

3. 炎光分析法 (flame photometry)

[1] 炎光

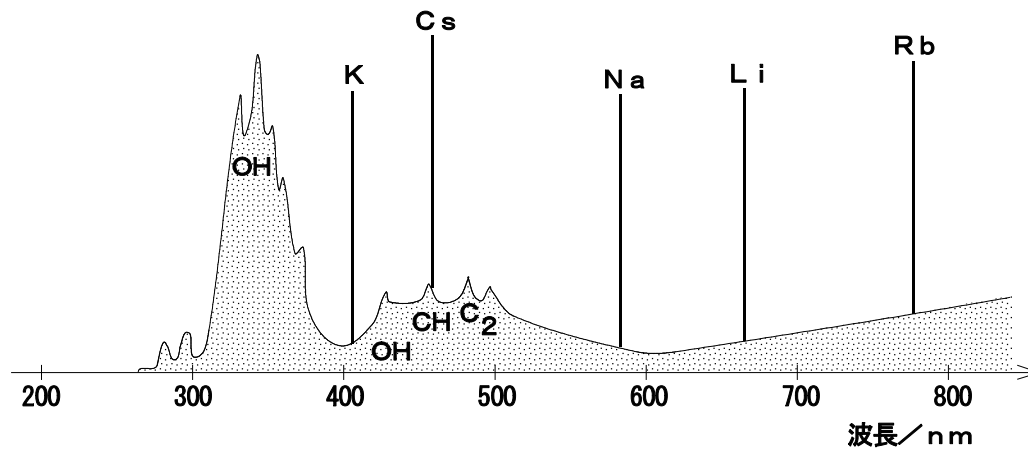


図1. フレームのスペクトル

高エネルギー化学種

表1. 主な元素とその炎光

元素	炎色	発光波長 / nm
Li	紅	670.8
Na	橙	589.0 589.6
K	紫	404.4
Rb	紅紫	780.0
Cs	青	455.5
Ca	赤黄	622.0 (CaOH)
Sr	紅	605.9 (SrOH)
Ba	緑	553.6 (BaOH)
Cu	緑	537.0 (CuOH)
Sn	青	485.0 (SnO)
In	青紫	410.1 451.1

[問1] ガスバーナーなどで、流入空気が少ないと炎の色が黄色に、完全燃焼させると青色になる。この色の変化を説明せよ。

ベルヌーイ (Bernoulli) の定理

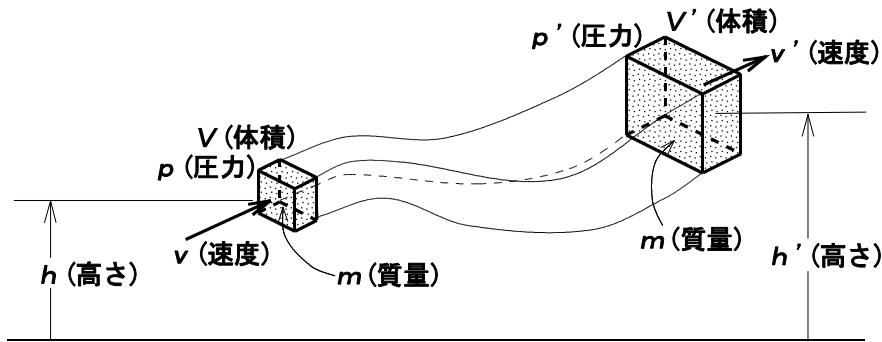
粘性のない流体の定常流では、1つの流線に沿ってベルヌーイの定理

$$\frac{1}{2} v^2 + \int \frac{dp}{\rho} + gh = \text{const}$$

がなりたつ。ここで、 v は流体の移動速度、 p は圧力、 ρ は流体の密度、 g は重力加速度、 h はある水平面からの高さである。

この式を、ある質量 m を占める領域を単位とする流体について当てはめる(上式に質量 m をかける)と、

$$\frac{1}{2} m v^2 + \int V dp + mgh = \frac{1}{2} m v'^2 + \int V' dp + mgh'$$



で表される。ここで、 V は、質量 m が占める領域の体積である。

それぞれの項は、運動、仕事、位置の各エネルギーであり、全体でエネルギーの保存則をあらわしている。

[問2] $m \int \frac{dp}{\rho} = \int V dp$

であることを確かめよ。[ヒント：密度 ρ は m/V (m は質量、 V は体積) で定義される。]

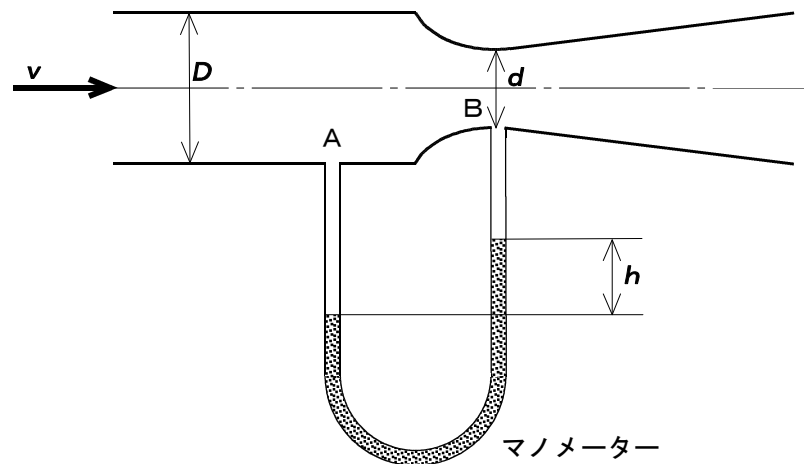
[問3] ある流体 (温度 25°C) が A, B 两点を通る。A 点での流速は 5 m/s 、圧力は 1 atm である。A, B 两点の高さは等しい。この流体が空気 (理想気体) であり、分子量は 28.8 であるとする。B 点での流速が 50 m/s であるとき、その点での圧力は 0.9857 atm であることを確かめよ。

[ヒント：(1) 質量の単位は S I 単位系の kg であるのに対して、分子量の単位は g であるから kg 単位に換算する必要がある。(2) 積分による対数関数は、自然対数である。常用対数と混同しないように!]

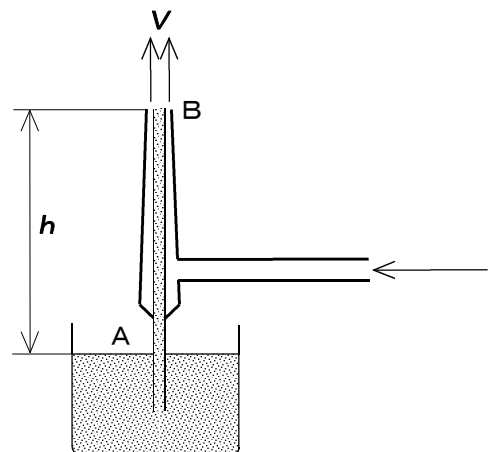
[問4] ベルヌーイ (Bernoulli) の定理の応用として、ベンチュリ効果 (Venturi effect) を利用したベンチュリ計 (venturimeter) がある (下図, $D=25.4\text{ mm}$, $d=12.7\text{ mm}$)。このベンチュリ計のマノメーター部には水銀 (25°C での密度: 13.534 g cm^{-3}) が入っている。ただし、重力加速度 g は 9.797 m s^{-2} である。

(a) 左方から、気体 (25°C , 理想気体, 分子量: 28.8) が流れている。A点での圧力が 1.0 気圧であり、マノメーターの読み (h) が、 4.57 cm であるとき、気体の流速が、 24.92 m s^{-1} であることを確かめよ。[ヒント: (i) B点の圧力が 0.9402 atm であること (ii) A点の流速を v とすると、B点の流速は $4.254v$ となること]

(b) 左方から、水 (25°C での密度: 0.9970 g cm^{-3}) が流れている。マノメーターの読み (h) が、 4.57 cm であった。このときの水の流速 (v) が、 0.8664 m s^{-1} であることを確かめよ。ただし、水の体積は、圧力によって変化しないものとする。[ヒント: (i) B点の圧力が 0.9446 atm であること (ii) A点の流速を v とすると、B点の流速は $4.000v$ であること (iii) 水の体積が圧力によって変化しないので、ベルヌーイの定理の「体積に関する項」で「 $V(\text{体積})=\text{一定}$ 」とできること]



[問5] 下に示す装置の容器には、水溶液 (25°C での密度: 0.9970 g cm^{-3}) が入っている。A点では、圧力は 1 atm , 気体の流速は 0 m s^{-1} である。この水溶液がB点まで吸い上げられるためには、 $h=20\text{ cm}$ であるとき、B点での気体の流速 V が 57.9 m s^{-1} 以上でなければならないことを確かめよ。ただし、気体は 25°C の理想気体で、分子量は 28.8 , 重力加速度 g は 9.797 m s^{-2} である。



[4] 定量

検量線法 (calibration curve method)

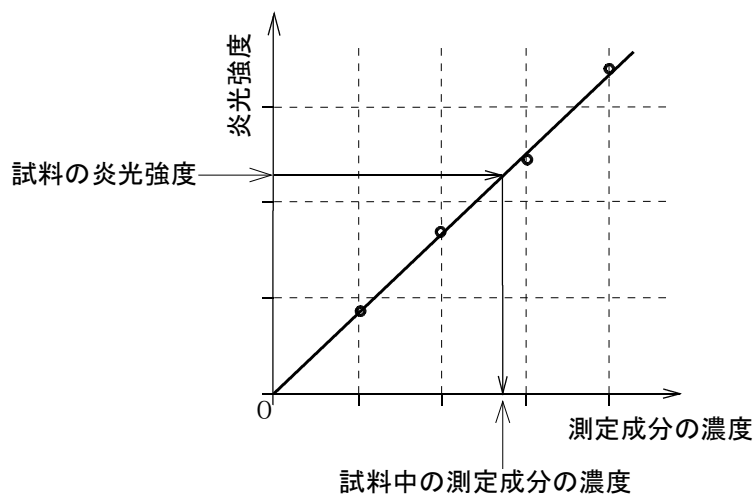


図5. 検量線

[問6] ナトリウムイオンの分析を炎光分析法でおこなった。

ナトリウムイオンの濃度と、そのときの炎光強度は以下のようなになった。ただし、炎光強度は、光電子増倍管に流れる電流で示されている。

Na⁺濃度/mg L⁻¹ 炎光強度/nA

0.010 11

0.020 23

0.030 33

0.040 46

0.050 54

(a) 検量線を描け。[注意：横軸と縦軸が表すもの、数値とその単位を忘れないこと]

(b) 未知試料でのナトリウムイオンによる炎光強度が41 nAであった。ナトリウムイオンの濃度を求めよ。

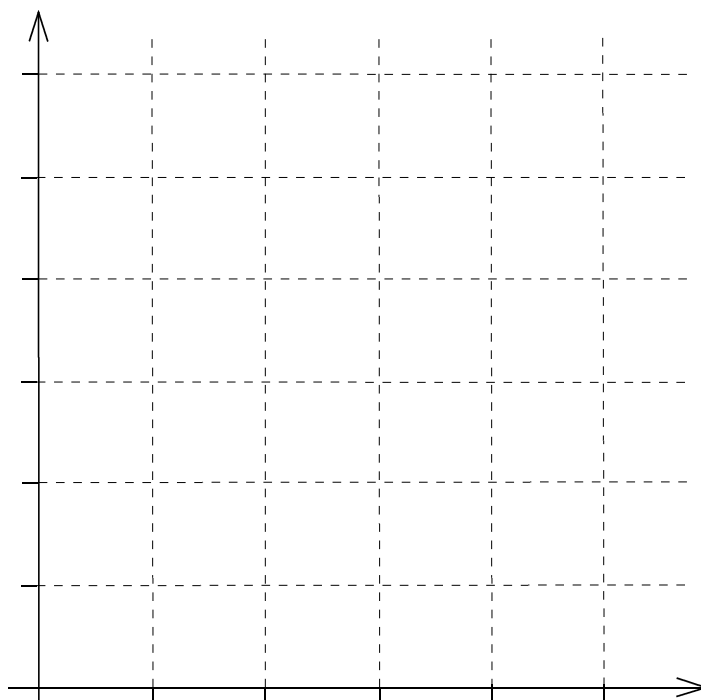


表 2. 炎光分析法による元素の定量

元素	波長(n m)	検出限界(μ g/m L)	元素	波長(n m)	検出限界(μ g/m L)
A g	3 3 8 . 3	0 . 1	N b	4 0 5 . 9	1 2
A l	3 9 6 . 2	0 . 5	N d	6 9 1 . 0	0 . 2
A s	2 3 5 . 0	2 . 2	N i	3 5 2 . 4	0 . 2
B	5 1 8 . 0	3	P	2 4 6 . 4	1 . 0
B a	5 5 3 . 6	1	P b	4 0 5 . 8	1 4
B i	2 2 3 . 1	6 . 4	P d	3 6 3 . 5	0 . 1
C a	4 2 2 . 7	0 . 0 0 6	P t	2 6 5 . 9	1 5
C d	3 2 6 . 1	0 . 5	R b	7 8 0 . 0	0 . 6
C o	2 4 2 . 5	0 . 4	R e	3 4 6 . 1	3
C r	4 2 5 . 4	0 . 1	R h	3 6 9 . 2	0 . 7
C s	8 5 2 . 1	0 . 0 2	R u	3 7 2 . 8	0 . 3
C u	3 2 4 . 7	0 . 6	S b	2 5 2 . 8	1 . 0
F e	3 7 2 . 0	0 . 3	S c	6 0 7 . 3	0 . 0 1 2
G a	4 1 7 . 2	0 . 5	S i	2 5 1 . 6	4 . 5
H g	2 5 3 . 6	2 . 5	S n	2 4 3 . 0	1 . 6
I n	4 5 1 . 1	0 . 0 7	S r	4 6 0 . 7	0 . 0 2
K	7 6 6 . 5	0 . 0 2	T e	2 3 8 . 6	2 . 0
L a	4 4 2 . 0	0 . 7	T i	3 9 9 . 9	5
L i	6 7 0 . 8	0 . 0 6 7	T l	3 7 7 . 6	0 . 6
M g	2 8 5 . 2	1 . 0	V	4 3 7 . 9	3
M n	4 0 3 . 3	0 . 1	Y	5 9 9 . 0	0 . 2
M o	3 7 9 . 8	0 . 5	Z n	2 1 3 . 9	7 7
N a	5 8 9 . 0	0 . 0 0 1			

[5] 参考図書

- (1) 田中 誠之, 飯田 芳男「機器分析」裳華房, 1979, p 110
- (2) J.W.ロビンソン (氏平 祐輔)「機器分析—基礎と応用—」講談社, 1978, p 247
- (3) 武内 次夫編「工業分析化学 下巻」学術図書, 1977, p 1

