

国産の発光分析用分光器の現状

鳥津製作所科学器械工場* 遠山健次郎

1. 緒言

本誌1961年6月号に橘芳実氏により「国産分光器の現状」が紹介されてからすでに14年が経過した。

この間に国産分光器はめざましい発展をとげたが、これは機器分析の武器としての分光器が迅速性、経済性の点ですぐれているため、各種の装置がつきつきと考案、製作され、その時期があだかもわか国経済の躍進拡大の期と一致したことによる。

光電測光技術の進歩とともに発光分析用分光器、赤外および可視紫外部の吸収スペクトル分析用分光器、さらにはラマン分光器などがそれぞれ高度の発展をとげ、多種多様の装置と広範な応用面が開拓されているので、それらの概観をのべることは限られた紙枚では到底不可能である。従って本文では発光分析用分光器に限って進歩の現状を紹介することにしよう。

今日国内で活用されている発光分析用分光器の数は約800台と推定され、これらの内訳を産業別に示せば表1.の通りである。さらに国内で製造されている発光分析用分光器の種類は表2.に示すように20種類以上におよんでいるが、これらを概観すれば最近の特長としてはつぎの

3点があげられる。

1. 回折格子を用いた高分散分光写真器による分光分析
2. 電子機器の大規模な利用によって完全に自動化された直読式分光分析装置による管理分析
3. 研究用分光器…物性研究, プラズマ観測, レーザ研究など

2. 回折格子分光写真器

分光器といえば中形水晶分光写真器、大形水晶分光写真器が戦後いちやく普及し、今日でも全産業分野で活用されていることは周知の通りである。

これらの分光器で分光分析をおこなうとき、分析に必要な各元素のスペクトル線はおおむね紫外域にあらわれるため、分光器の光学系を構成する素材としては紫外線を透過するごく良質の天然水晶が使用されている。

この分光器用水晶はきわめて均質で双晶などのないものが必要であるが、このように良質のものは世界的に潤欠しつつあった。一方ドイツおよび米国において熔融石英製造技術が進歩し、とくにドイツのヘラウス社のものは紫外部における透明度はもちろんその均質性においても米国製に勝るため、分光器用として天然水晶に代って

表 1 発光分析用分光器の国内使用状況

| 分光器の種類 | 使用先 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----|------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|-----|----|------|----|----|----|----|--|
| | 鉄鋼 | 非鉄金属 | 機械 | 造船 | 電車 | 自動車 | 航空機 | 精密機 | 電気機 | ガス機 | 石油 | 石炭 | 繊維 | 化学 | 食料 | 鉱山 | その他 | 官庁 | 高等学校 | 大学 | 警察 | 消防 | 輸送 | |
| メタロスコープ | 7 | 1 | 3 | 2 | 1 | 4 | | | | 1 | | 2 | | | | | | 3 | 6 | 4 | | 10 | | |
| 中形水晶分光写真器 | 9 | 20 | 6 | 23 | 2 | 3 | 3 | 9 | 9 | 5 | 7 | 25 | 1 | 3 | 3 | 65 | 3 | 85 | 43 | 13 | | | | |
| 大形水晶分光写真器 | 35 | 17 | 6 | 26 | 7 | 8 | | 3 | 2 | 4 | 2 | 11 | | 7 | 2 | 30 | 2 | 24 | | 24 | | | | |
| 小形回折格子分光写真器 | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | 3 | | 19 | | 2 | | |
| 大形回折格子分光写真器 | 8 | 4 | 2 | 10 | | | | | | | | 2 | 2 | 3 | 1 | 1 | | 14 | | 7 | | 2 | | |
| カントレコーダ・カントバック, カントレット | 58 | 15 | | | | 9 | | | | | | | | | | | | 7 | | 2 | | | | |

昭和40年1月現在

* 京都市中京区西ノ京桑原18

表2 発光分光分析装置一覧表

| 種類 | 名称 | 分光素子 | マウンティング | 焦点距離 mm | 波長範囲 Å | 分散度 | チャンネル | 備考 |
|-----------|---------------------|-------------------------------|--------------|------------|-----------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 眼視分光器 | メタロスコープ IS-30形 | 60°ガラスプリズム 2個 | | 284 | 4 000~8 000 | 1.6 Å/mm (4861 Åにて) | | カメラ(特注)をつければ写真撮影可能 |
| 分光写真器 | 水晶分光写真器 QF-60形 | 60°水晶プリズム | | 580 | 2 000~8 000 | 2 000~8 000Å 214 mm | | |
| | 水晶分光写真器 QL-170形 | 30°水晶プリズム | リトロ | 1 700 | 2 000~8 000 | 2 000~8 000Å 670 mm | | |
| | 平面回折格子分光写真器 GE-100形 | 平面回折格子 600本/mm | エバート | 1 000 | 2 000~ | 16 Å/mm (600本/mm) | | |
| | 平面回折格子分光写真器 GE-340形 | 平面回折格子 600本/mm (5000Åブレース) | エバート | 3 400 | 2 000~ | 5 Å/mm (600本/mm) | | |
| | 分光器 F-4形 | 平面回折分子 1200本/mm | | 200 | 2 000~6 000 | 42Å/mm (1 200本/mm) | | |
| 光電式分光器 | 平面回折格子分光器 GE-100S形 | 平面回折格子 1 200本/mm または600本/mm | エバート | 1 000 | 2 000~ | 16 Å/mm (600本/mm) | 可動スリット 1 | 写真兼用 |
| | 平面回折格子分光器 GE-100M形 | 平面回折格子 1 200本/mm または600本/mm | エバート | 1 000 | 2 000~ | 16 Å/mm (600本/mm) | 可動スリット 2 | 写真兼用 |
| | 平面回折格子分光器 GED-340形 | 平面回折格子 1 200本/mm | エバート | 3 400 | 2 000~ | 2.5 Å/mm (1 200本/mm) | 特殊スリット 2 | 写真兼用 |
| | 平面回折格子分光器 GET-340形 | 平面回折格子 1 200本/mm | エバート | 3 400 | 2 000~ | 2.5 Å/mm (1 200本/mm) | 可動スリット 3 | 写真兼用 |
| | 平面回折格子分光器 GEM-340形 | 平面回折格子 1 200本/mm | エバート | 3 400 | 2 000~ | 2.5 Å/mm (1 200本/mm) | 可動スリット 2 固定スリット 22 | 写真兼用 |
| 真空分光器 | 真空紫外分光写真器 VGG-100形 | おう面回折格子 1 200本/mm | パーシェン ルンゲ | 1 000 | 1 200~3 400 | 8 Å/mm (1 200本/mm) | | |
| | 真空紫外分光器 EGV-100形 | おう面回折格子 1 200本/mm | イーグル | 1 000 | 1 200~4 000 | 8 Å/mm (1 200本/mm) | 可動スリット 3 | |
| | 真空紫外分光器 EGV-200形 | おう面回折格子 1 200本/mm | イーグル | 2 000 | 1 200~3 000 | 4 Å/mm (1 200本/mm) | 可動スリット 3 | |
| | 真空紫外分光器 PGV-300形 | おう面回折格子 1 200本/mm | パーシェン ルンゲ | 3 000 | 1 200~3 000 | 2.7 Å/mm (1 200本/mm) | 可動スリット 3 | 写真兼用 |
| | 真空紫外分光器 SM-100形 | おう面回折格子 600本/mm | セヤ | 1 000 | 500~4 000 | 16 Å/mm (600本/mm) | 可動スリット 1 | |
| | 斜入射形分光器 SX-100形 | おう面回折格子 600本/mm | 斜入射 | 1 000 | 軟X線領域 ~1 300 | | 可動スリット 1 | |
| | 斜入射形分光器 GZ-100形 | おう面回折格子 600本/mm | 斜入射 | 1 000 | 軟X線領域 ~2 600 | | 可動スリット 2 | 写真兼用 |
| | 真空紫外分光光度計 SGV-100形 | おう面回折格子 600本/mm | セヤ | 1 000 | 600~4 000 | 16 Å/mm (600本/mm) | | ダブルビームモノクロメータ 吸収、反射測定用 |
| 直読式分光分析装置 | カントレット GQ-75形 | おう面回折格子 2 400本/mm | パーシェン ルンゲ | 750 | 1 900~4 300 | 5.5 Å/mm (2 400本/mm) | 固定スリット | |
| | カントレコーダ GQ-220形 | おう面回折格子 1 200本/mm | パーシェン ルンゲ | 2 200 | 2 000~5 200 | 3.8 Å/mm (1 200本/mm) | 固定スリット | |
| | 真空形カントレコーダ GV-200形 | おう面回折格子 1 200本/mm | パーシェン ルンゲ | 2 000 | 1 700~3 400 | 4.1 Å/mm (1 200本/mm) | 固定スリット | |

使用されるようになった。

しかし均質なる大塊を得ることの困難さは、体積の増加に比例して急激にまし、一辺9 cm 大のプリズム素材ともなればその選別と研磨にはプリズム干渉計による均質試験と高熟練レンズ研磨工による局部修正の併用というきわめて高度の製造技術が必要となってくる。

このようにプリズム分光器が相当の製造経験の上になって始めて製造可能であるに対し、回折格子を分散系として使用すれば比較的容易に分光器をすることができる。

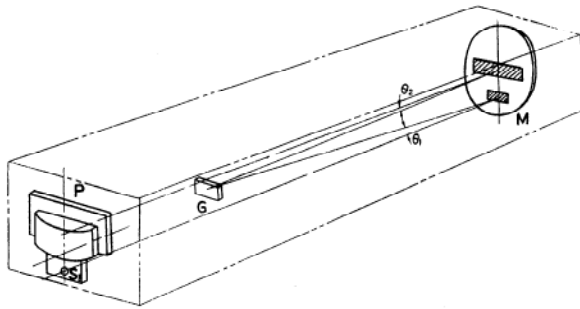
回折格子製造の歴史は古く、1821年フラウンホーヘルがすでに試みているが、高性能の回折格子はジョンスホプキンス大学のローランド教授によって始めて完成され、現在米国、ソ聯など数箇所では製造されているが、なかでも米国ボッシュロム社のものは性能がすぐれ種類も650種以上のものが全世界に供給されている。

ボッシュロム社はまた1箇の回折格子を母形として、レプリカ法により多数の複製回折格子を製造する技術も持っているので、市販品はすべて複製があてられ、格子

線引装置(ルーリングエンジンと呼ばれる。)はつきつきと新種の回折格子を作ることができる。

これらの回折格子を用いた分光器の形式には凹面回折格子を用いるもの、平面回折格子を用いるものなど色々あるが²⁾、分光写真器としては1889年エバートの提唱した³⁾方式を変形したものがもっともすぐれている。

島津製作所で製造している大形回折格子分光写真器G



S: スリット M: 主鏡 G: 平面回折格子
P: 乾板

図1 島津平面回折格子分光写真器光学系

E-340 形はやはり変形エバート形の一つで図1のような光学配置であるが、光学系の収差計算によれば、主鏡にコリメータミラーとして入る光線のなす角 θ_1 および主鏡にカメラミラーとして入る光線のなす角 θ_2 の何れも小さい程非点収差が少く、かつ θ_1 より θ_2 の方が収差に大きくひびくことが判ったので光学系の配置に工夫して、焦点面では20吋の乾板面の全域にわたって尖鋭なスペクトルが得られるよう設計されている。

その主要性能は表1に示されている通りであるが、主鏡は熱膨張係数の小さいパイレックス系統のガラスで作られる。直径50 cmのこのガラスの大塊が均質に鑄造され完全に熱処理されたのち高精度の球面に研磨されるが、径50 cmともなれば研磨には高度の技術が必要である。

この変形エバート形が分析用分光器としてとくにすぐれているのは 1) 非点収差の少ないスペクトルが得られるので分光分析に必要なハルトマン隔板、階段フィルタの使用が可能であり、かつ光源の像を局部的に分光してしらべることができること 2) 焦点面がほとんど平面で乾板を使用できること 3) 主鏡と乾板の位置は固定されており、回折格子を回転するだけで任意の波長範囲のスペクトルが得られることである。

回折格子は溝数600本/mmのものを使用すれば分散度は1次スペクトルで $5 \text{ \AA}/\text{mm}$ 、2次スペクトルで $2.5 \text{ \AA}/\text{mm}$ 、3次スペクトルで $1.7 \text{ \AA}/\text{mm}$ となる。

また1200本/mmの溝数の回折格子を用いれば1次スペクトルで $2.5 \text{ \AA}/\text{mm}$ 、2次スペクトルで $1.2 \text{ \AA}/\text{mm}$ 、3次スペクトルで $0.8 \text{ \AA}/\text{mm}$ の分散が得られる。

周期率表の各元素で一般にどれ位の数のスペクトルが現われるかということ、Li, Be, C のような少ない元素で数十本から、W, U のように数の多い元素で 7,000~10,000本現われる。

従って U, W や pt の分析には分散度の大きな分光度が必要であり、またCのスペクトルは単純でも、その中に含まれるごく微量のBを決定するときには大きな分散器が望ましい。実際の金属材料では

- | | |
|---|------------------------------|
| (1) 非鉄金属とその合金 | 15~20 $\text{\AA}/\text{mm}$ |
| (2) 低合金鋼, 鑄鉄, ニッケル合金, スラッグ, 鉍石 | 10~15 $\text{\AA}/\text{mm}$ |
| (3) 工具鋼, ステンレス鋼, 耐熱鋼, 耐酸鋼などの Ni, Co, C ₂ , W を 多く含んだ材料 | 5~10 $\text{\AA}/\text{mm}$ |
| (4) U, Hf, Zr などの原子力材料, Si, Ge などの電子工業材料 | 2~5 $\text{\AA}/\text{mm}$ |
| (5) 同位元素の分析 | 2 $\text{\AA}/\text{mm}$ 以下 |

といった分散度が必要で、これらの数字以上に分散度がすぐれていなければいほど、よい結果が期待されるので、上述のエバート形分光写真器の分散度は十分な値であるわけである。

一般に連続したバックグラウンドの上に輝線スペクトルがある場合、連続スペクトルは分散度の2乗に反比例して強度が減じるが、輝線スペクトルは1乗に反比例して強度が減じるので微量元素の分析ほど高分散度の分光器が必要である。

上述の分光器によれば従来のプリズム分光器による検出下限を1桁ないし2桁下げることができるので、金属工業、鉍山、石油、食品、化学等の各産業分野で最新の研究に利用されているが、なかでも A. 電気材料とくに半導体関係の材料の分析に用いられ、高純度 Si や Ge 中の不純物の検出、B. 原子炉材料としての Zr, Hf, C などのなかの微量元素の分析、および原子燃料としての U₂₃₅ と U₂₃₈ の分離定量分析、C. 大気汚染の研究、都市の大気中に浮遊する微量害金属の分析、などは時代の脚光をあびたテーマとして花々しい実用化がおこなわれている、図2はこの分光写真器の外観である。

以上はすべて分光写真器としての利用であるが、これに光電測光装置を組み込んだ各種の装置が使用されている。

1) 可動受光器2筒を備えたもの

写真乾板面の前方で反射鏡によって上方にスペクトルが取り出されるが、楔形プリズム系の使用によって、極めて近接した2本のスペクトル線を同時に測光することができる。

この装置によって 0.1 \AA まで近接した同位元素の

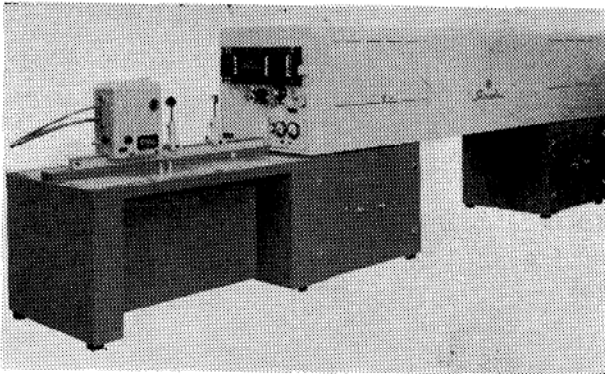


図2 島津平面回折格子分光写真器, GE-340形

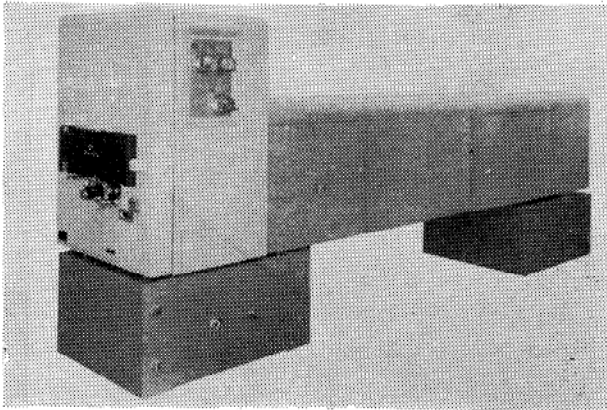


図3 島津平面回折格子分光器, GET-340形

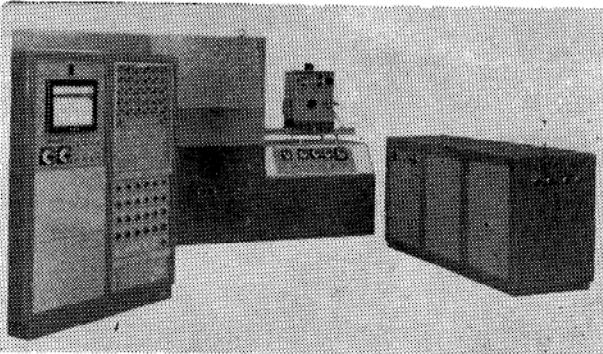


図4 島津平面回折格子分光器, GEM-340形および光電測光装置

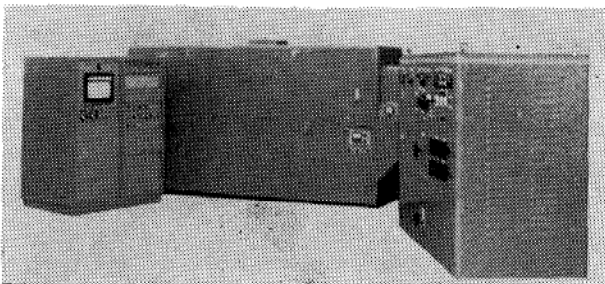


図5 島津真空型カントレコーダ, GV-200形

スペクトル線強度比の測定がおこなわれる。

2) 可動受光器3個を備えたもの。

図3に示すように写真乾板面の前方で、精密ねちによって移動される3箇の受光器があり、任意の3

元素のスペクトル線を光電測光することができる。

3) 固定受光器24個と可動受光器2箇を備えたもの
図4に示すように写真乾板面の前方で、エレベータ式に上下する反射鏡によって光路が曲げられ、24本までの特定のスペクトル線と、移動受光器による任意の2本のスペクトル線と合計26元素の光電測光が可能なるものである。

3. 直読式分光分析装置

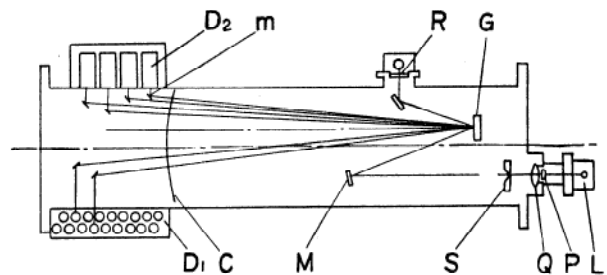
昭和25年以降大阪大学工学部吉永研究室の御指導により島津製作所で開発された直読式分光分析装置はその後の電気機器部品のレベル向上とともに順次測定方式に改善が加えられ、各種の装置が考案製造され、現在では100台におよぶ装置が製鉄、製鋼、軽合金、自動車などの工業分野で生産管理用として24時間連続稼働している。

とくに真空分光器によって空気中の酸素の吸収を避ける分光波長域を 1600\AA まで拡大して、 $C1931\text{\AA}$ 、 $P177\text{\AA}$ 、 $S1807\text{\AA}$ の測定を可能とした真空形カントレコーダはアルゴン気流中の放電現象の研究と相まって、鋼中C、P、Sを含む全含有元素の迅速分析を可能とし、製鉄、製鋼のプロセスでの成分管理用分析装置として必要欠くべからざるものとなっている。

図5に示すこの装置がはじめて製作されたのは昭和32年であるが、以後の研究によって装置の精度は相当に向上しているので、これらの点についてのべる。

真空分光器は 10^{-3}mmHg に排気された真空タンクの中に入口スリット、反射鏡、凹面回折格子、射出スリットが図6のように配置されており、光電子増倍管は分光器の外側におかれている。

回折格子は 1800\AA にブレースされているので極端紫外



- | | |
|------------|--------------|
| L:スパークスタンド | G:凹面回折格子 |
| P:保護板 | R:零次反射光 |
| Q:集光レンズ | C:焦点面 |
| S:スリット | m:反射鏡 |
| M:反射鏡 | D1:RCA光電子増倍管 |
| | D2:EMI光電子増倍管 |

図6 島津真空型カントレコーダ用分光器

部での効率がよく、逆に 4000\AA 附近のエネルギーは少いが、鉄鋼分析の場合すべての分析線を 3400\AA 以下に選ぶことができるので問題ない。

C, P, Sの波長のある $1700\sim 1900\text{\AA}$ 附近では石英の薄い層は十分光を透過するので、C, P, S分析用にはとくに外殻が薄い石英で作られたEMIの光電子増倍管を使用し、 2000\AA 以上の波長のスペクトルにはRCAの光電子増倍管IP28を使用する。

つぎに分析すべき試料を乗せるアルゴンスパークスタンドは、元来試料の放電間隙から分光器の入口窓までの空気を置換する目的で作られたものであるが、アルゴンガス中の放電は結果的にはこの装置のキーポイントになった。すなわち酸素や水蒸気のきわめて少い高純度アルゴン中の放電は試料の蒸発、励起を確実にし分析精度を飛躍的に向上せしめた。

現在使用されている試料間隙つまり分析試料と対極としての純銀の棒との間の放電間隙は 6mm であるが、放電に極性があるので放電間隙における各元素のスペクトルの強度分布は決して均一ではなく、スペクトル線対バックグラウンド比も部分によって異なり、かつスペクトル線の分光学的性質によっても異なる。

これらを考慮して 6mm の放電間隙のどの部分を分光器にみちびいて分析に利用するかが分析精度を向上するためには是非必要である。

このことは分光分析のスペースレゾルブ法ともいうべきであるが、一方放電中のスペクトル線は放電の1サイクル中の時間経過とともに強度とS/N比を変化するので、S/N比のもっともすぐれた瞬間のみをとり出して精度よく分析する方法も試みられており、これはタイムレゾルブ法と呼ばれている。

もちろんこれらの方法は真空分光器に限らず一般分光器による分析や解析にも利用されるべきものである。

光電子増倍管によって検出された光は測光回路に入り、スペクトル線の強度比を含有量の函数として表示する。

この函数カーブは検量線と呼ばれるが、これを磁気ドラムに記憶させ、強度比の信号によって直ちに含有量を計算し、タイプライタで印字する装置が自動含有量計算装置カンタック502形である。

図7に示すこの装置は検量線を2次曲線で近似している。この装置は真空形カントレコーダに接続され、転炉製鋼工場における炉前迅速分析にすでに国内5箇所で使用されている。

装置自身は発光分析の放電により生じる高周波妨害電波に対して強いよう、とくに設計された専用電子計算機であるので、含有量の表示のみならず分析値の良否判定、共存元素の補正、主成分含有量の補正、作表、データの

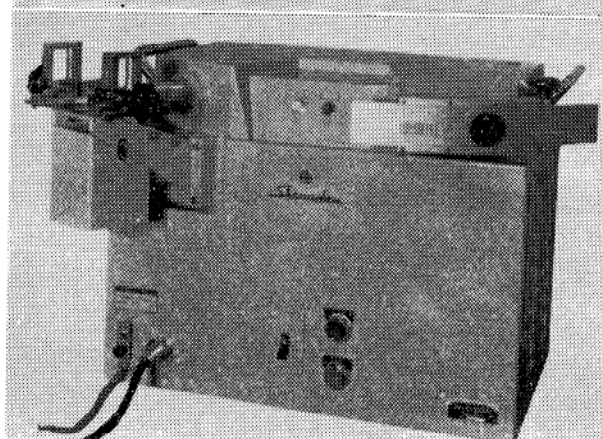
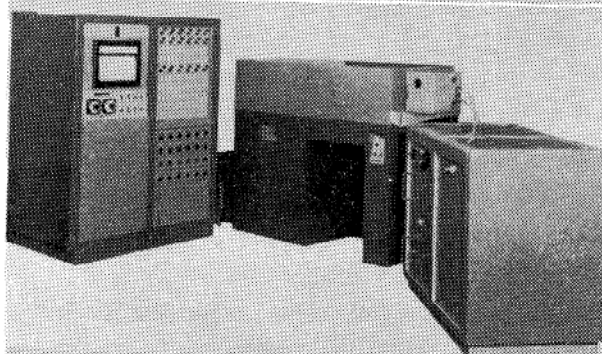
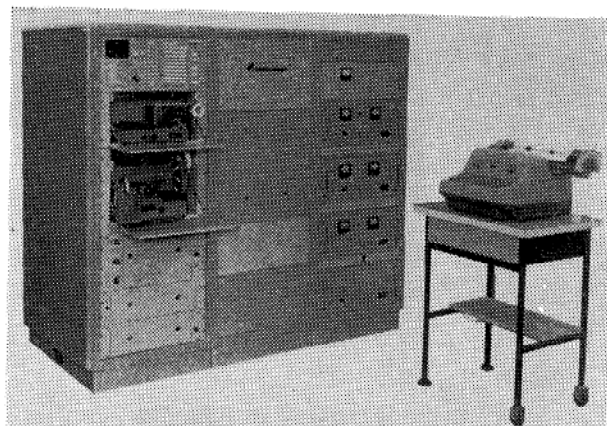


図7 島津カンタック502形

図8 島津カントレット, GQ-75形

図9 メタロスコープIS-30形

伝送などが自動的におこなわれ、さらに検量線の自動追尾という分光分析者にとっては画期的な機能をもたしめることが可能となっている。

真空形カントレコーダとカンタックとの組合せによって転炉のコンピュータコントロールに成功しているところもあり⁹⁾、これは分光器の利用としては現在もっとも進歩した分野というべきであろう。

さて回折格子として一般に使用されるのは 600本/mm または 1200本/mm のものがもっとも多いが、ルーリングエンジン技術の進歩によってこれよりも溝数の多いも

のが用いられるようになった。

図8に示す小形の直読式分光分析装置カントレットでは実に2400本/mmの溝数の凹面回折格子が使用されている。このように溝数の多い回折格子を使用すれば

- 1) 小形の分光器で大形なみの分散度、分解能がえられる。
- 2) 焦点距離を短くすることができるので、オプティカルスピードが早い。つまり分光器が明るい。
- 3) 小形の分光器であるため熱的に安定で、直読式装置としては検量線が安定している。
- 4) 光路が短く、空気中の酸素の吸収が少ないので極端紫外部のスペクトル線まで分析に使用できる。

などの利点があられ直読式としてはまさに画期的な装置とみられている。

カントレットの凹面回折格子は凹面曲率半径75 cmであるので、1200本/mmの溝数で凹面曲率半径1.5mの分光器と同じ分散度、分解能がえられ、オプティカルスピードはそれより4倍に向上する。

分光器の内部にSCRを利用した自動温度調節装置を内蔵しており、 $22^{\circ}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の空気を環流しているので、分光器の周囲温度が $15^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ まで変化しても分光器は安定に使用できる。このため直読式の装置につきものの恒温恒湿設備が不要となり、設備費の低減のみならず、日常の保守もきわめて容易となっている。

スペクトル線はこの分光器では 1850Å より 4300Å までが分析に利用され、鉄鋼中炭素の分析には $\text{C}1930.9\text{Å}$ 、がまた銅合金中燐の分析には $\text{P}1859.4\text{Å}$ が用いられいづれも0.01%まで定量される。

真空形カントレコーダおよびカントレットによる各種材料の元素分析範囲を列記すれば表3の通りであり、鉄鋼、鋳鉄、アルミニウム、銅、亜鉛、マグネシウムなどの金属工業における成分管理に主として使用されている。

つぎに直読式分光分析装置としてはもっとも簡単な眼視式の分析器であるメタロスコープについて附記せねばならない⁶⁾。

肉眼で可視部のスペクトルを観察し、元素の定性やごく大ざっぱの含有量判定をおこなう方法はヨーロッパで古くから盛んであるが、わが国では戦後上述の光電式直読分光分析装置がひろく普及し、眼視式の分光器はむしろ分光分析法が一般に理解された後に始めて普及し始めた観がある。

図9に示すメタロスコープはガラスプリズム分光器と簡単な交流弧光装置をコンパクトに組合わせたもので、観察用の接眼鏡により、元素目盛を合わせれば視野にはその元素の特定波長の附近のスペクトルがみられる。

いまたとえば鋼中モリブデンの分析の場合、視野は図

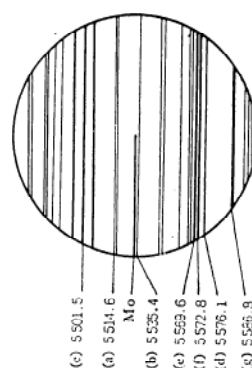


図10 メタロスコープの視野の一例
鉄鋼中Mo(5533.0Å)の附近

10のようにみえるが、特定の鉄の線の何れかが $\text{Mo } 5533\text{Å}$ の強度とひとしいときのモリブデンの含有量は図の数字のようであることが分っている。

従って未知の試料ではどの鉄の線が $\text{Mo } 5533\text{Å}$ と等しい明るさを見出せば半定量分析を行うことができる。

同様の原理で鋼中Mo, Cu, Cr, Ti, Mn, V, Niなどの現場分析、材質鑑別にはきわめて有効である。

4. 研究用分光器

発光用分光器は主として分光化学分析の器具として用いられているが、最近はいわゆる分析以外の研究目的にも盛んに用いられている。

それらの利用例のうちで主なものについて紹介すれば

- 1) プラズマ温度測定用
- 2) レーザー研究用
- 3) フラッシュホトリシス用
- 4) 黒体放射測定用
- 5) 物性研究用
- 6) 宇宙空間の放射測定用

などである。

まずプラズマの分光学的温度測定法としては⁷⁾⁸⁾

- (a) スペクトル線のドプラー効果による幅のひろがり測定する方法
- (b) 分子スペクトルや原子スペクトルのスペクトル線強度比から測定する方法
- (c) 発光気体を黒体放射とみなしてキルヒホッフの法則を利用して測定する方法

があり、その何れをとるかによって使用する分光器も異なってくるが、図11に示す小形回折格子分光器GE-100形が比較的多く用いられている。

このGE-100形分光器は平面回折格子を用いたエバート形配置の光学系で、格子を回転すればひろい範囲にわたって波長が変えられ、格子の回転はサインバーを利用

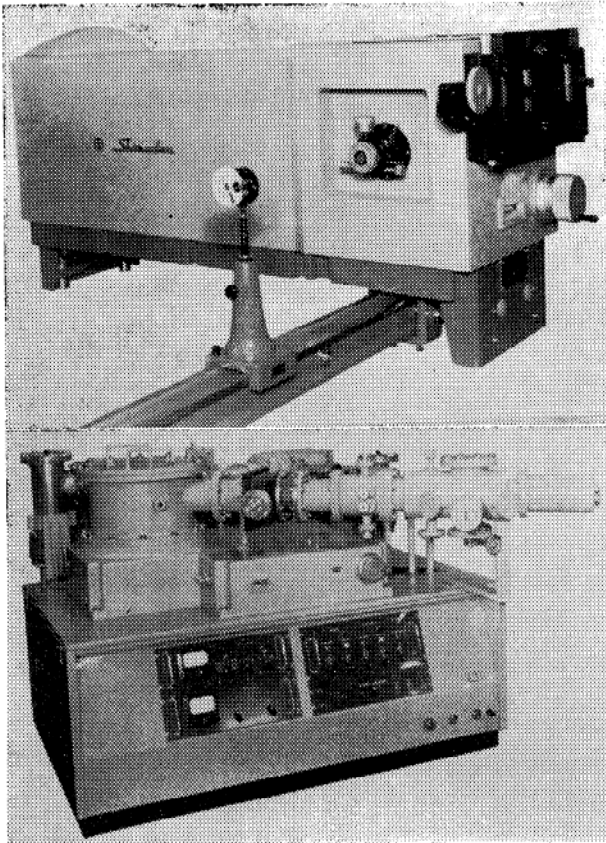


図11 島津平面回折格子分光器, GE-100形

図12 島津真空紫外分光光度計 SGV-100形

した機構を用いているので中心波長がダイヤル上で直読できる。

元来写真器として設計されているが、移動スリットを備えた可動受光器2箇よりなる光電附属装置を用いれば、2本のスペクトル線の強度比を光電測定するのに好適である。また最近はこの分光器にシートオプテクスを用いたドブラー幅光電測光装置を組合せて測定が試みられている。

一方ドブラー幅の測定には分散の大きな分光器が必要で、既述の大形回折格子分光写真器GE-340形にFナンバー4という非常に明るい分光器を組合わせたり、あるいはファブリーペロー干渉計を組合わせたりして用いられることもある。

レーザー研究用やフラッシュホトリシス用⁹⁾、黒体輻射測定用としてもGE-100形分光器は手頃で使い易くすでに数台利用されているが、今後ますます増加する傾向にある。

物性研究用としては真空紫外域の反射、吸収を測定するため真空紫外分光器が用いられ、表2のごとく各種のものが製作されているが、代表的なものとして1mの凹面回折格子の瀬谷マウンティングによる真空紫外分光器SGV-100形を図12に示す。

宇宙空間の輻射研究用として米国、ソ聯ではスペースロケットの先端に分光器を積んで打上げていることは周知の通りで、わが国でもこの方面の研究はすでにおこなわれている。

この目的の分光器としては紫外部から真空紫外域にかけて波長をカバーするものが必要であり、焦点距離30乃至50cmの直入射の真空分光器が用いられることが多い。

プラズマの温度測定においても高温になればなるほど励起電圧の高いスペクトルが真空紫外域に現れるので、真空紫外域における強度比測定が是非とも必要となってくる。

以上の各研究分野から近年真空紫外分光器の需要が非常に高まり、分光器製造技術も急速に進歩しつつある。

さらに分光器として凹面回折格子の斜入射の光学系を用いれば、表2に示すように例えばSX-100形分光器を用いて1300Å以下軟X線領域の測定も可能である。

すでにX線分光器としては鉛ステアレットの分光結晶を分散系として波長67Åのボロンの検出の可能性が報せられている¹⁰⁾。

真空紫外域における検出器の研究が今一步すすめば、軟X線領域と分光学の真空紫外域とが完全に接続する日も目前に迫っているといえよう。

5. 結 言

発光分析用分光器の製造には長い経験と設備が必要であるため、この方面の研究は主としてメーカーによっておこなわれるのが常である。

それで国産の発光分析用分光器の現状を理解するために外国の分光器メーカーの情況をつけ加えることにする。

戦前よりの著名なメーカーとしてはツァイス(独)、ヒルガー(英)、ポッシュロム(米)があったが、第二次大戦後ツァイスの技術は東西に分割され、東独のツァイス・イエナでは戦後ずい分おくれで中形水晶分光写真器Qu-24形の製造を復活し、昨年頃より中形の回折格子分光写真器を作り始めた程度で分光器の面では積局的発展はみられない。

同じくドイツのフース社は溶融石英プリズム4個よりなる分解能の高い分光写真器を製作し、ドイツ光学器械の気骨をみせているが、ツァイス同様に純光学器械の領域にとどまり光電測光技術を取り入れない点と、回折格子を積局的に用いない点で、今日の発光分析機器の総合的進歩から一步おくれしている感がある。

一方分光器の世界的老舗として有名な英国のアダム・ヒルガー社は戦後ヒルガー・ワット社と改名し、大幅にエレクトロニクス技術を取り入れ分光写真器、直読分析

装置の両面で多種の装置を製造し主としてヨーロッパ方面に供給している。

直読分析については米国のARL社、ベヤード社および島津製作所よりおくれで出発したが英国内で良好な回折格子が生産されないため、あくまでプリズム分光器を主体とした装置を作り、回折格子分光器は数が少ない。

これに対してイタリアのオブチカ社はツアイスの技師のひとりが戦後ミラノで作った会社で、米国ボッシュロム社の回折格子を大幅に利用して、写真、光電両種の装置を作っているがもっぱら工業用のものに限られる。

米国の老舗ボッシュロム社は約100年前ツアイスの技術を導入して米国に作られた会社で、眼鏡、顕微鏡、理化学器械を製作していたが、1950年頃より大量の回折格子を製造し、全世界に供給している。

米国のARL社は初めてカントメータを発明、製造した会社で、以後カントバックを始め各種の大形機器を製造し直読式の分光器メーカーとしてはもっとも有名であるが、近年ボッシュロム社の傘下に入り、ボッシュロムの発光分析の研究はARLに委ねられている。

米国にはこの他にイーグル形の分光写真器と直読装置を作っているベヤード社、エバート形分光写真器で有名なジャレルアッシュ社がある。

わが国では島津製作所が分光写真器、直読分析装置、研究用分光器のそれぞれの面で上述の外国各社と対抗する製品を作っていること前述の通りであるが、昭和36年にARLおよびその親会社たるボッシュロム社と技術提携しているので、ボッシュロムの回折格子とARLの技術を従来の経験に附加して国内のあらゆる要請をみたしうようになった。

さらに柳本製作所もジャレルアッシュ社と技術提携して直読分析装置およびワーズワース形分光写真器の製造

を始めている。

以上の結論として欧米における分光器メーカーの様子から考えれば、わが国における発光分光器の水準とその実用の段階はきわめて高いといわねばならない。

とくに直読式分析装置の活用という点では質的に最高の水準にあり、絶対数こそ少いが欧米の経済力と比較すればむしろ利用密度はわが国の方が高いかも知れない。

筆者は日本人の勤勉さと手先の器用さが分光器製造に大いに適していると考え、また現在わが国の科学技術の開発にたずさわっておられる方々が分光器をうまく駆使して下さったことが今日の隆盛をもたらしたとも考えている。今後の発達の方角としては真空紫外領域での工業分析機器としての発光または吸収分光器が考えられねばならない。さらに分光器の一層の発展普及のためにはより安い費用で高性能の装置が供給されねばならないであろう。また分光分析法の根本的課題である発光光源の研究がさらにすすめば、現在一応の終局に到達したかに見える分光器の発展もさらに新しい飛躍をみせるであろう。

文 献

- 1) G. R. Harrison: J. Opt. Soc. Am., **39**, 413 (1949)
- 2) 遠山: 分光研究 **5**, No.4, 3 (1957)
- 3) H. Ebert: Wiedemanns Ann. **38**, 489 (1889).
- 4) 遠山: 最新の分析化学 **15**, 41 (1963).
- 5) 西尾, 伊藤: 金属別冊成分管理・温度管理の実際 1963 vol 12
- 6) 橋, 中条: 島津評論, **20**, 5 (1963)
- 7) 尾中: 分光研究 **7**, No.3, 1 (1959)
- 8) 河口: 分光研究 **13**, No.1, 1 (1964)
- 9) 坪村: 分光研究 **12**, No.4, 151(1964)
- 10) E. Davidson 他: Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, March, 1965.