

原子吸光分析

1. 原理・特長

ある原子の蒸気層が空間中にあるとき、これに適当な波長の光を透過させると、基底状態にある原子が光を吸収する。試料を炎中に噴霧するなどして基底状態の原子に解離させ原子蒸気を作り、その原子蒸気中にある原子を基底状態から励起させる波長の光（同種の元素）を透過させると、原子蒸気中の原子の数に応じて吸光が起こる。（外側電子の励起に基づく吸収を測定する。）この吸光量から試料濃度を求める。

前処理操作が簡単で共存物質の影響が比較的少なく、多くの元素に適用できる。また、感度が良く ppm～ppb の量分析が可能である。（銀、銅、カルシウム、マグネシウム、ベリリウム、カドミウム、亜鉛、ナトリウムなどはとくに高感度である。）しかし、定性分析には向かない。アルカリ金属以外の励起されやすい元素、酸化物の安定な元素の定量にはあまり適さない。燃料ガスの取扱いが多少面倒で、定量元素ごとに別の光源を必要とする。といった短所もある。

2. 測定装置

装置の基本構成は図1のようであり、光源部、原子化部、分光部・測光部から成っている。光源を出た光は、分析すべき目的元素の原子蒸気を含むフレイムで吸光を受け（試料溶液は噴霧器で霧状にされてバーナーヘッドに導かれる。試料はフレイム中で原子化されて光源からきた光を吸収する。）、分光器に入る。分光器で分析線のみを取り出し、検出器、増幅器を経て指示計器に信号を送る。

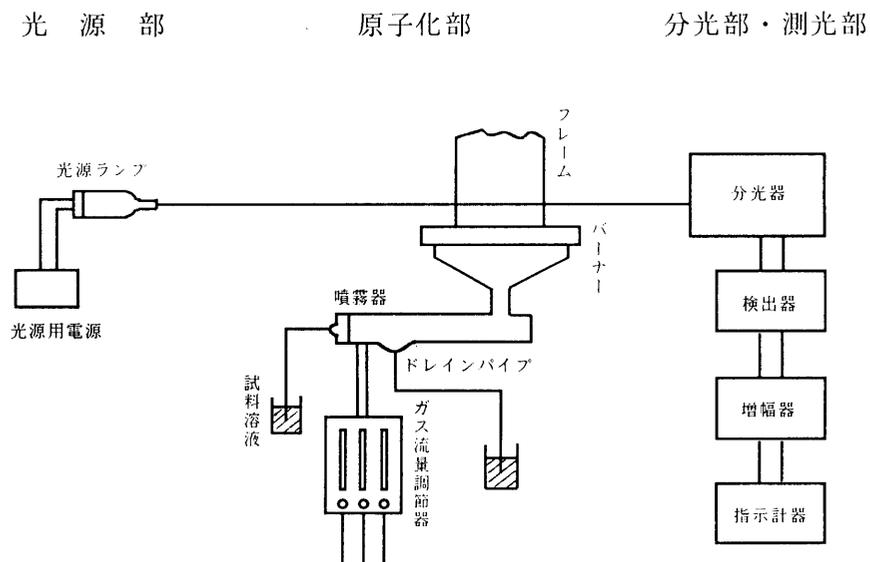


図1. 装置の基本構成の一例

光源部

一般に中空陰極ランプ（ホローカソードランプ）が用いられる。その構造は図2のようである。測定元素と同種の単金属または合金でできた中空円筒型の陰極とタングステンの陽極をもち、低圧のアルゴンやネオンが封入してある。このランプからの発光線は強度が大きいのが特長で、電極温度が比較的低い。電流を大きくすると発光強度を増すが陰極物質の蒸気密度も増し、ランプ内で自己吸収が起こる。

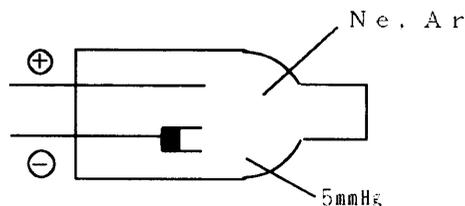


図2. 中空陰極ランプの構造

このランプの他にナトリウム、水銀などの蒸気ランプや無電極放電ランプ（エレクトロードレスランプ）などもある。

原子化部

一般的な方法である化学炎を用いるフレイム法と化学炎を用いないフレイムレス法（電熱加熱原子化法）がある。

○フレイム法 $C_2H_2/a\ i\ r$, $H_2/a\ i\ r$ (1500~3000°C) 等を用い試料の原子化を行う。

- ・予混合バーナー 試料溶液を霧にする噴霧器とバーナーの火口を離れたものでフレイムは静かで安定であり、分析精度が高いが、試料のかなりが排液として流出する。（図3）
- ・全噴霧バーナー 試料溶液を直接バーナーのフレイム中に導入するもので試料溶液のバーナーへの導入率は高いが、試料のすべてが原子化されるわけではない。（図4）

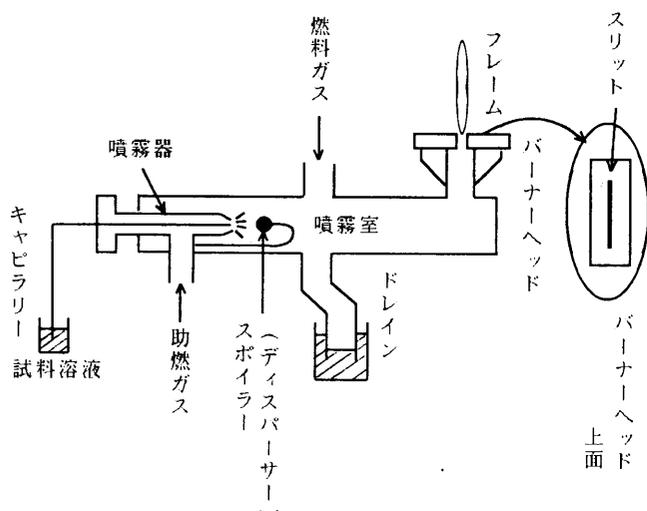


図3. 予混合バーナー

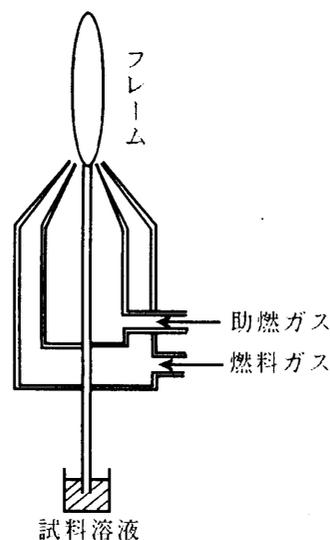


図4. 全噴霧バーナー

○フレイムレス法 一般に図5のような黒鉛炉を用いる。円筒状黒鉛に電流を通し、約3000℃まで加熱することができる。試料溶液は可動窓から入れ、蒸発、灰化、原子化を行う。この方法では原子蒸気が閉じこめられるため、フレイム法のようにおすすめられないので、主成分（マトリックス）の少ない極微量金属を含んだ液体の分析に適している。

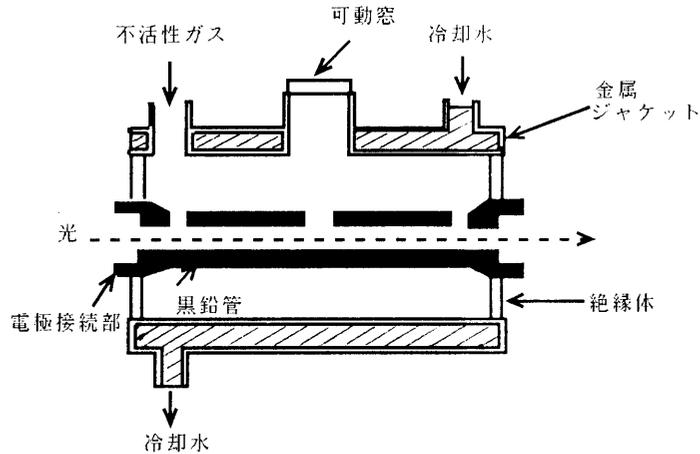


図5. 黒鉛炉の一例

分光部

定量元素の共鳴線を分離する。回折格子（1mmあたり1000本以上のみぞをきざんだガラス板）によって分光し、これを回転することによって任意の単色光をスリットから取り出させる。

測光部

検出器は一般には光電子増倍管が用いられ、光量に応じ1μ秒以下の速い応答速度で光電流を発生する。これを増幅し、指示計器へ出力する。

3. 分析値の求め方

絶対検量線法

分析試料中の目的元素の推定濃度に応じて数種類の濃度の標準試料溶液を用いて吸光度を測定し、濃度と吸光度の間で検量線を作成する。（低濃度領域で良好な直線性）

* 分析試料と標準試料の組成は、できるだけ同一になるようにする。

分析成分添加法

分析試料溶液を数個分取し、標準溶液（標準物質として目的元素を既知濃度含む）を添加して、標準物質が異なった濃度として含まれるように溶液系列を作り、吸光度を測定する。添加標準物質の濃度と吸光度を用いて検量線を作成し、吸光度0に外挿して試料濃度を決定する。

内標準法

分析試料に内標準元素の既知量を添加して内標準元素の吸光度の比を求める同時測定を行い、吸光度比と濃度比の間に検量線を作成する。

4. 測定に影響を与える因子（干渉）

分光学的干渉

分析線が他の近接線と完全に分離できない場合や、分析線がフレイム中の目的元素の原子以外の成分によって吸収される場合、他の分析線を用いたり、標準試料と分析試料の組成をさらに近づけて抑制する。

物理的干渉

濃厚溶液や粘度の高い溶液、酸性度の高い溶液では噴霧効率が悪くなり、感度に影響する。適度に希釈するか検量線作成のさい主成分を同量加えるなどする。

化学的干渉

高温炎やイオン化エネルギーの低い元素の場合に起こり易く、イオン化により感度が低下する。これを防ぐには低温炎を用いたり、よりイオン化しやすい元素を多量に共存させて抑制する。

参考文献

「原子吸光分光分析」，南江堂，（1968）。

「分析機器のてびき（3）」，化学同人（1980）。