回転電極法による希土類元素の発光分光分析における 共存成分の影響*

大角 泰章，加藤 明彦，東 国 茂，三宅 義造**

(1968 年 6 月 13 日受理)

溶液試料中の微量希土類元素を定量する目的で，回転電極-スパーク励起による希土類元素の発光分光分析における共存成分の影響について検討した．標準試料溶液は 100 ppm 希土類元素を含む溶液に種々の共存成分を加えて調製した．分析元素のスペクトル線強度は共存元素の種類と濃度によって影響されることがわかった．スペクトル線強度は 6 eV 以下のイオン化電圧の元素の添加によって強められる．特にセシウム，ナトリウム，ルビジウムおよびバリウムは感度を著しく増大することができた．スペクトル線強度の最も強くなる共存元素の最適濃度は共存元素のイオン化電圧に直線的に依存しており，共存元素のイオン化電圧が低くなるにしたがって，その最適濃度は高くなる．エチルアルコールの添加はスペクトル線強度と感度を高めることができた．

1 緒 言

著者らは多種類の微量希土類元素を同時定量できる種類の溶液発光法について系統的な研究を行なっている．本報では，回転電極法による希土類元素の発光分光分析における共存成分の影響について検討した．この結果，他成分の添加によって検出感度を高めることを認めたので，(1) 共存元素の種類と濃度の影響，(2) 各種酸共存の影響，(3) アルコール共存の影響などについて報告する．

2 実験方法

2.1 装 置

分光器：エバート型回折格子分光写真器 GEM-340 形（島津製），回折格子 600 本/mm，分散度 $5\text{\AA}/\text{mm}$ （1 次）．

励起発光源：発光装置モジュラーソース 280000 形（島津製），整流高压火花放電（以下 HVS 放電と略記）．

測光装置：241000 形測光装置（島津製）．

電極：黒鉛回転電極 $12.5\phi \times 3.2\phi \times 5$ （日本カーボン製），黒鉛対極 $4.6\phi \times 38$ （日本カーボン製），電極形状は Fig.1 に示す．

発光スタンド：Spex 社製 9010 形を用い，溶液発光用付属装置を使用した．試料容器は磁性ボートで，溶液 1 ml を採取した．ただし，エチルアルコール共存の実験では溶液 5 ml を採取した．

Fig. 1 Rotating disk electrode and counter electrode

なおふんい気は高純度アルゴン（99.998%）を用い，Enclosed stall wood jet を使用した．

2.2 試薬および標準溶液の調製

希土酸化物：酸化セリウム（99.99%）ジョンソンマッセイ社製，酸化ランタン（99.99%），酸化プラセオジム（99.9%），酸化ネオジム（99.9%），酸化サマリウム

* 希土類元素の発光分光分析に関する研究（第1報）

** 大阪工業技術試験所：大阪府池田市緑ヶ丘1丁目

(99.9%), 酸化ユーロピウム (99.9%), 酸化ガドリニウム (99.9%), 酸化イットリウム (99.9%) 以上 Spex 社製をそのまま用いた。

共存元素: すべて塩化物の形で用いた。ただしホウ素はホウ酸 (試薬特級) を用いた。セシウムは塩化セシウム, メルク社製 (99.5%), インジウムはインジウム (99.99%) を塩酸に溶解し, ガリウムは酸化ガリウム (99.99%) を塩酸に溶解して使用した。ほかの共存元素はすべて塩化物で試薬特級品を用いた。塩酸, 硫酸および硝酸は官封特級, リン酸およびエチルアルコールは試薬特級品を使用した。

希土類元素標準溶液: それぞれの希土酸化物を塩酸で溶解し, 酸化セリウムのみは塩酸と過酸化水素水で溶解し, 水でうすめて 2 mg/ml の原液を調製した。

希土類元素-共存成分試料溶液: 使用ごとに一定濃度の他成分を共存させ, 希土類元素標準原液により所定の濃度にまでうすめてランタン, セリウム, プラセオジム, ネオジム, サマリウム, ユーロピウム, ガドリニウムおよびイットリウムを混合した標準試料溶液を調製した。

2.3 分析線およびスペクトル線強度の測定

本実験に用いた分析線の波長, 励起電圧およびイオン化電圧を Table I に示す。スペクトル線強度の測定は光電測定により行なった。分光器のスリット幅は 60 μ とし, 出口スリット幅は 100 μ を用いた。各元素の波長に対する位置に出口スリットが固定されているが, ガドリニウムのみは移動スリットにより測光した。

分析感度 S_2 は各希土類元素 100 ppm ならびに 0 ppm に他成分を共存させた標準試料溶液を発光させた場合のそれぞれの記録計の読み (スペクトル線強度) I_{100M} , I_{0M} の比で示した。また比感度 S は他成分を含まない場合のスペクトル線強度 I_{100} , I_0 を測定し, 次式により求めた。

$$S_2 = \frac{I_{100M}}{I_{0M}} \quad S_1 = \frac{I_{100}}{I_0} \quad S = \frac{S_2}{S_1}$$

Table I Analytical lines

Elements	Wavelength (Å)	Intensity		Ionization potential (eV)	Excitation potential (eV)
		Arc	Spark		
La	II 3949.10	1000	800	5.6	3.53
Ce	II 4186.59	80	25	6.54	3.33
Pr	II 4100.74	200	50	5.8	—
Nd	II 4303.57	100	40	6.3	2.87
Sm	II 4424.34	300	300	5.6	3.27
Eu	I 4594.02	500R	200	5.64	2.69
Gd	II 3646.19	200W	150	6.16	3.62
Y	II 3710.29	80	150	6.5	3.51

2.4 発光励起条件

著者らは溶液試料中の微量希土類元素を定量する目的

で, HVS 放電における励起条件について検討し, ほぼ次のように決定した。

HVS 放電の発生回路におけるコンデンサー電圧を変えた場合, 各元素のスペクトル線強度は電圧の増大とともに強められ, 感度は一般に放電電圧の低いもののほうがよくなっている。コンデンサー電圧は 8~12 kV が最適である。放電回路にそう入されるインダクタンスを変えた場合, 各元素ともインダクタンスが大きくなるとスペクトル線強度は弱められる。しかし感度は各元素ともインダクタンスの大きいほうがよく, 検討した範囲では 450 μ H が最適である。放電開始後の時間経過にともなう各元素のスペクトル線強度はほぼ 60 秒以上で一定となっており, 試料溶液の濃縮, 分析時間などを考慮して予備放電時間を 60 秒と定めた。なお Table II に本研究で採用した放電発光条件を一括して示しておいた。本法による希土類元素の検出限界は 1~3 ppm, 変動係数は 2.4~9.8% である。

Table II Experimental conditions

Excitation source : High voltage spark	
Spark voltage	10 kV
Capacitance	0.007 μ F $\times$ 2
Inductance	450 μ H
Resistance	100 M Ω
Analytical gap : 3 mm	
Atmosphere : Argon 2 l/min	
Pre-spark time : 60 sec	
Integration time : 20 sec	

3 実験結果と考察

3.1 共存元素の種類と濃度の影響

粉末発光法における添加剤の効果については Veinstein¹⁾, Samsonova²⁾, Pszonicki³⁾, Ginzburg⁴⁾ らがすでに報告している。すなわち添加剤 (担体, 緩衝剤) の共存によって, 蒸発過程において, 目的元素の蒸発を促進する効果や発光励起過程において目的元素のプラズマ中における空間分布を中心に濃縮する働きおよびプラズマ中の実効イオン化電圧を変化してスペクトル線強度を強めるなど目的元素の検出感度を高める効果についての考察が行なわれている。しかし, 回転電極による希土類元素の溶液発光法における添加剤の影響についての詳細な報告は少ない。

3.1.1 アルカリ元素の添加による効果 まず, 第2成分としてアルカリ元素を添加した効果が回転電極の場合にどのように現われるか調べた。

希土類元素 100 ppm, 0 ppm の溶液にアルカリ元素

の濃度がそれぞれ 0~1.3 mol/l の各溶液を調製して, 各元素のスペクトル線強度およびその感度の変化を調べた. Fig. 2 はリチウム, ナトリウム, カリウム, ル

Fig. 2 Effect of coexistent elements on the spectral line intensity
Analytical line Ce II 4186.59Å; (a) ○ Na, ▲ K; (b) ○ Li, ● Rb, □ Cs; Full line: I_{100} ; Dotted line: I_0

ビジウム, セシウムを共存させた場合の Ce (II) 4186.59 Å の線強度変化である. 各アルカリ元素の添加によってセリウムのスペクトル線強度が著しく強められ, 強度の極大になる点が認められた. また I_0 はアルカリ元素の添加によっていくぶん弱められている. 検出感度の極大となる共存元素の濃度は種類により異なるが, リチウム 0.12, ナトリウム 0.17, カリウム 0.34, ルビジウム 0.41, セシウム 0.45 mol/l となっている. 特にナトリウム, セシウムの場合, 検出感度は最も高く, 約 4 倍に, リチウム, カリウム, ルビジウムの場合, 2~3 倍に向上させることができた. このような結果はセリウム以外の分析元素についてもほぼ同じ傾向を示している. Fig. 3 はナトリウムが共存した場合の各元素のスペクトル線強度の変化を示している. 各元素ともナトリウムの添加によってスペクトル線強度が強められ, 特に Eu (I) 4594.02 Å の線強度は著しく強められていることがわかる.

Fig. 3 Variation of the relative intensity of spectral lines as a function of sodium chloride concentration

● La II 3949.10; ○ Ce II 4186.59; × Pr II 4100.74; □ Nd II 4303.57; ■ Sm II 4424.34; △ Eu I 4594.02

3.1.2 アルカリ土類元素の添加による効果 次に第 2 属元素のうちアルカリ土類元素の添加の効果について調べた.

希土類元素 100 ppm, 0 ppm の溶液にアルカリ土類

元素の濃度がそれぞれ 0~0.22 mol/l の各溶液を調製して、各元素のスペクトル線強度およびその感度の変化を調べた。

Fig. 4 はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム

Fig. 4 Effect of coexistent elements on the spectral line intensity

Analytical line Ce II 4186.59 Å; (a) ● Ba; ○ Mg; (b) ▲ Ca, □ Sr; Full line: I_{100} ; Dotted line: I_0

ム、バリウムを共存させた場合の結果の1例として Ce(II) 4186.59 Å の線強度の変化を示しており、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムの場合はそれぞれ 0.005, 0.01, 0.04 mol/l でスペクトル線強度の極大となる点がみられる。バリウムは他の3元素と異なりこの実験の範囲では濃度の増大とともに線強度は著しく強める一方であり、濃度 0.2 mol/l で検出感度は約3倍に向上している。バリウムはアルカリ土類元素のうち最もイオン化電圧 (Ba 5.21 eV) が低く、ナトリウムおよびセシウムにみられたような検出感度を高める効果が著しく現われているものと考えられる。セリウム以外の他の分析元素についてもほぼ同じ傾向を示している。

3.1.3 他元素の添加による効果 次に第2成分として亜鉛、カドミウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムの添加による効果を調べた。希土類元素 100 ppm, 0 ppm の溶液に各共存元素の濃度が 0~0.4 mol/l の溶液をそれぞれ調製して、各元素のスペクトル線強度と感度の変化を調べた。

Fig. 5 はその1例として亜鉛およびアルミニウムの添加による Ce(II) 4186.59 Å の線強度の変化を示している。亜鉛、カドミウム、アルミニウムおよびガリウムの

Fig. 5 Effect of coexistent elements on the spectral line intensity

Analytical line Ce II 4186.59 Å; ● Zn, ○ Al; Full line: I_{100} ; Dotted line: I_0

添加によってスペクトル線強度は強められ、感度は約 2 倍に向上することができた。しかし、インジウムおよびホウ素の場合、感度の向上はほとんどみられなかった。セリウム以外の他の分析元素についてもほぼ同じ傾向を示している。

3.1.4 共存元素の濃度とスペクトル線強度との関係

1 属～3 属元素が共存したときの各分析元素の感度向上の割合を Table III にまとめて示した。明らかに感度の向上している共存元素は分析元素により多少異なるが、共存元素のイオン化電圧は分析元素のそれより低いことがわかる。特にセシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウムおよびバリウムの添加によって感度が著しく向上している。

Table III Relation between coexistent elements and relative sensitivity of rare earth elements

Coexistent elements Elements	Ionization potential (eV)	Relative sensitivity (S)			
		La	Ce	Eu	Gd
Cs	3.89	4.1	4.5	3.6	3.9
Rb	4.17	2.4	2.9	4.9	2.5
K	4.34	3.0	2.2	4.1	3.9
Na	5.14	3.8	3.9	7.4	—
Ba	5.21	1.5	2.9	2.6	3.4
Li	5.40	2.3	2.2	3.1	2.9
Sr	5.69	1.3	1.1	2.6	1.6
In	5.79	0.9	1.4	2.3	1.6
Al	5.97	1.7	2.4	1.8	3.1
Ga	5.97	2.1	2.0	2.0	2.0
Ca	6.11	1.7	2.0	2.1	2.2
Mg	7.64	1.2	1.5	1.6	1.5
B	8.28	0.9	1.4	1.1	1.3
Cd	8.99	1.3	1.6	2.0	1.6
Zn	9.36	1.2	1.6	1.6	1.3

Fig. 6 は感度の向上している共存元素についてセリウムおよびランタンのスペクトル線強度が最大となる元素の濃度に対比して、イオン化電圧をプロットしたものであり、各共存元素は直線上にはぼのっている。このような結果はセリウムおよびランタン以外の分析元素についてもほぼ同じ傾向を示している。このことから次のことがわかった。すなわち、一般に分析元素のスペクトル線強度の最も強くなる共存元素の最適濃度は共存元素のイオン化電圧の低いものほど高くなる。しかもスペクトル線強度を強める共存元素のイオン化電圧は約 6 eV 以下である。

Fig. 6 Relation between ionization potential and concentration of coexistent elements giving the highest intensity of spectral lines

(a) Analytical line Ce II 4186.59 Å ; (b) Analytical line La II 3949.10 Å

3.2 各種酸によるスペクトル線強度に及ぼす影響

試料の分解に塩酸、硝酸および硫酸などが使用され、また比較的共存しやすいものにリン酸があるため、これらの酸の濃度とスペクトル線強度の関係について検討した。希土類元素 100 ppm, 0 ppm の溶液に各種酸の濃

Fig. 7 Effect of concentration of various acids on the sensitivity of Ce

△ Hydrochloric acid; ▲ Nitric acid; ○ Sulfuric acid; ● Phosphoric acid; Analytical line Ce II 4186.59 Å

度が0~10%になるようにそれぞれ調製して、各元素のスペクトル線強度および感度の変化を調べた。

Fig. 7 は各種酸の濃度変化にともなうセリウムの感度の変化を示している。塩酸および硝酸の共存はわずかに感度を高めているが、リン酸および硫酸の共存は感度を低下し、特に10%で著しい抑制効果を示している。これらは Baer ら⁶⁾の行なった回転電極法で Co 2580 Å および Ni 3414 Å の分析線について各種酸の影響を検討した結果ならびに著者ら⁷⁾がすでに高純度リン、イオウ中の微量不純物の定量法の検討で知見した硫酸およびリン酸共存により分析元素のスペクトル線強度を抑制し、感度を低下した結果と非常によく似ている。

3.3 エチルアルコール共存によるスペクトル線強度に及ぼす影響

有機溶媒としてエチルアルコールが共存した場合について、希土類元素 100 ppm, 0 ppm の溶液にエチルアルコールの濃度が0~90%になるように調製して、各元素のスペクトル線強度と感度の変化を調べた。

Fig. 8 はその1例として Eu(I) 4594.02 Å および Gd(II) 3646.19 Å の結果を示す。アルコール濃度が5~10%でスペクトル線強度 I_{100} は極小となり、濃度増大とともに線強度は著しく強められ、70%付近で極大となる。線強度 I_0 はアルコール濃度が70%以上で強められるため、感度は60%付近で最も高くなり、約2倍に向上した。なお他の有機溶媒ならびに有機溶媒にセシウム、ナトリウム、ルビジウムおよびバリウムなどを加えた場合の影響については目下検討中である。

Fig. 8 Effect of ethanol on the spectral line intensity

○ Gd II 3646.19 Å; ● Eu I 4594.02 Å; Full line: I_{100} ; Dotted line: I_0

4 結 言

溶液試料中の多種類の微量希土類元素を同時定量する目的で、回転電極-高圧火花放電による発光分光分析における共存成分の影響について検討し、分析元素のスペクトル線強度ならびに検出感度が共存する第2成分の種類と濃度によって大きく影響されることを明らかにし、次のような結果を得た。

(1) 分析元素のスペクトル線強度は6eV以下のイオン化電圧の元素の添加によって強められる。特にセシウム、ナトリウム、ルビジウムおよびバリウムは検出感度を著しく高めることができた。

(2) 分析元素のスペクトル線強度の最も強くなる共存元素の最適濃度は共存元素のイオン化電圧の低いものほど高くなる。

(3) 塩酸および硝酸の共存はわずかに検出感度を高めているが、リン酸および硫酸の共存はスペクトル線強度を抑制し、検出感度を低下する。

(4) エチルアルコールの共存はその濃度によってスペクトル線強度に大きく影響を及ぼし、濃度70%付近で線強度は極大となり、60%付近で検出感度は最も増大することがわかった。

(昭和42年10月、本会第16年会において講演)

文 献

- 1) E. E. Vainstein, Yu. I. Belyaer : *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes*, **4**, 179 (1959).
- 2) Z. N. Samsonova : *Optics and Spectroscopy*, **12**, 257 (1962).
- 3) L. Pszonicki, J. Minczewski : *Spectrochim. Acta*, **18**, 1325 (1962).
- 4) V. L. Ginzburg, N. P. Glukhovetskaya : *Optics and Spectroscopy*, **12**, 190 (1961).
- 5) W. K. Baer, E. S. Hodge : *Appl. Spectry.*, **14**, 141 (1960).
- 6) 東 国茂, 大角泰章, 三宅義造: 日本化学会第19年会講演予稿集, (II), p. 359 (1966).
- 7) 東 国茂, 大角泰章, 三宅義造: 本会分析化学討論会講演要旨集, p. B147 (1967).

☆

Effects of coexistent components for spectro-

graphic analysis of rare earth elements by rotating electrode. (Studies on spectrochemical analysis of rare earth elements. I.) Yasuaki Ōsumi, Akihiko KATO, Kunishige HIGASHI and Yoshizō MIYAKE (Government Industrial Research Institute, Osaka, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka-fu)

The spectral intensities of concerning elements were affected by the nature and concentration of coexistent components. Addition of elements having the ionization potentials lower than 6 eV increases the spectral intensities, and, especially, the coexistence of Cs, Na, Rb and Ba remarkably increases the sensitivities. The optimum concentrations of the coexistent elements which give the highest intensity depend linearly on their ionization potentials. That is, the lower the ionization potentials of the coexistent elements, the higher their optimum concentrations. The addition of ethanol increases the spectral intensity and sensitivity of rare earth elements.

(Received June 13, 1968)

既知容量の純二酸化イオウと窒素からなる混合ガスを標準物質とする分析機器校正用二酸化イオウ混合ガスの標定*

武者 宗一郎**, 額田 正巳, 大八木 紀久***, 札野 新太郎**

(1968 年 6 月 13 日受理)

計測器もしくは分析計の校正に用いられる校正ガスの標定法はまだ規格化されていない現況にある。本研究は校正用二酸化イオウガスの標定を試みたものである。約 1000 ppm の二酸化イオウガスを、ヨウ素、過酸化水素、テトラクロロ水銀酸塩の 3 種の吸収液に吸収させたのち定量した。試料ガスの吸収方法は次の 2 法を検討した。(1) 静的方法: 試料ガスを採取びんに採取し、その中に吸収液を入れて振り混ぜながら吸収させる。(2) 動的方法: 試料ガスを試料採取容器からインピンジャーに導いて、吸収管中で吸収させる方法。これらの定量方法のうちで、ガスの吸収を静的方法で行ない、吸収液にテトラクロロ水銀酸塩を用い、電量滴定で定量を行なう組み合わせの場合、精度が良好であった。

1 緒 言

最近、研究用、大気汚染測定用およびプロセス用など種々のガス分析計や計測器が数多く開発され、または改良され、その性能の向上は著しい。これらの普及にともなって、分析計の保守点検に多くの努力が払われるべき

ことは当然であり、これに応じてこれら計器類の校正に用いられる校正ガス**** に関する関心も日を追って増大しつつある。その分析計の正確さを確かめるために、また保守点検に要する膨大な手数を省くために濃度の正確にわかっていてしかも信頼できる校正用のガスと

* 校正ガスの標定に関する研究 (第 1 報)

** 大阪府立大学工学部応用化学科: 大阪府堺市百舌鳥梅町 4 丁

*** 製鉄化学工業株式会社: 兵庫県加古郡播磨町宮西

**** 本論文では、これら計測器もしくは分析計の校正に用いられるガスを校正ガスと呼称することを提案する。一般に標準ガスと呼称されるが、混同を回避するためあらためてこのように記載する。なお対応英語は calibration gas である。