

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。 2001.6.20 [技術情報室]

# 再処理工程における三酸化ウラン試料の分析方法

1976年3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

T  
SN 852-76-03

1976年 3月

## 再処理工程における三酸化ウラン試料の分析方法

(ウラン試験用)



実施責任者*	辻	信雄		
報告者*	宮原	顕治	朝倉	郎
	桜井	明	和地	勇
	鏡	和巨	池田	久
	桜井	寛	入之内	重徳
	広木	俊男	寺門	弘夫
	酒井	敏雄	吉沼	明彦
	平尾	盛博		

期 間 昭和51(1976)3月10日

目 的 再処理工程管理分析の各種分析方法の規格化を行なう。

要 旨 再処理工程の製品である三酸化ウラン試料中のウラン含量, 硝酸根, タップ密度, 水分, 不溶解性残査, 粒度分布, ウラン同位体, 不純物および $\gamma$ 線核種(定性)の分析(測定)方法について東海事業所標準分析作業法の基準に従ってマニュアル化したものである。

同時に, 三酸化ウランの取扱安全上の指針および三酸化ウランの性質について記述した。

---

\* 所属: 再処理建設所工務部分析課

## 目 次

1. 三酸化ウランの安全取扱 (安全作業指針) .....	赤 扉
2. 三酸化ウランの分析方法 .....	青 扉
(分析標準作業法)	
2.1 三酸化ウラン中のウランの分析方法 〔三酸化チタン還元・重クロム酸カリウム容量滴定法〕 .....	5
31・271・14・U      ・01 (1976)	
2.2 三酸化ウラン中の硝酸根の分析方法 (A法) 〔水浸出—pH測定または中和滴定法〕 .....	9
31・271・12・NO <sub>3</sub> ・01 (1976)	
2.3 三酸化ウラン中の硝酸根の分析方法 (B法) 〔水浸出—硝酸イオン電極測定法〕 .....	15
31・271・24・NO <sub>3</sub> ・01 (1976)	
2.4 三酸化ウランのタップ密度測定法 〔自然落下一タップ法〕 .....	23
31・271・91・TAPD    ・01 (1976)	
2.5 三酸化ウラン中の水分の分析方法 (A法) 〔乾燥重量法〕 .....	29
31・271・11・M <sup>○</sup> IST・01 (1976)	
2.6 三酸化ウラン中の水分の分析方法 (B法) 〔クーロメトリ法〕 .....	33
31・271・25・M <sup>○</sup> IST・01 (1976)	
2.7 三酸化ウラン中の不溶解残渣の分析方法 〔硝酸不溶解残渣・灼熱量重法〕 .....	39
31・271・11・INSOL・01 (1976)	
2.8 三酸化ウランの粒度分布の測定方法 〔標準ふるい法〕 .....	43
31・271・91・GRANU・01 (1976)	
2.9 三酸化ウラン中のウラン同位体の測定方法 〔表面電離化方式—質量分析法〕 .....	47
31・271・45・UMASS・01 (1976)	

2.10	三酸化ウラン中の不純物の分析方法 〔TBP抽出・発光分析法〕	55
	31・271・34・IMP・01(1976)	
2.11	三酸化ウラン中の $\gamma$ 線核種の定性分析 〔Ge(Li)検出器による $\gamma$ 線計測法〕	63
	31・271・55・GELI・01(1976)	
3.	三酸化ウラン粉末の製造工程概要と性質	黄扉
3.1	ウラン濃縮工程(Unit 263)の概要	73
3.2	脱硝工程(Unit 264)の概要	75
3.3	三酸化ウランの性質	79



# 1. 三酸化ウランの安全取扱

(安全作業指針)

## 1. $UO_3$ (三酸化ウラン) 粉末の取扱作業

### 1. 適用範囲

$UO_3$  粉末をフードなどで使用する作業に適用する。

### 2. 作業内容

$UO_3$  粉末試料の分析および測定作業

### 3. 作業対象

ウランラン  $UO_3$  製品粉末

### 4. 安全上特に留意する事項

粉末試料を取扱うため、特に試料の飛散による空気汚染発生について極力防止するよう作業する。このため、試料は原則として作業者は防護具を着用し、フード内で取扱う。やむを得ずフード外で取扱う場合はサーベイを頻繁に行ない汚染の発生を防止するよう心掛けること。

### 5. 一般的注意事項

- (1) 各作業場所（例えば FH, WFH, 天秤台, 実験台）前の床にはビニールシートを敷く。
- (2)  $UO_3$  取扱作業の場合、原則として次の防護具を着用する。

作業内容	綿手	RIゴム手袋	ガーゼマスク	半面マスク	前かけ	腕カバー
フード内作業 実験台上作業	○	○2重	○			
ふるいわけ法によるフ ード内作業	○	○2重	○			○
多量に $UO_3$ を取扱う作業	○	○2重		○	○	

- (3) 製造工程における分析試料は、グローブボックス内で取扱っているため試料瓶の外側は  $UO_3$  粉末に汚染されている可能性がある。このため化学処理課では、試料瓶をポリエチレン袋に二重に包装後表面汚染検査後搬入されてくる。
- (4) 試料の開封は次の手順で行なう。
  - イ 試料受取時、試料瓶包装表面の汚染検査 ( $\beta, \gamma$ ) を直接サーベイおよびスミヤ法で検査、確認する。その後所定の保管場所に収納する。
  - ロ 所定のフード内で包装を開封し、試料瓶表面をアルコール (1+1) で浸したオシメ紙で拭く。
  - ハ 試料瓶表面の汚染検査をスミヤ法で行なう。この結果汚染が認められた時は再度除染 (手順ロ) を行なう。

- (5) 原則として開放された状態での $UO_3$ 粉末試料の取扱はフード内で行なう。
- (6) フード作業は
- イ フード作業時の前面ガラス戸は全開して作業せず、1/3程度開いた状態で作業を行なう。
  - ロ 作業中は、フード内に頭や防護具を着用しない手などを入れないこと。機器補修等で手などを入れる場合は相当する防護具を着用すること。
  - ハ フード前面附近での $UO_3$ 粉末の取扱を極力避ける。
  - ニ フード内で試料を取扱う場合、試料は紙、バットなど適当な受皿の上で操作を行ない、誤って粉末を飛散させた場合は直ちに適当な処置を施すこと。
  - ホ フード内の器具、廃棄物等を取出す場合は、フード外への汚染飛散を防ぐよう行なう。移動物品についてはサーベイを行なうこと。
  - ニ 作業中は身体、使用器具、作業周辺床のサーベイを必要に応じて行ない、終業後は必ず行なう。
  - ヘ 終業後、手術用二重手袋の上側の手袋および腕カバーはその場で所定の容器に廃棄する。
- (7) 試料の運搬は、試料容器に栓または蓋をした密封状態で行なう。
- (8) 使用した器具の洗浄は、まず水に浸し、 $UO_3$ 粉末を水で湿したのち洗浄する。
- (9) 作業終了後、作業者の身体、靴底、作業個所周辺の床等のサーベイを行なう。手術用二重手袋の上側の手袋はその場で棄てる。
- (10) 作業上の判断および不明な点を生じた場合シフトリーダーの指示に従うこと。

## 6. 異常時の処置

### (1) 汚 染

- イ 汚染を発見、または発生した場合は、近隣作業者に大声で協力を求め、危険のおよばない範囲に退避する。この際、不必要な汚染拡大を防止するため、不必要に歩き回らないようにする。
- ロ 自分の靴底および他の部位の汚染の有無をサーベイメータで確認しておき、保安担当者の到着後、自分で動いた経路を順を追って詳しく説明できるようにしておく。
- ハ 作業中にRI用手袋、機器等に汚染を発見した場合、必要に応じて同室協力者の協力を受け、除染、汚染固定などの処置を行なう。汚染の程度、規模によって立入禁止区域の設定を必要とするときは分析課長、当直責任者の指示による。
- ニ 粉末試料を落すなど、空気汚染の恐れがある場合は、大声で“逃げろ”と連呼して室外に退去し、自らをサーベイレしつつ、シフトリーダーの指示をまつ。
- ホ 試料が床に落下したような場合で、それが軽微なときはハの要領に従い、軽微でない場合はニの要領に従って処置する。
- ヘ 詳細な点については、シフトリーダーの指示による。

### (2) 緊急退避警報の吹鳴

二重手袋および腕カバーを脱ぎ装置の電源を切る。フード作業中の場合はフード前面戸を閉じ



る。さらに可能な場合は、作業衣、作業靴等のサーベイを行ない指示に従える態勢を取っておく。  
その他詳細な点は「事故対策手順」に従って行動する。

## 7. 参 考

粉末試料の除染は、オシメ紙（長さ6cm、巾10cm、厚さ0.5cm位）に水、エチルアルコール（1+1）または硝酸（1+20）で拭きとる。

オシメ紙は、汚染濃度の高い方向へ拭き、一度拭いた紙できれいな個所を拭かない。除染作業を終わったらサーベイを行なうこと。

サーベイは、直接サーベイでもよいが、スミヤ漏紙で除染した個所をスミヤーし、そのスミヤ漏紙をサーベイしてもよい。

## 2. 三酸化ウランの分析方法

(分析標準作業法)

## 2.1 三酸化ウラン中のウランの分析方法

〔三塩化チタン還元—重クロム酸カリウム容量法〕

## 1. 要 旨

試料を硝酸で溶解し、スルファミン酸を含む硝酸—硫酸混液、三塩化チタンを加えてウランを4価に還元したのち、過剰の三塩化チタンは空気を吹込み酸化する。3価の鉄を加えウランを6価に酸化したその際生成する2価の鉄を重クロム酸カリウムで滴定しウラン含有率を定量する。

## 2. 適用範囲

本法は再処理主工程で製造される三酸化ウラン中のウランの分析方法に適用する。  
なお本法はウランランに適用し、ホットランの分析試料については別途検討する。

## 3. 試薬・機器

- (1) 硝酸 (1+9)
- (2) 硝酸 (1+1)
- (3) スルファミン酸・硫酸・硝酸混液 : 硫酸 (1+17) 500 ml と硝酸 (1+6) 500 ml を混合し、スルファミン酸 10 g を溶かして使用する。  
(この溶液は2週間毎に新調する)
- (4) 鉄(III)溶液 : 塩化第二鉄6水塩 60 g を水で溶かし100mlとする。
- (5) 三塩化チタン溶液 : 成分含量 15%以上、市販品
- (6) ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.1%) : ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム 0.1 g を水で溶かし100mlとする。
- (7) 重クロム酸カリウム標準溶液 ( $N/20$ ) : 標準重クロム酸カリウム〔99.98%以上、JISK 8005 (1966)〕約5gを140~150°Cで約60分間加熱して、デシケータ—中で30分間放冷したのち、その2.45gを正しくはかりとり、水で溶解して正しく1ℓとする。次式に従がい重クロム酸カリウム標準溶液 ( $N/20$ ) 1 ml 当りのウラン量(F)を計算する。

$$F \text{ (U mg/ml)} = \frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 採取量(g)}}{2.4516} \times 5.9518$$

- (8) 天びん : 最小目盛 0.0001g のもの
- (9) 天びん : 最小目盛 0.01g のもの
- (10) 秤量びん : 22 mm φ × 27 mm, 硬質ガラス製
- (11) デシケータ— : 乾燥剤はシリカゲルを使用

## 4. 操 作

操 作 手 順	備 考
<p>(1) 試料をあらかじめ秤量してある秤量びんに約 0.2 ~ 0.5gをとる。</p> <p>(2) 秤量びんの全重量を 0.0001g の桁まで秤量する。</p> <p>(3) 試料をコニカルビーカー (容量 500 ml) に移し、硝酸 (1+1) 20 ml を加え時計ざらで覆いホットプレート上で加熱溶解する。溶解したのち時計ざらを取り、その下面とコニカルビーカーの内壁を水で洗い、ふたたび加熱濃縮しシロップ状にする。</p> <p>(4) 放冷したのち、硝酸 (1+9) 5 ml を加え溶解し、水を用いてメスフラスコ (容量 50 ml) に移し正しく標線に合す。その 5 ml をホールピペットを用い正しく分取し、ビーカー (容量 100 ml) にとる。</p> <p>(5) 硫酸混液 50 ml, 三塩化チタン溶液 3 ~ 4 ml を加えたのち、ただちに時計ざらを覆い、軽くかき混ぜ 3 分間放置する。</p> <p>(6) 試料溶液にスターラーを入れマグネチックスターラーで約 5 分間かき混ぜ過剰の三塩化チタンを酸化する。</p> <p>(7) 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 (0.1%) 0.5 ml を加え、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。 溶液の紫色が 30 秒間持続する点を終点とする。</p> <p>(8) 次の式からウラン含量を求める。</p> $\text{ウラン(\%)} = \frac{V \times F \times 10}{W} \times 100$ <p>V: <math>K_2Cr_2O_7</math> 標準溶液 (<math>\frac{N}{20}</math>) 所要量 (ml) F: <math>K_2Cr_2O_7</math> 標準溶液 (<math>\frac{N}{20}</math>) 1 ml 当りのウラン量 (mg)    W: 試料採取量 (mg)</p>	

## 5. 解 説

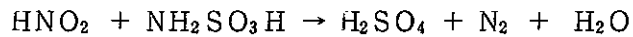
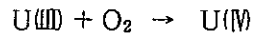
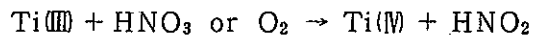
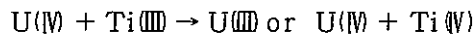
## (1) 本法は

1) CACTUS : No 1 (1964)

2) 東海事業所技術報告N841-72-24 (1972)

にもとずき作成した。

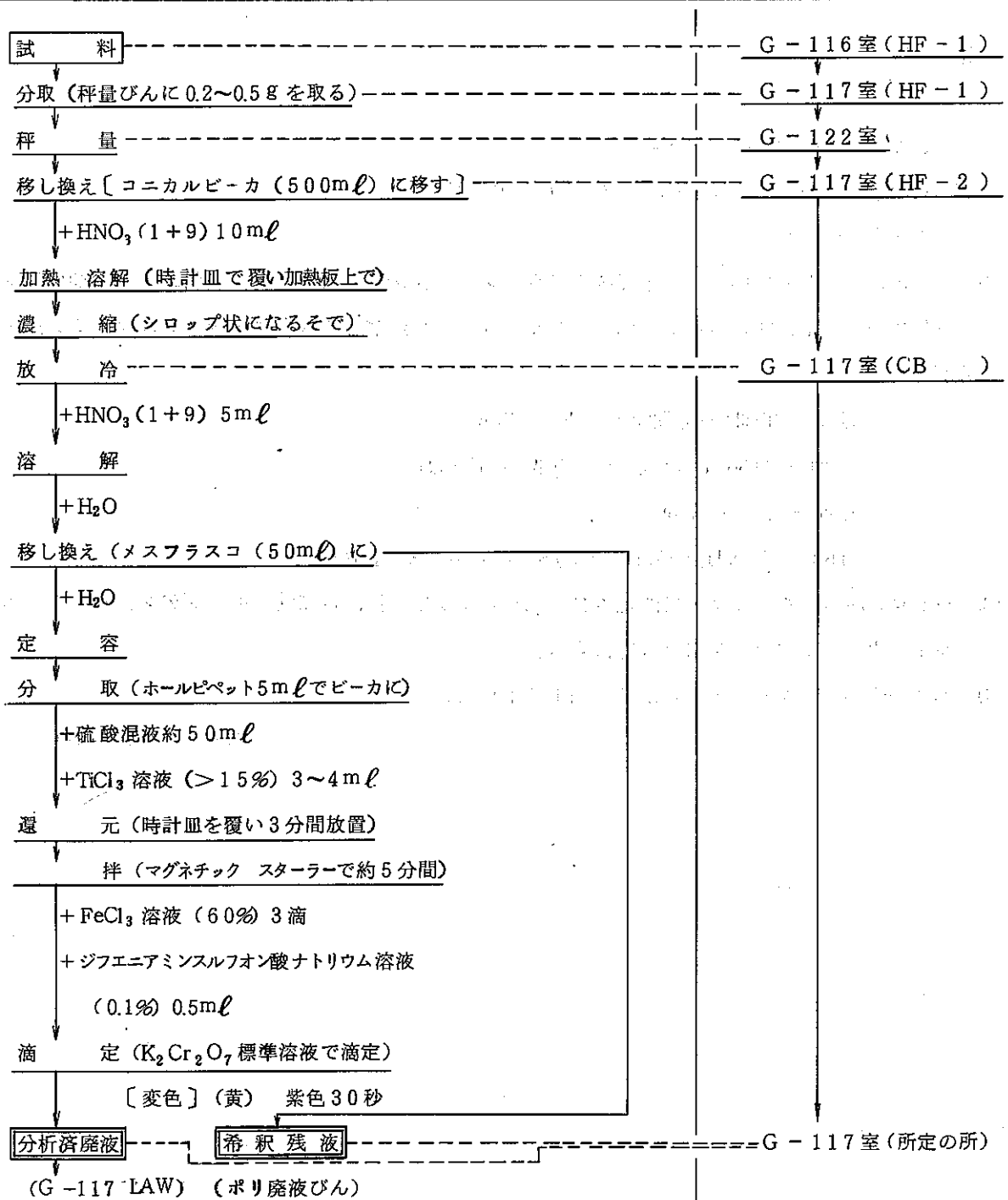
- (2) 本法における還元反応は、硫酸混液中でウランはチタン(III)で還元され、過剰のチタン(III)は硝酸と空気でチタン(IV)に酸化される。硝酸が還元されてできた窒素の低次酸化物はスルファミン酸で分解される。



- (3) 重クロム酸カリウムによって酸化される元素および化合物、特に鉄、モリブデン、バナジウム、プルトニウム、ヒドラジンなどは妨害する。
- (4) 本法の概要をフローシートにより、図1に示した。

(作成 和地 勇)





計算式

$$U (\%) = \frac{V \times F \times 10}{W} \times 100$$

ただし、 $V = K_2Cr_2O_7 (N/20)$  所要量 (ml)  
 $F = K_2Cr_2O_7 (N/20)$  1ml当りのウラン量 (mg)  
 $W =$  試料秤取量 (mg)

図1 UO<sub>3</sub> 中のウラン含量分析法 (容量滴定法)

## 2.2 三酸化ウラン中の硝酸根の分析方法 (A法)

〔水浸出・pH測定または中和滴定法〕

## 1. 要 旨

試料を水でリーチングしたのち、pH値を測定しこのpH値より硝酸濃度を計算する。もしpH値が1以下の場合、水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し硝酸濃度を求める。

## 2. 適用範囲

本法は再処理主工場で製造される三酸化ウラン中の硝酸根の分析法（簡易法）として適用する。なお、本法はウランランに適用し、ホットランの分析試料については別途検討する。

## 3. 試薬・機器

## (1) 水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N)

## 1) 水酸化ナトリウム標準溶液の調製方法

- ① 水酸化ナトリウム原液：三角フラスコ（容量500ml）に水酸化ナトリウム200gと水200mlを入れ溶解する。スズハクで包んだ共栓で密栓して数日放置したのち、沈殿物を底に沈ませて、その上澄液を用いる。
- ② 炭酸ガス不含有水：加熱煮沸を30分間行ない水中の炭酸ガスを追い出し、水で冷却して直ちに使用する。
- ③ 水酸化ナトリウム原液6.5mlを炭酸ガス不含有水で1ℓに希釈する。溶液は空気中の炭酸ガスを吸収して力価が変動するため、栓にはソーダアスベストの吸接管を付けて使用する。
- ④ スルファミン酸標準溶液 (0.1N)：スルファミン酸 (JIS 標準試薬) を真空硫酸デシケータ中で48時間乾燥し、その9.7gを天秤に用いてメスフラスコ（容量1ℓ）に秤りとり少量の水で溶解したのち、水を加えて正しく1ℓに希釈する。

$$\left[ \text{スルファミン酸標準溶液 (0.1N) の力価} \right] = \left[ \frac{\text{シュウ酸ナトリウム採取量 (g)}}{1.2607} \right]$$

- ⑤ フェノールフタレイン溶液 (0.1%)：フェノールフタレイン0.1gをエチルアルコールに溶解し100mlとする。

## 2) 標準溶液の標定方法

スルファミン酸標準溶液 (0.1N) 25mlをホールピペットを用いてコニカルビーカー（容量300ml）にとり、炭酸ガス不含有水約150mlを加える。次にフェノールフタレイン溶液 (0.1%) 3滴を加えたのち水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N) で滴定する。終点は赤色となる

$$\left[ \begin{array}{l} \text{水酸化ナトリウム} \\ \text{標準溶液 (0.1N) 力価} \end{array} \right] = \frac{\left[ \begin{array}{l} \text{スルファミン酸標準} \\ \text{溶液 (0.1N) 力価} \end{array} \right] \times \left[ \begin{array}{l} \text{スルファミン酸標準溶液} \\ \text{(0.1N) 採取量 (ml)} \end{array} \right]}{\left[ \begin{array}{l} \text{水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N)} \\ \text{消費量 (ml)} \end{array} \right]}$$

(2) メチルレッド溶液 (0.1%) ; メチルレッド 0.1 g をエチルアルコールに溶解し、100 ml とする。

(3) PH 計

4. 操 作

操 作 手 順	備 考
<p>(1) 試料を上ざら直示天秤で 2.0 g はかりとり、ビーカー (容量 100 ml) に移す。</p> <p>(2) 水 50 ml を正しく加えたのちスターラーを入れ、時計ざらで覆いマグネチックスターラーで約 5 分間かき混ぜる。</p> <p>(3) 約 5 分間放置し、三酸化ウランが沈降したのち上澄の pH 値を測定する。</p> <p>(4) 操作(3)で pH 値が 1 以下の時はビーカー (容量 100 ml) に上澄液を正しく 5 ml とり、水で約 40 ml に希釈したのち、メチルレッド溶液 (0.1%) 2~3 滴を加え、水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N) で滴定する。 溶液が赤色から黄色になった点を終点とする。</p> <p>(5) 次の式から硝酸根の含有率を求める。</p> <p>(1) pH 値が 1 以上の場合は 図 2.2.2 のグラフから求める。</p> <p>(2) pH 値が 1 以下の場合は</p> $\text{NO}_3(\%) = \frac{\text{硝酸濃度} \times 50 \times 0.062}{\text{試量採取量(g)}} \times 100$	

## 5. 解 説

(1) 本法は

高木誠司 ; 定量分析の実験と計算, 2巻, 3巻 (1950)  
にもとずき作成した。

(2) 本法は, 試料をリーチングしたのち pH 測定および  $H^+$  濃度を求めたのち計算により間接的に硝酸根を求め定量する簡易法である。

(3) 容量滴定法により求める硝酸根の計算式は次のようにして求める。

1) 始めに硝酸濃度を求める。

硝酸濃度を  $N_2$  とすると

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2 \text{ により}$$

$$N_2 = \frac{N_1 \times V_1}{V_2}$$

2) 次に硝酸根の含有率を求める。

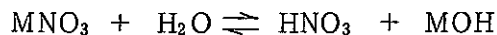
NaOH  $\equiv$  HNO<sub>3</sub>  $\equiv$  1 当量であるから

$$1N \cdot NaOH \ 1000cc \equiv 1N \cdot HNO_3 \ 1\ell \equiv 62g \ NO_3 \text{ になる。}$$

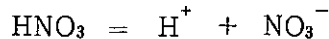
$$NO_3(\%) = \frac{\text{硝酸濃度}(N_1) \times \text{リーチング液量}(ml) \times 0.062}{\text{試料採取量}(g)} \times 100$$

(4) pH 計で測定して得た結果から硝酸濃度を求める計算例を次に示す。

水中に存在する硝酸塩は解離して



さらに水中での硝酸は次式のように解離する。



pH は次の様に定義される。ただし硝酸の解離を 100% とした。

$$pH = \log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

試料 2g を採取して pH が 4.7 の場合の計算例

$$\begin{aligned} \log [H^+] &= -\log 4.7 = -\log (5 - 0.3) \\ &= -\log 5 + 1.995 \\ &= 1.995 \times 10^{-5} \text{ g ion}/\ell \\ &= 2 \times 10^{-5} [H^+] / \ell \end{aligned}$$

抽出液量は50 mlであるから、50 ml当りのH<sup>+</sup>イオンの量は

$$2 \times 10^{-6} \times \frac{5 \phi}{100 \phi} = 1 \times 10^{-6} \text{ g ion}/50 \text{ ml}$$

硝酸イオンの量は（硝酸根の分子量62）

$$1 \times 10^{-6} \times 62 = 6.2 \times 10^{-5} \text{ g NO}_3^- / 50 \text{ ml}$$

試料1 g 当りの硝酸イオンの量は

$$\frac{6.2 \times 10^{-5}}{2} = 3.1 \times 10^{-5} \text{ (g/g)}$$

$$3.1 \times 10^{-5} \text{ (g/g)} = 31 \text{ ppm} \quad 0.0031\%$$

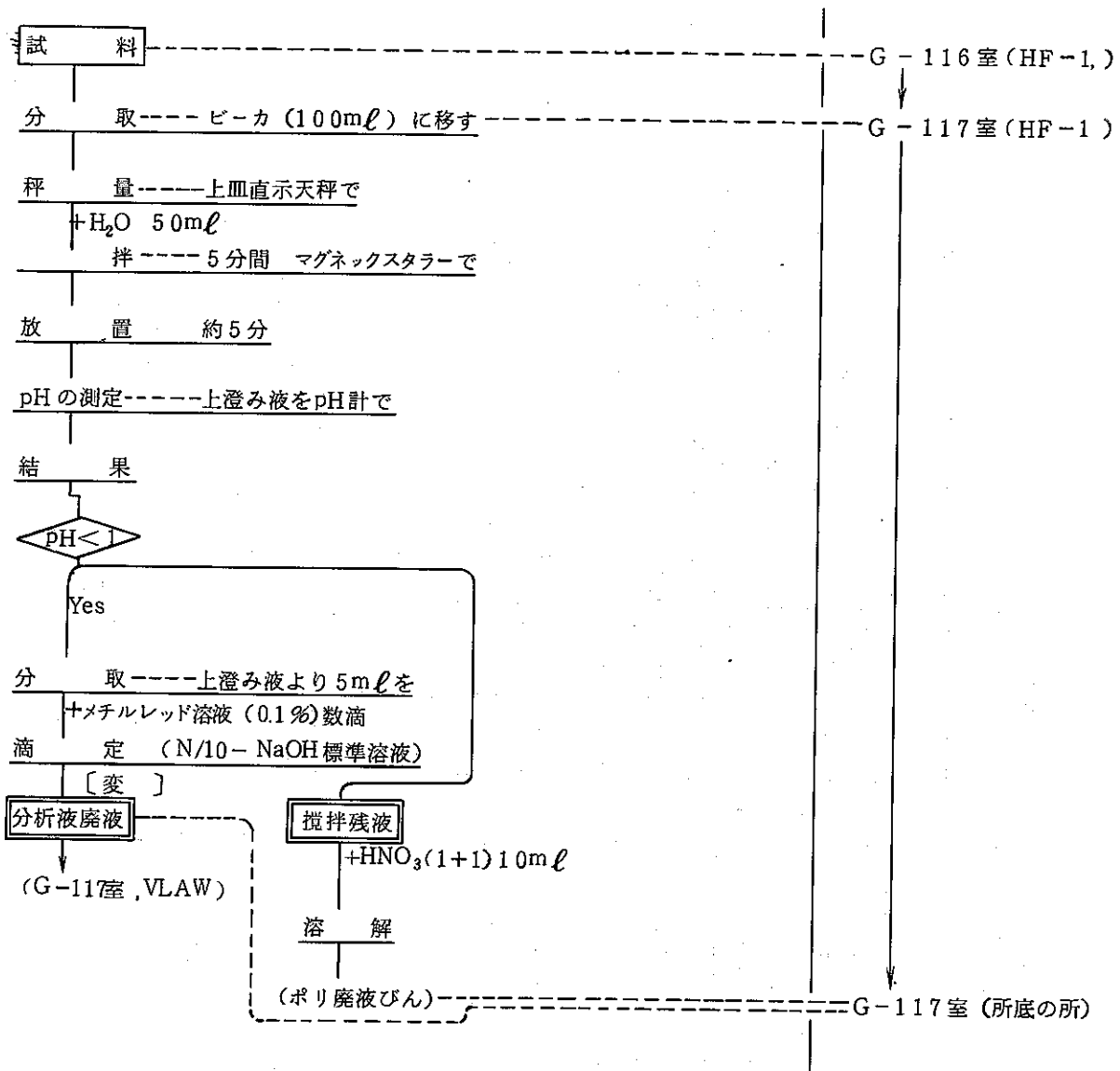
試料中の硝酸根の含有率は0.0031%である。

（目標仕様は0.01% 以下）

- (5) 図1にUO<sub>3</sub>中の硝酸根の分析法フローシートを示す。  
 (6) 求めたpHの値より硝酸塩濃度を図2を使用して求められる。

（作成 和地 勇）





計算式 Ws = 試料採取量 (g)

$$(PH < 1.0 \text{ のとき}) \text{ NO}_3 (\%) = \frac{N \times 50 \times 0.062}{W_s} \times 100 \quad N = \text{硝酸濃度}$$


---

(PH > 1.0 のとき) 別図 2 より求める

図1 三酸化ウラン中の硝酸根の分析方法  
(水浸出・pH測定, 中和滴定法)



## 2.3 三酸化ウラン中の硝酸根の分析方法 (B法)

[ 水浸出・硝酸イオン電極測定法 ]

### 1. 要 旨

試料に水を加え、硝酸根を水に抽出し、水酸化ナトリウムを加えて、共存するウランを沈殿させ、遠沈後、硝酸イオン電極を用いて、電位を測定し硝酸根を定量する。

### 2. 適用範囲

本法は、再処理工程で製造される三酸化ウラン試料中の硝酸根の分析法に適用する。

なお、本法はウランランに適用し、ホットランの分析試料については別途検討する。

### 3. 試薬・機器

(1) 水酸化ナトリウム溶液(16%) : この溶液の規定度は、約4Nである。

(2) 硝酸イオン標準原液 (2500 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> μg / ml)

100℃で3時間乾燥した硝酸カリウム4.077gをメスフラスコ(容量1ℓ)にとり少量の水で溶解したのち水を標線まで正しく加える。この溶液1mlは、硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)2500μgを含有する。

(3) 硝酸イオン標準溶液 (250~25000 μg/100ml)

使用に先だち硝酸イオン標準原液(2500 μg/ml)を用いて、正しく10, 100, 1000倍希釈溶液を調製する。この溶液の100ml中には硝酸イオンとして25000, 2500, 250μgを含有する。

なお、調整後のアルカリ濃度を統一するため、希釈後の水酸化ナトリウム濃度が0.1Nになるよう水酸化ナトリウム溶液(16%)を加える。

(4) 遠心分離器国産株式会社製、型式 H5-A1型

内径30m/m, 外径35m/m, 全長96m/m, 容量60ml,

ポリエチレン製の遠沈管の使用可能なもの。

(5) ホットプレート

(6) 天秤 : 最少目盛0.01gのもの。

(7) イオンメーター・電極

1) イオンメーター : 東亜電波社製、型式 HM-18A型

最少目盛 1mVまで読み取れるもの。

2) 電 極

イ 硝酸イオン電極 : コーニング社製、硝酸イオン電極、カタログ番号476134

□ 比較電極：東亜電波社製，型式 GCT-155 型

使用に先立ち電極は，硝酸イオン標準溶液 ( $2.5 \text{ NO}_3^- \text{ } \mu\text{g}/\text{ml}$ ) 中に 1 時間以上浸しておく。

また，硝酸イオン電極については，使用後水で十分洗浄したのち，直立の状態として表面を乾燥させておく。

#### 4. 操 作

操 作 手 順	備 考
(1) 試料を 20 g 採取し，ビーカー (容量 200 ml) へ移す。水 100 ml を正しく加え，攪拌を行なう。	(1) 攪拌により硝酸イオンを水中に抽出する。
(2) ホットプレート上で，10 分間 50～60℃ に加温する。	
(3) 約 5 分間放置した後，上澄液を約 50 ml 採取し毎分 3000 回転で 3 分間遠沈を行なう。	(3) 沈殿は，硝酸で溶解後 U 廃液ビンにする。
(4) ホールピペット (容量 25 ml) を用いて上澄液を分取し，水酸化ナトリウム溶液 (16%) 2.5 ml を加える。	(4) 水中に溶解している $\text{UO}_2^{2+}$ を除去するため水酸化ナトリウム溶液を加える。
(5) ホットプレート上で 10 分間 50～60℃ に加温する。	
(6) 約 5 分間放置した後，口過を行なう。ロートと口紙を数回水で洗浄し，口液をメスフラスコ (容量 100 ml) に移し，正しく標線まで水を加える。	(6) 口過残は硝酸で溶解後 U 廃液ビンにする。
(7) 溶液の適量をビーカー (容量 50 ml) に移し，電極を浸しマグネチックスターラでゆるやかに攪拌しながら 30 秒以上放置したのち指示が安定したら電位を読み取る。	
(8) あらかじめ作成してある検量線から硝酸イオン濃度を換算し求める。	
(9) 次式によって硝酸根量を計算する。 $\text{NO}_3^- (\text{ppm}) = \frac{W_{\text{NO}_3^-} \times 4}{W_s}$	

$W_s$ : 試料採取量 [g] $W_{NO_3^-}$ : 検量線より読みとった 硝酸根量 [ $\mu$ g]	
---	--

## 5. 検量線の作り方

硝酸イオン標準溶液 (25000, 2500, 250  $NO_3^-$   $\mu$ g/100 ml) の3種類について、本法操作 2.3.4(7) に従って各硝酸イオン濃度の電位を測定し、硝酸イオンと電位の関係線を作り検量線とする。

## 6. 備考

(1) 本法は、

- イ. JIS K0104 : 排ガス中の窒素酸化物分析法
- ロ. 安盛善一他 : 硝酸イオン電極によるニトロ化液中の硝酸の定量  
分析化学 22 1069 (1973)
- ハ. コーニング社技術資料 No.6

(2) 硝酸イオン電極について説明

イ. 測定原理 液状イオン交換膜方式

ロ. 仕様

動作濃度範囲  $10^{-9} \sim 10^{-6}$  モル ( $KNO_3$  中)

直線応答範囲  $10^{-1} \sim 10^{-5}$  モル ( $KNO_3$  中)

有効pH範囲 pH 2.5 ~ 10 ( $10^{-2}$  モル  $KNO_3$  において)

温度範囲  $0 \sim 50^\circ C$

選択度順位  $ClO_4^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > HCO_3^- > Ac^- > SO_4^-$  の順位である。 $NO_3^-$  を測定する場合、 $ClO_4^-$  および  $I^-$  は妨害すると考えられるが、 $UO_3$  製品中にこれらのイオン量は少なく問題はない。

また、陽イオンには応答しない。

ハ. 構造 (図1参照)

本電極の下部全体をねじると電極が分解できるようになっている。

知覚末端キャップは電極胴部をねじって取はずし取替えられる。しかし、キャップの取替えが必要とならない限り故障の原因となるので分解したりセラミック膜に手を触れないようにする。

内部の補助電極はガラスと合成樹脂で構成され、電極の上部へねじ込むようになっている。電極を組込む時、電極の下部へ入りこんだ空気の泡がセラミック膜または内部の銀製のリード線に付着しておれば、補助電極を指で強くはじいて、上部の補助電極の浮き上らせる。



取替用の新しい補取電極は、取付位置へねじ込むだけで簡単に取付けることができる。

イオン交換剤は、膜を取替える必要なしに補充できるように設計されており、電極に追加する交換剤の量は測定に大きな影響を与える。多すぎた場合には、内部の液間が不安定となり、知覚セラミックを通過する交換剤の流量が過度となり性能が減少する。また、交換剤は電極の基部のセラミックを通過するので反復性がおとろえ、常時雑音が発生した場合交換剤 0.4 ml をガラス製注入器（メタノールで洗浄し、空気で乾燥しておいたもの）を用いて注入する。

## ニ．使用上の注意

イ) 電極を新しい試料に浸漬する以前に、その試料の一部を用いて、電極を洗浄する。試料が変る場合は、さらに電極を水で洗浄し、電極に付着している試料を拭き取る。この際セラミックセンサーに触れないよう十分に注意すること。

ロ) 硝酸イオンの濃度の差度が 10 倍以下の溶液にあつては 60 秒以下で、測定中の攪拌は、電極対の液面における流動電位によりノイズを発生し読取りの不安定となる。

ハ) 電極に交換剤が注入されている場合には、常に直立の姿勢で貯蔵し、24 時間以上水性の媒質に接触していると電極の応答力が低下するので乾燥させておく必要がある。

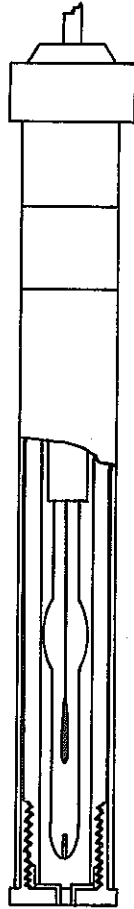
電極を溶液内に漬けておくときは、電極内は常に交換剤を入れておき、長時間貯蔵する時は、木綿を先端にかぶせた棒で交換剤を十分に拭き去っておく、この際知覚セラミックのプラグ位置を動かさないよう注意深く取扱う。

ニ) 性能低下の原因の一つとして、補助（比較）電極の液面の交換剤による汚染がある。このため、補助電極が硝酸イオンにより電位を生じ、イオン電流の電位を部分的に消去することがある。この現象を除去するため、補助電極を外部よりメタノールで洗浄する。また性能低下の比較材料として、毎日一定標準溶液に対する電位を測定し作図して見るのも一法である。

(3) 図 2 に検量線の 1 例を示す。

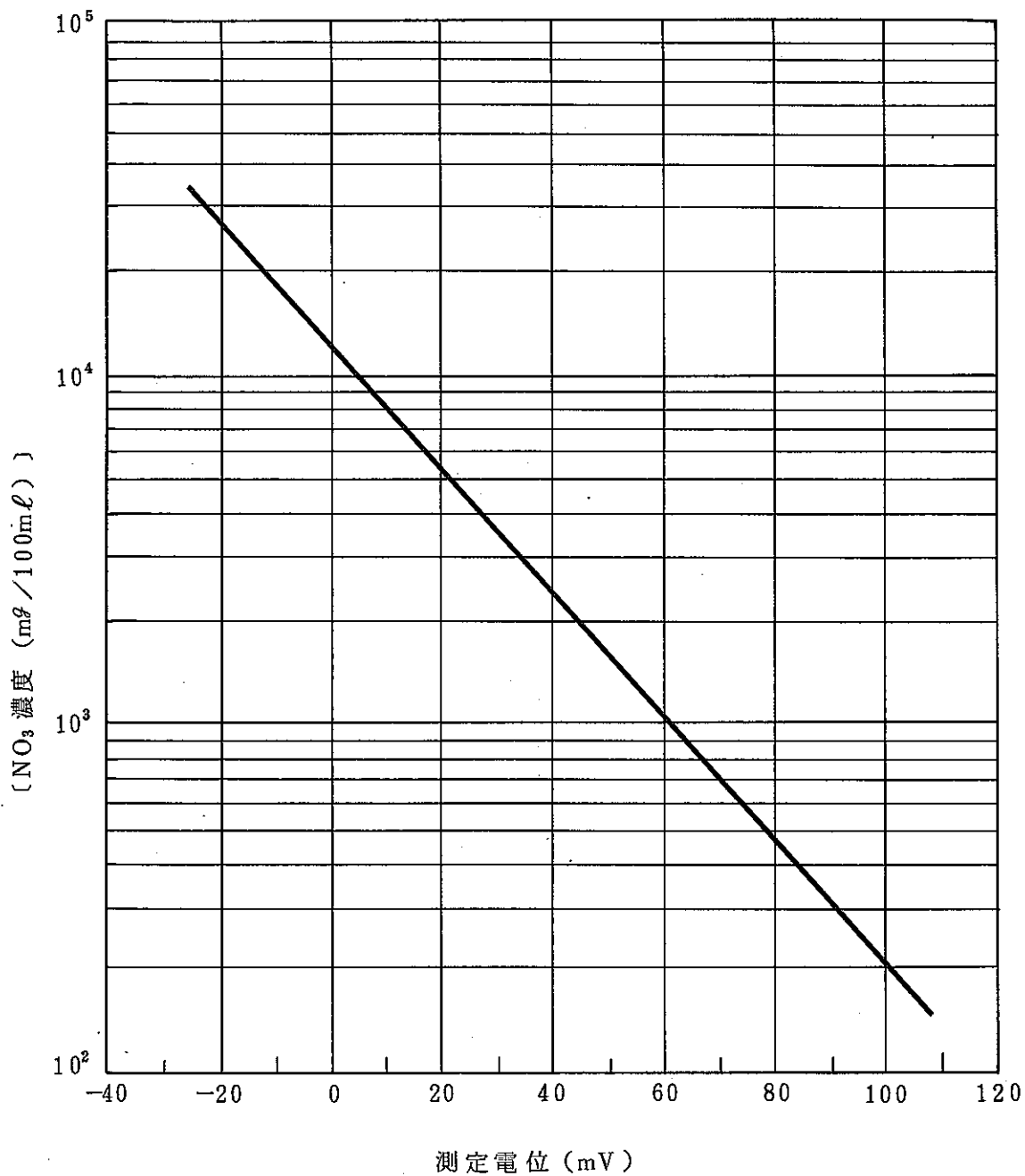
(4) 図 3 に本法の分析フローシートを示す。

(作成 寺門弘夫, 平尾盛博)



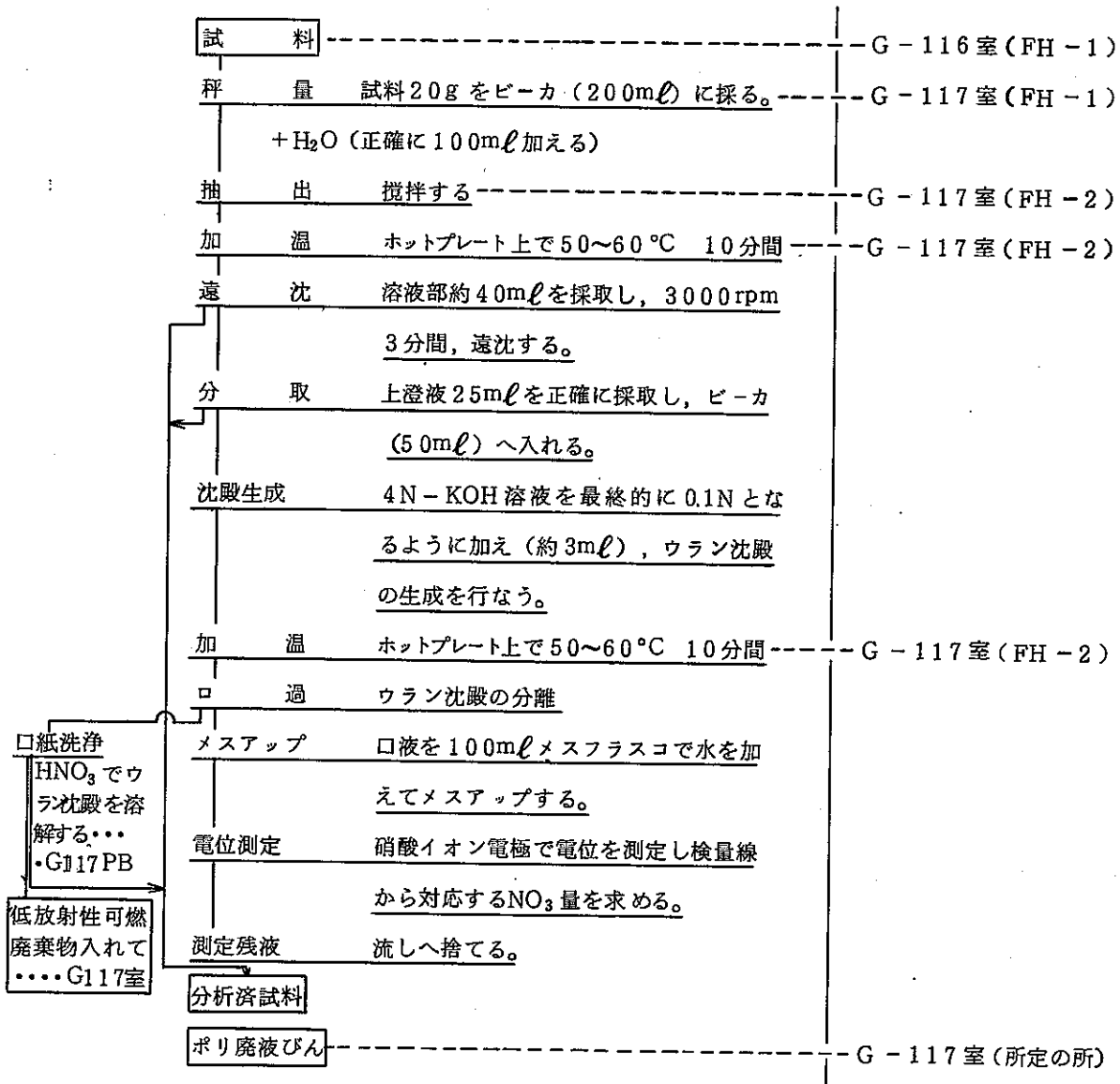
- プラグ……………標準PH入力端子  
 ケーブル……………同軸 長さ：75 cm  
 キャップ……………テフロン  
                   直径：19 mm 長さ：18 mm  
 ボデー……………テフロン—ガラス製  
                   長さ：124 mm 直径：16 mm

図1 硝酸イオン用液状イオン交換膜電極



測定条件 KOH (0.1 N) 溶液  
測定温度 24℃ (室温)

図2 検量線の例



[ 計算式 ]

$$\text{硝酸根量 (ppm)} = \frac{W_{\text{NO}_3} \times 4}{W_s}$$

W<sub>s</sub> = 試料採取量 (g)

W<sub>NO<sub>3</sub></sub> = 検量線より読み取った硝酸根の量 (μg)

図3 UO<sub>3</sub>中の硝酸根の分析法(硝酸イオン電極法)

## 2.4 三酸化ウランのタップ密度測定法

〔自然落下タップ法〕

## 1. 要 旨

試料を試料管に採取し、試料管をタップ密度装置に取付け自然落下させた後、試料管内の試料の重量と容積を測定し、タップ密度を求める。

## 2. 適用範囲

本法は、再処理工程で製造される三酸化ウランのタップ密度の測定法に適用する。  
なお、本法はウランランに適用しホットランの分析試料については別途検討する。

## 3. 機 器

- (1) タップ密度装置 : 本装置は、自製したものである。落下板は試料管を6本まで取付けることが可能であり、その心棒にはストッパーで落下高さが定められてあり、その位置まで、手操作で落下板を持上げ自然落下させる装置。(図1参照)
- (2) 天 秤 : 読取り限度 10 mg
- (3) 試 料 管 : 20 ml メスピペットをガラス細工で製作する。(図2参照)  
寸 法 内径10φ × 長さ約150 mm  
材 質 硬質ガラス
- (4) バイブレータ付スプーン : メトラー社製
- (5) ロ ー ト : 材 質 硬質ガラス製, 直径32 mm

## 4. 操 作

操 作 手 順	備 考
(1) 空試料管にゴム栓をしてその重量 (Wg) を秤量する。	(1) 秤量はビーカー等を使用し、その中に試料管を入れて秤量すること。
(2) 試料を試料管に管容積で6~7 ml 採取し、ゴム栓で密封する。	(2) 試料採取は、バイブレータ付スプーンおよびロートを使用すること。
(3) 試料管の全重量 (W'g) を秤量し、試料の重量 (Sg) を求める。	(3) 秤量は1に準ずること。
(4) 試料管をタップ密度装置に取付け手操作により、	

操 作 手 順	備 考
所定の高さ(約5 cm)から30回自然落下させる。 (5) 充填された試料管内の試料容積 (cm <sup>3</sup> ) を読み取る。	(5) 試料容積の読み取りに関して、 表 2.4 を参照すること。

## 5. 計 算

$$S = W' - W$$

$$D = \frac{S}{V}$$

ここで

- S : 試料の重量 (g)  
 W' : 試料管全重量 (g)  
 W : 空試料管重量 (g)  
 V : 管内試料容積 (cm<sup>3</sup>)  
 D : タップ密度 (g/cm<sup>3</sup>)

## 6. 機器の補正

## タップ密度試料管の補正

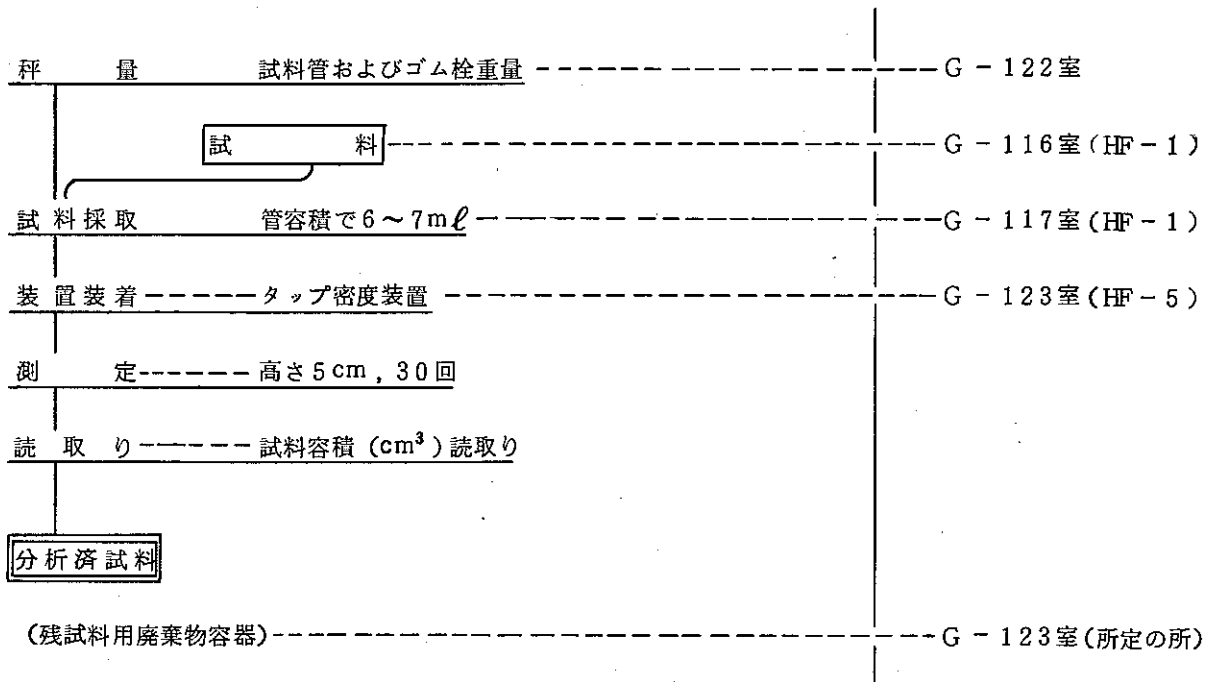
試料管は自製するため図 2 に示すその値について補正する必要がある。補正值は各試料管により異なるのであらかじめ x を次の方式によって補正定数を測定する。

乾燥した試料管を秤量し、水を x の目盛まで正確に入れる。その後秤量し計算によって水の重量を求め、その時の水温の密度で除した値を補正值(x)として使用する。

## 7. 解 説

1. 本法は、  
密充填密度測定法にもとづき作成した。
2. 実際に使用している試料管の補正值(x)を表 1 に示す。
3. 図 3 に UO<sub>3</sub> のタップ密度測定法フローシートを示す。

(作成 桜井 寛)



計算式

$$\text{タップ密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{試料重量 (g)}}{\text{試料容積 (cm}^3\text{)}}$$

図3 UO<sub>2</sub>中のタップ密度の測定法 (自然落下タップ法)

表 1 試料管の補正值

試料管番号	補正值 (2)
1	1.03
2	1.20
3	1.21
4	1.14
5	1.23
6	1.01
7	1.24



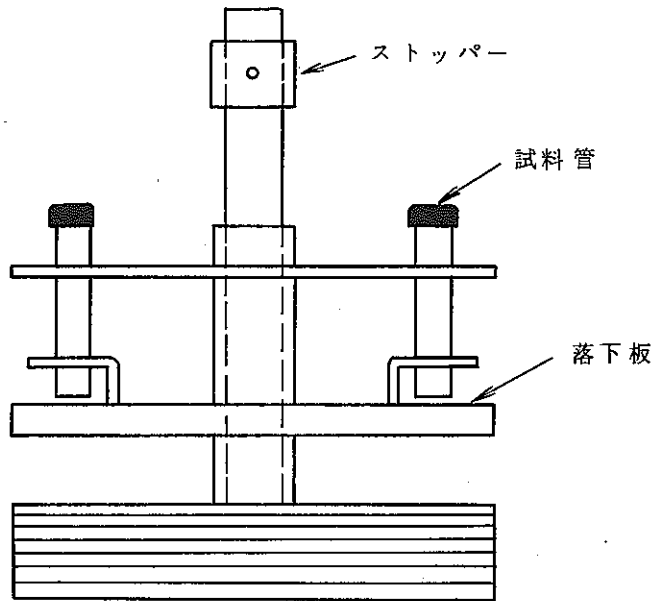


図1 タップ密度装置概略図

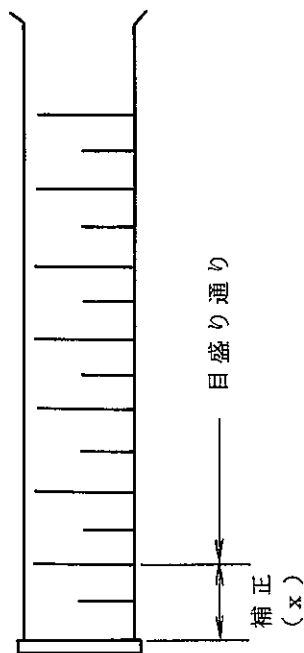


図2 試料管概略図

## 2.5 三酸化ウラン中の水分の分析方法 (A法)

〔乾燥重量法〕

## 1. 要 旨

試料を110℃の恒温空気乾燥器中で3時間乾燥し恒量としたのち、乾燥前の重量と乾燥後の重量の差から水分を定量する。

## 2. 適用範囲

本法は再処理主工程で製造される三酸化ウラン試料中に0.1%以上の水分を含有する試料に適用する方法であるが、0.1%以下の水分を含有する試料の場合はクーロメトリー法(B法)に従って測定を行なう。

なお本法は、ウランランに適用し、ホットランの分析試料については別途検討する。

## 3. 試薬および装置

- (1) 天 秤 ; 最小目盛0.0001gのもの
- (2) 天 秤 ; 最小目盛0.01gのもの
- (3) 恒温空気乾燥器 ; 110 ± 5℃に設定したもの
- (4) デシケーター ; 乾燥剤はシルカゲルを入れたもの
- (5) 秤量びん ; 50φ × 30 mm ガラス製

あらかじめ110 ± 5℃に設定してある恒温空気乾燥器中で恒量に達するまで加熱し、デシケーター中で放冷しておく。

## 4. 操 作

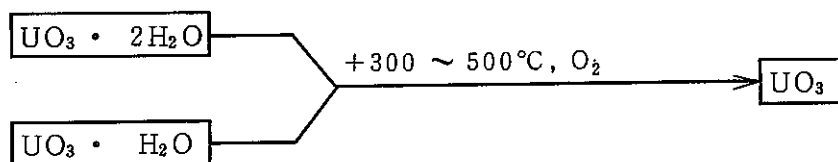
操 作 手 順	備 考
(1) 試料をあらかじめ秤量してある秤量びんに約5g採取する。 (2) 秤量びんをデシケーター中に入れ、天秤室に運び全重量を0.0001gの桁まで秤量する。 (3) 秤量びんを恒温空気乾燥器に入れ、秤量びんのふたを半開きにする。 (4) 110 ± 5℃の恒温空気乾燥器で3時間乾燥する。	

操 作 手 順	備 考
<p>(5) 乾燥後、秤量びんをデシケータ-中に移し入れ 30 分間放冷する。</p> <p>(6) 秤量びんの入ったデシケータ-を天秤室に運び全 乾燥重量を 0.0001g の桁まで秤量する。</p> <p>(7) 再び秤量びんを 110 ± 5℃ の恒温空気乾燥器に 入れ、30 分間乾燥する。秤量びんのふたは半開き にしておくこと。</p> <p>(8) 乾燥後、秤量びんをデシケータ-中に移し入れ、 30 分間放冷する。</p> <p>(9) 秤量びんの入ったデシケータ-を天秤室に運び、 再び全乾燥重量を 0.0001g の桁まで秤量する。</p> <p>(10) 乾燥重量が恒量であったならば次式によって水分 量を計算する。</p> $\text{水分(\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W} \times 100$ <p>ただし</p> <p>W = 試料採取量 (g)</p> <p>W<sub>1</sub> = 乾燥前の重量(g)</p> <p>W<sub>2</sub> = 恒量時の重量(g)</p>	<p>10) 前回秤量した時と重量が±0.0005 g ならば恒量とする。</p>

## 5. 解 説

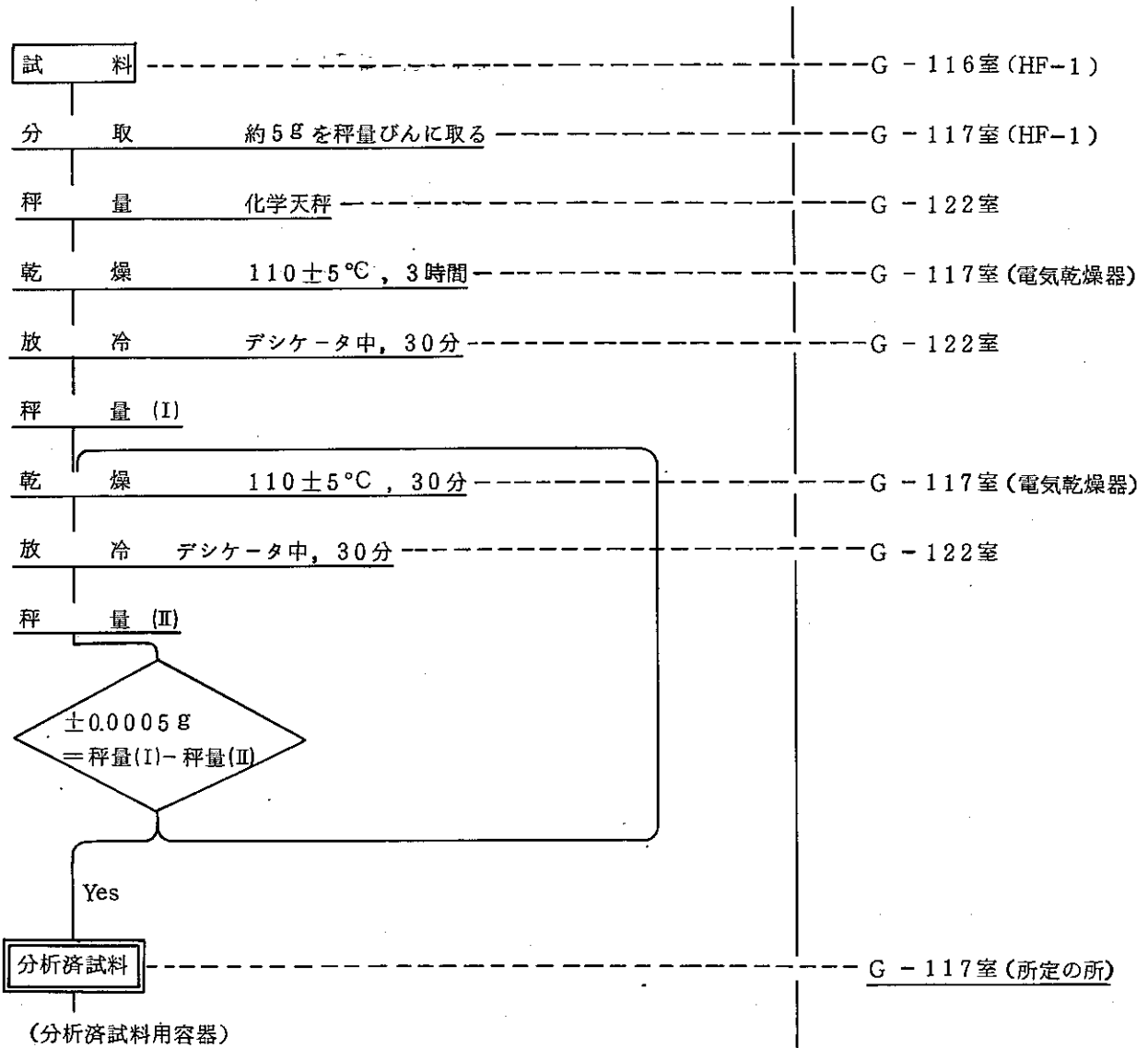
(1) 本法は、

高木誠司 ; 定量分析の実験と計算(1), 共立出版 ( 1950 ) にもとずき作成した。

(2) UO<sub>3</sub>は水酸化物としてUO<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O, UO<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O および UO<sub>3</sub>・ $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O の3種が存在する。これら3種の水酸化物は、酸素通気中で高温に加熱することにより、H<sub>2</sub>OがはずれUO<sub>3</sub>となる。本法で操作する 110℃ で加熱してもいづれのH<sub>2</sub>Oもはずれないものと考えられる。

(3) 本法の分析フローシートを図1に示す。

(作成 池田 久)



[計算式]

$$\text{水分 (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W} \times 100$$

W<sub>1</sub> = 乾燥前重量 (g)

W<sub>2</sub> = 恒量時の重量 (g)

W = 分析試料採取量 (g)

図1 UO<sub>3</sub>中の水分の分析法 (乾燥重量法)

## 2.6 三酸化ウラン中の水分の分析方法 (B法)

〔クーロメトリー〕

## 1. 要 旨

試料を窒素気流中 300～400℃で加熱する。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りんに吸着させる。吸着した水分を電気分解し、その時の電解電流から水分を定量する。

## 2. 適用範囲

本法は再処理主工程で製造される三酸化ウラン中の水分の分析方法に適用する。

本法の適用範囲は 20～1,000 μg の水分の定量に適用できる。また試料 2g を用いれば 10ppm までの水分を定量することができる。

なお、本法はウランランに適用し、ホットランの分析試料については別途検討する。

## 3. 試薬・装置

(1) 窒素ガス：五酸化りんで水分を除去して使用する。

(2) 水分分析装置：CEC 製固体水分分析計 321A 型

(3) ボット：ニッケル製、大きさ 33 mm × 13 mm × 8 mm

あらかじめガスバーナーで加熱し水分を除去し、五酸化りんデシケータ中で 30～60 分間放冷しておく。

## 4. 操 作

操 作 手 順	備 考
(1) 窒素ガスの流量を 125 ml/min, 圧力 0.3 kg/cm <sup>2</sup> に調整し 1 時間放置して装置内の水分を除く、この間加熱管を 400℃ に 10 分間づつ数回加熱し、10 分間測定して 2 カウント/分以下になるまで行なう。	(1) 温度設定つまみおよび加熱時間設定つまみの位置は図 2.6.2 水分計の略図参照のこと。 ・測定前に Zero の設定つまみを押し測定時間を OFF にして 0.1 μg/sec, つづいて測定時間を ON にし 1 count/10 sec になるよう調整する。

操 作 手 順	備 考
(2) 試料 0.1～2g をボート にすばやくはかりとり、窒素ガスを流したままの状態 で試料挿入口を開き、ボートをすばやく加熱管の中央部に入れ、挿入口を閉じる。	(2) 一時に多量の水分が放出されると電極上の五酸化りんが溶け、測定が不可能となることがある。このため採取した試料中の水分が 1,000 μg 以下になるよう試料をはかりとる。
(3) 試料を 300～400℃ に加熱し、電解電流の測定を開始する。	(3) 3～5分間で 300～400℃ に達するよう加熱する。急速に加熱すると一時に水分が放出され、カウンターの指示が不正確になる。これらの条件を満たす設定つまみ位置は温度設定 3.2 目盛、時間設定 15 分である。
(4) 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。	(4) 15 分間で水分の放出が完了しない場合は、カウントに指示が 2 カウント/分以下になるまで加熱をつづける。
(5) (2)以下の操作に従って試料の分析に要した時間および温度条件で空実験を行なう。	(5) 空実験値は 100 カウント以下である。

## 5. 計 算

次式により水分を求める。

$$\text{水分} = \frac{A - B}{W} \times 10^{-5}$$

A : 測定値 (カウント)

B : 空実験値 (カウント)

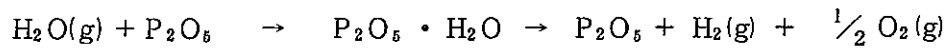
W : 試料量 (g)

## 6. 解 説

(1) 本法は

① JAERI 4055 二酸化ウランの分析 (1970年)

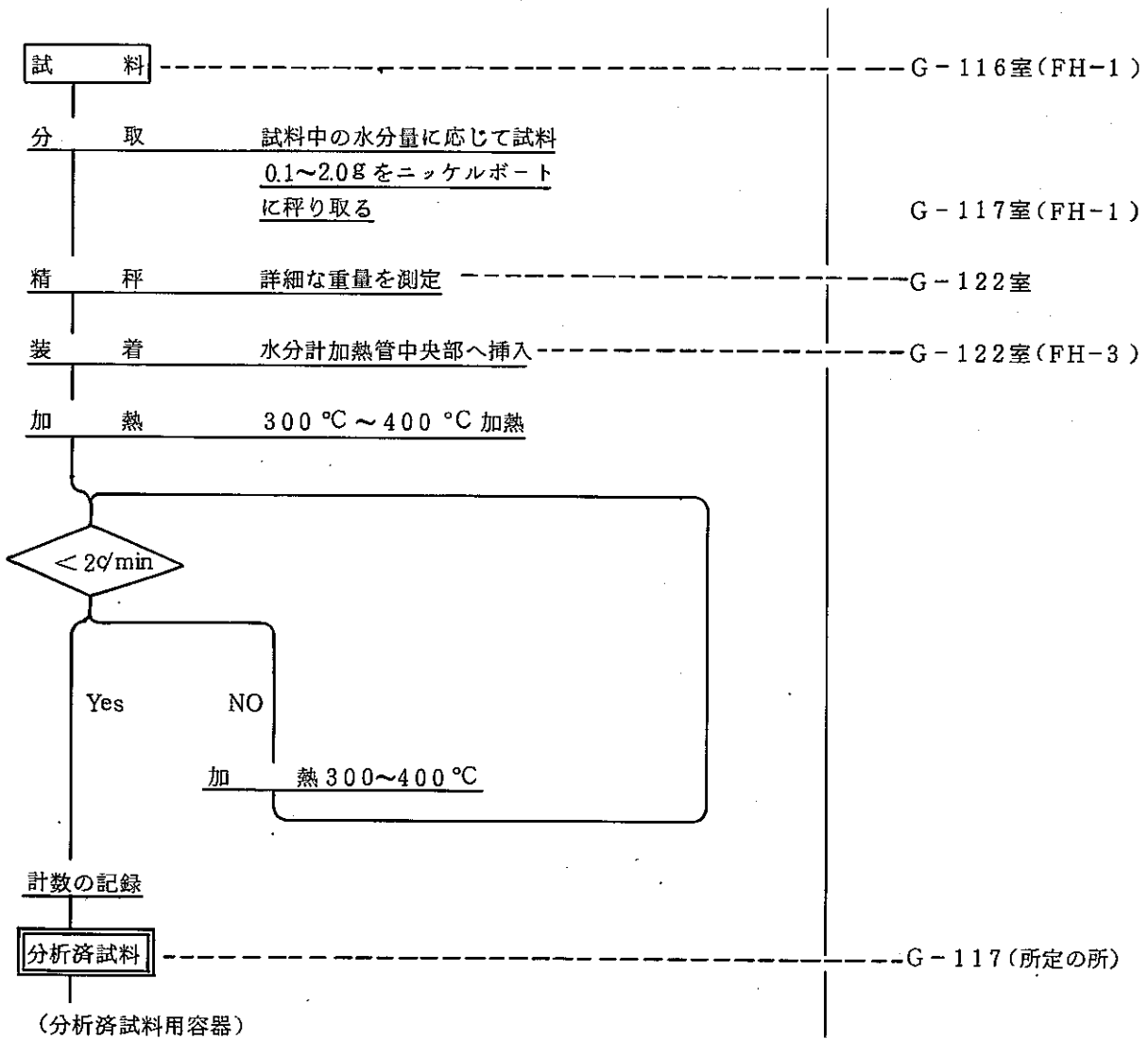
- ② 東海事業所報告N841-74-52 (1974) 酸化ウラン粉末、ペレットおよび燃料ピンの水分の分析にもとづき作成した。
- (2) この方法は五酸化りんに吸着した水を一定電圧で電解し、そのときの電解電流から水分を定量するもので、次のように表わすことができる。



- (3) 試料の採取は大まかな重量をすばやくニッケルボールに採取し重量既知の秤量瓶に入れ蓋をし秤量瓶ごと正確な重量を測定し試料重量を測定する。これは試料を長時間空気中にさらすことにより水分を吸収し分析結果に影響を与える。
- (4) 本法のフローシートを図1に示す。
- (5) 水分計の概略図を2に示す。

(作成 鏡 和臣)





[ 計算式 ]

$$\text{水分 (\%)} = \frac{A - B}{W} \times 10^5$$

A : 測定値 (カウント)  
 B : 空試験値 ( " )  
 W : 試料採取量 (g)

図1 UO<sub>3</sub>中の水分の分析法 (クーロメトリー) フローシート

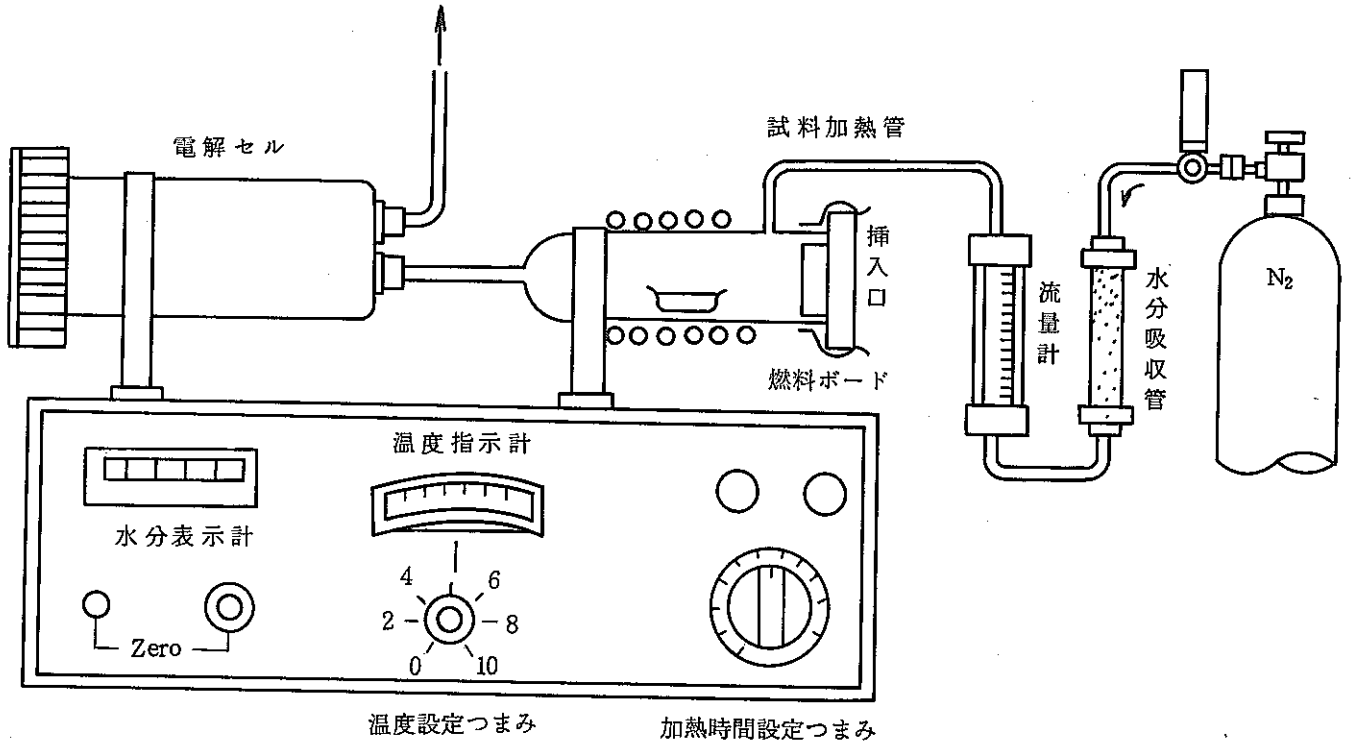


図2 水分計の概略図

## 2.7 三酸化ウラン中の不溶解残渣の分析方法

〔硝酸溶解残渣・灼熱重量法〕

## 1. 要 旨

試料を硝酸で溶解した際の不溶解残渣を濾過し、灼熱後重量を測定し、不溶解残渣を定量する。

## 2. 適用範囲

本法は、再処理主工程で製造される三酸化ウラン中の不溶解残渣の定量に適用する。  
なお本法は、ウランランに適用し、ホットランの分析試料については別途検討する。

## 3. 試薬及び装置

- (1) 硝酸 (1 + 1)
- (2) 硝酸 (1 + 27)
- (3) 電気炉 ; 継続電流を "ON" にし、スライダックを約 70V に設定する。  
温度が 900°C に達したら継続電流を "OFF" にし、スライダックを約 30V に設定する。
- (4) 恒温空気乾燥器 ; 型式, 星和理工 TYPE-DKF-45  
スペア・ヒータ "LOW" に, 温度設定ダイヤルを約 110 に設定する。
- (5) 加熱器 ; 型式, ヤマト科学製 HK-41  
加熱温度調節ダイヤルを約 75 に設定しておく。
- (6) 天 秤 ; 最小目盛 0.0001g のもの
- (7) 天 秤 ; 最小目盛 0.01g のもの
- (8) 秤量瓶 ; 30φ × 30 mm , ガラス製, あらかじめ 110 ± 5°C に設定してある恒温空気乾燥器中で恒量に達するまで加熱しデシケータ中で放冷する。
- (9) 白金ルツボ ; 20 ml 白金ルツボ, あらかじめ 1000°C の電気炉中で灼熱し恒量にした後デシケータ中で放冷する。
- (10) デシケータ ; 乾燥剤はシリカゲルを使用する。

## 4. 操 作

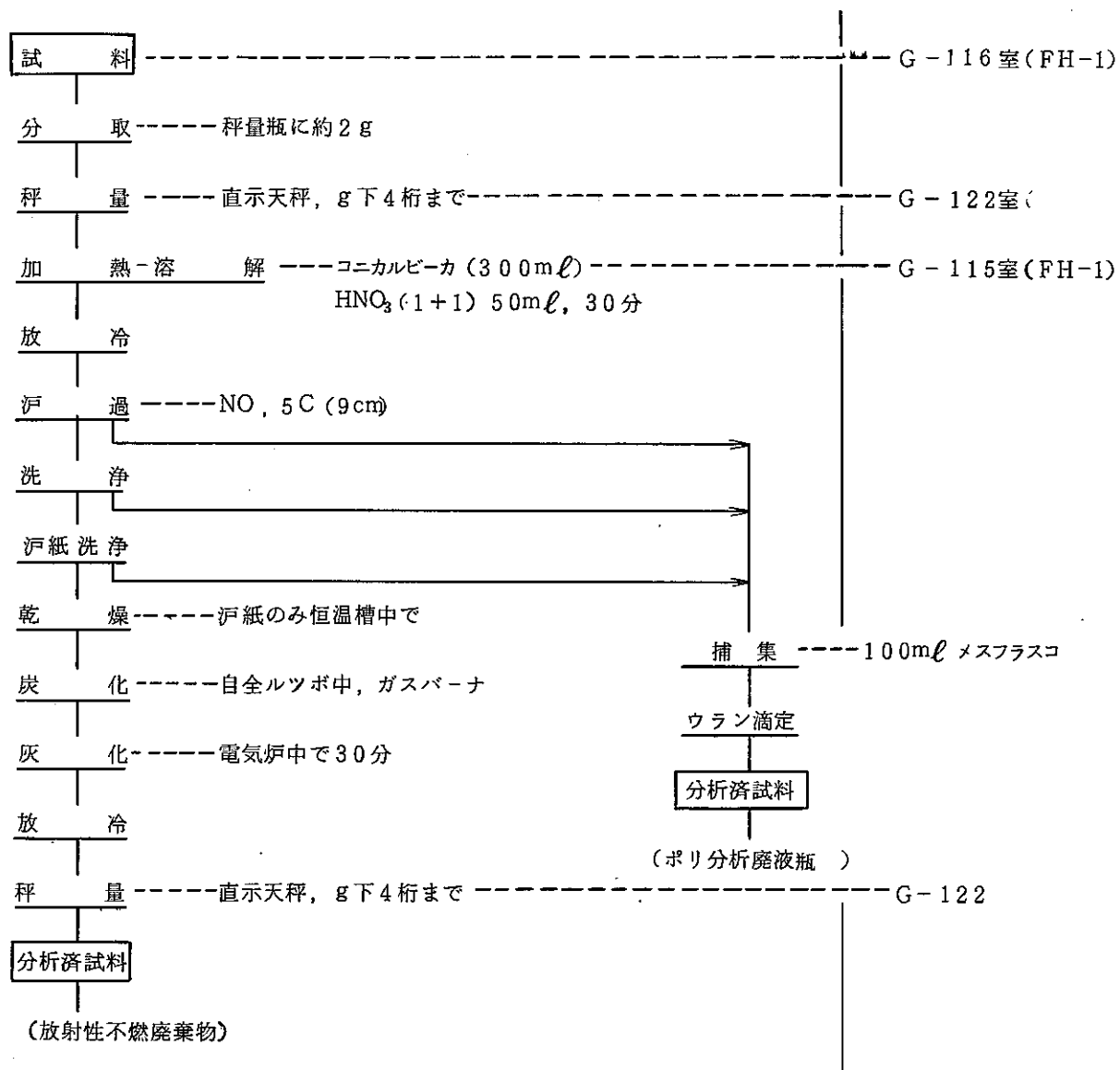
操 作 手 順	備 考
(1) 試料を秤量瓶に約 2g 採取する。	

操 作 手 順	備 考
<p>(2) 秤量瓶の全重量を0.0001gの桁まで秤量する。</p> <p>(3) 試量の全量をコニカルビーカー(容量300mℓ)に移し、硝酸(1+1)約50mℓを加え時計皿で包う。</p> <p>(4) 加熱器板上にコニカルビーカーをのせ、30分間加熱し溶解する。</p> <p>(5) 空气中で放冷後、濾紙(No.5C, 直径9cm)を用い、溶解液を濾過する。</p> <p>(6) ビーカーの内側を蒸留水で洗浄し残渣をロートに流し込む。</p> <p>(7) 濾紙を温硝酸(1+27)で十分洗浄したのち、温水で十分洗浄する。</p> <p>(8) 濾紙をピンセットで50mℓビーカーに取り、約15分間恒温空気乾燥器中で乾燥する。</p> <p>(9) 濾紙を白金ルツボに取りフタをした後、バーナで濾紙が黒くなるまで加熱する。</p> <p>(10) 濾紙が黒くなり煙が出なくなったらバーナの炎を強くし、約2分間強熱する。</p> <p>(11) 室温まで放冷後、白金ルツボを電気炉に入れ、約100℃で約30分間灼熱する。</p> <p>(12) 電気炉から白金ルツボを取り放冷する。</p> <p>(13) 白金ルツボの全重量を0.0001gの桁まで秤量する。</p> <p>(14) 次式に従い不溶解残渣を計算する。</p> $\text{不溶解残渣(\%)} = \frac{A - B}{W} \times 100$ <p>A : (白金ルツボ+残渣) 重量(g)</p> <p>B : 白金ルツボ重量(g)</p> <p>W : 試料採取量(g)</p>	

## 5. 解 説

- (1) 本法は、  
高木誠司 ; 定量分析の実験と計算(1), 共立出版 ( 1950 ) にもとづき作成した。
- (2)  $UO_3$ は硝酸等の無機酸に容易に溶解するが、水には難容である。このため、本法の濾紙洗浄の場合まで希硝酸で洗浄し、その後水で洗浄する。
- (3) 本法の分析フローシートを図1に示した。

(作成 広木俊男)



計算式 不溶解残渣 (%) =  $\frac{A - B}{W} \times 100$

A : 白金ルツボ重量 (g) + 残渣 (g)

B : 白金ルツボ重量 (g)

W : 試料採取量 (g)

図1 UO<sub>2</sub> 中の不溶解残渣分析法  
(硝酸溶解残渣・灼熱重量法)

## 2.8 三酸化ウランの粒度分析の測定方法

[ 標準ふるい法 ]

### 1. 要 旨

試料をふるい目の開きの小さいものから順に受皿の上に積み重ねた最上部のふるいに入れ、ふるいに振動を与えふるい分けし、各ふるい上に残留した粉末の重量を天秤で測定し、その割合から粒度分布を測定する。

### 2. 適用範囲

本法は再処理主工程で製造される三酸化ウラン中の粒度分布の測定法に適用する。  
本法の適用範囲は44 $\mu$ 以上の粒径をもつ粉末の粒度分布測定に適用する。  
なお本法はウランランに適用し、ホットランの分析試料については別途検討する。

### 3. 装 置

- (1) ふるい振とう器 ; 電磁式マイクロ形筒井(株)製M-1型
- (2) 標準網ふるい ; JIS Z 8801の規定にもとづいた標準ふるい  
内径75 mm, ステンレス製, 受け皿および蓋つき。  
使用ふるいは呼び寸法250 $\mu$ , 177 $\mu$ , 149 $\mu$ , 125 $\mu$ , 105 $\mu$
- (3) 天 秤 ; 読み取り限度0.0001gのもの
- (4) 秤量瓶 ; 大きさ22 $\phi$  × 29 mm , ガラス製  
使用前に100 $^{\circ}$ C, 1時間エアバス中で乾燥後デシケータ中で30~60分間放冷後  
その重量を測定し準備する。

### 4. 操 作

操 作 手 順	備 考
(1) 試料約10gを秤量瓶に採取する。	
(2) ふるい目の細かい順に積み重ね、試料をふるいの最上段に入れ蓋をした後スプリングにて固定し5分間振動を与えふるい分ける。	(2) ふるいにビニール袋をかぶせ粉末の飛散を防ぐ。
(3) 停止後約3分間放置する。各段のふるいに残留した粉末を乾燥したロット(直径7cm)を用いて秤	(3) 粉末の飛散による汚染を防止するため停止した状態で約3分間放置後

操 作 手 順	備 考
量瓶に各段別に移し重量を1 mg の桁まで測定する。 (4) 使用後ふるいを水、アルコールにて洗浄する。	次の操作を行なう。 (4) 連続して分析する際は各試料ごとふるいを洗浄する必要はない。

## 5. 計 算

$$W(\%) = \frac{w_n}{w} \times 100$$

W ; 重 量(%)

w ; 粉末の全重量

 $w_n$  ; 各ふるい上の粉末の重量

## 6. 結果の表示法

各段について2.8.5の計算により重量%によって次の表の通り表示報告する。

標準網ふるいのふるい目の開き( $\mu$ )	計 算 値 (%)
> A	a
A ~ B	b
⋮	⋮
X ~ Y	y
< Y	z

標準網ふるい A  $\mu$  に留まったもの a %、標準網ふるい A  $\mu$  を通過し標準ふるい B  $\mu$  に留まったもの b % 以下同様に最後に標準網ふるい Y  $\mu$  を通過して受皿に留まったものが z % であることを示す。

## 7. 解 説

(1) 本法は

計量管理協会編粒度 (1964) にもとづき作成した。

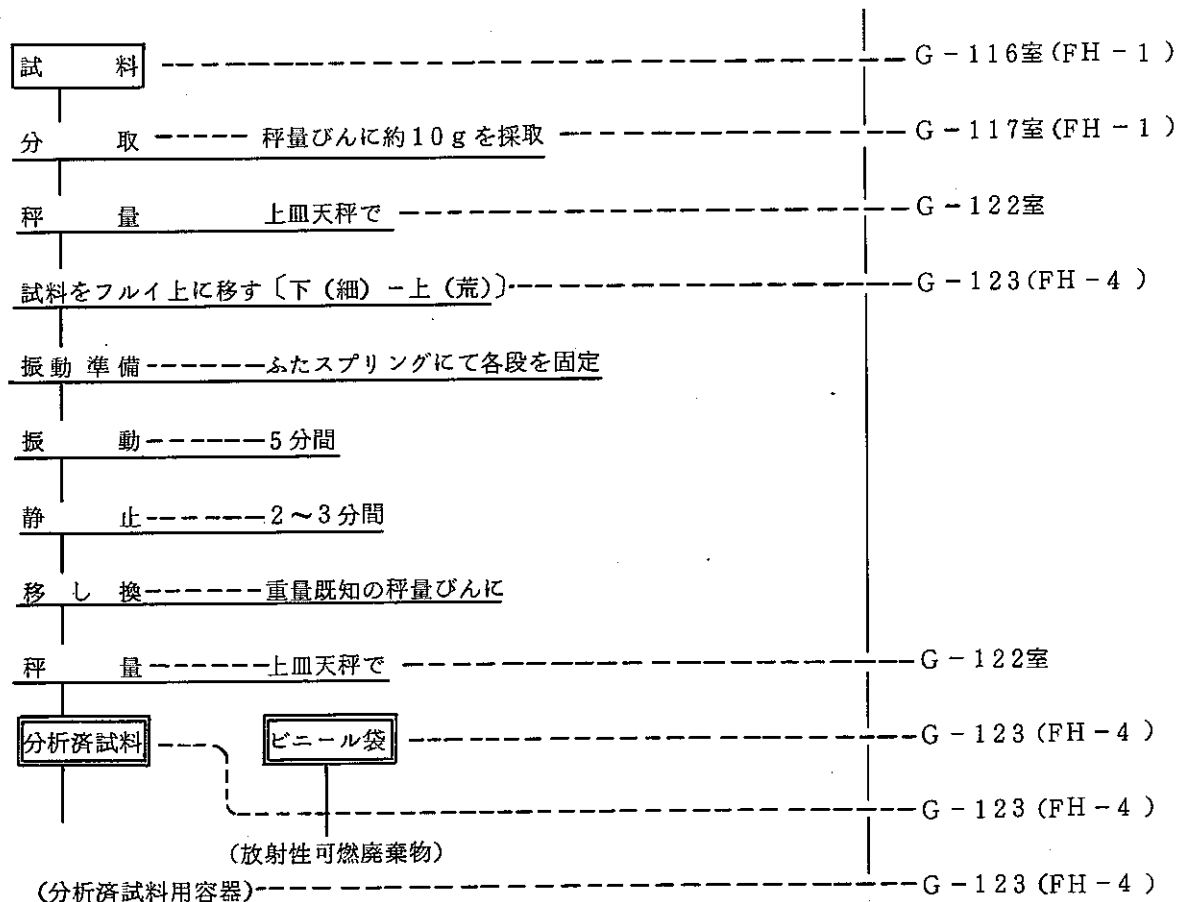
(2) 使用する標準ふるいは JIS Z 8801 に規定する標準網ふるいを用い、粒度分布測定のために



より異なるが、測定する粒径の最大、最小を定め、この間を5～6段階に分けたふるいを用いる。

- (3) 標準ふるい JIS Z 8801 (1966) では目開き寸法で表示し1 mmを起点としその上下に  
 $4\sqrt{2} = 1.1892$ の比率でふるいの目開きを定め44  $\mu$ から5660  $\mu$ まで29段階に分けている。
- (4) 本法の分析フローシートを図1に示す。

(作成 鏡 和巨)



[計算式] 各段別に計算

$$W(\%) = \frac{W_n}{w} \times 100$$

$W$  = 段別の粒度分布 (%)  
 $w$  = 分析試料採取量 (g)  
 $W_n$  = フルイ上の粉末の重量 (g)

(注)  $W$ の重量は各フルイ上の合計重量を用いる

図1 UO<sub>2</sub>中の粒度分布の測定 (標準ふるい法)

## 2.9 三酸化ウラン中のウラン同位体の測定方法

〔表面電離化方式質量分析法〕

## 1. 要 旨

試料を硝酸で溶解し、その一定量をフィラメンに塗布し、質量分析計によってウランの同位体測定を行ない、ウラン、 $^{234}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$  を定量する。

## 2. 適用範囲

本法は、再処理工場で製造される三酸化ウランの同位体測定の方法に適用する。  
なお、本法はウランランに適用し、ホットランの分析試料については別途検討する。

## 3. 試薬・機器

- (1) 硝酸 (1 + 1)
- (2) 硝酸 (1 + 1400)
- (3) アセトン
- (4) ウラン標準試料 ; 米国 NBS 製

試料名	同位体存在比 (%)				化学式
	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	
NBS U-005	0.00218	0.4895	0.00466	99.504	$\text{U}_3\text{O}_8$

- (5) 質量分析計 ; 表面電離型, 米国ニュークライド社製, 型式 12-90-SU2型

(性能) 到達真空度 : イオンソース  $1 \times 10^{-7}$  Torr 以下  
分析管  $1 \times 10^{-8}$  Torr 以下

分解能 (1%) : 400 以上

感 度 :  $\frac{1}{4} \times 10^4$  以下

変動率 :  $\frac{1}{10^5}$  以下

ピーク形 :  $\frac{1}{3}$  以上

二次電子増倍管 ゲイン :  $10^6$  以上

ノイズレベル :  $5 \times 10^{-18}$  A 以下

概要は図1参照

- (6) 試料塗布装置 ; 平沼精機製, 図2参照  
 (7) ヒーター ; 石英防ばく型, 最大出力500W  
 (8) マイクロピペット ; エッペンドルフを改造製作, 容量25 $\mu$ l  
 (9) 秤量びん ; 硬質ガラス製, 容量10ml, 寸法(直径25mm, 高さ35mm)  
 (10) ノギス ; 長さ30cm, 最小目盛 $\frac{1}{20}$ mm

## 4. 操 作

操 作 手 順	備 考
<p>(1) 試料を秤量びんに約1mg採取する。            (2) 秤量びんに硝酸(1+1)を約5ml加え, ヒーター上で加熱溶解し, 乾固寸前まで加熱する。            (3) 硝酸(1+1400)を約2ml加えて溶解する。            (4) フィラメントをアセトンで脱脂する。            (5) フィラメントマウントを試料塗布装置に固定し, エッペンドルフマイフロピペットでサイドフィラメント中央に試料を塗布し, 約1A通電し加熱乾燥する。            (6) バキュームロックキャリッジのイオン源にフィラメントマウントを装填し, フィラメントへの通電のための配線をする。            (7) バキュームロックキャリッジをキャリッジコントロール装置によってソース部をロータリポンプ領域に導き, <math>1 \times 10^{-3}</math> Torr 以下まで引く。次に油拡散ポンプ領域に導き <math>1 \times 10^{-5}</math> Torr 以下まで引いた後, センターフィラメントに2Aサイドフィラメントに1.5A電流を流し約5分間脱ガスを行なう。            (8) 次にイオンソース室内に導き, イオンポンプにより <math>1 \times 10^{-7}</math> Torr 以下まで十分に引く。            (9) センターフィラメント, サイドフィラメントの電流を徐々に上げ, センターフィラメントを約4.5Aサイドフィラメントを約2.5Aまで上げる。</p>	<p>(3) ウラン濃度約0.5mg/ml            (5) ウラン量にして約10<math>\mu</math>gを塗布する。            (9) イオンソース室の圧力は <math>3 \times 10^{-7}</math> Torr 以上にならないように注意すること。</p>

操 作 手 順	備 考
(10) イオン加速電圧を10 kV にセットし、磁場電流を調整してU <sup>+</sup> イオンに合わせる。	(10) ウランイオンはU <sup>+</sup> , UO <sup>+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> が発生するので注意すること。
(11) ソースデバイダーを調整してレコーダーチャート上にピーク波形を描き、最良のピークにする。	(11) ピークトップをフラットに調整する。
(12) 同位体存在量が最小と予想されるピーク、例えば <sup>236</sup> U <sup>+</sup> が充分測定できるレンジで適切なピーク高になるようにセンターフィラメント、サイドフィラメント電流を調整する。	
(13) スキャン操作を行ない10対くり返し測定する。	
(14) チャート上の各ピークのトップおよび零点を線で引き、各対の中心線上のピーク高をノギスで測る。	

## 5. 計 算

測定チャート上に記録された各ピーク高を実測し、質量差別補正（2.9.6 機器の較正法参照）を行なった後、各同位体<sup>234</sup>U, <sup>235</sup>U, <sup>236</sup>U, <sup>238</sup>Uの原子数百分率および重量百分率を求める。

$$A_{234} = R_{48} \cdot 100 / (R_{48} + R_{68} + R_{68} + 1)$$

$$A_{235} = R_{68} \cdot 100 / (R_{48} + R_{68} + R_{68} + 1)$$

$$A_{236} = R_{68} \cdot 100 / (R_{48} + R_{68} + R_{68} + 1)$$

$$A_{238} = 1 \cdot 100 / (R_{48} + R_{68} + R_{68} + 1)$$

$$W_{234} = {}^{234}\text{U} \cdot R_{48} \cdot 100 / ({}^{234}\text{U} \cdot R_{48} + {}^{235}\text{U} \cdot R_{68} + {}^{236}\text{U} \cdot R_{68} + {}^{238}\text{U})$$

$$W_{235} = {}^{235}\text{U} \cdot R_{68} \cdot 100 / ({}^{234}\text{U} \cdot R_{48} + {}^{235}\text{U} \cdot R_{68} + {}^{236}\text{U} \cdot R_{68} + {}^{238}\text{U})$$

$$W_{236} = {}^{236}\text{U} \cdot R_{68} \cdot 100 / ({}^{234}\text{U} \cdot R_{48} + {}^{235}\text{U} \cdot R_{68} + {}^{236}\text{U} \cdot R_{68} + {}^{238}\text{U})$$

$$W_{238} = {}^{238}\text{U} \cdot 100 / ({}^{234}\text{U} \cdot R_{48} + {}^{235}\text{U} \cdot R_{68} + {}^{236}\text{U} \cdot R_{68} + {}^{238}\text{U})$$

ここで

$$R_{48} : {}^{234}\text{U} \text{ピーク高} / {}^{238}\text{U} \text{ピーク高}$$

$$R_{68} : {}^{235}\text{U} \text{ピーク高} / {}^{238}\text{U} \text{ピーク高}$$

$$R_{68} : {}^{236}\text{U} \text{ピーク高} / {}^{238}\text{U} \text{ピーク高}$$

<sup>234</sup>U, <sup>235</sup>U, <sup>236</sup>U, <sup>238</sup>U は、各同位体の原子質量で、その値を下記に示す。

$${}^{234}\text{U} : 234.0409$$

$${}^{235}\text{U} : 235.0439$$

$^{236}\text{U}$	:	236.0457
$^{238}\text{U}$	:	238.0508
A	:	原子数百分率
W	:	重量百分率

## 6. 機器の較正法

表面電離型質量分析計を用いて同位体組成分析を行なう場合、種々の条件により起こる現象に質量差別効果がある。この質量差別効果を補正するためにNBS標準試料を分析（2.9.4操作に準ずる）して、下記の要領で補正を行なう。

### 質量差別補正

質量差別補正係数Bは次のように定義する。

$$B = \frac{M}{\Delta M} \left( \frac{\bar{R}_{ij}}{R_{ijT}} - 1 \right) = \frac{1}{C} \left( \frac{\bar{R}_{ij}}{R_{ijT}} - 1 \right)$$

式中のMは同位体比の分毎側にある同位体の質量

$\Delta M$ は同位体ij間の質量の差

Cは $\Delta M/M$

$\bar{R}_{ij}$ は測定チャート上より得られたij同位体比の測定値

各同位体比の補正值Fは次式より求められる。

$$F = \frac{1}{1 + CB}$$

## 7. 解説

### 1. 本法は、

SN841-71-02 (1971) 質量分析によるウランプルトニウム等の同位体組成分析の研究にもとづき作成した。

2. 表面電離型質量分析計の概要図を図2.9.1に示す。
3. 試料塗布装置の概略図を図2に示す。
4. 図3に $\text{UO}_3$ の同位体測定のプロシートを示す。

(作成 桜井寛)

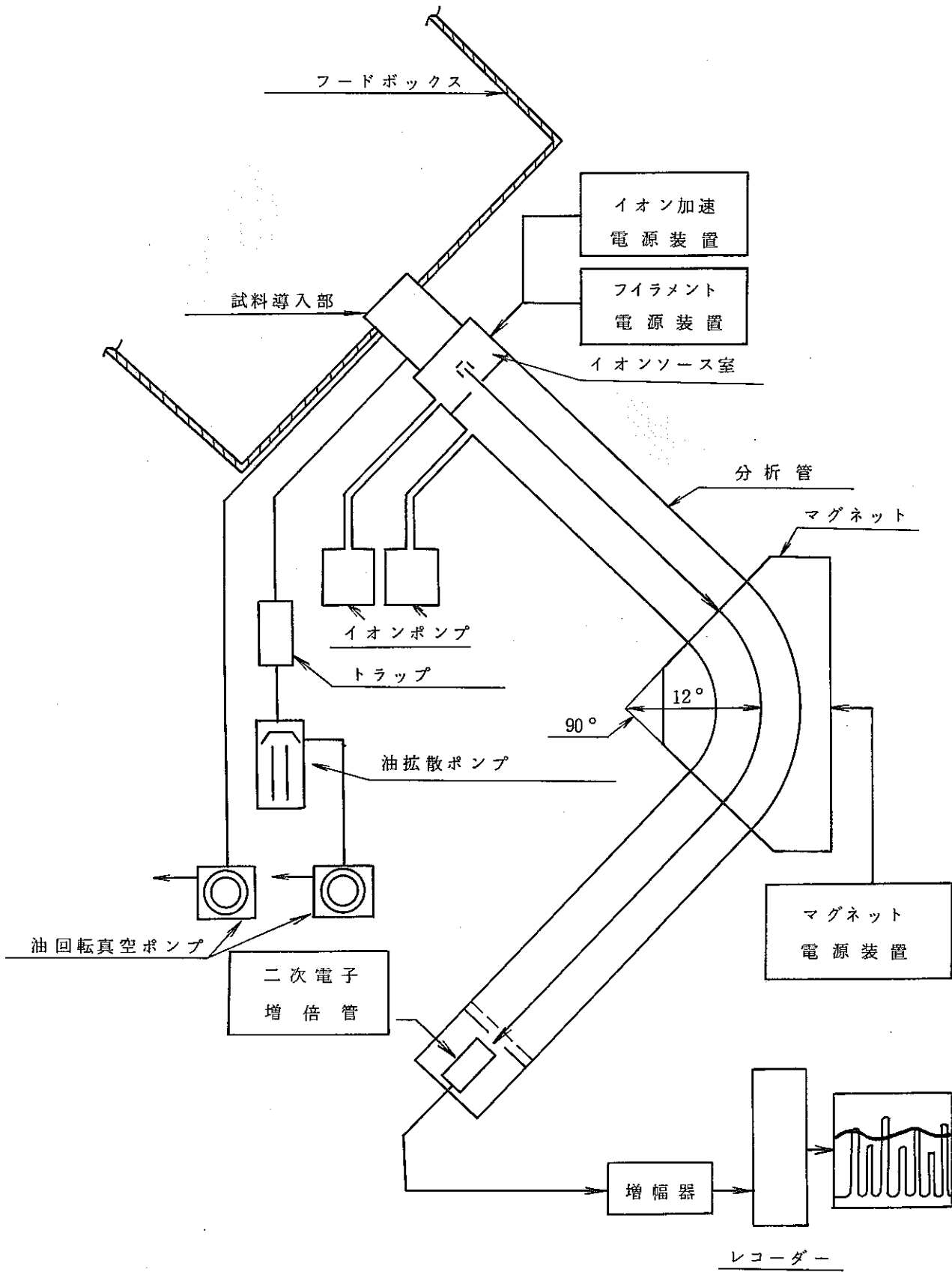


図1 Nuclide - 12 - 90 - SU2型質量分析計概要図

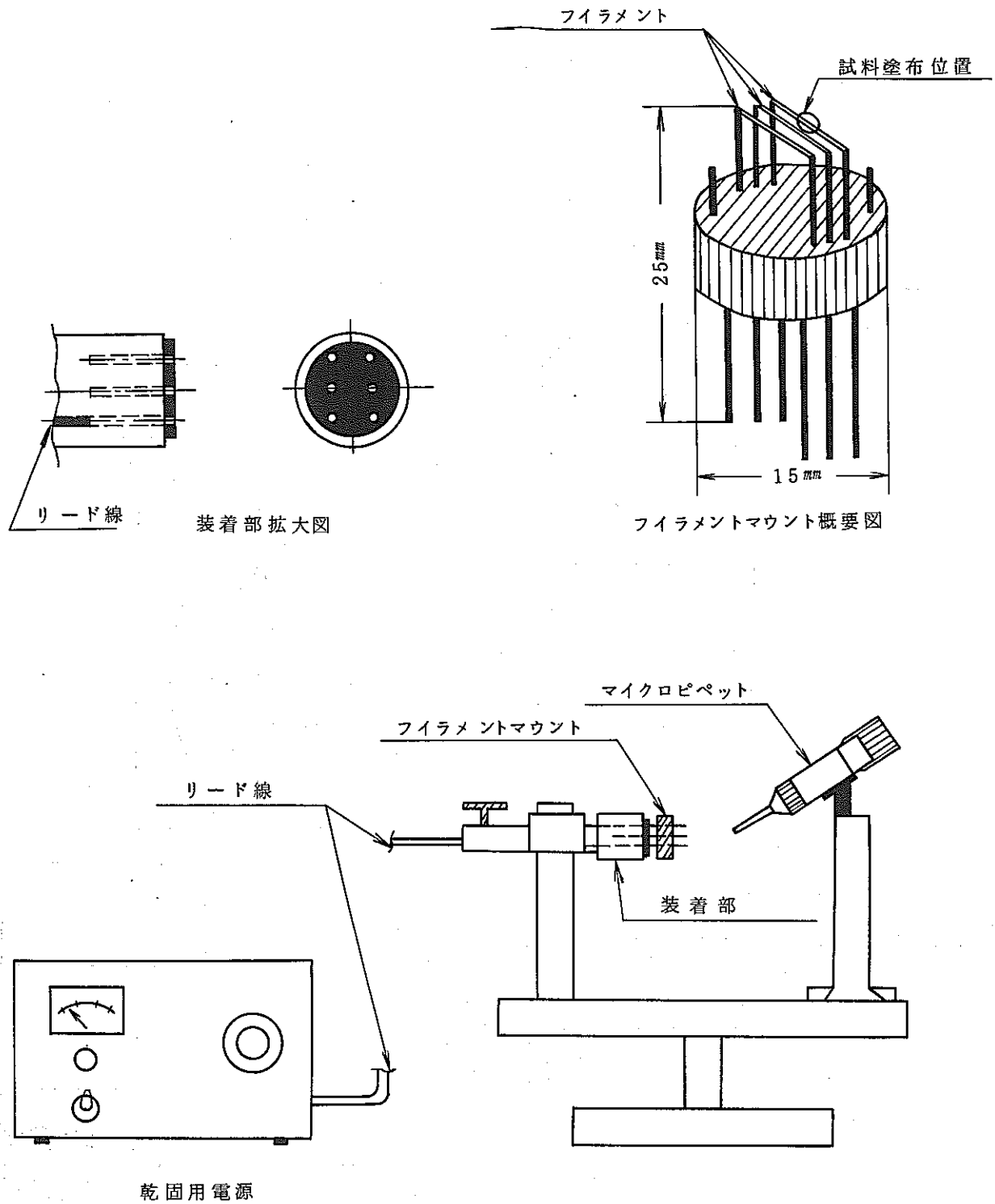


図2 試料塗布装置概要図



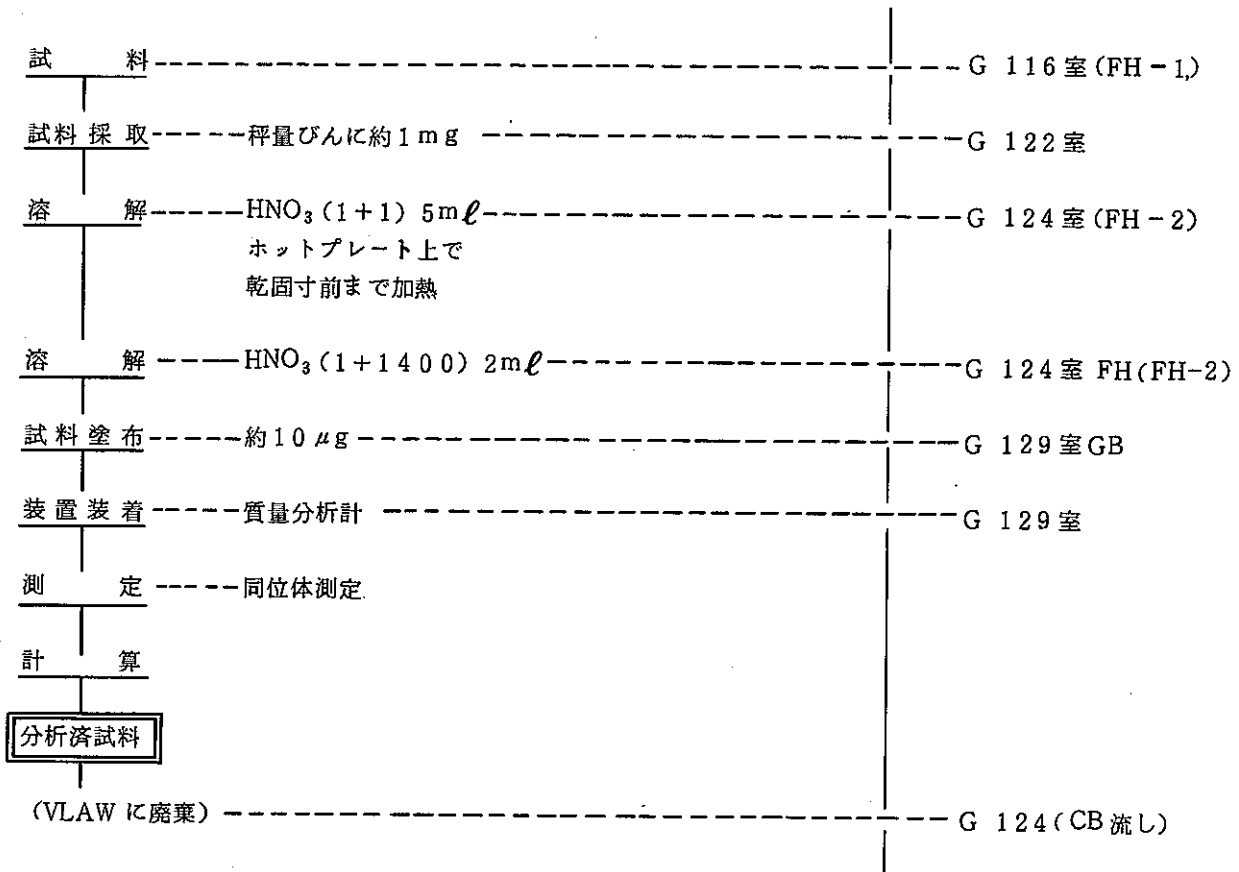


図3  $UO_3$  の同位体測定 (表面電離化方式・質量分析法)

## 2.10 三酸化ウラン中の不純物の分析方法

## 〔 発光分光分析法 〕

## 1. 要 旨

試料を硝酸に溶解し、不純物を溶媒抽出法により分離した後黒鉛電極につめ直流アークで発光させ、写真測光又は光電測光によりスペクトル線強度を測定し、前もって作成してある検量線によりカドミウム、ヘリリウム、ほう素、マンガン、鉄、クロム、マグネシウム、インジウム、ニッケル、ビスマス、アルミニウム、モリブジン、すず、バナジウム、銅、亜鉛、チタン、コバルトおよびカルシウムの各不純物を定量する。

## 2. 適用範囲

本法は再処理主工程で製造される三酸化ウラン中の不純物元素の分析方法に適用する。

定量範囲 (単位ppm)

Cd	0.2 ~ 16	Pb	1 ~ 80	V	1 ~ 80
Be	1 ~ 80	In	1 ~ 80	Cu	0.5 ~ 40
B	0.1 ~ 8	Ni	2 ~ 200	Zn	5 ~ 400
Mn	1 ~ 80	Bi	1 ~ 80	Ti	1 ~ 80
Fe	10 ~ 800	Al	5 ~ 400	Co	1 ~ 80
Cr	1 ~ 80	Mo	1 ~ 80	Ca	1 ~ 80
Mg	1 ~ 80	Sn	1 ~ 80		

なお、本法はウランランに適用し、ホットランの分析試料については別途検討する。

## 3. 試薬・装置

- (1) 硝酸 : (d = 1.40) Merc 製 (Superpur) 相当品
- (2) 硝酸 (1 + 1.3) : 上記の物より作る。
- (3) 硝酸 (1 + 2.5)
- (4) TBP : 市販品特級, TBP が黄色味をおびている時は硝酸 (1 + 1) を TBP と同量加えて攪拌し分離する。次に蒸留水を加え攪拌し分離する。蒸留水については 4 回行ない、色ガラスビンに保存する。
- (5) 四塩化炭素 : 市販品特級, 四塩化炭素 1 ℓ と硝酸 (1 + 130) 100 ml を混合攪拌し, 2 層を分離後水層をすてる。次に蒸留水 100 ml を加え攪拌し 2 層を分離後水層をすて, Na 5 A の濾紙を通し保存する。
- (6) TBP ・四塩化炭素 (1 + 4)

(7) グリセリン

(8) パラジウム標準溶液 (Pd 80 mg/ℓ) : ジョンソンマッセイ社製金属パラジウム 80 mg を正確にはかり取り硝酸 (1 + 2.5) にて溶解後硝酸 (1 + 2.5) で 1 ℓ とする。

(9) 標準試料の作り方

ジョンソンマッセイ社製の各元素の標準試料を硝酸 (1 + 2.5) にて溶解し原液を作る。これより各元素について 7 段階の濃度範囲を作り標準溶液とする。

(10) 発光分光分析装置

島津製作所社製 GEW-170 1.7 m オフプレートエバート型、発光スタンドに向って右側に分光器-1, 左側に分光器-2 を備え光電測光および写真測光ができるようになっている。各分光器の特徴は下記の通りである。

	分光器-1	分光器-2
回折格子	2160本/mm	1200本/mm
分散度	2.6 Å/mm	4.8 Å/mm
ブレイズ波長	3000 Å	3000 Å
波長範囲	1300 Å / 500 mm 乾板上	2400 Å / 500 mm 乾板上

(11) 自動現像装置 : 島津製作所製

(12) 投影式測微光度計 : 島津製 7 A 型

(13) 黒鉛電極成形器 : 島津製 UC 型

(14) 黒鉛電極乾燥台

(15) 抽出容器 : 図 1 に示す形状をしたポリエチレン製容器 (容量 100 ml)。攪拌にマグネチックスターを用いて行なう。

(16) 黒鉛電極 : ナショナルカーボン社製, 試料極 (SPK, L-3829), 対極 (SPK, L-4236)

SPK, L-3829 については黒鉛電極成型器にて図 2.10.2 のように成形する。成形後グリセリン 0.2 ml を先端に添加塗布し乾燥させ用意する。

(17) 写真乾板 : コタック社製 SA-1

## 4. 分析操作

操 作 手 順	備 考
(1) 試料 2 g 相当を正確に採取し硝酸 (1 + 1.3) 10 ml を加え溶解する。	

操 作 手 順	備 考																																		
<p>(2) 内標準のパラジウム (Pd 80 mg/l)標準試料液を正確に 2 ml を添加する。</p> <p>(3) 乾固寸前まで蒸発濃縮する。</p> <p>(4) 硝酸 (1 + 1.3) を加え再溶解し、溶液を完全に抽出容器に移し、硝酸(1+1.3)を加え25mlとする。</p> <p>(5) TBP・四塩化炭素 (1 + 4) 25 ml を加えマグネチックスターラーにて5分間攪拌し停止後1分間まち2層が分離後抽出容器を静かに倒して抽出容器の口をゆるめ有機層を押し出してすてる。</p> <p>(6) (5)の操作を4回くり返す。</p> <p>(7) 水層に四塩化炭素 25 ml を加え2分間攪拌し有機層をすてる。</p> <p>(8) 水層をビーカー (容量100 ml) に移し、加熱し乾固寸前にする。</p> <p>(9) 硝酸 (1 + 2.5) を正確に 2 ml 加え溶解する。</p> <p>(10) この溶液を前もって準備してある試料電極上に 0.15 ml (0.05 ml × 3回) 塗布し乾燥させる。標準試料も同様の操作にて作成する。</p>	<p>(10) 標準試料 7系列 3本/1系列 未知試料 3本/1試料 管理試料 2種, 3本/1種</p>																																		
<p>(11) 作成した試料電極を次に示す条件で発光させ、スペクトル強度を測定する。</p> <p>写真測光の場合</p> <table border="0"> <tr><td>直流アーク</td><td>8 A</td></tr> <tr><td>電極間げき</td><td>4 mm</td></tr> <tr><td>スリット幅</td><td>25 μ</td></tr> <tr><td>スリット高</td><td>3 mm</td></tr> <tr><td>フィルター</td><td>1 ~ 3段</td></tr> <tr><td>予備放電時間</td><td>0.5 秒</td></tr> <tr><td>露光時間</td><td>35 秒</td></tr> <tr><td>写真乾板</td><td>KODAK SA-1</td></tr> <tr><td>現像液</td><td>D-19</td></tr> </table>	直流アーク	8 A	電極間げき	4 mm	スリット幅	25 μ	スリット高	3 mm	フィルター	1 ~ 3段	予備放電時間	0.5 秒	露光時間	35 秒	写真乾板	KODAK SA-1	現像液	D-19	<p>光電測定の場合</p> <table border="0"> <tr><td>直流アーク</td><td>8 A</td></tr> <tr><td>電極間げき</td><td>4 mm</td></tr> <tr><td>スリット幅</td><td>50 μ</td></tr> <tr><td>スリット高</td><td>10 mm</td></tr> <tr><td>フィルター</td><td>なし</td></tr> <tr><td>予備放電時間</td><td>2 秒</td></tr> <tr><td>露出時間, 定時間積分法</td><td>36 秒</td></tr> <tr><td>内標準法</td><td>30~40 秒</td></tr> </table>	直流アーク	8 A	電極間げき	4 mm	スリット幅	50 μ	スリット高	10 mm	フィルター	なし	予備放電時間	2 秒	露出時間, 定時間積分法	36 秒	内標準法	30~40 秒
直流アーク	8 A																																		
電極間げき	4 mm																																		
スリット幅	25 μ																																		
スリット高	3 mm																																		
フィルター	1 ~ 3段																																		
予備放電時間	0.5 秒																																		
露光時間	35 秒																																		
写真乾板	KODAK SA-1																																		
現像液	D-19																																		
直流アーク	8 A																																		
電極間げき	4 mm																																		
スリット幅	50 μ																																		
スリット高	10 mm																																		
フィルター	なし																																		
予備放電時間	2 秒																																		
露出時間, 定時間積分法	36 秒																																		
内標準法	30~40 秒																																		

操 作 手 順	備 考
<p>(12) 写真乾板を現像する。 現像 4 分, 現像停止 3 ~ 6 秒, 定着 4 分, 水洗 15 分, 乾燥 10 分</p> <p>(13) 現像後写真乾板を投影式測微光度計を用い各元素のスペクトル線の黒化度を記録し, 各元素のスペクトル線の黒化度を内標準元素の黒化度で除し, 前もって作成してある検量線により定量する。</p> <p>(14) 2 回の測定結果の平均値を分析値とする。</p>	<p>(13) 光電測光の場合には測光装置により各元素のスペクトル線強度が記録される。内標準法ではそのまま, 定時間積分法では各元素のスペクトル線強度を内標準元素のスペクトル線強度で除し, 前もって作成してある検量線により定量する。光電測光において計算機を使用して測定する場合は各元素の濃度が直接タイプアットされる。</p>

5. 検量線の作り方

各元素 7 系列の標準液を作り操作手順(9)~(11)に従ってスペクトル線強度を測定し両対数方眼紙の縦軸に強度を横軸に濃度をとって関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

- (1) 本法は再処理分析法 (教育訓練資料) にもとづき作成した。
- (2) 各元素の分析スペクトル線を以下に示す。

		分 光 器 A	分 光 器 B
分析線	Cd	2288.0Å	Ti 3349.0Å
	Be	2348.6Å	Co 3453.5Å
	B	2497.7Å	Ca 3933.6Å
	Mn	2576.1Å	
	Fe	2599.4Å	
	Cr	2780.7Å	
	Mg	2795.5Å	

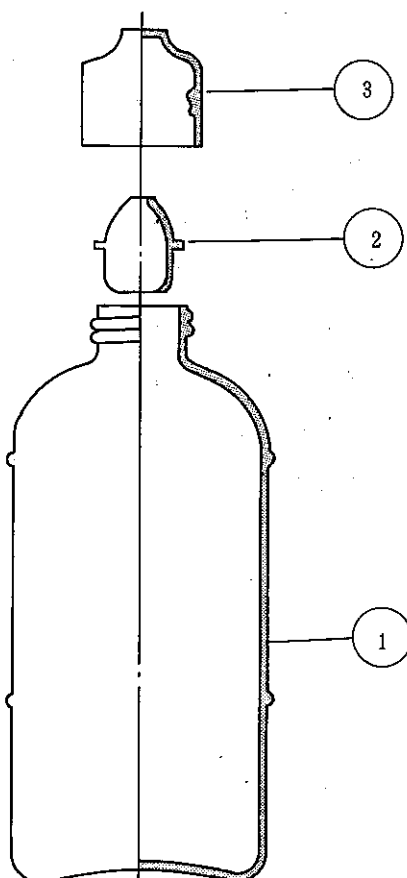
---

Pb	2833.1 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
Ir	3039.3 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
Ni	3050.8 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
Bi	3067.7 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
Al	3092.7 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
Mo	3132.6 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
Sn	3175.0 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
V	3183.9 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
W	3273.9 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
Zn	3345.0 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
内標準線 Pb	2447.9 $\overset{\circ}{\text{Å}}$

(3) 図1に抽出容器, 図2に黒鉛電極を示す。

(4) 本法のフローシートを図3に示す。

(作成 鏡 和巨)



- ① 本体 (ポリエチレン製)
- ② 中蓋 (ポリエチレン製)
- ③ キャップ (ポリプロピレン製)

ほぼ現寸大

図1 抽出容器

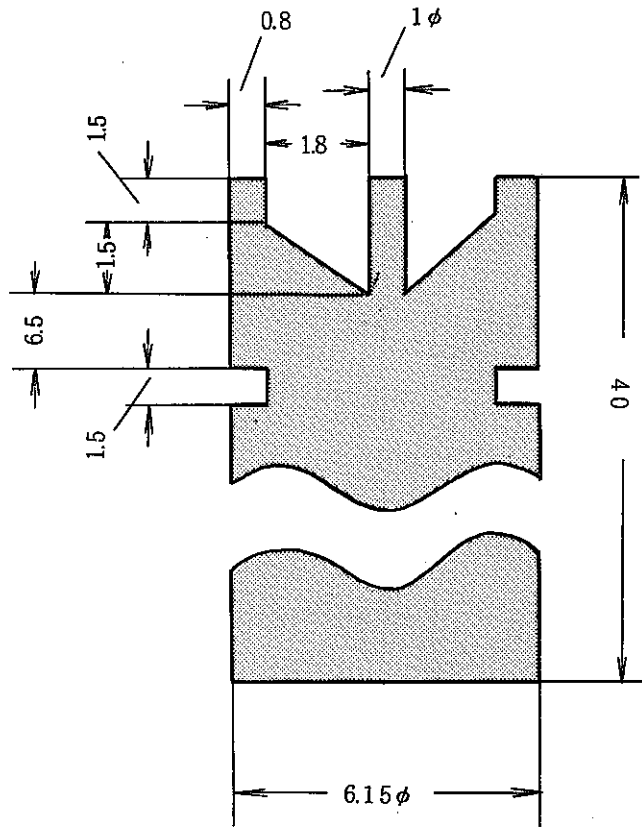


図2 黒鉛電極



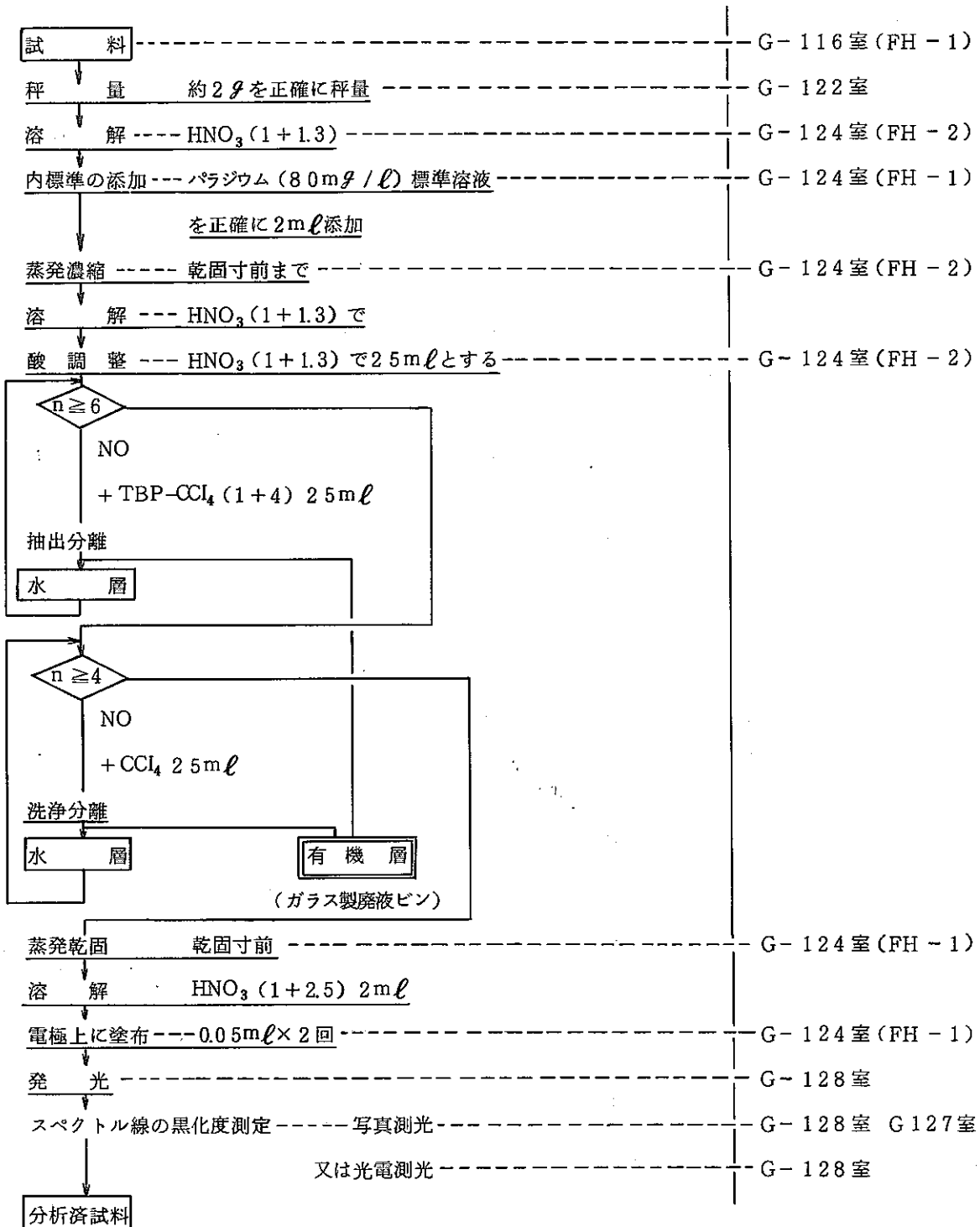


図3 UO<sub>3</sub> 中の不純物の分析フローシート

(発光分光分析法)

2.11 三酸化ウラン中の $\gamma$ 線核種の定性分析〔Ge (Li)検出器による $\gamma$ 線計測法〕

## 1. 要 旨

試料を試料測定瓶に採取後、ウラン235、トリチウム234およびプロトアクチニウム234の $\gamma$ 線放射性接続をGe (Li)検出器で測定し光電ピーク法により定性する方法である。

## 2. 適用範囲

本法は再処理主工程で製造される三酸化ウラン中のウラン・234、トリウム・234およびプロトアクチニウム・234の定性分析に適用する。

なお、本法はウランランに適用しホットランの分析試料については別途検討する。

## 3. 装置及び器具

## (1) 放射能測定装置

## イ 多重波高分析器

日立製 5050型

## ロ Ge (Li) 検出器

堀場製 同軸型 容量30cc

## ハ X・Y プロッター

ピューレットパッカー社製

7004B型 50ポイント/sec

## ニ デジタルプリンター

ピューレットパッカー社製

5055A型 10ライン/sec

## ホ 多重波高分析装置の接続図

図1に示す通り。

## (2) 放射能試料測定瓶 : 容量20ml, 外径16mm, 長さ14cm,

ネジ蓋付, ポリエチレン棒状瓶

## (3) 標準試料 日本RI協会製, ステック状

① コバルト-60 JDE - 631 約0.1  $\mu$ Ci② セシウム-137 JDE - 631 約0.1  $\mu$ Ci

## 4. 操 作

操 作 手 順	備 考
(1) 試料約 5 g を放射能試料測定瓶に秤量する。 (2) ポリエチレン袋 (170×120×厚 0.4 mm ) に に入れ、口をテープでシールする。 (3) 試料測定瓶を、Ge (Li) 検出器にセットする。 (4) あらかじめ調整済の多重波高分析装置により (60 分間)測定する。 (5) 測定終了後、XYプロッターのスイッチを“ON” としI/Oコントロールを“プロット”にし、データ をプロットさせる。 (6) プロッター用紙及びCRT表示のチャンネルマ- カーにより光電ピークを求める。 (7) あらかじめ作成してあるエネルギー較正線より光 電ピークのエネルギーを決定する。 (8) 光電ピークのエネルギーから、試料中に存在する 核種の同定を行なう。	(8) エネルギーと核種の関係は図2.3.4 に示す。

## 5. エネルギー較正線の作り方

2種の標準線源、コバルト-60及びセシウム-137を用いて本文4.(4)に従って操作して各標準線源の光電ピークを求める。そして光電ピークとエネルギーの関係線を作図し検量線とする。

## 6. 解 説

(1) 本法は、

1) F. ADAMS and R. DAMS ;

APPLIED GAMMA-RAY SPECTRO METORY : P 648. 1970

2) TABLE OF ISOTOPES (U. S. A. 1967)

に従って作成した。

(2) 本法に必要な核種別放出エネルギーは表1の通りである。

表 1 放出エネルギー

	放出エネルギー (Mev)	備 考
セミウム-137	0.662	標準試料
コバルト-60	1.173 1.332	標準試料 "
トリウム-234	0.0635 0.093	
プロトアクチニウム 234m	0.2582 0.743 0.766 1.0005	
ウラン-235	0.0983 0.1107 0.1436 0.1633 0.1857 0.2051	
カリウム-40	1.460	測定器の材質から放出され られると思われる。
ビスマス-214	1.764	"

(3) 分析試料（劣化、三酸化ウラン）および標準試料のスペクトルグラムを図2～4に示す。

なお、測定条件は次の通りである。

H・V 1400V

AMP

SHAPING 1 μsec

COARSE GAIN 32

FINE " 8.82

ADC.

RANGE 4096

GAIN 4096

MEMORY GROUP SELECTION

INITIAL 1

FINAL 6

## TIME

 $^{137}\text{Cs}$  500 sec $^{60}\text{Co}$  600 sec

SAMPLE 3600 sec

(4) ウラン中に存在する主な同位体は $^{238}\text{U}$ と少量の $^{235}\text{U}$ である。 $^{238}\text{U}$ は図4に示す壊変をし、 $^{234}\text{Th}$ 、 $^{234}\text{Pa}$  および $^{230}\text{Th}$  が放射平衡の関係にあり、それらの娘核種は $\gamma$ 線を放出する。

また $^{235}\text{U}$ も $\gamma$ 線を放出するので、 $\gamma$ 線スペクトルメトリーにより測定すれば核種の同定(定量)ができる。

しかし、 $^{238}\text{U}$ および $^{235}\text{U}$ の壊変系列図から推定すると、上記以外の $\gamma$ 線スペクトルも同時に記録されるが、その他の核種は $\gamma$ 線放出率の不足や、測定器(室の環境)の材質より放出される類似の $\gamma$ 線により妨害されるため正確な同定は難しい。

(5) 本法の分析操作フローシートを図5に示す。

(作成 入之内重徳, 酒井敏雄, 吉沼明彦)

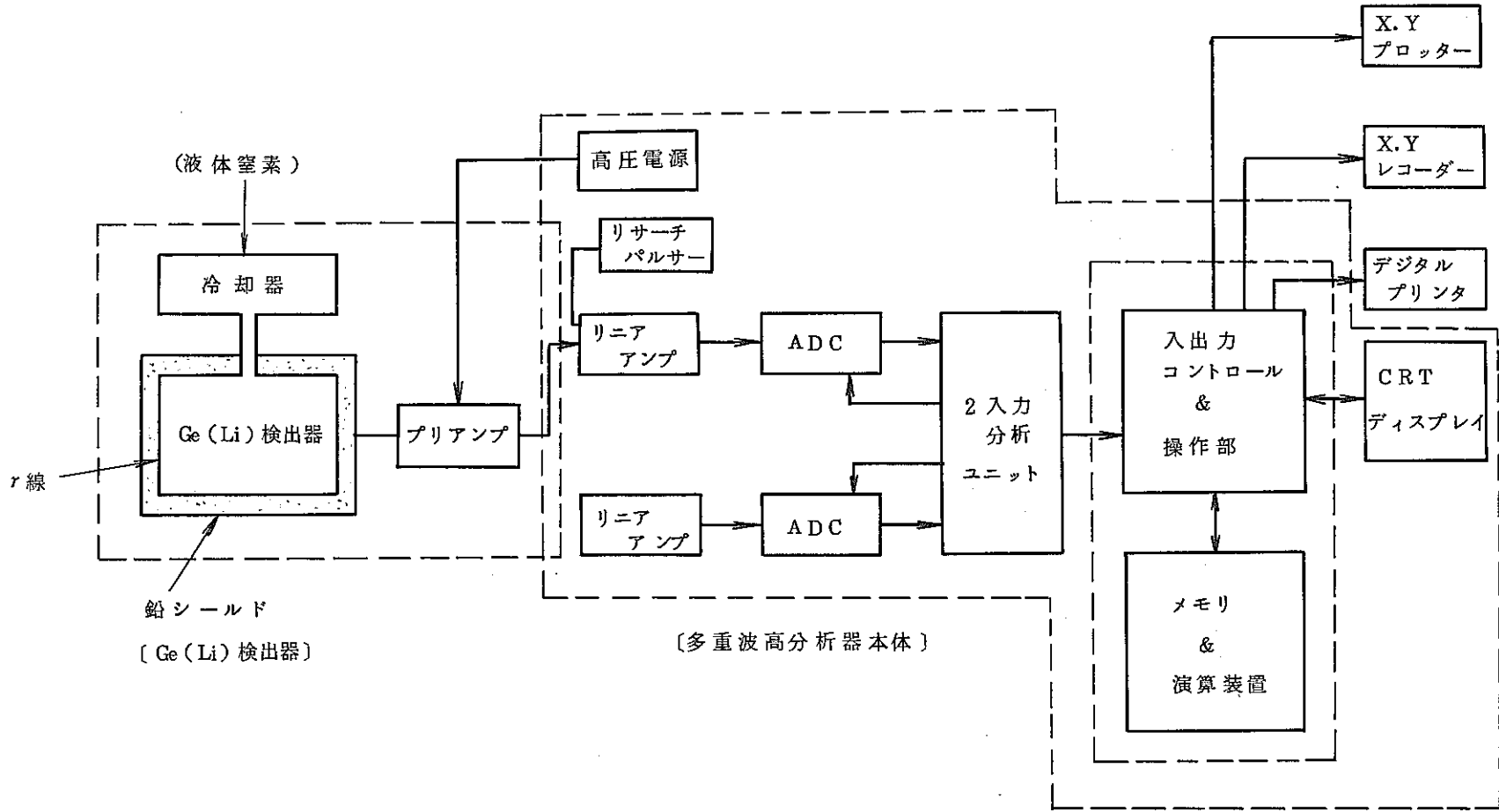


図1 多重波高分析装置接続図

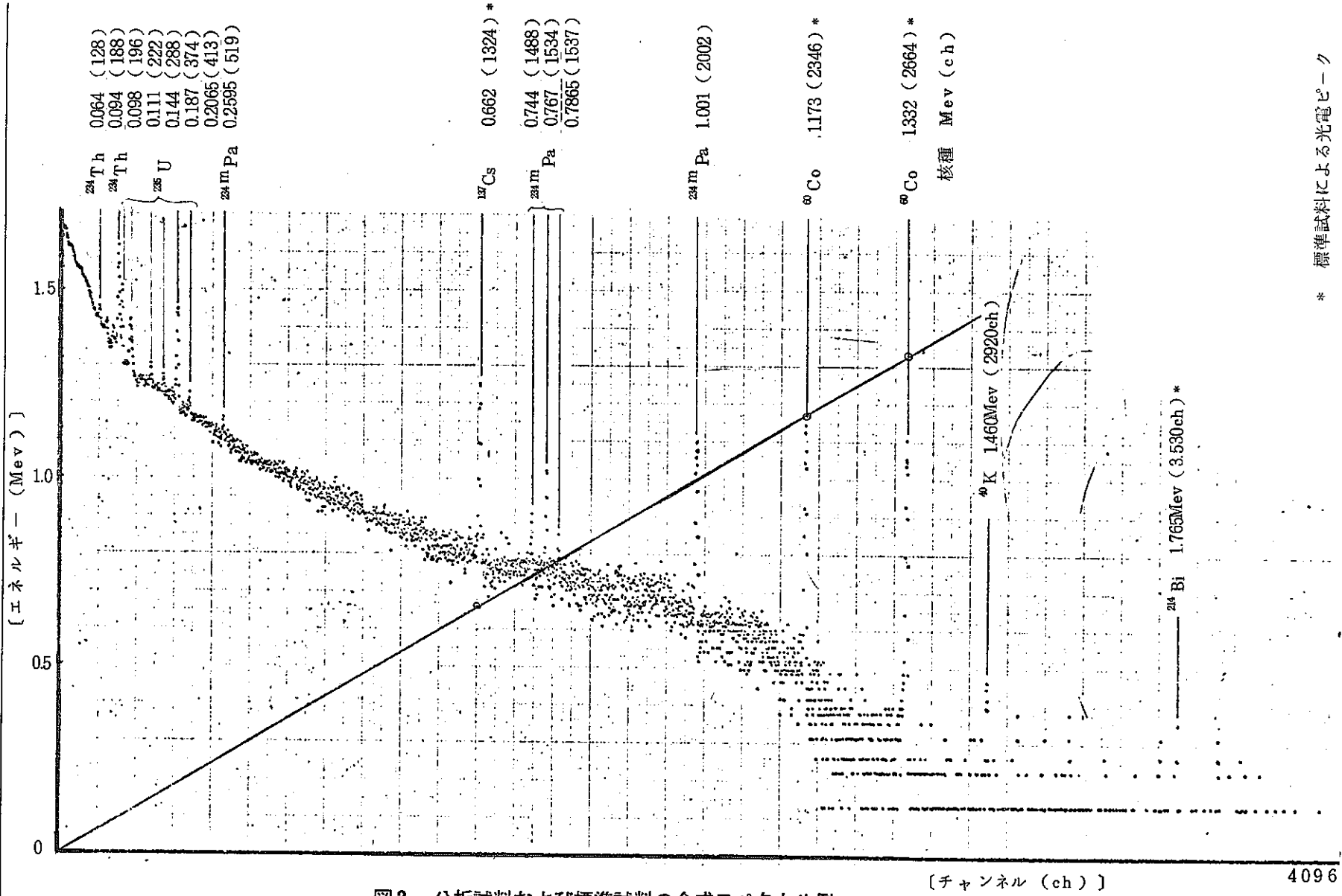


図2 分析試料および標準試料の合成スペクトル例

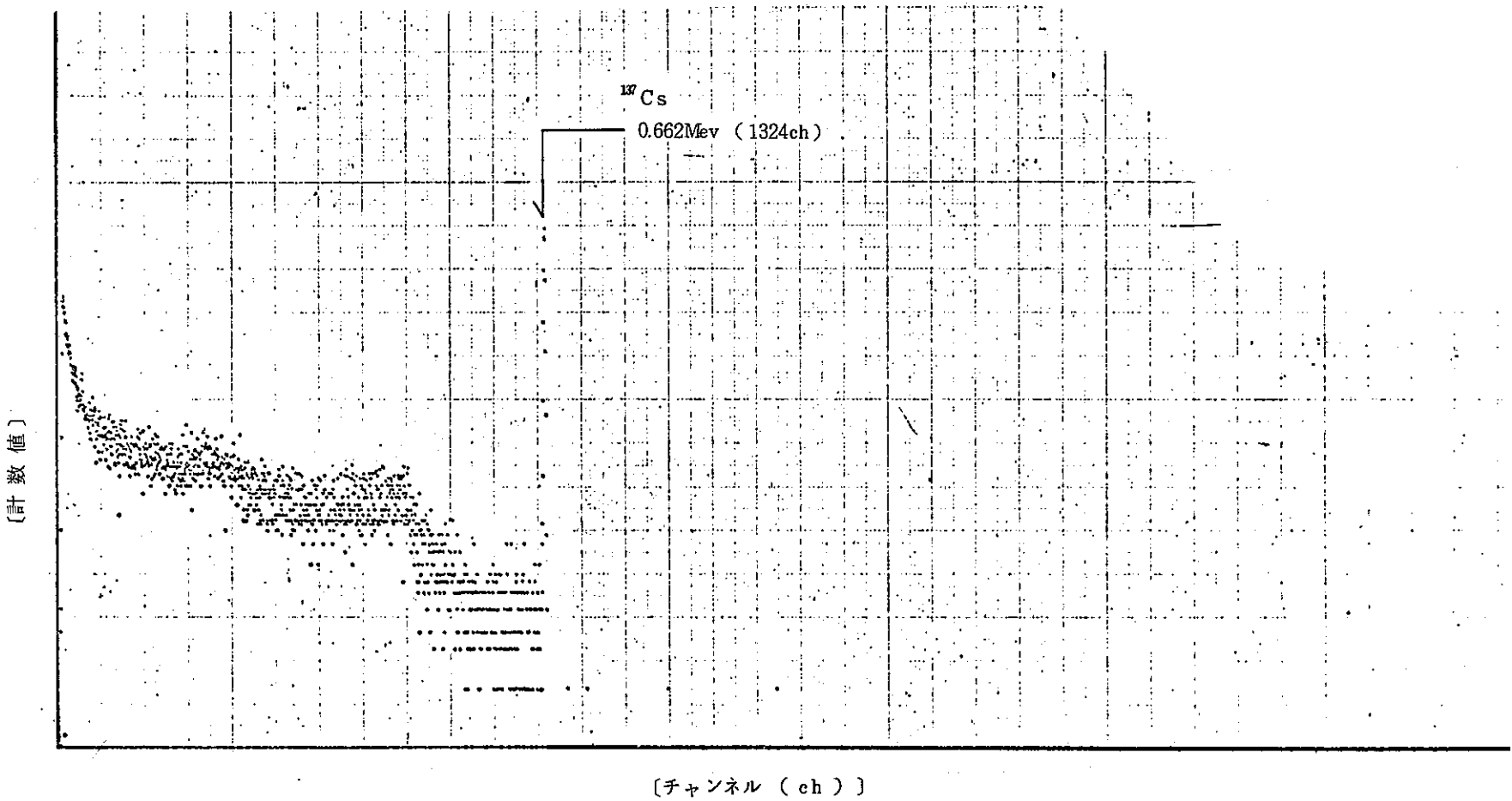


図3  $^{137}\text{Cs}$  標準試料のスペクトル例



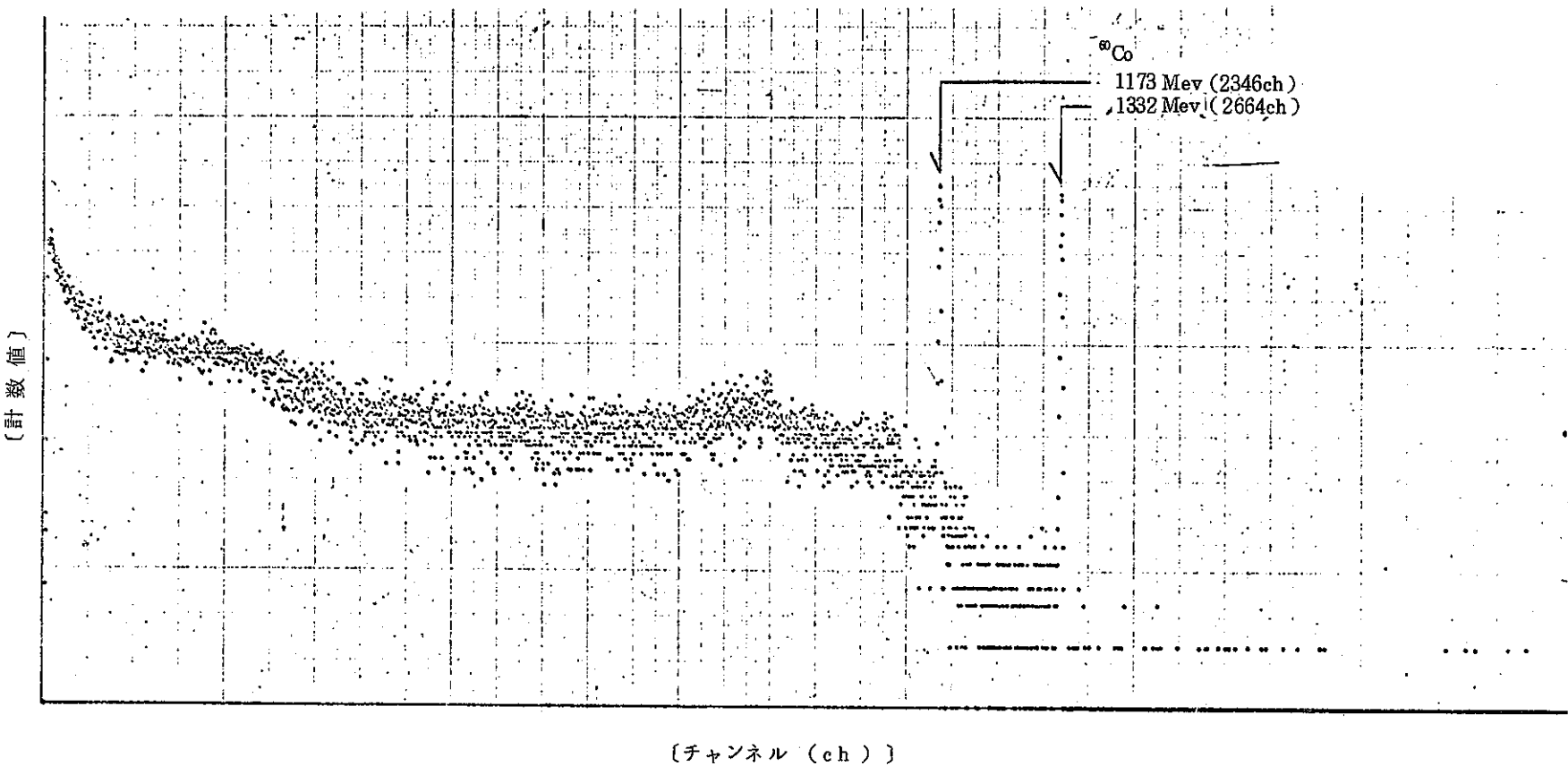
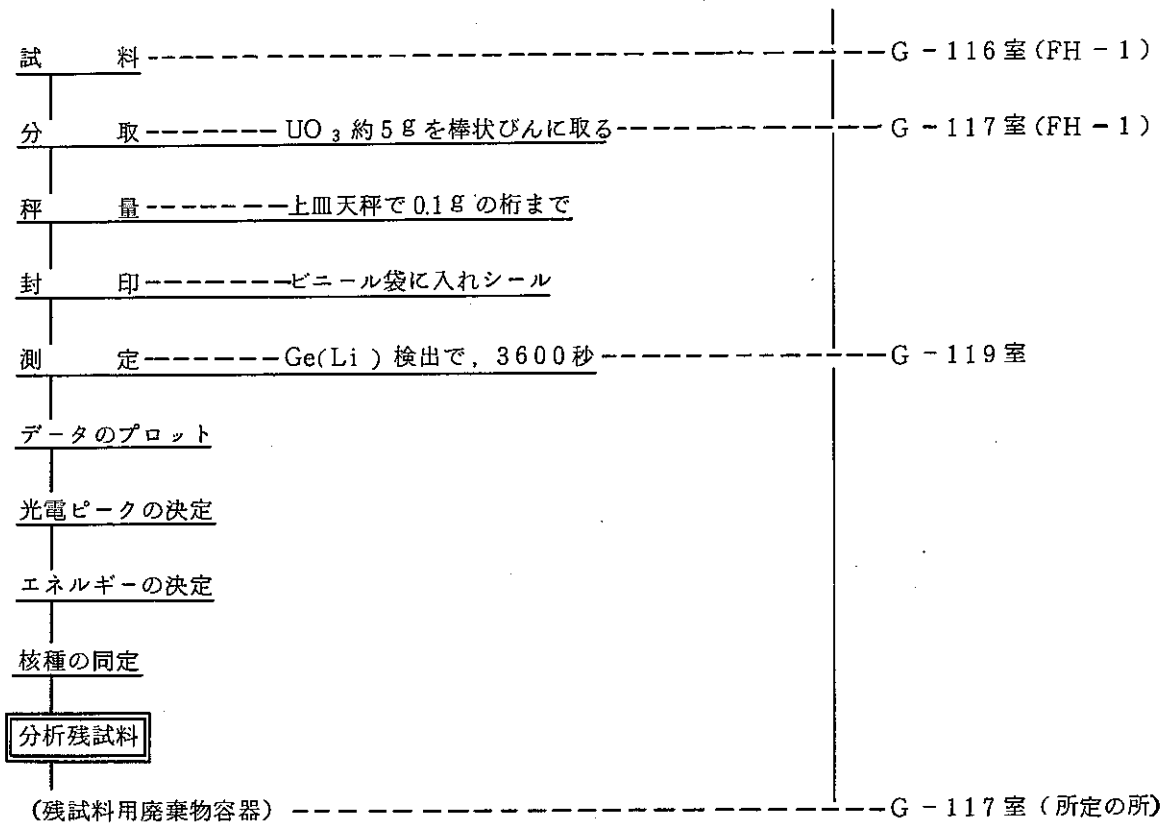


図4  $^{60}\text{Co}$  標準試料のスペクトル例



[ エネルギー表 ]		( 単位 Mev )	
<sup>137</sup> Cs	0.662	<sup>235</sup> U	0.0983
<sup>60</sup> Co	1.173		0.1107
	1.332		0.1436
<sup>234</sup> Th	0.0635		0.1633
	0.093		0.1857
<sup>234m</sup> Pa	0.2582		0.2051
	0.743	<sup>40</sup> K	1.460
	0.766	<sup>214</sup> Bi	1.764
	1.0005		

図5 UO<sub>3</sub> 中のγ線核種の定性分析法 [ Ge ( Li ) ・ 線計測法 ]

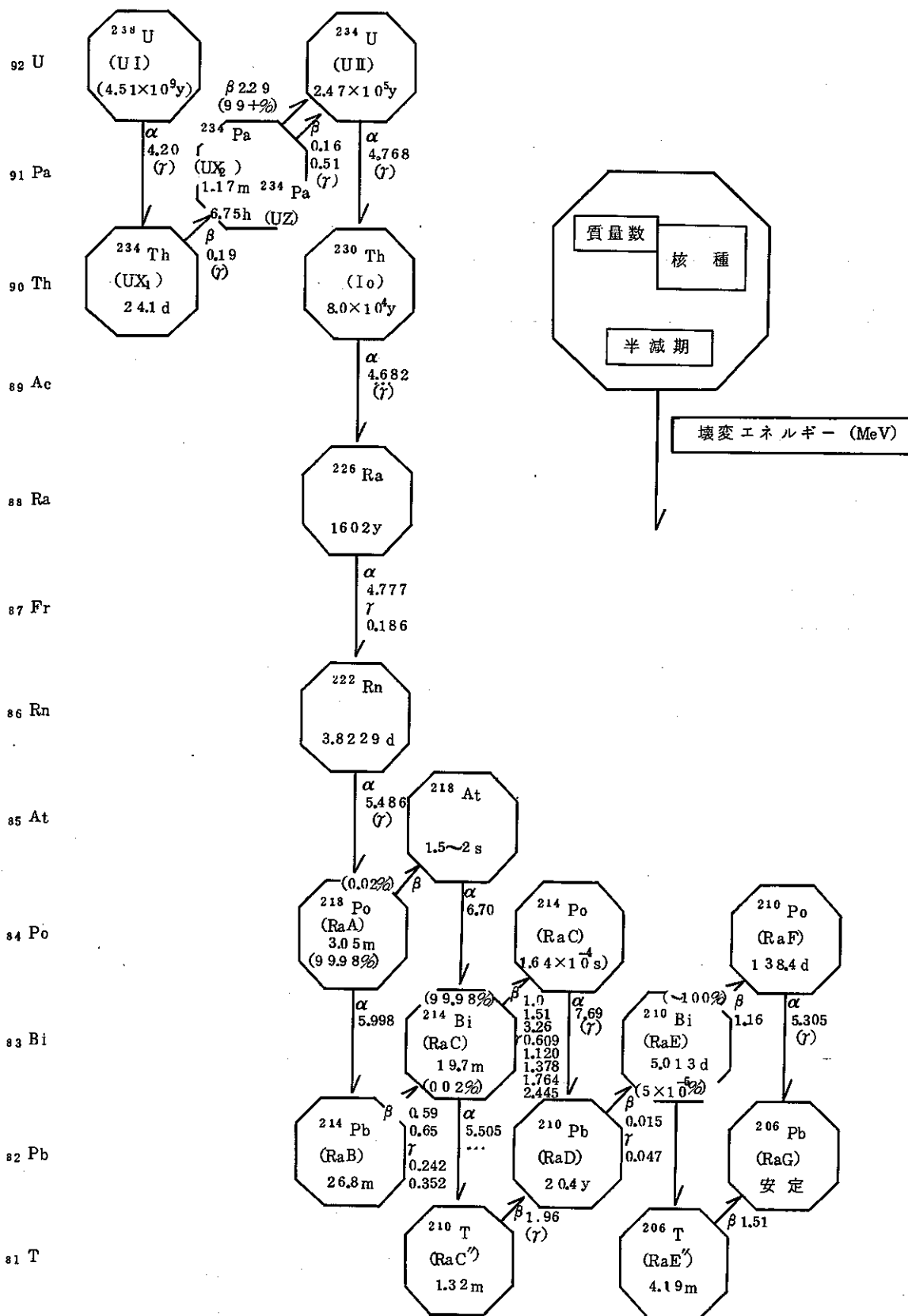


図6 ウラン ( $^{238}_{92}\text{U}$ ) の壊変系列

### 3. 三酸化ウラン粉末の製造工程概要と性質

### 3. 三酸化ウラン (UO<sub>3</sub>) 粉末の製造工程概要と性質

#### 3.1 ウラン濃縮工程 (Unit 263) の概要

##### 3.1.1 工程の目的

ウラン精製系 (Unit 261) より送られて来る硝酸ウラニル溶液を濃縮するユニットで、この濃縮工程は2つの連続する工程よりなる。この工程で作られた、高濃度のウラン溶液は脱硝装置 (Unit 264) に供給する。

##### 3.1.2 原料および製品

(1) 1日の処理量：700kgU/day

##### (2) 工 程

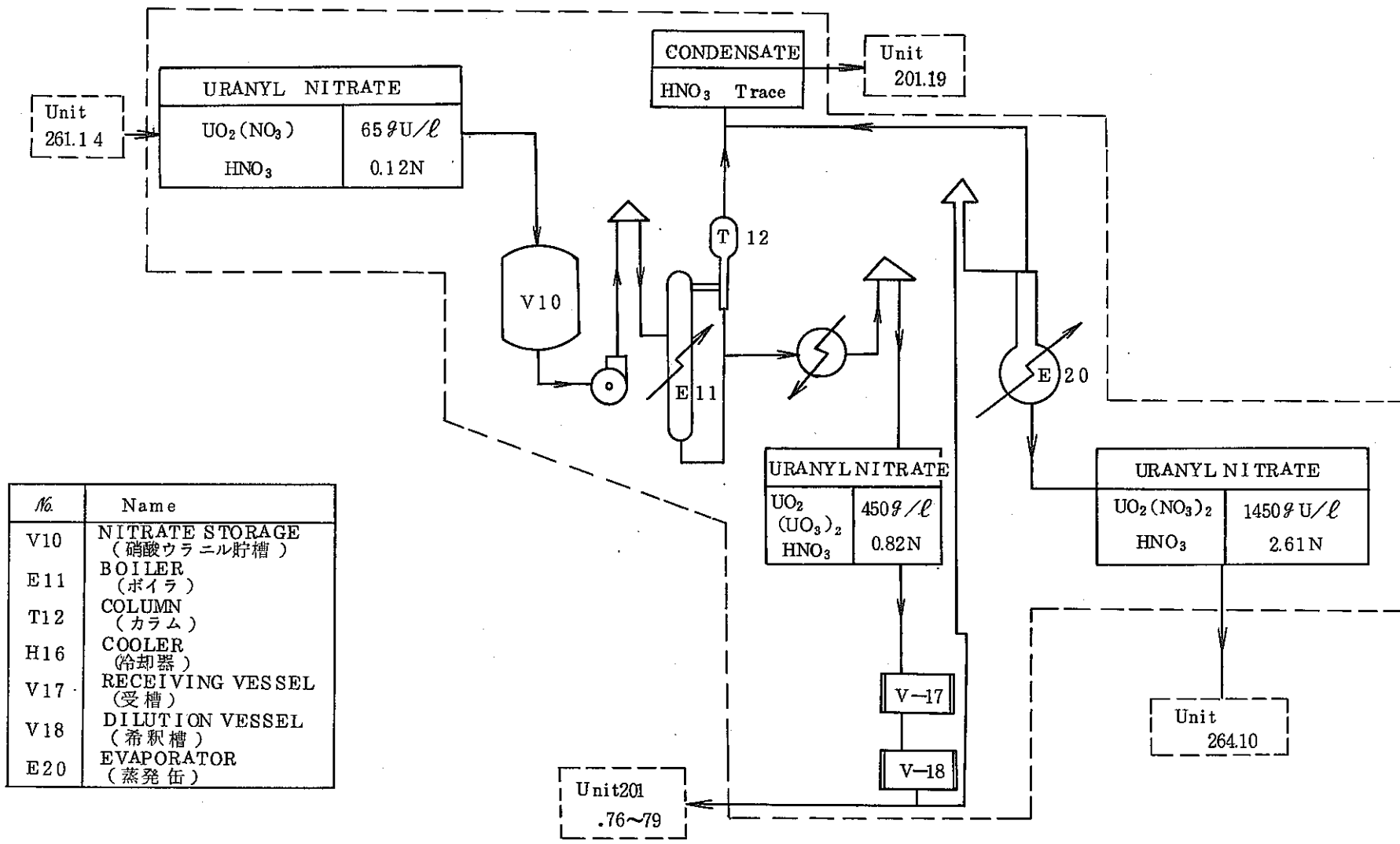
イ 第1蒸発缶 (H11)：硝酸ウラニル溶液 (65gU/ℓ), H<sup>+</sup>0.12N) を受入れ, 450gU/ℓ (H<sup>+</sup>0.8N) の溶液を濃縮して送り出す。またこの溶液の一部は、試薬調整 (Unit 201) にもどり貯蔵され、硝酸ウラニル溶液の調整や分離サイクルの始動や停止に使用される。

ロ 第2蒸発缶 (E-20)：第1蒸発缶より送られて来た硝酸ウラニル溶液は1450gU/ℓ に濃縮し脱硝工程 (Unit 264) に送る。

##### 3.1.3 化学的な基礎 (天然ウランの場合)

濃 度 gU/ℓ	硝酸モル濃度 HNO <sub>3</sub> /ℓ	密 度	沸 点	折出開始温度 (°C)
65	0.12 N	1.09	101	-1
450	0.83	1.63	106.5	+7
1450	2.70	3.02	~150	~110

ウラン濃度の高い工程では、ウランが析出しないよう保温が行なわれている。



No.	Name
V10	NITRATE STORAGE (硝酸ウラニル貯槽)
E11	BOILER (ボイラ)
T12	COLUMN (カラム)
H16	COOLER (冷却器)
V17	RECEIVING VESSEL (受槽)
V18	DILUTION VESSEL (希釈槽)
E20	EVAPORATOR (蒸発缶)

Unit 263 ウラン濃縮工程フローシート

### 3.2 脱硝工程 (Unit 264) の概要

#### 3.2.1 工程の目的

ウラン溶液の濃縮工程 (Unit) より送られてきた硝酸ウラニル溶液を三酸化ウラン ( $\text{UO}_3$ ) 粉末に転換する工程である。

#### 3.2.2 原料および製品

(1) 1日の処理量：700kg U/day

#### (2) 工程

イ 脱硝塔 (R 1.1) 硝酸ウラニル溶液 ( $1450\text{g U}/\ell$ ,  $\text{H}^+$  2.7 N) を受入れ, 脱硝塔で処理して直径  $100\mu\sim 200\mu$  の円状粉末を製造する。

ロ 吸収塔 (T 1.2) 脱硝塔より送られて来る水分, 酸, ガスの類は吸収塔で吸収され

① 酸はUnit 273 (酸回収工程) に約 2 N の濃度で供給する。

② ヒューム (窒素酸化物, 酸, 窒素および水蒸気の混合物) の組成は次の通り

化合物名	組成
NO	3.78 重量%
NO <sub>2</sub>	2.35 "
O <sub>2</sub>	22.20 "
N <sub>2</sub>	65.54 "
H <sub>2</sub> O	6.13 "

#### (3) 三酸化ウラン製品仕様

イ 製品性状 三酸化物 ( $\text{UO}_3$ ) 粉末

ロ  $\text{UO}_3$  製品中の全不純物 < 2.25%

(ただし, ウランの他の形態の酸化物は不純物とみなさない)

$\text{U}_3\text{O}_8$  の純度 (900°C に加熱後) > 98.5%

ハ 揮発性不純物または揮発性沸化物を形成する不純物

不純物元素	最大許容濃度
バナジウム (V)	300 ppm U - 235
クロム (Cr)	3000 "
モリブデン (Mo)	500 "
タングステン (W)	300 "
硫黄 (S)	500 ppm 全 U
炭素 (C)	200 "
シリコン (Si)	150 "
リン (P)	150 "
全ハロゲン (F, Cl, Br, I)	25 "

アンチモン (Sb)	1	全 U
ニオブ (Nb)	1	"
ルテニウム (Ru)	1	"
タンタル (Ta)	1	"
チタン (Ti)	1	"

ニ 不揮発性沸化物不純物  $\leq 500$  ppm 全 U

ここで不揮発性沸化物とは

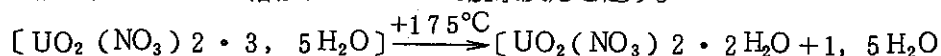
300°C における蒸気圧が1気圧以下のもので、次の金属の沸化物が含まれる。

アルミニウム (Al)	バリウム (Ba)	ベリリウム (Be)
カルシウム (Ca)	銅 (Cu)	鉄 (Fe)
鉛 (Pb)	リチウム (Li)	マグネシウム (Mg)
マンガン (Mn)	ニッケル (Ni)	カリウム (K)
銀 (Ag)	ナトリウム (Na)	トリウム (Th)
スズ (Sn)	亜鉛 (Zn)	ジルコニウム (Zr)

### 3.2.3 化学的基礎

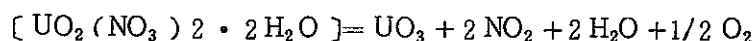
#### (1) 脱硝

イ 供給されたウラニル溶液は175°C で脱水反応を起す。



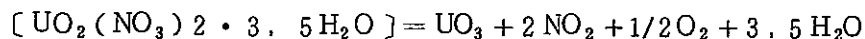
$$\begin{cases} \Delta H = 13.7 \text{Kcal} / \text{脱水される水 1 mol} \\ \Delta H = 20.6 \text{Kcal} / \text{硝酸ウラニル溶液 1 mol} \end{cases}$$

ロ 250°C ~ 270°C での熱分解



$$\Delta H = +95.7 \text{Kcal} / \text{硝酸ウラニル溶液 1 mol}$$

ハ ここでの全反応は

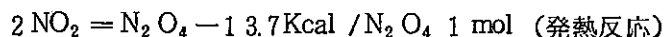


$$\Delta H = +116.3 \text{Kcal} / \text{硝酸溶液 1 mol}$$

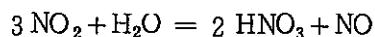
#### (2) 窒化物ヒュームの吸収

反応塔で起る反応は

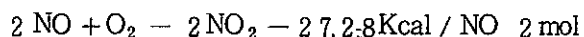
イ 低温でのNO<sub>2</sub>の重合



ロ 水または希釈酸によるNO<sub>2</sub>の吸収

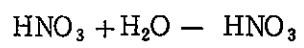


ハ NOの酸化



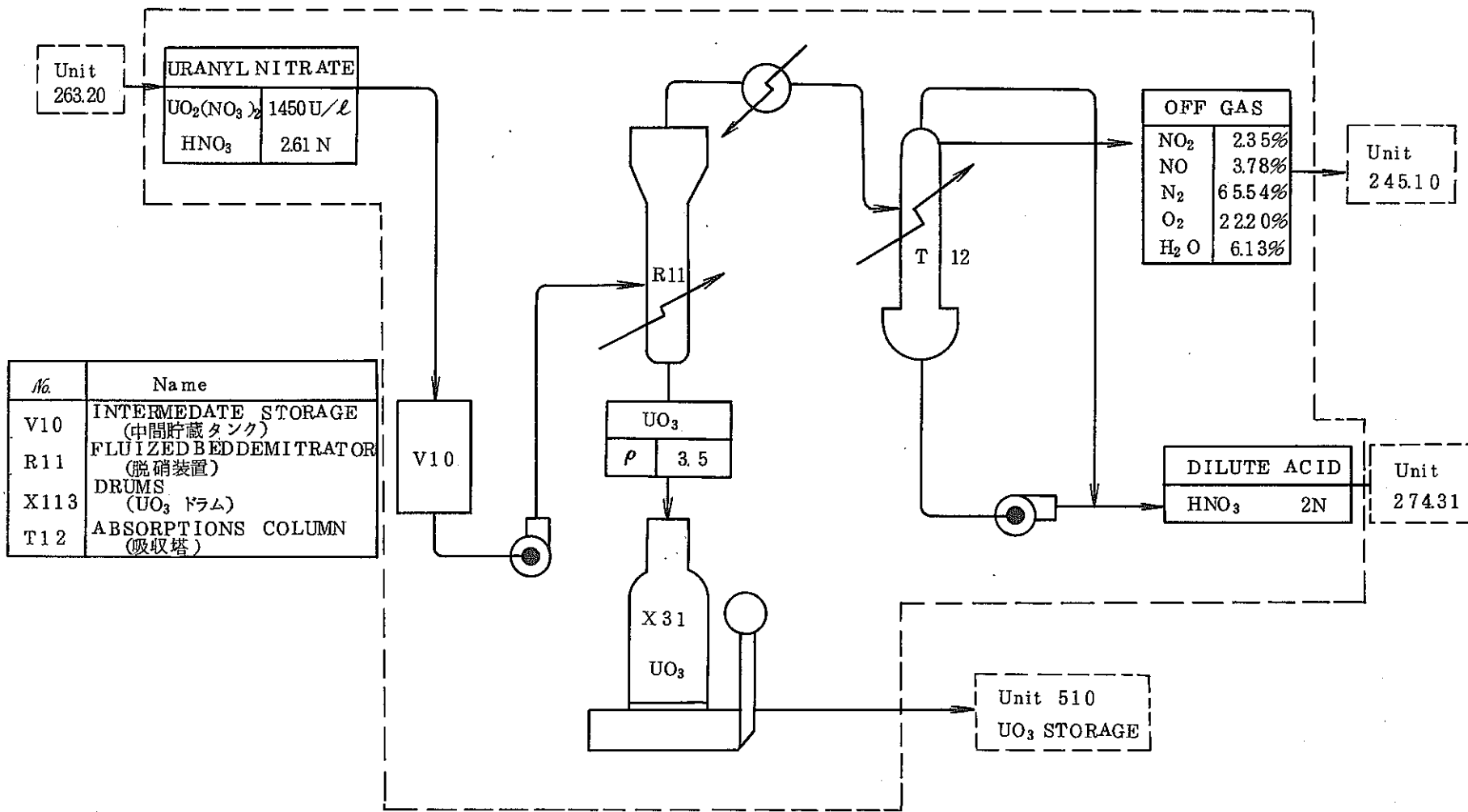


ニ 硝酸の水への溶解



### 3.2.4 参考

動燃事業団 再処理施設 ・ユニットの説明書（その2）



No.	Name
V10	INTERMEDATE STORAGE (中間貯蔵タンク)
R11	FLUIZED BEDDEMITRATOR (脱硝装置)
X113	DRUMS (UO <sub>3</sub> ドラム)
T12	ABSORPTIONS COLUMN (吸収塔)

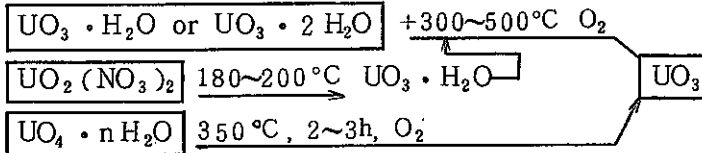
OFF GAS	
NO <sub>2</sub>	2.35%
NO	3.78%
N <sub>2</sub>	65.54%
O <sub>2</sub>	22.20%
H <sub>2</sub> O	6.13%

Unit 264 脱硝工程フローシート

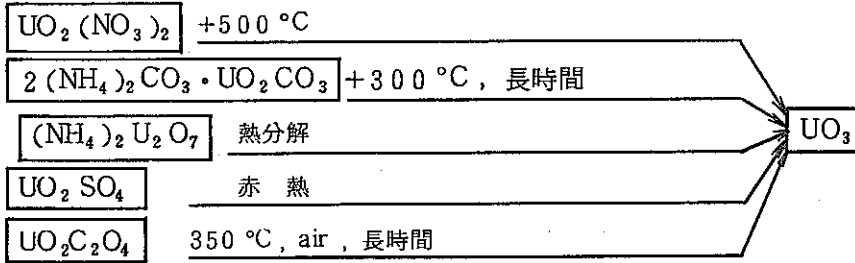
3.3 三酸化ウランの性質

3.3.1 生成および製法

イ 水酸化物より

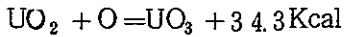
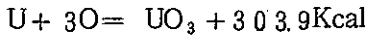


ロ ウラニル塩より



(\*)の反応のみ 一部  $\text{U}_3\text{O}_8$  を生成

3.3.2 生成熱



3.3.3 物理的性質

イ 分子式 (分子量)  $\text{UO}_3$  (286.03)

ロ 名称 三酸化ウラン Uranium trioxide

ハ 色 明るい黄色から橙色あるいは赤色に至る種々の色調がある。そして水酸化物より製造したものは明るい黄色粉末, 硝酸ウラニルの熱分解を徐々に行ったものは橙色で, さらに赤熱したものは赤色となる。

三酸化ウラン以外の酸化物の色と結晶構造について表 3.3.3 に示す。

表 3.3.3 ウラン酸化物の色及び結晶構造

x(UO <sub>x</sub> )	主な色	主な製法	結晶構造
3.0'	黄-橙色	硝酸ウランの熱分解	無定形
2.9	黄 (緑色を帯ぶ) 色	UO <sub>3</sub> の加熱分解	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> と同様
2.8	緑 (が強い) 黄色	同上	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> と同様
8/3	オリーブ色-黒色	ウラン化合物の高温での熱分解	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> と同様
5/2	黒	塩化ウラニルの熱分解 (900°C)	斜方晶型
7/3	黒僅かに紺	UO <sub>2</sub> の空气中に於ける酸化	UO <sub>2</sub> と殆んど同様?
2.0	黒い紺 (僅か紫)	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> の水素還元 (900°C 以上)	CaF <sub>2</sub> 型
1			NaCl 型

ニ 密度 比重は5.9から7.3の間で、組成により変化が大きい。UOn のnの変化によって密度は変る。

分子容 (CC) とウラン酸化物 (UO<sub>x</sub>) の関係について図 3.3.3 に示す。

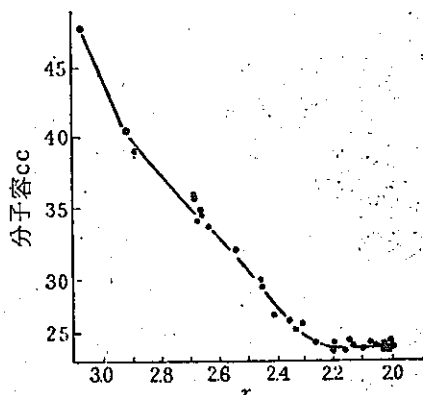


図 3.3.3 ウラン酸化物 (UO<sub>x</sub>) の分子容

### 3.3.4 化学的性質

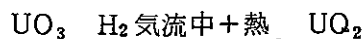
イ 空気に対する作用 非常に吸湿性、空気中の水蒸気により水酸化物UO<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>Oを作る。

290~300°C で作られたものは高温 (550~600°C) で作られたものより吸湿性は強い。

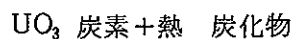
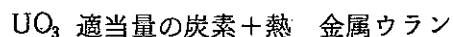
ロ 水に対する作用 水中に入れば水酸化物を作る。完全にUO<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>Oまで変化させるには室温にて約1日、100°Cにおいては約1時間を要する。

ハ 元素に対する作用

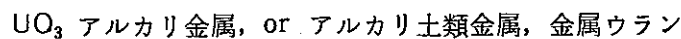
(イ) 水素との反応



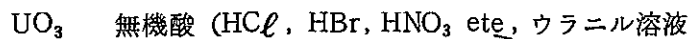
(ロ) 炭素および酸素との反応



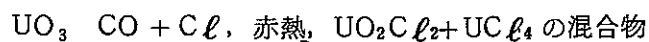
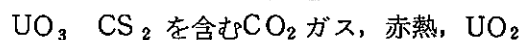
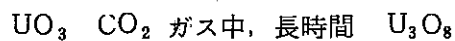
(ハ) アルカリ金属およびアルカリ土類金属との反応

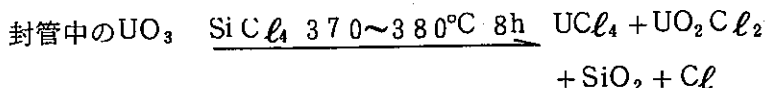
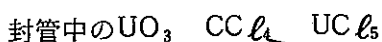
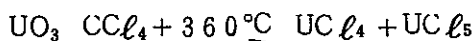


ニ 酸に対する作用



ホ 非金属化合物に対する作用

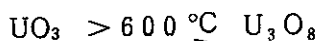




#### へ 金属化合物に対する作用

- (イ) 多くの金属酸化物は  $400^\circ\text{C}$  以下で反応を開始し、熱を発して急速に反応する。反応生成物はウラン酸塩である。
- (ロ)  $\text{UO}_3$  を硝酸アンモニウムと熔融するときアンモニアと水を遊離して硝酸ウラニルを生じる。
- (ハ) 塩素酸カリウムと熱する場合は、塩素を遊離してウラン酸カリウムを生成する。

#### 3.3.5 熱解離



#### 3.3.6 ウラニル水酸化物 $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

ウラニル水酸化物として  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、および  $\text{UO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  の3種がある。

##### イ $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

黄色粉末で常温では空気中では安定に存在する。炭酸ガスは吸収しない。常温で濃硫酸上で徐々に水を失い、 $80^\circ\text{C}$  にすれば急速に水を失う。 $80^\circ\text{C}$  で乾燥空気を通じて2~3時間乾燥する時は  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  に変化する。

$300^\circ\text{C}$  に熱し乾燥する時は無水の  $\text{UO}_3$  に脱水する。ただしこの脱水を完全に行ないかつ  $\text{UO}_3$  を分解しないためには酸素気流中で熱する必要がある。

水に対する溶解度は  $0.16\text{g/l}$  ( $27^\circ\text{C}$ ) である。

水中で沸すると1分子の水を失い  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  に変化する。

##### ロ $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

橙黄色の無定形粉末、あるいは斜方晶形の結晶、密度は無定形のものについて  $5.926$  ( $15^\circ\text{C}$ ) である。

空气中 (室温) で安定、結晶状のものは  $100^\circ\text{C}$  に熱しても結晶水を失わない。 $220^\circ\text{C}$  に熱すれば水を放出し  $300^\circ\text{C}$  で完全な無水  $\text{UO}_3$  になる。赤熱すれば  $\text{U}_3\text{O}_8$  となる。完全に脱水するには長時間を要する。水に対する溶解度は非常に小さい。

##### ハ $\text{UO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  によって得られた  $\text{UO}_3$  について、一定温度に保ち、その温度における水蒸気の平衡圧および最初の量からの減量から結晶水の数を定めた結果を図 3.3.6 に示す。

この図から見られる様に  $1/2$  の結晶水を持つものがかなり広範囲に存在することが判る。

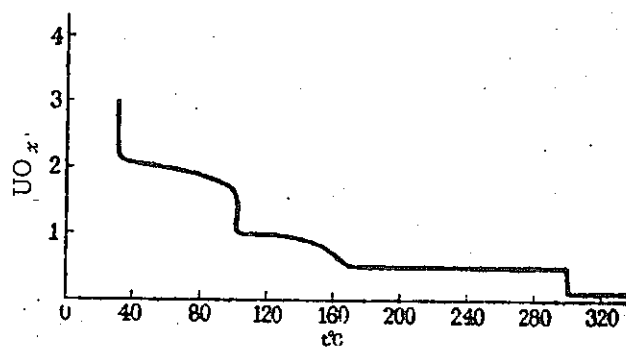


図 3.3.6  $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  の等圧曲線  
( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 15 \text{ mm Hg}$ )

参考文献

柴田雄次監修；無機化学全書XVII（放射性元素-1）U（1953）