法が報告されているが、之等の処理方法は過酸化水素には危険があり、硫酸を使用するものは硫酸を完全に除去することが困難で、硫酸が残っている場合は或種の元素（例えばアルカリ又はアルカリ土類金属）は著しく感酸が落ちる。この外に発煙硝酸、過酸化水素、過硝酸アンモン及び濃アルカリ等によつて処理する方法もあるが何れも有機物を完全に破壊するのは困難である。

我々は生体試料を取扱つてきたが試料の処理に最も困難を感じていた。最近になつて次の方法を見出し、非常に満足すべき結果を得た。

採取した試料に成可早く硝酸を加えるか又は硝酸を入れた容器に試料を採取する。（硝酸の量は試料の重量により異なるが試料の約半量で充分である。使用する硝酸は純粋なもので、特に分析する目的の元素を全然含有していないものでなければならぬことは云うまでもない。）この硝酸を加へることにより生体試料にあつては、防腐の目的にかなひ長期の保存に堪える利点があり、発煙硝酸の場合はこれだけでも有機物を或程度破壊できる。この試料を湯煎上で透明になる迄加熱溶解させ、冷後30%過酸化水素を少量宛加へ更に加熱する。このことを繰返して行うことによつて試料中の有機物を完全に破壊することができる。脂肪分の多い試料の場合には、この方法では脂肪が破壊できず

に残るので不適當である。この場合には硝酸処理の際に蒸発乾固（水流ポンプで陰圧にしてやるとよい）して低温で炭化し再び硝酸にとかし、過酸化水素によつて上記の如く処理することによつて目的を達する。

この方法で処理した試料に就て、銅極で分光分析した結果 CN-Band 並びに 2478.7 の炭素線は認められなかつた。従つて銅極でスペクトルを撮つた場合純粹の鹽類と異ならず、明るい地のスペクトルが得られた。他の処理方法と比較した結果は、灰化したものでは B, Mn 及び Li が相当失われていた。硫酸、硝酸の湿式で処理したものは上述の如くアルカリ及びアルカリ土類金属が輝線の出方が少かつた。炭化程度に止めたものはすべての元素が出方が少く、3838.3 Å 及び 3832.3 Å の Mg の輝線が CN-Band に完全に妨害されて識別は不能であつた。

新しい処理方法によつて有機物を完全に破壊した血清は無色透明の溶液となり、有機試薬による呈色反応により比色定量が可能となつた。従来医学上血清中の元素を定量する場合は大部分が除蛋白を行つて定量していたが今後この新しい処理方法によつて定量することにより血清中の元素更に全血中の元素の定量も可能となり違つた意義が見出されると考えられる。

分光分析法に依るアルミナ中の不純物定量

住友化学工業株式会社菊本製造所 藤 田 晃 三
片 岡 弘 幸

Spectroscopic Analysis of the Impurities in Alumina

Kozo FUJITA, Hiroyuki KATAOKA
(Sumitomo Chem. Ind. Co., Kikumoto Works)

The determination of iron, silicon and sodium contained in alumina, raw material of aluminium refining, was studied with the aid of spectroscopic analysis. For the excitation of the sample, continuous arc on a graphite electrode was applied. The sample was diluted with graphite powder in order to make homogeneous.

As the internal standard, lithium was used for sodium, while cobalt for iron and silicon. To make the arc between electrodes stationary, the lower electrode was rotated mechanically, and a direct current arc of 10~15 A was put. By this method the wandering of the arc can also be avoided. The results match well with those of chemical analysis.

Refractory materials (註) の分光分析法に就ては既に数多くの文献があり、試料は一般に固体状態のため電気伝導度悪く、従つてそれ自体を極として用うことは出来ない。粉末試料として Graphite 又は他の適當な伝導性の

良い極の凹所につめて励起するか、又は適當な binder と共に圧縮成形して棒状の試料を作り分析を行っている。

分析方法としては、total-burning method, (1)(2)(3) fractional distillation method, (4) carrier distillation met-

hod⁽⁵⁾ 等試料の性質に依り夫々工夫されているようである。

この度当社製品のアルミニウム原料であるアルミナ中の Fe, Si, Na. の分析を永続弧光法を用いて行つた。永続弧光法は断続弧光法に比し、感度の点では優れているが、弧光の安定性、再現性に就ては劣つていゝと一般には言われているが、適当な内部標準物質の選定、下極の廻転等充分考慮を払い実験を行つた結果、初期の目的を得、迅速工場分析として充分役立つ結果を得たので報告する。

(註) “Refractory” なる名称は金属を除いて非常に高い melting point, boiling point, sublimation point, を有している物質、例えば、鑛物、土壤、陶器々物、スラグ、その他無機物等を言い、何れもその難溶性のため化学分析に於ては長時間を要し、工場に於てその迅速分析法が要望されていた。

1) 実験装置及び方法

分光器は Zeiss の Qu 24 型石英分光器。発光は高周波回路を併用した永続弧光法 (D.C. 100V 10A) を用い、結像は中間結像法に依つた。

乾板は富士プロセス (6×24cm) を使用、自働刷毛現像を行い測光は理研 B 型マイクロホトメーターを用いた。電極は島津製純炭素電極を用い、(予め約 10A 20秒弧光を生ぜしめ精製しておく) 試料 10mg. graphite 粉末及び内部標準質を下極の凹所に充填、空気浴中にて充分乾燥せしめ励起した。

内部標準物質は Na の分析に対しては Li_2CO_3 , Fe, Si に就ては Co_2O_3 を夫々に用いた。background の補正及び検量線に就ては、Pierce⁽⁶⁾ 及び Churchill⁽⁷⁾ の方法に依つた。尙撮影条件を例示すると次の如し。

撮 影 条 件

スリット幅	0.04mm
電極間隙	6mm
中間白色円板	使用
予備放電	なし
露 出	20秒
上極(-)	先端を尖らす
下極(+)	800 p.p.m. にて廻転

(但し励起は廻転を始めて一定時間後から始める。)

使用線	Na	3302.3
	Li	3232.7
	Fe	2483.3
	Si	2516.1
	Co	2521.4

Na 3302.3 の line に就ては、試料中に Zn を含有する場合、

これは、この 3302.6 の line が干渉線となるので、Zn 3345.0 の line を check line に用いて補正した。

2) 弧光の放浪 (arc wandering)

永続弧光法を用いた場合再現性の低下する原因として、弧光の放浪性をとり上げこれの対策を行つた。永続弧光法で下極を固定して励起した場合、弧光の放浪の生じる原因として次の諸点が考えられる。

イ) 電極の不均一な酸化

(凹所を下極の中心にあけてない場合等、凹壁の不均一な消耗となつてあらわれる)

ロ) 試料の不均一な消耗

ハ) 試料中の包蔵瓦斯及び水分に依る試料の急激なる膨脹

依つて均一なる弧光を得るためにはこれ等の原因をなんらかの方法に依つて除去することが望しく、筆者等は次の点について考慮した。

イ) 上極電極は carbon 極を用い、先端を尖らす。

ロ) 下部極を廻転する。

ハ) 下部極の面は出来得る限り平滑に、又凹所は中心にあける。

ニ) 試料の乾燥を充分にする。

ホ) 出来得れば不活性瓦斯中で行う。

ニ) 試料に対して、graphite 粉末を 1:4 の割に加え、試料の均一な消耗をはかる。

即ち以上要点は graphite 粉末を混じた試料を下極の凹所につめ、これを廻転せしめながら励起した場合、試料は遠心力に依り凹壁を通し順次高温部に持参され、下極及び試料の均一な消耗を得ることである。

廻転方式としては文献に依ると、機械的方法⁽⁸⁾ 及び⁽⁹⁾ 磁石を用う方法とあるようであるが、我々は前者の方法に依り、日常分析に使用し易い装置を自作した。即ち (1) 電流 10~15A を下極に伝えること、又それ故絶縁に注意する。(2) 極の上下、左右の移動調整が自由に行えること。(3) 極の取替えが容易であること。(極は非常に高温になるので特に必要と思われる) (4) 極が有効に使用出来ること。

3) 実験結果

下部極を廻転、弧光の安定性に留意して分析を行うと固定極に比し、同一試料くり返しに依る結果のバラツキも少く好結果を得た。

	廻 転	固 定
	Fe/Co	Fe/Co
1	0.60	0.76
2	0.68	0.61
3	0.63	0.68
4	0.62	0.78
5	0.65	0.62
6	0.60	0.70
7	0.62	0.63
8	0.68	0.62
9	0.64	0.60
10	0.72	0.75
$\bar{x}$	0.64	0.68
M.D.	4.70	8.80

(% 標準偏差を示す)

上表より明かな如く廻転の場合は固定極にくらべ、分析精度が向上する。又化学分析値との比較も次の如く非常に良く一致した。

化 学 分 析			分 光 分 析		
Na ₂ O%	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Na ₂ O%	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %
1.19	0.02	0.03	1.20	0.02	0.04
0.93	0.03	0.03	0.87	0.03	0.03
0.67	0.02	0.02	0.71	0.01	0.02
0.68	0.01	0.02	0.65	0.02	0.03

文 献

- (1) M. Slavin, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**(1938) 407.
- (2) J. T. Rozsa, Metal Progress, **51**(1947)593.
- (3) R. G. Hunter, Anal. Chem., **22**(1950)441.
- (4) Edwin. Fast, Anal. Chem., **22**(1951)320.
- (5) B. F. Scribner, J. Nat. Bur. Standards, **37** (1946) 379.

Co 2521.4 (内部標準線) Si 2516.1 Fe 2483.3

アルミナの同一試料に就て10回くり返しを行つた場合のスペクトル写真 (下部極廻転)

- (6) W. C. Pierce, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15** (1941) 774.
- (7) J. R. Churchill, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16** (1944)653.
- (8) E. K. Joycox, Proc. 7th Sum. Conf. Spectroscopy (John Wiley, New York), (1940)10.
- (9) A. T. Myers, Anal. Chem., **19**(1947)71.