Polarography of Rare Elements Concerning Nuclear Industry

Teiichi Matsumae

Govn. Ind. Res. Inst., Nagoya

原子力に関係のある希元素の ポーラログラフィー

松 前 鼎 一

名古屋工業技術試験所

原子力の研究が盛んになるにつれて、原子炉材としてのジルコニウム、原子燃料としてのトリウムについての研究もまた多く行われるようになってきた。それにつれて原材料中もしくは製品中のジルコニウム、トリウムの分析法に関する研究もいろいろと報告されている。元素IV A属の元素はポーラログラフ的には必ずしも良好な還元波を与えず、したがってジルコニウム、トリウムの定量にはポーラログラフ分析法は余り活用されていない。最近アゾ色素やニトロ化合物等良好な還元波を与える有機試薬を用いる間接的な定量法についてのいくつかの研究が報告されている。これらについてその概略を紹介することにする。

2. ジルコニウムのポーラログラフィー

2. 1. Laubengayer・Eaton の研究

Laubengayer Eaton¹⁾は0.1N 塩化カリウム溶液に少量の塩酸を加えてpH値を2～5の範囲に調節した溶液中で、ジルコニウムの還元波が得られることを報告している。

彼等は0.1N塩化カリウム中で、オキシ塩化ジルコニウムとして $1 \times 10^{-3}M$, $1 \times 10^{-4}M$ および $1 \times 10^{-5}M$ のジルコニウムについて、pHを変化させて各々の場合における半波電位と波高とを測定した。その結果を表1に示したが、第1波はその波高が水素イオンの濃度に直接比例することから、水素の還元によるものであること、第2波は $Zr^{4+} \rightarrow Zr^0$ の還元に対応するものであることを結論している*。

第2波の半波電位としては一定した値が得られず、pHが変化するに従って変化し、平均し

第1表 ジルコニウムの半波電位

	電 解 液 組 成	pH	半波電位 (V vs. N.C.E.)	
			第1波	第2波
I 1	0.01M $ZrOCl_2$, 0.1	2.03	-1.667	測定不能
2	NKClに0.1MKOH	2.13	-1.628	"
3	を添加	2.28	-1.660	"
4		2.40	-1.629	"
5		2.54	-1.723	"
II A 1	0.01M $ZrOCl_2$, 0.1N	2.96	-1.548	—
2	KClに0.01MKOHを	2.76	-1.559	—
3	添加	2.54	-1.591	—
4		2.45	-1.595	—
II B 1	0.001M $ZrOCl_2$, 0.1N	2.99	-1.560	-1.792
2	KClに0.01MKOH	3.18	-1.533	-1.740
3	を添加	3.33	-1.520	-1.742
4		3.56	-1.512	-1.683
5		3.66	-1.511	-1.682
6		3.82	-1.529	-1.577
III A 1	0.0001M $ZrOCl_2$, 0.1N	4.05	-1.560	—
2	KClに1.0MKOHを	3.28	-1.609	—
3	添加	2.86	-1.628	—
III B 1	0.0001M $ZrOCl_2$, 0.1N	4.02	-1.567	—
2	KClに0.01MKOH	4.40	-1.518	—
3	を添加	4.62	-1.460	—

て-1.689V. vs. (N.C.E.)を得ている。この変動はジルコニウムの加水分解もしくはジルコニウム錯イオンの性質の変化による。ジルコニウムイオンの濃度の変化に基因するものと考えられている。

ジルコニウムの測定しうる還元波を得るには、それより正電位に現われる大きな水素波をできるだけ抑え、しかもジルコニウムの加水分解を防ぐために、水素イオン濃度を注意深く調節することが必要である。Laubengayer等の実験結果から、pHが3.5前後、ジルコニウムの濃度1～10 mil.M.程度が最適と思われる。

脚註 *最近この波はジルコニウムイオンの還元によるものでなく、水錯化合物からの水素の析出によるものであると報告されている。²⁾

2. 2. Cozzi の研究

上述のようにジルコニウムの還元波は水素波の影響を大きく受けるので、この影響をさける方法が検討されている。Cozzi²⁾はメチレンブリンユーを添加することによつて水素波を移動させている。この場合にも波高および半波電位はpHの変化とともに変動し、pH 3.2のときの波高は全ジルコニウム濃度の1/6に相当するにすぎないと述べている。そしてオキシ塩化ジルコニウム2モルに対してフツ素イオンを1モル添加することによつてジルコニウムの波は完全に消滅する。このフツ素イオンの量はオキシフツ化ジルコニウム (ZrOF_2) を生成するに必要な量の1/4に過ぎないから、ジルコニウムの量の3/4は、急速に還元性のイオンに変化することのできない非還元性のコロイド状の形をとっているものと結論している。

2. 3. Colichmann, Ludewig の研究

さらに Colichmann, Ludewig³⁾ はメタノールを溶媒に用いて水素波の影響を除去している。彼等は塩化リチウムを支持電解質として、 $5 \sim 0.5 \times 10^{-3} \text{M}$ の濃度の硫酸ジルコニウム $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、およびオキシ塩化ジルコニウム $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ について検討を行つている。その結果は表2に示した通りであつて、硫酸ジルコニウムを用いた場合には、 -1.25V 、および -1.56V に半波電位をもつ二つの波が得られ、オキシ塩化ジルコニウムの場合には $-1.43 \text{V} \sim$

-1.37V に半波電位をもつ一つの波が得られる。

また各波の波高について Id/c を計算すると、硫酸ジルコニウムの場合には全波高についての Id/c はほぼ一定値をとり、ジルコニウムの濃度が減小するに従つて第1波についての Id/c の値は次第に減小し、第2波についてのそれは逆に増大する。そして $1. \times 10^{-3} \text{M}$ 以下では大体等しい値をとり、これらの濃度における2つのイオン種は大体において等量程度含まれていると考えられる。

オキシ塩化ジルコニウムの場合も硫酸ジルコニウムと同様に第1波についての Id/c の値がオキシ塩化ジルコニウムの濃度の減小に従つて減小する。

3. 間接法によるジルコニウムのポーラログラフ的定量法

前節に述べたようにジルコニウムを直接ポーラログラフ法によつて定量しようとする方法は必ずしも良好とは云えない。最近ポーラログラフ的に還元されかつジルコニウムと結合する有機試薬、たとえば *m*-ニトロ安息香酸、Mordant Blue 2R もしくはクッペロン等を用い、間接的にポーラログラフ法、電流滴定法によつて定量する方法が報告されている。

3. 1. Mordant Blue 2Rを用いる方法

石橋、藤永、伊豆津⁴⁾ はジ-O-オキシアゾ色素の Mordant Blue 2R (MB 2R) を用いて微量ジルコニウムの定量法について検討している。この方法はpH約1.5の過塩素酸溶液中で、MB 2R がジルコニルイオンと定量的に反応して、良好な2段のポーラログラフ波を生じ、その第2波の波高がジルコニルイオンの濃度に比例することにもとづいている。

図1は pH 1.5 の過塩素酸—過塩素酸ナトリウム溶液中にジルコニルイオンと過剰のMB 2R とが存在する場合のポーラログラムである。第1波は遊離のMB 2R のアゾ基の還元波で、第2波はジルコニウムと結合したMB 2R の波である。ジルコニウムの濃度が増加しても全波高は僅かしか変化せず、第1波と第2波の波高

第2表 メタノール中のポーラログラフ波

濃 度 $\text{M} \times 10^{-3}$	Id/C ($\mu\text{A}/\text{mM}$)			半波電位 (V vs. SCE)	
	第1波	第2波	全波高	第1波	第2波
$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$					
5.0	5.6	1.6	7.2	-1.25	-1.56
2.5	5.2	2.0	7.2	-1.24	-1.55
1.0	3.7	3.4	7.1	-1.25	-1.55
0.5	3.6	3.5	7.1	-1.25	-1.54
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$					
5.0	6.0			-1.43	
2.5	5.6			-1.41	
1.0	5.0			-1.39	
0.5	4.0			-1.37

電解液組成: $7.76 \times 10^{-5} \text{ mol/l ZrO}^{2+}$, $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l MB2R}$, 0.08 N NaClO_4 および HClO_4 (pH 1.5)

図1 電流電位曲線

(石機・藤永・伊豆津による)

の比率が変化する。しかし第2波の波高はジルコニルイオンの濃度に比例して増大する。pHの変化により第2波の波高および第1波第2波の半波電位は影響を受ける。第2波の波高はpH 1以下および2以上で減少し、pH 1.2~1.7の間ではほぼ一定値をとる。また半波電位はpHと直線関係にあり、第1波では $E_{1/2} = +0.080 - 0.059 \text{ pH (V. vs. SCE)}$, 第2波では $E_{1/2} = -0.100 - 0.065 \text{ pH (V. vs. SCE)}$ で表わされる。

第2波の波高とジルコニルイオンの濃度との関係は表3に示すとおりであつて $2 \times 10^{-5} \sim 1.2 \times 10^{-4} \text{ M/L}$ のジルコニルイオンを±3%以内の誤差で定量することができる。

第3表 ジルコニウムの濃度と波高との関係

濃度 C (M/L)	波高 i_d (μA)	$(i_d - 0.040)/$ $\text{Cm}^{3/2} \text{t}^{1/6}$	全波高 $i_{\text{total}} (\mu\text{A})$
0.78×10^{-5}	0.118	9.08	1.30
1.55 "	0.179	8.07	1.24
2.33 "	0.270	8.81	1.25
3.89 "	0.414	8.58	1.24
5.82 "	0.603	8.58	1.23
7.76 "	0.793	8.62	1.21
1.01×10^{-4}	1.002	8.47	1.20
1.16 "	1.122	8.30	1.21
1.20 "	1.175	8.39	1.20

石橋, 藤永, 伊豆津, はさらに各種の共存イオンの影響について検討し, マンデル酸を用いてジルコニウムを妨害イオンから分離し, MB 2 R による定量法として次の操作法を提唱している。

10ml の遠心分離管に 4 N 塩酸酸性のジルコニルイオン溶液 2.50 ml (Zr濃度既知, 妨害イオンを含む) を入れ, これに 1 M/L マンデル酸溶液 2.5ml を添加してかきまぜる。温浴中にこの遠沈管を入れ, 徐々に温度を上げて85°Cに30分間熱する。室温まで冷却後遠沈し上澄液を捨てる。沈殿に温洗浄液 1.5mlを加えてかきまぜ遠沈して上澄液を除く。この洗浄操作をもう一度行つたのち, マンデル酸塩の沈殿を 2 N 水酸化ナトリウム 2.0mlで溶解し, かわりにジルコニウムの水酸化物を沈殿させる。漸時放置したのち5分間遠沈し, 上澄液を除き沈殿を水酸化ナトリウム溶液で洗浄する。この操作によりマンデル酸は除去されてジルコニウムの水酸化物だけ残る。沈殿を60%過塩素酸 0.5mlにとかし, 25ml のメスフラスコ中に移す。2 N 水酸化ナトリウム 1.0ml, $3.0 \times 10^{-3} \text{ M/L MB 2 R}$ 2.0ml を添加, 標線まで希釈後, 70~80°Cに5分間熱して反応を完了させる。冷却してポーログラムを記録して第2波の波高を測定する。

この方法によつて妨害イオンの存在のいかんにかかわらず, ジルコニウムが50~1500 γ の範囲では回収率はほとんど一定で, $85.1 \pm 3.0\%$ であつた。

3. 2. m-ニトロ安息香酸を用いる方法

Graham 等⁹⁾はマグネシウム合金中の1%以下のジルコニウムを定量するのに次のような間接法を推奨している。合金試料の溶液から m-ニトロ安息香酸をもつてジルコニウムを沈殿させる。ろ別したのち沈殿を塩酸に溶解し, 沈殿中でジルコニウムと結合していた m-ニトロ安息香酸を適当な電解質溶液を用いて, ポーログラム波を記録して定量するが次にその操作法を詳しく述べる。

操作法 合金試料 5g を適当なビーカーに秤り取り, 25ml の水を加えさらに 35ml の濃硝酸を少量宛添加し分解し, 「不溶解」ジルコニ

ウムと称される比較的僅かな量の残渣をろ別する。残渣を 2.0 M の硝酸で洗浄し、ろ液と洗液とを 250ml のメスフラスコに移す。2.0 M の硝酸を用いて標線までうすめ、よく混合してからその 25ml をビーカーに分取する。これにアンモニア水 (1:1) を水酸化ジルコニウムの沈殿が生成しないように注意しながら、コンゴレッドを指示薬として変色点に至るまで添加する。次に 20ml の 2.0M の塩酸、10g の硝酸アンモニウムを添加、水を加えて 100ml とする。この溶液を沸とうさせかきまぜながら m-ニトロ安息香酸の 1% 温水溶液 100ml を添加する。さらに 5 分間ゆるやかに沸とうしたのちゲーチルッポを用いろ別する。沈殿を熱湯で洗浄し、ルツボを沈殿とともにもとのビーカーに入れ、6 N の塩酸 25ml を加えて沈殿を加温溶解する。ルツボを取出し水で洗浄し、アンモニア水 (1:1) を加えコンゴレッドの変色点まで中和し、水で正確に 250ml にうすめる。この 25ml を 100ml のメスフラスコに分取し、0.20M の塩化カリウム 50ml、0.20M の塩酸 10ml、および極大抑制剤として 0.75% のゼラチン溶液 1 ml を添加し、水で標線までうすめる。よく混合しその一部を電解セルにとり酸素を除去した後、ポーラログラムを記録し、約 -0.2 V (vs. SCE) における第 1 波の波高を測定する。既知量のジルコニウムについて上と同様の操作を行つて予め作製した検量線 (この検量線は少なくとも $0 \sim 1.1 \times 10^{-4}$ M の濃度範囲で直線となる) と対比して、ジルコニウムの濃度を決定する。

この方法で Ce^{4+} は m-ニトロ安息香酸と反応して沈殿を生成するから妨害する。しかし Ce^{4+} はこの試薬と反応しない。従つてセリウムを 1.5% 程度含有しているマグネシウム合金の場合には、試料の溶解に硝酸の代りに塩酸を用いると、セリウムは還元形のまゝに保たれる。

3. 3. ケペロンによる電流滴定

E. Olsenetal⁹⁾ はジルコニウムを 10% 硫酸溶液中でケペロンにより滴定する方法を報告しているが、岡田・西等⁷⁾ はこの反応を微分ポーラログラフを用いて検討して、ジルコニウムを電流滴定法で定量している。

ジルコニウムは 10% 硫酸溶液中では $Zr(SO_4)_3^{2-}$ の形で存在するので

の反応が期待されるが、滴定の各段階においてポーラログラムを記録し検討した結果、-0.84 V で拡散電流値を与えるものはケペロンではなく、二種のケペロンとジルコニウムよりなる錯化合物であることを明かにしている。

4. トリウムのポーラログラフ

J. Masek¹⁰⁾ によるとトリウムはジルコニウムやベリリウム等と同じように、得られるポーラログラフ波はトリウムイオンから金属への還元によるものではなく、水錯化合物からの水素の折出によつてあらわれるものであると云われている。ただジルコニウムとトリウムの違う点はトリウムの場合には 4 個の H^+ イオンが同じ電位で還元されず、別々に分離した波として得られる。従つてトリウム酸の一つ一つの H^+ イオンの分離の速度論を研究することが可能である。

また NO_3^- 、 NO_2^- がたとえばトリウムやランタン等の多価陽イオンの共存の下で、滴下水銀電極で還元されることはよく知られており¹⁰⁾¹¹⁾、共存する陽イオンが多価なものほど還元電位は陽性となり、還元波の傾斜も大きくなると云われている。この場合の還元反応は

と推論されているが、 NO_3^- の還元に関与する電子数が多いから、波高は非常に高くしたがつて感度は良好である。Langer¹²⁾ はこの反応を利用して硝酸トリウムによるフッ素イオンの電流滴定法を確立している。

Komarek は溶液中の微量のトリウムを間接的に定量する方法について報告している¹³⁾。トリウムを $Th(IO_3)_4$ として沈殿させ、ろ別して沈殿を水で数回洗浄する。沈殿を 0.1 M の水酸化ナトリウムで処理しトリウムの水酸化物に変える。トリウムと結合していた沃素酸イオンの濃度を塩化カリウム溶液を基礎液として、ポーラログラフ的に決定して、トリウムの濃度を換

算する。Komarek はこの方法は $1\mu\text{g}$ 程度のトリウムを 2～3% 程度の精度で定量しうると述べている。

また電流滴定法によつてトリウムを定量しようとする試みがなされている。Smales, Airey¹⁴⁾ はモリブデン酸アンモニウムを滴定液として、ウラニウム共存試料中のトリウムを定量する方法について報告し、Gorden, Stine¹⁵⁾ は稀土類元素と共存するトリウム、およびモナズ石中のトリウムの定量法として、Smales 等の方法を改良している。さらに Sundaresan, Karkhanavala¹⁶⁾ の 0.2M フッ化ナトリウムの標準溶液で 0.6～10mg のトリウムを 0.001 M 過塩素酸鉄(Ⅲ)を指示薬として滴定する方法などが挙げられる。

参 考 文 献

- 1) A.W. Laubengayer, A.B. Eaton, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2704 (1940).
- 2) D Cozzi, Proc. Intern. Cong. Pure and Applied Chem., **11**, 57 (1947). C.A., **44**, 6741 (1950).
- 3) E.L. Colichmann, W.H. Lindewig, Anal. Chem., **25**, 1909 (1953).
- 4) 石橋, 藤永, 伊豆津, 日化, **30**, 628 (1959).
- 5) R.P. Graham et al., Canadian J. of Chem. **30**, 10659 (1952).
- 6) E.C. Olsen; Anal. Chem., **26**, 1747 (1954).
- 7) 岡田, 西, 松本, 金清, 京都大学工学研究所彙報第12輯, 1 (昭和32年).
- 8) J. Masek ポーラログラフイー, **6**, 14, (1958) 参照.
- 9) J. Heyrovsky, Actualites scientifiques et industrielles No.90 (1933) Paris.
- 10) M. Tokuoka, Collection, **4**, 444 (1932).
- 11) M. Tokuoka, J. Rüzicka, Collection, **6**, 339 (1934).
- 12) A. Langer, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 511 (1940).
- 13) K. Komarek : Proc. Intern. Polarography Congress, **1**, 605. C.A., **45**, 2818 (1951).
- 14) A.A. Smales, L. Airey : Atomic Energy Research Establishment, Harwell. Chemistry Division Memorandum, No. 131.
- 15) L. Gordon, C.R. Stine, Anal. Chem., **25**, 192 (1953).
- 16) M. Sundaresan, M.D. Karkhanavala, Current Sci. (India), **23**, 258 (1954).