回転電極法による排水中の金属成分の定量

酒 井 昭 四 郎*

(昭和39年8月10日受理)

Determination of Metallic Ingredients in Waste Water by Rotating Disk-Solution Excitation

Shoushiro SAKAI

(Kurita Industrial Co., Central Laboratory)
(1723, Bukko-Machi, Hodogaya-Ku, Yokohama City)

The spectrochemical analysis of metallic ingredients in waste water has been investigated by rotating graphite electrode-spark excitation technique and a method applicable to routine work has been established for nine elements: Al, As, Cr, Co, Cu, Mg, Mn, Pb and Sn.

It is found that the emission of trace elements necessitates a relatively large discharge energy and the inductance inserted in discharge circuit influences S/N ratio of emitted spectral line. Long presparking time that causes a rough surface of disk and a smooth feeding of sample solution into spark gap gives higher sensitivity and better reproducibility. If the element of internal standard and that for the analysis behave similarly when excited, observed results will be accurate, and in the present work, good results are obtained with indium rather than gold as the internal standard element.

This method is very useful in practice for determination of metals in waste water because of the advantage of minimizing errors due to variety of sample compositions.

1. 緒 言

発光分光分析に液体発光法を用いた場合、試料形状や被検元素の化学結合形による発光スペクトル線強度への影響の問題はなくなり¹⁾。共存元素の効果や選択蒸発等も非常に軽減されるので²⁾³⁾、複雑な組成を有する工業排水等の分析には多くの利点があると考えられる。以上の観点から、排水中の金属成分の日常分析法として、大量の試料を取り扱うのに適していると思われる回転電極-スパーク励起による液体試料の分光分析を検討した。その結果、二、三の元素について分析感度の点で若干の問題が残ったが、工業排水中に含まれていると考えられ

る全金属成分について、実用し得る精度で分析できることを確認したので報告する。

2. 標準試料溶液および実験装置

一応工業排水中に含まれると考えられるすべての金属元素を分析対象元素として、Table 1 に示すような標準試料溶液を調製した。これらの金属成分は、純金属または高純度酸化物を試薬特級の塩酸または王水（硝酸 1: 塩酸 3）にて分解し、10 mg/ml 程度の金属濃度に純水にて希釈調製したものを準備して、これらの金属塩の加水分解や沈澱を防止するために濃塩酸 20 ml を含む塩酸性溶液に上記の溶液を添加して、純水にて 200 ml に希釈して各濃度のものを作製した。水銀およびリンについては特級試薬から調製したものであるが、ホルハルト法および滴定によつてそれぞれ標定してその濃度を決定した。

実験に使用した装置としては、分光器は島津中型石英分光写真器 (QF-60) で、回転電極にて溶液を発光させるために同社製の溶液励起用発光スタンド（電極回転速

* 栗田工業株式会社総合研究所（横浜市保土谷区仏向町 1723）。

- 1) H.A. Sloviter and A. Sitkin: *J. Opt. Soc. Am.*, **34**, 400 (1944).
- 2) C.A. Waggoner: *Appl. Spectroscopy*, **13**, 31 (1959).
- 3) H.M. Hyman: *Appl. Spectroscopy*, **16**, 129 (1962).

度 4 rpm)を用いた。発光装置は中野電子製の 2H3 型で、試料の励起にはフォイスナー型のスパーク放電を用いた。また回転電極は日本カーボン製の直径 12.5 mm ϕ 、厚さ 5 mm の黒鉛製円盤を使用した。スペクトルは富士分光用プロセス乾板に撮影し、その写真操作は常法によった。写真乾板の測光は島津投影型デンストメーター (PD-20) を使用し、乾板校正は鉄アークの 2 段セクター法にて各箱毎に校正した。

Table 1. Composition of the synthetic solution standards

Element	As, Al, Ca, Mg Mn, Ni, Pb, Sn	Cr, Hg	Cu	Fe, Co	P
Std. No.	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
1	500	520	510	480	503
2	150	156	153	144	151
3	45	47	46	43	45
4	13.5	14.1	13.8	13.0	13.6
5	4.1	4.3	4.2	3.9	4.1

3. 黒鉛回転電極による液体発光法の問題点

一般に液体発光法には試料形状や共存元素の効果が軽減されるほかに、内標準元素として被検元素と化学的、物理的性質の似たものを選び、これを試料に対して適当な濃度に添加できるので、分析線対の選択が著しく自由になる。しかしながら液体試料を直接に励起することにはそれに伴う欠点もあり、発光用補助電極の構造ならびに発光操作が複雑になり迅速性が減ずるばかりでなく、分析精度も固体金属の場合に比較して劣るようである⁴⁾⁵⁾。回転電極法においても分析に当つては幾つかの問題があり、それらについて検討したのも二、三報告されている。すなわち黒鉛回転電極を使用する場合には、電極の加工精度や黒鉛材の有孔度の不均一が発光するスペクトル線強度の再現性に影響するし⁶⁾、用いる放電条件によつては、試料溶液が濃縮されたり電極表面上に試料成分が選択的に蓄積され分析精度が悪くなる場合がある⁷⁾。また検出感度が乾燥残渣法より悪い⁸⁾ことは、励起時にスパーク柱に大量の溶媒が存在するために励起発光の効率が下るためと考えられており⁹⁾、特に試料が

不揮発性酸の溶液である場合にはスペクトル線強度が著しく抑制される⁷⁾⁸⁾ことが知られている。

したがって回転電極を用いる溶液発光法によつて、排水中の金属元素を分光分析する場合にも、多くの種類の金属について微量成分まで精度よく分析するためには、これらの点に留意し試料溶液に対して能率のよい発光法を検討しなければならない。

4. 分析条件の検討

4.1 放電条件とスペクトル線の S/N 比

Table 2 は検討した発光条件を一括して示したものであり、この表に示されている各常数を組み合わせて合成標準試料 Std-2 (各金属元素の濃度はそれぞれ 150 ppm 程度)を発光させ、これらのスペクトルから各元素のスペクトル線の S/N 比および安定性を検討して、分析のための最適発光条件を決定した。

放電条件として小電流の交流断続アークによる励起を試みたが、検討した電流値の範囲内ではすべての元素に対して検出感度がスパーク励起法に較べて著しく劣っていたので、スパーク励起法についてのみ検討した。対極の形は、スパーク放電では細い経の電極で先端を内角 15° に削つたものの方が、放電が安定するようであつたのでこれを使用することとした。

Table 3 は各放電条件において得られた幾つかの元素のスペクトル線と、その附近のバックグラウンドの比較強度を示したものであるが、この表より放電回路のコンデンサー容量が増加すれば、すなわち放電エネルギーが

Table 2. Investigated excitation parameters

Source	Feussner spark
	Voltage on condenser : 10 KV~20 KV
	Capacitance of condenser : 0.0015 μ F, 0.003 μ F, 0.006 μ F
	Series inductance : 0 μ H, 80 μ H, 800 μ H
	Series resistance : residual
	Int. A.C. Arcs
	Voltage on transformer : 300 V
	Amperage of arc : 0.5 A, 0.8 A, 1.0 A
	Counter electrode : 6 mm ϕ 90° cone, 4 mm ϕ 15° cone graphite rod
	Pre-spark time : 15 sec, 30 sec, 60 sec
	Exposure time : 30 sec, 60 sec

- 4) J. Forrest and H.L. Finston: *Appl. Spectroscopy*, **14**, 127 (1960).
- 5) C. Feldman: *Anal. Chem.*, **21**, 1041 (1964).
- 6) 高橋・酒井・吉野: 分光研究, **10**, 36 (1961).
- 7) 酒井・吉野: 東工試報告, **58**, 260 (1963).
- 8) W.K. Baer and E.S. Hodge: *Appl. Spectroscopy*, **14**, 141 (1960).
- 9) C. Feldman and M.K. Wittels: *Spectrochim. Acta*, **9**, 19 (1957).

Table 3. Intensities of some spectral lines for various discharge conditions

Discharge condition Spectral line	Variety of inductance (C: 0.0015 μ F, E: 30~60 sec)						Variety of capacitance (L: 800 μ H, E: 30~60 sec)					
	0 μ H		80 μ H		800 μ H		0.0015 μ F		0.003 μ F		0.006 μ F	
	Line	B. G.	Line	B. G.	Line	B. G.	Line	B. G.	Line	B. G.	Line	B. G.
Co II 2286	2.8 2.3	—	1.2 2.4	—	— —	—	— —	—	5.4 5.7	—	12.7 11.5	0.5 0.5
As I 2349	0.7 —	—	0.9 1.0	—	— —	—	— —	—	3.0 3.2	—	3.7 2.9	0.9 0.8
Mg II 2795	202 143	5.0 4.2	60 72	1.1 1.5	29 32	—	29 32	—	281 295	3.0 3.4	+ +	11.2 8.8
Mn I 2798	25.4 16.2	6.4 5.4	12.4 14.4	1.6 2.6	6.0 7.5	—	6.0 7.5	—	24.3 27.1	3.9 4.5	317 156	13.5 11.1
Al I 3082	3.0 3.1	3.5 3.4	4.1 4.9	0.6 1.3	3.0 3.5	—	3.0 3.5	—	8.9 10.6	1.4 1.6	16.2 14.2	3.4 2.4
Ca II 3158	7.2 7.4	4.2 4.2	6.3 7.6	0.8 1.0	3.1 3.3	—						

C: Capacitance, L: Inductance, E: Exposure time.

大になれば各元素のスペクトル線強度は強くなることがわかる。また放電回路に挿入されるインダクタンスが大きくなると、放電のピーク電流が減少し放電はアーク的になることが知られているが、Table 3 において高い励起ポテンシャルをもつスペクトル線（一般にイオン線）の強度がインダクタンスの大きい放電条件にて急激に減少していることから、微量成分においてこれらのスペクトル線を検出するためには、回転電極-スパーク励起法

ンデンサー端子電圧*と発光したスペクトル線強度およびそれらの S/N 比との関係を二、三のスペクトル線について示したものであるが、それぞれの線強度は放電時の電圧とともに増強されており、特に高い放電電圧においてイオン線の強度が急激に強くなり、その S/N 比は鉛のような蒸発性の元素以外は放電電圧の高いものの方がよくなっている。

しかしながらスペクトル線強度およびそれらのバック

グラウンド強度を放電回路のインダクタンスの値に対応させた Fig. 2 に図示されるように、インダクタンスが大になると抑制される効果は、各スペクトル線強度に対するものよりバックグラウンドに対するものの方が大きく、一般にスペクトル線の S/N 比はインダクタンスの大きな放電条件におけるものの方がよくなっている。

以上のことから水溶液に含まれるいろいろな金属元素を微量成分まで能率よく励起発光させるためには、エネルギーがある程度大きい放電が必要である

Fig. 1a. Effect of spark voltage on emission intensity.

においても放電のピーク電流がある程度大きいことが必要であることが理解される。また Fig. 1 は放電時のコ

* 放電点を考慮して高圧トランスの一次側電圧と巻線比から計算した。

Fig. 1b. Effect of spark voltage on emission intensity.

Fig. 2. Effect of series inductance on emission intensity.

が、中型分光器のような分散度の小さい分光器を使用する場合には、測光誤差を少なくするためにバックグラウンドを最少にすることが望ましいので、S/N 比のよいスペクトルをあたえるような放電すなわちインダクタンス値の大きい放電条件を採用することとした。したがって分析には上記結果を考慮して Table 4 に示すような放

電条件を使用した。

4.2 予備放電の効果

著者は以前に黒鉛回転電極の表面の状態および有孔度の不均一に起因する分析誤差を改善するために、あらかじめ電極表面を放電処理したものをを用いたことがある。また溶液を励起発光させる際、放電の経過に伴ってクロム、モリブデン等のスペクトル線強度が漸次増強してゆくことを経験した⁷⁾。したがって黒鉛回転電極を用いる溶液の分析において、露光の前の予備放電時間は分析精度や微量成分の検出に重要な意味をもつものと思われるので、電極表面のあらさと分析精度との関係を含めて検討した。

Fig. 3 は二種類の黒鉛製回転電極についてその表面をあらさ試験器で測定したプロフィールである。図中 (a) として示したものは本実験に使用した国産の黒鉛回転電極のもので、(b) に示したものは同種類の電極を上記の分析条件にて 30 秒間放電処理したものである。また (c) はたまたま機会があつて入手した米国製電極の表面のプロフィールである。(a) および

(c) に示した二種類の回転電極の表面はあらさ試験器にて測定しなくとも一見して明らかに異なっており、米国製の回転電極の表面は国産の電極表面よりあらくまた黒鉛化の程度も高いように見える。このように表面状態が異なる二種類の回転電極を用いてその品質が分析精度におよぼす影響を調べた。

Table 4. Analytical condition

Excitation source	Feussner spark
	Spark voltage: 18 KV
	Capacitance: 0.003 μ F
	Inductance: 800 μ H
	Resistance: residual
Counter electrode:	4 mm ϕ 15° cone graphite rod
Analytical gap:	2 mm
Pre-spark time:	60 sec.
Exposure time:	30 sec.

Table 5. Precision data on tin determined with different kinds of disks

	National's disk	Nihon's disk
ν (%) on 1st exp.	3.53 (%)	6.87 (%)
ν (%) on 2nd exp.	2.64	3.27
ν (%) on 3rd exp.	2.56	4.07
mean	2.91	4.74

$$\nu(\%) = \sigma/\bar{x} \times 100, \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)^2}{n}} \quad n=6$$

Fig. 3. Profiles of superficial roughness of two kinds of disk (a) and (c).

(b) is after discharge of disk (a).

Radius of measuring needle 10 μ

Measuring pressure 1 g

Enlarged ordinate $\times 250$
abscissa $\times 15$

Table 5 は分析条件をすべて同じにして上記二種類の電極を使用して、塩酸酸性溶液に 150 ppm 程度含まれるスズを分析した時の分析精度*であり、各 6 回の測定

* これらの分析はカントメーターを使用してなされたもので、マルチソースの振動減衰型の放電で励起されたときの光電測光における値である。

を測定時間をずらして 3 回繰り返す、それぞれ 6 個の定量値から計算した変動係数を示したものである。これより表面状態のあらい米国製の電極を使用したときの方が分析精度は安定しており、その値も若干よくなっていることがわかる。黒鉛回転電極について分析精度に影響する因子としては、電極の加工精度や個々の電極について有孔度の不均一が問題になるが、この実験に使用した電極はすべて削り直しているし、また有孔度の尺度と考えられる水分吸収率は表面のあらい電極の方が約 2 倍弱大きく、その大きさにおいては両者に差が認められたが、そのバラツキについては同様であつたので、Table 5 における分析精度の差は両者の表面状態の違いによるものと考えられる。

このことから、試料溶液を分析間隙に常時円滑に供給するような表面状態があらい回転電極の方が、分析により再現性をあたえるということがいえる。Fig. 3 の (b) に示されるように、回転電極の表面は放電にさらされることとあらかるるので、長い予備放電時間は分析精度を向上させるために役立つものと思われる。

つぎに分析の感度における効果であるが、Fig. 4 はコバルト、水銀、鉛およびカルシウムについて、30 秒間に発光したスペクトル線強度をそれぞれ使用した予備放電時間に対してプロットしたものである。この図より各元素とも予備放電時間が長くなるにしたがつて線強度は増強していることがわかる。この増強効果はその割合は異なるがすべての金属元素の線強度について観測された。この理由としては回転電極面への放電生成物の集積、放電によって活性化された回転電極面への試料溶液中の溶質の吸着等が考えられるが、いずれにしても回転電極面に試料溶液が存在するときに放電がおこなわれることにもとづいており、予備放電時間を長くするということは分析感度をあげることになる。しかしながらバックグラウンドも予備放電時間とともに増加する傾向にあるので、スペクトル線の S/N 比および分析に要する時間を考慮して予備放電時間は一応 60 秒と決定した。

4.3 内標準元素の選択

Table 4 に示した分析条件で試料溶液を続けて数回発光させると、漸次試料溶液の温度が上昇し溶液表面から水蒸気が蒸発するのが観測された。このような場合試料は濃縮され、発光するスペクトル線強度は発光の度毎に大きくなることが考えられる。

Fig. 5 は合成標準試料 Std-5 (各金属元素の濃度: 約 4 ppm) および合成標準試料 Std-3 (各金属元素の濃度: 約 45 ppm) を続けて 5 回発光させた場合の各スペクトル線強度の発光毎の変動を示したものである。この場

Fig. 4. Effect of presparking time on emission intensity.

Fig. 5. Plot of intensity of each spectral lines for successive discharge with same solution.

Table 6. Comparison of analytical data obtained with different line pairs

Analytical line pairs	Sn I 2839/In I 3258	Sn I 2839/Au I 2641
	(ppm)	(ppm)
Determined value	12.2 13.8 14.3 13.7 15.6	10.0 11.5 15.3 11.7 16.0
Mean	13.9	12.9
σ	1.10	2.34
ν (%)	7.90	18.1

合標準試料溶液には、内標準元素としてインジウムおよび金の硝酸および王水溶液（濃度はそれぞれ 5 mg/ml）を試料溶液 20 ml に 3 ml ずつ添加したので、各標準試料溶液にはインジウムおよび金が 576 ppm 含まれている。

これらの図から明らかなように、金を除いて各元素のスペクトル線は発光の回を重ねる度毎に漸増しており、試料溶液の濃縮がおこっていることがわかる。分析がこのような条件でなされた場合、内標準元素のスペクトル線強度が被検元素のスペクトル線強度

に附随しなければ大きな誤差が生ずることになる。Table 6 は、各発光毎にそのスペクトル線強度が被検元素のものによく附随しているインジウムと、全然異なる挙動を示す金のスペクトル線を内標準線として、13.5 ppm 添加したスズを分析したときの分析値とその精度を示すものであるが、これよりインジウムを内標準にしたものの方が分析値も正確で再現性もよいことがわかる。したがって回転電極を用いる溶液発光法においても、内標準元素は励起時の物理的性質ばかりでなく溶液内において化学的性質が被検元素と同様である必要があり、内標準となるスペクトル線は被検元素のスペクトル線と類似の挙動を示すものが望ましい。以上検討の結果本実験ではインジウムを内標準元素とした。

5. 検量線および分析精度

インジウムを添加した合成標準試料溶液を Table 4 に示した分析条件にて発光させ、このスペクトルを写真撮影し、MIT の波長表を参照しながらそれぞれの元素のスペクトル線について感度および妨害線等を検討した。その結果分析および内標準線として Table 7 に示したものを使用した。また定量にあたって、測定した全スペクトル線はそれぞれの波長における乾板示性曲線を用いて強度に換算したので、内標準線としては強度の異なる二本のインジウムのスペクトル線のみを測光し、被検元素の線強度によつて分析線対の強度の差が小になる

Table 7. Analytical lines used

	Wavelength (Å)	Intensity*		Ionization potential (eV)	Excitation potential (eV)	Total excitation potential (eV)	Possible interfering lines (Å)
		Arc	Spark				
Analysis lines	Al I 3082.16	800	800	—	4.0	4.0	VI 3082.11 Co 3082.62
	As I 2349.84	250R	18	—	6.6	6.6	Be I 2348.61 V 2349.81
	Ca II 3158.87	100	300W	6.1	7.0	13.1	Fe I 3157.89 Co I 3158.76 Cr 3159.59
	Cd I 2288.02	1500R	300R	—	5.4	5.4	Co II 2286.16 Ni II 2287.08 As I 2288.02
	Cr II 2835.63	100	400 r	6.8	5.8	12.6	Fe I 2835.46
	Co II 2286.16	40	300 I	7.9	6.4	14.3	V 2285.46 Sn 2286.68 Ni II 2287.08
	Cu I 3247.54	5000R	2000R	—	3.8	3.8	Fe I 3246.96 Mn 3247.54 Fe I 3248.21
	Fe II 2382.04	40 r	100R	7.9	5.1	13.0	V 2382.47
	Hg I 2536.52	2000R	1000R	—	4.9	4.9	Fe I 2535.60 P I 2535.65
	Mg II 2802.70	150	300	7.6	4.4	12.0	Zn I 2800.87 Mn 2801.06 Pb 2802.00 Co 2802.71
	Mn II 2576.10	300R	2000R	7.4	4.8	12.2	Al I 2575.10 Fe 2575.74
	Ni II 2270.21	100	400	7.6	6.6	14.2	Mn 2269.87
	Pb I 2833.07	500R	80R	—	4.4	4.4	Fe I 2832.44 Cr 2832.46
	Sn I 2839.99	300R	300R	—	4.8	4.8	Ti II 2839.80 Cr 2840.02
	P I 2553.28	80	[20]	—	1.7	7.1	VI 2552.65
Internal standard lines	In I 3256.09	1500R	600R	—	4.1	4.1	Co I 3254.21 Fe II 3255.89
	In I 3258.56	500R	300R	—			Fe I 3257.59 Fe II 3259.05

* from "M.I.T. Wavelength Tables"

ように使い分けた。

検量線は、Table 1 に示した5個の合成標準試料溶液を5回ずつ発光させてそれぞれのスペクトルから各元素のスペクトル線を測光し、分析線対の強度比の平均値を各濃度に対応させて作製したが、鉄およびカルシウムについてはその強度比が各標準試料毎に任意の値をとり、検量線を描くことができなかった。これは、各標準試料毎のそれらの強度比があまりバラツいていないことから、標準試料の調製時において、鉄およびカルシウムについてコンタミネーションがあつたためと思われる。水銀、リンに対しては、撮影された波長領域にはスペクトル線が少なく、使用した励起条件では感度のよいスペクトル線が見つからず、その定量限界は両方とも約 100 ppm 程度であつた。またカドミウムおよびニッケルについては、感度がよくしかも他元素の妨害のないスペクトル線が非常な短波長にしか得られず、この領域では写真乾板の感度が著しく低下するため 50 ppm 以下は定量できなかった。

Fig. 6～Fig. 9 に排水中の金属成分の定量に実用し得ると思われる検量線を分析線対とともに示した。図中各点における縦の線は5回の測定値のバラツキの範囲を示す。Table 8 はこれら検量線を用いて、合成標準試料

Fig. 6. Working curves for Mn and Cu

Fig. 7. Working curves for Sn and Al

Fig. 8. Working curves for As, Pb and Co

Fig. 9. Working curves for Cr and Mg

Std-4 の各金属成分を分析した場合の定量値およびそれらの標準偏差と変動係数を示すものである。

Table 8. Analytical results and precision

Element	Analytical line pair	Added amount	Determined value	Mean	σ	ν
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)
Cu	Cu I 3247/In I 3256	13.8	14.5, 16.2, 13.5, 14.2, 14.7	14.6	0.98	6.09
Sn	Sn I 2839/In I 3258	13.5	12.2, 13.8, 14.3, 13.7, 15.6	13.9	1.10	7.90
Al	Al I 3082/In I 3258	13.5	10.6, 14.0, 13.3, 13.4, 11.6	12.6	1.27	10.1
Pb	Pb I 2833/In I 3258	13.5	11.4, 14.0, 16.3, 13.6, 12.5	13.6	1.65	12.1
Cr	Cr II 2835/In I 3256	14.1	14.6, 14.3, 13.2, 13.0, 13.7	13.8	0.62	4.47
Mg	Mg II 2802/In I 3256	13.5	15.5, 15.2, 15.0, 14.5, 14.7	15.0	0.36	2.37
Mn	Mn II 2576/In I 3256	13.5	16.9, 16.8, 14.5, 14.8, 14.2	15.4	1.15	7.44
As	As I 2349/In I 3258	13.5	13.8, 13.6, 13.5, 13.5, 14.8	13.8	0.50	3.57
Co	Co II 2286/In I 3258	13.0	15.4, 14.5, 14.0, 12.5, 12.0	13.7	1.26	9.21