波長変調法を利用した導函数分光分析装置

村上喜八郎，坪井尚弘，小跡洋明

柳本製作所 京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町28 (〒612)

(1977年11月14日受理)

Wavelength Modulation Spectrometer

Kihachiro MURAKAMI, Naohiro TSUBOI and Hiroaki KOSEKI

Yanagimoto Mfg. Co., Ltd.

28 Joshungamae-cho, Shimotoba, Fushimi-ku, Kyoto (〒612)

(Received November 14, 1977)

1. はじめに

吸光光度法は、その歴史も古く、機器分析法の中では有用で多能なもののひとつである。その測定法も比色分析法から導函数法まで多岐にわたっている。

分光分析法において、導函数を利用する事は、1950年代に French 及び Giese によって考案され^{1),2)} また French とその共同研究者によって装置化された。French の導函数法は2波長ダブルビームによる方法である。その後2波長シングルビーム法、1波長シングルビーム法、1波長シングルビーム波長変調法が装置化された。^{3),4),5),6)}

他の観点から一定波長差走査法、電気的メモリー法 RC回路による微分法がある。

一方、導函数法は種々の種類の装置に応用が試みられており、一般的なものとして分光光度計、原子吸光光度計、蛍光光度計への適用例が報告されている。^{7),8)} また導函数スペクトルを利用する観点からも理論的な検討が加えられている。⁹⁾

筆者らはシングルビーム波長変調法を利用した2次導

函数吸光光度法を微量ガス成分の分析に応用するため、「高次導函数吸光分光分析装置」を製作した。ここではこの装置を中心に、波長変調法を適用した導函数法の有用性を分析例と共に述べる事とする。

導函数スペクトルとは、波長一透過光強度又は吸光度によって関係づけられたスペクトルの波長に關しての微分をあらわしている。

導函数スペクトルには1次導函数スペクトル、2次以上の高次導函数スペクトル等があり、夫々が目的により使いわけられている。一般に、導函数スペクトルはスペクトルプロファイルの微分係数の相違を積極的に利用しようとするものであり、これにより重畳するスペクトル相互間の分離度の向上、及び従来法では適用できなかった水蒸気と共存するガス成分の直接測定、バックグラウンド、またダスト、ミスト等による散乱光、にごりの影響等を補償する効果が得られる等、吸光分析の応用範囲を広げる事ができる。

平坦でないバックグラウンドに重畳したスペクトル成分を測定する場合、奇数次の導函数と偶数次の導函数との差(例えば2次導函数-1次導函数)を用いると、より

精度の高い測定が可能である。又、重畳するスペクトルの分離能力を導函数の次数間で対比すると、高次の導函数を用いる程スペクトルの平坦さは増し、分離能力は大きくなる。しかし、それに伴ないノイズレベルも増加する。

又、原スペクトルと導函数スペクトルを比較すると、1次導函数法では原スペクトルの吸収極大点で導函数の値は零になるが、2次導函数法では極大となり、2次導函数スペクトルは原スペクトルとの対比が容易である。

2. 導函数法の理論的吟味

ランバート—ベールの法則 $I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\{-ck(\lambda)\}$ を波長 λ に関して微分すると次の様になる。

$$\frac{dI(\lambda)}{d\lambda} = \frac{dI_0(\lambda)}{d\lambda} \exp\{-ck(\lambda)\} - cl \frac{dk(\lambda)}{d\lambda} I_0(\lambda) \exp\{-ck(\lambda)\} \quad (1)$$

(1) 式の両辺を $I(\lambda)$ で除し、 $I(\lambda) \rightarrow I$, $I_0(\lambda) \rightarrow I_0$, $k(\lambda) \rightarrow k$ と書くと、次式を得る。

$$\frac{dI}{d\lambda} \frac{1}{I} = \frac{dI_0}{d\lambda} \frac{1}{I_0} - cl \frac{dk}{d\lambda} \quad (2)$$

全く同様の過程により、2次微分に関しては

$$\begin{aligned} \frac{d^2I}{d\lambda^2} \frac{1}{I} = & \frac{d^2I_0}{d\lambda^2} \frac{1}{I_0} + \left(cl \frac{dk}{d\lambda} \right)^2 \\ & - \frac{2}{I_0} \frac{dI_0}{d\lambda} \frac{dk}{d\lambda} cl - cl \frac{d^2k}{d\lambda^2} \end{aligned} \quad (3)$$

が得られる。ここで $I_0(\lambda)$; 照射光強度 (I_0 と記述), $I(\lambda)$ 透過光強度 (I と記述), $k(\lambda)$; 吸収係数 (k と記述) c ; 濃度, l ; 光路長である。

直接法によるシングルビーム方式では、 $I_0(\lambda)$ の波長依存性により直接測定結果に影響があらわれる。しかし、導函数法の場合 $\frac{dI_0}{d\lambda}$ は定数であり、 $\frac{d^2I_0}{d\lambda^2} \cong 0$ であり、吸収物質の存在しない場合 $\frac{dk}{d\lambda} = 0$, $\frac{d^2k}{d\lambda^2} = 0$, $k=0$ であるので、この場合の導函数スペクトル (ベースライン) の平坦性は大幅に改善されている。

1次導函数法の場合、(2) 式の右辺第1項は定数であるので、定量分析には次式を適用できる。

$$\frac{dI}{d\lambda} \frac{1}{I} = -cl \frac{dk}{d\lambda} \quad (4)$$

2次導函数法の場合、吸収極大点では2次導函数の値が極大となり、又 $\frac{dk}{d\lambda} = 0$ であるので (3) 式の右辺第2項—濃度に関し非直線性を示す—及び第3項は0となり、

$\frac{d^2I_0}{d\lambda^2} = 0$ であるので第1項も無視でき、(3) 式は

$$\frac{d^2I}{d\lambda^2} \frac{1}{I} = -cl \frac{d^2k}{d\lambda^2} \quad (5)$$

となり、(5) 式を定量分析に適用できる。

透過光強度の微分 $\frac{d^2k}{d\lambda^2}$, $\frac{dI}{d\lambda}$ のみを用いると、測定吸収スペクトルに連続的なバックグランドが重なった場合、透過光強度 I が連続スペクトルで吸収される値に比例して $\frac{dI}{d\lambda}$, $\frac{d^2I}{d\lambda^2}$ も減少し、バックグランド等の影響を受ける。しかし、(4) 式、(5) 式の左辺の如く $\frac{dI}{d\lambda} \frac{1}{I}$, $\frac{d^2I}{d\lambda^2} \frac{1}{I}$ を用いればバックグランド、光源の強度変化等の影響は受けない。波長変調法による微分では、微分項は交流シグナルに属し、 $\frac{1}{I}$ は直流シグナルに属する。

3. 波長変調法による導函数法

波長 λ を λ_0 を中心として振幅 a , 周波数 $\frac{\omega}{2\pi}$ Hz で正弦振動させると

$$\lambda = \lambda_0 + a \sin \omega t \quad (6)$$

であるから透過光強度も変調される

$$I(\lambda, t) = I(\lambda_0 + a \sin \omega t) \quad (7)$$

となる。 $I(\lambda)$ を $\lambda = \lambda_0$ の近傍で Taylor 展開し、波長変調関係の (6) 式を代入すると、

$$I(\lambda) = I(\lambda_0) + a I^{(1)}(\lambda_0) \sin \omega t + \frac{a^2}{2} I^{(2)}(\lambda_0) \sin^2 \omega t + \dots \quad (8)$$

となる。(8) 式は次の様にも書ける。

$$\begin{aligned} I(\lambda) = & I(\lambda_0) + \frac{a^2}{4} I^{(2)}(\lambda_0) + \dots \\ & + \left(a I^{(1)}(\lambda_0) + \frac{a^3}{8} I^{(3)}(\lambda_0) + \dots \right) \sin \omega t \\ & + \left(-\frac{a^2}{4} I^{(2)}(\lambda_0) - \frac{a^4}{48} I^{(4)}(\lambda_0) - \dots \right) \cos 2\omega t \\ & + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

ここで $I^{(n)}(\lambda)$ は $I(\lambda)$ の n 次導函数を表わす。

$\sin \omega t$ の振幅は $I^{(2n-1)}(\lambda_0)$ の項を含んでいる。 a の値が小さい場合、 $I^{(1)}(\lambda_0)$ 以外の項は無視できるので、 $\sin \omega t$ の振幅は $I^{(1)}(\lambda_0)$ に比例する。また、 $\cos 2\omega t$ の振幅は $I^{(2)}(\lambda_0)$ に比例し、 $I^{(n)}$ についても同様な事が言える。この $\sin \omega t$, $\cos 2\omega t$ の振幅を同期整流でとりだせば、そ

それぞれ1次，2次微分信号がとりだせる。

Fig. 1 に吸収ピークのスペクトルの2つの波長で，

Fig. 1. 吸収スペクトル $I(\lambda)$ に $\lambda = \lambda_0 + a \sin \omega t$ の波長変調を与えた時の $I(\lambda, t)$ の波形。

波長変調した時の透過光の強度変化を図示した。吸収ピーク波長では $2\omega/2\pi$ の周波数成分が大きく，傾きの大きな波長では $\omega/2\pi$ の周波数成分が大きく，これらはそれぞれ2次導函数の値，1次導函数の値が極大となることと対応している。

波長変調法による微分の正確度に関する議論は，R. N. Hager¹⁰⁾ 等により理論的に展開され報告されている。その報告によると，透過光の n 次微分， $I^{(n)}(\lambda_0)$ は

$$I^{(n)}(\lambda_0) = C_1 \int_{-z_{max}}^{z_{max}} I_0(z) \bar{S}(z) J_n'(2\pi a z) e^{-2\pi i z \lambda} dz \quad (10)$$

又，得られる信号 $\Sigma n(\lambda_0)$ は

$$\Sigma n(\lambda_0) = C_2 \int_{-z_{max}}^{z_{max}} I_0(z) \bar{S}(z) J_n(2\pi a z) e^{-2\pi i z \lambda} dz \quad (11)$$

である。故に n 次微分の誤差 ϵ は

$$\epsilon \leq \frac{J_n'(2\pi a z_{max}) - J_n(2\pi a z_{max})}{J_n'(2\pi a z_{max})} \quad (12)$$

となる。ここで $I_0(z) \bar{S}(z)$ ；周波数平面に於ける透過光強度， $J_n(2\pi a z_{max})$ ： n 次のベッセル関数， $J_n'(2\pi a z_{max})$ ： n 次のベッセル関数の最初の項， a ；波長変調幅， z ；周波数である。

周波数平面に於ける装置関数を $S(z) = \text{sinc}^2(bz)$ とすると，1次微分では $a/b = 0.099$ の時， $\epsilon = 5\%$ である。但し， b はスリット幅， $\text{sinc}(bz) = \frac{\sin(\pi bz)}{\pi bz}$ である。

2次以上の微分では， $S(z) \cdot J_n(2\pi a z)$ が z の大きい値で消えない為， z_{max} が求まらず，(12)式では直接計算できない。2次以上の微分の吟味をする為，(11)式を

λ 平面に逆フーリエ変換し若干の計算をすると得られる信号は次の様になる。

$$\Sigma n(\lambda_0) = C_n \frac{\int_{-a}^a I^{(n)}(\lambda_0 - \lambda) \{1 - (a/\lambda)\}^{n-\frac{1}{2}} d\lambda}{\int_{-a}^a \{1 - (a/\lambda)\}^{n-\frac{1}{2}} d\lambda} \quad (13)$$

となる。これより，微分の次数が高くなるに従って正確度は増すが，信号成分が減少する事がわかる。

一方，吸収ピークが Gauss 型を示すとすれば，吸収係数 $k(\lambda)$ は $k(\lambda) = k_0 \exp \left\{ -\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{z} \right)^2 \right\}$ (但し z は $k = \frac{k_0}{e}$ での $\frac{1}{2}$ 波長幅) とおける。これを波長に関して微分し，(14)式，(15)式が得られる。

$$\frac{dk(\lambda)}{d\lambda} = -\frac{2(\lambda - \lambda_0)}{z^2} k_0 \exp \left\{ -\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{z} \right)^2 \right\} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2k(\lambda)}{d\lambda^2} &= -\frac{2}{z^2} k_0 \exp \left\{ -\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{z} \right)^2 \right\} \\ &+ \frac{4(\lambda - \lambda_0)^2}{z^4} k_0 \exp \left\{ -\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{z} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

(14)式により， $\frac{dk(\lambda)}{d\lambda}$ の極大値，極小値を与える波長は， $\lambda = \lambda_0 \pm \frac{z}{\sqrt{2}}$ ， $\frac{d^2k(\lambda)}{d\lambda^2}$ では， $\lambda = \lambda_0$ ， $\lambda_0 \pm \frac{3z}{2}$ である。これらの極大値は次の通りである。

$$\left[\frac{dk(\lambda)}{d\lambda} \right]_{\lambda = \lambda_0 - \frac{z}{\sqrt{2}}} = \frac{\sqrt{2} k_0}{z} e^{-\frac{1}{2}} \quad (16)$$

$$\left[\frac{d^2k(\lambda)}{d\lambda^2} \right]_{\lambda = \lambda_0} = -\frac{2k_0}{z^2} \quad (17)$$

(9)式の $\sin \omega t$ ， $\cos 2\omega t$ の振幅を1次，2次微分の信号成分 S_1 ， S_2 として，第2項以下を省略し，(4)，(5)，(16)，(17)式を代入すれば

$$S_1 = a I^{(1)}(\lambda) = -a c l \frac{dk(\lambda)}{d\lambda} I(\lambda) = -a c l I(\lambda) \frac{\sqrt{2} k_0}{z} e^{-\frac{1}{2}}$$

但し， $\lambda = \lambda_0 - \frac{z}{\sqrt{2}}$

$$S_2 = -\frac{a^2}{4} I^{(2)}(\lambda) = -\frac{a^2 c l}{4} \frac{d^2k(\lambda)}{d\lambda^2} I(\lambda) = \frac{a^2 c l k_0}{2z^2} I(\lambda)$$

但し， $\lambda = \lambda_0$ となる。

S_1 ， S_2 は波長変調の振幅 a の関数となっており，同一吸収スペクトルを測定しても， a の値により信号成分は異なる。 a の値が大きくなれば信号成分は大きくなるが，スペクトルバンド幅以上の値にしても大きくならず，

かえって微分信号成分の歪みが大きくなり、スペクトル間の分離が悪くなる。 α の値は、目的により選定される。

測定系の $S-N$ 比は、上記信号レベルと光電子増倍管のショットノイズと、電気系の時定数により決まるが、本法による検出下限は、NO の吸収スペクトル（測定波長、226nm）では、電気系の時定数 15 秒、 $S-N$ 比が 2 で、吸光度にて表示すれば 2×10^{-5} である。

4. 波長変調型導函数機器

波長の変調方法としては、種々の方式が考案されている。モノクロメーターの入口スリット又は出口スリットを振動させる方式、モノクロメーターの光路中のミラーを振動又は回転させる方式、及び屈折透過板をモノクロメーター内又は外の光路上におき振動させる方式が知られており、分散素子に対する入射角、又は出射角の変化により、波長が光軸上で変化する効果を用いている。

筆者らによって製作された装置は、主に気体測定を対象とした装置で、波長変調法として振動ミラーを採用し、シングルビーム方式となっている。Fig. 2 に装置の構成を示す。連続光を得る為の光源、白色光をモノクロメーターに投射する為の光学系、モノクロメーター、波長変調器、試料セル、光電子増倍管という配置になっている。波長変調法は、モノクロメーター入口スリットとコリメーターミラーとの間に振動ミラーを配置し、回折格子への入射角を変化させている。信号処理系は、振動ミラー駆動回路、振動ミラー駆動周波数の 2 倍の周波数により位相検波する同期整流回路、同期整流出力と透過光成分出力との比をとる割算回路、および指示部からなっている。

Fig. 2. 構成図.

試料セルは交換使用できるようになっており、測定対象により使い分けられる。燃焼排ガスの様な水分を含んだ高温ガスの測定には、光路長の短い高温型のセルが用いられる。この場合には、サンプリングラインも高温に保ち、セルに導かれる。水分を凝縮除去する必要はないので、水に対する溶解度の高い成分でもサンプリングラインに於ける成分の損失は無視できる。又、低濃度成分の測定にはセル長 1 m のマルチパス型セルが使用される。これはセル長 1 m で光路長が、2 m, 4 m, 8 m, 12 m, ……と可変できるもので、光路長はマイクロメーターの指示値により容易に選択設定できる構造となっている。光路長を長くすれば、信号レベルは大きくなるが、

Fig. 3. a; NO, b; O_3 の原スペクトルと 2 次導函数スペクトル, 及び c; Hg の 2 次導函数スペクトル, 波長変調幅: 1.5 nm.

光の強度が低下し、ノイズレベルも増大する。通常は12m程度までの長さで使用される。

5. ガス測定装置としての性能

ガス状分子の吸収スペクトルは紫外の波長域に多く集中している。もちろん可視又は赤外域にも存在するが、紫外波長の吸収スペクトルは、その遷移エネルギーが大きく、吸収係数も大きい。ガス分析計としての導函数法は、比較的バンド幅の狭い(数nm程度)スペクトルを持つガス成分の分析に最適であり、2次導函数スペクトルを用いて、バンド幅の狭いスペクトル成分をより増幅し、幅の広いスペクトル成分をより減衰させる。実用上では、①バンド幅の広いスペクトル成分の干渉、②水蒸気、ダスト、ミスト等による散乱光の影響、③セルのよごれ、光源の劣下、また光量変動の影響、等に対して補償する効果が得られる。又、近接スペクトル間の干渉を低くおさえる事ができる。

Fig. 3に、測定に利用する各種ガスの原スペクトルと2次導函数スペクトルを示す。原スペクトルは、シングルビーム法で測定されているので、照射光強度が波長により変化しているが、2次導函数スペクトルは、それらを完全に補償し、フラットなベースラインのスペクトルとなっている。

Fig. 4は、散乱光の影響を調べるために、スリガラス

Fig. 4. NO 100ppm, 測定波長 215nm の微分出力に、連続スペクトルを重ねた場合(左, 9% T, 2% T, 1% T) の微分出力の変化の割合。

状に加工した石英板(透過率10.3%, 2.2%, 1.1%)をセルの光の入口の前方に設置して光を散乱し、この散乱による連続スペクトルが、2次導函数法ではどの程度補償されるかを示したものである。100ppmのNOガスをセルに導入し、波長をNOの吸収スペクトルピークの波長(215nm)に設定し、スリガラス状石英板を挿入する場合と、しない場合との2次微分値の変化を、縦軸

Fig. 5. NO 226nm での原スペクトルと2次導函数スペクトル, 波長変調幅: 0.5nm.

Fig. 6. NO 85ppm, NH₃ 31ppm, SO₂ 48ppm の混合ガスの2次導函数スペクトル, 波長変調幅: 0.5nm.

Table I

成分	波長 (nm)	検出下限 (ppb)
NO	226	3
NO ₂	242	20
SO ₂	211	1
NH ₃	201	5
O ₃	259	25
HCHO	294	200
(CH ₃) ₂ S	228	10
C ₈ H ₈	288	30
C ₆ H ₆	253	10
Hg	254	0.1

を透過率及び2次微分値として記録した。この結果より、透過率が9%に変化しても2次微分値は変動せず、散乱の影響は補償されているが、透過率が1%になると誤差

が約2%生じる事がわかる。

又、バンド幅の狭いスペクトルが重なる場合があるが、2次導函数法を用いれば、スペクトル間の分離が向上する。Fig. 5 に、例として NO の原スペクトルと2次導函数スペクトルとの比較を示している。Fig. 6 に、NO、SO₂、NH₃ の混合ガスの各スペクトル成分の分離の状態を示す。又、Table I に各種ガス成分の検出下限を示す。

燃焼排ガス中の NO、NO₂、SO₂、NH₃ を測定対象とした場合、排ガス中に多量に含まれている CO、CO₂ は干渉せず、水蒸気のバックグラウンドが無視できるので、凝縮除去する事なく、水に対する溶解度の大きいガス—NO₂、SO₂、NH₃—を高温のまま測定できるという利点がある。但し、SO₂ が、NO、NH₃ に干渉を示すので、SO₂ が多量に含まれるサンプルで、その濃度比が大きい場合には、補正が必要である。

検量線の直線性は、NH₃ (測定波長: 201nm)、SO₂ (測定波長: 300nm) の場合、各々 2×10^3 、 1×10^3 の濃度範囲で良好である。NO はこれらに比較して直線性の良好な濃度範囲が狭い。この原因については NO の物理化学的な性質が関与している事が推察される。

6. お わ り に

波長変調法による2次導函数法は、近接したスペクトル、広い波長範囲にまたがるバックグラウンド、又ダスト、ミスト等による多重反射の問題を解決するのに有効な手

段であり、参照試料を前提とせず、試料のみによる濃度に対応する信号が得られる。本法による検出下限は、吸光度で表示すると、 2×10^{-5} 程度である。

ここでは、主にガス分析装置に応用した波長変調法による導函数法の基本的な特性について述べたが、本法はダブルビーム型の分光光度計、原子吸光光度計等にも応用できる。

文 献

- 1) T. Giese and C. S. French: Appl. Spectros. **9**, 78 (1955).
- 2) G. Collier and F. Singleton: J. Appl. Chem. **6**, 495 (1956).
- 3) I. G. McWilliam: Anal. Chem. **41**, 675 (1969).
- 4) F. R. Stauffer and H. Sakai: Appl. Opt. **7**, 61 (1968).
- 5) F. Grum, D. Paine, and L. Zoeller: Appl. Opt. **11**, 93 (1972).
- 6) R. N. Hager, Jr.: Anal. Chem. **45**, 1131A (1973).
- 7) R. C. Elser and J. D. Winefordner: Anal. Chem. **44**, 698 (1972).
- 8) B. L. Evans and K. T. Thompson: J. Sci. Inst. **2**, 327 (1969).
- 9) T. C. O. Haver and G. L. Green: Anal. Chem. **48**, 312 (1976).
- 10) R. N. Hagar, Jr. and R. C. Anderson: J. Opt. Soc. Amer. **60**, 1444 (1970).