報 文

分析線対の選定の基礎 I: 実験条件の影響*

(昭和30年11月25日受理)

飯 島 弘**

 Foundations of the Selection of Line-Pairs in Quantitative
Spectrographic Analysis

(I) Influence of the Experimental Condition

Hiroshi IIJIMA

(Technical Research Laboratory, Nippon Steel Tube Co.)

In quantitative spectrographic analysis, the selection of line-pairs is very important. However, fundamental and systematic investigations on the subjects of this problem have not yet been made exhaustively. The author has carried out the fundamental investigations on this problem concerning the quantitative spectrographic analysis of steel, and clarified the physical properties of many spectral lines, which have been used up to this time. Several important fundamental items in selecting line-pairs and several important physical phenomena in Feussner-spark were obtained. The results are summarized as follows:

- (1) Physical properties of many spectral lines have been clarified and many line-pairs have been classified according to their physical properties.
- (2) Under the different experimental conditions, the relative intensities of line-pairs change with their physical properties.
- (3) As for the line-pairs of group I (each spectral line is ion-line), the following simple experimental equation has been derived.

$$\log I_{rA}/I_{rB} = a \Delta E + b$$

 I_{rA} = relative intensity. (condition A) I_{rB} = relative intensity. (condition B) ΔE = difference of excitation potential. a, b = experimental constant.

This equation is applicable in practice.

- (4) In general, the line-pair is to be considered as the desirable one, if ΔE is small.
- (5) It seems to be reasonable that the thermal equilibrium is not maintained in the Feussner-spark.
- (6) Even in the Feussner-spark, the self-absorption of spectral lines, especially that of resonance lines as well as its influence on the quantitative spectrographic analysis are recognized.
- (7) The most important conditions to be considered in selecting line-pairs in Feussner-spark excitation are as follows:
 - a) the line-pair is the one which belongs to group I and whose ΔE is small.
 - b) Each spectral line is not resonance line.
 - c) Difference of the intensities between two spectral lines is small.

*昭和30年6月4日日本分光学会研究発表会にて講演

**日本鋼管株式会社技術研究所(川崎市南渡田町2730)

1 緒 言

定量分光分析に於いては分析線対の選定は極めて重要である。然し乍ら此の方面に対する基礎的且系統的な研究は意外に少く¹⁾²⁾³⁾、殊に我が国では皆無ともいえる状態である。即ち従来はいわば殆んど経験的に分析線対を選定していたもので一応次の様な条件を大まかな基準としていたにすぎない。その条件は

- (1) 線対相互の波長差の小さな事
- (2) 線対相互の発生の基礎 (Origin) が同一なる事。
即ち中性線同志或はイオン線同志を線対として選定する事
- (3) 線対相互の強度に大差がない事

等である。(1)及び(3)は主として写真測光上の都合より経験的に定められたものであるが、その物理的意義についてはあまり関心がはられていない。(2)は極めて当然な条件であるが、然も尚基礎的且系統的な検討が行われているわけではなく必ずしも守られていない*。そこで著者は鉄鋼の定量分光分析用線対をとりあげて、先ず第一に分析線対に使用される多数のスペクトル線のエネルギー状態を詳細に調べた。次いでエネルギー状態との関連に於いていかなる線対をえらぶべきかを詳細に研究して線対選定の重要な物理的基礎を明らかにした。

2 記 号

本報告で取扱う諸量及び諸条件を便宜上基本的諸量と実験的諸量及び諸条件にわけてそれらの表示記号及び定義を次の様に約束する。

2.1 約 束

基本的諸量に附加記号 (suffix) X, Fe, I, II, A, B 等つけるが、それらは夫々分析元素 X のスペクトル線 λ , 主元素 Fe のスペクトル線 λ_{Fe} , FeI スペクトル線 FeI スペクトル線, 条件 A, 条件 B 等の各々についての量なることを示す,

- 1) D. L. Fry and T. P. Schreiber: *J. Opt. Soc. Am.*, 44, 159 (1954).
- 2) C. H. Dieke and H. M. Crosswhite: *J. Opt. Soc. Am.*, 33, 425 (1943).
- 3) J. K. Hurwitz and J. Convey: *J. Opt. Soc. Am.*, 42, 24 (1952).

* 例えば鉄鋼用分析線対として屢々用いられるものにこの例がある。即ち次の様な線対はその代表的なものである。

Si の線対: Fe II 2880.76/Si I 2881.58

Cr の線対: Fe I 2689.21/Cr II 2677.16

但し Cr のこの線対は良好な線対である。この事については別報で詳細にのべる。

例 I_X : スペクトル線 λ_X の I (強度)

I_{XA} : 条件 A に於けるスペクトル線 λ_X の I (強度)

2.2 基本的諸量

I : スペクトル線の写真乾板膜面に於ける所謂強度

i : 火花間隙 (分析間隙) に於いて位置 l (後述) の函数と考えられる所のスペクトル線の強度。 l の或区間 $[a, b]$ で
$$I = \int_a^b I dl \dots \dots \dots (1)$$

I_r : 相対強度と呼ぶことにする。但し

$$\left. \begin{aligned} I_r &= (I_X/I_{Fe})\gamma = (A_{Fe}/A_X) \dots \text{分析線対の場合} \\ I_r &= (I_I/I_{II})\gamma = (A_{II}/A_I) \dots \text{限定線対の場合} \end{aligned} \right\} (2)$$

γ : 所謂写真乾板のガンマ (コントラスト係数)

A : ミクロホトメータによるスペクトル線の読み

E : スペクトル線の励起ポテンシヤル (単位 eV)

$$\left. \begin{aligned} \Delta E &= E_{Fe} - E_X \dots \dots \dots \text{分析線対の場合} \\ \Delta E &= E_{II} - E_I \dots \dots \dots \text{限定線対の場合} \end{aligned} \right\} (3)$$

C : 分析線対の選定点

α : 放射係数 (emission factor)⁴⁾

$$I_r = K(x/g)^\alpha \text{ 但し } g: \text{主元素 (内標準) 濃度} \quad (4)$$

x : 分析元素濃度

K : 実験定数

$$\tau_{AB}: \tau_{AB} = I_{rA}/I_{rB} \dots \dots \dots (5)$$

2.3 実験関係諸量及び諸条件

P : 試料火花の撮影法をあらわす略号。但し

P に於ける A: 試料火花全体のスペクトルを撮影する方法

P に於ける B: 試料火花の中央部のスペクトルのみを撮影する方法

d : 分析間隙即ち火花間隙 (単位 mm)。但し

$d = 1$ なる時 d の A 条件という

$d = 4$ なる時 d の B 条件という

L : Feussner 火花回路中の自己誘導係数 (単位 mH)

$L = 0.08$ なる時 L の A 条件という

$L = 0.8$ なる時 L の B 条件という

V : Feussner 火花回路の一次電圧 (単位 ボルト)

$V = 105$ ボルト なる時 V の A 条件という

$V = 75$ ボルト なる時 V の B 条件という

l : 分析間隙に於ける一方の試料電極からの垂直距離 (単位 mm)。他方電極の l は $l = d$

3 スペクトル線の物理的性質: エネルギー状態

3.1 エネルギー状態の決定

- 4) L. H. Ahrens.: *Spectrochemical Analysis*, 78 (1950).

スペクトル線解析による原子のエネルギー状態の決定は面倒なものであり、量子論によつて純理論的に決定するものではなく、Zeeman 効果等の実験にまたねばならない。⁵⁾⁶⁾⁷⁾ 現在迄に主要元素につきかなり多数のエネルギー状態が決定されているが未だ充分とはいえない。⁸⁾⁹⁾ 然し原子のエネルギー状態はわかつていても（例えば文献8）吾々の問題とするスペクトル線が如何なるエネルギー状態間の遷移であるかはそれだけではわからない。結局吾々はそれを知る為にはそれらのスペクトル線の解析を行つている原著を一々参照しなければならない。¹⁰⁾ しかも著者のしらべた範囲では Fe スペクトルについても吾が国では入手しがたい様な原著があり、はなはだしく困却する。^{*} そこで著者は種々の元素のエネルギー状態から出発して逆に問題となるスペクトル線のエネルギー状態（遷移方式）、励起ポテンシャルの数値を見出す事を試みた。その方法は次の通りである。

- 5) 藤岡：原子スペクトル，岩波物理学講座（1939）。
- 6) H. E. White: Introduction to atomic Spectra (1934)。
- 7) Condon and Shortly: The Theory of Atomic Spectra (1935)。
- 8) C. E. Moore: Atomic Energy Levels as derived from the Analysis of Optical Spectra, I, II, (1949)。
- 9) R. F. Bacher and S. Goudsmit: Atomic Energy States as derived from the Analysis of Optical Spectra (1932)。
- 10) W. F. Meggers: *J. Opt. Soc. Am.*, **36**, 431 (1946)。
- 11) H. Kayser: Tabelle der Schwingungszahlen (1925)。
- 12) B. Edlen: *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 339 (1953)。
- 13) G. R. Harrison: Wavelength Tables, M. I. T. (1939)。

^{*} 例えば H. N. Russel, C. E. Moore, D. W. Weeks: *Trans. Am. Phil. Soc.*, **34**, 111 (Part II) (1944)
J. C. Dobbie: *Ann. Solar. Phys. Obs Camb.*, **5**, 1 (Part I) (1938) 等の文献は我が国には入っていない様である。

(1) H. Kayser の文献等¹¹⁾¹²⁾ のデータを用いてスペクトル線の波長¹³⁾をエネルギーの差値 ΔW (単位: 波数) に換算する。⁴⁾

(2) 遷移規則 (結合則)⁵⁾⁶⁾⁷⁾ に従い且つ二状態間のエネルギーの差の値が(1)で計算した換算値 ΔW と一致する如き高低二つのエネルギー状態を見出し遷移方式及び励起ポテンシャルを決定する。

但し結合則は 1) 二状態間の内部量子数 J の差 $\Delta J = 0, \pm 1$ なる事 2) 奇数項と偶数項⁸⁾ なる遷移である事 (Laporte の規則) の二つである。尚 L-S 結合 (Russell-Saunders 結合) の場合には更に方位量子数 L 及びスピン量子数 S に関する結合則^{*} が加わるのでこれらも一応参考とする。

3.2 主要スペクトル線のエネルギー状態 (遷移方式)

前述した方法で鉄鋼の定量分光分析の場合に使用される (又は使用しうる) 主要なスペクトル線のエネルギー状態を決定した。これを Table 1 に示す。^{**} 尙念の為に著者の参照し得る範囲で原著¹⁴⁾⁻²²⁾ による確認を行つたがその結果はすべて正しかつた。^{***} 従つて原著によつて確認し得なかつたものも正しいものと信ずる。^{****}

^{*} L-S 結合の場合にのみ成立つ規則で一般的なものではない。

^{**} 原子のエネルギー状態の表示 (Designation) は文献8)に準拠する。

- 14) H. N. Russel: *Astrophys. Journ.*, **64**, 194 (1926)。
- 15) H. N. Russel: *Astrophys. Journ.*, **66**, 233 (1927)。
- 16) Jenkins その他: *Phys. Rev.*, **42**, 464 (1932)。
- 17) C. W. Curtis: *Phys. Rev.*, **53**, 474 (1938)。
- 18) A. G. Shenston: *Phys. Rev.*, **28**, 449 (1926)。
- 19) International Critical Tables。
- 20) H. Kayser. Handb. d. Spektroskopie 7 及び 8。
- 21) C. H. Lindsley: *J. Opt. Soc. Am.*, **32**, 94 (1942)。
- 22) O. Laporte: *Zeits. f. Phys.*, **23**, 135 (1924)。

^{***} Table 1 については東大の蓮沼教授，神山助教授に校閲していただき更に蓮沼教授の御指導によつて上記文献14)-22) 等による確認を行つた。

^{****} 著者の行つた方法でスペクトル線のエネルギー状態 (遷移方式) を見出すことは実際的に有用であると考ええる。

Table 1. Energy States of Chief Spectral Lines.

Element	Spectral Line (A)	Transition	E(eV)	Remarks
Fe	II 2926.59	$a^4D_{3/2} - z^6F_{9/2}$	13.12	For analysis of Mn in Steel
	II 2944.40	$a^4P_{1/2} - z^4P_{0/2}$	13.80	
	II 2883.70	$b^2H_{5/2} - z^4H_{6/2}$	15.44	

Table 1 (Continued)

Fe	II	2831.56	$b^2P_{1\frac{1}{2}} - z^2D_{2\frac{1}{2}}$	15.47	
	II	2793.89	$a^4G_{4\frac{1}{2}} - z^4I_{3\frac{1}{2}}$	15.53	
	II	2873.40	$b^2G_{3\frac{1}{2}} - z^2H_{4\frac{1}{2}}$	16.01	
	II	2577.92	$a^4D_{0\frac{1}{2}} - z^4P_{0\frac{1}{2}}$	13.80	For analysis of Mn in Steel
	II	2574.37	$b^4P_{2\frac{1}{2}} - z^4S_{1\frac{1}{2}}$	15.29	
	II	2568.40	$b^4P_{0\frac{1}{2}} - y^4P_{1\frac{1}{2}}$	15.50	
	II	2585.88 ⁺	$a^6D_{4\frac{1}{2}} - z^6D_{3\frac{1}{2}}$	12.69	
	II	2576.87	$c^2G_{4\frac{1}{2}} - x^2H_{5\frac{1}{2}}$	16.85	
	II	2880.76	$a^4D_{3\frac{1}{2}} - z^6P_{3\frac{1}{2}}$	13.19	For analysis of Si in steel
	I	2874.17 ⁺	$a^5D_4 - z^5G_5^0$	4.31	
	I	2990.39	$a^3G_4 - v^3H_5^0$	6.87	
	I	3016.19	$a^5F_2 - x^5F_1^0$	5.10	
	I	2806.98	$a^5F_4 - z^5H_5^0$	5.33	
	I	2518.10	$a^5D_2 - x^5D_1^0$	5.01	For analysis of Si in Steel
	I	2496.53	$a^5F_4 - w^5G_5^0$	5.88	
	I	3286.76	$a^5P_3 - v^5P_3^0$	5.95	For analysis of Cu in Steel
	I	3265.62	$a^5P_3 - v^5P_2^0$	5.97	
	I	3236.22	$a^5D_3 - z^3F_4^0$	3.88	
	I	3465.86	$a^5D_1 - z^5P_1^0$	3.69	
	I	2817.51	$a^5F_3 - y^5G_2^0$	5.36	
	I	3399.34	$a^5P_2 - w^3D_2^0$	5.84	For analysis of Ni in Steel
	I	3407.46	$a^5P_3 - x^3F_4^0$	5.81	
	I	3413.14	$a^5P_2 - w^3D_3^0$	5.83	
	I	3465.86	$a^5D_1 - z^5P_1^0$	3.69	
	I	3083.74	$a^5F_2 - x^5D_1^0$	5.01	

+ : Resonance Spectral Line

Table 1. (Continued)

Element	Spectral Line (Å)	Transition	E (eV)	Remarks
Fe	I 2689.21	$a^5F_4 - v^5D_3^0$	5.52	For analysis of Cr in steel
	II 2689.21	$b^2P_{1\frac{1}{2}} - y^4D_{1\frac{1}{2}}^0$	15.70	
	II 2619.08	$b^4F_{4\frac{1}{2}} - z^4G_{4\frac{1}{2}}^0$	15.44	
	II 2617.62	$a^6D_{2\frac{1}{2}} - z^6D_{2\frac{1}{2}}^0$	12.72	
	II 2621.67	$a^6D_{\frac{1}{2}} - z^6D_{\frac{1}{2}}^0$	12.75	
	II 2630.07	$b^4F_{1\frac{1}{2}} - z^4G_{2\frac{1}{2}}^0$	15.47	
	II 2637.64	$b^2P_{0\frac{1}{2}} - z^2P_{1\frac{1}{2}}^0$	15.94	
	II 2649.46	$d^2F_{2\frac{1}{2}} - u^2G_{3\frac{1}{2}}^0$	19.38	
	II 2707.13	$b^2D_{1\frac{1}{2}} - x^2F_{2\frac{1}{2}}^0$	16.96	
	II 2716.22	$a^2F_{2\frac{1}{2}} - z^2F_{2\frac{1}{2}}^0$	15.89	
	II 2730.74	$a^4D_{1\frac{1}{2}} - z^4F_{1\frac{1}{2}}^0$	13.51	
	II 2751.12	$b^2P_{1\frac{1}{2}} - z^2D_{1\frac{1}{2}}^0$	15.60	
	I 3098.19	$a^3G_5 - t^3G_5^0$	6.69	For analysis of Al in Steel
	I 3083.74	$a^5F_2 - x^5D_1^0$	5.01	
	I 2371.43	$a^5D_2 - x^5P_2^0$	5.31	For analysis of As in Steel
	II 2298.23	$a^2D_{1\frac{1}{2}} - z^2P_{\frac{1}{2}}^0$	15.93	For analysis of C in Steel
	I 2150.18	$a^5D_2 - x^3F_2^0$	5.85	For analysis of P in Steel
	I 2929.01	$a^5D_3 - y^5F_2^0$	4.28	For restriction-line-Pair
	II 2926.59	$a^4D_{3\frac{1}{2}} - z^6F_{4\frac{1}{2}}^0$	13.12	
	I 2518.10	$a^5D_2 - x^5D_1^0$	5.01	
	II 2517.12	$b^4P_{0\frac{1}{2}} - z^2D_{1\frac{1}{2}}^0$	15.60	
Mn	II 2939.30	$a^5S_2 - z^5P_2^0$	12.82	Analysis-line
	II 2933.06	$a^5S_2 - z^5P_1^0$	12.83	
	II 2576.10 ⁺	$a^7S_3 - z^7P_4^0$	12.25	
Si	I 2881.58	$3p^2\ ^1D_2 - 4s^1P_1^0$	5.08	Analysis-line
	I 2516.12	$3p^2\ ^3F_2 - 4s^3P_2^0$	4.95	

Table 1. (Continued)

Cu	I 3273.96 ⁺	$4s^2S_{\frac{1}{2}} - 4p^2P_{\frac{1}{2}}^0$	3.79	Analysis-line
	I 2824.37	$4s^2^2D_{\frac{3}{2}} - 4p'^2D_{\frac{3}{2}}^0$	5.78	
Ni	I 3414.77	$a^3D_3 - z^3F_4^0$	3.65	Analysis-line
	I 3458.47	$a^3D_1 - z^3F_2^0$	3.80	
	I 3101.88	$a^1D_2 - y^1F_3^0$	4.42	
	I 3101.55	$a^3D_2 - y^3F_3^0$	4.10	
Cr	II 2677.16	$a^6D_{\frac{3}{2}} - z^6D_{\frac{3}{2}}^0$	12.92	Analysis-line
	II 2687.09	$a^6D_{\frac{3}{2}} - z^4P_{\frac{3}{2}}^0$	12.88	
Al	I 3092.71	$3p^2P_{\frac{1}{2}}^0 - 3d^2D_{\frac{3}{2}}$	4.01	Analysis-line
	I 3082.16 ⁺	$3p^2P_{\frac{1}{2}}^0 - 3d^2D_{\frac{1}{2}}$	4.02	
As	I 2349.84	$4p^3^2D_{\frac{1}{2}}^0 - 5s^2P_{\frac{1}{2}}$	6.59	Analysis-line
	I 2288.12	$4p^3^2D_{\frac{3}{2}}^0 - 5s^2P_{\frac{1}{2}}$	6.77	
C	III 2296.89	$2p^1P_1^0 - 2p^2^1D_2$	53.7	Analysis-line
P	I 2149.11	$3p^3^2D_{\frac{1}{2}}^0 - 4s^2P_{\frac{1}{2}}$	7.17	Analysis-line

+ : Resonance Spectral Line

4 分析線対の類別

Table 1 により分析元素のスペクトル線（分析線と略称）の起源（Origin）及び低準位項に注目して鉄鋼用の分析線対を類別すると次の様な四つの類になる。

I 類 分析線が一価のイオン線であるが共鳴線ではない線対群

例: Mn II 2939.30A, Mn II 2933.06A, Cr II 2677.16, Cr II 2687.09A 等を分析線とする線対群,

II 類 分析線が一価のイオン線で且共鳴線なる線対群

例: Mn II 2576.10A を分析線とする線対群

III 類 分析線が中性線であるが共鳴線ではない線対群

例 Si I 2881.58A, As I 2349.84A, As I 2288.12

A 等を分析線とする線対群

IV 類 分析線が中性線で且共鳴線なる線対群

例: Cu I 3273.96A, Al I 3082.16, Si I 2516.12

A*, Ni I 3414.76Å** 等を分析線とする線対群

尙此の他に二価のイオン線（例: C III 2296.89A）を分析線とする線対もあるが極めて稀である。

更に此の I, II, III, IV の各類は次の様に分けるこ

* Si I 2516.12A の低エネルギーレベルは 0.028eV で極めて基底状態に近いので便宜上 IV 類に入れた。

** Ni I 3414.76A の低エネルギーレベルは 0.025eV で極めて基底状態に近いので便宜上 IV 類に入れた。

とが出来る。即ち (a) ΔE が比較的小なる線対群

(b) ΔE が比較的大なる線対群

以上の加き類別を考慮して著者が選択して検討した代表的な鉄鋼用分析線対を Table 2 に示す。又実験条件の看視に使用する所謂限定線対を Table 3 に示す。尙今後分析線対は分析元素と線対番号 (例えば Mn(1)) で略記し、限定線対は R_1 , R_2 なる略号を用いる事にする。

Table 2. Classification of the examined analysis line-pairs

group	element	Line-Pair	ΔE (eV)
I	Mn	(1)Fe II 2626.59/Mn II 2939.30	+0.30
		(2)Fe II 2944.40/ "	+0.98
		(3)Fe II 2883.70/ "	+2.62
		(4)Fe II 2831.56/ "	+2.65
		(5)Fe II 2793.89/ "	+2.71
		(6)Fe II 2873.40/ "	+3.19
	Cr	(1)Fe II 2730.74/Cr II 2677.16	+0.59
		(2)Fe II 2619.08/ "	+2.52
		(3)Fe II 2630.07/ "	+2.55
		(4)Fe II 2751.12/ "	+2.68
		(5)Fe II 2716.22/ "	+2.97
		(6)Fe II 2637.64/ "	+3.02
		(7)Fe II 2707.13/ "	+4.04
		(8)*Fe I 2689.21/ "	-7.40
II	Mn	(1)*Fe II 2585.88††/Mn II 2576.10††	+0.44
		(2)*Fe II 2577.92/ "	+1.55
		(3)*Fe II 2574.37/ "	+3.04
		(4)*Fe II 2576.87/ "	+4.60
III	Si	(1)Fe I 2874.17††/Si I 2881.58	-0.77
		(2)Fe I 3016.19/ "	+0.02
		(3)Fe I 2806.98/ "	+0.25
		(4)*Fe II 2880.76/ "	+8.11
IV	Cu	(1)Fe I 3286.76/Cu I 3273.96††	+2.16
		(2)Fe I 3465.86/ "	-0.10

+ : exceptional line-pair

†† : resonance spectral line

Table 3. Restriction-line-pairs

Line-Pair	ΔE (eV)	symbol
Fe II 2926.59/Fe I 2929.01	+ 8.84	R_1
Fe II 2517.12/Fe I 2518.10	+10.59	R_2

5 実験方法

5.1 装置及び試料

分光写真器 : Qu24 型水晶分光写真器 (Zeiss製)

発光装置 : Feussner 火花発生器

マイクロホトメータ : 読取式測微光度計 (島津製)

乾板 : 富士分光分析用乾板

試料 : N. B. S 製及び当所製の分光分析用鉄鋼標準試料

5.2 実験条件

(1) 撮影条件

スリット幅 : 25/1000mm

結像法 : 中間結像法

P (火花撮影法) : A法又はB法*

(2) 発光条件

d : 1mm, 2mm*, 3mm*, 4mm

L : 0.08mH, 0.8mH*

V : 75ボルト, 95ボルト*, 105ボルト

C (電気容量) : 0.0033 μF

電極 : 両極とも試料即ち self-electrode 法である。

試料形状 : 6mm ϕ の丸棒で端面は所謂屋根型

放電面 : 1mm $\times$ 2mm, 1.5mm $\times$ 3mm

尙火花間隙を水銀燈で照射し放電発光を安定にする。

(3) 現像条件

FD-31で20° 3分間刷毛現像を行う。

5.3 検討方法

上述諸条件の中例えば P (撮影法) の影響は次の様にして検討する。即ち P 以外の諸条件は実験的に一定 (常用条件) にしておき, A, B二つの撮影法につき同一乾板上で夫々の I_r を比較して P の影響をしらべる。尙定量分光分析の場合に極めて重要な選定点 C , 輻射係数 α に及ぼす影響をもしらべる。更に影響の度合と線対の類別及び ΔE との関係をもしらべる。結局比較諸量 (影響評価量) は a) I_{rA} と I_{rB} ($T_{AB} = I_{rA}/I_{rB}$)

b) C_A と C_B (C_A/C_B)

c) α_A と α_B (α_A/α_B)** 但し () は影響

* 常用実験条件

** α_A , α_B そのものは簡単には求められない。結核量線の濃度軸に対する勾配 α_{AY} 及び α_{BY} をもとめてその比 α_A/α_B の数値を出して影響の評価を行う。

評価量である。勿論影響評価量がすべて1に近い程影響が少いわけである。 d, L, V の影響の検討方法も P の場合と同様である。尚条件 P, d, L, V のみについて検討を行うのは主として実験的都合によるが、これらが実際上にも重要な条件の例と考えられるからである。*

6 実験結果

6.1 スペクトル線の強度分布の影響

撮影法 P の影響は結局線対の各スペクトル線の分析間隙に於ける強度分布の影響をあらわすものである。

Table 4. Influence of the intensity-distribution on the analysis-line-pair

Analysis-line-pair			I_r		τ_{AB}	C		$\frac{C_A}{C_B}$	$\frac{d_A}{d_B}$
Group	Element	No	ΔE	A	B	A	B		
I	Mn	(1)	+0.30	0.53	0.51	1.04	1.00	0.96	1.04
		(2)	+0.98	0.42	0.41	1.02	1.27	1.17	1.08
		(3)	+2.62	0.92	1.09	0.85	0.55	0.44	1.25
		(4)	+2.65	0.40	0.46	0.87	1.32	1.02	1.29
		(5)	+2.71	1.30	1.52	0.85	0.36	0.29	1.25
		(6)	+3.19	0.73	0.82	0.81	0.61	1.33	1.30
	Cr	(1)	+0.59	0.37	0.38	0.97	2.00	2.00	1.01
		(2)	+2.52	1.03	1.20	0.86	0.70	0.60	1.17
		(3)	+2.55	0.60	0.73	0.83	1.20	0.99	1.21
		(4)	+2.68	1.30	1.58	0.82	0.53	0.43	1.23
		(5)	+2.97	0.53	0.64	0.83	1.35	1.13	1.20
		(6)	+3.02	1.29	1.60	0.80	0.56	0.45	1.24
		(7)	+4.04	1.56	2.03	0.77	0.47	0.36	1.30
		(8)	-7.40	1.53	1.61	0.95	0.46	0.44	1.04
II	Mn	(1)'	+0.44	0.21	0.20	1.05	0.15	0.14	1.07
		(2)'	+1.55	0.58	0.61	0.95	0.92	0.86	1.07
		(3)'	+3.04	0.59	0.69	0.86	0.86	0.76	1.13
		(4)'	+4.60	—	—	—	—	—	—
III	Si	(1)	-0.77	0.89	0.89	1.00	0.32	0.32	1.00
		(2)	+0.02	0.95	0.98	0.97	0.30	0.29	1.03
		(3)	+0.25	0.51	0.49	1.04	0.60	0.60	1.00
		(4)	+8.11	0.30	0.42	0.71	1.12	0.69	1.62
IV	Cu	(1)	+2.16	1.78	1.67	1.06	0.15	0.14	1.07
		(2)	-0.10	0.53	0.58	0.91	0.55	0.52	1.06

* 考察の所でのべる。

In Table 4

Case A : the spectrum of the total space of Feussner Spark is photographed.

Case B : the spectrum of the middle part of Feussner Spark is photographed.

In Table 4, 5, 6, 7 symbols mean as follow :

$I_r = (I_x/I_{Fe})^\gamma$

I_x = measured intensity of analysis spectral line.

I_{Fe} = " of Fe spectral line.

γ = so-called gamma. (Coef. of Contrast of emulsion)

I_r of Mn-line-pair is that for the steel which contains Mn-0.49%.

I_r of Cr-line-pair is that for the steel which contains Cr-0.72%.

I_r of Si-line-pair is that for the steel which contains Si-0.29%.

I_r of Cu-line-pair is that for the steel which contains Cu-0.28%.

C = index Point (fix-point) of analysis-line-pair.

α = emission factor. ($I_x/I_{Fe} = \text{Const} \times (x/g)^\alpha$)

x = Concentration of analysis element

g = " of internal standard. (Fe)

$\tau_{AB} = I_{rA}/I_{rB}$

A : Case A B : Case B

実験結果の例を Fig 1, Fig 2, に示す。Fig 1 は I 類の線対 Mn(3) (ΔE 大) の検量線が A の場合と B の場合でいかに変るかを示す。Fig. 2 は縦軸は対数目盛で ΔE と $\log(C_A/C_B)$ の関係を I 類 Mn の線対群について示す。これと同様な関係が I 類 Cr, II 類 Mn の線対群について

Fig. 1. Influence of the intensity-distribution on the working curve.

ても成立つ。Table 4 には I_r , C , τ_{AB} , C_A/C_B , α_A/α_B 等についての実測結果を示す。

Fig. 2. Relationship between C_A/C_B and ΔE . (Group I)

以上の結果を整理すると実験的に次の事がいえる。

- 1) 強度分布の影響は無視し得ない。即ち一般には I_r , C , α は強度分布の影響をうける。
- 2) 強度分布の影響はイオン線の組み合わせである線対 I, II, 類に対する方が中性線の組み合わせである線対 III, IV 類に対するより大である。
- 3) イオン線同志の組み合わせの線対 I, II 類に対する影響は, I 類では C の変化が比較的大であり, II 類では α の変化が比較的大である。
- 4) 一般に ΔE が大きいと影響の度合も大きい。
- 5) イオン線と中性線の組み合わせの線対は強度分布の影響を大にうける。例えば Si(4) の $\tau_{AB} = 0.71$ (Table 4) で限定線対 R_1 の $\tau_{AB} = 0.77$ である。即ち限定線対に対する影響よりも寧ろ大きい影響をうける*。
- 6) 線対 I, II 類に於いては $\log(C_A/C_B)$ (或は $\log \tau_{AB}$) と ΔE の間に一次式の関係 (直線関係) が成立する。

6.2 分析間隙 (d) の影響

実験結果の例を Fig. 3. ~ Fig. 5 に示し実測結果をまとめて Table 5 に示す。I 類 Cr の線対群については Mn の線対群の場合と同様なので省略した。以後も省略する。Fig. 3 は II 類の線対 Mn(4)' につき I_r と d の関係を示す。比較の為に限定線対 R_2 についても I_r と d の関係を示す。Fig. 4 は検量線に対する d の影響を示す。Fig. 5 は ΔE と $\log(C_A/C_B)$ の関係を II 類の線

対群につき示す。此の関係は近似的に直線関係である。I 類の Mn, Cr の線対群についても ΔE と $\log(C_A/C_B)$ の間には同様に近似的に直線関係が成立つ。尙撮影法は本実験では A 法を採用してある。

Fig. 3. Relationship between I_r and d .

Fig. 4. Influence of the analytical-gap on the working curve.

Fig. 5. Relationship between C_A/C_B and ΔE . (Group II)

* Table 4 を見ると分る通り Cr(8) なる線対 (Fe I 2689.21/Cr II 2677.16) は強度分布の影響を殆んど受けない。然し乍ら Fe 2689.21 なるスペクトル線は M.I.T の波長表に中性線と明記してあるにもかかわらず著者の研究によればイオン線が重複しているものと考えられる。従つて 5) は一般的に通用する実験事実といえる。尙 Fe 2689.21 に関する研究結果は別に報告する。

Table 5. Influence of the analytical-gap (d) on the analysis-line-pair

Analysis-line-pair			I_r			τ_{AB}		C		$\frac{C_A}{C_B}$	$\frac{\alpha_A}{\alpha_B}$
Gr-oupment	Element	No	ΔE	A	B	A	B	A	B		
I	Mn	(1)	+0.30	0.47	0.54	0.87	1.10	0.93	1.18	1.00	
		(2)	+0.98	0.34	0.45	0.76	1.50	1.15	1.30	1.01	
		(3)	+2.62	0.65	1.05	0.62	0.78	0.46	1.69	1.09	
		(4)	+2.65	0.33	0.46	0.72	1.71	1.10	1.54	0.99	
		(5)	+2.71	0.99	1.49	0.66	0.49	0.31	1.58	1.08	
		(6)	+3.19	0.44	0.72	0.63	1.15	0.68	1.70	0.99	
II	Mn	(1)'	+0.44	0.13	0.19	0.68	4.40	2.85	1.54	0.97	
		(2)'	+1.55	0.51	0.76	0.67	1.05	0.66	1.59	0.93	
		(3)'	+3.04	0.46	0.81	0.57	1.20	0.62	1.94	0.91	
		(4)'	+4.60	0.89	1.66	0.54	0.57	0.28	2.04	0.89	
III	Si	(1)	-0.77	1.13	1.13	1.00	0.24	0.26	0.92	0.86	
		(2)	+0.02	1.01	1.12	0.90	0.28	0.26	1.08	0.84	
		(3)	+0.25	0.58	0.55	1.05	0.55	0.55	1.00	0.85	
		(4)	+8.11	0.21	0.45	0.47	2.00	0.67	2.98	0.83	
IV	Cu	(1)	+2.16	1.29	2.51	0.51	0.19	0.11	1.73	0.69	
		(2)	-0.10	0.66	0.51	1.29	0.52	0.59	0.88	0.69	

Case A : $d = 1\text{mm}$ Case B : $d = 4\text{mm}$

結局実験結果をまとめると次の事がわかる。

- 1) 分析間隙 d の影響は一般に比較的顕著である。
- 2) d の影響は I, II 類に対して C に強くあらわれ, III 類に対しては α に顕著にあらわれ, IV 類に対しては C, α の両者に顕著にあらわれる。
- 3) 影響度の大きい類は分析線が共鳴線なる II, IV 類である。
- 4) ΔE が大きい線対は d の変化による影響を大きくうける。
- 5) 線対 I, II 類に於いては $\log(C_A/C_B)$ (或は $\log \tau_{AB}$) と ΔE の間に近似的な直線関係が成立する。
- 6) イオン線と中性線の組み合わせの線対は d の影響を大きくうける。
- 7) d の影響を比較的うけない線対は ΔE が小なる I 類の線対である。

6.3 自己誘導係数 (L) の影響

実験結果の例を Fig. 6~Fig. 8 に示し実験結果をまとめて Table 6 に示す。Fig. 6 は IV 類の線対 Cu (1) につき I_r と L の関係を示す。比較の為に限定線対 R_2 についても I_r と L の関係を示す。Fig. 7 は検量線に対する L の影響を示す。Fig. 8 は ΔE と $\log(\tau_{AB})$ の関係を II 類

及び IV 類の線対群について示す ΔE と $\log(\tau_{AB})$ の関係は線対の類別によつて多少異なるが, I 類の Mn, Cr の線対群については矢張り近似的に直線関係が成立つ。

結局実験結果をまとめると次の事がいえる。

- 1) 自己誘導係数 L の影響は一般に無視し得ない。
- 2) L の影響はイオン線同志の線対 I, II 類に於いて比較的 C に強くあらわれ, 中性線同志の線対 III 類に於いてはその影響は比較的 α に強くあらわれる。IV 類に於いては L の影響はかなり大で, C, α の両者に強くあらわれる。

Fig. 6. Relationship between I_r and L .

Fig. 7. Influence of the self-inductance on the working curve.

Fig. 8. Relation between τ_{AB} and ΔE . (Group II and IV).

Table 6. Influence of the self-inductance (L)
on the analysis-line-pair

Analysis-line-pair				Ir		τ_{AB}	C		$\frac{C_A}{C_B}$	$\frac{\alpha_A}{\alpha_B}$
Gr- oup	Ele- ment	No.	$\triangle E$	A	B		A	B		
I	Mn	(1)	+0.30	0.59	0.55	1.07	0.96	1.01	0.96	1.01
		(2)	+0.98	0.46	0.49	0.94	1.27	1.17	1.08	1.04
		(3)	+2.62	0.94	1.38	0.68	0.53	0.31	1.71	1.04
		(4)	+2.65	0.43	0.57	0.75	1.47	1.02	1.45	0.92
		(5)	+2.71	1.37	1.96	0.70	0.33	0.20	1.65	1.03
		(6)	+3.19	0.61	1.03	0.59	0.85	0.45	1.89	1.02
II	Mn	(1)'	+0.44	0.26	0.20	1.30	2.10	3.20	0.66	1.04
		(2)'	+1.55	0.64	0.78	0.82	0.87	0.66	1.32	0.99
		(3)'	+3.04	0.67	1.08	0.62	0.81	0.44	1.84	0.95
		(4)'	+4.60	1.24	2.12	0.58	0.38	0.21	1.81	0.92
III	Si	(1)	-0.77	1.03	1.02	1.01	0.28	0.27	1.04	1.17
		(2)	+0.02	1.10	1.10	1.00	0.25	0.25	1.00	1.09
		(3)	+0.25	0.61	0.60	1.02	0.52	0.55	0.95	1.04
		(4)	+8.11	0.22	0.50	0.44	1.70	0.71	2.41	1.20
IV	Cu	(1)	+2.16	1.52	2.42	0.63	0.16 ₅	0.11 ₅	1.43	0.84
		(2)	-0.10	0.49	0.50	0.98	0.61	0.51	1.20	0.84

Case A : $L=0.08\text{mH}$ Case : $L=0.8\text{mH}$

- 3) 共鳴線を分析線とする線対群 II, IV 類に対する影響は大である。
- 4) ΔE が大なる線対は L の変化による影響を大きくうける。
- 5) 線対 I 類に於いては $\log \tau_{AB}$ (或は $\log C_A/C_B$) と ΔE の間に近似的に直線関係が成立つ。
- 6) イオン線と中性線の組み合わせの線対は L の影響を大きくうける。
- 7) L の影響をあまりうけないのは ΔE が小なる I, III 類の線対である。

6.4 一次電圧 (V) の影響

実験結果の例を Fig. 9 ~ Fig. 11 に示し実測結果をまとめて Table 7 に示す。Fig. 9 はイオン線と中性線の組み合わせである。Si(4) (III 類の例外) なる線対について Ir と V の関係を示す。比較の為に限定線対 R_1 についても Ir と V の関係を示す。 V の影響は限定線対の場合にも比較的微小であるが Si(4) の場合には影響大である。Fig. 10 は Si(4) を使用せる場合に検量線に対する V の影響を示す。Fig. 11 は ΔE と $\log \tau_{AB}$ の関係を I 類 Mn, III 類 Si の線対群について示す。

Fig. 9. Relation between Ir and V .

Fig. 10. Influence of the Primary-voltage on the working curve.

Fig. 11. Relationship between τ_{AB} and ΔE . (Group I and III)Table 7. Influence of the primary voltage (V)
on the analysis-line-pair

Analysis-line-pair				Ir		τ_{AB}	C		$\frac{C_A}{C_B}$	$\frac{\alpha_A}{\alpha_B}$
Gr- oup	Ele- ment	No	ΔE	A	B		A	B		
I	Mn	(1)	+0.30	0.58	0.51	1.14	0.95	0.97	0.98	0.99
		(2)	+0.98	0.46	0.46	1.00	1.20	1.10	1.09	0.99
		(3)	+2.62	1.30	1.67	0.78	0.36	0.27	1.33	0.97
		(4)	+2.65	0.54	0.71	0.76	0.96	0.72	1.34	1.02
		(5)	+2.71	2.02	2.48	0.81	0.22	0.17	1.29	0.99
		(6)	+3.19	0.87	1.29	0.67	0.55	0.36	1.54	1.00

Table 7 (Continued)

II	Mn	(1)'	+0.44	0.22	0.19	1.16	2.30	2.30	1.00	0.90
		(2)'	+1.55	0.71	0.82	0.87	0.70	0.61	1.15	1.04
		(3)'	+3.04	0.90	1.18	0.76	0.56	0.41	1.39	1.07
		(4)'	+4.60	—	—	—	—	—	—	—
III	Si	(1)	-0.77	0.94	0.99	0.95	0.31	0.29	1.07	1.18
		(2)	+0.02	0.94	1.00	0.94	0.30	0.28	1.07	1.15
		(3)	+0.25	0.48	0.51	0.94	0.60	0.62	0.97	1.18
		(4)	+8.11	0.34	0.60	0.57	0.81	0.55	1.47	1.30
IV	Cu	(1)	+2.16	2.35	2.37	0.99	0.12	0.12	0.99	0.95
		(2)	-0.10	0.43	0.43	1.00	0.64	0.61	1.05	0.95

Case A : $V=105$ volt Case B : $V=75$ volt

結局実験結果をまとめると次の事がいえる。即ち

- 1) 一次電圧 V の影響は一般に比較的小である。
- 2) 然し乍ら V の影響はイオン線同志の線対群 (I, II 類) に対する方が中性線同志の線対群 (III, IV 類) に対するそれよりも大である。
- 3) V の影響は I, II 類の線対群に対しては比較的小の C につよくあらわれ、III 類の線対群に対しては比較的小の α につよくあらわれる。IV 類に対する影響は小さい。
- 4) I, II 類の線対群では ΔE が大であると影響の度合は大である。
- 5) 線対 I, II 類に於いては $\log \tau_{AB}$ (或は $\log C_A/C_B$) と ΔE の間に近似的に直線関係が成立つ。
- 6) イオン線と中性線の組み合わせの線対は V の影響を大きくうける。影響度は Si(4) の場合に限定線対の場合よりも甚しい。
- 7) V の影響を比較的小の線対は ΔE 小なる I 類の線対及び IV 類の線対である。

6.5 線対類別による影響の型の比較

前述せる諸実験の如く実験条件を大幅に変化せしめた時にうける影響の型を大別すると次の通りである。即ち

c 型: 影響が選定点 C の数値に比較的小に表われる。

α 型: 影響が輻射係数 α の数値に比較的小に表われる。

$c\alpha$ 型: 影響が C, α のいずれにも明らかに表われる。

o 型: 影響があまり明らかに表われない。

今実験条件を

- (1) P は $A \rightarrow B$ (他条件一定)
 - (2) d は小 (1 mm) $\rightarrow$ 大 (4 mm) (他条件一定)
 - (3) L は小 (0.08mH) $\rightarrow$ 大 (0.8mH) (他条件一定)
 - (4) V は小 (75ボルト) $\rightarrow$ 大 (105ボルト) (他条件一定)
- にかえた時、夫々の場合に影響が如何なる型で且 C, α

が如何にかわるかを線対類別によつて比較すると Table 8 の通りである。

Table 8. Comparison of the type of influence

	Group I		Group II		Group III		Group IV		Condition
	ΔE small	ΔE large	ΔE small	ΔE large	ΔE small	ΔE large	ΔE small	ΔE large	
type	0	c	0	$c\alpha$	0	c	0	0	P
C	0	—	0	—	0	—	0	0	
α	0	0	0	+	0	0	0	0	
type	c	c	c	$c\alpha$	α	$c\alpha$	$c\alpha$	$c\alpha$	d
C	—	—	—	—	—	—	+	—	
α	0	0	0	+	+	+	+	+	
type	0	c	c	c	0	$c\alpha$	$c\alpha$	$c\alpha$	L
C	0	—	+	—	0	—	—	—	
α	0	0	0	0	0	—	+	+	
type	0	c	0	c	α	$c\alpha$	0	0	V
C	0	+	0	+	0	+	0	0	
α	0	0	0	0	+	+	0	0	

In Table 8 symbols for C ($o\alpha$) mean as follows+ : increment of C ($o\alpha$) is more than 10%.— : decrement of C ($o\alpha$) is more than 10%.0 : change of C ($o\alpha$) is in the range of $\pm 10\%$.

但し Table 8. に於いて c, α に関する記号は便宜上次の如くに約束する。即ち

+ : C (又は α) の数値が 10 % 以上増大する事を意味する。— : C (又は α) の数値が 10 % 以上減少する事を意味する。0 : C (又は α) の数値の変化が 10 % 以内である事を意味する。

Table 8. を見ると直に分る様に

- 1) 線対類別によつて影響の型は一般に異なる。
- 2) 分光分析的に良好な線対は ΔE が小なる I 類の線対である。

7 考 察

得られた実験結果は相当に複雑であるが、その中のいくつかについて考察を加えてみる。

7.1 強度分布の影響について

7.1.1 強度分布: スペクトル線の強度は分析間隙 (d) のどの部分を撮影するかによつて異なる。此の事は直流アーク法を用いる場合には文献⁴⁾等にも確認されて居り、

- 23) 飯島: 分析線対の選定の基礎, III 基礎的諸問題について, 分光研究, Vol. 4, No. 3 に投稿予定

Feussner 火花の場合にも著者が詳細な研究を行つてある。即ち著者の研究によれば²³⁾

- 1) アーク線の強度は分析間隙で比較的一様な分布をなす。
- 2) 火花線の強度は両極近くで大で、中央部で小である。

此の事は Feussner 火花では励起原子は比較的一様な分布をなすが励起イオンは両極近傍に豊富な事を示す。その理由は結局電極降下²⁴⁾ が大で電極近傍に励起イオンが豊富になるからであると考えられる。共鳴線の場合に強度分布は異状を示すが、それは自己吸収の影響によるものと考えられる。

7.1.2 強度分布の影響：さきに定義(式(1))のべた様に線対の各スペクトル線の所謂強度 I_X , I_{Fe} 及び相対強度 I_r は次の如く考える事が出来る。即ち

$$\left. \begin{aligned} I_X &= \int_a^b i_X dl \\ I_{Fe} &= \int_a^b i_{Fe} dl \\ I_r &= \left(\int_a^b i_X dl / \int_a^b i_{Fe} dl \right)^\gamma \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

撮影法Aの場合には分析間隙全体のスペクトラムを撮影するのであるから、積分区間 $[a, b]$ が $[0, d]$ なる場合に当たる。強度分布についての考察結果によれば i_X , i_{Fe} の分布はモデル的に Fig. 12(a), (b) の如くなる。(a) は Fe 線が火花線で分析線がアーク線なる場合で見方をかえれば ΔE が極めて大なる場合である。(b) は両者とも火花線で $\Delta E = 0$ なる場合である。

(a) $\Delta E = \text{large}$. Influence of the intensity distribution is large.
(b) $\Delta E = 0$. $i_X = \text{const} \times i_{Fe}$. Influence of the intensity distribution can be neglected.

Fig. 12. Illustration of the influence of the intensity-distribution.

式(5)及び Fig 12 によれば直に次の事が諒解しうる。

- 1) 線対が火花線同志 (或はアーク線同志) の組み合わせ

せて ΔE が小なる場合には I_r は積分区間 (撮影部分) による影響をあまりうけない。即ち ΔE が小であると

$$\left. \begin{aligned} \log(i_X/i_{Fe}) &= \text{const} \\ i_X &= \text{const} \times i_{Fe} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

が比較的よい近似で成立つ。

- 2) 線対がアーク線と火花線の組み合わせである場合或は ΔE が大なる場合には I_r は積分区間 (撮影部分) による影響を大にうける。即ち i_X , i_{Fe} の分布が顕著に異なり式(6)が全然成立しない。

以上の如く考えれば著者の得た実験結果をよく説明しうる。

7.1.3 強度分布と熱平衡状態：Feussner 火花の如き現象で熱平衡状態を想定する事はいささか不自然である。著者の実験及び考察結果からもスペクトル線 (殊に火花線) の強度が分析間隙で顕著な不均一分布をなす場合があり、一般的にも一様な分布をなさないことが確認された。従つて一般的には矢張り熱平衡状態は成立していないと考える方が妥当であろう。

7.2 分析間隙の影響と一次電圧の影響

火花放電については有名な Townsend の理論^{25), 26)} があるがこれは Feussner 火花の様な大気圧中での現象を説明する事が出来ない。大気圧中での火花についてはミークのストリーマの理論^{27), 28)} が有名であるが尙完全なものとはいえず未だ発展途上のものである。いずれにしても火花放電に於いては火花間隙 (分析間隙) d が重要なパラメータである事は明らかである。著者の実験によれば一般に d を大きくするとスペクトル線の所謂強度は大となる。此の事はパツシエンの法則^{25), 29)} により火花電圧が大になる事に起因するものといえる。更に d を大にすると火花電圧が大になるのみならず電界の歪の有様も亦顕著にかわる事が考えられる。従つて実験結果の示す通り I_r に対する d の影響は比較的顕著である。即ち d は重要なパラメータである。又 Feussner 回路の一次電圧を大幅に増大すると一般にスペクトル線強度は確かに大となる事が実験的にみとめられる。然し乍ら此の事は直ちに火花電圧を大にする事を意味するとはいえ

25) 電気学会編：放電現象, (1951).

26) L.B.Loeb: Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases, (1939).

27) L.B.Loeb and J.M.Meek: Mechanism of the Electric Spark, Stanford Univ. Press (1941).

28) 山村：電学誌., 732号, 69, 323, (1949),

29) 岩波書店編：理化学辞典, 1052 (1953),

24) 福田：電弧。河出書房物理学集書 17 (1948).

ない。 I_r に対する影響が比較的小なる事から考えても火花電圧の増大ではなく、火花電流が増大するものと考えの方がむしろ妥当の様である。尚一次電圧を厳密に一定に保つ事を強調する人々もいるが、* 著者の実験結果から考えて一次電圧の多少（実験誤差程度）の変動は、

I_r に殆んど影響を及ぼさないでそれ程神経質に考える必要はない事が分る。

7.3 自己誘導係数の影響

Feussner 火花によつて定量分光分析を行う場合には放電回路の自己誘導係数 L が大きな影響を及ぼす。実験的には L を小にすると一般にスペクトル線にイオン線の発光強度は増大し、I, II, III 類の線対の I_r に対する影響も勿論みとめられるが殊に IV 類の Cu の線対の I_r に対する影響が大きい。周知の様に Fig. 13 の様な放電回路で一定電圧 V_0 に充電されたコンデンサーを放電させる時には

$$R_2 \leq 4L/C \quad (7)$$

R: 抵抗

C: コンデンサーの容量

なる式に従つて放電は振動減衰的、臨界減衰的、非振動減衰的となる。Feussner 火花では R 及び C の値が小さいので放電は振動減衰的即ち所謂火花的 (Spark-like) である。又此の場合の最大電流 j_{max} 及び周波数 f は次の通りとなる。

$$j_{max} = V_0 \sqrt{C/L} \quad (8)$$

$$f = 1/2\pi \sqrt{LC} \quad (9)$$

(8) 及び (9) 式で C, R を一定にしておいて L を小にすれば j_{max}

及び f は増大し、従つて発光強度が増し且一層火花的な放電になると考えられる。此の考えによれば上述の実験事実は大体諒解しうる。その中で特に I4 類の Cu の線対に対する L の影響が大きいのは結局 L を小にすると発光に寄与するエネルギーが増し、Cu 原子の気化がはげしくなりその為共鳴線 CuI 3273.96 Å の自己吸収が相対的にはげしくなる事によるものと考えられる。

7.4 ΔE と $\log \tau_{AB}$ の関係

前述せる如く P, d, L, V 等の条件を大はばに変化せしめる場合に I 類等の線対に於いては $\log \tau_{AB}$ (或は $\log CA/CB$) と ΔE の間に次の様な近似的な一次式の関係が実験的に成立つ。即ち

* たとえば学振19委分光分析協議会では一次電圧90~100~±1 volt なる条件をすすめている。

$$\log (\tau_{AB}) = \log (I_{rA}/I_{rB}) = a\Delta E + b \quad (10)$$

$$\log (CA/CB) = a'\Delta E + b' \quad (11)$$

但し a, b, a', b' は実験定数

$\log (\tau_{AB})$ (或は $\log CA/CB$) と ΔE の関係を比較的に簡単且理論的に取扱いうるのは A 実験条件, B 実験条件のいずれでも熱平衡が成立つていているという場合である。然し乍ら此の場合にも各スペクトル線の遷移確率, 統計的重価, 主元素及び分析元素の基底状態の原子或はイオンの数, 各スペクトル線の強度の損失係数等の極めて複雑な因子が入ってくる。^{30, 31, 32} 従つて此の場合にも ΔE と $\log \tau_{AB}$ (或は $\log CA/CB$) の間に (10) 或は (11) 式の如き簡単な関係が成立つ事を早急且理論的に期待する事は困難である。まして前述した如く Feussner 火花の場合に熱平衡状態を想定する事が不自然なる場合には尚更である。然し乍ら著者が更に実験的検討を重ねた所²³⁾、次の様な条件のもとで (10) 又は (11) なる近似式が実験的に成立つ事をみとめた。即ち

- 1) 分析線及びこれに対応せしめる主元素 (Fe) 線の強度がそれ程かけはなれたものでないこと。即ち主元素線については遷移確率がそれ程かけはなれていないこと。
- 2) 線対の各スペクトル線が共鳴線ではないがイオン線であること。
- 3) ΔE が 4~5 eV 程度以下なること。
- 4) 各線対の主元素 (Fe) スペクトル線は純粋な単独なもののみである事 (他のスペクトル線の重複をうけないもののみである事)

等である。

尚分析線 (E =既知) を一定しておき、之と組合わすべき主元素 (Fe) 線 (E =既知) をいくつか選んで実験的に (10) 又は (11) 式なる関係をもとめれば、これらの関係を用いて逆に E が未知なる主元素線の E の近似値をもとめることが出来る。更に適当な主元素のイオン線を基準とした場合にいくつかの主元素のイオン線 (E =既知) の相対強度 I_r につき同様 (10) 式を適用する事が出来る。²³⁾ これらの事は実験的に重要な応用といえる。

7.5 共鳴線及び自己吸収

7.5.1 自己吸収と放射係数 (α): 一般にスペクトル線の自己吸収は

- 1) 放射強度 I_0 が強い程顕著である。²⁾
- 2) スペクトル線の低準位項が基底状態に近い程顕著で

30) 応用物理学会編: 分光分析, 29 (1953).

31) H. Yoshinaga: Proc. Phys. Math. Soc. Jap., 3rd Ser. Vol. 19, 387 (1937).

32) 藤田: 分光研究, No. 11, 36 (1955).

Fig. 13. Circuit of C, R, L. in series.

ある。²⁾

Feussmer 火花による定量分光分析の場合にもスペクトル線の自己吸収の影響についての考慮が当然払われなければならない。実際に著者の得た実験結果 (Table 4 ~ 8) によると実験条件を大幅に変化すれば、線対の類別によつて程度の差異はあるが一般に放射係数 α は変化する。 α は式(4)で定義される実験常数であつてスペクトル線の自己吸収、バックグラウンド等に関係する量である。⁴⁾ 従つて α が変化する場合にはその理由の一つとしてスペクトル線の自己吸収の変化を考慮すべきである。尙實際問題として定量分光分析の場合に用いるスペクトル線は比較的強度が大で、低準位項が基底状態又は之に近い状態なることが屢々ある。例えばⅡ類の Mn の線 2576.10 Å 或はⅣ類の Cu の線 3273.96 Å 等は共鳴線であり強度も相当に強い。従つて自己吸収の影響の実態についての知識が必要となる。

7.5.2 自己吸収と実験条件: スペクトル線の強度分布即ち条件 P の影響に関する実験では、強度分布自体が或程度自己吸収の影響をうけているものと考えべきであるし且バックグラウンドの影響も或程度考慮すべきである。従つて A 条件と B 条件に於ける自己吸収の影響の比較は多少判断しにくい点もある。然し乍らよく Table 4 及び 8 をみると分る通り

- 1) Ⅱ類の線対で ΔE が大きい場合には明らかに $\alpha_A/\alpha_B < 1$ 即ち $\alpha_A < \alpha_B$ である。
- 2) Ⅱ類の線対でスペクトル線がともに共鳴線なるものでは $\alpha_A \approx \alpha_B$ である。

此の実験事実は条件 A の場合の方が Mn 2576.10 Å なる共鳴線 (イオン線) の自己吸収が甚しい事を示すものと考えられる。即ち電極近傍では Mn 2576.10 Å の強度も強いが自己吸収も顕著なりと考えられるわけである。又ともに共鳴線の組合せの線対では両者の自己吸収の影響がほぼ相殺されていると考えることが出来る。尙Ⅰ, Ⅲ, Ⅳ 類については A, B いずれの方が自己吸収の影響が顕著なりや判断し難い。

即ち スペクトル線がイオン線の共鳴線なる場合に条件 A に於いて自己吸収が及びその影響が顕著である。

分析間隙 d の影響に関する実験では Table 5 及び 8 をみると次の事が分る。即ちⅡ, Ⅲ, Ⅳ類の線対では $d = 1 \text{ mm}$ なる場合の方が分析線の自己吸収が相対的に顕著 ($\alpha_A < \alpha_B$) であり特にⅣ類 Cn の線対に於いて Cu 3273.96 Å の自己吸収が相対的に非常にはげしい。尙 $d = 1 \text{ mm}$ なる場合の方が $d = 4 \text{ mm}$ なる場合に比べて中性原子線の自己吸収が顕著の様である。又Ⅱ類の線対でも

共鳴線同志の組合せの線対では自己吸収の影響は相殺されて、 $d = 1 \text{ mm}$ なる場合と $d = 4 \text{ mm}$ なる場合ではその影響に大差ない。 ($\alpha_A \approx \alpha_B$)

自己誘導係数 L の影響に関する実験では Table 6 及び 8 を見ると次の事が分る。即ち

- 1) イオン線同志の線対Ⅰ, Ⅱ類では条件 A ($L = 0.08 \text{ mH}$) と条件 B ($L = 0.8 \text{ mH}$) を比較しても自己吸収の影響の差異ははつきりしない。
- 2) 中性線同志の線対Ⅲ, Ⅳ類では L を変化するると α は明らかに変化する。例えば Fe 線が共鳴線 (2874.17 Å) なる線対 Si(Ⅰ) では $\alpha_A > \alpha_B$ であり、逆に分析線が共鳴線 (CuⅠ 3273.96 Å) なる線対 Cu(Ⅰ) では $\alpha_A < \alpha_B$ である。

即ち A 条件 ($L = 0.08 \text{ mH}$) の場合にスペクトル線が中性線且共鳴線であると自己吸収及びその α に対する影響が大である。此の事は L の影響に関する考察 (前述 7.3) から妥当と考えられる。

一次電圧 V の影響は前述した様に一般に比較的小さいが、実験結果を詳細に調べると A 条件 ($V = 105 \text{ volt}$) 及び B 条件 ($V = 75 \text{ volt}$) の両者で自己吸収の影響度の変化は認めがたい。

以上の事を整理要約すると次の通りである。即ち、

- 1) Ⅰ類の線対では實際上自己吸収の影響はない。
- 2) イオン線で且強度の大な共鳴線 (例 MnⅡ 2576.10 Å, FeⅡ 2585.88 Å) は火花の部分によつて自己吸収の程度が異り、電極近傍で顕著である。
- 3) 分析間隙 d を変化すると自己吸収の有様も変化する。自己吸収の影響は d が小なる場合に著しく、殊にⅣ類の線対に於いて顕著である。Ⅱ, Ⅲ類の線対に於いても自己吸収の影響はみとめられるがⅡ類よりⅢ類に於ける影響がむしろ大である。
- 4) 自己誘導係数 L を変化すると自己吸収の有様も変化する。自己吸収の影響は L が小なる場合に線対Ⅳ類に於いて著しい。但しⅢ類の線対でも Fe 線が共鳴線なる線対に於いては明らかである。
- 5) 自己吸収に対する一次電圧の変化の影響はみとめがたい。
- 6) Ⅱ類の線対では実験条件によつて分析線の自己吸収の影響が明らかな場合がある。然し此の場合にも Fe 線も同じく共鳴線なる線対をえらぶと自己吸収の影響は相殺される。
- 7) Ⅲ類の線対の如く分析線が中性線であるが共鳴線でない場合にも実験条件によつては自己吸収の影響が顕著な事がある。

8) イオン共鳴線の自己吸収は相当に顕著であると予想されるが、実際には夫程でもない。即ち中性線のそれよりも顕著とはいいたがたい。此の原因としてはイオン共鳴線の低準位項は基底状態ではあるがエネルギーレベルは中性線のそれよりもはるかに高い事、再結合現象により基底状態のイオン数は中性線の低準位項の励起原子数よりも多いといいたがたい事等を考える事が出来る。

9) 結局 Feussner 火花に於いても矢張或程度スペクトル線の自己吸収が起きていてその影響があらわれる。又自己吸収及びその影響の程度は実験条件及び線対の類別(各スペクトル線のエネルギー状態)によつて異なる。

8 総 括

定量分光分析に於いて分析線対の選定は重要な問題であるが基礎的且系統的な研究は少く、特に我が国では皆無といつてよい。そこで著者は主として鉄鋼の定量分光分析に於ける此の問題をとりあげて詳細な研究を行つた。

その結果先ず従来明らかにされていなかった多数のスペクトル線の物理的性質(エネルギー状態)を明らかにした。次いで線対の強度比に対する実験条件の影響、線対選定にあつて留意すべき基本的諸事項、Feussner 火花に於けるスペクトル線の自己吸収等の物理現象等を明らかにした。その結果を要約すれば次の通りである。

- 1) 吾々が使用する多数のスペクトル線のエネルギー状態を明らかにした。(Table 1 参照) これらのデータは従来きわめて入手困難であつた。次いで吾々が問題とする多数の鉄鋼用分析線対を物理的性質にもとづいて類別を行つた。(Table 2 参照)
- 2) 線対の強度比に対する実験条件の影響は一般に無視し得ない。分析間隙 d 、自己誘導係数 L をかえるとその影響は比較的大きいが一次電圧 V をかえてもその影響は比較的小さい。撮影法(即ち強度分布)の影響が大なる場合もある。
- 3) 実験条件の影響の型及び程度は線対の類別によつて異なる (Table 4~8 参照) 一般に普通の線対 (I, III 類) では励起ポテンシャルの差 (ΔE) が小さいものは実験条件の変化の影響をあまりうけないで安定である。又イオン線と中性線の組み合わせの線対 (例 Fe II 2880.76 Å / Si I 2881.58 Å) は良好な線対でない事を確認した。
- 4) I 類の線対 (或は Fe 線を基準とした場合の Fe 線同志の線対を含む) に於いては実験条件を変化すると

その影響度 $\log \tau_{AB}$ (又は $\log C_A/C_B$) と ΔE の間に近似的に簡単な実験式

$$\log \tau_{AB} = a \Delta E + b$$

が或範囲で成立つ。又此の関係を利用すれば未知の Fe イオンスpekトル線の励起ポテンシャルの近似値を実験的に求める事が出来る。

- 5) 各種spekトル線の分析間隙に於ける強度分布を実験及び考察結果から明らかにしその結果、(a) 熱平衡状態は Feussner 火花では成立しないと考えるのが妥当であること、(b) 強度分布の影響は線対の類別によつて当然異なるべき事を明らかにした。
- 6) 分析間隙 (d)、自己誘導係数 (L)、一次電圧 (V) の夫々が Feussner 火花に及ぼす影響について考察し夫々の影響が異なる所以を簡単に説明した。即ち d は主としてパツシェンの法則に関連する。 L の大小によつて放電は所謂弧光的或は火花的になる。 V は物理的にはあまりはつきりした意義をもたない様でその影響は比較的小さい。
- 7) 放射係数が実験条件によつて異なる事について考察を加えた。その結果 Feussner 火花の場合にもspekトル線の自己吸収がおこつてをり、且その影響は線対の類別によつて異なる所以を詳細に解明した。実験の条件にもよるが自己吸収及びその影響が最も顕著なのは IV 類 (Cu) の線対群で最も少いのは I 類 (Mn, Cr) の線対群である。
- 8) II 類の線対群に於いて自己吸収の影響がみとめられる場合にも共鳴線同志の線対では自己吸収の影響が相殺されて放射係数は変化をうけない事が多い。これは顕著な実験事実である。
- 9) 結局実験条件を大幅に変化させてもその影響をあまりうけない良好な線対は I 類で ΔE 小なる線対 (例 Fe II 2926.59 / Mn II 2939.30, Fe II 2730.74 / Cr II 2677.16), それについては III 類で ΔE 小なる線対 (例 Fe I 2806.98 / Si I 2881.58) である。
更に分析線対の強度の差異が小さい方が実験的に良好な線対である。³³⁾

以上の結果は発光方法が Feussner 火花の場合であるが、断続弧光、高圧交流弧光、直流弧光等の場合にも参考となる筈である。又以上の結果は単に鉄鋼の定量分光分析の場合のみならず一般の定量分光分析に於いても分析線対の選定にあつて重要な基礎資料となる筈である。

終りに本研究にあつて終始懇篤な御指導、御教示を賜つた東大工学部蓮沼先生、神山先生、東大理学部小穴先生に厚く感謝の意を表す。又文献等を貸与していただいた科学研究所森氏、有益な御討論をいただいた光学研究所小川氏に厚く感謝の意を表す。尙終始当研究所に於いて理解ある御援助、御指導を賜つた当社松原課長及び実験に熱心に協力された稲本金也君に深謝する。

³³⁾ 飯島, 学振19委提出資料 No. 3888 (分析線対の選定の基礎 II) (1955)