

TN 841-72-20

〈技術レポート〉

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。 2001. 6. -6

[技術情報室]

## イオン選択性電極による二酸化ウラン中のフッ素・塩素の直接定量法

1972年7月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料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ください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

イオン選択性電極による二酸化ウラン  
中のフッ素・塩素の直接定量法



実施責任者 佐藤 均 (技術部分析課)  
報告者 辻 信雄 ( " )  
大内 義房 ( " )

期 間 1971年5月1日～1972年3月31日

目 的 二酸化ウラン中のフッ素・塩素を同時に分離し、イオン選択性電極を用いて直接定量する方法を検討し、分析方法を確立する。

要 旨

二酸化ウラン中の微量フッ素・塩素を定量するため、Pyrolysis法によってフッ素・塩素を同時に分離し、イオン選択性電極を用いて直接電極電位を測定し定量する方法について検討した。Pyrolysis法によって二酸化ウラン中のフッ素・塩素を酸化タングステンの存在で900℃で20分間で同時に分離できることがわかった。イオン選択性電極を変えることによって同溶液からフッ素イオン1ppm以上、塩素イオン20ppm以上の試料について定量することができる。このイオン選択性電極での測定濃度範囲、pHによる影響、応答速度、温度と電位の関係などの特性とPyrolysis法の分離条件を検討し、分析方法を確立した。

## 目 次

1. 緒 言	1
2. 試薬および装置	1
2-1. 試 薬	1
2-2. 装 置	1
3. 定量操作法	2
4. 実験および結果	3
4-1. フッ素・塩素のPyrolysis法による分離	3
4-1-1. 加熱温度による影響	3
4-1-2. Pyrolysisの時間による影響	4
4-2. イオン選択性電極の特性	4
4-2-1. イオン濃度と電位検量線	4
4-2-2. pHによる影響	6
4-2-3. 温度による影響	6
4-2-4. 応答速度	7
4-2-5. 他元素による影響	8
4-2-6. 緩衝溶液による影響	9
5. 結 果	9
5-1. 回収実験	9
6. 結 語	10
7. 参考文献	11

## 1. 緒 言

二酸化ウラン中のこん跡フッ素・塩素の定量法として各種の方法が知られている。フッ素の分離法としてWARF<sup>1)</sup>らはPyrohydrolysis法で1000℃でフッ化物中のフッ素の分離について検討している。POWELL<sup>3)</sup>らはPyrohydrolysis法を改良し湿った酸素ガスを通して分離するPyrolysis法<sup>4)</sup>について研究報告している。橋谷らは酸化ウラン中のこん跡フッ素をPyrolysis法で分離し、アリザリンコンプレクソン光度法によって定量している。塩素の分離法としても最近Pyrolysis法が多く用いられてきている。我々は二酸化ウラン中のフッ素・塩素を酸化タングステン存在のもとでPyrolysis法で同時に分離したのち、フッ素・塩素イオン選択性電極を用いて電極電位を測定し直接定量する方法について検討した。この方法は操作が簡単で迅速に定量することができる。しかし塩素イオンについては二酸化ウラン中には極めて含有量が少ないので直接電極電位を測定して定量することは困難である。この方法でのPyrolysis法の条件、イオン電極の特性を検討したので報告する。

## 2. 試薬および装置

### 2-1 試 薬

2-1-1 フッ素標準溶液：試薬特級フッ化ナトリウム約1gを白金皿にとり110℃で2時間乾燥したのち、デシケーター中で放冷後0.2210gを精秤し、水を加えて溶解後1ℓとする。この溶液を希釈して標準溶液とする。

2-1-2 塩素標準溶液：試薬特級塩化ナトリウムを110℃で約2時間乾燥したのち、デシケーター中で放冷後0.1648gを精秤し、水を加えて溶解後1ℓとする。この溶液を希釈して標準溶液とする。

2-1-3 緩衝溶液：0.2M—リン酸水素二ナトリウム溶液77.4mlと0.1M—クエン酸227.5mlを混合する。このMacIlvaine緩衝溶液のpHは6.8である。

以上の各試薬類のほか本実験に用いた試薬類はいずれも試薬特級品またはそれに相当するものを用いた。

### 2-2 装 置

2-2-1 Pyrolysis装置：Fig-1に示すようにM・A・NARDOZZI<sup>2)</sup>らの方法を参考としたPyrolysis装置を用いた。燃焼炉は長さ330mm、径165mmの閉閉式電気管状炉を用い、反応管は長さ580mm、径30mmの石英製で、試料の出入口は反応管を保護するため冷却器をとりつけた。酸素の流量を調整するフローメーター、酸素を湿らすために洗浄ピンをとりつけた。石英反応管末端の放出管の長さは250mm、径10mmのもので、捕集管はメスシリンダー（容量50ml）を用い反応液を採集する。

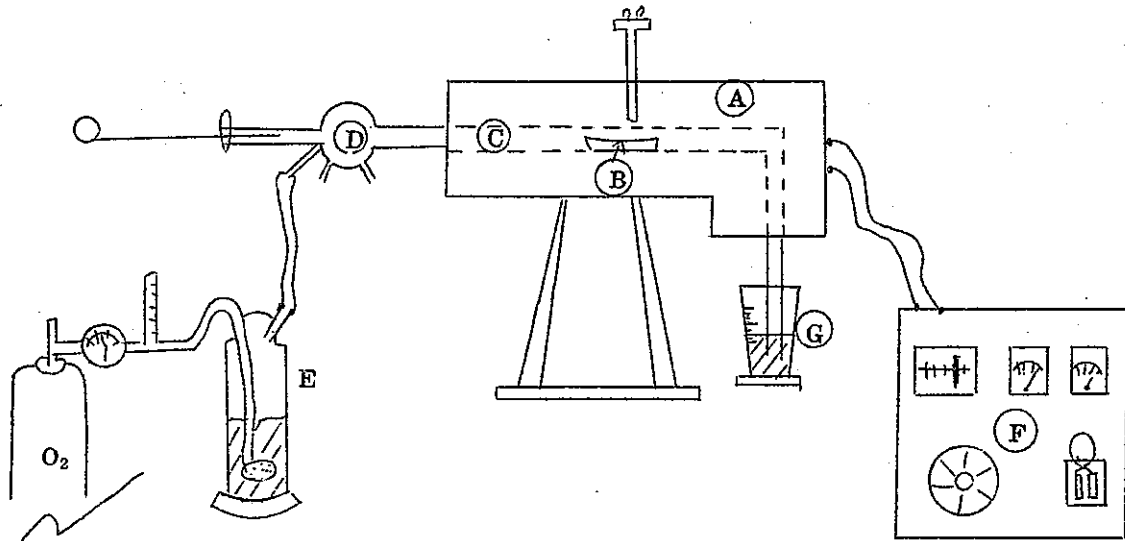


Fig-1. Pyrolysis apparatus

- (A): Split type furnace    (B): Combustion boat    (C): Pyrolytic reactor tube  
 (D): Cooler    (E): Washing bottles    (F): Variable transformer  
 (G): Graduated cylinders

2-2-2. 電位測定装置：Beckman製 Expandmatic PHメーター，SS-2形

2-2-3. イオン選択性電極：Beckman製一塩素イオン電極（部品番号-39604）-硫酸水銀比較電極。Beckman製一フッ素イオン電極（部品番号-39600）-カロメル比較電極。

2-2-4. 白金ボート：長さ50mm，高さ10mm。

### 3. 定量操作法

二酸化ウラン粉末約5gを精秤し，酸化タングステン3gと混合し，白金ボートに移し入れる。あらかじめ電気炉の温度を900℃に調整すると共に湿潤酸素ガスの流速2ℓ/minに調整する。放出管先端に1/100M一水酸化ナトリウム溶液10ml入ったメスシリンダー（容量50ml）をそり入しておく。白金ボートを石英反応管の中央部にそり入し，20分間加熱をつづけてフッ素・塩素を分離する。放出管の先端を少量の水で洗ったのちメスフラスコ（容量50ml）に移し入れ，緩衝溶液10mlを加え標線まで希釈する。よく混合したのちポリエチレン製ビーカー（容量50ml）に移し入れる。あらかじめイオン選択性電極などをとりつけ調整してある電位測定装置の電極先端を試料溶液の入ったポリエチレン製ビーカーに差し入れたのちスターを用いて10分間かくはん，つぎに10分間静置したのち電極電位を測定する。あらかじめ作成した検量線からフッ素・塩素の含有量を求める。尚，電位測定は塩素イオン・フッ素イオンの順で測定する。

4. 実験および結果

4-1. フッ素・塩素の Pyrolysis 法による分離

POWELL<sup>3)</sup>らの Pyrolysis 装置を応用し、Fig-1 に示す装置を用いて二酸化ウラン中のフッ素・塩素を同時に分離するために Pyrolysis の加熱温度、加熱時間による影響を検討した。実験方法は二酸化ウラン粉末に塩化ナトリウム、フッ化ナトリウムを加え混合調合した試料を用い Pyrolysis 法によって分離し、規定の水酸化ナトリウム溶液に吸収させ、この溶液を標準塩酸溶液で中和滴定し、その回収率から加熱温度・時間の影響を検討した。

4-1-1. 加熱温度による影響

定量操作法-3 に従い、加熱時間を 25 分間に設定し、加熱温度 700℃~1050℃までの間での影響を調べた。Fig-2 に示すように酸化タングステンを混合した試料で塩素は加熱温度 800℃で 85% の回収であるが、900℃以上になると 98% 以上分離できる。フッ素については 800℃で 95%、950℃以上になると 98% 以上分離されることがわかった。酸化タングステンを添加しないときの塩素は、加熱温度 800℃で 75%、900℃以上になると約 95% の回収であった。フッ素については加熱温度 800℃で 90%、900℃以上になると 98% 以上分離できる。この結果からフッ素・塩素を同時に分離するため酸化タングステンを加えて加熱温度 900℃で Pyrolysis 分離をおこなうことにした。Fig-2 に示すように塩化ナトリウム・フッ化ナトリウムのみでは 1000℃で Pyrolysis 分離をしても 10% 以下の回収率であり、この結果は WARF<sup>1)</sup>らの研究からも反応促進剤として酸化物を添加しないと分離されないことが報告されている。

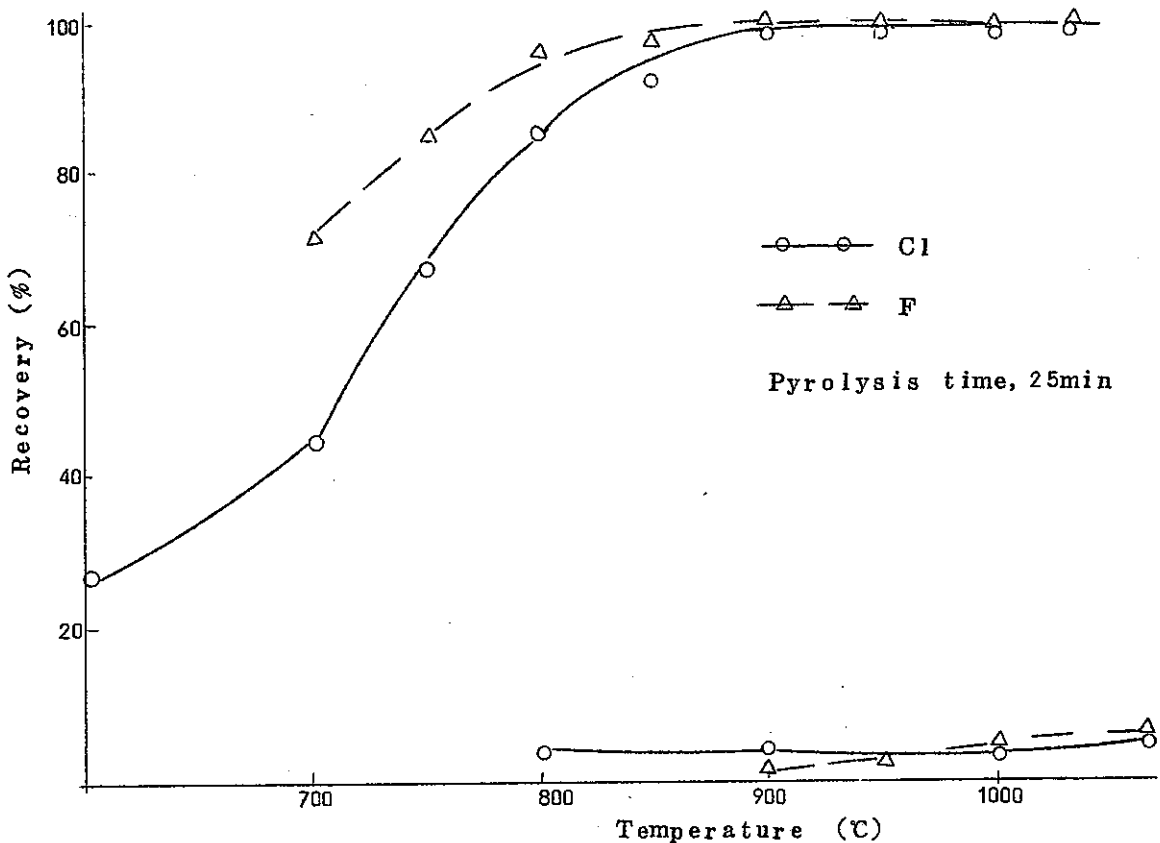


Fig-2. Effect of temperature on recovery of fluorine and Chlorine

## 4-1-2. Pyrolysisの時間による影響

Pyrolysis法でフッ素・塩素ともに加熱温度900℃で98%以上分離できることがわかったのでPyrolysisの時間による影響を検討しFig-3に示した。Fig-3に示すようにフッ素・塩素ともに10分間以内に98%以上分離できる。この結果から安全性を考慮しても20分間のPyrolysisで充分である。POWELLらの研究でもフッ素の大部分は1分間以内に分離されると報告している。

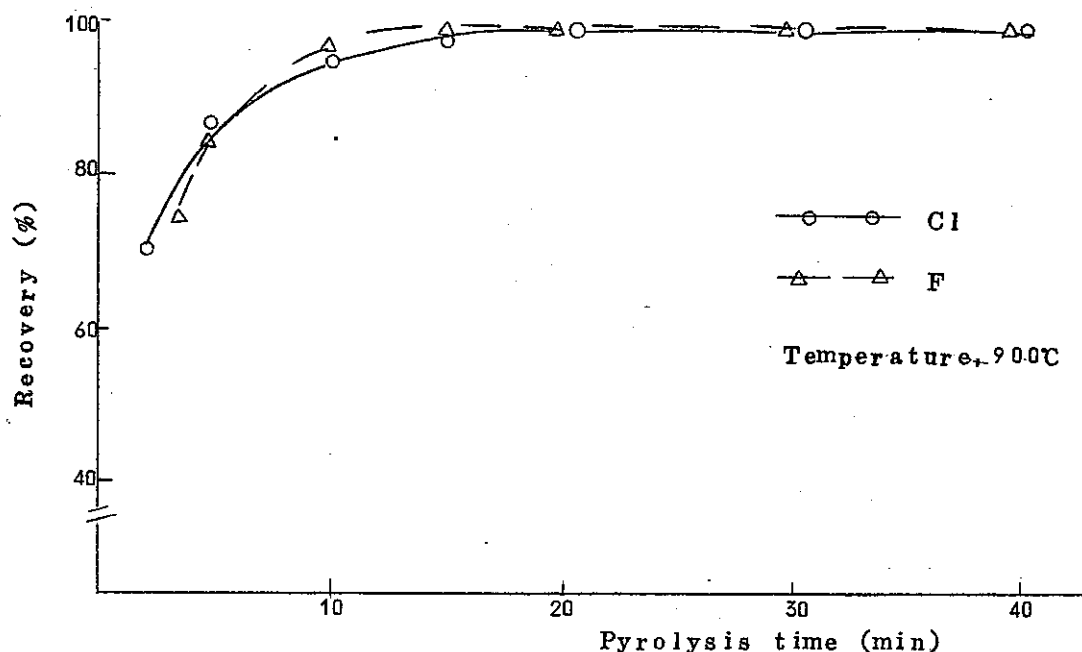


Fig-3. Effect of pyrolysis time on the recovery

## 4-2. イオン選択性電極の特性

Pyrolysis法で分離したフッ素・塩素をイオン選択性電極を用い電極電位を測定し定量する方法を検討するため電極の特性を調べた。イオン電極によるイオン濃度測定はガラス電極によるpH測定と同じく、イオン電極と参照電極間の電位差の測定である。塩素イオン電極は塩化銀、フッ素イオン電極はフッ化ランタンが感応素子であり、イオン電極電位は次の式によって表わされる。

$$E = E_r - \frac{2.303 RT}{F} \log (F^-) / (Cl^-)$$

$E$  : 比較に対するハロゲン電極の測定電位

$E_r$  : 比較電極の選択による系の電位の固定部分

$\frac{2.303 RT}{F}$  : ネルンストの係数

$(F^-), (Cl^-)$  : 溶液中のハロゲンイオン活動度

## 4-2-1. イオン濃度と電位検量線

塩素イオンについては塩化ナトリウム標準溶液をフッ素イオンはフッ化ナトリウム標準溶液を用いて $10^{-1} \sim 10^{-6}$  M濃度までを定量操作法-3に従い、イオン選択性電極で電位を測定し濃度と測定電位の関係線を作成し、Fig-4, 5に示した。Fig-4に示すよう



に塩素イオンについては  $10^{-1} \sim 10^{-4}$  M までの間は直線になりネルンストの式に従うが  $10^{-4}$  M 以下になると急に不正確になり曲線になってしまふ。フッ素イオンについても  $10^{-1} \sim 10^{-5}$  M 濃度までは直線になるが  $10^{-5}$  M 以下になると曲線になることがわかった。実際に測定する濃度は塩素イオンが  $10^{-5}$  M 以下、フッ素イオンについては  $10^{-4}$  M 近辺であり、その濃度と測定電位の関係線を Fig-5 に示した。この検量線から試料 5 g をとることによってフッ素 1 ppm 以上、塩素 20 ppm 以上のものに適用できることがわかった。

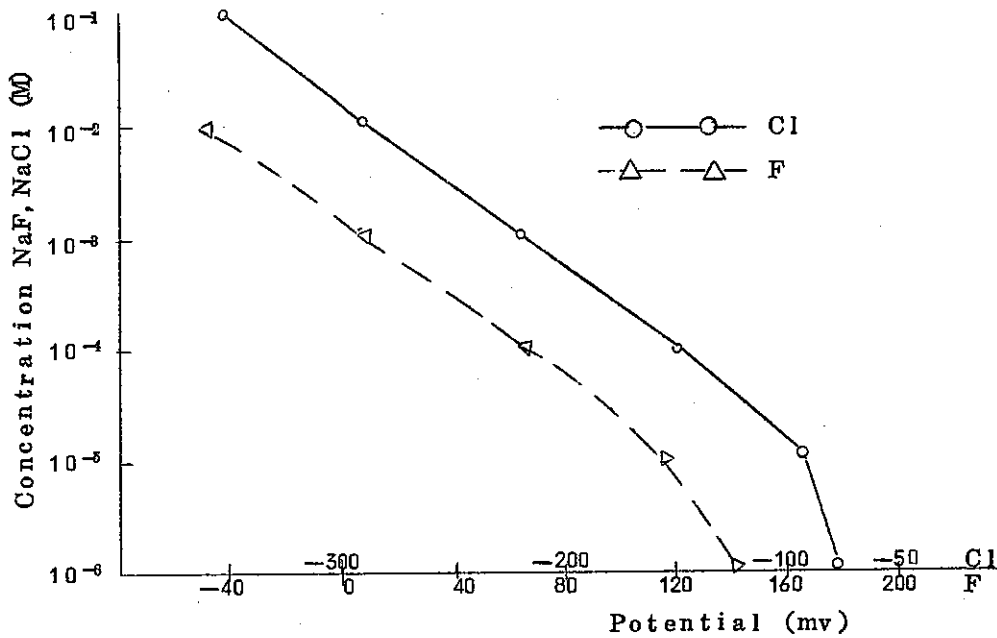


Fig-4. Calibration curve

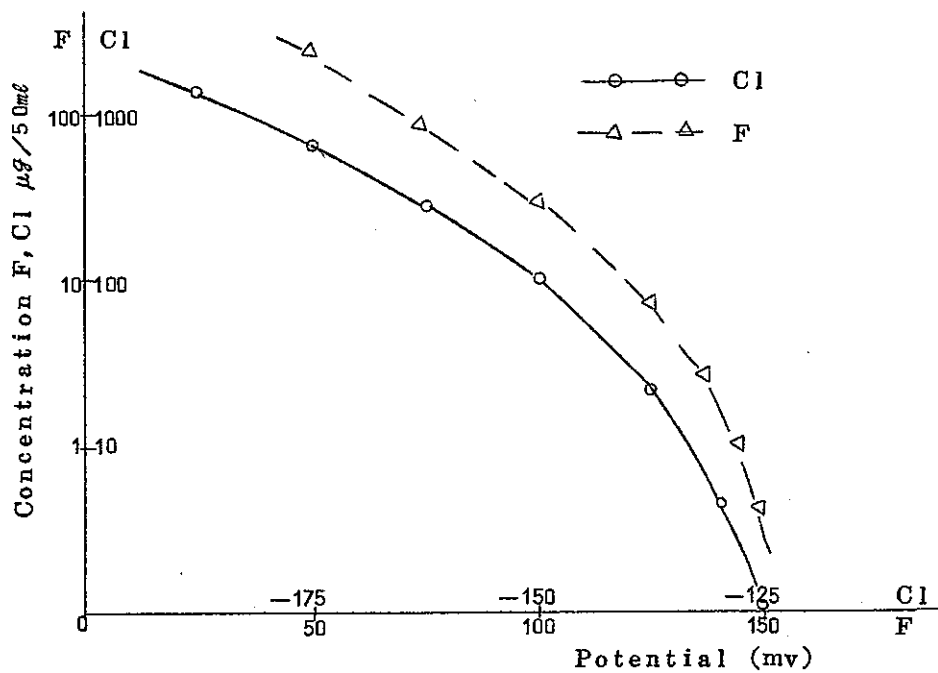


Fig-5. Calibration curve

4-2-2. pHによる影響

イオン電極の応答電位は溶液中の pH によって変化することが知られているのでフッ素・塩素イオン電極の pH による影響を検討し Fig-6 に示した。この結果から塩素イオン電極では pH 5 近辺から pH 11 にかけて直線的に電位が増加する。pH 5~10 にかけてややなだらかになるが pH 10 以上になると影響は増大する。フッ素イオン電極については pH 4 以下になると急激に電位が変化するが pH 5~8 にかけて比較的一定な電位を示す。

フッ素イオン電極は塩素イオン電極に比べて pH による影響が少いが、実際の測定にはフッ素・塩素ともに pH を一定にして測定することが必要である。

フッ素イオン電極については多くの研究報告があり、このなかでBUCKらは pH による影響というより OH<sup>-</sup>によって妨害を与えると報告している。<sup>11)</sup>

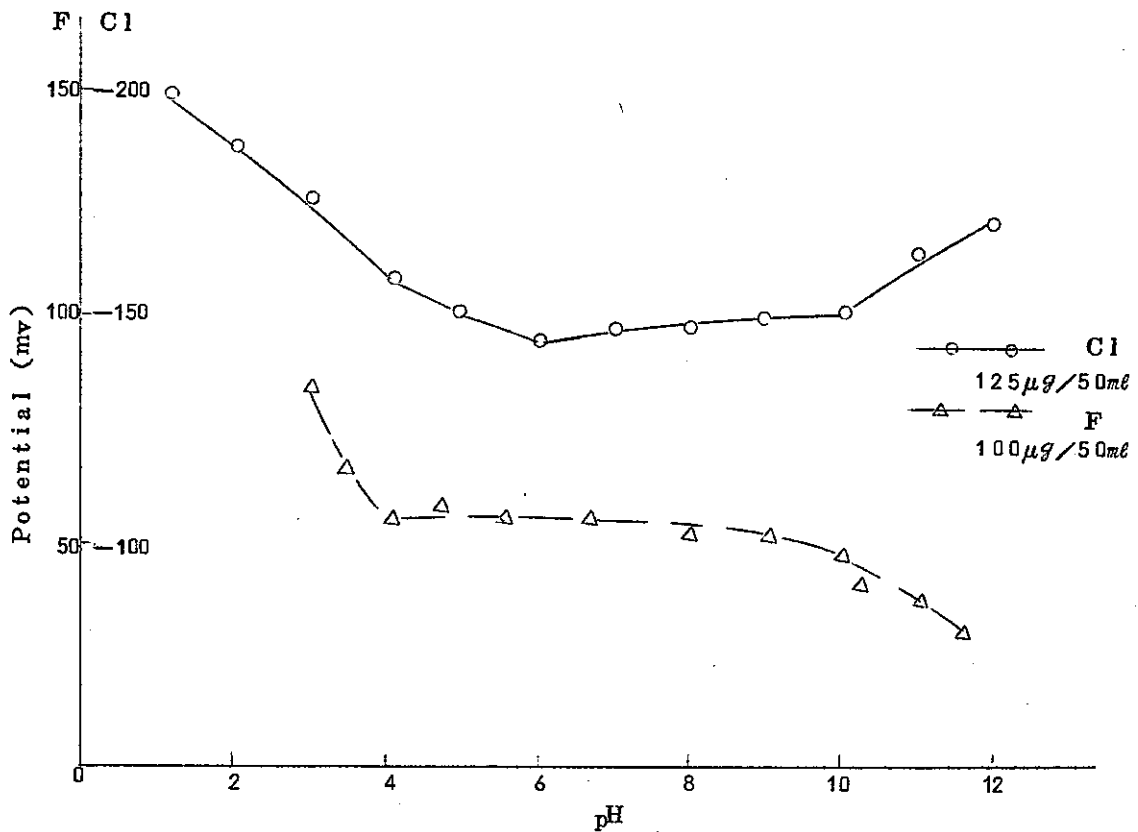


Fig-6. Effect of pH on the potential

4-2-3. 温度による影響

塩素濃度 125 μg/50 ml, フッ素濃度 100 μg/50 ml の溶液について測定時の温度を段階的に変化させ温度による電位の影響を調べた。Fig-7 に示すように温度により電位は直線的な傾向がある。これはネルンストの式で、 $2.303 RT/F$  の係数からも温度によって変化することを示している。従って電位測定は常温でおこなうことはもちろん、できるだけ温度変化を少なくするための方策を講じなければならない。

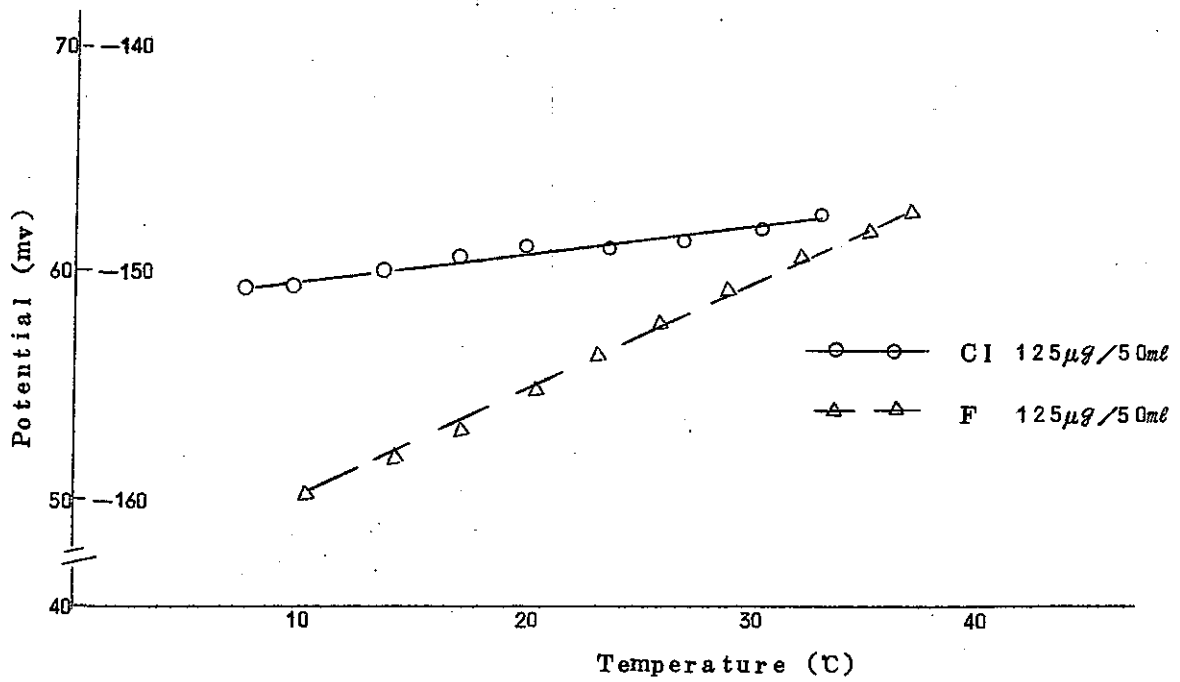


Fig-7. Effect of temperature on the potential

4-2-4. 応答速度

測定溶液に電極を浸してからの時間と電位の関係線を作成し応答速度を調べFig-8に示した。この結果から塩素イオン電極については電位が一定するまでに約2分間を必要とする。フッ素イオン電極は塩素イオン電極に比較して電位が不安定で一定するまでに約20分間の長時間を必要とする。しかし電位測定ときは溶液をかくはんすることによって電位が一定するまでの時間が短縮される。従って実際の測定では最初の5分間はスターを用いて、かくはん、つづいて5分間静置して測定することにした。

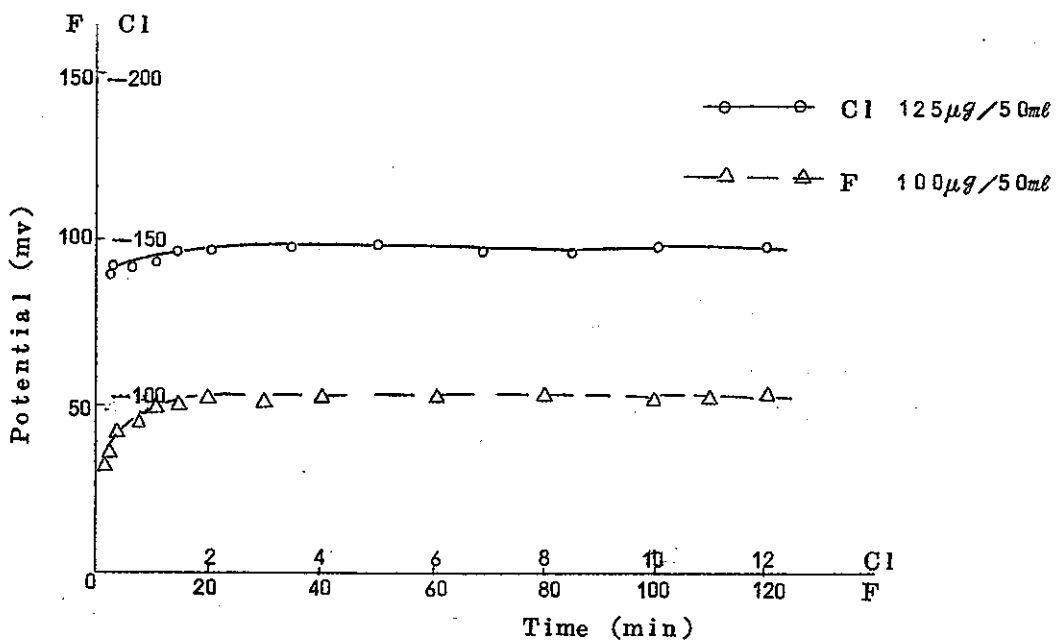


Fig-8. Response time of the electrode potential

## 4-2-5. 他元素による影響

Pyrolysis 法によって分離したフッ素・塩素を同溶液から測定すること、電極が塩化銀、フッ化ランタンを感応素子としていることなどから、妨害元素としてハロゲン元素の存在が考えられるので Table-1 に示すような元素についてその影響を検討した。この結果、塩素イオンについては  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , が影響を与え、特に  $\text{CN}^-$  は重大な影響を与える。フッ素イオンについては感応素子がフッ化ランタンを用いているのでハロゲン元素の影響は少ないが  $\text{CN}^-$  は影響を与える。また  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{U}^{6+}$  などはフッ素イオンと錯体を生成し重大な妨害を与える。しかしこれらの金属イオンは Pyrolysis 法で分離される。また  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{U}^{6+}$  などはクエン酸、リン酸の添加によって防ぐことができるという報告<sup>12)</sup>もある。

Table-1. Effect of foreign ions

## ○ Chlorine

Element	Impurity added ( $\mu\text{g}$ )	Cl-added ( $\mu\text{g}$ )	Recovery of Cl ( $\mu\text{g}$ )
$\text{CrO}_4^{2-}$	100	125	110
"	1000	"	125
$\text{CN}^-$	100	"	190
"	1000	"	<300
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	100	"	130
"	1000	"	260
$\text{I}^-$	100	"	170
"	1000	"	300
$\text{F}^-$	100	"	125
"	1000	"	150
$\text{Br}^-$	100	"	170
"	1000	"	205

## ○ Fluorine

Element	Impurity added ( $\mu\text{g}$ )	F-added ( $\mu\text{g}$ )	Recovery of F ( $\mu\text{g}$ )
$\text{CN}^-$	100	125	130
"	1000	"	260
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	100	"	120
"	1000	"	120
$\text{I}^-$	100	"	120
"	1000	"	125
$\text{CrO}_4^{2-}$	100	"	120
"	1000	"	120
$\text{Cl}^-$	100	"	125
"	1000	"	130
$\text{Br}^-$	100	"	130
"	1000	"	160

技術部長殿

47. 7. 28  
日本原子力研究所  
核燃料炉材料等分析委員会  
幹事 橋谷 博

レポート、「ウラン濃縮度測定の問題」  
の訂正について

前略 さきにお送り申上げました標記レ  
ポートに下記のような誤りがありましたの  
で、ご訂正下さいませようお願いします。

記

1. P. 8, 図 2

粗精錬 を 粗製錬 とする。

転換 → 濃縮 のあいだに ② を入れる。

2. P. 9, 表 3

年	設備容量 (MW)	所要ウラン量 (ton)		測定試料数
		U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3%U-235	

↓

年	設備容量 ( $\times 10^3$ MW)	所要ウラン量 (ton U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )		測定試料数
		0.7%U-235	3%U-235	

## 4-2-6. 緩衝溶液による影響

4-2-2の実験結果から pH による影響が大きく、測定溶液の pH は一定にする必要があり、緩衝溶液を用いて pH 6.8 に調整することにした。塩素・フッ素を同溶液から測定することを考慮して MacIlvaine の緩衝溶液を選び、緩衝溶液の添加量による影響を調べ、Fig-9 に示した。フッ素・塩素イオンともに緩衝溶液の添加量によって電位の変化があり、測定に影響を与えるので緩衝溶液は正確に一定量加える必要がある。

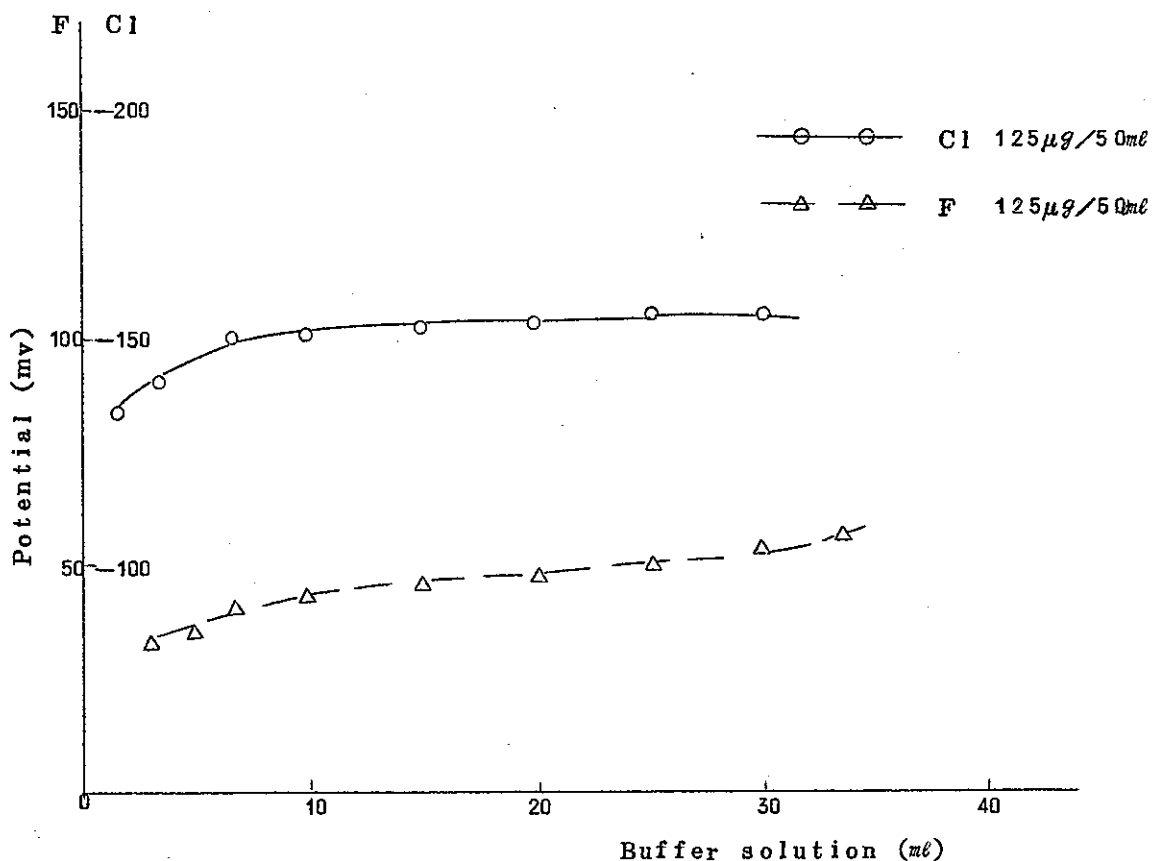


Fig-9. Effect of buffer solution

## 5. 結 果

## 5-1. 回収実験

フッ素・塩素の回収実験をおこなうにあたりフッ素・塩素含量既知の二酸化ウラン試料がないために二酸化ウラン粉末にフッ化ナトリウム、塩化ナトリウム標準溶液を添加し、赤外線ランプで蒸発乾固後、酸化タングステンを加えてよく混合し、分析操作一三に従って定量し回収実験をおこなった。Table-2. に示すような値を得たが、この二酸化ウラン中には化学分析の結果から、フッ素 1.1 ppm, 塩素 < 5 ppm 含まれており、ほぼ満足できる結果を得た。回収実験での変動係数はフッ素 12 μg に対して 12%, 塩素 52 μg に対して 5% であった。

Table—2. Recovery of fluorine and Chlorine.

Sample. No	Sampling (g)	F·Cl—added		F·Cl—Recovery	
		F ( $\mu$ g)	Cl ( $\mu$ g)	F ( $\mu$ g)	Cl ( $\mu$ g)
1.	2.00	10	50	10	48
2.	2.00	"	"	14	50
3.	2.01	"	"	12	52
4.	2.02	"	"	12	52
5.	2.05	"	"	10	56
6.	2.10	"	"	8	52
7.	2.08	"	"	14	46
8.	2.00	"	"	10	54
9.	2.03	"	"	14	53

## 6. 結 語

Pyrolysis 法によってフッ素，塩素を同時に分離し，イオン選択性電極を用いて測定することは分析操作が簡単で迅速に定量することができる。フッ素・塩素イオン選択性電極とも  $50 \mu$ g 以上含むような試料には最適な方法といえる。しかし二酸化ウラン中に含まれている塩素は含有量が少いのでこの方法で定量することは感度の点などから困難である。

プルトニウム燃料製造工程の管理分析などグローブ・ボックス内で作業する特殊性を考慮したときなどは操作の簡単さ，迅速性などからこの分離分析法はすぐれた方法と思われる。

終りに本実験はプルトニウム燃料部試験課から引きつづきおこなった検討結果であり，御指導と助言をいただいた核燃料部中野啓昌副主任研究員に謝意を表します。

7. 参考文献

- 1) JAMES. C. WARF, W. D. CLINE, and RUTH D. TEUEBUGH Anal. Chem, 26, 343 (1954)
- 2) M. J. NARDOZZI and L. L. LEWIS Anal, Chem, 33, 1291 (1961)
- 3) R. H. POWELL, O. MENIS Anal, Chem, 30, 1546 (1958)
- 4) 橋谷, 武藤. 分析化学 14, 1114 (1965)
- 5) H. M. NIELSEN Anal, Chem, 30, 1009 (1958)
- 6) G. A. WELCH, N. PARKER WSL-R-36 (1959)
- 7) 古河電工時報 第44号別刷
- 8) J. E. LEE, J. H. EDGERTON and M. T. KELLEY Anal, Chem, 29, 1441 (1956)
- 9) 武藤, 野崎. 分析化学 18, 247 (1969)
- 10) 穗積, 秋元. 分析化学 20, 467 (1971)
- 11) R. P. BUCK Anal, Chem, 40, 1432 (1968)
- 12) M. S. FRANT, J. W. ROSS Anal, Chem, 40, 1169 (1968)