発光分光分析用成型黒鉛電極の試験結果

金属ウラン分析合同委員会分光小委員会

中 島 篤 之 助*・西 谷 隆 夫**

Results of Performance Test of Preformed Graphite Electrode for Spectrographic Analysis

Joint Committee for Uranium Analysis, Japan, Sub-committee for Emission Spectrochemical Analysis

Tokunosuke NAKAJIMA and Takao NISHIYA

(Japan Atomic Energy Research Institute, Atomic Fuel Corporation)

Results of performance test of preformed graphite electrodes provided by three manufacturers¹ in Japan are described. Qualitative spectrographic examination for purity, quantitative determination of boron content, measurements of specific resistivity and anode cup temperature, observation on the "burn-off" character in arc discharge and test on machining are carried out. Working curves in standard analytical condition are prepared by the use of these preformed electrodes.

1. 経過およびまえがき

金属ウラン中の不純物分析を発光分光分析で行なうため昭和35年末より関係者が集り、ウラン分析合同委員会分光分析小委員会が組織された。

分析方法として担体蒸留法¹⁾が大体確立されていたため、この方法を共同で検討することになった。当時としては国産品がないため、担体蒸留法用の成型電極は輸入に頼るか、棒電極を加工して自作する必要があった。原子炉燃料中の不純物の濃度レベルは0.01~100 ppm程度であるので、その分析に使用する黒鉛電極の純度に対する要求は甚だきびしい。したがって加工する際の汚染には十分な注意を払う必要がある。この点からも加工後に成型電極を精製処理した製品が入手できると、単に便利であるばかりでなく分析の正確度に対する信頼が増すものと考えて良い。また大量に正確な治具を用いて作ら

れる成型電極の寸法は自家製のものよりバラツキが少ないであろう。特に担体蒸留法用の電極では、いわゆる anode cup と pedestal との接触の仕方により試料の温度が大きな影響を受け、したがって分別蒸発作用に著しい変化が生ずる。その点でも成型電極の加工寸法が一定していることは分析結果に良い効果をもたらすことが期待できる。

それで分光用高純度黒鉛を製造している日本カーボン、東海電極、日立化工3社に試作を依頼し、これについて試験を行なった。米国の National Carbon Co. (N.C.C. と略す) の製品を一応の目標として比較を行なうことにした。第1回目の試験は、N.C.C.製の L-4224, L-4042, L-4036 に準じて前記3社で200組ずつ製作したものについて、原子力研究所および原子燃料公社が担当した。この試験結果に基づいて品質、寸法などを改良し、各社で1000組ずつ製作したものを分光小委員会に参加している各所で試験を行ない、検討した。

分光分析用高純度黒鉛電極の製造技術は、原子炉用黒鉛製造技術の確立に伴って、急速な進歩をとげており

* 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所

** 同上 原子燃料公社

1) B.F. Scribner and H.R. Mullin: J. Res. NBS, 37, 379 (1949)

価格の点を除けば数年以前とは比較にならないほど向上している。このような分光分析用電極が市販されている国は米国以外には余り多くないと思われる。我々のささやかな実験結果が、国産品の品質について危惧を抱いていられる人々に実状を正しく認識して戴くために多少でも役立つことを願うものである。それによつて国産電極の使用量が増加するならば、量産による価格の引き下げも、品質の多様化をもメーカー各社で努力して戴けると信じて、あえて本試験結果を発表させて戴くこととした次第である。

2. 第1回試作品に対する試験および結果

試験材料は国産 A, B, C 社の成型黒鉛電極と米国 N.C.C. 社の成型黒鉛電極（同社の L-4224, L-4042, L-4036）である。N.C.C. 社製のものは、原研および原燃公社に貯蔵されていたものから乱数表を用いてランダムに抽出して試験試料とした。国産 3 社の試作品についても次にのべる 4 つの試験に対してランダムに抽出して試験試料をわりつけた。試験方法は I. 純度試験, II. 電極の寸法測定, III. 電極の消耗の程度, IV. 担体蒸留法による検量線の作成の 4 種である。

2.1 純度試験法および結果

直流アーク 10 アンペアの励起源を用い、予備放電なしで直ちに 60 秒露光を行なつて、定性スペクトル写真を撮影した。乳剤は Kodak SA-1 を用いた。担体蒸留法用の成型電極は 3 つの部分から成つているので、定性写真は、a) anode cup 対 anode cup b) cathode 対 cathode c) 普通に組み立て酸化ガリウム (Ga_2O_3) 20 mg を試料として anode cup に充たしたものの 3 種の組み合わせについて行なつた。pedestal については cathode と同じ材料で作られたものであつたので、試験は行なつて見たが結果は cathode と同一であつたので省略する。 Ga_2O_3 を充て込んで行なう定性試験は、担体蒸留法の場

Table 1. Results of the spectrographic examination

Element					
Manufacturers	Cu	Fe	Mg	Si	Ca
A	±	—	—	+	±
B	+	+	++	++	++
C	+	+	++	++++	++
National Carbon Co.	±	—	—	—	+

* No lines of the following elements were observed: Al, B, Na, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Mo.

合における黒鉛電極の使用条件に近いので試みたものである。十分高純度の Ga_2O_3 を用いればバックグラウンドも少なく、かつ製品の相互比較には便利であつた。

結果を総合したものを Table 1 に示す。

以上の結果では国産 A 社の製品は N.C.C. 社製をむしろ上廻る好成績であり、B, C 社のものも Mg, Si がやや高い点を除けば良好な成績といえる。すなわち外国製品では硼素が認められるものが多いものの、3 社とも十分に除去されている。

2.2 加工寸法試験

各メーカーの製品内での加工精度は悪くなかつたが、基準にとつた N.C.C. 社製品は時であり、また各メーカーの棒径も異なつていたために、各部分の寸法はまちまちとなつて、それが検量線の形状に若干の影響をあたえることが認められた。とくに pedestal と anode cup 底部との接合の仕方が各社でまちまちとなり、パイロメーターによる cup の温度にも異なる結果を与えた。そこで第二回製品の寸法について、各社の技術担当者に参集して戴いて協議の上 mm サイズにより統一された協定寸法を定めることにした。

2.3 電極消耗試験

純度試験法の場合と同一の励起源で、試料には八三酸化ウランを用いて担体蒸留法の標準的な操作条件で使用した場合（露出時間 30 秒）の消耗状態を比較した。結果は Table 2 に示されている。A 社のものは N.C.C. 社製品と酷似しており、B 社のはやや軟質であると思われる。

Table 2. Comparison of the “buns off” character

Manufacturer	Burn off length (mm)	Time elapsed before arc becoming stabilize (sec.)
A	2.5	6
B	4	6
C	2	5~5.5
National Carbon Co.	2.5	6

2.4 検量線の比較

New Brunswick Lab. 製の 65-系列のウラン標準試料を用いて Ga_2O_3 2% を担体として加えて実際に検量線を作つて見た。使用した黒鉛電極によりかなりの差違がみとめられる (Fig. 1)。Fe や Si について勾配が小さいのは、不純物の存在が影響していると考えて良い。しかし不純物に差がなくて検量線の傾きが異なつていのは、熱伝導度の差異や anode cup と pedestal との

Fig. 1. Working curves for iron, silicon, manganese and boron.

Four separate curves were obtained for the same element using individual electrode preformed by four manufacturers. Those curves are distinguished from each other by line drawings as follows;

- refers to A manufacturer, refers to B,
- - - refers to C, — — refers to National Carbon Co.

接合部の接触の仕方の違い、穴の深さの相異等により試料温度が異なつて、蒸発機作に差異を生ずるためと推定される。

以上の第1回の試験結果に基づいて各社との綿密な打ち合わせを行ない、各社に1000組づつの製品を発注して第2回目の試験を行なうことにした。

3. 第2回試作品の試験および結果

3.1 協定寸法

前述のように Fig. 2 および Table 3 に示すように寸法および許容精度を統一した。製品は各社のいずれも許容精度内に一致していた。本委員会が協定した寸法の製品がすでに市販されているが、N. C. C. 社のと若干異なるのは pedestal の長さが長くなっていることで、こ

Table 3. Established sizes and dimensions of the preformed electrode for carrier-distillation method

Figures shown in Fig. 5	Dimensions (mm)	Allowance (mm)	Figures shown in Fig. 5	Dimensions (mm)	Allowance (mm)
1	16.00	± 0.05	9	8°	
2	4.00	± 0.05	10	3.2	± 0.1
3	7.8	± 0.05	11	40	± 1
4	8.3	± 0.05	12	3.0	+0.2, -0
5	4.0	± 0.1	13	8.5	± 0.1
6	3.2	± 0.1	14	40	± 1
7	8°		15	3.0	+0.2, -0
8	6.15	± 0.05	16	0.5	

Table 4. Results of the spectrographic examination

Elements	Cu	Fe	Mg	Si	Ca	B (p.p.m.)
Manufacturer						
A	$\pm$	—	—	+	$\pm$	0.035
B	+	+	++	++	++	0.035
C	$\pm$	—	++	+++	++	0.039
National Carbon Co.	$\pm$	—	—	—	$\pm$	0.015

* No lines of the following elements were observed: Al, Na, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Mo

Fig. 2. Schematic drawings of the preformed electrode. Figures shown are the number of sizes illustrated in Table 3.

これは発光スタンドの電極クランプが水冷方式になると大きくなり、寸法が短いと不便であることを考慮して決められたものである。

3.2 純度試験および結果

定性分析は第1回目の場合と全く同様であるが、試験は小委員会に参加している原研、原燃公社、東芝中研、三菱金属、日立研究所、電試、名古屋大学工学部で行なつた。そのほかに試料を粉碎し aldehyde resin を用いて加温固結し、アークで発光させる方法²⁾を用いてホウ素の定量を行なつた。これは原研が担当した。

これらの試験結果を総合して Table 4 に示す。

前回の結果と同じく A 社の純度は最も良い。しかし B, C 社のものは Fe および Cu について進歩が認められる。これは加工その他の際における汚染除去に注意が払われた結果である。Mg および Si についてはやや高い。

3.3 温度測定および pedestal 電極の電気抵抗測定

担体蒸留法における蒸発機作に大きな影響を及ぼすと考えられる試料の温度の目安として anode cup 外壁の温度を光高温計を用いて測定した。温度測定点は Fig. 2 に矢印で示してある。また pedestal の熱抵抗は電気抵抗と平行関係があるので、その測定を行なつた。この比抵抗測定は相当厄介な実験であるが、原研物理化学研究

2) 中島篤之助, 高橋正雄, 森下益孝: 日本原子力学会誌 3, 104 (1961)

室の佐々木副主任研究員の絶大な御援助を得て、装置をお借りして実験を行なうことができた。測定の方法は電圧降下法である。結果をあわせて Table 5 にまとめておく。

Table 5

Manufacturer	Anode cup Temperature (°C)	Specific Resistivity (—cm)
A	1515±5	$8.85 \cdot 10^{-4}$
B	1500±8	$8.49 \cdot 10^{-4}$
C	1517±11	$8.58 \cdot 10^{-4}$
National Carbon Co.	1400±7.5	$7.07 \cdot 10^{-4}$ (graphite) $1.35 \cdot 10^{-3}$ (carbon)

この結果は pedestal の材質が、正確にいうならば anode cup の材質も含めて黒鉛の材質が anode cup の温度にかなりの影響を与え、したがって第1回目の試作品についてのべた検量線の勾配の差異と相関があるのではないかということを示唆している。しかし詳細な検討は本実験の直接の目的ではないので省略することとする。しかし分析を行なう者の立場からいえば、同一材質

の電極を一定して使用することは極めて望ましいことであるということはいえるであろう。

4. 結 言

第2回目の試作品はその後の分光小委員会におけるウランあるいはトリウムの分析法検討に極めて有効に使用され、検量線の比較等を行なう時に、黒鉛電極による要因を除去することができ、したがって分析法の検討を能率よく行なうことができた。しかしそれらの結果は本論文の目的とは関係がないので一切省略する。しかし第2回目の試作品は十分使用に堪える製品であることを間接的に証明した事を附言しておきたい。唯一の欠点は価格が高いということである。

おわりに当り面倒な注文に快く協力された東海電極、日立化工および日本カーボン各社の関係者の方々、小委員会の事務局を担当された原燃公社計画課の方々、ならびに本実験の推進に一方ならぬ援助を与えられた原研の本島博士、原燃の森本博士に厚く謝意を表する次第である。