

## 報 文

# 粉末塩DCアーク発光分光法によるりん銅中のりんの定量

天 満 照 郎<sup>\*</sup>, 出 石 積<sup>\*\*</sup>

りん銅中のりんを発光分光分析法で定量する方法を考案した。試料を粉碎し、2gを硝酸に溶かし、その $\frac{1}{4}$ 量を乾固し、これに内標準物質として重クロム酸カリウム0.2g、添加剤としてふっ化バリウムと黒鉛粉末の1対2混合物を3g加え、ミキサーミルでよく混合して分光分析試料とした。検量線作成のために、酸化銅とりん酸二水素カリウムの混合物を上記のように処理して検量線作成用試料をつくった。分光分析試料及び検量線作成用試料を黒鉛電極に詰め、黒鉛棒を対極として、DCアーク20Aで、予備放電50秒、本放電（露光）10秒発光させた。分光器は平面回折格子エバート型（GE340）で、回折格子は1200本/mm、5000プレーズのものを使用した。

定量は写真側光法で行った。撮影されたスペクトル線をマイクロホトメーターで測光した。可能な分析線対として、A（P2534.01 : Cr2534.336）、B（P2554.93 : Cr2553.062）、C（P2553.28 : Cr2553.062）、D（P2554.93 : Cr2534.336）の四種があるが、検討の結果、Aのペアが最良であることがわかった。他のペアは試料中に含まれる鉄の影響を強く受ける。NBSりん銅粉末（P=15.0%）の本法による定量値は14.6%（6回平均）で、標準変動率は3.6%であった。

内標準物質、添加剤、発光条件について詳細に検討し、さらに、アーク放電中における焰の安定性について考察を加えた。

## 1 緒 言

少量のりんの存在によって、銅の物理的性質が大幅に改善されることは古くから知られている。すなわち、りんが存在すると、銅の引張り強度が増大し、ロール圧延性がよくなり、硬度が増す。さらに、電気及び熱の伝導性が低下し、軟化点も下がる。これらの特性を利用して、展伸剤、鋳物材及びろう材に広く使われている。JISには、りん銅<sup>1)</sup>、りん青銅<sup>2)</sup>及びりん銅ろう<sup>3)</sup>の規格が定められている。それらの規格の抜粋をTable1~3に示す（ASTMの規格もほぼ同じである）。関税率表上問題になるのはりん銅で、りん含有率8%を境にして税率を異にしている。

りん銅、りん青銅及びりん銅ろう中に含まれるりんの定量法は、JISにそれぞれ定められており、容量分析法又は吸光光度法が採用されている<sup>4)~6)</sup>。これらは正確な

Table 1 Phosphor copper ingots(JIS H2501)

	P+Cu(%)	P (%)	Fe(%)	Pb(%)	Sn(%)
1st class A	99.70	>14.5	<0.05	<0.01	<0.01
B	99.50	>14.0	<0.15	—	—
2nd class A	99.70	>10.0	<0.05	<0.01	<0.01
B	99.50	> 9.5	<0.15	<0.01	—

A : for rolling , B : for casting

Table 2 Phosphor bronze castings(JIS H2204)

	Cu (%)	P (%)	Sn (%)
I	87~91	< 0.1	9~12
II	84~88	< 0.1	12~15

Table 3 Phosphor copper solders(JIS Z3264)

	P (%)	Ag(%)	Cu(%)	melting pt.(°C)
I	4.8~5.3	—	balance	785~925
II	6.8~7.5	—	"	735~840
III	5.8~6.7	4.7~6.3	"	705~840
IV	6.8~7.7	4.7~6.3	"	705~815
V	4.8~5.3	14.5~	"	705~815

\* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬531

\*\* 神戸税関分析室 神戸市生田区加納町6丁目

方法であるけれども、操作に熟練を要し、かなり長時間を要する。機器を用いる迅速分析の試みは多数発表されている。道野ら<sup>7)</sup>は、りん青銅中のりん ( $P_2O_5$  として約 0.2%) を過塩素酸酸性下でりん酸ピスマスとして沈殿させ、沈殿を硝酸に溶かして、ピスマスをポーラログラフ法で定量し、間接的にりんを求めた。ピスマスは原子吸光度法によって定量することもできる。また、ピスマスの代りにモリブデンを使ってもよい。

発光分光分析法の利用は比較的少ないが、鹿島ら<sup>8)</sup>はりん青銅中のりん、鉛、鉄の同時定量を試みている。分析線対として  $PI2535.65$  ,  $CuI2441.637$  を選び、予備放電 5 秒 露光 10 ~ 30 秒で DC アーク放電を行っている。鹿島らはこの結果、よい分析値を得たとしているが、分析線対の選択には問題がある。りんの  $2535.65$  のスペクトル線は強度最大であるが、鉄の  $2535.604$  と完全に重なる。分解能のよい分光器でもこの 2 線の分離はできない。また、100 も離れた銅のスペクトル線を内標準に選んだことも納得し難い点である。

Ahrens ら<sup>9)</sup>は、りんの  $2553.28$  のスペクトル線进行分析線として、テルル又はコバルトを内標準に選定することをすすめている。著者らはりんの分析線として、 $2554.93$  ,  $2553.28$  及び  $2534.01$  , 内標準物質として、ジルコニウム ( $2554.31$  ) 及びクロム ( $2553.062$  及び  $2534.336$  ) を選定し、これらの組み合わせのうちから最も優れた分析線対を探した。また、分光緩衝剤等添加物質の検討、発光条件の検討などを行った。その結果、迅速さ、精度、正確さをともに満足させる操作方法を確立したので、その詳細を報告する。

## 2 試薬、試料及び装置

### 2・1 試薬

本実験に用いた試薬はすべて市販特級品で、あらかじめ 200 メッシュ程度の粉末に粒度を揃えた。

検量線作成用標準試薬：酸化銅、りん酸二水素カリウム

内標準物質：重クロム酸カリウム、酸化ジルコニウム  
分光担体：ふっ化バリウム、黒鉛粉末 (分光分析用、日立カーボン HSG - 1 P)

これらのほかに検討用として、次の試薬を用いた。ふっ化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸カリウム、塩化カリウム、炭酸カルシウム、炭酸カリウム。

### 2・2 試料

NBS の粉末試料 (P : 15.0%) , 実際試料 (輸入品、

化学分析で P : 12.8%)。いずれも 200 メッシュ程度の粉末にして実験に供した。

### 2・3 装置

分光器：エバート形平面回折格子分光写真器 (島津 GE - 340 形) , 回折格子常数 1200 本 / mm , 1 次スペクトルの逆線分散 2.4 , 5000 プレーズ

発光装置：島津 ARL モジュラーソース , 280000 形 DC アーク装置 (ADC 装置つき)

測光装置：島津測微光度計 , 7 A 形

混合機：Spex ミキサーミル 8000 形

### 2・4 乾板

Kodak SA - 1 (現像液：Kodak DC - 19 , 21 , 3 分)

## 3 検討実験

以下の実験は、試料として実際試料 (化学分析でりんの含量 12.8% のもので、発光分光法による定性試験で少量の鉄が検出されたもの) を用いて行った。

### 3・1 内標準物質

りん銅のマトリックスは銅であるから、銅の内標準とすることが最も常識的である。しかし、りんのスペクトル線付近 ( $2535$  又は  $2553$  ) に銅のスペクトル線はあらわれず、 $2441.637$  及び  $2406.665$  によりよくあらわれるに過ぎない。試料粉末を後述の 4・2 に従って溶解、定容、分取、乾固したのち、添加剤として塩化ナトリウムと黒鉛粉末、塩化カルシウムと黒鉛粉末、ふっ化バリウムと黒鉛粉末及び黒鉛粉末のみの 4 種の添加について検討した。また、発光条件は DC アーク電流、予備放電時間、露光時間を種々変えて検討した。その結果、塩化物の添加はりん及び銅のスペクトル線強度を低下させ、バックグラウンドを大きくすることがわかった。黒鉛だけの添加又はふっ化バリウムと黒鉛の添加の場合は、りんのスペクトル線に対して銅の  $2406.67$  のスペクトル線が内標準分析線として使えることがわかった。しかし、銅のスペクトル線は強度が大きく、希釈しなければ測微光度計による測定はできない。一方、希釈すればりんのスペクトル線は著しく弱くなり、測定ができなくなる。試料中の銅を電解法などで処理して減少させるならば測定は可能であるが、そのための手数は分析操作を複雑にする。いずれにせよ、100 以上も離れた分析線対の採用は分析の精度、正確さの上から好ましくないため、銅を内標準にすることは断念した。

2535 及び 2553 付近に適当な強度のスペクトル線があり、かつ、りんのスペクトル線と重ならないものとして、著者らはジルコニウムとクロムを選び出した。ジルコニウムの発光挙動は酸化ジルコニウム中のハフニウム定量において著者<sup>10)</sup>が詳細に研究しており、また最近、マグネシアクリンカー中のほう素の定量において、著者<sup>11)</sup>がジルコニウム及びクロムの発光挙動を検討し、それらのスペクトルの特長を十分に把握している。内標準物質として、不純分をほとんど含まない純品が入手し易い酸化ジルコニウムと重クロム酸カリウムを使用した。

りんを 15%程度含む試料に対して、りんと内標準元素のスペクトル線のザイデル黒度比 ( $P - Cr$  又は  $P - Zr$ ) が 0 に近くなるように内標準物質の添加量を検討して決めた。

5 秒ごとにムービングプレート法によって、りんに対するジルコニウム及びクロムの発光挙動をしらべた。Fig.1 の(1)~(6)は、4・2の操作に従って調製された試料のスペクトル線強度・時間曲線 (I - t curve) である。(7)~(8)は 4・2の操作のうち、重クロム酸カリウムの代り

に酸化ジルコニウム 0.5g を加えて調製した試料粉末の I - t 曲線である。いずれもりんの含有量は 12.8%，発光条件は DC アーク 20A，電極間隙 3mm である。

Fig.1 においてクロム及びりんの各スペクトル線はよく追隨しており、40 秒を過ぎてからの各スペクトル線の強度は安定している。これは肉眼による焰の観察からも裏づけられる。一方、ジルコニウム及びりんのスペクトル線は、追隨性はわるくないが、時間経過とともに強度が低下し、安定しない。これは肉眼的観察による炎の不安定さと一致する。

以上の検討により、内標準物質には重クロム酸カリウムを用いることに決定した。

### 3・2 分析線対

実際試料を 4・2の操作に従って調製した粉末の発光スペクトルのパターンを Fig.2 に示す。縦軸は測微光度計のチャートの透過率 (T%)，横軸は波長 (nm) である。りんの最強のスペクトル線は 1774 nm にあるが、これは実用にならない。次に強いのが 2535.65 nm のスペクトル線

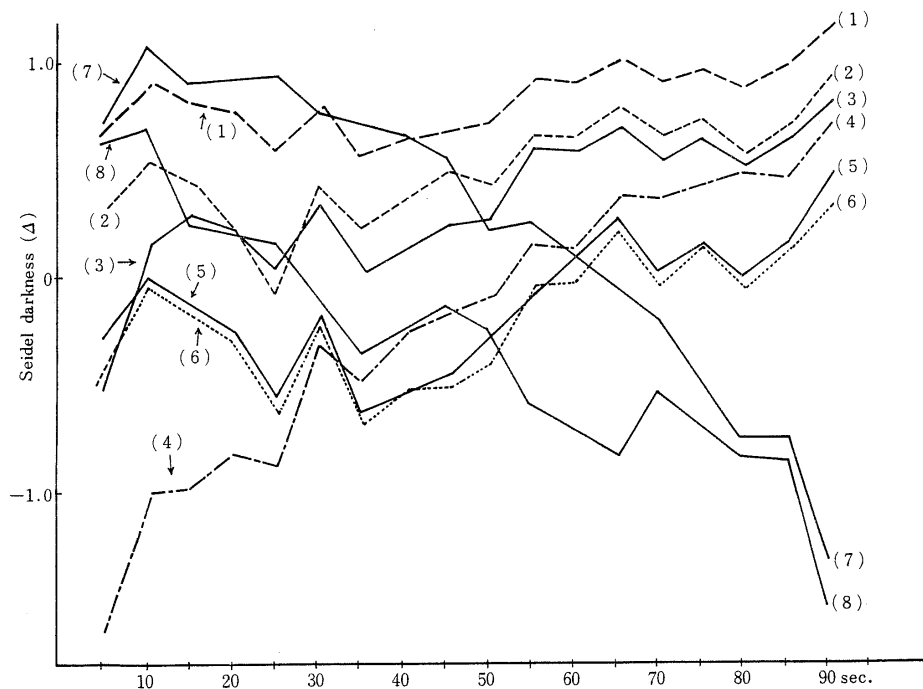


Fig.1 Spectrum intensity-time curve

(1) PI 2535.65 (100)	(5) P 2554.93 (60)
(2) PI 2553.28 (80)	(6) P 2534.01 (50)
(3) CrI 2553.062 (20)	(7) P 2554.93 (60)
(4) CrII 2534.336 (8)	(8) Zr 2554.31 (20)

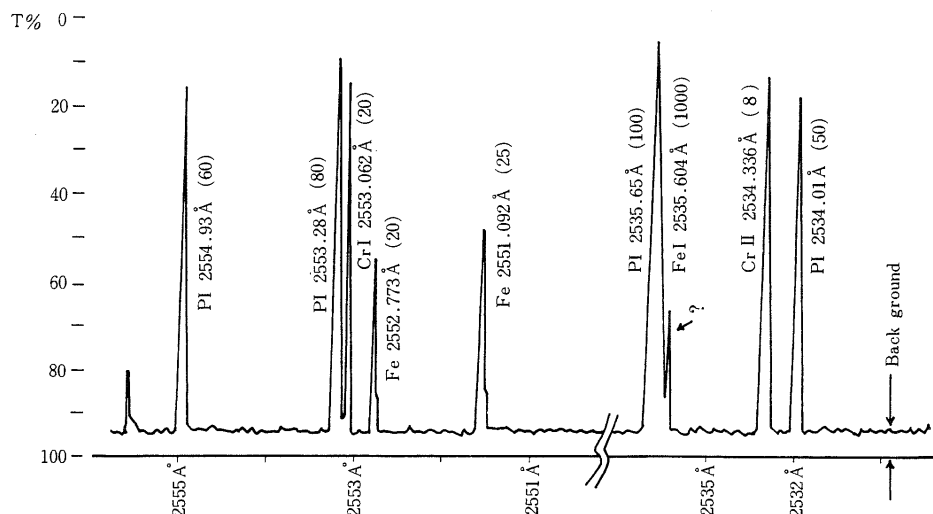


Fig. 2 Typical spectral profile

である。しかし、この線は鉄の 2535.600 と重なるため、鉄をわずかでも含む試料にはこの線を使うことはできない。使用可能な分析線対を Table 4 に示す。は原子の、

Table 4 Spectral pairs and interfere lines

	Spectral pairs		Interfere lines	
A	PI	2534.01 (50)	Fe	2533.803(12)
	CrII	2534.336( 8)	FeII	2534.416( 7)
B	PI	2554.93 (60)	FeII	2555.066(20)
	CrI	2553.062(20)	Fe	2553.185(10) Fe 2552.773(20)
C	PI	2553.28 (80)	FeI	2553.185(10)
	CrI	2553.062(20)	Fe	2552.773(20)
D	PI	2554.93 (60)	FeII	2555.066(20)
	CrII	2534.336( 8)	FeII	2534.416( 7)

はイオンのスペクトル線をあらわし、括弧内の数字はアーク放電によって生じたスペクトル線の相対強度をあらわす。Table 4 及び Fig.2 から試料中に含まれる鉄の妨害をしらべると、まず A のペアでは、りん（リン）のスペクトル線に対する鉄の妨害はショルダーとなる程度で、無視することができる。B のペアでは、りん（リン）と鉄のスペクトル線間隔は狭くなるので、鉄の含有量が多い場合には重なる。C のペアでは、やはり鉄とりん（リン）のスペクトル線は重なる。いずれのペアにおいてもクロムは分析試料の大量成分であるので、近傍の鉄のスペクトル線

はさほどつよく影響しないが、少量成分のりん（リン）に対しては、かなり影響することが考えられる。1200 本/mm の回折格子（1 次）で、二つのスペクトル線の 0.2 以上の間隔は安全であるが、0.1 では分離が困難となる。従って、A のペアが鉄の影響をほとんど受けず、最も適当なペアと推測される。

### 3・3 添加剤の影響

添加剤として、ふっ化バリウム、ふっ化ナトリウムなど 9 種の化合物を選び、これらと黒鉛粉末との混合比 1 対 1 の混合物をつくり、それらの添加剤が発光に際してどのような影響を与えるかをしらべた。

Table 5 Examination of spectro carriers

Carrier	Condition of flame during emission	Condition of sample during emission	Back-ground	S/N value*
BaF <sub>2</sub>	G	G	G	15.0
NaF	G	G	G	14.0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	W	G	B	3.8
NaNO <sub>3</sub>	W	G	B	3.2
NaCl	W	G	B	3.2
KNO <sub>3</sub>	W	G	B	3.5
KCl	W	G	B	3.7
CaCO <sub>3</sub>	W	W†	B	4.7
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	W	W†	B	4.5

G:good B:bad W:wrong † overflow

\* S/N Values of the spectral lines(J<sub>BC</sub>/J<sub>A</sub>), PI 34.01

実際試料 (P : 12.8%) を 4・2 の操作に従い, 溶解, 定容, 分取, 乾固し, これに上記混合添加剤 3 g, 重クロム酸カリウム 0.2 g を加え, よく混合したものをを用いた。その結果を Table 5 に示す。Table 5 からふっ化バリウム及びふっ化ナトリウムがいわゆる分光緩衝剤として効果的に作用していることがわかった。肉眼観察によって発光中の焰が安定であると認められる場合, その期間中電極間温度はほぼ一定と考えられる。

ふっ化物の添加によってバックグラウンドが低くなり, 従って S/N 値が大きくなる理由は, 電極間温度を一定に保つ作用だけでなく, おそらく発光中に銅, クロム, りん, 炭素の合金の生成にふっ化物が貢献するためと考えられる。この合金は熱的安定性が大きいので, 長時間にわたり安定した発光をするのであろう。

今回の実験ではふっ化バリウムを用いることに決め, 次にふっ化バリウムと黒鉛粉末との混合比を種々変えて発光中の焰の状態, 試料の状態を観察し, さらにバックグラウンド S/N 値についてしらべた (Table 6)。その結果, 1 対 2 の混合比の場合が比較的良好であった。

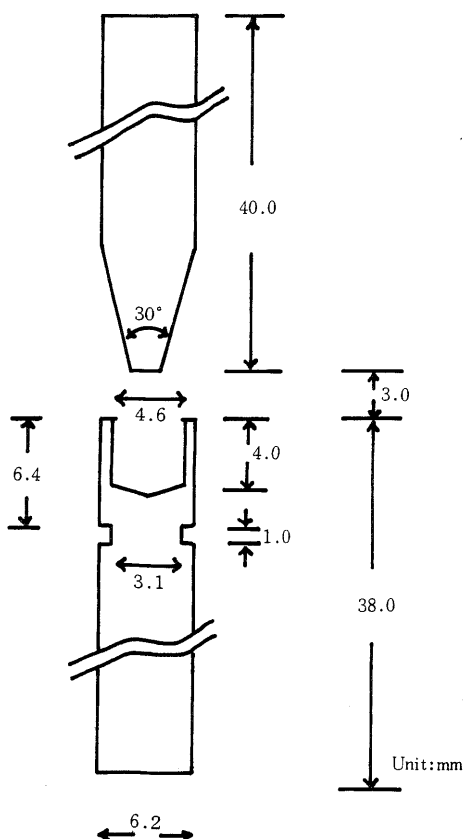


Fig.3 Graphite electrodes

Table 6 Effect of mixture rate of BaF<sub>2</sub> to graphite

BaF <sub>2</sub> : Graphite	Condition of flame during emission	Condition of sample during emission	Back- ground	S/N value*
1 : 1	G	G	G	15.0
1 : 2	G	G	G	16.5
2 : 1	G	G	G	14.1

\* S/N values of the spectral lines(J<sub>BG</sub> / J<sub>A</sub>), P 2534.01

G : good

### 3・4 その他の検討

電極の試料側の形状はとくに検討しなかった。対極の頂角を 90°, 60° 及び 30° に成形したものについて検討した結果, 三者に大きな差はないが, 30° 頂角の先端を Fig.3 のように平らにしたものを用いると, 発光中の焰の安定さが増すことがわかった。

電極間隔は 2 mm, 3 mm, 4 mm 及び 5 mm について検討した結果, 3 mm の場合に焰の安定さが比較的良好であった。焰の安定は肉眼観察で確認できるが, 測微光度計で乾板上の分析線の S/N 値を測ることによって客観的に知ることができる。焰が不安定であると, バックグラウンドが大となり, S/N 値が小となる。

## 4 分析操作

以上の検討実験から, 次の分析操作法を確立した。

### 4・1 検量線作成用試料の調製

酸化銅とりん酸二水素カリウムを計算量ずつはかりとって混合し, りんの 1% から 40% までの標準品を調製する。それらの標準品からそれぞれ 2 g はかりとり, 硝酸 (1+1) を加え, 静かに加熱して溶かし, 室温まで冷却したのち, 水で 100 ml 定容とする。この 25 ml を磁製ざらにはかりとり, 静かに加熱して乾固する。水分を完全に除くため, 110 に設定した定温乾燥器内で 30 分間乾燥する。これに重クロム酸カリウム 0.2 g, ふっ化バリウム 1.0 g, 黒鉛粉末 2.0 g を加え, よく混ぜたのち, プラスチック製容器に入れ, プラスチック製の玉 2 個入これ, Spex ミキサーミルで 30 分間振とうする。

### 4・2 分析用試料の調製

試料はあらかじめ細かく粉砕しておく。試料粉末を正しく 2 g はかりとり, 硝酸 (1+1) を加え, 静かに加熱して溶かし, 室温まで冷却したのち, 水で 100 ml 定容とする。この 25 ml を磁製ざらにはかりとり, 以下 4・1 と同じ操作を行う。

Fig. 4 に分析手順を示す。

Sample 2g  
 ↓ +HNO<sub>3</sub> (1+1)  
 Solution (100ml)  
 ↓  
 Aliquot (25ml)  
 ↓ Dry  
 Powder----- (0.5g)  
 + { K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0.2g  
     BaF<sub>2</sub> 1.0g  
     Graphite powder 2.0g  
 ↓  
 Mixing Mixer mill, 30min  
 ↓  
 Emission Plane grating spectrophotograph  
 ↓  
 Measurement Microphotometer

Fig. 4 Scheme of determination of phosphorus in phosphor copper

#### 4・3 発光分光分析操作

黒鉛電極（日立カーボン製，発光分光用特級）を Fig.3 のように成形し，分光混合試料粉末をタッピング法によって均一に電極に詰める。Table 7 に示した分析条件で放電し，スペクトルを撮影する。測微光度計を使用してりん の 2534.01 Å，クロムの 2534.336 Å のスペクトル線のザイデル黒度を求めて片側対数方眼紙の縦軸にとりりんの含有量（%）を横軸の対数側にとって検量線を作成する。これにより未知試料中のりん含有量を求める。

Table 7 Experimental conditions

Source conditions	Excitation source	DC arc
	Current	20A
Spectrographic conditions	Pre-burning time	50 sec
	Analytical gap	3mm
	Exposure time	10 sec
	Slit width	16μ
	Slit height	3 mm
Microphotometric conditions	3 steps filter	100,20,4%
	Scanning speed	0.2mm/min
	Chart speed	20mm/min

## 5 結果及び考察

### 5・1 検量線

りんを 0.9, 4.62, 9.18, 18.53, 37.76% のりん銅混合

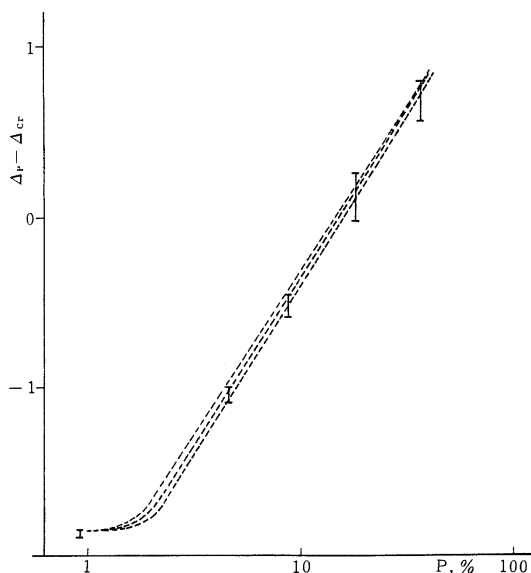


Fig. 5 Working curves(A)

Spectral pair :  $\frac{P 2534.01 \text{ Å}}{Cr 2534.336 \text{ Å}}$

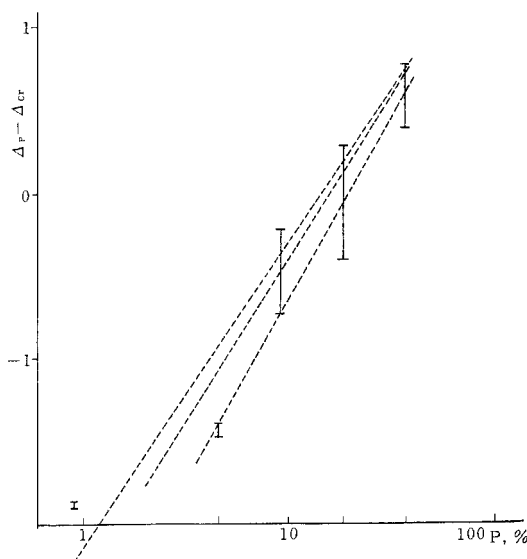


Fig. 6 Working curves(B)

Spectral pair :  $\frac{P 2554.93 \text{ Å}}{Cr 2553.062 \text{ Å}}$

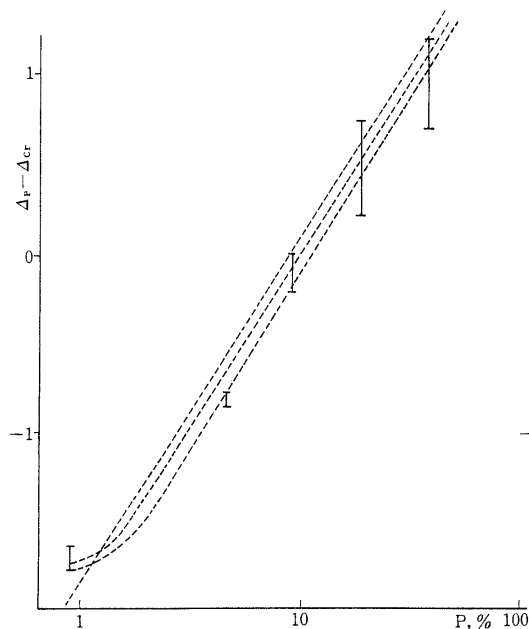


Fig. 7 Working curves(C)

Spectral pair :  $\frac{P\ 2553.28\ \text{\AA}}{Cr\ 2553.062\ \text{\AA}}$

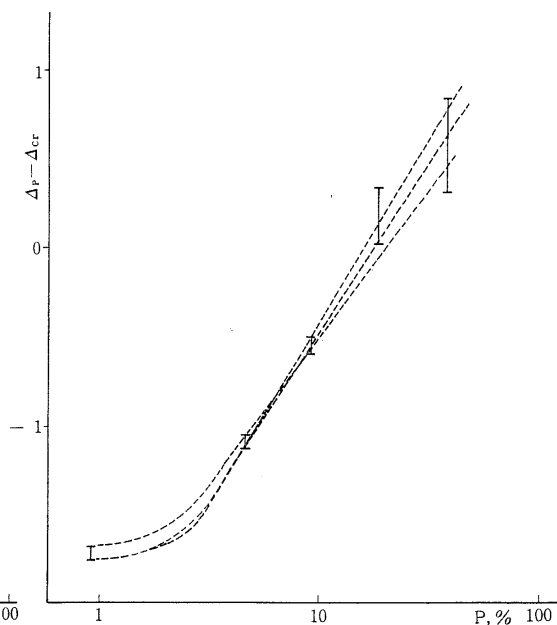


Fig. 8 Working curves(D)

Spectral pair :  $\frac{P\ 2554.93\ \text{\AA}}{Cr\ 2534.336\ \text{\AA}}$

物を標準にして作成した検量線を Fig. 5 ~ 8 に示す。図中の縦の太線は、同一乾板上同一試料を 10 回発光させ、各回のりんとクロムの分析線対のザイデル黒度比 ( $p - cr$ ) をプロットしたものである。りん濃度が高くなれば、ばらつきが大きくなることは四つの分析線対に共通している。別の乾板を用いて作成した検量線 3 例を図中の点線で示している。1 試料につき 3 回発光させ、それぞれのザイデル黒度比の平均値をプロットして検量線を作成した。2 ないし 40% のりん濃度に対して検量線は直線となる。四つの分析線対を比較すれば、A が最も優れ以下

D, C, B の順となる。

ザイデル関数を用いないで普通の黒度比較法で検量線を作成した場合、直線とならず S 字型の曲線となる。その場合も分析線対の優劣は変わらない。

検量線作成の他の手段に強度比法<sup>12)</sup>があるが、今回は省略した。

## 5・2 繰り返し精度及び正確さ

試料として、りんを 18.77% 含むりん銅混合物を用い、同一乾板上に 10 回発光させ、四種の分析線対についてそ

Table 8 Repeatability, Rate of Seidel darkness ( $p - cr$ )

Spectral pairs	A		B		C		D	
	0.149	0.118	-0.027	-0.191	0.737	0.236	0.087	0.035
	0.415	0.218	0.073	-0.174	0.524	0.222	0.331	0.079
	0.095	0.101	0.290	0.272	0.760	0.711	0.020	0.056
	0.146	0.382	-0.390	-0.113	0.202	0.326	0.091	0.340
	0.346	0.626	0.009	-0.077	0.467	0.353	0.311	0.617
$\bar{x}$	0.260		-0.033		0.454		0.197	
$\sigma$	0.17		0.20		0.21		0.19	

A:  $\frac{P\ 2534.01\ \text{\AA}}{Cr\ 2534.336\ \text{\AA}}$  B:  $\frac{P\ 2554.93\ \text{\AA}}{Cr\ 2553.062\ \text{\AA}}$  C:  $\frac{P\ 2553.28\ \text{\AA}}{Cr\ 2553.062\ \text{\AA}}$  D:  $\frac{P\ 2554.93\ \text{\AA}}{Cr\ 2534.336\ \text{\AA}}$

Sample: mixture of CuO and  $KH_2PO_3$ , P = 18.77%

Table 9 Analytical results(1)

Spectral pairs	A		B		C		D	
	14.6	15.2	25.0	20.5	25.5	20.0	17.2	14.5
	14.8	14.8	27.0	20.0	28.0	19.0	18.0	13.5
	14.5	13.5	25.0	12.7	25.0	10.7	16.3	10.7
$\bar{x}$	14.6		21.7		21.4		16.1	
diff.	-0.4		+6.7		+6.4		+1.1	
C. V.	3.6%		—		—		16.7%	

Sample:NBS, P = 15.0% guaranteed

$$A: \frac{P\ 2534.01\text{\AA}}{Cr2534.336\text{\AA}} \quad B: \frac{P\ 2554.93\text{\AA}}{Cr2553.062\text{\AA}} \quad C: \frac{P\ 2553.28\text{\AA}}{Cr2553.062\text{\AA}} \quad D: \frac{P\ 2554.93\text{\AA}}{Cr2534.336\text{\AA}}$$

Table 10 Analytical results(2)

Spectral pairs	A		B		C		D	
Taken, P%	found*	diff.	found*	diff.	found*	diff.	found*	diff.
0.9	0.9	0	0.9	0	0.9	0	0.8	-0.1
4.6	4.5	-0.1	4.6	0	4.4	-0.2	4.7	+0.1
9.2	9.2	0	12.0	+2.8	10.0	+0.8	10.1	+0.9
18.5	20.1	+1.6	22.0	+3.5	18.3	-0.3	17.5	-1.0
37.8	38.0	+0.2	34.0	-3.8	32.2	-5.6	38.5	+0.7

$$A: \frac{P\ 2534.01\text{\AA}}{Cr2534.336\text{\AA}} \quad B: \frac{P\ 2554.93\text{\AA}}{Cr2553.062\text{\AA}} \quad C: \frac{P\ 2553.28\text{\AA}}{Cr2553.062\text{\AA}} \quad D: \frac{P\ 2554.93\text{\AA}}{Cr2534.336\text{\AA}}$$

\*Each valve is average of 10 trials

れぞれのザイデル黒度比(  $P - Cr$  )を求めた( Table 8 )。標準偏差 ( ) は A が最小で、以下 D, B, C の順であった。この合成試料には鉄は含まれていないから、この優劣は分析線対そのものの優劣とみなしうる。

NBS のりん銅粉末 ( P = 15.0% ) を用いて行った分析結果を Table 9 に示す。A のペアーはやや定量値が低目にでるが、変動係数は 3.6% であった。D のペアーは変動係数 16.7% で、ばらつきが大きい。B, C は異常に高値となり、到底採用しえない。B, C, D の各ペアーは鉄の影響を受けるためこのような誤差を生じるのである。ここに至って、分析線対には A のペアーを採用すべきことが明確となった ( NBS 試料には、0.1% の鉄が含まれている )。

Table 10 に合成混合試料 5 種の分析結果を示す。りんの含量 10% 以下の試料に対して、いずれのペアーもよい定量値を与えている。すなわち、鉄が含まれない試料に対して、四種の分析線対はいずれも利用できることを示している。

## 6 考察とまとめ

りんは発光分光分析においてスペクトル線強度は大き

くない。定量可能な波長領域におけるスペクトル線は、2535 ないし 2553 にわずか 4 本あるだけで、そのうち最強のものでさえ相対強度は 100 に過ぎず、鉄その他の遷移金属に比較すべもない。従って、微量のりんを定量するためには、感度増大法、濃縮法などを活用しなければならない。しかし、数% 以上のりんは定量に適した黒度を乾板上に与える。りんのスペクトル線が、シアンバンドの影響の最も少ない領域にあることは、S/N 値を大きくする上でプラスの要因である。

りん銅中に含まれる不純物のうち、りんの定量に影響を与える元素は鉄だけである。すず、鉛、ひ素及び銀は全く妨害しない。鉄はりんのスペクトル線近くに多くの妨害線を有し、4 本のりんのスペクトル線のうち、3 本を使用不能に陥れる。わずか 0.1% の鉄の混入によって、これら 3 本は大きな妨害を受け、辛うじて 2534.01 の線だけが定量に用いられる。

内標準物質に重クロム酸カリウムが適している。銅、ジルコニウムは不適当である。スペクトル線強度・時間曲線 ( I-t curve ) から、りんとクロムは分析線対として適当な発光挙動を示すことがわかった。また、I-t curve から予備放電時間、露光時間を適切に決めることができた。りんの 2534.01 の励起電圧は 7.2eV、イオン化電圧



は  $10.9\text{eV}$  である<sup>13)</sup>。クロムの  $2534.336$  の励起電圧はわからないが、イオン化電圧は  $6.74\text{eV}$ <sup>13)</sup> である。りんの分析線は原子発光、クロムの分析線はイオン発光であり、それらの励起電圧は近似している。

添加剤として種々の化合物と黒鉛粉末との混合物を検討した。結局、ふっ化物と黒鉛粉末の混合物が適していることがわかった。ふっ化物は、いわゆる分光バッファーとして発光中の電極間温度を一定にする働きをもつ。そのため、異常放電、試料粉末の逸散が防止され、バックグラウンドを低く抑えることに貢献する。りん銅試料の発光過程で、ふっ化物が融剤として作用し、銅・クロム・りん・炭素の四元合金を生成することが考えられる。この合金は沸点が高く、長時間の発光中変化が少ないため、時間的に安定した放電が起るものと考えることができる。今のところ、四元合金を確認していないから、これは仮説である。しかし、同じハロゲン化合物であっても、塩化物は分光バッファーとして全く役に立たないことを考え合わせると、ふっ化物の融剤としての作用は考慮に価すると思う。

測微光度計で側光したスペクトル線は、ザイデル黒度に変換し、分析線対のザイデル黒度比 ( $P - Cr$ ) を求めた。普通の黒度比法でもよいが、ザイデル黒度比法のほうが検量線が直線になり、定量を容易にする。今回は行わなかったが、強度比法を採用すれば、一回作成した検量線を他の乾板で撮影したスペクトル線にも適用でき、分析の能率化、迅速化に役立つ。

発光分光分析法は合金中の微量元素の定量に効果的であることは言うまでもないが、本研究のように数%以上の元素の定量にも応用できる。分析方法を確立するまでの基礎実験には多くの時間と手間を要するが、いったん方法が確立すれば、ルーチン分析には非常に便利である。

おわりに、本研究を行うにあたって暖い激励をくださった前関税中央分析所長松垣俊一氏ならびに前神戸税関輸入部長(現名古屋税関総務部長)米原稔氏に深く感謝の意を表します。

本研究の一部は第10回税関分析研究発表会で発表した。

## 文 献

- 1) JIS, H2501 (1959), “りん銅”.
- 2) JIS, H2204 (1969), “りん青銅鋳物”.
- 3) JIS, Z3264 (1972), “りん銅ろう”.
- 4) JIS, H1552 (1961), “りん銅の分析方法”.
- 5) JIS, H1241 (1967), “りん青銅鋳物の分析方法”.
- 6) JIS, Z3903 (1970), “りん銅ろうの分析方法”.
- 7) 道野鶴松, 中川元吉, 野村穀, 青木稔: 分析化学, 9, 96 (1960).
- 8) 鹿島次郎, 安田和夫: *ibid.*, 4, 491 (1955).
- 9) L.H.Ahrens, S.R.Taylor: “Spectrochemical analysis” Second ed., P.274, Addison-Wesley, London (1961).
- 10) 天満照郎: 本誌, No.8, 49 (1969).
- 11) Miwa, Kato, Temma: *ibid.*, No.14, 149 (1973).  
天満照郎, 三輪三郎: 分析化学, 23, 863 (1974).
- 12) 天満照郎: 税関分析月報, No.115, 51 (1974).
- 13) L. H. Ahrens, S. R. Taylor, 前掲書, P. 366, P. 395.

## **Spectrochemical Determination of Phosphorus in Phosphor Copper Alloys by DC Arc Excitation of Their Powders**

Teruo TEMMA\* , Tsumoru IZUSHI\*\*

\* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, Japan

\*\* Kobe Customs Laboratory, 6, Kano-cho, Ikuta-ku, Kobe-shi, Japan

Spectrochemical determination of phosphorus in phosphor copper alloys was studied. Pulverised sample(2.0g) is dissolved in  $\text{HNO}_3$ , then an aliquot (1 / 4) of the solution is dried. In this dried salt,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.2g) as the standard material,  $\text{BaF}_2$ (1.0g) as the spectro buffer and graphite powder(2.0g) are added and they are mixed by a mixer mill .

An aliquot of the powder thus obtained is subjected to the spectrochemical determination of phosphorus by DC arc excitation(20 amp, analytical gap:3mm, pre-arc time:50 sec, and exposure time:10 sec).

The standard sample for making the working curves are prepared by the mixture of various ratio of  $\text{CuO}$  and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  .

A plain grating Ebert type spectrograph(GE340, grating:1200 grooves per mm, 5000 blaze) and a microphotometer were used for this experience.

One pair of analytical lines selected from 4 pairs is P 2534.01 : Cr 2534.336 Other pairs are not adequate to determine the phosphorus In presence of small quantity of iron, because the spectral lines of iron interrupt the analytical lines of phosphorus.

The analytical results obtained by the proposed method are satisfactory , especially to the routine work. For example, the value of phosphorus in the phosphor copper powder of NBS(P=15.0% guaranteed) was 14.6%(mean value of 6 trials), and the coefficient variation was 3.6%.

In addition, the problems concerning with inner standard materials, additives, buffers, the conditions of excitation, etc. are discussed.

Received Sep. , 3 , 1974