



JAEA-Technology

2006-031



JP0650386

## 導電率測定による高濃度のプルトニウム、 ウランを含む 硝酸溶液の酸濃度の定量

Determination of Acidity in Nitric Acid Solutions Containing Plutonium and/or Uranium at High Concentration by Electric Conductivity Measurement

北川 修 鈴木 快昌 黒澤 明  
綿引 優 檜山 敏明

Osamu KITAGAWA, Yoshimasa SUZUKI, Akira KUROSAWA  
Masaru WATAHIKI and Toshiaki HIYAMA

東海研究開発センター  
核燃料サイクル工学研究所  
再処理技術開発センター  
施設管理部

Technical Service Department  
Tokai Reprocessing Technology Development Center  
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories  
Tokai Research and Development Center

March 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Technology

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に刊行している研究開発報告書です。  
本レポートの全部または一部を複写・複製・転載する場合は下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4  
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

This report was issued subject to the copyright of Japan Atomic Energy Agency.  
Inquiries about the copyright and reproduction should be addressed to :

Intellectual Resources Section,  
Intellectual Resources Department  
2-4, Shirakata-shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, JAPAN  
Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

日本原子力研究開発機構, Japan Atomic Energy Agency, 2006

## 導電率測定による高濃度のプルトニウム、ウランを含む硝酸溶液の酸濃度の定量

日本原子力研究開発機構  
東海研究開発センター核燃料サイクル工学研究所  
再処理技術開発センター施設管理部

北川 修、鈴木 快昌、黒沢 明、綿引 優、檜山 敏明

(2006年2月3日受理)

プルトニウム転換技術開発施設（以下、「転換施設」という。）では、受け入れた硝酸プルトニウム溶液（約200g/L）、硝酸ウラニル溶液（約400g/L）を適切な比率に混合した後、マイクロ波加熱法により脱硝された粉末の焙焼・還元を行い、ウラン-プルトニウム混合酸化物（MOX）粉末を製造している。

プルトニウムを含む硝酸溶液の酸濃度が著しく低下すると、プルトニウムの加水分解によりコロイドや沈殿が発生することが知られている。このため、転換施設で取扱われる硝酸プルトニウム溶液、硝酸ウラニル溶液、硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液（以下、「硝酸プルトニウム溶液等」という。）の酸濃度は、工程内でのプルトニウムの加水分解を防止するとともに、ウラン及びプルトニウムの量を正確に把握する観点から、重要なパラメーターである。

本試験では、溶液の導電率が酸濃度と相関があることをを利用して、蒸留水で希釈した試料の導電率を測定し、プルトニウム及びウランに起因する導電率を多変量解析法で補正することにより、溶液の酸濃度を算出する導電率測定法について検討を行い、以下に示すような良好な結果が得られた。

- (1) 硝酸プルトニウム溶液等を用いたアルカリ中和-電位差滴定法との比較分析の結果、10%以内で良好に一致した。
- (2) 硝酸プルトニウム溶液及び硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液の25.0°Cにおける導電率測定の並行精度及び室内再現精度は、それぞれ0.52%以下、1.53%以下であった。
- (3) 硝酸プルトニウム溶液等に含まれるアメリシウム、鉄等の不純物は、その総量がプルトニウム及びウラン量の1%以下であれば、導電率の測定には影響を及ぼさなかった。

以上の結果から、転換施設で取扱われる高濃度のプルトニウム、ウランを含む硝酸溶液の酸濃度分析へ導電率測定法を適用した。さらに、再処理工程中の硝酸プルトニウム溶液等の酸濃度分析へ本法を適用することが期待できる。

Determination of Acidity in Nitric Acid Solutions Containing Plutonium and/or Uranium  
at High Concentration by Electric Conductivity Measurement

Osamu KITAGAWA, Yoshimasa SUZUKI,  
Akira KUROSAWA, Masaru WATAHIKI and Toshiaki HIYAMA

Technical Service Department  
Tokai Reprocessing Technology Development Center  
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories  
Tokai Research and Development Center  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 3, 2006)

In Plutonium Conversion Development Facility (PCDF), after plutonium nitrate solution( $\sim 200\text{g/L}$ ) and uranyl nitrate solution( $\sim 400\text{g/L}$ ) are mixed with an appropriate ratio, uranium-plutonium mixed oxide(MOX) powder is made by doing calcinations-reduction the denitrated powder obtained by microwave-heating method. When acidity in nitric acid solution containing plutonium(Pu) decreases remarkably, it is known the colloid and precipitate are generated by the hydrolysis of Pu. Therefore, acidity in nitric acid solution containing Pu handled in PCDF is an important parameter, from the viewpoint to prevent the hydrolysis of Pu in the process.

Using the correlation between electric conductivity and acidity in solution, we have investigated an analytical method that is able to determine acidity in the nitric acid solution by measuring electric conductivity of sample diluted with distilled water, and correcting the electric conductivity for Pu and uranium(U) using multivariate analysis method. We obtained good results as follows,

- (1) Acidity in the nitric acid solutions containing Pu and U obtained by this method was good agreement, within 10%, compared with the acidity measured by potentiometric titration method.
- (2) For plutonium nitrate solution and uranium-plutonium mixed nitrate solution, the repeatability and reproducibility for the measurement of electric conductivity at  $25.0^\circ\text{C}$  were less than 0.52%, and 1.53% respectively.
- (3) Impurities such as americium and iron in the solutions did not influence to the measurement of electric conductivity, if total amounts of these impurities were less than 1% compared with those of Pu and U.

From the results described above, electric conductivity measuring method has been applying to analysis of acidity in the nitric acid solutions containing Pu and U at high concentration handled in PCDF. Furthermore, this method can be expected for the application to analysis of acidity in nitric acid solutions containing Pu and U for reprocessing process.

Keywords: Electric Conductivity, Multivariate Analysis Method, Acidity, Nitric Acid, Uranium, Plutonium

## 目 次

1.はじめに .....	1
2.原 理 .....	3
2.1 導電率測定法 .....	3
2.2 多変量解析法 .....	5
3.装 置 .....	6
4.試薬及び標準溶液 .....	7
5.実 験 .....	8
5.1 硝酸試験 .....	8
5.1.1 導電率と酸濃度との関係 .....	8
5.1.2 並行精度及び室内再現精度 .....	8
5.2 不純物の影響 .....	10
5.2.1 模擬試料の調製 .....	10
5.2.2 模擬試料の測定 .....	10
5.3 プルトニウム試験 .....	13
5.3.1 硝酸プルトニウム溶液の吸収スペクトル .....	13
5.3.2 測定容器の製作 .....	15
5.3.3 並行精度及び室内再現精度 .....	15
5.3.4 硝酸プルトニウム溶液の酸濃度算出式 .....	16
5.3.5 従来法との比較分析 .....	17
5.3.6 硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液の酸濃度算出式 .....	18
5.3.7 従来法との比較分析 .....	19
5.3.8 硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液の酸濃度算出式の 硝酸プルトニウム溶液及び硝酸ウラニル溶液への適用 .....	20
5.3.9 アメリシウムの影響 .....	23
5.3.10 温度補償係数 .....	23
5.3.11 プルトニウム及びウラン濃度の分析誤差が酸濃度に与える影響 .....	24
5.4 ウラン試験 .....	26
5.4.1 硝酸ウラニル溶液の酸濃度算出式 .....	26
5.4.2 従来法との比較分析 .....	26
6.まとめ .....	28
参考文献 .....	29

## CONTENTS

1 . Introduction .....	1
2 . Principle .....	3
2 . 1 Electric Conductivity Measuring Method .....	3
2 . 2 Multivariate Analysis Method .....	5
3 . Apparatus .....	6
4 . Reagents and Standard Solutions .....	7
5 . Experiment .....	8
5 . 1 Test for Nitric Acid Solution .....	8
5 . 1 . 1 Relation between Electric Conductivity and Acidity .....	8
5 . 1 . 2 Repeatability and Reproducibility .....	8
5 . 2 Influence of Impurity .....	1 0
5 . 2 . 1 Preparation of Synthetic Sample .....	1 0
5 . 2 . 2 Measurement of Synthetic Sample .....	1 0
5 . 3 Test for Plutonium .....	1 3
5 . 3 . 1 Absorption Spectra of Plutonium Nitrate Solution .....	1 3
5 . 3 . 2 Measurement Container .....	1 5
5 . 3 . 3 Repeatability and Reproducibility .....	1 5
5 . 3 . 4 Equation for Calculating Acidity in Plutonium Nitrate Solution .....	1 6
5 . 3 . 5 Comparison with Conventional Method .....	1 7
5 . 3 . 6 Equation for Calculating Acidity in Plutonium/Uranium Mixed Nitrate Solution .....	1 8
5 . 3 . 7 Comparison with Conventional Method .....	1 9
5 . 3 . 8 Application to Plutonium Nitrate Solution and Uranyl Nitrate Standard Solution with Equation for Calculating Acidity in Plutonium/Uranium Mixed Nitrate Solution .....	2 0
5 . 3 . 9 Influence of Americium .....	2 3
5 . 3 . 10 Temperature Compensation Coefficient .....	2 3
5 . 3 . 11 Influence of Analysis Error for Uranium and Plutonium Concentration to Calculated Acidity .....	2 4
5 . 4 Test for Uranium .....	2 6
5 . 4 . 1 Equation for Calculating Acidity in Uranyl Nitrate Solution .....	2 6
5 . 4 . 2 Comparison with Conventional Method .....	2 6
6 . Conclusion .....	2 8
References .....	2 9

## 図 目 次

図 1	硝酸溶液の検量線 .....	8
図 2	硝酸プルトニウム標準溶液の吸収スペクトル .....	14
図 3	プルトニウムの吸収スペクトル .....	14
図 4	温度変化による導電率の変化 .....	24

## 表 目 次

表 1	無限希釈における主なイオンの当量電導度 (25°C、水溶液) .....	3
表 2. 1	日内及び日間の導電率の測定結果 [硝酸 (0.01mol/L)] .....	9
表 2. 2	日内及び日間の導電率の測定結果 [硝酸 (0.05mol/L)] .....	9
表 2. 3	日内及び日間の導電率の測定結果 [硝酸 (0.10mol/L)] .....	9
表 3. 1	模擬試料及びブランク試料の測定結果 (50 倍希釈) .....	11
表 3. 2	模擬試料及びブランク試料の測定結果 (100 倍希釈) .....	12
表 4	日内及び日間の導電率の測定結果 .....	16
表 5	硝酸プルトニウム標準溶液の導電率測定結果 .....	16
表 6	従来法との比較分析結果 .....	17
表 7	従来法との差の平均及び差の標準偏差 .....	17
表 8	硝酸プルトニウム標準溶液及び硝酸ウラニル標準溶液の導電率測定結果 .....	18
表 9	従来法との比較分析結果 .....	19
表 10	従来法との差の平均及び差の標準偏差 .....	20
表 11	硝酸プルトニウム溶液及び硝酸ウラニル標準溶液の酸濃度測定結果 .....	21
表 12	従来法との差の平均及び差の標準偏差 .....	22
表 13	溶質濃度分析の誤差(10%)が酸濃度算出結果に与える影響 .....	25
表 14	硝酸ウラニル標準溶液の導電率測定結果 .....	26
表 15	従来法との比較分析結果 .....	27

## 写 真 目 次

写真 1	導電率計の概要 .....	6
写真 2	加水分解を生じた硝酸プルトニウム標準溶液 .....	13
写真 3	導電率測定容器 .....	15

This is a blank page.

## 1. はじめに

プルトニウム転換技術開発施設（以下、「転換施設」という。）では、再処理施設等から受け入れた硝酸プルトニウム溶液、硝酸ウラニル溶液を適切な比率に混合し、マイクロ波加熱直接脱硝法により脱硝された粉末の焙焼・還元を行い、ウラン-プルトニウム混合酸化物（MOX）粉末を製造している。

プルトニウムを含む硝酸溶液の酸濃度が著しく低下すると、プルトニウムの加水分解によりコロイドや沈殿が発生することが知られている。このため、転換施設で取り扱われる硝酸プルトニウム溶液、硝酸ウラニル溶液、硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液（以下、「硝酸プルトニウム溶液等」という。）の酸濃度は、工程内でのプルトニウムの加水分解を防止するとともに、プルトニウム及びウランの量を正確に把握する観点から、重要なパラメーターである。

従来、硝酸プルトニウム溶液等の酸濃度分析は、水酸化ナトリウム溶液によるアルカリ中和-電位差滴定法で行われており、滴定中における硝酸ウラニルまたは硝酸プルトニウムの加水分解を防止するために、マスキング剤として硫酸アンモニウムやフッ化カリウムを添加し、ウランやプルトニウムの錯体を形成させた後、分析を行っている。これらの分析で発生した分析廃液は、施設内の廃液処理工程で処理されるが、転換施設における廃液処理設備は、回収酸や低レベル放射性廃液を処理するため、中和処理、凝集沈殿処理等の比較的簡易な設備が設置されている。本分析に使用するマスキング剤に含まれるフッ化物イオンは、分析廃液から除去されないことから、銳敏化が進行したステンレス鋼について、低温でも極めて容易に腐食を発生させる可能性を有している<sup>1)</sup>。また、塩化物イオンと共存することにより、低濃度でも材料の腐食を加速することが報告されており<sup>1)</sup>、腐食による槽類や配管からの放射性廃液の漏えいが懸念される。本課題を解決するためには、フッ化物イオン及び塩化物イオンを含む試薬を使用しない分析方法を検討することが急務であった。

このような背景から本報告では、転換施設における硝酸プルトニウム溶液等の酸濃度分析の代替分析方法を選定し、その工程管理分析への適用の可否について、検討を実施した。

硝酸プルトニウム溶液等の酸濃度分析の代替分析方法として、マスキング剤等の試薬を使用しない分析方法について調査した結果、再処理工程中の酸濃度のインライン分析法として、久野らが報告<sup>2)</sup>した「音速度測定法と導電率測定法」に着目した。

音速度測定法は、液体中の超音波伝播速度が溶媒の体積弾性率（硝酸溶液の場合は酸濃度と相関がある）と溶質濃度に依存する性質を利用しておらず、測定した超音波伝播速度、液温、プルトニウム及びウラン濃度と酸濃度との相関を用い、これらをパラメーターとして多変量解析法により酸濃度を算出する方法である。久野らの報告<sup>2)</sup>では、この方法の定量下限値は 1 mol/L であると報告されており、測定プローブの形状を考慮すると、最低 20mL の試料が必要である。転換施設において取り扱われるプルトニウムとウランの混合割合が 1 : 1 の硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液の酸濃度は、通常 2 ~ 3 mol/L である。また、同施設で実施されている簡素化プロセス技術開発試験に用いられるプルトニウムとウランの混合割合が 3 : 7 の硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液（30% プルトニウム富化度）の酸濃度は、通常 2 mol/L 程度である。従って、この方法を適用した場合、定量下限値を考慮し 2 倍程度に希釈しても、酸濃度の分析のために 2 回の繰り返し分析を行うと、20mL 以上の試料が必要となり、分析工 程における核物質の管理及び作業員の被ばく上の観点から好ましくない。

導電率測定法は、溶液中を流れる電気量が電解質濃度に依存する性質を利用しておる、測定した溶液の導電率、液温、プルトニウム及びウラン濃度と酸濃度との相関を用い、これらをパラメーターとして、多変量解析法により酸濃度を算出する方法である。この方法ではウラン濃度が100g/L以下、酸濃度が3mol/L以下の試料に対して適用が可能であると報告されており<sup>2)</sup>、測定セルの形状を考慮すると、最低30mLの試料が必要である。しかし、導電率測定法は音速度法とは異なり、10<sup>-3</sup>mol/L程度までの酸濃度の分析が可能であることから、試料を希釈することにより数mLの試料量で分析が可能である。

また、超音波伝播速度及び導電率は温度依存性があるため、一定温度条件下で測定することにより、温度を多変量解析のパラメーターから除くことが可能である。

音速度測定法を適用した場合、恒温槽のような試料の温度を一定にするための装置が必要であり、溶液の温度が一定の温度に達するまでに時間を要する。

導電率測定法を適用した場合、電気伝導率測定方法通則<sup>3)</sup>では、温度変化1°C当たりの導電率の変化の割合を示す温度補償係数を設定することにより、任意温度において測定された導電率を基準となる温度の導電率に換算する方法が定められている。このため、装置の構造は付帯設備として恒温槽を必要とせず、気密コネクタを介して導電率計とグローブボックス内の測定セルを信号用ケーブルで接続するだけの簡易なものとなる。従って、分析時間の短縮と狭いグローブボックス内を有効に利用することが期待できる。

以上のことから、硝酸プルトニウム溶液等の酸濃度分析の代替分析方法として導電率測定法を選定し、その工程管理分析への適用性について検討を実施した。

## 2. 原理

## 2.1 導電率測定法<sup>4) 、 5)</sup>

電解質が一様に溶けた溶液に、白金のような侵されない電極板2枚を平行に向かい合わせて浸し、その電極間に電圧 $E$ (V)を加えると、通常、そこに流れる電流 $I$ (A)は金属導体と同様にオームの法則に従い、溶液の抵抗 $R$ (Ω)に反比例する。このとき、向かい合せた白金板電極の表面積を $A$ (cm<sup>2</sup>)、白金板電極間の距離を $d$ (cm)とすると、2枚の電極によって囲まれた液柱の示す抵抗は(1)式で表される。

ここで、 $\rho$  は比例定数で比抵抗または抵抗率という。通常、溶液の抵抗  $R$  の逆数を電導度  $L$  ( $S$  : ジーメンス) といい、抵抗率  $\rho$  の逆数を導電率  $\kappa$  ( $S/cm$ ) と定義し、(1)式は(2)式で表される。

導電率は電解質の種類だけではなく、その濃度によっても大きな影響を受ける。1グラム当量の電解質をV(mL)に溶解した時の導電率が $\kappa$ であるとすると、 $\kappa \cdot V$ を当量電導度 $\Lambda$ (S・cm<sup>2</sup>)といい、これはイオン固有の値であり、(3)式のように構成する陽イオン及び陰イオンの当量電導度 $\lambda_+$ 及び $\lambda_-$ の和として表される。

当量電導度  $\Lambda$  はイオン間の相互作用のため、電解質濃度に依存して変化し、溶液の希釈とともに一定値に近づき、これを無限希釈における当量電導度  $\Lambda_\infty$  という。表 1 に主なイオンの当量電導度を示す。

表1 無限希釈における主なイオンの当量電導度(25°C、水溶液)<sup>6), 7)</sup>

陽イオン	$\lambda_+$	陽イオン	$\lambda_+$	陰イオン	$\lambda_-$
H <sup>+</sup>	349.8	1/2C a <sup>2+</sup>	59.5	OH <sup>-</sup>	198.3
L i <sup>+</sup>	38.6	1/2M g <sup>2+</sup>	53.1	F <sup>-</sup>	55.4
N a <sup>+</sup>	50.1	1/2F e <sup>2+</sup>	54	C l <sup>-</sup>	76.4
K <sup>+</sup>	73.5	1/2Z n <sup>2+</sup>	52.8	N O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.5
A g <sup>+</sup>	61.9	1/2U O <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	32 <sup>8)</sup>	1/2S O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.5				

(单位:  $\text{S} \cdot \text{cm}^2$ )

無限希釈においては、理論的にイオンは互いに無関係であり、各イオンが各々独立に全電導度に寄与するため、無限希釈における当量電導度  $\Lambda_{\infty}$  は(4)式で表される。

また、単一電解質溶液の濃度を  $C$  (g・イオン/L)、その導電率を  $\kappa$  とすると、当量電導度  $\Lambda_e$  は(5)式で表される。

従って、多種のイオンが混在している時の導電率  $\kappa$  は、イオンの価数を  $Z_i$ 、イオンの濃度を  $C_i$  ( $\text{g} \cdot \text{イオン/L}$ )、イオンの当量電導度を  $\lambda_i$  ( $\text{S} \cdot \text{cm}^2$ ) とすると、(6)式で表される。

(6)式より、導電率とイオンの濃度の間には比例関係が成立し、单一イオンから成る電解質溶液中では、導電率を測定することによってその濃度を求めることが可能となる。一方、多種のイオンが混在する電解質溶液については、(6)式に示すように、各イオンの導電率の和が電解質溶液全体の導電率となるため、目的とするイオンのみの導電率を測定することは困難である。

しかし、表1に示すように、水素イオン( $H^+$ )や水酸基イオン( $OH^-$ )の当量電導度は、他のイオンに比べて大きいのが特徴である。これは、水溶液中の電導ではイオンが溶媒中を移動する(Stokes的電導)のに対し、 $H^+$ や $OH^-$ は溶媒である水分子の水素結合を通じてプロトンがジャンプし、 $H^+$ が転移していき(Grotthus的電導)、他のイオンに比べて導電率が異常に大きくなるためである<sup>6)</sup>。

久野らによって検討された導電率測定法<sup>2)</sup>は、溶液の導電率、温度、酸濃度、溶質イオン濃度（プルトニウムまたはウラン濃度）をパラメーターとし、測定した導電率、液温、プルトニウムまたはウラン濃度から、残る1つのパラメーターである酸濃度を多変量解析法により算出する方法である。

久野らによる報告<sup>2)</sup>では硝酸ウラニル溶液について、ウラン濃度が1～180g/L、酸濃度が1～6 mol/L、液温が20～40℃の領域において試験が行われ、さらにウラン濃度が0～5g/L、酸濃度が0～0.5mol/L、液温が室温の領域においても試験が行われた。一方、硝酸プルトニウム溶液については、プルトニウム濃度が1～20g/L、酸濃度が0.5～4 mol/L、液温が20～40℃の領域において試験が行われた。しかし、いずれの試験においても、標準試料を用いた基礎データの採取のみであり、実試料を用いた比較分析は行われておらず、硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液については検討が行われていない。また、多種のイオンが共存する溶液系での本法の適用は、各共存イオンの濃度、存在比、酸濃度等の諸条件を組み合わせ、全ての場合について実験的に評価しておく必要があると報告されている。転換施設で取り扱われる硝酸プルトニウム溶液は、再処理された直後の硝酸プルトニウム溶液に比べて高いアメリシウム、鉄等の不純物が含有しているので、これらの不純物が導電率に及ぼす影響を検討しておく必要がある。

なお、溶液の電導度は温度に依存しており、大部分のイオンについて1℃につき約2%の電導度が増加する<sup>7)</sup>ことから、多変量解析における1つのパラメーターとなる。電気伝導率測定方法通則<sup>3)</sup>では、恒温槽に試料を入れ、一定温度における導電率を測定する方法及び温度補償係数を用いて任意温度において測定された導電率を基準となる温度の導電率に換算する方法が定められている。本試験ではまず初めに、試験に用いた測定セルが導電率と溶液の温度を同時に測定することが可能であることから、試料測定容器を恒温槽に入れ、電気伝導率測定方法通則<sup>3)</sup>に基づき、25.0℃における導電率を測定することとした。次に、試験に用いた導電率計は、温度補償係数を用いて任意温度において測定された導電率を基準温度である25.0℃の導電率に換算する機能を有しているので、温度補償係数に係わる評価を行った。以上のことから、本試験では多変量解析のパラメーターから温度を除くこととした。

本試験では、硝酸プルトニウム溶液及び硝酸ウラニル溶液について、これらのプルトニウム及びウラン濃度並びに酸濃度を変化させ、導電率と酸濃度の関係を評価することとした。また、アメリシウムや鉄等の不純物の影響を検討し、導電率測定法による硝酸プルトニウム溶液等の酸濃度分析への適用性を評価することとした。

## 2.2 多変量解析法

ある事象XとYについて、いくつかの値が各々分かっているとき、あるxの値は分かっているが、yの値がわからないとする。このような場合、すでに得られているデータからXとYの関係を調べ、その相関を求ることにより、未知数yを既知数xから予測する。このような方法を回帰分析法という。

ここで求めるものはYであり、これを目的変量と呼ぶ。また、yの値を予測するのはxからであるので、Xのことを説明変量と呼ぶ。回帰分析では、説明変量及び目的変量は量的データであり、説明変量が1つの場合を単回帰分析といい、説明変量が2つ以上の場合を多重回帰分析（多変量解析）という。

本試験では、溶液の酸濃度yが目的変量であり、導電率 $x_{\kappa}$ 、プルトニウムまたはウラン濃度 $x_{PuorU}$ が説明変量であり、 $y = f(x_{\kappa}, x_{PuorU})$ で表される。従って、関数fを

$$f(x_{\kappa}, x_{PuorU}) = A + B \cdot x_{\kappa} + C \cdot x_{\kappa}^2 + D \cdot x_{PuorU} + E \cdot x_{PuorU}^2$$

で表される式として考え、最小二乗法で最適な係数A～Eを算出する多重回帰分析法により、重回帰式として酸濃度算出式を導出する。

実測値データを用い、多重回帰分析から導出された式より得られたデータの相関関係は重相関係数Rで表され、1に近いほど良好な相関関係が得られていることを示す。また、重相関係数Rの二乗を決定係数と呼び、1に近いほど精度が高い重回帰式が得られていることを示す。

なお、回帰式で予測を行う場合には、説明変量の範囲内で予測することが望ましく、説明変量の範囲を大きく逸脱したところで予測すると、誤差が大きくなり実用に適さない。

### 3. 装 置

導電率計は、不活性白金電極を備えた測定セル及び電導度測定用交流ブリッジから構成されている。電極には、主に白金に白金黒メッキしたものが用いられている。測定セルと恒温槽は、写真1に示すようにグローブボックスの中に設置した。測定セルからの信号は、グローブボックスの信号用気密コネクタを介し、導電率計本体のデジタル表示部に溶液の温度とともに導電率として表示される。

本試験で使用した装置の主な仕様は、以下のとおりである。

#### (1) 導電率計

京都電子工業(株)製 デジタル導電率計 CM-117

基準温度：任意設定可能

測定精度： $\pm 0.5\%$  フルスケール

測定可能温度：0.0~55.0°C

#### (2) 測定セル

京都電子工業(株)製 K-123

セル定数： $10 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$

測定レンジ：0.1~1000mS/cm

温度補償：サーミスタ内臓

#### (3) 恒温槽

(株)フィッシャー・サイエンティフィック・ジャパン製 Model. 202

温度範囲：室温~100°C

温度安定性： $\pm 0.5\text{°C}$

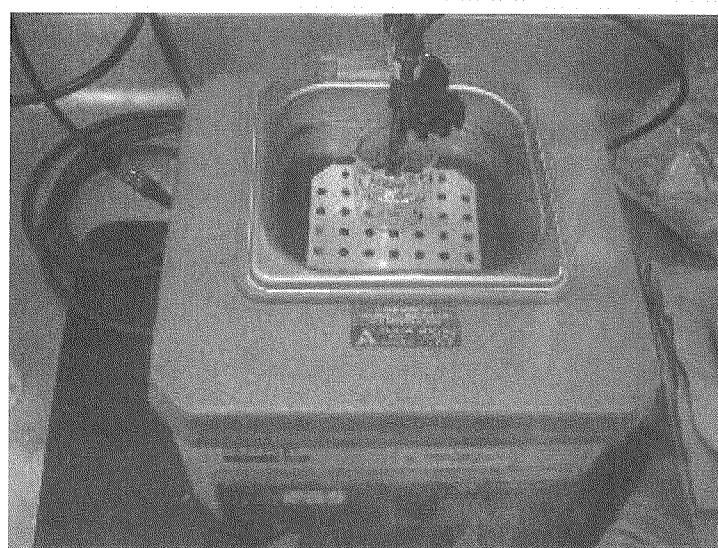
温度設定誤差： $\pm 0.1\text{°C}$

#### (4) 滴定装置

平沼製作所製 TITSTATION TS-980



(1) デジタル表示部



(2) グローブボックス内の測定セル及び恒温槽

写真1 導電率計の概要

#### 4. 試薬及び標準溶液

本検討に用いた試薬及び標準溶液を以下に示す。

- (1) 硝酸標準溶液 (0.01、0.05、0.10、0.27、0.51、3.08mol/L、Conc. )
- (2) 水酸化ナトリウム標準溶液 (0.2mol/L)
- (3) 硫酸アンモニウム溶液 (10%)
- (4) フッ化カリウム溶液 (12%)
- (5) 原子吸光分析用鉄標準溶液 (1000ppm)
- (6) 原子吸光分析用クロム標準溶液 (1000ppm)
- (7) 原子吸光分析用ニッケル標準溶液 (1000ppm)
- (8) 硝酸ウラニル溶液 (ウラン濃度 : 359.4g/L、酸濃度 : 0.25mol/L)
- (9) 硝酸ウラニル溶液 (ウラン濃度 : 180.5g/L、酸濃度 : 2.62mol/L)
- (10) 硝酸ウラニル溶液 (ウラン濃度 : 49.6g/L、酸濃度 : 1.44mol/L)
- (11) 硝酸プルトニウム溶液 (プルトニウム濃度 : 212.0g/L※、酸濃度 : 5.04mol/L)
- (12) 硝酸プルトニウム溶液 (プルトニウム濃度 : 193.5g/L、酸濃度 : 4.40mol/L)
- (13) 硝酸プルトニウム溶液 (プルトニウム濃度 : 176.0g/L、酸濃度 : 4.49mol/L)
- (14) 硝酸プルトニウム溶液 (プルトニウム濃度 : 196.5g/L、酸濃度 : 4.49mol/L)
- (15) 硝酸プルトニウム溶液 (プルトニウム濃度 : 202.7g/L、酸濃度 : 4.52mol/L)
- (16) 硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液  
(プルトニウム濃度 : 118.6g/L、ウラン濃度 : 121.0g/L、酸濃度 : 3.07mol/L)
- (17) 硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液  
(プルトニウム濃度 : 131.4g/L、ウラン濃度 : 133.3g/L、酸濃度 : 2.66mol/L)

なお、硝酸プルトニウム溶液等の酸濃度は、アルカリ中和-電位差滴定法により測定した。また、プルトニウム及びウラン濃度は、同位体希釈質量分析法（※は蛍光X線分析法）により測定した結果である。

## 5. 実験

### 5.1 硝酸試験

#### 5.1.1 導電率と酸濃度との関係

水酸化ナトリウム標準溶液を用いたアルカリ中和一電位差滴定法により標定した硝酸標準溶液（0.01、0.05、0.10、0.27、0.51mol/L）と蒸留水の導電率を測定し、酸濃度と導電率の関係から求めた検量線を作成した。検量線は、図1に示すように良好な直線性を示し、その相関係数は0.9998であった。

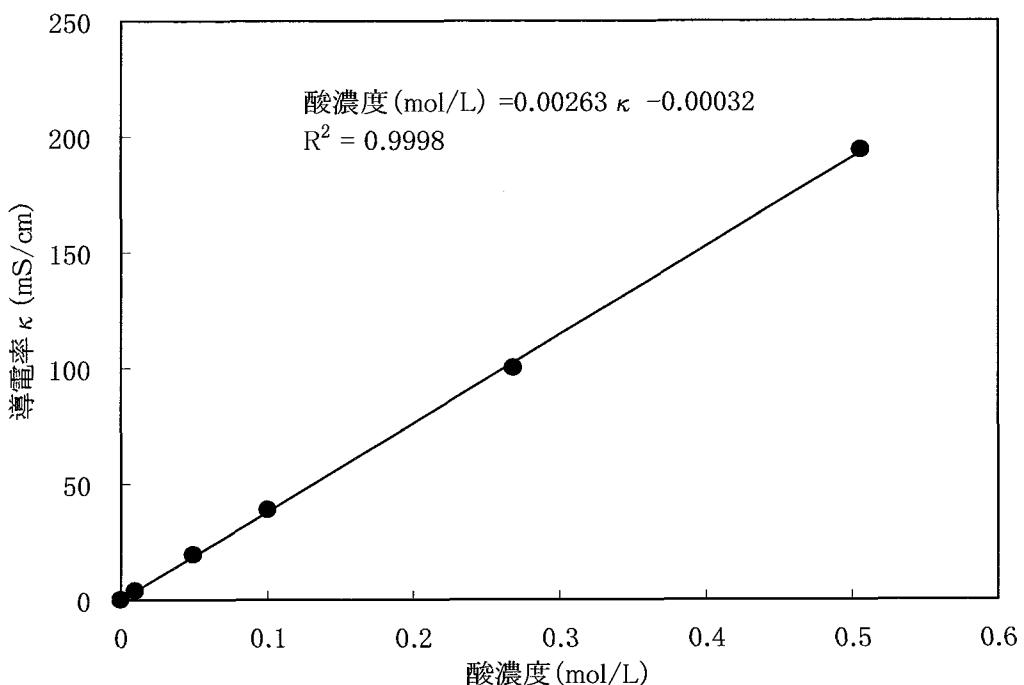


図1 硝酸溶液の検量線

#### 5.1.2 並行精度及び室内再現精度

硝酸標準溶液（0.01、0.05、0.10mol/L）の導電率を1日に5回繰り返して測定を行い、これを10日間行うことにより、導電率測定に関わる並行精度及び室内再現精度を評価した。その結果を表2.1～2.3に示す。

導電率の測定結果の分散分析から算出した並行精度及び室内再現精度は、最も酸濃度が低い0.01mol/Lにおいて最大であり、それぞれ0.24%及び1.25%であった。以上のことから、酸濃度が0.01～0.5mol/Lの領域における導電率の測定については良好な再現性が得られ、酸濃度分析が可能であることがわかった。

表2.1 日内及び日間の導電率の測定結果[硝酸(0.01mol/L)]

	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	6日目	7日目	8日目	9日目	10日目
1	3.88	3.80	3.85	3.83	3.83	3.87	3.83	3.83	3.83	3.83
2	3.87	3.80	3.85	3.83	3.82	3.87	3.83	3.83	3.84	3.83
3	3.88	3.81	3.85	3.84	3.82	3.87	3.83	3.82	3.83	3.82
4	3.87	3.82	3.85	3.84	3.82	3.87	3.83	3.82	3.83	3.83
5	3.87	3.80	3.85	3.84	3.82	3.87	3.83	3.82	3.84	3.83
平均値(mS/cm)	3.87	3.81	3.85	3.84	3.82	3.87	3.83	3.82	3.83	3.83
標準偏差	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
相対標準偏差(%)	0.14	0.24	0.00	0.14	0.12	0.00	0.00	0.14	0.14	0.12
並行精度(%)						0.24				
室内再現精度(%)						1.25				

表2.2 日内及び日間の導電率の測定結果[硝酸(0.05mol/L)]

	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	6日目	7日目	8日目	9日目	10日目
1	19.64	19.52	19.58	19.58	19.52	19.67	19.47	19.48	19.50	19.38
2	19.63	19.52	19.58	19.59	19.51	19.67	19.47	19.47	19.49	19.37
3	19.63	19.50	19.58	19.58	19.51	19.68	19.46	19.47	19.50	19.38
4	19.63	19.52	19.59	19.58	19.51	19.67	19.46	19.47	19.50	19.39
5	19.64	19.51	19.58	19.59	19.52	19.68	19.46	19.47	19.48	19.39
平均値(mS/cm)	19.63	19.51	19.58	19.58	19.51	19.67	19.46	19.47	19.49	19.38
標準偏差	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
相対標準偏差(%)	0.03	0.05	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.05	0.04
並行精度(%)						0.05				
室内再現精度(%)						1.00				

表2.3 日内及び日間の導電率の測定結果[硝酸(0.10mol/L)]

	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	6日目	7日目	8日目	9日目	10日目
1	38.5	38.3	38.5	38.5	38.4	38.6	38.4	38.2	38.3	38.3
2	38.6	38.2	38.5	38.5	38.3	38.6	38.3	38.2	38.3	38.3
3	38.5	38.3	38.5	38.5	38.4	38.6	38.3	38.1	38.3	38.3
4	38.5	38.4	38.5	38.5	38.4	38.5	38.3	38.1	38.3	38.4
5	38.6	38.3	38.4	38.5	38.3	38.6	38.3	38.2	38.3	38.4
平均値(mS/cm)	38.5	38.3	38.5	38.5	38.4	38.6	38.3	38.2	38.3	38.3
標準偏差	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1
相対標準偏差(%)	0.14	0.18	0.12	0.00	0.14	0.12	0.12	0.14	0.00	0.14
並行精度(%)						0.21				
室内再現精度(%)						0.70				

## 5.2 不純物の影響

再処理施設で再処理された硝酸プルトニウム溶液は酸濃度が4～5 mol/Lであり、一旦、貯槽で保管された後、転換施設へ送液される。従って、ステンレスの組成元素である鉄、クロム及びニッケルの含有量が、再処理された直後の硝酸プルトニウム溶液に比べて高い。2. 原理で述べたように、各種のイオンが共存する溶液では、各イオンの導電率の和が溶液全体の導電率となり、目的とするイオンのみの導電率の測定に影響を及ぼす。そこで、硝酸プルトニウム溶液中に主な不純物として存在する鉄、クロム及びニッケルを含む模擬試料を調製し、導電率測定に与える影響を検討した。

### 5.2.1 模擬試料の調製

模擬試料中の鉄、クロム及びニッケルの濃度は、実試料を希釀して導電率の測定を行うことを考慮し、転換施設に受け入れられる硝酸プルトニウム溶液中に含まれる鉄、クロム及びニッケルの濃度の2倍以上に設定した。

模擬試料は、硝酸と原子吸光用標準溶液（鉄、クロム、ニッケル濃度：各1000ppm）を用い、酸濃度を3 mol/L、鉄濃度を500ppm、クロム濃度を200ppm、ニッケル濃度を100ppmに調製した。また、模擬試料の導電率を測定する前に、模擬試料と不純物を含まない3 mol/Lの硝酸溶液（ブランク試料）の酸濃度をアルカリ中和一電位差滴定法により標定した結果（n=10）、模擬試料の酸濃度は3.09mol/Lであり、ブランク試料の酸濃度は3.08mol/Lであった。

### 5.2.2 模擬試料の測定

模擬試料とブランク試料を蒸留水でそれぞれ50倍及び100倍に希釀した後、希釀溶液の導電率を5日間測定した。5.1.1で作成した検量線を用いて算出した酸濃度の結果を表3.1～3.2に示す。

その結果、50倍希釀及び100倍希釀における模擬試料とブランク試料の標定値との差は、いずれも±1%前後であった。不純物である鉄、クロム及びニッケルが導電率に寄与していれば、これらの和が導電率として現れ、ブランク試料の導電率より大きい値を示すはずである。しかし、模擬試料の導電率が必ずしもブランク試料の導電率より大きい値を示すことではなく、酸濃度に換算すると、小数点以下第2位の値に差が生じる程度であった。なお、50倍希釀では標定値に対してやや低い値を、100倍希釀ではやや高い値を示す傾向がみられた。

以上のことから、微量の鉄、クロム及びニッケルの不純物が導電率に及ぼす影響はなく、実試料の導電率測定においても影響はないことがわかった。

表3.1 模擬試料及びブランク試料の測定結果(50倍希釈)

	模擬試料(3.09mol/L)			ブランク試料(3.08mol/L)			
	導電率 (mS/cm)	酸濃度 (mol/L)	標定値との差 (%)	導電率 (mS/cm)	酸濃度 (mol/L)	標定値との差 (%)	
1 日 目	1	23.8	3.08	-0.4	23.6	3.05	-0.9
	2	23.8	3.08	-0.4	23.6	3.05	-0.9
	3	23.8	3.08	-0.4	23.6	3.05	-0.9
	4	23.8	3.08	-0.4	23.6	3.05	-0.9
	5	23.8	3.08	-0.4	23.6	3.05	-0.9
	平均値	23.8	3.08	-0.4	23.6	3.05	-0.9
2 日 目	1	23.7	3.07	-0.8	23.8	3.08	0.0
	2	23.7	3.07	-0.8	23.8	3.08	0.0
	3	23.7	3.07	-0.8	23.8	3.08	0.0
	4	23.7	3.07	-0.8	23.8	3.08	0.0
	5	23.7	3.07	-0.8	23.8	3.08	0.0
	平均値	23.7	3.07	-0.8	23.8	3.08	0.0
3 日 目	1	23.8	3.08	-0.4	23.7	3.07	-0.5
	2	23.7	3.07	-0.8	23.7	3.07	-0.5
	3	23.8	3.08	-0.4	23.7	3.07	-0.5
	4	23.8	3.08	-0.4	23.7	3.07	-0.5
	5	23.8	3.08	-0.4	23.7	3.07	-0.5
	平均値	23.8	3.08	-0.4	23.7	3.07	-0.5
4 日 目	1	23.7	3.07	-0.8	23.8	3.08	0.0
	2	23.8	3.08	-0.4	23.8	3.08	0.0
	3	23.8	3.08	-0.4	23.8	3.08	0.0
	4	23.8	3.08	-0.4	23.8	3.08	0.0
	5	23.8	3.08	-0.4	23.8	3.08	0.0
	平均値	23.8	3.08	-0.4	23.8	3.08	0.0
5 日 目	1	23.8	3.08	-0.4	23.8	3.08	0.0
	2	23.9	3.09	0.1	23.8	3.08	0.0
	3	23.9	3.09	0.1	23.7	3.07	-0.5
	4	23.9	3.09	0.1	23.7	3.07	-0.5
	5	23.9	3.09	0.1	23.7	3.07	-0.5
	平均値	23.9	3.09	0.0	23.7	3.07	-0.3

表3.2 模擬試料及びブランク試料の測定結果(100倍希釀)

	模擬試料(3.09mol/L)			ブランク試料(3.08mol/L)		
	導電率 (mS/cm)	酸濃度 (mol/L)	標定値との差 (%)	導電率 (mS/cm)	酸濃度 (mol/L)	標定値との差 (%)
1 日 目	1	12.11	3.12	0.9	12.07	3.11
	2	12.11	3.12	0.9	12.07	3.11
	3	12.10	3.12	0.8	12.06	3.11
	4	12.11	3.12	0.9	12.06	3.11
	5	12.11	3.12	0.9	12.07	3.11
	平均値	12.11	3.12	0.9	12.07	3.11
2 日 目	1	12.09	3.11	0.8	12.10	3.12
	2	12.10	3.12	0.8	12.10	3.12
	3	12.11	3.12	0.9	12.09	3.11
	4	12.09	3.11	0.8	12.09	3.11
	5	12.09	3.11	0.8	12.10	3.12
	平均値	12.10	3.11	0.8	12.10	3.11
3 日 目	1	12.08	3.11	0.7	12.09	3.11
	2	12.08	3.11	0.7	12.08	3.11
	3	12.09	3.11	0.8	12.09	3.11
	4	12.09	3.11	0.8	12.09	3.11
	5	12.08	3.11	0.7	12.09	3.11
	平均値	12.08	3.11	0.7	12.09	3.11
4 日 目	1	12.14	3.13	1.2	12.09	3.11
	2	12.14	3.13	1.2	12.10	3.12
	3	12.14	3.13	1.2	12.10	3.12
	4	12.14	3.13	1.2	12.10	3.12
	5	12.15	3.13	1.3	12.10	3.12
	平均値	12.14	3.13	1.2	12.10	3.12
5 日 目	1	12.11	3.12	0.9	12.12	3.12
	2	12.10	3.12	0.8	12.12	3.12
	3	12.10	3.12	0.8	12.11	3.12
	4	12.10	3.12	0.8	12.11	3.12
	5	12.10	3.12	0.8	12.12	3.12
	平均値	12.10	3.12	0.9	12.12	3.12

### 5.3 プルトニウム試験

硝酸プルトニウム溶液は酸濃度が著しく低い場合、加水分解を起こすことが知られている。本法の試料調製は蒸留水による希釀のみであることから、酸濃度低下による加水分解が懸念される。写真2は、硝酸プルトニウム標準溶液（プルトニウム濃度：193.5g/L、酸濃度：4.40mol/L）に蒸留水を加え100～500倍に希釀したものを見ているが、溶液が緑色を呈しているので明らかに加水分解を生じていることがわかる。

硝酸プルトニウム溶液の加水分解の進行は、酸濃度、プルトニウム濃度、温度等によるが、 $\text{Pu}^{+4}$ の溶液中の存在状態は、プルトニウム濃度が  $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  ( $4.8 \text{ mg/L}$ ) では  $\text{pH} < 1.5$  (酸濃度：約  $0.03 \text{ mol/L}$ ) でイオンの状態である<sup>9)</sup>。また、L. M. TOTH らの報告<sup>10)</sup>によると、プルトニウム濃度が  $0.05 \text{ mol/L}$  ( $12 \text{ g/L}$ )、酸濃度が  $0.10 \text{ mol/L}$ 、溶液温度  $50^\circ\text{C}$ における加水分解による  $\text{Pu}^{+4}$ のポリマーの生成割合は、調製後10分程度では数%程度であり、硝酸プルトニウム溶液と同濃度の硝酸ウラニル溶液が共存することにより、その生成は抑制される。

従って、蒸留水による希釀から導電率の測定に要する時間は数分程度であることから、ポリマーの生成による導電率の測定への影響は少ない。



写真2 加水分解を生じた硝酸プルトニウム標準溶液  
(左側から500倍、200倍、100倍に希釀された硝酸プルトニウム標準溶液)

#### 5.3.1 硝酸プルトニウム溶液の吸収スペクトル

試料の希釀操作により、硝酸プルトニウム溶液が加水分解を生じていないことを確認するため、硝酸プルトニウム標準溶液（プルトニウム濃度：176.0g/L、酸濃度：4.49mol/L）を10～60倍に希釀し、目視による溶液の色の確認及び吸光スペクトルの測定を行った。

その結果、溶液の色については、硝酸プルトニウム溶液が加水分解した際の特有の緑色を呈することはなかった。また、図2に示す吸収スペクトルから、 $\text{Pu}^{+4}$ と $\text{Pu}^{+6}$ の吸収ピークがそれぞれ476nm付近と833nm付近に確認できた。加水分解が進行した溶液の吸光スペクトルは、図3に示すように476nmに吸収ピークが確認できず、510、579、618、736、817nmに吸収ビ

ークが確認でき<sup>9)</sup>、図2に示す硝酸プルトニウム標準溶液の典型的な吸収スペクトルと大きく異なった。以上のことから、導電率の測定時には、測定に影響を及ぼすような硝酸プルトニウム溶液の加水分解を生じていないことがわかった。

また、蒸留水による希釈は、希釈後の酸濃度が0.1mol/L以上となるように調製した方が良い。なお、蒸留水による希釈後の溶液の酸濃度は低く、時間経過とともに加水分解が進行することが考えられるので、試料の測定は希釈後に速やかに行った方が望ましい。

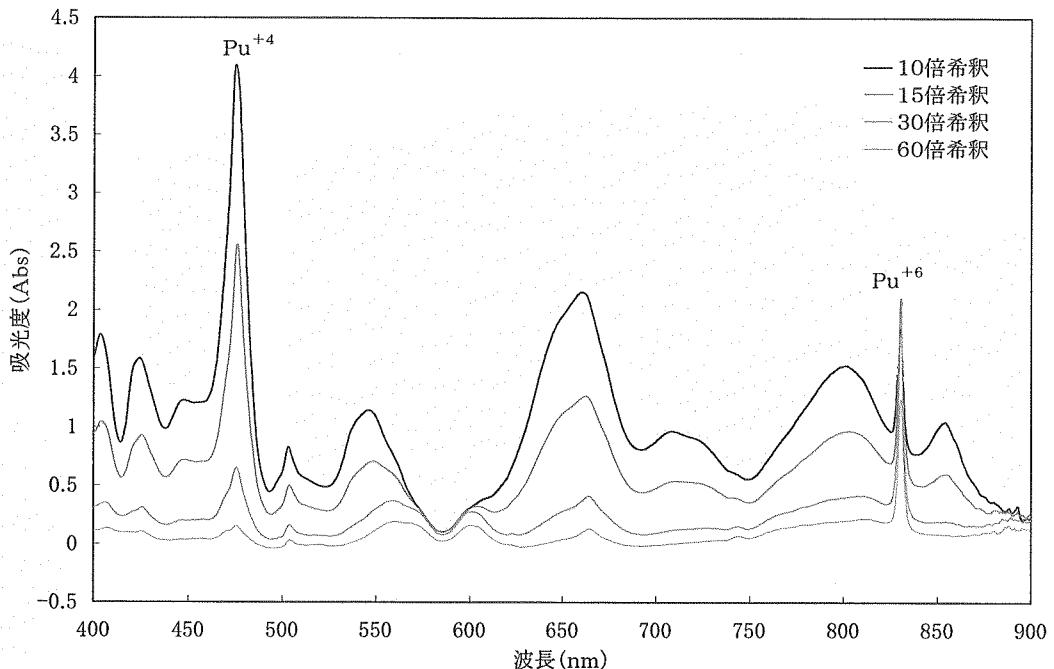


図2 硝酸プルトニウム標準溶液の吸収スペクトル

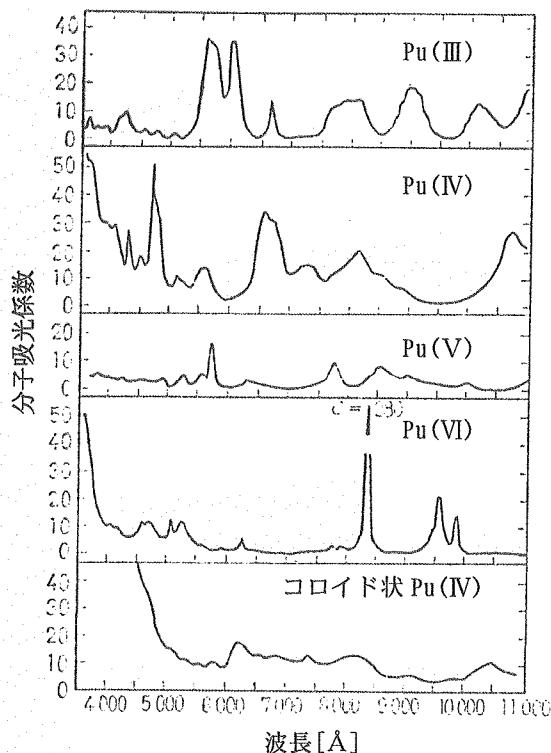


図3 プルトニウムの吸収スペクトル<sup>9)</sup>

### 5.3.2 測定容器の製作

これまでの試料調製では、試料をメスフラスコ(100mL)に採取し蒸留水を加え定容した後、希釈液をビーカー(50mL)に分取し、測定セルを浸して導電率を測定していた。しかし、この試料調製方法では希釈後の酸濃度を0.1mol/L以上とするために、酸濃度が4mol/Lの硝酸プルトニウム溶液では1回の測定あたり3mLの試料量が必要であり、分析器具の洗浄等による分析廃液が多量に発生する。

導電率を測定するためには、測定セルを完全に試料に浸さなければならぬが、測定セルの形状から試料を希釈した液が30mLあれば可能である。このため、写真3に示した測定容器を作製した。測定容器は30mLの液量で測定セルが試料に完全に浸るように、直方体(縦:2cm×横:4cm×高さ:7cm)とし、恒温槽内で浮かないようにその底部に金属板を取り付けた。また、試料調製方法は試料を測定容器に直接1~3mL採取し、総量が30mLとなるようにメスシリンダーで蒸留水を加え、希釈することとした。これにより、測定に必要な試料採取量及び分析廃液の発生量を低減することができた。なお、メスシリンダーの目盛の読み取りに最大0.5mLの誤差がある場合、希釈誤差は1.7%が見込まれる。

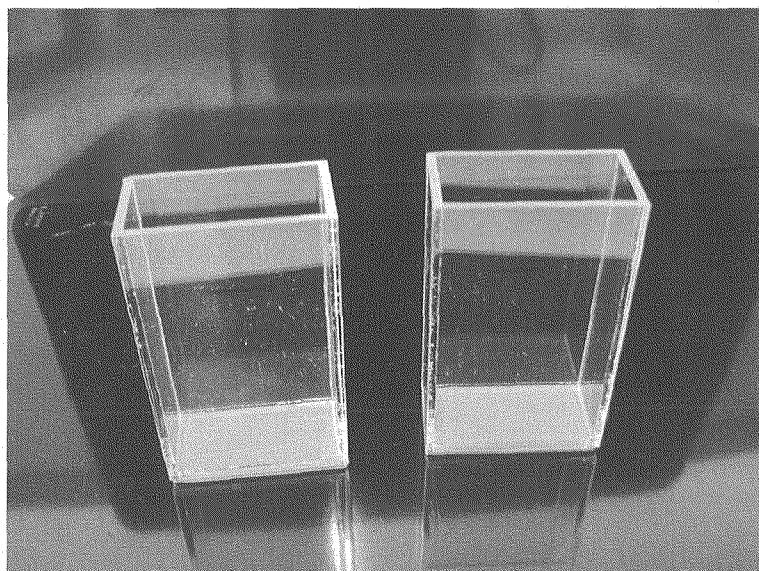


写真3 导电率测定容器

### 5.3.3 並行精度及び室内再現精度

硝酸プルトニウム標準溶液(プルトニウム濃度:176.0g/L、酸濃度:4.49mol/L)を30倍に、硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合標準溶液(プルトニウム濃度:118.6g/L、ウラン濃度:121.0g/L、酸濃度:3.07mol/L)を15倍に希釈した試料の導電率を1日に5回繰り返して測定し、これを4日間行うことにより、並行精度及び室内再現精度を評価した。その結果を表4に示す。

導電率の測定結果の分散分析から算出した並行精度及び室内再現精度は、硝酸プルトニウム溶液については、それぞれ0.33%及び1.53%であり、硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液については、それぞれ0.52%及び0.70%であった。

表4 日内及び日間の導電率の測定結果

	硝酸プルトニウム溶液				硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液			
	1日目	2日目	3日目	4日目	1日目	2日目	3日目	4日目
1	67.4	68.1	68.6	68.2	89.6	90.7	90.2	90.6
2	67.5	68.1	68.7	68.4	90.3	90.7	90.1	90.9
3	67.6	68.3	68.9	68.4	90.6	91.0	90.3	90.9
4	67.9	68.2	68.7	68.2	90.6	91.0	90.7	90.8
5	67.9	68.3	69.1	68.4	90.8	91.0	90.6	91.1
平均値(mS/cm)	67.7	68.2	68.8	68.3	90.4	90.9	90.4	90.9
標準偏差	0.23	0.10	0.20	0.11	0.47	0.16	0.26	0.18
相対標準偏差(%)	0.34	0.15	0.29	0.16	0.52	0.18	0.29	0.20
並行精度(%)	0.34				0.52			
室内再現精度(%)	1.53				0.70			

## 5.3.4 硝酸プルトニウム溶液の酸濃度算出式

2種類の硝酸プルトニウム標準溶液（プルトニウム濃度：176.0g/L、酸濃度：4.49mol/L 及びプルトニウム濃度：196.5g/L、酸濃度：4.49mol/L）を測定容器に任意に採取し、蒸留水を加え30mLに定容した後、導電率を測定した。測定結果を表5に示す。

表5 硝酸プルトニウム標準溶液の導電率測定結果

Pu濃度 (g/L)	酸濃度 <sup>※</sup> (mol/L)	希釈倍率	Pu濃度 (g/L)	酸濃度 (mol/L)	導電率 (mS/cm)
176.0	4.49	60	2.933	0.075	40.4
		30	5.867	0.150	68.4
		20	8.800	0.225	92.2
		15	11.733	0.299	122.7
		10	17.600	0.449	171.5
196.5	4.49	60	3.275	0.075	43.9
		30	6.550	0.150	67.2
		15	13.100	0.225	124.6
		10	19.650	0.449	174.0

※：アルカリ中和-電位差滴定法による分析値

表5の結果を基に、導電率、酸濃度、プルトニウム濃度をパラメーターとし、多変量解析を行った結果から導き出した酸濃度算出式を以下に示す。なお、重相関係数Rは0.9999であった。

$$\text{酸濃度(mol/L)} = \{-0.02232273 + 0.001759124 \times \kappa + 4.8424 \times 10^{-6} \times \kappa^2 + 0.006357541 \times [\text{Pu}] - 0.00027901 \times [\text{Pu}]^2\} \times 30/\text{S} \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 $\kappa$ ：導電率 (mS/cm)

[Pu]：希釈後の溶液のプルトニウム濃度 (g/L)

S：試料採取量 (mL)

### 5.3.5 従来法との比較分析

実試料の硝酸プルトニウム溶液 1 mL を測定容器に採取し、蒸留水を加え 30mL に定容した後、導電率を測定した。表 6 に従来法による分析結果及び(7)式を用いて算出した酸濃度の分析結果を示す。

表 6 従来法との比較分析結果

試料名	Pu濃度 (g/L)	希釈 倍率	Pu濃度 (g/L)	導電率 (mS/cm)	本法 (mol/L)	従来法 (mol/L)	従来法との差 (%)
Pu-1	177.3		5.910	66.6	4.32	4.45	-2.9
Pu-2	211.4		7.047	77.8	5.24	5.27	-0.6
Pu-3	209.2		6.973	75.4	5.06	5.02	0.8
Pu-4	216.4		7.213	80.1	5.43	5.45	-0.4
Pu-5	214.0		7.133	75.2	5.06	5.15	-1.7
Pu-6	222.6		7.420	73.6	4.96	5.27	-5.9

比較分析の結果、全ての試料について従来法との差が 10% 以下であり、良好に一致した。なお、硝酸プルトニウム溶液について、従来法と本法による酸濃度分析結果の相関係数は 0.9458 であった。

また、「JIS Z 9041-2 (1999) データと統計的な解釈方法 第2部：平均と分散に関する検定方法と推定方法 二つの対応のある測定値の平均の差と与えられた値の比較（差の分散未知）」により、有意水準 5 % (両側検定) で分析結果の差の検定を行った。表 7 に本法と従来法との差の平均及び差の標準偏差を示す。

表 7 従来法との差の平均及び差の標準偏差

試料名	従来法による酸濃度 (mol/L)	本法による酸濃度 (mol/L)	酸濃度の差 (mol/L)
Pu-1	4.45	4.32	0.13
Pu-2	5.27	5.24	0.03
Pu-3	5.02	5.06	-0.04
Pu-4	5.45	5.43	0.02
Pu-5	5.15	5.06	0.09
Pu-6	5.27	4.96	0.31
差の平均:d			0.082
差の標準偏差: $\sigma_d$			0.136

与えられた値 (両側検定の場合) :  $\Delta_0 = \mu_1 - \mu_2 = 0$  (mol/L)

有意水準:  $\alpha = 0.05$

測定値の個数:  $n = 5$

自由度:  $v = n - 1 = 4$

$$t_{v, 1-\alpha/2} (v) = t_{0.975} (5) = 2.571$$

$$D = d - \Delta_0 = 0.082 \text{ (mol/L)}$$

$$B = t_{v, 1-\alpha/2} (v) \cdot \sigma_d / (n)^{1/2} = 0.143 \text{ (mol/L)} \quad \therefore |D| < B$$

従って、アルカリ中和-電位差滴定法と導電率測定法では、酸濃度の期待値が、有意水準 5 % で有意な差が検出されなかった。

### 5.3.6 硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液の酸濃度算出式

酸濃度算出式の導出には、以下の硝酸ウラニル標準溶液及び硝酸プルトニウム標準溶液を用いた。

- (1) 硝酸ウラニル溶液 (ウラン濃度 : 359.4g/L、酸濃度 : 0.25mol/L)
  - (2) 硝酸ウラニル溶液 (ウラン濃度 : 180.5g/L、酸濃度 : 2.62mol/L)
  - (3) 硝酸ウラニル溶液 (ウラン濃度 : 49.6g/L、酸濃度 : 1.44mol/L)
  - (4) 硝酸プルトニウム溶液 (プルトニウム濃度 : 176.0g/L、酸濃度 : 4.49mol/L)
- (1)～(4)の硝酸ウラニル標準溶液及び硝酸プルトニウム標準溶液を測定容器に任意に採取し、蒸留水を加え 30mL に定容した後、導電率を測定した。測定結果を表 8 に示す。

表 8 硝酸プルトニウム標準溶液及び硝酸ウラニル標準溶液の導電率測定結果

Pu濃度 (g/L)	U濃度 (g/L)	酸濃度※ (mol/L)	希釈倍率	Pu濃度 (g/L)	U濃度 (g/L)	酸濃度 (mol/L)	導電率 (mS/cm)
176.0	—	4.49	60	2.933	—	0.075	40.4
			—	2.933	—	0.075	40.4
			30	5.867	—	0.150	68.4
				5.867	—	0.150	67.4
			20	8.800	—	0.225	92.2
				8.800	—	0.225	92.2
			15	11.733	—	0.299	122.7
				11.733	—	0.299	122.7
			10	17.600	—	0.449	171.5
				17.600	—	0.449	171.5
—	359.4	0.25	60	—	5.990	0.004	6.96
			—	—	5.990	0.004	6.82
			30	—	11.980	0.008	11.85
			15	—	23.960	0.017	22.2
			10	—	35.940	0.025	31.3
	180.5	2.62	60	—	3.008	0.044	23.4
			30	—	6.017	0.087	41.6
			15	—	12.033	0.175	81.0
	49.6	1.44	60	—	0.827	0.024	8.0
			30	—	1.653	0.048	20.9
			15	—	3.307	0.096	41.2
			10	—	4.960	0.144	60.8

※ : アルカリ中和一電位差滴定法による分析値

表 8 の結果を基に、導電率、酸濃度、プルトニウム濃度、ウラン濃度をパラメーターとして、多変量解析を行った結果から導き出した酸濃度算出式を以下に示す。なお、重相関係数 R は 0.9991 であった。

$$\begin{aligned} \text{酸濃度 (mol/L)} = & \{-0.00634058 + 0.002544662 \times \kappa - 1.0158 \times 10^{-6} \times \kappa^2 \\ & - 0.00369933 \times [\text{Pu}] + 0.000373452 \times [\text{Pu}]^2 \\ & - 0.00127867 \times [\text{U}] - 1.6571 \times 10^{-6} \times [\text{U}]^2\} \times 30/\text{S} \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

ここで、 $\kappa$ ：導電率 (mS/cm)

[Pu]：希釈後の溶液のプルトニウム濃度 (g/L)

[U]：希釈後の溶液のウラン濃度 (g/L)

S：試料採取量 (mL)

### 5.3.7 従来法との比較分析

実試料の硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液を測定容器に 1 または 2 mL 採取し、蒸留水を加え 30mL に定容した後、導電率を測定した。従来法による分析結果及び(8)式を用いて算出した酸濃度の分析結果を表 9 に示す。

比較分析の結果、全ての試料について従来法との差が 10% 以下であり、良好に一致した。なお、硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液について、従来法と本法による酸濃度分析結果の相関係数は 0.9504 であった。また、プルトニウムとウランの混合割合が 1 : 1 及び 3 : 7 の硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液の酸濃度は、従来法の結果と良好に一致しており、混合割合が異なった場合においても、(8)式を適用できることがわかった。

表 9 従来法との比較分析結果

試料名	Pu濃度 (g/L)	U濃度 (g/L)	希釈 倍率	Pu濃度 (g/L)	U濃度 (g/L)	本 法 (mol/L)	従来法 (mol/L)	従来法との差 (%)
MIX-1	118.3	123.2	30	3.943	4.107	3.06	2.86	7.0
MIX-2	124.3	127.1	30	4.143	4.237	2.94	2.90	1.4
MIX-3	123.0	125.7	30	4.100	4.190	3.11	3.05	2.0
MIX-3	123.0	125.7	15	8.200	8.380	2.96	3.05	-3.0
MIX-4	118.6	121.0	15	7.907	8.067	2.98	3.07	-2.9
MIX-5	120.6	123.0	30	4.020	4.100	3.12	3.24	-3.7
MIX-5	120.6	123.0	15	8.040	8.200	2.99	3.24	-7.7
MIX-6	119.8	120.9	30	3.993	4.030	3.15	3.21	-1.9
MIX-6	119.8	120.9	15	7.987	8.060	3.01	3.21	-6.2
MIX-7	84.0	203.3	15	5.600	13.553	2.11	2.04	3.4
MIX-8	84.0	204.3	30	2.800	6.810	2.19	2.22	-1.4
MIX-9	84.9	194.3	30	2.830	6.477	2.30	2.47	-6.9

また、「JIS Z 9041-2 (1999) データと統計的な解釈方法 第2部：平均と分散に関する検定方法と推定方法 二つの対応のある測定値の平均の差と与えられた値の比較（差の分散未知）」により、有意水準 5 % (両側検定) で分析結果の差の検定を行った。表 10 に本法と従来法との差の平均及び差の標準偏差を示す。

表 10 従来法との差の平均及び差の標準偏差

試料名	従来法による酸濃度 (mol/L)	本法による酸濃度 (mol/L)	酸濃度の差 (mol/L)
MIX-1	2.86	3.06	-0.20
MIX-2	2.90	2.94	-0.04
MIX-3	3.05	3.11	-0.06
MIX-3	3.05	2.96	0.09
MIX-4	3.07	2.98	0.09
MIX-5	3.24	3.12	0.12
MIX-5	3.24	2.99	0.25
MIX-6	3.21	3.15	0.06
MIX-6	3.21	3.01	0.20
MIX-7	2.04	2.11	-0.07
MIX-8	2.22	2.19	0.03
MIX-9	2.47	2.30	0.17
差の平均: $d$			0.053
差の標準偏差: $\sigma_d$			0.129

与えられた値（両側検定の場合）： $\Delta_0 = \mu_1 - \mu_2 = 0$  (mol/L)

有意水準： $\alpha = 0.05$

測定値の個数： $n = 12$

自由度： $v = n - 1 = 11$

$$t_{v, 1-\alpha/2} (v) = t_{0.975} (11) = 2.201$$

$$D = d - \Delta_0 = 0.053 \text{ (mol/L)}$$

$$B = t_{v, 1-\alpha/2} (v) \cdot \sigma_d / \sqrt{n} = 0.082 \text{ (mol/L)}$$

$$\therefore |D| < B$$

従って、アルカリ中和-電位差滴定法と導電率測定法では、酸濃度の期待値が、有意水準5%で有意な差が検出されなかった。

### 5.3.8 硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液の酸濃度算出式の硝酸プルトニウム溶液及び硝酸ウラニル溶液への適用

5.3.7 従来法との比較分析において、プルトニウムとウランの混合割合が異なった場合においても、(8)式を用いることにより、酸濃度を算出できることがわかった。そこで、硝酸プルトニウム溶液について、ウラン濃度を0g/Lとし、表6に示す導電率とプルトニウム濃度を(8)式に代入し、硝酸プルトニウム溶液への適用を試みた。また、硝酸ウラニル溶液についても、プルトニウム濃度を0g/Lとし、表8に示す硝酸ウラニル標準溶液を測定して得られた導電率とウラン濃度を(8)式に代入し、硝酸ウラニル溶液への適用を試みた。その結果を表11に示す。

表 11 硝酸プルトニウム溶液及び硝酸ウラニル標準溶液の酸濃度測定結果

試料名	Pu濃度 (g/L)	U濃度 (g/L)	希釈 倍率	Pu濃度 (g/L)	U濃度 (g/L)	本 法 (mol/L)	従来法 (mol/L)	従来法との差 (%)
Pu-1	177.3	—	30	5.910	—	4.49	4.45	0.9
Pu-2	211.4	—	30	7.047	—	5.34	5.27	1.3
Pu-3	209.2	—	30	6.973	—	5.16	5.02	2.8
Pu-4	216.4	—	30	7.213	—	5.51	5.45	1.1
Pu-5	214.0	—	30	7.133	—	5.16	5.15	0.2
Pu-6	222.6	—	30	7.420	—	5.06	5.27	-4.0
UNH50	—	49.6	15	—	3.307	1.39	1.44	-3.5
UNH50	—	49.6	30	—	1.653	1.33	1.44	-7.6
UNH180	—	180.5	15	—	12.033	2.66	2.62	1.5
UNH180	—	180.5	30	—	6.017	2.70	2.62	3.1
UNH360	—	359.4	15	—	23.960	0.27	0.25	8.0
UNH360	—	359.4	30	—	11.980	0.25	0.25	0.0
UNH360	—	359.4	60	—	5.990	0.22	0.25	-12.0

Pu : 硝酸プルトニウム溶液

UNH : 硝酸ウラニル標準溶液

(8)式によって算出された硝酸プルトニウム溶液及び硝酸ウラニル標準溶液の酸濃度の結果は、1試料を除いて従来法との差が10%以下と良好に一致した。従来法との差が10%を超えた原因については、同一試料で希釈倍率が15倍及び30倍のものは、従来法と良好に一致していることから、多変量解析の適用範囲外に近い領域において測定を行ったことや試料中の酸濃度が低かったこと、つまり測定された導電率の全体に占める水素イオン( $H^+$ )に起因する導電率の割合が低かったことが考えられる。しかし、その結果は、従来法の測定結果である0.25mol/Lに対して0.22mol/Lであり、小数点以下2桁目の値の差であるため、工程管理上の分析結果として問題はない。なお、(8)式を適用した硝酸プルトニウム溶液及び硝酸ウラニル標準溶液について、従来法と本法による酸濃度分析結果の相関係数は、0.9988であった。

以上のことから、(8)式を用いて硝酸プルトニウム溶液及び硝酸ウラニル溶液の酸濃度を算出できることがわかった。

また、「JIS Z 9041-2 (1999) データと統計的な解釈方法 第2部：平均と分散に関する検定方法と推定方法 二つの対応のある測定値の平均の差と与えられた値の比較（差の分散未知）」により、有意水準5%（両側検定）で分析結果の差の検定を行った。表12に本法と従来法との差の平均及び差の標準偏差を示す。

表 12 従来法との差の平均及び差の標準偏差

試料名	従来法による酸濃度 (mol/L)	本法による酸濃度 (mol/L)	酸濃度の差 (mol/L)
Pu-1	4.45	4.49	-0.04
Pu-2	5.27	5.34	-0.07
Pu-3	5.02	5.16	-0.14
Pu-4	5.45	5.51	-0.06
Pu-5	5.15	5.16	-0.01
Pu-6	5.27	5.06	0.21
MIX-1	2.86	3.06	-0.20
MIX-2	2.90	2.94	-0.04
MIX-3	3.05	3.11	-0.06
MIX-3	3.05	2.96	0.09
MIX-4	3.07	2.98	0.09
MIX-5	3.24	3.12	0.12
MIX-5	3.24	2.99	0.25
MIX-6	3.21	3.15	0.06
MIX-6	3.21	3.01	0.20
MIX-7	2.04	2.11	-0.07
MIX-8	2.22	2.19	0.03
MIX-9	2.47	2.30	0.17
UNH50	1.44	1.39	0.05
UNH50	1.44	1.33	0.11
UNH180	2.62	2.66	-0.04
UNH180	2.62	2.70	-0.08
UNH360	0.25	0.27	-0.02
UNH360	0.25	0.25	0.00
UNH360	0.25	0.22	0.03
差の平均:d			0.023
差の標準偏差: $\sigma_d$			0.112

与えられた値（両側検定の場合）： $\Delta_0 = \mu_1 - \mu_2 = 0$  (mol/L)

有意水準： $\alpha = 0.05$

測定値の個数：n=25

自由度： $v = n - 1 = 24$

$$t_{v, 1-\alpha/2} (v) = t_{0.975} (24) = 2.064$$

$$D = d - \Delta_0 = -0.023 \text{ (mol/L)}$$

$$B = t_{v, 1-\alpha/2} (v) \cdot \sigma_d / \sqrt{n} = 0.046 \text{ (mol/L)}$$

$$\therefore |D| < B$$

従って、アルカリ中和-電位差滴定法と導電率測定法では、酸濃度の期待値が、有意水準5%で有意な差が検出されなかった。

### 5.3.9 アメリシウムの影響

分離精製工場で再処理された硝酸プルトニウム溶液は、一旦、貯槽で保管された後、転換施設へ送液される。従って、 $^{241}\text{Pu}$  の  $\beta$  崩壊に伴って生成される  $^{241}\text{Am}$  の含有量が再処理工程中の溶液に比べて高いため、 $^{241}\text{Am}$  が導電率に及ぼす影響を評価する必要がある。

転換施設で取り扱われる硝酸プルトニウム溶液に含まれる  $^{241}\text{Am}$  の平均的な濃度は、プルトニウムベースで約 1 % である。従って、プルトニウム濃度が 200g/L の硝酸プルトニウム溶液に含まれる  $^{241}\text{Am}$  濃度は約 2 g/L である。

久野らの報告<sup>2)</sup>によると、 $^{241}\text{Am}$  の当量電導度はプルトニウムとほぼ同じであり、 $^{241}\text{Am}$  濃度が高い場合は、多変量解析においてその補正が必要であることを示唆している。しかし、 $^{241}\text{Am}$  濃度はプルトニウム濃度の約 1 / 100 であるため、 $^{241}\text{Am}$  が導電率測定に及ぼす影響は約 1 % 以下であり、5.3.5 で実施した比較分析からもわかるように、再処理された直後の  $^{241}\text{Am}$  をほとんど含まない硝酸プルトニウム溶液（試料名：Pu－2～6）の酸濃度の測定結果が、従来法の測定結果と良好に一致した。従って、 $^{241}\text{Am}$  が導電率測定に与える影響は少なく、酸濃度の測定結果には影響を及ぼさないことがわかった。

### 5.3.10 温度補償係数

2. 原理で述べたように、電導度は温度に依存している。本試験では、温度を多変量解析のパラメーターから除くため、試料を恒温槽に浸し、25.0°Cにおける試料の導電率を測定した。しかし、この方法では試料の温度が 25.0°Cになるまでに 10 分以上を要するため、迅速な分析が行えない。さらに、狭いグローブボックス内に恒温槽を設置しているため、グローブボックス内を有効に利用することができない。

電気伝導率測定方法通則<sup>3)</sup>では恒温槽を使用せず、温度変化 1 °C当たりの導電率の変化の割合を示す温度補償係数（一般的に 2 %/°C）を設定し、任意の温度において測定された導電率を基準温度（本試験では 25.0°Cとした。）における導電率に換算する方法が定められている。本試験に用いた導電率計は、温度補償機能を有しており、この方法を適用することが可能である。しかし、溶液の導電率は物質特有の変化を示すため、対象試料毎に温度補償係数を確認しておく必要がある。

そこで、硝酸プルトニウム標準溶液（プルトニウム濃度：202.7g/L、酸濃度：4.52mol/L）及び硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合標準溶液（プルトニウム濃度：131.4g/L、ウラン濃度：133.3g/L、酸濃度：2.66mol/L）を測定容器に 1 及び 2 mL 採取し、蒸留水を加えてそれぞれ 15 倍及び 30 倍に希釀した後、液温を変化させながら導電率の測定を行い、温度補償係数を調査した。なお、硝酸ウラニル溶液の温度補償係数については、久野らにより報告されている<sup>2)</sup>。温度変化による導電率の変化を図 4 に示す。

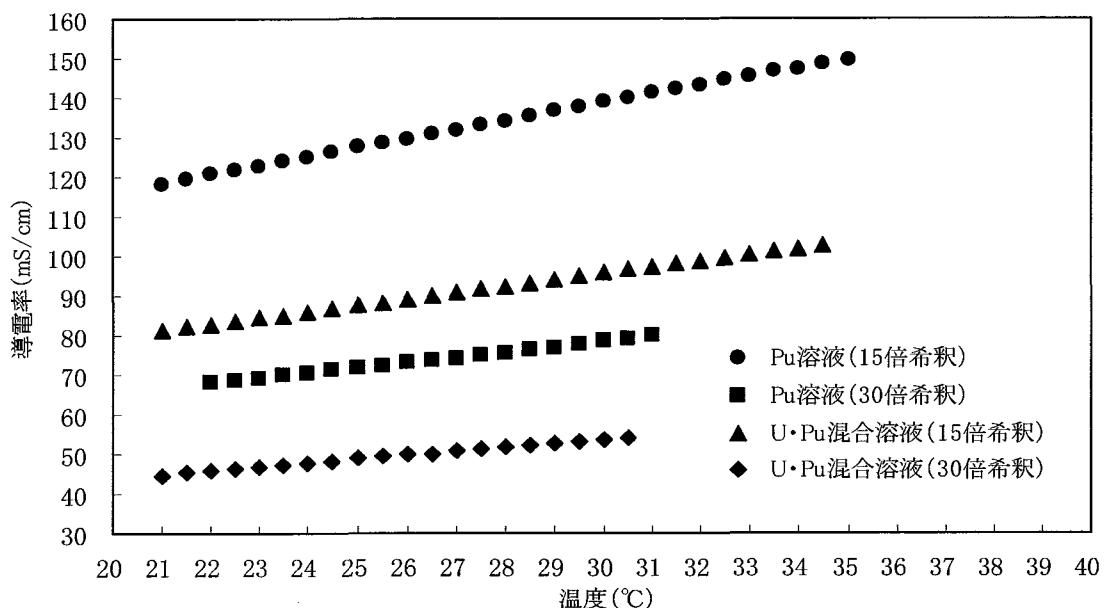


図4 温度変化による導電率の変化

導電率は、2. 原理で述べたように温度の上昇に伴って単調的に増加した。温度補償係数は、(9)式によって各測定温度における温度補償係数  $F_t$  を算出し、その平均値を溶液の温度補償係数とした。

ここで、 $\kappa_t$  :  $t^{\circ}\text{C}$ における導電率 ( $\text{mS/cm}$ )

$\kappa_{25}$ : 25.0°Cにおける導電率 (mS/cm)

t : 測定温度 (°C)

その結果、硝酸プルトニウム溶液及び硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液の温度補償係数は、1.7~2.0%/°Cであることがわかった。

### 5.3.11 プルトニウム及びウラン濃度の分析誤差が酸濃度に与える影響

本手法を用いて硝酸プルトニウム溶液等の酸濃度を算出する場合、事前に溶質であるプルトニウム及びウランの濃度分析が必要である。通常、ウランまたはプルトニウムの濃度分析には、高精度が期待される同位体希釈質量分析に代表される煩雑で分析に時間を要する方法ではなく、蛍光X線分析、吸光光度分析、滴定分析（以下、「蛍光X線分析等」という。）といった比較的精度が良く、簡易で迅速な方法が適用されている。

そこで、共存するプルトニウム及びウランの分析誤差を 10%と仮定し、表 9 及び表 11 に示した試料のいくつかについて、(8)式を用いて酸濃度への影響を調査した。計算結果を表 13 に示す。

計算の結果、プルトニウム及びウラン濃度の分析誤差が±10%以下である場合、酸濃度の算出結果に対する誤差は5%以下であり、蛍光X線分析等による分析結果を用いて計算した場合でも、酸濃度の算出結果に大きな影響を及ぼさないことがわかった。

表 13 溶質濃度分析の誤差（10%）が酸濃度算出結果に与える影響

試料名	Pu濃度 <sup>※1</sup> (g/L)	U濃度 <sup>※1</sup> (g/L)	希釈倍率	Pu濃度 (g/L)	U濃度 (g/L)	酸濃度 <sup>※2</sup> (mol/L)	計算結果 (mol/L)	酸濃度との差 (%)
Pu-1	177.3	195.0	—	30	6.500	—	4.51	1.3
	159.6	—	—		5.320	—	4.49	0.9
Pu-4	216.4	238.0	—	30	7.933	—	5.45	1.8
	194.8	—	—		6.493	—	5.48	0.6
Pu-5	214.0	235.4	—	30	7.847	—	5.15	1.0
	192.6	—	—		6.420	—	5.13	-0.4
Pu-6	222.6	244.9	—	30	8.163	—	5.27	5.10
	200.3	—	—		6.677	—	5.02	-3.2
MIX-3	123.0	135.3	125.7	30	4.510	4.610	3.05	3.13
	110.7	—	113.1		3.690	3.770		2.6
MIX-4	118.6	130.5	121.0	15	8.700	8.873	3.07	3.00
	106.7	—	108.9		7.113	7.260		-2.3
MIX-7	84.0	92.4	203.3	15	6.160	14.907	2.04	2.09
	75.6	—	183.0		5.040	12.200		2.14
MIX-8	84.0	92.4	204.3	30	3.080	7.490	2.22	2.15
	75.6	—	183.9		2.520	6.130		0.5

※1:X +10%  
-10%

※2:アルカリ中和-電位差滴定法による分析値

## 5.4 ウラン試験

### 5.4.1 硝酸ウラニル溶液の酸濃度算出式

酸濃度算出式の導出には、以下の硝酸ウラニル標準溶液を用いた。

- (1) 硝酸ウラニル溶液 (ウラン濃度 : 359.4g/L、酸濃度 : 0.25mol/L)
  - (2) 硝酸ウラニル溶液 (ウラン濃度 : 180.5g/L、酸濃度 : 2.62mol/L)
  - (3) 硝酸ウラニル溶液 (ウラン濃度 : 49.6g/L、酸濃度 : 1.44mol/L)
- (1)～(3)の硝酸ウラニル標準溶液を測定容器に任意に採取し、蒸留水を加え 30mL に定容した後、導電率を測定した。測定結果を表 14 に示す。

表 14 硝酸ウラニル標準溶液の導電率測定結果

U濃度 (g/L)	酸濃度 <sup>*</sup> (mol/L)	希釈倍率	U濃度 (g/L)	酸濃度 (mol/L)	導電率 (mol/L)
359.4	0.25	30	11.980	0.008	11.9
		15	23.960	0.017	22.2
		10	35.940	0.025	31.3
180.5	2.62	60	3.008	0.044	23.4
		30	6.017	0.087	41.6
		15	12.033	0.175	81.0
49.6	1.44	60	0.827	0.024	8.0
		30	1.653	0.048	20.9
		15	3.307	0.096	41.2
		10	4.960	0.144	60.8

\* : アルカリ中和-電位差滴定法による分析値

表 14 の結果を基に、導電率、酸濃度、ウラン濃度をパラメーターとして、多変量解析を行った結果から導き出した酸濃度算出式を以下に示す。なお、重相関係数 R は 0.9980 であった。

$$\text{酸濃度 (mol/L)} = \{0.004525 + 0.002237 \times \kappa + 2.36 \times 10^{-6} \times \kappa^2 - 0.00224 \times [U] + 2.27 \times 10^{-5} \times [U]^2\} \times 30 / S \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

ここで、 $\kappa$  : 導電率 (mS/cm)

[U] : 希釈後の溶液のウラン濃度 (g/L)

S : 試料採取量 (mL)

### 5.4.2 従来法との比較分析

硝酸ウラニル溶液の実試料が用意できなかったため、多変量解析に使用した硝酸ウラニル標準溶液の導電率及びウラン濃度を(10)式に代入し、算出した酸濃度の分析結果を従来法による分析結果と併せて表 15 に示す。

多変量解析から算出した酸濃度は、1 試料を除いて従来法との差が 10% 以下であり、良好に一致した。従来法との差が 10% を超えた原因については、同一試料で希釈倍率が 10 倍のものは、従来法と良好に一致していることから、多変量解析の適用範囲外に近い領域において測定

を行ったことや試料中の酸濃度が低かったこと、つまり測定された導電率の全体に占める水素イオン ( $H^+$ ) に起因する導電率の割合が低かったことが考えられる。しかし、その結果は、従来法の測定結果である  $0.25\text{mol/L}$  に対して  $0.22\text{mol/L}$  であり、小数点以下 2 衔目の値の差であるため、工程管理上の分析結果として問題はない。なお、硝酸ウラニル溶液について、従来法と本法による酸濃度分析結果の相関係数は、0.9994 であった。

表 15 従来法との比較分析結果

試料名	U濃度 (g/L)	希釀倍率	U濃度 (g/L)	本 法 (mol/L)	従来法 (mol/L)	従来法との差 (%)
UNH50	49.6	30	1.653	1.46	1.44	1.4
UNH50	49.6	15	3.307	1.40	1.44	-2.8
UNH50	49.6	10	4.960	1.39	1.44	-3.5
UNH180	180.5	30	6.017	2.67	2.62	1.9
UNH180	180.5	15	12.033	2.66	2.62	1.5
UNH360	359.4	15	23.960	0.22	0.25	-12.0
UNH360	359.4	10	35.940	0.26	0.25	4.0

## 6. まとめ

硝酸プルトニウム溶液等の酸濃度分析法として、導電率測定法の適用を検討し、本試験を通じて以下に示すような結果が得られた。

- (1) 測定温度を 25.0°C で一定とし、以下の条件において硝酸プルトニウム溶液等の酸濃度を測定した結果、従来法であるアルカリ中和－電位差滴定法の測定結果に対して 10% 以内で良好に一致した。

### ①硝酸プルトニウム溶液

プルトニウム濃度 : 3 ~ 17g/L

酸濃度 : 0.08 ~ 0.45mol/L (但し、プルトニウムの加水分解が生じていないこと)

### ②硝酸ウラニル溶液

ウラン濃度 : 3 ~ 35g/L

酸濃度 : 0.004 ~ 0.17mol/L

### ③硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液

プルトニウム濃度 : 3 ~ 17g/L

ウラン濃度 : 3 ~ 35g/L

酸濃度 : 0.08 ~ 0.45mol/L (但し、プルトニウムの加水分解が生じていないこと)

- (2) 硝酸プルトニウム溶液及び硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液の 25.0°C における導電率測定の並行精度及び室内再現精度はそれぞれ 0.52%、1.53% 以下であり、良好な再現精度が得られた。

- (3) 硝酸プルトニウム溶液等に含まれるアメリシウム、鉄等の不純物の総量が、プルトニウム及びウラン量の 1 % 以下である場合には、導電率測定には影響を及ぼさない。

- (4) 硝酸プルトニウム溶液及び硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液の温度補償係数は、1.7 ~ 2.0% / °C であった。

- (5) プルトニウム及びウラン濃度の分析誤差を 10% と想定した場合、酸濃度の算出結果に与える誤差は 5 % 以下であった。従って、酸濃度を算出する際に用いるプルトニウム及びウラン濃度の分析値は、蛍光 X 線分析法等による分析結果を用いても問題とならない。

- (6) 試料調製は蒸留水で希釈するだけであり、槽類や配管に腐食を発生させる可能性がある試薬を含む分析廃液は発生しない。

以上の結果から、本法を工程管理分析に適用することが可能であり、2005 年 3 月より転換施設における硝酸プルトニウム溶液等の酸濃度分析として本法の適用を開始した。さらに、従来法では分析に約 30 分を要していたが、温度補償係数を用いた手法を適用することにより、本法による分析時間は約 5 分となり、分析時間を大幅に短縮することができた。

また、本法において多変量解析の条件を変更することにより、再処理工程中の硝酸プルトニウム溶液等の酸濃度分析へ本法を適用することができる。

## 参考文献

- 1) 竹本幹男, 篠原孝順, 白井正博: “オーステナイト系ステンレス鋼の低温外面応力腐食割れと有害イオン種”, 防食技術, 36, p. 210~218 (1987).
- 2) 久野剛彦, 佐藤宗一, 秋戸 満, 矢口 一重, 黒沢 明: “インライン酸濃度モニタの開発(I)音速度分析法及び導電率分析法のインラインモニターへの適応検討”, 核燃料サイクル開発機構研究報告, JNC TN8400 99-001 (1999).
- 3) JIS K 0130, 電気伝導率測定方法通則, (1995).
- 4) 庄野利之, 脇田久伸: “入門機器分析化学”, (2001), (三共出版).
- 5) 日本分析化学会九州支部編: “機器分析入門”, (1996), (南江堂).
- 6) 社団法人 電気化学協会: “電気化学便覧”, (1974), (丸善).
- 7) 日本分析化学会: “機器による化学分析”, (1974), (丸善).
- 8) David R. Lide: “CRC Handbook of Chemistry and Physics 81st EDITION 2000–2001”, p. 5–95 (2000).
- 9) 柴田雄次, 木村健次郎: “無機化学全書XVII-2 プルトニウム”, (1967), (丸善).
- 10) William T. Carnall, Gregory R. Choppin: “Plutonium Chemistry”, p. 231~240 (1983).