

## 総 説

# 粉末・直流アーク発光分光分析(写真測光) 法による定量分析の研究

天 満 照 郎\*

## 目 次

序 言	第 7 章 亜鉛ドロス中の鉄，アルミニウム 及び鉛の同時定量
第 1 章 概要	第 8 章 セラミックカラーに含まれる金及 び銀の同時定量
第 2 章 酸化ジルコニウム中のハフニウム の定量	第 9 章 プリスター銅中の金，銀，ニッケ ル及び鉛の同時定量
第 3 章 マグネシアクリンカー中のホウ素 の定量	謝 辞
第 4 章 亜炭中のゲルマニウムの定量	文 献
第 5 章 ポリエステル中のアンチモンの定 量	付 録
第 6 章 りん銅中のりんの定量	

## 序 言

種々の化学工業製品，天然産品(鉱産物，農水産品)等の中に含まれる金属(または一部の非金属)の定量は品質管理上，製造工程管理上必要であるばかりでなく，最近は公害防止及び環境衛生の立場からも重視されてきた。含有される不純物が微量である場合には，高性能の機器を使う必要があり，従来，原子吸光光度法，分光光度法，ポーラログラフ法などが用いられ，公定法にも多くの記載がある。これらはいずれも試料を溶液にして測定する方式で，用いる試薬には有害なものもあり，排水処理に問題を残している。いわゆるクリーンアナリシスの立場からみれば，物質を溶液にすることなく，塊状あるいは粉体の状態で分析を行うに越したことはない。いまのところ蛍光 X 線分析法と本総説の主題である発光分光分析法とがそれに該当す

る。両者とも全分析操作を通してクリーンアナリシスであり，多元素を同時に，しかも迅速に分析できる長所を有する。しかし，蛍光 X 線分析法は測定可能な元素が限定されることと，ppm オーダーの定量が苦手であることを短所とする。発光分光分析法は分析対象となる元素の数が多く，微量成分に対し特に有効である。両者は競合する面も少くないが，相補い合う面が多い。Percheron<sup>1)</sup>は化学分析は正確であるが，煩雑で感度がわるく，蛍光 X 線法は品質管理などルーチンワークには適しており，発光分析法は最も感度がよい，と三者を評価している。

一般に発光分析法は定性分析の手段とみられ勝ちであり，実際に金属(一部の非金属も含めて)の検出確認の手段としては他に比肩するものがないほどである。しかし，その本領はむしろ定量分析にあるということが出来る。大量成分の中の微量金属の定量に関しては，放射化分析と並んで極めて利用度が高い。その長所は，多元素同時定量が可能であることのほかに，試料

\*大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

調製が簡単な操作でできること、迅速性、感度がよいことなど数多い。一方、短所としては、試料中のマトリックスの影響を強く受けること、分析精度が他の精密機器にくらべや劣ること、などがあげられる。

発光分光分析に関する理論はつとに解明されているにも拘らず、個々の問題たとえば、添加物、雰囲気の影響などいまだに経験と知識の蓄積に頼らざるを得ない事柄も少なくない。分析者の上手、下手の差が結果に歴然とあらわれるのも、上述のことと無関係ではない。

発光分光分析法は特定の物質、たとえば鉄鋼、軽金属地金など組成マトリックスの明らかなものの中に含まれる不純物に対して非常に有力な手段であり、自動化もすすめられ、公定法に多く採用されている。しかし、輸入化学商品や天然産品のように、組成マトリックスが不特定かつ複雑なものを対象にする場合には、ルーチンワーク化することはかなり困難であり、検討すべき問題が多い(それ故にこそ研究に値するのであるが……)。どの機器分析についてもいえることであるけれども、それぞれ長所と短所をもつので、その機器分析の適用範囲をよくわきまえた上で、目的に応じてその長所を生かす工夫をしなければならない。発光分光分析法も上述の短所を理解した上で、種々工夫をこらすならば、応用範囲を一そう拡大することができよう。蓄積された知識と経験を整理し、分析対象に即応できるある程度統一的な分析法の確立が望まれるゆえんである。発光分光分析法による定量法は、公定法に定められた方法によるのであれば問題はないが、未知の試料に適用する場合には他法とは比較にならぬほど苦労を要するものである。筆者は長年の発光分光分析法に関する経験、特に税関分析の対象となる不特定成分の物質中の金属あるいは非金属の分析についての経験と知識をまとめ、既にある程度発光分光分析に経験のある方にも、また新たに分析をこころざす方にも役に立ちうるよう、この総説を書くことにした。

この総説に掲載されたものはすべて筆者が所報、月報または分析研究発表会で発表したものに限られる。そのなかには分析化学会誌、または学会年会で発表されたものも含まれている。

今回はルーチンワークにおいて最も利用頻度の高い粉末試料直流アーク励起法(写真測光方式)に限定した。光電測光方式やプラズマジェット方式など最近発

展しつつある分析法には一切触れないことにした。

発光分光分析定量法に関する成書、<sup>2)~20)</sup>進歩総説<sup>21)~44)</sup>は多数あり、理論的な事柄や最近の研究の動向を知るには便利である。本総説を草するに当り、これらの書物及び進歩総説を参考にすることが多かった。

## 第 1 章 概 要

粉末直流アーク発光分光定量法は発光分光分析のなかでルーチンワークに最もとり入れやすい方法であり、最もポピュラーな方法である。操作そのものは、一たん決つてしまえば単純であるが、試料の内容によってそれに対応する分析方法を見出す作業は簡単ではない。おおまかにいえば、この定量法は試料粉末に内標準物質、添加剤(分光バッファー、キャリアーと呼ぶ人もいる。)を加え、所定の方法で発光させ、スペクトル線対を撮影し、その黒度を測定すれば完結ということになる。つまりこの定量法は、試料調製、発光操作、測光操作の三つに分けることができる。いずれも重要であるが、なかでも第一の試料調製が最も大事で、研究者の一ぱん苦心するところである。試料調製は簡単であるに越したことはない。たとえば、生体試料中の 30 元素定量において A. J. Bedrosian<sup>45)</sup>は、生体試料を単に乾燥するだけで、これに内標準物質と大量の黒鉛粉末を加えて直流アーク放電を行い、ppm オーダーの定量をしている。これに相応するのは本総説の第 2, 3, 4 章である。しかし、実際試料のなかには簡単に粉末にし難いものがあり、ときには溶解して塩粉末をつくる必要のある場合も少なくない。本総説の第 5, 6, 7 章がそれに該当する。また複雑な組成の試料であっても、主成分の組成比の類似品をつくり、これをベースにして標準試料列をつくる方法(第 8 章参照)など、工夫考案の余地は残されている。変った例として、たとえば H. W. Radmacher<sup>46)</sup>は試料にホウ砂を加えて融解し、ふんさいして黒鉛と混合し、プレスで固めて分光用試料としている。さらに水中や大気中の微量金属などを濃縮し、溶媒抽出したものを分光試料とする例もある。<sup>47)~50)</sup> いずれにしても、試料調製を複雑にすることは発光分光法の長所を著しくそこなうことになる点に留意すべきである。そのほか調製した分光用粉末が吸湿性をもたぬものであること(第 7 章及び第 9 章参照)など、試料調製は内標準物質、

添加剤の問題も含めて、最も重要な課題であるといつて過言ではない。

粉末直流アーク定量法には原則があるわけではない。序言に触れたように、経験と知識の積み重ねが必要分野である。しかし、最少限必要な知識があれば試行錯誤することなく、机上で分析プランを形成することができる。その知識は原子スペクトルに関する基礎的なことからであり、なかんずくイオン化ポテンシャル及び励起ポテンシャルについての知識である。これらは成書<sup>19), 20)</sup>に詳しい記述があるので本総説では重複を避けたが、付録として主要元素についてのそれらを表にまとめておいた。

本総説を草するに当たり、とくに留意した点は実際の定量操作を確実にに行いうるよう、筆者自らの実験経験にもとづき具体的に書くことを第一としたことである。

さて、発光分光分析を行う研究者は、その定量法が次の三項目を仮定して成立っていることを忘れるべきでない。<sup>4), 51)</sup>

- (1) スペクトル線の強度がそのスペクトル線を放射する放電中に存在する原子あるいはイオンの数に比例する。
- (2) 任意の試料について、一つのスペクトル線の瞬間的強度は他のスペクトル線の瞬間的強度に対し一定の関係を有する。
- (3) 比較的狭い濃度範囲で分析試料と標準試料とは同質であり、形状、履歴が類似する。

## 第2章 酸化ジルコニウム中のハフニウムの定量

### 2・1 緒言

酸化ジルコニウムは金属ジルコニウム・スポンジ製造原料として輸入される。そのうち原子炉用に供されるものは共存するハフニウム含量が低い(アメリカでは150ppm以下、日本では250ppm以下、いずれもジルコニウムに対する値)。昭和50年まで、ハフニウム含量の低いものは関税免除の措置がとられていたため、輸入されるごとに分析する必要があった。

ハフニウムはジルコニウムに随伴して産し、両者の完全な分離はかなり困難であり、最純の酸化ジルコニウムにも数ppmのハフニウムの混在は避けられないとい

われる。

金属ジルコニウム・スポンジからジルカロイ管を経て核燃料集合体がつくられる。純ジルコニウムは中性子吸収断面積が極めて小さいので原子炉の炉心に使用されるが、ハフニウムは全く正反対に中性子吸収断面積が極めて大きい。従ってジルコニウムからできるだけハフニウムを除くことが要求される<sup>52)</sup>

酸化ジルコニウムは原子炉用以外に圧電素子用として需要が大きい。そのほか光学レンズ添加材、セラミックコンデンサーなどにも使われる。

酸化ジルコニウム(輸入品)の品質の一例をTable 2-1に、不純物とその含量の例をTable 2-2に示す。

Table2-1 Quality of Imported Zirconium Oxide

Loss on Ignition:	0.51%
Sulfate on Ash:	0.86%
Moisture:	0.05%
Total Metal:	99.6%
Particle Size:	Approx. 95% -325 Mesh
	Approx. 5% +325 Mesh

Table 2-2 Impurity Content in PPM

Indicated as the Ratio to Zirconium Metal Content			
Element	Content	Element	Content
Al	90	Mo	<10
B	<1	Na	12
Cd	<1	Ni	20
Co	<5	P	<20
Cr	10	Pb	5
Cu	<25	Si	960
Fe	360	Ti	37
Hf	55	V	5
Li	<1	W	<50
Mg	100	Zn	<50
Mn	<10	RE	<15

酸化ジルコニウム中のハフニウムの定量は、ほとんど発光分光分析法によって行われている。最初に行ったのはD.M.Mortimore<sup>53)</sup>で、彼の確立した分析法はASTM<sup>6)</sup>に引継がれている。わが国では小田仲彬<sup>54)</sup>

が詳細な研究を行い、それが JIS<sup>55)</sup>に引継がれている。発光分光分析法として JIS では次の四つの方法を提示している。

- (1) 酸化物直流アーク励起法
- (2) 酸化物コーティング・スパーク励起法
- (3) 酸化物ブリケット・スパーク励起法
- (4) 酸化物シフター電極・交流断続アーク法

これらのうち、(1)が最も簡単であり、しかも他法にくらべて精度において遜色はない。筆者は(1)法で分析を行うに当って、種々実験条件を検討し、JIS の方法に改良を加えるとともに、現有の機器による最良動作条件を見出し、良好な結果を得ることができた。

本稿は既報<sup>56)</sup>の方法にその後の実験的知見をつけ加えるなど大幅に手直したものである。

## 2・2 装置及び試薬

装置、器具などはまとめて Table 2-3 に示す。

Table 2-3 Apparatus

Shimadzu Plane Grating Emission Spectrograph GE - 340, Grating: 1200grooves /mm, 5000Å Blaze, 4.8 Å/mm( 1st order ) Shimadzu ARL Modular Source Unit, 280000: DCA and ADCA, 220V , 5, 10, 15, 20, 25, 30A Microphotometer : Shimadzu A - 7, Log Con - verter, LC - 501 Mixer : Spex mixer mill , 8000 Sample Stand : Shimadzu ARL , 121000
--

使用した試薬は次のとおりである。

標準酸化ジルコニウム：日本鉱業製、ハフニウム含量 1.2ppm (保証付)

標準ハフニウム溶液：日本鉱業製の酸化ハフニウム(純度 98%以上)0.1g をはかり取り、ふっ化水素及び硝酸で完全に溶かし、ふっ化水素を揮散させたのち、水で 100ml とする。この溶液の 1ml は Hf848 μg に相当する。

ふっ化バリウム：市販特級品(純正)

黒鉛粉末：分光分析用、日立 HSG - P<sub>2</sub>

乾板：Kodak SA - 1(現象液 D - 19, 20 で 4 分間)。

## 2・3 試料の調製

磁製ポート又は磁製するつぼに標準酸化ジルコニウム

10g をはかり取り、これに標準ハフニウム溶液 4ml を添加する。その際、ポート又はするつぼの壁に溶液が付着しないよう十分注意する。まず、110 の乾燥器内で 20 分間乾燥したのち 900 の電気炉内で 2 時間加熱する。冷却後、メノー乳鉢に移しよくすり潰したのち、プラスチック製パイアルに移し、プラスチック製ボールを入れてミキサーミルで 30 分間混合する。かくして得られた標準混合粉末のハフニウム含量はジルコニウムに対して 458.2ppm である。5 個のプラスチック製パイアルを用意し、上記標準混合粉末を別々に 2, 1, 0.5, 0.25 及び 0.125g をはかり入れ、順次標準酸化ジルコニウムを 0.1, 1.5, 1.75 及び 1.875g 加えてそれぞれの酸化ジルコニウム量を 2g とし、ミキサーミルでよく混合する。このようにしてハフニウム含量がジルコニウムに対して 458.2, 229.1, 114.5, 57.3 及び 28.6ppm の検量線作成用標準試料をつくることができる。

実際試料(輸入品)は磁製するつぼ又は磁製ポートに入れ、900 の電気炉内で 2 時間加熱し、デシケータ内で保存する。回収率測定のためには、デシケータ内の試料 10g を磁製するつぼ又は磁製ポートにはかり取り、これに標準ハフニウム溶液 1ml を添加し、前述のように処理して混合粉末としたものを用いる。

## 2・4 内標準元素及び分析線対の検討

最大マトリックスであるジルコニウムを内標準元素に選んだ。その理由はハフニウムの永存線の近くにジルコニウムの適当な線が存在するからである(Table 2-4)。

Table 2-4 Wave Length of Spectral Line Pairs

	Hf	Zr
(a)	2641.41 (II)	2665.18 (II)
(b)	2773.36 (II)	2783.56 (II)
(c)	2820.22 (II)*	2819.29 (II)
(d)	〃	2820.59 (-)*
(e)	〃	2823.00 (-)*

\* These lines are deleted from the MIT Table.

Mortimore ら<sup>53)</sup>は低濃度のハフニウムには(d)、高濃度には(e)、Kall<sup>6)</sup>は低濃度には(d)、中濃度には(c)、高濃度には(b)、小田ら<sup>54)</sup>はハフニウムの 300~500ppm に対して(a)、JIS<sup>55)</sup>は(d)をそれぞれ選定している。

現在市販の波長表<sup>8), 9)</sup>に記載されておらないスペクトル線を使用することは些か問題ではあるが, 実際マイクロトメーターでは分離したピークとして現われ, バックグラウンドが認定しやすいところにある分析線対として, 筆者は(d)を最適なものとした。そのパターンを Fig. 2-1 に示す。

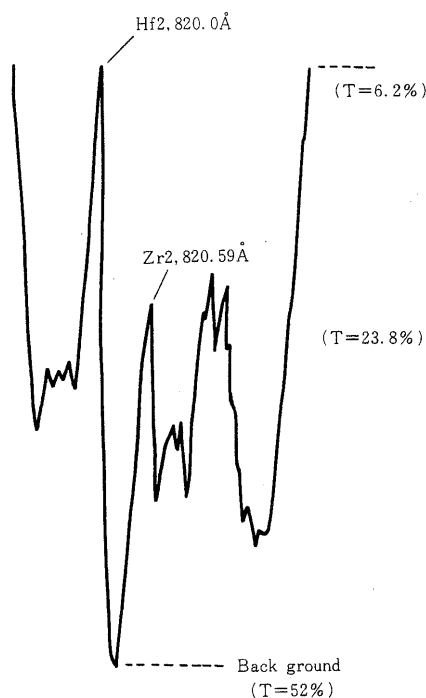


Fig. 2-1 Typical spectrum Hf 229ppm

## 2・5 添加剤の検討

D.M.Mortimore らは試料粉末 2 に対しふっ化バリウム 1 黒鉛粉末 1 の割合で混合する方法を提示した。ふっ化バリウムの作用は, ジルコニウムの励起を安定にするといわれる。筆者は普通よく使われる添加剤たとえば塩化ナトリウム, 炭酸ナトリウム, ふっ化ナトリウムなどについて検討したが, 発光中のアーク焰の安定性はふっ化バリウム添加に及ぶものはなかった。Kall, 小田ら及び JIS も Mortimore の方法を採用している。

## 2・6 発光条件の検討

D.M.Mortimore らはワズワース型大分光器を用い 600 本/mm 回折格子の三次スペクトルを乾板に撮

した。小田らは中型水晶分光器を用い, Kall らはエバート型分光器を用い, それぞれ Table 2-5 に示すような発光条件を選定している。JIS 及び筆者の発光条件も併せ記した。最適の発光条件は使用する分光器によって異なるので, スペクトル線強度・時間曲線(I-t curve), アーク焰の肉眼観察などから選定しなければならない。回折格子の 2 次又は 3 次を用いるときは, いわゆるゴーストやシアンバンドの影響を避けるためカットフィルターを用いる。

ハフニウム含量 229ppm の試料 2 部に対し, ふっ化バリウム及び黒鉛粉末をそれぞれ 1 部混合したものについて描いた I-t 曲線を Fig. 2-2 に示す。

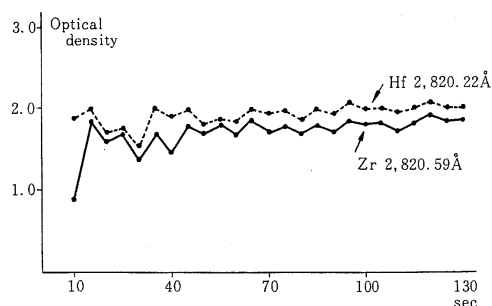


Fig. 2-2 I-t curves

## 2・7 分析操作

上述の検討実験の結果, 次のように操作法を確立した。2・3 の試料調製法に従って作成した試料粉末 2g をプラスチック製バイアルにはかり取り, これにふっ化バリウム 1g 及び黒鉛粉末 1g を加え, プラスチックボールを入れてミキサーミルで 30 分間振とうする。この混合粉末を黒鉛電極(陽極)の孔にタッピング法で詰める。陽極の穴は深い目にし, 粉末量は 50mg 程度とする。陰極の黒鉛棒は先端の頂角を 30° に成形したものとす。電極間隙を 4mm とし, スリット幅 20  $\mu$ , 三段フィルターを装填し, 直流アーク 20A で放電する。予備放電を 60 秒, 本放電を 50 秒とする。検量線作成用の各粉末及び実際試料粉末について各 3 点ずつ上記の操作で放電し, 撮影した乾板を D-19 現像液(20 )で 4 分間現像し, 停止液, 定着液, 水洗の処理後室内で自然乾燥する。

Table 2 - 5 Experimental Condition

Author Condition	Mortimore	Oda	Kall	JIS	Temma
Excitation	dc arc 230 V, 30 A	9 A	30 A	20 A	20 A
Analytical gap	3 mm	6 mm	2 mm	4 mm	4 mm
Slit	20 $\mu$	15 $\mu$	20 $\mu$	20 $\mu$	20 $\mu$
Preamer	20 sec	5 sec	30 sec	60 sec	60 sec
Exposure	30 sec	40 sec	50 sec	40 sec	50 sec
Filter	4 steps	3 steps	4 steps	3 steps	3 steps
	9863 - ultraviolet		9863 - ultraviolet		
Spectrograph	Wosworth	Qualts	Evert	Evert	Evert
Grating	600/mm	—	600/mm	600/mm	1200/mm
Order	3 rd		3 rd	1 st	1 st

マイクロホトメーターを用いて Hf2820.22 及び Zr2820.59(各)の透過率又はその対数值(黒度)を測定し、JIS<sup>57)</sup>の方法により強度比に変換する。その際、バックグラウンドの補正も行う。このようにして得た相対強度比を片面対数グラフのたて軸に、それに対する濃度値(ppm)を横軸にとり、検量線を描き、それにもとずき実際試料中のハフニウム濃度を求める。分析値は3点の平均値とする。検量線の例を Fig. 2 - 3 に示す。

## 2・8 結果及び考察

91ppmのハフニウムを含む酸化ジルコニウム10gにハフニウム標準溶液 1ml(Hf:848  $\mu$ g)を加えたものについて回収実験を行った結果、計算値 176ppm に対して測定値の3回平均値は170ppmで、回収率は93%であった。

115ppm のハフニウムを含む酸化ジルコニウム(標準粉末)を試料として、2・7の操作法に従い12回測定した結果の変動係数は8.3%であった。

過去4年間の輸入品の分析結果を Table 2 - 6 に示す。

酸化ジルコニウム中に含まれる微量ハフニウムを比較的良好な精度で分析する方法を確立することができた。圧電素子用の酸化ジルコニウムのようにパーセントオーダーのハフニウム量に対しては、試料を純酸化ジルコニウムで希釈したのち操作を行うとよい。金属

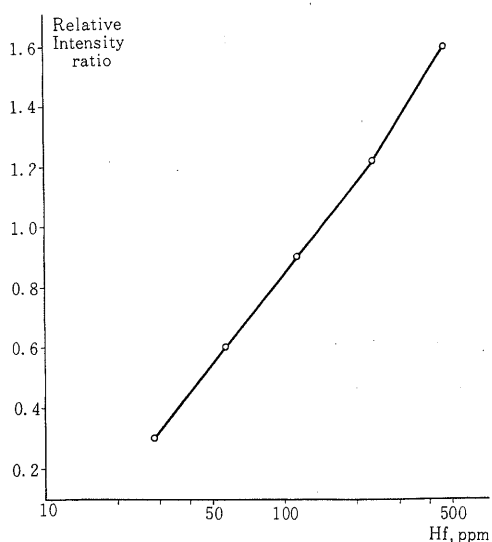


Fig. 2 - 3 Working curve

ジルコニウム又はジルコニウム合金中のハフニウムを定量する際には、試料片を灼熱して酸化ジルコニウムの形にしたのち操作を行う。

本法は発光分光分析法の長所を生かした良法で、いまのところ放射化分析法を除外すれば本法に優る分析

Table 2 - 6 Analytical results

ppm	country	ppm	country
91(88)	USA	63	France
86(82)	〃	55	〃
72(57)	〃	130	〃
52	〃	1.15 %	USA
70	〃	1.6 %	〃
98	France	1.2 %	〃
60	〃	0.6 %	〃

( ) : from exporter's certificate

法は存在しない。回収率，再現精度ともに満足できる値である。

### 第3章 マグネシアクリンカー中のホウ素の定量

#### 3・1 緒 言

マグネシアクリンカーはマグネシア系耐火物の原料として重要である。マグネシア系耐火物は塩基性耐火物の代表で，耐火性に優れ，塩基性の鉱滓に対する耐食性が抜群なので，製鋼用転炉，平炉，電気炉の構造材として使用される。このほか銅精錬用転炉，ニッケル製造用電気炉などにも用いられる。最近ではマグネシアクリンカーにクロム鉱を配分し，電気溶融したのち鑄造仕上げをしたもの(クロマグ煉瓦)が耐火物として多用されている。耐火煉瓦の原料以外に製鋼作業の炉床材としても使われる<sup>58), 59)</sup>

マグネシアクリンカーには，炭酸マグネシウムを主

成分とするマグネサイトをばい焼して製造されるもの(天然マグネシアクリンカー)と海水中に溶存するマグネシウムを水酸化カルシウムで処理し，水酸化マグネシウムとして沈澱させ，これをばい焼して製造されるもの(海水マグネシアクリンカー)の二種類がある。一般に酸化マグネシウムの含量は海水マグネシアクリンカーのほうが多いが，天然マグネシアクリンカーのなかには海水マグネシアクリンカーに匹敵するほど多いものがある。マグネシアクリンカー中には種々の不純物が混在している(Table 3 - 1)が，ホウ素の含量は海水マグネシアクリンカーに比べて天然マグネシアクリンカーには著しく少ない。その点に着目して筆者はホウ素を定量することにより両者の鑑別ができ，あわせて海水マグネシアクリンカー製品の管理分析に利用し得ると考え，その分析法を検討した。

従来，化学工業製品中の微量ホウ素の定量法として，クルクミンを用いる吸光度法<sup>60)</sup>，メチレンブルー抽出分離吸光度法<sup>61)</sup>などがあるが，原子炉材用黒鉛中の極微量ホウ素の定量に発光分光分析法<sup>62)</sup>を用いる報文が多い。

マグネシアクリンカー中のホウ素の定量法(化学分析法)として ASTM 法<sup>63)</sup>，学振法<sup>64)</sup>があるが，いずれも 100ppm 以上のホウ素(酸化ホウ素として)含量のものを対象としており，それ以下のホウ素の定量には不適當である。Dagnal ら<sup>65)</sup>は高周波プラズマトーチを用いて酸化マグネシウム中のホウ素を定量し，定量限界 2.5ppm，変動係数で 10%としている。また Pevtsov ら<sup>66)</sup>は発光分光法で酸化マグネシウム中のホウ素をはじめ多くの不純物の同時定量を試みている。ASTM<sup>63)</sup>に

Table 3 - 1 Typical components of magnesia clinker

Origin	Components					
	MgO %	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)
Natural magnesia (North Korea)	89.93	2.62	4.51	1.20	0.41	40
Natural magnesia (Greece)	95.20	2.28	1.52	0.06	0.09	15
Sea water magnesia (Japan) (A)	91.40	1.92	3.87	0.77	1.83	3000
Sea water magnesia (Japan) (B)	98.50	0.90	0.08	0.10	0.32	600

も発光分光法による酸化マグネシウム中のホウ素の定量に関する記載がある。筆者は試料調製が容易で、分析精度の良好な方法を検討した結果、分析目的に合致する良い方法を見出した。本稿は既報<sup>67)</sup>の方法を再検討し、若干手を加えたものである。

### 3・2 装置及び試薬

装置は Table 2-3 のとおりである。

使用した試薬はホウ酸以外はすべて発光分光分析的にホウ素を検出しない特級品を 200 メッシュ程度の粉末として実験に供した。

検量線作成用： 酸化マグネシウム，ホウ酸

内標準物質： 重クロム酸カリウム，クロム酸カリウム，酸化ジルコニウム等

添加剤： 黒鉛(日立カーボン製分光用

HSG-P<sub>2</sub>)，ふっ化バリウム

そのほか検討用として用いたもの：ふっ化ナトリウム，硝酸ナトリウム，塩化ナトリウム，炭酸ナトリウム，炭酸カリウム，硝酸カリウム，塩化カリウム，炭酸カルシウム

実際試料はギリシャ，ソ連，北朝鮮及びオーストラリア産の天然マグネシアクリンカー，国産の海水マグネシアクリンカーであり，200 メッシュ程度の粉末にして実験に供した。

### 3・3 内標準物質と分析線対

ホウ素の永存線は 2496.778 と 2497.733 の 2 本だけである。内標準線には主成分であるマグネシウムのスペクトル線があれば最適であるが，この領域には全く存在しない。従って内標準物質を添加する必要がある。ASTM ではバリウムの 2634.78 または 2647.29 を内標準線としている。しかし，これらの線はシャープでなく，分析線として好ましくない。高純度黒鉛中のホウ素の発光分光分析にヒ素<sup>68)</sup>，すず<sup>69)</sup>，イリジウム<sup>62)</sup>，けい素<sup>70)</sup>，クロム<sup>71)</sup>を内標準に利用した文献がある。筆者はホウ素の分析線の近くにあって，他の共存元素のスペクトル線(鉄，カルシウム，けい素など)と重ならないものを捜した結果，クロムまたはジルコニウムが適当であることをつきとめた。クロムはホウ素と励起電圧がほぼ等しく，ともに原子の中性線であり，さらにクロムの化合物は吸湿性のない純品が入手しやすい利点がある。しかし，実際試料の

中にクロムを含むものがたまにあるので，その場合にはクロムの代わりにジルコニウムを用いる。酸化ジルコニウムも吸湿性のない純品が入手しやすい。

ホウ素の分析線周辺の主な元素のスペクトル線を Table 3-2 に示す。

Table 3-2 Spectral lines nearby the Boron's 2496.778 line

Wave length (Å)	Intensity (arc)	Wave length (Å)	Intensity (arc)
Zr (II) 2485.597	2	B (I) 2496.778	300
Fe 2485.965	10	Fe 2496.991	20
Fe 2486.371	40	Fe (II) 2497.717	1
Fe 2486.693	30	B (I) 2497.733	500
Fe (I) 2487.064	25	Fe (II) 2497.820	15
Zr (III) 2487.288	20	Cr (I) 2499.844	20
Fe (I) 2487.367	6	Cr (I) 2500.671	8
Zr 2495.274	9	Cr 2502.531	100 R
Cr 2496.309	125 R	Zr (III) 2504.014	10
Fe 2496.533	40		

From "MIT Wave Length Tables"

ホウ素の 2 線のうち，2497.733 は酸化ホウ素の含量が 100ppm 近くになると強すぎるので，2496.778

を分析線に決めた。この線のすぐ近くに鉄の 2496.991 があるが，これは鉄の含量が試料マグネシアクリンカー中に 1 ないし 3%程度では非常に弱くて問題とするには及ばない。ホウ素の 2 線の間で最も低いバックグラウンドをベースラインとした。

クロムは 2500 付近に多くのスペクトル線を有するが，これらのうち 2500.671 が最も定量用に適している。この線と 2499.844 のクロムの線との間で最も低いバックグラウンドをベースラインとした。

ジルコニウムも 2500 付近に多くの線を有するが，定量用には 2487.288 が適当と認められた。

酸化ホウ素を 50 ないし 100ppm 含有する試料について，ホウ素とクロムまたはジルコニウムの分析線強度比( $I_B / I_C$  または  $I_B / I_Z$ )が 1 に近くなるように内標準物質の添加量を検討した。その結果，試料 1 部に対して重クロム酸カリウム 0.1 部(クロム酸カリウムも全く同じ)，ジルコニウムの場合は試料 1 部に対して酸化ジルコニウム 1.5 部が適当であることがわか



った。分析線付近のスペクトル線パターンを Fig. 3・1 に示す。

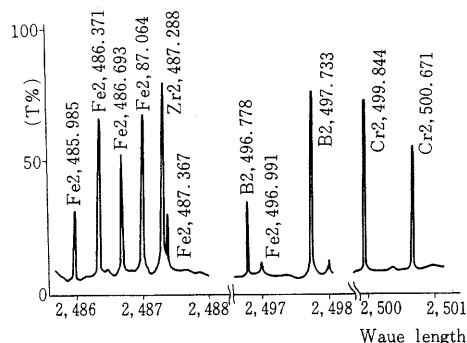


Fig. 3・1 Typical spectral profile .

### 3・4 添加剤の検討

発光時におけるアーク焰の安定はバックグラウンドを低くし、S/N 値を大きくする。そのために添加する試薬は経験的に種々知られている。今回、ふっ化バリウム、ふっ化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムについて検討した。これらの薬品はシアンバンド生成を抑え、原子の蒸発を長時間にわたり平均化する働きをもっている。黒鉛粉末と混合すれば、その効果は一層向上する。ほかに酸化ガリウム、酸化ゲルマニウムの添加が感度向上に貢献することが知られているが、今回は検討しなかった。

酸化ホウ素を 100ppm 程度含有する試料粉末 2g に重クロム酸カリウム 0.2g、黒鉛粉末 1.5g、上記の試薬 0.5g 加えたものについて、その発光時の状況、S/N 値などを調べた結果、ふっ化ナトリウムとふっ化バリウムが好成績を与えた。他の試薬の場合には、アーク焰が不安定で試料粉末が飛散した。また S/N 値が著るしく低くなった。ふっ化物の添加がこのような好ましい理由として、河口<sup>72)</sup>はホウ素が三ふっ化ホウ素となって蒸発するためであると説明している。Feldman<sup>71)</sup>、Brandenstein<sup>68)</sup>も黒鉛中のホウ素の発光分光定量にふっ化物の添加を奨めている。

添加量は検討の結果、試料 1 部に対してふっ化物 0.25 部、黒鉛粉末 0.75 部がよいことを確かめた(クロ

ムを内標準にする場合)、ジルコニウムを内標準にする場合には、試料 1 部に対してふっ化物 1 部、黒鉛粉末 1 部の混合比がよいことがわかった。

### 3・5 発光条件の検討

酸化ホウ素を 100ppm 程度含む試料に内標準物質、添加剤を上記の割合で配合したものについて、10 秒ごとのムービングプレート法によるスペクトル線強度・時間曲線(I-t curve)を描いた(図は省略)。ホウ素に対する追随性は、ジルコニウムよりもクロムのほうがよい。電流値を変えて描いたスペクトル線強度・時間曲線、その他を検討した結果、次の発光条件を選定した。

Table 3・3 Experimental conditions

Excitation source	dc arc
Current	20 A
Analytical gap	4 mm
Preburning time	30 sec
Exposure time	30 sec
Atmosphere	air
Slit width	1.6 μ
Photo plate	Kodak SA-1
Developer	Kodak DC-19 (20°C, 4 min)
Analytical line pairs	{ B : 2496.778 Å { Cr : 2500.671 Å { B : 2496.778 Å { Zr : 2487.288 Å

### 3・5 その他の検討事項

黒鉛電極の陽極は孔を深めにあけ、溝を刻む。対極の黒鉛の先端は 60° に成形する。30°、90° の場合にはスペクトル線の濃淡のばらつきが大きくなる傾向が認められた。

### 3・6 標準試料及び実際試料の調製

ホウ酸 4.44g を水に溶解し 200ml とする。酸化マグネシウム 2.0g を磁製するつぼにはかり取り、ホウ酸溶液 0.08ml をするつぼの壁に触れないように添加する。ついで 110 の空気浴中で 1 時間加熱して乾燥し、冷却後よく粉碎混合する。この粉末の酸化ホウ素含量は 500ppm である。

上記のホウ酸溶液を適宜希釈して、それぞれに 0.08 ml づつ 2.0g の酸化マグネシウムに添加し、上記のよ

ようにして 200, 100, 80, 40, 20 及び 10ppm の酸化ホウ素を含む粉末をつくる。

実際試料は 200 メッシュ程度に粒度を揃え, 110 の空気浴中で 1 時間乾燥し, デシケーター内に保存する。試料中のホウ素含量が多過ぎる場合には, 酸化マグネシウムで適宜希釈して分析用試料とする。

### 3・7 分析操作

以上の検討実験の結果, 次の分析操作法を確立した。  
3・6 に述べた標準試料列及び試料粉末をプラスチック製バイアルに 2.0g づつはかり取り, それぞれに順次, 重クロム酸カリウム 0.2g, ふっ化バリウム 0.5g, 黒鉛粉末 1.5g を加え, プラスチックボールを入れ, ミキサーミルで 30 分間振とうする。

内標準にジルコニウムを用いる場合には, 標準試料列及び試料粉末 2.0g に酸化ジルコニウム 3g, ふっ化バリウム 2g, 黒鉛粉末 2g, を加え, 上記のように振とうする。

上記の混合粉末を黒鉛電極(陽極側)にタッピング法で詰める。その量は約 50mg とする。発光は Table 3・3 の条件で行い, 現像処理後, 乾板上の分析線対の黒度をマイクロホトメーターで記録し, JIS<sup>57)</sup>の方法により強度比に変換する。その際, バックグラウンドの補正を行う。このようにして得た相対強度比を片面对数グラフのたて軸に, それに対する濃度(ppm)を横軸(対数側)にとり, 検量線を描く(Fig. 3 - 2)。検量線から実際試料中の酸化ホウ素濃度をよみとる。分析値は 3 点の平均値とする。

### 3・8 結果及び考察

検量線は内標準物質として重クロム酸カリウム, 酸

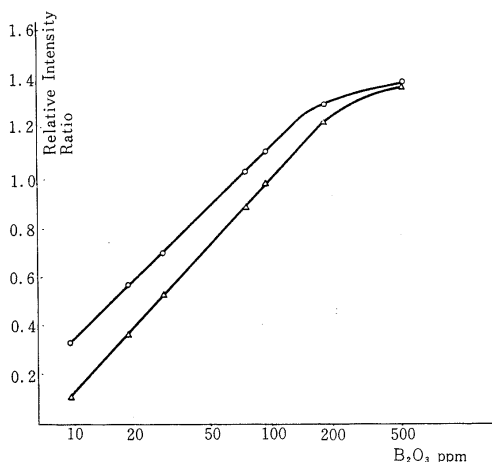


Fig. 3 - 2 Working Curves

Internal Standard : K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ZrO<sub>2</sub>

化ジルコニウムのいずれを用いた場合にも, 10 ないし 100ppm の範囲で直線となり, 100ppm を越すと傾斜がやや小さくなる。8 種類の試料について定量した結果を Table 3 - 4 に示す。内標準物質による違いはほとんどない。なお, 学振法で分析した結果を併記したが, 100ppm 以下の酸化ホウ素には定量には不適当であった。海水マグネシアクリンカー(sample No. 5 ~ 8)はいずれも試料を酸化マグネシウムで 5 ないし 30 倍に希釈して分析に供した。

同一試料を用いて 5 回の繰返し実験を行った結果を Table 3 - 5 に示す。

Table 3 - 4 Determination of boron (as B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (ppm) in magnesia clinker

Origin		Magnesite				Sea water		
Sample	No.*	1	2	3	4	5	6	7
Present method**								
	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	40	13	23	19	3100	1200	940
	ZrO <sub>2</sub>	33	17	21	-	3000	-	1000
Gakushin method***								
		20	20	20	-	3000	-	-

\* 1 : North Korea, 2 : Greece, 3 : USSR, 4 : Australia, 5 ~ 8 : Japan

\*\* Internal standard substance, Mean values of 3 times.

\*\*\* Determined in Shin Nihon Chemicals Ind. Corp.

Table 3 - 5 Reproducibility (ppm)

Trial No.	1	2	3	4	5	$\bar{x}$	C. V. (%)
Internal	41	51	51	52	52	49.4	8.5
Standard	64	62	56	66	68	63.2	6.5

C.V. : Coefficient of variation

内標準物質として重クロム酸カリウムを用いた場合、40～60ppmの酸化ホウ素に対して変動係数は8.5%，酸化ジルコニウムを用いた場合には6.5%であり、ともに満足できる値がえられるた。

Table 3・1に示されるように、いわゆる天然マグネシアクリンカー中の酸化ホウ素は40ppm以下であるのに対し、海水マグネシアクリンカー中には300～3000ppmの酸化ホウ素が含まれており、この事実から両者の鑑別が可能となる。最近、海水マグネシアクリンカーの品質向上の一環として、酸化ホウ素の少ないものを製造する傾向があり、酸化ホウ素の含量だけで鑑別できないようになることも予想されるが、本法は操作が簡便なので生産管理の面で利用すれば極めて能率的であると考えられる。

## 第4章 亜炭中のゲルマニウムの定量

### 4・1 緒 言

亜炭はLigniteとも呼ばれ、褐炭(Brown coal)に似て発熱量が低い石炭で、主として活性炭の原料としてオーストラリアから輸入される。亜炭は炭化がすすんでおらず、なかには木質を含むものがあり、そういうものにゲルマニウムが多く含まれるといわれる。オーストラリア産の亜炭には最大0.03%のゲルマニウムを含むものがあり、ゲルマニウム資源として注目されている。

カーボン質のなかのゲルマニウムを抽出するには、まず低温で灰化し、アルカリ溶融ののち7規定塩酸性溶液とし、四塩化ゲルマニウムとして蒸留する方法<sup>73), 74)</sup>が一般的である。この方法は所要時間が長いのが欠点である。また、四塩化炭素で抽出する方法<sup>75)</sup>は抽出率に若干問題があるといわれる。筆者はゲルマニウム分離に要する時間を省き、迅速に試料中のゲルマニウムを定量する目的で直流アーク発光分光分析法を検討した。既に石炭中のゲルマニウム定量に発光分光

法を利用した研究は多くあり、なかでも断続孤光発光法<sup>76)</sup>、陰極層発光法<sup>77)</sup>などは良法とされている。しかし、これらの方法はいずれも精度のよくないわりに操作がそれほど簡単ではない。筆者は精度の点はこの次にして、簡便性と迅速性に重点を置いた。

### 4・2 装置及び試薬

装置はTable 2・3に同じであるが、アルゴンガスの通気を要するため、Stalwood型の雰囲気調整装置を付加する(Fig. 8・1参照)。

使用した試薬、標準試料調製は次のとおりである。

標準ゲルマニウム溶液：酸化ゲルマニウム(純度5ナイン以上のもの)1.0gを少量の水酸化ナトリウム溶液に溶かし、希硫酸で中和したのち、水で1lにする。この溶液は1ml当り694 $\mu$ gのゲルマニウムを含む。

酸化ジルコニウム、ふっ化バリウム、その他内標準物質、添加物質の検討に用いた試薬は、すべて市販特級品を用いた。

黒鉛粉末：日立カーボン製 HSG - P2

### 4・3 標準試料及び実際試料の調製

ゲルマニウムを全く含まないことを分光分析的に確かめた亜炭または褐炭を粉末にし、140 の定温乾燥器内で30分間乾燥したのち、1.0gづつ5個の磁製のつぼにはかり取り、標準ゲルマニウム溶液またはその希釈溶液( $\times 1/10$ )を添加し、ゲルマニウム濃度17.4, 34.8, 138.8, 347及び694ppmにする。定温乾燥器内で140, 30分間乾燥し、冷後プラスチックバイアルに入れ、プラスチックボールを入れて、ミキサーミルで振とうする。

実際試料は200メッシュ程度の粉末にし、定温乾燥器内で140, 30分間乾燥し、デシケーター内に保存する。

#### 4・4 内標準物質及び分析線対

ゲルマニウムのスペクトル線は 2500～3100 の間に集中しており、強い線が少なくない。MIT の波長表によれば、ゲルマニウムの 3039.064 の原子中性線が最強となっているが、実際試料の発光スペクトルではそれほど強く現われない。この付近はシアンバンドの影響があるが、アルゴンガス通気でそれを抑制できる。妨害線は比較的少ない。内標準元素として候補をあげれば、クロム、コバルト、バナジウム、アンチモンなど数々あるが、目的元素のゲルマニウムと発光挙動が類似し、しかも実際試料中に含まれないものとなると極めて限定される。発光挙動では類似性が少ないが、ゲルマニウムの分析線近くに絶好のスペクトル線を有するジルコニウムを内標準元素に選定し、酸化ジルコニウムを内標準物質として用いることにした。すなわち、ゲルマニウムの 3039.064 のすぐ近くにジルコニウムの 3036.393 と 3036.503 の二線がある。ジルコニウムの二線のうち、前者は比較的強く、後者は弱い。しかし、回析格子の一次スペクトルでは両者を分離することはむづかしい。二次スペクトルで両者は完全に分離できる。ゲルマニウムのスペクトル線の濃い場合には前者、うすい場合には後者を選ぶことができるから、実際の測定上大そう便利である。

#### 4・5 添加物質の検討

試料が炭素系であり、灰化しないまま発光させるので試料の飛散はある程度避けられない。これを抑制するには黒鉛粉末を大量に添加するとよい。また溶融した際、火玉が固まる性質を有するふっ化物の添加が好ましい。ふっ化物としてはジルコニウムと相性のよいふっ化バリウムを選定し、種々の混合割合で実験した結果 試料粉末 1 部に対して、酸化ジルコニウム 1.5 部、ふっ化バリウム 1 部、黒鉛粉末 5 部の混合の場合に発光時の焰の安定が良く、試料飛散がほとんど認められなかった。また S/N 値がこの混合割合で比較的大であった。

#### 4・6 発光条件の検討

ゲルマニウムを 100ppm 程度含む試料 1.0g に 4・5 の添加剤を指定の配合割合で配合し、10、15、20 及び 30A で発光させ、ゲルマニウム及びジルコニウムの分析線の強度・時間曲線(I - t Curves)を描いた。それ

らのうち 20A で発光させた場合に焰の安定性がよく、試料の飛散が少なかった。また、I - t 曲線において分析線対の追従性が最もよかった。アルゴンの通気量を 1～4l / 分において検討した結果、通気量が多いほうがよいことがわかったが今回は 1l / 分として実験した。この通気量でシアンバンドの影響を抑制し、バックグラウンドを低くする効果があるばかりでなく、分析線とくにゲルマニウムの線強度を 10%程度強くすることがわかり、その有効性が確かめられた。I - t 曲線その他の検討結果から発光条件を次のように決めた。

Table 4-1 Experimental conditions

Sample type	200 mesh powder
Analytical line	Ge 3039 .064 Å
Internal line	Zr 3036 .393 Å Zr 3036 .503 Å
Electrodes	Anode : 6.2 mmφ, crate dia. 4.6mmφ, depth 4.0mm Cathode: 6.2mmφ, length 30mm, 30° cone
Out put voltage	220 V
dc arc current	20 A
Slit width	20 μ
Arc gap	3 mm
Pre arc	10 sec
Exposure time	80 sec
Step filter	4, 20, 100 % transmittance
Grating order	Second
Atmosphere	Argon gas, 1 liter per min

#### 4・7 分析方法

以上の検討実験の結果、次の分析方法を確立した。

4・3 の要領で標準試料及び実際試料を調製し、それぞれをプラスチックバイアルに 1.0g づつはかり取り、順次酸化ジルコニウム 1.5g、ふっ化バリウム 1g、黒鉛粉末 5g を加え、プラスチックボールを入れてミキサーミルで 30 分間振とうする。各試料粉末を黒鉛電極(陽極)にタッピング法で詰める(50mg 程度)。

4・6 に従い発光操作を行う。一試料につき三点分析に供する。

乾板の現像処理は 2・7 に同じ。乾板上の分析線対

をマイクロホトメーターで黒度として記録し, JIS<sup>57)</sup>の方法により相対強度比に変換する。その後, バックグラウンドの補正を行う。標準試料列について得られた相対強度比を片面对数グラフのたて軸に, それに対応する濃度 (ppm) を横軸(対数側)にプロットして検量線を描く。その一例を Fig. 4 - 1 に示す。実際試料中のゲルマニウム濃度を検量線から読みとり, 三点の平均を分析値とする。

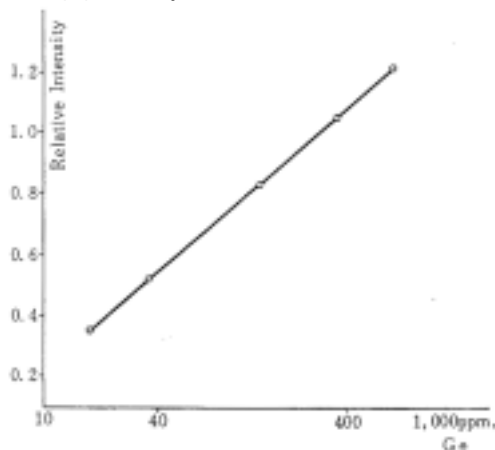


Fig. 4 - 1 Working curve

#### 4・8 結果及び考察

検量線は 20 ~ 700ppm のかなり広い範囲で直線となり, 定量範囲が広いためゲルマニウム含量の差が大きい試料に対しても, 濃縮あるいは希釈の必要がなく, 試料そのままで分析に供することができる。

ゲルマニウムを全く含まない褐炭の粉末にゲルマニウムとして 140ppm 及び 350ppm 程度になるよう調製した試料を用いて, 本法の再現精度を調べた結果を Table 4 - 2 に示す。再現性は良好で, 変動係数は 7 ~ 8% であった。

オーストラリア産の亜炭, 国産の亜炭, 褐炭, フライアッシュを試料として, ゲルマニウム含量を測定した結果を Table 4 - 3 に示す。表中, ポーラログラフ法<sup>78) ~ 80)</sup>で測定した値も併記した。

ポーラログラフ法の概要を次に記しておく。

乾燥試料 2g と混合融剤 (炭酸ナトリウムと炭酸カリウムの等量混合) 3g をニッケルのつぼにとり, 900 の電気炉内で約 2 時間加熱溶解し, 塩酸で中和したのち 7 規定塩酸酸性溶液とし, 蒸留して四塩化ゲ

Table 4 - 2 Reproducibility, Ge (ppm)

Taken	Found	Average	Diff.	C. V. (%)
347	345	310	+5	7
	325	390		
	360	400		
	350	340		
	355	345		
139	140	155	+2	8
	130	160		
	145	140		
	140	135		
	125	140		

Table 4 - 3 Analytical results, ppm

Sample	Present method	Polarographic
A - 1	45	44
A - 2	130	148
A - 3	500	420
A - 4	300	252
A - 5	150	45
B - 1	6	5
C - 1	30	19
C - 2	10	2

Sample A: Australian lignite, B: Russian lignite, C: Domestic brown coal

ルマニウムを留出させる。留出液の一定量にアンモニウム系支持電解質(1 規定の塩化アンモニウム, 0.5 規定のアンモニア水及び 0.05M の EDTA を含む。)を加え, オッシロポーラログラフ法でゲルマニウムの波高を測定する。

留出液をフェニルフルオロン比色法で定量する方法もある。一般に比色法のほうが精度は良好である。

本法は試料調製及び操作が簡便で, 分光写真器の操作に慣れた人なら誰にでもできる方法である。一方, ポーラログラフ法は試料調製が複雑であり, ポーラログラフ法がクリーンアナリシスとはいえない点などに問題がある。

本法は既報<sup>82)</sup>の分析方法を大幅に改良したもので, 操作法をより簡易化し, かつ精度を著しく向上させることができた。ゲルマニウムのような重要元素を多

多く含む垂炭が、将来の有力資源視されている折柄、本法のような迅速分析法は大いに活用されてしかるべきであろう。

## 第 5 章 ポリエステル中のアンチモンの定量

### 5.1 緒 言

可溶性アンチモン化合物を触媒に用いてポリエステルを製造する方法は ICI 社の特許であり、その製品にはアンチモンが残存する。特許公報<sup>83)</sup>によれば、通常アンチモンとして 500ppm を越えない量の触媒が使用される。

ポリエステルの繊維又はチップの中のアンチモンの定量法としてポーラログラフ法<sup>84)</sup>及び原子吸光度法<sup>85)</sup>があり、特に溶媒抽出法を併用する原子吸光度法が実用的だとされている。発光分光分析法の利用例は少なく、わずかに Chernova<sup>87)</sup> がテリレンのチップの中のアンチモンの定量に用いた例があるに過ぎない。Chernova は試料に二酸化けい素を添加して 400～450 で灰化し、この全量に対し 100 倍の添加剤・内標準物質混合物(酸化銅 1:黒鉛粉末 9)を加え、交流アークで励起し、アンチモンの 2879.9、銅の 2882.9 を分析線対とした。また、根本<sup>88)</sup> はポリプロピレン中のチタン、鉄、アルミニウムの同時定量に当り、試料を溶解することなく、試料に直接内標準物質(塩化パラジウム)、黒鉛粉末及び酸化ゲルマニウムを添加し、交流アーク(7A)で 50 秒露光し、変動係数 8～15%で迅速に定量が可能であるとしている。

筆者らはポリエステル(テトロン)繊維又はチップを発光分光分析法で定量するに当り、特に注意を払った点は試料調製法である。すなわち、アンチモンを揮散させないようにして試料を溶融し、均一な粉末試料を調製する方法の検討である。

### 5.2 装置及び試薬

装置は Table 2・3 とすべて同じである。

使用した試薬及び調製した標準試料は次のとおりである。

標準列ペースト：ポリエチレングリコール“1000” 50g、三酸化アンチモン 60mg、クロロホルム 100ml を三角フラスコにはかり取り、よく混合したのちロータリーエバポレーターを用いてクロロホルムを除く。こ

れをガラス容器に保存し、分析時に適宜ポリエチレングリコール“1000”で希釈する(両者の含量は必ず 100mg になるようにする。)

電極：日立カーボン製分光分析用黒鉛電極、6.2mm。試料側(陽極)の内径 4mm、深さ 4.5mm、対極(陰極)の頂角 90°。

乾板：Kodak SA-1(現像液：D-19、現像条件：20、4 分間、定着液：F-5)。

酸化亜鉛、塩化ナトリウムのほか検討実験に用いた試薬はすべて市販特級品で、発光分光分析的に不純物を含まないことを確かめた上で使用した。

黒鉛粉末：日立カーボン製、HSG-P<sub>2</sub>

### 5.3 試料の調製

試料中のアンチモンを揮散させることなく加熱、溶融し、粉末化し易い発光分光用試料をつくる方法を種々検討した。まず、ポリエステル繊維(チップについてもほぼ同じ処理方法である。)内標準物質、ポリエチレングリコール“1000”または標準列ペーストをむらなく混合するための溶剤について検討した。石油エーテル、エチルエーテル、アセトンはロータリーエバポレーターを用いて揮散させる際、気泡の発生が著しく、残留物の取出しが容易でなかった。クロロホルムは気泡が発生せず、容易に残留物を取り出すことができたので、溶剤にクロロホルムを用いることにした。

次に、取出したものを全部磁製のつぼに入れ、電気炉(実際は小型のるつぼ炉を用いた。)内で加熱する際の温度及び時間について検討した。Chernova<sup>87)</sup> はテリレンに二酸化けい素を加え、400～450 で長時間加熱して灰化してもアンチモンは全く揮散しなかったと述べているが、主成分が異なるから裏付にはならない。380～390 の電気炉内で 5～7 分間加熱すれば、るつぼ内のものは淡かっ色となり、冷後多孔質の非常に粉末化し易い状態になった。340～360 で 5～7 分間加熱すれば、るつぼ壁に粘りついて取出しが困難で、粉末にはならなかった。ポーラログラフ法<sup>84)</sup>によってアンチモン含量が 228ppm と決定された実際試料(テトロン繊維)を別々に 3 回、同一条件(380～390、5～7 分間)で処理したものを 5.7 に従って定量した結果、230、226 及び 232ppm であった。また添加実験(Table 5.2)の結果からも、上記の加熱条件ではアンチモンの揮散は起らないことがわかった。

#### 5・4 内標準物質及び分析線対

アンチモンの永存線として2598.062 と2877.965 があるが、実際試料(とくにチップ)中に混在するチタンの2877.436 の線が後者と近接して妨害するので、前者を分析線として選定した。この線の近くには妨害するものはない。

アンチモンと発光挙動が類似し、かつ実際試料には含まれない元素として亜鉛とすずを選び、酸化亜鉛及び酸化すず( )を内標準物質として検討した。すずの2594.423 の線はかなり量を少なくしても乾板上の黒さが濃すぎて分析線には不適当であることがわかった。この近くにはすずの適当なスペクトル線は見当らない。亜鉛の2582.487 ,2582.440 及び2608.640 ,2608.558

はそれぞれ二重線であるが分析線に適している。しかし、前者の二線の近くにチタンの2583.225 があり、バックグラウンドが高くなる傾向がある。

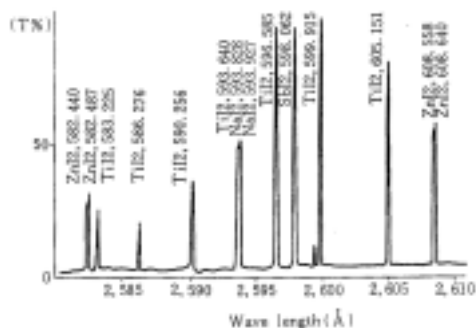
一方、後者の二線はバックグラウンドが低く、アンチモンの2598.662 のバックグラウンドとほぼ等しくなる。また後者の二線は完全には分離はできないが、先端が二つに分れる。そのうち鋭いほう、すなわち2608.640 を分析線として選定することにした。

分析線対の近辺のスペクトル線パターンを Fig. 5.1 に示す。アンチモン及びチタンは実際試料に含まれており、亜鉛及びナトリウムは添加されたものである。

アンチモンと亜鉛のスペクトル線強度・時間曲線の一例を Fig. 5・2 に示す。

#### 5・5 添加物の検討

添加物質として次の化合物について検討した。塩化



## 5・7 分析方法

以上の検討実験の結果、次の分析方法を確立した。

アンチモンを含まないポリエステル繊維 500mg を三角フラスコにはかり取り、酸化亜鉛 50mg、標準列ベースト(x)g、ポリエチレングリコール“1000”(100-x)g、クロロホルム 50ml を加え、よく振り混ぜたのちロータリーエバポレーターを用いてクロロホルムを除く。105 の乾燥器内で約 20 分間乾燥したのち、全量を磁製のつぼに移し入れ、あらかじめ 380~390 に加熱した電気炉内に 5~7 分間入れる。ややかつ色を帯びた内容物をプラスチック製バイアルに入れ、添加物質(黒鉛粉末 1 部に対し塩化ナトリウム 1 部を混合したもの)を内容物の全量に対して 1 対 1 の重量比で加え、プラスチックボールを入れてミキサーミルで 30 分間振とうする。

実際試料のポリエステル繊維(またはチップ) 500 mg を三角フラスコにはかり取り、酸化亜鉛 50mg、ポリエチレングリコール“1000”100g、クロロホルム 50ml を加え、以下上記の操作を行って発光分光用試料粉末をつくる。

Table 5・1 に発光条件及び分光器による測定条件を示す。乾板の現像処理は 2・7 に同じ。乾板上の分析線対をマイクロトメーターで黒度として記録し、JIS<sup>57)</sup> 方法により相対強度比に変換する。その際、バックグラウンドの補正を行う。このようにして得た相対強度比を片面対数グラフのたて軸に、それに対応する濃度(ppm)を横軸(対数側)にとり、検量線を描く(Fig. 5・3)。検量線から実際試料中のアンチモン濃度を読みとる。分析値は 3 点の平均値とする。

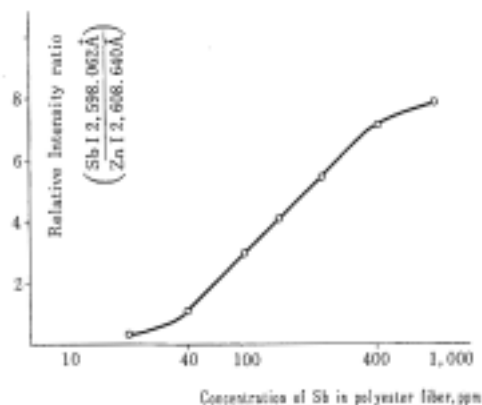


Fig. 5・3 Working curve

Table 5・1 Experimental conditions

Source conditions	Excitation source	: de arc
	Current	: 15A
	Pre-burning time	: 0 sec
Spectrographic conditions	Analytical gas	: 3mm
	Slit width	: 20μ
	Step filter	: 4, 20, 100%
	Atmosphere	: air

## 5・8 結果及び考察

検量線は 40~400ppm のアンチモン濃度範囲でほぼ直線となり、500ppm を越えると傾斜が緩やかになる。

実際試料に含まれるアンチモンはこの検量線で十分カバーできる。

アンチモンを全く含まないポリエステル繊維にアンチモンとして 200ppm 程度添加して調製した試料を用いて、本法の再現精度を調べた結果を Table 5・2 に示す。再現性は良好で、変動係数は 4 ないし 7%であった。

Table 5・2 Recovery

Taken, Sb ppm	Found, Sb ppm							av.	C.V. %
170	160	190	175	160	160	170	169	169	6.5
190	190	170	200	185	185	192	189	189	3.9
200	200	195	225	225	195	205	206	206	7.2
220	215	225	230	205	230		219	219	4.4

アンチモン化合物を触媒として合成されたポリエステル繊維及びポリエステルチップの中に含まれるアンチモンの濃度を本法及びポーラログラフ法で測定した結果を Table 5・3 に示す。本法とポーラログラフ法で得た値はよい一致を示した。ポーラログラフ法は藤永<sup>84)</sup>の方法に若干改良を加えて次のように行った。

試料をオルトクロロフェノールに溶かし、ベンゼン及び塩酸を加え、アンチモンを塩酸で抽出したのち直流ポーラログラフをとる。

Table 5・3 Analytical results of practical samples

Sample	Present method Sb, ppm	Polarographic Sb, ppm
1	240	232
2	226	228
3	230	228

Each value is the mean value of 3 trials.

Sample 1: Polyester chip imported, 2: Polyester fiber imported, 3: Polyester fiber domestic



本法は試料調製が比較的容易であるが、ポーラログラフ法の試料調製は複雑で、かなりの熟練を要する。

原子吸光光度法の場合にも試料調製はポーラログラフ法に似て複雑である。再現精度はポーラログラフ法、原子吸光光度法は変動係数として2ないし3%で、この点では本法は劣る。しかし、アンチモン含量によって特許製品であるか否かを鑑別する目的では本法は他法より迅速性において優り、また製品管理のための分析に利用すれば極めて能率的であると考えられる。もし必要であれば、共存するチタンを同時に定量することも可能である。

本稿は既報<sup>109)</sup>の分析法に改良を加えたものである。

## 第6章 りん銅中のりんの定量

### 6・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。りんが存在すると銅の引張強度が増し、ロール圧延性がよくなり、硬度を増し、さらに電気と熱の伝導性が低下し、軟化点を下げる。これらの特性を利用して、展伸材、鋳物材及びろう材として広く利用されている。JISにはりん銅塊(H 2501)、りん青銅鋳物(H 2244)、りん銅ろう(Z 3264)の規格がそれぞれ定めてあり、ASTMの規格もほぼ同じである。関税率上問題になるのは、りん銅のうちりんの含量8%前後のものである。

りん銅、りん青銅及びりん銅ろう中のりんの定量法はJISにそれぞれ定められており、<sup>89), -91)</sup>容量分析法または吸光光度法が採用されている。これらは正確な方法であるけれども、操作に熟練を要し、所要時間も短くない。機器を用いる迅速定量の試みは多数発表されている。道野ら<sup>92)</sup>はりん青銅中のりん( $P_2O_5$ として約0.2%)を過塩素酸で処理し、りん酸ビスマスとして沈殿させ、その沈殿を硝酸に溶かして、ビスマスをポーラログラフ法で定量し、間接的にりんを定量した。ビスマスは原子吸光光度法で定量することもでき、ビスマスの代りにモリブデンを用いてもよいといわれる。発光分光分析法の利用は比較的少ないが、鹿島ら<sup>93)</sup>はりん青銅中のりん、鉛及び鉄の同時定量を試みている。分析線対としてりんの2535.65, 銅2441.637を選び、予備放電5秒、露光10~30秒で直流アーク放電を行っている。りんの2535.65の線は

強度が最大であるが、鉄の2535.604の線と重なり、大きな妨害となる。分解能のよい分光器でもこの二線を分離することはむづかしい。

Ahrensら<sup>4)</sup>はりんの2553.28の線を分析線に選び、テルルまたはコバルトを内標準にすることを奨めている。著者はりんの永存線(四線存在する。)のうちどれが分析線として適当か、また内標準元素には何がよいかを検討し、併せて他の諸条件も詳しく検討した結果、ルーチンワークに最も適した分析法を考案したので、その詳細を以下に述べる。

### 6・2 装置及び試薬

装置はTable 2・3のとおりである。

用いた試薬はすべて市販特級品で、あらかじめ200メッシュに粒度をそろえた。分光分析的にりんを検出しないことを確めたが、再結晶などの精製はあえて行わなかった。検討実験に用いた主なものは、酸化銅、りん酸二水素カリウム、重クロム酸カリウム、酸化ジルコニウム、ふっ化バリウム、ふっ化ナトリウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、炭酸カルシウムなどである。黒鉛粉末は日立カーボン製HSG-P<sub>2</sub>を用いた。

標準試料としてNBSのりん銅粉末(リン含量15.0%, 鉄0.1%)を、検討実験用試料として輸入のりん銅(化学分析でりん含量12.8%, 鉄含量0.1%)を実験に供した。

### 6・3 試料の調製

検量線作成用の標準試料は次のように調製する。酸化銅とりん酸二水素カリウムを計算量ずつはかり取り、りんの1%から40%までの標準品をつくる。よく混合したそれらの標準品からそれぞれ2gずつビーカーにはかり取り、硝酸(1+1)を少量加えて溶かす。水で100ml定容とし、これから25mlとって磁製皿に入れ、静かに加熱して乾固近くまで蒸発し、400に設定した電気炉で30分間加熱して乾燥粉末とする。

実際試料は2.0gはかり取り、硝酸(1+1)に溶かし、上に述べたように処理して乾燥粉末とする。

### 6・4 内標準物質及び分析線対の検討

りん銅のマトリックスである銅を内標準元素にすることが常識的であるが、りんの分析線付近に適当な銅

のスペクトル線はなく、2400 台に二本あるに過ぎない。しかもこの二本の線は強度が大で、りん.analysis 線の強度と釣合いがわるい。また、100 以上も離れた線を分析線対にすることはあまり好ましいことではない。これらの理由から銅を内標準にすることを諦め、適当な内標準物質を探し、それを添加する方針に切換えた。

りんの分析線近くにあつて、りんの線とは重ならず、しかも適当な強度のスペクトル線を出す元素を MIT の波長表で探した結果、クロムとジルコニウムがよいことがわかった。後述のスペクトル線強度・時間曲線から、りんに対する追従性はジルコニウムよりもクロムのほうが遥かによいことがわかったので、内標準元素にはクロムを選び、内標準物質に重クロム酸カリウムを用いることにした。

前述のように、りんの永存線のうち 2535.65 の線は強度は十分であるが、鉄の線と重なるため用いることはできない。また 2553.28 及び 2554.93 の線の極く近くに鉄のかなり強い線があり、妨害する。実際試料には鉄が 0.05 ~ 0.15% 含まれているため無視できない。りんの 2534.01 の近くにも鉄の線はあるが、強度はよわく、しかも 0.2 以上離れているため、分解能のよい分光器を用いれば完全に分離することができ、鉄の線は妨害にならない。クロムの線で分析線として適当なものは、イオン線ではあるが 2534.336 である。

MIT の波長表によれば、鉄の 2534.416 の線があるが、実際には強度が非常に弱く全く妨害にならないことがわかった。従つて分析線対として、りんの 2534.01、クロムの 2534.336 を選定した。添加量はりんを 10% 程度含む試料粉末 1 部に対し、0.4 部とした場合、りん及びクロムの分析線対の黒度比が 1 近くになる。

#### 6・5 添加剤の検討

添加剤として、ふっ化ナトリウムなど 9 種の化合物を検討した。すなわち、これらの化合物と黒鉛粉末を試料粉末(内標準物質を含む。)に種々の混合比で混合し、直流アーク放電中のアーク焰の安定性、試料粉末の飛散の程度、乾板上のバックグラウンド、目的元素のスペクトル線の S/N 値を検討した。その結果、ふっ化バリウムまたはふっ化ナトリウムと黒鉛粉末を試料粉末 1 部に対してそれぞれ 1 部及び 2 部添加した場合に最も好結果が得られることがわかった(Table

6・1 及び 6・2)。ふっ化物の添加によってバックグラウンドが低く抑えられ、従つて S/N 値が大となる理由は、電極間温度を一定に保つ作用だけでなく、おそらくアーク放電中に銅、クロム、りん及び炭素が合金を生成するの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ため、長時間にわたり安定した発光をするのであろう。

ふっ化物としてふっ化バリウムを選び、試料粉末(内標準物質を含む。)1 部に対し、ふっ化バリウム 1 部、黒鉛粉末 2 部の混合比とすることに決めた。

Table 6・1 Examination of spectro additives

Additive compound	Stability of arc	Stability of sample	BG	S/N*
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

\*S/N values of the spectral lines(J<sub>BG</sub>/J<sub>A</sub>), PI2534.01

\*\*overflow, G:good, B:bad, W:Worse, BG:Background

Table 6・2 Effect of mixture rate of BaF<sub>2</sub> & Graphite

BaF <sub>2</sub> : Graphite	Stability of arc	Stability of sample	Back-ground	S/N*
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>BC</sub>/J<sub>A</sub>), PI2534.01

G:good

#### 6・6 発光条件の検討

りんを 10% 程度含む試料粉末に重クロム酸カリウム及び添加剤を上述の混合比で加えたものについて、スペクトル線強度・時間曲線を描いた、すなわち、ムービングプレート法により 5 秒ごとの分析線対の発光挙動をしらべた。重クロム酸カリウムの代りに酸化ジルコニウムを内標準物質に使った場合も併せ行つた。電流値を 10, 15, 20, 25A に変えて励起したもののうち、20A の場合アーク焰の状態、試料粉末の飛散状況なども良好であった。Fig. 6・1 に 20A で励起した場合の I・t 曲線を示す。クロムにくらべてジルコニウムは

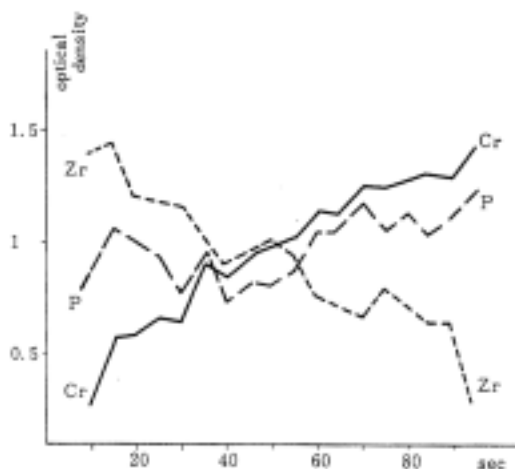


Fig. 6・1 Spectral intensity - time curves

P:2534.01 , Cr:2534.336 , Zr 2554.31

んに対する追従性が著しくわるいことがわかる。I・t 曲線その他の検討の結果、次のように発光条件を決定した(Table 6・3)。

電極の形状は Fig. 6・2 に示す。

#### 6・7 分析方法

以上の検討実験の結果、次の分析方法を確立した。

6・4 操作に従い検量線作成用及び実際試料の調製粉末をつくり、それぞれをプラスチック製バイアルに移し入れる(粉末の重量は各 0.5g)。各バイアルに順次、重クロム酸カリウム 0.2g、ふっ化バリウム 0.7g、黒鉛粉末 1.4g を加え、プラスチックボールを入れ、ミキサーミルで 30 分間振とうする。各試料粉末を黒鉛電極(陽極側)にタッピング法で詰める(50mg 程度)。6・6 に従い発光操作を行う。一試料について三点づつ分析に供する。分析方法のスキムを Fig. 6・3 に示す。

Table 6・3 Experimental conditions

Source conditions	Excitation source	dc arc
	Current	20 A
	Pre-burning time	50 sec
Spectrographic conditions	Analytical gap	3 mm
	Exposure time	10 sec
	Slit width	16 $\mu$
	Step filter	4, 20, 100 %
	Atmosphere	air

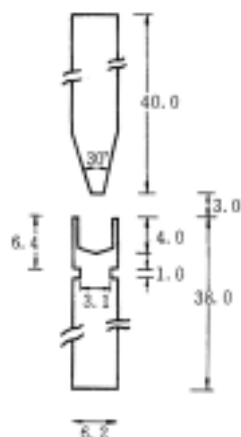


Fig. 6・2 Graphite electrodes(mm)

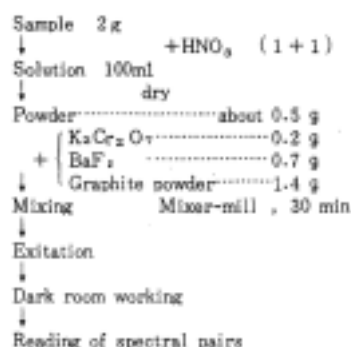


Fig. 6・3 Scheme of analysis

乾板の現像処理は 2・7 同。乾板上の分析線対の黒度をマイクロトメーターで記録し、JIS<sup>57)</sup>の方法により相対強度比に変換する。その際、バックグラウンドの補正を行う。標準試料列について得られた相対強度比を片面对数グラフのたて軸上に、それらに対応するりん(%)の濃度を横軸(対数側)にプロットして検量線を描く。その一例を Fig. 6・4 に示す。実際試料中のりん濃度を検量線から読みとり、三点の平均値を分析値とする。

#### 6・8 結果及び考察

検量線は 2~40%の範囲で直線となり、かなり高濃度のりんにも適用できる。関税率上問題となる 8%前後の濃度は十分カバーできる。

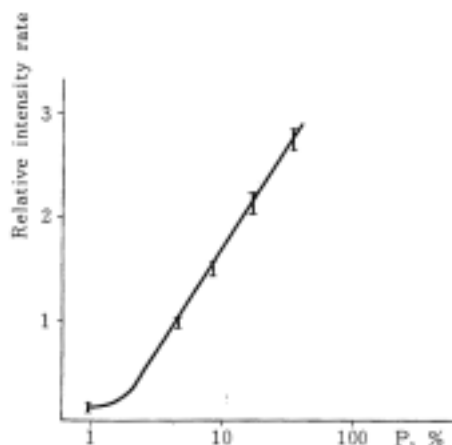


Fig. 6-4 Working curve

Spectral pair :  $\frac{P\ 2534.01\ \text{\AA}}{Cr2534.336\ \text{\AA}}$

NBC の標準試料(りん含量 15%)を用い、再現精度をしらべた結果を Table 6-4 に、合成試料(りん 1~40% のもの五点)を用いて正確さを調べた結果を、Table 6-5 に示す。変動係数は 3.6% で良好な結果が得られ、正確さも 10% 程度のりん含量に対して優れていることがわかった。

Table 6-4 Recovery

Sample	P, %	Average	C. v (%)
NBS, P : 15.0%	146 15.2 14.8	14.6	3.6
	14.8 14.5 13.5		

Table 6-5 Accuracy

Taken, P %	Found, * P %	Diff.
0.9	0.9	0
4.5	4.5	0
9.2	9.2	0
18.5	20.1	+1.6
37.8	38.0	+0.2

\*Each value is average of 10 trials.

また実際試料(輸入品、化学分析で得たりん含量は 12.8%)を 6 回くりかえし分析した平均値は 12.5% であり、ルーチンワークに利用し得ることがわかった。

普通、発光分光分析法で定量可能な濃度範囲は、せいぜい数%以下のものに限られると信じられていたが、りんのように分析線の強度がそれほど強くないものは、

かなり高濃度であっても定量が可能である。試料調製の際、希釈あるいは分取して濃度を調節することはもちろん必要である。

本法は比較的簡単な試料調製及び操作法でかなり精密な分析が可能であるので、りん銅、りん青銅及びりん銅ろうなどに含まれるりんの迅速定量法として、ルーチンワークにまたは管理分析に利用できる。本稿は既報<sup>94)</sup>の分析方法を大幅に改良したものである。

## 第 7 章 亜鉛ドロス中の鉄、アルミニウム及び鉛の同時定量

### 7-1 緒言

亜鉛ドロスとは熔融亜鉛めっき工程において、めっき槽内に生じ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。亜鉛ドロスの組成の例を Table 7-1 に示す。主な共存金属は鉄、アルミニウム及び鉛である。これらの共存金属を同時に迅速に定量する目的で粉末直流アークによる発光分光分析法(写真測光法)を検討した。

Table 7-1 Typical component of Zinc dross, (%)

Element	Domestic dross	Imported dross
Zn	90~97	90 ~97
Fe	1.8~4.3	1.4 ~2.2
Al	~5.8	0.4 ~0.7
Pb	~3.0	1.0 ~2.0
Cd	0.01~0.03	0.05~0.1
Sn	~0.5	0.04~0.05
Cu	~0.1	0.05~0.07

亜鉛の硝酸塩、塩酸塩は吸湿性が非常に大きいので、そのままではアーク点火と円滑な放電発光がむづかしく、再現性をわるくする。JIS<sup>95)</sup>では目下のところ、適当な主成分分離法または塩粉末アーク発光法はなく、電解分離または化学的分離いずれによっても主成分である亜鉛と同時に不純物金属の一部が分離されるおそれがある、としている。ASTM<sup>96)</sup>では溶液を電極に浸して乾燥したのち、直流アーク放電する方法を採用している。別に、硝酸塩を 400 で処理し酸化亜鉛としたのち、希釈剤を添加して直流アーク放電を行う方法を参考法として提示している。400 で加熱すれば吸湿性のない粉末をつくることはできるが、不純物のなかには逃げるものがでるおそれがある。筆者らは比

較的低い温度で処理して吸湿性のない粉末をつくるため検討を行った。すなわち硝酸塩を吸湿性のない修酸塩に変え、分光用試料とした。

亜鉛ドロスの中の亜鉛含量を定量するにはキレート滴定法<sup>96)</sup>が最適であるが、その際不純物の量を知っておれば、マスキング剤の添加などの操作を正しく行うことができる。発光分光分析法で不純物のおおよその量を知ることは、その後の分析操作を容易にする。

Gabler<sup>97)</sup>らは高純度亜鉛中のアルミニウム、鉄、鉛その他の金属不純物の定量に粉末直流アーク法(電流値 15A)を利用し、各金属について 1~1000ppm の定量が可能だとしている。

## 7・2 装置及び試薬

装置は Table 2・3 のとおりである。

検討実験及び検量線作成用の金属標準溶液は、鉄、アルミニウム及び亜鉛はそれぞれの純金属を酸に溶かして調製し、鉛は硝酸鉛を溶かして調製した。それぞれキレート滴定法で金属の含有率を求めた。実験に供した試薬はすべて市販特級品で、特に再精製は行わなかった。実際試料として国産 2 種、輸入品 3 種を用いた。

## 7・3 乾燥試料粉末の調製

金属亜鉛 0.5g を硝酸(1+2)約 20ml で溶かし、加熱して窒素酸化物をできるだけ揮散させ、冷却後、飽和修酸アンモニウム溶液 10ml とアンモニア水 5ml を加え、砂皿上で乾固近くまで加熱する。さらに乾燥器(200 )内で 30 分間乾燥する。このようにして得た粉末は、室内に長く放置しても全く吸湿しない。この粉末の赤外吸収スペクトル及び X 線回折パターンをしらべると、無水修酸亜鉛の結晶であることがわかった。

この乾燥粉末をつくる過程で、各金属の量に変化があるか否かをしらべるため、各金属の標準溶液の混合物について上記操作の前後の含量変化を測定した。鉄、鉛、亜鉛は原子吸光光度法で、アルミニウムはキレート滴定法で定量した。その結果、上記操作によって各金属の含量に変化のないことを確かめることができた。

## 7・4 内標準及び添加物

最大マトリックスである亜鉛を内標準にすることにした。もともと亜鉛は発光過程で蒸発が早く、内標準

には適しないといわれる。しかし、添加物によっては亜鉛の蒸発をひきのばし、内標準として利用できる。

添加物として黒鉛粉末だけの場合には、発光過程でアーク焰の安定がよくなく、試料の飛散も大きい。黒鉛粉末に次の化合物を混合し、検討した。ふっ化ナトリウム、ふっ化バリウム、塩化ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム。その結果、ふっ化ナトリウムが最適であることがわかった。混合割合は乾燥試料粉末 1 部に対しふっ化ナトリウム 1 部、黒鉛粉末 2 部とすることに決めた。

## 7・5 分析線対の検討

亜鉛のスペクトル線には鮮明でないものが多いが、比較的シャープなものとして 2712.49 の線を内標準線に選んだ。その理由は、この線の付近に目的元素のスペクトル線が存在し、しかもそれらとの相性がよいからである。すなわち、鉄の 2788.105 , アルミニウムの 2660.39 及び鉄の 2873.32 である。これらの線はいずれもシャープで、妨害線の影響がほとんどない。

## 7・6 発光条件の検討

亜鉛をベースとし、鉄、アルミニウム及び鉛をそれぞれ 0.5% 含む乾燥粉末を用い、ムービングプレート法で各金属の分析線の強度(この場合は黒度)と時間の関係を描いた。励起電流 10, 15, 20 及び 25A について、それぞれ検討した結果、10A が適当であった。

Fig. 7・1 に 10A 励起電流で放電して得た強度・時

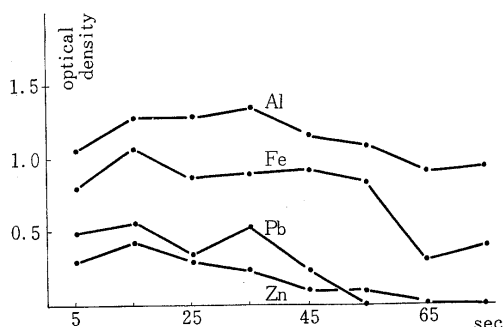


Fig. 7・1 I - t curves

間曲線の例を示す。露光は 10 秒間隔とし、5 秒間シャッターを閉じ、その間にプレートを移動した。この曲線ならびに他の検討事項を参考にして、次の発光条件を選定した。

Table 7・2 Experimental conditions

Source conditions	Excitation Source	dc arc
	Current	10A
	Pre-burning time	0 sec
Spectrographic conditions	Analytical gap	4 mm
	Exposure time	30 sec
	Slit width	20 $\mu$
	Step filter	4,20, 100%
	Atmosphere	air
	Electrodes	C. f. Fig. 6・2

### 7・7 分析方法

検量線作成用試料は亜鉛 0.5g を溶かし、これに鉄、アルミニウム及び鉛の標準溶液を加え、7・3 の操作により乾燥粉末をつくる。実際試料はその 0.5g を 7・3 の操作により乾燥粉末とする。それぞれ全量をプラスチック製バイアルに入れ、その量 1 部に対しふ化ナトリウム 1 部及び黒鉛粉末 2 部を加え、プラスチックボールを入れて、ミキサーミルで振とうする。これらの混合粉末を黒鉛電極(陽極)のクレーターにタッピング法で詰め(約 50mg)、黒鉛電極を対極として、7・2 の要領で発光スペクトルを撮影する。一試料につき少なくとも三点を試験に供する。

プレートの現像処理は 2・7 に同じ。プレート上の分析線対の黒度をマイクロホトメーターで測定し、JIS<sup>57)</sup>の方法により相対強度比に変換する。その際、バックグラウンドの補正も行う。標準試料列について得られた相対強度比を片面对数グラフのたて軸上に、それらに対応する目的元素の濃度(%)を横軸(対数側)にプロットして検量線を描く。その例を Fig. 7・2 に示す。実際試料中の鉄、アルミニウム及び鉛の各濃度を検量線から読みとり、それぞれ少なくとも三点の平均値を分析値とする。

### 7・8 結果及び考察

鉄、アルミニウム及び鉛の各検量線は、それぞれかなり広範囲にわたって直線を保ち、アルミニウム及び鉛は 0.02 ~ 2.0%、鉄は 0.05 ~ 1.0% の範囲で定量可能である。実際試料中に含まれる目的金属が上記の範囲を超える場合には、試料溶液を標準亜鉛溶液で希釈し

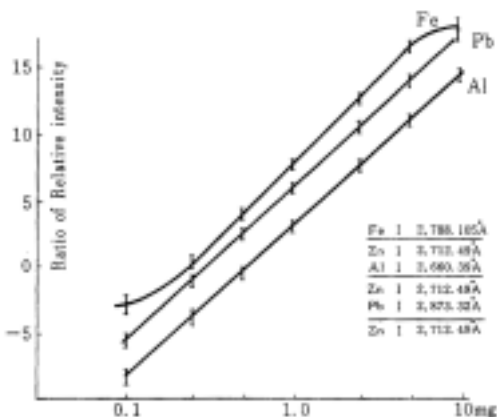


Fig. 7・2 Analytical curves

て分析に供する。

実際試料 5 種について分析した結果を Table 7 に示す。本法と他の方法(鉄及び鉛は原子吸光光度法、アルミニウムは容量法)により得られた結果はよい一致を示した。また、同一試料について 10 回の繰返し精度を求めた。その結果は Table 7・4 に示すように変動係数で 10% 以内におさまった。

本法は亜鉛ドロス中の鉄、アルミニウム及び鉛を迅速に定量する目的で検討されたものである。亜鉛地金、

Table 7・3 Analytical results of iron, aluminum and lead in Zinc dross

Sample No.	Es	Fe, % AA	ES	Al, % CA	ES	Pb, % AA
1	1.40	1.61	0.67	0.76	0.08	0.10
2	1.98	2.20	0.02	0.02	0.70	0.70
3	1.59	1.65	2.35	2.50	0.21	0.24
4	3.55*	2.98	0.04	0.05	1.33	1.40
5	2.12*	1.97	2.16*	2.22	0.09	0.10

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

ES: Present method, AA: Atomic absorption spectrophotometry, CA: Chemical analysis(volumetric), \*Mean value of 10 trials

Table 7・4 Repeatability

Fe, %	Al, %	Pb, %
2.25 1.95	2.20 2.42	0.10 0.10
2.25 2.20	2.02 2.02	0.10 0.10
2.40 2.05	1.98 2.47	0.10 0.09
1.90 2.30	2.47 2.27	0.00 0.09
2.20 1.95	1.93 2.17	0.08 0.08
Mean value 2.12	2.155	0.091
C. V. 2.97	8.75	9.32

C.V.: Coefficient of variation(%)



Table 8・2 Reagents and samples

Reagents
Standard base powder: Mixture of PbO, Silica sand, dehydrated Borax, SnO <sub>2</sub> , Kaolin or Petalite
Inner standard compds.: V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , K <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CaO, SnO <sub>2</sub>
Spectral buffers: NaF, BaF <sub>2</sub> , NaCl, NaNO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CaF <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> , KCl, KNO <sub>3</sub> , Graphite powder: Hitachi HSG-P 2
Samples
Nine products: products of Joseph Emery, Morison Mayer, Blythe and Harshaw (UK)

常に困難である。マトリックスの複雑なものから、あらかじめ目的成分を抽出するのが常道とされる。しかし、前処理に時間をかけることは発光分光法の長所をそこなうことになる。筆者は Duffendack ら<sup>102)</sup>の標準添加法, Nachtrieb ら<sup>103)</sup>の改良法をセラミックカラー中の金の定量に応用してみた(内標準としてクロムを用いた。)が、再現性が極めてわるく、とうていルーチンワークに利用できないことがわかった。<sup>104)</sup>筆者はセラミックカラーの彩色素材と類似の組成のものを混合調製し、これをベースとして金、銀を添加し、検量線作成用の標準試料列をつくることを考案した。このベースは多くの輸入サンプルの組成に近似したものであることが望ましい。種々検討の結果、Table 8・3 に示すような組成のものをベースとした。これらをミキサーミルで混合し、600 の電気炉内で約 1 時間加熱したのち、粉碎して粉末とする。

#### 8・4 内標準物質及び分析線対

内標準物質として、始め酸化ジルコニウム、重クロム酸カリウムなどを検討したが、いずれも金及び銀を同時に満足する分析線は得られなかった。また、ジルコニウムとクロムはセラミックカラー中に含まれるこ

Table 8・3 Preparation of Standard base powder

PbO	2.0g	20%
Dehydrated borax	1.8	18
Kaolin	4.0	40
SnO <sub>2</sub>	0.2	2
Silica sand	2.0	20
	10.0g	100%

→mix (Mixer mill, 30sec)  
→heat (in Electric furnace, about 600℃)  
→crush →powder (Mixer mill)

とがあるため内標準には不向とされた。

金の分析線は 2675.95 , 銀の分析線は 3280.683 と決め、両線の近くに適当なスペクトル線を有する元素をスペクトル表から探索した結果、バナジウムが最適であることがわかった。Table 8・4 にみるごとく、付

Table 8・4 Analytical line pairs and interfering lines( )

Elements	Wave-length	Intensity	Excitation Potential (eV)
Au	[ 2675.95	250R	4.63
V	[ 2675.973	6	-
V	[ 2675.761	12	-
V	[ 2661.423	100	4.72
Sn	2661.248	100	4.86
Ag	[ 3280.683	2000R	3.78
Mn	3280.756	60	5.91
Cu	3280.685	10	-
V	3279.845	20	-
Pb	[ 3279.85	(100)	-
V	[ 3202.381	100R	5.91

近に妨害する元素のスペクトル線がなく、分析線の励起ポテンシャル(Ve)に近いバナジウムの線が存在する。よって五酸化バナジウムを内標準物質に選定した。

分析線対は次のとおりである。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Au } 2675.95 \text{ \AA } (250\text{R}) \\ \text{V } 2661.423 \text{ \AA } (100) \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Ag } 3280.683 \text{ \AA } (2000\text{R}) \\ \text{V } 3202.381 \text{ \AA } (100\text{R}) \end{array} \right\}$$

これらの分析線対の近傍のスペクトル線を Fig. 8・2 及び Fig. 8・3 に示す。Fig. 8・2 において、金の分析線対と重なるバナジウムの弱い線が存在するが、後述の予備放電を十分にとることにより、その妨害は除きうる。

#### 8・5 添加剤の検討

添加剤として硝酸ナトリウムなど 9 種類の化合物を検討した。試料粉末(8・3 の要領でつくったベースに金及び銀をそれぞれ 0.1% 及び 1% になるよう添加したもの)、検討対象の化合物、黒鉛粉末を種々の混合割合で混合したものにつき、アーク放電中の焰の状態、試料飛散の程度などを肉眼でしらべた結果、上記の順序で 1 : 1 : 2 の重量比がよく、電流値は金は 15A、銀は 0A が適当であることがわかった。アルゴンガスの通気量を 1 分当り 1l とし、各化合物の添加の効果をしらべた結果を Table 8・5 に示す。これにより、



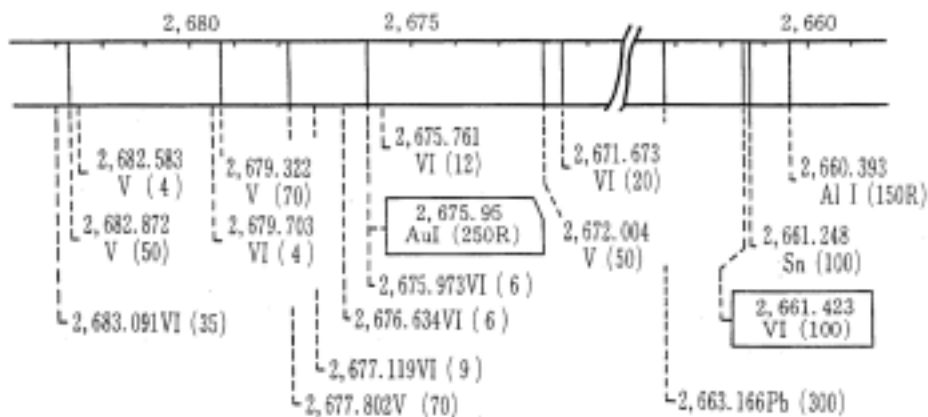


Fig 8・2 Analytical line pairs( ), Au/V

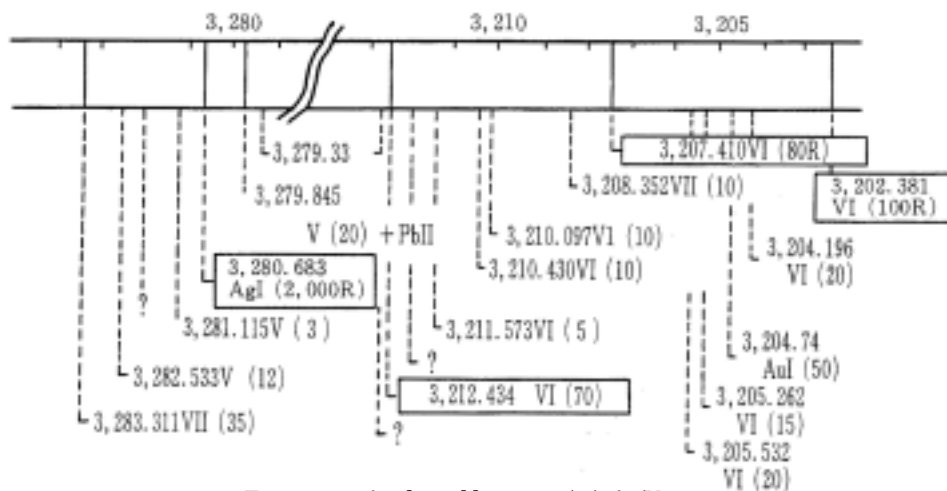


Fig 8・3 Analytical line pairs( ), Ag/V

Table 8・5 Examination of spectral buffers

Comps. +graphite (1+2)	Condition of flame	Condition of sample	S/N values*	
			As 2675Å	Ag 3280Å
no additive	W	W	ND	ND
graphite only	W	W	ND	ND
NaNO <sub>3</sub>	W	G	6.0	3.0
KNO <sub>3</sub>	W	G	6.7	2.7
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	B	B	6.4	2.5
CaCO <sub>3</sub>	B	B	7.0	2.6
BaF <sub>2</sub>	G	G	14.5	8.1
NaF	G	G	17.2	7.4
CaF <sub>2</sub>	G	G	14.0	8.9
NaCl	G	G	19.2	7.2
KCl	G	G	19.4	7.9

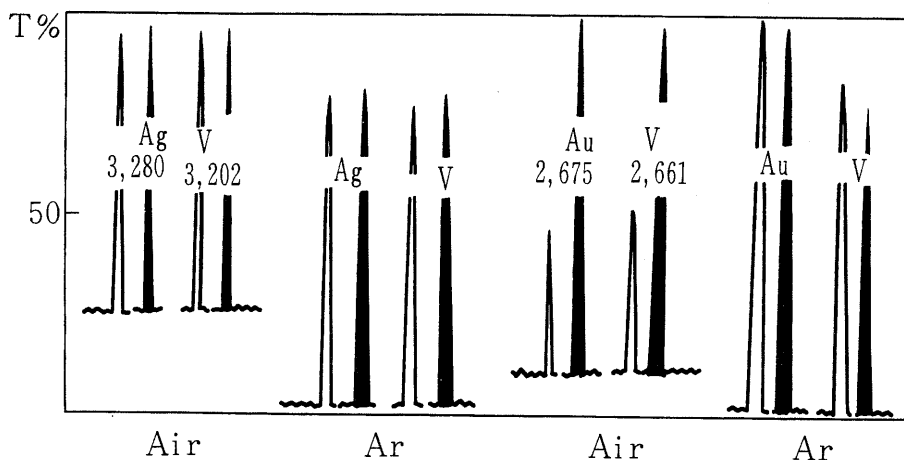
\* J<sub>500</sub>/J<sub>50</sub>, As: 0.1%, Ag: 1.0%

G: good, B: bad, W: worse

添加剤として食塩を選定した。

## 8・6 妨害元素とアルゴンガスの効果

シリカが共存すると金のスペクトル線は弱くなる。従来はシリカをふっ化水素酸で処理して揮散させ、その影響を除く前処理を必要とした。アルゴンガスを通電すると、シリカの影響を完全に除きうることがわかった。Fig. 8・4 にみるごとく、アルゴンガスの通気によって、バックグラウンドが低くなり、目的元素の強度を著しく強くする。この傾向はアルゴンガスの通気量を増せば一層顕著となる。Strasheim ら<sup>105)</sup>は鉍石中の金の定量の際、アルゴンと酸素の1:1混合体を使用してよい結果を得ている。酸素の混合を大角<sup>106)</sup>も奨めているが、今回の実験では、アルゴンのみの通気(1l/min)とした。



8・4 Influence of SiO<sub>2</sub> and effect of ventirating gas  
: without SiO<sub>2</sub>, Ar : 1liter/min, Au : 0.1%, Ag:1.0%

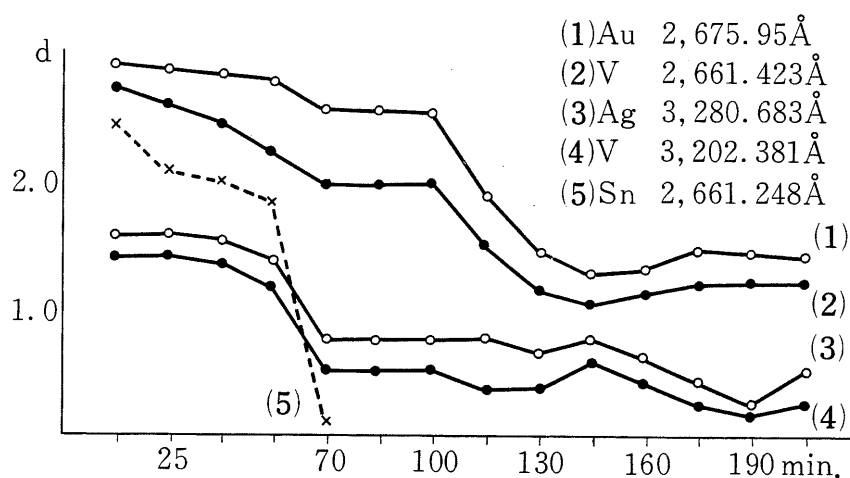


Fig. 8・5 Intensity - discharging time curves

#### 8・7 スペクトル線強度・時間曲線

ムービングプレート法でI-t曲線を描いた(Fig.8・5)。試料は8・6の検討に用いたものと同じで、電流値は金10A, 銀15Aとし、3段フィルターの20%透過で金を、4%透過で銀をそれぞれ測定した。金とバナジウム、銀とバナジウムの各分析線対比は追従性が良好である。

バナジウムの2661 近くにあるすずのスペクトル線(2661.248)は70秒で完全に消滅する。これは15Aで放電すると50秒以内に消滅する。

#### 8・8 その他の検討事項

電極孔の深さはやや深いめ(4.5mm)とし、対極の黒鉛電極の先端頂角を30°とした。電極孔が浅いと試料粉末の飛散が起り、予備放電後の銀のスペクトル線強度を弱くする。黒鉛電極(陰極側)の頂角90°, 60°の場合にはアーク放電中の焰の安定性が若干おちる。電極間隙は3mmが適当で、スリット幅は18μが適当であった。

## 8・9 発光条件及び測光条件

以上の検討の結果、発光及び測光の各条件を Table 8・6 のように決定した。

Table 8・6 Experimental conditions

Source condition	Exciting source : DC arc Current : 15 amp (Au), 10 amp (Ag) Preburning time : 60 sec (Au), 20 sec (Ag)
Spectrographic condition	Analytical gap : 3 mm Exposure time : 30 sec (Au), 10 sec (Ag) Slit width : 18 $\mu$ Step filter : 3 steps (4, 20, and 100%)
Microphotometer condition	Scanning speed : 0.5 mm/min. Chart speed : 20 mm/min. Log converter : 0-1, 0-2 or 1-2

Table 8・7 Scheme of determination of Au and Ag in ceramic colors

Sample (or Standard base pdr.)	10g	} mixing (Mixer mill 30 min.)
Graphite	2.0g	
NaCl	1.0g	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5g	
→	Emission (Plane Grating Spectrograph)	
→	Measurement (Microphotometer)	

## 8・10 分析方法

試料調製及び分析のスキームを Table 8・7 に示す。

8・3 で調製した標準試料列に黒鉛粉末、食塩、五酸化バナジウムを規定の混合比で混合し、これを電極のクレータに約 50mg をタッピング法で詰め、Table 8・6 の条件で発光及び測光を行う。金と銀はそれぞれ別に露光する点に工夫がある。すなわち、60 秒の予備放電後、金を狙って 30 秒間露光し、シャッターを閉じてプレートを移動し、20 秒間シャッターを閉じたままにしておき、(銀の予備放電は合計 110 秒となる。)シャッターを開いて 10 秒間露光する。プレートの現像処理は 2・7 に準拠する。プレート上の分析線対の黒度をマイクロホトメーターで測定して JIS<sup>57)</sup>の方法で相対強度比に変換する。その際、バックグラウンドの補正を行う。標準試料列についての相対強度比を片面対数グラフのたて軸に、対応する濃度(%)を横軸(対数側)にプロットして検量線を描く。同一標準試料につき各五回ずつ同一操作を行い、グラフ上にプロットする。検量線 Fig. 8・6 に示す。実際試料中の金及び銀の濃度をそれぞれの検量線から読みとり、三点の平均値を分析値とする。

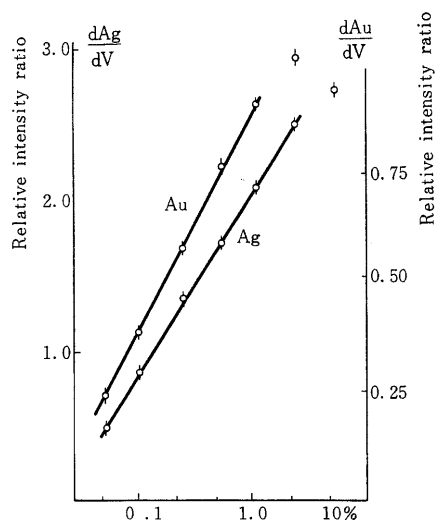


Fig. 8・6 Working curves

## 8・11 結果及び考察

金及び銀の検量線は 0.05 ~ 5% の範囲で直線を保つので実用的にはこれで十分である。実際試料(輸入セラミックカラー)9 種の分析結果を Table 8・8 に示す。

金を原子吸光光度法で、銀を重量分析法で求めた値と比べてほぼ満足できる一致を示している。同一試料によるくり返し精度は変動係数として金 8 ~ 10%, 銀 5 ~ 7% であった。

本法はセラミックカラーのような複雑な組成のものの中に含まれる金及び銀を比較的簡単な操作で定量する方法で、製品の迅速なチェック分析法として利用すれば便利であろう。試料調製及び発光操作において新たに考案された方法は、他の組成の複雑なサンプルの

Table 8・8 Determination of Au and Ag in ceramic colors, (%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Au (1)	0.09	0.08	0.10	0.15	0.16	0.15	0.14	0.15	0.15
Au (2)	0.12	0.10	0.11	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Ag (1)	2.0	1.0	1.0	2.1	2.1	2.0	3.3	3.2	1.9
Ag (2)	2.20	1.11	1.13	2.20	2.06	2.22	3.45	3.40	2.01

Sample : Ceramic colors imported from UK

Au(1), Ag(1) : present method

Au(2) : Atomic Absorption method

Ag(2) : gravimetric method

分析に広く応用できるであろう。

本稿は既報<sup>(107)・(108)</sup>に若干手を加え、まとめなおしたものである。

## 第 9 章 ブリスター銅中の金、銀、ニッケル及び鉛の同時定量

### 9・1 結 言

ブリスター銅は、転炉から鑄造してできる粗銅で、大部分の鉄及び硫黄は除去してあるが、不純物を最大 4% 程度含有する。わが国は、南米諸国及び南アフリカから輸入しており、その組成は産地により変動はあるが、おおよそ Table 9・1 のようである。

筆者らはブリスター銅に含まれる不純物のうち、金、銀、ニッケル及び鉛を迅速に定量する目的で、粉末直流アーク発光分光分析法を検討した。発光分光分析法で銅地金または粗銅に含まれる不純物を定量する方法は、JIS<sup>(110)</sup>及び ASTM<sup>(6)</sup>に記載がある。JIS では電気銅中のひ素、アンチモン、ビスマス、鉛及び鉄を、また ASTM ではマンガンほか 11 元素の定量を行うが、金、銀、ニッケルの定量に関する記載はない。JIS 及び ASTM はともに試料を硝酸で分解し、蒸発乾固加熱して酸化銅粉末とし分光用試料に供している。筆者らは、強熱して酸化物にすれば一部金属が揮散するおそれが

Table 9・1 Components of typical Blister copper

Element	Content	Element	Content
Au	3~1000 ppm	As	0.01~0.1 %
Ag	70~3000 ppm	Bi	0.01~0.1 %
Ni	0.01~0.3 %	Sb	0.01~0.1 %
Pb	0.01~0.3 %	Cu	99.0~99.6 %

あるので、できるだけ低い温度で処理し、吸湿性をもたない粉末をつくる方法を検討した。吸湿性の粉末は発光過程でアーク焰が著しく不安定で、粉末の飛散が大となるからである。

### 9・2 装置及び試薬

装置は 2・3 の記載のものを用い、これに Stall - wood のジェット装置(アルゴンガス通気用, Fig. 8.1)を付加した。

検討実験及び検量線作成用の金属塩標準溶液は、金、銀及びニッケルはそれぞれ純金属を酸に溶かして調整し、鉛は硝酸鉛を溶かして調整した。これらの標準溶液の金属含量(濃度)は、原子吸光光度法でチェック

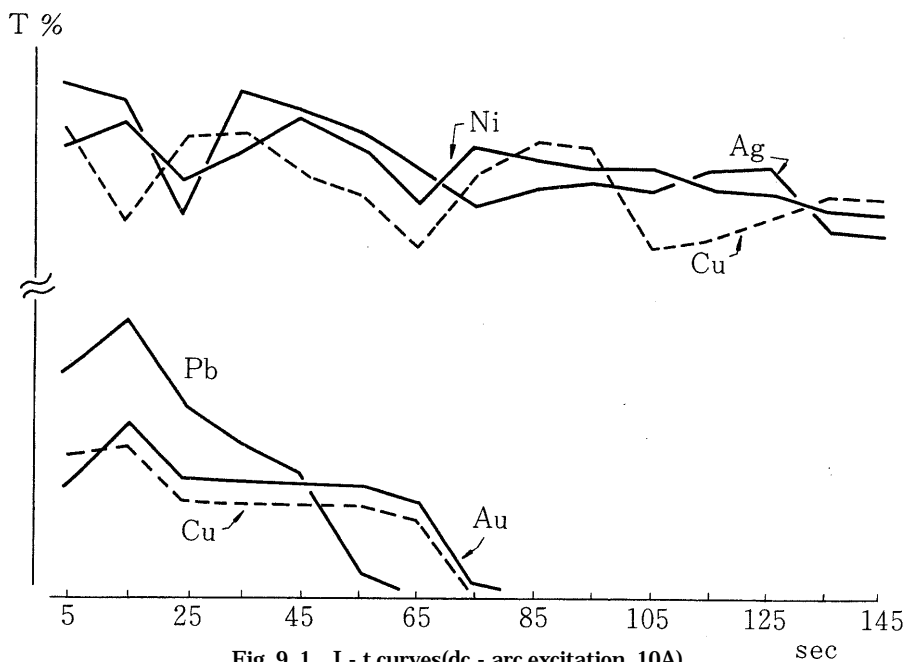


Fig. 9.1 I - t curves(dc - arc excitation, 10A)

した。実験に用いた試薬はすべて市販特級品で、特に再精製は行わなかった。実際試料として、輸入のブリスター銅二点を実験に供した。

### 9・3 乾燥粉末の調整

金属銅 0.1g を硝酸(1+2)約 10ml で分解し、加熱して窒素酸化物をできるだけ揮散させ、冷却後、飽和修酸アンモニア溶液 5ml 及びアンモニア水 3ml を加え、砂皿上で乾固近くまで加熱する。さらに乾燥器(200 ) 内で約 30 分間乾燥する。このようにして得た粉末は、室内に長く放置しても吸湿性をもたない。この乾燥粉末をつくる過程で、目的金属の量に変化があるかどうかをしらべるため、金属銅の硝酸分解物に金、銀、ニッケル及び鉛の各標準溶液を各金属含量が 0.1% になるように添加し、上記の操作を行ったのち、9・7 の操作に従い定量を行った。比較のため、JIS の試料調製法によって得た粉末についてもチェックした。その結果、上記の乾燥粉末の操作過程で目的金属の含量に変動のないことを確かめることができた。JIS の試料調製法では、金及び銀の含量にマイナスの差(有意)が出た。

### 9・4 内標準、添加物及び分析線対

JIS では銅を、ASTM ではゲルマニウムを内標準としている。筆者らはクロム、ジルコニウム等を一応検討したが、操作の単純化のため JIS と同様、銅を内標準に選定した。

添加物として黒鉛粉末のほか、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、ふっ化バリウム、炭酸カルシウム。9・3 の操作で得た粉末 1 部に対し、黒鉛粉末 2 部、上記化合物 1 部の割合で混合し、直流アーク(電流値 10A)で励起し、発光中のアーク焰の状態、試料の飛散の状況などを肉眼鑑察した結果、ふっ化ナトリウム及びふっ化バリウムが焰の安定性がよく、試料飛散が最も少なかった。今回はふっ化ナトリウムを用いることにした。試料粉末、黒鉛粉末及びふっ化ナトリウムの混合比が 1:1:1, 1:2:1, 1:2:2 及び 1:0:1 のものにつき、9・5 のスペクトル線強度・時間曲線を描き検討した結果、1:2:1 の混合比の場合、各元素の分析線対の追従性が最もよいことがわかったので、その混合比とすることに決定した。

分析線対はスペクトル線波長表<sup>8)~10)</sup>を参考にし、次のペアーを選定した。

{	金	(I) 2675.95 Å	{	銀	(I) 3382.891 Å
	銅	(I) 2558.734 Å		銅	(I) 3337.844 Å
{	鉛	(I) 2883.069 Å	{	ニッケル	(I) 3414.765 Å
	銅	(I) 2558.734 Å		銅	(I) 3337.844 Å

### 9・5 雰囲気調整

銀及びニッケルの分析線は長波長側にあって、シアノバンドの妨害を強く受けるため、アルゴンガスを通気してその妨害を緩和することにした。アルゴンガスの通気量 1, 2, 4 (1/分) につき検討した結果、4 1/分においてバックグラウンドは最低となった。しかし 1 1/分でも大して差はないので、経済的配慮から 1 1/分とした。酸素の混合は行わなかった。

### 9・6 スペクトル線強度・時間曲線その他の検討

金、銀、ニッケル及び鉛を各 0.1% 含む合成試料(9・3 及び 9・4 参照)を用い、ムービングプレート法で各分析線対の強度・時間曲線を描いた。電流値 5, 10, 20A につき検討した結果、10A 及び 15A において焰の安定性、試料の安定性はともに良好であった。電極間隙は 4mm において良好であった。

電極形状は Fig. 6・2 と同様とした。

### 9・7 分析方法

以上の検討実験の結果、次の分析方法を確立した。

試料 10.0g をはかり取り、硝酸(1+1)で注意深く分解する。激しい反応が終ったら、砂皿上で乾固近くまで熱して窒素酸化物をできるだけ揮散させ、冷却後、少量の温水で塩を溶かし、不溶分(金を含む。)をろ別する。ろ液と洗液は合わせ、水を加えて 1l にする。この溶液から 10ml を分取し、その中にろ紙上の不溶分を水で洗い流す。これを乾固近くまで砂皿上で熱し、冷却後温水を少量加え、飽和の修酸アンモニウム溶液を 5ml、アンモニア水を 3ml 添加し、砂皿上で乾固近くまで熱したのち、乾燥器(200 ) 内で 30 分間乾燥する。

検量線作成用試料は、銅を 0.1g 含む標準銅溶液に金、銀、ニッケル及び鉛の各標準溶液を添加し、それぞれ 0.01mg から 5.0mg 含む標準試料溶液をつくり、砂皿上で乾固近くまで熱し、冷却後少量の温水で湿ら

せ、これに飽和の修酸アンモニウム溶液 5ml, アンモニア水 3ml 加え、以下さきに述べた方法に従い乾燥粉末とする。

各乾燥粉末 1 部に対して黒鉛粉末 2 部、ふっ化ナトリウム 1 部を加え、ミキサーミルを用いて 30 分間混合する。この粉末を黒鉛電極(陽極側)のクレータに約 50mg タッピング法で詰め、Table 9・2 の操作法に従い直流アーク放電を行う。試料調整から発光までの操作手順を Fig. 9・2 に示す。発光操作の手順は、先ず直流アーク 10A で予備放電 10 秒 露光 30 秒で金及び鉛のスペクトル線を狙い、シャッターを閉じ、その間に乾板を移動し、20 秒後シャッターを開き 20 秒間露光して銀及びニッケルを狙う。

写真プレートの現像処理は 2・7 に従い、JIS<sup>57)</sup> の要領で検量線を作成する。

Table 9.2 Experimental condition

Source condition	exciting source : DC arc
	current : 10A
Spectrographic condition	preburning : 10sec (Au, Pb), 60sec (Ag, Ni)*
	analytical gap : 4 mm
Atmosphere	exposure time : 30sec (Au, Pb), 20sec (Ag, Ni)
	slit width : 25 $\mu$
	step filter : 3 steps (4, 20, 100%)
	Ar gas : 1 $\ell$ /min.

\* Plate moving and double exposure method

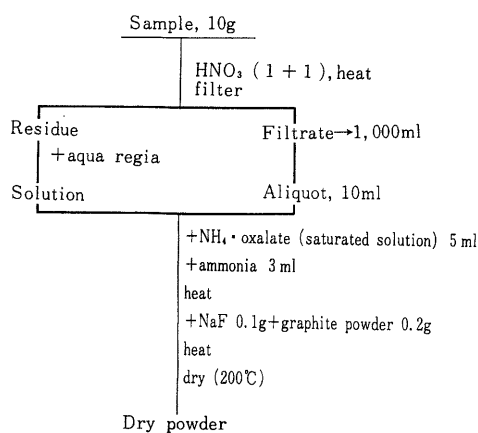


Fig.9.2 Scheme of preparation of dry powder

## 9・8 結果及び考察

金、銀、ニッケル及び鉛の検量線(Fig. 9・3) はほぼ直線を保ち、各元素とも 0.01 から 1.0mg まで定量可能である。すなわち、金は 1~100ppm, 銀、ニッケル及び鉛は 0.01~1.0% の範囲で定量できるので、実際試料中のこれらの元素は十分にカバーされる。

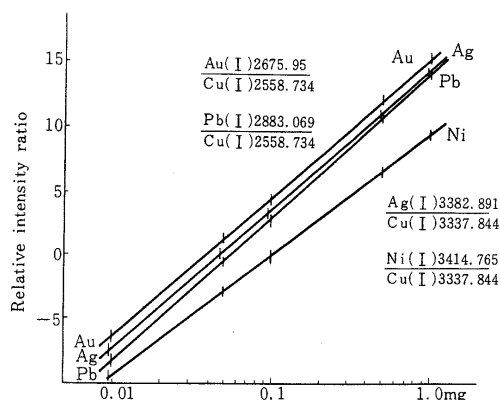


Fig. 9.3 Calibration curves

実際試料二種について本法と他の分析法で得られた定量結果を Table 9・3 に示す。金は MIBK で抽出したのち原子吸光度法<sup>111), 112)</sup> で定量した値と本法で得られた値との間にやや差があった。銀は重量分析法で得られた値と本法で得られた値との間に若干差があった。ニッケル及び鉛は電解分離法で銅を分離したのち原子吸光度法で定量した値と本法で得られた値との間にほとんど差はなかった。また、同一試料について 6 回の繰返し実験を行った結果を Table 9・4 に示す。0.1% 程度の金及び銀、0.02% 程度のニッケル、0.5% 程度の鉛についての変動係数は、それぞれ 4.4%, 6.2%, 14.4% 及び 5.0% であった。

本法はプリスター銅に含まれる金、銀、ニッケル及び鉛の迅速な定量分析法として、十分実用に耐える方法である。本法の特色をあげると次のとおりである。

- (1) 試料調製において、金の濃度を 100 倍にし、他の不純分と濃度のオーダーをそろえたこと。
- (2) 高温で処理して銅の酸化物をつくる方法に代えて、比較的低い温度で吸湿性のない乾燥粉末をつくったこと。
- (3) 発光操作において、金と鉛の分析線(いずれも低波長側)及び銀とニッケルの分析線(いずれも高

Table 9.3 Determination of Au, Ag, Ni and Pb in Blister copper

Sample No.	Au, g/T		Ag, g/T		Ni, %		Pb, %	
	ES	AA*	ES	CA	ES	AA**	ES	AA**
1	7.9	13.7	1350	1683	0.023	0.019	0.49	0.50
2	9.8	12.7	1510	1692	0.022	0.023	0.44	0.52

Sample 1 and 2 : imported

ES : present method , each mean value of 6 trials

AA\* : atomic absorption spectrophotometric , after MIBK extraction

AA\*\* : atomic absorption spectrophotometric , after electrolyte

CA : gravimetric

Table 9.4 Repeatability of analysis

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
$\sigma$ 0.00346	$\sigma$ 0.00836	$\sigma$ 0.00329	$\sigma$ 0.0245
CV 4.35 %	CV 6.19%	CV 14.4%	CV 5.00%

Sample : imported blister copper

CV : Coefficient of variation

波長側)とでは黒さ(濃淡)の差が激しいため、始めに低波長側に有利な条件で撮り、プレートを動かしてひきつづき高波長側に有利な条件で撮る工夫を施したこと。

なお、心要があれば、プリスター銅に含まれる他の不純元素、たとえばビスマス、アンチモン、すず、コバルトなどの定量に本法を拡大することも可能である。

本稿は既報<sup>113),114)</sup>の操作法に若干改良を加えたものである。

## 謝 辞

本研究に対し終始暖い励ましと懇篤な教示を賜った桂敬教授(東京工大理学部)ならびに村松三男教授(東京都立大理学部)に衷心より感謝の意を表します。また、実験に関して貴重な教示を与えられた貴志晴雄博士(地質調査所)に厚く感謝します。本研究の実験に当り次の方々のご協力を得ました。三輪三郎氏(第3章及び第5章),加藤時信氏(第4章),出石積氏(第6章),高田喜文氏(第7章),原田義雄氏(第9章),さらに次の方々から貴重な試料を頂きました。松本茂氏(第5章),平松諄一氏(第8章)。これらの方々に心から御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) A. Percheron, *et al*: *Anal. Chim. Acta*, **42**, 489 (1968).
- 2) N. H. Nachtrieb: "Principles and Practice of Spectro - chemical Analysis": McGraw - Hill (1950).
- 3) R. A. Sawyer: "Experimental Spectroscopy", ed., Dover Publ., N. Y. (1951).
- 4) L. H. Ahrens: "Spectrochemical Analysis", ed., Addison - Wesley, London (1961).
- 5) M. Slavin: "Emission Spectrochemical Analysis" Wiley, N. Y. (1971).
- 6) ASTM: Committee E - 2 on Emission Spectroscopy, "Methods for Emission Spectrochemical Analysis", 6th ed., ASTM Press (1971).
- 7) J. Mica, *et al*: "Analytical Emission Spectroscopy" Butterworths, London (1974).

- 8) A. N. Zaidel' : " Tables of Spectrum Lines ", Pergamon Press , N . Y ( 1961 ).
- 9) MIT : " Wavelength Tables , 100,000 Spectrum Lines " MIT Press , London ( 1969 ).
- 10) J . Kuba : " Coincidence Tables for Atomic Spectroscopy " Elsevier Publ . , N . Y . ( 1945 ).
- 11) G . Herzberg : " Atomic Spectra and Atomic Structure " : Dover Publ , N . Y . ( 1944 ).
- 12) 堀健夫訳 : " 原子スペクトルと原子構造 " 丸善 ( 1964 ).
- 13) R . M . Hochstrasser : " Behavior of Electrons in Atoms , " Benjamin Inc . , N . Y . ( 1964 ).
- 14) 中津和三訳 : " 原子と電子 " , 化学同人 ( 1966 ).
- 15) 南英一 , 石田良平 : " 発光分光分析法 ( 分析化学講座 8-C ) " 共立出版 ( 1957 ).
- 16) 武井格造 , 松尾輝夫 : " 発光分光分析 ( 基礎分析化学講座 17 ) " , 共立出版 ( 1965 ).
- 17) 小田仲彬 : " 工業発光分光分析 , 東京化学同人 ( 1966 ).
- 18) 浜口隆信 : " 発光分光分析法 " , オーム社 ( 1963 ).
- 19) 浜口博 , 黒田六郎ら : " アークスペクトル写真集 , 発光分光分析の原理と写真の使い方 " , 丸善 ( 1969 ).
- 20) 鹿島次郎 , 安田和夫 : " 金属の発光分光分析法 " , 共立出版 ( 1967 ).
- 21) 橘芳実 : " 分光写真器と発光分光分析 " , 分光研究 , **26** , 229 ( 1977 ).
- 22) 長島弘三 : 発光分光分析 ( 進歩総説 ) , 分析化学 , **7** , 1 ( 1958 ).
- 23) 長島弘三ら : 発光分光分析 ( 同 ) , 分析化学 , **9** , 3R ( 1960 ).
- 24) 中島篤之助ら : 発光分光分析 ( 同 ) , 分析化学 , **12** , 25R ( 1963 ).
- 25) 小田良平ら : 発光分光分析 ( 同 ) , 分析化学 , **14** , 86R ( 1965 ).
- 26) 中島篤之助ら : 発光分光分析 ( 同 ) , 分析化学 , **16** , 35R ( 1967 ).
- 27) 浜口隆信ら : 発光分光分析 ( 同 ) , 分析化学 , **18** , 31R ( 1969 ).
- 28) 浜口隆信ら : 発光分光分析 ( 同 ) , 分析化学 , **20** , 51R ( 1971 ).
- 29) 広川吉之助ら : 発光分光分析 ( 同 ) , 分析化学 , **22** , 43R ( 1973 ).
- 30) 河口広司 : 発光分光分析 , ぶんせき , 272 ( 1976 ).
- 31) 鹿島次郎ら : 発光分光分析 , ぶんせき , 485 ( 1977 ).
- 32) W . F . Meggers : Emission Spectroscopy ( Review ) , *Anal . Chem .* , **21** , 29 ( 1949 ).
- 33) W . F . Meggers : Emission Spectroscopy ( " ) , *Anal . Chem .* , **22** , 18 ( 1950 ).
- 34) W . F . Meggers : Emission Spectroscopy ( " ) , *Anal . Chem .* , **24** , 33 ( 1952 ).
- 35) W . F . Meggers : Emission Spectroscopy ( " ) , *Anal . Chem .* , **26** , 54 ( 1954 ).
- 36) W . F . Meggers : Emission Spectroscopy ( " ) , *Anal . Chem .* , **28** , 616 ( 1956 ).
- 37) B . F . Scribner : Emission Spectroscopy ( " ) , *Anal . Chem .* , **30** , 596 ( 1958 ).
- 38) B . F . Scribner : Emission Spectroscopy ( " ) , *Anal . Chem .* , **32** , 229R ( 1960 ).
- 39) B . F . Scribner : Emission Spectroscopy ( " ) , *Anal . Chem .* , **34** , 200R ( 1962 ).
- 40) B . F . Scribner : Emission Spectroscopy ( " ) , *Anal . Chem .* , **36** , 329R ( 1964 ).
- 41) M . Margoshes : Emission Spectroscopy ( " ) , *Anal . Chem .* , **38** , 297R ( 1966 ).
- 42) M . Margoshes : Emission Spectroscopy ( " ) , *Anal . Chem .* , **40** , 223R ( 1968 ).
- 43) B . F . Scribner : Emission Spectroscopy ( " ) , *Anal . Chem .* , **42** , 398R ( 1970 ).
- 44) R . M . Barnes : Emission Spectroscopy ( " ) , *Anal . Chem .* , **44** , 122R ( 1972 ).
- 45) A . J . Bedrosian , et al : *Anal . Chem .* , **40** , 854 ( 1968 ).
- 46) H . W . Radmacher : *Spect . Chim . Acta* , **23B** , 353 ( 1968 ).
- 47) 杉前 , 長谷川 : 分析化学 , **22** , 3 ( 1973 ).
- 48) 今井 , 伊東ら : 分析化学 , **22** , 551 ( 1973 ).
- 49) 山根 , 宮崎ら : 分析化学 , **22** , 1135 ( 1973 ).
- 50) 杉前昭好 : 分析化学 , **22** , 1350 ( 1973 ).
- 51) 佐野貞雄ら : 分光研究 , **19** , 385 ( 1970 ).
- 52) 小久保定次郎 : " 原子炉用材料 " 内田老鶴圃 , P . 41 , ( 1970 ).
- 53) D . M . Mortimore , et al : *Anal . Chem .* , **25** , 296 ( 1953 ).



- 54) 小田仲彬ら：分析化学，10，246 (1961)。
- 55) JIS H1667 - 1968：“発光分光分析法によるジルコニウムおよびジルコニウム合金のハフニウム分析法”。
- 56) 天満照郎：本誌，8，49 (1969)。
- 57) JIS Z 2612 (1977)：“金属材料の写真測光法による発光分光分析方法通則”。
- 58) 吉田国夫：“鉱産物の知識と取引” p. 185，通産調査会 (1974)。
- 59) 吉本文平：“耐火物工学” p. 346，技報堂 (1965)。
- 60) 宮本正俊：分析化学，11，635 (1962)。
- 61) L. Duret : *Anal. Chim. Acta* , 17 , 213 (1957)。
- 62) 大沢久男ら：日化，84，245 (1963)。
- 63) ASTM Designation , C - 574 - 71 : “Standard Methods of Chemical Analysis of Magnesite and Dolomite Refractories” (1971)。
- 64) 日本学術振興会第124委員会：“耐火物”，24，477 (1972)。
- 65) R. M. Dagnale , *et al* : *Anal. Chim. Acta* , 54 , 397 (1971)。
- 66) G. A. Pevtsov , *et al* : *Zab. Lab.* , 35 , 1073 (1969)。
- 67) 天満照郎，三輪三郎：分析化学，23，863 (1974)。
- 68) M. Brandenstein , *et al* : *Microchim. Acta* , 335 (1960)。
- 69) P. B. Zeeman , *et al* : *Appl. Spect.* , 15 , 161 (1961)。
- 70) G. Rossi : *Analyst* , 97 , 124 (1972)。
- 71) C. Feldman , *et al* : *Anal. Chem.* , 27 , 1714 (1955)。
- 72) 河口広司：分析化学，22，796 (1973)。
- 73) 天満照郎：分析機器，13，69 (1975)。
- 74) G. E. F. Lundell : “Applied Inorg. Analysis , ed ,” p. 297 John Wiley (1962)。
- 75) V. A. Nozarenko : *Zab. Lab.* , 24 , 9 (1958)。
- 76) ゲルマニウム委員会：“ゲルマニウム”，p92，朝倉書店，(1956)。
- 77) 上掲書：p. 97。
- 78) 天満照郎：本誌，10，35 (1970)。
- 79) 天満照郎：本誌，13，33 (1973)。
- 80) 天満照郎：日本分析化学会第21年会講演要旨集 (1972)。
- 81) 天満照郎：本誌，15，1 (1975)。
- 82) 天満照郎：本誌，13，81 (1973)。
- 83) 特許公報：特許第229254号 (昭和31年10月5日)。
- 84) 日本分析化学会編：“機器による高分子分析，第2巻”，p. 153，広川書店 (1964)。
- 85) M. Yanagizawa , *et al* : *Anal. Chim. Acta* , 47 , 121 (1969)。
- 86) 松尾力ら：旭硝子工業技術奨励会研究報告，15，319 (1969)。
- 87) A. I. Chernova ; *Zab. Lab.* , 34 , 1072 (1968)。
- 88) 根本良吉：分析化学，11，202 (1962)。
- 89) JIS H1552 (1961)：“りん銅の分析方法”。
- 90) JIS H1241 (1967)：“りん青銅鑄物の分析方法”。
- 91) JIS Z3903 (1970)：“りん銅ろうの分析方法”。
- 92) 道野鶴松ら：分析化学，9，66 (1960)。
- 93) 鹿島次郎ら：分化化学，4，491 (1955)。
- 94) 天満照郎，出石積：本誌，15，17 (1975)。
- 95) JIS H1113 (1976)：“亜鉛地金の発光分光分析方法”。
- 96) 天満照郎：税関鑑査資料，14，178 (1964)。
- 97) R. C. Gabler , *et al* : *Appl. Spect.* , 22 , 19 (1968)。
- 98) 天満照郎，高田喜文：本誌；17，1 (1977)。

- 99) 素木洋一: “ 釉とその顔料 ”, 技報堂 ( 1968 ).  
 100) 宮川愛一郎: “ 陶磁器釉薬 ”, 共立出版 ( 1971 ).  
 101) 窯業協会編: “ 窯業工学ハンドブック ”, 技報堂 ( 1967 ).  
 102) O . S . Duffendack *et al*: *Ind . Chem . Anal . Ed .* , 10 , 161 ( 1938 ).  
 103) W . C . Pierce , *et al*: *Ind.Eng.Chem . Anal . Ed .* , 13 , 774 ( 1941 ).  
 104) 天満照郎: 第 11 回税関分析研究発表会要旨集 ( 1975 ).  
 105) A . Strasheim , *et al*: *J . S . Afr . Chem.Inst.*, 15 ( 2 ) , 60 ( 1962 ).  
 106) 大角泰章: 大工試報告 , 345 , 78 ( 1974 ).  
 107) 天満照郎: 本誌 , 16 , 1 ( 1976 ).  
 108) 天満照郎: 第 24 回分析化学会年会講演要旨集 ( 1976 ).  
 109) 天満照郎, 三輪三郎: 分析化学 , 23 , 1475 ( 1974 ).  
 110) JIS H1103 ( 1976 ): “ 電気銅地金の発光分光分析方法 ”.  
 111) 一瀬典夫: 分析化学 , 20 , 660 ( 1971 ).  
 112) 武藤五生: 本誌 , 13 , 59 ( 1973 ).  
 113) 天満照郎, 原田義雄: 本誌 , 17 , 1 ( 1977 ).  
 114) 天満照郎: 日本分析化学会第 25 年会講演要旨集 ( 1976 ).

## Appendix

Atom's ionization potential ( Vi ), Analytical  
 spectrum line ( ), Excitation potential ( Ve )  
 and Relative intensity<sup>A), B), C)</sup>

Element	Vi, eV	SP. line, Å	Ve, eV	Intensity	Element	Vi, eV	SP. line, Å	Ve, eV	Intensity
Ag	7.58	3280.683	3.75	I 2000R	Li	5.40	3232.61	3.82	I 1000R
Al	5.97	3092.713	4.0	I 1000	Mg	7.64	2852.129	4.3	I 300R
As	10.5	2860.452	6.6	I 50r	Mn	7.43	4034.490	3.06	I 250r
Au	9.23	2427.95	5.1	I 400R	Mo	7.06	3798.252	3.25	I 1000R
B	8.28	2497.733	4.9	I 500	Na	5.14	3302.323	3.74	I 600R
Ba	5.21	4554.042	2.73	II 1000R	Ni	7.63	3414.765	3.64	I 1000R
Be	9.32	2348.6102	5.40	I 2000R	P	10.9	2535.65	7.2	I 100
Bi	8.8	3067.716	4.02	I 3000h R	Pb	7.42	4057.820	4.36	I 2000R
C					Pd	8.33	3404.580	4.44	I 2000R
Ca	6.11	4226.728	2.92	I 500R	Pt	8.9	2659.454	4.6	I 2000R
Cd	8.99	3261.057	3.78	I 300	Rh	7.7	3434.893	3.59	I 1000r
Co	7.86	3453.505	4.05	I 3000R	Sb	8.64	2877.915	5.3	I 250W
Cr	6.74	4254.346	2.90	I 5000R	Si	8.15	2516.123	4.9	I 500
Cu	7.72	3247.540	3.80	I 5000R	Sn	7.33	2839.989	4.80	I 300R
Fe	7.83	3581.195	4.30	I 1000R	Sr	5.69	4607.331	2.68	I 1000R
Ge	8.13	2651.178	4.8	I 400	Ti	6.94	3653.496	3.43	I 500
Hf		2820.224		40	V	6.71	4379.238	3.12	I 200R
Hg	10.44	2536.519	4.9	I 2000R	W	7.94	4302.108	3.23	I 60
K	4.34	4044.140	3.05	I 800	Zn	9.39	3345.020	7.75	I 800
					Zr	6.95	3391.975	3.80	II 300

R , r : Reversal line ( r : weak ) , h : hazy line , w : weak line

## Appendix

### Spectrum of the elements arranged in sequence of their appearance in the carbon arc<sup>8)</sup>

#### A. Anodic vaporization of the test-sample in a cavity-type electrode

*Series , alloys of metals* : Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Mn, Ag, Cu, Sn, Au, In, Ce, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Pt, U, Zr, Hf, Nb, Th, Mo, Re, Ta, W, B.

*Series , alloys of precious metals* : Ag, Au, Pd, Rh, Pt, Ru, Ir, Os, Metals of the platinum group range between cobalt and molybdenum in series ( alloys of metals ) .

*Series , oxides* : Hg, As, Cd, Zn, Bi, Sb, B, Pb, Tl, Mo, Sn, W, Mn, Mg, Cu, Ca, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Be, Al, V, Cr, Ti, U, Sc, Mo\*, Re\*, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, W\*, B\*, The alkali metals ( Li, Na, K, Rb, Cs ) range between zinc and manganese, and the rare earths( Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ) between chromium and thorium. An asterisk indicates those elements which partly appear in the arc in the form of well vaporizing oxides together with volatile components of the test-sample. The spectrum lines of these elements appear in the arc simultaneously with lines ranging in the right as well as in the left part of the series. The same remarks apply to series .

*Series , carbonates* : Cd, Zn, ( K, Na, Li ) , Pb, Tl, Mn, Mg, Cu, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca. The elements the symbols of which are enclosed in brackets appear in the arc simultaneously. The same applies to all the following series.

*Series , phosphates* : ( Cd, Zn, Bi, Sn, Pb, Na ) , ( Mn, Mg, Cu ) , ( Fe, Co, Ni ) , Ca, Al, Cr, ( La, Y, Th, Zr ) . In the vaporization of the phosphates, the lines of phosphorus always appear immediately upon ignition of the arc.

The sequence of the appearance of the lines of phosphorus and of the elements is particularly distinct in the vaporization of the phosphates of the elements listed in the final part of series .

The separation between the lines of phosphorus and those of the other elements is less distinct in the vaporization of the phosphates formed by the elements arranged in the middle of series .

The lines of the first elements in this series appear simultaneously with those of phosphorus.

*Series , sulphides* : Hg, As, Ce, Cd, Pb, Sb, Bi, Zn, Tl, Mo, Re, In, Ag, Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Mo\*, Re\*.

*Series , chlorides* : ( Li, Na, K, Rb, Cs ) , Mg, ( Ca, Sr, Ba ) .

*Series , sulphates* : K, Na, Mg, Li, Ca, Ba.

#### B. Vaporization by direct introduction of the test-sample into the arc

*Series , oxides* : [ As, Re, Hg, Tl, Sb, Mo, Cd, Pb, Bi, W, Zn, ( K, Na, Li ) , B ] , [ Ge, Ga, In, Cu, Fe, CO, Ni, [ Ba, Sr, Ca, Si ] , Mg, Al, Be, Sc, rare earths, Hf, Zr, Th ] . In this as well as in series the spectra of the groups of elements enclosed in square brackets are distinguished by the timing of their appearance in the arc.

*Series : sulphides* : [ As, Hg, Sb, Sn, Ge, Pb, Cd, Zn, Mo, Ag, Tl, In, ] , [ Cu, Fe, Co, Ni, Mn ] .

## Review

Study on Photographic Emission Spectrochemical Analysis of Powdered Materials by dc-Excitation Method

Teruwo TEMMA\*

\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

Received October 6, 1977