

recovered from a solution containing large amounts of calcium, manganese, sulfate, phosphate and silicate. Samples analyzed for lead, copper and zinc were those which include Orchard leaves (NBS standard), green tea leaves, bamboo grass, viburnum, river sediment (NBS standard) and river waters from the Watarase River and the Doshi River.

(Received Jan. 26, 1978)

Keywords

Chelating resin
Copper
Environmental sample
Lead
Zinc

黒鉛炉原子吸光分析用積分計の試作

川瀬 晃, 札川 紀子, 中村 進*

(1978 年 1 月 27 日受理)

黒鉛炉原子吸光分析に用いるため、容易に自作できる高精度のデジタル積分計を設計・試作した。原子吸光分析装置からの吸光度出力は、必要な電圧まで前置増幅器で増幅した後、電圧に比例した周波数のパルスに電圧-周波数変換器で変換される。これを4けたのカウンターで計測し、吸光度又は吸光度×時間(秒)を得る。積分時間は99秒まで1秒間隔で設定できる。

試作した積分計の直線性、測定精度、周波数特性などを測定し、満足できる結果を得た。

1 緒 言

黒鉛炉を用いる原子吸光分析法では、シグナルは鋭いピークを示し、通常記録計上のピーク高さを測定して濃度を求めている。しかしピークの高さは炉の温度上昇速度の影響を強く受ける外、共存物や、被検物の化学種によっても影響を受ける。ピーク面積を測定する場合には、検量線の直線性がよくなり¹⁾、炉の温度上昇の速さの影響もピーク高さに比較して少なくなるなどの利点を持つことが認められている²⁾。従って、精密な定量にはピーク面積を測定する必要がある。このためピーク面積を測定できる積分計を設計、試作した。

黒鉛炉法ではシグナルは(1~5)秒で極大を示し、(5~20)秒で原子化が終了することが多い。このため積分計は高速でかつ長期間の積分ができることが必要である。

積分期間中コンデンサーに充電する普通の型式の積分計を用いて長期間の積分を行うと、増幅器の入力オフセット電圧、バイアス電圧のため、積分時間に比例した誤

差を与える。又入力抵抗も大きくする必要があり、増幅器のドリフトも無視できなくなる。このように長期間の積分を行うには、高性能の増幅器が必要となり、又漏れ電流などを防ぐことなど、回路技術上困難な点も少なくない。この点電圧-周波数変換器を持つデジタル積分計は、特別な回路技術も不必要であり、積分時間も自由に選べる利点を持つため、フレーム原子吸光分析用の積分計を試作し、その性能について既に発表した。本報告ではピーク面積を迅速かつ正確に測定しうるための黒鉛炉原子吸光分析用デジタル積分計を設計・試作し、その性能を検討した結果について報告する。

2 装 置

原子吸光分析装置は第二精工舎製 SAS-722 型、バックグラウンド補正装置 AS-50 型及びフレームレスオートマイザー SAS-704 型を用いた。記録計は大倉電機製 DRIM 型を用いた。その他波形記録、シグナルの発生には8ビット又は12ビットのトランジェントメモリー、疑似シグナルの発生のためにはファンクションゼネレーターを用いた。

* 工業技術院東京工業試験所：東京都渋谷区本町 1-1-5

3 設 計

3.1 積分計の動作原理

積分計のブロック図を Fig. 1 に示した. 原子吸光分析装置などの吸光度出力は, 前置増幅器 (A) で増幅後, 電圧-周波数変換器 (VFC) に入り, 入力電圧に比例した周波数のパルスに変換され, ゲート (G1) に入る. 一方クロックにより駆動された遅延時間タイマーは, 設定時間が過ぎると, フリップフロップ (FF) を反転させ, ゲート (G1, G2) を開きカウンターにパルスを入れ計測を始める. 次にデジタルスイッチで設定された積分時間が過ぎると, タイマー II から終了パルスが出て FF をリセットさせ, ゲートが閉じられ積分が終了する. この積分の間 (N秒), ゲートを通ったパルスは F/N デバイダーで吸光度パルスの周波数が 1/N にされる. このようにして積分時間に関係なく吸光度が 4 けたの数字として表示され, 又プリンターで印字される.

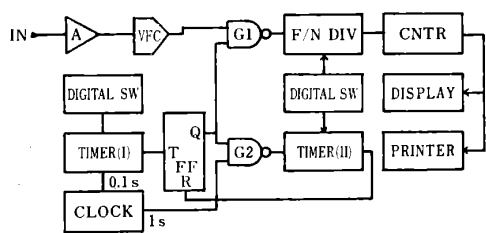


Fig. 1 Block diagram of integrator

A : Preamplifier; VFC : Voltage-to-frequency converter; G1-G2 : Gate, F/N divider

使用した原子吸光分析装置の吸光度の精度は約 0.2% であるので, 積分計の測定精度は 0.1% となるように設計した.

3.2 回路の動作

前置増幅器及び VFC の回路図を Fig. 2 に示した.

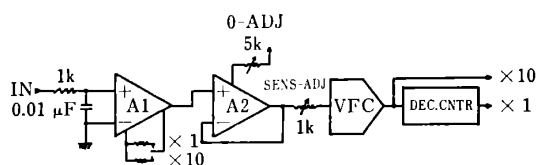


Fig. 2 Preamplifier

Components—A1 : Instrumentation amplifier LX484 (C. R. Box), A2 : Operational amplifier LX 143 (C. R. Box), VFC : Voltage-to-frequency converter 530 (Aiko Dec.), counter : SN7490

高速の応答を得るために VFC (530S, アイコー電機) への入力定格の 10V まで増幅する. 使用した原子吸光装置は, 吸光度 1 に対して 500mV の出力があるので, 20 倍に A1 で増幅する. 又低い吸光度を測定するために 200 倍 (吸光度 0.1 でフルスケール) に増幅できるようにした. 増幅されたシグナルは A2 の電圧ホロアアを経て VFC に入る. 使用した VFC は 10V に対し 100 kHz のパルスを発生するので, 1 秒間を計測の単位とすると 4 けたのカウンターではスケールオーバーする. このためパルスは, ディケードカウンターで 1/10 とする. しかし吸光度が小さい場合には, ディケードカウンターを通さずに直接出力をカウンターに入れると, 誤差を伴わず, 10 倍の感度が得られる. 従って, 前置増幅器での 10 倍を合わせて 100 倍まで感度が上げられる. この外, A2 の出力へ 10 ビット DA 変換器 (AD561) を用いた追従比較型の AD 変換器をつなぎ, ピークの高さを同時に測定したが, 回路図は省略し図示しなかった.

トリガー及び遅延タイマーの回路図を Fig. 3 に示した. 遅延タイマーはトリガーが原子化過程が始まる時に得られず, 灰化時に得られる場合とか, 原子化過程の始まりで不必要なピークが出て, それを除去したい場合などに用いる. TTL レベルのトリガーで回路が作動し始める. 内部トリガーで回路をリセットするとゲート出力 Q は “L” の状態であるが, 3 けたのデジタルスイッチで設定された遅延時間 (最小 0.1 秒) がたつと, FF をトリガーしてゲート出力を “H” とする. ゲート出力は積分時間終了パルス (EOI) で FF がリセットされ, 再び “L” となり, ゲートが閉じられる. 積分タイマー及び F/N デバイダーの回路図を Fig. 4 に示した. 積分時間及びデバイダーの設定は 1 個の 2 けたのデジタルスイッチで同時に行う. 遅延時間が過ぎて, 開かれ

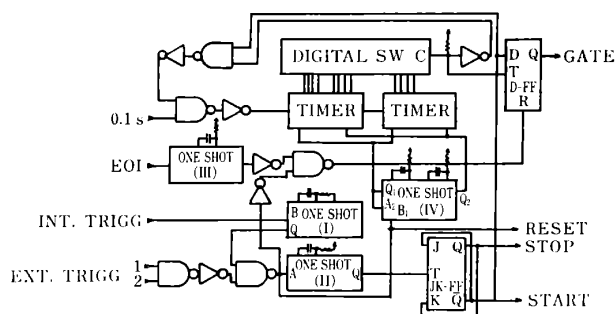


Fig. 3 Initiation and duration circuit

Components—Timer : 8250 (Intersil), One shot : SN74121 or 74123 JK-FF : SN7473, D-FF : MSM530, NAND, Inverter : SN7400 or MSM501

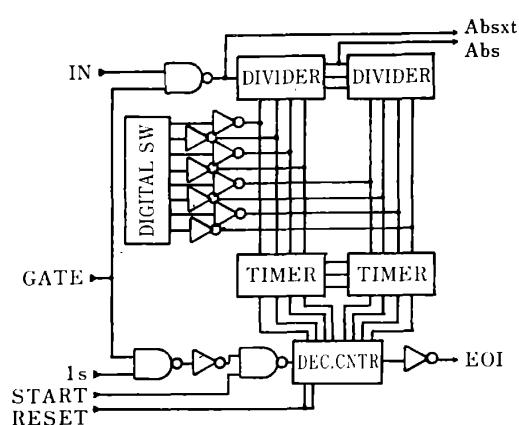


Fig. 4 Integrate timer and F/N divider circuit

Components—Divider : MCI4522, Timer : 8250 (Intersil), Dec. counter : MCI4518, NAND, Inverter : SN7400 or MSM501

たゲートは、1秒パルスで駆動されたカウンターが積分時間が終わると積分終了パルス (EOI) を出し、これにより閉じられ、同時にクロックも止められる。この期間に入った VFC からのパルスは F/N デバイダーで積分時間 (N秒) で割られ、吸光度に相当するパルスとしてカウンターに入れられる (Abs モード)。又入力が小さいときは F/N デバイダーを通らず、吸光度×時間 (秒) としても出力される (Abs×t モード)。

これらの回路の外にプリンターのインターフェイス、積分中、測定用意完了などの進行状態を示す指示回路、入力オーバー表示、積分期間を記録計に示すマーカー出力など、積分計本来の性能に関係のない回路は省略し、図示しなかったが、測定の進行状態や記録のためには必要である。

4 性 能

直流入力電圧と表示との関係は 0.5 mV (吸光度

0.001) から 500 mV (吸光度 1.000) まで、0.1% 以内の精度で測定でき、積分計は十分な直線性を持っていることが分かった。フルカウント近くでの、1秒間の計測においても、±1 カウント以内の誤差で、再現性も十分満足できるものであった。

シグナルゼネレーターにより、実際のシグナルに似た波型を入れたときの再現性を Table 1 に示した。シグナルは 15 秒でもとのゼロ電位にもどる。従って積分時間も 15 秒とし 10 回測定した。同時にピーク高さも測定し Table 1 に併記したが、いずれの方法でも十分な再現精度を持っている。

Table 1 Reproducibility

	Mean (Abs. unit)	Std. dev.	C. V. (%)
Integration	0.60664	0.00007	0.011
Peak height	0.084324	0.0000106	0.13

実際のシグナルは立ち上がりからピークに達するまでの時間は元素によるが、1秒程度である。熱容量の小さい金属フィラメントでは 100 ミリ秒程度のこともあるので、積分計の応答速度も重要な性質の一つである。シグナルばかりでなく、これに重畳するノイズも正確に積分することも必要であるので、まず一定電圧の正弦波を入力させた周波数特性を測定した。しかしこの積分計は負の電圧には感応しないので、交流入力には絶対値増幅器で正のシグナルに変換して入力させた。この結果、少なくとも 20 kHz までは周波数に関係なく正確に積分できることが分かった。更にこれに直流を重畳させて測定した結果、少なくとも 20 kHz までは正確に測定しうるということが明らかとなった。このように高速積分可能であるので黒鉛炉原子吸光分析に十分用いられると思われる。更に実際のシグナル及び疑似シグナルを用いて応答を測定し線

Table 2 Response test

	Signal width (s)							
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0
	Peak area (Absorbance units/s)							
Sine wave	0.75218	0.75205	0.75244	0.75003	0.75018	0.75060	0.75132	0.75155
Ni signal	0.25925	0.25760	0.25912	0.25913	0.25920	0.25855	0.25900	0.25903
	Signal width (s)							
	2	3	4	5	6	8	10	20
	Peak area (Absorbance units/s)							
Sine wave	0.75280	0.75223	0.75111	0.75061	0.75256	0.75033	0.75090	0.75210
Ni signal	0.25843	0.25952	0.25894	0.25946	0.25925	0.25800	0.25847	0.25884

り返し精度を求めた。実際のシグナルでは正確に同じ大きさのシグナルを与えることは困難であるので、シグナルは一度トランジェントメモリーに記録し、出力の時間軸を 0.1 秒から 20 秒まで変えてシグナルを出し、積分計で測定した後、1 秒当たりの吸光度を計算した。この結果を Table 2 に示した。

このように少なくとも 0.1 秒から 20 秒までのシグナルを正確に測定できる。同じ条件下で、ペン速度 0.6 秒のペン記録計で記録したときのピーク高さを Fig. 5 に示した。記録計のフルスケールの半分でも、5 秒以下のシグナルでは追従が不足で、再現性はあっても、正確さに欠けることが明らかである。

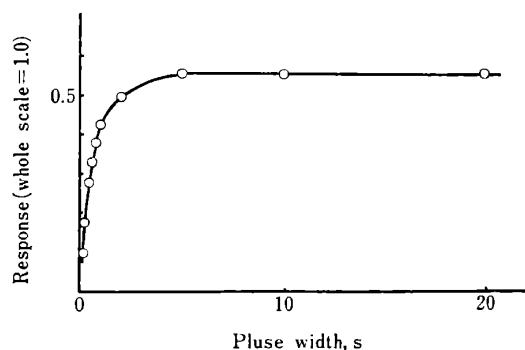


Fig. 5 Frequency response of strip chart recorder

この積分計は黒鉛炉原子吸光分析用に設計されたものであるが、フレーム法でももちろん十分正確な積分が可能である。フレーム法及び黒鉛炉法による実際の定量におけるこの積分計の具体的な使用例については既に発表した²⁾、積分値が迅速、正確に読み取れること、又フ

レーム法では必要な精度にまで積分することができるなど非常に有用であった。

文 献

- 1) D. R. E. Sturgeon, C. L. Chakrabarti, P. C. Bertels: *Anal. Chem.*, **47**, 1250 (1975).
- 2) 札川紀子, 川瀬 晃: 本誌, **27**, 37 (1978).
- 3) 札川紀子, 川瀬 晃: 東工試報告, **71**, 333 (1976).

☆

A digital integrator for graphite tube furnace atomic absorption spectrophotometry. Akira KAWASE, Noriko FUDAGAWA and Susumu NAKAMURA (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1-5, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

For measuring the integral absorbance of absorption pulse, a digital integrator which functioned as an absorbance or absorbance \times second readout has been designed and tested. The signal from the atomic absorption spectrometer was fed through a preamplifier into a voltage-to-frequency converter and converted into a series of pulse whose frequency was proportional to the absorbance. The pulses were then added in 4 figures counter stage. This integration continued for appropriate time interval. Thus a total number of counts gave the area under the absorption curve. The integrated absorbance was displayed in absorbance unit directly and the peak absorbance was also displayed simultaneously. The linearity of this integrator of better than 0.1% was obtained. The integrator had a fast response, being able to follow the signal exactly.

(Received Jan. 27, 1978)

Keywords

Graphite furnace atomic absorption spectrometry
Integrator