

木材並びに樹木の分光化学的研究

(第V報) 内標準法による, 木材, 樹木並びに
土壌試料の分光定量分析について.

畔 柳 鎮

Spectrochemical studies of woods and trees.

(V) On the quantitative spectrographic analysis of wood,
tree and soil samples by the internal standard method.

Shigeru KUROYANAGI

The concentration of the element in a sample may be measured by the determination of the spectral line intensity of the element, because the line intensity of the element is affected by the concentration of the element in the sample. The actual determination of line intensity can be made by a visual comparison or an electrical measurement of the persistent line of the unknown sample by means of a series of photographs of the persistent lines of the known concentrations of the element. To accomplish this determination, it is usual to use an internal standard line.

In this study, Sn and C lines have been used as control or internal standard for quantitative analysis of the samples of woods, trees and soils to be examined. It seems that if the powdered samples are changed to solutions, C lines may better be used as the internal standard lines than Sn lines; still, it is necessary to improve the accuracy of the method taking the following factors into consideration:

- (1). The preparation of standard and unknown samples.
- (2). The loss of the samples from the spark.
- (3). The penetration of solution into the carbon electrode.

緒 言

発光スペクトル中に現はれる, 各含有元素の輝線の強さとその元素又は分子濃度とは, 或る一定の関係にある事は, 既に今迄発表した二, 三の研究報告^{1) 2) 3)}にも述べた. 更にこの輝線強度測定法による樹木灰分の定量分析の結果の二三については, 第四報⁴⁾にて報告し, その分析精度については, 未だ不十分な点の多い事を指摘した. しかし之の原因についてはまだ不明の点が多かつた. 茲に再びこの発光定量分析について, 斯様な粉体試料に最も適合すると思はれる内部標準法 (Internal standard method) による実験の結果を報告し, その誤差の原因並びにその補正法について検討を加えた.

分光分析は供試量が僅かであり, 同一スペクトルから, 一時に多量の元素が分析出来る事及び所要時間も極めて短かくてよい事等の長所を有するから, 林学農学の研究分野にも, 将来大いに活用されてよい方法と考えられるが, 唯この様な粉体試料の定量分析の精度が低い点が甚だ遺憾であつた. 本研究報告が, 多少とも斯学の発展に役立つならば, 筆者の最も喜びとする処である. しかし何分未だ研究途上にあつて, 不備な点も多いと思う. 諸賢の叱正と御教導を得て, 将来の研究を期したい.

本研究遂行に当り, 特に御指導と鞭撻を受けました, 横浜医大教授 丹野楯彦先生並びに島津製作所研究部工作課兼物理課長 橋芳実氏及び実験操作と結果取纏について多大の労を得た, 本林学教室助手石川達芳君, 雇員塩津栄嬢に対し, この機会に深く謝意を表す次第である.

1. 発光定量分光分析の理論と内部標準法

試料を適当な方法で発光させ、プリズムで分散して得られるスペクトル中には、試料中に含まれる元素の原子又はイオンによつて、輻射された輝線を見出し得る。この輝線の強さは、含有元素の量に関係するので、今その強さを I 、元素の濃度を C とすれば、 I は

$$I = f(C, F) \quad (1)$$

で現される。Fは器械その他発光条件等の濃度以外に輝線強度に関係する因子である。

今このFの条件を一定にすれば、試料中の或る元素の或る輝線の強度はその濃度によつて定まる。あらかじめ目的元素を含む標準試料の各濃度階に於けるスペクトルを撮影し、同一乾板上に被検試料のスペクトルを焼込み、その元素の出す特定の輝線を選び、その強さを測定すれば、後は内挿法によつて濃度を決定する事が出来る。

然るに、このFに含まれる条件を一定にしても、このFが同一であるかどうかをスペクトル毎に検討する必要がある。通常主体元素又は新たにこの目的の為に添加された、一定濃度の元素の輝線が使はれる。この輝線を、内部標準線と称し、この方法を内部標準法と言はれているが、粉体試料については尚二三研究を要する問題がある。本実験では、下記の試料について、新たに内標準物質として錫を添加した場合と、何も添加せずに炭素の輝線を用いた場合の二面から、この問題を検討した。

2. 試料と電極

供試木は本学内に植栽されている20~30年生のものをを用いた。採取時期は8月上旬、葉、皮、材の各々について10g宛、一週間室内で風乾後磁性ルツボ内にとり、ガスバーナー上で、灼熱灰化した。この灰分試料に蒸溜水又は内標準として選んだ元素の一定量を含む溶液を1:10に加え、これを第三報³⁾に示した様に直径5mmの純炭素棒の中央に穿つた径2.5mm深さ2.5mm(内容約0.01cc)の小孔に滴下し、定温乾燥器中で75°Cにて3時間乾燥後これを下部電極とした。土壤試料は昨年九月採取した試料の中から次の如きものを選び上に準じて充填した。

- ① 岡山県真庭郡川上村蒜山原黒土 (No. 1)
- ② " 苫田郡富村内採草地 (No. 2) 並びに檜造林地 (No. 3)
- ③ 岡山市内半田山国有林内赤松荒廃地 (No. 4) 並びに檜造林地 (No. 5)

さてこの電極と試料の問題は、前述の(1)式中のFに大きな関係を有しその間隔は余り離れると、発光温度並びに火花は大となつて強度を増すが、不安定となる一方発光中に試料の飛散する率が多くなる。又逆に間隔が狭すぎると火花も小さくなつて感度を減ずる一方、試料を入れた孔の周囲の炭素棒の部分にのみスパークが集中して、試料部の発光が少くなる。上下両極の間隔2mmがこの中間で良い様であつた。又後章に述べる様に、内標準線として、炭素の輝線を選ぶ場合にも、この間隔が一番安定した強さを示した。従つて、この間隔を何時も正確に保つ様に、集光レンズの前に置かれた中間絞上に、小型ランプで電極の影を投影して、正確に2mmになる様に調整した。本実験では標準溶液と同じ状態で比較する意味に於いて、検体試料は溶液として充填した。この理由は粉末のまゝであると、余りの微量の為に充填時に起る供試量の秤量誤差を生ずる為と予備放電中の飛散を除く意味でもあつた。しかし溶液とした場合でも炭素棒に吸収される量が多い事及び発光温度を揃える為に乾燥すればもとの粉体の形となつて、発光中に飛散する量も多くなる等その定量には幾多の疑問を残す。又炭素棒にあける四孔の大きさを一定にす

る事も難しい事であつて、金属材料に比して、粉体試料の発光定量分光分析の精度の悪い原因はこの点にあるものと考えられる。従つて一応は以上の方法をとつたが、この点に関しては後に詳しく検討を加える予定である。

3. 実験装置とその条件

スペクトル撮影装置は前報に述べたと同じものであるが、その条件は又(1)式のFに大きな関聯を有するので、Fを恒常化する為にとつた一定条件を述べる。

- (1) 装置, 中型水晶分光写真器 (QF 60型)
- (2) 集光レンズの配置, 中間結像法
- (3) 火花発生器, Feussner 型, 一次電圧 A. C. 90V, 二次電圧 15,000V, 誘導線輪の L 0.8 mH. モータースイッチによつて交流曲線の頂点にて発光させ安定した火花を生ず。
- (4) スリットの中, 0.03 mm (定性の時は 0.005 mm)
- (5) 露出時間, 2 分間, 露出開始前に30秒間の予備放電
- (6) 乾板, 富士プロセス Hard ($4' \times 10'$) 分光写真乾板 FD 31 にて 7 分間現像 (20°C)

4. 輝線黒化度の測定と定量方法

乾板の感光条件は今その黒化度をDとすると、一般にその露出の光量との関係は、或る範囲内では直線であり

$$D = r \log I t^p + k \quad (2)$$

で示される。茲に r, p, k は乾板及び現像の条件によつて定まる常数で、 t は露出時間、 I は乾板に入射する光の強さである。この乾板上の輝線黒化度の測定は読取式測微光度計(Densitometer)を使用した。本器は一定の光源から出た光を乾板に投射し、通過する光線を一定間隔のスリットを通じて光電池に導き、光量によつて変化する光電流を検流計並びにランプアンドスケールの読みで、黒化度を知り得るものである。

今本器のスリットの中を同一として、乾板の露出を与えられない部分と黒化した輝線部を通る光の強さを d_0, d とし、検流計の読みを A_0, A とすると、

$$D = \log \frac{d_0}{d} = \log \frac{A_0}{A} \quad (3)$$

によつて黒化度が得られる。

今目的元素の輝線の黒化度が(2)式の直線部にあれば前述の(1),(2)式から

$$D = r \log f(C) + r p \log t + k \quad (4)$$

この中、 r, p, k は同一乾板上では各スペクトル共等しいと考えることが出来るから(4)式は又次の様に書替える事が出来る。

$$D = \alpha r \log C + \beta \quad (5)$$

茲に α は実験条件によつて定まる常数、 r 、及び β は乾板の性質並びに現像の条件によつて定まる常数とする。C は元素の濃度である。(5)に(3)を入れると

$$\log \frac{A_0}{A} = \alpha r \log C + \beta \quad (6)$$

この式中 A_0 は同一乾板内であれば、各スペクトル共同一である筈であるから、電流計の読みによつて、直ちにその元素濃度を推定出来る。即ち両対数グラフを用いて、同一の乾板内に焼込んだ濃度既知の元素の、各濃度階に於ける輝線を測定して、これと濃度との関係を図化して置け

ば、検体中の目的元素の輝線の読みをその上にスポットすれば、図上から濃度を知る事が出来る。内標準線を測定して、各スペクトル毎にその強さが異なれば、(6)式の α が各スペクトルによつて違う事を示すものであるから、夫々の目的元素の読みをこれによつて修正しなければならない。

今各々のスペクトル中の内部標準の読みが、 $l_1, l_2, l_3, \dots, l_n$, その平均が l であつた場合、検体の或るスペクトルに於ける目的元素の輝線の読みを A_1 , そのスペクトル内の内標準線が l_1 で与えられるならば、その元素の読みの修正値 A_x は、

$$A_x = \frac{l}{l_1} \cdot A_1 \quad (7)$$

で計算される。

又以上の二線の黒化度 d_{A1} , と d_{l_1} , との差 ΔD は(3)式より

$$\Delta D = d_{A1} - d_{l_1} = \log \frac{d_0}{d_{A1}} - \log \frac{d_0}{d_{l_1}} = \log \frac{d_{l_1}}{d_{A1}} = \log \frac{l_1}{A_1} \quad (8)$$

即ち(8)式は二線の黒化度の差は検流計の振れの比の対数で与えられる事を示す。この時、標準物質の濃度が C_l であつたとすると

$$D_l = r \log f(C_l) + rP \log t + k \quad (9)$$

(4)(9)式から

$$\Delta D = D - D_l = r \log \frac{f(C)}{f(C_l)} = r \log F(C, C_l) \quad (10)$$

即ち(10)式から ΔD も又濃度の函数であるから、これによつても濃度を決定出来る。但し(10)式が成立する為には発光の条件が一定ということが満たされなければならない。

5. 実験結果並びに考察

(A) 内標準物質に錫を用いた場合

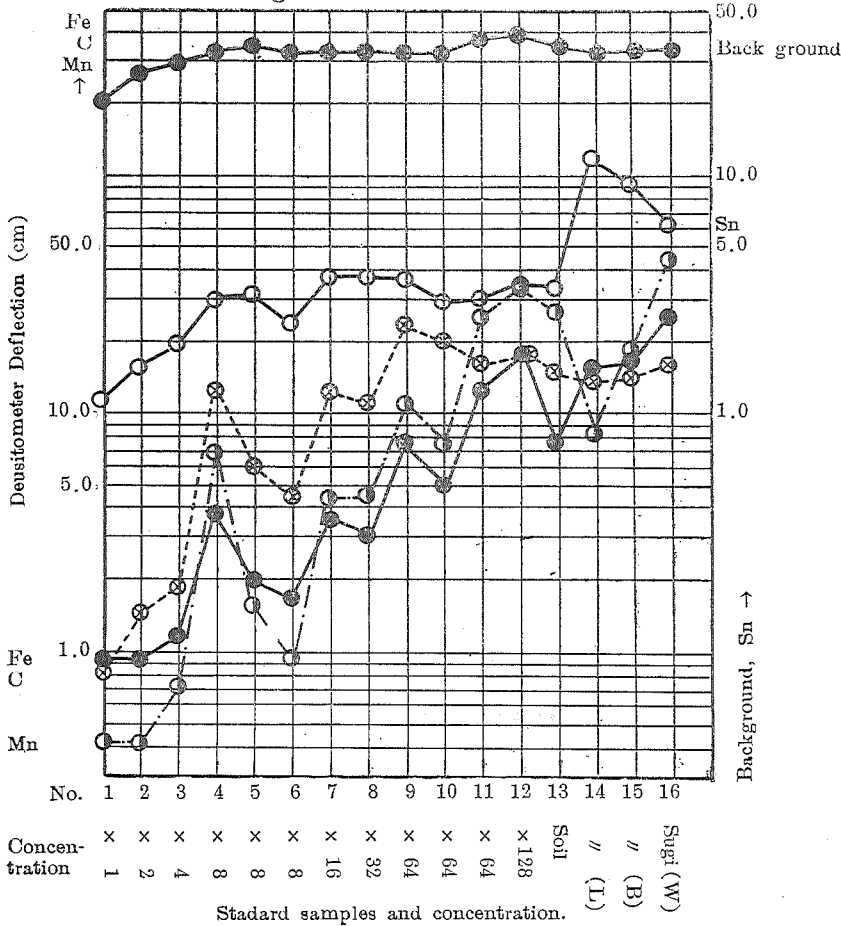
先づ内標準物質として錫を選んだ理由であるが、二三予備実験の結果

- (a) 感度が良く、添加量の僅かな変化に対しても、黒化度の差が鋭敏であること。
- (b) 0.1~0.01 mol の濃度に於いて、波長2,400~3,500Åの範囲内に略等間隔的に、数本のしかも、色々の黒化度の輝線が分布していること。
- (c) 目的元素と重複する線が少ないこと。
- (d) 検体試料中には錫が認められなかつたこと。

等の理由に依るものであつて、塩化第一錫(SnCl_2)を用いた。

本実験では同一スペクトルから、同時に、鉄、硼素、硅素、マグネシウム、マンガン、燐、銅、アルミニウム、ナトリウム、カルシウム、加里、の11元素を定量しようとするもので、従つて濃度比較用の標準溶液は次の配合を採つた。 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KCl 各々1.0 mol, 及び H_3BO_3 , SiO_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MnCl_2 , P_2O_5 , CuSO_4 , $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$, NaCl , CaCl_2 を各0.1molづゝ加えて原液とし、これを順次倍量づゝの蒸留水に稀釈して、溶液列を作り、その各々に0.1mol宛の SnCl_2 を含む様に錫を添加して焼込んだ。Fig. 1はこの標準液の各スペクトル毎のガルバの読みの変化を鉄(2395.6Å), マンガン(2605.7Å), 炭素(2836.7Å), 錫(2546.6Å)及び炭素の測定線の近くの乾板の地の黒さ(Back ground)の各々について、試料番号の順に配列したものである。No. 1—No. 12迄が標準溶液, No. 13は土壌, No. 14, 15, 16はスギの葉, 皮, 材各々の灰分である。No. 4とNo. 6とは同じ8倍液であるが間隔を1mmと3mmに変えてその映像を見たものである。この二つはスペクトルに大きな変化が認められた。(写真I参照)図に於いて、この変動

Fig. 1. Densitometer deflection of samples in the case of using Sn as an internal standard.



に対しては、錫より炭素の線が鋭敏に反応を示している。鉄、マンガンの試料毎の変動に対しても、錫より炭素の方がより平行的な変動を示している。又錫の強さは、各試料共一定量を加えているのであるから、一様な強度を示さなければ、ならない筈であるのに、例えば No. 14 の如く発光条件以外の変動が見られる。この原因にはまだ不明な点が多いが恐らく発光中の試料の飛散、或は炭素棒の浸透

が原因しているものと考えられる。この点 No. 13 以下の炭素棒と Background は余り変りがない。

又この図に於いて、錫、炭素、Background の各々は、元素の濃度と関係なく、各スペクトルに於いて同じ強さを示さねばならない筈なのに、三つ共、溶液濃度の高い領域に於いて、黒化度が高い事を示した。この原因には標準物質中の鉄の輝線が大きく関係していると思われた。即ち、鉄は非常に多数の輝線を持ちこれが目的元素の輝線に接近して存在するので、高濃度列に於いては、この輝線の影響を受けて、先づ、Background が濃くなる。その結果、炭素線も錫の線も黒化度が高くなり、斯様にガルバの読みに関係したのであろうと想像される。従つて茲に Background による補正も考えねばならぬが、今こゝでは触れない。

以上の結果より、次回の実験では、次の対策に注意しなければならぬ。

(1) 本実験に於いて、まだ発光状態に変動が見られるから、各測定値は補正しなければならぬ。この補正には内部標準として添加した錫の線よりも炭素の 2509.1Å, 2512.03Å 又は、2837.6Å, 2836.7Å の線の読みを使用するのがよい様である。

(2) 標準溶液から FeCl₂ を除く方がよいと思はれる。これは他の元素に影響する点が多い理由の他に炭素棒を切つたり、孔をあける為に、鋼鉄製の器具を使うから、この為に鉄の混ざる危

険もあり、その定量値も無意義な場合が起り得るからである。

(4) 本実験に用いた標準溶液の濃度では、B, Si, P, Ca, の濃度が足りない。又Kは感度不良の為定量困難であつた。

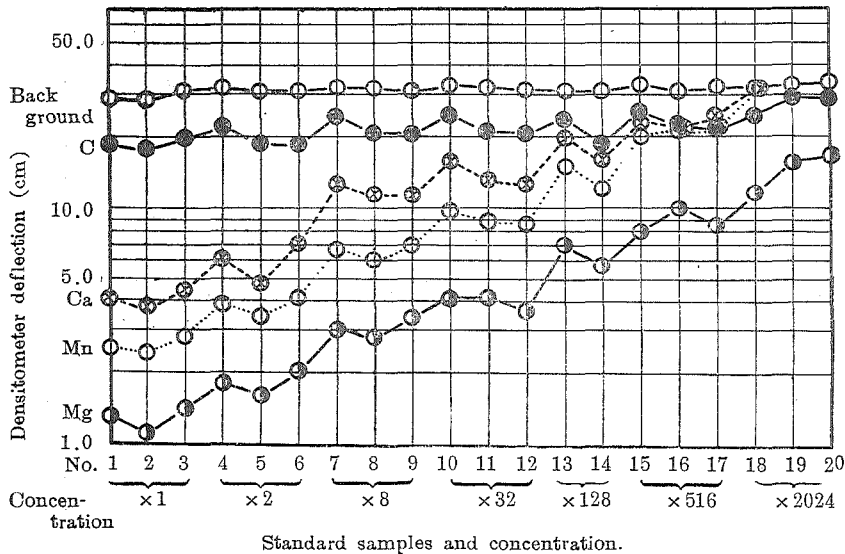
(5) 分光器のスリット巾が、使用器械の個有誤差の為に若干狭かつた様である。因にスリット巾が狭いと、検量線の傾斜が急となつて、濃度測定範囲が狭くなる。

[B] 内標準として炭素の輝線を用いた場合、

前項の実験結果の考察から、本実験では標準溶液の濃度を、 H_3BO_3 , SiO_2 , P_2O_5 , KCl を 1mol, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2$, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $NaCl$ を 0.1 mol づゝ、更に $CaCl_2$ の 0.5 mol を加えたものを採用した。即ち標準溶液から鉄を除いた事と、前実験で不足した元素を増量した。そして内部標準として特に新しい元素を添加せず炭素線を以つて内標準線とした。

標準溶液のスペクトルに於いて、Background, C, Ca, Mn, Mg, の各試料別の電流計の読みの変化を Fig. 2. に示す。又検体試料並びに標準溶液のスペクトル写真の一部を Photo I,

Fig. 2. Densitometer deflection of samples in the case of using C line as an internal standard.

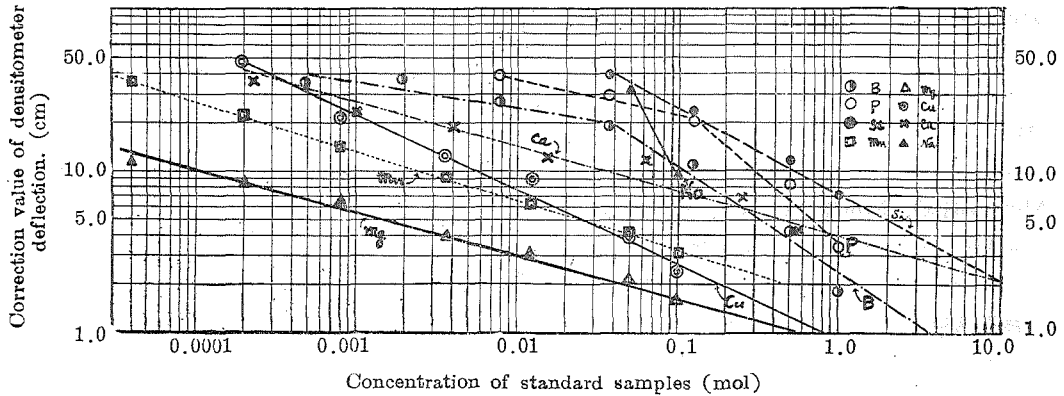


II, に示す。このFig. 2 に於いて、Background の測定値は、標準溶液の濃度によって若干の影響を受けたが、鉄を含んだ前回の結果よりは、その影響は僅かであつて、この点は鉄を除く事によつて著しく改善された。各元素につき、まだ発光条件の差は若干見られる

が、その変動は炭素線に殆んど平行的に現はれているので、これによつて補正出来る。しかしこの発光条件の変動も前回に比して余り大きなものではないから、(9) (10) 式の ΔD による検量線も考えられるが、その計算を計算尺で行う場合は、(7) 式の補正法による方が遙かに早いのでこれは行はなかつた。Fig. 3. はこの補正值による検量線である。各供試々料の炭素線による補正值をこの図上にスポットし得られた分析値は Table 1 に一括表示した。

Fig. 3 の検量線の傾斜とその測定値の散布度から推測するに、本実験の定量分析の誤差範囲は、元素によつてまだ相当大きなものがある。この原因としては、炭素電極への試料の充填方法、発光中の飛散、炭素棒への浸透等が考えられる。又 Table 1 の結果からまだ試料の種類によつては、標準溶液の濃度以外の元素濃度を有するものがある。従つて分析精度を高める為には、上記の試料と炭素棒との関係を改善する一方、各試料に応じた標準溶液を用いなければならない。或は試料自体に対しても、この標準溶液濃度内にスポット出来る様な処理が望ましく感じられた。

Fig. 3. Working curve for determination of elements using C line (2836.7A) as an internal standard.

Table 1. Quantitative analytical value (mol) of samples ($\times 10$ solution)

elements		B	Si	Mn	P	Mg	Ca	Cu	Na
Soil	1	0.058	0.54	0.0001	0.01(b)	0.001	0.002	0.0003	—
	2	0.066	1.0(a)	0.0005	—	0.001	0.002	0.0015	—
	3	0.042	—	0.0036	0.13	0.035	0.001	0.0051	—
	4	0.046	—	0.0006	0.03	0.013	0.001(b)	0.0003	—
	5	0.070	—	0.0014	0.05	0.009	—	0.0076	—
Icho (<i>Ginkgo biloba</i> L.)	L	0.550	0.07	0.0260	0.23	0.150	0.210	0.0270	0.066
	B	0.036(b)	0.03(b)	0.0017	0.01(b)	0.002	0.620	0.0008	0.058
	W	—	—	0.0007	—	0.005	1.00(a)	0.0011	0.060
Hinoki (<i>Chamaecyparis obtusa</i> S&Z)	L	—	0.35	0.0006	—	0.002	0.250	0.0011	—
	B	—	0.34	0.0014	—	0.050	0.50(a)	0.0013	—
Sugi (<i>Cryptomeria japonica</i> D. Don.)	L	—	0.74	0.0013	0.12	0.011	—	0.0029	—
	B	—	1.0(a)	0.0007	0.02	0.500	—	0.0036	—
	W	—	0.06	0.0001(b)	0.01(b)	0.036	0.270	0.0010	—
Akamatsu (<i>Pinus densflora</i> S. et Z.)	L	—	0.21	0.0011	—	0.008	0.250	0.0002	—
	B	—	0.03(b)	0.0003	—	0.026	0.020	0.0001(b)	—
	W	—	—	0.0078	—	0.002	0.280	0.0017	—
Arakashi (<i>Quercus glauca</i> thunb.)	L	0.083	0.64	0.0170	0.14	0.100	0.50(a)	0.0036	—
	B	0.036(b)	0.03(b)	0.0005	0.01(b)	0.042	—	0.0001(b)	—
	W	—	—	0.0008	—	0.005	—	—	—
Yamasakura (<i>Prunus donarium</i> Sieb. var.)	L	—	0.04	0.0002	—	0.006	0.150	0.0003	—
	B	—	0.05	0.0007	—	0.016	0.50(a)	0.0007	—
	W	—	0.03(b)	0.0001(b)	—	0.004	0.018	0.0001(b)	—
Tsubaki (<i>Camellia japonica</i> L.)	L	0.390	0.13	0.10(a)	0.02	0.025	0.50(a)	0.0016	—
	B	0.230	0.23	0.10(a)	0.03	0.200	—	0.022	0.06
	W	0.007	0.03(b)	0.056	0.01(b)	0.110	0.400	0.0005	—

Notes; L...Leaf, B...Bark, W...Wood, (a)...above, (b)...below.

又スリットを調節して、もつと検量線の傾斜が大となる様にするならば、その精度も増すと考えられる。

尚内標準線として炭素線を使う事には色々の異論もあろうが、電極間隔が厳格に調整され、火花が試料を入れた孔の周囲の炭素棒の表面に適度に落ちる関係にあれば、簡単で良い方法と思はれる。但しこれは本実験の様に粉体試料を溶液として充填した場合の結果にあつて、粘稠な試料で外側の炭素棒まで被はれ、且つ予備放電後も尚炭素棒の表面が一樣に現はれない様な場合とか、間隔が適当でなく、大き過ぎたり、火花が試料にばかり飛ぶ様な場合には、この限りではない。適当な内標準物質を添加して行はねばならない。

6. 総 括

(1) 本研究は、木材、樹木、並びに土壤等の粉体試料の発光定量分光分析の精度向上を目的として、内標準法による実験を行った。

(2) 試料を溶液とし、電極間隔が適当に保たれるならば、内標準物質として必ずしも新しく他の元素を添加せずとも、炭素の輝線 (2509.1\AA , 2512.03\AA , 2836.7\AA , 2837.6\AA) を内標準線として使つてよい。

(3) 濃度比較用の標準試料及び試料中に鉄が多いと (0.1 mol 以上)、他の元素の定量の妨げとなる。

(4) 本質的な誤差として、試料の充填方法、発光中の飛散、炭素棒への浸透等が考えられるから、この点を改良しなければ高い精度は望まれない。

文 献

- 1) 畔柳鎮 (1953) : (第一報) 発光分光分析による樹木生理、特に微量元素の影響に関する研究。分光研究 第四号 P. 9.
- 2) 畔柳鎮 (1953) : (第二報) 発光スペクトルによる定性分析の感度と木材、樹木並びに土壤中の微量元素の含有量について。関西林学会四国大会研究講演集。P. 26.
- 3) 畔柳鎮 (1953) : (第三報) 発光スペクトルによる木材並びに樹木中の化学元素の定性分析について。岡山大学農学部学術報告。第二号。P. 92.
- 4) 畔柳鎮 (1953) : (第四報) 発光スペクトルによる木材並びに樹木灰分の定量分析の二、三について。関西林学会鳥取大会にて講演 (要旨印刷中)
- 5) W. R. BRODE (1952) : Chemical Spectroscopy.
- 6) G. R. HARRISON (1952) : M. I. T. Wavelength Table of 100,000 Spectrum Lines.
- 7) HERBERT DINGLE (1950) : Practical applications of Spectrum Analysis.
- 8) 応用物理学会編 (1953) : 分光分析.

寫 眞 説 明

Photo. I. (部分拡大 $\times 7$) 内標準物質として錫 (0.1 mol) を添加した標準溶液 (鉄を含む) の濃度並びに電極間隔によるスペクトル写真の変化を示す。

Photo. II. (部分拡大 $\times 7$) 供試体のスペクトル写真の一例 (内標準物質として何等添加せぬもの)

Photo. III. (部分拡大 $\times 7$) 内標準として特に新しい元素を添加せず又鉄を除いた標準溶液のスペクトル写真の濃度による変化を示す。

Photo I. (part)
Series of concentration (1) contain Fe.
(Internal standard Sn)

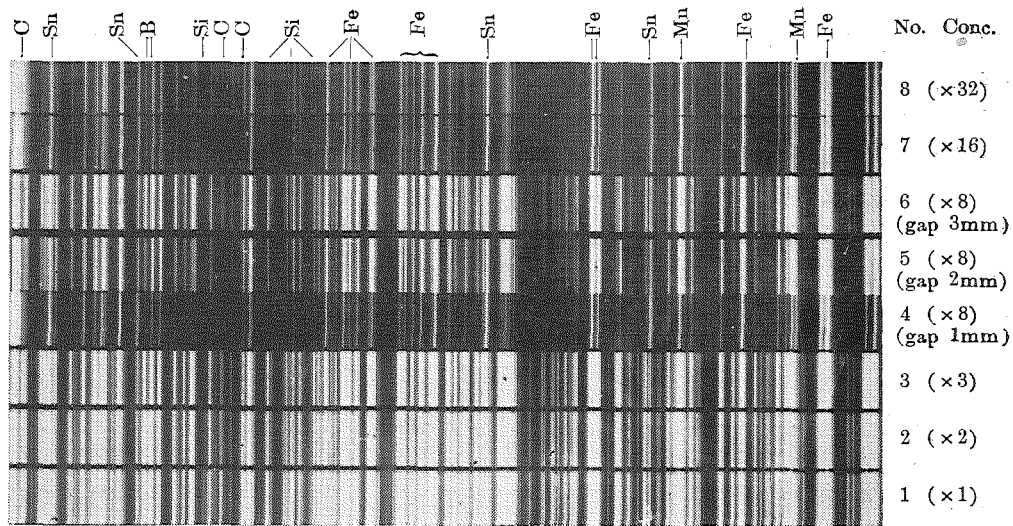


Photo II. (part)
Spectrum of samples.

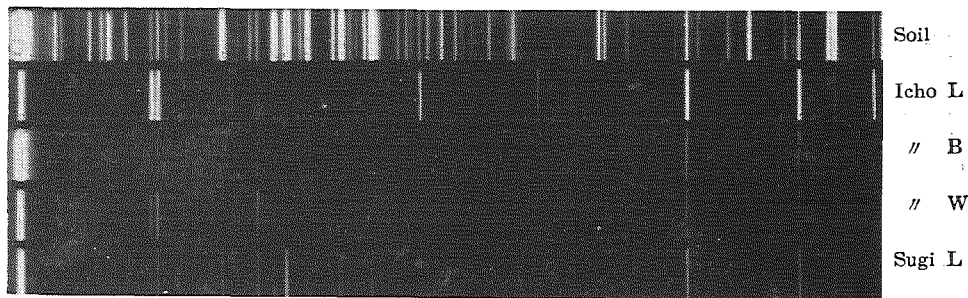
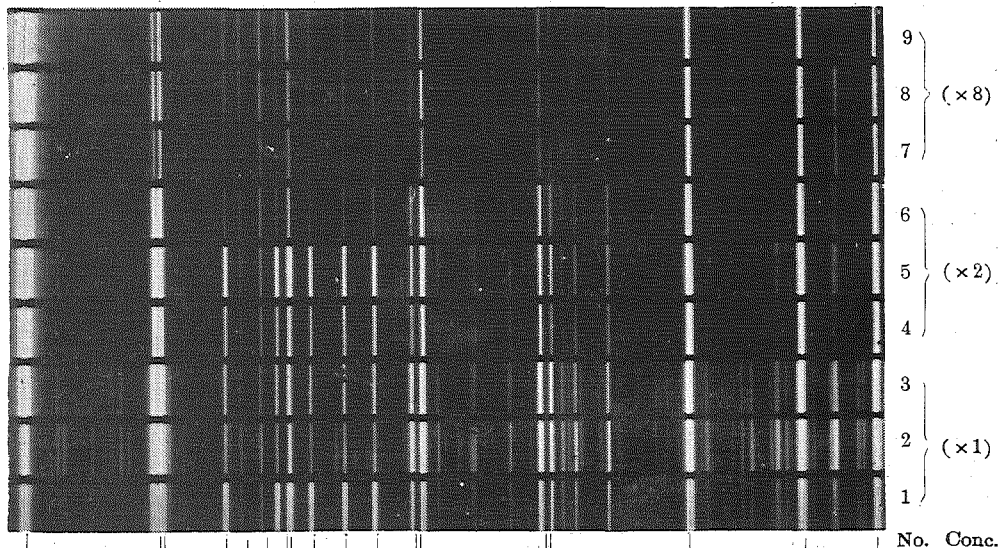


Photo III. (part)
Series of concentration (2) except Fe.
(Internal standard C)



Elements
Wave
length (Å)

2478.6 → C
2497.07 → B
2506.9 → Si
2509.1 → C
2512.03 → C
2516.1 → Si
2519.2 → Si
2524.1 → Si
2528.5 → Si
2535.6 → P
2553.3 → P
2576.2 → Mn
2593.7 → Mn
2605.7 → Mn
No. Conc.