溶液の定量分光分析における回転炭素電極の改良 (パラフィン処理による)

小西又弥*, 豊田貴子*, 西田 崇*

(昭和39年12月14日受理)

Paraffin Impregnation of Rotating Carbon Disk

Electrode for Emission Spectrographic Analysis of Solutions

Fumiya KONISHI, Takako TOYODA and Takashi NISHIDA

Central Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
(1006, Kadoma, Kadoma City, Osaka Prefecture, Japan.)

Variously treated rotating carbon disk electrodes are tested to improve the precision and sensitivity of emission spectrographic analysis on sulphuric acid solutions of heat resisting steel wires containing Fe, Cr, Al, Mn and Co. The best was found to be paraffin impregnated disk with which the sensitivity increased almost to the same level for all the samples independent of original differences in lots and manufacturers. The increase in photographic density of spectral lines often attained twofold. This treatment also decreased the fluctuation (the variation coefficient) of the density ratio of an element to the internal standard molybdenum, especially for less abundant elements, thus giving good calibration curves. The favorable action of the paraffin impregnation may be attributable to its prevention of sample solution from rapidly diffusing inward, keeping a large and constant amount of it on the disk surface.

1. 緒 言

回転炭素電極を用いる溶液発光分光定量分析法は、回転炭素電極の形状に関係すると考えられる加工精度、電極材質の多孔性にもとづくと考えられる吸水率の違いによつて、スペクトル線の発光強度が変化し、発光強度が異常に弱められるときには低濃度の元素を分析することが不可能となる場合がある。

これら分析精度に悪影響をおよぼす因子を除く方法として、従来、加工精度の問題を除くため旋盤で削りなおす¹⁾、電極のち密度・電極の多孔性にもとづく吸水性を均一化するため電極を酸と水で煮沸する²⁾、電極を均一にぬれやすくするために Wetting Agent Solution を使

用する³⁾、試料溶液に浸す前に電極だけを放電させて吸水量を均一にするため表面を適当にあらす²⁾、などの方法により電極ごとのバラツキをなくし、分析精度を向上させる試みがおこなわれている。

我々が従来より使用してきた回転炭素電極は、硫酸溶液を使用した場合には、前述のような電極処理をおこなつても電極性質に改良が認められない程度に、再現性のよい結果を得ていたもので、未処理電極を用いて高クロム鋼である電熱抵抗線材料中のクロム、アルミニウム、マンガンなどの分析をおこなつてきた。しかし、発光中の試料溶液に炭素粉末が浮遊する電極は、発光強度が著しく低いので、各メーカーの回転炭素電極の物理的性質を調べたところ、かなり異なることがわかつた。これら炭素電極の発光強度を均一化させるためパラフィン処理をおこない実験した。その結果、パラフィン処理によつて発

* 松下電器産業株式会社中央研究所（大阪府門真市大字門真 1006）

1) 高橋・酒井・吉野；分光研究 10, 36~45 (1961)

2) 酒井・吉野；分光研究 10, 23~36 (1961)

3) J. T. Herlihy and G. T. Deffenbaugh; *Appl. Spectroscopy* 16, 177~118 (1962)

光強度の増加ならびに均等化を得たので報告する。

2. 装置および実験条件

装置はすべて島津製作所製で、分光器として大型水晶分光写真器 (QL-170 型) を、発光装置として火花発生装置Ⅲ型を、また電極支持にはペトレストンド (SU-2b 型) と回転ディスク支持台 (SU-2b 用) とを併用して、スペクトルを乾板上に撮影し、読取式デンストメータによりスペクトル線の黒化度を測定して電極の発光強度の尺度とした。

回転炭素電極には国内 3 社の製品を使用した。電極形状を Fig. 1 に、実験条件を Table 1 に示す。

Fig. 1. Rotating disk electrode and counter electrode.

Table 1. Apparatus and spectrographic operating conditions.

Electrodes

Upper: Graphite rod 6 mm in diam., turned into 30° cone with 2 mm diam., 5 mm thick.

Lower: Graphite disk 12 mm in diam. tip.

Analytical gap: 2 mm

Excitation unit: Shimadzu spark generator, type III.

Primary voltage: 40 V.

Capacitance: 0.0066 μ f.

Inductance: 0.8 mh.

Spectrograph: Shimadzu large quartz littrow spectrograph, type QL-170.

Slit width: 30 μ

Pre-spark time: 30 sec.

Exposure time: 30 sec.

Photographic emulsion: Fuji process-hard

Developer: Fuji FD-111, (20°C, 5 min.)

Photometry: Shimadzu non-recording densitometer with galvoscale.

Rotating disk apparatus: Shimadzu, 5 r.p.m.

また実験試料溶液は、分析元素の純金属を用いて材料 1 g 分を硫酸 5 ml に溶解し、内部標準元素として金属 120 mg 相当量のモリブデンの硫酸溶液を加え、100 ml に定容したものである。各試料組成を Table 2 に示す。

Table 2 Composition of the standard sample solution (mg/ml).

Sample No.	Cr	Al	Mn	Co	Fe	Mo(Int. Stand.)
1	1.00	0.25	0.025	0.025	8.70	1.20
2	1.50	0.10	0.050	0.100	8.25	"
3	1.75	0.75	0.075	0.025	7.40	"
4	2.00	0.10	0.010	0.050	7.84	"
5	2.25	0.50	0.050	0.010	7.19	"
6	3.00	1.00	0.100	0.200	5.70	"
7	2.50	0.50	0.200	0.050	6.75	"

3. 実 験

3.1. 回転炭素電極の特性

発光強度に与える電極の特性として、電極の加工精度と吸水量のパラッキが考えられる。

まず加工精度で最も重要なことは、回転軸を取りつける内孔が偏心している場合で、これが大きければ放電中に変化することになる。この偏心の度合を各社の電極 100 個の中から 20 個について測定したところ最高 0.3 mm の偏心で、各社測定値の間に有意差は認められなかった。また直径の誤差は、最大 +0.75 mm あり、3 社のうち 2 社は比較的狭い範囲内にあつた。

つぎに高橋ら¹⁾の方法による吸水率 (電極の乾燥時の重量 W を秤量し、これを沸騰した純水中で 2 分間煮沸する。その後すみやかに取り出し濾紙で水分をふきとり、この重量 W' を測定し $\frac{W'-W}{W} \times 100$ で表わす。) を測定した。一般に吸水率の小さい電極ほど発光強度が高く、このことが分析精度に影響することが知られており、この吸水率の変動の原因と大きさを知るため吸水率と電極重量の関係を調べ、これを Fig. 2 に示した。この結果より、a 社の製品は重量の大きい電極ほど吸水率は小さい値を示しており、電極の多孔性が直接吸水率に影響しているように思われる。その他の会社のものについてはそれほど明瞭でない。しかし、3 社の電極の間には、この吸水率にかなりの差が認められる。たとえば、電極の重量は 1 社の製品の中では $\pm 4\%$ 程度のパラッキであるが、吸水率には 2 倍近くの差がある。これを 3 社の電極全体についてみると、電極の重量は $\pm 8\%$ 程度の

Fig. 2. Weight vs. water absorbing capacity of electrodes of definite dimensions delivered by three different manufacturers (A, B, C).
○: A, △: B, ×: C.

バラツキであるが、吸水率は5倍程度異なり、吸水率における大きい性質の差を示している。これら電極を使用した場合、このような性質の差が発光強度を変化させる大きな因子となつていゝと考えられる。

3.2. 電極処理法

電極の性質による発光強度のバラツキを減少させるために、つぎに述べる電極処理をおこなつた。

イ) 煮沸酸処理。煮沸によつて付着黒鉛粉末を除去したのち塩酸(1+1)で煮沸し、塩素イオンが無くなるまで蒸留水で煮沸洗滌を繰返し乾燥した。この方法は電極の吸水性を均等化するといわれている²⁾。

ロ) パラフィン処理。電極を予め110°Cにて1時間乾燥後、パラフィン (m.p. 135°F) 200 g/l のトリクレン溶液に450°Cで1時間浸漬し、その後80°Cで2時間乾燥する。この方法は、当初試料溶液が電極内部に浸透することを防ぐことだけを目的とした。この処理法による電極の重量増加率と電極重量との関係は、吸水率の場合とほとんど同じ傾向を示し、電極重量の大きいものほど重量増加は小さい。この事実は電極材質の多孔性と直接関係があるらしいので、パラフィン処理によつて吸水率の異なる炭素電極の発光強度を均等化することができると考えた。

ハ) 放電処理。回転電極の放電面が未使用の電極においてもかなり粗く、また個々の電極についてもその差が著しいので付着あるいは吸収される溶液量が異なり、これが発光強度に影響をおよぼしていると考えられ

るので、電極の表面状態を一定にするため分析試料溶液を含浸させる前に1分間放電をおこなう方法である。

未処理電極と前述の(イ)・(ロ)の両処理電極およびそのおのおのに放電処理をおこなつたもの都合6種の電極について実験した。

3.3. 各種処理法が電極の発光強度におよぼす効果

Table 1の実験条件で、Table 2のNo. 3溶液を用い、a社とb社の回転炭素電極各6種について、それぞれ5回の測定をおこなつた。しかし、同一社製の電極によるスペクトルは、すべて同一乾板上に撮影した。

Fig. 3とFig. 4には同一処理法を施した電極で得た黒化度の最高値と最低値を示して比較した。この結果から判ることは、パラフィン処理が発光強度を大きくすることと、それを均等化する効果の大きいことである。(後で詳しく述べる。)

煮沸酸処理は、a社の場合のごとく発光強度の小さい電極の発光強度を若干増加し均等化するが、パラフィン処理にはおよばない。

放電処理は電極の発光強度を増加する場合が多い、特にパラフィン処理電極において増加が著しい。これは放電処理により電極の表面があらされ試料溶液の保持量が増大したためと考えられる。またバラツキが同時に多少

Fig. 3. Spectral line density and its fluctuation in relation to the method of treating disk electrodes (n=5).

Standard solution: No. 3, Disk electrodes made by A.

Fig. 4. Spectral line density and its fluctuation in relation to the method of treating disk electrodes ($n=5$).

Standard solution: No. 3. Disk electrodes made by B.

大きくなる場合もある。

未処理の電極には放電中試料溶液に炭素粉末が浮遊し、発光強度が著しく減少するものがあるが、この浮遊量に対して各電極処理法のおよぼす効果を Fig. 5 に示す。この図の下2つのパラフィン処理を施した電極を使用した試料ボートの溶液には、炭素粉末は全く浮遊していない。

炭素粉末が浮遊する未処理電極の発光強度の低下する原因が、この試料溶液に浮遊した炭素粉末にあるものかどうかを調べるため、炭素粉末の浮遊している試料溶液を用いて、炭素粉末の浮遊しない新しい電極について発光強度を測定したところ、浮遊物のない新しい試料溶液を使用した場合との差が認められなかった。したがって原因は、電極自身にあると考えられる。

3.4. パラフィン処理法の検討

前項までの実験結果よりパラフィン処理法が回転炭素電極の特性改良に効果のあることがわかったので、パラフィン処理溶液濃度の電極改良特性に与える影響を調べるため m.p. 135°F パラフィン 50 g, 100 g, 200 g, を 1 l のトリクレンに溶解した溶液* で処理した電極の発

* 400 g/l トリクレン溶液では常温においてパラフィンが析出した。

光強度を Fig. 6 に示す。

この結果よりパラフィン 200 g 溶液は、発光強度を減少させる傾向があるので、トリクレンの揮散による濃度変化の少ない 100 g/l が適当であると考えられる。

パラフィン処理溶液濃度の使用後における変化を調べるため電極処理前後のパラフィン溶液の比重を測定し

Fig. 5. Carbon powder floating on the solution after discharge.

Fig. 6. Spectral line density in relation to paraffin concentration in trichloroethylene.

Standard solution: No. 3.

た。すなわち 100 g/l のパラフィン溶液 40 ml に電極 50 個を浸漬し前述の方法で処理し、その前後の比重を 40°C で投込式比重計を用いて測定した結果、処理前は 1.362, 処理後 1.358 を得た。これはパラフィンの消耗よりもトリクレンの揮散の方が多いためと考えられるので、一度使用した液はトリクレンを補給して比重を調整することにより繰り返し使用することができる。

パラフィン処理電極が発光強度を増すことを前述したが、特性の異なる電極の発光強度をどの程度に均等化するかを検討するため、3 社の処理電極を使用して合成標

Fig. 7. Spectral line density obtained with paraffin-impregnated electrodes made by three different manufacturers (A, B, C).

Standard solution : No. 5

-----: added discharge treatment.

準試料 No. 5 の発光スペクトルを同一乾板上に撮影し、測定した黒化度を Fig. 7 に示す。未処理電極の場合には、発光強度がこれら 3 社の間で相当に異なるのであるが (b 社と c 社との比較については Fig. 6 参照) パラフィン処理をほどこすと発光強度が増加すると共に均等化する。また、内部標準元素との黒化度差およびその標準偏差率を求めた結果を Table 3 に示す。Table 3 より判るように、3 社の電極についての測定値全体から求めた標準偏差率が 5% 以下であるから、充分実用し得る。

つぎに、電極表面の付着水が少ない状態では発光強度は低くなるが²⁾、パラフィン処理をしてばつ水性を与えた電極の発光強度が却つて上昇する原因を調べるため、予備放電時間を変化させて発光強度の変化を検討した。

すなわち、電極の回転速度は 5 r.p.m. であるから表面全域を放電にさらすためとその効果を正確にみとめるために、予備放電と露光時間の単位を 1/5 分に近い 15 秒とした。その結果、露光量が減少するので適当な強度のスペクトル線を選んで測定した。また処理電極では CN-バンドスペクトルが現われるので band head の黒化度もあわせて測定した。Fig. 8 にその結果を示す。すなわち、パラフィン処理電極はばつ水性をもっているので、第 1 回の露光では処理電極の黒化度は未処理電極より低い、つぎの放電では高くなり、予備放電時間の増加とともに上昇し、処理電極では 30 秒、未処理電極では 45 秒位で定常化する傾向にある。処理電極は未処理電極の約 2 倍の黒化度を示している。CN-band head の黒化度は、予備放電時間の増加とともに減少し、30 秒以上で定常化する。

以上のことから、処理電極はばつ水性をもち、はじめ電極表面の付着水は少ないが、一度放電が開始され極く表面のパラフィンが分解されると表面はよく試料溶液を

Table 3 Precision of density ratios obtained with Paraffin impregnated electrodes of three manufacturers.

$\bar{X}$: Mean of galvanometer deflection ratios; ν : Coefficient of variation (%)

Concentration (mg/ml) : Cr=2.25, Al=0.5.

Line pair		Cr (II) 2860.9 / Mo (II) 2848.2				Al (I) 3092.7/Mo (I) 3170.3			
Manufacturer		A n=5	B n=5	C n=5	Total n=15	A n=5	B n=5	C n=5	Total n=15
Paraffin impregnated	$\bar{X}$	0.937	0.968	0.920	0.941	0.868	0.873	0.859	0.867
	ν	3.99	2.57	1.34	3.57	3.36	1.87	4.11	3.55
Paraffin impregnated and discharged	$\bar{X}$	0.889	0.962	0.907	0.919	0.831	0.881	0.868	0.860
	ν	3.83	3.30	2.20	4.60	2.76	4.39	4.69	4.75

Fig. 8 Spectral line density in relation to pre-spark time. Standard solution: No. 6.

Procedure 1. The disk revolved once licking the solution.
2. Pre-sparked for $15 \times n$ sec. ($n=0, 1, 2, \dots$).
3. Exposed for 15 sec.

Fig. 9 Calibration curves obtained with non-treated and paraffin-impregnated electrodes.

Table 4. Precision of the analytical results obtained with paraffin impregnated and non-treated electrodes ($n=5$).

$\bar{X}$: Mean of galvanometer deflection ratios; ν : Coefficient of variation (%).

Sample No.			1	2	4	6	7
Line pair.							
Cr(II) 2860.9 Mo(II) 2848.2	Non-treated	$\bar{X}$	0.452	0.639	0.760	1.17	0.930
		ν	7.69	3.04	3.89	5.35	4.92
	Treated	$\bar{X}$	0.435	0.678	0.892	1.36	1.08
		ν	4.38	3.04	4.80	3.71	5.02
Al(I) 3092.7 Mo(I) 3170.3	Non-treated	$\bar{X}$	0.496	0.329	0.285	1.66	0.862
		ν	5.40	12.72	7.53	3.06	2.39
	Treated	$\bar{X}$	0.552	0.252	0.257	1.84	1.03
		ν	3.62	2.20	5.45	2.20	4.39
Mn(II) 2576.1 Mo(II) 2848.2	Non-treated	$\bar{X}$	0.353	0.570	0.322	0.968	1.80
		ν	12.49	6.96	16.97	2.86	7.62
	Treated	$\bar{X}$	0.273	0.503	0.169	1.08	1.93
		ν	6.21	4.29	8.18	7.91	4.00
Co(I) 3453.5 Mo(II) 2848.2	Non-treated	Line densities were insufficient.					
	Treated	$\bar{X}$	0.128	0.224	0.170	0.469	0.180
		ν	7.78	6.83	7.28	5.68	3.25

含むように試料溶液は内部に浸透せず表面に保持されるため黒化度が上昇すると考えられる。また電極表面のパラフィンが分解するときに、CN-バンドスペクトルが現われると考えられるが、30秒の予備放電により強度が非常に減少するので実用上さしつかえない。

以上のような特性のパラフィン処理電極を用いて、合成標準試料により Al, Cr, Mn, Co, の検量線を作成し、未処理電極と比較した結果を Fig. 9 と Table 4 に示す。

前述のごとく、パラフィン処理電極の黒化度のバラツキは未処理電極に比べて非常に小さくなるが、Table 4 から判るとおり黒化度差の標準偏差率もおおむね改善されている。特に分析元素が低濃度の場合には、未処理電極では黒化度が低くて不安定であるため標準偏差率が大きい、パラフィン処理電極を用いると黒化度が約2倍に上昇するからバラツキはかなり小さくなっている。

Fig. 9 では検量線の特性もかなり改良されており、未処理電極を用いた場合に測定不能であつた Co の検量線を作ることができた。

4. 結 言

回転炭素電極の特性を均等化する目的で、煮沸酸処理、パラフィン処理を施した電極および未処理電極ならびにこれら3種の電極を放電処理したもの都合6種の電極を用いて実験をおこないパラフィン処理が最もすぐれた処理法であることをみいだした。すなわち、

- イ) 製造会社の異なつた電極を使つても、スペクトル線強度（発光強度）の標準偏差率が非常に小さく、かつ発光強度は未処理電極の約2倍となり感度

が上昇する。同時に黒化度差の標準偏差率も若干向上する。

- ロ) パラフィン処理溶液のパラフィン濃度は 100 g/l のトリクレン溶液が適当である。

- ハ) CN-バンドスペクトルが強くなるが、30 秒の予備放電により、減少し実用上さしつかえない強度となる。

このうち発光強度の増加の原因として、パラフィン処理により試料溶液の電極内部への浸透が抑制され、予備放電中に表面のみパラフィンが分解し含水性となり、未処理電極に比べて電極表面での試料溶液の保持量が増加したためであると考えられる。さらに電極表面での試料保持量が均等化されたため、特性の異なる電極においても発光強度が均等になったものと考えた。

なお、パラフィン処理電極を放電処理すれば、発光強度はさらに増加するが、バラツキが大きくなることもある。

放電中液面に炭素粉が浮くような発光強度の低い電極は、電極自身の特性によるもので浮遊している炭素粉に原因するものではなく、パラフィン処理によりこれらの欠点を解決できた。このパラフィン処理電極を実際分析に使用すると、低濃度分析元素のスペクトル線の黒化度が増大し、かつ安定するので、分析範囲の下限が拡大されて安定する長所がある。また、高合金鋼の組成分析に用いて高濃度成分の分析を標準偏差率5%以下の精度でおこなうことができた。

終りにのぞみ本報告の発表を許可された当研究所長中尾専務、御指導をいただいた化学部天野部長に厚く感謝の意を表する。