

전기량 적정방법에 의한 PWR 사용후핵연료내 우라늄 정량

Determination of Uranium in PWR Spent Fuels by Coulometric Titration Method

손세철, 서무열, 김정석, 송병철, 지광용, 김원호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

가압경수로 사용후핵연료 시료에 포함된 우라늄을 0.5 M 황산 매질에서 조절전위전기량 적정방법으로 정량하였다. 본 연구에서는 우라늄의 정량과 관련된 몇 가지 전기량 적정조건들에 대하여 검토하였다. 우라늄 표준용액을 이용하여 구한 전기량 적정결과에 대한 정확도(우라늄 회수율)는 1~7 mg의 우라늄을 정량하였을 경우에 대하여 99.96~100.88 %이었다. 가압경수로 사용후핵연료 시료에 포함된 3~4 mg의 우라늄을 전기량 적정방법으로 3회 측정하여 얻은 정량결과에 대한 정밀도(상대표준편차, rsd)는 시료에 따라 0.07~0.68 % 사이의 값을 나타냈다. 가압경수로 사용후핵연료 시료에 포함된 우라늄에 대한 전위차 적정결과와 전기량 적정결과에 대한 상대오차는 +0.65~-2.76 %이었다.

Abstract

Controlled-potential coulometric titration method was applied in 0.5 M sulphuric acid medium for the determination of uranium content in samples of PWR spent fuel. In this study, we discussed some experimental conditions related to the determination of uranium in PWR spent fuel samples. Accuracy(recovery of uranium) for the coulometric determination of 1~7 mg uranium standard was 99.96~100.88 %. Precision(relative standard deviation, rsd) for the coulometric determination(n=3) of 3~4 mg uranium in PWR spent fuel samples was 0.07~0.68 %. Relative error for the results of the potentiometric and coulometric determination of uranium in PWR spent fuel samples was +0.65~-2.76 %.

1. 서 론

핵연료 물질에 포함된 우라늄의 정량에는 질량분석법, 분광분석법, 방사선 계측법 및 전기화학적 분석법 등이 이용되고 있다[1-3]. 이들 방법중에서 전위차 적정법[4-7]과 전기량 적정법[8-15] 등을 포함한 전기화학적 분석법이 정량결과에 대한 정확도와 정밀도가 우수하여 비교적 많이 이용되고 있다. 특히 전기화학적 방법은 고 방사성의 우라늄 또는 플루토늄 시료에 대한 정량에서와 같이 자동화된 적정시스템을 필요로 하는 경우에 적용하기가 용이한 정량방법이다. 전위차 적정방법 중에서 우라늄 정량에 널리 이용되고 있는 방법은 Davies-Gray/NBL의 적정방법[5,6]이다. 이 방법의 장점은 우라늄의 양을 충분히 포함하고 있는 모든 종류의 우라늄 물질에 대하여 적용이 가능하다는 것이며, 또 다른 장점은 사용후핵연료와 같이 여러 종류의 핵분열 생성물들이 포함된 우라늄 시료에 대해서도 이들 원소들에 의한 방해가 거의 받지 않고 정량할 수 있는 방법이라는 것이다. 한편, 전기량 적정방법 중에 한가지 방법인 조절전위전기량 적정방법은 1940년대 초에 처음 소개된[16] 이후 여러 형태의 물질들에 대한 우라늄 정량에 널리 적용되어 왔다. 이 방법의 장점은 다른 여러 전기화학적 정량방법들과 비교하여 정량하고자 하는 물질에 대한 선택성이 좋으며, 소량의 시료에 대해서도 우수한 정확도와 정밀도를 갖는 정량결과를 준다는 것이다[17]. 일반적으로, 전위차 적정방법으로 우라늄을 정량하는 경우에 0.05 %의 적정 정밀도(rsd)를 얻기 위해서는 우라늄 시료를 최소한 20~40 mg 이상 취하여 적정하는 것이 좋으며, 전기량 적정방법의 경우에는 5~10 mg의 우라늄을 취하여 적정해야 만족할 만한 적정 정밀도를 얻을 수 있다고 알려져 있다[6,16]. 전기량 적정방법으로 우라늄을 정량하는 경우에는 반응 매질, 즉 지지 전해질로 황산 용액을 비교적 많이 사용한다. 그 이유는 황산 매질하에서 우라늄 이온의 안정성이 좋을 뿐만 아니라 황산이 높은 끓는점을 갖고 있어 시료를 발연 처리하는 과정에서 휘발성 방해이온들을 쉽게 제거할 수 있으며, 다른 산에 비하여 산도가 낮아 적정시 시료에 미치는 산도의 영향을 최소화 할 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 PWR 사용후핵연료(Kori-1) 용해용액에 포함된 우라늄을 0.5 M 황산 매질하에서 조절전위전기량 적정방법으로 정량하였으며, 우라늄의 전기량 적정과 관련하여 전해질의 바탕 전기량 측정, 전기량 적정에 미치는 전해질의 황산 농도 영향, 질산에 의한 영향 및 사전 전기분해 시간의 영향 등 몇 가지 전기량 적정조건들에 대해 검토하였다. 또한, 우라늄 표준물에 대한 조절전위전기량 적정결과를 이용하여 우라늄의 전기량 적정방법에 대한 정확도를 측정하였으며, 사용후핵연료내의 우라늄을 전위차 적정방법으로 정량한 결과와 본 실험에서 조절전위전기량 적정방법으로 얻은 정량결과를 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 시약

PWR 사용후핵연료 시료의 용해 및 우라늄의 전기량 적정에 사용한 HNO_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 H_2SO_4 등은 Aldrich사의 G.R 및 A.C.S.급 이었다. 우라늄 표준용액은 우라늄 금속(NBL CRM 112-A, 99.975 Wt.%)을 최소량의 진한 HNO_3 에 용해하고 증발 건조시킨 다음 0.5 M H_2SO_4 용액으로 용해하여 제조한 후 사용하였다. 우라늄의 조절전위전기량 적정에는 0.5 M H_2SO_4 용액을 지지전해질로 사용하였다.

2.2 기기

우라늄의 조절전위전기량 적정에는 Potentiostat/Galvanostat(EG&G PARC 263A), Digital coulometer(Scribner 279A) 및 Titration cell system(EG&G PARC 377A)으로 구성된 전기량 적정 시스템을 이용하였다. 전기량 적정에는 작업전극으로 백금망 전극(EG&G PARC E0002)을 사용하고 보조전극으로는 백금전극(EG&G PARC K0030)을 사용하였으며, 적용전위에 대응하는 기준전극은 포화 카로멜전극(saturated calomel electrode, SCE)이었다. 전기량 적정기기는 glove box 외부에 설치하고 titration cell은 glove box 내부에 각각 설치하여 실험자가 방사성 시료로부터 피폭을 방지할 수 있도록 하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 사용후핵연료 용해 : PWR 사용후핵연료(Kori 1) 시료는 핫셀(hot cell) 내에서 용해하였다. 용해 방법은 사용후핵연료 시료 일정량을 정확히 무게를 측정하여 취한 다음 용해장치에 넣고 $\text{HNO}_3(1+1)$ 용액을 가한 후 환류하여 용해하였다.

2.3.2 전기량 측정 : 핫셀 내에서 용해한 사용후핵연료 시료 용해용액 일정량을 glove box로 옮긴 다음 우라늄의 양이 대략 3~4 mg 정도가 되도록 무게 측정하여 전기량 적정셀에 취하고 0.5 M H_2SO_4 지지전해질 용액 25 mL와 우라늄 양의 1/10 정도에 해당하는 Fe(II) 이온을 가하였다. 15 분간 아르곤 기체로 purging하여 적정용액 내 용존산소를 제거하고 -250 mV(vs. SCE)에서 사전 전기분해를 한 다음 +200 mV, +650 mV, +200 mV 및 +650 mV에서 20 μA 의 잔류전류가 얻어질 때까지 다섯 단계에 걸쳐 차례로 산화 또는 환원시켰다. 본 실험에서 적용한 우라늄의 조절전위전기량 적정은 $\text{U(IV)} \rightleftharpoons \text{U(VI)}$ couple의 산화환원반응 특성을 이용하였다. 전기량 적정과 정에서 처음 -250 mV(vs. SCE)에서의 사전 전기분해 과정은 용액내에서 전기분해에 의해 발생된 수소를 이용하여 U(VI)와 Fe(III)를 각각 U(IV)와 Fe(II)로 환원시키는 단계이며, 두 번째 단계는 첫 번째 단계에서 생성된 수소를 제거하는 단계이다. 세 번째 단계는 U(IV)와 Fe(II)를 각각 U(VI)와 Fe(III)로 산화시키는 단계이며, 네 번째와 다섯 번째 단계는 Fe(III)를 재차 환원 및 산화시키는 단

계이다. 시료내 우라늄의 양은 세 번째 단계에서 얻은 전기량 측정값에서 다섯 번째 단계에서 얻은 전기량 측정값을 뺀 값으로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전해질 용액의 바탕전기량 측정 : 우라늄의 조절전위전기량 적정에 전해질로 사용한 0.5 M H_2SO_4 용액 25 mL에 대한 바탕전기량을 5회 측정하여 평균값을 계산한 결과, 적정과정 중 우라늄의 양을 계산하는데 이용되는 세 번째 단계와 다섯 번째 단계에서의 전기량 측정값이 각각 0.018 C(Coulomb)과 0.010 C을 나타냈다. 전해질 용액에 대한 이와 같은 바탕전기량 값은 실험에 사용한 시약에 존재하는 미량의 불순물 성분에 의해 나타난 결과로 생각된다. 본 실험에서 얻은 두 단계에서의 바탕전기량 차이 값은 3 mg의 우라늄을 전기량 적정한 경우에 이론적으로 얻을 수 있는 2.432 C의 전기량 값과 비교하여 상당히 작은 값을 알 수 있으며, 따라서 전해질 용액의 바탕전기량 값은 우라늄의 정량에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 또한, 1 mg의 철 이온이 포함된 0.5 M H_2SO_4 전해질 용액에 대한 바탕전기량을 4회 측정하여 평균값을 계산한 결과, 세 번째 단계와 다섯 번째 단계에서의 전기량 측정값이 각각 1.760 C과 1.752 C을 나타냈다. 이 값들은 1 mg의 철을 전기량 적정하였을 경우에 얻을 수 있는 이론적인 전기량 값인 1.728 C과 잘 일치하는 측정결과이다. 또한, 이 결과는 본 연구에서 적용하고 있는 전기량 적정과정에서 적정용액에 가해진 철 이온은 산화 또는 환원 과정에서 전량이 반응한다는 것을 의미하며, 전기량 적정 후 우라늄의 양을 계산하는 과정에서도 철 이온에 의한 영향은 포함되지 않는다는 것을 말해준다.

3.2 전해질 용액의 H_2SO_4 농도 영향 측정 : 우라늄의 전기량 적정에 미치는 H_2SO_4 농도의 영향은 전해질 용액의 H_2SO_4 농도를 0.1~2.0 M 사이에서 변화시키며 측정하였으며 Table 1에 그 결과를 요약하여 나타냈다. 전기량 적정은 각각의 H_2SO_4 농도에 대하여 우라늄의 양이 5 mg 정도가 되도록 우라늄 표준용액 일정량을 무게 측정하여 취한 후 철 이온의 양이 우라늄 양에 대하여 1/10 정도가 되게 가한 다음 수행하였다. Table 1에는 전기량 적정시 취한 우라늄의 양과 적정 결과로부터 얻은 우라늄의 양, 그리고 이들로부터 계산한 적정 회수율(적정 정확도)을 함께 나타냈다. Table 1의 결과로부터 전해질의 H_2SO_4 농도가 0.5~1.5 M 사이인 경우에는 적정시 취한 우라늄이 거의 100 % 회수되지만 H_2SO_4 농도가 0.1 M 또는 2.0 M인 경우에는 우라늄의 회수율이 작아지는 경향을 알 수 있었다. 즉, 이 결과는 정확한 우라늄 정량결과를 얻기 위해서는 전해질의 H_2SO_4 농도는 0.5~1.5 M 사이가 적합하다는 것을 의미하며, 본 연구에서는 매질의 산도를 고려하여 0.5 M H_2SO_4 전해질에서 적정을 수행하였다.

3.3 우라늄 적정에 미치는 철의 양에 따른 영향 측정 : 우라늄을 전기량 적정하는 과정에서 철 이온을 가해주는 것은 용액내에 존재하는 철 이온이 세 번째 반응과정에서 전기분해에 의해 우선 Fe(II)가 Fe(III)로 산화되며, Fe(II)가 우라늄을 U(IV) 상태에서 U(VI) 상태로 쉽게 산화하도록 도움을 주는 역할을 하기 때문이다. 우라늄의 전기량 적정에 미치는 철의 양에 따른 영향은 전기량 적정시 전해질에 가하는 철의 양을 0.25~5 mg 사이에서 변화시키며 측정하였으며 Table 2에 그 결과를 요약하여 나타냈다. 전기량 측정은 우라늄의 양이 5 mg 정도가 되도록 우라늄 표준용액을 일정량 무게 측정하여 취한 다음 U : Fe의 비가 1 : 1~20 : 1에 해당하도록 철을 가한 조건에서 수행하였으며, 취한 우라늄의 양에 대한 적정 회수율(적정 정확도)을 비교하여 철 이온의 양에 따른 적정에 미치는 영향을 검토하였다. 적정 결과로부터 철의 양이 우라늄의 양에 비하여 U : Fe의 비가 1 : 5 이상인 경우에는 우라늄의 회수율이 상당히 좋았으나 U : Fe의 비가 1 : 1인 경우에는 우라늄의 회수율이 약간 작아지는 경향을 나타냈다.

3.4 우라늄 적정에 미치는 HNO₃ 농도의 영향 측정 : 시료의 용해부분에서 언급하였듯이 PWR 사용후핵연료는 HNO₃(1+1) 용액을 가하여 환류 용해하며, 용해한 후 시료 용해용액 내의 질산 농도는 대략 8 M 정도를 나타낸다. 따라서, 우라늄의 적정시 취한 시료에는 질산이 포함되어 있으며, 대략 10 mg U/g-solution 농도의 사용후핵연료 용해용액 0.3 mL(약 0.37 g)을 25 mL의 전해질 용액에 취하여 우라늄을 적정한다고 가정할 때 전해질 용액내의 HNO₃ 농도는 약 0.1 M 정도가 된다. 우라늄의 전기량 적정에 미치는 HNO₃ 농도의 영향은 본 연구에서의 실험조건과 유사하도록 전해질 용액내 HNO₃ 농도를 0~0.5 M 범위에서 변화시키며 측정하였으며 Table 3에 그 결과를 요약하여 나타냈다. Table 3의 적정결과는 전해질내의 HNO₃ 농도가 0.3 M 이하인 경우에는 우라늄의 적정 회수율로 판단했을 때 우라늄 적정에 큰 영향이 없는 것으로 나타났지만 HNO₃ 농도가 0.5 M인 경우에는 우라늄의 적정 회수율이 약간 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이와 같이 HNO₃ 농도가 진한 전해질에서 우라늄의 회수율이 증가하는 결과는 용액내에 존재하는 HNO₃이 부 반응으로 우라늄이나 철을 산화시키는데 기여하기 때문인 것으로 생각된다.

3.5 우라늄 적정에 미치는 사전 전기분해 시간의 영향 측정 : 우라늄의 전기량 적정에 미치는 사전 전기분해 시간의 영향은 전기량 적정과정의 첫 번째 단계인 사전 전기분해 단계의 시간을 5~25분 범위에서 변화시키며 측정하였으며 Table 4에 그 결과를 요약하여 나타냈다. 전기량 측정은 각각의 사전 전기분해 시간에 대하여 우라늄의 양이 5 mg 정도가 되도록 우라늄 표준용액을 일정량 무게 측정하여 취한 다음 적정하였으며, 전기량 적정시 취한 우라늄의 양과 적정 결과로 얻은 우라늄의 양, 그리고 이들로부터 계산한 적정 회수율을 비교하여 최적의 사전 전기분해 시간을 설정하였다. Table 4에 나타낸 적정결과로부터 사전 전기분해 시간은 15분 이상이 되어야

정확도가 높은 우라늄 정량결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

3.5 우라늄 표준용액의 정량 : 사용후핵연료 용해용액내의 우라늄을 정량하기에 앞서 우라늄 표준용액을 이용하여 수 mg 단위의 우라늄에 대한 정량범위 및 정량결과에 대한 정확도와 정밀도를 측정하였다. 이때, 우라늄 표준물은 1~7 mg 범위에서 일정량을 무게 측정하여 취한 다음 적정하였으며, Table 5에는 우라늄 표준물에 대한 전기량 적정결과를 요약하였다. 적정결과로부터 우라늄을 3 mg 이상 취한 경우에는 거의 100%의 적정 회수율을 나타내는 좋은 정확도의 우라늄 정량결과를 얻을 수 있었지만, 3 mg 이하를 취한 경우에는 우라늄의 양이 작아짐에 따라 적정 회수율도 조금씩 증가함을 알 수 있었다. 따라서, 우라늄 적정결과에 대하여 회수율로 표현한 정확도를 검토하였을 때, 본 연구에서 적용한 전기량 적정방법으로 사용후핵연료내의 우라늄을 정량하는 경우에는 최소한 우라늄의 양이 3 mg 이상이 되도록 취하여 적정을 하는 것이 우라늄의 정량결과에 대한 정확도를 높이는 방법임을 알 수 있었다. 또한, 우라늄 표준용액에 대한 정량결과로부터 구한 상대표준편차(rsd)로 표현한 적정 정밀도는 1~7 mg의 우라늄 시료에 대하여 0.02~0.25 %를 나타냈으며, 우라늄의 양을 많이 취하여 적정한 경우가 상대적으로 적정결과와 정밀도도 높다는 것을 알 수 있었다.

3.6 사용후핵연료내 우라늄의 정량 : PWR 사용후핵연료 용해용액내 우라늄은 앞서 설명한 여러 가지 전기량 적정조건 하에서 수행한 실험결과를 종합하여 최적의 조건을 선정한 후 조절전위 전기량 적정법으로 정량하였다. 정량에 사용할 우라늄의 양은 시료에 따라 대략 3~4 mg이 되도록 PWR 사용후핵연료 용해용액의 무게를 정확히 측정하여 취하였으며, 한 시료에 대해 3회씩 취하여 정량하였다. Table 6에는 적정시 취한 사용후핵연료 시료의 양, 전기량 적정방법으로 구한 PWR 사용후핵연료내 우라늄의 함량과 농도 및 적정결과에 대한 정밀도를 함께 나타냈다. 실험결과 PWR 사용후핵연료내 우라늄의 적정결과에 대한 정밀도(상대표준편차, rsd)는 6개 시료에 따라 0.07~0.68 % 사이의 적정 정밀도를 보여주고 있다.

3.7 사용후핵연료내 우라늄의 전위차 및 전기량 적정결과 비교 : PWR 사용후핵연료내 우라늄에 대한 전위차 적정결과와 전기량 적정결과를 Table 7에 요약하였다. 두 가지 적정방법을 이용하여 구한 사용후핵연료내 우라늄의 함량은 시료에 따라 약간의 차이는 있으나 상대오차 범위 +0.65~-2.76 % 이내에서 전체적으로 잘 일치함을 보여주고 있다. 두 가지 적정방법간의 정량결과에 대한 보다 타당성 있는 정확도 및 정밀도에 대한 비교검토를 위해서는 각각의 적정방법으로 얻은 많은 정량결과가 활용되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

가압경수로 사용후핵연료에 포함된 우라늄을 0.5 M 황산 매질하에서 조절전위전기량 적정방법으로 정량하였다. 본 연구에서는 우라늄의 전기량 적정과 관련하여 전해질의 바탕전기량 측정, 전기량 적정에 미치는 전해질의 H₂SO₄ 농도 및 HNO₃의 영향 및 사전 전기분해 시간의 영향 등 몇 가지 전기량 적정조건들에 대해 검토하였다. 우라늄 표준용액을 이용한 전기량 적정결과의 정확도는 회수율로 계산하였을 경우 1~7 mg의 우라늄에 대하여 99.96~100.88 %이었다. 가압경수로 사용후핵연료 시료에 포함된 3~4 mg의 우라늄에 대한 적정결과의 정밀도(상대표준편차, rsd)는 시료에 따라 0.07~0.68% 사이의 값을 나타냈다. PWR 사용후핵연료내 우라늄에 대한 전위차 적정결과와 전기량 적정결과를 비교한 결과, 동일 시료에 대하여 +0.65~-2.76 % 범위의 상대오차를 나타냈다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력중장기연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

1. H. Sorantin, "Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels", Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
2. M.V. Ramaniah, P.R. Natarajan, and P. Venkatramana, *Radiochimica Acta*, 22, 199 (1975).
3. C. Keller, "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Uranium Suppl. Vol. A7", Springer Verlag, Berlin, 1982.
4. W. Davies and W. Gray, *Talanta*, 11, 1203 (1964).
5. A.R. Eberle, M.W. Lerner, C.G. Goldbeck, and C.J. Rodden, NBL-252, (1970).
6. M. Ryzhinsky and M. Aigner, IAEA-AL-057, (1992).
7. K. Ronesch, G. Tammet, J. Berger, N. Doubek, G. Bagliano, S. Deron, IAEA-AL-059, (1992).
8. B.B. Hobbs, ORNL-2987, (1960).
9. M.O. Fulda, DO-492, (1960).
10. C.H. Knight, D.E. Clegg, K.D. Wright, R.M. Cassidy, AECL-7696, (1982).
11. D. Crossley, G. Phillips, AERE-R8929, (1977).
12. M.R. Eppis, Y.P. Adelfang, INIS-mf-12946, (1990).
13. S.J. Firkin, SRDP-R135, (1988).

14. N. Gopinath, J.V. Kamat, H.S. Sharma, S.G. Marathe, H.C. Jain, *B. Electrochem.*, 805(1989).
15. Y.L. Duigou, K.F. Lauer, *Z. Anal. Chem.*, 261, 398(1972).
16. A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, 38, 27(1942).
17. J.E. Harrar, "Electroanalytical Chemistry", Vol. 8, A.J. Bard, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1975.

Table 1. Effect of H₂SO₄ concentration on coulometric titration of uranium

[H ₂ SO ₄], M	U taken, mg	U found		
		mg	recovery, %	$\bar{X} \pm sd$
0.1	5.0270	4.9376	98.22	98.67 ± 0.39
	5.0550	5.0005	98.92	
	5.0960	5.0381	98.86	
0.5	5.0121	5.0091	99.94	99.96 ± 0.03
	5.0233	5.0215	99.96	
	5.0233	5.0230	99.99	
1.0	5.0158	5.0252	100.19	100.05 ± 0.12
	5.0885	5.0869	99.97	
	5.0867	5.0856	99.98	
1.5	5.0233	5.0116	99.77	99.53 ± 0.43
	5.0084	4.9980	99.79	
	5.0438	4.9956	99.04	
2.0	5.0289	4.9055	97.55	95.41 ± 2.48
	5.0680	4.8648	95.99	
	5.0457	4.6773	92.70	

Table 2. Effect of Fe ion concentration on coulometric titration of uranium

Fe, mg	Fe : U	U taken, mg	U found		
			mg	recovery, %	$\bar{X} \pm sd$
5	1 : 1	5.0363	4.9302	97.89	99.32 ± 1.24
		5.0550	5.0573	100.05	
		5.0774	5.0782	100.02	
1	1 : 5	4.9785	4.9808	100.05	99.99 ± 0.05
		5.0289	5.0289	100.00	
		5.0046	5.0017	99.94	
0.5	1 : 10	5.0121	5.0091	99.94	99.96 ± 0.03
		5.0233	5.0215	99.96	
		5.0233	5.0230	99.99	
0.33	1 : 14	5.0401	5.0444	100.09	100.01 ± 0.07
		5.0587	5.0558	99.94	
		5.0904	5.0897	99.99	
0.25	1 : 20	5.0401	5.0390	99.98	100.01 ± 0.11
		5.0568	5.0527	99.92	
		5.0382	5.0447	100.13	

Table 3. Effect of HNO₃ concentration on coulometric titration of uranium

[HNO ₃], M	U taken, mg	U found		
		mg	%	$\bar{X} \pm sd$
0	5.0121	5.0091	99.94	99.96 ± 0.03
	5.0233	5.0215	99.96	
	5.0233	5.0230	99.99	
0.05	5.1184	5.1248	100.13	100.12 ± 0.01
	5.0992	5.1054	100.12	
	5.0624	5.0685	100.12	
0.1	5.0680	5.0749	100.14	100.10 ± 0.05
	5.0947	5.0975	100.05	
	5.1221	5.1271	100.10	
0.3	5.0345	5.0418	100.15	100.13 ± 0.02
	5.0755	5.0823	100.13	
	5.0680	5.0739	100.12	
0.5	4.9831	5.0738	101.82	101.78 ± 0.03
	4.9982	5.0867	101.77	
	4.9972	5.0851	101.76	

Table 4. Effect of pre-electrolysis time on coulometric titration of uranium

Time, min	U taken, mg	U found		
		mg	%	$\bar{X} \pm sd$
5	5.0997	4.1636	81.64	80.51 ± 1.43 (rsd = 1.78%)
	5.0978	4.1292	81.00	
	5.0889	4.0153	78.90	
10	5.1046	4.9134	96.25	97.23 ± 0.84 (rsd = 0.87%)
	5.0838	4.9680	97.72	
	5.0837	4.9476	97.72	
15	5.0121	5.0091	99.94	99.96 ± 0.03 (rsd = 0.03%)
	5.0233	5.0215	99.96	
	5.0233	5.0230	99.99	
20	5.1012	5.0998	99.97	99.96 ± 0.07 (rsd = 0.07%)
	5.0965	5.0902	99.88	
	5.0965	5.0976	100.02	
25	5.0810	5.0881	100.14	100.12 ± 0.04 (rsd = 0.04%)
	5.0923	5.0966	100.08	
	5.0705	5.0781	100.15	

Table 5. Coulometric titration results of uranium standard solution

U taken, mg	U found, mg	Recovery, %	$\bar{X} \pm \text{sd}$, mg/g	rsd, %
1.0369 1.0531 1.0441	1.0477 1.0593 1.0548	101.04 100.59 101.02	100.88 ± 0.25	0.25
2.2471 2.2471 2.2616	2.2547 2.2588 2.2651	100.34 100.52 100.15	100.34 ± 0.18	0.18
3.3147 3.3057 3.3129	3.3184 3.3041 3.3090	100.11 99.95 99.88	99.98 ± 0.12	0.12
5.0121 5.0233 5.0233	5.0091 5.0215 5.0230	5.0091 5.0215 5.0230	99.96 ± 0.03	0.03
7.5958 7.6446 7.6355	7.5959 7.6452 7.6329	100.00 100.01 99.97	99.99 ± 0.02	0.02

Table 6. Coulometric titration results of uranium in PWR spent fuels

Sample No.	Titration results				
	S/F Soln, g	[U], mg	[U], mg/g	$\bar{X} \pm \text{sd}$, mg/g	rsd, %
1	0.3792	3.0838	8.1324	8.1318 ± 0.0056	0.07
	0.3764	3.0628	8.1371		
	0.3795	3.0838	8.1260		
2	0.4167	4.0522	9.7244	9.7675 ± 0.0670	0.68
	0.4076	4.0127	9.8446		
	0.3636	3.5391	9.7334		
3	0.3770	4.0387	10.7126	10.7203 ± 0.0216	0.20
	0.3792	4.0744	10.7447		
	0.3787	4.0535	10.7036		
5	0.3745	3.1198	8.3307	8.3306 ± 0.0468	0.56
	0.3729	3.0890	8.2837		
	0.3705	3.1038	8.3773		
8	0.3767	3.7823	10.0407	10.0134 ± 0.0355	0.35
	0.3743	3.7330	9.9732		
	0.3738	3.7478	10.0262		
11	0.3777	2.7153	7.1890	7.1835 ± 0.0164	0.22
	0.3756	2.7030	7.1964		
	0.3960	2.8374	7.1651		

Table 7. Comparison of potentiometric and coulometric titration results for determination of PWR spent fuels

Sample No.	Titration results, mg U/g soln, (rsd %)		
	Potentiometric	Coulometric	Rel. error, %
1	8.3040 (0.09)	8.1318 (0.07)	-2.07
2	9.8639 (0.30)	9.7675 (0.68)	-0.98
3	10.6510 (0.97)	10.7203 (0.20)	+0.65
5	8.3374 (0.56)	8.3306 (0.56)	-0.08
8	10.2976 (0.07)	10.0134 (0.35)	-2.76
11	7.3196 (0.45)	7.1835 (0.22)	-1.86