

報 文

発光分光分析法による亜鉛ドロス及びブリスター銅中の介在金属の定量

天 満 照 郎^{*}, 高 田 喜 文^{**}, 原 田 義 雄^{***}

亜鉛ドロス中の鉄, 鉛及びアルミニウム, ブリスター銅中の金, 銀, ニッケル及び鉛をそれぞれ発光分光分析法(写真測光法)で定量する研究を行った。発光分光分析法の操作のうちで最も重要なことの一つは, 試料の調製法である。普通的手段では粉末の金属塩(特に硝酸塩)は吸湿して, アーク放電の障害となる。吸湿しない塩粉末をつくることはむづかしいが, 著者らは試料を硝酸に溶かし, 硝酸根を尿素で分解したのち乾燥し, 添加剤(Na Fと黒鉛粉末)を加え, 発光分析用試料粉末とした。この粉末は室内で放置しても吸湿しない。ブリスター銅中の金の含量は, 他の共存金属にくらべて著しく小さいので, 金だけを濃縮するため特別の工夫を必要とした。

実験条件としては, 添加剤の選定と配合割合, 発光の諸条件, 分析線対の選定等の検討がなされた。実験の結果, 亜鉛ドロス中のアルミニウム及び鉛は0.1から10%, 鉄は0.2から2%, ブリスター銅中の金, 銀, ニッケル及び鉛はいずれも0.01から1.0%の範囲で検量線は直線を保ち, 繰返し精度は変動係数としてそれぞれ10%以下におさまった。実際試料の分析に本法を応用し, 満足できる結果を得た。本法は亜鉛ドロス及びブリスター銅中の共存金属の迅速な定量法として有効と考えられる。

1 緒 言

亜鉛ドロスとは溶融亜鉛メッキ工程において, メッキ槽内に生ずる不純亜鉛層を取り出し, 型に流しこんだものの通称である(関税定率法解説 26・03 - 2)。亜鉛含量により関税率を異にするため亜鉛の定量分析が必要であり, 既に研究報告^{1), 2), 3)}が出ている。亜鉛定量の際, 共存する不純物のおおよその量を知っておくことは, 定量操作を確実にする上で必要である。国産及び輸入の亜鉛ドロスの組成を Table 1 に示す。主な共存金属は鉄, 鉛及びアルミニウムであるので, これらの金属を同時に, かつ迅速に定量する目的で発光分光分析法を検討した。

ブリスター銅は, 転炉から鑄造により製造した銅で, 不純物を最大4%程度含有し, 工業的用途には不純物が

Table 1 Component of zinc dross

Elements	domestic	imported
Zn	90~97 %	90~97 %
Fe	1.8~4.3	1.4~2.2
Al	0~5.8	0.4~0.7
Pb	0~3	1~2
Cd	0.01~0.03	0.05~0.1
Sn	0~0.5	0.04~0.05
Cu	0~0.1	0.05~0.07

多すぎるので通常再溶融又は電解により精製される。ブリスター銅は, 大部分の鉄及びいおうを除去したものであるが, 多孔質でもろく, 事前に精製することなしには, 塑性加工又は機械加工を行うことはできない。再製錬又は精製の原料としてケーキ状で取引される(関税定率法解説 74・01 - 2)。ブリスター銅は, 主としてペルー, チリ, メキシコ及び南アフリカからわが国に輸出される

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

** 大阪税関分析室 552 大阪市港区築地 4 - 10 - 3

*** 神戸税関分析室 650 神戸市生田区加納町 6 丁目

が、その組成はおおよそ Table 2 のとおりである。プリスター銅に含まれる金及び銀は、関税率決定の要素となるので、精密な定量が要求される。武藤⁴⁾は MIBK 抽出後原子吸光光度法で金及び銀を定量し、JIS⁵⁾の灰吹法と比べて正確さ及び精度において遜色ない結果を得た。筆者らは金、銀のほかにはニッケル及び鉛を同時に、しかも迅速に定量する目的で発光分光分析法を検討した。

Table 2 Component of blister copper (imported)

Elements		Elements	
Cu	99.0~99.6 %	Sb	0.01 ~0.1 %
Au	3~1,000ppm	Bi	0.001~0.1 %
Ag	70~3,000ppm	Se	0.01 ~0.06 %
Pb	0.01~0.3 %	Te	0.001~0.02 %
Ni	0.01~0.3 %	S	0.003~0.01 %
As	0.01~0.1 %	O	0.1 ~0.3 %

発光分光定量において特に重要なことは、分析試料の調製である。DC アークで粉末試料を発光させる際、粉末が湿らぬようにしなければならない。JIS⁶⁾の亜鉛地金の発光分光分析法では、乾燥した塩粉末の調製はできないから、黒鉛電極を試料溶液で湿潤させて発光させる方法を採用している。筆者らは、粉末の湿る原因が硝酸塩の残存にあることをつきとめ、硝酸根を分解することによって乾燥粉末をつくることに成功した。プリスター銅も亜鉛ドロスは試料調製法がほとんど同じであるので、両者を一括して報告することにした。

2 検 討 実 験

2・1 装置及び試料

実験に使用した装置を Table 3 に示す。

Table 3 Apparatus

Shimadzu Plane Grating Emission Spectrograph GE-340
Grating : 1,200 grooves/mm, 5,000 Å Blaze, 4.8 Å/ mm (1st order)
Shimadzu ARL Modular Source Unit, 280,000 DCA and ADCA, 220V, 5, 10, 15, 20, 25, 30 Å
Microphotometer : Shimadzu A-7, Log conver- ter, LC-501
Ventirating tool : Shimadzu water cooling Stallwood jet
Mixer : Spex mixer mill, 8,000
Sample Stand : Shimadzu ARL, 121,000

実験に供した試薬はすべて市販の特級品を用い、検討実験のため調製した標準溶液は、純金属を溶解したものをを用いた。実際試料として、亜鉛ドロスは国産のもの2種、輸入されたもの3種、プリスター銅は輸入のもの2種を実験に供した。

2・2 試料粉末の調製

吸湿性のない乾燥粉末をつくるために検討実験を行った。亜鉛ドロスを酸に溶かし、乾固近くまで加熱し、よく乾燥したものは、室内に放置すると30分もすれば吸湿して泥状となる。これは酸の種類に関係しない。プリスター銅の場合は、亜鉛ドロスほどひどくはないうが、かなり吸湿する。吸湿の原因は亜鉛又は銅の塩化物又は硝酸塩の吸湿性にあることが明らかなので、これらの根を分解すればよい。塩化物よりも硝酸根のほうが分解し易い。硝酸根の分解には尿素、チオ尿素、修酸アンモニウムなどの添加を検討した結果、尿素が最も効果的であった。すなわち、試料を硝酸に溶かし、加熱して硝酸をできるだけ揮散させたのち、水と尿素を加え、乾固寸前まで加熱し、冷却後添加物を加え、150 で乾燥する。このようにして得た試料粉末は、10日間室内にさらしても全く吸湿性をもたなかった。

試料中の目的元素が試料調製中に減少するか否かを調べるため、次の実験を行った。共存金属のうち鉛を代表にして既知量の鉛が試料調製後減少するかどうかを原子吸光光度法で調べた。その結果、全く変化しないことが明かになった (Table 4)。他の金属も変化しないものと推定できる。

Table 4 Amount of lead before and after the preparation of sample

Zinc dross		Blister copper	
before	after	before	after
2.3 µg	2.3 µg	1.1 µg	1.1 µg
3.8	3.8	2.0	2.0

2・3 内標準物質及び添加物質

内標準元素には、亜鉛ドロスでは亜鉛を、プリスター銅では銅を用いることにした。アーク柱を安定にし、バックグラウンドを低くするため加える添加物質として次の化合物について検討した。塩化ナトリウム、塩化カリウム、ふっ化ナトリウム、ふっ化カリウム、ふっ化カルシウム、ふっ化バリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム。これらのうち、ふっ化物が比較的良好であった。(Table 5及び6)。実験にはふっ化ナトリウムを用いることにし

た。希釈剤として加える黒鉛粉末は、電導性をよくする作用のほかに、感度向上の働きをする。ふっ化ナトリウムと黒鉛粉末の混合比が、試料粉末1に対して1:1, 1:2, 0.5:1の場合について検討した。1:2の混合比において各元素のスペクトル線強度が大となる傾向を示したので、亜鉛ドロス及びプリスター銅ともにこの混合比を採ることにした。

発光分光分析における添加物（いわゆるバッファ）の効果について、大角¹⁰⁾は次のように指摘している。1)マトリックス効果を減少させる。2)アーク柱（プラズマ）の温度及び電子密度を有効に制御して、スペクトル線の励起を促進させる。3)シアンバンドなどによるバックグラウンドを低下させる。しかし、添加物に関する理論的説明は十分でなく、多分に経験に頼らざるをえない現状である。

Table 5 Effect of additives (Zinc base*)

Additives** S/N values of the spectral lines (J_{BG}/J_A)			
	Fe I 2,788.105	Al I 2,660.39	Pb I 2,873.32
no additive	1.0	1.3	1.3
NaCl	4.7	5.4	4.0
KCl	5.1	5.1	3.8
NaF	6.8	5.8	6.1
KF	6.5	6.0	6.0
CaF ₂	6.5	5.3	5.8
BaF ₂	6.6	6.0	6.0
Li ₂ CO ₃	5.8	4.4	2.9
Na ₂ CO ₃	5.0	4.5	2.6

* Fe, Al and Pb; each 0.01%

** Sample powder+additive+graphite pdr. (1:1:1)

Table 6 Effect of additives (Copper base*)

Additives** S/N values of the spectral lines (J_{BG}/J_A)				
	Au I 2,675.95	Ag I 3,382.891	Ni I 3,414.765	Pb I 2883.069
no additive	ND	3.7	3.0	1.4
NaCl	2.0	10.6	9.6	4.5
KCl	1.8	11.0	9.8	4.5
NaF	5.0	17.6	19.4	6.8
KF	4.4	15.0	18.8	6.5
CaF ₂	4.3	16.7	15.7	7.0
BaF ₂	4.1	16.3	18.5	7.7
Li ₂ CO ₃	4.9	17.0	18.3	6.6
Na ₂ CO ₃	4.0	15.1	16.4	5.0

* Au, Ag, Ni and Pb: each 0.01%

** Sample powder+additive+graphite pdr. (1:1:1)

2・4 分析線対の選定

Saidelの波長表⁷⁾, MITの波長表⁸⁾, Ahrenの著書⁹⁾及び松浦の著書¹¹⁾を参考にして、分析線対を選んだ。亜鉛のスペクトル線にはばやけたものが多く、選定に苦心した。結局、亜鉛ドロスの場合、鉄のスペクトル線として適当なもの5種類、アルミニウム3種類、鉛2種類を選び、亜鉛のスペクトル線との組合せで強度比が適切であり、かつ近くに妨害線の無いものを一組づつ選定した。プリスター銅の場合、金、銀及びニッケルはスペクトル線が限られているので、むしろ銅のスペクトル線の選定に苦心を要した。最終的に選定された分析線対を Table 7 に示す。

Table 7 Analytical pairs

Zinc dross				Blister copper			
metal	wave length, Å	i	ev	metal	wave length, Å	i	ev
{ Fe I	2,788.105	150	5.30	{ Au I	2,675.95	250R	4.63
{ Zn I	2,712.49	300	8.64	{ Cu I	2,558.734	30	5.72
{ Al I	2,660.39	150R	4.66	{ Pb I	2,883.069	500R	4.4
{ Zn I	2,712.49	300	8.64	{ Cu I	2,558.734	30	5.72
{ Pb I	2,873.32	100R	5.60	{ Ag I	3,382.891	1,000R	3.66
{ Zn I	2,712.49	300	8.64	{ Cu I	3,337.844	70	5.10
				{ Ni I	3,414.765	1,000R	3.65
				{ Cu I	3,337.844	70	5.10

i: relative intensity, ev: excitation energy (electron volt)

2・4 妨害元素とアルゴンガスの効果

長波長側のスペクトル線は、シアンバンドの影響でバックグラウンドが高くなり、S/N 値を著しく低くする。添加物のふっ化ナトリウムは、バックグラウンドを抑える役割をするが十分ではない。3,000 より長波長側では、アルゴンガス気流中で放電しなければならない。アルゴンガスは、バックグラウンドを抑えるだけでなく、スペクトル線の感度そのものを向上させる効果を有している。亜鉛ドロスの場合は、すべての分析線が短波長側であり、またプリスター銅の場合も金と鉛は分析線が短波長側であるので、アルゴンガスの通気は不要であるが、プリスター銅のニッケルと銀は分析線が長波長側にあるため、アルゴンガスの通気を必要とする。アルゴンガスの通気量を多くすると、試料電極の温度を低下させ、試料の蒸発気化が不十分で感度を向上することができない。大角¹⁰⁾は、粉末試料の直流アーク放電では、アルゴン 4 l/分と酸素 1 l/分の混合ガスがよいとしている。著者らは、酸素ガスを混合せず、アルゴンのみを 1 l/分で通気することによって、シアンバンドを消去し、感度を十分に向上させることができた。

2・5 スペクトル線強度・時間曲線

亜鉛ドロスの場合、鉄、アルミニウム及び鉛をそれぞれ 0.1% 含む合成試料を用い、プリスター銅の場合、金、銀、ニッケル及び鉛をそれぞれ 0.1% 含む合成試料を用い、乾板移動法によって各スペクトル線の強度（実際はマイクロホトメーターのチャート上の振れ）と時間の関係を調べた。露光は 10 秒間隔、5 秒間シャッターを閉じて、その間に乾板を移動した。放電は直流アーク 10 A、電極間隙 4mm、プリスター銅の場合には、アルゴンガスを 1 l/分で通気した。

亜鉛ドロスでは、Fig.1 のように鉛と亜鉛が時間とともに消耗が激しいので、予備放電なしで 30 秒の露光が適当と考えられる。プリスター銅では、銀とニッケルは感度良好で、しかも長時間安定であるのに対して、金と鉛は早く消耗する。従って、いわゆる“乾板移動 2 回撮り”

¹²⁾を行うことにした。最初、予備放電 10 秒、露光 30 秒とし、乾板を移動したのち、引きつづき予備放電 30 秒、露光 20 秒とした。最初の露光で金と鉛を、2 回目の露光で銀とニッケルを撮影することにより、それぞれほぼ等しい強度のスペクトル線を得ることができることがわかった。

2・6 その他の検討事項

電極の形状は、試料側（陽極）の孔をやや深め（4.5mm）にし、6.5mm のところに浅い溝をつけた。陰極の頂角は 90° になるよう成形した。30° 及び 60° のものでもアーク柱

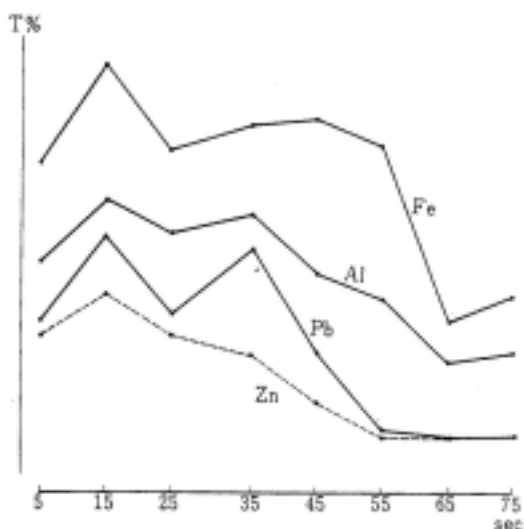


Fig. 1 i-t curves, Zinc dross

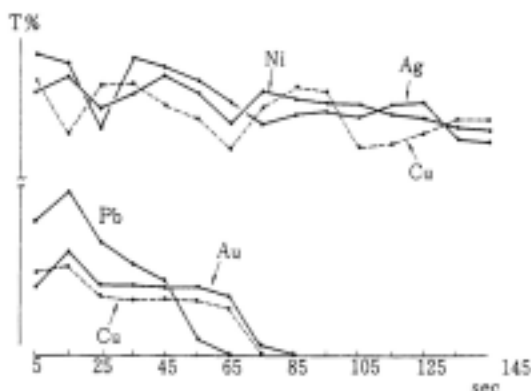


Fig. 2 i-t curves, Blister copper

の安定性に大した変化はない。

3 実験操作及び結果

3・1 分析試料の調製（亜鉛ドロス）

試料 0.5g をはかり取り、硝酸(1+1)に溶かす。激しい反応が終ったら乾固近くまで熱して、室素酸化物をできるだけ揮散させる。冷却後、少量の水で塩を溶かし、これに尿素を約 0.5g 加え、再び乾固近くまで熱し、硝酸根を分解する。冷却後、ふっ化ナトリウムを 0.5g、黒鉛粉末を 10g 加え、乾燥器(150 °C)内で約 30 分乾燥し、ミキサーミルを用いて混合する (Fig. 3)。

検量線作成用粉末は、純亜鉛 5.0g をはかり取り、硝酸(1+1)に溶かし、水で 100ml 定容とする。その 10ml

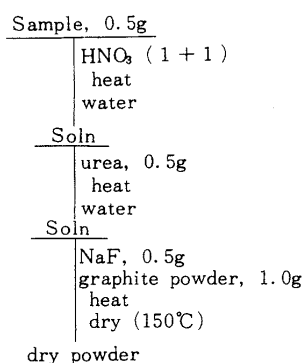


Fig. 3 Scheme of preparation of dry powder
(Zinc dross)

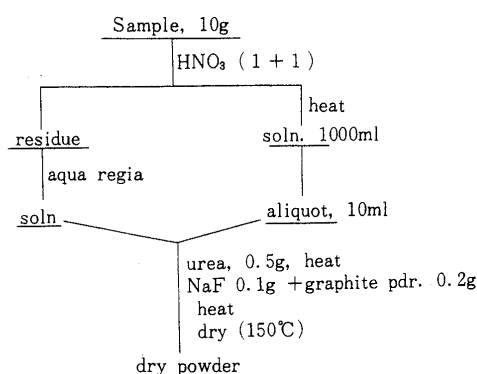


Fig. 4 Scheme of preparation of dry powder
(Blister Copper)

を分取し、尿素を約 0.5g 加え、標準金属水溶液を各金属につきそれぞれ 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0mg になるよう添加し、乾固近くまで加熱し、あとは分析試料と同じ操作を施して乾燥粉末をつくる。

3・2 分析試料の調整 (プリスター銅)

試料 10g をはかり取り、硝酸 (1+1) に溶かす。激しい反応が終わったら乾固近くまで熱して、窒素酸化物をできるだけ揮散させる。冷却後、少量の温水で塩を溶かし、不溶分をろ別する。ろ液と洗液を合わせ、水を加えて 1l 定容とする。この溶液から 10ml 分取し、ろ紙上の不溶分は王水で溶かして両者を合わせる。乾固近くまで加熱して、冷却後温水で塩を溶かし、尿素を約 0.5g 加え、再び乾固近くまで加熱する。冷却後、ふっ化ナトリウムを 0.1g、黒鉛粉末を 0.2g 加え、乾燥器 (150) 内で約 30 分乾燥し、ミキサーミルを用いて混合する (Fig. 4)。

検量線作成用粉末は、純銅を 1.0g はかり取り、硝酸 (1+

1) に溶かし、乾固近くまで加熱したのち、水を加えて 1,000ml 定容とする。その 10ml を分取し、尿素を約 0.5g 加え、標準金属水溶液を各元素につきそれぞれ 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0mg になるように添加し、乾固近くまで加熱し、あとは分析試料と同じ操作を施して乾燥粉末をつくる。

3・3 発光条件

亜鉛ドロスの場合、Table 8 に示される発光条件で直流アーク放電を行い、写真測光はマイクロホトメーターを用いる。プリスター銅の場合、Table 9 に示すように“乾板移動二回撮り”法により、最初に金と鉛を、乾板移動後ひきつづき銀とニッケルのスペクトル線を撮る。アルゴンガスの通気量は 1l/min とする。マイクロホトメーターの測定条件は亜鉛ドロスの場合と同じである。乾板は Kodak SA - 1 を用い、現像液は D - 19 (20 , 4 分間)、定着液は F - 5 を用いた。

Table 8 Experimental conditions (zinc dross)

Source condition	exciting source : DC arc current : 10A preburning time : 0
Spectrographic condition	analytical gap : 4 mm exposure time : 30sec slit width : 20 μ step filter : 3 steps (4, 20, 100 %)
Microphotometer condition	scanning speed : 0.5mm/min chart speed : 20mm/min log converter : 0-1, 0-2 or 1-2

Table 9 Experimental condition
(blister copper)

Source condition	exciting source : DC arc current : 15 A (Au, Pb), 10A (Ag, Ni)* preburning : 10 sec (Au, Pb), 60 sec (Ag, Ni)*
Spectrographic condition	analytical gap : 4 mm exposure time : 30 sec (Au, Pb), 20 sec (Ag, Ni) slit width : 25 μ step filter : 3 steps (4, 20, 100 %)
Microphotometer condition	same as Table 8

* Plate moving and double exposure method

3・4 検量線

亜鉛ドロス中の鉄、アルミニウム及び鉛、プリスター銅中の金、銀、ニッケル及び鉛を定量するため、前者ではそれぞれ0.1ないし10mg 後者ではそれぞれ0.01mg ないし 1.0mg を含む標準試料(純亜鉛、純銅それぞれ100mg を基体としたもの)を 3.1 及び 3.2 (分析試料の調製)に従って調製し、3.3 (発光条件)に従って発光及び写真測光を行い、検量線を作成した。亜鉛ドロスでは、アルミニウム及び鉛が広い範囲にわたって直線となり、定量性は極めて良好である。鉄は0.2ないし2mgの比較的狭い範囲で直線となる(Fig. 5)。プリスター銅では、金、銀、鉛及びニッケルが広い範囲で直線となり、定量性は良い(Fig. 6)。これらの検量線は、撮影された乾板上

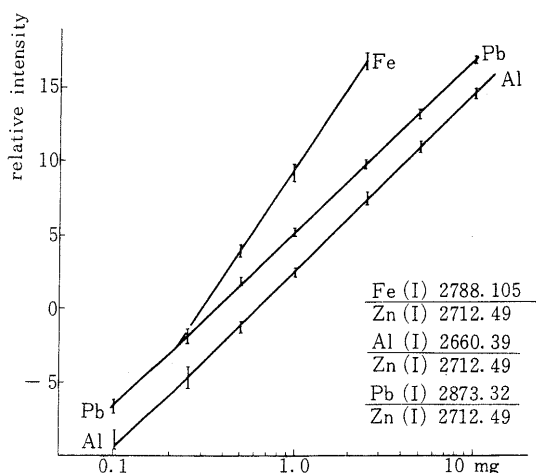


Fig. 5 Calibration curves (Zinc dross)

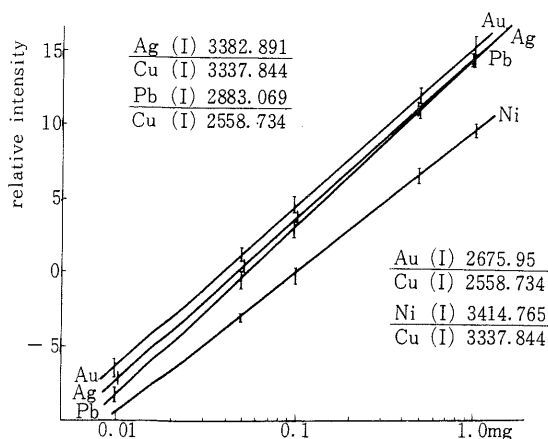


Fig. 6 Calibration curves (Blister copper)

の目的元素と内標準元素のスペクトル線(分析線対)の黒度をマイクロホトメーターで測定し、あらかじめ作成した乾板校正曲線(H-D Curve)から相対強度比に変換し、これをたて軸に、濃度を横軸にプロットして作成された。単なる黒度比又はザイデル黒度比をたて軸にとる方法は簡便ではあるが、検量線は直線とならない。

3・5 結 果

亜鉛ドロスの輸入のもの3種、国産のもの2種について分析した結果をTable 10に示す。鉄及び鉛は原子吸光法で、アルミニウムはキレート滴定法で定量し、本法の結果と比較した。三元素ともほぼ満足できる値を示した。さらに繰返し精度を調べるため、10回の繰返し実験を行い、変動係数を求めた(Table 11)。三元素とも10%以下におさまり、発光分光定量法としては優れた再現性を示した。

プリスター銅の輸入のもの2種について分析した結果をTable 12に示す。金、銀、ニッケル及び鉛は、別に原子吸光法で定量し、本法の結果と比較した。金及び銀はやや低値となったが、Table 13に示されるように6回の繰返し実験による再現性は良好なので、各元素の分析値は満足すべきものと考ええる。

Table 10 Determination of Fe, Pb and Al in zinc dross

Sample No.	Fe %		Pb %		Al %	
	ES	AA	ES	AA	ES	CA
1	1.40	1.16	0.08	0.10	0.67	0.76
2	1.98	2.20	0.70	0.70	0.02	0.02
3	1.59	1.65	0.21	0.24	2.35	2.50
4	3.55	2.98	1.33	1.40	0.04	0.05
5	2.12*	1.97	0.09*	0.10	2.16*	2.22

Sample: 1~3: imported, 4 and 5: domestic

* average value of 10 trials, others 5 trials

ES: present method, CA: chemical analysis

AA: atomic absorption spectrophotometric method

Table 11 Repeatability of analysis (Zinc dross)

Fe %		Pb %		Al %	
2.25	1.95	0.10	0.10	2.20	2.42
2.25	2.20	0.10	0.10	2.02	2.02
2.40	2.05	0.10	0.09	1.98	2.47
1.90	2.30	0.09	0.09	2.47	2.27
2.20	1.95	0.08	0.08	1.98	2.17
average	2.115	average	0.091	average	2.155
σ	0.1682	σ	0.00848	σ	0.188
CV	7.97%	CV	9.32%	CV	8.75%

Sample: domestic zinc dross σ : standard deviation
CV: coefficient of variation (%)

Table 12 Determination of Au, Ag, Ni and Pb in blister copper

Sample No.	Au, g/T		Ag, g/T		Ni, %		Pb, %	
	ES	AA	ES	AA	ES	AA	ES	AA
1	7.9	13.7	1,350	1,683	0.023	0.019	0.49	0.50
2	9.8	12.2	1,510	1,692	0.022	0.023	0.44	0.52

Sample 1 and 2 : imported, each value : average of 6 trials

Table 13 Repeatability of analysis (blister copper)

Au, mg	Ag %	Ni %	Pb %
0.081	0.13	0.025	0.50
0.075	0.15	0.020	0.48
0.082	0.14	0.025	0.55
0.081	0.13	0.020	0.49
0.081	0.13	0.027	0.50
0.074	0.13	0.020	0.48
av 0.079	av 0.135	av 0.023	av 0.49
σ 0.00346	σ 0.00836	σ 0.00329	σ 0.0245
CV 4.35 %	CV 6.19 %	CV 14.4 %	CV 5.00 %

Sample : imported blister copper

4 考 察

発光分析法は実験条件、操作法を確立するための検討に時間がかかるが、いったん実験方法が確立されたならば迅速な分析法としてルーチンワークに活用できる。著者らは、亜鉛ドロス及びプリスター銅の分析に当り、共存不純分の含量を迅速に把握する目的で本実験を行った。試料の調製では、吸湿性のない粉末の作成法を考案した。この粉末は直流アーク放電中のアーク柱の安定を保証し、ひいては精度（再現性）の向上に大きく貢献した。

試料調製の過程での目的元素の揮散損失は全く認められなかった。亜鉛ドロス中の鉄、アルミニウム及び鉛は、常套的な発光操作で、アルミニウムと鉛は 0.1 ないし 10mg(100mg 中)の範囲で、鉄は 0.2 ないし 2.0mg の範囲で定量可能であった。分析精度は、鉄及びアルミニウムは 2%程度の含量で、変動係数として 8 ないし 9%、鉛は 0.1%程度の含量で、9%であった。また、それらの元素の定量値は他の分析法によって得られた値と満足すべき一致を示した。

プリスター銅中の分析においては、二つの工夫がこらされた。一つは、金の濃縮であり、いま一つは銀及びニッケルのアーク放電に当り、“乾板移動 2 回撮り”法を採用し入れ、かつアルゴンガスの通気を行ったことである。金、銀、ニッケル及び鉛は、0.01 ないし 1.0mg（金のみは 10g、他は 0.1g 中）の範囲で定量可能であった。分析精度は、金は 8ppm 程度の含量のもので変動係数として 4%、銀は 0.1%程度のもの 6%、ニッケルは 0.02%程度のもの 14%、鉛は 0.5%程度のもの 5%であり、再現性は十分満足できる。また、それらの元素の定量値は他の分析法によって得られた値にくらべ、金及び銀がやや低値を示したが、ほぼ満足しうる値であった。

本法は、亜鉛ドロス及びプリスター銅の中の主要不純分を迅速に定量するのに役立つ方法であると考え。必要な場合には、本法を拡張して、他の不純元素、すなわち、亜鉛ドロス中の銅、錫、カドミウムなど、プリスター銅中のひ素、アンチモン、ピスマスなどの定量にも応用することができよう。

本研究は、昭和 50 年度分析研修の課題として行われたものである。研究に当り、中分、神戸税関ならびに大阪税関の分析職員から激励を受けたことを記し、感謝の意を表したい。

（本研究は、昭和 50 年度税関分析研究発表会及び日本分析化学会第 25 年会で発表された。）

文 献

- 1) 天満照郎, 鑑査資料 No.14, 178 (1964) .
- 2) 前田 宏, 本誌 No. 1, 75 (1965) .
- 3) 天満照郎, 本誌 No. 1, 71 (1965) .
- 4) 武藤五生, 本誌 No.13, 59 (1973) .
- 5) JIS M8114 (1975) .
- 6) JIS H1113 (1976) .
- 7) A. H. Saidel, "Tables of Spectrum lines", Pergamon, N.Y.(1961) .
- 8) MIT, "Wavelength Tables", MIT Press, London (1969) .
- 9) L. H. Ahrens, "Spectrochemical Analysis", Wesley, London (1961) .

- 10) 大角泰章, 大工試報告, No.345, 78 (1974) .
 11) 松浦新之助, “亜鉛”(無機化学全書 - 1), 丸善 (1962) .
 12) 天満照郎, 本誌 No.16, 1 (1976) .

Spectrochemical Determination of Small Amounts of Metals in Zinc Dross and Blister Copper

Teruo TEMMA^{*}, Yoshifumi TAKADA^{**} and Yoshio HARADA^{***}

^{*} Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
 531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken,
 271 Japan .

^{**} Osaka Customs Laboratory, 4 - 10 - 3 Tsukiji, Minatoku, Osaka, 552 Japan .

^{***} Kobe Customs Laboratory, 6 Kanocho, Ikutaku, Kobe, 650 Japan .

Emission spectrophotographic methods of determination of iron, aluminum and lead in zinc dross, and of gold, silver, nickel and lead in blister copper have been studied. One of the most important procedure in the spectrographic analysis is preparation of sample. Usually, salts of metal, especially nitrates become moist in atmosphere, and the wet powder interferes the arc excitation. It is not easy to keep the salt powder dry adequately for long time. The authors prepared dry sample powders for their purpose successfully.

The sample is dissolved in nitric acid and the nitrate is decomposed by uria (uric acid). The solution is dried and mixed with the additives (NaF and graphite powder). Since the content of gold in blister copper is smaller than other metals, an additional procedure to make the concentration of gold more rich is necessary (Fig.3, 4).

Apparatus and equipments used for this experiment are shown Table 3. Conditions of experiments are shown Table 8 and 9. Spectral line pairs are shown as follows.

Zn dross	Fe	2,788.1 Å	Pb	2,873.3 Å	Al	2,660.4 Å	
	Zn	2,712.5 Å		Zn		2,712.5 Å	
Blister copper	Au	2,675.9 Å	Ag	3,382.9 Å	Ni	3,414.7 Å	Pb 2,883.1 Å
	Cu	2,558.7 Å		Cu		3,337.8 Å	

The calibration curves are satisfactory to determine small amounts of Fe(0.2 ~ 2.0%), Pb(0.1 ~ 10.0%) and Al(0.1 - 10%) in zinc dross, and Au(0.01 ~ 1.0%), Ag(0.01 ~ 2.0%), Ni(0.01 - 2.0%) and Pb(0.01 ~ 1.0%) in blister copper. Each coefficient of variation is less than 10%.

It is thought that present methods are very useful to know rapidly the contents of metals containing in zinc dross and blister copper as impurities.

- Received Sep. 30, 1976 -