技術報告

核燃料再処理プロセスにおけるウラン及びプルトニウムの
インライン分析への微分パルスボルタンメトリーの応用久野祐輔[®], 雛 哲郎, 佐藤宗一, 秋山孝夫^{*}

(1990 年 9 月 20 日受理)

使用済み核燃料再処理工場の効率的な運転には、再処理プロセス中のウラン (U) 及びプルトニウム (Pu) 濃度のリアルタイムでの分析が不可欠である。そこで、対象溶液の組成を変化させる必要がなく、直接分析が可能な微分パルスボルタンメトリーに注目し、インライン分析法としての適用を試みた。電極の選択に当たっては、プロセスへ影響を及ぼさないこと、保守が容易であることなどを考慮し、貴金属のみを使用することにした。すなわち、作用電極に金、参照電極及び対極に白金を選び、これらを 1 本の樹脂に埋め込んで電極プローブとした。又高範囲の濃度測定のために、作用電極には有効面積が 0.008 mm^2 及び 0.8 mm^2 の 2 種類を用いた。更に、多くのプロセスでは対象溶液が流動しているため、流動に影響されないプローブの形状を考案した。その結果、硝酸濃度 $0.5 \sim 5 \text{ M}$ の範囲において $1 \sim 200 \text{ g l}^{-1}$ の U, $0.2 \sim 5 \text{ M}$ の範囲において $0.5 \sim 20 \text{ g l}^{-1}$ の Pu を約 5% の精度で定量できることが分かった。又、使用済み燃料溶解液など高放射性のプロセス溶液に対しても適用できることを確認した。

1 緒 言

微分パルスボルタンメトリー (以下 DPV と略記) は、電位規制タイプのボルタンメトリーの中でも最も感度及び分解能に優れた手法である。一般に DPV には水銀を用いるが、本法をインライン分析に適用するためには、プロセスへの影響がない固体電極が適切と考えられる。この場合、電極表面の汚れの除去及び電極材料の選択などが問題となる。電極表面の洗浄方法のうちインライン分析に最も適したものとして電気化学的方法^{1)~3)}が挙げられる。Skea ら⁴⁾は、作用電極として比較的長期間表面活性が維持できる金を用いると共に、電極電位を高電位 ($0.95 \text{ V vs. 白金準参照電極}$, 以下 Pt と略記) に保持することにより、電極表面の活性が保たれるため、インライン分析用電極として長期使用できるとしている。本研究では、これらの知見を基に貴金属のみから成る電極プローブを試作し、最適測定条件、電極洗浄条件を求めた。又本技術を再処理プロセスに適用するため、硝酸濃度、核分裂生成物など不純物、及び液温の影響について検討すると共に、実際のプロセス溶液の大部分が流動している点を考慮し、電極近傍の溶液が、ほぼ静止するような電極プローブの形状についても検討を行

った。更に、実際の再処理プロセス溶液を用いた確認試験も実施したので報告する。

2 実 験

電解は、北斗電工製のポテンシオスタット、ファンクションジェネレーターをコンピューター制御で操作できるシステムによって行った。測定に当たっては、電位走査及び停止の操作を組み合わせたパターン (後述) を繰り返す方法を採用した。又ボルタモグラム測定に当たっては、発生した微分パルス周波数に同調した電流をサンプリングするが、その位置は電気的ノイズや電気二重層の充電による影響を考慮し、パルス立ち上げ後 30 ms 経過した時点とした。又、このときのパルス電解時間及び次のパルスまでの待ち時間はそれぞれ 50 ms とした。

電極には Fig. 1(A) に示すように金製作用電極 (金純度: 99.99%) 及び $1.0 \text{ mm}\phi$ の白金製準参照電極、対極をエポキシ樹脂で固め、1 本の棒状の電極プローブとしたものを用いた。作用電極は樹脂母材と共に切断することにより表面積 (0.008 mm^2 又は 0.8 mm^2) を一定にした。実験には動力炉・核燃料開発事業団東海再処理工場において回収された硝酸ウラニル溶液 $\{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 310 \text{ g l}^{-1}\}$ 全金属不純物濃度 50 ppm 以下)、硝酸プルトニウム溶液 $\{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4, 220 \text{ g l}^{-1}\}$ 全金属不純物濃度 300 ppm 以下) を適宜希釈して用いた。他の試薬と

^{*} 動力炉・核燃料開発事業団: 319-11 茨城県那珂郡東海村村松

Fig. 1 electrode probes

A: electrode for stationary solution; B: electrode for flowing solution. 1: Au working electrode; 2: Pt reference electrode; 3: Pt counter electrode; 4: epoxy resin

して硝酸ストロンチウム $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 硝酸ジルコニウム $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, モリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 過テクネチウム酸アンモニウム NH_4TcO_4 , 塩化ルテニウム $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 硝酸セシウム CsNO_3 , 硝酸セリウム(III) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 硝酸鉄(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 硝酸クロム $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ を 1 M 硝酸水溶液に溶解して用いた. 又ロジウムについては, 市販の $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (2 M 硝酸系) 標準水溶液を用いた.

3 結果と考察

3.1 測定条件の検討

微分パルス波形におけるパルスの大きさ (電圧パルス幅) の増大は, 感度すなわちピーク電流を大きくするが, 精度を悪くする原因となる. 又, パルス間隔, 電位走査速度もピーク電流に対し同様な影響を示す. 更に, 電極の表面を常に一定の活性状態に保つため高頻度で電気化学的洗浄を行う必要がある. 以上の観点から好適測定条件を検討した結果, Fig. 2 に示す測定パターンを得た.

3.2 U, Pu ボルタモグラム

硝酸ウラニル及び硝酸プルトニウム(IV) 混合溶液を

Fig. 2 Optimized scan pattern for voltammetry of uranium and plutonium

Fig. 3 Differential pulse voltammograms of uranium(A) and plutonium(B)/(cathodic scan)

Concentrations: 1, 47.3 g l⁻¹(U); 16.5 g l⁻¹(Pu); 2, 23.7 g l⁻¹(U), 8.3 g l⁻¹(Pu); 3, 11.8 g l⁻¹(U), 4.2 g l⁻¹(Pu)

測定した結果, Fig. 3 に示すようなボルタモグラムを得た. 参照電極に白金を採用しているため, 必ずしも一定の電位にピークは得られないが, 両者のピークは相対的に一定した位置に得られることを確認した. ピーク位置は, U, Pu についてそれぞれ負電位方向に電位を走査

した場合 $-0.8 \sim -1.0$ V (vs. Pt), 及び $-0.15 \sim +0.05$ V (vs. Pt) 付近であった. なお上記電位走査パターンを繰り返した場合, 3 回目以降の測定において, 安定した波高が得られることが分かった. プルトニウムは, 硝酸水溶液中では不均化し複数の原子価状態を採ることが知られている. そのため Pu(III), Pu(VI) についても検討を行った. その結果 Pu(III) については, Pu(IV) と等価の応答が得られることが分かった. Pu(VI) については, 有意な応答が得られなかった. しかし実際多くのプロセスでは, Pu は, その大部分が Pu(IV) 又は (III) であり, それらに対しては, 本手法は十分適用可能と考えられる.

3・3 酸濃度の影響

DPV をインライン分析法として用いる場合, 支持電解質を添加することは不可能である. しかし, ピューレックス法による核燃料再処理プロセスでは, 硝酸濃度により工程が制御されていることから, 測定対象溶液は常に硝酸水溶液系である. このため, 硝酸が支持電解質の働きをなすことが期待される. しかし, ピーク電流値は酸濃度によって影響される可能性もあるので, 硝酸濃度の影響を検討した. Fig. 4 は幾つかの異なる U, Pu 濃

Fig. 4 Effect of different concentrations of nitric acid on the determination of uranium and plutonium 1: 121.2 g l⁻¹, 2: 90.9 g l⁻¹, 3: 30.3 g l⁻¹, 4: 18.2 g l⁻¹, 5: 4.32 g l⁻¹, 6: 1.73 g l⁻¹, 7: 0.29 g l⁻¹. *Observed concentrations are calculated with calibration curve obtained at 1 M HNO₃.

度の溶液に対し硝酸濃度を 0.2~5 M 範囲で変化させた場合の応答電流の変化を, 見掛けの濃度値として示したものである. 本測定において 30 g l⁻¹ 以上の濃度の U については面積が 0.008 mm² の作用電極を, その他の測定については 0.8 mm² のものを用いた. 図から明らかなように, U については U の高濃度溶液 (121.2 g l⁻¹) を除き, 0.5 M 以上の硝酸濃度ではほぼ一定のピーク電流値が得られることが分かった. 又, Pu については, 対象とした Pu の濃度範囲 (0.5~20 g l⁻¹) において 0.2~5 M の硝酸濃度に対し, その影響は無視できることが分かった.

3・4 共存物質の影響

典型的な処理燃料として平均燃焼度 3×10^4 MWDt⁻¹ の PWR 燃料を想定した場合の Origen⁵⁾ による計算結果によれば, 共存核分裂生成物 (以下 FP と呼ぶ) の濃度は, Pu に対し最大 40 wt% (希ガスを除く) であった. そのため主要 FP に相当する下記のイオンについて, Pu に対する重量組成比が 1 となるよう U, Pu 混合溶液 (U/Pu=200, 1 M 硝酸系) に添加調製し測定を行った. その結果, Sr(II), Zr(IV), Mo(VI), Tc(VII), Ru(III), Cs(I), Ba(II), Ce(III), Pd(II) 及び Rh(III) は妨害しないことが分かった. ただし Tc(VII), Ru(III) 及び Pd(II) については有意なピークが検出されることが分かった. 更に, FP 以外の共存物質として, 配管などの腐食生成物である金属イオン及び再処理に必要な酸化還元剤についても影響を調べた. 前者については, Fe(III), Ni(II), Cr(III) を Pu に対する重量組成比が 0.5 となるよう上記の溶液に添加し測定したが, 有意な妨害 ($\pm 5\%$) はなかった. 特にピーク電位が Pu のピーク電位に近接する鉄 (約 0.2 V 負) については, 更に添加量を増し, その影響を調べたが, Pu の 2 倍 (重量濃度) まで無視できることが分かった. 又, 再処理プロセス溶液中に存在し得る酸化還元剤として, ヒドラジン及び亜硝酸について同様な方法で検討を行った. ヒドラジンは Pu に対しわずかに添加した場合 (重量組成比 0.01, 1 M 硝酸系) でも有意な妨害を示すことが分かった. 亜硝酸については, 1 M 硝酸濃度においては妨害は小さく, Pu に対する重量組成比が 0.2 までの共存は有意な妨害とならないことが分かった. しかし硝酸濃度が高い場合はその妨害は顕著となり, 3 M, 5 M 系において同比が 0.02, 0.01 で亜硝酸の妨害が有意となることが分かった. ただし, 大部分の再処理プロセス溶液における亜硝酸濃度は低いため, その影響を受けずに測定できるものとする.

3・5 使用済み核燃料溶解液の測定

高放射性試料取り扱いセルにボルタンメトリー電極プローブを導入し、使用済み核燃料溶解液中の U 及び Pu の測定を行った。実験には燃焼度 27500 MWd t^{-1} 、832 日冷却の使用済み軽水炉燃料の溶解液（溶解後 1 か月以上経過したもの）を用いた。4 回の繰り返し測定の結果（U: $179 \pm 8 \text{ g l}^{-1}$ 、Pu: $1.50 \pm 0.08 \text{ g l}^{-1}$ ）は、質量分析計を用いた同位体希釈法⁶⁾による分析値（U: 178 g l^{-1} 、Pu: 1.57 g l^{-1} ）と 5% 以内で一致した。又同溶液を用い、長期繰り返しスキャン試験を実施したが、24 時間経過後において記録した 4 回の測定では、U: $180 \pm 10 \text{ g l}^{-1}$ 、Pu: $1.53 \pm 0.11 \text{ g l}^{-1}$ を示し、FP 元素による影響もなく、かつ再現性よく測定できることが分かった。

3・6 流動状態における測定

ボルタンメトリーでは、溶液の対流はピーク電流を変化させる要因の一つであり、一般的には溶液を静止させるか、対流による電極表面の拡散層厚を一定に保たせる。しかし、本法をインライン分析手法として用いる場合、プロセス溶液の流動を静止又は一定にさせることは困難である。そのため、本検討では電極の形状を変えることにより溶液流動の影響を取り除くことにした。実験では、プロセス配管などへの電極プローブの設置を想定し、 $5 \text{ cm } \phi$ のガラス管内を一定速度で循環させた溶液に Fig. 1(B) に示す電極を浸漬させ測定する方法を採った。溶液流のフラックスに対するピーク電流密度の応答

を Fig. 5 に示す。図から明らかなようにピーク電流は、静止状態に比べ、かなりの高速流動（フラックス 1.0 m s^{-1} ）に対しても測定誤差（ $\pm 5\%$ ）内において一致した値となり、一定方向の流動に対しては影響されることがなく測定できることが分かった。

電極を上記の形状とした場合、流動の影響が避けられるが、応答の遅れを生じる可能性がある。このため、溶液濃度を变化させた直後からのピーク電流変動を観察し、応答の追従性を調べた。その結果、濃度変化後少なくとも 30 秒以内に濃度変化に追従した電流ピークの応答が得られることが分かった。

3・7 溶液温度の影響

プロセス溶液温度には、常に多少の変動があるため測定系における温度の影響を調べた。実験としては硝酸ウラニル水溶液（ 40 g l^{-1} ; 1 M 硝酸系）を用い、液温度を $25 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲で $5^\circ (\pm 0.5^\circ)$ ずつ上昇させ、ピーク電流の変動を求めた。その結果、液温度が 1° 上昇するごとに応答ピーク電流値は 1.0% 直線的に増加することが分かった。

3・8 定量範囲及び測定精度

定量範囲は作用電極面積に依存するが、U については、 0.008 mm^2 の作用電極を用いた場合、 $30 \sim 200 \text{ g l}^{-1}$ （1 M 硝酸系）、 0.8 mm^2 のものでは $1 \sim 50 \text{ g l}^{-1}$ （1 M 硝酸系）の範囲で直線検量線（回帰係数：各々 0.9994 及び 0.9996）が得られた。又 Pu では、 0.8 mm^2 の電極で $0.5 \sim 20 \text{ g l}^{-1}$ （1 M 硝酸系）の範囲で直線検量線（回帰係数：0.9998）を得た。測定精度について、短期的及び長期的精度に分けて検討した。前者については同一の硝酸ウラニル水溶液（ 24 g l^{-1} ）及び硝酸プルトニウム水溶液（ 5.8 g l^{-1} ）を 10 回の繰り返し測定により求めた。一方後者については、同液の測定を 10 日間繰り返すことにより確認した。短期的繰り返し精度は U、Pu 各々 1.3%、1.1% であった。又長期的精度は、各々 4.2%、3.6% であった。長期の繰り返し測定試験では、電極表面状態の変化などに基づく誤差を含むため精度が短期の試験結果に比べ悪化したものと考えられるが、その変動は小さく、実プラントにおけるインライン分析ニーズを十分満たすものと考えられる。

Fig. 5 Effect of flow rate on peak current for uranium

Concentrations of uranium: 1, 31.5 g l^{-1} , 2, 10.3 g l^{-1}

今回実施した基礎試験では、作用電極材料に金を用い、かつ電極の表面活性に電気化学的洗浄方法を採用することにより、長期間安定した測定が可能となることが分かった。更に、流動状態においても電極プローブの形

状を工夫することにより, 静止状態とほぼ同様の安定した応答電流が得られることが確認できた. 以上の結果から, 本測定手法は, ヒドラジン, Pu(VI) を有意量含まない工程の溶液中の, ウラン, プルトニウムのインライン分析法として十分適用可能であることが明らかになった.

最後に本研究を実施するに当たり多面にわたり御助言頂いた, UKAEA の D. C. J. Skea 氏に謝意を表する.

文 献

- 1) G. E. Cabaniss, A. A. Diamantis, W. R. Murphy,

- R. W. Linton, T. J. Mayer: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1845 (1985).
- 2) J. Wang, L. D. Hutchins: *Anal. Chim. Acta*, **167**, 325 (1985).
- 3) F. G. Gonon, C. M. Fombarlet, J. F. Pujol: *Anal. Chem.*, **53**, 1386 (1981).
- 4) D. C. J. Skea, K. Burgone: ND-R-1277 (D) (1986).
- 5) M. J. Bell: ORNL-4628 (1973).
- 6) ANSI/ASTM E267-70 (1970).

Application of differential pulse voltammetry to in-line analysis of uranium and plutonium in nuclear fuel reprocessing plant.

Yusuke KUNO, Tetsuro HINA, Souichi SATO and Takao AKIYAMA (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Muramatsu, Tokai-mura, Ibaraki 319-11)

Applicability of differential pulse voltammetry to in-line uranium and plutonium analysis in nuclear fuel reprocessing plant was investigated. The electrode probe was composed of only noble metals. It was designed so that disturbance from solution flow was minimized. It became obvious that the voltammetry can be applied to the direct measurements of uranium ($1 \sim 200 \text{ g l}^{-1}$) and plutonium ($0.5 \sim 20 \text{ g l}^{-1}$) in the highly radioactive process streams with precision of approximately 5%. The presence of small amount of hydrazine interfered with plutonium measurement.

(Received September 20, 1990)

Keyword phrases

differential pulse voltammetry; in-line measurement; nuclear fuel reprocessing; plutonium; uranium.