速 報

非分散型真空紫外水銀分析計の試作

原口紘丞^①, 高橋純一, 田辺 潔*,
赤井義朗, 本間 厚**, 不破敬一郎*

(1979 年 12 月 22 日受理)

近年, 水銀の原子吸光分析は, 還元気化-冷原子吸光分析法の開発により飛躍的な感度の向上が実現され, 水質, 土壌, 食品, 地球化学的試料などの分析に広く利用されている¹⁾。これらの水銀分析では 253.7 nm の分析線が測定に用いられ, 分光器を利用する分散型, 及びフィルターを利用する非分散型のいずれの測定システムも普及している。

最近, 著者らは水銀の主共鳴線 185.0 nm を利用すれば, 非共鳴線である 253.7 nm を使った場合よりも更に高感度の水銀の原子吸光分析が可能であることを報告した²⁾³⁾。その際, 185.0 nm の分析線は真空紫外領域にあるために通常の空気中での測定は困難であるので, 真空紫外水銀分析用の吸収セルシステムを考案し, 更に分光器はアルゴン又は窒素の不活性ガスによって置換する, いわゆる分散型システムを使用した。しかしながら, 分散型システムは分光器をガス置換しなければならない点が非常に不便であり, 特殊な研究目的以外には実用分析法として不都合である。そこで, 本研究では実用的な真空紫外水銀分析システムを開発することを目的として, 真空紫外光 (200 nm 以下) のみに感応性のよい光電管を用いる非分散型水銀分析システムを検討した。

使用した光電管は, 光電面に臭化カリウムを蒸着した浜松テレビ社製 R1132X (窓材料は MgF_2 又は石英) である。この光電管は Fig. 1, (A) に示すような量子収率-波長特性を持つ。Fig. 1, (B) に示したスペクトルは, 水銀無電極放電管 (EDL: 米国 Westinghouse 社製) の発光をアルゴン置換した分光器 (焦点距離 50 cm, 日本 ジャーレル・アッシュ社製) に光電子増倍管 R106UH (浜松テレビ社製) を付けて測定したものである。このスペクトル中には, Hg I 185.0 nm, Hg II

Fig. 1 Quantum efficiency-wavelength characteristics of KBr-coated photocell (A) and emission spectrum of an electrodeless discharge lamp for mercury (B)

194.2 nm, Hg I 253.7 nm などの水銀原子又はイオンの発光線の外に, EDL 中に封入されたアルゴンの輝線も多数観測されている。従って, 一般的な光電管又は光電子増倍管を用いて非分散型測光を行うと, 水銀の吸収線である Hg I 185.0 nm 及び Hg I 253.7 nm の輝線の外に, Hg II 194.2 nm 及びアルゴンの輝線も検出器によって同時に測光される。このために, 水銀原子の吸光度を決める「光電管によって検出される光量」に対する「水銀原子の吸光量」の割合が小さくなり, 高感度な水銀の原子吸光分析を実現することは困難となる。しかしながら, 今回使用した光電管の感応曲線 {Fig. 1, (A)} を考慮すると, 185.0 nm と 200 nm では量子収率に 1 けた以上の差があり, 200 nm より長波長側ではこの差が更に大きくなるので, この光電管では 200 nm より長波長側の光はほとんど検出されないことになる。又, Hg II 194.2 nm の輝線も, 光電管における全光電流に対する寄与は 1% 以下であることが実験的に確かめられた。以上の実験及び考察から, 真空紫外光のみに感応する光電管を用いれば, 185.0 nm の水銀主共鳴線による非分散型測定システムを実現する可能性があることが分かった。

Fig. 2 に, 今回試作した非分散型真空紫外水銀分析システムの概略図を示す。吸収セルと EDL 光源の間, 及び吸収セルと光電管間のガス置換には, 前回報告した吹き出し型の T 字管を用いた³⁾。吸気管及び T 字管への窒素流量は, ともに 0.8 l/min である。光電管は (40~100) V の印加電圧で動作するが, 暗電流を考慮して 50 V で使用した。水銀発生法は前の報告と同じである²⁾³⁾。又, EDL 光源の動作電力と水銀原子吸光の感度との関係も前の場合と全く同じであり, 動作電力が低いほど感

* 東京大学理学部化学教室: 東京都文京区本郷 7-3-1

** 浜松テレビ(株): 静岡県浜松市市野町 1126-1

Fig. 2 A schematic diagram of non-dispersive vacuum ultraviolet atomic absorption measurement system for mercury

A: Mercury EDL; B: T-shaped tube; C: Absorption cell; D: Shutter; E: Photocell; F: Power supply; G: Pico-ammeter; H: Recorder; I: Gas-flow meter; J: Three way valve; K: Reaction vessel; L: Silicone rubber septum; M: Water trap (ice cold); N: Mercury trap (1% KMnO_4 acidic solution)

度及び検出限界がよい結果が得られた。原子吸光の測定はピコアンメーターを用いて吸収による光電流の変化を測定し、吸光度に換算することによって行った。

上記の非分散型真空紫外水銀分析システムにより、吸収セル長 30 cm において感度 (1% 吸収) 0.26 ng, 検出限界 0.043 ng, 定量上限約 10 ng の結果を得た。検出限界が分散型システムで得られた値 (0.02 ng)³⁾ よりやや悪いのは、(i) 今回の実験では光電流の直接測定を行い対数増幅器を用いていないので、吸光度の小さい変化の正確な測定が困難であったこと、(ii) 試作システム自体の暗電流が大きかったこと、の2点が考えられる。これらの問題は今後容易に解決されるので、真空紫外領域のみに感応する光電管又は光電子増倍管を用いれば、実用に耐える高感度の非分散型真空紫外水銀分析システムの製作が実現できると結論される。

本研究は、文部省科学研究費環境科学特別研究 (課題番号: 403023 及び 403073) の援助を受けたものである。

文 献

- 1) 喜田村正次, 近藤雅臣, 滝澤行雄, 藤井正美, 藤本素士: “水銀”, (1976), (講談社サイエンスフィク).
- 2) 高橋純一, 田辺 潔, 原口紘丞, 不破敬一郎: 分化, **27**, 738 (1978).
- 3) K. Tanabe, J. Takahashi, H. Haraguchi, K. Fuwa: *Anal. Chem.*, **52**, 453 (1980).

☆

A conventional system for non-dispersive vacuum-ultraviolet atomic absorption spectrometry of mercury. Hiroki HARAGUCHI, Jun'ichi TAKAHASHI, Kiyoshi TANABE*, Yosio AKAI, Atsushi HOMMA** and Keiichiro FUWA* (*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo; **Hamamatsu TV Co., Ltd., 1126-1, Ichino-cho, Hamamatsu-shi, Shizuoka)

A KBr-coated photocell has been evaluated as a detector of a non-dispersive vacuum ultraviolet (VUV) atomic absorption spectrophotometer for mercury. The photocell shows high quantum yield in the VUV region, and lower quantum yield in the UV region of longer wavelength. This characteristics of the photocell provides selective detection of the Hg I 185.0 nm line, which is more sensitive in mercury atomic absorption than the Hg I 253.7 nm line, and allows to build a non-dispersive measurement system. The sensitivity (1% absorption) and detection limit (concentration corresponding to S/N=2) were 0.26 ng and 0.043 ng, respectively, using a 30 cm (length) absorption cell. The detection limit may be improved by the use of a logarithmic amplifier and by reduction of dark current in the system.

(Received Dec. 22, 1979)

Keywords

Mercury

Non-dispersive atomic absorption spectrometry

Potassium bromide coated photocell

Vacuum ultraviolet