定量分光分析における共存元素の影響について (第3報)*

大 藤 能 親**

Yoshichika Oto: Study on the Influence of Extraneous Elements on the Quantitative Spectral Analysis (3rd Report). In order to trace the possible cause of influence of extraneous elements, different quantities of Zn, Si, Sn, Mn and Cu were added to Al-Mg alloy and Zn, Si, Mn, Fe and Mg to Al-Cu alloy separately to check the variation in the ratio of the analysing line pair (ΔS) and the ratio of the fixing line pair (ΔS_G) in binary and ternary systems. As the result, it has been confirmed that there are some cases when such an influence is experienced and also other cases when such an influence is not experienced. Also, in this study, the influence of the change in the pre-sparking time and the excitation condition has been studied and when a longer pre-sparking time is used, the influence has been decreased. When O. Feussner Spark Generator was used in the case of $C=3000$ cm, no remarkable difference was noticed between $L=0.08$ mH and 0.8 mH. The elements which affect the quantitative determination of Mg were Zn, Si and Cu and the elements which affect that of Cu were Zn, Sn, Mn and Mg. When the influence of extraneous elements was not noticed in ΔS_G , then ΔS was not affected, either. Using an excitation apparatus which makes it possible to spark to an alloy in molten state, we checked the above solid metals which showed an influence of extraneous elements, but no such an influence was recognized in the case of molten state, thus it was confirmed that the influence by extraneous elements is a phenomenon which is caused by the surface condition of the electrodes.

(Received July 16, 1966)

I. 緒 言

定量分光分析の實施に當つては標準試料と殆んど同様な試料製作履歴, 組成成分數などを等しくするようなものをもつて行うことは比較的稀であり, 定量分光分析をして廣範な用途を有せしめるには配合成分種類およびその含有量既知の標準試料をもつて, 標準試料に含まれないような元素が若干含有されているような合金に對しても常に正確な定量値を與える性能を具備しなければならない。O. Feussner 蓄電火花法を使用する定量分光分析では火花放電の流の斷續裝置により成分元素間の分別蒸溜類似の現象が生ずるのを努めて除去してあるが, 共存元素の影響は往々にして経験するところである。共存元素の影響に關しては今までに金屬塩類に對し直流弧光を用いた研究報告⁽¹⁾があり, これらによると可檢試料が標準試料より別な成分元素を含有するときは沸點および勵起電壓によつて影響すると報告されている。しかしながら O. Feussner の蓄電火花法による試料電極に對する氣化條件, 勵起條件は弧光法のそれとは相當異なり, かつ複雑であるから影響の原因を究明するためには種々なる合金系について系統的な配合の下に根本的に研究し, その総合的な結果に對し検討を加えるべきであると考えられるので引續き實驗研究を行った。

II. 實驗方法

この目的のために Al-Mg, Al-Cu の二元合金に第三成分元素として種々なる合金しうる元素を添加し實驗研究した。

** 大阪府立工業獎勵館

* 1953 年 4 月本會東京大會に發表

(1) 例えば W. R. Brode and D. L. Timma, J. O. S. A., 39 (1949), 478.

研究の方法としては, 第三成分元素添加量は 2 種以上とし, その他予備放電時間, 發光條件を變えて實驗しかゝる點で影響度に變化ありや否やについて検討した。撮影に並行してオシログラフで火花電壓の變化⁽²⁾も測定し分析線對比 (以下 ΔS と記す) を求めると同時に限定線對比 (以下 ΔS_G と記す) も求め發光條件の變化に對する監視を行った。また時に必要に應じ火花放電面に對する顯微鏡觀察もあわせ行つた。

兩試料系を比較するに當り同一撮影條件で同一乾板に數個の試料を交互に撮影してこの方面からの誤差の混入するを避け, また共存第三元素のある場合 ΔS と $\log C$ 間の檢量線と比較するのは不適當であるため, 可檢元素と主成分元素との原子百分率 m を計算し, この $\log m$ を $\log C$ の代りに用い ΔS と $\log m$ とより檢量線を作製した。

III. 試料の製作法

試料の製作法について記せば主成分元素たる Al は高純度のものすなわち 99.9% 以上のものを用い, 影響の有無を見るべき兩試料系の試料電極製作法が異ると他の要素が入るおそれがあるため可及的に等しくした。製作法はいずれも金型鑄造法によつた。兩試料系の化學的組成を見るには鑄造電極より先端平面 $\phi 3$ mm の放電面を削製するときの削り粉をもつてあて日本標準規格法によつて成分含有量を定量した。

IV. 實驗に使用した裝置および乾板

本研究に使用した裝置は島津製作所製 QF 60 型水晶分光分析裝置および Zeiss 製 Qu 24 型水晶分光分析裝置で火花發生裝置, 測光裝置はそれぞれ兩社のものを用いた。

(2) 大藤, 本誌, 18 (1954), 480.

本研究で採用した発光条件は次の如くである。

蓄電器容量 (C) 1/1 (3000 cm) ; 自己感應係数 (L) 1/10 (0.08 mH) または 1/1 (0.8 mH) ; 二次電圧 (V_2)

12000 V ; 火花間隙 2 mm ; 石英水銀燈使用

撮影に用いた乾板は Fuji プロセス乾板で現像液は同社指定 FD31 を使用した。

V. 実験結果

1. Al-Mg 合金に対する各種元素の影響

(1) Al-Mg 合金系に対する Si の影響⁽³⁾

(2) Al-Mg 合金系に対する Zn の影響⁽⁴⁾

本研究結果はすでに報告したので詳細は省略するが、追試して ΔS_G その他について Table 1 a の如き実験結果を得た。

Table 1 a

Alloy of Binary system	Extraneous element and its content (%)	Ionization potential of extraneous element	Effect on the ΔS_G	Effect on the working curve	Effect of pre-sparking time
Al-Mg (5.984) (7.644)	Zn 2.0 5.0 10.0	9.391	effected	considerably effected	scarcely effected
	Si 0.7 5.0	8.149	effected	effected	decreased by the pre-sparking
	Sn 5.0 10.0	7.332	effected	not effected	not effected
	Mn 2.5 5.0	7.432	effected slightly	not effected	not effected
	Cu 5.0 10.0	7.723	effected	effected	decreased by the pre-sparking

(3) Al-Mg 合金系に対する Cu の影響

Cu 5%, 10% の影響について実験研究した。蓄電器容量 (C) を 3000 cm に一定し自己感應係数 (L) を 0.08 mH, 0.8

Fig. 1 Influence of Cu on the observed value of the fixed quantity of Mg by Cu solid metal electrode method.

mH として自己感應係数の影響をしらべた。予備放電時間は 2 min, 7 min の場合について火花放電による ΔS_G および ΔS の変化の有無をしらべた。実験の結果 Fig 1 の如く共存する Cu は 5%, 10% いずれの場合でも

Mg 定量値に対して影響し Cu の共存は Mg 含有量より多い定量値を与える。予備放電時間を 2 min より 7 min かけた方が影響度も若干減じ、Al-Mg 合金に共存する Si の影響と同様な現象が見られる。Cu 5% の共存で予備放電時間に 7 min かければ殆んど Mg 定量値に及ぼす影響を完全に除去しうる。そしてこのように影響の除去された時には ΔS_G も殆んど一致する。

自己感應係数は影響度には殆んど差を与えなかつた。Cu 含有量の多いほど Mg 値に対する影響度は大であるが ΔS_G は Cu が共存すればいずれも $\frac{\text{AlI } 3082.2}{\text{AlII } 2816.2}$ 、 $\frac{\text{AlI } 2652.5}{\text{AlII } 2631.6}$ は変化し明らかに動起条件の変化したことを示している。本実験では動起条件 ΔS_G が変化すると同時に ΔS も変ることを確認した。

(4) Al-Mg 合金系に共存する Sn の影響

Al-Mg 合金系

に共存する Sn の影響につき研究するために Sn 5%, 10% 共存する場合につき研究した。実験結果より判断するに Al-Mg 系合金に Sn が共存すると Fig 2 の如く ΔS_G が小になる。これは予備放電時間、自己感應係数値に関係がない。

すなわち Sn が共存するために中性原子線の黒度がイオン線の黒度より相対的に大になり明らかに Sn 共存は動起条件に対して変化を与えたことを示している。しかし $\frac{\text{AlII } 2816.2}{\text{AlI } 3082.2}$ 、 $\frac{\text{MgII } 2790.8}{\text{MgI } 2852.1}$ より求めた 2 種の検量線は予備放電時間が 2 min の場合若干影響があるが予備放電が

Fig. 2 Influence of Sn on the observed value of the fixed quantity of Mg by the solid metal electrode method.

7 min になると Sn 共存の影響は全然認められない。これらの結果から Al-Mg 合金系では Sn の存在により ΔS_G は少し変化するが、 ΔS_G が変化しても ΔS は変化しないことが認められた。

(3) 大藤, 本誌, 7(1943), 515.

(4) 大藤, 本誌, 7(1943), 515.

(5) Al-Mg 合金系に共存する Mn の影響

Al-Mg 合金系に及ぼす Mn の影響については Mn 2.5 %, 5 % の影響について研究した。実験の結果 Mn 2.5 %, 5 % の共存は Mg 値に對して殆んど何等の影響はないものと見なしてよい程度であつた。 ΔS_G を $\frac{A_{II} 3082.2}{A_{III} 2816.2}$, $\frac{A_{II} 2652.5}{A_{III} 2631.6}$ の 2 線對より求めると Mn の共存により多少の変化を認めた。本実験においては自己感應係數値を變えまたは予備放電時間を變えても顯著な變化は認められなかつた。

2. Al-Cu 合金に對する各種元素の影響

(1) Al-Cu 合金系に共存する Si の影響

Al-Cu 合金系に及ぼす Si 2 %, 5 % 共存の影響について研究した。実験の結果發光條件の如何に關せず檢量線に及ぼす Si の影響は殆んどないものといふ。たゞ詳細に檢量線を検討すると Si 5 % の共存で多少の影響を與えているかの如く見えるが、實驗上の誤差の範圍を出ていないように考えられる。Si の共存すると否とに拘らず ΔS_G ($\frac{A_{II} 2816.2}{A_{II} 3082.2}$) 値はあらゆる Cu 含有量において殆んど同様である。従つて Si の存在するとせざるとは何ら勵起條件に對して變化を與えないことが考えられる。Al-Cu, Al-Cu-Si 兩合金系の放電前後における電極面を檢鏡するに Al-Si 合金系の場合⁽⁵⁾と同様に Al 初品の部分に對して若干放電し難い撰擇放電の跡が多少見られる。

(2) Al-Cu 合金系に共存する Zn の影響

Al-Cu 合金系に共存する Zn (5 %, 10 %) の及ぼす影響について自己感應係數を 0.03 mH, 0.8 mH の 2 種に予備放電時間を 2 min, 7 min の 2 種に變え、これらの組合せ

Fig. 3 Influence of Zn on the observed value of the fixed quantity of Cu by the solid metal electrode method.

は大した變化は認められなかつた。

(3) Al-Cu 合金系に共存する Fe の影響

(5) 本誌, 6(1942), 424.

Al-Cu 合金系に Fe が 1 %, 3 % 共存した合金系で ΔS , ΔS_G 上に及ぼす影響を研究した。実験の結果は Fe 1 %, 3 % の場合ともに自己感應係數 0.03 mH, 0.8 mH の如何を問はず Cu 檢量線に影響を及ぼさないことを示した。また ΔS_G ($\frac{A_{II} 2652.5}{A_{III} 2816.2}$) は兩合金系で差異は認められなかつた。

(4) Al-Cu 合金系に共存する Mn の影響

本合金系の研究結果についてはすでに一部報告⁽⁶⁾したが追試の結果 Mn 0.5~2 % で Mn 共存量に拘らず Al-Cu-Mn 系の方が高い定量値を示し、かつ共存によつて ΔS のみならず ΔS_G も變化を受けることが認められた。

(5) Al-Cu 合金系に共存する Sn の影響

Al-Cu 合金系に添加した共存 Sn (5 %, 10 %) の影響について研究した。実験結果は Fig. 4 の如く Cu 低含有量側で影響が大である。Sn 5 % の場合より 10 % の方が影響は大である。蓄電氣容量, 自己感應係數, 予備放電時間の變化は殆んど影響を與えなかつた。Sn が共存する場合としない場合との ΔS_G を求めると一般に Fig. 4 の如く Al-Cu-Sn 合金系の方が低く特に Cu 低含有量側において著しい。この事實は Al-Cu-Sn 合金系の方が火花放電が弧光的になつた

Fig. 4 Influence of Sn on the observed value of the fixed quantity of Cu by the solid electrode method.

ことを示すものであり、勵起條件が兩合金系で相違していることを確かめた。火花放電後の模様を兩合金系について比較するに Al-Cu-Sn 合金系の方が侵され方が甚しいのが認められる。本実験で Sn 共存によつて ΔS_G も ΔS も顯著な影響を受けることが認められる。

(6) Al-Cu 合金系に共存する Mg の影響

本実験では Mg が 4 %, 10 % の場合につき研究した。Mg の共存は Cu 檢量線に若干影響を與える。たゞ蓄電氣容量 600 cm, 自己感應係數 0.8 mH にて Mg の影響は除去するを得た。蓄電氣容量 3000 cm のときは Mg が共存して Cu 定量値に影響するのは自己感應係數 0.8 mH の方が甚しい。Mg の影響が明らかに認められる場合は ΔS_G も若干差異が認められる。本実験では ΔS が共存元素 Mg のため影響されるときは ΔS_G も變化することを示している。

VI. 實驗結果に對する考察

Al-Mg 系および Al-Cu 系の固體金屬電極における共存元素の影響について研究した結果を總括して示せば Table

(6) 大藤, 本誌, 7(1943), 515.

Table 1 b

Alloy of binary system	Extraneous element and its content (%)		Ionization potential of extraneous element	Effect on the ΔS_G	Effect on the working curve	Effect of pre-sparking time
Al-Cu (5.984) (7.723)	Zn	5.0 10.0	9.391	effected	effected	slightly decreased by the pre-sparking
	Si	2.0 5.0	8.149	not effected	not effected	not effected
	Sn	5.0 10.0	7.332	effected	effected	scarcely effected
	Mn	0.5 1.0 2.0	7.432	effected	effected	scarcely effected
	Fe	1.0 3.0	7.896	not effected	not effected	not effected
	Mg	4.0 10.0	7.644	effected	effected	scarcely effected

1a および Table 1 b の如くなる。Zn は Al-Mg 系および Al-Cu 系に対してともに影響を与えるが、Si は Al-Mg 系に対しては影響し Al-Cu 系には影響を与えない。これに反し Mn は Al-Mg 系には影響しないが Al-Cu 系には影響を与える。なお放電時間の長短は影響の度合に關係する場合もあり關係しない場合もある。放電の初期においては共存元素の存在が ΔS , ΔS_G に變化を及ぼすが放電の繼續と共にこれらの變化が微小となり認め難い場合もあるが、分析の立場からいえば予備放電時間を長くしても ΔS , ΔS_G が共存元素の存在によつて變化する場合が眞の共存元素の影響と見るべきであるから、Table 1a および Table 1 b の結果はかゝる場合の影響の有無も記載した。なお Table 1a および Table 1 b には各元素のイオン化電壓を参考のため記した。共存元素が影響を与える場合その影響度は第三元素が多量であるほど大きいことが予想されるが、これは實驗的にも認められた。

VII. 熔融合金の火花放電による共存元素の影響

本研究第 1 報⁽⁷⁾において溶液を直接火花放電により發光せしめた場合には、固體金屬電極法の場合と異り全然共存

Fig. 5 Apparatus for the molten metal electrode method.

元素の影響がないことを確かめたが、合金を電氣爐中で熔融状態に保持しつつ火花放電しこの場合にも同様に共存元素の影響が現われるや否やという点につき實驗研究した。本實驗には Fig. 5 の如き装置をつくり、この中で合金を熔融してこれを一方の極とし他方

には純銅または純鐵を極として用い O. Feussner 火花發生裝置を使用し、兩極間に火花放電を行わしめ影響の有無について研究した。Fig. 5 について説明すれば、ニクロム線加熱の爐の爐管中央部に穿孔して内部からの火花放電によつて生じた光が分光寫眞器に導き入れられるようにしたもので、試料電極

は容量 30 cc の磁製坩堝で 800° で熔融しこれを極として火花放電する。火花間隙は 2 mm とし火花間隙は上方の極を微動裝置によつて調節する如くした。爐内温度上昇による赤熱部の光は撮影スペクトルの background に何等悪い影響を与えなかつた。

撮影方法並びに光學系配置は普通の火花放電撮影法と異なるところもなく露出時間も固體金屬電極の場合と殆んど同一でよかった。爐内保温の目的をもつて爐内觀察窓には透明硝子を、また光を分光器に導く方の窓

Fig. 6 Influence of Zn on the observed value of the fixed quantity of Mg by the molten metal electrode method.

Fig. 7 Influence of Sn on the observed value of the fixed quantity of Cu by the molten metal electrode method.

には透明石英板を使用した。熔融中の合金は自動温度調節

装置により常に一定温度に保持した。本装置によつて固體金屬電極法で第三元素の影響が認められる場合を撰んで比較の實驗を行つた。

その實驗結果は Fig. 6 および Fig. 7 の如くである。Al-Cu 中の Cu 定量値に及ぼす Sn, Zn の影響は全くなく、また Al-Mg 中の Mg 定量値に及ぼす Zn の影響もなくかゝる第三元素が共存しても檢量線はよく一致した。またその場合の ΔS_G を同時に求めて比較したが Zn が、共存する場合は低い値を示した。

VIII. 總 括

(1) Al-Mg, Al-Cu 二元合金に第 3 成分元素として數種の元素を合金せしめ 2 成分系の場合と 3 成分系の場合における ΔS , ΔS_G の變化の有無を検し、影響のある場合とない

場合を確實にした。予備放電時間の影響を見るに長時間かけた場合の方が若干影響度は減じた。蓄電器容量が 300 cm の場合自己感應係数が 0.8 mH および 0.08 mH の間には大した差異は見出せなかつた。

(2) 共存元素の影響が ΔS_G 上に見られない時は ΔS も變化が認められず、比強度定量法の原理の正しいことを再確認した。

(3) 熔融状態の合金に對して火花放電しうるような装置をつくり、共存元素の影響の有無を検討したところ影響は認められず、共存元素の影響は電極表面の状態に基く現象であることを確認した。

本研究遂行に當り大阪大學工學部渡瀬教授、吉永教授、當館高瀬部長に御懇篤なる御指導を賜つたことを厚く感謝いたします。