

文 献

- 1) 加藤義春, 山本忠史, 武藤 博, 木原壮林, 本島健次, 原子力誌, **13**, 627 (1971).
- 2) W. Davies, W. Gray : *Talanta*, **11**, 1203(1964).
- 3) 加藤義春, 山本忠史, 武藤 博, 木原壮林 : 本誌, **23**, 672 (1974).
- 4) J. L. Drummond, R. A. Grant : *Talanta*, **13**, 477 (1966).
- 5) C. J. Rodden : "Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle, 2nd Ed., p. 69, 253 (1972), (Office of Information Services U. S. Atomic Energy Commission).
- 6) P. H. Chadwick, I. R. McGowan : *Talanta*, **19**, 1335 (1972).
- 7) S. Miyake : *ibid.*, **13**, 1253 (1966).

☆

Determination of uranium and plutonium by sequential potentiometric titration. Yoshiharu KATO and Masao TAKAHASHI (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki)

The determination of uranium and plutonium in mixed oxide fuels has been developed by sequential potentiometric titration. A weighed sample of uranium and plutonium oxides is dissolved in a mixture of nitric and hydrofluoric acids and the solution is fumed with sulfuric acid. After the reduction of uranium and plutonium to uranium(IV) and plutonium(III) by chromium(II) sulfate, 5 ml of buffer solution (KCl-

HCl, pH 1.0) is added to the solution. Then the solution is diluted to 30 ml with water and the pH of the solution is adjusted to 1.0~1.5 with 1 M sodium hydroxide. The solution is stirred until the oxidation of the excess of chromium(II) by air is completed. After the removal of dissolved oxygen by bubbling nitrogen through the solution for 10 minutes, uranium (IV) is titrated with 0.1 N cerium(IV) sulfate. Then, plutonium is titrated by 0.02 N cerium(IV) sulfate. When a mixture of uranium and plutonium is titrated with 0.1 N potassium dichromate potentiometrically, the potential change at the end point of plutonium is very small and the end point of uranium is also unclear when 0.1 N potassium permanganate is used as a titrant. In the present method, nitrate, fluoride and copper(II) interfere with the determination of plutonium and uranium. Iron interferes quantitatively with the determination of plutonium but not of uranium. Results obtained in applying the proposed method to 50 mg of mixtures of plutonium and uranium {(7.5~50)}% Pu were accurate to within 0.15 mg of each element.

(Received Feb. 21, 1976)

Keywords

Mixed oxide fuel

Plutonium

Sequential potentiometric titration

Uranium

***m*-アミノフェノール類-過酸化水素を接触指示薬とする マンガン(II) のキレート滴定**

阿部 重喜, 近 俊 一*

(1976 年 6 月 18 日受理)

m-アミノフェノール類-過酸化水素系に対するマンガン(II) の接触作用を基礎的に検討し, EDTA によるマンガン(II) の接触滴定において *m*-アミノフェノールが滴定終点の指示作用基質として利用できることを明らかにした。

接触酸化体の呈色速度及び強度に及ぼす置換基の影響を酸化電位の立場から考察した。*m*-アミノフェノールの場合, *N,N*-ジアルキル基を導入することによって酸化体の吸収極大ピークは長波長側へシフトする現象が見られた。*m*-アミノフェノール(I) あるいは *N,N*-ジエチル-*m*-アミノフェノール(II) を接触指示薬とするキレート滴定系では滴定終点で速やかに接触酸化が進行し, 溶液は無色から濃いだい色(I) あるいは紫色(II) に変化する。マンガン(II) の滴定結果は通常の金属指示薬法による値とよく一致した。又, 逆滴定法によって亜鉛, カドミウム, 水銀, 鉛などを定量できる。

* 山形大学工学部応用化学科: 山形県米沢市城南 4-3-16

1 緒 言

滴定終点の決定に接触反応を利用する接触滴定 (catalytic titration) では終点指示の目的に適した最適の感度を持つ反応系を選択することが必要であり¹⁾, マンガン(II) の接触分析法に関してもこれまでにいくつかの指示反応系が報告されている. 又, 微量の金属イオンによる接触反応は比較的狭い pH 領域においてのみ進行することが知られており, その最適条件を確立することは接触分析法の設計に際して有用な知見を与えるものである.

著者らも炭酸水素イオン溶液中におけるマンガン(II) の特異的な接触作用に着目し, これまでに芳香族アミン²⁾, トリフェニルメタン³⁾ 及びアントラキノン色素⁴⁾⁵⁾ などを指示系とする滴定及び吸光分析法について報告した. 一般に指示反応系は実験的な立場からその適否が決定されており, 理論的な考察例はほとんど見られないが, 接触酸化反応系では指示反応に用いる有機化合物の標準酸化還元電位あるいは電極反応における半波電位などから最適な指示系を検索することが可能である. このような観点から *m*-アミノフェノール及びそのアルキル置換体を用いて指示反応系としての適否を検討したところ, *N,N*-ジメチル及びジエチル基の導入により酸化呈色体の吸収極大ピークは長波長側にシフトする現象が認められ, 接触滴定における視覚指示薬の設計に興味ある知見が得られたので報告する.

2 試薬及び実験法

2.1 試 薬

EDTA 標準溶液 (0.01 M): 市販特級のエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 2 水塩 (ドータイト 2Na) を精ひょうした後, 蒸留した脱イオン水に溶解して調製した. なお, 標定は金属亜鉛 (99.99%) を用いて EBT 法によって行った⁶⁾.

マンガン(II) 溶液: 特級の硫酸マンガンを用いて 5 mg Mn²⁺/ml のマンガン溶液を調製し, これを希釈して用いた.

m-アミノフェノール溶液 (0.2 w/v%): 市販特級の *m*-アミノフェノール塩酸塩 (東京化成製) をそのまま用い, 0.2% 水溶液とした. 水に難溶性の *N,N*-ジメチル- 及び *N,N*-ジエチル-*m*-アミノフェノールは 50% エタノールに溶解して実験に供した. その外にアニシジン, フェネチジン, トルイジン, メトキシフェノールなどの *o*-, *m*- 及び *p*-置換体を比較実験に使用した.

過酸化水素溶液: 市販特級品 (三菱瓦斯化学製, 30% 過酸化水素) を希釈して用い, 必要によりヨウ素滴定法で濃度を求めた.

炭酸塩溶液: 市販特級の炭酸水素ナトリウム (pH 測定用) 及び炭酸アンモニウムなどを用いて所定の濃度に

調製した.

その他の金属塩はすべて特級品を使用した.

2.2 装 置

吸収スペクトルの測定には日立 124 型ダブルビーム分光光度計, pH の測定には日立-堀場 M-S 型ガラス電極 pH メーターを使用した.

2.3 マンガンの滴定操作

一定量の EDTA 標準溶液に炭酸水素ナトリウム (固体) あるいは 2 M 炭酸アンモニウム溶液を加えて約 50 ml にし被滴定液の炭酸塩濃度を 0.4 M とする. 接触指示薬として 0.2% *m*-アミノフェノール 3 ml, 3% 過酸化水素 1 ml を加えた後, 溶液をマグネチックスターラーでかき混ぜながら試料のマンガン(II) 溶液で滴定する. 滴定終点では *m*-アミノフェノールの接触酸化が速やかに進行し, 溶液は濃いだいだい色 (*N,N*-ジメチル及び *N,N*-ジエチル置換体ではそれぞれ赤紫及び紫色) に変化する. なお滴定実験はすべて室温で行った.

3 結果及び考察

3.1 アミノフェノール類に対するマンガン(II) の接触作用

炭酸塩溶液中におけるマンガン(II) の接触作用を *m*-アミノフェノール (以下, *m*-AP と略記) など 2.1 に示した芳香族アミン及びフェノール誘導体を用いて検討し, 置換基による影響を比較した.

過酸化水素を含む炭酸塩溶液 (pH 8.4~9.7) 中でマンガン(II) が極めて特異的な接触作用を示すことは既報²⁾ のとおりである. 先に報告したアニシジンあるいはフェネチジンなどのアニソール誘導体では, マンガンの接触指示薬として *p*- 及び *o*-置換体が適しており, 炭酸水素イオン溶液中で空気酸化を受けやすい *p*-アミノフェノール, *p*-フェニレンジアミンなどは指示系として不適當であった. 一般にフェノールあるいはアニソール誘導体の酸化電位は電子吸引性の置換基を導入することにより高くなり, アミノ基あるいはメトキシ基などの電子供与基で置換した化合物では酸化電位は低下することが知られている. 例えば, *p*-置換体の場合, *p*-アミノフェノール, *p*-アニシジン及び *p*-トルイジンの E_0 としてそれぞれ 0.34, 0.55 及び 0.73 V (対 S.C.E.) の値が報告されており⁷⁾, アニシジン, アミノフェノールなどの E_0 は *p*-<*o*-<*m*- 体の順に増加する傾向が見られる. 接触指示系として *m*-置換体を用いた報告例はほとんど見られないが, 対応するアニソール誘導体に比べて E_0 が低いアミノフェノール類では *m*-AP 及びそのアル

キル置換体が本実験の目的に利用できることが分かった。いずれの場合も、微量のマンガン(II)の添加により接触反応は速やかに進行し、溶液は無色からだいたい紫色に変化した。なお、少量の過酸化水素が存在しない状態では全く変化は認められなかった。本反応系に対してはマンガン(II)の外にコバルト(II)が極めて弱い接触作用を示したが、マグネシウム、亜鉛、鉄(II)、カドミウム、水銀、鉛などでは接触反応は認められなかった。

3.2 マンガン(II)の接触滴定

3.2.1 炭酸塩濃度及び pH の影響 マンガン(II)による *m*-AP の接触酸化における炭酸塩濃度の影響を検討した。その結果、(0.3~0.4)M の炭酸塩濃度が最適であり、先に報告した *p*-フェネチジン²⁾あるいは Acid Blue-45 指示系⁴⁾などの場合と同様であった。マンガン(II)-過酸化水素によるアントラキノン色素の接触酸化に関する速度論的な検討⁵⁾からも知られるように、本反応系においても溶液中に存在する炭酸水素イオン及び pH が重要な役割を果たし、滴定は炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウム溶液 (pH 8.4)、炭酸アンモニウム溶液 (pH 9.7) などで可能であったが、炭酸ナトリウム溶液 (pH ~12) 中ではマンガン(II)の接触作用は認められなかった。又、炭酸塩が存在しない場合にはマンガン(II)を添加しても接触反応は進行しないことをリン酸水素二ナトリウム (pH 9.1) あるいはギ酸ナトリウム溶液 (pH 8.2) 中で確かめた。

3.2.2 アミノフェノール及び過酸化水素濃度の影響 マンガンの滴定時における *m*-AP 及び過酸化水素の添加量について検討した。

最適条件は 2.3 に示したが、滴定終点の判定に適した *m*-AP の添加量は 3 ml 前後であった。滴定結果に及ぼす 3% 過酸化水素の添加量の影響を検討した結果の 1 例を Table 1 に示した。炭酸水素ナトリウム及び炭酸アンモニウム溶液のいずれの場合にも、(0.5~2)ml の範囲でよく一致した値が得られた。

3.2.3 置換基の影響 *m*-AP のアミノ基の水素をそれぞれアルキル基で置換した場合の呈色体に及ぼす深色効果を検討した。その結果、*N,N*-ジメチル及び *N,N*-ジエチル基の導入により接触酸化体の吸収極大ピークは長波長側へ順次シフトする現象が見られた。吸収スペクトルの詳細は 3.3 に示したが、例えば *N,N*-ジエチル-*m*-AP を用いた場合、滴定終点では濃い紫色を呈し、時間の経過とともに最終的に黄土色まで変化した。*m*-AP

Table 1 Effect of the hydrogen peroxide concentration

Catalytic indicator	3% H ₂ O ₂ added (ml)	Titre of Mn ²⁺ (ml)
<i>m</i> -AP	0.5	11.62, 11.63, 11.62
	1.0	11.62, 11.62, 11.62
	2.0	11.61, 11.61, 11.62
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>m</i> -AP	0.5	11.62, 11.61
	1.0	11.63, 11.62
		11.63 (calculated) [†]

0.01 M EDTA taken : 10.00 ml ($f=1.0004$); Initial conditions : 0.4 M NaHCO₃ solution containing 0.012% aminophenol ;

[†] Data obtained by metal indicator method (EBT)

のジアルキル置換体を接触指示薬とした場合の滴定結果を Table 2 に示した。空気酸化に対する試薬溶液の安定性は *m*-AP に比べてやや低くなる傾向が認められたが、終点での呈色変化はジアルキル置換体のほうが明りょうであり、視覚指示の目的に適していた。

Table 2 Comparison of catalytic indicators

Catalytic indicator	Titre of Mn ²⁺ (ml)	Mn ²⁺ concentration (mg/ml)
<i>m</i> -AP	11.62 (mean)	0.4730
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>m</i> -AP	11.62, 11.62, 11.62	0.4730
	11.63 [†] , 11.62 [†] , 11.63 [†]	0.4728
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>m</i> -AP	11.61, 11.60, 11.63	0.4733
	11.63 (calculated) ^{††}	

0.01 M EDTA taken : 10.00 ml ($f=1.0004$); Initial conditions : 0.4 M NaHCO₃ solutions containing 0.012% *m*-aminophenol and 0.06% hydrogen peroxide; [†] Values obtained in ammonium hydrogen carbonate media; ^{††} Data obtained by metal indicator method (EBT)

一連の芳香族アミン及びフェノール類について Hammett の置換基定数と半波電位 ($E_{1/2}$) の関係から指示反応系としての適否を考察した結果は別に報告する予定であるが、Suatoni ら⁶⁾が求めた $E_{1/2}$ を適用した場合にはマンガン(II)の接触指示薬として (0.38~0.54) V (対 S. C. E.) 程度の $E_{1/2}$ を持つ化合物が適当であった。*p*-アニシジンと同程度の $E_{1/2}$ を示す *p*-メトキシフェノールは酸化電位の立場から指示系としての可能性が予測できる。そこで両者の接触酸化時における呈色状態を比較した。マンガン(II)の添加により *p*-メトキシフェノール溶液は無色から黄色に変化し、明らかにマンガンの接触作用は認められたが、視覚指示による終点決定の目的には必ずしも適当でなかった。以上の結果から、最適な指示反応系の選定に際しては化合物の酸化還元電位 (あるいは半波電位) 及び置換基の種類が重要な役割を持つことが知られる。

3.2.4 マンガンの定量結果 2.3 の滴定操作に従っ

Table 3 Analytical results for manganese(II) ion

Catalytic indicator	I		II	
	Medium	Mn ²⁺ concn. (mg/ml)	Medium	Mn ²⁺ concn. (mg/ml)
<i>m</i> -AP	NaHCO ₃	0.4730	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.5307
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>m</i> -AP	—	—	"	0.5302
<i>p</i> -Anisidine	"	0.4726	—	—
<i>p</i> -Phenetidine	—	—	"	0.5279
Acid Blue-45	—	—	"	0.5307
Metal indicator (EBT)	—	0.4721	—	0.5256

てマンガンを定量した結果は Table 3 に示した。

滴定値はいずれも 3 回滴定を行った結果の平均値である。定量結果は先に報告した *p*-アニシジン²⁾, Acid Blue-45 法⁴⁾ などとよく一致していた。正確さの点を考慮すると、炭酸水素ナトリウム溶液中で滴定するほうが有利であった。なお、*m*-AP 法によるマンガン(II) の滴定時における変動係数は 0.1% 程度であった。

3.2.5 亜鉛, カドミウム, 水銀及び鉛の逆滴定

3.2.4 の定量結果から明らかなように, EDTA 錯体の生成定数を考慮するとマンガン(II) の標準溶液を用いる逆滴定法により, 亜鉛, カドミウム, 水銀, 鉛などの定量が可能である。2.3 の滴定操作に従って一定過剰量の EDTA を試料溶液に添加した後, 逆滴定法によってこれらの元素を定量した。その結果は Table 4 に示した。

Table 4 Determination of zinc(II), cadmium(II), mercury(II) and lead(II)

Zn taken (mg)	Zn found (mg)	Cd taken (mg)	Cd found (mg)	Hg taken (mg)	Hg found (mg)	Pb taken (mg)	Pb found (mg)
1.05	1.05	2.53	2.54	5.18	5.14	3.69	3.50
2.63	2.60	5.07	5.13	12.94	12.87	7.38	7.25
4.73	4.77	7.60	7.60	25.88	25.68	9.22	9.07

Initial conditions : 0.4 M (NH₄)₂CO₃ solution containing 0.012% *m*-aminophenol and 0.06% hydrogen peroxide

Table 4 中の金属イオン採取量は通常の金属指示薬を用いるキレート滴定法⁹⁾に従ってそれぞれの元素を定量した値である。いずれも 3 回の滴定実験を行った平均値であり, 定量結果は鉛の場合を除くとほぼ満足すべき値を示した。

3.3 反応生成物の吸収スペクトル

2.3 の滴定条件下で *m*-AP-過酸化水素系に微量のマンガン(II) を添加した際に生成する酸化体の吸収スペクトルとその経時変化を Fig. 1 及び 2 に示した。

炭酸アンモニウム溶液中において *m*-AP 類は可視部

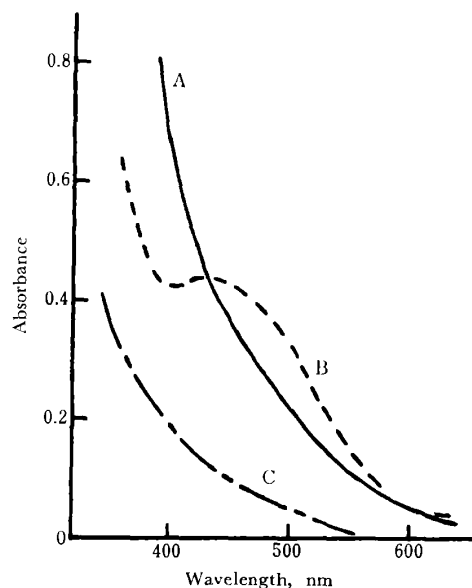


Fig. 1 Absorption spectra of oxidation products

(A) *m*-Aminophenol; (B) *p*-Anisidine; (C) *m*-Anisidine; Time elapsed after addition of manganese (II) : 5 min; Mn concentration : 4 µg Mn²⁺/50 ml; Recording speed : 100 nm/25 s

に極大吸収を示さず, 過酸化水素が共存しても吸収スペクトルはほとんど変化しないが, 微量マンガン(II) の添加によって接触酸化は速やかに進行し, 可視部における酸化体の吸光度は時間とともに著しく増大した。Fig. 2 から明らかなように *N,N*-ジアルキル基の導入による特徴的な現象は 500nm 付近に極大吸収を持つ反応中間体の生成である。*N,N*-ジエチル-*m*-AP 指示薬の時間的な呈色変化を追跡したところ, 滴定終点で溶液は無色から直ちに紫色を呈した後, 赤紫, だいたいを経て約 10 分後には黄土色まで変化した。芳香族アミン類の接触酸化ではキノンイミン類が生成し, 反応は最終的に複雑な構造を持つ酸化重合体にまで進むことが報告されている¹¹⁾。*m*-AP 及び *N,N*-ジエチル-*m*-AP の酸化生成物に関しては現在の段階ではその同定はかなり困難であるが, 微量のマンガン(II) が存在する場合の過酸化水素による接触酸化の反応機構は Fenton 試薬のように・OH

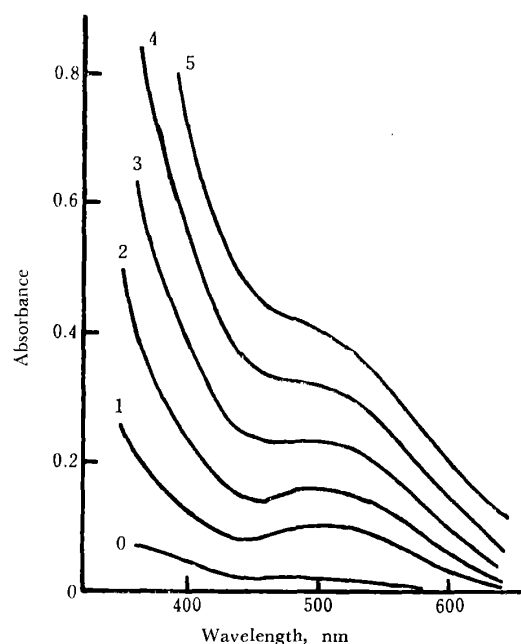


Fig. 2 Absorption spectra of *N,N*-diethyl-*m*-aminophenol and its oxidation products

Time elapsed after addition of manganese(II) (min)—
0: 0, 1: 1, 2: 3, 3: 5, 4: 7, 5: 9; Mn concentra-
tion: $2\mu\text{g Mn}^{2+}/50\text{ ml}$; Recording speed: $100\text{ nm}/25\text{ s}$

ラジカルが関与し、種々の中間体が生成するものと予想される。なお、この点に関しては目下、速度論的な立場から検討を続行中である。

4 結 言

接触滴定において最適な感度を持つ指示反応系を選定する際の置換基効果を検討した。

その結果、マンガン(II)のキレート滴定における接触指示薬として芳香族アミン類を用いる場合には *m*-アミノフェノール類が適当であり、*N,N*-アルキル置換基を導入することによって酸化呈色体の吸収極大は長波長側へシフトする深色効果が観測された。この現象は視覚法により終点の指示を行う際に有用であり、通常の金属指示薬法に比べて明りょうな終点指示が可能であった。又、マンガン(II)を用いる逆滴定法によって亜鉛、カドミウム、水銀などを定量できた。

終わりに、本実験に協力された門脇仁志君（現在、日軽化工 KK）に感謝致します。

（1975 年 10 月、本会第 24 年会において講演）

文 献

- 1) H. Weisz, T. Janjic : *Z. Anal. Chem.*, **227**, 1 (1967).
- 2) 阿部重喜, 高橋邦雄, 松尾 力: 日化会誌, **1973**, 963.

- 3) 阿部重喜, 松尾 力: 本誌, **20**, 1168 (1971).
- 4) 阿部重喜, 高橋邦雄: 同上, **23**, 1326 (1974).
- 5) S. Abe, K. Takahashi, T. Matsuo : *Anal. Chim. Acta*, **80**, 135 (1975).
- 6) 上野景平: “キレート滴定”, p. 231 (1972), (南江堂).
- 7) 佐々木和夫, 木谷 皓, 坪井 誠: 日化会誌, **1973**, 2269.
- 8) J. C. Suatoni, R. E. Snyder, R. O. Clark : *Anal. Chem.*, **33**, 1894 (1961).
- 9) 文献 6), p. 277, 324, 362.
- 10) 小方芳郎: 有機合成化協誌, **18**, 368 (1960).
- 11) P. R. Bontchev : *Talanta*, **17**, 499 (1970).

☆

The use of *m*-aminophenol and its derivatives as a catalytic indicator for the determination of manganese(II) by EDTA titration. Shigeki ABE and Shunichi KON (Department of Applied Chemistry, Yamagata University, 4-3-16, Jōnan, Yonezawa-shi, Yamagata)

The suitability of *m*-aminophenols as a catalytic indicator for the determination of manganese(II) with EDTA was evaluated. Manganese(II) catalyzes the oxidation of aromatic amine and phenol derivatives by hydrogen peroxide in hydrogen-carbonate ion solutions. The effect of substituent groups on the catalytic oxidation of the indicator was investigated and the criteria for the selection of the indication reaction were briefly discussed. The optimum catalytic action of manganese(II) ion was limited in carbonate concentrations of (0.3~0.4) M and pH ranges between 8.4 and 9.7. In *N,N*-dialkyl-*m*-aminophenol indicator system, the absorption maximum of the oxidation products shifts to longer wavelength and bathochromic effect of substituent group was observed. The recommended procedure for manganese determination is; add 3 ml of 0.2% *m*-aminophenol(I) {or *N,N*-diethyl-*m*-aminophenol (II)} and 1 ml of 3% hydrogen peroxide to about 50 ml portion of 0.4 M carbonate solution containing known amounts of EDTA. Titrate the solution with a manganese(II) solution. At the end point, the solution turns deep orange(I) or violet(II) by the catalytic action of manganese(II). This catalytic titration method was applied to the determination of zinc, cadmium, mercury and lead by back-titration of excess of EDTA with standard manganese(II) solution. The results were in good agreement with those obtained by the standard titrimetric method with metal indicators. The coefficient of variation for the catalytic titration of manganese was 0.1%.

(Received June 18, 1976)

Keywords

m-Aminophenol
Catalytic indicator
Catalytic titration
EDTA titration
Manganese(II)