“溶液法による発光定量分光分析”

(第1報) 溶液電極の試作と硼素の定量

潮田 豊治* 吉村 修** 佐田 昌宏**

Quantitative spectro-analysis of solution method (UDC 545.82[546.27])

(Report 1) Production of new electrode of solution method and
quantitative analysis of boron

USHIODA Toyoji* YOSHIMURA Osamu** SADA masahiro**

In case of quantitative spectro-analysis with solution type samples, many apparatus and process have ever been devised, because of its several advantages as compared with solid type samples.

In solution method, it is widely known that most the important factor which affects its accuracy of analysis is the quality, e. g. porosity, of carbon bar used for electrode.

When we use the solution method for routine analysis proper apparatus of electrode is prerequisite.

With several trial, we have designed new electrode which is not affected by its porosity and can be used in routine work.

Using this new electrode, we have confirmed its utility value about both acidic and basic solution of boron.

(Received Dec. 15, 1956)

1. 緒 言

最近分光分析の溶液法に関する報告が数多く見られるが、これは従来の固体試料の分析法に比べて、溶解法の持つ利点として、1) 溶解試料の作製が化学分析に依頼することなく極めて容易である。2) 試料の含有量の大小及び形状の差に影響がない。3) 偏析の恐れがない事などが認められてきた事と、溶液が試料として提示される機会が多くなったためであろう。

溶液法に関する装置及び電極は従来からも色々工夫改良されており、それらについての文献も少なくないが^{1), 2), 3), 4)}、何れも操作の複雑な為、固体試料に比べて一般に普及するのが遅れていた様に思われる。

近報に、Porous Cup Electrode Method(以下P. C. E. と略す)を使つた日鋼・飯島氏⁵⁾と日本冶金・築氏等⁶⁾及び Quenched Electrode Method を併用した松下電子(工)大塚氏⁷⁾等の報告があり実用化されている。

溶液法の各種討論会及び報告で共通して指摘される事は炭素棒を各方法に従つて夫々加工し電極とするのであるがその「炭素棒の気孔度(Porosity)が分析精度に非常

に大きく影響する」と報告されており、我々も又実験中に屢々これを経験した。

此の事は第5回分光分析研究会テキスト⁸⁾中で、丸善石油・岡田氏が詳しく紹介し、当社に於ても溶液法の採用に際し、上記の各方法を一通り検討してみたが、予備実験に相当の時日を取る事が不可能であつた事と、実験に不慣れなため等によつて、短時間の発光後又は発光前に“P. C. E.”極の底部が破壊されたり、滲透過度となつて両極間が短絡されたりした。又これらの事実は均質な気孔度の炭素棒が得られないこと等に起因すると思われるので種々と工夫した結果、これらの欠点を是正する新電極を考案した。

これによつて工場の日常分析に安易に採用出来且つ精度の点においても大体満足な結果を得たので報告する。

2. 電 極

2.1 電極の概要

電極の主要部は、電極保持器を兼ねたガラス又は他の適当な材質で作られた発光部と3方コック及び化学分析用ロート(70mmφ)、ガラス管(7mmφ)等をゴム管で連

* 株式会社 高田アルミニウム製作所 技術課長

** “ “ “ “ 技術課

* Chief of Technical Section Takada Aluminium Works, Ltd.

** Takada Aluminium Works, Ltd.

Fig. 1 Apparatus of electrode

a. Electrode	h. Tri-cock
b. Cover	i. Out-let
c. Emission part	j. Meniscus
d. Electrode holder	k. Holder of carbon electrode
e. "	
f. Funnel	
g. 6mm ϕ glass-tube	

Fig. 2 Carbon electrode

内に約3~5mm程度埋め込み、対極の炭素電極を適当に切断し清浄にする。電極クリップに白金製のカバーを被せて下極を挟む。勿論このクリップの端は下極ターミナル部に接続しておく。尚炭素電極が硬質の場合は予め電極固定部のガラス管を炭素棒の外径に合致するように選択しておく。

2.2.3 電極を光軸上に載せるため

に短時間ずつ繰返し発光し乍ら絞り板上に光像を結ぶ。

2.2.4 3方コックを開いて試料溶液を電極部に導入する。

2.2.5 試料溶液の流動が止つてから電極間隙を2.5 mmに調整する。この時、液の種類によつて電極上に液の表面張力による液の盛り上り、又は両極間の短絡等がある時は上部の炭素電極か、又は清浄なガラス棒で下極に沿つて流下させる。これが適切に行われないと試料溶液によつて発光中に両極間の短絡又は液の飛沫によつて集光レンズ及び分光器を汚損し、更に乾板濃度が安定値に達する時間が長くなり、精度にも影響する。

2.2.6 発光部に **Fig. 1** に示した様なカバーのない場合は溶液の飛沫を防ぐために、念の為、集光レンズに適当なカバーを被せてレンズの汚損を防止する。

2.2.7 発光を始め予備放電が1分を経過すると、集光レンズのカバーを取り、光軸に接している事を確か

めたものと若干の補助器具とで **Fig. 1, 2** 及び **Photo. 1, 2** に示す。上下両極の保持具は自在に回転伸縮出来る。

炭素電極は長さ15mm 電極面は平滑にし、2.5mm ϕ ドリルで貫通させる (**Fig. 2**)。

2.2 分析操作

2.2.1 3方コックを閉じ、ロー

ットの中へ試料溶液を5~10cc 注入する。

2.2.2 炭素電

極を発光部の電極固定部のガラス管

Photo. 1 View of electrode set.

Photo. 2 Parts of electrode

てから1.5分で露出を始め、45秒を経ると乾板をせり上げる。更に45秒の露出の後、3分になるとシャッターを切り放電を止める。

2.2.8 電極クリップを取外し、炭素電極を抜取つてから3方コックを用いて試料残液を流し去り、コックを再びもとに戻す。

2.2.9 蒸溜水をローットから50~70ccを徐々に注入し、溶液回路を洗滌し、コックを閉じて次の試料溶液を入れ以下同じ操作に移る。

以上の操作は1試料につき約4~5分を要する。

3. 標準試料

3.1 試料

Table 1 Composition of standard solution

No.	Item	Boron content (mG/L)	Remark
Standard solution	1	70.0	Sub standard solution is added to standard solu- tion or sample solution. Its volume is $\frac{1}{4}$ of solu- tion.
	2	52.5	
	3	35.0	
	4	17.5	
	5	8.8	
Sub standard solution	$\text{CuCl}_2(150\text{gr}) \rightarrow \frac{N}{4} \text{HCl} \rightarrow 1,000\text{cc}$		

Table 2 Operating conditions for spectro-analysis

Spectro-graph	Shimadzu quartz spectrograph Type QF-60		
Excitation			
Source	; Alternating current spark		
Source volts	; 100~110 volt		
Primary volts	; 80~90 volt		
Secondary volts	; 12.5 kilo volt		
Capacitance	; 0.0033 μF		
Selfinduction	; 0.08 mH		
Slit	; Width 4/100 mm height 1 mm		
Analytical gap	; 2.5 mm		
Opposite electrode	; National carbon 3/16 ϕ " $\times$ 12"		
Exposure time	; 45 seconds $\times$ 2 times		
Feusner	; No use		
Photography	; Fuji-process hard (FP31) 18°C 5 minutes		

Table 3 Line pairs

Element	Wave length ($\text{\AA}$)
B	3451.41 II
	2497.733 I
	2496.778 I
Cu	2494.87 I
	2492.146 I

Fig. 3 C-H curve of acidic boron solution **Fig. 4** D-H curve of acidic boron solution

分析試料としては、新電極についての再現性等を調べるために検出感度が良く、又 back ground の影響のないスペクトルを選ぶ必要から硼素を採用した。

水溶液中の硼素の定量分析については、武者教授⁴⁾の報告がある。

3.2 試薬

まず硼素の標準溶液を作るために特級鹿印硼酸を水から再結晶し、硼素として 103.21mg/L としたものを用い、内標準としての銅液は、特級塩化第2銅を用いた。

アルカリ側の内標準としては、銅の外に、カリウム、珪素等があるが本実験では銅を採用した。

3.3 標準液

標準液の含有量を **Table 1** に示す。

4. 発光条件および分析線対

4.1 発光条件

種々の予備実験から **Table 2** の条件で撮影した。

4.2 分析線対

硼素のスペクトル線とその近くの銅のスペクトル線の波長を **Table 3** に示す。

種々検討の結果次の線対を選んだ。

$$\begin{cases} \text{硼素} & 2,497,733 \text{ \AA} \\ \text{銅} & 2,492,146 \text{ \AA} \end{cases}$$

5. 硼素の酸性水溶液の定量分析

5.1 予備放電時間の決定

5.1.1 放電開始後 0.5~6.0 分迄の予備放電時間の経過に伴う濃度の推移を **Fig. 3** に示す。尚参考迄に、P. C. E の値を示した。

Fig. 3 の示性曲線から判る事は

- ① “P. C. E” 極を使用すると予備放電後約 1.5 分で黒化度がほぼ一定値に到達し、黒化度比 ($\log d\text{Cu}/d\text{B}$) も亦同様である。
- ② この電極によると緩慢なカーブを画いており、6 分を経過しても、平衡状態に達しない、黒化度比も亦同傾向を示している。

Table 4 Representation of data.

Photo. No.	Item	Cu/B	Diff. for mean value
1		0.565	- 0.008
2		0.547	- 0.028
3		0.569	- 0.004
4		0.581	+ 0.009
5		0.612	+ 0.039
6		0.572	- 0.001
7		0.581	+ 0.009
mean		0.573	-

(Data is showed by reading of microphotometer)

Table 5 Anaysis result of boron in acidic solution (mG/L)

Sample	Item	Photo-plate No.	Experiment No.				Total mean	Adding	Diff.
			1	2	3	mean			
A	1		41.5	36.7	42.4	40.2	43.2	43.8	-0.6
	2		43.9	47.0	44.7	44.6			
	3		47.6	47.0	45.7	46.8			
	4		40.5	37.4	40.5	39.5			
	5		43.5	42.0	44.5	43.3			
B	1		24.7	23.7	22.2	23.6	26.1	26.3	-0.2
	2		29.4	27.8	27.3	28.2			
	3		26.9	27.1	22.5	25.5			
	4		23.3	28.0	26.3	25.9			
	5		24.9	30.0	26.3	27.1			
C	1		12.4	13.0	15.0	13.5	13.0	13.1	-0.1
	2		14.4	13.1	14.5	14.0			
	3		11.0	13.4	10.7	11.7			
	4		11.7	13.2	12.9	12.6			
	5		13.2	9.6	17.0	13.3

Fig. 5 Analytical curve for boron at acidic boron solution

5.1.2 工場における日常分析に際し、その再現性、精度の良好な事は必須の条件であろうが、分析所要時間の迅速化こそ最も望まれる事であろう。そこで一応一試料溶液につき、全撮影所要時間を4~5分に止めたいので、許容し得る最短の予備放電時間を検討するため、次の実験を行つた。即ち試料交換、対極交換、光点調整などの操作に約1.5~2.0分を要し、且つ45秒の露出を2回行うとすれば、予備放電に与えられる時間は1.0~2.0分になるので予備放電時間と黒化度及び黒化度この関係を求めた。得られた結果をFig. 4に示した。図から明らかな如く緩慢なカーブを示す事に変わりはなく電極を交換して繰返し撮影してみてもこの傾向を示し、電極

Fig. 6 D-H curve of basic boron solution**Table 6** Analysis result of boron in basic solution

Sample	Item	Photo-plate No.	Experiment No.					Total mean	Adding	Diff.
			1	2	3	4	5			
D	1		74.5	78.2	74.3	72.5	72.1	74.6	72.3	0.7
	2		70.5	73.0	65.4	74.2	80.0	72.7		
	3		71.6	76.9	69.8	74.6	71.0	72.8		
	4		68.7	68.7	69.8	73.6	77.2	71.7		
	5		70.1	73.8	69.5	66.6	69.7	69.8		
E	1		29.0	29.7	29.7	23.3	22.9	30.2	28.8	0.2
	2		29.0	31.5	24.8	28.7	24.0	27.6		
	3		29.1	24.2	22.7	43.2	42.6	22.9		
	4		29.3	29.2	26.4	28.3	31.3	28.9		
	5		32.2	29.4	30.2	25.6	27.7	29.0		
F	1		9.5	10.9	9.5	8.3	7.3	9.1	10.8	+0.8
	2		14.3	10.0	11.9	11.2	10.0	11.5		
	3		10.8	11.6	9.7	11.0	10.0	10.6		
	4		10.9	10.6	8.8	10.8	11.2	10.5		
	5		11.3	9.5	12.5	12.8	14.4	12.1

Fig. 7 Analytical curve for boron at basic boron solution

これをTable 4に示した。

5.3 分析結果

硼素酸性水溶液を前記Table 1, 2, 3の条件、電極孔2.5φmm, 予備放電時間1.5分で、標準溶液を1回、試料溶液3種類を電極と溶液を毎回取換えて3回宛、これを乾板別に5回、1試料当たり計15回の分析値と検量線をTable 5及びFig. 5に示す。

C. 硼素のアルカリ性水溶液の定量分析

6.1 標準試料

及び試料が変る事によつて若干の黒化度比の差があるが、再現性さえ良ければ実用しても差支えないものと考え予備放電時間を1.5分とした。

5.2 再現性

再現性を調べるために、同一乾板上に毎回電極と溶液を取換えて7回繰返し撮影した。

Table 7 Distribution of result in analysis of boron

Acidic solution				Basic solution					
Sample No.	Adding (mG/L)	Diff. (mG/L)	Frequency of result.		Sample No.	Adding (mG/L)	Diff. (mG/L)	Frequency of result.	
			No.	Rate (%)				No.	Rate (%)
A	43.8	+ 8~10			D	73.0	+ 8~10		
		+ 5~7					+ 5~7	2	
		+ 4 1					+ 4 2		
		+ 3 3					+ 3		
		+ 2 1					+ 2 2		
		+ 1					+ 1 4		
		0 2	±2 ±3 ±4				0 2	±2 ±3 ±4	
		- 1 2	46.63 79.95 86.62				- 1 2	48.0 68.0 84.0	
		- 2 2					- 2 2		
		- 3 2					- 3 5		
		- 4					- 4 2		
		- 5~7	2				- 5~7	1	
		- 8~10					- 8~10	1	

B	26.3	+ 8~10			E	29.0	+ 8~10		
		+ 5~7					+ 5~7		
		+ 4 1					+ 4 1		
		+ 3 1					+ 3 2		
		+ 2 2					+ 2 2		
		+ 1 3	±2 ±3 ±4				+ 1 3	±2 ±3 ±4	
		0 2	59.98 79.97 100.00				0 8	64.0 84.0 92.0	
		- 1 1					- 1 2		
		- 2 1					- 2 1		
		- 3 2					- 3 3		
		- 4 2					- 4 1		
		- 5~7					- 5~7	2	
		- 8~10					- 8~10		

C	13.1	+ 8~10			F	10.0	+ 8~10		
		+ 5~7					+ 5~7		
		+ 4 1					+ 4 2		
		+ 3					+ 3 2		
		+ 2					+ 2 2		
		+ 1 1	±2 ±3 ±4				+ 1 9	±2 ±3 ±4	
		0 6	86.67 → 100.00				0 7	80.0 92.0 100.0	
		- 1 3					- 1 1		
		- 2 3					- 2 1		
		- 3					- 3 1		
		- 4 1					- 4		
		- 5~7					- 5~7		
		- 8~10					- 8~10		

6.1.1 硼素の含有量は Table 1 と同量とした。

6.1.2 内 標 準

内標準として銅溶液を採用したが、アルカリ性試料を分析する際には、次の如く処理して分析に供する。

(内標準溶液の作製)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (150gr) $\rightarrow$ H_2O (500cc) 溶解 $\rightarrow$ NO_5 A で汙過 $\rightarrow$ 7.5N $\cdot$ NH_4OH (500cc) を加えて全量 1l とする。これを試料溶液量の 1/4 量を加えて内標準とする。

6.2 予備放電時間の決定

放電後 45 秒から 6 分迄の予備放電時間の変化に伴う濃度の推移を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 に示した傾向から酸性水溶液の場合に比して割合に安定な値を示しており、従つて予備放電時間も同様に 1.5 分とした。

6.3 分析結果

硼素アルカリ性水溶液を前記 Table 1, 2, 3 の条件、

6.1 に述べた内標準溶液を使用し、電極孔 2.5mm ϕ , 予備放電時間 1.5 分とし、同一乾板上に標準溶液 5 種を 1 回宛、試料溶液 3 種を毎回、電極と溶液を取換えて 5 回宛これを乾板別に 5 回撮影した。得た結果及び検量線を Table 6 と Fig. 7 に示す。

6.3.1 Table 5 及び 6 の結果から硼素の水溶液の定量分析において酸性又はアルカリ性の性別に左右される事なくほぼ同様の精度で分析し得る。但しアルカリ性溶液の黒化度は酸性水溶液のそれに比して低くなる。

6.3.2 硼素の分析は他の分析法では困難であるので、実用上十分の精度かどうかを判定するのも、分析依頼者の要求によつて各々異なる事は当然考えられる。そこで含有量と分析値との差の頻度分布を示して参考に供する。

Table 7 に示した頻度率から更に精度の向上を望むためには、

- (i) 分析試料を適当に選択して含有量の狭い範囲に而も標準液を多く使う。
 - (ii) 線対を変えるか、他の適当な内標準を使用する。
- 等によつて解決出来ると思う。

7. 結 論

溶液試料を分光分析する際に、種々の装置及び考案があるが、特に電極として使用する炭素棒の性質即ち気孔度が他の諸条件よりも分析精度に大きく影響する事は周知の事実である。工場における日常分析に際し、溶液試料として、しかも迅速な分析を要求される場合も多くなり、それに伴つて装置及び電極の選択、検討が行われなければならないが、まず「気孔度」に何ら影響されず、しかも日常分析に簡易に採用し得る様な電極を考案した。即ちこの電極を使用して硼素の酸性水溶液で、その再現性を調べ実用し得る事を確かめた後、定量分析を行った。次いで硼素のアルカリ性水溶液についても同様の実験を行い酸性水溶液とはほぼ同様の精度を得た。尚第二報として、Si, Fe, Cr, Mn 等のアルミ中間合金について同方法によつて定量報告する予定である。終りに種々御指導を賜つた大阪府立大学武者教授に謝意を表する。

文 献

- 1) 工業物理学講座 物理分析編
- 2) 分光化学(裳華房) 柴田雄次 p. 126.
- 3) 分光化学(裳華房) 後篇柴田雄次 p. 18.
- 4) 武者 金属学会誌 Vol. 13, No. 8, p. 39(1949).
- 5) 飯島 分光研究 No. 6, p. 16(1953).
- 6) 築、望月 分光研究 No. 8, p. 22(1954).
- 7) 大塚 分光研究 No. 9, p. 26(1954).
- 8) 岡田、平、第 5 回分光分析研究会テキスト (日本分光学会)