

JAERI-M
83-168

水銀ピクノメトリーによる ThO_2 および
(Th, U) O_2 微小球のかさ密度の高精度測定

1983年10月

山岸 滋・高橋 良寿・柴 是行

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 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-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

水銀ピクノメトリーによる ThO_2 および $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$
微小球のかさ密度の高精度測定

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

山岸 滋・高橋 良寿・柴 是行

(1983年9月22日受理)

水銀ピクノメトリーにより粒状試料の微小体積を精度よく測定するために、特殊比重びんを考案し、ガラスで製作した。その比重びんには唯一つの細い入口があるだけで、通常の比重びんを用いた測定における誤差の主要な原因であるテーパージョイント部を持っていない。加えて、その細い入口における水銀面の位置を顕微鏡で正確に測定し、基準位置からのずれに対する水銀量の補正を行った。この二つの改良により体積測定精度は向上し、誤差は 0.0001 cm^3 となった。 ThO_2 および $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 微小球のかさ密度の測定では、 1.5 g の試料で 0.01 g/cm^3 以下の誤差での測定ができた。このような高精度の測定により、微小球のかさ密度の製造バッチ内変動がその相対密度に依存するという興味ある知見を得た。

High Accuracy Measurements of Bulk Densities of ThO_2 and $(\text{Th,U})\text{O}_2$
Microspheres by Mercury Pycnometry

Shigeru YAMAGISHI, Yoshihisa TAKAHASHI and Koreyuki SHIBA

Department of Fuels and Materials Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received September 22, 1983)

To determine accurate volumes of granular samples by mercury pycnometry, a special pycnometer was designed and made of glass. It has only one narrow inlet and no taper-joint portion which introduces a main error into measurements by using ordinary pycnometers. In addition, the position of mercury surface at the narrow inlet was precisely observed by a microscope and corrections of mercury weight were made for the surface deviation from the standard. The above improvements decreased the error in volume measurements to 0.0001 cm^3 ; bulk densities of ThO_2 and $(\text{Th,U})\text{O}_2$ microspheres were determined within an error of 0.01 g/cm^3 for samples of 1.5 g. Such accurate measurements gave interesting information about the microsphere-density variation in production batches which depended on relative density of the microspheres.

Keywords: Mercury Pycnometry, Special Pycnometer, Accuracy,
Bulk Density, Microsphere, Volume Measurement, Correction,
Surface Deviation, Density Variation, Production Batch.

Contents

1. Introduction	1
2. Apparatus	2
3. Procedures	2
4. Calculations of volume and density of samples and errors in measurements	3
4.1 Equations of volume and density	3
4.2 Equations of errors	4
5. Evaluations of errors	6
5.1 Evaluations	6
5.2 Propriety of the evaluated errors	6
5.2.1 Reproducibility of volume measurements for a special pycnometer	6
(1) Reproducibility	6
(2) Effects of pressure and temperature	7
5.2.2 Reproducibility of volume- and density-measurements for the same ThO ₂ microspheres	7
5.3 Considerations of errors in measuring sample-volumes under other conditions	8
5.3.1 Effect of values of ΔW , ΔH and ΔT being different from the evaluated ones	8
5.3.2 Effect of times m for measuring residual volumes of pycnometers loaded with samples	8
5.3.3 Effect of pycnometer size	9
(1) Effect of volume	9
(2) Effect of inner diameter of inlets	9
6. Measurements of densities of (Th,U)O ₂ microspheres	10
6.1 Comparison with the densities measured by a buoyancy method using carbon tetrachloride	10
6.2 Density variation in production batches	10
7. Conclusions	11
Acknowledgements	11
References	11

目 次

1. はじめに	1
2. 装 置	2
3. 測定操作	2
4. 試料体積・密度および測定誤差の計算	3
4.1 体積・密度の式	3
4.2 測定誤差の式	4
5. 測定誤差の評価	6
5.1 評 価	6
5.2 評価した誤差の妥当性	6
5.2.1 比重びん容積測定の再現性	6
(1) 再現性	6
(2) 真空度および温度の影響	7
5.2.2 同一 ThO_2 粒子の体積・密度測定の再現性	7
5.3 測定条件が異なる場合の試料体積測定誤差についての考察	8
5.3.1 測定誤差 ΔW , ΔH , ΔT が評価した値と異なる場合の影響	8
5.3.2 試料装荷比重びんの残容積の測定回数の影響	8
5.3.3 比重びんサイズの影響	9
(1) 容積の影響	9
(2) 入口内径の影響	9
6. 各種 (Th, U) O_2 粒子の密度測定	10
6.1 四塩化炭素中浮力測定法による密度との比較	10
6.2 製造バッチ内密度変動	10
7. 結 論	11
謝 辞	11
参考文献	11

1. はじめに

一般に、セラミックスの場合、その焼結密度は製品の品質を左右する重要な特性の一つであり、製品の使用目的に合致している必要がある。筆者らは、被覆粒子燃料核用としての酸化トリウム (ThO_2) およびトリウム・ウラン混合二酸化物 ($(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$) の球状粒子をゾルゲル法で製造する研究を続けているが、その一環として、焼結密度の製造条件との関係を知り、それを制御することも研究目的の一つとしている。焼結密度には、試料中の開気孔を試料の一部と考える場合 (かさ密度) と考えない場合 (みかけ密度) があり、この両者とも試料の特性を示す重要なものである。

密度の測定法には種々の方法⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾があるが、かさ密度の測定法としては、試料体積が寸法測定より直接算出できる特殊な形状の場合を除いては、水銀置換法以外にない。みかけ密度の場合で、製造バッチ全体の密度を問題とする場合に適当なものは、置換法または浮力法である。筆者らは、できるだけ少ない試料で精度よく測定できる方法を採用するため置換法と浮力法の精度を比較検討した⁽⁶⁾。その結果、液体として四塩化炭素を用いて密度約 10 g/cm^3 の ThO_2 などの測定をする場合、浮力法では約 1 g (0.1 cm^3) の試料で 0.3% の精度が保証されるが、通常の比重びんを用いる置換法では、試料の出入口のテーパジョイント部のさし込み方の差による内容積の誤差が大きく、それが試料体積の測定誤差の主要な原因となり、 0.3% の精度で測定するには約 25 g (2.5 cm^3) の試料を必要とすることを明らかにした。

水銀を用いる置換法の場合も、同様のテーパジョイント付ガラス製比重びん⁽³⁾を用いれば、同様の誤差は避けられず、精度のよい測定のためには多量の試料を必要とすると考えられる。事実、内容積約 6.2 cm^3 のテーパジョイント付ガラス製水銀置換用比重びんの5回の測定値の標準偏差は 0.0016 cm^3 で非常に大きい⁽⁷⁾。この値の3倍を空容積の測定誤差とすると 0.3% の精度で試料体積測定をするには、約 2 cm^3 の試料を必要とすることになる。この他、容量法により水銀置換体積を求める方法⁽⁴⁾⁽⁵⁾でも試料の出入口のジョイント、バルブなどのシール部から同様の誤差が発生する。

筆者らは、 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 球状粒子の密度を水銀置換法で精度よく測定するために、①テーパジョイント部のない特殊比重びんを用い、水銀出入口と試料出入口とを兼用させること、②水銀を満たした場合の水銀面の位置を顕微鏡で精度よく測定し、基準位置まで水銀を満たした状態への補正をすること、の新しい二つの方法を導入した。これにより、試料体積の測定誤差を 0.0001 cm^3 とし、高精度密度測定を可能とした。この方法により、 ThO_2 および $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 燃料核の開気孔を含む試料密度 (かさ密度) を測定し、理論密度に対する比 (以下、相対密度という) の大小と製造バッチ内の密度変動の大小との関係についても新しい知見を得た。

2. 装 置

使用した特殊比重びんは、パイレックスガラス製で、Fig. 1に示すような形状のもので、長さ約85mmの細い脚部と内容積（約1.4 cm³）の大部分を占める頭部から成り、頭部には取扱用フックがついている。脚部の大部分の内径は約2 mmであるが、先端部約2 mmの部分では入口内径約1 mmになるようにしぼってある。これは、測定精度を上げるために、筆者らの測定対象とした(Th, U)O₂粒子の最大径約1 mmに合わせて、できるだけ細くしたためである。他の部分が太いのは、試料の装荷をスムーズにするためである。Fig. 2は比重びんへ水銀を出し入れする装置を示す。矢印で示した2つのテーパジョイント部の回転により、比重びん内部の排気および内部への水銀の流入・流出を可能としている。

秤量にはMettler社製B5型直示天秤（最小読取値0.1 mg）を、比重びん入口での水銀面の位置測定にはオリンパス光学工業（株）製SZ-Tr型実体顕微鏡を使用した。水銀は硝酸、水、アセトンで洗浄したものをを用いた。水銀温度の測定は直接できないので装置の水銀溜近く的气氛をもって替えた。全測定中の温度変動を極力避けるために、Fig. 2の装置、天秤、顕微鏡は同じ部屋のなるべく近い場所に配置した。

3. 測 定 操 作

測定操作を順を追って述べる。

(A) 比重びん内容積の測定

- (1) 空の比重びんの重量〔W₁〕を測定する。
- (2) 比重びんを装置にセットし、回転部の操作により入口部が水銀についていない状態にして1.33 Pa (1 × 10⁻² mmHg)以下まで排気する。
- (3) 回転部を操作して比重びん入口を水銀につけ、装置内に大気を少しずりリークさせ、比重びんに水銀を満たす。この時の温度〔T₂〕を読み取る。
- (4) 水銀を満たした比重びんを取り出し、比重びん入口の水銀面位置の入口先端よりのずれ〔H₂〕を測定する。
- (5) (比重びん+水銀)の重量〔W₂〕を測定する。
- (6) 水銀入り比重びんを装置にセットし、入口を水銀面につけて系内を充分(2)の圧力以下に排気する。
- (7) 比重びん入口を装置内の水銀面より離れたのち、系内を大気圧に戻す。
- (8) 比重びんを取り出す。この時にびん内に若干水銀が残る場合があるが、その場合には、手で振ることにより慣性を利用して排出する。
- (9) 比重びん内容積として数回の測定の平均値を用いる場合は(1)~(8)を繰返す。

2. 装 置

使用した特殊比重びんは、パイレックスガラス製で、Fig. 1に示すような形状のもので、長さ約85mmの細い脚部と内容積（約1.4 cm³）の大部分を占める頭部から成り、頭部には取扱用フックがついている。脚部の大部分の内径は約2 mmであるが、先端部約2 mmの部分では入口内径約1 mmになるようにしぼってある。これは、測定精度を上げるために、筆者らの測定対象とした(Th, U)O₂粒子の最大径約1 mmに合わせて、できるだけ細くしたためである。他の部分が太いのは、試料の装荷をスムーズにするためである。Fig. 2は比重びんへ水銀を出し入れする装置を示す。矢印で示した2つのテーパジョイント部の回転により、比重びん内部の排気および内部への水銀の流入・流出を可能としている。

秤量にはMettler社製B5型直示天秤（最小読取値0.1 mg）を、比重びん入口での水銀面の位置測定にはオリンパス光学工業（株）製SZ-Tr型実体顕微鏡を使用した。水銀は硝酸、水、アセトンで洗浄したものをを用いた。水銀温度の測定は直接できないので装置の水銀溜近く的气氛をもって替えた。全測定中の温度変動を極力避けるために、Fig. 2の装置、天秤、顕微鏡は同じ部屋のなるべく近い場所に配置した。

3. 測 定 操 作

測定操作を順を追って述べる。

(A) 比重びん内容積の測定

- (1) 空の比重びんの重量〔W₁〕を測定する。
- (2) 比重びんを装置にセットし、回転部の操作により入口部が水銀についていない状態にして1.33 Pa (1 × 10⁻² mm Hg)以下まで排気する。
- (3) 回転部を操作して比重びん入口を水銀につけ、装置内に大気を少しずりリークさせ、比重びんに水銀を満たす。この時の温度〔T₁〕を読み取る。
- (4) 水銀を満たした比重びんを取り出し、比重びん入口の水銀面位置の入口先端よりのずれ〔H₁〕を測定する。
- (5) (比重びん+水銀)の重量〔W₂〕を測定する。
- (6) 水銀入り比重びんを装置にセットし、入口を水銀面につけて系内を充分(2)の圧力以下に排気する。
- (7) 比重びん入口を装置内の水銀面より離れたのち、系内を大気圧に戻す。
- (8) 比重びんを取り出す。この時にびん内に若干水銀が残る場合があるが、その場合には、手で振ることにより慣性を利用して排出する。
- (9) 比重びん内容積として数回の測定の平均値を用いる場合は(1)~(8)を繰返す。

(B) 試料重量および比重びんに試料を入れた残りの空間の容積の測定

- (10) 空の比重びん重量〔 W_1 〕を測定する。
- (11) 試料を比重びんに入れ、全重量〔 W_2 〕を測定する。
(試料を比重びんに入れる時、比重びんと同じ内外径の足を持つロートをチューブで入口に固定して用いると便利である。)
- (12) (2), (3)と同操作をし、温度〔 T_2 〕を読み取る。
- (13) (4)と同操作をし、ずれ〔 H_2 〕を測定する。
- (14) (比重びん+試料+水銀)の重量〔 W_3 〕を測定する。
- (15) (6)と同様の操作により水銀を排出する。この時、水銀の大部分を排出するが試料は排出しないようにする。
- (16) (7), (8)と同操作をし、試料と残りの水銀を排出する。

4. 試料体積・密度および測定誤差の計算

4.1 体積・密度の式

比重びん空重量を W_1
 比重びんに水銀を満たした時の重量を W_2
 その時の水銀面の入口先端からのずれを H_2
 その時の温度を T_2
 比重びんに試料を入れた時の重量を W_3
 試料を入れた比重びんに水銀を満たした時の重量を W_4
 その時の水銀面の入口先端からのずれを H_4
 その時の温度を T_4
 温度 T の水銀の密度を $\rho_m(T)$
 水銀のずれが H である場合、 $H=0$ から $H=H$ の部分を満たすに要する補正水銀重量を… $f(H)$
 とし、また、測定操作(4)の時に、その圧力で比重びん内の気体が大気圧に圧縮されてできる極小気泡の体積、比重びん容積の温度変化および試料体積の温度変化を無視すると、次の一連の式が成立する。

試料体積 V_s は、比重びんの空容積 V_t と試料を入れた比重びんの残りの容積 V_r を測定し、 $V_s = V_t - V_r$ の関係により計算される。この V_t および V_r は、

$$V_t = \frac{W_2 - W_1 + f(H_2)}{\rho_m(T_2)} \quad (1)$$

$$V_r = \frac{W_4 - W_3 + f(H_4)}{\rho_m(T_4)} \quad (2)$$

(B) 試料重量および比重びんに試料を入れた残りの空間の容積の測定

- (10) 空の比重びん重量〔 W_1 〕を測定する。
- (11) 試料を比重びんに入れ、全重量〔 W_2 〕を測定する。
(試料を比重びんに入れる時、比重びんと同じ内外径の足を持つロートをチューブで入口に固定して用いると便利である。)
- (12) (2), (3)と同操作をし、温度〔 T_2 〕を読み取る。
- (13) (4)と同操作をし、ずれ〔 H_2 〕を測定する。
- (14) (比重びん+試料+水銀)の重量〔 W_3 〕を測定する。
- (15) (6)と同様の操作により水銀を排出する。この時、水銀の大部分を排出するが試料は排出しないようにする。
- (16) (7), (8)と同操作をし、試料と残りの水銀を排出する。

4. 試料体積・密度および測定誤差の計算

4.1 体積・密度の式

比重びん空重量を W_1
 比重びんに水銀を満した時の重量を W_2
 その時の水銀面の入口先端からのずれを H_2
 その時の温度を T_2
 比重びんに試料を入れた時の重量を W_3
 試料を入れた比重びんに水銀を満した時の重量を W_4
 その時の水銀面の入口先端からのずれを H_4
 その時の温度を T_4
 温度 T の水銀の密度を $\rho_m(T)$
 水銀のずれが H である場合、 $H=0$ から $H=H$ の部分を満たすに要する補正水銀重量を… $f(H)$
 とし、また、測定操作(4)の時に、その圧力で比重びん内の気体が大気圧に圧縮されてできる微小気泡の体積、比重びん容積の温度変化および試料体積の温度変化を無視すると、次の一連の式が成立する。

試料体積 V_s は、比重びんの空容積 V_t と試料を入れた比重びんの残りの容積 V_r を測定し、
 $V_s = V_t - V_r$ の関係により計算される。この V_t および V_r は、

$$V_t = \frac{W_2 - W_1 + f(H_2)}{\rho_m(T_2)} \quad (1)$$

$$V_r = \frac{W_4 - W_3 + f(H_4)}{\rho_m(T_4)} \quad (2)$$

のように表わされる。多くの場合、 V_t の値として、 n 回の測定の平均値 \bar{V}_t を用いる。この場合、 V_t の各測定値を $(V_t)_i$ と記すと、 \bar{V}_t は

$$\bar{V}_t = \frac{\sum_{i=1}^n (V_t)_i}{n} \quad (3)$$

で表わされる。従って試料体積 V_s は

$$V_s = \bar{V}_t - V_r \quad (4)$$

で計算される。また、試料重量 W_s 、試料密度 ρ_s は

$$W_s = W_3 - W_1 \quad (5)$$

$$\rho_s = W_s / V_s \quad (6)$$

であるので、⑥式に④⑤式を代入した形の式で ρ_s は求められる。

以上の式を用いて、 V_t 、 V_s 、 ρ_s を計算するには、 $f(H)$ 、 $\rho_m(T)$ の関係式が既知でなければならない。温度 T の水銀密度 $\rho_m(T)$ には、文献(8)の値を用いた。文献の $T=10\sim 35^\circ\text{C}$ の範囲の値は、 T を $[\text{C}]$ 単位、 $\rho_m(T)$ を g/cm^3 単位でとると

$$\rho_m(T) = 13.595048 - 2.4672 \times 10^{-3}T + 1.328 \times 10^{-7}T^2 + 2.87 \times 10^{-9}T^3 \quad (7)$$

で表わされる。 $f(H)$ については実験により求めた。Fig. 1の比重びんについて、同じ圧力(1.33 Pa)まで排気後水銀を満したときの重量 W_2 (g)と水銀表面のずれ H (mm)の5回の測定結果をFig. 3に示す。このプロットにフィットさせた2次式を基準位置($H=0$)への補正水銀重量 $f(H)$ の形に整理した式は、 H をmm単位、 $f(H)$ をg単位でとると

$$f(H) = 0.01158H + 0.00351H^2 \quad (8)$$

であった。以上の①～⑧式に $W_1 \sim W_4$ 、 H_2 、 H_4 、 T_2 、 T_4 の測定値を入れれば、比重びん容積 V_t 、試料体積 V_s 、試料密度 ρ_s が計算できる。

4.2 測定誤差の式

$W_1 \sim W_4$ の秤量誤差を ΔW ,

H_2 、 H_4 の読取誤差を ΔH ,

T_2 、 T_4 の測定値と H 測定時の実際の水銀温度の誤差を ΔT ,

ΔH に基づく補正水銀重量 $f(H)$ の誤差を $\Delta f(H)$,

ΔT に基づく水銀密度の誤差を $\Delta \rho_m(T)$

とすると、 V_t の誤差 ΔV_t は①式の関係より

$$\Delta V_t = V_t \sqrt{\frac{2\Delta W^2 + \Delta f(H_2)^2}{\{V_t \cdot \rho_m(T_2)\}^2} + \left(\frac{\Delta \rho_m(T_2)}{\rho_m(T_2)}\right)^2} \quad (9)$$

と表わされる。これに $\Delta f(H) = \Delta H \cdot f'(H)$, $\Delta \rho_m(T) = \Delta T \cdot \rho'_m(T)$ を入れると、次のように整理される。

$$\Delta V_t = \frac{\sqrt{2\Delta W^2 + \{\Delta H \cdot f'(H_2)\}^2 + \{V_t \cdot \Delta T \cdot \rho'_m(T_2)\}^2}}{\rho_m(T_2)} \quad (10)$$

同様に、 V_r の誤差 ΔV_r は次のようになる。

$$\Delta V_r = \frac{\sqrt{2\Delta W^2 + \{\Delta H \cdot f'(H_4)\}^2 + \{V_r \cdot \Delta T \cdot \rho'_m(T_4)\}^2}}{\rho_m(T_4)} \quad (11)$$

また、 \bar{V}_t の誤差 $\Delta \bar{V}_t$ は、 V_t の各測定値の誤差を $(\Delta V_t)_i$ と記せば次のように表わせる。

$$\Delta \bar{V}_t = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta V_t)_i^2}}{n} \quad (12)$$

また、 V_s の誤差 ΔV_s は④式の関係から

$$\Delta V_s = \sqrt{\Delta \bar{V}_t^2 + \Delta V_r^2} \quad (13)$$

と表わせ、 ρ_s の誤差 $\Delta \rho_s$ は、⑤、⑥の関係より

$$\Delta \rho_s = \rho_s \sqrt{\left(\frac{\sqrt{2} \cdot \Delta W}{W_s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_s}{V_s}\right)^2} \quad (14)$$

であり、これは次のように整理される。

$$\Delta \rho_s = \frac{\sqrt{2\Delta W^2 + \{\rho_s \cdot \Delta V_s\}^2}}{V_s} \quad (15)$$

以上の⑩～⑮式に各測定値 ($W_1 \sim W_4$, H_2 , H_4 , T_2 , T_4) とその誤差として評価した値 (ΔW , ΔH , ΔT) を入れれば、 $\Delta \bar{V}_t$, ΔV_s , $\Delta \rho_s$ などが計算できる。

$T_2 = T_4 = T$, $H_2 = H_4 = H$ の場合には、上の各式は次のように整理される。 V_t の各測定値 $(V_t)_i$ はほぼ等しく、それらの誤差もほぼ等しいので、

$$\Delta \bar{V}_t = \frac{\Delta V_t}{\sqrt{n}} \quad (16)$$

と近似でき、⑩⑮式より、 $\Delta \bar{V}_t$ が計算できる。また ΔV_s は、

$$\Delta V_s = \sqrt{\frac{\Delta V_t^2}{n} + \Delta V_r^2} \quad (17)$$

となり、これを整理した次式で計算できる。

$$\Delta V_s = \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{n} + 1\right) [2\Delta W^2 + \{\Delta H \cdot f'(H)\}^2] + \{\Delta T \cdot \rho'_m(T)\}^2 \left\{ \frac{V_t^2}{n} + (V_t - V_s)^2 \right\}}}{\rho_m(T)} \quad (18)$$

また、 $\Delta \rho_s$ は⑭式を⑮式に代入した式で計算できる。一方、 V_r の測定も m 回繰返した場合の ΔV_s は、同様にして次のように導かれる。

$$\Delta V_s = \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{m}\right) [2\Delta W^2 + \{\Delta H \cdot f'(H)\}^2] + \{\Delta T \cdot \rho'_m(T)\}^2 \left\{ \frac{V_t^2}{n} + \frac{(V_t - V_s)^2}{m} \right\}}}{\rho_m(T)} \quad (19)$$

5. 測定誤差の評価

5.1 評価

筆者らの測定条件では、秤量誤差 ΔW は 0.3 mg、水銀面のずれの読取誤差 ΔH は 0.1 mm、温度の誤差 ΔT は 0.3 K が最大であると評価できる。この評価の妥当性を後で検証するため、後述の実測条件に近い $T = 24^\circ\text{C}$ 、 $H = 0.2$ mm、 $\rho_s = 10$ g/cm³ のモデル条件で、Fig. 1 の比重びん ($V_t = 1.42578$ cm³) を用いて体積、密度の測定をした場合の誤差を計算した。Table 1 は、比重びん容積測定回数 n を 1, 2, 3, 5, 10 に変えた場合の比重びん容積測定誤差 $\Delta \bar{V}_t$ と試料体積測定誤差 ΔV_s を⑩～⑬式を用いて計算した結果である。 ΔV_s については、試料体積 V_s が 0.01, 0.1, および 1 cm³ の 3 ケースについて計算をしている。これらの結果より、①試料体積が小さくなると体積測定誤差は悪くなるが、その程度はわずかであること、②比重びん容積測定を数回行いその平均値を用いるならば、試料を用いた測定 (V_r の測定) を 1 回行うだけでも 0.01 cm³ の試料体積が 0.0001 cm³ の誤差で測定できること、がわかる。Fig. 4 は、 $\rho_s = 10$ g/cm³ の試料の密度測定誤差を、⑮⑯式を用いて計算した結果である。これより、密度約 10 g/cm³ の試料の場合 1.5 g の試料で 0.01 g/cm³、1 g でも 0.02 g/cm³ 未満の誤差での密度測定が可能であることがわかる。

5.2 評価した誤差の妥当性

5.2.1 比重びん容積測定の再現性

$$\Delta V_s = \sqrt{\frac{\Delta V_t^2}{n} + \Delta V_r^2} \quad (17)$$

となり、これを整理した次式で計算できる。

$$\Delta V_s = \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{n} + 1\right) [2\Delta W^2 + \{\Delta H \cdot f'(H)\}^2] + \{\Delta T \cdot \rho'_m(T)\}^2 \left\{ \frac{V_t^2}{n} + (V_t - V_s)^2 \right\}}}{\rho_m(T)} \quad (18)$$

また、 $\Delta \rho_s$ は⑩式を⑮式に代入した式で計算できる。一方、 V_r の測定も m 回繰返した場合の ΔV_s は、同様にして次のように導かれる。

$$\Delta V_s = \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{m}\right) [2\Delta W^2 + \{\Delta H \cdot f'(H)\}^2] + \{\Delta T \cdot \rho'_m(T)\}^2 \left\{ \frac{V_t^2}{n} + \frac{(V_t - V_s)^2}{m} \right\}}}{\rho_m(T)} \quad (19)$$

5. 測定誤差の評価

5.1 評価

筆者らの測定条件では、秤量誤差 ΔW は 0.3 mg、水銀面のずれの読取誤差 ΔH は 0.1 mm、温度の誤差 ΔT は 0.3 K が最大であると評価できる。この評価の妥当性を後で検証するため、後述の実測条件に近い $T = 24^\circ\text{C}$ 、 $H = 0.2$ mm、 $\rho_s = 10$ g/cm³ のモデル条件で、Fig. 1 の比重びん ($V_t = 1.42578$ cm³) を用いて体積、密度の測定をした場合の誤差を計算した。Table 1 は、比重びん容積測定回数 n を 1, 2, 3, 5, 10 に変えた場合の比重びん容積測定誤差 $\Delta \bar{V}_t$ と試料体積測定誤差 ΔV_s を⑩～⑬式を用いて計算した結果である。 ΔV_s については、試料体積 V_s が 0.01, 0.1, および 1 cm³ の 3 ケースについて計算をしている。これらの結果より、①試料体積が小さくなると体積測定誤差は悪くなるが、その程度はわずかであること、②比重びん容積測定を数回行いその平均値を用いるならば、試料を用いた測定 (V_r の測定) を 1 回行うだけでも 0.01 cm³ の試料体積が 0.0001 cm³ の誤差で測定できること、がわかる。Fig. 4 は、 $\rho_s = 10$ g/cm³ の試料の密度測定誤差を、⑮⑯式を用いて計算した結果である。これより、密度約 10 g/cm³ の試料の場合 1.5 g の試料で 0.01 g/cm³、1 g でも 0.02 g/cm³ 未満の誤差での密度測定が可能であることがわかる。

5.2 評価した誤差の妥当性

5.2.1 比重びん容積測定の再現性

(1) 再現性

比重びんに水銀を満たす前の真空度を $13.3 \sim 0.13 \text{ Pa}$ の間で変えて比重びん容積 V_t を測定した結果を Table 2 に示す。各真空度 (圧力) での再現性はよいことがわかる。また、後述のように真空度の影響の無視できる 1.33 Pa 以下の 11 ケの測定値の平均は 1.425783 cm^3 で標準偏差 σ_{n-1} は 0.000037 cm^3 であった。測定値の 99.74% が入ると推定される $\pm 3\sigma_{n-1}$ の範囲は $\pm 0.00011 \text{ cm}^3$ であった。後者は、Table 1 の $n=1$ のケースと比較すべきものであり、それより小さいことがわかる。これより、 ΔW , ΔH , ΔT についての前述の評価は過小でないといえる。

(2) 真空度および温度の影響

Table 2 において、水銀を満たす前の真空度 (圧力) の影響についてみると、 13.3 Pa の場合には明らかに閉じ込められた極小気泡 (計算上の体積は 0.00019 cm^3) が無視できなくなり、比重びん容積が小さめに出ているが、 1.33 Pa 以下の場合はその影響は無視でき、誤差範囲で一致している。従って、 1.33 Pa 以下まで排気すれば充分といえる。

一方、温度変化に伴う比重びん容積の変化率を Pyrex ガラスの線膨張係数 $36 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (9) より計算すると、 $0.0000154 \text{ cm}^3/\text{K}$ である。従って、 V_t および V_r を測定する時の温度 T_t および T_r の差が数 K 以内であれば、その温度差による V_t の変化の補正はする必要がないといえる。

5.2.2 同一 ThO_2 粒子の体積・密度測定の再現性

ThO_2 粒子のような粒子状試料の体積・密度測定の再現性を調べるために、全く同一の直径 0.5 mm の ThO_2 粒子 1.5142 g について 9 回の測定を繰返した。実際の操作は次のようにした。比重びん容積測定のために 3. の操作 (1)~(8) を 2 回 ($n=2$) 繰返したのち操作 (10)~(11) を行い、続いて (12)~(15) を 9 回繰返した。各回の操作 (15) においては、比重びん内に一部の水銀が球状の魂として残るが、 ThO_2 粒子は水銀とは分離され露出した状態であるので水銀の残留は実験の妨害とはならないと考えられる。また、操作 (2) および (12) における真空度は 1.33 Pa にそろえた。Table 3 は、9 回の測定結果である。試料体積の平均値は 0.158253 cm^3 で標準偏差 σ_{n-1} は、 0.000043 cm^3 であった。99.74% の測定値が入ると推定される $\pm 3\sigma_{n-1}$ の範囲は $\pm 0.00013 \text{ cm}^3$ と計算された。後者は Table 1 の $n=2$ のケースと比較すべきものであり、それより小さいことがわかる。一方、試料密度の平均値は 9.5681 g/cm^3 で標準偏差 σ_{n-1} は 0.0026 g/cm^3 であった。上と同様に $\pm 3\sigma_{n-1}$ を計算すると $\pm 0.0081 \text{ g/cm}^3$ であった。後者は Fig. 4 の $n=2$ の曲線の $W_s \doteq 1.5 \text{ g}$ における誤差 (厳密には $\rho_s = 9.568 \text{ g/cm}^3$ の条件で同様に計算した誤差、 0.010 g/cm^3) より小さいことがわかる。なお、上述の誤差は、この試料を 1 回測定する場合、つまり $n=2$, $m=1$ の場合の測定誤差であり、9 回測定 ($m=9$) した上述の平均値の誤差はその $1/\sqrt{m}$ つまり $\frac{1}{3}$ の 0.000043 cm^3 , 0.0026 g/cm^3 である。

以上の結果からも、 ΔW , ΔH , ΔT についての前述の評価は妥当である。従って本比重びんを用いれば、 0.0001 cm^3 の誤差での試料体積測定が可能であり、密度約 10 g/cm^3 の試料の場合、 1.5 g の試料で、 0.010 g/cm^3 以下の誤差で密度測定が可能であると結論できる。

5.3 測定条件が異なる場合の試料体積測定誤差についての考察

ピクノメトリーによる密度の測定誤差は、重量測定誤差と体積測定誤差とに依存するが、一般的に前者の寄与は後者に比べてはるかに小さい。本測定条件で妥当と評価された個々の誤差 ($\Delta W = 0.3 \text{ mg}$, $\Delta H = 0.1 \text{ mm}$, $\Delta T = 0.3 \text{ K}$) に基づいて計算された Fig. 4 の $n = 1$, $W_s = 0.1 \text{ g}$ の場合を例にとると、重量・体積・密度測定 of 相対誤差はそれぞれ、0.04%, 1.80%, 1.85% で、密度測定誤差はほとんど体積測定誤差に依存していることがわかる。従って、ここでは、測定条件を変えた場合の体積測定誤差について考察する。

5.3.1 測定誤差 ΔW , ΔH , ΔT が評価した値と異なる場合の影響

筆者らの測定条件下で測定する場合には、 ΔW , ΔH , ΔT についての前述の評価は妥当なものであるが、条件が変れば測定精度は当然変る。ここでは、Fig. 1 の比重びんを用いて、他の条件で測定した場合について検討する。⑩～⑱式において、 ΔW , ΔH , ΔT のいずれもが X 倍になると、 ΔV_t , ΔV_r , $\Delta \bar{V}_t$, ΔV_s , $\Delta \rho_s$ のいずれもが X 倍になることが容易に理解できる。一方、 ΔW , ΔH , ΔT のいずれか一つが 5.1 で評価した値の $\frac{1}{2}$ または 2 倍になった場合の ΔV_s を、Table 1 と同条件で計算したのが Table 4 である。これより、5.1 で評価した値の付近では、 $\Delta H > \Delta T > \Delta W$ の順に ΔV_s への影響が大きいことがわかる。従って H の測定精度をさらに上げることは重要である。換言すれば、一般の比重びんにおいても、水銀表面のずれの補正を精密に行うことが精度向上のために重要であると指摘できる。

5.3.2 試料装荷比重びんの残容積の測定回数の影響

比重びん空容積 V_t を n 回測定し、試料入比重びんの残容積 V_r を 1 回測定する通常の場合の n の影響については、すでに Table 1 に示した通りである。ここでは、試料入比重びんの残容積 V_r も複数回 (m 回) 測定する場合の試料体積測定誤差 ΔV_s について検討する。 V_t , V_r 共 X 回測定する ($n = m = X$) 場合を $n = m = 1$ の場合と比べると、 $\Delta \bar{V}_t$ および $\Delta \bar{V}_r$ (V_r の平均値の誤差) は共に $1/\sqrt{x}$ 倍になり ΔV_s も $1/\sqrt{x}$ 倍になることが⑩⑰式より容易に類推できる。つまり V_t , V_r を各 10 回測定しても ΔV_s は約 $\frac{1}{3}$ にしか減らないことがわかる。

また、 V_s が V_t に比べて非常に小さい場合に限って考えてみると、⑱式において $V_t - V_s \doteq V_t$ と近似できるので、一般的に

$$\Delta V_s (n=n, m=m) \doteq \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right)} \cdot \Delta V_s (n=m=1) \quad (20)$$

と記すことができる。さらに、 $n = m = 1$ の場合には、 $\Delta V_t \doteq \Delta V_r$ であり、 $\Delta V_s \doteq \sqrt{2} \Delta V_t$ であるので、

$$\Delta V_s (n=n, m=m) \doteq \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}} \cdot \Delta V_t (n=1) \quad (21)$$

の関係が成立する。これは、5.2.1 のようにして $n = 1$ の場合の比重びん容積測定誤差 ΔV_t がわかっていると、その測定を n 回、試料を入れた残りの容積 V_r の測定を同一試料について

m回行い、それぞれの平均値を用いて求めた試料体積の誤差は $(\frac{1}{n} + \frac{1}{m}) \Delta V_t$ で与えられるということである。5.2.2では、 $\Delta V_s \ll \Delta V_t$ 、 $n=2$ 、 $m=1$ の条件で試料体積を測定した場合の誤差の大きさを実験的に求め、 0.00013 cm^3 の結果を得ている。一方、5.2.1で求めた ΔV_t は 0.00011 cm^3 である。この値を⑩式に入れて5.2.2の場合の誤差を計算すると、 0.00013 cm^3 となり、上述の実験で求めた誤差と一致していることがわかる。

次に全測定回数 ($n+m$) を一定とした場合に、 n と m をどう割り当てると ΔV_s が最小になるかを検討する。⑩式より、 $V_s \ll V_t$ の場合には $(\frac{1}{n} + \frac{1}{m})$ を最小にする場合、つまり $n=m$ の場合に ΔV_s が最小となることがわかる。また、 V_s が大きくなるに従って m を $(n+m)/2$ より小さくした場合に ΔV_s が最小となる。ここで極端な例として、 $n=1$ で $m \neq 1$ の場合と $n \neq 1$ で $m=1$ の場合を比較すると、 $V_s \ll V_t$ の場合には ΔV_s はほぼ同じであるが V_s が大きいと前者の方が後者の場合より ΔV_s が大きい。つまり、試料を用いた V_t の測定を多くする方が測定精度が悪いことがわかる。Table 5 は $(n+m) = 2 \sim 20$ の場合について、以上の比較計算をした結果を示したものである。

5.3.3 比重びんサイズの影響

以上の検討は、Fig. 1 に示した内容積 1.42578 cm^3 の比重びんを用いて測定する場合についてのものである。ここでは、比重びんの形状が異なる場合について検討する。形状のうち測定精度に影響するのは、内容積 V_t と入口部内径 d である。

(1) 容積の影響

Fig. 1 の比重びんと入口の状態は同じであるが V_t の大きさが異なる場合について検討する。この場合、補正水銀重量 $f(H)$ は同じ⑧式で与えられる。⑩式を用いて V_t のみを変えた場合の ΔV_s を計算した結果が Fig. 5 である。この場合、 ΔW 、 ΔH 、 ΔT としては先に評価した値を用い $T=24^\circ\text{C}$ 、 $V_s=0.1 \text{ cm}^3$ 、 $m=1$ 、 $n=1$ または 3 の場合について計算している。これより、 0.1 cm^3 の試料を入れる限界と思われる 0.3 cm^3 まで V_t を小さくしても、試料体積測定誤差 ΔV_s は、Fig. 1 のものに比べて約 $\frac{4}{5}$ になるにすぎず、精度はさほど向上しないことがわかる。

(2) 入口内径の影響

ここでは、 V_t は Fig. 1 のものと同じ 1.42578 cm^3 で入口内径 d が異なる場合について検討する。入口部の水銀表面の関係する部分の内径が一様に d であるとする、補正水銀重量 $f(H)$ は、 $f(H) = \pi d^2 H \rho_m(T) / 4$ で与えられる。従って、 $f'(H) = \pi d^2 \rho_m(T) / 4$ である。 d を大きくすると、 $f(H)$ は大きくなる。⑩式において $f'(H)$ が大きくなると ΔV_s は大きくなる。どの程度大きくなるかを計算した例が Fig. 6 である。この場合、 ΔW 、 ΔH 、 ΔT 、としては先に評価した 0.3 mg 、 0.1 mm 、 0.3 K を用い、 $T=24^\circ\text{C}$ 、 $V_s=0.1 \text{ cm}^3$ 、 $m=1$ 、 $n=1$ または 3 の場合について計算している。入口内径 d を小さくすれば、試料体積測定精度は向上するが、内部の排気の点で不利になる面もある。また、実際の試料の出入も困難となるので Fig. 1 のものの程度 ($d \approx 1 \text{ mm}$) が限度と考えられる。

6. 各種(Th, U) O₂ 粒子の密度測定

6.1 四塩化炭素中浮力測定法による密度との比較

筆者らの製造した直径0.5または1mmの各種のTh_{1-x}U_xO₂粒子⁽¹⁰⁾の密度を、前述の装置を用いてn=5, m=1の条件で測定した。その密度 ρ_1 と四塩化炭素中浮力測定法⁽⁶⁾により求めた密度 ρ_2 とをTable 6に示す。 ρ_1 の誤差 $\Delta\rho_1$ は、先に評価した ΔW , ΔH , ΔT を用いて⑩-⑮式により計算したものであり、 ρ_2 の誤差 $\Delta\rho_2$ も文献(6)において評価した誤差より計算したものである。水銀の浸透しない開気孔にも四塩化炭素は浸透するので、理論上は $\rho_1 > \rho_2$ となることはあり得ない。この観点で比較すると、ほとんどの試料において ρ_1 と ρ_2 は近い値を示すにもかかわらず、誤差範囲をこえて ρ_1 が ρ_2 より大きい測定値は1組もないことがわかる。これは、両方法の測定誤差の小さいことが過小評価の結果でないことを示すものである。

6.2 製造バッチ内密度変動

5.2.2の検討の結果、密度10g/cm³前後の(Th, U)O₂系試料の場合、1.5g程度の試料を用いれば、0.01g/cm³の誤差で密度測定が可能であることが明らかとなった。この確認の目的で、ThO₂粒子(G 412 S)とTh_{0.792}U_{0.208}O₂粒子(G 458 S)を例にとって、同じ試料について試料重量を変えて密度を測定した結果がFig. 7である。この場合、 V_1 は、2回の測定の平均値を用いた。図中の直線は、各測定値について先に評価した ΔW , ΔH , ΔT と⑩~⑮式を用いて計算した誤差の重みをつけて重量平均した値を示す。曲線は、その平均値を ρ_s として用い、Fig. 4のn=2の場合と同様の条件での $\Delta\rho_s$ を計算し、 $\rho_s \pm \Delta\rho_s$ を示したものである。これより大部分の測定値は誤差内で一致しているといえる。しかし、一部の測定値は明らかに誤差をこえてはズレている。この原因は、製造バッチ内での粒子密度変動にあると考えられる。そうであれば、試料量が少ない場合にはズレた測定値が出やすく、試料が多くなるにつれてズレた値が出にくくなる。Fig. 7の例では両試料ともその傾向がみられるが、相対密度の低いThO₂粒子の場合には試料量が多い領域まで、ズレた値が出ている。そこで相対密度とバッチ内変動の大小の関連を次のように検討した。

直径0.5mmのThO₂粒子と(Th, U)O₂粒子について相対密度の大小2種、合計4種の粒子をTable 6の中から選び、それぞれについて約1.5gの試料10組について密度を測定した。その結果をTable 7に示す。Uの有無に関係なく、相対密度の高い(約99% T. D)両試料(G 454 S, G 458 S)の場合、測定値は誤差範囲内で一致している。それに対して、相対密度の低い試料では明らかに誤差の幅をこえて分散している。各試料の測定値の変動係数を相対密度に対してプロットしたのがFig. 8である。明らかに相対密度の低いものほど変動係数は大きく、製造バッチ内での密度変動が大きいことがわかる。

7. 結 論

(1) 水銀置換体積を求めて試料密度を精度よく測定するための粒状試料用特殊比重びんを考案した。

(2) その考案の内容は、試料出入口と水銀出入口とを共通にすることにより、誤差の主原因であったすり合わせ部分をなくしたことである。また、入口の内径を小さくした上に、水銀を満たした状態での水銀面の位置と基準位置とのずれを精密に観察することにより、基準位置まで水銀を満たした場合に比べての水銀重量の過不足を補正するという測定操作上の工夫を加えたことである。

(3) 上の二つの工夫により試料体積測定精度は向上し、誤差 0.0001 cm^3 の測定が可能となった。

(4) これにより、密度約 10 g/cm^3 の (Th, U) O_2 系試料の場合 1.5 g の試料で 0.01 g/cm^3 , 1 g の試料でも 0.02 g/cm^3 未満の誤差で密度測定が可能となった。

(5) 以上のような高精度の達成により、製造バッチ内での (Th, U) O_2 粒子密度の変動が相対密度の低いほど大きいという興味ある知見を得た。

謝 辞

特殊比重びんおよび装置の主要部を製作して下さった木村喜久雄氏に感謝致します。また、燃料工学部長岩本多実博士の絶えざるご激励に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 日本化学会(編)：“新実験化学講座1, 基本操作〔I〕”, 丸善, P. 79 (1975)
- 2) 井川, 岩本: JAERI-M 5674 (1974)
- 3) Iwamoto K., Ikawa K.: J. Nucl. Sci. Technol., **12**, 450 (1975)
- 4) ASTM: ASTM C493-70 (Reapproved 1976) "1982 Annual Book of ASTM Standards, Part 17" P. 411.
- 5) Dismuke S. E., Stone R. L.: ORNL TM-1743, (1967)
- 6) 山岸, 高橋, 柴: JAERI-M 9302 (1981)
- 7) 伊藤: 私信
- 8) 蓑輪: “計量管理技術双書(8) 改訂密度および濃度”, コロナ社, P. 130 (1979)
- 9) 日本化学会(編): “化学便覧基礎編Ⅱ” 丸善, P. 478 (1966)
- 10) 山岸, 高橋, 柴: 日本原子力学会昭和58年秋の分科会予稿集H29 (1983)

7. 結 論

(1) 水銀置換体積を求めて試料密度を精度よく測定するための粒状試料用特殊比重びんを考案した。

(2) その考案の内容は、試料出入口と水銀出入口とを共通にすることにより、誤差の主原因であったすり合わせ部分をなくしたことである。また、入口の内径を小さくした上に、水銀を満たした状態での水銀面の位置と基準位置とのずれを精密に観察することにより、基準位置まで水銀を満たした場合に比べての水銀重量の過不足を補正するという測定操作上の工夫を加えたことである。

(3) 上の二つの工夫により試料体積測定精度は向上し、誤差 0.0001 cm^3 の測定が可能となった。

(4) これにより、密度約 10 g/cm^3 の (Th, U)O₂ 系試料の場合 1.5 g の試料で 0.01 g/cm^3 , 1 g の試料でも 0.02 g/cm^3 未満の誤差で密度測定が可能となった。

(5) 以上のような高精度の達成により、製造バッチ内での (Th, U)O₂ 粒子密度の変動が相対密度の低いほど大きいという興味ある知見を得た。

謝 辞

特殊比重びんおよび装置の主要部を製作して下さった木村喜久雄氏に感謝致します。また、燃料工学部長岩本多実博士の絶えざるご激励に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 日本化学会(編)：“新実験化学講座1, 基本操作〔I〕”, 丸善, P. 79 (1975)
- 2) 井川, 岩本: JAERI-M 5674 (1974)
- 3) Iwamoto K., Ikawa K.: J. Nucl. Sci. Technol., **12**, 450 (1975)
- 4) ASTM: ASTM C493-70 (Reapproved 1976) "1982 Annual Book of ASTM Standards, Part 17" P. 411.
- 5) Dismuke S. E., Stone R. L.: ORNL TM-1743, (1967)
- 6) 山岸, 高橋, 柴: JAERI-M 9302 (1981)
- 7) 伊藤: 私信
- 8) 袁輪: "計量管理技術双書(8) 改訂密度および濃度", コロナ社, P. 130 (1979)
- 9) 日本化学会(編): "化学便覧基礎編Ⅱ" 丸善, P. 478 (1966)
- 10) 山岸, 高橋, 柴: 日本原子力学会昭和58年秋の分科会予稿集H29 (1983)

7. 結 論

(1) 水銀置換体積を求めて試料密度を精度よく測定するための粒状試料用特殊比重びんを考案した。

(2) その考案の内容は、試料出入口と水銀出入口とを共通にすることにより、誤差の主原因であったすり合わせ部分をなくしたことである。また、入口の内径を小さくした上に、水銀を満たした状態での水銀面の位置と基準位置とのずれを精密に観察することにより、基準位置まで水銀を満たした場合に比べての水銀重量の過不足を補正するという測定操作上の工夫を加えたことである。

(3) 上の二つの工夫により試料体積測定精度は向上し、誤差 0.0001 cm^3 の測定が可能となった。

(4) これにより、密度約 10 g/cm^3 の (Th, U)O₂ 系試料の場合 1.5 g の試料で 0.01 g/cm^3 , 1 g の試料でも 0.02 g/cm^3 未満の誤差で密度測定が可能となった。

(5) 以上のような高精度の達成により、製造バッチ内での (Th, U)O₂ 粒子密度の変動が相対密度の低いほど大きいという興味ある知見を得た。

謝 辞

特殊比重びんおよび装置の主要部を製作して下さった木村喜久雄氏に感謝致します。また、燃料工学部長岩本多実博士の絶えざるご激励に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 日本化学会(編)：“新実験化学講座1, 基本操作〔I〕”, 丸善, P. 79 (1975)
- 2) 井川, 岩本: JAERI-M 5674 (1974)
- 3) Iwamoto K., Ikawa K.: J. Nucl. Sci. Technol., **12**, 450 (1975)
- 4) ASTM: ASTM C493-70 (Reapproved 1976) "1982 Annual Book of ASTM Standards, Part 17" P. 411.
- 5) Dismuke S. E., Stone R. L.: ORNL TM-1743, (1967)
- 6) 山岸, 高橋, 柴: JAERI-M 9302 (1981)
- 7) 伊藤: 私信
- 8) 藁輪: "計量管理技術双書(8) 改訂密度および濃度", コロナ社, P. 130 (1979)
- 9) 日本化学会(編): "化学便覧基礎編Ⅱ" 丸善, P. 478 (1966)
- 10) 山岸, 高橋, 柴: 日本原子力学会昭和58年秋の分科会予稿集H29 (1983)

Table 1 Errors in measuring pycnometer- and sample-volumes by using the special pycnometer shown in fig. 1, calculated for $T=24^{\circ}\text{C}$, $H=0.2\text{mm}$ by estimating errors as $\Delta W=0.3\text{mg}$, $\Delta H=0.1\text{mm}$ and $\Delta T=0.3\text{K}$ (n: times of pycnometer-volume measurements)

n	Error (10^{-5} cm^3)			
	ΔV_t (for pycnometer)	ΔV_s (for sample)		
		$V_s=0.01\text{cm}^3$	$V_s=0.1\text{cm}^3$	$V_s=1\text{cm}^3$
1	13	18	18	16
2	9	16	15	14
3	7	15	14	13
5	6	14	14	12
10	4	13	13	11

Table 2 Reproducibility of pycnometer-volume measurements

No.	Press. (Pa)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Surface deviation, H (mm)	Pycnometer-volume (cm^3)		
				V_t	ave.	st.dev. (σ_{n-1})
1	<0.13	24.3	0	1.42578	1.42579 ₀	0.00001 ₄
2		24.4	-0.1	1.42580		
3	0.67	23.6	-0.1	1.42574	1.42574 ₅	0.00000 ₇
4		23.6	0.1	1.42575		
5	1.33	23.5	0.5	1.42581	1.42579 ₁	0.00004 ₁
6		23.5	1.3	1.42581		
7		23.5	-0.1	1.42581		
8		23.5	0.3	1.42584		
9	13.3	23.5	0.3	1.42578	1.42534 ₅	0.00003 ₅
10		23.0	0.2	1.42571		
11		23.0	0.2	1.42578		
12	≤ 1.33	23.6	0.2	1.42537	1.42578 ₃	0.00003 ₇
13		23.6	0	1.42532		
1-11	≤ 1.33					

Table 3 Reproducibility of volume and density measurements for the same ThO₂ microspheres(1.5142 g)

No.	Temp. (°C)	Surface deviation, H (mm)	Volume	Density,
			V _s (cm ³)	ρ _s (g/cm ³)
1	24.8	-0.2	0.15823	9.570
2	24.8	-0.1	0.15824	9.569
3	25.0	-0.1	0.15824	9.569
4	25.0	-0.15	0.15827	9.567
5	25.0	0	0.15833	9.563
6	25.0	-0.1	0.15831	9.565
7	24.9	0	0.15824	9.569
8	24.9	-0.2	0.15823	9.569
9	24.9	-0.1	0.15819	9.572
ave.			0.15825 ₃	9.568 ₁
st. dev. (σ _{n-1})			0.00004 ₃	0.002 ₇

Table 4 Errors ΔV_s in sample-volume measurements calculated for varying ΔW, ΔH or ΔT by a factor of 2 from each evaluated
(Calculation conditions: V_t=1.42578 cm³, T=24°C, H=0.2 mm, n=3 and m=1)

ΔW (mg)	ΔT (K)	ΔH (mm)	Error ΔV _s (10 ⁻⁵ cm ³)		
			V _s =0.01cm ³	V _s =0.1cm ³	V _s =1cm ³
0.3	0.3	0.1	15	14	13 (evaluated)
0.15	0.3	0.1	14	14	12
0.6	0.3	0.1	16	16	14
0.3	0.15	0.1	13	12	12
0.3	0.6	0.1	21	21	15
0.3	0.3	0.05	11	11	8
0.3	0.3	0.2	24	24	23

Table 5 Effects of measurement times n and m on errors ΔV_s for sample volumes
 (n: for pycnometer volume V_t , m: for residual volume V_r on loading pycnometer with samples.
 Calculation conditions: $V_t=1.42578 \text{ cm}^3$, $T=24^\circ\text{C}$, $H=0.2 \text{ mm}$, $\Delta W=0.3 \text{ mg}$, $\Delta H=0.1 \text{ mm}$ and $\Delta T=0.3\text{K}$.)

n + m	n	m	Error ΔV_s (10^{-5} cm^3)		
			$V_s=0.01 \text{ cm}^3$	$V_s=0.1 \text{ cm}^3$	$V_s=1 \text{ cm}^3$
2	1	1	18	18	16
4	2	2	13	13	12
	3	1	15	14	13
	1	3	15	15	14
6	3	3	10	10	10
	5	1	14	14	12
	1	5	14	14	14
8	4	4	9	9	8
	7	1	14	13	11
	1	7	14	14	13
10	5	5	8	8	7
	9	1	13	13	11
	1	9	13	13	13
20	10	10	6	6	5
	19	1	13	13	11
	1	19	13	13	13

Table 6 Bulk and apparent densities of $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ microspheres determined respectively by mercury pycnometry and by a buoyancy method using carbon tetrachloride

Sample	Dia. (μm)	U-content, 100x (%)	Density (g/cm^3)				Relative density ^{*3} (%)
			Bulk		Apparent		
			ρ_1	$\Delta\rho_1$ ^{*1}	ρ_2	$\Delta\rho_2$ ^{*2}	
G454S	502	0	9.891	0.011	9.891	0.028	98.88
G434S	516	0	9.554	0.005	9.580	0.026	95.52
G430S	1079	0	8.724	0.008	8.801	0.035	87.22
G412S	500	0	9.567	0.003	9.559	0.026	95.65
G455S	490	6.0	9.964	0.015	10.022	0.026	99.07
G456S	489	10.2	9.988	0.008	9.987	0.034	98.92
G423S	510	15.8	10.059	0.009	10.108	0.029	99.11
G427S	1064	15.8	10.076	0.007	10.064	0.037	99.28
G457S	483	20.1	10.056	0.009	10.162	0.030	98.68
G458S	512	20.8	10.107	0.008	10.113	0.034	99.12
G439S	484	24.9	10.131	0.005	10.192	0.036	98.98
G437S	484	25.8	10.167	0.007	10.159	0.029	99.25
G464S	517	30.4	10.149	0.004	10.213	0.036	98.65
G467S	500	30.4	10.164	0.007	10.270	0.036	98.80
G468S	1032	30.4	10.163	0.006	10.185	0.029	98.79
G465S	513	35.1	10.127	0.003	10.201	0.027	98.01
G466S	1027	35.1	10.167	0.007	10.253	0.051	98.40
G469S	541	40.1	9.541	0.004	9.943	0.033	91.91
G470S	1057	40.1	9.857	0.008	9.951	0.029	94.95

*1 Evaluated by eqs.(10)-(15)

*2 Evaluated as in ref.(6)

*3 Bulk density/Theoretical density

Table 7 Variation of densities in production batches for $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ microspheres. Densities were measured for 10 samples per batch. Each sample is about 1.5 g in weight.

Batch No.		G434S	G454S	G458S	G469S
U-content, 100x(%)		0	0	20.8	40.1
Batch size (g)		40.0	133.9	98.4	91.8
Obs. density, ρ_s (g/cm ³)	1	9.551	9.892	10.122	9.518
	2	9.561	9.888	10.111	9.535
	3	9.554	9.891	10.109	9.553
	4	9.537	9.895	10.113	9.542
	5	9.543	9.889	10.121	9.476
	6	9.554	9.886	10.113	9.531
	7	9.571	9.883	10.118	9.553
	8	9.580	9.882	10.111	9.522
	9	9.568	9.894	10.124	9.550
	10	9.545	9.891	10.106	9.533
Error evaluated, $\Delta\rho_s$		0.009	0.009	0.010	0.008
Average, $\bar{\rho}_s$		9.556 ₄	9.889 ₁	10.114 ₈	9.531 ₃
Standard deviation, σ_n		0.012 ₉	0.004 ₂	0.005 ₈	0.021 ₈
Relative density* (%)		95.54	98.87	99.20	91.81

* $(\bar{\rho}_s / \text{theoretical density}) \times 100$

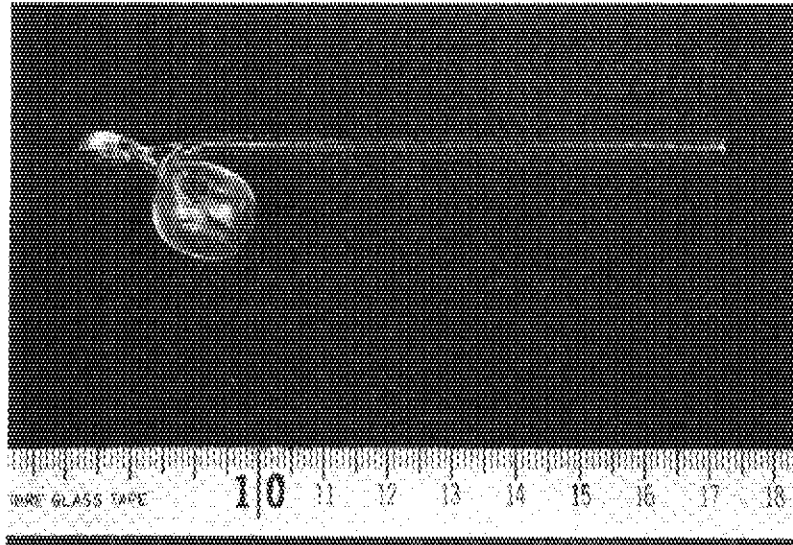


Fig. 1 Special pycnometer

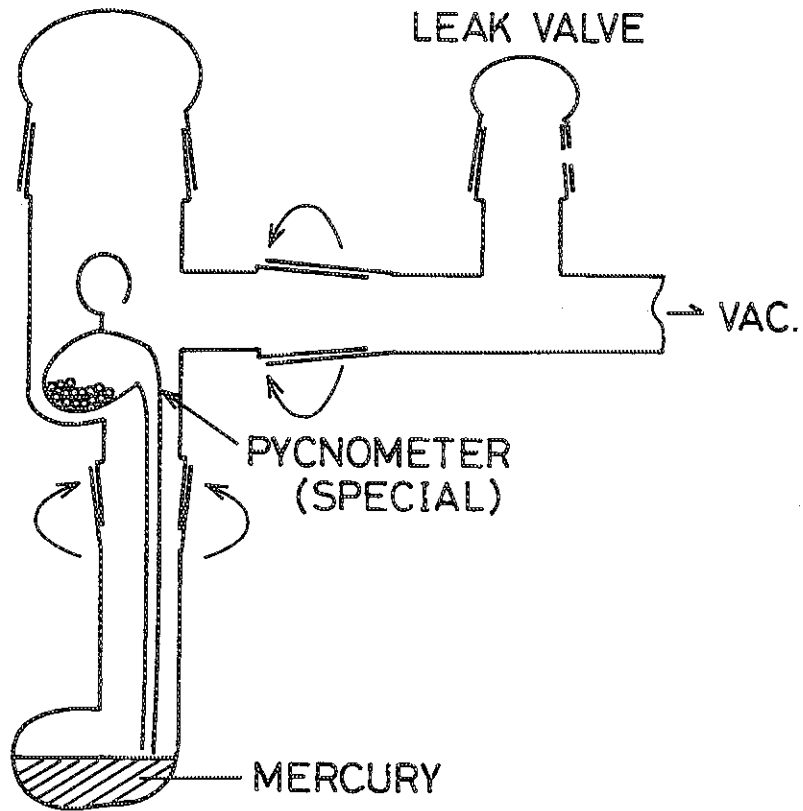


Fig. 2 Apparatus for filling a pycnometer with mercury

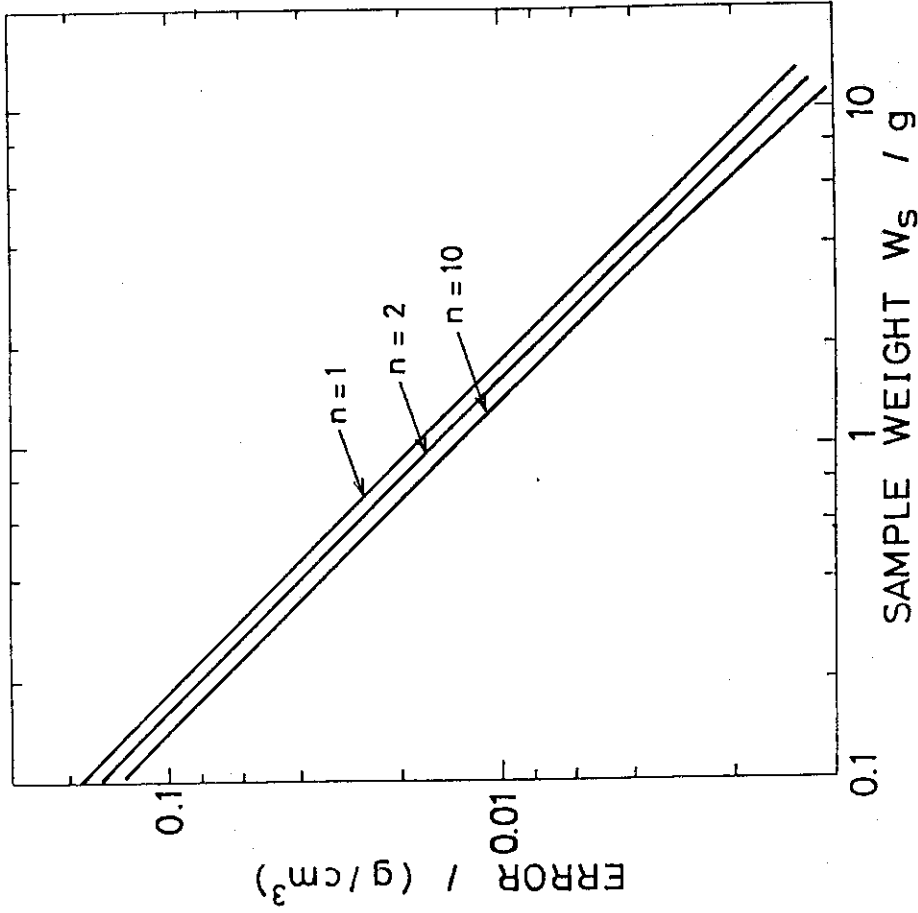


Fig. 4 Errors in measuring densities by using the special pycnometer shown in fig. 1
 (Calculation conditions: $V_t = 1.42578 \text{ cm}^3$, $\rho_s = 10 \text{ g/cm}^3$, $T = 24^\circ \text{C}$, $H = 0.2 \text{ mm}$, $m = 1$, $\Delta W = 0.3 \text{ mg}$, $\Delta H = 0.1 \text{ mm}$ and $\Delta T = 0.3 \text{ K}$)

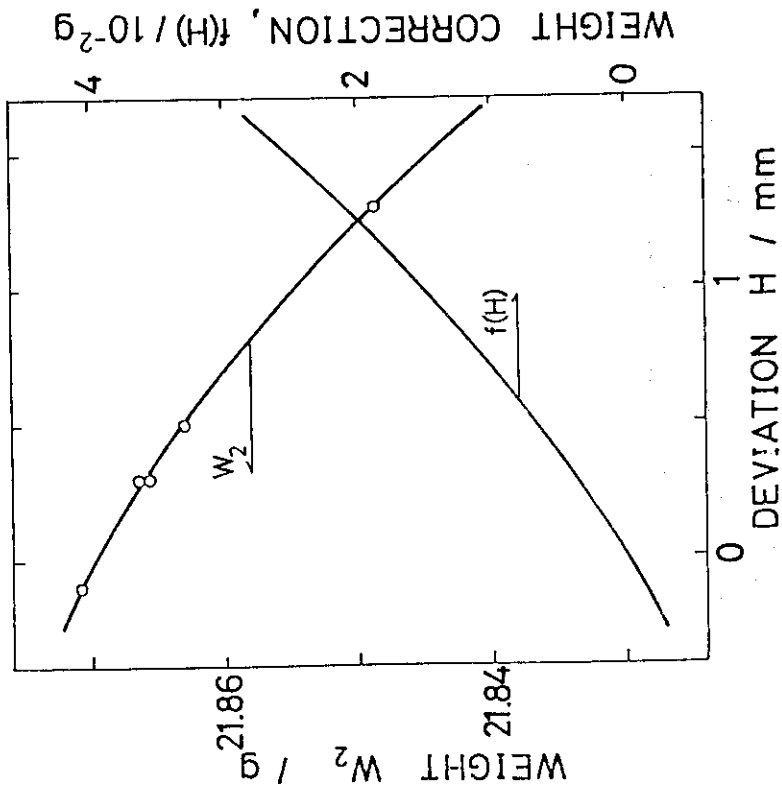


Fig. 3 Weight correction $f(H)$ for the deviation H of mercury surface at the inlet of a special pycnometer

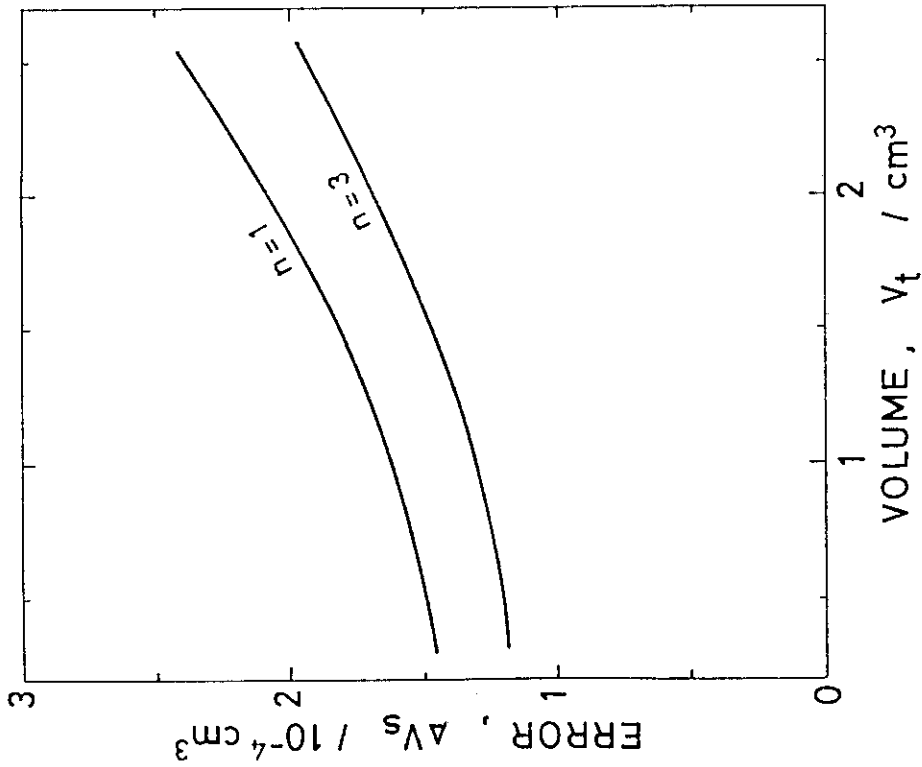


Fig. 5 Effect of pycnometer volumes on errors in measuring sample volumes
 (Calculation conditions: $T=24^\circ\text{C}$, $H=0.2$ mm, $V_s=0.1$ cm^3 , $m=1$, $\Delta W=0.3$ mg, $\Delta H=0.1$ mm and $\Delta T=0.3$ K)

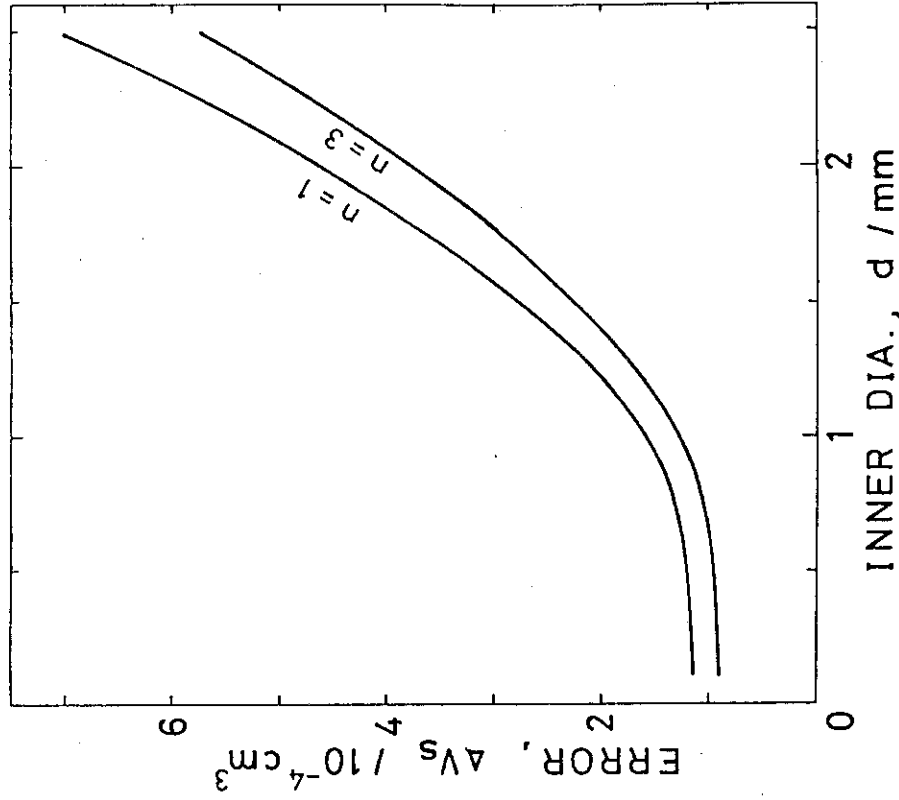


Fig. 6 Effect of inner diameters of pycnometer inlets on errors in measuring sample volumes
 (Calculation conditions: $V_t=1.42578$ cm^3 , $T=24^\circ\text{C}$, $V_s=0.1$ cm^3 , $m=1$, $\Delta W=0.3$ mg, $\Delta H=0.1$ mm and $\Delta T=0.3$ K)

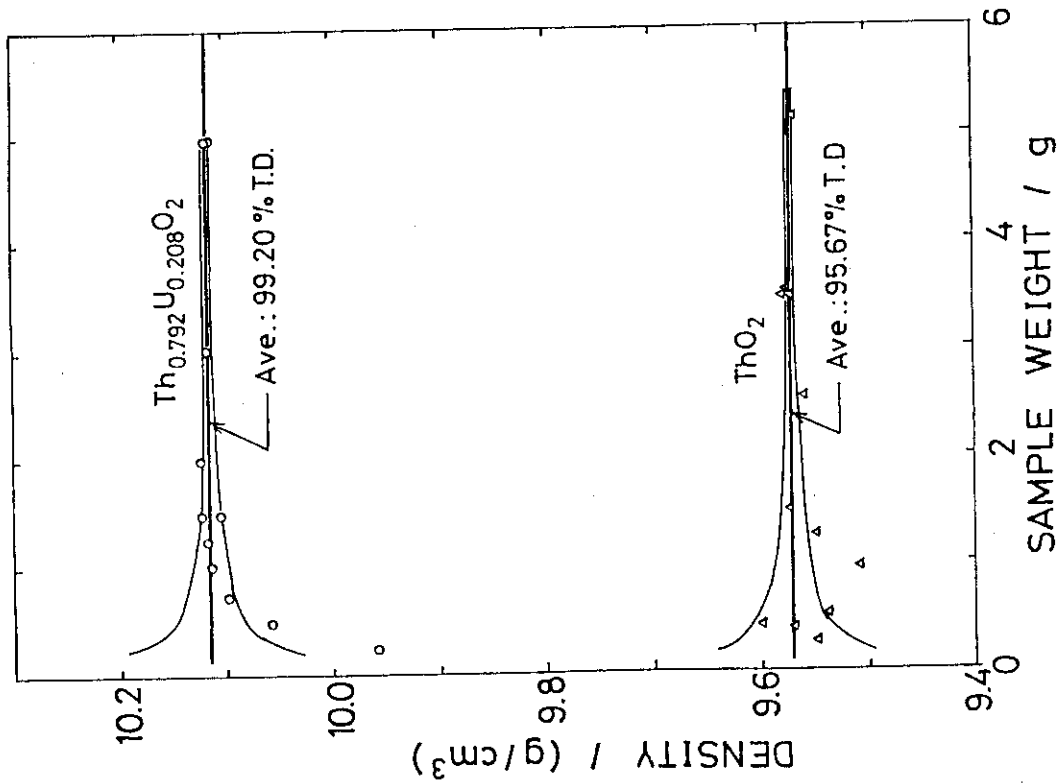


Fig. 7 Sample weight dependence on observed densities of ThO_2 and $\text{Th}_{0.792}\text{U}_{0.208}\text{O}_2$ microspheres. Each set of curves shows the values of average \pm error (calculated for $V_t = 1.42578 \text{ cm}^3$, $T = 24^\circ\text{C}$, $H = 0.2 \text{ mm}$, $n = 2$, $m = 1$, $\Delta W = 0.3 \text{ mg}$, $\Delta H = 0.1 \text{ mm}$, $\Delta T = 0.3 \text{ K}$ and $\rho_s =$ average obtained.)

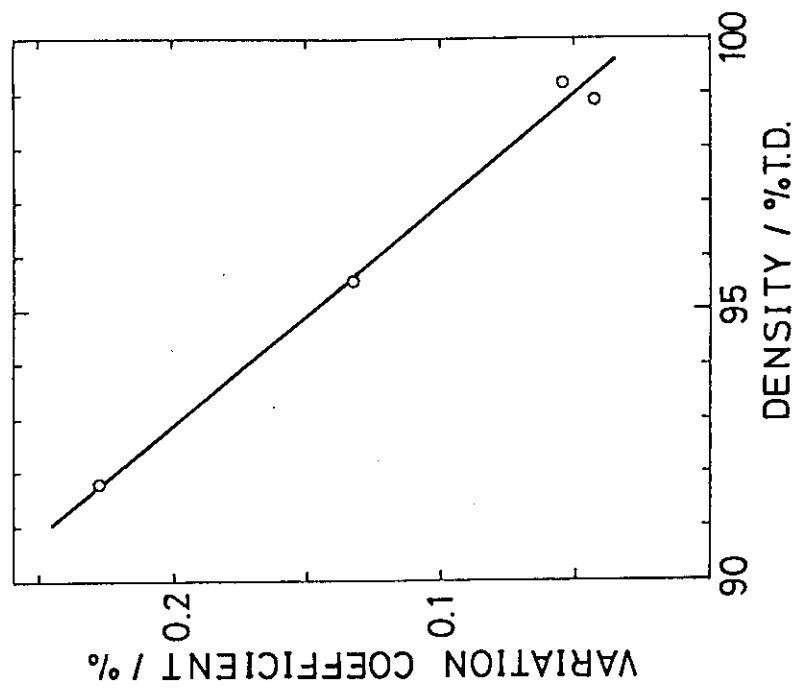


Fig. 8 Relation between density variations in production batches and relative densities