



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	定電位クーロメトリーによるウラン分析
Author(s)	大橋, 弘士; Ohashi, Hiroshi; 渡辺, 朗 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 122, 73-82
Issue Date	1984-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41882
Type	departmental bulletin paper
File Information	122_73-82.pdf



定電位クーロメトリーによるウラン分析

大橋 弘士* 渡辺 朗** 諸住 高*

(昭和59年3月31日受理)

Quantitative Analysis of Uranium by Controlled-Potential Coulometry

Hiroshi OHASHI, Urara WATANABE, and Takashi MOROZUMI

(Received March 31, 1984)

Abstract

A modification of controlled-potential coulometry is proposed to determine uranium amounts in solution. The method involves a reduction of uranium(VI) to uranium(IV) with iron(II) in concentrated phosphoric acid, a selective oxidation of excess iron(II) with nitric acid in the presence of molybdenum(VI) catalyst, and an electrochemical titration of uranium(IV) under controlled-potential conditions. The analysis of the transient current gave the rate constant for the uranium(IV) oxidation and the amount of uranium. The first order rate constant for the uranium(IV) oxidation was nearly unchanged irrespective of the electrode potential between 700 and 900 mV vs. SCE, and the activation energy for the reaction was 15.7 kcal/mol. The amount of uranium was determined by three methods: by the maximum current, numerical integration and extrapolation. Measuring the maximum current was the most convenient, since it required only a short time and was sufficiently accurate and precise. For the electrolysis, we recommend a potential between 750 and 850 mV vs. SCE and a temperature around 40 °C.

1. 緒 言

ウランの正確でかつ簡便な計量管理法の開発は、核燃料サイクルの各段階における保障措置確保のため、とくに重視されている¹⁾。核燃料サイクル施設従事者の被ばくを回避する観点から遠隔操作が可能であり、また、実時間の物質収支のため測定データを随時データベースに送りやすいなどの面から、古くから電気分析法が注目されて来た。古くは、水銀または白金電極上でウランを電解酸化または還元する電量分析が提案されたが²⁾⁻⁷⁾測定精度、再現性、操作の困難などから実用的な計量管理法として利用されていない。

これに対し、CorpelとRegnaud⁸⁾あるいはRaoとSaji⁹⁾らによって始められ、DaviesとGray¹⁰⁾によって開発された、第一鉄塩による還元のもの重クロム酸塩によって滴定する方法がもっとも

* 共通講座(原子力)原子炉材料科学講座

** 現在は日本警備保障(株)

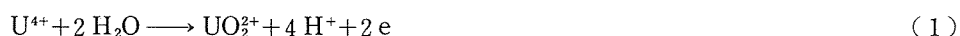
信頼できるものとされている。1970年代の始めから New Brunswick Laboratory などにより、遠隔操作方式の自動滴定装置が開発されている。¹¹⁾この方法は、スルファミン酸を含む濃リン酸溶液中でウラニルイオンを第一鉄イオンによって還元し、過剰の第一鉄イオンを硝酸-スルファミン酸-モリブデン酸塩（触媒）混合溶液により選択酸化したのち、白金指示電極共存下で重クロム酸塩標準溶液によって自動滴定するものである。第一鉄イオン選択酸化の完了に相当の待ち時間を必要とする一方で、硫酸による希釈後5分以内に滴定を完了しなければならないなど、測定操作のタイミング維持に若干の難点を残している。70年代後半に、Harrar ら^{12),13)}あるいは Lewis¹⁴⁾などにより、電気的に発生したバナジル塩により最終滴定する方法が開発された。

著者らは、さきに、高精度の電位制御能力をもつ定電位クーロメトリー法を開発し、各種物質の電気分析と水溶液内反応の測定解析に応用した。この研究においては、この方法が上述のウラン分析に利用可能であるかどうかを検討し、またウランイオンの溶液内酸化反応の速度論的情報の取得を意図した。

2. 測定原理

この研究で用いたウランの分析操作は、1)スルファミン酸が共存する濃リン酸溶液中で6価のウラニル塩を第一鉄塩により U(IV)にまで還元し、2)過剰第一鉄塩をモリブデン酸塩の共存下に硝酸によって酸化、3) U(IV)を硫酸バナジルの存在下に白金網電極上で定電位電解して酸化するという順序で進められる。Harrar らの方法^{12),13)}の最後の段階に変更を加えたものであり、1)から3)に至る全操作が同一の電解セル中において逐次行なわれる点に特徴がある。Harrar らの方法ではバナジリウムイオンを定電流電解によって供給し、滴定終点を白金指示電極の電位によって検出する電位滴定方式をとっている。これに対し著者らの場合は、定電位電解条件で溶液内の U(IV)濃度減少にともなう電解電流の減衰を測定する方式によっている。初期電流時間特性を解析してウランを分析するとともに、ウラナスイオンの溶液内酸化反応に関する速度論的情報を得ようとするものである。

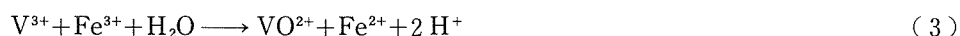
U(IV) が U(VI) に酸化する反応は



によって表わされる。この反応は直接電極上で行われず、バナジル塩が触媒として共存することが必要とされている。しかも後述するように、バナジル塩のみの作用によるとは考えられず、鉄塩の介在も考慮に入れる必要があるようである。U(IV) と V(IV) 間の反応は



によって表わされるが、V(IV) の再生は



という溶液内反応によって進行するものと推測され、(3)の反応を起こすに十分な酸化力を持つ Fe(III) イオンを生ずるには



という電極反応が所定の貴電位において起こる必要がある。この(4)式もしくは他の型の電極反応が存在し、その反応速度が電流として観測される。既報¹⁵⁾に述べた様に、溶液内反応の速度が影響する場合、電解電流の過渡応答は

$$i(t) = \frac{Q\beta k}{\beta - k} \{ \exp(-kt) - \exp(-\beta t) \} \quad (5)$$

によって表わされる。ここで、 Q は電解セル中に含まれる全ウラナスイオンを酸化するために必要な電気量であって、このイオン濃度を C とすると

$$C=Q/nFV \quad (6)$$

となる。ここで、 V は電解液の有効体積、 F は Faraday 定数、また、 n は酸化反応に関与する電子数である。

(5)式中の β は溶液内反応が存在しない場合の電極系の応答に関するものであって、ウラン試料が存在しない条件においてポテンシオスタットの設定電位を微小変化した場合あるいは時間がある程度経過したあとの電流変化から求められる。 k は溶液内反応の速度定数であって、 k と β が競合する条件においては、電解電流 $i(t)$ は3)のバナジル塩投入の瞬間以後、極大 i_m を経て指数関数的に減衰する過渡特性を示す。この極大を示す時間を t_m とすると、 $\beta k/(\beta - k) \neq 0$ という条件において

$$\beta \exp(-\beta t_m) = k \exp(-k t_m) \quad (7)$$

または

$$\ln \beta - \beta t_m = \ln k - k t_m \quad (7)$$

となる。ここで、

$$f(k) = \ln k - k t_m - \ln \beta + \beta t_m \quad (8)$$

とおき、Newton-Raphson 法により反復計算を行い、 $f(k)=0$ の根を求めれば、 k の値を決定できる。すなわち、 $f(k)$ を k で微分すると、

$$f'(k) = (1/k) - t_m \quad (9)$$

となるが、 $k = k_1$ を仮定して

$$k_2 = k_1 - f(k_1)/f'(k_1) \quad (10)$$

を求めると、 k_2 は k_1 よりも k の真値に近づく。前述の β 値を予め求めておき、この計算を $|k_{n+1} - k_n| / k_{n+1}$ の値が 0.001 以下となるまで繰返し、最終的に求めた値をもって k の解とした。

Q 値を決定することにより試料中のウラン濃度が決定できるが、そのひとつの方法は電解電流の時間積分

$$Q = \int_0^{\infty} i(t) dt \quad (11)$$

を求める方法と、(5)式を使って過渡特性の初期部分のデータを使って求める方法がある。それらの得失の比較については後述する。

3. 実験方法

3.1 試験溶液の調製

実験には次の試験溶液を使用した。いずれも市販の特級試薬と2回蒸留水によって調製した。

- 1) 85%リン酸：市販品をそのまま使用した。
- 2) 1.5 M スルファミン酸溶液：14.564 g のスルファミン酸 ($\text{HN}_2\text{SO}_3\text{H}$) を蒸留水に溶解し、100 ml とした。
- 3) 1.5 M 硫酸第一鉄溶液：10 ml の濃硫酸を添加した約 50 ml の蒸留水に FeSO_4 として 28 g の硫酸第一鉄を溶解、さらに蒸留水を加えて 100 ml とした。調製後 1 週間以内の新鮮な溶液を使用することとした。
- 4) 硝酸-スルファミン酸-モリブデン酸塩溶液：2 g の $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ を溶解した 200

ml の蒸留水に 250 ml の濃硝酸と 50 ml の 1.5 M スルファミン酸溶液を加えて調製した。スルファミン酸とモリブデン酸アンモニウムの濃度はそれぞれ 0.15 M と 0.008 M に相当する。

5) 硫酸バナジルー硫酸溶液：蒸留水に 50 ml の特級硫酸と 0.869 g の硫酸バナジル, $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を溶解し 1000 ml とした。

6) ウラン試料原液：2.1095 g の硝酸ウラニル結晶を蒸留水で溶解して 1000 ml としたものを測定試料の原液とした。ジフェニルスルホン酸バリウムを指示薬として重クロム酸カリウムによって酸化滴定し、この試料原液のウラン濃度を 0.976 mg/l と決定した。

3.2 実験装置

実験装置は電解セルと高精度ポテンシオスタットによって構成したが、その動作原理は Fig. 1 の概念図によって示され、詳細は既報に述べたとおりである。¹⁵⁾ 電解セルは 100 cm² の有効表面積を有する白金網電極を収容した体積 100 ml のものである。基準電極および対極として、それぞれ KCl 飽和カロメル電極と白金線電極を使用した。電解セルの保温には外とう部分に一定温度の水を循環する方式により、温度は 30~50℃ において ±0.3℃ の精度で保った。

3.3 測定操作

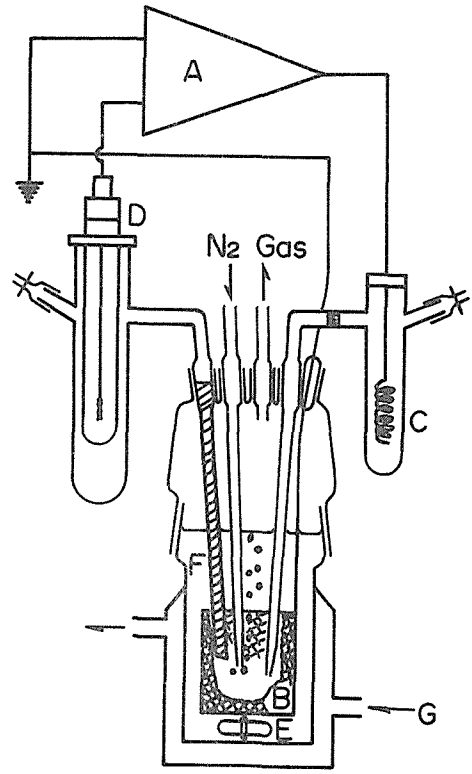
電解セルにウラン試料原液 5 ml, スルファミン酸溶液 3.5 ml と濃リン酸 20 ml を注入、さらに攪拌しながら硫酸第一鉄溶液 5 ml を加えた。3 分間放置してウランを還元した後、硝酸-スルファミン酸-モリブデン酸溶液 5 ml を加え、溶液が暗褐色を呈し、ついで退色するのを待った。退色後 3 (50℃) ~ 6 分間 (30℃) 放置、ついで硫酸バナジルー硫酸溶液 50 ml を加え希釈、ここで素早く白金網電極を電位設定しながら対極と基準電極とともに試験溶液中に挿入し、電解電流の時間変化を測定記録した。

3.4 電気量 Q の決定

電流-時間曲線から電気量 Q を決定するために、数値積分法、外挿法および極大電流法と名づける三方法を用い、精度を比較してみた。

数値積分法は電流と微小時間の積を電流が事実上零になる時間まで積算して Q を求めるものである。時間軸を Δt の幅に等分に分割し、各区間の始めと終りの電流の平均値に Δt を掛けて、全区間積算したもので近似した。すなわち、

$$Q_n = \int_0^{\infty} i(t) dt \approx \frac{\Delta t}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \{ i(n \cdot \Delta t) + i((n+1) \cdot \Delta t) \} \quad (12)$$



- A : electronic potentiostat.
- B : working electrode.
- C : counter electrode.
- D : reference electrode.
- E : magnetic stirrer.
- F : salt bridge.
- G : circulating water.

Fig. 1 Schematic illustration of potential-controlled coulometry.

である。外挿法は電流-時間曲線を

$$i(t) = i(0) \exp(-\beta t) \quad (13)$$

と近似し、

$$Q_e = i(0)/\beta \quad (14)$$

によって求めるもので、 $i(0)$ は $\log i(t)$ 対 t 曲線の時間零への外挿によって得た。

(13) と (14) 式は本来 k が β に比べて十分に大きく、 $\log i$ 対 t の直線関係が時間零まで成立することが前提となる。そうでない場合には (5) 式による積分が必要である。Q に対する寄与はほとんど電流が極大 i_m となる t_m 以降であるので、(5) 式はそのようなデータによるべきである。その数値の選び方として、 $t = t_m$, $i(t) = i_m$ をとると、これに対応する Q 値、 Q_m は本来他の t と $i(t)$ の組合せから得られる Q 値と一致すべきであり、それ自体特別な意味がないが、もっとも短時間のデータによる決定であり、測定能率の点でもっとも適切な選択となる。このとき、

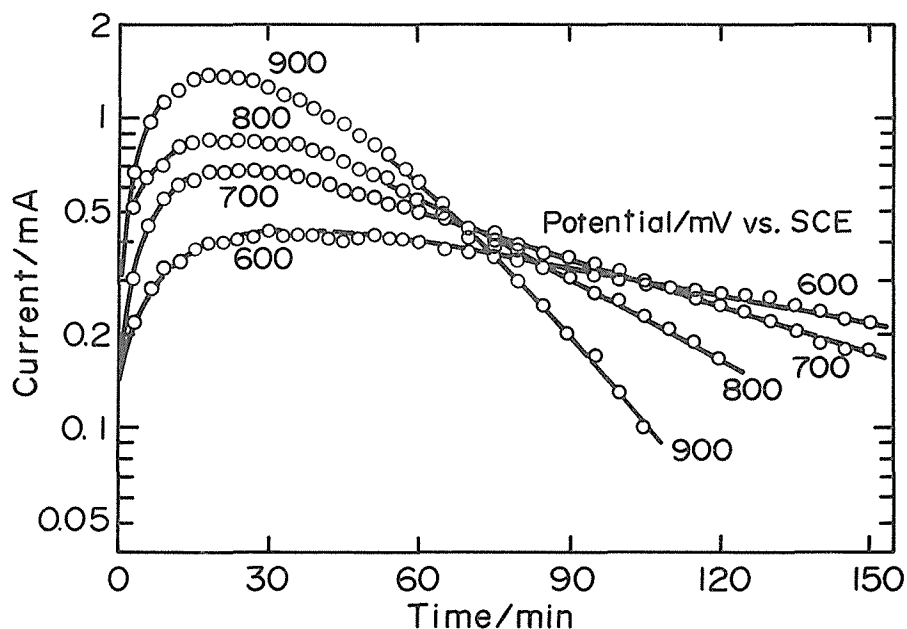
$$Q_m = \frac{i_m(\beta - k)}{\beta k} \{ \exp(-kt_m) - \exp(-\beta t_m) \} \quad (15)$$

となる。この Q_m の求め方を極大電流法と称する。

4. 実験結果と考察

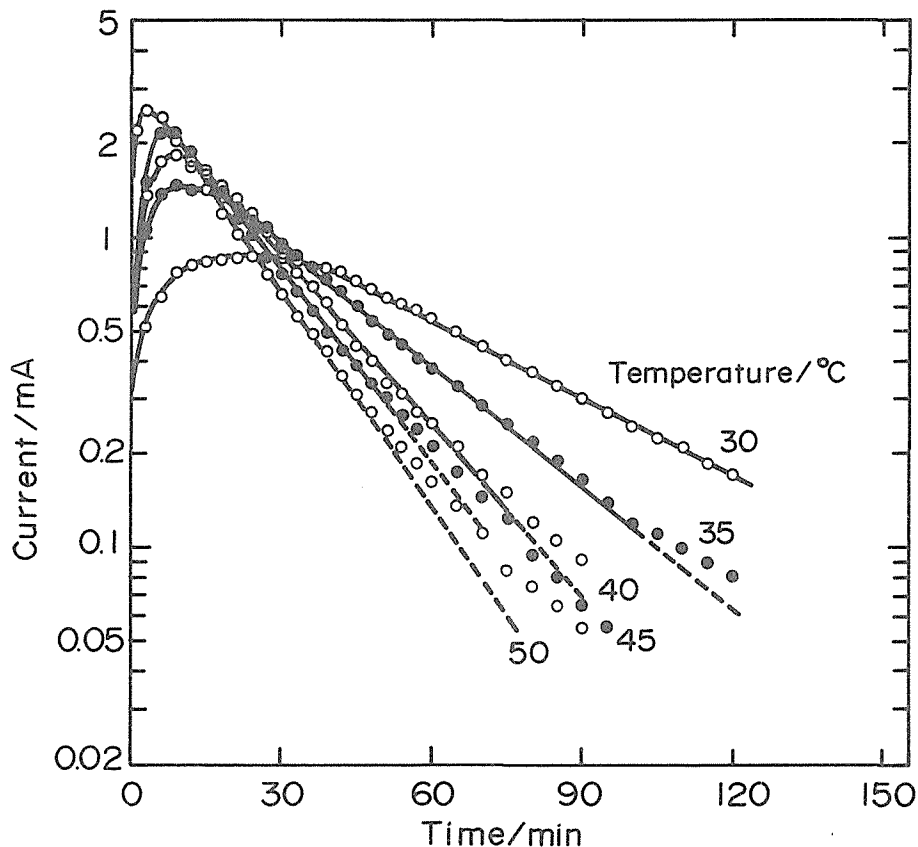
4.1 電流時間曲線の測定結果

Fig. 2 は 30°C、各電位における電流時間曲線を示す。いずれの電位においても極大を持つ曲線となり、溶液反応の寄与が無視できないことを示している。極大電流 i_m と極大以後の電流 i の減



Volume of electrolyte: 88.5 ml.
Temperature: 30°C.

Fig. 2 Transient response of current during electrolytic oxidation of Uranium (IV).



Volume of electrolyte: 88.5 ml.
Electrode potential: 800 mV vs. SCE.

Fig. 3 Transient response of current during electrolytic oxidation of uranium (IV).

衰速度は設定電位が高くなる程増大した。

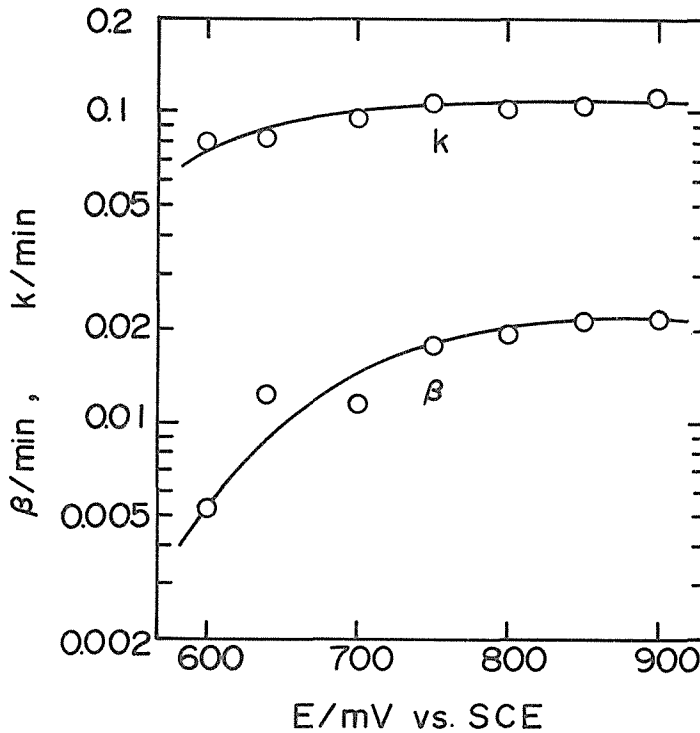
Fig. 3 は電位 800 mV vs. SCE に固定し、温度を 30~50°C の間で 5°C ずつ変えて測定した結果であって、極大電流と極大電流以後の電流減衰速度がともに温度上昇によって著しく増大することを示した。

なお、硫酸バナジルを含まない硫酸希釈剤を使うと、設定電位と温度が同一の場合と比較して、 i_m の減少と t_m の増大が起こり、電解時間は全体として 3 倍以上に伸びた。言いかえると、バナジル塩の添加によって溶液内反応の速度が著しく増大することを意味している。

4. 2 ポテンシostat 設定電位と温度による k の変化

30°C における k の電位依存性を、 β の変化と比較して Fig. 4 に示した。600 ないし 900 mV vs. SCE の電位範囲において β が 5.2×10^{-3} から $2.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ まで変化するのに対し、 k は 700~900 mV vs. SCE において 0.1 min^{-1} 付近ではほぼ一定であり、600 mV vs. SCE 付近において 20% 減少する程度で、事実上、電位による変化はほとんどなかった。このことは k が溶液内反応に起因するという推測の正しさを支持している。

Fig. 5 は k と β のアレニウスプロットを比較して示したものである。 β の温度による変化はあ



Volume of electrolyte: 88.5 ml.
Temperature: 30°C.

Fig. 4 Dependence of k and β on electrode potential.

より大きくないのに対し、 k は温度変化に敏感であり、アレニウスプロットは良い直線を示し、その勾配から活性化エネルギーとして 15.7 kcal/mol を得た。この値は拡散支配の場合に比べ明らかに大きく、反応イオン間の電荷交換にかかわる拡散以外の反応過程によって律速される反応であることを示唆している。

試験溶液中に分析対象として存在するウラニウムイオン濃度を $C_{U^{4+}}$ とすれば、Fig. 4 と Fig. 5 に与えられている k は

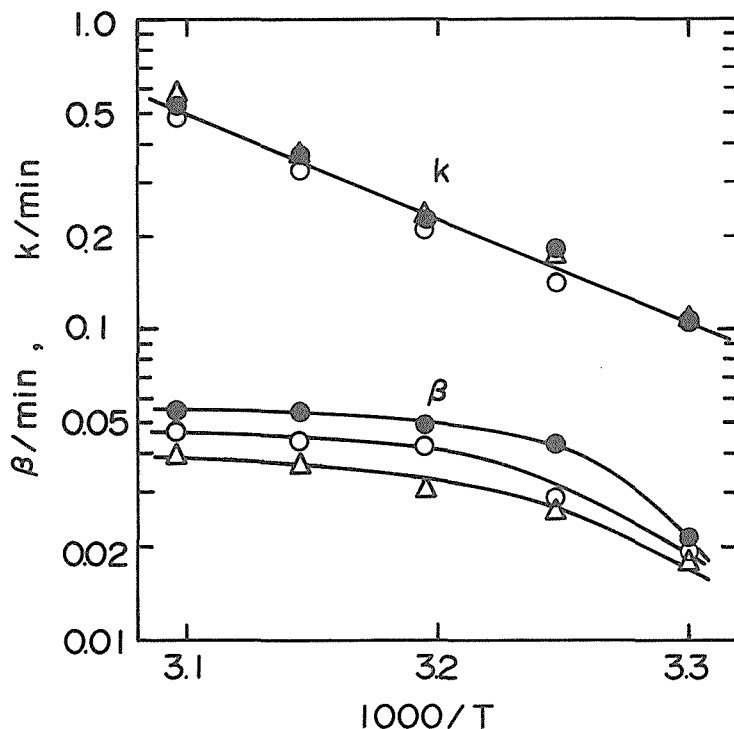
$$-dC_{U^{4+}}/dt = kC_{U^{4+}} \quad (16)$$

という式で溶液内反応を一次近似した反応速度定数にあたる。^{15)Dukes¹⁶⁾は Np(V)を V(V)によって酸化する溶液内反応について}

$$dC_{Np(V)}/dt = -k_v[H^+]^2[VO_2^+]C_{Np(V)} \quad (17)$$

という反応速度式を与えている。本研究の反応がこれと類似であるとすれば、 $k = k'[VO_2^{2+}]^2$ と表わすことができる。

しかし、次のようなプロセスによる可能性もある。ウランの予備還元処理を完了した溶液中に電極系を投入した直後から電解電流は次のように発現する。硫酸バナジウム-硫酸溶液として投入されたバナジウムは完全に 4 価の VO^{2+} として存在する。また、他のイオンは Fe(III) および U(IV) として存在する。Fe(III) は U(IV) に対して酸化剤として働き、(2)式と(3)式の反応によって U(IV) を酸化し自らは Fe(II) になる。Fe(II) は Fe(III) に電解酸化され、その速度は β に依存する。この場合 Fe(III) と U(IV) 間の溶液内反応が V(III)/V(IV) カップルを介して起り、電



Volume of electrolyte: 88.5 ml.

Potential: Δ 750 mV vs. SCE.

\circ 800 mV vs. SCE.

\bullet 850 mV vs. SCE.

Fig. 5 Dependence of k and β on temperature.

解酸化による Fe(III) の再生反応を誘起する。この平衡からの偏倚は、電解電流による Fe(III) 再生が溶液内反応による Fe(III) の消耗を補うに十分になる（電解電流が極大となる状態）まで続けられ、この間、電解電流のビルドアップが起る。電流が極大に達した後は、溶液内のウラナスイオンの消耗による Fe(III) の消耗速度の減少があり、これに追従して電解電流も再び減少する。

このような場合は Harrar らのものと測定条件の違いによって起こる可能性があり、いずれの機構によるかは、反応速度を支配する要因についての詳細な検討をまたなければならない。Harrar らは U(IV) の溶液内酸化は V(V) によって行われるとしているが、本研究にこの考えを採用すると、U(IV) の酸化に必要な電気量 (3.976 C) に V(IV) を V(V) に酸化するに必要な電気量 (約 24 C) が可算されて観測されなければならないという疑問が少なくとも生ずる。これは実験事実として認められなかった。この意味で U(IV) が V(IV) に触媒されて Fe(III) によって滴定されるという考え方についても検討する必要がある。たとえば Eberle ら¹⁷⁾ は U(IV) が Fe(III) に触媒されて V(IV) により酸化されるとしている。しかし、 β の電位依存性が既報¹⁸⁾ の Fe(II)/Fe(III) 系のそれと類似していること、また、V(IV) よりも Fe(III) の方が強い酸化剤であることから考えて、電極過程が Fe(II) の酸化であるとする著者らの機構の方が考えやすい。このことを確実にするためには、鉄塩およびバナジウム塩濃度などの影響についての詳しいデータが必要である。

4.3 Q値によるウラン定量の精度について

先に述べた三方法を用い、電流-時間曲線からQ値を決定し、ウラン定量の精度を検証した。毎回ウラン試料原液5mlを用い、試験溶液中のウラン量が4.880mgに一定になるようにし、ポテンシオスタット設定電位と測定温度をパラメータとして、Qの理論値(3.976C)と測定値を比較した。その結果をTable 1に一括して示した。

Table 1によると、まず、適正な設定電位と温度の範囲では、数値積分法と極大電流法によってQを求めた場合は、おおむね±2~5%の誤差範囲で理論値とよく一致する結果を与えており、精度については両法の優劣は認められない。一般的に時間軸の零に近づくにつれて、測定値はlog*t*対*t*の直線関係から大きくずれてくるので、その分だけ外挿法は当然過大な結果を与えるわけである。表の結果をみれば、実際に予想どおりとなっていることがわかる。しかし、温度が上昇すると、初期の直線関係から偏倚する部分が時間的に短縮され、全体としても良い直線の形になってくるので、外挿法によってもかなり良い精度でQが決められるようになってくる。

数値積分法と極大電流法の優劣は、測定精度よりは測定に必要な時間によってつけられる。前者は電解電流が事実上零となるまでの時間の測定データの積重ねが必要であるのに対し、後者はβと*k*の値が予め準備されていれば、電流が極大を越えたことを確認できる時間までの測定で十分であることになる。測定温度が高くなると、極大に達する時間が著しく短くなることから、前出のFig. 3の結果によってわかる。

しかしながら、設定電位が750 mV vs. SCE 以下あるいは900 mV vs. SCE 以上になると測定結果のバラツキが大きくなる。また、決定値に対する温度の影響はそれ程大きくないが、低温ほど溶液内反応が遅くなり、決定に時間がかかるようになる。したがって、ポテンシオスタットの適正設定電位としては750~850 mV vs. SCE であり、温度は40℃付近がもっとも適当であることが結論される。

Table 1 Comparison of three methods in uranium determination.

Temperature/ °C	Potential / mV vs. SCE	Determined amount of uranium/C		
		Numerical integration, eq. (12).	Maximum cur- rent method, eq. (15).	Extrapolation method, eq. (14).
30	750	3.97 (0.998)	4.04 (1.016)	4.82 (1.212)
	800	4.10 (1.031)	3.97 (0.998)	5.41 (1.361)
	850	4.07 (1.023)	4.05 (1.019)	5.63 (1.416)
35	750	4.16 (1.046)	3.95 (0.993)	4.05 (1.019)
	800	4.06 (1.021)	4.07 (1.024)	4.64 (1.170)
	850	3.82 (0.960)	3.83 (0.963)	5.50 (1.383)
40	750	3.88 (0.976)	4.04 (1.016)	4.15 (1.044)
	800	3.81 (0.958)	3.95 (0.991)	4.33 (1.089)
	850	3.97 (0.998)	4.05 (1.019)	4.85 (1.220)
45	750	4.02 (1.011)	4.60 (1.157)	4.31 (1.084)
	800	3.77 (0.941)	4.27 (1.074)	4.23 (1.064)
	850	3.85 (0.968)	3.98 (1.001)	4.30 (1.081)
50	750	3.81 (0.958)	4.17 (1.049)	4.13 (1.039)
	800	3.75 (0.943)	4.18 (1.051)	3.94 (0.991)
	850	3.80 (0.955)	4.07 (1.024)	3.80 (0.973)

Value in parenthesis represents the ratio of determined amount to expected amount, 3.976C, which is equivalent to 4.880mg uranium.

5. 結 言

スルファミン酸を含む濃厚リン酸溶液中において第一鉄塩によりウラニルイオンを還元した後、バナジウムの共存下に定電位電解してウランを定量する電量分析法について、定量性と測定能率の支配要因について検討し、次の結論を得た。

1) 測定の原理と操作を述べ、ウラン定量の指標となる電気量 Q を決定する三方法を示し、実測例に基づき精度を比較した。

2) 定電位分極下の電解電流時間特性を観測し、この特性が溶液内のウラナスイオンの酸化反応速度に影響され、極大を有する特異なものとなることを示した。

3) 電流 i -時間 t 曲線の数値積分法、および極大電流 i_m と時間 t_m により電気量 Q を決定する方法がともに精度が高く、初期電流 $i(0)$ と電解セル応答速度定数 β による決定法は条件によって精度が落ちることを結論した。

4) 極大電流法による Q 決定法の方が数値積分法に比べ短時間のデータで十分であり、測定能率がよい。

5) ウラナスイオンの溶液内酸化反応速度にかかわる係数 k を決定し、その温度変化から、当該反応の活性化エネルギーとして 15.7 kcal/mol という値を得た。

参 考 文 献

- 1) S. D. Reeder, J. R. Delmastro: NBS Special Publication 528, Ed. by H. T. Yolken, J. E. Bullard, U. S. Department of Commerce/National Bureau of Standard, p. 247 (1978).
- 2) G. C. Goode, J. Herrington: Anal. Chem. Acta, **38**, 369 (1967).
- 3) G. G. Koshcheev, V. V. Rachev, E. A. Ippolitova, A. V. Zhelankin: Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim., **21**, 54 (1966).
- 4) C. E. Plock, W. S. Polkinghorne: Talanta, **14**, 1356 (1967).
- 5) Y. Le Duigou, K. F. Lauer, Z. Fresenius: Anal. Chem., **26**, 398 (1972).
- 6) A. Sobkowska: Radiochem. Radioanal. Lett., **8**, 357 (1971).
- 7) M. M. Privalova, S. A. Kremenetskaya: Zh. Anal. Khim., **27**, 1986 (1972).
- 8) J. Coppel, F. Regnaud: Anal. Chim. Acta, **27**, 36 (1962).
- 9) G. Gopala Rao, S. Radi Saji: Talanta, **9**, 715 (1962).
- 10) W. Davies, W. Gray: UKAEA Report TRG-716(D), p. 1 (1964); Talanta, **11**, 1203 (1964).
- 11) G. G. Goldbeck, M. W. Lerner, C. J. Rodden: NBL-252, p. 26 (1970).
- 12) J. E. Harrar, W. G. Boyle: UCRL-52060, p. 1 (1976).
- 13) J. E. Harrar, C. L. Pomernacki: Chem. Instrum., **7**, 229 (1976).
- 14) K. Lewis: NBL-294, p. 1 (1980).
- 15) 大橋弘士, 広原邦彦, 諸住 高: 電気化学, **38**, 208 (1970).
- 16) E. K. Dukes: Report DP-434, p. 1 (1959).
- 17) A. R. Eberle, M. W. Lerner, C. G. Goldbeck, C. J. Rodden: NBL-252, p. 1 (1970).
- 18) 諸住 高, 大橋弘士, 福井洋之: 電気化学, **36**, 355 (1968).