てこれら三者中最後の因子に依て休息の終りの時期に於ける硬度が増加するとしたが、應力の繰返中と異り休息中は迂りの生ずることは殆んど無いと見られるから結晶粒の微細化は硬度の變化に與らぬと見るが妥當である。

Fig. 15
Quenched Duralumin.

恢復の因子の合成効果と見べきであり、これによつて硬度變化の機構が明瞭に説明されることは前報告の通りである。

V. 總 括

前實驗の鐵及び銅に引き續き、焼鈍並に焼入せるデュラルミンにつき應力の連續繰返中に於ける硬度の變化並に時効によるその恢復に就て研究し次の結果を得た。

(1) 回轉曲げによつて一定の應力を連續繰返すとき繰返の比較的初期に於て硬度は先づ減少し極小値に達して後増加し、應力の繰返が更に進めば硬度は再び減少次いで増加を示し以後繰返數の増加と共に次第に増加する。而して初めの減少及び増加は試片の表面部分に起る變化を示し後の減少及び増加は内部に於ける變化を示すものである。

(2) 第一段及び第二段の變化が起る繰返數は應力が大なるほどそれぞれ小となる。

(3) 第一段の變化に就ては應力が大なるほど先に起る硬度の減少が僅かとなり後の増加が著しくなる。而して應力の大きさによつては硬度は減少を示すことなく繰返の初回より増加を示す。

(4) 疲勞した試片を室温の空氣中に休息せしむれば硬度は恢復するが試片が受けた應力の大きさ及び繰返數の大小に依て恢復の過程は2様に異なる。即ち應力が一定なる場合、繰返數が小なときは休息時間の経過と共に硬度は初め増加し後一定値となり、繰返數が大となるときは硬度は初め減少して後一定値となる。

(5) 休息の初期に於て硬度の減少を結果する繰返數は應力が大なるほど小である。

(6) 休息の初期に於ける硬度の變化が増加または減少なるにかかわらず後期に於ては増加を示すことがある。これは試片の内部に於ける硬度の變化によるもので應力がある程度以上大なる場合に起る。

(7) 應力の連續繰返中に於て硬度の減少に次ぐ増加の一連の變化は内部歪力の蓄積及び組織の不安定化なる相反する2因子の合成効果に基くとし、疲勞せる試片の休息中に生ずる硬度の變化は内部歪力の消滅及び不安定組織の恢復なる2因子のための合成効果に基因すると解説した。

本研究は著者が米澤高等工業學校在職中に行つたものである。このため種々便宜を賜つた同校々長大場成實氏に衷心感謝の意を表し、また卒業論文としてそれぞれ實驗にたづさわつた當時の生徒特に小島勝彦、藤田正弘及び佐藤榮一の三君並に在學生徒上野勲君に感謝する。なほ文部省科學研究費の補助を受けたことを記して當局に感謝の意を表したい。

定量分光分析に於ける比較法に就て*

松 原 隆**

Takasi Matubara: On the Relative Method of the Quantitative Spectrum Analysis.
In the study of the "Relative Method" of the quantitative spectrum analysis, the following relation has been theoretically deduced with certain assumptions,

$$\Delta S = q \log C_B + K'$$

where ΔS is the difference of the blackening of a pair of the spectrum lines to be compared, C_B the concentration of an element B to be determined, and q and K' are constants.

Various experiments are carried out with regard to the assumptions, and the adoptability of the proposed relation has been thoroughly tested.

(Received June 26, 1941)

** 日本鋼管株式會社技術研究部

* 本研究は昭和16年4月本會第9回東京大會に於て發表したものである。

I. 緒 言

定量分光分析に於て現在最も広く用ひられてゐるのは比較法であつて、これを實際各種の場合に適用した研究は多いが、この方法そのものに對する研究は少い様である。然し筆者は實際問題としても基本的な知識の必要を感じたので些か考察を試み、又これに基いて實驗を行つてみた。以下その結果を述べて御批判を仰ぎたいと思ふ。

II. 基本式の誘導

寫眞測光による定量分光分析に於ては基本的な問題として次の二つが考へられる。

1. 試料中に於ける元素の成分濃度と、この元素による或るスペクトル線の強度との關係
2. スペクトル線強度と、乾板上に於けるその黒化度との關係

これ等の二つに何れも一義的な規則的關係が成立すれば、元素の成分濃度とスペクトル線黒化度との關係から定量分析を行ひ得るわけである。本節に於ては斯様な關係が比較法に於てはどうなるかを考へてみる。

先づ第1の問題に就ては次の關係が成立するものと假定する；一定の刺戟に依て生ずる或る元素の或るスペクトル線強度 i_0 は試料中に於けるこの元素の成分濃度 C に比例する⁽¹⁾。然るときその比例常数を k_0 とすれば

$$i_0 = k_0 C \quad \dots\dots\dots (1)$$

考へてゐるスペクトル線の乾板面に於ける照度を i とすると、光源から乾板までの光學系が一定の場合には⁽²⁾ i は i_0 に比例する⁽³⁾。その比例常数を k_1 とすれば

$$i = k_1 i_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

(1) を (2) に代入すると

$$i = k C \quad \text{但し} \quad k = k_0 k_1 \quad \dots\dots\dots (3)$$

試料中の嚮導元素を A とし、定量せんとする元素を B として (3) 式の關係を A, B の各々に適用すれば

$$i_A = k_A C_A \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$i_B = k_B C_B \quad \dots\dots\dots (5)$$

こゝに suffix を附けたものはそれが何れの元素によるものかを示す。以下同様のあらはし方を用ふる。(4), (5) の兩式を邊々割算すると

$$\frac{i_B}{i_A} = \bar{k} \frac{C_B}{C_A} \quad \text{但し} \quad \bar{k} = \frac{k_B}{k_A} \quad \dots\dots\dots (6)$$

(1) 假定 1.

(2) 假定 6.

(3) 光源から發する光は乾板面に達するまでに二様の原因で減少する。第一は光源から發する光の一部のみが與へられた光學系を通過することであり、第二は光が光學系を通過する間に吸収されることである。その何れを考へても一定の光學系を通過した後の光の強さは光源の強さに比例することは明かである。

(6) 式に於ける $\bar{k}$ は A, B 兩元素に對して (1) 式の關係が成立し、且つ光學系が一定ならば常數である。然し實際問題としては試料に加はる刺戟は局部的に又時間的に異なるのが一般であつて、刺戟の一定といふことは先づ望み難い。依て更に次の假定を置く；發光原子の受ける刺戟が或る範圍内にあるときは“line pair”の強度比は一定である⁽⁴⁾。この假定が満足される範圍内に於ては刺戟が變化しても (6) 式に依て i_B/i_A は C_B/C_A に比例することになる。

次に最初に述べた第二の問題を考へよう。乾板面に於ける照度 i なる光に對して時間 t の間露光すれば乾板の單位面積に入射する光量は it である。而して一定性質の乾板を一定條件下に現像⁽⁵⁾ して得られる像の黒化度を S とすれば、Bunsen-Roscoe の法則が成立する⁽⁶⁾ 場合には S と $\log it$ の關係は一義的に定まつて Fig. 1 の様な特性曲線で表はされる。この曲線の形狀は入射光の波長、乾板の性質及び現像條件に依て定まり、その上には圖に於ける a b 間の様な直線部分がある。

Fig. 1 The Characteristic Curve of a Photographic Plate.

今考へてゐるスペクトル線黒化度はこの直線範圍内にある様に撮影及び現像を行つたものとする⁽⁷⁾。而してその直線部分の方程式を次の如く置く

$$S = p + q \log it \quad \dots\dots\dots (7)$$

こゝに p, q は何れも常數であつて、特に q は寫眞の方で γ と稱せられるものに相當する。line pair の各々に對して (6) 式の關係を用ふると

$$S_A = p_A + q_A \log i_A t_A \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$S_B = p_B + q_B \log i_B t_B \quad \dots\dots\dots (9)$$

今 line pair として波長の近いものを用ふると⁽⁸⁾、兩スペクトル線は相等しい特性曲線を示すものと考へてよい。従て (8), (9) 兩式は同一の直線をあらはすから p_A と p_B 及び q_A と q_B はそれぞれ相等しい。これを各 p, q で表はす。又 A, B は同一試料中の二元素であるから t_A は t_B に等しい。これを t で表はして (8), (9) 兩式を邊々相減すれば

$$\Delta S = q \log \frac{i_B}{i_A} \quad \text{但し} \quad \Delta S = S_B - S_A \quad \dots\dots\dots (10)$$

(4) 假定 2.

(5) 假定 6.

(6) 假定 3.

(7) 假定 4.

(8) 假定 5.

次に (6) 式を (10) 式に代入すれば上記第一及び第二の問題を結び付けることが出来る。即ち、

$$\Delta S = q \log \frac{C_B}{C_A} + K \quad \text{但し } K = q \log k \dots (11)$$

この (11) 式が比較法の基本關係を示すもので line pair の黒化度差 ΔS は q 及び K が常數なる限り $\log C_B/C_A$ と直線關係をなす。依て成分濃度既知なる 2 箇以上の“標準試料”を用ひ、可檢試料と共に發光條件の他に光源から乾板までの光學系、乾板の性質及び現像條件一定⁽⁹⁾の下に各々のスペクトル寫眞を撮影する。而して標準試料に對する ΔS と $\log C_B/C_A$ の關係を示す直線を決定してこれを calibration curve とする。然るときは可檢試料に對する ΔS の値からその C_B/C_A を求めることが出来る。

以上に於ては成分濃度として原子濃度を考へた (原子スペクトルであるから)。然し重量百分率を用ひても (11) 式は常數頂が變化するのみで直線關係が成立つことに變りはない。依て實際には重量百分率を用ふるのが便利であり、斯くして C_B/C_A の値が判れば更に $C_B + C_A$ の値を知ることによつて C_A, C_B の各々を求めることが出来る。

若し各標準試料及び可檢試料に於ける C_A の値が相等しいものと見て大差の無い⁽¹⁰⁾ 場合には更に簡單である。この場合には C_A を常數頂に移すと

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= q \log C_B + K' \\ \text{但し } K' &= q \log k/C_A \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (12)$$

依て calibration curve から直ちに C_B の値を求めることが出来る。この場合にも成分濃度として重量百分率を用ひても直線關係が成立つことは明かであり、實際の定量分光分析に最も多く用ひられるのはこの (12) 式の關係を利用するものである。

尙 (11) 及び (12) 式に於て注目されるのは q である。この q は既述の如く特性曲線の勾配を示すところの γ であるが、(11) 及び (12) 式を見ればこれは又 calibration 用の直線の勾配を示してゐる。これは中部氏⁽¹¹⁾ に依て見出されたところで、 γ が既知ならば唯 1 箇の標準試料を用ふるのみで calibration 用の直線を決定し得るわけである。

III. 假定事項の吟味

前節に於て比較法の基本關係を示す (11) 式及びその近似式 (12) 式を誘導した。若しこの式を完全に満足する様な實驗を行ひ得れば全然誤差を生じないわけであ

る。然し筆者がそれらの式を導くためには種々の假定を設ける必要があり、それらの假定が悉く満足される場合には (11) 又は (12) 式の關係が成立して正しい結果が得られることになる。然らばそれらの假定は實際満足せられ得るものか、或は満足されずして ΔS と $\log C_B/C_A$ 又は $\log C_B$ との關係が不規則になり、或は直線とならずして曲線になるとすればそれは如何なる場合か、それらはその諸假定を吟味することに依り明かにされるものと考えられる。尙斯様な吟味を行ふことは比較法に含まれる諸因子の内容を明かにすることにもなるわけである。筆者の設けた假定を順次列挙すれば次の如くである。

1. 一定の刺戟に依て生ずる或る元素の或るスペクトル線強度は試料中に於けるこの元素の原子濃度に比例する。
2. 發光原子の受ける刺戟の或る範囲内に於ては line pair の強度比は一定である。
3. Bunsen-Roscoe の法則が成立する。
4. 定量に用ふるスペクトル線の黒化度は乾板特性曲線の直線範囲内にある。
5. line pair の各々には相等しい特性曲線を示す
6. スペクトル寫眞を撮影する際の光學系、乾板の性質並に現像條件は各試料に對して凡て相等しい。
7. 各試料に於ける嚮導元素の成分濃度は近似的に凡て相等しい [(12) 式による場合]

以下にこれらの諸假定に就て吟味した次第を順次述べたいと思ふ。

假定 1. “一定の刺戟に依て生ずる或る元素の或るスペクトル線強度は試料中に於けるこの元素の原子濃度に比例する”

この假定は (3) 式の如く表はされ、尙假定 3, 4 及び 5 が成立する場合には (7) 式が成立するから (3) 式を (7) 式に代入すれば

$$\left. \begin{aligned} S &= q \log Ct + K_1 \\ \text{但し } K_1 &= p + q \log k \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (13)$$

露出時間一定の場合には

$$\left. \begin{aligned} S &= q \log C + K_2 \\ \text{但し } K_2 &= p + q \log kt \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (14)$$

(13) 或は (14) 式の關係が實證されるならば假定 3, 4 及び 5 が成立するといふ條件の下にこれから (3) 式を導くことが出来る。即ち本項の假定が成立するわけである。

先づ (14) 式が成立するか否かを實驗してみた。即ち 0.53~3.00% Mn を含む 6 種の鋼を試料とし、露出時間は凡て 1min に定めその他の條件も可及的に等しくして各々のスペクトル寫眞を同一乾板上に撮影した。このとき條件が完全に等しければ Fe のスペクトル線は各試料共等しい強さに現れる筈であるが、實際には相當の差を生じた。従て測定した S_{Mn} の値をそのまま C_{Mn} と比較

(9) 假定 6.

(10) 假定 7.

(11) 中部左内、日本鋼管株式會社技術研究部報告 第 198 號 (昭 13).

することは出来ないから、 S_{Fe} が等しく現れるとき生ずべき S_{Mn} の値を求めて C_{Mn} と比較した。その結果は Table 1 の如くで、こゝに $S_{Fe, Cor.}$ は凡て相等しく現れ

Table 1 Relation between the Concentration and the Blackening.

$C_{Mn} \%$	S_{Fe}	S_{Mn}	ΔS	$S_{Fe, Cor.}$	$S_{Mn, Cor.}$
3.00	0.88	1.18	+0.30	0.88	1.18
2.66	0.93	1.18	+0.25	0.88	1.13
1.73	1.03	1.07	+0.04	0.88	0.92
1.20	0.89	0.75	-0.14	0.88	0.74
0.80	1.00	0.64	-0.36	0.88	0.52
0.53	0.89	0.36	-0.53	0.88	0.35

Time of exposure : 1 min.

The Line used { Mn II 2933.06 Å
Fe II 2926.58 Å

るべき S_{Fe} の値として Fig. 16 に於ける露出 1 min. のときの Fe 線の黒化度を採用したもの、又 $S_{Mn, Cor.}$ は Tab. 1 に於ける ΔS の値をその $S_{Fe, Cor.}$ に加へたものである。この結果を圖示すれば Fig. 2 の如くなつて (14) 式の示す直線関係が成立してゐる。次に (13) 式の関係が成立するか否かをみるため前と同一の試料を用ひ唯各試料に對して露出時間のみを變へた寫眞を撮影した。これに同様の補正を行つた結果は Table 2 の如くで、これを圖示すれば Fig. 3 の如くなり明かに (13) 式の示す直線関係が認められる。

Table 2 Relation between the Blackening and log C_{Mn} .

$C_{Mn} \%$	t_{sec}	$C_{Mn} t$	$\log C_{Mn} t$	S_{Fe}	S_{Mn}	ΔS	$S_{Fe, Cor.}$	$S_{Mn, Cor.}$
3.00	25	75.0	1.875	0.48	0.78	+0.30	0.42	0.72
2.66	30	79.9	1.903	0.62	0.86	+0.25	0.52	0.77
1.73	40	69.2	1.840	0.85	0.91	+0.04	0.66	0.70
1.20	50	60.0	1.778	0.82	0.67	-0.14	0.78	0.64
0.80	70	56.0	1.748	1.05	0.71	-0.34	0.95	0.61
0.53	90	47.7	1.669	1.09	0.59	-0.53	1.08	0.55

The Line used { Mn II 2933.06 Å
Fe II 2926.58 Å

Fig. 2 Blackening Concentration Curve for Mn in Steel (cf. Tab. 1).

Fig. 3 Relation between the Blackening and log $C_{Mn} t$. (cf. Tab. 2).

The Line used { Mn II 2933.06 Å
Fe II 2926.58 Å

以上は比較的狭い成分濃度範囲に於ける結果であつて、廣範圍の濃度で對しても斯様な直線関係が成立するか否かは問題である。依て次に 0.20~20.54 % Cr 範圍にある 15 種の鋼を用ひて實驗し、Fig. 2 と同様な方法に依り作成した結果を Fig. 4 に示した。この場合 Cr 約 3% 以下に於ては Fig. 2 と同様であるが、これ以上 Cr の多いものでは line pair の何れか一方又は双方共特性曲線上曲線部にあつて無意味な結果しか得られなかつた。Fig. 5 は Fig. 3 と同様 (13) 式の関係を見たもので

Fig. 4 ΔS -log C_B/C_A Curve for Cr-Steel.

The Line Pair

{ Cr 2677.17 Å
Fe 2730.74 Å

○ The case where both of the blackening of the line pair lie on the linear part of a characteristic curve.
× The case where one of the blackening of the line pair is off the linear part of a characteristic curve.

Fig. 5 Blackening log C_B/C_A Curve for Cr in Steel.

The Line used

{ Cr 2677.17 Å
Fe 2730.74 Å

ある。この圖に於ても Cr 約 3% 以上では line pair の双方を特性曲線の直線部に在らしめ得なかつたので全く不規則な結果となつた。即ち同一成分濃度の試料でも黒化度如何に依て勝手な位置を占めることとなる。斯くして通常の方法に依ては (13) 或は (14) 式の関係を廣範圍の成分濃度に互つて調べる事が出来ない。次に特性曲線を使用⁽¹²⁾して line pair の光量比を求めてみた。Fig. 6 は 1.90% Cr 鋼の火花放電に依り

Fig. 6 Characteristic Curve for the Line, Cr 2677.17 Å.

これ以上 Cr が含まれると曲線状になつてゐる。Cr と Fe は同一試料中に存在するからスペクトル線の光量比はそ

Cr 2677.17 Å の線の黒化度を測定して得た time scale による特性曲線である。これを使用して上記の光量比を求めた結果を Fig. 7 に示す Fig. 7 をみれば Cr が Fe に對して約 10% 附近以下では直線関係が成立するがそ

(12) 松原, 吉田, 本誌 5 (1941), 157.

のまゝ強度比を示す。従て光量比と成分濃度比の直線関係

Fig. 7 Relation between the Ratios of Light Quantity and Concentration for Cr and Fe in Cr-Steel.

The Line Pair

$$\begin{cases} \text{Cr } 2677.17\text{\AA} \\ \text{Fe } 2730.74\text{\AA} \end{cases}$$

係は(6)式の成立を示してゐる。このことは直接(3)式の證明とはならないが、左様な関係の存在を間接に示す様に思はれる。この推測及びこの實驗に誤りが無ければ本項の假定は或る發光條件に於て或る特定の line pair に関する限り、成分濃度の或る範囲内に於てのみ成立するものと云ふことが出来る。

Fig. 7 に於ては高 Cr 範囲で曲線をなしてゐるがこれは Cr のスペクトル線が強いので、若し Cr 及び Fe の弱い線を pair とすれば成分濃度の高い範囲で直線関係が成立する。Fig. 8 は $C_{Cr}/C_{Fe} = 2.46 \sim 25.86\%$ 範囲に對して得たものであるが、Fig. 3 及び Fig. 5 と同様に(13)式の直線関係、従て又(3)式の関係が成立してゐる。同じ測定値を ΔS と成分濃度に依て表はせば Fig. 9 の様になり直線の calibration curve が得られる。

Fig. 8 Blackening-log CB/CA Curve for the Steel of Very High Chromium Concentration.

The Line used

$$\begin{cases} \text{Cr } 2664.67\text{\AA} \\ \text{Fe } 2663.43\text{\AA} \end{cases}$$

Fig. 9 ΔS -log CB/CA Curve for the Steel of High Chromium Concentration.

Line Pair

$$\begin{cases} \text{Cr } 2664.67\text{\AA} \\ \text{Fe } 2663.43\text{\AA} \end{cases}$$

以上の實驗結果から次の如く云ふことが出来る。或る發光條件に於て或るスペクトル線を考へるときは、成分濃度の少くも或る範囲内に於てはスペクトル線強度は成分濃度に比例する。従て又その範囲内に於ては(11)又は(12)式の直線関係を利用して比較法に依る定量分光分析を行ふことが出来る。

假定 2. “發光原子の受ける刺戟の或る範囲内に於ては line pair の強度比は一定である”

理想としては各原子共相等しい刺戟に依て發光せしむ

ることが望ましいがこれは不可能に近い。従て line pair の強度比を使用する比較法が採用され、この方法に於ては line pair の強度比が成分濃度に應じた一定値を示すことが必要である。處で各スペクトル線はそれぞれ特有の機構に依て發生するから、刺戟の變化に伴ひ發光機構が異なるものは強度變化の様式に差があるであらう。而して又同じ性質のスペクトル線ならば刺戟變化が著しく大でなければ互に比例しつゝ強度を變化する様に考へられる。今(10)式をみると line pair の双方共一定特性曲線を示し且つその黒化度が何れも特性曲線の直線部にあるならば line pair に於ける ΔS はそれらの強度比のみの函數である。依て條件を種々に變へたスペクトル寫眞をこの條件が満足される様に撮影し、各種の line pair に對する ΔS を求めて比較してみた。

(1) 放電條件變化 Fig. 10 は Mn 1.73% の鋼を試料として放電條件

Fig. 10 Test of ΔS -Constancy for Various Line Pairs, (1).

- A : Fe II 2926.58 $\text{\AA}$ (7, 2),
Fe I 2936.90 $\text{\AA}$ (5, 3),
B : Mn II 2933.06 $\text{\AA}$ (6, 10),
Fe II 2926.58 $\text{\AA}$ (7, 2),
C : Mn II 2933.06 $\text{\AA}$ (6, 10),
Fe I 2936.90 $\text{\AA}$ (5, 3),

を相當苛酷に變化せしめて各の場合の ΔS を比較したものである。試料は徑 5mm の丸棒を用ひてその一端を楔形に削つて端面を $48 \times 25\text{mm}$ の矩形とし、その 2 箇所を 4mm の距離に相對せしめてこれに異つた大きさの電圧を加へて放電せしめた場合及び電圧を 12KV に一定し電極間の距離を變へて放電した場合の結果である。

圖に於て曲線 A は刺戟變化の程度を比較したもの⁽¹²⁾で電圧を變へた場合も間隙距離を變へた場合も著しく刺戟に變化があつたことを示してゐる。(二つの圖を比較すれば電極間隙を増すことは低電壓で放電したことに相當することが見られる)。曲線 B は Mn と Fe の火花線同志を pair とした場合で ΔS は殆んど一定であり(10)式に依て i_{Mn} と i_{Fe} とは常に比例してゐることがわかる。曲線 C は Mn の火花線と Fe の孤光線を pair とした場合で曲線 A とほぼ平行に變化してゐる。即ち曲線 A, C

(12) 鋼の分析の場合筆者は發光條件の綜合結果を通常この pair に於ける ΔS で比較してゐる。而して通常の場合にはそれが零になる如き條件を以て分析を行つてゐる。

に於ては火花線の方が孤光線よりも急激に強度を變化したことを示してゐる。

次に Ni 2.48% の鋼を試料とし上と同様にして電極間隙を變へた場合の結果を Fig. 11 に示す。只この場合各

Fig. 11 Test of ΔS -Concancy for Various Line Pairs, (2).

- A: Fe II 2926.58 Å (7, 2),
Fe I 2936.90 Å (5, 3),
B: Ni 2316.04 Å (2, 6),
Fe II 2926.58 Å (7, 2),
C: Ni I 3461.66 Å (10R, 10),
Fe I 3465.865 Å (6R, 3),
D: Ni I 3414.77 Å (10R, 10),
Fe I 3407.5 Å (7d, 4),
E: Ni I 3414.77 Å (10R, 10),
Fe II 2926.58 Å (7, 2)

Fig. 12 Test of ΔS -Concancy for Various Line Pairs, (3).

- A: Fe II 2926.58 Å (7, 2),
Fe I 2936.90 Å (5, 3),
B: Mn II 2933.06 Å (6, 10),
Fe I 2936.90 Å (5, 3),
C: Mn II 2933.06 Å (6, 10),
Fe II 2926.58 Å (7, 2),

は前の如く刺戟の變化をみたもので放電開始後約1分30秒までは次第に電壓を高めた場合と同様に變化し、その後は或る一定値の上下を動してゐる。B圖は火花一

(13) 假定5の吟味参照

種の pair を得るために波長に著しい差のある pair をも使用したので露出時間は全部 30sec とした⁽¹³⁾。圖に於て曲線 A は前と同様刺戟變化の程度を比較したものである。曲線 B は火花放電に於て強く現れる Ni 線を Fe の火花線と組合せた場合で火花一火花の pair と同様 ΔS はほぼ一定である。曲線 C は Ni と Fe の孤光一孤光の pair の場合でこれも大體一定の ΔS を示してゐる。然るに曲線 D は曲線 C と同様孤光一孤光の pair であるのに ΔS は著しく變化してゐる。これは Ni

線のみが反轉線であることによるのではないかと考へられる。曲線 E は Ni と Fe の孤光一火花の pair の場合で曲線 A に略平行して著しく變化してゐる。

(2) 豫備放電時間變化 次に所謂豫備放電時間を色々に變へてスペクトル寫眞を撮影し ΔS を比較してみた。Fig. 12 は Mn 1.73% の鋼を用ひ露出時間凡て 30sec の場合に對する結果である。A圖

孤光の pair 對する結果で A 圖と略平行に變化してゐる。然るに C 圖の火花一火花の pair では約 20 秒まで僅かに低下してゐるがその後は殆んど一定し變動は非常に少い。

(3) 光源の部分による差異 以上に於ては光源の部分的差異は考へてゐないが實際の光源は不均一としなければならぬ。左様な場合には光源のどの部分を撮影するかによる結果の差が考へられるのでこれに就て實驗を行つた。方法として火花放電による光の分光器に至る進路に種々の幅の孔を有する中間隔板を挿入してその上に光源の像を結ばしめ、光源と隔板の位置を調整して光源の或る一部分の光のみを分光器に導いた。間隙距離を種々に變へそれぞれの場合黒化度を適當ならしむるため隔板の孔の幅を適宜に選んだ。それらの關係は Table 3 に

Table 3 Gap Distance and Aperture on the Intermediate Diaphragm.

Gap distance, mm		Aperture, mm	
Actual Distance.	Image on the Diaphragm.	Aperture placed Close to One of the Electrodes.	Aperture Well Centered Between the Electrodes.
2	4	0.75	0.75
3	6	1.5	1.5
4	8	2.0	2.0
5	10	3.0	3.0
6	12	3.0	5.0

Fig. 13 Test for Uniformity of Spark.

Full line: Aperture Placed Close to One of the Electrodes.

Dotted line: Aperture Well Centered Between the Electrodes.

- A, A': Fe II 2926.58 Å (7, 2),
Fe I 2936.90 Å (5, 3),
B, B': Mn II 2933.06 Å (6, 10),
Fe I 2936.90 Å (5, 3),
C, C': Mn II 2933.06 Å (6, 10),
Fe II 2926.58 Å (7, 2),

る曲線 C, C' をみると間隙距離にも亦火花の部分にも無關係に一定値を示してゐる。

示す如くで測定結果を Fig. 13 に示した。

Fig. 13 に於て刺戟の程度を比較した曲線 A, A' を見ると電極附近と間隙中央部では常に著しい差異があり、電極附近は間隙中央部よりもより多く火花の性質を有することが知られる。これは電極附近に於てイオンの放電が盛に起るためと考へられる。Mn と Fe の火花一孤光の pair 對する曲線 B, B' に於ても同様である。然るに火花一火花の pair 對する

以上の實驗結果を総合して考へると本項の假定は line pair の如何に依て満足される場合と満足されぬ場合のあることがわかる。而して異種のスペクトル線を pair とする場合には僅かな刺戟變化に依てもこの假定が成立しなくなるが、同種の線を pair とする場合には相當に著しい刺戟變化があつてもよく成立することが知られる。

假定 3. “Bunsen-Roscoe の法則が成立する”

Bunsen-Roscoe の法則に依れば他の條件が一定なるとき生ずる像の黒化度は入射光の照度 i と照射時間 t の積の一義的函數である。この法則が一般的に成立するものでないことは周知の如くであるが、筆者は簡單のためこれが成立するものとして(10)式を導いた。次にこの法則が成立しない場合の ΔS に就て考へてみる。Fig. 14

Fig. 14 Characteristic Curves for Different Time of Exposure.

に於て曲線 I, II をそれぞれ露出時間 t_1, t_2 に対する intensity scale による特性曲線とすると、Bunsen-Roscoe の法則が成立しなければ兩者は一致しない。今或る試料に對して他の條件は凡て相等しく只露出時間のみ t_1 及び t_2 と變へて二つのスペクトル寫眞を撮り、line pair の黒化度は何れも I, II の直線部分にあらしめたものとする。line pair の黒化度を示す點 A, B から横軸及び縦軸に平行に引いた直線の交點を C とすると

$$\overline{AC} = \log i_B / i_A \dots\dots\dots (15)$$

依て同一試料を同一條件で發光せしめたのであるから $\overline{A_1C_1}$ と $\overline{A_2C_2}$ とは相等しい。故に曲線 I と II が一致しない場合には一般に $\overline{B_1C_1}$ と $\overline{B_2C_2}$ とは相異り、 ΔS は露出時間如何に依て値を異にすることになる。

然るに實際問題としては各試料に對する line pair の黒化度を適當ならしむるためには露出時間を一定ならしめ難い場合が生じ得る⁽¹⁴⁾。斯様に露出時間一定といふことと黒化度を適當にすると云ふことは相容れぬ場合があるので實際問題としての立場からこれに關する實驗を行つてみた。その結果は次項に於て述べる様に黒化度が特性曲線の直線部外にあるとき生ずる誤差は甚だ著しく、pair の黒化度を共に適當ならしむる範囲内では露出時間の大小に依る ΔS の變化は無視して差支へない⁽¹⁵⁾。

(14) 特性曲線を應用する定量分光分析法[松原, 吉田, 本誌, 5 (1941), 157.] によれば黒化度は特性曲線の直線部分にあることを要しないから露出時間を等しくすることも出来る。

(15) 一例は Fig. 16 に見られる。

故に實際問題としては本項の假定は成立するものと見て差支へないと思はれる。

假定 4. “定量に用ふるスペクトル線の黒化度は乾板特性曲線の直線範囲にある”

今或る一つの試料を用ひて本項以外の諸假定は悉く満足され只黒化度のみを異にする様なスペクトル寫眞を幾つか撮影したものとし、Fig. 15 に於て line pair の黒化度を示す點を S_B 及び S_A とする。 S_B 及び S_A からそれぞれ縦軸及び横軸に平行に引いた線の交點を N とすると $\overline{S_B N} = \Delta S$, 又 $\overline{S_A N}$ は line pair の光量比從てその強度比 i_B / i_A の對數を示す。後者は一定試料に於ては一定であるから S_B, S_A が共に特性曲線の直線部にある限り $\Delta S_{S_B S_A N}$ は大さが一定となり、從て $\overline{S_B N}$ 即ち ΔS の値も黒化度如何に拘らず一定である。然るに S_B, S_A の何れか一つでも特性曲線の曲線部にあるときは $\overline{S_B N}$ 即ち $|\Delta S|$ は小さくなる。而して $|\Delta S|$ は特性曲線の下方曲線部では黒化度が小なる程、又上方曲線部では黒化度が大なる程減少し、結局黒化度如何に依て値が異なることになる。

Fig. 15 ΔS for Various Blackening.

斯様なことを實驗で確かめた一例を Fig. 16 に示す。圖は Mn 0.53% の銅を電極として火花放電を行ひ、5sec から 4min までの間の種々の露出時間で撮影した場合の結果で、下方の 3 曲線は time scale による特性曲線をあらはし、上方の 2 曲線は Mn 線と Fe 線に對する ΔS を示してゐる。この圖を見れば上述の事柄が明かに認められ、Mn 及び Fe 線の黒化度が共に特性曲線の直線部にある範囲内では一定の ΔS を示し、その一方が曲線部に移ると共に $|\Delta S|$ が

Fig. 16 Relation between the Blackening and ΔS .

Fe: Fe II 2926.58 Å
Mn, 1: Mn II 2939.31 Å
Mn, 2: Mn II 2933.06 Å
I: $S_{Mn, 1} - S_{Fe}$
II: $S_{Mn, 2} - S_{Fe}$

減少してゆく。

尙 Fig. 16 に於て一定の ΔS を示す部分の長さ $\overline{ab}$ が注目せられるのでこれに関して考へてみた。Fig. 17 に

Fig. 17 Linear Part of the Characteristic Curves for Line Pair.

於て直線 AA' 及び BB' は line pair の各々に対する特性曲線の直線部分のみを示すものとする。 $\Delta S > 0$ の場合の圖に對しては $\triangle ACD$ を考へると

$$\overline{CD} = q \cdot \overline{AD}$$

$$\text{or } S_0 - \Delta S = q (\log t_B - \log t_A)$$

$$\therefore \Delta S = S_0 - q \log t_B / t_A \dots\dots\dots (16)$$

(16) の左邊に (11) を代入すれば

$$q \log C_B / C_A + K = S_0 - q \log t_B / t_A$$

$$\text{or } \log C_B / C_A + \log t_B / t_A = (S_0 - K) / q \dots (17)$$

$\Delta S < 0$ の場合の圖に對しては $\triangle BCD$ を考へると

$$\overline{CD} = q \cdot \overline{BD}$$

$$\text{or } S_0 - |\Delta S| = q (\log t_A - \log t_B)$$

$\Delta S < 0$ なることに注意すれば

$$\Delta S = q \log t_A / t_B - S_0 \dots\dots\dots (18)$$

(18) の左邊に (11) を代入すれば

$$q \log C_B / C_A + K = q \log t_A / t_B - S_0$$

$$\text{or } \log C_B / C_A - \log t_A / t_B = -(S_0 - K) / q \dots\dots\dots (19)$$

他の條件が一定なるとき一定の ΔS を得るために許される最大の露出時間を $t_{\max}$, 最小の露出時間を $t_{\min}$ とすれば $\Delta S > 0$ なる場合は (17) から

$$\log C_B / C_A + \log t_{\max} / t_{\min} = (S_0 - K) / q \dots (20)$$

$\Delta S < 0$ なる場合は (19) から

$$\log C_B / C_A - \log t_{\max} / t_{\min} = (-S_0 - K) / q \dots (21)$$

$\Delta S = 0$ なる場合は (16) 又は (18) から

$$\log t_{\max} / t_{\min} = S_0 / q$$

これを (20) 又は (21) に代入すると

$$\log C_B / C_A = -K / q \dots\dots\dots (22)$$

以上により ΔS が正, 負, 零の何れになるかに従て $\log C_B / C_A$ と $\log t_{\max} / t_{\min}$ の関係はそれぞれ (20), (21), (22) 式に依て表はされる。この三つの式から次のことが判る。

1. 何れも直線をあらはす。 2. (22) 式は時間の因子を

Fig. 18 Relation between the Ratios of the Concentration and the Critical Times of Exposure ($t_{\max}$ and $t_{\min}$).

含まない。 3. この三つの式のあらはす直線は一つの共通點を有する。

4. (20), (21) 式のあらはす二つの直線は (22) 式のあらはす直線に對して對稱である。斯様な事柄に注意してこの三つの式を圖示すれば Fig. 18 の如くなる。圖から知られることは發光條件, 光學系, 乾板の性質及び現像

條件が等しい場合には

1. AB 間の組成のものは成分濃度に應じた一定の ΔS が得られるが, その範圍外のものは露出時間の如何に依て凡て ΔS の値に差異を生ずる。

2. $\Delta S > 0$ の場合は C_B / C_A が増す程, $\Delta S < 0$ の場合は C_B / C_A が減少する程許される $\log t_{\max} / t_{\min}$ の値は減少し, A 及び B 點の組成のものは只一つの値しか許されない。

3. D 點の組成のものは露出時間如何に拘らず常に一定の値 $\Delta S = 0$ を示す

4. かやうな圖形の位置は line pair が定まれば決定し, pair を變へれば定量可能の組成範圍 (AB 間) が上下に移動する。

斯様な考察を確かめるため實驗を行つた。試料としては Mn 0.29 ~ 3.00 % 範圍の 7 種の鋼を用ひ, それらの各々に對して Fig. 16 と同様の圖を作成した。而してそれらの圖から $t_{\max} / t_{\min}$ 及び ΔS を求めた結果は Table 4 の如くでこれを圖示すれば Fig. 19 及び Fig. 20 の如くである。Fig. 19 をみれば I, II の二組の pair に對して何れも Fig. 18 に示した關係が成立してゐる。従て筆者の用ひた實驗條件⁽¹⁶⁾ に於ては I の pair は 0.94 % Mn のとき等しい黒化度を示し, Mn 約 0.2 ~ 5 % 範圍の値を定量することが出来る。又 II の pair では 1.6 % Mn のとき黒化度が等しくなり, Mn 約 0.3 ~ 8 % 範圍のみ定量可能なことがわかる。Fig. 20 をみると上述の組成範圍内のものは正しく直線關係を示し, 0.29 % Mn のものは II の pair に依ては露出如何に依て凡て結果に差異を生じ上述の推測が確められた。

(16) 1. 發光條件: Fe II 2926.58 Å が Fe I 2936.90 Å と等しい黒化度を示す。

2. 分光器: Zeiss 製 Qu 24 型。

3. 乾板: 富士プロセス乾板

4. 現像: Eastmann 處方 D 76, 18°, 10 min.

Table 4 Relation between the Concentration
— $t_{\max}/t_{\min}$ and $-\Delta S$.

I. {Mn II 2939.31 Å Fe II 2926.58 Å}					II. {Mn II 2933.06 Å Fe II 2926.58 Å}				
Mn %	$t_{\max}$	$t_{\min}$	$t_{\max}/t_{\min}$	$-\Delta S$	Mn %	$t_{\max}$	$t_{\min}$	$t_{\max}/t_{\min}$	$-\Delta S$
3.00	36	23	1.6	+5.3	3.00	60	23	2.6	+3.0
2.66	35	20	1.8	+4.7	2.66	60	20	3.0	+2.4
1.73	40	13	3.1	+2.9	1.73	70	13	5.4	+0.4
1.20	93	22	4.3	+1.0	1.20	100	30	3.3	-1.5
0.80	90	23	3.9	-0.8	0.80	90	36	2.5	-3.2
0.53	110	36	3.1	-2.4	0.53	110	60	1.8	-5.0
0.29	270	160	1.7	-5.4	0.29	×	×	×	×

Fig. 19 Relation between
 $\log C_B/C_A$ and $\log t_{\max}/t_{\min}$ (cf. Tab. 4). Fig. 20 ΔS - $\log C_B/C_A$
Curves (cf. Tab. 4).

以上の考察及び実験結果から次の如く云ふことが出来る。或る実験条件の下に於ては各 pair に対しそれぞれ定量可能な成分濃度範囲があり、従て成分濃度如何に依て適当な pair を使用する必要がある。この意味から往々見受けられる處の“分光分析に依ては數 % 以下の含有量の場合しか定量出来ない”と云ふ様な叙述は無意味である。或る実験条件の下に於て或る pair は微量分析に適當でも高含量の定量には使用出来ないし、又或る pair は逆に高含量の定量は可能でも微量分析に使へない⁽¹⁷⁾ わけである。又若し或る実験条件に於て使用出来る pair が無い場合には実験条件の変更が必要なることも明かである。

假 定 5. “line pair の各々は相等しい特性曲線を示す”

line pair として波長の近い適當なものであればこの假定は満足される。然し波長の近い適當なものが無いため兩者の特性曲線が異なる様なスペクトル線を pair とすればどうなるかを考へてみる。今本項以外の他の諸假定は満足されてゐるものとして (8), (9) の兩式を邊々相減すれば ($t_A = t_B$ であるからこれを t とおく)

(17) Fig. 9 はその一例であつてこの pair では Cr 20 % 程度のもは定量出来るのに微量の Cr は定量することが出来ない (筆者の用いた実験条件に於て)。

$$\Delta S = p_B - p_A + \log \left(\frac{q_B}{q_A} \right) + (q_B - q_A) \log t \dots \dots \dots (23)$$

一定成分濃度の試料に對しては右邊の第 3 項も常數であるから

$$\Delta S = (q_B - q_A) \log t + k_1 \quad \left. \begin{array}{l} \text{但し } k_1 = p_B - p_A + \log \left(\frac{q_B}{q_A} \right) \end{array} \right\} \dots \dots (24)$$

この (23) 式から次のことが知られる。

1. 同一試料に於ても露出時間如何に依て ΔS の値が異り、 ΔS と $\log t$ とは直線的に變化する。

2. その直線の $\log t$ 軸に對する正切は、pair の各波長に對する特性曲線の直線部が $\log it$ 軸に對する正切の差に等しい。

(23) 式は露出時間一定の場合にはこれに (4), (5) の兩式を代入すれば次の如くあらはされる。

$$\Delta S = \log \left(\frac{q_B}{q_A} \right) + k_2 \quad \left. \begin{array}{l} \text{但し } k_2 = p_B - p_A + (q_B - q_A) \log t \\ \quad + \log \left(\frac{q_B}{q_A} \right) \end{array} \right\} \dots \dots (25)$$

更に嚮導元素の成分濃度 C_A を一定とみて差支へない場合には

$$\Delta S = q_B \log C_B + k_3 \quad \left. \begin{array}{l} \text{但し } k_3 = k_2 - q_A \log C_A \end{array} \right\} \dots \dots \dots (26)$$

(25) 式に依れば ΔS と $\log (C_B/C_A)$ との関係は曲線的ではあるが一義的であるから calibration curve をつくれば定量分析を行ひ得る。又 (26) 式を用ひ得る場合には calibration curve は直線となるから普通の通りにして定量可能なことが知られる。

これらの推論を実験に依て確かめてみた。先づ Ni 2.54 % の鋼を試料とし露出時間を順次變へたスペクトル寫眞に就て Ni 2316.04 Å 及び Fe 2926.58 Å の線の黒化度を測定した⁽¹⁸⁾。Fig. 21 に於ける下方の二つの曲線は斯くして得た time scale に依る特性曲線で、Ni-及び Fe-線の波長が著しく異なるため特性曲線の形も非常に相違してゐる。上方の曲線はその ΔS を示したもので露出時間に依て變化し、pair の各々の黒化度が共に特性曲線の直線部にある範囲内では (24) 式の示す如く直線的に變化してゐる。尙この 3 本の直線の横軸に對する角度から正切を求めてみると Table 5 の如くになつて (24) 式に關して述べたことが證明されてゐる。

次に Ni 0.49 ~ 3.07 % の 7 種の鋼を試料とし、凡て相等しく 2 分間の露出を行つて上記の pair に對し ΔS を測定した。Fig. 22 はその結果で 0.49 % Ni の Ni 線が薄

(18) この pair が放電条件變化に對して安定な強度比を示すことは Fig. 11 に見られる如くである。

Fig. 21 Relation between the Time of Exposure-Blackening and- ΔS for Line Pair Highly Different in Wave Length.

Line Pair { : Ni 2316.04 Å
: Fe II 2926.58 Å

Table 5 Data obtained from Fig. 21.

Straight lines in Fig. 21	θ	$\tan \theta$
SNi 2316.04	48° 45'	1.14
SFe 2926.58	61° 30'	1.84
ΔS	-34° 45'	-0.70

Fig. 22 ΔS -Concentration Curve for the Line Pair Highly Different in Wave Length.

Line Pair : Ni 2316.04 Å.
Fe II 2926.58 Å
Time of Exposure : 2min.
Const.

くて黒化度が特性曲線の曲線部にあるものを除けば、(26)式の示す直線関係が成立して定量分析の可能なことがわかる。

以上のことから次の如く云ふことが出来る。line pairの各々の波長に著しい差があつて特性曲線が一致しない場合には ΔS は露出時間の函数である。従て各試料に対する露出時間が異れば結果は無意味であるが、露出を一樣に行へば左様なpairを用ひても通常の如くにして定量することが出来る。只嚮導元素の成分

濃度 C_A を一定と看做し得ない場合には calibration curve は曲線となる。勿論文獻に見られる様に適當な第

三元素のスペクトル線を一定条件の下にスペクトル寫眞に入れ、これを嚮導線とする方法を講ずることも簡単に行ひ得れば一つの有効な方法と考へられる。

假定 6. “スペクトル寫眞を撮影する際の光學系、乾板の性質並に現像條件は各試料に於て凡て相等しい”

本項の假定は發光條件に関する假定 1, 2 及びスペクトル寫眞の有すべき條件に関する假定 3, 4, 5 の如き事柄並に中間の光學系が、各標準試料及び可檢試料を通じて相等しかるべきことを述べたものである。これは常識上明かなことであるから單に 1~2 の事柄に就て述べるに止める。

先づ光學系に関しては普通の場合殊更に或る一部の試料に對してのみレンズやプリズムに関する變更を行ふことは先づ考へる必要がない。變更するものありとせば寫眞の黒化度を調節するため filter を挿入したり或は slit の幅、絞り等を調節する如き事柄であらう。これらに関する實驗に就ては省略するが適當に行へば實際上便利な場合が屢々ある。

次に乾板の性質及び現像に関しては、必要な一系の寫眞を悉く同一乾板上に撮影し、現像は均一に行はれる様注意して操作すれば大體に於て本項の假定を満足するものと見て差支へないであらう。只乾板の端の部分は中央部とは著しく性質の異なるのが常であるから使用を避ける必要があり、又中央に近い部分と雖も或る程度の不均一性は免れ難い。

要するに本項の假定を完全に満足せしむることは困難であつても注意すれば相當の程度に實現せしめ得ることであり、又必要あらば豫備試驗を行つた上でその一部を殊更に變更することも實際上好都合な場合もあり得る。

假定 7. “各試料に於ける嚮導元素の成分濃度は近似的に相等しい [(12) 式に依る場合]”

calibration curve をつくる場合成分濃度軸に $\log C_B / C_A$ をとる代りに $\log C_B$ をとる場合には今更述べるまでもないが 2~3 の注意すべき事柄がある。嚮導元素の成分濃度 C_A を一定と看做し得ない場合を二様に分類することが出来る。第一は A, B 兩元素以外に多量他元素が存在し而もその値が各試料毎に異なる場合である。これは例へば多元合金、鑛石、鑛滓等に實際起るところであつて、この場合は勿論成分濃度軸には $\log C_B / C_A$ をとり (11) 式の関係を用ひなければならない⁽¹⁹⁾。第二は共存元素は成分濃度として無視し得るか或は多量に存在してもその量は略一定してゐるが、只 C_B の値が非常に廣範圍に亘ると云ふ場合である。この場合は C_B と共に (12) 式

(19) 以上では單に成分濃度のみを考へてゐる。然し多量の共存元素がある場合にはそれが A 又は B 元素のスペクトル線強度に影響することもあるから事柄は簡單でない。

Fig. 23 Calibration Curves for C_B and for C_B/C_A .

に於ける K' も變化するから成分濃度軸に $\log C_B$ をとれば calibration curve は曲線になるわけである。Fig. 23 は $Cr 0.46 \sim 20.54\%$ 範圍の鋼に對する結果⁽²⁰⁾で、成分濃度軸に $\log C_{Cr}/C_{Fe}$ をれば II の如く直線になるべきものが $\log C_{Cr}$ をとれば I の如く曲線になることを示したものである。

IV. 結 論

定量分光分析に於て最も廣く用ひられる比較法に就て系統的に研究した。先づ比較法そのものに就て考察し、line pair の黒化度差 ΔS が試料中に於ける可檢元素の成分濃度の對數 $\log C_B$ と直線關係をなすことを示す式 $\Delta S = q \log C_B + K'$ を導いた。但しその結果に達するためには數箇の假定を置く必要があり、それらの假定が實驗上悉く満足されるならば上記の直線關係が正しく成立し從て又正しい定量結果が得られることになる。然らばそれらの假定は實際如何なる場合に満足され、如何なる場合には満足され得ないかを知る必要がある。依て次にそれらの假定に就て逐一考察し又實驗に依て検討した。その結果は次の如くである。

假定 1. 一定の刺戟に依て生ずる或る元素の或るスペクトル線強度は試料中に於けるこの元素の原子濃度に比例すること——この假定は一定スペクトル線に對し含有量の少くも或る範圍内では成立する。從て含有量及び發光條件に應じて適當なスペクトル線を選定するとき

は、任意の含有量に對し少くもその附近の或る範圍内ではこの假定が満足される。

假定 2. 發光原子の受ける刺戟の或る範圍内に於ては line pair の強度比は一定であること。——このことは pair とするスペクトル線の性質如何に關係し、不適當な pair に於ては強度比は著しく變化するが適當な pair に於ては満足される。而して line pair として適當なものとは同性質のスペクトル線の組合せたもので、且つ火花放電に依る發光に於ては火花線の又孤光放電に於ては孤光線同志の pair であることが望ましい。

假定 3. Bunsen-Roscoe の法則が成立すること
この假定は成立するものと看做して差支へない。

假定 4. 定量に用ふるスペクトル線の黒化度は乾板特性曲線の直線部分にあること——この假定を満足せしむるためには含有量、發光、撮影及び現像條件に應じて適當なスペクトル線を用ひなければならない。逆に或るスペクトル線を用ひてこの假定を満足せしむるためには實驗上の條件を適當にすることが必要である。

假定 5. line pair の各々は相等しい特性曲線を示すこと——若し pair の双方の特性曲線が異なるときは乾板に入射した光量如何に依て結果が相違する。然し他の條件が等しければ露出を一定にすればこの假定は必要でない。

假定 6. スペクトル寫眞を撮影する際の光學系、乾板の性質並びに現像條件は各試料に對して凡て相等しいこと——光學系を一定に保つことに困難はなく、場合に依てはその一部を變更することも却て實際上有効なこともある。乾板の均一性に就ては考慮を要する。

假定 7. 各試料に於ける嚮導元素の成分濃度は近似的に凡て相等しい〔(12) 式による場合〕。——この條件が満足せられない場合は (11) 式の關係を用ふべきである。

終に本研究に對し多大の御援助を賜はつた日本鋼管株式會社技術研究部藤原次長並に本稿を校閲せられ種々御忠言を賜つた東北帝國大學教授石原寅次郎博士に厚く感謝を捧げ、尙實驗を熱心に援助された小野源、安達義人の兩君に深く謝意を表する。

(20) 通常の比較法に依ては假定 4 の條件のため斯様な廣範圍の C_B に對する Calibration curve をつくることは先づ不可能で、この圖は乾板特性曲線を使用する比較法〔(12)〕に依て得たものである。