ノ ー ト

高純度アルミニウム中の鉄，銅，
ケイ素の発光分光分析

高 橋 務*

(1971 年 9 月 8 日受理)

1 緒 言

高純度アルミニウム中の微量不純物を発光分光分析する場合の感度の改善を試みた。従来の発光分光分析において放電条件を決める場合、 $i-t$ 曲線とか、再現性、その他の条件のくりかえしによる結果をながめて（処理方法は統計的にはみている）いる場合が多い。目的に応じて感度を上げるならどのような方法、精度を上げるならどのような方法といったものを確立していく必要がある。ここでは特に感度向上のみに目的を定め、どのような方法をとったらよいか著者がこれまで研究してきた消耗量という概念の導入を試みてみた。

現在現場では高純度アルミニウムの分析には発光条件として $C=50\sim60\ \mu\text{F}$ ， $R=20\sim50\ \Omega$ ， $L=360\ \mu\text{H}$ ， $V=900\sim1000\ \text{V}$ を用いており、試料の極性は陰極としている¹⁾。しかし空気中でアルミニウムに放電すると、アルミニウムが酸素と化学親和性が高いため試料表面が容易に酸化される。そのため当然蒸発気化過程に抑制作用が働くものと考えられる。さらに分析感度の向上が望まれているが、著者は空気中の放電で現在の発光装置では、アルゴン中に比較すると消耗量が少ないので感度を上げることは不可能と考えた。そこでふんい気にアルゴンを用いることにした。これにより試料表面での化学反応はほぼ除くことができる。すでに著者らが報告²⁾したように、アルミニウムの消耗量はアルゴンにごく少量の酸素を混ぜただけで極端に減少する。また試料の消耗量はスペクトル線強度と比例関係をもっている³⁾。これらの点を考えてもアルゴン中の放電を用いれば消耗量が約 2 オーダー増加するため分析感度はよくなるはずである。

2 実験装置および条件

発光装置は島津高性能発光装置のマルチソース部を用

* 金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒 2 丁目

い、分光器は島津光電測光式真空分光器 GV-200 形を用いた。用いた GV-200 形は鉄鋼専用であるので、この分析の場合も鉄の分析線として鉄鋼分析の内標準線である Fe 2714 Å を用いた。その他は Cu 3274 Å および Si 2516 Å である。内標準線としてのアルミニウムのスペクトル線がないので、零次の全反射光の光強度を内標準に代えて用いた。放電条件は $C=10\sim50\ \mu\text{F}$ ， $L=50\ \mu\text{H}$ ， $R=10\ \Omega$ ， $V=900\ \text{V}$ である。実際分析には $C=30\ \mu\text{F}$ ， $L=50\ \mu\text{H}$ ， $R=10\ \Omega$ ， $V=900\ \text{V}$ を用いた。試料電極の形状は分析の場合はディスクを用い、消耗量の測定の際のみ 6 mmφ の棒状を用いた。試料の極性はすべて陰極とし、対極は 6 mmφ，90° 円すい形の銅電極を用いた。予備放電時間は 20 秒、積分時間は 10 秒とした。ふんい気ガスはカントバック用のアルゴンを用いた。用いた標準試料および分析試料は Table I に示す。

Table I Chemical composition of standard and analytical samples (%)

	Si	Fe	Cu
1	0.0049	0.0005	0.0010
2	0.004	0.0002	0.002
3	0.004	0.001	0.001
4	0.002	0.0004	0.0004
5	0.001	0.001	0.001

3 実験およびその結果

コンデンサー容量を 10~50 μF まで変化させて消耗量を測定した。消耗量と放電電流の時間積 $\int idt$ との間は Fig. 1 のような関係を示した。これは銅³⁾ および鉄

Fig. 1 Relation between electrode erosion rate and $\int idt$

銅⁴⁾の場合とまったく同じ傾向を示している。すなわちコンデンサー容量が増加すると放電電流の時間積が増加する。このような放電ではギャップ電圧が一定であるので、1パルスあたりの放電エネルギーが増大していることになる。スペクトル線強度と消耗量の関係は Fig. 2 のとおりである。このことから考えて放電電流の時間積 $\int idt$ を増大すれば分析上の感度は高くなる。ここで分析に用いた鉄のスペクトル線は波長表の強度で通常現場で用いる Fe 2599 Å, Fe 3020 Å に比較して強いものではない。参考のため鉄の強度を Table II に示す⁵⁾。

Fig. 2 Relation between electrode erosion rate and spectral intensity

—●— Cu 3274; —○— Si 2516; —×— Fe 2714

Table II Spectral intensities of iron lines

	Arc	Spark
Fe II 2714	200	400
Fe I 2599	1000	1000
Fe I 3020	1000R	600R

実際分析を試みたコンデンサー容量は 30 μF を用いた。試料形状はディスクとした。その他の条件は消耗量の測定とまったく同じである。Fig. 3 は検量線である。Fe 2714/T. B. は検量線のこう配が小さく、検量線として問題がある。測定器の係数鉄鋼分析の内標準線であるのでやむを得ないと思う。他の分析線、たとえば Fe 2599 とか Fe 3020 を用いればもう少しよい検量線が得られると思われる。銅およびケイ素に関しては検量線がじゅうぶん実用になる。

Table III はこの検量線を用いて分析した結果である。鉄の検量線の形から分析は不可能と考えて行なわなかった。アルゴン気流中の放電で実際分析に用いた場合

Fig. 3 Working curves for silicon, iron and copper in aluminum. Under argon atmosphere

—●— Cu 3274/T. B.; —○— Si 2516/T. B.; —×— Fe 2714/T. B.

Table III Analytical results (%)

	No. 1		No. 2		No. 3	
	Si	Cu	Si	Cu	Si	Cu
C	0.0049	0.00010	0.004	0.002	0.004	0.001
Q	0.0050	0.00097	0.0050	0.0017	0.0045	0.00081
C. V. (%)	3.5	6.2	3.6	5.0	4.5	5.4
Δ	+0.0001	-0.00003	+0.001	-0.0003	+0.0005	-0.00019

C: Chemical analysis; Q: Quantmetric analysis; C. V.: Coefficient of variation (repetition: 10 times); Δ: Difference of Q from C

Fig. 4 Working curves for silicon and copper in aluminum in the air

● Cu 3274/Al 3066; × Si 2881/Al 3066

と Fig. 4 の空気中の放電での検量線とを比較した。感度の点で良好である。しかしながら実際に結果のうえに現われていないが試料がディスクの場合、アルゴン中では試料表面の小さな欠陥などにより拡散放電になりやすい。この点に関しては鉄鋼分析より注意を払う必要がある。しかし、消耗量の実験の際に経験したことによると、試料が棒状の場合、拡散放電になるようなことはなく、すべて濃縮放電であった。

文 献

- 1) 老田久弥, 藤田晃三, 高橋 勇: 本誌, **11**, 1136 (1962).
- 2) 高橋 務, 吉野耕一, 松井 浩: 分光研究, **15**, 23 (1966).
- 3) 吉野耕一, 高橋 務: 同上, **14**, 113 (1965).
- 4) 高橋 務: 同上, **15**, 164 (1966).
- 5) A. N. Zidel, V. K. Prokofev, S. M. Raikisii: Table of spectrum lines (1961).

☆

Spectrochemical analysis of iron, copper and silicon in high purity aluminum. Tsutomu TAKAHASHI (National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo)

For improvement of analytical sensitivity using quantrecorder or vacuum quantrecorder, iron, copper and silicon in high purity aluminum were analyzed under argon atmosphere by low voltage spark discharge.

The electrode erosion rate under argon atmosphere is higher than under nitrogen or oxygen atmosphere. The electrode erosion rate has a linear relation with the integrated value of discharge current $\int idt$. Spectral line intensity depends mainly on the electrode erosion rate. Therefore, 50 μ F, 50 μ H, 10 Ω , 900 V and argon atmosphere may be better analytical condition rather than the now routine work conditions.

(Received Sept. 8, 1971)

硫酸マンガンの遊離イオウの検出

椿 勇, 浪越 宏治*

(1971年9月10日受理)

1 緒 言

今まで遊離イオウの検出は試料の二硫化炭素などの溶液を硫化タリウム試験紙に滴加する方法¹⁾、固体試料を水酸化ナトリウムと加熱し多硫化物に変え、ついでシア

ン化カリウムで処理してチオシアン酸塩とし、それを鉄(III)で検出する方法²⁾、二硫化炭素溶液を蒸発乾固し亜硫酸ナトリウムと反応させチオ硫酸イオンとし、これをアジ化ナトリウムとヨウ素との反応触媒とする方法³⁾、ベンゾインと反応させて硫化水素を発生させる方法⁴⁾および*N*-ビス(*p*-メトキシフェニル)メチレンベンジルアミンと加熱反応させる方法⁵⁾がある。この研究ではイオウを二酸化マンガンの反応させて硫酸マンガンのついでその硫酸根でなくマンガンのほうを検出し間接にイオウを検出しようとするものである。従来の方法が遊離イオウから生成されたイオウ化合物をそれぞれの特性によって検出するのに対し、本法はマンガンを過マンガン酸イオンにするというごく普通のしかも鋭敏な方法を利用した。

2 イオウと二酸化マンガンの生成 硫酸マンガンの生成

遊離イオウは空気中で加熱すれば亜硫酸となるが、二酸化マンガンの共存すると、それにより硫酸に酸化されると同時にマンガンの化合し硫酸マンガンの生成することがわかった。硫酸マンガンは約 790°C で分解するので、これ以上の温度まで加熱するとイオウを硫酸マンガンのとして捕そくするのが不完全になる。

ここに生成された硫酸マンガンをピスマス酸ナトリウム、二酸化鉛または過ヨウ素酸などで酸化すれば過マンガン酸となりマンガンの検出され、それが同時にイオウの検出となる。なお薬品の二酸化マンガンは約 600°C に加熱すると微量のマンガンの可溶性になるのを認めたので、その代わりに二酸化マンガンの鉍を使用した。

3 実 験

微粉の二酸化マンガンの鉍をるつぽにとり、電気炉内で 600°C に約 1 時間加熱し、冷却水で抽出してもマンガンの検出されないことを確かめた。

この二酸化マンガンの鉍 1 g と遊離イオウ試料を混合し、600°C に 5 分間加熱し、冷却後生成した硫酸マンガンを水で抽出した。試薬の二酸化マンガンのはいらないよう注意して汙過し、汙液に 1*M* 過ヨウ素酸 1 ml を加えると紅色を示した。

検出限界を求める場合はイオウをアルコールに溶解し、るつぽ内で二酸化マンガンの鉍を混合し、ついで加熱してアルコールを蒸発させたのち同様に行なった。

検出限界 1 μ g

* 大阪電気通信大学：大阪府寝屋川市初町