新しい紫外・可視連続スペクトル光源の応用[†]

大道寺英弘*・石田 昇**・鈴木俊彦**・本間 厚**

* 東大物性研究所，東京都港区6本木7丁目22-1

** 浜松テレビ株式会社，浜松市市野町1126-1

(1978年7月17日受理)

Application of New Continuous Light Source in Ultraviolet and Visible Wavelength Region

Hidehiro DAIDOJI*, Noboru ISHIDA**, Toshihiko SUZUKI** and Atsushi HONMA**

* The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku,
Tokyo; ** Hamamatsu TV Co., Ichino-cho, Hamamatsu

(Received July 17, 1978)

A new type of continuous light source provides adequate spectral radiation intensity from 1900 to 9000 Å. This is a lamp combined with both halogen (tungsten) and deuterium lamps, and was operated at 300 mA for deuterium discharge and at 10 V for halogen lamp. The light beam diameter from new lamp was about 5 mm in focus of optical lens. The lamp shows the same spectral intensity in the wavelength region of 2500-7500 Å by use of photomultipliers with wide spectral range response, and has many advantages as a light source. We tried to use as the light source in the ultraviolet and visible spectrophotometer and for background correction in atomic absorption spectrometry.

1. は じ め に

従来 紫外可視領域の連続スペクトル光源として重水素（水素）放電管，タングステンランプ（ハロゲンを入れたものも含む），キセノンランプが使われている。キセノンランプは，2000～7000 Å で輝度の強いスペクトルが得られるが，不安定でノイズが大きいため吸光測定用の光源として使いにくい。一般に分光光源として2000～3500 Å に重水素ランプ，3500 Å 以上の可視領域にタングステンランプを使用している。そのためミラー

を使って波長領域により，きり変えて使用するが両者の吸光度や透過率の測定値に差が生じる。又原子吸光のバックグラウンド補正用光源に十分な発光強度がないと真の吸収値が得られにくいため 1900～9000 Å の波長範囲で輝度の強いランプが必要とされている。キセノン-水銀アークランプ (Xe-Hg Arc lamp) も報告されているが¹⁾ 使いにくくキセノンランプとあまり変わらない。今回これらの問題を解決するために1本の光源で1900～9000 Å の連続スペクトルが得られるランプを試作し分光光度計，原子吸光光度計の光源に使用した。

[†] 第12回応用スペクトロメトリー東京討論会講演，於東京（1976年10月28日）
第28回 Pittsburgh Conference 講演，Cleveland（1977年2月28日）

Fig. 1. Schematic diagram of the new continuous light source.

1. quartz window
2. cathode: filament
3. aperture
4. anode
5. tungsten lamp (50 W)
- a. filament: 10 V   b. 300 mA
- c. 10 V

Fig. 2. Schematic diagram of spectrophotometer.
a. with new lamp. b. with typical lamps.

2. 光源と装置

試作した光源を Fig. 1 に示した。外径は、従来の重水素ランプと同じ寸法にし、そのバルブ中に重水素放電のための熱陰極 (2)、リング状アノード (4)、反射鏡をかねたアパーチャー (3)、リング状アノードのあとにタングステンランプ (5) を固定し重水素ガスと共に封じた。放電開始時は、フィラメント (a) に10ボルトの電圧 (0.8 A の電流) をかけ (b) に 350 ボルトの電圧を加え 300 mA の電流で作動させた。タングステンランプ (ハ

ロゲンも一緒に封じてある) (5) は、50 W のフィラメントを使用し 10 V で作動させた。この光源を原子吸光法で使用する時は、従来の重水素ランプにおきかえて使用した。紫外可視分光光度計では、装置を簡素化することができ、光源によって生じた問題を処理できる。Fig. 2-(b) は、従来使用している紫外可視分光光度計で重水素ランプ、タングステンランプを使用し、その中間に置いた鏡を 3500 Å 付近で切り変えて吸収スペクトルを測定していた。このような装置で生じやすい問題がいくつかある。(1) タングステンランプと重水素ランプから得られる光束のひろがり (大きさ) が全々異なるため吸収セルに入射する光の断面積が異なる。(2) 両者のランプより得られた発光スペクトルの強度が波長によって大きく異なる。(3) 装置を使用している間に光軸のずれが生じやすい。

これらが原因となって光源をきり変えた時に両者の光源で吸光度のずれが生じたり、ノイズが大きくなったりすることがある。試作の光源を使用した装置を Fig. 2-(a) に示した。光源は、分光器のスリット、セルなどの直線上に固定した。このランプから得られる光束の広がり、光学系の焦点で約 5 mm (直径) である。

3. スペクトルプロファイル

日本ジャレルアッシュ (Jarrel-Ash) AA1E 原子吸光度計を使用してスペクトルプロファイルを測定した。回折格子は 1200 本/mm、ブレース波長 3000 Å を使用し光電子増倍管は R106 (浜松テレビ) を使用した。Fig. 3-a は、重水素ランプのみによるスペクトル、b はタングステンランプのみによるスペクトルプロファイルである。普通、重水素ランプは 1800~3500 Å で使用し 3500 Å 以上でタングステンランプに変えている。試作ランプによるスペクトルプロファイルを Fig. 4 に示した。このスペクトルは、Fig. 3 の a と b の光を加算した強度のプロファイルで表わされる。Fig. 5 のスペクトルは、日本電子製 J.E.O.L 7000 原子吸光度計 (グレーティング: 1200 本/mm、ブレース波長 3500 Å、光電子増倍管: R955, R106, R456) を使用して測定した。相対強度で 100~1000 の発光強度をしめす波長範囲は 2100~8400 Å (R955) と広い範囲にわたり、ほぼ同じ発光強度が得られ装置設計のうえでも測定する際も非常に楽になる。Table I は、この光源の重水素放電のみによる発光強度、タングステンランプのみによる発光強度、同時に両者を点灯させた時の発光強度を 2200~5400 Å の波長範囲であらわした。

この光源のノイズは、0.03~0.1% 程度であった。又、

Fig. 3. Continuous spectra from deuterium (a) and tungsten (b) lamps. grating: 1200 l/mm. blaze wavelength: 3000 Å, photomultiplier: H. T. V. R-106, Jarrel-Ash AA 1-E.

Fig. 4. Continuous spectrum from the new lamp.

Fig. 5. Continuous spectra for the new lamp using R106, R456 and R955 photomultipliers by J. E. O. L. 7000 atomic absorption spectrophotometer. R106(a), R456(b), R955(c).

Table I. Intensity* of the new lamp.

Wavelength (Å)	lamp D ₂	tungsten lamp	this lamp
2200	35	—	35
2500	63	—	63
3600	56	26	81
4000	40	42	81
4400	17	56	74
5000	5	65	69
5400	3	74	77

* Relative Intensity.

発光強度の1時間あたりの変動値(ドリフト: %/hr)は、1.2~2%/hrであった。

この光源は、幅の広い連続光源であるため使いやすいためであるが迷光の問題がある。4000Å以上の可視領域では紫外領域のスペクトルによる二次光が検出された。この迷光をふせぐため数枚のフィルターを併用している分光光度計(Coleman 575 分光光度計)にとりつけ使用したが問題ない。フィルターを使用しない場合、4000Å以上の波長領域で分光器の入り口付近にガラス板(硬質ガラス)をとりつけ紫外領域のスペクトルを透過させないようにしたところ二次光をふせぐことが可能であった。又、4000Å以上の波長領域で重水素ランプのみを消して使用してみたところ4000~4500Åで輝度が低下し使いにくくなるが二次光の問題はなくなる。

4. 光源の応用

4.1 原子吸光におけるバックグラウンド補正

原子吸光測定では、バックグラウンド吸収も測定し原子吸光測定で得た値を補正する必要がある²³⁾。

このバックグラウンド吸収の測定によく重水素ランプなどの連続光源を使用するが光源の輝度が弱い場合に真の吸収値が得られないこともある。炎を使った原子吸光で3700~4000ÅのMgOHの吸収や5550Å付近のCaOHの吸収などもその例である。カーボンチュウブアトマイザーを使用した測定でも問題となる。特に重水素ランプで強い輝度を得られない3500Åより長波長領域のクロム(3579Å)、カルシウム(4227Å)などが補正しにくい。Fig. 6に塩化ナトリウム(2.5 mg/ml)中に含まれたカルシウム(50 ng/ml)の測定チャートを示した。乾燥: 220°C、灰化: 1050°C、原子化: 2570°Cで測定した。a, bは中空陰極ランプを使用した。aはカルシウムに塩化ナトリウムが共存し、bはカルシウムのみ、cは試作

Fig. 6. Recorder tracings of absorption with three continuous lamps for background correction to the analysis of calcium in atomic absorption with carbon tube atomizer. at 4227 Å.

- (a) Ca 1 ng and NaCl 50 ng as Na: calcium hollow cathode lamp.
  - (b) Ca 1 ng: calcium hollow cathode lamp.
  - (c) Ca 1 ng and 50 ng NaCl as Na: new lamp.
  - (d) Ca 1 ng and 50 ng NaCl as Na: typical D_2 lamp.
  - (e) Ca 1 ng and 50 ng NaCl as Na: D_2 lamp: hollow cathode type.
- dry: 20 A, ash: 70 A- 30 sec, atomize: 230 A (2570°C)-20 sec.

Fig. 7. Recorder tracings of absorption with two continuous lamps for background correction to the analysis of chromium at 3579 Å.

- (a) Cr 0.86 ng: chromium hollow cathode lamp.
  - (b) Cr 0.86 ng and Na_2SO_4 24 ng as Na: chromium hollow cathode lamp.
  - (c) Cr 0.86 ng: new lamp.
  - (d) Cr 0.86 ng and Na_2SO_4 24 ng as Na: new lamp.
  - (e) Cr 0.86 ng: D_2 lamp- hollow cathode type.
  - (f) Cr 0.86 ng and Na_2SO_4 . D_2 lamp- hollow cathode type.
- dry: 20 A, ash: 70 A, atomize: 240 A-2640°C. argon: 21/min.

ランプ (New lamp), d は市販の重水素ランプ, e はホロカソード型重水素ランプ (冷陰極タイプ) によるバックグラウンド吸収 ($NaCl$ 分子吸収による) が得られた. c の吸収は, a のはじめの吸収ピークと一致するが, d

は発光スペクトルが影響してわずかに弱くなり, e は光源強度が弱く, ほとんど吸収信号として得られない.

同様に硫酸ナトリウムが共存するクロムの吸収を Fig. 7 に示した. 硫酸ナトリウム 1.2 mg Na/ml 中に 43 ng Cr/ml を含む試料溶液 20 μ l をカーボンチュウブ中に注入し乾燥: 220°C, 灰化: 1050°C, 原子化: 2640°C (240 A), アルゴン流量: 21/min で測定した. a, b は中空陰極ランプ, c, d は試作ランプ, e, f はホロカソード型重水素ランプを最適条件で使用した結果である. a, c, e は, クロム (0.86 ng) のみ, b, d, f はクロムに硫酸ナトリウム (24 ng Na) が共存した時の吸収信号である.

a の吸収はクロムのみによるもの, b は硫酸ナトリウムとクロムによる2つの吸収ピークが得られ, c, e は, クロムの原子吸収が得られないためベースラインのみの信号, d, f は硫酸ナトリウムのみの分子吸収 (バックグラウンド吸収) が得られた. c は, ほぼ一定な値を示し, d は, b のバックグラウンド吸収に相当する吸収値を得ているが, e は, カーボン発光による発光スペクトルのためベースが変動し, f は e と同じ理由で信号が変動するため吸収値が小さくなり真のバックグラウンド吸収を示さない. このように原子吸収測定のパックグラウンド吸収を得るために輝度の強い光源が必要である. この光源を使用して同様に炎中やカーボンチュウブ中の分子吸収スペクトルを測定した²⁾⁻⁴⁾.

4.2 紫外・可視分光光度計の光源

先に記したように, この光源を分光光度計の光源として使用した時, 大きな長所がある. 従来, 水素放電管と

Fig. 8. Absorption spectra of $K_2Cr_2O_7$ solution with spectrophotometer.

- (a) D_2 lamp and the new lamp.
- (b) tungsten lamp A. (c) tungsten lamp B.

Fig. 9. Absorption spectrum of KMnO_4
30 μg Mn/ml.

タングステンランプとでは、得られた吸光度が一致しないことがしばしばあった。

重クロム酸カリウム溶液 (22 μg Cr^{6+}/ml) を使って吸収スペクトルを求めた。a は試作ランプと重水素ランプによる吸収スペクトル、b, c は二種類のタングステンランプによる吸収スペクトルである。重水素ランプとタングステンランプを 3500 Å 付近で切りかえて吸収スペクトルを求めた時、a と b, a と c のように異なった吸光度を得ることになる (Fig. 8)。

Fig. 9 に試作ランプを使用した過マンガン酸カリウム

の吸収スペクトルを示した。3500 Å 付近に吸光度の差は認められない。クロム酸カリウムや過酸化チタンなどの吸収スペクトルも測定したが 3500 Å 付近に吸光度の差は認められなかった。

5. 結 言

1900~9000 Å の波長範囲で充分な発光強度を持った連続スペクトル光源を試作し分光光度計の光源として使用したが十分に満足できる結果を得られた。又、原子吸光のバックグラウンド補正用の光源としても使用したが、特に 3500~4500 Å の範囲で有効であった。この光源は、紫外可視領域における他の装置の光源としても利用できるものと思われる。終わりに本実験に多大の援助をいただいた東大物性研究所化学分析室長、田村正平講師に感謝します。

文 献

- 1) M. H. Epstein and T. C. Rain: Anal. Chem. 48, 528 (1976).
- 2) 大道寺英弘: 分光研究 27, 360 (1978).
- 3) 大道寺英弘: 分光研究 27, 368 (1978).
- 4) 大道寺英弘: 分析化学 投稿中.