



4. 発光分析法 (emission spectroscopy)

[1] 発光

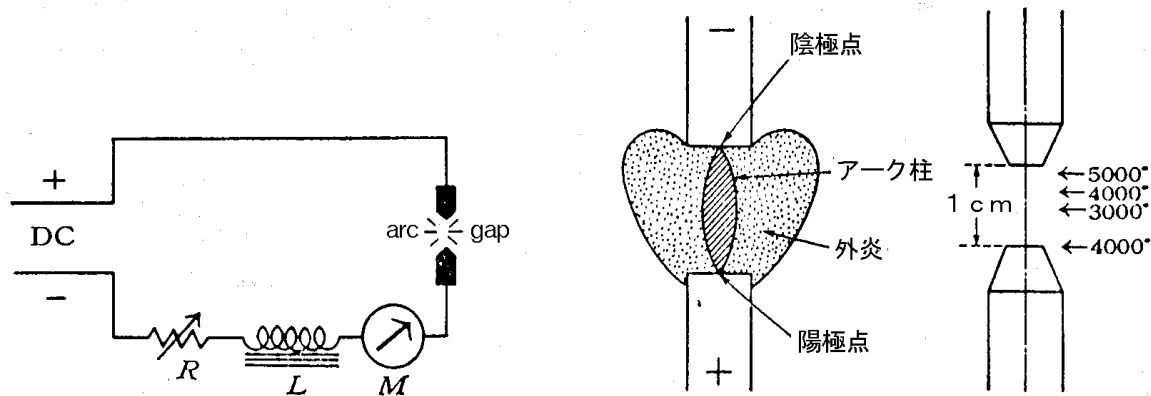


図1. 放電による発光

[2] 測定装置

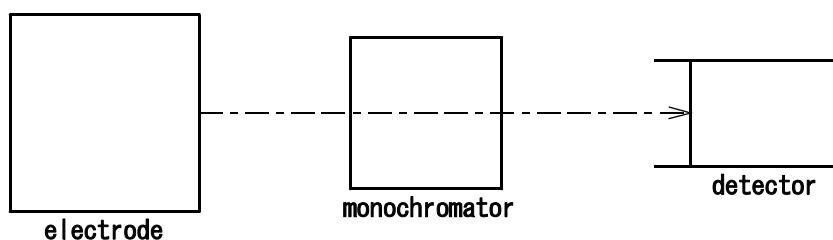


図2. 発光分光分析装置の主要部分

[3] 電極 (electrode)

アーク, スパーク

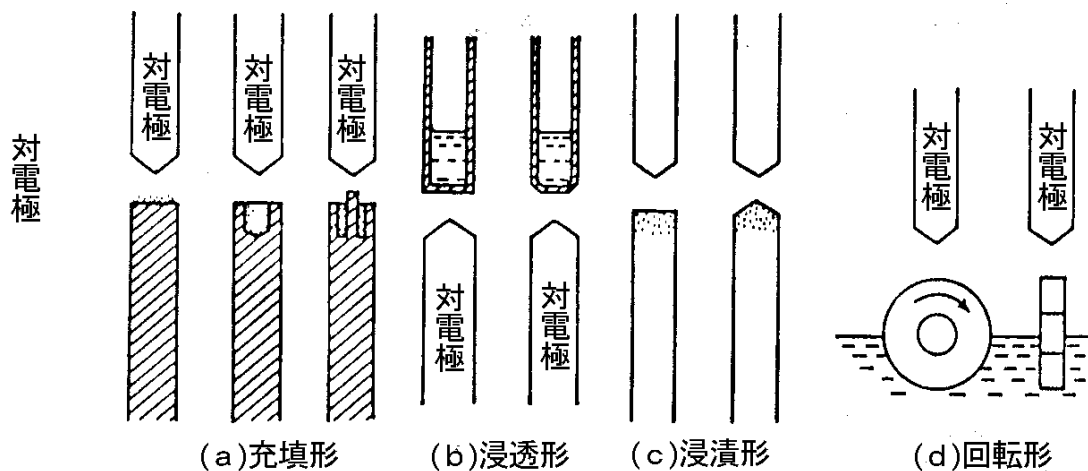


図3. 種々の電極

[問1] 発光分析法における発光は、比色法の発色とはまったく異なった現象である。この違いを「見えている色」と「測定に使用する波長」の観点から、説明せよ。

[問2] 試料中の目的元素の励起過程について、炎光分析法と発光分析法の違いを述べよ。

[4] 検出器

写真乾板（フィルム）、光電子増倍管

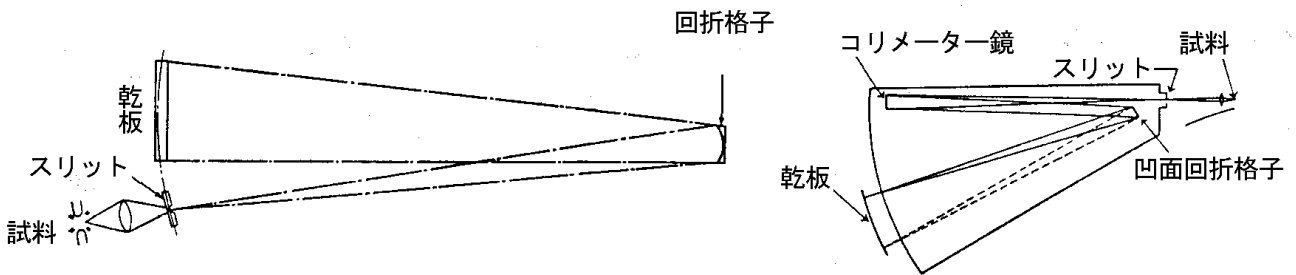


図4. 写真乾板による検出

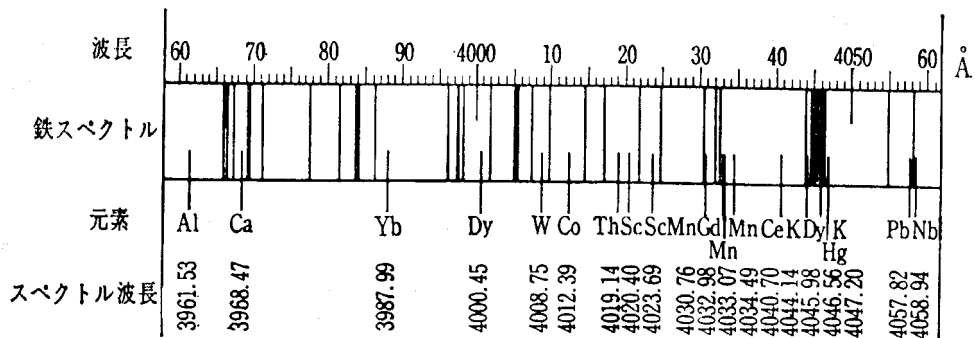


図5. 写真乾板（鉄による発光線）

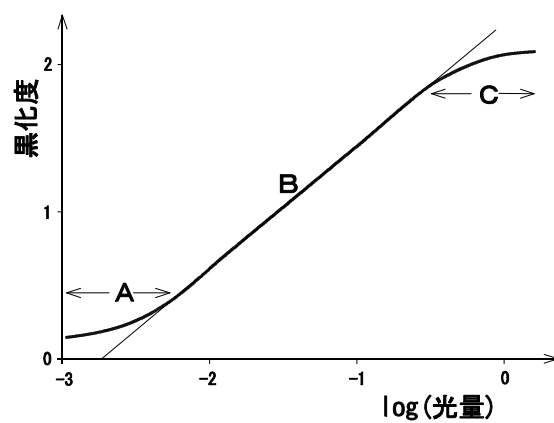


図6. 乾板の特性曲線

[問3] 写真はハロゲン化銀の化学変化を利用して、つぎの3段階の反応から成り立っている。

1. 感光(露光) : 銀イオン(ハロゲン化銀)の銀原子への還元反応
2. 現像 : 銀イオン(ハロゲン化銀)の銀原子への還元反応
3. 定着 : 残存銀イオン(ハロゲン化銀)の除去反応

それぞれの化学反応をできるだけ正確に書け。

[問4] 乾板の特性曲線で、光量の小さい部分で起こっていること（光の量に比べ、銀イオンから銀原子へ還元された量が多すぎる）について、その理由を述べよ。

[問5] 乾板の特性曲線で、光量の大きい部分で起こっていること（光の量に比べ、銀イオンから銀原子へ還元された量が少ない）について、その理由を述べよ。

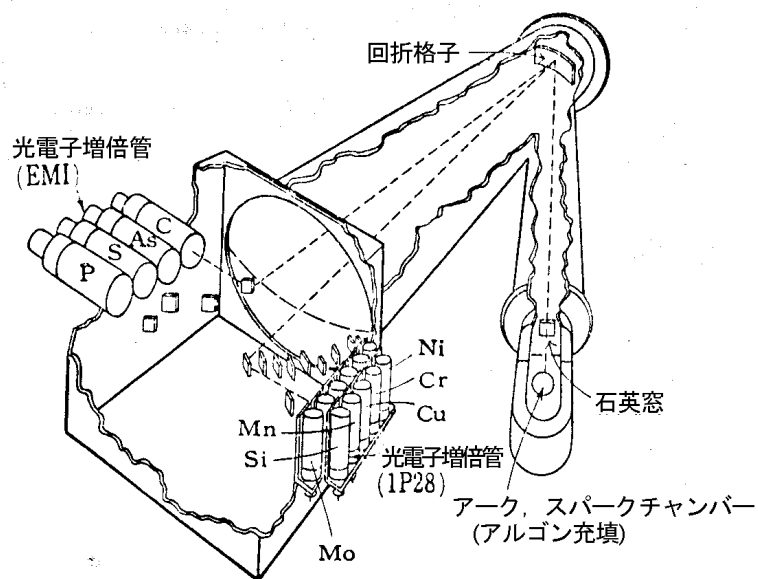


図7. 光電子増倍管(マルチチャンネル)を使用した検出器

[問6] 発光分析法の検出器として、写真乾板に比べて光電子増倍管(マルチチャンネル)の方が優れている点をあげなさい。

### [5] 定量

表1. 発光分析法による定量

元素	波長(nm)	検出限界 ( $\mu\text{g/mL}$ )	元素	波長(nm)	検出限界 ( $\mu\text{g/mL}$ )
Ag	328.068	0.01	K	344.672	30
Al	396.152	0.02	La	333.748	0.4
As	228.812	0.2	Li	323.261	0.4
Au	267.595	0.05	Mg	285.212	0.004
B	249.773	0.04	Mn	257.610	0.015
Ba	455.404	0.01	Mo	313.259	0.3
Be	234.861	0.01	Na	589.592	0.01
Bi	306.771	0.03	Nb	319.497	1
Ca	393.366	0.01	Ni	341.476	0.02
Cd	228.801	0.1	P	253.565	0.2
Co	345.350	0.04	Pb	405.782	0.03
Cr	425.434	0.02	Pt	306.471	0.08
Cu	324.754	0.008	Sb	259.806	0.2
Fe	371.993	0.01	Si	251.612	0.02
Ga	294.363	0.05	Sn	283.998	0.1
Ge	265.117	0.1	Sr	346.445	2
Hf	294.077	2	Ti	337.280	0.1
Hg	253.651	0.3	Tl	276.787	0.7
In	325.609	0.1	V	318.539	0.2
Ir	322.078	4	Zn	334.502	0.3

[問7] 発光分析法における(濃度での)検出限界を, 比色分析法などと比較せよ。

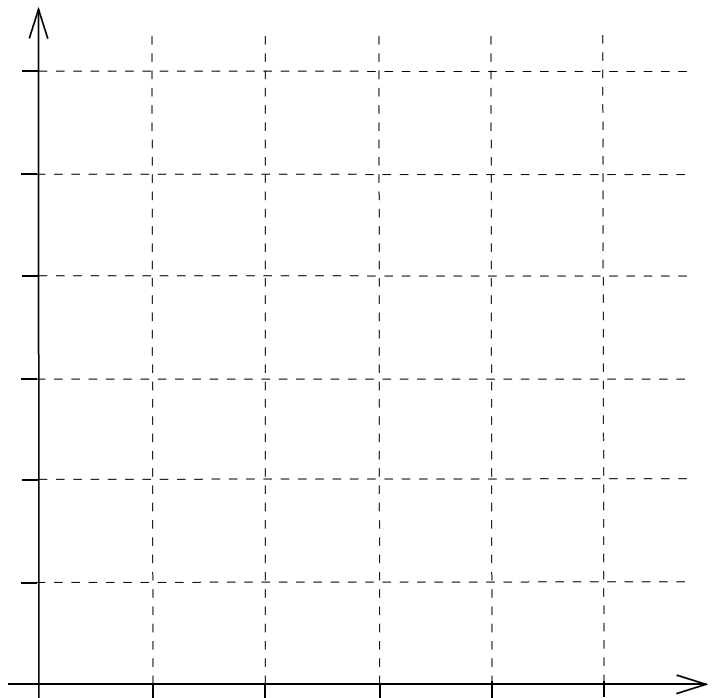
[問8] カドミウムイオンの分析を発光分析法でおこなった。

カドミウムイオンの濃度と, そのときの発光強度は以下のようになった。ただし, 発光強度は, 写真乾板上の黒化度によって測定している。

Cd <sup>2+</sup> 濃度/mg L <sup>-1</sup>	黒化度
1.0	2.8
2.0	4.5
3.0	6.6
4.0	8.7
5.0	10.5

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

(b) 未知試料でのカドミウムイオンの発光による写真乾板上の黒化度は8.1であった。検量線法によりカドミウムイオンの濃度を求めよ。



[問9] 発光分析法によって、クロムを含む鋼の分析をおこなった。検出器としては、光電子増倍管(マルチチャンネル)を使用した。このとき、試料の鋼として、 $1\ \mu\text{g}$ 程度の量の粉末を用いた。

I : 鉄90.0% (重量パーセント) , クロム10.0% (同) を含む標準鋼試料を用いた分析結果  
鉄の発光強度 (光電子増倍管に流れた電流) : 72.5 nA  
クロムの発光強度 : 3.61 nA

II : 未知の濃度のクロムを含む鋼試料を用いた分析結果  
鉄の発光強度 : 71.7 nA  
クロムの発光強度 : 7.82 nA

濃度未知の鋼試料中のクロムの含有量 (重量パーセント) が19.6%であることを確かめよ。[ヒント : 光電子増倍管に流れる電流は光の強度に比例し、発光強度は測定している試料に含まれている元素の(物質)量に比例する。]

## [6] 参考図書

- (1) 田中 誠之, 飯田 芳男「機器分析」裳華房, 1979, p 115
- (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 271
- (3) 武内 次夫編「工業分析化学 下巻」学術図書, 1977, p 17





