高純度亜鉛の分光分析結果におよぼす 炭素極の諸性質の影響*

小 田 仲 彬** 角 尾 貞 之**

Nakaaki Oda and Sadayuki Tsunoo: Influences of Various Properties of Carbon Electrodes on the Spectrochemical Analysis of High-Purity Zinc. (Application of Quantitative Spectrochemical Analysis to Lead, Zinc and Cadmium Refining Industry, 8th Report). The authors pointed out, in the 6th report, that the various physical properties of carbon electrode affect the sensitivity and precision of this spectrochemical method for trace impurities in zinc. In this report, the authors describe the physical properties of carbon electrodes purchased from domestic producers, since 1950. From these results and repeated routine spectrochemical analysis, the influence of the physical properties on the analytical sensitivity and precision was determined and a sampling inspection system was established to find out the optimum lot of carbon electrodes (absorption of sample solution=170mg, Shore hardness=30) for spectrochemical analysis of zinc.

(Received September 14, 1959)

I. 諸 言

著者らは既報⁽¹⁾の溶液弧光法による高純度 Zn または ZnCl_2 70% 溶液の定量分光分析を工業的常行分析法として長期にわたって実用するにおよび、分光分析用純粋炭素極の諸性質の変動によつて、分析の感度、正確度や精度が可成りの影響を蒙ることを経験し、とくに溶液吸収量、Shore 硬さ、全気孔率などについて注意すべきことを指摘した。

このような諸性質の変動は国内で生産、市販されている分光分析用炭素極の銘柄を指定して、経常的に購入する場合の入荷ロット間およびロット内においてみられるために、従来は己むを得ないものと考えがちであつた。しかしながら、炭素極の性質の変動または変化によつて分析の感

度、正確度や精度が影響を蒙り、かつその影響が常行分析の見地から不都合であることが明らかとなつたので、さらに炭素極の諸性質が溶液弧光法の性能にどのような影響を与えるかを詳細に研究し、もつてこの常行分析の実施における分析の諸性能を把握するに必要な炭素極の諸性質および検査規格を決定した。

II. 研 究 の 方 針

1. 測定項目

溶液弧光法で炭素極が具備すべき物理的条件についての研究は少く、Doorselaer⁽²⁾らは試料溶液の含浸および乾燥法につき検討し、Porisot & Badoz⁽²⁾ は欧州産分光分析

(2) M. Van. Doorselaer, J. Eeckhaut & J. Gillis: *Congr. groupement avance méthode anal. spectrograph produit mét.*, 12(1949), 51; Porisot & Badoz: *Colloque intern. spectrographie*, Strasbourg, Oct., (1950), 57.

** 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8報)

(1) 小田, 角尾, 折田: 本誌, 24(1960), 20, 146.

用炭素極中の不純分につき研究しており、本邦でも鉛、亜鉛分析 JIS 専門委員会 (1953 年) において相当詳細な研究⁽³⁾が実施されたが、鉛、亜鉛 JIS 分光分析手法に炭素極の諸性質を計測してこれを規定するには到らなかった。

このような事情から著者らは炭素極の諸性質中のどのような項目が溶液弧光法の諸性能にいかなる効果を与えるかについて、何ら充分なる既往の知識も得られないままに“炭素電極および黒鉛電極試験法” JIS R 7202(1952)などを参照し、さらに経験的に考えられる二三の項目を加えて径および外観、電気抵抗、カサ比重、真比重、全気孔率および溶液吸収量、Shore 硬さおよび圧縮強さ、弧光消耗量および定性分光分析、などの諸性質を計測することにした。

2. 試料採取

試料電極の採取の数、測定のかくりかえし数などにも信頼すべき既往の研究がないので、本研究の結果から同一の生産者からの異なる時期のロット間の変動、一つのロット内での炭素極間の変動 ($=\sigma_b$) および測定が非破壊的なものは、一つの試片内で異なる位置を測定した炭素極内の変動

($=\sigma_w$) をそれぞれ計測し、

これらのデーターから著者の分光分析法の精度、感度を一定に維持するという点から許され得る変動を考慮に入れて、ロットの平均品質を正しく推定するサンプリング方式⁽⁴⁾を決定出来るようにした。

このような目的をもった統計的実験計画は副次試料採取実験、または Nested sampling などの形式に属するものであつて、変量模型分析法によつて解析され、サンプリング問題⁽⁴⁾のみならず、化学分析などの各操作段の精度の推定⁽⁵⁾にも用いられている。

Fig.1 Sampling system of this experiment.

lot (One lot contains about 30 boxes) box (One box contains 10 pods) rod (1st for dia, elect. cond., & prosity, 2nd for Shore & compressive strength, 3rd for qui. alanal., amt. of soln. abso. rp & arc consumption.)

この方法に従う著者らのサンプリング系統図は Fig.1 の如くで、1 ロットは平均30箱 (300 本) からなり、1 次抽出 4 箱、2 次抽出は1 本である。ただし1 本では全項目を測定出来ないのと同じ箱から合計3 本を抽出してそれぞれの測定に使用した。

3. 実験試料

(3) 鉛、亜鉛分光分析 JIS 専門委員会資料, No.3 (東大); K. Kimura & K. Saito: Bull. Chem. Soc. Japan, 30(1957), 1; No.4 (別子鉱業); No.5 (三菱金属); No.6 (日立); No.7 (東北大); No.9 (造幣局); No.13 (日曹)。

(4) たとえば、石川: 工場におけるサンプリング(丸善) エンジニアズ ライブラリー p.131, 187 以降を参照されたい。

(5) G. Wernimont: Anal. Chem., 23(1951), 1572; R. H. Mathias: Anal. Chem., 29(1957), 1046。

本研究に用いた分光分析用炭素極 (径5.0~5.5 mm, 長さ 10cm) は 1950 年 1 月から 1958 年 6 月まで当研究室が国内の 3 社から購入した内の 90 ロット (約 30,000 本) からランダムに抽出したもので、たとえば Table 1 で A_1, A_2, A_3 などとあるのは同一生産者の入荷ロットではあるが、入荷の時期が異なることを示す。ただしこの 3 社から 1950 年以来、等しい量を連続的に購入したのではない。また A_5 は本分析にとくに適する炭素極であつて、比較のためにそのデーターを示した。

III. 物理的諸性質の測定

1. 径および外観検査

溶液弧光法に用いる炭素極の径の変動および軸方向の彎曲は、炭素極の切削、工作の精度を不良ならしめ、また表面の観察によつて知られる粒子の粗さや、不均一さおよび表面のキズなどは、試料溶液の浸み込み方に影響するので極端なものは避けなければならない。その他、径が太いものは1 本 (10cm) を 4 分して、発光端を一定の寸法 (ϕ

Fig.2 Decrease of distance between holder and arc point by the change of carbon diameter.

不都合であるの

で、これを避けるために長目に切断することが必要となり不経済である (Fig.2)。

炭素極の径は通常のマイクロメーターによつて測定した。抽出試料 1 本につき両端と中央部 3 ケ所でそれぞれ互に直角に 2 方向測定し、かくして σ_b や σ_w の他に炭素極の断面が真円ではなく階円となる変動 σ_d 、およびあるロットを同一のマイクロメーターで測定する際の測定変動 σ_E (これには計器の精度の他に、炭素極表面の軟かさなどによる変動を含む) も同時に解析計算した (Table 1)。

炭素極表面状況は客観的には顕微鏡検査 (Photo.1) などが必要であるが、通常は軸方向のまがり、表面のキズ、粒状などを相対的に比較すれば充分であり、不良の程度を +, ++, +++ などで表現した (Table 1)。

これらの結果から極径や外観は生産者および時期によつて可成りの変動を示すことが判る。とくに試料 C は σ_d が大きな値を示し、断面は明らかに階円となつていて比較的硬い芯部のまわりに軟い粉末が圧着されているような状況であつた。

2. 電気比抵抗

炭素極の電気比抵抗は製造の際の黒鉛化条件などに関連すると考えられるが、分光分析法の性能との関係は明らかではない。ここでは一応 JIS に準拠し電圧降下法により比抵抗を測定した。通過電流は約 1 A, 電圧端子間距離

2.87 cm, 電圧測定は高精密級電位差計に $3\mu A$ の検流計 (Table 1).

を用いた. 炭素極の断面積は III・1 の項で測定した平均極

Table 1 で試料 C の吸収量が比較的大きいのは, 硬い

Table 1 Various physical properties of commercial carbon electrodes for spectrochemical analysis.

Kind of carbon		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	B ₁	B ₂	C
Diameter (cm)	$\bar{X}$	0.620	0.490	0.648	0.545	0.548	0.550	0.548	0.523
	σ_y	0.023	0.013	0.014	0.010	0.027	0.005	0.010	0.025
	σ_v	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002
	σ_d	0.006	0.004	0.008	0.000	0.001	0.003	0.000	0.022
	σ_s	0.002	0.003	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004
Curvature of rod		—	+	+	—	—	—	—	+
Surface	defect	+	—	—	+++	—	+	—	++
	roughness	—	+++	+++	++	+	—	—	—
Specific resistance ($\mu. \Omega. cm$)	$\bar{X}$	1880	895	810	970	1076	1360	1266	1540
	σ_b	22	44	57	136	66	61	31	61
	σ_w	27	27	10	12	18	5	7	143
Bulk density	$\bar{X}$	1.35	1.47	1.46	1.36	1.54	1.37	1.56	1.41
	σ_b	0.05	0.02	0.03	0.11	0.02	0.01	0.04	0.06
Specific gravity	$\bar{X}$	2.28	2.25	2.12	2.19	2.12	2.21	2.24	2.28
	σ_v	0.04	0.05	0.05	0.03	0.04	0.06	0.05	0.06
Porosity		%	40.8	34.6	31.1	37.8	27.3	37.9	30.4
Amt. of abspt. soln. (mg)	$\bar{X}$	196		151	140	174	124	115	241
	σ_b	18		24	14	16	6	7	13
Shore hardness	$\bar{X}$	20	25	27	29	32	22	23	16
	σ_b	11	2	7	11	4	5	1	8
	σ_w	9	1	2	2	0	1	0	6
Compressive strength (kg/cm ²)	$\bar{X}$	142	281	276	240	339	198	240	171
	σ_w	6	16	17	15	7	29	17	16
Amt. of comsump -tion by arc (mg)	$\bar{X}$	41		30	38	35	40	43	41
	σ_w	2		4	7	3	4	5	3
Qualitative anal.	B 2497.7Å	++++		++++	++	+++	++++	+++++	+++
	Si 2516.1Å	+++		++*	++*	++	+++	++	+++
	Mg 2795.5Å	+++*		+++*	+	++*	+++	++*	++
	Fe 3020. Å	—		+	—	—	—	+	—
	V 3185.4Å	—		—	—	+++	—	—	—
	Ti 3234.5Å	—		+++	+	+++++	—	+++	—
	Cu 3247.5Å	+++		++*	++*	+	++	+++	++*
	Ca 3933.7Å	+++		+++*	++*	+++	+++	+++++	+++*

* Impurities distributed un-uniformly rod by rod.

径を用いて計算した. 測定は 1 本の炭素極について場所をかえて 4 回測定したので σ_b, σ_w が計算される (Table 1).

3. カサ比重, 真比重, 全気孔率および溶液吸収量

III・1・2 で用いた炭素極を 1/2 に切断し, 一方をカサ比重の測定, 他を真比重の測定に用い, 得られたデータより全気孔率を計算した. これらの操作はいずれも JIS に準拠した. 全気孔率は炭素極の試料溶液の吸収量に関連するものと考えられるが, 炭素極の試料溶液の吸収量は, 炭素極 (Fig.1 参照) を III・5 項で述べる炭素極消耗量測定後 (これは常行分析操作としては炭素極の空焼き精製の操作に相当する), その冷えた発光端を試料溶液中に 1cm の深さに 10 秒 間保持し, 後そのままの重量増加を測定した

芯の外側の軟かい外周部へ高さ 1cm を超えてしみ上るためである. また溶液吸収量は必ずしも全気孔率には比例しないことが A₅ によつて示されている. このことは著者らにとつては意外のことであつたので再検討したが, 測定上の誤りは見出されなかつた.

4. Shore 硬さ, および圧縮強さ

分光分析用炭素極は構造材料として用いるものではないが, その硬さが異状であると加工工作上不便であるので, 新しく各箱から 1 本づつ試料炭素極をとり, Fig.3 a のような試片を 1 個づつ調製し, その面上 3 点で Shore 硬さを測定した. 圧縮強さも Fig.3 b のような試片を 1 個づつ調製し, 最大荷重 5 t の Amsler 万能材料試験機を用い, JIS に準拠して測定した (Table 1).

Shore 硬さと圧縮強さのデータはほぼ比例的な傾向を示すが、C の例は少しく異常のようである。これは前述し

Photo.1 Photomicrograph of studied carbon electrodes for spectrochemical analysis.
($\times 5$)

たように比較的硬い芯の部分が存在するためであろう。

5. 弧光消耗量および定性分光分析による不純分の検出

Fig.3 Dimension of specimen.
a: for Shore hardness determination.
b: for compressive strength determination.

と考えられるので、不純分の定性分光分析と共に実験した。

各箱から 1 本ずつ新しく試料炭素極を抽出し、1/4 ずつに切断し、Fig.1 に示す如く切削整型する。秤量してから第 6 報に述べた常行条件で試料電極を陽極として 10 秒 空焼し、同時にそのスペクトルを撮影する。炭素極は冷後秤量して減量を測定し、その後は III・3 に示した溶液吸収量の測定に供する。写真乾板を投影器 ($\times 20$) で拡大、精査

して不純分のスペクトルを肉眼判定し、4 本の結果を総合判定したものを Table 1 に示した。この場合スペクトル線の黒さに応じて、+, ++, +++, +++++ などで表現したが、これらは大体黒化度にしてそれぞれ 0.1, 0.4, 1.0, 2.0 位に対応している。またスペクトル線が炭素極の 1 本ごとにあらわれたり、あらわれなかつたりして不純分が不均一に分布しているものには * 印を附した。

不純分はこの空焼中にほとんど揮散するが、B, Si, V, Ti, Cu, Ca などは炭素極種類によつて残存することがあるので注意が必要である。また、このように空焼の場合と試料溶液をつけたときでは、炭素極内不純分のスペクトルの強さが著しく異なることが多いから、空焼のみではなく高純度に精製した試料母体の溶液を含浸して、不純分を精査することが実際には大切である。

IV. 炭素極種類が分光分析結果におよぼす効果

既述のように著者らは長期にわたる常行分析の経験から、炭素極性質のロット間、ロット内変動によつて分光分析の感度、正確度や精度が影響を蒙ることを認め、とくに写真乳剤の特性曲線から光照度を求めてカブリ補正を行い、相対強度を計算する方式を用いて、毎回の乾板に標準試料の撮影を省略する方法では炭素極種類の変化によつて相対強度値が著しい影響を蒙り、分析値の正確度を維持できないので炭素極のロット間は勿論、ロット内変動にも十分に注意しなければこのような方式を採用することができず、実用に適しないことを知った。このようなことから上述のような乳剤較正曲線を用いる方式について述べた第 6 報では、炭素極の性質が異なるごとに標準試料を撮影して検量線を較正しなければならないことを指摘した。かようにすれば炭素極種類による正確度の変動は一応なくすることができ、分析の正確度は標準試料の調製に限定されることになるが、これについては第 9 報において詳述し、本報では炭素極種類を混用した場合の分析値の偏倚および精度に及ぼす電極の影響について述べる。

すなわち、既述の炭素極 A₃, A₄, A₅, B₁, C の 5 種を用いて、同一条件の下に同一の標準試料と分析試料を用いてくりかえし分析を実施し、分析値の偏倚と精度を比較した。ただし A₁, A₂ は炭素極試料が不足のため、B₂ は既報のように着弧の際に破裂飛散するので実験出来なかつた。分析条件は第 6 報の通りであるが 2 重撮影は行なわなかつた。

Table 2 は 10 回のくりかえし分析の変異係数、およびこれらの炭素極によつて得られた相対強度を、著者らが先に標準条件として定めていた (第 6 報) 性質をもっている A₅ で作成した検量線に内挿して得た分析平均値である。表中の * 印は A₅ の結果を標準として分散の F 検定、平均値の差の t 検定を行つた結果、有意 (0.05) と判定されたことを示す。

以上の結果から、炭素極種類を変異係数を小から大への

順(精度の悪くなる順)にならべると, $A_5 < A_3 < A_4 < B_1 < C$ となり, 物理的諸性質の内でのこのような方向との関連

以上の結果のうち分析の精度, 感度に最も重要な性質と考えられる溶液吸収量および Shore 硬さにつき JIS. Z.

Table 2 Influence of carbon properties on analytical precision and sensitivity.

	Kind of carbon	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sn
Variation coefficient	A 3	4.2	8.5*	8.3	4.0	5.4	11.6
	A 4	7.3	6.8*	15.4*	9.2	12.8*	8.7
	A 5	6.0	3.4	7.7	7.6	6.5	6.6
	B 1	6.6	7.0*	9.5	10.1	8.5	11.7*
	C	8.0	7.9*	12.0	11.6	11.1*	11.4*
Mean value	A 3	0.0021	0.0034	0.031*	0.014*	0.0051*	0.0042
	A 4	0.0013*	0.0041*	0.026	0.023*	0.0064*	0.0042
	A 5	0.0021	0.0037	0.023	0.018	0.011	0.0040
	B 1	0.0015*	0.0029*	0.017*	0.016	0.0062*	0.0032*
	C	0.0024*	0.0077*	0.032*	0.025	0.0078*	0.0058*

* Significance by statistical F and t-test, against to the most favourable carbon (A5).

を検討したところ, 数値が大から小への順にならべると上述の $A_5 \rightarrow C$ の順に一致するものとして Shore 硬さ, および圧縮強さがあり, とくに C が異常である点を考慮して除外すると溶液吸収量も挙げられる。

分析平均値の方は不純分によつて, また炭素極種類によつて偏倚の状況がそれぞれ異なるが, 主成分(内標準)線の強度は炭素極種類によつて若干変化するが, 不純分線強度は炭素極種類によつてさらに大きく変化するものが多いので, 全体的に分析値の高いものを一応感度の高い炭素極とすれば, やはり C を除外すると上述の順にならぶことが判り, 物理的性質との関連については電気比抵抗や弧光消耗量については明瞭ではないが, 逆の傾向が成立する。

かくして著者らは, 著者らが研究した炭素極種類の内から精度および感度という点から A_5 の性質を分析条件の内に加えた(第6報)が, これを再録すると, カサ比重, および全気孔率がそれぞれ 1.50, 27% 程度であり, 溶液吸収量, Shore 硬さ, および圧縮強さが比較的大きく, それぞれ 170 mg, 30, 340 kg/cm² 程度であり, 電気比抵抗ならびに弧光消耗量の小さい 1000 $\mu\Omega$ cm, 35 mg 程度のものが最も好ましいことになる。

V. 検 査 方 式

9003(1957) によつて, 著者らが必要とする A_5 の品質の炭素極を得るための検査方式を定めた。

すなわち溶液吸収量および Shore 硬さの合格平均値は Table 1 より 174mg および 32, 下限合格平均値は Table 2 の結果から明らかに分析結果に影響を及ぼすと考えられる炭素極種類の物理的諸性質の値の差を考慮して, それぞれ 150mg および 27 とした。標準偏差は A 社 5 種の σ_0 の平均より 18 mg および 7 を用いた。第 1 種の危険を 5%, 第 2 種の危険を 10% として計算した結果は, 溶液吸収量は採取数 5, 下限合格判定値 161 mg, Shore 硬さは採取数 17, 下限合格判定値は 29 であった。

従つてこれらの数の試料電極を一つの入荷ロットからランダムに採取し, 測定の前平均値が下限合格判定値以下であれば入荷ロットを不合格とし, 本法による高純度 Zn および ZnCl₂ の分析には使用しないで他の目的に使用することにした。

終りに, 以上研究に対し御鞭撻と御指導を賜つ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。また実験に協力された折田昇, 梶川亮一, 江尻忠雄の三君に感謝する。