半定量分析のための粉末試料の蒸発特性の改善

酒 井 昭 四 郎*

(昭和41年6月3日受理)

Improvement of Volatilization rate in Powdered Samples for
Semiquantitative Spectrography

Shoushiro SAKAI

Kurita Industrial Co., Central Laboratories
(1723, Bukko-machi, Hodogaya-ku, Yokohama)

For the purpose of developing a semi-quantitative universal method of spectrochemical analysis, a study was made on the volatilization rate of elements in powdered samples.

In this study a mixture of sodium carbonate with graphite powder was used as the common matrix. The results indicate that the selective volatilization in samples is suppressed and the variation in total intensities of several lines studied does not exceed the range with a factor 3~4. By means of the thin-wall electrode, it was found that the volatilization rates of fourteen elements form two groups.

Working curves for ten elements were made using Ga and Be as internal standard.

1. 緒 言

試料を化学分析してその組成を定量する場合、その試料がいかなるものより構成されていて、またどのような化学結合形を有しているかを想定することがきわめて重要である。また湿式化学分析においては、水溶液中の反応を利用しているため、試料を容易に水に溶解する形に処理しなければならない。これは実際の試料について考えた場合、必ずしも簡単なことではなく、ある種の酸化物、あるいは炭化物、および有機物でも樹脂状のものは、これを可溶性の形に変えるためには、繁雑な操作と長い時間が必要となり、分析の迅速性を著しく阻害する。しかし実際に分析を要求される試料には、上記のような組成未知で、しかも簡単には酸あるいはアルカリにも分解されないものが意外に多い。したがってこれの迅速な処理のため、これら試料の金属成分を予備的に簡便に知る必要を感じたので、試料の組成および化学結合形にとらわれないような半定量分光分析法を目的とし、アーク励起法による粉末試料の分析におけるマトリックス効果の軽減のために、試料の蒸発特性の改善を検討し、一応の結果を得たので報告する。

一般にスペクトル線強度は、光源が熱平衡にあるときは

$$I = N_0 A h \nu g / g_0 e^{-E/kT}$$

であたえられ、 $A h \nu g / g_0$ はスペクトル線によつて一定値をとるから

$$I = \text{const. } N_0 e^{-E/kT}$$

と書きかえることができる。すなわちスペクトル線強度は光源内に存在するその原子の数および光源の温度によつて一義的に定まり、これらを試料の発光に際して一定にそろえることができれば、試料の化学的組成にとらわれることなく、スペクトル線強度を濃度のみの函数として取扱える。

発光に際して、光源内の試料の分子数または原子数を一定の割合にするには、試料の形状ならびに化学的組成に関係なく、その蒸発速度をそろえることである。またアークのような光源の温度は、アーク柱の実効イオン化ポテンシャルによつて規定されるので¹⁾、低イオン化ポテンシャルの元素を導入することによつて光源温度の大きな変動をおさえることができると考えられる。

1) 応用物理学会編：分光分析，丸善（1958）。

2) O.P. Semenova: *Compt. rend. acad. Sci., U. S.S.R.*, **51**, 683 (1946)

* 栗田工業（株）総合研究所（横浜市保土谷区仏向町1723）。

2. スペクトル線強度におよぼす各種マトリックスの影響

2.1 各種マトリックスにおける蒸発特性

試料を励起発光させるには、まづ光源内に試料を気化させなければならないが、直流アーク励起法においては、試料の気化は主として電極温度が高温になることによつて起こる。したがつて試料中に含まれる元素あるいは化合物は、それらの沸点の差によつて選択的に蒸発する傾向があり、各元素のスペクトル線強度はアーク時間に対して異なつて現われ、この関係は同じ元素についても、その化学結合形およびマトリックスによつて異なる。これは電極からの試料の揮発が、化合物あるいは元素の沸点による直接の揮発ばかりでなく、電極凹孔内での高温における化学反応によつても影響されるためと考えられている³⁾。

マトリックスが変われば当然それに含まれている元素の化学結合形が異なりその沸点が変わると考えられ、また電極凹孔内で特殊な化合物が生成したり、マトリックスが融剤として作用したり、またキャリアーとして働いた場合、当然試料燃焼消費時間 (burn-off time) や各元素の蒸発が変わると予想されるので、いくつかの無機塩類について各元素の $I-t$ 特性を調べた。

実験は14種の金属元素*をそれぞれ 50 ppm 含む硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カリウム、塩化バリウム、食塩および塩化カリウムの粉末を準備し、これを 6 m/mφ の黒鉛補助電極の 3.6 m/mφ × 2.0 m/m の凹孔につめ、陽極として、直流 280 V 6 A にて励起し、15 秒毎に写真乾板を動かして撮影し、各スペクトル線の強度を測定した。測定したスペクトル線は、アークの比較的早い時間に発光するといわれている元素のスペクトル線として Pb I 2833 と Sn I 2840、中程度の蒸発速度をもつといわれている元素のスペクトル線として Mn I 2798 と Cr I 3017 で、結果を炭酸塩については Fig. 1 に、塩化物については Fig. 2 に示す。Fig. 1, 2 から同属の化合物のマトリックスにおいても、その中に含まれる各元素の蒸発特性は大きく異なることがわかる。

2.2 全積分強度に対する各種マトリックスの影響

上記のような各元素の選択蒸発特性はアーク励起法に特有なもので、特に直流アークにおいて著しい。これは

Fig. 1. $I-t$ curves of each lines in carbonate matrices

—○— CaCO_3 , —●— BaCO_3 ,
---△--- K_2CO_3

Fig. 2. $I-t$ curves of each lines in chloride matrices

—○— BaCl_2 , —●— NaCl ,
---△--- KCl

3) 分光学会編：発光分光分析の諸問題 No. 3, (1962).

* Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Si, Ti, Zn.

また定量分光分析における内標準元素の選定を厳密にしなければならない理由の一つである。Slavin⁴⁾ はこれらの影響を無視できるような方法を提案している。すなわち一定量の試料を、一定条件で全部燃焼しつくし、その全発光強度を測定するという方法であり、燃焼に対する試料の飛散を定常とすれば、各元素のそれぞれのスペクトル線強度は蒸発特性に無関係になると報告している。

上述 2.1 の実験において各元素の蒸発がそれぞれのマトリックスによつて大きく異なることはわかつたが、スペクトル線強度に対する各種マトリックスの組成変化のみの影響を調べるため、試料を全部燃焼しつくしたときの全積分強度を測定した。実験に用いた電極は、試料が比較的短時間に全部燃焼しつくすことができるように、4.6 m/mφ の黒鉛電極に直径 3.6 m/mφ、内角 120° の円錐形の凹孔をあけたもので、直流 280 V 6 A にて励起した。試料が完全に燃焼し去る時間として、予備実験の結果各種炭酸塩および硫酸塩については 60 秒、塩化物については 30 秒程度必要であつたので、露出は炭酸塩および硫酸塩については 60 秒、塩化物については 30 秒とし、分光器のスリット直前で回転セクターをまわして、光の強度を 1/2, 1/4 および 1/8 に減光した部分を写真撮影した。Table 1 はこのようにして測定した各種

よび NaCl 中にて、その強度が 100 倍以上に変わつていることがわかる。

3. 緩衝剤によるマトリックス効果の抑制

3.1 黒鉛粉末による希釈の効果

一般に耐火性の試料や、ビーズを形成しやすい試料あるいは飛散しやすい試料を円滑にアーク柱の中に送り込み、難蒸発性の元素に対して選択蒸発の傾向を少なくするために、試料を黒鉛粉末と混合してアークすることが知られているが^{5,6)}、蒸発速度をそろえ、各マトリックスにおける組成の差を少なくする目的から、大量の黒鉛粉末の存在において励起する方法を検討した。

試料は、マトリックスとしてその影響を調べた前記の無機塩類をそれぞれ 19 倍量の黒鉛粉末で希釈し、これに測定元素として 17 種の金属元素*を各 100 ppm 含むように調製した。したがつてこれらの試料は 5% の無機塩類および微量の金属元素を含む黒鉛粉末と考えることができ、各試料の組成は少量含まれている無機塩類のみが異なる。発光および撮影条件は前記の実験とまったく同様にして、これら試料についての *I-t* 曲線と全発光強度を測定した。Fig. 3, Fig. 4 および Table 2 にはこれらの結果を示す。それぞれのマトリックスについての

Table 1. Effect of change of matrix on line and background intensity

Spectral lines		Relative intensity								Max./Min.
		CaSO ₄	CaCO ₃	BaCO ₃	BaCl ₂	NaCl	KCl	K ₂ CO ₃	KPO ₃	
Pb I 2833	Line	4.9	1.5	10.6	13.5	15.2	8.7	3.5	4.1	10.1
	Back-ground	3.6	2.2	5.4	6.5	2.8	3.3	1.9	1.7	3.8
Sn I 2840	Line	5.7	1.2	12.8	19.5	11.5	10.0	—	5.1	16.2
	Back-ground	3.0	2.0	5.2	6.5	3.0	3.6	—	1.4	4.7
Mn I 2798	Line	41.0	4.4	94.8	178.6	197.2	101.9	1.6	54.3	123.1
	Back-ground	4.0	2.6	5.2	6.4	2.8	3.1	2.2	1.7	3.8
Cr II 2835	Line	1.8	—	3.0	5.1	3.8	1.3	—	0.6	8.5
	Back-ground	3.2	—	5.0	5.9	2.8	3.0	—	1.4	4.2

マトリックス中の各元素のスペクトル線強度およびバックグラウンド強度を示すもので、右端に最大値と最小値の比をあたえている。

Table 1 より明らかなように、全エネルギー法によつても、各元素のスペクトル線強度は各マトリックスに対して著しく異なり、Mn I 2798 においては K₂CO₃ 中お

各元素の蒸発速度は著しく改善され、そのピークはいずれもアークの初期に現われるようになり、全発光強度における差も非常に少なくなつていいる。Table 2 から原子線については、含まれる無機塩類に対する各スペクトル

4) M. Slavin: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 407 (1938).

5) L.H. Ahrens: "Spectrochemical Analysis" (Addison-Wesley, 1950).

6) 酒井, 石黒, 分光研究, **7**, No. 4, 44 (1959).

* Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti, Zn, Zr, Si.

Fig. 3. I - t curves of each lines in graphite-carbonate (5%) mixtures

—○— CaCO_3 , ---●--- BaCO_3 ,
---△--- K_2CO_3

Fig. 4. I - t curves of each lines in graphite-chloride (5%) mixtures

—○— BaCl_2 , ---●--- NaCl ,
---△--- KCl

Table 2. Effect of varying the composition of graphite-salt (5%) mixture on line and background intensity

Spectral line		Relative intensity						Max./Min.
		CaCO_3	BaCO_3	BaCl_2	NaCl	KCl	K_2CO_3	
Pb I 2833	Line	30.2	23.1	12.8	13.8	18.5	23.1	2.37
	Background	5.8	4.9	1.3	1.6	—	2.1	4.46
Sn I 2840	Line	8.8	5.5	2.3	6.2	5.7	3.9	3.84
	Background	5.6	4.6	1.4	1.8	—	2.1	4.00
Mn I 2798	Line	89.4	68.1	37.9	38.5	51.5	71.6	2.35
	Background	7.6	5.9	1.6	2.3	1.5	2.4	5.05
Cr II 2835	Line	44.4	22.4	5.1	4.7	9.7	13.8	9.45
	Background	5.6	2.8	1.3	1.7	—	2.1	4.31
Si I 2881	Line	47.5	44.4	16.5	22.3	18.9	30.3	2.88
	Background	7.5	5.6	—	1.7	—	2.7	4.41

線の全発光強度の差が、黒鉛を加えない場合と比較していずれも減少しているにもかかわらず、イオン線に対してはむしろ大きくなっていることがわかる。これはイオン線が光源の温度変化に敏感であることから、含有無機塩類の相違によるスペクトル線の全発光強度の差はアー

ク柱の実効イオン化ポテンシャルの変化、すなわち光源の温度が変わることにも大きく影響されていると考えられる。

3.2 炭酸ソーダ添加の効果

粉末試料を黒鉛粉末と混合して大電流にて発光させる

と元素による選択蒸発は少なくなるが、この場合異常に強いバックグラウンドが現われ、スペクトル線の S/N 比を低下させ、測光精度が悪くなり分析は不確実になる。特に中型分光器のような分散の低い分光器においては、精度のよい定量分析を行なうためにはバックグラウンドを抑制することが先決とされている⁷⁾。

Fig. 5 は 14 種の金属元素をそれぞれ 50 ppm 含む各種の無機塩類を直流 280 V 6 A にて発光させた場合の Pb I 2833 と Mn I 2798 のバックグラウンド強度とスペクトル線強度を図で表示したものである。また図において左側のものは普通の方法、いわゆるアーク初期の一部分を露出するカットオフ法で得られたもので、それぞれの試料マトリックスにおいて、元素が選択蒸発をする場合には、S/N 比にもこの影響が現われるものであるが、右側のものは試料全部を燃焼させる全エネルギー法で得たものであるので、試料についての選択蒸発は無視しうるものである。Fig. 5 から明らかなようにそれぞれのスペクトル線に対するバックグラウンドは各マトリックスによって異なり、これの補正は是非とも必要である。またアーク励起法におけるバックグラウンドは主としてアーク柱の中に存在する試料の赤熱した固体または熔融状態の粒子からの連続スペクトルであるため、蒸発励起の効率を示す尺度とも考えられ、それが一様でないことがわかる。

黒鉛粉末を大量に加えた試料については、Fig. 5 に示

した実験の場合と含まれる金属元素の濃度が異なっているため、スペクトル線の S/N 比についての比較はできなかったが、バックグラウンド強度は一般に高く、補正が必要であった。また Table 2 に示すように各マトリックスにおけるバックグラウンド強度は相当異なっていた。アークにおけるこのようなバックグラウンドは大量にアルカリ塩を導入すれば抑制できることが経験的に知られている⁸⁾。またアルカリ元素は一般にイオン化ポテンシャルが低く、これのアーク柱への大量の導入は、アーク温度を事実上この元素のものに規定してしまうといわれており⁹⁾、試料の発光に対する光源温度をそろえることも期待できるので、19 倍量の黒鉛粉末で希釈した試料を、さらに 1:1 の割合で炭酸ソーダと混合した。したがって実験に使用した試料の組成は炭酸ソーダ 50%、黒鉛粉末 47.5%、それぞれの無機塩類 2.5% および 17 種の金属元素が各々 50 ppm である。

Fig. 6 および Table 3 は、前回同様の発光条件で得られた鉛とマンガンのスペクトル線の各種無機塩類に対する S/N 比およびこれら試料中の 5 種類の元素のスペクトル線の全発光強度である。この場合イオン線である Cr II 2835 は、クロム濃度が 1/2 になり、また炭酸ソーダの添加のためアーク柱温度が低下したためか、各試料とも検出されなかった。このように大量の炭酸ソーダの添加はバックグラウンド強度を著しく抑制し、3000 Å 以下の波長においては、中型分光器にてもその補正は必要

(1) Cut-off method (2) Total energy method

Fig. 5. Signal and noise of Pb I 2833 and Mn I 2798 in various matrices

(1) Cut-off method (2) Total energy method

Fig. 6. Signal and noise of Pb I 2833 and Mn I 2798 in Na₂CO₃-graphite-salt (2.5%) mixtures

□ line intensity
▨ background intensity

7) 酒井, 小林, 分光研究, 4, No. 2, 31 (1956).

Table 3. Effect of varying the composition of Na_2CO_3 -graphite-salt (2.5%) mixture on line and background intensity

Spectral line		Relative intensity							Max./Min.
		CaSO_4	CaCO_3	BaCO_3	BaCl_2	NaCl	KCl	K_2CO_4	
Pb I 2833	Line Back-ground	17.2	13.4	14.3	8.6	8.3	5.8	15.3	2.97
		2.0	1.5	1.5	—	0.9	—	1.9	2.23
Sn I 2840	Line Back-ground	1.3	0.5	0.4	—	0.4	0.3	0.7	4.33
		2.1	1.5	1.7	—	0.9	0.5	1.9	4.20
Mn I 2798	Line Back-ground	14.1	11.7	15.9	9.1	11.7	7.3	18.0	2.47
		1.7	—	—	—	—	—	—	—
Si I 2881	Line Back-ground	3.5	2.4	1.6	6.8	5.2	2.2	4.1	4.25
		2.0	1.7	1.6	1.8	2.1	1.5	1.7	1.40
Cr I 3014	Line Back-ground	4.0	2.7	2.6	1.0	2.2	1.0	4.2	4.20
		3.4	2.6	2.8	1.0	1.6	1.1	3.0	3.40

でなくなるが、Table 3 における含有無機塩類に対する全発光強度の差は、黒鉛で希釈したものに較べてあまり変わらない。これはこの試料において各元素の蒸発特性が、黒鉛粉末のみの添加におけるよりも、炭酸ソーダの添加で若干乱れていることから、この影響が現われたためと、炭酸ソーダの混入によってこれの分解などによるアーク柱での反応がより複雑になったためと考えられる。

以上の実験の結果、試料を大量の黒鉛粉末の存在のもとにアークすることによって、各種のマトリックス中の元素の蒸発速度をそろえることができ、また大量の炭酸ソーダと混合することによって、スペクトル中に現われるバックグラウンドを抑制し、各種のマトリックスにおける差を軽減できることがわかつたので、試料の蒸発特性の改善のための希釈緩衝剤として、炭酸ソーダと黒鉛粉末の混合物を使用して、未知試料の半定量分析の分析条件を検討した。

4. 合成標準試料の調製

定量分光分析における標準試料は、分析試料とできるだけ形態および組成が似ていることが望ましいので、炭酸ソーダ-黒鉛粉末の混合物中に、各元素がいろいろな無機塩類として含まれるように調製した。

まず分析試料を希釈する基体として、まえの予備実験の結果を検討して、炭酸ソーダ 10 部、黒鉛粉末 3 部の混合物を用いることとし、これに内標準元素として、揮発性および中間の蒸発速度をもつ元素の分析に対してガリウムを、また難蒸発性の元素に対してベリリウムをそ

れぞれ塩酸塩の形で加え、その濃度が 25 ppm になるように調製した。別に黒鉛粉末にアルミニウム、カルシウム、カドミウム、コバルト、クロム、銅、鉄、水銀、マグネシウム、マンガン、ニッケル、鉛、スズ、チタン、亜鉛、ジルコニウムおよびケイ素など 17 種の金属元素を硝酸あるいは塩酸塩の形で添加し、それぞれ、金属としての濃度が 0.74%, 0.25%, 0.08%, 0.03%, 0.009% および 0.003% であるような黒鉛粉末 (Up 系列試料) を準備した。

これらの Up 系列試料を、炭酸ソーダ-黒鉛の基体と混合して発光させたが、各条件で発光した各元素のスペクトル線強度を検討した結果、最終的には 1:3 の比で混合したもの、すなわち Up 系列試料を 3 倍量の基体で希釈した Ub 系列試料を用いた。

このようにして調製した標準試料 (Ub 系列試料) の組成を Table 4 に示す。

したがってこの標準試料によって未知試料を分析する

Table 4. Composition of the synthetic standard sample (Ub series)

Sample No.	Conc. of metals added	Conc. of total salt	Graphite powder	Sodium Carbonate	Conc. of Int. Std. (GaBe)
Ub-1	0.184%	6.66%	35.8%	57.5%	0.002%
Ub-2	0.061	2.21	40.3	57.5	0.002
Ub-3	0.021	0.76	41.6	57.5	0.002
Ub-4	0.0068	0.27	42.1	57.5	0.002
Ub-5	0.0023	0.08	42.3	57.5	0.002
Ub-6	0.0008	0.03	42.4	57.5	0.002

ためには、標準試料と同様な成分組成にして内標準元素の濃度をそろえるために、まず試料を黒鉛粉末にて 10 倍に希釈混合して、この試料-黒鉛混合物をさらに内標準元素を含む炭酸ソーダ-黒鉛の基体と 1:3 の割合に混合して発光させる。すなわち試料は黒鉛と炭酸ソーダによって 1/40 に希釈されて分析されることになる。

5. 発光条件と各元素の蒸発特性

アーク励起によつて粉末試料を発光させる場合には、通常黒鉛補助電極が用いられる。直流アーク励起法では、試料の気化は主として電極温度が高温となることによつて起こり、電極温度が電流密度によつて左右されるため補助電極の大きさ、形状およびアーク電流によつて試料の蒸発速度が異なり、スペクトル線の S/N 比も変わる。

いま揮発性の元素、水銀、カドミウム、鉛から非常に難揮発性の元素、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウムまで一回の露出で同時に定量するため、Fig. 7 に示すようないろいろな形状の補助電極を用いて、前述の標準試料について、各元素の蒸発特性およびそれらのスペクトル線の S/N 比を検討した。アーク電流は一応 8 A と固定し、試料の燃焼消費時間の尺度として、試料から発光するナトリウムの黄色光がなくなるまでの時間を測定し、電極凹孔の容積、試料充填量、電流密度、間隙間電

Unit mm

Fig. 7. Shape of lower electrode (anode) examined

Table 5. Burn-off time of sample in various electrode shape

	Volume of crater	Amount of packed sample	Current density of arc	Gap voltage of arc	Burn-off time
Electrode	mm ³	mg	A/mm ²	V	sec.
(a)	14.1	7.2	0.28	28	85
" (b)	6.28	3.1	0.89	25	45
" (c)	14.1	7.2	0.53	24	75
" (d)	47.0	19.0	0.28		

圧とともにこれを Table 5 に示す。発光させた試料は Ub-3 で、各元素の濃度はそれぞれ 210 ppm である。Table 5 からアーク電流を 8 A と固定した場合、試料の燃焼に対して電極 (c) が一番能率がよいことがわかる。

また電極形状による各元素の蒸発特性を検討してみると、電極 (a) においてはカドミウムや鉛のような揮発性のもの以外は、スペクトル線のピークが、アークの遅い時間に現われ、各元素についてはあまりまとまった傾向を示さなかったが、その蒸発速度から大体カドミウム、鉛のグループ、スズ、銅のグループおよびケイ素、鉄、マンガンのグループに大別され、それぞれのグループについて同様な蒸発特性をもつ内標準元素が必要であることがわかった。しかしながら電極 (b) および (c) においてはこれらの元素の蒸発特性は、銅、スズ、鉛、カドミウムのグループとケイ素、鉄、マンガン、アルミニウムのグループになり、前者に対してはガリウム、後者に対してはベリリウムがともによい内標準になることがわかった。Fig. 8 は電極 (b) を用い、試料として Ub-3 を直流 280 V 8 A にて発光させた場合の各元素の I-t 曲線である。電極 (d) は使用した放電条件においては、アークの初期に異常に強いバックグラウンドが現われたため不適当と考え、各元素についての蒸発特性は測定しなかった。

また分析線対については、試料を炭酸ソーダおよび黒鉛粉末にて大きく希釈し、各元素を 0.2~0.001% の濃度範囲にて定量するため、比較的感度のよいスペクトル線を使用したほうが有利で、ナトリウムが大量に存在するアーク光源を使用することから、励起ポテンシャルの

Fig. 8. I-t curves of each lines in electrode (b)

低い共鳴線がよいように考えられたが、実際に Ub 系列試料を発光させて得た一連のスペクトル写真を検討して、一応 Table 6 に示すようなスペクトル線を使用することとした。以上の検討の結果、検量線を描くために使用した分析条件を一括して Table 7 に示した。

Table 6. Spectral lines used for analysis

Analytical line	Int. St'd. line	Analytical line	Int. St'd. line
Cd I 3261	Ga I 2943	Mg II 2802	Be I 2343
Hg I 2536		Si I 2881	
Mn I 2798		Fe I 3020	
Pb I 2833		Al I 3082	
Sn I 2840		Ca I 3158	
Cu I 3274		Ti I 3341	
Zn I 3345		Ni I 3414	
Zr I 3392		Co I 3453	
		Cr I 4254	

Table 7. Excitation and photographic conditions for analysis

Spectrograph	Shimadzu medium quartz spectrograph (QF-60)
Excitation	D.C. Arc, 280 V 8 A
Electrode system	Upper (Cathode), Graphite rod 6 mm ϕ , 90° cone Lower (Anode), Graphite rod see Fig. 7 (C)
Arc gap	3 mm
Slit width	0.005 mm
Imaging system	Collimator imaging, suppressed the intensity with 250 mesh sieve at the slit
Exposure time	30 sec.
Photographic process	Plate, Fuji spectroscopic process Development, FD-31, 3 min. (22°C)
Photometry	Shimadzu projection densitometer (PD-20)
Plate calibration	Each plate box was calibrated by 2 step method using Fe arc

6. 合成試料による検量線

Table 4 に示す標準試料を用いて、Table 7 のような分析条件にて、各元素のスペクトル線とそれぞれの内標準線との比を計算し検量線を描いたところ、カドミウム、マンガン、鉛、スズ、ケイ素、銅、チタン、亜鉛、ニッケル、クロムについては検量関係を得たが、鉄、アルミニウム、マグネシウムについては、濃度に対するは

つきりした勾配が現われなかった。これは濃度の低いところで特に顕著であつたことから大量の希釈に用いた炭酸ソーダが特に精製していない試薬特級程度のものであつたため、これからの汚染ならびに試料調製時の汚染によるものと推察される。また水銀、ジルコニウム、コバルトおよびカルシウムに対しては、実験した条件および使用したスペクトル線では感度が不足であつたり、あるいは大量の炭酸ソーダの存在においてもなお長波長側に強く現われるバックグラウンドに妨害されて S/N 比が悪く満足な検量線を描くことができなかった。Fig. 9 および Fig. 10 に、ガリウムを内標準とする比較的揮発性

Fig. 9. Working curves for Zn, Cu, Pb, Sn and Cd

Fig. 10. Working curves for Mn, Ni, Si and Ti

元素に対する検量線，およびベリリウムを内標準とする比較的難蒸発性元素の検量線をそれぞれ一括して示す。

7. 結 言

化学的組成がまったく未知な試料中の金属成分を，予備的に迅速に知るための半定量分光分析を目的として，直流アーク励起法における試料の蒸発特性を改善するためにいろいろ実験した結果，つぎのようなことが判明した。

すなわち同じ発光条件を用いてもスペクトル線強度は，試料マトリックスによつて大きく影響されるが，大量の黒鉛粉末と混合すれば，ある程度は各元素の蒸発速度をそろえることができ，またこれに大量の炭酸ソーダを添加することによつてスペクトル中のバックグラウンドを抑制することが可能で，各マトリックスにおけるスペクトル線の全発光強度の差は 3~4 倍以内の範囲に抑

えることができた。また試料を充填して発光させる黒鉛補助電極の形状を工夫することによつて，アルミニウム以下 14 種の元素の蒸発を二つのグループに集約することができ，内標準元素としてそれぞれガリウムとベリリウムを使用することにより，一回の露出で一応これらの元素を同時に定量し得る検量関係を得ることができた。

この方法は試料中の金属成分の大体の組成を決める半定量分析の目的に用いることができると考えられるが，ここで検討したマトリックスは限られた範囲のものであるので，有機物を含めたもつと広範囲の試料について全面的に適用できるとは断言できない。したがつて今後はいろいろなマトリックスについて，各元素を添加してこれを再定量し，分析値の正確度を調べるとともによりよい再現性をあたえるような分析条件を検討することが必要と思われる。

酒井・富樫：スパーク直接励起法による金属酸化物粉末の分光分析

スパーク直接励起法による金属酸化物粉末の分光分析

酒 井 昭 四 郎*・富 樫 弘 子*

(昭和 41 年 6 月 3 日受理)

Spectrochemical Analysis of Metallic Oxide Powders by Direct Spark Excitation Method

Shoushiro SAKAI and Hiroko TOGASHI

Kurita Industrial Co., Central Laboratories
(1723, Bukko-cho, Hodogaya-ku, Yokohama)

Direct spark excitation of a powdered sample is investigated for the analysis of metal oxides. In this technique, consumption of the sample is kept stationary by selecting the shape of auxiliary electrode and stable line intensity is obtained by finding an appropriate excitation condition. Influence of chemical combination of elements on working curves is eliminated by fusing the samples with $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ mixture.

This method makes it possible to determine the concentration of Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , CuO and ZnO ranging from one to 80% in oxide samples with an error less than 10% of the own value.

When applied to the determination of metal elements in a boiler scale, the procedure gave results as good as those of chemical analysis in samples with compositions similar to the standard.

* 栗田工業(株)総合研究所：横浜市保土ヶ谷区仏向町 1723