

JAERI-M
87-084

Pu(VI) - 吸光光度法による
硝酸溶液中プルトニウムの定量 (II)

1987年6月

武藤 博・青柳 寿夫・吉田 善行

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1987

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日立高速印刷株式会社

Pu(VI)-吸光光度法による硝酸溶液中プルトニウムの定量(II)

日本原子力研究所東海研究所化学部
武藤 博・青柳 寿夫・吉田 善行

(1987年5月15日受理)

溶液中のプルトニウムイオンをCe(IV)ですべてPu(VI)に酸化したのち、Pu(VI)による833 nmの光吸収を測定してプルトニウムを定量する、いわゆるPu(VI)-吸光光度法において、共存物質の妨害および、Pu(IV)-ポリマー形式の影響について検討した。本件では、再処理工程などに含まれる硝酸溶液試料に本法を適用することを想定して、主要な放射線分解生成物である過酸化水素および亜硝酸イオンを妨害物としてとりあげた。過酸化水素あるいは亜硝酸イオン ($2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ M}$) それぞれに対して溶液中濃度で約4倍以上のCe(IV)を添加することによって、それらの影響なく溶液中プルトニウムを定量的にPu(VI)に酸化できることを確かめた。また、Pu(IV)がポリマーを形式するとCe(IV)で酸化されにくくなる。中性溶液あるいは3M以下の硝酸溶液中では、酸濃度の増加とともにPu(IV)ポリマーの酸化速度は増すが、3M硝酸溶液中でさえ、Pu(IV)を定量的にPu(VI)に酸化するには最低1時間を要した。

Determination of plutonium in nitric acid solution
by spectrophotometry of Pu(VI) (II)

Hiroshi MUTO, Hisao AOYAGI and Zenko YOSHIDA

Department of Chemistry, Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 15, 1987)

Effects of co-existing agent and of Pu(IV)-polymer formation on the oxidation of Pu(IV) to Pu(VI) by Ce(IV) has been investigated in connection with the spectrophotometric determination of plutonium in nitric acid solution which includes the measurement of absorbance at 833 nm due to Pu(VI) after oxidizing plutonium ion into Pu(VI). Hydrogen peroxide and nitrite ions were dealt with as interfering species because these are most main radiolysis products in nitric acid solution. If 4 times or more concentration of Ce(IV) than that of hydrogen peroxide or nitrite ion is added to the sample solution, plutonium ion can be converted to Pu(VI) quantitatively even in the presence of these agents. Plutonium(IV) forming its polymer is hard to be oxidized to Pu(VI) by Ce(IV). The oxidation rate of Pu(IV)-polymer increases with the increase of the acid concentration of the solution. It takes, however, more than 1 hour to attain complete oxidation of polymer into Pu(VI) even in 3 M nitric acid solution.

Keywords: Spectrophotometry, Plutonium(VI), Cerium(IV),
Hydrogen Peroxide, Nitrite Ion, Plutonium(IV)-polymer,
Nitric Acid Solution

目 次

1. 序	1
2. 実 験	1
2.1 試 薬	1
2.2 装 置	2
2.3 定量操作	2
3. 実験結果	2
3.1 過酸化水素の影響	2
3.2 亜硝酸イオンの影響	2
3.3 Pu(IV)-ポリマーの酸化挙動	3
4. 考 察	3
5. むすび	4
参考文献	5

Contents

1. Preface	1
2. Experimental	1
2.1 Reagents	1
2.2 Apparatus	2
2.3 Analytical procedure	2
3. Results	2
3.1 Effect of hydrogen peroxide	2
3.2 Effect of nitrite ion	2
3.3 Oxidation behavior of Pu(IV)-polymer	3
4. Discussion	3
5. Postscript	4
References	5

1. 序

溶液中のPu(VI)は833 nm付近の光を吸収し、吸収スペクトルにシャープで比較的モル吸光係数の大きなピークを与える。したがって、このピークの吸光度を測定すれば、溶液中のPu(VI)を定量することができる。また、溶液中のプルトニウムイオンを適当な酸化剤で全てPu(VI)に変換したのち、上と同様に吸光度を測定することによって、プルトニウムイオンの全濃度を測定することも可能である。

前報¹⁾では、多量の核分裂生成物および他のアクチノイドが共存する溶液中の微量プルトニウムをPu(VI)一吸光光度法で定量するための基礎検討結果を述べた。そこで得た結果を要約すると、Ce(IV)によって硝酸溶液中のPu(IV)およびPu(III)を定量的にPu(VI)に酸化しうる、プルトニウムの定量下限は $5\mu\text{g}/\text{mL}$ (吸光度0.01相当)である、ウラン、ネプツニウム、アメリシウムなどの妨害は無視しうる、などである。

本研究では、Ce(IV)を酸化剤とするPu(VI)一吸光光度法の確立を目的として、ひきつづき以下の検討を行った。すなわち、(i)再処理工程等の硝酸溶液中に共存すると予測される被酸化性物質の過酸化水素および亜硝酸イオンの影響を明らかにすること、および(ii)Pu(IV)一ポリマーを形式しているプルトニウムの定量への本法の適用性を明らかにすること、である。

なお、本研究は、株式会社東芝との共同研究「プルトニウム(VI)のインラインモニタリング測定技術の開発」の一部として行なったものである。

2. 実 験

2.1 試 薬

プルトニウム溶液；PuO₂粉末約2gを電解溶解セル(付録図参照)に採取し、これに7M硝酸約100mLを加え沸とうするまで加温する。白金網作用電極と白金線対極(バイコールガラス製電解隔膜を介して内部液中に設置されている)との間に、定電流+500mAを流しながら、沸点で溶解する。溶解後(上記条件で、99%以上のPuO₂を溶かすのに約30時間を要した)、放冷する。これに30%過酸化水素水5mLを加えて10時間放置し、溶液中のPu(VI)のほとんどをPu(III)に還元したのち、1時間加温してPu(IV)溶液を得る(約7M硝酸溶液)。得た溶液をダイヤイオンSA#100陰イオン交換樹脂柱に通し、Am(III)を分離し、ひきつづき0.5M硝酸で樹脂に吸着していたPu(IV)を溶離する。溶離液を0.5M硝酸で一定容とし、プルトニウム溶液を調製した。なお、溶液中のプルトニウム濃度は定電位クーロメトリーで標定した。

Pu(IV)一ポリマー溶液²⁾；プルトニウム溶液をビーカーに採取し(プルトニウム量；約30mg)、塩酸ヒドロキシルアミン約100mgを加えて加温濃縮する。これに4M硝酸5mLを加えて加温し乾固する。残渣を水5mLで溶解したのち、5分間加温する。これを水で一定容としPu(IV)一

1. 序

溶液中のPu(VI)は833 nm付近の光を吸収し、吸収スペクトルにシャープで比較的モル吸光係数の大きなピークを与える。したがって、このピークの吸光度を測定すれば、溶液中のPu(VI)を定量することができる。また、溶液中のプルトニウムイオンを適当な酸化剤で全てPu(VI)に変換したのち、上と同様に吸光度を測定することによって、プルトニウムイオンの全濃度を測定することも可能である。

前報¹⁾では、多量の核分裂生成物および他のアクチノイドが共存する溶液中の微量プルトニウムをPu(VI)-吸光光度法で定量するための基礎検討結果を述べた。そこで得た結果を要約すると、Ce(IV)によって硝酸溶液中のPu(IV)およびPu(III)を定量的にPu(VI)に酸化しうる、プルトニウムの定量下限は5 μ g/ml(吸光度0.01相当)である、ウラン、ネプツニウム、アメリシウムなどの妨害は無視しうる、などである。

本研究では、Ce(IV)を酸化剤とするPu(VI)-吸光光度法の確立を目的として、ひきつづき以下の検討を行った。すなわち、(i)再処理工程等の硝酸溶液中に共存すると予測される被酸化性物質の過酸化水素および亜硝酸イオンの影響を明らかにすること、および(ii)Pu(IV)-ポリマーを形式しているプルトニウムの定量への本法の適用性を明らかにすること、である。

なお、本研究は、株式会社東芝との共同研究「プルトニウム(VI)のインラインモニタリング測定技術の開発」の一部として行なったものである。

2. 実 験

2.1 試 薬

プルトニウム溶液；PuO₂粉末約2gを電解溶解セル(付録図参照)に採取し、これに7M硝酸約100mlを加え沸とうするまで加温する。白金網作用電極と白金線対極(バイコールガラス製電解隔膜を介して内部液中に設置されている)との間に、定電流+500mAを流しながら、沸点で溶解する。溶解後(上記条件で、99%以上のPuO₂を溶かすのに約30時間を要した)、放冷する。これに30%過酸化水素水5mlを加えて10時間放置し、溶液中のPu(VI)のほとんどをPu(III)に還元したのち、1時間加温してPu(IV)溶液を得る(約7M硝酸溶液)。得た溶液をダイヤイオンSA#100陰イオン交換樹脂柱に通し、Am(III)を分離し、ひきつづき0.5M硝酸で樹脂に吸着していたPu(IV)を溶離する。溶離液を0.5M硝酸で一定容とし、プルトニウム溶液を調製した。なお、溶液中のプルトニウム濃度は定電位クーロメトリーで標定した。

Pu(IV)-ポリマー溶液²⁾；プルトニウム溶液をビーカーに採取し(プルトニウム量；約30mg)、塩酸ヒドロキシルアミン約100mgを加えて加温濃縮する。これに4M硝酸5mlを加えて加温し乾固する。残渣を水5mlで溶解したのち、5分間加温する。これを水で一定容としPu(IV)-

ポリマー溶液を得た。

Ce(IV)溶液 (0.1M); 試薬特級硝酸第二セリウムアンモニウム, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を 1M硝酸に溶かして調製した。

過酸化水素溶液 (0.1M); 試薬特級 30%過酸化水素水を 1M硝酸で希釈して調製した。

亜硝酸溶液 (0.1M); 試薬特級亜硝酸ナトリウムを 1M硝酸に溶かして使用毎に調製した。

他の試薬は試薬特級品を, また水は 2 回蒸留水をそのまま用いた。

2.2 装置

吸光光度計; 株式会社日立製自記分光光度計 124 形と光路長 10mm のガラスセルを用いた。

2.3 定量操作

プルトニウム 25 μg ~ 2.5 mg を含む硝酸溶液 4ml をとり, これに Ce(IV) 溶液 1ml を加える (最終溶液中のセリウム濃度; 0.02M)。かきまぜたのちセルにとり, 吸収スペクトルを記録する。833 nm のピークの吸光度と, あらかじめ作成した検量線¹⁾によりプルトニウム濃度を求める。

3. 実験結果

3.1 過酸化水素の影響

Pu(IV), 1.3mg を含む 1M硝酸溶液に 0.1M過酸化水素溶液 0.1 ~ 1ml を加え, 全量を 4ml としたのち, これを試料溶液として定量操作にしたがって Ce(IV) 溶液を加え吸収スペクトルを測定した。最終溶液中のプルトニウム濃度および過酸化水素濃度はそれぞれ $1.1 \times 10^{-3}\text{M}$ および $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}\text{M}$ である。図 1 に, 833 nm のピークの吸光度を過酸化水素濃度に対してプロットした結果を示す。曲線 1 ~ 3 はそれぞれ, Ce(IV) を添加してから溶液を 1 分以下, 30 分, および 60 分間放置したのち記録した吸収スペクトルより求めた結果である。

3.2 亜硝酸イオンの影響

過酸化水素の代わりに亜硝酸イオンを共存させて 3.1 と同様に定量操作を行なった。最終溶液中のプルトニウム濃度は $1.1 \times 10^{-3}\text{M}$, 亜硝酸イオン濃度は $5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}\text{M}$ である。図 2 に, 833 nm のピークの吸光度と亜硝酸イオン濃度との関係を示す。曲線 1 ~ 4 はそれぞれ, Ce(IV) を添加してから 1 分以下, 5 分, 10 分, および 30 分後に得た結果である。

ポリマー溶液を得た。

Ce(IV)溶液 (0.1M)；試薬特級硝酸第二セリウムアンモニウム， $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を 1M 硝酸に溶かして調製した。

過酸化水素溶液 (0.1M)；試薬特級 30% 過酸化水素水を 1M 硝酸で希釈して調製した。

亜硝酸溶液 (0.1M)；試薬特級亜硝酸ナトリウムを 1M 硝酸に溶かして使用毎に調製した。

他の試薬は試薬特級品を，また水は 2 回蒸留水をそのまま用いた。

2.2 装置

吸光光度計；株日立製自記分光光度計 124 形と光路長 10mm のガラスセルを用いた。

2.3 定量操作

プルトニウム 25 μg ~ 2.5 mg を含む硝酸溶液 4ml をとり，これに Ce(IV) 溶液 1ml を加える (最終溶液中のセリウム濃度；0.02M)。かきまぜたのちセルにとり，吸収スペクトルを記録する。833 nm のピークの吸光度と，あらかじめ作成した検量線¹⁾によりプルトニウム濃度を求める。

3. 実験結果

3.1 過酸化水素の影響

Pu(IV)，1.3mg を含む 1M 硝酸溶液に 0.1M 過酸化水素溶液 0.1 ~ 1ml を加え，全量を 4ml としたのち，これを試料溶液として定量操作にしたがって Ce(IV) 溶液を加え吸収スペクトルを測定した。最終溶液中のプルトニウム濃度および過酸化水素濃度はそれぞれ $1.1 \times 10^{-3}\text{M}$ および $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}\text{M}$ である。図 1 に，833 nm のピークの吸光度を過酸化水素濃度に対してプロットした結果を示す。曲線 1 ~ 3 はそれぞれ，Ce(IV) を添加してから溶液を 1 分以下，30 分，および 60 分間放置したのち記録した吸収スペクトルより求めた結果である。

3.2 亜硝酸イオンの影響

過酸化水素の代わりに亜硝酸イオンを共存させて 3.1 と同様に定量操作を行なった。最終溶液中のプルトニウム濃度は $1.1 \times 10^{-3}\text{M}$ ，亜硝酸イオン濃度は $5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}\text{M}$ である。図 2 に，833 nm のピークの吸光度と亜硝酸イオン濃度との関係を示す。曲線 1 ~ 4 はそれぞれ，Ce(IV) を添加してから 1 分以下，5 分，10 分，および 30 分後に得た結果である。

3.3 Pu(IV) - ポリマーの酸化挙動

2.1で述べた方法で調製したPu(IV) - ポリマー溶液の吸収スペクトルを図3に示す。Pu(VI)に起因する833nmの光吸収が観測されるが、これはポリマーの調製操作中、とくにPu(IV)硝酸塩の残渣を水に溶解する操作中に、Pu(VI)が生じたためと推測される。このPu(VI)の吸収ピークを除けば、得たスペクトルは報告されている³⁾Pu(IV) - ポリマー溶液のそれと一致する。なお、610nm付近の最大吸収ピークのモル吸光係数を約 20^3 とすれば、Pu(IV) - ポリマー溶液中、約90%のプルトニウムがポリマーを形成していると推定できる。

このPu(IV) - ポリマー溶液を調製後5時間以内に用いて、プルトニウム0.66mgを含む中性水溶液、0.8M硝酸溶液、および3M硝酸溶液をそれぞれ4ml作成した。これを試料溶液として定量操作を行なった。833nmのピークの吸光度の時間変化を図4に示す。なお、破線はPu(IV) - ポリマー溶液中にもともと含まれるPu(VI)による吸光度に相当する(図3参照)。また、溶液中のプルトニウムがすべてPu(VI)に酸化されたときの吸光度の理論値は0.225である(縦軸上に矢印で示してある)。

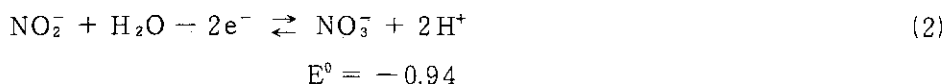
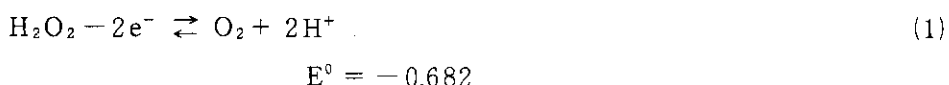
調製後1ヶ月間、室温で保存したPu(IV) - ポリマー溶液を用いて、上と同様に硝酸溶液を作成し定量操作を行なった。0.8M硝酸溶液中での結果を同図中曲線4に示した。

4. 考 察

硝酸水溶液中の放射線分解生成物は、過酸化水素、亜硝酸、および水素であるとされている⁴⁾。Bhattacharyyaら⁵⁾によって各種濃度の硝酸溶液中における過酸化水素および亜硝酸の γ 線照射による収率が求められており、1M硝酸中では $G(\text{HNO}_2)$ および $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ はそれぞれ2.0 および1.1分子/100eVと報告されている。また、放射線分解生成物同志あるいはそれらと共存イオンとの化学反応に関する膨大な研究例がある⁴⁾。しかし、これら基礎データをもとにしても、例えば再処理工程内の各段における硝酸溶液中の過酸化水素あるいは亜硝酸イオン濃度を、位置や時刻による変化も含めて推定することは難しい。したがって本法を適用したときのこれら放射線分解生成物の影響の度合を定量的に表わすのは現時点では不可能である。

図1, 2の結果から、Ce(IV)を添加してから1分以内に吸光光度測定を行なう場合には、共存する過酸化水素および亜硝酸イオンの濃度がそれぞれ加えるCe(IV)の濃度の1/4以下のとき、これら共存物はプルトニウムの定量を妨げないことがわかる。

過酸化水素あるいは亜硝酸イオンは、式(1)~(3)に示す酸化反応でCe(IV)を消費する(式(4))。



3.3 Pu(IV)一ポリマーの酸化挙動

2.1で述べた方法で調製したPu(IV)一ポリマー溶液の吸収スペクトルを図3に示す。Pu(VI)に起因する833nmの光吸収が観測されるが、これはポリマーの調製操作中、とくにPu(IV)硝酸塩の残渣を水に溶解する操作中に、Pu(VI)が生じたためと推測される。このPu(VI)の吸収ピークを除けば、得たスペクトルは報告されている³⁾Pu(IV)一ポリマー溶液のそれと一致する。なお、610nm付近の最大吸収ピークのモル吸光係数を約 20^3 とすれば、Pu(IV)一ポリマー溶液中、約90%のプルトニウムがポリマーを形成していると推定できる。

このPu(IV)一ポリマー溶液を調製後5時間以内に用いて、プルトニウム0.66mgを含む中性水溶液、0.8M硝酸溶液、および3M硝酸溶液をそれぞれ4ml作成した。これを試料溶液として定量操作を行なった。833nmのピークの吸光度の時間変化を図4に示す。なお、破線はPu(IV)一ポリマー溶液中にもともと含まれるPu(VI)による吸光度に相当する(図3参照)。また、溶液中のプルトニウムがすべてPu(VI)に酸化されたときの吸光度の理論値は0.225である(縦軸上に矢印で示してある)。

調製後1ヶ月間、室温で保存したPu(IV)一ポリマー溶液を用いて、上と同様に硝酸溶液を作成し定量操作を行なった。0.8M硝酸溶液中での結果を同図中曲線4に示した。

4. 考 察

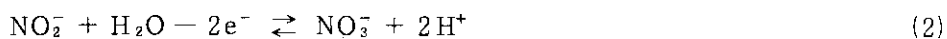
硝酸水溶液中の放射線分解生成物は、過酸化水素、亜硝酸、および水素であるとされている⁴⁾。Bhattacharyya⁵⁾らによって各種濃度の硝酸溶液中における過酸化水素および亜硝酸の γ 線照射による収率が求められており、1M硝酸中では $G(\text{HNO}_2)$ および $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ はそれぞれ2.0および1.1分子/100eVと報告されている。また、放射線分解生成物同志あるいはそれらと共存イオンとの化学反応に関する膨大な研究例がある⁴⁾。しかし、これら基礎データをもとにしても、例えば再処理工程内の各段における硝酸溶液中の過酸化水素あるいは亜硝酸イオン濃度を、位置や時刻による変化も含めて推定することは難かしい。したがって本法を適用したときのこれら放射線分解生成物の影響の度合を定量的に表わすのは現時点では不可能である。

図1, 2の結果から、Ce(IV)を添加してから1分以内に吸光度測定を行なう場合には、共存する過酸化水素および亜硝酸イオンの濃度がそれぞれ加えるCe(IV)の濃度の $1/4$ 以下のとき、これら共存物はプルトニウムの定量を妨げないことがわかる。

過酸化水素あるいは亜硝酸イオンは、式(1)~(3)に示す酸化反応でCe(IV)を消費する(式(4))。



$$E^0 = -0.682$$



$$E^0 = -0.94$$



$$E^0 = -1.07$$



$$E^0 = -1.61$$

(E^0 ; 標準酸化還元電位⁶⁾)

単位は V 対 NHE)

0.01M 以上の過酸化水素が共存すると Pu(VI) の吸光度が急激に減少する (図 1 参照) ことは、加える Ce(IV) 濃度が 0.02M であることを考慮すると、(1) と (4) の酸化還元反応が溶液中でほぼ化学量論的に進行していることを示唆する。共存する過酸化水素量がこの当量点をはさんで Ce(IV) よりもわずかに過剰である場合には、Pu(VI) の吸光度は時間とともに減少する。これは Ce(IV) を添加した直後に過酸化水素の酸化のみならず一部プルトニウムの Pu(VI) への酸化も起こり、ひきつづいて、生じた Pu(VI) が時間の経過とともに過剰の過酸化水素によって再び還元されるためである。また Ce(IV) が過酸化水素よりもわずかに過剰であるような条件下では、逆に吸光度が時間とともに増加する。これは、Pu(IV) が比較的安定な過酸化水素錯体を形成し、これが過剰の Ce(IV) によって徐々に分解・酸化されるためと考えられる。

亜硝酸イオンの影響を示す図 2 の結果は、上述の過酸化水素の場合のような明瞭な化学量論性を示さない。亜硝酸イオンの濃度が $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ M の領域では Ce(IV) を添加後の吸光度が時間とともに増加する。これは、上述の過酸化水素の場合と同様に、Pu(IV) が亜硝酸イオンと安定な錯体を形成するためと考えられる。両イオンの当量関係は明確ではないが、亜硝酸イオンの濃度が 0.02M 以上のとき Pu(VI) の吸光度が急激に減少するという結果から、亜硝酸イオンと Ce(IV) との酸化還元は (3) および (4) 式で示す反応によると考えるのが妥当であろう。

Pu(IV) が溶液中でポリマーを形成すると、Ce(IV) で酸化されにくくなる。中性水溶液中では Pu(VI) に変換されるのは Pu(IV) - ポリマー量の 2 割以下である。0.8M から 3M の領域では硝酸濃度の増加とともに酸化速度は増大する。しかし、溶液中の Pu(IV) を定量的に Pu(VI) に酸化するには、硝酸濃度が 1M 以上でも最低 1 時間を要する。また、ポリマーが形成されてから以後の放置時間とともに、ポリマーを酸化するためにより長時間を要する。

以上の Pu(IV) - ポリマーの酸化挙動は、ポリマーが酸濃度の増加とともにより速く解離すること、およびポリマーが放置されることによって熟成しそれとともにより解離しにくくなること⁷⁾ を考え合わせると合理的に説明しうる。

5. む す び

Pu(VI) - 吸光度法を実試料に適用するために不可欠な、放射線分解生成物として代表的な過酸化水素および亜硝酸イオンの妨害を検討した。両者ともにそれぞれのモル数の 4 倍以上のモル数の Ce(IV) を加えれば、それらの妨害なくプルトニウムを定量できることがわかった。



$$E^0 = -1.07$$



$$E^0 = -1.61$$

(E^0 ; 標準酸化還元電位⁶⁾
単位はV対NHE)

0.01M以上の過酸化水素が共存するとPu(VI)の吸光度が急激に減少する(図1参照)ことは、加えるCe(IV)濃度が0.02Mであることを考慮すると、(1)と(4)の酸化還元反応が溶液中でほぼ化学量論的に進行していることを示唆する。共存する過酸化水素量がこの当量点をはさんでCe(IV)よりもわずかに過剰である場合には、Pu(VI)の吸光度は時間とともに減少する。これはCe(IV)を添加した直後に過酸化水素の酸化のみならず一部プルトニウムのPu(VI)への酸化も起こり、ひきつづいて、生じたPu(VI)が時間の経過とともに過剰の過酸化水素によって再び還元されるためである。またCe(IV)が過酸化水素よりもわずかに過剰であるような条件下では、逆に吸光度が時間とともに増加する。これは、Pu(IV)が比較的安定な過酸化水素錯体を形成し、これが過剰のCe(IV)によって除々に分解・酸化されるためと考えられる。

亜硝酸イオンの影響を示す図2の結果は、上述の過酸化水素の場合のような明瞭な化学量論性を示さない。亜硝酸イオンの濃度が $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ Mの領域ではCe(IV)を添加後の吸光度が時間とともに増加する。これは、上述の過酸化水素の場合と同様に、Pu(IV)が亜硝酸イオンと安定な錯体を形成するためと考えられる。両イオンの当量関係は明確ではないが、亜硝酸イオンの濃度が0.02M以上のときPu(VI)の吸光度が急激に減少するという結果から、亜硝酸イオンとCe(IV)との酸化還元は(3)および(4)式で示す反応によると考えるのが妥当であろう。

Pu(IV)が溶液中でポリマーを形成すると、Ce(IV)で酸化されにくくなる。中性水溶液中ではPu(VI)に変換されるのはPu(IV)-ポリマー量の2割以下である。0.8Mから3Mの領域では硝酸濃度の増加とともに酸化速度は増大する。しかし、溶液中のPu(IV)を定量的にPu(VI)に酸化するには、硝酸濃度が1M以上でも最低1時間を要する。また、ポリマーが形成されてから以後の放置時間とともに、ポリマーを酸化するためにより長時間を要する。

以上のPu(IV)-ポリマーの酸化挙動は、ポリマーが酸濃度の増加とともにより速く解離すること、およびポリマーが放置されることによって熟成しそれとともにより解離しにくくなること⁷⁾を考え合わせると合理的に説明しうる。

5. む す び

Pu(VI)-吸光度法を実試料に適用するために不可欠な、放射線分解生成物として代表的な過酸化水素および亜硝酸イオンの妨害を検討した。両者ともにそれぞれのモル数の4倍以上のモル数のCe(IV)を加えれば、それらの妨害なくプルトニウムを定量できることがわかった。

Pu(IV)がポリマーを形成するとCe(IV)によってPu(VI)に酸化されにくくなる。実試料中でポリマー形成の可能性がある場合には、ポリマーの酸性溶液中での加温前処理法や、高温でのCe(IV)による酸化法などを採用する必要がある、これらの開発が今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) 武藤 博, 吉田善行, 青柳寿夫, 安達武雄, 小森卓二, JAERI-M 86-032 (1986).
- 2) F. Ichikawa, T. Sato, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 84, 269 (1984).
- 3) D.W. Ockenden, G.A. Welch, J. Chem. Soc., 1956, 3358.
- 4) A.P. Pikaev, V.P. Schilov, V.I. Spitsyn, "Radiolysis of Aqueous Solution of Lanthanides and Actinides", USSR Science Academy, Institute of Physical Chemistry, "Scientific" Pub., Moscow, (1983)
- 5) P.K. Bhattacharyya, R.D. Saini, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 5, 91 (1973).
- 6) W.M. Latimer, "The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions", 2nd. ED., Prentice-Hall, Inc., USA (1952).
- 7) C. Keller, "The Chemistry of the Transuranium Elements", Verlag Chemie GmbH, Germany, (1971), p421.

Pu(IV)がポリマーを形成するとCe(IV)によってPu(VI)に酸化されにくくなる。実試料中でポリマー形成の可能性がある場合には、ポリマーの酸性溶液中での加温前処理法や、高温でのCe(IV)による酸化法などを採用する必要がある、これらの開発が今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) 武藤 博, 吉田善行, 青柳寿夫, 安達武雄, 小森卓二, JAERI-M 86-032 (1986).
- 2) F. Ichikawa, T. Sato, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 84, 269 (1984).
- 3) D.W. Ockenden, G.A. Welch, J. Chem. Soc., 1956, 3358.
- 4) A.P. Pikaev, V.P. Schilov, V.I. Spitsyn, "Radiolysis of Aqueous Solution of Lanthanides and Actinides", USSR Science Academy, Institute of Physical Chemistry, "Scientific" Pub., Moscow, (1983)
- 5) P.K. Bhattacharyya, R.D. Saini, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 5, 91 (1973).
- 6) W.M. Latimer, "The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions", 2nd. ED., Prentice-Hall, Inc., USA (1952).
- 7) C. Keller, "The Chemistry of the Transuranium Elements", Verlag Chemie GmbH, Germany, (1971), p421.

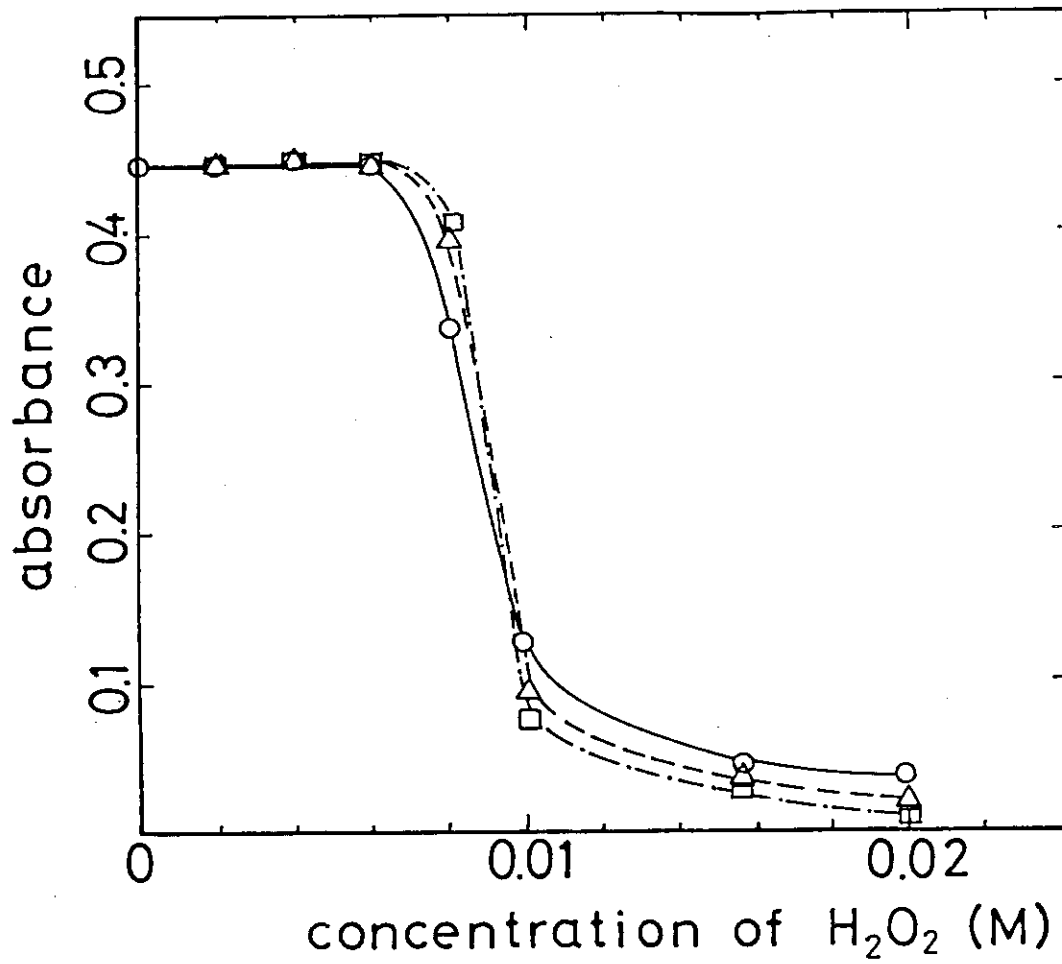


Fig. 1 Effect of hydrogen peroxide on the oxidation of Pu(IV) to Pu(VI) by Ce(IV).

concentration of plutonium; 1.1×10^{-3} M,
 concentration of HNO₃; 1 M,
 concentration of Ce(IV); 0.02 M,
 time after addition of Ce(IV): ○; less than 1 min,
 △; 30 min, □; 60 min.

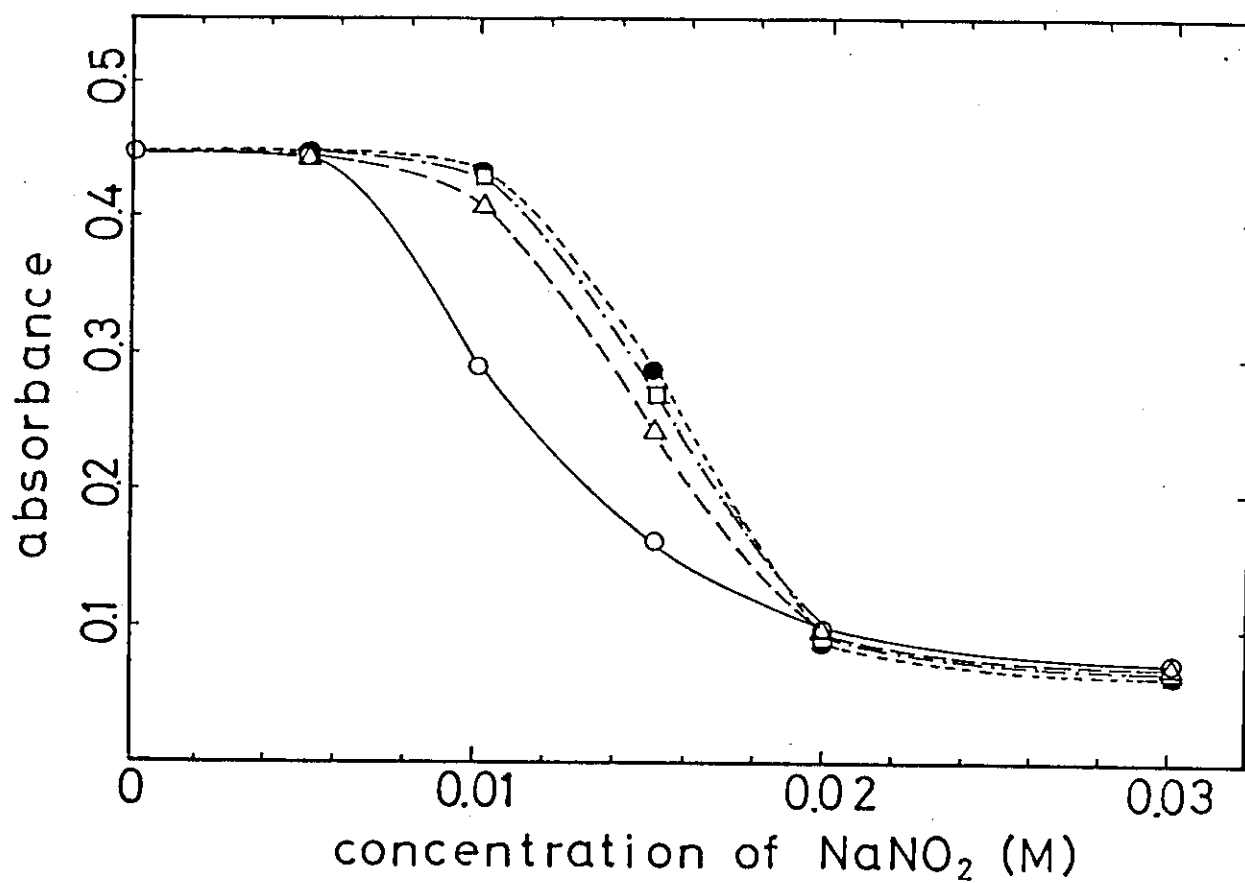


Fig. 2 Effect of nitrite ion on the oxidation of Pu(IV) to Pu(VI) by Ce(IV).

concentration of plutonium; 1.1×10^{-3} M,

concentration of HNO₃ ; 1 M,

concentration of Ce(IV); 0.02 M,

time after addition of Ce(IV): ○; less than 1 min,

△; 5 min, □; 10 min, ●; 30 min.

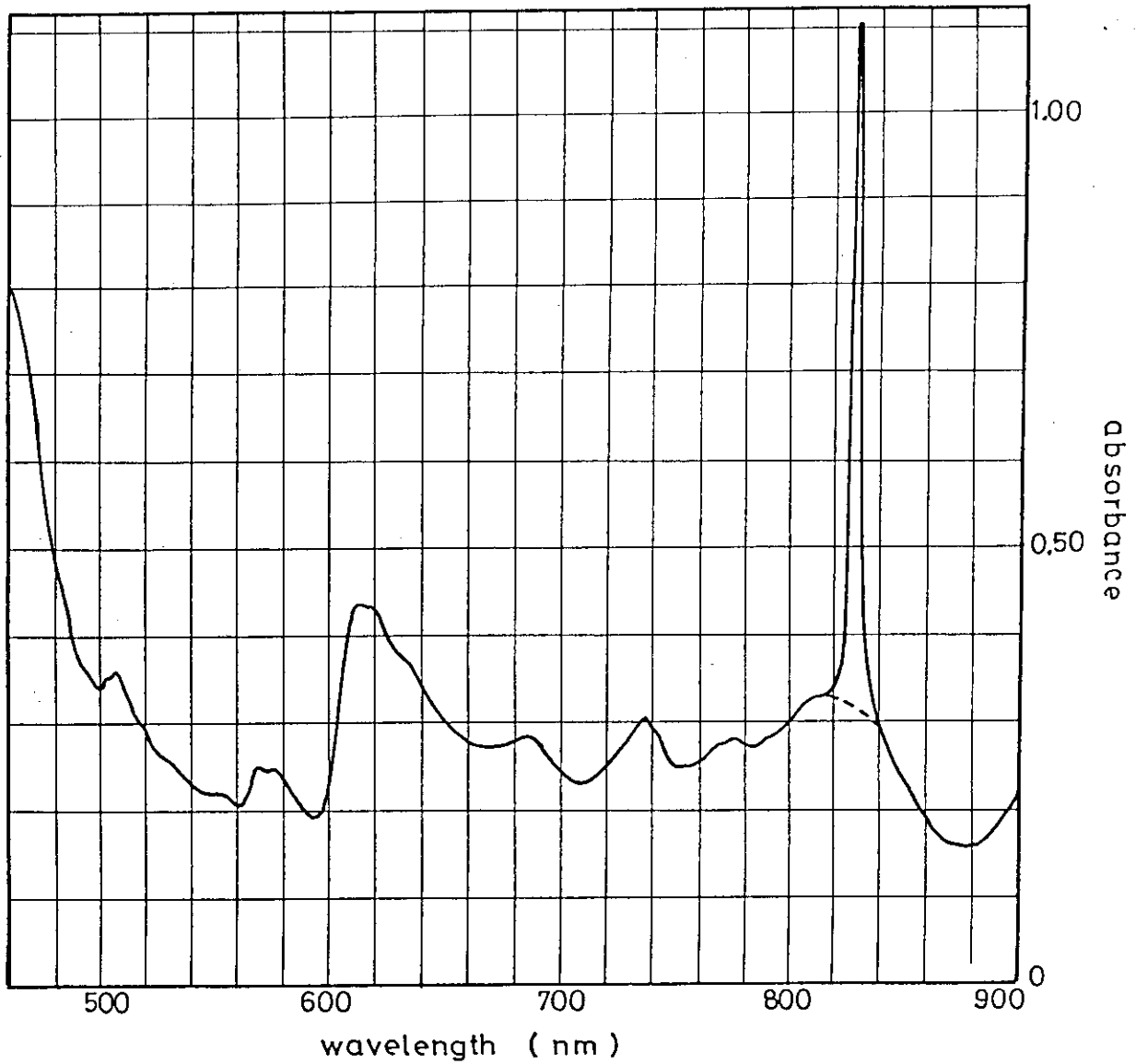


Fig. 3 Absorption spectrum of Pu(IV)-polymer in the aqueous solution.

concentration of plutonium; 2.75×10^{-2} M

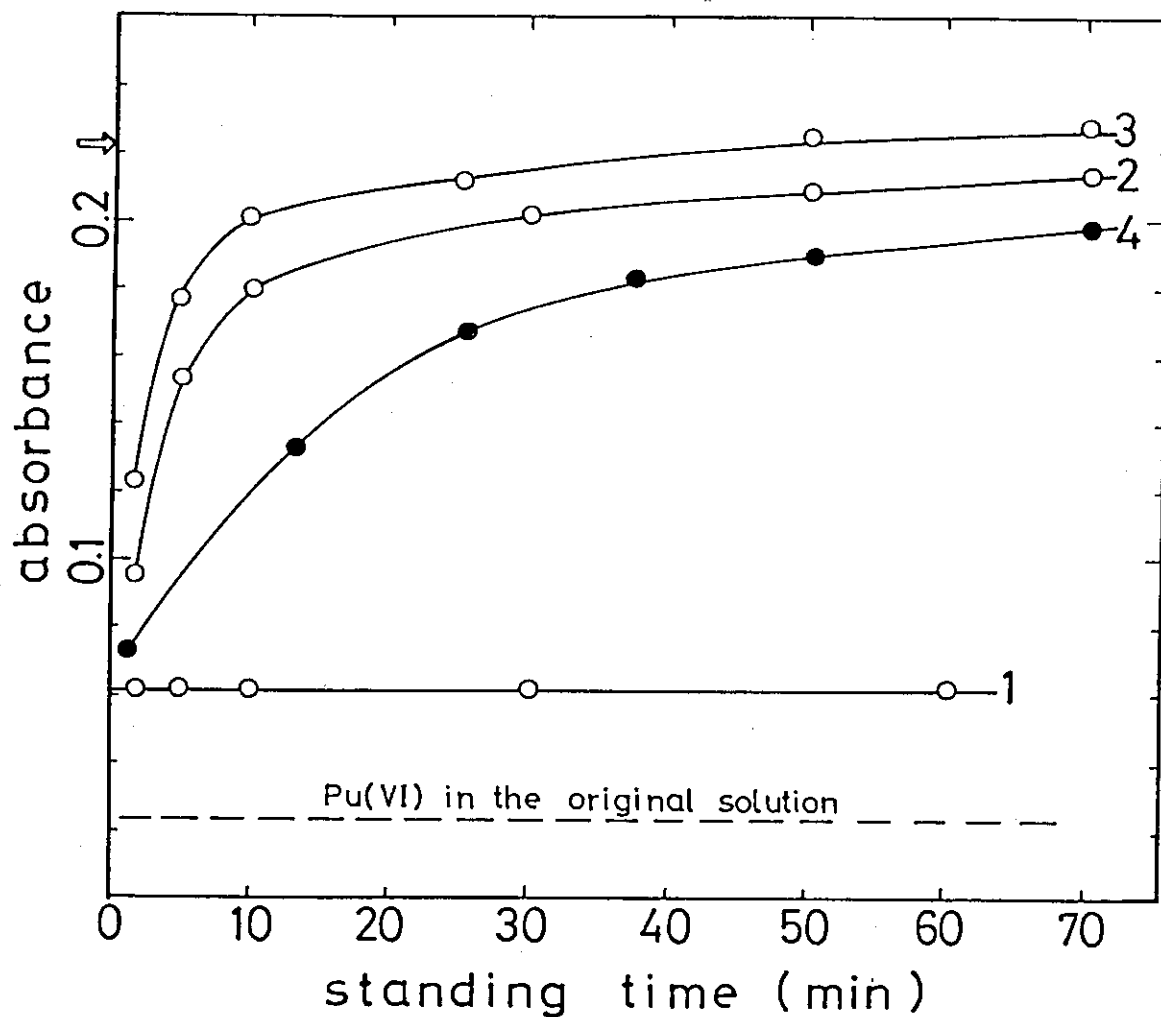
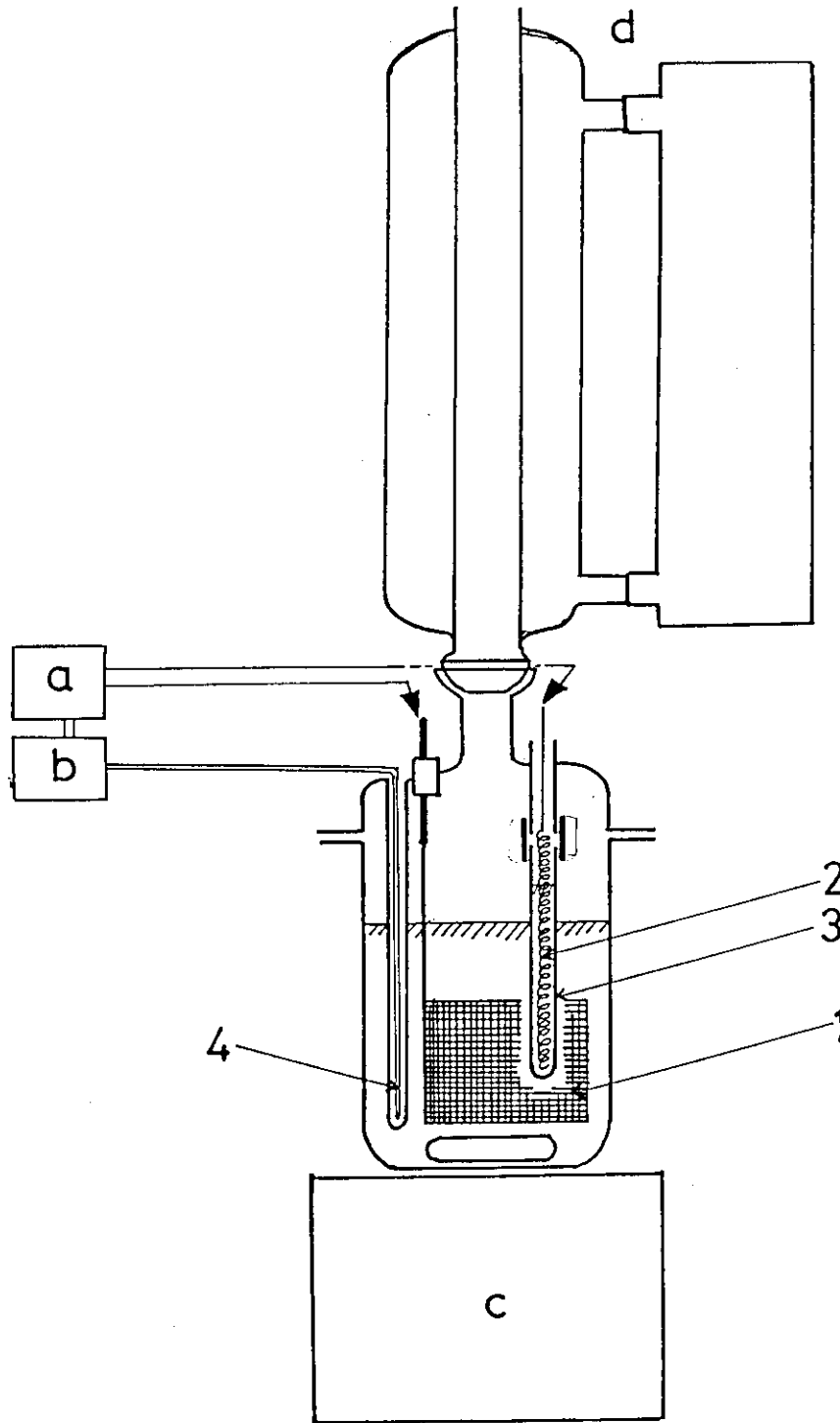


Fig. 4 Oxidation behavior of Pu(IV)-polymer to Pu(VI) by Ce(IV).

concentration of plutonium; 5.5×10^{-4} M,
 concentration of Ce(IV); 0.02 M,
 media: 1; neutral water, 2,4; 0.8 M HNO₃, 3; 3 M HNO₃,
 standing time of Pu(IV)-polymer solution after
 the preparation: 1,2,3; less than 5 hrs, 4; 1 month



APPENDIX Apparatus for the dissolution of PuO_2
in the presence of Ce(IV) regenerated by
controlled current electrolysis.

a; galvanostat, b; recorder for current, potential, and
temperature, c; heater with magnetic stirrer, d; condenser
with cooling fin, 1, platinum gauze working electrode,
2; platinum wire counter electrode, 3; Vycor glass cylinder
as electrolytic diaphragm, 4; thermocouple