パルス動作ホロカソードランプを用いた 原子吸光分析装置

荒木 勉・内田照雄・南 茂夫

大阪大学工学部 応用物理学教室

大阪府吹田市山田上 (〒565)

(1977年7月19日受理)

Atomic Absorption Spectrophotometer Using a Pulsed Hollow Cathode Lamp

Tsutomu ARAKI, Teruo UCHIDA and Shigeo MINAMI

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering,
Osaka University Yamadakami, Suita, 565

(Received July 19, 1977)

A novel atomic absorption spectrophotometer using a transient signal gating technique in conjunction with a conventional HCL driven with a repetitive large current of short duration is described. Great increase in temporal intensity of resonance lines from the pulsed HCL's makes considerable improvement in signal to noise ratio of the quantitative analysis. The deterioration of sensitivity caused by analytical line broadening or spectral interference of adjacent non-absorbing lines can be avoided by appropriately sampling early part of the transient waveforms. In addition, it is found that background correction can also be performed by utilizing a part of afterglow of ion line close to the analytical line. Determinations of Na, Fe and Ni are carried out in order to evaluate the applicability of the system to practical use. Experimental procedures and results on measurements of working curves are demonstrated in detail.

1. はじめに

高速大電流パルス駆動ホロカソードランプ (HCL) の過渡発光分光特性についての詳細な測定ならびに検討を行なった結果、その発光線の過渡特性の積極的な利用が、原子吸光分析の感度ならびに精度向上に極めて有効な手段となり得ることを前報¹⁾にて示唆した。そこでこの点を確認するために時間分解測光型原子吸光分析装置を試作し、その分析感度ならびに S/N 比について従来の原子吸光分析装置との比較、検討を行なったので報告する。

高速パルス動作 HCL の原子吸光分析への応用につい

てはすでに数例^{2),3)} 報告されているが、これらはいずれも大電流パルス駆動による HCL の発光強度の増大を主目的としたもので、全光量を原子吸光分析に使用すべく測光信号処理系が構成されている。しかしこのような方式では、大電流パルス駆動による HCL の分析線幅の増加ならびに近接線発光強度の増大の影響を避けることができず、分析感度向上の面から必ずしも期待された結果には至っていないのが現状である。

これに対し本試作装置においては、サンプリング型時間分解測光の手法を原子吸光分析に取り入れ、HCL パルス光のうち上記悪影響のあらわれない特定の時間領域のみを選択的に検出する方法を用いているため、信号利

Fig. 1. Schematic block diagram of an atomic absorption spectrophotometric system using a pulsed HCL in conjunction with a time-resolved spectrophotometer.

用率は従来の方式に比べ若干劣るものの、結果的には分析感度ならびに精度の向上が可能となる。さらに分析線と近接線の発光時間変化の差を積極的に利用することによって、バックグラウンド補償型二波長原子吸光分析装置⁴⁾を構成することもできる。

本論文では、新しい原子吸光分析装置の構成ならびに特長について述べる。

2. 時間分解測光型原子吸光分析装置

Fig. 1 および Fig. 2 に試作した時間分解測光型原子吸光分析装置のブロック図ならびに主な制御信号の動作波形を示す。本装置の特徴は原子吸光分析にサンプリング型時間分解測光の手法を取り入れたところにある。したがって、HCL 駆動回路ならびに信号処理回路は従来のものと著しく異なっている。すなわち、市販の装置においては HCL は直流点灯されるかもしくはデューティファクタ 0.5 で電流変調されるかのいずれかであるが、本装置においてはデューティファクタ 0.02 以下の大電流パルスで駆動される。一方、信号処理系についてはロックイン増幅器に換えてダブルボックスカー積分器を使用し、原子吸光分析用光源として最適の時間領域のみを選択的に検出するよう制御される。装置の詳細について

Fig. 2. Timing diagram of the time-resolved atomic absorption spectrophotometer.

はすでに報告したので、ここでは簡単な説明にとどめておく。

HCL は繰り返し周波数 1 kHz、幅 20 μsec、尖頭値約 200 mA のパルス電流で放電発光される。ここでサンプリング測光法を用いているため、HCL の発光と信号処理系との同期は特に重要で、発光のジターは直接分析精度の低下をもたらす。そこで本装置においてはジターを最小にするため HCL をあらかじめ約 2 mA のバイアス電流で直流点灯しておき、それにパルス電流を重ねさせる方式を採用した。また、このランプ駆動回路においてバイアス電流値は最大 50 mA までの任意の値に設定できるようになっているので、そのまま直流点灯用電源として用いることもできる。

Fig. 1 に示したように信号処理系は、2 個のサンプルホールド回路 (S/H) を中心としたダブルボックスカー積分器と、それと光源との正確な時間関係を決定する同期制御回路で構成されている。ここでボックスカー積分器は雑音成分を除去し、信号成分のみを能率よく出力するように制御される。まず S/H-1 はランプの発光期間中、直流点灯時に比べ発光強度が大きくしかも線幅の広がりも無視されるような時間領域において光電子増倍管 (P.M.) 出力電流を 2 μsec 間だけサンプリングし、積分ホールドする。続いて S/H-2 はランプの発光停止中に S/H-1 と同様に動作し、前者との差が差動増幅器によって出力される。したがって出力信号の平均値は、目的とする時刻にサンプリングされた信号電流成分のみとなり、フレイム発光成分ならびに P.M. の暗電流や前置増幅器のドリフトなどによる雑音成分が完全に除去され、極めて高い S/N 比が得られる。

アトマイザーとしては、比較的バックグラウンド吸収が少なく、再現性が優れ、しかも取り扱いの容易な日立 207 型予混合バーナーを、空気・アセチレンフレイムで使用した。試料は和光純薬社製原子吸光分析用標準試料を

脱イオン水で所定の濃度に希釈して用いた。使用した光源、分散系、検知器はそれぞれ日立 HLA-3 型および 4 型 HCL、島津 D-40 型モノクロメータ、HTV-R106 光電子増倍管である。

試作した時間分解測光型原子吸光分析装置の性能の評価は、全く同一の光学系を持つ従来の直流点灯型原子吸光分析装置との比較によって行なった。具体的には、試作装置を直流モードで使用する場合にはアトマイザーやモノクロメータなどの光学系はそのままにしておき、光源を直流点灯に切り換えて、さらに光束チョップで 10 Hz に変調し、信号処理は NF 社製ロックイン増幅器 LI-572B 型によって行なった。

3. 試作装置の特長

3.1 SN 比改善率

まず本節では、試作した時間分解測光型原子吸光分析装置の SN 比について、従来の直流点灯型原子吸光分析装置と比較しながら検討する。そこで解析を容易にするため、両者は Fig. 3 に示すような信号検出処理系をとり、下記の装置定数を持つものとする。

$\tau_{dc} = RC$; 直流測光装置のフィルター時定数

$\tau_{obs} = rc/f\Delta t$; ステップ入力に対するボックスカー積分器の観測時定数

f ; パルス動作 HCL の発光繰り返し周波数

Δt ; ボックスカー積分器のサンプリング時間幅、ただし $f\Delta t \ll 1$

また、PM(1) からの出力信号と雑音を次のように定義する。

I_s ; HCL 発光にもとづく PM の光信号電流

i_{shot} ; PM ショット雑音電流

i_{dark} ; PM 暗電流

i_{flame} ; フレーム発光および背景光にもとづく雑音電流

Fig. 3. Simplified presentation of signal detection modes for comparison of signal to noise ratios.

(A) conventional dc operation system.

(B) time-resolved system.

これらの変数を用いると、直流点灯型原子吸光分析における SN 比は (1) 式であらわされる。

$$(S/N)_{dc} = \frac{I_s \sqrt{\tau_{dc}}}{\sqrt{i_{shot}^2 + i_{dark}^2 + i_{flame}^2}} \quad (1)$$

次に、時間分解測光型原子吸光分析の SN 比を求める。Fig. 4 に示すように、目的とするサンプリング時刻でのサンプリング時間幅 Δt における平均発光強度が、直流点灯時の m 倍であるとする、PM(2) からの有効信号電流は m 倍になり、それに伴うショット雑音は $\sqrt{m}$ 倍になる。一方、他の雑音成分はもとのままで変化しない。したがって、この場合の SN 比は次式であらわされる。

$$(S/N)_{pulsed} = \frac{m I_s \sqrt{f \Delta t \tau_{obs}}}{\sqrt{m^2 i_{shot}^2 + i_{dark}^2 + i_{flame}^2}} \quad (2)$$

ただし、(1)(2) 式とも HCL 自体の発光強度のゆらぎ、および増幅器の雑音は考慮されていない。

(2) 式において、 $f \Delta t \tau_{obs}$ はボックスカー積分器の観測時定数 τ_{obs} に含まれる信号積算時間である。いま、 i_{shot} に比べて i_{dark} や i_{flame} の方が支配的であり、かつ両原子吸光分析装置の時定数が等しい ($\tau_{dc} = \tau_{obs}$) と仮定した場合、(1), (2) 式より (3) 式が得られる。

$$K = \frac{(S/N)_{pulsed}}{(S/N)_{dc}} = m \sqrt{f \Delta t} \quad (3)$$

試作装置においてパルス騒動 HCL の動作条件は、バイアス電流 2 mA、放電持続時間 20 μ sec、最大尖頭パルス電流 200 mA、放電繰り返し周波数 1 kHz である。この条件のもとでの HCL の平均放電電流は高々 6 mA となる。また、サンプリング時間幅 Δt は、パルス光の立ち上がり時間が 10 μ sec 程度であることを考慮して 2 μ sec に設定されている。したがってこれらの値を (3) 式へ代入して K を計算すると (4) 式が得られる。

Fig. 4. Schematic of signal gating for the pulsed emission.

$$K = \frac{m}{22} \quad (4)$$

すなわち、上記条件のもとではパルス駆動 HCL の瞬間発光強度が直流点灯時の22倍以上になれば、時間分解測光方式の方が S/N 比が良くなることを意味する。

ところで、実際の分析装置の信号処理系は Fig. 3 とは異なり、直流点灯方式では光束チョッパとロックイン増幅器を、またパルス駆動方式ではダブルボックスカー積分器を使用しているため、もう少し詳細な検討が必要であると思われる。そこで近似式(3)(4)の実用性を検討するため、実際の吸光測定に応用し、計算結果との比較を行なった。

はじめに近似式を用い S/N 比改善率 K を求める。Fe-Ni-Cu HCL を 200 mA のパルス電流で駆動した場合、Fe 分析線 2483.3 Å の最大発光強度は直流点灯時(10 mA) の 140 倍に増大する。したがって(4)式から $K=6$ を得る。

Fig. 5. Recorded absorption waveforms for 0.3 ppm Fe concentration using Fe-Ni-Cu HCL. (A) dc operation under the current of 10 mA, detected by a lock-in amplifier in conjunction with a 10 Hz light chopper. (B) pulsed operation under the current of 200 mA, detected by the double boxcar integrator with sampling window of 15-17 μ sec.

次に実際の吸光測定への応用について示す。Fig. 5 は 0.3 ppm Fe 標準溶液試料に対する結果である。ここで (A) は直流点灯 HCL とロックイン増幅器を用いた直流点灯方式、(B) はパルス動作 HCL とダブルボックスカー積分器を用いた時間分解測光方式によって記録された吸光波形である。なお、両方式の待定数は 5 sec とした。ここに示された波形から推定される S/N 比改善率は 4~5 倍程度で、計算値よりも若干小さいが、信号処理方式の違いやショット雑音の影響、あるいは増幅器の内部雑音特性の相違を考慮すれば、この程度の差はやむをえないものと思われる。

3.2 サンプル時間域と検量線

(3) 式に示したように、時間分解測光型原子吸光分析装置では、サンプリング時間幅 Δt を大きくすればそれに伴って S/N 比も向上する。しかしパルス動作 HCL においては、分析線幅あるいは近接線と分析線の相対的な強度関係は時々刻々変化しており、ある程度以上サンプリング幅を広くすると線幅増大や近接線の干渉の影響があらわれ、かえって感度が低下する。したがって高い S/N 比で高感度分析を行なうためには、各元素に対する最適なサンプリング時間領域を見い出しておく必要がある。この目的のため、ここでは線幅が問題となる Na と近接線の干渉が問題となる Fe に対して、時間分割された検量線を求め、最適サンプリング時間領域を検討した。

3.1.1 時間分解分析線プロフィールと検量線

HCL を大電流パルス駆動することによって分析感度が著しく増大したとしても、かえって自己吸収によって線幅が広がったり、あるいは中心波長がシフトしたのでは必ずしも分析感度向上にはつながらない。むしろ検量線の彎曲をもたらす。特に大電流パルス駆動 HCL においては分析線プロフィールは時間的に変化しているため、その変化を正確に測定してサンプリング時間領域を決定する必要がある。この目的のため、すでに前報¹⁾において Na, Ca および Ba の時間分解共鳴線プロフィールの測定結果について報告した。今回さらに高輝度型の日立 HLA-3 型(最大定格電流 50 mA)を用いて、時間分解分析線プロフィールと検量線の相互関係を直流点灯時と比較しながら求めた。

共鳴線プロフィールを正確に測定するため、Fig. 6 に示すような圧力掃査型ファブリペロ干涉計(日本光学 FIP-100 型, 自由スペクトル域 0.56 cm^{-1})を用いた測光光学系を試作した。He-Ne レーザー光 (6328 Å) を用い

Fig. 6. Schematic block diagram of a FP interferometer optics.

Fig. 7. Emission line profiles of Na 5890.0 Å from a Na HCL (HITACHI HLA-3) under dc current of (A) 20 mA, (B) 50 mA, and from the flame (C) for 10 ppm Na. Both side-peaks of each Na profiles are due to a He-Ne laser line as a wavelength marker, and a dotted line represents a wavelength at the center of the Na profile of (A).

Fig. 8. Analytical line profiles of the Na HCL under dc operation for (A) 30 mA, (B) 50 mA, and pulsed operation at peak current of 500 mA with sampling window of (C) 20-22 μsec, (D) 60-62 μsec together with the corresponding working curves.

て測定したファブリペロ光学系の実測フィネスは11, したがって最小波数分解は 0.051 cm^{-1} ($6328 \text{ \AA}$ で $20 \text{ m\AA}$) である。また、被測定光と同時に He-Ne レーザー光を干渉計に入射させ、その干渉波形を波長マーカーとして用いた。

Fig. 7 は空気・アセチレンフレーム中における 10 ppm Na 試料の吸光線と HCL 分析線との中心波長の差を求めるため、本測光装置を用いて記録した線プロフィールである。図中(A), (B) は HLA-3 型 Na HCL を 20 mA, 50 mA で直流点灯した時の結果で、記録波形から求めた線幅はそれぞれ $50 \text{ m\AA}$, $80 \text{ m\AA}$ である。(C) は近似的にフレーム中における Na 原子の吸収共鳴線プロフィールが、発光線プロフィールに一致するとして求めた線プロフィールである。記録波形から計算した線幅は $90 \text{ m\AA}$, (A) (B) の発光線との中心波長の差は $20 \text{ m\AA}$ であることがわかった。なお、両サイドのピークは波長マーカーとして用いた He-Ne レーザー光の干渉波形である。

Fig. 8 は直流点灯 HCL に対しては動作電流値を、パルス駆動 HCL に対してはサンプリング時刻を変えた時の分析線プロフィールと、それに対応した検量線の変化を示したものである。ここで (A), (B) は直流電流値を実用値 30 mA, 最大定格値 50 mA にした時の結果である。(B) においては分析線は自己反転を起こし、結果的に線幅が $80 \text{ m\AA}$ と (A) に比べ $30 \text{ m\AA}$ 広がったため、それに対応する感度は著しく低下し、高濃度側で大きく彎曲している。一方、(C), (D) は同一 HCL をパルス駆動し、試作時間分解測光型原子吸光分析装置を用いて求めた検量線である。HLA-3 型は前報で述べた HLA-4 型に比べ定格電流が約 3 倍大きいので、尖頭パルス電流値を 500 mA とした。パルス点灯はあらかじめ 10 mA のバイアス電流を流しておき、それに繰り返し 500 Hz, 幅 $60 \mu\text{sec}$ の電流パルスを重量させる方式で行なった。この条件のもとでのランプの平均電流は 25 mA と、実用定格値以下になる。(C) はサンプリング時刻を分析線発光強度が最大となる時刻 $20 \mu\text{sec}$ に設定し、サンプリング時間幅 $2 \mu\text{sec}$ で記録したもので、線幅は (A) と同じく $50 \text{ m\AA}$, 発光強度は 30 mA 直流放電時の 4 倍である。直流動作時の分析線と比較して、パルス放電期間 $60 \mu\text{sec}$ 中いずれの時刻においても中心波長シフトは認められなかった。また (D) はサンプリング時刻を $60 \mu\text{sec}$ に設定した時の結果であるが、(A) に比べて自己吸収による分析線幅の広がりが認められ、したがって検量線は (A), (C) に比べて勾配が小さくなっている。しかし、この程度の感度の低下は実際の分析において何ら支障となることはない。以上の結果から HLA-3 型 HCL におい

ては、サンプリング時間領域は $0 \sim 60 \mu\text{sec}$ の範囲全域とすることができる。しかしながらこの HCL ではパルス駆動による発光強度が直流点灯時の 4 倍程度にしかないため、サンプリング幅を $60 \mu\text{sec}$ としても前節の議論から SN 比の改善は余り望めないことになる。

一方、前報で示したように同じ HCL であっても、HLA-4 型(日立)では放電開始後 $15 \mu\text{sec}$ 以降で自己反転を生じるので、サンプリング時間領域は $0 \sim 10 \mu\text{sec}$ に限定される。しかしサンプリング幅は $10 \mu\text{sec}$ と HLA-3 型よりも狭いものの、この場合、電流パルス幅も $10 \mu\text{sec}$ でよいので、平均放電電流が実用定格電流値を越えない範囲でそれだけ繰り返し周波数を上げることができること、および発光強度が直流点灯時の 20 倍以上あることを考慮すれば、(3) 式より、感度はそのままで直流点灯法より高い SN 比が得られることになり、分析精度の向上が期待できる。

3.2.2 近接線抑制効果と検量線

パルス駆動 HCL において、分析線とそれ以外のスペクトル線とはそのパルス発光波形がかなり異なる。特に放電初期、すなわちパルス放電開始後 $10 \mu\text{sec}$ 程度までは分析線の立ち上りが早く、他の中性線やイオン線は少し遅れて成長するので、この時間領域においては分析線に対する他のスペクトル線の相対発光強度が直流点灯 HCL に比べて著しく小さくなる。したがって Fe-Ni-Cu HCL のようにカソード構成元素の中性線およびイオン線が近接線としてスペクトル干渉する場合、サンプリング時間域をこの領域に設定することにより、容易にこの干渉を除去もしくは軽減させることができる。この結果、モノクロメータのスリット幅を上げて感度の低下が起らず、高い SN 比での分析が可能となる。

一般に市販原子吸光分析装置においては、スペクトルスリット幅 (SBW) は $2 \text{ \AA}$ 程度に選ばれることが多いが、Fe 共鳴線 $2483.3 \text{ \AA}$ を用いて Fe の分析を行なう場合、Fe 中性線 $2484.2 \text{ \AA}$ のスペクトル干渉が問題となる。Fig. 9 は Fe-Ni-Cu 多元素 HCL の Fe 分析線 $2483.3 \text{ \AA}$ 近傍の時間分解スペクトルと、この分析線を用いて求めた時間分解検量線を示したものである。図中、比較のため同一 HCL を直流 10 mA で点灯し、直流法で求めた検量線を点線で示してある。また時間分解スペクトルの縦軸目盛は、直流 10 mA 点灯時の分析線強度に対する比である。ここで分析時における SBW は $2 \text{ \AA}$ に設定されているため、Fe 分析線 $2483.3 \text{ \AA}$ に対して Fe 中性線 $2484.2 \text{ \AA}$ は近接線として干渉し、その結果、直流法による検量線は高濃度側で彎曲している。

Fig. 9. Time-resolved spectra around Fe 2483.3 Å of the pulsed emission from Fe-Ni-Cu HCL operated under pulsed current of 200 mA, and time-resolved working curves of Fe together with a working curves using the dc HCL under the monochromator spectral band width of 2 Å.

Fig. 10. Typical current waveform of a Fe-Ni-Cu HCL under 200 mA pulsed current operation.

Fig. 11. Comparison between spectra around Ni 2320.0 Å analytical line of (A) dc operation, and (B) pulsed operation with sampling window of 5-7 μsec of the Fe-Ni-Cu HCL, and working curves for Ni corresponding to the spectrum (A) (B) under monochromator band pass of 7 Å. Intensity of the Ni analytical line of the pulsed is 18 times as large as the dc.

しかし時間分解スペクトルを見ると、放電開始後 $10\ \mu\text{sec}$ 程度までは、近接線 $\text{Fe(I)}2484.2\ \text{\AA}$ と $\text{Fe(II)}2486.4\ \text{\AA}$ は立ち上り時間が大きく、分析線に対する相対強度比は直流点灯時に比べて極めて小さいので、この時間域の分析線をサンプリングすれば近接線による干渉を軽減し、感度ならびに検量線の直線性を向上させることができる。事実、Fig. 9 から明らかなように、 $7\sim 9\ \mu\text{sec}$ 間をサンプリングした場合の感度は直流法に比べて高くなっている。パルス駆動時において直流点灯時と同程度の感度となるのは $10\ \mu\text{sec}$ 付近であり、それ以降ではかえって近接線相対強度比が直流点灯時より大きくなるため、感度は時間とともに低下している。

以上の結果からみて感度的には放電開始直後より数 μsec 間サンプリングする方が望ましいが、SN 比の点では $0\sim 10\ \mu\text{sec}$ 全域をサンプリングした方が効率が良くなる。なお、後者の場合でも感度は直流点灯時よりも良くなることは明かである。次に、(3)式よりサンプリング幅を $10\ \mu\text{sec}$ とした場合の SN 比改善率を計算する。HCL のパルス発光持続時間は $10\ \mu\text{sec}$ でよいが、その時の放電電流波形は Fig. 10 に示したパルス波形からみて、ピーク値 $150\ \text{mA}$ の三角波になると予想される。したがって放電電流の平均値を $6\ \text{mA}$ とした場合、繰り返し周波数を $5\ \text{kHz}$ に上げて SN 比の向上を図ることができる。また、 $0\sim 10\ \mu\text{sec}$ での分析線発光強度は時間分解スペクトルより明らかなように、直流点灯時の70倍である。これらの条件を考慮すると、(3)式より SN 比改善率は17と計算される。すなわち、直流点灯時の感度を保ったまま、極めて高い精度の分析が可能であることを示している。

以上は SBW を $2\ \text{\AA}$ とした場合の議論であるが、時間分解測光型原子吸光分析装置ではこのように近接線のスペクトル干渉が軽減されるので、モノクロメータのスリット幅を拡大しても感度の低下はほとんど起らない。これは光束の利用率が向上し、結果的に SN 比が改善されるばかりでなく、モノクロメータにそれほど高い波長分解が要求されず、実用上簡単なものでよいことを意味する。この点を Ni を例にとり具体的に示す。

Fig. 11 は直流点灯方式と時間分解測光方式における Ni 分析線近傍のスペクトルと検量線とを比較したものである。図から明らかなように、Ni 分析線 $2320.0\ \text{\AA}$ に対する Ni 中性線 $2321.4\ \text{\AA}$ 、イオン線 $2316.0\ \text{\AA}$ の相対強度比はパルス駆動 HCL の方が数分の1と小さくなっている。この条件のもとで SBW を $7\ \text{\AA}$ に広げた場合、検量線は直流点灯方式に比べて感度が高くなり、直線性も良くなる。これは直流法において SBW を $3\ \text{\AA}$

に狭めた場合の感度に匹敵するものであり、したがってパルス駆動法の場合、光束の利用率は直流点灯法の約2倍であるといえる。上記条件での SN 比改善率は、繰り返し周波数を $10\ \text{kHz}$ にとれるので (3) 式から $K=6$ と計算される。

この他、封入ガスの発光線が近接線としてスペクトル干渉する場合にも同様の手法によって、干渉を除去もしくは軽減することができる。これは分析線発光強度が電流値の2以上の果乗で増加するのに比べ、封入ガス発光線は比例して増大するので、サンプリング時刻を分析線がピークに達する時刻に設定することによって、後者の前者に対する相対強度比を等価的に著しく低下させることができるからである。

以上述べたように、時間分解測光型原子吸光分析装置では、分析線とそれ以外のスペクトル線の発光波形の差を積極的に利用することによって近接線によるスペクトル干渉を大幅に軽減できるので、モノクロメータのスリット幅を広くして SN 比を改善し、高い分析精度を得ることができる。

3.3 二波長原子吸光分析への応用

前節においてはパルス光立ち上り部 ($0\sim 10\ \mu\text{sec}$) のサンプリングによる近接線の除去、抑制について述べたが、パルス電流遮断後の各スペクトル線の挙動を詳細に検討した結果、イオン線が近接線として存在する場合、

Fig. 12. Emission waveforms of Fe, Ni resonance lines and their adjacent ion lines emitted from the pulsed Fe-Ni-Cu HCL.

逆にそのアフターグローをバックグラウンド吸収補正用光源として利用し得ることを見出した。この結果を応用し、1本のパルス駆動HCLを分析・参照両光源に兼用した新しい二波長原子吸光分析装置を開発した⁴⁾。

Fig. 12はFe-Ni-Cu多元素HCL(日立HLA-4型)におけるFe, Niの分析線Fe(I) 2483.3 Å, Ni(I) 2320.0 Åとその近接イオン線Fe(II) 2486.4 Å, Ni(II) 2316.6 Åの発光波形である。ここでHCLは2 mAのバイアス電流に、繰り返し1 kHz, 幅25 μsec, 尖頭値200 mAのパルス電流を重畳させている。図から明かなように、放電開始直後においては、まず分析線が急速に成長するが、イオン線は数μsec遅れ、しかも時間とともに直線的に強度を増す。したがってすでに述べたように、パルス光の前縁数μsecの範囲では分析線のイオン線に対する相対強度が極めて大きく、分析用光源として最適の条件を持っている。

一方、パルス電流遮断後においては逆に分析線、中性線は数μsecで急速に減衰するが、イオン線は数十μsecにわたって極めて強いアフターグローを生じている。したがって、パルス電流遮断後数μsec以降にサンプリング時刻を設定すればイオン線のみが選択され、すぐれたバックグラウンド吸収補正用光源として利用できる。すなわち、単にサンプリング時刻を変えるのみで分析線はパルス光の前縁より、また補正光源はアフターグローよりサンプリング選択して効率よく二波長分析が行なえる。

前記の時間分解測光型原子吸光分析装置を二波長原子吸光分析装置として用いる場合には、モノクロメータのスリット幅を拡げて分析線とそれに隣接するイオン線を同時に透過させ、S/H-1, S/H-2のタイミングを若干変更するだけでよい。具体的には、HCL駆動パルスと同期して、まず放電開始後5 μsec付近でS/H-1のアナログスイッチを数μsec間閉じて試料による分析線の吸光信号をサンプル・ホールドし、続いてパルス電流遮断後10 μsecにS/H-2のアナログスイッチを閉じて近接イオン線のバックグラウンド吸光信号をサンプル・ホールドする。これらの出力信号はそれぞれ次段の積算回路、対数変換回路を経て吸光度に変換された後、差動増幅器に入力される。一般に、フレーム中の散乱や分子吸収の波長域はブロードであり、微細なスペクトル構造を持たないため、分析線波長とイオン線波長におけるバックグラウンド吸光度は等しくなる。したがって差動増幅器からは、バックグラウンド吸収を補正した試料のみによる真の吸光度が出力される。

本方式の特長は分析線と補正線が同一の光源から得ら

れる点にある。したがって光学系は著しく簡素化され、通常のシングルビーム型がそのまま使用できるうえ、分析線と補正線がフレーム上で全く同一光路を進むので、補正の精度は重水素放電管などを用いた従来の方式に比べて大幅に向上する。本装置をエタノール中のFe, Mg, Cdの分析に応用し、良好な結果を得た。装置ならびに結果の詳細については別報⁴⁾を参照されたい。

4. 結 言

パルス動作HCLとサンプリング型測光装置とを結合した新しい時間分解測光型原子吸光分析装置を試作し、その動作原理と特徴を、従来の直流点灯方式のものと対比させながら詳しく述べた。

本装置においてはパルス動作HCLから過渡的に放射される高輝度分析線の吸光分析への利用に際して時間分解測光の手法を導入し、分析線幅の増大や近接線のスペクトル干渉などの影響を適切なるサンプリング時間域を選択することにより回避している。したがって感度に関しては従来の直流点灯方式のものと同程度あるいはそれ以上が得られ、SN比は著しく向上する。このような最適サンプリング時間域は、線幅が問題となる場合には分析線の時間分解プロフィールを、またスペクトル干渉が生じる場合には分析線近傍の時間分解スペクトルを測定することにより見出すことができる。本文では前者に関してはNaを、また後者ではFeの分析を具体例として取り上げ、サンプリング時間域と感度との関係を詳述した。

本装置では特にランプ放電開始直後をサンプリングした場合、近接線のスペクトル干渉が著しく抑制されるので、モノクロメータのSBWを拡げて感度はほとんど低下しない。このような性質は分析線と近接線の立ち上り特性の差を効果的に応用する時間分解測光方式独特のものであり、SN比のさらなる改善、また装置の簡素化を図るうえで極めて有益である。

さらにもっと積極的に、放電電流遮断後のイオン線アフターグローをも応用することにより、バックグラウンド吸収を補正する二波長原子吸光分析が可能となる。この場合、同一の光源に分析用とバックグラウンド補正用の光源を兼ねさせているため、光学系にはシングルビーム型のものがそのまま利用できるうえ、重水素放電管などを用いた従来の装置に比べ補正の精度も向上する。

以上、パルス動作HCLを用いた新しい原子吸光分析装置についてその性質を詳しく検討した結果、本方式が分析精度向上に極めて有効であるとの結論を得た。なお、パルス駆動時のランプ寿命については大きな関心を

持たれるところであるが、本実験中、各 HCL を数百時間にわたって使用した範囲では何ら特性の劣化は認められなかった。

終りに臨み、本研究を遂行するにあたり種々御協力いただいた日立製作所那珂工場光装部の方々に厚く感謝する次第である。

References

- 1) 荒木 勉, 内田照雄, 南 茂夫: 分光研究 **26**, 16 (1977).
- 2) J. B. Dawson and D. J. Ellis: Spectrochim. Acta **23A**, 565 (1967).
- 3) D. E. Osten and E. H. Piepmeier: Appl. Spectrosc. **27**, 165 (1973).
- 4) T. Araki, T. Uchida and S. Minami: Appl. Spectrosc. **31**, 150 (1977).