行われているかどうかを尋ねたところ、恐らくこれ程徹底したウラニル塩の吸収スペクトル研究はなかりうとの答であつた。近年スペクトル学は理論的に大飛躍を遂げ、又実験的には主として有機物質の方面に発展しているように見えるので、或は本研究に比すべきものはない

のではないかと思う。何分20年余も前の研究ではあるが、一つの記録として残されれば中井敏雄君の霊を慰めるよすがともなるか、と貴重な紙面を割かれた御礼に併せて一言由来を記した次第である。

柴田 雄次*

定量分光分析の正確度

第1報 写真乾板の不均質及びこれに起因する誤差の研究*

(昭和30年3月1日受理)

飯 島 弘**

Accuracy of Quantitative Spectrographic Analysis

(1) Erratic results caused by non-uniform sensitivity of photographic plate

Hiroshi Iijima

(Technical Research Laboratory, Nippon Steel Tube Co., Ltd.)

In quantitative spectrographic analysis, many factors govern its accuracy. Nonuniform sensitivity of photographic plate is to be considered as one of them.

As to the uniformity of photographic plate, various values have been reported, but its influence on the quantitative spectrographic analysis has not yet been thoroughly estimated.

The author has made a study on these problems and ascertained the actual conditions by experiments.

The results are summarized as follows:

1. Nonuniform sensitivity of the plate should not be neglected.
2. But if internal-standard-method is used, the influence of this nonuniformity on quantitative spectrographic analysis can be reduced, and in this case, standard deviation in terms of the amount present is very small and is estimated at about $\pm 1.5\%$ of the amount present, but care should be taken for the plate quality, for, this value can amount to as high as 10% if inferior quality plate is used.
3. Thus it is to be concluded in general that the influence, caused by the other factors such as discharge condition, sample treatment and so on, should rather be made small in order to improve the accuracy of quantitative spectrographic analysis.

* 日本分光学会研究発表会 (昭和29年11月) にて発表

** 日本鋼管株式会社技術部技術研究所, 川崎市南渡田町2730

1. 緒言

写真乾板の感光乳剤の不均一は相当に大きいもので写真測光の誤差の最大原因はここに存在するといわれている。1)又写真測光の精度を出来るだけあげる為には乾板の周辺を少なくとも3cmは使用しない事が必要であるともいわれている。2)写真測光による定量分光分析の場合に主測定器である写真乾板の演ずる役割は相当に大きいものと思われる。従つて定量分光分析の精度及び誤差の問題にする場合に写真乾板に起因する測光精度及び誤差の実態を把握する事はきわめて重要である。然し乍ら此の方面に関する研究はきわめて少く3), 4), 5) 必ずしも満足すべきものとはいえない。近時吾が国でも定量分光分析が次第に活用されてきて此の方法の精度及び誤差が問題にされているが、この問題について詳細な検討は行われていない有様で、その実態は明らかにされていない。著者は此の点に着目し定量分光分析の精度及び誤差の実態を解析する為にここに先ずその主測定器たる写真乾板に起因する精度及び誤差の問題を研究しその実態を解明した。

2. 乾板の不均質*: 連続スペクトル光による検討

2.1 実験方法

実験に使用した写真乾板は富士写真フイルム株式会社製の分光分析用写真乾板(6cm × 24cm)で購入後約5カ月の比較的新しい乾板及び購入後5年4カ月の古乾板の二種類をとりあげ、多数の乾板について実験を行った。その実験方法は次の通りである。

2.1.1 露光及び写真処理

白熱電灯** (2燭光) を光源とし、光源から垂直距離で3mはなれた所に乾板を保持し此の乾板を均一露光する。(Fig. 1) 現像は入念に刷毛現像でFD-31を用い20°Cで3分間行う。尙此の場合乾板が均一な露光をうけている事は計算するまでもなく明らかである。

2.1.2 測定

使用した測光装置は島津製マイクロホトメータで本装置

- 1) 小穴: 写真測光学, 物理実験学第6巻(河出書房) P163 (1939)
- 2) L.A. Jones and J.W. McFarlane: Journ. Soc. Mot. Pict. Eng., 19, 361 (1932)
- 3) 藤沢: 島津評論, 第5巻, 第2号 (1948)
- 4) 藤沢: 写真, 岩波全書
- 5) Leuy: Journ. Appl. Phys. 11, 480 (1940)

* 現像定着等の写真処理より介入する不均質を含む
 ** ここでは特に紫外部 Filter を使用する事を行わなかつたが、乾板の不均質の有無及び不均質の程度を或程度しらべる事が出来る。尙紫外線に対する不均質の検定は後述する。

Fig. 1 Exposure of photographic plate.

自体の測定精度は予め検定してあり慎重な測定を行えば極めて精度良好である。測定乾板は富士分光分析用乾板(6cm × 24cm)であり、これを Fig. 2 の如く短辺方向を一端から 0.5cm, 1.5cm, 2.5cm, 3.5cm, 4.5cm, 5.5cm の6点で7分割し、長辺方向を一端から 2cmおきに 12分割し、結局 84部分に分割する。測定箇所はたて横の分割線の交点を目安としてその近傍であり Fig. 2 に模式的に示してある。実測値Aはマイクロホトメータによる測定箇所の読みである。***

Fig. 2 Illustration of measured points of photographic plate.

尙原板上の一箇所の測光面積はほぼ 0.01mm × 0.6mm 程度である。此の程度の微小面積を測光対象とする場合には原板上の感光粒子の大きさ(粒度)の不均一即ち microscopic な不均一が問題となつて所謂乾板の不均質即ち macroscopic な不均一を検定し得ないおそれがある。この点を確認する為に著者は先ず予備実験を行った。即ち

- (1) 鉄鋼試料のスペクトラムを撮影し、指定現像指定定着で入念な写真処理を行つた原板を作成し、原板上の多数のスペクトル線を Projector で拡大観察した。その結果各スペクトル線はともにその中央部の上述の微小測光面積範囲内では粗大粒子は存在せず且粒度分布は均一である事をみとめた。
- (2) 白熱電灯による均一照射を行つた原板上の任意の一箇所につき上述微小面積の測光を行い、更にその極め

*** 正式にはマイクロホトメータの読みでなく log (Opacity) を測定すべきであるが膜面の不均質を検定する量としてマイクロホトメータの読みを採用しても差支えない。

て近傍で同一面積の測光を行うと測定値が極めてよく一致する。

従つて上述の如き微小面積を測光対象として乾板の均質不均質を検定しうるものと考ええる。更に上述の程度の微小面積の測光が現実の定量分光分析上の要請でもある。

以上の様な理由で原板上の一箇所の測光面積を0.01 mm×0.6mm 程度に定めたわけである。

2.1.3 解析

測定結果の解析は x (長辺) 方向及び y (短辺) 方向を二要因とし二元配置による分散分析法⁶⁾により不均質の検定を行つた。尚又感光度の部分的変化の傾向 (以後分布傾向と略称) を見る為にグラフに図示を行うことにした。

2.2 実験結果

2.2.1 乾板の実用面積範囲に於ける感度斑*

定量光分析で乾板を使用する場合には周辺部がerraticである事はすでに実験的にも或程度経験している事である。又中型分光器により定量分光分析を行う場合には分光器の焦点は普通 2800Å~2900Å の波長域にあわせてあり、普通実際に使用する波長域は 2500Å~3500Å であり、此の範囲以外を使用する場合は比較的少い。よつてここでは先づ実用面積範囲の感度斑及び感度分布について実験結果を示す。尚実用面積範囲として結果の解析を行つたのは各乾板について次の面積範囲であり、測定箇所は $4 \times 7 = 28$ 箇所 (Fig 2 参照) である。即ち

$$\begin{aligned} x &= 6\text{cm} \sim 18\text{cm} & \text{但し } x: \text{長辺端からの距離} \\ y &= 1.5\text{cm} \sim 4.5\text{cm} & y: \text{短辺端} \end{aligned}$$

解析は新旧両乾板の多数について行つたがその一例を次に示す。

Table 1. Table of variance-analysis
(plate No. 10)

Factor	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	Variance-ratio	Risk coefficient
y	4924.28	3	1641.42	63.52	0.5%
x	4758.50	6	793.08	30.69	0.5%
error	465.22	18	25.84	—	—
total	10148.00	27	375.85	—	—

6) 技報堂: 統計工学ハンドブック, 1954

増山: 実験計画法大要, 1951

東京大学協組出版部: 推計学への道, 1950

* 感度のむら即ち感度の場所による変化の程度。文献 3) 参照

例 古乾板 No. 10

a) 分散分析

$$\bar{A}\tau = 330 \quad \sigma = \pm 19.38 \quad |\sigma/\bar{A}\tau| \times 100 = 5.87 (\%)$$

$\bar{A}\tau$: Mean value of total measurements

σ : Standard deviation of total measurements

$|\sigma/\bar{A}\tau| \times 100$: So-called coefficient of variation, that is the standard of variation.

b) 分布傾向

Fig. 3 Tendency of sensitivity-distribution
(plate No. 10).

$\bar{A}_x$: Mean value of four readings by micro-photometer, each of which belongs to same x -value.

$\bar{A}_y$: Mean value of seven readings by micro-photometer, each of which belongs to same y -value.

以上に例示した外に多数の乾板について解析した結果を総合すると実験的に次の事がいえる。

- (1) 感度斑の程度* (バラツキの程度)は必ずしも一様でなく乾板毎に異なるが、 y 方向の分散が大なる場合が多く又不均質の有様 (x, y 両要因の有意性)**は乾板毎に可なり異なる。
- (2) 感度分布もある一定傾向をもつわけではなく乾板毎に相当に異なる。
- (3) 然し乍ら実験的には y 方向の感度分布は中央部の感度が低い。 x 方向ではどちらともいえない。
- (4) 多数の測定乾板のうち分散が小さく且 x, y 要因がともに有意といえない乾板は皆無であつた。即ち殆んど凡ての乾板が実用面積範囲でも不均質である。

2.2.2 実用面積範囲に於ける感度斑の乾板による差異

此の実験では各乾板の露光量にも差異があり、乾板の

* 感度斑の程度の定量的評価及び比較については後述する。

** x (又は y) 要因が有意であるというのは x (又は y) の変化にもとづく A のバラツキが明瞭である事を意味する。又有意とはいえないということは x (又は y) 要因にもとづくバラツキとは断言し得ない事を示す。

写真常数 γ^* も乾板毎に多少異なる。従つてこれらの多数の乾板の感度斑の程度を各乾板の全分散又は標準偏差で比較するのは適当でない。よつてここでは標準偏差率で比較することにした。今測定した新旧乾板各5枚ずつの標準偏差率を比較して見ると Table 2. の如くなる。尙ここで注目すべきことは新乾板はすべて同一の箱の中のもので、古乾板も亦同様である。

Table 2. Difference of nonuniformity* between many photographic plates

plate	$ \sigma/A \times 100$	$ \sigma/A \times 100$: coef. of std. dev.
No.1 (new)	3.55	
" 2 (")	3.62	
" 3 (")	3.02	
" 4 (")	3.87	
" 5 (")	8.84	
* nonuniformity means the degree of nonuniform sensitivity		
" 6 (old)	12.52	
" 7 (")	6.46	
" 8 (")	16.49	
" 9 (")	5.73	
" 10 (")	5.87	

Table 2. を見ると直ちに次の事が分る。即ち

- (1) 一般に古乾板の感度斑は新乾板に比して明らかに大きい。即ち古乾板は経年変化による性能劣化の為不均質の程度も大きい。
- (2) 新乾板の場合には標準偏差率は普通 3~4% 程度であり稀に10%近い事がある。即ち感度斑の存在状態 (x, y 両要因の有意性) は乾板毎にかなり異なるが、各乾板の感度斑の大きさとして標準偏差率を以てすれば感度斑の大きさの程度は比較的相似たものと考えられる。
- (3) 古乾板の場合には標準偏差率は同一の箱の中の乾板でも乾板毎にかなり異なり小さい場合でも 6% 程度、大きい場合には 15% 程度となり相当に大きい。殊に標準偏差率が 15% 程度の場合には定量分光分析に及ぼす影響も相当に大きく、分析結果の信頼度は低いものとなるであろう。

2.2.3 周辺部感度の顕著な異状

写真乾板の周辺部はきわめて erratic で使用すべきでないことは従来いわれてきたが、今回実験的にこれを確かめた。実験した乾板の多くはいずれも周辺部で感度の顕

* H-D曲線の勾配で厳密にはコントラスト係数という。文献(1)参照

Fig. 4 Extraordinary sensitivity-distribution (Plate No. 2)

Fig. 5 Extraordinary sensitivity-distribution. (Plate No. 3)

著な異状を示し、多くの場合感度が顕著に中央部に比して高い。その例として乾板No.2, No.3についての結果を Fig. 4 及び Fig. 5 に示す。

Fig. 4 を見ると次の事が分る。即ち

- (1) $x=0$ なる端部では x の変化による A のバラツキは極めて大である。然も此の乾板 No.2 は分散分析の結果では実用面積範囲で x 方向のバラツキは極めて小さい乾板である。
- (2) $y=0$ なる端部の感度は $y=3.5$ cm なる中央部に比して著しく高い。

又 Fig. 5 を見ると乾板 No.3 は実用面積範囲では y 方向のバラツキが比較的小さいにもかかわらず次の事が言える。

- (1) $x=0$ なる端部では y の変化による A のバラツキはかなり大きい。
- (2) $x=0$ なる端部の感度は $x=12$ cm なる中央部に比して相当に高い。
- (3) $x=12$ cm なる中央部でも y の変化による A のバラツキは無視し得ないもので $y=0$ で殊に感度が高い。

2.2.4 測定対象面積と測定値の分散

著者の多数の実験結果によれば測定対象面積が大で比較的周辺部に近い部分をも測定対象として含む場合には次の様な事がいえる。即ち

- (1) 一般に分散は大となる。
- (2) x, y 両要因の有意性は測定対象面積の大小とあまり関係がない様である。
- 但し此の場合には感度の顕著に異状な周辺部を測定対象から除き、測定対象の面積範囲は前述の実用面積範囲とそれ程かけはなれたものではない。

2.3 総 括

本節の実験結果を簡単に要約すると次の通りである。

- (1) 殆んどすべての乾板は実用面積範囲で不均質でありその不均質は無視し得ない。
- (2) 感度斑の存在状態（不均質の有様）は乾板毎に異なるが、比較的 y 方向の分散が大なる場合が多く、感度の分布傾向も亦乾板毎に異なるが一般的に y 方向の感度は中央部で低い。
- (3) 一般に古乾板の不均質の程度は新乾板に比して相当に大である。即ち
- 新乾板の感度斑の大きさは普通の場合標準偏差率で 3~4% 程度で、古乾板の場合には 6~15% 程度である。
- (4) 周辺部の感度は顕著な異状を示し、殊に周辺部で感度が顕著に大である。
- (5) 測定対象面積（使用面積）範囲を小さくすると分散は小となるが、測定箇所によるバラツキは矢張無視し得ない。
- (6) 以上の結果は結局定量分光分析に於いて分析元素のスペクトル線の測定値 $\log A$ （又は黒度）によつて分析元素濃度をもとめると仮合他の実験条件の精度が相当に良好であつても写真乾板に起因する無視し得ないバラツキの為結果の信頼性は高くない事を示す。所謂比較法（内標準法）を採用する必要は此の意味からも出てくる*。

3. 乾板の不均質：水銀スペクトルによる検討

3.1 実験方法

使用装置及び実験方法は次の通りである。

3.1.1 使用装置

光源：常圧水銀灯、交流入力電圧を定電圧装置で一定（100V）に保つ。露光時間は予備実験の結果 40 秒と定め厳密に一定に保つ

分光器：Zeiss 製 Qu 24 型水晶分光写真装置。中間結像法により光源中央部のみ撮影する

* 実際問題として発光方法（source condition）は必然的に相当に erratic であり、試料の不均質等の誤差因子も無視し得ない。比較法では発光方法に起因する誤差の消却も行われている。

マイクロホトメータ：島津製読取式測微光度計

乾板：富士分光分析用写真乾板（6cm×24cm）。現像は FD-31 を使用して刷毛現像を行い、20°C で 3 分。

3.1.2 スペクトル撮影

Hg スペクトルは各乾板毎に上端から下端の間に等間隔で 16 本ずつ撮影した。各スペクトル写真撮影の際には光源の電圧を一定におさえ、露光時間も出来るだけ一定に保つ様にし、毎回の積分露光量が一定になる様に注意した。

3.1.3 測定した Hg のスペクトル線

乾板の不均質検定の為に測定した Hg スペクトル線は乾板の波長感度の異なる事と適当な黒度という事を考慮して次の三つのスペクトル線を選定した。即ち

HgI 2446.91Å (10, 15) HgI 2759.71Å (20, 15)

HgI 3704.18Å (20, 20)

但し括弧内は相対的アーク強度及びスパーク強度⁷⁾である。

3.2 実験結果

3.2.1 感度分布

実験は多数の乾板について行つたが感度の分布は凡て同様であり、波長域すべてにわたり上端、下端の感度が大で中央部の感度が低い。その代表的な一例を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 Sensitivity-distribution.
A: Reading by microphotometer.
 A_0/A : Opacity. Measured line is
HgI 2759.71Å

Fig. 6 を見て分る事は

- (1) 端部の感度が大で中央部の感度が明らかに小さく、感度斑は無視し得ない。
- (2) 一般に A_0 の分布はほぼ均一でかぶりもほぼ均一なる事が分る。従つて感度分布は A のみによつて評価し得る。但し経年変化せる古乾板の場合には A_0 の変

7) G. R. Harrison: M. I. T. Wavelength Tables

化も無視し得ないので正確には A のみによつて感度分布を評価するのは多少問題である。但しかぶりの不均一を含めて乾板の不均質を検定する場合には A のみによつても差支えないわけである。

3.2.2 スペクトル線の波長による感度斑の差異

多数の乾板に就いて実験した結果によればスペクトル線の波長によつて乾板の不均質の程度(感度斑)はかなり異なる場合があるが一定の傾向で変化するという事はない。即ち長波長部で感度斑が大で短波長部では感度斑が小さいと云う様な結果は得られなかつた。その一例を Table 3. に示す。

Table 3. Relation between wavelength and nonuniformity

No.	HgI 2446.91Å		HgI 2759.71Å		HgI 3704.18Å	
	A_0/A	D	A_0/A	D	A_0/A	D
1	4.4	0.64	6.7	0.83	3.5	0.54
2	4.2	0.62	6.2	0.79	3.5	0.54
3	4.0	0.60	6.1	0.79	3.4	0.53
4	3.7	0.57	5.6	0.75	3.3	0.52
5	3.7	0.57	5.6	0.75	3.5	0.54
6	3.7	0.57	5.5	0.74	3.5	0.54
7	3.6	0.56	5.5	0.74	3.4	0.53
8	3.5	0.54	5.5	0.74	3.5	0.54
9	3.5	0.54	5.4	0.73	3.4	0.53
10	3.7	0.57	5.5	0.74	3.5	0.54
11	3.9	0.59	5.9	0.77	3.6	0.56
12	4.0	0.60	6.0	0.78	3.8	0.58
13	4.0	0.60	6.0	0.78	3.6	0.56
14	4.2	0.62	6.4	0.80	3.5	0.54
15	4.4	0.64	6.6	0.82	3.7	0.57
16	4.3	0.63	6.6	0.82	3.5	0.54
M	3.93	0.59	5.94	0.77	3.51	0.54
σ	± 0.31	± 0.031	± 0.45	± 0.034	± 0.12	± 0.014
$\sigma/M(\%)$	7.8	5.2	7.5	4.4	3.5	2.6

D =optical density= $\log(A_0/A)$ M : mean value

σ : standard deviation

尙光源及び露光時間の再現性がどの程度良好であるかは明瞭とは云えないが、之等のバラツキを含めても A_0/A 及び D のバラツキは稍大であつて紫外線に対する乾板の不均質は無視し得ないものと考えられる。

3.2.3 乾板による感度斑の差異

乾板に依つて感度斑の程度に明らかに差異のある場合

がみとめられる。その一例を Table 4. に示す。

Table 4. Difference of nonuniformity between two photographic plates

No.	plate A	plate B
1	0.54	0.35
2	0.54	0.32
3	0.53	0.32
4	0.52	0.28
5	0.54	0.28
6	0.54	0.26
7	0.53	0.25
8	0.54	0.26
9	0.53	0.27
10	0.54	0.26
11	0.56	0.30
12	0.58	0.27
13	0.56	0.29
14	0.54	0.28
15	0.57	0.35
16	0.54	0.32
M	0.54	0.29
σ	± 0.014	± 0.032
$\sigma/M(\%)$	2.6	11

M : mean value

σ : standard deviation

Measured value is optical density.

3.2.4 現像処理に依る感度斑の変化

参考のため タンク現像(現像液の攪拌を行わない)

皿 現像 (")

による現像処理を行つてみたが刷毛現像にくらべてスペクトル線の黒度は小であるが感度斑の見地からは顕著に感度斑が増大するという事は本実験では認められなかつた。但し現像液の温度及び現像時間はいずれの場合にも 20°C で 3 分である。

3.3 総 括

以上の実験結果は前節 2. の実験結果と大体よく一致する。本節で新たに得られた実験結果を要約すると次の通りである。

- (1) 感度斑の程度は紫外部スペクトル線の場合にも無視し得ないものと考えられる。
- (2) 感度斑の程度とスペクトル線の波長との間には必ずしも一定の関係があるものとはいえない。
- (3) 現像方式によつて得られるスペクトル線の黒度は大

巾に変化するが、感度斑の程度が顕著に変化するという事は認められない。

4. 乾板の不均質：紫外線 (Filter使用) による検討

4.1 実験方法

実験方法は 2. の場合と殆んど同様である。ただ光源に紫外線 (310m μ ~400m μ) を使用した事と、不均質の検討を不透明度 (Opacity) A_0/A^* について行つた事が異なるのみである。

即ち白熱電灯に東芝製 UVD-1 なる Filter を附して富士分光分析用乾板を露光し FD-31 で 20°C 3 分間入念な刷毛現像を行い、マイクロホメータによつて測定を行う。測定は 2. の所謂実用面積範囲のみについて行い、測定結果の解析は分散分析法により、不均質の程度 (感度斑) の評価は標準偏差率を以て行い、感度分布を見るために図示を行つた。

4.2 実験結果

4.2.1 感度斑及び感度分布

測定結果の代表的な例を次に示す。

a) 測定結果

Table 5. Example of measurements
(plate No. 6)

$x \backslash y$	6	8	10	14	16	18	Mean
1.5	3.6	3.7	4.0	3.9	3.8	3.6	3.77
2.5	3.2	3.4	3.3	3.6	3.4	3.4	3.38
3.5	3.2	3.2	3.4	3.6	3.5	3.4	3.38
4.5	3.4	3.7	3.7	4.0	3.7	3.5	3.67
Mean	3.35	3.50	3.60	3.78	3.60	3.48	3.55

Measured value is opacity (A_0/A)

b) 分散分析

Table 6. Table of variance-analysis (plate No. 6)

Factor	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	Variance ratio	Risk coefficient
y	69.67	3	23.22	23.45	0.5%
x	41.50	5	8.30	8.38	0.5%
error	14.83	15	0.99		
total	126.00	23	5.48		

* A : 2 節と同じ。 A_0 : 非露光部 (カブリ部) のマイクロホメータによる読み。尚 A_0/A を使用しても A を使用しても不均質を検討する意味では本質的には殆んど差はない。ただ $\log (A_0/A)$ = 黒度なる関係があるのでここでは A_0/A によつて不均質の検討を行つた。

$$M=3.55 \quad \sigma=\pm 0.23 \quad |\sigma/M| \times 100=6.5 (\%)$$

M : Mean value of total measurements of (A_0/A)

$\dagger$: Sum of squares of (A_0/A) $\times 10$

$\ddagger$: Mean square of (A_0/A) $\times 10$

c) 分布傾向

Fig. 7 Tendency of sensitivity-distribution
(Plate No. 6)

$(A_0/A)_x$: Mean value of A_0/A (opacity),
each of which belongs to same x -value.

$(A_0/A)_y$: Mean value of A_0/A (opacity),
each of which belongs to same y -value.

上記の測定結果の例 (Table 5, Table 6, Fig. 7) を見ても分かるが他の多数の実験乾板について得られた結果を総合整理すると結局実験的に次の事がいえる。

- (1) 感度斑は無視し得ない大きさをもつ。
- (2) 感度斑の程度は乾板毎に異なるが、場合によっては非常に大きい事がある。(同一の箱の中の乾板についてもその通りである)。
- (3) いずれの乾板に於いても x 要因, y 要因はともに高度に有意である。
- (4) 感度分布については 2. の実験の場合と全く同様に y 方向の感度は中心部で低い。

4.2.2 感度斑の乾板による差異

本実験では露光量は各乾板とも一定におさえたが、黒度は乾板毎にかなり異なる。よつて感度斑の程度を同じ水準で比較する為標準偏差率を使用した。その結果を Table 7. に示す。

Table 7. Difference of nonuniformity
between many photographic plates

Plate	$ \sigma/M \times 100$	Plate	$ \sigma/M \times 100$
No.1(new)	4.3	" 7(new)	6.3
" 2 (")	7.9	" 8 (")	8.9
" 3 (")	10.5	" 9(old)	10.5
" 4 (")	9.0	" 10 (")	9.3
" 5 (")	5.8	" 11 (")	9.1
" 6 (")	6.5	" 12 (")	6.9

Table 7. を見て分る事は

- (1) 感度斑は乾板毎に大きさが異なる。(前節 2 と同様)

- (2) 一般に古乾板の感度斑は大である。(前節2と同様)
 (3) 感度斑の大きさは

新乾板では $|\sigma/M| \times 100 = 4 \sim 10\%$ 程度で平均値は 7.4% となり古乾板では $|\sigma/M| \times 100 = 7 \sim 10\%$ 程度で平均値は 9% なる。此の結果を前節2の場合と比較するとむしろ本実験の場合の方が感度斑は大きいものである。即ち紫外線の場合に感度斑が小さいとは云えない。

4.2.3 その他の実験結果

前節2と全く同様に周辺部感度に顕著な異状を示す。又測定面積と測定値の分散の関係についても2と全く同様な結果を示す。

4.3 総 括

本節の実験結果は 2. 及び 3. の実験結果と大体一致するが、その中で注目すべき点は結局次の通りである。

即ち

感度斑の程度は乾板毎に異なるが普通の新乾板では $|\sigma/M| \times 100 = 4 \sim 10$ (平均7.4%) 程度で、古乾板では $|\sigma/M| \times 100 = 7 \sim 10\%$ (平均9%) 程度である。これらの数値は 2. の場合と比べるとむしろ稍大で、紫外線に対する感度斑が小さいとはいえない事を示す。

此の結果は従来考えられていた事³⁾と背反する結論で注

目すべきものである。

5. 定量分光分析に於ける分析線対の透過度比の分散の推定

5.1 実験方法

5.1.1 強度の等しい二つのスペクトル線 λ_m 及び λ_n^* を仮定して前述各乾板(前節4の実験乾板 No.1~No.12)に就き A_{mj} , A_{nj} を測定し透過度比を求める。但し A_{mj} , A_{nj} は夫々マイクロホトメータによる測定値で m, n を夫々 λ_m, λ_n に対応し j は試料の撮影順序(スペクトラムの順序)に対応させてあるが本実験では $j=1, 2, \dots, 10$, である。又仮定した λ_m, λ_n は分析線対に対応させるという見地から波長方向の距離は極めて小さくとり、本実験では 1mm にとつた。(Fig. 8 参照) 前に行つた実験と異なる所は波長方向の距離が極めて小さい場合の透過度比 A_{mj}/A_{nj} に就いて定量分光分析(比較法)の見地からの検討**

Fig. 8 Measuring method of (A_{mj}/A_{nj})
 A_{mj}/A_{nj} : Ratio of transmittance

Table 8. Measurements of A_{mj}/A_{nj}

Plate j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0.99	0.98	0.99	0.96	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.03	1.06	1.00
2	1.00	1.00	0.96	0.99	1.02	1.00	0.97	1.04	1.04	0.98	1.00	1.01
3	0.99	0.98	1.00	1.00	1.01	1.00	0.99	0.97	1.00	0.95	0.99	0.99
4	1.00	1.00	0.99	1.03	1.00	1.01	1.00	1.01	0.98	0.98	0.99	1.01
5	0.99	1.03	1.00	0.97	1.01	1.02	1.00	1.02	0.96	0.99	1.02	0.97
6	0.99	1.02	1.01	0.99	0.99	0.99	1.00	0.97	1.01	0.97	1.01	1.02
7	1.01	0.99	1.01	1.00	0.96	1.04	0.99	1.00	0.99	1.00	0.99	0.98
8	1.01	1.00	1.02	0.99	0.97	1.02	1.00	0.98	1.01	0.97	0.99	0.99
9	0.98	0.99	1.05	1.02	0.98	0.99	0.97	0.99	1.02	0.95	0.99	0.96
10	1.00	1.01	1.03	1.01	1.00	1.00	1.00	0.99	1.02	1.02	1.00	1.01
M	0.996	1.00	1.006	0.996	0.994	1.007	0.992	0.996	1.003	0.984	1.004	0.994
σ	± 0.0096	± 0.017	± 0.025	± 0.021	± 0.019	± 0.016	± 0.012	± 0.022	± 0.023	± 0.08	± 0.022	± 0.019
V	0.933	2.77	6.07	4.49	3.60	2.46	1.51	4.93	5.12	6.44	4.93	3.71

V : mean square of $(A_{mj}/A_{nj}) \times 100$

- 3) 前出の文献 此の文献中で「分光分析用乾板では紫外線が写真乳剤を透過しがたい等の理由で、紫外部での感度斑が比較的小さい」とのべている。

* λ_m, λ_n は乾板の波長方向の中央部 ($x=10\text{cm}$ の近傍) に仮定した。

** 前に行つた実験で云えば、分散の定量分光分析的検討である。

を行つた事である。尙此の実験で $\log (A_{mj}/A_{nj})$ は所謂比較法の分析線対の黒度差に対応すべきものである。

5.1.2 各乾板につき A_{mj}/A_{nj} の分散及び標準偏差を求めバラツキの程度を定量的に推定する。

5.2 実験結果

5.2.1 測定結果

A_{mj}/A_{nj} の各乾板についての測定結果を Table 8. に示す。

Table 8. によれば (A_{mj}/A_{nj}) のバラツキの程度は普通 1%~2.5% (新乾板 No.1~No.8 の平均は 1.77%) であり稀に 10% 近い (No.10) 事がある。

5.2.2 乾板による分散の比較

乾板による不偏分散の有意差を比較してみると Table 9 の如くなる。

Table 9. Comparison of variance between many photographic plates

Plate	D.F	V	V.R	L %	O
1(new)	9	0.933 ⁺	1		1
2 (〃)	〃	2.77	2.96	10	4
3 (〃)	〃	6.07	6.49	0.5	11
4 (〃)	〃	4.49	4.80	2.5	7
5 (〃)	〃	3.60	3.85	5	5
6 (〃)	〃	2.46	2.64	10	3
7 (〃)	〃	1.51	1.62	2.5	2
8 (〃)	〃	4.93	5.28	2.5	8
9 (old)	〃	5.12	5.50	1	10
10 (〃)	〃	64.40	69.0	0.5	12
11 (〃)	〃	4.93	5.28	2.5	8
12 (〃)	〃	3.71	3.98	5	6

D.F: Degree of freedom

V: Mean square of $(A_{mj}/A_{nj}) \times 100$

V.R: Variance ratio

L: Risk coefficient

O: Order

+: Standard of V

Table 9. によれば分散の小さい乾板 No.1 を基準にとれば乾板によつて分散に高度の有意差のある場合が極めて多い。

5.3 結 論

以上の実験結果を要約すると次の通りである。

- (1) 前節 4 の実験結果と比べると透過度比 A_{mj}/A_{nj} のバラツキの程度は明らかに不透明度 A_0/A のバラツキの程度に比して小さい。此の事は所謂比較法なる

定量分光分析の手法が写真乾板に起因する誤差を消却する方法としても極めて有効なる事を示している。

- (2) 選定点* に於ける分析線対の透過度比の写真乾板及び測光に起因するバラツキは 1~2.5% (本実験での平均値=1.8%) 程度と推定される。従つて定量分光分析に於いて若し写真乾板及び測光にもとづく誤差因子以外に誤差因子が皆無であるとすれば求められる分析元素濃度の精度はほぼ 2% 程度と考えられる.**

- (3) 定量分光分析の見地から均質良好な乾板の分散を基準にとるならば多くの乾板の分散は之に比してかなり大きく分散の有意差が高度である場合が多い。

- (4) 此の実験結果は実際の定量分光分析に於ける従来の経験から妥当なものと諒解される。即ち定量分光分析の精度はかなり良好な場合でも分析値の 2% 程度が限度であり、稀に原因不明の巨大誤差を生ずる場合には乾板についても充分検討を行うべきである。

- (5) 尙参考の為に 2.の実験乾板についても同様の推定実験を行つたが結果はほぼ同様であつた事を附言する。

6. 定量分光分析に及ぼす乾板の不均質の影響

今回は実際の定量分光分析の際に乾板の不均質の影響がどうであるかを多数の実験によつて検討した。

6.1 実験方法

6.1.1 使用装置

分光写真器: Qu 24 型水晶分光器 (Zeiss製)

発光装置: Feussner 火花発生器 (Heraeus製)

マイクロトメータ: 読取式測微光度計 (島津製)

6.1.2 試 料

N. B. S. (National Bureau of Standard) 製の分光分析用鉄鋼標準試料 No.414 で充分信頼しうるものである。

6.1.3 乾 板

富士分光分析用乾板 (6cm×24cm) で新乾板 (購入後約 5 ヶ月) と古乾板 (購入後約 5 年 4 ヶ月) の二種類である。現像は指定現像 (FD-31 で 20°C で 3 分)

6.1.4 影響の評価法

発光条件, 撮影条件, 写真処理条件, 測定条件を厳密に一定に保つ如くして各乾板毎に試料 414 のスペクトルを 10 ケずつ撮影し分析線対の透過度比 (A_g/A_x) を測定し, (A_g/A_x) の分散を計算して写真乾板に起因するバラツキの比較評価を行つた。尙 A_g, A_x は夫々主元

* 分析線対の強度比が等しくなる分析元素濃度である。 A_{mj}/A_{nj} は選定点に於ける分析線対の透過度比 A_g/A_x に対応するものである。但し suffix x は分析元素を意味し, g は主元素を意味する。

** 後に 4. 考察の項でのべる。

素 G , 分析元素 X のスペクトル線のマイクロホトメータによる読みである。

6.2 実験結果

実験は数枚の写真乾板について行つたが乾板の不均質の影響が顕著にあらわれた一例を次に示す。比較評価した乾板は A (新乾板) B (古乾板) の二枚である、尙 A, B 両乾板の不均質の状態は測定波長域によつて異なる事が考えられるので波長域の異なる分析線対2組について比較した。使用した分析線対は鉄鋼中の Mn, Cu を定量する場合の分析線対で次のものである。

Cu: FeI 3286.76Å/CuI 3273.96Å

Mn: FeII 2883.70Å/Mn 2939.30Å

6.2.1 測定結果

Cu 及び Mn の分析線対についての A_g/A_x の測定結果を Table 10. (a), (b) に示す。

Table 10. Measurements of A_g/A_x

(a) Case of Cu

(b) Case of Mn

Plate No.	A	B	Plate No.	A	B
1	1.20	1.15	1	1.18	1.35
2	1.05	1.03	2	1.20	1.30
3	1.23	1.22	3	1.21	1.24
4	1.11	1.17	4	1.17	1.29
5	1.13	1.23	5	1.18	1.25
6	1.03	1.22	6	1.21	1.22
7	1.00	1.33	7	1.20	1.16
8	1.14	1.25	8	1.15	1.26
9	1.04	1.20	9	1.19	1.35
10	1.18	1.09	10	1.15	1.41
M	1.11	1.19	M	1.18	1.28
σ	± 0.079	± 0.085	σ	± 0.022	± 0.073
V	61.88	71.43	V	4.93	53.12

V : mean square of $(A_g/A_x) \times 100$

6.2.2 解析結果

- (1) Table 10. (a) によれば此の波長域では A, B 両乾板の分散には明らかに全く有意差はない。
- (2) Table 10. (b) によれば此の波長域では A, B 両乾板の分散に高度の有意差がある。即ち古乾板のパラッキは極めて大きい。此の事は両者の分散比を計算して F 分布表によつて検定すれば直ちに分る。即ち

$$\text{分散比 } F = -\frac{53.12}{4.93} = 10.77$$

$$F_0^0(0.005) = 6.54 \text{ (} F \text{ 分布表より)}$$

$$\therefore F > F_0^0(0.005)$$

従つて両者の分散に差がある事は 0.5% の危険率で明言しうる。

- (3) 尙乾板の不均質なことも上の結果から明らかである何となれば, Mn の分析線対の波長域では A, B 両乾板の分散の差が高度に有意であるにもかかわらず, Cu の分析線対の波長域では A, B 両乾板の分散には有意差がないからである。
- (4) A 乾板にあつては Cu の分析線対の波長域で比較的 y 方向 (短辺方向) の定量分光分析のパラッキが大きいと考えられる。

6.3 結論

以上の実験結果を要約すれば次の通りである。

- (1) 定量分光分析の場合、写真乾板の不均質は明かに存在してかなりの影響を及ぼす場合があることを実際に確認した。
- (2) 殊に不均質の程度の大きい波長域での分析線対を使用して分析元素濃度を求めれば他の実験条件の再現性が如何に良好であつても得られる分析結果はかなりの erratic である。
- (3) 一般に古乾板のパラッキの程度は大きいという事をここでも実際に確認した。従つて多少古くなつた乾板の使用はさくべきである。
- (4) 又定量分光分析で巨大誤差を生じた場合には他の諸条件と同時に写真乾板についての考察及び検討が必要である事も確認した。
- (5) 以上の実験結果は前節 2, 3, 4 及び 5 の実験結果からも妥当である。

7. 考察

7.1 実験の意義

前節 2, 3, 4, 5, 6 の実験の意義はほぼ明瞭と思われるがここでふりかへつて各実験の意義を明かにする為に総合比較すると次頁の表の通りである。

7.2 乾板の不均質の原因

乾板の不均質は製造過程より導入されるものがあり或程度必然的なものである。¹⁾ 8) その原因としては次の様な事があげられる。

- (1) 塗布以前の乳剤自身の不均一

(1) 前出

- (8) 古関：感光材料の構造感光機構及び取扱。工業写真講座テキスト 1953

実験	光 源	乾板照射条件	実 験 目 的	結 果	備 考
2	タンクステンランプによる連続スペクトル光源	完全均一照射	感度斑が無視しうるや否やを確める	感度斑無視し得ず	分光器使用せず
3	常圧水銀灯によるHg輝線スペクトル	スペクトラム毎に露光量 It に不可避のバラツキあり (入は波長を示す)	(1)紫外部輝線スペクトルの場合に感度斑が無視しうるや否やを確める (2)波長と感度斑の関係を見出す	(1)感度斑無視し得ず (2)感度斑と波長の間に一定の関係をみとめ得ず	(1)分光器使用 (2) 2. の結果と対比した
4	Filter 使用による紫外部連続スペクトル光源*	完全均一照射	紫外線に対する感度斑の程度を確める	2 の場合に比して感度斑の程度小ならず**	(1)分光器使用せず (2) 2 の結果と対比
5	"	"	定量分光分析に及ぼす感度斑の影響の推定評価	(1)比較法によれば感度斑の影響小 (2)写真乾板及び測光に起因するバラツキの程度は2%程度と推定	(1)分光器使用せず (2)従来の経験から妥当な結論を得た
6	鉄鋼試料によるFeussner 火花	スペクトラム毎に発光条件は多少変動する	実際の定量分光分析に於ける感度斑の影響の確認	影響の無視し得ぬ場合があり巨大誤差の一因子となりうる事を実験的に確めた.	分光器使用

- (2) 液状乳剤を流しかける速度の不同
 (3) 支持体たる硝子板を送る速度の不同
 (4) 硝子板をのせるローラーの不整
 (5) 硝子板の凹凸
 (6) 塗布された乳剤が乾燥する際、周辺が早く乾く為に生ずる乾燥むら

次に写真処理過程で介入する原板の不均質の原因としては次の実験事実がある。

(7) 現像が乾板の周辺部から早く進行する。

著者が多数の乾板について実験した結果では次の顕著な実験事実がある。

- (1) 一般に殆んど凡べての乾板はかなり不均質である
 (2) y 分散 (短辺方向の分散) が高度に有意である。
 (3) y 方向 (短辺方向) の感度分布についてはいずれの場合にも中央部の感度が低く、周辺部に近づく程感度が高い
 (4) 周辺部感度の顕著な異状

之等のうち(1)なる実験事実は上掲の原因すべての結果で(2)なる実験事実は殊に上掲の原因(6)及び(7)に由来する所が大きいと考えられる。即ち原因(6)の影響及び(7)なる

* 稍可視部に近すぎるきらいがあるが実験上の都合で止むを得なかつた。

** 前出の文献(3)によれば紫外線に対する感度斑は可なり小さいといわれており著者の得た結果と背反する。然し乍ら試験乾板は紫外部定量分光分析用として作られている関係上著者の得た結果がむしろ当然の様に考えられる。

実験事実、即ち周辺部の現像の進行が早い為であると考えられる。(4)なる実験事実も上掲の原因(6)及び(7)に由来する所が大きく、乾燥及び現像なる物理現象の進行が周辺部に於いて早いと云う事から必然的に結果がより erratic になると考えれば諒解がつく。

尚著者の所謂実用面積範囲では感度分布につき y 方向では明らかな上述の傾向があり x 方向 (長辺方向) で此の傾向はないが此の事は辺の長短から当然である。従つて高い精度を要求される場合には短辺の長さもかなりに大きいのをえらびその周辺部 2~3 cm 程度を使用しない様に心掛くべきである*。

7.3 分析精度の評価について

7.3.1 A_g/A_x の精度と分析精度の関係

比較法 (内標準法) による普通の実用範囲の定量分光分析では

$$\log (A_g/A_x) = \alpha \gamma (\log x - \log x_0) \dots\dots(1)$$

但し x : 分析元素濃度

γ : ガンマ (一定と考える)

x_0 : 選定点 (分析線対の強度比が等しくなる分析元素濃度)

α : 実験常数 (写真乾板に無関係)

なる関係を検量線の式として用いる。

(1) なる関係より直ちに

$$\frac{d}{dx} (A_g/A_x) = \alpha \gamma \frac{(A_g/A_x)}{x} \dots\dots\dots(2)$$

* 前述の小穴教授の文献(1)に記載してあることを実験的に再確認したわけである。

をみちびくことが出来る。

従つて今 x の微小な変化 dx に対応する (A_g/A_x) の変化 $\Delta(A_g/A_x)$ を考えると, (2) より

$$\Delta(A_g/A_x) / (A_g/A_x) = \alpha\gamma dx/x \dots\dots\dots (3)$$

となる。

此の (3) 式は実際の定量分光分析 (比較法) に於ける (A_g/A_x) の標準論差率と x の標準論差率が比例しその比例常数が $\alpha\gamma$ なることを示す。更に実験的に $\alpha\gamma$ が 1 に近い数値を示すことが比較的 多い事も分つている。此の事から A_g/A_x の標準論差率で分析精度を推定しうるのみならず実際には A_g/A_x の標準偏差率が直ちに分析値の標準偏差率を表わすものと考えて差支えない場合が多い。 A_g/A_x は分析線対の乾板上に於ける透過度比であるから前節 5 の実験で透過度比を問題として取上げて分析精度を論議した事は此の意味で定量分光分析の見地から妥当である。

7.3.2 推定実験 (第 5 節の実験) に於ける分析精度の評価

一般に定量分光分析に於ける精度は一つの分析線対については選定点に於いて最も良好である。然し乍ら定量分光分析で分析線対を選定する場合には分析濃度範囲で強度比が 1 とあまりかけ離れない事を前提とするので、その濃度範囲は選定点と著しくかけ離れた濃度域を含まないのが普通である。従つて此の範囲の分析精度はそれ程選定点に於ける分析精度とかけ離れたものでなく相似たものと考えられ、実験的にも此の範囲内での分析精度は略々一樣なことが大体認められている。

一方前節 5 の推定実験は連続露光であり光源は連続スペクトルである。定量分光分析では多くの場合間歇露光であり照射光は輝線スペクトルである。従つて両者の感度の不均質についても多少の差異は考えるべきであるが⁹⁾、適正露出、適正写真処理を行えば後者の場合に感度の不均質が著しく大きいと考へべき特別な理由はない。更に推定実験から得られた精度の数値*(ほぼ 1.8%) は従来の多くの実験的経験とよく一致する。

之等の事を併せ考えると推定実験によつて得られた精度の数値は普通用いられている分析線対による実用範囲に於ける写真測光に起因する精度の一般的推定としても略々妥当と考えられる。

7.3.3 分析精度と写真乾板

今分析精度を標準偏差率であらわせるものとし

9) L.A. Jones: Measurement of Radiant Energy, P246

* 精度の数値を標準偏差率 S で現わす

S_m : ミクロホトメータによる測光の標準偏差率 (%)

S_p : 写真乾板の不均質*に起因する標準偏差率

S_e : 発光条件**に起因する標準偏差率

S_s : 試料の不均質に起因する標準偏差率

S_o : 他の要因による標準偏差率

とする。然る時一枚の写真乾板に同一試料のスペクトルを n 回撮影したものとし測光は各試料につき一回ずつ行うものとする、 S_m, S_p, S_e, S_s の自由度はすべて $(n-1)$ なる故

$$S = \sqrt{S_m^2 + S_p^2 + S_e^2 + S_s^2 + S_o^2} \dots\dots\dots (4)$$

が成立つと考えられる。

今推定実験より得られた結果によると普通 $n=10$ 程度の場合には測光及び写真乾板に起因する精度として標準偏差率 S_{mp} は

$$S_{mp} = \sqrt{S_m^2 + S_p^2} = 1.8\% \dots\dots\dots (5)$$

又著者の研究結果によれば普通の $n=10$ 程度の場合に $S_m=1.2$ (%) 程度で入念な測光を行えば $S_m=1.0$ (%) 程度におさえる事は可能である。¹⁰⁾ 本報の実験では入念な測光を行つてある故 $S_m=1.0$ (%) と考えても S_m を過小に評価しているものとは云えない。従つて今

$$S_m = 1.0 \text{ (%) } \dots\dots\dots (6) \text{ と仮定すると}$$

$$S_p = \sqrt{S_{mp}^2 - S_m^2} = 1.5 \text{ (%) } \dots\dots\dots (7) \text{ となり}$$

此の S_p は過大な評価をしているものとは云えない。即ち普通の場合には写真乾板のみに起因する精度として $S_p=1.5$ (%) 程度を考えに入れるべきで若し他の誤差因子が皆無であつても定量分光分析の精度は現状では写真乾板に規制されて 1.5 % 程度が大体の限度と考えられる。従つて $S_m=1.2$ (%) なる普通の場合には

$$S_{mp} = \sqrt{1.2^2 + 1.5^2} = 1.9 \text{ (%) } \dots\dots\dots (8)$$

又著者の多数の実験の経験によれば $S=3\sim 5\%$ 程度が日常経験する極めて普通の数値であるが此の事は (4) (8) 及び発光方法が放電現象であつてかなり erratic なものと考えられることから現実的に妥当と考えられる。

$$\text{今 } S = 4 \text{ (%) } \dots\dots\dots (9)$$

なる極めて普通の場合を仮定し

$$S_{eso} \pm \sqrt{S_e^2 + S_s^2 + S_o^2} \dots\dots\dots (10)$$

とおくと (8) 式を用いれば

$$S_{eso} = \sqrt{S^2 - S_{mp}^2} = 3.6 \text{ (%) } \dots\dots\dots (11) \text{ となる。}$$

又写真を使用しない定量分光分析で他の条件が全く同様

* 写真処理の不均一にもとづく不均質をも含む。

** 試料の整形、放電面積、電極間隙等をも含む。

10) 飯島: ミクロホトメータの測光精度及び誤差 (未発)

な場合 (例えばカントメータ法) では(7)を用いて

$$S = \sqrt{4^2 - 1.5^2} \approx 3.7 (\%) \text{ となる.}$$

以上の結果をまとめると

(1) 写真を使用する定量分光分析の精度は普通の場合に

$$S \approx 4 (3 \sim 5\%)$$

$$S_m \approx 1.2 (\%)$$

$$S_p \approx 1.5 (\%)$$

$$S_{mp} \approx 1.9 (\%)$$

$$S_{sgo} \approx 3.6 (\%)$$

程度と推定して実情に大体合う
ものと考ええる。

(2) 写真乾板に関する以外の要因の精度がいかに向上しても写真による定量分光分析で到達しうる精度は普通の場合には $S=1.5\%$ 程度と考えて妥当である。

(3) 然し乍ら写真乾板に起因する誤差因子が皆無となつたとしても $S \approx 4\%$ が $S \approx 3.7\%$ になる程度で精度の向上はそれ程大巾には期待し得ない。

即ち近時盛んに問題になつているカントメータによる分析も定量分光分析である以上、写真測光でないという理由のみで精度の面で特に優秀という事はありません。従つて定量分光分析の精度向上の見地から写真乾板についても性能の向上が勿論望ましく実際に慎重な注意を払うべき必要は勿論あるが発光方法等の改善こそ一層望ましいものと思うべきである。

8. 総 括

本研究では写真乾板の不均質について先ず詳細に実験検討し、更に写真乾板の定量分光分析的不均質及びその定量分光分析に及ぼす影響についても実験検討を加えた。更に最後に各実験の意義を補足説明し、乾板の不均質の原因について考察し、定量分光分析精度の評価について考察した。更に実験結果をかなり大胆に援用して定量分光分析精度の数値的評価の一例を示したがその結論

- 11) 鉄鋼カントメータ共同研究会 (中島, 飯島, その他): カントメータの鉄鋼分析への応用 1954 年 10月 日本金属学会秋季講演大会に発表

はほぼ妥当なものと考えられる。次にその結果を要約すると

- (1) 写真乾板の感度の不均質は無視し得ない場合が多い
- (2) 然し乍ら定量分光分析 (比較法) の手順によれば一般に上記の不均質の影響は有効に軽減され、この場合のバラツキは普通 1.5% (標準偏差率) 程度で比較的小さいものである。但し往々にして同一の箱の中の乾板でもかなり不均質で数%以上の場合もあるので注意を要する。

(3) 従つて又写真乾板以外の誤差因子 (バラツキの原因) がいかに軽減されても、普通の写真乾板による定量分光分析の精度の限度は 1.5% 程度と考えられる。

(4) 乾板の不均質が定量分光分析の見地からも極めて大きい事がある。之は特に購入後性能劣化せる乾板の場合明らかに認められるので注意すべきである。

(5) 写真による定量分光分析が普通の場合の如く 4% 程度の精度であれば写真乾板に起因する誤差因子が皆無となつても他の条件が改善されなければ極めて僅かしか精度向上は望まれない。

著者の推定計算例によれば分析精度 4% なるとき

写真乾板のみに起因する精度: 1.5% 程度

他の諸因子に起因する精度: 3.7% 程度

従つて精度向上の見地からは写真乾板の一層の性能向上は勿論望ましいにしても、現在の写真乾板の不均質が精度向上の面で果たす役割は余り大きいものではなく他の諸条件の向上こそ重要であり、殊に erratic な発光方法等の改善が最も重要な意味を持つものと云う事が出来る。

本研究を行うに当り、終始御懇篤な御指導を賜つた運沼宏先生、実験結果について貴重な御批判及び御教示を賜つた小穴純先生、貴重な御助言を賜つた筒井俊正先生、神山雅英先生の諸先生に厚く御礼申し上げる。又実験に際し当社の松原課長始め会社上司及び実験室員の皆様に種々御尽力頂いた事を感謝する次第である。