プロセス廃液中のウランの遠隔式ポーラログラフ定量法

江 村 悟 , 杉 川 進*

ビューレックスプロセス廃液中のウランの遠隔定量に適用できるポーラログラフ定量法および遠隔装置について検討した。廃液中に溶解した有機溶媒の影響は凝析剤として3.5Mの硫酸アンモニウムを添加することによって除去することができた。また、亜硝酸に対しては尿素の添加によって除去できた。種々検討の結果、次のような方法を提案する。ポーラログラフセルに試料溶液 500 μ l と 3.5M 硫酸アンモニウム, 1M 硝酸, 0.1M 尿素の濃度となっている支持電解質溶液 5.0 ml を加え混合し、窒素ガスを 15 分間通気する。直流ポーラログラムを $-0.3 \sim -0.9$ V vs. Hg でとり検量線を用いてウランを定量する。 9.0×10^{-4} M $\sim 5 \times 10^{-2}$ M のウランを含む合成廃液に対する相対標準誤差は ± 2.5 % 以下であった。また、直接操作と遠隔操作との精度を比較したところ有意性は認められなかった。

1 緒 言

核燃料再処理の Purex Process においてその再処理廃液 (1 AW) 中には核分裂生成物、硝酸、亜硝酸、飽和の T. B. P. およびその放射線分解生成物、腐食生成物が含まれている。この溶液中の微量ウランを定量する場合、その溶液の放射能レベルから考えてポーラログラフ定量法がきわめて有効である。

村田¹⁾は支持電解質溶液にエチルアルコールを用いて T. B. P. および亜硝酸の除去を行っており、Propst²⁾は亜硝酸、鉄の影響を除くため支持電解質溶液としてアスコルビン酸を用いている。また、T. B. P. の妨害を除くため 30% T. B. P.-dodecane を飽和した硝酸溶液³⁾やゼラチン⁴⁾を用いている報告もある。一方、本島⁵⁾は硝酸による不均等化反応を除くため硫酸アンモニウム-硝酸を支持電解質溶液として、メタノール飽和の窒素ガスを通気して亜硝酸を、また T. B. P. に対してはベンゼンを添加して抽出除去を行なっている。これらの方法は不均等化反応や T. B. P. の影響が残ったり、あるいはポーラログラムが不明りょうでかつ電流感度が低いなどの欠点が見られる。他方、実験台においてじゅうぶん満足しうる方法であっても遠隔化への適用を計ると遠隔装置、器具、マニプレータおよび操作などの兼ねあいから困難となってくる場合もある。ポーラログラフ用遠隔装置としてはインライン装置の報告が主であってしゃへいされたセルに内装するものとしてはきわめて少ない。Jackson⁶⁾のマグネットを利用した装置は可動部分が少ない反面、取り扱いにかなりの熟練を要するように思わ

れる。著者らはプロセス廃液中の微量ウランの遠隔管理分析を行なうため、ポーラログラフ用遠隔装置と定量法との関連において検討を試みた。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

硝酸ウラン標準溶液は純金属ウランを濃硝酸に溶解し、これを重量法により標定した。

トリブチルリン酸 (T. B. P.) は市販 1 級品をアルカリ洗浄後、水蒸気蒸留を行ない、最後に減圧蒸留したものを用いた。

ドデカン は Progil 製をそのまま使用した。

溶媒の放射線損傷の検討のため、30% TBP-dodecane を当研究所の ⁶⁰Co 照射室で 16 kCi の ⁶⁰Co 線源により照射した。全線量は 1.34×10^6 r であった。

その他の試薬はすべて特級を用いた。

2.2 装 置

ポーラログラフ：柳本製自記ポーラログラフ PA 102 型および加圧強制滴下装置 PCD-1 型を使用した。

電解セル：実験台では通常、市販されているものを、また遠隔用として Fig. 1 のようなものを使用した。

遠隔装置：ポーラログラフ本体および加圧強制滴下装置をしゃへいされた分析セル外に設置し、一方、試料溶液と直接接触する電解セル、電解セルホルダー、キャビラリー、発振子などは鉛厚 15 cm の分析セル内に設置して全操作をトングマニプレーターと遠隔装置のコントロールボックスで行なえるように設計した。そのブロックダイアグラムを Fig. 2 に、また内装状態を Photo. 1 に示す。装置はエレベーター、電解セルホルダー、キャビラリー、脱酸素用チップ、発振子、キャビラリー洗浄ノズル、洗浄液受器、廃液-水銀分離容器、試薬添加器などから構成されている。Fig. 1 の電解セルホルダーはテフロンブロックを U 字型にくりぬいてあり水銀が満たさ

* 日本原子力研究所燃料開発部：茨城県那珂郡東海村

Fig. 1 Polarographic cell and holder

(1) Cell, (2) Pt wire, (3) Teflon plug, (4) Polyacrylate window, (5) Pt wire, (6) Teflon, (7) Mercury

れているため電解セルをそう入するだけで対極の電気的接続を簡単に行なうことができる。このホルダーはエレベーターにより上昇してキャピラリー、窒素ノズルの位置まで電解セルを持ち上げる。この場合、ホルダーの白金線に接続されているリード線は架台内のリード線巻取器によって自動的に巻き取られ、エレベーターの昇降時には常に伸張状態となっている。キャピラリーの洗浄は操作が容易で効果を上げるためノズル機構のシャワーをキャピラリーの周囲に設けた。洗浄する際はホルダーを下げ洗浄液受器を回転させキャピラリーの真下にセットする。洗浄液は水銀-廃液分離容器を経てドレーンへ、一方、使用済水銀は分離されてポリエチレンビンに回収される。支持電解質溶液は分析セル前面の試薬添加器で計量し窒素ガスにより圧送注入する。恒温そうは取り扱いがむずかしいため使用していないが、施設が空気調節

Photo. 1 Interior of analytical cell where "Remotely operated polarographic cell" is set

Fig. 2 Block diagram of remote polarography

I: Control box, II: In-cell equipment, (1) Drop stat (2) Polarograph, (3) Water, (4) Gas, (5) Hg reservoir, (6) Vibrator (Ba-Ti plate), (7) Capillary, (8) Cell, (9) Three way solenoid valve, (10) Two way solenoid valve, (11) Elevator motor

されていることや分析セルの重しやへいにより熱負荷が小さいことなどから必要に応じ温度補正を行なう。そのほか、ボールジョイント、特殊コネクターを設け、修理に備え遠隔保守が可能にしてある。

測定条件: 水銀池対極

強制滴下 3 秒 (水銀池内圧 0.5 kg/cm²)

感 度 {0.004 μA/mm {0.02 μA/mm {0.1 μA/mm
ダンピング {5 μF {25 μF {100 μF

温度は実験台では 25 ± 1°C, 遠隔法では水温 14.5 ~ 18°C.

3 実験および結果

3.1 T. B. P. の妨害除去

抽出プロセスに使用する T. B. P. は微量ではあるが水溶液に溶解する。この溶解した T. B. P. は硝酸溶液中のウラニルの還元電位付近で滴下水銀電極に吸着されるか、あるいはフィルムを形成してウラニル波を著しく妨害する。33.3% T. B. P.-Amsco 125-90W の場合、25°C における T. B. P. の水への溶解度は 0.28 g/l, 3M 硝酸へは 0.21 g/l と報告されている。ウラニル波への影響は、 $1 \times 10^{-4} M$ T. B. P. の存在でその波高を減少させ、濃度の増大とともに波高の減少は著しくなり、溶解度以上のエマルジョンではポーログラフ波は観察できなくなる。水溶液中に存在する T. B. P. の影響をおさえるため高濃度の硫酸アンモニウムを用いて検討を行なった。

Fig. 3 に硫酸アンモニウムとウラニル波高との関係を示した。T. B. P. を含まない場合には硫酸アンモニウム濃度 1M で波高が最大となり、濃度の増大とともに波高は減少し、3.0~3.5M で一定となる。一方、T. B. P. が

Fig. 3 Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ concentration on wave height of uranyl

(1) $\text{HNO}_3 : 1M$, $U : 4.9 \times 10^{-4}M$; (2) $\text{HNO}_3 : 1M$, $U : 4.9 \times 10^{-4}M$, $\text{TBP} : 7.5 \times 10^{-4}M$

Fig. 4 Electrocapillary curve

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	HNO_3	TBP
(1)	3.3M	0.83M	$1.2 \times 10^{-4}M$
(2)	3.3M	0.83M	—
(3)	—	0.41M	—
(4)	—	0.41M	$1.2 \times 10^{-4}M$

共存するとその波高は $1M$ で最低となり, 以後, 硫酸アンモニウムの濃度の増加で波高は回復し, $3.0M$ 以上では T. B. P. と無関係な挙動を示す. Fig. 4 の電気毛管曲線から硫酸アンモニウムを含まない (4) は電気毛管

極大の電位を陽電位側にずらす曲線 (1) は (2) の場合とよく一致した. $3.5M$ 硫酸アンモニウム水溶液への T. B. P. の溶解度を赤外吸収スペクトル法により定量した結果 0.06 g/l であった. この量はウラニル波を妨害するにじゅうぶんな量であることから高濃度硫酸アンモニウムは溶存する T. B. P. の溶解度を減少, 分離する効果よりも凝析させ滴下水銀電極へ T. B. P. が吸着されるのを防いでいるためと推論される. 以上の結果から, 支持電解質として $3.5M$ の硫酸アンモニウムを用いることにした. Fig. 5 に T. B. P. 濃度との関係を示した. また, T. B. P.-dodecane の分解生成物による影響を調べるため $1M$ 硝酸, $3.5M$ 硫酸アンモニウムおよび $4.9M \times 10^{-4}M$ 硝酸ウラニルを含む溶液に全線量 $1.34 \times 10^8 \gamma$ 照射した 30% T. B. P.-dodecane を飽和させた試料に対しウラニル波を測定した結果, なんらの影響を受けなかったことがわかった.

Fig. 5 Elimination of the effect of TBP with 3.5M ammonium sulfate

$\text{HNO}_3 : 1M$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO} : 1M$, $U : 4.9 \times 10^{-4}M$

3.2 硝酸濃度の影響

本島ら⁵⁾は硝酸による不均等化反応の影響を避けるため硫酸アンモニウムを用いているが, 本報においても Fig. 6 に示されるように硝酸濃度が $1M$ 以上になると波高は一定となり, 硝酸による影響を避けることができた. そのため支持電解質を $1M$ 硝酸溶液にすることにした.

3.3 亜硝酸イオンの妨害除去

亜硝酸は再処理プロセスにおいてプルトニウム (VI) の還元剤として用いられる. その混入量はプルトニウムの還元消費されたり, 放射線や空気かくはんなどにより分解されるから実際には少ない. しかし, ウラニルの還元波を著しく妨害し, その波高を増加させる.

亜硝酸は (1) 式のようにアミノ基を持っている化合物により

Fig. 6 Effect of HNO_3 concentration on wave height of uranyl

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 3.5M, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: 0.1M,
U: $4.9 \times 10^{-4}\text{M}$

Fig. 7 Effect of concentration of urea in the presence of $5 \times 10^{-2}\text{M}$ NaNO_2

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 3.5M, HNO_3 : 1M, U: $4.9 \times 10^{-4}\text{M}$

のような分解をする。このため分解剤としてアミノ基を有するスルファミン酸、塩酸ヒドラジン、尿素、また還元力の強いアスコルビン酸を用いて検討を行なった。その結果、塩酸ヒドラジンはウラニルの還元波を妨害し、アスコルビン酸は 3.5M 硫酸アンモニウム中でその濃度により波高が変動した。尿素とスルファミン酸は良好な結果が得られた。尿素については Fig. 7 に示すように尿素濃度により波高の影響を受けなかった。亜硝酸の分解剤として尿素を用い、その濃度はプロセス廃液中に含まれる亜硝酸イオンの量を考慮して 0.1M とした。

3.4 その他のイオンの影響

再処理プロセス廃液中に混入してくる元素としてはウラン溶解工程などのステンレス鋼製さうからの腐食生成物、硝酸や亜硝酸の工業薬品および金属ウランの不純物としての Fe^{3+} 、一方アルミニウム 脱被覆溶液から混入

する Al^{3+} が主であって核分裂生成物および有機溶媒の放射線による分解生成物は燃焼率から考えきわめて量が少なく、それらのイオンとしての影響は無視できる。

Table I に Fe^{3+} と Al^{3+} についての影響を示した。

Fe^{3+} は $3 \times 10^{-3}\text{M}$ まで影響なかった。しかし、実際には試料に支持電解質溶液を加えたときの希釈効果を考えると $3 \times 10^{-2}\text{M}$ まで影響がない。一方、 Al^{3+} は $5 \times 10^{-2}\text{M}$ まで影響がない。

3.5 温度による影響

速隔法で定量する場合、恒温そうを用いないため温度による影響が重要となり、ときによっては温度補正が必要となる。その結果を Fig. 8 に示した。室温付近における温度係数は 1.5% であった。

Table I Effect of Fe^{3+} and Al^{3+} ions in the polarographic determination of uranium

Uranium (M)	Ion added	Concentration (M)	Diffusion current, i_d (μA)
4.9×10^{-4}	—	—	1.36
"	Fe^{3+} as $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	1×10^{-3}	1.34
"	"	3×10^{-3}	1.36
"	"	6×10^{-3}	1.30
"	"	8×10^{-3}	1.23
"	"	1×10^{-2}	1.26
1.5×10^{-3}	Al^{3+} as $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	—	3.6
"	"	1.5×10^{-3}	3.5
"	"	3×10^{-2}	3.6
"	"	5×10^{-2}	3.5

HNO_3 : 1M, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 3.5 M

Fig. 8 Effect of temperature

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : 3.5M$; $\text{HNO}_3 : 1M$; $(\text{NH}_2)_2\text{CO} : 0.1M$;
 (1) $\text{U} : (1) 7.31 \times 10^{-3}M$, (2) $1.37 \times 10^{-3}M$, (3) $2.74 \times 10^{-4}M$

4 定量操作

試料溶液の放射能レベルがきわめて高いため試料液量を最低限度におさえる必要があることおよび小容器を用いての希釈操作がきわめてむずかしいため、通常のメスフラスコによる希釈を行わず一定量の試料液と支持電解質溶液を加えることにした。すなわち、ポーラログラフ用電解セルにウランを含む試料液を遠隔ピペッター⁸⁾で $500 \mu\text{l}$ とし、これに支持電解質、妨害除去剤を含む溶液 ($1.0M$ 硝酸, $3.5M$ 硫酸アンモニウム, $0.1M$ 尿素) 5.0 ml を分析セル前面から試薬添加器により圧送添加し 15 分間窒素ガスを通じ、液を混合すると同時に脱

酸素する。ついで水銀対極で $-0.3 \sim -0.9 \text{ V}$ の直流ポーラログラムをとりその波高を測定し、あらかじめ作成した検量線からウラン含量を求める。

5 検量線

$3.5M$ 硫酸アンモニウム + $1.0M$ 硝酸の支持電解質溶液 5.0 ml に $0.1 \sim 20 \text{ mg}$ までのウランを含む溶液を調製し、ここから $500 \mu\text{l}$ をとり、定量操作に従ってウラン濃度と波高の関係について検討した。試料液量を限定し、感度を切り換えて作成した検量線 (Fig. 9) では $0.1 \sim 20 \text{ mg}$ までのウランと波高の間には直線関係が成立する。

6 合成試料の分析

プロセス溶液と類似の組成の溶液を合成し通常の実験

Fig. 9 Calibration curve for uranyl determination

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : 3.5M$; $\text{HNO}_3 : 1M$; $(\text{NH}_2)_2\text{CO} : 0.1M$;
 Sensitivity: (1) $0.004 \mu\text{A}$, (2) $0.02 \mu\text{A}$, (3) $0.1 \mu\text{A}$

Table II Analysis of synthetic mixture, similar in composition to plant solution

U taken (mg)	Direct		Remote		Calculated "F" ratio††
	U found (mg/ml)	SE _R † (%)	U found (mg/ml)	SE _R † (%)	
0.216	{ 0.212, 0.213, 0.213, 0.212, 0.218	av. 0.213 ₆ ± 1	{ 0.205, 0.215, 0.207, 0.215, 0.215	av. 0.211 ₄ ± 2	3.1
0.360	{ 0.352, 0.374, 0.352, 0.362, 0.362	av. 0.360 ₄ ± 3	{ 0.357, 0.362, 0.350, 0.357, 0.367	av. 0.358 ₆ ± 2	2.1
1.08	{ 1.06, 1.06, 1.06, 1.08, 1.08	av. 1.06 ₆ ± 1	{ 1.09, 1.09, 1.09, 1.09, 1.08	av. 1.08 ₈ ± 0.5	5.9
12.0	{ 12.0 ₄ , 12.0 ₄ , 12.1 ₄ , 12.0 ₄ , 12.1 ₄	av. 12.0 ₈ ± 1	{ 11.8 ₇ , 11.9 ₄ , 12.1 ₃ , 12.1 ₈ , 12.0 ₀	av. 12.0 ₂ ± 1	5.4

Synthetic waste composition: $2.5M \text{ HNO}_3$, $2 \times 10^{-3}M \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$, $2 \times 10^{-2}M \text{ NaNO}_2$, $5 \times 10^{-2}M \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$, $1.2 \times 10^{-3}M \text{ T.B.P.}$ (irradiated $(1.34 \times 10^8 \gamma, {}^{60}\text{Co})$), $0.216 \sim 12.0 \text{ mg/ml U}$

† 95% Probability level, †† Theoretical "F" ratio: F (4.4 : 0.05) = 6.39, F (4.4 : 0.01) = 15.98

台操作と遠隔ピペッター、試薬添加器、ポーラログラフ用遠隔装置による遠隔法でウラン量を測定し両者を比較した。試料溶液としては次の組成のものを調製した。硝酸 2.5M, 硝酸第二鉄 $2 \times 10^{-3}M$, 亜硝酸 $2 \times 10^{-2}M$, 硝酸アルミニウム $5 \times 10^{-2}M$, T. B. P. (全線量 $1.34 \times 10^3 \gamma$ 照射) $1.2 \times 10^{-3}M$, ウラン 0.216~12.0 mg/ml. また支持電解質には 3.5M 硫酸アンモニウム, 1.0M 尿素を含む混合溶液を使用した。その結果を Table II に示す。

各定量値は5回測定の平均値である。また、F検定により両者を比較したところ有意性は認められなかった。

7 結 語

ビューレックスプロセス廃液中の微量ウランをポーラログラフ法で定量する場合、通常の実験台では生じないような操作上の問題がある。そのためには遠隔用装置と定量法とを一体として考慮しなければ管理分析として使用することはできない。FP を含まない合成プロセス廃液 (ウラン濃度 $4.2 \times 10^{-4} \sim 8.4 \times 10^{-2}M$) に本装置および方法を適用した結果、簡単にまた精度よくウランを定量できる実験操作を得た。また、遠隔法における所要時間はサンプリングに要する時間を別とすれば通常法とほとんど変わらなかった。

文 献

- 1) 村田寿典：日化, **81**, 1244 (1960).
- 2) R. C. Propst : *U. S. AEC, DP-618* (1961).

- 3) J. Mashall, J. Kendeer : *Anal. Chim. Acta*, **31**, 490 (1964).
- 4) N. L. Gusev, *et al.* : *NSA*, **20**, 20630 (1966).
- 5) 本島健次, 岡下 宏, 坂本 保 : 本誌, **13**, 1047 (1964).
- 6) C. Jackson : *UKAEC, AERE ES/R/2491* (1958).
- 7) L. L. Burgen, R. C. Fosman : *U. S. AEC HW-20936* (1951).
- 8) 江村 悟, 中原嘉則, 大貫 守, 河野信昭 : 原子力誌, 投稿中。

☆

Remotely operating polarographic determination of uranium in process waste solutions.

Satoru EMURA and Susumu SUGIKAWA (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki-ken)

A remotely operating polarograph was developed and a new polarographic method were established for the determination of uranium in waste of purex process.

The interference of dissolved organic solvent (TBP) was eliminated by adding ammonium sulfate (3.5 M) as a coagulator. Also, interfering nitrous acid was destroyed by urea.

The recommended procedure is as follows; In a polarographic cell, mix 500 μl of the sample solution and 5.0 ml of supporting electrolyte containing 3.5 M ammonium sulfate, 1 M nitric acid and 0.1 M urea. After deaeration with nitrogen for 15 minutes, d. c. polarogram is recorded from -0.3 to -0.9 V vs. mercury anode. Uranium content is determined referring to a calibration curve.

For the synthetic waste solution containing of $9.0 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2} M$ uranium, the relative standard deviation was less than 2.5 per cent. Precision data for bench top as well as for the remote procedure showed no significant difference.

(Received June 7, 1967)