

分光分析用 U_3O_8 標準試料の調製

1966 年 8 月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

日本原子力研究所は、研究成果、調査結果の報告のため、つぎの3種の研究報告書を、それぞれの通しナンバーを付して、不定期に公刊しております

- | | | |
|---------|----------------------------------|-----------------|
| 1. 研究報告 | まとまった研究の成果あるいはその一部における重要な結果の報告 | JAERI 1001-3999 |
| 2. 調査報告 | 総説、展望、紹介などを含め、研究の成果、調査の結果をまとめたもの | JAERI 4001-5999 |
| 3. 資料 | 研究成果の普及、開発状況の紹介、施設共同利用の手引など | JAERI 6001-6999 |

このうち既刊分については「JAERI レポート一覧」にタイトル・要旨をまとめて掲載し、また新刊レポートは「原研びおりお」でその都度紹介しています。これらの研究報告書に関する頒布、版權、複写のお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あてお申し越しください。

Japan Atomic Energy Research Institute publishes the nonperiodical reports with the following classification numbers:

1. **JAERI** 1001-3999 Research reports,
2. **JAERI** 4001-5999 Survey reports and reviews,
3. **JAERI** 6001-6999 Information and Guiding Booklets.

Any inquiries concerning distribution copyright and reprint of the above reports should be directed to the Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

分光分析用 U_3O_8 標準試料の調製

要 旨

発光分光分析用標準試料系列を調製した。基体用の酸化物は高純度の酢酸ウラニルを熱分解して作った。この酸化物に既知量の 16 元素 (Ag, Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Si) を溶液で加え、のちこれを基体用酸化物で順次希釈し標準系列を作った。試作した標準試料については分光分析で均一度試験をおこなったのち、「核燃料炉材料等分析委員会」の協力を得て共同分析を実施した。本報中に 12 元素について統計的に整理された分析結果が与えられている。ホウ素については同位体希釈—質量分析法およびクルクミン光度法の結果が補遺に述べられている。

昭和 41 年 5 月 9 日

日本原子力研究所 東海研究所
研究部分析センター (旧化学部分析化学研究室)
本 島 健 次

Preparation of JAERI U_3O_8 Spectrochemical Standards

Summary

A series (Nos. 1-5) of U_3O_8 standard samples for spectrochemical analysis were prepared. A matrix oxide was obtained by thermal decomposition of high-purity uranyl acetate. Known amounts of 16 elements (Ag, Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P and Si) in solutions were added to the matrix oxide. The oxide to which these impurities had been added was diluted with the matrix for preparing the standard series.

A homogeneity test was performed on the prepared standards by spectrochemical method. Co-operative chemical and spectrochemical analyses were carried out under the auspices of "Advisory Committee on Analytical Chemistry of Nuclear Fuels and Reactor Materials of JAERI".

Analytical results of 12 elements, statistically treated, are given in this report. Determination of boron by isotope dilution mass spectrometry and curcumin spectrophotometric method are also reported in an appendix.

May, 1966

KENJI MOTOJIMA

Division of Research, Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute

目 次

1. まえがき (歴史的経過)	1	5.1 共同分析を実施するための組織	12
2. 標準試料とは (分析済み試料)	2	5.2 化学分析値の整理	13
2.1 標準試料と一次標準	2	5.3 分光分析値の整理	22
2.2 "Certified Reference Materials" について	2	5.4 現状での整理結果	32
2.3 標準分析法と標準試料	2	6. 物理的性質, その他	33
2.4 原子力分野における標準試料	3	6.1 物理的性質	33
3. 試作 U_3O_8 分光分析用標準試料の調製	6	6.2 包装その他	33
3.1 調製法の概要	6	7. 補 遺	39
3.2 不純物添加工程	7	7.1 同位体希釈-質量分析法によるホウ素	
3.3 熱処理および混合工程	7	の定量	39
4. 純度検査および均一度試験	9	7.2 吸光光度法によるホウ素の定量	39
4.1 純度検査法	9	あとがき	40
4.2 均一度試験法	10	文 献	40
5. 試作標準試料の分析	12		

Contents

1. Introduction	1	5. Co-operative Analysis of the U_3O_8 Standard	12
2. Standard Samples - Analyzed Samples	2	5.1 Organization for Co-operative Analysis	12
2.1 Standard Sample and Primary Standard	2	5.2 Treatment of Results of Chemical Analysis	13
2.2 Certified Reference Material	2	5.3 Treatment of Results of Spectrochemical	
2.3 Standard Analytical Methods versus		Analysis	22
Standard Samples	2	5.4 Resúme	32
2.4 Certified Reference Materials in Nuclear		6. Physical Properties and Miscellaneous	33
Application	3	6.1 Physical Properties	33
3. Preparation Procedure of U_3O_8 Spectrographic		6.2 Package	33
Standard	6	7. Appendix	39
3.1 Scope	6	7.1 Determination of Boron by Isotope Dilution	
3.2 Addition Process for Impurity Elements	7	Mass Spectrometry	39
3.3 Heat Treatment and Mixing	7	7.2 Determination of Boron by Spectrophoto-	
4. Testing Method for Purity and Homogeneity	9	metry	39
4.1 Purity Test	9	Acknowledgment	40
4.2 Homogeneity Test	10	Refepence	40

1. ま え が き (歴史的経過)

原子炉燃料用金属ウランまたはウラン化合物中の微量不純物の日常分析には発光分光分析法、とくに担体蒸留法が迅速で優れており広く用いられている。その際必要となる標準試料としてわが国では従来、米国原子力委員会所属の New Brunswick Laboratory (以下 NBL と略す) で調製された 65-系列または 95-系列 U_3O_8 Standard を輸入し、使用していた。

1957 年以来、原子燃料公社の金属ウラン製錬専門委員会内に金属ウラン分析合同委員会が設けられ、金属ウラン中の微量不純物分析法の研究開発がおこなわれ、注目すべき多くの成果を収めている¹⁾。この審議の過程で標準試料の必要性が痛感され、その作製を原研または原燃でおこなうことが要望された。そこで同委員会分光分析小委員会の研究用として約 1 kg の U_3O_8 および ThO_2 の標準系列を原研分析化学研究室で作成し提供した。しかし、当時は十分な純度の基体物質を必要量得ることができず、したがって正確な標示値をつけた標準試料とはなし得なかったが、標準試料の作成に貴重な経験を得ることができた。

発光分光分析用 U_3O_8 標準試料作成の前提となるものは、十分な量の高純度 U_3O_8 を入手することである。NBL では電解精錬により得られた金属ウランを出発物質とし、これを U_3O_8 に変えて用いている。ところが我

国では十分量の高純度金属ウランを早急に入手することは困難であり、いくつかのウラン化合物につき、その純度、 U_3O_8 への変換の難易などについて調査をおこなった結果、三菱金属鉱業研究所の原子燃料研究室で特別な注意を払って精製した酢酸ウラニルが満足しうる純度を有し、このものを加熱分解して U_3O_8 に変えることもさほど困難でなく、また同社で均一に混和することの経験をもっていることなどから、同社の特別な協力を得て製造することにした。幸い 37 年度の核燃料費の一部を使用することが認められ、38 年 9 月に製造を開始し、一年を費して 38 年 9 月に製作を終了した。

作成された標準試料の化学分析値を決定する仕事は、原子力研究所分析化学研究室、原子燃料公社分析課ならびに核燃料・炉材料等分析委員会の委員の方々の全面的協力を得ることができ、38 年 9 月から 39 年 3 月に至る間に、予定の作業をきわめて迅速に終了することができた。添加された 16 元素のうち、分析法についてさらに検討を要する 4 元素を除く 12 元素について、信頼度の高い標示値を与えることができたものと考えられる。

またこれらの概要は、IAEA の Panel on Analytical Chemistry of Nuclear Materials (1964 年 3 月、ウィーン) で本島により報告された。

2. 標準試料とは—分析済み試料—

2.1 標準試料と一次標準

化学分析における標準試料とは、均一安定な物質で分析対象と化学的・物理的性質が似ており、高い正確さでその化学組成が知られている物質を意味する。“Standard Analyzed Sample” または “Certified Reference Material” と呼ばれる物質で、その最重要の点は化学組成が既知であることである。このほかに一次標準(Primary Standard) と呼ばれる物質もある。これは一般には、高純度の元素または化合物で、その純度がたとえば National Bureau of Standards のような権威ある機関によって確認された物質である。ウラン濃縮度測定のための一次標準は、Oak Ridge National Lab. で調製された ^{235}U (99.82%) および ^{238}U (99.9996%) である。またウラン精鉱などの分析標準として作られた NBS の U_3O_8 (99.94%) や NBL-No. 16 uranium metal などが “Standard Analyzed Sample” である。その標定は酸化還元滴定法によっておこなわれるのであるが、その一次標準は NBS 96 a 重クロム酸カリウムである。

以上の記述からも明らかのように、一次標準はむしろ、長さ、重量、時間または原子量など分析化学の分野以外で使われる標準に近い。先にのべたウラン濃縮度測定のための一次標準作成の過程で、天然ウランの原子量が 238.037 から 238.07 に変更すべきことが示唆されたことからしても、一次標準の意味は良く理解できるであろう。そこで化学分析に特有なのは Standard Analyzed Sample または Certified Reference Material であるということになる。

2.2 “Certified Reference Material” について

このような “Certified Reference Material” が分析技術上重要であるのは、それが化学分析の正確度(Accuracy)を保証するのに有用だからである。これに対し精度(Precision)とは、ある定まった方法またはオペレーターの与える結果の“くり返しの再現性”である。精度の高いことは必ずしも正確度を保証しない。

標準試料の意義は、それが分析対象と同様に (alike) 挙動し、従って種々の誤差要因が、分析対象と標準試料に対し同様に働き、かくすれば正確度が保証されるだろうということにある。従って分析結果の正確度を保証するには実は分析対象と同じ位の種類の標準試料が望ましいということになる。これはもちろん不可能なことであり、従ってどのような標準試料を作るかを選択することが第一に重要なこととなる。次に必要な前提は均一な物質が十分な量得られることであり、また安定で保存に堪

えることも必要である。しかしもっとも重要なことは、十分信頼できる分析法が確立していることである。以上の前提をすべて満足することは出来ない場合が多いし、また正確度の高い分析のための標準試料を得るために信頼度の高い分析法を必要とすることは矛盾でもある。標準試料発展の歴史をここで述べることは適当でないので割愛するが、歴史的には標準試料と分析法が相互依存の関係にあり、一方の進歩は他方の進歩を促進したということを示すに止めたい。HILLEBRAND, LUNDELL らの “Applied Inorganic Analysis” なる分析化学者なら誰でも知っている古典的名著²⁾は NBS における標準試料作製の経験にもとづいたものであり、また 1951 年に U. S. Geological Survey で調製された Diabase (W-1) と Granite (G-1) の分析のための標準試料が、分析法の進歩と地球化学の進歩に及ぼした貢献は巨大なものであったことを付け加えておこう³⁾。

2.3 標準分析法と標準試料

標準試料を化学分析技術体系の中心に据えることは米国においてもっとも発展させられてきた。1905 年に 4 種の鑄鉄標準が NBS において作られて以来、現在では 600 種に及ぶ標準試料が利用できる状態にある。わが国ではこれに対し標準分析法 (JIS 法、ふるくは JES 法) の規格化が努力され、標準試料を分析技術体系の中心に据えるという思想は発展しなかった。このような伝統の相異は米国とわが国との生産の発展の度合いの差と、当事者の基本的な考え方の相違に基くものであろう。

ところで分析方法をとりきめる方法と標準試料を中心にしてゆく方法とを比較する場合、後者には少なくともつぎのような利点がある。第一は新しく優れた分析方法が常に利用でき、時としては全く斬新な原理にもとづく分析手段さえ直ちに採用されうる。そしてこのことは実情に即した分析法の開発を促進することになる。第二はより正確な分析法の開発を促進することであり、第三は機器分析法を媒介として大量正確な分析管理従って工程管理を進展させること、第四は売買契約の合理化をもたらすことであろう。JIS 法が定められると、いかに便利迅速な方法が実際には適用されていても取引の際には売買側が双方とも JIS 法により取引せねばならぬといったことがわが国では生じていた。そのために JIS 法は 3 年に 1 度改訂するとか、なるべく多くの方法を採用するとかいった改正が数年前からおこなわれてはいるが、積極的に標準試料を作製する努力は十分でなかった。

鉄鉱石の大量の輸入や鉄鋼輸出の増大に伴って、鉄鋼

連盟で、約 22 種類の鉄鋼標準試料の作製が 1957 年におこなわれた。このような事例は大量の取引の発展が標準試料の作製を必要とすることを示している。鉄鉱石などの場合には、売る側と買う側の分析値を双方の標準試料を交換して確認しあうことにより契約を成立させているのである。標準試料はこのような意義と使われ方をしているということをこの際のとておきたい。そしてこのような標準試料作製への動きは、わが国でもようやく始められつつあるが、主として民間団体の努力によるもので国立機関の積極的参加が要請されている。

2.4 原子力分野における標準試料⁴⁾

米国においては AEC 内に "Advisory Committee for Standard Reference Materials and Methods of Measurement" という名称の組織があり、このほかにも各種の組織があって多くの標準試料や標準物質を調製している。また AEC に属する分析化学のための研究所である NBL の主要な事業は標準試料の調製にあてられている。

TABLE 1 に米国における核燃料および炉材料に関する標準試料をまとめておいた。個々の試料についての解説は文献 4), 5) を参照されたい。

これらの標準試料のあるものは一般にも供給されるが、ある種のものには AEC との契約者にだけ提供されるといったものも含まれている。TABLE 1 で示されているように多数の標準試料が作られているにもかかわらず、NBL の所長である C. J. RODDEN は、現状では原子力分野の必要を満たすには極めて不十分であり、とくに新しい形式の原子炉の開発などに応じて各種の標準試料が要望されていると述べている。

われわれが試作した発光分光分析用 U_3O_8 標準試料は TABLE 1 の NBL 95-系列分光用標準試料に対応するものである。このような標準試料を現状の体制で継続的に供給してゆくことは困難であるが、今回の試作経験を手掛かりにして、いくつかの標準試料の試作をしていく予定である。ところで将来どのような標準試料から着手すべきかは、原子炉の開発計画が明確でないと困難になることを付言しておきたい。

TABLE 1 Standards in the nuclear energy program⁴⁾

Standard No.	Uranium isotopic standards			
	Isotopic abundances, %			
	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁶ U	²³⁸ U
U005	0.0023	0.483	0.0046	99.51
U010	0.0054	0.991	0.0067	98.99
U015	0.009	1.51	0.016	98.47
U020	0.012	2.01	0.016	97.96
U030	0.018	3.01	0.020	96.95
U050	0.028	4.95	0.048	94.98
U100	0.068	10.19	0.038	89.70
U150	0.100	15.30	0.066	84.53
U200	0.125	19.80	0.209	79.86
U350	0.249	34.89	0.170	64.69
U750	0.593	75.12	0.252	24.03
U800	0.660	80.07	0.246	19.02
U850	0.64	84.99	0.37	14.00
U900	0.77	90.10	0.33	8.80
U930	1.08	93.27	0.205	5.44

Naturally occurring minerals for use in the analysis of uranium-bearing materials

Sample No.	Material	U_3O_8 content, %
1	Phosphate rock	0.029
3A	Pitchblende mixture*	4.3
6	Pitchblende ore	53.5
4	Carnotite	0.18
5	Carnotite	0.11

* Sample No. 3A was prepared by ball-milling pitchblende ore with dunite.

Standards for use in the calibration of counting apparatus used in prospecting

NBL No.	Material	U content, %
73	Pitchblende*	1
74	Pitchblende*	0.1
75	Pitchblende*	0.05
76	Pitchblende*	0.01

* Pitchblende diluted with dunite.

Analyzed sample No. 16. Uranium metal

Element	Values, ppm
Aluminum	10
Boron	0.23
Carbon	410
Copper	2
Iron	45
Lead	1
Magnesium	2
Manganese	6
Nickel	45
Nitrogen	40
Potassium	<1
Silicon	50
Silver	<0.1
Sodium	2
Thorium	0.3

Note: < = less than.

Analyzed sample No. 17A. UF₄. chemical values on UF₄ basis

Total Uranium	75.8%
U ⁴⁺	74.2%
UO ₂ (ammonium oxalate insoluble)	0.31%
UO ₂ F ₂	2.0%
UF ₄	97.6%
Fe	20 ppm
Ni	16 ppm
Cr	3 ppm

Analyzed sample No. 17A. UF₄. Spectrographic on uranium basis (ppm)

Ag	a 0.2	Cu	4	P	<10.0
Al	<8	Fe	26 d	Pb	<1
B	0.2	Mg	25	Si	<20
Ca	<2	Mn	<4	V	<20
Cd	<0.2	Mo	<4	Sn	<1
Co	<2	Na	2	Zn	<20
Cr	<4	Ni	<20		

Note: a=about
d=densitometer

Analyzed sample No. 18. UO₂

U	82.10%
HCl, insoluble	0.6%
NO ₂	0.9%
H ₂ O	0.6%
Fe	12 ppm
Ni	2 ppm
Cu	<1 ppm
Cd	<0.2 ppm
Cr	3 ppm
Mo	<1 ppm
Bulk density	2.6±0.2 g/ml
Tap density	4.0±0.2 g/ml

Analyzed sample No. 65 (1 to 5). U₃O₈ samples for spectroscopic analysis
Values in parts per million (based on metal)

Element	65-1	65-2	65-3	65-4	65-5
Boron	2.0	1.0	0.5	0.25	0
Cadmium	1	0.5	0.2	0.1	0
Chromium	45	25	12	8	
Copper	53	23	12	6	about 1
Iron	100	55	28	20	10
Manganese	24	12	6	3	about 0.5
Molybdenum	4	1.5	1.0	0.5	
Nickel	100	48	22	13	6
Phosphorus	200	100	50	20	0
Silicon	125	60	25	17	6
Silver	2.3	1.1	0.6	0.2	
Vanadium	100	50	20	10	1

Sample No. 26-1 to 26-6. ThO₂ for spectroscopic analysis

NBL	26-1	26-2	26-3	26-4	26-5	26-6
Element	A	B	C	D	E	F
Al	500	200	100	50	20	10
Fe	500	200	100	50	20	10
Mo	500	200	100	50	20	10
P	500	200	100	50	20	10
Si	500	200	100	50	20	10
V	500	200	100	50	20	10
Zn	500	200	100	50	20	10
Be	170	70	35	17	7	4
Bi	50	20	10	5	2	1
Co	50	20	10	5	2	1
Cu	50	20	10	5	2	1
Mg	50	20	10	5	2	1
Mn	50	20	10	5	2	1
Ni	50	20	10	5	2	1
Pb	50	20	10	5	2	1
Sn	50	20	10	5	2	1
Ag	5	2	1	0.5	0.2	0.1
B		7*	5*	4*	3*	2*
Cd	5	2	1	0.5	0.2	0.1

Note: Figures given are amounts added except as asterisked.
This material is to be used for visual estimation.
Cooperative laboratory results indicated that the data given is within ±25 per cent of the stated value.
* Determined values.

Analyzed sample No. 19. Thorium metal

Element	Values, ppm
Aluminum	a 20
Boron	a 1
Beryllium	a 150
Calcium	<10
Copper	<5
Iron	140
Magnesium	<10
Manganese	a 2
Nickel	a 10
Lead	a 4
Silicon	a 20
Uranium	a 2
Nitrogen	60
Carbon	230
HCl, insoluble	1%

Note: a=about

Analyzed sample No. 7. Monazite sand

	Percentage
ThO ₂	9.65
U ₃ O ₈	0.38

Thorium standards		
Sample No.	Thorium, %	Uranium, %
79	1.01	0.04
80	0.101	0.004
81	0.051	0.002
82	0.020	0.0008
83	0.0102	0.0004
84	0.0011	0.00004

Zirconium standards						
	ZAS-1	ZAS-2	ZAS-3	ZAS-4	ZAS-5	ZAS-6
Al*	42	56	79	125	174	252
B	Not agreed upon					
Cr†	124	110	82	83	108	245
Co*	<0.1	1.6	0.8			<0.1
Cu*	16	479	197	28	97	10
Hf	Not agreed upon					
Fe†	730	820	540	450	630	1120
Mg†	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Mn*	26	27	24	20	26	17
Mo*	<0.1	1.2	0.5			0.8
Ni	Not agreed upon					
Pb	Not agreed upon					
Si†	52	58	109	106	82	110
Sn	Not agreed upon					
Ti*	10		4			13
V	Not agreed upon					
W†	312	76	233	290	483	19

* = Accepted values.

† = Provisional values.

Tentative values of beryllium metal standards
(Based on chemical analyses)

Element	New brunswick laboratory standard No. 85	New brunswick laboratory standard No. 86	New brunswick laboratory standard No. 87	New brunswick laboratory standard No. 88
Cu	30	300	210	250
Mo	5	25	32	51
Ni	80	200	210	370
Co	10	30	10	10
Fe	400	1400	1700	2500
Mn	80	120	215	250
Si	580	650	1300	1450
Cr	70	200	250	430
Al	100	1400	1300	1400
Mg	90	60	170	50
B	1.1	50	1.3	1.0
N	55	70	120	110
C	500	400	500	400
BeO	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
Be	99.0%		99.25%	99.5%

Note: Values in parts per million except where noted otherwise.

5Y303 Zircaloy-2			
Sn	1.34%	Hf	70
Fe	0.125%	Pb	90
Cr	0.106%	Mg	12
Ni	0.051%	Mn	26
C	45	Mo	<5
Al	55	Si	46
B	0.3	Ti	<10
Cd	<0.1	V	<5
Co	<2	W	108
Cu	13		

Note: All values in parts per million except where otherwise indicated.

Analyzed sample No. 72 (1 to 5). Beryllium oxide samples for spectroscopic analysis
Values in parts per million (based on metal)

Element	72-1	72-2	72-3	72-4	72-5
B	5.3	2.3	1.3	0.8	0.3
Fe	2070	1070	570	170	70
Al	a 2200	a 1150	700	290	180
Mg	500*	200*	100*	50*	a 60
Ni	500	200	100	50	<2
Mn	540	200	100	50	<10
Cr	450	180	90	50	4
Cd	6	2*	1.0*	0.5*	<3
Li	5*	2*	1*	0.5*	<0.1
Ca	1000*	500*	200*	100*	a 60
Co	20	10	5*	2*	<2
Cu	100	50	20	10	<4
Zn	460	210	115	70	20
Ag	10	5	2	1	<0.1
Pb	50	20	10*	5*	<4
Si	2120	1180	750	480	230
Mo	50	18	8	5	<2

* amount added to blank material 72-5

a about

< less than

Suggested standards

1	B ₄ C
2	B ₄ C in a Zircaloy matrix
3	Niobium
4	Niobium-uranium
5	Niobium-zirconium-tin
6	Niobium-uranium-tin-zirconium
7	Molybdenum
8	Hafnium

3. 試作 U_3O_8 分光分析用標準試料の調製

3.1 調製法の概要

Fig.1 に調製法のフローシートが示されている。高純度の酢酸ウラニルの精製、熱分解、粉碎および混合工程は三菱金属鉱業原子燃料研究室が、不純物元素の添加によるいわゆるヘッド U_3O_8 (No.0) の製作と分析検査および混合過程における均一度試験は日本原子力研究所分析化学研究室が担当した。均一度試験には原子燃料公社分析課の好意で同所に設置されている直読式分光分析器 (Jarrell-Ash 社製) を使わせて載いた。

Fig.1 の熱分解工程は容器の関係で一回に酢酸ウラニルで約 600 g である。一回の分解毎に三カ所から分析試料をとり原研に送って純度を調べ、もっとも純度の高い

ものは No.5 用として集積し、純度のやや劣るものは、ヘッド用として集積する。検査の規準としては NBL の 65 系列 No.5 を使用した。熱分解は最初耐熱鋼に白金ライニングをしたポートを使用しておこなったが得られた粉末が細かすぎて分光分析用に適当でないと判断されたので、熱分解条件を検討して 1100°C の高温焙焼をおこなうこととした。この際白金ライニングが破れてかなりの試料に耐熱鋼成分の汚染が生じ、アルミナポータに白金ライニングをおこなった熱分解容器を新たに製作し直した。原研が担当した不純物添加工程用の基体 U_3O_8 は低温 (800°C) 焙焼により得られた 2 kg の U_3O_8 である。不純物の添加方法としては溶液添加法によりいわゆ

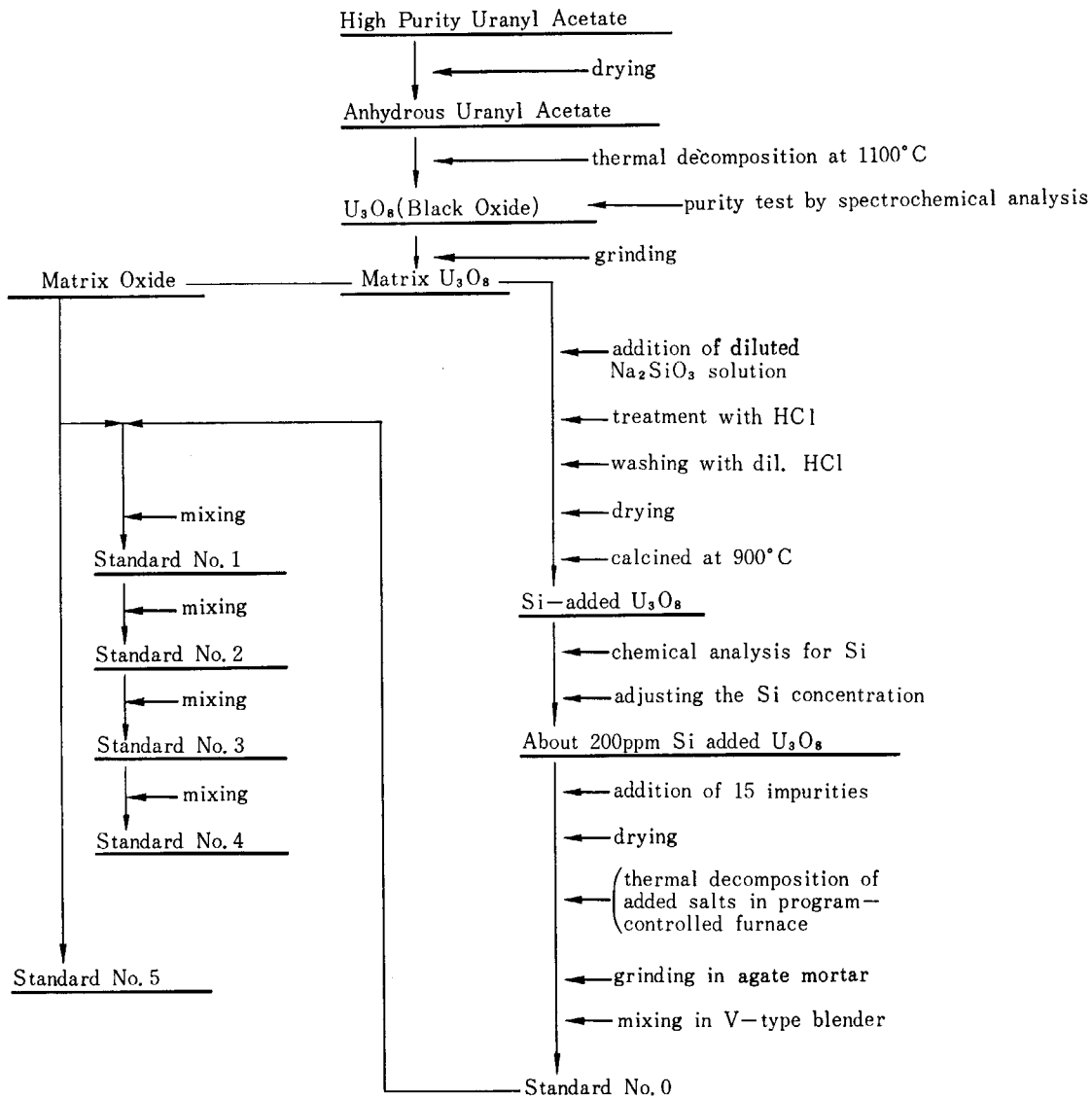


Fig. 1 The flowsheet of the preparation procedure

るヘッドを作り、それを基体 U_3O_8 で希釈混合して標準系列をつくる方法をとった。NBL では系列をすべて溶液添加法によって製作している。どちらが良いかは簡単に言えないが、溶液添加により不純物を加え熱処理した後の粉碎工程には、実際問題としてメノウ乳鉢を使用しなければならない。メノウ乳鉢の大きさには制限がありケイ素の汚染は避けられない。それで工程の短縮と、なるべくメノウ乳鉢を使用しないために上記のようなプロセスを採用した。混合にはプラスチック製容器を使用するので汚染の心配は著しく減少する。しかし不純物の添加により粉末の性状は変化するので、混合には十分な注意が必要である。今回の経験でも大容量のV型ブレンダーでは混合は不十分で、プラスチックボールを入れたMixer-Millを使用する必要があることが均一度検査の結果示された。

3.2 不純物添加工程

溶液添加法により不純物を添加するとき考慮せねばならないのは、添加後の熱分解工程で塩類が揮散することなく酸化物等に変化することである。そのために添加塩類の化学形を慎重に選定せねばならない。この時間問題になるものとしてケイ素がある。溶液にするためにはケイ素はケイ酸ナトリウムにしなければならないが、そのままでは不必要なアルカリが多量に添加されてしまう。実際の分析試料にはこのように多量のアルカリは存在しないのが普通であるから、これを避けるためにつきのようにまずケイ素を含有させた U_3O_8 を調製し、ついで他の不純物を添加するようにした。すなわち基体 U_3O_8 の一部をとり希ケイ酸ナトリウム水溶液中に投入し、塩酸を加えて酸性とし、ケイ酸を U_3O_8 に沈着させ、塩酸ついで水で傾斜法により洗浄する。乾燥後電気炉中で 900°C で焼灼する。メノウ乳鉢で粉碎混合したのち化学分析法でケイ素含有量を測定する。測定の結果は $90\sim 95\%$ のケイ酸が上述の酸分解で U_3O_8 中に沈着することが示された。測定結果にもとづいてこれに計算量の基体 U_3O_8 を加えて再びメノウ乳鉢で混合し、約 200 ppm のケイ素を含む U_3O_8 を作った。このようにして不必要なナトリウムの混入は著るしく低減された。ケイ素の添加された U_3O_8 をUとして 400 g ずつ白金皿にはかりとり、これにそれぞれ正確に調製した金属塩溶液を一定量ずつ器壁につかぬよう注意して添加し、乾燥後熱分解する。添加溶液の濃度は予備実験をおこなって正確な添加と器壁を濡らさないで U_3O_8 にちょうど吸収される液量となるように定めた。添加すべき不純物元素は5つに分類して溶液で混合し、 5 ml 中に必要濃度の元素が含まれるように調製した。これらはTABLE 2 にまとめてある。添加に用いた試薬は定性分光分析をおこなって純度を検定した。また添加が正確かつ迅速におこなえるよう、沈殿などを生じない範囲で混合をおこなった。原液の標定は

TABLE 2 Stock solutions added to the U_3O_8 standard

Elements	Chemical forms at weighting	Concentration g/ml	
Solution A	Al $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	2.5/250	Junsei
	Mg Metal	1.2 ₅ /100	Asahi Kasei
Solution B	Fe $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3.7 ₅ /250	Kishida
	Mn Metal	1.2 ₅ /100	Yoko- zawa
Solution C	Ni Metal	5.0/250	Yoko- zawa
	Cr Cr	2.5/250	Koso
Solution D	P $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	3.7 ₅ /250	Koso
	Ca CaCO_3	1.2 ₅ /100	Junsei
Solution E	B H_3BO_3	0.8/100	Kanto
	Ag AgNO_3	0.8/100	Johnson Matthey
	Li Li_2CO_3	0.8/100	Kanto
	Mo $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.8/100	Johnson Matthey
	Co Metal	0.8/100	Yoko- zawa
	Cd Metal	0.8/100	Johnson Matthey
	Cu Metal	1.6/100	Johnson Matthey

分析化学研究室の常法によった。

3.3 熱処理および混合工程

TABLE 2 で示すような塩類として基体 U_3O_8 に添加された不純物元素は、そのままでは実際の分析試料中に含まれる分析対象元素の存在状態とは異なるであろう。分析試料が金属ウランである場合、それを U_3O_8 に変換すれば、不純物元素も多くは酸化物になっていると思われるが、確かなことは判らない。とくに微量元素の存在状態を明らかにすることは難しい。標準試料として必要であるのは、分析対象と同じ分析操作を施した時に問題となる不純物元素の挙動が分析試料と相似であればよいということである。VAINSHTEIN⁶⁾ らは放射性同位元素を用いて種々の高沸点酸化物からの各種元素の蒸発分離について検討し、標準試料の作製方法によっても蒸発挙動が異なることを示している。われわれが採用したのはいわゆる“Wetting”法と“固体混合法”の間である。そして“Wetting”法により作られた酸化物からの高温での蒸発挙動は、固体混合法で作られたものと近いことが示されている。この経験は従来のわれわれの小規模の実験とも一致する⁷⁾。

添加塩類の分解温度と、揮散温度の数値を比べてみると16種の添加塩類すべてに矛盾しない分解温度は存在しない。しかし従来の経験では、たとえばカドミウムなどは 600°C 以上で揮発するはずであるが、ppm程度の微量の場合、 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 位でも余り損失がないことが判っている。

以上のような諸点を考え合わせて Fig. 2 に示すような温度プログラムに従って加熱分解をおこなうことにした。

このプログラムの意味は、最初一定速度でゆっくり昇

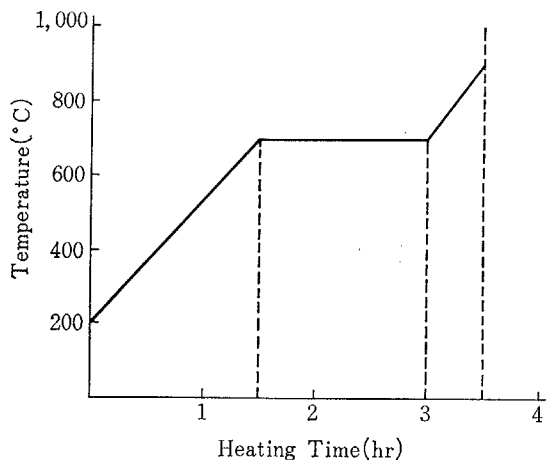


Fig. 2 Heating program of thermal decomposition of added salts in U_3O_8

温させる。この間にほとんどの塩類は分解し、酸化物等になると考えられる。そして $700^{\circ}C$ でそのまま保持し、分解を完全にする。最後に $900^{\circ}C$ まで急速に加熱上昇させる。これは塩類溶液中の過剰酸により、一部変化した酸化ウランを完全に八三酸化ウランにするためである。

以上のようにこの熱分解プログラム設定の根拠は経験的なものであるが、後述の分析結果で示されるように添加値と分析値は極めて良い一致を示し、低沸点元素（カドミウム、ホウ素等）の損失もなかった。

以上の加熱分解工程に用いた装置には、特別に設計した縦型管状炉（Photo 1）を用いた（中野電子工業製）。

温度制御およびプログラム制御装置は大倉電気製（PID 調節器、プログラム発信器および電子管式記録計）である。

炉心管は Leco 製のジルコニア管で、一回に処理できる量は約 200 g であった。

焼灼された U_3O_8 はデシケータ中で冷却後、石川式粉碎機によりメノウ乳鉢を用いて 30 分十分に粉碎混合し、ポリエチレン瓶に貯蔵した。所定量の調製が完了した後、容量 3 l のポリエチレン製の V 型ブレンダーで 1 時間混合した。このようにして得られたものが、Fig.1 のフローシートに示す Standard No.0 である。

このようにして作られた Standard No.0 は塩類溶液の添加のために焼結されていて基体用の酸化ウランとはやや性質が異っていた。この工程は、三菱金属鉱業の分担する工程より、かなり早い時期に終了したので、その一部をとり基体酸化ウランで希釈して標準系列を作り試用してみた。その結果、NBL の標準試料系列や、金属を酸化して得られる八三酸化ウランに比して、粘り易く使い難いことが見出された。電子顕微鏡等により調査の結果、粉末粒子が細かく、凝集し易いためであることがわかった。そこで希釈に用いる基体用 U_3O_8 の改質をお

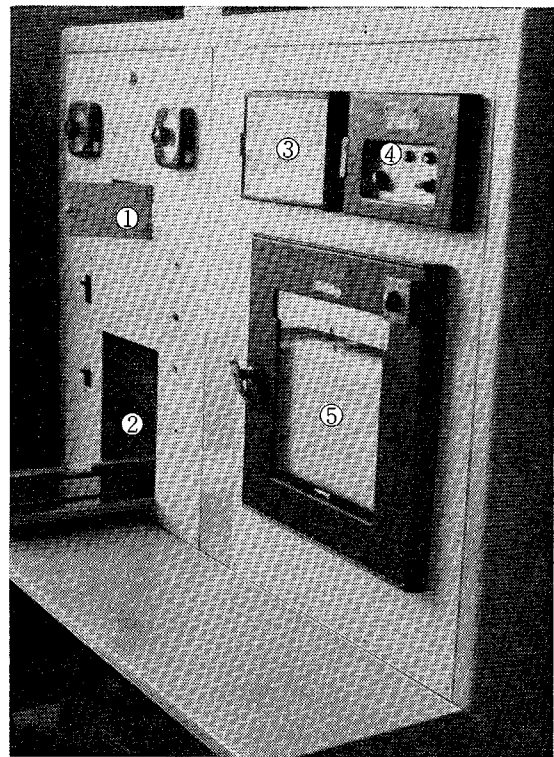


Photo 1 Upright type tubler furnace (Nakano Electronics Co.)

- ① Electric furnace
- ② Draw out opening of furnace core
- ③ Program generator (Ohkura Electric Co.)
- ④ PID controller (Ohkura Electric Co. Type III)
- ⑤ Temperature recorder (Ohkura Electric Co.)

こなうこととし、三菱金属鉱業と協議の上酢酸ウラン塩の熱分解温度を $850^{\circ}C$ から $1100^{\circ}C$ に上昇させることとした。これについては 6.1 を参照のこと。

いずれにせよ Standard No.0 と、高温焙焼された基体酸化物の粉末性状は異なることが予想されたので標準系列の No.1 の作製には、珪素の多少の汚染を覚悟して、メノウ乳鉢による混合をおこなうこととした。この作業はウランの飛散と塵埃による汚染を避けるためグローブボックス中で、小さいバッチに分けておこなった。その後 Spex 社製 Mixer-Mill で混合し、さらに V 型ブレンダーで混合した。この工程後に 10 点から、ランダムに 1 g ずつのサンプリングをおこない、均一度試験をおこなった。均一度が確かめられたのち、No.2 の希釈工程に移ることとした。以上のような面倒な工程をおこなったために、手待ち時間が多くなり予想以上の時間を要することとなった。このような面倒な工程に快く協力され、相次ぐ工程の変更にも積極的提案を惜しまれなかった三菱金属鉱業原子燃料研究室の方々に厚く感謝したい。お互い始めてであっただけに慎重でありすぎたかも知れなかったが、標準試料に関する限り慎重すぎるということはないということが、貴重な教訓であった。

4. 純度検査および均一度試験

4.1 純度検査法

基体用として加熱分解された U_3O_8 は、1 バッチ (酢酸ウランとして 600 g) ごとにランダムに 3 個の分析用試料を抜き取り、純度試験をおこなった。純度試験の基準としては、NBL の 65 系列の 5 および 6 を用いておこなった。試験方法は蒸発法⁸⁾によった。蒸発法の実験条件は次のとおりである。

試料採取量 U_3O_8 50 mg 3 回を同一コレクターに集める。

蒸発温度 2050°C

発光方法 直流アーク 10A

一部の分析試料は三菱金属鉱業大宮研究所で、 Ga_2O_3 を担体とする担体蒸留法による分析をおこなった。これらの分析結果の一部を TABLE 3 に示しておく。これらの管理分析を実施した結果、次のような事実を確認することができ、工程の改善に役立たせることができた。

A. 初期にかなり多量の銀が含まれており、これは原料イエローケーキに起因することが認められた。

B. 酢酸ウランの再結晶回数は 2 回で十分であり、それ以上増やすと、かえって純度は落ちることがわかった。この問題は容器の改善をおこなって解決された。

C. 酢酸ウラン塩の分解を清浄な実験室でおこなった場合と実際製造に使用したマッフル炉中でおこなった場合とでホウ素含量が異なること、このことは原料酢酸ウランの精製に注意するより加熱分解工程で汚染が生じ易いことを示すもので、マッフル炉中の通気を改良してやや改良された。

D. 前述のように U_3O_8 の粉末性状の改質のため、高温長時間の焙焼に切換えた時、白金ライニングの鋳打部から耐熱鋼組成の汚染が生じることが見出された。ボートの基材をアルミナ磁器に変え、それに白金ライニングを施すことにより解決された。

E. 以上のような注意にもかかわらず、ホウ素、ケイ素、鉄等の含量はバッチ毎に若干異なる。純度に応じてヘッド用、基体用と選別をおこなった。

TABLE 3 Examples of results of purity test

Elements	Samples	Values in ppm (Based on metal)													Lab.										
		Ag	Al	B	Bi	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	P		Pb	Si	Sn	V	Zn					
Starting materials	NBL 65-4	0.2		0.25		0.1	8	6	20		3	0.5	13	20		17		10							NBL JAERI
	NBL 65-5			0.03			7.5	5.9	16	2.7		0.8	10.8			6		1							NBL JAERI
Starting materials	twice recrystallized uranyl acetate	0.2		<0.05		<0.1	<3	2-5	<14	<2	<2	<1	<2	<5	<6	7.6		<3							JAERI Mitsubishi
	thrice recrystallized uranyl acetate			<0.05					4.4	<0.8		<0.8		10	11.2										JAERI
	U_3O_8 converted at the factory	0.2		<4	<0.2	<0.1	3	2-5	<14	<2	<1	<2	<2	<5	<6	<6		<3							Mitsubishi
Starting materials	U_3O_8 converted at clean lab.	<0.01		0.1			<1.7	0.14	8	<0.8		<0.8		10	13.0										JAERI
	U_3O_8 " and also ground in agate mortar	0.02		0.10			<1.7	0.64	5.4	<0.8		<0.8		10	15.0										JAERI
Starting materials	U_3O_8 used as dilution head (matrix of No. 2)	1	<4	0.2	<1	<0.3	<3	1.4	<14	<2	<1	<6	<2	<15	1	20	<1	<3							JAERI
	U_3O_8 used as a base material	<0.2		<0.1		<0.1	<3	<1	<10	±	<0.5		<0.7	<20		<10		<1							JAERI

*approximate

TABLE 5 Result of homogeneity test
Values shown are coefficient of variations (%-σ)
Only a part of results is shown for demonstration.

Element	Cu	B	Si	Fe
Samples				
No. 2	4.5	5.5	7.5	17.0
No. 3	8.3	6.1	6.9	6.6
No. 4	4.1	4.4	25.4	6.0
No. 5	15.7	5.3	10.6	6.3
NBL 95-4	4.1	6.2	6.9	6.2
NBL 95-5	2.4	4.3	3.6	4.3

B 化学分析法によるバラツキ試験結果

Standard No. 0 についてV型ブレンダーによる混合終了後、10点からサンプリングをおこない、オキシド抽出光度法により鉄の化学分析をおこなった。その結果はTABLE 6 のようになった。Standard No. 0 はケイ酸含有量が高いため、試料溶解が難しく、第1回は高いバラツ

TABLE 6 Homogeneity test in the U₃O₈ standard
by chemical analysis of iron

Sampling point	Determined values of iron (in ppm)	Redetermined values of iron (in ppm)	Bias
1	239	240	-9.5
2	243	246	-3.5
3	233	269	+19.5
4	162*	244	-5.5
5	238	245	-4.5
6	237	252	+2.5
7	195*	245	-4.5
8	237	253	+3.5
9	242	250	+0.5
10	276*	251	+1.5
		mean 249.5	

* Probably due to incomplete dissolution

キを生じた。溶解法を再検討し、均一度は良好であると判断された。

5. 試作標準試料の分析

5.1 共同分析を実施するための組織

試作された標準試料は原研分析化学研究室で、実際に使用してみて十分使用可能であり、また均一度も NBL-95 系列に遜色ないことが確かめられたので、日本原子力研究所、核燃料・炉材料等分析委員会（委員長、木村健二郎）に正式に報告し（昭和 38 年 9 月 10 日）、各方面の協力を得て共同分析を実施するための組織として同委員会内に“化学分析小委員会”（主査 森本良雄）と“分光分析小委員会”（主査 中島篤之助）を設けることとした。

A 化学分析小委員会の活動

化学分析小委員会は昭和 38 年 10 月 17 日、12 月 13 日、同 39 年 3 月 6 日の 3 回会合をおこなった。参加された分析所名および活動された主要な小委員名を TABLE 7 に掲げてある。データのとりまとめは幹事がおこなったが、特に統計的処理は原燃渡辺氏によるところが多い。この期間内に Standard No. 1, No. 2, No. 3, No. 4 の 12 元素について分析作業を完了し、信頼でき

る分析値をまとめることができたのは、参加各所のなみなみならぬ熱意と努力の結果であり深謝に堪えない。添加元素は 16 元素であり、残った 4 元素カルシウム、マグネシウム、リチウム、ホウ素については今後分析方法の検討開発を待っておこなうべきだとの結論により、第 3 回で本小委員会は任務を終えて解散した。各委員間で討議されまとめられた意見は、極めて貴重なものであり、分析結果を評価する時に必要と思われるので、これらは各元素についての分析値の項 (5.3) でふれることとして、各小委員会での経過説明は省略する。

各所へ配布された分析試料は No. 1, No. 2, No. 3, No. 4 で No. 5 は分析感度を考えて除外された。

B 分光分析小委員会の活動

分光分析は必ず何等かの標準試料を前提として分析をおこなう方法であるから、結果の正確度は使用した標準試料によることになる。それで今回のように標準値を独立に定める目的には必要ないとも考えられたが、つぎのような意義があるので TABLE 7 に掲げた分析所の参

TABLE 7 Members and participant laboratories

化学分析小委員会 Chemical Analysis Group		分光分析小委員会 Emission Spectral Analysis Group	
Participant laboratories	Members	Participant laboratories	Members
名古屋大学工学部 Faculty of Engineering, Nagoya University	武内次夫 Tsugio Takeuchi, 石井大道 Daido Ishii	名古屋大学工学部 Faculty of Engineering, Nagoya University	石井大道 Daido Ishii
東芝中央研究所 Central Research Laboratory of Tokyo-Shibaura Electric Co., Ltd.	多田格三 Kakuzo Tada	東芝中央研究所 Central Research Laboratory of Tokyo-Shibaura Electric Co., Ltd.	増田磯雄 Isao Masuda
三菱金属鉱業中央研究所 Mitsubishi Metal and Mining Co., Ltd. Central Research Laboratory	石原義博 Yoshihiro Ishihara	三菱金属鉱業中央研究所 Mitsubishi Metal and Mining Co., Ltd. Central Research Laboratory	石原義博 Yoshihiro Ishihara
住友金属鉱山中央研究所 Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. Central Laboratory	西村耕一 Koichi Nishimura	古河電工中央研究所 Furukawa Electric Co., Ltd. Central Research Laboratory	黒羽敏明 Toshiaki Kuroha
古河電工中央研究所 Furukawa Electric Co., Ltd. Central Research Laboratory	服部只雄 Tadao Hattori	三井金属鉱業中央研究所 Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. Central Research Laboratory	池上弘三 Kozo Ikegami
原子燃料公社東海製錬所 Tokai Refinery, Atomic Fuel Corporation	森本良雄 Yoshio Morimoto, 渡辺昌介 Shosuke Watanabe	日立製作所日立研究所 Hitachi Ltd. Hitachi Research Laboratory	菅原寧 Yasushi Sugawara
日本原子力研究所、分析化学研究室 Japan Atomic Energy Research Institute, Analytical Chemistry Laboratory	木島健次 Kenji Motojima	電気試験所 Electric-Technical Laboratory	金子啓二 Keiji Kaneko
		原子燃料公社東海製錬所 Tokai Refinery, Atomic Fuel Corporation	西谷隆夫 Takao Nishiya
		日本原子力研究所分析化学研究室 Japan Atomic Energy Research Institute, Analytical Chemistry Laboratory	中島篤之助 Tokunosuke Nakajima, 高橋正雄 Masao Takahashi
主査 Chairman	森本良雄 Yoshio Morimoto	主査 Chairman	中島篤之助 Tokunosuke Nakajima
幹事 Secretaries	中島篤之助 Tokunosuke Nakajima 渡辺昌介 Shosuke Watanabe 岡下宏 Hiroshi Okashita	幹事 Secretaries	渡辺昌介 Shosuke Watanabe 岡下宏 Hiroshi Okashita

加を得て分析を実施した。すなわち、1) NBL 製の 95 または 65 系列を用いて分析結果を求めておくことは、もし化学分析値との間に大きな偏差が示されるような場合に、その原因を明らかにするのに役立つ。2) 試料の均一性の推定に役立つ。3) 異なる分析所間で実際に得られる分光分析法の信頼度を明らかにし、標準試料に要求される均一度あるいは標準値の有効数字の必要桁数を決定するのに役立つ。4) 実際の使用経験にもとずき性状等についての批判を得る。

分光分析はくり返しが容易であるので、くり返し回数を化学分析の場合より多くして平均値の精度を高めることができる。第 1 回化学分析小委員会開催と同時に、試料 25 g ずつを各所に送付し、同封した実験要領に従って分析を実施した。小委員会としての会合は、昭和 38 年 12 月 12 日 1 回だけで終了することができた。

これら両小委員会の活動は、38 年 12 月 13 日 (第 3 回) 39 年 4 月 20 日 (第 4 回) におこなわれた核燃料・炉材料等分析委員会に対して、進捗状況ならびに結果が報告された。

5.2 化学分析値の整理

各所からの分析データについてつぎのような手順で検定をおこなった。

(A) 各試料について一元配置の分散分析をおこない、分散分析表をつくる。

(B) 所間精度が所内精度に対して有意となったものについて群分けの作業をする。もし有意でなければ全データを採用する。

(C) 2 つの級の平均値の差の有意水準を次式から求める。

$$t(m, \alpha) \cdot s_{xi} \cdot \sqrt{2}$$

ただし、 m : 誤差分散の自由度

α : 有意水準 (1% を選んだ)

$$s_{xi}: \text{標準偏差の推定値} \quad s_{xi} = \sqrt{\frac{s^2}{m_i}}$$

m_i : 級内の繰返しの数

(D) 級平均を大きさの順に並べ、(C) で求めた値よりも大きい差があればそこを群の間の区分とする。

(E) 3 つ以上の級平均を含む群についてその全平均 \bar{x}_m 、各級平均との差 $d = (\bar{x}_i - \bar{x}_m)$ を求め、その最大の

TABLE 8 Grouping of the analytical results (between lab.>within lab.)

Elements	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	P	Si
No. 1	68.2	2.10	12.8	54.7	23.0	174	27.8	32.9	107	165	106
	67.6	2.02	10.2	51.6	22.4	153	26.7	31.0	100 ₃	162	104
	62.0	1.9 ₉	9.7	50.5	20.1	152	26.0	29.1	100 ₂	161	98.5
	60.9	1.97	9.7	50.4	20.0	150	25.7	28.6	99.7	160	96.3
	60.5	1.84	9.3	49.8	19.9	149	25.5	28.3	98.0	157	95.8
	58.4		9.3	49.1	19.7	144	24.7	27.2	96.2	156	94.2
	50.3		9.2	48.3	19.7	135	24.3	10.1	85.2	150	92.4
	37.7	1.08	6.6	27.7	11.5	93	14.7	18.4	50.6	87.0	62.7
	33.8	1.07	5.5	26.9	10.7	87	13.8	14.6	50.3	85.9	57.2
	32.0	0.98	5.0	26.7	10.3	83	13.5	14.5	50.0	85.1	51.7
No. 2	31.5	0.95	5.0	26.2	10.1	77	12.8	14.3	49.8	85.0	51.2
	31.1	0.91	4.8	25.9	10.0	75	12.7	14.3	49.5	82.9	49.8
	30.8		4.7	25.1	9.9	75	12.6	13.4	48.5	78.4	48.3
	30.0		4.6	24.0	9.9	71	12.0	5.1	47.4	76.1	46.0
	28.8										
	18.8	0.53	3.1	14.5	6.4	47.7	7.8	11.3	28.0	48.2	42.9
	18.6	0.53	2.9	14.4	5.5	47.1	7.2	7.5	26.7	47.4	30.8
No. 3	16.1	0.53 ₀	2.7	13.2	5.4	45.3	6.8	7.5	26.1	46.7	30.0
	15.7	0.52	2.4	12.9	5.2	44.3	6.8	7.4	25.7	44.5	27.1
	15.1	0.40	2.4	12.5	5.1	39.3	6.6	6.9	25.5	42.0	26.6
	14.4		2.4	12.2	5.0	38.7	6.4	5.9	25.0	41.8	25.1
	14.4		2.2	8.5	4.6	38.3	6.4	2.8	21.2	39.9	21.8
	9.0	0.27	2.0	7.7	3.2	32.3	4.6	5.6	14.9	28.1	33.7
No. 4	8.4	0.25	1.7	7.0	3.0	24.2	4.0	4.0	14.3	27.6	21.8
	8.1	0.25	1.5	6.9	2.9	23.3	3.9	3.7	12.6	26.5	16.0
	8.0	0.23	1.3	6.7	2.6	22.7	3.6	3.5	12.4	24.8	15.6
	7.8	0.22	1.3	6.4	2.5	20.0	3.2	3.4	12.1	24.0	15.2
	7.5		1.2	6.4	2.4	19.9	3.1	3.2	11.8	23.3	13.5
	7.4		1.2	4.9	2.2	19.7	3.0	1.8	9.9	19	12.5

ものを d_L とする。

(F) 次の式から t_0 を求め、正規分布によって検定する。

$$t_0 = \frac{\frac{d_L - \frac{6}{5} \log k}{s_x}}{3 \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{m} \right)}$$

ただし、 k : 小群中の平均値の数

(G) 有意となったものは別の群に分け、さらに(E), (F) の手順をおこなう。

(H) 小群内の級平均、群平均から偏差平方和を計算して分散の推定値を求める。

(I) この推定値 V をすでに求めた推定値 s^2_{xi} と比較する。(F検定)

有意水準 α は 1% にした。

このような検定の結果は TABLE 8 に示されている。この結果から、所内精度は良いが所間精度にバラツキが見られ、一つの試料に対する分析値が幾つかの群に区別されることがわかった。

化学分析小委員会で、分析方法とくに溶解法などの問題について審議がおこなわれ、技術的原因の有無を検討し、異常の原因が推定される分析値は除くまたは再分析をおこなうこととなった。これらについては各元素毎に記述する。同時に各元素、各試料の分析値のバラツキを図およびグラフ形式で示しておく。(Fig.3~Fig.13)

銀: 分析値の提出が2ヶ所だけであるので参考値であるに留める。(TABLE 9)

アルミニウム: 分析値 B (TABLE 10) のバラツキは試料の分取によるものではないかと推定される。分析値 E

の低値の原因は酸分解をただけであることにもとづくと思われるのでこの分析値は捨ててもよいという発言があった。これについては再分析がおこなわれた。次表ではしかしそのまま採用されている (TABLE 10, Fig.3-a, b).

カドミウム: 特に問題はなかった (TABLE 11, Fig.4-a, b).

コバルト: 特に審議されたことはなかった (TABLE 11, Fig.4-a, b).

クロム: (TABLE 13, Fig.6-a, b)

銅: (TABLE 14, Fig.7-a, b)

鉄: (TABLE 15, Fig.8-a, b)

マンガン: (TABLE 16, Fig.9-a, b)

モリブデン: 分析値 E について再検討。分析値 C についてもオキシ法を若干変更して分析したので再検討が希望された (TABLE 17, Fig.10-a, b).

ニッケル: 臭素を用いる直接法では、多量の鉄が共存すると、発色が強まることがわかった。発色後直ちに吸光度を測定するか、あるいは臭素の添加量を多くする必要がある (分析値 D について) (TABLE 18, Fig.11-a, b).

リン: 分光分析値との間で大きな差が生ずることが見出された。分光分析の標準試料として用いた NBL 95 および 65 系列 U₃O₈ 標準試料の化学分析が実施された (TABLE 19, Fig.12-a, b).

ケイ素: ケイ素の添加値は 3.2 で述べたように原研での化学分析をもとにして定められたものである。この点が他の元素と異なることに注意 (TABLE 20, Fig.13-a, b).

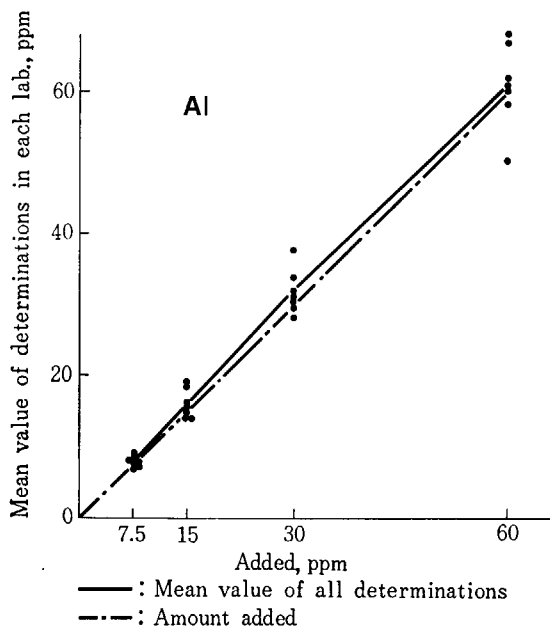


Fig. 3-(a) Al

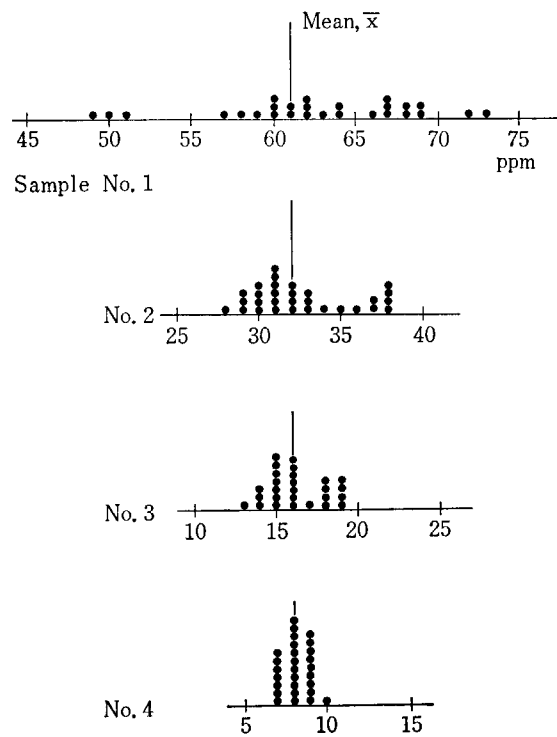
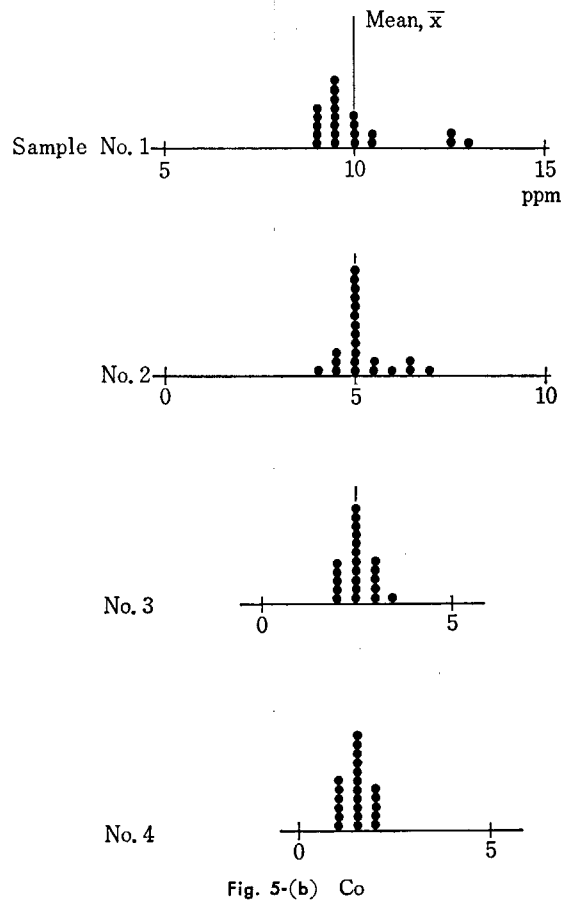
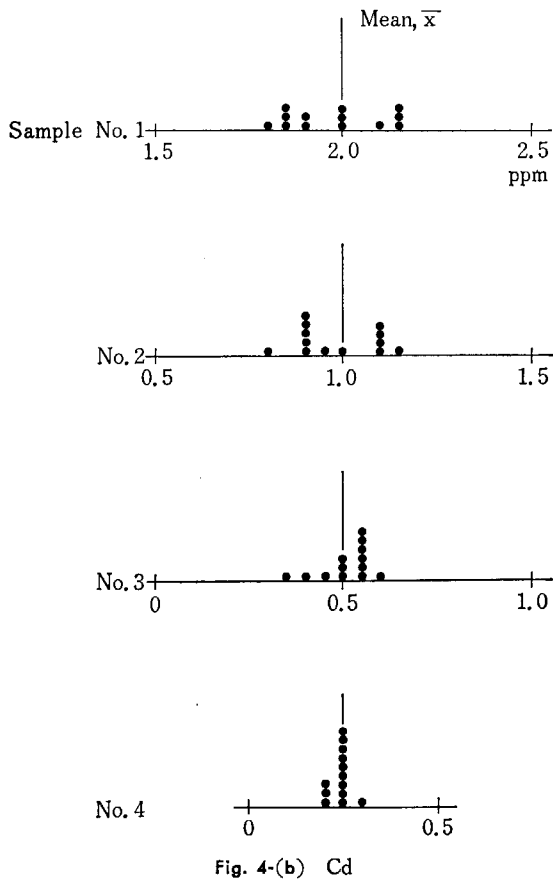
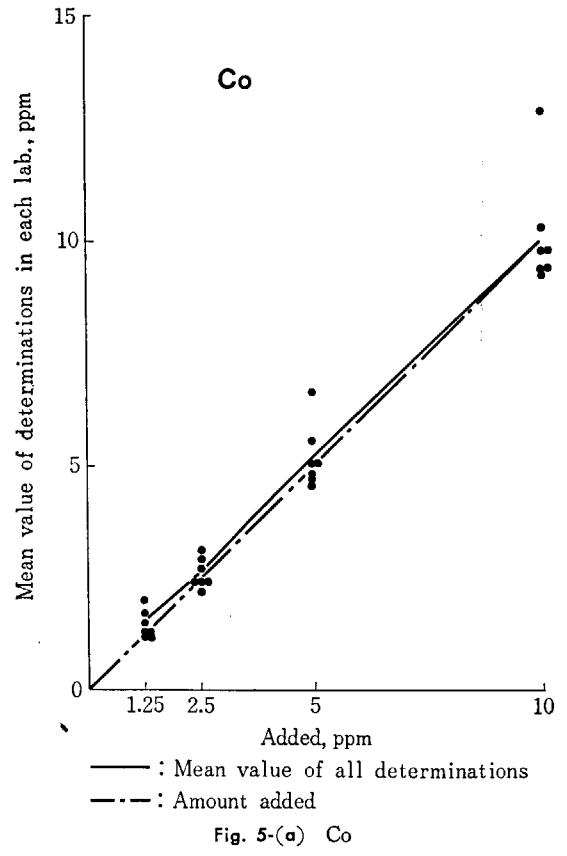
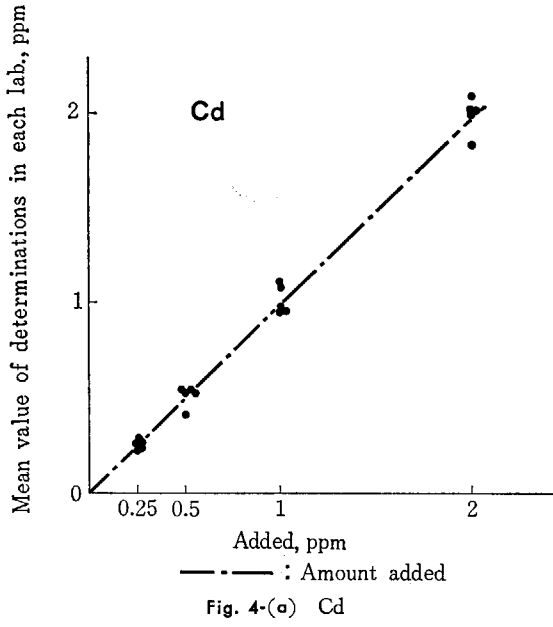


Fig. 3-(b) Al



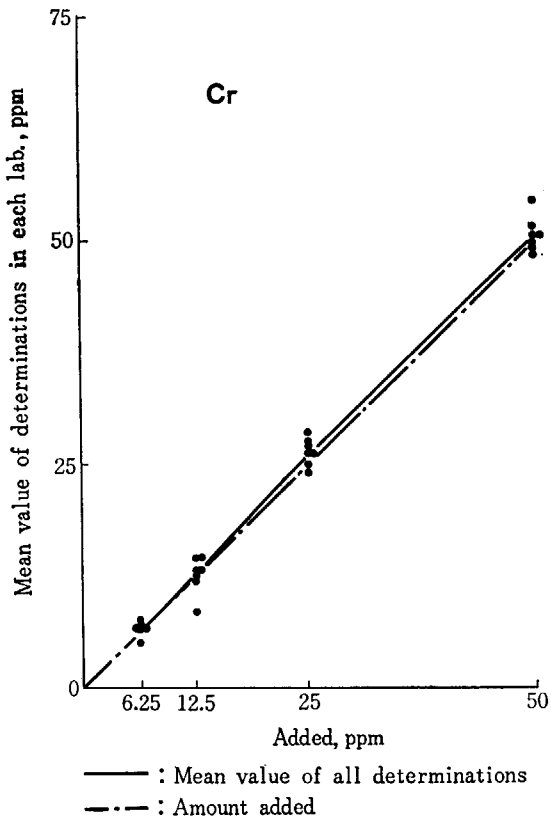


Fig. 6-(a) Cr

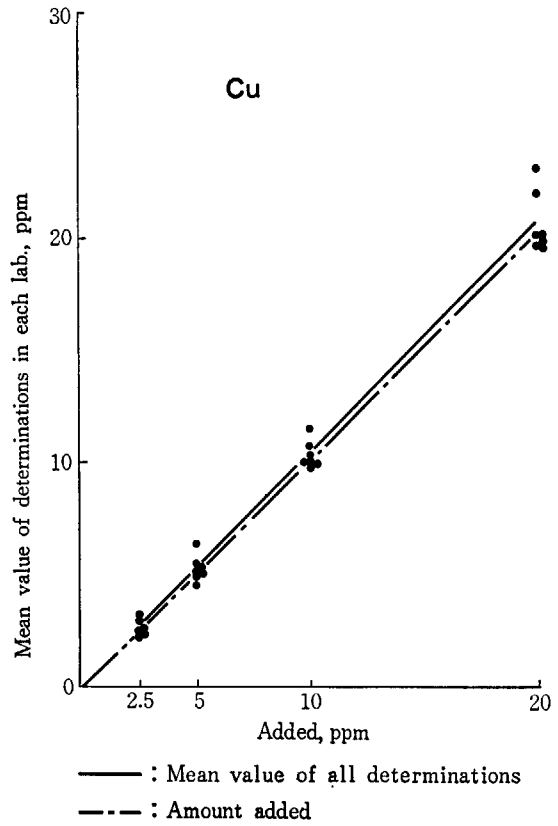


Fig. 7-(a) Cu

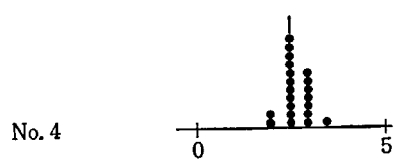
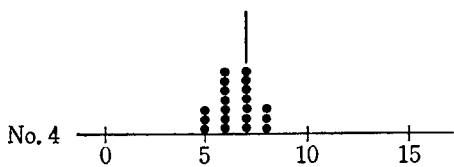
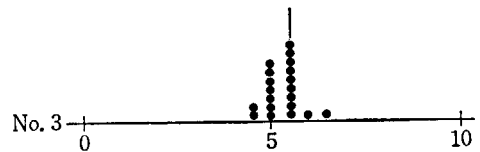
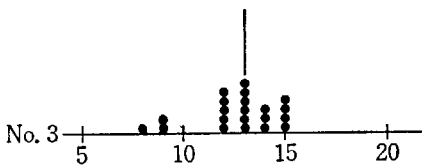
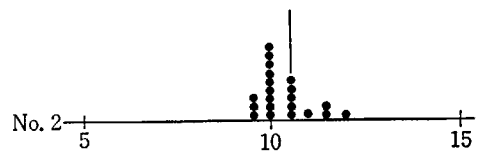
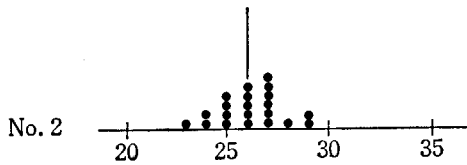
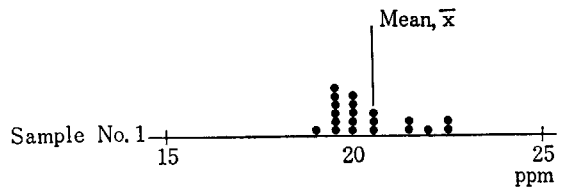
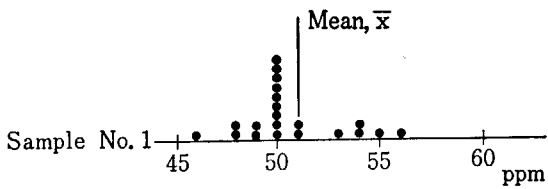


Fig. 6-(b) Cr

Fig. 7-(b) Cu

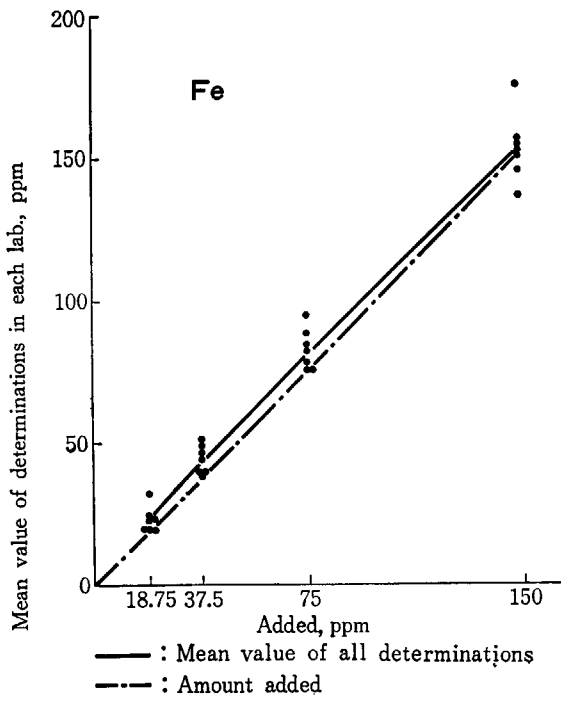


Fig. 8-(a) Fe

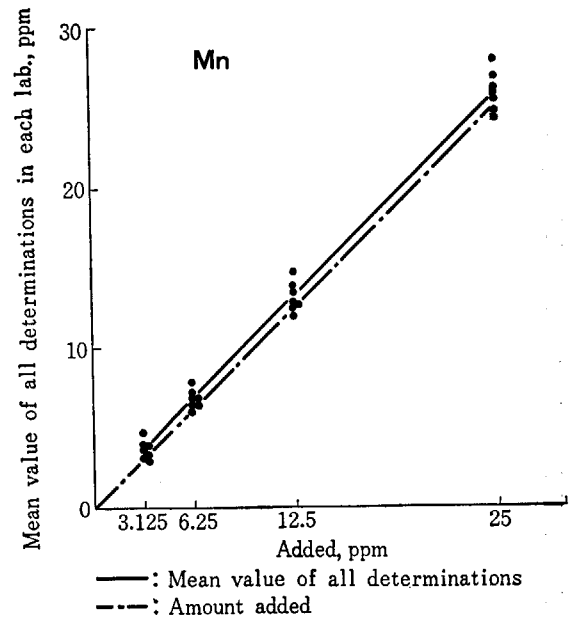


Fig. 9-(a) Mn

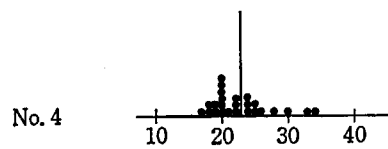
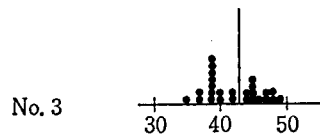
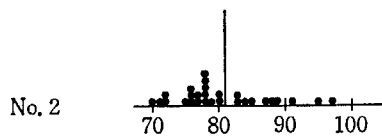
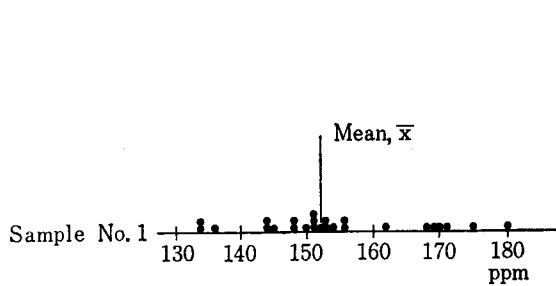


Fig. 8-(b) Fe

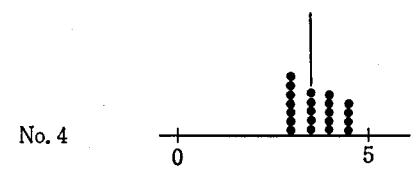
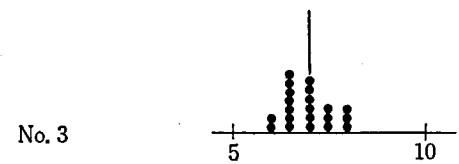
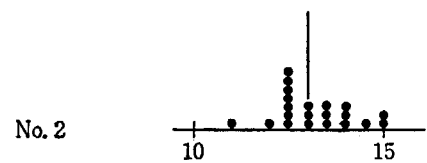
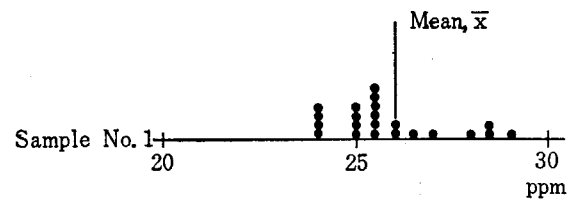


Fig. 9-(b) Mn

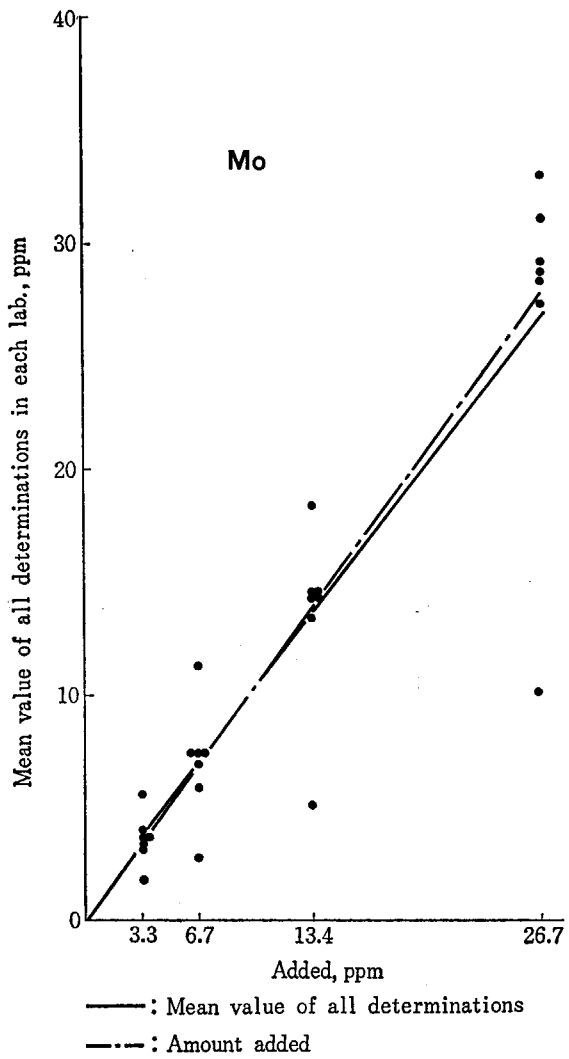


Fig. 10-(a) Mo

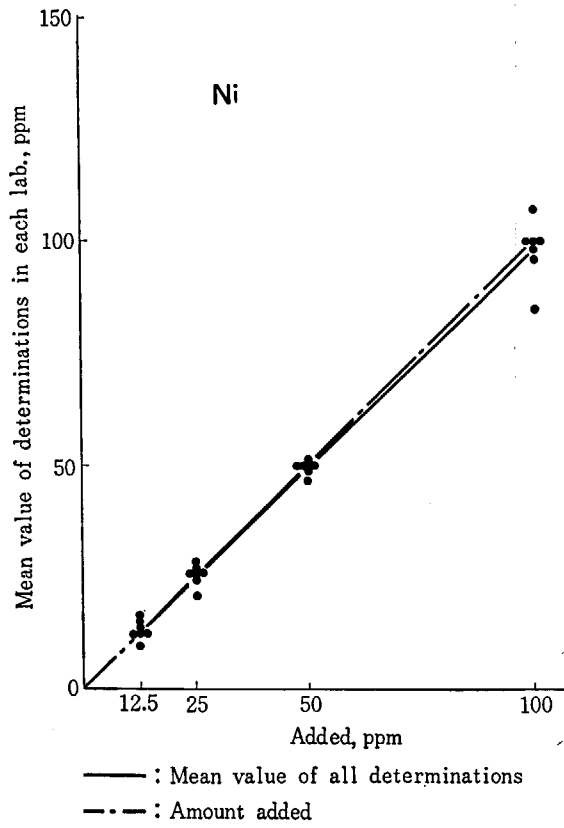


Fig. 11-(a) Ni

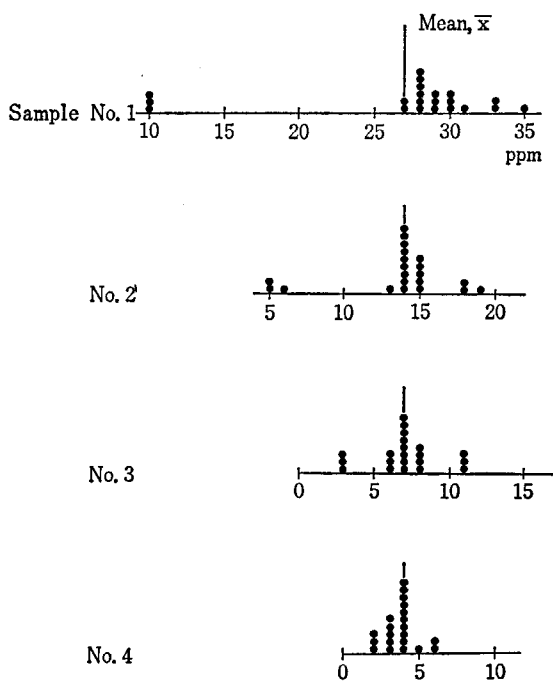


Fig. 10-(b) Mo

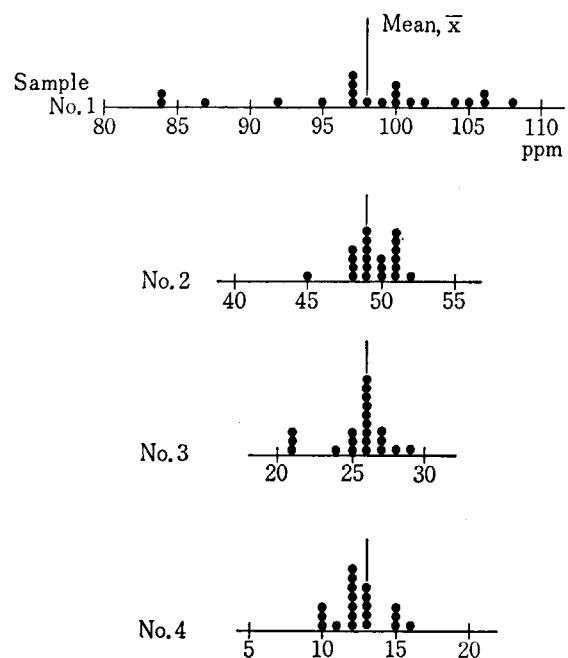


Fig. 11-(b) Ni

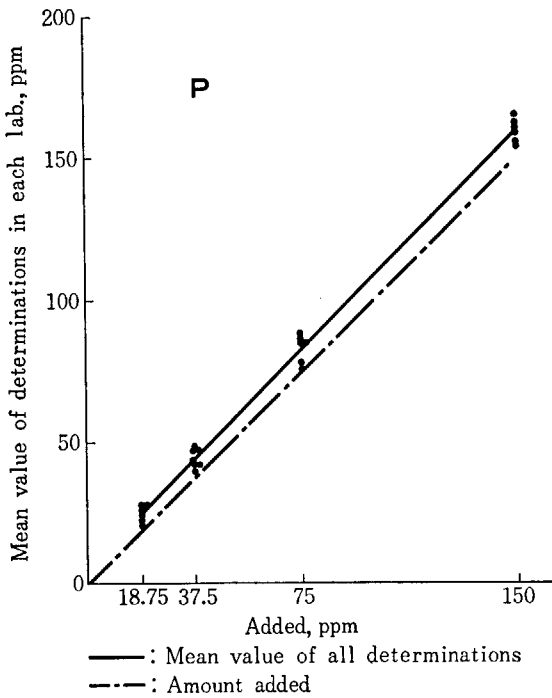


Fig. 12-(a) P

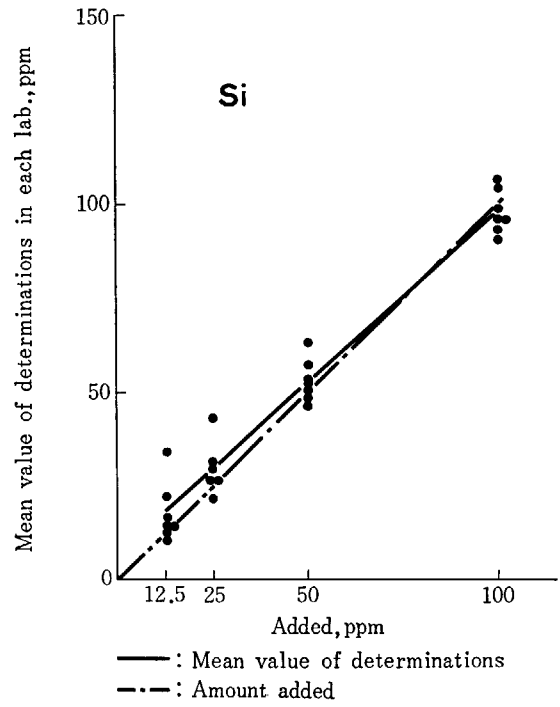


Fig. 13-(a) Si

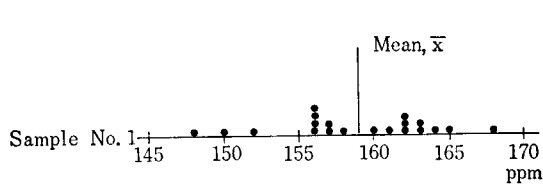


Fig. 12-(b) P

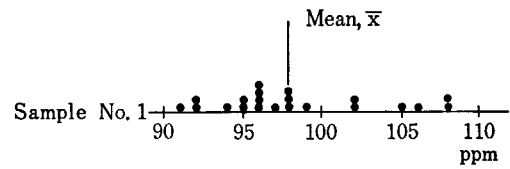


Fig. 13-(b) Si

Individual Result of Chemical Analyses (in ppm)

TABLE 9 Ag

Lab.	Sample		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Method					
A	Dimethylamino-benzylidene-rhodanine		mean 2.4 ₂	mean 1.2 ₆	mean 0.6 ₄	mean 0.3 ₂
D	Dithizone		2.2 ₁ 2.0 ₇ 2.0 ₉ 2.0 ₀	0.9 ₈ 1.0 ₀ 1.0 ₀ 1.0 ₂	0.5 ₃ 0.5 ₂ 0.5 ₂ 0.5 ₂	0.2 ₆ 0.2 ₅ 0.2 ₆ 0.2 ₆
Amount added			2.0	1.0	0.5	0.25
Mean, \bar{x}			2.26	1.13	0.58	0.29

TABLE 10 Al

Lab.	Sample		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Method					
A	Oxine/benzene extraction (after TBP extraction)		58.0 mean 60.0 58.4 57.2	29.2 mean 28.0 28.8 29.2	15.2 mean 14.0 14.4 14.0	8.0 mean 7.2 7.5 7.2
B	Oxine /chloroform extraction		67.4 67.4 67.0 66.3	37.8 38.4 37.7 36.9	18.8 18.2 18.5 18.5	8.4 7.4 8.1 8.4
C	Oxine/benzene extraction (after TBP extraction)		61.3 59.8 60.7 60.9	31.8 31.6 31.5 31.2	16.4 15.6 16.1 16.3	8.2 7.4 7.8 7.8
D	Oxine/benzene extraction		61.7 63.9 62.0 60.3	30.6 29.0 30.0 30.5	14.5 15.4 15.1 15.5	8.3 7.2 8.0 8.6
E	Oxine/benzene extraction		50.4 51.3 50.3 49.1	32.5 32.0 32.0 31.4	14.9 13.4 14.4 14.9	8.4 6.6 7.4 7.1
F	Oxine/benzene extraction		59.1 61.6 60.9 61.9	30.7 31.2 30.8 30.6	15.8 15.0 15.7 16.3	9.0 7.6 8.4 8.7
G	Oxine /chloroform extraction		68.0 69.1 68.2 67.6	33.4 34.6 33.8 33.3	18.5 18.6 18.8 19.2	8.8 ₅ 9.2 ₀ 9.0 ₃ 9.0 ₃ 9.0 ₃ 9.0 ₂
Amount added			60	30	15	7.5
Mean, \bar{x}			61.1 ± 5.5	32.1 ± 2.7	16.1 ± 1.7	8.03 ± 0.51
Additional Data	G Oxine chloroform extraction		67.0	37.7	17.6	8.3
			71.9	38.0	15.4	8.6
			63.3	33.1	15.9	9.5
			63.9	33.5	16.8	7.7
			72.7	14.6	9.1	

TABLE 11 Cd

Lab.	Sample		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Method					
A	Iodide extraction-A. C. polarography		2.0 ₂	1.0 ₈	0.5 ₂	0.2 ₅
B	Ion exchange-dithizone		2.14 2.02 2.01 1.86	0.92 0.81 0.95 1.13	0.38 0.46 0.40 0.36	0.25 0.22 0.22 0.18
D	Dithizone		2.0 ₂ 2.1 ₅ 2.1 ₀ 2.1 ₄	1.1 ₀ 0.9 ₁ 0.9 ₈ 0.9 ₂	0.5 ₇ 0.4 ₈ 0.5 ₃ 0.5 ₅	0.2 ₅ 0.2 ₅ 0.2 ₇ 0.3 ₁
F	Dithizone extraction-polarography		2.1 1.9 2.0 1.9	1.1 1.1 1.1 1.0	0.55 0.54 0.53 0.51	0.26 0.25 0.25 0.24
G	Dithizone		1.8 ₃ 1.8 ₂ 1.8 ₄ 1.8 ₇	0.8 ₉ 0.9 ₃ 0.9 ₁ 0.9 ₂	0.5 ₄ 0.5 ₄ 0.5 ₃ 0.5 ₂	0.2 ₄ 0.2 ₂ 0.2 ₃ 0.2 ₄
Amount added			2.0	1.0	0.5	0.25
Mean, \bar{x}			1.99 ± 0.12	1.00 ± 0.08	0.504 ± 0.072	0.244 ± 0.025

* Precision at 95% confidence level.

TABLE 12 Co

Lab.	Sample		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Method					
A	Nitroso-R salt		9.3 mean 9.4 9.2 9.0	4.2 mean 4.8 4.6 4.8	2.2 mean 2.4 2.2 2.0	1.3 mean 1.8 1.5 1.4
B	Nitroso-R salt		9.7 9.5 9.7 9.8	4.9 5.1 5.0 4.9	2.5 2.7 2.7 2.8	1.3 1.3 1.3 1.3
C	Nitroso-R salt		10.0 10.7 10.2 9.9	5.0 ₁ 4.9 ₅ 5.0 5.1 ₆	3.0 ₀ 3.2 ₁ 3.1 3.1 ₄	2.0 ₈ 2.0 ₃ 2.0 1.9 ₇
D	Nitroso-R salt		10.3 9.5 9.7 9.4	4.8 5.0 4.8 4.7	2.1 2.5 2.4 2.5	1.2 1.3 1.2 1.2
E	Nitroso-R salt		13.0 12.7 12.8 12.6	6.8 6.5 6.6 6.6	2.2 3.2 2.9 3.3	2.0 1.7 1.7 1.5
F	Nitroso-R salt		9.4 8.9 9.3 9.7	4.6 4.9 4.7 4.7	2.5 2.4 2.4 2.3	1.3 1.3 1.3 1.2
G	Nitroso-R salt		9.2 9.2 9.3 10.0	5.8 5.7 5.5 5.4	2.5 2.7 2.5 2.1	1.2 1.4 1.2 1.1
Amount added			10	5	2.5	1.25
Mean, \bar{x}			10.0 ± 1.2	5.19 ± 0.65	2.59 ± 0.30	1.47 ± 0.29

* Precision at 95% confidence level.

TABLE 13 Cr

Lab.	Sample		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Method					
A	Diphenyl-carbazide		49.8 mean 49.8 49.1 47.8	27.0 mean 27.0 26.9 26.7	8.9 mean 8.7 8.5 8.0	5.3 mean 4.7 4.9 4.7
B	Diphenyl-carbazide		53.8 53.3 51.6 47.6	25.6 24.8 25.9 27.4	13.7 12.6 13.2 13.2	7.3 6.9 7.0 6.7
C	Diphenyl-carbazide		50.4 49.8 50.5 51.3	25.7 26.8 26.2 26.2	13.6 12.4 12.9 12.8	6.5 6.0 6.4 6.8
D	Diphenyl-carbazide		51.4 49.7 50.4 50.1	25.0 26.5 26.7 28.6	13.4 15.0 14.4 14.7	6.9 8.3 7.7 7.9
E	Diphenyl-carbazide		50.3 48.2 49.1 48.9	23.9 25.9 25.1 25.4	11.7 12.1 12.2 12.8	6.3 7.1 6.7 6.8
F	Diphenyl-carbazide		55.3 54.4 54.7 56.3	28.7 27.9 27.7 26.6	15.1 14.8 14.5 13.6	7.3 6.1 6.4 5.8
G	2-methyl-oxine		48.9 46.0 48.3 50.0	25.0 23.6 24.0 23.4	12.4 13.1 12.5 12.0	6.3 6.3 6.9 8.2
Amount added			50	25	12.5	6.25
Mean, \bar{x}			50.5 ± 2.0	26.1 ± 1.1	12.6 ± 1.9	6.5 ₇ ± 0.8

* Precision at 95% confidence level.

TABLE 14 Cu

Lab.	Sample		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Method					
A	Diethyldithio-carbamate	mean	18.9	9.7	5.3	3.1
			19.7 19.7	10.1 10.1	5.7 5.5	2.9 3.0
			20.5	10.4	5.4	2.0
B	Diethyldithio-carbamate		20.4	9.8	5.7	3.1
			19.6 20.0	9.7 9.9	5.3 5.4	2.7 2.9
			20.1	10.2	5.3	2.9
C	Diethyldithio-carbamate		20.1	10.1	5.31	2.59
			19.6 19.7	10.1 9.9	5.01 5.05	2.47 2.51
			19.3	9.6	4.83	2.47
D	Diethyldithio-carbamate		19.6	10.0	5.2	2.6
			20.1 19.9	10.0 10.0	5.2 5.23	2.5 2.6
			20.1	10.1	5.3	2.6
E	Diethyldithio-carbamate		22.4	10.9	4.9	2.3
			21.7 21.9	10.6 10.7	5.2 5.1	2.1 2.2
			21.6	10.7	5.3	2.2
F	Diethyldithio-carbamate		20.1	10.1	4.4	2.4
			20.7 20.1	10.4 10.3	4.6 4.6	2.3 2.4
			19.6	10.4	4.8	2.4
G	Oxine extraction		22.3	12.0	6.2	3.0
			22.2 23.0	11.3 11.5	6.5 6.35	3.2 3.2
			24.4	11.3	6.5	3.4
Amount added			20	10	5	2.5
Mean, \bar{x}			20.6	10.3	5.32	2.67
			± 1.2	± 0.5	± 0.50	± 0.33

* Precision at 95% confidence level.

TABLE 16 Mn

Lab.	Sample		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Method					
A	Permanganate	mean	25.8	13.8	7.8	4.6
			25.7 25.7	13.8 13.8	7.8 7.83	4.6 4.63
			25.6	13.8	7.9	4.7
B	Permanganate		25.7	12.4	7.4	4.2
			26.8 26.0	12.7 12.6	7.2 7.23	3.4 4.00
			25.6	12.7	7.1	4.4
C	Permanganate		25	12.5	5.9	3.6
			25 24.7	12.7 12.8	6.9 6.40	3.3 3.63
			24	13.1	6.4	4.0
D	Permanganate		25.1	12.4	6.4	2.9
			25.6 25.5	13.1 12.7	6.4 6.40	3.1 3.13
			25.7	12.7	6.4	3.4
E	Permanganate		25	11	7.3	3.0
			24 24.3	13 12.0	6.9 6.83	3.0 3.00
			24	12	5.9	3.0
F	2-methyl oxine		28.8	14.8	7.1	3.8
			28.7 27.8	14.5 14.7	6.9 6.83	4.1 3.97
			25.9	14.8	6.5	4.0
G	2-methyl oxine		28.4	13.4	6.8	3.1
			27.8 26.7	13.7 13.5	6.6 6.63	3.2 3.20
			24.2	13.4	6.5	3.3
Amount added			25	12.5	6.25	3.125
Mean, \bar{x}			25.8	13.2	6.88	3.66
			± 1.1	± 0.8	± 0.47	± 0.54

* Precision at 95% confidence level.

TABLE 15 Fe

Lab.	Sample		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Method					
A	o-phenanthro-line	mean	153	84	48	33
			156 153	85 83.0	47 47.7	34 32.3
			151	80	48	30
B	Oxine		170	96.8	44.8	26.1
			171 174	88.3 93.3	45.1 45.3	21.6 24.2
			180	94.8	46.1	25.0
C	o-phenanthro-line		153	77	44	22
			151 152	77 77.3	44 44.3	22 22.7
			151	78	45	24
D	o-phenanthro-line		148.4	71.3	37.4	18.3
			148.2 149	76.3 75.4	38.8 38.3	20.5 19.7
			150.1	78.5	38.7	20.2
E	o-phenanthro-line		134	87.0	49.2	24
			136 135	83.2 87.0	45.4 47.1	21 23.3
			134	90.8	46.7	25
F	Oxine		143.9	71.6	38.8	19.7
			143.5 144	70.1 71.1	39.7 39.3	19.8 19.9
			144.7	71.6	39.3	20.2
G	Oxine		149	73.6	38.6	21.2
			153 150	76.9 75.1	39.1 38.7	19.2 20.0
			149	75.0	38.4	19.7
Amount added			150	75	37.5	18.75
Mean, \bar{x}			151.1	80.3	43.0	23.2
			± 11	± 7.2	± 3.8	± 4.1
Additional data	B		175	89.4	—	28.1
			154.0 162.0	76.2 78.3	37.7 38.8	35.4 42.1
			156.0 169.3	80.4 75.6	38.5 38.7	24.2 19.1
G	Oxine		152.0	74.9	38.2	19.0
			167.7 174.9	78.7 83.2	40.0 38.8	24.2 19.1
			152.0	74.9	38.2	19.0

* Precision at 95% confidence level.

TABLE 17 Mo

Lab.	Sample		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Method					
A	Thiocyanate method (Development of color after extraction)	mean	32.7	14.3	5.9	2.8
			30.0 31.0	14.5 14.3	5.7 5.9	3.5 3.2
			30.2	14.0	6.1	3.4
B	Thiocyanate method (Development of color after extraction)		29.0	14.4	7.2	3.8
			27.9 28.3	14.6 14.5	7.2 7.4	3.1 3.4
			27.9	14.5	7.9	3.2
C	Oxine extraction		32.5	18.2	11.20	5.66
			33.9 32.9	18.5 18.4	11.37 11.33	5.89 5.58
			31.4	18.5	11.43	5.18
D	Thiocyanate method		27.9	13.5	6.7	3.4
			26.6 27.2	13.0 13.4	6.8 6.9	3.5 3.5
			27.0	13.7	7.3	3.6
E	Thiocyanate method		9.9	4.8	2.7	1.7
			10.2 10.1	5.5 5.1	2.8 2.8	1.9 1.8
			10.1	5.0	2.8	1.9
F	Oxine extraction		29.8	14.3	7.4	4.0
			29.0 29.1	14.5 14.6	7.5 7.5	3.5 3.7
			28.4	15.0	7.5	3.7
G	Oxine extraction		28.9	14.4	7.85	4.0
			28.5 28.6	14.0 14.3	7.18 7.53	3.96 4.03
			28.4	14.6	7.55	4.08
Amount added			26.7	13.4	6.7	3.3
Mean, \bar{x}			26.7	13.5	7.05	3.61
			± 7.0	± 3.7	± 2.34	± 1.03

* Precision at 95% confidence level.

TABLE 18 Ni

Lab.	Sample		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Method					
A	Dimethylglyoxime (Na salt) extraction	84.2 mean	48.9 mean	21.2 mean	9.6 mean	
		87.2 85.2	50.7 49.8	21.2 21.2	10.4 9.9	
		84.2	49.8	21.2	9.6	
B	Dimethylglyoxime extraction	92.4	51.9	27.8	13.3	
		105 100	49.1 50.6	29.2 28.0	16.5 14.9	
		104	50.8	26.9	14.8	
C	Dimethylglyoxime extraction	100	50	26.3	12.4	
		97 98.0	49 50.0	25.8 26.1	11.9 12.6	
		97	51	26.1	12.7	
D	Dimethylglyoxime-Bromine	100	48.3	25.2	12.3	
		101 100	48.9 49.5	25.3 25.5	11.9 11.8	
		99.5	51.4	25.9	11.2	
E	Dimethylglyoxime-Bromine	108	48.3	27	13	
		106 107	49.0 47.4	26 26.7	15 14.3	
		106	44.8	27	15	
F	Dimethylglyoxime extraction	96.7	47.8	25.0	12.7	
		95.2 96.2	48.1 48.5	25.9 25.0	11.9 12.4	
		96.8	49.7	24.2	12.6	
G	Dimethylglyoxime extraction	102	49.4	25.6	11.8	
		99.0 99.7	50.9 50.3	25.6 25.7	12.4 12.1	
		97.9	50.7	25.8	12.2	
Amount added		100	50	25	12.5	
Mean, \bar{x}		98.0	49.4 ± 1.0	25.5 ± 1.8	12.6 ± 1.4	
		±*5.7				

* Precision at 95% confidence level.

TABLE 20 Si

Lab.	Sample		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Method					
A	Methylisobutylketone extraction, Molybdenum Blue	94.9 mean	63.1 mean	43.6 mean	31.7 mean	
		92.0 94.1	60.1 62.7	41.3 42.9	34.0 33.7	
		95.5	64.9	43.9	35.4	
B	Molybdenum Blue-Direct method	90.9	48.0	29.7	15.4	
		94.8 92.4	48.1 48.3	27.6 30.0	15.1 15.2	
		91.5	48.9	32.7	15.2	
C	Molybdenum Blue-Direct method	106	54.2	26.6	15.3	
		102 104	50.4 51.7	27.8 27.1	16.0 15.6	
		105	50.4	26.9	15.6	
D	Baking method	108	59.8	33.3	22.4	
		102 106	53.7 57.2	29.8 30.8	23.6 21.8	
		108	58.0	29.4	19.5	
E	Molybdenum Blue-Direct method	93.7	46.4	22.3	17	
		98.1 95.8	44.7 46.0	22.9 21.8	16 16.0	
		95.6	47.0	20.2	15	
F	Methylisobutylketone extraction, Molybdenum Blue	96.5	52.1	26.0	14.4	
		95.5 96.3	51.7 51.2	27.6 26.6	11.9 13.5	
		96.9	49.7	26.1	14.1	
G	Molybdenum Blue-Direct method	98.4	49.9	24.6	13.6	
		97.8 98.5	50.4 49.8	25.3 25.1	11.6 12.5	
		99.3	49.2	25.3	12.4	
Amount added		100	50	25	12.5	
Mean, \bar{x}		98.2	52.4 ± 5.3	29.2 ± 6.2	18.3 ± 6.8	
		±*4.7				

* Precision at 95% confidence level.

TABLE 19 P

Lab.	Sample		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Method					
A	Methylisobutylketone extraction, Molybdenum Blue	158 mean	84.1 mean	43.5 mean	24.8 mean	
		161 160	81.6 82.9	45.4 44.5	24.2 24.8	
		162	83.1	44.7	25.4	
B	Molybdenum Blue-Direct method	160	85.0	46.7	26.2	
		162 162	86.9 87.0	47.3 46.7	26.4 26.5	
		165	89.0	46.1	26.9	
C	Molybdenum Blue Direct method	148	75.7	42.2	22.4	
		152 150	75.5 76.1	41.6 42.0	24.3 24.0	
		150	77.0	42.3	25.2	
D	Molybdenum Blue (ethylacetate extraction)	162	85.6	48.0	28.1	
		156 160	84.1 85.9	47.1 47.4	27.7 28.1	
		163	88.0	47.1	28.4	
E	Molybdenum Blue	164	88.3	41.5	21	
		163 165	84.2 85.1	43.1 41.8	19 19	
		168	82.9	40.8	18	
F	Methylisobutylketone extraction, Molybdenum Blue	156	85.3	48.8	27.9	
		156 156	84.8 85.0	48.5 48.2	27.5 27.6	
		157	85.0	47.4	27.5	
G	Molybdenum Blue	156	78.0	40.4	23.9	
		157 157	78.0 78.4	39.7 39.9	22.8 23.3	
		157	79.2	39.5	23.3	
Amount added		150	75	37.5	18.75	
Mean, \bar{x}		158.7	82.9 ± 3.8	44.4 ± 3.0	24.8 ± 2.8	
		±*4.5				

* Precision at 95% confidence level.

5.3 分光分析値の整理

提出された分光分析値をまとめたのが TABLE 21 である。棄却検定をおこなって整理することも試みてみたが、棄却の根拠が必ずしも明らかでなく、また化学分析の場合のようにバラツキの系統的誤差を追求することも困難であると判断されたので、結局最高値、最小値を

除いた平均と、全データの平均とを計算して示すことにした。分光分析値は標示値決定の参考値に止まるので以上のような整理で十分であると思われる。

これらのデータはむしろウラン中の微量不純物の分光分析法の信頼度を示す貴重なデータであることにその意義があるものと考え、分光分析小委員会で討議された主な問題点は以下のようなものであった。

(A) 標準試料として NBL 95 系列を用いた時と 65 系列を用いた時で分析結果にかなりの差が生ずることがある。ただしこれは担体として Ga₂O₃ また AgCl を用いる場合であり、NaF 担体ではこのようなことはない。担体のはたらきと試料の物理的性質との関連について検討が必要であろう。

(B) 使用上の経験についていくつかの定性的意見が述べられたが、標示値さえ決まれば十分使用できることが確認された。

(C) ホウ素が予定添加値より高くなっており、とくに No. 4 と No. 5 の間にもう一段階あった方が良くと思われる。

(D) モリブデンとリンについて添加値と分析値間について大きな偏差のあることが指摘された。モリブデンについては原研で調査の結果、添加塩類の化学形の計算に誤りがあったことが見出され、再計算の結果、添加値が訂正された。リンについては NBL-65 系列中のリンの値に問題があると推定された。各元素毎にバラツキ、平均と標準偏差を図示したものが Fig.14~Fig.26 である。

TABLE 21 Results of co-operative spectrochemical analysis (in ppm based on metal)

Element				No. 1			No. 2			No. 3			No. 4			No. 5		
	Lab.	carrier	standard	\bar{x}	σ	CV(%)	\bar{x}	σ	CV(%)	\bar{x}	σ	CV(%)	\bar{x}	σ	CV(%)	\bar{x}	σ	CV(%)
Ag	B	Ga ₂ O ₃	95	3.1		7.7	1.4		15.0	1.3		11.5	0.4		11.9	<0.1		—
	C	Ga ₂ O ₃	65	2.29	0.48	20.7	1.44	0.15	10.5	0.71	0.12	17.3	0.34	0.22	6.4	0.06	0.02	36.2
	E	Ga ₂ O ₃	95	3.05		9.8	1.60		13.1	0.69		19.6	0.26		15.0	<0.1		—
	F	NaF	95	2.10	0.15		1.20	0.12		0.58	0.04		0.28	0.04		0.08	0.01	
	H			2.4	0.2		1.4	0.2		0.9	0.06		0.46	0.05		0.1	0.04	
	I	Ga ₂ O ₃	65	2.12	0.38	18.10	1.15	0.13	11.53	0.57	0.12	21.59	0.30	0.05	15.9	<0.2		—
	J	Ga ₂ O ₃	65	3.8		12.1	1.71		8.9	0.62		12.3	0.34		11.3	0.13		14.5
	G'			—			0.90			0.32			0.20			—		
added value				2.0			1.0			0.5			0.25			—		
Al	A			56			28			12.3			7.7			—		
	B	Ga ₂ O ₃	95	74		28.4	56		9.4	26		5.7	10		34.6	4.3		29.1
	C	Ga ₂ O ₃		82.9	28.2	34.0	48.7	7.45	15.3	21.8	4.79	22.0	7.57	0.80	10.6	—		
	D	NaF	95	56.8	6.9		28.5	3.3		17.2	0.84		9.7	0.38		3.1	0.18	
	E			57	9.9		25	3.9		11	1.6		6	0.7		4	0.6	
added value				60			30			15			7.5			—		
B	B	Ga ₂ O ₃	95	2.7		9.3	1.3		10.0	0.8		10.0	0.5		28.5	0.3		36.8
	C			2.63	0.21	8.0	1.18	0.13	10.7	0.77	0.12	15.8	0.44	0.07	16.1	0.32	0.05	14.1
	E	Ga ₂ O ₃	95	2.7		19.6	1.4		8.1	0.80		11.7	0.58		11.8	0.24		
	E	Ga ₂ O ₃	65	2.3			1.3			0.65			0.45			0.18		
	E	AgCl	95	3.0			1.6			0.89			0.60			0.18		
	E	AgCl	65	2.4			1.3			0.72			0.49			0.16		
	F	NaF	95	2.40	0.26		1.30	0.15		0.67	0.11		0.40	0.04		0.07	0.005	
	G	AgCl	65	2.18	0.12		1.24	0.083		0.68	0.045		0.38	0.035		—		
	H			2.1	0.2		1.2	0.1		0.56	0.1		0.3	0.02		<0.25		
	I	Ga ₂ O ₃	65	3.39	0.53	15.67	1.44	0.25	17.40	0.64	0.09	14.44	0.23	0.03	15.24	<0.25		
	J	Ga ₂ O ₃	65	3.15		8.6	1.36		6.8	0.52		7.3	0.34		6.8	0.13		8.1
G'			—			1.29			0.69			0.43			0.042			
added value				2.0			1.0			0.5			0.25			—		
Cd	B	Ga ₂ O ₃	95	2.4		10.0	1.8		20.0	—			—		—			
	C			2.33	0.31	13.4	1.20	0.00	0.0	0.47	0.31	66.0	0.16	0.07	42.4	—		
	E	Ga ₂ O ₃	95	2.52		5.5	1.18		6.6	0.60		9.0	0.28		13.2	0.05		
	F	NaF	95	1.95	0.22		1.14	0.21		0.50	0.09		0.34	0.05		<0.1		
	G	AgCl	65	1.87	0.48		1.02	0.10		0.53	0.066		0.20	0.050		—		
	I	Ga ₂ O ₃	65	2.14	0.33	15.66	0.94	0.13	13.63	0.53	0.07	13.65	0.20	0.03	14.47	<0.1		
added value				2.0			1.0			0.5			0.25			—		
Cr	A			50			28			14			6.4			—		
	B	Ga ₂ O ₃	95	62		9.1	21		15.0	17		7.7	<5			—		
	C			48.54	13.84	28.4	22.38	3.87	17.3	7.51	0.90	12.0	3.61	0.83	23.1	—		
	E	Ga ₂ O ₃	95 • 65	51		17.1	33		19.5	10.8		16.1	3.8		16.4	—		
	E	AgCl	95 • 65	56			27			11.5			6.4			—		
	F	NaF	95	49.1	4.1		25.5	3.0		11.8	1.9		6.1	1.9		0.8	0.22	
	G	AgCl	65	46.9	4.1		22.2	2.6		7.09	0.85		2.25	0.29		—		
	H			43	5.2		21	2.6		12	2.0		6	0.7		<5		
	I	Ga ₂ O ₃	65	44.54	4.23	9.49	19.64	1.45	7.39	9.40	0.71	7.61	3.74	0.86	22.95	<2.9		
	J	Ga ₂ O ₃	65	47		11.7	25		7.9	7.1		15.3	3.5		13.1	<1		
added value				50			25			12.5			6.25					
B	B	Ga ₂ O ₃	95	23		12.7	9.4		5.5	6.8		10.3	2.2		15.9	<0.5		
	C			18.15	4.15	22.9	12.26	1.31	10.7	5.86	0.91	15.5	3.01	0.57	19.0	0.48	0.09	19.2
	E	Ga ₂ O ₃	95 • 65	33		9.2	12		14.2	4.8		11.8	1.8		20.1	<0.5		

Element				No. 1			No. 2			No. 3			No. 4			No. 5		
	Lab.	carrier	standard	\bar{x}	σ	CV(%)	\bar{x}	σ	CV(%)	\bar{x}	σ	CV(%)	\bar{x}	σ	CV(%)	\bar{x}	σ	CV(%)
Cu	E	AgCl	95 · 65	22			9.5			5.0			2.5			<0.5		
	F	NaF	95	22.9	2.9		10.0	0.63		4.7	0.36		2.1	0.15		0.36	0.018	
	G	AgCl	65	20.1	3.1		9.66	0.77		4.38	0.49		2.95	0.27		—		
	H			24	1.2		12	1.0		7	0.7		3	0.7		0.7	0.2	
	I	Ga ₂ O ₃	65	25.18	4.55	18.10	11.17	1.48	13.30	5.09	0.56	10.99	3.06	0.54	17.61	<1		
	J	Ga ₂ O ₃	65	51		9.8	19.5		6.1	10.3		17.5	7.5		11.0	<4		
	added value			20			10			5			2.5			—		
Fe	B	Ga ₂ O ₃	95	164		16.4	70		9.8	41		26.1	14		22.6	—		
	C			134.9	1.03	0.8	90.85	10.00	11.0	42.61	7.28	17.1	19.55	3.21	16.4	—		
	E	Ga ₂ O ₃	95	161		12.2	88		10.3	35		23.0	18		9.8	—		
	E	Ga ₂ O ₃	65	205			133			68			40			20		
	E	AgCl	95 · 65	205			113			61			43			21		
	F	NaF	95	154.0	12.7		86.0	9.0		40.0	4.7		16.7	2.0		4.8	0.95	
	G	AgCl	65	154.7	11.0		85.2	8.4		41.0	6.6		13.1	2.0		8.74	1.6	
	H			138	7		60	4.1		29	3.8		17	3.5		<14		
	I	Ga ₂ O ₃	65	136.6	12.16	8.90	65.00	4.71	7.25	35.00	7.51	21.45	17.59	2.33	13.26	<10		
	J	Ga ₂ O ₃	65	145		12.7	105		6.8	34		12.1	18		7.0	4.0	1	11.7
	added value			150			75			37.5			18.25			—		
Mg	A			30			17			9.6			7.2			—		
	B	Ga ₂ O ₃	95	32		28.3	9.5		16.7	9.5		21.8	4.6		21.4	<2		
	C			21.34	1.15	0.9	—			6.82	1.18	17.3	3.45	0.31	8.9	—		
	F	NaF	95	16.2	2.5		11.0	1.9		5.4	0.67		2.2	0.33		0.2	0.01	
	H			25	3.6		12.6	2.6		7	1.1		3.6	0.5		<2		
	added value			25			12.5			6.25			3.125			—		
Mo	B	Ga ₂ O ₃	95	30		11.7	18		8.5	8.3		14.8	3.3		14.5	<2		
	C			42.27	8.54	20.2	22.68	5.42	23.9	6.20	1.40	22.6	2.66	0.64	24.1	—		
	E	Ga ₂ O ₃	95	32			18			9.4			5.7			—		
	E	AgCl	95	—			33			9.5			4.3			—		
	H			22	2.9		13	1.6		6	1.0		3	0.8		<1		
	added value			10?			5?			2.5?			1.25?			—		
Mn	A			27			13.5			8.7			4.1			—		
	B	Ga ₂ O ₃	95	26		22.1	13		11.1	7.9		20.9	3.0		17.0	<1		
	C			27.53	6.60	24.4	15.46	1.58	10.2	4.74	0.35	7.2	2.15	0.50	22.9	—		
	E	Ga ₂ O ₃	95	36		19.2	13		20.8	6.0		12.4	2.5		13.0	—		
	E	AgCl	95	28			14			6.4			3.7			—		
	E	AgCl	65	43			21			6.9			3.0			—		
	F	NaF	95	20.3	2.3		11.0	1.6		5.8	0.68		3.0	0.70		0.7	0.09	
	G	AgCl	65	25.0	3.7		11.9	1.3		5.47	0.45		2.72	0.98		—		
	H			21	1.7		11	2.3		6	0.9		4	0.7		<2		
	I	Ga ₂ O ₃	65	25.59	4.07	15.91	11.17	1.02	9.10	6.22	1.23	19.77	3.00	0.56	18.68	<3		
	added value			25			12.5			6.25			3.125					
Ni	A			96			51			26			12			—		
	B	Ga ₂ O ₃	95	>110			66		9.2	32		21.6	9.4		27.9	<6		
	C			79.95	19.50	24.4	61.46	12.14	19.8	27.33	8.42	30.9	8.19	3.12	38.1	—		
	E	Ga ₂ O ₃	95 · 65	—			100		14.6	33		18.6	12		7.2	<2		
	E	AgCl	95 · 65	90			44			21			11			<2		
	F	NaF	95	115.0	15.7		53.1	4.6		22.9	1.6		10.4	1.2		1.3	0.16	
	G	AgCl	65	125.7	12.2		50.9	5.4		21.4	2.2		12.5	0.85		—		
	H			118	12		54	9.6		21	3.1		10	1.0		3	0.5	
	I	Ga ₂ O ₃	65	109.2	14.87	13.61	49.27	9.32	13.91	22.18	5.24	23.65	11.21	3.01	26.85	<6		

Element				No. 1			No. 2			No. 3			No. 4			No. 5		
	Lab.	carrier	standard	\bar{x}	σ	CV(%)	\bar{x}	σ	CV(%)	\bar{x}	σ	CV(%)	\bar{x}	σ	CV(%)	\bar{x}	σ	CV(%)
	J	Ga ₂ O ₃	65	119		15.3	87		11.0	32		16.6	15.7		14.8	—		
	added value			100			50			25			12.5			—		
P	B	Ga ₂ O ₃	95	196		7.6	73		8.0	53		30.7	31		11.9	<15		
	C			240.5	16.2	6.7	133.5	7.06	5.3	70.50	10.81	15.3	28.25	8.70	30.8	—		
	E	Ga ₂ O ₃	95	243		6.5	124		6.9	70		8.9	42		9.1	23		
	E	Ga ₂ O ₃	65	240			112			59			32			18		
	E	AgCl	95	230			157			81			62			27		
	E	AgCl	65	—			205			103			80			40		
	G	AgCl	65	233.5	8.9		145.6	16		56.9	10		51.1	9.3		—		
	I	Ga ₂ O ₃	65	183.6	13.24	7.22	101.6	4.96	4.88	50.36	6.43	12.78	22.91	3.33	14.54	<20		
	J	Ga ₂ O ₃	65	283		6.1	140		4.3	54		8.8	31		10.2	8.2		8.0
	added value			150			75			37.5			18.75			—		
Si	B	Ga ₂ O ₃	95	112		22.9	61		6.9	48		12.7	19		24.7	<6		
	C			94.12	9.60	10.2	62.71	3.88	6.2	28.63	6.09	21.3	14.85	2.45	16.4	3.46	1.13	32.5
	E	NaF	95	99.5	14.5		49.2	3.2		28.2	2.2		17.2	1.4		6.5	0.82	
	G	AgCl	65	108	13.8		72.4	9.5		20.1	2.5		19.7	4.5		11.2	4.3	
	H			108	17		55	2.7		34	4.6		18	1.2		7	0.5	
	I	Ga ₂ O ₃	65	105.2	18.92	17.97	48.0	7.24	15.10	22.95	2.65	11.55	11.45	2.11	18.47	<6		
	J	Ga ₂ O ₃	65	142		12.1	86		14.2	24		22.6	17		13.9	≅13		
added value			100			50			25			12.5			—			

Fig. 14~16

Illustration of data obtained by co-operative analysis (spectrography). Laboratory averages versus added value are shown in (a). Laboratory averages and its standard deviations are shown for each samples in (b). In each plot, the average is shown by the black point, the confidence limits at 0.05 probability level of this average by the length of line. Broad lines marked with arrow show the grand average all of the results and those without arrow show the average without maximum and minimum value.

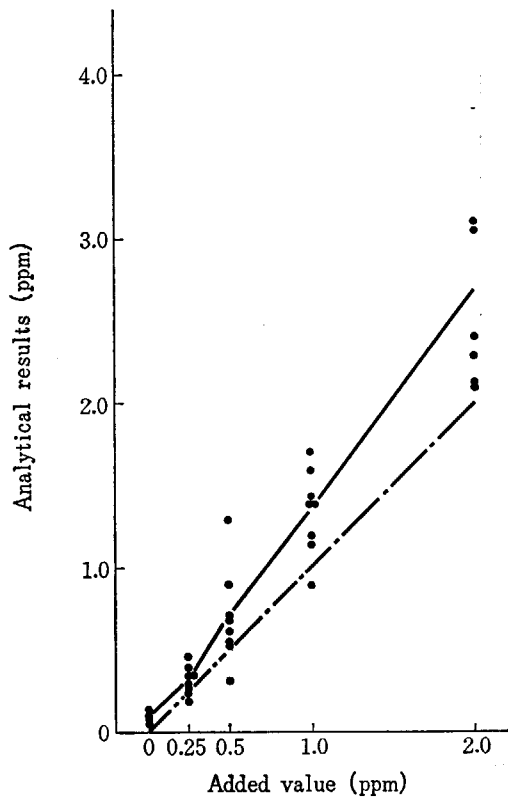


Fig. 14-(a) Ag

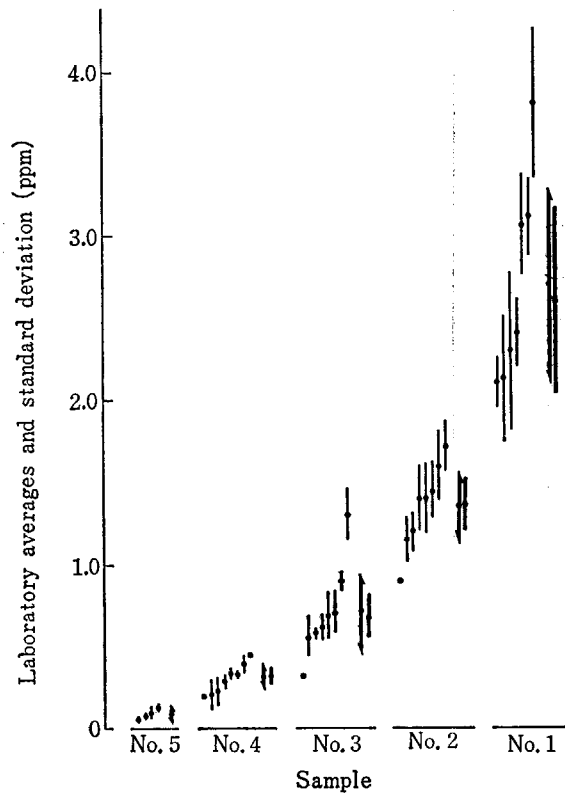


Fig. 14-(b) Ag

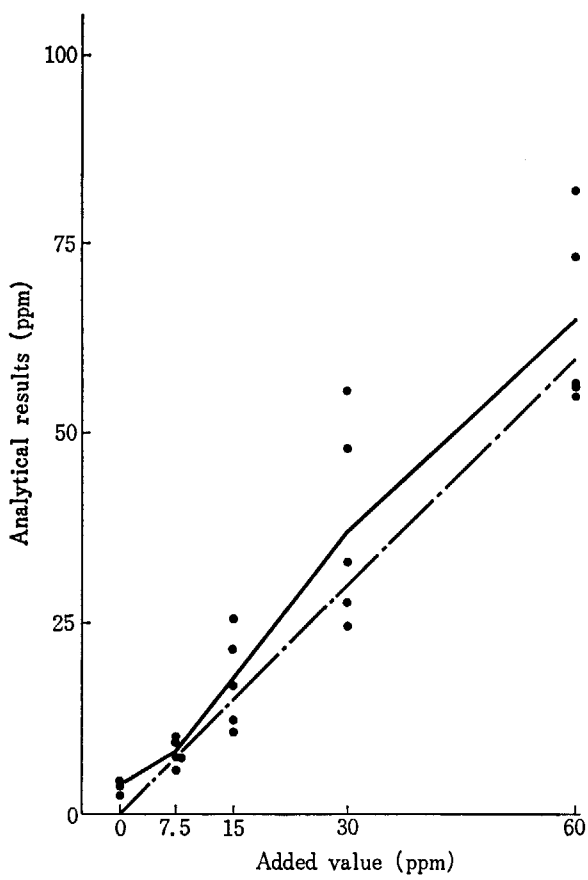


Fig. 15-(a) Al

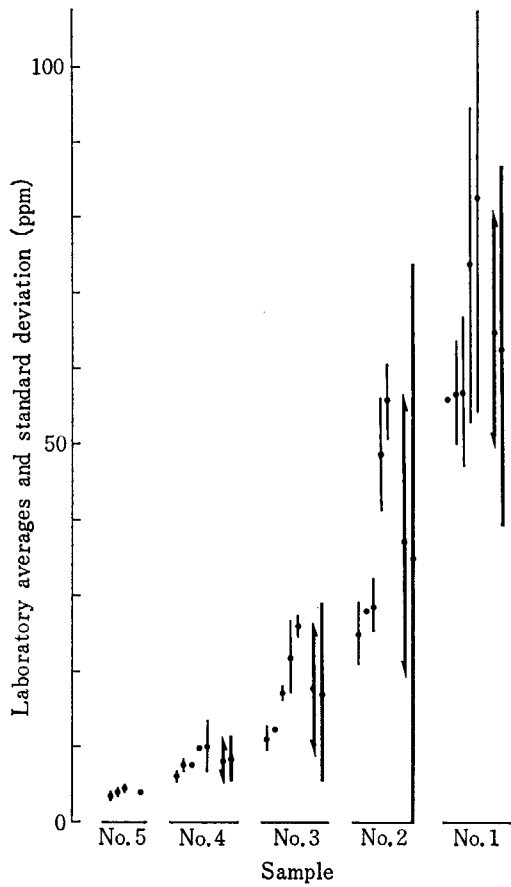


Fig. 15-(b) Al

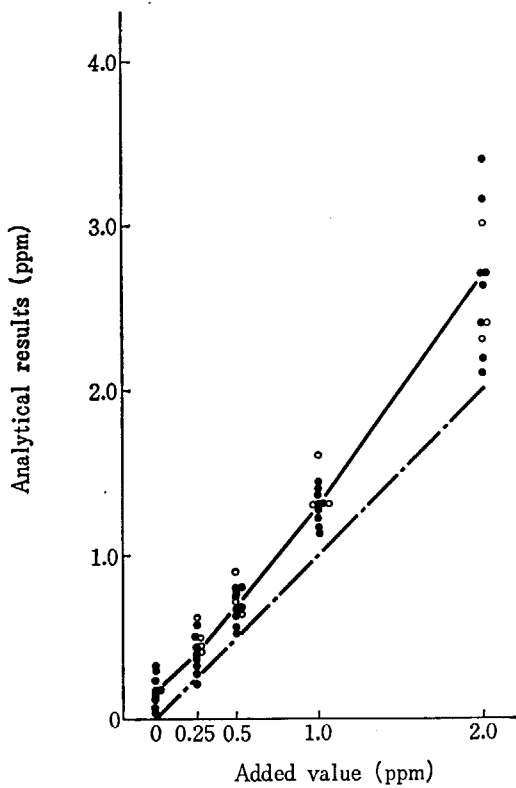


Fig. 16-(a) B

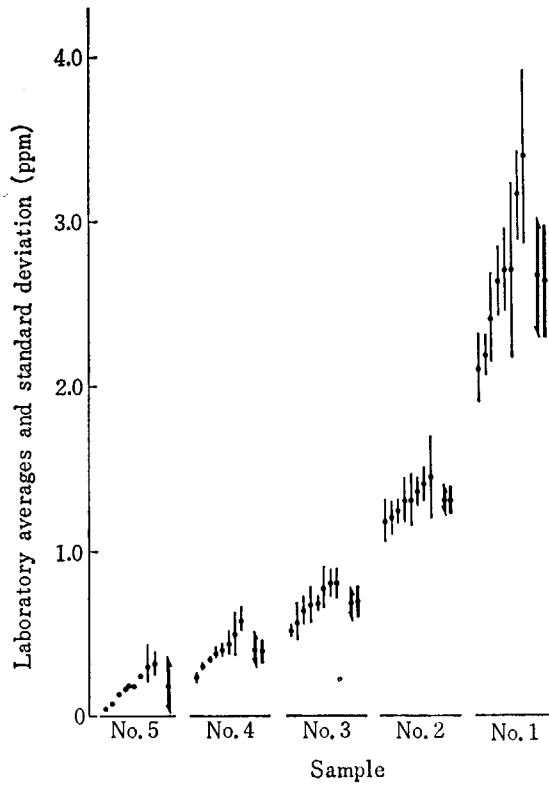
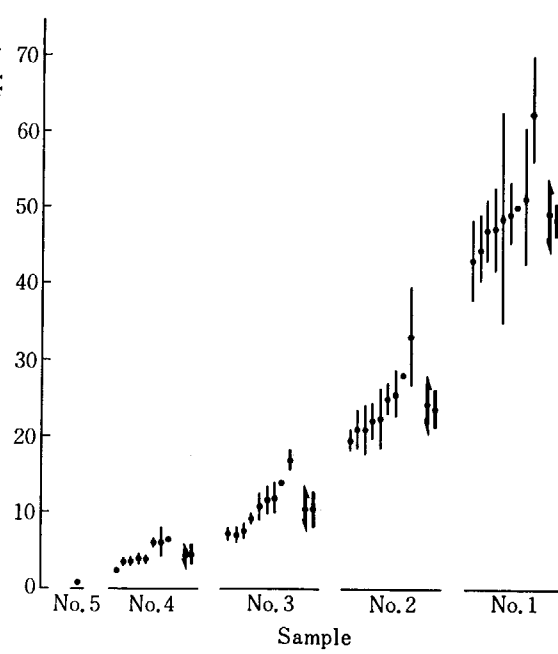
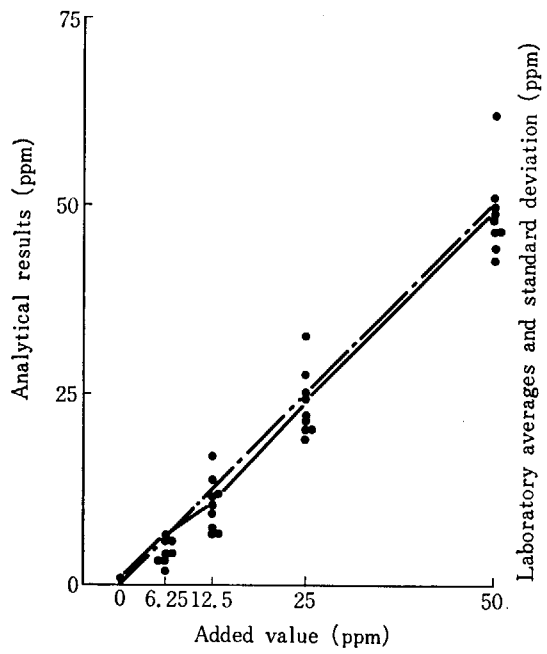
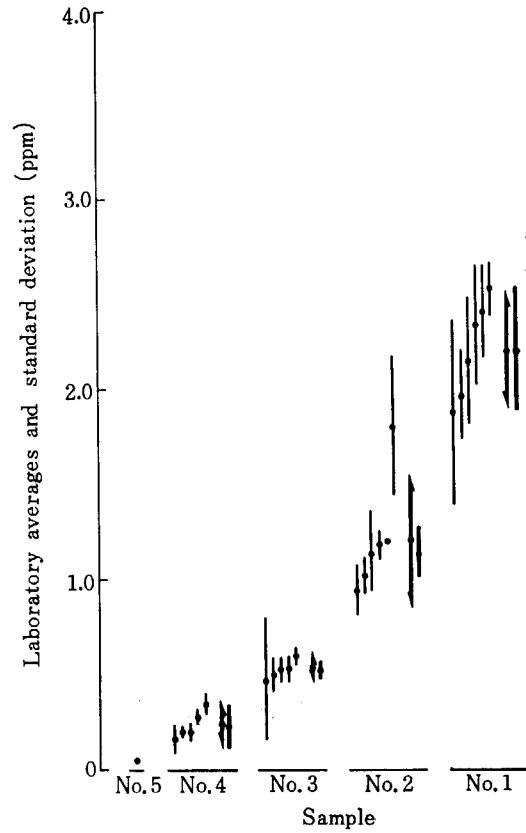
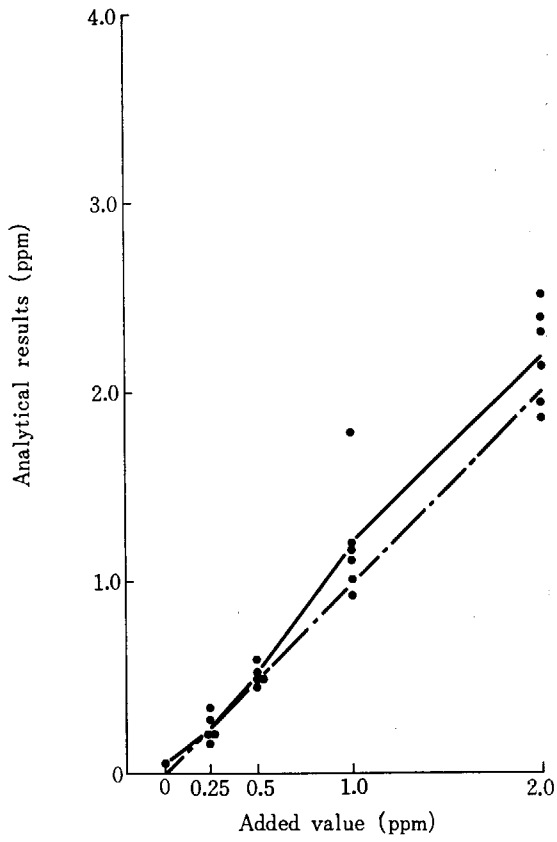


Fig. 16-(b) B



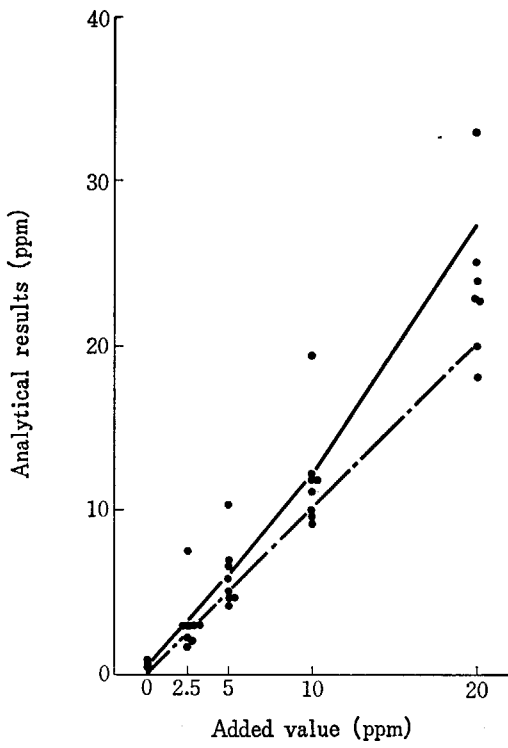


Fig. 19-(a) Cu

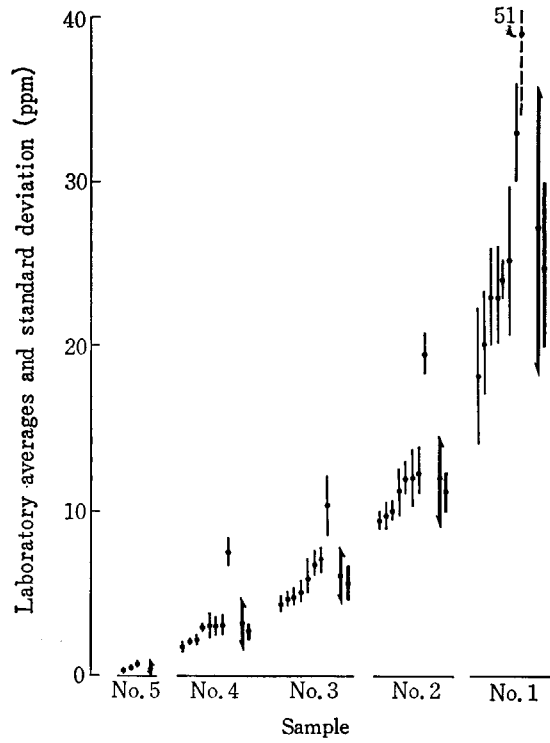


Fig. 19-(b) Cu

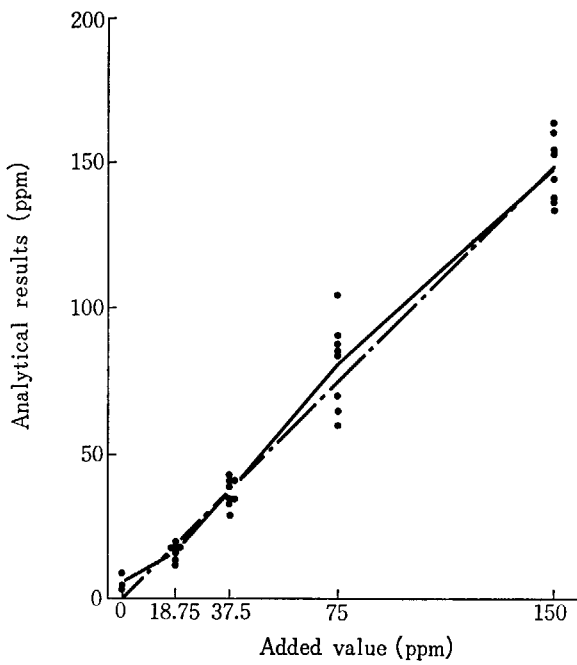


Fig. 20-(a) Fe

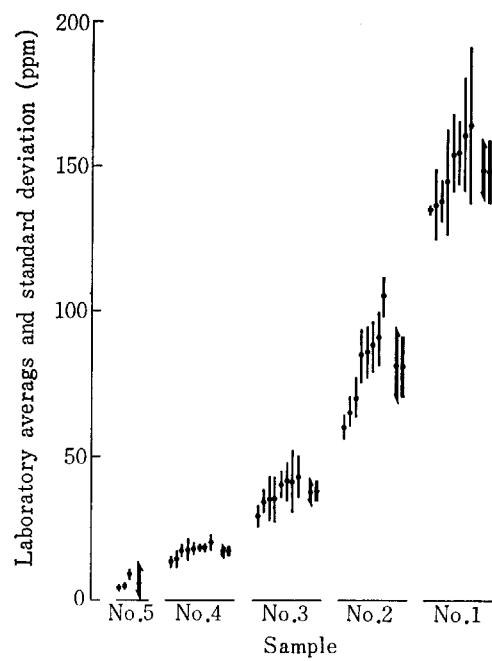


Fig. 20-(b) Fe

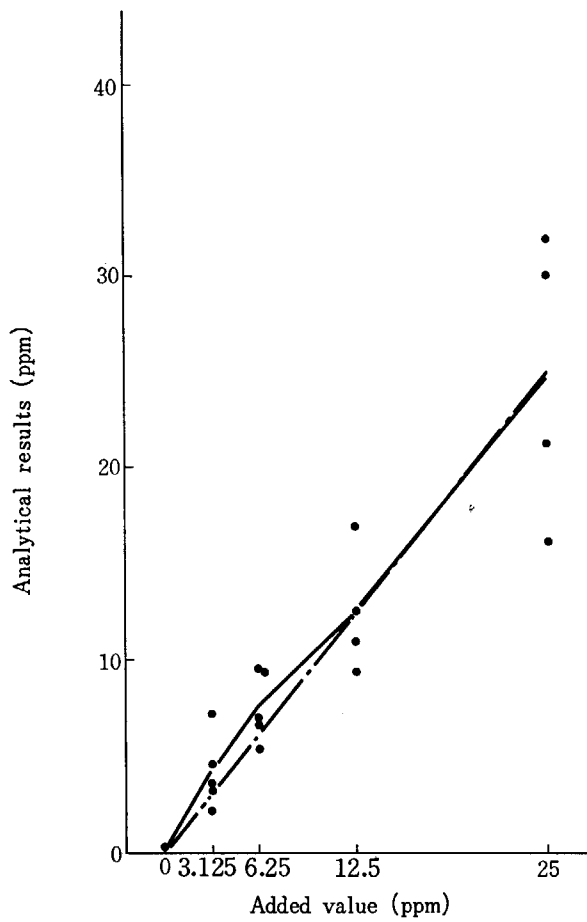


Fig. 21-(a) Mg

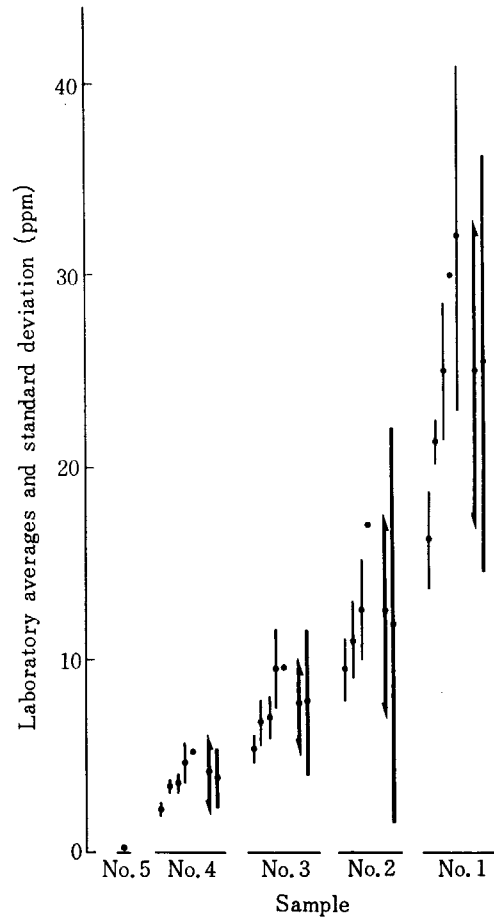


Fig. 21-(b) Mg

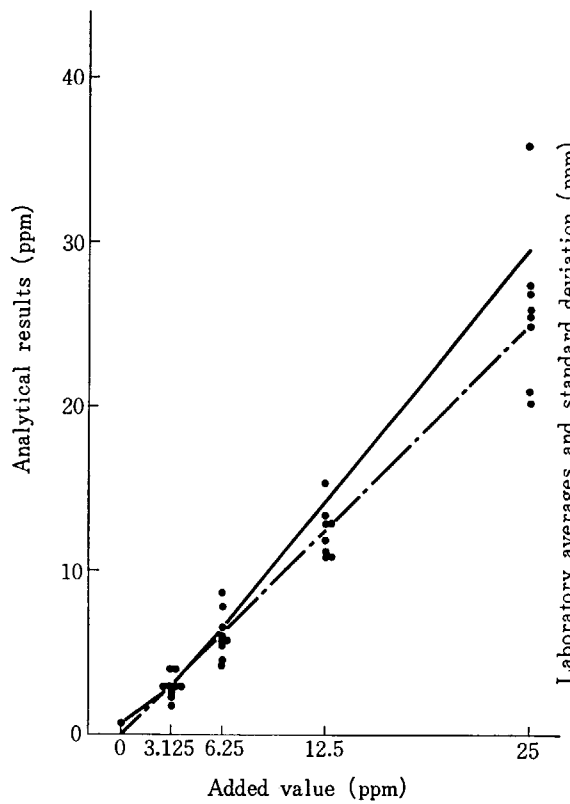


Fig. 22-(a) Mn

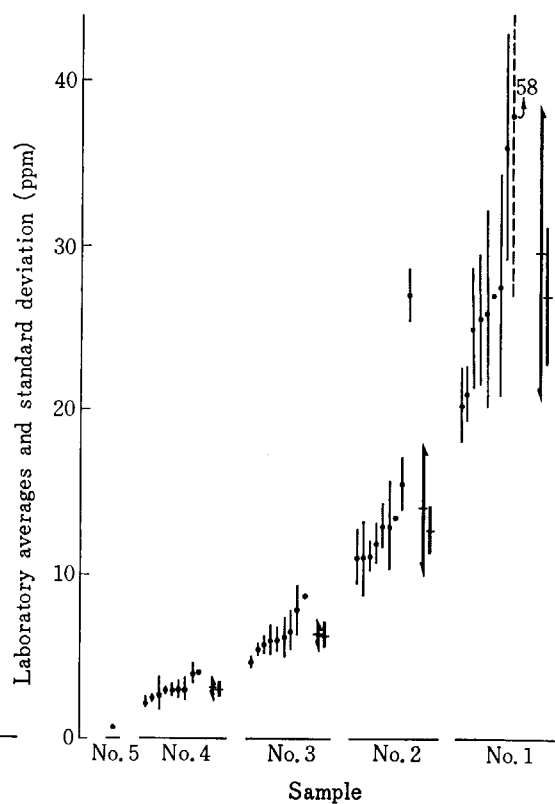


Fig. 22-(b) Mn

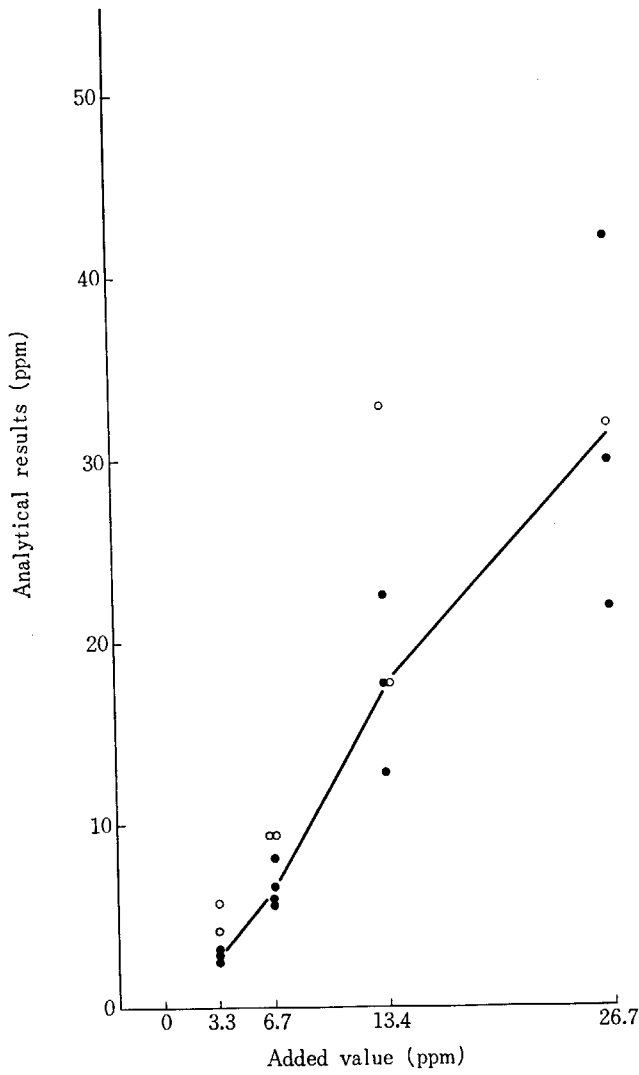


Fig. 23-(a) Mo

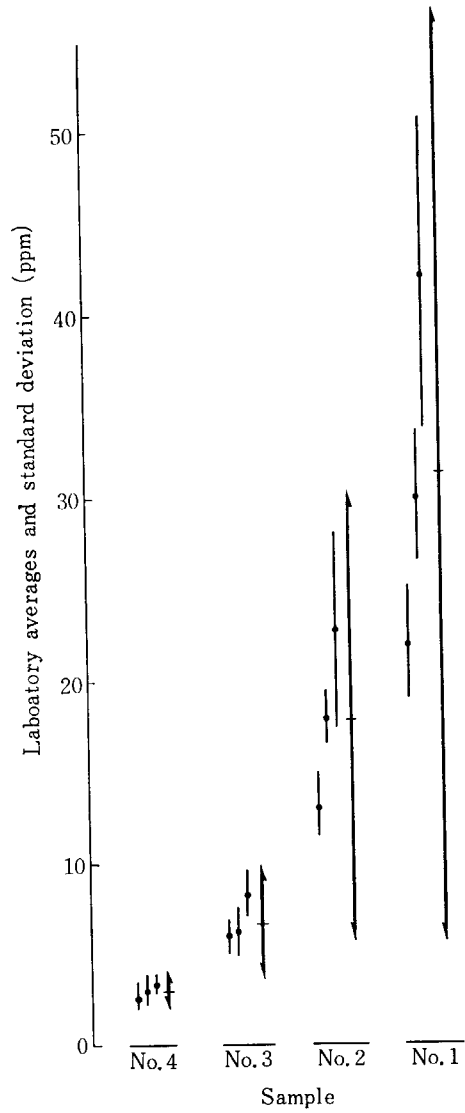


Fig. 23-(b) Mo

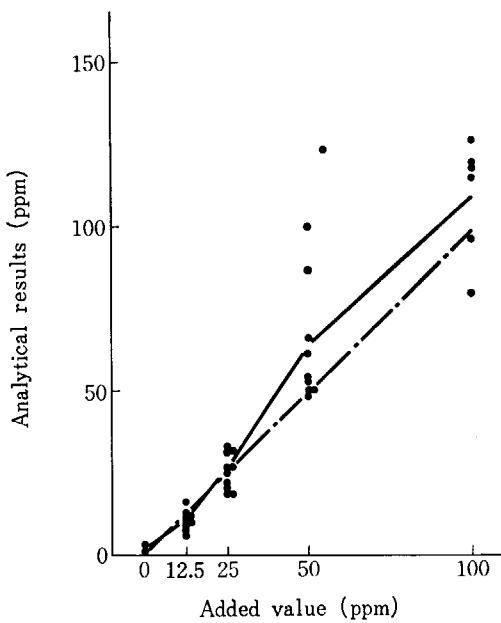


Fig. 24-(a) Ni

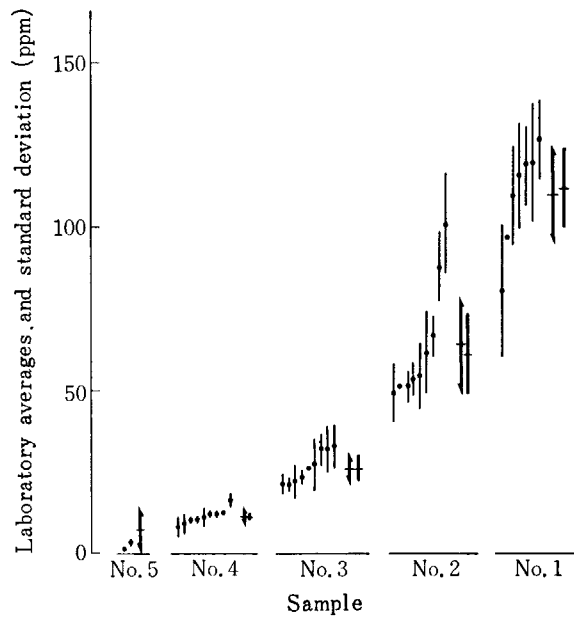


Fig. 24-(b) Ni

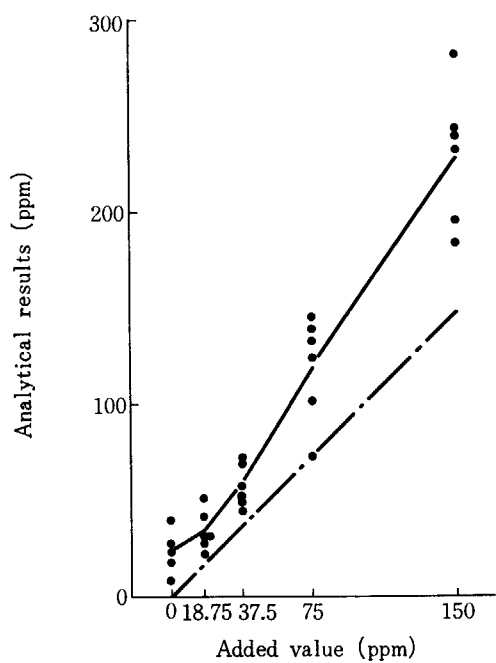


Fig. 25-(a) P

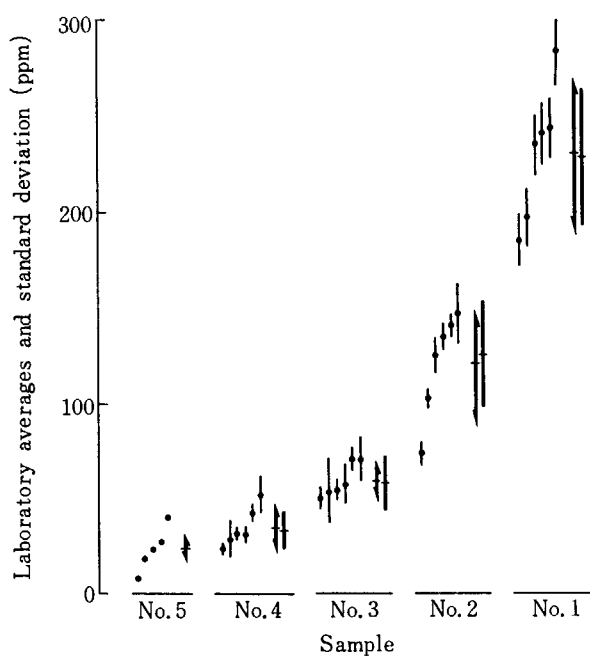


Fig. 25-(b) P

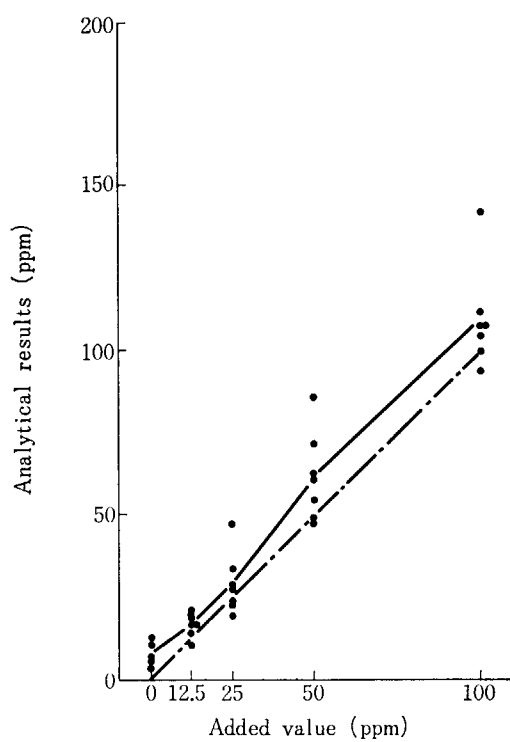


Fig. 26-(a) Si

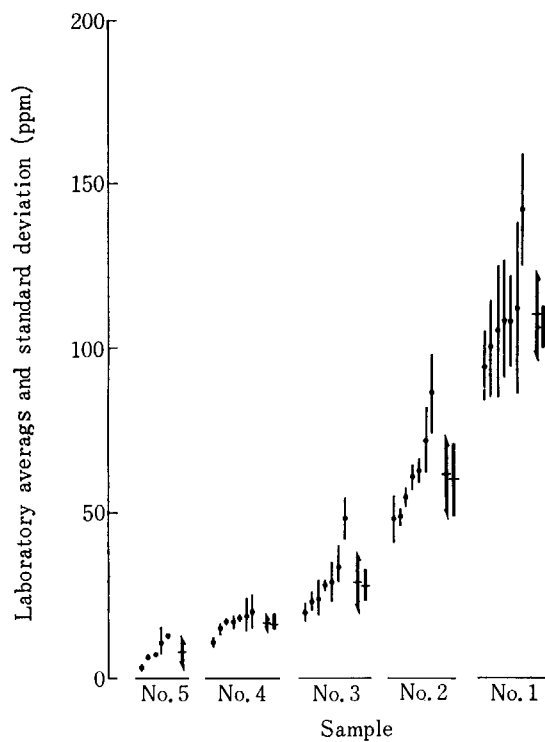


Fig. 26-(b) Si

5.4 現状での整理結果

以上のようにして整理された結果を見易くまとめたものが TABLE 22 である。これはいわゆる標準値ではない。しかし標示値のかわりに使用することができるもの

と考える。この表で \bar{x} はすべてのデータの平均値を示してあり、 \bar{x}' は最高値と最低値を除いて平均したものである。

TABLE 22 Averaged values by chemical and spectrochemical methods (in ppm based on metal)

		Ag	Al	B	Cd	Co	Cr	Cu
No. 1	Added	2.0	60	2.0	2.0	10	50	20
	Chemical \bar{x}	2.26	61.1 ± 5.5		1.99 ± 0.12	10.04 ± 1.16	50.5 ± 2.0	20.6 ± 1.2
		\bar{x}'		61.8 ± 3.9		2.00 ± 0.07	9.65 ± 0.46	50.1 ± 1.3
	Spectro-chemical \bar{x}	2.69 ± 0.59	65.3 ± 15.4	2.66 ± 0.37	2.20 ± 0.27		49.1 ± 4.2	27.2 ± 8.8
\bar{x}'		2.59 ± 0.56	62.6 ± 24.5	2.63 ± 0.34	2.20 ± 0.32		48.2 ± 2.0	24.7 ± 4.6
No. 2	Added	1.0	30	1.0	1.0	5	25	10
	Chemical \bar{x}	1.13	32.1 ± 2.7		1.00 ± 0.08	5.19 ± 0.65	26.1 ± 1.1	10.3 ± 0.5
		\bar{x}'		31.6 ± 1.8		1.00 ± 0.16	5.02 ± 0.38	26.2 ± 0.9
	Spectro-chemical \bar{x}	1.35 ± 0.22	37.2 ± 17.5	1.30 ± 0.08	1.21 ± 0.32		24.2 ± 3.3	12.0 ± 2.8
\bar{x}'		1.36 ± 0.17	35.0 ± 39.1	1.30 ± 0.08	1.14 ± 0.13		23.6 ± 2.4	11.2 ± 1.2
No. 3	Added	0.5	15	0.5	0.5	2.5	12.5	5
	Chemical \bar{x}	0.58	16.1 ± 1.7		0.504 ± 0.072	2.59 ± 0.30	12.6 ± 1.9	5.32 ± 0.50
		\bar{x}'		16.0 ± 1.9		0.529 ± 0.019	2.56 ± 0.28	13.0 ± 0.9
	Spectro-chemical \bar{x}	0.711 ± 0.240	17.7 ± 7.8	0.680 ± 0.088	0.526 ± 0.060		10.7 ± 2.6	6.12 ± 1.63
\bar{x}'		0.678 ± 0.128	17.1 ± 11.8	0.687 ± 0.092	0.520 ± 0.043		10.4 ± 2.3	5.71 ± 1.06
No. 4	Added	0.25	7.5	0.25	0.25	1.25	6.25	2.5
	Chemical \bar{x}	0.29	8.03 ± 0.51		0.244 ± 0.025	1.47 ± 0.29	6.57 ± 0.81	2.67 ± 0.33
		\bar{x}'		7.96 ± 0.44		0.244 ± 0.024	1.41 ± 0.26	6.68 ± 0.42
	Spectro-chemical \bar{x}	0.322 ± 0.063	8.19 ± 2.04	0.396 ± 0.093	0.236 ± 0.090		4.42 ± 1.28	3.20 ± 1.51
\bar{x}'		0.320 ± 0.053	8.32 ± 2.93	0.393 ± 0.075	0.227 ± 0.115		4.46 ± 1.30	2.72 ± 0.47
		Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	P	Si
No. 1	Added	150	25	25		100	150	100
	Chemical \bar{x}	150.9 ± 10.9		25.8 ± 1.1	26.7 ± 7.0	98.0 ± 5.7	158.7 ± 4.5	98.2 ± 4.7
		\bar{x}'	149.6 ± 4.4		25.7 ± 0.9	28.8 ± 1.7	98.9 ± 2.2	159.2 ± 3.2
	Spectro-chemical \bar{x}	148.5 ± 9.5	24.9 ± 8.0	29.6 ± 8.9	31.4 ± 25.3	109.0 ± 14.8	229.9 ± 37.5	109.8 ± 14.2
\bar{x}'		148.2 ± 10.4	25.4 ± 10.8	26.9 ± 4.2		111.4 ± 12.3	228.2 ± 34.7	106.5 ± 5.7
No. 2	Added	75	12.5	12.5		50	75	50
	Chemical \bar{x}	80.3 ± 7.2		13.2 ± 0.8	13.5 ± 3.7	49.4 ± 1.0	82.9 ± 3.8	52.4 ± 5.3
		\bar{x}'	79.6 ± 6.5		13.1 ± 0.7	14.2 ± 0.6	49.6 ± 0.9	83.5 ± 3.8
	Spectro-chemical \bar{x}	81.3 ± 12.5	12.5 ± 5.2	14.1 ± 3.9	17.9 ± 12.0	63.6 ± 13.9	119.6 ± 28.9	62.0 ± 12.5
\bar{x}'		80.8 ± 10.1	11.8 ± 10.2	12.7 ± 1.4		60.5 ± 12.0	124.8 ± 26.6	60.1 ± 10.8
No. 3	Added	37.5	6.25	6.25		25	37.5	25
	Chemical \bar{x}	43.0 ± 3.8		6.88 ± 0.47	7.05 ± 2.34	25.5 ± 1.8	44.4 ± 3.0	29.2 ± 6.2
		\bar{x}'	42.9 ± 4.6		6.78 ± 0.38	7.05 ± 0.75	25.5 ± 0.8	44.5 ± 3.2
	Spectro-chemical \bar{x}	37.2 ± 4.0	7.66 ± 2.27	6.38 ± 0.94	6.83 ± 3.15	26.4 ± 3.8	59.1 ± 9.3	29.4 ± 8.7
\bar{x}'		37.7 ± 3.5	7.77 ± 3.72	6.28 ± 0.72		26.3 ± 4.1	57.8 ± 13.6	27.6 ± 5.4
No. 4	Added	18.75	3.125	3.125		12.5	18.75	12.5
	Chemical \bar{x}	23.2 ± 4.1		3.66 ± 0.54	3.61 ± 1.03	12.6 ± 1.4	24.8 ± 2.8	18.3 ± 6.8
		\bar{x}'	22.0 ± 2.4		3.59 ± 0.51	3.57 ± 0.39	12.6 ± 1.2	25.2 ± 2.2
	Spectro-chemical \bar{x}	16.7 ± 1.8	4.21 ± 2.46	3.05 ± 0.49	2.99 ± 0.79	11.3 ± 1.7	34.4 ± 11.3	16.7 ± 2.6
\bar{x}'		16.9 ± 1.6	3.88 ± 1.55	3.03 ± 0.43		11.1 ± 1.1	33.1 ± 9.7	17.2 ± 1.9

6. 物理的性質その他

6.1 物理的性質

A 試作粉末の電子顕微鏡写真

Photo. 2 は U_3O_8 の電子顕微鏡写真を示したものである。Photo. 2 (A)~(E) はレプリカ法により、Photo. 2 (F)~(I) は、ふりかけ法により撮影されたものである。比較のために NBL の 95 および 65 系列も撮影されている。

ヘッド用として用いた比較的低温で焼いた U_3O_8 粉末は、粒子が細かく、また形がまるみを帯びている。

Photo. 2 (D) は酢酸ウラニルを 1000°C で焼いたものであり、Photo. 2 (E) は 1200°C で焼いたものである。

粉末粒が高温になるほど粗大化していることが解る。実際の分析試料の例として Photo. 2 (H) に金属ウランを酸化したものを示した。一般に粗粒で不規則な形状をしているように見える。

B 比表面積の測定

担体蒸留法、蒸発法等のウラン中の不純物の分光分析法の原理は、不純物元素だけをマトリックスから蒸発分離することにある。それで標準試料粉末の比表面積の測定をおこなっていた。常温での比表面積の値が高温での蒸発現象と直接関連するとは限らないであろうが、これらは TABLE 23 にまとめてある。

(C) 粒径 TABLE 23 を参照。

(D) 密度 Beckman 空気比較式比重計による測定値が TABLE 23 に示されている。

TABLE 23 Some physical properties of the U_3O_8 powder

	BET (m^2/g)	particle size (micron)	density (g/cc)
NBL 95-1	0.53	1.4	
NBL 95-7	0.28	2.6	
U_3O_8 (head)	0.48	1.6	8.19
U_3O_8 (matrix) 1000°C	0.40	1.9	8.26
U_3O_8 (matrix) 1200°C	0.10	7.2	
JAERI Standard No. 1	0.35		
No. 2	0.36		
No. 3	0.32		
No. 4	0.27		
No. 5	0.23		

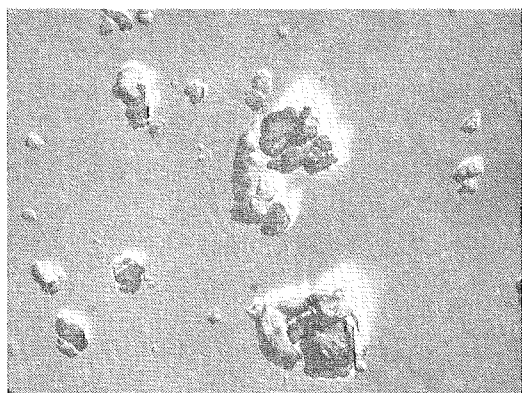
6.2 包装その他

試作された標準試料の総計は U_3O_8 として 13.49 kg であった。標準試料を保存すべき適当な容器については十分検討考慮する余裕がなかったが、硬質ガラス製で樹脂製ネジ蓋付の円筒状試薬瓶をとりあえず使用することとした。1 瓶 25 g 入りとしたので 1 標準系列で 175 g となる。現在約この 40 セットが保存されている。ラベルその他の包装については、頒布して欲しいとの希望があるので適当な方法を考慮中である。

再分析その他の目的のために、残りはポリエチレン瓶に入れて保存されている。

Photo 2 Electron Micrograph of various kinds of U_3O_8

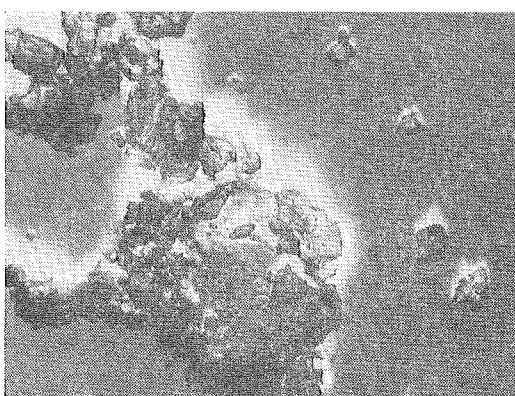
- (A) NBL 95-1
 - (B) NBL 95-7
 - (C) No. 0
 - (D) No. 5 (1000°C)
 - (E) No. 5 (1200°C)
 - (F) NBL 65-1
 - (G) NBL 65-5
 - (H) U_3O_8 obtained by direct thermal decomposition of uranium metal
 - (I) U_3O_8 obtained by thermal decomposition of uranyl acetate
- (A)~(E) photographed by replica method
(F)~(I) photographed by dispersion method



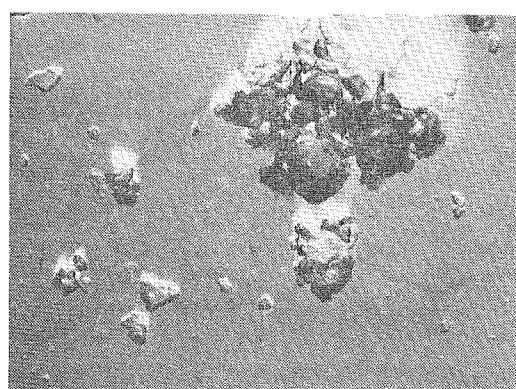
1



2



3

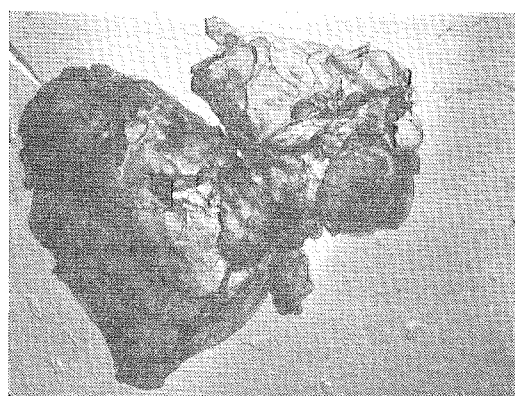


4

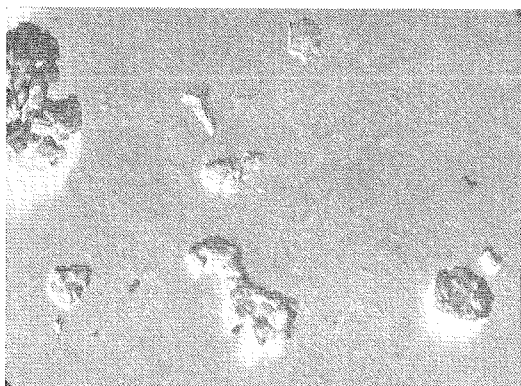
(A)



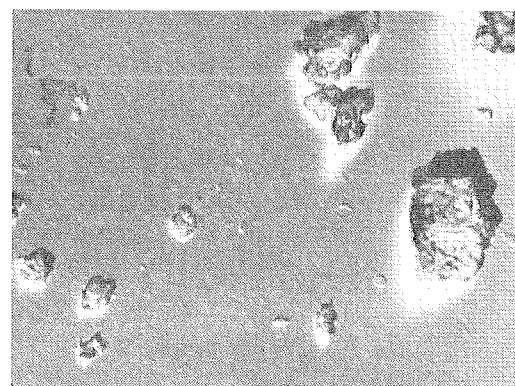
1



2

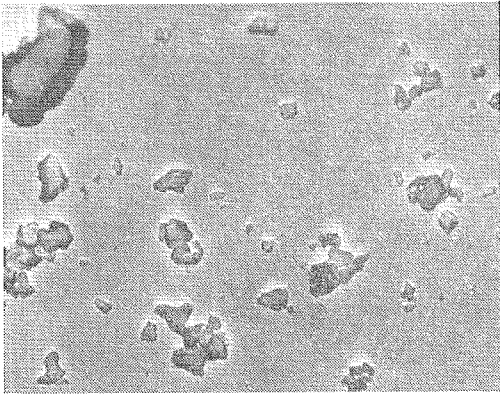


3

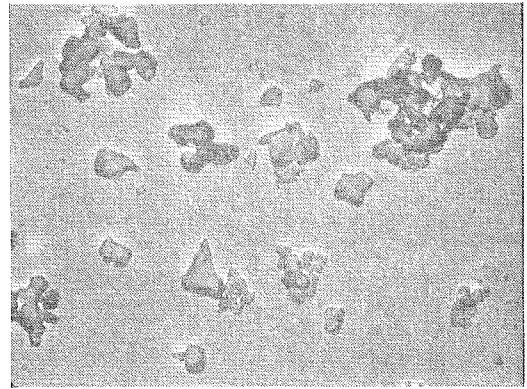


4

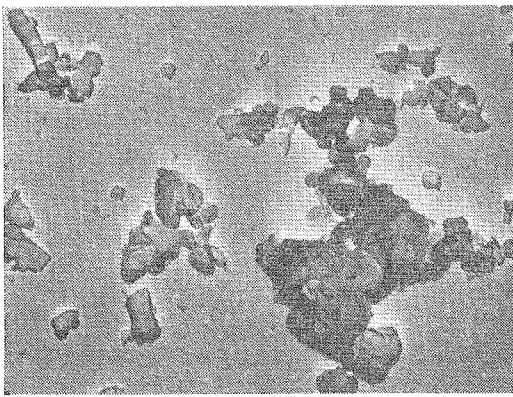
(B)



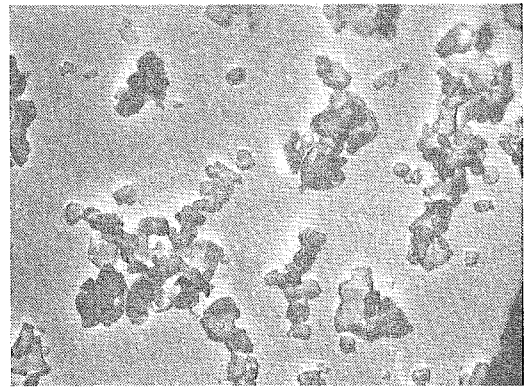
1



2

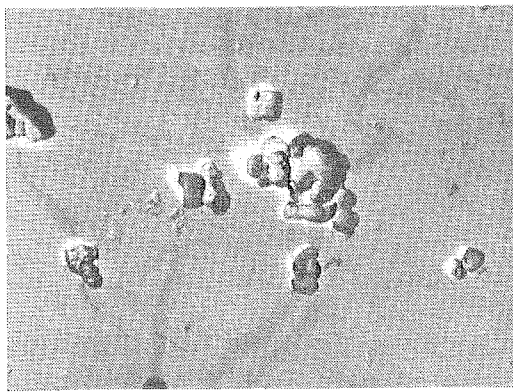


3

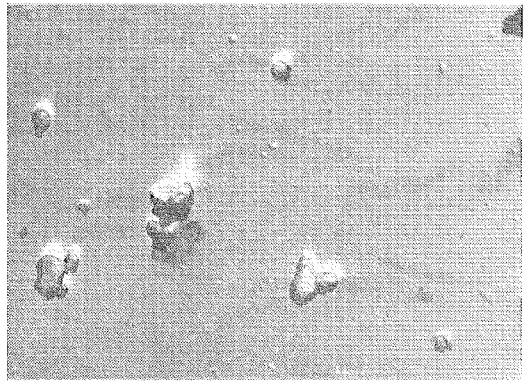


4

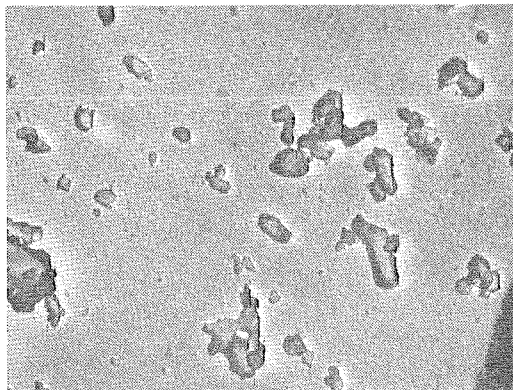
(C)



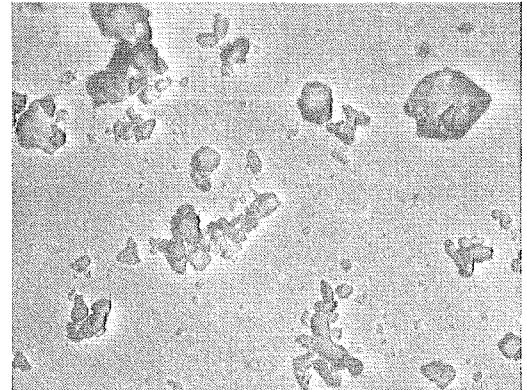
1



2

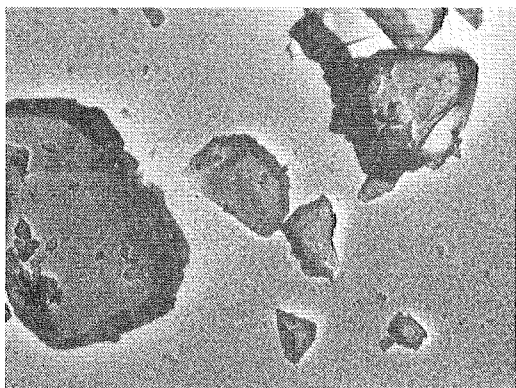


3



4

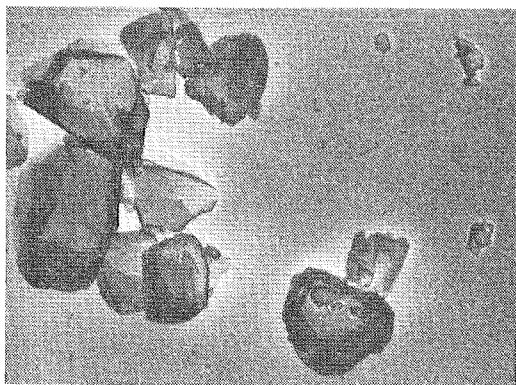
(D)



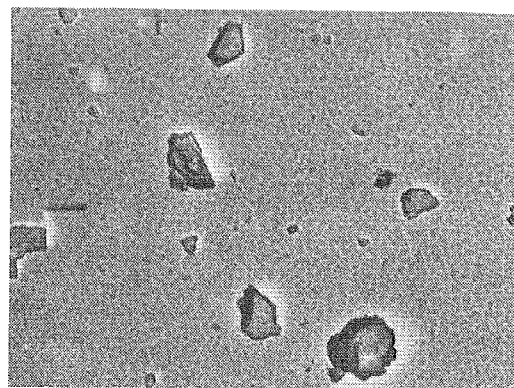
1



2

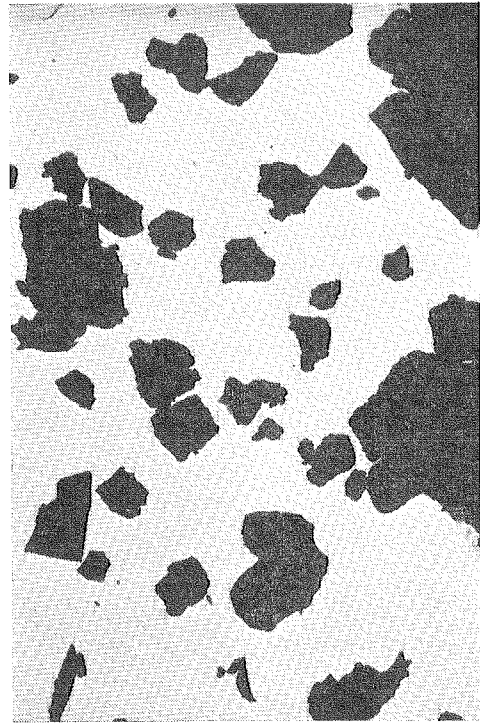


3

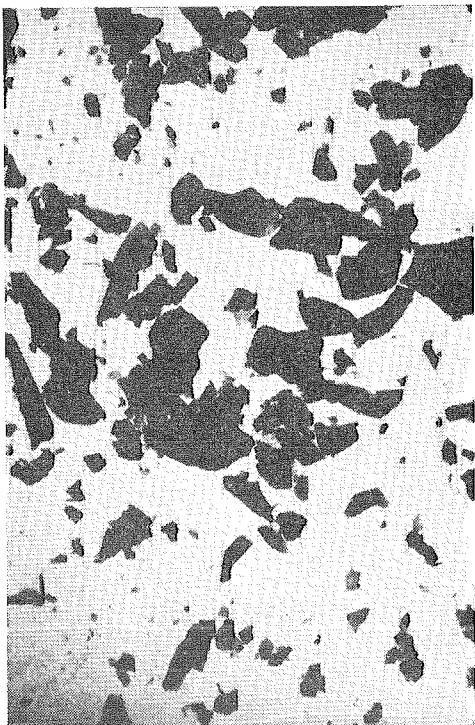


4

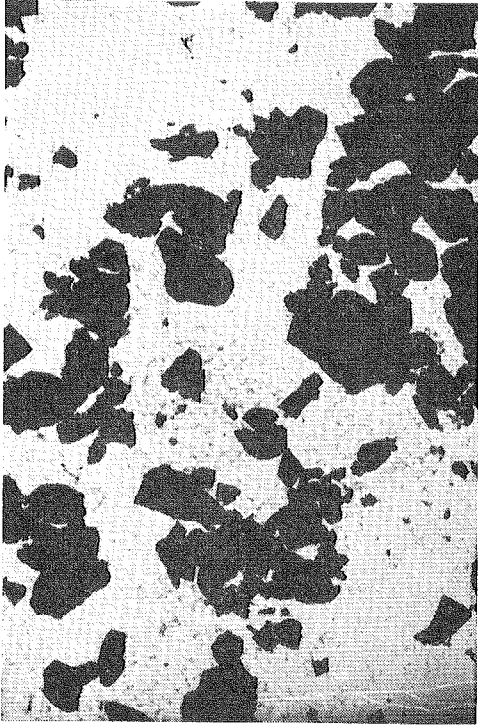
(E)



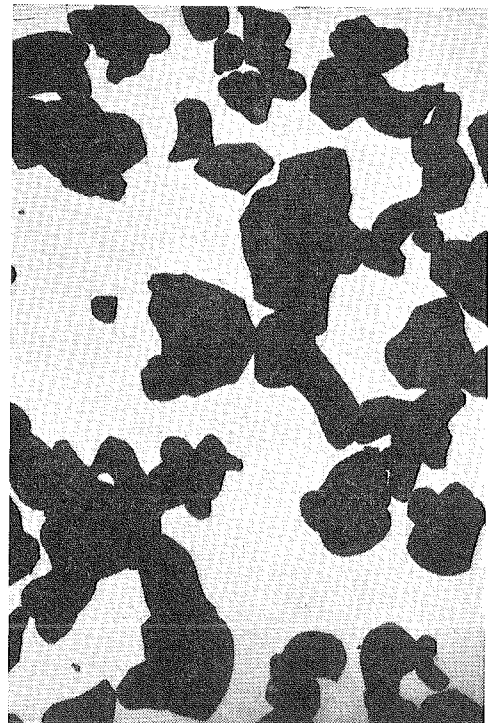
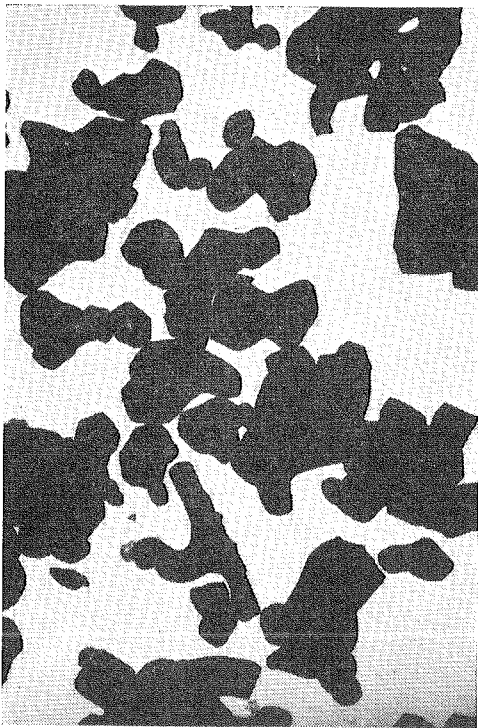
(F)



(G)



(H)



(I)

7. 補 遺

原子炉燃料の仕様できわめて重要なホウ素の化学分析法は一般に非常に厄介で、信頼できる結果を得ることが難しい。それで前述したように共同分析の対象からは除外された。しかし標準試料として用いる時に、分析値がないことは問題外であるし、またこの分光分析値と添加値がかなり異なっている傾向が示されている。これは恐らくホウ素以外の添加元素溶液中の微量のホウ素の汚染の累積によるものと考えられる。そこで、ここに日本原子力研究所分析化学研究室でその後おこなわれたホウ素の分析結果を収録しておくことにする。

7.1 同位体希釈-質量分析法によるホウ素の定量

標準試料として調製された酸化ウラン中の微量ホウ素の定量に質量分析計を用いる同位体希釈法を採用し検討した。

ホウ素の安定同位体には ^{10}B と ^{11}B がある。天然存在比は 4.00 ± 0.04 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$)、入手した ORNL の濃縮同位体の同位体比は 0.0876 ± 0.0004 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$) である。濃縮度および誤差拡大率 $F = dx/x/dc/c$ を考慮するとスパイク同位体としては ^{11}B をとることが有利である。

いま、試料中に含まれるホウ素のグラム数を x 、スパイク中のそれを y とすると、試料とスパイクの混合物のホウ素の同位体比 $C_{ik} = c_i/c_k$ ($i = ^{11}\text{B}$ $k = ^{10}\text{B}$)、試料、スパイク中のホウ素の同位体比 $A_{ik} = a_i/a_k$ 、 $B_{ik} = b_i/b_k$ および試料、スパイク中のホウ素のグラム原子量 M_x 、 M_y の間には(1)式が成立する。ここで、 a_i 、 a_k 、 b_i 、 b_k 、 c_i 、 c_k は同位体 i 、 k のそれぞれ試料、スパイク、混合物中の原子分率である。

$$x = y \cdot \frac{b_k}{a_k} \cdot \frac{M_x}{M_y} \cdot \frac{B_{ik} - C_{ik}}{C_{ik} - A_{ik}} \quad (1)$$

試料にスパイクを加えてから、問題元素を分離する方法として、ホウ素の場合にはやはり現在のところ、メタノール蒸留法が簡便であると考えこれを検討した。使用した質量分析計は CEC 21-702 B 質量分析計でありトリプルフィラメントの2個のサイドフィラメントは電位の対称性保持のためにだけとりつけ、レニウムあるいはタングステンを中心フィラメントとするシングル法を採用した。測定イオン対は $\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2/\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2$ である。質量分析計の測定誤差は $1 \sim 10 \mu\text{g}$ のホウ素を用いるときは数パーセント以下であった。イオン電流は $10^{-12} \sim 10^{-14}\text{A}$ であり、 $10 \mu\text{g}$ の ^{10}B を使用するときの同位体希釈法としての検出感度は $0.005 \sim 0.01 \mu\text{g B}$ である。2

次電子増倍管などを使用して検出感度を上げればより高い定量限界を得ることができよう。しかし一般に化学分離の段階でのホウ素汚染が約 $0.1 \mu\text{g}$ あるので汚染元素の混入のより低い分離法の検討がなお必要である。本試作標準試料中のホウ素の定量についての若干の結果を TABLE 24 に示した。

なお、詳細については別に報告した⁹⁾。

TABLE 24 Determination of boron by isotope dilution mass spectrometry

Sample No.	Run No.	U ₃ O ₈ Taken (g)	B Found (μg)	Boron/Uranium* (ppm)	
1	B-54	0.867	3.78	2.38	Average (σ) 2.40 ± 0.08
	B-55	0.710	4.20	2.43	
	B-56	0.880	3.66	2.48	
	B-57	0.978	3.55	2.32	
2	B-84	1.038	1.16	1.22	1.20 ± 0.02
	B-85	1.017	1.10	1.17	
3	B-99	1.068	0.70	0.67	0.74 ± 0.09
	B-100	1.036	0.72	0.72	
	B-103	1.081	0.82	0.80	
	B-104	1.192	0.96	0.86	
	B-107	1.048	0.67	0.65	
5	B-120	1.043	0.34	0.28	0.33 ± 0.10
	B-124	1.045	0.33	0.27	
	B-125	1.081	0.49	0.44	
Blank	B-50	0	0.09		
	B-51	0	0.09		

* Blank value of 0.09 was subtracted.

7.2 吸光光度法によるホウ素の定量

No. 1 中のホウ素を2つの吸光光度法によって定量した。第1の方法では、試料を硫酸と過酸化水素によって溶解し、ホウ素をメチルアルコールとともに蒸留し¹⁰⁾、クルクミンによって定量する(最後はエチルアルコールで100 ml に希釈する¹¹⁾)。第2の方法¹²⁾では、試料を硫酸と過酸化水素で溶解後、ホウ素を分離することなく、硫酸-酢酸溶液中でクルクミンを加え、最後にエチルアルコールで100 ml に希釈し吸光度を測定する。これら2つの方法による分析結果をつぎに示す。

(Sample)	(Method)	(B _{ppm} *)
No. 1	Method 1 (distillation method)	2.0, 2.0
	Method 2 (direct method)	2.6, 2.6

* based on metal

あ と が き

本標準試料の調製は旧化学部分析化学研究室（現研究部分析センター）の重要な業務の一環としておこなわれたものである。製造ならびに分析にあたっては各方面の方々の多大な協力によりはじめて完成し得たものであり、ここに種々協力を惜まれなかった各位に対し心より感謝している。

とくに製造面では三菱金属鉱業株式会社原子燃料研究室の伊藤忠孝室長、高島耿生氏、多数の添加不純物元素の分析では核燃料・炉材料等分析委員会の委員各位（別掲 TABLE 7）ならびに名古屋大学工学部武内次夫教授、分析結果のとりまとめなどに御助言いただいた原子燃料公社森本良雄、鈴木進両氏、また結果の統計的な処理については原子燃料公社の渡辺昌介氏にそれぞれ全面的な協力と多大な労をとって頂いており、重ねて謝意を表したい。

なお研究室内の作業には多い少いの差こそあれほとんど全員が参加しており、その詳細は省略するが責任を明かにする意味で主なものを記すれば次のごとくなる。不純物の添加工程は中島篤之助副主任研究員以下分光グループの経験を基にし、主として高橋正雄、高島教一郎および武藤博が分担し、勝山和夫、今橋強、吉田秀世が協力している。電子顕微鏡観察、X線回折では出井数彦、大津仁がその労をとっている。さらに分析は大西寛、橋谷博、小森卓二、井沢君江、高橋正雄、田村修三、高島教一郎、勝山和夫、今橋強、大内操、吉田秀世、武藤博、樋田行雄、吉田寿夫、加藤義春、岩田益枝がおこなっている。なお本報告のとりまとめは中島副主任研究員がおこない、高橋正雄が協力している。それぞれその労を多とする次第である。

Reference

- 1) “金属ウラン中の微量物質の分析方法” 金属ウラン分析合同委員会 (1962)
- 2) W. F. HILLEBRAND, G. E. F. LUNDELL, H. A. BRIGHT and J. I. HOFFMAN: “Applied Inorganic Analysis” 2nd. Ed., John Wiley & Sons, Inc., (New York) Chapman & Hall Ltd. (London)
- 3) H. W. FAIRBAIRN: *Geological Survey Bulletin* 980 (1951)
R. E. STEVENS: *ibid.* 1113 (1960)
M. FLEISCHER and R. E. STEVENS: *Geochimica et Cosmochimica Acta*: 26, 525 (1962)
M. FLEISCHER: *ibid.* 29, 1263 (1965)
- 4) C. J. RODDEN: *Talanta* 6, 3 (1960)
- 5) 本島: 分析化学 14, 271 (1965)
- 6) E. E. VAINSHTEIN, L. I. PAVLENKO, YU. I. BELYAEV: UNESCO/NS/RIC/47 (1958)
- 7) 中島, 高橋, 河口: 日本金属学会誌, 22, 508 (1958)
- 8) 高島, 河口, 中島: 分光研究, 11, 14 (1962)
- 9) 田村, 大内, 小森: 日本化学会第 18 年会 (1965)
- 10) H. ONISHI, N. ISHIWATARI, H. NAGAI: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 830 (1960)
- 11) M. R. HAYES, J. METCALFE: *Analyst*, 87, 956 (1962)
- 12) 大西, 樋田: 未発表