高純度ウラン中の微量不純物のスペクトル分析法 (第1報)

ウラン中のホウ素, 鉄, アルミニウム, マグネシウム, マンガンの定量

中島篤之助* 高橋正雄* 河口広司**

Tokunosuke Nakazima, Masao Takahashi and Hiroshi Kawaguchi: Spectrographic Determination of B, Fe, Mn, Mg and Al in Uranium Base Materials. The important factor required for the utilization of uranium as a source of atomic energy are the removal of such impurities which show non-fission capture of neutrons as completely as possible. Consequently the production of uranium involves a most searching analysis of such elements. In 1946, B. G. Scribner et al. developed a very sensitive spectrographic method for this purpose, that is, the so-called carrier-distillation method. The method involves the preliminary conversion of the sample matrix to a form having low volatility before the final spectrographic procedures. The authors found that this procedure was the most critical and elaborate, so investigated thoroughly this procedure and distinguished the many factors which may or may not influence the final results. The procedure was applied to the determination of B, Fe, Mn, Mg and Al. High sensitivity, down to 0.05 ppm for B, 7 ppm for Fe, 6 ppm for Mn, 2 ppm for Mg and 20 ppm for Al and also reasonably good reproducibility ($\pm 5 \sim 10\%$) were obtained.

(Received July 3, 1958)

I. 緒 言

原子核燃料として用いる金属ウランにおいては、冶金学的に問題となる不純物元素のほかに特に熱中性子吸収断面積の大きな元素の極微量を定量せねばならない。著者らはスペクトル分析法により、これらの微量元素を定量する方法を確立することを目的として研究を行った。ウランは稀土類元素である Nd に対応するスペクトルを与える⁽¹⁾。故にウランを直接励起したとき得られるスペクトルは、非常に多数の弱いスペクトル線から成り立ち、しかも高沸点のウラン酸化物が白熱固体となつて発する連続スペクトルによる強いバックグラウンドを伴う。この結果被検元素のスペクトル線に対する妨害が甚だしく、また強いバックグラウンドのために感度は著しく低下する。このような困難を避けるために B. F. Scribner と H. R. Mullin⁽²⁾は、いろいろの化学形のウラン試料を沸点の高い八三酸化ウラン (U_3O_8) に変え、Fig. 1 に示すような特別の電極の底に入れ、直流

アークの分別蒸溜作用を利用して不純物元素だけをアーク柱内に蒸発させる方法を考案した。 U_3O_8 と不純物元素と

Fig. 1 Electrodes.

の分別蒸溜を助け、アークを安定させるために、担体として酸化ガリウムを添加する (Ga_2O_3 2 部, U_3O_8 98 部)。

著者らは追試の結果この方法が極めて感度が高く、また再現性もよいことを確認したが、この方法の最も困難な点は試料と標準試料とを同一の条件下で分析形に調製しなければならないことにあつた。

U_3O_8 中の不純物元素は、分別蒸溜によりアーク柱に蒸発してきた時始めて励起され発光するわけであるから、この蒸発の難易および強弱によつて分析値は大きく変化する。酸化ガリウムを担体とした時の不純物元素の蒸溜機構については、水蒸気蒸溜と同様の機構であろうと想像されているが、その詳細については知られていないし、また U_3O_8 中の不純物元素が

* 日本原子力研究所 ** 電気試験所

(1) C. C. Kiess, C. J. Humphreys, D. D. Laun: J. Res. N. B. S., **37** (1946), 57.

(2) B. F. Scribner, H. R. Mullin: J. Res. N. B. S., **37** (1946), 379.

いかなる状態で存在しているかについても、本質的には全く不明といつてもよい。いろいろな化学形のウラン試料を U_3O_8 の形に変えたとき、それらの中の不純物元素が等しく蒸溜されるような条件を持つようすることは本法の最も重要な必要条件である。

次に、いろいろな化学形のウラン試料を U_3O_8 に変える時、不純物元素の損失がないことを確かめる必要がある。これは主として沸点の低い元素について問題となるものであるが、中でもホウ素、カドミウム、水銀などは中性子吸収断面積も大きく最も問題になる元素である。

著者らは以上のような点について検討を行い、ホウ素、鉄、アルミニウム、マグネシウムおよびマンガンについての分析方法を決定した。

II. 装置および操作条件

装置および操作条件を Table 1 に、またホウ素およびその他の元素の分析線対を Table 2 に記す。使用した電極の形状を Fig. 1 に示す。担体蒸溜法を使用することによって、複雑なウランのスペクトルがほとんど現れないようにすることができる。したがって不純物元素を検出するためには特に高分散度の分光器を用いる必要がなく、3000 Å 以下の波長領域では大型石英分光写真器で充分である。本研究では島津大型石英分光写真器 (QL-170) を使用した。

Table 1 Apparatus and operating conditions.

Spectrograph	Shimadzu QL-170
Excitation source	D. C. Arc, 10 A
Slit Illumination system	Source image was focussed at collimator using 3-spherical lenses
Exposure	30 sec, Slit width 15 μ
Wavelength region	2400~3300 Å
Analytical gap length	4.0 mm.
emulsion	Kodak SA-1
Photo. processing	Developed; FD-31(1:1) 20° 6 min. Fixed; FF-H ₂ 20° 10 min.
Densitometer	A. R. L. Projection comparator densitometer
Plate calibration	2-step sector method. Seidel transformation

Table 2 Analytical line pairs.

		露出時間
B	BI 2497.73	は試料に担
Fe	Fe II 2599.40/Cr II 2855.68	体として加
Al	Al I 3082.16/Cr I 3040.85	えたガリウ
Mg	Mg II 2795.53/Cr II 2843.25	ムが円滑に
Mn	Mn 2798.27/Cr I 2769.91	

分析間隙中に蒸溜され、アークを安定に保つ時間により決定され、これは約 30 sec であった。露出時間をさらに長くすると、アークが不安定になると同時に、ウラン酸化物の粒子がアーク柱の中へとび出してきて、バックグラウンドを大きくする原因となる。スリット幅は S/N 比を大きくするように考慮して 15 μ と定めた。

使用薬剤として、国産の Fuji Spectroscopic と Kodak SA-1 とを比較すると、30 sec 以上に露光時間を延長出来ないことから短波長域で感度の大きい SA-1 の方が有利で

あつた。このことはまた極微量にまで濃度域を延長せねばならぬ必要上、正確なバックグラウンドの測定を必要とする点からも有利であつた。

III. 材 料

(1) 電極は極めて高純度のものが必要で、本研究では "National" Special Grade の 1/4," および 1/8," 黒鉛電極を使用した。特にホウ素の汚染については充分な注意を払わなければならない。実験の初期には念のため上の電極を電気炉中で高温のフロンガス処理を行い、ホウ素を完全

に除去したものを使用した。担体蒸溜法では電極中の極微量のホウ素はあまり影響のないことが判り、フロンガス処理は後には省略した。電極は A. R. L. 製の Carbon Cutter を使用し、Fig. 2 (b), (c), (d) のような工具を特別に作つて、容易に Fig. 1 のように加工することができた。

(2) 担体の酸化ガリウムは、市販の 99.9 % 以上と称するもので、中島⁽³⁾の方法によつて純度試験を行い、これを使用した。

(3) 内部標準とする酸化クロムは、純金属クロムを硝酸に溶解後、アンモニア水で沈澱させ、これを

900° にて約 3 hr 焼いて調整した。

(4) ウラン試料および標準試料は後に述べるような方法で U_3O_8 にした後、 U_3O_8 98 部に対し、 Ga_2O_3 2 部を混合した。酸化ガリウムにはあらかじめ 1 % の酸化クロムを混合しておく。これらの混合はすべてメノウ乳鉢で行つた。

酸化ガリウムを混合したウラン試料は、自動天秤で 100 mg $\pm$ 1 mg づつ秤り取り、下の電極につめ、Fig. 2 (a) に示したステンレス製の道具でこれを押しつけ、試料表面を平らにすると同時にその中心に穴をつけた。これは試料の中から不純物およびガリウムの蒸発を容易にし、かつ、ウランがアーク柱の中へとび出してくるのを防ぐ役目をする。

IV. 標準試料

標準試料を調製する時の最大の困難は、その基体となるべき純八三酸化ウランを作ることにあつた。ウランの精製法には化学的精製、溶媒抽出、再結晶などがあるが⁽⁴⁾、これらはいずれもそれを単独に行つただけでは満足ではなく、これを組み合わせて行うことによつて比較的純度の高いものが得られた。ホウ素の混入を防ぐため、なるべくガラス器具は避け石英またはポリエチレン製の器具を使用した。このようにして精製したものはケイ素以外の元素につ

(3) 中島、市川：1956 年金属学会広島大会に発表。

(4) 中井編：ウラン、(無機化学全書) 丸善。

いては充分の純度になし得た。ケイ素は後のガリウム混合の時に、メノウ乳鉢から入る恐れがあるので、今回は分析の対称になかった。

以上のようにして精製したウランに不純物元素を添加する方法に3種類がある。その一は濃度既知の硝酸ウラニル溶液に一定量の不純物元素標準溶液を添加し、これを蒸発乾固後加熱分解して U_3O_8 にする方法（仮に溶液法と呼ぶ）。その二は純ウラン試料をまず U_3O_8 にしたのち、少量の不純物元素標準溶液を添加して浸み込ませ、これを乾燥混合した後強熱する方法（固体溶液法）。その三は純 U_3O_8 に粉末状の不純物元素を一定量添加混合し、これを純 U_3O_8 で順次稀釈して一列の標準試料を作る方法（固体混合法）である。著者らはこれら3種の標準試料をそれぞれ調製し比較検討した。

V. 実験結果および考察

1. Moving Plate

Fig. 3 Moving plate.

な分析線対 Table 3 の強度比をとり、ホウ素については比較的安定な蒸発が行われるため、内部標準は使用しないで直接その相対強度を使った。

2. 試料の熱処理による強度比の変化

いろいろな化学形のウラン試料を U_3O_8 の形にするために、普通これを空气中で長時間高温に加熱する方法がとられている。八酸化ウランの酸素の解離圧は約 900° で空气中の酸素の圧力と等しくなるが、このような高温で長時間加熱するとき、その中に含まれている不純物元素が散逸その他の影響を受けることが考えられる。そこで、このような熱処理を与えていない異なった濃度の固体混合法標準試料を白金皿に取り、 800° の電気炉で加熱しつつ、途中数回試料を取つて、これを通常の分析と同様の操作で写真の撮影および測光を行つた。この結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。Fig. 4 はホウ素の相対強度の加熱時間と共に変化する様子を示したものであるが、ホウ素濃度の低いものは

Fig. 4 Line intensity behavior varying with heating time.

強度の不規則な変動があるが、長時間加熱したときは高濃度のものが著しく強度の減少を示した。この結果から、試料を高温に加熱した時ホウ素の受ける影響は単に揮発による

Fig. 5 Line intensity behavior varying with heating time (case of Fe).

損失ということだけではなく、励起強度を大にする効果、すなわち分析カラム中にホウ素を蒸発し易くするような効果のあることが考えられた。このことは Fig. 5 の鉄の同様な実験結果からも考えられる。鉄の場合は一応揮発による損出ということは考慮する必要がないが、この図のように加熱時間が 1 hr 以内で強度比を 2 倍近くも増加する結果が得られた。アルミニウム、マグネシウム、マンガンについても鉄と同様な傾向を示した。以上のことからウラン試料の分析の場合、これを U_3O_8 に変える条件は正確な分析値を得るために極めて重要なことであることが知られた。

(3) 検量線の作成

さきに述べた方法で調製した標準試料により検量線を作成した。ホウ素の検量線を Fig. 6 (a) (b) に、その他の元素の検量線の例を Fig. 7 (a) (b) (c) に示した。これらの検量線は各濃度ごとに 2 試料を取り、その平均値を図示した。またすべてバックグランドを補正し、Residual は添加法によつて大略の値を求めたのち、さらに検量線が直線となるように修正して決定した。

ホウ素についてはさきに述べた 3 種類の標準試料を用いて比較検討したが、固体-溶液法標準試料の場合には、各試料の量を少なく採り過ぎたために、器壁などに附着して誤

Fig. 6 (a) Working curve of B (Solid method).

Fig. 6 (b) Working curve of B (Solution method).

Fig. 7 (a) Working curve of Fe.

Fig. 7 (b) Working curve of Mn.

Fig. 7 (c) Working curve of Mn.

差を生じ、ばらつきが大きくて検量線を作り得なかつた。

Fig. 6(a) (b) はそれぞれ固体混合および溶液法標準試料による検量線であるが、これらを比較すると、後者はほとんど 45° の勾配となるのに反し、前者は約 34° となつた。このような著しい違いは、溶液法標準試料でも非常によく一直線上にのるといふことから、単にホウ素添加後の加熱によるその散逸ということだけでは説明することができない。この場合両者の間には次のような 2 点の差異を考慮することができる。

(i) マトリックスの差異：固体混合法標準試料の基体

とした純 U_3O_8 は、IV・3 で述べたように高温で長時間焼いたもので、黒色を呈し見掛比重が大きい。これに反し、溶液法標準試料は硝酸ウラニルが丁度分解する程度まで焼いたもので、化学形は U_3O_8 であるが見掛上は濃緑色を呈し、かさ高くなつてゐる。

(ii) マトリックス中のホウ素の形状および存在状態の差異：まず、検量線の傾きの違いが純粋にマトリックスの差異によるものかどうかを試験するため、次のような実験を行つた。すなわち、固体混合法標準試料の基体とした純 U_3O_8 と、溶液法標準試料を作つたときと同じ条件で作つた濃緑色の純 U_3O_8 とを準備する。これらに固体-溶液法標準試料を作るときと同様の操作でホウ素溶液を添加し、乾燥後混合する。このとき最後に強熱を行わなければ、基体の形状は見掛上ほとんど変化していない。このようにして作つた 2 系列の標準試料を同一乾板上で撮影した結果、両者はほとんど誤差範囲内で一致することが見られ、マトリックスの差という点は一応考慮外にすることができた。

次にマトリックス中のホウ素の形状および存在状態の違いの点であるが、これはホウ酸粉末またはホウ酸溶液を添加後強熱する時に起るその化学的変化、およびホウ酸粒子の U_3O_8 結晶中での存在状態などに関係すること、この点に関しては詳細な検討を行わなかつた。

担体蒸溜法によつて焼かれた試料を電極から取りだして見ると、ウラン酸化物の壊れ易いケーキになつていて融解はしていない。この試料に再び担体を加え、始めと同様にして分光写真を撮つた結果によれば、始めの試料中にあつた不純物元素は 1 回の蒸溜によつては完全に蒸溜されていない。Fe, Al, Mg, Mn などの 2 回目に蒸溜された時のスペクトルの強度比は、大体始めの試料中のそれらの濃度に比例している。しかるにホウ素は Fig. 8 の如く二重蒸溜を行つたものの強度は最初の時の強度との間に特別な関係は見いだされなかつた。以上の

Fig. 8 Double distillation (Case of B).

ように微量ホウ素の担体蒸溜法における挙動は比較的複雑であつて、これを完全に明らかにすることができなかつた。これらの点から考えて、分析値の正確度を上げるためには、試料および標準試料をできるだけ同じ条件で U_3O_8 に変えることが最も重要であつた。

(4) 分析精度および分析例

ホウ素 (0.5 ppm)、鉄およびマンガン (10 ppm) の標準試料について 5 個の試料の測定から標準偏差率を計算した結果、それぞれ 4.9 %, 12.5 %, 11.0 % であつた。

四塩化ウランの熔融塩電解法によつて得た金属ウラン粉末をアルミナるつば中で真空鑄造したものおよびその原料についての分析例を **Table 3** に示す (単位は ppm)。

Table 3 Examples of analysis.

	B	Fe	Al	Mg	Mn
Starting raw material [UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O]	1.15	48	550	24	<5
Refined U ₃ O ₈	0.12	22	150	6.3	<5
U metal after vacuum melting	0.56	<5	310	3.3	<5

VI. 結 語

B. F. Scribner らにより開発された担体蒸溜法の追試検

討を行い、ウラン中のホウ素、鉄、アルミニウム、マグネシウムおよびマンガンの定量分光分析を行つた。試料を沸点の高い八三酸化ウランの形に変える過程に揮発性元素の損失が考えられ、特にホウ素について検討を行つたが、揮発による損失以外に複雑な現象が見られ、それを完全に明らかにすることはできなかった。しかし、実際には標準試料と試料とをできるだけ同一の条件で処理することにより正確度を上げることができた。ウランの純粋な標準試料を作ることが困難で定量下限はホウ素 0.08 ppm、鉄 7 ppm、アルミニウム 23 ppm、マグネシウム 2 ppm、マンガン 6 ppm であつたが、検出限界はさらに低く、それぞれ 0.05, 1, 5, 0.5, 1 ppm と推定された。