ホンダワラ、アナオサ、コメノリに見るようになり近似している。

表 11 にみるようにコバルト含有量の多い海藻種はニッケルおよび鉄含有量も多い傾向が一般的に見られる。コバルト、ニッケルおよび鉄のいずれもとくに多いのはウミトラノオ、フサイワズタ、カイメンソウなどであり、とくに少ないものはアラメ、ヨレモク、ホンジュズモ、ツルツルなどでありその中でインゲ、イロロ、ホンダワラ、ヒジキ、ウスバモク、ガラガラはコバルトおよび鉄含有量にくらべてニッケルがとくに多い特徴が認められた。

各個体間のそれぞれのニッケルおよびコバルト含有量には大きな差異があるが、図 1 に見るように原子比にすると全体を通じて約 70% の試料が 1~5 の範囲の値を示しそのヒンゲ分布のピークが 3~4 のところに認められた。また類別には多少の差異があるが、同一種類の各個体間の原子比はだいたい一致した

値^{*3}を示した。

海藻種の相違によりその含有各元素量には著明の差異があるにもかかわらず、各元素含有量間には各海藻種全般を通じて相関傾向のあることを、著者らはすでにナトリウムとカリウム、カリウムとマグネシウム、鉄とアルミニウム、鉄とマンガンおよびクロムとの間において説明したが、上述のように鉄、コバルトおよびニッケルの間にも同様の傾向が認められた。このことはまた表 9、表 10 に併記した各含有量および原子比の変動率の値の比較においても認められる。かかる関係から類推すれば、ある海藻種の特定元素に関する測定結果から、他の元素の含有量のある範囲内で推定することも可能であろう。

(1963 年 10 月、地球化学討論会講演)

^{*3} たとえば、オオバノコギリモクの 0.86, 0.47; インゲの 4.1, 4.7, 4.8; ヒジキの 9.0, 7.2 など。

発光分光分析法による高純度黒鉛中の微量ガドリニウムの定量

(昭 和 39 年 2 月 25 日 受 理)

大 沢 久 男・梅 津 雅 彦†

高純度黒鉛中の微量ガドリニウムの定量的ための操作法を確立した。標準試料は、高純度塩化ガドリニウムに内部標準元素として高純度酸化ゲルマニウム粉末を、基体黒鉛粉末と 100000 : 0.6 の割合で混合し、担体としてフッ化ナトリウム 2% を加えて調製した。発光条件はつぎのとおりである。アルゴン気流中で、DC 20 A, 280 V, 電極間隙 8 mm とし、そのうち陽極側から 6 mm を入射、露光 60 秒、分析線対 Gd 3100.50 Å/Ge 3039.06 Å, Gd 3362.24 Å/Ge 3039.06 Å を用いて定量を行なった。この方法による定量範囲は 0.03~0.26 ppm であり、誤差は 10% である。

1 緒 言

原子炉材料用の高純度黒鉛(以下単に黒鉛と記す)中の問題となる不純物としては、ガドリニウム、サマリウム、ユーロピウムなどの希土類元素、およびホウ素が考えられ、これらの元素はいずれも熱中性子吸収断面積がきわめて大きいことに起因している。その許容含有量は、黒鉛の熱中性子吸収断面積を 10^{-1} mb におさえるとすれば、黒鉛に対して 0.1 ppm 以下でなければならない。そのため本報では発光法により、少なくとも 0.1 ppm の検出を目的として、その定量方法を検討した。

希土類元素の発光法による報告には、銅-スパーク法¹⁾、黒鉛-スパーク法²⁾がある。前者は化学的な前処理で希土類元素を抽出し、銅電極上に薄膜を形成させた試料を用いる方法で、ガドリニウム 0.08 ppm を定量し、後者は黒鉛試料を加圧成形して試料自体を電極とし、スパークをとばす方法であるが、いずれも試料調製にかなりの時間を費す欠点がある。そのため著者らは、黒鉛粉末をそのまま電極につめこみ、0.1 ppm 以下まで定量できる条件を、混合する担体の種類、電極近傍の雰囲気、アーク電流、電極間隙、露光時間などについて検討した結果、0.03 ppm までのガドリニウムを定量し得る条件を見いだした。

2 実験方法

2.1 装置、電極および乾板

使用した発光装置、分光器、測光装置、電極および基体黒鉛粉末は既報³⁾と同じである。乾板はフジプロセスを用い、現像、定着は処方にしたがった。

2.2 標準試料の調製

ガドリニウム標準液: 酸化ガドリニウム(99.9%)30 mg を塩酸に溶解して蒸発乾固し、全体を 100 ml に希釈する。

上記標準液を基体黒鉛粉末に加え、赤外線ランプで乾燥後、メノウ乳バチでかきまぜて混合した。さらに内部標準元素として酸化ゲルマニウム(99.9%)、担体としてフッ化ナトリウムを加え、黒鉛に対してガドリニウム濃度として 0.03~0.30 ppm の試料を調製した。

3 発光条件の検討

3.1 測定波長の選択

ガドリニウムの強いスペクトル線は、3600~3800 Å に存在するが、黒鉛電極を使用した場合、CN バンドスペクトルの影響を受け、S/N が悪くなる。そのためスペクトル線強度は小さいが、実験結果から、3027.61, 3032.85, 3034.06, 3100.50 および 3362.24 Å が適当であり、とくに試料中に鉄が含まれていない場

3) 大沢、梅津、日化 84, 245(1963)。

† Hisao ŌSAWA, Masahiko UMEZU 富士電機製造株式会社中央研究所、横須賀市長坂字前耕地

1) 八木、勝又、向山、平野、工化 64, 972(1961)。

2) L. W. Wray, A. E. Canada Ltd. CROC-742(1958)。

合は 3100.50, 3362.24 Å が精度が高い。

3.2 内部標準元素としてのゲルマニウム

八本らの報告³⁾では、内部標準にクロムの 4254.35 Å を使用しているが、本報ではガドリニウム 3027~3362 Å の線対として GeI 3039.06 Å を使用した。ゲルマニウムと黒鉛との混合比は 0.6 : 100000 が適当であった。

3.3 ガドリニウム、ゲルマニウムの蒸発挙動

フッ化ナトリウム 2% 混入した試料を調製し、アルゴン気流中で直流アークを用いて発光させた場合の蒸発曲線を図 1 に示した。発光初期から 40 秒まではまったく類似な蒸発挙動を示している。40 秒以後になると、各スペクトル線の透過度が減少し始め、露光が長くなると高波長側でバックグラウンドが相当高くなり、そのため 40~60 秒が妥当である。これに反して、空気中で発光させた場合は、発光後 10 秒でスペクトル線が最大 48% の透過度を示したにすぎず、以後減少し始め、40 秒でほとんどスペクトル線が認められなかった。

3.4 フッ化ナトリウム濃度と黒度との関係

結果を図 2 に示した。フッ化ナトリウム 1% では、露光 50 秒前後でアークが不安定になり始める。そのためかバックグラウンドが透過度で 74~80% を示し、他の濃度の測定値にくらべて高い。

(21A)_{app.}, 280V, 極間 8mm, アルゴン 0.5 l/min
Gd 7.66 ppm, Ge 10.47 ppm, NaF 2.12%
△: Gd 3034.05 Å, ○: Gd 3100.50 Å, □: Ge 3039.06 Å

図 1 乾板移動法による時間と透過度との関係

フッ化ナトリウム (%)
(21A)_{app.}, 280V, 極間 8mm,
アルゴン 0.5 l/min, 露光 60 sec
Gd 0.26 ppm, Ge 0.63 ppm
△: Gd 3034.06 Å, ○: Gd 3100.50 Å,
×: Gd 3362.24 Å, □: Ge 3039.06 Å

図 2 フッ化ナトリウム濃度と黒度との関係

2% 以上では 95~99% でバックグラウンドの点では問題ないが、濃度の増加とともに黒度が減少する。したがって 2% が最適条件である。

3.5 アーク電流、および電圧変化の黒度におよぼす影響

結果を図 3, 図 4 に示した。アーク電流 23A の非常に高い発光条件でも、バックグラウンドは 96~98% であるが、露光 55 秒以後でアークが不安定になりやすい。黒度は電流が高いほど増加している。アーク電圧 220~300V の範囲では黒度におよぼす影響は少ない。本実験では 21A, 280V を使用した。

280V, 極間 8mm, アルゴン 0.5 l/min, 露光 60 sec
Gd 0.20 ppm, Ge 0.60 ppm, NaF 2.06%
△: Gd 3034.06 Å, ○: Gd 3100.50 Å,
×: Gd 3362.24 Å, □: Ge 3039.06 Å

図 3 アーク電流と黒度との関係

(21A)_{app.}, 極間 8mm, アルゴン 0.5 l/min, 露光 60 sec
Gd 0.26 ppm, Ge 0.63 ppm, NaF 2.01%
△: Gd 3034.06 Å, ○: Gd 3100.50 Å,
×: Gd 3362.24 Å, □: Ge 3039.06 Å

図 4 アーク電圧と黒度との関係

3.6 電極近傍に希ガスならびに酸素を流した場合の黒度におよぼす影響

本報では Owen らの報告⁴⁾にある arc chamber を改良した chamber を用い、各ガスの流量と黒度の関係を検討し、図 5, 図 6 に示した。酸素中では空気中よりもバックグラウンドが低くなるが、流量増加とともにアークが不安定になりやすく、電極の消耗も大きい。ヘリウム中では流量増加にしたがって黒度は減少し、バックグラウンドもほとんど消失し、5 l/min ではどちらも認められなかった。スペクトル線強度が減少してもバックグラウン

4) L. E. Owen, *J. Opt. Soc. Am.* **41**, 139(1951).

ドの消去に重点をおくなら $1 \sim 2 \text{ l/min}$ が最適の条件である。実験の結果、雰囲気としてアルゴンが適当であり、その流量を 0.5 l/min と定めた。

(20A)_{app.}, 280V, 極間 3mm, Gd 3100.50 Å
Gd 3 ppm, NaF 4.0%

○: ヘリウム中; 露光 60 sec, □: 酸素中; 露光 30 sec

図 5 ヘリウムおよび酸素流量と黒度との関係

(21A)_{app.}, 280V, 極間 8mm, 露光 60 sec
Gd 0.26 ppm, Ge 0.64 ppm, NaF 2.08%
△: Gd 3034.06 Å, ○: Gd 3100.50 Å,
×: Gd 3362.24 Å, □: Ge 3039.06 Å

図 6 アルゴン流量と黒度との関係

(21A)_{app.}, 280V, 極間 8mm, アルゴン
0.5 l/min, 露光 60 sec

Gd 0.26 ppm, Ge 0.63 ppm, NaF 2.01%
△: Gd 3034.06 Å, ○: Gd 3100.50 Å,
×: Gd 3362.24 Å, □: Ge 3039.06 Å

図 7 電極間の測光位置と黒度との関係

3.7 電極間隙と黒度との関係

極間を $2 \sim 8 \text{ mm}$ として黒度変化を検討し図 7 に示した。 $2 \sim 3 \text{ mm}$ ではバックグラウンドが高く、黒度も低いが、 $5 \sim 8 \text{ mm}$ ではほぼ一定な黒度を示したので極間を 8 mm とした。さらに中間結像法で電極間の測光部分を検討した結果、陽極側から 6 mm を入射した場合、バックグラウンドが低くかった。 21 A , 280 V , 露光 60 秒後の極間も 8 mm で、発光中の補助電極の消耗はほとんどない。

3.9 その他

既報⁵⁾と同様、電極は凹形で、両極に試料を充テンした。作図法ならびにバックグラウンドの補正は平野⁵⁾の報告にしたがった。

4 検量線の作製と定量結果

4.1 検量線

3.1~3.9 に述べた実験結果をもとにして、ガドリニウム濃度と強度比との関係を求めた。結果を図 8 に示した。

(21A)_{app.}, 280V, 極間 8mm, アルゴン
0.5 l/min, 露光 60 sec
○: Gd 3100.50 Å / Ge 3039.06 Å,
□: Gd 3362.24 Å / Ge 3039.06 Å

図 8 検 量 線

4.2 実験精度

ガドリニウム 0.26 ppm , ゲルマニウム 0.63 ppm , フッ化ナトリウム 2.01% の標準試料の実験精度を表 1 に示した。

5 結果に対する考察

検量線がガドリニウム濃度 0.05 ppm 以下でいくぶん彎曲している。この理由は、図 9 から H and D 曲線の非直線部分の黒度が 0.05 以下であって、定量を目的とする場合にこの部分を使

5) 平野, 鎌田, 西谷, 工化 82, 622(1959).

表 1 標準試料の実験精度

実験番号	Gd 3100Å/Ge 3039Å	Gd 3362Å/Ge 3039Å
1	1.74	4.46
2	1.42	4.13
3	1.42	4.27
4	1.35	3.81
5	0.98	3.00
6	1.91	4.92
7	1.35	3.45
8	1.52	4.39
9	1.59	4.10
10	1.84	5.73
平均 値	1.51	4.23
標準偏差	0.27 ₄	0.73 ₃
相対標準偏差(%)	18.1	17.3

用するのは好ましくないが、ガドリニウム 0.05 ppm, 測定波長 3100Å での黒度は 0.02₃~0.03₃, 3362Å では 0.08₉~0.09₂ となる。したがって後者の波長を使用すればさらに低濃度の定量も可能になるが、バックグラウンドが前者に比較して高くなる傾向がある。

図 9 H and D 曲線

標準試料の電子線回折のパターンの解析の結果, 表 2 に示すようにオキシ塩化ガドリニウムにほぼ一致している。A. S. T. M. に集録されているオキシ塩化ガドリニウムの試料は, Nat. Bur. Standards が塩化ガドリニウムを 500°C に加熱して調製しており, この反応温度の下限が示されていないので明らかでないが, 本報の試料調製の際に使用した赤外線ランプによる加熱処理過程でオキシ塩化ガドリニウムが生成される可能性は考えられる。

表 2 標準試料中のガドリニウムの電子線回折

オキシ塩化ガドリニウムの		本 報 試 料の	
$d(\text{\AA})$	I/I_1	$d(\text{\AA})$	強度
3.403	85	3.48	<i>s</i>
3.339	12	—	—
2.795	80	2.71	<i>vs</i>
2.550	100	2.52	<i>vs</i>
2.222	8	2.22	<i>w</i>
1.9746	40	1.99	<i>m</i>
1.7397	20	1.74	<i>w</i>
1.5610	40	1.59	<i>m</i>
1.3969	12	1.40	<i>w</i>

注 *vs*: very strong, *s*: strong, *m*: middle, *w*: weak.

a) A. S. T. M.

b) 当社, 中央研究所金属材料研究室に依頼した。

黒鉛製造工程中には約 2500°C~3000°C での黒鉛化過程があり, その結果生ずるガドリニウムの存在状態についての報告が見あたらない。そのため本報で用いた標準試料と実試料が類似しているかどうかの確認はできなかった。

定量に用いる波長は 3100.50Å がよいが, この線の近くに Fe 3100.66, 3100.30Å の強いスペクトル線があり, 黒鉛中にガドリニウムと同程度でも鉄が含まれている場合は, これらのスペクトル線の妨害がある。その際は, 感度は下るが Gd 3034.05Å がよく, 0.05 ppm の透過度は 96% であった。

本研究に際し, 御懇切な御助言を賜った東京大学工学部鎌田仁教授に厚く御礼申し上げます。

(1963 年 4 月, 日本化学会第 16 年会講演)