

報告番号 乙第 2454 号

主論文の要旨

題名 STUDIES ON ATOMIC SPECTROSCOPY FOR
TRACE ANALYSIS

(極微量分析のための原子分光法に関する研究)

氏名 北川邦行

主論文の要旨

報告番号	巻号	号	氏名	北川邦行
緒言（本論文の主題の背景）				
<p>物質中の極微量元素を分析することは、色々な分野において重要な事の一つである。工業においては、使用する原料や生産物中の不純物を分析することが製品管理の上で不可欠である（例えば、原油中の重金属や半導体製品中のドーパ元素など）。また、工業発展の一方では重金属を含む工場排水、排ガス、農薬などにより環境汚染が深刻となった。それを防止するためには河川水、大気、土壌などの環境物質中の汚染元素の分析が重要となった。生医学の分野では、生体中に存在する極微量の元素が代謝、酵素、ホルモン作用などにおいて重要な役割を果たしていることに注目が集まりつつある。また、それに関連して、臨床医学の分野では体液中の元素の分析は診断の上で重要なものの一つである（例えば、臓器疾患の検診のために尿中のNa, Kは日常的に分析されている）。</p>				
<p>原子分光法は他の方法（電気化学分析、放射化学分析、蛍光X線分光法など）と並んで元素の極微量分析法の代表的なものであり上記の分野で広く用いられている。大別すると原子発光分光法、原子吸光分光法、原子蛍光分光法があり、前の二つが実用的に使われている。これらの方法は、いずれも、原子における鋭い共鳴条件（原子スペクトル）を利用しているために本質的に選択性が高という特長を持っている。また、分析対象物を自由原子という一つの定った状態にして（原子化）測定するので、種々の形態の試料に対応できるという特長もある。それでも、実際には試料マトリックスを除くために化学的な前処理を行うのが通常である。しかし、前処理過程には多くの時間を要するし、分析対象元素の損失、汚染などが原因となって分析結果に誤差を与える場合が少なくない。試料量が少なくなればなる程、また、濃度が低くなればなる程、損失、汚染の問題は深刻となる。これらを防ぐためには必然的に試料を直接分析する必要が生ずる。</p>				
<p>しかし、原子分光法による試料の直接分析においては、試料マトリックスが原因となる二つの大きな問題が生ずる。一つは、試料を原子化または励起する際に、含まれている有機マトリックスや難解離性無機マトリックスから煙や分子が生じ、それらが原子スペクトルの光信号に対し正の「バックグラウンド信号」を与えることである。もう一つは、やはり共存する試料マトリックスが試料の原子化や励起の過程の中で複雑に作用し光信号の大きさを変化させてしまうということ（「干渉」と呼ぶことにする）である。これら、二つの現象は、い</p>				

主論文の要旨

報告番号	※甲第 乙	号	氏名	北川邦行
<p>ずれも分析値に大きな誤差をもたらしたり、その変動により精度を低下させたりする。</p> <p>本研究は上記二つの問題を解決するための二つの新しい原子分光法の開発に関するものである。第一章には、バックグラウンド信号を除去できる方法として、フェラデー効果を原子分光法に応用した「原子磁気旋光分光法」が、第二章には複数のスペクトル線強度から干渉の機構解明および補正を行う方法である「多線法」が書いてある。それぞれ、原理、理論、装置化、応用などに分けて記述してある。</p> <p>第一章 「原子磁気旋光分光法」</p> <p>1-1節 歴史と原理：1898年にマカルソらは、Na蒸気に磁場を光軸に沿って印加し太陽光を光源として実験を行ったところ、二つの直交したニコルプリズムを通過してNaのD線が観測できたことを報告した。これが、原子蒸気に関するフェラデー効果、即ち、磁気存在下での偏光面の回転（磁気旋光）についての最初の報告である。つい最近になってコーニーらは、磁場を光軸に対し、横方向から印加したとき生ずるフォークト効果（磁気平面偏光複屈折）をも含めて、磁気旋光現象の詳しい理論を展開した。二つの現象を総称して前方散乱と呼んだ。その後、チャーチらはこれが水銀の微量検出に応用できることを示した。1977年、著者らと、伊藤らはそれぞれフェラデー効果と、フォークト効果を利用したCdの極微量分析について報告した。</p> <p>1-2節 基礎理論と予想される特徴：コーニーらの理論から分析化学的な特徴を予測したところ、原子磁気旋光分光法は原子蛍光分光法に似た特徴を有し、かつ、この方法で問題となるバックグラウンド散乱光が除去できる能力を持っていることが分った。</p> <p>1-3節 初期の実験：上記の分析化学的特徴を調べるために磁気旋光計を作り、ゼーマン分裂パターンが簡単で原子化し易いCdについて実験を行った。内径5mmの黒鉛管を電磁石の磁極間に取り付け、それに電気を通じ約1800℃に加熱し原子化を行った。228.8nmのスペクトル線について基礎検討を行った結果、4～6kGの磁場強度で極大感度が得られた。また理論で予想された通り、旋光強度は原子の数の二乗に比例し、光源光強度にはほぼ比例した。しかし、光源光の線幅が広いほど感度が上がることも分った。また、タバコの煙を光路に入れても散乱光は検出されない、即ち除去できることも分った。</p>				

主論文の要旨

報告番号	※ 乙 第 号	氏名	北 川 邦 行
<p>1-4節 拡張した理論と種々の元素に関する分光学的特徴：本法がCd以外の元素にも適用できるかどうかを調べるため、いくつかの代表的な元素を選び分光学的な基礎特性を調べた。特に、旋光強度の磁場強度への依存性は本法において極大感度条件を決める上で最も重要な因子である。この因子はゼーマン分裂と直接的な関係があるので、超微細構造（例：CuやBiなどの分析線）から生ずる複雑なゼーマン分裂をも取り扱うことができる計算式を誘導し、コンピュータで計算を行った。種々の元素について、計算結果と実験結果を照合した結果、良い一致をみた。それによると、多くの元素について2~6kGの比較的低い磁場で極大感度が得られることが分った。Cu, Bi, Au, Csの分析線では今まで観測されていなかったゼーマン分裂線間の交叉現象を観測した。</p>			
<p>検出関係をいくつかの元素について調べた結果、Cdの場合と同様に二乗特性を持つことが分った。また、そのダイナミックレンジ（平方根が直線の範囲）は2~2.5桁であり原子吸光分光法と同程度であった。11元素について検出下限（S/N=2）を調べた結果、サブpg~サブμgであり、他の原子分光法と同程度に高感度であった。</p>			
<p>1-5節 パルス駆動中空陰極ランプによる感度の増加：前記のように本法においては、光源光強度を増加させることにより感度が比例的に増加するので、中空陰極ランプに瞬間だけパルスの大電流を流し、光源光の輝度を上げることを試みた。パルス駆動回路とそれに同期して光を検出する信号処理回路を作りSb, Bi, Ag, Cuについて検討した。その結果、いずれの元素についても、1桁検出下限を下げる事ができた。</p>			
<p>1-6節 直接原子化と実際分析への応用：本法のバックグラウンド信号が生じないという特長は、試料の直接原子化による迅速分析に最適である。しかし、バックグラウンド散乱による旋光の減衰が生じ負の分光学的干渉が避けられない。そこで、吸光モードに対応する光束を同時に取り出し、それで除算することにより、減衰を補正する方法を考案した。数種の光学系を比較し最適なものを作成した後、有機マトリックスを含む合成試料で性能をチェックした。その結果、90%以上の減衰も補正が可能であった。</p>			
<p>この装置を用いて、典型的なマトリックスを含むいくつかの実際試料（NBS標準試料、人血、火山灰）中のPb, Mn, Crの定量を行い、保証値との、または研究室間とのクロスチェックを行った。その結果、再現性や残渣の問題が若干あるにしても、数分で行える迅速分</p>			

主論文の要旨

報告番号

第 2 号

号

氏名

北

川

邦

行

析にしては、最大総対誤差が20%と、満足できる結果が得られた。

第二章 「多線法」

2-1節 原理および基礎理論：干渉は種々の原因が複雑に作用して起るものと思われるが、本研究では、原子化器や励起源中で導入された試料がどうなるかについての単純なモデルを考え、次のような因子を干渉にとって支配的な因子として取り扱った。(1)導入された試料が原子になる割合(原子化率)、(2)原子が励起される割合(原子の励起温度)、(3)イオン化率、(4)イオンが励起される割合(イオンの励起温度)、(5)分子、原子、イオンの相対数、(6)それらの総和。これらの因子を、観測した複数の分子、原子、イオンスペクトル線強度から求める式を誘導した。まず、エネルギーの異なる二本の原子線強度を比較してボルツマン分布に基き(2)を求め、同様にして二本のイオン線から(4)を求める。次に原子線とイオン線を比較して(3)を求める。そうすると原子、イオンの相対数が算出できる。分子-原子の系についても、分子線と原子線を観測すれば同様にして対応する因子が求まる。

2-2節 容量結合マイクロウェーブプラズマ励起源への適用：原子発光分光分析用の励起源の一つである容量結合マイクロウェーブプラズマにおいて、顕著な共存元素間効果がみられたので、干渉を受ける元素としてMnを与える元素としてアルカリ、アルカリ土類金属をモデルとして選び、多線法を適用した。その結果、(3)の下落が(2)の下落の効果を上まわる結果、Mnの原子発光線は強められる、即ち正の干渉を受けることが分った。一方(4)の上昇が(3)の下落の効果を上まわるためイオン発光線も正の干渉を受けることが分った。また、これらの効果は、干渉を受ける元素と与える元素の励起エネルギーとイオン化率の違いで微妙に変化することも判明した。さらに、本法を干渉の補正に適用した。プラズマ中では原子とイオンの数が分子の数より支配的に多いと考え、原子とイオンの総和を取ると注目している元素については干渉に関係なく一定である。前記のMnについて検討した結果、対称性の良いプラズマでは、3倍近い増感効果がうまく補正された。

2-3節 化学炎への適用：原子吸光分光分析用化学炎原子化器中の原子化挙動と化学干渉に適用した。空気-水素炎中の $\text{CuCl} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}$ という反応における原子化率を分子発光、原子発光線から観測した。その結果、炎の温度より還元雰囲気が高い原子化率を与える支配

主論文の要旨

報告番号	※ 乙 第	号	氏名	北川邦行
<p>的な因子であることが分った。次に、最も日常的に用いられる空気-アセチレン炎中で見られるFeとCrの複雑な化学干渉に適用した。Fe, FeO, Cr, CrOの発光線からそれぞれの原子化率を追跡したところ、酸素原子交換、相互触媒作用などが、炎の還元雰囲気、Crの原子価の違いにより複雑に変化することが分った。</p>				
<p>2-4節 電気加熱原子化器への適用：原子吸光分光分析用原子化器のもう一つの代表的なものである電気加熱原子化器中の原子化挙動へ適用した。原子吸光による多線法を考案しPbについて基礎検討を行った。さらに、Cu, Cr, Niの原子化挙動に適用した結果、雰囲気ガスや原子化器の材料の還元性が原子化率を増加させることが判明した。</p>				
<p>総括</p>				
<p>「原子磁気旋光分光法」についての分析化学的基礎特性が明確になり、また直接分析の基礎が確立できた。「多線法」による干渉の機構解明と補正の基礎も確立できた。</p>				
<p>以上</p>				