

記録装置を用いた炎光分析の一例

An Example of Flame Photometry Analysis by Means of a Recording Device

篠田 慎吾* 佐藤 繁* 小林 武*
Shingo Shinoda Shigeru Sato Takeshi Kobayashi

内 容 梗 概

Na, K, Ca, Mg の定量に炎光法を用いる事は最近の常法となつてきて実用面に盛んに採り入れられている。炎光におけるこれらの発光強度は共存元素により干渉を受ける事が多いので目的の元素を定量するのにまずほかの成分の定量が必要となる。記録装置を用いてこれを行う時は少量の試料で短時間内にこれを一切行う事ができしかもその結果に正確を期する事ができる。本文は日立分光光度計に記録装置を併用した植物の葉の中の Mg を定量した例で、記録装置を駆使して共存元素の干渉を調べた上に干渉を消去した検量線を定め Mg の値を得たもので、これを 2 時間 58 分で完了している。記録装置を用いたために桃の葉には Mn がきわめて僅しか含まれていない事が副産的に観察する事ができた。

〔I〕 緒 言

炎色反応の強い元素と定量に炎光分析法 (Flame Photometry) を用いることは近來の大きな趨勢であつて、特に Na, K のように化学分析がやりにくい元素については炎光的に求めた定量値に大きなウェイトが置かれるようになってきたことはあたかも光電比色法が規格的方法にまで登場してきたことと同様の近代的事実である。さて炎光定量には炎光発生部たる炎光部 (主体はバーナとアトマイザ) と炎光強度を測定する分光測光部を組合わせて行われるもので分光測光部としては吸収測定に用いられる分光光度計が用いられる。これに記録装置⁽¹⁾を併せて用いると炎光強度の波長特性がすこぶる短時間に、しかも手軽に記録として採ることができるので、組成の未知な試料中の目的とする元素を定量するのに大いに威力を発するものである。炎光定量に記録装置を活用した例は余り見られないのでわれわれの扱つた一例を紹介して世の参考に供するとともに叱正を得て反省の資としたい。

記録装置とは発光の強度をそのまま記録するのでなく光電管の感度特性と総合した光電流値で記録するものでその詳細は既報⁽¹⁾を参照せられたい。

〔II〕 炎光強度の共存元素による干渉⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾

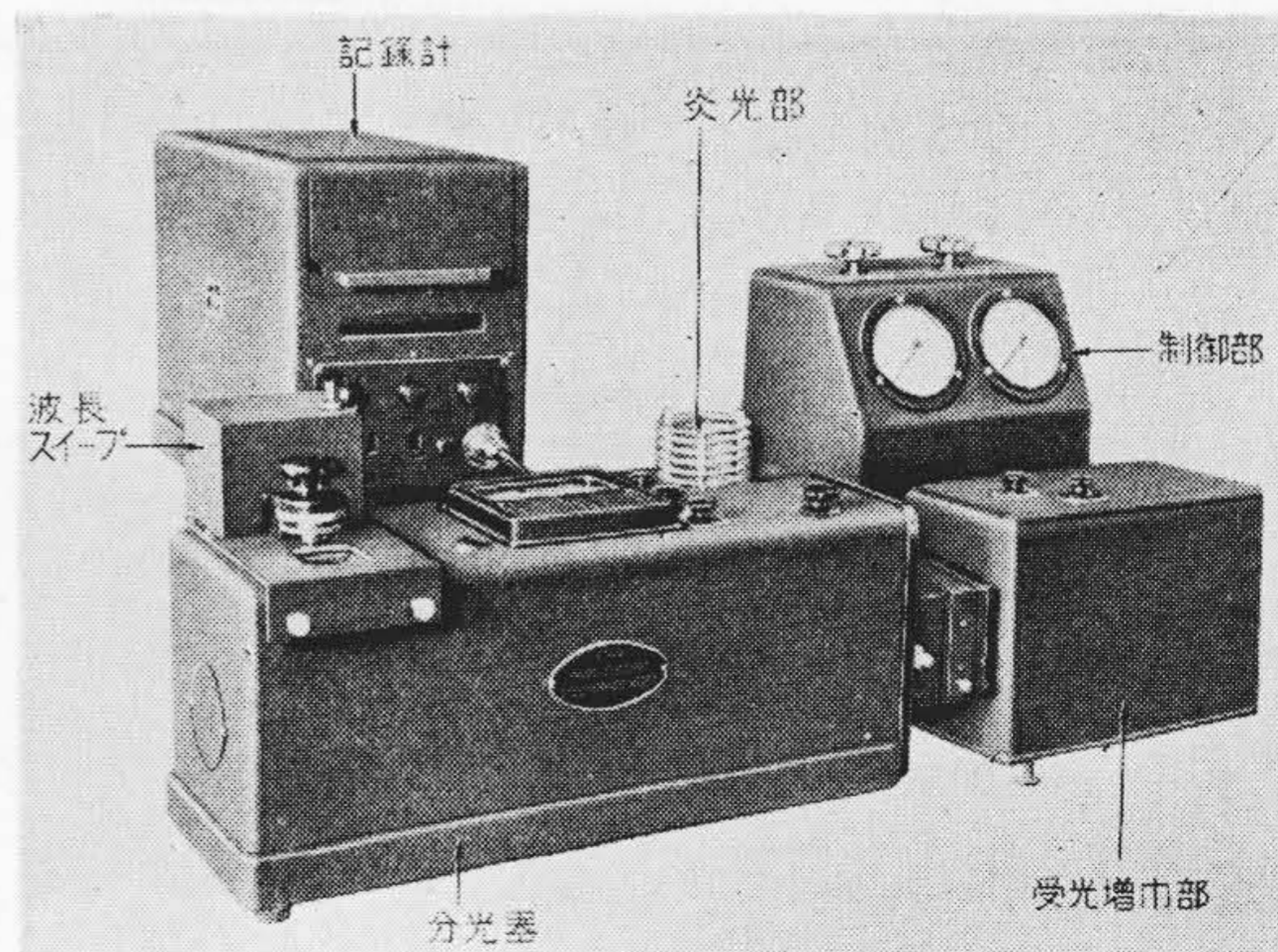
炎光定量において二つの元素が極く近い波長の輝線を出す場合には装置の分解力によつて読みとられる強度の値が互に干渉を受けることは自明のことであつて、これを防ぐには十分に離れた波長を選べば避け得られるものである。しかるに共存元素によつては炎光強度を根本的に変えることがある——むしろ非常に多い——たとえば K の炎光強度は Na の存在において強く干渉を受ける。そしてその影響は Na の濃度によつてももちろん異なる。

* 日立製作所多賀工場

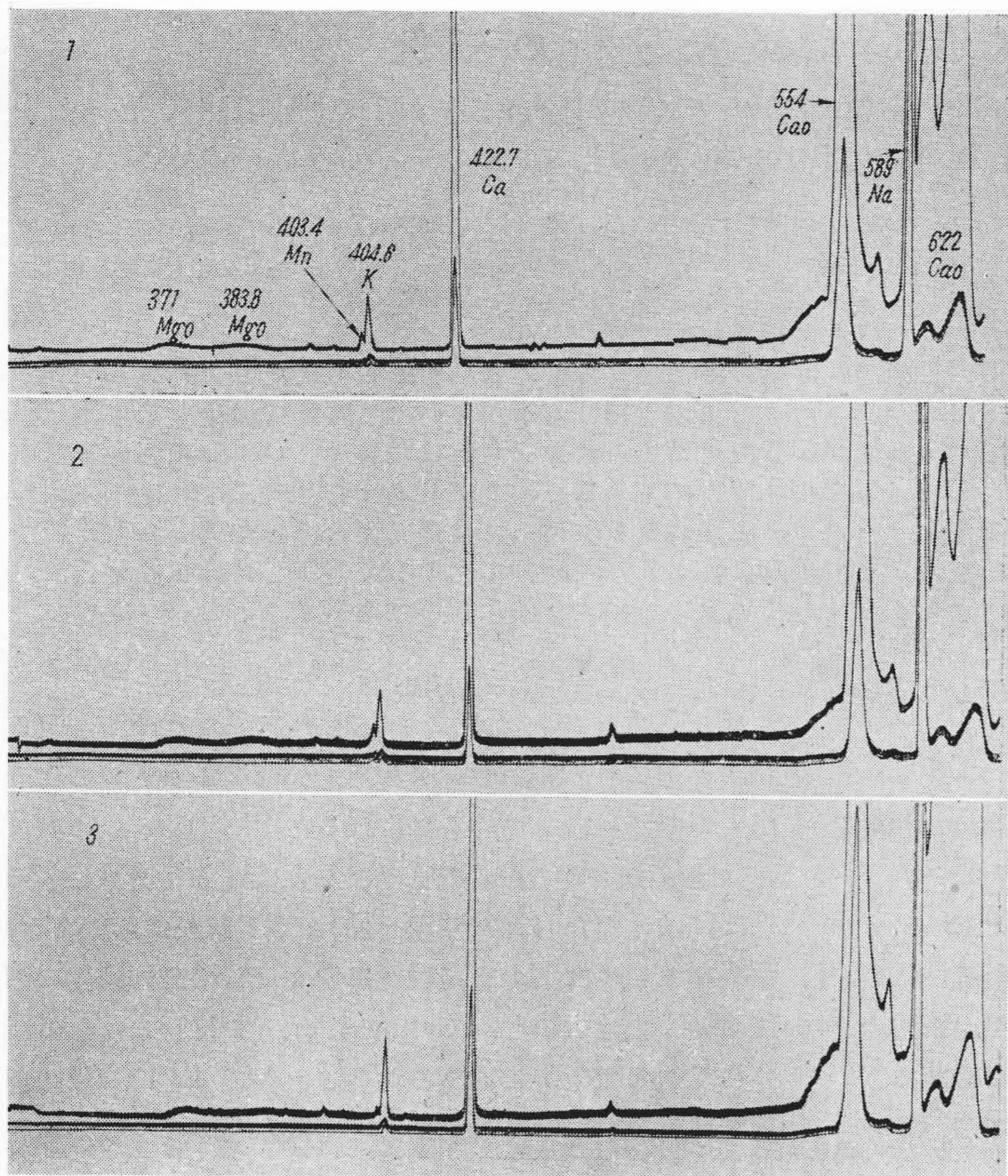
これと同様なことは共存する陰イオンによつても見られ、また試料溶液中の有機物たとえばアルコールのようなものの混合によつても見られるところである。このことは定量操作上すこぶる厄介なことで常に精度を論ずる上に問題となり、K の定量を目的とする試料において Na の共存する時は Na を同程度に含んだ K の既知濃度の溶液によつて検量校正 (Calibration) を行わねばならない。目的の元素が K であるからといつて KCl の単味の液で検量線を作つたのでは何にもならない。一般の試料はこの例のような単純な場合と異なり目的元素のほかに種々雑多の干渉元素のある時はその影響力を調べるだけでも非常な仕事となり、これを厳正に行うことはほとんど不可能であろう。記録装置を用いた炎光定量法はこの点を実用的にほとんど満足に近く解決し得るものと思われるのでその例を述べよう。

〔III〕 植物の葉の中の Mg の定量

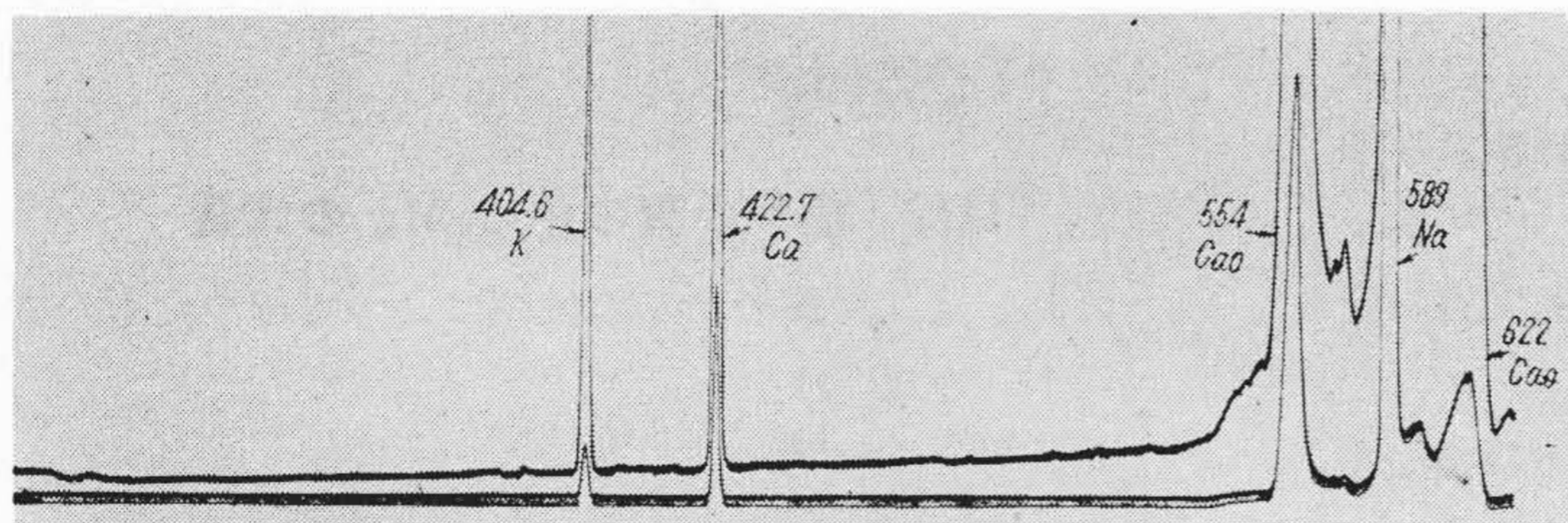
この測定は某試験所よりの依頼によつて行つたもので



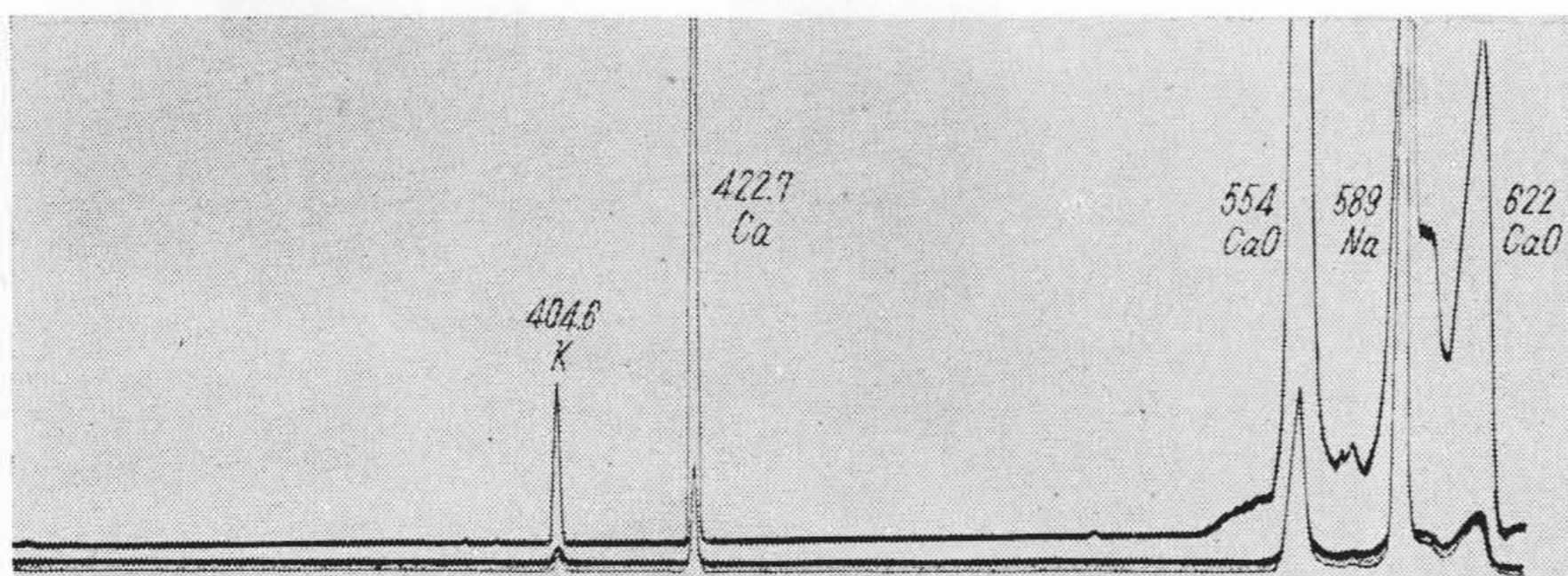
第 1 図 記録装置と炎光装置を付けた日立分光光度計 (EPU-2, S-2, H-2)



第2図 予備測定用炎光特性



第3図 標準溶液 (第一次)



第4図 標準溶液 (決定)

葉を乾燥し粉末(粉茶のごとき)にしたものを原試料とし焙焼灰化し硝酸に溶解した上澄液についてMgの濃度を測定するように要求された。これにしたがつて次のように処理した。

(1) 灰化

原試料1gを磁製坩堝に入れ約400°Cの電気炉中において30分間静かに焼き白色の灰を得た。

(2) 溶解

上記の灰をそのまま坩堝中において濃硝酸1ccに溶解し蒸留水を加えて100ccとなし、その上澄液をもつて炎光定量の試料とした。

(3) 供用器機(第1図参照)

- a. 分光々電光度計
...EPU-2A型日立分光々電光度計
- b. 炎光装置...H-2型炎光附属装置
- c. 記録装置...S-1型簡易記録装置

(4) 予備試験とその観察

第2図は(2)にて得た試料液を(3)の装置にかけて取つた炎光の波長特性曲線である。その操作条件はスリット幅0.05mm, 水素圧0.2kg/cm², 酸素圧0.8kg/cm², フォトマルチプライヤ印加電圧858Vとし以下一連の測定においてはこの条件を保つて行うことは勿論である。横軸は波長で縦軸は炎光強度に従つてフォトマルチプライヤより発した光電流である。これによると試料液中には定量を目的とするMgのほかK, Na, Caが共存し、しかも相当多量に入つていことがわかる——植物体であるから当然ではあるが——。

したがつてMgの定量にはこれらの元素が相当に干渉を現わすものと心得ねばならない。すなわちMgを定量するための検量線を作るにはまずこの組成に類似した(少くとも多量に含まれているK, Na, Caについて)液を作り——かかる液を標準液と通称し血清や尿などのように日常頻繁に現われる試料についてはMosherの標準液処方のごときものがある——これにMgの既知量を加え、かつその濃度にVariationを与えたもの数種を準備しなければならない。

(5) 標準液の作製

上記の標準液を作るにはまず K, Na, Ca の濃度を知らねばならない。これを炎光的に測定するためには勿論この三元素間にも干渉があることに留意しつつ逆に一応干渉を度外視し, NaCl, KCl, CaCl₂ の各単味溶液を用い炎光定量してその大略濃度の推定から始めねばならない。この試料においてはその結果として K 500 p.p.M., Na 150 p.p.M., Ca 300 p.p.M. を得た。そしてその混合溶液を作り炎光特性をとつて見ると第3図のようなものを得た。これでは標準液として用いるのに余りに試料と異なりすぎるので修正を行い, かつ試料液中には燐酸の存在もあきらかであるのでこれを加え, K 150 p.p.M., Na 80 p.p.M., Ca 100 p.p.M. および PO₄ 20 p.p.M. のものが試料と酷似した組成であることがわかつた。これを標準液として採用した。第4図は標準液の炎光特性である。

(6) Mg の測定

上記標準液を得た上はこれに既知量の Mg を加え検量線を作ればよろしい。第5図はこの検量のもととした Mg の炎光特性である。この特性は第1図が試料全般の形勢を通観する目的であつたのに対し, 今度は Mg の輝線附近さえわかればよいので測定条件を変え, この附近が測りよい曲線が得られるように調整した。その数値は同図に添記した通りであつて, 今後の試料の Mg 輝線強度を採る時もこの条件で行つたことは勿論である。第6図は最終測定のための試料の Mg 輝線の強度である。なお Mg の波長は 371 mμ を用いた。

第7図は検量線である。横軸は Mg の濃度, 縦軸は Mg 輝線 (371 mμ) の強度である。但し強度の数値は第5図の点線にて示したようにバックグラウンドをさし引いた山の高さである。同様に第6図の 371 mμ の山の高さを測りその値をこの検量線によつて濃度を求めればよろしい。最終的に求める結果として

試料 1	23.1 p.p.M.
" 2	23.1 p.p.M.
" 3	24.0 p.p.M.

が得られた。

(この値は従来の湿式定量による定量値と比較し満足なものである旨依頼者よりの報告に接した。)

[IV] 所要時間

以上の測定操作に要した時間を調べよう。灰化溶解および試料液を作るまではいかなる方法にも共通するのでここには省いておく (以下の所要時間は現像時間を含む)。

(1) 予備測定.....15分間

予備測定として特性記録をとることはこの試料については最初の実験であるため全波長域の趨勢がう

まく記録されるようにスリット巾, フォトマルチプライヤ印加電圧, などに多少の調節の時間を要する。これが終わればほんとうの記録操作は正味5分間で第2図が得られる。試料の消費量は1分間につき2ccであるから10ccにて足りる。

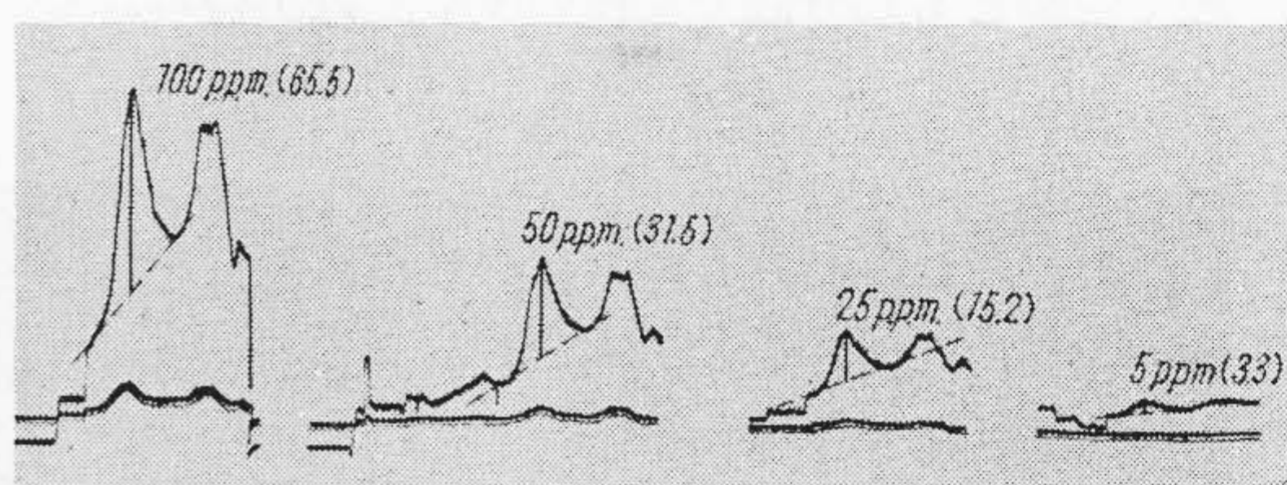
(2) 試料の大略組成の推定.....15分間

第2図を見ると K, Na, Ca の3元素がその主成分であり, かつ Mg の定量に干渉を示すものと考えられるので, それぞれ KCl, NaCl, CaCl₂ の単味溶液を用いて炎光定量を行う。

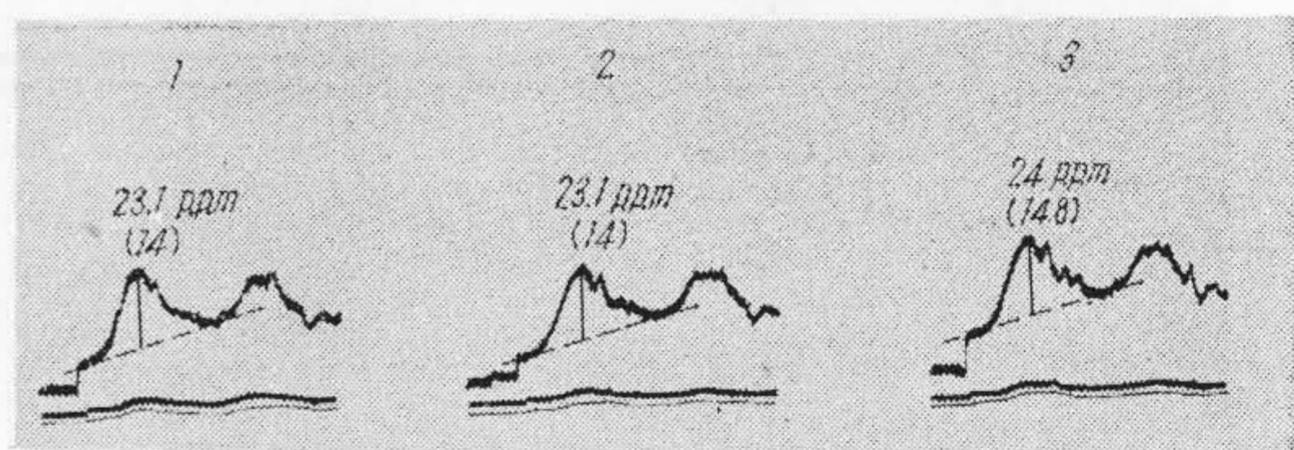
(3) 上記の結果より第一次標準液を調製する

.....20分間

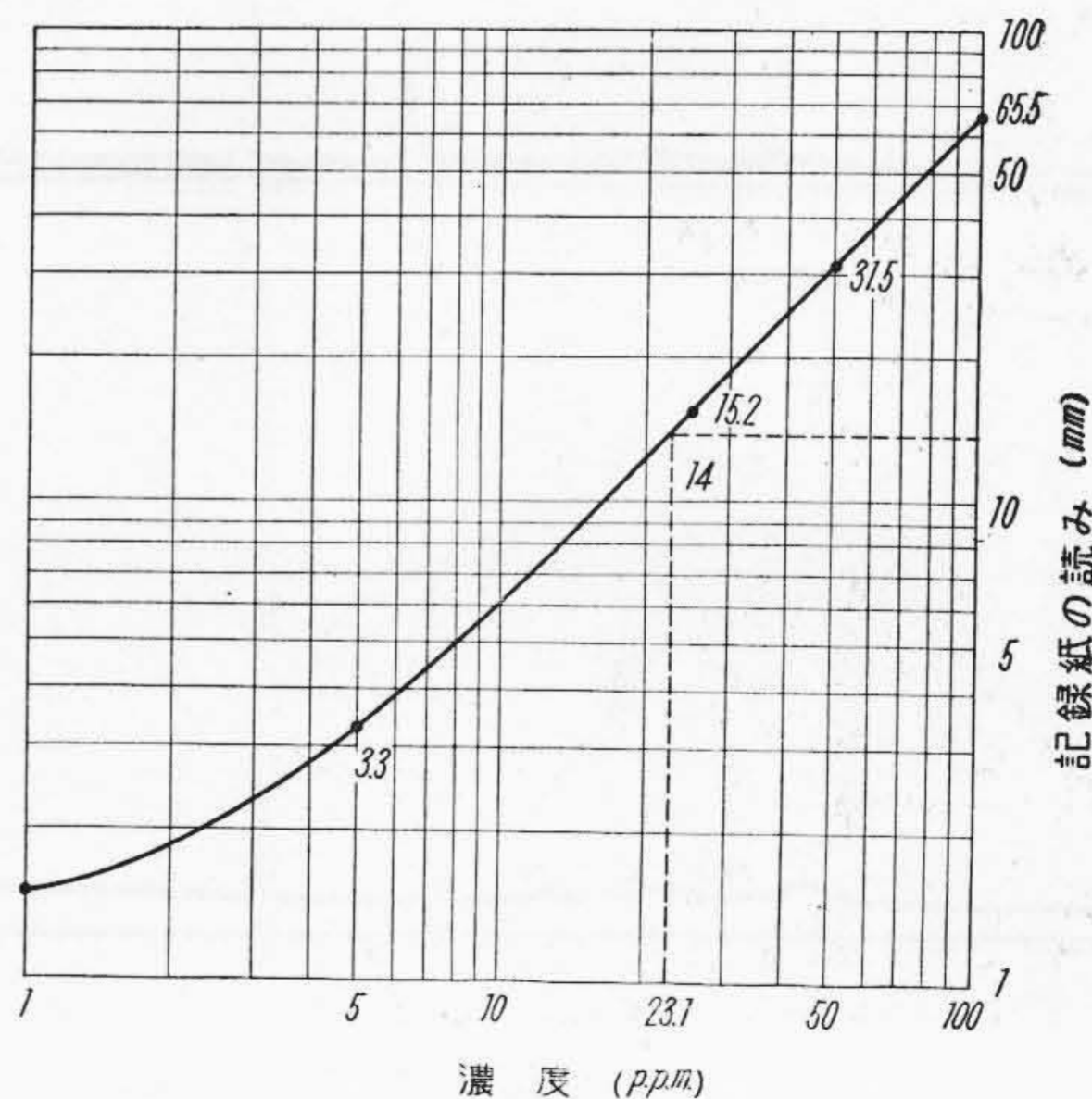
(4) この炎光特性を測定記録する.....10分間



第5図 検量用の炎光特性 (標準液に Mg 添加)
371 mμ のみを記録したもの
スリット幅 0.05 mm, 印加電圧 1,000 V



第6図 Mg 測定用特性 (試料)



第7図 検量線

- (5) 第一次標準液を修正し第二次標準液を調製する
.....15分間
第一次標準液の K, Na, Ca の組成は試料との類似度が不足であるので第二次標準液を作り類似度を高めた。
- (6) 第二次標準液の炎光特性を測定記録する
.....10分間
この記録(第4図)を見ると試料中の Mg の測定にさしつかえない類似度を有すると判定せられるので、これを以て標準液の決定とする。
- (7) この標準液に既知量の Mg を加え検量液 4 種を作る.....15分間
- (8) 検量用記録(第5図)をとる.....15分間
この操作は 371 mμ 附近だけを測定すればよいので現像とも10分間で4種の検量記録が得られる。

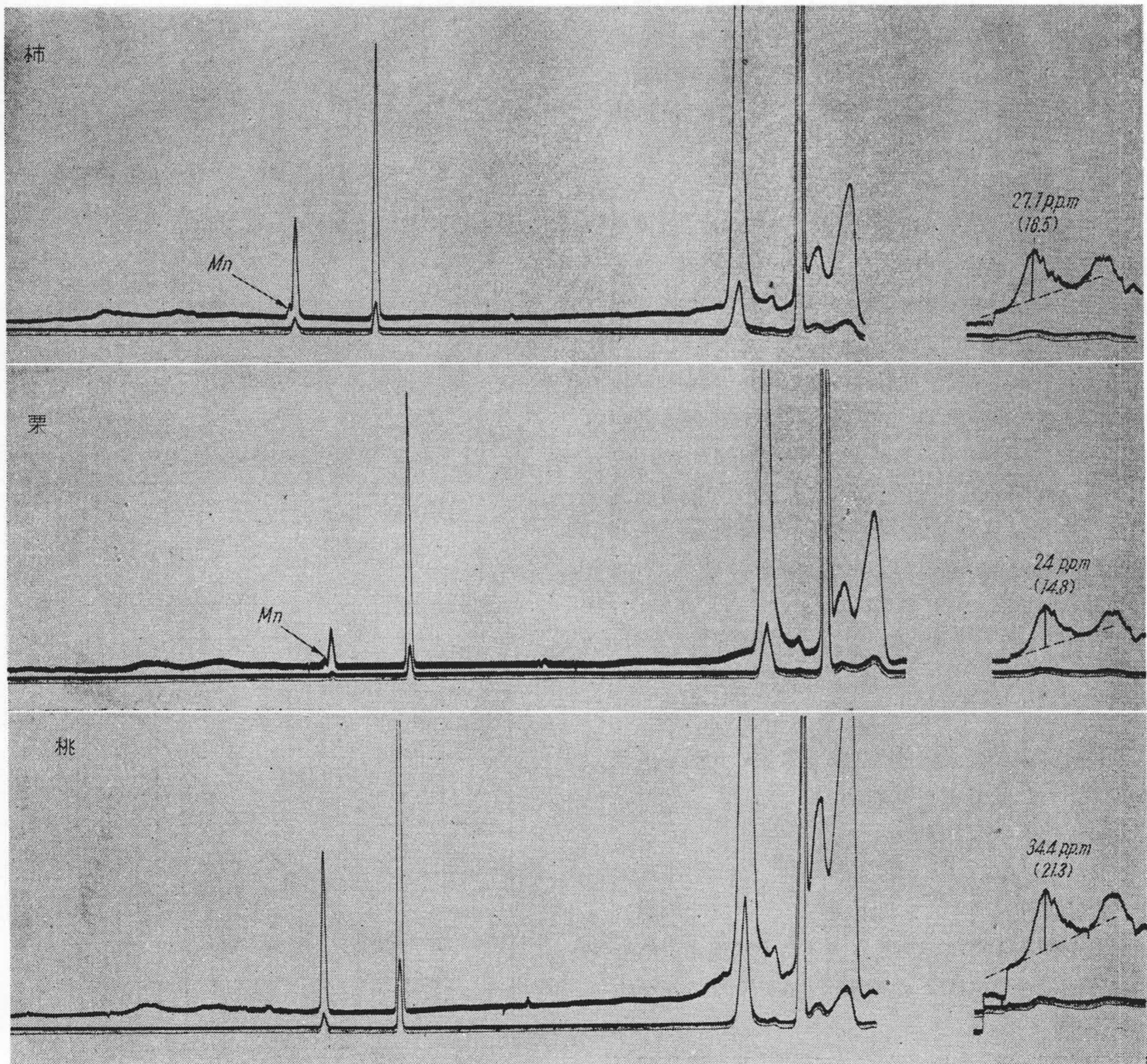
しかし爾後の検量線の作製に都合よい形のカーブが欲しいのでそのためスリット幅, 印加電圧を多少変更した方がよいのでその調節のために5分間の準備を要する。

- (9) 被検液の定量用記録(第6図)をとる... 8分間
この操作は(8)とまったく同じ条件において行うのは勿論である。
- (10) Mg の 定 量.....15分間
(8)により検量線を描き(9)より試料中の Mg 含量を求める。

合計時間 2 時間58分

[V] 結 言

炎光分析特に定量にこの方法を用いることは今日すでに実用の時代で、研究室を出て現場の日常分析に盛んに



第8図 柿, 栗, 桃 の 葉 の 観 察
桃の葉には Mn が少いことが見られる。右のカーブはそれぞれ Mg の定量用カーブ

用いられている。この勢は試料としてますます多成分にわたつてくるようになり共存元素の干渉に悩まされる時代となつてきた。ここに述べた簡易記録装置を用いた炎光定量法はこの干渉を克服するのにもつとも適するものとして掲げた。これと同様なことを記録装置なしに行うことは恐らく実施不可能であろう。何となればたとえ第2図と同様の全般の状況を観察するに足るデータを記録計なしに行う時は約1時間は十分に必要であり、それに消費する試料の量もまた莫大なものとなり生物試料のように試料液の少ないものにはまったく不可能である。ちなみにこの測定と同時に手もとにある柿,栗,桃の葉を

も余興的に折り込んで見たが第2図と同様の条件で行つた記録として第8図を得た。これによると桃の葉に Mn がきわめて少く Ca が多いのは面白い結果で、これも記録装置を用いてこそ簡単に見出されたことと云えよう。

この一連の実験には東京教育大学の八木教授の御指導を多分に辱した。ここに厚く御礼を申上げる。

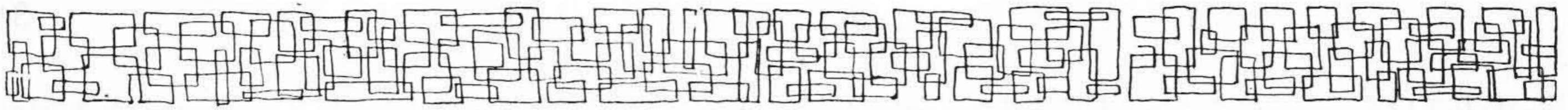
参考文献

- (1) 鍋木：日立評論 Vol. 37 No. 3
- (2) 石田：分光研究 Vol. 4 No. 2
- (3) 鈴木, 大八木：臨床病理 Vol. 4 No. 3
- (4) 日本分光学会：炎光分光分析 1954

日立製作所社員社外寄稿一覧

(昭和31年12月受付分)

寄稿先	題目	執筆者所属	執筆者
火力発電技術協会 火力発電技術協会 日本原子力産業会議	ボイラ建設に関する米国の熔接技術について 負荷変動時の汽罐特性について Co ⁶⁰ による鋳物の欠陥検査	日立工場 日立工場 日立工場	沢田昭二 菅原三郎 泉八郎 佐藤研一 鷺山重也 杉沼八郎 杉柳清美 桜井泰男 小野健二
電気公論社 日本熔接協会 電気書院 工業資料社	低質炭利用火力発電に関する諸問題 実験用原子炉 ハンドブック「ポンプ」「ファンおよびブロワ」「圧縮機」 化学機械材料としてのステンレス鋼	日立工場 日立工場 日立工場 日立研究所	犬塚進 寺田進 寺田重吉 小堀威三 益田貞三 石橋正男 安藤文蔵 真利藤雄 波多野泰吉 徳永迪夫 橋本真吉
オーム社 日本建設機械化協会 産業機械協会 丸善株式会社 丸善株式会社 農業機械学会 京都府X線技師会 日本医学放射線学会 日本電気協会 共立出版KK	全自動エレベータの並列運転方式 ブレードレスポンプと浚渫作業について 日立ブレードレスポンプについて キャビテーション管,管継手弁および漏れ止装置 水撃作用 農業機械便覧(第二編)電動機 日立深部治療用X線装置TR-250-25型 マグネットスイッチを使用した ² / ₁₀₀ 秒の電子管タイマー 14吋90度偏向テレビについて トランジスタの回路	国分工場 亀有工場 亀有工場 亀有工場 亀有工場 亀戸工場 亀戸工場 戸塚工場 戸塚工場	寺田進 寺田重吉 小堀威三 益田貞三 石橋正男 安藤文蔵 真利藤雄 波多野泰吉 徳永迪夫 橋本真吉
日本電気協会 理工学社 日本分光学会	生産工業とエレクトロニックス テレビジョン受像管 統計的手法を応用したパラタングステン酸アンモニウム中の不純物の分光分析作業条件の決定法	戸塚工場 茂原工場 茂原工場	小泉喜八郎 小具鋭二
強化プラスチック技術協会	ポリエステルガラス積層板の二,三の電気特性と吸湿特性について	絶縁物工場	宮入真亀男 小川哲郎
強化プラスチック技術協会 電気試験所 高分子学会 日本規格協会 日本物理学会 交通問題研究所 日本鉄道技術協会 電気東研究会 誠光堂新光社 電力社 日本電機工業会	ポリエステルレジンに関する二,三の知見 鏡体および試料作製の分科 二次転移点と分子凝集熱 直交配列を用いた実験計画 固体による高速電子のエネルギー損失 日立1,900 BHPディーゼル電気機関車 日立1,900 BHPディーゼル電気機関車 1,900 BHPディーゼル電気機関車 最近のエスカレーター 1956年度の技術的成果を顧みて 印度パークラの112,000 kW水車ならび世界最高落差殿山カプラン水車	絶縁物工場 中央研究所 中央研究所 中央研究所 中央研究所 本社 本社 本社 本社 本社	松島喬宏 渡辺宏 河合麟次郎 島田正三 渡辺宏輝 河合忠之 河合輝 小倉昭生 吉山博吉 工藤五郎
家庭電気文化会	ラビットスタート式蛍光灯のはなし	本社	江川隣之介



最近登録された日立製作所の特許および実用新案

(その1)

区 別	登録番号	名 称	工 場 別	氏 名	登録年月日
特 許	227430	コンサベータ付変圧器	日立工場	滑川 清	31. 11. 30
"	227434	電磁接手を兼ねた電動機	日立工場	清泉 千吉郎	"
"	227435	直流饋電線保護継電装置	日立工場	麻生 善一郎	"
"	227438	遮断器引外装置	日立工場	平井 正一郎	"
"	227432	歯車の焰焼入用火口	亀有工場	池田 敏夫	"
"	227436	ジェットポンプ	亀有工場	浜野 進	"
"	227439	ケーブルカーの巻上機などに適する制動装置	亀有工場	寺田 上啓	"
"	227440	カーダンパーによる貨車卸し方式	亀有工場	井上 敏雄	"
"	227441	巻上機の制動装置	亀有工場	井上 啓吉	"
"	227444	反転式蝶型弁操作装置	亀有工場	矢島 光通	"
"	227433	気化器	多賀工場	森 吉次	"
"	227437	送電線保護装置	多賀工場	猿渡 房吉	"
"	227443	X線写真狙撃撮影装置	亀戸工場	和田 正脩	"
"	227442	共重合体製造方法	絶縁物工場	小市 林川 月部 紋次	"
"	227431	電子または光放射用物質塗着方法	中央研究所	阿宮 高入 田昇 平夫	"
実用新案	454232	ダイヤル温度計	日立工場	佐竹 喜代松	31. 11. 26
"	454239	函入線輪支持装置	日立工場	戸嶋 正	"
"	454242	電力蓄電器群故障応動装置	日立工場	池田 正一郎	"
"	454244	電力用蓄電器接地保護装置	日立工場	池田 正一郎	"
"	454245	電力蓄電器故障応動装置	日立工場	宮崎 徳太郎	"
"	454246	電力蓄電器故障対応装置	日立工場	宮崎 徳太郎	"
"	454248	クラッチ付歯車装置	日立工場	高橋 品博	"
"	454254	電圧偏差検出装置	日立工場	今橋 政一	"
"	454255	タップ切換器の間歇操作装置	日立工場	前川 愛一	"
"	454256	堅軸電機の推力軸受冷却装置	日立工場	大大 橋森 義雄	"
"	454259	直流機電機子	日立工場	滑川 清	"
"	454260	一回巻き直巻線輪	日立工場	菅野 政雄	"
"	454261	抵抗管支持金具	日立工場	室星 務	"
"	454262	界磁線輪	日立工場	大菅 直政	"
"	454263	直流電磁石	日立工場	戸島 義頭	"
"	454264	タップ切換器の間歇送り装置	日立工場	桜木 喜祐	"
"	454265	補助原動機を備えた電動発電機	日立工場	滑川 清	"
"	454268	端子盤用絶縁ブロック	日立工場	金井 好延	"
"	454270	固定子回転起動型電機の固定子移動装置	日立工場	大橋 義雄	"
"	454271	変圧器	日立工場	大沢 幡寅	"
"	454274	単極鉄槽整流器の陰極封緘装置	日立工場	宮後 藤恒	"
"	454287	空気溜用吸湿装置	日立工場	浅野 清夫	"
"	454290	火花樋	日立工場	滑高 明千吉郎	"
"	454238	弾性車輪	笠戸工場	泉白 土忠治	"
"	454243	物揚げ装置	笠戸工場	村田 師男	"
"	454243	物揚げ装置	笠戸工場	大谷 巖太郎	"

(第72頁へ続く)