

Polarograph에 의한 Monazite 鑛石속의 Uranium의 定量에 關한 研究

金 黃 岩* 孫 炳 榮**

(1961. 1. 10. 受理)

Determination of Uranium in Monazite Sand by Polarographic Method.

By Hwang Am Kim and Byong Yong Son

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science, University of Sung Kyun.

A polarographic method for rapid determination of Uranium in the presence of foreign ions was proposed. The method is based on the measurement of polarogram in the sulfuric acid as supporting electrolyte. In this medium Uranyl ions give well defined reduction waves, and half-wave potentials are $-0.19V$ vs. S.C.E. as first wave, and uncertain volt. vs. S.C.E. as second wave in $2.4 N-H_2SO_4$. The first wave has a linear relationship between the concentration of Uranyl ion and wave height.

The author also studied a method for rapid determination of Uranium in Korean monazite sand without eliminating the foreign ions. The Korean monazite sands were analyzed by this method and satisfactory result were obtained.

鑛石속의 微量의 Uranium을 定量하기 爲하여 各種 支持電解質에 對하여 檢討하고 그 電解質에 對한 Uranyl波의 定量感度와 共存하는 ion을 分離除去키 않고 Uranyl波와 共存 ion들의 波와의 分離能에 對하여 檢討했다. 支持電解質 溶液으로서 $2.4N H_2SO_4$ 를 選擇했다. 本 溶液中에서 Uranyl波는 $E^{1/2} = -0.19V$ vs. S.C.E.인 第一段波와 $E^{1/2} = ?$ 인 第二段波가 일어나는데 每 一段波는 擴散律速을 나타내었고 定量分析의 基礎가 될 수 있음을 알았다. Uranyl ion의 Polarograph的 波動과 (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11) 各種 支持電解質에 對한 것은 從來 많이 研究되었고, 鑛石中の Uranium을 定量하는 應用的인 研究(12)와 各種 支持電解質도 推薦되고 있으나 共存 ion을 除去하는 手段과 波分離를 良好하게 하기 爲하여 複合支持電解質을 使用하였고 弱酸性溶液內에서 檢討하였다.

著者는 monazite 鑛石을 황산處理하여 그 溶液을 直接 Polarograph에 提供하여 迅速定量의 可能性에 對하여 檢討하여 보았다. 支持電解質로서 황산을 選擇하여 그 基礎的 條件을 檢討한 結果 그 基礎液의 濃도가 $2.4N$ 의 것이 適當함을 알았다. 이 溶液中에서 Uranyl

ion의 第一段波는($E^{1/2} = -0.19V$ vs. S.C.E.) 再現性의 感度가 良好하고 Uranyl ion 濃度 $8 \times 10^{-5}M \sim 1.5 \times 10^{-3}M$ //의 範圍內에서는 濃도와 波高 사이에는 比例性이 있었다. 또 水銀柱의 높이와 擴散電流 그리고 濃도의 還元波에 미치는 影響等에서 이 限界電流는 擴散律速인 波로 볼 수 있었다. 波形解釋의 結果 Uranyl波는 還元電子數 1인 $U(VI) \rightarrow U(V)$ 의 還元이라 할 수 있었다.

緒 論

Uranyl ion의 Polarograph的 舉動에 對한 많은 報告中에 Kolthoff 등이 行한 研究에(1-6) 依하던 中程度의 酸性溶液에서는 水素 ion 濃도에 無關係하게 $E^{1/2} = -0.18V$ 및 $-0.92V$ (vs. S.C.E.)인 二段波를 나타내고 第一段波는 $U(VI) \rightarrow U(V)$ 의 還元, 第二段波는 $U(V) \rightarrow U(IV)$ 로의 不可逆的인 二電子還元이라 했고 Uranium의 定量에는 第一波의 擴散電流를 測定하는 것이 適當하다고 했다. Legge는 醋酸, 鹽酸, 황산의 複合支持電解質을 使用하여 鑛石中の Uranium을 定量하였다. 著者는 國內에서 產出되는 含 Uranium 鑛石 中の Uranium의 含有量을 整理하고자 하는 一連의 實驗中 그 一部로서 Polarograph에 依한 monazite 中の Ura-

* ** 成均館大學校 文理科大學 化學科

nium을 定量하는데 要하는 時間을 短縮시켜 보고한 것이다. 황산支持電解質에 있어서 Uranyl波의 性質을 檢討한 結果 2.4N의 比較的 強한 酸性에서 良好한 波가 얻어 졌으므로 이것을 monazite 鑛石中の Uranium 定量에 直接 應用하고 共存 ion을 除去치 않고 Uranium을 定量할 수 있는 可能性에 對하여 檢討한 結果와 새로운 觀察結果 몇가지를 報告한다.

裝置 및 試藥

1. 裝置

島津 RP-2型 自記 Polarograph를 使用했다. 實驗은 25±0.5°C의 恒溫槽에서 行하고 酸素除去는 電解 水素 gas를 알카리性 Pyrogallol 溶液을 通하여 精製하여 行하고 對極으로서는 自製 飽和甘汞電極을 使用하고, 電解 Cell은 H型 Cell을 使用했다. 陰極으로 使用한 毛細管의 特性은 2.4N H₂SO₄ 溶液中의 -0.1V에서 $m=1.61 \text{ mg/sec}$, $t=4.95 \text{ sec/drop}$, $m^{2/3}t^{1/6}=1.794 \text{ mg}^{2/3}\cdot\text{sec}^{-1/2}$ 이다.

2. 試藥

Uranium 標準溶液: Mallinckrodt製 特級試藥 醋酸우란을 U로서 2mg/1ml 되게 秤量하여 1N-H₂SO₄ 1ml式 三回 加하여 蒸發 乾固시켜 醋酸基를 追出하고 重量法으로 Uranium 濃度를 標定하여 貯藏液으로 하였다
황산溶液: E. Merck製 特級試藥 比重 1.83의 황산을 任意의 濃度로 稀釋시켜 容量法으로 標定하여 貯藏液으로 했다.

其外 金屬鹽의 水溶液(Th, Ce, Zr, Fe, Al, Mg 등)과 酸類는 E. Merck製 特級試藥, Gelatin은 E. Merck製와 U.S.P.를 使用하고 蒸溜水는 2回 以上 再 蒸溜한 것을 使用했다.

實 驗

1. H₂SO₄ 支持電解質

Kolthoff와 Harris等^{2),3)}은 0.2 M보다 높은 酸性에서는 Uranyl波는 酸性度의 增加에 따라 같이 增加하고 보다 높은 酸性(2M-醋酸)度에서 第一波는 Uranyl ion 濃度에 比例하지 않으므로 強한 酸性溶液을 支持電解質로 하는 것을 환영하지 않고 있다. 本實驗에서는 定量分析의 基礎가 되는 可逆還元인 第一波에 對하여 支持電解質인 황산의 濃度를 變하여 주면서 波의 型, 感度, 再現性에 對하여 檢討하였다. Fig. 1.에서 보는 바와 같이 황산의 濃度가 2N까지는 擴散電流가 增加하다가 2.4N 近傍에서 一定한 値를 나타내고 以上 濃度가 커질수록 減少하여짐을 볼 수 있다. 그리고 酸

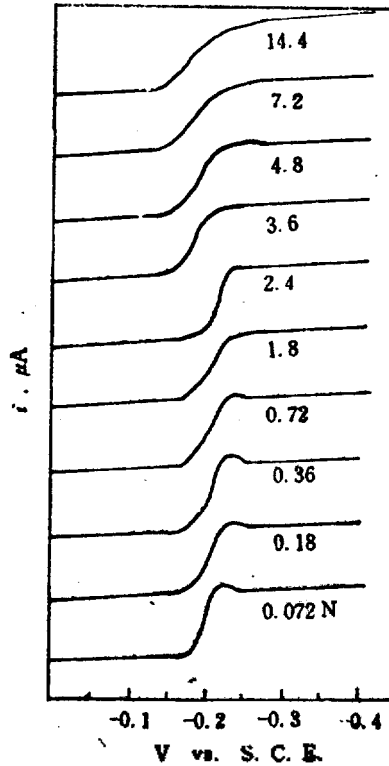


Fig. 1. Effect of Conc. of H₂SO₄ on the wave of UO₂⁺ 0.71 mg/ml, UO₂⁺ 0.001% Gelatin C.R. 50 μA

性度가 낮은 狀態에서는 약간의 高揚現象(極大 抑制劑를 加하여도 이 現象은 除去되지 않음)이 나타나서 波가 良好하지 못하고 濃度가 커질수록(3N 以上) 波가 완만하여져서 殘餘 電流部分이 良好하지 못하였다.

2. 2.4 N-H₂SO₄ 支持電解質

앞서와 같이 Kolthoff 등이 Uranyl ion에 對하여 強酸性(醋酸)의 支持電解質을 避한 것을 報告하였으나 그後 Weber¹⁾ 등의 報告와 本文 實驗 1을 基礎로 하여 迅速定量을 期해 보는 것이 本實驗의 한 目的이므로 此에서 選擇한 支持電解質의 濃度에서 Uranyl ion 舉動을 살펴 본 結果 $E^{1/2} = -0.19V \text{ vs. S.C.E.}$ 에서의 第一段波는 擴散電流가 濃度에 比例함을 볼 수 있고 $id/Cm^{2/3}t^{1/6}$ 의 값도 大略 1.5였으며, 還元波의 波型 解析을 하여 還元電子數를 求하였더니 1에 가까웠기 때문에 U(VI)→U(V)로의 還元임을 證實할 수 있었다. Fig. 2.가 擴散電流와 濃度와의 關係를 表示한 그림이다.

3. 共存 ion의 影響

共存 ion을 除去치 않고 Uranium을 定量할 수 있는

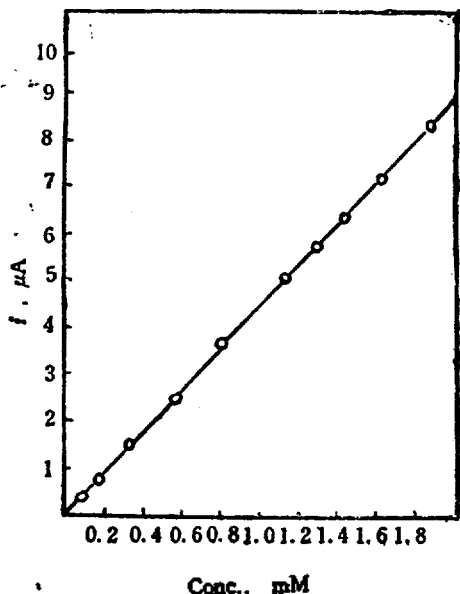


Fig. 2. Calibration Curve of UO_2^{2+}
2. $N \cdot I_2SO_4$ 0.001% Gelatin

能性を 찾는 것이 본 연구의 일부이기 때문에 monazite 鑛石속에 함유하는 각 ion 에 대하여 檢討할 必要가 있다. 그들 共存 ion 의 種類는 뒤의 文獻^{(15), (16), (17)}에서 擇했다.

Uranyl ion 보다 後期 放電者는 主로 稀土類金屬 ion 이며 前期 放電者는 鐵이다. Uranyl ion 과 重復하는 放電 ion 이 없기 때문에 波分離가 良好하며 이를 檢討가 容易했다.

a. 鐵의 影響에 對하여: Polarograph 法에 있어서 前復極劑의 還元波가 以後의 波에 미치는 影響은 크며 monazite 鑛石속에 鐵이 상당量 들어있다. Fe^{+++} ion 의 還元은 零加電壓에서 벌써 擴散電流를 주고 水銀의 陽極溶解波의 重復等 混合電位의 現象을 보여 주었는데 일어난 擴散電流는 良好하고 Fe^{+++} 의 濃度에 比例했다. Uranyl ion 濃度에 比하여 鐵의 濃度가 커질수록 Uranyl ion 의 擴散電流가 약간 增加함을 보여 주었고 鐵의 濃度가 Uranium 濃度의 1000倍 以上이면 6%의 擴散電流增加를 보여 주었다. 그러나 半波電流에는 影響이 없었다.

b. 其他 ion 의 影響에 對하여: Th, Ce, Zr, Al, Mg, Ti, Ca, Y, La, Dy, 等の ion 은 모두 半波電位가 Uranyl ion 보다 훨씬 負側이기 때문에 波分離는 良好하였고, 亦是 半波電位에는 影響이 없었다. 이들 ion 의 濃度가 共通의으로 Uranyl ion 의 1000 倍인 5~10%의 擴散電流減少를 보여 주었다.

c. Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} 等の 影響에 對하여: Cl^- , NO_3^- 等은 別 影響이 없었으나 PO_4^{3-} 의 影響은 크며 實際로 monazite 鑛石속에는 磷酸(磷酸化合物)이 含有되고 있으며 PO_4^{3-} 의 存在는 Uranyl ion 波에 3~4%의 減少를 보여 주었다. 이 PO_4^{3-} 의 除去는 困難한 點이 많으며 後에 다시 檢討하고자 한다.

d. 合成試料溶液의 分析: monazite 鑛石과 類似한 組成의 溶液을 合成하여 Uranium 의 量을 測定하여 보았다. 分析結果를 Table 1. 에 表示하였다.

Table 1. Result obtained for the Analysis of Synthetic Samples

Samples	Taken(g/l)	Found(g/l)	Error (%)
1	1.25 ₄	1.23 ₈	-1.5
2	0.67 ₂	0.65 ₈	-2.1
3	0.36 ₃	0.36 ₀	-0.8

4. Monazite 鑛石의 分析

試料의 採取는 地質學的인 方法으로 Monazite 鑛床 또는 試物의 代表로 認定되는 部分을 採取하여 磁力選鑛機에서 純粹하게 分離하여 顯微鏡下에서 純度를 檢査하였다⁽¹⁸⁾. 鑛石은 200~250 mesh 로 粉碎하여 濃縮 산法으로^{(15), (16), (19), (20)} 處理하여 最後로 試料溶液이 2.4 N 比에 하여 Polarogram 記錄을 하였다. 定量은 後期 標準添加法에 依해서 했다. Table 2. 의 分析結果를 얻었는데 比較定量으로 重量分析에 依한 分析值과 약간의 差가 있었다.

Table 2. Determination of Uranium and Comparison with Other Methods

Solution	Reference Method*	Polarographic Method
螢山포	0.41	0.42
안성군	-	0.25
구례	0.27	0.24
당월리	-	0.25
용두리	0.23	0.26
황용강	0.18	0.21
장포원	0.24	0.24
원리	0.22	0.23

U% *Gravimetric Analysis

考 察

共存 ion 中 鐵은 分離할 必要가 있으며, 磷酸의 妨害는 있다. 共存 ion 除去後의 分析에 對해서는 檢討中

이며 分析時間 短縮에 對하여는 再 檢討할 必要가 있다고 본다.

끝으로 本 實驗에 試料鑛石을 提供하여준 中央地質鑛物研究所에 깊히 感謝를 한다.

引用 文 獻

- (1) W.E. Harris and I.M. Kolthoff: *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1484(1945)
- (2) I.M. Kolthoff and W.E. Harris: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1175(1946)
- (3) I.M. Kolthoff, W.E. Harris, and G. Matsuyama: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1782(1944)
- (4) D.M.H. Kern and E.F. Orleman: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2102(1949)
- (5) K.A. Kraus, F. Nelson, and G.L. Johnson: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2510(1949)
- (6) E.S. Kritchewsky and J.C. Hindman: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2096(1949)
- (7) K.A. Kraus and F. Nelson: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2517(1949)
- (8) W.E. Harris and I.M. Kolthoff: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 446(1947)
- (9) 石橋, 巖永: *日化.*, **80**, 166(1959)
- (10) 村田壽典: *日化.*, **81**, 440(1960)
- (11) D.J. Fisher, P.F. Thomason: *Anal. Chem.*, **28**, 285(1956)
- (12) D.I. Legge: *Anal. Chem.*, **26**, 1617(1954)
- (13) C. Carruthers: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 70(1943)
- (14) V.B. Vour, M. Branica, O. A. Weber: *Archiv. Kem.*, **25**, 235(1953)
- (15) 文卓珍: *科研彙報* **3**, **1**, 11(1958)
- (16) 黑田: *鑛物鑑定分析法*
- (17) 岩波: *理化學辭典*(1956)
- (18) 중앙지질광물연구소: *지질광상조사연구보고*, 제 **2호** 161(4291, 11)
- (19) R.P. Larsen: *Anal. Chem.*, **31**, 545(1959)
- (20) R.N. Roger: *Anal. Chem.* **31**, 2071(1959)