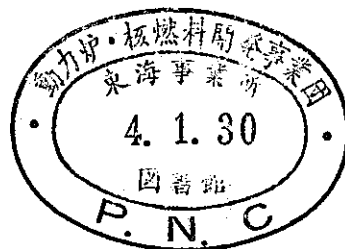


迅速電着法による全 α 放射能測定法

——排水放出管理への応用——

Total α activity measurement by rapid electrodeposition
for effluent controll.

1978年6月



動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

複製あるいは入手については、下記にお問い合わせください。

茨城県那珂郡東海村 〒319-11

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所技術部研究管理課 ☎ 東海(02928)2-1111 内線 238

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

Enquiries about copyright and reproduction should be addressed to ;

Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation,

Tokai, Ibaraki, Post No.319-11, Japan.

迅速電着法による全 α 放射能測定法

——排水放出管理への応用——

実施責任者 平山昭生

報告者 吉村征二

大和愛司

実施期間：1977年9月

要 旨

排水中の放射能を測定する方法として従来から全 β 放射能測定法があるが、 α 放射能についてはそれぞれの核種を放射化学分析によって分離後、測定しなければならず多くの手間と時間を必要とし、短時間に測定値の要求される排水放出管理に適用する事はむずかしい。しかし、排水中のウランや超ウラン核種など α 線放出核種の総量を知る事は排水管理上重要であり再処理工場の保安規定上もその測定を義務づけている。この全 α 放射能の値を全 β の場合と同様に蒸発乾固法を用いて測定した場合、 α 線の飛程が短い為に残留する浮遊物や塩類における吸収によって大きな誤差を生ずる事になる。この様な欠点を除き短時間内に精度の高い測定値を得るには排水からウラン及び超ウラン核種のみを直接、金属板上に電着して全 α 放射能及び α スペクトルを測定する方法が考えられる。本報告は蒸発乾固法に匹敵する時間内で簡便に測定試料を調製する事を目標に、電着時間とその液性等の電着条件について検討した結果をもとに排水放出管理への応用とその妥当性について、検討を行なったものである。

目 次

1. 基礎的な実験	1
1.1 実験方法および装置	1
1.2 電解液の組成	1
1.3 電着時間	3
1.4 電解時の電流	3
1.5 妨害イオン（鉄）	7
1.6 他の α 核種の電着	7
1.7 実排水への適用	7
2. 実用化試験	13
2.1 電解液の組成	13
2.2 電着時間	13
2.3 電解時の電流	13
2.4 妨害イオン	13
2.5 マウント法による全 α 及びU分析値との比較	13
2.6 電着率と α 核種濃度の関係	16
2.7 α スペクトルの状況	16
3. 結 論	26

1. 基礎的な実験

1.1 実験方法および装置

電着条件を定めるための実験は次のように行った。電着セルに試水 5 ml と各種の電解液 5 ml を加え、白金陽極をさし込み一定電流条件で冷却しながら 30 分間電解する。30 分経過後、アンモニア水 1 ml をセル中に加え、さらに 1 分間電解し、電源を切り、ただちに、陰極板をとり外し、水洗後乾燥し、赤熱して焼きつけた。この陰極板上の α 放射能は、Si 半導体付の波高分析器または、 2π ガスフローカウンターを用いて α 核種の放射エネルギーを求め、それらの電着率を算出した。使用した電着セル等の断面図を図 1-1 に示す。セルは内径 30 mm のテフロン製の筒とステンレス製の台座をネジ込み式にセット出来る構造を有し、電着陰極は、SUS-27 製、直径 24.5 mm の円板を使用した。又、電着面の直径は、20 mm (電着面積 3.14 cm^2) である。電着陰極と白金線状陽極の距離は 5 mm で電着中は沸騰を防ぐ為、氷浴につけて冷却をした。又、テフロン管と電着板の接点からの立上りに傾斜を付けて電着板と陽極の間に大きな気泡がたまるのを防いだ。直流電源は、電流と電圧を変える事の出来る物を使用し、電着液量は 10 ml とした。又、スパイクする核種に比放射能の低いウランを使用した。

1.2 電解液の組成

電解液の組成を決定する為にウランを一定量スパイクした種々の塩類溶液を用いて 3 A, 30 分の条件で電解を行った結果、 HCOONH_4 , NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ の他、 NaCl , NaNO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等が電解質として利用出来る事がわかったが、これらの中から 1.5 M HCOONH_4 , 2.5 M NH_4NO_3 , 2 M NH_4Cl を選定した。しかし、これらのみではまだ発熱が大きいなど欠点を持つため他の塩と組み合せた結果表 1-1 のごとく 1.5 M HCOONH_4 と 0.1 M NaNO_3 (HCOONH_4 系), 2.5 M NH_4NO_3 と 0.1 M NaNO_3 (NH_4NO_3 系) 及び 2 M NH_4Cl と 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (NH_4Cl 系) の 3 通りの組み合わせが最も良い電着率を示したので以下の実験ではこれら 3 組の系を用いることとした。

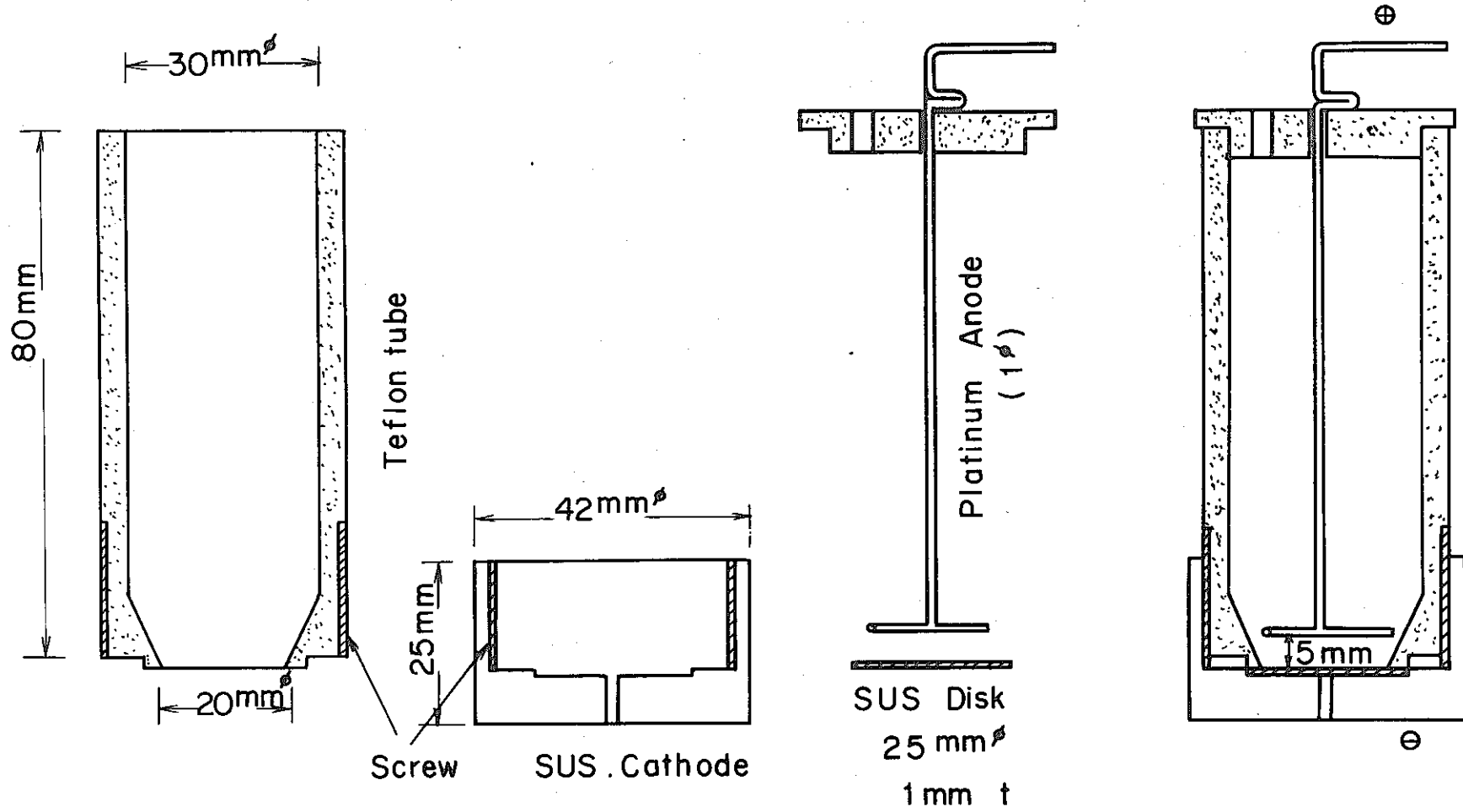


Fig. 1-1. Electrolytic Cell (I)

Table 1-1. Effect of Salt on Electrodeposition

HCOONH ₄	1.5M				
NaNO ₃	.05M	.1M	.5M	1M	2.5M
Recovery (%)	97 ± .01	100 ± .0	98 ± .1	93 ± .1	92 ± .1

NH ₄ NO ₃	2.5M				
NaNO ₃	.05M	.1M	.5M	1M	2.5M
Recovery (%)	94 ± .1	94 ± .1	82 ± .1	90 ± .1	89 ± .1

NH ₄ Cl	2M				
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	.005M	.01M	.05M	.1M	.25M
Recovery (%)	25 ± .1	61 ± .1	94 ± .1	93 ± .1	90 ± .1

1.3 電着時間

最適電着時間を定める為、ウランをスパイクしたHCOONH₄系、NH₄NO₃系、NH₄Cl系の3つの液性に対して4A、6～15Vで時間を変えて電解を行った結果、図1-2のごとく電解開始から25分以内では、その組成によって電着率に相違が表われるが、30分～40分経過後では、いずれも95～100%の電着率が得られた。

1.4 電解時の電流

低濃度のウランでも電着できる事を確認する為にこれら3つの液性にウランを5～500 μg添加して4A、6～15Vで30分間電解をした結果、図1-3のごとく50 μg以下では電着率が悪い事がわかった。そこで低濃度のウランが定量的に電着する条件を求める為にウラン5 μgを含む液について電流密度を変えて30分間電解した結果、表1-2のごとくHCOONH₄系で5A、NH₄NO₃系で6A、NH₄Cl系では4.5Aであった。又、これ以上の電流では沸騰がおこり電着率が低下した。次にこれらの条件でウラン1～1000 μgを電解した結果、表1-3のごとくいずれの液性でも、ほぼ100%電着することが確認出来た。しかし、ウラン量が200 μg程度以上では電着面に付着したウラン自身の為にα線が吸収され、スペクトル分析では十分な分解能が得られなかった。

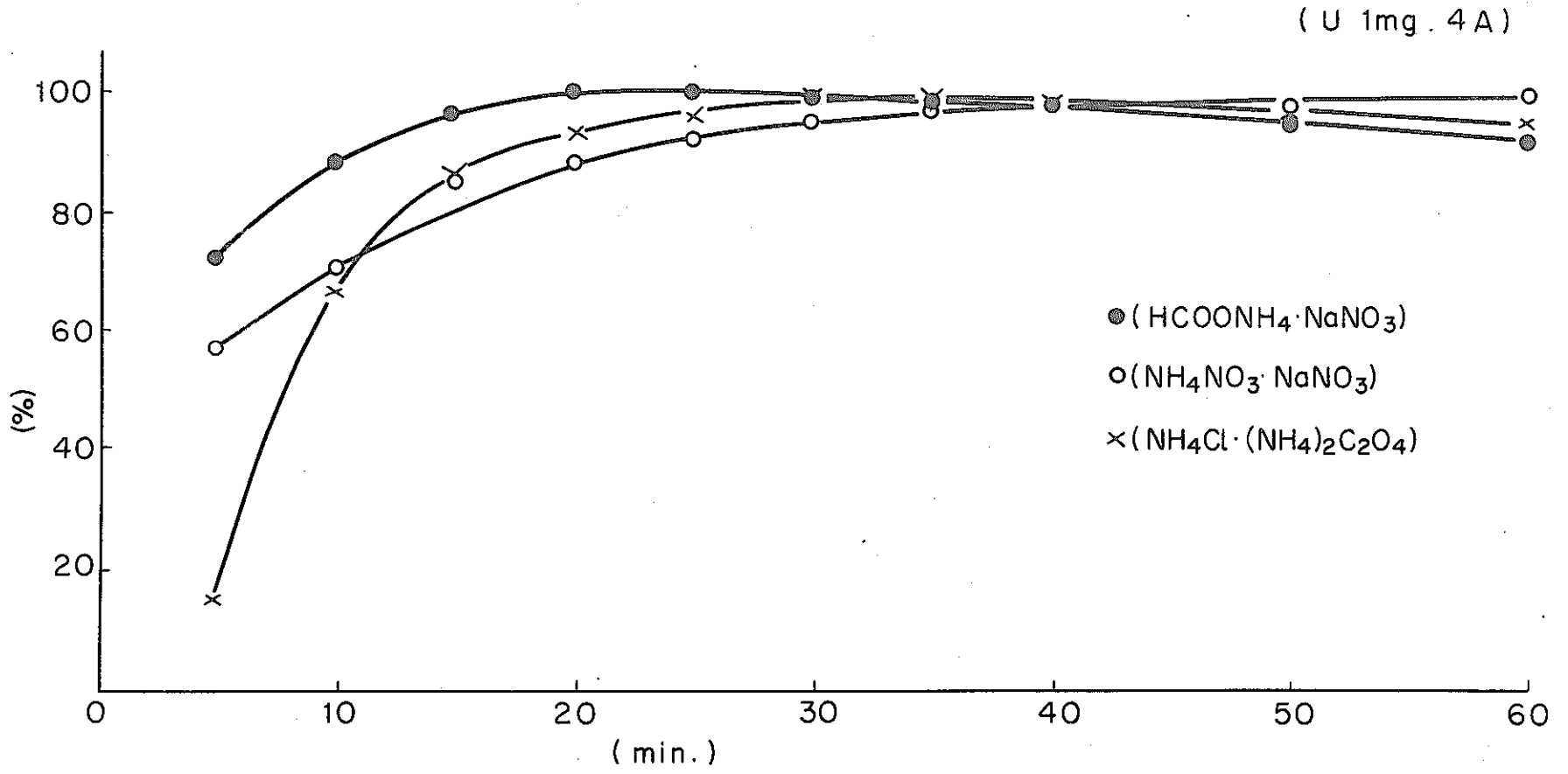


Fig. 1-2. Effect of Electrodeposition Time

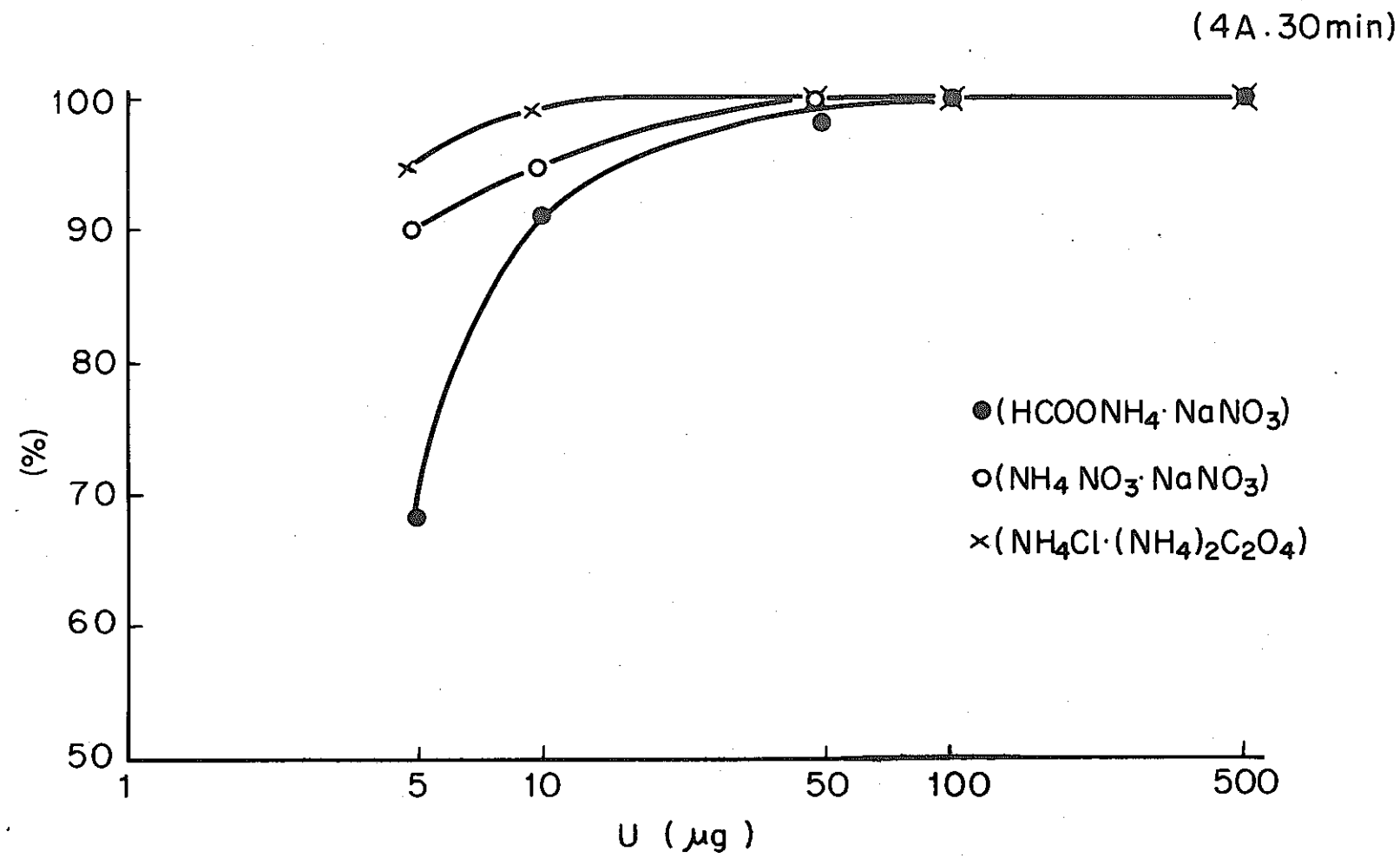


Fig. 1-3. Effect of Amounts of Uranium

Table 1.2. Effect of Current on Electrodeposition

(A) Salts	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
HCOONH ₄ • NaNO ₃	68 ± 8	66 ± 8	99 ± 7	-	-
NH ₄ NO ₃ • NaNO ₃	90 ± 7	91 ± 7	87 ± 7	98 ± 7	103 ± 6
NH ₄ Cl • (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	94 ± 7	99 ± 7	96 ± 7	-	-

(U 5µg•30min)

Table 1.3. Effect of Amounts of Uranium

U µg	1	5	10	50	100	500	1000
HCOONH ₄ • NaNO ₃ (5A)	96±13	96± 6	99± 4	99± 1	100± 1	99±.1	100±.0
NH ₄ NO ₃ • NaNO ₃ (6A)	97±14	100± 6	97± 5	97± 2	100± 1	93±.1	99±.0
NH ₄ Cl • (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (4.5A)	93±15	100± 6	97± 5	94± 2	100± 1	96±.1	94±.1

(30min)

1.5 妨害イオン（鉄）

電着試料を作成する場合、最も妨害の大きいといわれる鉄イオンの影響を調べる為にウラン 5 μg に対して鉄 1 ~ 100 μg を添加して電解を行った結果、図 1-4 の通りすべての液性で鉄による電着率の低下が見られ、特に NH_4NO_3 系では 1 μg でも妨害を受けた。

1.6 他の α 核種の電着

ウラン以外の α 核種についても電着を試みた。電解液に U, Pu, Am, Np を添加して pH を 1 ~ 8 に調整したのち電解して全 α 放射能を測定した。その結果、表 1-4 のごとく 100% 近い電着率を得た。又、pH による大きな影響も現われなかった。これをスペクトル分析で確認したところ pH 6 以下ではいずれの核種も 90 ~ 100% の電着率を得られた。表 1-5 に pH 1 におけるスペクトル分析の結果を示す。又、図 1-5 に pH 1 における α スペクトルを示すがきれいな分離測定が出来る。

1.7 実排水への適用

以上の結果をもとに事業所排水 2 種類に α 核種を添加して電解を行った。その一つとして、砂ろ過後の排水に U, Pu, Am を添加して電解を行ない全 α 放射能を測定した結果、95% 以上の電着率が得られた。表 1-6 に示すのは、スペクトル分析の結果であるが、いずれの核種もほぼ 90% 以上電着されている事がわかる。他方、水酸化鉄共沈活性炭吸着処理後の排水に同様に U, Pu, Am, Np を添加して電解を行い、全 α 放射能を測定した結果、 HCOONH_4 系と NH_4Cl 系では、ほぼ 90 ~ 100% の電着率が得られるのに対し、 NH_4NO_3 系では、57 ~ 60% しか電着されず排水の内容によっては、使用出来ない場合がある事がわかった。これらのスペクトル分析の結果を表 1-7 と図 1-6 に示す。 NH_4NO_3 系では Pu, Am が極端に妨害されていることがわかる。以上の基礎実験の結果、鉄含有量の少ない 2 種類の排水に HCOONH_4 系と NH_4Cl 系の電解液が利用できることがわかった。

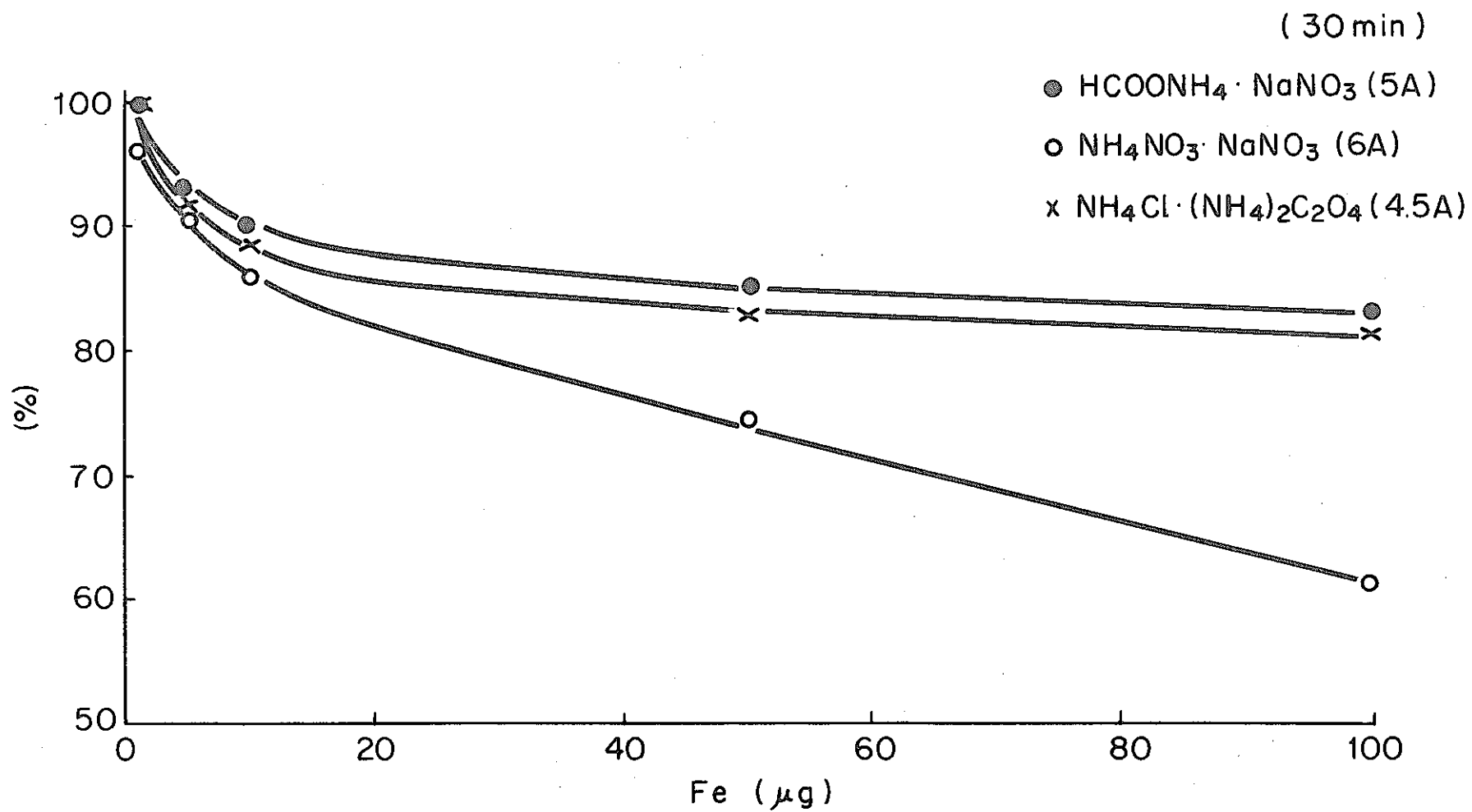


Fig. 1-4. Effect of Ferrous Ion

Table 1-4. Effect of pH

pH	1	2	2.5	3	3.5	4	5	6	7	8
HCOONH ₄ • NaNO ₃ (5A)	100±2	98±2	94±2	95±2	100±2	97±2	97±2	96±2	81±2	94±2
NH ₄ NO ₃ • NaNO ₃ (6A)	100±1	99±2	96±2	98±2	95±2	94±2	94±2	97±2	96±2	81±3
NH ₄ Cl • (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (4.5A)	100±2	99±2	98±2	96±2	98±2	99±2	98±2	96±2	97±2	98±2

(30 min)

Table 1-5. Recovery of Various Transuranics

Nuclides Salts	238U	234U	239Pu	241Am	237Np
	(5A) HCOONH ₄ • NaNO ₃	102±3	102±3	91±2	104±2
(6A) NH ₄ NO ₃ NaNO ₃	96±3	96±3	91±2	96±2	96±3
(4.5A) NH ₄ Cl • (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	98±3	98±3	95±2	96±2	100±3

(30min)

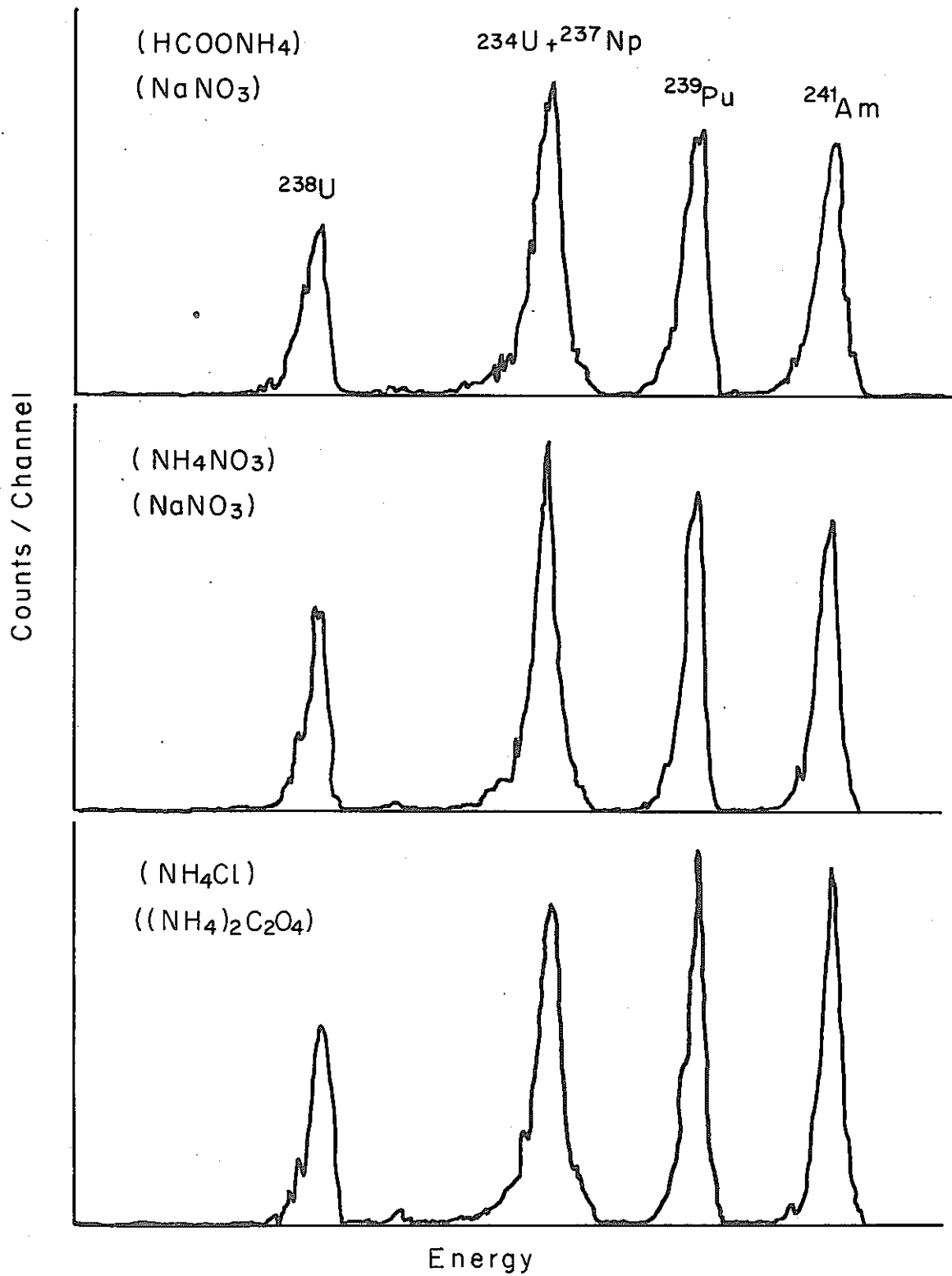


Fig. 1-5. Alpha-spectra of Electrodeposited samples

Table 1-6. Recovery of Spiked Transuranics (I)

Nuclides Salts	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁶ Pu	²⁴¹ Am
(5A) HCOONH ₄ • NaNO ₃	91±4	91±4	93±4	94±3
(6A) NH ₄ NO ₃ • NaNO ₃	93±4	93±4	99±3	90±4
(4.5A) NH ₄ Cl • (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	94±4	94±4	100±3	99±3

(30min)

Table 1-7. Recovery of Spiked Transuranics (II)

Nuclides Salts	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁹ Pu	²⁴¹ Am	²³⁷ Np
(5A) HCOONH ₄ • NaNO ₃	92±1	92±1	73±1	100±1	100±1
(6A) NH ₄ NO ₃ • NaNO ₃	72±1	72±1	13±3	19±2	51±1
(4.5A) NH ₄ Cl • (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	90±.0	90±.0	87±.0	100±.0	98±.0

(30min)

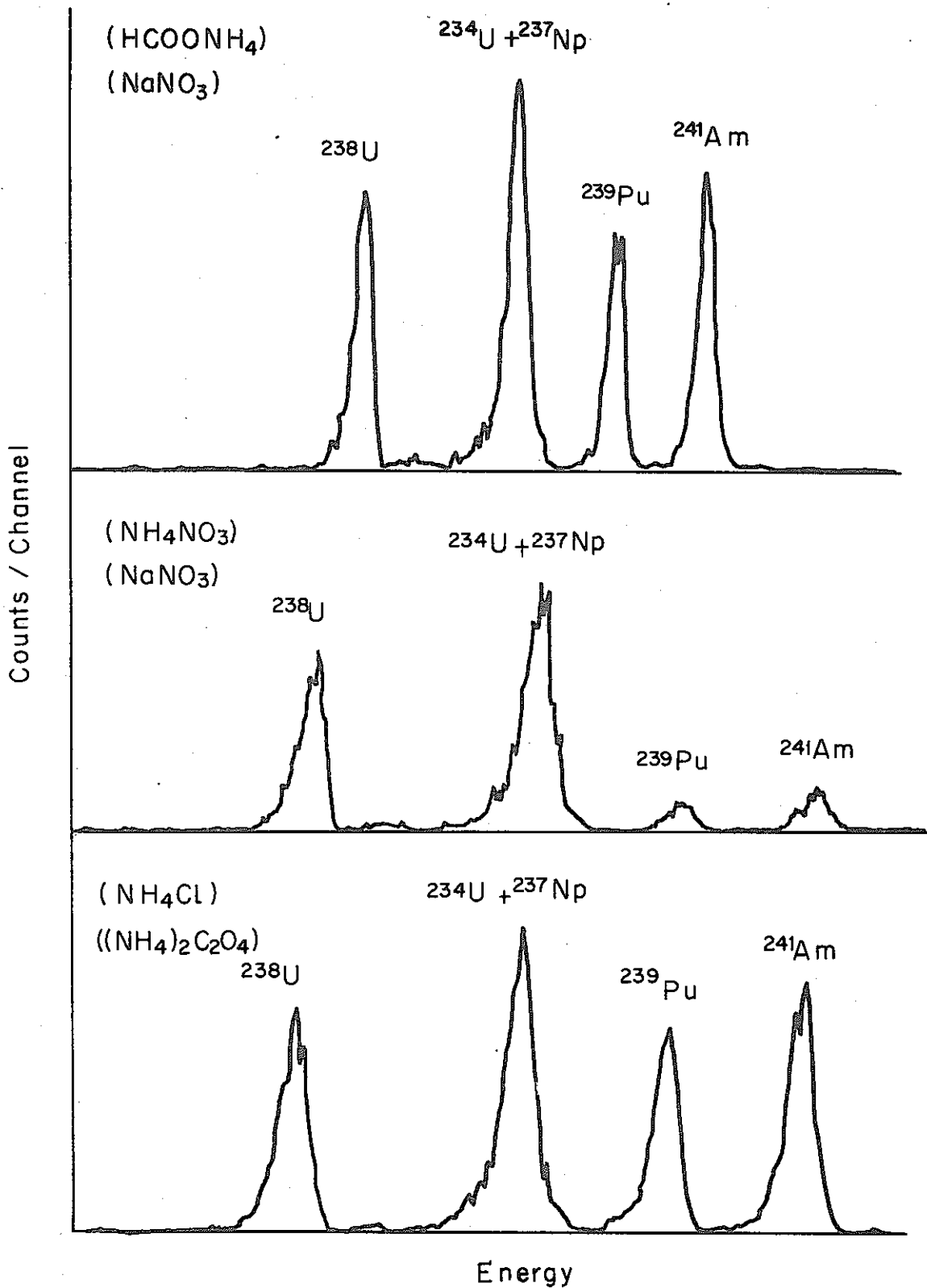


Fig. 1-6. Alpha-spectra of Spiked Transuranics (II)

2. 実用化試験

基礎的な実験で得られた各種条件を基に、問題点を改善し、実際の分析（ルーチン）に適用するための試験を行った。方法は基礎実験とはほぼ同様である。本試験で使用した電着セル等の断面図を図2-1に示す。基礎実験で使用したセルは放熱状態が悪い等の欠点がある為、ここでは、電着板が直接冷却される構造に改良した。また、陽極は籠状電極を作製し、接液部分の面積を大きくして、接触抵抗を小さくすることにより発熱防止をはかった。その他、電着板の半径や厚さ及び電着面積等は、基礎実験と同一である。直流電流源は、基礎実験と同じ物を使用し、電着液量は10~20 mlである。

2.1 電解液の組成

基礎実験の結果、 HCOONH_4 系と NH_4Cl 系が最も良好な電着率を示したが、 NH_4Cl 系は、電着中に塩素系のガスが出て実験者の目、ノドを刺激するので、予防対策をする必要がある。そこで、これらの点を考慮して応用実験では、 HCOONH_4 系を使用した。電着時に試料排水5~10 mlと同量の電解質溶液を混合するが、電解質溶液は、電解時に HCOONH_4 が1.5 M、 NaNO_3 が0.1 M、pHが約2になる様に、あらかじめ濃い濃度に調製しておいた。

2.2 電着時間

電着時間は、30~45分とした。

2.3 電解時の電流

特製白金電極の使用によって、基礎実験よりも電圧が下がった為、電流を5.8~6.3 Aとした。このときの電圧は10~16 Vであった。

2.4 妨害イオン

放出排水中に含まれる一般公害物質の濃度の状況を表2-1に示す。このうち妨害の最も大きい溶解性鉄の濃度は、最大でも1.2 ppmでその他のMn, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd等の金属はほとんど含まれておらず今後ともこれらが工程上多く含まれる事は考えられないので、とくに妨害イオンの検討はしなかった。

2.5 マウント法による全 α 及びU分析値との比較

52年6月~8月に放出承認依頼のあった排水の31試料と7月度及び8月度の月合成試料につい

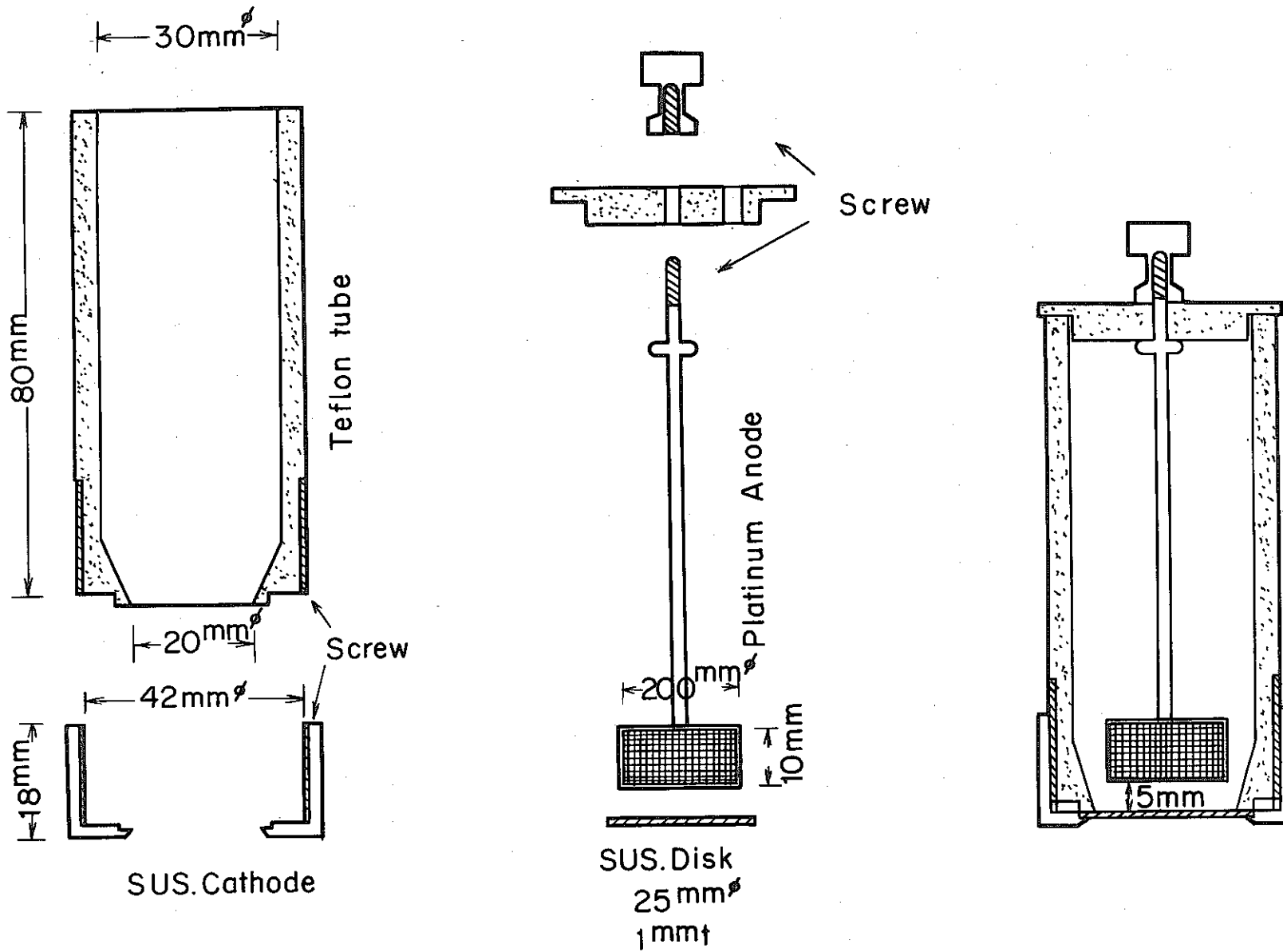


Fig. 2-1. Electrolytic Cell (II, advanced model)

Table 2-1. The Assays of Pollutants in Effluent

M	°C	pH	SS mg/l	COD mg/l	BOD mg/l	Oil mg/l	Cu mg/l	Zn mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	Cr mg/l	F mg/l	Cd mg/l	CN mg/l	Pb mg/l	Cr ⁶ mg/l	As mg/l	Hg µg/l
4	-	7.3	10	24.0	45.9	2.5	0.20	0.41	0.07	0.03	0.24	0.10	<0.001	0.002	0.100	<0.24	0.17	<0.1
5	-	7.2	8.2	8.41	7.90	2.6	0.01	0.20	0.75	0.02	0.05	0.05	<0.001	0.003	0.024	<0.05	0.05	<0.1
6	-	7.8	3.6	27.4	18.6	2.3	0.01	0.20	0.16	0.02	0.04	0.05	<0.001	0.013	0.021	<0.04	0.06	1.2
7	-	6.8	21	30.8	52.8	2.5	0.03	0.12	0.16	0.03	0.09	<0.05	<0.001	0.024	0.020	<0.09	0.14	<0.1
8	-	8.0	27	17.1	35.8	1.5	0.02	0.21	0.08	0.02	0.06	<0.05	0.003	0.056	0.027	<0.06	0.05	1.5
9	-	6.9	23	6.53	1.30	1.9	0.01	0.03	0.08	0.03	0.03	0.10	0.001	0.006	0.025	<0.03	0.10	0.2
10	-	7.3	37	16.7	40.6	0.8	0.01	0.25	0.15	0.04	0.11	<0.05	<0.001	0.022	0.028	<0.11	0.42	0.8
11	-	7.7	26	20.9	48.5	1.4	0.01	<0.05	0.09	0.03	0.10	0.20	0.001	0.016	<0.005	<0.10	0.06	0.4
12	-	7.8	50	13.3	38.4	1.4	0.02	0.05	0.09	0.03	0.05	0.20	0.001	0.016	0.030	<0.05	0.32	0.2
1	-	9.2	34	19.2	39.7	1.6	0.06	0.23	1.20	0.03	0.45	<0.05	<0.001	0.033	0.040	<0.45	0.11	0.4
2	-	6.7	10	28.7	32.8	2.7	0.02	0.01	0.26	0.05	0.09	<0.05	<0.001	0.216	0.024	<0.09	0.03	<0.1
3	-	7.2	16	23.6	7.91	4.0	0.01	0.23	0.59	0.03	0.06	0.15	<0.001	0.049	0.028	<0.06	0.01	<0.1

て電着を行いマウント法による全 α 及びU分析値と比較してプロットしたものが図2-2及び図2-3である。全 α についてみると迅速電着法による値の方がいずれも高くなっており、中には10倍もの差がある場合も見られる。これらの原因をさらに詳しく知る為に、マウント法による全 α と電着法による全 α が1対1に対応する直線に近い点と遠い点の各5個についての一般公害物質の分析値及び導電率を比較した。結果を表2-2に示す。導電率の大きい物(塩濃度の高い物)が低い値を示すことがわかるが、その他の公害物質による影響は表われていない。一方、マウント法によるU分析値と電着法の値とを比較するとプロットした点は、マウント法の全 α に比べて1対1に対応する線により近づくが、なお電着法の値よりも低くなっている。この原因を調べる為に1対1に対応する線から離れている5点と近い5点をとって導電率と一般公害物質の状況を比較したのが、表2-3である。双方に大きな差が見られずマウント法によるU分析法の欠点がここに表われているように思われる。

2.6 電着率と α 核種濃度の関係

低濃度から高濃まで安定した電着をしているか否かを確認する為に種々の試料について1試料から1~5 mlを分取してそれぞれ電解を行った結果を図2-4~6に示す。これらの点がそれぞれ直線関係に近いことから低濃度の場合もほぼ一定の安定した電着率が得られている事が示唆される。図2-7には、測定誤差の範囲を示すが、電着率及びSampling誤差よりもむしろ測定誤差が大きな比重を占める事がわかる。

2.7 α スペクトルの状況

排水試料をよく攪拌しながら5 ml分取し、電解質溶液を5 ml添加して、30分電着した場合の α スペクトルの例を図2-8に示す。図から ^{234}U 、 ^{235}U のピークが ^{238}U に比らべ著しく小さいことから劣化ウランを使用した試験の排水であることが明らかにわかる。このような情報が得られることは、マウント法による全 α やU分析では得られない本法最大の利点である。また、図2-9は、実際の排水に ^{239}Pu 、 ^{241}Am 、 ^{236}Pu を添加して電着した場合の α スペクトルの例である。基礎実験と同様いずれもきれいな分離測定が可能である。

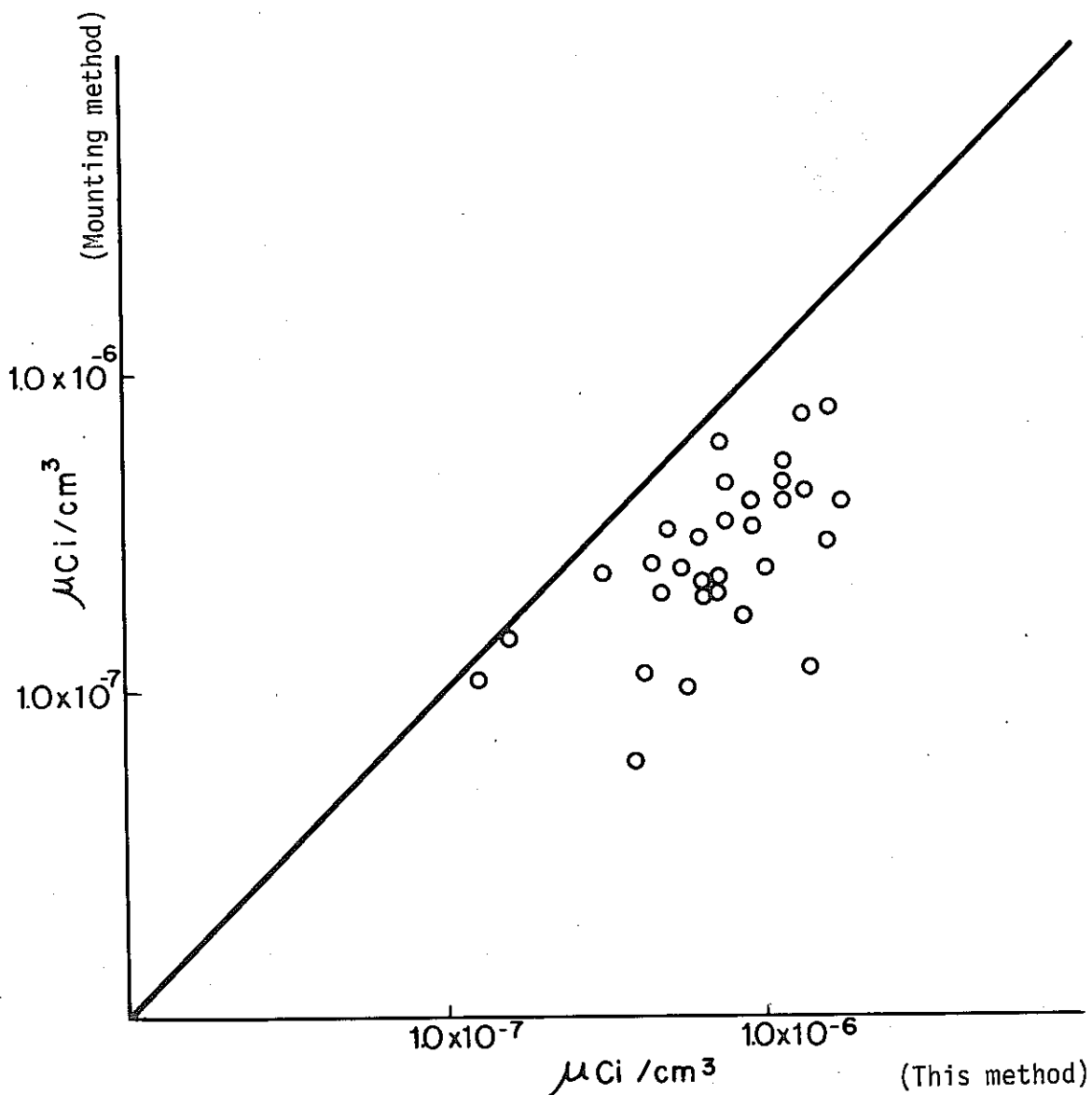


Fig. 2-2. Comparison of Observed α Activity in Effluent by Electrodeposition and Direct Mounting Methods

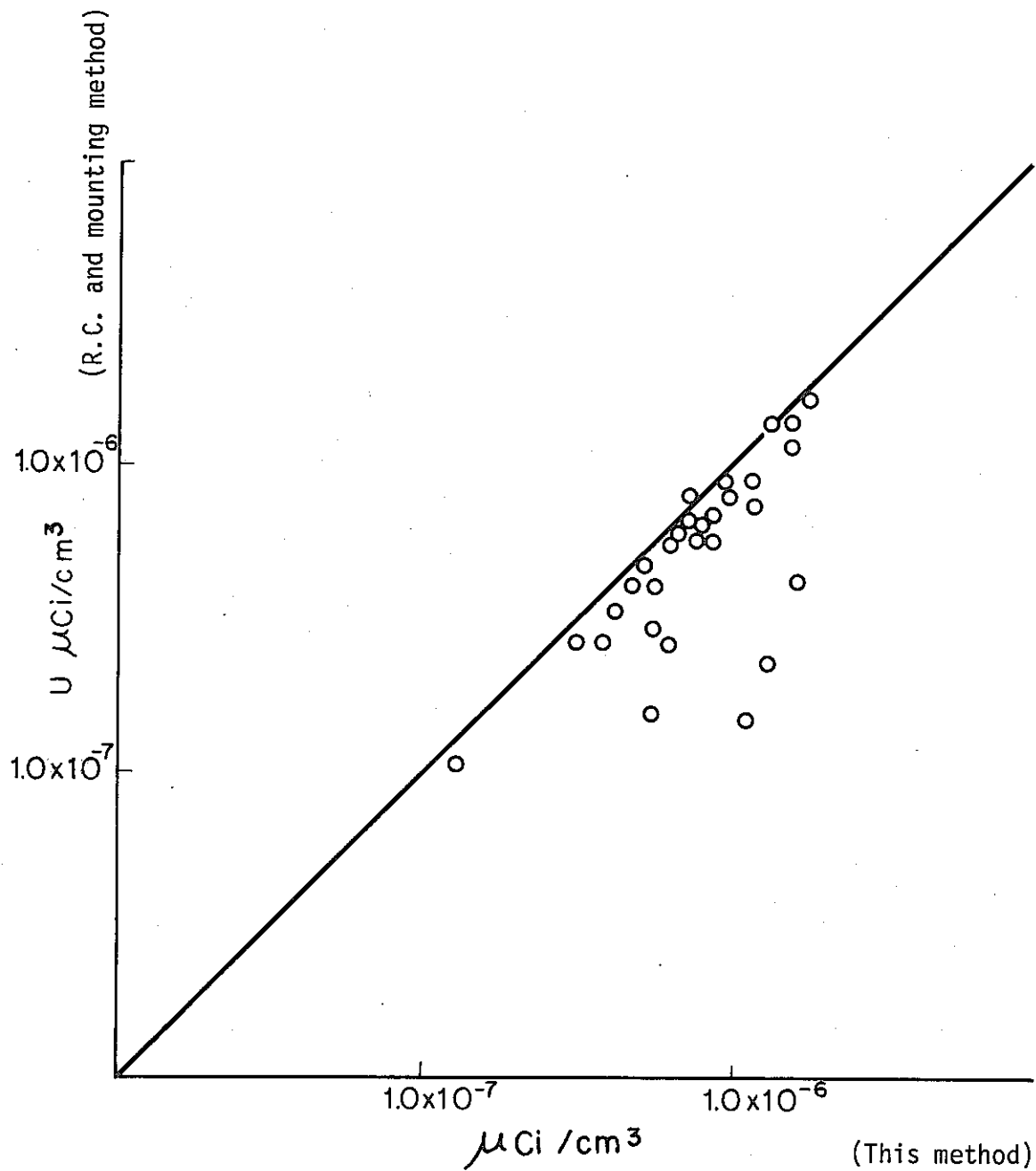


Fig. 2-3. Comparison of U-assays by Two Methods, Radiochemical Separation-Mounting Method and Electrodeposition Method

Table 2-2. Comparison of Contents of Pollutants in some Effluent Samples

Case	pH	SS mg/l	COD mg/l	Oil mg/l	Conduct. mS/cm
A	7.2	18.3	4.8	0.2	3.31
	7.3	6.5	6.0	1.1	3.42
	7.1	7.2	17.5	1.7	5.50
	8.0	48.9	20.9	1.8	6.60
	7.7	46.8	11.8	0.5	1.75
B	5.8	95.0	58.2	4.0	49.9
	6.6	20.0	26.1	0.5	27.4
	7.4	21.0	18.3	0.9	22.0
	6.6	28.4	26.8	4.8	10.8
	6.8	12.3	27.1	1.5	10.5

Case A: Those samples in which the same α -activities were observed by two methods.

Case B: Those samples in which the different α -activities were observed by two methods.

Two methods are same as in Fig.2-2.

Table 2-3. Comparison of Contents of Pollutants in Same Effluent Samples

Case	pH	SS mg/l	COD mg/l	Oil mg/l	Conduct. mS/cm
A	7.1	16.2	5.5	2.0	6.44
	7.1	82.0	19.1	1.4	39.4
	7.9	34.5	29.4	1.0	11.0
	6.6	20.0	26.1	0.5	27.4
	7.7	18.5	26.8	4.0	12.5
B	5.8	95.0	58.2	4.0	49.9
	6.5	16.2	10.9	0.4	7.76
	6.3	45.9	9.1	1.6	4.14
	6.7	11.9	9.7	1.0	6.11
	6.6	11.4	7.9	2.3	12.0

Case A:, Case B; same as Table 2-2.

Two methods are same as in Fig. 2-3.

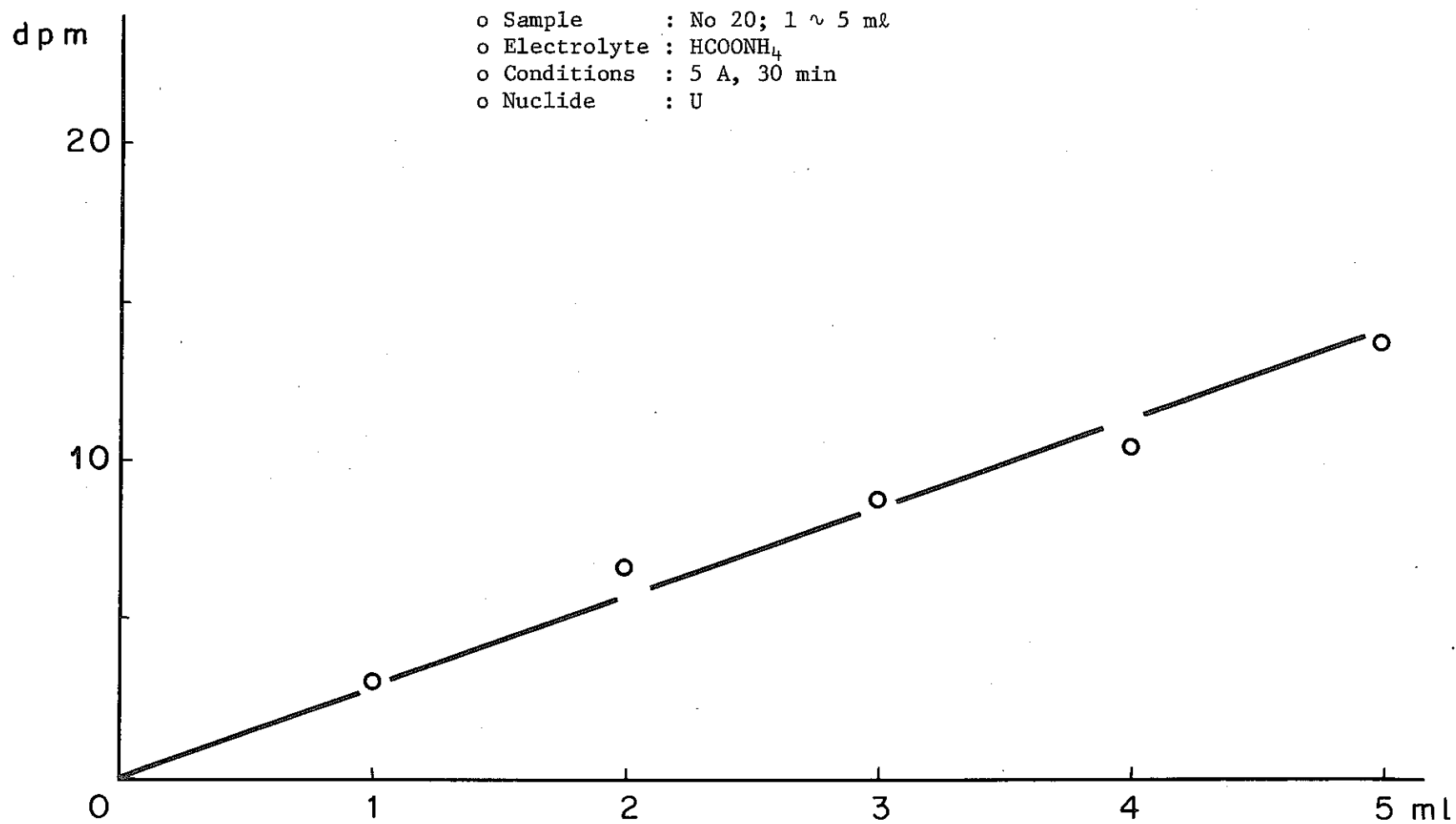


Fig. 2-4. Electrodeposition of the Same Sample

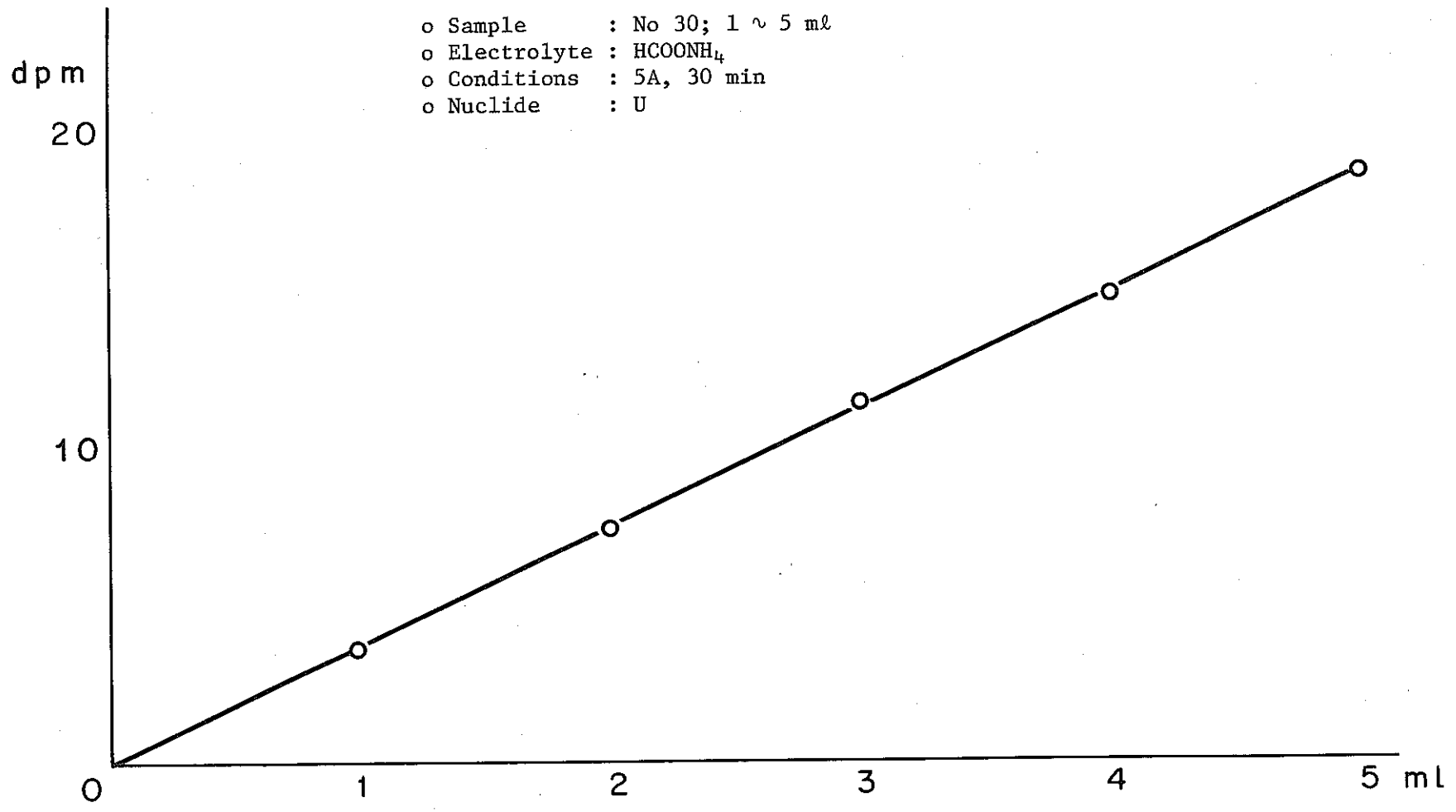


Fig. 2-5. Electrodeposition of the Same Sample

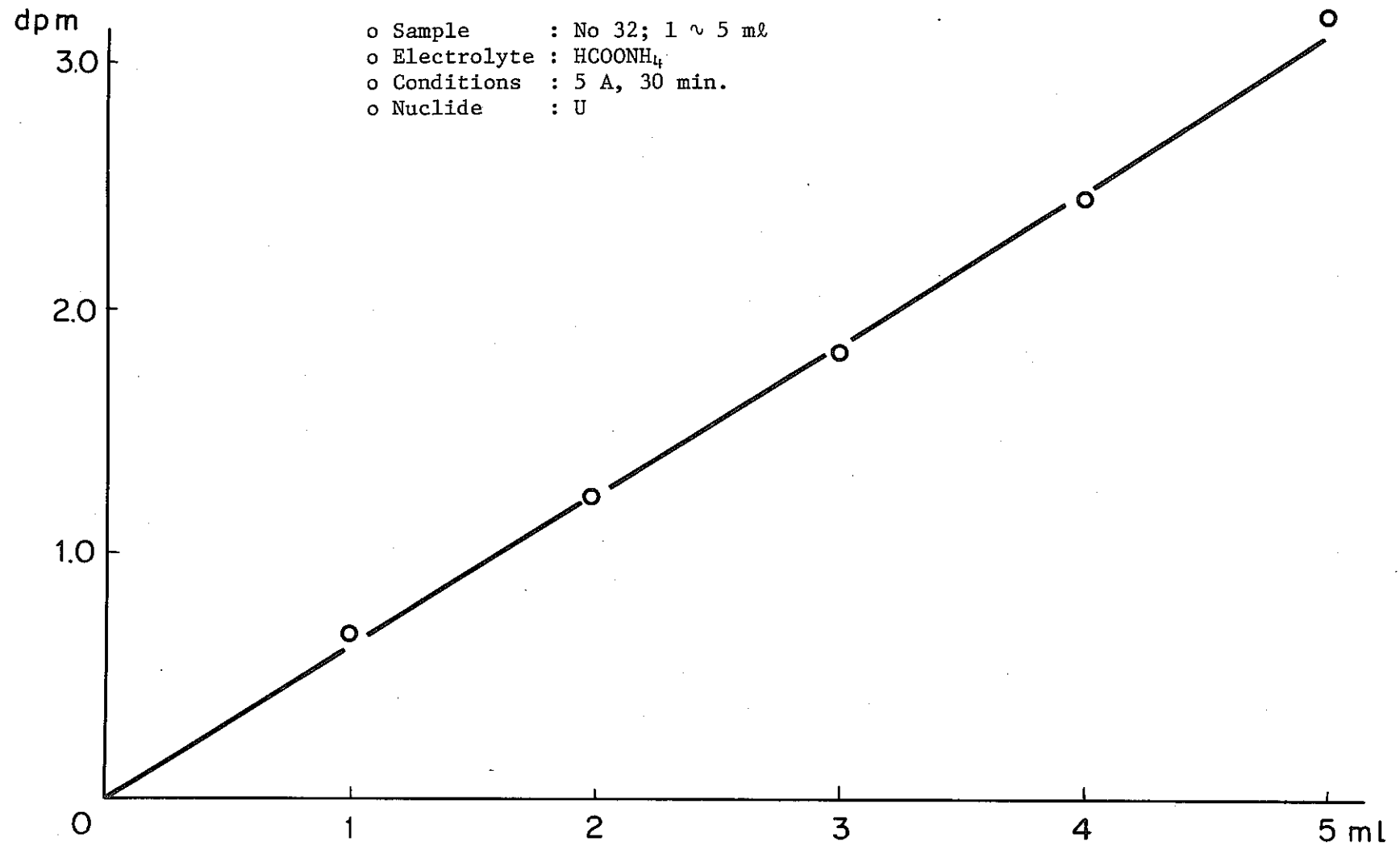


Fig. 2-6. Electrodeposition of the Same Sample

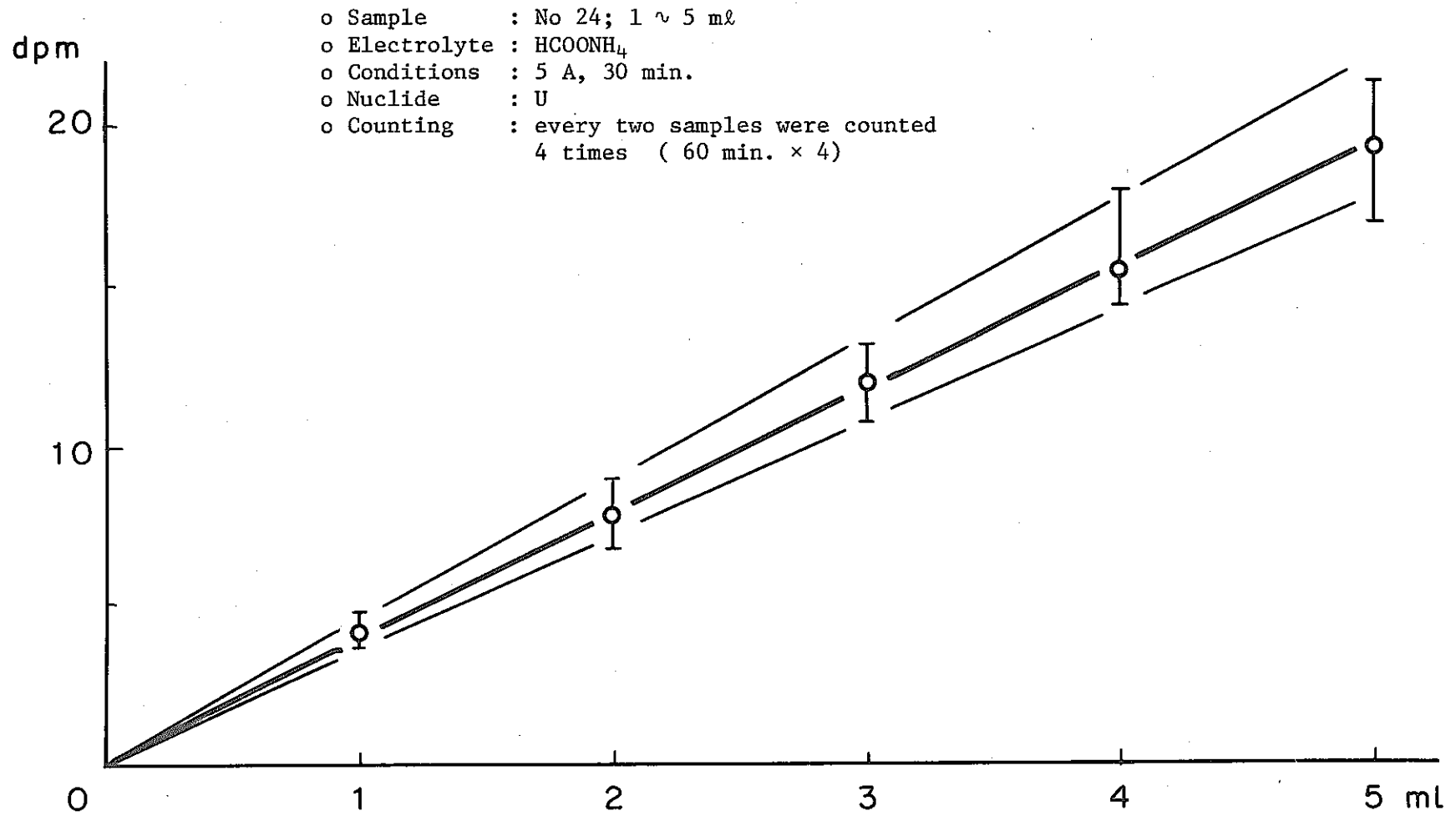


Fig. 2-7. Electrodeposition of the Same Sample and α Counting Variation

Sample : No 47, 5 ml
Electrolyte : HCOONH₄
Conditions : 5 A, 30 min.

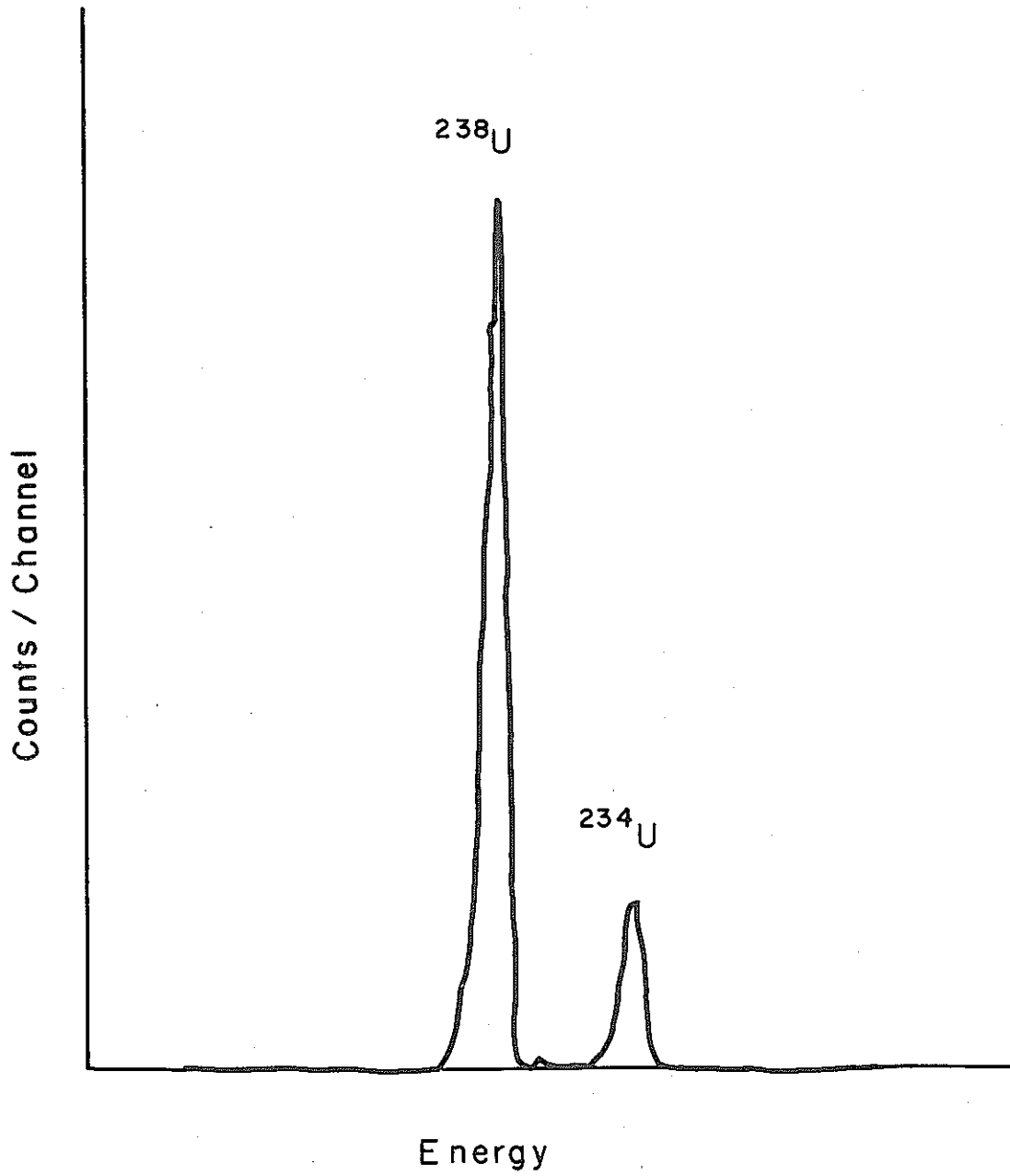


Fig. 2-8. α Spectrum of Electrodeposited Effluent

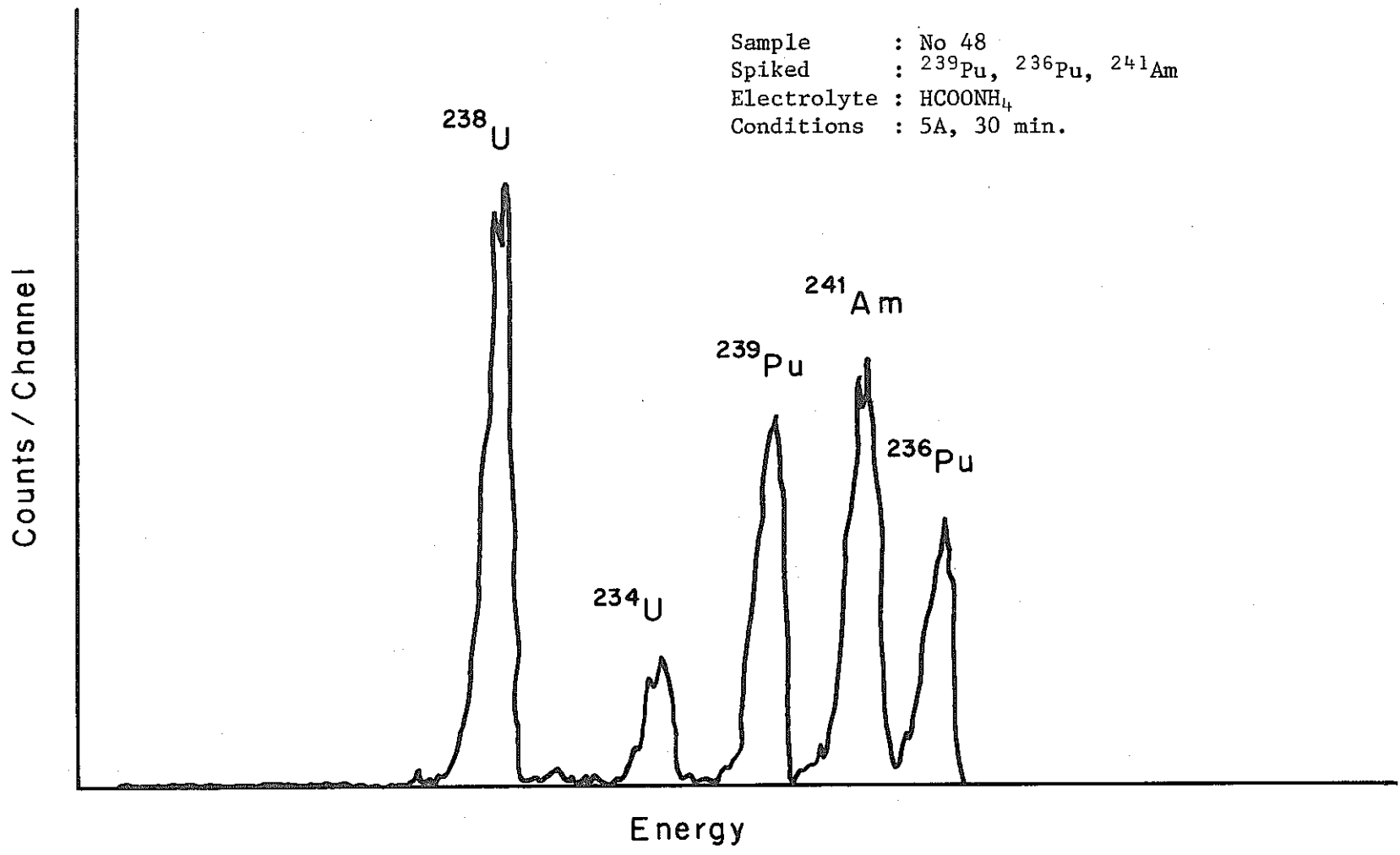


Fig. 2-9. α Spectrum of Spiked Effluent

3. 結 論

基礎実験とその結果を基に、放出排水に対する迅速電着法の応用についてその可能性を種々検討した結果

- ① 従来のマウント法による全 α 測定試料の調整とほぼ同等の時間と手間で電着試料が得られる。
- ② 化学分離の操作を必要とせず即 α スペクトル分析にかけられる。
- ③ マウント法に比較して放射線の計数効率が高くなる。
- ④ キャリアーの添加によって試料毎に回収率を補正出来る。

等の点が優れている。しかし、排水を直接電着する場合、サンプル量は 10ml までしか分取できない為放射性物質濃度の低い試料では、従来のシンチレーション型の測定器では管理出来なくなるので、自然計数の低くかつ、高計数率の放射能測定器が必要となる。また、分離能の高い α スペクトロメーターや、専用の電着装置も必要である。しかし、再処理海洋放出排水の放出管理を行う場合、短時間に数核種を精度よく把握して判断を行う必要があるため、これらの点から現段階では、器機の整備を行って本迅速電着法を適用する事の利点は大きいと考えられる。本方法による検出限界（ 3σ 値）は、排水 10ml を電着し、 2π ガスフローカウンタを用いて1時間計測した場合、約 $1.5 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 程度となる。 α スペクトルをとるためには、10時間程度の計測時間が必要である。

参 考 文 献

1. A. Ramaswami, et al. *Radiochimica Acta* 19, (1) 46-47 (1973).
2. M.Y. Donnan & E.K. Dukes, *Analytical chemistry* 36, 392-394 (1964).
3. D. Tomlin & G.A. Barnett, *Health Physics* 11, 783 (1965).
4. F.L. Moore & G.W. Smith, *Nucleonics* 13 (4) 66 (1955)
5. F.J. Sandall & A. Morgan, AERE-R 4391 (1964).
6. USAEC Report HASL-300 (1972) E-U-02-01, 03.
7. 片岡芳一, 井上武一郎. *保健物理*. 4, 38 - 41 (1969)
8. 無機化学全書XV 11-2. プルトニウム. 中井敏夫, 斎藤信房, 石森富太郎, 編, 丸善 (1967)PP 46