

# 原子吸光分光 分析装置

後藤 隼次

## 1 ま え が き

最近の産業界は 機器を使用する面が著しく多く 機器は近代産業の代名詞といつてよいほど その利用度が高くなっています。 その一部門である 機器分析分野も時代と共に めざましい進歩を遂げ その利用方面は拡大される一方で その優秀さは高く評価されています。 生産工場での生産部門 実験部門 研究部門などで行なわれている分析関係の仕事に今や 機器は欠かすことのできない重要なものとなっています。 すなわち 機器を使用することによって 分析の能率を著しく上げることができるばかりでなく 結果の解析が迅速に行なわれ品質管理の面などではその能力を十分に発揮することができるからです。 元素の分析測定機器には種々の方式のものがありますが ここでのべる原子吸光分光光度計 (Atomic absorption spectro photometer) は 光分析装置に属するもので 新しい分析機器といえます。

## 2 原子吸光分光分析の原理

原子吸光分光分析装置の原理は H. mollaonが太陽スペクトル線の研究中に 特定の原子蒸気が特定の光を吸収する現象を認めたことから はじまっています。 この現象はいわゆるフラウンホーファー線と呼ばれるもので これを いまから12年前1955年にオーストラリアの A. Walsh が金属元素の分析に応用したのです。 この分析を原子吸光分光分析といっております。

原子吸光分光分析を行なうには まず金属の原子蒸気を作らなければなりません。 それには 炎 アーク 高温炉などがあります。 いま原子蒸気中の基底状態 (ground state) の原子に ある特定の波長の光 (中空陰極ランプ) を透過させると 基底状態の原子は その種類によってその特定の波長の光を吸収します。 この光の吸収される程度を測定して 金属元素の定量を行な

第1表 原子吸光分光光度計の代表的種類

専 用 機 器	付属品が取り付けられる機器
日立 207 型	島津 MAF-4
Jarrell-Ash 82-770	日立 139-0420
Perkin-Elmer 303	Beckman DU-2
Techtrom AA-100	Jarrell-Ash AA-1
Unicam SP-90	Southern Analytical A-1749

うのです。

水溶液の試料から原子蒸気を作るには 溶液を噴霧装置によって霧状にし これを炎の中に吹き込むのです。 しかし炎の中における基底状態の原子のでき方は 次のいろいろの条件によって左右されると考えられております。 また金属の種類によっても一定ではありません。

1. 熱エネルギーによる分解
2. 炎による塩類の還元
3. 金属の蒸発
4. 生成した原子の再結合および酸化

## 3 機器および燃料の種類

諸外国では5~7年前から原子吸光専用器が作られ 実験に使われていましたが 日本では6年前から分光光電光度計に付属品として取り付け 原子吸光装置として使用していました。 しかし原子吸光装置の一番重要な原子蒸気を作る所の装置の欠点 中空陰極ランプ (hollow-cathode lamp) などの開発がおくれていたため 研究者にとっては決して満足すべき機器ではありませんでした。

1966年8月国産初めての原子吸光専用器が 日立製作所(株)から 207型日立原子吸光分光光度計として発売されました。 これは原子蒸気を作る装置も改良され 中空陰極ランプもたいそうよくなっております。

一般に出回っている原子吸光分光光度計の代表的な機種を第1表に また燃料の種類を第2表に示します。 また助燃料としては 酸素 空気 亜酸化窒素などが使用されています。

## 4 機器の構造のあらまし

地質調査所で購入した原子吸光分光光度計は 207型日立原子吸光分光光度計で第1図 第2図 第3表に示します。

第2図の光学系配置図にあるとおり ある波長 ( $H_1$   $H_2$   $H_3$ ) の光が原子蒸気中に  $M_1$  から入り  $M_2$  で反射して折返すことによって2回炎の中を通ります。 ここで基底状態の原子に吸収された ある波長の光はスリット  $S_1$  をとおり  $M_3$   $M_4$  で反射され 回折格子 (grating) によってさらに分散され  $M_5$   $M_6$  で反射 スリット  $S_2$  をとおり 光電管に入ります。 この光の強さを電流値とし

第2表 燃料の種類

燃 料	助 燃	温 度 °C
石炭ガス	空 気	約 1840
プロパン	〃	〃 1920
メタン	〃	〃 1990
水素	〃	〃 2110
アセチレン	〃	〃 2150
アセチレン	亜酸化窒素	〃 2950

てメータまたは記録計で記録させて測定します。

特定の波長の光を出す 中空陰極ランプ(第3図)は測定する約30分前に予備点灯して 安定させる必要があります。そのためこの装置は他の元素を引き続き測定することを考えて 3本のランプを予備点灯できるように なっております。 燃焼バーナ部分を第4図に示します。 火口は光路を長く 安定した炎を得るため 長いスリットの火口(長さ100mm, 幅1mm)を持っております。このバーナーは水冷式プレミックス型バーナーといっております。 またバーナーの高さは自由に変えることができ 炎の中を通る光の位置を変えられます。

燃料はアセチレンと空気を使用することになっております。 一般使用量はアセチレン5 kg/cm<sup>2</sup> 3l/min, 空気1.8kg/cm<sup>2</sup> 13l/min です。 アセチレン量の変化の範囲は 2.50l/min~4.25l/min まで変えることができますが 空気量は危険のためあまり変えることができません。 光の吸収量(メータおよび記録計で記録紙に記載した時の値)は 対数換算する必要がなく 吸光度が等間隔として表示されます。

中空陰極ランプは現在のところメーカによって性能や特性もそれぞれちがいます。 すなわち同一元素の中空陰極ランプでも検出限界が必ずしも同じではありませんしまた測定条件によっても かなり変わります。 中空陰極ランプは普通 元素ごとに分かれていて 1つのラン

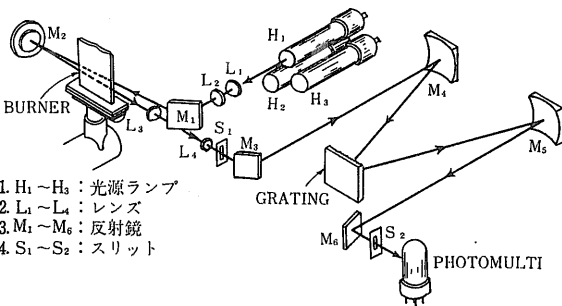
プで1元素の測定にしか使用できませんが 最近では1つのランプで2~3元素を測定できる 複合管が開発されております。 日立製作所(株)の中空陰極ランプは検出限界をppm単位で示しております(第4表参照)

### 5 分析操作上の問題点と注意を要する点など

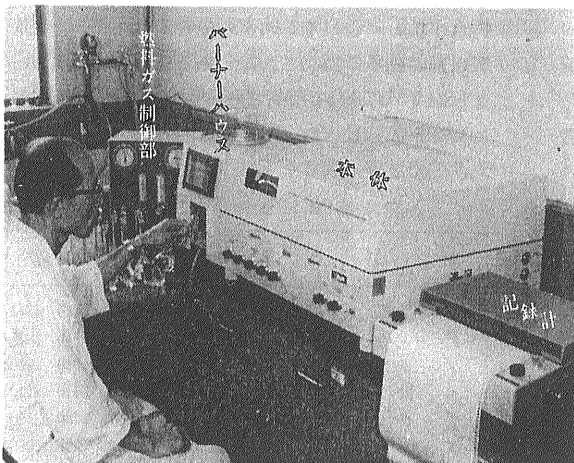
光の吸収量は燃料の種類 燃料量の変化 バーナーの高さ(ある波長の光が炎の中を通る位置)などによってちがってきます。これは基底状態の原子のできている密度が違って来ることに原因するものです 燃料の種類によるちがいは第5図を見ればわかります。 B<sub>1</sub>では高い温度のアセチレン空気よりも 低温の石炭ガス-空気の方が高い吸収値が得られているのに対し Snでは反対に石炭ガス-空気ではきわめて低い吸収値しか得られません。このようにある成分は低温の場合に吸収値が大きく示され またある成分の場合は反対に高温でないと吸収値が大きく示されないと いうことがありますので元素の種類によって燃料の種類を考えなければなりません。 すなわち高温を使用しないと定量できない元素は Al Be Si Ti V W B 希土類など また低温でよい元素は Zn Cd Bi Cu などです。 燃焼ガス量の変化 バーナーの高さでは第6図に示してあるようにガス量が多いほど バーナーは高いほど(炎の下部に光がとおる)吸収値が大きく示されております。 以上のことから各元素ごとに もっともよい測定条件を前もって もとめておき 実際の測定は元素ごとにそれらの条

第3表 仕様

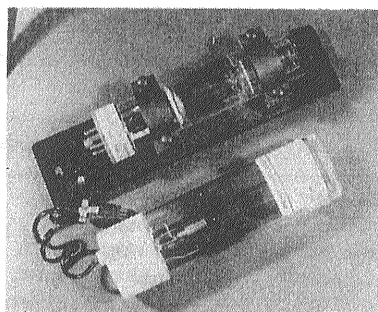
波 長 範 囲	200~800m $\mu$
標 準 パ ー ナ ー	水冷式プレミックス形(折返し 2回)
光 学 系	シングルビーム
回 折 格 子	1440/mm, 56mm $\times$ 56mm
光 路 の 長 さ	100mm $\times$ 2
分 散	18A/mm
明 る さ	F/7.5
ランプ点灯方式	短形波パルス点灯
ランプホルダー	3本ターレット式
ランプ電流	5~15mA
読取方式	メータ直読
スケール拡大	~ $\times$ 10(T%スケールでは $\times$ 2~ $\times$ 20連続)
電 源	100V, 50/60c/s
大 き さ	900(幅) $\times$ 480(奥) $\times$ 270(高)mm
重 量	73kg



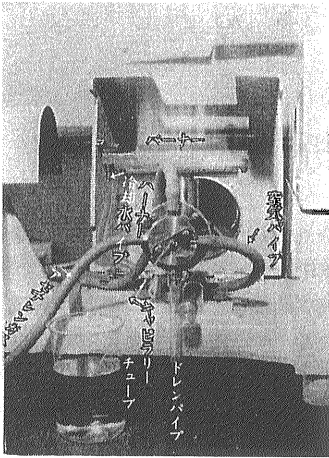
第2図 光学系配置図



第1図 日立207型原子吸光分光光度計



第3図 中空陰極ランプ

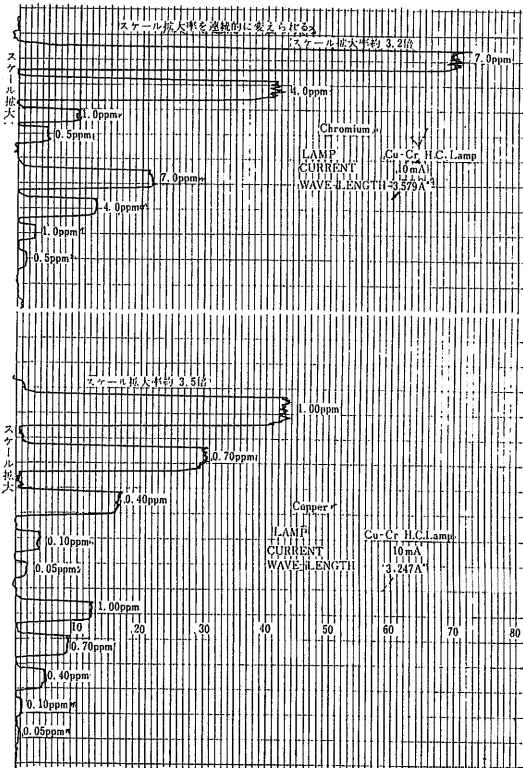


第4図 バーナー部分

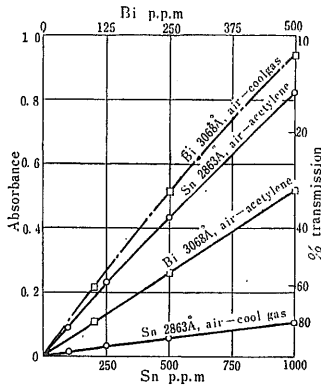
件をきびしく守って これを行なうことが非常に重要なことです。とくに変化の大きい元素は Sn Bi Mo Sr Ca Ba Cr などといわれております。

第7図は2元素 (Cu-Cr) の中空陰極ランプ(複合管)で実験した結果を記録紙に示したものです。この図から Cu Cr の検出限界に差があることがはっきりと認められます。検出限界は肉眼的に 数値として読み取りにくいのを拡大方式を利用することによって明確になり 微量の時など便利です。また記録紙に記録された値から第8図のように検量線を作ります。

この機器は微量のものを測定する場合に非常によく

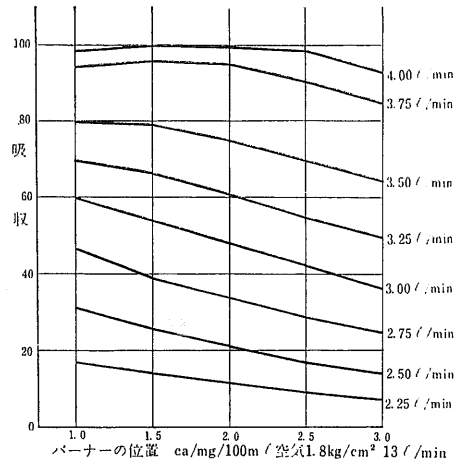


第7図 実験例 (Cr Cu)



第5図 燃料の種類と吸光度

第6図 空気アセチレンの混合割合および炭中をとる光の位置の変化による Caの吸収値



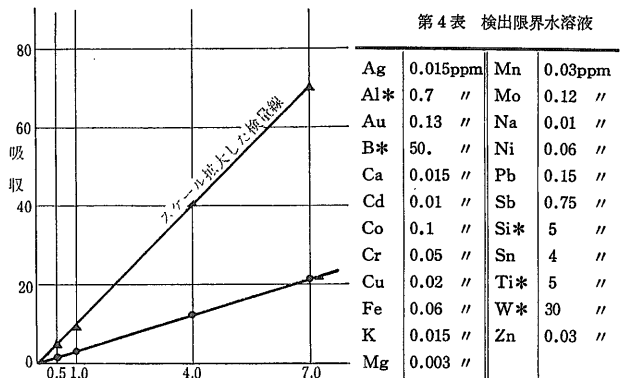
多量の場合は 試料採取量を調節して もっとも精度のよい検出量の範囲にする必要があります。なお共存元素の干渉もありますので 元素によっては 化学的操作によって 妨害を除去しなければならない場合があります。参考までに成分のおおよその定量限界を示しますと Ca 2mg/100ml, Mg 0.05mg/100ml, Cu 0.8mg/100ml, Cr 2.8mg/100ml, Mn 0.6mg/100ml などです。

6 あとがき

以上原子吸光分光光度計のあらましと 筆者が日立207型原子吸光分光光度計を使用して これを実際の利用面への軌道にのせるまでの予備実験的なことを述べましたが もしも近い将来 原子吸光分析を取り入れられるような方面の方々に少しでも参考となれば幸いです。

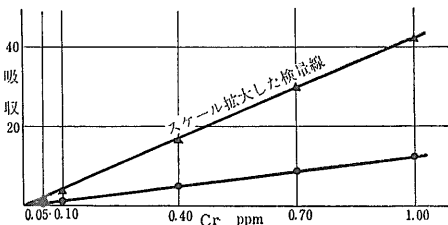
(筆者は技術部化学課)

第4表 検出限界水溶液



注1. \*印は高温バーナー使用

注2. 検出限界は測定条件によってかなり変わります



第8図 検量線