原子吸光光度計の試作

高 橋 正 雄*

(昭和38年9月7日受理)

Atomic Absorption Spectrophotometer

Masao TAKAHASHI

(Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai Laboratory)

The construction of a single-beam atomic absorption spectrophotometer is described. A hollow-cathode tube is operated by a stabilized d.c. power supply. The emitted radiation, after being chopped at 75 c/s, is passes through the atomic vapour in flame and falls on a monochromator. The output from the photomultiplier is led to a narrow band amplifier with "Twin-T net work." The amplified signal is rectified and displayed on a recorder. By this procedure, only the signal due to radiation from the source is amplified without the effect of radiation orginated in the flame.

1. は し が き

最近わが国でも原子吸光分析法が広く利用されるようになってきた。これに用いる装置は現在 Hilger and Watts Ltd. や日立製作所などから市販されている。しかしこれらの装置は原子吸光分析法の専用器としてではなく、従来の分光光度計の付属品なので増巾器に直流増巾器を使っている。そこで一般にアルカリ、アルカリ土類元素のように炎で容易に励起される元素を分析する場合には炎光部での発光が強いのでこれを何らかの方法で消去しなければならないが、直流増巾器を使う方式ではスペクトル線強度を消去することがそのままでは難かしい。そこで回路上特殊な工夫をしている。たとえば日立製作所の原子吸光分析用付属装置 (RA-1) ではメーターの指針をマイナス側へ押し込む回路を付加し補正するようになっている。この方法は付属装置としては簡便であるが、試料ごとに消去を行なわなければならないため操作としては繁雑になる。

しかし専用器としてすでに発表されている装置ではホローカソードランプの光をチョッパーで変調し、同期増巾器を用いたり¹⁾、ホローカソードランプを脈流で点灯しチョッパーを用いず直接交流増巾器で増巾している²⁾。これらの方式だと炎の部分の輝線スペクトル強度を常時

消去し、ホローカソードランプからの光の変動だけを検出することができる。さらに普通の交流増巾器の代りに非同期方式の狭帯域増巾器を用いると信号対雑音比を著しく改善することができる³⁾。この方式の利点および問題点については本文で述べる。

光学系は分光光度計同様複光束方式と単光束方式が考えられる。しかし複光束方式の例は少なく⁴⁾一般に単光束方式が採られている。この場合複光束方式でも自動記録式分光光度計とは異なり、炎を通らないホローカソードランプの光を基準にとっているのでホローカソードランプの光の変動は補償できても、炎の部分すなわち吸収部の変動を補償することはできない。また自作するには精度の高い機械工作が必要になる。他方単光束方式の場合はは当然ながら製作および光学調整が容易であるが、精度の高い測定をするためには光源であるホローカソードランプのスペクトル線強度を極力安定化しなければならない。ホローカソードランプのスペクトル線強度は放電電流とともに大きく変動するので⁵⁾、放電電流を安定化するための回路がいくつか発表されている^{6,7)}。

* 日本原子力研究所東海研究所, 茨城県那珂郡東海村。

1) B.J. Russel, J.P. Shelton, A. Walsh: *Spectrochim. Acta*, **8**, 317 (1957).

2) G.F. Box, A. Walsh: *ibid.*, **16**, 255 (1960).

3) A.N. Zaidel, E.P. Korennoi: *Optika i Spektroskopiya*, **10**, 570 (1961).

4) A.C. Menzies: *Actas do Congresso XV Internacional de Quimica. Pura e Aplicada*, Vol. 11, p. 2, Lisbon (1958).

5) 高橋正雄・宇留野八重子: 分光研究, **10**, 110 (1962).

6) G.K. Werner, et al.: *J. Opt. Soc. Am.*, **45**, 202 (1955).

7) Hilger and Watts: Stabilized power supply, Cat. No. FA-41.

Fig. 1. Block diagram of the atomic absorption spectrophotometer

以上今までに発表されたいくつかの報告を考慮に入れ、次のような方式で装置を設計、試作してみた。光学系は単光束方式を採り、ホローカソードランプを定電流電源で点燈し極力安定化する。この光をチョッパーで75サイクルの矩形波に変調する。のちその信号を非同期方式の Twin-T 回路を応用した狭帯域増巾器で増巾する。その出力をメーターおよび記録計に表示させる。以下その概略を説明する。なお本装置の性能試験をかねて多量のナトリウム中の微量のカリウムの定量を行なったが、これについては別に報告する。

2. 構成と概略

全体の構成を Fig. 1 にブロック図にして示す。以下各部についてその概略を示す。

2.1 ホローカソードランプ

ホローカソードランプは現在日立製作所、Hilger & Watts 社などからかなりの元素について市販されているので、これらのものを入手し使用している。鉄、ニッケルなどのホローカソードランプについては W.G. Jones^{8,9)}らの文献を参考に自作してみたが十分使用できることが解った。

2.2 ホローカソードランプ用定電流電源

ホローカソードランプから得られるスペクトル線の強度は電流の増減にともない大きく変化する。測定法に単

光束法をとるかぎり精度の高い測定をするにはスペクトル線強度を安定にすることが必要である。そこで Fig. 2 に示すような定電流電源を試作し良い結果を得た。図から解かるように全体は高圧電源、増巾器、増巾器用低圧安定化電源、6CA7 2本よりなる制御部およびマンガン線の基準抵抗からなりたつていて、マンガン線を通れる電流が変化すると増巾器がその変位を増巾し、制御部 6CA7 のグリッドを制御し負荷に通れる電流を一定にする。端子電圧は最大 1300 V、最大許容電流は 160 mA、各レンジを平均して安定度は6時間で $\pm 0.06\%$ である。

2.3 バーナー

原子吸光分析に使われるバーナーは一般の炎光分析用のものと異なり、炎中の光路長が長い方が有利なため魚尾型バーナーが考案されている。本装置では Hilger & Watts 社製魚尾型バーナートップ (H 1090) を購入し、これを実験室用メカーバーナーを改造しその上部にとりつけて用いている。炎中の光路長は 110 mm ありバーナートップは燃料ガスの燃焼によりかなり高温になるため側面にジャケットをつけ水冷できるように改造してある。

2.4 チョッパーおよび光学系

ホローカソードランプの光を平行光線にしてバーナーからモノクロメーターに導びくために集光レンズとして石英製の 35 mm ϕ , $f=150$ mm のレンズを用いている。その直後に 75 サイクルに変調するためのチョッパーがある。このチョッパーは 120 mm ϕ の円板に 60° 開角の扇型の窓を3個あけ、これを日本サーボ製 SM-6 型

- 8) W.G. Jones, A. Walsh: *Spectrochim. Acta*, **16**, 249 (1960).
- 9) H.M. Crosswhite, G.H. Dieke, C.S. Legagneur: *J. Opt. Soc. Am.*, **45**, 270 (1955).

同期電動機 (1500 RPM) で回転させホローカソードランプからの光を 75 サイクルの矩形波に変調している。75 サイクルを選んだ理由としては、50 または 100 サイクルでは直接電気回路のハムと同期するし、素数にするには歯車による減速が必要になり機械的変動が大きくなる。75 サイクルなら 50 サイクルの第 3 高調波と同期するが第 3 高調波成分は十分小さいので電気的にはほとんど問題にならないからである。以上ホローカソードランプ、レンズ、光チョッパー、魚尾型バーナーは島津製作所製の光学ベンチにとりつけられている。単色計の光学軸との調整は受光部側からナトリウムランプを照射し 589 m μ の D 線を利用して行なった。

2.5 アトマイザーと流量計

ハリオガラスを用い Fig. 3 に示すような模型のものを自作した。炎の中へ試料が導入される効率を重量法で測定した結果、試料を毎分 0.6 ml の割合で噴霧したとき約 5% である。流量計は自作の油 U 字管式流量計を校正して用いている。

2.6 單色計

Optica 社製、CF-4 型分光光度計の単色計を用いている。この単色計は回折格子を使用しているリトロ-型のもので線分散度は 15Å/mm、波長領域は 185 mμ~1000 mμ である。受光部の光電子増倍管は波長により 1P28 あるいは 1P22 を使用している。波長ダイヤルはオリエンタル製 RH 2 KG-1 型モーターにギヤーヘッド 2G 1500 (1 RPM) を取り付け、さらに歯車を組み合わせ 60, 30, 15 mμ/min で駆動されるようになっている。

2.7 增巾器

Twin-T 回路を応用した 75 サイクル狭帯域増巾器で全体の回路を Fig. 4 に示す。増巾度は 70 db, 減衰器は 10 db ずつのステップ可変と微調整用の 10 db 連続可変の 2 個で調整するようになっていいる。入力インピーダンスは $1\text{ M}\Omega$, 出力はレコーダー用に DC 0~10 mV になるよう設計されている。雑音レベルは入力換算で $3\text{ }\mu\text{V}$ であった。Q* は Twin-T 回路の精密な調整により 35 得られたが、実際の使用にはチョッパーの変動を考慮し約 8 に落して使っている。記録計は山武ハネウェル計器製、N-153×16 電子管式自動平衡型記録計を用いている。この記録計はペン速度 1/4 秒、感度はフルスケール 10 mV, 入力インピーダンス $600\text{ }\Omega$ 以上のもの

* 増巾器の周波数特性曲線において、ピーク的位置より-3 dbの周波数巾で中心周波数を除した値

Fig. 4. Circuit diagram of narrow band amplifier

Fig. 5. Circuit diagram of photomultiplier power supply

のである。これを波長ダイヤルと連動させ分析線附近の模様を調べたり、波長ダイヤルを固定し、吸収強度の時間的変化を調べたり、さらに時間的に定常でない原子蒸気の吸収強度を動的に測定することができる。この増巾器は 75 サイクル附近の信号しか増巾しないため、光電子増倍管の暗電流も 75 サイクル附近の成分しか増巾されない。そのため極端に増巾度を高くしたり、光電子増巾管の印加電圧を高くしないかぎり記録計の零点は動か

ない。そこで測定ごとに、いちいち零合わせをする必要がない利点がある。

しかし光源としてホローカソードランプを用いているときは問題がないが、ナトリウムランプのような放電管を使うときは、放電管が 100 サイクルで点灯するため、チョッパーと同期する点がでてくる。そのため信号波形が大きくくずれ記録計の指針が変動する欠点がある。そこでこの場合は増巾器の Twin-T 回路を切り、チョッ