

原子吸光光度計の測定条件の検討

中野恵文* 前田信子** 吉谷昭彦**

Shigenori NAKANO, Nobuko MAETA and Akihiko YOSHITANI:
Examinations into the Conditions of Measurement with the Atomic Absorption Spectrophotometer

(1974年4月10日 受理)

I ま え が き

金属元素の定量分析に、しばしば原子吸光分析法が有効に用いられている。原子吸光分析法は、良好な感度がえられること、共存成分の影響が少ないこと、迅速に分析が行なえること、などの多くの利点を備え、多方面で用いられてきている。しかしながら、原子吸光分析法においては、分析に供する試料の調製段階で化学干渉をもたらす物質を除去する、あるいは抑制する方策を考慮しなければならないし、また、いくつかの物理的な可変測定条件を吟味しなければならない。とくに、可変測定条件の設定の如何によっては、分析結果の精度あるいは機器による感度に影響をおよぼすことになる。

1971年8月に、鳥取大学教育学部に設置された日立208型原子吸光光度計を用いて、カルシウム、マグネシウム、鉄、マンガンの各元素についての測定条件を吟味し、これを検討した。また、機器の特性に関して若干の資料をえた。これらの測定条件、機器の特性についての資料は、原子吸光光度計を用いた後の定量分析の際の基本資料となっている。本報告においては、物理的な可変測定条件についてのみ検討し、化学干渉、イオン化干渉などの問題については、別の機会に述べることにした。

本報告をまとめるにあたって、いろいろと御助言いただいた本学教育学部化学教室の熊埜御堂洋教授に厚く感謝する次第である。また、マンガンの吸光光度法による分析をしていただいた笠行恵子氏に御礼申し上げる。

II 試薬と装置

II-1 試薬

試薬は和光純薬工業 K. K 製の原子吸光分析用標準液 (1,000 ppm) を用いた。

<カルシウム>	Factor, 1.00	CaCl ₂ in 1N HCl
<マグネシウム>	Factor, 0.995	MgCl ₂ in water
<鉄>	Factor, 1.01	FeCl ₃ in 0.1N HCl
<マンガン>	Factor, 1.00	MnCl ₂ in water

* 化学教室

** 地学教室

上記の標準液の Factor は、いずれも 20°C における値である。標準液を用いて任意濃度の試料をつくり、測定条件の吟味に供した。

II-2 装 置

日立 208 型原子吸光光度計を用いた。鉄およびマンガンの光源には単元素用中空陰極ランプ（日立製）を用い、カルシウムおよびマグネシウムの光源には、2 元素用中空陰極ランプ（日立製およびウェスティングハウス社製）を用いた。バーナーの型は、水冷式スリースロット・バーナーで、バーナーヘッドは 90° 回転が可能である。本装置の光束は、折り返し方式を採用している。折り返し後の光束が、バーナーの先端に接して通過する位置を 1 として、バーナー高さを 1~4 までの 4 段階に分けた。燃料ガスはアセチレンを用い、助燃ガスとして空気を使用した。

III 測 定 条 件

原子吸光分析法では、最も良い検出限界をうるように測定条件を決定しなければならない。検出限界は、光源の安定度、バーナー効率、検知器、増幅器の性能など、すべてのことに関係する（長谷川・保田, 1972）とされている。したがって、検出限界は測定装置の総合性能を表わす基準の一つとなっている。測定装置として完成されている機器の場合は、ほぼ満足しうる検出限界がえられるものと考えられるので、実際の分析においての感度および精度に影響を与える可変測定条件を決定すればよい。可変測定条件としてあげられるのは、アセチレン流量、空気流量、バーナー高さ、バーナーヘッド回転角、ランプ電流、波長合わせ、光学系におけるスリット巾の諸条件である。

日立 208 型原子吸光光度計のスリットは 2 段可変であり、鉄・マンガンの場合 En. スリットおよび Ex. スリットともに No. 1 を使用した。カルシウム・マグネシウムの場合、En. スリットを No. 1, Ex. スリットを No. 2 に設定した。測定条件の吟味は、スリット巾を除いた上記の各測定条件について行なった。

原子吸光分析法においては、分析目的の金属元素の分析線の選定が重要である。本報告における実験では、カルシウム、マグネシウム、鉄、マンガンともに試料として標準液を用いたので、共存物質の影響を考慮しなくてもよいために、各元素とも最も感度の高い分析線を用いた。これらの分析線は、カルシウム 4,227 Å, マグネシウム 2,852 Å, 鉄 2,483 Å, マンガン 2,795 Å である。

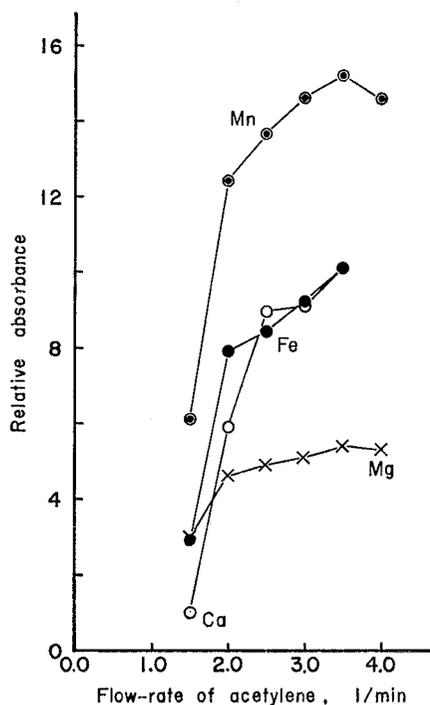
IV 実 験 と 考 察

実験 (IV-1~IV-6) に用いた試料は、標準液より調製したものであって、各試料の濃度は、カルシウムおよび鉄 1 ppm, マグネシウム 0.1 ppm, マンガン 0.5 ppm である。

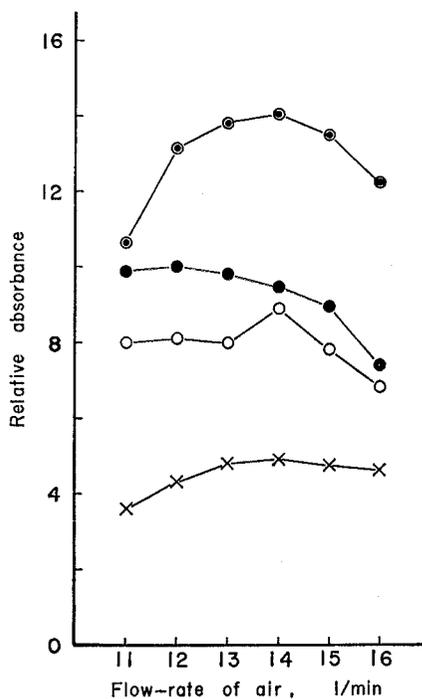
IV-1 アセチレン流量と吸収の関係

空気流量を一定 (14.0 l/min) とし、アセチレン流量を 1.5~4.0 l/min の範囲で、0.5 l/min きざみで変化させて測定を行なった。測定結果を第 1 図に示した。

第1図からも明らかなように、最高感度（最高吸収度）を示すアセチレン流量は、カルシウム、マグネシウム、マンガンではいずれも3.5 l/min である。鉄の場合は、アセチレン流量が増加するにつれて感度が增大している。寺島(1970)によれば、マンガンの感度もアセチレン流量の増加にしたがって増大するとのことであるが、筆者らの実験結果はこれと一致しなかった。



第1図 アセチレン流量と吸光度



第2図 空気流量と吸光度

IV-2 空気流量と吸収の関係

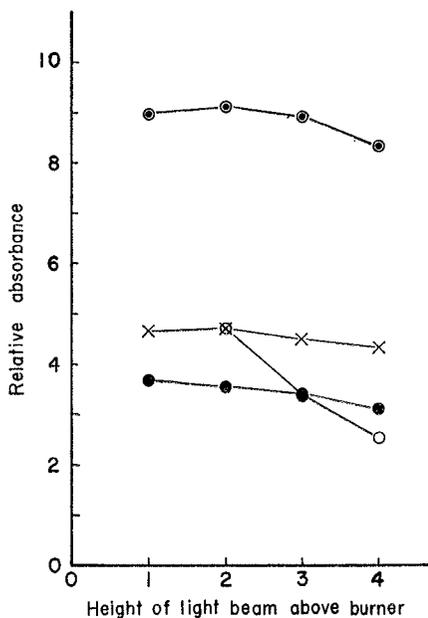
アセチレン流量を一定 (2.5 l/min) とし、空気流量を 11.0~16.0 l/min の範囲で変化させて測定を行なった。測定結果を第2図に示した。

第2図からも明らかなように、最高感度を示す空気流量は、カルシウム、マグネシウム、マンガンではいずれも 14.0 l/min を示し、鉄では 12.0 l/min となっている。

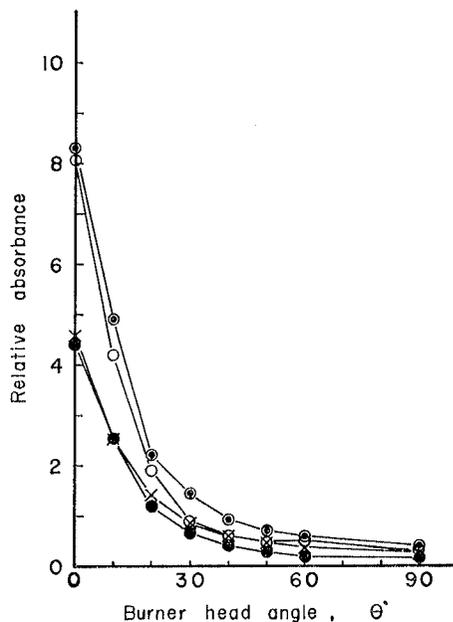
IV-3 バーナー高さとの関係

アセチレン流量 (2.5 l/min) と空気流量 (14.0 l/min) とを一定に保ち、バーナー上を通過する光束の高さを4段階に分けて変化させ、測定を行なった。測定結果を第3図に示した。

第3図に示されているように、カルシウム、マグネシウム、マンガンの場合は、バーナー高さ2で最高感度を示し、鉄はバーナー高さ1の位置で最高感度を示している。カルシウムの場合は、バーナー高さ1の位置では感度をさらに低下させるように感度調節つまみを操作する必要があった。



第3図 バーナー高さ と 吸光度



第4図 バーナーヘッド回転角と吸光度

IV-4 バーナーヘッド回転角と吸収の関係

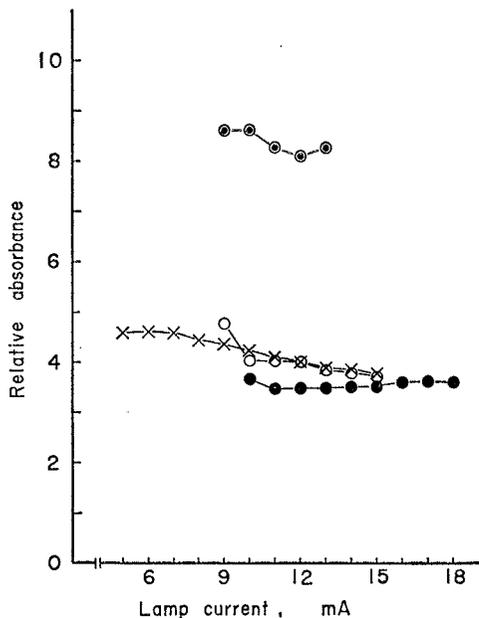
アセチレン流量 (2.5 l/min), 空気流量 (14.0 l/min) を一定として, バーナー高さ 2 の位置で, バーナーヘッドの回転角を 0° ~ 90° まで変化させて測定を行なった。測定結果を第4図に示した。

第4図からも明らかなように, 最高感度を示す位置は, いずれの元素の場合もバーナーヘッド回転角が 0° の位置である。回転角を増大させるにつれて感度が減少し, 回転角 90° において感度が最小となる。この実験から, 高濃度試料の測定には, 任意の角度を選択することによって感度を下げて分析を行なうことができるといえよう。

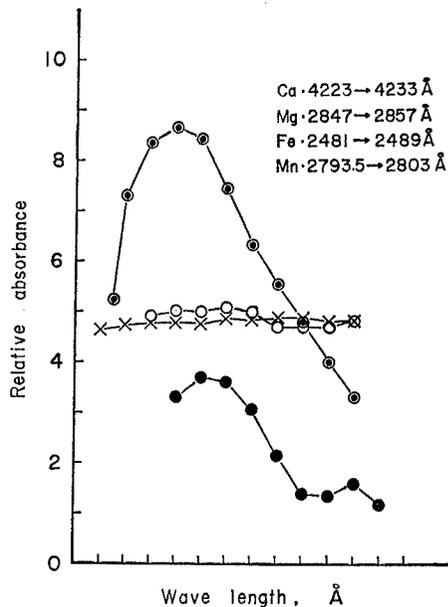
IV-5 ランプ電流と吸収の関係

ランプ電流を高くするほど一般には分析感度が低下する (中川ほか, 1972)。ランプ電流を高くするとランプ寿命が急速に短くなるため, 可能な限り低い電流で測定する方が有利である。アセチレン流量 (2.5 l/min), 空気流量 (14.0 l/min) を一定にし, バーナー高さ 2 でランプ電流と吸収の関係を検討した。ランプ電流は, 5~18 mA の範囲で変化させた。測定結果を第5図に示した。

第5図からも明らかなように, カルシウム, マグネシウムは, ランプ電流の増大につれて感度が減少している。鉄およびマンガンは, 低いランプ電流で感度が良好であるが, ランプ電流の増加につれて感度はドリフトしている。カルシウム, マグネシウム, マンガンの各ランプ電流は 10 mA, 鉄のランプ電流は 15 mA が通常使用の放電電流値とされている (日立 208 型原子吸光度計取扱説明書)。したがって, この実験からは, 光源の安定が確保される限り通常使用値より低いランプ電流で測定した方が有利であるといえる。



第5図 ランプ電流と吸光度



第6図 波長と吸光度

IV-6 波長調節と吸収の関係

各元素の分析線の波長については、測定条件の項ですでに述べた。波長合わせは、波長カウンターの表示値で行なうのではなく、エネルギーのピーク値で合わせなければならない。物理定数であるエネルギーのピーク値が、機器による波長表示値のいずれに一致するかを確かめる必要がある。

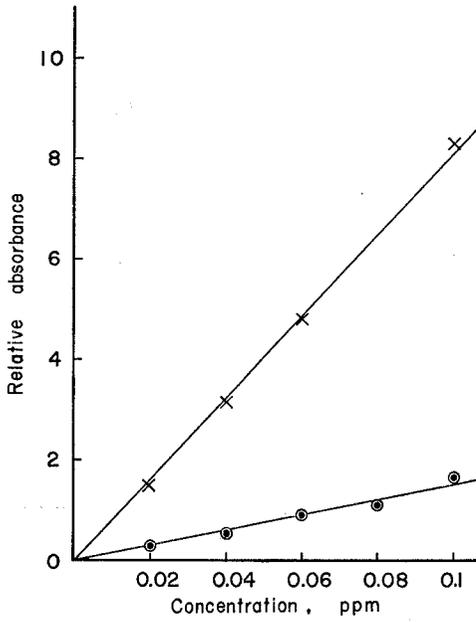
アセチレン流量 (2.5 l/min), 空気流量 (14.0 l/min) を一定にし、バーナー高さ 2, バーナーヘッド回転 0° の位置で、波長表示値と吸収の関係について検討した。測定結果を第 6 図に示した。

第 6 図に示されているように、各元素の最高感度を示す時の波長表示値が、エネルギーのピーク値に一致する。以下に、各元素の最高感度を示す波長表示値をあげ、() の中に分析線の波長値を示した。<カルシウム> 4, 230Å (4, 227 Å) <マグネシウム> 2, 852 Å (2, 852 Å) <鉄> 2, 482 Å (2, 483 Å) <マンガン> 2, 796 Å (2, 795 Å)

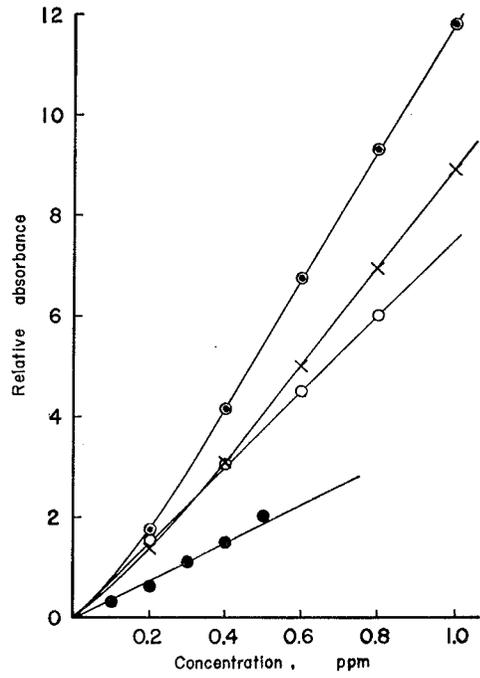
IV-7 検量線

アセチレン流量 (2.5 l/min), 空気流量 (14.0 l/min) を一定にし、バーナー高さ 2, バーナーヘッド回転角 0° の位置で、検量線を作製した。ランプ電流は、カルシウムおよびマグネシウムは 7 mA, 鉄およびマンガンは 10 mA である。

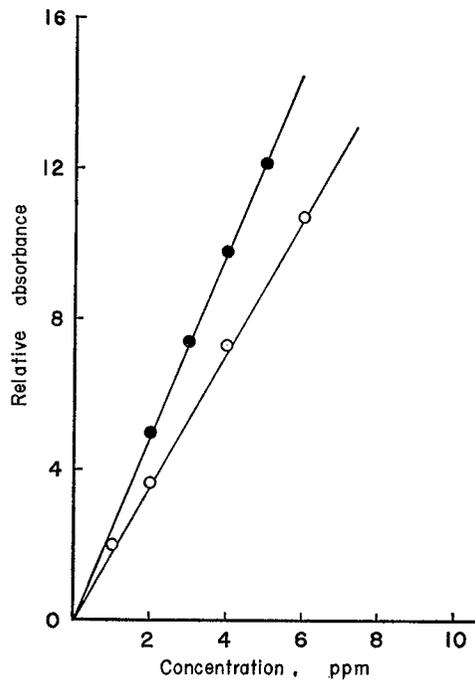
マグネシウムおよびマンガンの、0.02~0.1 ppm の範囲での検量線を第 7 図に示した。カルシウム、マグネシウム、鉄、マンガンの 0.2~1.0 ppm の範囲での検量線を第 8 図に示した。1.0~10.0 ppm の範囲での鉄およびカルシウムの検量線を第 9 図に示した。使用した各元素の試料は、いずれも標準液より調製した。



第7図 検量線 (Ca, Mn)



第8図 検量線 (Ca, Mg, Fe, Mn)



第9図 検量線 (Ca, Fe)

V 他の分析法との比較

カルシウムおよびマンガンについて、原子吸光分析法と他の分析法との比較を行なった。原子吸光分析法の測定条件は次の通りである。アセチレン流量 2.5 l/min, 空気流量 14.0 l/min, バーナー高さ 2, バーナーヘッド回転角 0°, カルシウムランプ電流 7 mA, マンガンランプ電流 10 mA, カルシウム波長表示値 4,230 Å, マンガン波長表示値 2,796 Å.

試料は鳥取市郊外の湖山池の湖水 (1973年7月5日採水) を用いた。

<カルシウム>

採取湖水を東洋ろ紙 No. 5c でろ過したろ液を試料とした。試料を2分し、原子吸光分析法と EDTA 滴定法 (上野, 1960) とによって分析を行なった。カルシウムの原子吸光分析の場合は、多くの文献が指摘 (寺島, 1970; 中川ら, 1972; 長谷川・保田, 1972) しているように、共存物質による干渉を受けやすいので、干渉抑制剤としてランタン (5,000 ppm) を添加し、標準添加法によった。

<マンガン>

採取湖水をろ過* してえた懸濁物を炭酸ナトリウム溶融した後、水酸化物として分離し、これを試料とした。試料を2分し、原子吸光分析法およびホルドアルドキシムを用いる吸光光度法** によって分析を行なった。

カルシウムおよびマンガンの分析結果を第1表に示した。第1表からも明らかのように、原子吸光分析法と他の分析法とによる分析結果は、かなりよく一致した。

第1表 湖水の分析結果

試料番号	カルシウム (ppm)		マンガン (ppm)	
	原子吸光分析法	EDTA 法	原子吸光分析法	吸光光度法
1	20.8	19.7	0.20	0.20
2	20.8	20.1	0.19	0.19

VI ま と め

原子吸光分析法における可変測定条件について吟味し、カルシウム、マグネシウム、鉄、マンガンの最適測定条件を、標準液を用いて実験的に求めた。その結果は以下にあげる通りである。

(1) アセチレン流量

空気流量を一定 (14.0 l/min) とした場合は、カルシウム、マグネシウム、マンガンの最高感度をうるアセチレン流量は、3.5 l/min である。

(2) 空気流量

アセチレン流量を一定 (2.5 l/min) とした場合は、カルシウム、マグネシウム、マンガンでは 14.0 l/min, 鉄では 12.0 l/min の空気流量が最適である。

(3) バーナー高さ

* 採取湖水を Millipore Filter 孔径 0.45 μ を用いてろ過した。

** 工業用水試験方法 JIS K 0101

カルシウム, マグネシウム, マンガンは, バーナー高さ2の位置で, 鉄は1の位置で最高感度をうる。カルシウムが低濃度の場合は, バーナー高さ1の位置がよい。

(4) ランプ電流

カルシウムでは9mA, マグネシウムでは5~7mA, 鉄では10mA, マンガンでは9~10mA程度の低い放電電流値で十分に測定可能であることがわかった。

(5) 波長

共存物質の干渉がないか, あるいは十分に干渉が抑制されている場合は, 原子吸光度計の波長表示値, すなわちカルシウム4,230 Å, マグネシウム2,852 Å, 鉄2,482 Å, マンガン2,796 Åは, それぞれのエネルギーのピーク値の波長に一致し, 分析線として選定できる。

さらに未知試料を用いて, 最適測定条件での原子吸光分析法と他の分析法との比較・検討を行なったが, ほぼ満足する結果をえた。

文 献

- 長谷川敬彦, 保田和雄 (1972), 原子光分析. 講談社出版, 123-126 頁.
中川良三, 南部美樹, 大八木義彦 (1972), 原子吸光分析によるカルシウムおよびマグネシウムの定量ならびにその水質分析への応用. 日本化学会誌, No. 1, 60-66 頁.
寺島 滋 (1970), 原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム, カリウム, マグネシウム, カルシウム, マンガン, 鉄の定量. 地質調査所月報, 第21巻, 第12号, 15-29 頁.
上野景平 (1960), キレート滴定法. 南江堂出版.

Abstract

Examinations into the conditions of measurement with the atomic absorption spectrophotometer (Hitachi 208 type) were experimentally carried out. Some appropriate conditions were decided on the determinations of calcium, manganese, magnesium and iron, and they are shown in Fig. 1-6.

Furthermore, the experimental results with calcium and manganese by the atomic absorption spectrophotometry were in good agreement with those by the other methods.