

報告番号

※  
乙 第2844号

# 主論文の要旨

題名

気体分光分析における定量性  
および感度向上に関する研究

氏名 内田 悦行

# 主論文の要旨

報告番号	※甲第 乙	号	氏名	内田悦行
<p>1960年代から1980年代への20年間、分光学は電子工学の手法を取り入れ飛躍的に発展を遂げてきている。その中には、手法に対する改革や精度を良くするための信号処理技術などが含まれている。とくに、分光学的に化学分析をおこなう分光化学分析あるいは機器分析といわれる応用分光学の分野への適用はめざましい。本論文は、応用分光学の分野に含まれる気体分光分析において、その定量性および感度の向上を目的として、吸収分光分析法ならびに散乱分光分析法に対する電子工学的手法に関する研究である。</p> <p>本論文は、8章から成り、気体分光分析法に関する三つの研究すなわち、第3章と第4章とで取り扱うゼーマン効果を用いたゼーマン変調原子吸光分光分析法に関する研究、第5章で取り扱うファラデー効果ならびにフォークト効果を用いた原子前方共鳴散乱分光分析法に関する研究と、第6章と第7章とで取り扱うレーザラマン散乱分光分析法に関する研究、ならびに電子工学的手法のもととなった水銀共鳴線のファラデー効果を用いた第2章で取り扱う光学計測法に関する研究に、第1章の序論と第8章の総括を加えて構成されている。</p> <p>以下に、各章ごとの要約を述べる。</p> <p>第1章では、まず原子スペクトルと分子スペクトルの発光・吸光・散乱過程を利用した定性・定量分光分析法に対する現在までの研究開発状況を概観し、気体分光分析において電子工学的手法の重要性を示し、さらに分光分析において絶対測定に対する定量的評価の必要性を示した上で、本論文の目的と構成を述べている。</p> <p>第2章では、水銀共鳴線の水銀蒸気による大きな共鳴ファラデー効果を調べ、これを計測へ応用した結果について述べている。</p> <p>まず、放電管と共鳴容器とを一体構造とした新しい形の水銀共鳴線ランプを試作した。これは、253.7nmの波長純度が97%と高く、輝度が60μW・</p>				

# 主 論 文 の 要 旨

報告番号	※ 第 号	氏 名	内 田 悦 行
<p><math>\text{cm}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}</math>と高く、光強度の安定度が<math>5 \times 10^{-2}</math>という有用な分光分析用単色光源である。輝度の絶対測定には、標準光源と比較する方法を用いた。</p> <p>つぎに、この光源を用いて、水銀蒸気による大きな共鳴ファラデー効果を調べた。水銀蒸気圧<math>1.2 \times 10^{-3} \text{ torr}</math>において、大きなベルデ定数<math>-0.1 \text{ deg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{gauss}^{-1}</math>が得られた。このベルデ定数の値が、水銀蒸気圧の値だけでなく、光源の水銀共鳴線のスペクトルプロファイルのちがいによっても変わることを実験で確認し、これに定性的解析を加えた。</p> <p>計測への応用として、まず水銀蒸気圧の測定法を新しく提案した。この測定法には、ファラデー磁界強度を変調し、同期検波する手法が用いられている。水銀蒸気圧の検出限界として<math>1 \times 10^{-6} \text{ torr}</math>が実験的に得られた。</p> <p>つぎに、共鳴ファラデー効果を利用した水銀共鳴線<math>253.7 \text{ nm}</math>の光量安定化の方法を新しく提案し、実験した。偏光子と検光子の方位角度を<math>45</math>度として、検光子を通過する光を一部検出し、その変動分をファラデー磁界電流に増幅・帰還する方式で出力光を制御・安定化した。制御しない場合に比べて、水銀共鳴線の光強度の安定度を<math>5 \times 10^{-5}</math>まで高めた。</p> <p>第3章では、ゼーマン効果を原子吸光分光分析に利用した新しいゼーマン変調原子吸光分光分析法を提案し、実験装置を試作し、この方法の有効性を実証した結果について述べている。</p> <p>原子吸光分光分析法は、共鳴線波長における原子の吸光特性を測定する高感度の定量分析法である。しかしながら、分子吸収あるいは光散乱などにより引き起こされる見掛け上のいわゆるバックグラウンド吸収の補正が必要である。従来この補正は、装置工学的には精度に限界のある二光源・複光束を用いた方法でなされてきた。本章で提案したゼーマン変調法は、原子吸光部に交番磁界を印加し、吸収線の波長をゼーマン効果により変調するという時分割的な変調法である。し</p>			

# 主 論 文 の 要 旨

報告番号	※甲第 乙	号	氏名	内田悦行
------	----------	---	----	------

たがってこの方法は、単一光源・単一光束を用いているにもかかわらず、原理的にバックグラウンド吸収の補正ができるという点と、さらに光量の変動補償系を併用することにより、精度ならびに感度の向上が期待できるという点とに特徴をもつ。

逆ゼーマン縦効果を利用した吸収線磁界強度変調法を用いてゼーマン変調原子吸光分光分析装置を試作し、得られた変調信号が濃度に比例し、定量分析に利用できること、バックグラウンド吸収の補正ができること、ならびに精度の向上が見込めることを、カドミウム試料に対して実験で証明した。さらに、変調効果の検討を、実験結果と数値計算結果を対比させるという絶対測定の手法を用いておこない、最適装置設計条件に対する指針を導いた。

第4章では、ゼーマン効果を原子吸光分光分析法に利用する有効な方法を系統的に検討し、これらの各方式に検量線として適用できる統一的な表示法を提案し、この表示法を用いて代表的な原子スペクトルに対して数値計算をおこない、ゼーマン変調の各方式間の定量的評価を可能にした結果について述べている。

原子吸光分光分析にゼーマン変調法として、磁界強度を変調して発光線あるいは吸収線を波長シフトさせる第3章で提案した磁界強度変調法と、横方向磁界を印加して光と原子蒸気が相互作用する偏光方位角を変調する偏光分離変調法とが、それぞれ発光線と吸収線に対して適用できた。そして統一的な表示法による感度の数値計算結果から、分析条件に適した装置設計の指針を導いた。

第5章では、ファラデー効果ならびにフォークト効果を用いた新しい原子前方共鳴散乱分光分析法を提案し、その検量線の諸特性を、特徴的なゼーマン特性を示すスペクトルに対して数値計算し、この方法の定量分析法としての有効性を定量的に評価した結果について述べている。

試料原子蒸気に磁界を印加し、コヒーレントな前方共鳴散乱光を、透過光から

# 主論文の要旨

報告番号	※扉第 乙	号	氏名	内田悦行
------	----------	---	----	------

偏光を利用して分離する手法を用いることによって、出力信号が濃度に対して2乗特性を示すという高感度の定量分光分析法を実現した。

第6章では、高感度の気体試料用レーザーラマン散乱分光分析装置を試作した結果について述べている。

試作装置では、波長特性の有利なヘリウム・カドミウム441.6nmレーザーを新しく励起用光源として用い、感度の向上をはかるために試料容器をレーザー共振器内に挿入し、さらに集光能率を高めるためにラマン散乱光の集光光学系に反射鏡を用いた。酸素分子のラマンスペクトルの測定結果を示し、得られた分解能 $0.40\text{ cm}^{-1}$ と感度に検討を加え、装置としての有用性を示した。

第7章では、ラマン散乱断面積の絶対測定の方法と窒素Qブランチに対する全微分ラマン散乱断面積の測定結果について述べている。

気体試料に対する全微分ラマン散乱断面積を絶対測定する方法として、ラマン散乱光の強度と、レーザー光の強度をそれぞれ独立に絶対測定する方法を用いた。まずラマン散乱光と標準光の光路を等価な配置として、標準光源でラマン散乱光測定系を絶対分光放射感度について校正する。そしてラマン散乱光の強度を絶対測定する。つぎに絶対感度が校正された検出器でレーザー光の強度を絶対測定する。窒素分子の振動ラマンQブランチ $2331\text{ cm}^{-1}$ に対して得られた全微分ラマン散乱断面積の値 $8.8(\pm 1.3)\times 10^{-31}\text{ cm}^2\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ に検討を加え、これが内部標準として有用であることを示した。

第8章では、気体分光分析の新しい方法を電子工学的手法を用いて提案し、開発した結果を要約し、今後の問題点と展望について述べている。