

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
2001. 6. -6
変更する。

[技術情報室]

発光分光法による炉材料中のホウ素の分析

Analysis of Boron in Reactor Material by Emission Spectroscopy

1977年7月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



発光分光法による炉材料中の

ホウ素の分析 (I)

実施責任者 中村 久※

報告者 園部 次男※

落合 健一※

期 間 ; 1 9 7 6 年 1 2 月 ~ 1 9 7 7 年 4 月

目 的 ; 発光分光法により炉材料 (ジルコニウム合金等) 中のホウ素の定量法を
確立する。

要 旨 ; 発光分光法によるジルコニウム合金中のホウ素の定量法に関し, 検討を
行い, その適用性を確かめた。

ジルコニウム合金試料をチップ状にし, 発光試料として, 直流アーク放
電法により, 直接励起発光させる。ホウ素の測定波長は 2497.73\AA を使用
し, ジルコニウムを内部標準として, 写真乾板法によりそれぞれの波長
強度を測定し強度比に変換する。

あらかじめ作成した検量線より, ホウ素を定量する。この方法により
B 含量 $0.2 \sim 3 \text{ ppm}$ の間で変動係数, $\pm 10 \sim 20 \%$ の範囲で適用できる
ことを確認した。

目 次

1. 緒 言	-----	1
2. 発光条件の検討	-----	1
3. 内部標準線の選定	-----	4
4. 妨害線について	-----	4
5. 検量線の作成	-----	5
6. 分析試験	-----	7
7. その他の炉材料等への適用について	-----	9
8. 分析操作	-----	11
9. 結 語	-----	12
10. 参 考 文 献	-----	12

1. 諸 言

発光分光法により被覆管などの微量不純物を定量するには試料を酸化物として担体蒸留法により定量する方法，また低圧整流アーク放電法などによる直接発光法などのほか最近とみに利用されてきた高周波プラズマ法などを利用する方法が考えられるが，著者らは従来発光分光装置を利用して，簡便で迅速に定量でき比較的検出感度の高い分析方法を見出すべく検討を始めた。そこで試料を化学的に変化させずに発光できる方法として，低圧整流アーク法や高圧整流スペーク法などの発光法で検討を試みたが，ホウ素の検出感度が低く適用できなかった。さらに感度向上を目的に，試料をチップ状にして直接，直流アーク法により励起発光させたところホウ素の規格である0.1 ppmを検出できることがわかった。そこでこの直流アーク法により検討を進めることにした。

もう一つの問題として，機器分析などに欠くことのできない標準試料がある。本実験に用いた標準試料はJAERI-Z系列（ジルカロイ-2）の3種類を使用した，本来これを機器分析用の標準試料として用いることには疑問が残る。しかし現在国内において，炉材料用の標準試料として信頼できるものは，これが唯一のものであり，他に市販品もないのでこれを用いて検討を進めることにした。

2. 発光条件の検討

励起源として，直流アーク放電を使用することにした。そこで電流値，露光時間，黒鉛電極などの条件を定めるための検討をおこなった。なお電極間隔は3 mm（一定）に限定した。分光器条件は以下のように定めた。

分光器 3.4 m エバート型

回折格子 30000本/in. 3500 Å プレーズ

スリット 25 μ

マスク 2nd

(1) 電流値の決定

電流値はホウ素の検出感度が十分であれば低い方が望ましい。今回の検討では固体試料を黒鉛電極に入れ直接発光する方法をとったために5 A以下になると放電状態が不安定になるので放電の安定性がえられる7 Aを選定した。

(2) 黒鉛電極の選定

黒鉛電極は National Carbon 製を使用し対極(-)には L-4236 を用い、試料極(+)に L-3712, L-3079 の2種を選定し強度および安定性の比較をおこなった。強度的には L-3079 と L-3712 とにおいて差は少く、放電の安定性においては強度比の比較結果、L-3712 を使用した場合に安定した測定ができた。なおこの他の電極については今後検討してゆくつもりである。

(3) 放電時間について

moving plate 法により、ホウ素の蒸発過程をしらべ蒸発曲線を作成した。Fig. 1 にその蒸発曲線および発光条件を示す。この結果ホウ素の蒸発は放電開始と同時に励起され、20秒程度で最大強度となりそれ以後、徐々に減少し、50~60秒まで励起される。そこで予備放電を0.5秒とし露光時間を40秒と定めて以後の実験を進めることにした。

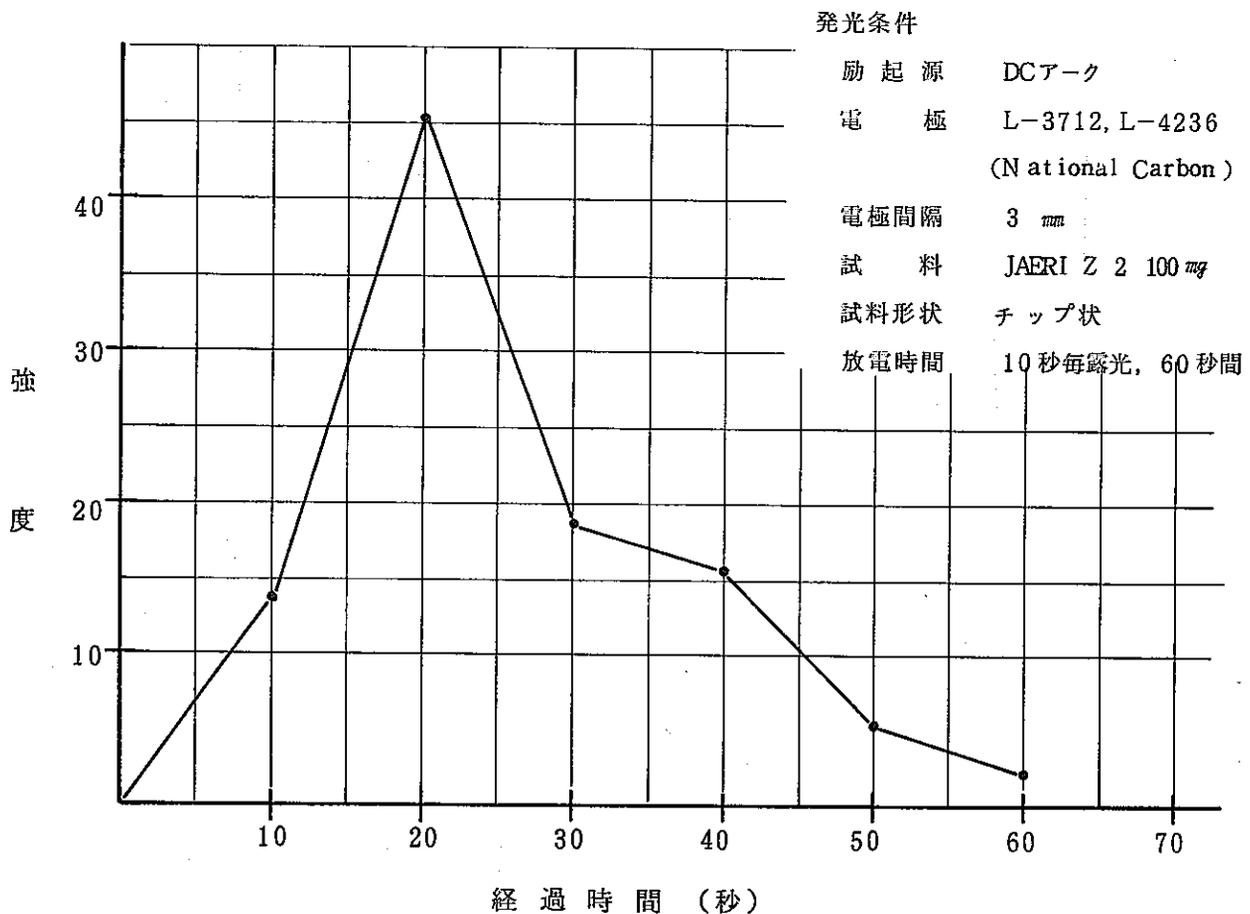


Fig. 1 ホウ素の蒸発曲線

(4) 試料形状による比較

旋盤で切削した試料を洗浄後、ニッパーなどで切断し、大・中・小の3種類の試料を準備して発光強度および精度（発光の安定性）について検討した。

Table. 1 にその測定データおよび発光条件を示した。この結果、発光強度において、大粒・中粒では大きな差はみられなかった。小粒の場合には試料が完全に黒鉛電極中に入ってしまうため励起されにくくなり強度が低くなったものと考えられる。

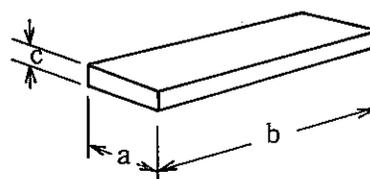
Table. 1 試料形状の違いによる測定結果

試料形状	発光回数	B I 強度	Zr I 強度	I_B/I_{Zr} 強度比
大, 巾 2~3 mm 長さ 3~3.5 " 厚さ 0.2~0.3 "	1	16.5	9.2	1.79
	2	16.0	8.8	1.82
	3	13.2	6.3	2.09
	4	10.1	6.3	1.60
	5	15.1	11.3	1.34
	平均	14.2		平均 1.72 標準偏差 ±0.28 変動係数 ±16.11
中, 巾 1~1.5 mm 長さ 3~3.5 " 厚さ 0.2~0.3 "	1	16.3	7.3	2.23
	2	14.4	6.3	2.29
	3	19.1	10.6	1.80
	4	13.1	5.5	2.38
	5	14.8	7.0	2.11
	平均	15.5		平均 2.16 標準偏差 ±0.22 変動係数 ±10.40
小, 巾 0.8~1.5 mm 長さ 0.8~1.5 " 厚さ 0.2~0.3 "	1	2.3	2.1	1.10
	2	7.4	4.0	1.85
	3	5.1	3.3	1.54
	4	5.9	3.1	1.90
	5	6.3	3.1	2.03
	平均	5.4		平均 1.68 標準偏差 ±0.37 変動係数 ±22.13

発光条件

励起源 DCアーク 7A
 予備放電 0.5秒
 露光時間 40秒
 スリット 25μ
 マスク 2nd
 電極間隔 3mm (放電中3mmを保持する)
 試料量 100mg

試料形状



a: 巾
b: 長さ
c: 厚さ

また各試料粒による安定性については、Table. 1 に示したように、強度比 $\frac{I_B}{I_{Zr}}$ による比較結果、かなり大きな差があるが中粒の場合に最も安定した発光状態を示すことがわかった。一般的に発光状態の安定性は、小粒にして発光した方が安定した測定ができるが、この場合、発光強度の比較の場合と同じように使用した黒鉛電極中に入ってしまうことにより、安定した励起がおこりにくくなると思われる。

なお、この方法において、切削試料を均一な状態で電極に入れることができれば、さらに測定精度を向上することは可能であるが、現在のところ切削試料をある程度の大きさに限定するしかなく、この方法で発光することにした。そこで発光試料の大きさは、巾 $1\text{ mm} \sim 1.5\text{ mm}$ 、長さ $3\text{ mm} \sim 3.5\text{ mm}$ とし厚さは $0.2 \sim 0.3\text{ mm}$ の範囲に定めた。

3. 内部標準線の選定

ジルカロイ-2 試料の場合に分析試料と標準試料とにおいて添加量がほぼ同一である元素は主成分であるジルコニウムに限定される。そこで測定波長である $B\ 2497.733\text{ \AA}$ 付近において、適当な強度を示し、中性線であることが条件となる。この条件をもとに、 $Zr\ 2474.137\text{ \AA}$ を選定した。

4. 妨害線について

ホウ素 2497.733 \AA に近接した波長を有する元素には次の様なものがある。

Fe	2497.820 \AA	,	2497.717 \AA	,	Ru	2497.678 \AA
Ni	2497.817 \AA				Ca	2497.66 \AA
Mn	2497.78 \AA				V	2497.65 \AA
Mg	2497.77 \AA					
Sn	2497.720 \AA					

ジルカロイ-2 の場合、主成分となるジルコニウムおよび合金元素である鉄、スズ、の影響を考慮すればよい。実際に直流アーク 7 A において発光した場合に顕著に現われる元素は存在しない。ただし $Fe\ 2497.820\text{ \AA}$ については電流値を 15 A 以上にして発光するとわずかに検出されるが電流値 7 A 、露光時間 40 秒 においての放電ではその影響は無視できる。

5. 検量線の作成

前述した検討結果をもとにJAERI-Z系列(Z1~Z3)標準試料を用いて検量線の作成をおこなった。なおホウ素の標示値は以下の通りである。

標準試料	Bの標示値	(この値は日本原子力研究所核燃料・ 炉材料等委員会で決定されたもので ある)
JAERI-Z1	0.3 ppm	
JAERI-Z2	3.1 "	
JAERI-Z3	1.1 "	

次にTable 2. に発光条件を, Table 3. に測定結果を, Fig 2. に検量線を示す。

Table. 2 発光条件

分光器	3.4m エバート型	
回折格子	30000本 _{1in.} 3500Å プレーズ	
スリット	25μ	
マスク	2nd	
励起源	DCアーク 7A	
予備放電	0.5 秒	
露光時間	40 "	
電極間隔	3 mm (上1.5, 下1.5) 放電中3mmに保持	
黒鉛電極	L-3712 (試料極) National Carbon製	
	L-4236 (対極) "	
測定線付	B, 2497.733 Å	100% 透過 (0-1 記録)
内標準線	Zr, 2474.14 Å	50% " (0-1 ")
試料形状	巾 1~1.5 mm, 長さ 3~3.5 mm, 厚さ 0.2~0.3 mm	
試料量	100 mg	
乾板	SA-1 Kodak 社製	
乾板処理	現像D-19 3分, 停止 30秒, 定着フジフィックス 3分	

Table. 3 測定結果

	JAERI -Z 1 $\frac{I_B}{I_{Zr}}$	JAERI -Z 2 $\frac{I_B}{I_{Zr}}$	JAERI -Z 3 $\frac{I_B}{I_{Zr}}$
発光回数 1	0.42	1.88	0.81
2	0.46	1.56	0.88
3	0.48	1.74	0.78
4	0.39	1.75	0.81
5	0.45	1.55	0.91
6	0.53	1.51	0.90
7	0.39	1.50	0.98
平均値	0.45	1.64	0.87
標準偏差	± 0.05	± 0.15	± 0.07
変動係数(%)	± 10.94	± 8.95	± 8.48

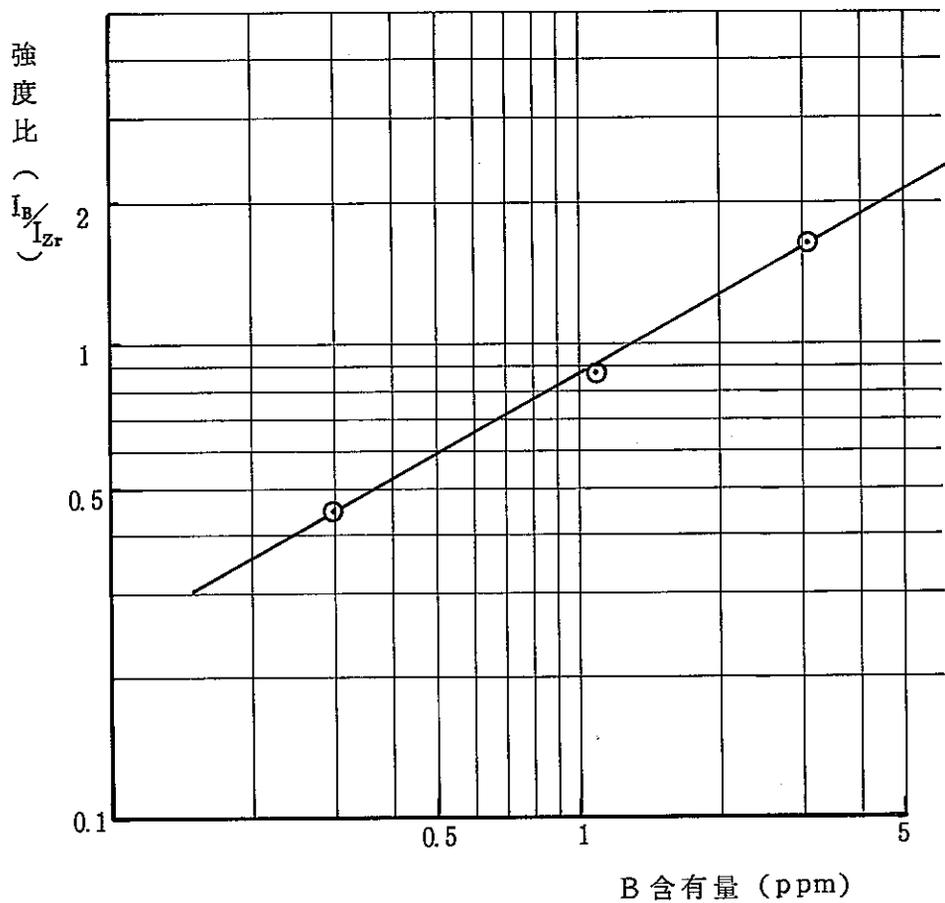


Fig. 2 検量線 (Z1~Z3)
(JAERI-Z系列)

6. 分析試験

(1) ジルカロイ-2 試料 (ZR-5~ZR-8) の分析

前項において作成した検量線を用いて、ZR-5~ZR-8 の4試料を分析試料として測定を行なった。同一試料において7回発光しその平均値、標準偏差、変動係数を求めた。この結果、ボロン濃度 0.3 ppm~2 ppm の範囲において、相対精度 10~20% で分析できた。

この結果を Table. 4 に示した。なお分析試料として用いた ZR-5~ZR-8 の4試料は動燃、住金(株)、神鋼(株)の三社分析技術研究会において標準試料として作成したものである。ただしホウ素の標示値(化学分析値)は未定である。

Table. 4 ZR-5~ZR-8 試料の測定結果

	分 析 値 (ppm)			
	ZR-5	ZR-6	ZR-7	ZR-8
発光回数 1	0.21	0.85	1.20	2.20
2	0.22	0.50	1.60	3.20
3	0.27	0.79	1.64	1.82
4	0.25	0.84	1.73	2.20
5	0.20	0.80	1.34	2.20
6	0.18	0.77	1.40	3.20
7	0.21	0.91	1.02	2.52
平均値	0.22	0.78	1.42	2.48
標準偏差	±0.03	±0.13	±0.26	±0.53
変動係数(%)	±13.89	±16.91	±18.02	±21.55

(2) JAERI (Z1, Z3) 標準試料の検定

前試験において、ジルカロイ-2 (ZR-5~ZR-8) 試料のホウ素含有量を確認することができたので、この ZR-5~ZR-8 試料を標準試料として、JAERI (Z1, Z3) の分析試験を行った。

前試験でえられた測定値およびその強度比 (I_b/I_{Zr}) から、あらかじめ検量線を作成し、同一試料について3回(分析日をかえて行った)分析を行った。1試料当たり2回の発光によりその平均値をとり分析値とした。

Fig. 3 に ZR-5~ZR-8 による検量線を、Table. 5 に分析結果を示す。

この結果、標示値に対する相対偏差は-10~-20%であった。

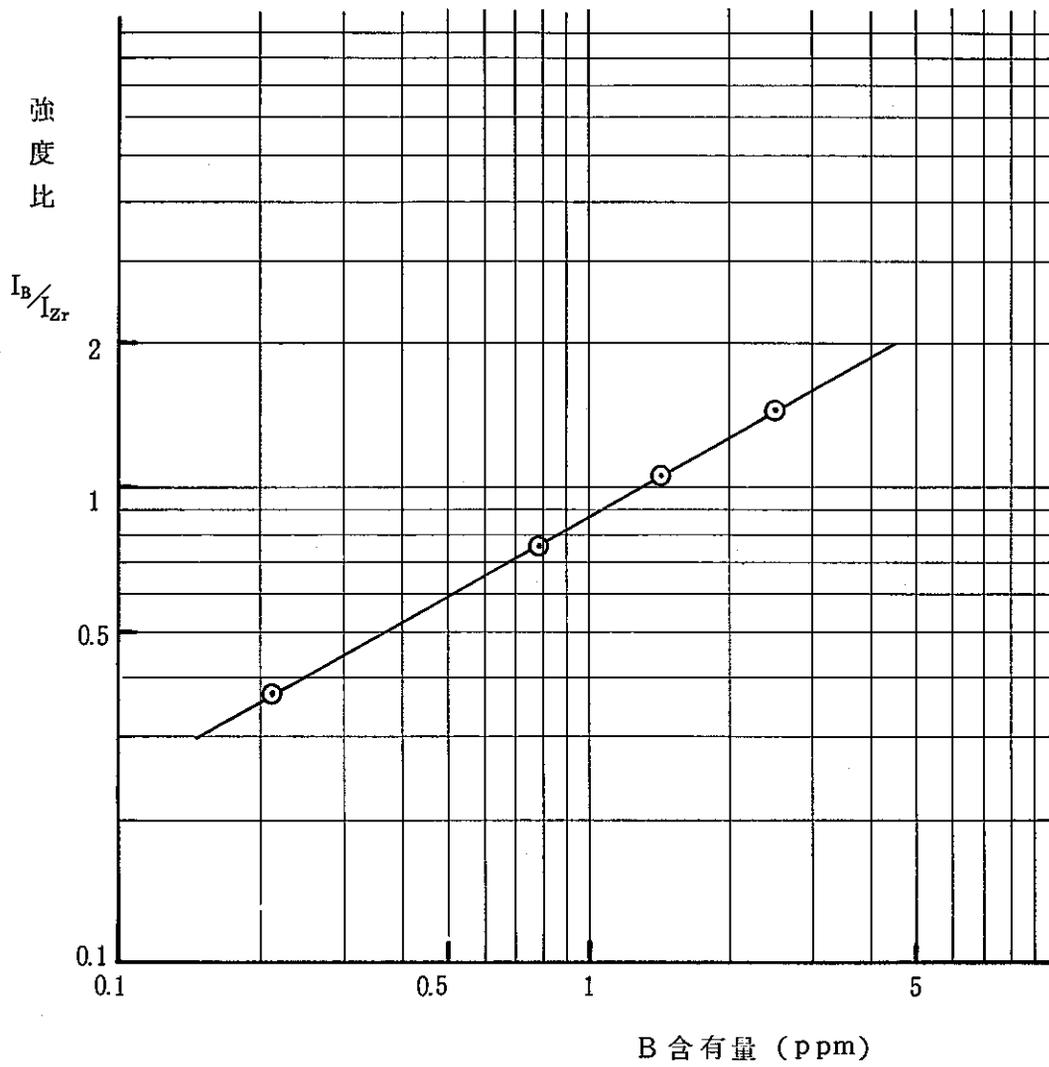


Fig. 3 檢量線 (Z R - 5 ~ Z R - 8)

(Z R 系列)

Table. 5 JAERI 標準試料の測定結果

(ジルカロイ-2, ZR-5~ZR-8を標準試料とした場合)

	分析 月日	強度比 (I_B / I_{Zr})	測定値 (ppm)	平均値 (ppm)	標示値 (ppm)	相対偏差 (%)
JAERI -Z1	1/18	0.39	0.23	0.27	0.3	-10
		0.45	0.30			
	1/19	0.37	0.21	0.26	"	-13
		0.46	0.31			
	1/31	0.40	0.25	0.26	"	-13
		0.42	0.27			
JAERI -Z3	1/18	0.82	0.91	0.93	1.1	-15
		0.85	0.95			
	1/19	0.80	0.88	0.92	"	-16
		0.84	0.95			
	1/31	0.84	0.95	0.87	"	-21
		0.75	0.78			

7. その他の炉材料等への適用について

この他に炉材料としてジルコニウム-ニオブ合金や、ステンレス鋼などがある。そこでこれらの材質中のホウ素分析を行う場合について、この方法について予備実験を行ってみた。

(1) ジルコニウム-ニオブ合金について

試料には三社分析技術研究会において作製した標準試料(NZ-5~NZ-8)を用い、JAERI-Z1~Z3を標準試料として、同様の発光方法で強度比および含有量の測定を行ってみた。その結果をTable. 6に示した。この結果からNZ-5~NZ-8試料により検量線を作成し、JAERI(Z1~Z3)標準試料の測定試験を行った。この結果をTable. 7に示した。

この結果相対偏差は40%~55%となり標示値とに大きな差があることがわかり、ジルカロイ-2, ZR-5~ZR-8, JAERI Z1~Z3を標準試料として併用することは、できないことがわかった。そこでジルコニウム-ニオブ合金試料を

分析するには、ジルコニウム－ニオブと同じ組成の標準試料が必要となる。なおジルコニウム－ニオブ合金、標準試料については、三社分析技術研究会において、化学分析値による標示値が決定され次第、この方法による検討を進めてゆくつもりである。

(2) ステンレス鋼について

ステンレス鋼の場合、鉄が主成分となるため、ホウ素 2497.73 \AA と鉄 2497.820 \AA が近接しており、ホウ素 1 ppm 以下の定量は不可能である。ただしステンレス鋼の場合、ホウ素の規格値が 10 ppm でありその定量は可能である。なおステンレス鋼については、標準試料の表示値が確定した段階で詳細な検討を実施する予定である。

Table. 6 JAERI (Z1~Z3) を標準試料とした場合のジルコニウム－ニオブ合金の測定結果

	NZ-5		NZ-6		NZ-7		NZ-8	
	I_B/I_{Zr}	ppm	I_B/I_{Zr}	ppm	I_B/I_{Zr}	ppm	I_B/I_{Zr}	ppm
発光回数 1	0.56	0.46	0.67	0.63	0.78	0.84	0.80	0.88
2	0.54	0.44	0.73	0.73	0.68	0.64	0.80	0.88
3	0.53	0.40	0.66	0.61	0.88	1.03	0.90	1.05
4	0.50	0.37	0.71	0.70	0.72	0.72	0.87	1.00
5	0.52	0.40	0.69	0.65	0.75	0.78	0.82	0.90
6	0.43	0.29	0.68	0.65	0.73	0.74	0.90	1.08
7	0.52	0.40	0.70	0.67	0.93	1.13	0.92	1.13
平均値	0.52	0.39	0.69	0.66	0.78	0.84	0.86	0.99
標準偏差	± 0.04	± 0.06	± 0.02	± 0.04	± 0.09	± 0.18	± 0.05	± 0.10
変動係数	± 8.0	± 13.9	± 3.2	± 6.2	± 11.7	± 21.1	± 5.9	± 10.4

Table 7 JAERI 標準試料の測定結果 (ジルコニウム - ニオブ合金を標準試料とした場合)

		強度比 (I_B/I_Z)	測定値 (ppm)	平均値 (ppm)	標示値 (ppm)	相対比差 (%)
JAERI - Z 1	1/18	0.39	0.12	0.14	0.3	-53
		0.45	0.16			
	1/19	0.37	0.11	0.14	"	-53
0.46		0.16				
1/31	0.40	0.13	0.14	"	-53	
	0.42	0.14				
JAERI - Z 3	1/18	0.82	0.67	0.71	1.1	-36
		0.85	0.75			
	1/19	0.80	0.62	0.67	"	-39
0.84		0.72				
1/31	0.84	0.72	0.62	"	-44	
	0.75	0.52				

8. 分析操作

(1) 発光試料の作製

- a. 試料を旋盤で切削しさらにニッパー等を使用して所定の形状にする。
- b. エチルアルコール, アセトン, エチルアルコールで順に洗浄し油分を取り除き乾燥する。
- c. 乾燥試料より1試料当り 100 ± 5 mg ずつを3~4個秤りとする。

(2) 発光

- a. 黒鉛電極 L-3712 に試料を入れ, L-4236 を対極として発光する。発光条件については Table. 2 を参照。

(3) 乾板処理

- a. 現像は D-16 で3分, 停止20~30秒間, 定着フジフィックスで3分間とし乾燥する。

(4) 測 定

- a. ミクロホトメータで $B\ 2497.73\ \text{\AA}$, $Zr\ 2474.14\ \text{\AA}$ の強度をチャートに記録する。
- b. 測定強度より強度比 (I_B/I_{Zr}) を算出する。
- c. あらかじめ作成した検量線 (JAERI-Z1~Z3, またはジルカロイ-2 ZR-5~ZR-8) よりボロン含量を読みとる。
- d. 各々の発光回数より平均値を求め分析値とする。

なお実分析の場合, 標準試料を用い分析精度内で分析できることを確認する。分析精度の範囲よりはずれた場合は新たに検量線の作成を行う。

9. 結 言

炉材料 (ジルカロイ-2) 中のホウ素分析の迅速化をはかるために発光分光法により検討を行い, この方法において適用できることがわかった。その結果分析精度において, ボロン含量 $0.2\sim 3.1\ \text{ppm}$ の範囲において, 変動係数 $\pm 10\sim 20\%$ の範囲で分析できたが, 緒言でも述べたように現在使用されている標準試料は JAERI Z 系列 (Z1~Z3) のみであり信頼できる標準試料が入手できれば, 分析法の評価とともに本法をより正確な分析法とすることができるであろう。同様にジルコニウム-ニオブ合金やステンレス鋼についても標準試料が入手できれば発光分光法による適用は可能であり, 現在, 三社分析技術委員会において進められている標準試料の標示値が決定された段階で分析法の検討を進めてゆきたい。

10. 参 考 文 献

- 1) 日本原子力研究所 ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析
JAERI 4050 (1969)