

核燃料用ウラン中の微量不純物分析

Determination of Trace Impurities in Uranium Fuels

菅 原 寧* 中 島 史 登* 酒 井 馨**
Yasushi Sugawara Fumito Nakashima Kaoru Sakai

内 容 梗 概

核燃料用金属ウランおよび二酸化ウラン中の不純物許容量と分析に要求される定量下限はきわめて低い。ここでは吸光光度法，ポーラログラフ法，電気伝導度法，発光分光分析法などにより種々検討して，中性子吸収断面積の大きい元素や核燃料の性質に種々影響すると思われる元素など約 30 種類について，日常分析に適用するに至った分析方法と分析結果を述べる。

第 1 表 核燃料用ウランの不純物許容量と分析要求値

不 純 物	HTR* (UO ₂)		JRR-3 (U)	分 析 要 求	
	原 料	ペレット		U	UO ₂
Ag	0.1	0.1	—	0.1	0.1
Al	100	500	30**	20	20
B	0	1.5	0.2	0.1	0.1
C	200	400	600	100	30
Ca	50	75	—	—	20
Cd	0.2	0.7	0.2	0.1	0.1
Cl	—	—	—	5	—
Co	—	—	—	1	1
Cr	50	110	20**	20	20
Cu	10	15	—	10	10
Dy	0.4	0.4	—	0.05	0.05
F	200	300	—	—	20
Fe	100	750	150	30	30
Gd	0.4	0.4	—	0.05	0.05
H	—	—	—	10	—
In	—	—	—	—	0.5
Mg	20	60	30**	10	10
Mn	20	40	10	5	5
Mo	10	100	—	—	20
N	—	—	—	20	—
Ni	60	260	80	30	30
P	—	—	—	10	10
Pb	10	15	—	—	5
Si	100	500	50	20	20
Sn	10	15	—	—	10
Ti	—	—	—	—	10
V	—	—	30	5	5
W	—	—	—	—	10
Zn	—	—	—	10	10
Zr	—	—	—	5	—

* 日立教育訓練用原子炉 (単位 ppm)
** 参考値

1. 緒 言

核燃料に用いられる金属ウランや二酸化ウランでは
(A) 中性子吸収断面積の大きい B, Cd, ある種の希土類など
(B) 核燃料の性質に影響する金属ウラン中の N, C, O; 二酸化ウランの O/U 比など
(C) 製練や各種処理工程で混入しがちな Si, Fe, Cr, Ni, Al, Cl, F, Co, Cu, Mg, Zn など
を分析する必要がある。第 1 表はこれら核燃料用ウランの不純物許容量と核設計者が分析に要求する定量下限の例であって，これら約 30 成分に対し，きわめて高感度の分析方法を確立しなければならない。第 1 表には記していないが，金属ウラン中の O や中性子吸収の大きい Sm, Eu などの分析も必要となる。

従来，この方面の研究はきわめて数多く発表されているが^{(1)~(3)}，各国でも種々の困難のため規格化されるに至っていない。日立製作所では約 3 年前よりこの方面の研究を実施し，そのいくつかは「金属ウラン分析合同委員会」にも提案し，学会誌にも投稿した。ここでは，現在日常分析に採用している分析方法と実試料による各種分析例とを総括的に記す。

これまでに検討した方法を分類すると，

- (A) 化学分析法
 - (a) 吸光光度法
 - (b) ポーラログラフ法
 - (c) 電気伝導度法
- (B) 発光分光分析法
 - (a) 担体蒸留法
 - (b) 銅スパーク法

となる。研究の初期には化学分析法のうち特に吸光光度法が主として用いられたが，迅速分析の可能な発光分光分析法が開発されるに及んで，大部分をこれに切り換え，発光分析法では不可能な成分 (F, N, C, Th, P, O/U 比など) や特に低濃度または高濃度を精密に分析する必要のある成分 (Cd, Mn, Ni, Pb, Al, Si など) のみを化学分析するようにした。以下，上記分類にしたがって各分析法の概要を述べる。

2. 化 学 分 析 法

一般に共存する多量のウランは不純物元素の化学分析に著しく妨害となることが多い。したがって，妨害をなくするには

- (A) 妨害成分の分離
 - (a) 溶媒抽出法 (TBP, ベンゼン, クロロホルム, 四塩化炭素, アルコール類, エステル類など)

* 日立製作所日立研究所
** 日立製作所日立研究所 理博

- (b) イオン交換法 (主として強塩基性陰イオン交換樹脂)
 - (c) 沈でん法
 - (d) 蒸留法
 - (e) 電解法
- (B) マスキング

EDTA, 酢酸, フッ化ナトリウム, クエン酸などの添加などの操作を要することが多い。これらの前処理操作条件を決定した後の分析操作は，従来の金属中の微量成分分析法を適用できる場合が多いが，ウラン以外の妨害成分を除去するために，さらに逆抽出するとか，pH 調節やマスキング操作を必要とする場合もある。また，共存成分や目的成分の含量とか含有比によっても，いろいろの対策が必要となる。

2.1 吸 光 光 度 法

現在日立製作所で，すでに検討し日常分析に用いている吸光光度法は第 2 表のとおりである。これらの方法のうち，Al, F 以外は「金属ウラン分析合同委員会」配布の共通試料により，他研究機関と分析法の検討を行ない，第 3 表のように，Th, Cu をのぞく成分については，かなりよく一致した結果を得ている。第 3 表のうちで A は

第2表 ウラン中の不純物の吸光光度分析法

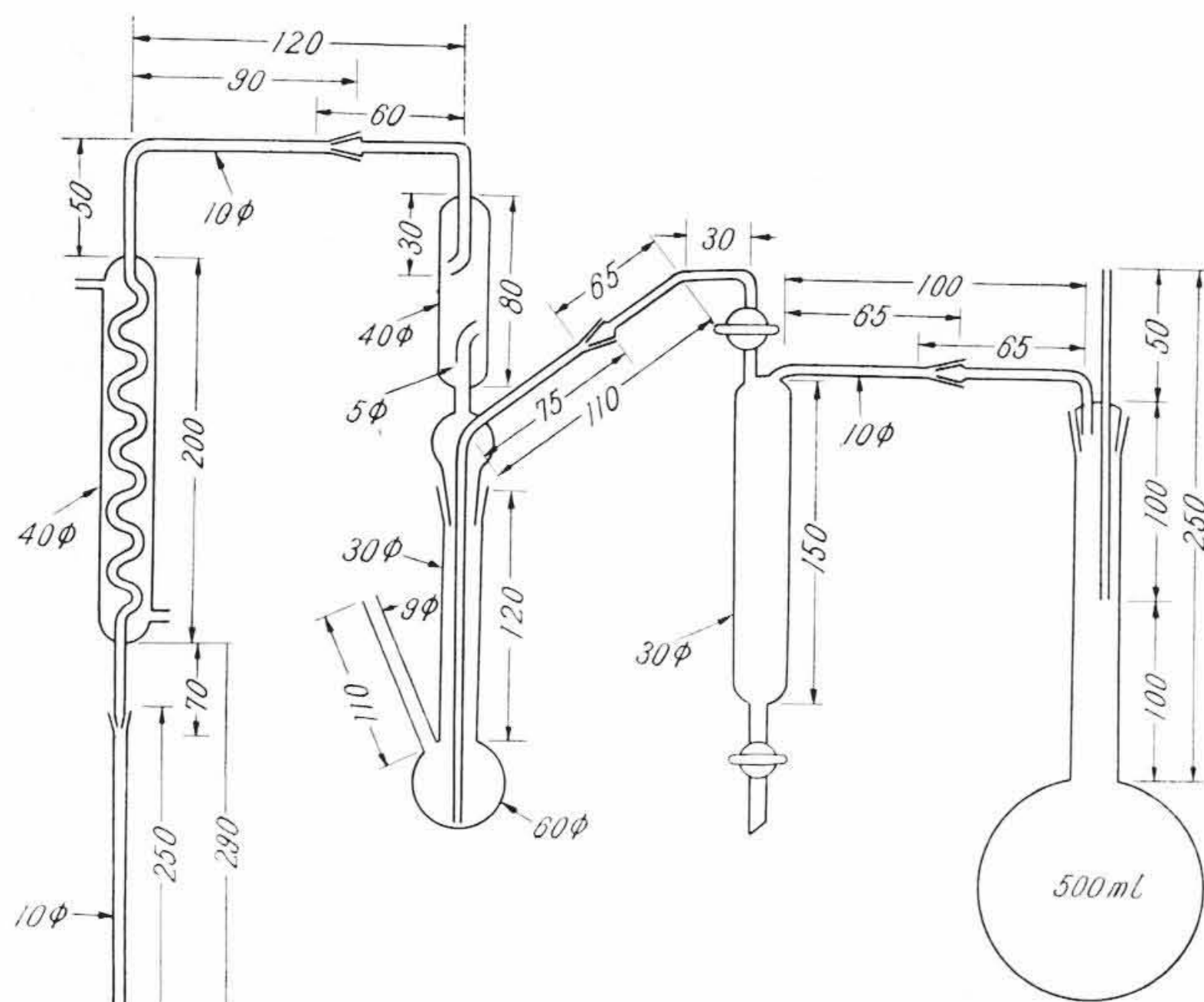
定量成分	妨害除去法	発色方法	測定波長 (mμ)	濃度範囲 (ppm)	精度* (%)
Al	TBP 抽出	オキシジベンゼン抽出	370	5~500	±1.5
Co	四塩化炭素抽出	ジエチルジチオカルバミン酸錯塩とし、抽出後、ニトロソR塩発色	420	1~10	±1.0
Cr	直 接	KMnO ₄ 酸化、ジフェニルカルバジド発色	540	>5	±1.5
Cu	EDTA マスク 四塩化炭素抽出	ジエチルジチオカルバミン酸錯塩として抽出	437	1~10	±1.5
F	水 蒸 気 蒸 留	ネオトリン発色	570	5~500	±3
Fe	直 接	O-フェナントロリン発色	508	10~300	±2
Mn	TBP 抽出	KIO ₃ 酸化し、KMnO ₄ とする	525	2~150	±1.5
N	水 蒸 気 蒸 留	クロラミンT、ピリジン、ピラゾロン混液発色、四塩化炭素抽出	450	5~150	±2.0
Ni	クロロホルム抽出	pH 8 でジメチルグリオキシム発色	375	5~50	±1.5
P	直 接	リンモリブデン酸を還元し、モリブデン青とする	815	1~50	±2
Si	直 接	ケイモリブデン酸を還元し、モリブデン青とする	815	5~150	±2
Th	TBP 抽出	トリン発色	545	10~50	±3

* 最適条件での精度を示す

第3表 共通試料による化学分析値の比較

分析所成分	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	平均値
Fe	79	72	72	75	99	70	40	66	71	71	71.5
Ni	19	19	17	19	19	19	19	19	20	19	18.9
Co	1.9	1.4	1.9	1.2	—	1.3	1.0	1.6	1.6	1.1	1.4
Cr	7.8	8.3	7.9	—	—	7.0	7.4	7.8	7.6	7.9	7.7
Mn	4.4	4.3	4.3	4.5	4.4	4.7	5.7	3.7	5.3	4.4	4.6
Cu	1.9	1.5	1.8	1.6	1.9	1.9	2.8	1.7	2.6	1.5	1.9
Th	985	1,005	—	1,240	—	980	>90	978	950	680	974
P	13	12	13	12	13	10	—	11	11	12	11.9
Si	55	58	—	51	—	—	60	63	—	50	56.2
N	22	—	20	21	25	24	—	23	25	20	22.5

(単位 ppm)



第1図 フッ素定量用蒸留装置

日立製作所日立研究所が分析した値である。実験に用いた機器は日立 EPU-2A 形分光光電光度計および FPW-4 形フィルタ光電光度計である。ここでは、これら分析法の二つについての記述を避け、他所でほとんど行なわれていない二酸化ウラン中の F の分析法のみを述べる。

従来は、金属ウラン中の F の分析には硝酸トリウムによる滴定法⁽⁴⁾が広く行なわれていたが、二酸化ウランでは含有量が低いので日立製作所日立研究所では Grimaldi 氏⁽⁵⁾や江見氏ら⁽⁶⁾が行なっている岩石中の F 分析法の適用を試みた。検討の結果、確立した方法は次のとおりである。まず、二酸化ウラン試料を第1図のような蒸留フラスコにはかりとり、硫酸 (1+1) 20 ml および重クロム酸カリ

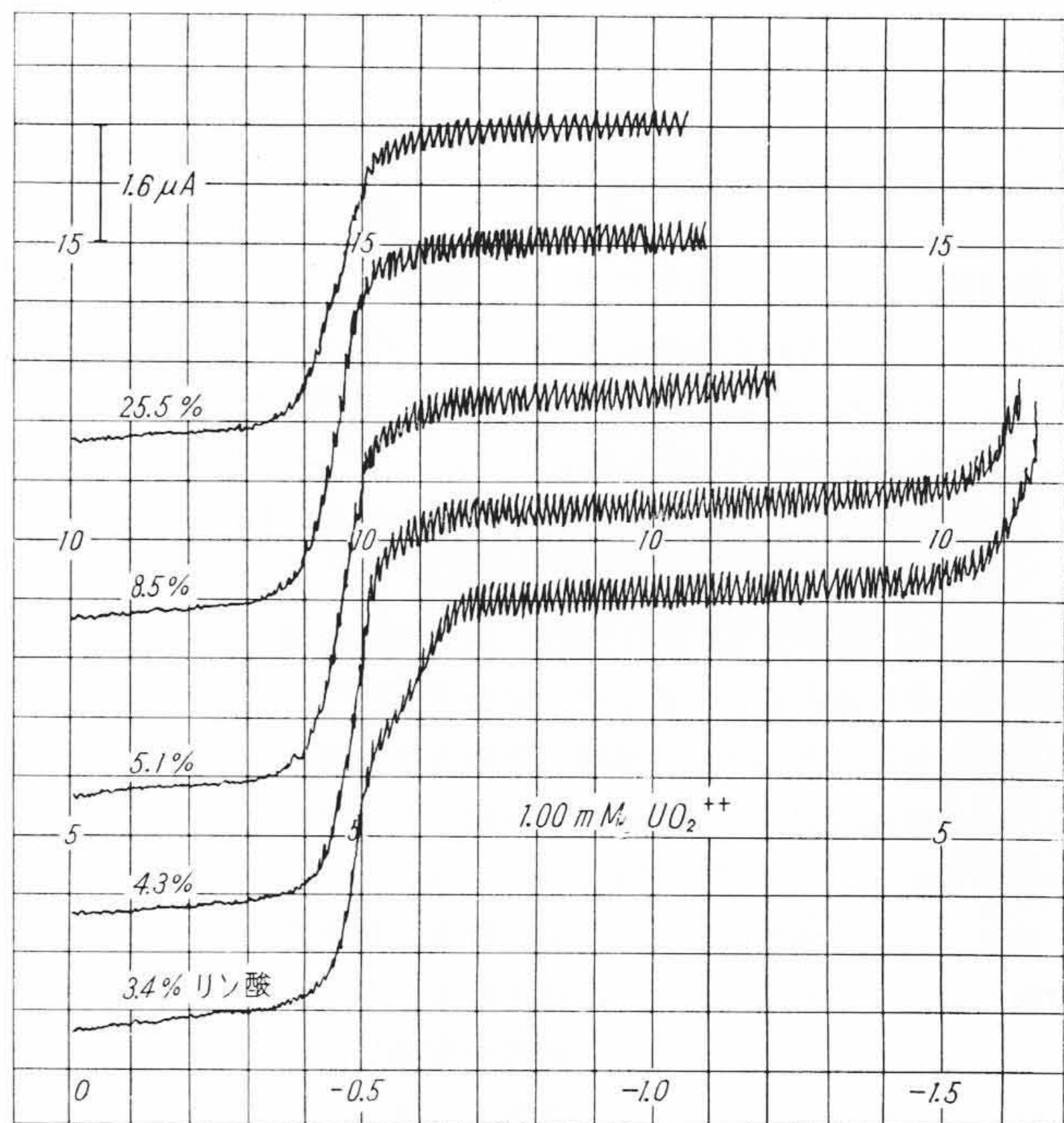
第4表 実試料の分析結果

試 料	UO ₂ ⁺⁺ 含有量 (%)	モ ル 比 O/U
*Eldorado S2 (E)	15.76	2.158
Eldorado S3 (K)	16.83	2.168
**MCW Lot 2	8.61	2.086
MCW Lot 3	8.63	2.086
***SGM Heavy (H)	3.29	2.033
SGM Light (F)	5.40	2.054
Davison	1.06	2.011
横 沢 化 学	4.29	2.043

*Eldorado: Eldorado Mining and Refining Ltd.

**MCW: Mallinckrodt Chemical Works

***SGM: Societe Generale Metallurgique de Hoboken



第2図 UO₂⁺⁺ のポーログラフ波に対するリン酸の影響

ウム 3 g を加えて加熱溶解したのち、水蒸気を送りながら、留出液が 150 ml となるまで蒸留する。これに一定量の硝酸トリウムを添加したのち、ネオトリンを滴下して発色させ、光電光度計によって 570 mμ の吸光度を測定する。その際、発色強度は F 含有量の増加とともに退色するので、吸光度と F 含量との関係は通常の検量線とは逆になる。これは間接吸光光度法とよばれる。本法による定量下限は 5 ppm、分析精度は ±3% である。

2.2 ポーログラフ法

2.2.1 直流ポーログラフ法による二酸化ウランの O/U 比

O/U 比の求め方には、Eldorado の熱天びん法⁽⁷⁾、電位差滴定法⁽⁷⁾、AERE の還元法⁽⁸⁾、Hanford の吸光光度法⁽⁹⁾、Westinghouse⁽¹⁰⁾ および日本原子力研究所⁽¹¹⁾ のポーログラフ法などがある。日立製作所日立研究所では迅速簡便という点を考慮してつぎのようなポーログラフ法を開発した⁽¹²⁾。

分析方法は二酸化ウラン試料を濃リン酸と煮沸して完全に溶解し、放冷希釈後、 $-0.7 \sim -1.0$ V vsHg におけるポーログラム波高から UO_2^{++} を定量し、次式により O/U 比を計算する。

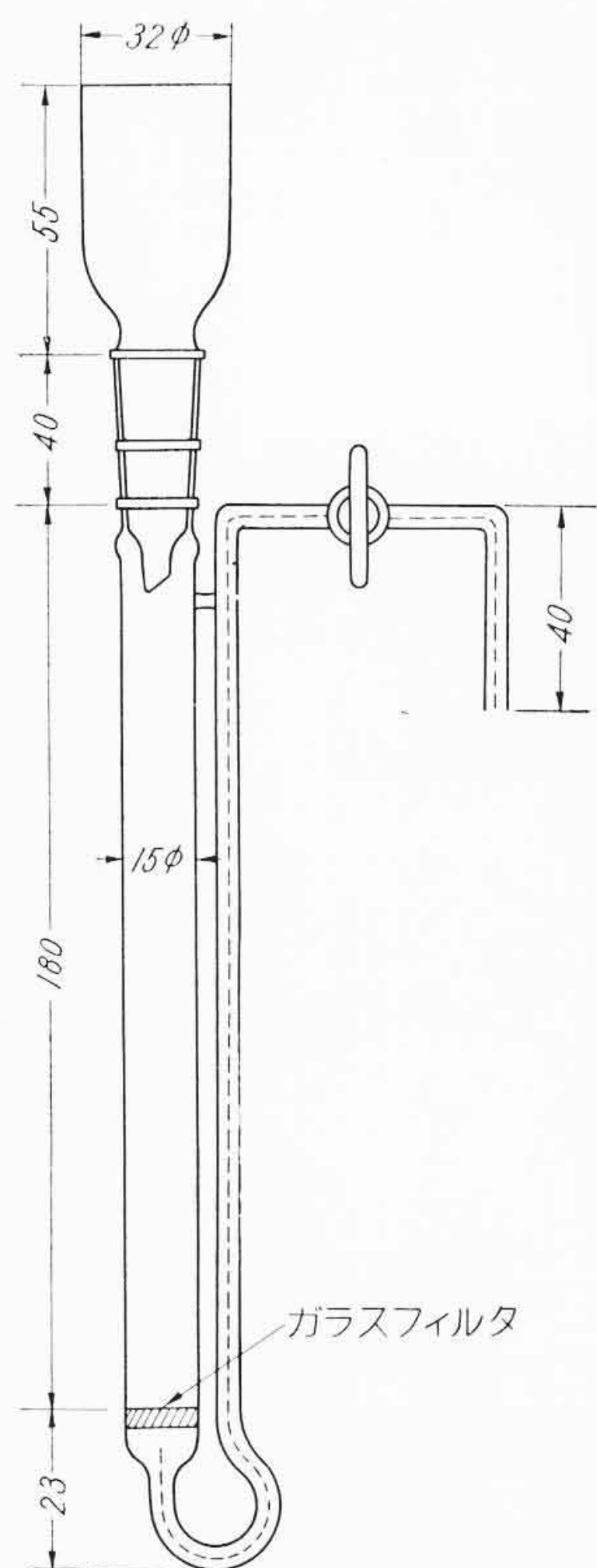
$$\text{O/U} = 2 + \frac{w}{W - w} \cdot \frac{16}{270} \quad (1)$$

UO_2^{++} 値が小さいときはつぎの近似式による。

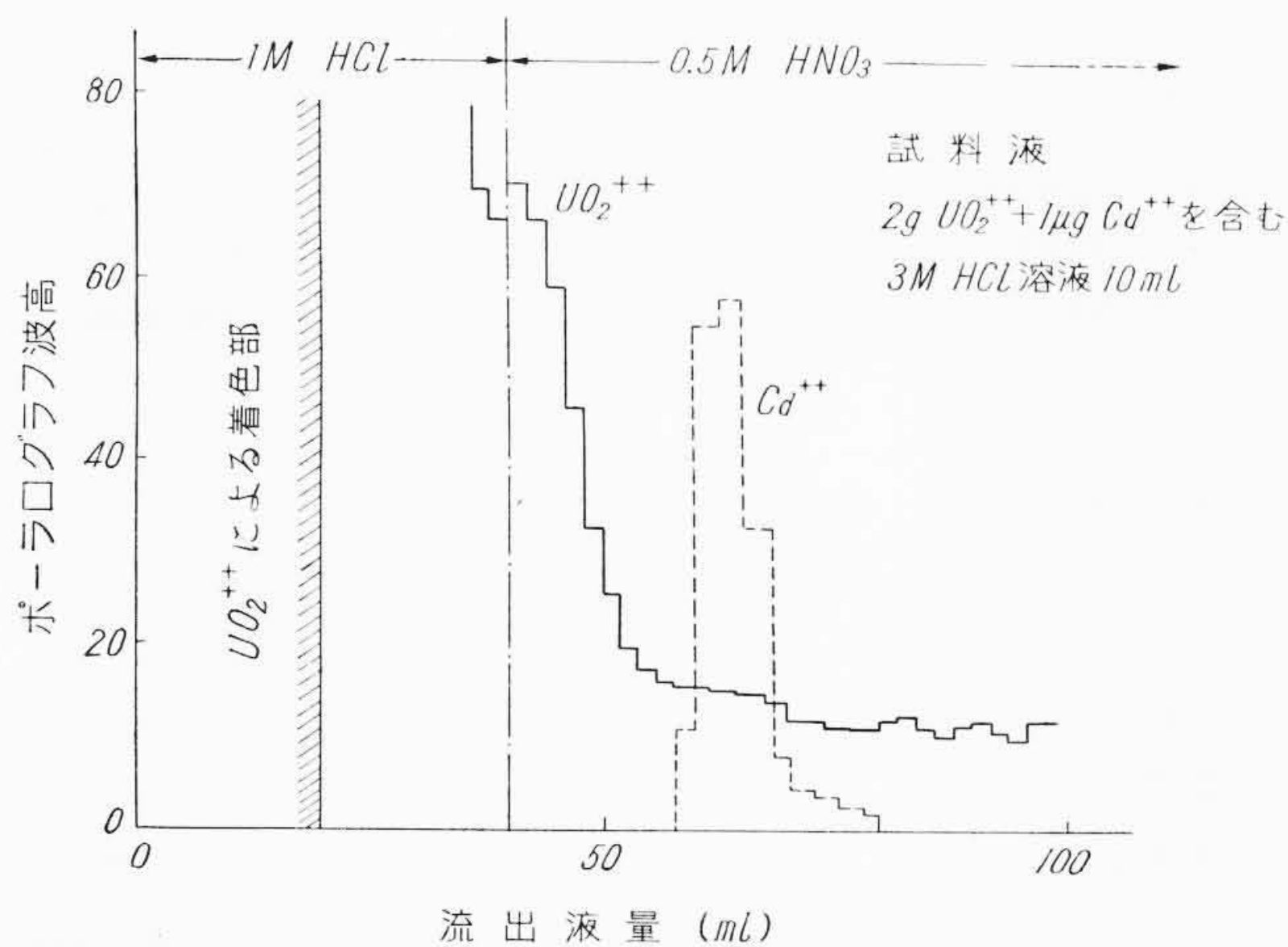
$$\text{O/U} = 2 + \frac{w}{W} \quad (2)$$

本目的には (2) 式で十分である。ここに

W: 試料採取量 (mg), w: UO_2^{++} の定量値 (mg)



第3図 イオン交換塔

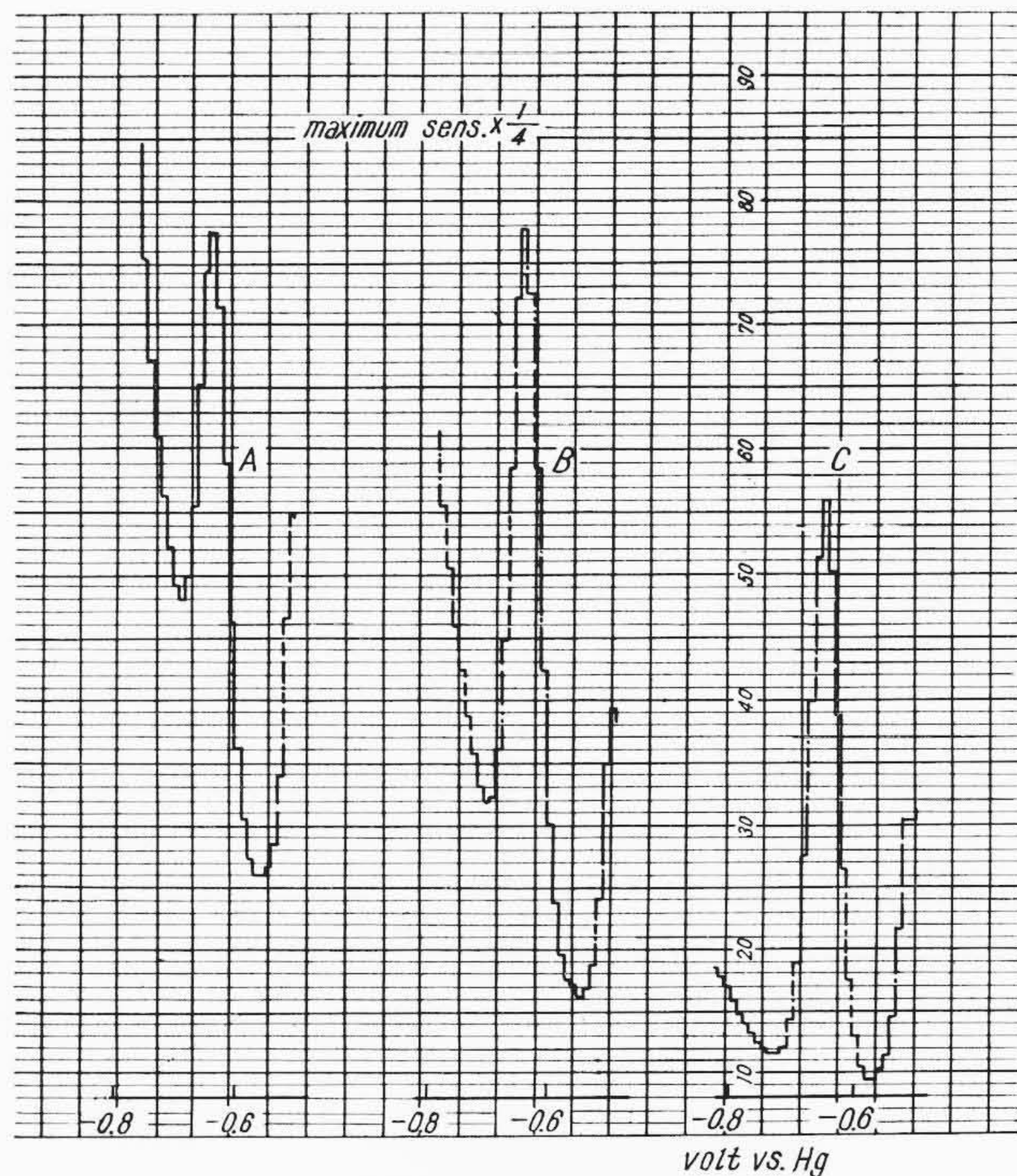
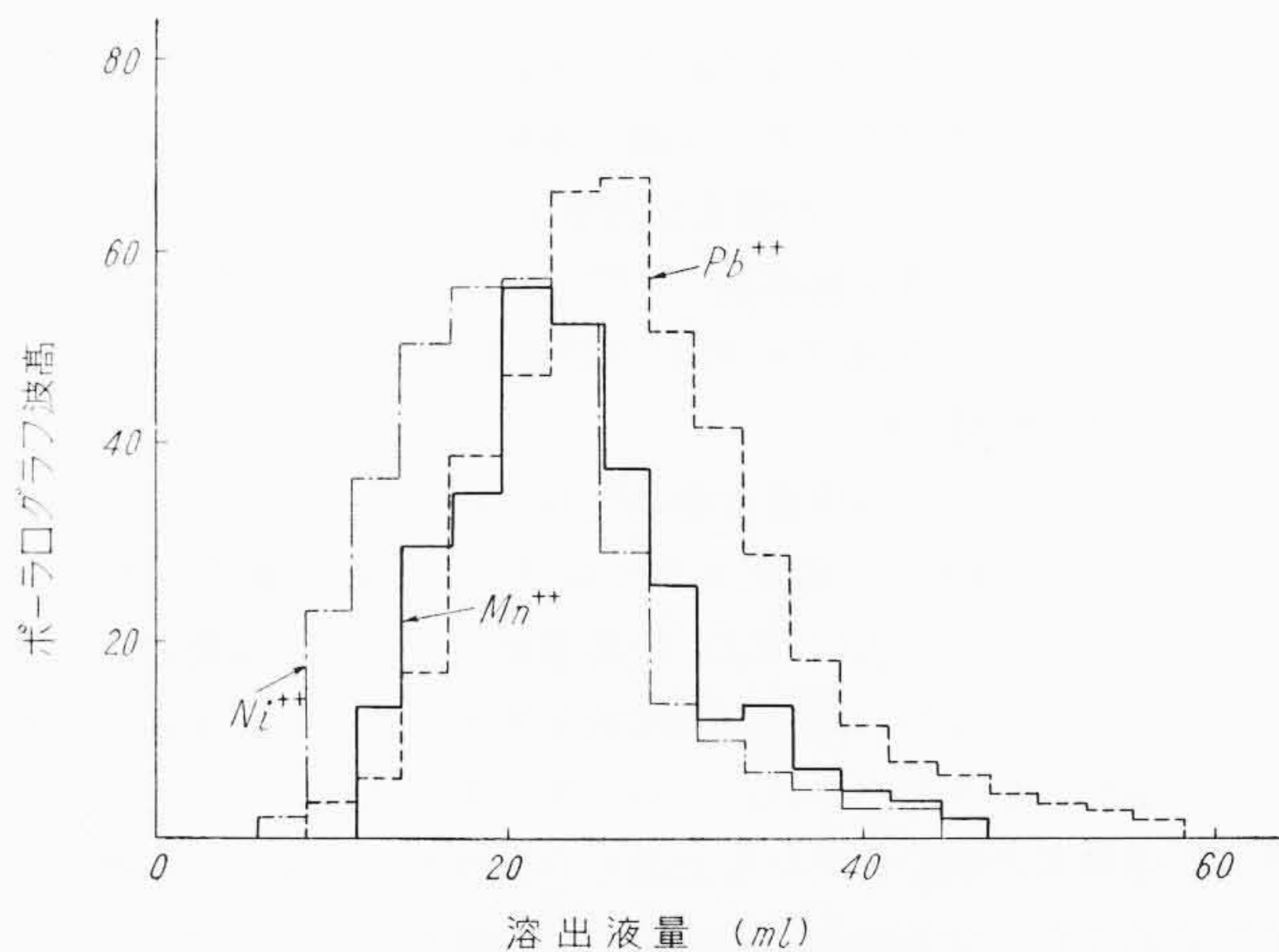
第4図 UO_2^{++} 、 Cd^{++} の溶出曲線

である。本法によれば、 UO_2^{++} として0.05%まで定量できる。第2図は UO_2^{++} のポラログラムに及ぼすリン酸濃度の影響を示す例である。第4表は実試料による分析結果である。

2.2.2 矩形波ポラログラフ法によるCd, Mn, Pb, Niの定量

カドミウムの熱中性子吸収断面積は $2,400 \pm 200$ barnsと非常に大きく、その制限値は0.1~0.2 ppmとされているが、吸光光度法や発光分光分析法では操作が複雑で、感度が不十分である。矩形波ポラログラフは直流で分極された指示電極に微少の矩形波電圧を重ね、電解電流の交流成分を測定することにより、残余電流の妨害を除去し、直流ポラログラムの数百倍という高感度とする装置である⁽¹³⁾。本法を用いれば、Cdのみならず、Mn, Pb, Niの定量にも適すると思われたので検討した⁽¹⁴⁾。

本法においても、吸光光度法や発光分光分析法の場合と同様、大量のウランを含有するときは妨害となるので、ここでは陰イオン交換法により分離した。用いた陰イオン交換カラムは第3図のような硬質ガラス製の筒内に強塩基性陰イオン交換樹脂(Dowex

第5図 UO_2^{++} 、 Pb^{++} 、 Cd^{++} 共存下の Cd^{++} のポラログラム第6図 9M 塩酸による Mn^{++} 、 Pb^{++} 、 Ni^{++} の溶出曲線

1×4, 50~100メッシュ)を充てんしたものである。試料溶液は約1 ml/minの流速で流して吸着される。

Cdの分析では、1M 塩酸40 ml、0.5 M 硝酸15 mlの順に通して UO_2^{++} を溶出して後、残留する Cd^{++} を0.5M 硝酸30 mlで溶出させ、溶出液を濃縮してポラログラフにかける。その溶出曲線は第4図のとおりである。また、 UO_2^{++} 、 Pb^{++} 、 Cd^{++} 共存下の矩形波ポラログラムは第5図に示すとおりである。一方Mn, Pb, Niの分析では、9M 塩酸50 mlを通して不純物のみを溶出捕集し、蒸発乾固する。これに1M 水酸化カリウム-0.4M トリエタノールアミン溶液5 mlを加えて残渣(さ)を溶解し、ポラログラフにかけてMnを定量し、Ni, Pbは1M 水酸化カリウム-0.1M シアン化カリウムを支持電解質として同時定量する。第6図はMn, Pb, Niの溶出曲線で、 UO_2^{++} はこの条件で完全に分離する。第5表は市販の二酸化ウラン試料について、本法と発光分光分析法、吸光光度法により得た分析値との比較であって、本法がもっとも低濃度まで分析できることが知られる。

第 5 表 各種分析法による定量結果の比較

元 素	Mn			Pb			Ni			Cd		
	発光	吸光	クボ	発光	吸光	クボ	発光	吸光	クボ	発光	吸光	クボ
三菱製 UO_2 Lot No. 5	4	—	3.8	<1	—	<0.5	<10	—	1.3	—	<0.1	<0.01
三菱製 UO_2 Lot No. 10	4	—	5.0	<1	—	<0.5	<10	—	1.6	—	<0.1	<0.01
横浜化学製 試薬 UO_2	<1	—	<0.5	5	—	5.6	<10	—	4.4	—	1.6	1.45

(注) 発光：発光分光分析法
吸光：吸光度法
クボ：ク形波ポーラログラフ法

(単位 ppm)

2.3 電気伝導度法

従来、微量炭素の定量には鉄鋼分析に用いられる凝縮気化法⁽¹⁵⁾がおもに適用されてきた。ところが、それは水銀拡散ポンプなどを使用する高真空系や液体空気などを必要とするため、分析操作も複雑であったので、操作に便利で迅速分析の可能な Leco 製の Conductometric Carbon Analyzer を用いて定量する方法を検討した。

分析方法は試料を 300ml/min の酸素気流中で 3 分間加熱した後、さらに 15 分間酸素を通して、生成した炭酸ガスを水酸化バリウム中に捕捉(そく)し、その溶液の電気伝導度を標準溶液と比較して定量する。酸化ウラン試料を高周波炉で加熱する場合、助燃剤として金属錫と純鉄とをおのおの 1g 添加する。このようにすることにより分析値は凝縮気化法とよく一致し、定量下限は 10 ppm、分析精度は ±5% である。

3. 発光分光分析法

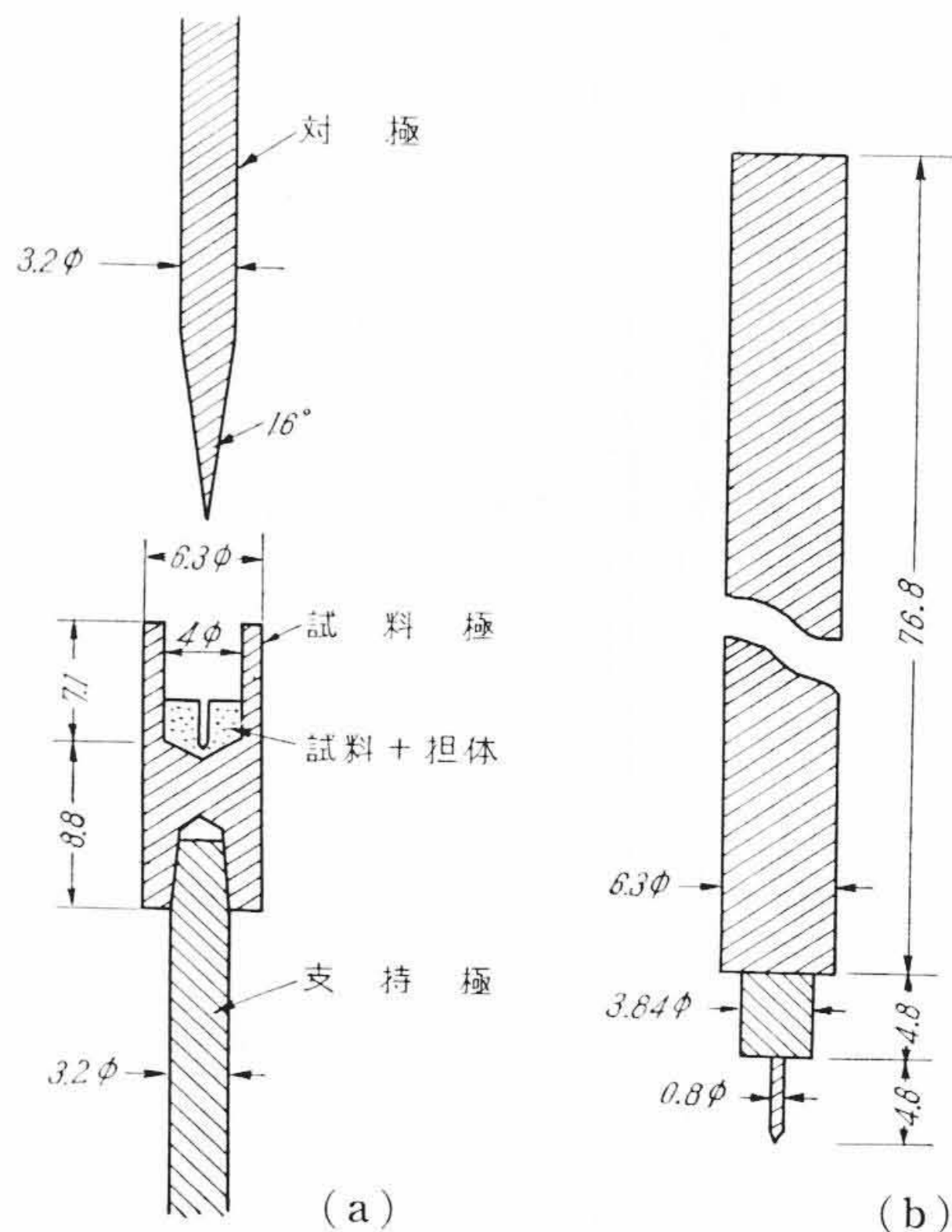
ウランの発光スペクトルはきわめて多数の複雑な線スペクトルを有し、それが不純物のスペクトル線と重複することが多い。この障害を除去するため、ウランの発光を抑制する担体蒸留法^{(16),(21)}とか、あらかじめウランを溶媒抽出法^{(17),(18)}やイオン交換法⁽¹⁹⁾で分離し、銅スパーク法^{(17),(19)}、交流アーク法⁽¹⁸⁾で発光する方法が用いられる。

3.1 担体蒸留法

試料中の不純物の分別蒸留を容易ならしめ、アークを安定せしめるため、従来、担体として酸化ガリウム^{(16),(21)}や塩化銀^{(20),(21)}が用いられてきた。この方法は U_3O_8 を蒸留せしめず、不純物のみを蒸留させる方式であるが、高沸点酸化物を生成するような元素の分析では分析値がバラツキやすい。このバラツキを補正するため、定量元素と蒸留特性の類似している元素との線強度比を求める内標準法が使用されるが、含有成分自体を内標準物質としたのでは、その化学分析を一々行なわなければならないので、あまり迅速分析の目的にそわない。二酸化ウラン中に存在するコバルトは比較的少ないので、われわれは、その一定量を担体に混入し、これを内標準物質として使用することにより、分析の精度を向上し、迅速化の目的を達した。

すなわち、試料を 900℃ で 2 時間加熱し、安定な U_3O_8 として後、1.5% の Co_3O_4 を含む酸化ガリウム 2% を加えてよく混合し、その 0.1 g を第 7 図 (a) に示すような黒鉛電極に採取し、下記の条件で分光分析した。

分 光 器	JACO 製 3.4 m 回折格子分光写真器
回 折 格 子	15,000 本/in, 設置角度 5.8 度
ス リ ッ ト	15 μ × 9.5 mm
撮 影 波 長 域	2,150~4,650 Å
フ ィ ル タ	三段 (透過率 100, 65, 40%)
乾 板	コダック SA-1 (2,150~3,200 Å) 富士プロセス (3,200~4,650 Å)
電 極	第 7 図 (a), 電極間隔 4 mm
試料穴あけ器	第 7 図 (b)



第 7 図 担体蒸留用電極および付属品

第 6 表 分光分析値と化学分析値の比較例

試 料 名	分 析 法	Fe	Al	Cr	Ni	Si	Mn	Mg	Sn	Pb
再生 UO_2	分光分析値 {NBL*	69	—	>45	36	>25	6	—	—	—
	自 家	70	170	175	42	380	6	9	<1	5
	化 学 分 析 値	74	186	183	40	413	6	8	—	5
三菱製 UO_2 (原料粉末)	分光分析値 {NBL*	30	—	<8	<6	101	3	—	—	—
	自 家	32	6**	<10	<10	99	3	3	<1	<1
	化 学 分 析 値	29	5	2	5	108	3	4	—	—
NBL U_3O_8	分光分析値 (自家)	98	<6	49	107	111	21	—	<1	<1
	NBL の 分 析 値	100	—	45	100	125	24	—	—	—

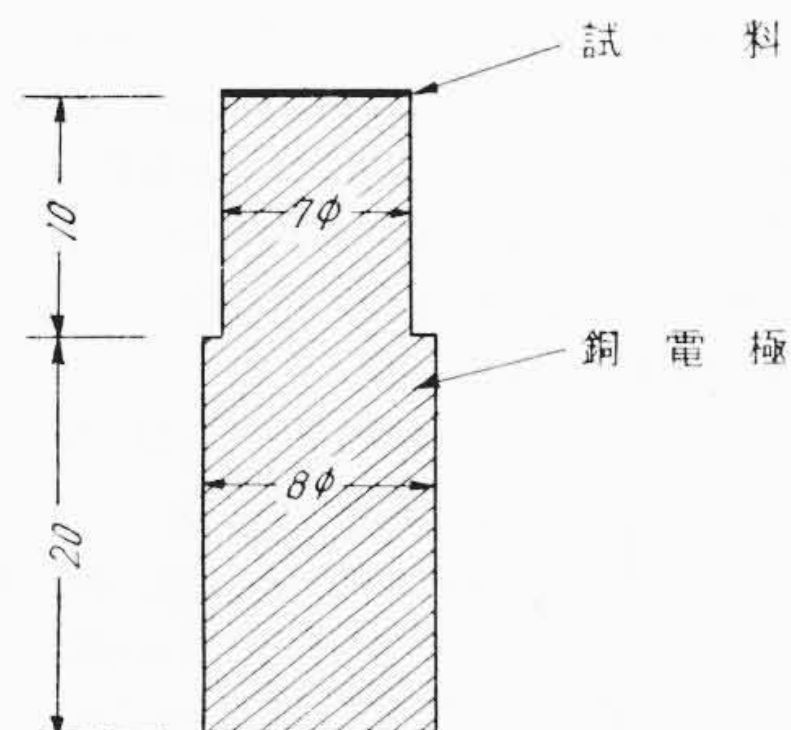
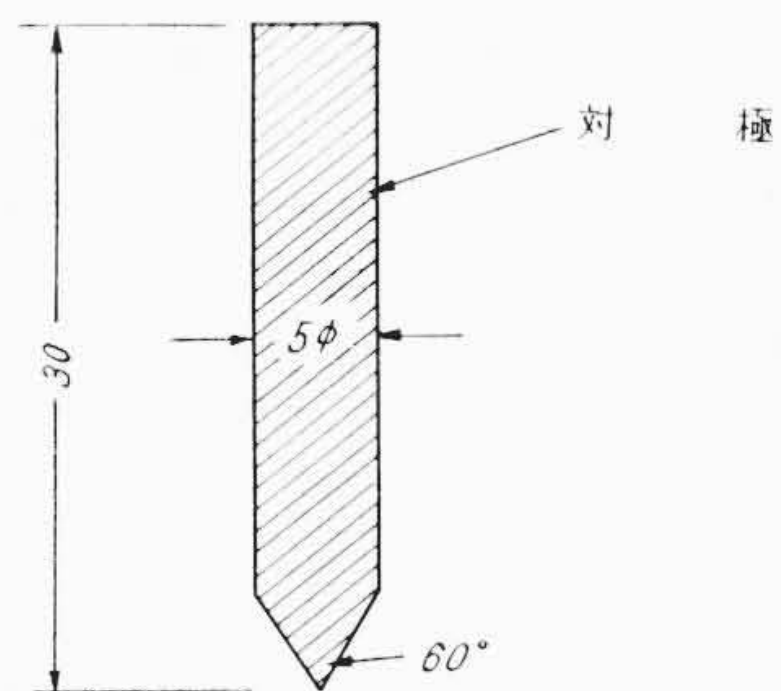
* NBL: New Brunswick Laboratory (単位 ppm)
** 外そう値

発 光 法 直流弧光, 280 V, 10 A
時 間 予備放電 10 秒, 露出時間 30 秒

従来はアメリカの NBL 標準試料が分光分析に用いられているが、この試料は主として金属ウラン中の不純物分析に適する含有成分や濃度範囲を対象につくられ、二酸化ウランや再生燃料の分析には不便を感じることが多かった。そこで、われわれは高純度の二酸化ウランに一定量の不純物元素を添加し、化学分析によりこの量を確認して基準試料となし、これを高純度二酸化ウランで段階的に希釈する方法によって標準試料を合成した。この際、不純物成分は酸化物として直接混合すると濃度の偏りを生じやすいので、高純度二酸化ウランに溶液の形で配合、むらのないよう注意して混和し、これを 400℃ で 3 時間加熱し、メノウの乳ばちで軽く粉砕して基準試料とした。希釈に際しては Spex 社製ミキサーを用い、濃度の偏りのなくなるよう十分混和した。第 6 表は分光分析した値と化学分析した値との比較である。ここで NBL とあるのは NBL 製標準試料を用いた分光分析値、自家とあるのは上記のような方法で調製した自家製標準試料を用いた分光分析値のことである。三者の若干の差は化学分析と分光分析との誤差で、特に合成標準試料中の不純物の偏りによる誤差の影響は認められなかった。

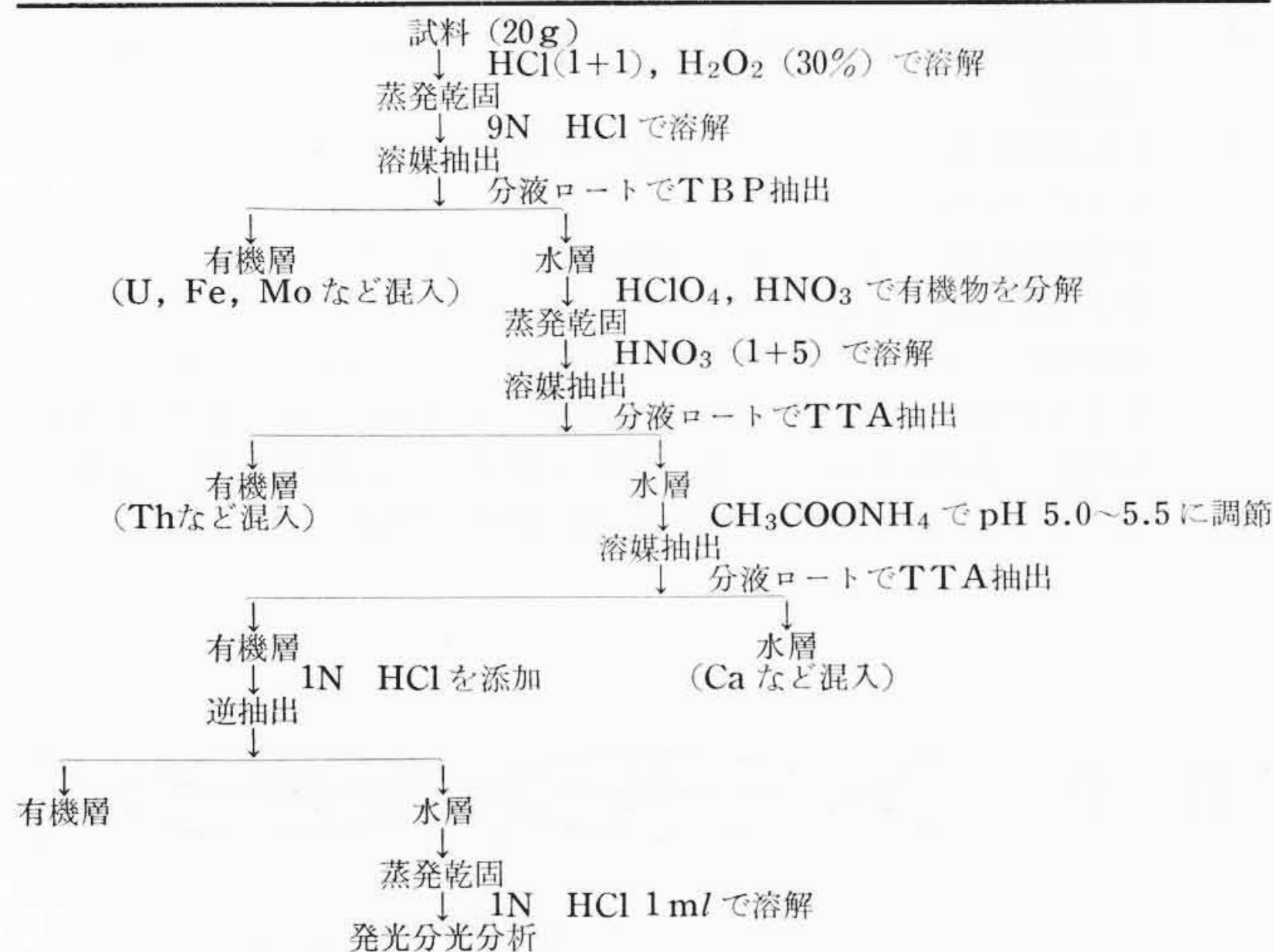
3.2 溶媒抽出分離-銅スパーク法⁽²²⁾

希土類元素のうちには、熱中性子吸収断面積のきわめて大きいもの、たとえば、Gd (44,000 ± 2,000 barns), Dy (1,100 ± 150 barns), Sm (6,500 ± 1,000 barns), Eu (4,500 ± 500 barns) などがあり、その微量分析法の確立がのぞまれる。ところが、これらのスペクトル感度は一般に他種金属元素より低いものが多く、また、多数の複雑な



第8図 銅電極

第7表 分離濃縮操作



線スペクトルにより構成されている。それで、希土類のみを選択的に溶媒抽出法により分離し、ランタン溶液を内部標準用に添加して濃縮乾固し、これを第8図のような銅電極上において、つぎのような分析条件で発光分光分析した。

回折格子 1,500 本/in, 設置角度 5.42 度

スリット 20 μ×2 mm

撮影波長域 3,200~4,450 Å

乾板 コダック SA-1

電極 第8図, 電極間隔 2 mm

発光法 高圧スパーク (1次電圧: 200V, インダクタンス: 40 μH, キャパシタンス: 0.005 μF, 二次抵抗: 残留抵抗, 放電電流: 7.75A, 放電回数: 10回/cycle)

時間 予備放電なし, 露出時間 20 秒

なお、この際の実験濃縮操作は第7表のとおりである。

従来はこれら希土類元素の分析に、Cr, Y, Er, Pd^{(19),(23)}などが内部標準物質として用いられていたが、われわれは分析する希土類と化学的性質が等しくて、蒸発特性の酷似したランタンを用いた。使用した分析線対と定量範囲は第8表に示すとおりであり、実際の試料に一定量の希土類を添加したときの分析結果は第9表に示すとおりである。定量下限は核燃料としての許容量またはそれ以下とな

第8表 分析線対と定量範囲

元素	定量用スペクトル線 (Å)	内標準スペクトル線 (Å)	定量範囲 (μg/ml)
Gd	Gd 3,422.47	La 3,936.22	2~100
Dy	Dy 3,531.71	La 3,936.22	2~100
Sm	Sm 3,568.26 3,941.84	La 3,936.22 La 3,936.22	10~200 100~1,000
Eu	Eu 3,819.66 3,688.44	La 3,936.22 La 3,936.22	1~20 10~100

第9表 添加希土類の回収定量値

試料	成分 (μg)		Gd		Dy		Sm		Eu	
	添加量	回収量	添加量	回収量	添加量	回収量	添加量	回収量	添加量	回収量
イエローケーキ採取量 2g	0	38	0	40	0	<10	0	<1	0	<1
	20.0	54	20.0	66	200.0	192	20.0	18	20.0	18
	5.0	41	5.0	44	50.0	55	5.0	5.1	5.0	5.1
UO ₂ 採取量 2g	20.0	22	20.0	24	200.0	225	20.0	22	20.0	22
	10.0	12	10.0	10	100.0	111	10.0	10	10.0	10
	5.0	5.4	5.0	4.8	50.0	52	5.0	5.0	5.0	5.0
UO ₂ 採取量 20g	2.0	2.3	2.0	2.0	20.0	19	2.0	1.3	2.0	1.3
	10.0	11	10.0	9.2	100.0	105	10.0	10	10.0	10
	2.0	2.0	2.0	1.9	20.0	18	2.0	1.9	2.0	1.9

第10表 日立教育訓練用原子炉の10%濃縮ウラン分析値

元素	UNCによる原料の分析値	われわれの分析値			
		原料粉末 A	原料粉末 B	ペレット A-4	ペレット A-7
Ag	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Al	<5	<5	<5	13	20
B	<0.1	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
C**	60	65	60	28	40
Ca	<5	<20	<20	<20	<20
Cd	0.2	0.08	0.07	<0.02	<0.02
Cr	20	16	18	16	21
Cu	1	4	4	1	1
Dy	<0.4	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Eu	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
F**	110	35.7	36.7	5.6	5.6
Fe	50	45	40	63	83
Gd	<0.4	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Mg	2	2	2	5	6
Mn	4	3	3	2	2
Mo	7.6	4	4	5	6
Ni	40	38	46	82	77
Pb	<1	<1	<1	<1	<1
Si	<20	<17	<17	30	44
Sm	—	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Sn	<1	3	4	<1	<1
V	—	<10	<10	<10	<10

* United Nuclear Corp.

(単位 ppm)

** 化学分析による

り、実際の試料の管理分析用として適当である。

以上のような分析方法を用いて、日立教育訓練用原子炉の10%濃縮ウラン原料および焼結ペレットを分析した結果は第10表に示すとおりであって、原料の分析値は大部分の元素ではUnited Nuclear Corp. で分析した結果の正当性を確認する値となったが、F, Cd ではかなり相違している。念のため数回にわたり分析したところ、精度はいずれも±2%以下であった。Cdに関するわれわれの方法は特に低濃度に適するよう開発されているので、UNCがわれわれのより高いのは分析の際のブランクがかなりあるためと考えられる。なお、ペレットにした場合、原料そのままよりも、F, Cd, C, Sn, Mnの含量は減少し、Fe, Mg, Ni, Siの含量は増加しているが、それは焼結過程において、前者は昇華、後者は混入したためと考えられる。

4. 結 言

核燃料用ウラン中の不純物分析法について種々検討し、日常の分

析に適用せしめるに至った分析方法は次のとおりである。

(1) 化学分析法

(a) 吸光光度法

Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, N, Ni, P, Si, Th の分析は「金属ウラン分析合同委員会案」や各種文献の方法にほぼ準じて行ない、F は水蒸気蒸留後、ネオトリンで発色し、間接吸光光度分析する。

(b) ポーラログラフ法

(イ) 二酸化ウランの O/U 比測定は、試料を濃リン酸に溶解し、直流ポーラログラフ法によってえた六価ウラン値から計算によって求める。

(ロ) Cd, Mn, Pb, Ni の定量には、強塩基性陰イオン交換樹脂で、多量のウランを分離し、矩形波ポーラログラフ法による。

(c) 電気伝導度法

Leco 製装置を用い、加熱により生成した炭酸ガスを水酸化バリウムに捕捉し、電気伝導度を測定して C を定量する。

(2) 発光分光分析法

(a) 担体蒸留法

酸化ガリウムを担体とし、コバルトを内標準元素とし、あらかじめ多種の標準試料を調製し、Fe, Al, Cr, Ni, Si, Mn, Mg, Sn, Pb, Mo, Cu, Ag, V, B, In を定量する。

(b) 銅-スパーク法

溶媒抽出法により、妨害する U, Th, Fe, Mo, Ca などと分離し、銅電極上にランタンを内標準元素とする試料をおき、発光せしめることにより、Gd, Dy, Sm, Eu を定量する。

以上の研究にあたり、ご懇切なご指導を賜った日立製作所の中戸川部長、川島主任研究員、熱心に協力された分析担当者各位に深甚なる謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) 日本原子力研究所分析化学研究室：原研調査報告“ウランおよびトリウム中の各種元素の分析法文献抄録” No. 13 (1959-10) (日本原子力研究所)
- (2) M. W. Lerner: The Analysis of Essential Atomic Reactor Materials, Trace Elements, July 24, 1961, (USAEC)
- (3) 金属ウラン分析合同委員会：金属ウラン中の微量物質の分析法 (1960)
- (4) J. O. Hibbits: Y-883 (1956)
- (5) F. S. Grimaldi, B. Ingram, F. Cuttitta: Anal. Chem., 27, 918 (1955)
- (6) 江見浩一, 速水謙: 日化 76, 1291 (1955)
- (7) L. G. Stonhill: Canad. J. Chem., 36, 1487 (1958)
- (8) L. E. J. Roberts, E. A. Hasper: AERE, C/R-885 (1952)
- (9) H. H. Van Tuyl: HW-24700 (1952)
- (10) G. H. Tishkoff: AECD-2005 (1948); R. M. Burd, G. W. Goward: WAPD-205 (1959)
- (11) 本島健次, 星野昭: 日本原子力学会誌 2, 1 (1960)
- (12) 中島史登: 分析化学, 9, 961 (1960)
- (13) G. W. C. Milner, L. J. Slee: Analyst, 82, 139 (1957)
- (14) F. Nakashima: Anal. chim. Acta., 印刷中 27 (1962)
- (15) 日本工業標準調査会: JIS G 1211, p. 16 (1958)
- (16) B. F. Scribner, H. R. Mullin: J. Res. NBS, 37, 379 (1946)
- (17) 森田矩夫, 武内次夫: 日本化学会名古屋地方大会 (1960-11月)
- (18) 石井大道, 武内次夫: 分析化学投稿中
- (19) J. A. Carter, J. A. Dean: Applied Spectroscopy, 14, 50 (1960)
- (20) UKAEA Industrial Group: UKAEA Report, IGO-AM/S-117 (1958)
- (21) 中島篤之助, 河口広司, 高島教一郎, 宇留野八重子: 分析化学, 10, 221 (1960)
- (22) 菅原寧, 白土房男: 日本化学会第 15 年会講演 (1962-4月)
- (23) E. J. Center: AMI-260 (1952); C. Feldman, J. Y. Ellenburg: Anal. Chem., 30, 418 (1958); 中島篤之助, 高橋正雄, 河口広司: 金属学会誌 22, 564 (1958)



特 許 の 紹 介



特 許 第 279811 号

高 砂 常 義・伊 藤 忠 二 郎

空 気 遮 断 器

空気遮断器は保守が簡単で大電流の遮断性能がすぐれているためもっとも多く使用されているが、遮断時に爆発的な大騒音を発生する。

この発明はノズル形接触子の背後に消音箱を設け、この消音箱に面積をその周囲の距離で割った値が 1 mm 以下であるような細孔を多数穿(せん)設し、排気ガスをこの細孔を通して外気に放出するようにしたものである。

周知のように絶対圧力が 2 気圧以上の空気がノズルを通して外気に放出されるとき、ノズルでの流速は最大となって音速に達する。

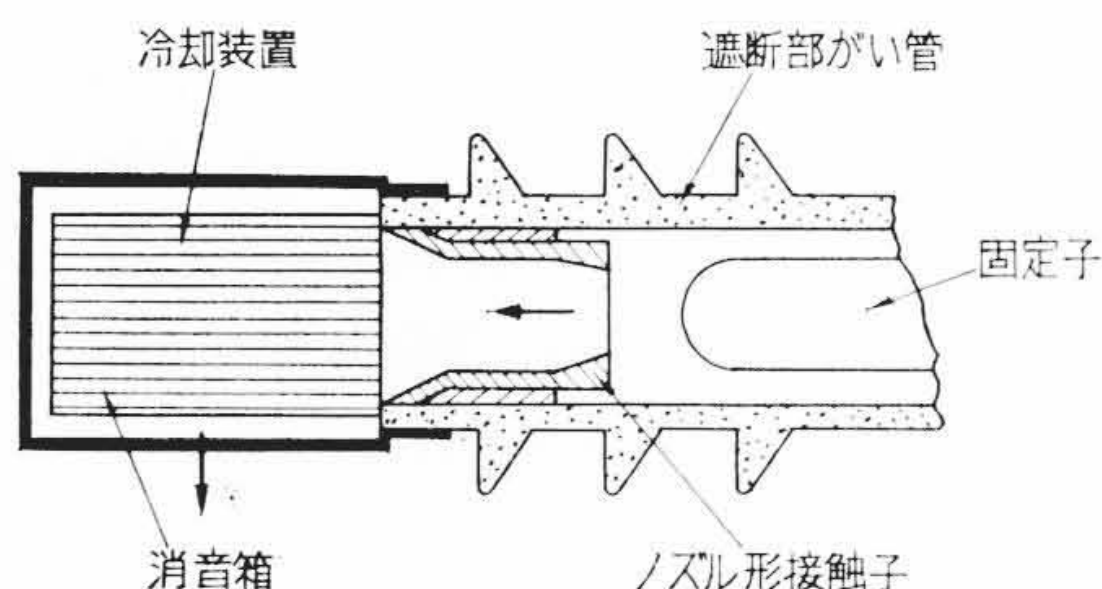
大気中への放出速度が大きいとき静止気体と衝突して大なる気流の乱れを生じ騒音が大きい、放出速度を低下すると騒音は著しく低減するので排気ガスを細孔より放出すれば、空気の粘性のために

細孔の壁に接近した空気の流速が低下するため騒音も低減する。

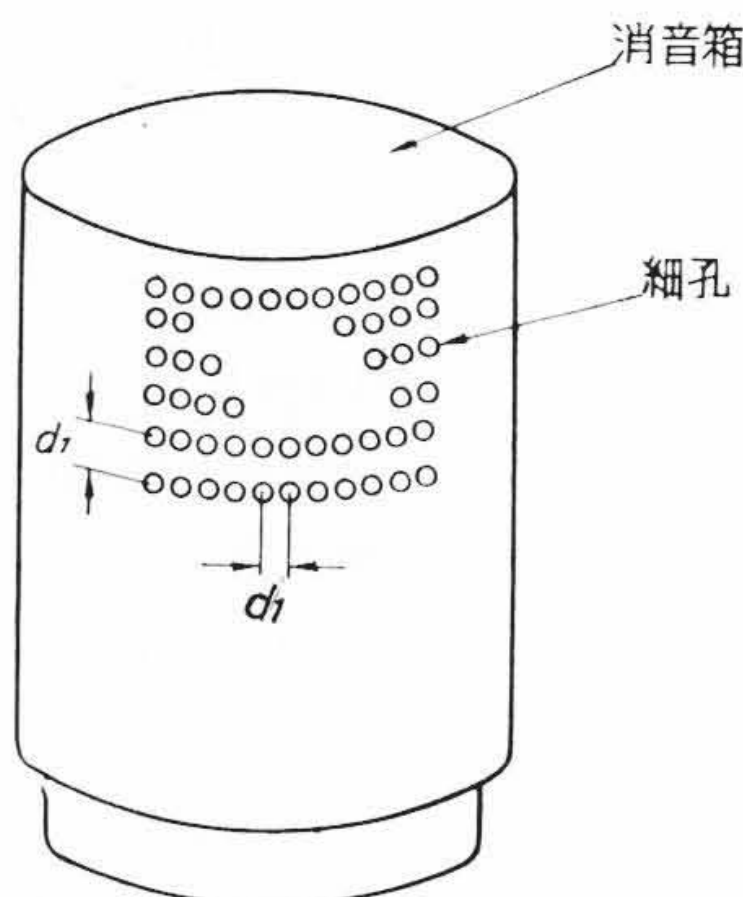
また細孔の間隔 d_1 および d_2 が小さいと、細孔から出る立体角をもって噴出している気流が隣接せる気流と干渉して流速が十分低下しないので、実験的結果より間隔 d_1, d_2 を細孔の直径の 2～3 倍以上にしたものである。

こうすることによって細孔から放出する排気ガスの流速は十分低下し遮断時の騒音を低減することができる。

(岩田)



第 1 図



第 2 図