

# 分光光電光度計による発光分析

## Emission Spectral Analysis Using Modified Hitachi Photoelectric Spectrophotometer EPU-2A

菅原 寧\*      酒井 馨\*      佐藤 繁\*\*  
 Yasushi Sugawara      Kaoru Sakai      Shigeru Sato

### 内 容 梗 概

一般に溶液の吸光分析に使用されている分光光電光度計を用いて高圧火花や弧光による発光スペクトルを測定することは、安定な発光源を得られないことと、高周波妨害などのために困難とされていた。筆者らは高圧火花発生用電源につき検討し、さらに放電電極部を水銀灯で照射して高周波の妨害を減少し、即応性のよい記録装置を併用して分光光電光度計で発光分析を行う場合の基礎的諸条件について詳細な検討を行った。その結果、分光写真器では撮影困難な  $2,300\text{\AA}$  以下の短波長域も高感度で測定でき、再現性もよい結果が得られたので、銅合金中の亜鉛の分析を例にとって詳述する。

### 1. 緒 言

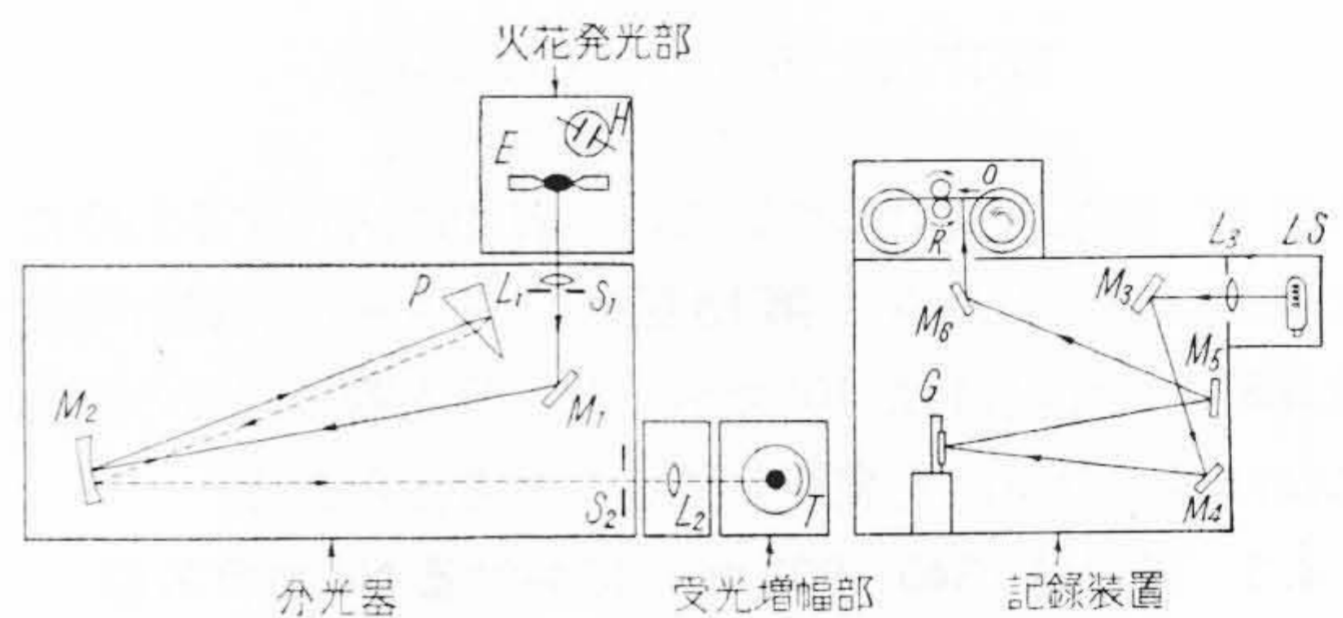
分光光電光度計は溶液の吸光分析を主眼として製作されたもので、この光度計の分光器および受光増幅部を利用すれば発光分光分析も行うことができるが、発光源の安定性、高周波の影響などのため単に炎光法が実用化されているにすぎない。炎光法は試料(溶液)を霧化し酸素-水素炎などによって発光させるため、元素の励起温度が低いので検出感が悪く、アルカリ金属やアルカリ土金属以外は分析が困難である。

高温励起法としては重金属をもよく発光させる電気弧光や高圧火花があり、分光写真器やカントメータなどの試料励起法として広く使用されている。したがってこのような励起法で試料(固体のまま)を発光し、分光光電光度計によってそのスペクトル強度を測定すれば、炎光法では分析困難な多くの金属元素を定量することも不可能ではない。

かかる試みはすでに牟田口、安田両氏<sup>(1)</sup>によって軽合金の分析に対し行われたが、この方法は不安定な高圧火花のスペクトル強度を分光光電光度計の指示計器から直接読取っているために、正確な結果を得ることは非常に困難であり、さらに測定波長を正しく整定するには相当の熟練を要するので、筆者らは日立製作所製 EPU-2A 形分光光電光度計の光源部に火花発光部を取り付け、即応性(Responcy)のよい S-2 形記録装置を指示計器の代わりに使用し、基礎的諸条件について検討し、銅合金中の亜鉛の定量を行い分光写真器に劣らぬ好結果が得られたので報告する。

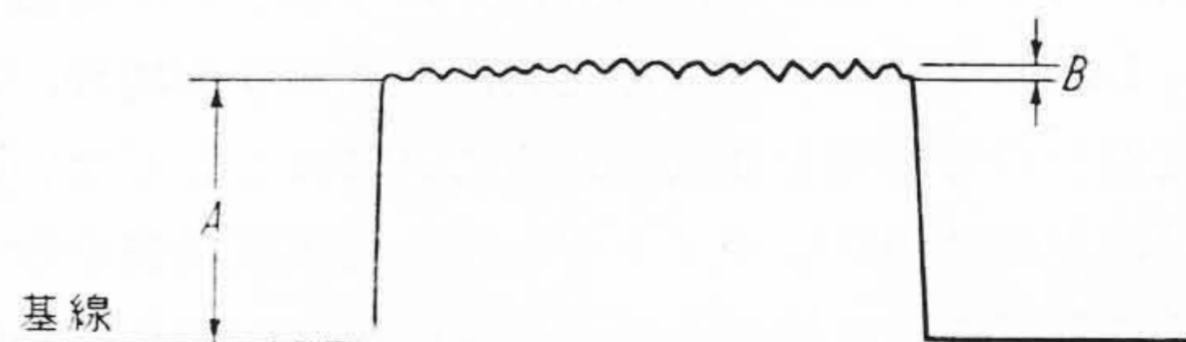
### 2. 装 置

日立製作所製 EPU-2A 形分光光電光度計(受光器と



E	: 電 極	L.S.	: ラ ン プ
S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub>	: ス リ ッ ト	R	: ロ ー ラ
T	: 光 電 子 増 倍 管	L <sub>1</sub> ~L <sub>3</sub>	: レ ン ズ
O	: オ ン シ ロ 印 画 紙	P	: プ リ ズ ム
H	: 水 銀 灯	G	: 振 動 子
M <sub>1</sub> ~M <sub>6</sub>	: ミ ラ ー		

第1図 光学系統図



第2図 高周波妨害による基線の変化

して光電子増倍管使用)の光源部の位置に火花発光部を取り付け、火花発生用電源としてはフォイスナー型(Feussner type)のものを使用した。

スペクトル強度測定のためには、光電子増倍管により光電流に変えられ、増幅されて振動子(Galvanometer)のミラーを光電流の大きさに応じ回転させ、オシロ印画紙に記録させる S-2 形記録装置を併用した。

第1図は本装置の光学系統図である。

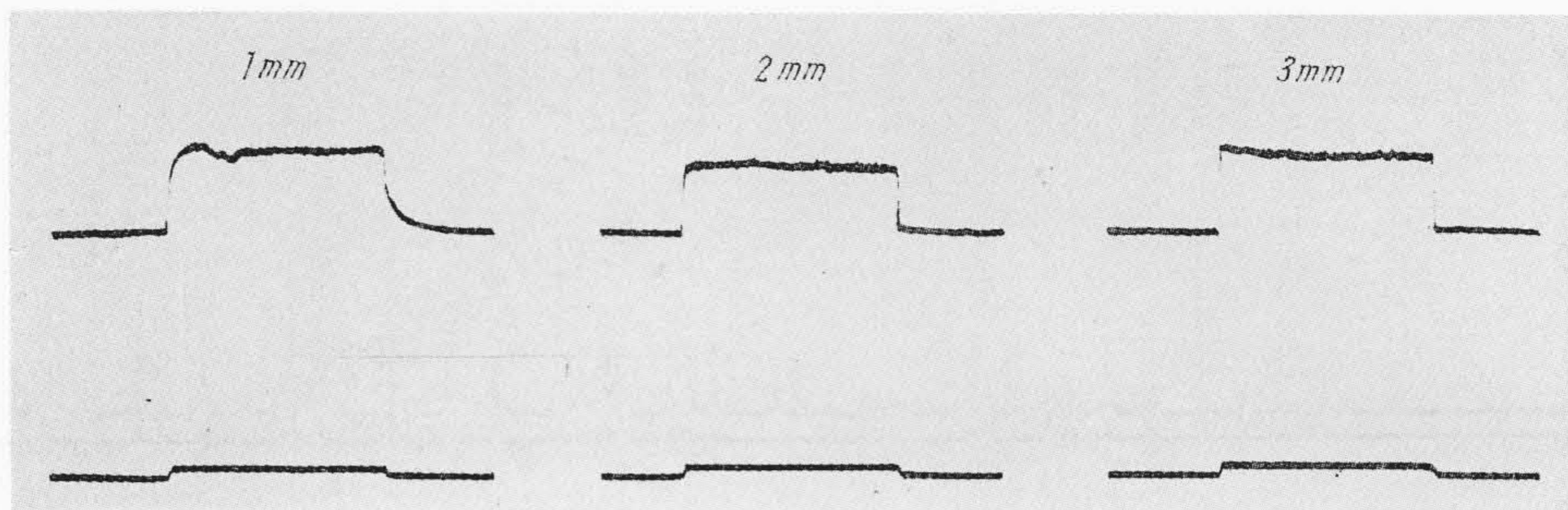
### 3. 発光条件の検討

#### 3.1 高周波の影響について

高圧交流火花により試料を発光させたとき生ずる高周波が、光度計の増幅回路に影響し、スペクトル強度の測

\* 日立製作所日立研究所

\*\* 日立製作所多賀工場



第3図 電極間隔を変えた場合の高周波妨害による基線の変化

第1表 高周波の影響

水銀灯 電極間隔(mm)	照射		なし	
	Amm	Bmm	Amm	Bmm
1	+16	3	-F	F
2	+14	2.5	-55	F
3	+16	2.5	+23	22
4	+18	3	+24	7
5	+35	7	+24	8

F = 測定不能

第2表 高周波の影響

	電極の種類		
	Cu	Al	Zn
Amm	13	12	11
Bmm	2.5	3.5	3.5

定が非常に困難となることが予想されるので、これについて検討を行った。

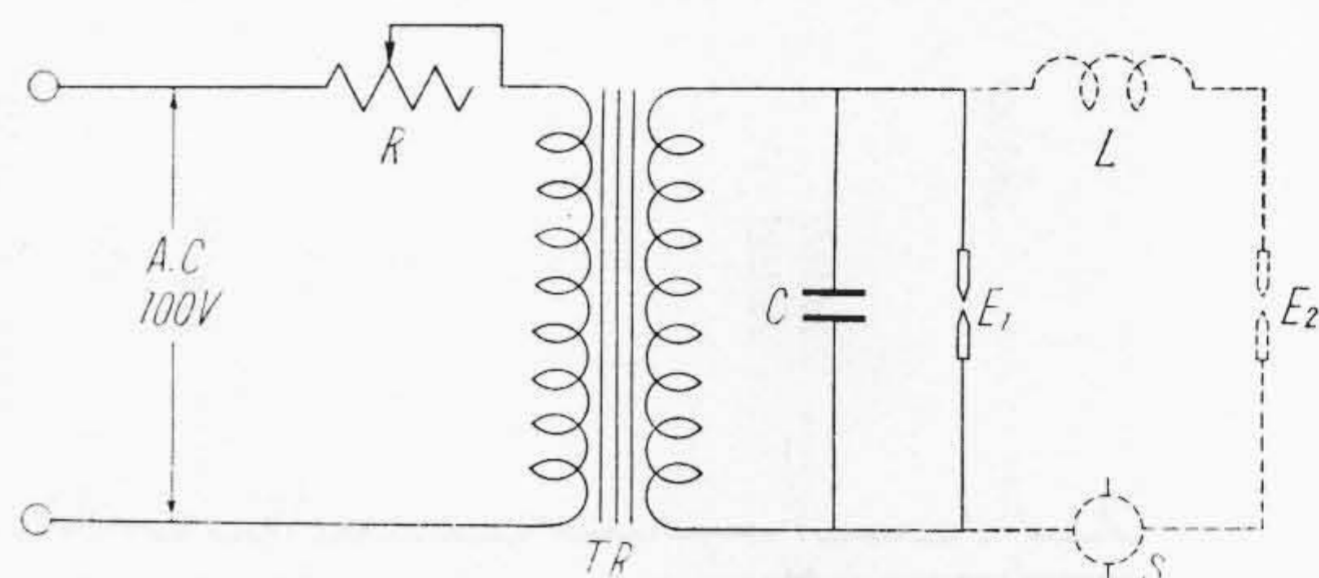
3.1.1 測定条件

一次電圧	70V
静電容量	0.0033 $\mu$ F
誘導コイル	使用せず
同期断続器	使用せず
試料電極	Cu 2 $\phi$ (針状)
光電子増倍管印加電圧	858V
光電子増倍管負荷抵抗	2M $\Omega$

3.1.2 電極間隔と水銀灯照射

受光増幅部のシャッタを閉じたまま試料を発光させ、振動子の振れを観察したところ、第2図のごとく発光と同時に基線がずれ、発光中は高周波の影響で基線がふらつくことが確認された。

第1表は電極間隔、水銀灯照射などの条件を変えて記録したときの“ずれ”および“ふらつき”をスケールで実測した結果で、増幅回路への高周波の妨害は電極の間隔および水銀灯の照射によって著しく左右され、電極間隔 1 ~ 4 mm、発光部を水銀灯で照射して



R : 可変抵抗器 C : コンデンサ L : 誘導コイル  
TR : 高圧トランス E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> : 電極 S : 同期回断続器

第4図 火花発生用電源回路

測定すれば高周波の妨害は無視できることがわかった。これは水銀灯を照射することによって発光部付近の空気がイオン化され火花が飛びやすくなると同時に安定化されるためと考えられる。もちろんこれらの結果は分光光電光度計や記録装置の感度に比例するので、低感度の状態で測定すれば高周波による影響はより少なくなる。

第3図は電極間隔 1 ~ 3 mm、で水銀灯を照射した場合の記録結果である。

3.1.3 電極の種類

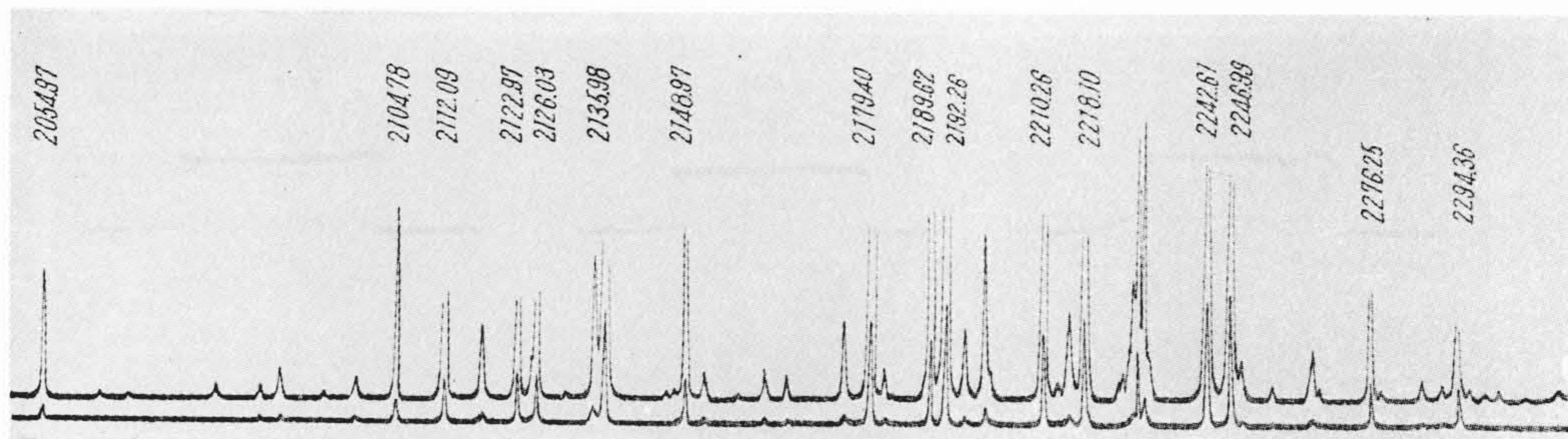
電極の間隔やその他の条件が同一であっても、使用する電極の種類によって多少の差が認められた。その結果を第2表に示す。これは電極に使用する金属の種類によって放電の状態が異なるためと考えられる。

3.1.4 同期断続器および誘導コイル使用の場合

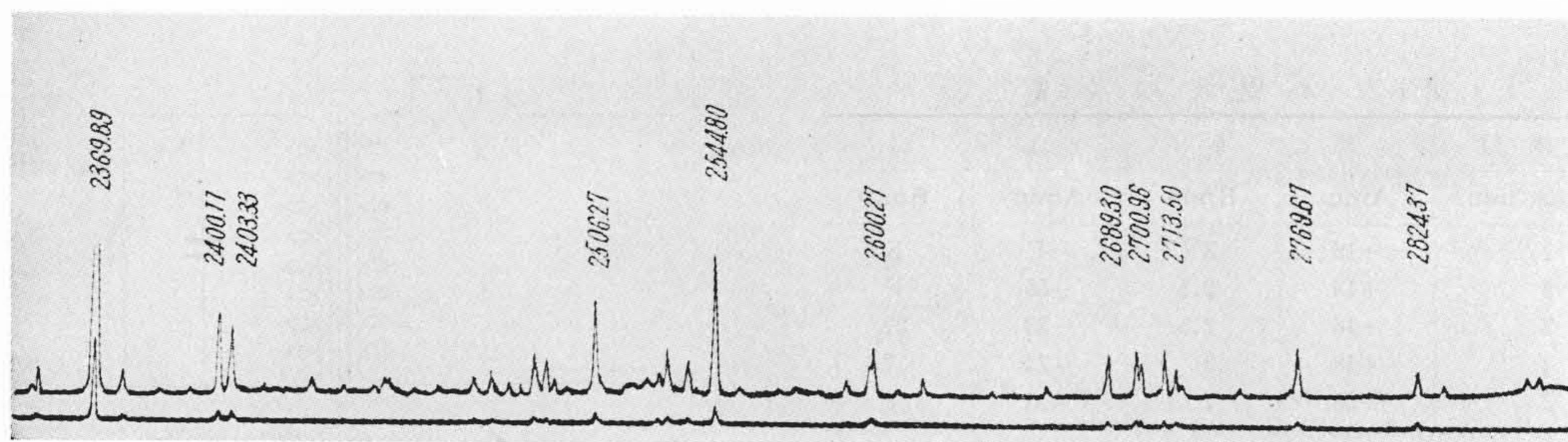
火花発生用電源には第4図に示すようなフォイスナー形を使用した。同期回断続器および誘導コイルは、それぞれ単独で使用しても同時に使用しても高周波の妨害が非常に強く、電極間隔や水銀灯照射のいかんにかかわらず記録計を振り切らせてしまい、器体をアースするなどの処置を行ってもほとんどその効果は認められなかった。

3.2 銅スペクトルの記録

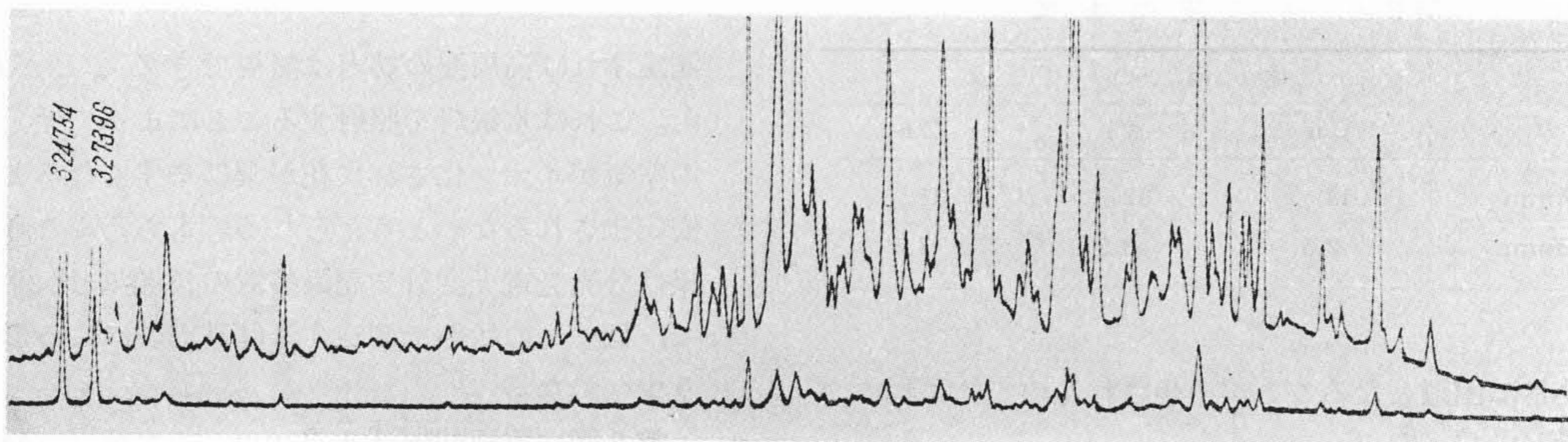
高周波の妨害が第4図の実線で示すような回路の電源を用い、電極間隔の調整および水銀灯の照射によって除去できることがわかった。純銅の電極を使用し、次



A



B



C

A: 2,050~2,300 Å

B: 2,350~2,900 Å

C: 3,200~6,500 Å

第5図 銅スペクトルの記録例

のような条件で記録装置付属の波長送り機構により波長ダイヤルを自動的に回転させて純銅のスペクトルを記録した。

測定波長域	2,000~6,500 Å
スリット幅	0.04mm
光電子増倍管印加電圧	858V
電極間隔	2 mm
水銀灯	照射

その結果第5図に示すように、全波長域にわたりきわめて明瞭な多くの銅スペクトルを記録することができ、次のようなことが確認できた（横軸には波長、縦軸にはスペクトル強度を示し、記録装置には10:1の感度比をもった振動子が2個用いられているので2本の映像が記録される）。

(1) 2,300 Å 以下の波長域は分光写真器では乾板に使用している感光乳剤の感度が悪くなるため撮影困難であるが、分光光度計を使用した場合はきわめて高感度で記録できる。

(2) 定量の場合は基線からの山の高さをスケールで測定すれば良く、分光写真器の場合のように濃度計(Photometer)で乾板の濃度を測定する必要がないから、現像時や濃度測定時の誤差が入らずに分析できる。

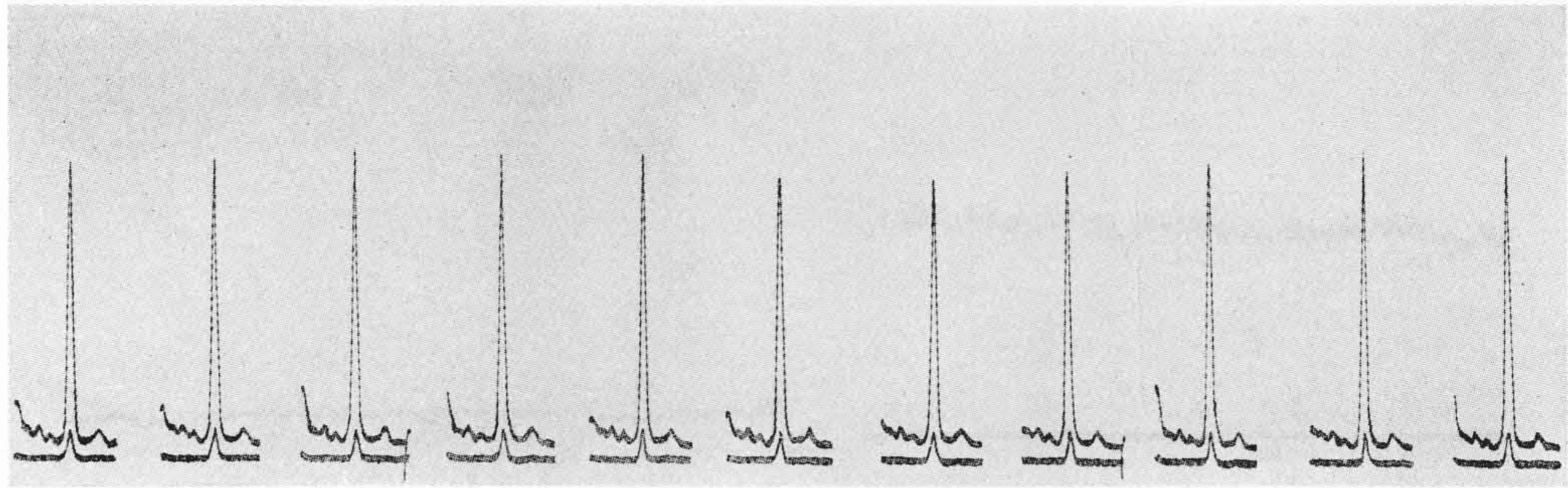
(3) プリズムの分散が紫外域において大きいため近接した輝線の分解がよい。

(4) バックグラウンドが3,000 Å 以下の波長域では特に低く近接した輝線も正確に測定できる。

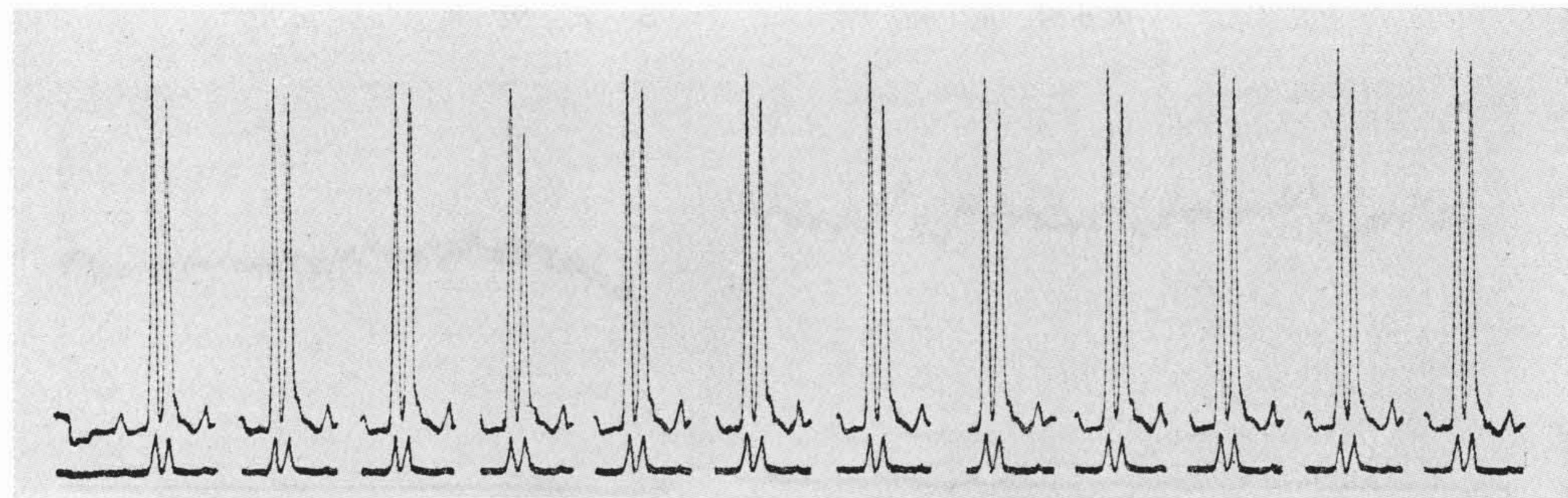
### 3.3 安定度の検討

最も安定な発光条件を求めるため、電極の形状、間隔





A



B

第9図 スペクトル強度の再現性

第3表 スペクトル強度の再現性

測定波長(Å)	電極間隔(mm)	測定回数	標準偏差率%	備考
2,544.80	3	11	2.64	第9図 A
2,400.11	3	12	3.74	第9図 B
2,403.33	3	12	4.15	第9図 B
2,400.11/2,403.33	3	12	4.74	第9図 B

第4表 標準試料の亜鉛分析値

試料番号	1	2	3
Zn %	2.66	6.31	9.54

ためと思われる。

### 3.4 再現性

下記測定条件で波長送り機構を併用し、波長 2,544.80 Å および 2,400.11 Å 付近の波長域を繰り返し記録し、スペクトル強度の再現性すなわち標準偏差率を求めた。

スリット幅	0.04mm
光電子増倍管印加電圧	858V
試料電極	銅 2φ(針状)
電極間隔	3 mm
水銀灯	照射

その結果を第9図および第3表に示すが、標準偏差率は4%前後で、写真法に匹敵し十分定量分析に利用できることがわかった。

## 4. 銅合金中の亜鉛の分析

### 4.1 定量法の検討

第4表に示すような標準試料を使用し、銅合金中の亜

鉛を定量するための諸条件について検討した。

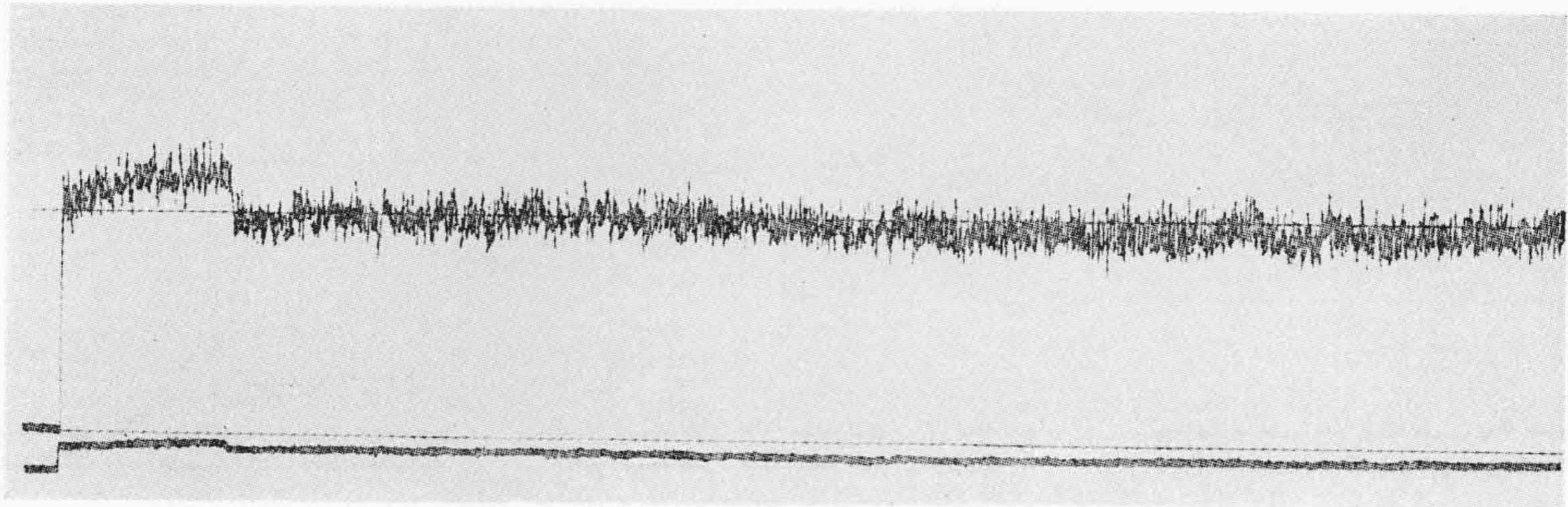
#### 4.1.1 予備放電

スペクトル強度を記録する際の予備放電時間を決定するために試料を発光し、Zn の 2,061.91 Å のスペクトル強度を連続的に記録し、その強度変化を調べた。その結果を第10図に示すが、放電開始後10~20秒の間では放電が不安定で、約30秒の予備放電が必要であることがわかった。

#### 4.1.2 直接強度法と内部標準法との比較

炎光分析の場合同様分光光度計にて発光分光分析を行う際の定量手段として、直接強度法と内部標準法とが考えられ、いずれがより正確な分析結果を得ることができるかを検討した。

標準試料 No. 3 (Zn 9.54%) を使用し、Cu 2,054.97 Å, Zn 2,061.91 Å のスペクトルを繰り返し記録し、亜鉛スペクトルの強度を直接測定した場合と、銅と亜鉛スペクトルの強度比を求めた場合の標準偏差率を比較した。



第10図 Zn 2,061.91Å の強度曲線

第5表 直接強度法と内部標準法との比較  
(同一電極使用の場合)

測定回数	Cu 2,054.97	Zn 2,061.91	Zn/Cu
1	39	55	1.41
2	37	57	1.54
3	37	57	1.54
4	41	60	1.46
5	39	59	1.51
6	40	59	1.47
7	37	58	1.57
8	40	58	1.47
9	44	65	1.48
10	39	63	1.61
11	43	68	1.58
標準偏差率%		6.47	4.15

第6表 直接強度法と内部標準法との比較  
(5組の電極使用の場合)

測定回数	Cu 2,054.97	Zn 2,061.91	Zn/Cu
1	45	68	1.51
2	42.5	63	1.48
3	40	56	1.40
4	46.5	69	1.52
5	40.5	62	1.52
標準偏差率%		9.52	3.48

第5表は同一電極を繰り返し発光して記録した場合の結果を、第6表は同一試料より5組の電極を製作し各1回記録した場合の結果を示す。表より同一電極を使用して記録した場合は定量手段による差異は少ないが、5組の試料を使用して記録した場合は、銅と亜鉛スペクトルの強度比を求める内部標準法の方が、はるかに標準偏差率が少ないことがわかった。これは直接強度法が同一試料であっても電極の形状のわずかの違いによってスペクトル強度が影響されるためと考えられる。

4.1.3 分析線対の選択と検量線の作成

銅合金中の亜鉛の定量分光分析には、Zn 3,302.59/Cu 3,290.54 や Zn 3,345.02/Cu 3,337.84<sup>(2)</sup> などが一般に分析線対として使用されている。しかしこれら亜鉛のスペクトル線はいずれも中性線のために、高圧火花

では感度が悪く、バックグラウンドが大きくて使用できない。したがって筆者らは亜鉛スペクトル線の中感度のよいイオン線を調査<sup>(3)</sup>し、次のようなスペクトル線を選定した。

2,061.91 Å : 2,099.86 Å : 2,138.58 Å : 2,557.96 Å :

しかし分析線対の選定にあたっては<sup>(4)</sup>

- (1) 線対の波長差が少ないこと。
- (2) 線対相互の発生の基礎が同一なること。
- (3) 線対相互の強度に大差がないこと。

などの考慮が払われねばならない。したがって上記4線のうち 2,557.96Å …付近には適当な銅のスペクトル線がなく、2,138.58 Å は銅の 2,135.98 Å の妨害を受けるので、Zn 2,061.91/Cu 2,054.97 と Zn 2,099.86/Cu 2,098.41 の2組の分析線対を選び、標準試料を使用し検討した。

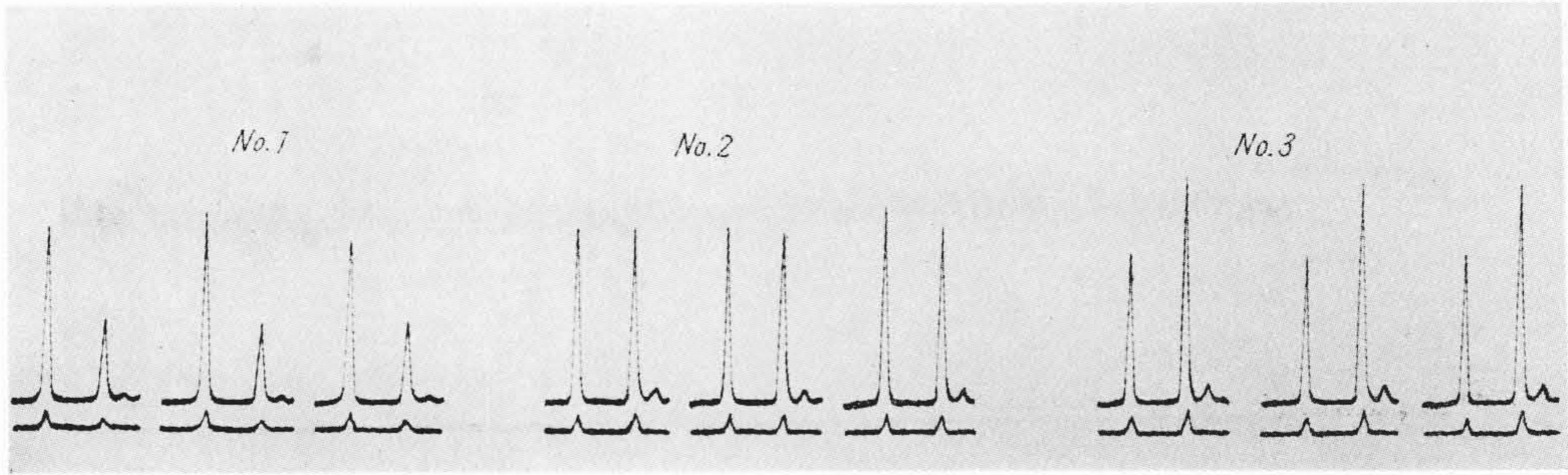
測定は同一試料について3回記録し、基線からの山の高さを測定し、線対の強度比を求めた。その結果を第11~12図および第7,8表に示すが、線対強度比の平均値を縦軸に、亜鉛濃度を横軸にとり検量線を求めたのが第13~14図である。検量線の形状は、Zn 2,061.91/Cu 2,054.97 の線対は直線となったが、Zn 2,099.86/Cu 2,098.41 の線対は若干弯曲した。検量線が弯曲することは、カントメータなどによって銅合金を分析する場合にも見受けられるので<sup>(5)</sup>、線対の性格と思われるが、実際の定量に使用されている例も多いので、Zn 2,099.86/Cu 2,098.41 の線対も分析線対として利用しうると考えられるが、正確な検量線を得るためには多くの標準試料を用いて補正する必要があるので、筆者らは一応この線対を見送ることにし、Zn 2,061.91/Cu 2,054.97 を分析線対として使用することにした。

4.2 定量結果

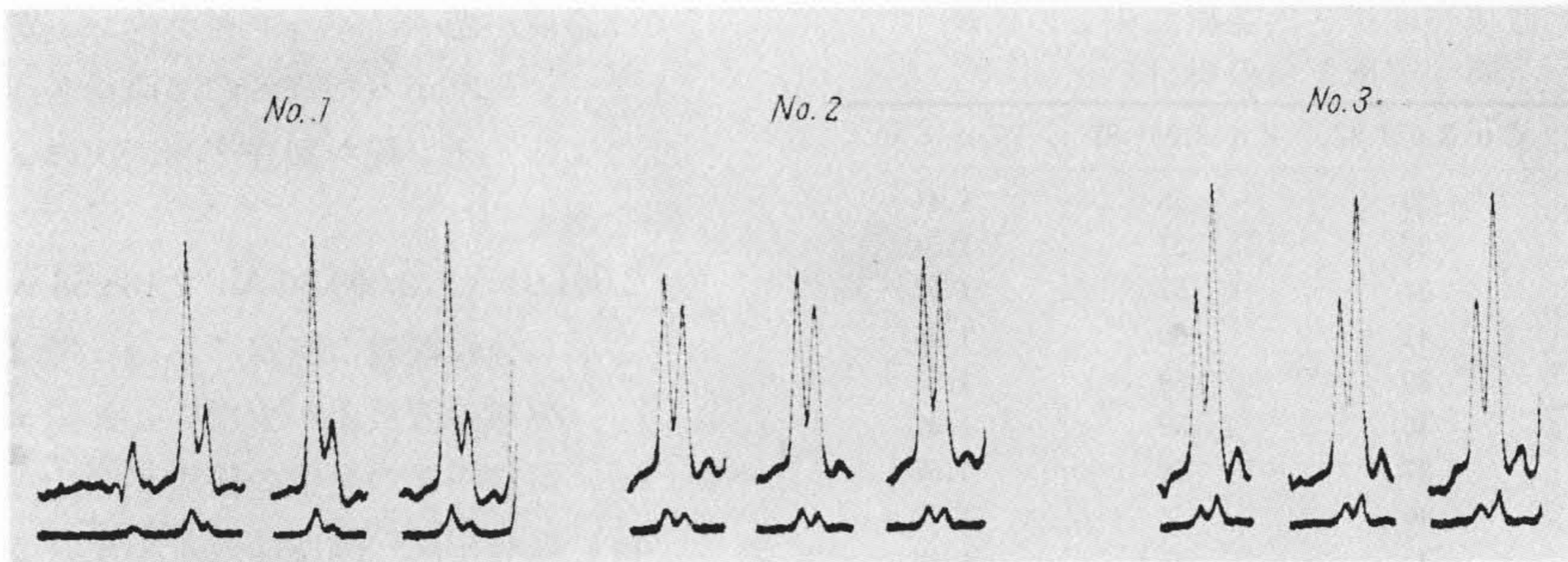
前述の検量線を利用し、青銅鋳物中の亜鉛の分析を行った結果について記す。

4.2.1 測定条件

スリット幅 0.04 mm



第11図 分析線対 Zn 2,061.91/Cu 2,054.97 の記録結果



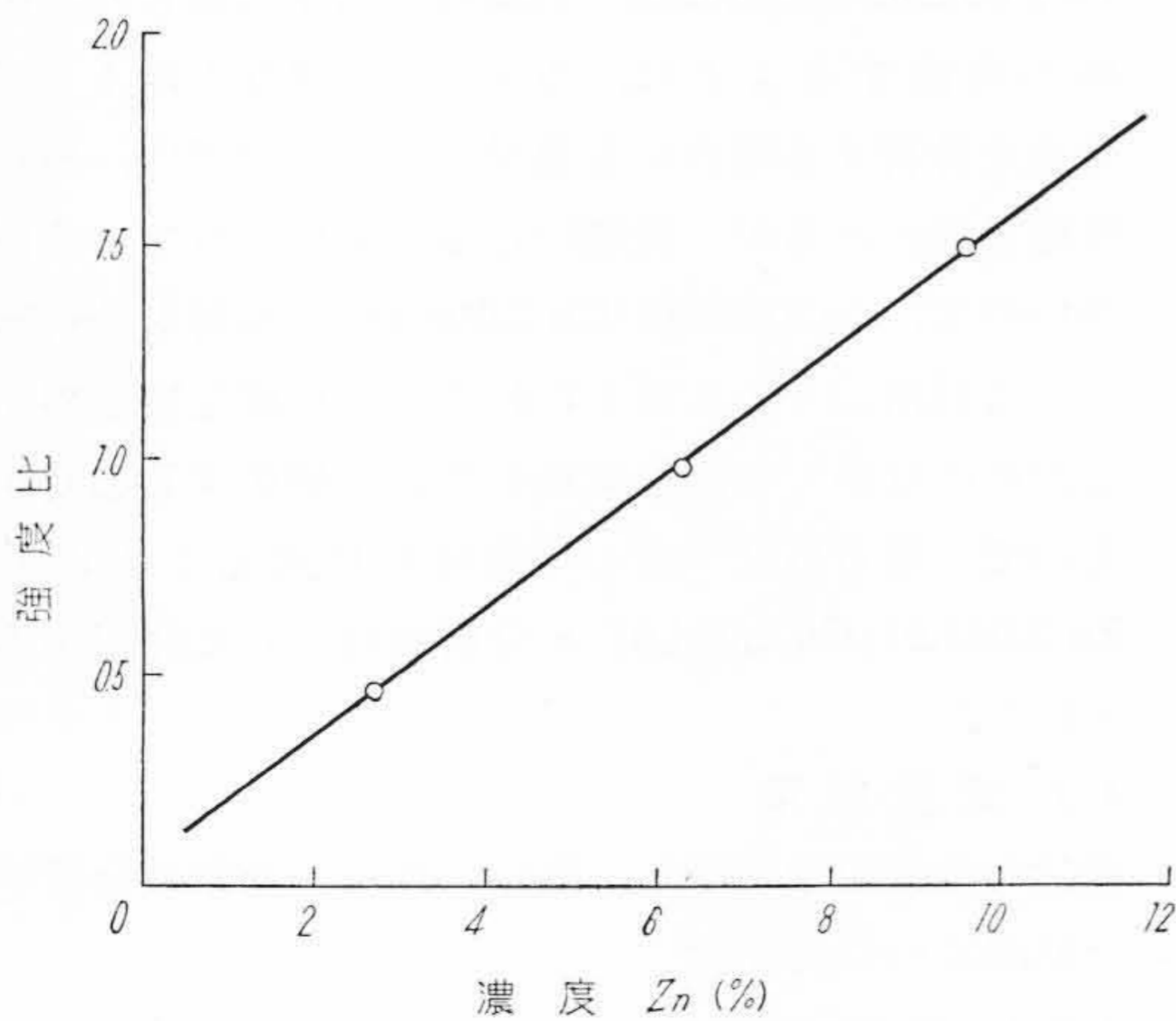
第12図 分析線対 Zn 2,099.86/Cu 2,098.41 の記録結果

第7表 分析線対 Zn 2,061.91/Cu 2,054.97 の測定結果

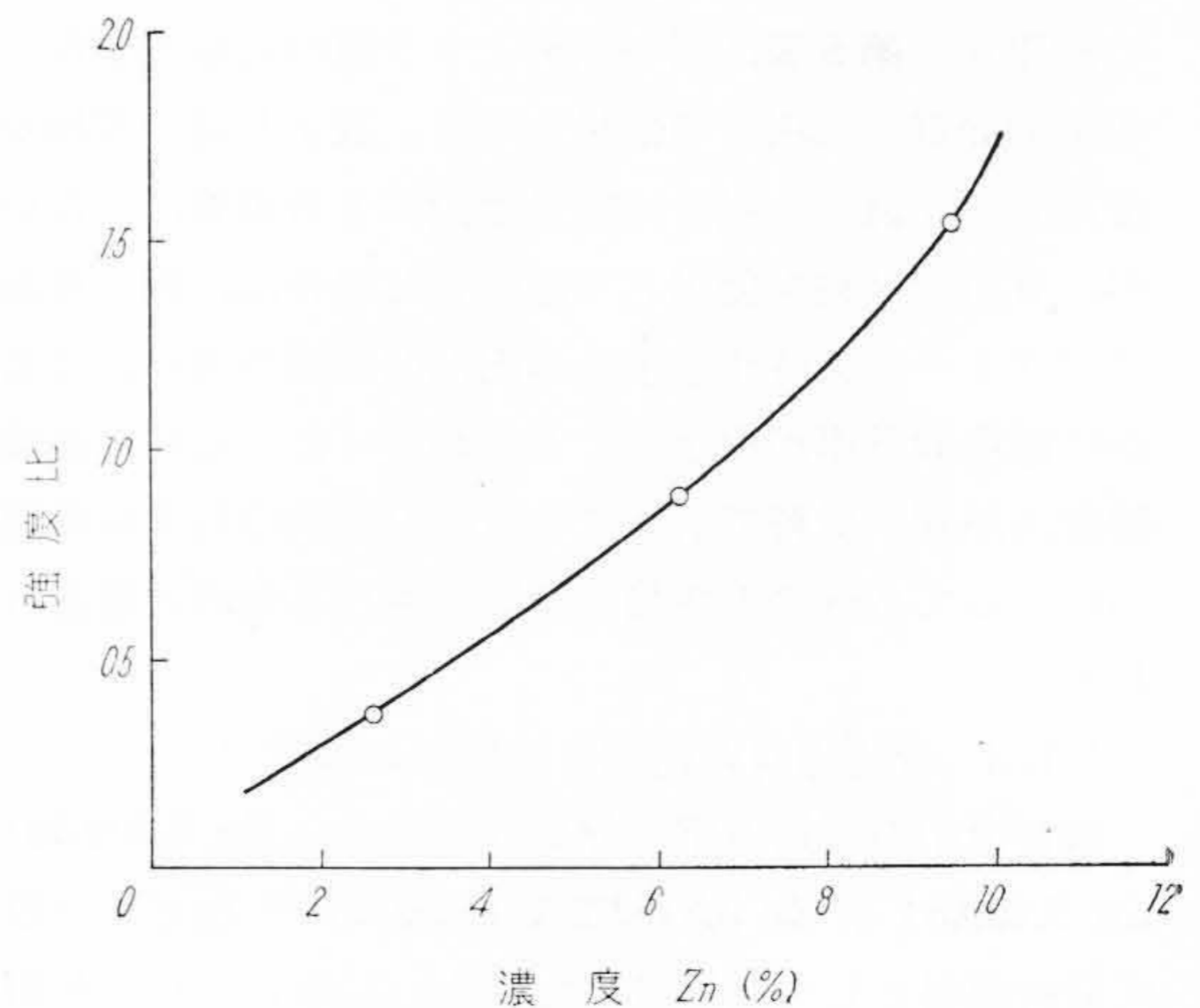
試料番号	Cu 2,054.97	Zn 2,061.91	Zn/Cu	平均値	Zn %
1	45	20	0.45	0.46	2.66
	48.5	21	0.43		
	41	20	0.49		
2	45	45	1.00	0.97	6.31
	45	44	0.98		
	51	47	0.92		
3	39	58	1.49	1.51	9.54
	38	59	1.55		
	38	57	1.50		

第8表 分析線対 Zn 2,099.86/Cu 2,098.41 の測定結果

試料番号	Cu 2,098.41	Zn 2,099.86	Zn/Cu	平均値	Zn %
1	28.5	11	0.39	0.37	2.66
	29	10.5	0.35		
	27.5	10.3	0.38		
2	28	25	0.89	0.89	6.31
	28.5	25.5	0.90		
	29	24	0.89		
3	24.5	37	1.51	1.55	9.54
	23	36.5	1.59		
	24	37.5	1.56		



第13図 Zn 2,061.91/Cu 2,054.97 の検量線



第14図 Zn 2,099.86/Cu 2,098.41 の検量線

第9表 青銅鑄物の化学分析値

試料番号	Zn	Sn	Pb	Cu
1	6.19	6.06	3.26	残
2	12.05	5.08	1.96	残

第10表 試料(No.1)の分析結果

測定回数	Cu 2,054.97	Zn 2,061.91	Zn/Cu	Zn%
1	50	50	1.00	6.22
2	48	54	1.12	6.98
3	52	51	0.98	6.10
4	49	47	0.98	6.10
5	49	49	1.00	6.22
6	48	45	0.94	5.86
7	47	47	1.00	6.22
8	46	48	1.04	6.50
9	50	52	1.04	6.50
10	48	48	1.00	6.22
11	46	48	1.04	6.50
平均値				6.31
標準偏差率=4.8% 正確度=5.1%				

第11表 試料(No.2)の分析結果

測定回数	Cu 2,054.97	Zn 2,061.91	Zn/Cu	Zn%
1	30	55	1.84	11.5
2	32	58	1.82	11.4
3	34.5	61	1.77	11.1
4	33	59	1.79	11.2
5	34.5	65	1.88	11.7
6	35	69	1.97	12.3
7	37	66	1.79	11.2
8	39	73	1.87	11.7
9	35	67	1.91	11.9
10	37	78	2.05	12.8
平均値				11.68
標準偏差率=4.6% 正確度=5.9%				

第12表 青銅鑄物の化学分析値

試料番号	Zn	Sn	Pb	Cu
1	7.66	6.03	3.12	残
2	6.82	5.56	3.20	残
3	6.18	5.54	3.88	残
4	3.66	8.05	4.63	残
5	6.73	5.80	2.71	残
6	9.09	3.89	0.64	残

第13表 火花分析値と化学分析値との比較

試料番号	火花分析値		化学分析値 Zn%	差
	Zn/Cu	Zn%		
1	1.19	7.40	7.66	-0.26
2	1.07	6.65	6.82	-0.17
3	0.99	6.20	6.18	+0.02
4	0.60	3.75	3.66	+0.09
5	1.05	6.50	6.73	-0.23
6	1.45	9.20	9.09	+0.11

光電子増倍管印加電圧 858V  
 火花発生用電源一次電圧 70V  
 " 静電容量 0.0033 $\mu$ F  
 試料電極 2 $\phi$ 針状(先端角度20度)  
 電極間隔 3mm  
 水銀灯 照射  
 予備放電 30秒  
 分析線対 Zn 2,061.91/Cu 2,054.97

4.2.2 分析精度

第9表に示すような化学成分の青銅鑄物を定量した場合の標準偏差率は第10表および第11表から約5%であり、正確度(化学分析値に対する偏差率)は5~6%であった。これは分光写真法による青銅の分析<sup>(2)</sup>の亜鉛定量正確度に劣らぬものであり、十分現場分析に利用できる精度であると考えられる。

4.2.3 化学分析値との比較

第12表に示すような含有分量の多少異なる数種の青銅鑄物中の亜鉛を定量し、化学分析値との比較を行った。この結果を第13表に示すが、試料中に含有されるほかの元素量が多少異なっても、その影響はほとんど認められなかった。これは分析線対の選択にあたって、光学的に分散が大きく、妨害線の少ない短波長域を選んだのが好結果をもたらしたものと考えられる。

4.2.4 分析所要時間

分光光電光度計による火花分析は、試料を発光させてスペクトルをオシロ印画紙に記録し、その強度(スペクトル線の山の高さ)を測定するのみであるから、分析に要する時間は化学分析法はもちろん、分光写真法に比較してもきわめて短時間である。すなわちスペクトルの記録時間は予備放電時間を考慮に入れても1分以内であり、精度向上のために3回程度繰り返して記録する場合でも2分以内である。したがって記録時間は分光写真法の露出時間よりむしろ少ないばかりでなく、現像後の濃度計による黒化度測定のごとき複雑な操作を必要としないので、試料の調整時間を除けば、1時間に20件程度の分析を行うことは容易であり、迅速分析法として十分にその偉力が期待できる。

5. 結 言

主として溶液の吸光分析を行うために製作された分光光電光度計で、発光分光分析を行うことは炎光法を除き不可能視されていたが、分光光電光度計用の高圧火花発光付属装置を製作し、光電子増倍管を受光器として使用したEPU-2A形分光光電光度計と、即応性のよいS-2形記録装置を併用し、火花分析法について検討した結果、次のような結論を得た。



(1) 高圧火花により試料を発光した場合に発生する高周波の妨害は、電極間隔の調整と水銀灯の照射により、実用上さしつかえない程度までに減少できる。

(2) 銅電極を使用してそのスペクトルを記録した結果、写真法では撮影困難な  $2,300 \text{ \AA}$  以下の波長域も感度よく記録することができ、 $2,300 \text{ \AA}$  以下のスペクトルも分析に利用できることがわかった。

(3) 安定な発光条件について検討した結果、電極形は針状で、電極間隔は  $2 \sim 3 \text{ mm}$  がよく、また対極に黒鉛を使用するよりも上下に試料を使用した方が好結果が得られた。

(4)  $\text{Zn } 2,061.91 \text{ \AA}$  の強度変化を記録した結果、放電開始後  $15 \sim 20$  秒間は不安定であるので、 $30$  秒程度の予備放電が必要である。

(5) 定量手段として直接強度法と内部標準法とを比較した結果、分析精度は後者が良好であった。

(6) 標準試料を用いて検討した結果、銅合金中の亜鉛

鉛の分析には、 $\text{Zn } 2,061.91 / \text{Cu } 2,054.97$  の分析線対がバックグラウンドも少なく直線性も良好であった。

(7) 青銅铸件中に含有する  $3 \sim 12\%$  の亜鉛を定量した結果、標準偏差率は約  $5\%$  であり、化学分析値ともよく一致し満足しうる結果を得た。

(8) 分析所要時間は化学分析法はもちろん分光写真法に比較しても短時間であるので、迅速分析法として期待できる。

終りに臨み、東京教育大学大八木義彦先生、日立製作所日立研究所および多賀工場関係者各位の御援助に対し深甚の謝意を表す。

#### 参考文献

- (1) 牟田口, 安田: 分析化学, 6, 349 (1957)
- (2) A.S.T.M: Emission Spectrochemical Analysis (1957)
- (3) G. R. Harrison: Wavelength Tables (1939)
- (4) 飯島: 分光研究, 4, 7(1956)
- (5) 浜口, 吉仲: 分光研究, 5, 14 (1957)

### 日立製作所社員社外講演一覧

(その3)

(第59頁より続く)

(昭和33年11月受付分)

講演月日	主催	演題	所属	講演者
34. 4/上旬	電気四学会	電話機ダイヤルの歯車に関する一考察	戸塚工場	松永一雄
34. 4/上旬	電気四学会	A形自動交換機用バンクワイパの寿命改良について	戸塚工場	海野惟幸
34. 4/上旬	電気四学会	クロスバスイッチ用フィンガの振動減衰	戸塚工場	菊地誠憲
34. 4/上旬	電気四学会	交直変換検流計法による磁石減磁曲線自記測定	戸塚工場	飯島一
34. 4/上旬	電気四学会	軸対称受話器磁気回路の計算	戸塚工場	佐藤実郎
34. 4/上旬	電気四学会	水晶振動子を利用したリレー放電管	戸塚工場	二見二郎
34. 4/上旬	電気四学会	通信用接点の接触抵抗測定の新方式	戸塚工場	橘篤志
34. 4/上旬	電気四学会	衝突音による振動分析	戸塚工場	北条徳興
34. 4/上旬	電気四学会	周波数補償移相回路	戸塚工場	田島博武
34. 4/上旬	電気四学会	デジタル位相変調回路	戸塚工場	不破康博
34. 4/上旬	電気四学会	集線装置の一方方式	戸塚工場	不猪瀨
34. 4/上旬	電気四学会	2線交換4線交換併用方式	戸塚工場	堀田鉄夫
34. 4/上旬	電気四学会	リレー接点ワイヤの衝突振動	戸塚工場	野上邦茂
33. 12. 6	コンサルタントサービスクラブ	情報伝達機構の設計と運営実例	茂原工場	江森五郎
33. 11. 8	京都府X線技師会	1. 日立回転陽極X線管の性能その他について 2. X線用整流管の寿命とトリタンフィラメントについて	茂原工場	西口薫一
34. 4/上旬	電気四学会	後段加速電極系について	茂原工場	高野静夫
34. 4/上旬	電気四学会	ポリエステル樹脂の電気的性質に及ぼす充填剤の影響	絶縁物工場	小泉喜八郎
33. 11. 15	DCI技術委員会	球状黒鉛鋳鉄の衝撃遷移曲線に及ぼすパーライトの影響	中央研究所	小川哲郎
11. 下旬~ 12. 上旬	日本学術振興会	学振法によるリンの光度定量に及ぼす温度の影響	中央研究所	奥本武臣
				北川公夫 柴田則夫

(第103頁へ続く)