

氏名・(本籍)	おお さわ ひさ お 大 澤 久 男
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 2 5 4 号
学位授与年月日	昭和44年9月17日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和36年3月 東北大学大学院理学研究科修士課程化学専攻修了
学位論文題目	原子炉用黒鉛中の微量元素の定量法に関する基礎的研究
論文審査委員	(主査) 教授 岡 好 良      教授 田 中 信 行 教授 塩 川 孝 信

## 論 文 目 次

- 第 1 章 緒 言
- 第 2 章 発光分光分析法による原子炉用黒鉛中の微量元素の定量. I. 微量ホウ素の定量
- 第 3 章 発光分光分析法による原子炉用黒鉛中の微量元素の定量. II. 微量ガドリニウムの定量
- 第 4 章 発光分光分析法による原子炉用黒鉛中の微量元素の定量. III. 微量サマリウムおよびユーロピウムの定量
- 第 5 章 アーク放電の際の蒸発量, 蒸発挙動およびスペクトル線強度におよぼすアーク電流の影響
- 第 6 章 アーク放電の際の蒸発量, 蒸発挙動およびスペクトル線強度におよぼす放電時間の影響
- 第 7 章 アーク放電の際の蒸発量, 蒸発挙動およびスペクトル線強度におよぼす担体の影響
- 第 8 章 アーク放電の際の蒸発量, 蒸発挙動およびスペクトル線強度におよぼす雰囲気の影響
- 第 9 章 総 括

# 論 文 内 容 要 旨

## 第1章 緒 言

原子炉の炉材として高純度黒鉛が多量に使用されている。その中に熱中性子吸収断面積の大きい希土類元素およびホウ素が許容含有量の0.2 ppm以上混入していると、実際の原子炉運転に支障をきたすことになる。黒鉛中の微量不純物元素の定量に関しては、化学的な前処理で黒鉛中の微量元素を濃縮後定量した報告があるが、これらの方法の欠点は黒鉛試料から微量元素の抽出にかなりの時間を要し、その分析操作も煩雑でよい再現性を得るためには高度の熟練を必要とした。そのため本研究では、スパーク放電よりも定量感度のよいアーク放電による発光分光分析法をとりあげ、試料を化学的に前処理することなく、迅速で精度のよい定量法の確立を目的とした。

第2章から第4章までは、黒鉛中の微量不純物元素を迅速に、相対標準偏差 $\pm 10\%$ の精度で定量し得る方法を確立した結果について述べた。

発光分光分析法による高純度物質中の微量元素の定量に関する報告は多数あるが、微量元素の蒸発気化過程についての基礎的検討を行なった報告例は少ない。定量分光分析で重要なことは分析試料の気化であり、アーク柱の元素比が分析試料中の元素比と同じになることが望ましいが、実際問題として非常にむづかしい。アーク柱に気化する過程が変化することは分析結果に大きな誤差を生じることになる。アーク放電の場合の気化過程は試料電極の温度、試料の種類、電極で生じる反応などによって影響を受ける。そのため本研究では、発光分光分析法で黒鉛中の微量不純物元素の定量感度、精度を向上させるための基礎的研究として、アーク放電のさいの試料の蒸発量、蒸発挙動およびその場合のスペクトル線強度との相関性を検討した。黒鉛中の微量不純物としては沸点の高いもの、低いものが含まれていることを想定して試料を選択した。

第5章から第8章までは、アーク電流、極間距離、放電時間などの放電条件を変えて発光させ、その際の試料の蒸発量、蒸発挙動およびスペクトル線強度を定量的に取扱った。さらに試料中に担体として金属塩を添加し、各種雰囲気ガス中で放電を行ない、試料電極の温度を実測するなどして蒸発量との関連性を検討し、各々の現象について考察した。アーク放電のさいの試料の蒸発量、蒸発挙動の基礎的検討の結果は発光分光分析法による微量元素の定量に対し、重要な指針を与えるものである。

## 第2章 発光分光分析法による原子炉用黒鉛中の微量元素の定量。I. 微量ホウ素の定量

原子炉用黒鉛中の微量ホウ素の定量を目的とし、発光分光分析法の検出限界を下げるための基礎的諸条件の検討を行なった。標準試料は、基体黒鉛粉末中に炭化ホウ素ならびに黒鉛に対し内部標準物質として金属イリジウム粉末を、 $10^5 : 8$ の割合に添加して調製した。直流アーク放電を用い発光条件および金属塩の担体効果を検討した結果、フッ化ナトリウムがホウ素のスペクトル線強度を著しく強くすることが判明した。そのため担体としてフッ化ナトリウム4.0%を添加し、黒鉛を灰化することなく直流280 V, 14.0 A, 発光時間90 sec, 乾板はコダック SA 161, 分析線対B:

249.77 Å/ Ir : 250.29 Å を用いて定量を試みた。その結果定量下限は 0.04 ppm である。原子炉の炉材に使用した高純度黒鉛について本法とクルクミン試薬を発色剤とする分光光度法で定量し比較検討した結果、実験誤差内で一致した。本法の相対標準偏差は ± 1.0 % である。

### 第3章 発光分光分析法による原子炉用黒鉛中の微量元素の定量. II. 微量ガドリニウムの定量

原子炉用黒鉛中の微量ガドリニウムの定量のための分析法を確立した。標準試料は、基体黒鉛粉末中に塩化ガドリニウムならびに黒鉛に対し内部標準物質として酸化ゲルマニウム粉末を、10<sup>7</sup>:6の割合で添加し、さらに担体としてフッ化ナトリウム 2.0% を加えて調製した。発光条件および電極近傍の雰囲気はスペクトル線強度におよぼす影響を検討した結果、最適発光条件はアルゴン雰囲気中で直流 280 V, 20.0 A, 極間距離 8 mm としそのうち陽極側から 6 mm を入射、発光時間 60 sec であり、分析線対 Gd: 310.05 Å/Ge: 303.9.0 Å, Gd: 336.2.2 Å/Ge: 303.9.0 Å を用いて定量を行なった。本法の定量範囲は 0.03 ~ 0.26 ppm であり相対標準偏差は ± 1.0 % である。担体効果、ガス雰囲気効果を利用して定量感度を向上したことは本法の特徴であり、原子炉の炉材に使用した高純度黒鉛について本法を適用したが国産、外国産のいずれも 0.03 ppm 以下であった。

### 第4章 発光分光分析法による原子炉用黒鉛中の微量元素の定量. III. 微量サマリウムおよびユーロピウムの定量

担体効果、ガス雰囲気効果を利用すると発光分光分析法で黒鉛中の微量ガドリニウムを 0.1 ppm 以下まで定量できることが判明した。この定量法をサマリウム、ユーロピウムにも適用し発光法で希土類元素を定量する場合の感度、精度の検討を行なった。その結果黒鉛中の微量希土類元素を化学的な前処理で濃縮を行なうことなく、黒鉛粉末をそのまま電極の試料孔につめ、添加する担体の種類、電極近傍の雰囲気、アーク電流、極間距離などについて検討し、サマリウム 0.1 ppm, ユーロピウム 0.06 ppm まで相対標準偏差 ± 1.4 % で定量しうる発光条件を見いだした。

### 第5章 アーク放電の際の蒸発量、蒸発挙動およびスペクトル線強度におよぼすアーク電流の影響

沸点の高い元素として金、ガドリニウム、ユーロピウム、低い元素としてセレンウム、さらに発光分光分析で定量頻度が多く沸点も上記元素の中間位の元素として銅をとりあげ、これら元素をおのの黒鉛粉末に添加し試料を調製した。また担体としてフッ化リチウム、フッ化ナトリウムを選び試料に添加した。第5章から第8章では黒鉛電極を使用し、電極の試料孔中に上記の試料を詰め、アーク放電条件を種々変えて発光させ放電後の試料中の各元素の濃度を放射化分析法で実測し、その蒸発量、蒸発挙動およびスペクトル線強度との相関性を調べた。先ず本実験ではアーク電流を変えて放電した。その結果、a) アーク電流が大になると陽極温度が高くなり、沸点の高い元素も蒸発量は増加した。b) アーク電流が大になると試料中のユーロピウムおよびナトリウムともアーク柱への拡散量が増加し黒度は大となる。アーク電流 3.2 ~ 19.0 A の範囲で放電後陽極に残っているユーロピウム

の量は  $(0.2_5 \sim 1.3_5) \times 10^{-8}$  g/mg である。c) 陽極の試料孔の上部から 5 mm の位置の陽極内部の温度 (以下陽極温度と略記する) はアーク電流 5.5 A で空気中では 1800 °C, ヘリウムおよびアルゴン雰囲気中では 1450 °C および 1000 °C で、この序列は Vallee らの報告と一致している。d) 試料中の元素の蒸発は電極温度に依存し、電極温度はアーク電流および電極近傍の雰囲気に影響されている。

## 第6章 アーク放電の際の蒸発量, 蒸発挙動およびスペクトル線強度におよぼす放電時間の影響

本実験では放電時間を変えた場合の蒸発量, 蒸発挙動などを検討した。その結果, a) アルゴン雰囲気中では沸点の高い元素の蒸発は主に試料孔の上部から 1~2 mm 程度で起り, 放電時間に依存しない。試料孔につめた試料中の金の約 80% は残っている。b) 電極の試料孔を一種の電気炉と考え温度が均一であると仮定した場合, 試料中の銅の蒸発が一次反応に従うかどうかを検討した結果, 放電時間 60 秒以後は両極とも一次反応的であることがわかった。c) 放電時間とともに電極が加熱されることによって起る元素の蒸発量は, 電極温度と元素の沸点により異なるが, アルゴン雰囲気中アーク電流 15.0 A 程度では沸点の高い元素の蒸発量は非常に少ない。d) 沸点の高い元素を定量する際の放電条件の選択には, アーク電流を大にするかまたは試料を詰めた電極の試料孔の表面を放電後約 2 mm 程度を切断し, 再放電を行ないスペクトルを同一乾板上に露光することにより定量感度を高めることができる。

## 第7章 アーク放電の際の蒸発量, 蒸発挙動およびスペクトル線強度におよぼす担体の影響

本実験では担体としてフッ化ナトリウム, フッ化リチウムを選び, これらの担体を試料に添加しアーク放電を行なった場合, 沸点の高い元素, 低い元素の蒸発量などにおよぼす担体の影響を検討した。その結果, a) 黒鉛-ガドリニウム 1000 ppm-フッ化リチウム 0.5~10% 系の試料を用い, スペクトル線強度を実測し, スペクトル線強度比法でアーク柱温度を計算し 2800~3600 °K を得たが, この温度と担体の添加量との間に比例性はない。b) アルゴン雰囲気中でアーク電流 9.0 A, フッ化リチウムの添加量 0.5~10% の範囲内で陽極温度は 1410~1470 °C である。c) 空気中およびアルゴン雰囲気中で同一放電条件でもフッ化リチウムを添加した試料中の銅の黒度は大となる。また黒鉛-ユーロピウム-フッ化ナトリウム系の試料を放電した場合, 試料中のユーロピウム, ナトリウムの両者の沸点が異なっているにもかかわらず, 放電時間に対する両者の蒸発挙動が類似している。

## 第8章 アーク放電の際の蒸発量, 蒸発挙動およびスペクトル線強度におよぼす雰囲気の影響

本実験では雰囲気を変えて放電した場合の蒸発量, 蒸発挙動などを検討した。その結果, a) 試料中の金の蒸発量および蒸発挙動は電極近傍の雰囲気によらず電極温度に依存する。b) 空気中およびアルゴン雰囲気中で試料中のユーロピウムの蒸発量が等しくとも, 黒度は後者の方が約 1.5~3 倍増加している。一方, 銅の場合はアルゴン雰囲気中よりも空気中で黒度は約 3.7~15 倍に増加してい

る。c) アルゴンおよびヘリウム 1~5 ℓ/min 中で放電した場合試料中の金の蒸発量はそれぞれ (3.0~3.1) × 10<sup>-8</sup> g/mg および (6.5~6.6) × 10<sup>-8</sup> g/mg であり、黒度はそれぞれ 0.34<sub>0</sub> ~ 0.34<sub>5</sub> および 0.13<sub>0</sub> ~ 0.16<sub>0</sub> である。金のスペクトル線強度におよぼす雰囲気効果はヘリウムよりもアルゴンの方が大きい。

## 第9章 総括

担体効果, 雰囲気効果を利用して原子炉用黒鉛中の微量元素の迅速, かつ精度のよい定量法を確立する目的で基礎的研究を行なった。

黒鉛中の微量元素の定量にはスパーク放電よりもアーク放電が検出感度が高い。黒鉛中の微量ホウ素および希土類元素を定量する際の担体としてはフッ化ナトリウムがよく, これら元素のスペクトル線強度を強くする効果がある。さらにこの担体は放電中のアークを安定化し, バックグラウンド強度を弱める効果があることを指摘した。また後者では担体効果, アルゴン雰囲気効果を利用することにより 0.1~0.03 ppm までを黒鉛を灰化するなどの化学的な前処理を行なうことなく, 迅速で, 相対標準偏差土 (10~14) % で定量し得る条件を確立した。各元素の放電条件および定量感度を表1に一括した。

表1 発光分光分析法による微量元素の定量

定量条件	元 素	B	Gd	Sm	Eu	Ge	Ir	Ag	Au
分光器		R.Fuess 110 H	R.Fuess 110 H	R.Fuess 110 H	R.Fuess 110 H	R.Fuess 110 H	R.Fuess 110 H	R.Fuess 110 H	R.Fuess 110 H
波 長 (Å)		2497.7	3100.5	3306.3	2813.9	3039.0	2502.9	3280.6	2675.9
乾 板		コダック SA №1	フジプロセス	フジプロセス	コダック SA №1	フジプロセス	コダック SA №1	フジプロセス	コダック SA №1
アーク電流 (A)		14	21	21	21	21	14	21	21
放電時間 (sec)		90	60	60	90	60	90	60	90
極間距離 (mm)		3	8	5	5	8	3	5	5
雰囲気	種 類	空 気	アルゴン	アルゴン	アルゴン	アルゴン	空 気	アルゴン	アルゴン
	流 量 (ℓ/min)	—	0.5	1	0.5	0.5	—	1	0.5
担 体	種 類	NaF	NaF	NaF	NaF	NaF	NaF	NaF	NaF
	添加量 (%)	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	2.0	2.0
定量下限 (ppm)		0.04	0.03	0.1	0.06	0.6	0.6	0.2	0.2
マトリックス		黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛

アーク放電の際の蒸発量，蒸発挙動およびスペクトル線強度の相関性を検討し次の結論を得た。すなわち， a) 試料中の各元素の蒸発量は電極温度に依存し，電極温度はアーク電流および電極近傍の雰囲気に影響されている。そのため沸点の高い元素の定量にはアーク電流を大にし，黒鉛電極上で起る化学反応による熱的効果が少なく，ある程度均一な温度が得られるアルゴン雰囲気中で放電することにより定量感度，精度が向上する。 b) 沸点の低いセレンウムを除いて放電中，試料中の各元素がアーク柱へ絶えず一定量ずつ供給されているのではなく，放電初期のアーク状態で蒸発が決ってしまう。 c) 発光法で定量分析を行なう場合その試料に適した担体と，担体の添加量を選ぶことにより定量感度，精度を向上させることができる。担体を添加することにより放電中のアークが安定し，不活性ガスの雰囲気を使用せずとも電極の消耗量が少ない。そのためバックグラウンド強度が弱く定量精度がよくなる。 d) アルゴン雰囲気中では沸点の高い元素の蒸発量とスペクトル線強度とは相関性がある。また空気中およびヘリウム雰囲気中と比較して電極温度も低いが，アーク電流，担体の種類および添加量などを選ぶことにより試料中の元素の蒸発化を均一にし，スペクトル線強度を強くするいわゆる雰囲気効果があるが，黒鉛中の銅に対してアルゴン雰囲気は空気中よりもスペクトル線強度を弱める効果があることが判明した。そのため発光分光分析法で定量を行なう場合は目的元素に適した雰囲気の選択が必要である。

以上に述べたように，発光分光分析法で定量を行なう場合，放電条件と試料中の各元素の蒸発量，スペクトル線強度などの相関性が明確になった。今後，これらの実験事実を考慮することにより各々の分析試料に適した放電条件の選択に際し，何らかの知見を与えると共に，新しい応用が期待されると考える。

## 論文審査結果の要旨

原子炉用炉材としての黒鉛は高純度のものが要求され、特に熱中性子吸収断面積の大きい希土類元素及びホウ素は0.2 ppm以上の含有は許されない。したがって超微量成分の定量法が問題となる。申請者大沢氏はこれら微量成分の定量法として発光分光分析法をとり上げ、これを基礎的に検討し、信憑性の向上をはかった。

第1章緒論では発光分光法について論究し、これを微量成分の定量に利用するさいの諸問題、本研究の目的、成果について述べた。

第2～4章では黒鉛中に含まれる微量のホウ素、ガドリニウム、サマリウムおよびユーロピウムの定量法を検討した結果を述べた。定量下限としては0.03～0.1 ppmを得た。

第5～8章ではアーク放電の際の蒸発量、蒸発挙動、スペクトル線の強度におよぼすアーク電流の強さ、放電時間、担体の効果、雰囲気の効果につき検討した結果につき述べた。

以上の結果を総括(第9章)すると微量成分の定量にはスパーク放電よりもアーク放電の方が検出感度が高く、また担体としてのフッ化ナトリウムの添加はスペクトル線の強度を大にし、アークを安定化し、かつバックグラウンドを弱める効果があることを明かにした。蒸発量は電極の温度に依存し、電極温度はアーク電流および雰囲気に影響される。沸点の高い元素の定量には電流を大きくし、アルゴン気中で放電する方がよい。また放電中一定の割合でアーク柱に供給されるものではなく、蒸発は放電初期のアーク状態できまる。アルゴン気中で放電した場合は、沸点の高い元素の蒸発量とスペクトル線強度との間には相関関係があり、一般によい結果をもたらすが、銅に対しては空気中で放電した場合に比べてスペクトル線が弱くなる。それ故発光分光分析を行なう場合には目的元素に応じて適当な雰囲気と担体を選びさらに担体の添加量を調節することを要する。

以上の成果は発光分光分析を実施するに当って重要な示唆を与えるもので寄与するところがきわめて多い。よって審査員一同は大沢久男氏の提出した論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。