正確度を高めるために、検量線は分析時の直前に作成することがのぞましい。

7) 試料を(一)極とした場合は、上述の分析条件によつて定量するよりも今のところ良い結果がえられな

った。

8) 鍋下試料のような検定分析に適用するのには、正確度を向上する必要があるので、さらに検討を加えねばならない。

酸素気圏-DC アークによる分光分析

第2部：希土類の定量

増田 磯雄*・市原 寿義*・大西 和*・多田 格三*

(昭和37年10月4日受理)

Spectrochemical Analysis by O_2 -DC Arc Technique

Part 2: Quantitative Analysis of Some Rare Earths in Uranium Compounds

Isoo MASUDA, Hisayoshi ICHIHARA, Yamato ONISHI and Kakuzo TADA

(Central Research Laboratory of Tokyo-Shibaura Electric Co., Ltd.)

Some lanthanide rare earths separated from uranium compounds are analysed by O_2 -dc arc excitation. Because the method ignores the selective volatilization, presence of other metallic elements affects sensitively the spectral intensity of rare earths.

Detection limit of the method is as follows when the sample taken is 10 grams.

Dy: 0.003, Eu: 0.003, Gd: 0.0075, Sm: 0.03 in P.P.M. unit.

1. 緒 言

第1部に述べたように O_2 -DC アーク法は

i) シアンバンドを消して、4200Å~3200Å の乳剤の感度の高い波長領域の測光ができる。

ii) スパーク法に比較して励起エネルギーの低い単位の励起の効率がよく、スペクトル線の幅が小さく、連続スペクトルも弱い。

iii) 試料が難融性のものであつても容易に励起することができ、小電力、短時間で total burning ができる

などの利点を持つている。希土類のうち Gd, Dy, Sm, Eu の4元素は中性子に対する吸収のクロスセクション

が Table 1 に示すように¹⁾ きわめて大きく、核燃料およびその中間原料中のこれら4元素はその微量を確実に定量することが要請される。現在、核燃料中の B, Cd は担体蒸留法によつて 0.1 p.p.m. まで定量しているから、希土類についてはそれ以下の微量を検出しなければならない。

一方、希土類の酸化物は U_3O_8 や ThO_2 よりも高い融点と沸点をもっているために担体蒸留法では分析することができなく、あらかじめ、化学的分離操作によつて主成分と分ける必要がある。また希土類は(ここでは4f型だけを問題とする) Table 2 に示すような最外殻電子の配置²⁾をもっており、お互いに性質がよく似ていて一

Table 1. Thermal neutron absorption cross section of some elements

Cd	Sm	Eu	Gd	Dd	Ny	Tm
2.4×10^3	6.5×10^3	4.5×10^3	4.4×10^4	1.1×10^3	44	118

* 東京芝浦電気株式会社中央研究所, 川崎市小向東芝町1

1) G. Friedlander, J.W. Kennedy: "Nuclear and Radiochemistry", P. 404~408 (1956) John Wiley & Sons Inc., U.S.A.

2) M.A. Elyashevich: "Spectra of The Rare Earths", Book I, P. 9...A.E.C.-tr-4403...Translated from a publication of the State Publishing House of Technical-Theoretical Literature, Moscow. (1953)

Table 2. Electronic configurations and valence of the lanthanide elements (2)

Element	Atomic No.	Electronic Configuration		Observed Valence
		Neutral Atom	Triply Ionized Atom	
Ce	58	4 f ² 6 s ²	4 f	3.4
Pr	59	4 f ³ 6 s ²	4 f ²	3.4
Nd	60	4 f ⁴ 6 s ²	4 f ³	3
Pm	61	4 f ⁵ 6 s ²	4 f ⁴	3
Sm	62	4 f ⁶ 6 s ²	4 f ⁵	2.3
Eu	63	4 f ⁷ 6 s ²	4 f ⁶	2.3
Gd	64	4 f ⁷ 5d 6 s ²	4 f ⁷	3
Tb	65	4 f ⁸ 5d 6 s ²	4 f ⁸	3.4
Dy	66	4 f ¹⁰ 6 s ²	4 f ⁹	3
Ho	67	4 f ¹¹ 6 s ²	4 f ¹⁰	3
Er	68	4 f ¹² 6 s ²	4 f ¹¹	3
Tm	69	4 f ¹³ 6 s ²	4 f ¹²	3
Yb	70	4 f ¹⁴ 6 s ²	4 f ¹³	2.3
Lu	71	4 f ¹⁴ 5d 6 s ²	4 f ¹⁴	3

一つ一つの元素に分離することが困難であり、masking によつて一つ一つを比色定量することもできない。元素ごとの定量は、したがつて分光分析と質量分析が有力な方法として残る。分光法は精度は劣るが質量分析よりもよく普及しており、手軽であるから分光による定量法の開発は重要なことである。

希土類のスペクトル構造は複雑で、あまり強度の大きくない線が CN バンドのよこたわる近紫外部に多い。これら希土類の諸性質と、上記 O₂-DC アーク法の 3 つの特長を照合すると、この方法は希土類の定量法として適当であることがわかる。O₂-DC アーク法を開発した第一の理由は核燃料中の微量希土類の定量に応用するためであつたが、そのうち化学的分離操作については本報告は、たち入らない。試料が塩酸溶液として提供された場合について、定量限界、共存元素の影響などを調べた。

2. 試料の前処理

2.1. 試料の調製法

希土類の酸化物をグラファイト粉末と混合した試料と、酸化物を塩酸に溶解してグラファイト粉末に浸ませながら蒸発乾固した試料とでは、後者の方が感度が数倍高かつた。したがつてわれわれは希土類溶液が塩酸溶液として与えられることを条件としたが、これは Cu-スパーク法³⁾と共通である。

- 3) M. Fred, W.H. Nachtrieb, and F.S. Tomkins: *J. Opt. Soc. Am.*, **37**, 279 (1957)

溶液を白金皿中で徐熱濃縮して液量が 1 cc 以下になつた時、分光分析用高純度グラファイトと粉末 50mg を加え、よくかきまぜながら蒸発乾固して 10mg ずつにはかり分けて電極につめる。希土類がごく微量の場合は加えるグラファイト粉末を 30mg 程度とし、その 20mg を回収することもできる。

2.2. 共存元素の影響

第 1 部に述べたように、O₂-DC アーク法では分別蒸留が無視できるが、このことをいいかえれば存在する元素は、皆ほとんど同時にアークカラムに導入されることである。したがつてアークカラム中の共存元素の影響（マトリックス効果）は普通の DC アークの場合より大きく、特に励起電圧の低い元素の影響には注意しなければならない。Fig. 1 に 10mg のグラファイト中に Sm, Eu, Gd, Dy の 4 元素それぞれが 1.5μg 含まれている場合に Al, Ca, Ti の共存濃度をかえて、希土類のスペクトル線の強度変化を観測した結果を示す。Al, Ca, Ti の含量が 100μg 以上共存することはよくないことがわかる。

Fig. 1 Effect of Coexistence of Ca, Al and Ti

イエローケーキ 1 g を塩酸溶液とし、陰イオン交換でウランだけを除いたものには Al, Ca, Mg, Ti, Cr, Cu, Mn, Na, Ni, Pb, Th, V, Zn などが認められ、このうち Ca はかなり多かつた。これをさらに陽イオン交換カラムに流したものは Al, Mg, Ti, V, Th, Mn などがよく除かれたが Ca は Kd の値が希土類に近いためにほとんど減らないし Al もまだかなり残つた。陽イオン交換の前に Al と Ca の沈殿分離操作を施したものは一般金属が問題にならない程度に減少していた。陰イオン交換を施しただけの試料と陽イオン交換操作を加えた試料と、Ca と Al の沈殿分離操作を加えた試料とについて、スペクトル線の強度を比較すると Table 3 のように、きれいなものほど強くなる。

3. 標準試料の調製

被検試料は塩酸溶液をグラファイト粉末に浸ませなが

Table 3. Spectral line intensity change of 4 elements in yellow-cake with successive separation

- a: Was separated U only.
 b: Was separated U and many none rare earth metals.
 c: Was separated U and many metals and remaining Ca and Al.

		Dy	Gd	Sm	Eu
a	Anion Exchange Only	18.5	7.7	2.3	<2
b	Anion Exch+Cation Exch.	34.5	12.3	5.3	1.6
c	Anion+Precipitation+Cation	50.9	23.3	14.7	2.9

ら蒸発乾固して作るの標準試料も同様の操作で作る。精製された希土類酸化物を白金皿にとり、バーナーで十分焼いてから秤量する。Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Dy₂O₃ をそれぞれ 11.60mg, 11.58mg, 11.52mg, 11.48mg 分取すれば、その中に 10mg の希土類をふくむ。これを別々に塩酸に溶解して貯蔵する。この溶液の一定量を分取して既知量の蒸留水で希釈して、マイクロピペットで一定量を分取し必要に応じて既知量のグラファイト粉末を加えて蒸発乾固したのちよく混和する。この粉末を分取してさらにグラファイト粉末で希釈して、アマルガムミキサーなどでよく混和する。これを繰り返すことによつて一定量（たとえば 10mg）中に希土の含有量が階段的に変化している標準系列を得る。あらかじめ溶液で濃度系列を作つて、それらを一定量のグラファイトに浸ませて標準系列を作つてもよい。二つの方法で作つた標準系列による検量線に有意差は認められなかつた。

いつたんグラファイトに浸ませた標準試料を長く保存

Fig. 2. (a) Decay of spectral intensity of rare earth's hydrochloric solution dispensed in graphite powder and dried
 a: Newly prepared
 b: 10 month after prepared
 C: Re-dissolved in HCl and dried b

Fig. 2. (b)

Fig. 2. (c)

することは避けなければならない。こうして9ヶ月保存したものと、それを再び塩酸に浸して乾固したものと、新しく調製した標準試料による検量線の間には Fig. 2 に示すような差がみられる。

試料調製の際、塩酸溶液にグラファイト粉末を加えて乾固した場合と、塩酸溶液をいつたん乾固してのち蒸留水で溶解してそれを濃縮し、グラファイト粉末を加えて乾固した場合とでスペクトル線強度が変化するかどうかを、10mg 中の希土類が 1μg と 0.2μg のものについて試験した結果は Table 4 の通りで有意差は認められなかつた。

3/16" 電極、3分現像の場合は標準試料 10mg、その中の各希土類元素の量は 2.5μg~0.1μg の範囲で5, 6段階が適当である。1/8" 電極、5分現像の場合は濃度系列は上記の1/10程度に各段を小さくするのがよい。ど

Table 4. Comparison of spectral intensities of 4 elements with different treatment

- a: Hydrochloric solution was dispersed in graphite powder and evaporated to dryness.
 b: Hydrochloric solution was dried and then dissolved it into H₂O, and dispersed in graphite powder and evaporated to dryness

Gd 3422.5 Å				
	1 µg		0.2 µg	
	a	b	a	b
1	20.3	22.2	1.5	1.0
2	19.2	16.7	1.0	1.1
3	19.4	18.3	0.6	0.9
M	19.6	19.3	1.0	1.0

Sm 3634.3 Å, 1 µg Eu 3972.0 Å, 0.2 µg				
	1 µg		0.2 µg	
	a	b	a	b
1	5.2	5.0	6.7	6.4
2	5.0	3.7	4.7	5.9
3	5.3	4.8	5.8	6.7
M	5.2	4.5	5.7	6.3

Dy 4000.5 Å				
	1 µg		0.2 µg	
	a	b	a	b
1	10.2	9.9	1.8	0.5
2	9.4	7.5	0.5	0.7
3	8.5	8.1	0.7	1.7
M	9.4	8.5	1.0	1.0

M is mean

らの場合も Yb は 4 元素の 1/5 程度, Nd は 5 倍程度の量が適当である。

4. 操 作

分光器の諸定数の設定条件, 励起, 撮影, 現像の条件については第 1 部に述べた。被検試料 Sg 中から分離した希土類溶液を 50mg のグラファイトに浸ませて, その 10mg を分取して発光させ測光の結果 $W\mu g$ と定量した場合の濃度は

$$C = 5W/S \text{ p.p.m.} \quad (1)$$

である。

5. ウラン溶液中の希土類の定量実験

化学的分離操作をもふくめて実際にウラン中の希土類

の 0.01p.p.m. 程度を定量できるかどうかの試験は, この方法の核燃料物質への応用に当つて是非検討しておかなければならない。

原子燃料公社から提供された高純度ウランを硝酸溶液とし, これに希土類溶液を添加して, 試料採取量 (ウラン換算) 10 g としてセルローズカラム法⁶⁾と陽イオン交換法の組み合わせで希土類を分離して定量した。加えるグラファイトの量は 30mg とし, その 20mg を回収して電極につめ, 標準試料系列も 20mg を電極につめて発光させた。その結果を Table 5 に示す。分析目的は達成されている。定量限界 (D min) は標準系列のスペクトル線の, 乾板に記録され, 測光され得る最低の強度に対応する μg の値を W' として

$$D \min = \frac{3}{2} \times W' \times \frac{1}{10} \text{ p.p.m.} \quad (2)$$

から得られる。試験結果を Table 6 に示す。Yb に対する検出限界は標準試料の調合をかえることによつて表示値よりも, もつと小さくすることができるが, 核燃料の性能検査の点からは重要ではない。Dy, Gd, Eu については 0.01p.p.m. 以下の定量ができ Sm については 0.03 p.p.m. まで定量ができる。

Table 5. Analytical test result of trace rare earth in uranium (p.p.m.unit)

(Pure uranium metal was dissolved into nitric acid and added the rare earths, and after it's fraction which equivalent to 10 grams of uranium metal was taken and separated with cellulose column, the rare earths solution was converted to hydrochloric solution.)

	Dy	Eu	Gd	Sm	La	Lu	Y
added	0.03	0.03	0.03	0.1	0.03	0.05	0.01
analyzed	0.045	0.028	0.028	0.14	0.038	0.063	0.014

Table 6. Detection limit of O₂-DC arc technique when sample taken is 10 grams (p.p.m)

Dy	Eu	Gd	La	Lu	Sm	Y	Yb
0.003	0.003	0.0075	0.0075	0.01	0.03	0.003	0.003

- 4) V.A. Fassel and H.A. Wilhelm, *J. Opt. Soc. Am.*, **38**, 518 (1948).
- 5) J.A. Carter and J.A. Dean, *Appl. Spectroscopy* **14**, 50 (1960).
- 6) C. Feldman and J. Y. Ellenburg, *Spectrochim Acta*, **8**, 111 (1956).

6. 結 言

緒言にも述べたように、現在核燃料中の Cd は 0.1 p.p.m. を担体蒸留法によつて定量しており、各国とも 0.2p.p.m. を許容限界としているから、中性子に対する吸収のクロスセクションの値だけから、希土類の定量に要請される定量限界は、Sm: 0.03p.p.m., Eu: 0.05p.p.m., Gd: 0.005p.p.m., Dy: 0.2p.p.m. と考えてよからうと思われる。O₂-DC アークによる定量法は、Gd に対するほかは試料採取量10 gでこの要請をみたすことが

でき、Gd についての感度不足もわずか25%であつて、試料採取量を25%増せば解決する。

この仕事はウラン分析合同委員会分光小委員会の研究活動の一環として推進してきたものである。細部にわたつては、まだ検討の余地をのこしているが、従来の DC アーク法⁴⁾⁵⁾ や Cu-スパーク法⁶⁾ とは異つた方法で、核燃料中の希土類の定量に応用し得るものが開発されたと信ずる。

実験結果の比較、討論に参加して下さいつた小委員会の各位に御礼申し上げます。