

JAERI-M  
92-040

フッ化カリウム融解-酸化重量法による  
燃料コンパクト中のウランの定量

1992年3月

伊藤 光雄・磯 修一・星野 昭<sup>\*</sup>・鈴木 修一<sup>\*\*</sup>

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, 1992

---

編集兼発行　日本原子力研究所  
印　　刷　　株原子力資料サービス

## フッ化カリウム融解一酸化重量法による燃料コンパクト中のウランの定量

日本原子力研究所東海研究所化学部

伊藤 光雄・磯 修一・星野 昭<sup>\*</sup>・鈴木 修一<sup>\*\*</sup>

(1992年2月17日受理)

TRISO型被覆燃料粒子の燃料コンパクト中のウランを正確に定量するため、フッ化カリウム融解一酸化重量法について検討し、その方法を確立した。

燃料コンパクトの黒鉛を酸化除去して得られるTRISO型被覆燃料粒子をフッ化カリウムを融剤として900°Cで融解する。融成物を硫酸で溶解したのちウランを二ウラン(VI)酸アンモニウム(重ウラン酸アンモニウム)沈殿として回収する。沈殿物を電気炉で850°Cに強熱して八酸化三ウランに酸化し、その重量からウランを定量する。

燃料核の二酸化ウラン及び被覆層の炭化ケイ素とフッ化カリウムの反応を熱分析法により調べ、試料の融解条件をTRISO型被覆燃料粒子10gに対してフッ化カリウムを50g、融解温度、時間をそれぞれ900°C、3時間と決めた。

非破壊ガンマ線測定法による燃料コンパクト中のウランの定量結果は $21.01 \pm 0.07\text{ g}$  ( $n = 3$ )であるのに対して、本法による定量結果は $21.04 \pm 0.05\text{ g}$  ( $n = 3$ )であった。

---

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

\* (株)環境科学技術研究所

\*\* 原子燃料工業(株)

Determination of Uranium in Coated Fuel Particle Compact  
by Potassium Fluoride Fusion-gravimetric Method

Mitsuo ITO, Shuichi ISO, Akira HOSHINO\*  
and Shuichi SUZUKI\*\*

Department of Chemistry  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 17, 1992)

Potassium fluoride-gravimetric method has been developed for the determination of uranium in TRISO type-coated fuel particle compact.

Graphite matrix in the fuel compact is burned off by heating it in a platinum crucible at 850°C. The coated fuel particles thus obtained are decomposed by fusion with potassium fluoride at 900°C. The melt was dissolved with sulfuric acid. Uranium is precipitated as ammonium diuranate, by passing ammonia gas through the solution. The resulting precipitate is heated in a muffle furnace at 850°C, to convert uranium into triuranium octoxide. Uranium in the triuranium octoxide was determined gravimetrically.

Ten grams of coated fuel particles were completely decomposed by fusion with 50 g of potassium fluoride at 900°C for 3 hrs.

Analytical result for uranium in the fuel compact by the proposed method was  $21.04 \pm 0.05$  g ( $n=3$ ), and was in good agreement with that obtained by non-destructive  $\gamma$ -ray measurement method :  $21.01 \pm 0.07$  g ( $n=3$ ).

---

\* Institute for Environmental Sciences

\*\* Nuclear Fuel Industry

**Keywords:** Potassium Fluoride Fusion, Gravimetric Method, Coated Fuel Particle, Fuel Compact, Uranium, Determination

## 目 次

1. まえがき .....	1
2. 分析方法 .....	1
2.1 装置及び試薬 .....	1
2.2 分析操作 .....	2
3. 分析法の検討 .....	3
3.1 燃料コンパクトの酸化条件 .....	3
3.2 融剤の選択 .....	3
3.3 TRISO型被覆燃料粒子の融解条件 .....	4
3.4 ウランの沈殿分離 .....	5
3.5 八酸化三ウラン中に混入するカリウム及びケイ素量 .....	5
3.6 ウランの回収率 .....	5
4. 融解法と酸溶出法との比較 .....	6
5. 分析結果 .....	6
6. むすび .....	6
謝 辞 .....	7
参考文献 .....	7

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Analytical Method .....	1
2.1 Apparatus and Reagents .....	1
2.2 Analytical Procedure .....	2
3. Experiments for Development of the Method .....	3
3.1 Oxidation of Fuel Compact .....	3
3.2 Selection of Fusing Agent .....	3
3.3 Condition of Fusion for TRISO-coated Fuel Particle .....	4
3.4 Separation of Uranium as Ammonium Diuranate Precipitate .....	5
3.5 Contents of Potassium and Silicon in Triuranium Octoxide .....	5
3.6 Recovery of Uranium .....	5
4. Comparison of Fusion and Acid Leaching Methods .....	6
5. Analytical Results for Uranium in the Fuel Compacts .....	6
6. Conclusion .....	6
Acknowledgment .....	7
References .....	7

## 1. まえがき

高温ガス炉では TRISO 型被覆燃料粒子の燃料コンパクト（以下燃料コンパクトという）が燃料として使用される。原子炉の臨界質量の評価、核燃料物質の管理等を行ううえで燃料コンパクト中のウラン量を正確に求めることが重要である。

燃料コンパクト中のウランの定量には、破壊法と非破壊法がある。非破壊法は、U-235 のガンマ線（186 keV）測定からウラン量を求める方法であり、簡便なウラン定量法として通常用いられている。しかし正確なウラン定量のためには、燃料コンパクトと同形・同組成でウラン量が既知の標準試料を用いて、黒鉛及び各被覆層でのガンマ線の自己吸収を補正する必要がある。従って、標準試料の正確なウラン量は破壊法で求めなければならない。

これまで用いられた破壊法は、コンパクトを 800 ℃程度に強熱して黒鉛と最外殻炭素層を酸化除去し、炭化ケイ素層が露出した TRISO 型被覆燃料粒子（以下被覆粒子という）をメノウ乳鉢で粉砕後、硝酸で二酸化ウランを溶出・定量するいわゆる酸溶出法<sup>1)</sup>である。この方法は、炭化ケイ素層が存在するままウランを溶出するので、ウランが完全には溶出されない可能性がある。

炭化ケイ素は、耐熱性、耐酸性に優れ、酸素雰囲気中で高温に加熱しても酸化されず、硝酸一フッ化水素酸のような混酸にも溶解しないがフッ化ナトリウム<sup>2)</sup>、フッ化リチウム<sup>3)</sup>などを用いるアルカリ融解によって比較的容易に分解される。本研究では、この点に着目して被覆粒子の炭化ケイ素層を化学的に分解したのち、ウランを八酸化三ウラン酸化重量法で定量する方法について検討した。

## 2. 分析方法

### 2.1 装置及び試薬

熱分析装置：理学電機社製差動形示差熱天秤 PTC-10A 型、R/TG-DTA。

電気マッフル炉：星和理工社製 FDH-15 型。

燃料コンパクト及び被覆粒子：構造<sup>4)</sup>を Fig. 1 に示す。

アンモニアガス：ポンベ入り、純度 99 %。

窒素ガス：純度 99.99 % 以上。

ナトロンアスペスト：メルク社製の二酸化炭素除去剤（水酸化ナトリウム）。

二ウラン（VI）酸アンモニウム生成装置：装置の概略を Fig. 2 に示す。

高純度金属ウラン：JAERI-U4 標準試料（純度 99.99 %）。

フッ化カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸等その他の試薬はすべて特級品を使用した。

## 1. まえがき

高温ガス炉では TRISO 型被覆燃料粒子の燃料コンパクト（以下燃料コンパクトという）が燃料として使用される。原子炉の臨界質量の評価、核燃料物質の管理等を行ううえで燃料コンパクト中のウラン量を正確に求めることが重要である。

燃料コンパクト中のウランの定量には、破壊法と非破壊法がある。非破壊法は、U-235 のガンマ線（186 keV）測定からウラン量を求める方法であり、簡便なウラン定量法として通常用いられている。しかし正確なウラン定量のためには、燃料コンパクトと同形・同組成でウラン量が既知の標準試料を用いて、黒鉛及び各被覆層でのガンマ線の自己吸収を補正する必要がある。従って、標準試料の正確なウラン量は破壊法で求めなければならない。

これまで用いられた破壊法は、コンパクトを 800 ℃程度に強熱して黒鉛と最外殻炭素層を酸化除去し、炭化ケイ素層が露出した TRISO 型被覆燃料粒子（以下被覆粒子という）をメノウ乳鉢で粉碎後、硝酸で二酸化ウランを溶出・定量するいわゆる酸溶出法<sup>1)</sup>である。この方法は、炭化ケイ素層が存在するままウランを溶出するので、ウランが完全には溶出されない可能性がある。

炭化ケイ素は、耐熱性、耐酸性に優れ、酸素雰囲気中で高温に加熱しても酸化されず、硝酸一フッ化水素酸のような混酸にも溶解しないがフッ化ナトリウム<sup>2)</sup>、フッ化リチウム<sup>3)</sup>などを用いるアルカリ融解によって比較的容易に分解される。本研究では、この点に着目して被覆粒子の炭化ケイ素層を化学的に分解したのち、ウランを八酸化三ウラン酸化重量法で定量する方法について検討した。

## 2. 分析方法

### 2.1 装置及び試薬

熱分析装置：理学電機社製差動形示差熱天秤 PTC-10A 型、R/TG-DTA。

電気マッフル炉：星和理工社製 FDH-15 型。

燃料コンパクト及び被覆粒子：構造<sup>4)</sup>を Fig. 1 に示す。

アンモニアガス：ボンベ入り、純度 99 %。

窒素ガス：純度 99.99 % 以上。

ナトロンアスベスト：メルク社製の二酸化炭素除去剤（水酸化ナトリウム）。

二ウラン (VI) 酸アンモニウム生成装置：装置の概略を Fig. 2 に示す。

高純度金属ウラン：JAERI-U4 標準試料（純度 99.99 %）。

フッ化カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸等その他の試薬はすべて特級品を使用した。

## 2.2 分析操作

分析操作の概略を Fig. 3 に示す。

### (1) マトリックス黒鉛及び最外殻炭素層の酸化除去

あらかじめ空焼きした白金ルツボ (100 ml) にコンパクト 1 個 (約 67g) を入れ、電気炉で空気中 850 °C で 65 時間加熱して黒鉛及び被覆粒子の最外殻炭素層を酸化除去する。これを五酸化リンデシケーター中で放冷したのち、重量をはかる。さらに 5 時間試料を強熱し、同様に放冷したのち重量をはかる。この操作を試料が恒量になるまで繰返す。

### (2) 被覆粒子の分解及び融成物の溶解

炭化ケイ素層が露出した被覆粒子を 3 個の白金ルツボ (100 ml) にほぼ同量ずつ分取し、それぞれにフッ化カリウム約 50g を加える。

ルツボに蓋をしてガスバーナーで約 900 °C に強熱する。融解中にルツボを時々振とうして融成物をかき混ぜる。炭化ケイ素層が分解されて生成する四フッ化ケイ素ガスの発生がみとめられなくなるまで強熱する。炭化ケイ素の分解は約 1.5 時間で完了する。炭化ケイ素の分解後に露出する炭素層の分解を促進するため硝酸カリウム約 0.2g を静かに加え、さらに 1.5 時間融解を続ける。

融解が終了したら室温になるまで放冷し、硫酸 (1 + 1) 50 ml と 46 % フッ化水素酸 5 ml を加えて加温し、融成物を融解する。さらに 46 % フッ化水素酸 5 ml を加え、約 150 °C のホットプレート上で加熱して残留するケイ素を揮散除去する。

それぞれの溶液を合せてメスフラスコ (1000 ml) に入れ、水で正確に希釈する。

### (3) ウランの沈殿分離及び定量

溶解液の 1 / 4 (250 ml) を正確に分取し 500 ml ビーカーに入れ、水で約 400 ml に希釈する。ビーカーをスターラー付きホットプレート上に置き、約 80 °C に加温する。窒素及びアンモニアガスの流量をそれぞれ 40, 10 ml/min に調整する。溶液を攪拌しながら窒素とアンモニアの混合ガスを溶液中に流し、ウランを二ウラン (VI) 酸アンモニウムとして沈殿させる。沈殿が生じてからさらに約 30 分間混合ガスを流し続ける。用いた装置を Fig. 2 に示す。

放冷後、アスピレータードで吸引しながらガラスフィルター (G 4) を用いて沈殿をろ別する。ろ液にアンモニア水を数滴加え沈殿が生じないことを確認する。

沈殿を 1 N 硝酸で溶解したのち硝酸アンモニウムを約 20g 加える。再び混合ガスを流して沈殿をつくり、ろ紙 (NO. 5 C) を用いてろ別したあと 2 % 硝酸アンモニウム溶液で沈殿を洗浄する。

あらかじめ 850 °C で強熱して恒量とした白金ルツボ (50 ml) にろ紙と共に沈殿物を入れる。電気炉中で 850 °C, 3 時間加熱して二ウラン (VI) 酸アンモニウムを八酸化三ウランに変える。五酸化リンデシケーター内で 30 分間放冷後、重量を測定する<sup>5)</sup>。恒量になるまでこの操作を繰返す。

次式によりウラン量を求める。

$$\text{ウラン量 (g)} = W \times F/B$$

ここで、

W : 強熱して得られた八酸化三ウランの重量 (g)

F : 係数 ( $3\text{U}/\text{U}_3\text{O}_8$ ) ; 0.8479\*

B : 溶液の分取率

\* 実測したウランの同位体組成 (U-234 : 0.0428 wt %, U-235 : 5.966 wt %, U-236 : 0.0417 wt %, U-238 : 93.950 wt %) を基にして計算した値。

### 3. 分析法の検討

#### 3.1 燃料コンパクトの酸化条件

燃料コンパクトの黒鉛の酸化挙動を熱分析により調べた。1800 °Cで焼成した黒鉛の熱重量分析 (TG) 曲線及び示差熱分析 (DTA) 曲線を Fig. 4 に示す。黒鉛の酸化は 650 °C 付近から始まり、温度上昇とともに速くなる。

燃料コンパクトを白金ルツボに入れ、黒鉛の酸化を速めるため 1000 °C で強熱したが、被覆粒子の一部が白金ルツボ外に飛散することがあった。このため燃料コンパクトの酸化分解は 850 °C で行うことが適当であった。

この温度で、1 個の燃料コンパクトを完全に酸化するのに約 65 時間要する。従って、燃料コンパクトの酸化は 850 °C で 65 時間強熱したのち、恒量になるまで 5 時間ずつ加熱・重量測定を繰り返した。

なお、電気炉に空気孔を設け、空気の流通を良くし、黒鉛の酸化速度を速めた。また、酸化の際に、電気炉材質の混入を避けるため白金ルツボ上から 2 cm 程度離れた位置に白金板を設け、ルツボを覆った。

#### 3.2 融剤の選択

被覆粒子の炭化ケイ素を分解するために用いる融剤の条件として、1) できる限り低い温度で試料を分解できる、2) 融成物が鉱酸に溶解しやすい、3) 白金ルツボで融解が可能である、ことが必要である。これらを考慮して、アルカリ融解の融剤として用いられるフッ化カリウム、フッ化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム一硝酸カリウム、ホウ酸塩を用いて比較検討した。その結果、フッ化カリウムは他の融剤と比較して、上記の三つの条件、を満足するほか、融解中に大部分のケイ素を四フッ化ケイ素として揮散除去できる利点があることが分かった。本実験では、融剤としてフッ化カリウムを用いて検討を行った。

ここで、

W : 強熱して得られた八酸化三ウランの重量 (g)

F : 係数 ( $3\text{U}/\text{U}_3\text{O}_8$ ) ; 0.8479\*

B : 溶液の分取率

\* 実測したウランの同位体組成 (U-234 : 0.0428 wt %, U-235 : 5.966 wt %, U-236 : 0.0417 wt %, U-238 : 93.950 wt %) を基にして計算した値。

### 3. 分析法の検討

#### 3.1 燃料コンパクトの酸化条件

燃料コンパクトの黒鉛の酸化挙動を熱分析により調べた。1800 °Cで焼成した黒鉛の熱重量分析 (TG) 曲線及び示差熱分析 (DTA) 曲線を Fig. 4 に示す。黒鉛の酸化は 650 °C 付近から始まり、温度上昇とともに速くなる。

燃料コンパクトを白金ルツボに入れ、黒鉛の酸化を速めるため 1000 °C で強熱したが、被覆粒子の一部が白金ルツボ外に飛散することがあった。このため燃料コンパクトの酸化分解は 850 °C で行うことが適当であった。

この温度で、1 個の燃料コンパクトを完全に酸化するのに約 65 時間要する。従って、燃料コンパクトの酸化は 850 °C で 65 時間強熱したのち、恒量になるまで 5 時間ずつ加熱・重量測定を繰り返した。

なお、電気炉に空気孔を設け、空気の流通を良くし、黒鉛の酸化速度を速めた。また、酸化の際に、電気炉材質の混入を避けるため白金ルツボ上から 2 cm 程度離れた位置に白金板を設け、ルツボを覆った。

#### 3.2 融剤の選択

被覆粒子の炭化ケイ素を分解するために用いる融剤の条件として、1) できる限り低い温度で試料を分解できる、2) 融成物が鉱酸に溶解しやすい、3) 白金ルツボで融解が可能である、ことが必要である。これらを考慮して、アルカリ融解の融剤として用いられるフッ化カリウム、フッ化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム一硝酸カリウム、ホウ酸塩を用いて比較検討した。その結果、フッ化カリウムは他の融剤と比較して、上記の三つの条件、を満足するほか、融解中に大部分のケイ素を四フッ化ケイ素として揮散除去できる利点があることが分かった。本実験では、融剤としてフッ化カリウムを用いて検討を行った。

### 3.3 TRISO 型被覆燃料粒子の融解条件

被覆粒子の融解温度、時間及び融剤の添加量を決めるために炭化ケイ素、二酸化ウランとフッ化カリウムの反応温度、分解時間等について検討した。なお、融解中の温度測定には白金一白金ロジウム熱電対及び光高温計を用いた。

#### 3.3.1 炭化ケイ素の融解

炭化ケイ素粉末及びフッ化カリウムの TG, DTA 曲線を Fig. 5 に、炭化ケイ素粉末とフッ化カリウムを 1 : 5 の重量比で混合した試料についての TG, DTA 曲線を Fig. 6 にそれぞれ示す。炭化ケイ素は少なくとも 1000 °C までは熱的に安定に存在することが分かる。フッ化カリウムは、100 °C 付近に脱水による減量、吸熱ピークがみられ、850 °C 付近で溶融を示す吸熱ピークがある。また、溶融と同時に減量もみられ、フッ化カリウムが揮散するものと考えられる。混合試料では、フッ化カリウムの溶融直後に DTA 曲線が鋸歯状となる。これは炭化ケイ素とフッ化カリウムが反応しているためと考えられる。

これらの熱分析の結果を基に、炭化ケイ素の融解温度を 900 °C とし、融解時間と分解される炭化ケイ素の割合との関係を調べた。白金ルツボ (50 mL) に炭化ケイ素粉末を約 0.2g はかり取り、フッ化カリウムを約 4 g を加えたのち 900 °C に強熱して試料を融解し、融成物を硝酸に溶かし、残った炭化ケイ素をろ別・乾燥し、その重量から分解された炭化ケイ素の割合を求めた。結果を Fig. 7 に示す。炭化ケイ素は、フッ化カリウムを用い、900 °C で 1.5 時間加熱融解すると完全に分解されることが分かる。

#### 3.3.2 二酸化ウランの融解

二酸化ウラン粉末とフッ化カリウムを 1 : 5 の重量比で混合し、空気雰囲気中で熱分析を行った。その TG, DTA 曲線を Fig. 8 に示す。470 °C に二酸化ウランの酸化による発熱ピーク及び重量増加、850 °C にフッ化カリウムの溶融による吸熱ピークがみられるが、二酸化ウランと融剤との反応を示す顕著なピークがみられなかった。そこで、二酸化ウランとフッ化カリウムの混合物を 400, 500 及び 600 °C の各温度まで加熱して各試料の色調を観察した結果、500 及び 600 °C まで加熱した試料に灰色から黄色への色調の変化が認められた。これは二酸化ウランが酸化されるとほぼ同時にフッ化カリウムと固相間で反応していることを示している。実際の融解状態—各被覆層が分解したのち露出した二酸化ウラン粒子がフッ化カリウムと 900 °C の温度で接触すること—を考えると二酸化ウランと融剤との反応は比較的速やかに進行すると考えられる。実際に、二酸化ウラン粒子 2 g を白金ルツボにはかり取り融解時間を変えて検討した結果、0.5 時間の融解で試料が完全に分解された。

融解の際は、被覆粒子が溶融したフッ化カリウムで充分に覆われる必要があるので、融剤の最適な添加量は試料量及び白金ルツボの大きさにより異なってくる。本実験では試料量の 4 ~ 6 倍の融剤が必要であった。

以上の検討結果から、被覆粒子の融解は、試料 10g に対しフッ化カリウムを 50g 用い、900 °C で 3 時間強熱して行うこととした。

### 3.4 ウランの沈殿分離

#### 3.4.1 ろ液中のウラン量の評価

二ウラン（VI）酸アンモニウム沈殿分離の際、ろ液中にウランがたとえ微量でも移行すると、ウランの定量値に負のバイアスを与える。この沈殿分離時にろ液に移行するウランについて、アルセナゾⅢ吸光光度法<sup>6)</sup>により検討した。

二酸化ウラン粒子5gをフッ化カリウム融解したのち硫酸（1+1）に融解・希釈後、二ウラン（VI）酸アンモニウムの沈殿を作り、ろ過した。ろ液中のウランを陰イオン交換樹脂で分離した後、アルセナゾⅢ吸光光度法によりウランを定量した。結果をTable 1に示す。ろ液中のウランは0.5mg以下、全ウラン量の0.02%以下となり充分無視できる量である。

#### 3.4.2 再沈殿及び硝酸アンモニウムの添加

二ウラン（VI）酸アンモニウムを酸化した際、八酸化三ウランにカリウムの混入によるとみられるオレンジ色の化合物が認められた。試料の一部をはかり取り、硝酸に溶解したのちに数mlを正確に分取、乾固後、塩酸に溶解し、陰イオン交換分離-原子吸光法によりカリウムを定量した。その結果、八酸化三ウラン約5g中に70mg程度のカリウムが混入することが分かった。

混入するカリウムを除去するために、再沈殿操作を行った。二ウラン（VI）酸アンモニウム沈殿を硝酸に溶かした後、硝酸アンモニウムを加えて再沈殿操作を繰返し、沈殿物中に残るカリウムを定量した。結果をFig. 9に示す。再沈殿の際に硝酸アンモニウムを加えることにより、共沈するカリウムを低減することができるとともに再沈殿操作の繰返し回数も減らすことが可能である。

### 3.5 八酸化三ウラン中に混入するカリウム及びケイ素量

確立した分析操作に従い、最終的に得られた八酸化三ウラン中に混入するカリウム及びケイ素量を評価した。被覆粒子約4gから得られた八酸化三ウランの重量を測定したのち、カリウムを3.4.2で用いた陰イオン交換分離-原子吸光法により定量した。また、ケイ素は試料の一部を白金ルツボに正確にはかり取り、炭酸ナトリウム2gと硝酸カリウム0.1gを加え500~600°Cで約5分間加熱後1000°Cで融解したのち、その融成物を硝酸に溶解し、炭酸ナトリウム-モリブデン青光度法<sup>5)</sup>により定量した。八酸化三ウラン中に混入するカリウム及びケイ素量はそれぞれ0.2mg以下でありウランの定量値に影響しない。

### 3.6 ウランの回収率

確率した方法によるウランの回収率を金属ウラン標準試料（JAERI, U-4, 純度: 99.99 %）及び二酸化ウランを用いて調べた。それぞれの試料約2gを白金ルツボに正確にはかり取り、フッ化カリウム10gを加え融解したのち、Fig. 1の分析操作に従いウランを定量した。その結果をTable 2に示す。いずれの試料についても99.8%以上の回収率が得られている。なお、金属ウ

ランは融解前に電気炉で八酸化三ウランに酸化して使用した。

#### 4. 融解法と酸溶出法との比較

分析センターで購入した被覆粒子に本法を適用した結果及び酸溶出法での結果を Table 3 に示す。ここで酸溶出法はメノウ乳鉢を用いて試料を物理的に破壊したのち、露出した二酸化ウランを硝酸に溶解して定量する方法である。

本法による定量結果はウラン含有率として  $67.35 \pm 0.20\%$  ( $n=3$ ) であり、酸溶出法では  $67.01 \pm 0.02\%$  ( $n=3$ ) であった。酸溶出法の定量結果は本報の結果と比較してやや低い値を示す傾向にあるが、両者の値はほぼ一致していると言える。

#### 5. 分析結果

燃料コンパクト中のウランの定量結果を Table 4 に示す。本報によるコンパクト中のウランの定量結果は  $21.04 \pm 0.05\text{ g}$  ( $n=3$ ) であり、原子燃料工業㈱での非破壊ガンマ線測定法による定量結果、 $21.01 \pm 0.07\text{ g}$  ( $n=3$ ) と良く一致している。

#### 6. むすび

- 1) 燃料コンパクト中の黒鉛を完全に酸化するためには空気中で  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、65 時間以上強熱する必要があった。
- 2) 被覆粒子の分解には、フッ化カリウムを融剤に用いるアルカリ融解法が最適であった。また、完全な分解には、融剤量を試料量の 4 ~ 6 倍用い、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  で約 3 時間強熱する必要があった。
- 3) ウランを二ウラン (VI) 酸アンモニウムとして沈殿分離する際に、カリウムが共沈するため再沈殿を行う必要があった。なお、この再沈殿時に硝酸アンモニウムを添加することにより、沈殿物中のカリウムの混入を制御できた。
- 4) 本法によるウランの回収率は、二酸化ウラン粒子で  $99.84 \pm 0.04\%$ 、金属ウラン (JAERI, U-4 標準試料) で  $99.95 \pm 0.05\%$  であった。
- 5) 燃料コンパクト中のウランの定量結果は  $21.04 \pm 0.05\text{ g}$  ( $n=3$ ) であり、原子燃料工業㈱の非破壊ガンマ線測定法による定量値は  $21.01 \pm 0.07\text{ g}$  ( $n=3$ ) であった。また、被覆粒子中のウランを酸溶出法で定量した結果、本法による定量値とほぼ一致した。従って、本法は非破壊  $\gamma$  線測定法に必要なコンパクト標準試料中のウラン定量法及び酸溶出法の参照分析法として

ランは融解前に電気炉でハ酸化三ウランに酸化して使用した。

#### 4. 融解法と酸溶出法との比較

分析センターで購入した被覆粒子に本法を適用した結果及び酸溶出法での結果を Table 3 に示す。ここで酸溶出法はメノウ乳鉢を用いて試料を物理的に破壊したのち、露出した二酸化ウランを硝酸に溶解して定量する方法である。

本法による定量結果はウラン含有率として  $67.35 \pm 0.20\%$  ( $n = 3$ ) であり、酸溶出法では  $67.01 \pm 0.02\%$  ( $n = 3$ ) であった。酸溶出法の定量結果は本報の結果と比較してやや低い値を示す傾向にあるが、両者の値はほぼ一致していると言える。

#### 5. 分析結果

燃料コンパクト中のウランの定量結果を Table 4 に示す。本報によるコンパクト中のウランの定量結果は  $21.04 \pm 0.05\text{ g}$  ( $n = 3$ ) であり、原子燃料工業㈱での非破壊ガンマ線測定法による定量結果、 $21.01 \pm 0.07\text{ g}$  ( $n = 3$ ) と良く一致している。

#### 6. むすび

- 1) 燃料コンパクト中の黒鉛を完全に酸化するためには空気中で  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、65 時間以上強熱する必要があった。
- 2) 被覆粒子の分解には、フッ化カリウムを融剤に用いるアルカリ融解法が最適であった。また、完全な分解には、融剤量を試料量の 4 ~ 6 倍用い、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  で約 3 時間強熱する必要があった。
- 3) ウランを二ウラン (VI) 酸アンモニウムとして沈殿分離する際に、カリウムが共沈するため再沈殿を行う必要があった。なお、この再沈殿時に硝酸アンモニウムを添加することにより、沈殿物中のカリウムの混入を制御できた。
- 4) 本法によるウランの回収率は、二酸化ウラン粒子で  $99.84 \pm 0.04\%$ 、金属ウラン (JAERI, U-4 標準試料) で  $99.95 \pm 0.05\%$  であった。
- 5) 燃料コンパクト中のウランの定量結果は  $21.04 \pm 0.05\text{ g}$  ( $n = 3$ ) であり、原子燃料工業㈱の非破壊ガンマ線測定法による定量値は  $21.01 \pm 0.07\text{ g}$  ( $n = 3$ ) であった。また、被覆粒子中のウランを酸溶出法で定量した結果、本法による定量値とほぼ一致した。従って、本法は非破壊  $\gamma$  線測定法に必要なコンパクト標準試料中のウラン定量法及び酸溶出法の参照分析法として

ランは融解前に電気炉で八酸化三ウランに酸化して使用した。

#### 4. 融解法と酸溶出法との比較

分析センターで購入した被覆粒子に本法を適用した結果及び酸溶出法での結果を Table 3 に示す。ここで酸溶出法はメノウ乳鉢を用いて試料を物理的に破壊したのち、露出した二酸化ウランを硝酸に溶解して定量する方法である。

本法による定量結果はウラン含有率として  $67.35 \pm 0.20\%$  ( $n = 3$ ) であり、酸溶出法では  $67.01 \pm 0.02\%$  ( $n = 3$ ) であった。酸溶出法の定量結果は本報の結果と比較してやや低い値を示す傾向にあるが、両者の値はほぼ一致していると言える。

#### 5. 分析結果

燃料コンパクト中のウランの定量結果を Table 4 に示す。本報によるコンパクト中のウランの定量結果は  $21.04 \pm 0.05\text{ g}$  ( $n = 3$ ) であり、原子燃料工業(株)での非破壊ガンマ線測定法による定量結果、 $21.01 \pm 0.07\text{ g}$  ( $n = 3$ ) と良く一致している。

#### 6. むすび

- 1) 燃料コンパクト中の黒鉛を完全に酸化するためには空気中で  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、65 時間以上強熱する必要があった。
- 2) 被覆粒子の分解には、フッ化カリウムを融剤に用いるアルカリ融解法が最適であった。また、完全な分解には、融剤量を試料量の 4 ~ 6 倍用い、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  で約 3 時間強熱する必要があった。
- 3) ウランを二ウラン (VI) 酸アンモニウムとして沈殿分離する際に、カリウムが共沈するため再沈殿を行う必要があった。なお、この再沈殿時に硝酸アンモニウムを添加することにより、沈殿物中へのカリウムの混入を制御できた。
- 4) 本法によるウランの回収率は、二酸化ウラン粒子で  $99.84 \pm 0.04\%$ 、金属ウラン (JAERI, U-4 標準試料) で  $99.95 \pm 0.05\%$  であった。
- 5) 燃料コンパクト中のウランの定量結果は  $21.04 \pm 0.05\text{ g}$  ( $n = 3$ ) であり、原子燃料工業(株)の非破壊ガンマ線測定法による定量値は  $21.01 \pm 0.07\text{ g}$  ( $n = 3$ ) であった。また、被覆粒子中のウランを酸溶出法で定量した結果、本法による定量値とほぼ一致した。従って、本法は非破壊  $\gamma$  線測定法に必要なコンパクト標準試料中のウラン定量法及び酸溶出法の参考分析法として

ランは融解前に電気炉で八酸化三ウランに酸化して使用した。

#### 4. 融解法と酸溶出法との比較

分析センターで購入した被覆粒子に本法を適用した結果及び酸溶出法での結果を Table 3 に示す。ここで酸溶出法はメノウ乳鉢を用いて試料を物理的に破壊したのち、露出した二酸化ウランを硝酸に溶解して定量する方法である。

本法による定量結果はウラン含有率として  $67.35 \pm 0.20\%$  ( $n = 3$ ) であり、酸溶出法では  $67.01 \pm 0.02\%$  ( $n = 3$ ) であった。酸溶出法の定量結果は本報の結果と比較してやや低い値を示す傾向にあるが、両者の値はほぼ一致していると言える。

#### 5. 分析結果

燃料コンパクト中のウランの定量結果を Table 4 に示す。本報によるコンパクト中のウランの定量結果は  $21.04 \pm 0.05\text{ g}$  ( $n = 3$ ) であり、原子燃料工業㈱での非破壊ガンマ線測定法による定量結果、 $21.01 \pm 0.07\text{ g}$  ( $n = 3$ ) と良く一致している。

#### 6. むすび

- 1) 燃料コンパクト中の黒鉛を完全に酸化するためには空気中で  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、65 時間以上強熱する必要があった。
- 2) 被覆粒子の分解には、フッ化カリウムを融剤に用いるアルカリ融解法が最適であった。また、完全な分解には、融剂量を試料量の 4 ~ 6 倍用い、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  で約 3 時間強熱する必要があった。
- 3) ウランを二ウラン (VI) 酸アンモニウムとして沈殿分離する際に、カリウムが共沈するため再沈殿を行う必要があった。なお、この再沈殿時に硝酸アンモニウムを添加することにより、沈殿物中のカリウムの混入を制御できた。
- 4) 本法によるウランの回収率は、二酸化ウラン粒子で  $99.84 \pm 0.04\%$ 、金属ウラン (JAERI, U-4 標準試料) で  $99.95 \pm 0.05\%$  であった。
- 5) 燃料コンパクト中のウランの定量結果は  $21.04 \pm 0.05\text{ g}$  ( $n = 3$ ) であり、原子燃料工業㈱の非破壊ガンマ線測定法による定量値は  $21.01 \pm 0.07\text{ g}$  ( $n = 3$ ) であった。また、被覆粒子中のウランを酸溶出法で定量した結果、本法による定量値とほぼ一致した。従って、本法は非破壊  $\gamma$  線測定法に必要なコンパクト標準試料中のウラン定量法及び酸溶出法の参考分析法として

有用であると考える。

## 謝 辞

本実験を進めるうえで欠かすことのできなかった化学分析、特にウラン、カリウム及びケイ素の定量について多大の御指導を受けた化学部分析センター樋田行雄、加藤金治の両氏及び本報をまとめるに当たり適切な助言をいただいた分析センター渡部和男博士に心から感謝の意をここに表します。

## 参 考 文 献

- 1) C. E. Hedrick : NBL-281 (August 1976), P. 6.
- 2) Clauad W. Still : Anal. Chem., 33, 1684 (1961)
- 3) Sandra E. Byster : NBL-296 (July 1980)
- 4) 安田 秀志、秋濃 藤義 et. al. : JAERI 1305 (1987)
- 5) 核燃料・炉材料等分析委員会編 : JAERI 4053 (1971)
- 6) 本島 健次、山本 忠史、加藤 義春 : 分析化学, 18, 208 (1969)

有用であると考える。

## 謝 辞

本実験を進めるうえで欠かすことのできなかった化学分析、特にウラン、カリウム及びケイ素の定量について多大の御指導を受けた化学部分析センター樋田行雄、加藤金治の両氏及び本報をまとめるに当たり適切な助言をいただいた分析センター渡部和男博士に心から感謝の意をここに表します。

## 参 考 文 献

- 1) C. E. Hedrick : NBL-281 (August 1976), P. 6.
- 2) Clauad W. Still : Anal. Chem., 33, 1684 (1961)
- 3) Sandra E. Byster : NBL-296 (July 1980)
- 4) 安田 秀志、秋濃 藤義 et. al. : JAERI 1305 (1987)
- 5) 核燃料・炉材料等分析委員会編 : JAERI 4053 (1971)
- 6) 本島 健次、山本 忠史、加藤 義春 : 分析化学, 18, 208 (1969)

Table 1 Amounts of uranium in filtrate

Sample (g)	U found (mg) *	U found/U in sample (%)
5.1760	0.50	0.01
UO <sub>2</sub> (particle) 4.9855	0.41	0.01
5.2118	0.32	0.01

\* Anion exchange and photometric determination with arsenazoIII.

Table 2 Determination of U in UO<sub>2</sub> and JAERI U-4

	Sample(g)	U found(g)	Recovery(%) <sup>2)</sup>
UO <sub>2</sub> Particle	1.8117	1.5920	99.79 AV.
	2.5942	2.2814	99.85 99.84±0.04
	2.5624	2.2545	99.89
JAERI U-4 <sup>1)</sup>	2.0615	2.0588	99.94 AV.
	1.5905	1.5908	100.02 99.95±0.05
	1.8850	1.8831	99.90

1) Uranium metal standard, purity 99.99 %

2) Recovery = U found / U in Sample X 100

Table 3 Analytical results of uranium in C.F.P.

Method	Uranium found (%)	
KF Fusion method	67.60	AV.
	67.11	67.35 ± 0.20
	67.34	
Acid leaching method	67.01	AV.
	66.98	67.01 ± 0.02
	67.03	

\* Sample : C.F.P. 2g

Table 4 Analytical results of U in fuel compact

Fuel compact (g)	coated fuel particle (g)	Uranium (g)	
		KF Fusion method	γ-ray method*
1. 67.4162	32.1908	21.11	21.10
2. 67.4049	32.0043	21.04	20.92
3. 67.4083	32.0490	20.98	21.00

\* Determination of uranium in fuel compacts by non-destructive γ-ray method.

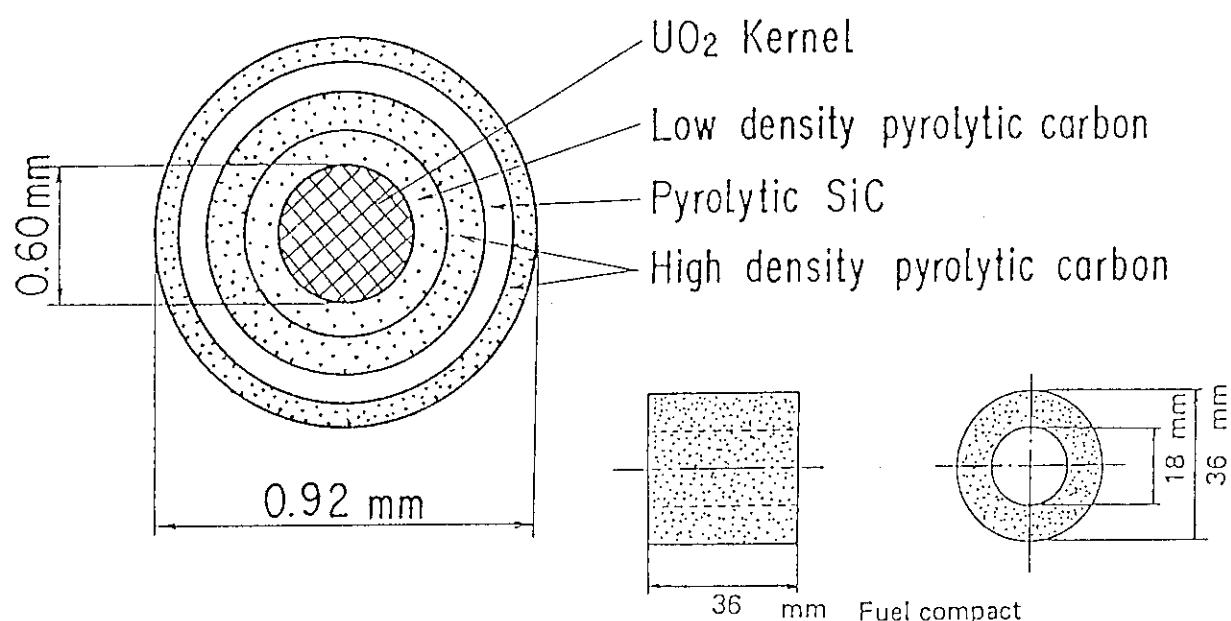


Fig. 1 Coated fuel particle (TRISO)

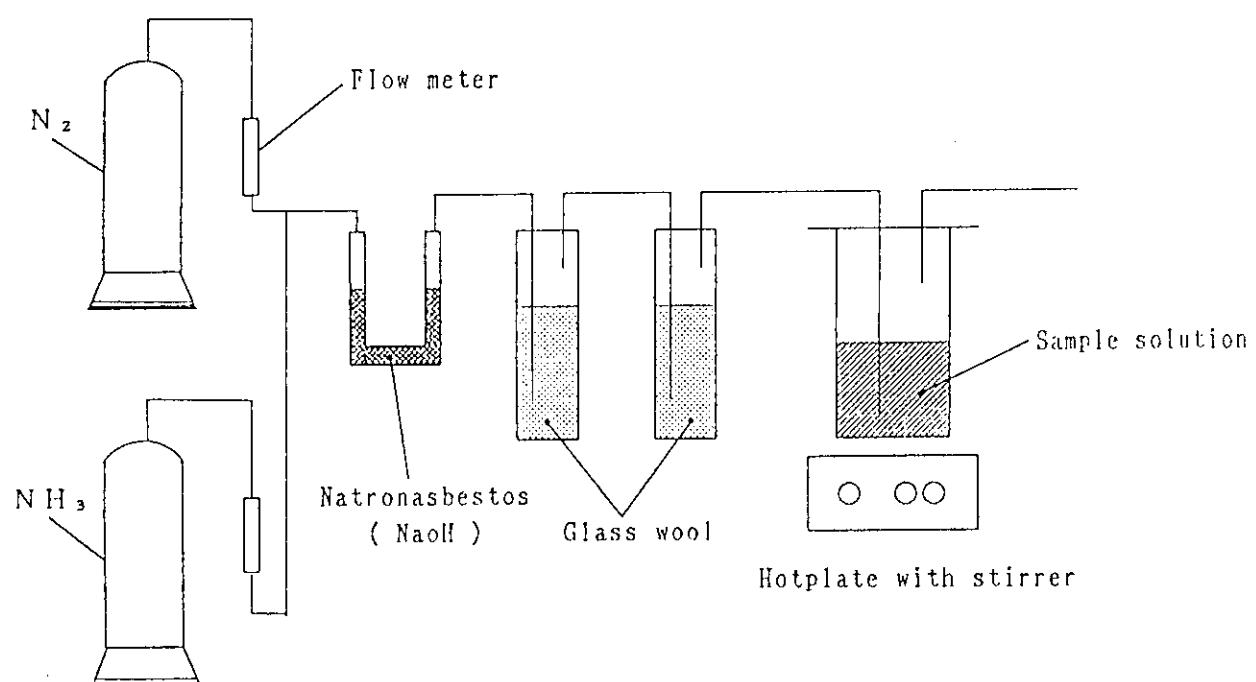


Fig. 2 Apparatus for formation of ammonium diuranate

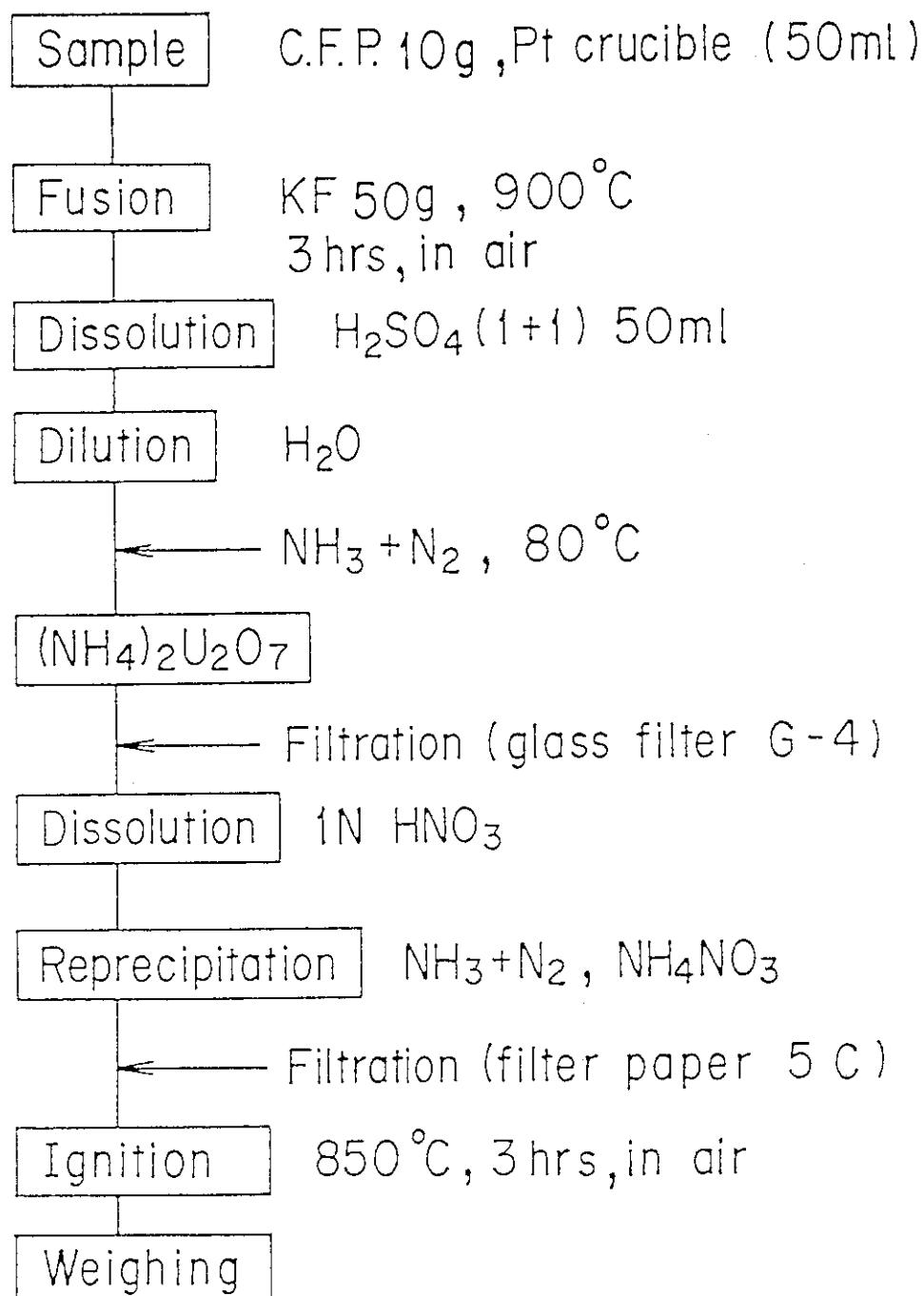


Fig. 3 Analytical procedure

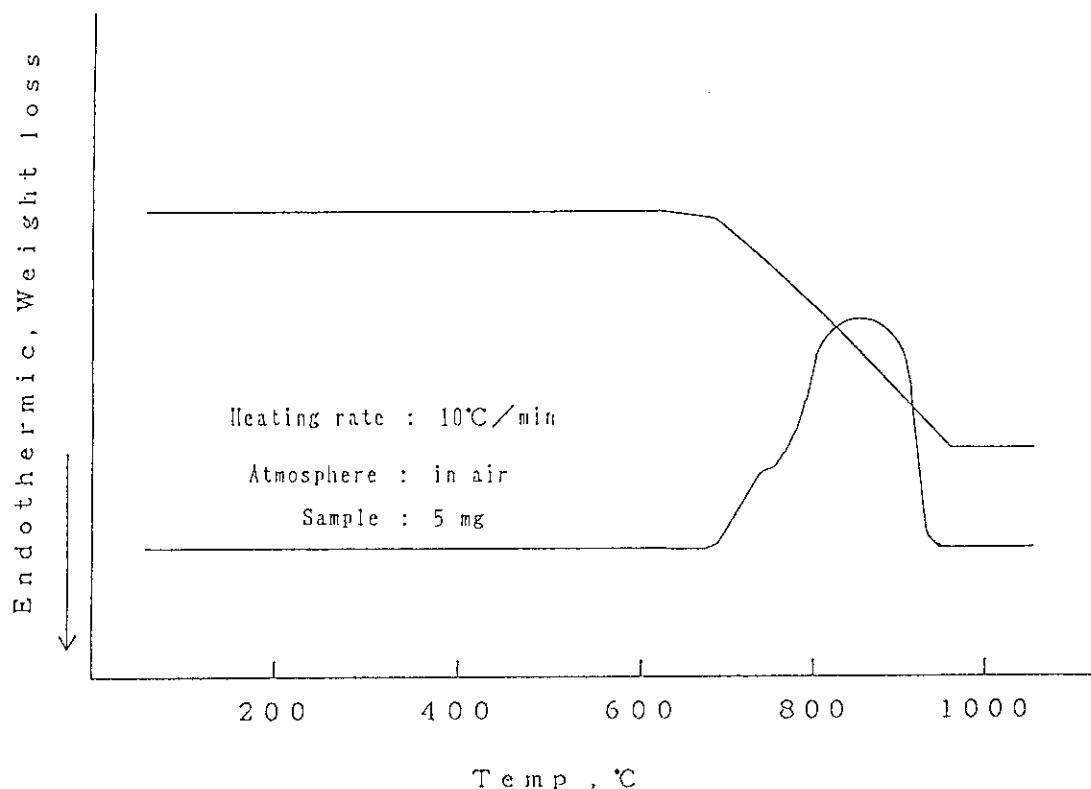


Fig. 4 TG, DTA curves of graphite

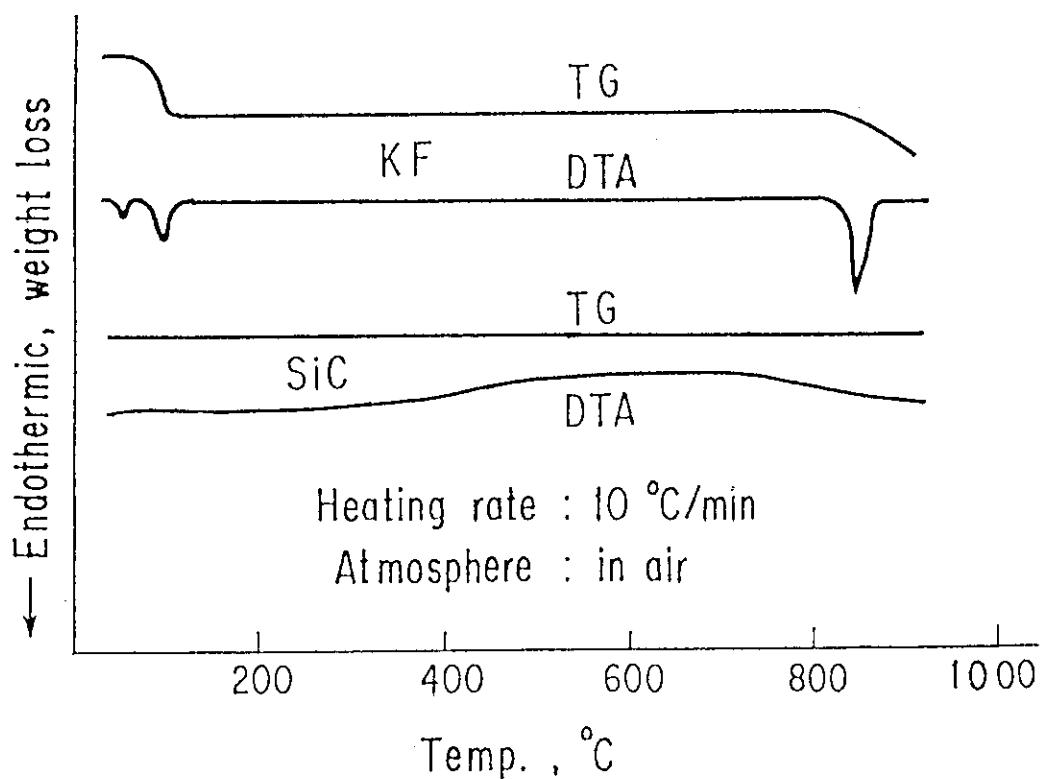


Fig. 5 TG, DTA curves of SiC and KF

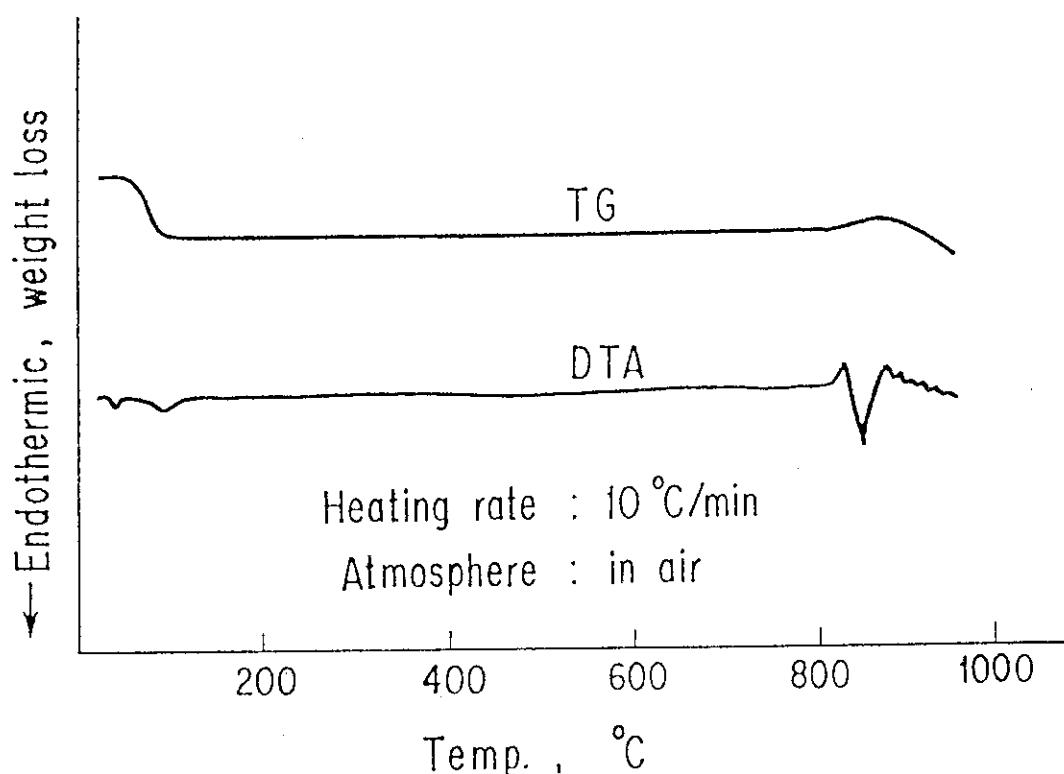


Fig. 6 TG, DTA curves of mixture of SiC and KF

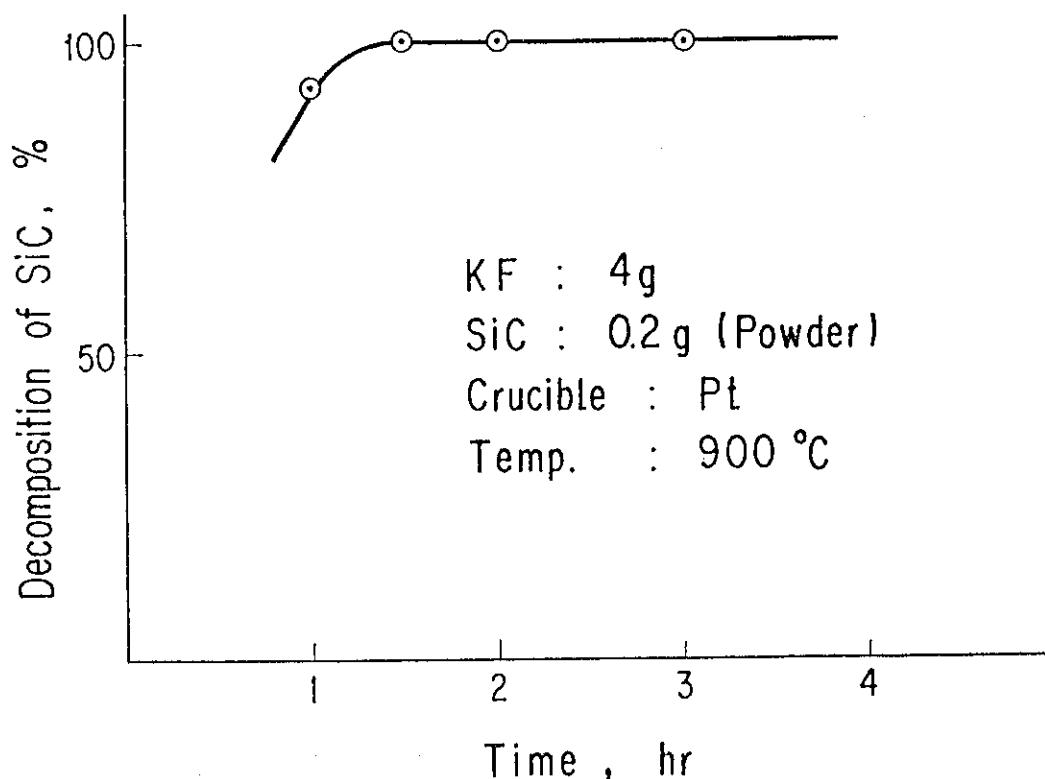


Fig. 7 Heating time vs. Decomposition of SiC

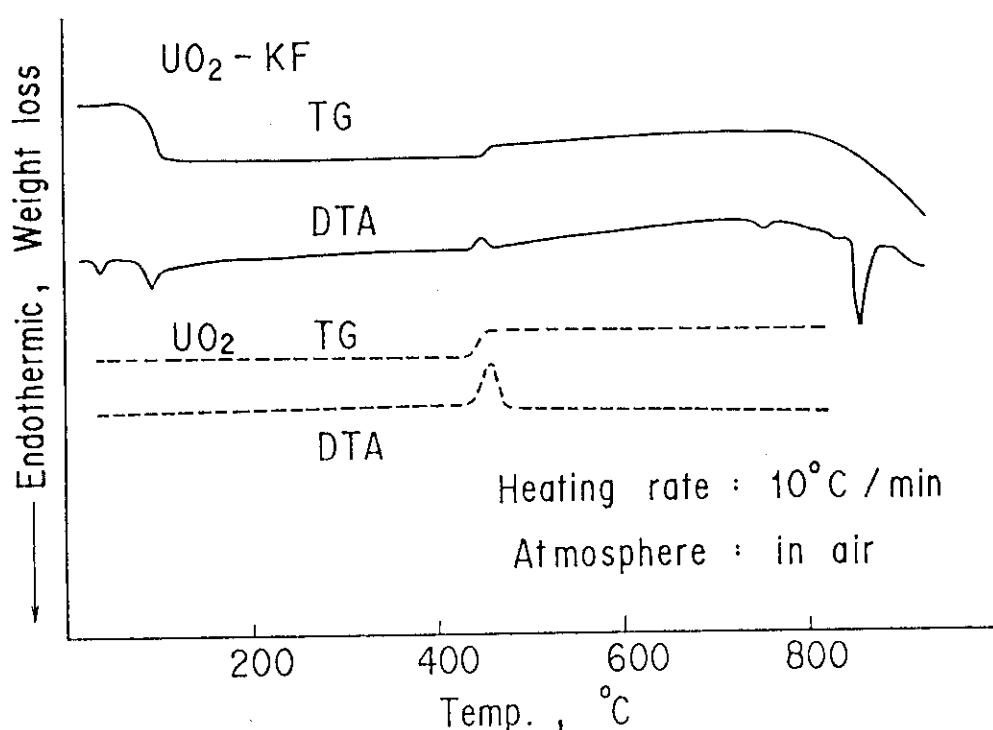
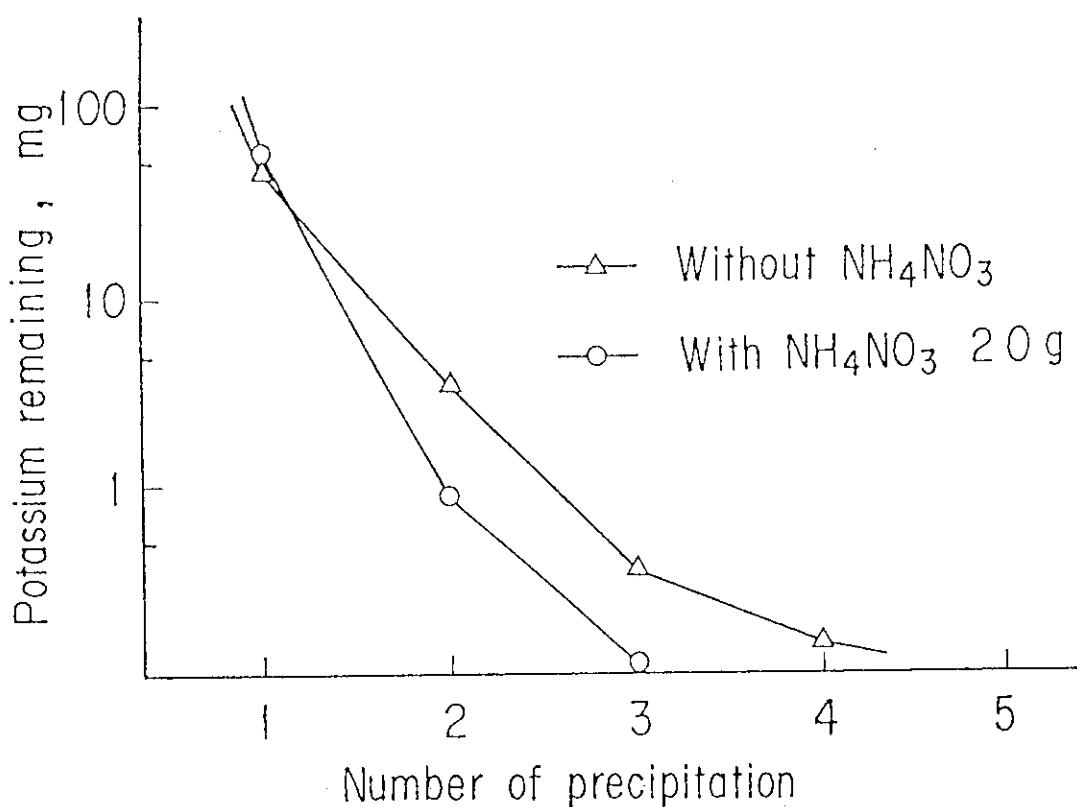
Fig. 8 TG, DTA curves of mixture of  $\text{UO}_2$  and KF

Fig. 9 Relationship between number of precipitation and potassium remaining in precipitate