

013 ウラニウムの電解電着について

河合 広, 本田 嘉秀, 森 嶋 弥 重,
古 賀 妙 子, 木村 雄一郎, 西 脇 安*

On the Electrodeposition of Uranium

Hiroshi KAWAI, Yoshihide HONDA, Hiroshige MORISHIMA,
Taeko KOGA, Yuichiro KIMURA and Yasushi NISHIWAKI*

1. ま え が き

ウラニウムのアルファ放射能を測定するためにウラニウム塩の水溶液から金属箔への電解電着についてはこれまで多くの報告^{1)~10)}があるが、とくにその同位体分析の研究においてウラニウムを定量的に電着するための電解液としては蓚酸アンモニウム溶液が多く使われている。そしてその電着速度、電着率ならびに電着膜の状態は電解電着の条件に依存することが知られている⁴⁾。電着試料についてアルファ放射能を測定し、また同位体分析をアルファ線スペクトルの解析により行うためには定量的な電着とともに、電着膜の生成状態や厚みによるアルファ放射能計数効率ならびにスペクトル分解能の低下を防がなければならない。今回我々は電解液として蓚酸アンモニウム溶液を使用し、いろいろな電解電着条件においてウラニウムの電着速度、電着率、生成電着膜の状態などについて検討を行ったのでそれらの結果について報告する。

2. 実験材料ならびに方法

2.1 試薬その他

(1) ウラニウム塩溶液：関東化学 K. K 製 試薬特級硝酸ウラニルを蒸留水**に溶解してウラニウム濃度がそれぞれ 1mg/ml, 0.1mg/ml のものを調製した。

(2) 電解液：関東化学 K. K 製 特級蓚酸アンモニウムを蒸留水に溶解して 0.2 M 溶液とした。その他電解電着に使用したエタノール、アンモニア水、蓚酸はすべて特級品を用いた。

(3) ステンレス試料板：SUS No. 27. 厚さ 0.5 mm

直径 30 mm のものをまず中性洗剤で十分に洗滌、水洗した後重クロム酸カリ硫酸混液に 5~6 時間浸し、更に水洗して蒸留水中に保存したものを使用した。

(4) 電解槽：Fig. 1 に示す様な構造でガラス円筒（内径 35 mm, 高さ 100 mm）の底面にステンレス試料板（電着面は直径 24 mm）を挿入し、テフロンリングで水もれを防いでいる。

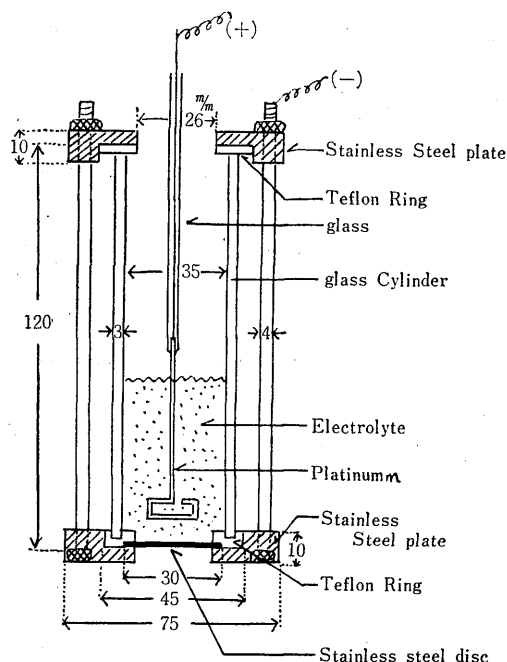


Fig. 1 Electrodeposition Cell

* 東京工業大学原子炉工学研究所

** 硬質ガラス製蒸留器により製造

(5) 白金電極：陽極として1mmφの白金線を使用し、その先端は曲げて撈拌子として働く様にしている。

2.2 電解電着法および放射能測定

(1) 電解電着：硝酸ウラニル溶液、0.2M 蔞酸アンモニウム溶液、また必要に応じてエタノールを電解槽に入れ、アンモニア水または蔞酸溶液でpHを調整した後、更に蒸溜水で全液量を所定量とし温度70°~80°Cの恒温水槽内で電解電着を行った。電解電着は白金線を陽極としステンレス試料板を陰極として電極間距離を約10mmに保ち、電解中に発生するガスを除去し、また電解試料液の濃度を均一にするために陽極を約100~200 r. p. m の速度で回転させた。電解電流は電源交流をシリコン整流器で整流し電解電流が一定となるようにスライダックを用いて入力電圧を調整した。電解終了後電解槽を分解して電着試料板を取り出し蒸溜水で水洗乾燥して、更にブンゼン燈で電着膜を灼熱酸化した。

(4) 放射能測定：アルファ放射能は窓なしの2πガスフローカウンターでPRガスをを用いて使用電圧1.7KVで測定し、アルファ線スペクトルの測定は格子付パルス電離箱にPRガスを1気圧封入し使用電圧2KVでRCL512チャンネル波高分析器により行った。ベータ放射能は通常の端窓型GM計数装置で測定した。電着回収率はウラニウムの崩壊数を計算により求め、これを基礎として2πカウンターの測定結果から算出した。

3. 結果と考案

はじめに電解液として蔞酸アンモニウム溶液を使用した場合の電流—電圧曲線(Current-Voltage Curve)をFig. 2に示す。これによれば蔞酸アンモニウ

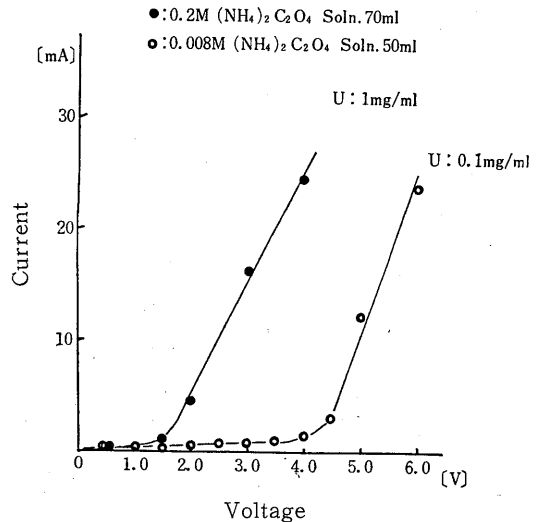


Fig. 2 Current-Voltage Curve

ム溶液の濃度が0.2M、全液量が70mlの時はその電解電圧は1.6Vそのときの電流密度は0.4mA/cm²であった。また蔞酸アンモニウム溶液の濃度が0.008M、エタノールを含む全液量が50mlの時、電解電圧は4.3V、電流は0.44mA/cm²であった。そこでウラニウム量を2mg、蔞酸アンモニウム溶液の濃度を0.2M、全液量を70mlとしpH8.0~8.4、温度70°~80°Cで電解電流密度を155mA/cm²、111mA/cm²

Table. 1 Electrolytic Condition and electroplating efficiency

Sample	pH	Current density (mA/cm ²)	time (hr)	activity of electroplated film		Thickness of electroplated film (mg/cm ²)	Electroplating efficiency (%)
				c. p. m	c. p. m/mg		
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O U: 2 mg	8.0	66.3	2	315.8±3.2	210.5	0.33	23.8
	~		4	1043.2±5.8	326.0	0.71	79.9
	~		6	1232.5±6.4	293.4	0.93	94.0
	8.4		8	1240.1±6.4	288.4	0.95	95.5
0.2M(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 70 ml	8.0	110.6	2	557.6±4.3	398.2	0.31	42.8
	~		4	1100.6±6.0	407.6	0.60	84.5
	~		6	1150.6±6.2	371.2	0.69	88.3
	8.4		6	1082.8±6.0	251.8	0.95	83.1

cm², 66 mA/cm², 電解開始電圧をそれぞれ 7.5 V, 6.0 V, 5.0 V, とした場合の電着放射能と電解時間の関係を Table. 1 および Fig. 3 に示す。

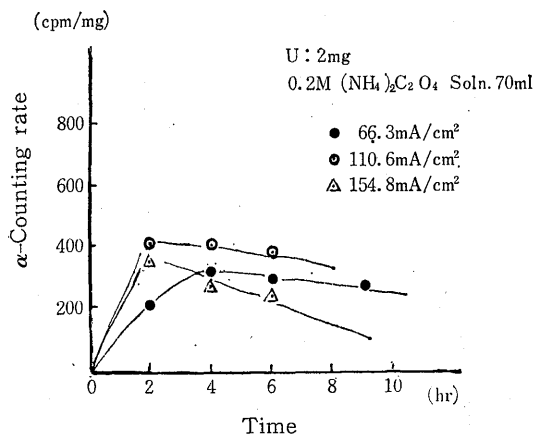


Fig. 3 Time Course of electroplating

つぎにウラニウム量を 0.2mg および 0.05mg とし、電解液として 0.2M 蓚酸アンモニウム溶液 2ml, エタノール 5ml を加え pH 8.0~8.4 に調整し蒸留水で全液量を 50ml とし、(この場合蓚酸アンモニウムの濃度は 0.008M) 温度 70°~80°C で電解電流密度を 111mA/cm², 66mA/cm², 22mA/cm², 11mA/cm², とした場合の電着放射能と電解時間の関係を Table 2, Table 3, Fig. 4 および Fig. 5 に示す。これらの結果より電着アルファ放射能計数値がその飽和値の 1/2 に達する時間を電着速度として求めた結果を

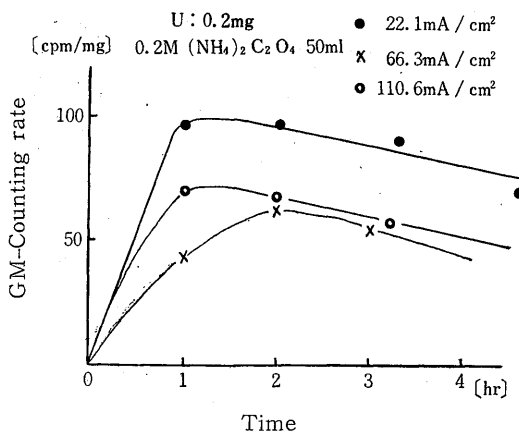


Fig. 4 Time Course of electroplating

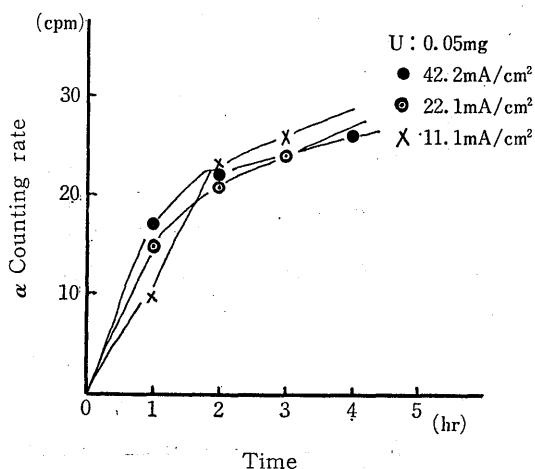


Fig. 5-1 Time Course of electroplating

Table. 2 Electrolytic Condition and electroplating efficiency

Sample	pH	Current density (mA/cm ²)	Time (hr)	activity of electroplated film		Thickness of electroplated film (mg/cm ²)	Electroplating efficiency (%)
				c. p. m	cpm/mg		
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	8.0 ~ 8.4	22.1	1	29.1±1.0	97.0	0.07	33.5
			2	56.6±4.4	95.7	0.07	43.4
			3.3	94.0±5.6	94.0	0.22	72.2
			4.6	109.6±6.1	60.8	0.40	84.0
U: 0.2mg 0.2M(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 50 ml	8.0 ~ 8.4	66.3	1	49.9±4.1	43.4	0.24	38.0
			2	100.6±5.8	71.6	0.31	77.0
			3	116.2±6.2	61.0	0.42	89.2
			4	121.3±6.3	63.8	0.42	93.0
	8.0 ~ 8.4	110.6	1	99.7±5.7	75.4	0.22	76.0
			2	117.6±6.2	73.5	0.35	90.2
			3.2	139.5±6.8	63.4	0.49	106.9
			4.0	140.0±6.8	60.9	0.51	107.2

Table. 3. Eelectrolytic Condition and electroplating efficiency

Sample	pH	Current density (mA/cm ²)	time (hr)	Activity of electroplated film (c. p. m)	Electroplating efficiency (%)
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O U : 0.05 mg	8.0	44	1	17.0±0.8	62.8
	}		2	22.5±0.9	83.4
	8.4		4	26.1±1.5	96.3
0.2 M(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 2 ml	8.0	22	1	13.1±0.7	48.5
	}		2	19.1±0.9	70.5
	8.4		3	20.3±0.9	75.0
全量 50 ml	8.0	11	1	10.2±0.6	38.3
	}		2	23.8±0.9	88.2
	8.4		3	26.4±1.0	97.5

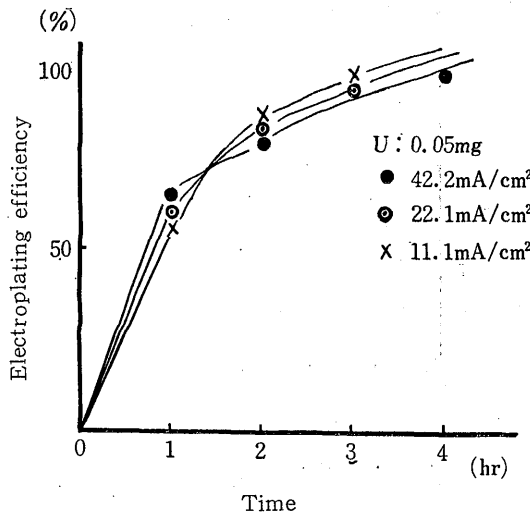


Fig. 5-2 Electroplating efficiency Versus electroplating time

Table 4 および Fig. 6 に示す。これによると U 量 2mg, 0.2mg, 0.05mg のどの場合においても電着率が飽和に達する時間は電解電流密度の大きいものほど早いことが分る。アルファの比放射能の時間的変化を見た時、時間を追うに従い、減少している。これは時間を追うに従い、電解液その他不純物の電着量の増

Table 4. Speed of electroplating Versus Current density

mA/cm ² Umg	11.1	22.1	44.3	66.3	110.6	154.8
0.05	1.12	0.59	0.7			
0.2		1.9		1.2	0.6	
2.0				2.9	2.07	1.02

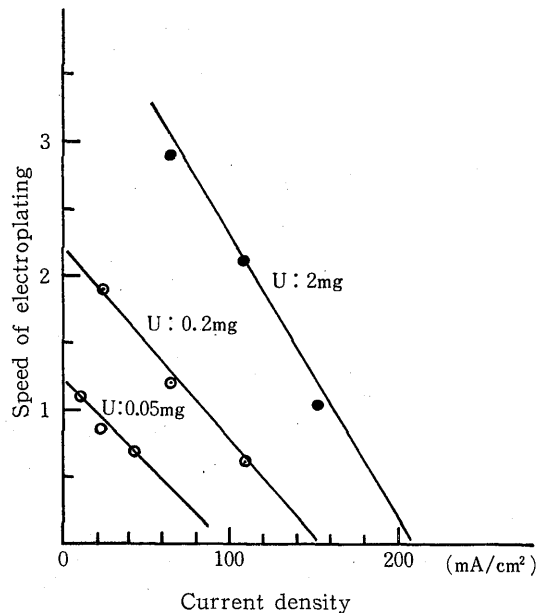


Fig. 6 Speed of electroplating versus current density

加も考えられる。更に電着膜表面の状況から見ても長時間電着では黒色が目立ち光沢がなくなって flaking の状態となり、電着膜の重量は加えたウランウム量に対して計算されるよりも約1.5倍近い値になっている。このように不純物の電着も考えられることから長時間の電着ではアルファ放射能の自己吸収も考慮に入れねばならないのであまり時間をかけて電解電着するのは不適當である。尚 Fig. 7 に gridded Ionization Chamber によるアルファ線スペクトルを示す。

3.2 初期 pH と電着率の関係

ウランウム量を 0.5mg とし電解液として 0.2

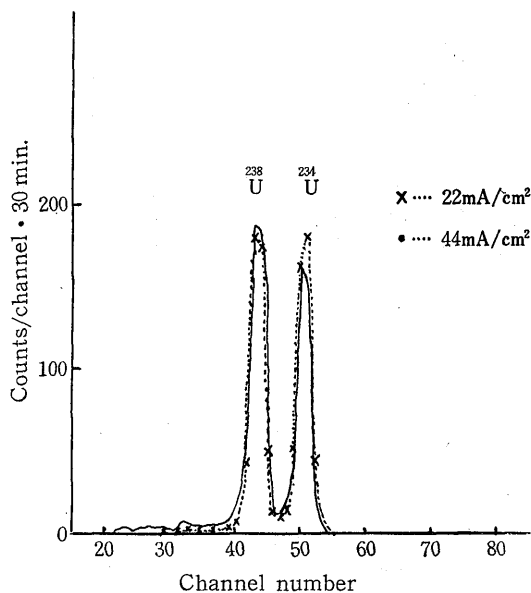


Fig. 7 Alpha-ray spectra of Specimen

M 硫酸アンモニウム溶液 2ml, エタノール 5ml, を加えてアンモニア水あるいは硫酸溶液で pH を 3.8, 7.0, 8.0, 9.0 にそれぞれ調節し, 蒸留水を加えて総量 50ml として温度 70°~80°C で電解電流密度 155 mA/cm² 電解開始圧 30V で 3時間電着した後の電着率を Table 5, Fig. 8 に示す。このことから少くとも電着条件としては pH については pH 7.0 に保つことが望ましい。

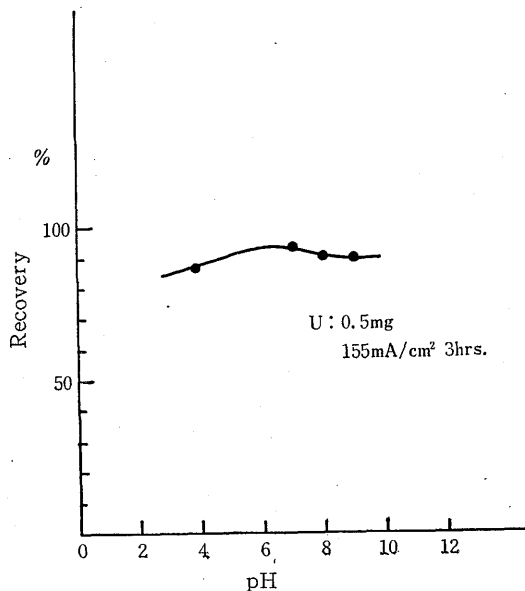


Fig. 8 Effects of pH on electroplating

Table 5. Effects of pH on electroplating

pH	Recovery
3.8	86.3
7.0	93.6
8.0	90.8
9.0	90.2

3.3 一定の電解電着条件における使用ウラニウム量と電着量の関係

ウラニウムの量を変えて一定の電解条件で電解電着を行った。すなわちウラン量の変化に対応して電解電着条件として次の二つを選んだ。

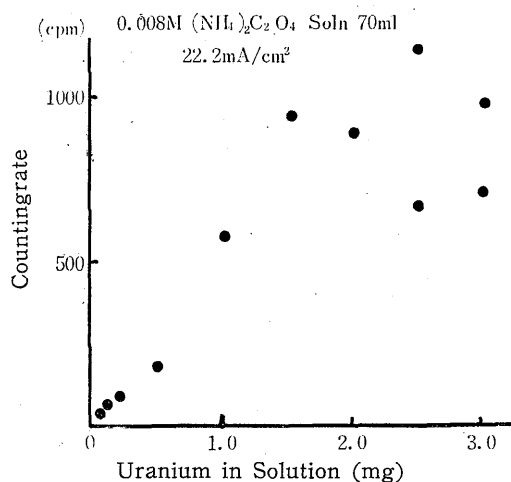


Fig. 9 Electrodeposit activity versus quantity of Uranium in Solution

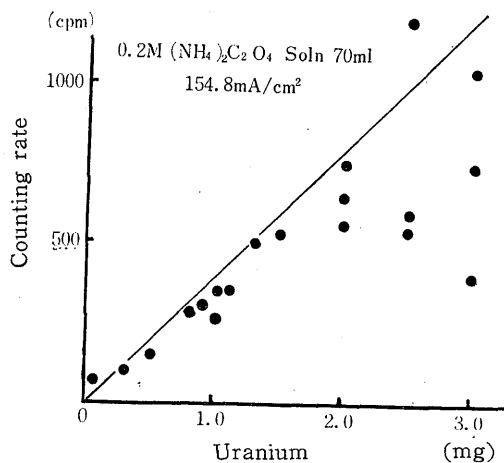


Fig. 10 Electrodeposit activity versus quantity of Uranium

1. 電解液として 0.2 M 蔞酸アンモニウム溶液 2 ml, エタノール 5 ml, 蒸留水を加えて総量 70 ml, pH 8.0, 電解電流密度 22 mA/cm², 電解開始電圧 20 V, 70°~80°C で 2 時間電着。

2. 電解液として 0.2 M 蔞酸アンモニウム溶液 70 ml エタノール 5 ml, pH 8.0, 電解電流密度 155 mA/cm², 電解開始電圧 7.5 V, 70°~80°C で 3 時間電着

この二つの条件で電着した場合の電着量を Fig. 9, Fig. 10 に示す。これによると電解条件 (1) の場合, ウラニウム量 1.5 mg 以上 (2) の場合ではウラニウム量 2.0 mg 以上ではウラニウム量と電着放射能が直線関係を示さず電着が定量的に行かないことを示している。

4. ま と め

ウラニウムのアルファ放射能測定に際し, ウラニウムの電解電着を蔞酸アンモニウム電解液について若干の検討を行ってつぎの結果を得た。

- (1) 電解時間 2~4 時間で電着量は飽和に達した。
- (2) 電解の初期 pH は 7.0 が最適であった。
- (3) ウラニウム量 50 μg~200 μg で電着回収率 85~98% を得た。

文 献

- 1) B. COHEN and D. E. HULL: Report A-1235, SAM Laboratory, Division of War Research, Columbia University (1944)
- 2) D. L. HUFFORD and B. F. SCOTT: The Transuranium Elements, NNES IV-14, 1149 1184 McGraw-Hill, New York (1949)
- 3) R. Ko: AEC Report HW-41025 (1946)
- 4) R. W. DODSON et al: Miscellaneous Physical and Chemical Techniques of the Los Alamos project, NNES V-3, 1-46, McGraw-Hill, New York (1952)
- 5) J. W. BRITAIN: AEC Report CC-3895 (1946)
- 6) R. L. BLANCHARD, B. KAHN and R. D. BIRKHOFF; Health Physics, **2**, 246-255 (1960)
- 7) G. W. ROYSTER, Jr.: Health Physics, **2**, 291-294 (1960)
- 8) 阪上正信, 橋本哲夫: 日本化学雑誌, **85**, 622-627 (1964)
- 9) JOHN S. ALERCIO, B. S., GEORGE A. WELFORD, M. S., and ROBERT S. MORSE: Industrial Hygiene Journal, 443-447 (1961)
- 10) 関正夫, 百武幹雄, 岡田正明; 原子核研究 **10**, 5, 533-542 (1966)

正 誤 表

頁	行	誤	正	頁	行	誤	正
9	左 4	調	滑	50	左 14	2 0	2 1
"	右 5	態	態	50	Table 2	Particles	particles
11	左 11	"	"	"	写真	photo 18 5th	photo 18. 5th
"	左 13	"	"	"	"	exp. No. 27	exp. No. 26
"	左 14	"	"	53	Table 4	No 3. 1,255	1.255
"	左 16	"	"	54	文献 1)	4, 15, (1966)	4, 5, 39, (1965, 6)
"	左 17	"	"	"	文献 10)	Nature Lond.,	Nature, Lond.,
"	右 9	"	"	96	四	保安規定改良後	保安規定改正後
"	右 15	"	"	97	8	沈泥	沈泥,
"	右 16	"	"	108	第 15 表	乾燥土	乾燥沈泥
"	右 18	"	"	113	右 9	これらの	これらの
"	右 19	"	"	117	Fig 1	platinum	platinum
12	左 1	"	"	118	左 19	(4)	(2)
"	左 2	"	"	119	左 2	5.0V, とした	5.0v とした
42	Fig10-1	7 days	7 days	"	左 5	して	し
43	右 13	原子力研究学所	原子力研究所	"	Fig 4	G M counting	β counting
47	Fig 6-1	$^{97}\text{Zr} + ^{97}\text{Nb}$	$^{97}\text{Zr} + ^{97}\text{Nb}$	121	左 5	電解開始圧	電解開始電圧
		^{143}Ce	^{143}Ce	"	左 7	pH 7.0	7.0
		^{132}I	^{132}I	"	Table 5	Recovery	Recovery (%)
"	"	132	^{132}I	"	Fig 16	Uranium	Uranium in solution
48	Table 1	1 4	1.4				
49	中の 12	Ru	^{103}Ru	122	左 1	蓚酸アンモニウ溶液	蓚酸アンモニウム溶液
"	Fig 9	^{99}Mo	^{99}Mo	"	右 2)	1149	1149-
"	"	$^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$	$^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$	"	" 4)	project	Project