

炭化ウランの分析

1976年3月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI レポート

この報告書は、日本原子力研究所で行なわれた研究および技術の成果を研究成果編集委員会の審査を経て、不定期に刊行しているものです。

研究成果編集委員会

委員長 山本賢三(理事)

委員

赤石 準 (保健物理安全管理部)	岡下 宏 (原子炉化学部)
朝岡 卓見 (原子炉工学部)	小幡 行雄 (物理部)
浅見 哲夫 (物理部)	栗山 将 (開発試験場)
阿部 俊彦 (企画室)	佐藤 一男 (動力炉開発・安全性研究管理部)
天野 恕 (製造部)	田中 正俊 (核融合研究部)
石塚 信 (動力試験炉部)	長崎 隆吉 (燃料工学部)
石原 豊秀 (東海研究所長付)	能沢 正雄 (安全工学部)
大内 信平 (材料試験炉部)	原田吉之助 (物理部)
大西 寛 (原子炉化学部)	平田 実穂 (動力炉開発・安全性研究管理部)
大森 栄一 (技術情報部)	堀田 寛 (研究部)

入手(資料交換による)、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部(〒319-11 茨城県那珂郡東海村)あて、お申し込みください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会情報サービス事業部(茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内)で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI Report

Published by the Japan Atomic Energy Research Institute

Board of Editors

Kenzo Yamamoto (Chief Editor)

Toshihiko Abe	Jun Akaishi	Hiroshi Amano
Tetsuo Asami	Takumi Asaoka	Kichinosuke Harada
Mitsuho Hirata	Hiroshi Hotta	Toyohide Ishihara
Makoto Ishizuka	Isamu Kuriyama	Ryukichi Nagasaki
Masao Nozawa	Yukio Obata	Eiichi Ohmori
Hiroshi Okashita	Hiroshi Onishi	Shinpei Ouchi
Kazuo Sato	Masatoshi Tanaka	

Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to the Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 三美印刷株式会社

炭化ウランの分析

日本原子力研究所
核燃料・炉材料等分析委員会*

(1975年7月23日受理)

要 旨

1971年11月から1973年9月にかけて、核燃料・炉材料等分析委員会では炭化ウランの分析法を審議した。

一炭化ウラン2試料、二炭化ウラン1試料中の全炭素、遊離炭素、酸素、窒素につき9分析所が共同実験を行い、多くの経験知見を得た。これをもとに各元素の分析方法を確立した。

共同実験に用いた試料は炭化ウラン分析上貴重であり、分析結果とともに製法、性状を記録にとどめた。

Analysis of Uranium Carbides

The Committee on the Analytical Chemistry of
Nuclear Fuels and Reactor Materials

Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received July 23, 1975)

Summary

The Committee on the Analytical Chemistry of Nuclear Fuels and Reactor Materials, JAERI, undertook the analytical problems on the analysis of uranium carbides during the period November, 1971 to September, 1973.

Nine laboratories participated in the cooperative analyses of three uranium carbide samples (Samples K, M, N; two uranium monocarbide and one uranium dicarbide) for total carbon, free carbon, oxygen and nitrogen, and useful information was obtained.

The analyzed samples were also useful, and the preparation and the characteristics were described together with the analytical results.

* 編者 星野 昭, 橋谷 博 (日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部)

核燃料・炉材料等分析委員会 (50.4.1)

委員長	西谷隆夫 (動燃)
辻村重男 (原研)	平野四蔵 (東京写真大)
委員	水池敦 (名大)
大西寛 (原研)	本島健次 (原研)
笠松利夫 (原燃工)	藁谷尚 (JNF)
岸肇 (三菱金属)	幹事
須藤恵美子 (金材技研)	橋谷博 (原研)
宗宮尚行 (東大名誉教授)	中島篤之助 (原研)
多田格三 (東芝)	星野昭 (原研)
堂谷栄一 (住金)	元委員長
中井敏夫 (明星大)	石森富太郎 (原研)
西村耕一 (日本分析センター)	(47.4~49.7)

ウラン分析専門部会 (50.4.1)

部会長	中島篤之助 (原研)
大西寛	中村久 (動燃)
専門委員	橋谷博 (原研)
大村好人 (住鋳)	幹事
笠松利夫 (原燃工)	星野昭 (原研)
岸肇 (三菱金属)	元専門委員
黒羽敏明 (古河)	菅原寧 (日立)
高橋保夫 (理研)	堤健一 (動燃)
多田格三 (東芝)	

炭化ウラン共同実験関係者

審：審議参加, C：炭素分析, O：酸素分析, N：窒素分析

吉田秀世 N (原研)	岡本正文 C (動燃)
磯修一 O (原研)	池田久 C (動燃)
伊藤光雄 C (原研)	寺門茂 C (動燃)
平山悟審, C (東芝)	鈴木猛 C (動燃)
田辺勇美 N (東芝)	片山博審 (住鋳)
吉田直松審 (原燃工)	越智武司 C, O, N (住鋳)
櫻田興太郎 O (原燃工)	石井純一 O (住鋳)
石橋秋吉 C (原燃工)	簾内清雄 C (住鋳)
阪上義満 N (原燃工)	河崎豊 N (住鋳)
佐藤均審 (動燃)	石川利夫審 (三菱)
辻信男審 (動燃)	武藤禧彦審, C, O (三菱)
磯野俊也 O (動燃)	山崎芳光 O, N (三菱)
大内義房 N (動燃)	行徳正道 C, N (三菱)

目 次

凡 例	
I まえがき	1
II 全炭素	2
1. 分析方法	2
1.1 電量法	2
1.2 重量法	3
1.3 ガス容量法	4
解説	5
2. 共同分析結果	6
2.1 共通試料 K	6
2.2 共通試料 N	7
3. 共同実験考察	7
III 遊離炭素	9
1. 分析方法	9
1.1 電量法	9
1.2 ガス容量法	10
1.3 凝縮気化法	10
解説	11
2. 共同分析結果	12
3. 共同実験考察	13
IV 酸素	14
1. 分析方法	14
1.1 真空融解法	14
1.2 不活性ガス融解法	15
解説	16
2. 共同分析結果	16
2.1 共通試料 K	16
2.2 共通試料 N	16
3. 共同実験考察	17
V 窒素	19
1. 分析方法	19
1.1 チモール-光度法	19
1.2 蒸留-ネスラー光度法	20
解説	21
2. 共同分析結果	22
2.1 共通試料 K	22
2.2 共通試料 N	22
3. 共同実験考察	22
VI ウランおよび不純物	24
VII 共通試料	25
1. 全炭素・酸素定量用一炭化ウラン 共通試料 K	25
1.1 製 作	25
1.2 均一性, 安定性	25
2. 炭素・酸素・窒素定量用一炭化ウラン粉末 共通試料 N	27
2.1 製 作	27
2.2 均一性, 安定性	27
3. 遊離炭素定量用二炭化ウラン粉末 共通試料 M	28
3.1 製 作	28
3.2 均一性, 安定性	28
4. その他の試料	29
4.1 窒化ウラン共通試料 L	29
4.2 一炭化ウランペレット試料	29
5. 分析結果一覧	29
結 語	30
付 録	
1. 炭化ウラン分析に関する審議概要	31
2. 炭化ウラン関係資料一覧表	32
あとがき	34

Analysis of Uranium Carbides

Contents

I	Introduction	1
II	Total carbon	2
	1. Analytical methods	2
	1.1 Coulometry	2
	1.2 Gravimetry	3
	1.3 Gasometry	4
	2. Results of cooperative analysis	6
	2.1 Sample K	6
	2.2 Sample N	7
	3. Discussions	7
III	Free carbon	9
	1. Analytical methods	9
	1.1 Coulometry	9
	1.2 Gasometry	10
	1.3 Capillary trap method	10
	2. Results of cooperative analysis (Sample M)	12
	3. Discussions	13
IV	Oxygen	14
	1. Analytical methods	14
	1.1 Vacuum fusion	14
	1.2 Inert gas fusion	15
	2. Results of cooperative analysis	16
	2.1 Sample K	16
	2.2 Sample N	16
	3. Discussions	17
V	Nitrogen	19
	1. Analytical methods	19
	1.1 Spectrophotometric method with thymol	19
	1.2 Spectrophotometric method with Nessler's reagent after steam distillation	20
	2. Results of cooperative analysis	22
	3. Discussions	22
VI	Uranium and impurities	24
VII	Analyzed samples	25
	1. Uranium monocarbide sample for determination of total carbon and oxygen	25
	1.1 Preparation	25
	1.2 Homogeneity and stability	25
	2. Uranium monocarbide sample for determination of total carbon, oxygen and nitrogen	27
	2.1 Preparation	27
	2.2 Homogeneity and stability	27
	3. Uranium dicarbide sample for free carbon determination	28
	3.1 Preparation	28
	3.2 Homogeneity and stability	28
	4. Other samples	29
	4.1 Uranium nitride sample	29
	4.2 Uranium monocarbide pellet sample	29
	5. Analytical results	29

Tables

TABLE

- 1 Results of cooperative analysis of uranium monocarbide sample (Sample K) for total carbon
- 2 Results of cooperative analysis of uranium monocarbide sample (Sample N) for total carbon
- 3 Conditions adopted by laboratories participating in cooperative analysis of uranium monocarbide samples for total carbon
- 4 Combustion temperature for determining total carbon in uranium dicarbide
- 5 Results of cooperative analysis of uranium dicarbide sample (Sample M) for free carbon
- 6 Conditions adopted by laboratories participating in cooperative analysis of uranium dicarbide sample for free carbon
- 7 Results of cooperative analysis of uranium monocarbide sample (Sample K) for oxygen
- 8 Results of cooperative analysis of uranium monocarbide sample (Sample N) for oxygen
- 9 Conditions adopted by laboratories participating in cooperative analysis of uranium monocarbide sample for oxygen
- 10 Results of cooperative analysis of uranium monocarbide sample (Sample K) for nitrogen
- 11 Results of cooperative analysis of uranium monocarbide sample (Sample N) for nitrogen
- 12 Homogeneity of total carbon in uranium monocarbide sample (Sample K)
- 13 Stability of uranium monocarbide sample (Sample K) for total carbon
- 14 Homogeneity of oxygen in uranium monocarbide sample (Sample K)
- 15 Stability of uranium monocarbide sample for oxygen (Sample K)
- 16 Results of analysis of uranium monocarbide sample (Sample N) by the producer
- 17 Homogeneity of total carbon and oxygen in uranium monocarbide sample (Sample N)
- 18 Homogeneity of nitrogen in uranium monocarbide sample (Sample N)
- 19 Results of analysis of uranium dicarbide sample (Sample M) by the producer
- 20 Homogeneity of free carbon in uranium dicarbide sample (Sample M)
- 21 Results of analysis of uranium nitride sample by the producer
- 22 Results of analysis of uranium monocarbide pellets by the producer
- 23 Table of analytical results of uranium carbide samples

Figures

Fig.

- 1 Interlaboratory comparison of determination of total carbon in uranium monocarbide sample (Sample K)
- 2 Interlaboratory comparison of determination of total carbon in uranium monocarbide sample (Sample N)
- 3 Thermogravimetric analysis of uranium dicarbide
- 4 Filtering device for determining free carbon
- 5 Carbon dioxide trap for determining free carbon by capillary trap method
- 6 Interlaboratory comparison of determination of free carbon in uranium dicarbide sample (Sample M)
- 7 Interlaboratory comparison of determination of oxygen in uranium monocarbide sample (Sample K)
- 8 Interlaboratory comparison of determination of oxygen in uranium monocarbide sample (Sample N)
- 9 Flow sheet for preparation of uranium monocarbide sample (Sample K)
- 10 Homogeneity of nitrogen in uranium monocarbide sample (Sample K)
- 11 Flow sheet for preparation of uranium monocarbide sample (Sample N)
- 12 Flow sheet for preparation of uranium dicarbide sample (Sample M)
- 13 Flow sheet for preparation of uranium nitride sample

凡 例

1. 本報告では、共同実験参加分析所を次のように略称した。なお分析結果の表示では次の記号を用いた（順不同）。

共同実験参加所	略 称	記 号 ^{*4}
(株)日立製作所日立研究所 ^{*1}	日 立	a
日本原子力研究所	原 研	b
動力炉・核燃料開発事業団	動 燃	c
三菱金属(株)中央研究所 ^{*2}	三 菱	d
住友金属鉱山(株)中央研究所	住 鉱	e
古河電気工業(株)中央研究所	古 河	f
東京芝浦電気(株)総合研究所	東 芝	g
原子燃料工業(株)熊取研究所 ^{*3}	原燃工	h
理化学研究所	理 研	j

注) ^{*1} 1972年5月退部会。 ^{*2} 旧三菱金属鉱業(1974年1月改)。 ^{*3} 旧住友電気工業(1972年9月改)。 ^{*4} JAERI 4053 “二酸化ウランの分析”(1971)で用いたものと同じ。

2. 本報告では、II～Vの各章に全炭素、遊離炭素、酸素、窒素の分析方法、共同分析結果、共同実験結果を記し、VI章でウランおよび不純物の分析法について触れた。また、VII章には各種炭・窒化ウラン試料の製法、性状について記述した。

1) 分析方法について

各元素の分析方法は、共同実験で用いた分析所数の多い順に並べた。これらの分析方法はすべて炭化ウラン分析のために特に開発されたものではなく、すでに他で確立されたものの応用である。従って各元素とも、分析の意義、試料の保存・安定性、分析条件など、炭化ウラン特有の問題に重点をおいてこれらを解説欄に記し、分析方法の記述はそれを理解するのに必要な程度にとどめた。詳細については各原報や装置の使用説明書を参照されたい。

2) 共同実験考察について

共通試料の分析を通じて得られた炭化ウランの分析についての有用な経験知見をとりまとめた。

3. 分析結果の記載には次の用語や略号を用いた。

x : 個々の分析値, \bar{x} : 級内平均値, $\bar{\bar{x}}$: 全平均値, C. V. (%): 変動係数(相対標準偏差), N: 分析所数, n: 分析値の数。

また、文章中、たとえば“ $\bar{x}=5.46 \pm 0.05\%$ ”と記したものは全平均値±標準偏差(σ)を示す。

4. 関連報告の略記

当委員会の JAERI レポートを次のように略記して引用した。

- (1) “二酸化ウランの分析”, JAERI 4053 (1971) → 「二酸化ウランの分析」
- (2) “ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析”, JAERI 4050 (1969) → 「ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析」
- (3) “ジルカロイ中の酸素、窒素、水素の分析 (JAERI 4050 補遺), JAERI M 4663 (1971) → 「ジルカロイ中の酸素、窒素、水素の分析」

5. 用語、単位、分析方法通則は、原則として「二酸化ウランの分析」に従った。

1. ま え が き

1960年代の後半、日本原子力研究所では炭化ウラン、窒化ウラン、炭窒化ウランの燃料研究が盛んであった。分析センターでは分析方法を検討して依頼分析に応じる一方、当委員会における共同実験に備えていくつかの炭・窒化ウラン試料を調製した。しかし、炭・窒化ウランはなお研究段階のものであり、この種の燃料研究者をもつ研究所以外では分析の経験もなく、差し迫った分析の要求もなかった。この点、関連メーカーからの強い要望があって当委員会が取り上げた実用燃料の二酸化ウランとは趣きを異にする。

このような事情から委員会では2年余にわたって炭・窒化系燃料の将来性につき調査検討を行うとともに研究の進展、実用化を待ったが、1971年日本原子力学会の炭・窒化系燃料研究専門委員会(佐野忠雄委員長)から、研究の推進には分析方法の確立が不可欠であり検討されたい旨の要請を受けるに至り、同年秋審議に踏み切った。

取り上げ方につき、炭化ホウ素、炭化ケイ素など他の炭化物燃・材料とともに審議してはという意見をはじめ種々の論議があったが、炭・窒化ウランの特殊性を考慮し、金属ウランや二酸化ウランの審議に参加した分析関係者を主体に、炭・窒化系燃料研究者との連絡を密にしてウラン分析専門部会で共同実験を行うことになった。

このように炭・窒化系燃料の研究の推進あるいは支援を目的に、まず炭化ウランの分析法から検討を始めることになったが、この時点では燃料研究者のほうが分析の経験も豊富であった。しかし個々の研究者の用いている分析法や分析値まで評価吟味する余裕はなく、その結果燃料物性研究上誤った結論を導くおそれさえあったので、分析の専門家による共同検討に期待がかけられたのである。このような期待に応える最適のものは、分析諸条件の検討もさることながら、信頼できる標準試料を提供することであろうと考えられた。

研究段階の炭化ウランにつき、いかなる試料を対象とするかは共同実験にさきだち最も苦慮したことであった。炭化ウランには種々の製法があり、製法次第で各成分の含量や安定性などの性質が大きく変わるからである。結局は最も一般的で安定なカーボサーミック法でつくった炭化ウランを共同実験の共通試料とするほかなかった。従って得られた結論のなかには活性な炭化ウラン試料に通用しないものもある。

検討対象に選んだ分析項目は、全炭素、遊離炭素、酸素および窒素である。全炭素はC/U比を求めるうえで必要であり、C/U比は一炭化ウランの種々の物性と関連

がある。遊離炭素は炭化ウランの炭素活性度を論ずるうえで重要であるほか、炭化物炭素を求めるためにも必要である。酸素、窒素は主として製造の炭化工程で雰囲気から取り込まれる不純物であり、いずれも炭化ウランの物性に影響の大きい元素である。なお、C/U比を求めるのに必要なウラン含量および他の不純物含量は、八酸化三ウランに変換後、「二酸化ウランの分析」記載の分析方法に準じて定量できるので、主たる検討項目からは除いた。

炭素や酸素の定量はいわゆるガス分析法によらねばならないが、この分析手法で最も重要なことは試料中の目的元素の定量的な回収である。ガス状になってからの定量は個々の分析装置への依存度が高く、炭化ウラン固有の問題は何もない。従って審議は、炭化ウラン試料の保存・取扱いやガスの抽出条件などに的を絞った。炭化ウランの不安定性は当初はかなり懸念されたが、用いた試料にはグローブボックス内で操作しなければならないようなものはなかった。また、遊離炭素については、試料の分解法などを取り決めて定義する以外に方法がない。これらについての結論は一分析者や一分析所内では容易に得がたいものである。一分析所で得られた知見の妥当性は、共通試料分析結果を比較吟味することにより客観的に評価論議された。このような論議やその結論は貴重であり、関係者には大変参考になるものと考えた。

共通試料は、炭化ウランの製法が確定していない、安定性が長期にわたって実証されていない、分析値の吟味が若干不十分であるなどの理由から“標準試料”と呼ぶことはばかかったが、最も一般的な試料を専門家がこの時点で最善の努力を払って分析したものであるということが出来る。“Analyzed sample”として分析値の確認などに大いに役立つものと考えた。有効に利用されることが明示されれば、当研究所原子炉化学部分析センターから無償で頒布されることになっている。なお、これらの試料はすべて特製品であり、非常に高価である。参考までにその一例を示すと、共通試料N(一炭化ウラン粉末、1kg)の調製費は約160万円であった。

当初炭化ウランに続いて窒化ウランについても審議する予定であったが、1973年春、前記の炭・窒化系燃料研究専門委員会が解散したことから、審議は炭化ウランで打ち切ることになった。現在わが国における炭・窒化ウラン燃料の研究は停滞しているが、将来ふたたび隆盛になり、検討確立した分析方法、得られた経験知見や“Analyzed sample”が大いに活用されることを信じて本報告をまとめた。

II. 全炭素

1. 分析方法

1.1 電量法

1.1.1 要旨

試料を酸素気流中 1,000~1,200°C で燃焼させ、炭素を二酸化炭素として抽出し、あらかじめ一定の pH に設定してある過塩素酸バリウム溶液に吸収させる。二酸化炭素の吸収によって変化した pH をもとの pH になるまで一定のパルス電流により電解し、そのときのパルスの数から炭素を定量する。

1.1.2 適用範囲

本法は一炭化ウラン、二炭化ウラン中の全炭素の定量に適用できる。

1.1.3 装置および試薬

(1) 装置：国際電気“クローマチック C”VK-IC型。この装置は次の主要部で構成されている。

酸素精製部；キャリアーガスの酸素を精製するもので、800°C に加熱した白金アスベスト、ソーダライムから成る。

加熱部；アルミナ製燃焼管（外径 30，内径 24，長さ 600 mm），シリコニット横形管状炉（最高温度 1,450°C，常用最高温度 1,400°C），温度調節器，温度測定計（白金-白金ロジウム熱電対）から成る。

セル部；抽出した二酸化炭素の吸収槽，過塩素酸バリウム吸収液，pH 変化を検知するガラス電極，パルス電流による滴定系から成る。

計測部；パルス電流発生器，パルスデジタル表示計，pH 設定系から成る。

(2) 吸収液：過塩素酸バリウム 50 g を水 1,000 ml^{注1)} に溶かし，イソプロピルアルコール 20 ml を加え，よく混ぜる。

(3) 陽極槽液：過塩素酸バリウム 200 g を水 1,000 ml に溶かす。この溶液を陽極槽の標線まで加え，ついで炭酸バリウム粉末を目盛まで加える。

(4) 比較電極槽液：(2)の溶液 100 ml に塩化ナトリウム 3 g を溶かす。

(5) 燃焼ボート：磁製ボート（長さ 70，幅 12，深さ 10 mm）。あらかじめ 1,350°C で約 15 分間から焼き

しておく。

1.1.4 操作^{注2)}

(1) セル部の吸収槽に吸収液を標線まで加える^{注3)}。分流ポンプの分流比を 1:1 とし，装置の取扱説明書に従って 3 本の流量計を 700~1000，100~150，150~200 ml/min に調節する。電気回路を作動させ，30 分間放置し装置を安定させる。

(2) 管状炉の温度を 1,350°C にし，取扱説明書に従って pH を設定する^{注4)}。分流ポンプの分流比を 1:10 にする。

(3) 標準試料を用いて装置の校正を行う^{注5)}。

(4) 管状炉の温度を 1,000~1,200°C に下げる。

(5) 試料 0.1~0.2 g をボートにはかりとる^{注6)}。ボートを燃焼管に挿入し，5 分間加熱する。計測部の計数値を読みとる。

(6) (5)の操作に従って空試験^{注7)}を行い，補正する。

(7) 次式から炭素含有率を求める。

$$\text{炭素(\%)} = \frac{A}{W} \times 0.5 \times 10^{-3}$$

ただし，A：計数値

W：試料量 (g)

注

(1) イオン交換樹脂などで精製した水で，比抵抗 1 MΩ cm 以上の水。

(2) 装置の取扱説明書，JIS G 1211-1969 および「二酸化ウランの分析」を参照。

(3) 吸収槽の内壁に炭酸バリウムが付着した場合は 3% 過塩素酸溶液で洗浄したあと 2~3 回水洗する。

(4) 吸収液を交換した場合は 2~3 時間放置後，pH を設定しなおす。

(5) たとえば，日本鉄鋼標準試料 111-4 (4.01% C)。燃焼の際，必要ならスズ，酸化銅 (II)，四酸化三鉛等の助燃剤を用い，炭素の抽出が不完全にならないよう留意する。

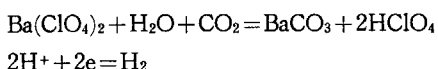
(6) から焼きしたボートは室温になるまで放冷しておく。温度が高いボートに試料をはかりとると発火する危険がある。

(7) ふつう空試験値は 0.05 mg 以下である。

1.1.5 備 考

(1) 電量法は日立、原研、三菱、住鋳、古河が用い、抵抗加熱燃焼法と組合せた本法を原研がまとめた。電量法は高周波加熱燃焼法と組合せることもでき、この場合は助燃剤としてスズ 1g、鉄 1g を使用する。

(2) 本法はファラデーの法則を応用したパルス電流電解法である。燃焼によって生成した二酸化炭素をあらかじめ pH 9 に設定してある過塩素酸溶液に吸収させる。この結果、溶液の pH が変化し、これはガラス電極によって電圧の変化として検出され、この信号によってもとの pH になるまでパルス電流により電解が行われる。



上記の式で炭素 1 グラム原子は 2 個の電子を消費するので炭素 12g が 192,974 クーロンに相当する。“クーロマチック C”ではパルス 1 個の電気量が 8×10^{-3} クーロンになるように調整されているので 1 パルスが 0.5×10^{-6} g の炭素に相当する。

(3) 電量法は本来微量炭素の定量のために開発された方法であり、炭化ウラン中の全炭素の定量のような主成分元素の定量には必ずしも適した方法とはいえない。しかし、本法のように分流ポンプを併用すれば重量法とほぼ同程度の結果が得られる。

(4) 電量法は(2)で述べたように原理的には測定系の校正に標準試料を必要としない“絶対法”であるが、実際にはパルスの電気量の調整、パルス電解の機構などの問題がないわけではない¹⁾。従って本法では標準試料で測定部の校正を行うことにした。

(5) “クーロマチック C”は炭素の抽出状態を連続的に測定できる。従って、5分以内に二酸化炭素の生成が認められなくなったなら、その時点で測定を中止することができる。

参考文献

- 1) 吉森孝良：分析化学，23，1431 (1974)。

1.2 重 量 法

1.2.1 要 旨

試料を酸素気流中 1,000~1,200°C で燃焼させて炭素を二酸化炭素として抽出し、ナトロンアスベストに吸収させ重量増加から炭素を定量する。

1.2.2 適用範囲

本法は一炭化ウラン、二炭化ウラン中の全炭素の定量に適用できる。

1.2.3 装置および試薬

- (1) 装置：重量法による炭素定量装置 (JIS G 1211-

1969)。この装置は次の主要部で構成されている。

酸素精製部；キャリアーガス中の炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素を除くためのもので、750°C に加熱した酸化銅 (II)、粒状水酸化ナトリウム、五酸化リンから成り、流量調節バルブ、流量計などが付属している。

加熱部；シリコニット横形管状炉 (最高温度 1,450°C, 常用最高温度 1,400°C)、石英燃焼管 (外径 26×内径 24×長さ 600 mm) のほか、温度調節器、温度測定計 (白金-白金ロジウム熱電対) から成る。燃焼管の一端には石英製試料挿入棒が内蔵できる構造になっている。

燃焼ガス精製部；二酸化炭素、一酸化炭素と共に生成するおそれのある水、二酸化硫黄を除くためのもので、クロム酸飽和硫酸¹⁾、ガラス綿および五酸化リン²⁾を詰めた吸気管から成る。

測定部；二酸化炭素として抽出した炭素を定量的に吸収させ、ひょう量するためのもので、ナトロンアスベスト³⁾を 160~170 mm、五酸化リンを 20 mm の厚さに詰めた内径 10 mm の量り管 2本から成る。このほか、五酸化リン、ナトロンアスベスト、硫酸の入ったガス洗浄びんが付属している。

- (2) ナトロンアスベスト；元素分析用。粒径 1~2 mm。

- (3) 燃焼ボート；磁製ボート (長さ 30, 幅 6, 深さ 4 mm)。あらかじめ 1,300°C で約 15 分間から焼きしておく。

1.2.4 操 作⁴⁾

- (1) 酸素流量を 400 ml/min に調節し、燃焼管⁵⁾、酸化銅管をそれぞれ 1,100, 750°C で約 1 時間加熱する⁶⁾。

- (2) 酸素流量を 200 ml/min に下げ、ナトロンアスベストと五酸化リンの入った量り管 2本を装置に直列に取りつける。20 分後、量り管を取りはずし、ひょう量する。この操作を繰返し、量り管の増量が 0.5 mg 以下であることを確認する⁷⁾。

- (3) 試料 0.1~0.2 g⁸⁾をボートにはかりとり、燃焼管の入口付近に挿入する。5 分間放置し、ボートを挿入した時混入する空気を流し出す。

- (4) 試料挿入棒を操作し、ボートを燃焼管の中央部へ移動させ、20 分間加熱する。量り管をはずし、ひょう量する⁹⁾。

- (5) (3)以下の操作に従って空試験¹⁰⁾を行ない補正する。

- (6) 次式から炭素含有率を求める。

$$\text{炭素}(\%) = \frac{A \times 0.2727}{W} \times 100$$

ただし、A：量り管の増量 (g)

W：試料量 (g)

注

- (1) 緑色に近くなったものは酸化力がないので交換する。
- (2) 密に詰めすぎると酸素が流れにくくなるのでガラス綿を混ぜる。
- (3) ナトロンアスベストの代わりに 5~6 メッシュのソーダライムまたは 10~20 メッシュの水酸化ナトリウムを用いてもよい。水酸化ナトリウムはニッケルるつぽで 400°C に加熱して融解し、放冷後粉碎する。
- (4) 操作の詳細は JIS G 1211-1969 を参照。
- (5) 新しい燃焼管を使用する時は酸素を 100 ml/min で流しながら 1,100°C で全体にわたって十分から焼きする。
- (6) 温度計の指示温度と燃焼管内の温度との差をあらかじめ検討しておくことが望ましい。
- (7) あらたに調製した吸収管は重量変化が大きいので注意を要する。
- (8) 一炭化ウランの場合、量り管の増量は 0.017~0.034 g になる。多量の試料をとると吸収管が発熱し、吸収管の寿命が短くなる。
- (9) 2 本目の量り管に増量が認められるようになったら 1 本目の量り管を交換する。
- (10) ふつう、空試験値は 0.5 mg 以下である。

1.2.5 備考

- (1) 重量法は古河、原燃工、住鉱が抵抗加熱法と組合わせて、動燃が高周波加熱法と組合わせて用いた。本法は前者の場合につき古河がまとめたものである。後者の場合は助燃剤としてスズ 1g、鉄 1g を用いている。
- (2) 本定量法は原理的に標準試料等を用いて測定部を校正する必要がない絶対法であり、信頼性は高い。しかし、電量法のように炭素の抽出状態を連続的に知ることができないので、抽出時間をあらかじめ検討しておく必要がある。抽出時間はキャリアーガスの流量のほか配管の径、燃焼管の径によっても変わるが、極端に径を大きくしないかぎり、本法の条件で充分と考える。

1.3 ガス容量法**1.3.1 要旨**

試料を酸素中 1,000°C で燃焼させ、生成した二酸化炭素を酸素とともにガスビュレットに捕集し、全ガスの容積を測定する。次に二酸化炭素を水酸化カリウム溶液に吸収させ、残留ガスの容積を測定し、ガスの容積の減量から炭素を定量する。

1.3.2 適用範囲

本法は一炭化ウラン、二炭化ウラン中の全炭素の定量に適用できる。

1.3.3 装置および試薬

- (1) 装置：ガス容量法による炭素定量装置 (JIS G 1211-1969)。この装置は次の主要部から構成されている。
 - 酸素精製部；キャリアーガス中の炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素を除くためのもので、クロム酸飽和硫酸、濃硫酸をそれぞれ 100, 150 ml 入れたガス洗浄びん、粒状水酸化ナトリウム 200 g を入れた U 字管から成る。
 - 燃焼部；アルミナ製燃焼管 (外径 25, 内径 20, 長さ 600 mm)、シリコニット横型管状炉 (最高温度 1,450°C, 常用最高温度 1,400°C)、温度調節器、温度測定計 (白金-白金ロジウム熱電対) から成る。
 - 測定部；ストレイラインガスビュレット、二酸化炭素吸収びん、水準びんなどから成る。ビュレットは 1 mg の炭素に相当する二酸化炭素の容積 (16°C, 749.7 Torr) の 1/10 単位で目盛りされており、0.5~45 mg の炭素が測定できる。
 - (2) 塩化ナトリウム溶液 (26 g/100 ml)：メチルレッド指示薬がわずかに赤色になるまで希硫酸を加え、水準びんに 700 ml 入れる。この溶液の蒸気圧は 16°C で 3 Torr になる。
 - (3) 水酸化カリウム溶液 (40 g/100 ml)：二酸化炭素吸収びんに 750 ml 入れる。
 - (4) 燃焼ボート：磁製ボート (長さ 80, 幅 14, 深さ 8 mm)。酸素中、1,000°C で約 15 分間から焼きをしておく。
 - (5) 純炭素粉末：たとえば島津製作所 TSP-2 (300 メッシュ)。130°C で 3 時間乾燥後、過塩素酸マグネシウムの入ったデシケーター中に保存する。
- 1.3.4 操作^{注1)}**
- (1) 管状炉を 1,000°C に設定し、燃焼管内を酸素で置換する。
 - (2) 試料 0.1~0.2 g を燃焼ボートにはかりとる。ボートをすばやく燃焼管に入れ、2 分間放置する^{注2)}。
 - (3) ビュレットのコックを燃焼管側に開き、水準びんを下げ、生成した二酸化炭素を余剰酸素と共に流速約 120 ml/min でビュレットに捕集する。コックを閉じ、1 分間放置する。水準びんを用いて全ガス量を測定し、その時の目盛を読みとる。
 - (4) ビュレットのコックを二酸化炭素吸収管側に開き、二酸化炭素を水酸化カリウム溶液に吸収させ、残留ガスをふたたびビュレット内に捕集し、1 分間放置後目盛を読みとる。
 - (5) (4) の操作を繰返して二酸化炭素が完全に吸収されたことを確かめる。
 - (6) ビュレット内の残留ガスを排出し、(3) 以降の操作を繰返して燃焼管内に二酸化炭素が残っていないことを確かめる^{注3)}。
 - (7) 純炭素粉末を用い、試料分析前後に炭素の定量

を行ない、その定量値を平均して補正係数^(注4)を求める。

(8) (2)以下の操作に従って空試験^(注5)を行ない補正する。

(9) 次式から炭素含有率を求める。

$$\text{炭素(\%)} = \frac{10(A_1 - A_2)}{W} \times f \times 100$$

ただし、 A_1 : 吸収前の目盛の読み

A_2 : 吸収後の目盛の読み

W : 試料採取量 (mg)

f : 補正係数^(注4)

注

(1) 詳細は JIS G 1211-1969 を参照。

(2) 試料の燃焼によって酸素が消費され、燃焼管内が減圧になった場合はそのつど酸素を供給する。

(3) 炭化ウラン粉末の場合、燃焼温度が 1,000°C なら 2 度目のガス捕集は必要ない。

(4) 補正係数は次式から求める。

$$f = \frac{W'}{10(A_1' - A_2')}$$

ただし、 f : 補正係数

W' : 純炭素はかりとり量 (mg)

A_1' : 吸収前の目盛の読み

A_2' : 吸収後の目盛の読み

(5) ふつう、空試験値は 0.5 mg 以下である。

1.3.5 備考

(1) 本法は理研で用いられた方法で、同所が鉄鋼分析法 JIS G 1211-1969 を参考に、炭化ウランについて検討してまとめたものである。

(2) 本法は生成した二酸化炭素の容積をガスビュレットで測定する方法である。従ってビュレット内の温度、塩化ナトリウム溶液の蒸気圧を補正すれば純炭素のような標準物質を用いて測定部を校正する必要がない。この場合の補正係数 f' は次式により求めることができる。

$$f' = 0.3858 \times \frac{B-b}{273.2+t}$$

ただし、 f' : 補正係数

B : 大気圧 (Torr)

b : $t^\circ\text{C}$ における塩化ナトリウムの蒸気圧 (Torr)

t : 捕集ガスの温度 ($^\circ\text{C}$)

(3) JIS では補正係数 f' を用いることになっているが、実際問題として測定中にガス温度の変動が起こることが多い。このため本法では純炭素の炭素定量値から求めた補正係数 f を用いることにした。

【解 説】

1. 全炭素について

全炭素の定量は炭化ウランの C/U 比を求めるうえで必要になる。一炭化ウランの場合、C/U 比が化学量論的組成比からはずれると、1 以下では金属ウランが、1 以上では二炭化ウランまたは三炭化二ウランの相が生じるといわれている。また、C/U 比は炭化ウランの熱伝導度、電気伝導度、スエリング、両立性などにも関係し、炭化ウラン系燃料を研究するうえで重要である。

一炭化ウランをはじめ三炭化二ウラン、二炭化ウランはいずれも空気中の酸素、水分によって酸化されやすい。炭化ウランの安定性は製造法、粒度、焼結性などにより異なるので一概に論ずることはむずかしいが、一般にカーボサーミック法でつくったものが比較的安定であるのに対し、金属ウランと炭化水素ガスから低温でつくられたものは空気に触れるだけでも発火の可能性があるといわれている。炭化ウランが室温の空气中で酸素によって徐々に酸化される場合はオキシ炭化物をつくると考えられるので炭素の損失はないが、発火すると炭素は二酸化炭素まで酸化されてしまう。一方、水分によって酸化される場合は炭化物炭素がガス状炭化水素となるため炭素が失われる可能性がある。従って試料は五酸化リンなどの乾燥剤の入ったデシケータに保存するのがよい。

2. 分析方法

試料の加熱法と生成した二酸化炭素の測定法との組合せによりいくつかの方法が考えられる。加熱法は抵抗加熱と高周波加熱があり、炭化ウラン中の全炭素を定量する場合、高周波加熱法が助燃剤を必要とすることを除けば両法の間には優劣の差はない。測定法には電気伝導度法、電量法、ガス容量法、凝縮気化法、重量法などがある。電気伝導度法と電量法は微量の不純物炭素を定量するために開発された方法であるため炭化物のような主成分炭素を定量するには分流ポンプを併用する必要がある。凝縮気化法は多量の二酸化炭素を捕集するためトラップの改造や、定容部の大形化をはからなければならない。ガス容量法は使用するガスビュレットの容量で定量上限がきまる。重量法は操作がやや煩雑で、迅速性に欠けるが、原理的には主成分炭素の定量に最も適した方法といえる。

3. 標準試料

電気伝導度法、電量法などの装置の校正用標準試料として鉄鋼標準試料が多く用いられている。この場合、鉄鋼標準試料の燃焼温度(例えば 1,400°C)で装置の校正をしたのち、直ちに炭化ウランを燃やすと急激な反応が起

り、低値を与えることがある。従ってこの場合は装置の校正後、炭化ウランの燃焼温度 (1,000~1,300°C) まで下げなければならない。この点を考慮して炭化ウランと同じ温度で燃焼させても問題のない炭素標準として純炭素粉末や Leco の有機物標準試料も用いられた。

4. 燃焼条件

炭素定量において燃焼条件をきめることは重要であ

る。一炭化ウランの場合、加熱温度は 1,000~1,300°C が適当であり、抵抗加熱法を用いる場合は助燃剤を必要としないことがわかった。これらに関しては II 章 3.4 を参照のこと。

全炭素を定量する際、抵抗加熱法を用いると助燃剤を必要としないので分析終了後、生成した八酸化三ウランをひよう量することにより炭化ウラン中のウランを定量することができる。これに関しては VI 章を参照のこと。

2. 共同分析結果

2.1 共通試料 K

分析結果を TABLE 1 に、各所の平均値およびレンジの所間比較を Fig. 1 に示す。分析値は、 $\bar{x}=5.48\pm 0.05\%$ (C.V.=1.1%) であった。測定原理の異なる 3 分析法 (電量法、重量法、ガス容量法) を用いているにもかかわらず、好結果を得たものと判断された。この変動係

TABLE 1 共通試料 K の全炭素共同分析結果 (%)

分析法	分析所	x	\bar{x}	R
電量法	a	5.45, 5.43, 5.43, 5.42, 5.44	5.43	0.03
	b	5.53, 5.57, 5.51, 5.53, 5.52	5.53	0.06
	d	5.57, 5.58, 5.55, 5.56, 5.59	5.57	0.04
	e	5.54, 5.42, 5.42, 5.43, 5.45	5.43	0.03
重量法	c	5.46, 5.29, 5.49, 5.53, 5.44	5.44	0.24
	e	5.49, 5.47, 5.40, 5.48, 5.41	5.45	0.09
	f	5.49, 5.51, 5.52, 5.49, 5.53	5.51	0.04
	h	5.50, 5.49, 5.48, 5.52, 5.49	5.50	0.04
ガス容量法	j	5.49, 5.52, 5.48, 5.47, 5.47	5.49	0.05
分析所数, N		9	所内精度, σ_w (%) 0.037	
全分析数, n		45	所間精度, σ_b (%) 0.056	
総平均, \bar{x} (%)		5.484	標準偏差, σ (%) 0.058	
レンジ平均, \bar{R} (%)		0.068	変動係数, C.V. (%) 1.1	
D_4R		(%) 0.144	95% 信頼限界 (%) 0.014	

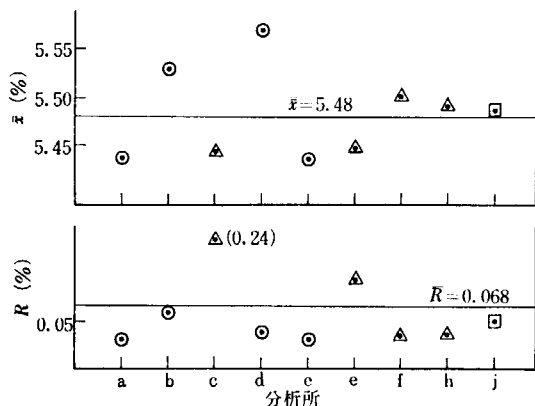


Fig. 1 各所の平均値およびレンジの所間比較——共通試料 K の全炭素
○: 電量法, △: 重量法, □: ガス容量法

数は、原研内で行った均一度試験の変動係数と同程度であった。電量法と重量法の平均値は、それぞれ 5.50 と 5.47% であるが検定の結果、有意差とは認められなかった。

全炭素定量値の 5.48% は一炭化ウランの計算値 (4.80%) よりかなり高い。X 線回折法で二炭化ウランの共存が確認され、その量は約 16% と推定された。なお、原研で定量した遊離炭素含量は 100 ppm 以下であった。

TABLE 2 共通試料 N の全炭素共同分析結果 (%)

分析法	分析所	x	\bar{x}	R
電量法	b	5.04, 5.05, 5.08	5.06	0.04
	d	4.84, 4.85, 4.85	4.85	0.01
	e	4.99, 5.01, 4.94	4.99	0.03
重量法	c	4.91, 4.93, 4.90	4.91	0.03
	f	4.95, 4.91, 4.92	4.93	0.04
	h	4.89, 4.88, 4.87	4.87	0.01
ガス容量法	j	4.91, 4.84, 4.92	4.89	0.08
分析所数, N		7	所内精度, σ_w (%) 0.022	
全分析数, n		21	所間精度, σ_b (%) 0.071	
総平均, \bar{x} (%)		4.929	標準偏差, σ (%) 0.071	
レンジ平均, \bar{R} (%)		0.036	変動係数 C.V. (%) 1.4	
D_4R		(%) 0.093	95% 信頼限界 (%) 0.032	

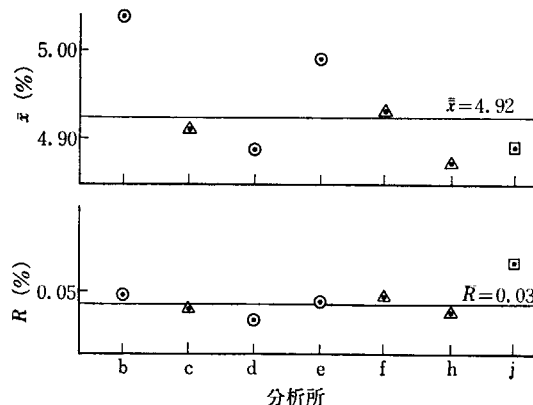


Fig. 2 各所平均値およびレンジの所間比較——共通試料 N の全炭素
○: 電量法, △: 重量法, □: ガス容量法

2.2 共通試料 N

共通試料 K の共同分析結果で所内精度がよいことがわかったので、共通試料 N では繰返し数 (n) を 5 から 3 に減らした。また、K で得られた知見 (II 章 3.4 参照) から加熱温度を 1,000~1,300°C に規定した。

分析結果は TABLE 2 に示すとおりで、 $\bar{x}=4.92_9 \pm 0.07_1$ % (C. V.=1.4%) であった。Fig. 2 には各所の平均値と

レンジの所間比較を示す。このなかの最大値を Dixon の方法で検定したが、棄却 (危険率 5%) できなかった。この共同分析では各所が最も習熟した方法を用いていること、変動係数が共通試料 K の場合とほぼ同じであることから、現時点ではこれ以上の結果を期待することはできないと考えられた。

3. 共同実験考察

3.1 分析方法

分析方法と分析条件を TABLE 3 に示す。抵抗加熱—電量法 (N=4)、抵抗加熱—重量法 (N=3)、抵抗加熱—ガス容量法 (N=1)、高周波加熱—重量法 (N=1) の 4 法が共同分析に用いられた。共通試料 K と N の共同分析結果からは抵抗加熱法と高周波加熱法の差は認められなかった。電量法は微量不純物炭素を対象に開発された方法であるが、分流ポンプを用いた結果は重量法の値とよく一致し、主成分炭素の定量にも有用であることがわかった。

3.2 標準試料

電量法 (とくに分流ポンプを併用した場合) では標準試料による装置の校正が必要になる。標準試料としては一炭化ウラン中の炭素含量と同程度の日本鉄鋼標準試料 (111-5, 4% C) が多く使用された。電量法の結果は重量法の結果ともよく一致したが、これは標準試料による装置の校正が各所とも適切に行っていることを示している。なお、共同分析では原理的に標準試料を必要としない重量法、ガス容量法でも炭素粉末を用いて装置の気密性などの検討を行っている。

3.3 試料の開封

共通試料 K, N はアルゴンとともにガラス管に封入さ

れている。共同分析では試料の発火防止と保健物理的配慮から 2 分析所が不活性ガスグローブボックス内で試料を開封した。他の 6 分析所は空气中で開封、ひょう量したが発火事故はなかった。いずれの試料もカーボサーミック法でつくった比較的安定な炭化ウランであったためであるが、活性な試料もあるので開封、ひょう量は不活性ガスグローブボックス内で行うことが望ましい。

3.4 燃焼条件

1) 加熱温度

共通試料 K の共同分析では加熱温度は 700~1,400°C と幅があり、低いところでは装置上の制限から、高いところは用いた標準試料の燃焼温度から選んでいる。

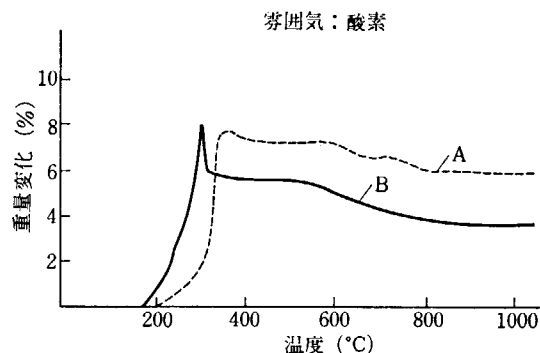


Fig. 3 二炭化ウランの熱重量分析 (理研)
A: 遊離炭素 1.52%
B: 遊離炭素 2.45%

TABLE 3 全炭素共同分析における各所の分析条件

分析所	方法	試料量 (g)	加熱温度 (°C)		助燃剤	空試験値 (mg)	分流比	標準試料
			K 試料	N 試料				
a	電量法*	0.1	1,400	1,300	四酸化三鉛	0.4	1/10	
b	同上	0.05~0.1	1,100	1,100	スズ (カプセル)	<0.1	1/10	鉄鋼 111-4 (4.01% C)
c	重量法**	0.25	1,300	1,300	鉄, スズ	0.25	—	発光分光分析用炭素
d	電量法	0.5	1,300	1,300	スズ (カプセル)	0.25	1/50	鉄鋼 111-5 (4% C)
e	同上	0.3	1,100	1,200	なし	0.3	1/25	鉄鋼 100-1 (3.66% C)
e	重量法	0.5~0.6	1,100	1,100	なし	<0.1	—	
f	同上	0.1~0.15	700	1,150	なし	0.3	—	
h	同上*	0.5	1,300	1,300	なし	0.5	—	鉄鋼 111-5 (4% C)
j	ガス容量法	0.2~0.4	1,020	1,000	なし	<0.5	—	発光分光分析用炭素

* 不活性ガスグローブボックス使用. ** 高周波加熱. 他は抵抗加熱.

TABLE 4 加熱温度の検討

試料	温度 (°C)	全炭素 (%)
二炭化ウラン A ¹⁾	300	6.50
	400	7.54
	520	8.39
	640	9.59
	710	10.2
	810	10.4
	910	10.3
二炭化ウラン B ²⁾	500	8.70
	600	8.80
	730	10.3
	810	10.3
	900	10.7
	1,000	10.8

1) 遊離炭素: 1.52%, 2) 遊離炭素: 2.45%

炭化ウランは酸素気流中では比較的低温で燃焼するが、黒鉛状の遊離炭素は低温では酸化されにくい。理研では遊離炭素を含む2種類の二炭化ウラン（遊離炭素: 1.52% と 2.45%）につき、熱重量分析法で酸化過程を検討した (Fig. 3)。180~400°C 間に見られる重量変化は二炭化ウランの酸化に、700~800°C 間の変化は遊離炭素の酸化にそれぞれ対応するものと考えられた。また、同じ試料を 300~1,000°C の種々の温度で加熱して得られた定量値 (TABLE 4) は熱重量分析曲線とよく対応し

た。

共通試料 K の共同分析で加熱温度 700°C では低値を与えることがわかった。すなわち、1,000, 1,300°C では酸化銅管 (500°C 程度に加熱し、一酸化炭素を酸化するのに使用する) の有無に関係なく定量値は一定 (約 5.47%) であるが、700°C では酸化銅を用いないかぎり低値 (約 5.07%) を示した。しかし、酸化銅管で抽出ガスを酸化すると 1,000°C 以上の場合と同じ値が得られたので低値の原因は一酸化炭素の生成と考えられた。これから全炭素を定量する場合は 1,000~1,300°C で加熱するのがよいという結論が得られた。この知見から共通試料 N の共同分析では加熱温度を規定した。

2) 助燃剤

炭化ウランは燃焼しやすいので抵抗加熱の場合助燃剤を必要としない。抵抗加熱法を用いた分析所 (N=7) は 1 分析所を除き助燃剤を用いなかった。助燃剤を用いた分析所も従来の習慣から四酸化三鉛を用いたままで、とくに必要性を認めたものではなかった。また、2 分析所は試料採取のときの利便さからスズカプセルを用いたが、これもスズの助燃効果を期待したものではない。しかし、高周波加熱法では炭化ウランを直接加熱できないので、鉄、スズなどを用いる必要がある。

III. 遊離炭素

1. 分析方法

1.1 電量法

1.1.1 要旨

試料に硝酸を加えて加熱し、炭化物炭素を分解する。残った残分を遊離炭素として分別後電量法で定量する。

1.1.2 適用範囲

一炭化ウラン、二炭化ウラン中の 0.2 mg 以上の遊離炭素の定量に適用できる。

1.1.3 装置および試薬

- (1) 装置：Ⅱ章 1.1.3 と同じ装置を使用する。
- (2) 燃焼装置：Leco 高周波加熱装置 523-375 (炉管の内径 32 mm)。
- (3) 分別つぼ：Leco 528-30, 外径 30 mm, 高さ 31 mm^{注1)} (Fig. 4)。1, 300°C で1時間から焼きしただち使用する。
- (4) 分別器具：ガス洗浄びんを利用する (Fig. 4)。
- (5) 助燃剤：鉄およびスズ。

1.1.4 操作

- (1) 0.2 mg 以上の遊離炭素を含む試料をコニカルビーカー (200 ml) にはかりとり、硝酸 (1+1) 30 ml を

加え、砂浴上 90°C^{注2)} で4時間加熱する^{注3)}。

(2) 分別つぼを Fig. 4 のように分別器具に取付け、アスピレーターで吸引しながら遊離炭素を分別する^{注4)}。

(3) 水 30 ml, アセトン 30 ml で洗浄後, 110°C で2時間乾燥する。

(4) 分別つぼに助燃剤として鉄 1g, スズ 1g を加え、高周波加熱装置で遊離炭素を燃焼させる。

(5) Ⅱ章 1.1.4 の操作に準じて炭素を定量する。ただし、分流ポンプは使用しない。

(6) 全操作を通して空試験を行い、補正する^{注5)}。

注

- (1) 分別つぼが燃焼装置の炉管内に入ることを確かめておく。
- (2) 水 50 ml を入れた別のコニカルビーカー (200 ml) を試料と並行して加熱して温度を測定する。
- (3) 加熱中はコニカルビーカーに時計ざらでふたをする。乾固するようならば硝酸 (1+1) を適宜加える。
- (4) 遊離炭素が分別つぼの内壁に付着しないよう注意する。内壁上部に付着した遊離炭素は、高周波加熱法では燃焼しないことがある。
- (5) ふつう、空試験値は 0.1 mg 以下である。

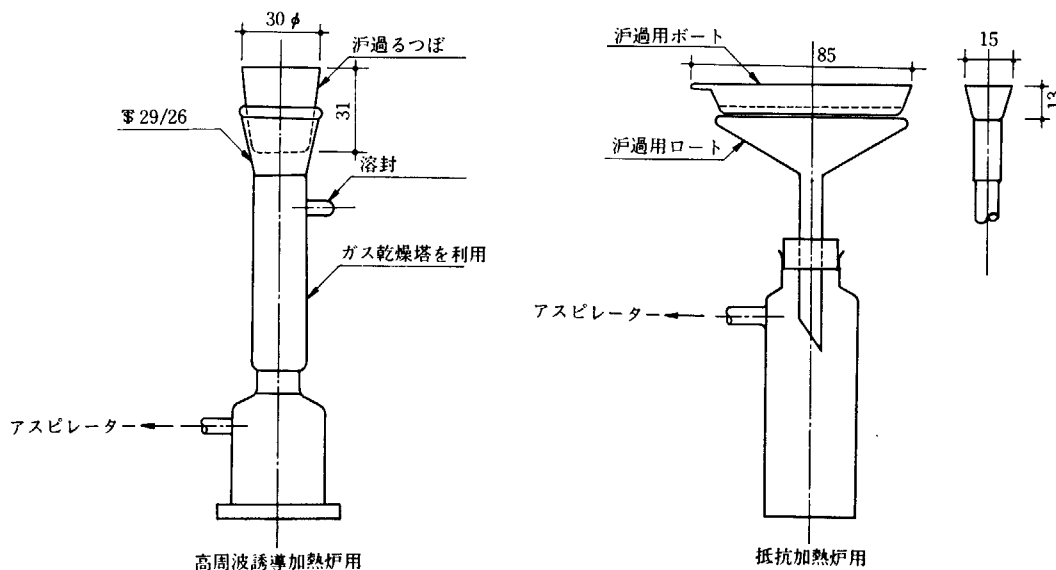


Fig. 4 遊離炭素分別用器具

1.1.5 備考

(1) 本法は原研、動燃、三菱、住鉱、古河が用いたもので原研がとりまとめた。

(2) 遊離炭素の燃焼には高周波加熱法(原研、動燃)のほか抵抗加熱法(三菱、住鉱、古河)を用いることができる。この場合は汙過るつばの代わりにあらかじめから焼きをしたガラス繊維汙紙か石綿を底に敷いた汉過ポート (Fig. 4) を用いるとよい。

1.2 ガス容量法

1.2.1 要旨

試料に硝酸を加えて加熱し、炭化物炭素を分解する。残分を遊離炭素とし、汉別後燃焼ポートに移し、ガス容量法で定量する。

1.2.2 適用範囲

一炭化ウラン、二炭化ウラン中の 0.5 mg 以上の遊離炭素が定量できる。

1.2.3 装置および試薬

- (1) 装置: II 章 1.3.3 と同じ装置を使用する。
- (2) 燃焼ポート: 磁製ポート (長さ 100, 幅 15, 深さ 5 mm)。酸素中, 1,000°C で約 15 分間から焼きする。
- (3) アスベスト: 市販アスベストを 6N 塩酸中で加熱する。新しい塩酸ととりかえ、鉄 (III) イオンに基づく黄色がなくなるまでこの操作を繰返す。つぎに塩素イオンが検出されなくなるまで熱水で洗浄する。乾燥後、磁製のつばを用い、800°C で 2 時間加熱する。放冷後ふたたび熱水で洗浄し、乾燥する。ついで酸素気流中 1,200°C で 1 時間加熱し、デンケーターに保存する。
- (4) 洗浄液: 0.5N 水酸化ナトリウム溶液および 1N 塩酸。汉別した遊離炭素の洗浄に用いる。

1.2.4 操作

- (1) 遊離炭素が 0.5 mg 以上となるように試料をとり、1.1.4 (1) の操作に従って炭化物炭素を分解する。
- (2) 直径約 40 mm の漏斗に水でぬらしたアスベスト^{注1)}を乗せ、ガラス棒で軽く押し固める。遊離炭素を汉別し、熱水 10 ml, 水酸化ナトリウム溶液 5 ml, 熱水 10 ml, 塩酸 5 ml, 熱水 30 ml で順次洗浄する。
- (3) 汉別した遊離炭素をアスベストと共に燃焼ポートに移し^{注2)}, 110°C で 5 時間乾燥する。
- (4) II 章 1.3.4 の操作に従って炭素を定量する。
- (5) 全操作にわたって空試験^{注3)}を行い、補正する。

注

- (1) 市販のアスベストは有機物や炭酸塩などを含む

ことがあるので精製する必要がある。精製によって炭素含有率を 0.003% 以下にすることができる。アスベストは乾燥状態で 0.5~1g を用い、汉過速度は 5~7 ml/min となるようにする。

(2) 漏斗内壁に付着した遊離炭素は水でぬらしたアスベストでぬぐい、燃焼ポートに移す。

(3) ふつう、空試験値は 0.1 mg 程度である。

1.2.5 備考

(1) 本法は理研が用いたもので、同所がとりまとめた。

(2) 遊離炭素の汉別には汉過るつば、汉過ポートのほか本法のように漏斗を使用することもできる。

1.3 凝縮気化法

1.3.1 要旨

試料に硝酸を加えて加熱し、炭化物炭素を分解する。残分を遊離炭素とし、汉別後酸素気流中で燃焼させる。生成した二酸化炭素を液体酸素で冷却してある捕集管に凝縮させる。捕集管内の酸素を排気したのち、二酸化炭素を一定容積内に気化させ、その圧力を測定して遊離炭素を定量する。

1.3.2 適用範囲

本法は一炭化ウラン、二炭化ウラン中の 0.5 mg 以上の遊離炭素の定量に適用できる。

1.3.3 装置および試薬

- (1) 装置: この装置は次の主要部から成る。
酸素精製部: 酸素中に不純物として存在する炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水分を除くためのもので、活性アルミナ、750°C に加熱した酸化銅、水酸化ナトリウム、過塩素酸マグネシウムから成る。これらに酸素流量計、流量調節コックなどが付属している。

加熱部; II 編 1.2.3 に準ずる。

燃焼ガス精製部; II 章 1.2.3 に準ずる。

測定部; 二酸化炭素捕集管、定容部、直立マンローターから成る (Fig. 5)。

排気部; キャリヤーガスおよび測定の終わった二酸化炭素を系外に排気するためのもので、油回転ポンプが付属している。

燃焼ポート; III 章 1.2.3 (2) に準ずる。

アスベスト; III 章 1.2.3 (3) に準ずる。

1.3.4 操作^{注1)}

(1) 遊離炭素が 0.5 mg 以上となるように試料をとり、III 章 1.1.4 (1) の操作に従って炭化物炭素を分解する。

(2) III 章 1.2.4 (2) に従って遊離炭素を汉別し、水

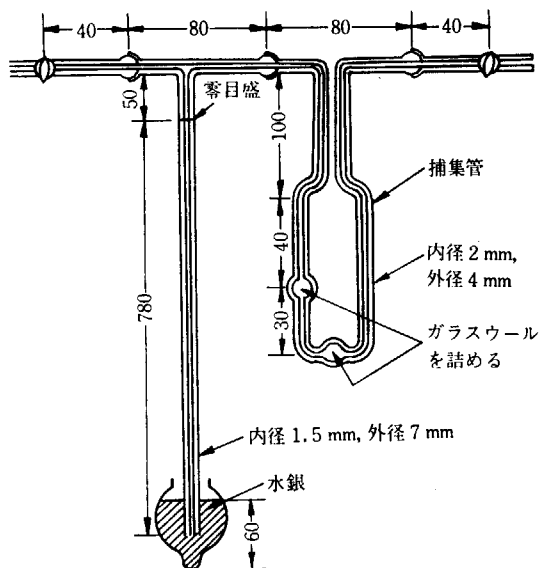


Fig. 5 測定部

と硝酸(1+1)20 ml で洗浄する。アスベスト共に遊離炭素を燃焼ボートに移し、110°C で2時間乾燥する。

(3) 酸素流量を 400 ml/min^{注2)} に調節し、電気炉を 1,200°C に設定し、10 分間放置する。液体酸素^{注3)} で二酸化炭素捕集管を冷却する。燃焼ボートを燃焼管に挿入し、酸素流量を 200 ml/min に下げる^{注4)}。10 分間放置し、二酸化炭素を捕集する。

(4) 定容部の酸素を排気する。液体酸素をはずし、ドライヤーで捕集管を室温になるまで温めて二酸化炭素を気化させる。5 分間放置後、マンメーター^{注5)} を読みとる。

(5) 全操作にわたって空試験を行う^{注6)}。

(6) 次式により遊離炭素含有率を求める。

$$\text{炭素 (\%)} = 6.4 \times \frac{\left(V \cdot A + S \frac{A^2}{10} \right) - \left(V \cdot B + S \frac{B^2}{10} \right)}{W} \times 10^{-5}$$

ただし、 V : 定容部の容積^{注7)} (ml)

S : マンメーターの断面積 (cm²)

A : マンメーターの読み (mm)

B : から試験におけるマンメーターの読み (mm)

W : 試料量 (g)

注

(1) 装置および操作の詳細は JIS G 1211-1963 を

参照のこと。

(2) 酸素流量が 300 ml/min 以下になると燃焼ボートを挿入する際に空気が混入する危険がある。

(3) 液体酸素を使用すると、酸素の一部が二酸化炭素と共に捕集されて正誤差を生じる。

(4) 二酸化炭素を捕集する際、酸素流量が大きいと損失の危険があるので流量は 200 ml/min に下げる。

(5) マンメーターは内径が長さ方向に対して均一な毛細管を使用する。断面積は 0.018 cm² 程度が適当であり、水銀を用いて測定する。

(6) ふつう、空試験値は 0.1 mg 以下である。

(7) 0.1 mg の炭素がマンメーターの読みで 40 mm 程度になるように定容部の容積を決める。本法で用いた装置の定容部の容積は 3.67 ml であった。

1.3.5 備考

(1) 本法は原燃工が用いたもので、同所がとりまとめた。

(2) 装置は鉄鋼分析法 (JIS G 1211-1963) をもとにしているが、二酸化炭素捕集管を次のように改良した。すなわち、毛細管で二酸化炭素を凝縮する場合、酸素流量が大き過ぎると二酸化炭素の一部が逃げるおそれがある。このため毛細管の一部に小球をつくり、そこにガラスウールを詰めた。この改良により、酸素流量を 200~300 ml/min にしても二酸化炭素の損失はない。

(3) 凝縮気化法は重量法と比較して感度が高い。定容部の容積を小さくすれば原理的には感度はいくらかでも高くなるはずであるが、実際には空試験値の関係から定量下限は 0.5 mg 程度と考えられる。また、この方法は原理的に標準試料等で測定系の校正をする必要のないことも特徴である。すなわち、定容部に気化させた二酸化炭素の圧力を測定することにより理想気体の式から炭素量が算出できる。しかし、正確に炭素を定量するには定容部の容積を正しく求めておく必要がある。定容部の容積測定は熟練を要するので簡便法として標準試料を用いてマンメーターを校正する方法も用いられている。

(4) 本法は水分によって誤差を生ずる。従ってキャリアーガス中の水分を除くと共に、操作中にも水分が混入しないよう注意する必要がある。

(5) 炭素含有率を求める式は室温が 25°C のときのものである。

[解説]

1. 遊離炭素について

炭化ウラン中の炭素は存在状態によって炭化物炭素と遊離炭素に分けられ、それぞれ結合炭素、単体炭素と呼ばれることもある。炭化の条件によっては過剰の炭素が高次の炭化物をつくり、熱力学的にみて遊離炭素が存在

し得ない炭化ウランもある。たとえば、カーボサーミック法でつくられた一炭化ウランは炭化温度が高いため、化学量論的組成以上の炭素があっても三炭化二ウランや二炭化ウランが生成するので遊離炭素は存在し得ないといわれている。一方、二炭化ウランは熱力学的に見ても遊離炭素が存在し、燃料として使用する場合問題になる

浸炭の一因となる。遊離炭素の定量は炭化物燃料の浸炭現象を解明するうえで重要であるばかりでなく、次に述べるような理由で炭化物炭素を求めめるためにも必要となる。

炭化物炭素は、酸分解で発生する炭化水素ガスを燃焼法で定量することも可能であるが、炭化水素ガスが単一組成でないこと、炭化物炭素の一部が液状炭化水素となって溶液中に残ることから問題が多い。このため、炭化物炭素は全炭素と遊離炭素の差として求められ、酸分解残分を遊離炭素としている。二炭化ウランは熱力学的にみても遊離炭素が存在するが、汙別した酸分解残分が炭化物中に存在していた遊離炭素と質的、量的に全く同じものであるという保証はない。炭化物の一部が酸で分解されずに残れば遊離炭素として定量されるし、逆に遊離炭素の一部が溶解することも考えられる。この点についての論議も多いが、現時点では分解条件を規定し、その条件で得られる残分を遊離炭素と規定する以外に適当な方法は見当たらない。

2. 試料の分解

炭化ウランの分解には塩酸、硝酸-フッ化水素酸、硝酸が用いられている。塩酸を用いると炭化物分解生成物にグリース状炭化水素が多くなり、硝酸の場合は遊離炭素の一部が石墨酸として溶出することも考えられる。ここでは共同分析でも用いた硝酸による分解法(III-3.2参照)

をとりまとめた。

3. 残分の汙別

精製した石棉、汙過るつぼなどを用いて残分を汙別するが、いずれの場合にも遊離炭素の損失がないよう注意する必要がある。炭素の燃焼に高周波加熱法を用いる場合は汙過るつぼの使用が便利である。Leco から“Disposable filtering crucible”が市販されているが、国産の高周波加熱装置の燃焼管の径にあわない場合がある。

4. 適用性

1で述べたようにカーボサーミック法でつくった一炭化ウランは熱力学的に遊離炭素が存在し得ないが、硝酸分解法を適用すると微量(数 10 ppm)であるが遊離炭素が定量される。これが真の遊離炭素か、未分解の炭化物炭素であるかは明らかでない。いずれにせよ硝酸分解で定量される一炭化ウラン中の遊離炭素は少なく、しかもばらつきが大きいので方法をとりまとめるための検討は二炭化ウランを用いて行った。しかし、この方法はある種の一炭化ウランにも適用できる。すなわち、一般的な製法ではないが、金属ウランと炭化水素ガスの反応でつくった一炭化ウランには 1~2% 程度の遊離炭素が存在し、この方法を用いて再現性のあるよい分析結果が得られている。

2. 共同分析結果

共通試料 M の遊離炭素の分析結果を TABLE 5 に、各所の平均値およびレンジの所間比較を Fig. 6 に示す。Fig. 6 の最大値を Dixon の方法で検定した結果、危険率 1% でないと棄却できなかつた。この分析所の値を除

いて計算すると $\bar{x}=0.66\pm 0.02\%$ (C. V.=3%) になった。しかし、分析値の棄却は単純に統計的に行うべきでなくそれ以上に分析値の背景などを慎重に吟味して判定すべきであるとされた。この共同分析ではそこまでの検討を行わなかつたので全所の分析値から計算すると $\bar{x}=0.68\pm 0.05\%$ (C. V.=8.6%) となった。

TABLE 5 共通試料Mの遊離炭素共同分析結果(%)

分析法	分析所	x	\bar{x}	R
電量法	b	0.69, 0.70, 0.64	0.67	0.06
	c	0.65, 0.65, 0.68	0.66	0.03
	d	0.81, 0.82, 0.83	0.82	0.02
	e	0.68, 0.68, 0.68	0.68	0.00
	f	0.67, 0.66, 0.67	0.66	0.01
	凝縮気化法	h	0.66, 0.66, 0.65	0.66
ガス容量法	j	0.65, 0.65, 0.64	0.65	0.01
分析所数, N	7	所内精度, σ_a (%) 0.02 _s		
全分析数, n	21	所間精度, σ_b (%) 0.05 _s		
総平均, \bar{x} (%)	0.68 _s	標準偏差, σ (%) 0.05 _s		
レンジ平均, \bar{R} (%)	0.02 _o	変動係数 C. V. (%) 8.6		
$D_4\bar{R}$	(%) 0.07 ₇	95% 信頼限界 (%) 0.02 ₇		

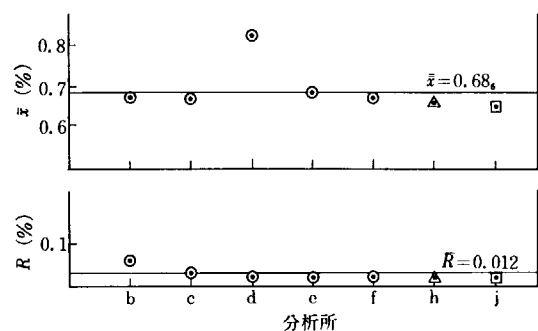


Fig. 6 各所平均値およびレンジの所間比較——共通試料 M の遊離炭素
○: 電量法, △: 凝縮気化法, □: ガス容量法

3. 共同実験考察

3.1 分析方法

共同分析で用いられた分析方法を分析条件と共に TABLE 6 に示す。電量法 (N=5), 凝縮気化法 (N=1), ガス容量法 (N=1) の3法が用いられたが, 遊離炭素は含有率が低いので重量法を用いた分析所はなかった。

3.2 試料の分解

遊離炭素の定量法としては酸によって炭化物炭素を分解し, 残分を汙別して遊離炭素として定量する以外に適当な方法は見当たらない。しかし, 定量値に及ぼす分解条件の影響は大きく, 分解法の決定が最も問題となる。分解法に関する報告は多いが, 決め手になるような方法はなく, 共同分析ではあらためて分解法を規定する必要があった。原研で塩酸系, 硝酸系による分解方法を比較検討した結果, 再現性のよかった硝酸系による方法を共同分析に用いることにし, III章 1.1.4 (1) のようにとりきめた。

共通試料 M は硝酸を加えただけで激しく反応し, この時点で大部分の炭化物炭素は分解すると考えられるが, 安全を期して加熱時間を4時間とした。ここでとりきめた方法は粉末試料を対象としたもので, 焼結ペレットなどは粉末と比較して分解しにくく, この方法が適用

できるかどうかわからない。粉碎などの前処理も必要になるだろうが, 今後の問題として残された。

3.3 遊離炭素の汙別, 洗浄

酸分解の残分と規定される遊離炭素を精製した石綿, グラスファイバー汙紙あるいは“Disposable filtering crucible” (Leco社製) で汙別する。汙別による遊離炭素の損失の検討は行わなかったが, これらの3法の定量値間には差は認められなかった。

硝酸で炭化物炭素を分解すると塩酸の場合より液状炭化水素の生成量は低い。従って洗浄を省略することも考えられていたが, 共同分析では程度の差はあるが全分析所が洗浄操作を行った。たとえば, 理研では熱水—水酸化ナトリウム溶液—熱水—塩酸—熱水で洗浄したが, 原燃工では単に水で洗浄しただけであった。

3.4 空試験

硝酸による炭化物炭素の分解, アスベストなどによる残分の汙別, 有機溶媒による液状炭化水素の洗浄除去, 汙別残分の乾燥と前処理操作が多い。しかし, 共同分析では 0.1~0.4 mg と予想外に低く, 定量する炭素の絶対量の 1/20 以下であった。

TABLE 6 遊離炭素共同分析における各所の分析条件

分析所	方法	試料量 (g)	汙別法	洗 淨 (ml)	乾 燥 (°C) (hr)	空試験値 (mg)	分流比	標準試料
a	電 量 法*	1	Leco るつぼ	水(30), アセトン(30)	110, 2	0.1	1/10	鉄鋼 111-4, 4.01% C
b	同 上*	0.9~1.2	同 上	同 上	"	0.14	1/10	" 102-1, 3.67% C
d	同 上	0.5	石 綿	温水(300)	"	0.13	1/10	" 609-2, 0.86% C
e	同 上	1	グラスファイバー汙紙	水(50), アセトン(30)	"	0.44	1/10	" 110-2, 4.07% C
f	同 上	1	石英綿	温水(40), アセトン(20)	"	0.23	1/25	" 461-3, 0.78% C
h	凝縮気化法	0.5	"	水(20)	105, 2	0.1	—	NBS 13 F, 0.629% C
j	ガス容量法	0.8~1.1	"	熱水(10), 1N NaOH (5), 熱水(10), 1N HCl(5), 熱水(30)	105, 5	0.1	—	分光分析用炭素

* 高周波加熱 (助燃剤: Fe, Sn). 他は抵抗加熱

IV. 酸 素

1. 分 析 方 法

1.1 真空融解法

1.1.1 要 旨

試料を真空中で白金とともに黒鉛るつぼで融解し、酸素を一酸化炭素として抽出する。二酸化炭素に酸化後、液体窒素で冷却したトラップに凍結して他の抽出ガスと分離し、定容測圧法で酸素を定量する。

1.1.2 適用範囲

一炭化ウラン、二炭化ウラン中の 0.005~0.5% の酸素の定量に適用できる。

1.1.3 装置および試薬

(1) 装置：離合社真空融解ガス分析装置。この装置はつぎのような主要部で構成されている。

ガス抽出部；高周波加熱装置 (400 kHz, 5 kVA), 炉管, 黒鉛るつぼ, 水銀拡散ポンプ (排気速度 60~70 l/sec), ピラニゲージ等より成る。

ガス分析部；水銀エゼクターポンプ (排気速度 5 l/sec, ガス捕集用), オイルマンオメーター, 酸化銅管, 五酸化リン管, 液体窒素トラップ等より成る。

排気部；水銀エゼクターポンプ (排気速度 50 l/sec), 油回転ポンプ (排気速度 50 l/min), ピラニゲージ等より成る。

(2) 白金：幅 10 mm, 厚さ 0.2 mm 程度のリボン状のもの。全試料量の約 10 倍 (重量) 用意する。約 10 mm に切断し、アセトン等で洗浄しておく。

(3) スズカプセル：試料を封入し、黒鉛るつぼに投入するのに使用する。たとえば Leco 501-59, あらかじめアセトン等で洗浄しておく。

(4) 黒鉛るつぼ：外径 22, 長さ 65, 厚さ 2 mm

(5) その他：液体窒素, 高真空用ワックス等。

1.1.4 操 作^{注1)}

(1) 黒鉛るつぼを組立て^{注2)}, 炉管内に設置する。試料投入用枝管に試料と白金を入れ, 装置を密封する。

(2) 油回転ポンプを始動させ, 5~10 分間で 10^{-2} ~ 10^{-3} Torr に排気する^{注3)}。ついで, 拡散ポンプを作動させる。酸化銅を約 400°C に加熱し, 高周波加熱装置を始動させ, 約 20 分で黒鉛るつぼが 2,300°C になるよう

に昇温する^{注4)}。この状態で 3~4 時間黒鉛るつぼの脱ガスを行う。

(3) 脱ガスが終了したら^{注5)}, 2,000°C に下げ, 白金片を投入し, ふたたび 10~15 分間脱ガスする。

(4) るつぼ温度を 1,400°C に下げ, 試料を投入する。約 5 分で 1,950°C になるように徐々に昇温し, 1,950°C になったらさらに 10 分間ガスを捕集する。

(5) 捕集したガスを 10 分間分析系に循環させ, 一酸化炭素として抽出した酸素を二酸化炭素に酸化し, 液体窒素トラップに捕集する。残ガスを排気後液体窒素を除き, 二酸化炭素を気化させる。定容部に捕集したのち, マノメータの指示を読みとる。

(6) マノメータの読みから二酸化炭素の容積を求め^{注6)}, 酸素を定量する。

(7) 全操作にわたり空試験を行い^{注7)}, 補正する。

注

(1) 装置の取扱説明書, JIS H 1665-1966, 「ジルカロイ中の酸素, 窒素, 水素の分析」, 「ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析」を参照。

(2) 黒鉛るつぼ, 黒鉛粉末等はあらかじめ約 400°C で 1 時間程度加熱しておき, 熱いうちに組立てて炉管内にセットする。

(3) 短時間で系内を排気すると黒鉛粉末が飛散する。

(4) 昇温が早過ぎると黒鉛の脱ガスが急激に起こり, 黒鉛粉末が飛散することがある。

(5) 2,300°C で 10 分間ガスを捕集し, 脱ガス量が 0.006 ml 以下であれば黒鉛るつぼの脱ガスが終了したものと見なす。

(6) 一定量のアルゴン等をガスピペットではかりとり, 系内に入れ, ガス量とマノメータの読みとの関係を求めておく。マノメータの応答時間は約 30 秒である。

(7) ふつう, 空試験値は 0.006 ml/10 min 以下である。

1.1.5 備 考

(1) 本法は動燃, 住鋳, 原燃工, 理研が用い, 動燃がまとめたものである。

(2) 真空融解法は感度, 精度がよく, 酸素の基準法

として用いられており、また酸素のほか水素、窒素が抽出されればこれらの同時定量も可能である。その反面、操作が煩雑で、熟練を要し、分析時間が長くなる。

(3) マノメーターに入れる油は蒸気圧が低く、常温で粘性が低く、ガス吸収の少ないことが必要である。一般に Dow Corning Corp. シリコン油 No. 703 あるいは No. 704 が適している。しかし、油のガス吸収を完全に防止することができないので、油の使用量をできるだけ少なくすると共に、内径が 1.5~2 mm のマノメーターを用いて抽出ガスと油の接触面を少なくするなどの配慮が必要である。

1.2 不活性ガス融解法

1.2.1 要 旨

ヘリウムキャリアー中で黒鉛るつぼ、白金浴を用いて試料を融解する。酸素を一酸化炭素として抽出し、ガスクロマトグラフ法で定量する。

1.2.2 適用範囲

酸素含有率 0.01~0.3% の一酸化ウラン、二酸化ウランに適用できる。

1.2.3 装置および試薬

(1) 装置: Leco Nitrox-6

この装置は次のような主要部で構成されている。

ガス抽出部; 高周波加熱装置, 黒鉛るつぼ, 試料投入器から成る。

ガス捕集部; 抽出したガスを一時的に捕集するためのもので、モレキュラーシーブ 5A (3g) を詰めた金属U字管 (5φ×300 mm) およびこれを冷却する液体窒素から成る。捕集したガスはU字管に直接電流を流して加熱し、離脱させる。

測定部; ガスクロマトグラフ装置。充填剤としてモレキュラーシーブ 5A (5g) を用いる。

(2) 白金: IV 章 1.1.3 (2) 参照。

(3) 酸素標準試料: 装置の校正に用いる。Leco No. 501-200 (20~300 μgO)。

(4) スズカプセル: 1.1.3 (3) 参照。

(5) 黒鉛るつぼ: 外径 24, 長さ 90, 厚さ 2 mm。

1.2.4 操 作^{注1)}

(1) 試料 0.1g をはかりとり、スズカプセルに封入する。

(2) 黒鉛るつぼを組立て^{注2)}、装置にとりつける。ガス抽出部、測定部のヘリウム流量を、それぞれ 800, 600 ml/min に調節し、2,300°C で 1 時間黒鉛るつぼの脱ガスを行う^{注3)}。

(3) るつぼ温度を 1,800°C に下げ、標準試料を投入し、ガスクロマトグラムを記録する^{注4)}。一酸化炭素の

保持時間を測定し、保持時間に合わせてプログラミングタイマーを調節し、一酸化炭素に基づく信号だけが積算計に入るようにする。

(4) るつぼ温度を 2,000°C に上げ、白金を 1 個ずつ投入し、20 分間脱ガスを行う。

(5) スズカプセルに入った試料を投入器に入れ、10 分間^{注5)} 放置する。試料を投入し、10 分間抽出ガスを液体窒素で冷却したU字管に捕集する。液体窒素をはずし、U字管を加熱し、一酸化炭素を離脱させる。

(6) 積算計の指示を読みとり、検量線^{注6)} から酸素を定量する。

(7) 全操作にわたって空試験を行う^{注7)}。

注

(1) 操作の詳細および黒鉛るつぼの組立は装置の取扱説明書、「ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析」、「ジルカロイ中の酸素、窒素、水素の分析」を参照。

(2) 黒鉛るつぼ、黒鉛粉末はあらかじめ 400°C で 1 時間程度加熱し、熱いうちに組立てて装置にセットすると脱ガス時間を短縮することができる。

(3) あらかじめ高周波加熱装置の陽極電流と光高温計で測定したるつぼ温度の関係を求めておく。通常の場合において、るつぼ温度は陽極電流で設定する。約 30 分間で 2,300°C になるように昇温する。

(4) 酸素 300 μg 程度の標準試料と、フルスケールが 20 mV 程度の記録計を用いる。

(5) 試料を投入器に入れる時混入する空気を流し出す。

(6) 検量線のつくり方: 標準試料を用いて酸素量と積算計の読みとの関係線をつくり、検量線とする。

(7) ふつう、空試験値は 30 μg 以下である。

1.2.5 備 考

(1) 本法は三菱、原研、東芝が用い、三菱がまとめたものである。

(2) Nitrox-6 は酸素を一酸化炭素として抽出し、液体窒素で冷却したモレキュラーシーブ 5A に一時捕集し、ガスクロマトグラフ法で定量する装置である。古河で用いた方法は酸素の抽出法は同じであるが、捕集法が異なるのでその概略を記す。

酸素を一酸化炭素として抽出後、酸化銅によって二酸化炭素に酸化する。これをモレキュラーシーブ 5A に常温で一時捕集する。ついでモレキュラーシーブを加熱し、離脱してくる二酸化炭素をシリカゲルカラムのガスクロマトグラフで測定し、酸素を定量する。この方法は液体窒素を使用しないことが特長で、共同分析の結果、液体窒素を用いる方法ともよく一致することがわかった。

(3) 一酸化炭素として抽出した酸素を二酸化炭素に酸化後、電量法によって定量することもできる。国際電子製の“クーロマチック O”はこの方法による酸素定量

装置であり、共同分析で確認はしていないが、IV章 1.2 法と同等の結果が得られると考えられる。

〔解 説〕

1. 試料の保管・取扱い

炭化ウランは酸素、水分に対して化学反応性が強く、酸素を定量する場合、とくに試料の保管や取扱いが問題になる。酸素は製造工程で混入するものと保管中に雰囲気から取り込まれるものがあり、分析では後者に対する注意も必要である。炭化ウラン中の酸素と関係づけていろいろの物性値を論ずる場合が多いが、物性値の測定時点と酸素定量時点とのあいだで酸素の取り込みがあると間違った結論を導く危険がある。

炭化ウランは、空气中で加熱すれば最終的に八酸化三ウランまで酸化されるが、室温では発火しないかぎり酸素はオキシ炭化物として固定される。水分と反応すれば二酸化ウランと飽和・不飽和炭化水素を生成するが、反応速度は温度の影響が大きい。このように炭化ウランの安定性は雰囲気によって変わるが、製法、形状によっても左右され、一概に論じることができない。たとえばカーボサーミック法でつくった炭化ウランは高温で炭化を行うので焼結が進み、比較的安定であるが、ガス反応でつくったものは空気に触れるだけでほとんどの場合発火する。酸素の定量では試料の発火防止のほか、酸素の取り込みを防ぐために不活性ガスグローブボックスが必要になる。ボックス内雰囲気の純度は酸素、水分とも 10 ppm 以下にする必要があるともいわれているが、場合によってはさらに厳密な純度管理も必要となる。

2. 分析方法

酸素を抽出する雰囲気によって真空融解法と不活性ガス融解法に分けることができる。真空融解法は古くから金属中の微量酸素の定量に用いられている方法で、精度がよく、基準法として使用されている。その反面、真空

系を取扱うため作業性が悪く、操作に熟練を要する。不活性ガス融解法は比較的新しく発達した方法で、作業性がよく日常分析法として広く使われるようになってきた。この方法は抽出温度を高く (2,000°C 以上) しても蒸着膜が真空融解法ほど生じないので、抽出ガスのゲッター作用が少ない。抽出ガスの定量は、真空融解法の場合はオイルマンメーター、マクラウドゲージによる定容測圧法が、不活性ガス融解法ではガスクロマトグラフ法、電量法が用いられている。

3. 金属浴

金属中の酸素を定量的に抽出するには金属浴が用いられ、いろいろの金属による抽出条件が検討されている。特殊な場合を除き金属中の不純物酸素の抽出には金属浴は欠かせないが、粉末炭化ウランでは必ずしも浴を必要としない。その理由は酸素を還元するのに他から炭素を供給する必要がないこと、炭化物の融点が高く、ゲッター作用による抽出ガスの吸着がないことである。従って炭化ウランの場合は固相から酸素を抽出することが可能である。しかし、金属浴を用いないと試料によっては抽出ガスのテイリング現象がみられ、抽出時間を長くする必要があり、これに対して金属浴、たとえば白金浴を用いると短時間 (3~5 分間) でガス抽出は完了するので浴の効用は無視できない。

4. 試料の投入法

真空融解法および小形のるつぼを用いた不活性ガス融解法で炭化ウラン粉末中の酸素を定量する場合、るつぼ温度を下げてから試料を投入し、ついで抽出温度まで昇温する必要がある。詳細は IV 章 3.2 を参照のこと。

2. 共同分析結果

2.1 共通試料 K

TABLE 7 および Fig. 7 に示すように分析結果は $\bar{x} = 0.115 \pm 0.015$ (C. V. = 12.6%) であった。真空融解法を用いた場合、るつぼの形状によっては試料の投入法で分析値が低くなることがわかった。この検討結果は IV 章 3.2 に記載する。

2.2 共通試料 N

共通試料 K は全炭素、酸素について均一であったが、窒素に偏析があったため全炭素 (II 章 2.2) の場合と同様に新たにつくった共通試料 N でふたたび酸素の共同分析を繰り返した。TABLE 8, Fig. 8 に示すように分析結果は $\bar{x} = 0.221 \pm 0.014\%$ (C. V. = 6.3%) であった。

共通試料 K, N の酸素含有率はそれぞれ 0.115, 0.221% と異なるが精度はそれぞれ 0.015, 0.014% (いずれも標準

TABLE 7 共通試料 K の酸素共同分析結果 (%)

分析 方法	分析所	x	\bar{x}	R
真 空 融 解 法	c	0.11 ₉ , 0.10 ₃ , 0.10 ₇	0.11 ₀	0.01 ₆
	e	0.10 ₉ , 0.11 ₆ , 0.10 ₆	0.11 ₀	0.01 ₀
	h	0.09 ₉ , 0.10 ₀ , 0.10 ₂	0.10 ₀	0.00 ₃
	j	0.11 ₉ , 0.12 ₄ , 0.11 ₉	0.12 ₁	0.00 ₅
不活性ガス融解— ガスクロマトグラフ 法	d	0.09 ₉ , 0.09 ₉ , 0.10 ₀	0.09 ₉	0.00 ₁
	f	0.10 ₆ , 0.10 ₄ , 0.10 ₉	0.10 ₆	0.00 ₅
	g	0.14 ₄ , 0.14 ₁ , 0.14 ₄	0.14 ₃	0.00 ₃
不活性ガス融解— クーロメトリー	b	0.12 ₈ , 0.13 ₁ , 0.12 ₉	0.12 ₉	0.00 ₃
分析所数, N	8	所内精度, σ_w (%)	0.00 ₄	
全分析数, n	24	所間精度, σ_b (%)	0.01 ₅	
総平均値, \bar{x} (%)	0.11 ₅	標準偏差, σ (%)	0.01 ₅	
レンジ平均値 \bar{R} (%)	0.00 ₆	変動係数 C. V. (%)	12.6	
$D_4 \bar{R}$ (%)	0.01 ₅	95% 信頼限界 (%)	0.00 ₆	

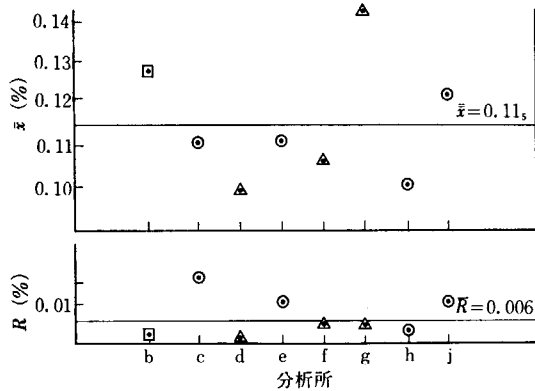


Fig. 7 各所平均値およびレンジの所間比較——共通試料 K の酸素

◎: 真空融解法, △: 不活性ガス融解—ガスクロマトグラフ法, □: 不活性ガス融解—電量法

偏差)と一致した。また、真空融解法 (N=4) と不活性ガス融解法 (N=4) の平均値を検定した結果、両法の値には差のないことがわかった。

参考までに新金属協会のタンタル JIS 検討委員会で

TABLE 8 共通試料 N の酸素共同分析結果 (%)

分析 方法	分析所	x	\bar{x}	R
真 空 融 解 法	c	0.24 ₁ , 0.23 ₃ , 0.23 ₅	0.23 ₆	0.00 ₈
	h	0.21 ₄ , 0.21 ₃ , 0.21 ₁	0.21 ₃	0.00 ₃
	j	0.22 ₇ , 0.22 ₂ , 0.22 ₃	0.22 ₄	0.00 ₅
不活性ガス 融 解 法	b	0.23 ₁ , 0.23 ₇ , 0.23 ₂	0.23 ₃	0.00 ₆
	d	0.21 ₄ , 0.24 ₁ , 0.19 ₉	0.21 ₈	0.04 ₂
	f	0.20 ₁ , 0.19 ₉ , 0.20 ₃	0.20 ₁	0.00 ₂
分析所数, N	6	所内精度, σ_w (%)	0.00 ₉	
全分析数, n	18	所間精度, σ_b (%)	0.01 ₂	
総平均値, \bar{x} (%)	0.22 ₁	標準偏差, σ (%)	0.01 ₄	
レンジ平均値 \bar{R} (%)	0.01 ₁	変動係数 C. V. (%)	6.3	
$D_4 \bar{R}$ (%)	0.02 ₈	95% 信頼限界 (%)	0.00 ₅	

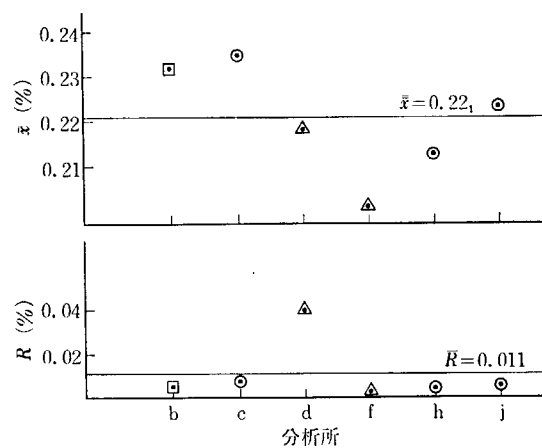


Fig. 8 各所平均値およびレンジの所間比較——共通試料 N の酸素

行った酸素共同分析結果を示すと金属粉末で $\bar{x}=0.12_0 \pm 0.01_6\%$ (C. V.=13%, N=7) であり、この精度が共通試料 K, N とよく一致していることは興味深い。なお、当委員会の炉材料分析専門部会で行ったブロック状ジルカロイ—2 (JAERI-Z 10) の共同分析結果は $\bar{x}=0.12_0 \pm 0.008\%$ (C. V.=13%, N=14) であった。

3. 共同実験考察

3.1 分析方法

共同分析で用いられた分析方法および分析条件を TABLE 9 に示す。酸素の抽出法としては真空融解法 (N=4), と不活性ガス融解法 (N=4) が用いられ、抽出したガスの測定法としては前者では定容測圧法が、後者ではガスクロマトグラフ法 (N=3) と電量法 (N=1) が用いられた。一般に使用されている不活性ガス融解—ガスクロマトグラフ法は一酸化炭素として抽出した酸素をそのまま測定する方法であるが、共同分析で古河が用いた

方法は一酸化炭素を二酸化炭素に酸化したあと室温でモレキュラーシーブ 5A に一度吸着させ、ついで加熱し、離脱してくる二酸化炭素を測定する方法であった。

3.2 試料の投入法

黒鉛のつぼ中に試料を投入する方法には 2 法がある。不活性ガス融解法を用いた 4 分析所のうち 3 分析所は酸素抽出温度で試料を投入する方法をとったのに対し、1 分析所は一度るつぼ温度を下げてから試料を投入し、ついで酸素抽出温度まで昇温する方法をとった。一方、真

TABLE 9 酸素共同分析における各所の分析条件

分析所	方 法	試料採取量 (g)	脱ガス温度, 時間 (°C, hr)	試料投入温度 (°C)	抽出温度 (°C)	抽出時間 (min)	金属浴
b	不活性ガス融解	0.2~0.3	2,300, 4	2,000	2,000	4	Pt
c	真 空 融 解	0.05~0.1	2,200, 2.5	1,400	1,950	15	同上
d	不活性ガス融解	0.2	2,300, 1	2,100	2,100	3	Cu-Ni
e	真 空 融 解	0.05~0.1	2,100, 3	1,400	2,000	3	Ni
f	不活性ガス融解	0.05~0.1	2,300, 3	1,970	1,970	10	Pt 箔
g	"	0.1~0.2	2,200, 4	1,550	2,100	5	Pt
h	真 空 融 解	0.5	2,000, 8	1,200	1,900	30	同上
j	"	0.1	2,300, 1.5	1,400	2,000	18	Pt 箔

b 分析所は不活性ガス融解—電量法 (共通試料 N の時はガスクロ). d, f, g は不活性ガス融解—ガスクロマトグラフ法

空融解法を用いた4分析所はいずれも後者の投入法を用いた。一度温度を下げてから試料を投入するのは急激なガスの発生に伴う試料の飛散を防ぐためであり、このようにしないと、特に真空融解法の場合低値を与えることが多い。不活性ガス融解法はほぼ1気圧の不活性ガス中で試料を融解するのでこの点はあまり問題にならないが、それでもつぼの大きさによっては試料の飛散が起こり、低値を与えることがわかった。すなわち、20φ×20 mmの小形つぼを用いて抽出温度(2,000°C)で試料を投入した時定量値が0.067%であったのに対し、1,550°Cにるつぼ温度を下げて試料を投入し、ついで抽出温度まで昇温したときの結果は0.14%であった。しかし、24φ×90 mmのつぼを用いると試料投入法による差は生じなかった。従って一炭化ウランのような粉末

試料では不活性ガス融解法でもつぼの大きさによって試料投入法を決める必要がある。一方、真空融解法では大形のつぼを用いても必ず温度を下げてから試料を投入しなければならない。

3.3 金 属 浴

共同分析では白金浴(N=4)、ニッケル浴(N=1)のほか白金箔が用いられたが、浴の違いによる定量値の差は認められなかった。一炭化ウランの場合、金属浴を用いなくても酸素を抽出することができたが、浴の使用によりガス抽出のテイリングを防止し、抽出時間を短縮できることがわかった。

V. 窒 素

1. 分 析 方 法

1.1 チモール光度法

1.1.1 要 旨

試料を塩酸、ホウフッ化水素酸で分解後、過酸化水素水を加えてウランを酸化する。クエン酸ナトリウム溶液を加え、水酸化ナトリウムでアルカリ性としたのち、次亜塩素酸ナトリウムとチモールを加えて呈色させ、吸光度を測定する。

1.1.2 適用範囲

0.8 g 以下のウランを含む炭化ウラン中の 3~80 μg の窒素の定量に適用できる。

1.1.3 試薬および装置

(1) ホウフッ化水素酸 (1+9): ホウ酸 50 g 以上をフッ化水素酸 100 ml に溶かして飽和溶液をつくり、上澄液を水で 10 倍に薄める。

(2) 水酸化ナトリウム溶液: 1 N, 2 N

(3) クエン酸ナトリウム溶液 (25%): 2 水塩 250 g を水に溶かし 1 l とする。

(4) 緩衝液 (pH 10): 炭酸水素ナトリウム 5 g および炭酸ナトリウム 22 g を水に溶解して 1 l とする。pH メーターを用いて pH 10 であることを確認しておく。

(5) 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 0.3%): 市販次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 10%) を水で薄めてつくる^{注1)}。かっ色びんに保存すれば 1 個月は使用できる。

(6) チモール溶液 (5%): チモール 5 g をアセトン 50 ml に溶かす。使用にさきだち等容の水酸化ナトリウム溶液 (1 N) と混ぜ合わせる。混合のさい発熱するので両溶液はあらかじめ冷却しておく。

(7) 標準窒素溶液: 塩化アンモニウム 0.382 g を水に溶かして正しく 1 l とする。この溶液 1 ml は窒素 100 μg を含む。これを原液とし、適宜水で薄めて用いる。

(8) pH メーター, ガラス電極。

(9) 分光光度計, 1 cm ガラスセル。

1.1.4 操 作

(1) 試料をビーカー (100 ml) にはかりとり、塩酸

10 ml, ホウフッ化水素酸 5 ml を加え、時計ざらでふたをし、砂浴上で加熱分解する。溶解後過酸化水素水 (30%) 0.5 ml を加えてウランを酸化し、少量の水でふたを洗ってこれをとり除く。引続き砂浴上で加熱して過酸化水素を分解するとともに約 5 ml となるまで蒸発濃縮する。引続き水浴上で加熱してほとんど蒸発乾固する^{注2)}。

(2) 水約 10 ml を加え、加熱して析出した塩を溶かし、不溶解残分^{注3)}を 5 種 A 濾紙を用いて濾別する。ビーカーの内壁および濾紙を少量の水で 3 回洗浄する。

(3) 濾液にクエン酸ナトリウム溶液 40 ml を加えたのち水酸化ナトリウム溶液 (2 N) を加えて中和し、pH メーターを用いて pH を約 10 とする。

(4) 緩衝液 2.0 ml を加えたのち、pH メーターを用い、水酸化ナトリウム溶液 (2 N) または硫酸 (0.5 N) を滴加して pH を 9.8~10.3 に調節する。次に次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.5 ml を加え、かき混ぜながら添加 20 秒後にチモール溶液 2.5 ml を加える。pH メーターを用い、水酸化ナトリウム溶液 (2 N) を加えて pH を 11.5~11.9 に調節する。

なお、この間の操作は連続して行ない、pH の調節、試薬の添加は溶液をよくかき混ぜながら行なう。

(5) アセトン 4.0 ml を加えたのち、メスフラスコ (100 ml) に水で洗い移し、水で標線まで薄める。

(6) 直射光をさけて 1.5 時間放置したのち、空試験液を対照に波長 670 nm における吸光度を測定し、あらかじめ求めた検量線^{注4)}から窒素量を求める。

注

(1) 分解し沈殿の生じている場合は、濾紙 (5 種 A) で濾過し、濾液の 15 ml にヨウ化カリウム 2 g と塩酸 5 ml を加え、殿粉を指示薬としてチオ硫酸ナトリウム標準溶液 (N/10) で滴定して有効塩素量を求めたのち、水で薄めて調製する。

(2) 酸の追出しがじゅうぶんでないと、発色のさい塩濃度が高くなり試薬が析出したり沈殿を生じたりすることがある。しかし砂浴上での蒸発乾固はさけるべきである。

(3) 試料によっては砂状の黒色遊離炭素やワックス状の炭化水素が残る。

(4) 検量線のつくり方: 標準窒素溶液 0~80 μg を

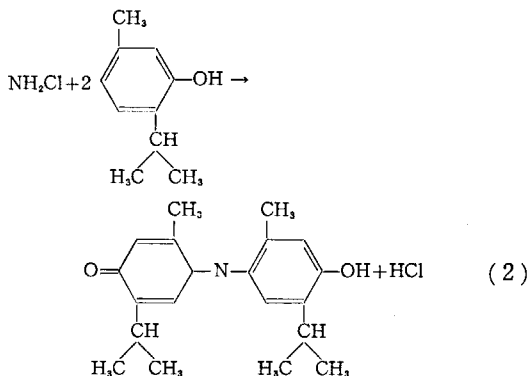
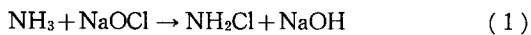
段階的にとり、クエン酸ナトリウム溶液 40 ml を加える。以下 1.1.4 (4)以降の手順に従って操作し、呈色溶液の吸光度を測定し、窒素量と吸光度との関係線を求める。

1.1.5 備考

1) 本法は、原研で開発したアンモニア窒素の定量法をウラン中の窒素の定量に応用したものであり、二酸化ウラン分析の審議では全所で共同実験された。今回炭化ウラン分析の審議でも全所が用いた。

2) 炭化ウラン中の不純物窒素の定量では試料は塩酸一過酸化水素水で分解してもよいが、市販過酸化水素水中の不純物窒素には十分注意しなければならない。

3) 呈色機構は次のように推測されている。



(1)の反応は pH 9.8~10.3, (2)の反応は pH 11.5~11.9 が常温における最適 pH 範囲である。(1)の反応で生ずるモノクロラミンが不安定であるため、次亜塩素酸ナトリウム添加後チモールを加えるまでの時間は 30 秒以内で一定にすることが望ましい。かき混ぜ操作を考慮すると 20 秒が適当である。

3) アセトンは増感作用があるので一定量を加える必要がある。

4) チモール添加後 1 時間で吸光度はほぼ最高となるが、安全をはかって 1.5 時間放置することにした。その後少なくとも 5 時間は安定であるが、ウランが 1 g 近く存在すると (共同実験では試料はかりとり量は最大限ウラン 0.8 g とした)、2 時間後には沈殿を生ずるので、1.5~2 時間のあいだに測定することが望ましい。また、溶液が部分的に黄変 (フラスコの首部) することがあるので、測定にさきだちもう一度振り混ぜることが望ましい。

5) 検量線の勾配の一例を示せば、窒素 1 μg あたりの吸光度は 0.00818 である。また、空試験液の吸光度の一例を示せば、検量線作成時で約 0.02, 全操作を通じては 0.05 程度である。

参考文献

- 1) 橋谷博, 吉田秀世: 分析化学, **17**, 1136 (1968).
- 2) 同 上: 同 上, **19**, 1564 (1970).

1.2 蒸留—ネスラー光度法

1.2.1 要旨

試料を塩酸、ホウフッ化水素酸で分解後、過酸化水素水でウランを酸化したのち、水酸化ナトリウムを加えて水蒸気蒸留する。留出液にネスラー試薬を加えて発色させ、15 分間放置後 420 nm における吸光度を測定する。

1.2.2 適用範囲

本法は窒素 10~100 μg の定量に適用でき、試料 0.5 g とすれば、炭化ウラン中の 20 ppm 以上の窒素を定量することができる。

1.2.3 試薬および装置

(1) 標準窒素溶液: 塩化アンモニウム 0.382 g を水に溶かして正しく 1 l とする。この溶液 (100 μg/ml) を原液とし、適宜水で薄めて用いる。

(2) ネスラー試薬: ヨウ化カリウム 50 g を水 100 ml に溶かし、よくかき混ぜながら、わずかにヨウ化第二水銀の赤色沈殿が生じるまで飽和塩化第二水銀溶液を滴加する。水酸化ナトリウム溶液 (36%) 400 ml を加え水で 1 l とし、一昼夜放置したのちこの上澄液を用いる。

(3) ホウフッ化水素酸 (1+9): ホウ酸 50 g 以上をポリエチレンビーカーにとり、フッ化水素酸 100 ml に溶かして飽和溶液をつくり、上澄液を水で 10 倍に薄める。

(4) 蒸留装置: 「二酸化ウランの分析」, p. 45 参照。

(5) 光電光度計, 1 cm セル。

1.2.4 操作

(1) 試料 0.5 g を分解フラスコにはかりとり、塩酸 10 ml, ホウフッ化水素酸 (1+9) 5 ml を加え、砂浴上で加熱分解する^{注1)}。

(2) 溶解後過酸化水素水 (30%) 0.5 ml を加えてウランを酸化し、引続き加熱して過剰の過酸化水素を分解する。

(3) 蒸留装置に連結し、受器に水約 5 ml を入れ冷却管の下端が浸るようにする。滴下漏斗から水酸化ナトリウム溶液 (50%) 30 ml を加えたのち、水蒸気蒸留を行う。

(4) 留出液量が約 20 ml に達したならば、冷却管の下端を液面からはなし、留出液が 30 ml になるまでさらに蒸留を続ける。少量の水で冷却管の下端を洗う。

(5) 留出液をメスフラスコ (50 ml) に移し、液量を 40 ml としたのち^{注2)} ネスラー試薬 5 ml を加え、標線まで水を加え、よく振り混ぜる。

(6) 15 分後、空試験液^{注3)} を対照に 420 nm の吸光度を測定し、検量線^{注4)} から窒素量を求める。

注

(1) 試料の分解に時間がかかるときは、酸の蒸発を防ぐために時計ざらや選流冷却器を用いることが望ましい。

(2) アンモニア窒素の濃度の高い溶液にネスラー試薬を加えるとにごりを生じるので、できるだけ薄めた溶液とする。

(3) 全操作にわたって行う。

(4) 標準窒素溶液を用い、窒素として0~100 μg を段階的にメスフラスコ(50 ml)にとり、液量を40 mlとしネスラー試薬5 mlを加える。標線まで水を加えよく振り混ぜ、15分後420 nmにおける吸光度を測定し、窒素量と吸光度との関係線をつくる。試料分析に際しそのつど作成することが望ましい。検量線の勾配の一例を示せば、窒素1 μg あたりの吸光度は0.004~0.005である。

〔解 説〕**1. 分析方法**

一般に、いわゆるガス分析法で金属・合金中の不純物窒素を定量することはきわめて困難とされている。酸素や炭素の抽出が炭素や酸素との反応に基づくのに対し窒素の抽出はたんに試料の熱分解によるものだからである。窒化ウランや炭窒化ウランのような%レベルの窒素の定量ではデュマ法のような有力な手法もあるが、この方法でも0.001~0.01%程度の不純物窒素の定量はきわめてむずかしい。

一方、試料を溶解しアンモニア窒素として定量する方法には水蒸気蒸留分離—ネスラー光度法が古くから広く用いられている。当委員会でも、二酸化ウラン分析法の審議で数年にわたりこの方法を検討したが、定量下限(20 ppm)に対して窒素含量が低すぎることもあり、試料の溶解法などに一致した結論が得られなかった。本来この方法は肉眼比色法として用いられていたものであり、可視領域には極大吸収もない。また、近年環境汚染防止の見地からかなりの水銀を含むネスラー試薬の使用をきらう向きもある。このようなことからアンモニア窒素の光度定量には次第にインドフェノール系試薬が用いられるようになりつつある。

チモール光度法はこのような背景のもとに二酸化ウラン分析の審議当時原研で開発されたものであり、高感度で、適当な条件で呈色させれば、ウラン、ジルコニウム、その他多くの試料について、主成分を分離することなく直接適用することができる。

ウラン化合物中の窒素の定量方法については「二酸化

1.2.5 備考

(1) 本法は「二酸化ウランの分析」にもとづき原燃工で用いられたものである。

(2) 試料分解法についてはチモール光度法による検討結果を加味して、塩酸—ホウフッ化水素酸法としたが、リン酸、リン酸—硫酸で溶解してもよい。

(3) 回収に必要な留出液量は分解(蒸留)フラスコの大きさ、各部ガラス管の内径等によっても異なるので、用いる装置について回収実験を行うべきである。ここで使用した蒸留装置では試料0.5 gの場合、留出液を25~30 mlとれば十分である。

(4) ネスラー試薬のつくり方は、ヨウ化第二水銀、塩化第二水銀あるいは水銀とヨウ素から出発する方法などがあり、調製方法により検量線の勾配は変る。本法では、「二酸化ウランの分析」の方法を準用した。

参考文献

- 1) 軽金属協会: LIS-A 08, アルミニウム中の窒素分析法(1970).

ウランの分析」に詳しいが、以下にその要点を記す。

2. 試料の溶解について

1) 金属ウラン、酸化ウラン中の不純物窒素の定量: 過酸化水素のような酸化剤を用いても硝酸窒素や窒素ガスとなるおそれはない。塩酸—過酸化水素水が好ましい。

2) 窒化ウラン、炭窒化ウラン中の窒素: 塩酸—過酸化水素水では低値を与える。塩酸—ホウフッ化水素酸、あるいはリン酸を用いる必要がある。

3) 炭化ウラン中の不純物窒素: 1), 2) のいずれかで分解してもよい。ただし、浮遊有機化合物や黒色残分(遊離炭素)は判別しなければならない。

4) 非化学量論的三窒化二ウラン(U_2N_{3+x})中の窒素: U/N比1.54までの窒素はアンモニア態として定量されるが、これ以上最高1.57までの格子間隙に介在する窒素はアンモニア態とならないので定量できない。この場合はデュマ法で定量しなければならない。

3. 直接定量について

チモール光度法は塩基性溶液中で呈色させるものであるが、クエン酸塩、酒石酸塩などで1 g程度までのウラン、ジルコニウム、その他の沈殿を防ぐことができる。時間の制約のある一部分(モノクロラミンとチモールとの反応のステップ)を除きいくつかの試料を並行して操作できる点で分離を伴う方法やガス分析法より便利である。

4. アンモニア窒素の分離

古くからの水蒸気蒸留法のほか、アルカリ融解法、沈殿分離法も検討開発されているが、チモール光度法によるウラン化合物の分析ではとくに必要でない。

5. アンモニア窒素の混入について

微量アンモニア窒素の定量では、実験室雰囲気や試薬

溶液に特別な注意を払う必要がある。酸性～中性溶液はアンモニアをかなり吸収する。用いる試薬や水はアンモニア窒素含量のできるだけ低いものを選んで用いるべきであるが、それだけでは安心できない。長期間空気に接触した、あるいは使用歴のよくわからない試薬溶液は用いるべきでない。常に、できるだけ低く、かつ一定の空試験値を保持することが望ましい。

2. 共同分析結果

2.1 共通試料 K

共通試料 K は3つのバッチからつくられたが、原研の検討で均一とみなした第2, 第3バッチの試料について分析した。共同分析結果をTABLE 10に示す。チモール光度法 (N=4), 蒸留-ネスラー光度法 (N=2), 不活性ガス融解一定容測圧法, 不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法 (いずれも N=1) が用いられた。分析値は23~57 ppm の範囲でばらついており、方法間の差とは考えられなかった。隣りあった試料びんの間で、粉末の粒度、色、分析値の違いがあるという報告があり、粒子の小さい部分の窒素含量が高いのではないかと考えられたが、深くは追究されなかった。また、30 ppm 以下の低値を得た分析所の試料についても別の分析所で確認してみるようになっていたが、未検討のまま終わった。

この試料は雰囲気の影響を受けやすい試料とも考えられ (No. 1 と No. 100 の異常高値)、この試料の窒素分析値はとりまとめず、別試料 (共通試料 N) の製作と

TABLE 10 共通試料 K の窒素共同分析結果 (ppm)

分析所	試料番号	分析 方法	x	\bar{x}
a	65	チモール光度法	46, 44, 45	45
b	73	"	49, 49, 49	49
b	73	"	45, 48, 46	46
c	94	"	28, 30, 30	29
c	70	ガスクロマトグラフ法	34, 33, 35	34
d	92	チモール光度法	26, 27	27
d	92	"	24, 22	23
d	92	"	25, 21	23
e	49	ネスラー光度法	55, 57, 47	53
f	90	チモール光度法	31, 30, 31	31
f	89	"	57	
g	88	ネスラー光度法	50, 50, 55	52
j	85	真空融解法	35, 32, 31	33

分析に万全を期することになった。

2.2 共通試料 N

全分析値の平均は 99 ± 16 ppm (N=7, n=25) であった。分析方法別にまとめると、チモール光度法分析値が 97 ± 15 ppm (N=6, n=17), 蒸留-ネスラー光度法分析値が 114 ± 17 ppm (N=2, n=5), 真空融解法分析値が 85 ± 3 ppm (N=1, n=3) となる。

分析値は $85 \sim 134$ ppm のあいだでばらついており、とくに所間差が大きい (TABLE 11)。光度法の検量線の勾配、ブランクなど詳細データが比較検討され、習熟度なども問題にされたが、分析の現状を表わすものとして、この結果をとりまとめることになった。ただし、住電の蒸留-ネスラー光度法と理研の真空融解法の値は参考として報告されたものなので計算から除くことになった。その結果は、 97 ± 13 ppm (N=7, n=20), 変動係数 13.4% となり、 $0.010 \pm 0.001\%$ として表示することになった。

TABLE 11 共通試料 N の窒素共同分析結果 (ppm)

分析所	試料番号	分析 方法	x	\bar{x}
a	300	チモール光度法	102, 106, 100	103
b	62	"	87, 90, 87	88
c	492	"	85, 76, 82	81
d	314	"	98, 100, 97	98
e	287	蒸留-ネスラー光度法	97	
e	199	"	105, 104	102
g	397	チモール光度法	122, 133	128
h*	397	蒸留-ネスラー光度法	130, 134	132
h	374	チモール光度法	96, 91, 88	90
j*	374	真空融解法	82, 85, 88	85
			$\bar{x} \pm \sigma = 97 \pm 13$ ppm, C. V. = 13.4% (N=7, n=20)	

* 参考データ。計算からは除いた。

3. 共同実験考察

共同実験で主体に用いたチモール光度法は、すでにウラン分析専門部会の同じメンバーが、二酸化ウラン分析

法審議の際、金属ウランについて共同実験を行っており、その際各種ウラン化合物の溶解法の検討吟味もして

いる。これをもとに炭化ウラン分析の処方が作成され、これに従って共同分析を行った。

以前に行った共同実験では、二酸化ウランの窒素含量が低く (>10 ppm) 分析結果の比較検討がむずかしいので金属ウランを分析した。その結果は、チモール光度法で 22.4 ± 3.9 ppm ($n=27$) であった。この値はネスラー光度法の定量限界 (約 20 ppm) に近いが、同法でもほぼ一致した結果を得ている (44.5.14)。今回共通試料 N の共同分析 (48.9.25) で初めて 100 ppm 程度の窒素の定量を行ったが、前回当時と分析者の変わったところが

多く、全体に習熟度が低かったため期待したほどの好結果は得られなかった。しかし 0.01% レベルでの 8 分析所にまたがる分析値の変動係数 13% は、現在の微量成分窒素分析技術からみればそれほど悪い結果ではなからうとされた。

チモール光度法やネスラー光度法がアンモニア窒素を定量するのに対し真空融解一定容測圧法は窒素ガスとして定量するものであり、測定原理の異なる方法として期待されたが、参考として理研が報告した分析値は他法の値より約 15% 低く、さらに検討が続けられている。

VI. ウランおよび不純物

全炭素の定量の際、助燃剤を使わなければ燃焼後の八酸化三ウランの重さから炭化ウランのウラン含量を求めることができるはずである。共通試料 K の全炭素の共同分析の際燃焼残分をひょう量してウラン含量を求めた。各所の所間平均値 ($n=5$) は、94.20~94.44% で、標準偏差は 0.07~0.17% と非常によい一致をみた。この結果から、一炭化ウラン中のウラン含量は、「二酸化

ウランの分析」に準じて求めればよいことがわかった。

また、酸素、窒素、遊離炭素以外の不純物元素は、炭化ウランが化学量論的に八酸化三ウランとなるので、燃焼後の酸化物から、「二酸化ウランの分析」に従い各方法で定量すればよい。ただし、ホウ素のように揮散しやすい元素については燃焼温度に注意しなければならない。

VII. 共通試料

最初共同実験のために用意した試料は、一炭化ウラン粉末 (K) と窒化ウラン粉末 (L) の2種であった。

共同実験は炭化ウランから始められたが、K 試料の窒素について偏析が認められたので、同種の炭化ウラン (N) を調製しなおした。また、一炭化ウラン中の遊離炭素含量が少ないので、この検討試料として二炭化ウラン粉末 (M) を調製した。さらに、一炭化ウランペレット

を調製したが、48 年度で炭・窒化ウラン分析の審議を打切ったので、このものと窒化ウラン試料 (L) については共同実験を行っていない。

なお、各共通試料にはウラン分析専門部会固有の名称が付けられている。「二酸化ウランの分析」で用いた共通試料 (A~J) に引続き調製順に K~N と名付けた。

1. 全炭素・酸素定量用一炭化ウラン共通試料 K

1.1 製作

昭和 44 年 10 月から原燃工でカーボサーミック法によりつくられ、翌年 3 月原研に納められた。

製作工程を Fig. 9 に示す。炭化炉の容量は 400 g であるが、炭化後の粉碎、ふるい分け、ガラス管への封入作業のあいだグローブボックス内の雰囲気を保ち酸素・窒素の混入を防ぐことがむずかしいので、150 g ずつ 3 度に分けて炭化作業を行った。できた炭化ウランは、ふるい分けマイナス 100 メッシュとした。使用上の便利さから 5 g ずつガラス管に入れ、アルゴン (99.98%) とともに溶封した。ガラス管には製作バッチ、封入順を示す一連の番号を付けた。

1.2 均一性、安定性

試料の均一性は、測定時の試料サイズと測定精度に左右されるため、厳密に論じることはむずかしい。

原研では、試作試料が共同分析に供することができるか否かを判断する目安として多数の分析を行い、主としてその変動係数を吟味した。

1.2.1 全炭素

3 バッチから 1 試料ずつ抜きとり、電量法で 1 試料について 5 回の定量を行った。TABLE 12 に示すように、第 2 バッチの試料の全炭素は他よりやや高く、再分析でも同様の結果を得た。分析結果は、 $\bar{x}=5.56 \pm 0.08\%$ (C. V.=1.4%) で、分析方法の精度から全体に均一な試料とも見なすことができたが、安全をはかって共同分析には第 3 バッチの試料だけを用いた。

安定性については次のような検討を行った。ヘリウム雰囲気 (グローブボックス内) でガラス管を開封し、5

個の試料をスズカプセルにはかりとり、開口部を折り曲げてから空気中に取り出し、ただちに電量法で全炭素を

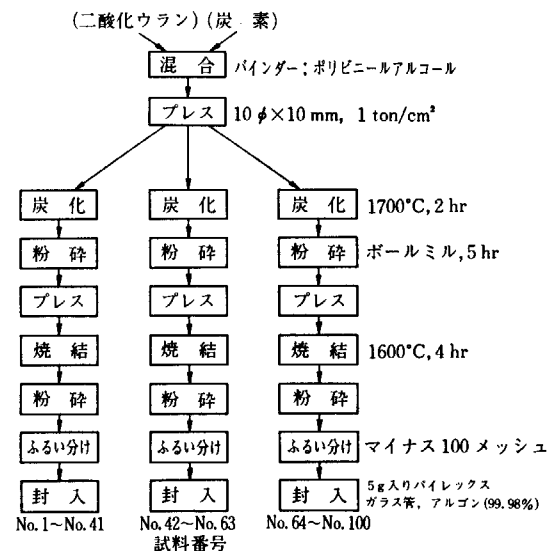


Fig. 9 共通試料 K (一炭化ウラン粉末) の製作工程

TABLE 12 共通試料 K の全炭素の均一性

試料番号	全炭素 (%)	標準偏差 (%)	分析数
1	5.51	0.01	5
50	5.66	0.02	5
100	5.51	0.01	5

$$\bar{x}=5.56 \pm 0.08\%, \text{ C. V.}=1.4\%$$

TABLE 13 共通試料 K* の全炭素の安定性

放置時間 (hr)	全炭素 (%) ¹⁾	標準偏差 (%)	分析数
0	5.52	0.01	5
0.4	5.50	0.06	5
1	5.53	0.02	5
7	5.53	0.01	5
21	5.51	0.02	5
96 (4 日)	5.51	0.01	5
960 (40 日)	5.49	0.01	5

* 試料番号 80

TABLE 14 共通試料 K の酸素の均一性

試料番号	酸素 (%)
4	0.132, 0.135
54	0.120, 0.135
79	0.128, 0.134

$\bar{x}=0.131\pm 0.006\%$, C.V.=4.5%

TABLE 15 標準試料 K の酸素の安定性

放置時間 (hr)	酸素 (%)
0	0.128, 0.134
0.16 (10 分)	0.122, 0.124, 0.124
48	0.131, 0.127, 0.131
1,176 (49 日)	0.175, 0.166

試料番号: 79

定量した。これを空气中の放置時間零の定量値とした。残りの粉末をひょう量びんに入れて空气中に放置し、一定時間後全炭素を定量した。なお、毎回定量にさきだち鉄鋼標準試料 111-4 (4.0% C) で装置の校正を行った。結果を TABLE 13 に示す。空气中で 40 日間放置しても経時変化は認められなかった。

1.2.2 酸素

酸素の均一性については全炭素同様 3 バッチから 1 試料ずつ採取し、不活性ガス融解—電量法で 1 試料につき 2 回の定量を行った。TABLE 14 に示すように分析結果は、 $\bar{x}=0.131\pm 0.006\%$ (C.V.=4.5%) であった。一般に炭化物中の酸素の定量はむずかしく、変動係数が 5% 以下なら好結果と見なされている。安定性については TABLE 15 に示すように少なくとも開封後 2 日以内に酸素を定量すれば問題ないことがわかった。

1.2.3 窒素

1972 年 2 月、0.5 g ずつガラス管に封入したいくつかの K 試料についてチモール光度法で窒素を定量した。同一ガラス管内の繰返し定量値 ($n=3$) がよく一致しているのに対し異なるガラス管のあいだのばらつきは異常に大きかった。さらに別のガラス管についても定量してみた結果、試料番号が高くなるほど低値を与える傾向のあることがわかった。試験したガラス管 17 個のうち 10 個は開封後直ちに窒素を定量したが、他の 7 個は他の目的のため 5~6 个月前に開封使用された残りのものであった。全体としては開封日と窒素量とのあいだの相関は認められなかったが、開封後最も時間の経過している No. 1 と No. 100 (ともに 1 年) は前記の傾向を超越して異常高値を示した。これらについては種々調査したが、開封後の汚染等の原因はつかめなかった。

一方、製作所に問合わせたとこ、K 試料は 3 バッチに分けて製作されたものであることがわかった (No. 1~No. 41, No. 42~No. 63, No. 64~No. 100)。

合計 46 個の分析値のガラス管ごとの平均値とガラス管番号との関係を Fig. 10 に示す。No. 1 と No. 100 を除いた分析値は、第 1 バッチが 74.4 ± 8.1 ppm, 第 2,

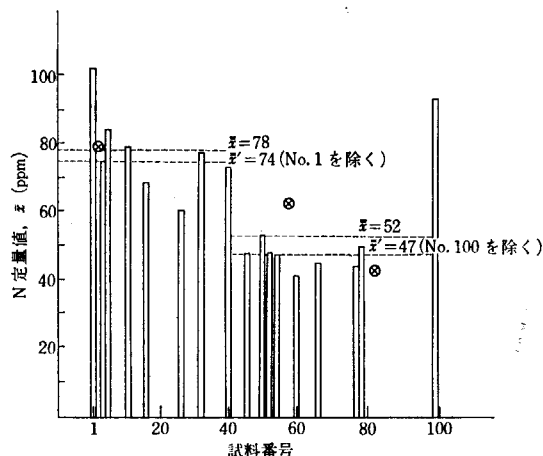
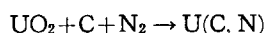


Fig. 10 共通試料 K の窒素の均一性 (1972 年 1~2 月分析)
第 1 バッチ No. 1~No. 41 ⊗ 製作所分析値
第 2 バッチ No. 42~No. 63
第 3 バッチ No. 64~No. 100

第 3 バッチが 47.1 ± 3.7 ppm となり、明らかに製作バッチと関連がある。なお、後日報告された製作直後の製作所分析値も第 1, 第 2, 第 3 バッチの順に低くなり、原研の結果とほぼ一致している。

このように K 試料の窒素は偏析のあることが明らかとなり、共同実験は断念せざるを得なくなったが、対策とともに今後の同種試料の試作に資するため、製作担当者、炭・窒化系燃料研究者を交えて原因を追求した。結論は次のとおりである。

(a) 炭化炉 (内径 150 mm, 150 mm 間隔で 6 段の棚があり、なかの 4 段を使用した) の反射材 (グラファイト) に吸着していた空気の中かの窒素を取り込んだと思われる。酸素は一酸化炭素となってしまうが、窒素は、



の反応で安定な炭窒化物となって残留する。

(b) 第 1 バッチと第 2・第 3 バッチの窒素含量に格差のあるのは、吸着していた空気が炉の稼動中に次第に無くなってきたためと思われる。

(c) 均質化をはかって現在ある粉末をすり混ぜると、脆い二炭化ウランが細かい粉末に集まり、粗い粉末に一炭化ウランが集まる可能性がある。炭素、酸素の均一性を生かし、比較的均一な部分 (第 1・第 2 バッチ) で共同分析を行うのが最善の策と思われる。

経時変化については、No. 11, No. 45, No. 77 の 3 試料につき、次のような実験を行った。ヘリウムボックス中で試料をスズカプセルにはかりとって取り出し、試料粉末をピーカーに移し、ただちに窒素を定量した。ボックス内の残りの試料をひょう量びん (30 φ×30 mm) に入れ、ふたを少しあけた状態で空气中に放置し、15 日間後、87 日間後に窒素を定量した。いずれも窒素含量にまったく変化は認められなかった。なお、放置場所は天びん室で、アンモニア窒素などの雰囲気の影響のないところであった。

2. 炭素・酸素・窒素定量用一炭化ウラン粉末共通試料 N

2.1 製 作

共通試料 K で窒素の均一性が得られなかったので、同じ使用目的の炭化ウラン粉末を新たにつくった。昭和47年10月三菱で製作が始められ、翌年4月総重量1kg、2g弱入りガラス管560本が原研に納入された。製造工程のフローシートを Fig. 11 に示す。製作にさきだち、共通試料 K の製作で得た経験知見を生かすため製造担当者と分析センターの間で打ち合わせを行ない、次のことを決めた。

(1) 炭化は5バッチに分けて行うが、炭化後これらを混合する、(2) 炭化炉の雰囲気管理を厳密に行う。(3) 炭化工程が終了時点で酸素・窒素の均一性を確認する、(4) 均一性に疑問がもたれた場合は熱処理による均質化を行なう。

このように均一性を最重点項目にしたため、均一性をよくするためには化学量論的組成や不純物酸素・窒素含量は注文仕様を満たさなくてもやむを得ないことにした。実際の製作では炭化工程後の検査で均一性が確認されたので均質化工程は省略された。

炭化ウランは空気に触れると酸素の経時変化があるため、いったんガラス管を開封したら長時間放置しておくことはできない。従って分析の残りの試料が無駄になることも考えられるので、共通試料 N では1回の分析に必要な試料量を考慮して1gずつガラス管に入れることにした。しかし、1gずつガラス管にはかりとり、これを溶封する作業は連続して行っても20時間以上かかることがわかった。この間グローブボックス内の雰囲気に炭化ウランが接している時間はガラス管ごとに異なり、

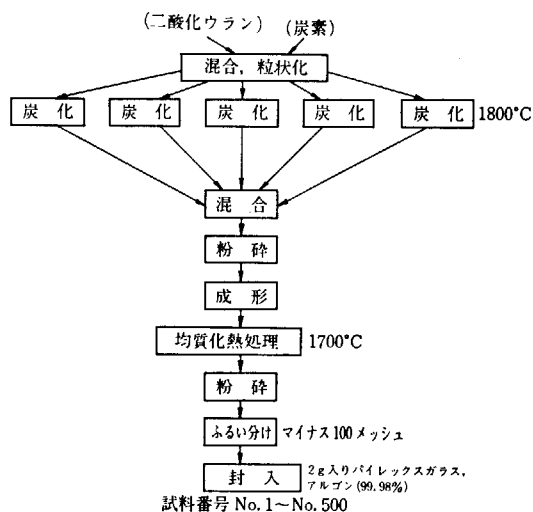


Fig. 11 共通試料 N (一炭化ウラン粉末) の製作工程

TABLE 16 共通試料 N の製作所分析結果 (三菱)* ppm (U ベース)

元 素	分 析 値	元 素	分 析 値
Ag	< 0.2	Mg	< 2
Al	<14	Mn	< 2
B	1.1	Mo	21
Bi	< 1	Ni	6
Ca	<25	Pb	< 1
Cd	< 0.3	Si	34
Cr	14	Sn	< 1
Cu	1.4	V	< 5
Fe	66		

* 発光分光分析法による

厳密に言えば偏析の原因になる。このような雰囲気からの汚染—偏析をできるだけ避けるため、雰囲気ガスを循環精製する一方、封入単位を2gとして作業時間の短縮を図った。

製作所の金属不純物の分析結果を TABLE 16 に示す。

2.2 均一性, 安定性

2.2.1 全炭素, 酸素

共通試料 K の場合に準じて均一性, 安定性を検討した。共通試料 N は5バッチに分けて炭化したが、炭化

TABLE 17 共通試料 N の全炭素, 酸素の均一性

元 素	試 料 番 号	定 量 値 (%)
炭 素	44	5.05, 5.03, 4.93
	298	5.02, 4.94, 5.03
	554	5.03, 5.04, 5.07
酸 素	51	0.200, 0.205, 0.208
	301	0.195, 0.177, 0.199
	551	0.203, 0.195, 0.223

全炭素 $\bar{x}=5.02\pm 0.05\%$, C. V.=1.0%

酸 素 $\bar{x}=0.201\pm 0.012\%$, C. V.=5.9%

TABLE 18 共通試料 N の窒素の均一性

試料番号*	N 定量値 (ppm)	
100	101, 104	$\bar{x}=104.7\pm 3.7$ ppm (n=22) 試料 ~0.5g
101	104, 109	
200	99.4, 101	
201	104, 107	
299	104, 105, 108	
300	100, 102, 106	
401	108, 110	
402	103, 106	
500	99.0, 114	
501	102, 107	

* 隣り合った番号の若いほうは1973年9月17日に、他は翌日に分析。

後混合したのでガラス管の溶封順に前, 中, 後期に相当する部分からそれぞれ1試料を抜きとり均一性を検討した. 結果を TABLE 17 に示す.

全炭素の分析結果は, $\bar{x}=5.02\pm 0.05\%$ (C. V.=1%), 酸素の分析結果は, $\bar{x}=0.20\pm 0.01\%$ (C. V.=6%)であった. また, 上記試料を空气中に放置し, 51 日後に全炭素を, 1 時間後に酸素を定量した結果, いずれも経時変化は認められなかった.

3. 遊離炭素定量用二炭化ウラン粉末共通試料 M

3.1 製 作

昭和 47 年 1 月から原燃工で 4 バッチに分けてつくられ, 同年 3 月総重量 200 g, 1 g 入りガラス管にして 200 本が原研に納入された. 製作工程のフローシートを Fig. 12 に示す. ふつうの二炭化ウランは遊離炭素ができるだけ存在しないように工程管理されるが, 遊離炭素の分析方法を検討するにはある程度の遊離炭素が均一に存在している必要がある. 均質化には粉碎, ふるい分けなどの機械的方法が考えられるが, 二炭化ウランが脆いため, 遊離炭素が共存している状態でこれらの処理をすると遊

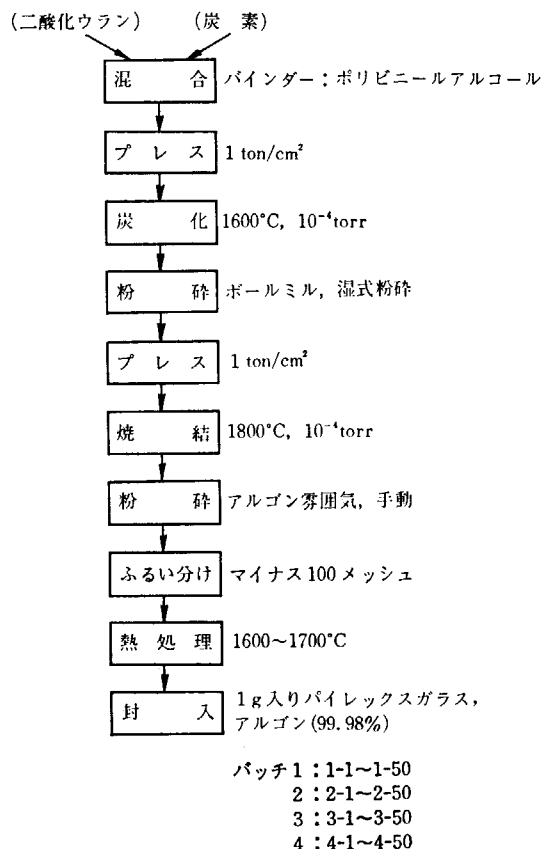


Fig. 12 共通試料 M (二炭化ウラン粉末) の製作工程

2.2.2 窒 素

全領域にわたって (試料番号) 5 試料を選び出し, 共通試料 K の場合と同様にして窒素を定量した. 念のため翌日隣り合った試料番号の 5 試料の分析をした. 結果を TABLE 18 に示す. 合計 22 個の分析値は 105 ± 4 ppm となり, 分析精度内で均一と認められる.

TABLE 19 共通試料 M の製作所分析結果 (原燃工)

元 素	分 析 値	元 素	分 析 値
C	9.06%	Cr	<10 ppm
O	0.22%	Fe	20
N	93 ppm	Mg	<2
Ag	<0.1	Mn	<10
Al	<20	Mo	<5
B	<0.2	Ni	<10
Cd	<0.2	Si	40
Cu	<5		

C, O, N 以外は分光分析値

離炭素の偏析を助長するおそれもある. そこで生成した二炭化ウラン粉末を粉碎, ふるい分け後, さらに 1,600~1,700°C で熱処理し, 炭化物炭素の一部を遊離炭素として均一に析出させる工程を組入れた. これにより 0.6% 程度の遊離炭素を均一に含む二炭化ウランをつくることのできた.

遊離炭素以外の分析値 (原燃工) を TABLE 19 に示す.

3.2 均一性, 安定性

硝酸分解-電量法で遊離炭素の均一性を検討した. この試料は 4 バッチに分けてつくられたので各バッチに対応する部分からそれぞれ 1 試料を抜き取った. 結果を TABLE 20 に示す. 分析値は, $\bar{x}=0.63\pm 0.03\%$ (C. V.=4.3%) であった.

遊離炭素は空气中に放置しておいても経時変化が起こる可能性がないのでとくに安定性の検討は行わなかった.

TABLE 20 共通試料 M の遊離炭素の均一性

試料番号	遊離炭素 (%)	標準偏差 (%)	分析数
1- 1	0.63	0.03	4
2- 1	0.65	0.05	4
3-50	0.59	0.01	4
4-50	0.65	0.02	4

$\bar{x}=0.63\pm 0.03$, C. V.=4.3%

4. その他の試料

次の2試料は、共同実験のために原研で調製したが、
審議を中断したので未検討のまま残された。

4.1 窒化ウラン共通試料 L

当初炭化ウランに続いて共同実験を行う予定で各所に
配布した粉末試料である。窒素のほか不純物炭素・酸素
の分析方法の検討が予定されていた。主成分窒素の定量
ではチモール光度法よりもデュマ法のほうが主体になる
分析方法であろう。原研ではデュマ法に習熟し、分析値
の正確さについて窒化ウラン単結晶を分析するなどの作

TABLE 21 共通試料 L の製作所分析結果 (三菱)

元素	定量値 (%)	元素	定量値 (ppm)*	元素	定量値 (ppm)*
U	95.05	Ag	<0.2	Mg	<2
N	5.74	Al	<14	Mn	<2
O	0.09	B	0.3	Mo	<3
C	0.046	Bi	<1	Ni	12
		Ca	10	Pb	<1
		Cd	<0.3	Si	16
		Cr	3	Sn	<1
		Cu	11	V	<3
		Fe	14		

* Uベース

TABLE 22 一炭化ウランペレットの製作所分析結果 (三菱)

元素	定量値 (%)	元素	定量値 (ppm)*	元素	定量値 (ppm)*
U	94.99	Ag	<0.1	Mg	<2
Total C	4.88	Al	<14	Mn	<1
Free C	0.004	B	<0.3	Mo	<3
O	0.15	Bi	<1	Ni	<2
N	0.02	Ca	<25	Pb	<1
		Cd	<0.3	Si	<6
		Cr	<3	Sn	<1
		Cu	<0.5	V	<5
		Fe	<14		

* Uベース

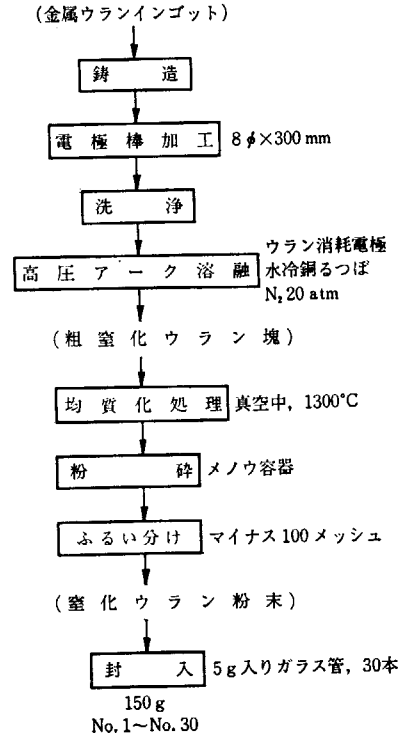


Fig. 13 共通試料 L (窒化ウラン粉末) の製作工程

業を進めたが、L 試料には未だ手を触れていない。

製法および製作所分析値を Fig. 13 および TABLE 21 に示す。

4.2 一炭化ウランペレット試料

一炭化ウランの共同実験は粉末について行ったが、実
際の燃料は焼結体であると考えられる。試料の分解など
を共同検討する計画で調製した。

製作所分析値を TABLE 22 に示す。

5. 分析結果一覧

当専門部会審議に関連した炭・窒化ウラン試料の分析 結果をまとめて TABLE 23 に示す。これらのなかには未検

TABLE 23 各種試料分析値一覧

試料	全 C	遊離 C	O	N	U	その他
共通試料 K (UC 粉末)	5.48±0.06	—	0.11±0.01	— (不均一)	94.32	
共通試料 N (UC 粉末)	4.93±0.07	—	0.22±0.01	0.010±0.001		TABLE 16 参照
共通試料 M (UC ₂ 粉末)	9.06	0.69±0.06	0.23	0.009		TABLE 19 参照
共通試料 L (UN 粉末)	0.046	—	0.09	5.74	95.05	TABLE 21 参照
UC ペレット	4.88	0.004	0.15	0.02	94.99	TABLE 22 参照

太字は共同分析による確定値。他は参考値。

討試料も含まれている。

結 語

カーボサーミック法で作製した一炭化ウラン粉末の保存・安定性を含め分析方法を共同検討し、全炭素3法、酸素2法、窒素2法を確立した。遊離炭素については、二炭化ウラン粉末で共同検討し、試料の分解・分別法について一応の結論を得、これをもとに分析方法を確立した。これらの共同実験を通じて多くの有用な経験知見を

得た。

共同検討に用いた3種の共通試料の分析結果をとりまとめた。これらは、現時点で分析の専門家が最善の努力を払って得た“Analyzed sample”として貴重であり、関係者には大いに役立つものとする。

付録 1 炭化ウラン分析に関する審議概要

第 16 回核燃料・炉材料等分析委員会 (45. 7. 27)

- 1) 炭・窒化ウラン共同実験の提案について

第 20 回ウラン分析専門部会 (46. 2. 17)

- 1) 炭・窒化ウラン共同実験について.
- 2) 炭, 窒化ウラン研究の現状.
- 3) 専門部会の構成メンバー.

第 17 回核燃料・炉材料等分析委員会 (46. 4. 26)

- 1) 炭・窒化系核燃料研究推進における分析の問題 (炭・窒化系核燃料研究専門委員会の審議から).
- 2) ウラン分析専門部会の進め方.
- 3) 他の炭化物 (B_4C , ZrC) 分析について.

第 18 回核燃料・炉材料等分析委員会 (46. 10. 18)

- 1) 原子力学会の炭・窒化系核燃料研究専門委員会佐野委員長からの要請状.
- 2) ヨーロッパにおける炭, 窒化ウラン研究の現状.
- 3) 炭・窒化ウラン共同実験の実施決定.

第 21 回ウラン分析専門部会 (46. 11. 25)

- 1) 共同実験の分析項目 (全炭素, 遊離炭素, 酸素, 窒素), 分析方法について.
- 2) 共同実験の進め方.
- 3) 全炭素の共同分析計画.

第 22 回ウラン分析専門部会 (47. 2. 25)

- 1) 共通試料 K について.
- 2) 全炭素共同分析結果.
- 3) 酸素, 窒素の共同分析計画.
- 4) 阪大二炭化ウランの分析結果 (全炭素, 酸素, 窒素).

第 20 回核燃料・炉材料等分析委員会 (47. 5. 12)

- 1) 全炭素共同分析結果その他の報告.

第 23 回ウラン分析専門部会 (47. 5. 17)

- 1) 全炭素分析条件.
- 2) 酸素, 窒素共同分析結果.
- 3) 遊離炭素共同分析計画.

第 24 回ウラン分析専門部会 (47. 10. 31)

- 1) 酸素分析条件.
- 2) 窒素の不均一性.
- 3) 共通試料 N の作製.
- 4) 遊離炭素分析条件の規定と共通試料 M.

第 25 回ウラン分析専門部会 (48. 3. 23)

- 1) 遊離炭素の共同分析結果.
- 2) 窒素分析条件.
- 3) 原子力学会の炭・窒化系核燃料研究専門委員会の解散について.
- 4) 炭・窒化ウラン分析の審議について (成果のまとめ).

第 21 回核燃料・炉材料等分析委員会 (48. 3. 28)

- 1) 炭, 窒化ウラン分析の共同実験の経過その他の報告.
- 2) 炭・窒化ウラン分析の審議方針の変更 (炭化ウランのみにとどめる).

第 26 回ウラン分析専門部会 (48. 9. 25)

- 1) 共通試料 N 共同分析結果.
- 2) 全共同分析値の評価検討.
- 3) “炭化ウランの分析” のとりまとめ方.

付録 2 炭化ウラン関係資料一覧表

	資料 No.	提出所	標 題	備 考
第 5 回専門部会 (41. 7. 12)	239	動 燃	“炭化物燃料” 調査報告	
	240	動 燃	炭化ウラン分析の近況	
	244	原 研	炭化ウランの分析について	
第 12 回専門部会 (43. 7. 23)	288	原 研	窒素キャリアー法による UC, U(CN) 中の酸素の定量	O N, W
	289	原 研	炭・窒化ウラン中の窒素, タングステンの定量	
	290	動 燃	炭化ウラン分析法の研究	
第 14 回専門部会 (44. 1. 29)	318	動 燃	炭化ウラン中の全炭素, 遊離炭素の定量法	C
第 21 回専門部会 (46. 11. 25)	434	幹 事	炭・窒化ウラン分析に関する提出資料のまとめ (第 20 回専門部会まで)	
	439	原 研	炭・窒化ウラン分析用共通試料について	
	440	幹 事	炭化ウラン中の遊離炭素分析条件一覧表 (No. 239 の抜粋)	
第 22 回専門部会 (47. 2. 25)	441	原 研	共通試料 K の全炭素経時変化の検討	C
	442	原 研	共通試料 K の全炭素均一性の検討	C
	443	幹 事	共通試料 K の全炭素共同分析結果一覧表	C
	444	幹 事	同分析値のヒストグラム	C
	445	原 研	共通試料 K の酸素経時変化および均一性の検討	O
	446	原 研	共通試料 K の窒素均一性の検討および試料番号と分析値との関連	N
	447	原 研	共通試料 K の製作ならびに窒素偏析の原因の究明	N
448	原 研	阪大二炭化ウランの全炭素, 酸素, 窒素分析結果	C, O, N	
第 23 回専門部会 (47. 5. 17)	449	原 研	共通試料 K の全炭素定量における燃焼温度の検討	C
	450	古 河	共通試料 K の全炭素再分析結果 (クーロメトリー)	C
	451	幹 事	共通試料 K の酸素の共同分析結果一覧表	O
	452	原 研	共通試料 K の酸素経時変化ならびに均一性の検討	O
	453	原 研	炭化ウラン中の窒素の定量法 (チモール光度法)	N
	454	幹 事	窒素共同分析実験要領	N
	455	幹 事	共通試料 K の窒素共同分析結果一覧表	N
	456	原 研	共通試料 K の窒素の経時変化および均一性の検討	N
	457	原 研	共通試料 K の窒素定量結果	N
	458	動 燃	同 上	N
	459	三 菱	同 上	N
	460	住 鋳	同 上	N
	461	古 河	同 上	N
	462	理 研	同 上	
	463	東 芝	一炭化ウラン中の遊離炭素定量法	C
464	東 芝	一炭化ウラン中の酸素定量法	O	
第 24 回専門部会 (47. 10. 31)	466	東 芝	共通試料 K の酸素定量結果	O
	467	住 鋳	同 上	O
	468	原 研	試料投入温度の検討	O
	469	住 鋳	共通試料 K の窒素定量結果	N
	470	原燃工	同 上	N
	471	東 芝	同 上	N

	資料 No.	提出所	標 題	備 考
第 24 回専門部会 (47. 10. 3)	472	原 研	沈殿分離チモール光度法	N
	473	原 研	二炭化ウランの遊離炭素定量法	C
	474	原 研	共通試料 M の遊離炭素均一性の検討	C
第 25 回専門部会 (48. 3. 23)	483	幹 事	共通試料 M の遊離炭素共同分析要領	C
	484	幹 事	共通試料 M の遊離炭素共同分析結果一覧表	C
	485	原 研	窒素の定量に関する一実験	N
第 26 回専門部会 (48. 9. 25)	492	幹 事	共通試料 N の全炭素, 酸素, 窒素共同分析実験要領	C, O, N
	493	幹 事	共通試料 K, M, N 共同分析結果一覧表	C, O, N
	494	幹 事	共通試料 N の全炭素共同分析結果一覧表	C
	495	幹 事	共通試料 N の全炭素の経時変化および均一性の検討	C
	496	幹 事	共通試料 N の酸素共同分析結果一覧表	O
	497	幹 事	共通試料 N の酸素の経時変化および均一性の検討	O
	498	原燃工	共通試料 N の酸素定量結果	O
	499	幹 事	共通試料 N の窒素共同分析結果一覧表	N
	500	原 研	共通試料 N の窒素の均一性の検討	N
501	幹 事	“炭化ウランの分析” のとりまとめ方		

あ と が き

核燃料・炉材料等分析委員会は 1963 年に設置されて以来、二酸化ウラン、ジルコニウムおよびジルコニウム合金、ナトリウムをとりあげ、すぐれた分析方法を確立し、標準試料を作製して分析関係者の利用に供するなど、多くの成果をあげてきた。これらの成果はそれぞれ JAERI 4053 および JAERI-M 5343, JAERI 4050 および JAERI-M 4663, JAERI 1225 として刊行され、各方面で広く利用されている。

炭・窒化ウランは上記の燃・材料と異なりまだ研究段階のものであったため、とりあげるに際しては種々の困難があった。1971 年燃料研究者の要望を受けて審議を始めたが、当時ほとんどの分析所では炭・窒化ウラン分析の差し迫った要求がなかったにもかかわらずご参加いただいた。

炭化ウラン分析についての審議は 1971 年 11 月から

1973 年 9 月まで約 2 年間行われ、この間 6 回の専門部会を開催し、提出された資料は 56 に達した。この間委員各位はもとより、各所関係者 26 名の積極的なご協力をいただいた。共通試料の製作には原子燃料工業と三菱金属にお骨折りいただいた。本報告書の刊行に当たり、これらの方々に厚くお礼申しあげる。また、原稿をまとめるにあたり星野昭幹事、橋谷博専門委員がとくに努力した。

1975 年 12 月

日本原子力研究所
核燃料・炉材料等分析委員会
委員長 辻 村 重 男
ウラン分析専門部会
部会長 大 西 寛