

JAERI-M

5 3 4 3

純分定量用金属ウラン標準試料JAERI-U4

1973年8月

橋谷 博, 星野 昭, 安達武雄

日 本 原 子 力 研 究 所  
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、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（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

純分定量用金属ウラン標準試料JAERI-U4

日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部

橋谷 博・星野 昭・安達武雄

(1973年7月12日受理)

核燃料・炉材料等分析委員会のウラン滴定共同実験から純分定量用標準試料が要望され、金属ウラン試料8 kg を作製した。

原料は、1965年頃動力炉・核燃料開発事業団において熔融塩電解-電子ビーム溶解法で製造されたインゴット7本である。1972年これを圧延・切断加工し、1片5×5×2 mm、約1 gのチップにした。

本標準試料の純分ウラン量99.9%は、18不純物元素(40 ppm以下)および表面酸化物の定量結果から決定した。精密重量法、電量滴定法および重クロム酸カリウムを標準とする精密滴定法による純分の直接定量についても引続き検討している。

High-Purity Uranium Metal Standard Sample (JAERI-U4)

for Determination of Uranium

Hiroshi HASHITANI, Akira HOSHINO and Takeo ADACHI

Division of Chemistry, Tokai, JAERI

(Received July 12, 1973)

Approximately 8 kg of uranium metal has been prepared as a primary standard for determination of uranium. The high-purity uranium ingot was prepared by fused salt electrolysis and electron beam melting at the Power Reactor and Nuclear Fuels Development Corporation (PNC) in about 1965. The ingot was pressed and cut into chips ( $5 \times 5 \times 2$  mm and 1 g each) without contamination in 1972. The 99.99 % purity of uranium was determined by measurement of the 18 impurity elements (total less than 40 ppm) and surface oxide. Direct determinations of uranium by precise gravimetry, coulometry, and titrimetry using potassium dichromate as a standard are being studied at present.

## 目 次

1. 緒 言	1
2. 製 作	3
2.1 インゴットの製作	3
2.2 圧延・切断加工	7
3. 不純物	9
3.1 炭素の定量	9
3.2 その他の不純物の定量	10
3.3 不純物総量	10
4. 酸化皮膜	12
4.1 酸化皮膜の除去	12
4.2 表面酸化	12
5. 純 度	16
6. 原子量	17
7. 表示値	19
8. NBS金属ウラン 標準試料との比較	21
9. 純分ウランの直接定量について	23
9.1 酸化重量法による純分ウランの定量	23
9.2 精密滴定について	26
9.3 純分定量の問題点	27
謝 辞	30
文 献	31

Contents

1. Introduction .....	1
2. Preparation .....	3
2.1 Preparation of ingot .....	3
2.2 Preparation of chips .....	7
3. Impurities .....	9
3.1 Determination of carbon .....	9
3.2 Determination of other impurities .....	10
3.3 Total impurities .....	10
4. Surface oxide .....	12
4.1 Removal of surface oxide .....	12
4.2 Oxidation of fresh surface .....	12
5. Purity .....	16
6. Atomic weight .....	17
7. Certificate of JAERI-U4 .....	19
8. Comparison with similar SRM, NBS 960 .....	21
9. Direct determination of purity .....	23
9.1 Determination of uranium by precise gravimetry .....	23
9.2 Precise titrimetry for determination of uranium .....	26
9.3 Problem of direct determination of uranium .....	27
Acknowledgement .....	30
References .....	31

## 1. 緒 論

1969年、核燃料・炉材料等分析委員会のウラン分析専門部会ではウラン滴定法についての共同実験を行なった。これについては、JAERI-4053, “二酸化ウランの分析”で報告している。この滴定法は、重クロム酸カリウムあるいは過マンガン酸カリウムによるウランの酸化反応に基づくものであり、反応は化学量論的である。したがって本来滴定剤自身の標準物質、あるいはそれを標定する標準物質があればこと足りるが、金属ウランあるいは八三酸化ウランを標準に用いた実験所のあったことおよび滴定終点の判別上からウラン標準試料の必要性が論議された。そして1965年頃現原子燃料公社動力炉・核燃料開発事業団（以下動燃と略す）で製造され、同所で保管されていた99.99%以上の純度をもつ金属ウランが話題にのぼった。

共同実験終了後も同専門部会ではこの金属ウランの活用につき論議し、いずれにせよインゴットのままでは利用できないので、チップまたは線状に加工すべきであるという結論を得た。同時に、当時の中井委員長が、この高純度金属ウランは分析上貴重であるので濫用されないよう動燃へ要請した。その後加工成形の受注事業所を探索していたが、1971年に至り、古河電工から協力の申し出があった。同年4月原研は動燃で保管中の全インゴットを購入し、古河電工と加工についての検討を始めた。予備実験を行なったのち同年暮から加工を始め、約8kgの製品を得たのは翌年5月であった。

その後製品についての不純物・同位体分析を行なうとともに、酸化皮膜についても種々検討した。またウラン純分の定量に関し、精密定量法の調査検討も行なった。ウラン分析専門部会では1972年秋、原研の検討・調査結果に基づき、「純分ウラン定量の共同実験はむずかしいので現段階では不純物を差引いた値を表示する、純分ウランの定量については原研で長期的に検討する。」という結論を出した。これに基づき原研ではさらに精密に不純物分析および酸化皮膜についての検討を行ない、表示値案を作成した。この表示値案は1973年3月ウラン分析専門部会で一部修正のうえ承認され、さらに同月核燃料・炉材料等分析委員会でも承認を受けた。

本標準試料はJAERI-U4と名付けられ、1973年頒布されることになったが、元素状ウランであるため従来の酸化ウラン標準試料（たとえばNBS950a）のような化学量論的問題はない。保存中の酸化はごく表層にとどまり、酸化皮膜の除去は容易である。99.99%の純度を保証しているが、0.1%より精度の低いふつうのウラン定量においては純度100%として用いることができる。

なお米国National Bureau of Standards (NBS)でも同様の考えで金属ウラン標準試料を作製し、1972年5月から頒布を始めていることは興味深い。この標準試料は100kgつくられ、1本26gのロッド状に加工されている。純度はNBSの精密クーロメトリーで $99.975 \pm 0.017\%$ とされている。

軽水炉燃料である二酸化ウラン中のウランの定量では重量法が多く用いられているが、今後

国際査察に伴うウラン化合物の分析では滴定法が重要な手段となろう。本標準試料が各方面で活用されることを期待する。



## 2. 製 作

1971年4月、動燃で製作保管していた高純度金属ウランインゴット7本、合計約12kgを約150万円で購入し、同年古河電工で1片1g大のチップに圧延・切断加工した。加工費は約100万円であった。以下インゴットの製作については動燃の報告<sup>1),2)</sup>からその概要を、加工については詳細を記す。

### 2.1 インゴットの製作

高純度金属ウランインゴットは原子炉級金属ウラン(99.9%)を出発原料として熔融塩電解法および電子ビーム溶解法でつくられた。熔融塩電解槽をFig.1に示す。電解浴に使用した混合塩の組成は塩化カリウム(44%)—塩化リチウム(36%)—四フッ化ウラン(20%)である。塩化カリウム、塩化リチウムは市販特級品、四フッ化ウランは動燃製のものである。四フッ化ウランの不純物分析結果をTable I.に示す。金属ウランの電解にさきだ

Table I Impurities in  $UF_4$  used

													ppm
Ag	Al	B	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	$H_2O$	$UO_2F_2$	
<0.2	<10	<0.1	<0.2	<8	<3	10	7	<3	<10	<10	1,300	800	

ち、アルゴン雰囲気中450~500°Cの予備電解で浴中の不純物が除かれた。次に原子炉級金属ウランを陽極として槽電圧約0.2V、槽電流1.2~3.3Aで約20時間電解し、陰極に析出した結晶金属ウランは、アルゴン雰囲気中で室温に冷却された。粒間や表面に介在・付着した塩を除くため、超音波洗浄器(28kHz)を用い、希硝酸および水で洗浄された。得られた結晶金属ウランの代表的分析値を、インゴットおよび原子炉級金属ウランと比較してTable IIに示す。

結晶金属ウランの溶解には日本真空製MP1002型電子ビーム溶解炉(タンタルフィラメント、水冷銅製ハース、熔融時の真空度 $10^{-5}$  torr)が用いられ、積み重ね方式により結晶金属ウランをハースに充てんし、溶解量が2~3kgになったら健全なインゴットが得られるまで反転熔融された。電子ビーム溶解法はアーク溶解法より真空度を高くすることができるので揮発性不純物であるカルシウム、マグネシウム、クロム、マンガン、リチウム、カリウム、ナトリウムなどの除去に有効である。

購入したインゴットは約 $30 \times 10 \times 300 \text{ mm}$ のもの7本、総重量11905gであった。これらのインゴットの不純物分析結果(動燃)をTable IIIに示す。

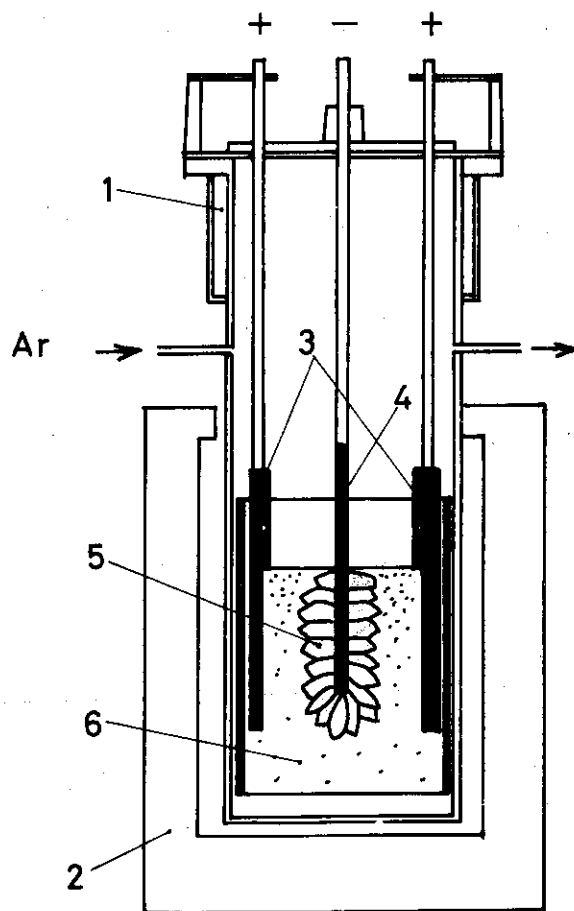


Fig. 1 Apparatus for fused salt electrolysis

1. Water jacket
2. Fire brick (Isolite)
3. Anode uranium metal, 99.9 %
4. Cathode uranium metal, 99.9 %
5. Deposit of uranium crystals
6. Fused salt

Table II Typical analytical result for impurity elements  
in reactor grade uranium metal (99.9 %)  
and high-purity uranium metal (99.99 %)

Element	High-purity uranium		Reactor Grade Uranium	Element	High-purity uranium		Reactor Grade Uranium
	Crystal	Ingot			Crystal	Ingot	
Ag	<0.2	<0.2	<0.2	Li	20 ~ 65	<1	<1
Al	<20	<5	<30	Mg	<2	<2	<5
As	-	<5	-	Mn	<3	<3	<8
B	<0.1	<0.1	<0.2	Mo	-	<1	<2
Be	-	<0.2	<0.2	N	<10	<10	<60
Bi	-	<0.2	<0.2	Na	-	<1	-
C	<30	<30	100-800	Ni	<10	<5	<70
Cd	<0.2	<0.2	<0.2	O	-	20-40	75-100
Cl	-	<1	<1	P	-	<2	<10
Co	<5	<5	<5	Pb	-	<2	<2
Cr	<8	<5	<8	Si	<10	<5	<60
Cu	<3	<3	<6	Sn	-	<5	<5
Fe	<10	<5	20-100	V	<10	<10	<10
H	-	<1	0.1-4	W	-	<5	<5
K	50-280	<1	-	Zn	<50	<50	-

Specific gravity : High-purity U 19.03 ~ 19.05  
Reactor grade U 18.86 ~ 18.99

Vickers hardness : High-purity U 180 ~ 200  
Reactor grade U 250 ~ 300

All data were obtained from PNC.

Table III Analytical result for impurity elements in seven uranium ingots\*

Element	ppm						
	Ingot						
	HPUM 115	HPUM 116	HPUM 122	HPUM 123	HPUM 126	HPUM 129	HPUM 130
Ag	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.5
Al	11	6	5	6	7	10	9
B	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
C	<10	<10	<10	<10	<30	<30	<30
Cd	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Co	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Cr	4	<2	4	4	<1	<1	<1
Cu	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Fe	4	3	8	26	7	<5	<5
Mg	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Mn	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
N	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Ni	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Si	2	<2	4	7	13	14	12
V	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zn	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Li	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
K	1.4	<1	1.1	1.1	<1	<1	<1

\* Analyzed at PNC by emission spectrography except for C and N.

HPUM = High Purity Uranium Metal.

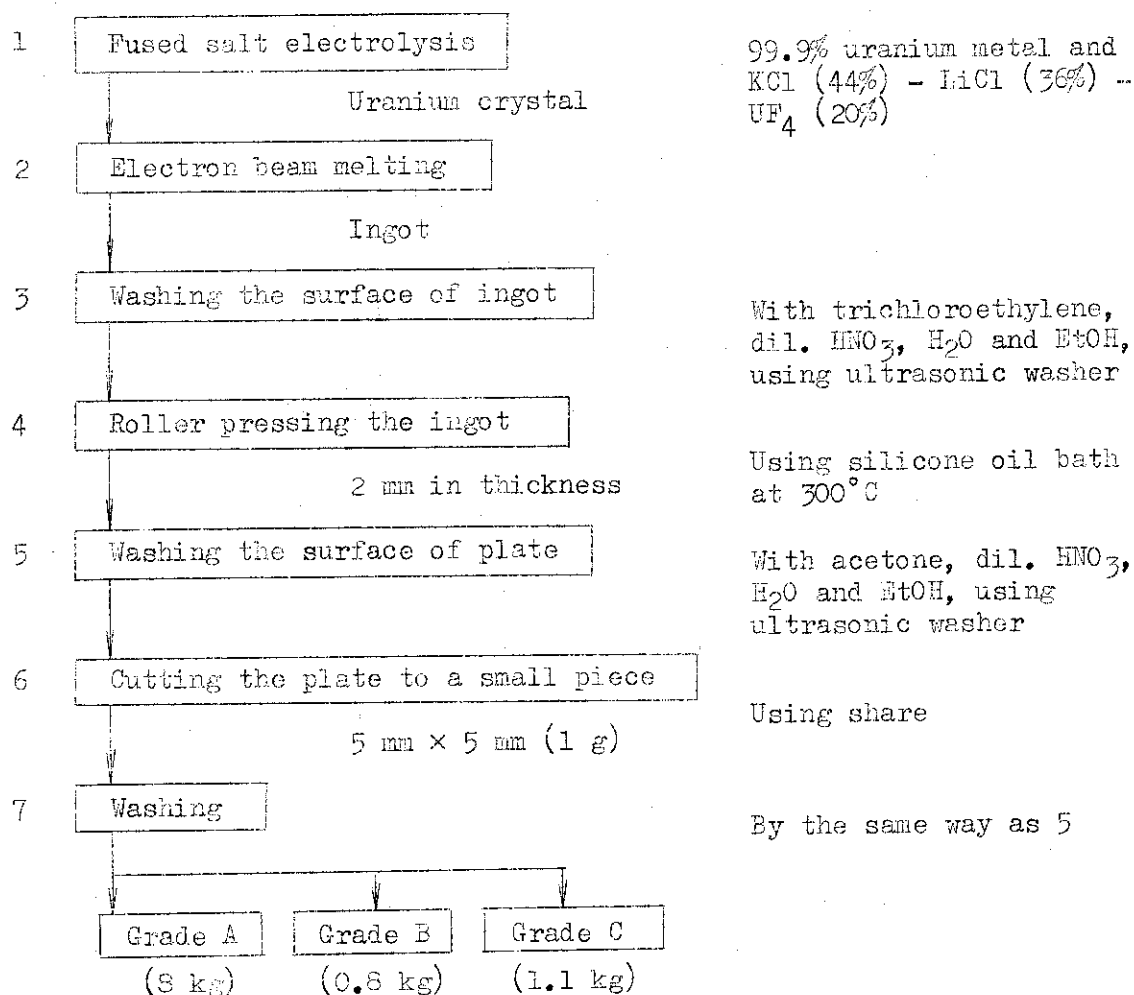
## 2.2. 圧延・切断加工

1971年春動燃からインゴットを購入後、古河電工と加工について検討を始めた。使用法、表面酸化、加工の難易などから1片1g程度のチップ状にすることにした。その後古河電工では圧延・切断の予備試験を行ない、汚染することなく加工できる見通しをつけたのち同年12月から本作業を始め、翌年5月に製品を納入した。

インゴットの製作とともにチップ加工のフローシートをFig. 2に示す。加工で問題になったことは熱間圧延した板の表面に残る“きず”と浴材の選定であった。インゴットの裏面には凹凸があり、これが圧延板の表面に“きず”として残ることが懸念された。その対策としてインゴットの裏面をあらかじめアーク溶融し、滑らかにしておくことが考えられた。しかし、最も凹凸の多いインゴットを選んでその2/3を試験的に圧延したところ、圧延板の裏面にはほとんど“きず”は残らず、アーク溶融は必要ないことがわかった。

当初圧延加工は、JRR-3金属ウラン燃料棒の加工で経験のある“Salt bath”（炭酸カリウム-炭酸リチウム-炭酸カルシウム、1+1+1）を用い600°Cで厚さ8.7mmとし、ついでシリコンオイル浴を用い300°Cで厚さ2mmにする予定であった。しかし、試作段階で圧延板表面の小さな“きず”に塩が入り、固化した塩の除去は困難であることがわかった。このためSalt bathの使用を中止し、シリコンオイル浴だけで圧延することにした。シリコンオイルによる汚染も懸念されたが、原研立会いで炭素を分析した結果、アセトンで洗浄すれば問題のないことがわかった。

厚さ2mmの圧延板はシャーで1個が5mm×5mmの正方形になるように切断したが、これが最も手間のかかる工程であった。でき上ったチップのうち正しい形状に仕上がったものをA級品、正方形に切断できなかったものをB級品、圧延板の“エッジ”を含むチップをC級品とした。A、B、Cはそれぞれ8.0、0.8、1.1kgあり、100gずつびん詰めにして納入された。その後原研では使用上の便利さを考え、頒布予定のA級品を25gずつに詰め直し、これをJAERI-U4と名付けた。



JAERI-U4

Fig. 2 Preparation of JAERI-U4

## 3. 不 純 物

古河電工でチップ状に加工した試料，すなわちJAERI-U4につき不純物の分析を行なった。この分析は不純物総量を差引いてウラン純分を求めるために行なったものであり，個々の不純物元素含有量を確定・表示するためではない。

炭素の定量は，4で述べる方法で酸化皮膜を除いたのちただちに実施した。分光分析，化学分析は，酸化皮膜を除いた試料を850°Cで強熱して得られた酸化物につき実施した。

## 3.1 炭素の定量

1～2g大の任意の試料片を1回2～3ヶはかりとり，抵抗加熱クーロメトリ<sup>3)</sup>で定量した。定量結果をTable IVに示す。この結果から炭素含有量を約9ppmと推定した。

Table IV Analytical result for C in JAERI-U4  
by combustion-coulometry\*

Sample taken (g)	Count measured**	C found (ppm)
2.872	73	6.3
2.506	88	10.2 Av. 8.6
2.848	92	9.7

\* At 1200°C for 15 min with Sn flux (1 g) in O<sub>2</sub> stream (100 ml/min).

\*\* Blank = 37 counts

### 3.2 その他の不純物の定量

分光分析法(担体蒸留法)により13元素の定量を行なった。担体にはフッ化ナトリウム(2%)、標準試料はNBL 95系列を用いた。含有量が低いため、9元素については定量下限以下の表示あるいは外挿値しか得られなかった。しかし、銀、アルミニウム、ホウ素、カドミウム、銅、マグネシウム、マンガン、ケイ素の8元素の定量値は、不純物含有量を評価するうえで十分意義のあるものであった。

吸光光度法により11元素を定量した。定量方法はいずれも著者らが開発し日常分析に用いてきたものであるが、<sup>3)</sup>定量下限以下の場合も、吸光度をブランク値と比較吟味してできるだけ以下表示でない定量値を求めるようにした。コバルトの定量法はあらたに検討確立したものである。

これらの定量結果をまとめてTable V に示す。動燃における7個のインゴットの主として分光分析法による定量結果(Table III)とくらべ著しい差異は認められなかった。なお、リチウム、カリウムについては、ともに1 ppm 以下という結果が動燃で得られており、加工工程での汚染が考えられないことから定量しなかった。

### 3.3 不純物総量

Table V の分析結果から、金属不純物は20 ppm以下、非金属不純物(炭素、窒素、ケイ素、リン、ホウ素)は20 ppm 程度と判断される。これらを合計した不純物総量は40 ppm 以下ということになる。ただし、酸素については金属ウランの内部に含まれているとは考えにくいので、別に表面酸化物として取扱う。



Table V Analytical result for impurity elements in JAERI-U4

Element	Found	Method used	Other result ppm
Ag	< 0.2	E.S.	
Al	6.4, 4.8, 4.6, 3.6	E-P using oxine (0.5 g)	6 by E.S.
B	0.13	E.S.	
C	6, 10, 10	Combustion-coulometry (3 g)	
Cd	< 0.1	E.S.	
Co	< 1 (0, 0)	E-P using $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol (0.9 g)	
Cr	3.9, 4.4	E-P using 2-methyl oxine (2 g)	< 5 by E.S.
Fe	3.2, 2.2, 4.6, 2.2	E-P using oxine (0.5 g)	< 14 by E.S.
Mg	3.5	E.S. (Extrapolation)	
Mn	< 1.5 (0, 0)	E-P using 2-methyl oxine after TBP extraction (3 g)	1.4 by E.S.
Mo	< 1 (0, 0)	E-P using oxine (2 g)	< 3 by E.S.
N	5.5, 6.2	Thymol photometry (0.9 g)	
Ni	0.8, 0.8	E-P using dimethyl glyoxime (2 g)	< 6 by E.S.
P	1.3, 1.2	Photometry (Molybdenum blue) (1 g)	
Si	3.2, 3.3, 3.4	Photometry (Molybdenum blue) (0.5 g)	5 by E.S. (Extrapolation)
V	< 5	E.S.	

E.S. = Emission spectrography

E-P = Extraction-photometry.

Figure in parentheses is the amount of sample taken.

## 4. 酸化皮膜

金属ウランの表面はかなり急速に酸化されるので、酸化皮膜の除去および酸化の進行状況は、標準試料として用いるうえで重要なことである。

### 4.1 酸化皮膜の除去

#### a) 電解研磨

金属ウランは、ふつう硝酸を加えて加熱するか、塩酸で分解して黒色スラリ状としたのち過酸化水素水または塩素酸カリウムで酸化して溶解される。酸化皮膜の除去には硝酸を用いるのが適当と考えられる。しかし本試料は高純度で、しかもブロック状であるため、ふつうの金属ウラン(99.9%)のターニングとくらべやや溶けにくい。そこで電解研磨法を検討してみた。Fig. 3に示すように、100mℓビーカーに、リン酸-エチレングリコール-エタノール(1+1+1)の電解液を入れ、鉛板を陰極、金属ウラン試料を挟んだステンレス製ピンセットを陽極として電解を行なった。常温で2~4分間で金属光沢をうることができる。この方法は単に迅速であるだけでなく、表面の凹凸を除くことができる特長がある。しかし、ピンセットの一部が溶け出すことから、かえって試料を汚染する心配もある。対策としてピンセットの表面を白金でおおうことも考えられるが、未検討である。

#### b) 硝酸溶解

電解研磨よりやや時間がかかるが、硝酸を加え、加熱することにより簡単に酸化皮膜を除去することができる。たとえば、試料片を硝酸(1+1)に浸し、砂ざら上約90°Cに加熱すれば5~10分間で表面全体にわたり金属光沢が得られる。NBSの標準試料表示値に付記されている酸化皮膜除去法では、このあと室温で塩酸(1+3)に5分間浸している。塩酸処理の意義については、ウラン分析専門部会で、硝酸処理後の表面を平滑にするため、との意見もあったが、よくわからない。

種々検討の結果、酸化皮膜除去法はNBSの方法にしたがうことにした。

### 4.2 表面酸化

酸化皮膜を除いた試料片を空気中に放置し、表面酸化の程度を検討した。条件を一定にするため、できるだけ大きさのそろった試料片を選んだ。酸素の定量は不活性ガス雰囲気融解(白金浴)-ガスクロマトグラフ法で行なった。1回約10gの白金を要するが、重要な検討事項であるので、種々の条件下20回の実験を行なった。結果をFig. 4に示す。

表示値(保証書)に記載したとおり、水で洗ったのちアセトンで洗い、1~2分間風乾後ひょう量し、ただちに定量した場合の酸素量は9, 12, 15, 19, 平均15ppmであった。風乾後ただちに硫酸デジケーター中で放置した場合、30分後の酸素量は18, 23, 28, 平均23ppmであった。1時間放置後には約60ppm, 2時間後には70ppm程度、3時間後には140ppm程度と酸素量は放置時間とともに増大する。30時間後には330ppmにも達するが、1年間実験室内に放置しておいた試料片の酸素量が370ppm程度であることから、表

面酸化は数日間とどまり、内部への酸化はそれ以上進行しないものと考えられる。

水分は表面酸化を大いに促進する。このことはNBSの保証書にも記載されており、30分間真空デジケータで吸引することをすすめている。NBS法にしたがい4試料片をテストしてみたところ、30, 248, 23, 279 ppmという値を得た。このように異常な高値を得た2試料片には表面に“きず”があった。“きず”のみぞに入っている水は容易に吸引除去されずこれが酸化を促進し、わずか30分間の放置で200 ppmをこえる値となったものと考えられる。このようにJAERI-U4には表面に多少凹凸があり、電解研磨のような方法で平滑にしないかぎり、真空デジケータで乾燥することはかえって危険である。デジケータに入れる前に揮発・親水性有機溶媒による洗浄と1~2分間の風乾が必要である。

以上表面酸化の問題について述べたが、この金属ウラン中にもともと含まれていた酸素量を知ることは興味のあることである。初期段階における表面酸化が急速であるため、これを区別して定量することはむずかしいが、存在していたとしても数 ppm 程度と推定される。これについては、Hillら<sup>4)</sup>の金属中の酸素定量における表面処理の問題を論じた報告が参考になる。これによれば、高純度金属ウランの表面を硝酸で処理して10 ppm, 硝酸処理後やすりをかけて8 ppm, 硝酸処理後アルゴンイオンのスパッタリングを行なって4 ppmの酸素を定量している(各6ケの定量値の平均)。

表面酸化についての検討は、試料片の表面に微細な差異のあること、分析経費が高くつくことから十分な実験ができなかったが、得られた結果を要約すると次のようになる。

- 1) JAERI-U4に本来含まれている酸素は数 ppm 以下と推定される。
- 2) 表示値記載の処方どおりに酸化皮膜を除去し、30分以内にひょう量したときの酸素量は30 ppm以下である。
- 3) 1年間放置しても酸素量は400 ppmをこえず、酸化は表層のごくわずかにとどまるものと考えられる。

なお、酸化皮膜の厚さにつき次のような考察をし、大雑把な計算を試みた。

まず、X線回折試験の結果酸化物は $UO_{2+x}$  ( $2 \leq 2+x \leq 2.13$ )であることがわかり、その密度を1.05とした( $\rho_{UO_2} = 1.09$ ,  $\rho_{UO_{2.1}} = 1.05$ )<sup>5)</sup>。試料片は $0.2 \times 0.5 \times 0.5 \text{ cm}$ で1 g, 酸素量は400 ppm, 酸化皮膜は密で、均一なものと仮定して、次のようにして皮膜の厚さ(x cm)を求めた。

$$\begin{aligned} (2x+0.5)^2 (2x+0.2) - 0.5^2 \times 0.2 &= 400 \times 10^{-6} \times \frac{UO_{2.1}}{2.1 \times O} \times \frac{1}{\rho_{UO_{2.1}}} \\ &= 400 \times 10^{-6} \times \frac{271.6}{33.6} \times \frac{1}{1.05} \\ &= 3.08 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$0.9x = 3.08 \times 10^{-6}$$

$$x = 3.4 \times 10^{-4}$$

酸化皮膜の有孔性を考慮しても、厚さはせいぜい5 $\mu$ 程度であろう。

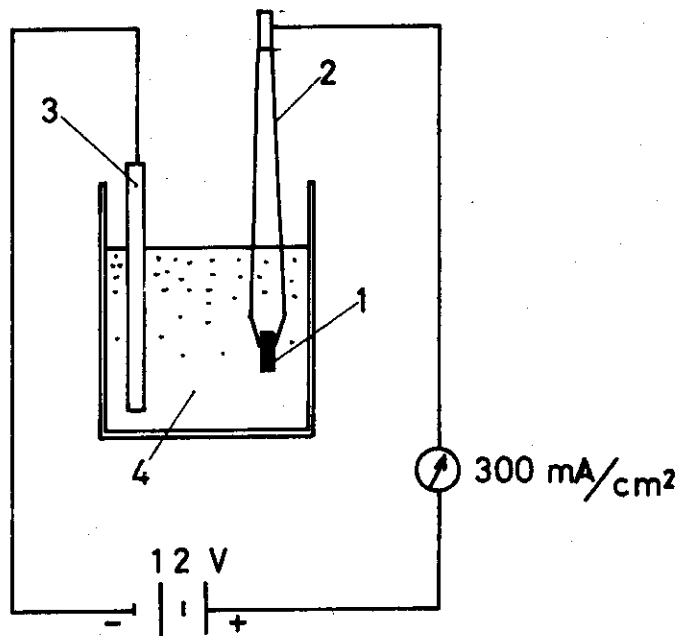


Fig. 3 Removal of surface oxide by electrolytic polishing

- 1 Uranium metal
- 2 Stainless steel forceps
- 3 Pb plate cathode
- 4 Electrolyte ( $H_3PO_4$ -EtOH-ethylene glycol =  
1 : 1 : 1, 60 ml)

In a test with 1.2124 g uranium metal ( $7.0 \times 4.6 \times 2.2$ mm), about 1.6 mg uranium (0.13%) was dissolved in 1 min.

Two to 4 minutes was enough to remove all the surface oxide.

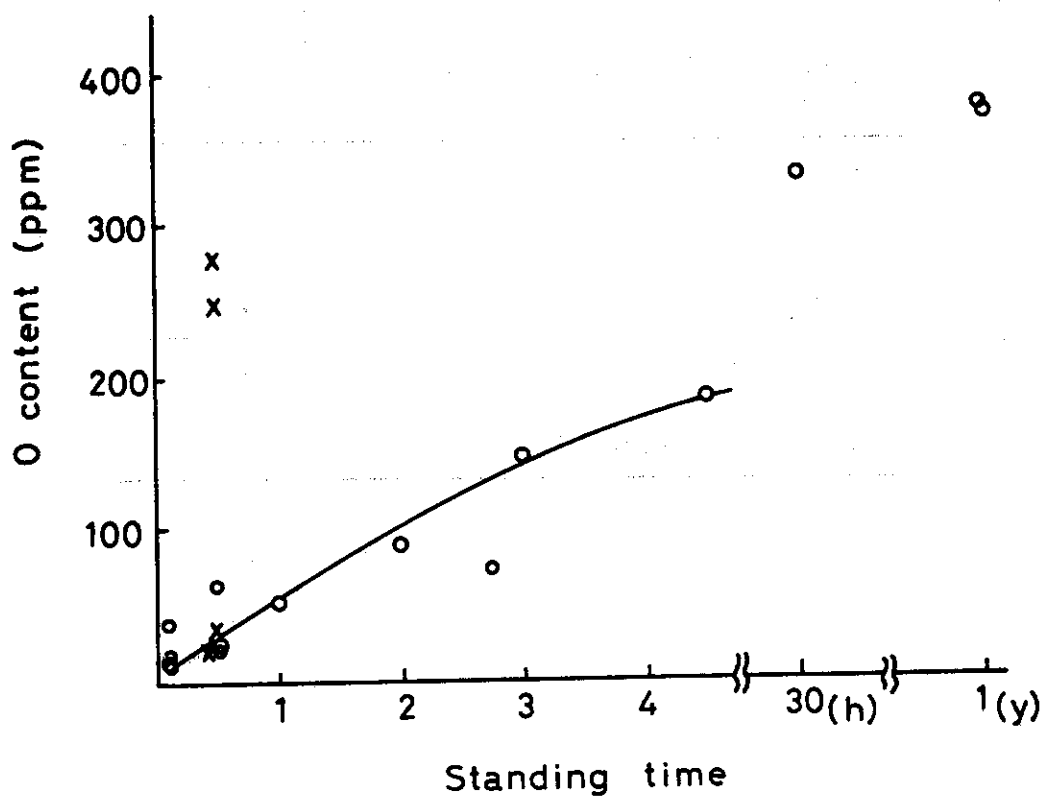


Fig. 4 Surface oxidation of uranium metal

Each sample (~ 1g; 5 × 5 × 2 mm) was stored in a desiccator. Determination was carried out by inert gas fusion (Pt bath)-gas chromatography.

○ Stored in a  $H_2SO_4$  desiccator after washing with acetone and drying.

× Stored in a vacuum desiccator immediately after washing with water (NBS procedure).

## 5. 純 度

JAERI-U4の純分ウランは、7で述べる理由からとりあえず、不純物、表面酸化物を差し引いた“Purity by difference”を表示しておくことにした。3, 4で記述した不純物、表面酸化物から求めた純度はTable VIに示すとおり99.993%以上となる。

しかし、表面処理の仕方いかんによって多少酸素量の増加することも考えられること、0.01%以下の精度でウランを定量するには9で述べるように特殊な技術を要することなどから、純度は99.99%と4桁の表示にとどめておくことにした。

Table VI Evaluation of purity of JAERI-U4

Metallic impurities	0.002 %
Nonmetallic impurities	0.002 %
Surface oxide (as O)	0.003 %
Total impurities	0.007 %
"Purity by difference"	99.993 %

## 6. 原 子 量

JAERI-U4はカナダ産天然ウランを加工したものであるが、ウラン定量の一次標準として使用するのので、あらためて質量分析法により原子量を検討してみた。

同位体比測定結果はTable VIIに示すとおりであった。この結果から求めた同位体組成をTable VIIIに示す。

原子質量を、 $^{234}\text{U}$  : 234.0409,  $^{235}\text{U}$  : 235.0457,  $^{238}\text{U}$  : 238.0508として、JAERI-U4ウランの原子量を試算すると238.028となる。しかし同位体組成とその文献値<sup>6)</sup>の間には有意差は認められないので、日本化学会原子量小委員会が、国際純正および応用化学連合(IUPAC)原子量委員会資料(1971)にもとづき1971年に定めた原子量表<sup>7)</sup>の値、238.029を用いるとよい。なお、この値の信頼度は最後の桁で±1である。

Table VII Isotope ratio of JAERI-U4 obtained by mass spectrometry

No.	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
1	$0.007258 \pm 0.000007_4^*$	$0.000059 \pm 0.000001_1^*$
2	$0.007250 \pm 0.000013_9^*$	$0.000059 \pm 0.000001_1^*$
3	$0.007251 \pm 0.000003_4^*$	$0.000055 \pm 0.000001_2^*$
	$0.007253 \pm 0.000004_4^{**}$	$0.000057_6 \pm 0.000002_3^{**}$
	(C.V. = 0.2%)	(C.V. = 3%)

$^{236}\text{U}$  was not detected.

\* Average of 10 measurements  $\pm$  standard deviation.

\*\* Average of 3 measurements  $\pm$  standard deviation.

Table VIII Isotopic composition of JAERI-U4\*

Isotope	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{238}\text{U}$
At. %	$0.0057 \pm 0.0001_7$	$0.720 \pm 0.001_4$	N.D.	$99.274 \pm 0.001_4$
Wt. %	0.0056	0.711	-	99.283

N.D. = Not detected.

\* According to the "Table of Isotopes" (1967)<sup>6)</sup>, the composition of natural U is as follows (At. %):  $0.0057$   $^{234}\text{U}$ ,  $0.7196$   $^{235}\text{U}$  and  $99.276$   $^{238}\text{U}$ .



## 7. 表 示 値

表示値（保証書）は原研で原案を作成し，ウラン分析専門部会で討議のうえ若干表現を修正した。さらに核燃料・炉材料等分析委員会で承認を得た。保証書の写しをTable IXに示す。

保証書には，純分ウラン量を示すとともに，使用目的，製作概要，純分ウラン量の決定法，19不純物元素含有量（参考値），原子量および酸化皮膜の除去法を記した。皮膜除去法は一例を示すとともに，乾燥放置に伴う酸素の増量を目安として表示し参考に供した。

## Table IX Certificate of JAERI-U4

日本原子力研究所

## 金属ウラン標準試料 JAERI-U4

## 表示値

1973年7月

日本原子力研究所

原子炉化学部分析センター

## 純分ウラン 99.99 重量パーセント

1. 本試料は、ウラン純分定量用標準である。
2. 製作 1965年原子燃料公社（現動力炉・核燃料開発事業団）において熔融塩電解法で製作した金属ウランインゴットを、1972年古河電工において1片1g大に圧延切断加工した。
3. 純分ウラン 日本原子力研究所核燃料・炉材料等分析委員会で審議決定した。この値は、4に示す日本原子力研究所の不純物分析結果および金属表面酸化実験結果から求めたものである。
4. 不純物 (ppm) Ag<0.2\*, Al 5, B 0.1, C 9, Cd<0.1\*, Co<1, Cr 4, Cu 0.7, Fe 3, Mg<2\*, Mn<1, Mo<1, N 6, Ni 0.8, P 1, Si 3, V<5\*, Li<1\*, K<1\* (\*は分光分析値, 他は化学分析値)
5. 原子量 質量分析法による同位体比測定から天然ウランであることが確認された。原子量は1971年国際純正および応用化学連合 (IUPAC) で決定した238.029を用いるとよい。
6. 酸化皮膜の除去  
 ひょう量にさきだち, たとえば次のようにして表面酸化物を除く。  
 (1) 試料片を硝酸 (1+1) に浸し, 5~10分間加熱して金属光沢を出す。  
 (2) 水で洗い, 塩酸 (1+3) に5分間浸す。  
 (3) 水, ついでアセトンで洗い, 風乾後すみやかにデンケーター (五酸化リン, 硫酸または過塩素酸マグネシウム) に入れ, 30分間放置する。

本試料片を上記処方で洗浄乾燥したときの放置時間と酸素量との関係は次のとおりであった。

放置時間 (hr)	0	0.5	1	2~3	24以上
酸素 (ppm)	~15	20~30	~60	60~150	300~400

なお表面酸化は水分の存在で促進される。

7. 詳細は日本原子力研究所刊JAERI-M 5343 (1973) 参照

## 8. NBS 金属ウラン標準試料との比較

NBSではウラン純分定量用標準として八三酸化ウラン試料950aを製作頒布していた。このもののウラン含量は同所の重クロム酸カリウム標準試料136bを標準にして容量分析法で決定している。その純度表示値99.94%は、不純物差引き純度99.98%とかなりの差があり stoichiometryに疑問がもたれていた。このことはNBSでも問題にしていたようで、1972年5月、われわれと同じ考えから金属ウラン標準試料を製作頒布した。保証書および純度分析を行なったMarinenkoからの私信をまとめ、概要をJAERI-U4と比較してTable Xに示す。

JAERI-U4は頒布予定の8kgに、B級、C級品を加えても10kgであるのに対し、NBS 960は100kg作製されており、計画・規模の大きさがうかがえる。われわれがそのまま使用できるよう1g大のチップ状に加工したのに対しNBSでは表面積をできるだけ小さくするという配慮から角棒状としている。3mm角であるから実験室でも簡単に切断できるのであろう。純度は圧倒的にJAERI-U4のほうが高い。NBS試料の不純物元素はAECのPaducah Lab.で分析されたものであるが、アルミニウム、鉄、ニッケル、ケイ素のような一般的元素はふつうの原子炉級金属ウランの含有量と変わらない(Table II参照)。しかし、普通数100ppm存在する炭素だけは10ppm以下であり、このことからNBS 960は原子炉燃料製造工程でダービー(グラファイトを溶解する前)から切り出したものと推測される。純分ウランについては、われわれが不純物を差引いて決めたのに対し、NBSはG. MarinenkoとE.S.Etzのクーロメトリーによる21回の分析値から決定している。この値は、方法が絶対・独立法であること、分析者がこの方面のエキスパートであることなどから信頼すべきものであろう。また、別の実験所で定量した不純物総量(223ppm)を差引いた値(99.978%)ともよく一致している。表示の純度は99.958%~99.992%と幅があるが(平均99.975%)、一般には精度0.1%の定量さえむずかしく、これ以上の精度が要求されることはまれであると考えれば、実用的には99.98%としてよいであろう。これに対しJAERI-U4は純度99.99%以上であることは確かなので、一般には純度100.0%として用いることができる。

NBS 960に含まれるおもな不純物5元素(Table X)の合計は約120ppmであり、保証書に記されている不純物総量223ppmと大分差がある。原子炉級金属ウランの不純物存在状況から、このほかにそれぞれ数10ppmの窒素とリンが含まれていると推測する。酸素を不純物として扱っているのか、除去可能な酸化皮膜として積算していないのか不明である。また不純物総量を3桁で表わしているが、個々の元素をどの程度の精度で定量して積算したのか、このあたりに疑問と興味がある。

Table X Comparison of JAERI-U4 with a similar uranium metal SRM, NBS 960

	JAERI-U4	NBS 960
Amount of preparation	8 kg	100 kg*
Date of issue	June, 1973	May 26, 1972
Unit of issue	1 bottle (25 g)	1 rod (26g)
Sample form	Chip ca. 5mm×5mm×2mm, 1g	Rod ca. 3mm×3mm×150 mm, 26g
Uranium Assay	99.99 wt. % "Purity by difference"	99.975±0.017 wt. % Mean of 21 determinations by coulometry
Isotopic composition	Natural	Natural
Atomic weight	238.029	238.0289
Impurities (ppm):		
Total	<40	223
Al	6	20*
Fe	3	50*
Ni	0.8	15*
Si	3	30*
C	<10	<10*

\* Private communication. Other information was from the certificate of analysis by NBS.

## 9. 純分ウランの直接定量について

すでに述べたようにJAERI-U4の純度はとりあえず不純物等を差引いて決定したが、ウラン純分を直接定量することも重要であり引き続き原研で検討するようウラン分析専門部会で要請された。

JAERI-U4の純度は99.99%以上であり、この純分ウランを直接定量するには少なくとも0.01%の信頼度を必要とする。したがって定量法は精密な重量法、滴定法、クーロメトリーに限られる。近年分析研究者の関心は微量・こん跡成分に向けられており、主成分の精密定量はどちらかといえば不得意なことである。物理的測定では0.0001%より高い精度・正確さは珍しくないが、化学分析ではふつう0.1%で十分であり、0.01%なら傑出したものといえる。精度・正確さをもう1桁あげることは容易でなく、原子量の決定のような特殊な測定で、大変な努力の末達成されている。文献調査、予備実験等から得た知見によれば、このような精密定量はたんにすぐれた方法を用いればできるというものでなく、標準物質、基準器あるいはこれらに関連する操作技術が非常に重要である。著者らは精密定量を通して得られる知見、経験が大きく有用であることを認識し、あえてこの難題に挑戦してみたいと考えている。

現在までに得られた知見あるいは実験の一部を以下にまとめておく。

### 9.1 酸化重量法による純分ウランの定量

ウラン化合物を空气中850~900°Cに強熱して八三酸化ウランに変換し、強熱前後の重量から計算によりウラン含量を求める方法は古くから広く用いられている。ウラン分析専門部会でも1965年、軽水炉燃料である二酸化ウランの分析法をとりまとめた<sup>3)</sup>

試料量(5g)、前処理(五酸化リンデシケーターで24時間乾燥)、天びん(0.1mgの差を読みとれるもの)、強熱温度(850±20°C)、不純物元素の補正などをとり決めて8分析所が二酸化ウラン2試料を共同分析し、87.81±0.032%、87.32±0.025%(いずれもn=48)という好結果を得ている。このように単純な組成の化合物については溶解・沈殿・河過等誤差の原因となるような操作を必要とせず、重量法が最も好ましい定量法と思われる。

本金属ウラン中の純分ウランの定量にあたってはさらに誤差の原因の排除に努めた。まだ実験は継続中であるが、現在までに得られた知見、実験結果を述べる。

- 1) 天びん：島津MDP-NRを用いた。最大20g、1μgの差が読みとれる。
- 2) ひょう量：計量研究所で基準分銅の検定を受け、公表値より1桁下までの実測値を入手した。からの白金ボートを試料の反対のさらに乗せ(カウンターポイズ)、容器の浮力を補正した。試料の浮力の補正は、金属ウラン、八三酸化ウラン、分銅の密度をそれぞれ19.0、7.3、8.5として行なった。天びんは、少なくともひょう量1時間前から作動状態にしておいた。
- 3) 八三酸化ウランへの変換：管状電気炉を用いて試料のごく近くの温度を850~880°Cに保ち、湿った空気を反応管に流して行なった。2時間強熱後五酸化リンデシケーター内

で1時間以上放置したのちひょう量した。

- 4) 八三酸化ウランの吸湿性：実験中八三酸化ウランの吸湿性を認識した。五酸化リンは新鮮なものを，デシケーターは十分乾燥したものをを用いなければならないことは当然であるが，同一デシケーター内にいくつかの試料を入れ，逐次ふたをあけてとり出しひょう量することは避けるべきであることがわかった。ひょう量も素早く行なり必要がある。あらかじめ大部分の分銅を乗せておき，2～3分間で完了するようにした。
- 5) アルミニウム，鉄，ニッケル，クロム，ケイ素などおもな不純物元素は安定酸化物を形成するものとして補正した。

このようにして行なった定量結果を Table XI に示す。

現在，酸化物への転換につき，燃焼温度，雰囲気，温度履歴などを，真空系内で燃焼し Cahn の電気天びんで重量変化を測定する方法とふつりの管状炉で燃焼させひょう量する方法で詳細に比較検討している。

Table XI Precise gravimetric determination  
of U in JAERI-U4

	Experiment		
	No. 1	No. 2	No. 3
U metal taken (g) :			
in atmosphere	4.73682	4.56791	4.24965
in vacuum	4.73645	4.56755	4.24932
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> obtained (g) :			
in atmosphere	5.58534	5.38594	5.01100
in vacuum	5.58547	5.38606	5.01112
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> corrected for impurities (g):	5.58532	5.38591	5.01098
U found (g)*:	4.73635	4.56725	4.24931
U content (%)	99.998	99.993	100.000

\* U in U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> = 84.800 %

## 9.2 精密滴定について

酸化重量法によるウランの定量は、他成分の存在の少ない金属ウラン、酸化ウラン、四フッ化ウラン、炭化ウランなどの分析では有用であろう。しかし、他成分が共存するとか溶液試料の場合には滴定法が多く用いられる。種々の核燃料物質中のウランの定量法については、国際原子力機関 (IAEA) でまとめたものがあるが、<sup>8)</sup> 著者らも 1972 年の分析化学進歩総説、“核燃料・原子炉材料の分析”を執筆した際、<sup>9)</sup> かなり詳細に調査した。そのなかから 0.01% あるいはこれに近い精度が報告されている方法・関連文献を選び出してみよう。

### 9.2.1 諸定量法の概要

精密滴定法のほとんどは、ウラン (IV) をウラン (VI) に酸化滴定するものであり、そのほか還元滴定、EDTA 滴定もある。前者を原子価調整法から分類して紹介する。

(1) 鉄 (II) による還元：1964 年英国で開発された方法は Davies-Gray 法<sup>10)</sup> として広く知られている。スルファミン酸を含む強リン酸溶液中でウラン (VI) を還元し、過剰鉄 (II) をモリブデン酸塩を触媒にして硝酸塩で酸化後重クロム酸カリウムで滴定するものである。ウラン 200~300mg で精度 0.3%、硝酸塩、鉄 (III)、プルトニウムが妨害せず、再処理工程液の分析に応用できる。Cherry<sup>11)</sup> は、はかりビレット用い、終点を電流法で決定することにより、この方法で 0.06% の精度を得ている。一方 Eberle ら<sup>12)</sup> は、精度 (ウラン 300mg で 0.1%) よりも適用範囲の拡大を目的に原法に検討を加え、液量、酸性度を変えている。Eberle ら<sup>13)</sup> はさらに、プルトニウム、ジルコニウム合金、トリウム、ステンレス鋼、アルミニウム、ベリリウム、ニオブなどの共存する燃料あるいはスクラップの迅速自動分析に応用している。Walker ら<sup>14)</sup> は、Davies-Gray 法をもとに純粋でないウラン化合物中のウランのユニークな精密定量法を開発した。わずかに過剰 (約 4 mg) の固体重クロム酸カリウムを加えてウランを酸化し、過剰クロム (VI) をジフェニルカルバジドで光度定量するものであり、ウラン 2.5 g で 0.04% の精度を得ている。

(2) チタン (III) による還元：ウラン化合物は硝酸に溶解されることが多いので、硝酸存在下で還元できるこの方法は前処理を必要とせず便利である。Corpel ら<sup>15)</sup> はスルファミン酸存在下でウランを還元しセリウム (IV) で滴定した。Goode<sup>16)</sup> はこれを応用し、精密定電流クーロメトリーを確立した。過剰チタン (III) を硝酸で酸化後鉄 (II) で滴定するものであり、ウラン 40mg で精度 0.004% と報告している。

(3) ジョーンズ還元器：わが国では液体亜鉛アマルガム還元が多く用いられるが、固体還元は海外で広く用いられている。Vita ら<sup>17)</sup> は、八三酸化ウラン 10 g を過塩素酸に溶かし、還元後白金-タンクステン電極を用い大部分のウランをクロム (VI) で滴定し、固体重クロム酸カリウムを 2~6 mg 加え、過剰クロム (VI) をジフェニルカルバジドで光度定量することにより、0.015% の精度を得ている。また Whiteker ら<sup>18)</sup> は 2 終点電位差法でウラン 200~300 mg を精度 0.1% で定量している。

(4) アルミニウムによる還元：Pszonicki<sup>19)</sup> はウラン標準試料の作製を目的に、高純度ウラン化合物の精密分析法を開発した。ウラン 5 g をとり、重クロム酸カリウムを固体で加えて反応させ、残余ウラン (IV) 12~15 mg を重クロム酸カリウムで電位差滴定している。



また、Malinowski<sup>20)</sup> は、同様の方法で2~3 mg 過剰のクロム(VI)を定電流クーロメトリーで定量している。いずれも精度0.003%と報告されている。

(5) リン酸溶解：(1)~(4)の方法は溶解して生成したウラン(VI)を還元するものであるが、この方法は試料をリン酸で溶解してウラン(III, V)とし空気酸化で4個に調整する方法である。Duckittら<sup>21)</sup>は、金属ウラン1 gをこのように処理したのち固体重クロム酸カリウムを加え、過剰クロム(VI)を鉄(II)で電位差滴定して0.02%の精度を得ている。この方法をさらに改良し、純度99.98%の金属ウランを精度0.005%で定量した報告もある。<sup>22)</sup>

以上は酸化滴定であるが、リン酸溶液中ウラン(VI)を鉄(II)で還元滴定する方法もあり、その原法<sup>23)</sup>はDavies-Gray法の還元過程に応用された。精密還元滴定ではウラン1 gが0.05%の精度で定量されている。<sup>24)</sup>

酸化還元滴定法以外にEDTAのキレート生成に基づくものが精密滴定法として報告されているが、<sup>25)</sup>ウラン12 $\mu$ gで5%, 9 mgで0.1%の精度である。

### 9.2.2 精密化への努力

9.2.1で述べた報告のなかから、精密化への努力、正確さへの配慮を捨ててみよう。

(1) 標準物質・基準器：酸化滴定剤の重クロム酸カリウムは、NBS 136bが最も多く用いられている。<sup>14)17)19)20)24)</sup> その乾燥条件は、120°で1時間<sup>12)</sup>、150°で1時間<sup>21)</sup>、110°で24時間<sup>15)</sup>などまちまちである。JIS<sup>26)</sup>では、こまかくすり混ぜたのち110°で4時間乾燥することになっている。金属ウラン<sup>13)21)</sup>、酸化ウラン<sup>13)</sup>を標準にして重クロム酸カリウムを標定している報告もある。その他バナジウム酸ナトリウムを標準にしたものもある。<sup>23)</sup>クーロメトリーでは、電流、抵抗の校正にNPL(英国国立物理研究所)の標準器が用いられている。<sup>16)</sup>天びんの分銅はNPL<sup>16)22)</sup>その他で校定を受け、ひょう量は空気の浮力を補正している。<sup>11)~14)16)19)~22)</sup>ひょう量のくわしは0.1mgの桁までのもの、<sup>10)14)17)18)23)</sup>0.01mgの桁までのもの<sup>16)19)~22)24)</sup>に分かれる。試料量を大きくすることも結果的に誤差を小さくする手段であるが、ふつうウラン200~300mg<sup>10)~12)13)15)</sup>であるのに対し、10g<sup>17)</sup>、5g<sup>19)20)</sup>はかりとっている例もある。滴定に対する工夫では、はかりピュレット<sup>11)21)22)</sup>、マイクロピュレット<sup>19)24)</sup>が用いられているほか、終点の決定に電流<sup>11)24)</sup>、電位差<sup>12)13)16)18)~22)</sup>など電気化学的手法が用いられている。試料を多くとり、重クロム酸カリウムの大部分を固体で加え、わずかに残っているウランあるいは小過剰のクロムを定量し、これらの誤差を全体として小さくしている方法<sup>14)17)19)20)</sup>が目につく。

### 9.3 純分定量の問題点

現在、純分ウランの有用な直接定量法として考えられる酸化重量法、クーロメトリーおよび重クロム酸カリウムを標準とする滴定法につき、9.2.1および9.2.2の実験・調査結果からそれぞれ考察し、問題点、今後の検討予定などを記しておく。

#### (1) 酸化重量法

著者らは漸やく精密ひょう量のための基準器を整備し、技術を習得した。今後八三酸化ウランに転換する条件、stoichiometry、吸湿性を詳細に究明したいと考えている。

## (2) クーロメトリー

重量法同様原理は絶対独立法であるが、その発展過程をみると、正確さ、精密さに重点をおいた研究よりむしろ妨害、感度等に利点を求めたものが多かった。

本来、定電流電解を利用したクーロメトリーはファラデーの法則の正確さ（ファラデー定数の測定値に付随する誤差は約 0.003%）から考えても精密定量法として利用するのにきわめて有利な条件をそなえている。

クーロメトリーを精密定量法に利用するための研究は意外に少なく、1958年 Taylor-Marinenko<sup>27)~29)</sup> がフタル酸水素カリウムなどの NBS 標準試料の分析を行なったのが最初であり、このとき得られた精度 0.003% は現在までに分析で得られた最高のものである。わが国では吉森らが、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、亜硫酸、チオ硫酸ナトリウムの各溶液<sup>30)31)</sup>、塩化ナトリウム<sup>32)</sup>、重クロム酸カリウム<sup>31)</sup>、フタル酸水素カリウムおよび安息香酸<sup>33)</sup>、金属スズおよびジルカロイ中のスズ<sup>34)</sup> を分析し、最高 0.006% の精度を得ている。このような高い精度（0.01% 以下）は、質量（基準分銅）、電位差、電気抵抗、電池、時計など各種の標準器が完備した研究室で、分析の基本操作を忠実に実行して初めて得られるものであり、一般の研究室で容易に得られるものでない。とくに正確さをこの桁まで要求することは不可能といっても過言ではない。これらについては必読すべき吉森の総説<sup>35)</sup> がある。

標準物質を用いず物理的測定値だけから純度を求めうる本法は最も魅力的であるが、著者らは経験もなく電氣的基準器ももたないので、この方法による純度の定量は断念した。

## (3) 精密滴定法

ウラン（IV）の酸化反応に基づく純分定量は、適当な標準試料をもち、精密ひょう量に習熟すればわれわれにも実験できる方法のように考えられた。すなわち、金属ウランを多量にとり（たとえば 10g）、精密にひょう量した固体の重クロム酸カリウムを加えて反応させ、わずかな量のウラン（IV）またはクロム（VI）を重クロム酸カリウムまたは鉄（II）標準溶液で滴定すれば、滴定に伴う誤差を小さくすることができる。<sup>19)</sup>

この方法は比較法である点で前二者と異なり、できるだけ高純度で組成一定の重クロム酸カリウムを入手する必要がある。重クロム酸カリウムは一般に 0.02% 程度の水分が吸蔵されており、吸蔵水の除去は非常に困難であるといわれている。JIS の標準試薬<sup>26)</sup> は、調査の結果、あるメーカーが 1 バッチ 7 kg の規模で精製し、工業品検査所がチオ硫酸ナトリウムによる電位差滴定で純度を検定していることがわかった。純度は、そのときどきで 99.98% のものと 99.99% のものがあるが、もう 1 桁下まで実測されているときく。吉森ら<sup>30)</sup> は、純度 99.314% の重クロム酸カリウムを精製し、2 回の再結晶で 99.586%、5 回で 99.782% の純度を得ている。また、のちに Mallinckrodt Chem. Works の試薬で 99.9718 ± 0.0093%、JIS 標準試薬 2 種（99.99%）で 99.9828 ± 0.0082%、99.9850 ± 0.0063% の分析値を得ている。<sup>31)</sup> この際試料は乳ばちですりつぶし、110° で 2 昼夜乾燥後硫酸デシケーターで約 90 分間放冷し、クーロメトリーで定量している。吉森らはまた純度 99.924% の重クロム酸カリウムを 6 回ゾーン・メルティングを繰返して精製し、純度 99.990% のものを得ている。<sup>36)</sup> この生成物は、ごつごつしたかたまり（小結晶の集合体）であり、デシケーター中で 3.5 時間貯えたときの表面吸着水は 0.002% と報告されている。こ

の精製は1カラム10g程度と少量であること、偏析があることから、本使用目的には適合しない。

一つの方策として、JIS規格の重クロム酸カリウムを1バッチ確保し、吉森研究室の精密クーロメトリーでその純度および均一性の保証が得られれば、本目的のみならず各方面で非常に役立つものとする。とりあえずわれわれは、 $99.9773 \pm 0.0009\%$  という分析値が報告されているNBS 136b 重クロム酸カリウム標準試料および同960金属ウラン標準試料を入手してみることにした。

## 謝 辞

本標準試料の製作，表示値の決定にあたっては，日本原子力研究所東海研究所の核燃料・炉材料分析委員会における審議をはじめ多くの方々の有益なご助言，ご激励あるいはご協力をいただいた。特に記して深く感謝の意を表す。

## 1) 核燃料・炉材料等分析委員会

委員長：石森富太郎（原研）

委員：小田伸彬（日電），大西 寛（原研），笠松利夫（原燃工業），木村健二郎（日本分析研），須藤恵美子（金材技研），宗宮尚行（東大名誉教授），多田格三（東芝総研），中井敏夫（明星大），新見敬古（住金），西村耕一（住鋳），西谷隆夫（動燃），平野四蔵（東京写真大），水池 敦（名大），藁谷 尚（JNF），本島健次（原研），岸 肇（三菱金鋳）

幹事：橋谷 博（原研），中島篤之助（原研），星野 昭（原研）

## 2) 同委員会ウラン分析専門部会

部会長：大西 寛（原研）

専門委員：笠松利夫（原燃工業），黒羽敏明（古河電工），高橋保夫（理研），多田格三（東芝総研），堤 健一（動燃），中島篤之助（原研），西村耕一（住鋳），橋谷 博（原研）

幹事：星野 昭

3) 原料金属ウランの購入，加工に際しては，動力炉・核燃料開発事業団，古河電工の関係諸氏に技術的問題で討論していただいた。

4) 分光分析法による不純物元素の分析は分析センター高島教一郎氏が，銻素，コバルトは吉田秀世氏が，酸素は磯修一氏が分析した。また質量分析法による同位体比の測定は小森卓二博士および田村公子氏が行なった。

5) 酸化重量法による純分の直接定量その他で原子炉化学部田川博章博士のご協力，ご助言を得た。

6) 純分の直接精密定量，とくに精密電量滴定法については東京理科大学吉森孝良教授から有益なご教示，ご助言を得た。

## 文 献

- 1) 中島健太郎, 小泉益造, 鈴木正啓, 黒田正: 電気化学, 33, 122 (1965).
- 2) K.Nakajima, M.Koizumi, M.Suzuki, T.Kuroda: NSJ-Tr-72 (1966).
- 3) 核燃料・炉材料等分析委員会: "二酸化ウランの分析", JAERI 4053(1972)  
(日本原子力研究所).
- 4) J.H.Hill, C.J.Morris, J.W.Frazer: Analyst, 95, 215(1970).
- 5) Am.Chem.Soc.: "Nonstoichiometric compounds", P.58 (1963).
- 6) C.M.Lederer, J.M.Hollander, I.Perlman: "Table of Isotopes",  
(John Wiley & Sons, Inc., New York) (1967).
- 7) 化学と工業, 26, No.1(1973).
- 8) "Analytical Chemistry of Nuclear Fuels" Proceedings of a panel,  
IAEA(IAEA, Vienna, 1972).
- 9) 橋谷 博, 安達武雄: 分析化学, 21, 137R(1972)
- 10) W.Davies, W.Gray: Talanta, 11, 1203(1964); TRG Report 716  
(D)(1964).
- 11) J.Cherry: P.G.Report, 827(W)(1968).
- 12) A.R.Eberle, M.W.Lerner: NBL-247(1969).
- 13) A.R.Eberle, M.W.Lerner, O.G.Goldbeck, C.J.Rodden: NBL-252  
(1970).
- 14) C.R.Walker, O.A.Vita: Anal. Chim. Acta, 49, 391 (1970).
- 15) J.Corpel, F.Regnaud: ibid. 27, 36(1962).
- 16) G.C.Goode, J.Herrington, W.T.Jones: ibid., 37, 445(1967).
- 17) O.A.Vita, C.F.Trivisonno, C.R.Walker: GAT-471(1962).
- 18) R.A.Whiteker, D.W.Murphy: Anal. Chem., 39, 230(1967).
- 19) L.Pszonicki: Talanta, 13, 403 (1966).
- 20) J.Malinowski: ibid., 14, 263 (1967).
- 21) J.A.Duckitt, G.C.Goode: Analyst, 87, 121 (1962).
- 22) U.K.AEA report, PG720(S) (1966).
- 23) G.Gopala Rao, S. Raju Sagi: Talanta, 9, 715 (1962).
- 24) A.Tolk, W.A.Lingerak, T.A.Verheul-Klompaker: RCN-126(1970).
- 25) A.Brück, F.Lauer: Anal. Chim. Acta, 37, 325(1967).
- 26) JIS K8005(1966)
- 27) J.K.Taylor, S.W.Smith: J. Research Natl. Bur. Standards, 63A,  
153(1959).
- 28) G.Marinenko, J.K.Taylor: ibid., 67A, 31 (1963).