

# 原子吸光分析における吸光特性の解析

## Analysis of Absorption Characteristics in Atomic Absorption Spectroscopy

島津 備 愛\* 橋本 章\*\* 嶺岸 久子\*\*\*  
Mitsuyoshi Shimazu Akira Hashimoto Hisako Minegishi

### 内 容 梗 概

原子吸光分析においては光源の発するスペクトル線のプロファイルと吸光線のプロファイルが重要な意味をもっている。スペクトル線プロファイルが検量線の形状に及ぼす影響、換言すれば分析感度に及ぼす影響について直接の実験的研究および理論的な解析はこれまでほとんど行なわれていなかった。これを解明するために圧力掃引形の Fabry-Perot 干渉分光計による高分解能のもとでのスペクトル線プロファイルの観測を行ない、一方光源、試料炎について適当な模型を考え若干の仮定の下に理論的な解析を行なった。その結果光源の特性が分析感度に及ぼす影響、検量線の直線からの偏差を示す場合の原因などが明らかとなった。

### 1. 緒 言

原子吸光分析は 1955 年に A. Walsh 氏<sup>(1)</sup>によって提案されて以来、急速に発展しつつある分光分析の新しい分野である。この方法は従来の発光分光分析、炎光分光分析、吸光分光分析には見られなかった特長をもっていて、これらの方法の欠点を補なうこともできるので分光分析の有力な手段として今後ますます開発されてゆくものと思われる。

すでにイギリス Hilger 社、アメリカ Perkin Elmer 社などで原子吸光分析用の装置が市販されるようになり、わが国では日立製作所で分光光度計 (EPU-2A 形) の付属装置として市販する段階になった。この分析法の原理についての一般的な解説は数多くあり、分析の実際についての研究報告も相当な数に上がっている<sup>(2)~(6)</sup>。特に日立製作所の装置については本誌にも詳しく発表されたものがある<sup>(7)</sup>。これらの報告は多くは主として化学的な立場からの解説や研究である。この方法の創始者である A. Walsh 氏の最初の論文で基礎的な問題についてかなり詳しく論じられており、原子吸光分析では光源の発するスペクトル線プロファイルと吸光の線プロファイルが重要な意味を有していることが述べられているにもかかわらず、これまでに原子吸光分析におけるスペクトル線プロファイルが検量線の形状に及ぼす影響、換言すれば分析感度に及ぼす影響については直接の実験的研究および理論的な解析はほとんど行なわれていなかった。これは主として線プロファイルが分解能の小さい通常の分光装置では観測ができず、特に大形の回折格子分光装置か Fabry-Perot の干渉計などを使用してはじめて観測できるものであるという理由によるものと思われる。

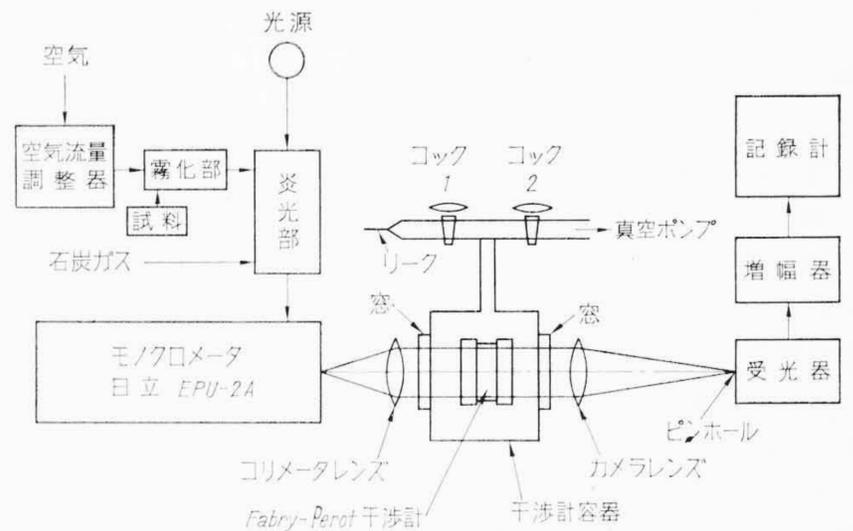
Fabry-Perot の干渉計は装置が比較的簡単で小形、光電測光も容易である。著者らは圧力掃引形 Fabry-Perot 干渉分光計<sup>(8)~(10)</sup>を組み立て線プロファイルの観測を行なうことができるようにし、これを原子吸光分析の基礎的諸問題の解明のために応用した。その結果スペクトル線のプロファイルが検量線の形状に及ぼす影響を直接に高分解能のもとで実験的に検討することができた。また光源における自己吸収その他の特性を表わすパラメータを使用し、光源、試料炎を適当な模型で表わし、若干の仮定を置いて理論的に解析を行ない、実験結果と比較検討した。実際に得られる検量線は実用上は直線であることが望ましいが、直線から偏差を生ずることがよく起きている。この現象もこの理論的取扱によってよく説明される。

原子吸光分析の実際の方法についてはほかの文献<sup>(2)~(7)</sup>を参照し

\* 日立製作所中央研究所 理博

\*\* 日立製作所中央研究所

\*\*\* 日立パーキンエルマー株式会社



第1図 実験装置略図

ていただくこととし、この報告では高分解能分光装置による原子吸光現象の実験的観測ならびにその理論的検討結果につき報告したい。

### 2. 圧力掃引形 Fabry-Perot 干渉分光計による原子吸光の観測

#### 2.1 実験装置ならびに実験方法

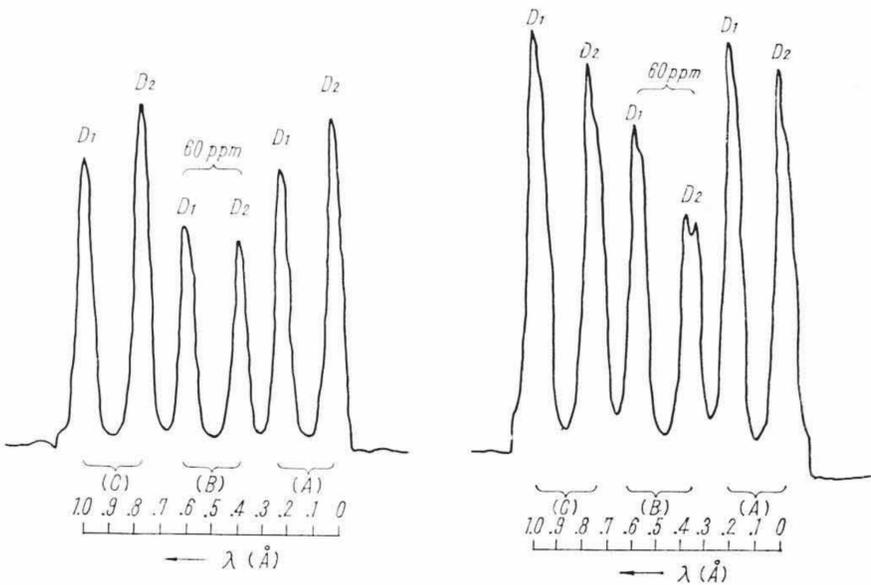
実験装置の略図を第1図に示す。図において光源からの光を炎光部およびモノクロメータに通すことは通常の原子吸光分析の場合と同じであるが、圧力掃引形 Fabry-Perot 干渉計をモノクロメータと受光器の間に置いてある。これによってある特定波長の近傍をきわめて大きな分解能でもって観測するものである。

モノクロメータからの光をコリメータに通し適当に調整された干渉計に入るとカメラレンズの焦点面上に同心円状の干渉しまが生ずる。干渉計容器を排気した後コック2を閉じ、コック1を開いて、リークから空気をきわめて徐々に導入すると干渉板間の空気の屈折率が增大するため同心円状の干渉しまは中心から外側に向かって涌(わ)き出すように移動する。ゆえにカメラレンズの焦点面にスクリーンを置き、焦点にピンホールをあけてそこからの光を受光器に入ると干渉しまの光強度が連続的に記録される。

原子吸光分析の実験に干渉分光装置を応用する場合には図に示すように通常の原子吸光分析におけると同様に光源を適当な条件で点灯し、炎光部に炎を点じ、この部分に光源からの光を通過させる。著者らの使用した炎光部はメッカー・バーナであって試料は空気をキャリヤとして適当な圧力調整装置を経て石炭ガスを燃料とした炎光部に霧状にして導入した。

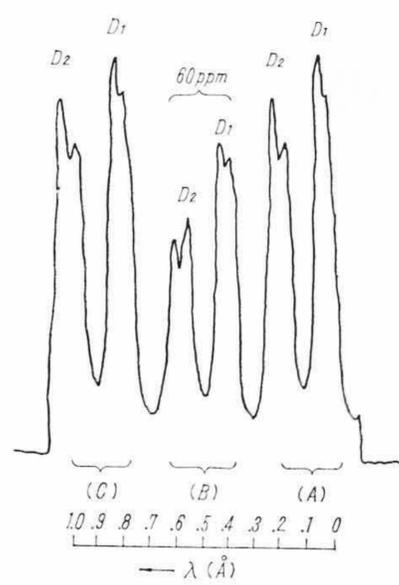
#### 2.2 原子吸光分析に関する実験例

本研究においては主として原子吸光分析におけるスペクトル線の

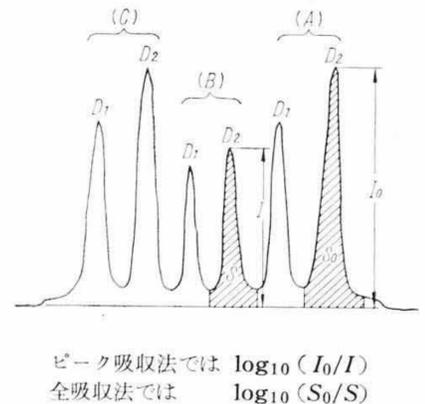


第 2 図 干渉分光計によるナトリウム D 線の記録  
光源を 80V で点灯した場合

第 3 図 干渉分光計によるナトリウム D 線の記録  
光源を 100V で点灯した場合



第 4 図 干渉分光計によるナトリウム D 線の記録  
光源を 120V で点灯した場合



ピーク吸収法では  $\log_{10}(I_0/I)$   
全吸収法では  $\log_{10}(S_0/S)$

第 5 図 干渉計による  
吸光度の測定

輪郭の変化の影響を調べるのを目的とし、分析方法そのものを問題としないので、今回の実験目的を達成するのに都合のよいような高濃度において諸実験を試みた。

例として Na の分析に応用した結果について述べる。

Fabry-Perot 干渉分光計によるスペクトルは普通の分光装置で得られるスペクトルとはかなり趣を異にする。その見方については別の文献<sup>(9)~(12)</sup>に譲ることとしたい。本装置によって観測記録を行なったものを第 2~4 図に示す。干渉板間隔は 4.51 mm である。これらの図において (A), (C) と記した部分は試料を炎光部に入れないときの Na の D 線のプロフィールである。各図の (B) 部はいずれも 60 ppm の濃度の試料を導入した場合のプロフィールである。これらの図は同一濃度の試料を 3 種類の点灯条件の下で点灯した場合を示す。

このような記録から光源の点灯条件によって線プロフィールがいかに

に変化するかがわかり、また適当な標準試料を使ってある点灯条件の下での検量線を作成することができる。その際に吸光度のとり方によって次に定義するピーク吸収法および全吸収法の二通りの方法による検量線を求めることができる。

干渉計による記録結果の略図を第 5 図に示す。この図で示す高さ  $I_0, I$  および面積  $S_0, S$  を測定すると次の二通りの吸光度が得られる。すなわち

$$\text{ピーク吸収法による吸光度} = \log_{10}(I_0/I)$$

$$\text{全吸収法による吸光度} = \log_{10}(S_0/S)$$

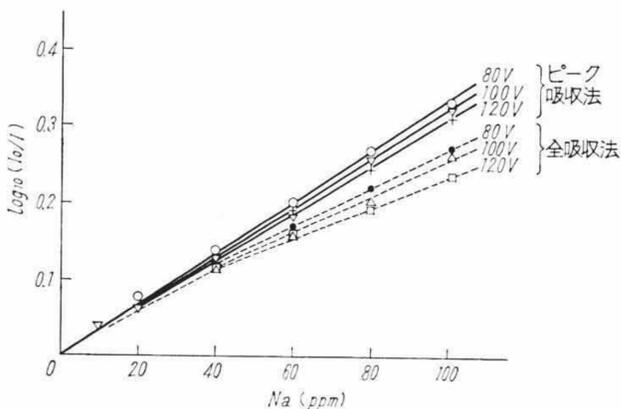
のように定義する。

干渉分光計を使用した測定によって得られた検量線を第 6 図に示す。この図から知られることは、ピーク吸収法による分析感度は全吸収法による分析感度よりも大きいこと、および光源の点灯パワーを大きくすると分析感度が減少することである (ピーク吸収法では原理的には光源の点灯条件にはよらないはずであるが、この点については後に検討する。3.3 第 13 図参照)。

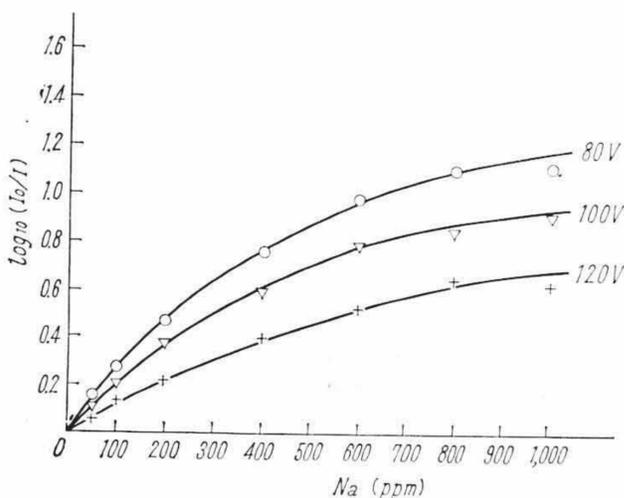
第 7 図に通常の原子吸光分析の方法によって得られた検量線を示す。高分解能のもとでの結果と同様に、分析感度は光源の点灯パワーを増すと減少していることがわかる。

第 2~4 図において光源の点灯パワーを増すと光源の発するスペクトル線は自己吸収が大きくなりついに自己反転を示すに至ることがわかるので、第 6, 7 図はまた光源のプロフィールの変化が検量線の形状に及ぼす影響を示しているものともいえる。

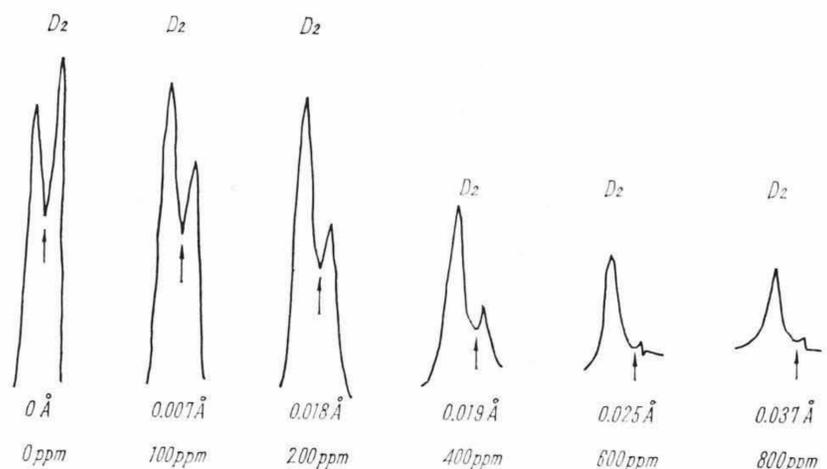
第 8 図には広い濃度範囲の試料について炎光部を通った後の吸収の線プロフィールを求めた例を示した。吸光の中心の波長が濃度が大きくなるとともに波長の長い側に移動することを示している。これはピーク吸収法においても検量線の直線性がなくなる一つの原因になると考えられるが以下に述べる場合は移動を考えない低い濃度の



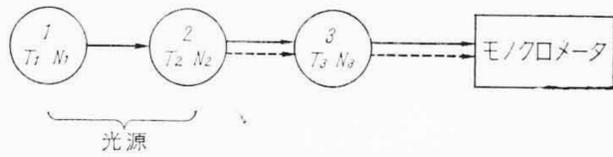
第 6 図 干渉分光計を使用した原子吸光分析における検量線



第 7 図 Na の検量線, EPU-2 A 分光光度計を使用した場合



第 8 図 高濃度試料の場合における吸収最大の波長の変位



第9図 原子吸光分析における理論的計算のために使用した模型

範囲である。

### 3. 吸光特性の理論的解析

原子吸光分析における吸光特性をスペクトル線のプロファイルにまで立ち入って理論的に解析するためには、光源から発せられる光の強さを振動数の関数として表わし、光源自体の自己吸収や試料を導入する炎光部における吸光も考慮に入れ、実際にモノクロメータによって受光される光強度の計算を行なう必要がある。

#### 3.1 スペクトル線のプロファイル

低分解能の装置で観測すると単に1本の線としてだけ認められるスペクトル線も高分解能の分光装置で観測すると中心波長の付近に最大強度をもち両側にある強度分布をもった広がりのあるものであることがわかる。スペクトル線が広がりまたは幅をもつ原因についてはよく知られていて普通 (1) 自然幅, (2) Doppler 幅, (3) Lorentz 幅, (4) 共鳴効果による幅, (5) Stark 効果による幅などに分類される。

これらのうち代表的なものは Doppler 形の分布と Lorentz 形の分布である。原子吸光分析で問題になるプロファイルはこの両者とそれらが共存する場合と考えてよい。このような場合のプロファイルの理論についての詳細はほかの文献<sup>(13)(14)</sup>を参照されたい。

Doppler の広がり と Lorentz の広がりが共存する一般の場合の吸収係数  $k_\nu$  については次式で与えられることが知られている<sup>(13)</sup>。すなわち

$$k_\nu = k_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{a^2 + (\omega - y)^2} \dots\dots\dots (1)$$

ここに

$$a = \frac{\nu_N + \nu_L}{\nu_D} \sqrt{\ln 2}$$

$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\nu_D} \sqrt{\ln 2}$$

$$y = \frac{2\delta}{\nu_D} \sqrt{\ln 2}$$

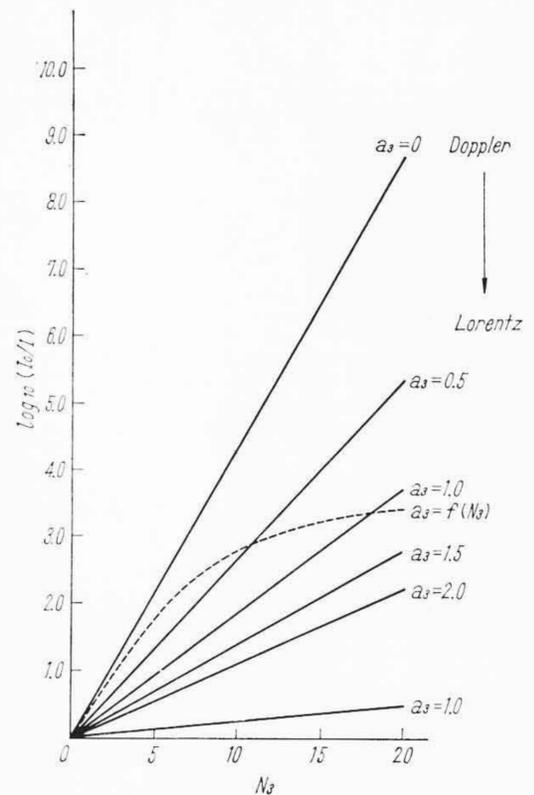
$$k_0 = \frac{2}{\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mc} N f \propto N$$

であって  $\nu_N$ ,  $\nu_L$  および  $\nu_D$  はそれぞれ吸収線の自然幅, Lorentz 幅, および Doppler 幅である。 $\nu_0$  は吸収最大のところの振動数,  $\delta$  は  $(\nu - \nu_0)$  なる点からの距離,  $f$  はそのスペクトル線の振動子強度,  $N$  は試料の濃度に比例した量でスペクトル線を吸収し得る原子の数である。 $k_0$  は Doppler 形のプロファイルの場合の最大の吸収係数を表わす。

#### 3.2 モノクロメータに入射する光の線プロファイル

光源からのスペクトル線の自己吸収を考慮に入れるため、簡単のため次のような模型で置き換えて考える。その略図を第9図に示す。図において光源を1および2の部分に分けて考え、3は試料を蒸発させ吸光を起こさせる炎光部を表わす。これら各部分はそれぞれ一様であると仮定する。またそれぞれの部分の温度を  $T_1, T_2, T_3$  で表わし、吸収に関係する原子の数を  $N_1, N_2, N_3$  とする。 $N_3$  は分析しようとする試料中の考えている原子の濃度に比例する。

(1)式を次のように置く



第10図 ピーク吸収法における検量線 (炎光部の発光を無視した場合)  $a_3$  はスペクトル線のプロファイルの特性を表わすパラメータ

$$k_\nu = k_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{a^2 + (\omega - y)^2} \equiv k_0 \varphi(a, \omega) \dots\dots\dots (2)$$

ゆえに各部分の吸収係数はそれぞれ

$$k_0^{(1)} \varphi(a_1, \omega), k_0^{(2)} \varphi(a_2, \omega), k_0^{(3)} \varphi(a_3, \omega)$$

と表わすことができる。

モノクロメータで受光される振動数  $\nu$  の輻射の強さは、輻射に関する Kirchhoff の法則を応用して次のように表わせる。

$$I = \{E(\nu, T_1) (1 - e^{-N_1 \varphi(a_1, \omega)}) e^{-N_2 \varphi(a_2, \omega)} + E(\nu, T_2) (1 - e^{-N_2 \varphi(a_2, \omega)})\} e^{-N_3 \varphi(a_3, \omega)} + E(\nu, T_3) (1 - e^{-N_3 \varphi(a_3, \omega)}) \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $N_3 = 0$  のときに  $I = I_0$  とおけば

$$I_0 = \{E(\nu, T_1) (1 - e^{-N_1 \varphi(a_1, \omega)}) e^{-N_2 \varphi(a_1, \omega)} + E(\nu, T_2) (1 - e^{-N_2 \varphi(a_2, \omega)})\} \dots\dots\dots (4)$$

これらを計算して  $\omega = 0$  における  $\log_{10}(I_0/I)$  を  $N_3$  の関数として表わすことができれば、それがピーク吸収法における検量線である。

実際問題としては低分解能の分光装置の場合でも光源が理想的に狭い線幅のスペクトル線を出すならば\* 吸収の最大のところでの吸光度を測定することができるはずである。

#### 3.3 理論的に得られる検量線

分光装置として低分解能のものを使用し、光源が広がりをもったスペクトル線を与えるようなもの場合には測定される吸光度は

$$\log_{10} \left( \frac{S_0}{S} \right)$$

である。ただし

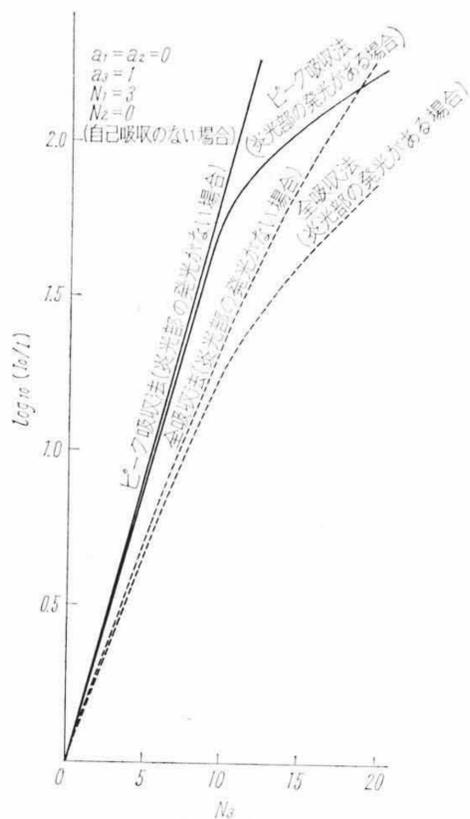
$$S_0 = \int_{-\infty}^{\infty} I d\omega \dots\dots\dots (5)$$

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} I_0 d\omega \dots\dots\dots (6)$$

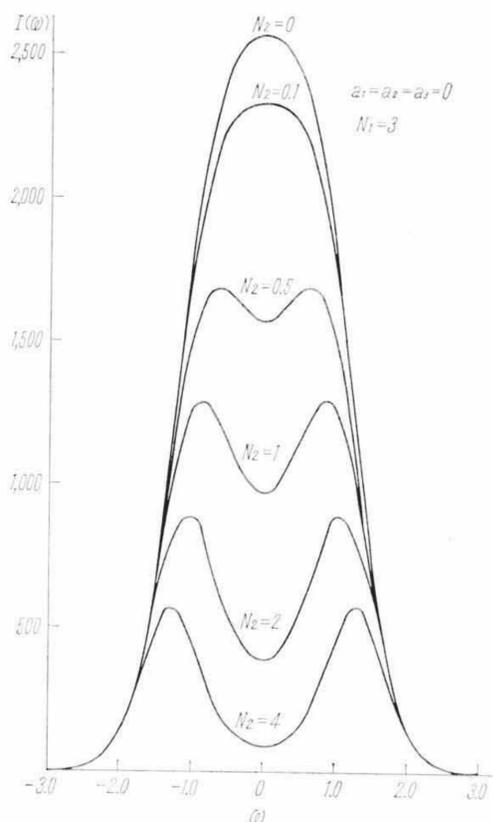
とする。この吸光度  $\log_{10}(S_0/S)$  はさきに“全吸収法による吸光度”と定義したものである。

実際に使われる原子吸光分析装置で光源に線幅の広いスペクトルを与えるものを使うとこのような場合に相当すると考えられる。

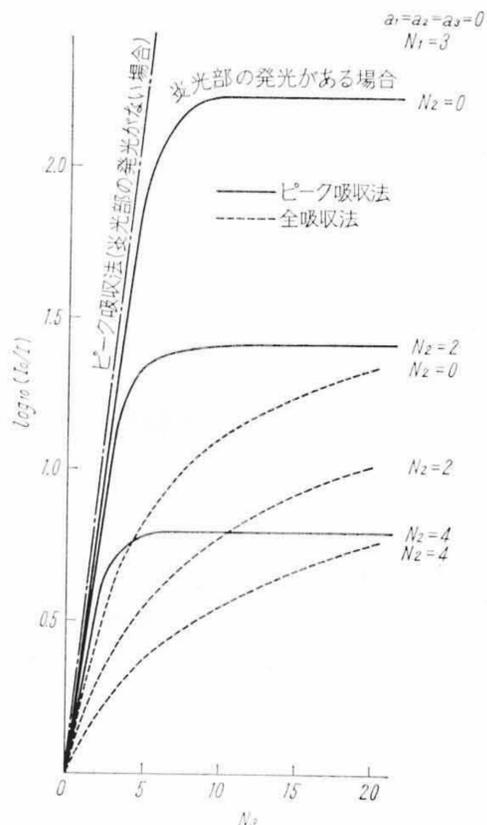
\* ホローカソード放電管はこの目的のため作られた光源である。



第 11 図 検量線の形状に対する炎光部の発光の影響



第 12 図 自己吸収がある場合のスペクトル線のプロファイル (計算値)



第 13 図 検量線の形状に対する光源の自己吸収の影響

$\log_{10}(S_0/S)$  を (3), (4) を使って  $N_3$  の関数として表わしたものが全吸収法による検量線である。

次に温度  $T_1, T_2, T_3$  を仮定し,  $N_1$  に適当な値を与えて, 光源の発するスペクトル線のプロファイルについてのパラメータ  $a_1, a_2, a_3$  および自己吸収を表わすパラメータ  $N_2$  を用いて検量線を計算する。

この計算では次のように仮定した。

$$T_1 = 3,000^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 2,000^\circ\text{K}$$

$$T_3 = 1,800^\circ\text{K}$$

および  $N_1 = 3$  である。

ピーク吸収法で炎光部自身の発光を無視した場合の検量線を炎光部の吸収線プロファイルに関するパラメータ  $a_3$  を使って表わすと第 10 図のとおりである。吸収線プロファイルが  $a_3 = 0$  すなわち Doppler 形の場合から次第に Lorentz 形が混入して  $a_3$  の値が大きくなるほど分析感度は減少していることを示す。また  $a_3$  が試料の濃度とともに変化することも考えられる。この場合  $a_3 = f(N_3)$  と仮定すると図の点線で示すような直線からはずれた検量線となる。

炎光部の発光を考慮に入れると第 11 図に示すようになる。図は例として  $a_1 = a_2 = 0, a_3 = 1, N_1 = 3, N_2 = 0$  (自己吸収の無い場合) を示した。同時に比較のため同じ条件の下で炎光部の発光を無視したものも示してある。これから全吸収法では炎光部の発光が無くても検量線が曲ることが知られる。

光源から光が放射されるときその中心部から出た光が周辺部を通るときいわゆる自己吸収が起こり, 吸収が極端になるとついには自己反転を呈するようになる。これを表わすのにここではパラメータ  $N_2$  を使用している。  $a_1 = a_2 = a_3 = 0$  で,  $N_1 = 3$  の場合に試料炎に入る直前の線プロファイルを計算したものを第 12 図に示す。

第 13 図はこのような自己吸収をしている光源を使った場合のピーク吸収法および全吸収法による検量線を示す。光源の条件が同一の場合ピーク吸収法の方が全吸収法よりも分析感度が高いことを示している。

これらの理論的に得られた結論は第 6 図, 第 7 図に示した実験結果に対応するものである。

以上の理論的検討の結果をまとめると次のとおりである。

(1) ピーク吸収法において炎光部の発光を無視すれば, 検量線は常に直線となり, 分析感度はパラメータ  $a_3$  が增大すると減少する。ただし  $a_3 = f(N)$  の場合は直線からはずれる。

(2) ピーク吸収法においても全吸収法においても炎光部の発光を考慮に入れると検量線は直線からはずれる。

(3) ピーク吸収法においても, 全吸収法においても炎光部の発光を考慮すれば光源の自己吸収が増大すれば分析感度は減少する。

(4) 同一の  $a, N_2$  において比較するとピーク吸収法の方が全吸収法よりも分析感度が大きい。

低分解能装置を使って分析感度を増すためには光源にきわめて狭い線幅のスペクトルを与える光源, たとえば hollow-cathode 放電管を使うならばピーク吸収法による測定を行なうこととなって目的が達せられる。実際にはなお hollow-cathode 放電管でも有限の幅をもったスペクトル線を出しているから, 低分解能の装置による実験では上に述べたピーク吸収法と全吸収法の中間に相当する状態で測定していることになる。

#### 4. 結 言

原子吸光分析法における基礎的な問題を論じた報告はすでに内外ともかなりの数に上がっている。しかし本文でも述べたように原子吸光分析ではスペクトル線のプロファイルが非常に重要な意味を持っているにもかかわらず, 線プロファイルが検量線の形状に及ぼす影響などに関し直接に実験的, 理論的に検討を試みたものはほとんど無いので, 著者らは圧力掃引形 Fabry-Perot 干渉分光計を組み立てこれにより実験的にこれらの問題を物理的な立場から解明するため種々の実験を行なった。一方, ある仮定のもとに適当な模型を考えて理論的な解析を行なった。この結果が今後の原子吸光分析装置の開発に役だつところがあれば幸いである。

この報告を終るに当たり, ご指導いただいた日立製作所那珂工場牧野副工場長, 篠田副技師長, 日立製作所中央研究所明山部長に対し謹んで感謝申し上げます。日立パーキンエルマー社の中村弘陸氏, 日立製作所那珂工場の保田和雄氏には種々討論をお願いし有益な助言をいただいた。実験においては日立製作所中央研究所小林十

三男氏の協力を得た。これらの諸氏に対しても厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) A. Walsh: Spectrochimica Acta., 7, 108 (1955)
- (2) B. J. Russel, J. P. Shelton and A. Walsh: ibid., 8, 317 (1957)
- (3) A. C. Menzies: Anal. Chem., 32, 898 (1960)
- (4) J. W. Robinson: ibid., 32, 17 A (1960)
- (5) 武者宗一郎: 化学, 17, 50 (昭37)
- (6) 武内次夫, 鈴木正巳: 化学と工業, 15, 144 (昭37)
- (7) 保田和雄, 松平俊次, 佐藤繁, 菅原理夫, 竹内久祐: 日立評論, 44, 38 (昭37-9)
- (8) P. Jacquinet and C. Dufour: J. Rech. C. N. R. S. 6, 91 (1948)
- (9) M. A. Biondi: R. S. I., 27, 36 (1956)
- (10) 田幸敏治, 河野功: 中央計量検定所報告, 7, 10 (1958)
- (11) K. W. Meissner: J. Opt. Soc. Am., 31, 405 (1941)
- (12) K. W. Meissner: Ibid., 32, 185 (1942)
- (13) A. C. G. Mitchel and M. W. Zemansky: "Resonance Radiation and Excited Atoms" Cambridge Univ. Press, Cambridge England
- (14) M. Born: Optik (1933)



新 案 の 紹 介



登録新案 第555277号

高橋長一郎

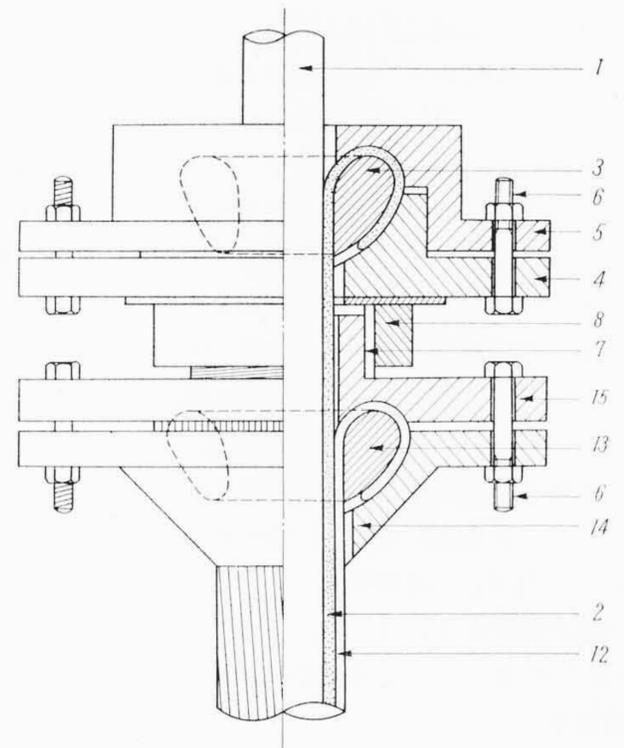
二重鉄線がい装ケーブルの引留装置

一般に、この種二重あるいは三重の鉄線がい装を有するケーブルの引留装置としては、鉄線を各層ごとに別々に引き留める方法によっていたが、これはいずれか一方の層のみ片寄って荷重が負荷されるという欠点があった。

この考案は、ケーブル1の鉄線2, 12をそれぞれ引き留める留金3, 13を、留金受4, 14と留金押5, 15によってボルト締6して挟持させ、留金押15に形成したネジ7に間隔調整用ナット8を回転自在に取りつけたものである。

この考案によれば、鉄線2, 12の張力が均等でないときはナット8を回すことにより留金3, 13の間隔を調整すればよく、したがってナット8の操作一つにより簡単に鉄線2, 12の負荷を均等にできるので、その保守が容易であり、しかも鉄線に加わる不均衡な負荷に基づく鉄線の断線事故を未然に防止できる実用効果がある。

(斎藤)



登録新案 第549150号

杉山正夫・吉岡正幸  
根本恵夫

キャブタイヤケーブル用線心

この考案は、中心銅より線1の周上に銅より線2をより合わせた複合導体3を、ゴムのような中心介在物4の周上に設け、さらに押え巻きテープ5、絶縁被覆6を順次設けた。キャブタイヤケーブル用線心に関するものである。

従来この種ケーブル用線心は、抗張力ならびに屈曲性をよくするため銅素線を数多くより合わせ、その周上にゴムまたは合成ゴムよりなる絶縁物を被せた構造のため、比較的屈曲性に乏しくまた無理に曲げると素線が疲労断線しやすいと欠点があった。

この考案によれば、ケーブル使用中相当の屈曲を受けたとしても、中心介在物4がクッションとなって断線を防止する効果があり、また銅より線2中には銅より線1が入っているので、複合導体3全体の機械的強度は十分確保され、ケーブル寿命を著しく増進させる実用効果がある。

(斎藤)

