

原子吸光分析法のまとめ

原 理

目的元素を原子状とし、同じ元素が発する特定波長の光を照射して、原子軌道内の外殻電子の遷移による光の吸収量からその存在量を測定する。

装 置

光源部：中空陰極ランプが発する特定波長（複数）の光を照射する。

原子化部：溶液を噴霧し、燃料ガス、空気と混合してフレイム（炎）とし、目的元素を原子状とする。

分光部：特定波長（複数）の光の中から、その元素に最適な波長（分析線）を取り出す（分光という）。分光には、回折格子を用いる。

測光部：原子状の元素が吸収する光の量を測定する。光量の測定には、光電子増倍管を用いる。

測 定

（１）試料の調整、（２）測定条件の設定（ランプの選定と電流値の設定、フレイムの選定、分析線の選定、スリット幅の設定、バーナー位置の設定）、（３）検量線の作成と試料濃度の決定、（４）干渉の対策



吸光光度分析法のまとめ

原 理

有機化合物や遷移金属などの基底状態から励起状態への電子遷移による可視光・紫外光を吸収する現象を利用し、光の吸収量からその存在量を求める。

装 置

光源部：可視光はWランプ（350～2500nm）、紫外光はD₂ランプ（190～400nm）を自動的に切り換える。

分光部：光源の連続光をモノクロメーター（分光器）により、特定波長光を取り出す。分光器には、回折格子を用いる。

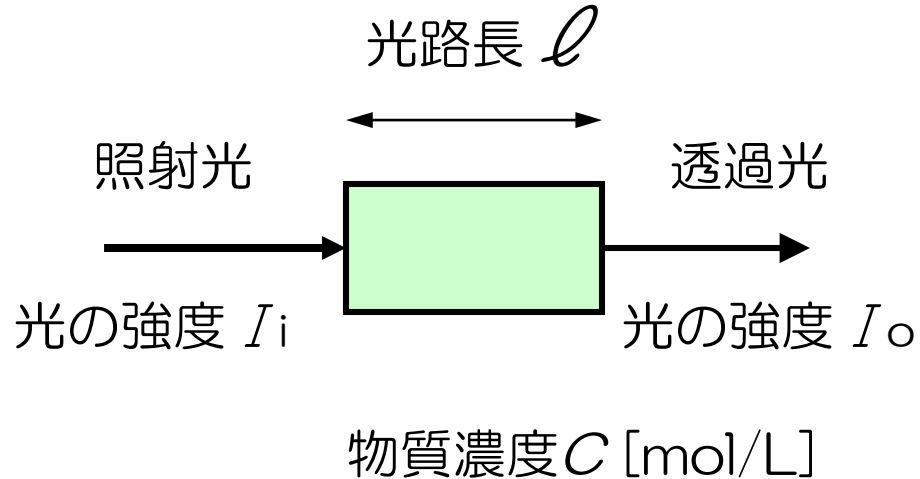
試料部：試料物質の入った測定セルと溶媒の入った参照セルから構成される。

測光部：測定セルと参照セルの吸光度を比較し、試料物質が吸収する光の量を測定する。光量の測定には、光電子増倍管を用いる。

測 定

（1）試料の調整、（2）測定条件の設定（測定波長の範囲又は特定波長の設定、スリット幅の設定）、（3）検量線の作成と試料濃度の決定

物質濃度と吸光度の関係



重要な関係式

$$(1) \text{ 透過率 } T [\%] = I_o / I_i \times 100$$

$$(2) \text{ 吸光度 } A [-] = -\log T$$

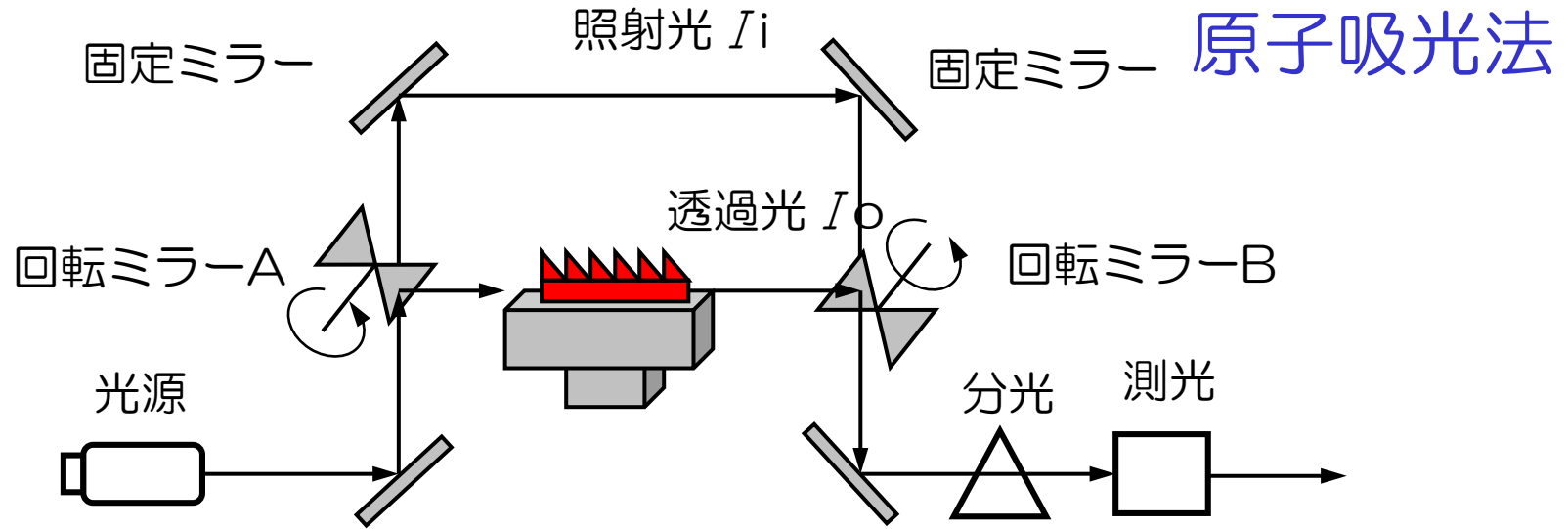
$$(3) A = \varepsilon l C = kC$$

原子吸光法と吸光光度法の比較

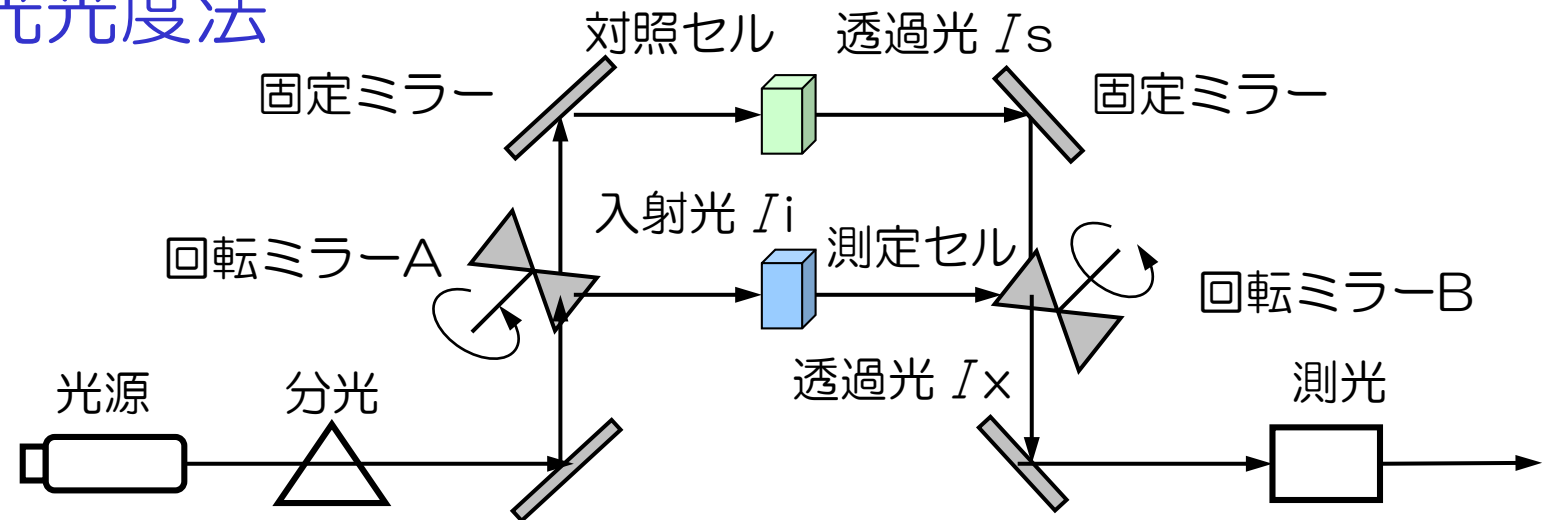
	原子吸光分析	吸光光度分析
原理	自由原子の吸収	非自由原子・分子の吸収
光源	同じ元素の発光 (中空陰極ランプ)	タングステンWランプ 重水素D2ランプ
光の領域	紫外・可視領域	
光路	ダブルビーム	
試料測定部	バーナー	溶液セル
分光器	回折格子	
光の検出器	光電子増倍管	
スペクトル	シャープ	ブロード
選択性	有	無

鋭い (sharp) 広い (broad)

原子吸光法と吸光光度法の装置の比較



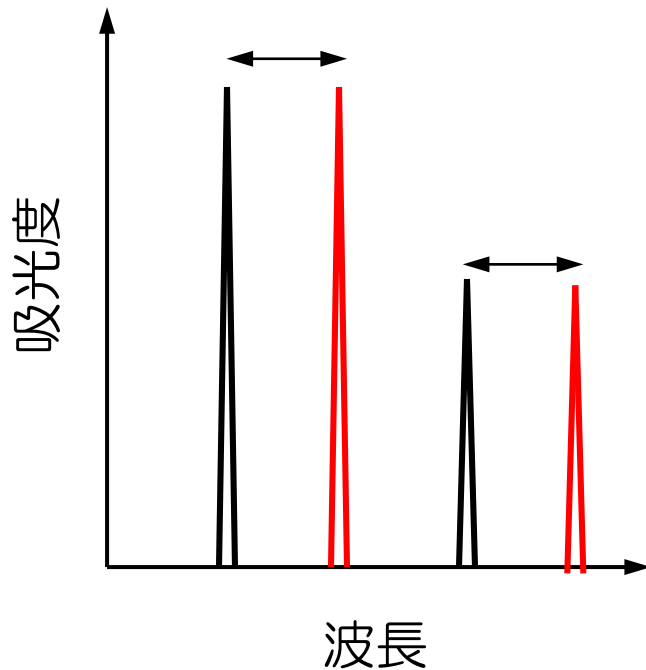
吸光光度法



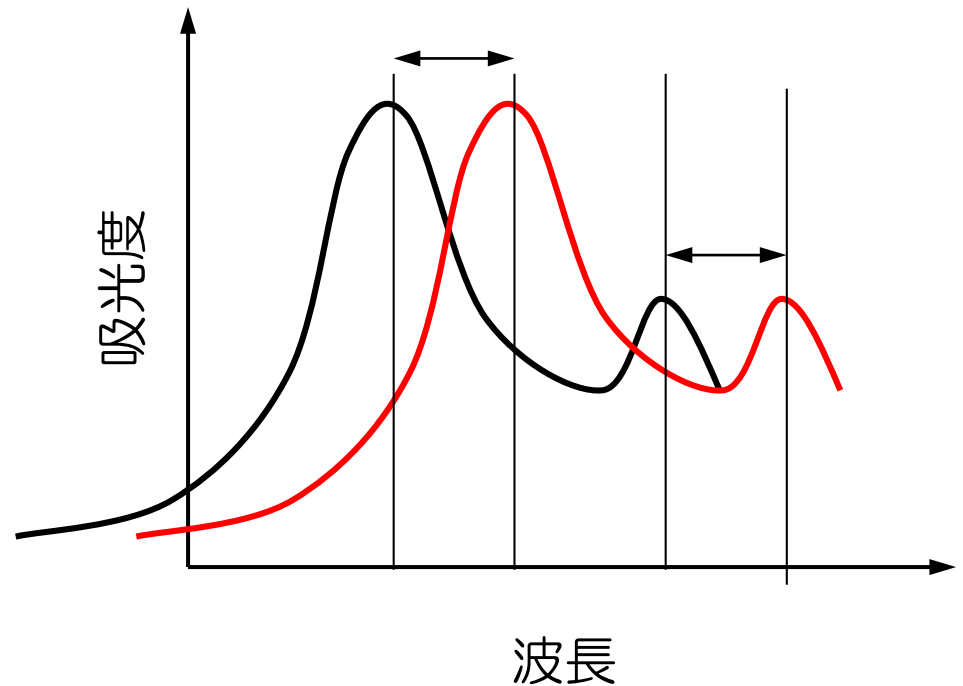
原子吸収と分子吸収の相違

自由原子の吸収スペクトル
(気体)

他の影響がない。
選択性がある。



遷移金属イオン・分子の
吸収スペクトル (溶液)
溶媒分子との相互作用
選択制ない。



原子吸光分析法の原理

～原子の電子配置とエネルギー準位～

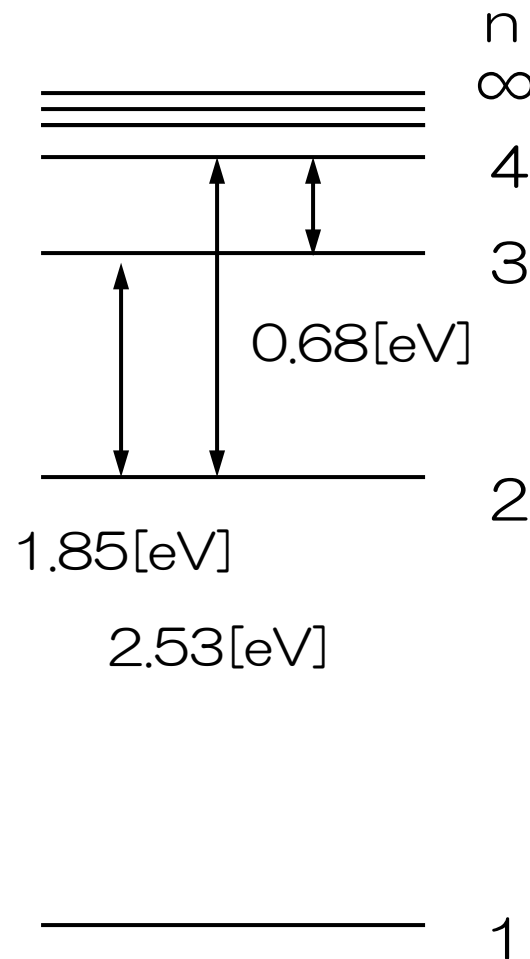
主量子数 方位量子数

n	s	p	d	f
1	1s			
2	2s	2p		
3	3s	3p	3d	
4	4s	4p	4p	4f
5	5s	5p	5d	
6	6s	6p		
7	7s			

原子の電子配置

$E = 0$ [eV]

エネルギー



原子の電子のエネルギー準位

物質の発光スペクトル

白熱電灯



Na



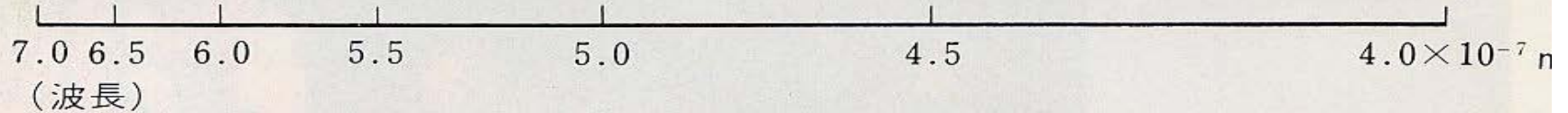
Na(吸収スペクトル)



水素

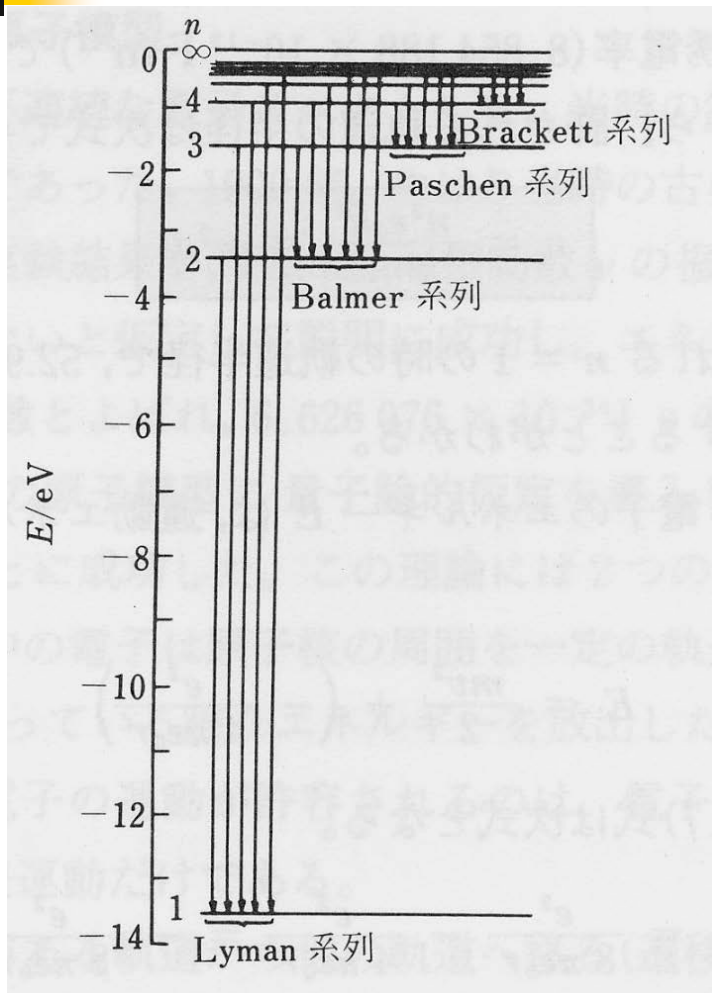


水銀



原子吸光分析法の原理

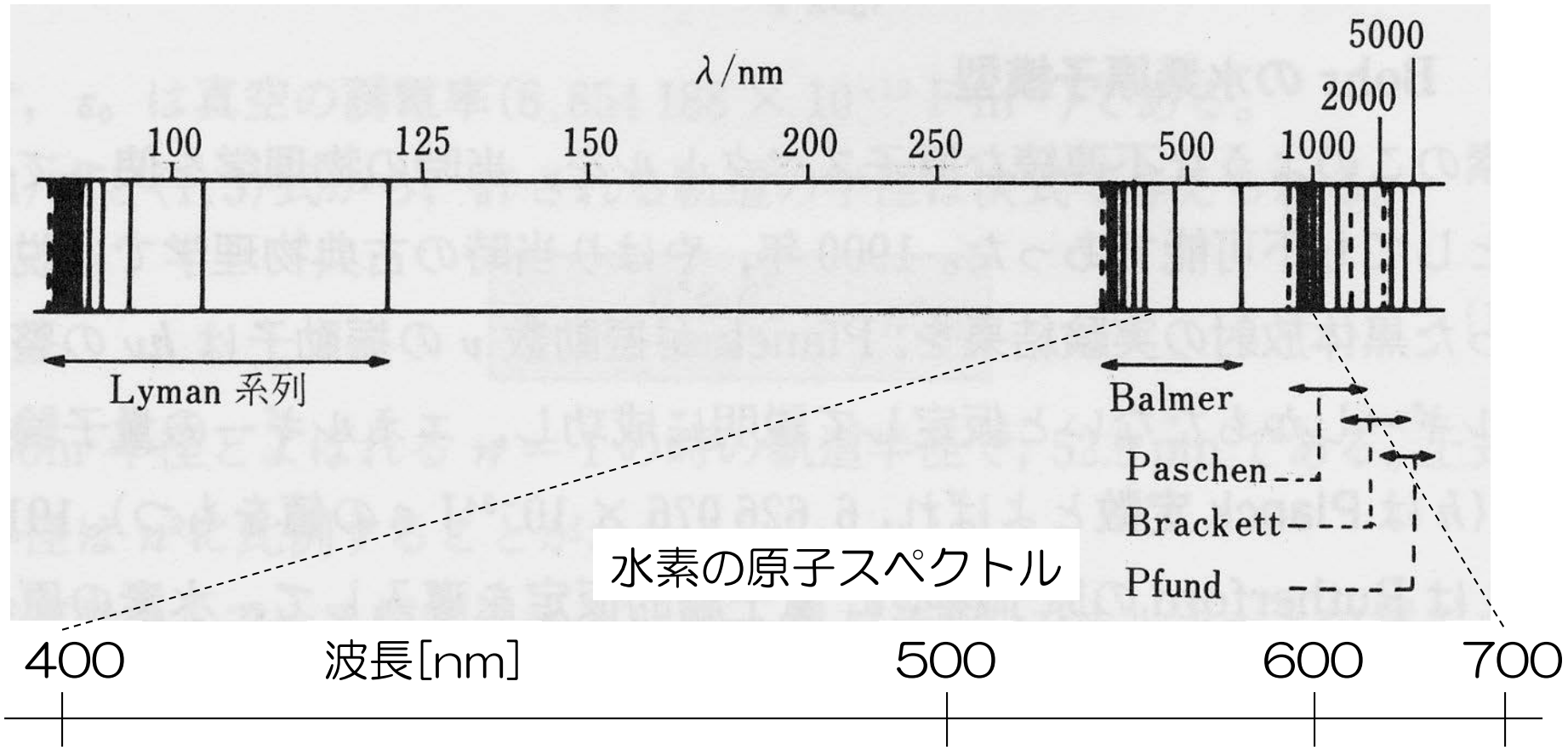
～原子の電子配置とエネルギー準位～



水素の原子スペクトル

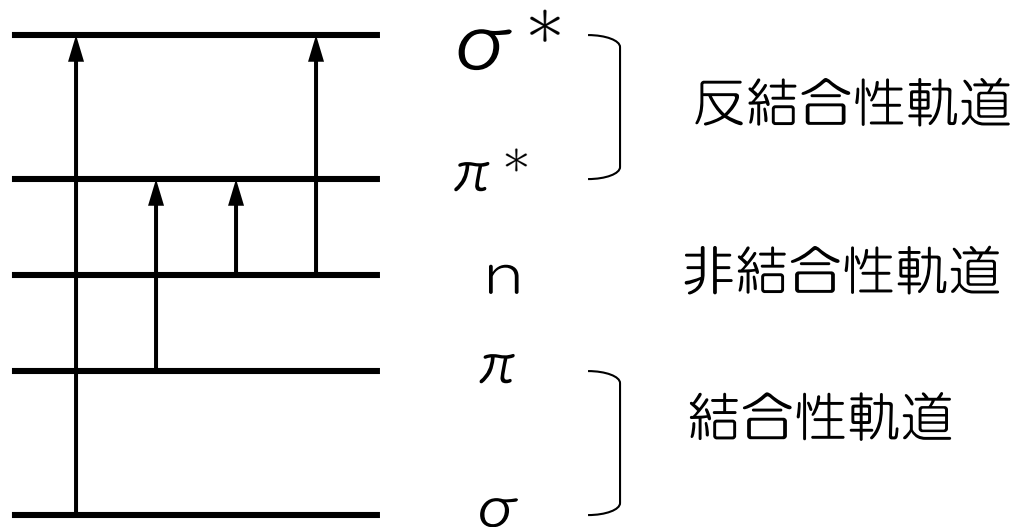
系	列	m	n	スペクトル領域	最長波長/nm
Lyman		1	2, 3, ...	遠紫外部	121.6
Balmer		2	3, 4, ...	可視～紫外部	656.6
Paschen		3	4, 5, ...	赤外部	1 876
Brackett		4	5, 6, ...	赤外部	4 052
Pfund		5	6, 7, ...	遠赤外部	7 460

水素のエネルギー準位



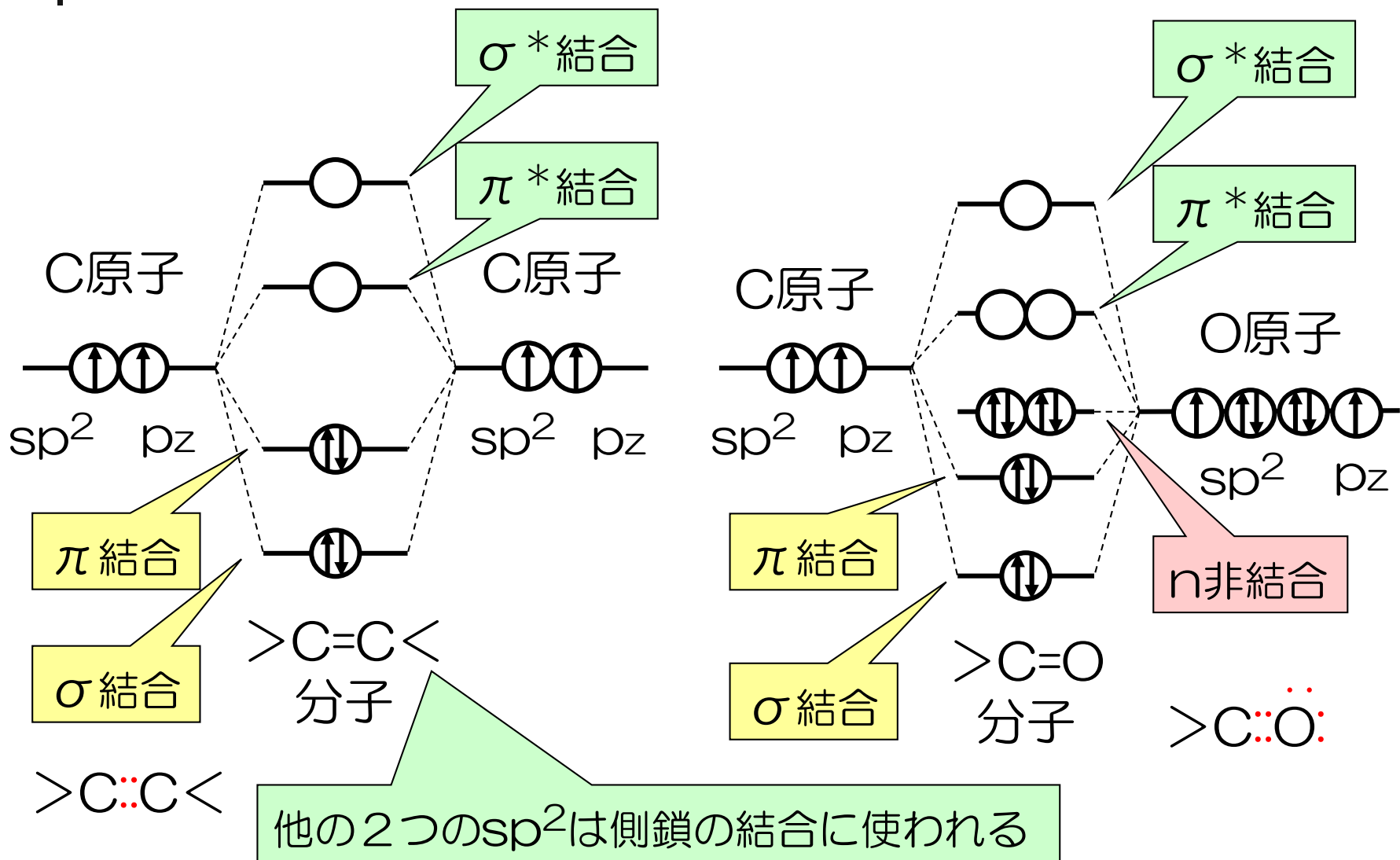
吸光光度法の原理

～有機化合物の吸収スペクトル

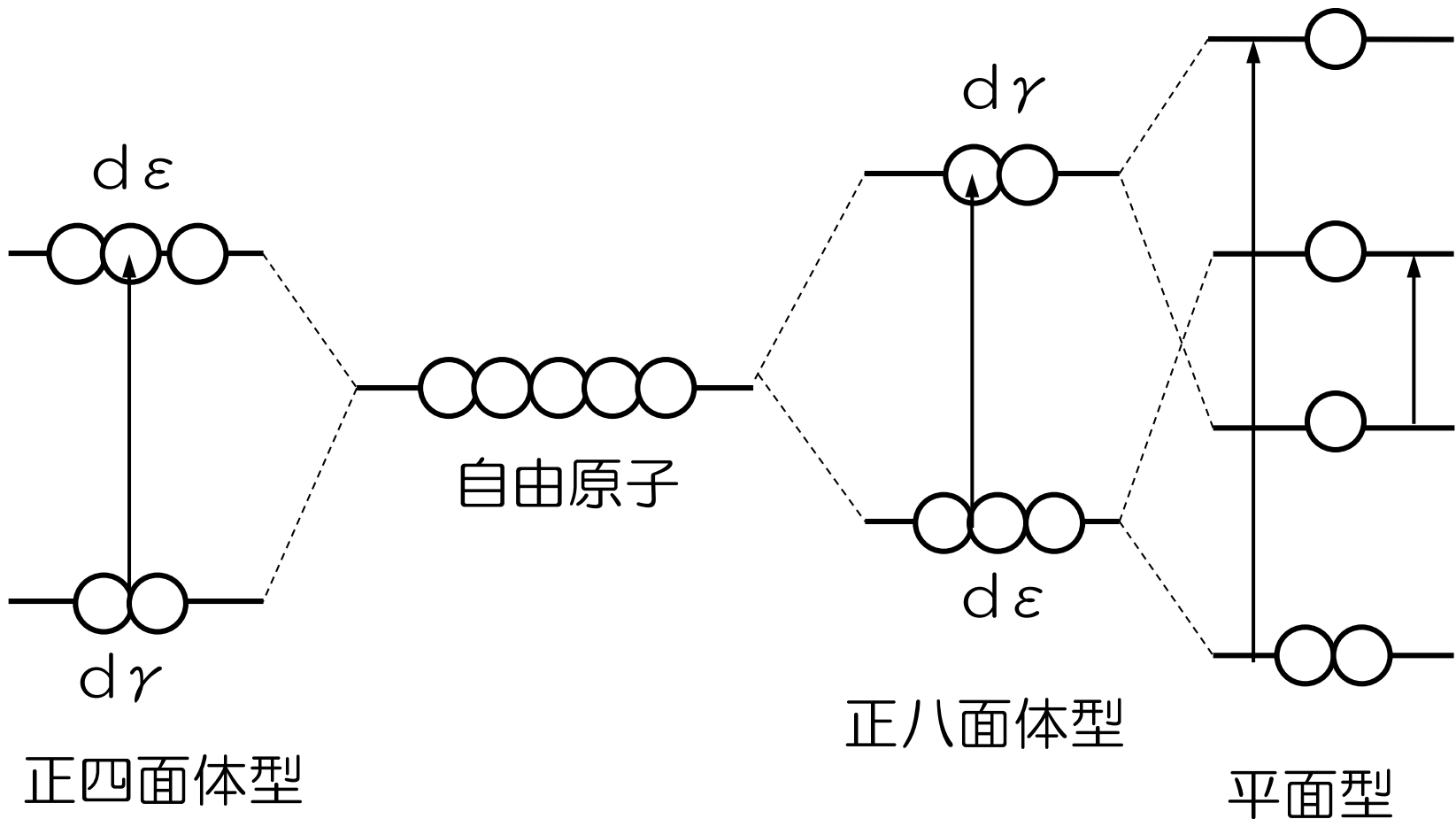


遷移の種類	吸収波長
$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	200~400nm
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$	200nm以下

分子軌道のエネルギー準位



遷移金属の吸収スペクトル

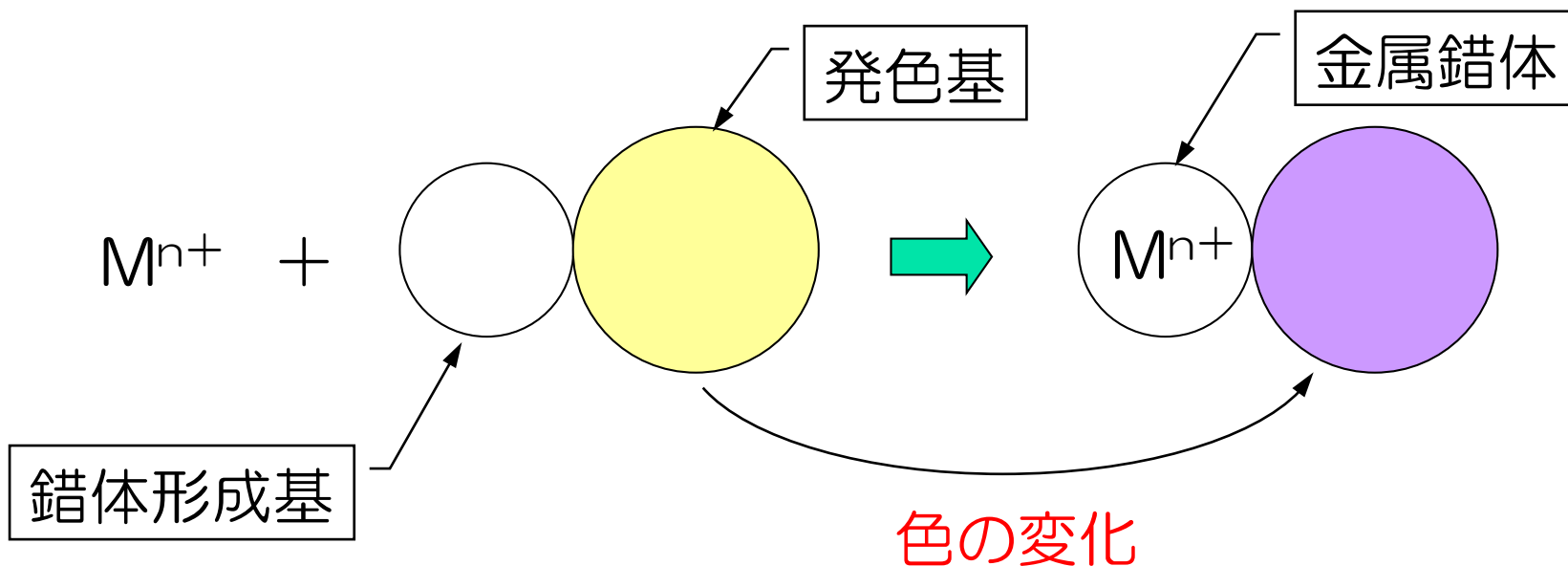


呈（発）色試薬

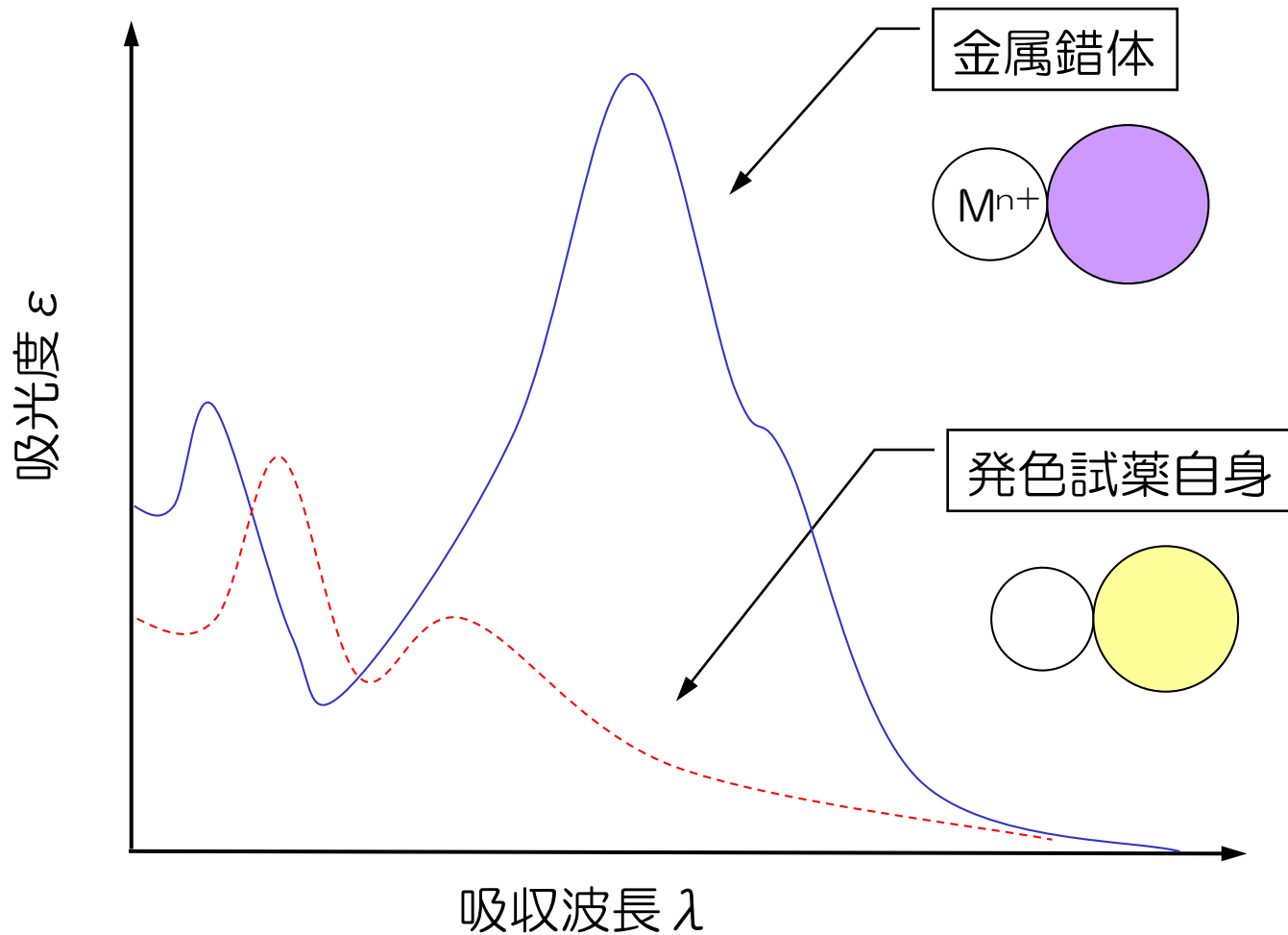
金属イオンをそのまま吸光光度法で定量することは困難であるので、発色試薬と反応させて定量する。

発色試薬の特徴

- (1) 分子内に発色基と錯体形成基を有する。
- (2) 発色試薬自身と発色試薬の金属錯体は、極大吸収波長が異なること。
- (3) モル吸光係数が数万以上であること。



発色試薬とその金属錯体の吸収スペクトル



原子吸光法と吸光光度法の光源の比較

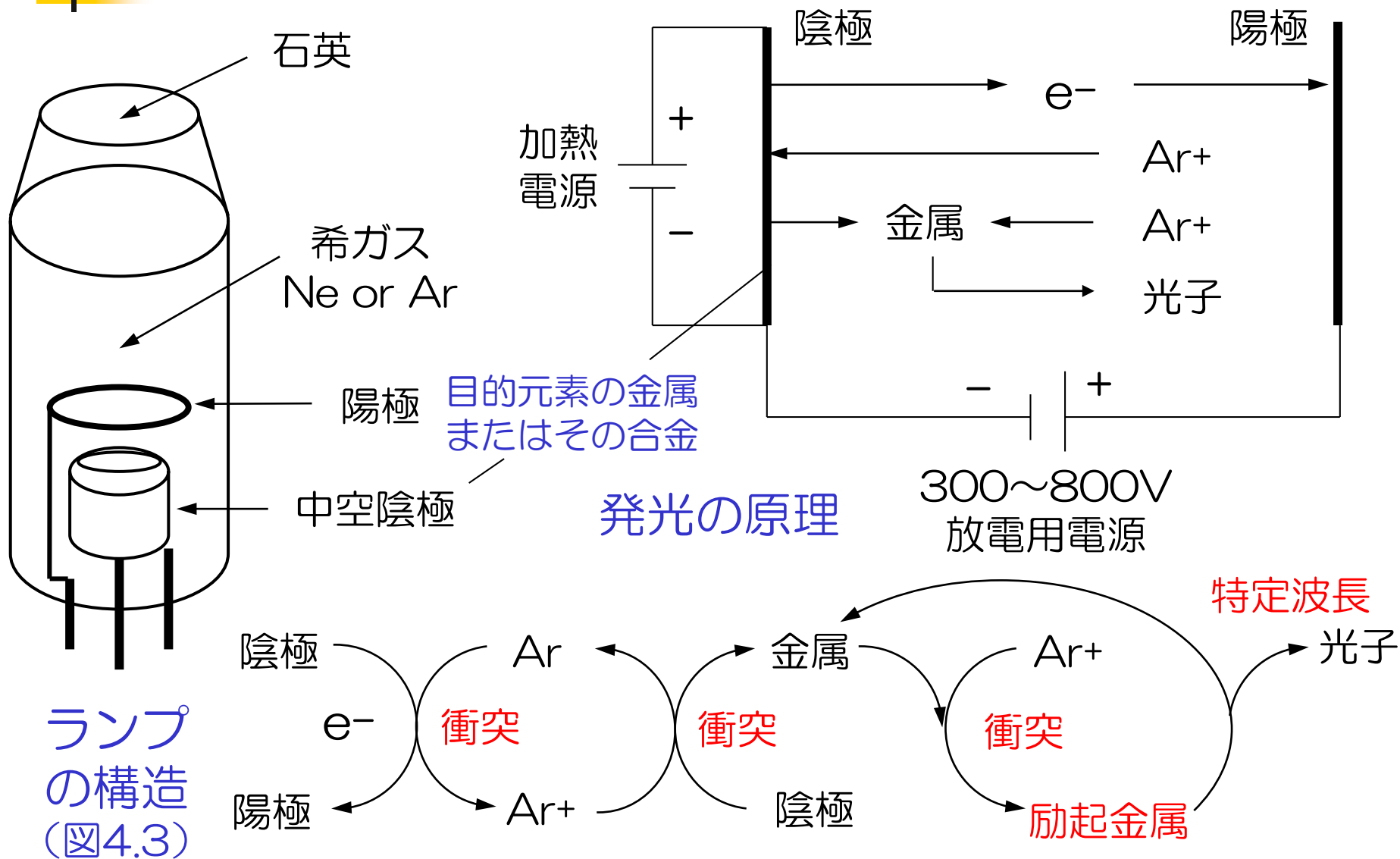
Wランプ：白色光源、すべての可視領域の波長の光を含む。



中空陰極ランプ：目的元素の発光を利用し、特定波長のみの光を含む。

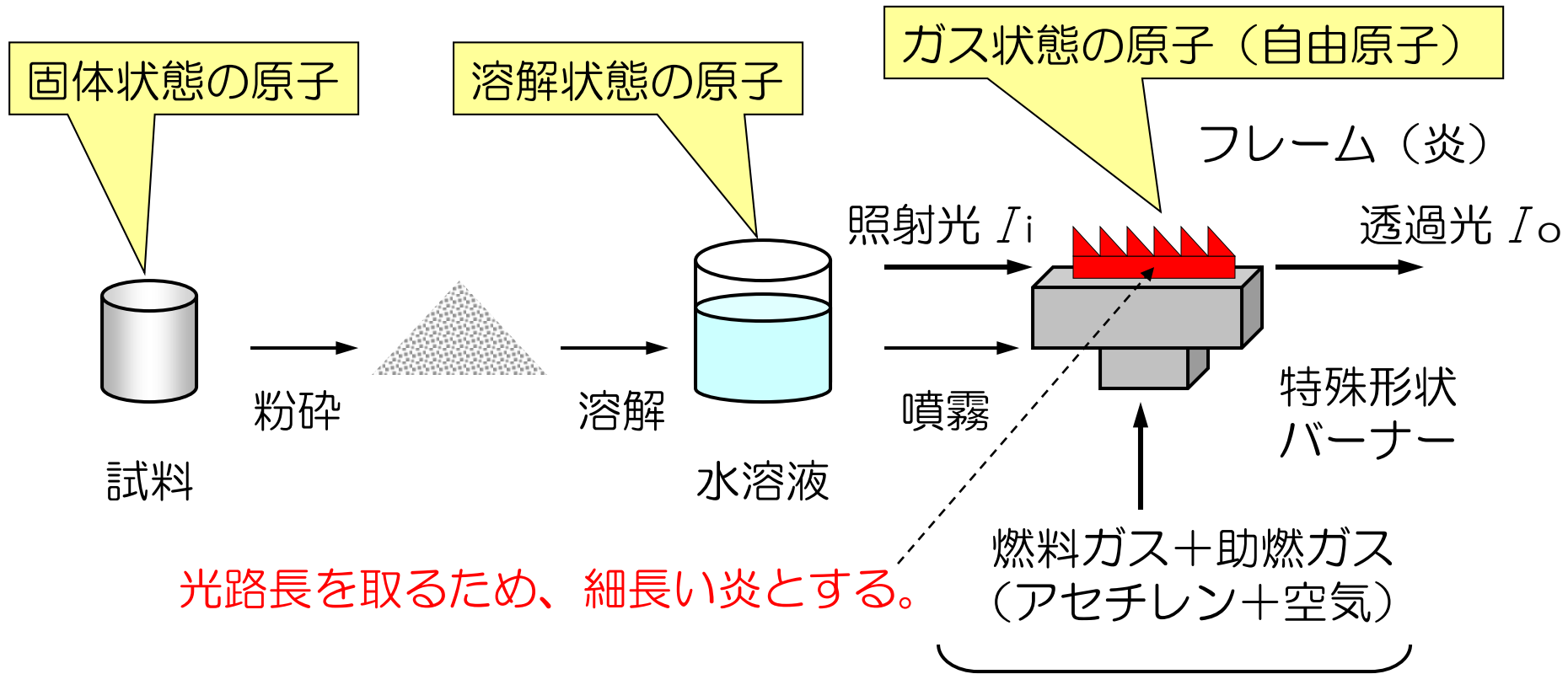


光源～中空陰極ランプ



原子化部～フレイム法

目的元素を燃焼ガス状態にして原子化し、光を照射する。



フレイム原子化装置

分光部～回折格子

特定の波長の光を選択して取り出す

反射光

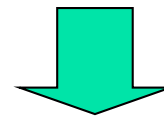
$$\lambda = \ell \sin \theta$$

満足する波長のみ

入射光
全ての波長

回折格子

θ



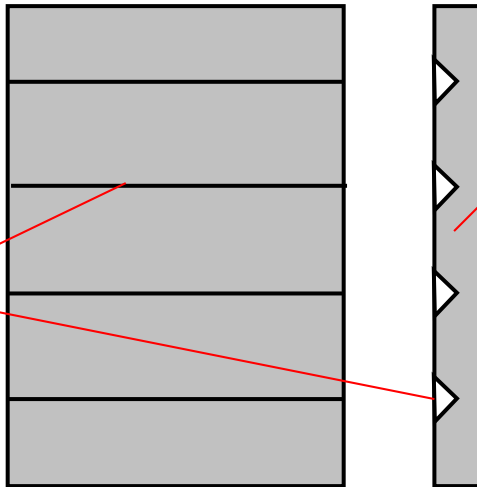
$\lambda = \ell \sin \theta$ を満足する波長の光のみ反射し、
他の波長の光は干渉しあって消滅する。

1000nm
(1 μ m)

ℓ

溝

鏡



$$\ell = 1000\text{nm}$$

$$0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$$

$$0 \leq \lambda \leq 1000\text{nm}$$



測光部～光電子増倍管

光子1個 → 光電子 n 個 → 光電子 n^2 個 → 光電子 n^k 個

$10^5 \sim 10^7$ 個

