

J A E R I - M

85-127

ゾルゲル法による(Th,U)O<sub>2</sub>燃料核製造

1985年9月

山岸 滋・高橋 良寿

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

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。  
入手の問合せは、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）で複写による実費領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 Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1985  
編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 いばらき印刷(株)

ゾルゲル法による  $(\text{Th}, \text{U}) \text{O}_2$  燃料核製造

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

(1985年7月30日受理)

被覆粒子燃料用  $(\text{Th}, \text{U}) \text{O}_2$  核の製造条件を検討した。原料ゾルは、硝酸塩溶液をアンモニアで中和して製造した。前中和を加味した pH 制御方式での中和により、ゲル化に適したゾルが得られた。分離することなく Th と U を分析するための EDTA 滴定法を検討した。これにより、ゾル中の Th と U の挙動が異なることが明らかになった。すなわち、U は選択的に大粒子沈殿に濃縮する傾向がある一方、U のコロイド率は Th より低かった。ゾル滴は、ヘキソンーアンモニア系でゲル化した。真球度を改良する目的で三流体ノズルを用いたが効果はわずかであった。約 300 g の  $\text{Th}_{0.8} \text{U}_{0.2} \text{O}_2$  核を被覆粒子燃料の照射実験のために試作した。

Preparation of  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  Kernels by a Sol-gel Process

Shigeru YAMAGISHI and Yoshihisa TAKAHASHI

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

(Received July 30, 1985)

Production conditions of  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  kernels for coated particle fuels were studied. Source sols were prepared by neutralization of nitrate solutions with ammonia. The neutralization in pH-control modes modified with "preneutralization" brought sols suitable for gelation into micro-spheres. EDTA titration for respective determinations of Th and U without separation was developed. This revealed their different behavior in sols: colloid fractions of U were lower than that of Th while U tended to concentrate into precipitates of large particles. Drops of the sols were gelled in a hexone-ammonia medium. To improve sphericity of gel-spheres, three fluid nozzles were used. This, however, resulted in a little improvement. About 300 g of  $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{O}_2$  microspheres were preliminarily produced for irradiation experiments on coated particle fuels.

Keywords: Sol-gel Process,  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ , Microsphere, pH Control, Sol Characteristics, EDTA Titration, Gelation, Three Fluid Nozzle, Hexone, Sphericity, Coated Particle Fuel, Thorium Oxide, Uranium Oxide

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. ThO <sub>2</sub> - UO <sub>3</sub> 混合ゾル製造 .....	2
2.1 原料物質 .....	2
2.2 装置および方法 .....	2
2.3 コロイド率およびコロイド粒子径分布の測定法 .....	2
2.3.1 超遠心分離と粒子径分布 .....	3
2.3.2 ゾルの真性溶液への転換 .....	3
2.3.3 多量の NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 共存下での Th, U の EDTA 滴定 .....	4
2.3.4 溶解法およびEDTA滴定法の実際のゾルへの適用 .....	4
2.4 ゾル中の沈殿の許容量 .....	5
2.5 ゾル製造条件の検討 .....	5
2.5.1 単純な pH制御方式による製造 .....	5
2.5.2 前中和を加味した pH制御方式による製造 .....	6
3. ゲル化条件と真球度 .....	8
3.1 ゲル化装置 .....	8
3.2 二流体ノズルを用いての真球度改良実験 .....	8
3.3 三流体ノズルを用いての真球度改良実験 .....	9
4. 被覆粒子用 Th <sub>0.8</sub> U <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub> 核の試作 .....	11
4.1 ゲル化 .....	11
4.2 洗浄、乾燥、焼結 .....	12
4.3 燃料核の特性 .....	12
5. まとめ .....	14
謝 辞 .....	14
参考文献 .....	15
付録 多量の NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 共存下における EDTA による Th, U の連続滴定法の検討 .....	30

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Preparation of Th <sub>0.2</sub> -UO <sub>3</sub> mixed sols .....	2
2.1 Source materials .....	2
2.2 Apparatus and procedures .....	2
2.3 Method for measuring colloid fractions and colloid size distributions .....	2
2.3.1 Ultra-centrifugation and colloid size distribution ....	3
2.3.2 Conversion of sols into real solutions .....	3
2.3.3 Continuous determination of Th and U by EDTA titrations under conditions of a lot of nitrate coexisting .....	4
2.3.4 Application of dissolution and EDTA titration methods to actual sols .....	4
2.4 Acceptable limit of precipitates in sols .....	5
2.5 Sol production conditions .....	5
2.5.1 Productions in simple pH-control modes .....	5
2.5.2 Productions in pH-control modes modified with preneutralization .....	6
3. Gelation conditions and sphericities .....	8
3.1 Gelation apparatus .....	8
3.2 Experiments for improving sphericities by using two fluid nozzles .....	8
3.3 Experiments for improving sphericities by using three fluid nozzles .....	9
4. Preliminary productions of Th <sub>0.8</sub> U <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub> kernels for coated fuel particles .....	11
4.1 Gelation .....	11
4.2 Washing, drying and sintering .....	12
4.3 Characteristics of kernels .....	12
5. Summary .....	14
Acknowledgments .....	14
References .....	15
Appendix: Study on continuous EDTA-titration of Th and U under conditions of a lot of nitrate coexisting .....	30

## 1. はじめに

1975年のトリウム燃料研究室発足以後、当研究室では、高温ガス炉燃料を指向した  $\text{ThO}_2$  および  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  混合酸化物被覆粒子燃料を研究対象にして来た。このため、筆者らは、これらの酸化物粒子燃料をゾルゲル法で製造する研究を進めて来た。広義のゾルゲル法（別にゲル法とも呼ばれる）は、ゲル化用原液の種類、液滴形成媒質、ゲル化剤などの違いにより種々に分類される。このうち燃料核製造に主として用いられて来たのは、(1)内部ゲル化法<sup>(1)-(5)</sup>、(2)ゲル沈殿法<sup>(1)-(3),(6)-(8)</sup>、(3)狭義のゾルゲル法の三つである。(3)はゲル化法によりさらに(a)アルコールによる脱水ゲル化法<sup>(1)-(3),(9)-(12)</sup>と、(b)アンモニアの作用による pH 上昇によるゲル化法<sup>(1)-(3),(13)</sup><sup>(14)</sup>の二つに分類される。また、(2)、(3)は、まとめて外部ゲル化法とも呼ばれる。

筆者らは、上の(3b)に分類されるゾルゲル法について研究して来た。先ず最初は KFA の初期の研究<sup>(13)</sup>を基に、ゾルの球状滴をつくる媒質としてヘキソン（メチルイソブチルケトン）を、ゾル滴のゲル化剤としてアンモニアを利用する方法について検討した。その結果、このゲル化法に適した原料ゾルの製法として pH 制御方式を基本とする方法を開発し、 $\text{ThO}_2$  燃料核の製法を検討した<sup>(15)-(17)</sup>。これに続いて U 入りの混合酸化物  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  核の製造のために、(1)原料用混合ゾルの製造条件の検討、(2)ゾルのコロイド特性 ( $\text{Th}, \text{U}$  の元素別のコロイド粒子径分布とコロイド率) の測定法の検討、(3)真球度改良を目的としたヘキソン系ゲル化法におけるノズル部の形状・配置と真球度の関係の検討、(4)混合酸化物核の焼結条件の検討などを行った。本報では、これらの結果を報告する。

本検討と前後して、真球度の改善のために、ゾル滴形成媒質としてのヘキソンにかえて四塩化炭素を用いるゲル化方法を検討し、このゲル化法に適したゾルを製造する条件の検討を進めて来た。これらの結果については、別に報告する予定である<sup>(18)-(21)</sup>。これらの結果、本報の執筆時には、ウラン含有率 0 - 35 %、直径 300 - 1000  $\mu\text{m}$  の範囲で真球度の優れた粒子を得られる状態になっている。Table 1 は、今日までの開発により、実際に被覆粒子をつくる目的で製造した  $\text{ThO}_2$  および  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  粒子の一覧表である。表に示した 1980 年製の三種の粒子は本報告の検討の結果、ヘキソンをゾル滴形成媒質として製造したものである。それ以後の粒子は別報予定の四塩化炭素系ゲル化により製造したものである。

## 2. ThO<sub>2</sub>-UO<sub>3</sub>混合ゾル製造

### 2.1 原料物質

ゾル製造の出発物質は Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の水溶液である。Th, 天然ウラン(NU)は、市販の硝酸塩水和物をそのまま使用した。濃縮ウラン(EU)は、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>を硝酸で溶解し、再結晶によりフリーの硝酸を除いたものを用いた。4. で述べる被覆用 Th<sub>0.8</sub>U<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 粒子の製造に用いた原料の不純物分析表を Table 2 に示す。

### 2.2 装置および方法

ゾル製造に用いた装置・方法は既報<sup>(16)(17)</sup>の ThO<sub>2</sub>ゾル製造の場合と同じで、pH 制御方式を基本としたものである。Fig. 1 は、pH 制御型ゾル製造装置の概略図である。方法の概略は次のとおりである。

[Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 溶液を加熱・攪拌しながらアンモニア水を加えて中和する。(系の [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] / [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 比を「中和率」と呼び、Pn で表わす。) 加熱にはオイルバスを用い、温度は 95 °C に固定した。製造中、ゾル(水溶液)の一部を pH モニター部に循環させ、25 °C での pH を常時測定する。制御部は、この pH が設定値より低い場合にはアンモニア水注入用ポンプが作動し、高い場合には停止するようにしてある。従って、中和操作はステップ状に進行し、系の pH は、アンモニア水注入による上昇と、停止中の系のゾル化による低下とを繰り返す。ある場合には、pH 制御下での中和に先だって「前中和」を行う。前中和とは、原液の中和により pH が最初に設定値に達しても、ある一定量の中和率に達するまで中和を行うことである。(この中和率を「前中和率」と呼び、Pn\* で表わす。) 中和速度は 1 または 2 %/min とした。多くの場合、高中和率領域では 0.13 – 0.26 %/min に減速した。中和の停止時期は系の状態の目視によって判断したが、中和ステップ間隔が 30 分をこえる時を目安とした。また、前中和は、加熱前の室温時あるいは所定温度(95 °C) 到達後に行った。前中和時の中和速度は以後の pH 制御下中和時と同じにしたが、室温で行う場合の一部のケースでは一気に所定のアンモニア水を加える場合も検討した。中和前の重金属濃度 Cm は、U 含有率 20 % の場合に 8 mol/1 のアンモニア水で 85 % 中和した時 1 mol/1 となるのを基準にして、1.62 mol/1 に定めた。この場合の重金属濃度 Cm と中和率 Pn の関係は Fig. 2 のようになる。U 含有率 x が異なった場合には Cm の履歴が Fig. 2 と同じになるように使用アンモニア水濃度 Ca を調節することにした。すなわち

$$Ca = 8.89 - 4.44x \text{ (mol/1)}.$$

### 2.3 コロイド率およびコロイド粒子径分布の測定法

ThO<sub>2</sub> ゾルの場合、その球状滴をひびなくゲル化できるか否かは、Th のコロイド率(ゾル中の

全 Th に対するコロイド Th の割合) およびコロイド粒子径に依存していた。ThO<sub>2</sub>–UO<sub>3</sub> 混合ゾルの場合も同様に重要であると考え、その測定法を検討した。ThO<sub>2</sub> ゾルの場合は各種条件で超遠心分離後、上澄み液中の Th をアンモニアにより沈殿させた固体を 800 °C で焼いて ThO<sub>2</sub> の重量を求める重量分析によりコロイド粒子径分布を求め、それよりコロイド率も求めていた。混合ゾルの場合、Th, U の構成元素別にコロイド率、粒子径分布を求めるには、上の方法は適用できない。Th, U を別々に分析するには、種々の方法があるが、この場合は、Th, U が金属では主成分で相当純粋な原料を用いており、その他 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が多量に存在するが、これも特級試薬を用いているという前提がある。また、数多くの試料を分析する必要から、

- ① 共存する NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の分離除去をしなくてすむ。
- ② Th, U の相互分離もしなくてすむ。
- ③ 試薬の種類を少なくする。
- ④ 方法が簡単で、できれば、Th, U を同じ方法で測定できる。

の条件にあったものとして、EDTA 滴定法を選び、適用性を検討した。また、EDTA で滴定するためにはゾルを真性溶液に転換する必要があり、その条件も検討した。

### 2.3.1 超遠心分離と粒子径分布

超遠心分離には、日立工機（株）製 65 P 型の分離機に RP 80 T 型ロータをつけて行った。分離時の液面および底面の回転半径 R<sub>min</sub>, R<sub>max</sub> は、それぞれ R<sub>min</sub> = 3.6 cm, R<sub>max</sub> = 7.2 cm である。回転角速度  $\omega$ 、および時間 t を変えて分離する時、完全に分離できる粒子の直径すなわち分離限界粒子径 D<sub>p</sub> は、粒子密度を  $\rho$ 、媒質密度を  $\rho_0$ 、媒質粘度を  $\eta$  とすると

$$D_p = \sqrt{\frac{18 \eta \ln(R_{\max}/R_{\min})}{(\rho - \rho_0) \omega^2 t}}$$

で与えられる。種々の条件でコロイド粒子を分離した時の粒子分離率 F を D<sub>p</sub> に対してプロットすると積算型の粒子径分布が得られる。このプロットが D<sub>p</sub> の小さい方で平衡に達している時、その F の平衡値はコロイド率 F<sub>c</sub> を示すと考えられる。

ThO<sub>2</sub> ゾルの場合、粒子は ThO<sub>2</sub> ( $\rho = 10.0 \text{ g/cm}^3$ )、媒質は 3–4 mol/l の NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 水溶液 ( $\rho_0 = 1.1 \text{ g/cm}^3$ ,  $\eta = 0.9 \text{ mN/m}$ ) と仮定して D<sub>p</sub> を計算し、粒子径分布図を描いて来た<sup>(17)(19)</sup>。U の混在する場合は、U 含有率が高くなると NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の濃度も低下する。また、粒子密度も異なると考えられるが、本報告の粒子径の議論の目的は主として相対的な比較にあるので、上記の ThO<sub>2</sub> ゾルの場合と同じ値を用いて計算した D<sub>p</sub> を用いている。すなわち、43500 rpm, 180 min および 20000 rpm, 30 min の条件に対応する D<sub>p</sub> は、それぞれ 2.4 nm, 12.6 nm とした。

### 2.3.2 ゾルの真性溶液への転換

EDTA 滴定により Th, U を分析するためには、ゾル中のコロイド粒子を完全に溶解しなければならない。そのために硝酸を用いるが、分析試料中の硝酸共存量を抑えるため使用量を極力ひかえて溶解を完全に行う条件を検討した。ThO<sub>2</sub> が溶ければ U 酸化物も溶けると考えられたので、溶解テストには ThO<sub>2</sub> ゾルを用いた。Fig. 3 は滴定値を加熱時間に対して示したもので、Fig.

3 a は、 $\text{ThO}_2$  ゾル A または B 2 ml に濃硝酸 2 ml を加えて加熱した場合、Fig. 3 b は  $\text{ThO}_2$  ゾル C の超遠心分離後の上澄み液 3 ml に 8 mol / 1 硝酸あるいは 4 mol / 1 硝酸 1 ml を加えて加熱した場合のものである。図中、水平の実線はいずれも重量分析で求めた値を換算したものである。図より、ゾルの場合は 40 分加熱で既に完全に溶解していることが分かる。上澄み液の場合は、8 mol / 1 硝酸では 30 分加熱で完全に溶解しているが、4 mol / 1 硝酸では 60 分加熱でも不十分であることが分かる。これより、フローシート (Fig. 4) のように、ゾル 2 ml に対して濃硝酸 2 ml、上澄み液 5 ml に対して濃硝酸 1 ml を加えて 60 分加熱すれば、完全に真性溶解液に転換できるといえる。

### 2.3.3 多量の $\text{NO}_3^-$ 共存下での Th, U の EDTA 滴定

EDTA 滴定の文献<sup>(22)</sup>によれば Th, U の分析条件は次のとおりである。Th は、pH 領域 2.5 – 3.5 (酢酸ナトリウム使用) で XO 指示薬の赤紫→黄の変色を終点とする。滴定可能 Th 量は 10 mmol / 1 EDTA 使用の場合は 50 mg 以下、1 mmol / 1 EDTA 使用の場合は 0.2 mg 以上である。U の場合は、まず pH 領域 3 – 4 (酢酸アンモニウム使用) で過剰の EDTA, 過剰のアスコルビン酸を加えて 10 分沸騰し U を還元したのち pH を 2 – 3 (氷酢酸使用) にして、10 mmol / 1 Th ( $\text{NO}_3^-$ )<sub>4</sub> で逆滴定をする。終点は XO 指示薬が緑→オレンジに変わる点である。滴定可能 U 量は 55 mg 以下である。この二つを結合させたフローシートが Fig. 4 である。このフローシートによる実際の分析が可能かどうかを、①アスコルビン酸の必要量、②アスコルビン酸、 $\text{NO}_3^-$  の共存の影響、③これらの共存下での加熱の影響、④終点の判定におよぼす諸条件の影響、などの点について検討した。その結果の詳細は付録に示す。検討の結果、このフローシートで分析を行えば、ゾルあるいは超遠心分離後の上澄みゾルの中の Th, U を誤差 0.4  $\mu\text{mol}$  以下で分析することが可能である。筆者らの扱う標準的なゾルあるいは超遠心分離した上澄み液 (ゾル) から、フローシートに従って調整した被滴定液中に存在する Th, U などの成分の量は Table 3 に示すような量があるので、十分実用になるといえる。

### 2.3.4 溶解法および EDTA 滴定法の実際のゾルへの適用

前項までの検討の結果を、予備的に製造した実際のゾル (少量の沈殿を含む) および超遠心分離後上澄み液に適用し、ゾル濃度およびコロイド率を測定した結果を重量分析の結果と比較したのが Tabl. 4 である。この場合、分析試料の採取に当たっては、沈殿をよく攪拌して巨視的に均一にしたのち行った。また、重量分析では Th と U を元素別に分けずに (Th + U) の和としてのみ求めている。表より次のことが分かる。

- ①ゾルの (Th + U) 濃度および U 含有率の両データはよく一致している。それゆえ、この溶解法、EDTA 滴定法は、十分目的を果たし得る。
- ②超遠心分離上澄みゾルの U 含有率は、ゾルのそれより高い。U と Th の存在状態は不均一である。
- ③ゾルの Th 成分のコロイド率は、U = 5 – 30 % のいずれの場合も 91 % 以上である。それに対して U 成分のそれは、相当小さく、U 含有率が高くなるにつれ低くなる傾向がある。

## 2.4 ゾル中の沈殿の許容量

前述のように混合ゾルにおいては Th と U の存在状態が同じではない。コロイド率は、Th の方が高く、U の方が低い。これは、U 含有率に関係なく、共通した特徴である。ゾルが安定で、巨視的に均一ならば、このような微視的な不均一さは、原料ゾルとして問題はない。しかし、混合ゾルの場合、大粒子沈殿が起こりやすい。また、製造翌日には沈殿が認められなくても、数日後あるいは数週間後には沈殿している例もある。これらの沈殿の組成が原液中の組成と異なる場合は、沈殿を除いた上澄みゾルを用いてゲル化した製品の重金属組成は目標の組成すなわち原液中の組成とは異なるものになってしまう。そこで、U 含有率 20 % のゾル（3 種）について、実際の沈殿の組成を調べたところ、沈殿の U 含有率は、それぞれ、82, 82, 78 % であった。明らかに、沈殿中に U が濃縮されていた。したがって、混合ゾル中の U は、Th に比べて大粒子沈殿になりやすいが、一方では、コロイド化しにくいという二面的性質があるといえる。

Fig. 5 は、U 含有率 20 %、重金属濃度約 1 mol/l の 4 種のゾルについて、沈殿の除去によるゾル中の Th, U の濃度の低下率を沈殿量に対して示したものである。沈殿量としては、実用的見地から、非破壊的に求められる値として vol % をとっている。この図は、U 濃度の減少率が Th に比べて 30 倍近く大きいことを示しており、上述の沈殿中への U の濃縮（U の選択的沈殿）の事実と一致する。理想的には、沈殿が皆無のゾルを製造できればよいのであるが、後に述べるようにコロイド率を高めようとすれば、それは困難である。そこで、どこまでの組成変化を許容するかの基準を作り、それに合致した範囲での沈殿を許容するという方針をとった。筆者らの採用した許容沈殿量は、0.1 vol % 以下である。これは、Fig. 5 の関係があてはまる場合には U 濃度減少率 2 %（例えば、U 含有率 20 % の場合は 19.6 % に変化）に相当する。

## 2.5. ゾル製造条件の検討

### 2.5.1 単純な pH 制御方式による製造

予備実験の結果、Th 単独の場合に比べて、U が入ると、コロイド粒子は大きくなりやすく、一部が沈殿しやすいうことが分かった。Th 単独の場合には、ゲル化に適したゾルを得るためにコロイド粒子を大きくすることが重要で、そのための最適 pH は 2.75 であった。また、pH を高くすると、細かいコロイド粒子が得られた。そこで、U 含有率を 20 % に固定し、pH 設定を 3 より高い値にして、単純な（前中和を行わない）pH 制御方式で中和を進める方法を検討した。検討した条件の詳細を Table 5 の(a) に示す。この場合、中和は、出発液が所定の温度（95 °C）に達してから開始した。この時の pH および中和率の経時変化の例を Fig. 6 に示す。pH は、中和の進行と共に上昇するが、Pn = 60 % (pH = 3.1) 付近では、逆に pH が下降する現象がみられた。これは、中和反応生成物（固体）のコロイド化に基づくものである。中和を継続すると、pH は極小値を経て再び上昇する。この pH の極大・極小の現われ方は、アンモニア水注入口の形状、製造バッチ量などが異なればもちろんあるが、同一条件でも若干異なる。これは、攪拌しても、固体（反応生成物）の分散状態に再現性のないことによると考えられる。Table 5(a) に示した 5 例の最終製品のコロイド率を Fig. 7 に示す。最終中和率が異なるので、正確な比較はでき

ないが、明確なことは、どのpHにおいてもUのコロイド率はThよりはるかに低いこと、および、Uのコロイド率を高めるにはpHを高くする必要があることである。しかし、3.2以上のpHでは沈殿は許容量をはるかに超えており、3.05, 3.10で比較的少ないがやはり許容量を超えていた。

後者の沈殿は、製造後時間が経過しても、量が増える傾向はあまりない。これは、ゲル生成過程で異なる環境にあった部分が、沈殿の形で残るためであるとも考えられる。製造中の容器内を観察すると、アンモニア水注入口の先で、反応生成物の小塊ができては離れていく。Th単独の場合でも同様の経過をたどるがコロイドサイズの粒子になりやすい。それに対して、Uの場合には、この小塊状固体の一部がコロイドに転換・分散せずに大粒子固体として残る——これが上記考察の内容である。

この考察に基づいて、大粒子を造りやすい条件の一つと考えられる低いpH下での高温加熱を避ける次項の方法を検討した。

## 2.5.2 前中和を加味したpH制御方式による製造

### (1) U含有率20%での検討

前述のような中和反応生成物固体の低pH下高温加熱を避ける目的で、室温で73-80%前中和したのち、よく攪拌しながら系の温度を上げてコロイド化し、続いて、pH制御方式で中和を進める方法を検討した。その結果をTable 5の(b)に示す。前中和率Pn\*が73-80%で、pHが3.05-3.15の場合はいずれも沈殿は許容量以下であった。これらのゲルのコロイド粒子径分布をFig. 8 (Pn\*=73%), Fig. 9 (Pn\*=80%)に元素別に示す。図より、各成分のコロイド率は、いずれの前中和率でも、pH 3.05と3.10の場合ほとんど同じであった。Uのコロイド率の高いPn\*=80%, pH 3.15の場合の沈殿量は、許容限界いっぱいと考えられた。一方、Pn\*=73%, pH=3.05の場合は、沈殿は皆無で、1年以上放置しても極くわずかしか生成せず、しかも、ゲル化時にひびも入らないので、総合的に最も優れた条件と考えられた。

Fig. 10は、pH 3.05, 前中和率0, 73, 80%の3例のコロイド粒子径分布を比較したものである。コロイド粒子径の小さい順は、前中和率が73%<0%<80%の順であった。一方、沈殿量は、Pn\*=80%の方がPn\*=0%より少ないので、室温での前中和の所期の効果はあったと結論できる。

### (2) U含有率を変えての検討

上述のPn\*=73%, pH=3.05の最適条件で、U含有率を5-30%に変えて検討した結果をTable 5の(c)およびFig. 11に示す。図に示すようにU含有率が低い方が、コロイドサイズは小さくなるが、U成分のコロイド率は高くなり全体のコロイド率も高くなる。しかし、U 10%以下の場合は、U 15-20%に比べてコロイドサイズもそれほど小さくなく、コロイド率も相当高いにもかかわらず、ゲル化時にひびが入った。これはThO<sub>2</sub>ゲルの場合に得たゲル化時ひびとコロイド率・コロイド粒子径との関係についての知識だけでは説明できず、Uの存在がひび入り挙動に影響していることが分かる。すなわち、Uは、pH上昇によりゲル化する時、大粒子になりやすいので、ゲルの中で大粒子コロイドになっていなくても、また、コロ

イド率が低くとも、ひびが入ることに抵抗できるためであると説明できる。

### (3) 低U含有率領域のゲル化用ゾル

U含有率 15 - 30 %の場合には、前の(2)項の条件でゲル化用ゾルが得られるが 15 %以下の場合は得られない。そこで、U 0 % ( $\text{ThO}_2$  ゾル) の最適条件、すなわち、コロイド粒子径を大きくする条件(高温前中和 50 %, pH 設定 2.75)でU含有率が 6, 10, 15 %の場合について検討した。その結果を Table 5 の(d) および Fig. 12 に示す。図には、同一条件で製造した  $\text{ThO}_2$  ゾルのコロイド粒子径分布も合わせて示す。U 10 %, 15 %の場合、沈殿は許容量以上であったが、U 6 %では許容量以内であった。 $\text{ThO}_2$  ゾルの場合に粒子径が小さくなる前中和率 55 %の条件で製造した結果を Table 5(d) および Fig. 13 に示す。期待どおり、コロイド粒子径の小さい安定なゾルが得られた。これらは、いずれも、ゲル化時にひびが入らないものであった。

以上の検討の結果、U含有率により製造条件を変える必要があるが、ヘキソンーアンモニア系でのゲル化に使用し得る Th-U 混合ゾルを U 含有率 0 - 30 % の範囲で製造する条件を確立したことになる。なお、4. の被覆用濃縮ウラン入りの  $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{O}_2$  核の製造には  $Pn^* = 80\%$ , pH = 3.15 の条件で製造した Table 5 の No. 34, 35 のゾルを用いた。

### 3. ゲル化条件と真球度

#### 3.1 ゲル化装置

ゾルの球状滴をヘキソン中で造り、それをアンモニアでゲル化するために、既報<sup>(17)</sup>のFig. 14のような装置を用いた。この図に示した装置では、ノズル部は、Fig. 15(a)のようなゾルと純ヘキソンを流す二流体ノズルを用いている。ゲル化カラムのアンモニア性ヘキソンは、ゲル化で消費したアンモニアの補給のためアンモニア溶解塔に循環する。本検討では、このアンモニア溶解塔から還流するアンモニア性ヘキソンをもノズル部に流すFig. 15(b)(c)のような三流体ノズルも使用した。三流体ノズルは、中央から、ゾル、純ヘキソン、および、アンモニア性ヘキソンを流す3本の同心円状に配置された管（内管、中間、外管）で構成されている。ゾル用内管には、外径0.56または0.51mmのステンレス鋼管（注射針）を用いた。中管、外管はFig. 15(b)ではガラス管を用いた。Fig. 15(c)では、精密に工作されたステンレス鋼製のものを使用した。

#### 3.2 二流体ノズルを用いての真球度改良実験

実験には、Th濃度1.09mol/lのThO<sub>2</sub>ゾルを用いた。約0.5ml/minの速度で、外径0.56mmの内管から、直径約1.6mm（焼結時相当直径500μm）の滴を滴下してゲル化した。できたThO<sub>2</sub>ゲル球の真球度は、長径、短径が観察できる既報<sup>(15)</sup>の治具を用いて撮影した写真上で、各ゲル球について長径、短径を測定して計算した。

純ヘキソン流速V<sub>p</sub>、中管（純ヘキソン流路）の内径d、中管先端から内管先端までの距離h、および、アンモニア性ヘキソン流入口の深さしが真球度に与える影響を調べ、真球度の最も良くなる条件を探した。その結果が、Fig. 16である。プロットした真球度は4個の測定値の平均で、誤差は大きいが次のような傾向がみられた。

- ①内管先端位置hの小さいほど真球度は良い。
- ②純ヘキソン流速V<sub>p</sub>が小さいほど真球度は良い。
- ③ヘキソン用の中管の内径dが大きいほど真球度は良い。
- ④アンモニア性ヘキソン流入口がノズルの下にあるより上にある方が真球度は良い。

ゾル滴は、ノズル部から出た直後から、アンモニア性ヘキソンに接して外側から固まり形が決まる。上の①の理由は、hがゾル滴直径に比べて小さい時にのみ真球度が良く、hがある程度大きいと差が少なくなることから、ノズルから離れたゾル滴の形が完全に平衡（偏平）になる以前に、つまり平衡状態より縦長の状態で固まり始めるためであると考えられる。

②③の理由は、中管の中あるいは出口での純ヘキソンの線速が大きくなるとゾル滴を下方に押す力が大きくなり、ノズル直下でアンモニア性ヘキソンと接する時のゆがみが、界面張力と重力とのバランスで決まるものより大きくなるためであると説明できる。

④の比較実験は、ノズル部の横方向の外側へアンモニア性ヘキソンが還流してくるとノズル部

の下部での流れの乱れが生ずるので、それを防ぐ目的でノズル部の相当下の方に還流口を設けて比較するために行った。結果は、期待とは別の効果、すなわちノズル部直下のアンモニア性ヘキソンのアンモニア溶解量の低下による真球度の悪化の効果の方が強く表われたと考えられる。

以上の検討では、 $h$  を小さく、 $V_p$  を小さく、 $d$  を大きくすれば、(これらの影響がなくなるところまでは) 真球度が良くなることになる。しかし、実際のゲル化では別の問題が生ずる。アンモニア性ヘキソンは純ヘキソンより軽いので、純ヘキソン流速があまり小さいとノズル部の純ヘキソン用中管の中に入り込みやすくなる。入り込めば、ノズルから離れる前にゾルが固まる。これを避けるためには、上述の条件を、検討した以上に限界まで追求することはできなかった。

測定した真球度は、同条件でゲル化したものでも相当の変動がある。例えば、Fig. 16 の中の最も良い真球度 1.08 の元の個々のデータは、1.06, 1.08, 1.08, 1.11 である。 $h = 8 \text{ mm}$  の場合の真球度 1.11 の元のデータでも 1.10, 1.11, 1.10, 1.13 である。このバラツキの原因の一つとして、下記のようなノズル部下部での純ヘキソンの流れの乱れが考えられる。純ヘキソンの流れは、垂直に下方に向かうのではなく、Fig. 15 (a) に示したようにうねっており、このうねり方も時間と共に変わる。良く観察すると、落下してきたゾル滴は、この純ヘキソンとアンモニア性ヘキソンとの境界面でバウンドするように方向が変えられる。方向が変えられるほどの力を受けるならば、当然、形も変えられ、また、このうねりの変動が真球度の変動をもたらすと考えられた。このうねりを無くして変動を小さくするには、次の三流体ノズルを用いるのがよいと考えられた。

### 3.3 三流体ノズルを用いての真球度改良実験

前述のうねりをなくす目的に加えて、横方向から力を加えて真球度を改良することを目的として三流体ノズルを検討した。

(1) 初めの検討には Fig. 15 (b) のガラス製のものを使用した。中管は外径 4.3 mm、内径 2.0 mm の、外管は外径 10 mm、内径 8 mm のガラス管で、いずれも先端は平らに研磨し軽く炎でエッジをなましたものである。内管は、前述のステンレス鋼管である。本検討では、内管の先端は中管先端に揃え ( $h = 0$ )、外管先端よりの突き出し長さ  $H$  は 0, 0.3, 0.5 mm、純ヘキソン流速  $V_p$  は 2, 4 ml/min、アンモニア性ヘキソン流速  $V_a$  は 0, 64, 128 ml/min に変えて調べた。この場合の基準となる  $V_a = 0$  (二流体ノズル) の条件では、いずれの  $V_p$  でも真球度は 1.18 と悪かった。しかし、アンモニア性ヘキソンの流速を上げ、純ヘキソンの流れを絞り込むようにするにつれて真球度は良くなつた。その様子を、Fig. 17 に示す。図では横軸に純ヘキソンの流路縮小率  $Z$  を取っている。この値は Fig. 15 (b) に示すように純ヘキソンとアンモニア性ヘキソンを合わせた流れがノズルを出ても、初めと同じ断面積を持つが、両者の線速は同じになり、かつ、混合しない場合を仮定した次式で求めている。

$$Z = [(V_a + V_p) / V_p] / (d_a / d)^2$$

ここで、 $d_a$  は外管内径、 $d$  は中管内径である。 $H$  の影響は調べた狭い範囲でははっきりしなかった。

(2) この結果を基に、Fig. 15(c)のようなステンレス鋼製の三流体ノズルを製作した。中管の先端はナイフエッジの鋭いものにし、流れの乱れを少なくするようにした。そのため、アンモニア性ヘキソンの流れが内側を向くので、外管の内部も中管の外部と同じ勾配(2/1)のテーパーを持たせてある。外管出口の内径は10 mm、中管の内径は3または5 mmとし、交換できるようにした。内管は、円筒状のテフロンブロックにステンレス鋼管をさしたものにした。内、中、外管の先端相互の位置  $h$ ,  $H$  の調節は、ステンレス鋼管付きテフロンの高さ、および、ステンレス鋼管の長さの調節によった。

検討は、 $H = 0 - 1 \text{ mm}$ ,  $h = 0 - 1 \text{ mm}$ ,  $V_p = 2$  または  $5 \text{ ml/min}$ ,  $V_a = 80 - 130 \text{ ml/min}$  の間で行った。このうち、 $H = 1 \text{ mm}$ では、ほとんどの場合、内管の先でゾルが固まり、 $H = 0$  に近い方が良いことがわかった。 $d = 3 \text{ mm}$ の場合、および、 $d = 5 \text{ mm}$ で  $V_p = 2 \text{ ml/min}$  の場合でも同様のことが起こり、結局、 $d = 5 \text{ mm}$ ,  $V_p = 5 \text{ ml/min}$ ,  $h = 1 \text{ mm}$ ,  $H = 0 \text{ mm}$  の条件が固まりにくいくることが分かった。この条件に、約  $130 \text{ ml/min}$  の  $V_a$ を組み合わせて、安定したゲル化ができた。この場合の純ヘキソンの流路縮小率  $Z$  は、約 6.8 である。

この条件で、U含有率 20 % の混合ゾルをゲル化したところ、その真球度は、二流体ノズルでの場合に比べれば良いが、 $\text{ThO}_2$  ゾルの場合の値とはそれほど変わりがなかった。 $\text{ThO}_2$  ゾルに比べて U入りの混合ゾルの場合に真球度が悪くなる傾向は、後で行った四塩化炭素を用いるゲル化法でも観察される<sup>(18)(21)</sup>ので、本検討で  $\text{ThO}_2$  ゾルと同程度の真球度が得られたのは、本三流体ノズルの効果であると考えられる。しかしながら、これ以上の真球度の改良は期待できないので、上述の条件で、1980 年製濃縮ウラン入り被覆粒子用  $\text{Th}_{0.8} \text{U}_{0.2} \text{O}_2$  核のゲル化を行った。

## 4. 被覆粒子用 $\text{Th}_{0.8} \text{U}_{0.2} \text{O}_2$ 核の試作

### 4.1 ゲル化

本ゲル化には、Fig. 15(c)のステンレス鋼製三流体ノズルを用いた。ノズル部の各条件は、3.3(2)の検討から、 $d = 5 \text{ mm}$ ,  $h = 0.8 - 1.1 \text{ mm}$ ,  $H = 0.05 - 0.2 \text{ mm}$ ,  $V_p = 5 \text{ ml/min}$ ,  $V_a = 130 \text{ ml/min}$ とした。

使用するゾル (Table 5 の No. 34, 35) の U 含有率は 20 %, ( $\text{Th} + \text{U}$ ) 濃度  $1.0 \text{ mol/l}$  である。これを用いて、直径  $500 \mu\text{m}$  の焼結球を得るためにゾル滴直径は、 $1.69 \text{ mm}$  とすればよい。自然滴下に近い条件で滴をつくる場合、サイズを制御するにはゾル用ノズル（内管）の外径を精密に制御しなければならない。しかし、入手できるのは注射針であり、必要条件に近いものは #25 (外径  $0.51 \text{ mm}$ ) のものである。これを用いて自然滴下に近い条件で滴をつくれるゾル供給速度は  $0.5 \text{ ml/min}$  で、その時にできる滴の大きさは  $2.86 \mu\text{l}$  (直径  $1.76 \text{ mm}$ , 焼結時相当直径  $520 \mu\text{m}$ ) であった。この場合の滴下頻度は  $175 \text{ drop/min}$  である。そこで、製造する被覆粒子用燃料核の目標直径を  $520 \mu\text{m}$  にすることにした。

上の値は、ノズルの先端の平らな部分以外は濡れない状態でのものである。本ゲル化のように長時間をする場合には、途中で側面が濡れるようになる。これはノズルの実効直径を大きくし滴サイズを大きくする。このような変化が起こることを想定し、本番の濃縮ウラン入り粒子製造の前に、2 - 4 時間規模の長時間ゲル化の先行テストを行った。

ゾル供給には、協和精密（株）製 KHU-94 型のプランジャー式高圧ポンプを使用した。脈流は、流路にとじ込めた空間とキャピラリーを 4 組直列に配置して平滑化した。流量は、ガラス製浮子式流量計で測定し、滴下頻度は、ストロボスコープでチェックした。

先行テストの結果、滴下頻度は時間と共に減少する傾向がみられた。テスト中、ゾル供給速度も減少する方向での変動があったが、その変動率は滴下頻度の方が若干大きかった。これは前述の予想どおり、ノズルの実効直径が大きくなるためと考えられた。それ故、本番ではゾル速度と滴下頻度を常時測定しつつ、滴の体積が前述の値になるようにゾル速度を調節しながらゲル化を行った。

このように先行テストを行ってから開始した本番のゲル化ではあったが、長時間のゲル化中に、予想を超える変動があった。そのため、ゾル供給速度は、最大  $0.88 \text{ ml/min}$ 、頻度は最大  $330 \text{ drop/min}$  にまで調節しなければならなかった。この様子を、Fig. 18 および 19 に示す。G 292 (ゾル No. 34 のゲル化) の場合、12.5 時間のゲル化の後でノズルを観察したところ、ゾル用内管の先端の約  $1.6 \text{ mm}$  の外側に球状の固体が付着していた。これは、ゾルと同じ色をした透明のもので、管の外側を濡らしたゾルがヘキソンで脱水されて順次固化したものと考えられた。G 293 (ゾル No. 35 のゲル化) の場合は、9.7 時間後に同様の固体のため調節が不可能になったので、ノズルを洗浄したのち 7.5 時間のゲル化を行った。新しくノズルをセットしたのちノズルの実効直径が急激に増大しはじめるのは、G 292 および G 293 の合わせて 3 回の場合、いずれも 1 時間以内に起

こっている。これは、先行テストの結果と大きく異なっている。本番で用いた原料ゾルが pH 3.15 で製造したものであるのに対して、先行テストでは pH 3.20 で製造したものを用いていることが原因と考えられるが、よく説明はできない。

予想外のトラブルであったが、前述のように滴下頻度に合わせてゾル供給速度を調節することにより、誤差数%以内でサイズを制御できた。

#### 4.2 洗浄、乾燥、焼結

- (1) 洗浄には、既報の洗液精製循環型洗浄装置<sup>(15)</sup>を用いた。ゲル球は、内径 65 mm、高さ 250 mm で底にガラスフィルターのついた容器に入れ、60 °C の 0.05 mol/l のアンモニア水を約 15 ml/min で 4 時間循環させて洗浄した。G293 のゲル球は 2 回に分けて洗浄した。
- (2) 洗浄後のゲル球は、直径 200 mm の 100 メッシュのステンレス鋼製ふるい 20–22 枚の上に単層に展開し、6–8 枚ずつ重ねて受皿と蓋をして半密閉状態とし、市販の乾燥器に入れて乾燥した。乾燥中の温度調節は、乾燥器の ON-OFF 式での行い、最上段と最下段のふるいの重なり部分に熱電対をはさんでゲル球の温度に近い温度をモニターした。温度設定は初めは 120 °C にし、熱電対温度が数ないし 10 数時間をかけて設定温度になったのち、200 °C に設定を上げ 1 時間加熱した。前段は、急激な乾燥を避ける目的で、後段は、ゲル球の U と結合しているアンモニアを除去する目的で行った。
- (3) 焼結は、長さ 16 cm (内容積 83 ml) のポートに入れて、300 K/h の速度で昇温し 1300 °C で 3 h 保持し、自然に冷却した。この場合、ポート中央と両端とでは 26 K ほどの温度差がある。この温度差の焼結密度に与える影響を調べるために、ポート中央と上下流側の両端に極く小さいポートを置き、同じ乾燥ゲル球を入れて焼結し、密度を測定し、比較した。その結果を Table 6 に示す。表には、焼結時の雰囲気の効果を調べた結果も合わせて示している。この結果、ポート内位置は密度にはほとんど影響しないこと、また、室温から Ar-4% H<sub>2</sub> 気流中で焼結しても高密度が得られることが分かった。そこで、被覆粒子用濃縮ウラン入り燃料核の焼結は室温から Ar-4% H<sub>2</sub> 気流中で行った。

#### 4.3 燃料核の特性

前述のようにゲル化時のサイズ制御に問題があったので、製造した濃縮ウラン入り Th<sub>0.8</sub>U<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 核は、まず、ふるいで分級した。460–545 μm の収率は、94 % 以上であった。この部分の 9–14 個の粒子の長径と短径を、既報の方法<sup>(15)</sup>で測定し、真球度と等価直径を求めた。また、0.94–1.13 g (1170–1400 個) の試料を用いて四塩化炭素中で浮力を測定する方法<sup>(23)</sup>で密度を測定し、その粒子すべての重量からも等価直径を求めた。これらの結果を Table 7 にまとめて示す。二つの方法で求めた等価直径は良く一致している。また、ゲル化時に目標とした直径 (520 μm) とも良く一致していることが分かる。密度は、いずれも 99 % T.D. 以上であった。真球度は、当然のことながら、ゲル球の時に測定した値に近い値を示した。Fig. 20 は、二流体ノズルを用いてゲル化した ThO<sub>2</sub> および ThO<sub>0.8</sub>U<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 粒子、および、本試料も含むステンレス鋼製三流体ノズルを用

いてゲル化した  $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{O}_2$  粒子の真球度を直径に対して示したものである。図から分かるように、同じ方法では  $\text{ThO}_2$  に比べて真球度が劣る  $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{O}_2$  粒子でも、三流体ノズルを用いたことにより、二流体ノズルを用いた場合の  $\text{ThO}_2$  粒子と同程度の真球度が得られたことが分かる。

Table 7 の 3 種の燃料核 (G 292 S, G 293 W1 S, G 293 W2 S) のうち、前 2 者には TR ISO - II 型、後者には BISO 型の被覆がなされ、それぞれ、79 TU1, 79 TU2, 79 TU3 と名付けられた。Fig. 21 は、それらの研磨面とそれをエッティングした面の写真である。79 TU2 試料では、核の中に板状析出物が存在する。これは、同じ条件で被覆したはずの 79 TU1 試料には見られない。また、被覆前の G 293 W1 S では、そのような物は観察されていない (Fig. 22)。それ故、被覆中に何か異常な条件、少なくとも 79 TU1 とは異なる条件にさらされたと推測される。この板状析出物の正体については検討されているが、現在のところ不明である。

## 5. ま　と　め

- (1) ゾルの重要な特性であるコロイド率、コロイド粒子径分布を、Th, Uの元素別に求めるためのEDTAによるTh, Uの連続滴定法を検討し、分析に先立つゾルの真性溶液への転換条件、多量の硝酸アンモニウム共存下でのTh, Uの滴定条件を明らかにした。
- (2) pH制御方式に前中和操作を組み合わせた方法でU含有率0-30%のTh-U混合ゾルの製造条件を検討し、ヘキソン-アンモニア系でのゲル化に適したゾルの製造条件を見いだした。
- (3) ゾル滴をヘキソン-アンモニア系でゲル化する場合のゲル球の真球度を改良する方法を検討した。二流体ノズルについては、ジオメトリーの効果を検討した。また、ゾル滴がヘキソン中に安定な形(偏平)になる前の縦長の状態での固化と横方向からの力による偏平滴の矯正をねらった三流体ノズルを導入した。これにより、この系での自然の状態での悪い真球度を若干改善できた。しかし、真球度の本質的な改良は、滴形成媒質としてヘキソンを用いる系では困難であり、ゾルとの界面張力の大きい四塩化炭素などを用いて初めて可能であるといえる。
- (4) 以上の検討を基にして、被覆粒子燃料用の濃縮ウラン入り  $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{O}_2$  核(直径520 μm)を製造した。これらにTRISOまたはBAISO型の被覆がメーカーによりなされ、79 TU 1, 79 TU 2, 79 TU 3の被覆粒子となった。

### 謝 辞

当研究室の白鳥徹雄氏には、被覆粒子および燃料核の研磨、エッティング、写真撮影をして頂いた。柴是行博士(前トリウム燃料研究室長)には、討論と支援をして頂いた。岩本多実博士(燃料工学部長)には、一貫して激励して頂いた。以上の諸氏に深く感謝いたします。

## 5. ま　と　め

- (1) ゾルの重要な特性であるコロイド率、コロイド粒子径分布を、Th, Uの元素別に求めるためのEDTAによるTh, Uの連続滴定法を検討し、分析に先立つゾルの真性溶液への転換条件、多量の硝酸アンモニウム共存下でのTh, Uの滴定条件を明らかにした。
- (2) pH制御方式に前中和操作を組み合わせた方法でU含有率0-30%のTh-U混合ゾルの製造条件を検討し、ヘキソン-アンモニア系でのゲル化に適したゾルの製造条件を見いだした。
- (3) ゾル滴をヘキソン-アンモニア系でゲル化する場合のゲル球の真球度を改良する方法を検討した。二流体ノズルについては、ジオメトリーの効果を検討した。また、ゾル滴がヘキソン中に安定な形(偏平)になる前の縦長の状態での固化と横方向からの力による偏平滴の矯正をねらった三流体ノズルを導入した。これにより、この系での自然の状態での悪い真球度を若干改善できた。しかし、真球度の本質的な改良は、滴形成媒質としてヘキソンを用いる系では困難であり、ゾルとの界面張力の大きい四塩化炭素などを用いて初めて可能であるといえる。
- (4) 以上の検討を基にして、被覆粒子燃料用の濃縮ウラン入り $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{O}_2$ 核(直径520 μm)を製造した。これらにTRISOまたはBAISO型の被覆がメーカーによりなされ、79 TU 1, 79 TU 2, 79 TU 3の被覆粒子となった。

### 謝 辞

当研究室の白鳥徹雄氏には、被覆粒子および燃料核の研磨、エッチング、写真撮影をして頂いた。柴是行博士(前トリウム燃料研究室長)には、討論と支援をして頂いた。岩本多実博士(燃料工学部長)には、一貫して激励して頂いた。以上の諸氏に深く感謝いたします。

## 参考文献

- (1) "Sol-gel processes for ceramic nuclear fuels, Proceedings of a panel, Vienna, May 6-10, 1968", IAEA, Vienna, (1968).
- (2) "Symposium on sol-gel processes and reactor fuel cycles, Gatlingburg, Tennessee, May 4-7, 1970", CONF-700502 (1970).
- (3) "Proceedings of a panel on sol-gel processes for fuel fabrication, Vienna, May 21-24, 1973", IAEA-161 (1974).
- (4) Sens, P.F., Kanij, J.B.W., Nater, K.A., Verheugen, J.H.N. : Trans. Amer. Nucl. Soc., 20, 593 (1975).
- (5) Haas, P.A., Begovich, J.M., Ryon, A.D., Vavruska, J.S. : ORNL/TM-6850 (1979).
- (6) Brambilla, G., Gerontopoulos, P., Neri, D. : Energia Nuclear, 17, 217 (1970).
- (7) Nelson, R.L., Parkinson, N., Kent, W.C.L. : Nucl. Technol., 53, 196 (1981).
- (8) Naefe, P., Zimmer, E. : ibid., 42, 163 (1979).
- (9) Haas, P.A. : ORNL-TM-3978 (1972).
- (10) Matthews, R.B., Swanson, M.L. : Ceramic Bulletin, 58, 23 (1979).
- (11) Haws, C.C., Finney, B.C., Bond, W.D. : ORNL-4544 (1971).
- (12) Finney, B.C., Haas, P.A. : ORNL-4802 (1972).
- (13) Zimmer, E., Naefe, P., Ringel, H. : Trans. Amer. Nucl. Soc., 20, 591 (1975).
- (14) Ringel, H.D., Zimmer, E. : Nucl. Technol., 45, 287 (1979).
- (15) Yamagishi, S., Takahashi, Y., Shiratori, T., Shiba, K. : JAERI 1271 (1981).
- (16) Yamagishi, S., Takahashi, Y., Shiba, K. : JAERI-M 9477 (1981).
- (17) idem : J. Nucl. Sci. Technol., 21, 528 (1984).
- (18) Yamagishi, S., Takahashi, Y. : J. Nucl. Sci. Technol. (in press).
- (19) idem : J. Nucl. Sci. Technol. (in press).
- (20) 高橋良寿, 山岸 滋, 柴 是行: 日本原子力学会昭和57年秋の分科会予稿集, H9 (1982).
- (21) 山岸 滋, 高橋良寿, 柴 是行: 日本原子力学会昭和58年秋の分科会予稿集, H29 (1983).
- (22) 上野景平: “キレート滴定法”, 南江堂, 東京 (1972).
- (23) Yamagishi, S., Takahashi, Y., Shiba, K. : JAERI M-9302 (1981).

Table 1 List of  $\text{ThO}_2$  and  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  kernels produced  
for coated particle fuels

Kernel	Dia. aimed ( $\mu\text{m}$ )	Shape analysis* Eq. dia. ( $\mu\text{m}$ )	Sphericity ( $\mu\text{m}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	U (mol%)	E (wt%)	Batch size (g)	Coated particle fuel
(Gelled in hexane, 1978)								
G137W1S1	500			9.68	0	-	22	
G137W1S2	"	526(19)	1.09(0.01)	9.74	0	-	21	78TH5
G137W1S3	"			9.79	0	-	15	
G140W1S1	600			9.77	0	-	22	
G140W1S2	"	589(6)	1.18(0.02)	9.78	0	-	19	78TH4
G140W1S3	"			9.74	0	-	18	
(Gelled in hexane, 1980)								
G292S	520	518(6)	1.07(0.03)	10.19	20.5	19.02	123	79TU1
G293W1S	"	517(7)	1.10(0.04)	10.15	20.8	93.14	142	79TU2
G293W2S	"	524(8)	1.13(0.03)	10.15	"	"	123	79TU3
(Gelled in $\text{CCl}_4$ , 1983)								
G454S	500	502(3)	1.01(0.01)	9.89	0	-	134	***
G455S	"	490(5) (497(4))	1.01(0.01) (1.01)	10.02	6.0	93.14	130	83TU1
G456S	"	489(6)	1.02(0.01)	9.99	10.2	93.14	132	***
G457S	"	483(5) (492(6))	1.02(0.02) (1.01)	10.16	20.1	93.14	136	83TU2
(Gelled in $\text{CCl}_4$ , 1984)								
G493W1S1	600		(601(19))** (1.01)	9.88	0	-	75	
G493W2S	"			9.92	0	-	154	
G494S1	"		(600(4)) (1.00)	9.86	0	-	132	
G494S2	"			9.93	0	-	94	84TH2

\* Measured for 8-14 particles by the method in ref(15).  
 ( ): standard deviation.  
 ( ): measured by radiography for 100 paricles.  
 \*\* Standard dev. increased due to mixing two batch gel-spheres.  
 \*\*\* Not yet coated.

Table 2 Impurities in source materials used for producing coated  
particle fuels of 79TU1, 79TU2 and 79TU3

Source Material	Inpurity (ppm)
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Al:<5, B:<0.3, Bi:<1, Ca:<10, Cd:<0.2, Co:<1, Cr:<5, Cu:20, Fe:25, In:<1, Mg:5, Mn:<1, Ni:<1, Pb:<1, Si:25, R.E.:<2
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (natural)	B:0.4, Cd:<0.5, Fe:10, Si:<200, Dy:<0.1, Eu:<0.1, Gd:<0.1, Sm:<0.1
$\text{U}_3\text{O}_8$ (93.14% enriched)	Al:<10, B:<1, C:27, Cd:<0.1, Fe:<10

Table 3 Amounts of Th, U and  $\text{NO}_3^-$  in sample solutions for EDTA titrations.

(Calculated for (Th+U) conc.: 1 mol/l, Th:&gt;50 mol%, U:&gt;5 mol%).

Sample*	Original sol	Supernatant sol					
		F=0%	F=60%	F=80%	F=90%	F=99%	
<b>(In sample)</b>							
Th+U ( $\mu\text{mol}$ )	2000	5000	2000	1000	500	50	
$\text{NO}_3^-$ (mmol)	34-38	25-35	25-35	25-35	25-35	25-35	
Vol (ml)	100	50	50	50	50	50	
Aliquot (ml)	5	2	2	5	10	10	20
<b>(In aliquot)</b>							
Th+U ( $\mu\text{mol}$ )	100	200	80	200	100	200	200
Th ( $\mu\text{mol}$ )	>50	>100	>40	>100	>50	>100	>100
U ( $\mu\text{mol}$ )	>5	>10	>4	>10	>5	>10	>10
$\text{NO}_3^-$ (mmol)	1.7-1.9	1.0-1.4	2.5-3.5	5.0-7.0	10-14		

\* Sample = (original sol, 2ml + conc.  $\text{HNO}_3$ , 2ml) or  
(supernatant sol centrifuged, 5ml + conc.  $\text{HNO}_3$ , 1ml)

Table 4 Examples of EDTA titration for analysis of sol components compared with gravimetric analysis.

Sol #*	Grav. analysis			EDTA titration						
	U content (mol%)	Conc. of (Th+U) (mol/l)	Conc. (Th+U) (mol/l)	Conc. (mol/l)			U content (mol%)	Colloid frac. (%) (Th+U)	Th	U
				Th	U	U				
11	A	4.93	0.999	0.997	0.948	0.0498	4.99	94.0	95.4	68.1
	B			0.0597	0.0438	0.0159	26.6			
12	A	4.93	0.967	0.959	0.910	0.0493	5.14	94.0	95.0	76.9
	B			0.0572	0.0458	0.0114	19.9			
13	A	19.7	1.016	1.022	0.833	0.188	18.4	87.5	95.1	54.0
	B			0.127	0.0406	0.0867	68.1			
15	A	10.1	1.034	1.027	0.923	0.104	10.1	86.7	91.3	45.5
	B			0.137	0.0805	0.0566	41.3			
16	A	20.0	1.041	1.048	0.837	0.211	20.1	83.8	93.5	45.2
	B			0.170	0.0549	0.116	67.8			
17	A	30.0	1.046	1.044	0.731	0.313	29.9	76.8	92.8	39.2
	B			0.243	0.0527	0.190	78.3			

\* A: original sol, B: soln. or sol after centrifugation.

\*\* Obtained for starting solutions before mixing.

Table 5 Production conditions and characteristics of sols.

Sol No.	U content (mol%)	Pn * (%)	Neutralization under pH control					Colloid frac. (%) after 1 week			Ppt. vol%	
			pH- setting	Rate (%/min)	Pn (%)	Th	U	Th+U				
			High	Low	H→L	Final						
<b>(a)</b>												
22	20	0	3.05	2	0.13	81.9	83.9	95.1	53.4	86.7	C	
20	"	"	3.10	2	0.33	83.2	85.0	97.1	59.4	89.5	C	
27	"	"	3.20	2	0.13	86.9	88.4	96.6	63.7	90.1	D	
24	"	"	3.30	2	0.13	86.6	88.2	99.3	69.8	93.6	D	
25	"	"	3.40	2	-	-	89.0	99.1	74.7	94.3	D	
<b>(b)</b>												
26	20	73	3.05	2	0.13	85.0	87.0	94.8	55.0	87.0	A	
42	"	"	3.10	2	0.08	80.6	83.3	95.5	53.4	87.0	B	
31	"	"	3.20	2	0.13	88.2	88.5	95.2	66.2	88.2	D	
43	"	80	3.05	2	-	-	82.5	94.1	52.0	85.5	B	
40	"	"	3.10	2	0.08	82.4	83.3	95.0	53.1	86.6	B	
34	"	"	3.15	0.67	0.13	87.6	89.3	95.3	59.9	88.1	B	
35	"	"	"	"	"	84.0	84.6	95.9	60.5	88.5	B	
<b>(c)</b>												
45 <sup>+++</sup>	5	73	3.05	1	0.27	83.2	84.4	93.9	74.6	92.8	A	
44 <sup>+++</sup>	10	"	"	"	"	83.6	84.0	93.7	60.1	90.2	A	
47	15	"	"	"	"	80.9	82.1	93.6	50.5	87.1	A	
48	20	"	"	"	"	82.3	83.4	93.9	51.3	85.1	A	
59	25	"	"	2	-	-	82.6	94.6	47.2	82.5	A	
63	30	"	"	"	0.13	79.5	81.0	96.0	42.8	80.5	B	
<b>(d)</b>												
49	6	50 <sup>++</sup>	2.75	2	-	-	83.5	92.9	52.8	90.1	B	
50	10	"	"	"	-	-	82.2	95.2	47.0	89.7	D	
51	15	"	"	"	-	-	81.1	94.4	36.0	85.4	D	
52	10	55 <sup>++</sup>	"	"	-	-	83.2	93.8	41.8	86.9	A	
53	15	"	"	"	-	-	78.9	91.2	34.7	82.4	A	

+ Ppt vol%: A(0), B(<0.1), C( $\geq 0.1$ , estimated from a qualitative note), D( $>>0.1$ ).

++ Preneutralizing hot starting solutions.

+++ Cracking occurred on gelation.

Table 6 Densities of  $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{O}_2$  kernels sintered in the indicated gas-streams at the center or edge of boats.

Exp. No.	Heating atmosphere		Position in boats		
	air	Ar-4% $\text{H}_2$	upstream	center	downstream
1	-	R. T. -1300°C	-	10.10	-
2	R. T. -400°C	400°C-1300°C	10.04	10.11	10.16
3	R. T. -730°C	730°C-1300°C	-	10.12	-
4	R. T. -900°C	900°C-1300°C	10.14	10.06	10.11
5	R. T. -1300°C	-	-	10.21	-
6	R. T. -1300°C	R. T. -1300°C*	-	10.07	-

\* Re-heating after exp. 5.

Table 7 Characteristics of  $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{O}_2$  kernels for producing coated particle fuels.  
(measured for 460-545  $\mu\text{m}$  fractions)

Kernel	G292S	G293W1S	G293W2S
Source sol No.	34	35	
U content (mol%)	20.48	20.84	
Enrichment (wt%)	19.02	93.14	
Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	10.19	10.15	10.15
Ave. weight (mg/particle)	0.802	0.802	0.797
Eq. sphere dia. ( $\mu\text{m}$ )	532	532	531
Shape analysis			
Analyzed particles	11	14	9
Max. dia. ( $\mu\text{m}$ )	531(10)	533(9)	545(9)
Min. dia. ( $\mu\text{m}$ )	495(8)	486(9)	484(12)
Sphericity ***	1.07(0.03)	1.10(0.04)	1.13(0.03)
Eq. sphere dia. *** ( $\mu\text{m}$ )	518(6)	517(7)	524(8)

\* Calculated from density and ave. weight.

\*\* Data: average (standard deviation).

\*\*\* Calculated by assuming each particle to be an ellipsoid.

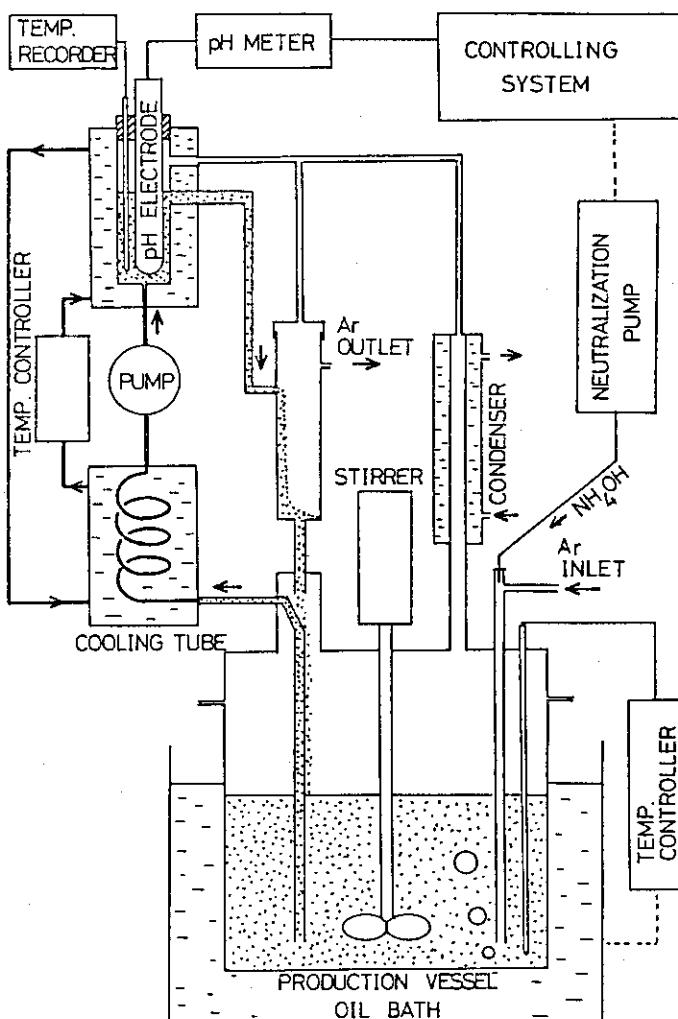


Fig. 1 Apparatus for sol preparation.

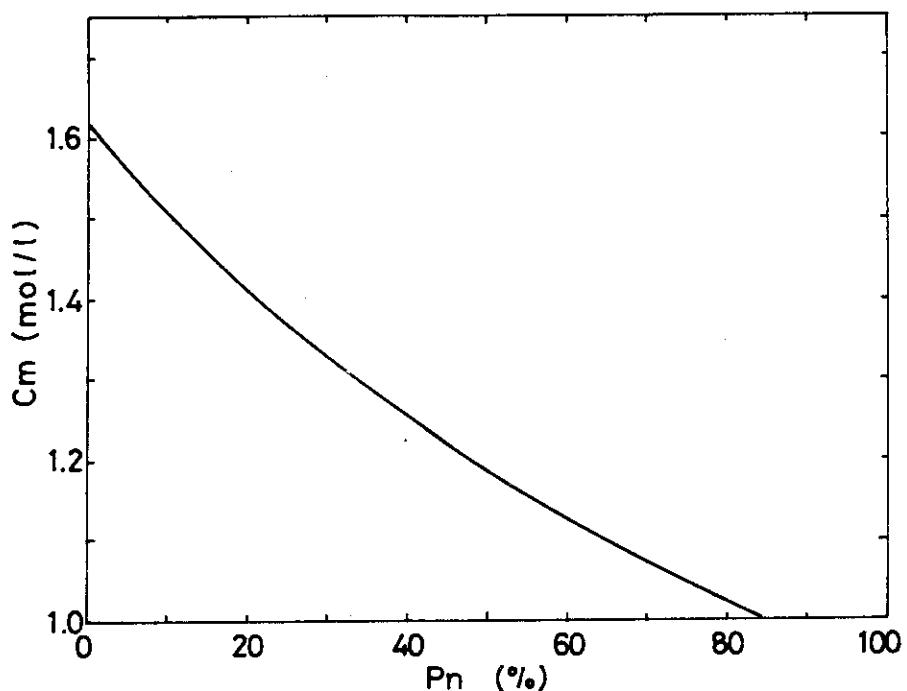


Fig. 2 Heavy metal concentration during neutralization.

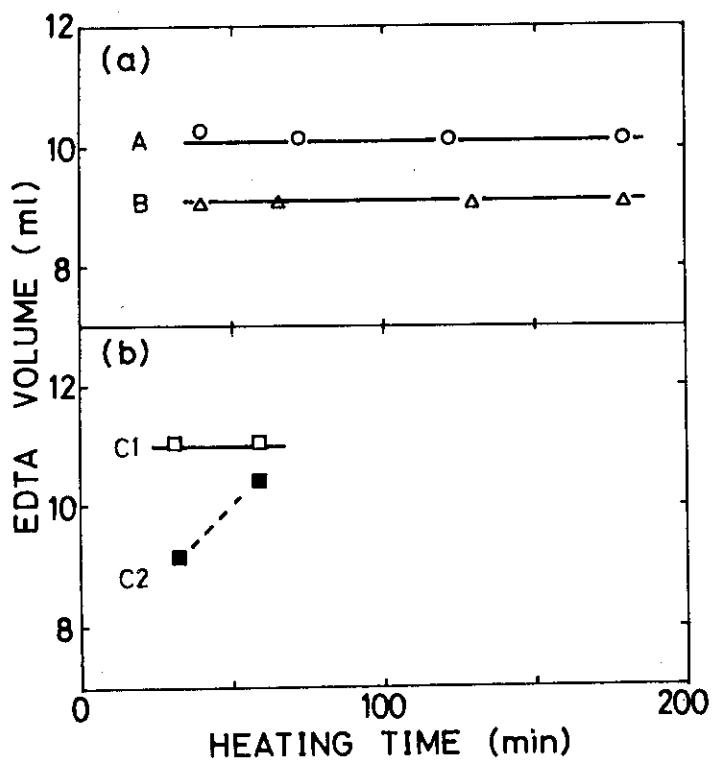


Fig. 3 Dissolution of colloid particles in  $\text{ThO}_2$  sols. Solid lines show the corresponding values obtained by gravimetric analysis.  
 (a) sol A(or B) 2ml+conc.  $\text{HNO}_3$  2ml.  
 (b) supernatant sol 3ml+8(C1) or 4(C2) mol/l  $\text{HNO}_3$  1ml.

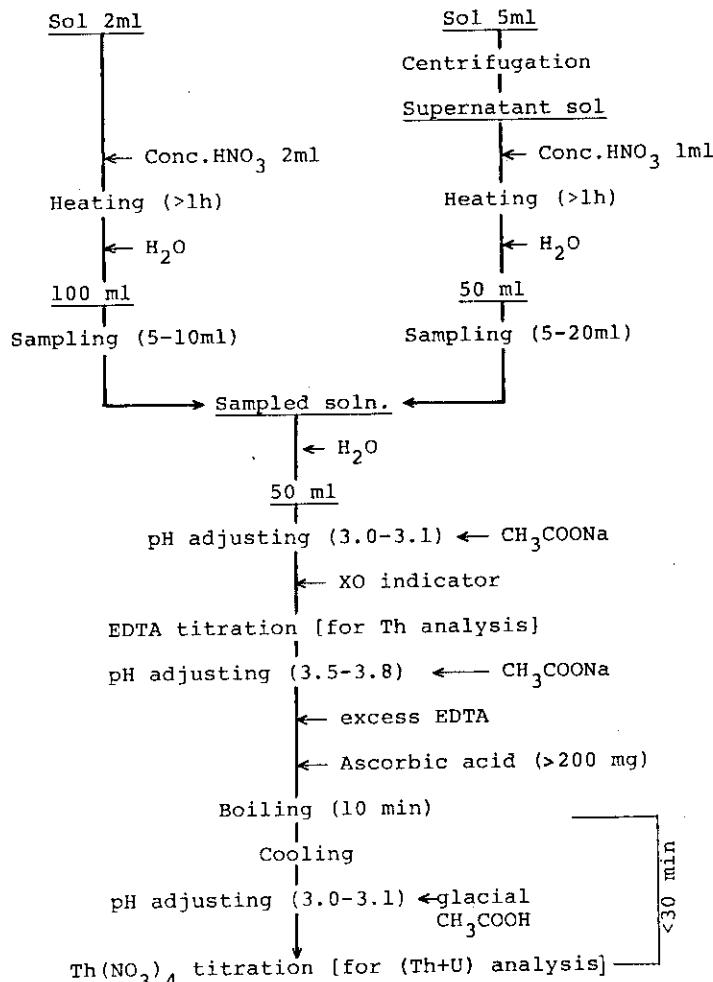


Fig. 4 Flow sheet of complete dissolution and EDTA titration for analyzing Th and U in sols and supernatant sols after centrifuged.

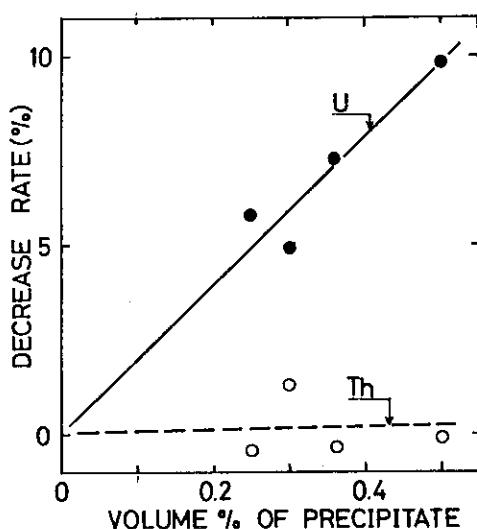


Fig. 5 Decrease of concentrations of Th and U due to occurring precipitation.

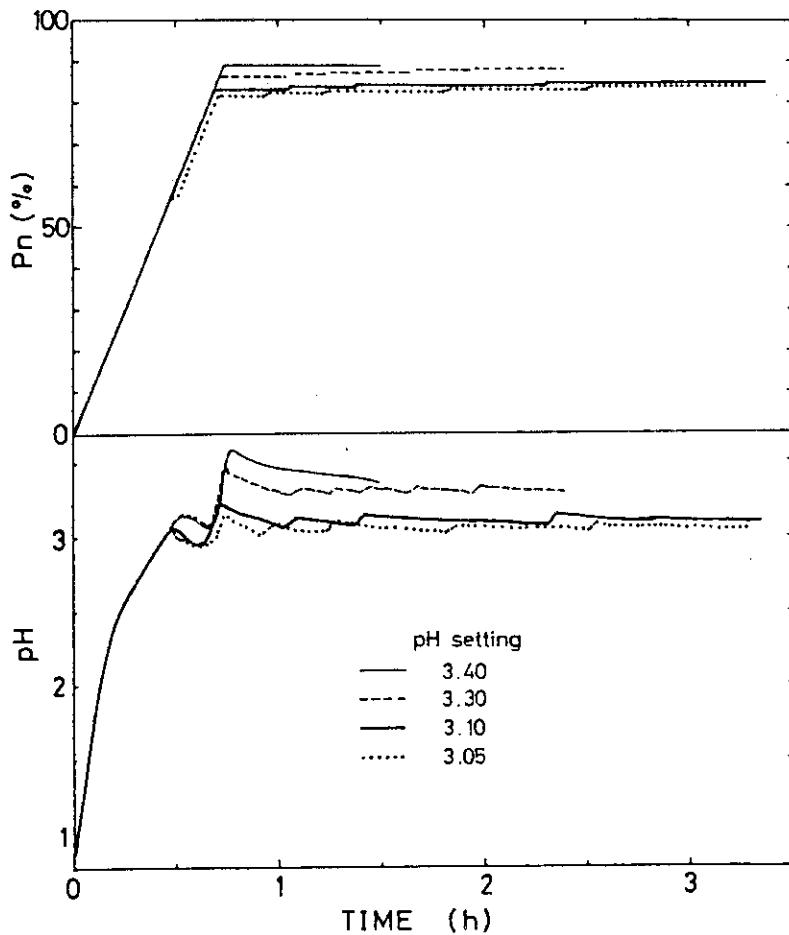


Fig. 6 Changes of pH and partial neutralization Pn during neutralization in simple pH-control modes.

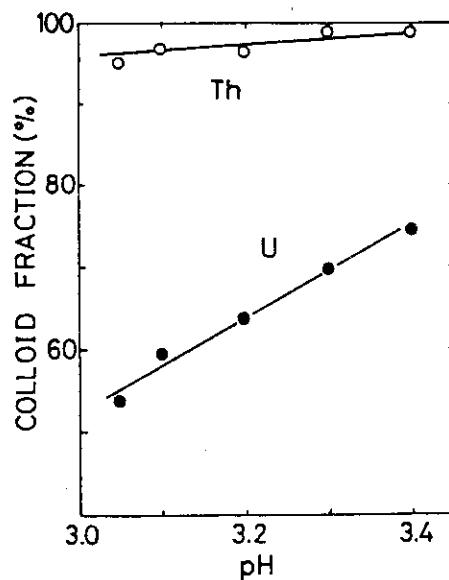


Fig. 7 Colloid fractions of Th and U in  $\text{ThO}_2\text{-}20\%\text{UO}_3$  sols produced in simple pH-control modes as shown in Fig. 6.

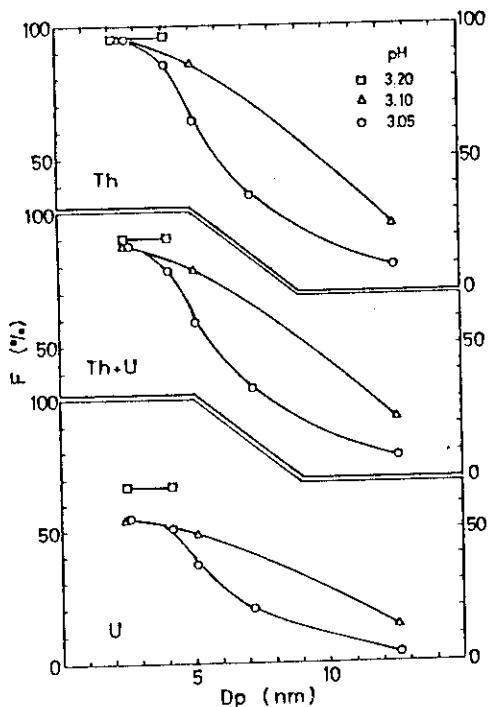


Fig. 8 Colloid size distributions of Th and U in  $\text{ThO}_2\text{-}20\%\text{UO}_3$  sols produced by neutralizing with indicated pH-settings after 73% preneutralization at room temperature.  
(F: centrifuged fraction,  
D<sub>p</sub>: separable size limit.)

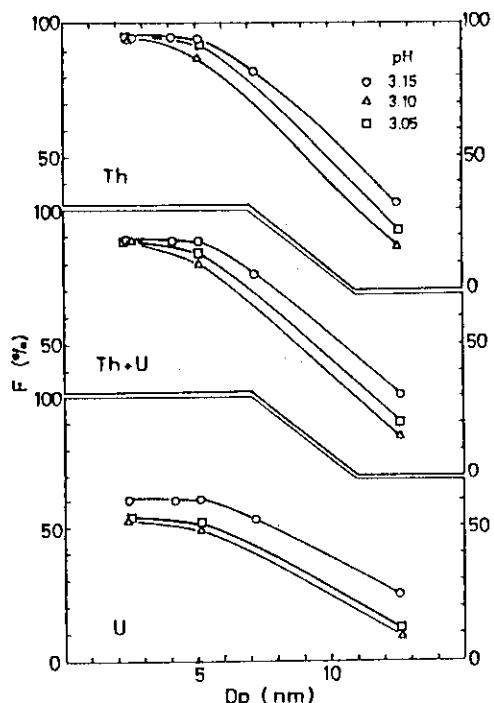


Fig. 9 Colloid size distributions of Th and U in  $\text{ThO}_2\text{-}20\%\text{UO}_3$  sols produced by neutralizing at indicated pH-settings after 80% preneutralization at room temperature.

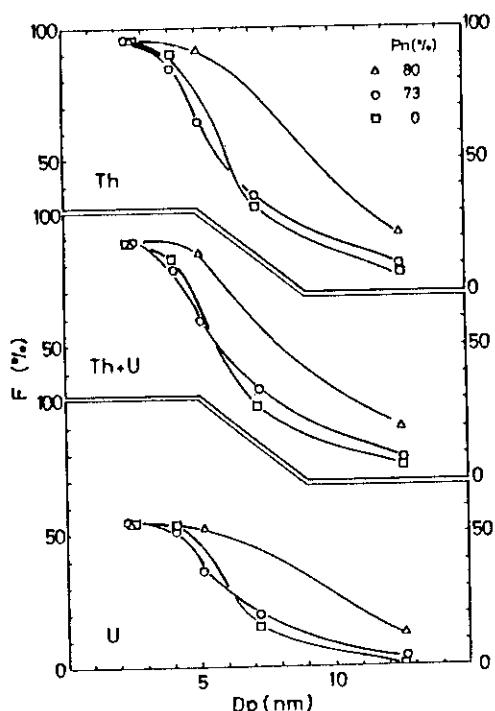


Fig. 10 Colloid size distributions of Th and U in  $\text{ThO}_2\text{-}20\%\text{UO}_3$  sols produced by neutralizing at pH of 3.05 after 0, 73 or 80% preneutralization at room temperature.

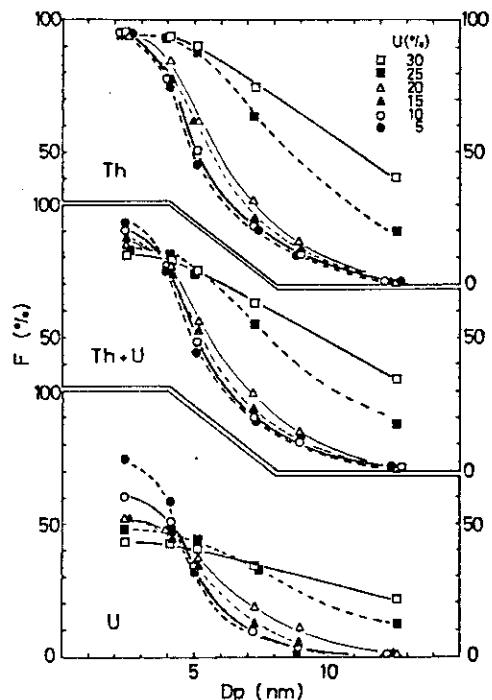


Fig. 11 Colloid size distributions of Th and U in  $\text{ThO}_2\text{-UO}_3$  sols with indicated U-contents produced by neutralizing at pH of 3.05 after 73% preneutralization at room temperature.

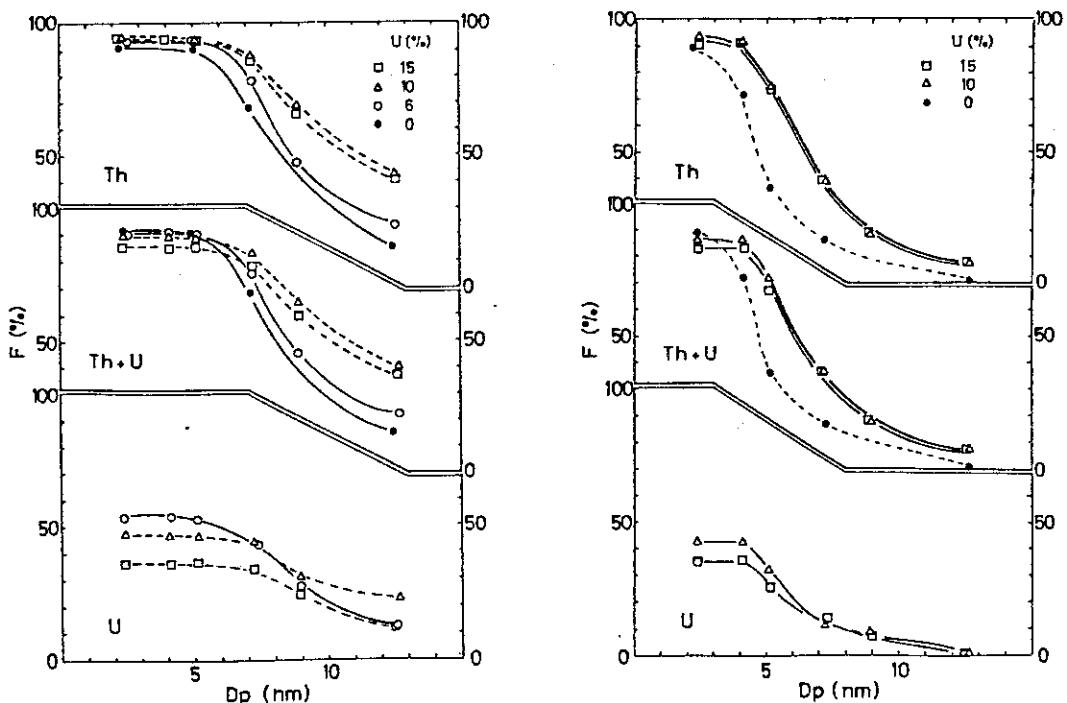


Fig. 12 Colloid size distributions of Th and U in  $\text{ThO}_2\text{-}20\%\text{UO}_3$  sols produced by neutralizing at pH of 2.75 after 50% preneutralization at 95 °C.

Fig. 13 Colloid size distributions of Th and U in  $\text{ThO}_2\text{-}20\%\text{UO}_3$  sols produced by neutralizing at pH of 2.75 after 55% preneutralization at 95 °C.

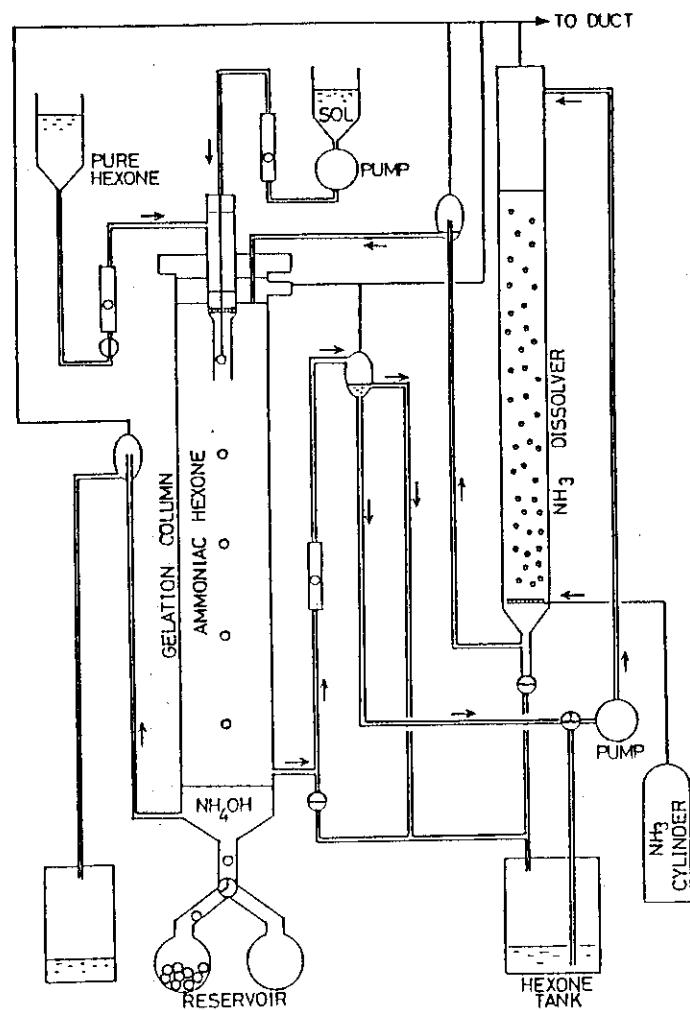


Fig. 14 Apparatus for gelation using hexone.

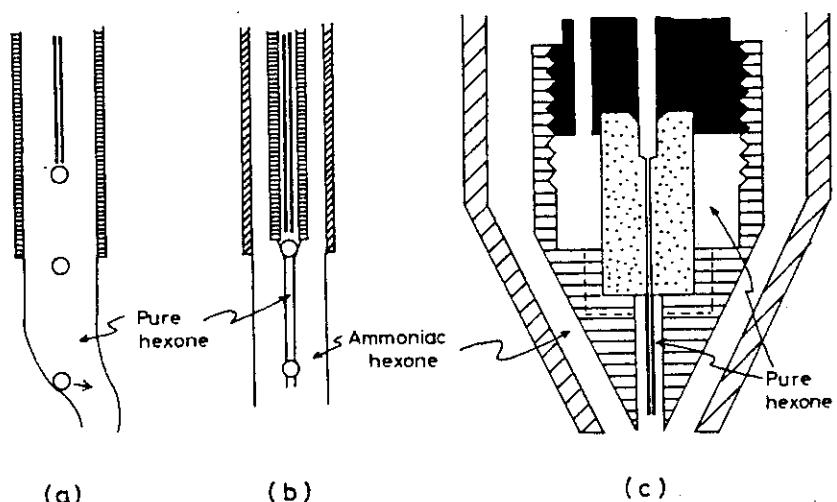


Fig. 15 Nozzles. (a) two fluid nozzle, (b) three fluid nozzle made of glass, (c) three fluid nozzle made of SUS304 stainless steel.

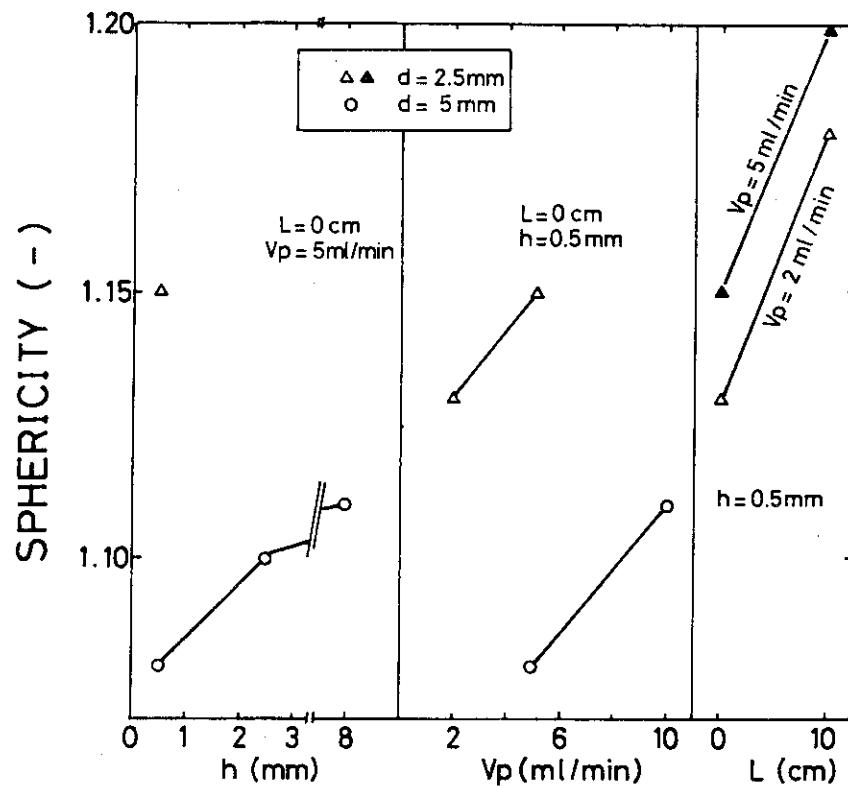


Fig. 16 Sphericities of gel-spheres made by using two fluid nozzles.

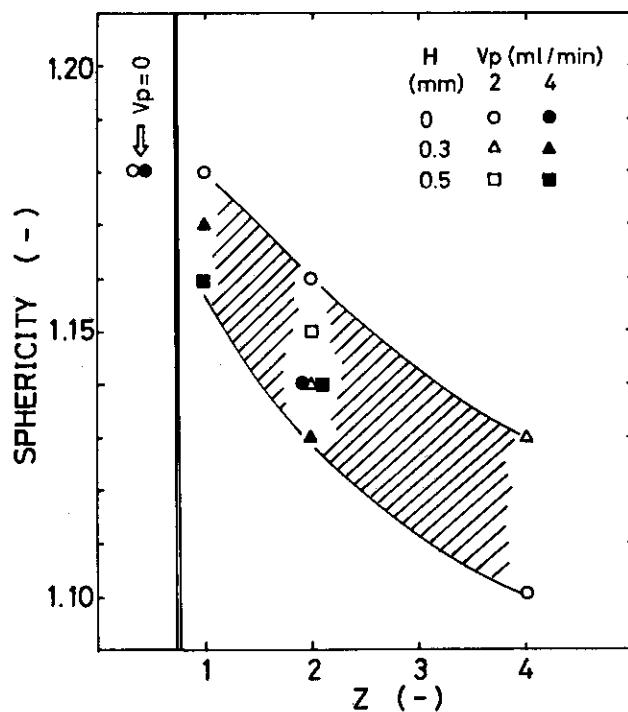


Fig. 17 Sphericities of gel-spheres made by using three fluid nozzles.

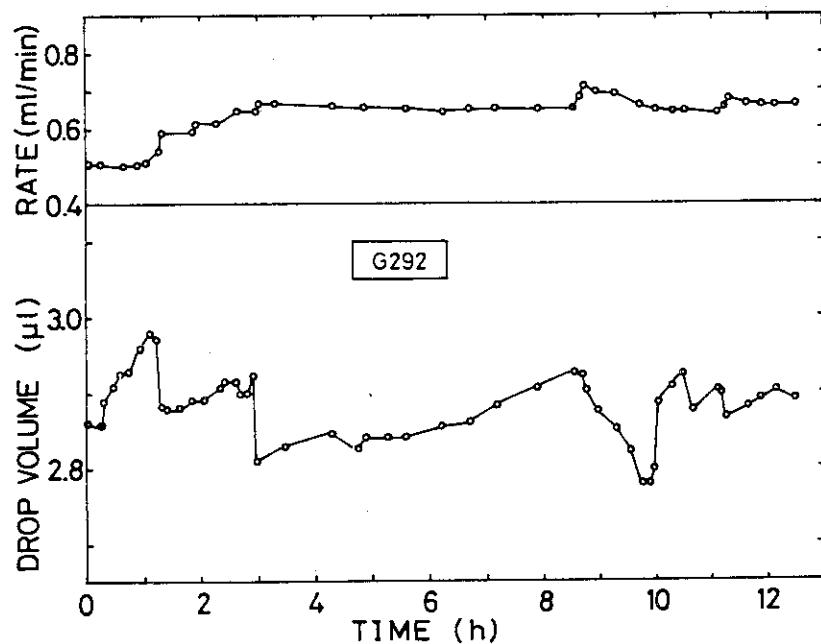


Fig. 18 Sol-drop size change during gelation for G292S.

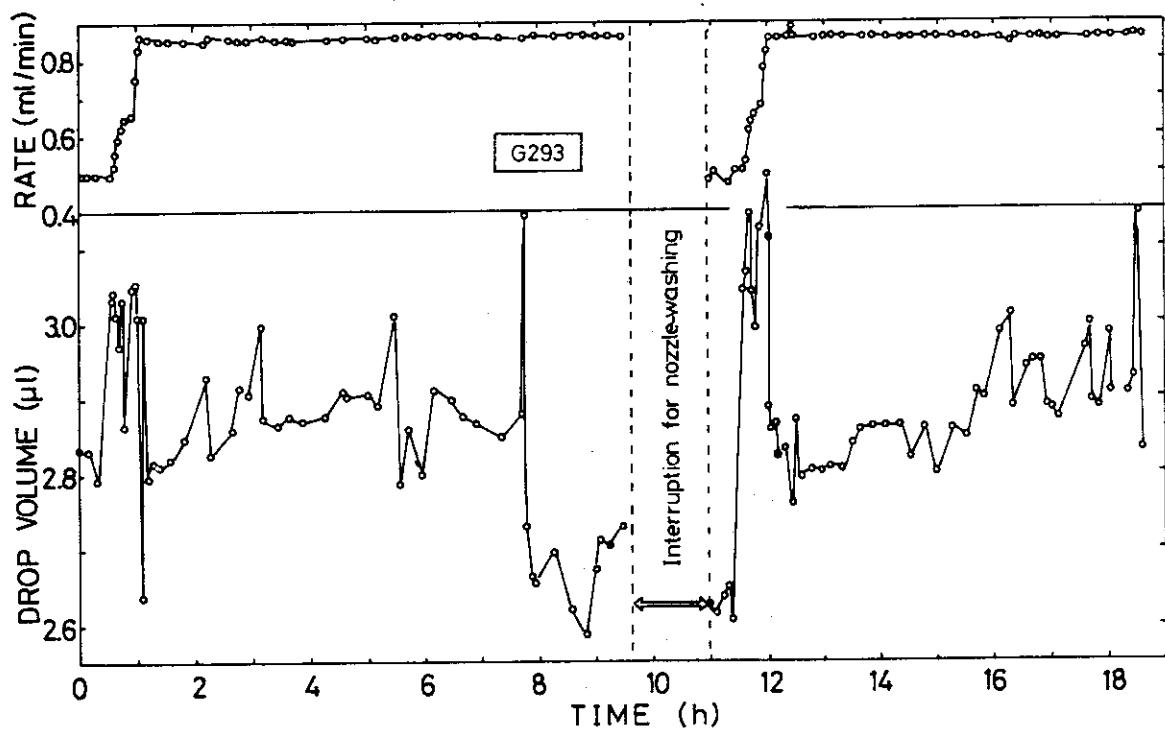


Fig. 19 Sol-drop size change during gelation for G293W1S and G293W2S.

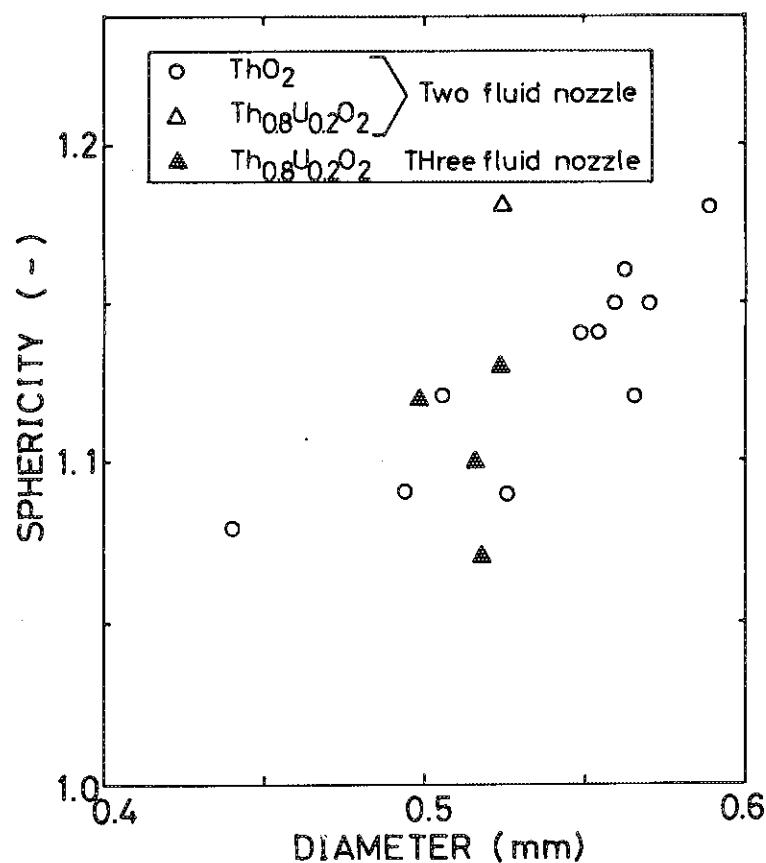


Fig. 20 Sphericities of  $\text{ThO}_2$  and  $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{O}_2$  microspheres gelled by using two-fluid or three-fluid nozzles.

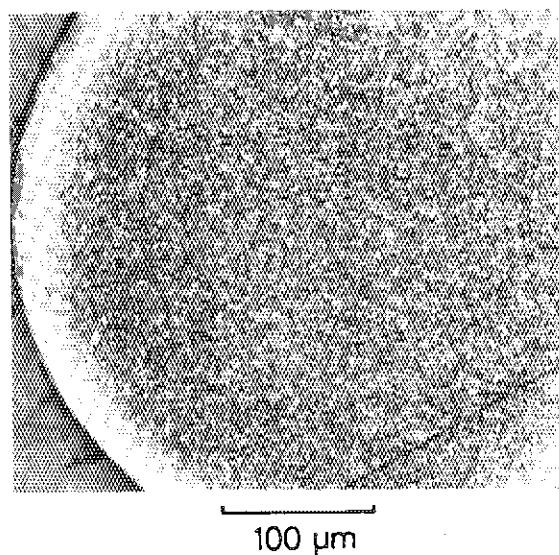


Fig. 22 Polished and etched surfaces of G293W1S kernel before coating.

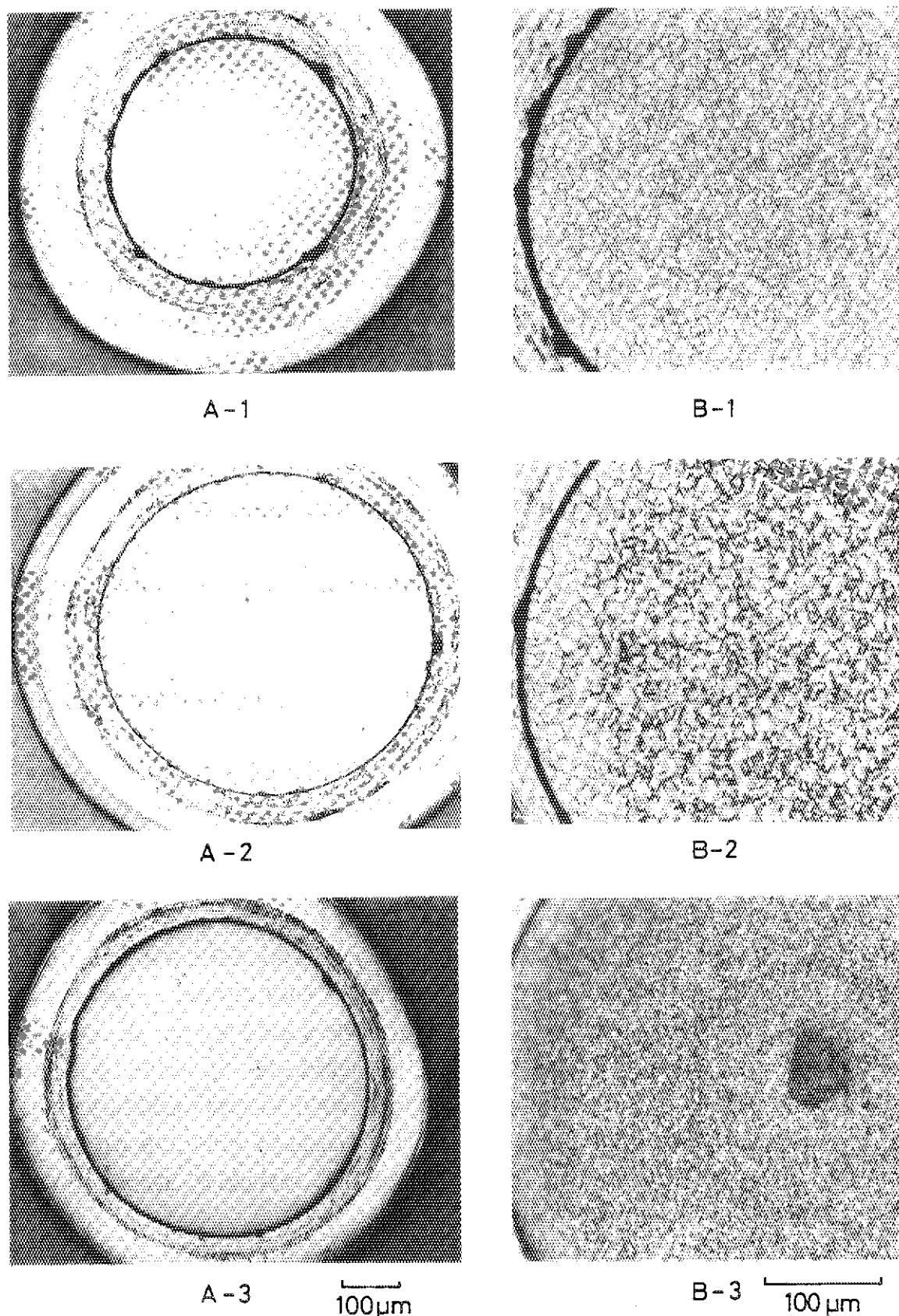


Fig. 21 Polished sections of coated particle fuels of (1) 79TU1,  
(2) 79TU2, and (3) 79TU3.  
(A) Polished surface, (B) Etched surface.

## 付録 多量の $\text{NO}_3^-$ 共存下におけるEDTAによるTh,Uの連続滴定法の検討

### 1. U還元に必要なアスコルビン酸の量の検討

本付録で検討しようとする滴定法では、Uはアスコルビン酸で4価に還元した状態でEDTAとキレートさせる。ここでは、滴定前の還元に必要なアスコルビン酸量を検討した。50または200  $\mu\text{mol}$  のUに対して、過剰のEDTAと種々の量のアスコルビン酸を加え、10分間沸騰させて還元し、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ で過剰のEDTAを逆滴定した。この場合、共存 $\text{NO}_3^-$ 量(0.1–10 mmol)、還元のための加熱時のpH(2.6–4.0)、滴定時pH(2.6–3.2)の組み合わせも変えて調べた。Fig. A1は、Uの滴定量と存在量との比を縦軸に、横軸にアスコルビン酸量とU量の比をとって示したものである。図より次のことが分かる。

- ①還元時pHが3.0以上の場合、還元に必要なアスコルビン酸量の下限は1 mg/ $\mu\text{mol}$  Uである。
- ②還元時pHが低い(2.7–2.8)と、アスコルビン酸量は余計に必要となる。(滴定値は小さくなる。)

### 2. ThのEDTA滴定におよぼすpH, $\text{NO}_3^-$ 共存、アスコルビン酸共存および加熱の影響の検討

本文の引用文献<sup>(22)</sup>によれば、Th-XO指示薬系の50%変色点におけるTh濃度は、2.5, 3.0, 3.5のpHでは、それぞれ、2.5, 0.63, 0.10  $\mu\text{mol}/1$ である。本条件での滴定終了近辺での液量は、約100 mlになっている。従って、この中に残るThの量は、pHが2.5, 3.0, 3.5ではそれぞれ0.25, 0.06, 0.01  $\mu\text{mol}$ である。Th量がこれより多い領域ではピンク、少ない領域では黄色を呈すと記されている。このピンクから黄色への変色の過程は、ピンク→ベージュ→うす茶→黄褐色→黄色である。10 mmol/1のEDTA溶液を用いての滴定で扱える最小容積(半滴(0.02 ml))はTh 0.2  $\mu\text{mol}$ に相当する。比較的高いpHで滴定する場合の終点は、上記の変色過程の早い時期にすべきである。換言すれば、同じ色を終点と判断する場合は、低いpHより滴定値が大きめに出ることになる。そこで、滴定時のpHと変色の関係を調べた。その際、変色に対する共存 $\text{NO}_3^-$ の影響、アスコルビン酸共存の影響、これらの共存下での加熱の影響などを調べた。Th量は104  $\mu\text{mol}$ に固定し、 $\text{NO}_3^-$ 共存量は0.4または10.4 mmol、アスコルビン酸共存量は0または200 mg、滴定時pHは3.1または2.8について検討した。加熱の効果、滴定時温度の効果については次のようにして調べた。

- (A) まず室温でつきの①–④の滴定する。(この場合、大部分のEDTAは10 mmol/1溶液で加え、終点付近での滴定にはDETA,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ とも1 mmol/1溶液を用いた。)
- ①EDTAで滴定しピンク→ベージュの変色を終点として定量する。
  - ②ひきつづきベージュ→うす茶色の変色を終点として定量する。
  - ③次いで $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ で逆滴定し、うす茶色の変色を終点として定量する。

④ひきつづきベージュ→ピンクの変色を終点として定量する。

(B) 12 - 28 分間加熱し、温かいうちに上記の①-④の滴定をする。

(C) 室温まで水を用いて冷却し、上記の①-④の滴定をする。

一部のサンプルでは、pH を変えて(A)ステップの測定をした。また、上の手順の途中をぬかした例もある。Table A 1 は以上の結果を示したものである。

表の加熱時間は室温からの時間で、同じ条件での温度歴は 8 分で 70 °C, 12 分で 84 °C, 15 分で 90 °C である。この表より次のことが分かる。

①pH 3.1 ではピンク → ベージュの変色を終点とするのが良い。逆滴定でも同様である。終点をベージュ → うす茶色の変色とすると若干 (< 0.04 μmol) 大きい値を示す。

②pH 2.8 では、pH 3.1 の場合と若干異なる値を示すが、誤差の範囲である。

③大量の  $\text{NO}_3^-$  共存の場合、EDTA 滴定時の変色（ピンク → ベージュ → うす茶色）が緩慢になる。そのため、終点付近ではゆっくり時間をかけて滴定しないと大きい測定値を与える。具体的には、うす茶色で滴定を終りにしても、しばらく放置すると黄色にまで変色する。従って、少し過剰に EDTA を入れて  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  で逆滴定する方が正確である。（逆滴定では変色は速い。）

④アスコルビン酸の共存は、加熱しなければ Th の滴定に影響しない。

⑤滴定時の温度が高い若干大きい値 (< 0.04 μmol) を示す傾向があるが、その差は誤差の範囲である。〔加熱効果は別である。〕

⑥ $\text{NO}_3^-$  および／またはアスコルビン酸と共に加熱した場合いずれも大きい値を示す。 $\text{NO}_3^-$  共存よりアスコルビン酸共存の方がその傾向が大きく、両者の共存はさらに大きい値を示す。大きい値が得られるのは加熱による EDTA の分解に起因すると考えられる。

### 3. Th の EDTA 滴定におけるアスコルビン酸と $\text{NO}_3^-$ 共存下での加熱時間の影響

前項の検討の結果、アスコルビン酸の分解が大きい測定値を与える重要な原因であると考えられたので、加熱時間および加熱時 pH の影響を中心に検討した。Th 量：104.0 μmol, アスコルビン酸量：200 mg, 加熱時 EDTA 量：Th と同量, 加熱時 pH：3.8 または 3.1, 滴定時 pH：3.1,  $\text{NO}_3^-$  共存量：0.4, 10.4, 20.4 mmol, 加熱時間：25, 35 分（沸点近傍温度で 10, 20 分）の条件で検討した結果が Table A 2 である。表の各測定では前項に述べたのと同様に室温で①-④の滴定をし、さらに①②の滴定をした。（この再測定は、1 回目の滴定値が緩慢な変色のため過大にでる傾向があるので、そのチェックのために行った。）その後 25 または 35 分加熱し、水を用いて冷却してから①-④の測定をしている。それらの測定の結果、次のことが分かった。

①加熱時 pH が 3.8 の場合、25 分加熱（10 分沸騰）では 20 mmol の  $\text{NO}_3^-$  が共存してもほとんど影響がないが 35 分加熱（20 分沸騰）では 0.3 μmol 大きい値が出る。

②pH 3.1 での加熱は、0.4 - 10 mmol の  $\text{NO}_3^-$  共存量に依存せず、25 分加熱でも 0.4 - 0.7 μmol, 35 分加熱では 0.6 - 0.9 μmol 大きい値が出る。

#### 4. U の滴定におよぼす加熱時 pH, 加熱時間, 加熱後放置時間の影響の検討

今までの検討は Th の EDTA 滴定への影響を検討して来たが, ここでは U の酸化還元状態の制御に焦点をあてて検討した。本文で述べたように本法では 4 倍の U と EDTA とのキレート反応を用いる。そのためにアスコルビン酸と加熱して 6 倍の U を 4 倍に還元する。還元した U が滴定までに再酸化を受けると, U の測定値が小さく出ることになる。この滴定に適した条件を調べるために, U 量: 51.12  $\mu\text{mol}$ ,  $\text{NO}_3^-$  共存量: 20 mmol, アスコルビン酸量: 200 mg, 加熱時 EDTA 過剰量: 5  $\mu\text{mol}$ , 加熱時 pH: 3.5 または 3.9, 沸騰時間: 10, 20 分, 沸騰後の放置時間: 26~164 分, Th ( $\text{NO}_3$ )<sub>4</sub> による逆滴定時 pH: 2.6, 終点判定: 黄色(黄緑色~黄褐色) → 茶色(黄色の色調がなくなる点)の条件で測定した。その結果を Fig. A 2 に示す。これより次のことが分かる。

- ① 10 分沸騰, 30 分以内放置では, 3.5, 3.9 のいずれの pH でも良い結果を示す。
- ② 20 分沸騰は, 3.5, 3.9 のいずれの pH でも EDTA の分解のため大きい値を示す。
- ③ 30 分以上放置すると, 測定値は低下する。これは U の再酸化によると思われる。

#### 5. Th-U 混合液の滴定時の pH の影響の検討

今までの検討により, 200 mg のアスコルビン酸および 20 mmol の  $\text{NO}_3^-$  が共存しても, 加熱時 pH 3.5~3.9, 10 分間沸騰, 冷却も含めての放置時間 30 分以内, の条件で滴定すれば, Th, U は定量できることが分かった。しかし, 滴定時の pH は, 文献の範囲の中間すなわち Th では 3.0, U では 2.5 付近にしていた。目的は混合状態で連続的に滴定することであるので, 滴定時 pH が 3.1, 2.6 の二つの場合について, Th-U 混合液の滴定を行った。滴定の終点は, pH 3.1 ではピンク  $\longleftrightarrow$  ベージュとした。pH 2.6 では, 上の変色点では 0.1~0.2  $\mu\text{mol}$  大きい値を示したので, うす茶色  $\longleftrightarrow$  黄色を採用した。その結果を Table A 3 および A 4 に示す。

- ① 表より, いずれの pH でも, 50~115  $\mu\text{mol}$  の (Th+U) 中の Th, U の滴定誤差は 0.4  $\mu\text{mol}$  以下であることが分かる。
  - ② この他, pH 2.6 での滴定の方が,  $\text{NO}_3^-$  共存による Th の EDTA 滴定時の変色の緩慢さの程度は小さいことが分かった。
- しかし, pH 2.6 での滴定は, 加熱時の pH (3.8)との差が大きいため, pH 調節のために用いる酢酸ナトリウム, 氷酢酸を多量に必要とする。また, そのための時間もかかるという不利な点もある。還元後放置時間の制限を考えると, 少なくとも U の Th ( $\text{NO}_3$ )<sub>4</sub> による逆滴定時の pH は 3.1 の方が有利であると判断した。

## 6. まとめ

以上の検討の結果分かったことは、次のようにまとめられる。

- ① U 50  $\mu\text{mol}$  の還元にはアスコルビン酸 200 mg を用いれば十分である。〔4倍近くの余裕がある。〕
- ② 200 mg のアスコルビン酸、0.4–10 mmol の  $\text{NO}_3^-$  共存の下で U 還元のために加熱する時、pH が 3.1 以下の場合には 10 分の加熱沸騰でも EDTA の一部が破壊され、滴定値が大きく出る。
- ③ 還元のための加熱沸騰時間は、pH 3.5–3.9 の場合、10 分で十分である。20 分では長すぎて、EDTA の一部が破壊される。
- ④ 沸騰後滴定までの放置時間は、30 分以内ならば良い。それを超えると U の再酸化のため、(Th+U) 滴定値が小さく出る。
- ⑤ (Th+U) 50–100  $\mu\text{mol}$  中の Th, U は、アスコルビン酸 200 mg,  $\text{NO}_3^-$  200 mmol が共存していても、(a) pH 2.6–3.1 で先ず Th を EDTA で滴定し、(b) 過剰の EDTA を加え、(c) pH を 3.5–3.9 に上げ、(d) 10 分間沸騰して U を還元し、(e) 冷却も含めて 30 分以内に再び pH を 2.6–3.1 に調節して、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  により過剰 EDTA を逆滴定することにより、Th, U をそれぞれ 0.4  $\mu\text{mol}$  以下の誤差で定量することができる。

Table A1 Effect of pH,  $\text{NO}_3^-$ , ascorbic acid and heating  
on EDTA titration of Th. (Th given: 104.0  $\mu\text{mol}$ )

No.	$\text{NO}_3^-$ acid	(mmol)	(mg)	pH	**	Th measured ( $\mu\text{mol}$ )	***		Shift ****	
							EDTA tit.		Th ( $\text{NO}_3^-$ ) tit.	
							(1)	(2)	(3)	(4)
57	0.4	0	3.1	A	104.00	104.09	104.01	104.00	0.03	0.04
				B	104.11	104.20	104.11	104.07		
				C				104.03		
58	0.4	195	3.1	A	104.00	104.11	104.03	103.99	0.09	0.03
				B	104.13	104.22		104.11		
				C				104.08		
59	10.4	0	3.1	A	<106.00)*			104.13	0.02	
				B	104.30*	104.46*		104.14		
				C				104.12		
60	10.4	206	3.1	A	104.30*	104.68*	104.10	104.02	0.28	0
				B	104.38*	104.47*		104.30		
				C				104.30		
61	10.4	0	3.1	A	104.11	104.19	104.10	104.05	0.04	
				2.8	104.09	104.29	104.13	104.05		
				BC	104.27*	104.37*	104.15	104.09		
62	10.4	190	3.1	A	104.00	104.11	103.99	103.93	0.22	
				2.8	A	104.10	104.22	104.06	103.98	
				BC	104.68*	104.81*	104.25	104.20		

\* Over-titration due to slow color-change?

\*\* Condition (A:room temperature, B:after heating, C:after cooling)

\*\*\* (1):pink→beige, (2):beige→light brown, (3):light brown→beige,

(4):beige→pink.

\*\*\*\* Shift due to (a)heating, or (b) titration of hot soln.

Table A2 Effect of heating time and pH on EDTA titration of Th.

All titrations were carried out at room temp.

(Th given: 104.0  $\mu\text{mol}$ , ascorbic acid used: 200 mg,

pH on titration: 3.1)

No.	$\text{NO}_3^-$	Heating		Th measured ( $\mu\text{mol}$ )				Shift by heating	
		pH	time	EDTA tit.		Th ( $\text{NO}_3^-$ ) tit.			
				(1)	(2)	(3)	(4)		
63	10.4	0	103.98	104.02	103.95	103.92	0.24-0.35		
			104.02	104.10					
			3.8	35	104.26	104.34	104.30		
64	10.4	0	104.12	104.24	104.03	103.98	0.74-0.89		
			104.08	104.13					
			3.1	35	104.82	104.92	104.88		
65	0.4	0	103.99	104.02	103.97	103.94	0.47-0.57		
			103.99	104.00					
			3.1	35	104.46	104.55	104.51		
66	10.4	0	104.24*	104.36*	104.04	103.99	(-0.05)-(-0.01)		
			104.06	104.10					
			3.8	25		104.03	103.94		
67	10.4	0	104.38*	104.47*	104.06	104.01	0.37-0.38		
			104.10	104.18					
			3.1	25	104.48	104.59	104.43		
68	0.4	0	104.10	104.13	104.09	104.07	0.64-0.69		
			104.11	104.14					
			3.1	25	104.74	104.81	104.76		
69	20.4	0	104.42*	104.52*	104.08	104.04	(-0.02)-0		
			104.14	104.21					
			3.8	25		104.08	104.02		

\* Over-titration due to slow color-change?

\*\* (1):pink→beige, (2):beige→light brown, (3):light brown→beige,

(4):beige→pink.

Table A3 Analysis of Th and U by EDTA titration at pH of 3.1.  
(pH on heating for U-reduction: 3.8,  
ascorbic acid: 183-220 mg.)

Exp. No.	Metal	U-content (mol%)	Given, G (μmol)	Found, F (μmol)	F-G (μmol)	(F-G)/G (%)
70	Th		105.14	105.30	0.16	0.15
	U		2.56	2.96	0.40	15.63
	Th+U	2.38	107.70	108.26	0.56	0.52
71	Th		105.14	105.20	0.06	0.06
	U		5.11	5.27	0.16	3.13
	Th+U	4.63	110.25	110.47	0.22	0.20
72	Th		105.14	104.76	-0.38	-0.36
	U		10.22	10.50	0.28	2.74
	Th+U	8.86	115.36	115.26	-0.10	-0.09
73	Th		39.43	39.39	-0.04	-0.10
	U		12.78	13.15	0.37	2.90
	Th+U	24.5	52.21	52.54	0.33	0.63
74	Th		26.29	26.37	0.08	0.30
	U		25.56	25.33	-0.23	-0.90
	Th+U	49.3	51.85	51.90	0.05	0.10
75	Th		0	-	-	-
	U		51.12	51.39	0.27	0.53
	Th+U	100	51.12	51.39	0.27	0.53

Table A4 Analysis of Th and U by EDTA titration at pH of 2.6.  
(pH on heating for U-reduction: 3.8,  
ascorbic acid: 183-220 mg.)

Exp. No.	Metal	U-content (mol%)	Given, G (μmol)	Found, F (μmol)	F-G (μmol)	(F-G)/G (%)
76	Th		52.00	52.05	0.05	0.10
	U		0	0.29	0.29	
	Th+U	0	52.00	52.34	0.34	0.65
77	Th		105.14	105.18	0.04	0.04
	U		2.56	2.49	-0.07	-2.73
	Th+U	2.38	107.70	107.67	-0.03	-0.03
78	Th		105.14	105.17	0.03	0.03
	U		5.11	5.51	0.40	7.83
	Th+U	4.63	110.25	110.68	0.43	0.39
79	Th		105.14	104.96	-0.18	-0.17
	U		10.22	10.21	-0.01	-0.10
	Th+U	8.86	115.36	115.17	-0.19	-0.16
80	Th		39.43	39.50	0.07	0.18
	U		12.78	13.16	0.38	2.97
	Th+U	24.5	52.21	52.66	0.45	0.86
81	Th		26.29	26.38	0.09	0.34
	U		25.56	25.85	0.29	1.13
	Th+U	49.3	51.85	52.23	0.38	0.73
82	Th		0	-	-	-
	U		51.12	-	-	-
	Th+U	100	51.12	51.14	0.02	0.04

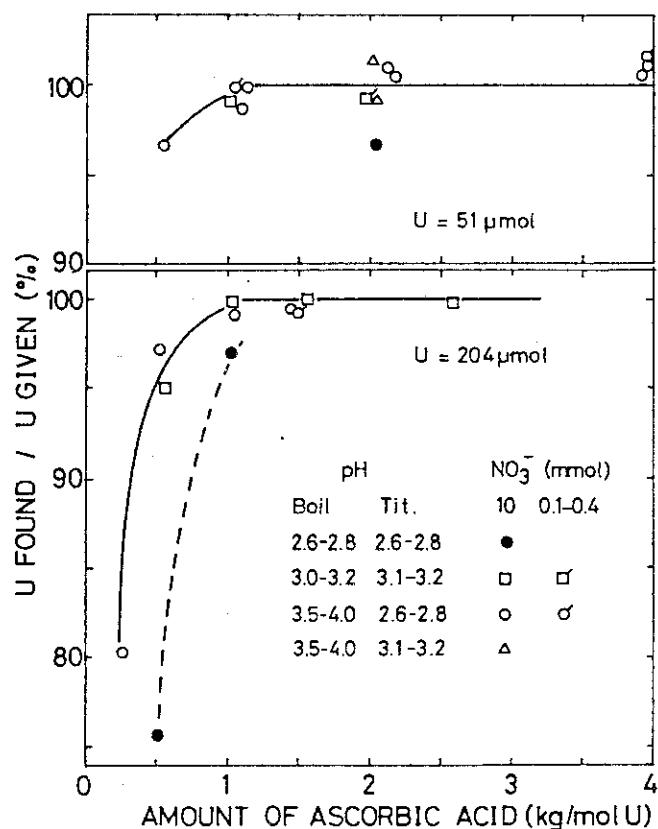


Fig. A1 EDTA titration of U depending on amounts of ascorbic acid used for U-reduction.

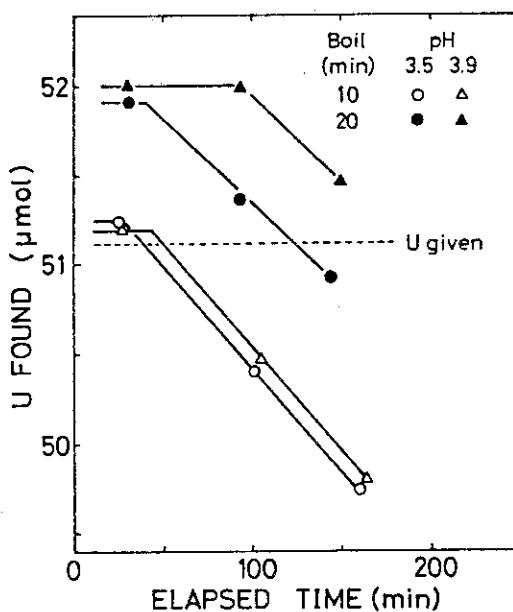


Fig. A2 Effect of boiling time, pH before boiling, and elapsed time after boiling on titration of U.  
(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 20.4 mmol, ascorbic acid: 200 mg, excess EDTA: about 5 μmol.)