

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 元素をはかる

July 1992 ■ No.5

---

## 分光分析の発達と元素の発見

Development of Spectrochemical Analysis  
and Discovery of Elements

清水 榮  
Sakae SHIMIZU

(Pages 74-80)

---

株式会社 堀場製作所



## 分光分析の発達と元素の発見

## Development of Spectrochemical Analysis and Discovery of Elements

17世紀に発した近代物理学の発達をみると、光学の実験と理論が綾をなして物理学発展の本幹をなしてきたと言って過言ではない。

ニュートン (Issac Newton, 1643-1727) の光学研究以来、光の波動説、太陽スペクトルの研究、分光分析学の創始、光の電磁学理論と電磁波の発見、量子論、相対性理論、光量子の発見、原子構造理論の確立と原子、分子の分光学の発展、X線、 $\gamma$ 線分光学、近年におけるレーザ、ホログラフィー、またシンクロトロン放射光の研究等々、過去3世紀にわたる物理学を築いてきた碩学の業績の多くは光を中心として展開されてきた。

ニュートンは力学の原理、万有引力の発見と共に光学の研究で物理学史上不朽の業績を残した。彼は光に関し多くの実験により諸法則を確立し、ガラスのプリズムによって太陽光線が7色に分解することを見出した。彼はさらに多くの光学現象の解釈を試みているが、古代ギリシャのデモクリトス (Democritos, 460頃-370頃 B.C.) の原子論の立場に立ち、光は発光体より放射され直進する微粒子であると考えた。紫色の粒子は最も小さく、赤色のそれは最大であるとして、回折や干渉等も光粒子と物質の粒子との引力によって説明することを試みたが、必ずしも満足のいくものではなかった。<sup>1)</sup>

これに対しニュートンと同時代に生きたオランダのホイヘンス (Christiaan Huygens, 1627-1695) は光の波動説を初めて唱えた。彼は光は発光体の粒子の運動が媒質すなわち彼の言う「エーテル」の微分子に伝わって波動として伝播するものと考えた。光の本質に関する両者の論争は英国のヤング (Thomas Young, 1773-1829) 及びフランスのフレネル (A.J. Fresnel, 1788-1827) が出て、光の直進、屈折、干渉、回折等の現象を光は宇宙に彌漫している稀薄な完全弾性のエーテルの横波であるとの波動説でうまく説明して、やっと光の波動説が確立された。この頃英国でファラデー (Michael Faraday, 1791-1867) は電磁気や光に関する多くの実験的研究を行ったが、<sup>2)</sup> マクスウェル (James Clark Maxwell, 1831-1879) は電磁場理論を大成し (1864年)、光は電磁光の一つであり、エーテルの横波であるとして光の波動説は大成された。<sup>3)</sup>

1802年英国のウォラストン (W.H. Woolaston, 1766-1828) はプリズムを通して太陽スペクトルを観測して、そのなかに数本の黒線を始めて認めたが、その後ミュンヘンの光学機器製作者フランウンホーファー (J. von Fraunhofer, 1787-1826) は精巧な装置を使って太陽スペクトルを観測し、1814年に赤より紫に至るスペクトル内に実に約574本の暗線の存在することを報告した。こうした暗線は種々の物質の炎のスペクトルには現れず、金星のスペクトルは太陽のものに似ているが、数個の輝いた一等星には暗線以外に幅広い帯があることを知った。彼こそ分光学の先駆者といってもよい。

ニュートンよりこの時代に至るまで多くの人々がスペクトルについても研究して

1) ニュートンの有名な「光学」は英語で1704年に刊行された。岩波文庫に鳥居永康氏の訳で取まっている。

2) ファラデーの「電気学実験研究」は矢島祐利、稲沼瑞穂両氏の訳で岩波文庫に取まっている。

3) 1905年にアインシュタインにより特殊相対性理論が提唱されて、エーテルはその存在を否定された。この年に彼はまた光量子説を発表して、光の概念は一変した。



京都大学名誉教授

## 清水 榮

Sakae Shimizu, Dr. Sci.

理学博士  
日本アイソトープ協会 副会長  
京都市教育委員

### 〈略歴〉

1940年：京都帝国大学理学部  
卒業  
：同大学院入学  
1943年：同理学部講師  
1946年：同理学部助教授  
1952年：京都大学化学研究所  
教授  
1979年：同退官

### 〈研究業績〉

実験原子核物理学  
広島原爆直後の現地放射能調査、  
1954年のビキニ環礁における超  
水爆実験による放射性降灰の研  
究、京都大学サイクロトロン  
の建設等に從事。  
その後、殻電子の関与する高次  
の核現象を研究。即ち、外部作  
用が放射能崩壊に及ぼす影響、  
K 電子による陽電子消滅、 $\beta$ 崩  
壊や K 電子捕獲による K 殻内部  
電離等 nuclear atomic 現象とい  
う新領域で多くの業績を挙げた。  
研究活動を通じ欧米各国に多数  
の知人・友人をもち、海外にお  
ける国際会議、研究所、大学等  
での招待講演ならびに核物理関  
係施設の視察・研究調査に出る  
ことが多い。

4) 彼の歿後にこの席は量子論の創  
始者プランク (Max K. E. L.  
Planck, 1858—1947) が継承し  
た。

かなりの知識が蓄積されてきたが、物理学と化学を結びつけ、物質の分析、新元素の発見等化学分析に応用したのは、これより40年ほど経てハイデルベルグにおいてキルヒホフ (Gustav Robert Kirchhoff, 1824-1887) とブンゼン (Robert Wilhelm Bunsen, 1811-1899) によって精密な分光分析器が製作され、各種物質の炎のスペクトルを観測するようになってからである。この両者によって分光分析学の基礎が築かれた。

キルヒホフはハイデルベルグに物理学教授として1854~75年在職して、この間主として1860年前後にブンゼンとともに分光分析の研究をしたが、また光の放射エネルギーと吸収能の比は、温度と放射の波長だけの関数でその物質に無関係であってすべての物体について共通であるという「キルヒホフの法則」を発見した。また電流回路網についての同名の法則も有名である。フランホーファーの太陽スペクトルの暗線の成因—スペクトル線の反転—を知った。太陽スペクトルの研究より、太陽中の元素は地球上の元素と同じであることを知る等物理学上多くの分野で輝かしい業績を上げた。1875年にベルリン大学に設けられた理論物理学の教授になった。<sup>4)</sup>

ブンゼンは1852年ハイデルベルグの化学教授となり精励、研究と教授にあたり、ベルリン大学よりの招聘も辞して1898年退職するまで実に37年間その職にあり、翌年その地で没した。彼は実験に熱中して自分の婚礼で教会に行く日時も忘れて、破婚になり、生涯独身で過ごした。彼の名はブンゼン燈、ブンゼン電池等でも人口に膾炙<sup>かいしや</sup>されている。卓抜なる実験家であって、何よりもキルヒホフとともに分光分析学の創始者として科学史上不朽の名を残した。

有名な Na の D 線が 2 本よりなることを知り、これを観測することにより Na 塩が 3  $\mu\text{g}$  でも識別し得る程スペクトル分析は敏感な分析法であることを示し、また Li 化合物は今日ではありふれた元素であるが、これが海水、地上いたるところに存在することを始めて知った。この頃 (1854年) 米国のオルター (D. Alter, 1807-1881) は各元素は固有のスペクトルを持つことを示した。

1860年には早くもこの敏感な分光分析法により、ブンゼンとキルヒホフはアルカリ金属系の新元素 Cs と Rb を発見した。ハイデルベルグの西約40Km の Dürkheim の鉱泉44トンより得た50g程の母液より K, Sr, Mg を沈澱させ、分光器にかけると Na, K, Li の線の外に 2 本の鮮明な非常に接近している青色線を観測した。これは新元素に固有な線であることを認めて、この元素を古代人が蒼穹<sup>そうきゆう</sup>の青さを表すに用いた caesius に因んでセシウム (caesium, 米国では cesium <sup>55</sup>Cs) と命名した。その後わずか数ヶ月後、1861年2月にこの 2 人は協力して、リチア雲母 (紅雲母) 中にもアルカリ金属系の別の新元素を発見した。これは 2 本の濃い赤色線を示すので、古代人が濃赤色を呼ぶのに rubius と言ったのにちなんでこの元素をルビジウム (rubidium, <sup>87</sup>Rb) と命名した。

ブンゼンとキルヒホフが開拓した分光分析法でCs,Rbに続いて幾つかの元素が発見された。その主なものは、 $^{81}\text{Tl}$ ,  $^{49}\text{In}$ ,  $^{31}\text{Ga}$ ,  $^2\text{He}$ , と稀土類元素の  $^{70}\text{Y}$ ,  $^{67}\text{Ho}$ ,  $^{69}\text{Tm}$ ,  $^{62}\text{Sm}$ ,  $^{60}\text{Nd}$ ,  $^{59}\text{Pr}$ ,  $^{71}\text{Lu}$  である。

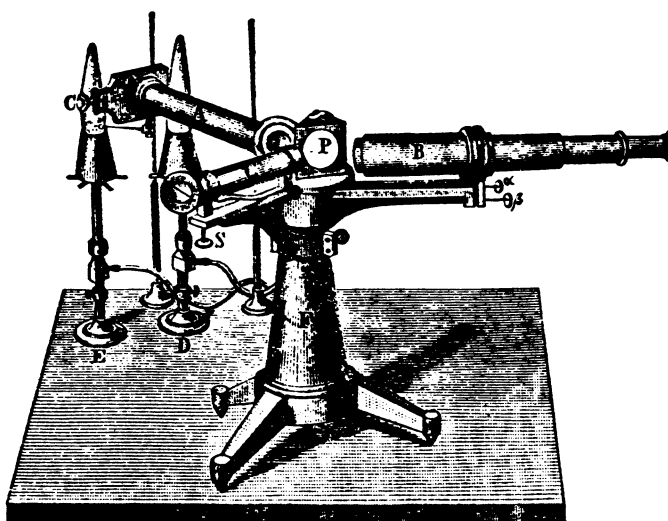


図1 R. W. Bunsen と G. R. Kirchhoff が19世紀半ばハイデルベルグで分光学の創始者になった頃使用した分光器。この装置及び更に改良した4個のプリズムを有する装置で二つの異なる光源よりのスペクトルを比較することができるようにした。A spectrometer used by B.W.Bunsen and G.R.Kirchhoff at the time of their pioneer works on spectroscopy in the middle of the 19th century. By this apparatus and a modified one having four prisms, spectra of two different light sources can be compared directly.

1861年3月英国のクルックス(William Crookes, 1832-1919)は北ドイツのハルツ山中にある硫酸工場で得られる残渣のスペクトル中に美しい緑色の線を現す新元素を発見した。緑の枝を意味する名称タリウム(thallium,  $^{81}\text{Tl}$ )と名づけた。

南ドイツのフライブルグの鉱山学校の物理学教授ライヒ(Ferdinand Reich, 1799-1882)は、彼の助手で後に校長になった冶金学者リヒター(H. T. Richter, 1824-1898)とともに、1863年閃亜鉛鉱のスペクトル中に輝くインジゴ色の線を見出し、これが新元素によることを確認してインジウム(indium,  $^{49}\text{In}$ )と命名した。

ロシアのメンデレーエフ(D. I. Mendeleev, 1834-1907)は1869年63種の既知の元素を原子量順に並べた有名な周期律を発表した。類似の元素が縦に並ぶ空所を3つ設けて、未知の元素を予言した。それから15年たってこれらが実際に発見された。

ブンゼン、キルヒホフ、クルックスと並んで分光分析の創始者の一人ともいえるフランスのボアボードラン(P. É. L. de Boibaudran, 1838-1912)は1875年8月に南フランスピレネー山中のPierrefitte産の閃亜鉛中より2本の紫色のスペクトル線を出す新元素を発見し、祖国フランスにちなんでガリウム(gallium,  $^{31}\text{Ga}$ )と命名

した。第二の元素はスウェーデンの化学者ニルソン(F.F.Nilson,1840-1899)によってスカンジナビアにのみ産出する稀な鉱石中より発見されたスカンジウム(scandium,  $_{21}\text{Sc}$ )、第三の元素は1886年ドイツのフライブルグの鉱山学校の化学教授ヴィンクラー(C.A.Winkler,1838-1904)により近くの鉱山で見つかった新鉱物中より発見されて、祖国にちなんでゲルマニウム(germanium,  $_{32}\text{Ge}$ )と命名した元素である。これら3元素は分析化学的手法によって、最後は分光分析によって確認された。

稀土類元素は互いに非常によく似ていて、複雑な組成の鉱物中にあるので分離は極めて困難で、19世紀初頭より著名な化学者ドイツのクラプロート(M.H.Klaproth,1743-1817)、スウェーデンのベルセーリウス(J.J.Berzelius,1779-1848)等多くの研究者はその分離に苦勞したが、ここでは分光分析法で最終的に確定した上記7つの元素についてその研究に努力を傾注した学者の氏名のみを記するに止める。稀土類元素の分離発見同定にはこれ以外にも多くの人々が関与している。いずれも特殊な鉱物セリヤとイトトリヤより複雑な化学分離操作の最後に分光学的にきめたものである。

ジュネーブの化学者マリニャク(J.C.G.de Marignac,1819-1894)及びドラフォンティエヌ(M.DelaFontaine,1837-1911)、または上記のフランスのボアボードラン、ウプサラの化学者クレーヴェ(P.T.Cleve,1840-1905)プラハの化学者ブラウナー(B.Brauner,1855-1935)、アメリカの化学者マッコイ(H.N.McCoy,1870-1945)等々の稀土類元素の研究者によって1879~85年の間に次々とイッテルビウム(ytterbium,  $_{70}\text{Yb}$ )、ホルミウム(holmium,  $_{67}\text{Ho}$ )、ツリウム(thulium,  $_{69}\text{Tm}$ )、サマリウム(samarium  $_{62}\text{Sm}$ )、ネオジウム(neodymium,  $_{60}\text{Nd}$ )、プラセオジウム(praseodymium,  $_{59}\text{Pr}$ )等が発見された。ルテチウム(lutetium,  $_{71}\text{Lu}$ )は英国生まれの米国の化学者ジェームス(Charles James)によって1907年になって発見された。彼は多くの稀土類化合物を発見して、その分離過程をスペクトル写真によって追跡し、稀土類元素化学に非常な貢献をした。

稀ガス元素ヘリウム(helium,  $_{2}\text{He}$ )の発見は分光分析史上有名なエピソードとして知られている。1868年に始めて皆既日食に際し太陽彩層のスペクトル中にNaの2本のD線の近くに見つけたD<sub>3</sub>線が新しい元素によるものとしてこれにヘリウムと名付けたのは英国のロッキヤー(J.N.Lockyer,1836-1920)である。しかし四分の一世紀以上多くの分光学者はロッキヤーの「ヘリウム」の存在を疑っていたが、20世紀に入り火山性の鉱物や閃ウラン鉱を硝酸で処理すると不活性の気体が発生する事が判り、英国の化学者ラムゼー(William Ramsay,1852—1916)はクルックスの協力を得て、美しい黄色のスペクトル線を生じる気体こそロッキヤーの主張していた稀ガス元素ヘリウムであることを断定した。1889年3月のことである。今日ではヘリウムは天然ガス中に豊富に産出され、広く使用されている。他の稀ガス元素アル

ゴン (argon,  $^{18}\text{Ar}$ ) は1894年5月にラムゼーとレイリー卿 (Lord Rayleigh, 1842-1919) によって、クリプトン (krypton,  $^{86}\text{Kr}$ ) はラムゼーとその助手トラヴァース (M.W.Travers, 1872-1961) によって1898年5月に、ネオン (neon,  $^{10}\text{Ne}$ ) は彼等によってその翌月に発見されている。いずれも最終的にスペクトルの観測によって同定された。ラムゼーは不活性稀ガス元素の発見により1904年度のノーベル化学賞を授与されている。

なおここで明記しておきたいのは、19世紀前半にフランスのダーゲル (L.J.M.Daguerre, 1789-1851) 等の苦心により写真技術の研究が進んだ。1871年になってゼラチン乾板が発明され、敏感な臭化銀によって短時間に写真撮影が可能になった。この技術はいち早くスペクトルや望遠鏡による天体撮影に利用され、この分野の急速の発展に貢献したのである。

一方分光学研究は物理学方面でも大いに進み、原子の気体の発する線スペクトルの他に、分子は带状スペクトルを、固体、液体は連続スペクトルを示す。また暗い吸収スペクトルを示す場合もあることもわかった。1884年にはバルマー (J.J.Balmer, 1825-1898) は水素のスペクトル線に一つの系列的関係があることを見出し、1890年にはリュードベリ (J.R.Rydberg, 1854-1919) はバルマー系列の公式を拡張したすべての物質のスペクトル系列の表す公式を提唱した。1896年にはゼーマン (P.Zeeman, 1865-1943) が強い磁場にある発光体のスペクトル線が数本に分かれる現象、すなわちゼーマン効果を発見して、ローレンツ (H.A.Lorentz, 1853-1928) の電子論の実験的根拠を与えた。この二人は1902年にノーベル物理学賞を授与されている。

1895年11月レントゲン (W.C.Röntgen, 1845-1923) によってX線が発見されたが、波長の短い電磁波であることが間もなくわかった。1913年にボーア (N.H.D.Bohr, 1885-1962) は原子模型理論を発表したが、これを契機として物質構造の解明に原子、分子スペクトルの研究が大いに発展して物理学の主流ともなった。<sup>5)</sup> その翌年英国のモーズリー (H.G.J.Moseley, 1887-1915) は原子番号とその元素の特性X線の波長の間に一定の関係—モーズリーの法則—が成立することを実験的に見出して、未知の元素の探索に大いに刺激を与えた。ボーアの研究所にいたハンガリー生まれのヘヴェシー (G.de Hevesy, 1885-1966) とオランダのコスター (D.Coster, 1889-1950) はボーアの助言を得てジルコニウム鉱物中よりモーズリーのX線分光分析法で1923年1月に原子番号72の新元素を発見して、コペンハーゲンのラテン名 Hafnia にちなんでハフニウム (hafnium,  $^{72}\text{Hf}$ ) と名付けた。マンガン族の原子番号43と75の元素についても、各国で多くの化学者、物理学者がX線分光分析法で発見に努力したが、1925年6月になってベルリンのノダック (Walter Noddack, 1893-1960)、タッケ (Ida Tacke, 後の Noddack 夫人, 1896-1978)、ベルグ (Otto Berg, 1874-1939) はカドリン石中に75番の新元素の存在をX線分光分析で確

5) 分光学研究に発光方法の新技術の開発や、分解能の大きい Roland の凹面格子や Lummer-Gehrcke の干渉板等新しい分光計も使用されるようになった。

認して、Rhein 河にちなんでレニウム(rhenium,  $^{75}\text{Re}$ )と命名した。なおこの元素については同じ頃チェコスロバキアのプラハのヘイロスキー(J. Heyrosky, 1890-1967)は当時志方益三(1895-1964, 1925年12月より京大農学部教授)と協力して発明したポーラログラフ分析法によってこの72番元素の存在を確認をしている。43番元素はなかなか発見確認されず、それより11年も経つて1936年12月にカルフォルニア大学のバークレーのサイクロトロンで $^{42}\text{Mo}$ を重陽子( $iD$ )で衝撃して得られ、さらに1940年になってウランの核分裂生成物中に多く含まれていることが見いだされた。これがテクネチウム( $^{43}\text{Tc}$ )である。

わが国では明治の末より東大の長岡半太郎教授(1865-1950)が分光学の研究を始めたが、大正年間に入り、理化学研究所に拠った高嶺俊夫博士(1885-1959)と、西にあっては京大物理教室の木村正路教授(1883-1962)が東西の双壁として、最新鋭の装置を設けて、大いに分光学の研究を発展させ、第二次大戦前までは分光学研究の黄金時代を築いて、国際的にも高く評価された数々の成果をあげるとともに多くの俊英を育成した。<sup>6)</sup>

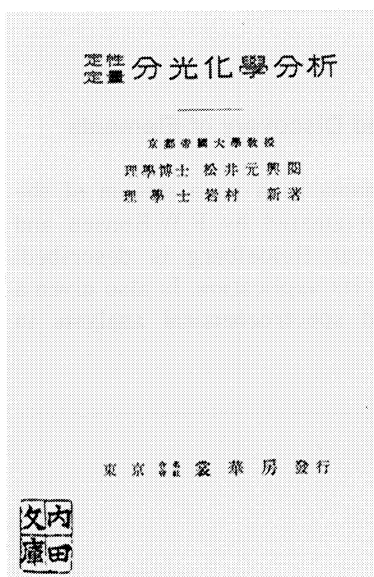


図2 昭和6年2月(1931年)に始めて本邦において刊行された。岩村新博士の分光化学分析に関する著書(内田洋一先生の御好意による)  
First Japanese textbook on spectrochemical analysis by Arata Iwamura published in February 1931. (By courtesy of Prof. Yoichi Uchida)

一方分光学的手法を分析化学に応用することも漸次試みられるようになった。本格的にこれに打込んだ一人は岩村新博士(1887-1976)である。彼は1913年(大正2年)東大理学部物理化学の池田菊苗教授(1864-1936)の許を卒業して、その研究室にいる間東京市内各所における大気中の $\text{SO}_2$ や煤塵の測定をしている。その後足尾銅山地方の煙公害被害、銅精錬排煙中の $\text{SO}_2$ 処理等今日全国各地で大問題になっている大気中公害物質の調査の先駆的研究をしたが、1923年より約10年間京大理学部化学教室の松井元興教授(1873-1947)の分析化学研究室に籍を置き、上記物理教室の木村正路教授の研究室において発光及び吸光分光分析法による元素の定量分析の研究をした。すなわち酸化亜鉛中の鉛、Cd、鉛中の銅、カーナル

6) 高嶺博士は木村正路先生が米国留学中(1915-1917)に京大助教授として物理学教室での分光学の創始者となられ、Stark効果について多くの成果をあげられた。共同研究者の一人である吉田卯三郎先生(1887-1947)と共に大正11年学士院恩賜賞を授与せられた。



石中のRbの分光分析，天然鉍石中の金，銀の分析，同アニオンの二塩をカチオンの酸化物比から求める新法，CsやLiの発光スペクトルによる分析等広く分光分析による元素の定量分析等わが国における先駆的研究を数多く行っている．1931年3月に「定性・定量分光化学分析」を著した．これはわが国におけるこの方面の最初の本である．この中にある表，データは今日でも利用できる程であるという．岩村新博士はその後愛知県工業試験所長，台湾総督府工業試験所分析兼無機化学部長を勤務して，戦後しばらく姫路工大，近畿大学等で教職にあった．その後分光学は広い分野で応用されるようになり，装置・技術も飛躍的に進歩した．

しかし，今日ではペーパー及びガス・クロマトグラフィー，電気泳動法，吸着分析法，蛍光X線分析法，光電子分光分析等々各種の元素分析装置が市販され広く各方面で，しかも手軽に使用されて，数十年前の先人が苦心した化学分析も自動的かつ短時間に行われるようになり，この方面でも科学・技術の飛躍的進歩に瞠目を禁じ得ない．

(1992年5月上旬記)

---

### Development of Spectrochemical Analysis and Discovery of Elements

Development of researches on the optical phenomena as a main stream of the modern physics is overlooked. The spectroscopy originated by R.W.Bunsen and G.R.Kirchhoff in the middle of the 19th century at Heidelberg is described, followed by a story of discovery of some elements by its application. Is also given a short account of development of spectroscopy and spectrochemical analysis in Japan.

---



