

発光分光分析法の最近の進歩

KK島津製作所*

橘

芳

実**

1. 緒言

新しいエネルギー源として原子力の開発がおこなわれてから、発光分光学の分野においても、原子力に関連する研究が多くなつて来た。この分野で波長の標準、スペクトル線強度、ゼーマン効果、エネルギーレベル、超微細構造、アイソトープシフトなどを扱った文献が多い。

分光分析の面では、広汎な原子力用材料の分析をおこなうため、高精度の分析装置が要求されるようになった。複雑なスペクトルをしめす材料に対しては、分散度の大きなリトロ型水晶分光写真器や、回折格子分光写真器が使用されている。また微量成分の分析には、高分散度の分光写真器と共に、強力な発光法が使用されはじめた。さらに間接的には原子力工業の発展にともない、これに使用される金属材料の分析や、保健衛生のための分光分析の応用も盛んになりつつある。

“原子力時代への対応”が、最近の発光分光分析の第一の傾向であるならば、“分析の超迅速化”が第二の傾向であると言われよう。超迅速分析用として、光電測光による直読式の分析装置は急速に普及しつつある。特に注目すべきは、従来困難であつた鉄鋼中の炭素、燐、硫黄の分析に、真空型直読分光器が出現したことである。一方、写真測光による分光分析も盛んに用いられ、新しい課題に対応した巧妙なサンプリング技術も発達して来た。

以下には、これらの新しい分光分析法に関して、特に注目すべき課題について述べる。

2. 原子炉材料の分析

原子燃料要素としての天然ウラン、濃縮ウランの分光分析については、すでに原子力研究所の中島氏より詳細に報告されているが、¹⁾ 分析の対象となる不純物元素がごく微量で、分光分析法の検出限度に近いウランは多数の弱いスペクトル線を示すのでホウ素、カドミウム、水銀、アルカリ元素など低沸点元素および鉄、マグネシウム、マンガンに対しては carrier distillation method が、トリウム、希土類元素、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、白金類元素など高沸点元

素に対しては化学的抽出が併用される。

ウラン系合金の分析では分析元素の含有量が数パーセント程度であるから、直接分析しうる。このさいウラン線の重複をさけるため分散度の大きな分光器が必要である。

ウラニウムの分析で、目下もつとも問題なるものは U^{235} と U^{238} の分離である。

U^{235} は $4244 \cdot 124 \text{ \AA}$ に U^{238} は $4244 \cdot 372 \text{ \AA}$ ならスペクトル線を発起し、この差は 0.248 \AA であるから、後述のエバート型分光器を用いれば容易に分離できる。

たとえば Jarrell Ash 社では 300 本/mm の回折格子で 6 次スペクトルをオーダーソーター（次数を分離する装置）でとり出して分析している。筆者らの所で製作した島津エバート型分光写真器では、 1200 本/mm の回折格子の 2 次スペクトルによつて分離できる。

原子炉構築材料として熱中性子吸収断面積の小さな元素ではジルコニウム、ベリリウム、アルミニウム、マグネシウムがあげられているが、このうちジルコニウムについてはそのなかに混在して分離しがたい微量のハフニウムを定量するため、分光分析法が用いられている。

N. E. Gordon ²⁾ らは凹面回折格子分光器の 2 次スペクトル $2 (\cdot 5 \text{ \AA/mm})$ をもちい、 $50 \sim 20,000 \text{ p.p.m}$ のハフニウムを $\pm 30\%$ の精度で分析しており、中野氏、森田氏 ³⁾ はリトロ型水晶分光写真器で交流弧光と断続弧光とを併用し、 $0.01\% \sim 2\%$ のハフニウムを分析している。

ジルコニウムの分析に関しては、昭和32年2月名大宗宮教授を首班とし、三井金属、日本曹達、東京大学、原子力研究所、神戸製鋼所、大阪チタニウム、名古屋工業試験所などが主体となつて、ジルコニウム分析委員会が組織され、すでに6回にわたる研究会が開かれ、共同のテーマの下に組織的研究がおこなわれた。

Reactor Grade のジルコニウム中の、 100 p.p.m. 以下の Hf の分析はきわめて困難な問題であつて、米国でも信頼できる値を出し得ない状態である。しかしわが国では慎重な考慮のもとにおこなわれた場合、別々の機関の分光分析値は殆んど一致しており、十分信頼できることが判明した。（例えば三井金属、神戸製鋼、大阪チタン、東京大学、日本曹達、名古屋工業試験所など使用する分光器も発光装置もまちまちであつたが、分析結果は

* 京都市中京区河原町二条下

** 科学器械事業部長代理

最終的には可成りよく一致した。)これはわが国の分光分析技術のレベルの高さを示すものであり、大いに誇り得ることである。

構造用合金としてのステンレス、モネル、インコネル、イリウム、ハステロイおよび高温構築材料としてのベリリヤ、マグネシヤ、シリカ、アルミナ、ジルコニヤなどのセラミックスも分光分析の対象となるであろう。

つぎに減速材として普通用いられるのは、重水と黒鉛であるが、重水は2.05ミクロンの吸収を利用して赤外分光器で定量される。

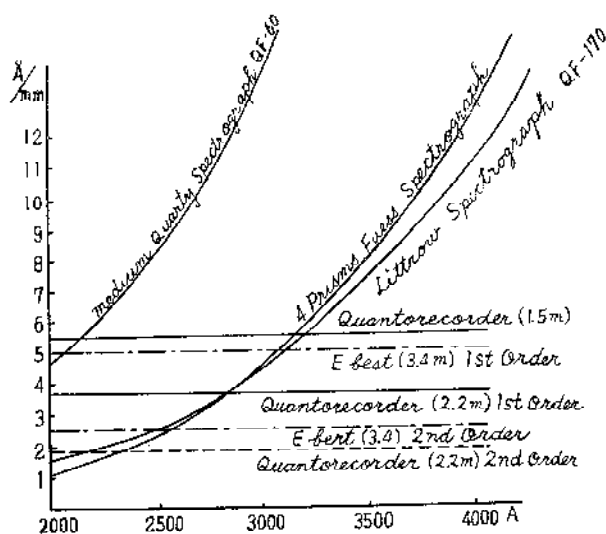
黒鉛中に含有されていて分離しがたく、しかも熱中性子吸収断面積のとくに大きいホウ素の分析には、直読式分光分析法が用いられる。たとえば大阪工業試験所の浦野氏⁴⁾は島津カントレコーダーによつて、0.05p.p.m.以下のホウ素を定量している。

その他原子炉制御材料としてのホウ素、カドミウム、ハフニウムも分析される。

特殊の応用として構築材料としてのベリリウムの看視装置がある。元来ベリリウムは融点が高く、中性子吸収が小さく構築材料としてはよいが、毒性がつよく加工性が悪い。米国のベリリウム工業で、ベリリウムをふくむ空気を継続的に吸う人達がベリリオシスと称する中毒に罹り死亡する例があるので、とくにベリリウムの微量を直読分光分析法により検出看視する装置が研究製作され、ベリリウムモニターとして英国より発表されている。

3. 高分解能の分光写真器

ウラン系合金、高合金鋼、希土類元素、重金属などの分析には分散度、分解能ともすぐれた分光器が必要である。これらの目的にはリトロ型水晶分光写真器、Fuess

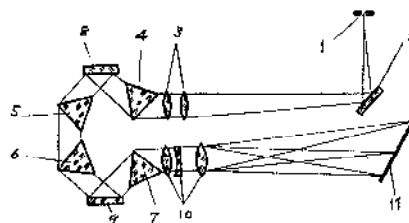


第1図 各種分光写真器の分散度

4プリズム分光写真器、エバート型回折格子分光写真器などが用いられる。

1) Fuess 社4プリズム分光写真器

第1図に示すように分散度はリトロ型水晶分光写真器よりやや劣るが、分解能がすぐれている。光学系は第2



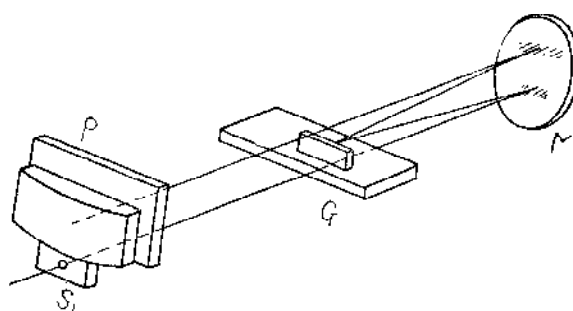
- 1. スリット 2. 平面鏡 3. コリメーター対物鏡
- 4. 5. 6. 7. プリズム 8. 9. 反射鏡
- 10. カメラ対物鏡 11. 乾板

第2図 Fuess 社4プリズム分光写真器

図に示す通りであつて波長ハンドルを回せば、4個のプリズムおよび反射鏡は所望のスペクトル範囲が写真乾板上に入つてしかも中央部の光がつねにミニマムデビエーションにあるように自動的に追いつ型によつて回転規正される。この装置では、入射光と反射光は別々の光路を通るので、散乱光の少ないことが特長と考えられる。

2) エバート型回折格子分光写真器

1889年に Ebert⁵⁾ が発表し、その後 Czerny と Turner⁶⁾ がこの型が収差の少ないことを指摘した。1950年に Fastie⁷⁾ がこの型に注目し、第3図に示し



- S₁: 入射スリット M: 凹面反射鏡
- G: 平面回折格子 P: 乾板

第3図 エバート型回折格子分光写真器光学系

たような、Fastie-Ebert 型を考案し、Jarrell-Ash 社によつて商品化された。

球面鏡の焦点面にあるスリット S から入つた光は、鏡 M の下半面に当つて平行となり、回折格子 G に向つて進み、分散されて再び鏡 M に当り、反射されて乾板 P の上にスペクトル像を結ぶ。

この型の第一の特長はスティグマティックなこと、すなわちスリット上の一点がスペクトル上の一点と対応す

生産と技術

ることである。回折格子分光器では、普通用いられる、mounting によると非点収差を生じる。ワーズワース型ではスティグマティック像が得られるが、これに比べると、エバート型はずつとコンパクトであること、構造が簡単で回折格子を回転するだけで波長範囲が変更されること、平面回折格子を使用しているのも明るいこと、焦点面が平面に近いこと等の特長をもっている。

分散度は大きいものが多く、例えば焦点距離3.4mの凹面鏡を用い、1mmあたり600本の回折格子を使用した器械では、2150Åから4550Åが2linの乾板上に撮影される。1mmあたり1200本の回折格子も使用せられる。これらの場合の分散度は第1表のようになる。

第1表 分散表

次数	回折格子	600本/mm	1200本/mm
1	次	5Å/mm	2.5Å/mm
2	次	2.5Å/mm	1.3Å/mm
3	次	1.7Å/mm	0.8Å/mm
—	—	—	—

回折格子分光写真器の理論分解能は、回折格子の線の総数とスペクトルの次数によつて決つてくる。実際の分解能は回折格子自身のゴーストと、光学系の収差によつて左右される。よい回折格子を用いると、理論的分解能の60%以上の分解能を得ることができる。

今線引面積56mm×128mmで1mmあたり600本の回折格子を使用した場合の理論的分解能を計算してみる。

理論的分解能Rは次式で与えられる。

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = mN$$

ここにmはスペクトルの次数、Nは線の総数である。

$m=1$, $N=600 \times 128=76,800$, $\lambda=3100\text{Å}$ とすると、

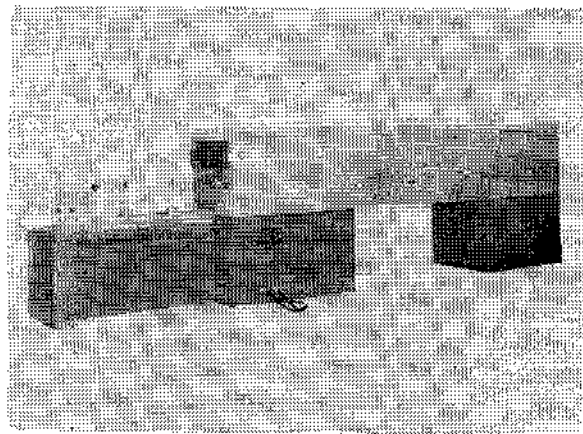
$$d\lambda = \frac{3100\text{Å}}{76,800} = 0.04\text{Å}$$

良い回折格子を使用すると、鉄の3100Åの線群を4本に分解し得る。すなわち、3099.97Åと3099.90Å(差0.07Å)を分解し得る。これは理論的分解能の60%にあたる。

第4図は島津製作所製のエバート型分光写真器の外観である。電磁シャッターがタイマーによつて操作される。波長範囲の選択がハンドルによつて容易にできるようになっている。回折格子の交換も簡単にできる。

3) わが国における使用状況

業外部において、5Å/mm以上の分散度をもつ高分散



第4図 エバート型回折格子分光写真器

度分光写真器の使用状況は第2表の通りである。

第2表 高分散度分光写真器使用数

製作所	分光写真器	数
島津	リトロ型 QL-170	140
A. R. L.	パーシェンルンゲ型 2.2m回折格子	1
Fuess	4プリズム分光写真器	5
JACO	エバート型3.4m回折格子	10
島津	エバート型3.4m回折格子	15

4. 直読式分光分析法(Quantometer)

直読式分光分析装置はわが国でも漸く実用時代に入り各所で使用されるようになった。

この装置は、もともと金属工業において現場の日常分析をもつとも迅速に、かつ正確におこなわんがために生れた装置であるが、その他の工業にも多くの応用面を持ち、石油工業関係にも用いられている。

金属工業においては、合金成分を迅速正確に分析することが不良品の防止、品質向上の点からきわめて重大なる課題である。

製鋼所やアルミニウム工場では金属が熔融してまだ炉中にある間にその成分を分析し、混合率を調節し、規格外の不良品を防止しなければならない。

これらの目的のためには通常、炉中の試料を採取してから5分おそくとも10分以内に成分の分析値を知る必要がある。

一方合金の成分組成は最近ますます複雑化しており、これ等の中には、ノジェラー鉄におけるマグネシウムステンレス鋼中の稀土類元素のごとく化学分析自体がかなり厄介な元素もあり、また鋼中微量の錫、砒素、極微量のテル、ボロンのごとくその存在が鋼の物理的機械的特性に著しい影響を及ぼすものであつても、微量なるが

故に分析誤差が大きく、正確なる化学分析には多大の労力を必要とするものもある。同じことはアルミニウムの電気伝導度に影響を及ぼす微量チタニウムの分析についてもいえるものである。

以上の目的のためには従来の湿式化学分析はほとんど無力で、このような課題にもつとも適切な解決をあたえるのは分光分析法である。分光分析法の第一の特長は検出感度の高いことで、元素によっては 0.1 p.p.m. ~ 0.01 p.p.m. におよび、また迅速という点では従来の写真式分光分析法では 1 試料に15分以上を要し、目的にあわないが、直読式分光分析装置を使用するならば、4分から5分で分析が完了する。

1) 直読式分光分析装置

分析すべき試料をアークまたはスパークによつて発光

させると、その光の中には試料の成分元素のスペクトルを含んでいる。この光を分光器にみちびき、スペクトルに分け、そのスペクトルの線強度を測定すれば、これは試料中の各元素の含有量と一定の関係がある。そこで含有量既知の標準試料を数種用いて目的とする元素のスペクトル線の強度と含有量との関係を示す検量線を作っておくと、以後同一条件で励起すれば未知試料の元素含有量はこの検量線から直ちに得られる。

実際の操作では、試料の放電面の形状、放電条件をできるだけ一定にし、かつ母体成分元素のスペクトル線の強度を測定して条件の変動を補償する“比強度法”を使用する。

現在各国で製作されている直読式の装置のうち主なものをあげれば第3表の通りである。

第3表 各国の直読式分光分析装置

製 作 社 名	国 別	商 品 名	分光器分散度 A/mm	指 示 方 式
A. R. L.	米 国	カントメーター	6.9	記 録 計
		カントバック	6.9	
Baird Atomic	米 国	ダイレクトリーダー	2.8	タイムインジケータ
		スペクトロメット		タイムインジケータ
Optica	伊 太 利	V I C真空分光器	8.3	E. I. T.
島 津	日 本	カントレコーダー	5.5, 3.8	記 録 計
		真 空 分 光 器	8.3	記 録 計
Hilger & Watt	英 国	ポリクロメーター	6.0	タイプライター
		螢石真空ポリクロメーター	6.0(at 1775A°)	マイクロアンメーター
Radiocinema	仏 国	水晶プリズム分光器		記 録 計
Jairell Ash	米 国	アトムカウンター	5.4	時計式ダイヤ

米国では1946年 A. R. L. の M. F. Hasler 等によつてカントメーターが発表され、⁸⁾ ⁹⁾その後改良を重ねて1949年 Production Control Quantometer が完成された。この型は現在もつともよく活用されている。分光器は 1.5m の凹面回折格子分光器で分散度は 6.9A/mm であり、受光部は30組まで取付可能で複雑なスペクトルを示す元素の分析も可能である。測光部は独立した Recording Console 内に収められ、分析元素のスペクトル線強度が原子管式記録計に指示される。

Baird の装置は 3 m の凹面回折格子分光器の 2 次スペクトルを利用している。分散度が大きいために、受光部の数が、最高12個程度に限定される。最近自動温度補償機構をもつたスペクトロメットが売出された。

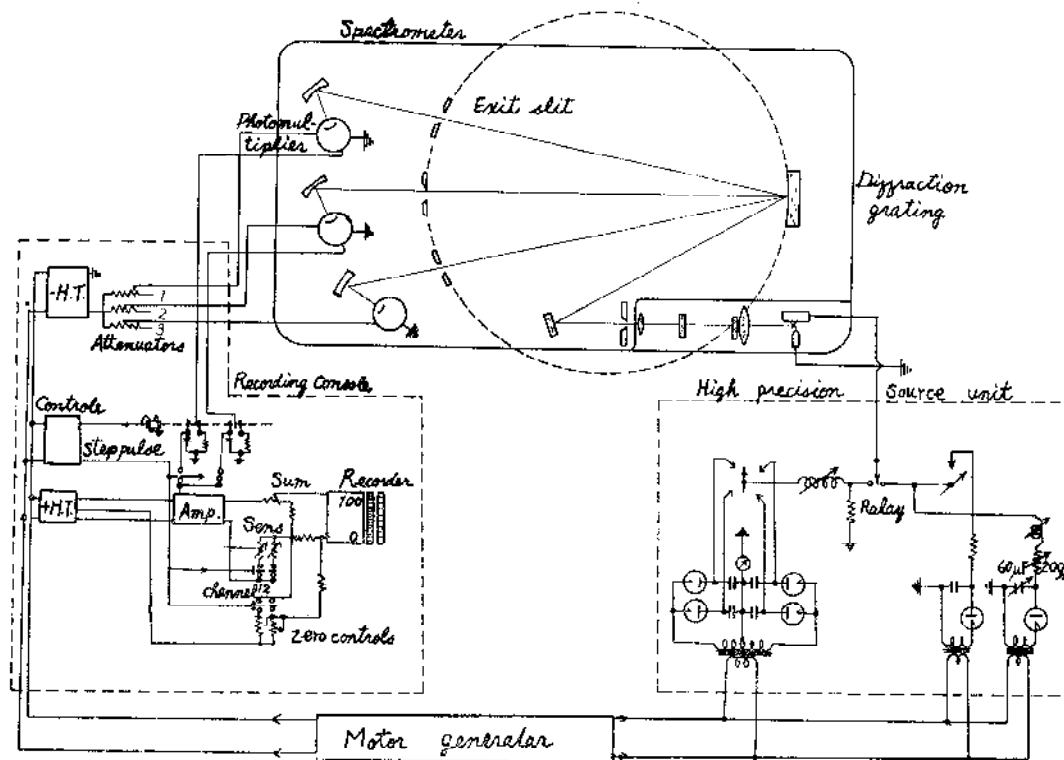
英国では Hilger 社でプリズム分光器に直読式アタッ

チメントをつけたものや、3 m の凹面回折格子を用いたポリクロメーターが製作されている。

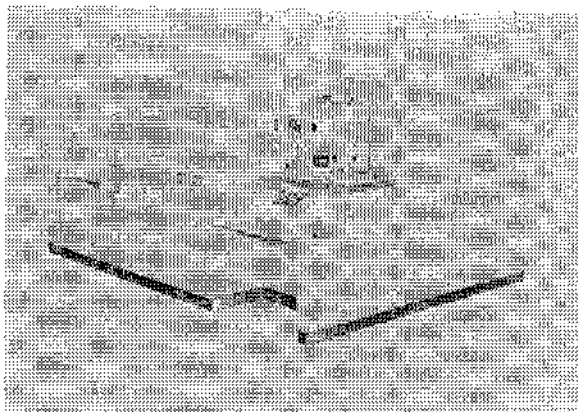
伊太利の Optica 社でも 2 m および 4 m の回折格子分光器による装置が製作されている。

わが国では昭和26年以来島津製作所でこの装置が開発され、すでに今日では生産工場の現場で24時間の連続運転に使用されている。

この装置は、分光器、発光装置、測光部の3部分よりなり、分光器としては1.5m の凹面回折格を使用するものと、2.2m の凹面回折格子を使用するものがある。¹⁰⁾ 第5図にその原理図、第6図に分光器の外観を示す30個以内の受光セットを備えることができる。回折格子分光器でそれぞれの元素のスペクトルに分れた光は射出スリットで検出され、光電子増倍管によつて光の強度が



第5図 カントレコーダー原理図



第6図 カントレコーダー用回折格子分光器 (2.2m)

測定される。光電流は蓄電器に充電され充電電圧が振動容量型電位計増幅器で増幅記録される。これらの回路はすべて測光部の内部に収められている。同一元素でも含有量の範囲がひろく1個のチャンネルでは分析不能の場合は数個のチャンネルを使用する。したがって分析の対象が多岐にわたるにつれて元素の数とチャンネルが増加し、測光部も複雑長大となつてゆく。現在70チャンネルの測光部が製作されている。

各国の装置はそれぞれ特長があり、構造も可成り異なっているが、これらは次の諸点よりみてゆかねばならない。

a) 分光器の分散度、分解能、明るさが、分析の目的に適合しているかどうか。

軽合金、低合金鋼などでは 5 A/mm 以下の分散度で十分であるが、高合金鋼ではそれ以上の分散度のものが望ましい。ただし、分散度が大きいと装置が大型化し明るさが落ち利用できるスペクトル範囲にも限定されるので、適当な妥協がみいだされなければならない。

b) 測光部のチャンネルの構成が分析の目的に適合しているかどうか。

元素の含有量によつて使用するスペクトル線や発光条件が異なるので、これらを十分考慮してチャンネルの構成がなされねばならない。

c) 迅速分析に適するよう装置の運転、保守が容易でなければならない。

この装置は徹頭徹尾現場向の工業計器であるから、測定者の疲労が少ないよう分析結果の記録されることが望ましい。また今日Hの発光装置では、分析試料の冶金学的履歴を打消すことはできぬからチャンネルを数個のグループに分けて使い分ける方がのぞましい。また電極支持台対極をはじめ必要付属品の一品一品に到るまで綿密な注意がゆきとどいておらねばならぬ。

以上要するに、

直読式分光分析の価値は「何元素分析できる。」とか「何A/mmの分散度である。」とかの問題でなく、みずからの分析課題にその装置が内容的に如何によくマッチするかという点にある。

2) わが国における使用状況

わが国では東京工業試験所，神奈川工業試験所，大阪工業奨励館に A. R. L. カントメーターがあつて外部よりの依頼分析に利用され，住友金属名古屋伸銅所，三菱重工業名古屋製作所，大同製鋼株式会社にも A. R. L. の P. C. Q. およびカントグラフが入っている。

国産の装置ではプリズム分光器を利用したカントリーダーが，阪大工学部，ロ本軽金属蒲原工場，住友金属製鋼所にあり，回折格子分光器を利用した大型のものは，阪大工学部，大阪工業試験所，日本特殊鋼株式会社，住友化学菊本製造所，久保田鉄工所，日本軽金属新潟工場，日本軽金属蒲原工場，ロ本冶金川崎製造所，日本金属安来工場，日立金属若松工場，東洋工業株式会社にあつて活躍している。

製鋼工場では電気炉と装置が気送管で連結され，炉中の材料は5分以内に分析される。¹¹⁾

Transport of Sample	10~30sec
Preparation of Sample	1 min
Analysis	2 min
Calculation	15 sec
Writing of report	15 sec
Transport of report	10~30sec
Total idle time	20 sec

Total time 4~5 min

この装置は従来軽合金，鉄鋼，鋳鉄等の分析に使われていたが現在潤滑油の分析に使われ始め，次第に非金属材料の分析に及びつつある。

5. 直読式遠紫外分光分析装置

鉄鋼中の炭素，硫黄，燐は最重要元素であるにもかかわらず，従来の分光分析法では定量が困難であつた。ただ燐のみは直読式分光分析法による定量が可能で，たとえば日本特殊鋼KKでは日常分析に利用されている。こ

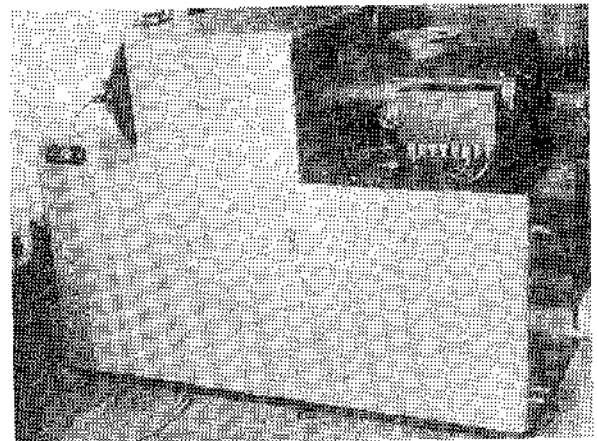
の3元素の分析が困難なのは，分析に適したスペクトル線が2000Å以下の遠紫外部にあるためである。このため分光器の内部を真空にして，空気中の酸素によつて，2000Å以下の短波長のスペクトル線が吸収されるのを防ぐ試みがなされた。また試料の発光はアルゴン気流中で行われる。

また真空分光器の窓には2000Å以下の波長をよく透過せしめる螢石が使用され，検出器には特に高感度の光電子増倍管が用いられる。

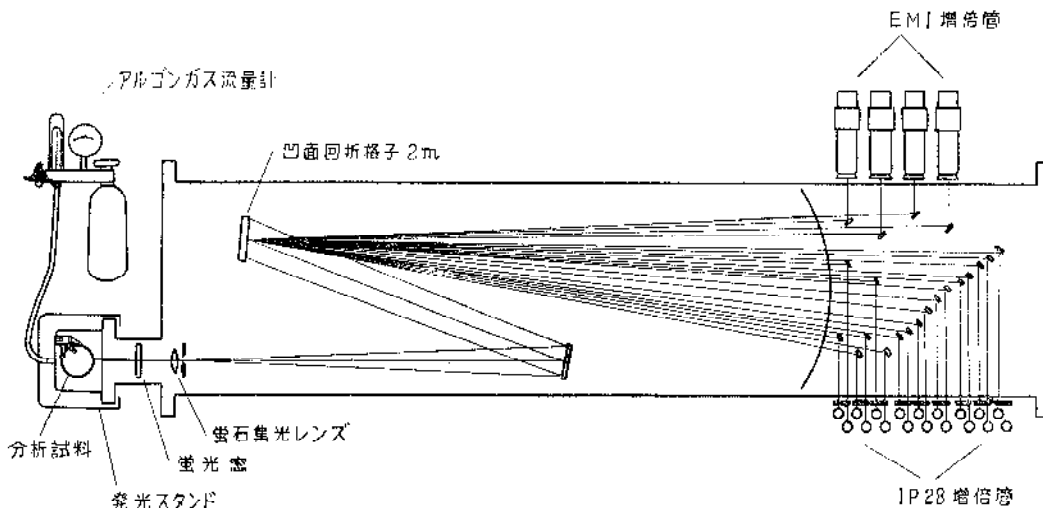
この装置は現在，米国の A. R. L.，英国の Hilger，イタリーの Optica，わが国の島津製作所で製作されている。

島津製作所で製作されているものは，曲率半径1mの回折格子を用いたものGV-100型と，2mの回折格子を用いたものGV-200型とがある。ともに回折格子は1200本/mm，1700 AB/azeで利用波長域は1600Å~3450Åである。分散度は1mのものでは8.3Å/mm，2mのものでは4.1Å/mmである。

第7図にGV-100型の外観，第8図にGV-200型の原理を示す。Arc-Spark Standは密閉式で，試料と対



第7図 真空型カントレコーダーGV-100型



第8図 真空型カントレコーダーGV-200型分光器原理図

生産と技術

極（普通は銀）との間にアルゴン気流中で放電が行われる。この時出た光は、螢石の窓を通して真空分光器の内部に入り、螢石の集光レンズを通り、入口スリットへ向う。光学系は **Pashen-Runge** 型の変形したもので、入口スリットより入った光は平面鏡で方向を変えて回折格子にあたる。回折格子によって分散せしめられた光は、数個の出口スリットを通り、シリンドリカルミラーによつてほぼ直角方向に出げられ、螢石または水晶の窓を通して分光器外に出る。これが検知器によつて受けられる。検知器としては 2000 Å 以下の短波長に対しては **E. M. I.** の end on type の光電子増倍管、2000 Å 以上は **R. C. A.** の 1 P28 が用いられる。集光レンズよりシリンドリカルミラーに至るまでの全光学系は、一つの基台上に取りつけられているので、振動、歪み等によつて生じる機械的な誤差を除くことができる。光学系全体は鋼管中にそのまますっぽり入り、真空にした場合の歪みの影響が避けられている。

鉄鋼用の直読式真空分光器において分析に使用されるスペクトル線は第4表に示される。GV-100型では C, P, S を含めて9元素、GV-200型では15元素が分析される。分析に要する時間は非常に短かく、上記の十数元素が同時に2分以内で定量される。

一例としてGV-100型を用いて鉄鋼中のCの分析を行つた結果を次に示す。第9図はCの低含有量の時の検量線、第10図は高含有量の時の検量線を示す。第5表は分

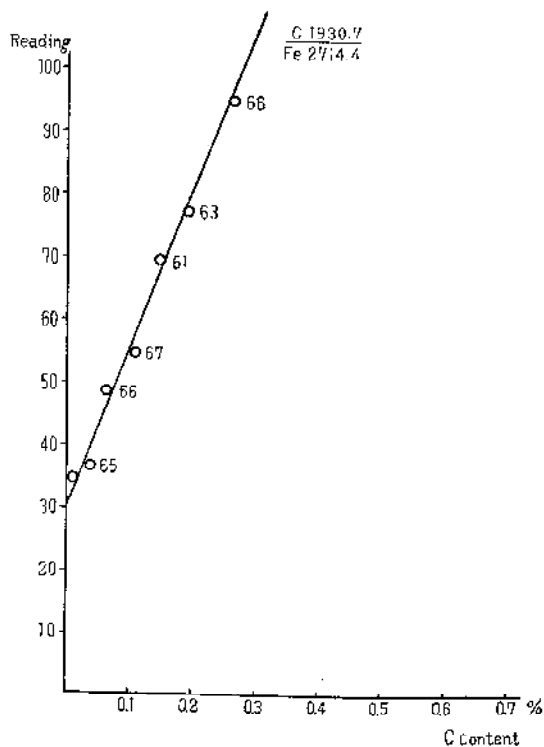
第4表 真空分光器によつて分析される元素とスペクトル線波長

GV-100 型		GV-200 型	
元 素	使用波長(Å)	元 素	使用波長(Å)
Fe	2714.4(標準)		左表の元素全部に加えて
C	1930.9	Ni	2253.9
P	1774.9	Cr	2862.6
S	1807.4	Sn	3175.0
Si	2516.1	Ti	3242.3
Mn	2933.1	V	3110.7
Ni	2316.1	Cb	3195.0
Cr	2677.2	W	2397.3
Cu	3274.0	Ta	3311.2
Mo	2816.1		

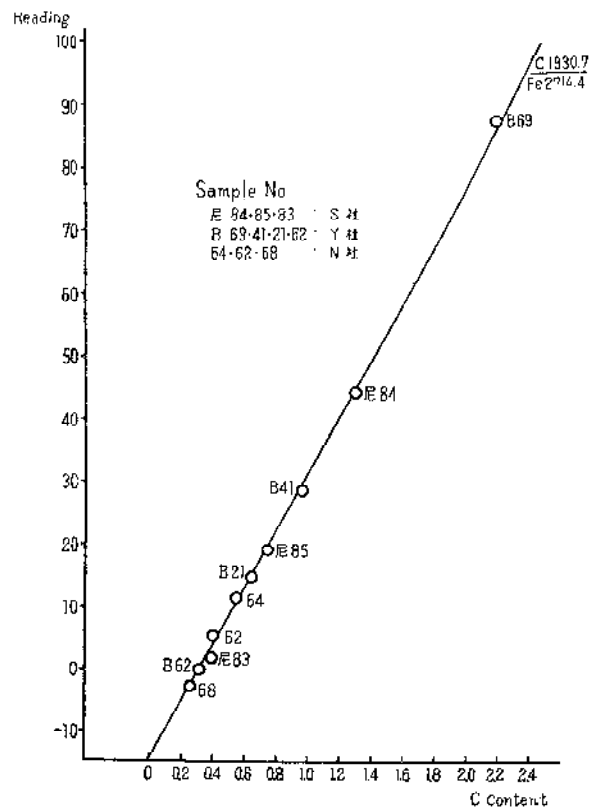
析の精度を示す。P, Sの分析値も良好な結果が得られている。

6. 発 光 法

発光定量分析にまいて、誤差の大半は発光方法から入つて来ることは、従来の研究によつて明らかにされてい



第9図 鉄鋼中微量炭素の検量線(0.02~0.26%)



第10図 鉄鋼中高含有量線(0.2~2.2%)

第5表 真空カントレコーダーによるCの分析値

化学分析値	GV-100分 析値	化学分析値	GV-100分 析値
0.02	0.018	0.40	0.430
	0.022		0.435
	0.018		0.428
	0.018		0.428
	0.017		0.428
0.037	0.036	0.95	0.940
	0.034		0.920
	0.040		0.924
	0.036		0.916
0.07	0.069	2.18	2,218
	0.061		2,214
	0.065		2,215
	0.060		2,220
0.22	0.221		
	0.223		
	0.218		
	0.225		
	0.223		

る。そこで分析精度を向上させるために、発光装置と放電せしめる試料のサンプリング技術とが進歩して来た。

1) 発光装置

従来使用されていたフォイスナー式火花と断続弧光との組合せから一歩進んで、一層強力な発光装置として、A. R. L. の High Precision Source, J.A. Co. の Varisource, 島津の高性能発光装置などが用いられる。微量の分析には、直流弧光においても 30A 程度の強電流が使用される。分光分析の精度は、試料の発光条件によって大きく左右されるが、分析試料は多種多様であり、分析される元素の量も、微量から高含有量にわたるのでこれに応じるため、最近の発光装置はバライティに富んだ放電条件が得られるようになってきている。

第5図には島津高性能発光装置の回路図が示されている。左側は高圧火花回路、右側はマルチソース回路であつて、中央の切換スイッチによつて、いずれかに切換えができる。高圧直流火花は、uni-directional sparkで、放電に極性があるため、炭素対極を使用するのに便利であり、かつ同期間隙の位置のズレによる誤差も入らない。得られる火花はやや arclike な特性をもつた sparkであつて、一般金属の分析には最高の精度を与える。マルチソースは回路常数 L, C, R の値を適当に変えることによつて、放電の特性を arclike より sparklike に階段的に幾通りにも変えられる。したがつて目的に応じた放電条件が選ばれるが、特に arclike の強力な放電は微量元素の分析に適し、良好な再現性を与える。

J. A. Co. の Varisource は高圧 A. C. スパーク、高圧 A. C. アーク、D. C. アーク、低圧 A. C. アーク unidirectional D. C. アークが選び変えられるようにな

っている。この他 Hilger の B. N. F. 装置や、電子管制御式の断続弧光装置も作られている。

しかし如何なる発光装置でも、試料の偏析や冶金履歴による誤差を除去することはできない。そこで偏析のない試料の採取法が工夫され、また標準試料と分析試料との採取状態を同一にすることが必要である。

2) サンプリング技術

分析分野を開拓するために、さまざまなサンプリング技術が発達して来た。

a) 粉末：アルミナ、ポーキサイト、セラミックなどの分析には、いわゆるブリケットングプレスを用い、 LiCO_3 などのバッファーと共に加圧成型して試料とする方法がとられる。

b) 液体：特に油の分析には回転ディスク法が適している。筆者らが昭和32年度運輸省試験研究費を受けて実施した“ディーゼルに車輛予防整備用スペクトル分析器の研究”¹³⁾もこの方法によつて成功した。米国ではこの方法の外に回転プラットフォーム法も盛んに用いられている。

c) 気体：気体の分析として目新しいのは、鉄中酸素の発光分析で、この際はアルゴン中で発光せしめられる。この方法はソ速でも行われており、わが国でも試みられ始めた。この方法で Fassel らは1957年にチタンおよびチタン合金中の酸素を O7771 A/A789/A を用いて定量し、さらに1958年には鋼中の酸素および窒素、チタン中の酸素および水素を定量している。¹⁴⁾

7. 結 言

最近の発光分光分析法の進歩は Instrumentation の面からみてまことに目覚ましいものがある。まず回折格子製作技術の発達によつて、性能のよい格子が量産され回折格子分光器が広く普及し始めた。

つぎに直続式の分析装置も急速に普及し、分析の超迅速化が進んで来た。最近真空分光器によつて、金属中の C, P, S の直読分析が行われるようになった。

気体の分析も可能になり、金属中の酸素、水素、窒素の分析にも、きわめて大きい期待がかけられる。

なお分光分析の最近の動向をより詳細に知らべられる方のために文献^{15), 16), 17)}をおすすめる。

参 考 文 献

- 1) 中井, 中島: 分析化学 **6**, 110 (1957)
- 2) N. E. Gordon and R.M. Jacobs: Anal. Chem. **25**, 1605 (1953)
- 3) 森田: 希元素研究会 昭和31年度秋季研究発表 (1956)
- 4) Y. URANO: Science of Light, **6**, 49 (1957)

(以下46頁へ続く)

(39頁より続く)

- 5) H. Ebert : Wiede manns Ann. **38**, 489(1889)
- 6) M. Czerny and A. F. Turner : Z. Dhysik, **61**, 792 (1930)
- 7) W. G. Fastie : J. Opt. Soc. Am., **42**, 641 (

1952)

- 8) M. F. Hasler : & H. W. Dietert : J. Opt. Soc. Am., **34**, 751 (1944)
- 9) M. F. Hasler : R. W. Lindhurst & J. W. Kemp: J. Opt. Soc. Am. **38**, 7891 (1948)
- 10) 遠山, 今井, 山本 : 分光研究 **7**, 15 (1958)
- 11) 石原, 安藤, 森脇, 渋谷 : 日本鉄工協会第55回講演大会人要 p. 249
- 12) Iron and Steel March (1958)
- 13) 金沢, 橋, 山口, 遠山 : 分光研究 **7**, 32 (1958)
- 14) V. A. Fassel, W. A. Gordon and R. J. Jasinski : Second United Nations International Conference on the Deaceful Uses of Atomic Energy A/CONF 15/D/917 U. S. A. June (1958)
- 15) B. F. Scribner : Anal. Chem. **30**, 596 (1958)
- 16) 飯島 : 分光分析 (丸善発行増訂版) p. 299
- 17) 鎌田 : 化学の領域 **12**, 19 (1958)