研究論文

40. 二酸化ウラン中のウラン(VI)の定量法

強リン酸溶解ならびにポーログラフ法

本島健次*, 星野昭*

*Polarographic Determination of Hexavalent Uranium in Uranium Dioxide
Use of the strong phosphoric acid for the dissolution of sample*

By K. MOTOJIMA and A. HOSHINO

An analytical method is proposed for polarographic determination of uranium(VI) in uranium dioxide samples.

A sample weighing 100 to 400 mg is dissolved in 2 ml of the strong phosphoric acid by heating at 200°C for 10 min. After cooling, the solution is diluted to 10 ml with water and subjected to polarography.

The maximum wave of uranium(VI) is suppressed by the presence of uranium(IV). The latter does not interfere with the determination of the former. The wave height of uranium(VI) is affected by the concentration of the strong phosphoric acid, dissolved oxygen, and temperature. Precipitation of uranium(IV) phosphate depends on the concentration of the strong phosphoric acid in final solution.

By this method, as small as 0.025% of uranium(VI) in uranium dioxide can be determined.

I. 緒言

周知のようにウランの酸化物には UO_2 , U_3O_8 , UO_3 , UO_4 などの諸段階があり、その O/U を測定することはウラン酸化物の諸性質を追求するのにきわめて重要なことである。ウラン酸化物の O/U を求める方法としては、水素還元後発生してくる H_2O を定量する方法⁽¹⁾, BrF_3 と反応させて遊離してくる O_2 を定量する方法⁽²⁾などが報告されているが、装置は複雑で、操作もはな雑であり、迅速な分析法の開拓がのぞまれている。

著者らは金属ウラン中の微量不純物のポーログラフによる定量法⁽³⁾を検討しているが、その際に強リン酸をもちいるとウランの溶解が簡単であるばかりでなくウランは4価の状態で安定であることを経験した。この溶解法を二酸化ウランに応用し、このなかに含まれている少量のウラン(VI)をポーログラフ法で定量したところ良好な結果をえたので報告する。

なおこの研究を終了した直後、Burd, Goward による同様な方法⁽⁴⁾が報告されていることを知ったが、検討の手段、定量操作法にかなり差異があるのであえて

報告する。

Burd らは二酸化ウランをリン酸に溶解し、ウランのリン酸塩の沈殿を防ぐため 4N 硫酸で希釈している。しかし強リン酸をもちいれば溶解はきわめて短時間で済み、また希釈に際してリン酸濃度をかなり高く保つことによりウランのリン酸塩の沈殿するのを避けることができ、しかもこの溶液を用いてポーログラフ法で直接ウラン(VI)を定量しうる。また Burd らはウラン(VI)の極大波を抑制するため Methyl Red を使用しているが、検討の結果ウラン(IV)がウラン(VI)の約10倍量以上共存すると極大波は現われなくなり、また極大波が現われてもさして定量の妨害にはならず、実際の場合抑制剤の添加は必要でないことが明らかとなった。

II. 試薬および装置

1. ウラン(VI)標準溶液

U_3O_8 (Johnson Matthey 製) 4.7168 g を少量の硝酸に加熱溶解し、蒸発乾固後濃硫酸 2 ml を加え白煙

* 日本原子力研究所 (Japan Atomic Energy Res. Inst.)

の生ずるまで加熱し、さらに2 mlの濃硫酸を加える。この操作をくりかえし、放冷後水で希釈して正確に1 lにした。この溶液1 mlはウラン4 mgを含む。

2. ウラン(IV)溶液

金属ウラン (Mallinckrodt 製) を強リン酸に加熱溶解し、強リン酸が1/5になるように水で希釈した。

3. 二酸化ウラン

主として Mallinckrodt 製のものを検討に使用した。

4. 強リン酸

試薬特級リン酸約500 gを木羽⁽⁵⁾の方法により300℃まで加熱濃縮して使用した。

5. チッ素ガス

Meitesの方法⁽⁶⁾により、硫酸バナジル溶液で酸素を除いたものを用いた。

6. ポーラログラフ

柳本製 PA105 型ペン記録式ポーラログラフ装置を使用し、水銀対極で測定した。

II. 実験および結果

1. 溶解試薬としての強リン酸

ウランの溶解にリン酸を使用した例としては Rodden らの報告⁽⁷⁾があり、安定なウラン(IV)の溶液をえている。この方法をさらに検討してみると、加熱中にリン酸が直接ウランを溶解するのではなく、リン酸が加熱中に濃縮されてピロリン酸を含む組成の複雑なリン酸、いわゆる強リン酸ができてこれが著しい解砕作用を示すものと解される。

そこで著者らはあらかじめ木羽らの方法に従って300℃強リン酸をつくり、これを使用して金属ウランをはじめ、各種のウラン酸化物を短時間で溶解することができた。

強リン酸は常温では粘度が高く、ピペットなどを使用しては正確な採取が困難である。したがって

Fig. 1 Syringe for SPA
(Strong phosphoric acid)

著者らはFig. 1のような特殊な注射筒を使用し、正確に一定量の強リン酸を採取することにした。これにより2 mlの強リン酸を±0.5%の誤差範囲内で正確に採取することができた。

2. ウラン(IV)の安定性

二酸化ウランの100~400 mgは2 mlの強リン酸を用い、200℃に加熱し10~20分で容易に溶解することができるが、この溶解操作中に空気酸化をうけるかどうかはつぎのようにして検討した。

約500 mgの二酸化ウランを10 mlの強リン酸に溶解したものを2 mlずつとり、220℃でそれぞれ10, 30, 60分間加熱をつづけ、冷却のち10 mlに希釈し、後述する方法にしたがってこれら溶液中のウラン(VI)を定量した。その結果約1時間加熱をつづけてもウラン(VI)の増加は認められなかった。検討結果をTable 1に示す。

Table 1 Effect of heating time on stability of U(VI) in strong phosphoric acid at 220°C
(about 80 mg of U(IV)/2 ml)

Time (min)	10	30	60
Wave height (mm)	5.6 ₀	5.6 ₅	5.6 ₅
U(VI) found (mg)	5.4 ₀	5.4 ₅	5.4 ₅

すなわち強リン酸中では200℃程度でかなり長時間加熱しても空気酸化は受けず、したがって溶解は空気中で行なえばよく、溶解時に酸化されてウラン(VI)が増加しないことが明らかになった。

しかし溶解し、希釈したのちに長時間空气中に放置するときにはわずかに空気酸化を受ける。これに関しはつぎのような検討を行なった。

50~150 mgの二酸化ウランをそれぞれ2 mlの強リン酸に加熱溶解し、10 mlに希釈したものを空气中に放置してウラン(VI)の変化を測定した。検討の結果をTable 2に示す。

Table 2 Stability of U(VI) in diluted strong phosphoric acid at room temperature

Sample (mg)	U(VI) found (mg)		
	—	24 hr	72 hr
50	3.2 ₀	3.4 ₅	4.1 ₀
100	6.4 ₀	6.6 ₀	7.4 ₀
150	9.2 ₀	9.3 ₀	10.0 ₀

酸化によるウラン(VI)の増加は24時間後で約1%, 72時間放置した場合約6%となった。しかし溶解後1時間以内で測定する場合は空気酸化による影響は無視できるものと思われる。

3. 強リン酸の影響

ウラン(VI)の波高におよぼす強リン酸の影響を検討した。強リン酸1~5 ml に一定量のウラン(VI)を加え、10 ml に希釈した溶液の波高を測定したものをFig. 2に示す。なお強リン酸が5 ml 以上の場合には溶液の粘度が高くなり、水銀滴下状態が不定となるので測定は不可能であった。

Fig. 2 Effect of amount of SPA on wave height of U(VI)

強リン酸が増加すると、ウラン(VI)の波高は低くなり感度は減少するが、400 mg の二酸化ウランを 2 ml 以下の強リン酸に溶解すると、溶液がはなはだしく粘ちょうになり、処理が困難となる。また希釈した際ウランのリン酸塩が沈殿するので、強リン酸は 2 ml を用いることにした。

なお検討には、ウラン(VI)は硫酸ウラニル溶液を用いているが、この測定において硫酸イオンは20 mg まで共存しても測定値には影響を全く与えないことを確認している。

4. 溶存酸素の影響

上記リン酸溶液中で酸素の還元波はウラン(VI)と同じ-0.3 V で現われて妨害となるので、あらかじめ溶存酸素は除く必要がある。Fig. 3 はチッ素ガスにより溶存酸素を除いた場合と除かない場合とのウラン(VI)

の波高をプロットしたものである。なお10~15分間チッ素ガスを通気することにより溶存酸素を除くことができる。

Fig. 3 Effect of dissolved oxygen on wave height of U(VI)

5. ウラン(IV)の影響

上記リン酸溶液中でウラン(VI)は極大波を示す。この極大波はウラン(VI)の存在量、測定溶液中のリン酸濃度などにより変化するが、ウラン(VI)約 6 mg 以上で現われる。普通の極大抑制剤で極大波を抑制する方法も考えられるが、検討した結果ウラン(VI)の約10倍量のウラン(IV)が共存するとウラン(VI)の波高を減ずることなく極大波が抑制されることがわかった。この抑制過程をFig. 4に示す。またウラン(IV)が100~400 mg 共存してもウラン(VI)の波高に変化がないことを

Fig. 4 Suppression of maximum wave of U(VI) by U(IV)

Fig. 5 に示す。

実際問題として本定量法ではウラン(VI)が多量存在することになり、二酸化ウラン中のウラン(VI)が数パーセント以下の試料については極大波を示さない。

Fig. 5 Effect of U(VI) on wave height of U(VI)

6. 温度および電極間の距離の影響

温度変化によるウラン(VI)の波高の変化を検討した結果を Fig. 6 に示す。温度上昇に伴って波高の増大するのがみられ、ウラン(VI) 4 mg/10 ml の場合、20°C ~ 40°C における温度係数は約1.6%であった。なお電極間の距離は5 ~ 20 mm の範囲では波高が一定であった。

U(VI) 4 mg, SPA, 2 ml/10 ml

Fig. 6 Effect of temperature on wave height of U(VI)

IV. 定量操作

以上の検討の結果、つぎの定量法を確立した。

試料100~400 mg を石英製の小蒸発ザラまたはビーカーに正確にはかりとり、一定量(約2 ml)の強リン酸を加え、砂ザラ上で約200°Cで加熱溶解する。溶解には普通10~15分間の加熱で十分である。放冷ののち少量の水で10 ml のメスフラスコに移し入れ、室温にまで冷却してから標線まで希釈する。溶液をポーログラフ用水銀対極電解槽に移し、約10分間チッソガスを通じて溶存酸素を除き、一定温度で-0.2~-0.6 V の間のポーログラムを記録し、波高を求める。

なお検量線はウラン(VI)の標準溶液を10 ml のメスフラスコにとり、これに溶解に用いたのと同量の強リン酸を加えて10 ml となし、同様にしてつくればよい。

試料の採取量はウラン(VI)として10 mg 以下となるようにし、100 mg の試料に10 mg 以上のウラン(VI)が存在する場合は溶解ののち適当に希釈すればよい。ただし希釈の際、強リン酸が1/5 以下にならぬよう注意する必要がある。

なお上記方法によってえられた二酸化ウラン試料中のウラン(VI)の定量値よりO/Uはつぎの式により求めることができる。

$$\begin{aligned} O/U &= 2 + \frac{U(VI)}{U(Total)} = 2 + \frac{A}{\left\{W - A \cdot \frac{O}{U}\right\}} \cdot \frac{U}{UO_2} \\ &= 2 + \frac{A}{\left\{W - A \cdot \frac{16}{238}\right\}} \cdot \frac{238}{270}^{**} \end{aligned}$$

W: 試料の採取量 A: ウラン(VI)の定量値

ただし、二酸化ウラン中のウラン(VI)の存在量は実際の場合少なく、本定量の誤差も考慮に入れるならばO/U はつぎの近似式により求めればよいことになる。

$$\begin{aligned} O/U &= 2 + \frac{A}{W} \cdot \frac{270}{238} \\ &= 2 + \frac{A'}{100} \cdot \frac{270}{238} \\ A': \text{試料中のウラン(VI)のパーセント} \end{aligned}$$

V. その他

1. ウラン(VI)の定量結果

本定量操作法をもちいて各種二酸化ウラン中のウラン(VI)を定量した結果を Table 3 に示す。

* 希釈の際にわずかに発熱する。

** UO_2 に U(VI) に当量の O が余分に結合していると考えればよく、 $\left\{W - A \cdot \frac{16}{238}\right\}$ はその場合の UO_2 の量となり、 $\left\{W - A \cdot \frac{16}{238}\right\} \frac{238}{270}$ は試料中の全ウランとなる。

Table 3 Determination of $U(VI)$ in uranium dioxide samples

Sample	%	O/U†	%	O/U†	%	O/U†	%	O/U†	%	O/U†
1	8.2 ₂	2.09 ₃	8.3 ₄	2.09 ₃						
2	5.9 ₀	2.06 ₈	5.9 ₀	2.06 ₈						
3	5.5 ₁	2.06 ₃	5.5 ₂	2.06 ₃	5.3 ₆	2.06 ₁	5.5 ₂	2.06 ₃	5.5 ₃	2.06 ₃
4	5.3 ₇	2.06 ₁	5.3 ₆	2.06 ₁	5.3 ₀	2.06 ₀	5.2 ₃	2.06 ₀	5.3 ₈	2.06 ₁
5	3.9 ₁	2.04 ₄	3.9 ₀	2.04 ₅						
6	0.4 ₈	2.00 ₅	0.4 ₃	2.00 ₅	0.4 ₈	2.00 ₅	0.4 ₅	2.00 ₅	0.4 ₈	2.00 ₅
7	0.4 ₄	2.00 ₅	0.4 ₂	2.00 ₅						

† The calculated atomic ratio of O to U

2. 妨害元素

鉄、銅およびニッケルなど二酸化ウラン製造の際に水素還元により金属にまで還元されているものは影響をあたえることになる。しかし一般に Reactor grade のウラン酸化物中にはこれらの不純物は非常に少なく、それらの影響は無視できるものと思われる。

なお炭素および有機化合物などの還元性物質は溶解に際し、ウラン(VI)を還元し、本定量の妨害となる。

3. 定量限界

本法によるウラン(VI)の定量適量は0.1~10 mgであり、0.1 mg以下の正確な定量には問題がある。しかし400 mgの試料をもちいれば、二酸化ウラン中の0.025%までのウラン(VI)の定量が可能である。

(1959年 12月26日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) L. E. J. ROBERTS, E. A. HARPER : *AERE-C/R* -885, (1952).
- (2) H. R. HOEKSTRA, J. J. KATZ : *AECD*-3549 ; *ANL-WMM*-1121, (1953).
- (3) 本島健次, 星野 昭, 岡下 宏 : 日本分析化学会第8年会(岡山), (1959).
- (4) R. M. BURD, G. W. GOWARD : *WAPD*-205, (1959).
- (5) 木羽敏泰 : 化学と工業, **11**, 730 (1958).
- (6) L. MEITES : *J. Anal. Chem.*, **20**, 984 (1948).
- (7) J. RODDEN : *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, 78 (1950), McGraw-Hill Book Co., Inc. N.Y.