

(1974).

☆

Determination of trace mercury in metallic selenium by flameless atomic absorption spectroscopy. Kamihiko ITSUKI, Joji ABUKAWA and Yoshinobu TOFUKU (Faculty of Engineering, Toyo University, Kujirai-nakanodai, Kawagoe-shi, Saitama)

The method for the determination of trace mercury in selenium by means of heating followed by collecting in a gold trap was investigated. To avoid vaporization of selenium, which causes error due to adsorption of generated mercury vapor in deposited selenium or selenium oxide, sample was covered with tin powder and was made to alloy in the heating process at 400°C under argon atmosphere. Outline of the analytical method is as follows. Sample of 0.1 g selenium is taken in a portion of a quartz glass boat and is covered with 2.5 g of tin powder. The boat is put into a quartz glass tube in which air has been replaced with argon gas. Sample is heated at 400°C in argon atmosphere. Generated mercury vapor is led to a gold trap and collected. Amalgamated mercury is then released by heating at 700°C and absorbancy at the wavelength of 253.7 nm is measured. Depending upon the mercury

content, *i.e.*, 3 ppm and 11 ppm Hg in selenium, 0.1 g and 0.03 g of samples were used respectively in this method. The results were in good agreement with those obtained by the atomic absorption method preceded by dithizone extraction-stannous chloride reduction process using sample of 0.4 g or 0.1 g. The method of dithizone extraction was also improved in this experiment with following conditions: use of ammonium nitrate as salting-out reagent, double dithizone extractions followed by back extraction with hydrochloric acid and repeating the whole extraction procedure again, and addition of buffer solution of pH 5.3 for the purpose of saving time of pH adjustment to avoid loss of mercury.

(Received Apr. 30, 1975)

Keywords

Flameless atomic absorption spectroscopy
Gold trap
High-purity selenium
Mercury determination
Tin powder

ベースラインシフト自動抑制型マージナル NQR 分光計

塚田 勉*, 檜山行雄, 渡辺訓行, 仁木栄次**

(1975年6月11日受理)

周波数変調によるマージナル発振検出法には、発振器の周波数特性に基因する、望ましくない変調出力成分(オフセット出力)が伴う。小さな NQR 信号を検出するときには、このオフセット出力がしばしば妨害となり、増幅器の増幅度を上げることができないことと、周波数掃引につれてベースラインがシフトすることの二つの困難を引き起こす。これらの難点を除くために、周波数変調用の双方向く形波の片側の振幅を固定し、他方の振幅を、オフセット出力信号により自動制御する NQR スペクトロメーターを試作した。このスペクトロメーターは大きな変調レベルでも安定に動作し、通常のマージナル発振検出器では検出の困難な、線幅の広い NQR を示す、1 価の銅化合物に対しても、良好な S/N のシグナルを与える、高感度なものであることが分かった。

1 緒 言

NQR (純核四極子共鳴) は固体内の結合、構造などに関する情報を与え、局所的な状態分析手段として、主としてハロゲン原子や窒素原子を含む化合物を中心に利

用されている¹⁾。最近では、興味ある構造をもつ、1 価の銅錯体に関する報告もみられるようになり²⁾⁻⁵⁾、著者らの研究室でも、発表⁶⁾、未発表のデータを含む、いくつかの 1 価の銅錯体に関する新しい結果を得ている。

NQR の測定は、高周波発振器のタンク回路を構成するコイルに試料を入れ、共鳴により引き起こされる、タンク回路の Q の微小な減少 ($|\delta Q|/Q \leq 10^{-4}$) による、

* 日電パリアン株式会社: 東京都府中市四谷 5-8-1

** 東京大学工学部: 東京都文京区本郷 7-3-1

発振レベルの変化を検出することにより行われる。大別して再生式発振法と超再生式発振法があり、後者では感度は極めて高いが、間けつ発振のため、ラジオ周波数の直接測定が困難であるとともに、サイドバンドが多数現れ、正確な中心周波数を定めることを困難にする。これに対し前者は、後者に比して感度は低いが周波数の正確な決定が直接的で容易であるのが大きな利点である。

再生式検出法には、Pound と Knight によるマージナル発振型⁷⁾⁸⁾ と Robinson による限界発振型とがあり⁹⁾¹⁰⁾、これらについては、検出器の S/N の理論的計算^{11)~15)} や実測例^{16)~18)} が多数あるが、これを用いる素子(真空管又は FET) の特性と結びつけた、理論的解析なり、設計規準は今のところ不十分である。これらについては、今後検討しなければならない課題と考えられる。

ここでは、マージナル発振検出法における大きな欠点である、ベースラインのシフトを、低周波変調用双方向く形波の振幅を自動的に調整することにより除き、大きな変調を必要とするような広い線幅を示す、1 価の銅化合物に対しても感度よく測定しうるスペクトロメーターを試作したので報告する。

2 NQR スペクトロメーター

2.1 概要

Fig. 1 にスペクトロメーターのブロック図を示す。各部の詳細は次節以下に述べる。

NQR の信号は極めて微小なため、発振検出器の高周波を低周波で周波数変調し、ロックイン検出により、S/N を高める。マージナル発振検出器の欠点の一つは、検出器自体が周波数特性を持つため、周波数変調法では核共鳴がなくとも非常に大きな出力を与えること、及び周波数によって、その大きさが顕著に変わることである。従って、発振検出後の増幅を大きくとれず、周波数掃引とともにベースラインが大きくシフトする。このため、周波数領域によっては、測定が非常に困難になる場合もある。又、1 価の銅化合物のように、一般にスペクトルの線幅の広い場合には、大きな変調を必要とすることになり、測定が非常に困難となる。磁場変調法によるなら、このような難点はある程度は避けられるが、全くオフセットを零にすることはできないし、必要な磁場を作るためには、相当大がかりなヘルムホルツコイルを必要とし、周波数変調法の容易さに比べ、一長一短がある。このことは特に、ゼーマン効果の実験を行うときには、試料ヘッド部をできるだけ小さくしたいので厳しい制約となる。周波数変調法における上述の難点を避ける

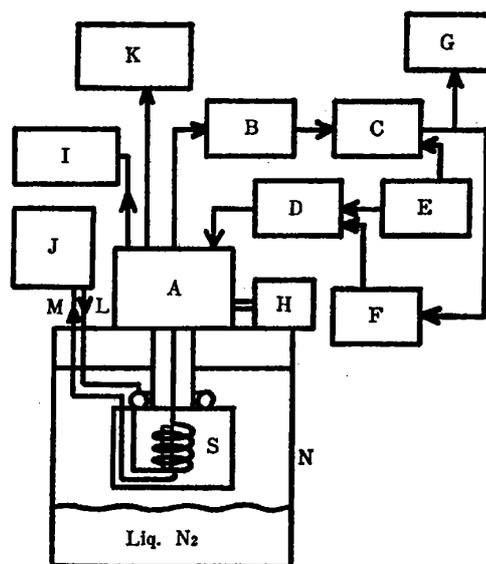


Fig. 1 Block diagram of NQR spectrometer with automatic baseline shift suppression

A: FET marginal oscillator-detector; B: Narrow band amplifier (twin-T of 228 Hz); C: Lock-in amplifier; D: Bi-directional square wave generator; E: 228 Hz sinusoidal oscillator; F: ABSS (automatic baseline shift suppression); G: Recoder; H: Motor; I: Frequency counter; J: PI controller; K: Synchroscope; L: Heater; M: Thermocouple; N: Dewar vessel; S: Sample coil & sample

方法として、変調波形を通常の正弦波ではなく、双方向く形波 {Fig. 3 (c) の P の波形} にし、く形波振幅を調節して望ましくない信号を除去する考えは既にあるが¹⁹⁾ 時々調節することなく広範囲の周波数掃引可能な自動調節機構を組み込んだものは、報告されていない。Fig. 1 はこれを実現するための自動ベースラインシフト抑制機構 (automatic baseline shift suppression; ABSS) を含んだものである。発振検出器出力のうち、変調周波数成分のみを取り出すために、228 Hz の Twin-T を通してロックイン・アンプ入力とする。このようにして得たロックイン・アンプ出力を長い時定数で積分し、ベースライン・シフトの積算信号を双方向く形波発生器に、ネガティブ・フィードバックする。このフィードバック信号により、双方向のうちの片側の振幅を調節し、ロックイン・アンプの長時間にわたる出力が零となるようにする。

変調レベルは、他方のく形波の振幅により決められる。

フィードバックの時定数は NQR 信号による影響をできるだけ小さくするために、NQR によるピークが現れている時間より、長く選ばなければならない。これは、周波数掃引速度に依存するが、ここでは 10 分程度に選んだ。

発振器は 10 l のデュワーびんの上にある厚さ 40 mm

を任意に決定する。Z側のダイオードのカソード電圧は任意に設定し、双方向く形波の片側の電圧を一定にする。これにより変調レベルが設定される。Y側のダイオードのアノードにABSSの信号がフィードバックされ、周波数掃引とともに双方向く形波の他方の振幅が、ベースラインを常に一定にするように変えられる。

2.4 自動ベースライン・シフト抑制機構 (ABSS)

Fig. 4 に ABSS の主要な回路を示す。ロックイン・アンプの出力信号を、大きな時定数で積分し、双方向く形波発生部のリミッターのY側ダイオードのアノードに {Fig. 3 (b) の E 点} ネガティブ・フィードバックする。実際には、適当なバイアスを与えておくために、積分の後で適当な電圧が重ね合わされる。フィードバックの方向の切り替えができるように、スイッチを付加したのはロックインアンプの位相合わせの便宜のためである。以上の方法でロックイン・アンプの長時間にわたる出力が零となるように、双方向く形波の片側の振幅が変化し、周波数掃引に伴う、発振検出器の周波数特性による変動を補償する。この機構は同時に、大きな変調レベルの設定をも可能にする長所を有する。なお、スイッチCをオンにすると積分器のゲインは零になり、バイアス信号のみで形波の振幅が決められる (手動操作)。

3 実験、結果及び考察

Fig. 5 に ABSS の効果を示す。(a) は ABSS をかけずに手動操作により変調振幅を設定した場合、(b) は ABSS をかけたときのスペクトルである。試料は塩化第

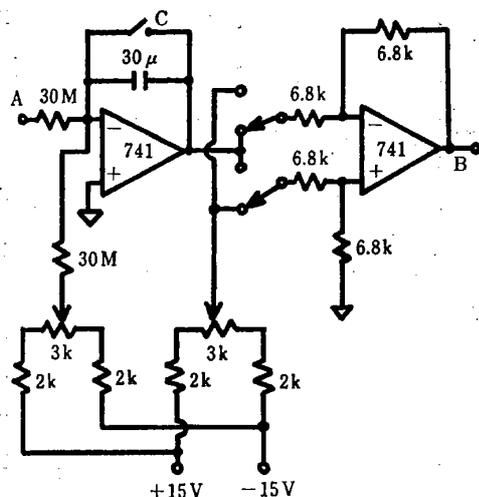


Fig. 4 A main part of ABSS

A: From lock-in amplifier output; B: To bi-directional square wave generator (to E-point of Fig. 3 (b)); C: ABSS-manual selection (ABSS operation at switch off)

二水銀の単結晶である。化学的に不等価な2個の ^{35}Cl による、2本の吸収がみられる。Fig. 5で右端の指示はロックインアンプ出力の零点を示す。同じ発振検出器を正弦波変調法で使用した場合、ロックインアンプをFig. 5と同一の感度 (Brookdeal Lock-in Amp. Type 401A, 感度 1mV レンジ) で使用するためには、ロックインアンプの限界に近いオフセットをかける必要があった。従って、それ以上の感度で測定することはできない。しかし、Fig. 5 では変調信号である双方向く形波の片側の振幅を調整してロックインアンプ出力を零にしており、ロックインアンプの感度を上げることが可能である。

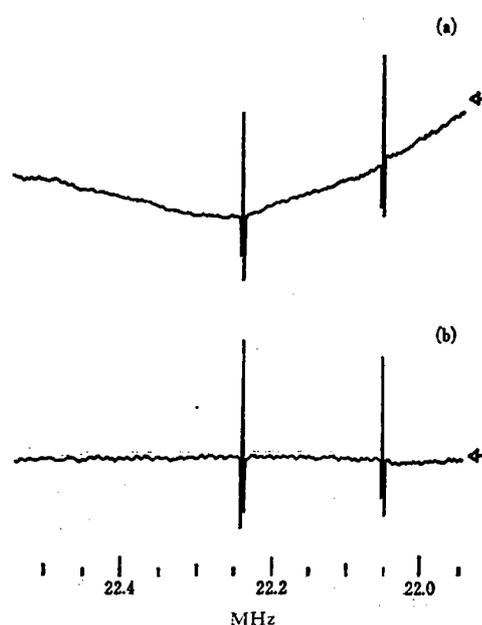
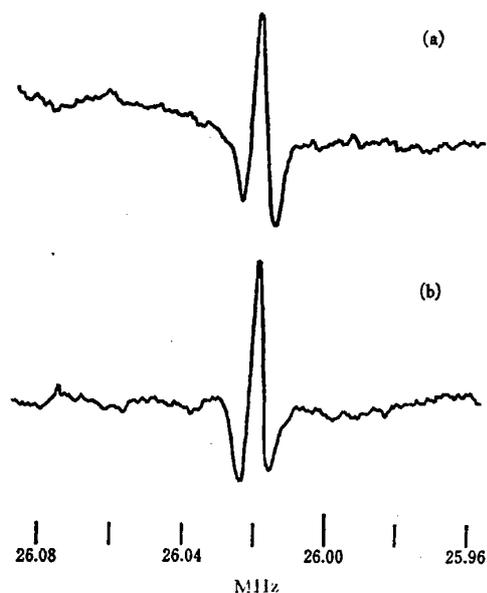


Fig. 5 NQR spectra of $\text{Hg}^{35}\text{Cl}_2$

(a) Without ABSS; (b) With ABSS; Scan speed: 6kHz/min, at 30°C

銅は1価の状態ではNQRを示す化合物が約20種、知られているが (対象核種、 ^{63}Cu , ^{65}Cu)、一般にその線幅は広く {(20~40) kHz}, ^{35}Cl や ^{14}N に比べ、(5~10) 倍大きな周波数変調を必要とする。そのため、正弦波変調型のマージナル発振検出器では、オフセット出力が大きすぎて、NQRの検出は困難である。塩素酸カリウム (^{35}Cl ; 28.110 MHz, 20°C), 塩化第二水銀 (^{35}Cl ; 22.070 と 22.260 MHz, 20°C) に対しては、それぞれ180及び80のS/Nを示す、FETマージナル発振検出器 (230 Hzの正弦波変調、本報告の発振検出器とほぼ同じ構成であるが、使用したFETは2本とも東芝2SK19Yであることと、シグナルを1段目のFETのドレインから取り出している点が異なる) を用いて、これらの中間に共鳴周波数を持つ、酸化第一銅 (^{63}Cu ; 26.02

Fig. 6 NQR spectra of $^{63}\text{Cu}_2\text{O}$

(a) Without ABSS; (B) With ABSS; Scan speed: 20 kHz/8 min

MHz, 20°C) を, 可能な最大の変調レベルを含め, 種類の条件下で測定したが, 良好なスペクトルは得られなかった. これに対し, ここで報告したスペクトロメーターでは, 塩素化合物や窒素化合物はもちろん, 銅化合物についても Fig. 6 に示すように, 十分良好な S/N スペクトルを与えることが分かった.

銅の周囲が平面 3 配位の興味ある構造をもつ, $\text{Cu}(\text{tmtu})_3\text{BF}_4$ (tmtu; テトラメチルチオ尿素) 中の ^{63}Cu の NQR 温度依存性の測定に, このスペクトロメーターを用いて, 良好な結果が得られている⁶⁾.

4 結 言

周波数変調を用いたマージナル発振検出法に付随する望ましくない変調出力成分(オフセット出力)を, 自動的に抑制する NQR スペクトロメーターを試作した. これにより, 平坦なベースラインのスペクトルが得られるとともに, 通常のマージナル発振検出法では不可能な大きな変調を加えることも可能となり, 線幅の広い NQR を示す, 1 個の銅化合物に対しても, 良好な S/N のスペクトルを与える高感度なものであることが分かった.

(1974 年 4 月 4 日, 日本化学会第 30 春季年会において一部発表)

文 献

- 1) E. A. Lucken: "Nuclear Quadrupole Coupling Constants", (1969), (Academic Press, New York).
- 2) J. D. Graybeal, S. D. Ing: *Inorg. Chem.*, **11**, 3104 (1972).
- 3) G. A. Bowmaker, et al.: *Aust. J. Chem.*, **26**, 29

- (1973).
- 4) G. A. Bowmaker, et al.: *ibid.*, **26**, 2593 (1973).
- 5) T. J. Bastow, H. J. Whitfield: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 97 (1974).
- 6) 檜山行雄, 渡辺訓行, 仁木栄次: 日本化学会第 31 秋季年会講演予稿集, p. 8 (1974).
- 7) P. Pound, W. D. Knight: *Rev. Sci. Instr.*, **21**, 219 (1950).
- 8) W. D. Knight: *ibid.*, **32**, 95 (1961).
- 9) F. N. H. Robinson: *J. Sci. Instr.*, **36**, 481 (1959).
- 10) F. N. H. Robinson: *Rev. Sci. Instr.*, **34**, 1260 (1963).
- 11) D. G. Hughes, M. R. Smith: *J. Sci. Instr.*, **4**, 13 (1971).
- 12) M. R. Smith, D. G. Hughes: *ibid.*, **4**, 725 (1971).
- 13) M. S. Adler, et al.: *Rev. Sci. Instr.*, **42**, 704 (1971).
- 14) R. T. McIver: *ibid.*, **44**, 1071 (1973).
- 15) A. Warnick, et al.: *ibid.*, **45**, 929 (1974).
- 16) D. H. Howling: *ibid.*, **36**, 660 (1965).
- 17) M. S. Adler, S. D. Senturia: *ibid.*, **40**, 1481 (1969).
- 18) R. A. Brooks: *ibid.*, **43**, 807 (1972).
- 19) J. F. Verdick, C. D. Cornwell: *ibid.*, **32**, 1383 (1961).

☆

Marginal oscillator type NQR spectrometer with automatic baseline shift suppression.

Tsutomu TSUKADA*, Yukio HIYAMA, Noriyuki WATANABE and Eiji NIKI** (*Nichden Varian Co., Ltd., 5-8-1, Yotsuya, Fuchushi, Tokyo; **Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

The marginal oscillator-detector by means of the frequency modulation for nuclear quadrupole resonance spectrometer causes an incidental output (offset) due to its frequency characteristics. There are two disadvantages resulting from this offset. One is the limitation in performing the high gain amplification of the detected signal, and the other is the shift in the baseline. In order to overcome these difficulties, we constructed the NQR spectrometer with an automatic amplitude control on one side of the excursion of the bi-directional square wave for frequency modulation. This automatic control system enables the high gain amplification and accomplishes the flat baseline over a wide frequency range. Moreover, it is proved that the spectrometer is highly sensitive not only to chlorine and nitrogen compounds (^{35}Cl , ^{37}Cl and ^{14}N) but also to copper(I) compounds (^{63}Cu and ^{65}Cu) which show a wide line-width requiring a large modulation amplitude.

(Received June 11, 1975)

Keywords

Automatic baseline shift suppression
Copper(I) compounds
Marginal oscillator
NQR spectrometer
Wide line width