

日立記録式炎光分光光度計と二、三の使用例について

鏑 木 猛* 秦 資 宜**

Hitachi Flame Photoelectric Spectrophotometer and a Few Examples of Its Application

By Takeshi Kaburagi
Taga Works, Hitachi, Ltd.
Sukenobu Hata
Taga Hospital, Hitachi, Ltd.

Abstract

The writers introduce in this article Hitachi's flame photoelectric spectrophotometer in new design. The instrument is provided with a recording device and possesses the following distinctive features:

- (1) It provides a rapid, convenient means for the qualitative and quantitative analysis.
- (2) It produces results mechanically so that errors due to operator's skill or other conditions are reduced to a minimum.
- (3) Radiation characteristics of specimen to be measured in solution are obtained in a very short order.
- (4) The quantitative analysis of element is performed with ease using a certain wave-length.

These features, which any conventional instruments of meter reading system have failed to provide, promise for this new type of instrument a wider field of applications in various phases of modern industries.

〔I〕 緒 言

炎光分光分析はアルカリおよびアルカリ土金属の微量分析に偉力を発揮し、従前より用いられていたことは衆知の事実である。最近装置の改良発展に伴い、性能の向上とともにその検出感度は増大し、検出可能な元素は30余種にもおよび、それに用いられる測定装置も、国内国外幾多の製品が出され、方式もお互に固定されるに至った。それらはいずれも測値をメータにより読取る型式のものである。しかし实用範囲の拡張とともに、工場分析、品質管理および検査などの近代的工業用装置としてさらに一歩進めて測値を自動的に記録し、多数試料の迅速処理、精度の確保、熟練度によらざる機械的操作を計る必要が生じて来た。

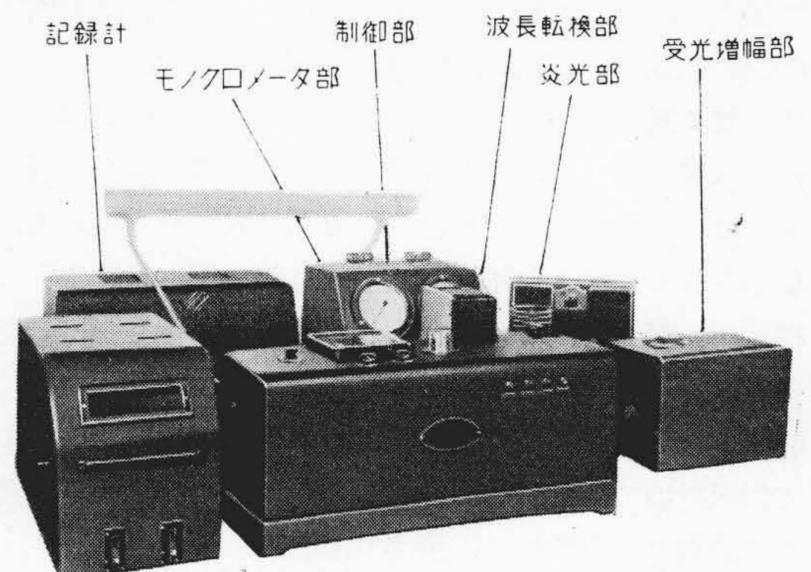
今回、以上の要望に応じて記録式炎光分光分析装置を製品化したので、こゝにその構造と性能について紹介し、あわせて二、三の使用例についても述べる。

* 日立製作所多賀工場

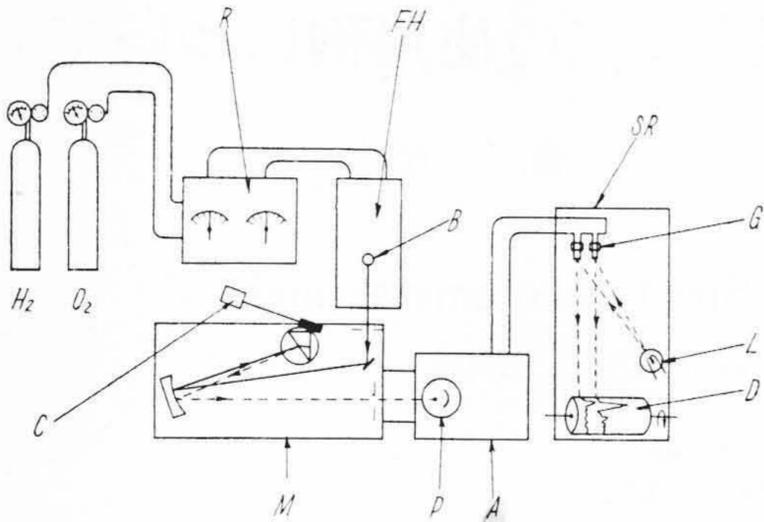
** 日立製作所多賀病院

〔II〕 構 造

本装置は日立炎光分光光度計に組合せて使用するもので、装置の外観を第1図に、またその概略の構成を第2図

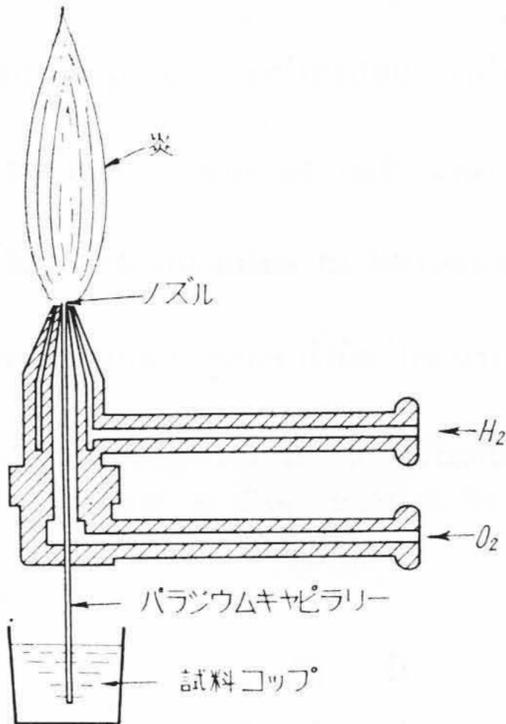


第1図 記録式炎光分光光度計の外観
Fig. 1. General View of the Flame Photometry Apparatus with the Recorder



- R: 制御部
- FH: 炎光部
- M: モノクロメータ部
- P: 光電管
- A: 受光増幅部
- C: 波長転換機構
- SR: 記録計
- G: 検流計
- L: ランプ
- D: 記録紙ドラム
- B: アトマイザーバーナ

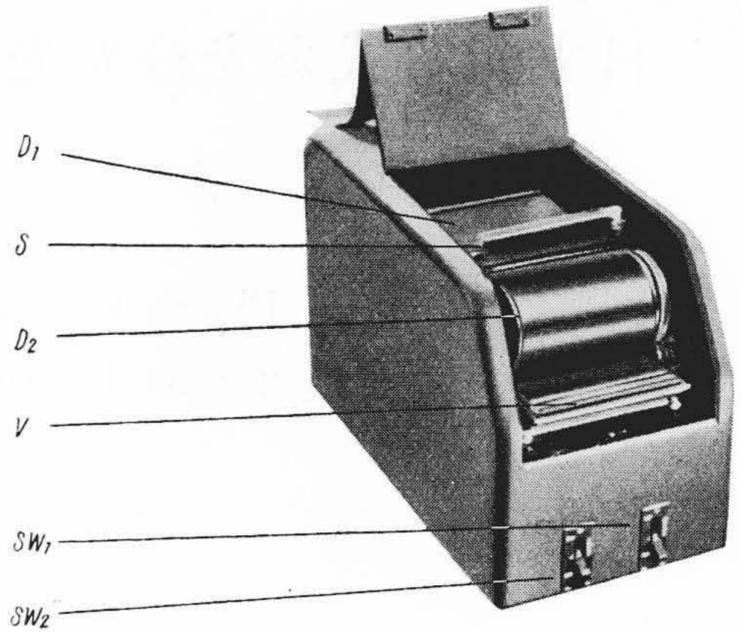
第2図 記録式炎光分光光度計の構成
 Fig.2. Construction of the Flame Photometry Apparatus with the Recorder



第3図 アトマイザーバーナ
 Fig.3. Atomizer-Burner

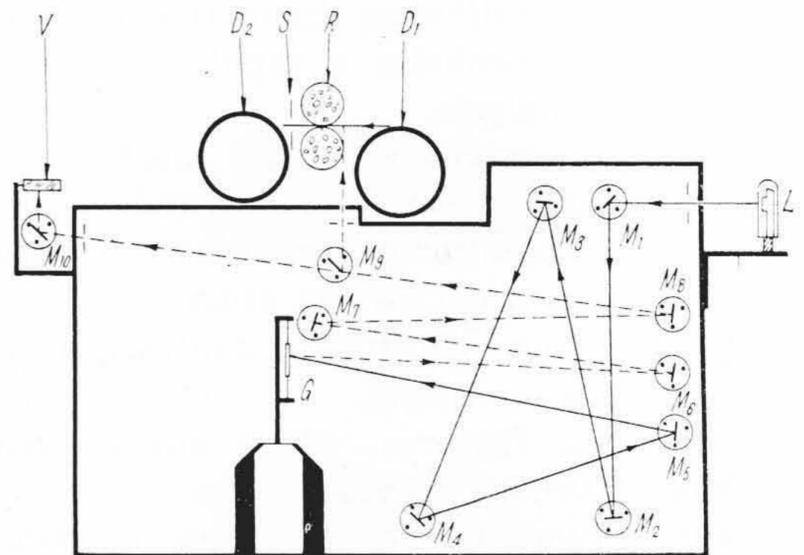
に示す。装置は大別して、モノクロメータ部、受光増幅部、電源部、炎光部および記録部の5部よりなっている。まず第2図において、酸素、水素がそれぞれポンベより制御部Rを通つて、アトマイザーバーナBに導かれ点火すれば炎を生ずる。それぞれのガスはRで所定の圧力に調整される。アトマイザーバーナは第3図に示すような構造で、試料溶液は毛細管で吸入されて霧化され、炎をそれぞれ特有の色にそめる。この炎光を分光器に導き、特定の波長を取出し、その強度を光電管で受け、増幅して指示計器で指示する。記録計は指示計器の代りに接続して設置され自動的に記録される。

つぎに記録部は波長転換部と記録計とよりなっている。波長転換は同期電動機を用いてモノクロメータの波長ダイヤルを自動的に回転させるのであるが、正逆回転



- D1: 記録紙入ドラム(未記録)
- D2: 記録紙入ドラム(記録済み)
- S: 刃形シャッター
- V: 直視スケール板
- SW1: ランプ電源スイッチ
- SW2: 記録紙送り電源スイッチ

第4図 記録計外観
 Fig.4. Recorder



- G: 振動子
- L: ランプ
- M1~M10: ミラー
- V: 直視スケール板
- D1: 記録紙納ドラム
- D2: 記録紙入ドラム
- R: ゴムローラー
- S: 刃形シャッター

第5図 記録計の光学系
 Fig.5. Optical System of the Recorder

および任意の位置で停止させることもできる。記録部は2箇のオシロ用ガルバを用い、そのミラーのふれを光学的に拡大して印画紙上に記録する方式をとっている。第4図は記録計の外観を、また第5図はその構造を示す。第5図においてGはガルバで、ランプLからの光は、ミラーM1~M5を経てガルバのミラーにあたり、反射されてミラーM6~M8を経てM9とM10に到達する。M9からの光は記録紙にあたり記録される。一方M10で反射された光は、直視用スケール板Vに像を結び、ガルバのふれを記録すると同時に見る事ができるようになっている。記録紙はドラムD1に25mの長さのものを納め、ローラーRで送り出され、記録されたものは別のドラムD2に入る。ドラムD2には刃形のシャッターがあつて、任意の長さに切つて使用することができる。この記録装置の

特長は2箇のガルバを用い、それぞれの感度比を10:1に保ち、両者を同時に働かして精粗の記録が同時にえられ、またオシロのガルバを用いてあるので、即応性にすぐれ、急峻な輻射特性曲線をも確実に追隨して記録できる点である。

[III] 性能

(1) 即応性

本装置は波長を送りつゝ各波長の発光強度を記録するものであるから、記録のための即応性が厳に要求される。すなわちある波長である強度の発光がある時、記録がその強度を十分に記録しないうちにつぎの波長に移つては困るので、これをつぎのようにして調べた。第6図の記録において、Aは一定濃度のナトリウム液をもつて炎を着色し、モノクロメータによつてナトリウム線(D)に固定して、炎光強度を30秒間記録した場合のふれである。またBは前者と同一条件で波長ダイヤルを転換し、ナトリウム589mμ前後を走査したものである。Aの高さとBのそれぞれを比較すると両者にほとんど差のないことが認められ、Bの山の走査時間は、0.5秒以下である。すなわち本装置の即応時間は0.5秒以下で、大体1%以内のバラツキで測定値がえられる。

(2) 再現性

つぎに前記Bのようにして記録された値からバラツキを計算してみると第1表のようになる。波長固定の場合と波長転換を行つた場合の両者の比較をしてみても、いずれも標準偏差1%以内で、その測定値に十分の信頼をおくことができる。

(3) 炎光強度

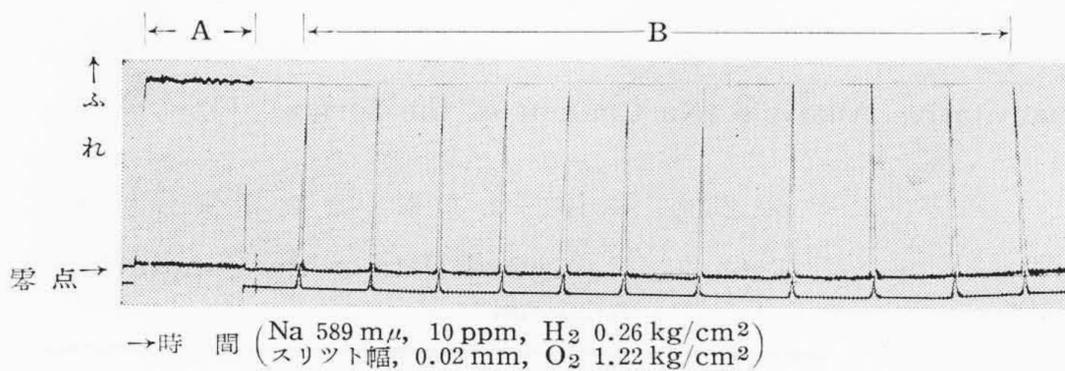
第7図はナトリウム輝線589mμの炎光強度の時間的記録である。すなわち5分間の変化はたかだか±1%ぐらいで、これの安定性に関与するのは増幅部、記録部およびバーナの変動であるが、この間これらの安定性が比較的良好に確保されていることを明示している。

(4) その他

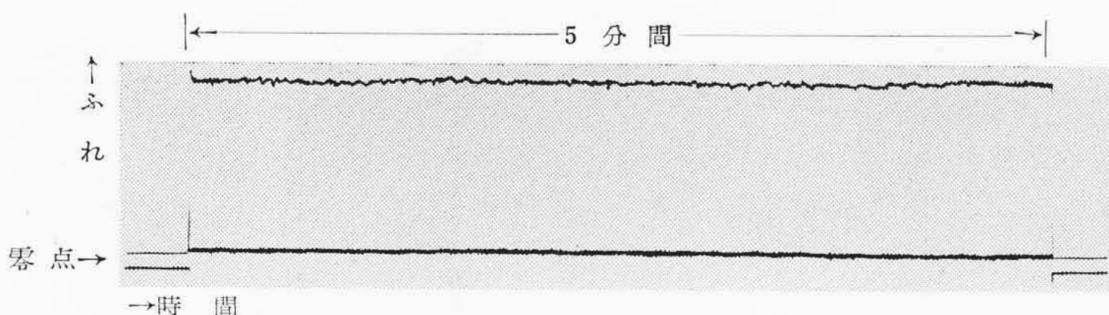
記録紙の寸法は125mm×25mのオシロペーパーを用い、記録紙送り速度は毎分80mmである。走査時間は200~3,000mμの全波長を15分で、300mμが中間になる。炎光分析に常時用いる範囲300~800mμは5分間で走査でき、試料消費量は毎分2ccである。オシロガルバの感度比は10:1に調整してあり、この2箇のガルバで同時に2線が記録されることになる。波長転換はスイッチによつて、正逆自動転換および手動転換方式を併用している。上記の電源はすべて交流50,60~の100Vを使用し、消費電力は250Wである。

[IV] 使用法

本装置は波長転換部を作動せしめることにより、炎光輻射特性を記録できることと、ある特定波長で試料の炎光輻射強度の変化を時間的に記録できることが特長であつて、この2つの記録方法を適宜組合せると、従来えられなかつた炎光定量分析がより確実に広範囲にわたつて可能である。たとえば、ある溶液中に含まれる元素の定性、あるいは概略の含有量を知りたいときには、その炎光輻射特性を調べて現われた山の波長とその高さを知れば、簡単に結果が求められる。すなわち分析を始めるに



第6図 即応性の検討に用いた記録
Fig.6. Record of Responsibility-test



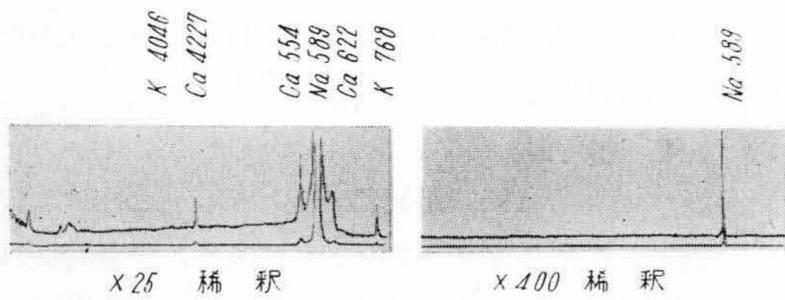
第7図 炎光強度の5分間の記録
Fig.7. Stability of the Intensity of Flame Emission

第1表 再現性を示す実測値
Table 1. Reproducibility

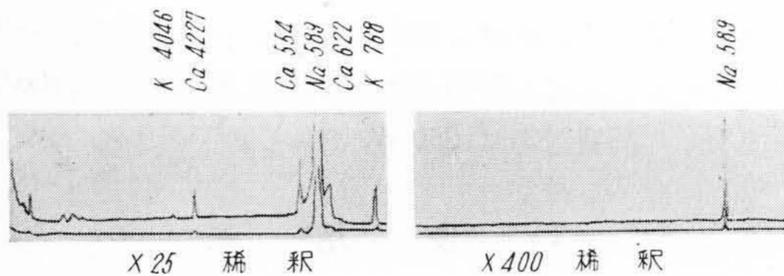
回数	波長転換		波長固定	
	1	2	1	2
1	88	86	82	78
2	87	86	83	78
3	88	86	83.5	78
4	88	85	83	78
5	87	86	85	78
6	87	84	84	78
7	88	86	84	78
8	87	87	83	77
9	87.5	85	83	79
10	88	87	84	78
11	88	85	84	78
12	88	86	83	77
13	87	84	82	78
14	88	87	82	—
15	89	—	—	—
平均	87.7	85.7	83.3	78.0
S	0.57	0.96	0.81	0.46

(注) Na 589 mμ, 10 ppm, H₂ 0.2kg/cm²
スリット 0.02 mm, O₂ 0.8

あたつて予備実験として試料および標準試料の炎光輻射特性を記録し、両者を比較検討すると、試料の処理および分析対象元素相互の干渉状況などが検討できる。



第8図 血清の分光輻射特性
Fig.8. Flame Emission Character of the Serum



第9図 標準液の分光輻射特性
Fig.9. Flame Emission Character of the Standard Solution

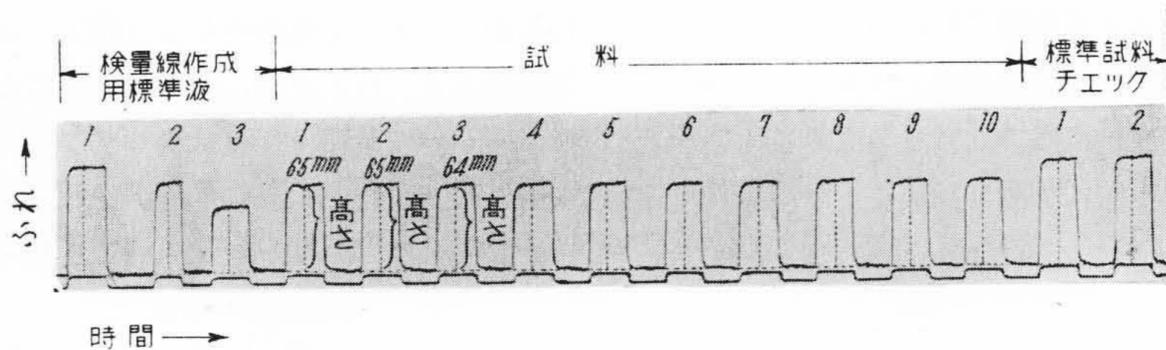
いま血清中のナトリウムの定量を例にとつて実際の測定法を順次に述べる。

- (1) 血清の分光輻射特性を記録する。(第8図)
- (2) つぎに標準液の分光輻射特性を記録する。

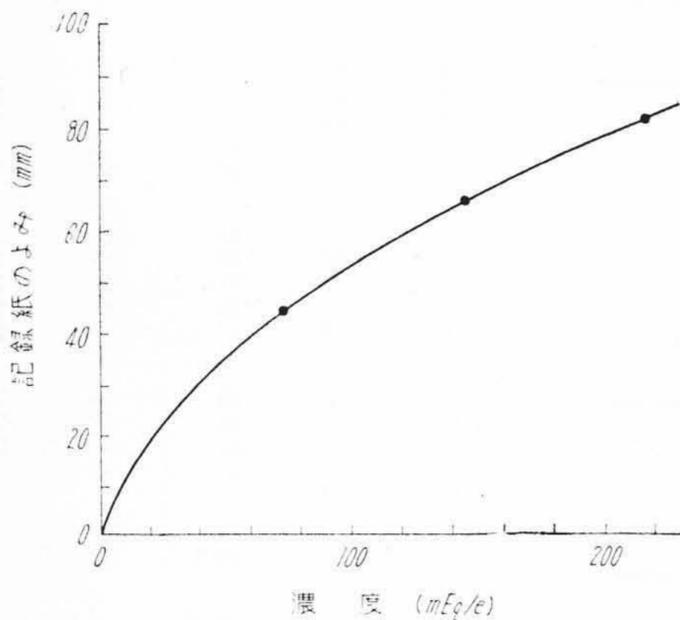
(第9図)

こゝに(1)に使用せる血清はナトリウムを検出対象とするために血清を400倍に稀釈したものであるが、25倍稀釈のものも示しておいた。カリウム、カルシウムは非常に少なく、ほとんどナトリウムに対して影響をおよぼさないであろうことが、この記録から客観的に判断できる。また(2)の標準液は検量線作成に使用するため共存元素の干渉作用による影響を考慮して、できうるかぎり血清の組成に類似させたものである。こゝでは水にナトリウム、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムが正常値になるように入れた。これを原液として(1)の稀釈と等しくしたものを(1)と比較すると各元素の山の高さが全く等しいことが認められる。この結果から標準液としての処理、稀釈度が適切であることが検討できた。

- (3) つぎに定量分析にうつり、標準液の段階的濃度を記録する。
- (4) 同一記録紙上に同一条件で多数試料を連続記録する。(第10図)



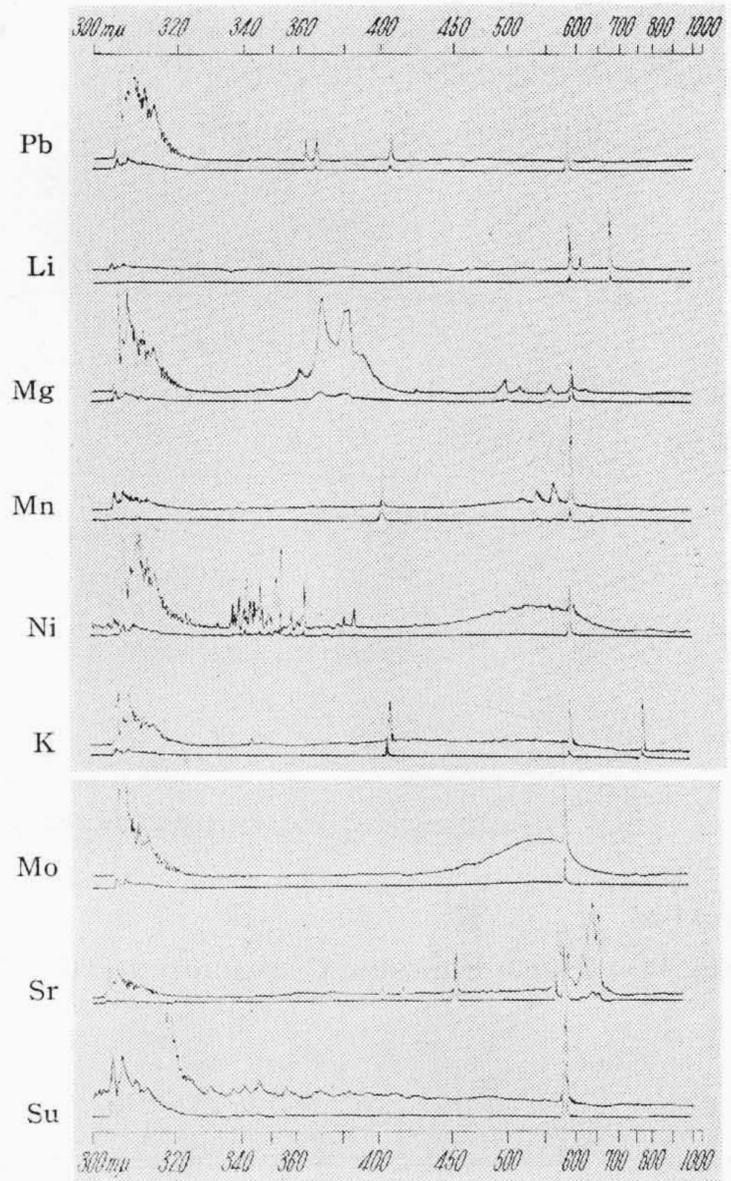
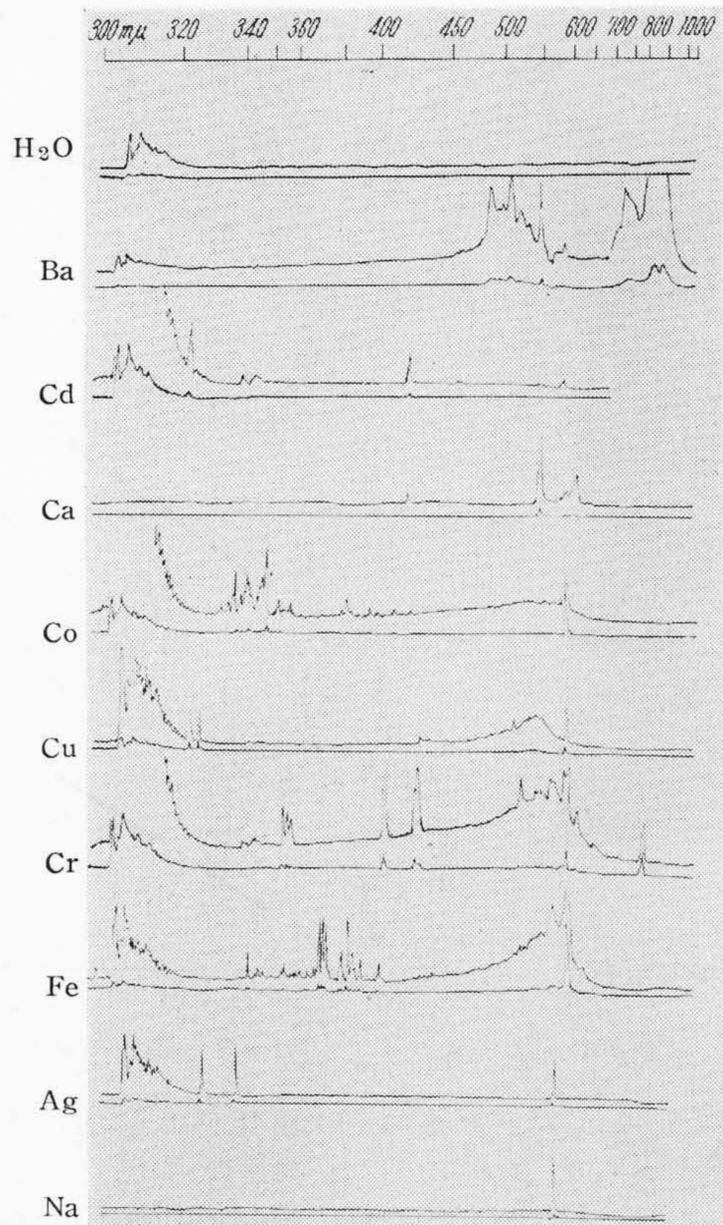
第10図 血清中のナトリウム定量分析の記録
Fig.10. Record for Quantitative Analysis (Na Content of the Serum)



第11図 第10図よりえられた検量線
Fig.11. Calibration Curve Taken by Fig. 10

第2表 第10図よりえられた定量分析値
Table 2. Numerical Data on the Quantitative Analysis

標準液	No.	濃度 (mEq/l)	高さ (mm)
	1	216	81
2	144	65	
3	72	44	
試料	No.	測定値 (mEq/l)	高さ (mm)
	1	144	65
	2	144	65
	3	142	64
	4	142	64
	5	142	64
	6	144	65
	7	142	64
	8	144	65
	9	140	63
10	144	65	



第12図 種々の元素の炎光輻射特性 Fig.12. Flame Emission Characters of Typical Elements

(5) 検量線を(3)の記録より求める。(第11図)

(6) (4)の記録より各試料の山の高さを測り、検量線によつて値を求める。(第2表)

測定時間は、1箇当り10~15秒で記録し、バーナの洗滌は10秒であるので5分間に10箇の試料が処理できる。

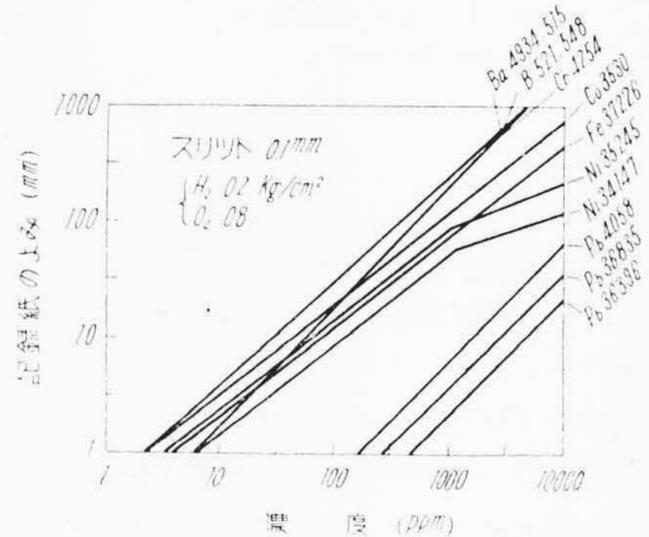
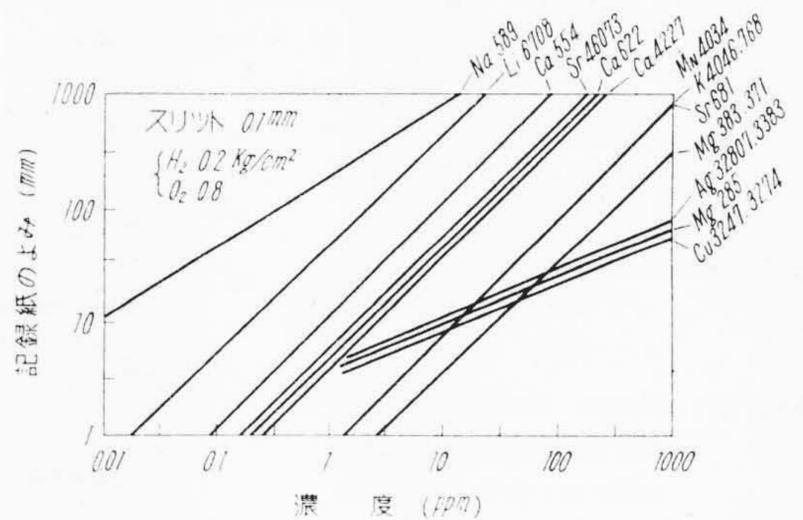
[V] 使用例

(1) 各種元素の炎光輻射特性

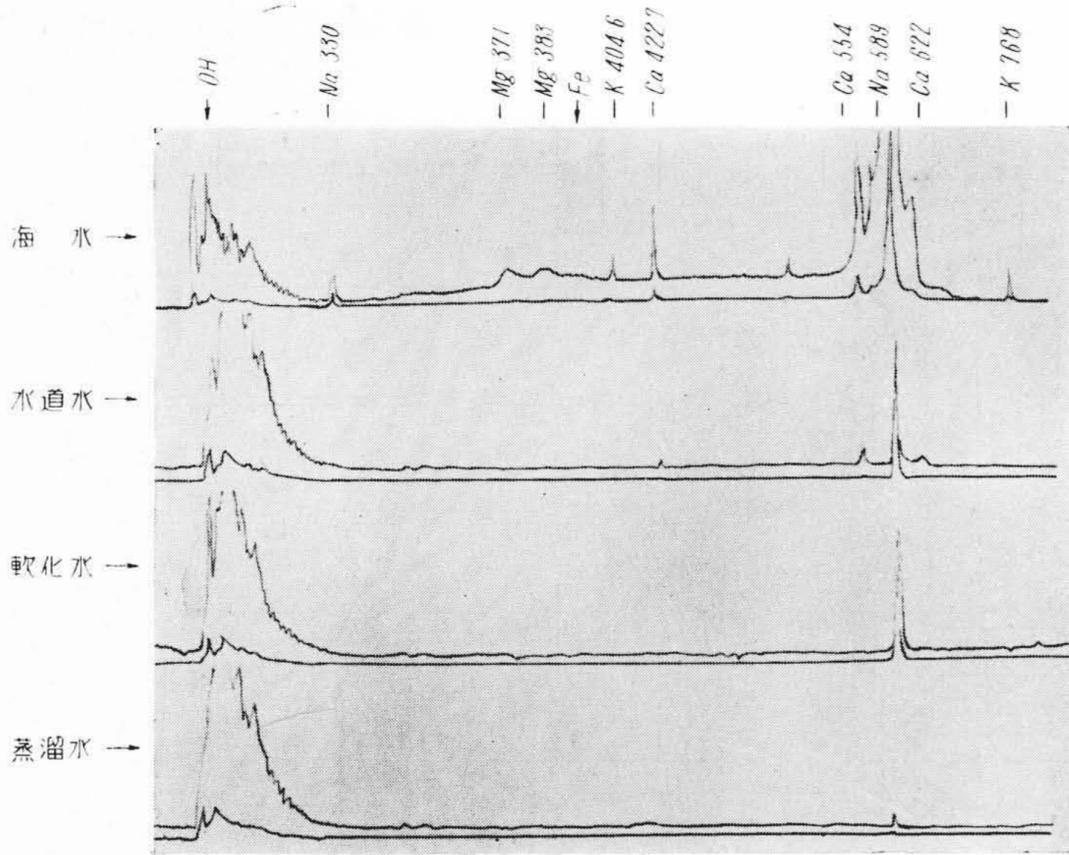
第12図は各種元素の炎光輻射特性である。この特性のうちで、コバルト、鉄、ニッケル、クロームなどの元素は複雑な様相を呈しているが、これは通常の発光分光写真であきらかに知られているところである。しかしこれらの元素が配合された特殊鋼のような試料の場合には、お互の山が重り合つて炎光分析にかゝるかどうか、分析線はどれが適切であるか、その波長における検量線の直線性はどうかという検討に対して基礎的にも実際的にも本装置を実用に供することができる。

(2) 検量線

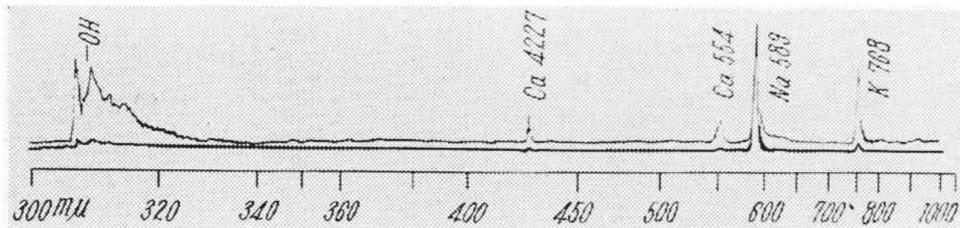
各種元素について検量線を求めたものを第13図に示す。図に示したものは常用に供せられる分析線の代表的なもので、分析条件としては、スリット幅0.1mm、水素、酸素のガス圧はそれぞれ0.2、0.8 kg/cm²である。



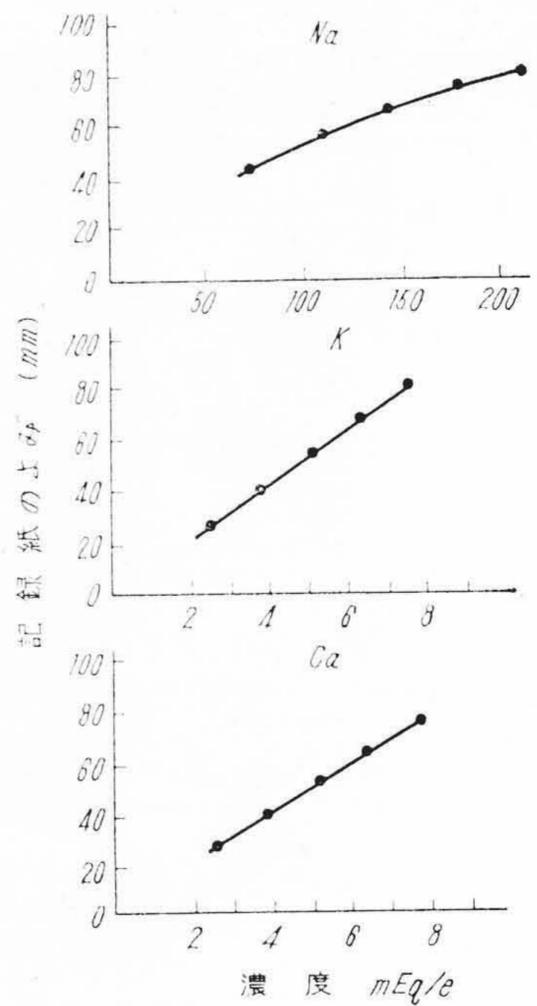
第13図 種々の元素の検量線 Fig.13. Calibration Curves of Typical Elements



第14図 水質試験の記録
Fig. 14. Flame Emission Characters for the Water Analysis



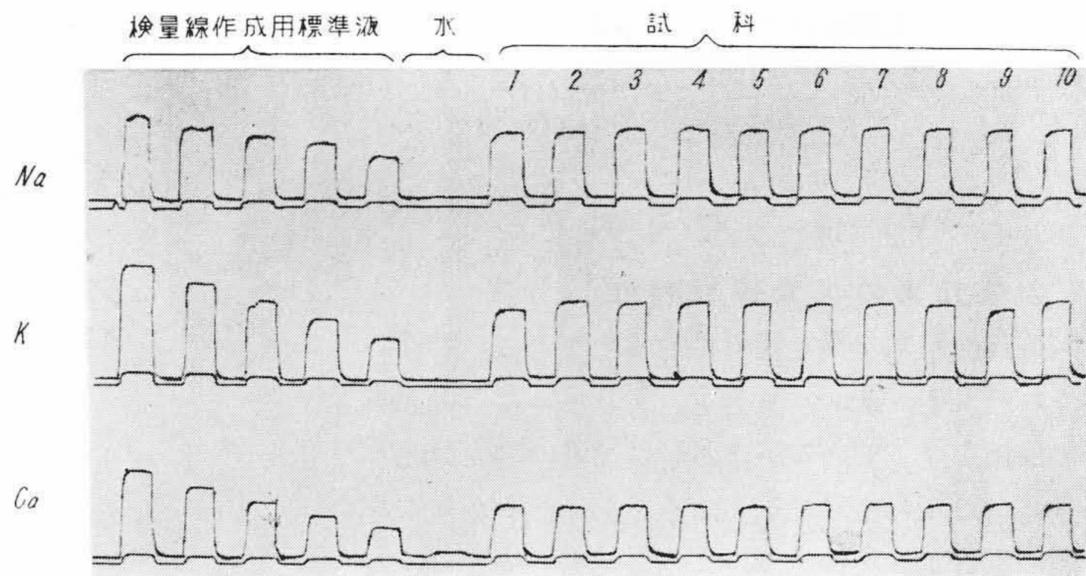
第15図 板硝子弗酸溶液の記録
Fig. 15. Flame Emission Character of the HF Solution of Window Glass



第17図 第16図よりえられた検量線
Fig. 17. Calibration Curves Taken by the Fig. 16

第16図 血清中のナトリウム、カリウム、カルシウムの分析例

Fig. 16. Some Examples of the Quantitative Determination of the Na, K, Ca Content in the Serum



また試料はほぼ塩化物溶液を用いた。図からわかるように、多くの元素は濃度に比例して記録されるが、銀、マグネシウム、銅のように感度が悪いものもある。しかしアルカリおよびアルカリ土金属はさすがに感度がよくその検出限界は 1 ppm(mg/l)~0.001 ppm におよんでいる。また鉄、ニッケル、コバルト、クロムなどの金属においても 100~10 ppm は検出可能である。したがってこれらの検出感度と、被検体の輻射特性を関連せしめ、

最適の条件を決定すれば、さらに応用分野の拡大が一段と期待できる。

(3) 定性分析例

(A) 水質試験

第14図に水質試験の例を示した。海水中のマグネシウムの存在、あるいは軟化水のカルシウム除去、蒸溜水中のカルシウム、カリウム、ナトリウムの減少などの状況が一目明瞭である。

第3表 血清中のナトリウム、カリウム、カルシウムの分析値

Table 3. Concentrations of Na, K, Ca of the Serum, Determined by Fig. 16

試料番号	元 素 の 種 類		
	Na (mEq/l)	K (mEq/l)	Ca (mEq/l)
1	138.0	4.75	4.95
2	140.0	5.10	4.75
3	144.0	5.00	4.95
4	144.0	5.05	4.80
5	140.0	5.05	4.75
6	144.0	5.00	4.95
7	145.0	5.05	4.95
8	144.0	5.00	4.65
9	144.0	4.50	4.65
10	142.0	5.10	4.60
平均	142.5±1.37	4.96±0.11	4.80±0.14

(B) 板硝子

板硝子を溶解して記録したものを第15図に示す。本測定に用いた試料は板硝子の成分を調べるために某社より提供された。

(4) 定量分析例

血清中のナトリウム、カリウムおよびカルシウムの定量例をつぎに示す。被検例としては健康人10人を選び、血清1ccを採取、カリウム、カルシウム用は25倍希釈、ナトリウム用は400倍希釈のものを用いた。検量線作成用標準液は水にナトリウム、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムの正常量を配合し、被検元素のみ段階的に変えたものである。第16図はその記録を示したもので

これより検量線を求めると第17図のようになる。10箇の記録から測定値を求めたものが第3表である。この値は欧米人⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾に比較しナトリウムはほぼ同値であるが、カリウムはやゝ高値の傾向を示している。

[VI] 結 言

S-1型日立記録式炎光分光光度計の構造とその性能について概略を述べ、使用法および二、三の使用例もあわせて報告した。

本装置の特長とするところをまとめてみると

- (1) 多数試料の迅速分析ができる。
- (2) 機械的に結果がえられるので、熟練度および個人に依存せず正確な値が求められる。
- (3) 結果が記録に残るので有利である。
- (4) 炎光輻射特性がえられるので、定性および定量的な検討に便利である。
- (5) ある特定波長での定量に適する。

終りに臨み終始御指導、御鞭撻を賜った東京教育大学大八木助教授に深甚の謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) 上田, 鈴木 日本医事新報 1521 2363 (昭 28-6)
- (2) E. C. Prochel and W. P. Nelson: Am. J. Clin. Path. 20 806 (1950)
- (3) H. C. Elliott and H. L. Holley: Am. J. Clin. Path. 21 831 (1951)

第 37 卷

日 立 評 論

第 4 号

- ◎最近の超高圧送電線の機械的諸問題に関する研究.....日立製作所・日立電線工場
- ◎ケーブル回路用ドライバルブ避雷器.....日立製作所
- ◎日立磁気遮断器.....日立製作所・日立国分分工場
- ◎NGL型断路器.....日立製作所・日立国分分工場
- ◎10kV 衝撃電圧絶縁試験器ならびにその応用.....日立製作所・日立研究所
- ◎Co⁶⁰による放射線検査.....日立製作所・日立工場
- ◎重水の工業的製造設備, とくに水素ガス液化精溜設備について.....日立製作所・日立工場
- ◎ターボ冷凍機の容量制御について.....日立製作所・栃木工工場
- ◎BT-105 裸線一通話路搬送電話端局装置.....日立製作所・戸塚工場
- ◎耐衝撃性スタンドライト成型材料 CP-25 B.....日立製作所・多賀工場
- ◎溶融鋳鉄の減圧脱ガスについて.....日立製作所・日立工場

山本三郎
岡田光重
福落藤保
加藤哲
小細林嘉
加藤清
井沢上利
沢田博
泉鷺山八
戸島日出
松本政
平山省
玉河晋
関川大
内藤奈
朝比三
樋口隆
小野英
檜垣裕
達

東京都千代田区丸の内1ノ4
(新丸の内ビルディング7階)

日 立 評 論 社

誌代 { 1冊分 ¥100 下 12
6冊分 ¥430(送料共)
12冊分 ¥840(送料共)

日立製作所社員社外寄稿一覧 (昭和29年12月分受付)

(その1)

寄稿先	題名	執筆者所属	執筆者
電気学会	20 MeV ベータトロロン	中央研究所	神今木和 豊宗常 三丸浩隆
小峰工業技術	親マシンとしての中ぐり盤	川崎工場	葛鈴 上木 昉光
溶接学会	ステンレス鋼 SEC 15 溶接部の熱処理と耐蝕性について	日立研究所	小渡野辺 健 二潔
日本電波協会	小型整流管の使用法について	茂原工場	富永 幸陽 雄一
計測学会	電子管式一酸化炭素記録調節計	多賀工場	河井本 一方
オーム社	読書百ペソ	日立電線工場	久三木 正博
電気書院	発電所における通信設備	戸塚工場	三吉山 柴重 定常
電力社	昭和29年度における技術的成果	本社	小九柴重 定常
日本金属学会	抜型用鋼の研究 (III)	安来工場	小九柴重 定常
日本金属学会	抜型用鋼の研究 (IV)	安来工場	小九柴重 定常
農業電化協会	モートルの種類と汎用日立モートル	本社	小滝 孝 行茂
コロナ社	往復圧縮機	川崎工場	小伊鈴 木 武俊
小峰工業技術	荷役機械の分類形式について	本社	三沼衣川 田一 弘吉
電気学会	アナログコンピュータの非線型要素の試作と検討	中央研究所	島森 吉 博
日本電機工業会	新型日立分相モートル	多賀工場	島森 吉 博
日刊工業新聞社	歯切ホブの精度規格	亀有工場	吉小林 富土也
日本電機工業会	昭和29年度の成果	本社	小杉沼 八安 栄一郎
小峰工業技術	最近の日立工業計器	本社	相土倉 二秀 次郎
火力発電技術協会	日立式屋外汽罐と屋外汽罐設計上の二三の問題について	バブコック日立	三林 代 勘 三安 郎治
全国産業安全連合会	安全考案について	亀戸工場	相土倉 二秀 次郎
日本電気協会	日立ユニットサブステーションについて	本社	三林 代 勘 三安 郎治
電子顕微鏡学会	電子線乾板に対する増感現像液	中央研究所	中村 信 夫
火力発電技術協会	蒸気ボイラにおける汽水の分離と蒸気の純化について	バブコック日立	庄司 一 男
東北大	冶金学的見地よりみた山陰産砂鉄の地質鉱物学的研究	安来工場	西南山郷 太喜 夫
選鉱精錬研究所	架空用メッセンジャーワイヤー付通信ケーブル	日立電線工場	古賀 善 雄
オーム社	鑄鉄生型砂の結合構造と熱膨脹について	日立工場	古佐平 瑞 穂
鑄物協会	日立試作「発電用ガスタービン」について	日立研究所	岩城 秀 夫
工業資料社	電動力応用の最新知識	日立工場	日野西 義 輝
電気計算	日立製温白色天然温白色および純天然白色蛍光ランプについて	日立蛍光ランプ	内藤 正 之
鉄道電化協会	繊維質材料, 人造レジン	日立電線工場	内藤 正 之
電気学会	塗	日立電線工場	内藤 正 之

(第66頁へ続く)