ポーラス・カップ法による鑄鉄中の微量 Ca, Mg の定量分光分析*

横 山 友**

Yû Yokoyama: Spectrographic Determination of Microamounts of Calcium and Magnesium in Cast Iron with Porous-cup Electrode. A spectrographic method was studied to determine simultaneously microamounts of calcium and magnesium in cast iron. A sample were dissolved with acid, iron was removed by methyl-isobutyl-ketone extraction, then the solution containing calcium and magnesium was put in a porous-cup electrode and the spectra was excited with a condensed spark. Strontium and beryllium were added as the internal standard elements for calcium and magnesium, respectively, and Sr II 4215.52Å/Ca II 3933.67Å and Be II 3130.42Å/Mg II 2802.70Å were used as analytical line pairs. This method was applicable to the determination of calcium and magnesium in concentration above 0.005 per cent and the variation coefficients were 13.5 per cent for calcium and 9.7 per cent for magnesium at a concentration level of 0.01 per cent.

(Received September 15, 1960)

I. 結 言

鑄鉄中の Ca を定量する場合、Ca が微量のときは通常炭光分光分析法が用いられている。しかしこの際、前処理として Ca を Fe および磷酸などから分離する必要がある。また鑄鉄中の微量の Mg は、従来チタンイエローにより定量され、最近ではキシリジルブルーによる方法などが提案されている。しかしこれらの方法はいずれも Ca と同様に Fe その他を完全に分離することが必要である。従つて Ca および Mg の両者を定量するためには、所要時間が可成り長くなる。今回はこれらの点を改善し、しかも分析精度を向上させる目的でこれらの元素を分光分析により同時定量する方法を検討した。

Feldman⁽¹⁾は溶液の試料を励起するために、ポーラス・カップ電極をはじめて使用したが、他法に比べ操作が簡便であるためその後各種の金属の分析に利用され、鑄鉄中の Mg の定量にも応用された⁽²⁾。従つて今回の Ca と Mg の同時定量においてもポーラス・カップ法を用いることにした。

II. 装置 および 試 薬、電 極

スペクトルの励起電源としてホイスナ式火花発生装置を使用し、スペクトルは Carl Zeiss Qu 24 中型分光写真器により撮影し、スペクトル線の黒化度は Carl Zeiss 製スペクトル線ホトメータにより測定した。

HCl, HNO₃ およびメチルイソブチルケトン：いずれも一級試薬を使用した。

Ca 標準溶液：特級 CaCO₃ 2.5 g を少量の HCl にとかし、水を加えて 1 L とした。本溶液の Ca 濃度は約 1 mg/mL である。この溶液の一部を分取し、稀酸カルシウムとして沈澱分離後、KMnO₄ による容量法により標定した。

Mg 標準溶液：特級 MgO 1.66 g を少量の HCl にとかし、水を加えて 1 L とした。本溶液の Mg の濃度は約 1 mg/mL である。この溶液の一部を分取し、磷酸マグネシウムとして沈澱させ、重量法により標定した。

Sr-Be 混合溶液：金属 Be 0.5 g を HCl (1+1) 10 mL にとかし、HCl (1+1) を加えて 500 mL とする。これから 10 mL をビーカーに分取し、これに SrCl₂・6 H₂O 1.53 g をとがした後、HCl (1+1) を加えて 1 L とした。この溶液は Be および Sr を 1 L 中に 10 mg および 500 mg 含んでいる。

電極：ポーラス・カップ電極には日立カーボン電極の R 級のものを使用し、カーボンカッターを用いて孔をあけ、Fig. 1 に示すような形とした。なお底厚を正確に 0.6 mm に保つために、カーボンカッターの電極保持用チャックに

** 東北大学金属材料研究所

* 1959 年 11 月本会大阪大会に発表

(1) C. Feldman: Anal. Chem., **21** (1949), 1041.

(2) A. C. Ottolini: ibid., **31** (1959), 447.

炭素棒を取付けた時、その底部よりドリルの先端が 0.6 mm 手前でハンドルが空転して、ドリルの前進が自然に止

Fig. 1 Porous-cup electrode and thickness gauge.

まるようにした。さらに Fig. 1 の右に示すゲージを作り、これに出来上がったポーラス・カップ電極を差込み底厚を検定した。なお対極は円錐台型とした。ポーラス・カップ電極に用いる炭素棒の材質が、放電中の溶液の透過度に大きく影響を与えるが、この問題につ

いては次報で詳しくのべる。

III. 定量条件の検討

1. 溶液中の Ca および Mg の濃度

鋳鉄中に含まれる Ca は 0.005~0.05%, Mg は 0.01% 程度であるが、0.005% 以上の Ca および Mg を定量することを目標として、溶液中における Ca および Mg の必要濃度を検討した。すなわち Ca および Mg をそれぞれ 0.1 mg (2g の鋳鉄中の 0.005% 含有量に相当する) 分取し、5~50 mL の範囲でうすめた溶液を作り、この溶液の一部をポーラス・カップ電極に注入し、次の条件で Ca および Mg のスペクトルを撮影した。1 次電圧 100V, 2 次電圧 9.3 kV, 静電容量 $C=0.0033 \mu\text{F}$, 自己誘導係数 $L=0.8 \text{ mH}$, 露出時間 40 秒。その結果, Ca の最強のスペクトル線 Ca II 3933.67 Å, および Mg II 2795.53 Å, Mg II 2802.70 Å の各線は、試料溶液量を 10 mL 以下におさえれば充分定量できる程度の強さを示すことがわかった。

2. Fe の分離

主成分の Fe の影響をしらべるため、電解鉄 2g を HCl にとかし、これに Ca および Mg を 0.1 mg 加えて 10 mL とした後、前と同じ条件で撮影した。その結果、0.005% 含量に相当する Mg のスペクトル線は観測できず、また Ca II 3933.67 Å, および Ca II 3968.47 Å の線はそれぞれ Fe I 3933.61 Å および Fe I 3967.98 Å の線と重なることがわかったので、主成分の Fe を前以て有機溶媒抽出により分離することとした。

3. 内標準

Ca に対する内標準元素として、分光分析的に性質の類似した二つの元素について検討した結果, Sr を選ぶこととし、また内標準線としては Ca II 3933.67 Å, Ca II 3968.47 Å の両線の励起電圧 (9.2 eV) に近い Sr II 4215.52 Å (8.6 eV), および Sr II 4077.71 Å (8.7 eV) の各線を用いることとした。一方 Mg に対する内標準元素についても種々検討の結

果 Be を選び、内標準線としては Mg II 2795.53 Å, Mg II 2802.70 Å の両線の励起電圧 (12.0 eV) に近い Be II 3130.42 Å (13.2 eV), および Be II 3131.07 Å (13.2 eV) の各線を使用することとした。

4. Ca および Mg の溶液の HCl 濃度

IV. 1 に示すようにして Fe を抽出した後乾固した残渣は HCl でとく必要があるため、この時使用する HCl の濃度の、Ca, Sr, Mg, Be の個々の線の強さおよび線対比に対する影響をしらべた。その結果 HCl の濃度が 4N から 10N まで変化した時、Ca, Sr, Mg, Be のそれぞれのスペクトル線の強さおよび線対比は殆んど変化しなかつた。しかし HCl が 4N 程度の場合には、乾固した残渣が完全にとけきれぬことを考慮して、6N の HCl を用いることとした。

5. 予備放電時間

Ca および Mg の種々量をビーカーにとりこれを乾固した後、Sr-Be 混合溶液 10 mL を加えて Ca, Mg をとくした。この溶液の一部をとってポーラス・カップを充たし、1 次電圧 100 V, 2 次電圧 9.3 kV, $L=0.8 \text{ mH}$, $C=0.0017 \sim 0.0033 \mu\text{F}$, 火花間隙 2 mm の励起条件で励起し、時間を 20 秒毎に区切って露出^{††}し、その各時期に対する検量線を画いてみた。その結果 Ca の場合も Mg の場合も、20 秒から 40 秒までの 20 秒間、および 40 秒から 60 秒までの 20 秒間の露光時期に対する検量線は直線となり再現性もよかつた。しかし最初の 20 秒間は、Ca および Mg の濃度が同じ試料でも、撮影のたびにスペクトル線の強さが大いに異なり、その上線対比も一定せず、再現性のある検量線がえられなかつた。これはポーラス・カップの中の溶液が、放電間隙へ透過するのに時間がかかるため、放電初期には溶液の透過が定常状態に達していないためと思われる、放電後の 20 秒間は予備放電とすることにした。なおポーラス・カップ電極をそのまま使用した場合には、電極を空焼きしてから使用した場合と比較して、励起中の溶液消費量はわずかで、しかも検量線の再現性が甚だしくわるかつた。従って本報の実験においては、直流 120 V, 5 A の電流で 10 秒間電極を空焼きし冷却後使用した。この際電極の取扱い中に外部から附着する不純物が、この空焼き操作により除去される効果もある。

6. 励起条件

静電容量 C の値と検量線との関係をしらべるため、1 次電圧 100 V, 2 次電圧 9.3 kV, $L=0.8 \text{ mH}$ に一定し、 C の値を 0.0017 μF から 0.0033 μF まで変化した時の検量線を画いてみた。Fig. 2, Fig. 3 に示すように、Ca および Mg の検量線の勾配は C の値が小さくなるほど急になる傾向を示した。これは C の値の減少とともに、Ca および Mg のスペクトル線が弱くなり、しかもこの弱くなる傾向は Ca および Mg の濃度が低いほど著しいためであつた。そのため C の値が 0.0017 μF 以下では、最低濃度 0.005% の Ca

† 定性分析の結果、Ca および Mg のスペクトル線は検出されなかつた。

†† 同一の撮影条件で二重露出を行なつた。

および Mg のスペクトル線の測定には、少なくとも 40 秒の露出を必要とするため、Fig. 2, Fig. 3 に示した検量線は

Fig. 2 Shift of working curve of Ca with change of capacitance C.

Fig. 3 Shift of working curve of Mg with change of capacitance C.

放電後 20 秒から 60 秒までの 40 秒間露出してもとめたものである。以上の検討により勾配の最も大きい $C = 0.0017 \mu\text{F}$ を以後使用し、20 秒の予備放電後の 40 秒間露出することとした。次にこの条件で L の値を 0.8 mH および 0.08 mH とした場合の検量線を比較したところ、両者の間にはほとんど差がみられなかった。従つて以後の実験は $L = 0.8 \text{ mH}$ の条件で行つた。

7. 分析線対

以上の検討の結果決定された条件に従つてスペクトルを撮影し、“Ⅲ. 3. 内標準”の項においてのべたように、それぞれ Ca のスペクトル線に対しては Sr の内標準線、また Mg のスペクトル線に対しては Be の内標準線を組合わせて線対をつくり、その各々について検量線を画いてみた。その結果、Ca II 3933.67 Å に対して Sr II 4077.71 Å および Sr II 4215.52 Å のいずれを用いても、同様に良好な直線性を示した。一方 Ca II 3968.47 Å は Ca の濃度が低い場合には強度が小さく測定できなかつたので、Ca の分析線対として Sr II 4215.52 Å / Ca II 3933.67 Å を用いることにした。この時の検量線は Fig. 2 の一番下に示した。

一方、Mg と Be の各スペクトル線の組合わせてできる 4 組の分析線対に対する検量線はいずれも良好な直線性を示したが、分析線対に Mg II 2802.70 Å を用いた場合の方

が直線の勾配が大きかつた。また Be の 2 本の線のうち Be II 3130.42 Å の方がスペクトル線強度が大きく、測光が容易である点から、Mg の分析線対としては Be II 3130.42 Å / Mg II 2802.70 Å を使用することとした。この時の検量線は Fig. 3 の一番下に示した。

8. 共存元素の影響

次に他の元素が共存する場合、Ca, Sr, Mg および Be のスペクトル線の強さが変化して、Ca および Mg の定量値に影響を与えるかどうかを検討した。Ca 0.10 mg と Mg 0.12 mg を含む溶液に、それぞれ Fe 10 mg, Mn 12 mg, Cr 2 mg, Mo 1.8 mg, Ti 3 mg, Co 1.4 mg, V 2 mg[†] を加えて Ca と Mg の定量を行なつた。その結果、上記の共存元素の存在量においても、Ca および Mg の理論値(それぞれ 0.005%, 0.006% に相当)に対し $\pm 0.001\%$ の誤差を与えるにすぎなかつた。

IV. 分 析 操 作

これらの検討結果に基づき分析操作を次のように決定した。

1. 前 処 理

試料 2 g をビーカーにはかり取り、HCl (1+1) 20 mL を加えて加熱してとかし、HNO₃ を加えて Fe を酸化する。引続き加熱して溶液を蒸発乾固する。冷却後濃 HCl 10 mL を加え加熱溶解し、次いで同量の水を加えて濾過し、温水で充分洗浄する。濾紙上の残渣は白金るつばで灰化し、HF 処理した後に HCl にとかし主液と合せる (ただし Ca のみを定量する場合には残渣処理の必要はない)。濾液は再び加熱し、液量を 10~15 mL 程度に濃縮し、これを 7 N HCl を使つて分液漏斗に移し、液量を 30 mL 程度とする。メチルイソブチルケトン 30 mL により 2 回抽出をくり返した後、酸溶液をもとのビーカーに移して乾固する。冷却後水 5 mL を加えて再び乾固し、Sr-Be 混合溶液 10 mL をビベットより加えて乾固した試料をとかし、この溶液の一部を毛细管を用いてポーラス・カップ電極に注入し放電させる。

2. 分光分析操作

励起条件、撮影条件および使用線対は次の通り。

装置—Carl Zeiss Qu 24 中型石英分光器

光学系—中間結像法

極間距離—2 mm

中間絞り—全開

スリット巾—10 μ

放電条件—1 次電圧 100 V, 2 次電圧 9.3 kV, 自己誘導
0.8 mH, 静電容量 0.0017 μF , 水銀ランプにより放電

[†] 各元素の添加した量は、実際試料の場合存在すると思われる量の数倍程度である。なお 2 g の Fe をメチルイソブチルケトン 30 mL で 2 回抽出した結果は、99.9% 抽出され、水溶液中に残存する Fe の量は、EDTA 滴定の結果 2~3 mg 程度であつた。また Mo はこの抽出により 90% 以上除去される。

面を照射
 予備放電—20 秒
 露出時間—40 秒
 乾板—フジ分光用プロセス型
 現像—FD-31, 20°C, 3 分
 分析線対—Sr II 4215.52 Å/Ca II 3933.67 Å, Be II
 3130.42 Å/Mg II 2802.70 Å

V. 分 析 結 果

実際の試料を撮影し, Ca および Mg を定量した. くり返し撮影をした時の再現性の一例を Table 1 に示し, 従来の分析法による定量値との比較を Table 2 に示す. Ca の

Table 1 Reproducibility of this method.

Element	Ca	Mg
Analytical result (%)	0.011	0.012
	0.012	0.015
	0.010	0.013
	0.011	0.014
	0.013	0.015
	0.010	0.013
	0.010	0.014
	0.013	0.013
Average (%)	0.011	0.014
Variation coefficient (%)	13.5	9.7

定量値は, 本法に比べて蛍光分光分析の方が一般に低値を示しているが, これは蛍光発光の際に共存磷酸が Ca のスペクトル線の輝度を弱める効果⁽³⁾が原因したためと考えられる.

VI. 総 括

(3) S. Ikeda: Sci. Rep. RITU, A9(1957), 16.

鋳鉄中の微量の Ca および Mg をポーラス・カップ電極を用いて定量分光分析する方法を検討し次の結果をえた.

Table 2 Analytical results obtained by the spectrographic method and other methods.

Sample	Ca		Mg	
	Spectro- graphic method (%)	Flame photometry (%)	Spectro- graphic method (%)	Ti yellow method (%)
A	0.008	0.006	0.017	0.014
B	0.012	0.009	0.028	0.026
C	0.008	0.009	0.020	0.022
D	0.015	0.012	0.021	0.025
E	0.012	0.008	0.003	0.004

(1) 0.005% 程度以上の Ca および Mg を定量する場合の試料溶液量を検討し, 10 mL 程度であれば充分定量できることがわかった. また定量を妨害する主成分の Fe は前以つて有機溶剤によつて分離することにした.

(2) スペクトルを励起するためにはホイッスナ式火花発生装置を用い, 1 次電圧 100 V, 2 次電圧 9.3 kV, $C=0.0017 \mu\text{F}$, $L=0.8 \text{ mH}$, 予備放電 20 秒, 露出時間 40 秒として定量を行なうこととした.

(3) 分析線対の検討の結果, Sr II 4215.52 Å/Ca II 3933.67 Å および Be II 3130.42 Å/Mg II 2802.70 Å を選定した.

(4) 本法は従来の Ca の蛍光分光分析および従来の Mg の光度定量法に比べ分離操作が簡便で, また Ca および Mg を同時に定量できるため分析操作時間が短縮され, しかも定量の精度も良好であつた.

最後に本実験に終始御指導を賜つた後藤秀弘教授に深く感謝する. また実験に際し協力された細谷 稔氏に感謝する.