原子吸光法におけるヒ素，セレン水冷型中空陰極ランプの応用

大道寺 英弘^{*①}，石田 昇，小林 正康^{**}

(1978 年 7 月 18 日受理)

発光強度の高いヒ素，セレン中空陰極ランプを開発する目的で水冷ランプを試作し輝度を測定した。水冷ランプは従来のランプに比べ高電流で使用することが可能であり (5~7) 倍の光強度が得られた。水冷ランプは点燈後 (2~3) 分で安定となり安定後のドリフトも小さく 0.2 %/h 程度である。輝度が高いためノイズを従来のランプに比べて 1/5 に抑えることができ検出限界を下げることも可能であった。空気-アセチレン炎によるヒ素，セレンの感度は，1.3, 0.74 $\mu\text{g/ml}$ であった。黒鉛管アトマイザーを使用した検出限界は，それぞれ 6 pg, 16 pg で従来のランプに比べ (5~7) 倍低い値を検出できた。

1 緒 言

原子吸光法によるヒ素，セレンの測定は，アルシンなどの水素化物を作り加熱原子化して測定する方法，カーボンファーンズによる方法を使用して極微量まで測定を行っている。しかし，中空陰極ランプからの光強度が弱いいためノイズが大きくなり精度の高いデータが得られにくい。ヒ素，セレンの最大吸収波長は，1937 Å, 1960 Å の真空紫外領域にあり，弱い光が大気中の酸素，炎中のラジカルに吸収されて更に弱くなってしまうためランプの最大電流で使用していた。そのためノイズやドリフトが大きくなり感度や精度を悪くする原因となっていた。高電流で使用できる水冷型中空陰極ランプを開発したが，低ノイズで高輝度が得られた。

2 装置及び試薬

2.1 装置

日本ジャーレル・アッシュ AA-1 E 原子吸光装置を使用した。黒鉛管アトマイザーは同社製 FLA-100 を用いた。光源は，浜松テレビ，Westinghouse 社製ヒ素，セレン中空陰極ランプを使用し水冷ランプは自作のものを使用した。

2.2 試 薬

ヒ素の標準溶液は，三酸化二ヒ素 (As_2O_3) を 6N 水酸化ナトリウムで溶解し 500 $\mu\text{g As/ml}$ を調製した。セレンは，酸化セレン (SeO_2) を蒸留水で溶解し 500 $\mu\text{g Se/ml}$ を作り必要に応じて希釈して使用した。試薬は市販

の試薬特級を使用し蒸留水は，イオン交換水をバイレックス製蒸留器で再蒸留したものを使用した。

2.3 水冷ランプ

ランプの概略図を Fig. 1 に示した。

ホロカソードは，内径 3 mm でヒ素，セレンの合金で作成しステンレス製の水冷部に埋め込んで水道水により直接冷却した。封入ガスはネオン 6.5 トール圧で封じ，窓部は石英を使用した。

Fig. 1 Schematic representation of hollow cathode lamp cooled with water

(a) Anode (ring type); (b) Stainless steel; (c) Quartz; (d) Shield (mica); (e) Hollow cathode

3 実験と結果

3.1 発光強度

試作ランプについて水冷したとき，水冷しないときの発光スペクトルについてヒ素 1937 Å, セレン 1960 Å で測定し Fig. 2 に示した。水冷ランプの発光強度 (任意スケール) は，電流値に比例して増加するが，水冷しな

* 東京大学物性研究所：東京都港区六本木 7-22-1

** 浜松テレビ株式会社：静岡県浜松市市野町 1126-1

Fig. 2 Variation of arsenic and selenium emission intensity as a function of lamp current (DC)

○ Cooled type; ● Conventional type, As at 1937 Å;
□ Cooled type; ■ Conventional type, Se at 1960 Å

いときには比例しない。水冷したランプの最大電流は 56 mA (ヒ素), 60 mA (セレン) であるが, 水冷しない場合にはそれぞれ 20 mA, 28 mA であった。水冷しない状態で更に高い電流を流すと, スパッタリング以外の原因で陰極金属蒸気を多量に放出して異常放電を起こし安定したスペクトルが得られなくなる。最大電流値近くで発光強度を比較すると従来のランプに比べ水冷型ランプは, ヒ素で (5~7) 倍, セレンで (4~5) 倍高い値が得られた。(ヒ素ランプ 5 本, セレンランプ 3 本による結果)。

放電電流に伴う管電圧を測定すると (Fig. 3) 放電開始電圧, 放電維持電圧ともに水冷ランプが低い値を示した。水冷しないランプで電流を上げていくとヒ素の場合は 18 mA, セレンの場合 26 mA で維持電圧が高くなり電流をわずかに高くしても著しく電圧が上昇した。これはスパッタリング以外の原因で金属蒸気を多量に放出し, この金属蒸気が, 放電を妨害するためである。ランプを水冷したときの管電圧は低く電流の増加に伴って上昇するが急激な上昇はない。

3.2 ウォームアップ時間, ドリフト・ノイズ

従来ヒ素, セレンのランプは点燈してから安定となるまで (20~30) 分の時間を必要としていた。又, 安定後も変動し 1 時間当たりのドリフトは (3~6)% もあった。Fig. 4, a に 18 mA で放電したときに得た安定時間をレコーダーで記録した。水冷ランプを 36 mA (b), 46 mA (c) で測定したが, いずれも 5 分以内で一定の輝度を示した。ドリフトは従来ヒ素で (3~6)%/h, セレ

Fig. 3 Variation of arsenic and selenium lamp voltage as a function of lamp current

○ Cooled type; ● Conventional type, As; □ Cooled type; ■ Conventional type, Se

Fig. 4 Variation of arsenic intensity at 1937 Å during H. C. L. warm-up

a : Conventional type, 18 mA; b : Cooled type 36 mA;
c : Cooled type, 46 mA

ンで (2~3)%/h 程度あったが, 水冷ランプではいずれも (0.2~1)%, (0.3~1)%/h と小さい。

従来のランプでは, 発光強度が弱いノイズ (ホトマルノイズや電気回路のノイズも含めた装置全体の値) が大きく 20 mA でヒ素 1%, 26 mA でセレン 1.5% あったが, ランプを水冷し電流を大きくして発光輝度を増加させると Fig. 5 に示したようにその値は小さくなる。ヒ素のランプ 42 mA で 0.2% 程度, セレンのランプ 54 mA で 0.3% 程度にすることができた。

3.3 吸光感度及び検出限界

空気-アセチレン炎 (空気 6 l/min, アセチレン 1.2 l/

Fig. 5 Noise ratio (%) compared with emission intensity from H. C. L.

Spectral band width: ○ 4.8 Å, ● 1.6 Å, As at 1937 Å, cooled H. C. L., △ 4.8 Å, Se at 1960 Å, cooled H. C. L.

min) 中にヒ素 31 $\mu\text{g/ml}$, セレン 33 $\mu\text{g/ml}$ をそれぞれ噴霧し吸光度を測定した。従来のランプでは、ヒ素 (16~22) mA, セレン (20~26) mA, 水冷ランプでは (20~52) mA の間で電流値を変えて測定し Fig. 6 に示した。水冷ランプは従来のランプに比べ吸光度が高く 20 mA から 50 mA 程度まではほぼ一定の吸光度が得られた。空気-アセチレン炎を使用した検量線を Fig. 7 に示した。水冷ランプによる検量線は、従来のランプより感

Fig. 6 Absorbance of As and Se in air-acetylene flame

○ As H. C. L. cooled type; ● As H. C. L. conventional type, 31 $\mu\text{g As/ml}$; △ Se H. C. L. cooled type; ▲ Se H. C. L. conventional type, 33 $\mu\text{g Se/ml}$; Air: 6 l/min; Acetylene: 1.2 l/min; Spectral band width: 1.6 Å

Fig. 7 Calibration curves of As and Se in air-acetylene flame

○ As H. C. L. cooled type, 34 mA; ● Conventional type, 20 mA; △ Se H. C. L. cooled type, 46 mA; ▲ Conventional type, 26 mA

度が高く直線性がよい。

黒鉛管アトマイザーを使用して同様な測定を行った。Fig. 8 は、従来のヒ素ランプ 20 mA (a) で放電させたとき、水冷ランプを 36 mA (b), 46 mA (c) で放電させたときの吸光信号である。ヒ素標準溶液 150 ng As/ml を 20 μl マイクロピペットで注入 (3 ng As) し原子化電流 230 Å (2570°C) で測定した。高い電流 (46 mA) で測

Fig. 8 Absorption signals for 3 ng of arsenic introduced into carbon tube atomizer

a: Typical H. C. L., 20 mA; b: Cooled type, 36 mA; c: Cooled type, 46 mA; Dry: 20 A (220°C)-30 s; Ash: 70 A (1050°C)-30 s; Atomize: 230 A (2570°C)-15 s; Argon flow rate: 2 l/min

定したベースラインのノイズは小さく安定であるため検出限界を下げる事が可能である。Fig. 9 に黒鉛管アトマイザーを使用したときの検量線を示した。従来のランプについてヒ素20mA, セレン 26 mA, 水冷ランプは, それぞれ 42 mA, 46 mA で測定した。水冷ランプの吸光感度が高く 検量線の 直線領域も広い。Table 1 にヒ素, セレンの感度 (1% 吸収に要する濃度) と検出限界 ($S/N \geq 2$) を示した。

空気-アセチレン炎によるヒ素は, 1.3 $\mu\text{g/ml}$ の感度

Fig. 9 Calibration curves of As and Se in carbon tube atomizer

○ As H. C. L. cooled type, 42 mA; ● Conventional type: 20 mA; △ Se H. C. L. cooled type, 46 mA; ▲ Conventional type, 26 mA; Dry: 20 A-40 s; Ash: 50 A-60 s; Atomize: 230 A-20 s

Table 1 Performance comparison between conventional H. C. L. and cooled H. C. L. for As and Se

	As		Se	
	cooled type	conventional type	cooled type	conventional type
Warm-up time min	<5	20	<5	20
Drift (%/h)	0.2~1	3~6	0.3~1	2~3
Intensity ratio	5~7	1	5	1
Max current (mA)	56	20	60	26
Noise/signal (%)	0.2	1	0.3	1.5
Sensitivity† ($\mu\text{g/ml}$)				
flame	1.3	1.6	0.74	0.86
carbon tube {1.6 A (ng/ml) {4.8 A	1.1	1.3		
	1.3	1.5	2.0	3.1
Detection limit				
flame ($\mu\text{g/ml}$)	0.3	1.6	0.2	1.2
carbon tube {1.6 A (ng/ml) {4.8 A	0.5	2.5		
	0.3	1.5	0.8	6
(pg)	(6)	(30)	(16)	(120)

† 1% absorption; Flame: Air-acetylene

(従来のランプでは 1.6 $\mu\text{g/ml}$) が得られ, 黒鉛管アトマイザーでは 1.3 ng/ml (30 pg) の吸光感度を得られた。セレンは, 空気-アセチレン炎で 0.74 $\mu\text{g/ml}$ (従来のランプでは 0.86 $\mu\text{g/ml}$), 黒鉛管アトマイザーで 2 ng/ml (20 μl ピペットを使った絶対量は 40 pg) の吸光感度を得られた。水冷ランプは, 低ノイズであるため検出限界を下げる事が可能である。ヒ素は, 0.30 ng/ml (絶対量は 6 pg) が検出限界で従来のランプに比べ約 5 倍, セレンは, 0.8 ng/ml (絶対量 16 pg) で約 8 倍検出限界を下げる事ができた。

4 考 察

原子吸光分析法で感度を増加させる方法の一つに中空陰極放電管など光源の輝度を高くし吸収するスペクトル線の質を上げることが考えられる。このためには中空陰極管に封入した希ガスによるスパッタリング効果を上げるとともに陰極の温度上昇に伴って蒸発する原子を抑制し必要以上の原子蒸気を発生させないことが必要である。原子密度を低く抑えることによって線幅の広がりのもとになるドップラー幅, ローレンツ幅, 共鳴幅, 自己吸収を小さくすることができる。中空陰極ランプの陰極は, 放電電流 20 mA 以上で 400°C 程度になることが知られている。ほとんどの元素の蒸気圧は, この程度の温度では小さくナトリウムのような元素でも 439°C で 1 トール程度である。しかしヒ素は 437°C で 10 トール, セレンは 442°C で 10 トールの蒸気圧を示すので, これらの元素のランプにある値以上の電流を流したときスパッタリングによるよりもジュール熱による金属蒸気の蒸発のほうが大きくなる。又, これらの元素のイオン化エネルギー (ヒ素: 9.81 eV, セレン: 9.75 eV) が大きいのでイオン化しにくく, これらの中性原子が希ガス放電によるプラズマ中で放電を妨害するため従来のランプでは問題が多かった。ところが陰極を水冷するとスパッタリングのみにより金属の蒸発が起こる (放電電流と発光強度が比例する) ので必要量以上の原子が発生しないため, 管内の圧を下げる事ができ, ドップラー幅, 自己吸収による 広がりなどを小さくすることができたり。又, 多量の蒸気が放電を妨害しないため管電圧を下げる事ができ, 高い電流でも使用できるため強い輝度を得ることが可能であった。

5 結 言

ヒ素, セレンの水冷ランプは, 従来の中空陰極ランプに比べ高い電流で使用できるので (4~7) 倍の発光強度が得られた。スペクトル輝度が安定するまでの時間は短

く、ノイズを小さくすることができた。吸光感度は、高い電流でも低下しないのでヒ素、セレンの検出限界を下げる事が可能であった。

終わりに、本実験に多大の援助をいただいた東京大学物性研究所化学分析室長田村正平講師に感謝します。

(1976 年 4 月、日本化学会第 34 春季年会講演)

文 献

- 1) 大道寺英弘, 田村正平, 石田 昇, 本間 厚: 第 10 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨, (1974).

☆

The application of arsenic and selenium hollow cathode lamps cooled with water in atomic absorption spectrometry. Hidehiro DAIDOJI*, Noboru ISHIDA and Masayasu KOBAYASHI** (*The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo; **Hamamatsu TV Co., 1126-1, Ichino-cho, Hamamatsu-shi, Shizuoka)

Although presently available hollow cathode lamps are more than adequate for the determination of most elements by atomic absorption, brighter, more stable sources are still desirable for arsenic and selenium. Arsenic and selenium hollow cathode lamps

cooled with water have been designed for this purpose in addition to being optimized for ease of use. They were 5 to 7 times more intense than conventional hollow cathode lamps, yielding stable emission signals with an about 5 min warm-up time. They had a low noise, 0.2% at 40 mA lamp current for arsenic and 0.3% at 50 mA for selenium. Another improvement in performance is an increased sensitivity (concentration $\mu\text{g/ml}$ for 1% absorption), 1.3 $\mu\text{g/ml}$ for arsenic and 0.74 $\mu\text{g/ml}$ for selenium in air-acetylene flame being attained. With a carbon tube atomizer, the aqueous solution containing arsenic and/or selenium was transferred to the furnace using 20 μl pipet and heated. The sensitivities attained were 1.1 ng/ml (22 pg) for arsenic and 2 ng/ml (40 pg) for selenium. The detection limits were 6 pg for arsenic and 16 pg for selenium.

(Received July 18, 1978)

Keywords

Arsenic
Atomic absorption spectrometry
Cooled hollow cathode lamp
Hollow cathode lamp
Selenium

原子吸光法におけるヒ素用水冷型中空陰極ランプの応用

大道寺 英弘*^①, 石田 昇, 小林 正康**

(1978 年 7 月 18 日受理)

発光強度の高いヒ素中空陰極ランプを開発する目的で水冷ランプを試作した。ヒ素の水素化物が常温でガス体であり解離しやすいのでランプ内に希ガスと一緒に封入して点燈し自己吸収が少なく発光強度の強いランプが得られた。希ガスのみ封じた水冷ランプに比べ水素化物を封入したランプは、30 mA 以上の電流で高い輝度が得られ従来の中空陰極ランプに比べ (7~10) 倍高い値を示した。吸光度は、26 mA より高い電流値で高くなり 40 mA 付近が最大となった。このランプによる検量線の直線領域が広くなり 1% 吸収感度も 1.1 ng/ml (22 pg) に下げることができた。検出限界は、0.2 ng/ml (4 pg) が得られた。

1 緒 言

発光強度の強いヒ素中空陰極放電管は、原子吸光法で微量測定を行うようになってますます要求されるよう

になった。従来のランプでは、輝度が弱く、そのためノイズが大きくなり分析精度の高いデータを得にくかった。既報¹⁾にヒ素、セレンの水冷ランプについて報告したが、水冷型ヒ素中空陰極放電管中に希ガスとともに水素を封入して放電によってヒ素の水素化物をつくった。このランプは、高い発光強度を得られるうえ自己吸収が

* 東京大学物性研究所: 東京都港区六本木 7-22-1

** 浜松テレビ株式会社: 静岡県浜松市市野町 1126-1