

発光分光分析によるソーダ製品中の不純分の定 について (第1報)

ア法液体カセイソーダ中のケイ素, アルミニウム の同時定量について

高 木 利 治
山 田 義 人

Spectrographic Analysis of Impurities in the Products of Soda Manufacturing [1]
Simultaneous Spectrographic Determination of Silica and Alumina
contained in liquid Caustic Soda.

Toshiharu Takagi
Yoshito Yamada

Quantitative analysis of SiO_2 and Al_2O_3 contained in liquid caustic soda was made by emission spectram analysis method. The spectroscope used in the analysis was a medium-sized quartz spectrograph. For the line pairs, Si 2881,57 Å/Mo 3170,34 Å Al 3092.71 Å /Mo 3170,34 Å were selected, and the analysis was made by using Feussner spark. The limits of reliability of the analytical value were 0.077-0.085% in the case of $\text{SiO}_2=0.080\%$. These test analysis proved that this method can be put in use for a rapid analysis.

まへがき

発光分光分析法によるソーダ製品中の不純物の定量法についての文献は少い(※)これは試料がほとんどの場合液体であり, この試料を再現性よく発光せしめる電極とその化学的な前処理が見出されていないためであろう。また発表された文献の分析精度程度では吸光度法の発達した今日われわれの従事するアルカリ工業では特別の場合を除き迅速性のみで採用することは危険がある。一応既法の文献を追試したが, 結果の再現性にあき足らず, 発光法, 分析線対, 試料前処理を種々検討した。この報告はその内の一報で, 比較的再現性良く一応工程分析として採用可能であるので報告する次第である。現在化繊級液体カセイソーダ試験方法 JIS K1205—1955 の最も時間を要する特性値 SiO_2 Al_2O_3 の同時定量を採りあげ発光法による定量を行った。

使用装置

- 〔1〕 島津 QF60型中型分光器
 - 〔2〕 島津万能発光装置
 - 〔3〕 島津読取式測微光度計
 - 〔4〕 その他島津分光装置附属品
- 使用電極および試薬標準試料調製

使用した電極は島津製炭素電極を Fig. 1 に示すよ

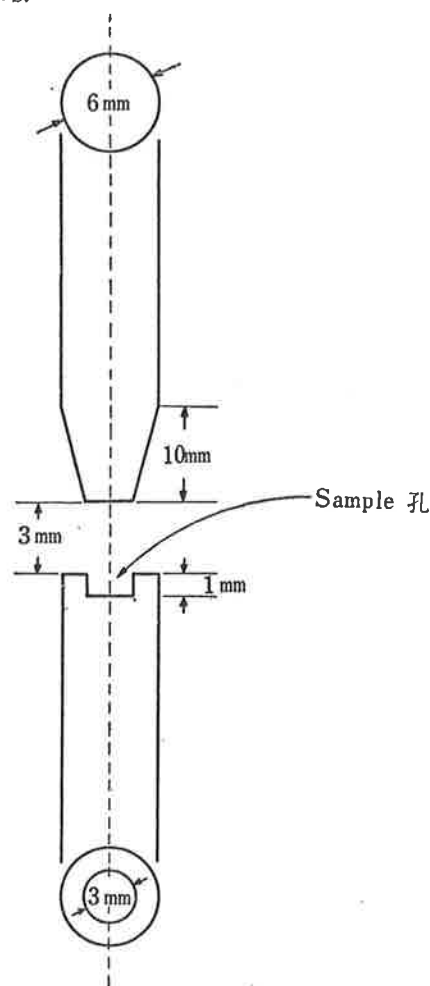


Fig. 1 Electrode

うに成形加工使用した。

試料は下極にガラス製スボイドにて孔中に1滴滴下し試料が炭素電極に透過するを待たず直ちに発光を行った。

標準試料は当社水銀電解カセイ液および Mollinckrodt 製ケイ酸を特級塩酸にて再精製したものまた特級硝酸アルミニウム, 特級モリブデン酸アンモンを使用し Table 1 のよう No. 1, No. 2, No. 3, No.

4, No. 5 の5種類の標準試料を調製した。

なお当社水銀電解カセイ液の組成は下記の通りである。

NaOH	Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	SiO ₂	Fl ₂ O ₃
47.14	0.08	0.002	0.001	0.003	0.0005
Al ₂ O ₃	CaO				
0.0015	0.0001				

Table 1 標準試料

No.	水銀電解カセイ量	SiO ₂ 添加量 (1cc=10.08mg)	Al ₂ O ₃ 添加料 (1cc=3.6 mg)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 添加料(0.01mol)	蒸留水希釈量
1	25 g	15 mg	18 mg	1 cc	25ccとなす
2	//	10 //	36 //	1 //	//
3	//	20 //	54 //	1 //	//
4	//	25 //	72 //	1 //	//
5	//	30 //	90 //	1 //	//

発光条件

発光法については種々試験の結果下記の条件で発光せしめた。

フォスナー火花放電	
一次電圧	60V
蓄電容量	0.0033 μF
自己誘導	0.8m H
スリット開き	0.03mm
スリスト高さ	3 mm
極間隔	2 mm

予備放電	なし
露出時間	60 sec.

現像条件

現像液	FD~31
現像温度	20°C
現像時間	3 min.
定着時間	5 min.
水洗時間	40 min.

分析線対

使用した分析線対を Table 2 に示す。

Table 2 分析線対

Element	wavelength	Intensity		Wavelength	Intensity	
		arc	spark		arc	spark
Si	Si ₁ 2881.57Å	500	400	Mo ₁ 3170.34Å	1000R	25 γ
Al	Al ₁ 3092.71Å	1000	1000	Mo ₁ 3170.34Å	1000R	25 γ

実験結果

前記の標準試料および発光条件で実験を行った。同

一試料を同一乾板に3個ずつ撮影すること4回(1試料を12個撮影したことになる)に及ぶ実験を行いその結果を Table 3 に示す。

Table 3 実験データー Mo 対 Si, Al の黒化度比

No.	実験回数	SiO ₂ 添加量	Al ₂ O ₃ 添加量	振レ比平均 Mo/Si	振レ比総平均 Mo/Si	振レ比平均 Mo/Al	振レ比総平均 Mo/Al
1	1回3個平均	15 mg	18 mg	0.68	0.697	0.47	0.460
	2回 //			0.72		0.47	
	3回 //			0.69		0.44	
	4回 //						

2	1回3個平均	10 mg	36 mg	0.49	0.490	0.79	0.772
	2回 //			0.48		0.76	
	3回 //			0.49		0.77	
	4回 //			0.49		0.77	
3	1回3個平均	20 mg	54 mg	0.91	0.892	1.05	1.075
	2回 //			0.91		1.05	
	3回 //			0.86		1.00	
	4回 //			0.89		1.04	
4	1回3個平均	25 mg	72 mg	1.08	1.070	1.33	1.330
	2回 //			1.08		1.34	
	3回 //			1.06		1.35	
	4回 //			1.06		1.30	
5	1回3個平均	30 mg	90 mg	1.26	1.240	1.59	1.555
	2回 //			1.25		1.56	
	3回 //			1.22		1.57	
	4回 //			1.23		1.50	

結果の解析

Table 3 より標準 SiO₂ および Al₂O₃ 添加量 No.1~No. 5 を指定変数 x とし黒化度 (Mo/Si および Mo/Al の振れの比の平均) を変数 y としてこの対数を取り -1×100 として補助表を作製して回帰分析を行った。結果は次の通りである。

i SiO₂ について。

方向係数 b は

回帰直線を $Y - \bar{y} = b(x - \bar{x})$ とし

$$\bar{x} = 27.5$$

$$\bar{y} = 92.4$$

$$b = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum xi^2 - \frac{(\sum xi)^2}{n}} = \frac{53125 - \frac{523 \times 1756}{19}}{20083 - \frac{(523)^2}{19}} = 0.842$$

∴ 回帰直線は

$$Y - 92.4 = 0.842(x - 27.5) \text{ で与えられる。}$$

$$Y = 0.842x + 69.245$$

No. 1 から No. 5 までの回帰直線は

$$\text{No. 1 } 0.843 \times 0 + 69,245 = 69,245$$

$$\text{No. 2 } 0.843 \times 17 + 69,245 = 83,576$$

$$\text{No. 3 } 0.843 \times 30 + 69,245 = 94,535$$

$$\text{No. 4 } 0.843 \times 40 + 69,245 = 102,965$$

$$\text{No. 5 } 0.843 \times 48 + 69,245 = 109,709$$

回帰直線の95%信頼限界

SiO₂ 補助表をもとに個々の測定結果 (y) に対する95%信頼限界は次式を用いて x の値に対する Y のそれは Table 4 のようである。

$$Yx - t_{N-2}(0.05) \sqrt{s^2 y \cdot x \left[\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (xi - \bar{x})^2} \right]} < y < Yx$$

$$+ t_{N-2}(0.05) \sqrt{s^2 y \cdot x \left[\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (xi - \bar{x})^2} \right]}$$

$$s^2 y \cdot x = \left[\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{N} \right] - b \left[\sum xy - \frac{\sum x \times \sum y}{N} \right]$$

Table 4

x	Yx	$\left[\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (xi - \bar{x})^2} \right]$	$s_{yx} [\]$	$\sqrt{s^2 y \cdot x [\]}$	$-N - 2(0.05) \sqrt{ \ }$
0	69.24	0.186	3.45	1.857	± 3.918
17	83.58	0.072	1.33	1.153	± 2.433
30	94.53	0.054	1.00	1.000	± 2.110
40	102.96	0.080	1.48	1.216	± 2.566
48	109.71	0.126	2.33	1.526	± 3.220

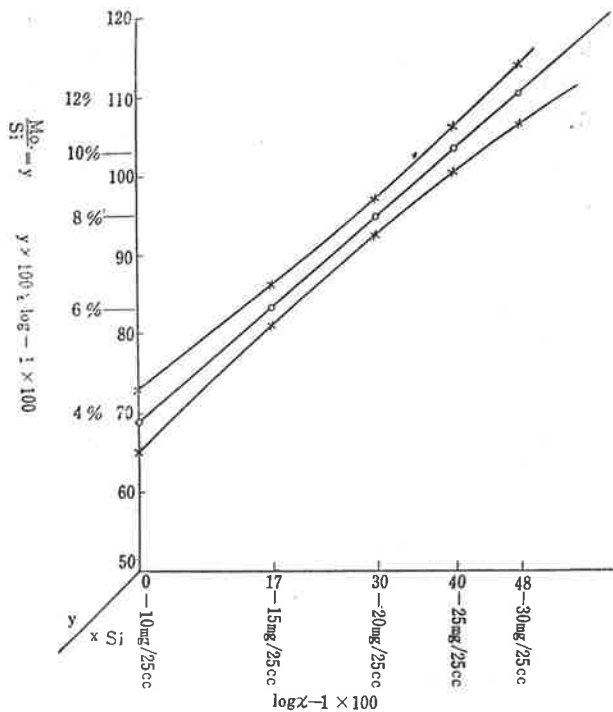


Fig. 2 SiO₂ 回帰直線, 信頼帯

ii Al₂O₃ について

方向係数 b を求め

回帰直線を $Y - \bar{y} = b(x - \bar{x})$ とすれば

$$\bar{x} = 69.2$$

$$\bar{y} = 99.2$$

$$b = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum xi^2 - \frac{(\sum xi)^2}{n}} = \frac{138380 - \frac{1315 \times 1885}{19}}{101419 - \frac{1315^2}{19}} = 0.761$$

∴ 回帰直線は

$$Y - 99.2 = 0.761(x - 69.2) \text{ で与えられる。}$$

$$Y = 0.761x + 46.54$$

No. 1 から No. 5 までの回帰直線は

No. 1 $0.761 \times 25 + 46.54 = 65.56$

No. 2 $0.761 \times 56 + 46.54 = 89.16$

No. 3 $0.761 \times 73 + 46.54 = 102.09$

No. 4 $0.761 \times 86 + 46.54 = 111.99$

No. 5 $0.751 \times 95 + 46.54 = 118.83$

回帰直線の95%信頼限界

Al₂O₃ 補助表をもとに個々の測定結果 (y) に対する95%信頼限界は次式を用いて x の値に対する Y のそれは Table 5 に示す。

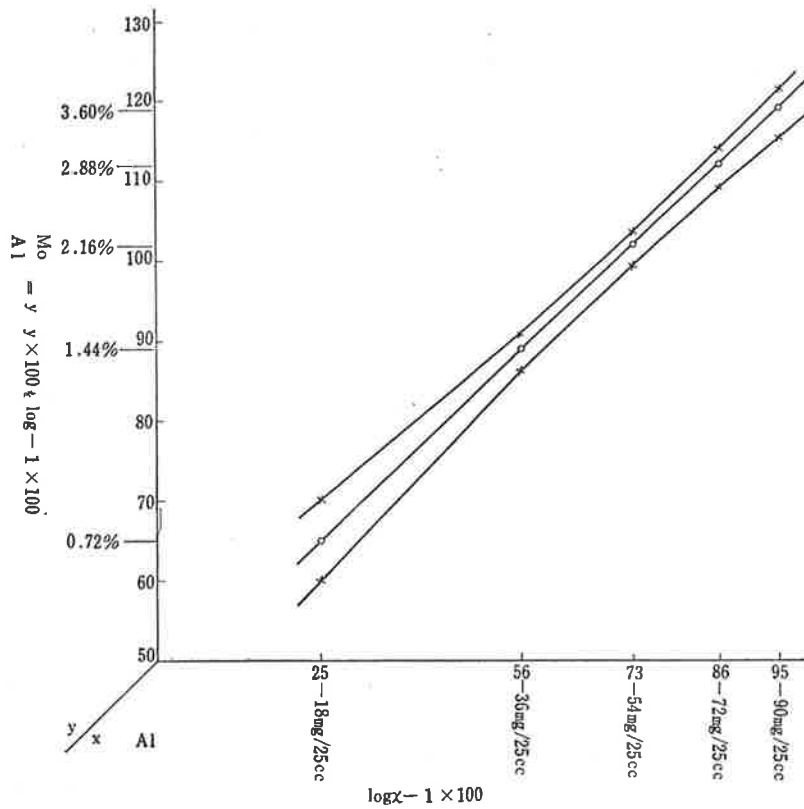
$$y - t_{N-2}(0.05) \sqrt{s^2 y \cdot x \left[\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (xi - \bar{x})^2} \right]} < y < Yx$$

$$+ t_{N-2}(0.005) \sqrt{s^2 y \cdot x \left[\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (xi - \bar{x})^2} \right]}$$

$$s^2 y \cdot x = \left[(\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{N}) - b(\sum xy - \frac{\sum x \times \sum y}{N}) \right]$$

Table 5

x	Y x	$\left[\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (xi - \bar{x})^2} \right]$	s ² y.x []	$\sqrt{s^2 y \cdot x []}$	-N-2(0.05)√
25	65.56	0.240	4.66	2,158	± 4,553
56	89.16	0.069	1.34	1,158	± 2,443
73	102.09	0.054	1.05	1,024	± 2,161
86	111.99	0.080	1.55	1,245	± 2,627
95	118.83	0.116	2.25	1,500	± 3,165



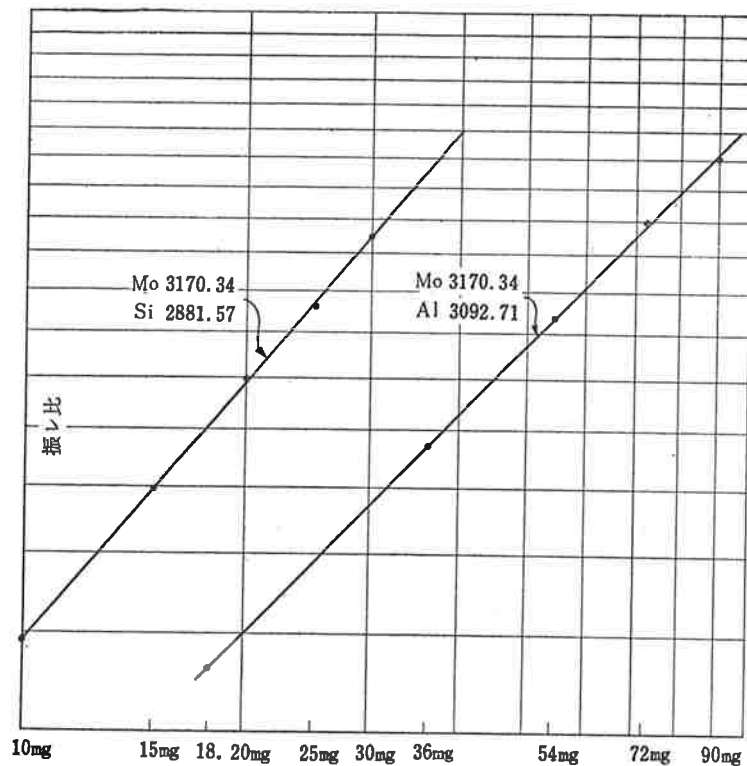
化学分析との比較

前述 Table 3 に示すように Feussnerspark を用い Gerlack の比較法によりえられた振レの比 (Mo

3170.3Å/Si2881.57Å および Mo3170.3Å/Al3092.7Å) にておのおの両対数紙に検量線を示すと Fig.4 の通りである。

この検量線を用いて当社製品ア法液体カセイ中の

Fig. 3 Al₂O₃ 回帰直線, 信頼帯



NaOH 25g 中の SiO₂ Al₂O₃ (mg)

Fig. 4 検量線 SiO₂ Al₂O₃

SiO₂ Al₂O₃ の同時定量を行った。

認と化学分析との比較を行い、SiO₂ 比較を Table 6

個々の sample につき 3 回撮影し、その再現性の確

に Al₂O₃ 比較を Table 7 に示す。

Table 6 化学分析との比較 SiO₂

試料	振レ比	カセイ25g中 SiO ₂ mg	分光分析 %	分光分析 平均%	化学分析 %	分光, 化学 差%
A	0.710	15.4mg	0.062%	0.064%	0.067%	-0.003%
	0.770	17.0	0.068			
	0.725	15.8	0.063			
B	0.880	20.0	0.080	0.077	0.081	-0.004
	0.845	19.1	0.077			
	0.820	18.3	0.073			
C	0.740	16.2	0.065	0.065	0.073	-0.008
	0.755	16.7	0.067			
	0.715	15.6	0.063			

Table 7 化学分析との比較 Al₂O₃

試料	振レ比	カセイ25g中 Al ₂ O ₃ mg	分光分析 %	分光分析 平均%	化学分析 %	分光, 化学 差%
A	7.65	3.60mg	0.0144%	0.0146	0.0173	-0.0027
	7.85	3.73	0.0151			
	7.65	3.60	0.0144			
B	6.60	2.95	0.0118	0.0113	0.0151	-0.0038
	6.30	2.78	0.0111			
	6.25	2.75	0.0110			
C	7.50	3.50	0.0140	0.0138	0.0164	-0.0026
	7.65	3.60	0.0144			
	7.10	3.25	0.0132			

分析操作

与えられた試料 25g を 25cc.メスフラスコにとり、(NH₄)₆Mo₇O₂₄ の 0.01Mol 溶液 1cc を加え、蒸溜水にて冷却後標線に合しよくかきまぜ、ガラス製スポイドにて補助電極 (Fig 1カーボン極) に 1 滴滴下したものをフォスナー火花放電により発光せしめ、その時発する光を分光写真器に撮影し乾板上に輝線スペクトルが撮影される。これを現像、定着、水洗し迅速乾燥器にて乾燥したものを分光写真用投影器にてそれぞれの元素 (Si 2881Å, Al 3092Å, Mo 3170Å) をチェックし、それぞれの元素の黒化度を Microphotometer にて計り、計算式により検量線を作製する。

同様な操作を未知試料にほどこして、先に作製した検量線からその濃度を決定する。

むすび

結果の解析の項に述べたように検量線の信頼帯は可成り良い結果がえられた。化学分析との比較において

多少の相違があり、必ずしも満足すべき結果ではないが、本分析法の迅速さからして一応工業分析に使用しえるのではないと思われる。

- (*) 1) R. G. Russell, Anal. Chem. 22, 904 (1950)
- 2) J. H. Coulliette, I. E. C. Anal. Ed. 15, 732 (1943)
- 3) O. S. Duffendack, R. A. Wolfe, I. E. C. Anal. Ed. 10, 161 (1938)
- 4) 安井, 鈴木, 工化誌58, 3.170 (1955)

参考文献

- George R. Harrison MIT. Wave length Tables
 George R. Harrison Practical Spectras copy (1954)
 Norman H Nacktrieb Principles and Practio of Spectrochemical Analysis (1950)
 Walthen Gerlach Diechemische Emissions Spektralanalyse. III Teil (1949)
 応用物理学会編 分光分析