内 標 準 電 極 の 試 作*

橋本 芳一， 小林 資明**

吸い上げ電極の黒鉛粉末充てん部分に内標準物質を含ませておき，液体試料を吸い上げて発光させる際に，この内標準物質がいっしょに溶け出して一定の割合で発光するような電極を試作した．亜鉛を内標準とする場合，次のように作成するのが最良であった．黒鉛粉末を亜鉛の硝酸溶液で湿らせ，これを加熱乾燥させて粉末の表面に酸化亜鉛を析出させる．この粉末を電極のキャピラリー部分に詰め，塩酸(1+2)を浸み込ませて徐々に加熱乾燥させる．

この電極を用いて硝酸酸性(1+2)試料を吸い上げて発光すると，断続弧光(1:20)交流200V，3Aで，発光開始後1～3分の間で定常的な亜鉛のスペクトルを得た．アルミニウム(100～500 $\mu\text{g/ml}$)の検量線を作成して，合成試料について定量を行なったところ，標準偏差率は10数%であった．

1 緒 言

吸い上げ電極¹⁾は中心軸に沿ってあけた細い穴に黒鉛の粉末を充てんし，この粉末層を通して試料溶液が上昇するように作られた電極である．この電極を下側の極として黒鉛の対電極を用いて電気的手段によって発光させる．試料溶液は電極の下端より徐々に吸い上げられて放電間げきに供給されるので，単なるキャピラリー電極²⁾よりも試料溶液の損失少なく発光させることができ，そのため0.1 ml程度の少量の試料溶液によっても感度よく分析することができて，安定度も良好である．

また，ポーラスカップ³⁾のように試料溶液を電極中に入れることがないので沸とうの恐れがないことはvacuum cup⁴⁾その他⁵⁾の電極と同様であるが，vacuum cupおよびそのmodificationでは吸い上げ能力をキャピラリー中の溶液の毛管現象による上昇力によっているが，吸い上げ電極ではキャピラリー部分に充てんした物質の粉末間におけるさらにせまい間げきによる溶液の毛管上昇によっているので，吸い上げ高さは充てん物質を選択することにより⁶⁾，たとえば綿のようなものを充てんすることによって他の同種の電極よりもずっと大きな吸い上げ能力を得ることができる．このため試料そうと放電間げきの距離をはなすことができるので，多少の工夫をすれば有機溶媒のような燃えやすい物質の直接発光も可能となる．

また，本電極のキャピラリー部分に充てんする黒鉛粉末に，適当な方法によって酸化亜鉛を充てんした電極は，

試料溶液中のある種の物質についてはその吸い上げ速度を変化させることがある．この現象を利用すれば鉄鋼中のホウ素のような，きわめて接近したスペクトルを有する物質をあらかじめ分離することなく分別発光によって分析することができる⁷⁾．

こうした応用が考えられる吸い上げ電極は，他方では改良すべきいくつかの欠点を有する．その第1は黒鉛粉末の充てんの条件の差が分析値に影響を与えることがあることである．第2に充てんする黒鉛粉末の粒度や前処理の違いによって電極の吸い上げ能力を異にすることがあり，第3に黒鉛粉末を充てんしてから長時間放置した電極は吸い上げ能力を失なうことがあるなどである．これらの欠点は徐々に解決され，黒鉛粉末の充てん条件の不ぞろいは自働粉末充てん機の使用⁸⁾によって解消した．さらに第2，第3の欠点は，その一つの方法として充てん物質を口紙あるいは綿糸⁹⁾などを用いることによって改善された．

ここには上記のような特徴を有する吸い上げ電極のさらに別な応用例の一つとして，内標準物質を含有させた電極の作成について報告する．

通常の吸い上げ電極においては，液体試料が吸い上げられるときに通過する黒鉛粉末層は可溶性の不純物を含まないことが必要であって，もしもこの部分に可溶性の不純物が存在すれば，スペクトル中に不純物のスペクトルが現われることは当然である．このことは反対に，内標準物質を黒鉛粉末層に混入しておいて，使用の際に液体試料でこの物質を溶かしながら発光すれば，特に標準物質の添加を行なわないで内標準法による定量分析ができるわけである．このような電極を各種元素のそれぞれ

* 吸い上げ電極による発光分光分析(第3報)

** 慶応義塾大学工学部：東京都小金井市前原町

に向くように作っておけば、現場分析は迅速化され、また、定性分析をそのまま半定量分析とすることもできるであろう。著者らはこうした目標のもとに内標準物質入りの電極(以下“内標準電極”とよぶ)の作成を試みた。

その結果、実用に供しうる程度の内標準電極を作ることができたが、同時に、吸い上げ電極の一つの欠点である保存性の欠如を改良することができた。すなわち、吸い上げ電極は長時間の放置により吸い上げ能力がわるくなり、また、静かに取扱わないと粉末が崩れおちることもあるが、内標準電極の作成にあたって黒鉛粉末の表面を被ふくし、さらに粉末の固定操作を行なうことによって、これらの欠点を完全にとり除くことができた。

ここに述べる内標準電極は内標準物質として酸化亜鉛のみを用いているが、これは上記のような欠点の除去のためには多量の物質を混入する必要がある、スペクトル線の数が多すぎず、純物質が得られやすいなどの理由によって酸化亜鉛が選ばれたものである。多くの元素に適用するためには、酸化亜鉛のほかにさらに添加すべき内標準物質を探索する必要があるが、以下には内標準電極の可能性を示すために、酸化亜鉛のみを内標準物質とする場合について、作成の条件ならびに結果を報告する。

2 電極の作成方法

2.1 内標準物質の添加方法

吸い上げ電極の中心部に詰めた黒鉛粉末に内標準物質を含ませる方法として下記2方法を採用した。

それぞれの方法で作った電極をA型、B型と名づけ、また、B型電極に後に述べる方法で固定処理を行なったものをC型とした。内標準物質の濃度、処理条件などを簡単のため略号で表わすこととし、これらをその操作とともに Table I に示した。

Table I Preparation processes of various types of the internal standard electrode

Type	Addition of the standard into the powder	Drying	Packing	Soaking up the standard substances into the electrode	Fixation of the powder
A		(3)	(1)	(2)	
BL	(1)	(2)~140°C	(3)		
BH	(1)	(2)~400°C	(3)		
C	(1)	(2)~400°C	(3)		(4)

Numbers in () represent the order of processes.

2.1.1 A型電極 通常の方法¹⁾で吸い上げ電極を作成し、その粉末充てん部分に亜鉛溶液を浸み込ませて乾燥する。亜鉛溶液は、酸化亜鉛を亜鉛について 50 mg/

ml になるように塩酸(1+5)に溶解したものをを用いる。亜鉛の濃度があまり高すぎると、溶液をキャピラリー中の黒鉛粉末に浸み込ませるのに時間がかかる。

乾燥は、急激に行なうと粉末充てん部分に空けきが生じる恐れがあるので、室温から 50°C/hr の昇温で 200°C まで加熱し、200°C において 30 分間加熱を続ける。このような操作で作った電極中の黒鉛粉末は塩化亜鉛で固定されているので、くずれおちることはない。

2.1.2 B型電極 酸化亜鉛を亜鉛について 100 mg/ml になるように硝酸(1+1)に溶解し、この溶液を黒鉛粉末と混合して乾燥する。

140°C の硝酸亜鉛の分解温度以下で 30 分間加熱乾燥し電極につめたものを BL 型、400°C で 30 分間加熱乾燥し電極につめたものを BH 型とする。また、亜鉛含量は黒鉛粉末に対する重量百分率で表わし、5%、10% および 20% をそれぞれ 5、10 および 20 と記し、BL 型、BH 型などの区別もつけて、BH-5、BL-20 などの名称をつける。たとえば、BL-20 は、亜鉛溶液で黒鉛粉末を湿したものを 140°C 以下で乾燥したもので、亜鉛の含有量は黒鉛粉末中 20% である。

2.2 粉末の固定処理

2.1 の方法によって作成した電極のうち、A 型は塩化亜鉛液を含ませてあるから、粉末は乾燥後も塩化亜鉛の粘りによって固定され、粉末がこぼれ出ることがない。これに反して、BH 型電極では、黒鉛粉末の表面に酸化亜鉛を析出させた粒子を充てんするので、このままでは粉末が電極からこぼれやすく、保存に適しない。

BH 型電極の粉末をこぼれにくくするために、粉末の固定処理を行なった。BH 型電極に各種濃度の塩酸を浸込ませ、2.1.1 と同一条件で乾燥すると、後に述べるように、酸化亜鉛の一部分が塩化物になり、A 型電極と同様に充てん粉末の固定が行なわれる。このようにして、BH 型電極に固定処理をほどこしたものを C 型電極とする。

BL 型では、黒鉛粉末に付着している亜鉛が硝酸塩の形であるから、その吸湿性によって常に湿り気を帯びている。したがって、黒鉛粉末の電極への充てんにも困難なことがあり、いったん詰めた粉末がくずれ出ることもない。

なお、A、B、C 型とも、黒鉛粉末は 120~200 メッシュのものを使用した。

3 各種電極の性能と応用例

3.1 性能の試験法

内標準電極の性能を論ずるうえに第一に必要なこと

は、内標準スペクトルの時間的変化である。発光条件に変化がない限り、内標準スペクトルは一定の輝度を持ち、しかも一定時間以上持続するものであることが望ましい。

それゆえ、以下の内標準電極の性能試験にあたっては、まずムービング・プレート試験によって亜鉛スペクトルの持続性を調べることにした。

3.2 A型電極

試料液の代わりに純水を吸い上げてA型電極を発光すると Fig. 1 の (1) に示すように、亜鉛スペクトルの時間経過による減衰は著しい。ほとんど電極の先端部の亜鉛のみが亜鉛のスペクトルに寄与しているのみで、電極内部にたくわえられた亜鉛は有効に先端に運びあげられていない。塩酸(1+5)を吸い上げて発光し、Zn 3345.0 Å/CN 3361.2 Å の比によって観測すると、Fig. 1 の (2) に示すように、亜鉛のスペクトルの持続はやや改善される。これは内部にたくわえられている亜鉛が酸によって電極上端に運び上げられていることを示す。しかし、この場合も、まだ亜鉛のスペクトルは定常的に出ているとはいえない。

Fig. 1 Moving tests of zinc spectra with the A- and B-type electrodes

- (1) A-type electrode with water
- (2) A-type electrode with HCl (1+5)
- (3) BH-5-type electrode with HCl (1+5)
- (4) BH-5-type electrode with HNO₃ (1+5)

3.3 B型電極

亜鉛スペクトルの減衰を防ぐためには、電極内部に含ませる亜鉛の量を増加させることが必要であるように思われる。亜鉛の含量を増加させるためには、A型電極よりもB型電極のほうが有利である。BH-5型電極を、塩酸(1+5)および硝酸(1+5)を吸い上げながら発光させると、それぞれ Fig. 1 の (3) および (4) のようになる。硝酸のほうがよりよい結果を示している。

BH-5型電極を硝酸酸性試料に用いる場合には、一応定量分析を行なうことができると判断し、鉛の分析のための検量線を作成してみた。Zn 2770.9 Å/Pb 2833.0 Å によって Pb 0.1~10 mg/ml の間で直線の検量線を得たので、合成試料によって標準偏差率を求めてみると10%程度である。

BH-5型電極が一応使用に耐えるにしても、その亜鉛スペクトルは全体としてかなり弱く、30秒露光のムービング・プレート試験では数本の輝線が認められるにすぎない。実際の分析では、もしこの例のように亜鉛の内標準を用いる場合には、更に多くの亜鉛の輝線が利用できることが望ましい。

このためには電極の亜鉛含量をさらに増加させることが考えられるので、亜鉛を10%および20%含むBH-10型およびBH-20型電極を作って試験した。

BH-10型およびBH-20型電極を用いて、アルミニウム(1 mg/ml)の硝酸(1+5)溶液のスペクトルをとってみると、Fig. 2の上半部のような結果が得られる。Fig. 2ではZn 3072.1 Å および Al 3082.2 Å の、それぞれの黒度0.8以上のものを実線で示し、黒度0.8~0.2のものを破線で示した。

Electrode	Spect.	Time (min)			
		1	2	3	4
BH-10	Zn	————	————	————	————
	Al	————	————	————	————
BH-20	Zn	————	————	————	————
	Al	————	————	————	————
BL-10	Zn	————	————	————	————
	Al	————	————	————	————
BL-20	Zn	————	————	————	————
	Al	————	————	————	————

Fig. 2 Moving plate diagrams of spectra of zinc and aluminum with the B-type electrode

— D>0.8 ---- 0.8>D>0.2

亜鉛の含量がますます亜鉛スペクトルの持続が長くなることは当然としても、亜鉛含量の増加がアルミニウムスペクトルの発現をおそくしていることは注意を要する。

つぎにBL-10型およびBL-20型電極を用いて同様な試験を行なった。この結果はFig. 2の下半部になる。ここではアルミニウムのスペクトルは、初期のわずかな時間を除いては異常なく現われ、発光は順調である。これに反して亜鉛は持続が短くなってきている。

BH型でアルミニウムの発現がおそいのは、BH型が

Fig. 3 Moving plate diagrams of spectra of zinc and aluminum with the C-type electrode

— $D > 0.8$ ---- $0.8 > D > 0.2$

含む酸化亜鉛がアルミニウムを吸着するためであり、亜鉛が酸化物でなく硝酸塩の状態に含まれている BL 型においては、アルミニウムの発現が早い。試みにマグネシウムのような吸着性の低いものを BH 型電極で発光させてスペクトルを調べるとこのような現象はおこらない。

BH および BL 型電極では、亜鉛とアルミニウムの両方のスペクトルが同時に早く現われて、しかも長く持続する条件は得られなかった。このような欠点は試料を溶かす酸の種類や濃度を加減することによって、ある程度改良されるかも知れない。しかし、2・2 に述べたような BH 型および BL 型電極に充てんした黒鉛粉末の性質に関する欠点は依然として解消されない。そこで、次に C 型電極を作成して試験を行なった。

3・4 C 型電極

C 型電極の固定液の塩酸濃度を変え、また、試料であるアルミニウム溶液の硝酸濃度を変えて、亜鉛およびアルミニウムのスペクトルの発現を調べると Fig. 3 のような結果が得られる。

亜鉛の含有量が増すと亜鉛スペクトルの持続が長くなるのは Fig. 2 と同じである。固定液の塩酸の濃度が高くなると、塩化亜鉛の量が増え、したがって酸化亜鉛の量が減って亜鉛スペクトルの持続が短くなる。また、アルミニウムはここでも酸化亜鉛の量が多いほど、したがって、固定液である塩酸の濃度が薄いほど発現がおそくなる。これは BH 型電極と同じく、アルミニウムの酸化亜鉛に対する吸着によると考えられる。

Fig. 3 から推して最もよいと考えられる条件、すなわち、20% 亜鉛を含む電極を (1+2) の塩酸で固定処理した C 型電極について、(1+2) の硝酸酸性試料液でスペクトルをとってみると、Fig. 4 のような亜鉛とアルミ

Fig. 4 Moving-plate tests of aluminum and zinc spectra with the C-type electrode

ニウムのスペクトルの時間的変化の曲線が得られる。

Fig. 4 では、Al 3082.2 Å および Zn 3072.1 Å のそれぞれの黒度を 30 秒露光のムービング・プレート試験によって時間に対してプロットし、また両者の比 Zn/Al の時間的変化を示した。1～3 分の間において Zn/Al はほぼ一定の値となっている。

これらの条件を用いてアルミニウムの検量線を作成してみると、100～500 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で直線を得る。検量線の作成に用いた条件は Table II のとおりである。

Table II Spectrographic conditions

Spectrograph	Littrow type (QL-170, Shimadzu)
Excitation	a. c. 200V, 3 A, intermittent (1; 20)
Analytical gap	3 mm
Slit width	20 μ
Exposure	90 sec (total), preburn : 90 sec
Emulsion	Process spectrographic, Fuji
Developer	FD-111, 20°C, 5 min

再現性を調べるために 200 および 400 $\mu\text{g/ml}$ のアルミニウムの合成試料を用いて分析を行ない Table III の結果を得た。標準偏差を計算すると 10 数パーセントとなり、迅速分析として実用しうることがわかる。

Table III Analytical results of aluminum with the internal standard electrode

Taken ($\mu\text{g/ml}$)	Found ($\mu\text{g/ml}$)	Difference ($\mu\text{g/ml}$)	Standard deviation(%)
200	160	-40	16.4
"	220	20	
"	170	-30	
"	230	30	
"	240	40	
400	360	-40	11.9
"	410	10	
"	460	60	
"	450	50	
"	350	-60	

4 結 言

内標準電極は、分析操作の簡易、迅速ということに特長があるほか、微量の試料溶液の分光分析において、内標準溶液の添加にもとづく試料の希釈を防ぐことができる。また、まえて多種類の元素について検量線を準備しておくならば、定性分光分析をそのまま半定量化することも可能である。

以上の実験を通じてさらにいえることは、1 において述べたように吸い上げ電極の欠点を取除くことに成功した。すなわち、C 型電極においては、吸い上げ能力は保存によって失なわれることがなく、また、充てんした粉末がくずれ出ることなくなった。このために、あらかじめ多数の電極を作成して分析の能率を向上させることができる。

しかし、一方、ここには内標準物質として亜鉛のみを選んだ結果を記載したが、他の内標準物質を探索し、また試料溶液の性質をさらに検討することによって、より性能のよいものが得られると考えられる。

また、アルミニウムの吸い上げのおくれに示された吸

着の現象は、これを巧みに利用することによって、クロマトグラフィーを応用した分別発光電極を作りうることの可能性を示唆するものである。

(昭和 36 年 10 月、本会第 10 年会において講演)

文 献

- 1) 柳沢三郎, 橋本芳一: 本誌, 8, 582 (1958).
- 2) H. J. Eichhoff, K. Picard: *Spectrochim. Acta*, 7, 396 (1956).
- 3) C. Feldman: *Anal. Chem.*, 21, 1041 (1949).
- 4) T. H. Zink: *Applied Spectroscopy*, 13, 94 (1959).
- 5) 松本忠恕: 本誌, 10, 1083 (1961).
- 6) 橋本芳一, 加藤 孝: 日本化学会第 16 年会講演要旨集, 2A9.
- 7) 柳沢三郎, 橋本芳一: 同上, 2A10.
- 8) 橋本芳一, 小林賢明: 本誌, 11, 1287 (1962).

☆

Trial manufacture of an internal standard electrode. Yoshikazu HASHIMOTO and Yoshiaki KOBAYASHI (Faculty of Engineering, Keio University, Koganei-shi, Tokyo)

An internal standard electrode was prepared by packing graphite powder with a definite amount of internal standard substances into the capillary of a soaking-up electrode. Various method of adding the standard into graphite were examined, among which was recommended the following.

The graphite powder was immersed in a nitric acid solution containing zinc (20%) and dried in an electric furnace at about 250°C. Then the powder was packed into the capillary of the electrode and the hydrochloric acid (1:5) was soaked up to the top of it. The electrode was heated gently by slowly raising the temperature (the rate should not exceed 50°C/hr.), and kept for 30 min. at 200°C.

Aluminum sample solutions acidic with nitric acid (1:2) were soaked up and excited with a. c. intermittent are of 3A. Steady intensity ratios of spectral lines Zn 3072.1 Å/Al 3082.8 Å were obtained in the range of 1 to 3 min. from the beginning of the excitation.

100 to 500 $\mu\text{g/ml}$ of Al were determined under these conditions with standard deviations about 15%.

(Received Jan. 25, 1963)