難勵起性元素の發光について

(昭和 29 年 3 月 20 日受理)

中島篤之助*・白石 裕子**

Investigation for Spectral Analysis of Difficult Excitable Elements

Tokunosuke NAKAJIMA and Yūko SHIRAISHI

High voltage a. c. arc source, which is secondarily shunted by large capacitor, is used as a excitation source.

Powdered sample is deposited on a massive copper bar moistened with collodion (diluted with Amyl-acetate), dried at 110°C, and installed as the lower electrode with a cone-shaped upper electrode. As the discharge proceeds to burn, the lower electrode is moved towards the direction perpendicular to the optical axis of the Zeiss Qu-24 spectrograph, exposing fresh sample surfaces for discharge.

Spectral lines are clearly seen under these conditions down to 0.01% for sulfur, selenium, chlorine, bromine, and iodine, but such a high sensitivity can not be obtained for fluorine.

1. 緒 論

発光分析法に於て検出が困難な元素として約 20 の元素があげられる。著者等は之等の内で、いおう、セレン、弗素、塩素、臭素、沃素について、なるべく普通の分光分析室にあるような装置を用いて、検出することを試みた結果について報告する。

之等の元素の検出が困難である理由として、次の二点が考えられる。例えば、いおう、セレンの場合、所謂永存線は 2000 Å 以下の処に存在する。理論的に最も鋭敏なスペクトル線は、いおうの場合、1807~1826 Å の間にあり、セレンの場合には、1960~2062 Å の間に存在する。それで通常の石英分光写真器を使用すれば、1) 石英光学系により、2) 空気中の酸素により、3) 乾板のゼラチン膜により吸収されて終う。

もう一つは、之等元素の勵起電圧が高いという困難である。

前者は真空分光器を用いたり、石英の代りに弗化リチウムの光学系を用いたり、又は格子分光器を使用して窒素で空気を置きかえてやり、シユーマン乾板を使用するとかすれば良いのであるが、普通の分光分析室では面倒である。

それで永存線を使用しない事にして、通常の紫外部及び可視部にあるスペクトル線を使用して、後者の困難即ち勵起電圧が高いという事を克服すれば良い。勿論勵起

電圧は永存線を使用する場合よりも更に高くなつて来るのは止むを得ない。

以上の様な立場から之まで非金属の発光を試みた研究を調べて見ると第1表の如くであつて、之で恐らくすべてであろう。我国では未だ全く手が附けられていない様に思われる。

第 1 表

- 1) Niederspannungs-Funken (Pfeilsticker Funken)
K. Pfeilsticker: Spectrochimica Acta, 1, 424 (1940).
- 2) Hollow-Cathode Source
J. R. McNally, G. R. Harrison, R. E. Rowe: J. Opt. S. A. 37, 93 (1947).
- 3) 無電極放電 (高周波磁場)
A. Gatterer: Spectrochimica Acta, 3, 214 (1947).
- 4) 通常のスパークを用いるもの
W. D. Mansfield, Jr, J. C. Fuhmeister, D. L. Fly: J. Opt. S. A., 41, 412 (1951).
- 5) 大容量のコンデンサーを入れた高壓弧光による方法
V. K. Prokofév: Bull. acad. Sci., U.S.S.R., Sér. Phys., 9, 691 (1945).
S. A. Borovik: Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., 65, 315 (1949).
- 6) Impulse discharge を直流又は交流の低壓弧光に重ねる方法
I. I. Levintov: Bull. acad. Sci. U.S.S.R. Sér. Phys., 9, 699 (1945).

* 東京工業試験所

** 機械試験所

之等の方法について説明するは省略するが、要するに S II, S III といった火花線が発光し易い様な状況、即ち高速の電子の衝突が続いて起る (double electron impact) 様な状況を作つてやる事にある。之は一般に 1) 低ガス圧、2) 高電流密度で達成出来る。

著者等は一昨年高压交流弧光装置を自作し、分析分析用光源として使用しているが¹⁾、その二次回路に分析間隙と並列にコンデンサーを入れた時生ずる火花放電が、難励起元素の発光に有効なべき事を予想し、多少の改良を加えて実験を行つたものである。第1表中の5)の方法と原理的には同じ筈であるが、原著が入手出来ないので、詳細は知り得なかつた。

尚低ガス圧という条件は無視し大気圧のまゝでどれだけの感度を得られるかを検討したものである。

2. 装置及び実験方法

本実験は機械試験所鉄鋼研究室において行つた。発光装置の配線図を第1図に示す。即ち高压交流弧光装置の二次高压側に、火花間隙と並列に $1\mu\text{F}$ のコンデンサ

第1図

第2図

ーを入れたものである。使用したコンデンサーは、東芝製の電力進相用のシバノール・コンデンサーと称せられる $0.5\mu\text{F}$ 、耐圧 20kV のものを2個並列にして用いた。コンデンサー端子から火花間隙までの配線は出来るだけ抵抗が小さくなる様、太い銅線を用いて配線した。

電極としては第2図のようなものを作り、之を下極として用いる。上極としては銅棒 (径 6mm) の先端を円球状にしたものを使用した。下極は長さの方向を分光器の光軸と直角に置き、溝に沿つて少しずつ動かせるようになっている。リードは直接この銅棒にとりつけるように

した。使用した分光器は Zeiss Qu-24 石英分光写真器である。目的のスペクトル線はむしろ可視部に多いので Qu-24 では著しく不利である。(5500 Å までしか撮影出来ないし、実際上は 5000 Å 以上は難しい。) 研究室の設備の関係上止むを得ず使用した訳である。

下極をコロジオンの醋酸アミル溶液で濡らし、試料粉末を薄くなすりつける。之を 110°C の空気浴内で乾かす。銅棒を長いエポナイトの棒で少しずつ押して発光中に新しい試料の面が放電するようにする。このようにしないと試料は一瞬間に飛散して終る。

露出に要する時間はこの棒を大体端から端まで (第2図に於て長さ 130mm の中 $90\sim 100\text{mm}$ を用いた) 動かして終つた時間で、試料によつて飛び易さが違うので多少異なるが、凡そ $10\sim 15$ 秒の範囲内である。

乾板は A1 及び一部プロセスを使用した。スペクトルの地は、かなり強いので多少感度の点は悪くてもプロセス級の方が良い様に考えられる。

実験は亜鉛華を稀釈剤として用いたが、之に特別な意味はない。手近にあつたので使用したまでである。只亜鉛のスペクトル線が、目的とする元素のスペクトル線に重なつたりする場合には銅粉末を用いた。

3. 結果

結果は第2表に一括して示す。弗素を除いて、凡そ 0.01% までの検出は可能であることが分る。使用したスペクトル線は第1表の文献にあるものを参照して撰択した。備考欄の記号は、その著者名及び第1表の文献番号を示す。

弗素の永存線はもつと長波長であるので Qu-24 では撮影できない為感度が良くないと考えて良い。

スペクトル線の強さは試料中の元素の濃度に応じて、はつきり変化しているので、定量も可能であると思われるが、之は後日の実験にゆずることとした。(第3図参照)

4. 考察

以上の実験に於て用いた火花放電の性質は未だ明らかではない。約 0.2Ω のアドヴァンス線を火花間隙と直列に入れ、その両端に生ずる電圧を尖頭値電圧計で測定し電流値を計算すると約 900A となる。この際かなり太い線を使用しないと一瞬間で熔断する。試料を励起する時の回路抵抗は更に小さいから瞬間電流値は更に大きいと思われる。

尚ブラウン管によつて、この電流波形を観測していると、長い時間の放電の後には放電開始直後のものと非常に變つて来る。之は電極からの物質の蒸発が多くなり、

第 2 表

ZnO + S							ZnO + KBr						
スペクトル線	S 100%	S 1%	S 0.1%	S 0.01%	ZnO	備考	スペクトル線	KBr	Br 1%	Br 0.1%	Br 0.01%	ZnO	備考
S II 3497.3	+	+	+	+	—	M 4	Br II 3506.5	+	+	+WW	—	—	M 4
S II 4142.3	+	+	+	+	+	M 4	Br II 3517.4	+	+	+	—	—	M 4
S II 4145.3	+	+	+	+	+	M 4	Br II 3540.1	+	+	+	—	—	M 4
S II 4153.1	+	+	+	+	+	M 4	Br II 3562.4	+	+	+	+	+W	M 4, B 5, P 5
S II 4162.7	+	+	+	+	—	M 4, G 3	Br II 4704.8	+	+	+	+	+	Cu 4704.6 による妨害, M 4, B 5, P 5, G 3
S II 4174.3	+	+	—	—	—	M 4							
S II 4524.1	+	+	+	—	—	M 4							
S II 2863.6	+	+	+	+	+WW ¹⁾	B 5							
S II 2855.9	+	+	+	+	—	B 5							
ZnO + Se							Br II 4785.5	+	+	—	—	—	Cl II 4785.3 による妨害, M 4, G 3
スペクトル線	Se 100%	Se 1%	Se 0.1%	Se 0.01%	ZnO	備考							
Se II 5096.6	+	+	+	—	—	G 3							
Se II 5068.6	+	+	+	+	+	G 3	Br II 4816.7	+	+	+WW	—	—	M 4, G 3
Se II 4844.9	+	—	—	—	—	G 3							
Se II 2630.9	+	—	—	—	—	B 5							
Se II 2778.0	+	+	+	—	—	B 5	Br II 2926.3	+	+	+	—	—	B 5
ZnO + CaF ₂							ZnO + KI						
スペクトル線	CaF ₂	F 1%	F 0.1%	Fe 0.01%	ZnO	備考	スペクトル線	KI	I 1%	I 0.1%	I 0.01%	ZnO	備考
F II 3503.1	+	+W	—	—	—	M 4	I II 3498.0	+	+	+	+	—	M 4
F II 3505.6	+	+W	—	—	—	M 4	I II 3724.8	+	+	+WW	—	—	M 4
F II 3847.1	+	+	+	—	—	M 4	I II 3897.3	+	+	+	—	—	M 4
Cu + CuCl ₂							I II 5161.2	+	+W	—	—	—	B 5, P 5
スペクトル線	CuCl ₂	Cl 1%	Cl 0.1%	Cl 0.01%	Cu	備考	I II 5405.6	+	+W	—	—	—	B 5, G 3
Cl II 4768.7	+	+	+	+	+WW	M 4	I II 2872.9	+	+	+WW	—	—	B 5
Cl II 4794.5	+	+	+	+	+	M 4, B 5, P 5, G 3	¹⁾ +WW は殆んど見えぬ程度のスペクトル線を示す。 ²⁾ ZnO を稀釋剤とした時.						
Cl II 4810.0	+	+	+	+	—	M 4, B 5, P 5, G 3							
Cl II 4819.5	+	—	—	—	—	M 4, P 5, G 3							
Cl II 4896.8	+	+	+	+	+	M 4, G 3							
Cl II 4904.8	+	—	—	—	—	M 4, P 5							
Cl II 3191.4	+	+	+	+	+	B 5							
Cl II 3191.4 ²⁾	+	+	+	+	—	B 5

第 3 図

アークに近くなつて来る為と考えられる。このような場合には恐らく高励起エネルギー元素の発光は困難となる筈であるし、又定量分析を行う場合には、之等の点を制御しなければならない。

Pfeilsticker 火花の性質に関して最近 Stetter²⁾³⁾が行つた研究は非常に示唆に富むものであるが、之等の放電の性質に関しては、今後の研究に俟つところが甚だ多い。

鉄鋼中のいおうの定量のような目的にも使用し得ると思われるが、之等についても今後の実験に俟たなければならない。

5. 総 括

高圧交流弧光装置にコンデンサーを挿入して得られる火花放電を利用して、従来困難とされていた、いおう、セレン、弗素、塩素、臭素、沃素の発光を試み、特別な電極を工夫して、之等元素の約 0.01% までを検出し得ることを確めた。

文 献

- 1) 中島, 三橋, 白石: 機試所報 7, 197 (昭 28).
- 2) Stetter: Spectrochimica Acta VI (1953).
- 3) Stetter: " " (1953).