基準試料としては、当然一つの試料で多くの分析試料に対処できるものが望ましく、その比ができるだけ1に近い値をとるものである方が望ましい。

このような条件のもとに、作業分析で得られた代表的なステンレス鋼中のクロム、ニッケルの日内繰返し再現精度を Table 3 に示す。このデータは、午前中に測定が終わった試料を、著者がランダムに 2~3 コ抽出し、午

後再分析を行なわせ、各鋼性約 200 コの分析値より算出したものである。

この結果、本装置の繰返し再現精度は、湿式化学分析の精度と同等のものであることが立証でき、初期の目的を達することができた。

終りに臨み、本報告の発表を御許可下さった日本金属工業KK、川崎工場工場長、須永寿夫博士に深謝する。

銅スパーク法においてゼラチン使用による感度上昇法

福島弘之*・黒羽敏明**

(昭和38年10月8日受理)

Effectiveness of Gelatin-Coated Electrodes in Copper Spark Method

Hiroyuki FUKUSHIMA* and Toshiaki KUROHA**

(*Japan Atomic Energy Research Institute, **Research Laboratory, Furukawa Electric Co., Ltd.)

The sensitivity of the copper spark method can be increased by coating the electrodes with gelatin. In the proposed method, each electrode is given 0.05 ml of 0.4% gelatin solution on its surface and dried under an infrared lamp. The sample solution is likewise dried on the electrodes. With these electrodes, the sensitivity of the method increased threefold at the least and application of the device to determination of rare earth elements in uranium metal proved to be a success.

Distribution and evaporation of sample salts that were traced autoradiographically with $Eu^{152+154}$ γ -emitting isotopes show that a slow and effective evaporation of the sample seems responsible for the increase of the sensitivity, which surmise is confirmed by the obtained curve of intensity vs. time.

1. 緒 言

核燃料中に含まれる微量希土類元素のうち、*Gd*, *Sm*, *Eu*, *Dy* は熱中性子に対する吸収断面積がきわめて大きいために、たとえば金属ウランなどでは存在量が 0.01 ppm 以下であることが必要とされる。このような微量を検出定量するために、普通は化学的分離法により希土類元素を分離濃縮し、発光分光分析法を適用する。したがって分離操作後の最終分析法として用いられる発光分光分析法としては、絶対感度が高いことが第一に必要で

ある。M. Fred, W.H. Nachtrieb により述べられた銅スパーク法¹⁾が、これらの目的に対し広く適用されている²⁾。この報告では銅スパーク法の感度を上昇させるために行なった試みについて述べる。最終分析法の感度が若干でも上昇するなら、大量の試料を取り扱う繁雑さは減少し、より迅速な化学分析法の適用をもたらすなど多くの利益があるからである。

中島、河口³⁾は $Eu^{152+154}$ トレーサーを利用して銅ス

- 1) M. Fred, W.H. Nachtrieb and F.S. Tomkins: *J. Opt. Soc. Am.*, **37**, 279 (1947).
- 2) 中島篤之助, 高橋正雄, 河口広司: 日本金属学会誌, **22**, 564 (1958).
- 3) T. Nakajima and H. Kawaguchi: *Spectrochim. Acta*, **18**, 1479 (1962).

* 日本原子力研究所 (茨城県那珂郡東海村)

** 古河電気工業株式会社中央研究所 (東京都品川区二葉町 3-520)

パーク法におけるスパーク放電による蒸発現象をしらべているが、その際電極上の試料分布が電極の周辺に集中していることをオートラジオグラフにより確認し、したがって対電極の形状によっては放電が有効に試料に作用しないことを述べている。したがってせっかく分離濃縮された試料をもっと有効に蒸発気化させるなら、感度は当然上昇するものと考えられる。

そこで放電路の分布に影響を与えるものと考えられる対電極の形状について検討を行なった。またスパーク放電の衝撃により試料が飛散する可能性を小さくすること、電極上の試料分布が周辺に偏るのを防ぐことを考えて、粒子が大きく移動しにくいコロイド物質を使用することを試みた。その結果感度を3倍以上上昇させることができた。

2. 使用装置および操作条件

実験に使用した装置およびその操作条件を以下にまとめておく。操作条件は若干の予備実験や後述の実験にもとづいて決められた。

Table 1. Operating conditions

Spectrograph Source	Fuess 110-H Raiskij H.V. Spark
	C: 0.008 μ F P.V: 240 V L: 750 μ H C.G: 2 mm R: 3 Ω B: 13 breaks/ half cycle
Exposure time	20 sec
Slit width	30 μ
Analytical gap	2 mm
Electrodes	6 mm copper rods
Emulsion	Kodak SA-1
Developing	D-19 (1:1) 6 min 20°C
Fixing	FF-H ₄ 6 min 20°C
Plate calibration	2-step filter method, Seidel transformation

3. 対電極の形状の比較検討

Fig. 1 に対電極の形状3種類を示してあるが、スペクトル線強度を測定した結果は(1)と(3)がよく、同程度の強度を示した。また(2)と(3)については上極面にも、すなわち上下両極面に試料をのせたが(3)の方が結果がよかった。しかし(3)については一般にスパークの生じる場所が不安定とされており、また両平面を正確に平行にする事が要求されるが、試料を両面にのせ6組の試料のスペクトル線強度の再現性の結果、各元素の平均

偏差率は $\pm 5\%$ 以内であった。この事から分析を行なう場合は試料を上下両極面にのせて試料の量を多くとることによって感度を得る点からも平面对平面的にする方法を用いた。以下ゼラチンをのせて行なう実験もこの方法で行なった。

Fig. 1. Shape of the electrodes used

4. 電極上にゼラチンをのせた場合の検討

4.1 試料調整法

銅電極上にあらかじめ0.4%ゼラチン溶液50 λ のをせ乾燥し、試料をのせ赤外線ランプで乾燥後スパークする。ゼラチンののせる量が多過ぎると乾燥しにくくゼラチンによるCNバンドが現われバックグラウンドに影響を与える。

4.2 ゼラチンを用いた場合の感度

Table 2 にゼラチンをのせた場合とのせない場合の各元素のスペクトル線強度の比較がのせられている。

Table 2. Comparison of the relative intensities by gelatin coating and uncoating

$\text{\AA}$	Weight of rare earth added μ g	$\frac{I}{I_0}$ Gelatin uncoating	Gelatin coating
Dy 3531.7	0.4	1.8	5.3
Sm 3568.9	0.8	1.1	4.1
Y 3710.3	0.2	3.5	11.9
Yb 3987.9	0.1	1.3	4.1
Eu 3819.7	0.2	3.8	6.0(4205.1)
Gd 3768.4	0.4	0.6	1.2(3358.9)

Table 2 からわかるようにゼラチンを用いた方が各元素のスペクトル線強度は2倍強の値になっている。

またゼラチンを用いた場合 3883 Å band head の CN バンドが幾分出るため、Eu 3819.7 Å はその影響を受けるので分析線は 4205.1 Å を使用した。

4.3 蒸発量の測定

ゼラチンをのせた時感度がよくなっているが Eu¹⁵²⁺¹⁵⁴ トレーサーで蒸発量について γ 線スペクトロメーターによって調べた³⁾。その結果は Table 3 に示されている。

Table 3. Results of measurements of the amount of Eu¹⁵²⁺¹⁵⁴ isotopes evaporated

	Gelatin uncoating	Gelatin coating
1	77.0% (11.8)%	45.0% (3.4)%
2	76.1 (10.6)	44.0 (5.6)
3	49.5 (7.1)	44.4 (4.5)
4	66.4 (8.2)	20.1 (2.7)
5	46.0 (8.1)	38.4 (3.8)
$\bar{x}$	63.0 (9.2)	38.4 (4.0)

Eu¹⁵²⁺¹⁵⁴ isotopes are placed on the only lower electrode.

() is Eu¹⁵²⁺¹⁵⁴ isotopes ahead to the upper electrode.

Table 3 の結果からゼラチンを用いない方がはるかに電極から蒸発した Eu トレーサーが多い。Table 3 の結果は下の極の面だけに Eu トレーサーを使用したのであるが、上下電極面に Eu トレーサーを用いた場合も同様の結果である。Table 3 の () 内に示された数値は試料が下の極から蒸発して上の極に附着した Eu トレーサーの割合である。ゼラチンを用いない方が上極への附着した量が多くなっている。

4.4 オートラジオグラフ

Eu¹⁵²⁺¹⁵⁴ トレーサーを用いて、ゼラチンを使用した時としない時の電極上の元素の分布状態をオートラジオグラフ法で調べてみた。その例が Fig. 2 に示されている。

(a) Electrode without coating

(b) Gelatin-coated electrode

Fig. 2. Distribution of Eu¹⁵²⁺¹⁵⁴ on the electrodes by autoradiographic technique

ゼラチンを用いると、元素の分布は周辺に偏ってはいるが巾広く附着しているように見える。写真で白く現われている部分がトレーサーである。

5. 考 察

ゼラチンを用いた場合感度が良くなっているが、その点について考えてみると、

(1) 蒸発率は少ないが、すなわち電極上に残っている Eu の量が多いが、Moving Plate 法による各元素の $I-t$ 曲線を見ると、スペクトル線強度は遅くまで現われている事から、元素は少しずつ有効に蒸発していると考えられる。

(2) オートラジオグラフによるとゼラチンを用いない場合は、電極周囲の edge に附着しているが、ゼラチンを用いた場合電極周囲ではあるが巾広く面内に附着している。

(3) 分離試料は塩酸によって溶かされるが、溶液の塩酸濃度は 1% 程度またはそれ以上で用いられており、銅電極は侵されないはずであるが、実際にはごく僅かの酸化膜が生じていて乾燥の際表面の変色が生ずる。すなわち附着すべき試料の膜面に CuCl₂ が生じて分析線感度の抑制効果を示す。ゼラチンをのせた場合は表面が保護されて CuCl₂ がほとんど生じてこない。

以上気付いた点を述べたが、それらがゼラチンを用いた時スペクトル線感度が良くなっている原因ではないかと思われる。

6. 検量線と検出下限

Er 3692.7 Å を内標準線に選び希土類元素を定量する場合の検量線を Fig. 3 に示した。

また本法の検出下限を従来法と比較した結果を Table 4 に示す。

Fig. 3 a. Analytical curves

Fig. 3 b. Analytical curve

Table 4. Working range for determination of rare earth

	Gelatin uncoating	Gelatin coating
Y 3710.3/Er 3692.7	2~0.05 μg	2~0.02 μg
Eu 3819.7/ "	1~0.04	
Eu 4205.1/ "		1~0.02
Yb 3987.9/ "	2~0.05	2~0.02
Sm 3568.3/ "	4~0.4	4~0.1
Dy 3531.7/ "	4~0.2	4~0.1
Gd 3768.4/ "	4~0.4	
Gd 3358.9/ "		4~0.2

Found values are the amount of rare earth taken on earth plane of both electrodes.

Fig. 4. Variation of the $Eu\ 3907.1\ \text{\AA}$ intensity with time

Table 4 からわかるように検出下限はゼラチンを用いた方が 2~4 倍拡大されている。これにより通常 10~50 g の試料を処理した場合各希土類元素の 0.002~0.01 ppm の定量が容易になった。

終りに本報研究中に絶えざる指導をいただきました、日本原子力研究所中島篤之助博士、および河口広司研究員に深く感謝いたします。