

原子吸光分析の研究

Studies of Atomic Absorption Spectrophotometry

保田和雄* 松平俊次* 佐藤 繁*
 Kazuo Yasuda Shunji Matsudaira Shigeru Satō
 菅原理夫** 竹内久祐***
 Masao Sugawara Hisasuke Takeuchi

内 容 梗 概

1955年 A. Walsh によって、原子の共鳴線の光吸収を利用した金属分析法が提案され、原子吸光分析として発展してきた。原子吸光は基底状態にある原子について測定を行なうために、発光、炎光分析と異なり共存する原子の干渉が少ないこと、原子に特有の共鳴線の吸収であるので他原子による近接した光はまったく関係しないことなどの利点がある。また励起エネルギーに関係しないので Zn, Pt のようなものも分析可能である。

原子吸光分析において感度を定めるものは、光源にあっては線プロファイルおよび近接線の問題であり、炎光部にあってはフレイムの温度および還元性などである。したがって感度の高い測定を行なうためには光源に自己反転のない線を、そしてモノクロメータによって近接線の少ない線を取り出すことが必要である。また金属塩の種類によって分解エネルギーが異なるので分析する金属によって燃料を変えることが望ましい。

Mg, K などについて検量線を作成してみると炎光分析にみられるような自己消光などがないので直線性を示す検量線が得られた。また干渉も少ないことがわかり、特に黄銅中の Zn の定量では Cu の干渉がまったくないことがわかった。

1. 緒 言

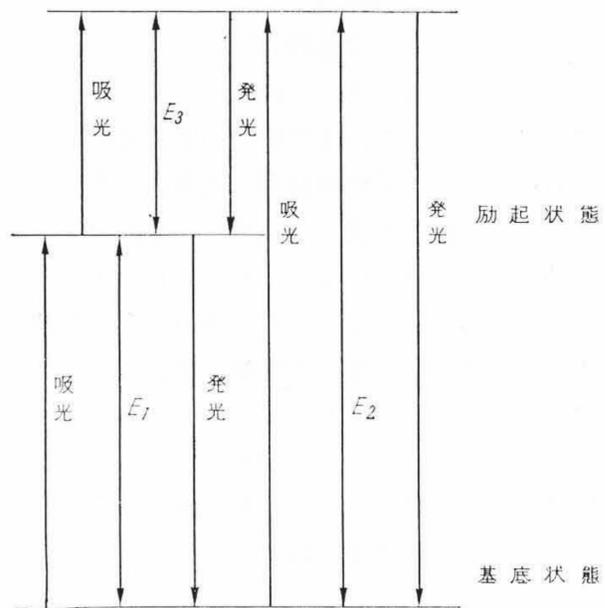
原子蒸気が光を吸収するという現象は 1802 年 W. H. Wollaston 氏⁽¹⁾によって太陽スペクトルの測定の際に認められたもので、いわゆるフランホーフェル線と呼ばれるものである。この現象を金属原子の分析に応用したものが原子吸光分析と呼ばれるもので、1955 年 A. Walsh 氏⁽²⁾によって提案されたものである。

一般に発光分析では励起状態の原子について観測を行なうため、共存する他原子の干渉あるいは自己干渉を受けやすいこと、他の原子の光が分析すべき原子の輝線に近接し見かけ上の強度が変化すること、さらに分析すべき原子の励起エネルギーにも関係するため短波長側に発光線を持つ金属の分析が困難なことなどがある⁽³⁾。特に炎光分析では、主として水溶液の試料を用いるのでフレイムの中で水が分解して OH 基が作られ、これの吸収が 300 mμ より短波長側⁽⁴⁾にあるので、この OH の吸収波長範囲の発光線は検出感度が悪くなるという現象がある。一方原子吸光分析では基底状態にある原子の吸収を測定するので干渉が少ないこと、光源に分析する金属と同じ光を出す放電管(中空陰極放電管)を用いるので他原子の発光による妨害がまったくなく、さらに光吸収の測定であるので、分析感度は励起エネルギーに関係しないので Zn のように励起エネルギーの大きいものでも分析が可能になる。また OH 基の吸収は分析感度にまったく無関係であるなど発光、炎光分析と比較して有利な点が認められる。

2. 原子吸光の原理

2.1 原子蒸気の熱分布について

金属原子の蒸気がある温度で熱平衡を保っている場合には熱エネルギーによって原子の一部が励起状態に、他の大部分が基底状態に存在している。いまこの原子蒸気の外側より連続光を照射して透過してくる光をみると、この原子のエネルギー準位(第1図)に相当する波長の光が基底状態にある原子によって吸収される。



第1図 エネルギー図
 (E₁, E₂, E₃: 励起エネルギー)

原子の蒸気が熱平衡状態にある場合には、励起状態にある原子の密度と基底状態にある原子の密度の比は次のボルツマン分布(1式)によって与えられる。

$$N' = N \frac{m'}{m} e^{-E/kT} \dots\dots\dots (1)$$

- N': 励起状態にある原子数
- N: 基底状態にある原子数
- m': 励起状態の多重度
- m: 基底状態の多重度
- E: 両状態間のエネルギー差
- T: 絶対温度
- k: ボルツマン常数

E の値は一般的にいて基底状態と最下位の励起状態間のエネルギー差とは限らず、原子吸光において光吸収を観測する両状態間のエネルギー差である。Ca を例にとると、Ca の分析では光吸収の最も強い線(4227 Å)を用い、このエネルギーは 2.9 eV で、E はこれに相当するものである。Zn では E は 5.77 eV (2139 Å) に相当する

* 日立製作所那珂工場
 ** 日立製作所中央研究所
 *** 日立製作所日立研究所

第1表 励起状態と基底状態にある原子の分布比

原子	共鳴線 (Å)	遷移	m'/m	N'/N			
				T=2,000°K	T=3,000°K	T=4,000°K	T=5,000°K
Cs	8521	² S _{1/2} - ² P _{3/2}	2	4.44×10 ⁻⁴	7.24×10 ⁻³	2.98×10 ⁻²	6.82×10 ⁻²
Na	5890	² S _{1/2} - ² P _{3/2}	2	9.86×10 ⁻⁶	5.88×10 ⁻⁴	4.44×10 ⁻³	1.51×10 ⁻²
Ca	4227	¹ S ₀ - ¹ P ₁	3	1.21×10 ⁻⁷	3.69×10 ⁻⁵	6.03×10 ⁻⁴	3.33×10 ⁻³
Zn	2139	¹ S ₀ - ¹ P ₁	3	7.29×10 ⁻¹⁵	5.58×10 ⁻¹⁰	1.48×10 ⁻⁷	4.32×10 ⁻⁶

第2表 Cuの各遷移の振動子強度(f)の値

波長 (Å)	遷移	f
3248	¹ S ₀ - ² P ₁	0.62
3274	¹ S ₀ - ² P ₂	0.31
2024	¹ S ₀ - ³ P ₁	0.013

第3表 振動子強度(f)の値

原子	共鳴線 (Å)	f	原子	共鳴線 (Å)	f
Ba	5535	2.10*	Ag	3280	1.3
Ca	4227	2.28*	Au	2428	0.8
Cu	3247	0.62	Fe	3720	0.01
Mg	2852	1.8	Ni	3415	0.04
Na	5890	1.0	Cr	4254	0.01
K	7665	0.5	Li	6708	0.50*
Cd	2288	2.8	Cs	8521	0.66*
Tl	2769	0.15	Be	2349	1.82*
Zn	2138	1.9	Hg	1849	1.19*

* 発光によって求めた値

ものである。

m, m'の値も原子および遷移を行なう二つの準位に関するものである。Znを例にとると原子吸光ではZnの¹S₀→¹P₁の遷移(2139Å)でもって光吸収を測定する。ここで¹S₀はn=1, l=0であり、¹P₁はn=2, l=1であるため、m, m'はそれぞれ1, 3になる。したがって(1)式は次のように表わされる。

$$N'/N = 3e^{-E(5.77\text{eV})/kT}$$

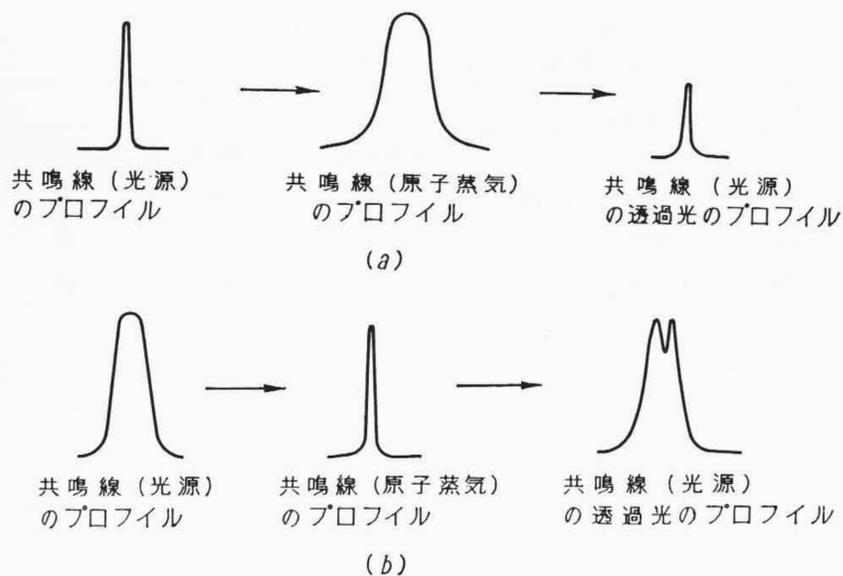
(1)式より代表的な原子について求めたN'/Nの値を第1表⁽²⁾に示す。なおこの表で2000Kは石炭ガス-空気炎の、3000Kは酸水素炎の、4700Kは酸素シアン炎の温度⁽⁵⁾にほぼ等しいものである。

製作した原子吸光分析装置では金属の原子蒸気を作るのにアセチレン-空気炎、プロパン-空気炎を用いている。フレームの中では原子の励起にあずかる自由電子や紫外線が存在⁽³⁾するため、励起状態にある原子の密度は熱平衡状態のみで存在するものより多くなると考えられる。しかしながらこれらのことにより励起状態にある原子の密度が10倍多くなったとしても(炎光による発光度の測定をしたならば10倍の光強度になったとしても)基底状態にある原子数のほうがはるかに多い。Naを例にとると、石炭ガス-空気炎で10倍励起状態の原子密度が高くなったとしても、これと基底状態の原子密度との比は1:9.86×10⁻⁵で光吸収がなくなるような分布は起こらない。したがって熱エネルギーのほか自由電子などによる励起があるとしても吸収強度にはあまり影響がないものと考えられる。

2.2 吸収のプロファイル

金属の原子蒸気に連続光を照射すると原子の各エネルギー準位に相当した波長の光を吸収する。この吸収の強さは各準位間の遷移確率によって異なる。第2表にCuを例にとってJ. E. Allanの測定結果⁽⁶⁾より計算した吸収強度(振動子強度)の値を示す。原子吸光分析ではこの3248Åの光のように吸収強度の大きいものを用いた方が有利であるので、この光(共鳴線)を用いる場合がほとんどである。

光源に連続光を用いて、目的とする波長の光を0.01Åの波長幅で



第2図 原子蒸気的光吸収のプロファイル

取り出して光電管で受光することはほとんど不可能である。したがって光源には分析しようとする原子の共鳴線と同じ光を出す放電管を使用する。そしてこの放電管の共鳴線をモノクロメータで取り出し、原子蒸気に照射して共鳴線の吸収を測定する。

今、振動数ν、強度I_{0ν}の光が原子蒸気(有効の長さlcm、密度N_ν)の中を透過し、この光が吸収されたとすると透過光の強度I_νは(2)式で表わされる。

$$I_{\nu} = I_{0\nu} e^{-K_{\nu}l} \dots\dots\dots (2)$$

K_ν: 振動数ν、密度N_νにおける吸収係数

なおK_νは(3)式でもって表わされる。

$$\int_{\nu} K_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{m c} N_{\nu} f \dots\dots\dots (3)$$

- e: 電荷
- m: 電子の質量
- c: 光速度
- f: 振動子強度

さらに第1表からもわかるように、励起状態にある原子密度は基底状態にあるそれに比べて非常に小さいためによく知られている(4)式に近似される。

$$\int_{\nu} K_{\nu} d\nu = \frac{m'}{8\pi m} N_{\nu} B_{n \rightarrow n'} \nu \dots\dots\dots (4)$$

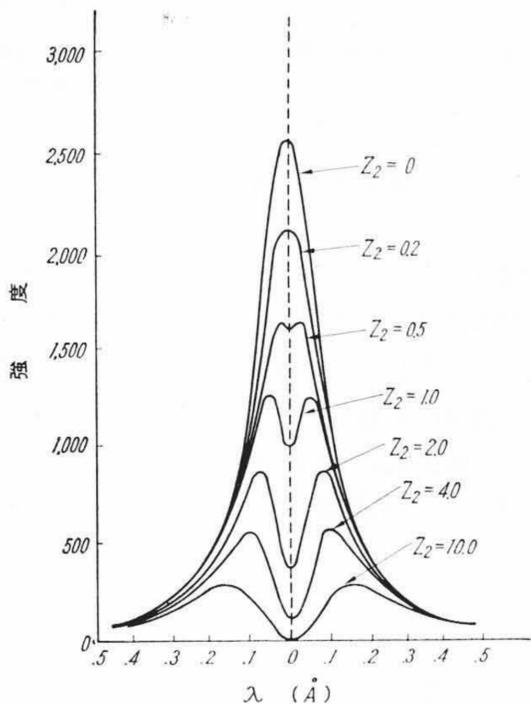
B_{n→n'}: 基底状態nから励起状態n'への誘導遷移確率係数

(3), (4)式からもわかるように吸収強度は基底状態にある原子の数および振動子強度(あるいは誘導遷移確率係数)に比例する。この振動子強度は温度によって異なるが⁽⁷⁾、主として原子吸光によって求めた値を第3表⁽²⁾⁽⁸⁾に示す。

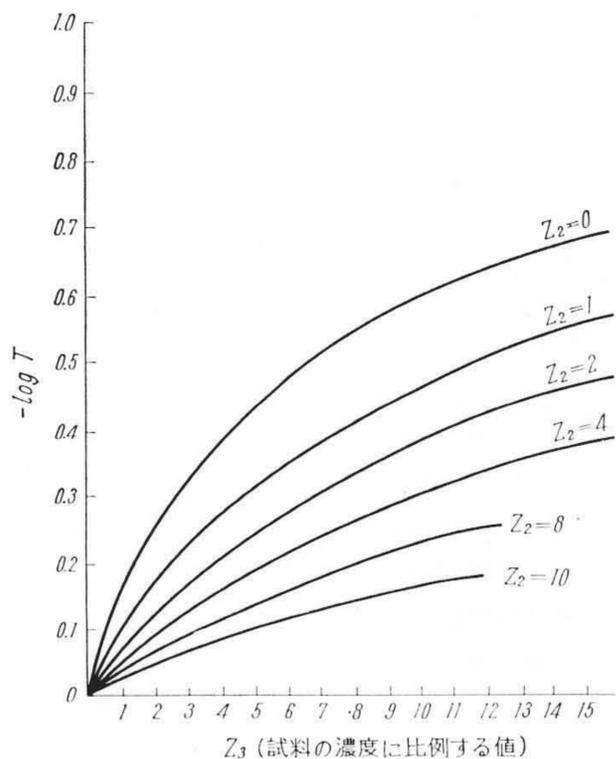
分子の吸収スペクトルのように波長幅の広い吸収帯を、この吸収帯の1/10以下の波長幅の光でもって吸収を測定するのは異なり、原子の共鳴線の吸収では光源の共鳴線の線幅とほぼ同じ線幅の共鳴線による光吸収の測定である。したがって、この場合の吸収強度は光源の線幅と密接な関係がある。すなわち、第2図(a)では光源の線幅が光吸収をされる原子蒸気のそれに比べて狭い場合で、測定される透過光は強度が一様に減少し最後には光強度が零になる。これに対し第2図(b)では光源の線幅が光吸収される共鳴線のそれに比べて広い場合で、測定される透過光は自己反転を起こしたような形になる。そして、原子蒸気による吸収がいくら多くなっても光源の光は零にはならないことがわかる。以上のことのために、原子吸光分析では光源の線幅が狭いことが必要になる。なおこの線幅が狭ければ吸収係数K_νの極大の値のところでの測定ができることになる。

第 4 表 種々な温度におけるドップラ効果による
共鳴線の線幅の広がり

原 子	共 鳴 線 (Å)	原 子 量	D_{λ} (Å)		
			1,000°K	2,000°K	3,000°K
Na	5890	22.3	0.028	0.039	0.048
Cu	3247	63.6	0.0092	0.013	0.016
Zn	2139	65.4	0.0060	0.0085	0.010



第 3 図 光源 (Na-D線) のプロフィール

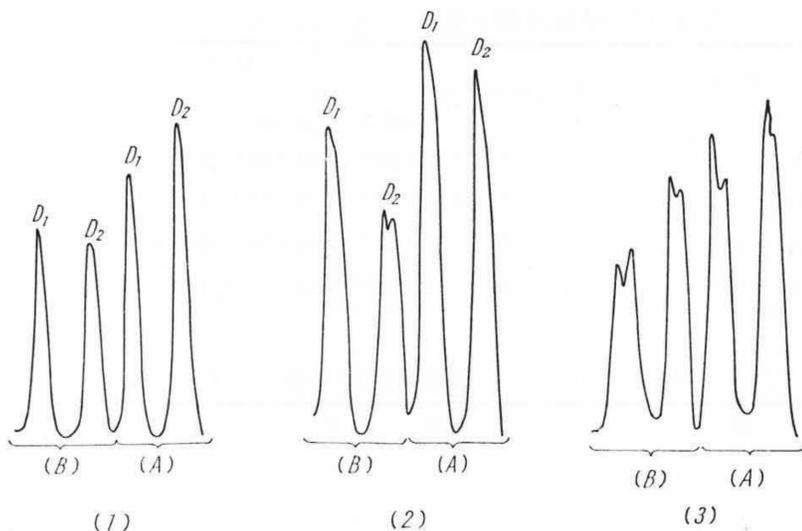


第 4 図 光源の線プロフィールと吸収強度との関係

光線の線プロフィールを定めるものは、自然幅、ドップラ効果による広がり、圧力効果による広がり、シュタルク効果による広がり、アイソトープシフト、そして自己吸収がある。これらのうち広がりを定めるおもなる効果は(5)式で与えられるドップラ効果による広がり (D_{λ}) である。

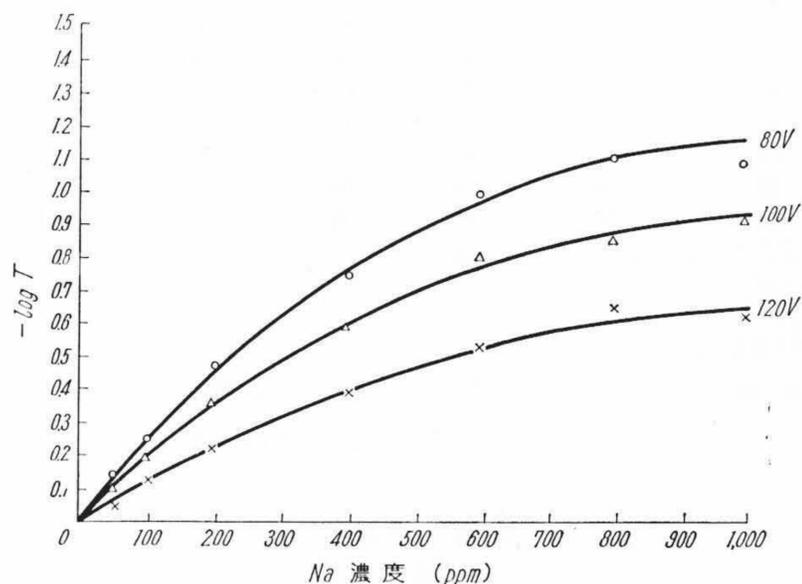
$$D_{\lambda} = 1.67 \frac{\lambda}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M}} \dots\dots\dots (5)$$

- R: ガス常数
- M: 原子量
- λ: 波 長



(A) 光源の線プロフィール
(B) フレーム (Na 60 ppm 噴霧) を透過した光源の線プロフィール
(1) Na ランプを 80 V で点灯 (78.8 W)
(2) Na ランプを 100 V で点灯 (126 W)
(3) Na ランプを 120 V で点灯 (184 W)

第 5 図 Na-D 線のプロフィール (実測)



第 6 図 光源の線プロフィールと吸収強度との関係

代表的な原子によるこの線幅を第 4 表⁽²⁾に示す。

この光でもって吸収を測定したときには吸収係数 K_{max} は(6)式で与えられる。

$$K_{max} = \frac{2\lambda^2}{D_{\lambda}} \sqrt{\frac{l_n 2}{h}} \cdot \frac{\pi e^2}{mc^2} N_{\lambda} \cdot f \dots\dots\dots (6)$$

N_{λ} : 波長 λ の光を吸収する原子数

(6)式から光源の光は線幅が狭いほど吸収強度が大きくなること
がわかる。

光源の共鳴線の自己吸収と原子蒸気の吸収強度との関係は島津氏⁽⁹⁾により次のようになることが示された。

光源の中心の温度を T_1 、光源の外側の温度を T_2 とし、原子蒸気の温度を T_3 として $T_1 > T_2 > T_3$ と仮定する。そして共鳴線の線幅の広がり
はローレンツ効果 (圧力効果) による広がりのみと仮定する。光源の中心より出た共鳴線の光は、外側にある原子によって吸収を起す。このとき吸収の強さは外側にある原子密度および層の厚さに比例する。 Z_2 をこの両者の関数として光源の線プロフィールと Z_2 との関係
を第 3 図に示す。

この光源でもって原子蒸気による光吸収を測定した場合には第 4 図のようになる。この図より光源の共鳴線の自己吸収が強くなるほど試料の吸収強度 (分析感度) が悪くなる
ことがわかる。

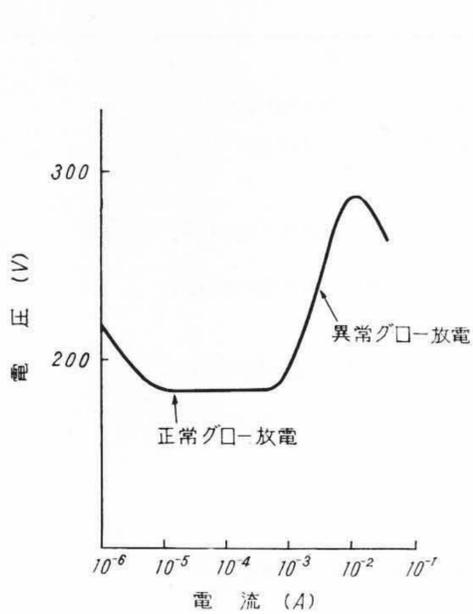
すでにガスを封入したランプについて線プロフィールを定めるものは放電電流である。すなわちこの電流値が増加すると陰極飛まつ効果が大きくなる。また電極の温度 (放電管では蒸気の温度) が上昇するため蒸気圧が上昇する。

第5表 原子吸光分析に用いる輝線の波長および近接線

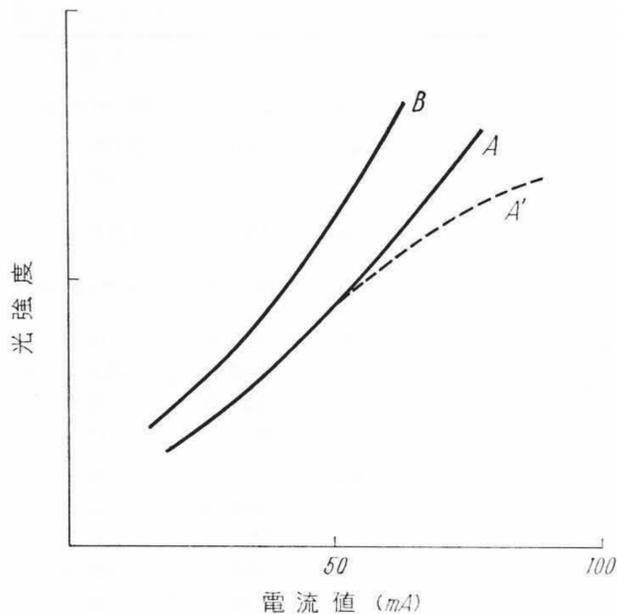
原子	波長 (Å)	光強度	遷移	原子	波長 (Å)	光強度	遷移
Na	5889.95	9,000 R, A	$2p^6 3s^1 2S_{0\ 1/2} - 2p^6 3p^1 2P_{1\ 1/2}$	Ge	2651.2	40 strongest	$4s^2 4p^2 3P_2 - 4s^2 4p^1 5s^1 3P_{0\ 2}$
	5895.9	5,000 R	$2p^6 3s^1 2S_{0\ 1/2} - 2p^6 3p^1 2P_{0\ 1/2}$	Rb	7800.2	9,000 R, A	$4p^6 5s^1 2S_{0\ 1/2} - 4p^6 5p^1 2P_{0\ 1\ 1/2}$
Mg	2846.75	18			7759.4	400	
	2848.4	20		Sr	4607.3	1,000 R	$4p^6 5s^2 1S_0 - 4p^6 5s^1 5p^1 1P_{0\ 1}$
	2851.6	25		Zr	4687.8	strongest	$4d^3 5s^1 a^5 F_5 - 4d^3 5p^1 y^5 G_{0\ 6}$
	2852.13	300 R, A	$3s^2 1S_0 - 3s^1 3p^1 1P_{0\ 1}$	Mo	3796.0	10	
K	7664.9	9,000 R, A	$3p^6 4s^1 2S_{0\ 1/2} - 3p^6 4p^1 2P_{0\ 1\ 1/2}$		3798.25	1,000 R, A	$4d^5 5s^1 a^7 S_{1\ 3} - 4d^5 5p^1 z^7 P_{0\ 4}$
	7699.0	5,000 R	$3p^6 4s^1 2S_{0\ 1/2} - 3p^6 4p^1 2P_{0\ 1/2}$		3801.8	20	
Ca	4226.7	500 R, A	$3p^6 4s^2 1S_0 - 3p^6 4s^1 4p^1 1P_{0\ 1}$		3806.0	10	
	4240	10		Ru	3493.2	20	
Cr	3573.6	60			3494.25	50	
	3574.0	50			3497.9	30	
	3578.7	500 R, A	$4s a^7 S_3 - 4p y^7 P_{0\ 4}$		3498.9	500 R	$5s^1 a^5 F_5 - 5p^1 z^5 G_{0\ 6}$
	3584	10			3501.35	30	
	4242.85	15			3503.4	20	
	4248.3	30		Rh	3424.4	30	
	4248.7	35			3434.9	1,000 R	$5s a^4 F_{4\ 1/2} - 5p z^4 G_{0\ 5\ 1/2}$
	4252.2	35			3447.7	50	
	4252.7	10		Pd	2479.1		
	4254.35	5,000 R	$4s a^7 S_3 - 4p z^7 P_{0\ 4}$		2478.8		
	4256.6	12			2478.6		
	4257.4	35			2477.6		
	4259.2	35			2477.5		
	4261.4	125			2477.0		
	4263.1	125			2476.4	300 R, A	
Mn	2798.3	800 R, A	$3d^5 4s^2 a^6 S_{2\ 1/2} - 3d^5 4s^1 4p^1 y^6 P_{2\ 1/2}$		2475.9		
	2799.8	20			3404.6	2,000 R	$5s^1 3D_3 - 5p^1 3F_{0\ 4}$ 近接線なし
	2801	600 R	$3d^5 4s^2 a^6 S_{2\ 1/2} - 3d^5 4s^1 4p^1 y^6 P_{1\ 1/2}$	Ag	3280.7	2,000 R, A	$4d^{10} 5s^1 2S_{0\ 1/2} - 4d^{10} 5p^1 2P_{0\ 1\ 1/2}$
	2804.4	12			3282.5	3	
	4026.4	50		Cd	2288.0	1,500 R, (A)	$4d^{10} 5s^2 1S_0 - 4d^{10} 5s^1 5p^1 1P_{0\ 1}$
	4030.75	500 R	$3d^5 4s^2 a^6 S_{2\ 1/2} - 3d^5 4s^1 4p^1 z^6 P_{3\ 1/2}$		3261.1	300 A	
	4035.7	50		In	4505.4	0	
	4038.7	15			4511.3	5,000 R	$5s^2 5p^1 2P_{0\ 1\ 1/2} - 5s^2 6s^1 2S_{0\ 1/2}$
	4041.4	100			4523.6	0	
Fe	2488.15	600 R	$3d^6 4s^2 a^5 D_3 - 3d^6 4s^1 4p^1 x^5 F_{0\ 4}$	Sn	2840.0	300 R	$5s^2 5p^2 3P_2 - 5s^2 5p^1 6s^1 3P_{0\ 2}$
	2487.4				2863.3	300 R, A	$5s^2 5p^2 3P_0 - 5s^2 5p^1 6s^1 3P_{0\ 1}$
	2487.1			Sb	2061.9	8	
	2486.7				2063.4	30	
	2486.4				2068.4	300 R	
	2485.99				2079.6	10	
	2485.1			Cs	8521.1	5,000 R	$5p^6 6s^1 2S_{0\ 1/2} - 5p^6 6p^1 2P_{0\ 1\ 1/2}$ 近接線なし
	2484.6			Ba	5535.55	1,000 R, A	$5p^6 6s^2 1S_0 - 5p^6 6s^1 6p^1 1P_{0\ 1}$
	2484.2	100 R		Re	3460.5	1,000 strongest	$5d^5 6s^2 a^6 S_{2\ 1/2} - 5d^5 6s^1 6p^1 z^6 P_{0\ 3\ 1/2}$
	2483.5			Ir	2544.0	200 strongest	$5d^8 6s^1 b^4 F_{4\ 1/2} - 5d^8 6p^1 4G_{0\ 5\ 1/2}$
	2483.3	500 R, A	$3d^6 4s^2 a^5 D_4 - 3d^6 4s^1 4p^1 x^5 F_{0\ 5}$	Pt	2646.9	1,000	
	2482.7	1			2650.9	700	
	3711.2	80			2658.2	100	
	3711.4	50			2658.7	40	
	3715.9	80			2659.5	2,000 R, A	$5d^9 6s^1 a^3 D_3 - 5d^9 6p^1 I_{0\ 2}$
	3716.4	150			2664.6	30	
	3719.9	1,000 R	$3d^6 4s^2 a^5 D_4 - 3d^6 4s^1 4p^1 z^5 F_{0\ 5}$		3059.6	25	
	3726.9	100			3064.7	2,000 R	$5d^9 6s^1 a^3 D_3 - 5d^9 6p^1 I_{0\ 2}$
	3727.6	200			3071.9	60	
Co	3453.5	3,000 R	$4s b^4 F_{4\ 1/2} - 4p y^4 G_{0\ 5\ 1/2}$	Au	2427.95	400 R, A	$5d^{10} 6s^1 2S_{0\ 1/2} - 5d^{10} 6p^1 2P_{0\ 1\ 1/2}$
	3458.0	60		Hg	1849.6	2,000 R	
	3461.2	100			2534.8	30	
	3529.8	1,000 R	$4s b^4 F_{3\ 1/2} - 4p y^4 G_{0\ 4\ 1/2}$		2536.5	2,000 R, A	$5d^{10} 6s^2 1S_0 - 5d^{10} 6s^1 6p^1 3P_{0\ 1}$
	3533.4	200 A		Tl	2767.9	1,000 A	$6s^2 6p^1 2P_{0\ 1\ 1/2} - 6s^2 6d^1 2D_{1\ 1/2}$
Ni	3409.6	300			5350.5	5,000 R	$6s^2 6p^1 2P_{0\ 1\ 1/2} - 6s^2 7s^1 2S_{0\ 1/2}$
	3413.9	300		Pb	2833.1	500 R, A	$6s^2 6p^2 3P_0 - 6s^2 6p^1 7s^1 3P_{0\ 1}$
	3414.8	1,000 R, A	$3d^9 4s^1 a^3 D_3 - 3d^9 4p^1 z^3 F_{0\ 4}$		4057.8	2,000 R	$6s^2 6p^2 3P_2 - 6s^2 6p^1 7s^1 3P_{0\ 1}$
	3420.7	30			4062.1	20	
	3421.3	30		Bi	3067.7	3,000 R, A	$6p^3 4S_{0\ 1\ 1/2} - 6p^2 7s^1 4P_{0\ 1\ 1/2}$
Cu	3235.7	15			3076.7	20	
	3243.2	15					
	3247.5	5,000 R, A	$3d^{10} 4s^1 2S_{0\ 1/2} - 3d^{10} 4p^1 2P_{1\ 1/2}$				
	3266.0	20					
	3273.96	3,000 R	$3d^{10} 4s^1 2S_{0\ 1/2} - 3d^{10} 4p^1 2P_{0\ 1/2}$				
	3277.3	7					
Zn	2138.6	800 R, A	$3d^{10} 4s^2 1S_0 - 3d^{10} 4s^1 4p^1 1P^1$				
Ga	4172.06	2,000 R	$4s^2 4p^1 2P_{0\ 1\ 1/2} - 4s^2 5s^1 2S_{0\ 1/2}$ 近接線なし				

R : 共鳴線

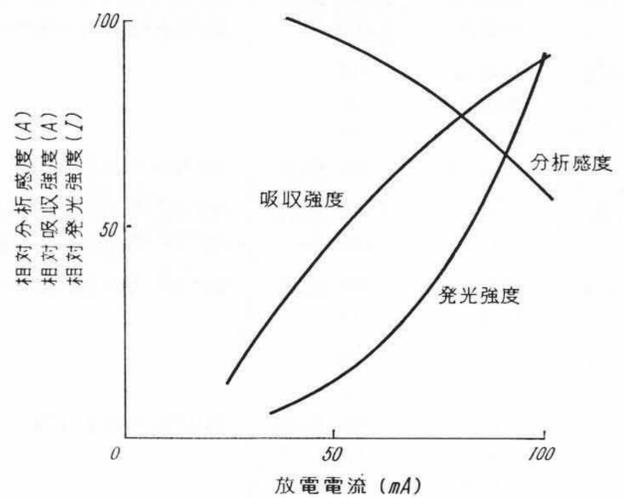
A : 吸収に用いる線



第 7 図 放電管の電圧，電流特性



第 8 図 中空陰極放電管における光強度と電流値の関係



第 9 図 Ca 中空陰極放電管の発光強度，吸収強度および分析感度と放電電流との関係

第 6 表 陰極飛ばつ効果の順位

封入ガス	順位 大 → 小												
A	Cd	Ag	Pb	Au	Sb	Sn	Bi	Cu	Pt	Ni	Fe	W	Zn
	Si	Al	Mg										
H ₂	Bi	Te	As	Tl	Sb	Ag	Au	Pb	Zn	Cu	Sn	Fe	Ni
	W	Co	Mo	Mn	Cd	Al	Cr	Mg					

この結果、(後述するように)、基底状態にある原子密度が増加し自己吸収が強くなる。また電極の温度上昇のために線幅の広がりが大きくなる。

Na ランプを用い、フレイム中の Na 蒸気の吸収と光源の線プロフィールとの関係を測定した島津氏の結果⁽⁹⁾は第 5, 6 図のようになる。すなわち第 5 図において(A)の光がフレイムを透過することにより(B)の形の透過光になって受光される。そしてこの三種の異なる線プロフィールの光源で検量線を作成した結果は第 6 図のようになる。B. J. Russel 氏⁽⁸⁾、J. E. Allan 氏⁽¹⁰⁾などが放電管、中空陰極ランプの電流値を変えて測定した結果も同様な傾向を示している。

原子吸光分析に用いる線は主として共鳴線であるが、次の原子はいわゆる共鳴線でない線を用いる方が分析感度が高い。フレイムの中では金属の原子蒸気の温度が高いため Mn, Fe, Co, Cr, Pd, Cd は準安定状態で存在する⁽⁵⁾ので、これらの原子では準安定状態から吸収が始まる。すなわち、これらの原子についてはいわゆる共鳴線でない波長の光を用いることになる。Fe を例にとると 3720 Å の共鳴線を用いるよりも 2483 Å の光を用いる方が感度が 2 倍にあった。共鳴線⁽¹¹⁾⁽¹²⁾および原子吸光分析に用いる線を第 5 表に示す。

3. 光 源

原子吸光分析の光源には連続光を用いることができないので分析しようとする原子と同じ光を出すランプを用いねばならない。このためには目的とする金属を封入した高周波無極放電管か、目的とする金属で電極を作った中空陰極放電管が用いられる。このうち前者の方が製作が容易であるが単位体積当りの光強度が小さいという欠点がある。したがって原子吸光分析の光源には中空陰極放電管(これの作れない Na, K, Cd などは普通の放電管)が用いられる。

この放電管の発光は主として封入されているガスによる陰極飛ばつ効果(Cathode Sputtering)によるため、第 7 図に示すように異常グロー付近の領域で作動させる。そして電極金属の性質と光強度との間には密接な関係があった。電極を合金あるいは二種以上の金属で作った場合、電流値と各金属の光強度は第 8 図に示すような傾

向を示した。この現象はそのときの電極の温度、蒸気圧および第 6 表に示す飛ばつ効果の順位⁽¹³⁾に関係する。すなわち蒸気圧のあまり変わらない Cu, Fe (電極の温度が 700°C 以下)についてみると Cuの方が飛ばつ効果が Fe より大きいため B のような曲線になり、Fe は A のような曲線になった。また Zn-Cu の合金では Zn の蒸気圧が高いため、Zn が B のような曲線になり Cu は A' のような曲線になった。そして A' の曲線のまがり方はその合金の性質によって異なることがわかった。

中空陰極放電管の線プロフィールを定める大きな因子は二つあって、その一つは自己吸収であり、他の一つはドップラー効果である。中空陰極放電管の中での発光強度、吸収強度および分析感度と電流値との関係を第 9 図に示す⁽¹⁴⁾。これより次のことが考えられる。電流値が高くなるにしたがって、飛ばつ効果が大きくなる結果、放電管中の基底状態にある原子蒸気密度が増加する。この結果、自己吸収が大きくなり、第 4 図に示したのと同じように分析感度が悪くなる。

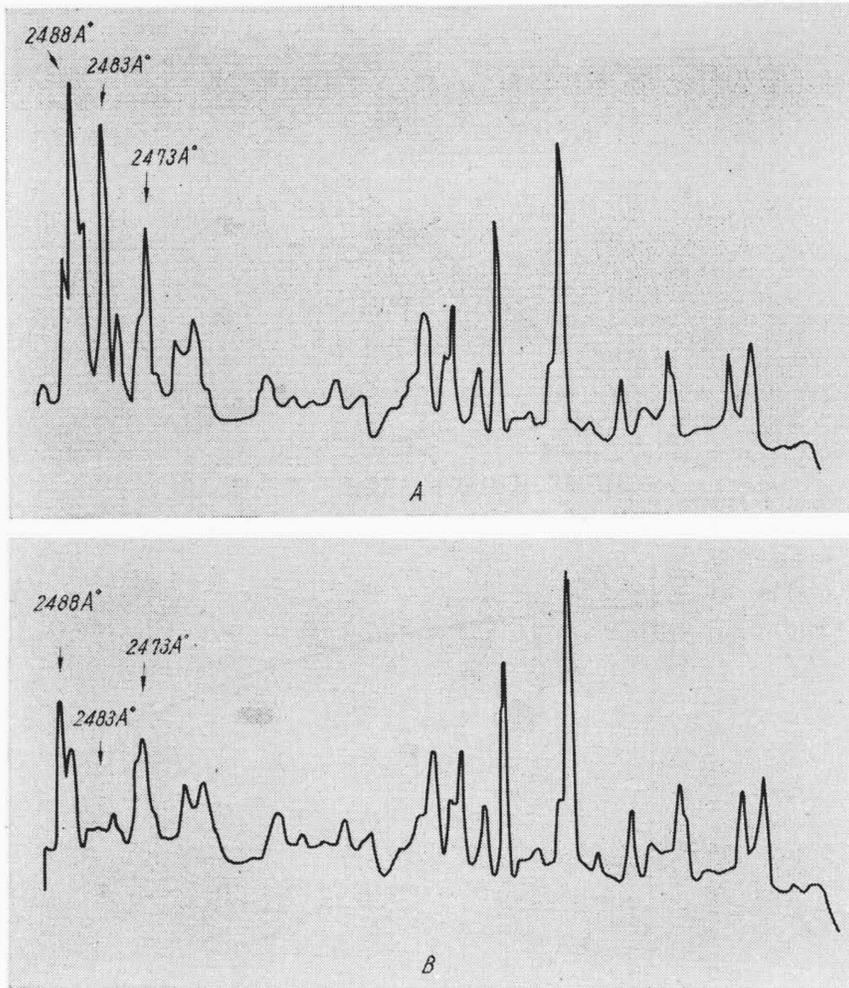
電極の温度上昇につれ(5)式に示すようにドップラー効果が大きくなる。このため分析感度が悪くなるので、これを防ぐために電極を冷却するような構造が考えられている⁽¹⁵⁾。

光源の共鳴線および近接線について、これの吸収のプロフィールを調べると第 10 図のようになった。この図より 2483 Å の線はフレイム中の Fe の蒸気によってほとんど吸収されている。また 2488 Å, 2473 Å の光も多少吸収されていることがわかる。原子吸光分析では溶媒を噴霧して 100% 合わせを行なうため、共鳴線の強度が大きくなると 100% を合わせるためにスリットを広くすることになる。この結果第 5 表に示す近接線を分離することができなくなり、分析感度が悪くなる。すなわち第 10 図において、2483 Å のみの光で吸収測定を行なう場合と 2488 Å, 2483 Å, 2473 Å の 3 つの線で吸収を測定する場合とでは前者の方が感度がよいことがわかる。

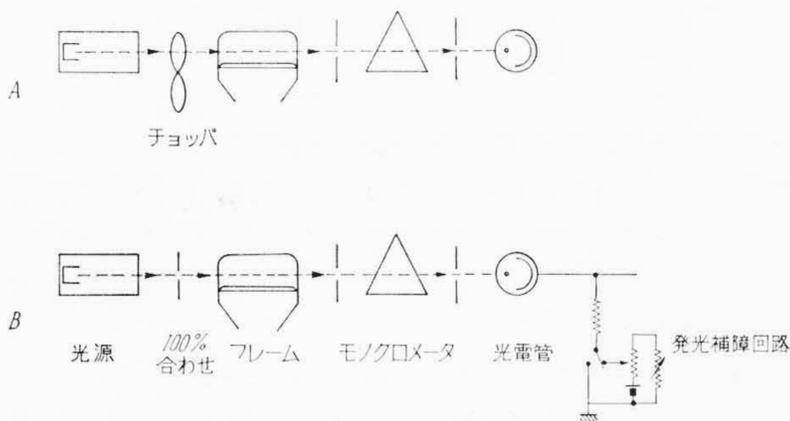
4. 原 子 化

水溶液の状態にある金属塩をアトマイザによって霧状にして、これをフレイムに導入して原子蒸気を作る。このとき霧の大きさは約 8 μ 位であってイオンの種類によらないといわれている⁽¹⁶⁾。フレイム中における原子化には次の機構が関与すると考えられる。

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



(A) 蒸留水を噴霧
(B) 10^{-1} mol/l FeSO_4 の水溶液を噴霧
第10図 Feの吸収のプロファイル



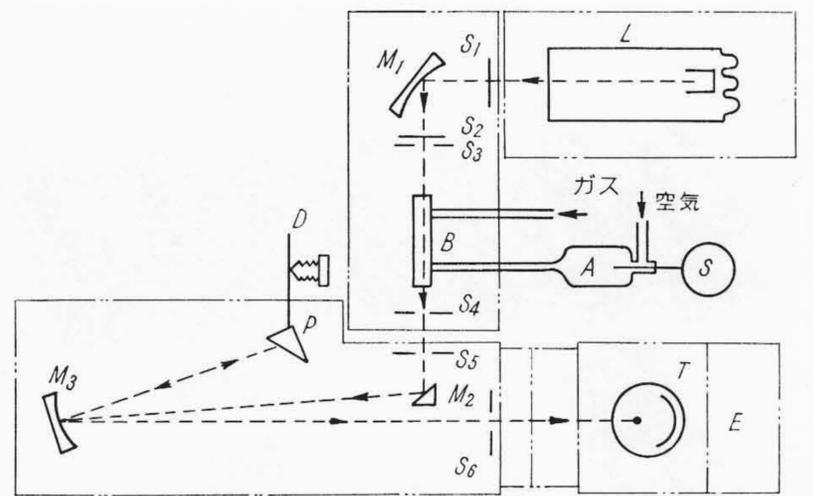
第11図 原子吸光分析の概略図

(5) 他の原子または他の塩類によるくるみ(霧粒子の大きさにも関係するもの)

これらの機構が原子化のとき、どれが主なる因子を占めるかは金属の種類によって異なると考えられる⁽¹⁷⁾。例えば Pt, V, W の塩類では、これらの解離エネルギーはあまり大きくないが、フレイムの温度が高くなると感度が増加するので、この場合には金属の蒸気圧が大きい原因を占めると考えられる。Al は普通のフレイムでは原子蒸気を作れずアルゴン気流中でアークを用いている⁽¹⁹⁾。これは塩および酸化物の解離エネルギーが大きいためと考えられる。Cu は Na, Ca と比較して、アセチレン-空気炎よりもプロパン-空気炎の方が原子密度が高くなった。これは Cu の塩または酸化物の解離エネルギーが小さいので、温度の低いプロパン-空気炎でも解離が Na, Ca に比べて大きいためと考えられる。

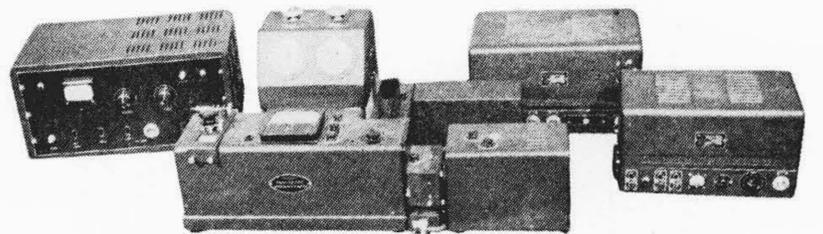
原子吸光分析においては、励起に要するエネルギーは不要であるので発光による分析とは性質のやや異なるフレイムを用いることになる。すなわち

(1) Pt, V, W などのようなものを除き、特に温度の高いフレイムを用いる必要がない。



L: 光源 S1: シャッター S2: 100% 合わせしぼり
S3, S4: ウィンドウ S5, S6: スリット M1, M2, M3: ミラー
B: バーナ A: アトマイザ S: 試料 P: プリズム
T: 受光部 E: 発光補償回路 D: 波長微動送り装置

第12図 原子吸光分析装置 RA-1の概略



第13図 原子吸光分析装置 RA-1

(2) 塩類および酸化物の還元を多くするために、還元性の強いフレイムを用いる方がよい。すなわち、フレイムの温度最大の点で測定するよりも、温度が多少低くてもガス量の多いフレイムの方がよい。

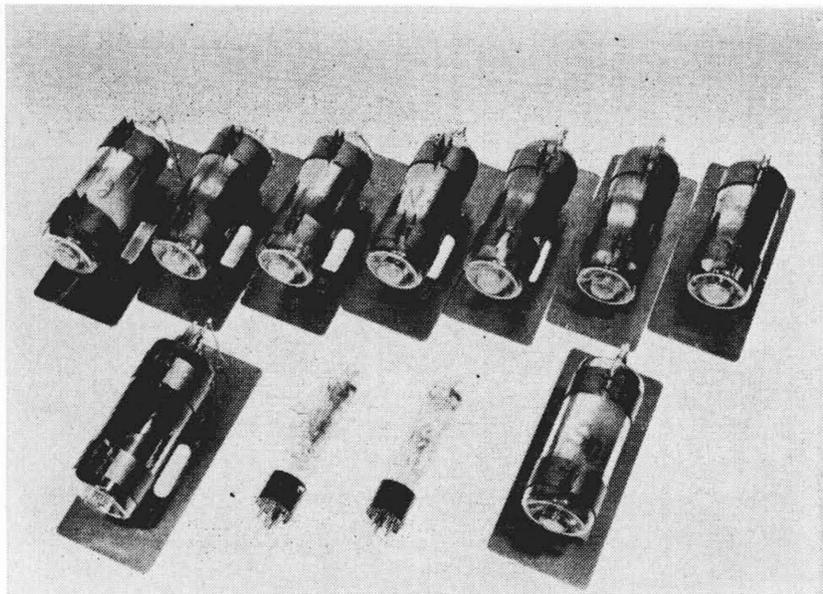
なお、塩類を分解させるには熱エネルギーが必要であるので温度の低いフレイムがよいというわけではない。

励起エネルギーが不要なためフレイムの温度は高くなくても還元性が強く、かつ原子が酸化あるいは励起されない以前に光吸収を測定した方が有利であるので、原子吸光分析では還元焰のすぐ上に光が通るようにする方が感度が高かった。また、Ni, Cuなどは還元焰のところで吸収を測定しても高い感度を示した。

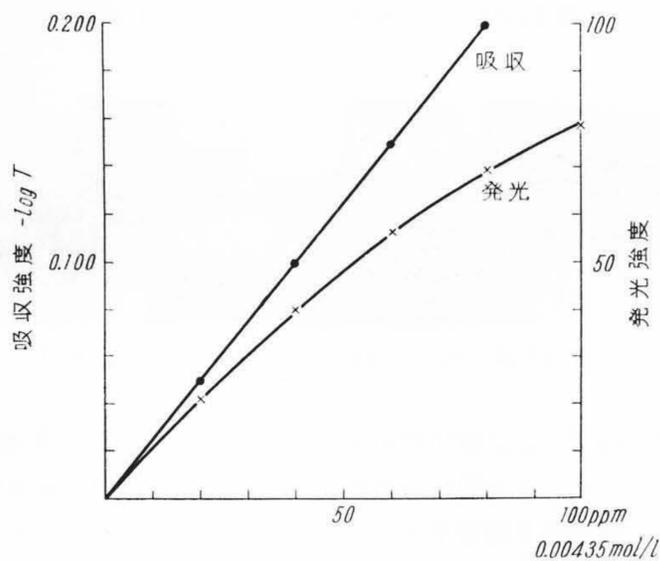
5. 装置

原子吸光分析の測定方法は、第11図(a), (b)に示すように二種の方法がある。第11図(a)では光源の光をチョッパで変調してこれをフレイム中に透過させ、検知器からの出力のうち交流成分のみを対称としてメータに指示させる方法である。この方法はフレイムによる試料の発光が導入されないという利点を持っている。第11図(b)ではすでにできている分光光度計に付属させることを目的としたものである。したがってこの方法ではフレイムによる試料の発光も一緒に測定することになる。しかしながら光源の光強度が十分大きいために、試料の発光はほとんど誤差範囲内であった。しかし Li, Na, K, Ca についてはフレイムによる発光が強いため発光補償回路を用いてフレイムによる試料の発光を除くようにしなければならなかった。

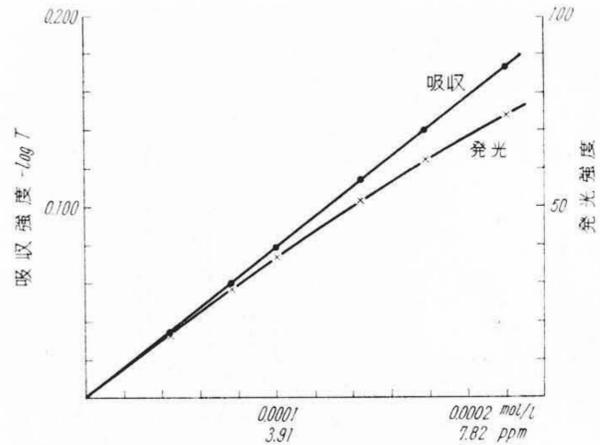
第12図に全体の略図を、第13図に全体の写真を、第14図に中空陰極放電管および Na, K 放電管の写真を示す。光源よりの光は球面鏡 M_1 によってモノクロメータのスリット S_5 上に結像する。そしてこの光はフレイムの上をほぼ平行光に近い形で透過する。ウィンドウ S_3 によってフレイムの外に出る光を切る。さらに S_4 によってフレイムによって発光する光をできるだけ少なくしてモノクロメータに入れるようにした。



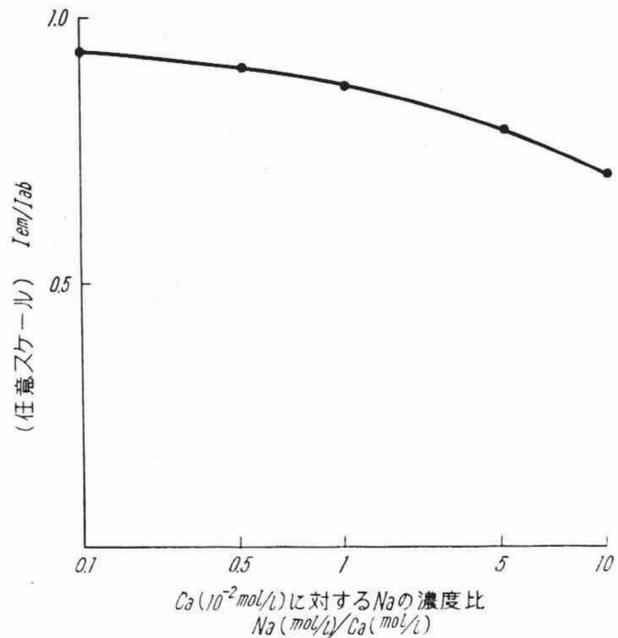
第14図 中空陰極放電管および Na, K 放電管



第15図 Na の吸収・発光による検量線



第16図 K の吸収・発光による検量線



第17図 Ca の(発光強度)/(吸収強度)に対する Na の影響

光源の共鳴線の波長幅が $1/100 \text{ \AA}$ のオーダーであるので、波長合わせをしやすいように波長の微動送り装置を付けた。また共鳴線のところには近接線や封入ガスなどによるバックグラウンドがあり、かつスリット幅は共鳴線の線幅に比べて非常に大きいので、スリットを開閉して100%を合わせるのは近接線、バックグラウンドの量が変ることになる。したがってスリットで100%合わせを行なうことは測光精度を損なうことになる。また近接線、バックグラウンドの光量を少なくするために、スリット幅は100%合わせのできる範囲内で狭くすることが望ましい。

光吸収の測定であるため、測定操作は次のように一般の吸収測定と同じに行なえばよい。すなわち

- (1) 溶媒を噴霧して100%を合わせる。
- (2) 試料を噴霧してそのときの吸光度 $\log 1/T$ を読む。

Li, Na, K, Ca のようにフレームによる発光強度の大きいものは、次の操作を行なって測定する。

- (1) 光源の光を切り、試料を噴霧させメータの針を零に合わせる。
- (2) 試料を溶媒に取り替える。このとき試料の発光がないのでメータは(-)側に動く。
- (3) 補償回路の電池より試料の発光強度に対応する電圧を増幅回路に加えメータの針を零にする。
- (4) 光源の光を入れ100%を合わせる。
- (5) 試料を噴霧して、この発光強度に対応する電圧を取り去りそのときの吸光度 $\log 1/T$ を読む。

6. 分析結果

原子吸光は発光とは異なり、基底状態から励起状態への遷移である。したがって前者は常に基底状態が問題であり、後者は励起状態

が問題である。原子-原子間、原子-分子間の相互作用は励起状態の方が基底状態よりも大きい。すなわち、発光、炎光分析では衝突、再結合、酸化などによる消光現象が大きい影響を持つ。このほかフレーム中の基底状態にある原子によって再吸収(自己吸収)による影響も表われてくる。

特に炎光分析では試料を水溶液として使用するため、この水がフレームの中で分解してOH基ができる。これの吸収が 3000 \AA より短波長にあるため、この波長域に出る発光線はOHによって吸収されて測定することがむずかしい。

炎光分析では原子の励起は主として熱エネルギーによっているので、Znのように励起エネルギーの大きいものについては測定ができない。

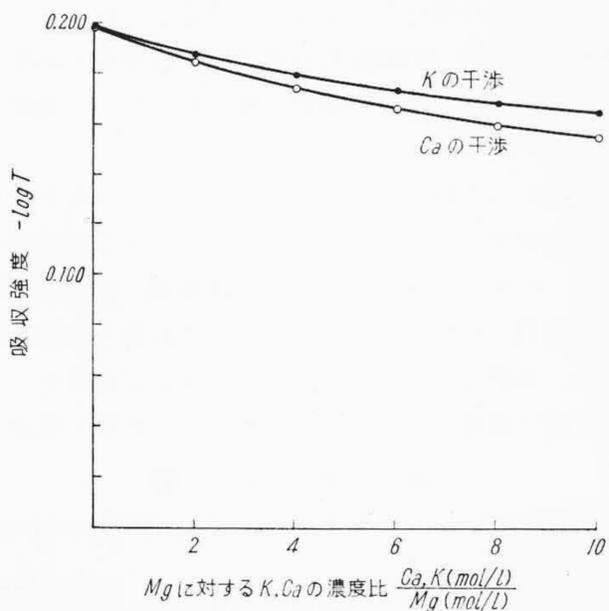
原子吸光分析では上述した点はほとんど問題にはならない。しかしながら原子の蒸気がフレームの中で生成するまでの問題、たとえばAlとか PO_4 などによって、分析する原子がフレームの中でのくまるといようなことは炎光のみならず原子吸光においても認められることである。

6.1 発光による検量線と吸光による検量線の相異について

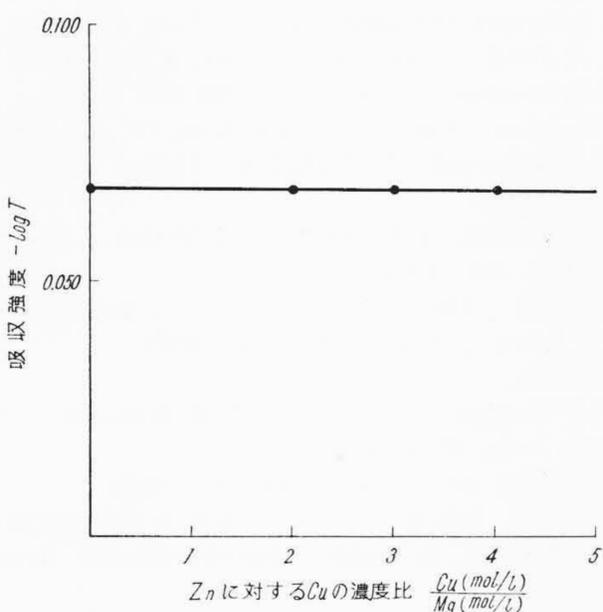
Na, Kについて試料濃度と発光強度、吸収強度との関係を第15, 16図に示す。Naは試料濃度を高くし光路の短い(15mm)フレームを用いた。そしてフレーム中における消光をおもに観測した。Kは試料濃度を低くし光路の長い(70mm)フレームを用いた。そして再吸収をおもに観測した(Naを用いてもほぼ同じ結果が得られた)。この両図よりもみて明らかなように、発光では消光・再吸収が大きいことが認められた。

6.2 発光・吸光における他原子の影響について

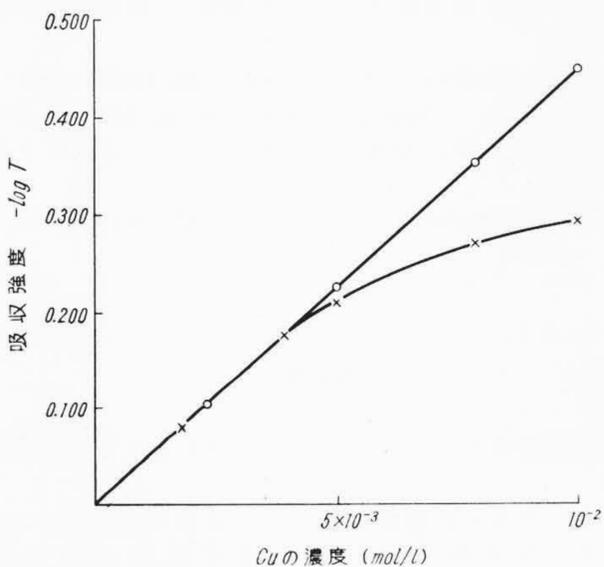
Caに対するNaの影響を発光、吸光について測定して、フレーム



第18図 Mg に対する K・Ca の干渉



第19図 Zn に対する Cu の干渉



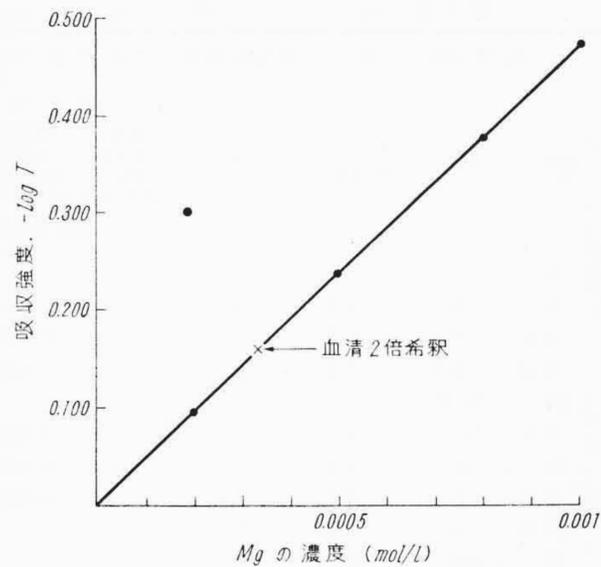
○ Cu のみの検量線
× Cu に対し 100 倍の Fe を含む溶液の Cu の検量線

第20図 Cu に対する Fe の干渉

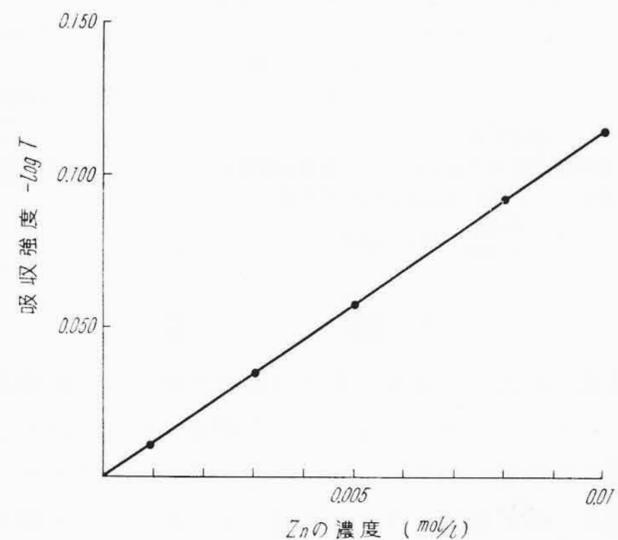
中の励起状態、基底状態にある Ca 原子に対する Na 原子の影響を調べた。発光強度と吸収強度との比を第17図に示す。この図よりも明らかなように発光の方が Na の影響が大きいことがわかる。

6.3 原子吸光における共存原子の影響(干渉)について

原子吸光においては発光、炎光分析における場合のように、発光強度が増加するとか、減少するとかといった現象は少なく、共存原子があると吸光度は減少する傾向を示す。第18図に光路 70 mm のフレームを用いた場合の Mg に対する Ca および K の干渉を、第19図に Zn に対する Cu の干渉を、第20図に Cu に対する Fe の干渉



第21図 Mg の検量線



第22図 Zn の検量線

を示す。第19図より Zn に対しては Cu はまったく影響のないことがわかった。したがって黄銅中の Zn の定量では Cu の影響を考慮することなしに定量することができた。第20図より鉄鋼中の Cu の定量においては試料濃度を低くすれば Fe の影響なしに Cu を定量することができる。

6.4 Mg, Zn の検量線について

Mg は OH 基の吸収帯のところに発光線をもつので炎光による定量が困難なものである。しかし原子吸光では OH 基による影響がまったくないので第21図に示す検量線が得られた。なお血清中の Mg の定量は血清を10倍以下に希釈すれば定量が可能である。コントロール血清を10倍に希釈したときに、吸光度は 0.087 を示した。

Zn は励起エネルギーが大きいため炎光分析によっては定量できないといわれているものであるが、原子吸光では励起エネルギーが関係しないため困難なく測定できた。検量線を第22図に示す。

6.5 検出感度について

第7表に原子吸光分析による検出感度を示す。また A. Walsh 氏による原子吸光、発光、酸水素による炎光分析の検出感度を示す⁽²¹⁾。ただし、検出感度の規定が正確でないのでこの表をそのまま比較することはできない。第7表の A. Walsh 氏の値よりみると、Cd, Au, Pb, Ni, Ag, Zn は発光、炎光分析と比較して原子吸光分析の方が感度が高い。Cu, Fe, Mg, Hg, Pt, Sn は発光には劣るが、炎光と比較して原子吸光の方が感度が高い。Mn は発光、炎光の方がともに原子吸光より感度が高い。K, Na は原子吸光の方が発光より感度が高いが炎光には劣ることがわかる。

第 7 表 検 出 感 度 単 位 (ppm)

	A. Walsh の 値			Hilger の 値	日立製作所の 値		
	写真法	炎光法	原子吸光法	原子吸光法	原子吸光法 吸光度 吸光度 0.100 0.100 検出感度 を示す のときの 試料濃度 ふらつき (吸光度目盛)		
Bi	8		2.5				
Cd	4	5	0.1	1			
Ca	0.4	0.08	0.5	1	20	0.002	0.4
Cu	0.05	0.6	0.5	1	40	0.002	0.8
Au	50	N.D.	1	1			
Fe	0.5	50	2.5	2	25	0.002	0.5
Pb	10	14	0.5		50	0.002	1
Mg	0.005	0.5	0.1	0.1	2.4	0.002	0.05
Mn	0.08	0.1	0.5	2			
Hg	20	200	100	50			
Ni	4	1.6	1.0	1	10	0.002	0.2
Pt	7	N.D.	10	10			
K	4	0.05	0.1	0.5	10	0.001	0.1
Ag	0.6	1.5	0.2	0.1			
Na	1	0.001	0.01	0.1	5	0.001	0.05
Sn	15	500	100	100			
Zn	2	N.D.	0.1	0.1	10	0.002	0.2

N.D. 測定不能
日立製作所の原子吸光分析における検出感度はふらつきに相当する濃度でもって表わした。例えば Ca についてみると

$$20 \times \frac{0.002}{0.100} = 0.4 \text{ (ppm)}$$

7. 結 言

原子吸光分析法は、発光、炎光分析と比較して分析感度の高いものが多い。さらに干渉が少ないという利点があげられる。しかしながらすべての金属にわたって分析感度が高いというわけではない。また溶液より原子蒸気を作るとき起こる干渉はこれを除くことができない。これらの点を解決し、原子吸光分析を発展させるためには次の三点がおもな問題になると考えられる。

- (1) 光源については共鳴線の線幅を狭く、自己吸収を少なく、そして強い共鳴線のみを光を出す光源の開発。
- (2) 分散系については分散度を大きくし、近接線を取り除くような分散系の開発。このほか吸収の極大値のところ測定できるような分散系の開発。
- (3) 原子蒸気の生成は用いた試料の 1/10,000~1/1,000,000 であるため、この効率を高くするようなフレームの開発。またフ

レーム中の酸化などを少なくするようなフレームの開発。
原子吸光分析は A. Walsh 氏の発見以来数年にしかならないが、今後化学、医学、農学などの分野で種々と応用され発展するものと考えられる。

終わりにあたって種々ご指導くださった東京教育大学大八木義彦助教授、名古屋大学武内次夫教授、大阪府立大学武者宗一郎教授、日立パーキンエルマー株式会社中村弘陸部長、日立中央研究所島津備愛主任研究員、岡垣博主任、日立化工大沢真人主任に厚く感謝するとともに、本研究を進めるにあたり種々ご指導を下された当工場牧野勇夫副工場長をはじめ関係各位の方々に厚く感謝する。

参 考 文 献

- (1) W. H. Wollaston: Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser., A92, 365 (1802)
- (2) A. Walsh: Spectro chimica Acta, 7, 108 (1955)
- (3) J. W. Robinson: ibid., 16, 607 (1960)
- (4) K. F. Bonhoeffer, H. Reichardt: Z. Phys. Chem., A139, 75 (1929)
- R. J. Devyer, O. Oldenberg: J. Chem. Phys., 12, 351 (1944)
- A. A. Forst, O. Oldenberg: ibid., 4, 642 (1926)
- (5) A. C. Menzies: Anal. Chem., 32, 898 (1960)
- (6) J. E. Allan: Spectrochimica Acta, 17, 459 (1961)
- (7) Yu, I. Ostrouski, N. P. Perkin: Optics and Spectroscopy 10, 3 (1961)
- (8) B. J. Russell, J. P. Shelton, A. Walsh: Spectrochimica Acta, 8, 317 (1957)
- (9) 島津備愛: 1961年10月分光学会にて発表、於京都
- (10) J. E. Allan: Analyst, 83, 466 (1958)
- (11) 中村弘陸: 私信
- (12) W. F. Meggers, C. H. Corliss, B. F. Scribner: Spectrochimica Acta, 17, 1137 (1961)
- (13) Handbuch der Physik: Vol. 22 (1956)
- (14) 保田和雄, 松平俊次: 1962年5月分析化学討論会に発表
- (15) W. G. Jones, A. Walsh: Spectrochimica Acta, 16, 249 (1959)
- (16) 宇津雄平, 藤谷義保, 佐野保: 1961年第14回コロイド化学討論会 於上田市
- (17) 保田和雄, 松平俊次, 大八木義彦: 日本化学会第15回年會に発表
- (18) J. W. Robinson: Anal. Chem., 33, 1067 (1961)
- (19) B. L. Livov: Spectrochimica Acta, 17, 761 (1961)
- (20) 松平俊次, 保田和雄, 大八木義彦: 日本化学会第15回年會に発表
- (21) J. W. Robinson: Anal. Chem., 32, No. 8, 17A (1960)

Vol. 44

日 立

評 論

No. 9

目

次

- 米国クリヤクリーク発電所 93,500HP 水車
- 超臨界圧ボイラー動特性の解析
- 80" ホットストリップミル用電気設備
- 陽 極 遮 断 器
- ストロージャ形交換機の信頼度
- TRS 化搬送電流装置
- エピタクシャル・トランジスタの i 層の設計論
- 非 乾 燥 形 冷 蔵 庫
- 旅客車、車体塗装法の一考察
- 羽根数の異なる渦巻ポンプ羽根車についてのキャビテーション実験
- 工作機械油圧回路の性能解析
- 単純気化器におけるエアブリードの混合比調整作用について

- 酸化物陰極のエミッション特性に対するマイカ塗布物の影響
- ヒッターライトの吸脱湿による寸法変化特性について
- アルミニウムの異方性に及ぼす添加金属の影響
- 日立ライティングスポット用ブラウン管 5CNP16 の特性と取り扱いについて(技術者ノート)

製鉄用電気品特集

- 圧延機用電気設備の進歩
- 圧延機用直流機の問題点
- 圧延機用交流機に要求される特性と対策
- 新しい制御装置の開始
- 最近の電弧炉自動調整装置
- 製鉄クレーン用電気品の動向
- 単基水銀整流器による可逆静止レオナード装置
- 最近の無接点制御器具の進歩

発行所 日立評論社

東京都千代田区丸の内1丁目4番地

取次店 株式会社 オーム社書店

振替口座 東京 71824 番

東京都千代田区神田錦町3丁目1番地

振替口座 東京 20018 番