾を紹介しよう。

カドミウムは、電解槽に 2.0 ml の重水試料を入れ、1 M KCl を 0.05ml 加えて直接定量された。溶液を完全に脱酸素してのち、 -0.7 V vs. Ag 電極における Cd の波のピークを測り標準添加法によつて定量した。検出限界は 0.02 p.p.m. で、一回の定量に要する時間は 30 分であつた。

アルミニウムの定量には、重水試料 5 ml をとり、5M HClO₄ 0.2ml と 2.5M (NH₄)₂CO₃CH₃ 0.8ml、それに 0.05% ポンタクロム・バイオレット SW (5-sulpho-2-hydroxy- α -benzenazo- β -naphthol) の 4 ml を加え、10ml に希釈して 5 分間 70°C で加熱する。冷却して -0.53 V vs. Ag 電極に現れる Al-色素錯化合物の還元波を用いて定量している。検出限界は 0.02 p.p.m. であった。

お わ り に

ポーラログラフ法は遠隔操作に適している点では、原子炉における分析の問題に適用して優れた性能を発揮できる分析法であるが、その感度の点では、原子炉材料のみならず各種の分析の要求に対して必ずしも満足なものではない。

原子炉材料のポーラログラフ的分析例が比色法や放射化学的方法に比べて比較的少ないのはこのためであると思われる。ハーヴェルの AERE の化学および分析化学部門においてはすでに市販されている矩形波ポーラログラフをはじめとしてパルス・ポーラログラフ、高周波ポーラログラフなどと高感度のポーラログラフを開発しようと意欲的な研究が行なわれている²¹⁾²²⁾。こうした電氣的増感法の他にもう一つ興味深い方法として陽極溶出ボルタメトリー (anodic stripping voltammetry)²²⁾²³⁾がある。今後これらの高感度法の発展が期待される。

現在建設されている原子炉のほとんどが熱中性子炉であるために用いられている材料はわずかに数種にすぎないけれども、今後高速中性子炉などの新しい原子炉が開発されるならば用いられる材料も広く開拓されるであろう。そうなることこれらの分析に光学的分析法や放射化学的分析法などとともにポーラログラフ法も大いに活用せられるであろう。

終りにのぞみ、種々の御指導、御助言をたまわつた広島大学品川教授ならびに当研究所高橋部長、川島主任研究員、酒井主任に深く感謝いたします。

文 献

- 1) D.J. Ferrett and G.W.C. Milner, *Analyst*, **81**, 193 (1956).
- 2) D.J. Ferrett, G.W.C. Milner, H.I. Shalcosky and L.J. Slee, *ibid.*, 506 (1956).
- 3) G.W.C. Milner and L.J. Slee, *ibid.*, **82**, 139 (1957).
- 4) R. Neumann, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **279**, 234 (1955).
- 5) J.A. Stewart et al., U.S. Atomic Energy Comm., Rep. ORNL-607 (1949).
- 6) R.W. Bane, *Anal. Chem.*, **27**, 1022 (1955).
- 7) J.T. Potter II, *ibid.*, **30**, 434 (1958).
- 8) C.E. Stevenson, ed., U.S. Atomic Energy Comm., Rep. IDO-14443 (1958).
- 9) P.J. Elving and E.C. Olson, *Anal. Chem.*, **28**, 338 (1956).
- 10) *ibid.*, **28**, 251 (1956).
- 11) *ibid.*, **27**, 1817 (1955).

- 12) J.H. Sikes and J.E. Rein, U.S. Atomic Energy Comm., Rep. IDO-14316 (Suppl.3) (1957).
- 13) 品川, 化学と工業, **11**, 214 (1958).
- 14) F.W. Dykes, R.D. Fletcher, E.H. Turk, J.E. Rein and R.C. Shank, Anal. Chem., **28**, 1084 (1956); G.A. Huff, U.S. Atomic Energy Comm., Rep. IDO-14434 (1958).
- 15) F.W. Dykes, R.G. Masterson and J.E. Rein, U.S. Atomic Energy Comm., Rep. IDO-14406 (1957).
- 16) 伊藤, 電化, **25**, 148 (1957).
- 17) A.D. Horton, P.F. Thomason and M.T. Kelly, U.S. Atomic Energy Comm., Rep. ORNL-1746 (1954); Anal. Chem., **29**, 388 (1957).
- 18) A.D. Horton and P.F. Thomason, U.S. Atomic Energy Comm., Rep. ORNL-1887 (1955).
- 19) D.J. Ferrett and G.W.C. Milner, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, P/412, Vol.9, United Nations, New York (1955).
- 20) H.M. Davis, F.J.W. Garton, E.N. Jenkins, G.W.C. Milner and H.I. Shalgosky, Proceedings of the Second United Nations Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, P/79, Vol. 28, United Nations, New York (1958).
- 21) G.C. Barker, in "Proceedings of the Congress on Modern Analytical Chemistry in Industry," 1957, The Society for Analytical Chemistry, W. Heffer and Sons Ltd., Cambridge, p. 209.
- 22) G.C. Barker, Anal. Chim. Acta, **18**, 118 (1958).
- 23) G. Mamantov, P. Papoff and P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4034 (1957); J.G. Nikelly and W.D. Cooke, Anal. Chem., **29**, 933 (1957); R.D. DeMars and I. Shain, *ibid.*, 1825 (1957).