

原子吸光分析

长谷川敬彦 共著
保田和雄

54.6465
422

原子吸光分析

保田和雄 共著
長谷川敬彦

34.150/06



講談社サイエンティフィク

著者紹介

保田和雄

理学博士

昭和28年 名古屋大学理学部化学科卒業

昭和47年6月現在 日立製作所計測器事業部主任技師

主要著書

スレービン原子吸光分析 (共訳)

長谷川敬彦

医学博士

昭和30年 慶応義塾大学医学部(生理学教室)卒業

昭和47年6月現在 名古屋大学環境医学研究所助教授

主要著書

スレービン原子吸光分析 (共訳)

NDC 433 392 p 225 cm

原子吸光分析

昭和47年6月30日 第1版第1刷発行

著者 保田和雄・長谷川敬彦

発行者 野間省一

発行所 株式会社 講談社
東京都文京区音羽 2-12-21
電話 (03) 945-1111 (大代表)
製本所 東京 3930

印刷所 新日本印刷株式会社

製本所 黒柳製本株式会社

落丁本・乱丁本はお取りかえいたします

© Kazuo Yasuda and Norihiko Hasegawa 1972

編集



講談社サイエンティフィク

われわれをはぐくみ育ててくれた

人々のために

1955 年に A. Walsh が原子吸光分析の原理を発表したが、CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) のグループによる研究の時代にはこの方法が今日のように多くの人々に用いられるとは考えてもいなかった。1960 年ころを境にして測定装置が飛躍的に向上し、検出限界もよくなったので、吸光分析、ポーログラフィーに置き換えられる可能性が出てきた。さらに高温バーナーの開発によって測定対象となる元素が拡大したので、ほとんどの金属分析が原子吸光分析法に置き換えられることになった。また L'vov をはじめとする高温炉による原子化の技術が発展したので、分析感度の点においては放射化分析の領域の近くにまで迫ってきた。近い将来測定方法としては原子吸光・けい光・発光という手段と、フレームを用いる原子化とフレームを用いない原子化の方法とが目的に応じて適切に組み合わさって今後金属分析の主流を形成すると考えられる。

国内における原子吸光分析は 1960 年ころから実験に着手し、1963 年ころまでには基礎的な実験が完了した。すなわち、原子吸光が一般の金属分析の手段となりうる可能性については、後藤秀弘、武内次夫、武者宗一郎、田村正平、大八木義彦氏および筆者らによる報告がなされた。理論面における考察については、島津備愛氏や筆者らによる研究が基礎となってこの分野における大きな発展がなされた。一方、装置については吸光分析に用いる分光光度計に近い価格の装置ということを目標にして国内メーカーによって開発が進められた。特に牧野勇夫氏は装置の開発に影になりひなたになって援助をされた。原子吸光

分析で特にすぐれた方法になった APDC-MIBK 抽出法は筆者と試薬メーカーとの協力によって一般的なものとなった。

原子吸光分析の国際会議も 1967 年に第 1 回がプラハで行なわれ、1971 年 9 月には第 3 回の会議がパリで開かれた。確かに 1 年 1 年力強い発展が見られるが、特に原子化の手段には大きい飛躍がなされている。しかし国内においては応用面についての研究が多く、海外における研究とは対照的である。

本書を執筆するにあたって、今まで出版されているものと観点を変えた。すなわち、原理について一步掘り下げて述べ、測定方法については原子けい光、フレイムを用いない原子化について注目し、応用面については経験した問題点を強調した。特に装置によって起こると考えられる干渉はできるかぎり捨てるようにした。このため、この点に批判があるであろうが、前処理や分析法を選び、測定方法を適切に選択するならば、これらの問題はほとんど解決できるので、使用している分析法や装置にしばられないで考えていただきたい。

本書を執筆する間に受けたコメントがあるにもかかわらず、筆者ら自身の誤りや限界がなかったとはいえない。今後とも機会があれば訂正したいと考えているので、読者の暖かいご批判、ご叱声をお願いするしだいである。

終わりに多大のご鞭撻、ご便宜をいただいた講談社サイエンティフィクの山田よし江氏に心から感謝する。

1972 年 5 月

保 田 和 雄
長 谷 川 敬 彦

目次

序文 iii

1 原理および理論

1.1 はじめに	1
1.2 原 理	1
1.3 光源スペクトルの線プロファイル	10
1.3.1 ドップラー広がり	10
1.3.2 ローレンツ広がり (圧力広がり)	1
1.3.3 ホルツマルク広がり (共鳴広がり)	1
1.3.4 自 然 幅	1
1.3.5 同位元素による広がり	1
1.3.6 自己吸収	1
1.3.7 中空陰極ランプの共鳴 (発光) 線のプロファイル	1
1.4 吸収線の線プロファイル	1
1.4.1 ドップラー, ローレンツ広がり	1
1.4.2 ローレンツ効果によるシフト	2
1.4.3 線プロファイルの対称性	2
1.4.4 ホルツマルク広がり (共鳴広がり)	2
1.5 透過光の線プロファイル	2
1.5.1 中空陰極ランプによる透過光の線プロファイル	2
1.5.2 放電電流と吸光度の関係	2
1.5.3 連続光による透過光の線プロファイル	2

目 次

1.6 線プロフィールと検量線	27
1.6.1 中空陰極ランプによる検量線	27
1.6.2 連続光による検量線	31
1.6.3 ピーク吸収法による検量線	33
1.6.4 原子けい光の検量線	34
1.7 高温のふん囲気中存在する原子	38
1.7.1 ボルツマン分布	38
1.7.2 イオン化	40
1.7.3 原子蒸気の生成過程	41
1.7.4 原子けい光の消光	45
1.8 吸収の強さの概算方法	46

2 測定および装置

2.1 原子吸光の測定方法	51
2.1.1 一般的な測定方法	51
2.1.2 選択変調方式	53
2.2 原子けい光の測定方法	55
2.3 光 源	57
2.3.1 中空陰極ランプ	60
2.3.2 高周波無電極ランプ	70
2.4 煙 霧 化	72
2.5 原 子 化	79
2.5.1 化学燃焼フレイム	81
2.5.2 高 温 炉	102
2.5.3 その他の方法	105
2.6 パーナー光学系	108
2.7 モノクロメーター	111
2.7.1 通常のモノクロメーター	111
2.7.2 レゾナンスモノクロメーター	112
2.7.3 その他の分光方式	114
2.8 検知, 読み取り方式	115

2.9 市販の装置	117
2.9.1 複光束方式	117
2.9.2 単光束方式	119
2.9.3 二波長方式	120
2.9.4 マルチチャンネル方式	121
2.9.5 原子けい光	122
2.10 検出限界	123
2.10.1 相対検出限界	123
2.10.2 絶対検出限界	124

3 干 渉

3.1 分光学的干渉	130
3.1.1 近 接 線	130
3.1.2 自己吸収	132
3.1.3 共鳴(吸収)線のウイングによる吸収	132
3.1.4 光散乱, 分子吸収	132
3.2 イオン化干渉	135
3.3 励起干渉, 消光干渉	138
3.4 化学干渉	138
3.4.1 陰イオンの干渉	140
3.4.2 陽イオンの干渉	142
3.4.3 化学干渉の除去	142
3.4.4 有機溶媒効果	145
3.5 その他の干渉	145

4 分析法および元素各論

4.1 分 析 法	148
4.1.1 陽イオンの分析法	148
4.1.2 陰イオンの分析法	152
4.2 元素各論	153

5 試料の調製

5.1 試薬および容器・器具	185
5.1.1 溶媒類	185
5.1.2 容器・器具	192
5.1.3 標準液	203
5.2 試料の前処理	205
5.2.1 乾式灰化法	205
5.2.2 湿式分解法	212
5.2.3 低温灰化法	215
5.2.4 溶媒抽出法	219
5.2.5 その他の前処理法	241
5.2.6 分析の効率化	247

6 測定技術上の問題点と注意

6.1 機器に関する諸注意	250
6.1.1 光源	250
6.1.2 分析線の拾い出し	252
6.1.3 バーナー	253
6.1.4 ネブライザー	254
6.1.5 燃料混合比およびガス系統	256
6.1.6 試料の送り込み量	258
6.1.7 その他の注意事項	260
6.2 検量線および誤差要因	261
6.2.1 検量線	261
6.2.2 吸光度と変動係数	263
6.2.3 誤差要因	265

7 分析の実際

7.1 金属工業における応用	268
----------------	-----

7.1.1 鉄鋼および鑄鉄の分析	268
7.1.2 非鉄合金の分析	275
7.2 化学工業における応用	282
7.2.1 ガソリン中の鉛の分析	282
7.2.2 潤滑油添加物の分析	282
7.2.3 潤滑油中の微量金属の分析	284
7.2.4 タービン燃料中の金属の分析	284
7.2.5 高分子化合物中の微量金属の分析	285
7.2.6 セメントの分析	287
7.2.7 ガラス材料の分析	287
7.2.8 セラミックの分析	288
7.2.9 陶器に用いる粘土の分析	289
7.2.10 陶器のうわぐすり中の鉛およびカドミウムの分析	289
7.2.11 肥料の分析	290
7.3 食品および食品工業における応用	291
7.3.1 アルコール飲料および清涼飲料水の分析	292
7.3.2 油脂および植物油の分析	292
7.3.3 バター、乳製品の分析	293
7.3.4 米、小麦、野菜、海そうの分析	294
7.3.5 魚肉、卵、動物臓器の分析	296
7.3.6 その他の食品および食品材料の分析	296
7.4 鉱業における応用	297
7.4.1 鉄鉱石の分析	299
7.4.2 銅-亜鉛鉱石の分析	301
7.4.3 鉱石中の銀、金の分析	301
7.5 環境分析への応用	302
7.5.1 土壌の分析	302
7.5.2 水の分析	303
7.5.3 大気中の分析	336
7.6 生体成分分析への応用	352
7.6.1 試料調製の方法と注意	352
7.6.2 生体試料中の金属の分析	354

付 表	371
索 引	373

原理および理論

1.1 はじめに

太陽スペクトルを観察すると連続光のスペクトルの中に黒い線が認められ、これはフラウンホーファー線として知られているものである。これは図 1.1 に示すように太陽の中心から放射された光がその外殻にある温度の低い原子層を透過したときに吸収されたために起こる現象である。この現象を地上で再現したのが原子吸光分析法である。Walsh が 1953 年¹⁾ に特許を提出するまでに共鳴吸収という現象は多くの人々によって知られていたが、これを分析手段として用いるアイディアと結びつかなかった。すなわち、ナトリウム輝線の反転に

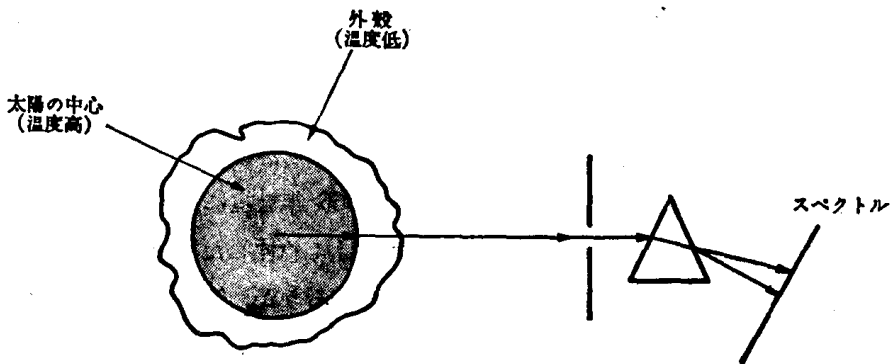


図 1.1 フラウンホーファー線の観測。

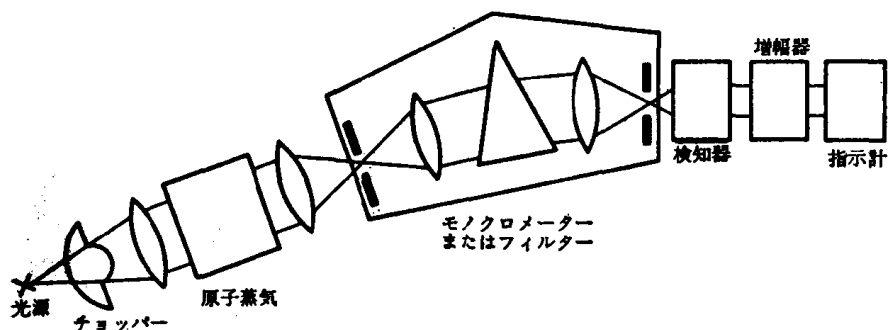


図 1.2 Walsh の提案した原子吸光度計の一例。

よる温度の測定，発光分析において試料濃度が高くなると輝線が反転する現象などはよく知られていたものであった。さらに天文学においては大気圏中の水銀の分析²⁾などに原子吸光の芽があった。1955 年に Walsh³⁾ が原子吸光分析としての機器分析法を発表したとき注目し，1953 年に提出した特許を見るに及んで，その機器分析としての体系が組み立てられていたことに驚いたものである。図 1.2 に彼の提出した方法のいちばん単純なものを示す。この原子吸光分析法も Walsh とは独立にオランダの Alkamade^{4,5)} も同じころに考えつき発表した⁶⁾が，機器分析という観点からは Walsh 方式のほうがすぐれていた。わが国においては 1961 年になって筆者ら⁶⁾によって実用化された。

1962 年 Alkamade⁷⁾ は原子吸光が分析手段となりえた現在，原子けい光もまた分析手段となりうることを予言した。しかし測定の困難さから Winefordner⁸⁾ や West⁹⁾ の光源に関する研究が進むまでは分析手段とはならなかった。確かに筆者が 1960 年夏に実験したカリウムの原子けい光でも，発光，散乱光とけい光との区別ができず研究を放棄したことがある。

原子吸光分析は図 1.3 に示すように 1965～1966 年を境にしてアメリカで急伸し¹⁰⁾，わが国においても 1966～1967 年にかけて急伸した*。このように急速に機器分析としての地位を固めた本質は何であろうか。筆者はこの理由として次のことをあげたい。1) 分析技術者の経験が浅くても，少なくとも変動係

* 分析機器工業会の資料による。

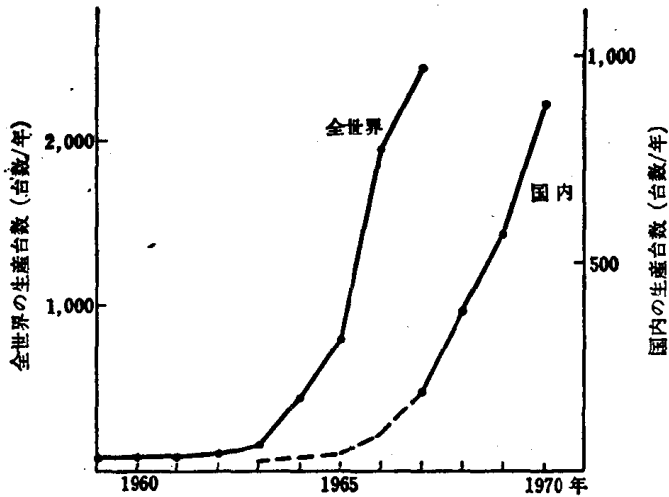


図 1.3 原子吸光度計の生産台数。1970 年の国内の生産台数は 4~12 月で 661 台であったので、これを 4/3 倍した値をプロットした。点線は筆者の推定した値である。

数 (c.v.) 0.5% の精度で測定できる。たとえば 7 年前にある分析経験の深い人と筆者とが測定精度の比較をしたことがある。このとき彼の得た c. v. は 0.2% であり、筆者は 0.5% であった。このため彼は原子吸光分析は吸光分析より劣ると結論した。筆者はそのとき、あなたのように分析経験 30 年というのはそれだけ教育された人である。もしあなたの後任者に 1 年以内にあなたと同じ技術レベルまで教育せよといわれたらいかにするかと問い返したところ彼も返答に困り、未経験者でも高い精度が得られることの重大さを認識したものであった。2) 分析法の確立が容易である。通常吸光分析やけい光 X 線分析では分析方法の確立に 2~3 週間以上も要し、比較的速いといわれる発光分析や質量分析でも 1 週間はかかる。したがって、未知組成の試料を持ってこられたとき直ちに定量分析ができないのが常識であった。これに対し原子吸光分析では標準添加法を用いると少なくとも 1 時間以内に定量分析ができるくらい分析法の確立が容易である。3) 取り扱いが容易で、かつ安価である。たとえ精度がよく、感度の高い分析装置でも取り扱いが不便で高価であるならば、多くの人々が入手し簡便に測定するというわけにはいかない。

原子吸光分析法には以上述べた特長があったために今日のように一般化した

が、しかし万能ではなく次に述べるような欠点もある。1) 吸光測定であるために本質的に適応できる濃度範囲が狭い。2) 光源に中空陰極ランプや高周波ランプを用い選択的に分析できることは、逆にいうならば定性分析が容易にできないことを意味している。この点に原子吸光分析の限界があり、原子けい光分析への期待が生まれ、蛍光分析、プラズマ発光分析への再検討、期待が生じているのである。

1.2 原 理

原子が光を吸収、発光する過程を図式的に考えてみよう。図 1.4 (a) に示す状態にある原子に光を照射すると、そのエネルギー準位に等しいエネルギーの光を吸収して外側のエネルギー準位としては一段と高い状態（励起状態）に移る。この状態は1つではなく幾つもある。一方、原子は図 1.4 (a) に示すような基底状態のみで存在するのではなく、図 1.4 (b) のような励起状態で存在する原子もある。これに特定の波長の光が照射されると、この状態の原子は対応するエネルギー準位の光を放射する。しかもこの方向は、入射した光と同じ方向である。この現象は誘導遷移と呼ばれるものである。このため光

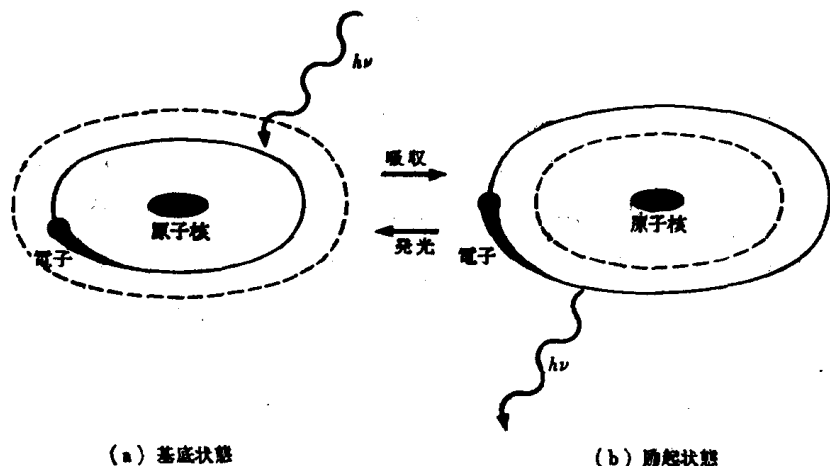


図 1.4 原子の吸光、発光の概念図。

の吸収として観測される量は、(a)の状態にある原子による吸収の強さから、(b)の状態にある原子の光の放射の差である。しかしながら、(b)の状態に存在する原子は、(a)の状態のそれに比べて非常に少ないので(後述するボルツマン分布がそれである)誘導遷移による放射の値は無視できる。(b)の状態にある原子は、誘導遷移によってエネルギーの低い状態に戻る以外に、自然に低いエネルギー単位に戻るものもある。これは 4π 方向に放射されるもので、自発遷移と呼ばれる。熱エネルギーで原子を励起して、この自発遷移による放射を測定する方法が発光分析と呼ばれるものであり、光で励起するのが原子けい光分析といわれるものである。

自発遷移確率が小さいと励起状態に滞在する時間が長い。すなわち、この状態の寿命が長いことになる。このため寿命と自発遷移確率とは逆数関係にある。いま図1.4で示した概念図をもう少し詳しい図にしてみよう。これは原子のエネルギー単位図と呼ばれるものである。この単位図は各原子によって異なるが、原子吸光分析、原子けい光分析で測定される原子は、図1.5⁽¹⁾に示すように4つほどのグループに分けられる。

グループ(a)はアルカリ金属、銅、銀、金などで代表されるもので、いち

