



AAを使い倒す！ かゆいところに手が届く 原子吸光120%活用術

株式会社島津製作所 分析計測事業部

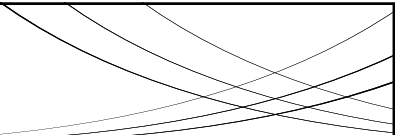


原子吸光分光光度計とは

Atom**A**bsorption **S**pectrophotometer

溶液中にある金属元素の濃度を測定する定量分析機器





主な金属元素分析法の比較

	フレイムAA	ファーンズAA	ICP発光	ICP-MS	蛍光X線
感度	ppb~ppm	ppt~ppb	ppb~ppm	ppt~ppb	ppm~%
精度	0.5~1.0%	1.0~5.0%	0.2~1.0%	2.0~3.0%	1.0~5.0%
測定試料状態	溶液	溶液	溶液	溶液	固体・液体
標準試料	溶液調製	溶液調製	溶液調製	溶液調製	試料状態に合わせる
分光干渉	◎	◎	△	○	△
化学干渉	△	△	◎	○	○
物理干渉	○	○	△	△	◎
分析速度	○	×	◎	◎	◎
ランニングコスト	低い	低い	高い	高い	低い
一般性	手軽	熟練要	熟練要	熟練要	手軽

◎ 干渉 ; 受け難い
速度 ; 速い

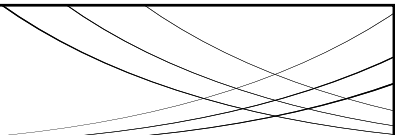
○ 受け易い
遅い

△

×

3

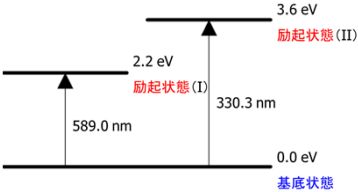




原子吸光分析の原理

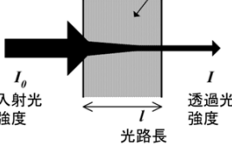
- 基底状態の原子は、その元素固有の波長の光を吸収し、励起状態に移行する。
- その光の吸収量は、原子の濃度が高いほど大きい。

特定波長の光の吸収量から
試料中の金属濃度を知る

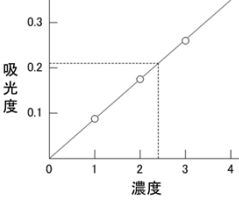


原子吸光分光光度計に必要なもの

ランベルト・ベールの法則

$$-\log \frac{I}{I_0} = kIC$$


検量線



◆ 測定したい元素固有の波長の光

◆ 金属を原子の状態にするための熱

◆ 光の吸収度合い（吸光度）を測る

⇒ ホローカソードランプ

⇒ 炎 or 電流によるジュール熱

⇒ 分光器、検出器

4

原子吸光分析の基本構成

原子吸光分光光度計に必要なもの

- ◆ 測定したい元素固有の波長の光
- ◆ 金属を原子の状態にするための熱
- ◆ 光の吸収度合い（吸光度）を測る

- ⇒ ホローカソードランプ
- ⇒ 炎 or 電流によるジュール熱
- ⇒ 分光器、検出器

電流によるジュール熱
= ファーネス法

切替

光源
ホローカソードランプ

原子化部

分光器

検出器
光電子増倍管

信号処理部

炎の熱 = フレーン法

5

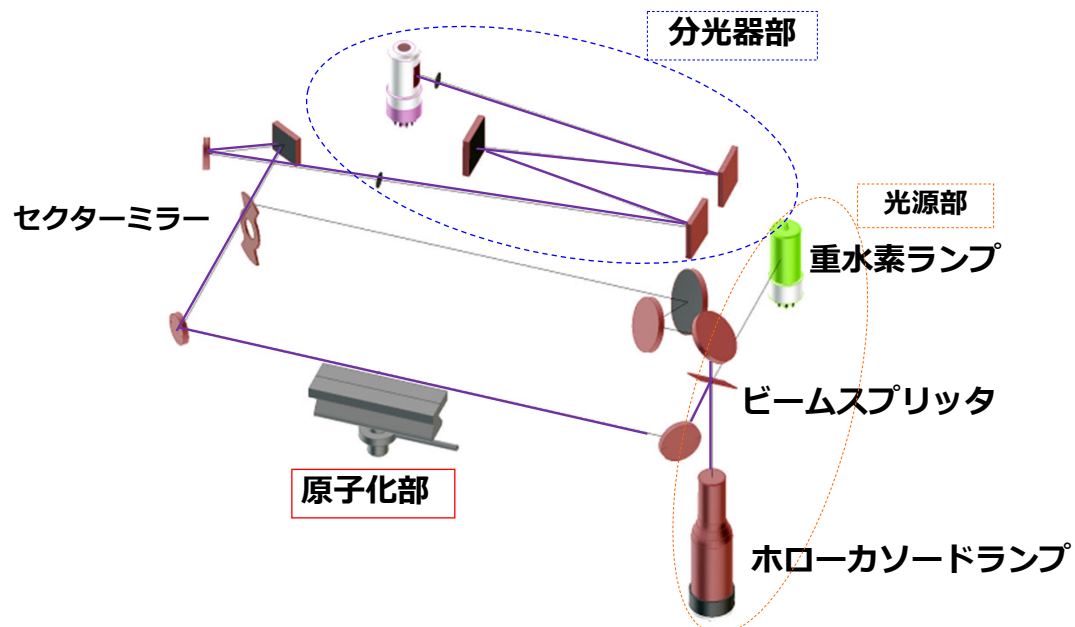
フレーン法とファーネス法の使い分け

	フレーン法	ファーネス法（電気加熱法）
原子化の原理	炎の熱による原子化	抵抗体に電流を流して生ずる熱による原子化
到達温度	2300℃（Air-C ₂ H ₂ フレーン） 2950℃（N ₂ O-C ₂ H ₂ フレーン）	2850℃ （グラファイトチューブの温度）
試料の利用率	～10%	90%～
試料の必要量	1mL～	5～50uL （オートサンプラ使用時は100uL～）
吸収信号波形	定常信号	ピーク状信号
感度	低い（ppm）	高い（ppb）
測定時間	短い（1測定で10秒程度）	長い（1測定で90～120秒程度）
再現性	0.5～1%（相対標準偏差）	1.5～5%（相対標準偏差）

6

SHIMADZU

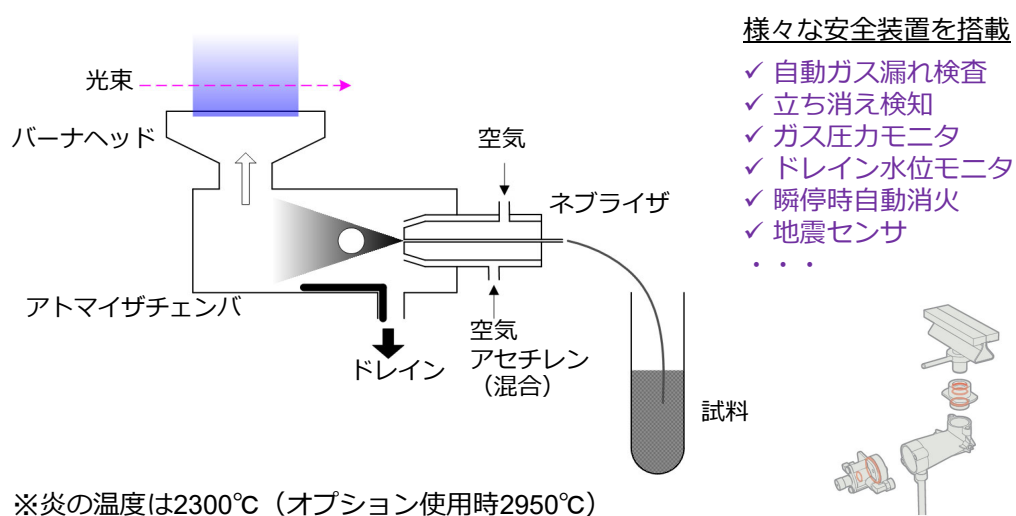
AA光学系配置



7

SHIMADZU

フレイム原子化部の構造



8

SHIMADZU

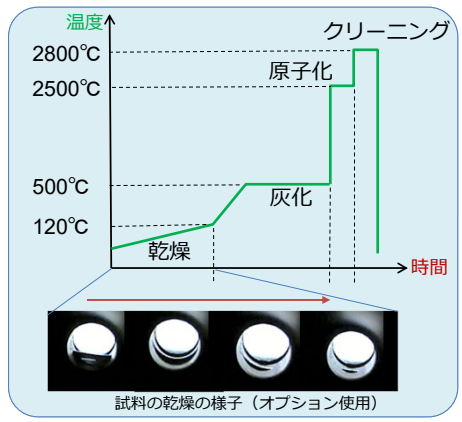
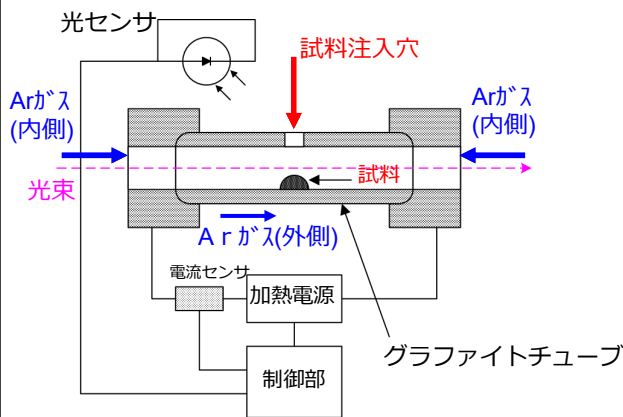
測定の様子（フレイム法）



9

SHIMADZU

ファーンエス原子化部の構造と温度プログラム例



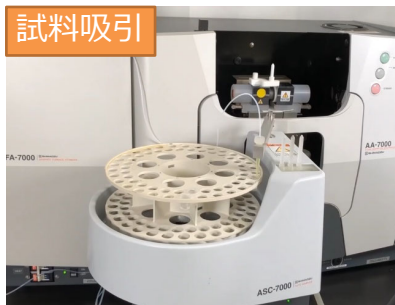
※グラファイトチューブの温度は最大2850℃

10

SHIMADZU

測定の様子（ファーンネス法）

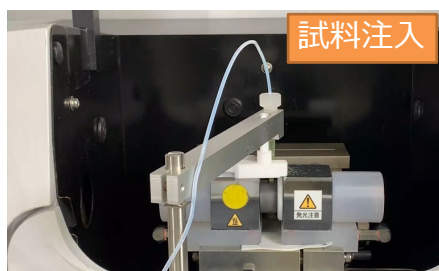
試料吸引



加熱・測定



試料注入



11

SHIMADZU

バーナ角度による感度調整

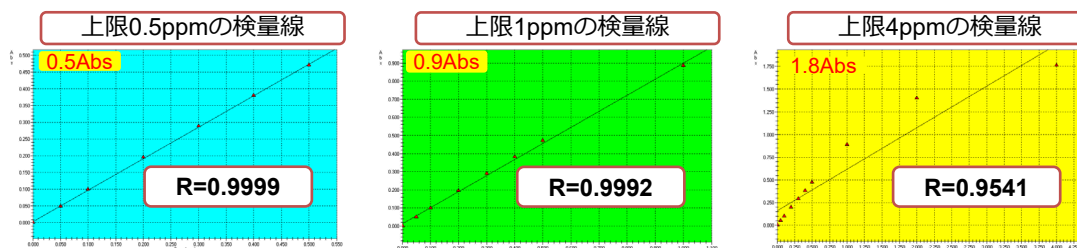


12

なぜ感度調整が必要か？

● 原子吸光法は検量線の直線範囲が狭い

吸光度が0.3~0.5Absを越えると直線性が悪い



● 吸光度の上限を検量線の直線範囲に納める必要がある

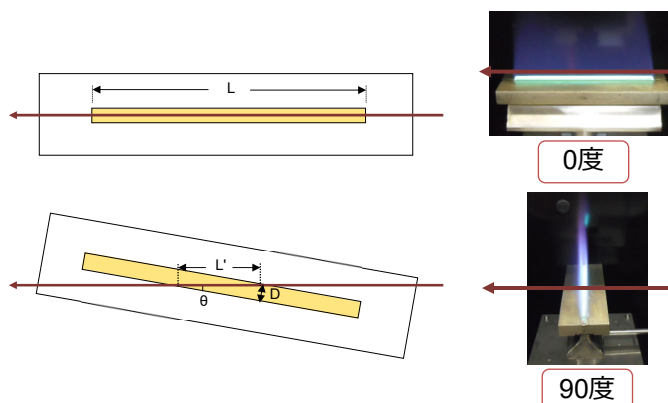
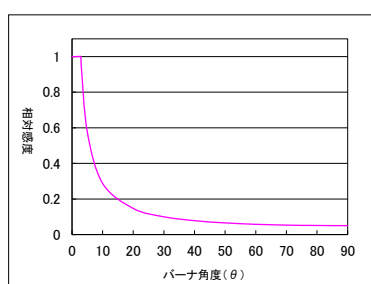
試料が1点でも複数元素を測定する場合、元素毎に装置感度に合わせた希釈液を用意しないといけない場合がある。

例：Na用は100倍希釈、Ca用は20倍、Zn用は5倍など

13

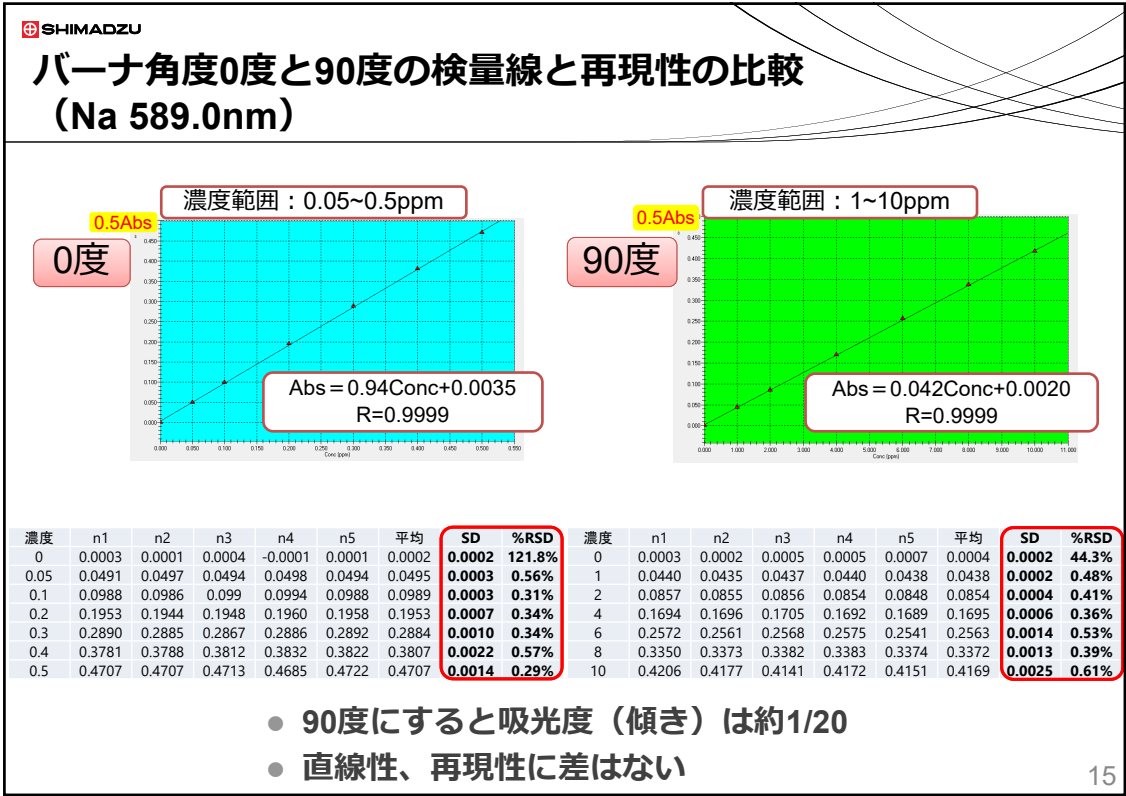
バーナ角度と吸光度の関係

● フレーム法では波長変更以外にバーナ角度でも吸光度の調整が可能

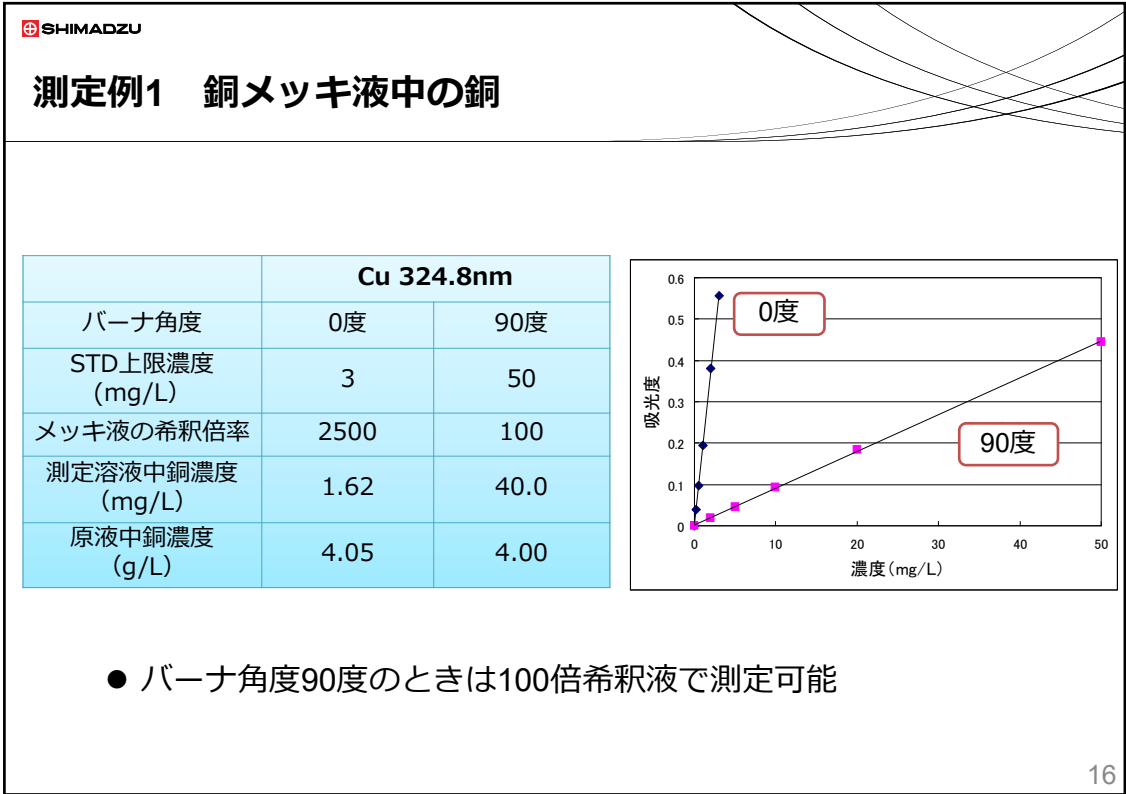


- 角度を90度にすると0度に対して吸光度は約1/20になる
- 90度のときは0度の約20倍高濃度で測定可能
- 1/20までは任意の感度に調整可能（約5度で1/2、約30度で1/10）

14



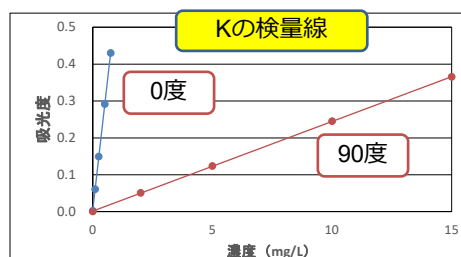
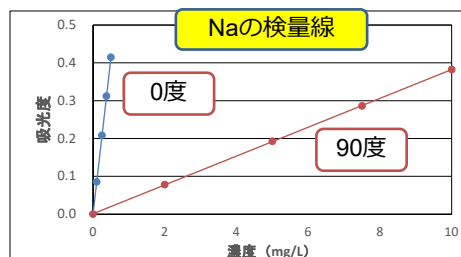
15



16

測定例2 醤油中のナトリウムとカリウム

		Na 589.0nm		K 766.5nm	
バーナ角度		0度	90度	0度	90度
STD 上限濃度(mg/L)		0.5	10	0.75	15
醤油の希釈倍率		20万	1万	1万	500
醤油 1	測定濃度 (mg/L)	0.312	6.21	0.538	10.9
	原液中濃度 (%)	6.24	6.21	0.538	0.545
醤油 2	測定濃度 (mg/L)	0.254	5.01	0.446	9.14
	原液中濃度 (%)	5.08	5.01	0.446	0.457



- 1万倍希釈液を用いれば、バーナ角度を変えることで同じ希釈液でNaとKの測定が可能

17

バーナ角度を使うメリットと注意点

- 希釈の手間を省ける（最大20倍まで）
- 複数元素を測定する場合、同じ希釈液で複数元素が測定可能となる場合がある
- 元素によらず約1/20までの任意の感度に調整可能



角度目盛り付きバーナヘッド
(オプション)

- 角度を変更した場合はその都度、標準液を測定して検量線を作成することが必要
- 希釈倍率が低くなることで干渉が大きくなる可能性がある

18

【参考資料】 Application News A531

JANNA-ANALYTICA


SHIMADZU
 Excellence in Science

Application News

No.A531

原子吸光法

バーナ角度調整機能を用いたフリューム法による醤油中 Na と K の測定

■はじめに

フリューム法は塩化ナトリウムで定めた測定法ですが、吸光の中心波長が異なるため、異なる元素、異なる濃度のフリューム法では異なる波長に設定しなくてはならないようにする必要があります。測定波長が異なるため、標準溶液、フリュームの調整が必要となり、測定結果も異なります。吸光度調整装置をこの方法に用いては、測定波長を異なるものに変えることができます。また、フリューム法で測定される物質の異なるものへの変えることも可能です。ここでは、フリューム法を用いたフリューム法による Na と K の測定に、吸光度調整装置を用いて、標準溶液の吸光度も変更できるようにすることで、フリューム法による Na と K を、バーナ角度調整と測定した結果をご紹介します。

T. Sasaki

■測定法と測定方法

測定法としてフリューム法を用いた Na と K の測定法としました。測定される Na は 1 波長 (フリューム法) の測定と、K は 2 波長 (バーナ角度調整) と、K は 500 nm (バーナ角度調整) との 2 波長 (フリューム法) の測定としました。K の測定はフリューム法を用いて測定した Na と同じ波長に設定して測定した Na と同じ結果となりました。

■装置構成と測定条件

装置は原子分光分析装置 AA-7000 を用います。
 測定条件を表 1 に示します。

測定元素	Na		K	
	波長 (nm)	フリューム (mm)	波長 (nm)	フリューム (mm)
Na	589.0	10.0	766.5	10.0
K	766.5	10.0	500.0	10.0
フリューム法	Na	10.0	K	10.0
バーナ角度調整	Na	10.0	K	500.0
標準溶液	0.10	0.10	0.10	0.10
	0.20	0.20	0.20	0.20
	0.50	0.50	0.50	0.50

■バーナ角度と吸光度の関係

バーナを調整されて行われるフリューム法 (バーナ角度調整) で分析した Na と K の吸光度の関係を示すために、ここではフリューム法 (フリューム) を常角光長法 (図 1) と斜射光長法 (バーナ角度調整) を常角光長法 (図 2) に調整した結果の比較を示します。図 1 のバーナ角度調整の調整値は 0 度です。図 2 のバーナ角度調整の調整値は 10 度です。図 1 のフリューム法 (バーナ角度調整) を 10 cm、図 2 のフリューム法 (バーナ角度調整) を 10 cm、図 1 のフリューム法 (バーナ角度調整) を 500 nm、図 2 のフリューム法 (バーナ角度調整) を 500 nm の測定結果を示します。図 1 と図 2 の測定結果はほぼ同じ結果を示しています。その一例として、Na の 589.0 nm の Na の 0.102 mm は、10 cm フリューム法で測定した結果、ほぼ同じ結果を示しています。

図 1 バーナ調整 0 度 (標準法)

図 2 バーナ調整 10 度 (バーナ)

表 1 Na と K の測定条件と測定結果

測定元素	Na	K
測定波長 (nm)	589.0	766.5
フリューム (mm)	10.0	10.0
調整値 (度)	0.0	10.0

[illegible]

炉内監視カメラ GFA-TV



SHIMADZU

ファーンレス法（電気加熱法、フレイムレス法）

● ファーンレスの構造

● 温度プログラム

	温度 (°C)	時間 (秒)	加熱モード	感度	ガス種類	ガス流量
1	150	20	RAMP	☐	#1	0.1
2	250	10	RAMP	☐	#1	0.1
3	800	10	RAMP	☐	#1	1.0
4	800	10	STEP	☐	#1	1.0
5	800	3	STEP	☒	#1	0.0
6	2000	3	STEP	☒	#1	0.0
7	2500	2	STEP	☐	#1	1.0

21

SHIMADZU

ファーンレス法の試料注入、乾燥の重要性

● 正常な注入・乾燥

良好な感度、再現性が期待できる

● 注入不良・乾燥不良

注入不良

染み出し

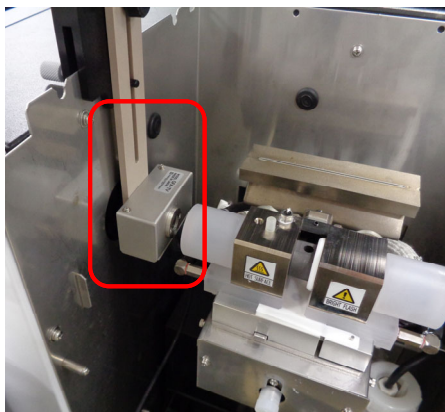
突沸

感度、再現性ともに不良

22

炉内監視カメラGFA-TVの設置

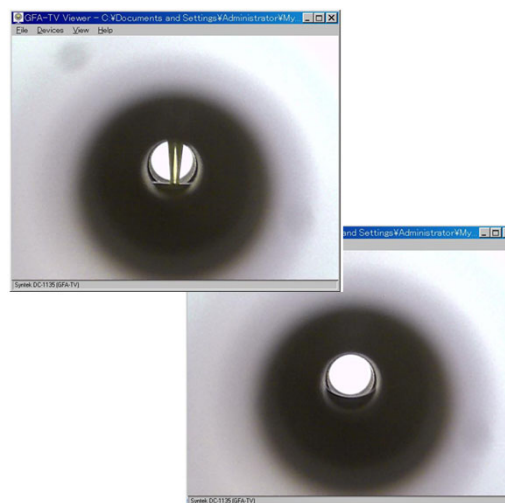
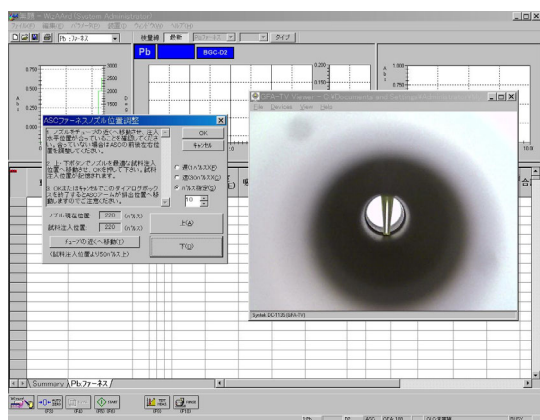
- 原子化部の外枠にGFA-TVを取り付け、PCのUSBポートに接続
- インストールしたGFA-TVのソフトを立ち上げる



23

炉内監視カメラGFA-TVの機能

- ノズル注入位置の深さ方向の調整
- 注入、乾燥状態の確認



24

GFA-TVを使うメリット

- ノズルの注入位置の深さを簡単に精密に確認、調整できる
- 注入、乾燥の様子をクリアに観察できるので、注入位置、注入量、乾燥条件などの最適化に役立つ

25

【參考資料】 Application News A506

[illegible]

Application
Notes

No. A506

Fig. 3～5にGrA-TVによる注入、取除、炭化後の観察例を示す。

Fig. 6はコヒーレント散乱中のピークプロファイルを示し、Fig. 7に標準添加法の検量線を示す。

Fig. 3 GrA-TVによる注入・取出観察
Observation of Injection with GrA-TV

Fig. 4 GrA-TVによる乾燥の観察
Observation of Drying with GrA-TV

Fig. 5 GrA-TVによる剥離の観察
Observation of Kiting with GrA-TV

Fig. 6 乾膜時のコーキングプロフィール
Peak Profile

Fig. 7 標準添加法の検量線
Calibration Curve of Standard Addition

測定定数とまとめ

Analyte Result and Conclusion

今回報告したコヒーレント散乱から Pb は検出されませんでした。
このことはフッライトファーンでは、鉛の分離検出をセザンで感度上げが可能になる可能性があります。Na、Fe など前報結果とよく一致する程度になりやすい元素の定量にも適しています。

また、内蔵検出メタルGrA-TVを用いた、フッライトファーンを用いた、初期の鉛濃度をモニターできず、そのノイズのみを減らすための注入回数や検出の繰り返し回数により、注入回数、速度プログラムの最適化が可能な点にあります。
GrA-TVは AA-7000 だけでなく、AA-6800、6650、6300 などにも使用可能です。

株式会社 島津製作所

**分析計事業部
クリーンアプリケーション開発センター**

〒813-8501 福岡県北九州市小倉南区

電話 093-835-1111

FAX 093-835-1100

本資料に掲載の製品名・登録商標などはすべて各社所有の権利です。
本資料についてお問い合わせ先は Sales Service Department でございます。
お問い合わせ先 E-mail: sales@isshinetsu.co.jp / isshinetsu@isshinetsu.co.jp

本資料についてのご意見をお聞かせください。
info@isshinetsu.co.jp
本資料の発行元は、本誌「ラボ」編集部に送付いたします。

26

アプリケーションのご紹介

Application Newsは、当社Webサイトからダウンロードできます。

島津製作所 分析計測機器 カタログ・技術資料 のページ
<https://www.an.shimadzu.co.jp/products/general/cat1.htm>

[技術資料]→[分光分析]→[原子吸光分光光度計(AA)]→[Application News]

27

マイクロウェーブ分解- ファーネス法による 栄養機能食品中微量重金属の測定 (A642)

使用機器 : AA-7000F/AAC / GFA-7000A / ASC-7000

内容

- 市販のビタミン剤をマイクロウェーブ分解法で処理し、
ファーネス法で重金属の鉛(Pb)、ヒ素(As)とカドミウム
(Cd)を測定

測定結果

- 試料からはPb, As, Cdいずれも検出されなかった。
- 溶液中の定量下限は、Pb:0.3 ppb, As:3 ppb, Cd:0.05 ppb
であった。

まとめ

- As測定に関して、ブラットホームチューブを使用すること
によって再現性よく測定することができた。
- 硝酸パラジウムを干渉抑制剤として使用しファーネス法で
As, Cdを測定することにより、高感度なデータを取得する
ことができた。



28

SHIMADZU

ファーンズ原子吸光法による PETからのSbとGeの溶出試験 (A645)

使用機器：AA-7000F/AAC／GFA-7000A／ASC-7000

関連規制：食品衛生法

内容

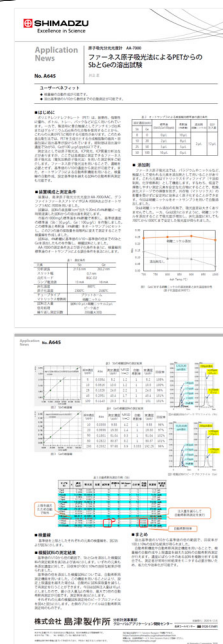
- 4%酢酸に基準値の1/10～基準値の倍までのSbとGeを添加したものを作製し(模擬試料)、**ファーンズ法**で測定
- 基準値濃度の標準液と希釈液をオートサンプラにセットし、2つの液の採取量を段階的に変えて検量線を作成**

測定結果

- いずれの元素も各添加濃度に対して、**回収率が100±10%の良好な結果**が得られた。

まとめ

- 自動希釈機能**や**自動希釈再測定機能**を用いることで、検量線の自動作成や上限濃度を越えた試料の自動希釈再測定可能。(測定者が常時分析結果をモニタする必要が無いため、省力化や効率化が可能)



SHIMADZU

原子吸光分光光度計による 銀化合物含有抗菌生地への溶出評価 (A646)

使用機器：AA-7000F/AAC／GFA-7000A／ASC-7000

内容

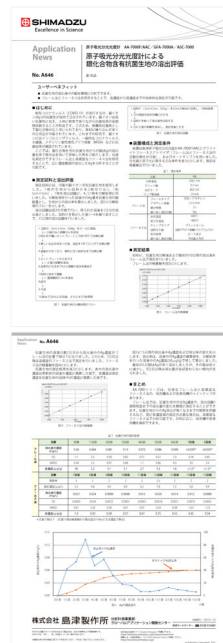
- 銀化合物を含む抗菌生地からの銀(Ag)の溶出量を、**フレイム法とファーンズ法を併用**して測定
- 15日間の溶出試験を行った

測定結果

- 最初の5日間はAgが多く溶出したが、その後は徐々に減少し、9日目以降は溶出量がほぼ変わらない傾向が見られた。

まとめ

- フレイム法**では、抗菌生地中の全Ag濃度や、溶出試験1週間程度までの溶出量の変化を**簡便に測定**することができた。
- 抗菌生地からのAg溶出が無くなるまでの期間を把握するなど、更に低濃度域の測定が必要な場合は、**高感度なファーンズ法**で分析可能。



原子吸光分光光度計を用いた ゼラチンの不純物評価 (01-00166-JP)

使用機器 : AA-7800F

関連規制 : 日本薬局方

内容

- ・ フレーム法でゼラチンの純度試験を行った
- ・ 対象元素は、クロム(Cr)、鉄(Fe)、亜鉛(Zn)

測定結果

- ・ いずれの元素も上限値(固体中換算 Cr:10ppm, Fe:30ppm, Zn:30ppm)以下となった
- ・ 定量下限(固体中)はCr:0.3ppm, Fe:2ppm, Zn:0.3ppmで、上限値に対して十分な感度が得られた。

まとめ

- ・ AAによるゼラチンの純度評価は、簡便な前処理で数ppmレベルの微量Cr, Fe, Znの分析が行える。
- ・ フレーム法を用いることで、測定時間が短く効率的な作業が可能。



新製品のご紹介

SHIMADZU

新製品 AA-7800シリーズ



Infinite Possibilities.

AA-7800

2022年6月7日 発売

SHIMADZU

外観



フレイムシステム

ファーンシステム
(オートサンブラ付)

デュアルオートマイザシステム
(オートサンブラ付)

SHIMADZU

特長

Any Application

さまざまな使い方に対応できるAA

Any User

初心者でも安心，使い手を選ばないAA

Any Location

設置場所の自由度が高く，かつ「ラボからの解放」を実現するAA

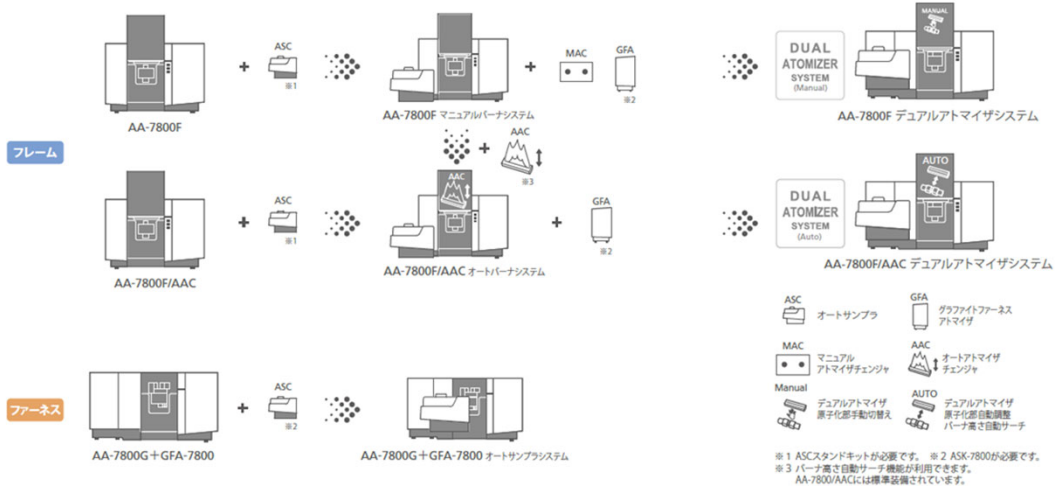
35

SHIMADZU

Any Application

使い方に応じて進化するシステム

- ユニットの追加によるアップグレードが可能で、分析対象に応じてシステムを進化させることが可能



36

SHIMADZU

Any Application

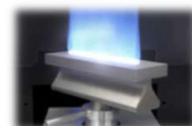
2種類から選べるデュアルアトマイザシステム

汎用性に優れ、低価格な原子化部**手動**切り替えタイプ

フレイム

ファーンネス

様々な試料を扱う場合にお勧め



手動切り替えタイプでは、バーナ角度変更も可能で、より幅広い試料に対応

操作性と迅速性に優れた原子化部**自動**切り替えタイプ

フレイム

ファーンネス

フレイムとファーンネスを切り替える頻度が高く、ルーチン分析が中心の使い方にお勧め

37

SHIMADZU

Any Application

8本のホローカソードランプを搭載可能

ランプターレット
(イメージ図)

- 自動切り替え機能を備えた8個のランプターレット
- ランプをいずれか2本、同時点灯可能

Lamp History										
	Lamp ID	Element	Lamp Type	Life Time	Used Time	Unit	Judge	Comment	Lock	
1	D2		D2	500	0.9	hrs	OK		☒	
2	Ag-1	Ag	Normal	5000	0.0	mA*hrs	OK		☐	
3	Al-1	Al	Normal	5000	0.0	mA*hrs	OK		☐	
4	As-1	As	Normal	3000	0.0	mA*hrs	OK		☐	
5	Au-1	Au	Normal	5000	0.0	mA*hrs	OK		☐	
6	B-1	B	Normal	5000	0.0	mA*hrs	OK		☐	
7	Ba-1	Ba	Normal	5000	0.0	mA*hrs	OK		☐	
8	Be-1	Be	Normal	5000	0.0	mA*hrs	OK		☐	
9	Bi-1	Bi	Normal	5000	0.0	mA*hrs	OK		☐	

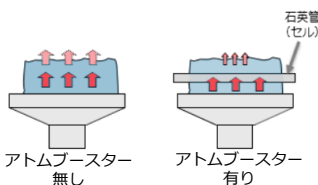
ランプ管理に役立つランプヒストリー機能

38

SHIMADZU

Any Application**さまざまな分析に対応するフレームシステム****アトムブースター（オプション）によるフレーム分析の感度向上**

外観



原子雲移動のイメージ

元素	アトムブースター		増感効果
	なし	あり	
Cd	0.0015	0.0007	約 2.1倍
Pb	0.028	0.012	約 2.3倍

検出下限の比較（単位：mg/L）

炎光法にも対応

炎光光度計としても使用可能

波長移動機能を用いれば、炎光光度分析においてもバックグラウンド補正を行うことが可能



[波長移動] 画面

各種有機溶媒に対応

オプションの有機溶媒対応部品に交換することにより、標準仕様では導入が難しいMIBKや酢酸ブチルといった有機溶媒の導入が可能



39

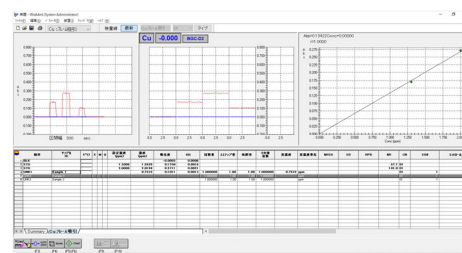
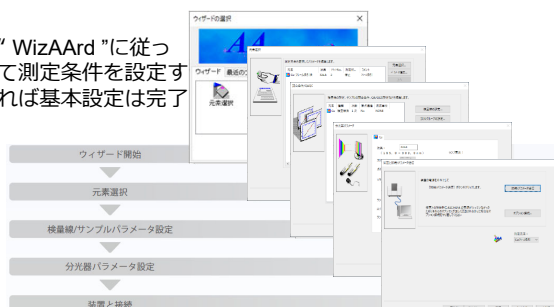
SHIMADZU

Any User**わかりやすく使いやすいソフトウェア WizArd**

条件設定が簡単なウィザード機能と、
すばやく条件変更できるパラメータ編集機能

測定状況が一目でわかる測定画面構成

“WizArd”に従って測定条件を設定すれば基本設定は完了

**多彩なデータ出力**

データやサマリーレポートは、通常の印刷以外にも、WizArdソフトウェアのテキストファイル出力機能を用いて、指定したフォルダへタブ区切りテキスト形式で出力することが可能

項目	サンプル ID	設定濃度 (ppm)	濃度 (ppm)	吸光度	SSD	日付
Ca	0.0500	0.0413	0.0381	2016/06/22	19:25:12(+0900)	
Ca	0.1000	0.0827	0.0762	2016/06/22	19:25:21(+0900)	
Ca	0.2000	0.2050	0.2019	2016/06/22	19:25:26(+0900)	
Ca	0.5000	0.4867	0.5009	2016/06/22	19:25:28(+0900)	
Ca	0.5556	0.5556	0.5556	2016/06/22	19:25:28(+0900)	
Ca	0.1177	0.2341	0.2341	2016/06/22	19:25:28(+0900)	
Ca	0.2198	0.5556	0.5556	2016/06/22	19:25:28(+0900)	
Ca	0.0525	0.1050	0.1050	2016/06/22	19:25:28(+0900)	
Ca	0.0576	0.1170	0.1170	2016/06/22	19:25:28(+0900)	

40

SHIMADZU

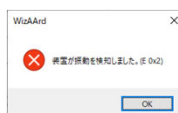
Any User

安全性を極めたフレイムシステム

- ・ アセチレンガスを使用するフレイム原子吸光では安全性が特に重要
- ・ AA-7800は各種安全機構を標準装備しており初心者でも安心して使用できる

振動センサーによる自動消火

内蔵されたセンサーが振動を検知すると炎を自動的に消火。



他にも、以下内容で安全性を確保

アセチレンレギュレータ故障検知

設備のレギュレータが故障した際に過大ガス圧を検知してアセチレン入口電磁弁が開かないようにして装置を保護。



安全性に配慮した点火スイッチ

同時に2つのスイッチを押さないと点火しない設計で、誤操作の心配なし。



- ・ マルチモード自動ガス漏れ検査
- ・ 自動点火・消火方式
- ・ アセチレン流量モニター付きAir-N₂O 自動切換機構
- ・ 圧力モニターによる逆火防止
- ・ フレイムモニターによる生ガスの自動停止
- ・ 瞬時停電検出機構と再点火時の安全対策
- ・ バーナ誤使用防止機構
- ・ ドレイン水位モニター
- ・ 難燃性素材の使用
- ・ 耐久性に優れた配管部品と信頼性の高い継手
- ・ 炎の状態を確認できるクリアウィンドウ

41

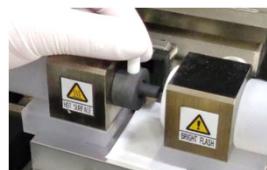
SHIMADZU

Any User

シンプルで使いやすいファーンレスシステム

シンプルな構造で グラファイトチューブの交換が簡単

ファーンレス測定ではグラファイトチューブの交換が必要。シンプルな炉の構造と専用の位置決め治具により、初心者でも簡単に交換作業をおこなうことができる。



グラファイトチューブの交換



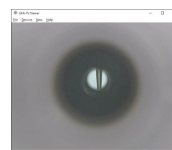
グラファイトチューブ
位置決め治具

炉内監視カメラ GFA-TV（オプション）

グラファイトチューブ内をリアルタイムで観測可能。サンプルの注入位置および試料の乾燥の様子を確認でき、温度プログラムの検討、最適化をアシスト。



GFA-TV 外観



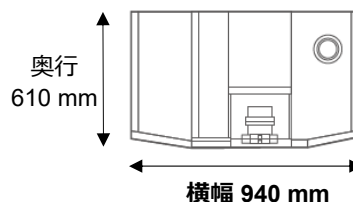
サンプル注入位置の
確認



乾燥の様子の確認

42

SHIMADZU

Any Location**設置場所の自由度が高いAA**世界最小デュアルオートマイザシステム1台でフレイム測定/ ファーネス測定が可能な
コンパクトなオートサンプラ

フレイム測定時



ファーネス測定時

43

SHIMADZU

Any Location**“ラボからの解放”**高機能オートサンプラによる自動測定

サンプル60点、試薬8点が搭載できるフレイム/ファーネス共用のコンパクトなオートサンプラ。

ファーネス測定では、検量線濃度をオーバーした場合の自動希釈再測定が可能。

LabSolutions CS ネットワーク

LabSolutions CSでは、すべての分析データがサーバーコンピュータのデータベースで管理されるため、ネットワーク上のどのパソコンからでもデータの読み込みと再解析が可能。



44

まとめ

- フレーム法では、バーナ角度により吸光度の調整が可能で、最大約20倍の高濃度で測定が可能です。
 - 新製品AA-7800シリーズでは、デュアルアトマイザモデル※においてもバーナ角度の調整が可能になりました。（※ アトマイザ手動切替えモデルのみ）
- ファーネス法では、オプションの炉内監視カメラ GFA-TVを用いることで、ノズルの注入位置の確認・調整および温度プログラムの検討が容易となります。
- 新製品AA-7800シリーズは、さまざまな分析用途に対応できる汎用性 (*Any Application*)、初心者でも安心して使用できる安全性・操作性を備え (*Any User*)、さらにオートサンプラを用いた連続分析やネットワーク接続による遠隔でのデータ解析などで分析オペレータのワークスタイルの自由度を高めます (*Any Location*)。

45

ご清聴ありがとうございました。

46