高純度亜鉛中の不純分の定量分光分析法*

小 田 仲 彬** 角 尾 貞 之** 折 田 昇**

Nakaaki Oda, Sadayuki Tsunoo and Noboru Orita: Quantitative Spectrochemical Analysis of Impurities in High Purity Zinc. (Application of Quantitative Spectrochemical Analysis to Lead, Zinc and Cadmium Refining Industry, 6th Report).

Since analysis of high purity Zn metal and ZnCl_2 70% solution is in strong demand recently, spectrochemical analysis by solution DC-arc method was studied, as follows: (1) Zn concentration in the sample solution is heightened by HCl containing a small quantity of H_3PO_4 (H_3PO_4 prevents the evaporation of impurity Sn in the form of SnCl_4). (2) The various factors and the condition levels which affect the sensitivity of this method are determined by (5×5) Graeco-Latin square experimental designation. (3) The sensitivity is expanded about to twice by duplicate exposure, and (4) the optimum analytical line pairs are selected by the variation coefficients calculated from 70 repeated analysis. This spectrochemical method can be applied to industrial routine analysis, in which the impurities Cd, Cu, Fe, Mn, Pb and Sn are present in the order of 10-4%, with the precision of 7% in term of variation coefficient at above S (Opt.d.)=0.4 of impurity line.

(Received July 25, 1959)

I. 緒 言

著者らの一人小田は第1~5報⁽¹⁾ (1951)で、金属 Zn の各種形態と発光方法の系統的研究を報告した。また JIS⁽²⁾には、Zn の最も感度の高い方法として、 HNO_3 溶

液を炭素極に含浸させ、直流弧光で Cd, Pb, Fe, Sn を $10^{-2} \sim 10^{-3}\%$ 程度まで分光分析する方法が示されている。ASTM でも Zn について3種の方法を発表⁽³⁾しており、その内で黒鉛電極と Zn 金属電極の間に交流弧光を点ずる方法が最も高感度で $5 \times 10^{-4}\%$ 程度まで精度約 8~9% で定量出来ると報じている。また他の試み⁽⁴⁾も多いが、は

** 日本曹達株式会社高岡工場

* 定量分光分析の鉛、亜鉛、カドミウム精錬工業への応用 (第6報)

*** この種地金の平均純度を正しく推定するには、試料採取上の多くの問題点を検討する必要があることを認めるが、これについては他の機会に論ずる。

(1) 小田：日本金属学会 分科会報告 第9輯分冊 (1951) 1~21.

(2) JIS H 1011 非鉄金属 地金の発光分光分析通則, (1957); JIS H 1113 発光分光分析法による Zn 地金分析方法, (1957).

(3) A.S.T.M. *Methods for Emission Spectrochemical Analysis*, E 27-53 T, E-2 SM 6-12, E-2 SM 6-15.

(4) H. Bückert: *Metals*, **8**(1954), 940~5; G. Scacchiati & A. D'Este: *Metallurgia Ital.*, **46**(1954), 189~94; **47**(1955), 259~65; W. Seith & W. Gremm: *Mikrochim. Acta*, **1956** 339~42; M. E. Britske et. al: *Zavodskaya Lab.*, **16**(1950), 1207~14; I. Perman & N. Nauta: "*J. Stefan*" *Inst. Reports (Ljubjana)*, **3**(1956), 195~201.

とんどの分析下限は $10^{-3}\%$ 附近である。

しかし、最近では防食、高純度 Si 還元、および合成繊維などの用途にさらに高純度の金属 Zn や ZnCl_2 が用いられ、これらの分析が要求されるので、金属 Zn を HCl に溶解することによつて、試料溶液の単位容積あたりの Zn と不純分の濃度および試料代表性や標準試料溶液の合成の容易さとその信頼度をそれぞれ高め、かつ高感度の直流弧光法を用いて金属 Zn 中の Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Sn の感度下限(黒化度 $S=0.05$)を $10^{-4}\sim 10^{-5}\%$ まで拡張することが出来た。また発光撮影の条件および分析線対の決定には統計的実験計画法を適用し、溶液弧光法としては極めて満足すべき精度(変異係数約 7%)の線対、および分析条件を合理的に見出すことが出来た。

本法は当社において 1955 年以来、常行分析として実用し今日に到つており、本報では分析条件の決定とその精度に関する研究成果についてのべる。

II. 分析試料および標準試料の調製

1. 分析試料の採取

現在市販されている高純度金属 Zn の純度は、JIS⁽⁵⁾ の最純亜鉛地金 (Zn 99.995% 以上) よりもよいと考えられ、その包装単位は 500 g 程度である故、試料を JIS のように 500 g 以上とすることは困難であるが、その他の点は JIS⁽⁵⁾ に準拠して試料切粉約 50 g を採取する***。

高純度 ZnCl_2 は通常、無水粉末か 70% 水溶液 (sp. gr. ≈ 1.96) として市販されているので、水溶液の場合はよく混合してから約 100 cc を採取する。無水粉末は強い潮解性を示し、また不純分の偏在していることが多いので十分に多量の試料を採取し、水溶液として混合し、適当な量 (70% 液に換算して約 100 cc) を採取する。

2. 分析試料の調製

金属 Zn の供試料 20 g を容量 300 cc 入りビーカーに秤取し、特級 H_3PO_4 (85%) 1.5 cc と特級 HCl (35%) 70 cc を加え加温溶解する。溶解後、過剰の HCl を蒸発して液量を 30 cc とする。 ZnCl_2 溶液はその比重から濃度 % を推定し⁽⁶⁾、 ZnCl_2 70% 溶液 30 cc を得るに必要な量をビーカーに採取し、特級 H_3PO_4 (85%) 1.5 cc を加え、濃縮して所要の濃度に調製する。調製後の試料溶液の濃度は室温で比重が 1.98~1.93 の範囲であれば分析結果には影響を及ぼさない。

これらの調製条件で H_3PO_4 の添加は不純分 Sn が SnCl_4 として逃散することを防ぐためであり、最終濃度の許容範囲などと共に詳細な検討の結果決めたが、これについては第 9 報において論及する。

3. 標準試料の調製

標準試料は高純度 ZnCl_2 70% 溶液に不純分元素の塩化物、または硝酸塩の溶液を Zn に対して金属として 0.01

% 程度となるように加え、Zn 20 g あたり H_3PO_4 (85%) 1.5 cc を加えてから、蒸発して ZnCl_2 70% 溶液に調製しこれを原液とする。次に所要量の H_3PO_4 を添加した高純度 ZnCl_2 70% 液で標準試料溶液を段階的 (1/2) に稀釈し、Zn に対して不純分が 0.01~0.00005% をカバーするようにする。

高純度 ZnCl_2 液は高純度 Si 還元用 Zn (試薬特級では不十分) を小過剰の特級 HCl に溶解し、のち高純度 Zn の削り屑を投入してイオン化傾向の差を利用して不純分を除去しながら蒸発して 70% 溶液とする。この方法によつて Fe, Pb, Cd, Cu などが除去される (第 9 報で論及する)。精製操作は本報の分光分析法で可検不純分が検出されなくなるまでくりかえす。

III. 条件検討

1. 装 置

本研究で用いた主な装置および器材は Table 1 の通

Table 1 Apparatus and materials used in this study.

Spectrograph: Carl Zeiss QU-24 and 3 lenses optical system with 3 step neutral filter. (transmittance 100, 20 & 4%)
Excitation source: D.C. 280 V, Arc current max. 20 A.
Carbon electrode: For spectrochemical analysis ϕ . 5 mm, porosity max. 27%, Shore hardness min 30, sample soln. permeability. min. 170 mg.
Photographic plate: Spectroscopic process type made by Fuji Photo. Film Co. Ltd.
Densitometer: Carl Zeiss spectral line photometer.
Reagent: HCl (35%) spectroscopically pure. H_3PO_4 (85%) Spectroscopically pure. ZnCl_2 (70%) Chemically purified spectroscopically pure.

りである。分光器の光学系には附属の中間結像光学系を用い、第 2 レンズの隔板上の窓は弧光間隙の中央部 2 mm に相当する部分のみを通過させる。分光器のスリットは 25/1000 mm, カメラレンズ絞りは 1:10, すなわち開放とした。弧光電源は短絡時 20 A まで流すことが出来るよう可変安定抵抗を入れ、無負荷時の Ripple 電圧は 32 V であつた。

分光分析用炭素極はその性質によつて分析感度、精度に影響があり、品質が常に一定であることを必要とするが、これについては第 8 報で論ずる。また、試料溶液透過性 (Table 1) とは、本報 III・4 にのべるように炭素極に試料溶液を吸収させたときの吸収重量である。

2. 発光および撮影条件の選定

著者らの主目的は分析下限の拡大にあるので、直流弧光法で不純分 (および内標準) の線強度に強く影響を与えると考えられる弧電流、電極間隙、露出時間、極の相対位置の 4 因子を選び、おのおのに 5 水準の変化を与え (Table 2), 線黒化度の挙動を (5×5) グレコ・ラテン方格実験によつて解析した。

電極の発光端の径は試料溶液の含浸量と弧光の安定を考慮して 4 mm とした (Fig. 2)。

(5) JIS H 2107 亜鉛地金, (1957); JIS H 1111 亜鉛地金分析方法, (1957).

(6) N. A. Lange & G. M. Forker: *Hand Book of Chemistry*, 9th ed (1956), p. 1155.

(1) スペクトル線黒化度の挙動 本研究では不純分が 10-4% 程度の微量のため、スペクトル線は少数かつ微弱

Table 2 Source of variation and level of condition in (5×5) Graeco-Latin square experiment.

Source of variation		Level of condition				
		9	10	12	13	16
Arc current	A					
Anal. gap	mm	2.2	3	4	5	6
Exp. time	sec	15	17	20	23	25
Relative position	↑	A	B	C	D	E

□ show optimum combination of conditions concluded from this experiment. † see our previous report, 22(1958),468.

で、各不純分とも選択の余地はほとんどなく、黒化度が大きいこと、長波長部に偏しないことなどを考慮して、ほぼ2本の線を定めて研究したが、結局は感度の点から Table 3 中で * 印をつけた各線に限られることになった。

Table 3 Impurities and internal standard lines, studied in this experiment.

Impurity line Å	Internal standard line Å
Cd I 3261.1*	Zn II 2502.0, 2557.9*
Cd I 2288.0	Zn I 2491.5*, 2582.4
Cu I 3247.5*	Zn I 2479.7, 2493.3, 2515.8
Cu I 3274.0	2542.3, 2569.9 - 2670.5
Fe I 2488.1	2684.2, 2712.5, 2756.5
Fe I 3020.6*	2771.0 - 2770.9*, 2800.8-
Mn II 2576.1*	2801.9, 3035.8, 3072.1
Mn 2794.8*	3282.3*, 3302.6, 3345.0
Pb I 2833.1*	Zn I 2530.1*
Sn I 3175.0*	Zn I 3018.4*
Sn I 2863.3	Zn I 3075.9*

* lines studied more detail, by various experiment.

Cd 2288 Å は極めて高感度 (0.00004% : S=0.05) であるが、これについては第7報でも述べる。内標準線はZn より 22 本、内標準元素として Zn に対し、0.01% 程度添加した Al, Bi, Cr, Ti, V などから 14 本を選びその挙動を研究した。これらの線は強勢であるので、ほとんどは3段濾光障によつて減光した部分を測光した。線は2450~3350 Å の間で全面的に選んであり、添加内標準元素は試料中に不純分として存在する可能性が小さいものから選んだ。しかし、結論的にいうと添加内標準線の分析線対としての性能は Zn 線に及ばないので、Table 3 では掲載を省略した。

実験は各不純分が Zn に対して Cu, Mn 0.001%, 他は 0.01% の標準試料を用い、Table 2 以外の条件は通常の常行分析操作におけるように一定とし、25 回の実験順序はランダム化した。

Table 3 のスペクトル線を測光して黒化度を求め、常法に従つて分散分析した結果、および挙動を図示した例を Table 4, Fig.1 に示す。この結果から分析感度を増すためには弧電流を増し、極間隙を狭くすべきことが結論される。試料は大体 10 秒でほとんど揮発するから、露出時間が F 検定上有意ではないのは不思議ではない。極の相対位

置は弧光気流上昇の安定を考慮して、上下極を分光器の方向に 2 mm だけ喰い違うようにした (Fig.2)。かくして

Table 4 Variance analysis summary table (Optical density).

Spectral line Å	Mean square				
	A.C.	A.G.	E.T.	R.P.	R.†
Cd 3261.1	357**	163	69	143	43
Cu 3247.5	124	285*	66	142	58
Fe 3020.6	428**	416**	69	132*	21
Mn 2794.8	121**	283**	52	95*	13
Pb 2833.1	246**	291**	60	174**	20
Sn 3175.0	225*	269**	91	94	40
Zn 3075.9	129	284**	57	102	32
Zn 2771.0	389**	781**	128	187*	41
Zn 3282.3	349**	882**	140*	142*	26

* Significance, ** Highly significance by statistical F-test.

† Residual variance.

Fig.1 Graphical representation of (5×5) Graeco-Latin square experiment (Optical density of impurity line).

Fig.2 Relative position of carbon electrodes.

平行となるものがあれば、最も理想的な分析線対を構成するはずであるが、検討の結果では1組の線対毎に因子の不偏分散に過不足があり、最適のもの選出は可成り困難

極端な条件を避けて出来るだけ分析感度を上げるために、Table 2 に枠で示すように弧電流 13 A、電極間隙 3mm、露出時間 17 秒を採用することにした。

Table 4 の不偏分散は因子の水準変化によつて蒙る線黒化度の変化の測度と考えてよいから、もし内標準線の内にこれらの値が全面的に一致し、Fig.1 の形式のグラフと

であつた。しかし、内標準 (Zn) 線だけを検討すると 22 本はそれぞれ Table 3 にすでに示したように因子によって少しく挙動の異なる 6 種の群に分類されることが判つた。Table 4 の Zn 線の結果はその一例である。したがつて、さらにこの 6 種の中から代表的な線を (Table 3 中 * 印で示す) を検討することとした。

(2) 2 重撮影による分析感度の増大 上述した感度に影響を及ぼす因子の他に、さらに感度を上げるためには弧光中により多量の試料溶液を導入することが望ましいが、しかし発光端の径を無制限に大きく出来ないで、一度既述の条件でスペクトルを撮影した上に、さらにもう一度スペクトルを重ね撮りすることによる感度の拡大を検討した。

各回の発光の強度が同一と考えるならば、黒化度 S は、第 1 回の撮影で

$$S_1 = \gamma \log it + k \dots \dots \dots (1)$$

第 2 回目では

$$S_2 = \gamma \log 2(it) + k = \gamma \log it + \gamma \log 2 + k \dots \dots \dots (2)$$

ここで γ は写真乳剤のコントラスト係数、 i は光強度、 t は露出時間、 k は写真乳剤によつてきまる定数である。したがつて、1 回と 2 重撮影との黒化度の差は $\gamma \log 2 = 0.301$ (ただし $\gamma = 1$ と仮定) となる。またスペクトル線の黒化度が 0.4 以下では γ 値も小さくなるので黒化度の差も小さくなるが (2) 式は成立する。

著者らは 3 枚の乾板より 2300~3100 Å の間の種々なる黒化度の Zn、不純分線およびカブリにつきこの差を測定し、理論値とほぼ一致することを認めた (Fig. 3)。この

Fig. 3 Increase of optical density (S) by duplicate exposure. (one point is calculated from 5 individual determination)

ことはとりまなお分析下限が 1 回撮影の場合に比べ 2 重撮影では約 1/2 にまで拡大出来ることを意味し、著者らは Cd, Pb, Sn の感度下限を 0.0005 % 以下に達せしめるため 2 重撮影を分析条件に加えることにした。

3. 最適線対の検討

2 で述べたように、内標準線と不純分線の挙動の類似から線対を選ぶことは困難であるので、Table 3 中 * 印で示した代表的な内標準線と、不純分線のすべての組合せにつき異つた時期に合計 6 枚の乾板を用い、不純分の濃度が黒化度が 0.4~1.2 の範囲で行つた 70 回のくりかえし分析結果の変異係数を求めた。Table 5 には不良であつた

Zn 2558, 2492, 2531 Å との線対の結果は省略してあり、この表から必要に応じて不純分元素線に適合する内標準線

Table 5 Variation coefficient of various line pairs and analytical sensitivity of impurities lines. (calculated from 70 repeated analysis.)

Impurity element Å	V.C. & Zn line studied Å				Sensitivity by imp. %	
	2771	3282	3018	3076	$S^* = 0.4$	$S^* = 0.05$
Cd 3261.1	6.8	7.4	6.0	13.6	0.009	0.0007
Cu 3247.5	7.2	8.7	8.4	5.9	0.00008	0.000004
Fe 3020.6	9.6	7.5	10.8	14.5	0.0006	0.00002
Mn 2794.8	8.7	7.5	10.6	10.7	0.0001	0.00001
Mn 2576.1	16.5	12.8	10.2	15.6	0.0006	0.00004
Pb 2833.1	14.5	9.8	15.5	16.8	0.006	0.0004
Sn 3175.0	9.7	12.8	8.1	15.4	0.005	0.0003

* S = Optical density. $\log (J_0/J)$, see also footnote.

を見出すことが出来る。しかし、くりかえし 70 回から推定した変異係数の標準誤差は、その変異係数の 8 % 程度と考えられるから⁽⁸⁾、変異係数値の比較であり小さな差違に拘泥すべきではなく、Cu 3247-Zn 3076, Cd 3261 および Sn 3175-Zn 3018, それ以外の不純分には Zn 2771 または Zn 3282 などが適当な組合せと考えられる。

これらの線対について 4 に述べるように検量線を作成した例を Fig. 4 に示す。Mn 2795-Zn 2771 は Mn 2795 の

Fig. 4 Analytical curve of this method.

自己吸収と思われるような折点が 0.003 % が附近に存するので注意を要する。Table 4 に示されている分析感度は、不純分線の黒化度が 0.4 および 0.05 の際の % を示したものであつて、不純分線の黒化度が 0.4 から 0.05 に低下するにしたがつて変異係数は約 20~30 % に増大するから、分析精度を維持するには 1 試料当りの分析くりかえしを次第に増す (0.05 で約 6 回) が必要となるが、この点については続報で述べる。

4. 定量分光分析の適正条件

以上の研究から決定した主たる分析条件は Table 1, 5 および II・1, 2, 3 に示す通りである。以下に操作上特に

(8) 日科技連, 統計数値表(A), p. 10, 15 節, C₃*(1958).

† この黒化度 S は線側のカブリを透過した光によるガルバノメーターの振れ J_0 を基準にして計算した、すなわち $S = \log (J_0/J)$ 。

注意すべき点のみを述べる。

炭素極は弧電流約 13 A で 10 秒予備弧光することによつて、電極の製造や工作に際して混入附着する不純分を揮発させ、試料溶液の吸収に適当なポーラスな状態とすることが出来る。炭素極は冷後その先端を 10 mm まで試料溶液中に 10 秒浸して吸収させ、これを陽極として下極とする。

電極間隙は 3 mm とし、第 2 レンズの隔板の窓により弧光中央部 2 mm が分光器スリットを照射するようにする。

直流電源のスイッチを入れ、上極を圧下して炭素極先端を短絡すれば、炭素極抵抗のために短絡部分が昇温し、陽極先端の溶液は次第に乾燥する。暫時（約 10 秒）保持してから静かに上極を復元して生じた弧光を撮影する。この際、Shore 硬さ 25 以下、カサ比重 1.50 以上で組織の密なもの内部からの Zn の揮散のために破裂四散することがあるので使用出来ない。また、炭素極の性質の変化によつて検量線の位置が変化することが多いから、常行分析では標準試料を分析試料と共に撮して常に検討する必要がある。乾板は FD-31 (1:1), 20° で 6 分現像処理する。

内標準および不純分のスペクトル線を通常のスペクトラルライン・ホトメーターで測光し、2 段法⁽⁹⁾によつて写真

(9) A.S.T.M. E116-56T: Tentative recommended practises for photographic photometry in spectrochemical analysis.

乳剤特性曲線を作成し、スペクトル線およびカブリの測光値を光照度に変換し、カブリ照度を差引いてから相対強度を算出し、標準試料中の不純分%の対数に対して打点して検量線を作成する。分析試料中の不純分%は実測される相対強度を検量線に内挿して読みとる。

本法は 1 枚の乾板に 5 種の標準試料と約 20 ケの分析試料を撮影し、溶解、比重調整後、約 5 時間で分析することが出来る。

IV. 結 言

最近の高純度 Zn および ZnCl₂ 製品の分析の必要から (1) HCl 溶液調製により試料濃度を高め、(2) (5×5) グレコラテン方格実験法によつて不純分の分析感度を向上させる因子の水準を決定し、(3) 2 重撮影効果を確認して感度をさらに約 1/2 に拡大することが出来た。(4) 内標準線の挙動を統計的に分類し、各線対の精度を 70 回のくりかえし分析の変動係数から求め、最適線対を決定し、かくして Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Sn につき約 $5 \times 10^{-4} \%$ の感度下限 ($S=0.05$) に到らしめ、不純分の黒化度が 0.4 以上では 1 回の分析結果を平均 7 % の精度で分析することが出来た。

終りに本研究に対し御鞭撻と御指導を賜りました日本曹達株式会社社長 大和田悌二氏、副社長 田中東馬氏、常務取締役 大我勝躬氏、取締役高岡工場長 日比野英一氏を始め、幹部各位に対し深甚なる謝意と敬意を表する。また実験に際し協力された江尻忠雄君に感謝する。