

グラファイト・ファーネス・アトマイザー による原子吸光法の水質測定への応用

梶山 正三 矢部 禎昭 柴田 富美雄
古井戸 良雄

1 はじめに

重金属の分析法としては重量法、比色法、イオン電極法、原子吸光法、放射化分析法などがある。これらの分析法のうち今まで水質測定の自動機器化の対象としてとりあげられてきたのは、主として比色法とイオン電極法である。比色法は機械の保守や試薬の安定性と供給、妨害物質の除去、測定感度などに問題があり、水質モニターとして信用できるデータを得るには種々困難な点がある。イオン電極法は保守のもっとも簡単な方法であるが測定の際に試料の pH コントロールを必要とし、pH コントロールを完全に行ない得たとしても、河川水や各種排水を測定する場合には試料中に含まれる目的元素以外のイオン電極に検知される物質（イオン）のために、示される測定値は JIS 法などの手分析による値と大幅に異なることがしばしばある。

原子吸光法は、測定法の原理から考えて他の分析法に比較して妨害物質の影響が少ないと考えられ、使用する装置も原理的には簡単なものである。しかし、現在もっとも使われているフレームによる原子吸光法の場合には、アセチレン、水素などの可燃性ガスをかなり多量に使用する。これは自動化を考えた場合、致命的な欠点である。高圧ポンプ、装置や流路からのもれ、自動点火の失敗などの可能性を考慮すると事故の危険性は安全装置を装備するだけで解消するものではなく、無人で動かせるものではない。このフレームによる原子吸光法の欠点を補うために、フレームを使わない原子吸光法の採用が考えられる。フレームを使わない原子吸光法は、水銀については還元気化¹⁾原子吸光法、その他の金属元素についてはレーザー法、高温グラファイト炉による方法²⁾などが研究され、一部はすでに実用化している。このうち、高温グラファイト炉による原子吸光法（以下 GFA 原子吸

光法と略す。）は試料の前処理もある程度電気的に行ない得る方法であり、自動化に適した方法と予想される。ここでは GFA 原子吸光法によって銅、鉛、カドミウムなどの測定を行ない、妨害物質の有無、感度と精度、自動化を前提とした試料の前処理法などについて検討した。

2 GFA 原子吸光法の原理および装置

GFA 原子吸光法は 1961 年ソ連の L'vov が発表したもので、目的元素を含む試料（液体又は固体）をグラファイト製の炉に入れ、炉の両端に電圧をかけ発生するジュール熱によって試料中の目的元素を原子化するものである。この方法は驚くほどの高感度が得られるが、試料がグラファイト中にしみこみ、そのため測定値のバラツキが大きく、また、高温でのグラファイトの消耗がはげしく、数回で使用不能になるという欠点があった。その後 L'vov や Massman などによって装置や炉の改良が進められ^{3),4)}、最近では原料になるグラファイトの粒度と純度、炉の表面処理技術などの進歩によってグラファイト炉の耐用回数がいちじるしく向上し、数社によって実用化した装置が市販されはじめた。

今回の実験で使用した GFA 原子吸光法の装置は、水質科学研究会と東京都公害研究所が共同で開発したものであり、(1)原子化部、(2)電流及び不活性ガスの制御部、(3)本体（光学系、増幅器、記録計）の三つの部分からなる。

(1)の原子化部は図 1 に示すようにグラファイト炉とそれをはさむ銅電極からなり、炉の周囲はアスベスト板でおおわれ、銅電極の過熱を防ぐために電極のまわりには冷却水が流される。グラファイト炉の高温での空気酸化による消耗をおさえるために、炉の下部から窒素ガスやアルゴンなどの不活性ガスが流される。試料の注入は上

図1 GFA 原子吸光法原子化部

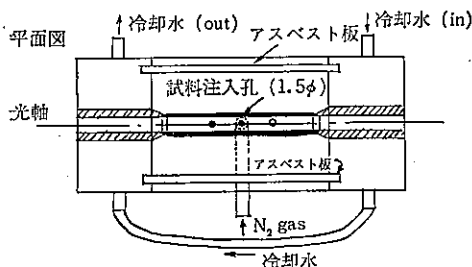
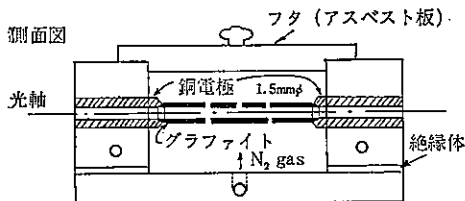
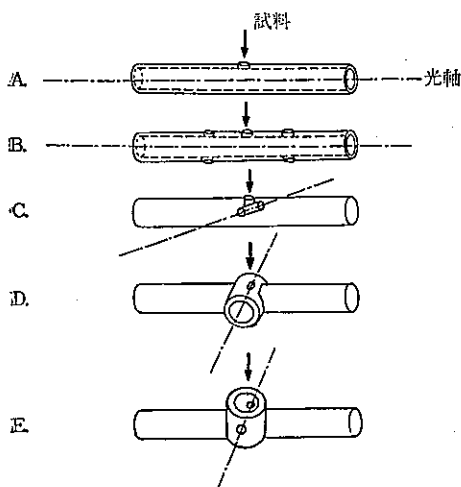


図2 グラファイト炉の形状



のアスベスト板のふたをとり、マイクロシリンジによって炉の中央にある直径 1.5mm の穴から行なう。ホロカソードランプからの光は、図のようにグラファイト管の中心を通り光電子倍增管に達する。グラファイト炉の形状はこの分析法の精度と感度に大きな影響をあたえる。図2に示すような種々の形状のものが考えられ、それぞれ長所・短所があるが、この実験で使用したものは図2のBに相当するものである。

(2)の電流およびガスの制御部は、グラファイト炉に流す電流と通電時間を制御するものである。電流はトランスとタイマーにより、試料の乾燥、灰化、原子化の三段階に応じて送られ、このプログラムはあらかじめセット

されスタートボタンによって自動的に進行し、各段階への移行は遅延リレーによって1秒間あけられている。それぞれの段階でのグラファイト炉の両端電圧および通電時間の可変範囲は次のとおりである。

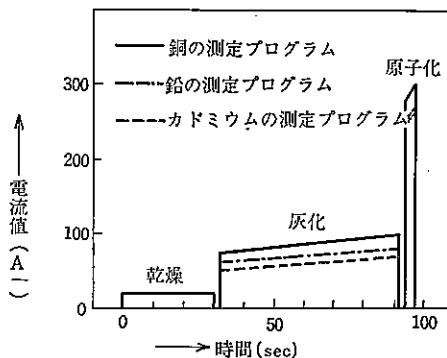
- 乾燥：0～5V (10段切替) 0～60秒
- 灰化：0～10V (//) 0～180秒
- 原子化：0～11.5V (//) 0～30秒

この電流制御部には電磁バルブと流量計によって構成される不活性ガスの制御部があり、モード1とモード2のどちらかを選択できる。モード1では不活性ガスは全プロセスを通じて流れ、モード2では原子化のプロセスのみガスが流される。通常の実験では、モード1により、流量は約 2 ℓ/min として使用する。

(3)の本体は、フレームによる原子吸光法で使用されるものと同じであり、島津製作所 K. K. の AA-610 形を使用した。

この装置で銅、鉛、カドミウムを測定する際のプログラムを図3に示した。縦軸は直流電流値である。このプログラムを決定するには予備実験が必要である。灰化の条件は目的元素が原子化しない範囲で、できるだけ電流値が高くなるように選ばれる。原子化のプロセスは目的元素がグラファイト炉に残らず、しかもできるだけ低い電流値で行なわれるのが望ましい。

図3 銅、鉛、カドミウムの測定プログラム



3 GFA 原子吸光法とフレーム原子吸光法の比較

現在使用されている原子吸光法の装置は、そのほとんどが原子化の手段としてフレームを使用するものであるが、この方法には次のような問題点がある。

- (1) 吸入された試料の数パーセントしかフレーム中に

入らない。

(2) 光束はフレームのごく一部しか通過しない、また、試料の光束中での滞留時間が短い。

(3) 試料溶液の粘性によって試料の流出速度が異なり感度が異なってくる。したがって溶液の物理的性質もある程度あわすことが必要であり、固体または粘性の大きい試料をそのまま測定することはできない。

(4) フレームによる吸収のバックグラウンドが波長によってはかなり大きく、フレームが不安定だと測定が困難になる。

(5) アセチレン、水素などの高圧の可燃性ガスを使用する。

(6) 燃料ガスと助燃ガスの組み合わせがきまると、温度などの条件はあまり変えられない。

GFA 原子吸光法は上記のようなフレーム法の欠点を補う可能性の高い方法である。

(1) 試料はグラファイト炉の中で原子化され、光束中での滞留時間が比較的長い。

(2) 試料濃度はフレーム法の1/10~1/100で安定した測定ができる。場合によってはさらに感度をあげることも可能である。

(3) 分析に要する試料はフレーム法に比べるかに少量であり1~10 μ lが適当である(フレーム法では1~10ml)。

(4) 乾燥、灰化の段階で有機物などの妨害物質がある程度除去できる。したがって試料の前処理が簡単になる。元素や試料の性質によっては固体試料を直接測定することも可能である。

しかし、GFA 法には次のような短所が考えられる。

(1) グラファイト炉が使用するにしたがって消耗し、内壁は多孔状になり試料のしみこみによって測定値のバラツキが大きくなる。

(2) グラファイト中の不純物によって測定の際にバックグラウンドを生じ、場合によっては測定不能になる(例 鉄、クロム)。

(3) 測定に適した濃度がきわめて低いために希釈が必要になった場合、適当な希釈水が得られがたい(例 亜鉛、マグネシウム)。

(4) 試料が連続注入でないため定性分析がむずかしい。

上記のようなGFA法の欠点は(1)と(2)についてはグラファイトの材質や純度の向上、(4)についてはグラファイト炉の形状を変えることによる試料の滞留時間の増加とラピッドスキャンングの開発などによって解決することは技術的には可能だと考えられる。

4 測定結果および考察

(1) 標準溶液の測定

表1に示すように、銅を含む5種類の化合物によってそれぞれ銅を0.1ppm含む水溶液を作った。硝酸銅の場合は分析用標準金属銅1gを精密分析用硝酸(和光純薬 S. S. G.) 10mlに溶かし、それを水で希釈して0.1ppmの標準溶液とした。塩化銅、硫酸銅、ピロリン酸銅についてはそれぞれ特級試薬から1,000ppmの銅溶液を作り、水で希釈して0.1ppm溶液とした。この0.1ppm溶液にはそれぞれ0.0001%の濃塩酸が添加されている。表1最下段の Ceruloplasmin は豚の血清から精製した銅蛋白質で、その可視・紫外吸収スペクトルから純度95%以上と認められた。これは0.05Mの酢酸緩衝液(pH5.5)の溶液にとかしてあるものを500倍に水で希釈して標準溶液とした。これら銅を0.1ppm含む5種の標準溶液を5 μ lとって図3のプログラムに従って測定すると、表1の左欄に示すようにそれぞれ異なる原子吸光度を示す。この現象は、灰化の終わった段階でグラファイト炉中での銅の存在形態がそれぞれ異なることを示すものである。さらにこの5種の化合物について0.54Nの硝酸を添加した状態で同様に0.1ppmの銅溶液を作り測定した。ただし Ceruloplasmin の場合は、硝酸添加によ

表1 標準溶液の測定

標準試薬	相対吸光度 (-k log I/I ₀)	
	—	0.54 N HNO ₃
Cu (NO ₃) ₂	100	109
CuCl ₂	37.8	111
CuSO ₄	27.2	103
Cu ₂ P ₂ O ₇	64.7	108
Ceruloplasmin*	62.8	99

* 分子量 160000, 1分子中に1個の銅原子を4個, 2個の銅原子を4個含む血清蛋白質(ブタの血清より精製)

試料 0.1ppm 銅溶液, 5 μ l (銅; 5 \times 10⁻¹⁰g)

て白濁し不溶性になるため、超音波処理によって乳化しスターラーで攪拌しながら試料を採取した。表1の右欄にみられるように、それぞれの吸光度は硝酸を加えない場合に比べてかなりそろってくる。この結果からみると、単にある種の銅化合物によって標準溶液を作り、それによって検量線を作製して実際の試料中の銅を定量するのは不可能に近い。少なくとも硝酸添加などの前処理を行ない、各種の銅化合物の原子吸光度がそろってくるような手段をとらなければならない。

(2) 有機化合物による妨害

共存する有機化合物による影響を調べるため、硝酸銅によって0.1ppmの銅溶液を作り、表2に示されるような種々の有機化合物を100ppmになるように添加し、その5 μ lをとって図3のプログラムに従って測定を行なった。左の欄にみられるようにソルビット、デキストリン、デンプン、 α -ナフチルアミンなどがいずれも負の影響を示した。これらの有機化合物による影響は、乾燥、灰化のステップが窒素気流中で行なわれるため還元的な雰囲気になり、有機物が十分に酸化されずに残ってしまうためと思われる。それで、デンプンを添加した試料に

表2 共存する有機化合物の影響

化合物	相対吸光度 (-k log I/I ₀)	
	—	0.54N HNO ₃
—	100	109
グリシン	99.5	—
グルタミン酸ナトリウム	96.0	—
β -アラニン	102	—
シスチン	95.8	—
フルクトース	104	—
ラクトース	106	—
ガラクトース	102	—
マルトース	97.0	—
ソルビット	71.8	101
マンニット	106	—
デキストリン	80.6	113
デンプン	48.2	103
フマル酸	96.4	—
α -ナフチルアミン	64.9	112
SDS*	105	—

* Sodium dodecyl benzene sulfonate C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na

試料：銅 0.1ppm, 有機化合物 100ppm ; 5 μ l (銅 : 5 \times 10⁻¹⁰g, 有機物 5 \times 10⁻¹⁰g)

ついて、窒素ガスのかわりに空気をコンプレッサーによって約2 l /min 導入し測定してみた。その結果デンプンによる妨害はほとんど解消したが、わずか2回の測定でグラファイト炉の消耗がはげしく、あまり実用的な方法ではないと思われた。それで表2の右欄に示すように、有機物の乾燥、灰化のプロセスでの酸化を促進するいみで0.54Nの硝酸を加えた試料について測定を行なうと、それぞれの有機物による負の影響はほとんど解消する結果が得られた。デンプンを含む試料について硝酸濃度を変えて測定した結果、0.14Nの硝酸濃度でもデンプンによる影響は解消することがわかった。

(3) 無機化合物による妨害

硝酸銅で0.1ppmの銅溶液を作り、表3に示すような種々の無機化合物の共存する溶液とし、その5 μ lをとって測定した。リン酸(50ppm)、鉛(10ppm)、カルシウム(50ppm)、マグネシウム(50ppm)は負の影響を示し、塩化ナトリウム(30,000ppm)、塩化カリウム(30,000ppm)はきわめて大きい正の影響をあたえる。鉛、カルシウム、マグネシウム等による影響はイオン化干渉であると考えられる。リン酸による干渉は、銅の耐火物の生成によるものであろう。これらの無機化合物の影響を0.54Nの硝酸の存在下で調べると表3の右欄のようになる。リン酸、塩化ナトリウム、塩化カリウムの場合を除いて干渉はほとんど除かれている。

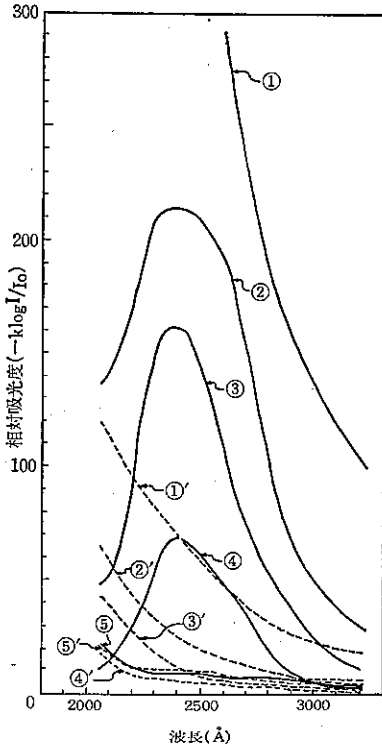
塩化ナトリウムは海水中に約30,000ppm、動物や植物

表3 共存する無機化合物の影響

化合物 (濃度 ppm)	—	0.54N HNO ₃
—	100	109
H ₃ PO ₄ (50)	80.0	92.0
HCl (100)	95.2	—
H ₂ SO ₄ (1,000)	100	—
NH ₄ Cl (30,000)	95.3	—
NaCl (30,000)	1,810	1,330
KCl (30,000)	1,920	1,780
CdCl ₂ (Cd, 10)	103	—
PbCl ₂ (Pb, 10)	84.5	109
FeCl ₃ (Fe, 10)	114	110
MnCl ₂ (Mn, 10)	97.0	—
CaCl ₂ (Ca, 50)	51.3	106
MgCl ₂ (Mg, 50)	53.8	112

試料：銅 0.1ppm, 無機化合物各濃度 ; 5 μ l

図4 重水素ランプによるバックグラウンドの測定



試料；

- ① NaCl : $5.25 \times 10^{-5}g$ (10,500ppm, $5\mu l$)
- ② NaCl : $1.50 \times 10^{-5}g$ (3,000ppm, $5\mu l$)
- ③ NaCl : $0.75 \times 10^{-5}g$ (1,500ppm, $5\mu l$)
- ④ NaCl : $0.225 \times 10^{-5}g$ (450ppm, $5\mu l$)
- ⑤ $MgCl_2$: Mg として $0.225 \times 10^{-5}g$ (Mg, 450ppm, $5\mu l$)

①'~⑤' : ①~⑤に硝酸 0.40N を添加したもの
測定プログラム；図3の銅のプログラムによる
ランプ電流；20mA
スペクトル幅； 3.8Å

の体液中には約6,000~9,000ppmの高濃度で存在し、河川水中での濃度もかなり高いことが多い。それで塩化ナトリウムの濃度をかえ、干渉およびバックグラウンドに及ぼす影響について詳細に調べた。ここで使用した塩化ナトリウム溶液は特級試薬により150,000ppmの溶液を作り、ジチゾン-クロロホルムによって銅を除去し、水で希釈したものである。ホロカソード型の重水素ランプにより塩化ナトリウムの450ppm, 1,500ppm, 3,000

表4 塩化ナトリウムの影響

NaCl 濃度 (ppm)	HNO ₃ 無添加			HNO ₃ 0.54N			HNO ₃ 1.34N		
	(1)	(2)	(1)-(2)	(1)	(2)	(1)-(2)	(1)	(2)	(1)-(2)
0	36.1	1.5	34.6	39.3	4.3	35.0	42.2	8.1	34.1
50	19.7	1.9	17.8	39.0	5.0	34.0	—	—	—
150	23.2	2.0	21.2	38.6	4.1	34.5	42.2	9.0	33.2
450	35.2	5.8	29.4	41.9	5.1	36.8	—	—	—
1,500	71.4	20.0	51.4	38.8	5.7	33.1	43.2	9.1	34.1
3,000	138	61.4	76.6	40.6	7.3	33.3	—	—	—
10,500	371	215	156	52.0	19.0	33.0	49.5	15.3	34.2
15,000	480	463	17	180	171	9	122	98.0	24.0
30,000	630	625	5	442	425	17	—	—	—

- (1) Cu 0.1ppm に NaCl が各濃度含まれている水溶液を $5\mu l$
- (2) NaCl のみの水溶液 $5\mu l$

ppm, 10500ppm 溶液について硝酸を添加したものと、添加しないものを作り、それぞれ $5\mu l$ をとって波長をかえて測定を行ない、バックグラウンドに及ぼす影響を調べた。図4にみられるように塩化ナトリウムだけのときには、 $2,400\text{Å}$ 付近にピークがみられるが、硝酸を0.40N 添加すると、 $2,400\text{Å}$ 付近のピークは消滅し、同時にバックグラウンドに及ぼす影響は著しく減少する。次に表4に示すように塩化ナトリウムの濃度をかえ、銅を0.1ppm含むものと、塩化ナトリウムだけの溶液を作り、硝酸を添加したものとし、添加しないものについて銅のホロカソードランプ (3248Å) を用いて測定を行なった。(1)-(2) が塩化ナトリウムによるバックグラウンドを補正した測定値である。これをみると硝酸がない場合には、塩化ナトリウムは450ppm 以下では負の影響を及ぼし、濃度が高くなると正の影響を及ぼす。硝酸を添加した場合には、低濃度での負の影響はみられなくなり、高濃度での影響も10,500ppm まではバックグラウンドの補正により消すことができる。実際の試料を測定する場合には、このような溶媒を作ってバックグラウンドの補正をすることは不可能であるので、重水素ランプなどの連続光源を用いてバックグラウンドの補正を行なうのがよいと思われる。

(4) 検量線および内部標準法の適用

0.34Nの硝酸を添加して銅、鉛、カドミウムの硝酸塩によって標準溶液を作り、検量線を作成した。グラフアイドへの注入量はすべて $5\mu l$ である。銅の検量線(図5) は $0 \sim 5 \times 10^{-10}g$ まではほぼ直線であるが、鉛の場合(図6)

図5 銅の検量線

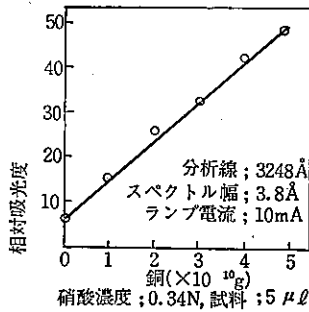


図6 鉛の検量線

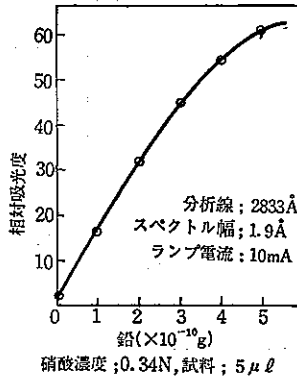


図7 カドミウム検量線(1)

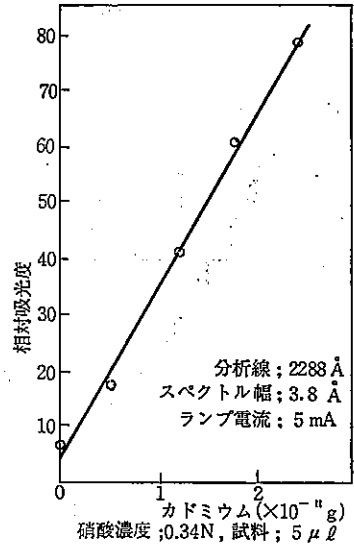
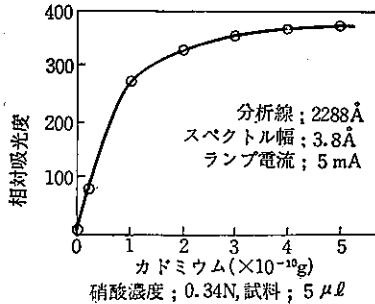


図8 カドミウム検量線(2)



には同じ濃度範囲では直線性がない。カドミウムの場合には $0 \sim 2.4 \times 10^{-11} \text{g}$ の範囲では直線性があるが(図7)、 $0 \sim 5 \times 10^{-10} \text{g}$ の範囲ではまったく直線性がない(図8)。これはあまり透過率の低いところでは原子吸光度と原子密度が比例しなくなるためで、他の元素についても同様の現象がみられる。実験的に調べた結果、直線性が認められる範囲は、銅(3248Å)では $0 \sim 1 \times 10^{-9} \text{g}$ 、カドミウム(2288Å)では $0 \sim 4 \times 10^{-11} \text{g}$ 、鉛(2833Å)では $0 \sim 3 \times 10^{-10} \text{g}$ 、亜鉛(2139Å)では $0 \sim 3 \times 10^{-11} \text{g}$ である。したがって、これらの元素を含む試料を測定する場合には、この濃度範囲になるように試料を希釈または濃縮するか、または適当な他の分析線を選ぶ必要がある。

次に河川水(丸子原水、太鼓橋原水)に硝酸銅の標準溶液を添加して内部標準法を適用し、硝酸を添加した場合と添加しない場合について、その直線のかたむきを標準溶液だけによる検量線のかたむきと比較した。もし、河川水中の共存物質による影響がなければこの両者のかたむきは同じになり、影響があれば両者のかたむきは異なるであろう。また、このGFA原子吸光法を重金属の自動測定法とすることを前提として考えると、それ

ぞれの試料に内部標準法を適用して測定することはきわめて困難である。したがって簡単な前処理によって、内部標準法による直線のかたむきと検量線のかたむきが同一になるような方法が必要になる。また、そういう方法が得られれば内部標準法によって測定する必要はなくなる。図9~12に示すように、丸子堰原水の場合も太鼓橋原水の場合も、硝酸を添加することにより内部標準法による直線のかたむきは標準溶液による検量線のかたむきとほぼ同一になり、硝酸を添加しないと、これらのかたむきは明らかに異なる。

(5) 試料の均一化と分散係数

GFA原子吸光法では適当な試料の量は $1 \sim 10 \mu\text{l}$ であり、浮遊物質の多い水では水質を代表するような試料の採取は困難になると予想される。それで表5のように、0.1ppmの銅(硝酸銅)の標準溶液と各河川水に0.1ppmの銅を添加したものについて、標準溶液については12回、他のものについては10回の測定を行ない、測定値の分散係数(C. V. 値)を算出した。試料はスターラーによって攪拌しながらマイクロシリンジによって $5 \mu\text{l}$ をとったものである。表5のようにC. V. 値が10~20%にも達する場合もある。このC. V. 値を低くするために、超音波によって試料をできるだけ均一にすることを試みた。右の欄は超音波処理(20KC, 8分)を行なったものについてのC. V. 値であるが、いずれも5%以下であり超音波処理しないものよりも低い。このように、超音波

図9 内部標準の添加
(丸子原水, 硝酸添加)

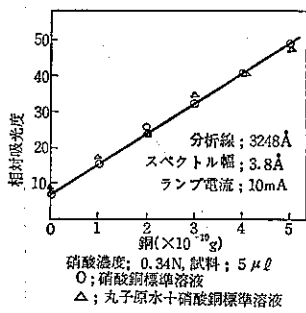


図11 内部標準の添加
(太鼓橋原水, 硝酸添加)

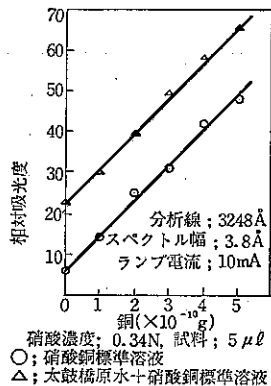


図10 内部標準の添加
(丸子原水, 硝酸なし)

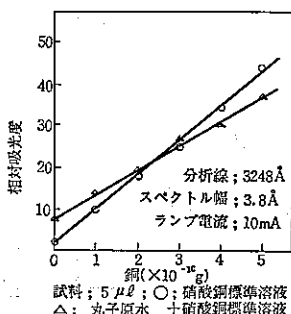


図12 内部標準の添加
(太鼓橋原水, 硝酸なし)

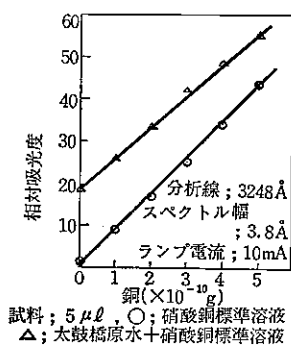


表5 各試料測定時の分散係数

試料	—	超音波処理
硝酸銅 0.1ppm Cu	2.1%	—
丸子堰原水A +0.1ppm Cu	12.1%	4.5%
丸子堰原水B +0.1ppm Cu	21.2%	5.0%
富士見橋原水 +0.1ppm Cu	5.7%	3.7%
中立会橋原水 +0.1ppm Cu	7.0%	3.3%

試料; 5 μ l, 硝酸なし

測定回数; 硝酸銅標準溶液は12回 他の試料は10回

処理は浮遊物質の多い試料の前処理法として有効な手段であると考えられる。

5 測定結果のまとめ

各種の測定結果と、それによって得られた結論を要約すると次のようである。

(1) 硝酸銅, 硫酸銅, 塩化銅などによる標準溶液は,

同じ濃度の銅溶液であっても異なった原子吸光度を示す。これに0.54Nの硝酸を添加すると、これらの吸光度はほぼ一致する。

(2) 銅に対して1,000倍濃度の有機化合物が共存する場合、ソルビット, デキストリン, α -ナフチルアミンなどの有機物はいずれも負の影響を示した。これらの影響を除去する手段としては硝酸を添加するか, 乾燥, 灰化の過程で原子化部に空気を導入する方法がある。アミノ酸, 単糖類, 有機酸, アルキルベンゼンスルホン酸などは影響はみられなかった。

(3) 銅0.1ppmに対して共存する50ppmのリン酸, 10ppmの鉛, 50ppmのカルシウムおよびマグネシウムは, それぞれ負の影響をあたえた。この影響はリン酸の場合を除いて, 硝酸の添加により除くことができる。

(4) 銅と共存する塩化ナトリウムは低濃度(450ppm以下)では負の影響を示し, 1,500ppm以上では正の影響をあたえる。高濃度の塩化ナトリウムを含む試料中の銅を測定するには, 希釈によって塩化ナトリウムの濃度を10,000ppm以下に落とし, 硝酸を添加し, 重水素ランプによってバックグラウンドの補正を行なう必要がある。

(5) それぞれの金属元素の検量線は, 高濃度になると直線性を示さなくなる。この検量線の直線領域は, 分析線をかえることによって異なる。

(6) 河川水中の銅の測定は, そのまま測定する場合には内部標準法などによる必要があるが, 硝酸を添加し, バックグラウンドを補正すれば内部標準法を使わずに直接測定することができる。

(7) 浮遊物質の多い試料では, 試料採取の前に超音波処理などによって試料を均一にする必要がある。

6 今後の課題および問題点

(1) 装置

自動測定を前提とした場合, すでに指摘したように重水素ランプによるバックグラウンドの補正が自動的にできるような装置が必要である。電流制御部については原子化の電流値をもっと大きくできるものが必要だと思われる。現在の装置ではクロム, 鉄, タングステンなどは

最大電流値にしてもなかなか完全には原子化しないようである。電流値をあげることはトランスの交換で比較的容易と思われるが、問題はグラファイト炉の耐熱性にある。不活性ガスの制御方法は、試料の乾燥、灰化、原子化の過程がはじまる前後の雰囲気安定時間を考えて乾燥のはじまる約10秒ぐらい前から流れ、原子化終了後10秒程度で自動的にとまるものが望ましい。また、空気流量を変えて不活性ガスと混合して送れるようなガス流路を考えたい。不活性ガスが原子化部に至る流路に、流入量が可変であるような空気の流入孔をつけることは可能であろう。

この装置を二つ以上の金属元素の自動測定器とするには、光源については複合ランプを使用するか、または元素ごとにランプを別にするかという問題があり、分光方式については回折格子分光器によるか、またはフィルター分光器による方法が考えられる。波長の自動切替えは後者の方がはるかに容易であろう。同時測定ということ考えるとマルチチャンネル方式の採用も考えられる⁶⁾が、GFA法の場合にはグラファイト炉の改造が必要になる。

(2) グラファイト炉

グラファイト炉の形状、材質の純度、寿命などは、GFA原子吸光法の性能をそのまま左右するほどの重要な問題である。試料の自動注入を考慮した場合、図2のEのようなカップ形の形状の方が注入が容易だと思われる。しかし感度の点では図2のAやBの方がまさるであろう。Cの形状のものはグラファイト中の不純物の影響が少ないという点ではすぐれているが、試料が少量しか注入できないこと、感度、測定精度の点でも問題が多い。グラファイト炉の原料となるグラファイトの純度については、さらに高純度のものが望まれる。これは炉を成形するときのバインダーの純度についても同様である。現在のものは鉄、クロムなどがほとんど測定不能であるし、さらにヒ素についても問題があるように思われる。グラファイト炉の原料粉の粒度、表面処理技術についても、まだまだ改善が必要である。今回使用したものは、使用回数が100~150回をこえると次第に空焼の値が高くなり、表面が多孔状になり、測定の再現性が悪くなって、ついには二つ以上のピークを示すようになる。元素の測定範囲を広げ、試料の前処理を容易にするため

に、原子化時の最大電流値の増加、空気の導入などを行なうとすると、グラファイト炉の消耗や不純物の影響はさらにはげしくなる。そのためにも、上記のような諸点でグラファイト炉の改良をしなければならない。

(3) 自動測定

GFA原子吸光法を重金属の自動測定器として応用するためには、次のような一連の操作が必要になると考えられる。

試料の採取→硝酸の注入→超音波処理→マイクロソリッジなどによる試料の計量→乾燥→灰化→原子化→ピーク値の記録、この一連の操作を常時行なうことは、硝酸の使用量、グラファイト炉の耐用回数から考えて現実的ではない。30分から1時間ごとに1回程度の測定が今のところ妥当と思う。その場合、試料の採取や硝酸の注入は、計量器を使い、定量ポンプとタイマーの組合わせにしても比較的容易である。超音波処理は試料によっては必要がない。もっとも問題なのは、 $5\sim 10\mu\text{l}$ を自動的にとり、それを注入する装置の開発である。現在、この程度の微量を自動的に採取する装置で、相当の期間、無保守で使用できるものはまったくない。ガスクロなどの自動注入装置でこの程度の微量を扱うものはあるが、比較的きれいな、注入装置がつまる心配のない試料を対象にしている。GFA原子吸光法を自動化する場合の対象は、工場排水、河川水、上下水道などであり、当然藻類などのプランクトンによる装置のつまりを心配しなければならない。その意味でも硝酸の注入や超音波処理は有効だと思われる。いずれにしても自動注入装置の開発が、この測定法を自動化するための急務であり、現在その方法を検討している。

参 考 資 料

- 1) L. S. Nelson and N. A. Kuebler, *Spectrochim. Acta*, 19, 781 (1963)
- 2) B. V. L'vov, *Spectrochim. Acta*, 17, 761 (1961)
- 3) B. V. L'vov, *Spectrochim. Acta*, 24 B, 53 (1969)
- 4) H. Massman, *Z. Anal. Chem.*, 225, 203 (1967)
- 5) S. Osaki, T. Kaya, T. Kanazawa, S. Ogiwara, T. Sato and M. Shimizu, *Proc. Japan Acad.*, 37, 54 (1961)
- 6) 川崎, 川島, 木田, 栗田, 真壁, 大八木: 分光研究19, No. 3, 165 (1970)