

れたリ連の研究報告<sup>6)</sup>によれば、硫黄鉱山に於ける火災防止の為に爆薬中に水の寒天ゲルをわり込んでいた。これは吾々の得た研究成果と符合することを示すものと思う。

以上5つの原因の他に燃焼する導火線被覆による鉱石の引火燃焼が考えられるので30回鉱石種目aにつき試験を行ったが、引火しなかった。

\* Sicherheitssprengstoffe für Schwefelbergwerke. L. W. Dubnow und N. S. Bacharewitsch: Chemisches Zentralblatt (1951) I 122Jg 1392

#### IV 結 言

(1) 発破の際遊離硫黄の混在している硫化鉱が引火燃焼する原因は本研究の範囲に於ては次の2つであることが明らかになった。

- i) 爆薬に接触する穿孔内壁の鉱石は爆轟によつて生じせられる高圧高圧のガスに可なり長時間(測定によれば  $10^{-1}$  秒の order である)触れているために発火温度以上となり酸素の存在する空間に放出されると燃焼し之が火種となつて火災を起すに至る。特に過装薬の場合には甚だしいものと思う。
- ii) 爆破の際の断熱圧縮及爆焰或は飛散鉱石の衝突による火花により空間に浮遊している硫化鉱の粉塵が燃焼し、此の火種により鋭角のある鉱石粒

に着火する。これが火種となつて火災を起すに至る。

(2) 以上の原因に対する防火対策

- i) 填塞物として水を適当な容器に入れたものを普通の粘土填塞物の前方に挿入すると非常に効果があると思われる。
- ii) 適正な穿孔をくり過装薬にならぬ様にして填塞を充分することが必要である。
- iii) 爆薬としては出来る限り爆発温度の低いものがよい。

(3) 松尾鉱山に於ける防火対策

火災には水という見地から松尾鉱山に於ては25年初めから発破前に切羽附近に散水し非常に効果を挙げることが出来た。その後更に散水時間を延長し発破中も水道管を開放のままにして置くことにより、更に火災を減少することが出来る様になった。即ち此等の実績は表により明らかである。

表 6 (松尾鉱山提供)

| 散水の有無    | 散水なし    | 発破前散水  | 発破中も散水 |
|----------|---------|--------|--------|
| 一ヶ月の火災件数 | 13.2    | 1.9    | 1.2    |
| 備考       | 24年中の平均 | 25年の平均 | 26年の平均 |

終に本研究に対し御援助を賜つた松尾鉱山の藤田博士、伊藤探鉱部長及同鉱山の幹部各位並に実験補佐の原田敏夫、植田武夫、田村肇の諸氏に深甚な謝意を表す。

## ポーラログラフによる $\text{NO}_3^-$ の定量

(昭和27年7月18日受理)

峯 川 三 郎

(旭化成延岡工場研究部)

### § 1. 前 が き

S. Prät<sup>1)</sup>, T. Růžicka<sup>2)</sup> 以来  $\text{NO}_3^-$  は高原子価の陽イオンの存在で水銀滴下電極により還元されることは知られている。M. Tokunaka<sup>3)</sup> は之を定量化しようとして種々の高原子価のカチオンについて系統的な研究を行った結果を報告している。それに依れば、 $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{La}^{+++}$ ,  $\text{Th}^{++++}$  (Koltzoff は  $\text{UO}_2^{++}$  をあげている) が  $\text{NO}_3^-$  の還元波を出し、その中  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{La}^{+++}$  が最も適当であると述べている。又

H. Holm<sup>4)</sup> も  $\text{La}^{+++}$  を用いて  $\text{NO}_3^-$  の定量が可能なことを示している。

本研究は工場の日常分析に於て  $\text{NO}_3^-$  をポーラログラフで如何程の精度をもつて定量し得るかを知ることが目的であつた。以上のカチオンの中  $\text{Th}^{++++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$  を除いた凡てについて、実験を行ったが、 $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  については全く還元波は得られなかった。従つて支持電解質として、 $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$ ,  $\text{La}^{+++}$  を用いた場合の還元波について報告する。

## § 2. $\text{Mg}^{++}$ を支持電解質とした場合

日常分析の爲の最も安価な塩として先づ  $\text{MgCl}_2$  について実験した。

以下特に断わらないものは試薬は凡て「分析用最純」又は「特級」試薬を用いた。

### 2.1 支持電解質の組成

|                 |              |
|-----------------|--------------|
| $\text{MgCl}_2$ | 0.1~0.0001 N |
| ゼラチン            | 0.01%        |

試料の種類によつて  $\text{LiCl}$  又は  $\text{BaCl}_2$  の何れかを  $\text{Mg}^{++}$  と同濃度又は夫以下加えた。

### 2.2 試料

$\text{NO}_3^-$  としては  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  及び硝化用混酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  約 60%,  $\text{HNO}_3$  約 25%,  $\text{HNO}_2$  約 0.5%) を希釈して、支持電解質と種々の濃度の組合せで実験した。

### 2.3 実験結果

#### 2.3.1 一価金属の硝酸塩について

M. Tokunaga によれば  $\text{Mg}^{++}$  の 0.1~0.01 N,  $\text{NO}_3^-$  はその  $1/10$  以下の濃度のとき良好な還元波が得

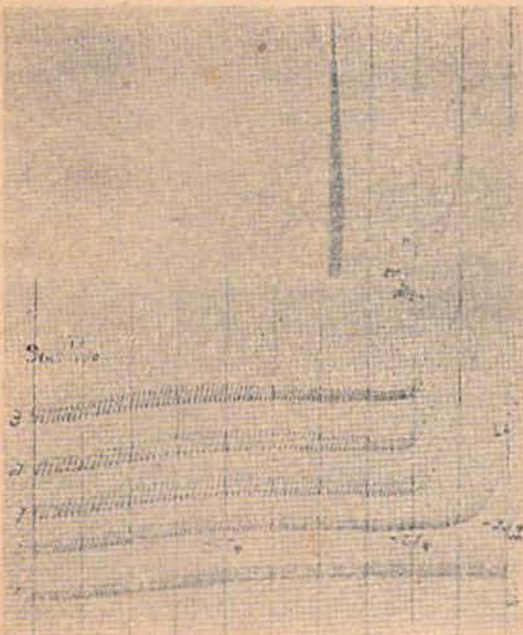


図 1

Polarograms of  $\text{KNO}_3$  in  $\text{MgCl}_2$  solutions of pH 6.6.

|          |                                             |
|----------|---------------------------------------------|
| Curve 0; | pure 0.01 N $\text{MgCl}_2$ , $\text{LiCl}$ |
| Curve 1; | added 0.2                                   |
| Curve 2; | 0.3                                         |
| Curve 3; | 0.5 cc. of 0.01 N $\text{KNO}_3$            |

られるとしているが、 $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  等の一価金属の硝酸塩試料のとき、中性溶液 (pH 6.6; Beckman 硝子電極 pH メーターによる) では如何なる濃度の組合せに於ても還元波は得られない。溶液の pH を逐次塩基性側に移すと pH 6.6~8.5 の間では、 $-1.95\text{V} \sim -1.75\text{V}$  に於て  $\text{NO}_3^-$  の還元による電流の増加が認められるが、還元電流は飽和に達せず従つて濃度と波高の比例性は全く望めない。pH 8.5 以上の塩基性になると析出電位は更に + 側に偏り C-V 曲線も非常に伸長された限界電流が僅に認められる様になるが、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の沈澱が顕著に起り濃度と波高比例性は殆んど認められない。溶液の pH によつて析出電位が移動することから中性溶液に於ても  $-2.0\text{V}$  附近に還元波が得られるのではないかとと思われるので加電圧範囲を  $-2.5\text{V}$  迄拡大して得たポーラグラムを図 1 に示す。

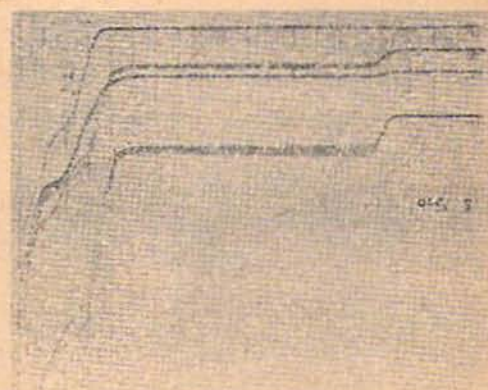


図 2

Polarograms of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{MgCl}_2$  solns. of pH 6.6.

|          |                                                  |
|----------|--------------------------------------------------|
| Curve 1; | Pure 0.01 N $\text{MgCl}_2$ , $\text{BaCl}_2$    |
| Curve 2; | added $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$                 |
|          | ( $\text{NO}_3^- = 0.8 \times 10^{-3}\text{N}$ ) |
| Curve 3; | $= 2.0 \times 10^{-3}\text{N}$                   |
| Curve 4; | $= 4.0 \times 10^{-3}\text{N}$                   |

図 1 に見られる様に  $-2.15\text{V}$  附近に半波電位をもつ還元波が得られているが、 $\text{NO}_3^-$  の還元機構として  $\text{N}^{+5} + 8e \rightarrow \text{N}^{-3}$

と考えられ当量の二価金属イオンに較べて約 8 倍の波高となる筈である。別に得た  $\text{K}^+$  の還元電流の大きさ及析出電位と照合して、図 1 に得られた還元波はおそらく  $\text{K}^+$  のものであり、 $\text{NO}_3^-$  の還元は起っていないと思われる。

#### 2.3.2 二価金属の硝酸塩について

金属カチオンの還元波と  $\text{NO}_3^-$  のそれとを分離し且つ波高の関係から  $\text{NO}_3^-$  の還元波を確認する為には  $-1.0\text{V}$  附近からそれより高電位で還元される金属の塩

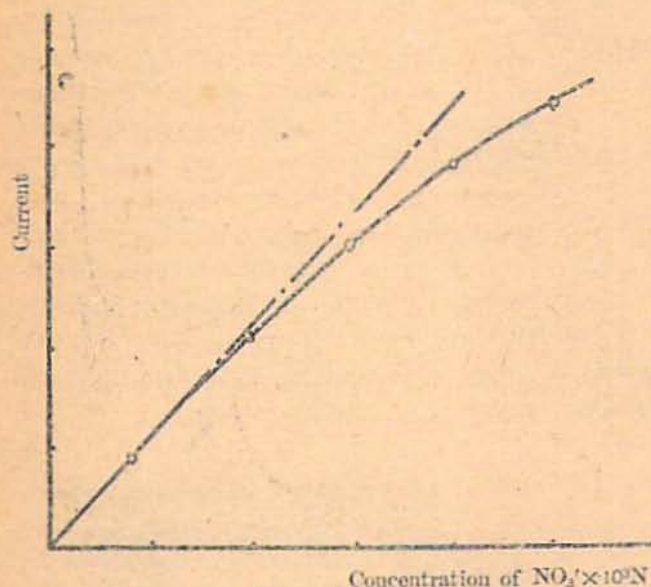


図3 Current (in arbitrary units) vs. Concentration  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in  $0.01\text{N-MgCl}_2$

酸塩であることが望ましい。この目的の為に  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  を濃度  $\text{pH } 7.7$  で得たポーログラムを図2に示す。

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  を加えたものは何れも約  $-1.6\text{V}$  附近に還元波を生じそれが  $\text{Pb}^{2+}$  の波高の約4倍あることからこれは  $\text{NO}_3^-$  が還元されて生じた波であることがわかる。

この様な波形の場合に濃度と波高に良い比例性をもたせる為には如何なる作図法によるかは実際にポーログラムを解析する場合重要なことである。経験によればこの様な場合最大曲率法を交点より上側にだけ適用することによって比較的良い比例性を得られることが多い。この方法によって解析した場合の濃度と波高の関係を図3に示す。一般に濃度が高くなると曲線は濃度軸に対して凹となる傾向をもっている。

中性溶液に於て一価金属の硝酸塩で得られなかつた  $\text{NO}_3^-$  の還元波が二価金属の塩になると得られるのはこの二価金属も支持電解質のカチオンと同一の挙動をして陰極表面のポテンシャルを低下し、アニオンの強電場中への近接を容易にする為かと思われる。

又 Tokunaka の報告にある一価硝酸塩の良好な還元波が何故否々の場合得られなかつたかについては、今後の実験に俟たい。

### § 3. $\text{UO}_2^{2+}$ を支持電解質とした場合

実験結果を図4及び5に示す。

図4 左半分は  $0.1\text{N-UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $0.1\text{N-BaCl}_2$  の溶液  $3\text{cc}$  に  $1\text{N-KNO}_3$  を滴下して得たポーログラムで左端の数字はその滴数を示す。図からわかる様に4滴から急激に  $\text{NO}_3^-$  の還元波を生じ、それ以後は  $\text{KNO}_3$  をいくら加えても波高は変化しない。同図右半分は同じ条件に於て硝酸用混酸 ( $\text{KOH}$  で中和したもの) を  $\text{KNO}_3$  の代りに加えたものである。 $\text{SO}_4^{2-}$  の存在の為か波形は非常に乱れるが濃度と波高の関係は左と同様である。

このポーログラムからもし濃度と波高に比例性があるとすれば  $1\sim 4$  滴の間の濃度であると思われ、それは約  $0.04\text{N}$  以下の濃度に相当する。従つて次に  $0.05\text{N}$  以下の濃度の検出を行つた。(図5)

図5に見る様に  $\text{UO}_2^{2+}$  特有の還元波は認められるが濃度と波高の比例性は全然認められず如何なる濃度の組合せに対しても殆んど同じ波高を与える。更に  $\text{NO}_3^-$  に較べて  $\text{UO}_2^{2+}$  の濃度を高くすると、今迄生じて

いた  $\text{NO}_3^-$  の還元波が消失する。又  $-0.5\text{V}$  附近に

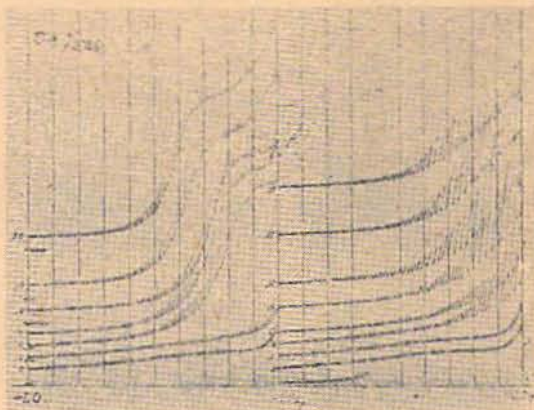


図4

Polarograms of  $\text{KNO}_3$  and mixed acid in  $0.1\text{N-UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and  $\text{BaCl}_2$  solns. of  $\text{pH } 6$ .

小さな極大波を生じ之が条件によつて種々の形を変えることなど興味深い事実が多く認められたが、本実験の目的である  $\text{NO}_3^-$  の定量については全く期待した結果は得られなかつた。この実験は占領下、放射性物質の使用を極度に制限されていた時の実験であり、十分な追試はまだ行っていない。

#### § 4 $\text{La}^{+++}$ を支持電解質とした場合

前二節の実験に於て今迄の報文に見られる様な結果が得られなかった理由の探究は当面の吾々の目的と相

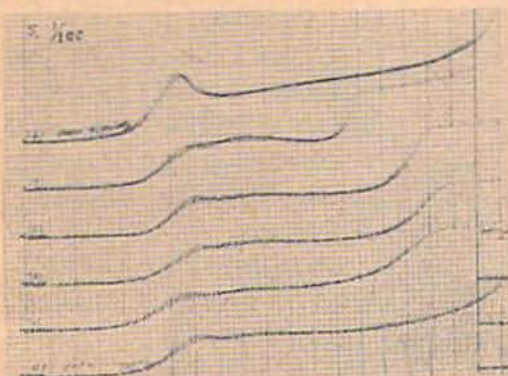


図 5

Polarograms of  $\text{KNO}_3$  in the presence of  $\text{UO}_2^{++}$

- Curve 1; blank,  $\text{UO}_2^{++} = 0.01 \text{ N}$   
 Curve 2; added  $\text{KNO}_3$  0.001 N  
 Curve 3; 0.002 N  
 Curve 4; 0.004 N  
 Curve 5; 0.005 N  
 Curve 6; added  $\text{KNO}_3$  (0.005 N)  
 and excess  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$   
 $\text{UO}_2^{++} = \text{c.a. } 0.1 \text{ N}$

反するので、次に  $\text{La}^{+++}$  の入手をはかつて行つた実験について簡単に述べる。

先づ  $\text{La}^{+++}$  は  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$  と異り常に必ず  $\text{NO}_3^-$  の還元波が認められる。但し波形は図 6 に示す様に通常の無機イオンの様な簡単な対称図形を与えず、且つ濃度によつて波の形が著しく異ってくる。従つて Tokunaga の報告の様に一定電位の點で波高を比較すると比例性は極めて悪くなる。之に対して § 2. で行つた様に変曲點より上方だけに最大曲率法を適用して比較的比例性のよいことを認めた。これらの関係を図 7 に示す。

次に  $\text{La}^{+++}$  を用いて硝化用混酸の分析を行つた実験について述べる。

#### § 5 硝化用混酸の分析例

- 硝化用混酸（組成前記）を  $\text{KOH}$  で中和し全酸量を求め  $10^3 \sim 10^4$  倍に希釈する。
- $\text{SO}_4^{--}$  の分析、一定濃度の  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液に弱硝酸性の試料 (i) を一定量加えて  $\text{PbSO}_4$  の沈澱となつて系外に去つた  $\text{Pb}^{++}$  の減少をポーログラム

から求める。

- 試料 (i) に過剰の  $\text{BaCl}_2$  を加へ  $\text{SO}_4^{--}$  を完全に反応系外に除去する。此の場合  $10^{-4} \text{ N}$  程度の濃度

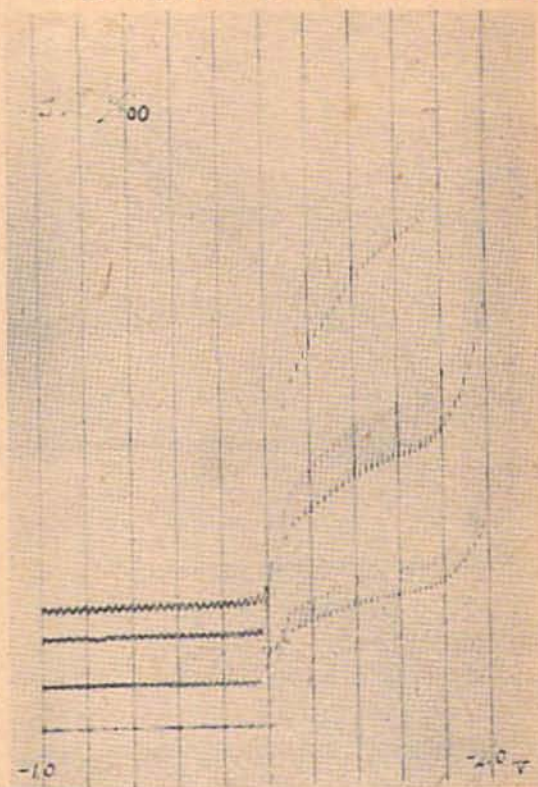


図 6

Polarograms of  $\text{KNO}_3$  in the presence of  $\text{La}^{+++}$ .

では  $\text{NO}_3^-$  の沈澱の吸着は顧慮する必要がない。

- 試料 (iii) を  $0.1 \text{ N}$   $\text{La}^{+++}$  の基底液に加えてポーログラフにかけ、 $\text{NO}_3^-$  の定量を行う。
- $\text{NO}_3^-$  の存在を予期して  $\text{H}_2\text{O}_2$  で試料を酸化した後を得たポーログラムも波高に変化は認められなかった。即ちこの程度の  $\text{NO}_3^-$  の存在は  $\text{NO}_3^-$  の定量に影響を与えないと共に、 $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2$  の分離定量が困難であることを示している。

以上の実験の結果下の様な値を得た。

|        | $\text{NO}_3^-$                   | $\text{SO}_4^{--}$                   |
|--------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 化学分析   | $0.00060 \text{ N} (\times 10^4)$ | $58.37 \text{ g}/100 \text{ g soln}$ |
| ポーログラフ | $0.00071 \text{ N} (\times 10^4)$ | $58.83 \text{ g}/100 \text{ g soln}$ |

$\text{SO}_4^{--}$  の分析値は別として、 $\text{NO}_3^-$  についてポーログラフ法で得た値を  $10^4$  倍すると、誤差は  $1.11 \text{ N}$  となり、実際の目的には用い難い。

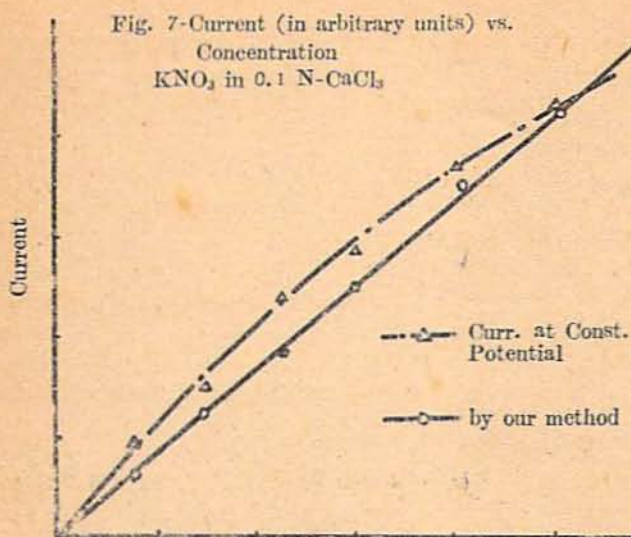


図 7

## § 6 総 括

Mg<sup>++</sup>, UO<sub>2</sub><sup>++</sup> 及び La<sup>+++</sup> の存在でポーログラフによつて NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の検出を試み、之を硝化用混酸の分析に適用しようとした。

- i) Mg<sup>++</sup> の存在では、一価金属の硝酸塩は pH 6.6 及び夫以下では還元されない。pH 6.6~8.5 の範囲では NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の還元による電流増加は認められるが限界電流は得られない。pH, 8.5 以上に於ては Mg(OH)<sub>2</sub> の沈澱が顕著に起り濃度と波高の関係は乱

れてくる。之に対して、二価金属の硝酸塩の場合は中性溶液で限定性良好な還元波を得て、十分定量に用い得る。

- ii) UO<sub>2</sub><sup>++</sup> の存在では濃度と波高に比例性は認められない。

- iii) La<sup>+++</sup> の存在では、常に NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の還元波は認められるが、ポーログラフの特性として稀薄溶液で行うため、之を混酸主成分の分析に適用するときは大きな誤差を伴い、現場操業分析に用いることは困難である。

以上の実験を行うに当り種々の御援助を賜つたダイナマイト部大川誠三氏に厚く感謝の意を表する。

## 文 献

- 1). M. Tokunaka; Collection., 4, 444 (1932)
  - 2). S. Prat; Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abderhalden. Abt. III. A. II. 1413 (1928)
  - 3). J. Růžicka; Dissertation, Charles University. (1932)
  - 4). H. Hohn; "Chemische Analysen mit dem Polarographen", Berlin, (1937)
- (本実験は昭和 26 年 4 月に行つたものである)

## Polarographic Determination of Nitrate

by S. Minckawa

The reduction of nitrates at the dropping mercury cathode has been studied in the presence of Mg<sup>++</sup>, UO<sub>2</sub><sup>++</sup> and La<sup>+++</sup>.

It has been ascertained that the reduction of nitrates of monovalent metals such as KNO<sub>3</sub> or NaNO<sub>3</sub> does not take place below the pH 6.6 of the solutions in the presence of Mg<sup>++</sup>; between the pH 6.6 and 8.5 the relation between concentration and diffusion current and the reduction of nitrates is not always linear; above the pH 8.5 the precipitation of Mg(OH)<sub>2</sub> is observed markedly.

However, the nitrates of divalent metals such as Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is reduced at the dropping mercury electrode in the presence of Mg<sup>++</sup> between pH 6.6 and 8.5, and the proportionality of concentration and wave height is very excellent.

In the presence of UO<sub>2</sub><sup>++</sup>, the reduction of nitrates takes place, but in this case the saturation currents due to the reduction of nitrates were not found to be proportional to their concentration.

La<sup>+++</sup> ion is a very suitable supporting electrolyte for the estimation of nitrates polarographically. The relation between concentration and wave height is always linear at the dilute concentration range. In any case, the current-voltage curve loses its symmetry.

(Asahi-Kasei Nobeoka Factory)