

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。

02. 3. 20

[技術情報室]

Ag(II)の吸光光度法によるin-situ分析の適用性検討

1998年2月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



社 内 資 料
PNC 研 究 所 8410 98-070
1 9 9 8 年 2 月

Ag(II)の吸光光度法によるin-situ分析の適用性検討

加藤 利弘*、永井 崇之**
竹内 正行**、石橋 祐三**
大橋 和夫**、武田誠一郎**

要 旨

- (目的) 溶液中の Ag(II) をin-situ で定量的に分析する手法として、吸光光度法の適用可否を検討した。
- (方法) 電解により生成した Ag(II) の吸光スペクトルを吸光光度計で測定すると同時に酸化還元滴定法により Ag(II) の濃度を測定した。
- (結果) 濃度と吸光度が直線関係にある波長が存在し、Ag(II) の吸光光度法によるin-situ 分析は原理的に可能であることが分かった。ただし、定量分析が可能な波長や濃度範囲は、Ag(II) 濃度や生成条件によって異なること、および分析上の問題点が幾つか存在することが分かった。
- (結論) Ag(II) の吸光光度法によるin-situ 分析への適用性を検討した結果、限定された条件内においては、適用の見通しを得た。

* 常陽産業(株)

** 再処理技術開発部 機器材料開発室

目 次

1. はじめに	1
2. 方法	2
2.1 試験方法	2
2.2 Ag(II) 生成装置	2
2.3 吸光度測定装置	2
2.4 酸化還元滴定の方法	3
2.5 試験条件	3
3. 結果および考察	4
3.1 吸光スペクトルの測定	4
3.2 濃度と吸光度の関係	5
3.3 吸光度に対する溶液温度および硝酸濃度の影響	6
3.4 吸光度法によるin-situ 分析への適用性検討	7
3.4.1 問題点の検討	7
3.4.2 in-situ 分析への適用範囲	9
4. まとめ	11
5. 参考文献	12
付録 Ag(II) のin-situ 分析法の適用例	25

1. はじめに

銀は、電解酸化によって強い酸化力を持つ Ag(II) の形態をとる。この Ag(II) は各種化学反応の酸化剤として有効な媒体である。一方、溶液中にイオンで存在する銀は、電解還元により金属の状態で析出できる。これらの性質を利用すれば、化学プロセスの高度化や簡素化、あるいは資源のリサイクル化が可能である。そのため、各化学プロセスへの適用に関する研究は、一般産業分野¹⁾のみならず、再処理分野^{2) 3)}においても検討され、従来法では酸化が困難な物質への酸化剤としての適用や、廃溶媒の分解処理法として期待されている。

しかし、Ag(II) は原子価状態が不安定なので、酸性溶液中では水の分解反応を伴って自発的に Ag(I) に還元する。溶液中における酸化剤としての Ag(II) の挙動を考えた場合、電解酸化反応において Ag(II) 濃度が通電量に比例しない場合や、生成した Ag(II) 量に対して、Ag(II) が酸化させたい物質と反応する割合（反応効率）が反応条件によって異なる場合も充分考えられる。そのため、Ag(II) の酸化還元反応を利用した各種研究ならびに反応装置の運転管理を行う際に、Ag(II) 濃度の連続把握は重要な項目となる。

通常、Ag(II) の定量分析には酸化還元滴定法が一般的であるが、1 試料の分析にかかる時間と作業の煩雑さに問題があり、詳細な反応速度の研究やプラントの運転管理に対しては適当な手法とは言い難い。従って、Ag(II) の濃度をその場(in-situ) で、簡便かつ短時間に測定できる手法の開発は、上述の課題を解決する上で非常に有効なものとなる。そこで、Ag(II) が褐色から黒色に呈色することに着目し、吸光光度法による定量分析の適用性を検討した。

本報告書では、上述の化学プロセスへの適用を念頭に置き、電解酸化によって生成した Ag(II) 溶液に対して、測定上の前処理等を施すことなく直接その吸光度を測定した場合に、定量分析上どのような問題が存在するかを調査した。具体的には、当室で開発したインライン測定用吸光度プローブ⁴⁾を用いて Ag(II) 溶液を測定し、Ag(II) 溶液の状態に伴って現れる吸光スペクトルの変化ならびに、Ag(II) 濃度と吸光度の関係を調査した。また、吸光度に及ぼす溶液温度および硝酸濃度の影響も調べた。

2. 方 法

2.1 試験方法

あらかじめ所定量の Ag(I) を含む硝酸溶液を、一定の温度条件において定電流電解を行い、溶液中に Ag(II) を生成させた。Ag(II) の濃度は、電解時の電流値および電解時間によって調整した。溶液中に挿入したインライン測定用吸光度プローブにより、電解生成時あるいは生成停止後の各 Ag(II) 濃度状態にある溶液の吸光度を、可視光波長を対象に測定した。なお、吸光度の測定において、電解生成前の溶液 (Ag(I) のみを含む液) をリファレンスとした。また、Ag(II) 濃度と吸光度の関係を調べるため、吸光度の測定と同時に溶液をサンプリングし、酸化還元滴定法により Ag(II) 濃度の分析を実施した。

2.2 Ag(II) 生成装置

図 2-1 に試験装置の概要を示す。この装置は、陽極と陰極を隔てた 2 つの電解槽の間を液絡管で液絡し、両電極間に直流電源を通電することにより、陽極槽中に添加した Ag(I) を陽極で酸化して Ag(II) を生成する構成である。陽極槽内の液は、ヒータおよび温度調節器で一定の温度に保ちながら、スターラで攪拌した。液絡管は、管の両端に多孔質セラミックの隔膜を設けて、両極槽間の液の移動を抑制するようにした。電極は、陽極、陰極ともに Pt を用い、その表面積は陽極を約 150cm^2 、陰極を約 2cm^2 とした。

2.3 吸光度測定装置

本装置は、in-situ による測定を可能にするため、セルパス部が測定対象となる溶液環境中に設置される構造としている。分光光度計の光源から出た光は、入射光用の光ファイバを介して吸光度プローブ先端に導入され、一度セルパス内に入射した後、最先端部の反射ミラーにより光路を変え、再度セルパスを通過し、透過光用の光ファイバを経て、分光光度計の検出器に達する。従って、光はセルパスを 2 度通過するため、セルパス部における実際の開口長の 2 倍の長さを、セルパス長さとした。以下に、分光光度計および吸光度プローブの仕様を示す。なお、吸光度プローブの詳細は既報¹⁾を参照されたい。

分光光度計 Guided Wave 社製スペクトル分析計 MODEL200-20

	回折格子	: G800-200
	検出器	: シリコンディテクタ DD100-3
	光源	: ハロゲンランプ
吸光度プローブ	セル材質	: 石英
	反射ミラー材質	: Al
	セルパス長さ	: 8mm

2.4 酸化還元滴定の方法

酸化還元滴定は以下の手順により実施した。

- ① ビーカーに0.1M硝酸セリウム溶液を2ml入れたものを用意する。
- ② 吸光度の測定と同時にピペットで液を規定量（1mlまたは10ml）採取し、ただちに①のビーカーに注入する。
- ③ ビーカーの液を蒸留水でおよそ50mlに希釈する。
- ④ 0.01N しょう酸ナトリウム水溶液で滴定する。
- ⑤ 終点の滴下量、しょう酸ナトリウムの濃度および溶液の採取量から Ag(II) の濃度を算出する。

なお、滴定装置は、電気化学計器(株)製自動滴定装置TIC-31型、電極は、同社製酸化還元滴定用ORP電極形式6154-0.65Wを用いた。終点の検出（変曲点の算出）および Ag(II) 濃度の計算は、滴定装置に内蔵されたコンピュータにより自動的に出力され、この値を分析値として採用した。

2.5 試験条件

(1) 試験溶液

- ① 硝酸濃度 : 4M、8M、12M
- ② Ag(I) 濃度 : 0.15M (硝酸中にAgNO₃試薬を添加して調製した)

(2) 電解電流

0.1Aから1.5Aの間の任意の値

(3) 試験液温度

15℃、25℃、40℃、60℃

3. 結果および考察

3.1 吸光スペクトルの測定

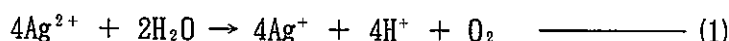
測定結果の一例を図3-1に示す。4 M硝酸+Ag(I) 0.15M 溶液を用い、溶液温度15°Cにて電解酸化を行いつつ、吸光スペクトルを測定した。吸光スペクトルの測定は、350 ~950nm の波長範囲にて、通電開始から適当な時間毎に数回実施した。この結果から吸光スペクトルの特徴について述べると、最大吸収波長は400nm 付近に存在し、通電時間の経過 (Ag(II) 濃度の増大) に伴って、広い波長範囲 (測定波長のほぼ全域) で吸光度が増大した。しかし、ある濃度以上においては、吸光度がほとんど増加しない部分 (図中ア部) が認められた。そして、この不連続な部分が現れる波長は Ag(II) 濃度が高くなるほど高波長側へ移行する傾向にあった。さらに、より高い Ag(II) 濃度においては、吸光スペクトル全体にノイズが認められた (図中イ線)。このとき、溶液中に無数の気泡が発生していることを目視で確認した。

なお、Ag(II) 溶液の色について述べると、通電前は透明の溶液が、通電直後から褐色に変化し、電解の進行に伴って次第に黒くなり、フラスコ内が目視で観察できないほど濃い状態となった。

図中ア部の現象は、吸光度が2以上と高い値を示していることから、測定された濃度においては、いわゆる飽和した状態にあると考えられる。これは、光源の光が特定の波長に分光されたときの光量と、検出器に入射する光量を電気信号に変換する際のN/S比に依存した、分光光度計の性能上の問題が主な原因であると推定される。図3-2 aは、本試験と同一のプロープならびに分光光度計を用いて空気を測定したときの各波長に対する光量 (任意単位) を示したものである。このデータは本測定系で得ることのできる最大光量と考えて差し支えないので、本図のスペクトルは、光源の波長成分、プロープの反射効率や光ファイバの透過度、検出器の効率等の総合的性能に依存していると言える。この図から、低波長域で光量が少ないことがわかる。次に、図3-2 aのデータをリファレンスとして、プロープを暗室に置き、光源ランプを消灯したときの吸光スペクトルを図3-2 bに示す。吸光度は最大でも4程度であり、低波長域では2程度であることがわかる。従って、本図の各波長における吸光度が実際の上限と考えることができるので、図3-1では、主に低波長域で測定できる吸光度の上限に達しているといえる。従って、Ag(II) 濃度が高くなるほど、頭打ちとなる波長領域は高波長側へ広が

るものと予想される。

図中イ線で示した現象は、セルパス内を細かい気泡が通過することにより、光の散乱や反射が生じたためと推定される。Ag²⁺は水溶液中において、



なる反応で還元する⁵⁾。このとき生じる酸素ガスが、高濃度のAg²⁺溶液では多量に発生し、成長して気泡となったものが主な原因と考えられる。なお、陽極で直接水が分解して生じる酸素ガスに起因する気泡の生成は、(ア) 通電直後に陽極の状態を観察した時点では気泡の発生が認められなかったこと、(イ) スターラを停止しても電極の位置に関係なく気泡が液全体から浮上していたこと、(ウ) 通電を停止しても気泡が長時間生じていたこと、(エ) 気泡の発生が電流値でなく濃度に依存している傾向にあること、等を考慮すると、ほとんど無かったものと推定され、本現象の主たる原因ではないと考えられる。

ここまでの結果をもとに Ag(II) 濃度の定量分析上の課題を検討すると、

- ① 最大吸収波長が400nm 付近であることから、精度の良い分析には、この波長での分析が望ましい。しかし、Ag(II) の吸光係数が非常に大きいため、本波長領域においては分析できる濃度範囲の上限が小さいと予想される。そのため、セルパスを短くすることや、光源ランプの光量を強くする等の測定器側の対策が必要であろう。
 - ② Ag(II) のスペクトルは、高波長となるに従い400nm 付近をピークに次第に吸光度が小さくなるが、400nm 以上の波長であっても濃度と吸光度の関係が明確であれば、定量分析を行う波長として適用可能である。ただし、あまり高い波長ではintensityが低下するため、分析精度は低下する。
 - ③ 気泡の発生する Ag(II) 濃度では、定量性が著しく低下すると言える。従って、実際の分析に本法を適用する際には、気泡の影響が現れる Ag(II) 濃度の把握と、その対策法について検討する必要がある。
- ①と②は表裏一体の関係にあり、③は個々の溶液の状態において制約を与えるものである。そこで定量分析に際しては、測定対象溶液の濃度や生成状態を考慮しつつ、最良の波長を選択的に使用することが必要である。

3.2 濃度と吸光度の関係

濃度と吸光度の関係を調査するにあたり、事前に酸化還元滴定法による予備分析を実施したところ、最も測定精度が良いと考えられる波長400nm 付近で、本分光光度計の測

定限界である吸光度が2以下となる Ag(II) 濃度は、 10^{-4} M以下と極めて薄いことが判明した。今回の試験では、吸光プローブのセルパスや光源ランプの変更を想定していなかったため、前項①で示した対策に則して検討を進めることができなかった。また、極めて低濃度の Ag(II) を定量的に分析するための検討は、「はじめに」で述べた分析ニーズを考慮すれば、現段階ではあまり必要性がないと考えられた。これらの理由から、本報告では前項②の考え方に則って、検討することとした。

濃度と吸光度の関係を図3-3から図3-12に示す。作図に用いた波長は、定量分析に適当と思われる波長を任意で数点選び、吸光度が3を越えるデータを除いて図示した。なお、測定した溶液の Ag(II) 濃度範囲は、2.4項で示したサンプリング量で分析精度が担保できる濃度（概ね0.001M以上）を下限とし、気泡の発生が目視で確認されない濃度を上限とした。

これらの結果から、作成した波長において濃度と吸光度の関係が直線となることが判明した。その相関係数は全て0.99以上であり、条件によっては0.9999以上と非常に良い相関を持つ場合もあった。このことから、検討した波長範囲では検量線として十分利用可能であることが確認できた。また、各図の結果から以下の知見を得た。

- ① 硝酸濃度および温度が高くなるに従い、気泡の発生が認められる Ag(II) 濃度が低下する傾向にあった。本試験における気泡の発生しない濃度の最大値は、4 M硝酸、15℃の条件でおよそ0.03Mであった。
- ② 今回実施した濃度範囲においては、高い波長でも極端な検量線の精度低下は認められなかった。これは、図示した範囲では吸光度自体が高く、バックグラウンドとの相対誤差が無視できるためと考えられる。ただし、低濃度域だけを見ると、波長が高くなるに伴って相関係数が低下する傾向にあった（例を図3-13に示す）。

3.3 吸光度に対する溶液温度および硝酸濃度の影響

3.2項で示した各測定条件下での検量線の結果から、同一波長における検量線の傾きをそれぞれの吸光係数とし、溶液温度および硝酸濃度と吸光係数の関係を調べた。図3-14および図3-15に、溶液温度とモル吸光係数の関係、および硝酸濃度とモル吸光係数の関係を示す。ここでのモル吸光係数は、波長900nmにおける検量線の傾きを、セルパス1cm当たりの値に換算して表示した。これらの結果から、温度が高くなるほど、また、硝酸濃度が高くなるほど吸光係数が増大する傾向にあることがわかる。特に、硝酸

濃度と吸光係数の関係を見ると、硝酸濃度の対数と吸光係数はほぼ直線関係にあり、この実験式を吸光係数が0となる硝酸濃度まで外挿すると、およそ1 Mとなる。これは、1 M硝酸中では2価の銀を生成させても液が着色しないことを意味する。この一見奇異な現象の理由として、2価の銀の液中での存在形態がイオンだけでなく酸化物の粒子として生成され、 $\text{Ag}^{2+} \longleftrightarrow \text{AgO}$ の平衡が硝酸濃度に依存するものと考えられる。そのため、硝酸濃度が低いほど平衡は右に移行し、吸光係数の低下をもたらすものと推定される。

そこで、この推定の是非を確認するため、1 M硝酸中におけるAg(II)生成試験を実施した。その結果、溶液の色はほとんど無色であると同時に、陽極上に付着した黒色の析出物およびフラスコ底部に陽極から脱落した灰色の粉状沈殿物が確認された(写真3-1)。さらに、この沈殿物の組成を確認するため、XPS(X線光電子分光装置)による分析も行った。使用した装置は、Perkin Elmer社製PHI-5600Ciで、X線源を $\text{Al K}\alpha$ 、出力400Wにて測定した。分析試料は、沈殿物を蒸留水で数回洗浄した後、自然乾燥させたものを用いた。分析結果を図3-16に示す。主成分は銀と酸素であり、その他の元素として若干の窒素および炭素が検出された。なお、得られた沈殿物の粉末に4 M硝酸を添加したところ、沈殿物が溶解し溶液が黒色を呈した。これらの結果から、沈殿物が、Ag(II)を主とする酸化物であると推定される。

以上の知見から、電解酸化法で生成したAg(II)は、イオンと酸化物が混在していると考えられる。酸化還元滴定法による分析では、両形態のAg(II)を合計して測定されるのに対して、吸光度法ではイオンのみを測定しているといえる。従って、吸光度法による定量分析は、 Ag^{2+} イオンの濃度からトータルのAg(II)濃度を求めていると解釈できるので、 $\text{Ag}^{2+}/\text{AgO}$ の平衡が当該溶液環境で一定であることが正確なAg(II)濃度を求める前提条件となる。逆に、 $\text{Ag}^{2+}/\text{AgO}$ の平衡が一定で、かつ Ag^{2+} とAgOの組成比を知ることができれば、 Ag^{2+} イオン自体の濃度分析が吸光度法で可能になることを示唆している。

3.4 吸光度法によるin-situ 分析への適用性検討

3.4.1 問題点の検討

(1) 気泡の発生について

今回の試験では、低濃度において気泡が原因と思われる吸光スペクトル上のノイズは確認されなかった。これは、本報の付録の章で記述するように、Ag(II)の還元反

応速度が $\text{Ag}(\text{II})$ 濃度の伴い指数関数的に増大するため、ある濃度を越えると気泡の影響が顕著になると考えられる。しかし、気泡が(1)式に従って生じる酸素ガスであれば、 $\text{Ag}(\text{II})$ の濃度にかかわらず、発生の可能性はあると言える。特に、長時間にわたる連続測定への適用を考えた場合、吸光度プローブのセルパス面の一部が気泡の成長核となり、次第に大きくなるような状況も想定されるため、その対策も考慮する必要がある。

一方、ある程度高濃度の $\text{Ag}(\text{II})$ を対象とした分析に適用する場合、気泡の影響が現れる臨界濃度の解明および、溶液中を浮遊する気泡の除去対策が必要になる。本試験における気泡の発生状況の観察において、気泡がフラスコ壁面のみならず溶液全体から生成している印象を受けた。これは溶液中の AgO 粒子が気泡の成長核となる物質の可能性もあることを示唆している。もしそうであれば、単に吸光度プローブの周囲に気泡をカットするフィルタを設置しても、セルパス内への気泡の侵入を完全に阻止できない場合がある。

さらに、絶えず気泡が発生する濃度の分析に適用する場合には、セルパス内への気泡の侵入を阻止することは事実上不可能であると考えられる。従って、現実的な対策として、①溶液の攪拌等により気泡の大きさを微細かつ均一にして、定常的な状態で気泡をセルパス内に通過させる。②分析に用いる波長を中心に、ある程度の範囲で吸光スペクトルを測定する。③スムージング等のデータ処理により、吸光スペクトルのノイズ成分を平坦化し、分析に用いる波長の吸光度を推定する。といった手法が必要である。

(2) 吸光度に対する AgO の影響

3.3 項において、 $\text{Ag}(\text{II})$ の定量性は Ag^{2+} の発色によって担保されていることを述べ、その条件として $\text{Ag}^{2+}/\text{AgO}$ の平衡が一定であることを指摘した。本試験の範囲では、濃度と吸光度の関係が直線であることから、平衡はほぼ一定とみなしてよいと考えられるが、範囲外での適用に際しても確認する必要がある。測定中の酸濃度や温度変化に留意することは当然であるが、 $\text{Ag}(\text{II})$ 濃度による依存性や、長時間の測定における経時的な変化についても検討する必要がある。また、 $\text{Ag}(\text{II})$ を酸化剤とした化学プロセスでの濃度分析に適用する場合には、 Ag^{2+} および AgO が酸化剤として反応する際の選択的優位性の有無を確認する必要がある。一方の化学種が酸化剤として選択的に消費されると、両者の平衡に対する反応速度が分析上の誤差を誘因する可能性

がある。

3.4.2 in-situ 分析への適用範囲

3.4.1 項で述べた問題点や今後の課題はあるものの、本試験において吸光度と濃度の関係が明らかになった部分については、分析法としての適用に見通しを得たと考えられる。以下に、現状におけるin-situ 分析への適用範囲について検討する。なお、原理的には、Ag(II) が呈色する溶液であれば適用可能であると考えられるが、ここでは、硝酸溶液に限定して述べる。

(1) 測定対象環境

吸光度法において、一般的に誤差を誘発するものは当然避けると同時に、その他の留意点について以下に列記する。

① 硝酸濃度

Ag²⁺の呈色性から、おおむね1 M以下は適用困難であると考えられる。

② 溶液温度

沸騰環境ならびに Ag(II) の還元反応が活発となる温度での適用は、気泡の発生により、定量性が著しく低下する。

③ 妨害元素

吸光度に影響する妨害元素については、実際の適用に際して個別に充分検討する必要がある。呈色性元素による測定波長の吸光度の妨害は、Ag(II) のモル吸光係数が大きいことや、測定波長が比較的選択できることから、低濃度であれば、多くの場合、無視できる範囲であると考えられる。その他に、沈殿物の生成（例えば塩素によるAgClの生成）や、セルパス面の汚染（フッ酸による石英ガラスの白濁）等も考慮する必要がある。

以上、いくつかの留意点を述べたが、そもそもin-situ 分析法の特徴が、環境をダイレクトに測定することであり、簡便さや測定の速さ等の利点を有する反面、吸光度の変化に対して、その影響を及ぼす因子が多岐にわたる欠点を持つ。従って、影響する因子を的確に把握することが最も重要であると言える。

(2) 適用濃度範囲

分光光度計の性能が今回使用した機材と同程度で、セルパスを1 cmと限定した場合

には、4M硝酸、25℃の条件において400～1000nmの波長範囲で測定が可能な濃度は、 10^{-5} ～ 10^{-1} M程度と推定される。なお、ここで言う測定可能濃度は、本試験で得た結果から、吸光度が概ね0.1から2の間となる濃度において、両者に直線性の認められる範囲を示したものであり、その精度については考慮していない。

分光光度計の光量やセルパス長さを変更すれば、さらに測定範囲は拡がると予想されるが、本吸光度プローブのような、セルパス中を光路が往復する仕様においては、著しく範囲を拡大することは困難と言える。また、測定範囲の上限は、多くの場合、気泡の発生によって制限され、上記の値よりも小さくなる。測定範囲の下限は、検出器の性能と、実際に測定する波長における吸光度の値のばらつきの度合いによって決まる。本機材では、吸光度は 10^{-5} オーダーまで表示され、溶液の吸光度の値もセルパスを長くすることで、いくらでも大きくできるが、その分誤差が増幅するので、現実的な下限は、注意深い測定を行っても 10^{-7} M程度が限界であると考えられる。

(3) 複数成分の同時定量の可能性

一般的に、Ag(II)のモル吸光係数が非常に大きいため、可視光域に吸収波長を持つ元素との同時定量は非常に困難なことが予想される。ここでは、「はじめに」で述べた適用対象のうち、再処理関連技術であるPuO₂のPu(VI)への酸化反応に応用する場合について、その可能性を検討する。

Pu(IV)は、可視光域に幾つかの吸収ピークを持つが、最もモル吸光係数の高い波長(476nm)でも、モル吸光係数(3M硝酸、室温時)は約 $70 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁸⁾であり、これは、Ag(II)の最大吸収波長に近く、モル吸光係数が小さいことから、非常に定量が困難であると考えられる。一方、Pu(VI)は、830nmに最大吸収波長を持つ、非常にシャープなピークが存在し、このモル吸光係数は、3M硝酸、室温時で約 $360 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。今、Ag(II)とPu(VI)の吸光スペクトルに加成性があり、波長830nmにおいて両者の吸光度比が10:1～1:10以内であれば精度の良い波形分離が可能であると仮定した場合、その濃度比はPu(VI):Ag(II) = 1:0.5～1:46と推定される。従って、この比率となるような範囲においてのみ適用の可能性があると考えられる。なお、波長830nmにおけるPu(IV)はモル吸光係数が $10 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度であり、その近傍のスペクトルは、比較的小さい2つのピークの谷間に位置しているので、Ag(II)やPu(VI)と同程度の濃度であれば、Pu(IV)の存在による誤差は小さいと考えられる。

4. ま と め

Ag(II) の吸光度法によるin-situ 分析への適用性について検討した結果、以下の知見を得た。

- ① 濃度と吸光度が直線関係にある波長が存在することから、定量分析は原理的に可能である。
- ② in-situ 分析の適用範囲は、Ag(II) の濃度や生成条件によって異なるため、測定条件にあわせて事前に検討しておくことが必要である。
- ③ 電解による Ag(II) の生成法においては、 Ag^{2+} と同時に酸化物の粒子が生じ、吸光度に影響を及ぼす。
- ④ 分析に際しては、溶液内の気泡の発生に留意する必要がある。

これら知見から、Ag(II) 溶液のin-situ 吸光度測定を、定量分析法として確立するためには、陽極での銀の酸化反応ならびに溶液中における Ag(II) の反応プロセスを詳細に把握するとともに、Ag(II) の呈色性に関する基礎的なデータを蓄積することが、今後の重要な課題であると結論づけられる。

5. 参考文献

- 1) BRINGMANN J, EBERT K, GALLA U, LEFFFRANG U, SCHMIEDER H :
"Electrochemical incineration" of superchlorinated organic waste by
using Ag(II) as oxidizing agent and formation kinetics of Ag(II). :
Am Soc Mech Eng Heat Transf Div VOL317, NO. Vol 2 PAGE. 289-297 1995
- 2) CHIBA Z : Mediated electrochemical oxidation of Rocky Flats combustible
low level mixed wastes. : US DOE Rep UCRL-JC-112396 PAGE. 6p 1992
- 3) 桜井 他 : 原子力誌, 31 [11], 1243 (1989)
- 4) 竹内正行他 : 「吸光度測定用石英製プローブの開発」
PNC ZN8410 93-079 1993年 4月
- 5) 檜山 敬他 : 「インライン微量Pu、U濃度分析装置の評価試験 (I)」
PNC ZN8410 88-019 1988年 4月

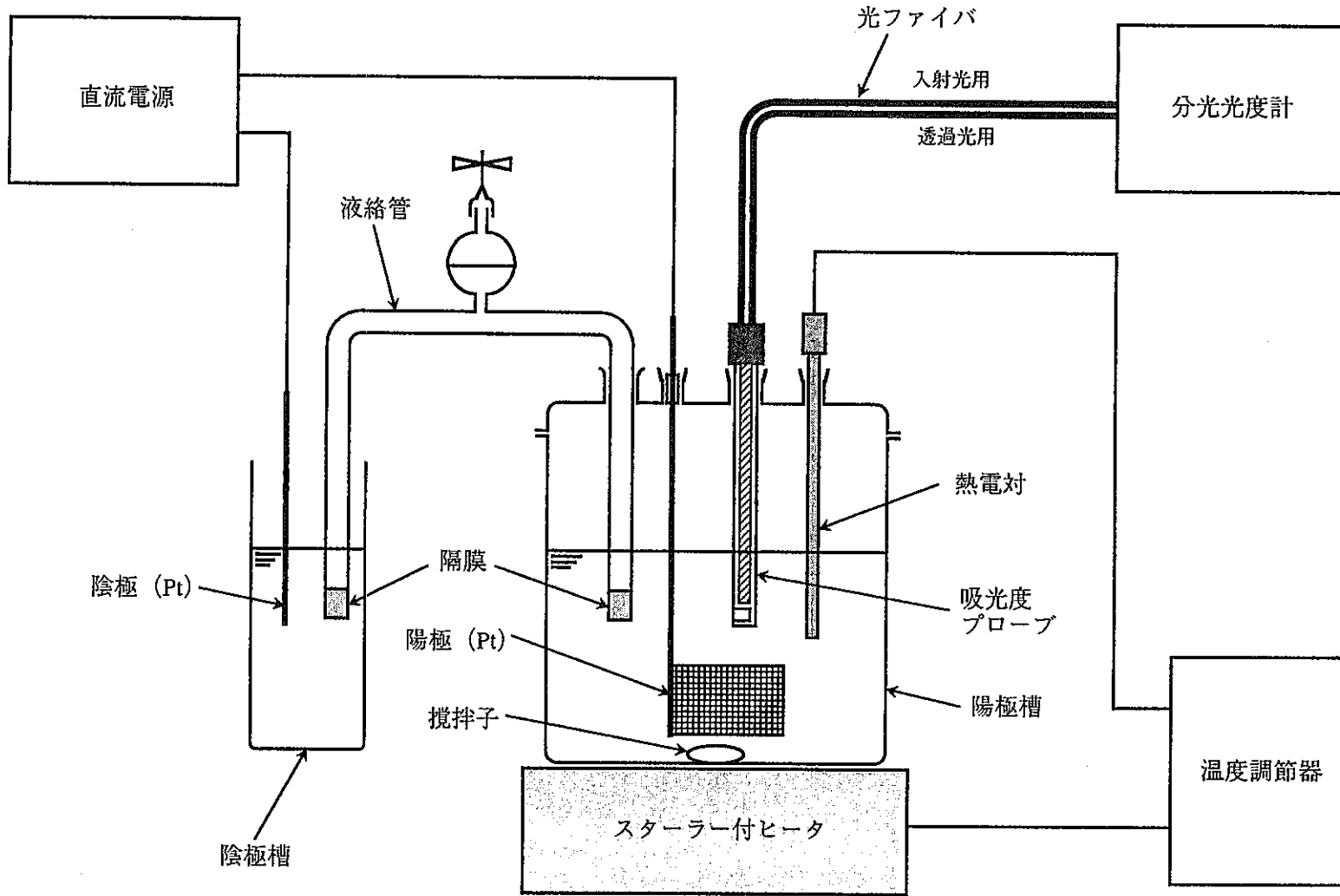


図 2 - 1 試験装置概略

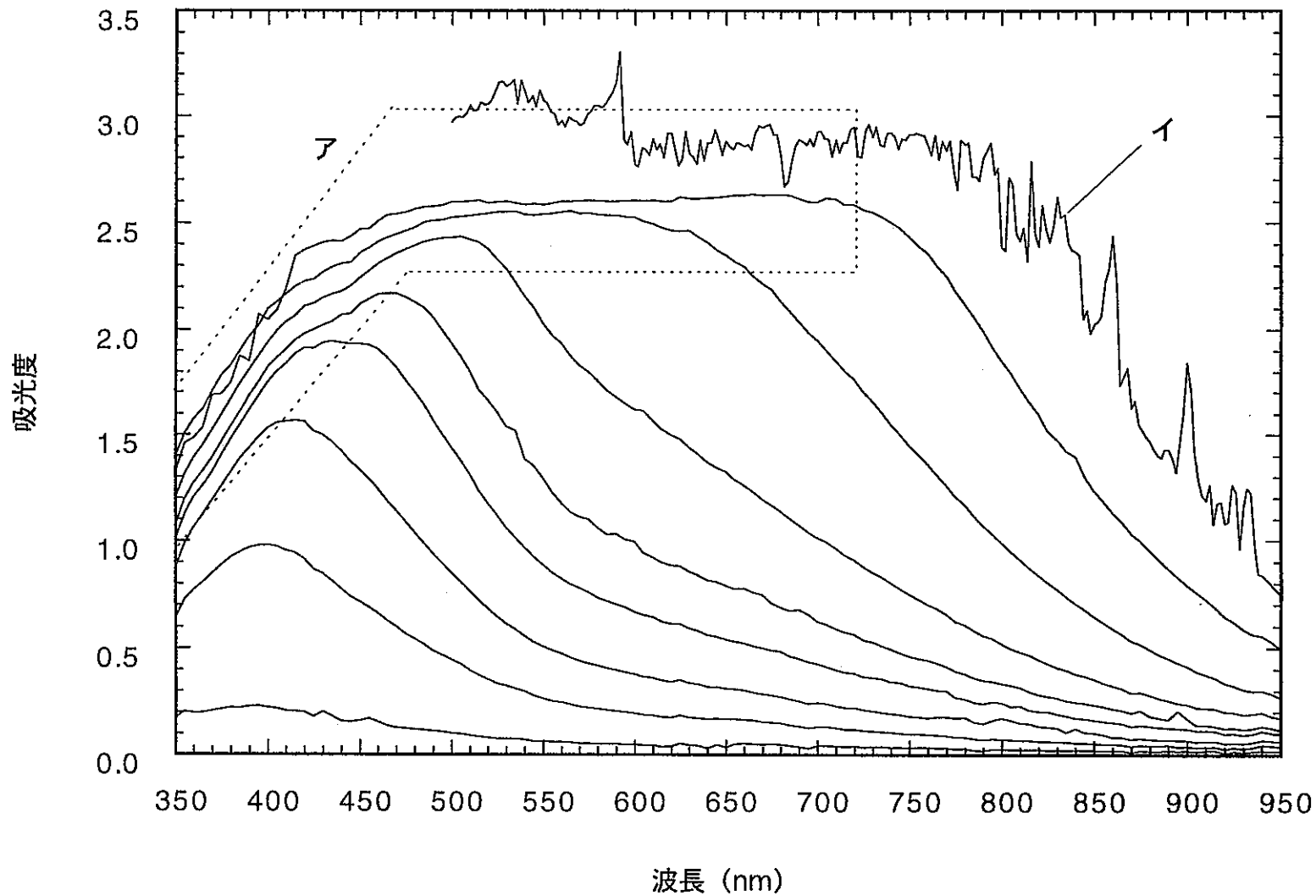


図3-1 Ag(II)の吸収スペクトル

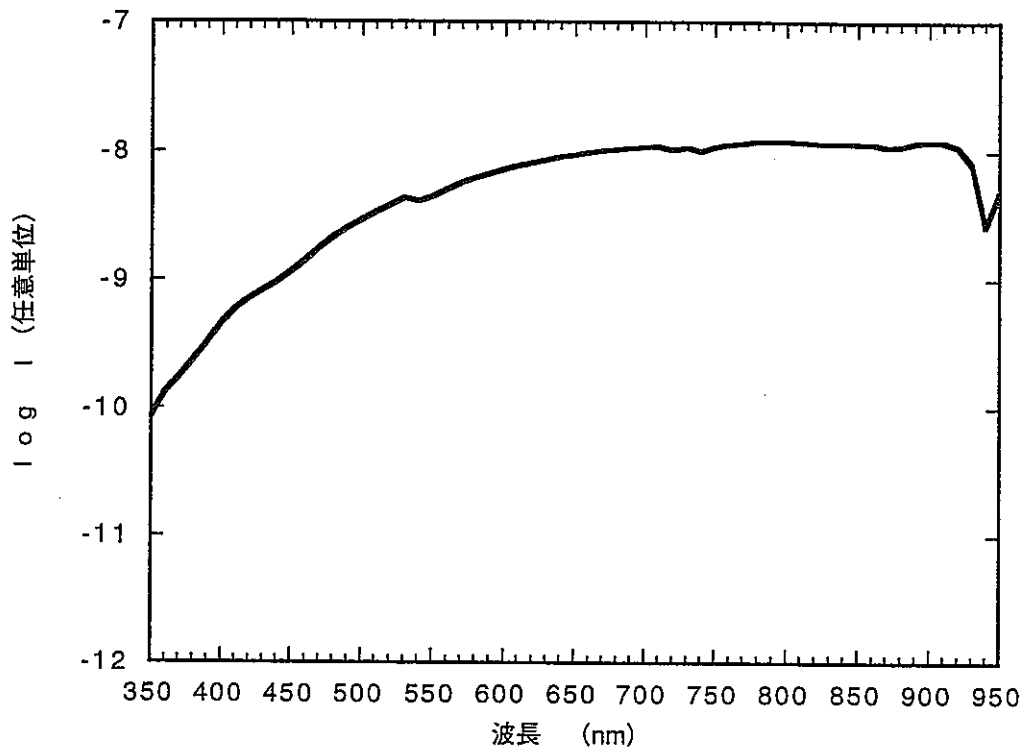


図 3-2 a 光量スペクトル

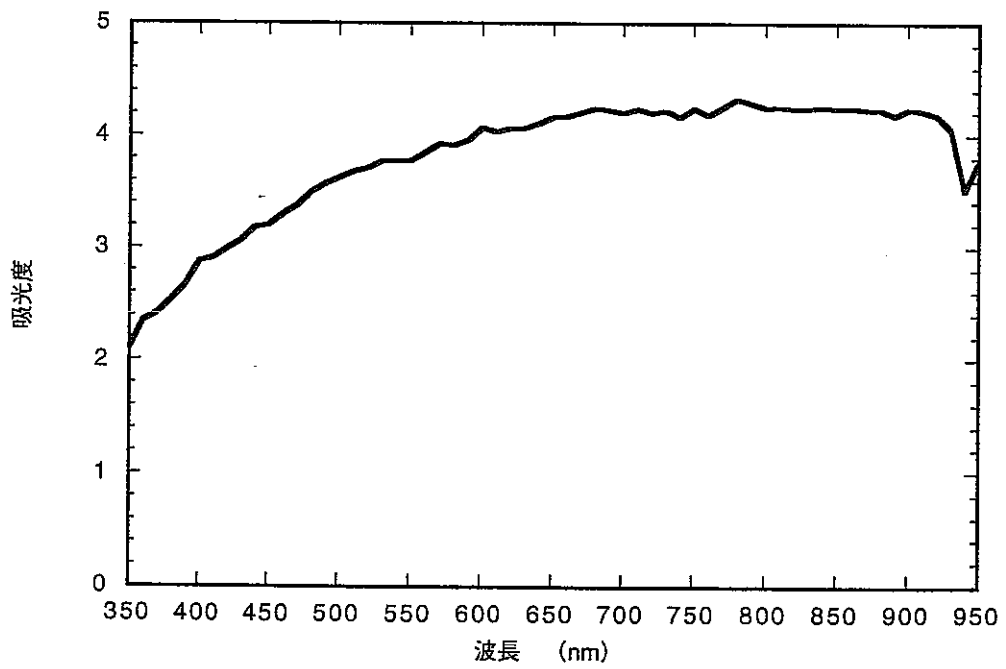


図 3-2b 最大吸収度スペクトル

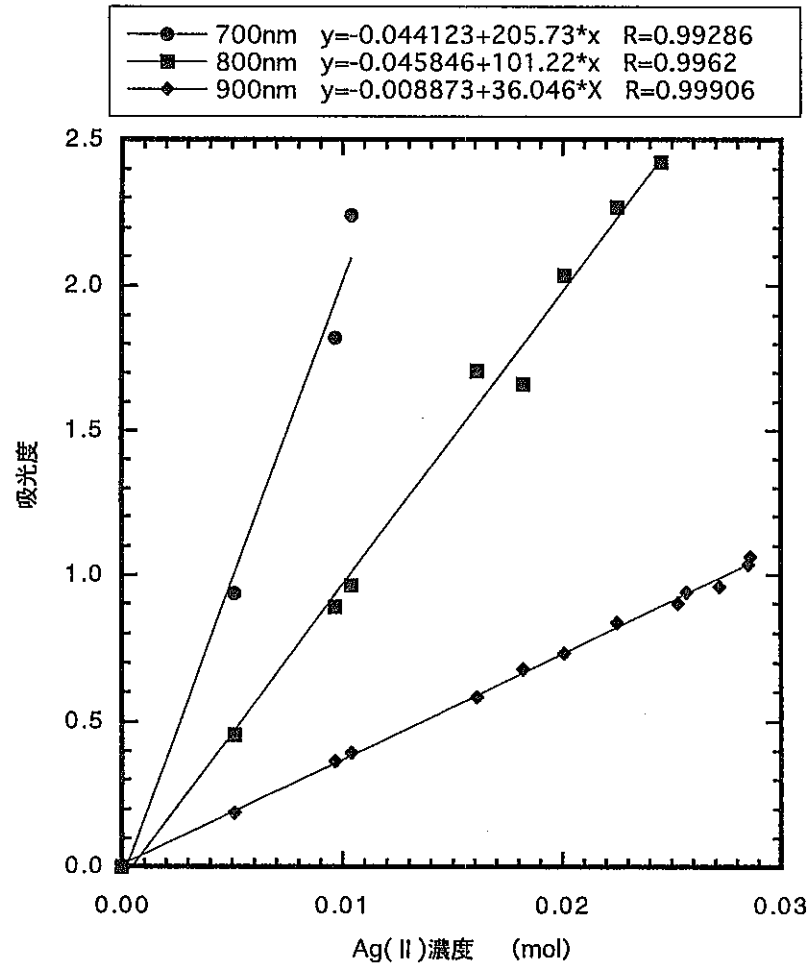


図 3-3 濃度と吸光度の関係 (4M硝酸、15°C)

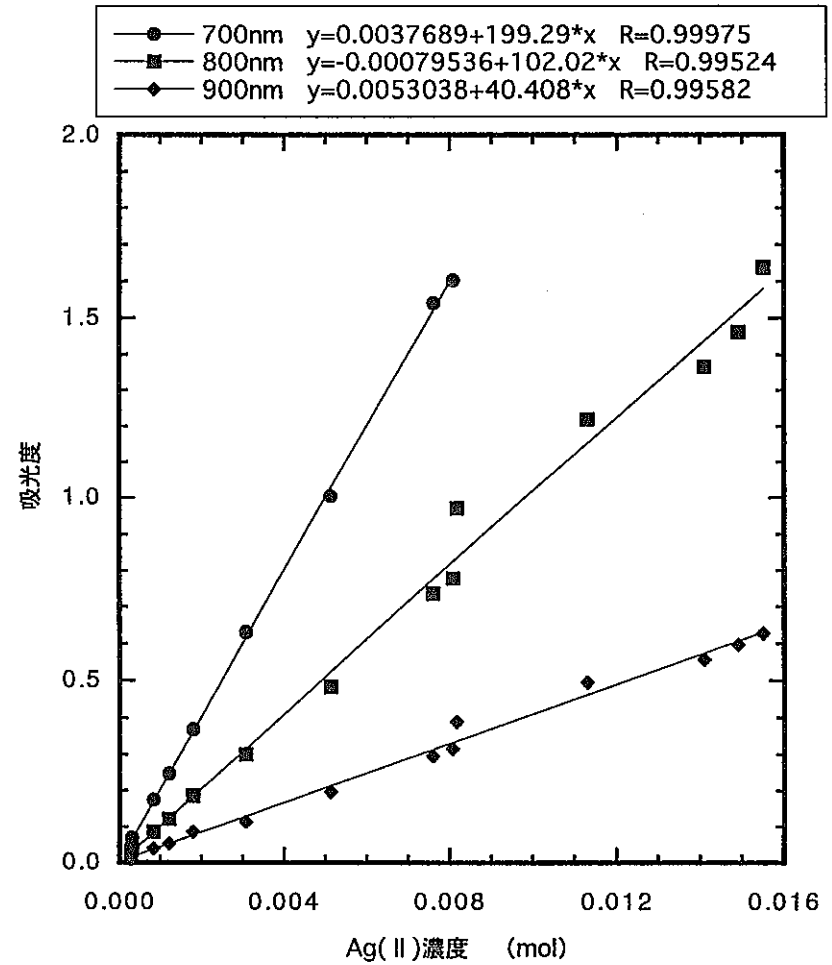


図 3-4 濃度と吸光度の関係 (4M硝酸、25°C)

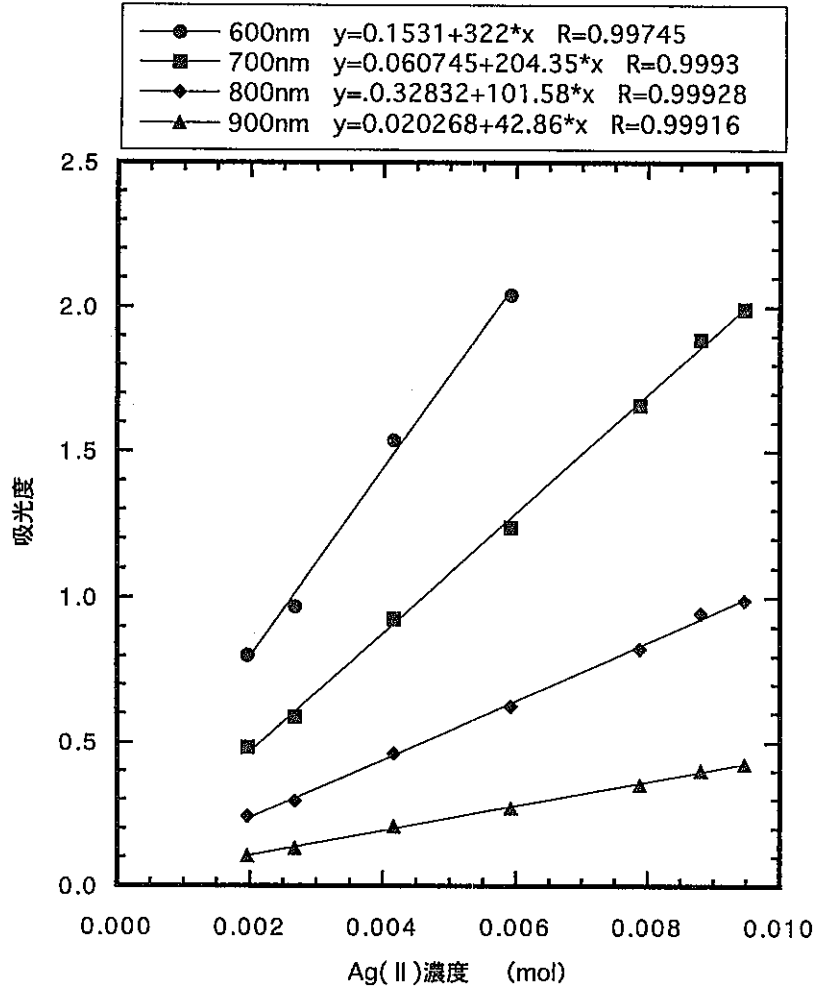


図 3-5 濃度と吸光度の関係 (4M硝酸、40°C)

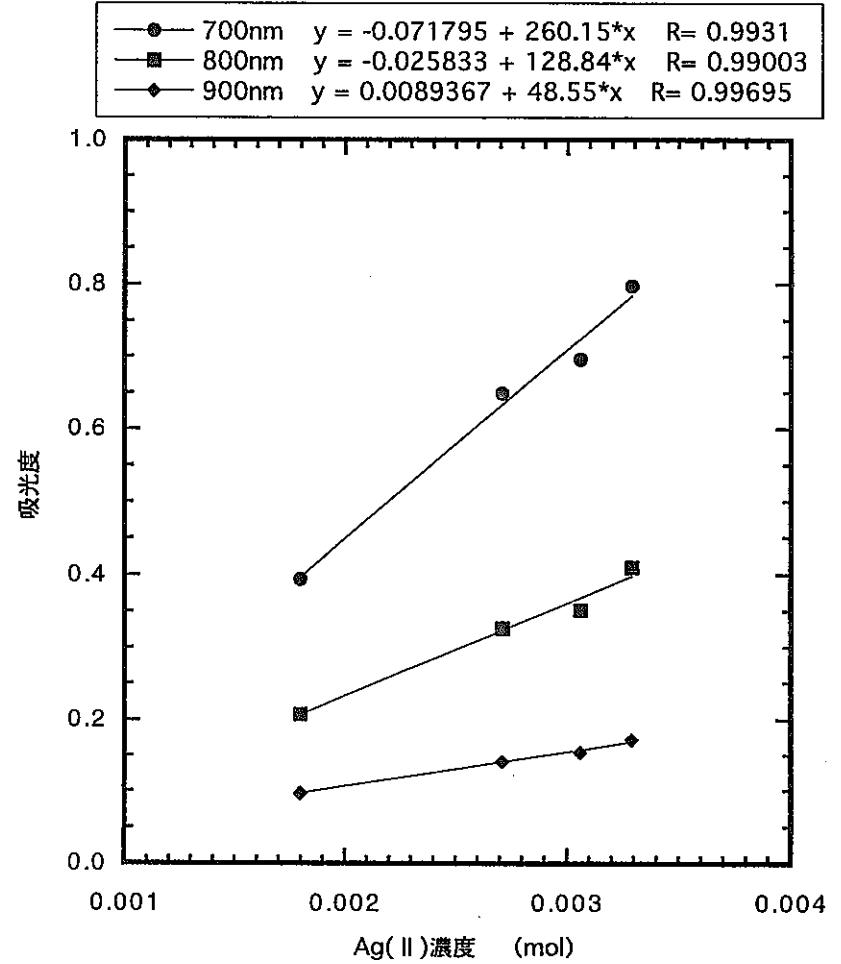


図 3-6 濃度と吸光度の関係 (4M硝酸、60°C)

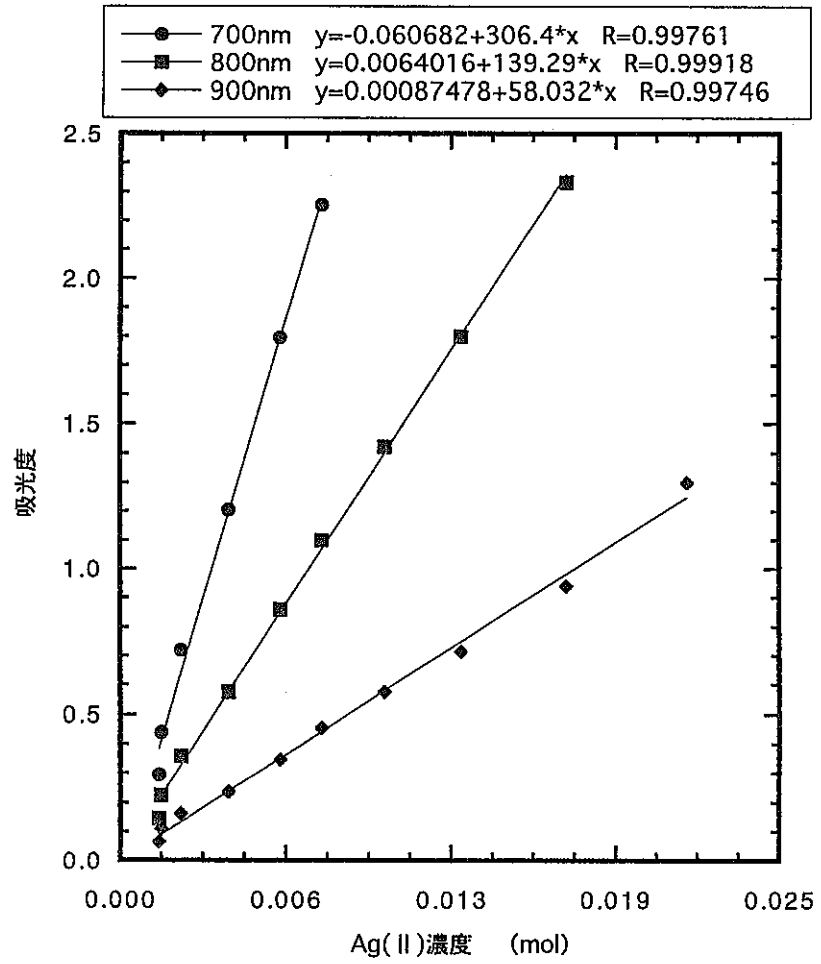


図 3-7 濃度と吸光度の関係 (8M硝酸、25°C)

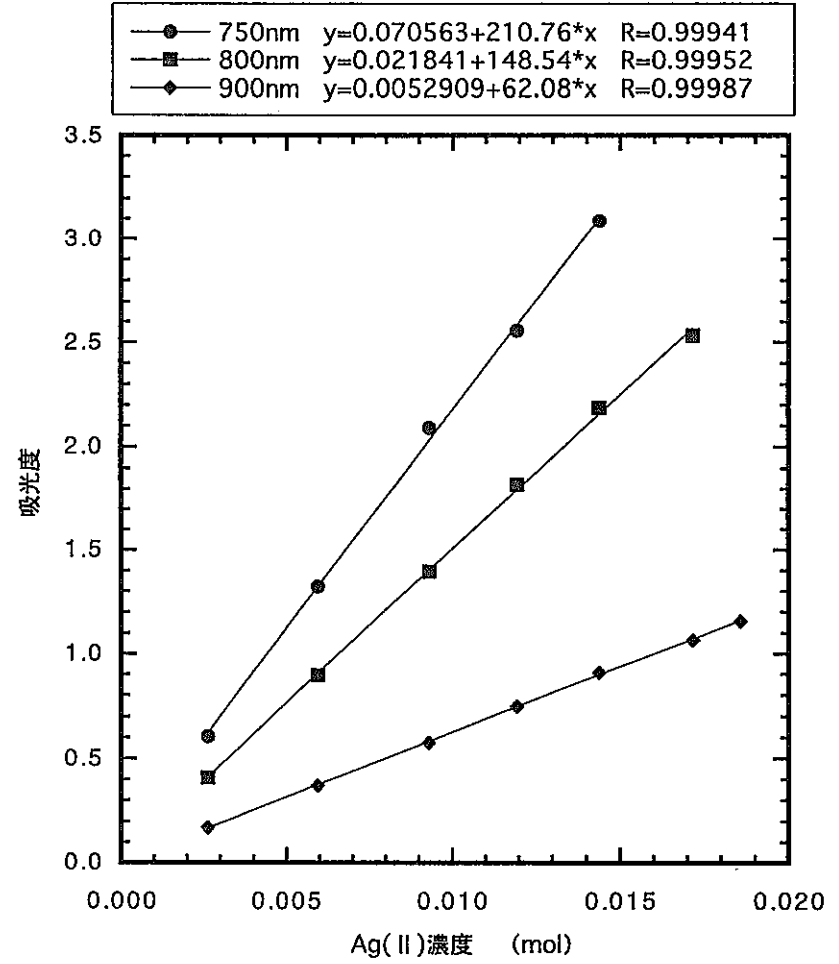


図 3-8 濃度と吸光度の関係 (8M硝酸、40°C)

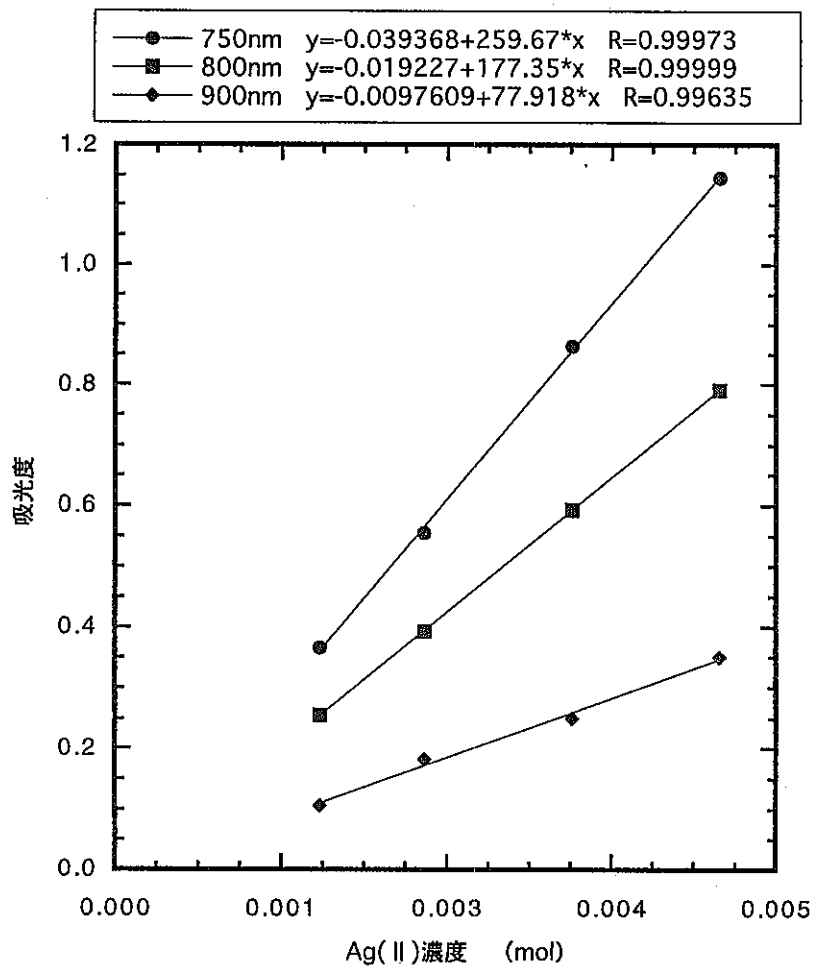


図 3-9 濃度と吸光度の関係 (8M硝酸、60℃)

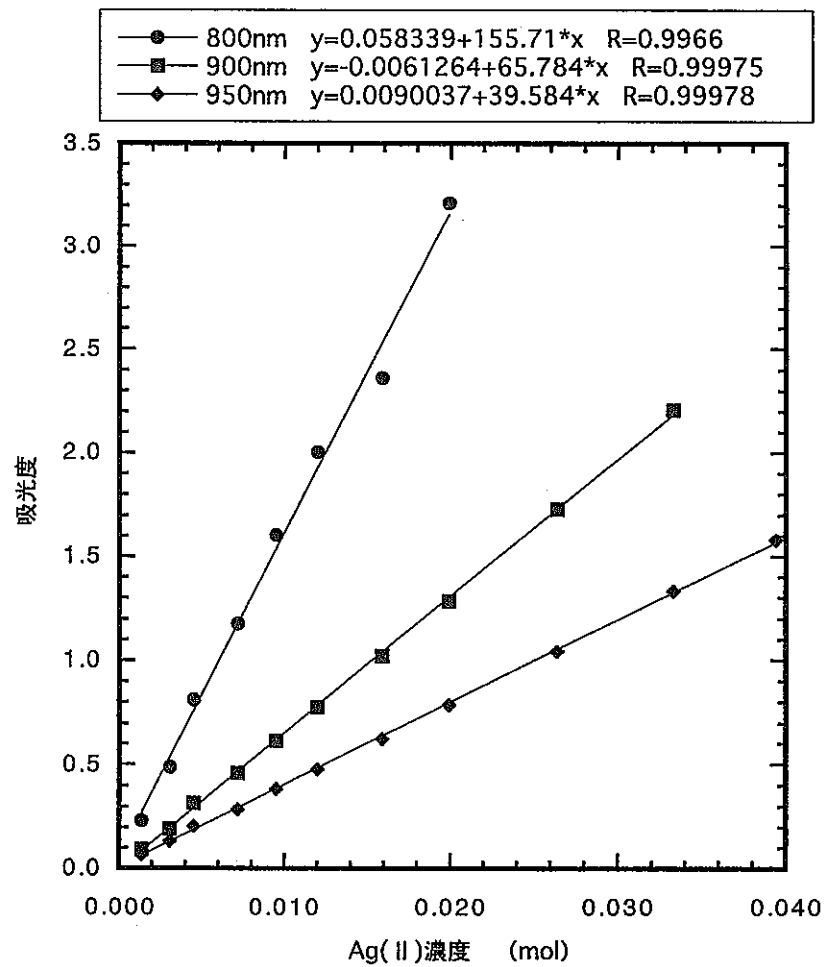


図 3-10 濃度と吸光度の関係 (12M硝酸、25℃)

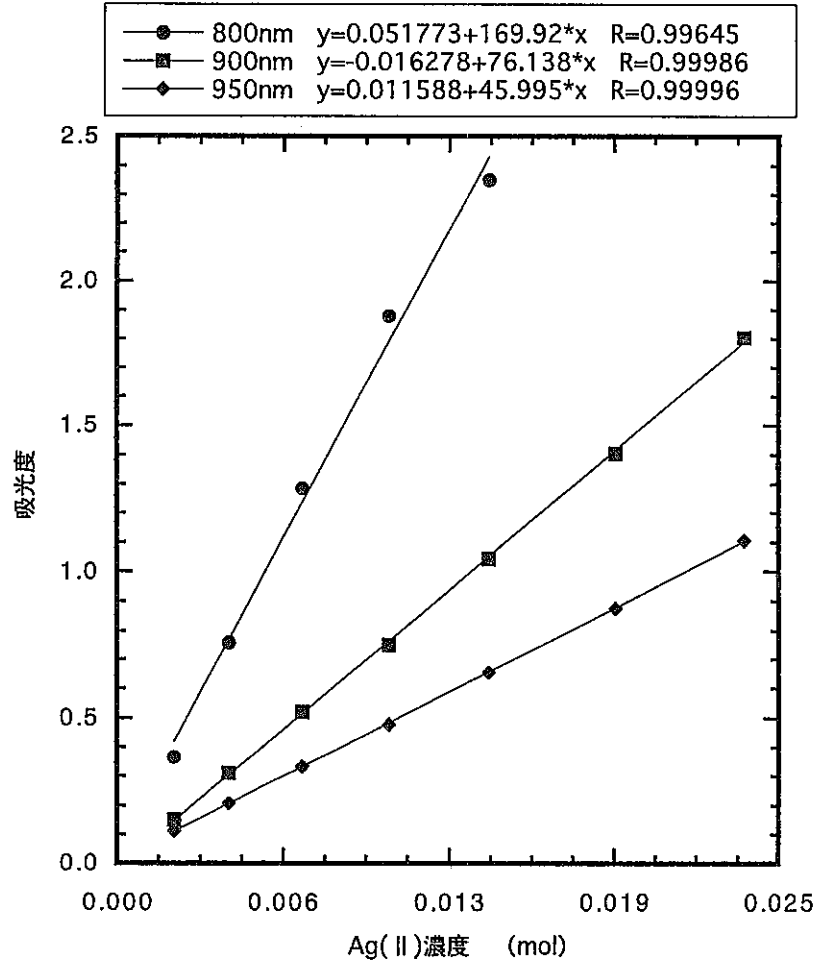


図 3-11 濃度と吸光度の関係 (12M硝酸、40°C)

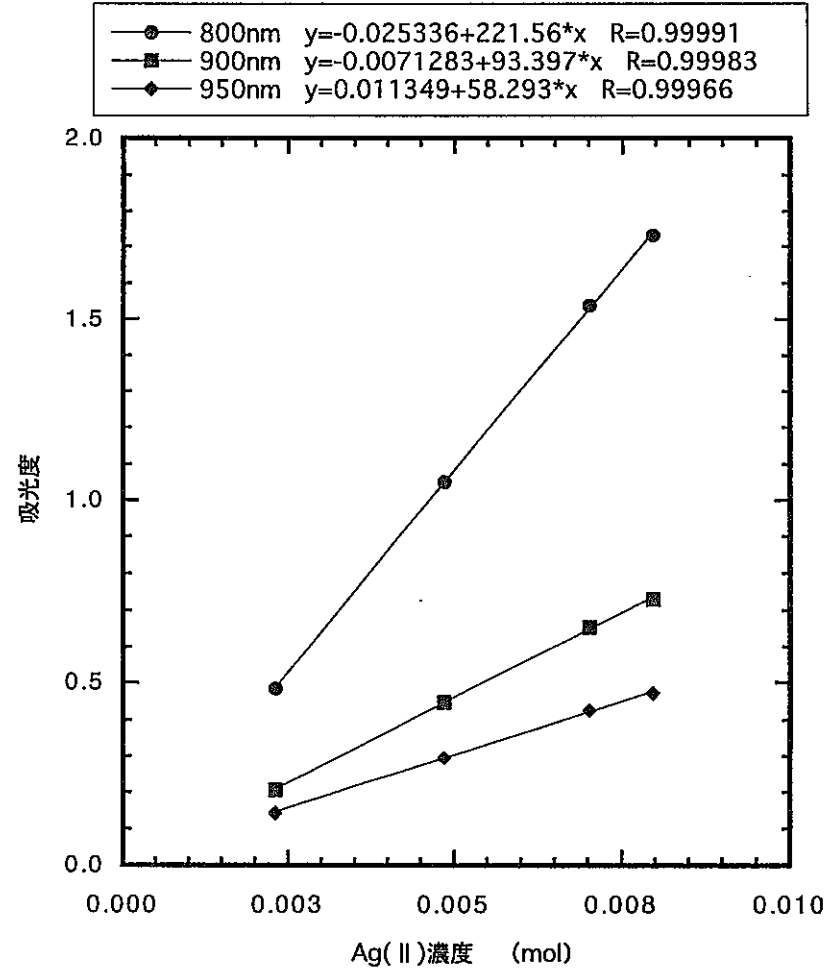


図 3-12 濃度と吸光度の関係 (12M硝酸、60°C)

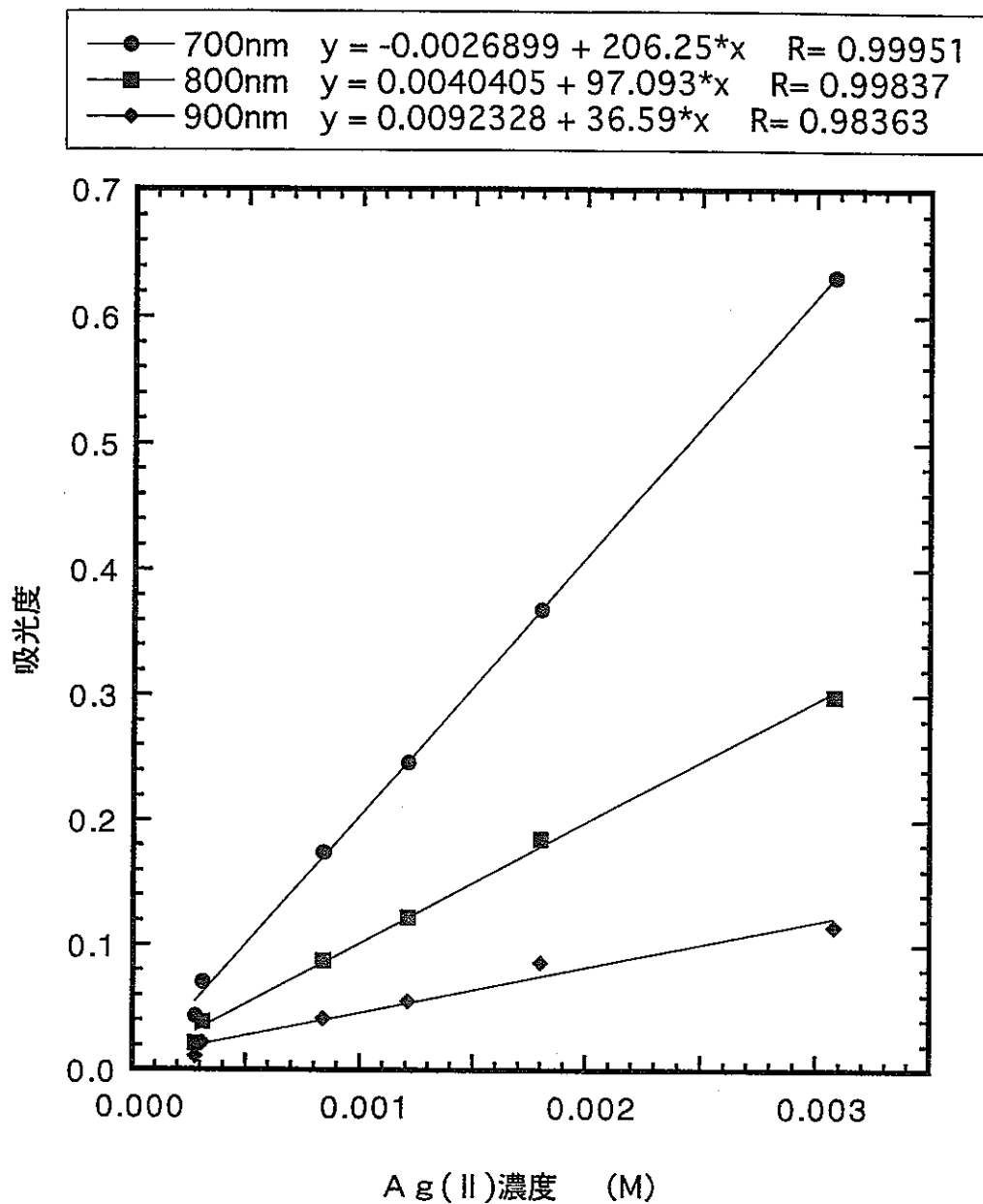


図 3-13 低濃度域における濃度と吸光度の関係
(4M硝酸、25℃)

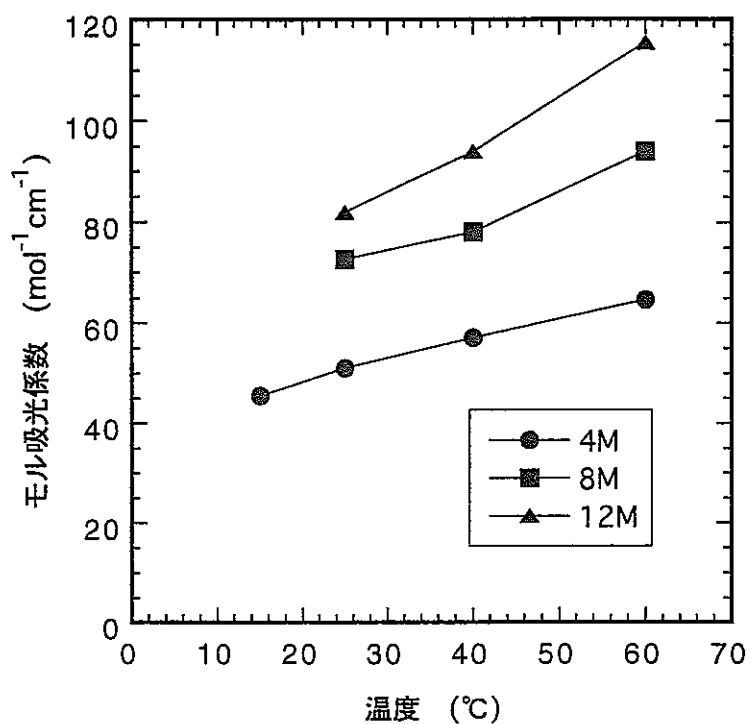


図 3-14 温度とモル吸光係数の関係 (波長900nm)

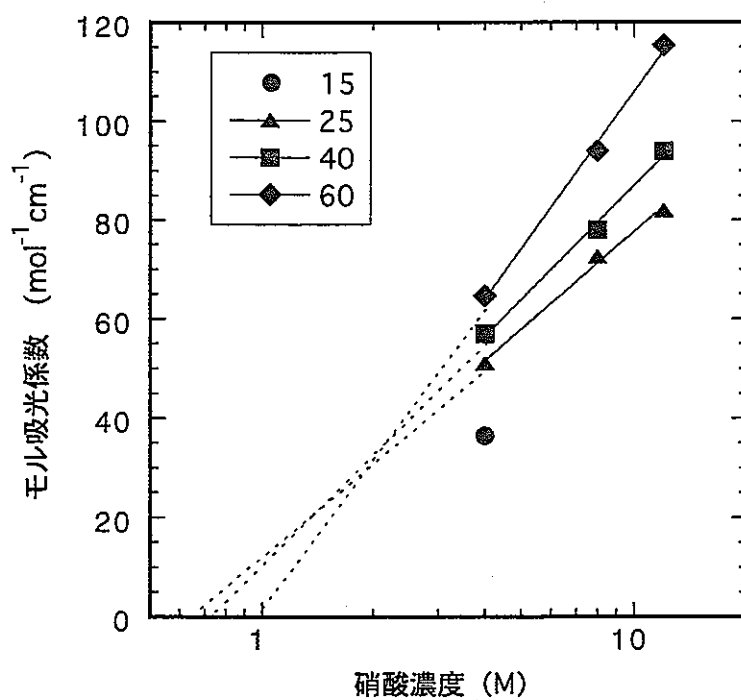


図 3-15 硝酸濃度とモル吸光係数の関係 (波長900nm)

ESCA Survey 6 Feb 98 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 4.96 min
 File: ag201 Ag0
 Scale Factor: 23.314 kc/s Offset: 9.174 kc/s Pass Energy: 187.850 eV Aperture: 4 Al 400 W

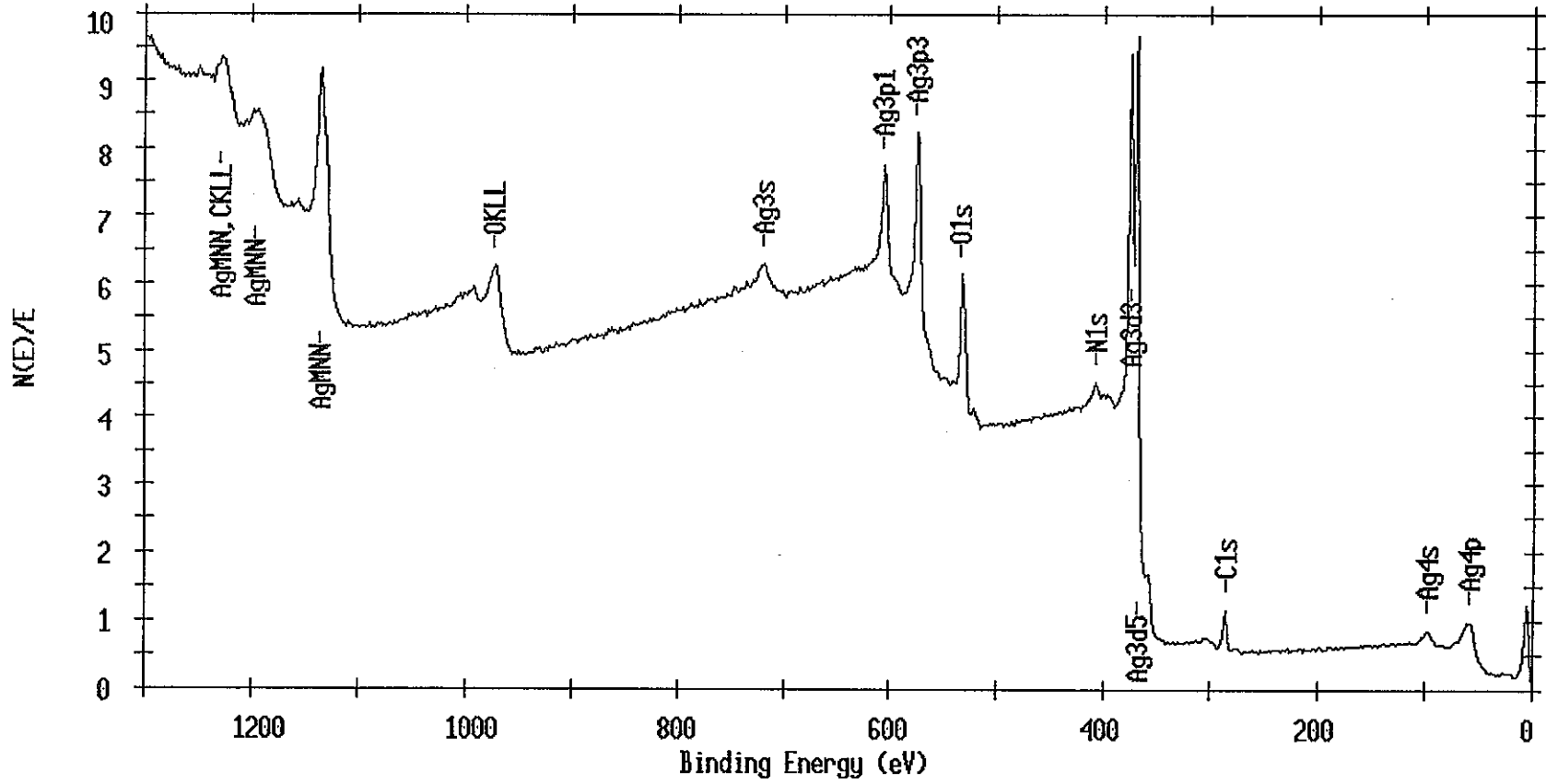


図3-16 沈殿物粉末のXPSスペクトル

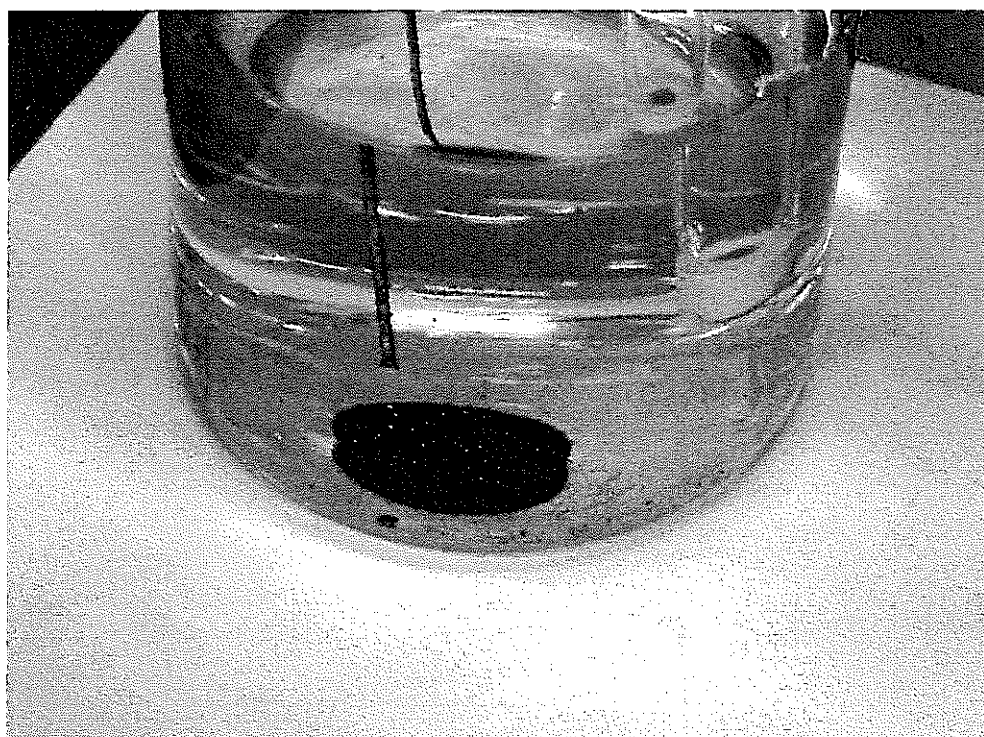


写真3-1 1 M硝酸中における銀2価の生成状態

付 録

Ag(II) の *i n - s i t u* 分析法の適用例

本章は、当グループで実施した吸光光度法による Ag(II) の *i n - s i t u* 定量分析の適用例を示し、その成果および *i n - s i t u* 分析の有効性について紹介したものである。

1. 目的

電解酸化によって生成させた硝酸溶液中の Ag(II) 濃度の時間的変化について測定し、電流値と Ag(II) 濃度の関係を調査した。

2. 方法

前章と同様の試験装置を用いて一定の電流値で電解を行い、陽極槽内の溶液の吸光度を適宜測定した。なお、検量線の作成も前章と同様の方法にて、あらかじめ作成した。

本試験における Ag(II) の生成条件は以下の通りである。

陽極材質	:	Pt
陰極材質	:	Pt
陽極面積	:	約 280cm ²
陰極面積	:	約 2 cm ²
試験液	陽極槽側	: 4M-HNO ₃ +0.15M AgNO ₃
	陰極槽側	: 4M-HNO ₃
液量	陽極槽側	: 1 ℓ
	陰極槽側	: 0.2 ℓ
液温	陽極槽側	: 15 °C
	陰極槽側	: 室温 (25°C前後)
電解電流	:	0.1A、0.5A、1.5A

3. 結果

定電流時の Ag(II) 濃度の時間的変化を図1に示す。各電流条件ともに、電解の初期には時間の経過とともに Ag(II) 濃度は増大するが次第に一定の濃度に収束した。これは、陽極で生じる Ag(II) 生成速度と5ページの(1)式で示したような反応による還元速度が平衡に達しているものと考えられる。そこで、これら反応の収支(電流値によって Ag(II) がどのくらいの濃度で平衡に達するか)について検討を行った。

はじめに、酸化反応速度について検討する。

図1における電解の初期の Ag(II) 濃度が増大する部分について見ると、それぞれ電解時間と Ag(II) 濃度の関係を見ると非常に良い直線性を示し(図2)、このときの生成速度は、グラフの傾きから、

$$0.1\text{Aの場合} \quad : \quad 1.060 \times 10^{-6} \text{ (mol/s)}$$

$$0.5\text{Aの場合} \quad : \quad 5.566 \times 10^{-6} \text{ (mol/s)}$$

$$1.5\text{Aの場合} \quad : \quad 1.683 \times 10^{-5} \text{ (mol/s)}$$

である。ここで、電流値から生成速度を計算すると、0.1Aの場合、

$$0.1 \text{ (C/s)} / 96485 \text{ (C/mol)} = 1.036 \times 10^{-6} \text{ (mol/s)}$$

となり、同様に、

$$0.5\text{Aの場合} \quad : \quad 5.182 \times 10^{-6} \text{ (mol/s)}$$

$$1.5\text{Aの場合} \quad : \quad 1.555 \times 10^{-5} \text{ (mol/s)}$$

となる。電流値と実際の生成速度の比から求まる生成効率は、0.1Aの場合、

$$1.06 \times 10^{-6} / 1.03 \times 10^{-6} \times 100 = 102 \%$$

となり、同様に、

$$0.5\text{Aの場合} \quad : \quad 107 \%$$

$$1.5\text{Aの場合} \quad : \quad 108 \%$$

となる。従って、電流値が0.1Aから1.5Aの範囲においては、通電量のほぼ100%が Ag(II) への酸化反応であると言える。すなわち酸化反応速度は、

$$d[A_{ox}]/dt = i/F \quad \text{—— (1)} \quad ([A] : \text{濃度}, i : \text{電流}, F : \text{ファラデー定数})$$

で表現できる。

つぎに、還元反応速度について検討する。

検討にあたり、電解によってある濃度まで生成した溶液を、通電を停止した直後からの Ag(II) 濃度を同様の方法で測定し、その時間的変化を調査した。その結果を図3に示す。初期濃度がいずれの場合でも、濃度は経過時間に対して指数関数的に減少していくことがわかる。

一つの反応系が n 次反応である反応速度は、

$$d[A]/dt = k[A]^n \quad \text{—— (2)} \quad (k : \text{速度定数})$$

で表される。これを積分すると、

$$1/n-1(1/[A]^{n-1}-1/[A_0]^{n-1})=kt \quad \text{—— (3)} \quad ([A_0] : \text{初期濃度})$$

そこで、(3)式の検証として、各時間 t に対する $[A]^{-(n-1)}$ をプロットし、右上がりの

直線となる n の値を、図 3 で示した各初期濃度のデータ系列毎に求めてみた。その結果、およそ $0 < t < 100$ の範囲では、初期濃度に依存せず $n=4$ のときに相関の良い直線を示した。一方、 $t > 100$ の範囲では、 t が大きくなるに従い n の値が小さくなる傾向にあった。これらのことから、 Ag(II) の還元反応速度は、いくつかの因子に依存していると推定され、簡単な反応速度式として定式化できなかった。そこで、各データから単位時間当たりの Ag(II) 濃度の平均変化率を(4)式に従って求め、これを還元速度とし、また、そのときの Ag(II) 濃度を(5)式とみなして、還元速度と Ag(II) 濃度の関係をプロットした(図 4)。

$$d[A]/dt = -(A_n - A_{n+1}) / (t_n - t_{n+1}) \quad \text{—— (4)}$$

$$A = (A_n + A_{n+1}) / 2 \quad \text{—— (5)}$$

この結果、還元速度は Ag(II) 濃度に対して一つの曲線上にあり、還元速度は Ag(II) 濃度に依存していることがわかる。そして、この回帰式は 2 項の式で近似できた。これを還元反応速度の式として表すと、

$$d[A_{\text{RED}}]/dt = 4000 \times A^{4.25} + 0.006 \times A^{1.45} \text{ (M/min)} \quad \text{—— (6)}$$

となる実験式を得た。

以上の酸化還元反応速度の検討結果より、定電流電解時における Ag(II) 濃度の時間的变化を検証する。初期濃度が 0 からの Ag(II) 濃度の時間的变化を(1)式および(6)式により計算し、実験値と比較すると、図 5 のようにほぼ一致することが確かめられた。平衡である条件は、

$$d[A_{\text{OX}}]/dt = d[A_{\text{RED}}]/dt \quad \text{—— (7)}$$

であるから、任意の電流値 i によって得ることのできる定常的な Ag(II) 濃度も(1)式と(6)式から求めることができる。

4. まとめ

以上に示した簡単な測定の結果から、 Ag(II) の生成に関する基礎的な挙動を把握することができた。また、幾つか見られるの理論値と実験値の差や、実験式から得た多項性などから、より緻密な反応挙動の考察が可能であろう。

本試験で測定したデータは計 150 点程あるが、その操作はデータ解析を除けば数回のキーボード入力程度であり、酸化還元滴定法と比較して飛躍的に簡便かつ短時間で行えることが明らかである。本章で示したような反応の変化を詳細に研究する上で、本法の活用は非常に有効であるといえる。

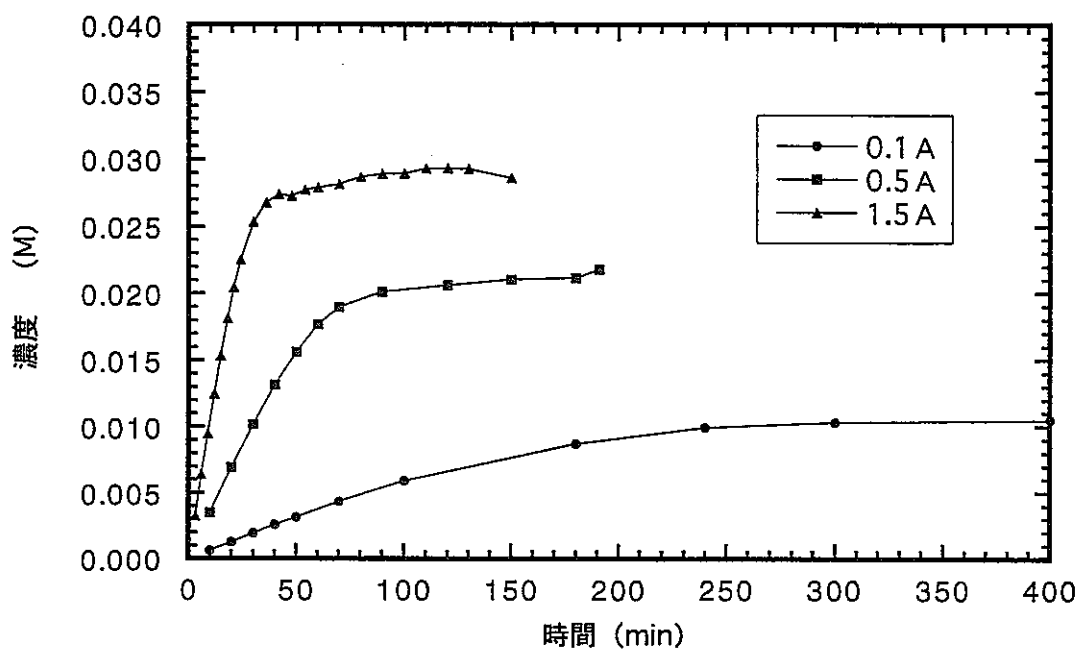


図1 Ag (II) 濃度と電解時間の関係

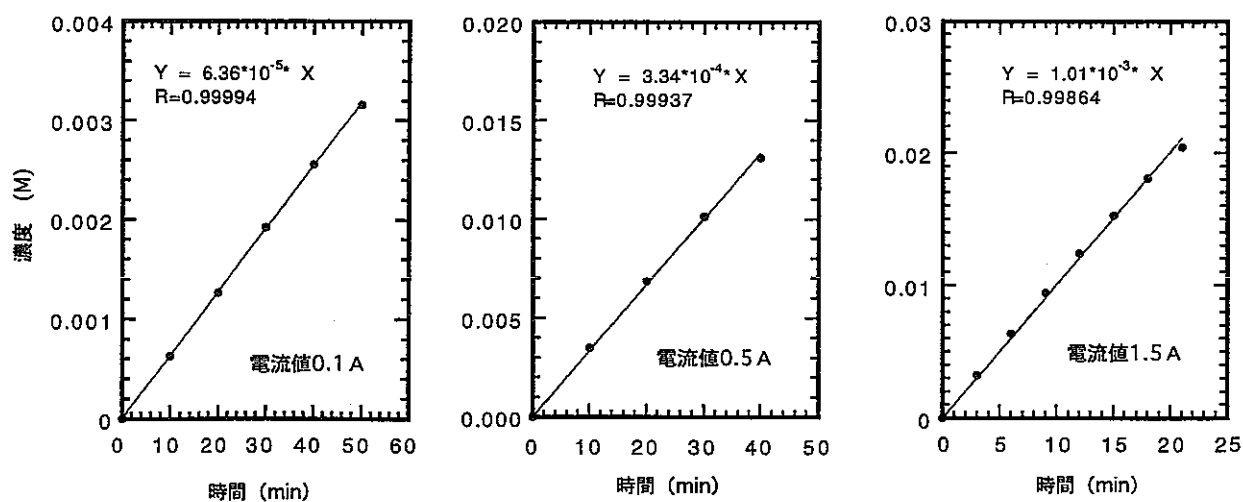


図2 Ag (II) 濃度と電解時間の関係 (電解初期)

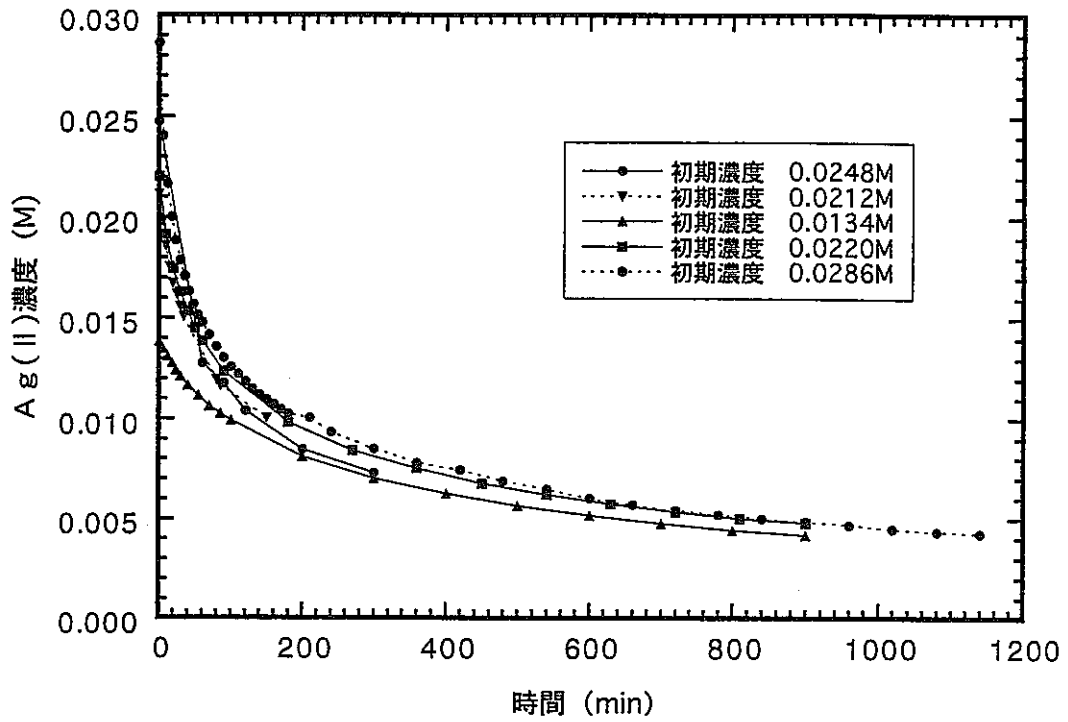


図3 Ag (II) 濃度の時間的变化

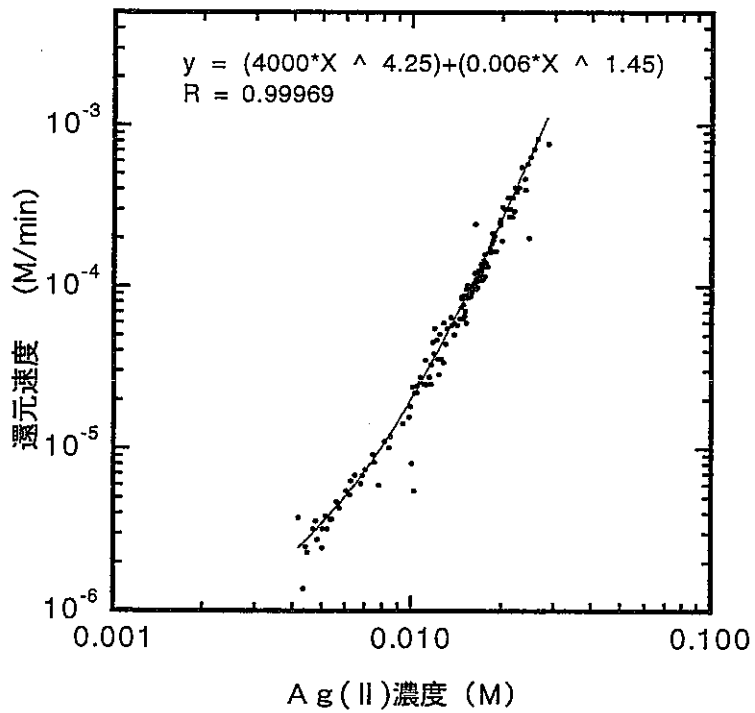


図4 Ag (II) 濃度と還元速度の関係

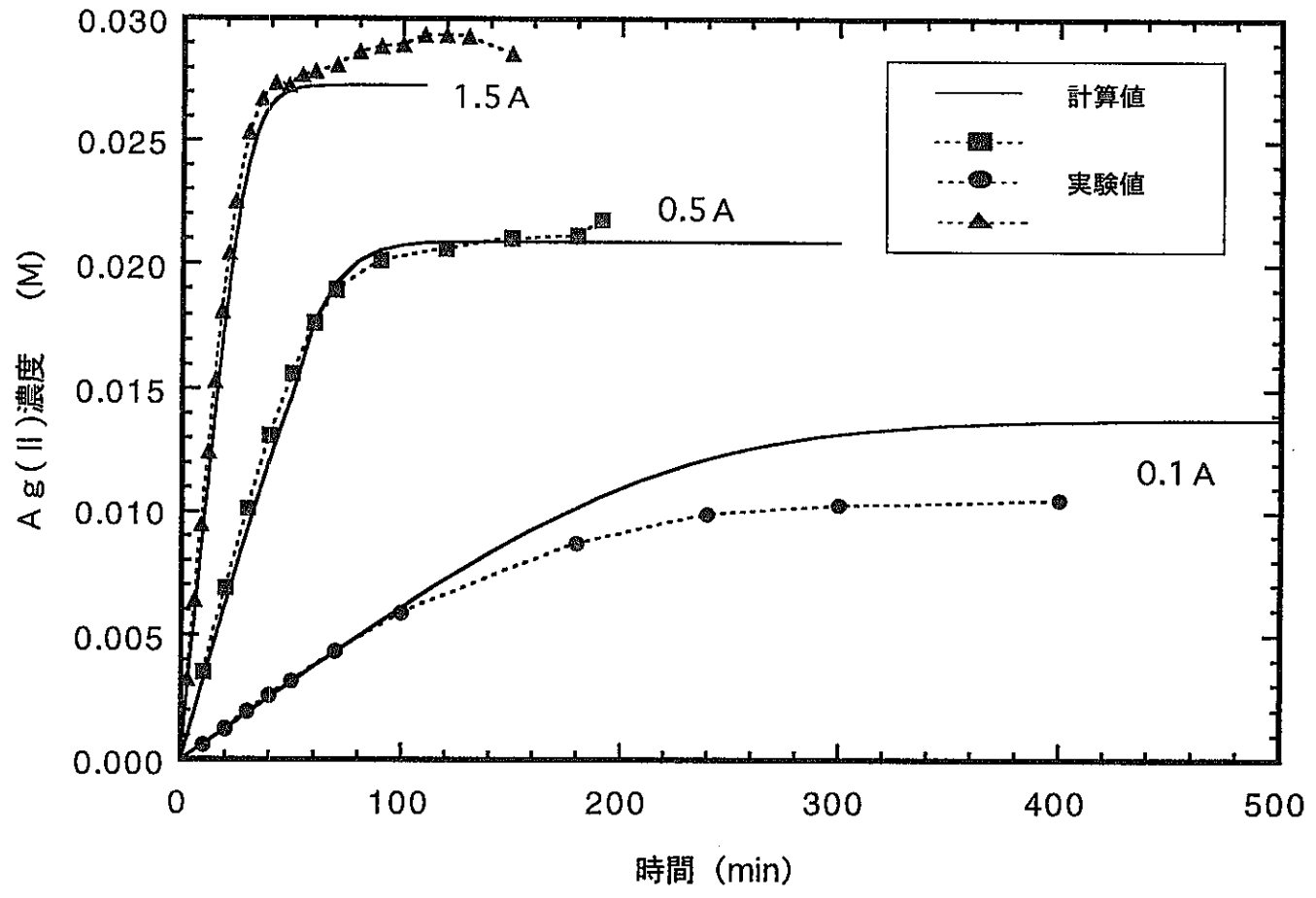


図5 Ag(II)濃度と電解時間の関係