

Title	ポーラログラフ法およびそれに関連する方法による核燃料ウラン分析の研究
Author(s)	中島, 史登
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/295">http://hdl.handle.net/11094/295</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	中 島 史 登 なか しま ふみ と
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 6 2 6 号
学位授与の日付	昭 和 4 0 年 3 月 1 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	ポーラログラフ法およびそれに関連する方法による核燃料ウラン分析の研究
	(主査)
論文審査委員	教 授 品 川 陸 明
	(副査)
	教 授 吹 田 徳 雄 教 授 佐 野 忠 雄 教 授 桜 井 良 文
	教 授 石 野 俊 夫 教 授 新 良 宏 一 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、原子炉の発展とともに強く要望されてきた核燃料ウラン分析の問題に対して、よりすぐれた新しい方法を開発することを目的として、ポーラログラフ法をはじめとする電気化学的方法によるウラン分析について研究したものである。内容は〔Ⅰ〕緒論、〔Ⅱ〕ウラン中の微量不純物の分析、〔Ⅲ〕ウランの原子価に関する状態分析、〔Ⅳ〕総括の4部からなる。

緒論においては、核燃料ウランの規格仕様の実例に基づいてその分析上の特質と問題点を指摘し、本研究の意義と目的を明らかにした。

微量不純物の分析に対しては、その量が百万分の1程度(pp. m. 量)という微量であるために特に高感度な方法が必要とされるので、本研究では矩形波ポーラログラフ法を適用した。まず、矩形波ポーラログラフ法の特徴と性能に関して基礎的に検討してきわめて高感度な方法であることを認め、ついでこれによるウラン中のカドミウム、マンガン、鉛、ニッケルの分析について研究した。これらの不純物の分析に際しては、まずこれらを多量のウランから分離する必要があるが、ここではイオン交換法によって定量的に分離することに成功した。また、矩形波ポーラログラフ法による測定にあたっては、各元素についての支持電解質を詳しく吟味し、十分感度よく定量できるものを選択することができた。これらイオン交換法と矩形波ポーラログラフ法とを併用して、ウラン中のカドミウム、マンガン、鉛、ニッケルはおのおの0.01, 0.5, 1, 2 p. p. m. までの確に分析できる方法をうることができた。この方法は核燃料ウラン中の不純物に関する規格仕様を満足するものであると同時に、従来知られて

いる他の方法に比べて感度,精度ともによくなっている。ことにカドミウムはその熱中性子吸収断面積が大きいためによく問題になる不純物の一つであるが,本法によってはじめて十分感度よく定量できるようになった。

ウラン自体の分析に関しては,本研究では6価ウラン  $U(VI)$ , 4価ウラン  $U(IV)$ , および全ウラン  $U_t$  をそれぞれ分別的に定量する方法を研究し, それらの定量値に基づく酸化ウランの酸素-ウラン比  $O/U$  の決定法について論じた。酸化ウランを濃リン酸に加熱溶解するとき, その中の  $U(VI)$  および  $U(IV)$  は酸化還元をうけることなくそのまま溶解することを確認したので, 得られた溶液について,  $U(VI)$  はポーラログラフ法で,  $U(IV)$  と  $U_t$  は電位差滴定法でそれぞれ定量する方法を確立した。これらの方法は非常に簡便な方法であり, また電位差滴定法による  $U(IV)$  と  $U_t$  との定量は同一試料液について一度に行なえるのが特徴である。これらの方法によっていくつかの二酸化ウランと八三酸化ウランの  $U(VI)$ ,  $U(IV)$ ,  $U_t$  を測定したところ, それらの間には  $U(VI) + U(IV) = U_t$  の関係が成立することが確かめられた。つぎに, これらの分析結果に基づいて酸化ウランの純度と  $O/U$  を決定する方法を検討したが, 酸化ウランが高純度である場合には  $U(VI)$ ,  $U(IV)$  のいずれか一方を定量してそれから  $O/U$  を求めてさしつかえないけれども, 純度が悪い場合や他の金属酸化物が混在する場合には  $U(VI)$ ,  $U(IV)$ ,  $U_t$  のうちいずれか二者を定量してはじめて正しい  $O/U$  が求められることを明らかにした。二酸化ウランの  $O/U$  は燃料要素の製造上重要であるが, ここで研究したポーラログラフ法による  $U(VI)$  の定量値から  $O/U$  を決定する方法は非常に簡便であり, しかも精度もすぐれていた。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は, ウラン分析に関する矩形波ポーラログラフ法をはじめ他の電気化学的分析法について研究したものであって, 緒論, 本論2編, および総括よりなる。本論第1編は, ウラン中の不純物分析法の研究結果であり, 4章26節よりなる。第2編は, ウランの原子価に関する状態分析の研究結果であり, 5章20節よりなる。

緒論においては, 核燃料用ウランが一般の工業材料と異なる点について述べ, 核燃料の規格, 仕様の実例に照して, ポーラログラフ法およびそれに関連する分析法の特質と問題点を指摘し, 本研究の目的を明かにしている。

本論第1編においては, まず第1章で矩形波ポーラログラフ法の特徴を述べている。すなわち使用した装置の性能について検討した結果, 可逆的に還元をうけるイオン, たとえば  $Cd^{++}$  の如きについて本装置は高感度を示し, 発光分光分析器に劣らないことを認めている。第2章, 第3章, および第4章においては, 矩形波ポーラログラフ法を利用して, カドミウム, マンガン, 鉛, およびニッケルの定量について述べている。すなわち, これら微量の不純物を, 定量に先立って陰イオン交換樹脂塔に塩酸溶液として入れて吸着させ, 流出するウラン分と分離し, 水または希硝酸で溶出させる方法を検討した結果とポーラログラフ分析に供する溶液に適した支持電解質の吟味を行った結果を述べてい

る。その中で、これら元素の定量感度は、ウラン中の不純物の制限値に関する規格を十分満足するものであり、他の常用分析法による場合よりもすぐれていることを見出している。すなわち、多量ウラン中の各元素の感度は、Cd 0.01 ppm (JPDR仕様0.5 ppm), Mn 0.5 ppm (JRR-3仕様10 ppm), Pb 1 ppm (JPDR仕様5 ppm), Ni 2 ppm (JPDR仕様50 ppm) という成績を得ている。

本論第2編においては、酸素・ウラン原子数比 O/N を決定する方法を述べている。第1章においては、U(IV) と U(VI) とが原子価変化のないまま試料を溶解する方法を検討した結果を述べ、濃リン酸にて加熱溶解する方法を確立している。第2章では、U(IV) をリン酸溶液のまま直流ポーラログラフ法によって分析し、0.05 %まで定量が可能であること、および高純度二酸化ウランの O/U を  $\pm 0.0005\%$  内の精度で求めうることを知り、酸化重量法にまさることを述べている。第3章では、U(IV) につき、自動記録式電位差滴定装置を使って、重クロム酸カリウム溶液で酸化滴定をし、 $\pm 0.06\%$  内の精度で定量することができる旨を述べている。すなわち、U(IV) の滴定を終った溶液に対して第一チタンの濃リン酸溶液の過剰量を加えてウランをすべてIV価とし、これを再び重クロム酸カリウム溶液で滴定する方法である。第5章では、以上の各法を八三酸化ウランおよび二酸化ウラン中の U(VI), U(IV) と全ウランの分析を行なった結果に基づいてウランの化学量論的性質を検討する方法を考察している。

なお本論文の末尾には、全編の総括を附している。

本論文は、核燃料ウランにつき、U(VI) と U(IV) との分別定量法および不純物元素として熱中性子断面積の大きいカドミウムをはじめマンガン、鉛、ニッケルを分析する精密でしかも迅速な方法を確立し、実際の材料に適用して各方法が非常に有効であることを確認している。分析方法は、すべてポーラログラフ法およびそれに関連の深い方法を選び、これら電気化学的分析に適切な応用を試みている。中でも矩形波ポーラログラフ法による不純物元素の高感度分析法の開発、リン酸による原子価保存溶解とそれにつづく分別定量法の考察は高く評価してよい。

以上のように、本論文は原子力工業の基礎的研究として寄与するところ大である。よって本論文は、博士論文として十分価値があるものと認める。