シルミン中のナトリウムの定量分光分析*

大藤 能親** 松本 忠恕** 濱口 隆信**

Yoshichika Ôtô, Chiyujiyo Matsumoto and Takanobu Hamaguchi: Spectrographic Determination of Sodium in the Silumin Alloys. On the quantitative determination of sodium contained in the silumin alloys, the characteristics of Fuji Panchromatic Process plates were examined by the spectrum exposure, because the ordinary spectral lines in the ultra range were not available in this purpose. The A. C. intermittent arc source was applied so as to secure the steady and reproducible analyses sensitivity. As a sampling device, the solutions method was adopted using a porous cup electrode, and for processing the standard sample series, copper was selected as an internal standard. A series of standard sample solutions having a known content ratios of Na to Al and several metal-specimens were prepared. With these solutions, the spectral lines were photographed on the same plates, and the Na quantity in the standard metal electrode was determined by the concentration ratio method. It was confirmed that the quantitative analysis is limit of Na in the silumin alloys by spectrography was 0.005%. The standard deviation percentage of this method was 8.10%.

(Received April 3, 1954)

I. 緒 言

シルミンすなわち Al-Si (13%) の合金においては modification の目的で Na を添加する。この残留 Na の分析については種々研究が報告されているが、従来の Na の分析方法を概観すると, zinc uranyl acetate を用いる方法⁽¹⁾⁽²⁾, dihydroxytartaric acid を用いる方法⁽³⁾, 珪酸鹽中のアルカリに使う Lawrence-Smith⁽⁴⁾法があるが、何れの方法も微量 Na の分析法としては缺點があり、實用上十分とはいえない。微量 Na の分析に關して一般に用いられている方法は Na を分離し, zinc uranyl acetate 試薬による重量法か、または nickel uranyl acetate で Na を沈澱せしめ、Ni を dimethylglyoxime により比色し、間

接的に Na を定量する方法⁽⁵⁾である。また Na と Al とを分離するには Brook⁽⁶⁾, Schurman⁽⁷⁾, 木村⁽⁸⁾, Scott⁽⁹⁾ 等の提唱しておられる方法があるが、それらは Na の Zinc uranyl acetate の溶解度の點から Na として 0.1 mg 以上を必要とするため多量の試料が用いられており、また Na と Al との分離後の Al の許容共存限度があり、さらに酸處理後析出する金屬珪素の分離困難などよりして、何れの方法も操作は繁雜で熟練を要する。

著者等は Na の定量法をこれら化學的方法に代つて、微量定量分析の可能である交流斷續弧光法による金屬電極發光法を試み、容易にしかも短時間に定量分光分析を行うことが出来た。

著者等の採用した方法は純 Al と NaCl を用いて、Al 對 Na の含有量比既知の數種の標準混合溶液系列を作製し、

** 大阪府工業獎勵館

* 1952 年 10 月本會福岡大會に發表

(1) Barber and Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc., **50**(1928), 1625.

(2) 石橋, 原田, 日本化學會誌, **56**(1934), 1234.

(3) A. H. K. Radjy, C. E. Wood, Brit. Chem. Abs., **13**(1933), 1088.

(4) Lawrence and Smith, Amer. J. Sci. (Sill) (3) **I** (1871), 269; C-B, 1871, 292.

(5) 重松, 木村, 本誌, **16**(1952), 525.

(6) Brook, Fairlie, J. Inst. Metals, **32**(1924), 283.

(7) Schürmann, Schüp. Chem. Z., **48**(1927), 97.

(8) 木村, 黒田, 理研彙報, **20**(1941), 352.

(9) Scott, Smart, Analyst, [J. Inst. Metals, **78** (1950), 25].

(10) Cyrus, Feldmann, Anal. Chem., **21**(1949), 1041.

これをもつて標準金属電極とすべき数種の試料の一部を溶液化したものとを比較して標準金属電極の Na の値を求めた。溶液の分光撮影法には Porous cup electrode を用いて、常法の如く放電しスペクトルを撮影し、比強度法により Na の値を求めた。

II. 乾板の特性に関する実験

露出時間、露出方法は一つの分析においては一定に管理されておるから、スペクトル線の強度以外に検討を要するのは、乾板の各波長域における γ および特性曲線の直線範囲である。著者等は本定量において Na の輝線として 5895.5 Å ならびに Al の 6243.3 Å の輝線を使用した関係上、一應使用乾板の長波長域における特性を調べた。すなわち使用乾板たる Fuji panchromatic process plate について各波長の示性曲線を明らかにした。

1. 撮影ならびに測定装置

分光器はリトロ型石英分光寫真器（島津製 QL 170）を、發光装置としては島津製交流遮断弧光装置を用いた。測定は同社製讀取式微測光度計により通常の方法によつた。

2. 実験方法

実験に関しては水銀燈を光源として同一乾板上に露出時間の相異なる一列の Hg スペクトルを撮影し、種々なる波長の Hg スペクトル線の time scale をとり、特性曲線を求めた。

3. 実験結果

実験結果は Fig. 1 の如くであり、また各スペクトル線の波長と γ と特性曲線範囲との関係は Table 1 の如くで

Fig. 1

Table 1 Characteristics of the used photographic plate.

Spectrum line (Å)	Inclination (θ)	γ (tan)	Straight line range
3341.5	33°	0.65	0.3~1.0
3663.3	43°	0.93	0.3~1.2
4077.8	51°	1.23	0.3~1.4
4347.5	51.5°	1.25	0.3~1.4
5790.5	56°	1.48	0.3~1.4
6677.9	53.5°	1.34	0.3~1.5

ある。また示性曲線の直線範囲の上限、下限の値と各光の波長と関係をも併せて調べた。

Table 2 Standard solution series.

Standard solution series	Na contents g	Na % for Al
Soln. No. 1	0.0200	1.000
Soln. No. 2	0.0020	0.100
Soln. No. 3	0.0002	0.010
Soln. No. 4	0.0001	0.005

すなわち 3300~3600 Å までの波長域においては波長の變化による影響が大きい、4000~6700 Å の波長域においては餘り影響がなく、特性曲線の直線範囲は 0.3~1.4 であつた。

以上よりして Fuji panchromatic process plate を使用して、4000~6700 Å の長波長域のスペクトル線によつて、寫眞的に Na が定量分光分析をかなりの精度をもつて可能であることを知り得た。

III. 定量に関する実験

1. 撮影ならびに測定装置

乾板の特性に関する実験の場合と同様のものを用いた。

2. 実験方法

純 Al は 99.929% (Fe 0.035%, Si 0.0035%, Cu 0.006%, Na 0.002%) を使用した。NaCl は官封特級試薬を 100% に乾燥して使用した。蒸留水は 2, 3 日放置せるものは Na の存在を認めたので新しいもののみを使用した。HCl は水冷せる新しい蒸留水に HCl gas を飽和させて、分光分

析的に Na を含まない HCl を使用した。

一般の実験用容器は普通のガラス製のものを使用すると、Na が溶出する可能性があるので石英製の容器を使用した。

標準溶液の作製法を述べると、まず前述せる Al 1.75g を正確に秤量し、HCl 30 cc を加え加熱溶解し、それに既知濃度の NaCl をそれぞれ計算量ずつ加え、次に内標準として鹽化第二銅溶液を Cu 含有量として 2.0 g になるように加え、全量を 50 cc にした。

次にそれと比較すべき可檢試料溶液にはシルミン標準電極を

Fig. 2

Fig. 2 の如き方法により削り、得た試料粉末を用いて作製した。試料粉末 2.0 g を採取し、前述の標準溶液と同様に処理した。標準炭素電極の作製には、定量分光分析用純炭素電極（島津製）を使用し、この炭素棒の不純物については豫め blank test を行い、Na の存在しないもののみを使用した。

Cyrus-Feldmann の報告による如く Porous cup electrode により、上部炭素電極を Fig. 3 に示す如く

Fig. 3

中心部に径 2.5 mm の孔を電極下端面 1 mm のところまで穿ち、さらに底部に小孔を穿ち、孔の上部より可検溶液を滴下し、下部電極は Fig. 3 に示す如く尖端を削つて、

発光状態を良好ならしめたるものを豫め赤熱し、標準試料溶液中に投入し滲透せしめ、

100° にて充分乾燥し、これを以て標準試料系

列作製の標準炭素電極となし直ちに放電をした。また金属電極の形状は Fig. 2 に示す如くである。

発光条件の検討には次の諸条件について實驗し、その結果に基づいて決定した。

(a) 電極間隙: 0.5mm, 1.0mm, 1.5mm について行つたが、0.5 mm の場合には弧光の明るさが少なくなり、感出検度が劣り、発光中酸化被膜の生成により短絡するおそれがあり、また 1.5mm では弧光の點火が不安定であるの

Fig. 4

で 1.0mm を選んだ。

(b) 高周波一次電圧: シルミンの場合には高周波一次電圧を 80 V 以下にすると、火花の點火が不確實で

あつたので 80V を選んだ。

(c) 斷続比, 斷続速度: 實驗上斷続比の大きいほどまた斷續速度の長いほど電極温度が上昇する。Na の場合低温發光が有利とせられるが、發光装置の構造上斷續速度にはある限界があるので斷續比を變化して低温發光の特色を發揮させた。

その結果斷續比 1/10, 斷續速度 1.2 秒を選んだ。

(d) 豫備放電: 豫備放電は本實驗では 10 sec を選んだ。

以上よりして炭素電極の場合の發光条件は弧光電流 5.2

A. 弧光電壓 220 V, 電極間隙 1 mm, 電極放電面の直径は上部が 6mmφ, 下部が 3mmφ, 豫備放電 10 sec, 露出時間 5 min, 斷續比 1/10, 斷續速度 1.2 秒, slit の幅 50/1000 mm, 分析線對 Cu 5782 Å/Na 5889.9 Å, 現像, 定着は Fuji 指定のものを使用した。これによつて標準試料中の Na 量が求められた。

次に金属電極の場合の發光条件は弧光電流, 弧光電壓, 電極間隙, 豫備放電, 斷續比, 斷續速度, slit の幅, 現像, 定着は炭素電極の場合と同様であり、電極放電面の直径 3 mmφ, 露出時間 2min, 分析線對 Al 6243.3 Å/Na 5895.5 Åであつた。

3. 實驗結果

實驗結果は Fig. 4 の如くで炭素電極ならびに金属電極を用いた場合もほぼ良好な檢量線を得ることが出來た。

次に金属電極の再現性については 0.024% Na の試料について前述と同一條件で同一乾板上に撮影した。

實驗結果は Table 3 の如くで平均偏差率は 8.10% であつた。

Table 3 Reproducibility.

No.	Deflection of the galvanometer		J_{Al}/J_{Na}	Na%	Dev.	Dev ²
	J_{Al} 6243 Å	J_{Na} 5895 Å				
1	225	195	1.152	0.024	-0.0001	0.00000001
2	270	225	1.200	0.025	+0.0009	0.00000081
3	270	220	1.225	0.0255	+0.0014	0.0000156
4	250	240	1.042	0.021	-0.0031	0.00000961
5	290	230	1.260	0.0265	+0.0024	0.00000576
6	183	170	1.075	0.022	-0.0021	0.00000441
7	310	255	1.215	0.025	+0.0009	0.00000081

0.0241 average value 0.00002297

Average value(c) = 0.0241%; $\Sigma Dev^2 = 0.00002297$;

Standard deviation(σ) = $\sqrt{\frac{\Sigma Dev^2}{N-1}} = 0.00195$;

Standard deviation percentage = $\sigma/c \times 100 = 8.10\%$

Table 4

No.	Na added (%)	Na found (%)	Yield (%)
1	1.2	0.030	2.5
2	0.6	0.024	4.0
3	0.3	0.0135	4.5

IV. 要約 (結果に對する考察)

要約して、本法により從來繁雜で熟練を要した Al-Si 合金中の Na の分析が、分光分析的に標準試料作製後には直ちに金属電極を用いて、迅速かつ簡単にしかも個人誤差も少く、ほぼ満足し得る結果を得た。實驗結果より考察すると、シルミン中の Na の歩留りはほぼ添加量に比例しており、歩留率は約 2.5~4.5% であつた。Na の輝線として 5895 Å を使用した場合の定量下限は 0.005% であつた。