

鉄の影響を受けないプルトニウムの 定電位電量分析法

1995年4月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついては複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

鉄の影響を受けないプルトニウムの定電位電量分析法

実施責任者 上村 勝一郎*

報告者 影山 十三男*、檜山 敏明*、山本 純太*

要旨

1.目的

定電位電量分析法により試料溶液中のプルトニウムを分析すると、試料溶液中の鉄の酸化・還元電位がプルトニウムの酸化・還元電位と近接していることから、鉄の影響を受けてしまう。本試験では、鉄の影響を受けないプルトニウムの定電位電量分析法の開発を目的とし、試験を実施する。

2.方法

試料溶液中の鉄のみを α -フェナントロリンと錯形成させることにより鉄の酸化・還元電位のみを変化させ、プルトニウムの分析値に及ぼす鉄の影響を除去した。

3.結果

検討を行った結果、以下のことが分かった。

- 1) PuのIII価からIV価への酸化は約500mV (vs SCE)から開始し、FeのII価からIII価への酸化は約550mV (vs SCE)から開始した。
- 2) Fe溶液に α -フェナントロリンを添加した場合、酸化開始電位は約650mV (vs SCE)にシフトした。
- 3) 試料溶液中にFeが共存した場合でも、 α -フェナントロリンをFeの絶対量の20倍以上添加することにより、Feの影響を完全に除去することができた。
- 4) このときの相対標準偏差は0.27% (n=7)であり、Feが共存しない場合と同様な分析精度が得られた。
- 5) Pu量に対してU10倍量までは、Pu分析値に影響を与えなかった。これ以上のUを添加した場合は低値を示した。

* 核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室

目 次

| | | |
|-------|---------------------------------|----|
| 1. | はじめに | 1 |
| 2. | 実験 | |
| 2.1 | 装置..... | 3 |
| 2.2 | 試薬..... | 4 |
| 2.3 | 電極の選定..... | 5 |
| 2.4 | 電位挿引による電流値測定操作手順..... | 6 |
| 2.5 | 定電位電量分析法の操作手順..... | 7 |
| 3. | 結果及び考察 | |
| 3.1 | アノード分極又はサイクリックボルタメトリーによる検討 | |
| 3.1.1 | 電位窓の測定 | 8 |
| 3.1.2 | Pu、Feの酸化・還元電位の測定（電流-電位曲線） | 9 |
| 3.1.3 | Feの影響の除去（電流-電位曲線） | 11 |
| 3.2 | クーロメトリーによる検討 | |
| 3.2.1 | 還元条件の設定 | 13 |
| 3.2.2 | 酸化条件の設定 | 15 |
| 3.2.3 | Puの直線性の検討 | 16 |
| 3.2.4 | 電量値に及ぼすFeの影響 | 17 |
| 3.2.5 | α -フェナントロリン添加の効果 | 18 |
| 3.2.6 | 電量値に及ぼすUの影響 | 20 |
| 3.2.7 | 精度の確認 | 21 |
| 4. | まとめ | 22 |
| 5. | 謝辞 | 23 |
| 6. | 参考文献 | 24 |

1. はじめに

現在、混合酸化物燃料（以下MOX燃料）中のプルトニウム分析法としては、滴定法（電位差滴定法）^{1),2)}、同位体希釈質量分析法（ID-MS法）^{3),4)}、定電位電量分析法（クーロメトリー）^{5),6)}等が採用されている。電位差滴定法は滴定試薬を標準化する必要があるが、プルトニウムを標準試料としなくてもプルトニウム滴定が可能である。しかし、滴定操作を行う際に酸化還元反応に寄与する物質（例えば、Np等）が混入すると大きな誤差を生じるとされているため¹⁾、保障措置分析としては現在用いられていない。また、ID-MS法は、目的元素の定量を行なうと同時に目的元素以外の元素についても核種判定を行なうことができるが、スパイク試料として標準物質が必要であり、一件当たりの前処理操作（イオン交換）に長時間を要するとともに、イオン交換樹脂、廃液が多量に発生する。定電位電量分析法は、絶対測定であるため標準物質を必要とせず、対象元素を精度良く分析することができるが、鉄のように酸化・還元電位がプルトニウムの酸化・還元電位に近接している元素が共存した場合、共存元素の電量値も同時に計測してしまうといった問題がある。

定電位電量分析法とは、一般に溶液中に作用極、対極、標準電極を挿入し、溶液にある定電位を印加した際に、酸化あるいは還元反応の際に消費する電量値を測定するものである。つまり、電流値は測定時間の経過につれ指数関数的に減少するが、この時の電量値（時間×電流値）はファラデーの法則に従うため、得られた電量値から直接目的元素濃度を算出することができる。

これまで、再処理工場及びプルトニウム燃料工場では計量管理上のプルトニウムの分析法のひとつとして定電位電量分析法が採用されてきた。しかし、MOX原料粉中又はMOX燃料中には数百ppm～千ppmの鉄が含まれている場合があるため、定電位電量分析法でこれらの試料中のプルトニウムを直接分析すると、鉄も同時に計測してしまい、プルトニウムの分析結果に正の誤差を与える要因となる。従って、現在、再処理工場及びプルトニウム燃料工場では、電量分析により製品中のプルトニウムを測定する場合、混入する鉄による影響を補正するため、吸光光度法または分光光度法により鉄の分析を行い、定電位電量分析法により測定したプルトニウム濃度から、鉄濃度を差し引くといった手法を採用している⁶⁾。しかし、プルトニウムを測定するための条件で分析を行った

場合、得られた分析値（電量値）が共存する鉄を完全に含んだ分析値であるとは言えない。

定電位電量分析法においてプルトニウムと鉄の電量値を合わせて測定しようとしても、プルトニウムの測定条件で分析を行うと、鉄は完全に測定されたとは言えず、鉄も完全に酸化する条件に電位を設定する必要がある。また、吸光光度法及び分光光度法による鉄の分析精度は数～数十%の誤差を有するため、電量分析法によるプルトニウムの分析は数%の誤差を生じることとなる。例えば、3%プルトニウム-MOX燃料において、鉄が200ppm含有し、分光光度法の測定誤差が10%と仮定した場合、プルトニウムの分析値に対し0.17%の誤差を生じることになる。このことは、計量管理上大きな問題であり早急に問題の解決を図る必要がある。

鉄の錯形成試薬としては、鉄(II)では、 α α' ジピリジル、 α -フェナントロリン、 β -フェナントロリン、2,4,6-トリピリジル-1,3,5-トリアジン (TPTZ) が、また、鉄(III)では、5-スルホサリチル酸、チロンが知られている⁷⁾。本試験において鉄との錯形成試薬には、反応時間が短く鉄と選択的に反応する α -フェナントロリンを用いることとした。

α -フェナントロリンはエタノール、ベンゼン、アセトン、300倍の水に可溶であり⁸⁾、Fe(II)と選択的に錯形成し、高いモル吸光係数を示す試薬であり、JIS K 0102において鉄の分析法として採用されている⁹⁾。

著者らは、試料溶液中の鉄のみを α -フェナントロリンと錯形成させることにより鉄の酸化・還元電位を変化させ、プルトニウムの分析値に及ぼす鉄の影響を除去することを目的とし、検討を実施したので報告する。

2. 実験

2.1. 装置

1) 定電位電量分析装置

本試験で使用した、定電位電量分析装置の概略図を図-1に示す。

本試験では、北斗電工社製ポテンシオ-ガルバノスタットHA-501Gを、任意関数発生器として同社製HB-105を、クーロカウンタとして同社製HF-203Dを使用した。これらの装置は接続したPC-9801により制御した。また、データ処理はPC-9801を使用した。データ出力はNEC社製プリンタまたはHEWLETT PACKARD社製X-Yプロッタを使用した。

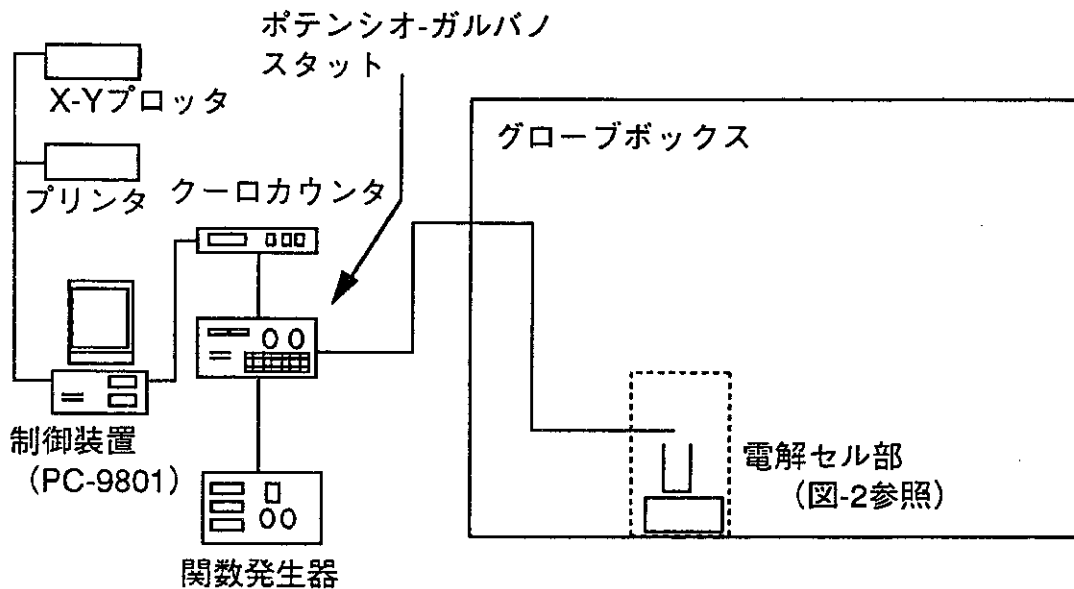


図-1 電量分析装置概略図

2) 電解セル

電解セルは、50mLガラスビーカーを使用し、アノード分極及びサイクリックボルタメトリー測定には、作用極として微小白金電極、対極として隔壁（多孔質ガラス）を有する白金電極、参照電極としてSCEを使用した。また、定電位電量分析には、作用極として金メッキを施した白金網電極、対極として隔壁（多孔質ガラス）を有する白金電極、参照電極としてSCEを使用した。

例として、定電位電量分析に用いた電解セルの概略図を図-2に示す。

プルトニウム及び鉄の吸光光度測定は、日立120型吸光光度計を用いて行った。
 プルトニウム及びウラン試験溶液の濃度測定は、滴定装置を用いて行った。

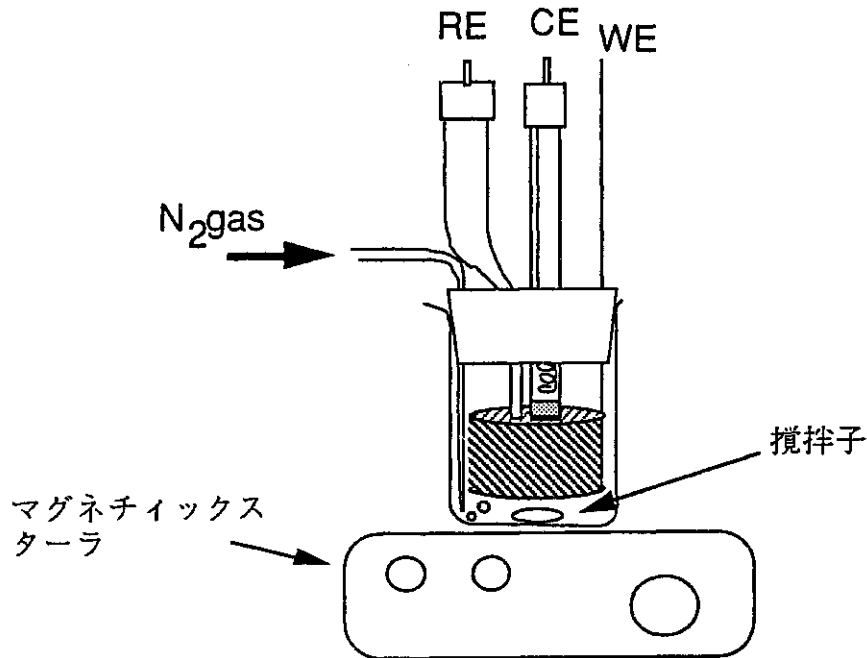


図-2 電解セル概略図

2.2. 試薬

1) プルトニウム試験溶液 (5g/L)¹⁰⁾

プルトニウム同位体組成比が既知であるBNFL社製PuO₂粉末（平均原子量239.31）約0.3gを数個の50mlビーカーに採り、8M硝酸及び少量のふっ化水素酸で加熱溶解し乾固寸前まで加熱した後、8M硝酸10mlで溶解後、30%過酸化水素水約1mlを加え、PuをIV価に原子価調整した。過剰な過酸化水素は加熱分解し、さらにシロップ状になるまで加熱濃縮後、8M硝酸10mlを加え酸濃度の調節を行った。

次に、この溶液を陰イオン交換樹脂で満たしたカラムに流し樹脂に吸着させ、さらに8M硝酸500mlで洗浄した。続いて0.25M硝酸を流し、Puを溶離した。

溶離して得られた硝酸Pu溶液を乾固直前まで加熱濃縮し、0.5M硫酸溶液10mLで溶解した後、50mLメスフラスコにて0.5M硫酸溶液で正確に50mLとした。この溶液を、ニクロム酸カリウムを1次標準とした過酸化銀酸化Pu(VI)－Pu(IV)電位差滴定法により分析し、

Pu試験溶液とした。Pu濃度は4.8 g/lであった。

なお、イオン交換操作で使用した陰イオン交換樹脂Bio-Rad AG 1-X8はCl⁻型であるため、あらかじめピーカ中で蒸留水により十分洗浄した樹脂をカラムに充填し、続いて8 M硝酸を3カラム容積以上流し、樹脂をNO₃⁻型に調整した。

2) ウラン試験溶液 (15g/L)

二酸化ウラン1.7gを8M硝酸で溶解し、乾固寸前まで加熱濃縮した後、0.5M硝酸で全量を100mLとした。さらに、電位差滴定法によりU濃度を確認したものを試験溶液とした。この溶液のU濃度は15.4g/Lであった。

3) 鉄(II)標準溶液 (1000ppm)

硫酸第一鉄アンモニウム・六水和物0.7gを採取し、1M硫酸50mLで溶解した後、水を加えて全量を100mLとした。

4) 0.3%(w/v)*o*-フェナントロリン溶液

o-フェナントロリン水和物約0.3mgを採取し、少量のエチルアルコールで溶解し、水を加えて全量を100mLとした。

5) ニクロム酸カリウム標準溶液 (0.05meq/g)

120℃で3時間乾燥したニクロム酸カリウム約2.5gを0.01mgまで精確に秤量し、重量既知のメスフラスコ(1L)に水を用いて全量を移し、さらに水を加えながら溶解し全量を1kgとした。重量を精確に秤量し、調製した溶液の重量モル濃度を計算により求めた。

水はヤマト科学社製蒸留水製造装置 (WG25型)により製造した蒸留-イオン交換水を使用した。

他の試薬はすべて特級品を使用した。

2.3 電極の選定

電気分析を行なう際の作用極としては一般に、水銀電極、貴金属電極、炭素電極等が使用されている。水銀電極は常温で液体である水銀 (凝固点: -39℃、沸点: 356.6℃) を使用し、水素過電圧が大きいことから、特にポーラログラフィー用の優れた電極とし

て用いられている。しかし、水銀は0mV (vs SCE)以上の電位では溶媒に溶解してしまう¹¹⁾ため、本試験では使用できない。

また、炭素電極は、電気および熱の良導体で耐食性、耐熱性に極めて優れている。炭素電極は一般に酸化および還元方向の電位窓が広く、化学薬品に安定であるため、フローインジェクション分析法 (FIA) の酸化または還元電極、目的元素検出電極等として用いた報告がなされている¹²⁾。また、N.G.Yakovlevら¹³⁾も、炭素電極を用いたフロークーロメトリーによる硝酸溶液中のPuの分析を行っている。さらに、H.S.Sharmaら¹⁴⁾は、炭素電極を用いて電解セル中の0.5M硫酸中のPu分析を行っている。しかし、炭素電極は白金電極に比べて残余電流が大きいといった特性を有している¹¹⁾。

貴金属電極は、白金電極、金電極、パラジウム電極、ロジウム電極等が幅広く用いられている。貴金属電極を用いたときの電位窓の正側の値は、水溶液中においては、酸素発生電位によって酸化反応領域が制限され、この酸素発生に対する最小過電圧 (酸素過電圧) は、Pt及びAuが小さい。従って、Au、Ptは無機化合物の電解酸化のための作用電極としてよく用いられている^{11) 15)}。

以上の理由より、本試験では、酸化・還元電位測定には微小白金電極を、電量分析には反応面積を大きくした網型金めっき白金電極を使用した。

2.4 電位挿引による電流値測定操作手順

電解セル中にPu試験溶液1mLを添加し、0.5M硫酸溶液を加え30mLとした。この溶液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、溶液中に窒素ガスをバブリングすることにより脱気を30分間行った。次に、この電解セルに作用極として微小白金電極、対極には隔壁を有する白金電極 (電極内には測定溶液と同じ0.5M硫酸溶液を添加した)、参照電極としてSCEを挿入した後、窒素ガス送気用のパイプを液面から取り出し、電解セル中の気相を窒素雰囲気とした。

-200mV (vs SCE)で15秒間停止させた後、挿引速度25mV/秒で1000mV (vs SCE)まで電位を挿引し、その時の電流密度 (電極単位面積あたりの電流値: $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) を測定した。

また、本測定で得られた電位-電流密度曲線より、酸化・還元電位を求めた。

2.5 定電位電量分析法の操作手順

「2.4 電位挿引による電流値測定操作手順」と同様に測定溶液を調整した後、電解セルに作用極として金メッキを施した白金網電極、対極には隔壁を有する白金電極（電極内には測定溶液と同じ0.5M硫酸溶液を添加した）、参照電極としてSCEを挿入した後、窒素ガス送気用のパイプを液面から取り出し、電解セル中の気相を窒素雰囲気とした。

測定溶液は、0mV (vs SCE)で5分間還元処理を行った後、650mV (vs SCE)にて溶液中のPuを酸化させた。このときに消費された電量値を測定し、電解セル中のPu含有量を算出した。

3. 結果および考察

3.1 アノード分極又はサイクリックボルタメトリーによる検討

3.1.1. 電位窓の測定

電量分析を行なう場合、設定電位において溶媒が電解反応を起こした場合、目的元素を分析することはできない。従って、溶媒中で電位を掃引し、溶媒の電解反応が起こらない電位範囲（電位窓）を測定する必要がある。そこで、サイクリックボルタメトリーにより、硝酸及び硫酸溶液の電位窓を測定した。測定条件を表-1に、硝酸及び硫酸の電位窓測定結果の例を図-3に示す。これらの結果から、硝酸及び硫酸とも、-100~900mV (vs SCE)の範囲では目的元素の酸化・還元反応には影響を与えないことが分かった。

表-1 サイクリックボルタメトリー測定条件

| パラメータ | 設定値 |
|--------------|-----------------|
| 参照電極 | 飽和カロメロ電極(SCE) |
| 電解液 | 0.5M硫酸 |
| 温度 | 25℃ |
| 自然電位測定時間 | 15秒 |
| 自然電位サンプリング間隔 | 1秒 |
| 本測定サンプリング間隔 | 0.5秒 |
| 初期電位 | -200mV (vs SCE) |
| 初期電位保持時間 | 10秒 |
| カソード下限電位 | -200mV (vs SCE) |
| アノード上限電位 | 1000mV (vs SCE) |
| 挿引速度 | 25mV/sec |
| 初期挿引方向 | アノード方向 |
| サイクル数 | 5回 |
| 電流レンジ | 0.01mA |
| グラフ形式 | 十進電流/十進電圧 |

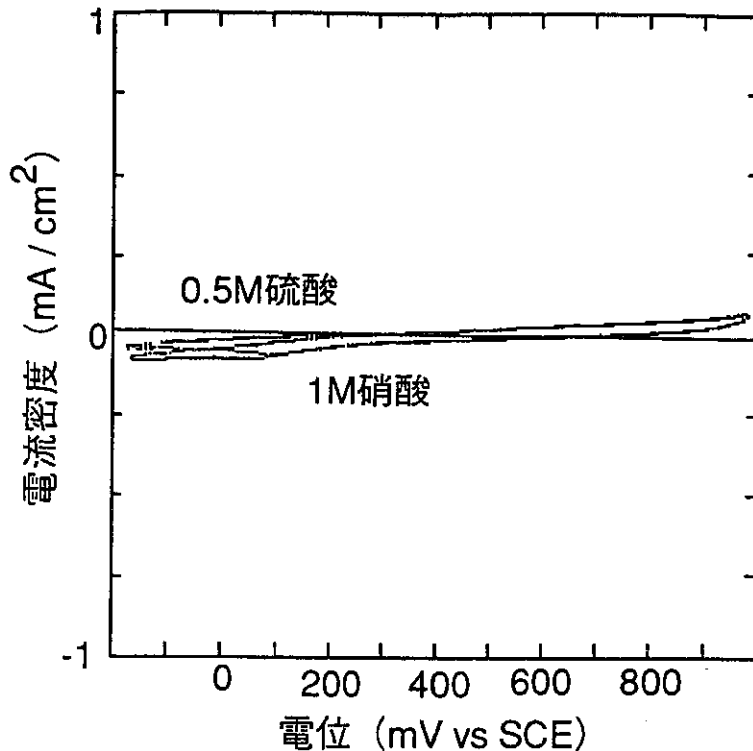


図-3 硫酸及び電流の電位窓

作用極：微小白金電極

参照電極：飽和カロメロ電極 (SCE)

3.1.2. Pu、Feの酸化・還元電位の測定（電流-電位曲線）

Pu及びFeの酸化・還元電位を知ることは電量分析を行なうにあたって不可欠である。本試験においてPuの分析の際には、PuがIII価からIV価へ酸化するときに消費される電量（電流と時間との積分値）を測定するが、まず酸化電位を決定しなければならない。また、共存するFeの酸化電位を測定する必要もある。従って、Pu溶液及びFe溶液を用いて電位を掃引することにより電流値の変化を測定した。測定条件を表-2に、得られたI-E曲線の一例を図-4に示す。これより、PuのIII価からIV価への酸化は約500mV (vs SCE)から開始し、FeのII価からIII価への酸化は約550mV (vs SCE)から開始することが分かった。Puの電量分析を行う場合、迅速にかつ完全にPuをIII価からIV価へ酸化する必要があり、約600mV (vs SCE)以上の酸化電位を必要とする。従って、キレート剤を添加せずにPuの電量分析を行うとFeの影響を受けてしまうことが明らかである。

また、溶媒が硫酸系になるとPuは硫酸塩を形成し、溶媒が硝酸系のときよりも酸化電

位がカソード側にシフトすることが知られている¹⁷⁾。例えば、H.Aoyagiら¹⁶⁾は、1M硝酸溶液中のPuのIII価からIV価への酸化は約550mV(vs SSE;飽和KCl-Ag/AgCl電極)であると報告しているのに対し、W.D.Shaltsは⁹⁾、硫酸1M中のPuの酸化・還元電位は0.48mV(vs SCE)であると報告している。

しかし、硝酸溶液の場合、硝酸イオンの分解により生じる亜硝酸イオンがPu(IV)からPu(III)への還元を促進させ、酸化電位において測定を行なっている際に実際の電量値よりも大きな電量を計測することが考えられるため、電解溶液の溶媒は、硫酸系とすることにした。さらに、溶媒の硝酸系から硫酸系への置換は、硝酸溶液を加熱し十分に硝酸を除去した後、スルファミン酸を添加して溶液を加熱することにより残留した亜硝酸イオンを分解することとした。

表-2 アノード分極測定条件

| パラメータ | 設定値 |
|--------------|-----------------|
| 参照電極 | 飽和カロメロ電極(SCE) |
| 電解液 | 0.5M硫酸 |
| 温度 | 25℃ |
| 自然電位測定時間 | 15秒 |
| 自然電位サンプリング間隔 | 1秒 |
| 本測定サンプリング間隔 | 0.5秒 |
| 初期電位 | -100mV (vs SCE) |
| 初期電位保持時間 | 20秒 |
| アノード上限電位 | 800mV (vs SCE) |
| 挿引速度 | 25mV/sec |
| 電流レンジ | 1mA |
| グラフ形式 | 十進電流/十進電圧 |

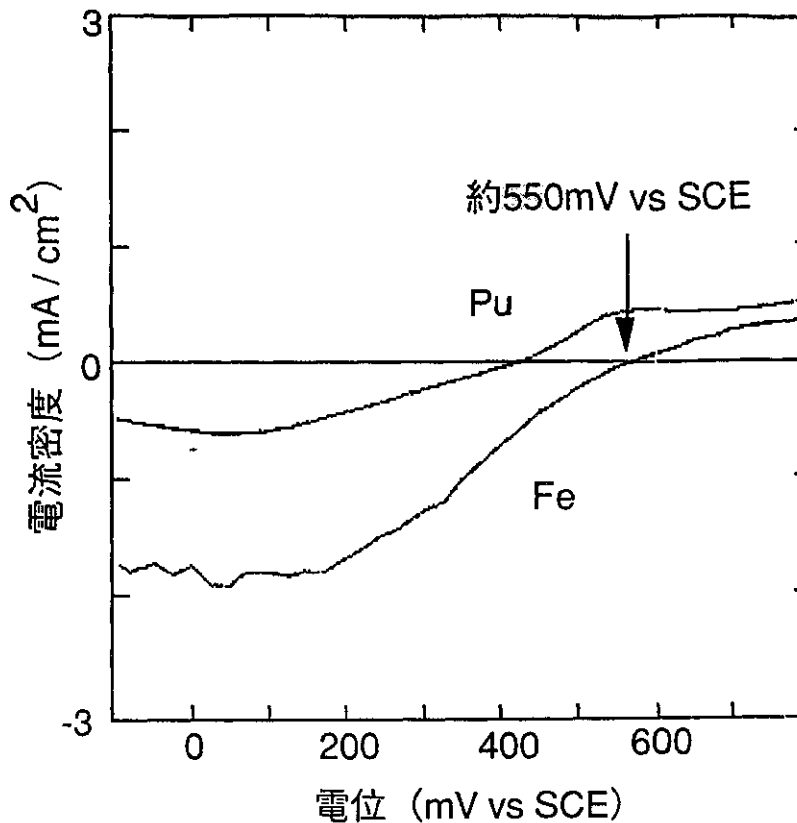


図-4 PuとFeの電流-電位曲線

Pu量：4.78mg

Fe量：1.0mg

作用極：微小白金電極

参照電極：飽和カロメロ電極 (SCE)

3.1.3. Feの影響の除去 (電流-電位曲線)

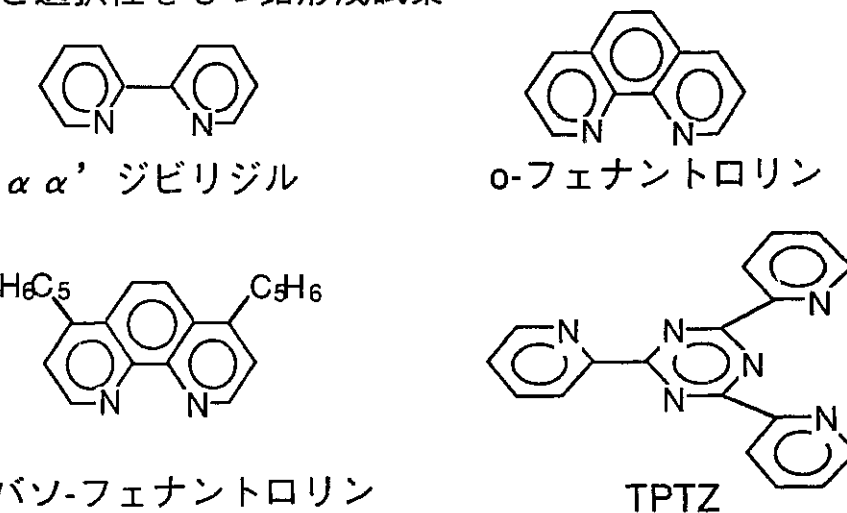
Feと選択的に錯形成する試薬としては、Fe(II)と反応する試薬として $\alpha\alpha'$ ジピリジル、*o*-フェナントロリン、バソ-フェナントロリン及び2,4,6-トリピリジル-1,3,5-トリアジン(TPTZ)が、Fe(III)と反応する試薬として、5-スルホサリチル酸、チロン等フェノール誘導体が知られている (図-5参照)⁷⁾。しかし、Puの測定において測定前に還元電位を印加するため、Fe(II)と反応する試薬を用いることが望まれる。また、電解溶液中に有機溶媒が混入すると電位窓に影響を及ぼす可能性があるため、可能な限り水溶性の試薬を選択する必要がある。さらに、錯形成試薬がPuと全く反応しないことが必要条件である。*o*-フェナントロリンは、Fe(II)と選択的に反応し、300倍の水に溶解する。従って上

記条件を満たしていることから、本試験では、*o*-フェナントロリンを選択し、以後の検討を行なうこととした。

Feに*o*-フェナントロリン溶液を添加したときのI-E曲線の一例を図-6に示す。Fe(II)と*o*-フェナントロリンは1 : 3の錯体を形成する⁷⁾ため、Feの酸化電位がシフトすることが期待できる。本試験結果より、Fe溶液に*o*-フェナントロリンを添加したものは約650mV (vs SCE)以上で酸化されることが分かった。従って、Puの酸化電位とは重ならないため、Puの電量分析の際に設定電位を約600~650mV (vs SCE)にすればFeの影響を除くことが可能である。

また、Fe(II)-*o*-フェナントロリン錯体の酸化電位がアノード側にシフトする理由は、*o*-フェナントロリンが中心金属（本試験の場合はFe(II)）と π 結合を形成し、結晶場分裂の大きさを増加させるため¹⁸⁾、Fe(II)のd電子と対をつくり、より安定化する（酸化されにくくなる）ものと考えられる。

1) Fe(II)と選択性をもつ錯形成試薬



2) Fe(III)と選択性をもつ錯形成試薬

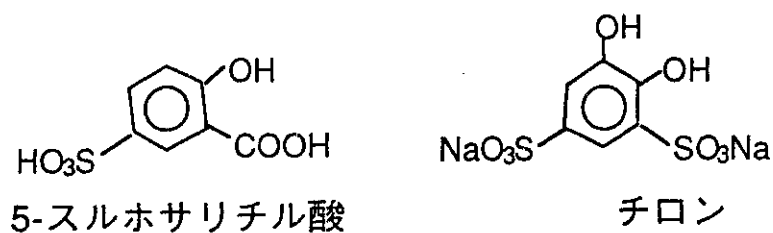


図-5 Feと選択的に錯形成する試薬

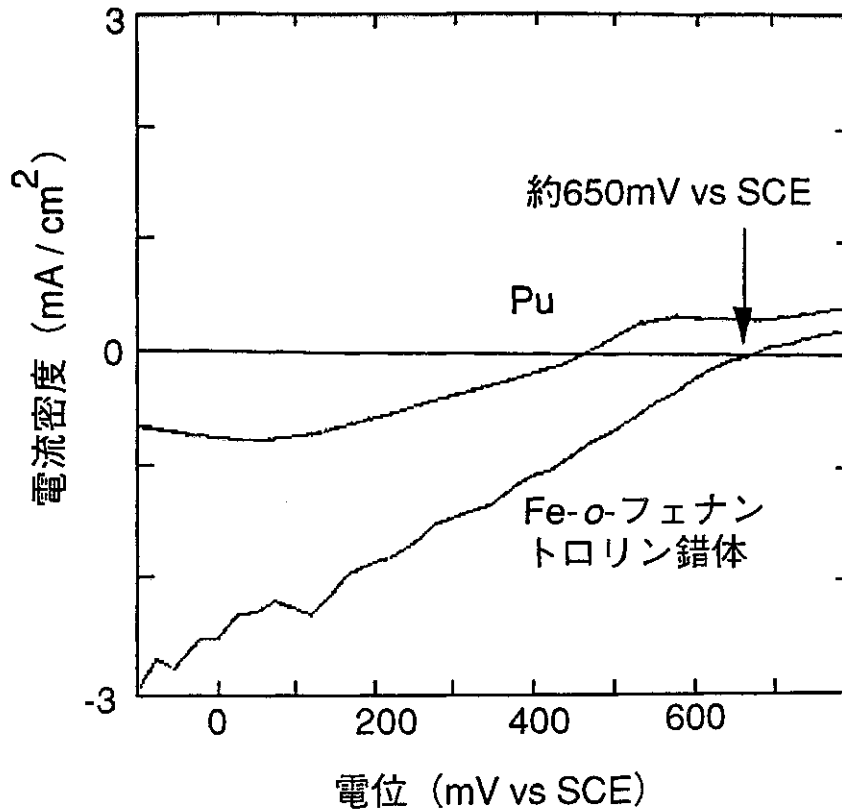


図-6 PuとFe-*o*-フェナントロリン錯体の電流-電位曲線

Pu量：4.78mg

Fe量：1.0mg

o-フェナントロリン： 4.5×10^{-4} mol

作用極：微小白金電極

参照電極：飽和カロメロ電極 (SCE)

3.2 クーロメトリーによる検討

3.2.1 還元条件の設定

Puの電量分析操作では、PuをIII価からIV価へ酸化した際の電量値からPuの測定を行う。この際、酸化させる前に試料溶液中のPuを完全にIII価に還元する必要がある。

一般に電位窓の間では溶媒の反応が生じないため、測定試料中に存在する目的及び共存元素の酸化・還元電位を考慮して還元電位を設定する。MOX燃料中には、Uが多量に共存するため、Uの影響を考慮する必要がある。UのVI価からIV価へ還元が生じる電位が0mV (vs SCE)以下であること^{19), 20)}を考慮し、かつ還元時間の短縮のため0mV (vs SCE)

を還元電位とすることとした。

また、Puを完全に還元するのに要する還元時間を設定するため、還元電位を印加する時間を変化させて、Pu分析値を測定した。還元電位を0mV (vs SCE)とし、還元時間を変化させ、650mV (vs SCE)で酸化した。結果を図-7に示す。(電量値) = (電流値) × (時間) であるため、還元に必要な時間は、測定溶液中の目的元素の絶対mol量に比例する。従って、横軸には、溶液中に存在するPu1mgに対する還元時間、縦軸には、還元時間450秒のときの電量値を100としたときの相対電量値でプロットした。この結果から、還元時間は、300秒に設定した。

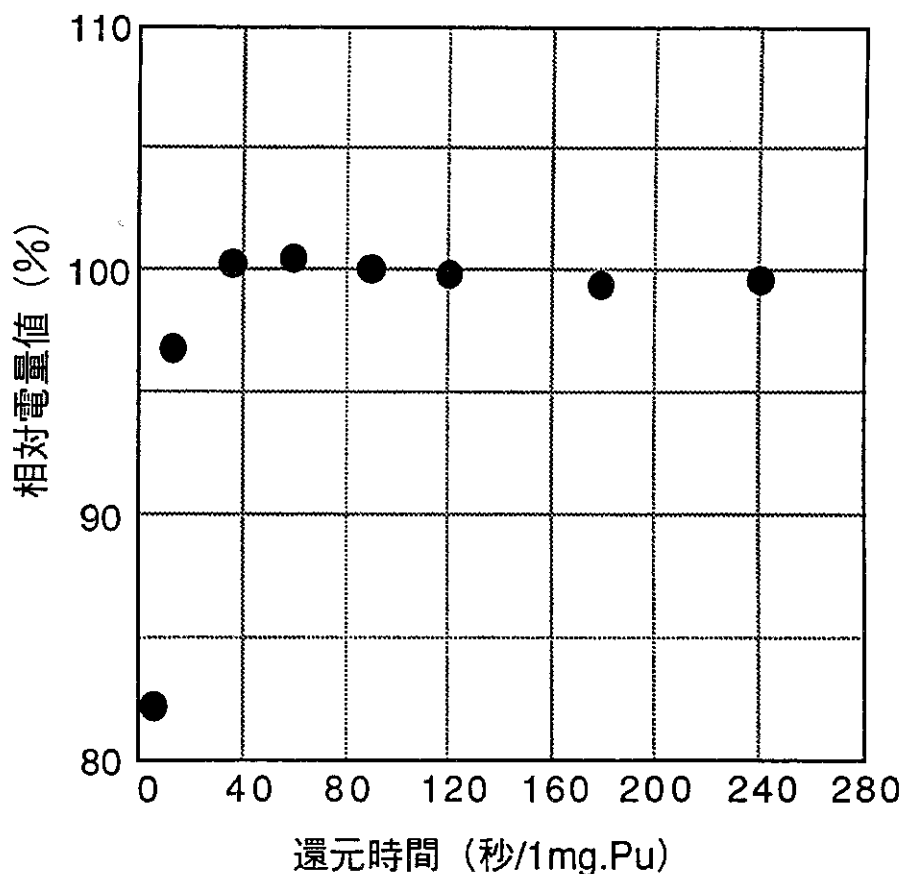


図-7 電量値に及ぼす還元時間の影響

還元電位：0mV (vs SCE)

酸化電位：650mV (vs SCE)

3.2.2 酸化条件の設定

酸化電位は、共存する他元素の酸化・還元電位も考慮し、他の元素の酸化電位と重ならず、かつPuを十分に酸化できる電位に設定する必要がある。0mV (vs SCE)で還元処理を行った後、酸化電位を変化させたときの、Puの電量値をプロットした図を図-8に示す。この結果、600mV (vs SCE)以上の酸化電位するとき、Puは完全に酸化されていることが分かった。しかし、650mV (vs SCE)よりアノード側であるとFe-*o*-フェナントロリン錯体の酸化が始まることから、本試験の酸化電位は650mV (vs SCE)に設定することとした。

A.R.Joshiら²¹⁾は、1M硫酸酸性下のPu溶液又はFe溶液中のそれぞれの元素分析を行っているが、両者とも酸化電位は0.75mV (vs SCE)であった。また、W.D.Shultsら⁵⁾は、0.5M硫酸溶液中のPuの酸化・還元電位は0.49mV (vs SCE)であり、分析時における酸化電位は0.67mV (vs SCE)に設定している。

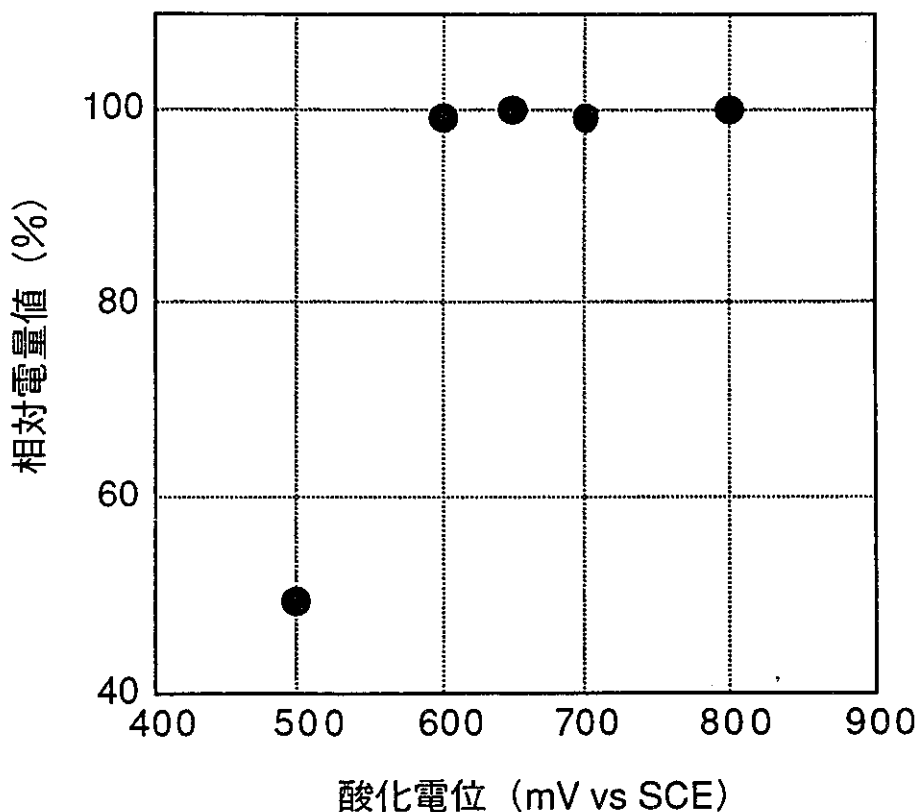


図-8 電量値に及ぼす酸化電位の影響

Pu量：4.78mg

還元電位：0mV (vs SCE)、300秒

3.2.3 Puの直線性の検討

電量分析法は絶対測定法であるため、分析操作においては、検量線を必要としない。しかし、分析試料中のPu濃度が電量分析法の適用範囲であることを確認することが必要である。本試験では、電解セル中のPu量を1~20mgと変化させた際の電量値を測定した。Puの分析測定条件を表-3に、結果を図-9に示す。この結果より、Pu絶対量は1~20mgの範囲で適用可能であることを確認した。本試験では、Pu絶対量を最大で20mgまでしか検討しなかったが、核燃料中のPuの定量においては、この適用範囲で充分であると考えられる。

表-3 クーロメトリー測定条件

| パラメータ | 設定値 |
|-------------|----------------|
| アノード極名 | 金めっき白金カゴ電極 |
| カソード極名 | 白金電極 |
| 電解液 | 0.5M硫酸 |
| 温度 | 25℃ |
| データサンプリング間隔 | 1秒 |
| 電流レンジ | 1E+0.6 μ A |
| 1回目：設定電位 | 0mV (vs SCE) |
| 1回目：電解時間 | 300秒 |
| 2回目：設定電位 | 650mV (vs SCE) |
| 2回目：上限/下限電流 | 30 μ A |
| 中断時間 | 0秒 |

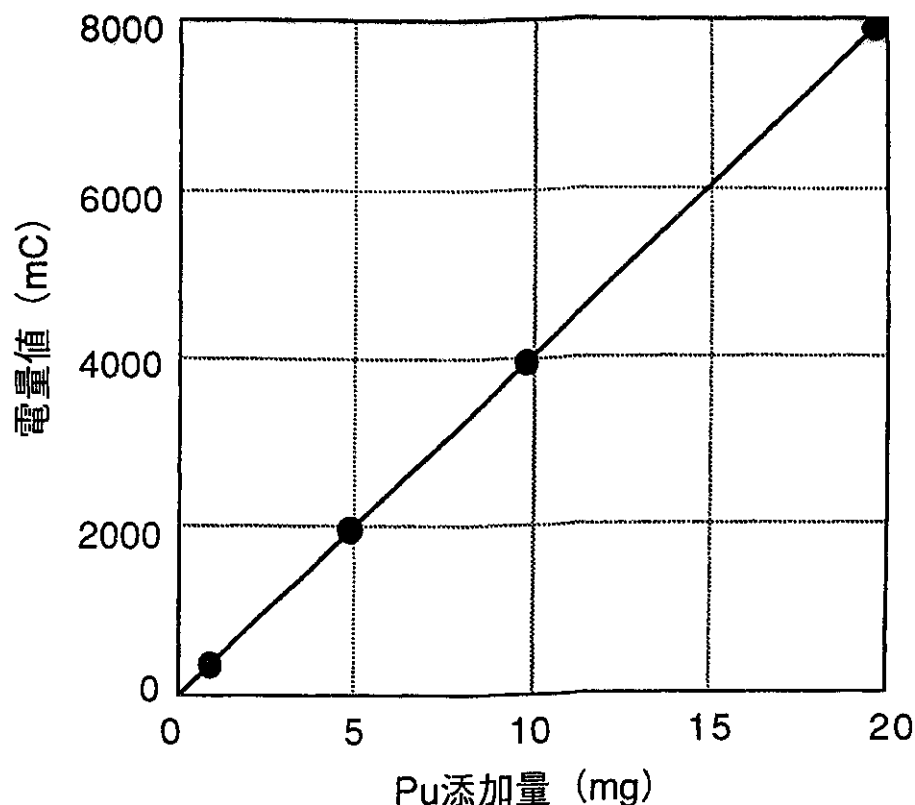


図-9 電量値に及ぼすPu添加量の影響

還元電位：0mV (vs SCE)、300秒

酸化電位：650mV (vs SCE)

3.2.4 電量値に及ぼすFeの影響

本試験では、4.78mgのPuに、Fe添加量を変化させてPuの電量分析を行った。横軸にFe添加量を、縦軸にPuのみの測定溶液を用いて分析した際の電量値を100とし、相対電量値でプロットした。結果を図-10に示す。Feの添加量の増加に伴い測定値は増加した。Feを添加した際の測定結果がばらついたが、このときの測定条件は、Puの酸化条件に適するように設定してあるため、Feの電量値を必ずしも完全に計測していないと考えられる。

また、Pu4.78mgに対して0.1mgのFeを添加しているが、これはPu富化度3%MOXを対象とした場合、550ppmのFeを含有していることになる。通常のMOX製品には、これ程Feは含有していない。

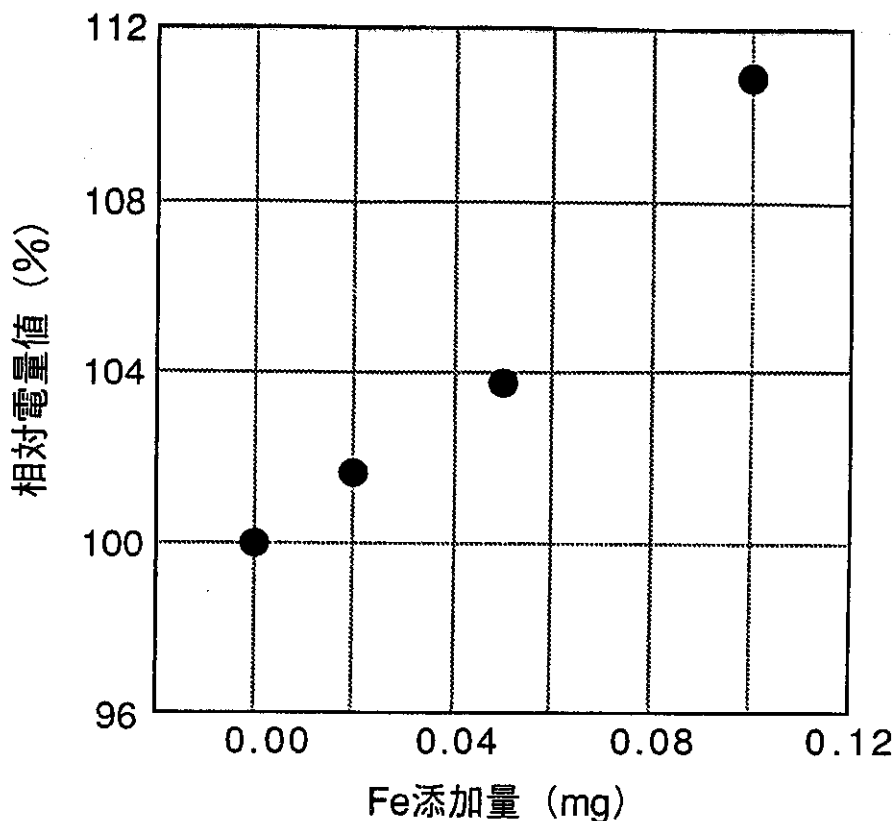


図-10 電量値に及ぼすFe添加量の影響

Pu量：4.78mg

還元電位：0mV (vs SCE)

酸化電位：650mV (vs SCE)

3.2.5 o-フェナントロリン添加の効果

前述したようにPuの測定条件でPuを測定した場合、Feが共存することにより正の誤差が生じていることが分かった。本試験では、0.1mgのFeを含むPu試料溶液（Pu：4.78mg）にo-フェナントロリンの添加量を変化させたときの電量値を測定した。横軸にはo-フェナントロリン/Fe比（mol比）を、縦軸にはPuのみの測定溶液を用いたときの電量値を100とし、相対電量値でプロットした。結果を図-11に示す。

この結果から、o-フェナントロリンがFe量に対しmol比で20倍量以上添加すれば、Feの影響を完全に除去できることが分かった。

また、Pu試料溶液中にo-フェナントロリン添加量を変化させた場合、Puの電量値に変化は見られなかった。従って、o-フェナントロリンを過大に添加しても電量値には影響

を及ぼさないことが分かった。

W.D.Shults⁵⁾ は、過塩素酸溶液中では、FeとPuの酸化・還元電位が約250mV vs SCE異なることを利用してFeの影響の除去に関する検討を行い、Pu:Fe=50:1（重量比）では影響を受けず、40:1で+0.2%、17:1で+1%の増加を示すと報告している。

本試験では、Pu:Fe=約50:1（重量比）までしか検討していないが、MOX燃料中に含有するFe濃度を考慮した場合、Pu分析を行うには充分であると考えられる。

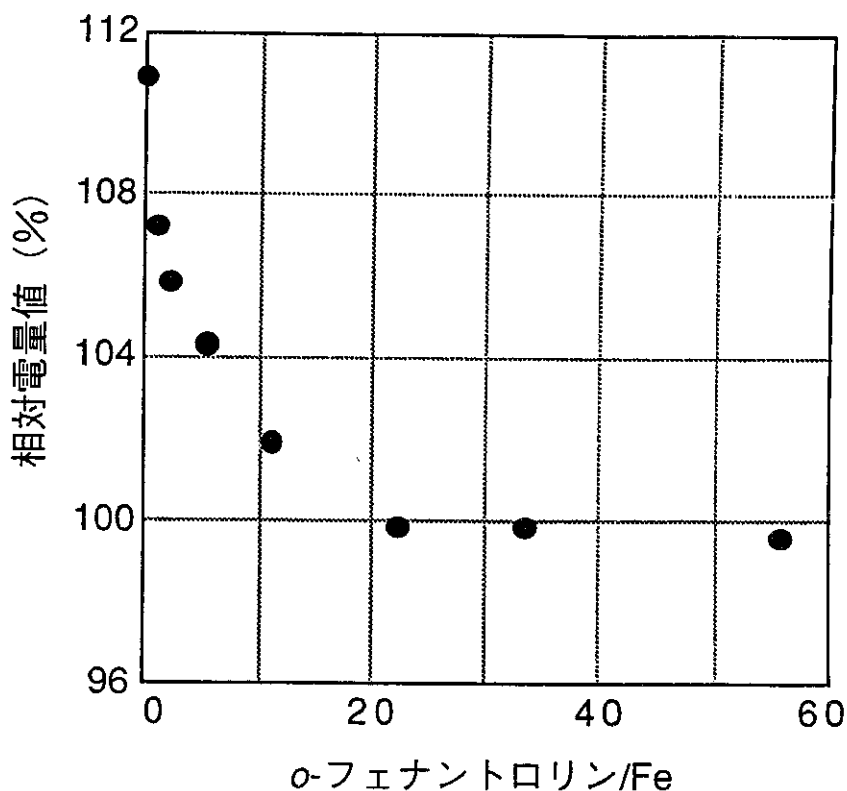


図-11 電量値に及ぼすo-フェナントロリン添加量の影響

Pu量：4.78mg

Fe量：0.1mg

還元電位：0mV (vs SCE)、300秒

酸化電位：650mV (vs SCE)

3.2.6 電量値に及ぼすUの影響

核燃料物質中のPuの電量分析を行う際に、Uが共存すると分析値に影響を与えることが懸念される²²⁾。そこで、Puの電量値に及ぼすUの影響を検討した。Pu測定溶液 (Pu: 4.78mg) にUをU/Pu重量比で1~20倍量まで変化させたときの電量値を測定した。結果を図-12に示す。その結果、U/Pu比10倍量までは電量値に影響を及ぼさないことが分かった。しかし、20倍量では電量値は低値を示した。ASTM²³⁾では、U/Pu比10倍量まではPu分析値に影響が無く、それ以上のU/Pu比の場合に影響があると述べられており、本試験の結果と一致している。またH.S.Sharmaら¹⁴⁾は、炭素電極を用いたときの硫酸酸性下におけるPu分析に与えるUの影響を検討し影響が無いと報告しているが、このときのU添加量はPu:U=1:1であった。

しかし、ATR燃料中のPuを電量分析法で分析する際には、Puに対して約30倍量のUが共存するため、さらに還元・酸化電位を調整する等の対策が必要である。

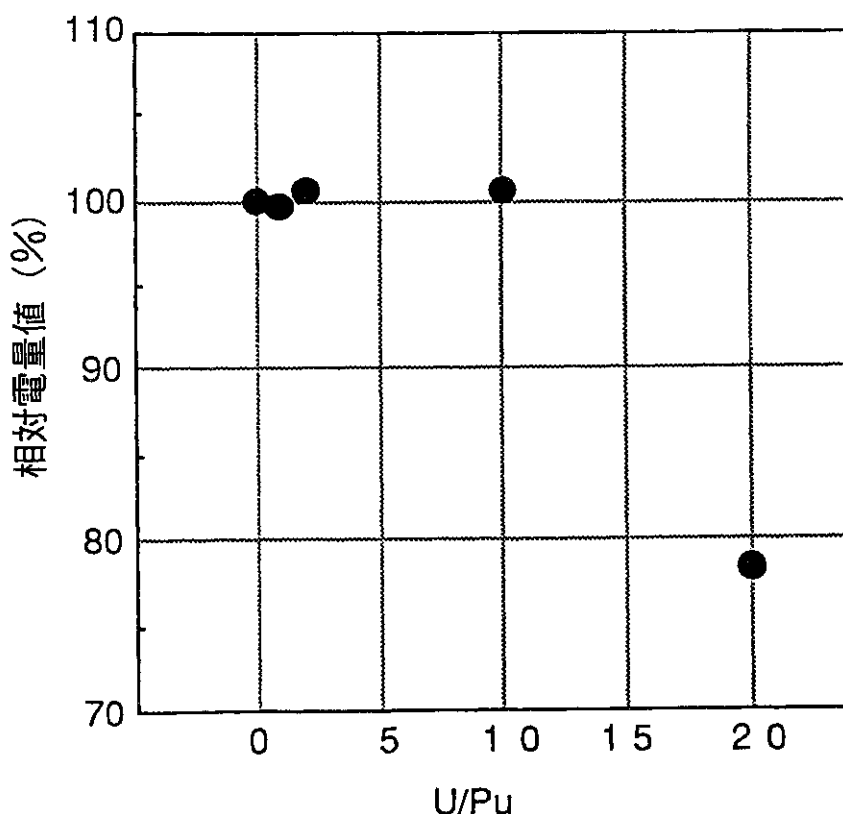


図-12 電量値に及ぼすU添加量の影響

Pu量：4.78mg

還元電位：0mV (vs SCE)、300秒

酸化電位：650mV (vs SCE)

3.2.7 精度の確認

精度の確認を行う目的で、以下に示す3種類の試料について繰返し分析を行った。

- 1) 4.78mgPu溶液試料 (試料1)
- 2) 試料1に0.1mgのFeを添加した試料 (試料2)
- 3) 試料2に 4.5×10^{-5} molの α -フェナントロリンを添加した試料 (試料3)

繰返し分析の結果を表-3.4に示す。この結果、各試料の分析値及び標準偏差は試料1で 4.78 ± 0.013 (n=3)、試料2で、 5.285 ± 0.019 (n=3)、試料3で 4.781 ± 0.013 (n=7)であった。つまり、Pu溶液にFeを添加した試料 (試料2) では、Fe添加の影響を受けて分析値は高値を示すが、 α -フェナントロリンを添加すれば、Feの影響を完全に除去でき、その時の相対標準偏差 (RSD) は、0.27%であった。

H.S.Sharmaら²⁴⁾ は、Pu溶液中のPu分析の他法との比較分析を行っている。電量分析法、電流滴定法、電位差滴定法、質量分析法の比較分析の結果、相対標準偏差はそれぞれ0.16%、0.01%、0.11%、0.02%であり、これら4種の分析法による結果の平均値からのバイアスは、それぞれ-0.06%、-0.14%、0.10%、0.08%であったと報告している。

本試験では、他法との比較分析は実施していないため、ID-MS法等従来法との比較分析が必要である。

表-4 Pu分析結果

| 試料No. | Pu添加量 (mg) | Fe添加量 (mg) | α -フェナントロリン添加量 (mol) | 分析値 (mg) Av. \pm SD |
|-------|------------|------------|-----------------------------|----------------------------|
| 試料1 | 4.78 | — | — | 4.782 ± 0.013 (n=3) |
| 試料2 | 4.78 | 0.1 | — | 5.285 ± 0.019 (n=3) |
| 試料3 | 4.78 | 0.1 | 4.5×10^{-5} | 4.781 ± 0.013 (n=7) |

4. まとめ

以上の検討を行った結果、以下のことが分かった。

1) PuのIII価からIV価への酸化は約500mV (vs SCE)から開始し、FeのII価からIII価への酸化は約550mV (vs SCE)から開始する。

2) Fe溶液にo-フェナントロリンを添加した場合、酸化開始電位は約650mV (vs SCE)にシフトした。

3) 試料溶液中にFeが共存した場合でも、o-フェナントロリンをFeの絶対量の20倍以上添加することにより、Feの影響を完全に除去することができた。

4) このときの相対標準偏差は0.27% (n=7)であり、Feが共存しない場合と同様な分析精度が得られた。

5) Pu量に対してU10倍量までは、Pu分析値に影響を与えなかった。これ以上のUを添加した場合は低値を示した。

本試験の結果より、FBRタイプ燃料中のPuの分析には適用可能である。しかし、ATR燃料中のPu分析に適用するためには、Uの添加の影響を除く試験を行う必要がある。Uの影響を除くためには酸化・還元電位を新たに設定する等の対策を行う必要があると考える。

5. 謝辞

本試験を行うに当たり、多大なる助言をしていただいたプルトリウム燃料工場 検査課 和田勉氏にこの場を借りて感謝の意を表します。

6.参考文献

- 1) 例えば：Seils.C.A.,Jr.Meyer.R.J. and Larsen.R.P.,Anal.Chem.,35,1673(1963).
- 2) 標準分析作業法：SN 852-81-64(1981).
- 3) 例えば：小森卓二、田村修三,分析化学,23(7),804(1974).
- 4) 標準分析作業法：現在申請中
- 5) 例えば：W.D.Shults,Talanta,10,883-849(1963).
- 6) 標準分析作業法：PN 8520-92-002(1992).
- 7) 酒井馨、坂田衛共著：環境分析のための機器分析（1980）日本環境測定分析協会.
- 8) 日本分析化学会編集：分析化学便覧（1981）、丸善株式会社.
- 9) JIS K 0102 ”工場排水試験法”（1981).
- 10) 標準分析作業法：SN 8520-86-15(1986).
- 11) 逢坂哲彌、小山昇、大坂武男共著：電気化学法 基礎測定マニュアル（1989）
講談社サイエンティフィック.
- 12) 木原壮林、吉田善行、青柳寿夫,分析化学、40(7),309-323(1991).
- 13) N.G.Yakovlev,V.N.Kosyakov,and M.M.Vlasov,Radiokhimya,32(1),10-15(1990).
- 14) H.S.Sharma ,R.B.Manolkar,J.V.Kamat,and S.G.Marathe,Fresenius J Anal.
Chem.,347,486-490(1993).
- 15) 藤嶋昭、相澤益男、井上徹共著：電気化学測定法（上）（下）（1984）技報堂出版.
- 16) H.Aoyagi,Z.yoshida,S.Kihara,Anal.Chem.,59,400-405(1987).
- 17) 中井敏夫、斎藤信房、石森富太郎編：無機化学全書 XVII-2 プルトニウム（1967）
丸善株式会社.
- 18) F.Basolo,R.C.Johnson共著：配位化学-金属錯体の化学-（1966）化学同人.
- 19) I.G.Sentyurin,Yu.M.Kulyako,and B.F.Myasoedov,Radiokhimiya,34(1),177-182(1992).
- 20) W.Davies,W.Gray and K.C.McLeod,Talanta,17,937-944(1970).
- 21) A.R.Joshi,U.M.Kasar,J.Radioanal.Nucl.Chem.,Letters 146(6),401-405(1990).
- 22) ISO/TC85/SC5/WG3.

23) Annual Book of ASTM standards,12.01,C698 (1990) .

24) H.S.Sharma,N.B.Khedekar,S.G.Marathe,and H.C.Jain,Nucl.Tech.,89,399-405(1990).