

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
2001. 6. 20  
変更する。  
[技術情報室]

# 核燃料関係の分析法 (I)

1980年5月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



## 核燃料関係の分析法 (I)

実施責任者	栢	明, 大	西 紘	**
報告者	大内 義房	園部 次男	兼子 潤	**
	曾根 徹	酒井 文明		**

期 間 1979年12月 ~ 1980年4月

目 的 核燃料関係の分析作業マニュアルを作成する。

### 要 旨

核燃料関係の品質管理分析および受入分析として、濃縮工程関連で油の分析、二酸化ウラン中の不純物分析がある。

これらの分析方法は、すでに確立した方法で実施しているが、その後かなり改良されているもの、分析作業マニュアルとしてまとめられていないものがあり、分析法の標準化のため取りまとめた。

# 目 次

1. オイル中のウランの分析法 .....	1
1-1. 燃焼-チオシアン酸アンモニウム-TBP・CCl <sub>4</sub> 抽出光度法 .....	1
1-2. 燃焼-TBP・ケロシン抽出分離-過酸化水素光度法 .....	5
1-3. 燃焼-TBP・ケロシン抽出分離-ネオトリン光度法 .....	9
2. 油の比重測定法 .....	13
2-1. ピクノメーター法 .....	13
3. フッ化ナトリウム中のウランの分析法 .....	18
3-1. TBP・ケロシン抽出分離-三塩化チタン還元・重クロム酸 カリウム滴定法 .....	18
3-2. TBP・ケロシン抽出分離-過酸化水素光度法 .....	22
3-3. チオシアン酸アンモニウム-TBP・CCl <sub>4</sub> 抽出光度法 .....	23
4. 二酸化ウラン中の分析法 .....	26
4-1. ウ ラ ン .....	26
4-1-1. 酸化重量法 .....	26
4-1-2. 三塩化チタン還元-重クロム酸カリウム滴定法 .....	28
4-2. O/U .....	30
4-2-1. 酸化重量法 .....	30
4-3. 炭 素 .....	32
4-3-1. 高周波加熱-クーロメトリー .....	32
4-4. 塩 素 .....	35
4-4-1. 塩化銀比濁法 .....	35
4-5. フ ッ 素 .....	39
4-5-1. パイロリシス分離-A L C ランタン光度法 .....	39
4-6. 水 分 .....	43
4-6-1. クーロメトリー .....	43
4-7. 窒 素 .....	46
4-7-1. チモール光度法 .....	46
4-8. ナトリウム .....	50
4-8-1. 陰イオン交換分離-原子吸光法 .....	50
4-9. 発光分光分析法 .....	54
4-9-1. 多元素同時分析法 .....	54
4-9-2. チタンの分析 .....	58
5. 標準試料 .....	61

## 1. オイル中のウランの分析法

## 1-1. 燃焼-チオシアン酸アンモニウム-TBP・四塩化炭素抽出光度法

## 1. 要 旨

試料を白金ざらにはかりとり、加熱して油を燃焼させて除去したのち、残分を強熱して灰化する。硝酸を少量加えて溶解したのち、アンモニア水(1+2)または塩酸(1+1)でpHを0.7~1.3に調節し、アスコルビン酸およびチオシアン酸アンモニウムを加える。生成したU-NH<sub>4</sub>SCN錯体はTBP・CCl<sub>4</sub>で抽出し、波長372nmあるいは400nmにおける吸光度を測定する。なお鉄を含む場合は520nmでの吸光度を測定し補正する。

## 2. 適用範囲

本法はウラン含有量0.2~12mgの試料に適用する。

## 3. 試薬および装置

- 1) チオシアン酸アンモニウム溶液(25%) : チオシアン酸アンモニウム250gを水に溶解し、1ℓにうすめる。
- 2) アスコルビン酸溶液(5%) : アスコルビン酸5gを水に溶解し、100mlにうすめる。  
2週間以上経過したものは作り直す。
- 3) TBP・四塩化炭素溶液(1+9)
- 4) 硝 酸
- 5) 塩 酸(1+1)
- 6) アンモニア水(1+2)
- 7) 標準ウラン溶液(1.00mg/ℓ, 0.20mg/ℓ) : 金属ウラン(99.9%以上)を硝酸(1+1)に浸し、約5分間加温して表面酸化物を除き、水、ついでアセトンで洗ってから乾燥する。これを1.000gを正確にひょう量したのち、硝酸(1+1)20mlを加え加熱溶解し、放冷する。これを水で正確に1ℓにうすめる。(1.00mg/ℓ)この溶液を水で正確に5倍にうすめる。(0.20mg/ℓ)
- 8) 分光光度計 10mm吸収セル
- 9) シェーカー
- 10) エア-ガス発生装置

## 4. 操 作

手 順 お よ び 操 作	備 考
1. 試料はかりとり	

手順および操作	備 考
1) 試料の全量を白金ざら (70 ml) にはかりとる。	1) 油は平均化の見地から全量とる。通常濃縮部から依頼される試料の全量は10~40gである。
<u>2. 燃焼および灰化</u>	
2) 電熱器 (1.2 kW) 上で加熱し、油の蒸気の発生が始まったらマッチを用いて点火し燃焼させる。つぎに砂浴上に移し、引続き燃焼させる。	2) 加熱中に突沸するようであれば、油のなかに水分があるため、この場合はアルコールを数ml加えかきまぜ、水分を加熱蒸発する。
3) 燃焼が終わったらエアガス発生装置を用いて加熱し、完全に灰化する。	
<u>3. pH調節</u>	
4) 硝酸 2 ml および少量の水を加え加熱溶解し、濃縮して過剰の酸を除去する。水でグリフィンビーカー (100 ml) に移し入れ、pHメーターを用いてアンモニア水 (1+2) または塩酸 (1+1) で pH を約 1 とする。	4) pH は 0.7~1.3 の間ではウランの定量に影響はないが、鉄が多い場合は pH が高いとアスコルビン酸での還元がされにくくなる。鉄が多くて硝酸で溶解しないときは蒸発乾固して硝酸を除去したのち塩酸を加えて溶解する。
<u>4. 発色および抽出</u>	
5) アスコルビン酸溶液 (5%) 5 ml を加えて鉄を還元したのちチオシアン酸アンモニウム溶液 (2.5%) 2 ml を加えてウランを発色させる。	
6) 水で分液漏斗 (100 ml) に移し全量を 30~40 ml とし、これに TBP・CCl <sub>4</sub> 溶液 (1+9) 2.5 ml を正確に加え、2分間ふりまぜてウランを有機層に抽出する。	6) ウランの含有量が 6 mg 以上であれば TBP・CCl <sub>4</sub> 溶液 (1+9) を 50 ml 加える。
<u>5. 測定</u>	
7) 有機層を脱脂綿を通して 10 mm の吸収セルに移し入れ、空試験を対照液として、ウランの含有量に応じて波長 372 nm あるいは 400 nm での吸光度(A), あるいは(B) を測定する。つぎに 520 nm における吸光度(C) を測定する。	7) ウラン 2.00 mg までは 372 nm, それ以上は 400 nm を使用する。 372 nm における真のウラン吸光度 = A - (C × 0.068) 400 nm における真のウラン吸光度 = A - (C × 0.083)
<u>6. 計算</u>	
8) あらかじめ作成してある検量線により、ウラ	

手順および操作	備 考
<p>量を求め次式によって算出する。</p> $\text{ウラン (\%) = } \frac{A}{W} \times \frac{1}{10}$ <p>A : 試料中のウラン含有量 (mg) W : 試料はかりとり量 (g)</p>	

### 5. 検量線の作り方

標準ウラン溶液よりウランを段階的にとり、蒸発乾固する。これに硝酸 2 ml および少量の水を加え、加熱溶解し、以下 4 操作、手順および操作 4) 以降に従って吸光度を測定し、ウラン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

### 6. 解 説

- 1) 本法は試料を燃焼、灰化を行ったのち、ウランをチオシアン酸の錯体を作り、これを TBP・CCl<sub>4</sub> で抽出して吸光度を測定する方法である。
- 2) チオシアン酸アンモニウムによってウランの錯体を作る場合、鉄が多量に存在すると正のカタヨリを生ずる。この場合は 520 nm の波長で鉄の吸光度を測定し 372 nm あるいは 400 nm における鉄の吸収を補正することによって鉄の妨害を除くことができる。
- 3) 発色時の pH は 0.5 ~ 2.0 までは影響はないが、pH 1.5 以上になると、アスコルビン酸による鉄の還元に時間を要するので、本法では pH 1.0 で行うこととした。
- 4) TBP・CCl<sub>4</sub> 溶液 50 ml を加えることによって、ウラン含有量を 12.00 mg まで定量をひろげることができる。
- 5) ウラン・チオシアン酸アンモニウム錯体を TBP・CCl<sub>4</sub> 溶液で抽出する場合、実験の結果では 1 回の抽出だけでじゅうぶんである。
- 6) 油のなかの共存元素として考えられる Ni, Cr, Mn, Al, Co および Cu については影響がなかった。ただし Mo は影響が著しい。しかし Mo は油のなかには通常含まれていない。
- 7) 検量線の一例を次図に示す。
- 8) TBP 中に MBP および DBP が含有されていることがわかれば次のようにする。TBP 100 ml と CCl<sub>4</sub> 900 ml を分液漏斗 (1 l) 中で混合し、水酸化ナトリウム (10%) 100 ml とふりませ 3 回洗浄する。ついで水約 100 ml ずつで水層がフェノールフタレイン (1%) でアルカリ性を呈しなくなるまでふりませ、脱脂綿で濾過して保存する。今までの経験によれば特級品であればそのまま使用して差しつかえない。

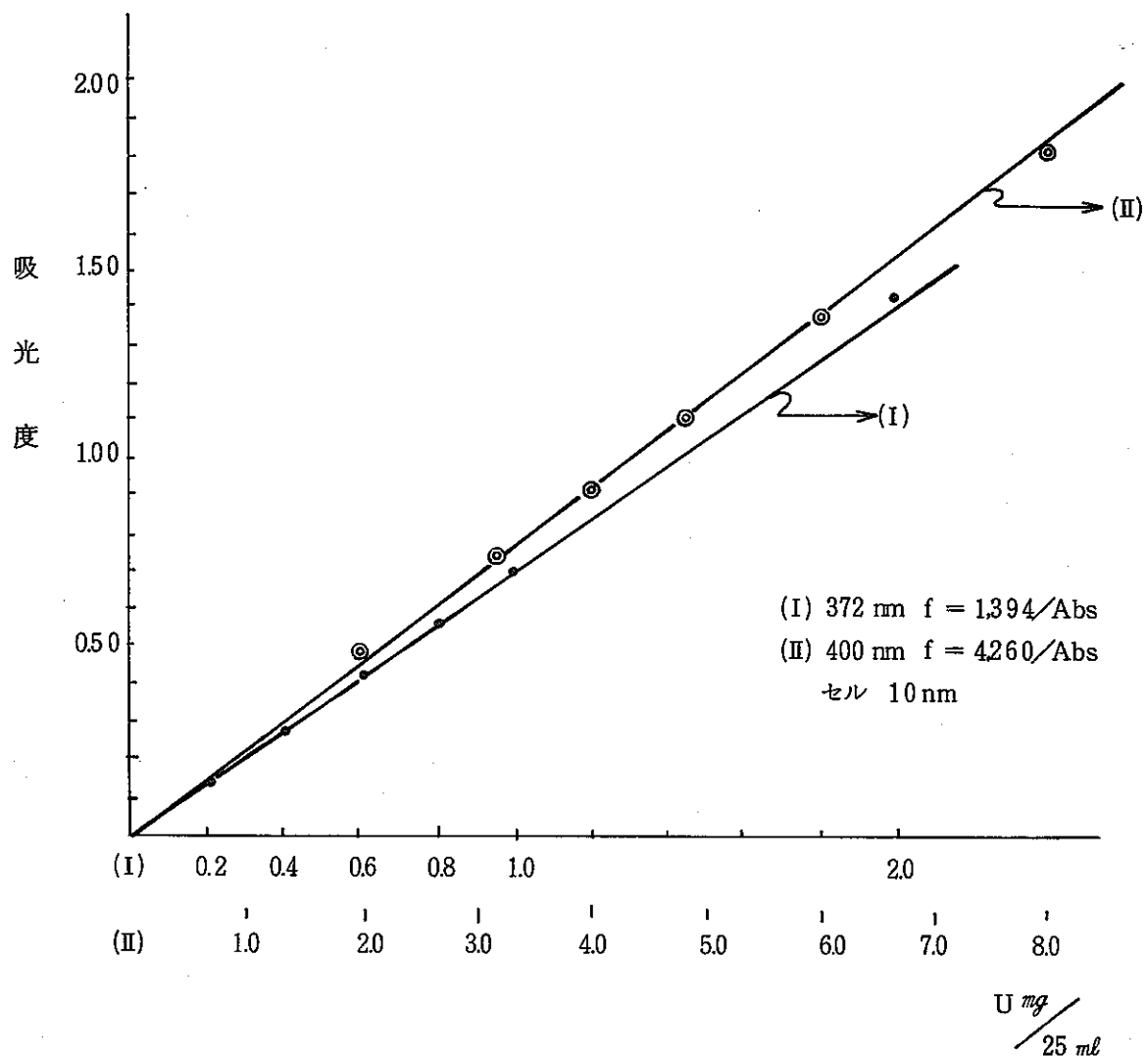


図. ウラン検量線の一例



1-2. 燃焼-TBP・ケロシン抽出分離-過酸化水素光度法

1. 要 旨

試料を白金ざらにはかりとり、加熱して油を燃焼させて除去したのち、残分を強熱して灰化する。硝酸少量で溶解し、つぎに水酸化ナトリウムで中和する。

これに硝酸-硝酸ナトリウム混液を加え、TBP・ケロシンでウランを抽出する。炭酸ナトリウムでウランを逆抽出し、これに水酸化ナトリウムと過酸化水素水とを加えウランを発色させ、波長420nmでの吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はウラン含有量0.3~20.0mgの試料に適用する。

3. 試薬および装置

- 1) 硝酸-硝酸ナトリウム混液：硝酸ナトリウム500gを水に溶解し、硝酸70mlを加え、水で1ℓにうすめる。
- 2) 水酸化ナトリウム溶液（10%）
- 3) TBP-ケロシン（3+7）
- 4) 炭酸ナトリウム溶液（10%）
- 5) 過酸化水素水（1+9）
- 6) 硝酸第二鉄[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O]（10%）
- 7) 標準ウラン溶液（1.00mg/ml）：金属ウラン（99.9%以上）を硝酸（1+1）に浸し、約5分間加温して表面酸化物を除き、水、ついでアセトンで洗ってから乾燥する。これを1.000gを正確にひょう量したのち、硝酸（1+1）20mlを加え加熱溶解し、放冷する。これを水で正確に1ℓにうすめる。
- 8) 分光光度計10mm吸収セル
- 9) シェーカー
- 10) エア-ガス発生装置

4. 操 作

手 順 お よ び 操 作	備 考
1. 試料はかりとり 2. 燃焼および灰化	燃焼-NH <sub>4</sub> SCN-TBP・ CCl <sub>4</sub> 抽出光度法に準ずる。
3. 抽出、洗浄	
4) 硝酸2mlおよび少量の水を加え加熱溶解し、 水でグリフィンビーカー（100ml）に移し入れ	4) 水酸化ナトリウム溶液（10%） を滴下した場合、沈殿が生じないと

手順および操作	備 考
<p>加熱濃縮して液量を約5 mlとする。これに水酸化ナトリウム溶液(10%)を滴下し、僅かに沈殿を生ずるまで加える。硝酸-硝酸ナトリウム混液を加えて沈殿を溶解し、分液漏斗(100 ml)に移し入れ、ビーカーは混液で洗い、液量を約25 mlとする。</p>	<p>きは、硝酸第二鉄溶液2~3滴を加える。</p>
<p>5) TBP-ケロシン(3+7)25 mlを加え、3分間ふりませウランを抽出する。</p> <p>6) 水層は捨て、有機層に混液10 mlを加え、1分間ふりませ洗浄する。この操作をもう一回繰り返し、水層は捨てる。</p>	
<p><u>4. 逆抽出</u></p>	
<p>7) 有機層に炭酸ナトリウム溶液(10%)10 mlを注意しながら加え、水酸化ナトリウム溶液(10%)4 mlを加える。静かにふりませ、二酸化炭素の発泡が止んだら、2分間ふりませる。水層はグリフィンビーカー(100 ml)に移し入れる。有機層はさらに炭酸ナトリウム溶液(10%)10 mlを加え、2分間ふりませ、水層は前のビーカーに合併する。</p>	<p>7) はじめは分液漏斗の栓をあけたまま手で静かにふりませる。</p>
<p><u>5. 発色</u></p>	
<p>8) 逆抽出した水溶液に水も加えて約50 mlとし、加熱して約20 mlの液量となるまで濃縮する。放冷後メスフラスコ(50 ml)に移し入れ、水酸化ナトリウム溶液(10%)5 mlおよび過酸化水素水(1+9)3 mlを加え、水で標線まで加えて、ふりませる。</p>	<p>8) 加熱濃縮することにより、ケロシンを追い出し、TBPを加水分解させる。</p>
<p><u>6. 測定</u></p>	
<p>9) 空試験を対照液として、10 mmセルを用いて、波長420 nmでの吸光度を測定する。</p>	<p>9) 空試験は炭酸ナトリウム溶液(10%)10 mlおよび水酸化ナトリウム溶液(10%)4 mlを加え手順および操作8)以降からでも良い。</p>
<p><u>7. 計算</u></p>	
<p>10) あらかじめ作成してある検量線により、ウラ</p>	

手順および操作	備 考
<p>量を求め次式によって算出する。</p> $\text{ウラン(\%)} = \frac{A}{W} \times \frac{1}{10}$ <p>A：試料中のウラン含有量 (mg) W：試料はかりとり量 (g)</p>	

#### 5. 検量線の作り方

標準ウラン溶液よりウランを段階的にとり、蒸発乾固させる。これに硝酸 2 ml、硝酸第二鉄溶液 2～3 滴を加え、水でグリフィンビーカー (100 ml) に移し入れ、加熱濃縮して液量を約 5 ml とする。以下 4 操作、手順および操作 4) 以降に従って吸光度を測定し、ウラン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

#### 6. 解 説

- 1) 本法はウランを TBP・ケロシンで抽出し、炭酸ナトリウム溶液で逆抽出したのち、過酸化水素で発色させて定量する方法である。
- 2) TBP 抽出時の硝酸濃度が低いとウランの抽出は不完全となるが、本法では塩析剤として硝酸ナトリウムを用いているので、抽出は完全である。
- 3) TBP の希釈剤としては、ベンゼン、ケロシン、クロロホルム、四塩化炭素などがあるが、ウランの抽出にはいずれも大差はない。また 1 回の抽出でウランはほとんど完全に有機層に抽出される。しかし抽出操作が 1 回でよい場合は有機層が上に来る方が操作が容易であるので、本法ではケロシンを用いることとした。
- 4) ウランの逆抽出の場合、炭酸ナトリウム溶液のみで行うと、硝酸と反応して炭酸ガスを多量に発生し、溶液を飛散させるので、水酸化ナトリウムを混合した。
- 5) 検量線の作成には、試料と同一操作を行った方が安全であるとの見解から TBP 抽出、逆抽出など試料の場合と同じ操作を行って発色させることにした。
- 6) 油のなかに含まれていると推定される共存元素はほとんど影響しない。もしもトリウム、ビスマス、多量のセリウム、ジルコニウムを含む場合は、硝酸 (3+7) 100 ml にヨウ素酸カリウム 5 g を溶解した溶液 10 ml ずつで 3 回洗浄したのち、硝酸-硝酸ナトリウム溶液 10 ml ずつを用いて 3 回洗浄する。
- 7) 検量線の一例を次図に示す。

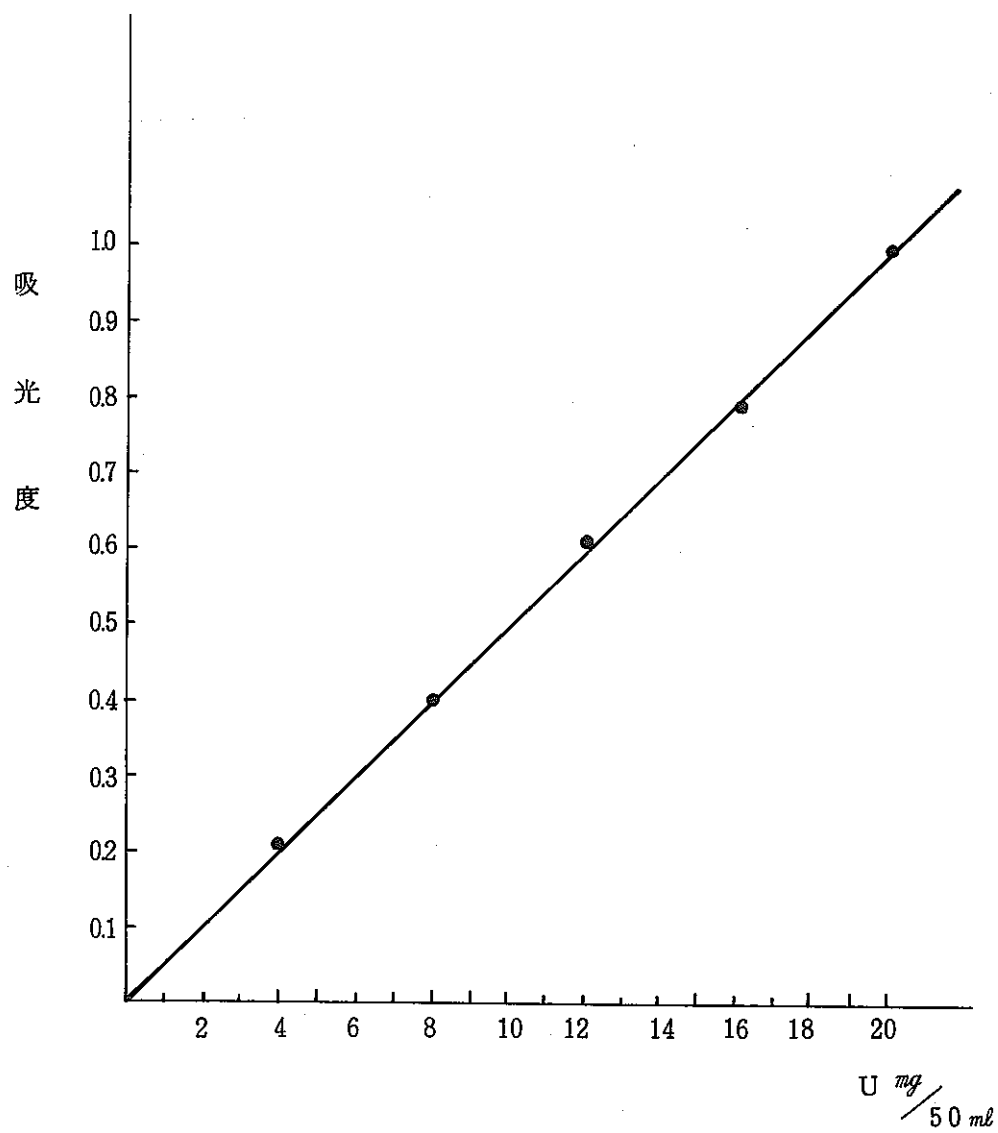


図. ウラン検量線の一例

## 1-3. 燃焼-TBP・ケロシン抽出分離-ネオトリン光度法

## 1. 要 旨

試料を白金ざらにはかりとり、加熱して油を燃焼させて除去したのち、残分を強熱して灰化する。硝酸少量で溶解し、つぎに水酸化ナトリウム溶液で中和する。これに硝酸-硝酸ナトリウム混液を加え、TBP・ケロシンでウランを抽出する。炭酸ナトリウムでウランを逆抽出し、塩酸で酸性としたのち加熱濃縮する。pH調整の後EDTA,ネオトリンおよび緩衝溶液を加え、ウランを発色させ、波長595nmでの吸光度を測定する。

## 2. 適用範囲

本法はウラン含有量10~300 $\mu\text{g}$ の試料に適用する。

## 3. 試薬および装置

- 1) 硝酸 (1+1), (1+10), (1+23)
- 2) 硝酸-硝酸ナトリウム混液: 硝酸ナトリウム500 $\text{g}$ を水に溶解し、硝酸70 $\text{ml}$ を加え、水で1 $\ell$ にうすめる。
- 3) 水酸化ナトリウム溶液 (10%)
- 4) TBP・ケロシン (3+7)
- 5) 炭酸ナトリウム溶液 (10%)
- 6) 塩 酸
- 7) アンモニア水 (1+10)
- 8) EDTA 溶液 (0.01M): EDTAの2ナトリウム塩3.72 $\text{g}$ を水に溶解し、1 $\ell$ とする。
- 9) トリエタノールアミン緩衝溶液:  
トリエタノールアミン75 $\text{g}$ を水で500 $\text{ml}$ にうすめ硝酸(1+23)500 $\text{ml}$ を混合し、硝酸、アンモニア水でpH7.5 $\pm$ 0.1に調整する。
- 10) ネオトリン溶液 (0.1%):  
ネオトリン0.1 $\text{g}$ を水100 $\text{ml}$ に溶解する。
- 11) 標準ウラン溶液 (10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ): 金属ウラン(99.9%以上)を硝酸(1+1)に浸し、約5分間加温して表面酸化物を除き、水、ついでアセトンで洗ってから乾燥する。これを1.000 $\text{g}$ 正確にひょう量したのち、硝酸(1+1)20 $\text{ml}$ を加え加熱溶解し、放冷する。これを水で正確に1 $\ell$ にうすめる。この溶液1 $\text{ml}$ はウラン1.00 $\text{mg}$ を含有する。この溶液を正しく水で100倍にうすめる。
- 12) 分光光度計 10 $\text{mm}$ 吸収セル
- 13) シェーカー

## 14) エア-ガス発生装置

## 4. 操 作

手順および操作	備 考
1. 試料はかりとり 2. 燃焼および灰化 3. 抽出, 洗浄	燃焼-TBP抽出分離- 過酸化水素光度法に準ず る。
<u>4. 逆抽出</u> 7) 有機層に炭酸ナトリウム溶液(10%) 10 mlを注意しながら加え, 水酸化ナトリウム溶液(10%) 1 mlを加える。静かにふりませ, 二酸化炭素の発泡が止んだら2分間ふりませる。水層はグリフィンビーカー(100 ml)に移し入れる。有機層はさらに炭酸ナトリウム溶液(10%) 10 mlを加え, 2分間ふりませ, 水層は前のビーカーに合併する。これに塩酸を加えて中和し, 塩酸少量を加えて酸性とする。さらに水を加えて約50 mlとし加熱濃縮して10~15 mlとする。	7) はじめは分液漏斗の栓をあけたまま手で静かにふりませる。
<u>5. pH調節</u> 8) pHメーターを用い, アンモニア水(1+10), または硝酸(1+10)でpHで2~3に調整する。	8) ここでpH2~3にしておくと, あとの操作で発色に適当なpH7.0~8.0となる。
<u>6. 発色</u> 9) EDTA(0.01M) 0.5 mlを加え, よく混合し, ネオトリン溶液(0.1%) 2.0 mlを加える。つぎにトリエタノールアミン緩衝溶液5 mlを加え, メスフラスコ(50 ml)に移し入れ, 水で標線までうすめ, よくふりませる。	9) ネオトリン試薬のみでも595 nmのところ吸収があるので正しく加える。 発色時のpHは7.0~8.0が適当である。
<u>7. 測定</u> 10) 空試験液を対照として, 20 mmセルを用いて, 波長595 nmでの吸光度を測定する。	
<u>8. 計算</u> 11) あらかじめ作成してある検量線により, ウラン量を求め次式によって算出する。	

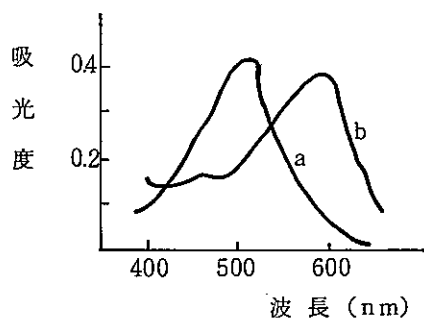
手順および操作	備 考
$\text{ウラン (ppm)} = \frac{A}{W}$ <p>A : 試料中のウラン含有量 (<math>\mu\text{g}</math>)                      W : 試料はかりとり量 (<math>\text{g}</math>)</p>	

5. 検量線の作り方

標準ウラン溶液よりウランを段階的にとり、蒸発乾固させる。これに塩酸2~3滴を加え、水で可溶性塩を溶解する。以下4操作、手順および操作8)以降に従って吸光度を測定し、ウラン量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

- 1) 本法はpH約7.5でネオトリン[2-(2-アルソノベンゼンアゾ)-1,8-ジヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸]と発色させて定量する方法である。
- 2) ネオトリンは他の多くの金属イオンとも錯体を作るので、TBP・ケロシンを用いて分離し、またEDTAを用いてマスキングを行っている。
- 3) ウラン・ネオトリン錯体および試薬ブランクの吸収曲線を図1に示す。試薬ブランクの



吸収極大は500 nm  
 であり、ウラン錯体は  
 595 nm が極大とな  
 る。試薬ブランクの吸  
 収曲線より、ネオトリ  
 ンの添加は正しく行わ  
 なくてはならない。

a : 試薬ブランク  
 b : ウラン(VI)錯体  
 水対照

図1. 吸 収 曲 線

- 4) 実験の結果、本法ではナトリウム塩が595 nmで吸収をおこす(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10%) 30 mlで吸光度0.06程度)。したがって測定は空試験値を対照とし、逆抽出に使用するナトリウム塩はできるだけ一定量とする。
- 5) TBP・ケロシン抽出のさい、水層に硝酸アルミニウムを共存させた操作法が多い。これは塩析剤としての効果のためということではなく、妨害するフッ素イオンのマスキングを目的としている。ネオトリンの発色ではアルミニウムが正の妨害をすることと、本操作で

は燃焼灰化することによりフッ素を除去できるということから、混液には硝酸アルミニウムを加えないこととした。

6) 検量線の一例を次図に示す。

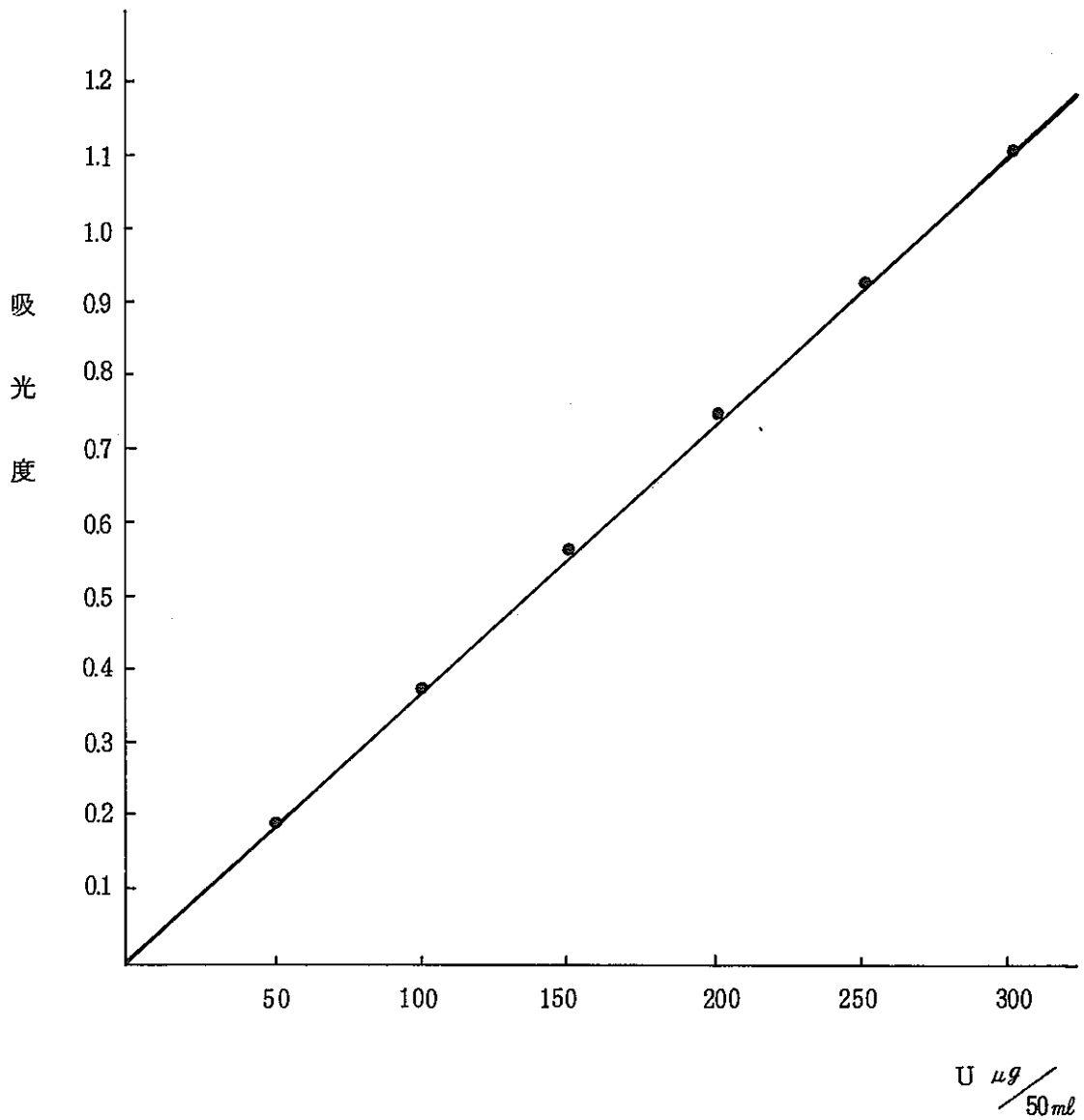


図. ウラン検量線の一例



## 2. 油の比重測定法

### 2-1. ピクノメーター法

#### 1. 要 旨

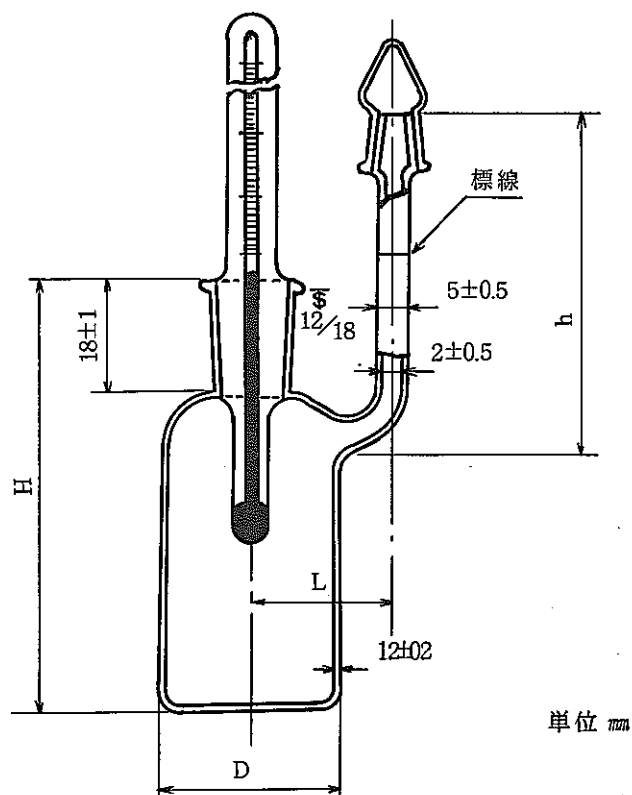
温度計付き比重びんを用いて、水を比重びんに満たし、恒温水浴中で測定温度に保ち、これを秤量して、水当量を測定する。次に同じ比重びんを用いて試料を満たし水当量と同じ操作を行い、見かけ比重  $[t/t^{\circ}\text{C}]$  を求め、これより比重  $[t/t^{\circ}\text{C}]$  あるいは比重  $[t/4^{\circ}\text{C}]$  を計算によって求める。

#### 2. 適用範囲

本法は油の比重測定に適用する。

#### 3. 装 置

- 1) 温度計付き比重びん：図1のようなものを用いる。
- 2) 恒温水浴
- 3) 天びん
- 4) 乾燥器



たたじ

外 径  $D = 29 \pm 1$  <sup>mm</sup>

高 さ  $H = 70 \pm 4$

枝高さ  $h = 55 \pm 3$

中心距離  $L = 23 \pm 3$

質量 (温度計付き)

4.5g 以下

単位 mm

図1. ゲーリュサック形温度計付き比重びん

## 4. 操 作

手順および操作	備 考
<p><u>1. 水当量の測定</u></p> <p>1) 比重びんを水で洗浄し、105℃で1時間乾燥したのちデシケーター中で放冷する。 放冷後温度計およびせんをつけたまま、比重びんの重量をはかる。これを<math>W_1(g)</math>とする。</p> <p>2) 温度計をはずし、新たに煮沸して冷却した水を比重びんに満たし、温度計をさし入れる。所定の温度に保った恒温水浴中に入れ、約1時間保持する。</p> <p>3) 恒温水浴から取り出し、こよりなどを用いて手早く標線に合わせ、せんをする。次に余分な水分をぬぐい取り、室温になるまでデシケーター中で放冷し、重量をはかる。これを<math>W_2(g)</math>とする。</p> <p>4) <math>(W_2 - W_1)(g)</math> を測定温度における水当量とする。</p> <p><u>2. 試料はかりとり</u></p> <p>5) 1) の操作に準じて洗浄、乾燥した比重びんの重量をはかる。これを<math>W_1(g)</math>とする。</p> <p>6) 試料について2)～3)に準じて操作し、得られた重さを<math>W_3(g)</math>とする。</p> <p>7) <math>(W_3 - W_1)(g)</math> を測定温度における試料の重量とする。</p> <p><u>3. 見かけ比重の計算</u></p> <p>8) 次式によって見かけ比重を求める。</p> $\text{見かけ比重}(B) = \frac{(W_3 - W_1) g}{(W_2 - W_1) g}$ <p><u>4. 比重の換算</u></p> <p>9) 見かけ比重<math>[t/t^\circ\text{C}]</math> から比重<math>t/t^\circ\text{C}</math> への換算は次式によって算出する。</p>	<p>1) デシケーター中で1時間放冷すればじゅうぶんである。</p> <p>2) 煮沸することによって溶存している炭酸ガスを除去する。 所定の温度を比重びんに装着してある温度計で確かめる。</p> <p>3) こよりは水を吸い取りやすい紙を用いる。</p> <p>9) <math>d_a</math> および <math>d_w</math> は表1および表2参照。</p>

手順および操作	備 考
$A = B + \frac{da}{dw} \times (1 - B)$ <p>A : 比重 <math>t/t^{\circ}\text{C}</math>                      B : 見かけ比重 [ <math>t/t^{\circ}\text{C}</math> ]                      da : 重さ測定時の温度における乾燥空気の密度 (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)                      dw : <math>t^{\circ}\text{C}</math> における水の密度 (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</p> <p>10) 見かけ比重 [ <math>t/t^{\circ}\text{C}</math> ] から比重 <math>t/4^{\circ}\text{C}</math> への換算は次式によって算出する。</p> $A_1 = B \times \frac{dw}{Dw} + C$ <p>A<sub>1</sub> : 比重 <math>t/4^{\circ}\text{C}</math>                      B : 見かけ比重 [ <math>t/t^{\circ}\text{C}</math> ]                      dw : <math>t^{\circ}\text{C}</math> における水の密度 (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)                      Dw : <math>4^{\circ}\text{C}</math> における水の密度 (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)                      C : 空気の浮力に対する補正值  <math display="block">C = (da/Dw) \times (1 - B)</math></p>	<p>10) 空気の浮力に対する補正值で、空気の密度が <math>0.0011 \sim 0.0013 \text{g}/\text{cm}^3</math> の範囲にある場合の補正表は表3を参照。</p>

表 1. 水 の 密 度

温度 (°C)	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	温度 (°C)	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	温度 (°C)	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	温度 (°C)	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
0	0.99984	14	0.99924	28	0.99623	45	0.99021
1	0.99990	15	0.99910	29	0.99594	50	0.98804
2	0.99994	16	0.99894	30	0.99565	55	0.98570
3	0.99996	17	0.99877	31	0.99534	60	0.98321
4	0.99997	18	0.99860	32	0.99503	65	0.98056
5	0.99996	19	0.99840	33	0.99470	70	0.97778
6	0.99994	20	0.99820	34	0.99437	75	0.97486
7	0.99990	21	0.99799	35	0.99403	80	0.97180
8	0.99985	22	0.99777	36	0.99368	85	0.96862
9	0.99978	23	0.99754	37	0.99333	90	0.96531
10	0.99970	24	0.99730	37.78	0.99305	95	0.96189
11	0.99960	25	0.99704	38	0.99297	98.89	0.95914
12	0.99950	26	0.99678	39	0.99260	100	0.95835
13	0.99938	27	0.99651	40	0.99222		

表2. 乾燥空気の密度 (760 mmHg)

温度 (°C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	温度 (°C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	温度 (°C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	温度 (°C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
10	0.001247	16	0.001221	22	0.001197	28	0.001173
11	0.001243	17	0.001217	23	0.001193	29	0.001169
12	0.001239	18	0.001213	24	0.001189	30	0.001165
13	0.001234	19	0.001209	25	0.001185		
14	0.001230	20	0.001205	26	0.001181		
15	0.001226	21	0.001201	27	0.001177		

表3. 空気の浮力に対する補正值

見かけ比重 [15/15°C]	補正值 (°C)	見かけ比重 [15/15°C]	補正值 (°C)
0.70	+ 0.00036	0.85	+ 0.00018
0.71	+ 0.00035	0.86	+ 0.00017
0.72	+ 0.00033	0.87	+ 0.00016
0.73	+ 0.00032	0.88	+ 0.00014
0.74	+ 0.00031	0.89	+ 0.00013
0.75	+ 0.00030	0.90	+ 0.00012
0.76	+ 0.00029	0.91	+ 0.00011
0.77	+ 0.00028	0.92	+ 0.00010
0.78	+ 0.00026	0.93	+ 0.00009
0.79	+ 0.00025	0.94	+ 0.00007
0.80	+ 0.00024	0.95	+ 0.00006
0.81	+ 0.00023	0.96	+ 0.00005
0.82	+ 0.00022	0.97	+ 0.00004
0.83	+ 0.00020	0.98	+ 0.00003
0.84	+ 0.00019	0.99	+ 0.00001

## 5. 解 説

- 1) 本法は J I S K 2 2 4 9 - 1 9 7 1 , 原油および石油製品比重試験方法を参考にして作成した。
- 2) 見かけ比重 [  $t/t^{\circ}\text{C}$  ] とは,  $t^{\circ}\text{C}$  における体積の試料の大気中の重さと, それと等体積の  $t^{\circ}\text{C}$  における水の大気中の重さとの比をいう。また比重 [  $t/t^{\circ}\text{C}$  ] とは  $t^{\circ}\text{C}$  におけるある体積の質量と, それと等体積の  $t^{\circ}\text{C}$  における水の質量との比をいう。従って比重 15/4°C とは 15°C におけるある体積の試料の質量と, それと等体積の 4°C における水の質量との比である。

- 3) 密度とは  $t^{\circ}\text{C}$  における試料の単位体積の質量をいい、質量および体積の単位をそれぞれ  $g$  および  $\text{cm}^3$  とする。

### 3. フッ化ナトリウム中のウランの分析方法

#### 3-1. TBP・ケロシン抽出分離-三塩化チタン還元-重クロム酸カリウム滴定法

##### 1. 要 旨

試料をテフロンビーカーにはかりとち、硝酸、過塩素酸を加え白煙処理し、フッ素を除去する。硝酸と水で溶解し一定量にうすめる。適当量を分取し、水酸化ナトリウムで中和する。これに硝酸-硝酸ナトリウム-硝酸アルミニウム混液を加え、TBP-ケロシンでウランを抽出し、炭酸ナトリウムを用いてウランを逆抽出する。これを硫酸酸性とし、ウランを四価に還元したのち重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し、ウランを定量する。

##### 2. 適用範囲

本法はウラン含有量100~300mgの試料に適用する。

##### 3. 試薬および装置

- 1) 硝酸-硝酸ナトリウム-硝酸アルミニウム混液（以下硝酸混液と略称する）：硝酸ナトリウム500gと硝酸アルミニウム14gを温水に溶解し、硝酸70mlを加え、水で1ℓにうすめる。
- 2) 水酸化ナトリウム溶液（10%）
- 3) TBP・ケロシン（3+7）
- 4) 炭酸ナトリウム溶液（10%）
- 5) 過塩素酸
- 6) 硝酸，硝酸（2N）
- 7) 硫酸（1+1），硫酸（2N）
- 8) 重クロム酸カリウム標準溶液（N/20）：容量分析用標準試薬重クロム酸カリウム〔99.98%以上，JISK8005（1966）〕2.452gを水に溶かし，正しく1ℓにうすめる。
- 9) ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液：（0.2%）
- 10) 三塩化チタン溶液：市販品（成分含有量15%以上）をそのまま使用する。
- 11) スルファミン酸含有硫酸-硝酸混液（以下硫酸混液と略称する）：硫酸（2N）と硝酸（2N）の等量を混合し，混合溶液1ℓにつきスルファミン酸10gを溶かして使用する。この溶液は2週間ごとに新調する。
- 12) 塩化第二鉄溶液：塩化第二鉄6水塩60gを水で溶解し，100mlとする。
- 13) シェーカー

## 4. 操 作

手順および操作	備 考
<p>1. <u>試料はかりとり</u></p>	
<p>1) 試料の全量をテフロンビーカー (300ml) にはかりとる。</p>	<p>1) フッ化ナトリウムへの六フッ化ウランの吸着は不均一であるので全量をはかりとる。</p>
<p>2. <u>分 解</u></p>	
<p>2) 硝酸10mlおよび過塩素酸10mlを加え、砂浴上で加熱し、ほとんど乾固する。試料が完全に分解するまでこの操作をくりかえし、フッ素を完全に除去する。</p>	<p>2) 完全に乾固した状態とするとテフロンビーカーが損傷するので、液が少量残った状態で加熱をやめる。</p>
<p>3. <u>定容・分取</u></p>	
<p>3) 硝酸10mlと水で溶解し、メスフラスコ (250ml)に移し入れ水で250mlにうすめる。ウラン100~300mgをビーカー (100ml)に分取する。</p>	<p>3) ウランの含有量が多量の場合および2.分解でフッ素が完全に除去できず硝酸および水で溶解したとき濁りが認められればメスフラスコ (500ml)にうすめる。</p>
<p>4. <u>抽出・洗浄</u></p>	
<p>4) 砂浴上で加熱濃縮して液量を約5mlとする。これに水酸化ナトリウム溶液 (10%)を滴下し僅かに沈殿を生ずるまで加える。硝酸混液を加えて沈殿を溶解し、分液漏斗 (100ml)に移し入れビーカーは硝酸混液で洗い、液量を約25mlとする。</p>	<p>4) 硝酸混液中の硝酸アルミニウムはフッ素が残存していても抽出に影響のないように加えてある。</p>
<p>5) TBP・ケロシン (3+7) 25mlを加え、3分間ふりませウランを抽出する。</p>	<p>5) ウラン300mgは一回の抽出操作でじゅうぶんである。</p>
<p>6) 水層は捨て、有機層に硝酸混液10mlを加え、1分間ふりませ洗浄する。この操作をもう一回繰り返し、水層は捨てる。</p>	
<p>5. <u>逆抽出</u></p>	
<p>7) 有機層に炭酸ナトリウム溶液 (10%) 10mlを注意しながら加え、水酸化ナトリウム溶液 (10%) 4mlを加える。静かにふりませ、二酸化炭素の発泡が止んだら、2分間ふりませる。</p>	<p>7) はじめは分液漏斗の栓をあけたまま手で静かにふりませる。</p>

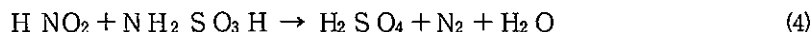
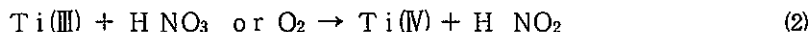
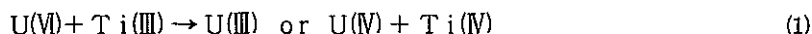
手順および操作	備 考
<p>水層はコニカルビーカー（300ml）に移し入れる。有機層はさらに炭酸ナトリウム溶液（10%）10mlを加え、2分間ふりませ、水層は前のビーカーに合併する。</p>	
<p><u>6. 有機物分解・還元</u></p>	
<p>8) 逆抽出液に硫酸（1+1）を滴下し、炭酸ガスが出なくなるまで中和したのち過剰に10mlを加える。過塩素酸5mlを加え、砂浴上で加熱し、硫酸の白煙を発生させる。</p>	<p>8) 過塩素酸を加えるのは水層中に有機物が混在しているためその分解に用いる。</p>
<p>9) 放冷後硫酸混液でビーカーの内壁を洗い、硫酸混液で液量を150mlとする。ビーカーをゆるやかに回転させながら三塩化チタン溶液を少量ずつ加えたのち、約3分間静置しウランを還元する。</p>	<p>9) 三塩化チタン溶液の添加量は、原則として、ウラン100, 200, 300mgの場合それぞれ4, 6, 8ml用いる。しかしウラン量100mgに対して三塩化チタン溶液8mlを使用してもさしつかえない。 静置中、溶液全体に微細な泡が一時に発生するが、さしつかえない。</p>
<p><u>7. 空気酸化</u></p>	
<p>10) 溶液に約5分間空気を通じたのち、ビーカーの内壁を少量の硫酸混液で洗う。</p>	<p>10) ウラン(III)を4価まで酸化する。通気を行う前は、ウラン(III)の存在のため溶液は暗かっ色を呈しているが、空気酸化することにより、この暗かっ色は消失し緑色となる。</p>
<p><u>8. 滴 定</u></p>	
<p>11) 塩化第二鉄溶液3滴、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液0.5mlを加え、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し、溶液の紫色が30秒間持続する点を終点とする。</p>	<p>11) かきませながら滴定し、溶液の色が緑色から灰緑色に変化したら1滴ずつ滴加する。</p>
<p><u>9. 計 算</u></p>	
<p>12) 次式によってウランの含有率を求める。</p> $\text{ウラン(\%)} = \frac{V \times 0.005951}{W} \times 100$ <p>V：重クロム酸カリウム標準溶液使用量 (ml) W：試料はかりとり量 (g)</p>	<p>12) 重クロム酸カリウム標準溶液(N/20) 1mlはウラン0.005951gに相当する。ただしこの数値は天然ウランについての理論値である。</p>



## 5. 解 説

- 1) 本法はフッ化ナトリウムに吸着している六フッ化ウランを硝酸で分解し、過塩素酸でフッ素を除去して溶解度を大きくしてから、通常の方法でウランを容量法で定量する方法である。
- 2) 試料がウラン以外に不純物が含まれていない場合は抽出操作を省略してもよい。
- 3) 本法の特徴は試料溶液が硝酸酸性であっても直接滴定が可能なことである。
- 4) 本法における還元機構は次のようである。

硫酸混液中でウランは三塩化チタンで還元され、過剰のチタン(III)は硝酸と空気でチタン(IV)に酸化される。硝酸が還元されて、できた窒素の低次酸化物はスルファミン酸で分解される。



- 5) ウランをTBP・ケロシンで抽出する場合、本法の条件では500 mgまでは一回の抽出で略々定量的に抽出される。
- 6) ウランをTBP-ケロシンで抽出する際、硫酸根、フッ素イオンの共存は低値を与える。従って抽出時は硫酸を用いないこととした。フッ素イオン100 mgの存在はアルミニウムイオン20 mg以上共存させることにより略々定量的にマスクすることができる。
- 7) 滴定時の酸濃度は本法の条件が最も適当であるが(硫酸、硝酸各1 N) 滴定液量を150 mlとした場合硝酸1.8 N, 硫酸は2.2 Nまで濃度が増しても影響がない、また塩酸は1.4 Nまで許容できる。硫酸濃度が3 N近くなると、滴定値に変化はないが、指示等の変色が緩慢になる。
- 8) 本法ではTBP-ケロシンによる抽出を行うため妨害する元素はほとんどない。抽出操作を行わないと銅(II), スズ(IV), タングステン(VI), マンガン(II), ニオブ(V)の各1 mg以上は妨害する。またバナジウム(V), クロム(VI)はわずかに低値を与える。鉄は正誤差を、モリブデン(VI)は負誤差を与え妨害する。
- 9) 重クロム酸標準溶液1 mlあたりのウラン相当量は次のようにして求めてもよい。

あらかじめ900℃で1時間強熱した八三酸化ウラン(NBS 標準試料No.950a 表示含量99.94%)を試料ウラン量と同量程度正確にビーカー(300 ml)はかりとり、硝酸10 mlを加え、時計ざらでおおい砂浴上で加熱溶解する。時計ざらを取り去り、その下面とビーカーの内壁を水で洗い、さらに加熱を続けてシロップ状とする。放冷後、硫酸混液でビーカーの内壁を洗い、硫酸混液で液量を約150 mlとする。以下操作4手順および操作9以降の操作に従って滴定し、重クロム酸カリウム標準溶液1 mlあたりのウラン相当量を求める。

## 3-2. TBP-ケロシン抽出分離-過酸化水素光度法

## 1. 要 旨

試料をテフロンビーカーにはかりとり、硝酸、過塩素酸を加え、白煙処理し、フッ素を除去する。硝酸と水で溶解し一定量にうすめる。適当量を分取し、水酸化ナトリウムで中和する。これに硝酸-硝酸ナトリウム-硝酸アルミニウム混液を加え、TBP-ケロシンでウランを抽出し、炭酸ナトリウムを用いてウランを逆抽出する。これに水酸化ナトリウムと過酸化水素水とを加え、ウランを発色させ、波長420nmでの吸光度を測定する。

## 2. 適用範囲

本法はウラン含有量0.3~20.0mgの試料に適用する。

## 3. 試薬および装置

- 1) 硝酸-硝酸ナトリウム-硝酸アルミニウム混液 (以下硝酸混液と略称する) : 硝酸ナトリウム500gと硝酸アルミニウム14gを温水に溶解し、硝酸70mlを加え、水で1ℓにうすめる。
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (10%)
- 3) TBP-ケロシン (3+7)
- 4) 炭酸ナトリウム溶液 (10%)
- 5) 硝 酸
- 6) 過塩素酸
- 7) 過酸化水素水 (1+9)
- 8) 標準ウラン溶液 (1.00mg/ml) : 金属ウラン (99.9%以上) を硝酸 (1+1) に浸し、約5分間加温して表面酸化物を除き、水、ついでアセトンで洗ってから乾燥する。これを1.000gを正確にひょう量したのち、硝酸 (1+1) 20mlを加え加熱溶解し、放冷する。これを水で正確に1ℓにうすめる。
- 9) 分光光度計 10mm吸収セル
- 10) シェーカー

## 4. 操 作

手 順 お よ び 操 作	備 考
<u>1. 試料はかりとり</u> <u>2. 分 解</u> <u>3. 定容・分取</u> <u>4. 抽出・洗浄</u>	TBP-ケロシン抽出-三塩化チタン還元-重クロム酸カリウム滴定法に準ずる。 3) 分取はウランとして0.3~20.0mgをはかりとる。

手順および操作	備 考
5. 逆抽出 } 6. 発色 } 油のなかのウランの分析方法, (2)燃 7. 測定 } 焼-TBP・ケロシン抽出分離-過 8. 計算 } 酸化水素光度法に準ずる。	

### 5. 検量線の作り方

油のなかのウランの分析方法, (2)燃焼-TBP・ケロシン抽出分離-過酸化水素光度法に準ずる。

### 6. 解 説

- 1) 本法はフッ化ナトリウムに吸着している六フッ化ウランを硝酸で分解し, 過塩素酸でフッ素を除去して試料の溶解度を大きくする。つぎに通常のTBP-ケロシンでウランを抽出後過酸化水素光度法で定量する方法である。
- 2) その他は油のなかのウランの分析方法, (2)燃焼-TBP・ケロシン抽出分離-過酸化水素光度法 6.解説を参照のこと。
- 3) 試料がウラン以外に不純物が含まれていない場合は抽出操作を省略してもよい。

## 3-3. チオシアン酸アンモニウム-TBP・四塩化炭素抽出光度法

### 1. 要 旨

試料をテフロンビーカーにはかりとり, 硝酸, 過塩素酸を加える白煙処理し, フッ素を除去する。硝酸および水で溶解し一定量にうすめる。適当量を分取し, アンモニア水(1+2)または塩酸(1+1)でpHを0.7~1.3に調節し, アスコルビン酸およびチオシアン酸アンモニウムを加える。生成した $U-NH_4SCN$ 錯体はTBP・四塩化炭素で抽出し, 波長372nmあるいは400nmにおける吸光度を測定する。なお鉄を含む場合は520nmでの吸光度を測定し補正する。

### 2. 適用範囲

本法はウラン含有量0.2~12mgの試料に適用する。

### 3. 試薬および装置

- 1) チオシアン酸アンモニウム溶液(25%) : チオシアン酸アンモニウム250gに水に溶解し1ℓにうすめる。

- 2) アスコルビン酸 (5%) : アスコルビン酸 5 g を水に溶解し, 100 ml にうすめる。2 週間以上経過したものは作り直す。
- 3) TBP・四塩化炭素 (1+9)
- 4) 硝 酸
- 5) 過塩素酸
- 6) 塩 酸 (1+1)
- 7) アンモニア水 (1+2)
- 8) 標準ウラン溶液 (1.00 mg/l, 0.2 mg/l) : 金属ウラン (99.9%以上) を硝酸 (1+1) に浸し, 約5分間加温して表面酸化物を除き, 水, ついでアセトンで洗ってから乾燥する。これを 1.000 g を正確にひょう量したのち, 硝酸 (1+1) 20 ml を加え, 加熱溶解し放冷する。これを水で正確に 1 l にうすめる (1.00 mg/ml)。この溶液を水で正確に 5 倍にうすめる (0.2 mg/ml)。
- 9) 分光光度計 10 mm 吸収セル
- 10) シェーカー

4. 操 作

手順および操作	備 考
1. 試料はかりとり 2. 分 解 3. 定容・分取	3) 分取はウランとして 0.2~1.20 mg をはかりとる。
4. pH 調節 5. 発色および抽出 6. 測 定 7. 計 算	
TBP・ケロシン抽出-三塩 化チタン還元-重クロム酸カ リウム滴定法に準ずる。	
油のなかのウランの分析法, (1) 燃焼-チオシアン酸アンモ ニウム-TBP・四塩化炭素 抽出光度法に準ずる。	

5. 検量線の作り方

油のなかのウランの分析方法, (1) 燃焼-チオシアン酸アンモニウム-TBP・四塩化炭素抽出光度法に準ずる。

6. 解 説

- 1) 本法はフッ化ナトリウムに吸着している六フッ化ウランを硝酸で分解し, 過塩素酸でフッ素を除去して試料の溶解度を大きくする。つきに通常のチオシアン酸アンモニウム-

TBP・四塩化炭素抽出光度法で定量する方法である。

- 2) その他は油のなかのウランの分析方法, (1)燃焼-チオシアン酸アンモニウム-TBP・四塩化炭素抽出光度法 6 解説を参照のこと。

## 4. 二酸化ウラン中の分析法

## 4-1. ウ ラ ン

## 4-1-1. 酸化重量法

## 1. 要 旨

五酸化りんデシケーター中で一定重量になるまで乾燥し重量を測定する。さらに試料を空气中で $850 \pm 20^\circ\text{C}$ に強熱して八三酸化ウランに変換し、強熱前後の重量から計算によりウラン含量を求める。

## 2. 適用範囲

本法は二酸化ウランのなかのウランの定量に適用する。

## 3. 装置および器具

- 1) 化学天びん：0.1 mgの差を読みとれるものを使用する。
- 2) 平底白金ざら（50 ml）
- 3) 電気マッフル炉：熱電対付，温度自動コントロール付。
- 4) 五酸化りん入デシケーター

## 4. 操 作

手順および操作	備 考
<p><u>1. 試料はかりとり</u></p> <p>1) あらかじめ<math>850 \pm 20^\circ\text{C}</math>で1時間強熱し，その重さを0.1 mgの桁まではかってある白金ざら（50 ml）に試料約5 gをはかりとる。これを五酸化りん入デシケーターに入れ，約24時間乾燥したのち，化学天びんを用いてその重さを0.1 mgの桁まで迅速にはかる。</p> <p><u>2. 八三酸化ウランに変換</u></p> <p>2) 白金ざらを電気マッフル炉に入れ，<math>850 \pm 20^\circ\text{C}</math>で3時間強熱して試料を八三酸化ウランに変換する。</p> <p><u>3. 八三酸化ウランのひょう量</u></p> <p>3) 五酸化りん入りデシケーター中で白金ざらを</p>	<p>1) 粉末試料は白金ざらの底に均一になるように拡げてとる。</p> <p>五酸化りん乾燥した試料は吸湿しやすく，空气中でひょう量するさいに増量するおそれがあるので，できるだけすみやかに重さをはかる。</p> <p>2) 試料を強熱して酸化する操作では電気マッフル炉のふたを少し開けるなどして試料が空気とじゅうぶん接触しうよう留意し酸化を速進する。</p> <p>3) デシケーター中で通常30～60</p>

手順および操作	備 考
室温まで冷却したのち、化学天びんを用いてその重さをはかる。	分放冷すればじゅうぶんである。
4. 計 算	
4) 次式によって、試料中のウランの含有率を算出する。	4) 不純物元素含量パーセントの総和が0.03%以下の場合にはこの項を省略して計算する。
$\text{ウラン(\%)} = \frac{w \times (1 - \Sigma \text{imp}) \times 0.8480}{W} \times 100$	
W: 五酸化りんで乾燥した二酸化ウランの重量(g)	
w: 強熱して得られた八三酸化ウランの重量(g)	
$\Sigma \text{imp}$ : 不純物元素含量パーセントの総和	

## 5. 解 説

1) 本法は試料を強熱して安定な酸化物である八三酸化ウランとしてひょう量し、これより理論値を計算して算出する方法である。

2) 不純物元素含量パーセントの総和が0.03%以下の場合には省略して計算する。ここでいう不純物元素とは、分光分析用八三酸化ウラン標準試料NBL-95に表示されている元素および原料あるいは製造工程などからの混入が予想される元素をさす。各元素の含量パーセントは、本文の操作によって得られた八三酸化ウランにつき分光分析あるいは化学分析で求めそれぞれ酸化物として八三酸化ウラン中の含量を計算する。

ここでいう酸化物とは各元素の安定な酸化物をさし、例えば鉄、アルミニウムはそれぞれ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ をさす。各元素を酸化物に換算するには表1の係数を用いる。

不純物元素含量パーセントの総和は、酸化物として0.0005%以上の各元素の含量パーセントを加算して求める。

表 1.

元 素	酸 化 物	係 数	元 素	酸 化 物	係 数
Ag	$\text{Ag}_2\text{O}$	1.0742	Mg	$\text{MgO}$	1.6579
Al	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.8856	Mn	$\text{MnO}$	1.2913
B	$\text{B}_2\text{O}_3$	3.2018	Mo	$\text{MoO}$	1.5000
Bi	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	1.1154	Na	$\text{Na}_2\text{O}$	1.3478
Ca	$\text{CaO}$	1.3993	Ni	$\text{NiO}$	1.2727
Cd	$\text{CdO}$	1.1423	P	$\text{P}_2\text{O}_5$	2.2887
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1.4615	Pb	$\text{PbO}$	1.0773
Cu	$\text{CuO}$	1.2517	Si	$\text{SiO}_2$	2.1307
Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.4298	Sn	$\text{SnO}_2$	1.2696
K	$\text{K}_2\text{O}$	1.2046	V	$\text{V}_2\text{O}_5$	1.7843
Li	$\text{Li}_2\text{O}$	2.1527	Zn		1.2448

3) 八三酸化ウランを900℃以上で加熱すると $U_3O_8$ が $U_2O_5$ とOとに分解して漸次重量が減るといわれている。

#### 4-1-2. 三塩化チタン還元-重クロム酸カリウム滴定法

##### 1. 要 旨

試料を硝酸で溶解し、スルファミン酸を含む硫酸-硝酸混液を加えてすすめる。三塩化チタンを加えてウランを還元し、空気を通してウラン(IV)とする。塩化第二鉄を加え、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。

##### 2. 適用範囲

本法は二酸化ウラン中の定量に適用できる。ウランとして0.1~0.3gをはかりとるのが適当である。

##### 3. 試薬および装置

###### 1) 硝 酸

2) スルファミン酸含有硫酸-硝酸混液 (以下硫酸混液と略称する) : 硫酸 (2N) と硝酸 (2N) の等量を混合し、混合溶液1ℓにつきスルファミン酸10gを溶かして使用する。この溶液は2週間ごとに作り直す。

3) 三塩化チタン溶液 : 市販品 (成分含有量15%以上) をそのまま使用する。

4) 塩化第二鉄溶液 : 塩化第二鉄6水塩60gを水で溶解し、100mlとする。

5) ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液 : (0.2%)

6) 重クロム酸カリウム標準溶液 (N/20) : 容量分析用標準試薬重クロム酸カリウム [99.98%以上, JISK8005 (1966)] 2.452gを水に溶かし、正しく1ℓにすすめる。

##### 4. 操 作

手順 および 操作	備 考
<p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料をコニカルビーカー (300ml) にはかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 硝酸10mlを加え、時計ざらでおおい、砂浴上で加熱溶解する。時計ざらを取り去り、その下面とビーカーの内壁を水で洗い、さらに加熱</p>	<p>1) ウランとして0.1~0.3gをはかりとる。</p>

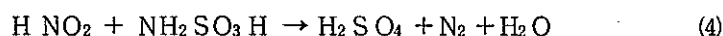
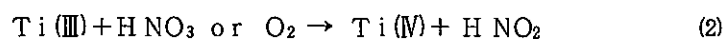
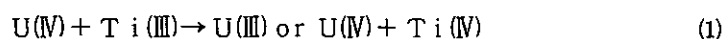


手順および操作	備 考
<p>を続けてシロップ状にする。</p>	
<p><u>3. 還元</u></p>	
<p>3) 放冷後、硫酸混液でビーカーの内壁を洗い、塩を溶解し硫酸混液で液量を約150 mlとする。ビーカーをゆるやかに回転させながら三塩化チタン溶液4 mlを少量ずつ加えたのち、約3分間静置し、ウランを還元する。</p>	<p>3) 三塩化チタン溶液の添加量は原則としてウラン100, 200, 300 mgの場合それぞれ4, 6, 8 mlを用いる。しかし、ウラン量100 mgに対して三塩化チタン溶液8 mlを使用してもさしつかえない。静置中、溶液全体に微細な泡が一時に発生するが、さしつかえない。</p>
<p><u>4. 空気酸化</u></p>	
<p>4) 溶液に約5分間空気を通じたのち、ビーカーの内壁を少量の硫酸混液で洗う。</p>	<p>4) ウラン(III)を4価まで酸化する。通気を行う前はウラン(III)の存在のため溶液は暗かっ色を呈しているが、空気酸化することにより、この暗かっ色は消失し緑色となる。</p>
<p><u>5. 滴定</u></p>	
<p>5) 塩化第二鉄溶液3滴、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液0.5 mlを加え、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し、溶液の紫色が30秒間持続する点を終点とする。</p>	<p>5) かきまぜながら滴定し、溶液の色が緑色から灰緑色に変化したら1滴ずつ滴加する。</p>
<p><u>6. 計算</u></p>	
<p>6) 次式によってウランの含有率を求める。</p>	<p>6) fは次のようにして求める。</p>
$\text{ウラン (\%)} = \frac{v \times f}{w} \times 100$ <p>v : 重クロム酸カリウム標準溶液使用量 (ml)  f : 重クロム酸カリウム標準溶液1 mlあたりのウラン相当量 (g)  w : 試料はかりとり量 (g)</p>	<p>あらかじめ900℃で1時間強熱した八三酸化ウラン (NBS標準試料No. 950a, 表示含量99.94%)を試料のウラン量と同量程度正確にはかりとり、手順および操作2)以降の操作に従って滴定し、重クロム酸カリウム標準溶液1 mlあたりのウラン相当量を求める。</p>

## 5. 解 説

- 1) 本法はHillebrand W.F., Lundell G.E.F., H.A., Hoffman J.I. :  
 "Applied Inorganic Analysis", 2nd Ed., p. 471 (1953)  
 (Wiley, New York) を参考にして検討し、確立したものである。
- 2) 本法の特徴は試料溶液が硝酸酸性であっても直接滴定が可能なことである。
- 3) 本法では重クロム酸カリウム標準溶液の力価も八三酸化ウランを用いて求めることとした。この求め方が実際に即した力価である。ただ単に重クロム酸カリウムの濃度から計算で求めた力価を用いると、ウランの含有率が酸化重量法と一致しない。
- 4) 本法における還元機構は次のようである。

硫酸混液中でウランは三塩化チタンで還元され、過剰のチタン(III)は硝酸と空気でチタン(IV)に酸化される。硝酸が還元されてできた窒素の低次酸化物はスルファミン酸で分解される。



## 4-2. O/U

## 4-2-1 酸化重量法

## 1. 要 旨

五酸化りんデシケーター中で一定重量になるまで乾燥し重量を測定する。さらに試料を空气中で  $850 \pm 20^\circ\text{C}$  に強熱して八三酸化ウランに変換し、強熱前後の重量から計算により O/U を求める。

## 2. 適用範囲

本法は二酸化ウランの O/U の測定に適用する。

## 3. 装置および器具

- 1) 化学天びん：0.1 mg の差を読みとれるものを使用する。
- 2) 平底白金ざら (50 ml)
- 3) 電気マッフル炉：熱電対付、温度自動コントロール付
- 4) 五酸化りん入デシケーター

## 4. 操 作

手順および操作	備 考
1. 試料はかりとり 2. 八三酸化ウランに変換 3. 八三酸化ウランのひょう量	二酸化ウランのな かのウラン分析法 (1)酸化重量法に準 ずる。
4. 計 算 4) 次式によって試料のO/Uを算出する。  $O/U = 17.5441 \times \frac{W}{w} - 14.8774$  W：五酸化りんで乾燥した二酸化ウランの重量 (g) w：強熱して得られた八酸化ウランの重量 (g)	

## 5. 解 説

- 1) 本法は試料を強熱して安定な酸化物である八三酸化ウランとしてひょう量し、これより理論値を計算してO/Uを求める方法である。
- 2) ウランの同位体組成が天然のものと異なる場合には、その同位体組成に応じてウランの平均原子量を求めたのち、係数 $\alpha$  ( $U_3O_8/O$ ) および ( $U/O$ ) を算出して使用する。平均原子量を求めるさいに使用するウラン同位体の質量は次の値を使用する。

同 位 体	質 量 数
$^{234}\text{U}$	234.0409
$^{235}\text{U}$	235.0439
$^{236}\text{U}$	236.0457
$^{238}\text{U}$	238.0508

- 3) 本法の計算式は次のようにして得られる。

$$O/U = \frac{\text{試料中の全酸素のモル数}}{\text{試料中の全ウランのモル数}}$$

$$\frac{\left(s - w \frac{3U}{U_3O_8}\right) \frac{1}{O}}{\left(w \frac{3U}{U_3O_8}\right) \frac{1}{U}}$$

$$\left(\frac{U_3O_8}{3O} \cdot \frac{s}{w}\right) - \frac{U}{O} = 17.5441 \cdot \frac{s}{w} - 14.8774$$

s : 試料はかりとり量 (g)

w : 強熱後の酸化物重量 (g)

4) 八酸化ウランを900℃以上で加熱すると $U_3O_8$ が $U_2O_5$ とOとに分解して漸次重量が減るといわれている。

### 4-3. 炭 素

#### 4-3-1. 高周波加熱-クーロメトリー

##### 1. 要 旨

試料を酸素気流中1300℃で高周波誘導加熱により燃焼させ、生成した二酸化炭素を過塩素酸バリウム溶液に吸収させる。この二酸化炭素の吸収によって変化したpHをもとのpHになるまでパルス電流によって定電流電解を行い、そのときのパルス電流から炭素量を定量する。

##### 2. 適用範囲

本法は炭素含有量30~750μgの試料に適用できる。

##### 3. 試薬および装置

- 1) 吸収液：過塩素酸バリウム150gを水1ℓに溶解する。これにイソプロピルアルコール20mlを加え、よく混合する。
- 2) 陽極槽液：過塩素酸バリウム200gを水1ℓに溶解する。これを陽極槽に入れ、ついで炭酸バリウム粉末を目盛まで加える。
- 3) 比較電極槽：吸収液100mlに塩化ナトリウム3gを溶解して使用する。
- 4) 助燃剤：電解鉄およびすす
- 5) 高周波加熱用つば：磁器、24φ×23mm
- 6) 炭素分析装置：国際電気，“クーロマチックC”，VK-1C型(図1参照)。

この装置は次の主要部から構成されている。

加熱部：出力調節、加熱時間の設定ができる出力1KWの高周波誘導加熱装置および燃焼管からなる。

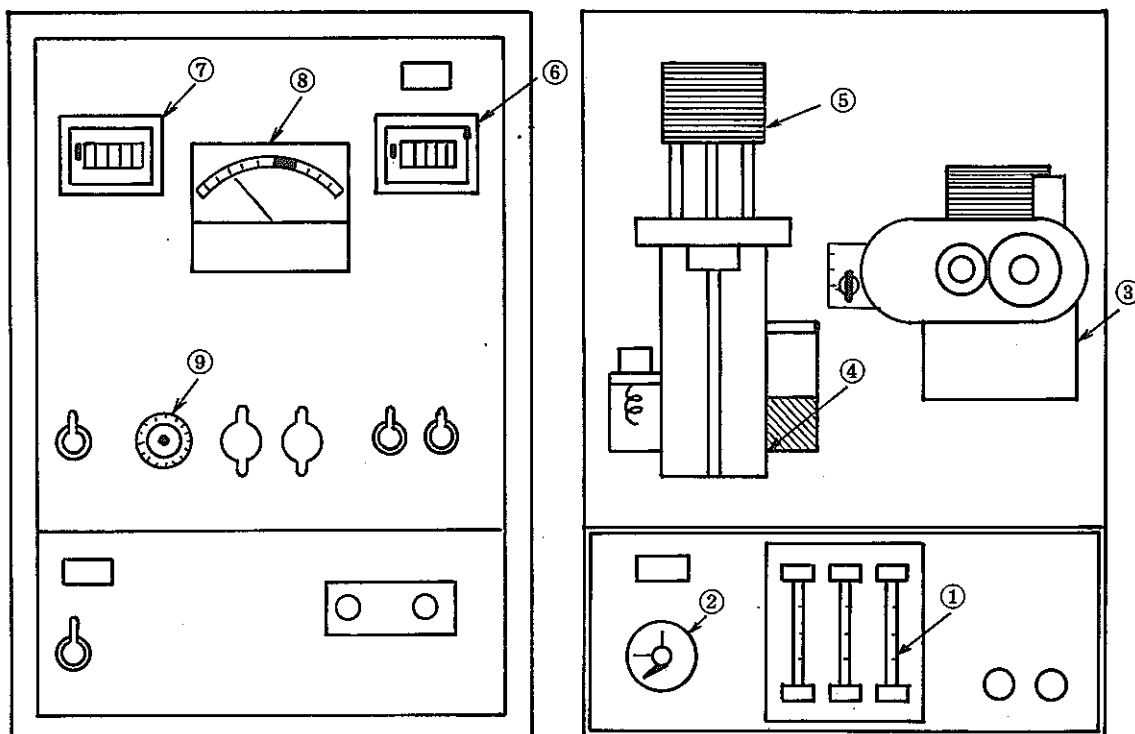


図 1. 高周波加熱クーロメトリ装置 (クーロマチック C)

1. 流量計      3. 分流ポンプ      5. スターラー      7. pH設定用カウント計      9. pH設定つまみ  
 2. 酸素圧指示計      4. 吸収槽      6. カウント指示計      8. pH設定用メーカー

酸素精製部：酸素中の炭化水素，一酸化炭素，二酸化炭素を除くためのもので，800℃に加熱した白金アスベスト，ソーダライムからなる。

セル部：生成した二酸化炭素の吸収管，過塩素酸バリウム吸収液，pH変化を検出するガラス電極，パルス電流による電気滴定部からなる。

4. 操 作

手順および操作	備 考
<p>1. 測定準備</p> <p>1) セル部の吸収槽に，吸収液を目盛まで注入する。高周波誘導加熱装置，計測部，セル部のスイッチを入れ，流量計A，B，Cの酸素の流速がそれぞれ700~1000，100~150，150~200ml/minになるように調節する。</p> <p>2) 30分間以上放置し，装置各部を安定させる。</p>	

手順および操作	備 考
<p>3) pHを設定する。</p> <p>4) りつぼに鉄 0.5 g, すず 0.5 gを加え, 燃焼管に入れ, 3分間加熱してりつぼに鉄をコーティングする。</p>	<p>3) 取扱説明の指示どおりに pHを設定する。吸収液を交換した直後は測定ごとに pHの測定を行う。</p>
<p><u>2. 試料はかりとり</u></p> <p>5) 炭素含有量に応じ, 試料 0.1~2 g を4) で処理したりつぼにはかりとり, すず 0.5 gを加える。</p>	<p>5) ペレットの場合は砕き, 50メッシュより大きい塊を試料とする。 炭素量が750μg以下になるように試料をとる。750μg以上になる場合は分流ポンプを使用し, カウント数が1500以下になるようにする。</p>
<p><u>3. 測定</u></p> <p>6) りつぼを加熱装置に装填し3分間加熱したのち, 発生する二酸化炭素を過塩素酸バリウム溶液に5分間吸収される。そのときのカウント数を記録する。</p> <p>7) 4) 以下の操作に従って空実験を行う。</p>	<p>6) カウントの指示が1カウント/min以下になれば, 二酸化炭素の吸収が完了したものとみなしてよい。</p> <p>7) ふつう空実験値は30カウント以下である。</p>
<p><u>4. 計算</u></p> <p>8) 次式によって炭素含有率を求める。</p> $\text{炭素 (ppm)} = \frac{A - B}{W} \times 0.5$ <p>A : カウント数 (カウント) B : 空実験値 (カウント) W : 試料はかりとり量 (g)</p>	<p>8) 分流ポンプを使用しないときに適用する。分流ポンプを使用したときは, 分流比に応じて補正する。</p>

### 5. 解 説

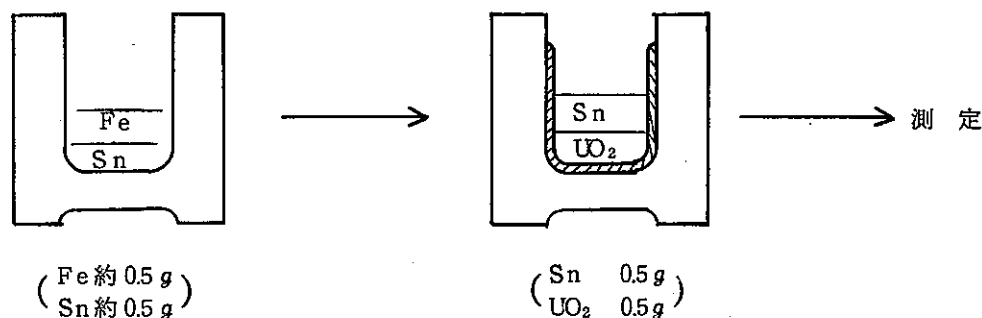
- 1) 本法はファラデーの法則を応用した定電流電解法である。試料の燃焼によって生成した二酸化炭素はあらかじめ pH 約 9 に設定した過塩素酸バリウム溶液に吸収され, 次の

反応によって溶液の pH が変化する。



pH の変化をガラス電極によって電圧の変化として検出し、この信号によってもとの pH になるまで電気量が一定なパルス数を計測し、パルス数と炭素量が比例関係にあることから炭素が定量できる。

- 2) パルス 1 個の電気量は  $8 \times 10^{-3}$  クーロンになるように調整されており、1 パルスが  $0.5 \times 10^{-6} \text{g}$  の炭素に相当する。
- 3) 吸収液に使用する水は、例えばイオン交換樹脂で処理した水で、比抵抗が  $1 \text{M}\Omega \text{cm}$  以上のものを使用する。
- 4) るつぼの鉄、すずによるコーティングから試料はかりとりおよびすずのおおいなどを図示すると次のようである。



#### 4-4. 塩 素

##### 4-4-1. 塩化銀化濁法

###### 1. 要 旨

試料を硝酸で溶解したのち一定量とし、その一部をとり、硝酸銀を加え、 $460 \text{nm}$  における吸光度を測定して塩素を定量する。

###### 2. 適用範囲

本法は塩素含有量  $10 \sim 50 \mu\text{g}$  の試料に適用できる。

###### 3. 試薬および装置

- 1) 硝酸 (1+2) : 通常は蒸留硝酸を用いて作製するが特級硝酸を用いて (1+2) のものを作製し、これの  $50 \text{ml}$  をはかりとり、硝酸銀も加えて塩素が認められないときは、硝酸を蒸留せずにそのまま使用してよい。

- 2) 硝酸銀 (10%) : かつ色びんに貯える。
- 3) 標準塩素溶液 (100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) : 塩化ナトリウム 0.1648  $\text{g}$  をはかりとり、水を用いて正しく 1  $\text{l}$  とする。この溶液 1  $\text{ml}$  は塩素 100  $\mu\text{g}$  を含む。使用のさいはこの標準溶液を適宜うすめる。
- 4) 分光光度計, 20  $\text{mm}$  吸収セル

## 4. 操 作

手順および操作	備 考
<p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料 2.0 <math>\text{g}</math> をグリフィンビーカー (100 <math>\text{ml}</math>) にはかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 硝酸 (1+2) 30 <math>\text{ml}</math> を加え、時計ざらでおおい、水浴中またはホットプレート (温度 90 <math>^{\circ}\text{C}</math>) 上で加熱溶解する。</p> <p>3. <u>希 釈</u></p> <p>3) 室温まで冷却したのち、メスフラスコ (50 <math>\text{ml}</math>) に移し入れビーカーは硝酸 (1+2) で洗いい洗液はメスフラスコに入れる。硝酸 (1+2) で正しく 50 <math>\text{ml}</math> にうすめる。</p> <p>4. <u>分 取</u></p> <p>4) よくふり混ぜたのちメスフラスコ (50 <math>\text{ml}</math>) に 25 <math>\text{ml}</math> を分取しこれを試料用(a); 残った方を対照用(b)とする。</p> <p>5. <u>けん濁生成</u></p> <p>5) (b)は硝酸 (1+2) で正しく 50 <math>\text{ml}</math> にうすめふり混ぜる。(a)は硝酸 (1+2) で 49 <math>\text{ml}</math> にうすめたのち硝酸銀溶液 (10%) 0.1 <math>\text{ml}</math> を加え硝酸 (1+2) で正しく 50 <math>\text{ml}</math> にうすめ、密栓してメスフラスコを倒立させ、激しく 10 回ふり混ぜたのち正立させる。この操作を 2 回連続して行い、塩化銀の濁りを発生させる。</p> <p>6. <u>測 定</u></p> <p>6) 5 分間放置したのち、20 <math>\text{mm}</math> のセルを用い、(b)を対照液とし、460 <math>\text{nm}</math> における(a)の吸光</p>	<p>2) ホットプレートは温度調節器のあるものを使用する。</p> <p>5) ふり混ぜが弱いと塩化銀による濁りの生成がじゅうぶんでなく、誤差を生ずるから、よくふり混ぜる。</p> <p>6) 放置は暗所にする。</p>



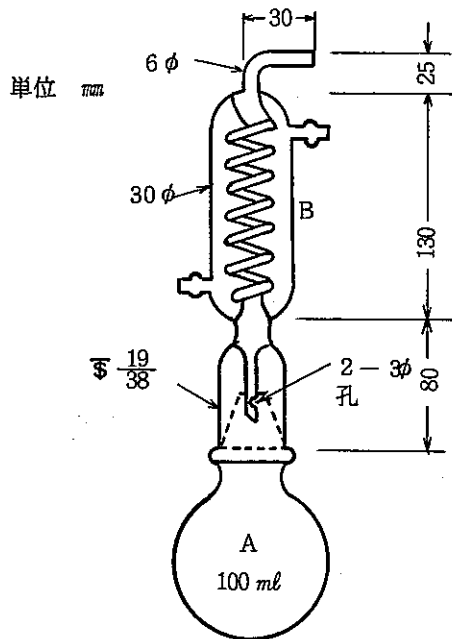
手順および操作	備 考
<p>度を測定する。</p> <p>7. 計 算</p> <p>7) あらかじめ作成してある検量線により、塩素量を求め、次式によって算出する。</p> $\text{塩素 (ppm)} = \frac{A}{W} \times \frac{50}{25}$ <p>A : 試料中の塩素含有量 (<math>\mu\text{g}</math>)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (<math>\text{g}</math>)</p>	

5. 検量線の作り方

標準塩素溶液より塩素0~40 $\mu\text{g}$ を段階的にはかりとり、メスフラスコ(50ml)に移し入れる。硝酸(1+2)を加えて49mlとする。これに硝酸銀溶液(10%)0.1mlを加え、硝酸(1+2)で正しく50mlとしたのち、4操作、手順および操作5)以降に従って吸光度を測定し、塩素量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。この場合の対照液は塩素0 $\mu\text{g}$ の溶液を用いる。

6. 解 説

1) 本法は硝酸銀によって塩素を塩化銀として、その濁りを測定する方法であるが、ウラン自身の吸収が460nmのところと比較的大きくある。このため対照液には試料と同濃度のウランを含む溶液を用いることとした。



2) 試料の溶解を次のように行ってもよい。

試料2.0gを左図に示すような溶解フラスコにはかりとり、硝酸(1+2)30mlを加え、還流冷却器を装着し、静かに加熱溶解する。

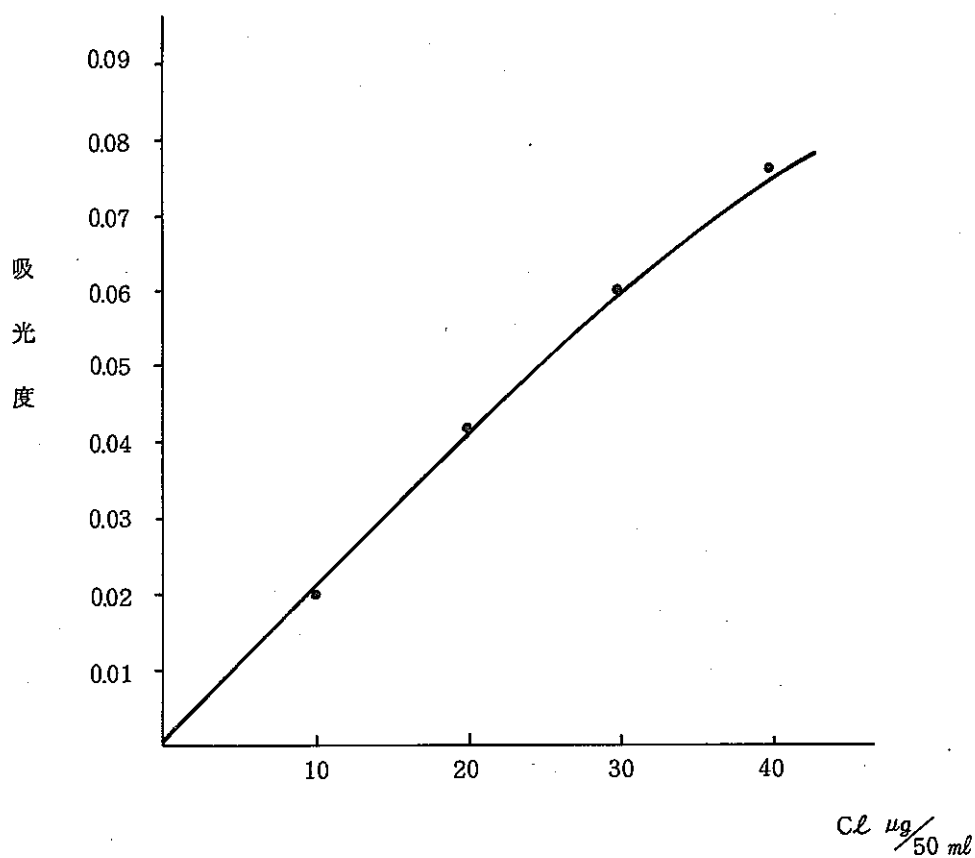
- A : 溶解フラスコ (丸底すり合せ雄形)
- B : 還流冷却器 (蛇管巻数6段すり合せ雌形)

図. 溶解装置の一例

- 3) 溶解のさい硝酸濃度が8Nこえると塩素の損失がある。
- 4) 操作にあたっては、直射日光をさけ、部屋の雰囲気および使用する器具による汚染にじゅうぶん注意する。使用する器具はあらかじめ硝酸と水でじゅうぶん洗浄しておく。
- 5) 本法以外に二酸化ウランのなかの塩素の定量法として、熱加水分解分離-塩化銀比濁法がある。この方法は塩素の遊離反応を助けるために、無水タングステン酸を添加する。ここでは要旨のみ記載する。

あらかじめ無水タングステン酸粉末と混ぜた試料を白金ボートにとり、水を飽和した酸素ガスまたは空気を通じながらシリカ反応管内で $850 \pm 30^\circ\text{C}$  に加熱する。発生した塩化水素ガスを水に吸収させ、これをメスフラスコに入れ、硝酸、エチレングリコールおよび硝酸銀を加えたのち加温して塩化銀を沈殿熟成させる。この溶液の濁度を標準と比較して測定し塩素量を求める。

- 6) 検量線の一例を次図に示す。



図，塩素検量線の一例

## 4-5. フッ素

## 4-5-1

## 1. 要 旨

試料を白金ポートにはかりとり、あらかじめ900℃に調整してある電気炉中の石英反応管に挿入する。これに湿潤酸素ガスを通入させフッ化水素を生成させ、希簿水酸化ナトリウム溶液で捕集する。ランタン・アリザリンコンプレクソン (ALC) キレート試薬の一定量を加えて青色複合錯体を作る。空試験液を対照に620 nmにおける吸光度を測定し、フッ素を定量する。

## 2. 適用範囲

本法はフッ素含有量3~20  $\mu\text{g}$  の試料に適用できる。

## 3. 試薬および装置

1) 捕集液：水酸化ナトリウム溶液 (0.002 N)

2) ランタン・ALCキレート溶液：アリザリンコンプレクソン (1, 2-Dihydroxy anthraquinone 3-yl-methyl-amine-N, N diacetic acid) 119.8 mg をビーカー (50 ml) にとり、アンモニア水 (25~30%) 0.25 ml および酢酸アンモニウム溶液 (20%) 2.5 ml と5~8 ml の水で溶解する。これをA液とする。

メスフラスコ (500 ml) に酢酸ナトリウム34.0 g をとり、これに永酢酸15 ml と少量の水で溶解する。これをB液とする。

二酸化ランタン約2 gを白金ルツボにとり、850℃で1時間加熱したのち、デシケータで放冷し、そのうちから1.632 g をビーカーにはかりとり、塩酸 (2 N) 5~10 mlを加え、加熱溶解する。放冷後メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、塩酸 (2 N) で標線までうすめる。これをC液とする。

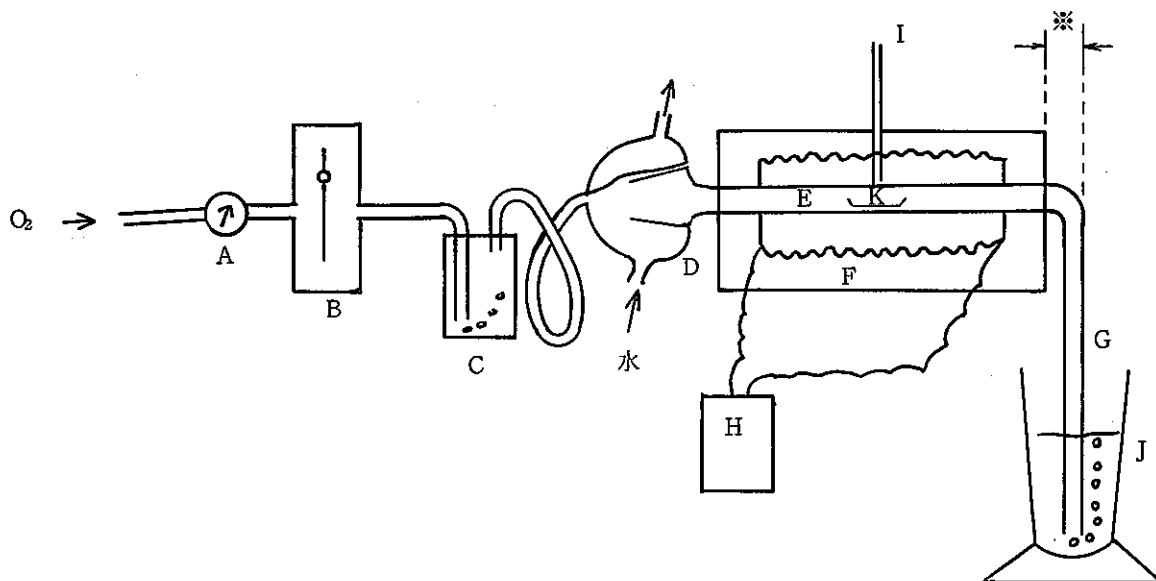
B液中にA液を加え、ふりまぜながらアセトン250 mlを徐々に加える。次いでC液6.25 mlを加え、よくふり混ぜたのち水で標線までうすめる。30分間放置したのち液量を確認、正しく水で標線までうすめよくふり混ぜる。本溶液は密栓して保存する。

3) フッ素標準溶液 (10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )：フッ化ナトリウム約1 gを白金ざらにとり、110℃で2時間乾燥したのち、デシケータ中で放冷する。そのうち0.2210 g をはかりとりメスフラスコ (1 l) 中に入れ水で溶解し、水で1 lにうすめる。これを水で正しく10倍にうすめる。

4) フェノールフタレイン (0.1%)：フェノールフタレイン0.1 gをアルコール100 mlに溶解する。

5) 白金ポート (10×50×10 mm)

6) 熱分解装置：一例として図のようなものを用いる。



A：ガス流量調整バルブ

B：流量計

C：水洗ビン

D：冷却管酸素導入口付キャップ

E：石英反応管 外径18mm 内径16mm

長さ300mm

F：開閉型電気管状炉

G：石英放出管 内径10mm

H：トランス

I：熱電対アロメルクロメル

J：50mlメスカップガラス受器

K：白金ボート

※この長さは出来るだけ短かくし、HFが凝縮しないようにする。

7) 分光光度計 吸収セル10mm

#### 4. 操 作

手順および操作	備 考
<p>1. 試料はかりとり</p> <p>1) 試料1.0gを白金ボートにはかりとる。</p> <p>2. 分解</p> <p>2) 冷却水を流し、電気炉の温度 900℃に調節する。</p> <p>メスカップ(50ml)に水酸化ナトリウム溶液(0.001N)17.5mlフェノールフタレイン</p>	<p>2) 反応管中央部付近の温度が750℃以上でフッ素の回収が定量的に行われる。</p> <p>加熱中に捕集液のピンク色が消え</p>

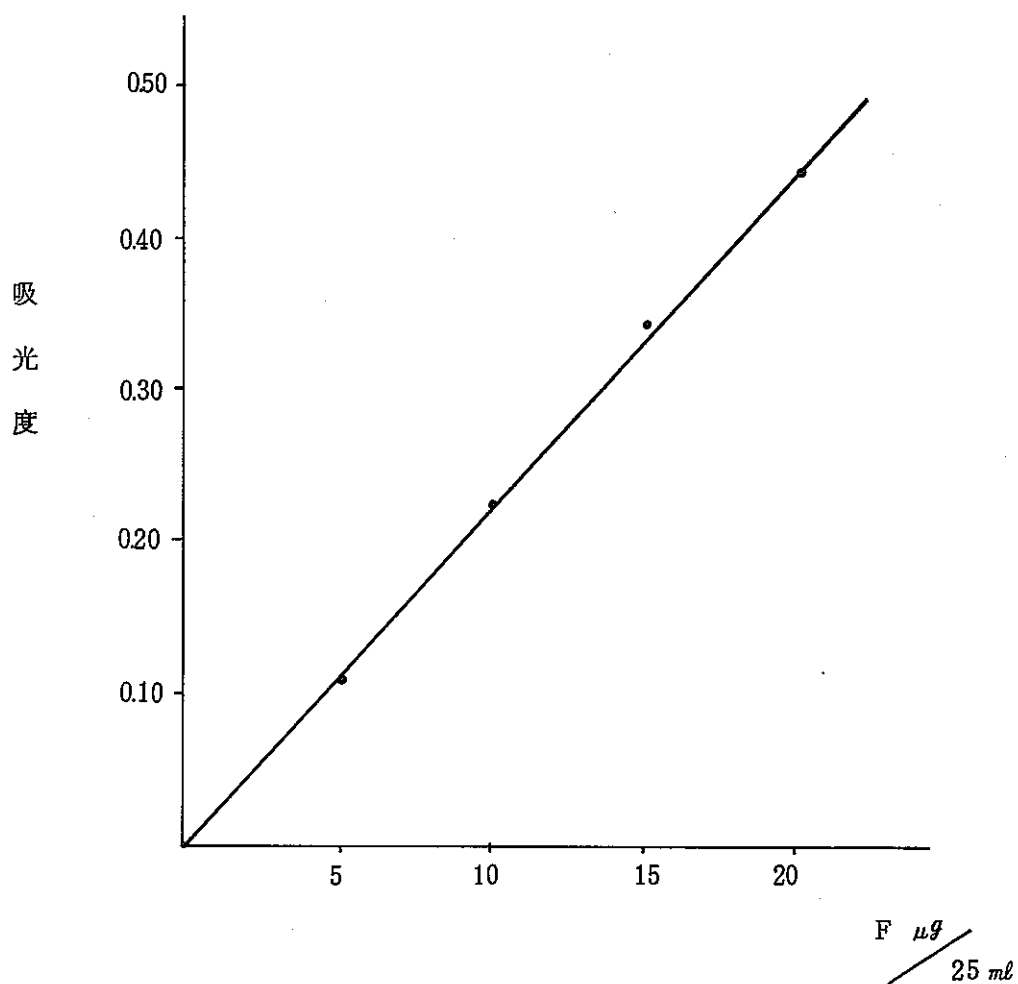
手順および操作	備 考
<p>1 滴を加える。</p> <p>放出管の先端がメスカップの底から1 cm ぐらいの所にあるように挿入する。</p> <p>白金ボートを石英反応管の中央部に挿入し、直ちに試料入口を接続し、あらかじめ流速1.6 ℓ/min に調節してある水を飽和した酸素ガスを通す。20 分間加熱したのち、メスカップを放出管からはずし、少量の水で放出管を洗い、メスカップに受ける。</p> <p><u>3. 発 色</u></p> <p>3) 放冷後、ALC -ランタン溶液 8.0 ml を入れてあるメスフラスコ (25 ml) に移し入れ、標線まで水を加え、よくふり混ぜる。</p> <p><u>4. 測 定</u></p> <p>4) 30 分間放置後、吸収セル (10 mm) に溶液の適量に移し、波長620 nm での吸光度を測定する。対照液は試薬ブランクを用いる。</p> <p><u>5. 計 算</u></p> <p>5) あらかじめ作成してある検量線により、フッ素量を求め、次式によって算出する。</p> $\text{フッ素 (ppm)} = \frac{A}{W}$ <p>A : 試料中のフッ素含有量 (μg)</p> <p>W : 試料はかりとり量</p>	<p>る場合は水酸化ナトリウム溶液 (0.002 N) を追加する。</p> <p>流速があまり大きくなると試料粉末や捕集液が飛散するおそれがあるので2 ℓ/min 以下にとどめるべきである。</p> <p>3) 発色時の pH は4.7 附近である。</p> <p>4) 発色は30 分で安定な吸光度を示し、その後24 時間は安定である。</p>

### 5. 検量線の作り方

標準フッ素溶液よりフッ素0~20 μg を段階的にメスフラスコ (25 ml) にはかりとり、ALC・ランタン溶液 8.0 ml を加えたのち、水で標線までうすめる。30 分間放置後同様に操作した空試験液を対照に620 nm での吸光度を測定し、フッ素量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

## 6. 解 説

- 1) 本法は試料を水を飽和した酸素ガスを通じながら加熱分解し、揮発したフッ化水素酸をランタン・アリザリンコンプレクソンキレート溶液で発色させ、定量する方法である。
- 2) フッ素をフッ化水素酸として分離する場合、塩基性度が高いほど困難であるが、三酸化タングステン、八三酸化ウランのような酸性酸化物を混ぜるとアルカリ、アルカリ土類金属のフッ化物も容易に分解することができる。本試料は二酸化ウランのため三酸化タングステンを加える必要はない。
- 3) Pyrolysis 分離法は Pyrohydrolysis 法で用いる水蒸気の代わりに水を飽和した酸素または空気を用いるものであり、試料の溶解操作が必要でないこと、迅速であることのほか、分離後の液量がふえず、あとの光度定量にとって好都合である。しかし反応管各部の温度条件は Pyrohydrolysis 法よりやや厳密を要する。
- 4) ALC 光度法はランタンまたはセリウムのキレート（赤色）がフッ素と複合錯体を作って青色を呈するという原理にもとづくものである。
- 5) 共存物質の影響はフッ素  $10 \mu g$  に対し、 $4 mg Cl^-$ ,  $6 mg NO_3^-$ ,  $1.4 mg NO_2^-$  ( $4.6 mg$  では  $18\%$  負誤差),  $1.7 mg$  の  $SO_4^{2-}$  ( $7.0 mg$  では  $12\%$  の負誤差)  $2.40 mg$  の  $SO_3^{2-}$ ,  $1.00 mg$  の  $ClO_4^-$ ,  $8 mg$  の  $PO_4^{3-}$  ( $2.50 mg$  では  $10\%$  の負誤差),  $5.0 mg$  のホウ酸塩,  $1.20 mg$  のケイ酸塩 (Si) は妨害しない。金属元素ではアルミニウムの妨害が大きいが、Pyrolysis 法で分離されるから影響しない。
- 6) ランタン・ALC 吸光光度法で影響をおよぼすものは一般には①フッ素イオンと安定な錯体を作る陽イオン, ②ランタン, セリウムよりも安定なALCキレートを作る陽イオン, ③ランタン, セリウムと安定な錯体を作る陰イオンなどである。
- 7) 3 試薬および装置 2) ランタン・ALC キレート溶液の調製はやや煩雑である。同じ原理に基づきながらこれを解決するのにドータイト・アルフッソンがある。
- 8) 検量線の一例を次図に示す。



図．フッ素検量線の一例

#### 4-6 水分

##### 4-6-1 クーロメトリー

##### 1. 要 旨

試料を窒素気流中で450℃の温度で15分間加熱する。放出した水分を電解セル中の電極にコーティングしてある五酸化リンに吸収させる。吸収した水分を電気分解し、そのときの電解電流から水分を定量する。

##### 2. 適用範囲

本法は水分含有量20～1,000 μgの試料に適用することができる。

##### 3. 試薬および装置

- 1) 窒素：五酸化りんで水分を除いて使用する。
- 2) 水分分析計：CEC Solids Moisture Analyzer, Type 26-321A-MA

(図7-1-1)

- 3) ボート：ニッケル製
- 4) デシケーター（五酸化リン）
- 5) 乾燥器：温度調節器付

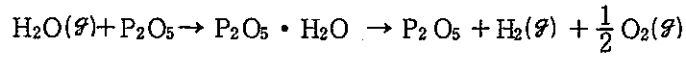
## 4. 操 作

手順および操作	備 考
<p><u>1. 準 備</u></p> <p>1) 窒素の流量を150ml/分に調節し約1時間放置して装置内の水分を除く。この間加熱管を450℃で10分間づつ、数回加熱する。</p> <p>2) あらかじめボートを150℃に調整してある乾燥器に約1時間入れ、乾燥し、五酸化りん入りデシケーターで放冷する。</p> <p><u>2. 試料はかりとり</u></p> <p>3) 試料をボートにすばやく、はかりとる。</p> <p><u>3. 測 定</u></p> <p>4) 窒素を流したままの状態ですばやく試料挿入口を開き、ボートをすばやく加熱管の中央部へ入れ、挿入口を閉じる。</p> <p>試料を450℃に加熱し、電解電流の測定を開始する。15分間放置し、そのときの電解電流の積算量を示すカウント数を記録する。</p> <p>空実験は2)以下の操作手順にしたがう。</p> <p><u>4. 計 算</u></p> <p>5) 次式により水分率を求める。</p> $\text{水分 (ppm)} = \frac{A - B}{W}$ <p>A：測定値（カウント数=μg）            B：空実験値（カウント数=μg）            W：試料はかりとり量（g）</p>	<p>1) 10分間での測定値が2カウント/分以下になるまで行う。</p> <p>3) 原則としてペレットは粉碎しない。試料はかりとり量は1~2g</p> <p>4) 4~5分間で、450℃に達するように加熱する。急速に加熱すると一時に水分が放出され、カウントの指示が不正確になる。15分間で水分の放出が完了しない場合は、カウントの指示が2カウント/分以下になるまで加熱を続ける。</p>



5. 解 説

1) 本法は五酸化りんに吸着した水を一定電圧で電解し、そのときの電解電流から水分を定量するもので次のようにあらわすことができる。

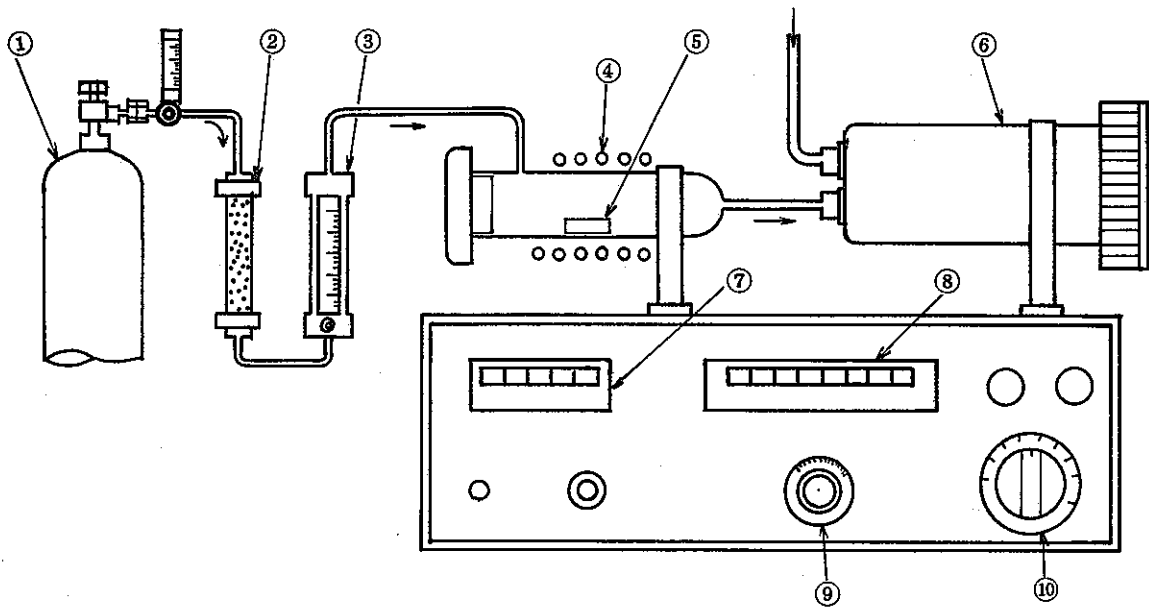


2) 試料を薬包紙を用いてひょう量すると水分値が増加する。これは薬包紙に水分が吸着されていて、この水分が試料に吸収されるためである。試料が粉末であるときの現象は著しい。本法のように直接ニッケルボートにひょう量しなければならない。

3) 試料をニッケルボートにひょう量後、デシケーターには入れず、ただちに測定しなければならない。また2ヶ以上はひょう量はしないことが肝要である。

4) 本法の装置のチェック試料としては、基準物質としてエチレンジアミン四酢酸ニナトリウム (EDTA)を800℃で一昼夜乾燥したものを使用して行う。実験の結果では酒石酸ナトリウムは不適當である。

5) 水分分析計を次図に示す。



- |          |          |           |          |               |
|----------|----------|-----------|----------|---------------|
| 1. 窒素容器  | 3. 流量計   | 5. 試料レポート | 7. 水分表示計 | 9. 温度設定つまみ    |
| 2. 水分吸収管 | 4. 試験加熱管 | 6. 電解セル   | 8. 温度指示計 | 10. 加熱時間設定つまみ |

## 4-7. 窒 素

## 4-7-1 チモール光度法

## 1. 要 旨

試料を塩酸、過酸化水素水で溶解し、くえん酸ナトリウムを加えたのちアルカリ性とし、次亜塩素酸ナトリウムおよびチモールを加えて発色させる。1.5時間放置後670nmの吸光度を測定して窒素を定量する。

## 2. 適用範囲

本法は窒素含有量3~80 $\mu$ gの試料に適用する。

## 3. 試薬および装置

- 1) くえん酸ナトリウム溶液(25%) : 2水塩を用いる。
- 2) 炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム溶液(pH10) : 炭酸水素ナトリウム5gと炭酸ナトリウム22gを水に溶かして1 $\ell$ とする。pHメーターを用いpHを確認しておく。
- 3) 水酸化ナトリウム溶液(2N)
- 4) 次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素0.3%) : 市販特級次亜塩素酸ナトリウム溶液(10%)20mlを5種A濾紙で濾過し、水で正確に500mlとする。この溶液15mlを正確にとり、よう化カリウム2g, 塩酸5mlを加え、でん粉を指示薬としてチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、有効塩素を求める。この市販品を水でうすめて0.3%溶液をつくる。かっ色びんに入れて保存すれば1ヶ月間は使用できる。
- 5) チモール溶液(5%) : チモール5gをアセトン50mlに溶解してつくる。使用にさきだち等容の水酸化ナトリウム溶液(1N)と混ぜ合わせる。混合のさい発熱するので両溶液はあらかじめ冷却しておくことが望ましい。
- 6) 標準窒素溶液(100 $\mu$ g/ml) : 塩化アンモニウム0.3821gを水に溶解し、正しく1 $\ell$ とする。この溶液1mlは窒素100 $\mu$ gを含む。これを原液とし、適宜水でうすめて用いる。
- 7) pHメーター
- 8) 分光光度計 10mm吸収セル

## 4. 操 作

手順および操作	備 考
1. 試料はかりとり	

手順および操作	備 考
<p>1) 試料はウランとして0.8 gをコニカルピーカー(100ml)にはかりとる。</p>	<p>1) くえん酸塩の存在により約1 gまでのウランは沈殿しないが安全をはかって0.8 gとする。</p>
<p><u>2. 分解</u></p> <p>2) 塩酸(1+1) 20ml, 過酸化水素水(30%) 5mlを加え, 時計ざらでふたをして水浴上で加熱する。分解が始まったら水浴よりおろし放置する。溶解後少量の水でふたを洗ってこれを取り除き水浴上で蒸発乾固する。</p>	<p>2) 過酸化水素水には窒素を含んでいるので, メスピペットを用いて加える。また加熱を続けると過酸化水素が分解するので追加しなければならなくなる。追加は上記の理由からもできるだけさける。</p> <p>酸の追出しがじゅうぶんでないと発色操作のさい塩濃度が高くなり試薬が析出したり, 沈殿を生じたりすることがある。しかし砂浴上での蒸発乾固はさけるべきである。</p>
<p><u>3. pH調整</u></p> <p>3) くえん酸ナトリウム溶液40mlを加えたのち, 水酸化ナトリウム溶液(2N)を加えて中和し, pHメーターを用いてpHを約1.0とする。次に炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム溶液2.0mlを加える。</p>	<p>3) 各試薬の添加はマグネチックスターを用いると便利である。炭酸塩はわずかではあるが発色を妨げるので一定量を加える。</p>
<p><u>4. 発色</u></p> <p>4) 次亜塩素酸ナトリウム溶液0.5mlを加えてかき混ぜながら添加20秒後, チモール溶液2.5mlを正確に加える。pHメーターを用い水酸化ナトリウム溶液(2N)または硫酸(2N)を加えてpHを<math>1.17 \pm 0.2</math>に調節する。</p> <p>メスフラスコ(100ml)に移し入れ, アセトン4.0mlを正確に加え水で標線までうすめてよくふり混ぜる。</p>	<p>4) チモール添加までの時間に比例して吸光度は減少するが30秒以内では3%以下である。かきませ操作の時間を考慮して20秒とした。</p> <p>アセトンは増感作用があるので一定量を加える。</p>
<p><u>5. 測定</u></p> <p>5) 直射光をさけて1.5時間放置したのち, 空試験液を対照に670nmの吸光度を測定する。</p>	<p>5) 1時間後吸光度はほぼ最高となるが安全をはかって1.5時間放置することとした。</p>

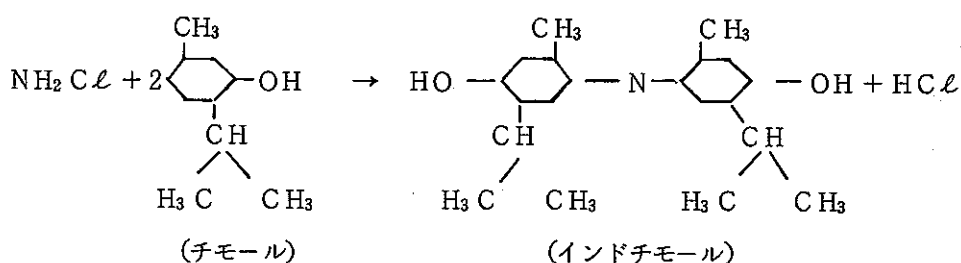
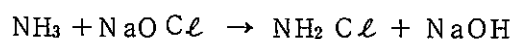
手順および操作	備 考
<p>6. 計 算</p> <p>6) あらかじめ作成してある検量線により、窒素量を求め、次式によって算出する。</p> $\text{窒素 (ppm)} = \frac{A}{W}$ <p>A : 試料中の窒素含有量 (<math>\mu\text{g}</math>)  W : 試料はかりとり量 (<math>\text{g}</math>)</p>	

### 5. 検量線の作り方

標準窒素溶液より窒素を段階的にはかりとり、くえん酸ナトリウム溶液 40 ml および炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム溶液 2.0 ml を加えて pH を 9.8~10.3 とする。必要なら水酸化ナトリウム溶液 (2 N) または硫酸 (2 N) を加えて pH を調節する。以下 4 操作、手順操作 4) 以降に従って吸光度を測定し、窒素量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

### 6. 解 説

- 1) 本法はアルカリ性溶液中でアンモニアに次亜塩素酸ナトリウムとチモールを加え、生成するインドチモールの青色を吸光光度で定量する方法である。



2) 従来からインドフェノール系の光度法は高感度ではあるが、再現性に乏しく、とくに温度の影響は大きいとされてきた。しかし次の 3 点に留意すれば室温 (5~30℃) で再現性のよい結果の得られることがわかった。

- ① 次亜塩素酸塩添加時の pH (9.8~10.3)
- ② 次亜塩素酸塩添加よりチモール添加までの時間 (30秒以内: 次亜塩素酸塩や中間生成物の不安定さに起因する)

## ③ 発色後の pH (11.6~11.9)

3) 本法では試料の溶解のさいに窒素はアンモニア体としなければならない。検討の結果、窒化ウラン、炭窒化ウランのような主成分窒素の定量では過酸化水素の使用は低値を与えるが、微量の窒素の定量では影響は無視できるので、不純物の分析では簡単な塩酸-過酸化水素水を選んだ。

窒素含量の大きい試料の分解に酸化剤を用いることはできない。塩酸とほうフッ酸 (1+9) あるいはりん酸 2 ml で溶解し、希積分液して定量する。

4) 実験室内の空気、使用する試薬、水のなかのアンモニア窒素にはじゅうぶん注意すべきである。空実験値はできるだけ小さくしなければならない。空試験値 (水を対照に測定した 670 nm の吸光度) の一例を示せば本文操作の空試験 0.026, 検量線作成時の空試験値 0.018。

5) 1時間後に吸光度はほぼ最高となるが安全のため90分間放置する。その後少なくとも5時間は安定であるが、ウランが1%程度存在すると発色2時間後には沈殿を生じるので、1.5~2時間のあいだに測定することが望ましい。また、部分的に黄変 (フラスコ首部) することもあるので、測定にさきだちもう一度ふり混ぜる。

6) 二酸化ウラン中に通常含まれる程度の不純物元素は妨害しない。(Al, Cr, Cu, Fe, Mn および Ni などは 200  $\mu\text{g}$  共存しても妨害とならない。) また最終濃度における塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウムは、0.4 M, 硝酸ナトリウムは 0.1 M まで妨害しない。なお EDTA は 0.02 % 以上の存在で負の誤差を与える。

7) 検量線の一例を次図に示す。

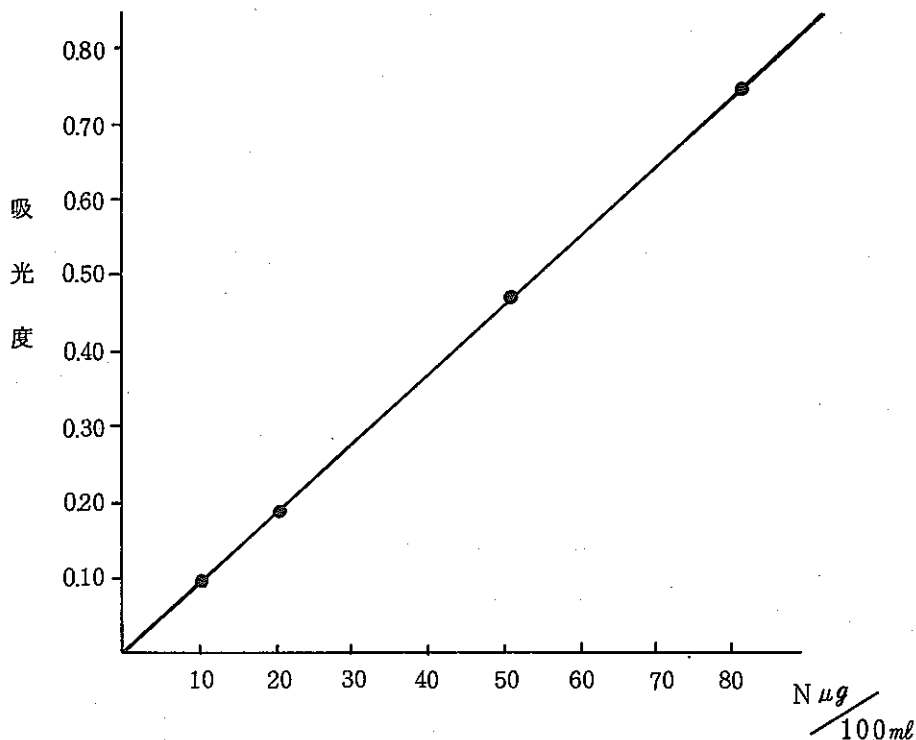


図. 窒素検量線の一例

## 4-8. ナトリウム

## 4-8-1 陰イオン交換分離-原子吸光法

## 1. 要 旨

試料に硝酸および過塩素酸を加えて加熱し、蒸発乾固して分解する。これに塩酸(2+1)を加えて溶解し、陰イオン交換樹脂カラムに流し入れ、ウランを吸着させる。流出液は蒸発乾固する。これを塩酸で溶解後、水で一定量にしたのち、原子吸光装置で吸光度を測定し、ナトリウムを定量する。

## 2. 適用範囲

本法はナトリウム含有量 2.5~15  $\mu\text{g}$  の試料に適用できる。

## 3. 試薬および装置

- 1) 塩酸(2+1), 塩酸(1+10), 塩酸(1+100): 塩酸(超特級)を用いて作製する。
- 2) 硝酸(超特級)
- 3) 過塩素酸(超特級)
- 4) 標準ナトリウム溶液(5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ): 原子吸光分析用ナトリウム標準原液(1.00  $\text{mg}/\text{ml}$ )を水で正しく200倍にうすめる。
- 5) 陰イオン交換樹脂: Dowex 1×8(100~200メッシュC $\ell$ 型)陰イオン交換樹脂500  $\text{ml}$ を3  $\ell$ のビーカーにとり、水で数回洗浄後、水酸化ナトリウム(120  $\text{g}/\ell$ )1  $\ell$ を入れ混合し、OH型にする。上澄みを捨て、水で2回洗浄後塩酸(1+1)2  $\ell$ を加え混合する。上澄みを捨て水でじゅうぶん洗浄する。
- 6) 原子吸光分析装置: パーキンエルマー403

## 4. 操 作

手順および操作	備 考
<p><u>1. 試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料約1 <math>\text{g}</math>を正しくテフロンビーカー(100 <math>\text{ml}</math>)にはかりとる。</p> <p><u>2. 分解</u></p> <p>2) 硝酸5 <math>\text{ml}</math>と過塩素酸3 <math>\text{ml}</math>とを加え、砂浴上で加熱し、蒸発乾固する。放冷後少量の水でビーカーの内壁を洗い、ふたたび乾固する。</p> <p><u>3. ウランとの分離</u></p>	<p>1) ナトリウムの分析はテフロンビーカーの使用が好ましい。</p>

手順および操作	備 考														
<p>3) 塩酸 (2+1) 10ml を加えて溶解する。あらかじめ塩酸 (2+1) 50ml を流して調製してある陰イオン交換樹脂カラム (CL型) に試料溶液を流してウランを吸着させる。流出液は別のテフロンビーカー (100ml) に受ける。</p> <p>4) ビーカーは塩酸 (2+1) 5ml で洗浄し、交換カラムに流し入れる。この操作をさらに2回繰り返す。</p> <p>5) 塩酸 (2+1) 10ml を交換カラムに流し入れ、洗浄する。この操作をもう1回繰り返す。</p>	<p>3) ~5) 溶液の流出速度は1.0~1.5 ml/minにする。最初カラム中の塩酸 (2+1) は樹脂上面より約5mm 満たしておく。</p> <p>試料溶液あるいは洗浄溶液は、たえず樹脂上面より約5mm残っているように流し入れて、樹脂中に気泡が入らないように注意する。</p>														
<p><u>4. 定 容</u></p>															
<p>6) 流出液および洗浄液は加熱して蒸発乾固する。ビーカーの内壁を少量の水で洗って、ふたたび乾固する。</p>	<p>6) あまり強熱して蒸発乾固すると、あとの塩酸 (1+10) および水で溶解しにくくなる。</p>														
<p>7) 塩酸 (1+10) 10ml を正確に加えて溶解し、水10ml を正確に加え、じゅうぶん攪拌混合する。</p>	<p>7) ここで全量が20ml となる。</p>														
<p><u>5. 測 定</u></p>															
<p>8) 溶液は、原子吸光分析装置で、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、その吸光度を測定する。なお並行操作した標準溶液も同時に吸光度を測定する。</p>	<p>8) 測定条件</p> <table border="1" data-bbox="953 1240 1318 1583"> <tr> <td>波 長</td> <td>589 nm</td> </tr> <tr> <td>ランプ電流</td> <td>10 mA</td> </tr> <tr> <td>スリット巾</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>バーナー高さ</td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>ガス流量目盛</td> <td></td> </tr> <tr> <td>    C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></td> <td>37.0</td> </tr> <tr> <td>    Air</td> <td>59.0</td> </tr> </table>	波 長	589 nm	ランプ電流	10 mA	スリット巾	4	バーナー高さ	11	ガス流量目盛		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	37.0	Air	59.0
波 長	589 nm														
ランプ電流	10 mA														
スリット巾	4														
バーナー高さ	11														
ガス流量目盛															
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	37.0														
Air	59.0														
<p><u>6. 計 算</u></p>															
<p>9) 検量線より溶液中のナトリウム量を求め次式によって算出する。</p> $\text{ナトリウム (ppm)} = \frac{A}{W}$ <p>A : 試料中のナトリウム含有量 (μg)  W : 試料はかりとり量 (g)</p>															

## 5. 検量線の作り方

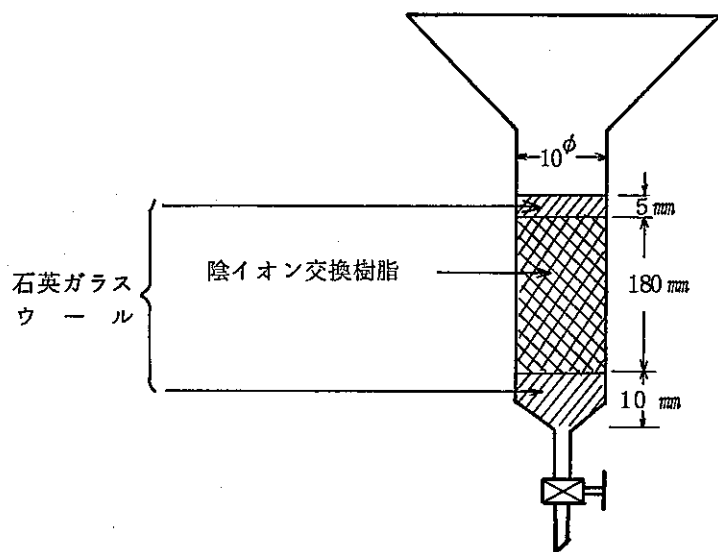
標準ナトリウム溶液よりナトリウムとして、0.0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0  $\mu\text{g}$  をテフロンビーカーにとり、塩酸(2+1) 10 ml を加えて蒸発乾固する。以下4操作、手順および操作6)以降を行って、ナトリウム量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

## 6. 解説

- 1) 本法は比較的塩酸の濃度の高いところで、陰イオン交換樹脂を用いてウランを吸着させて、ナトリウムと分離し、原子吸光法によって定量するものである。
- 2) 二酸化ウラン中のナトリウムの含有率は5 ppm を目安とし、(品質規格は500 ppm 以下、検査試験方法は発光分光分析法による) 検量線も2.5~15.0  $\mu\text{g}$  の範囲にとどめたが、50 ppm 程度までは本法を適用できる。
- 3) 検量線作製の場合、15 ppm 以下の場合本文どおりでよいが、それ以上の場合、試料と並行して標準ナトリウム溶液も交換樹脂カラムに流し入れる操作を行ったほうが正確な分析値が得られる。
- 4) 試薬、器具および操作中の汚染に注意すること。特に塩酸は多量に使用するのでナトリウムの含有量の少ない超特級品を用い、使用量は正確にすることが必要である。試薬の項で述べた硝酸、過塩素酸も超特級品を用い、使用にあたってはメスピペットを用いる。
- 5) 本法ではウラン、鉄、スズ、アンチモンは樹脂に吸着され、ナトリウムと分離される。その他の元素については極めて微量であり、原子吸光分析に与える影響はない。
- 6) イオン交換樹脂カラムより流出させる速度は、樹脂の粒度、カラム先端の太さなどに制約されるが、1.0 ml/min ~ 1.5 ml/min の流出速度であればよい。
- 7) イオン交換樹脂の再生には、塩酸(1+100) 50 ml を流してウランを完全に溶離させたのち、水でカラムを洗浄する。塩酸(2+1) 50 ml を流し樹脂上面より5 mm程度残したところでとどめ、次の試料を流し入れる。イオン交換樹脂の再生可能回数は5回程度とする。
- 8) イオン交換樹脂カラムの略図を次に示す。



- カラムの内径 10 mm, イオン交換樹脂の上下端に石英製ガラスウールをつめる。



9) 検量線の一例を次図に示す。

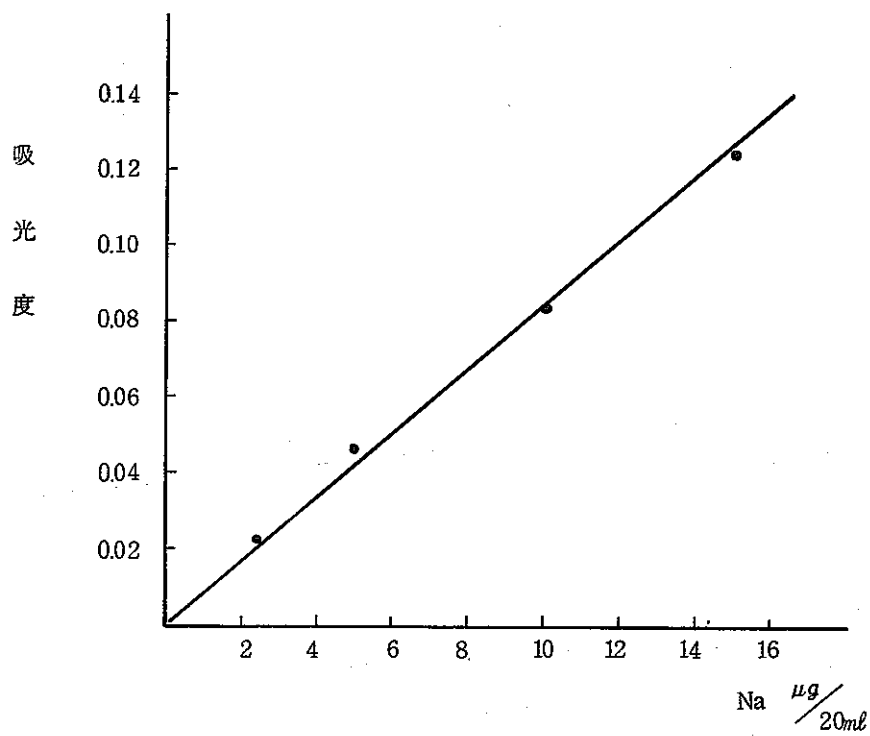


図. ナトリウム検量線の一例

## 4-9. 発光分光分析法

## 4-9-1 多元素同時分析

## 1. 要 旨

試料を加熱酸化し、さらに900℃において八三酸化ウランとしこれに担体として酸化ガリウムを加え混合したのち黒鉛電極につめ直流アークにより励起発光させて各元素のスペクトル強度を直読式分光器で測定記録し、標準試料により作成した検量線を用いて各元素を定量する。

## 2. 適用範囲

本法は二酸化ウラン中の金属不純物元素である17元素の分析に適用する。

元 素	波 長	定量範囲 (Uベースppm)
A $\mathcal{F}$	3280.7	0.1 ~ 6
A $\mathcal{L}$	3961.5	5 ~ 500
B	2497.7	0.1 ~ 5.5
Cd	2288.0	0.5 ~ 6
Co	2511.6	3 ~ 50
Cr	2677.2	10 ~ 100
Cu	3247.5	1 ~ 50
Fe	2599.4	10 ~ 500
Mg	2795.5	1 ~ 90
Mn	2576.1	2 ~ 50
Mo	3132.0	5 ~ 50
Ni	3050.8	4 ~ 100
Pb	4057.8	3 ~ 50
Si	2881.6	5 ~ 300
Sn	2840.0	1 ~ 50
V	3184.0	5 ~ 250
Zn	3345.0	50 ~ 500

## 3. 試薬および装置

## 3-1 試薬類

- 1) 酸化ガリウム
- 2) 八三酸化ウラン標準試料 NBL-98 (1~7)
- 3) 黒鉛電極 National Spectroscopic Electrode  
L-4224, L-4236, L-3719

## 4) 酸素ガス

## 3-2 装置および器具

- |             |                                |
|-------------|--------------------------------|
| 1) 分光分析装置   | GEW-170 型発光分光装置<br>光電測光式 - 島津製 |
| 2) 電熱器      | 1.2 KW                         |
| 3) 電気炉      | Max 温度 900℃                    |
| 4) 混合器      | Wig - L - Bug 混合器              |
| 5) 天秤       | 1 Div = 1mg                    |
| 6) 穴あけ治具    | 自製                             |
| 7) プラスチック容器 |                                |
| 8) 白金ビーカー   |                                |

## 4. 操作

手順および操作	備 考
<p>1. <u>試料の前処理</u></p> <p>1) 試料約2gを白金ビーカーにとる。</p> <p>2) 電熱器上で試料を加熱酸化させる。</p> <p>3) 酸化試料をあらかじめ900℃に保ってある電気炉に入れ2時間加熱し八三酸化ウランとする。</p> <p>2. <u>発光試料の調製</u></p> <p>1) 八三酸化ウラン970mgと酸化ガリウム30mgを秤りとりプラスチック容器に入れ混合器で2分間混合する。</p> <p>2) 混合試料より100mgずつ4個を薬包紙に秤りとる。</p> <p>3) 標準試料(NBL-98-1~7)も同様に調合・秤量して準備する。</p> <p>4) 準備した分析試料, 標準試料を黒鉛電極(L-4224)に入れ, 穴あけ治具を使用して試料表面を平にするとともに中心部に穴をあける。</p>	<p>1) ペレット試料の場合は砕いてから小片を採取する。砕く際はウランの飛散防止処置を行う。</p> <p>2) ペレット塊が残らないよう攪拌し酸化する。</p> <p>3) 白金ビーカーのまま電気炉に入れる。また酸素ガスを300ℓ/分の割合で電気炉内に流入してやる。</p> <p>4) 図-1に穴あけ治具を示す。</p>

手順および操作	備 考
<p>3. 発光操作</p> <p>1) 発光スタンドの陽極に試料電極を、陰極に対電極 (L-4236) を取りつける。</p> <p>2) 次に示す操作条件により発光励起を行う。</p> <p>分光器      オフプレーンエバート型                  直読式-島津製</p> <p>回折格子      1200本/mm 3000Å (ブレース)</p> <p>波長範囲      2200~4600Å</p> <p>スリット      30μ</p> <p>マスク      25mm</p> <p>励起源      直流アーク 10A</p> <p>積分時間      表 1.参照</p> <p>電極間隔      3mm (放置)</p> <p>4. 濃度の測定</p> <p>1) 検量線の作成</p> <p>NBL-98-1~7 八三酸化ウラン標準試料系列から各元素の平均測定値 (強度) を両対数方眼紙の縦軸に、横軸に濃度を取り、各濃度における強度をプロットし検量線とする。</p> <p>2) 各元素の検量線より各元素濃度を求め平均値を算出し分析値とする。</p>	

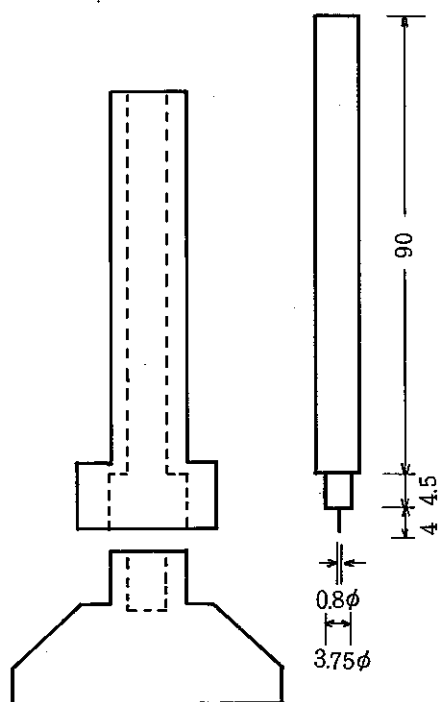
## 5. 解 説

## (1) 本法は

- 1) B. F. Scribner, H. R. Mullin : J. Res. NBS, 37, 397 (1946)
- 2) 金属ウラン分析合同委員会: 金属ウラン中の微量物質の分析方法 P. 105 (1962) を参考にして作成した。
- 3) 担体を Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に統一したのは Cr の感度を上昇させるためである。

表 1. 積分時間の設定

元 素	予備放電時間(秒)	露光時間(秒)
Ag	6	30
Al	12	66
Cd	6	50
Co	20	60
Cr	6	64
Cu	6	64
Fe	10	68
Mg	10	64
Mn	12	66
Mo	4	28
Ni	10	60
Pb	6	36
Sn	6	30
V	10	60
Zn	6	56

担体蒸留法 (担体  $Ga_2O_3$  3W/o の場合)

単位：mm

図 2. 穴あけ治具

## 4-9-2 チタンの分析

## 1. 要 旨

試料を加熱酸化し900℃において八三酸化ウランとし、これに担体としてフッ化ナトリウムを加え混合したのち黒鉛電極につめ直流アークにより励起発光させてチタンのスペクトル線強度を直読式分光器で測定記録し、標準試料により作成した検量線よりチタンを定量する。

## 2. 適用範囲

二酸化ウラン中のチタン分析に適用する。

元 素	波 長	定量範囲 (Uベース ppm)
Ti	3372.8Å	2 ~ 50

## 3. 試薬および装置

## 3-1 試薬類

- 1) フッ化ナトリウム
- 2) 八三酸化ウラン標準試料 NBL-98 (1~7)
- 3) 黒鉛電極 National Spectroscopic Electrode  
L-4224, L-4236, L-3719
- 4) 酸素ガス

## 3-2 装置および器具

- 1) 分光分析装置           GEW-170 型発光分光装置  
光電測光式 - 島津製
- 2) 電 熱 器               1.2 KW
- 3) 電 気 炉               Max 温度 900℃
- 4) 混 合 器               Wig-L-Bug 混合器
- 5) 天 秤                  1 Div = 1 mg
- 6) 穴あけ治具           自 製
- 7) プラスチック容器
- 8) 白金ビーカー

## 4. 操 作

手 順 お よ び 操 作	備 考
1. 試料の前処理	
1) 試料約2gを白金ビーカーにとる。	1) ペレット試料の場合は砕いてから

手順および操作	備 考																		
<p>2) 電熱器上で試料を加熱酸化させる。</p> <p>3) 酸化試料をあらかじめ900℃に保ってある電気炉に入れ2時間加熱し八三酸化ウランとする。</p>	<p>小片を採取する。砕く際はウランの飛散防止処理を行う。</p> <p>2) ペレット塊が残らないよう攪拌し酸化する。</p>																		
<p>2. 発光試料の調製</p> <p>1) 八三酸化ウラン980mgとフッ化ナトリウム20mgを秤りとりプラスチック容器に入れ混合器で2分間混合する。</p> <p>2) 混合試料より100mgずつ4個を薬包紙に秤りとる。</p> <p>3) 標準試料(NBL-98-1~7)も同様に調合・秤量して準備する。</p> <p>4) 準備した分析試料、標準試料を黒鉛電極(L-4224)に入れ、穴あけ治具を使用して試料表面を平にするとともに中心部に穴をあける。</p>	<p>1) <math>Ga_2O_3</math>を担体を使用するとTiの感度が低下する。</p> <p>3) NBL-98標準試料でTiが添加されている試料は旧Lot分である。</p> <p>4) 穴あけ治具については4-9-1, 図-1参照</p>																		
<p>3. 発光操作</p> <p>1) 発光スタンドの陽極に試料電極を、陰極に対電極(L-4236)を取りつける。</p> <p>2) 次に示す操作条件により発光励起を行う。</p> <table data-bbox="313 1433 862 1971"> <tbody> <tr> <td>分 光 器</td> <td>オフプレーンエバート型 直読式 - 島津製</td> </tr> <tr> <td>回 折 格 子</td> <td>1200本/mm 3000Å (プレーズ)</td> </tr> <tr> <td>波 長 範 囲</td> <td>2200~4600Å</td> </tr> <tr> <td>ス リ ッ ト</td> <td>30μ</td> </tr> <tr> <td>マ ス ク</td> <td>25mm</td> </tr> <tr> <td>励 起 源</td> <td>直流アーク10A</td> </tr> <tr> <td>予備放電時間</td> <td>4 秒</td> </tr> <tr> <td>積 分 時 間</td> <td>40秒</td> </tr> <tr> <td>電 極 間 隔</td> <td>3mm</td> </tr> </tbody> </table>	分 光 器	オフプレーンエバート型 直読式 - 島津製	回 折 格 子	1200本/mm 3000Å (プレーズ)	波 長 範 囲	2200~4600Å	ス リ ッ ト	30μ	マ ス ク	25mm	励 起 源	直流アーク10A	予備放電時間	4 秒	積 分 時 間	40秒	電 極 間 隔	3mm	
分 光 器	オフプレーンエバート型 直読式 - 島津製																		
回 折 格 子	1200本/mm 3000Å (プレーズ)																		
波 長 範 囲	2200~4600Å																		
ス リ ッ ト	30μ																		
マ ス ク	25mm																		
励 起 源	直流アーク10A																		
予備放電時間	4 秒																		
積 分 時 間	40秒																		
電 極 間 隔	3mm																		

手順および操作	備 考
<p>4. 濃度の測定</p> <p>1) 検量線の作成</p> <p>NBL-98-1~7八三酸化ウラン標準試料系列から、Tiの平均測定値（強度）を両対数方眼紙の縦軸に、横軸に濃度をとり、各濃度における強度をプロットし検量線とする。</p> <p>2) Tiの検量線より濃度を求め平均値を算出し分析値とする。</p>	

## 5. 解 説

## (1) 本法は

- 1) B. F. Scribner, H. R. Mullin: J. Res. NBS, 37, 397 (1946)
- 2) 金属ウラン分析合同委員会：金属ウラン中の微量物質の分析方法P. 105 (1962) を参考にして作成した。
- 3) 担体をNaFにしたのはTiの感度を上昇させるためである。



## 5. 標準試料

日本原子力研究所

分光分析用八三酸化ウラン標準試料 JAERI-U1

表示値

1977年4月

茨城県那珂郡東海村  
日本原子力研究所  
原子炉化学部分析センター

表示値, ppm in U

元 素	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Ag	23	1.1	0.6	0.3	< 0.2
Al	62	32	16	8.0	
B					
Cd	2.0	1.0	0.53	0.24	< 0.1
Co	9.7	5.0	2.6	1.4	
Cr	50	26	13	6.7	< 3
Cu	20	10	5.3	2.7	< 1
Fe	150	80	4.3	22	< 10
Mg	25	12	7.8	3.9	
Mn	26	13	6.8	3.6	< 0.5
Mo	29	14	7.1	3.6	
Ni	99	50	26	13	< 0.7
P	159	84	45	25	< 20
Si	98	52	28	16	< 10

注(1) 各表示値、参考値は核燃料・炉材料等分析委員会が審議の上決定された。分析あるいは審議に参加した事業所はつぎのとおりである。(順不同)：名古屋大学工学部、三菱金属鋁業中央研究所、東京芝浦電気総合研究所、古河電気工業中央研究所、住友金属鋁山中央研究所、動力炉・核燃料開発事業団、日立製作所日立研究所、日本原子力研究所。

(2) 太字は表示値であり、最大、最小を除いた全化学分析値の平均。細字は参考値でありAgは2分析所の化学分析値、その他は分光分析値、No.5は製作時の基体物質分析値、詳細はJAERI 4053 (1971) (日本原子力研究所) 参照。

(3) 本保証書は1968年2月に作成され、その後次のように改訂された。

1971年8月の改訂：1971年2月Bについて調製後の汚染が確認され、同参考値を削除。

1977年4月の改訂：次のCoの分析結果(ppm in U)が報告され、これを注記。

(a) No.1 9.6, No.2 4.8, No.3 2.3, No.4 1.1 分析化学, 24, 452 (1975) 参照。

(b) No.4 1.0, No.5 0.04 Analyst, 100, 39 (1975) 参照。

日本原子力研究所

## 化学分析用八三酸化ウラン標準試料 JAERI-U2

## 表示値

1977年4月

茨城県那珂郡東海村

日本原子力研究所

原子炉化学部分析センター

元 素	表示値, ppm in U
C o	8
C u	13
M n	9
M o	16
N i	64
P	66
P b	2
S i	29
S n	8
V	18
Z n	2

## 参 考 値 (ppm in U)

Ag 0.3, Al 21, B 0.2, Cr 9, Fe 80, Mg 5

注 (1) 各表示値, 参考値は, 核燃料・炉材料等分析委員会ウラン分析小委員会で審議の上決定された。分析および審議に参加した事業所はつぎのとおりである (順不同) : 三菱金属鉱業中央研究所, 住友電気工業伊丹研究所, 動力炉・核燃料開発事業団, 東京芝浦電気中央研究所, 住友金属鉱山中央研究所, 古河電気工業中央研究所, 日立製作所日立研究所, 日立原子力研究所。

(2) 参考値のうちAg, B, Mgは分光分析値である。

(3) 本試料は金属ウランを直接強熱して作製されたため難溶であり, とくに難溶性酸化物をつくるAl, Cr, Feの化学分析では試料の溶解法に問題が残されている。これらの参考値は酸溶解によるものである。

詳細はJAERI 4053 (1971) (日本原子力研究所) 参照。

(4) 本保証書は1968年2月作成されたが, 1977年4月Coの表示値9 ppmを8 ppmに改めた。分析化学24, 452 (1975) およびAnalyst, 100, 39 (1975) 参照。

日本原子力研究所

## 金属ウラン標準試料 JAERI-U4

## 表示値

1977年4月

日本原子力研究所  
原子炉化学部分析センター

## 純分ウラン 99.99 重量パーセント

1. 本試料は、ウラン純分定量用標準である。
2. 製作 1965年原子燃料公社（現動力炉・核燃料開発事業団）において溶融塩電解法で製作した金属ウランインゴットを、1972年古河電工において1片1φ大に圧延切断加工した。
3. 純分ウラン 日本原子力研究所核燃料・炉材料等分析委員会で審議決定した。純分は、①4に示す不純物分析結果（0.004%以下）②精密酸化重量法（99.997%、 $n=3$ ）および③精密クーロメトリー（99.998±0.012%、 $n=11$ ）<sup>\*</sup>によるウラン定量結果から99.99%以上であると推定されるが、6に示す金属表面酸化実験結果を考慮して表示値は4けたにとどめた。

\*分析化学，24，614（1975）参照。

4. 不純物（ppm）Ag<0.2<sup>\*</sup>，Al 5，B 0.1<sup>\*</sup>，C 9，Cd<0.1<sup>\*</sup>，Co<1，Cr 4，Cu 0.7，Fe 3，Mg<2<sup>\*</sup>，Mn<1，Mo<1，N 6，Ni 0.8，P 1，Si 3，V<5<sup>\*</sup>，Li<1<sup>\*</sup>，K<1<sup>\*</sup>

\*分光分析値，他は化学分析値

5. 原子量 質量分析法による同位体比測定から天然ウランであることが確認された。原子量は1971年国際純正および応用化学連合（IUPAC）で決定した238.029を用いるとよい。
6. 酸化皮膜の除去および生成  
ひょう量にさきだち，たとえば次のようにして表面酸化物を除く。  
(1) 試料片を硝酸（1+1）に浸し，金属光沢が出るまで5～10分間加熱する。  
(2) 水で洗い，塩酸（1+3）に5分間浸す。  
(3) 水，ついでアセトンで洗い風乾後すみやかにデンケーター（五酸化リン，硫酸または過塩素酸マグネシウム）に入れ，30分間放置する。

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

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

なお表面酸化は水分の存在で促進されるので，(3)の有機溶媒による洗浄は不可欠である。

7. 安定性 6の処理後空气中に5年間放置していても酸素量は400 ppmを超えず酸化は表面のごくわずかにとどまるものと考えられる。
8. 詳細は日本原子力研究所刊 JAERI-M 5343（1973）参照。
9. 本保証書は1973年7月作成されたが，1977年4月改訂し，純分定量結果および安定性についての実験結果等を追記した。

UNITED STATES  
ENERGY RESEARCH AND DEVELOPMENT ADMINISTRATION  
NEW BRUNSWICK LABORATORY  
PROVISIONAL CERTIFICATE OF ANALYSIS  
STANDARD SERIES NO. 98 (1-7)  
U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> SAMPLES FOR SPECTROGRAPHIC ANALYSIS

ELEMENT	$\mu\text{g}$ of Impurity Element/g of Uranium (Metal)						
	98-1	98-2	98-3	98-4	98-5	98-6	98-7
Aluminum	522	214	115	55	25	15	5
Antimony	25	10	5	2.5	1	0.5	0
Barium	50	20	10	5	2	1	0
Beryllium	25.7	10.5	5.3	2.8	1.0	0.5	0
Bismuth	46	15	7	4	1	0.4	<0.2
Boron	5.5	2.3	1.2	0.7	0.4	0.2	0.1
Cadmium	5.6	2.6	1.9	0.7	0.6	0.5	0.3
Calcium	100	42	19	9.5	4.5	3.5	1.5
Chromium	101	42	22	12	9	5	2
Cobalt	25	11	5	2.7	1	0.6	0.06
Copper	51	22	10	5.4	2.4	1.1	0.4
Indium	8	2.7	1.4	0.7	0.3	0.2	<0.2
Iron	515	215	110	58	32	20	13
Lead	46	18	9	5.6	2.5	1.7	0.8
Lithium	262	103	5	2.3	1.2	0.5	0
Magnesium	91	34	17	9	4	2	1
Manganese	49.2	20.5	10.6	5.2	2.9	1.8	0.8
Molybdenum	51	20	10	5	2	1	<0.1
Nickel	103	40	22	12	5.6	3.8	2
Phosphorus	505	198	99	51	23	13	3.7
Potassium	725	270	138	71	28	11.5	2.3
Silicon	315	140	65	30	10	6	2
Silver	6	2	0.8	0.5	0.3	0.2	0.1
Sodium	455	183	88	39	16	8	4
Strontium	55	21	10	5.2	2.6	1.8	0
Tin	50	18	10	4.7	2.5	1.2	<1
Titanium	50	20	11	5.5	2.1	1.2	0.3
Tungsten	48	19	9.9	5	2	1	<0.1
Vanadium	250	100	50	20	10	5	0
Zinc	480	195	96	50	19	11	1.5

It is recommended that prior to use,  $\leq 5$  g of each standard be spread evenly in a 125 ml platinum dish and ignited at 600°C for 2 hours.

The antimony, barium and vanadium values are based on the amounts added and have not been verified chemically.