

環境工学科 原子スペクトル分析で水銀を測る

～作る、いじるで楽しくわかる コールド・ベイパー 原子吸光法～



探れば、未来が、見えてくる。

**『超』探究
Summer
School**

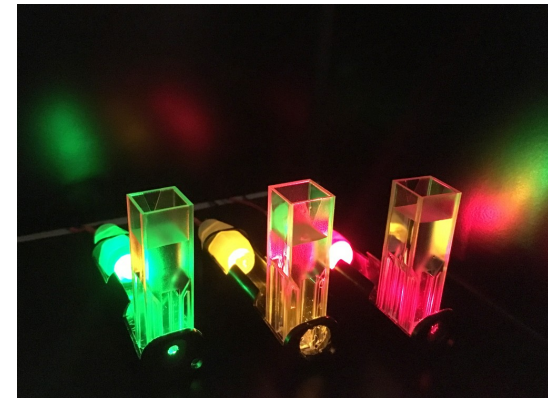
2025. **8.2** [Sat]. **6** [Wed].
7 [Thu]. **8** [Fri]. **11** [Mon]

限界を超える成長がある
**OVER
THE
LIMIT**

原子スペクトル分析で水銀を測る

～作る、いじるで楽しくわかる コールド・ベイパー 原子吸光法～

水銀は有毒です。ごみ焼却に混じってはいけないけれど、実は、混ざってくるため、排ガス処理とモニタリングが必要です。そこで、本学では計測装置を作製しました。光電子技術が発達した現在、水銀分析機器は、低価格でコンパクトに、まるで「おもちゃ」のようにいじり回すことができます。開けて、触って、少しだけ壊して、治してみましよう。



概要

- 水銀(Hg)分析用の原子吸光光度計を自作しました。
 - － 光源: Hg-Arランプ(分光器波長校正用, 253.65 nm)
 - － 分光器と検出器: CCDスペクトルメーター
 - － Hg原子化セル: ガラス製T字管(石英窓)
- 感度: 8 ngのHgで、概ね吸光率10%
- 体験
 - － 光軸とセルの最適配置
 - － Hg蒸気によって、253.65 nmの輝線だけが下がる
 - － 添加するHg量と吸光度が比例
 - － T字管セルの光路長が長(短)いと感度が上(下)がる

当日の様子



当日の様子



当日の様子



当日の様子



担当者 紹介

- 大阪工業大学 工学部 環境工学科 教授 渡辺信久
(循環基盤工学研究室、廃棄物処理処分の理化学)



渡辺信久

大阪工大 教授

京都大 衛生工学 卒 (博士)

(職歴)

大阪市環境科学研究所(ドイツ ICB研究所)

京都大 環境保全センター

水銀 公害の原点

- 「チッソ」による水銀放出
 - ー チッソは世界最先端国策企業
 - 1908 空気から肥料製造(1906 ハーバーボッシュ法)
 - ー 肥料製造 → プラスチック製造
 - ー 世界最初の製造法をいくつも開発
 - その中で、水銀を使用するものがあった
- 漁民を中心として水銀中毒
- 訴訟(現在も続く)
- 水銀に関する Minamata 条約 (2013)



JNC 沿革より

<https://www.jnc-corp.co.jp/company/time-line.html>



水俣病を告発した科学者

宇井純(化学者)

駒場の学生にできること
私のしてきた4つの仕事
6月15日 宇井純

このように皆さんの前で話をするのは、実は長いこと考えられないことでした。私はかつて、東大工学部の都市工学科の助手を21年間つとめていました。助手が教授の命令なしに自分で講義を用意して学生に聞かせることは、制度上できませんでした。教授会の申し合わせという確かめようのない制限のおかげで、私は21年助手をやりながら学生実験担当助手という極めて制限された場を除いては一切学生にさわる事ができなかった。しかし、そのような場所のなかでいろいろなことを試みた一端を、91年にNHK人間大学の一連の講義で話しました。「水が生活の中でどのように我々生命に関わるか」という話に始まる、公害問題をも含む内容です。これが私の仕事の一つです。

もうひとつは、下水を処理して再利用するという下水処理の実験研究です。これは今でも続いています。私が自分で化学実験を初めてやったのは、小学生の2年生でした。ジャガイモをつぶしてデンプンをとるとか、それにヨウ素をかけると色が変わるなどの実験です。当時は毎日が驚きであり、楽しみであった。そのことから始めて化学を志し、この教養学部では化学部に入り化学のおもしろさを勉強しました。そして、卒業して当時ちょうど生産が始まったばかりの塩化ビニル(PVC)の生産に飛び込んだ、そういう年代です。今でも水処理の実験は続いておりまして、沖縄大学(しばしば国立の琉球大学と間違えられ、侮辱を感じますが)という、小さな化学実験室ができたのが十年前という大学にいます。そこでは、これは日本の最先端だと思いますが、豚や牛の畜産排水を無希釈で処理し、それを肥料などに利用するという実験をしています。実験屋としての60年のキャリアが私の二つ目の仕事です。

しかしその仕事の中で水俣病にぶつかりました。これはどうしてもほっておけない問題だと思ひまして、それまでの化学工学のプラスチックの加工研究から土木工学の排水処理に転科しました。そこで博士課程を過ごし、東大の助手になりました。ケーススタディとしての水俣病、そこから始まり日本・世界の公害をずっと調べてきました。これが私の仕事における三本目の柱です。

そうやって調べてきたことを学生に教えるよう教授から命令が出たのが、1970年です。但し、公害の技術的な側面に限るように条件が付きまして。私はそれを拒否し、自分の調べたことなら報告できると答えました。しかし助手は独自に講義を開き、学生に教えることができません。ドイツの大学に昔からあったシステムに、大学を出て学者になろうと志した若い研究者が大学周辺に部屋を借りて、市民・学生向けの講義を開く。それが好評だと教授会もその人を教授に昇格させて仲間に入れる、ということがあります。私はそのような講義を日本でもやってみたのです。国立大学の教室というのは夜は空いていますから、そこで市民に呼びかけて「公害原論」という自主講座を開きました。幸い大変な成功を収め、1970年から85年まで続けました。86年に私が沖縄大学に移ったため、残念ながら閉講せざるを得なかったのですが、環境教育あるいは社会教育の試みとして、一つの仕事をやったなと思っています。

2001年度夏学期に開講された、東京大学の講義「環境の世紀8」のHP。
講義録や出講教官の紹介などがあります。

https://www.sanshiro.ne.jp/activity/01/k01/schedule/6_15a.htm



作家 柳田邦男氏推薦!

人間と社会を見るにあたって、いちばん大事なことは、「事象の重大性」に気づく「感性」であり、「本質を見抜く考える力」であり、「全容をとらえる思考の枠組み」である。本書は、戦後公害の原点である水俣病を出発点にして、国内と世界の重要な公害・環境破壊の具体的な事件を語りつつ、同時にそれらに内在する本質的問題を解き明かしていく。国家権力の横暴に隠れた学問の洗脳現場である東京大学で、権力に振り回されず、立身出世にも企業家の利権追求にも役立たない本質をとらえる学問を、時代状況と対応させつつ「自主講座」という方法で、学生や研究者や一般市民に語り続けたこの分厚い記録は、30年以上経った今も、宇井氏の肉声が聞こえるような新鮮な響きを持っている。そこには、歳月を超えて普遍性のある、事象の本質をとらえる「感性」と「考える力」と「思考の枠組み」が凝らされているからだ。

章記吉房

現在も水銀に怯えることがあります

- ごみ焼却処理をストップすることがある。
- 排ガス中Hgを自動測定
- 原因は、血圧計など
- 血圧の単位は mmHg
(例) 122 – 76 mmHg



三 NHK NHKについて

NEWS WEB トップ 新着 天気 社会 気象・災害 科学・文化 政治 ビジネス

東海 NEWS WEB

愛知の深掘り記事

名古屋 中川区 ごみ焼却工場 水銀含むごみ混入で稼働停止

04月25日 20時16分

名古屋市中川区にあるごみの焼却工場で、水銀を含むごみが混入したため工場は稼働を停止しています。別の工場でごみ処理が行われているため、大きな影響は出ていないということですが、市は水銀を使った製品を可燃ごみとして出さないよう呼びかけています。

名古屋市によりますと、市が管理する中川区のごみ焼却工場「富田工

NHK ニュースサイト
<https://www3.nhk.or.jp/tokai-news/20250425/3000041021.html>

Hgの分析は原子吸光法で行います

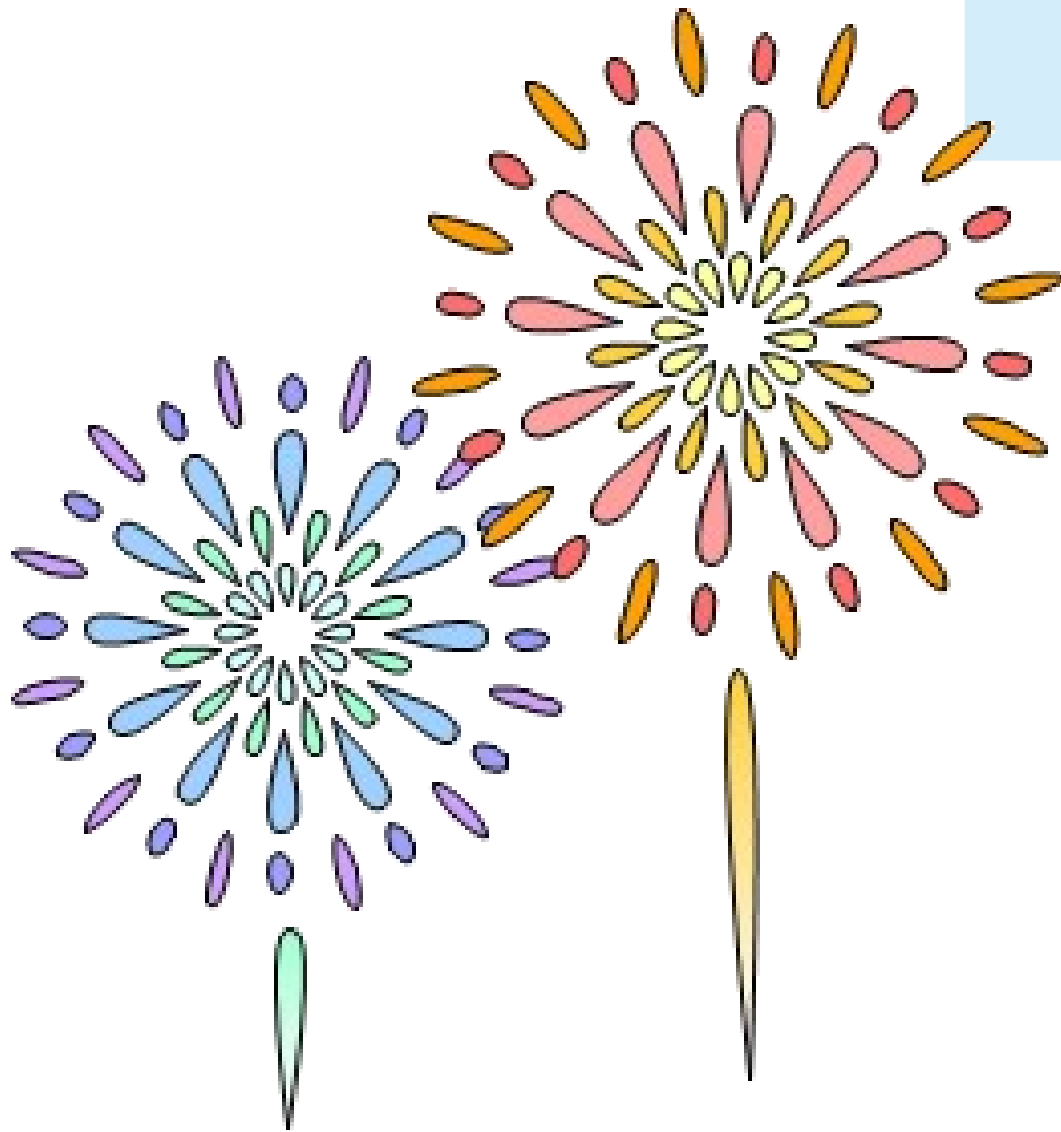
原子発光法(炎色反応)



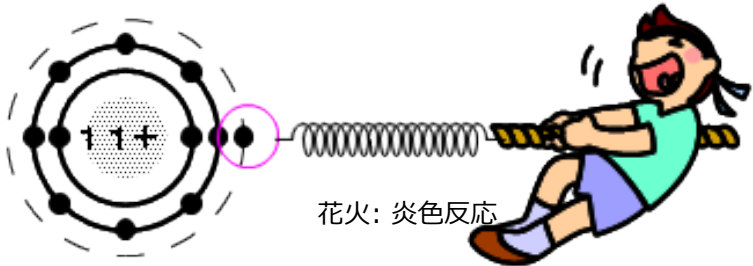
原子吸光法

ー原子スペクトル分析で最初に世界で普及した方法ー

原子発光 atomic emission



HANABI !



花火: 炎色反応

Na

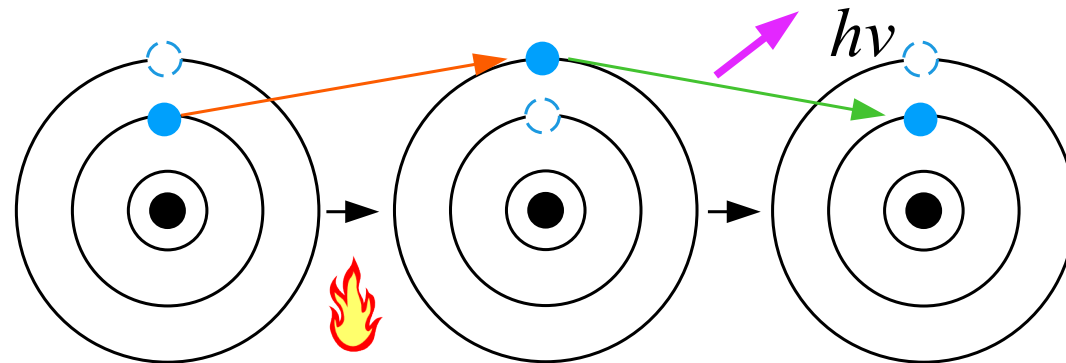
一番外側の電子を引き抜いて、
元に戻るときのエネルギーで
光を出すんだ。



原子発光がなぜ困難であったのか？

- 原子を加熱すると、電子軌道が遷移することで、特定の波長の光を発する。

光の強さを計測すれば、その元素の量がわかるはず。

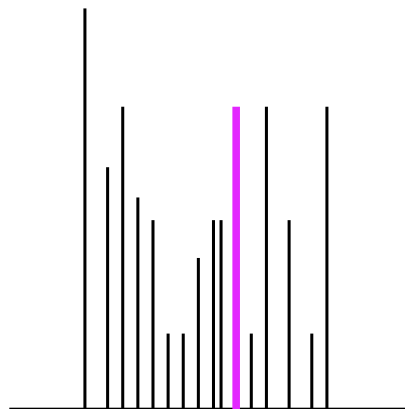


基底状態

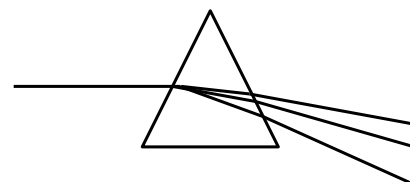
励起状態

電子がもとの軌道に戻る際に発光(原子発光)

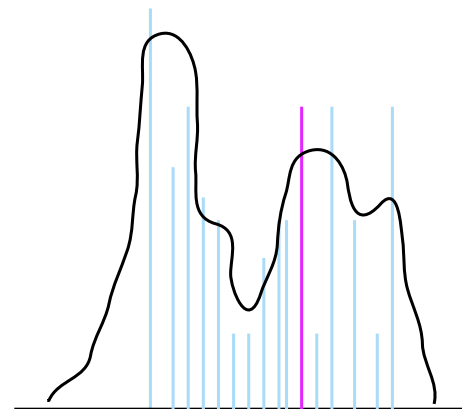
発光分析は、原理が明解であったが、分光・検出技術が追いつかず、使い物にならなかった。



多数の発光線があると(低分解能)



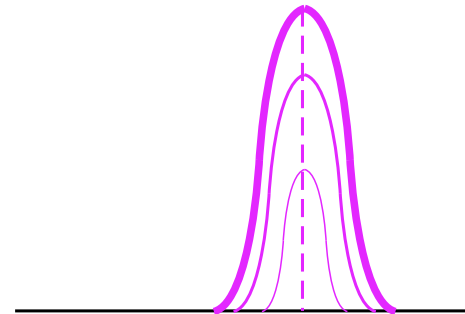
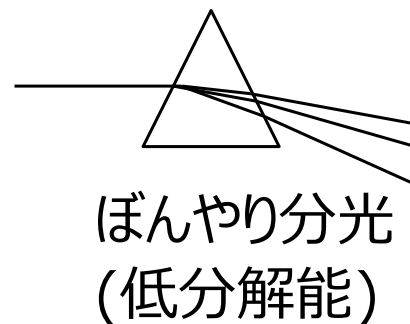
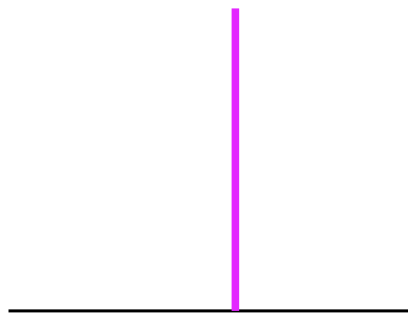
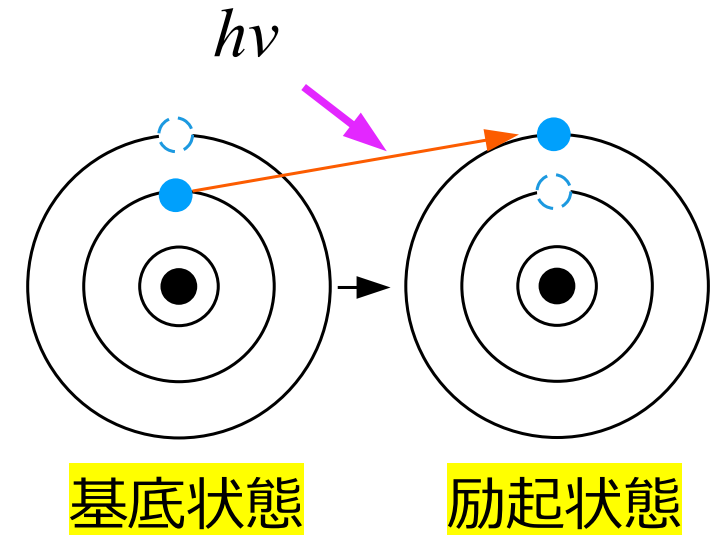
ぼんやり分光



ぼんやりとした「山脈」に見え、埋もれる

原子吸光現象であれば、高度な分光・検出が不要

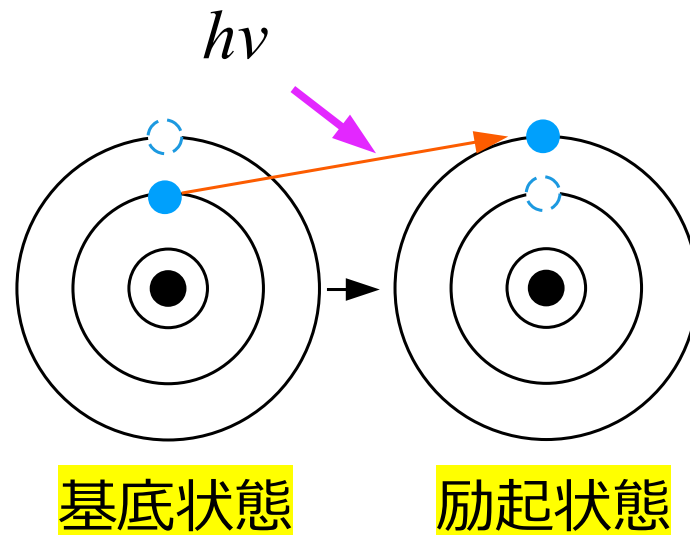
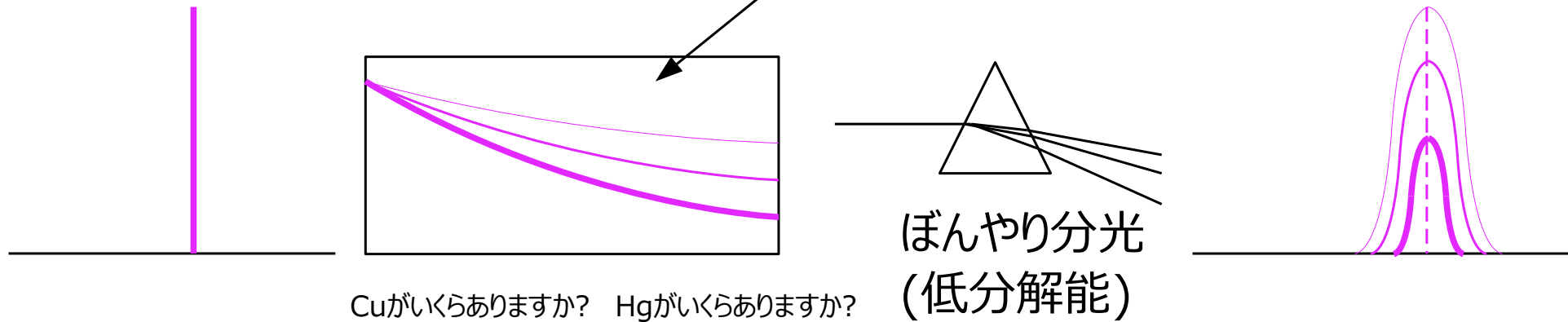
- 原子吸光：特定の波長の光を吸うことで電子軌道が遷移する。
- 光源から「特定の波長」だけが発することができれば、「ぼんやり分光」でも定量が可能。



原子発光を光源とし、試料中原子で吸光させ、目的元素を定量する

Cuを測るために、Cuの発光線が発生させて照射する
Hgを測るために、Hgの発光線が発生させて照射する

「吸光光度法」



原子吸光法を発明 アラン・ウォルシュ

Gemini回答から

- The original paper introducing atomic absorption spectroscopy (AAS) as a method for chemical analysis was published by **Sir Alan Walsh in 1955**. The paper, titled "**The application of atomic absorption spectra to chemical analysis**," appeared in **Spectrochimica Acta**. This work is considered the foundational text for the development and widespread adoption of AAS as an analytical technique.
- Walsh's key insight was recognizing the potential of atomic absorption, which had been largely overlooked in favor of atomic emission spectroscopy. He realized that by measuring the absorption of light by atoms, one could determine the concentration of those atoms in a sample, and that this approach offered advantages in terms of sensitivity and freedom from interference.
- The paper detailed the basic principles of AAS and described the first experiments conducted by Walsh and his team, including the use of a sodium discharge lamp and a town-gas flame for atomization. **While others, like Alkemade and Milatz, had also explored the concept of atomic absorption, Walsh's work was the first to propose it as a general method for chemical analysis.**
- Walsh's paper and the subsequent development of AAS instruments by **Varian Associates (later Agilent)** led to the commercialization of AAS in the 1960s. The technique rapidly gained popularity due to its simplicity, sensitivity, and accuracy, becoming a staple in various fields including clinical chemistry, environmental monitoring, and materials science.

アラン・ウォルシュはノーベル賞を受賞しなかった……(田中耕一氏は2002年ノーベル化学賞)

Alan Walsh 1916-1998

Written by [Peter Hannaford](#).

- [Family background and early influences](#)
- [Education](#)
- [The war years 1939-45](#)
- [The early CSIR/CSIRO years 1946-51](#)
- [Atomic absorption spectroscopy 1952-77](#)
- [Retirement 1977-98](#)
- [The scientist and the man](#)
- [Epilogue](#)
- [Honours and distinctions](#)
- [About this memoir](#)



www.sciencedirect.com/science/art

ScienceDirect® Journals & Books

Access through Osaka Institute of Techno...

Other access options



Spectrochimica Acta
Volume 7, 1955-1956, Pages 108-117

The application of atomic absorption spectra to chemical analysis

A. Walsh

Show more

Walshとノーベル賞

原子吸光光度法(AAS)を発明したアラン・ウォルシュは、ノーベル賞を受賞しませんでした。

AASは1955年に発表された後、急速に普及し、分析化学に革命をもたらした、にもかかわらずです(1970年に日本の公定法であるJIS法通則に記載¹⁾)。

ノーベル賞ノミネート(1969年)の記録²⁾を見ると、その理由の一端が、見えます。物理学者のウォルシュがノーベル化学賞にノミネートされたのです。しかし、当時、物理学者が化学賞を受賞する、あるいはその逆は、かなり異端に見なされたに違いありません。

ここから先は、大阪府立大学 中原武利 名誉教授から伺った話です。「物理学者のウォルシュは、原子吸光現象を物理的に証明できなかったため、化学誌に発表した。しかし、業績の大きさが嫉まれたのか、物理分野からよく思われず、化学分野からも『あの人は物理の人』と扱われた。」とのことでした。

物理分野の学士(博士ではない) 田中耕一氏が、タンパク質分析に革命をもたらしたソフトイオン化法でノーベル化学賞を受賞したのは、ウォルシュ没年の4年後でした。昔の「学問の垣根」が取り払われた瞬間でした。

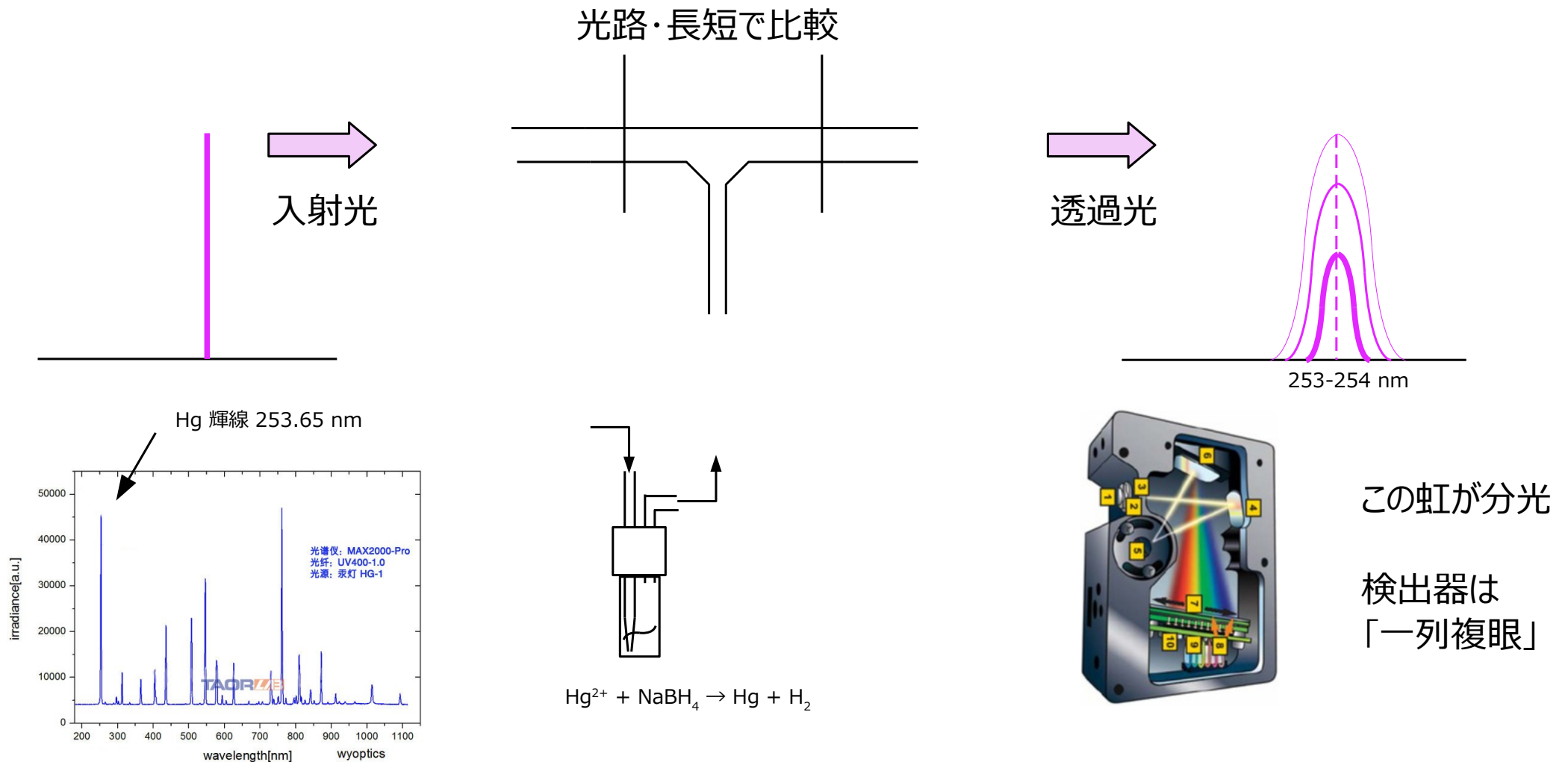
1) 古田直樹「歴史から学ぶ原子スペクトル分析の展望」<https://www.nies.go.jp/kanko/news/8/8-4/8-4-04.html>

2) The Nobel Prize: Nomination Archive <https://www.nobelprize.org/nomination/archive/show.php?id=20988>

本日使用する装置

市販の水銀分析装置ではありません。
原理に基づいて、光学機器で作成したものです。

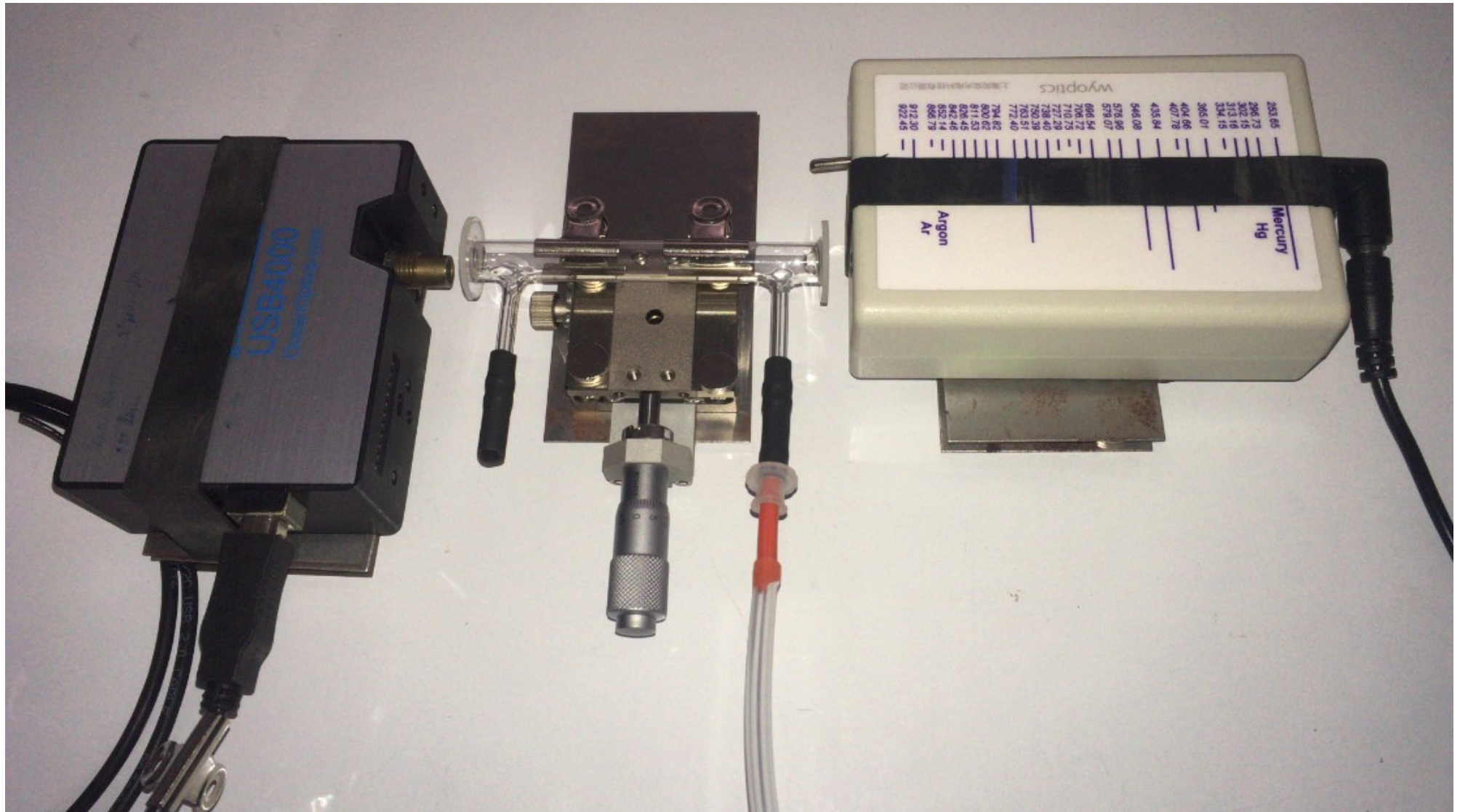
光源=Hg-Arランプ、分光・検出=CCDスペクトルメーター 吸光部=ガラスT字管



Taorlabs ホームページ
<https://www.taorlabs.com/product/hg-1-mercury-argon-light>

オーシャンフotonิกส์ ホームページ
https://www.oceanphotonics.com/product/oceanoptics_000024.html

本日使用する装置



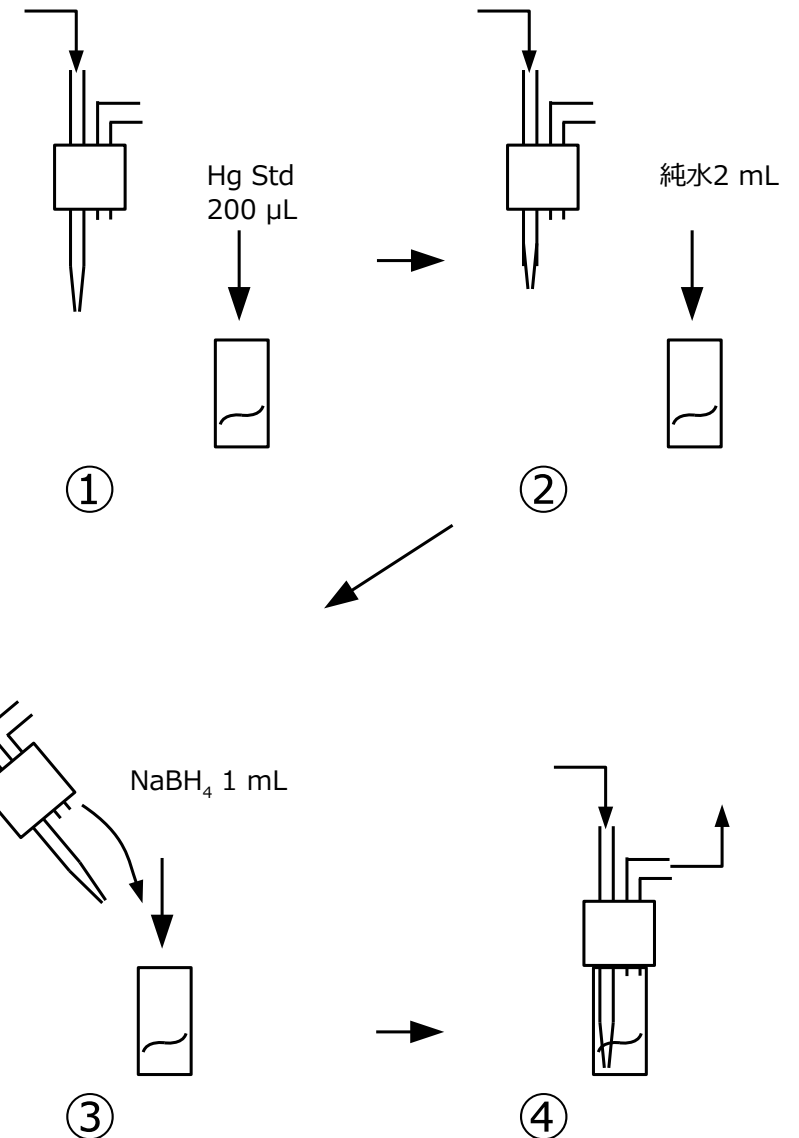
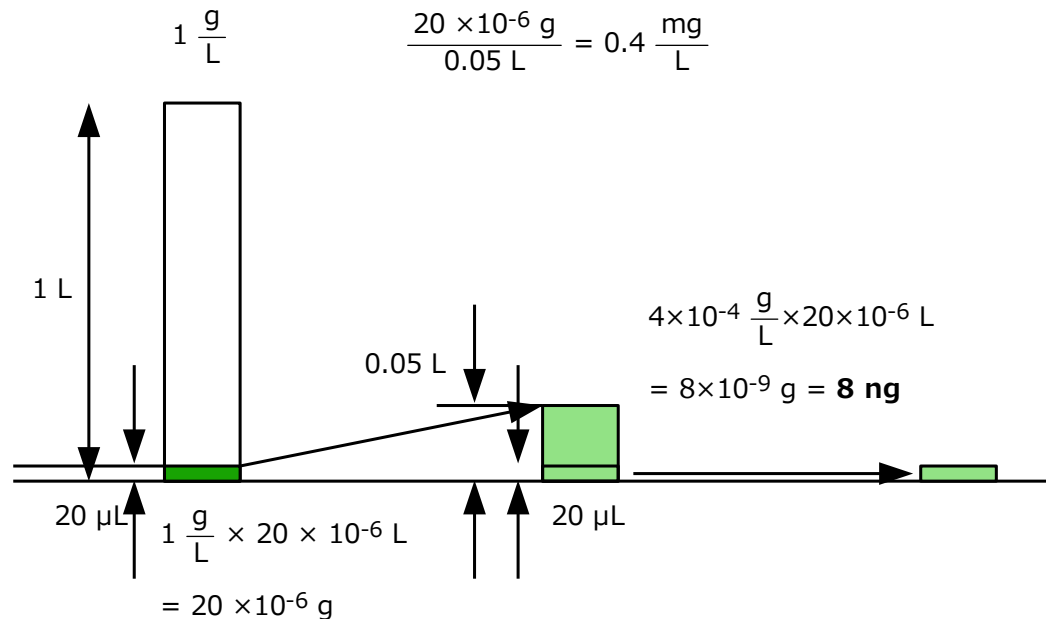
操作

● 試薬

－ Hg標準液 0.4 mg/L

- Hg 標準水溶液1000 mg/Lを20 μ L分取し、これを50 mLの純水で希釈する。
- ここから20 μ Lを分取すると、水銀 8 ngになる。

－ NaBH₄ 1% 水溶液



手順

「水銀ってだいじょうぶですか？」 8 ngとは 髪の毛 2本くらい

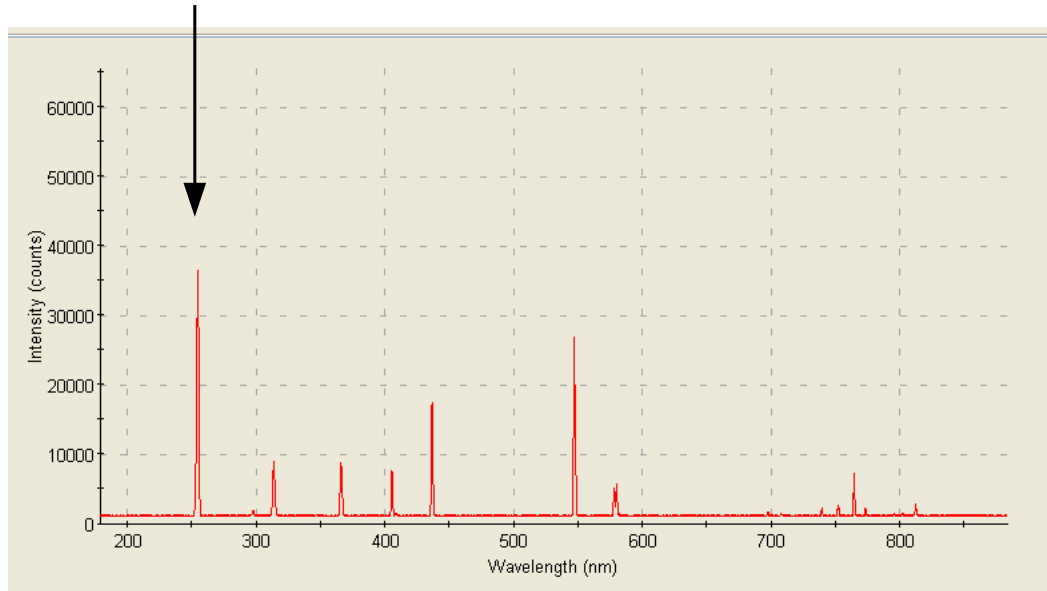
- 頭髮の水銀: 5 $\mu\text{g/g}$

頭髮1 本 1 mg

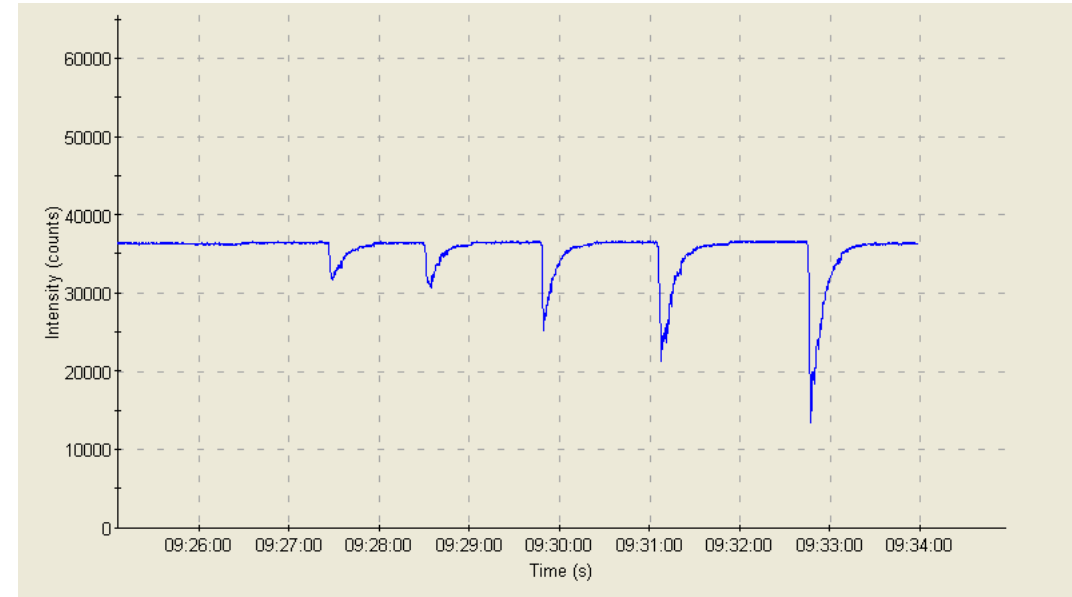
→ 頭髮 1本当たり5 ng

得られる信号

253.65 nm

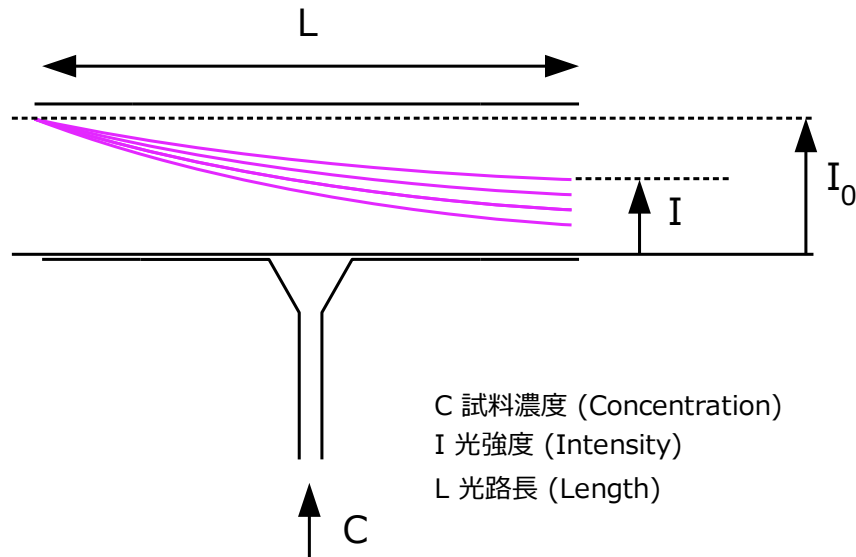


253.65 nmの信号をモニター



Hg蒸気を導入すると、253.65 nmの輝線だけが吸光され、他の波長の光は変化がない。

吸光光度法 (Lambert - Beerの法則)



$$I(L+dL) = I(L) + dI$$

光が dL だけ進むと I が dI 変化する。

$$dI = -\epsilon \times C \times I \, dL$$

光の減衰量は、比例定数を ϵ として、
試料濃度 C 、光強度 I 、と光路長 dL に比例する。

$$I(L+dL) = I(L) - \epsilon C I \, dL$$

$$I(L+dL) - I(L) = dI = -\epsilon C I \, dL$$

$$\frac{dI}{dL} = -\epsilon C I$$

$$I = I_0 e^{-\epsilon C L}$$

$$C = \frac{\ln \frac{I_0}{I}}{\epsilon L} = k \log \frac{I_0}{I}$$

$$= k \times (\text{吸光度})$$

透過率

吸光度

$$\frac{I}{I_0}$$

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

$$1$$

$$\log 1 = 0$$

$$0.99$$

$$-\log 0.99 = 0.004365$$

$$0.98$$

$$-\log 0.98 = 0.008774$$

$$0.97$$

$$-\log 0.97 = 0.013228$$

$$0.95$$

$$-\log 0.95 = 0.0222764$$

$$-\log 0.90 = 0.045757$$

$$-\log 0.85 = 0.070581$$

$$-\log 0.80 = 0.096910$$

$$-\log 0.75 = 0.124938$$

$$-\log 0.70 = 0.15490$$

$$-\log 0.60 = 0.221848$$

$$-\log 0.50 = 0.301029$$

$$-\log 0.40 = 0.397940$$

検量線を作ってみよう

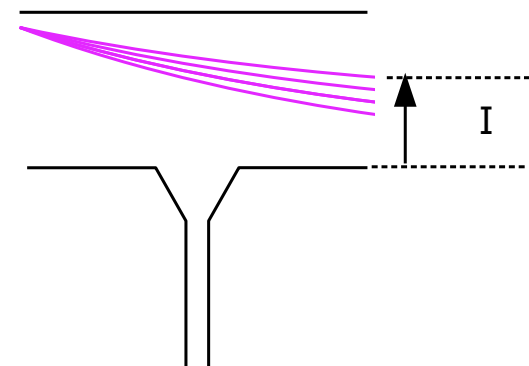
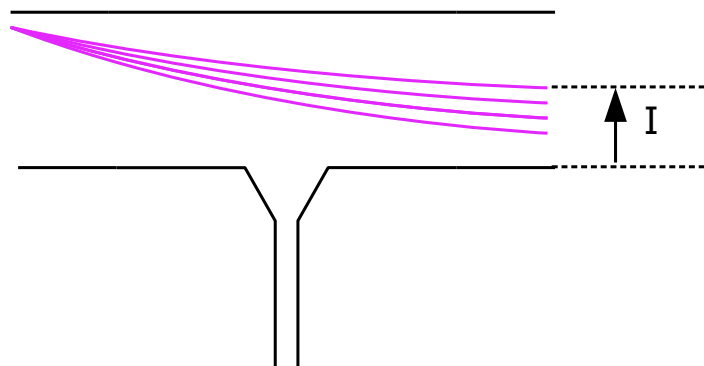
			入射光強度	透過光強度	透過率	吸光度
50 μ L $\times$	1回	20 ng				
50 μ L $\times$	2回	40 ng				
50 μ L $\times$	3回	60 ng				
50 μ L $\times$	4回	80 ng				

			入射光強度	透過光強度	透過率	吸光度
50 μ L $\times$	1回	20 ng				
50 μ L $\times$	2回	40 ng				
50 μ L $\times$	3回	60 ng				
50 μ L $\times$	4回	80 ng				

			入射光強度	透過光強度	透過率	吸光度
50 μ L $\times$	1回	20 ng				
50 μ L $\times$	2回	40 ng				
50 μ L $\times$	3回	60 ng				
50 μ L $\times$	4回	80 ng				

			入射光強度	透過光強度	透過率	吸光度
50 μ L $\times$	1回	20 ng				
50 μ L $\times$	2回	40 ng				
50 μ L $\times$	3回	60 ng				
50 μ L $\times$	4回	80 ng				

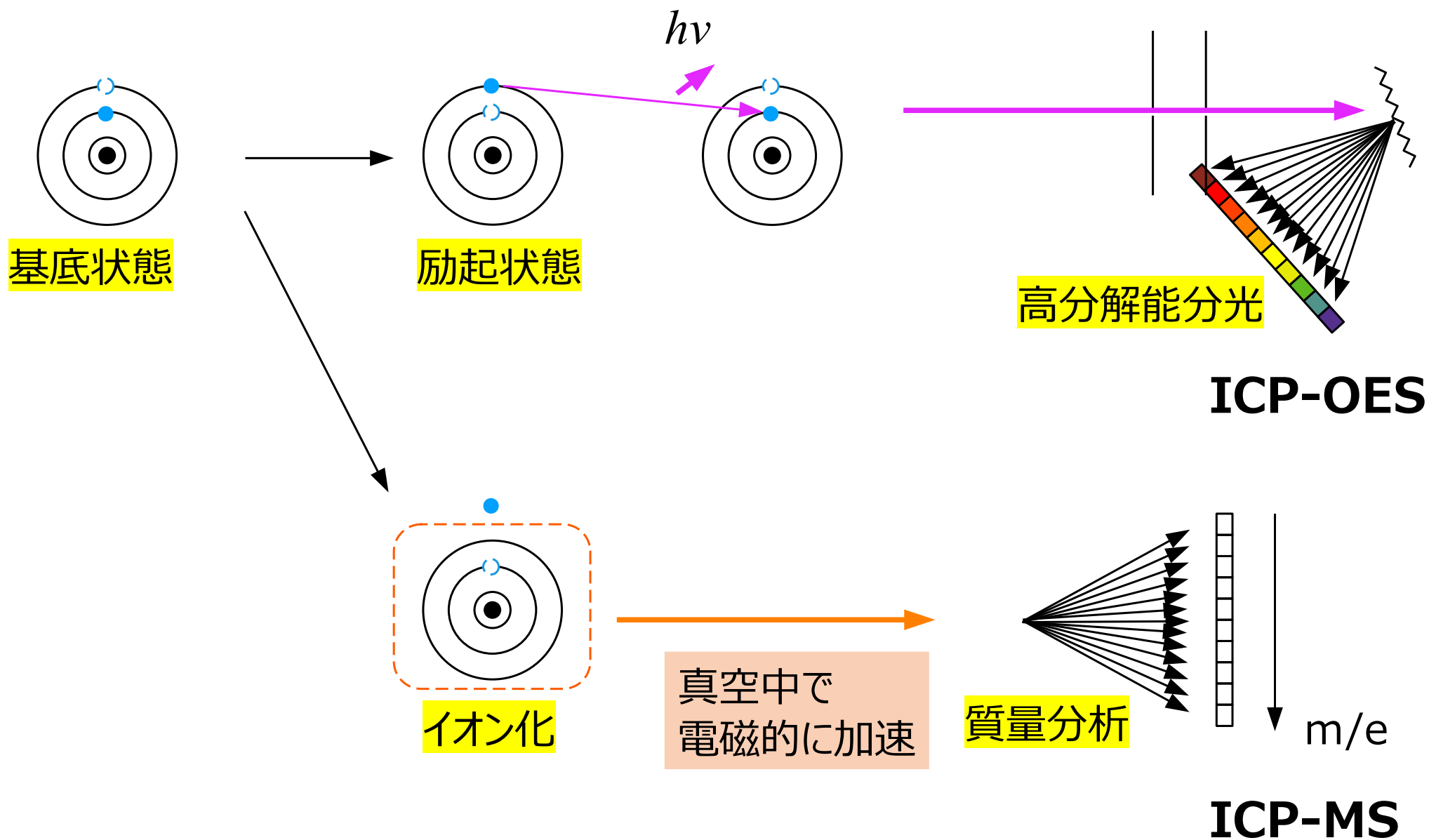
光路長による違い(光路長が長いほど光の吸収量が増えるはず)



			入射光強度	透過光強度	透過率	吸光度
50 μ L $\times$	1回	20 ng				
50 μ L $\times$	2回	40 ng				
50 μ L $\times$	3回	60 ng				
50 μ L $\times$	4回	80 ng				

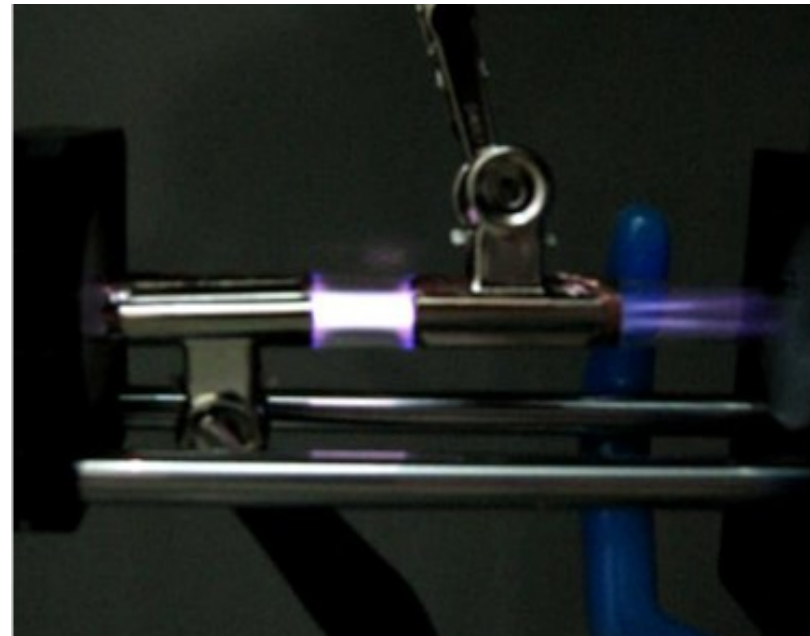
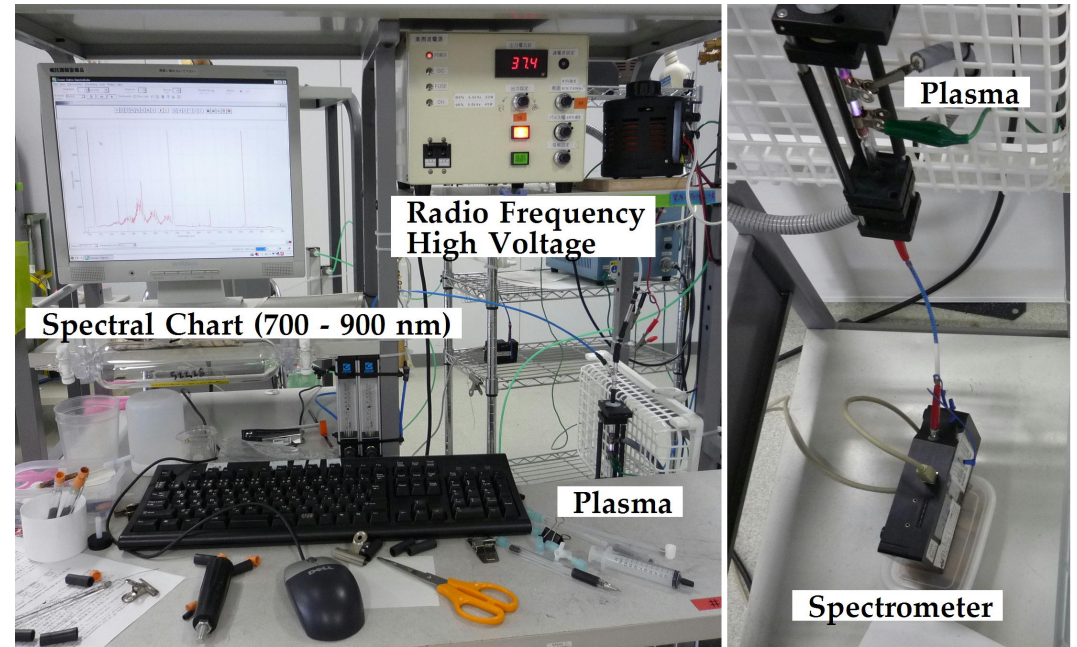
			入射光強度	透過光強度	透過率	吸光度
50 μ L $\times$	1回	20 ng				
50 μ L $\times$	2回	40 ng				
50 μ L $\times$	3回	60 ng				
50 μ L $\times$	4回	80 ng				

原子スペクトル分析の現在

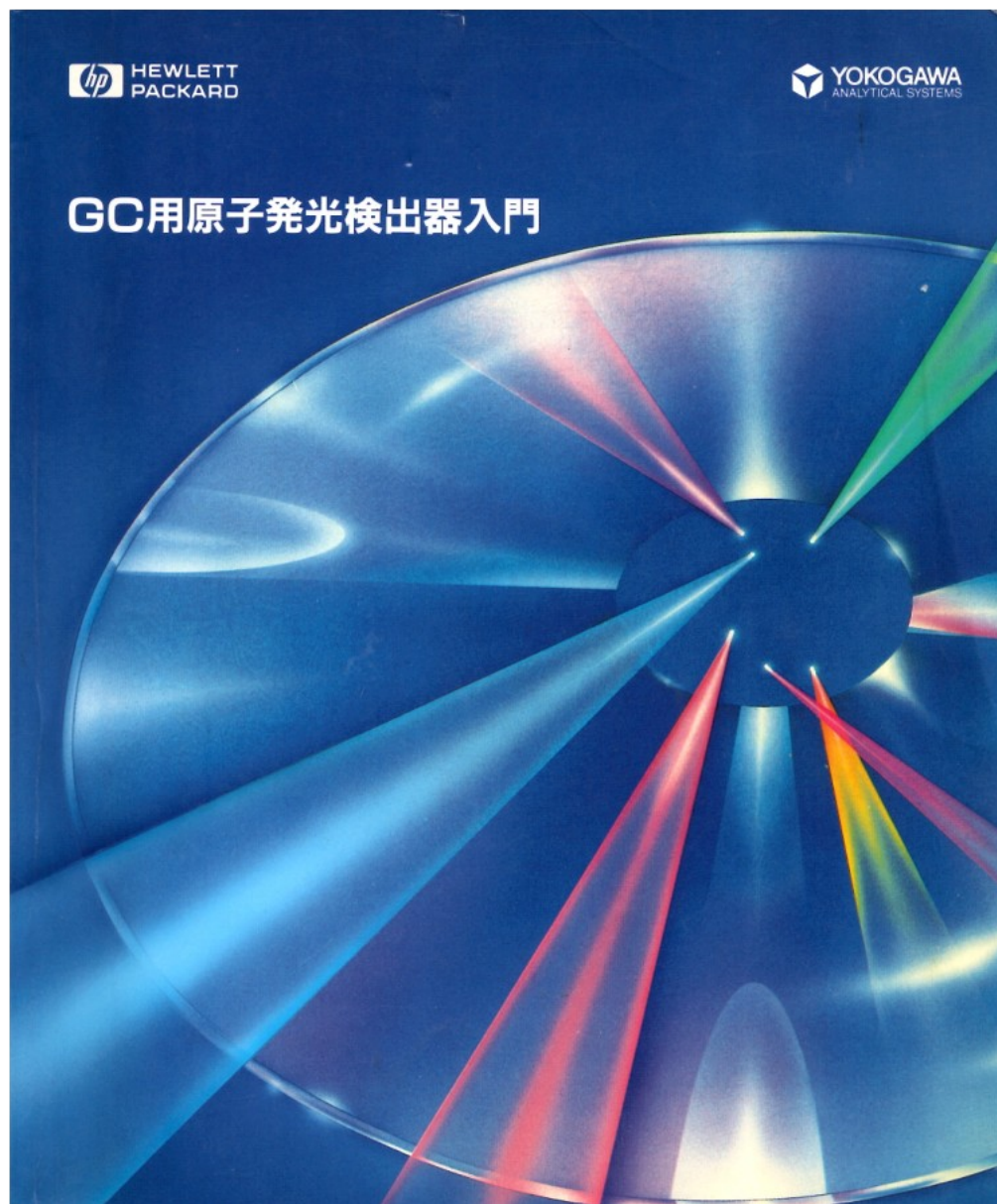


求む 後継者!

- ハロゲン元素の原子発光分析装置が大阪工大にあります。
(購入可能な装置は存在しない)
- PFAS問題の複雑さのひとつが、「有機F物質が無数にあること」です。
- Fを「Fとして見る」原子スペクトル分析が極めて有効。
- 現在、多くのPFAS研究者から熱い視線を集めています。
- 後継者求む。



資料紹介



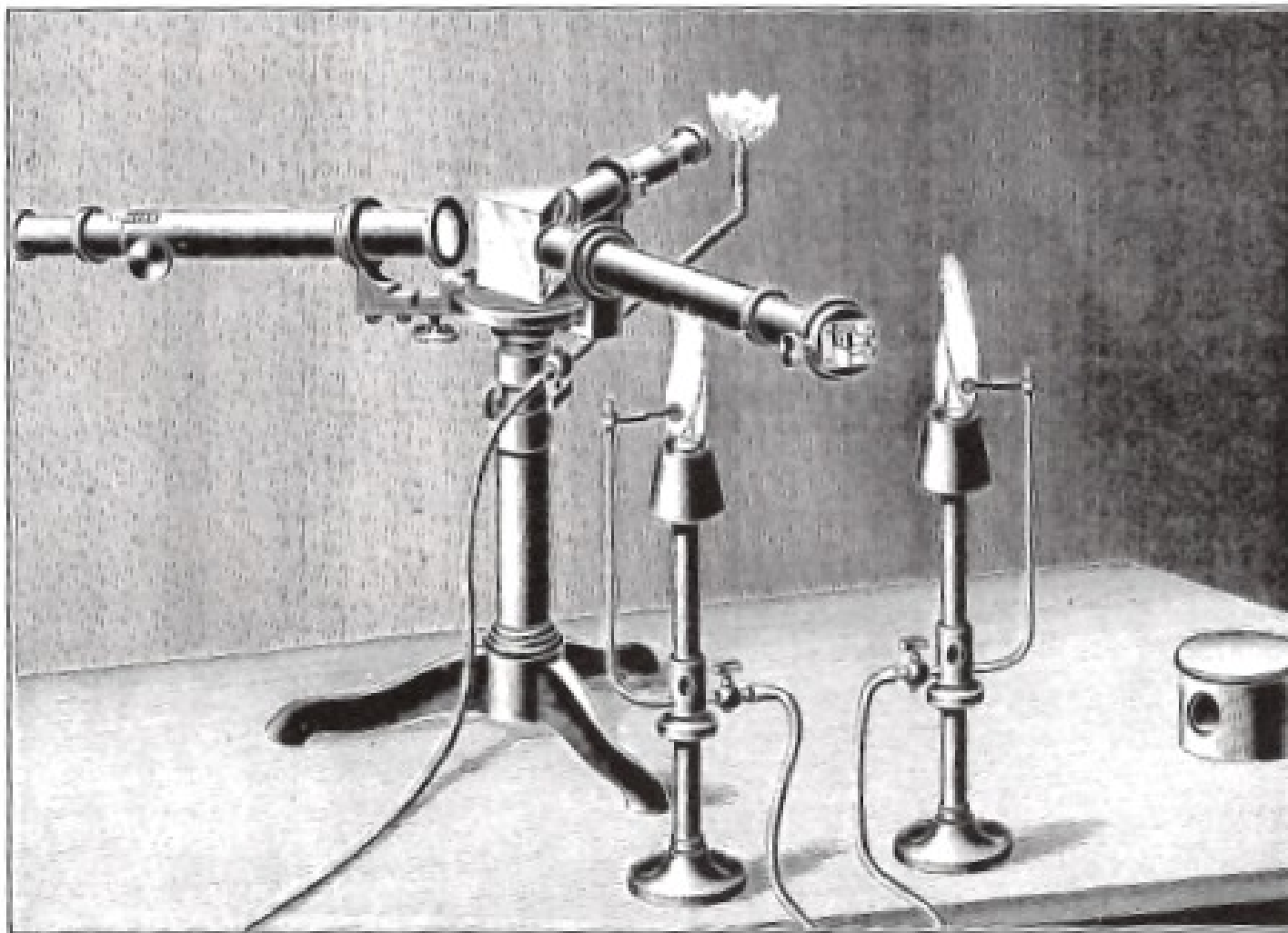
Hewlett Packard Yokogawa GC用原子発光検出器入門

この資料を準備するに当たり、研究室の本棚から、HP社のGC-AEDの本を出して、復習しました。

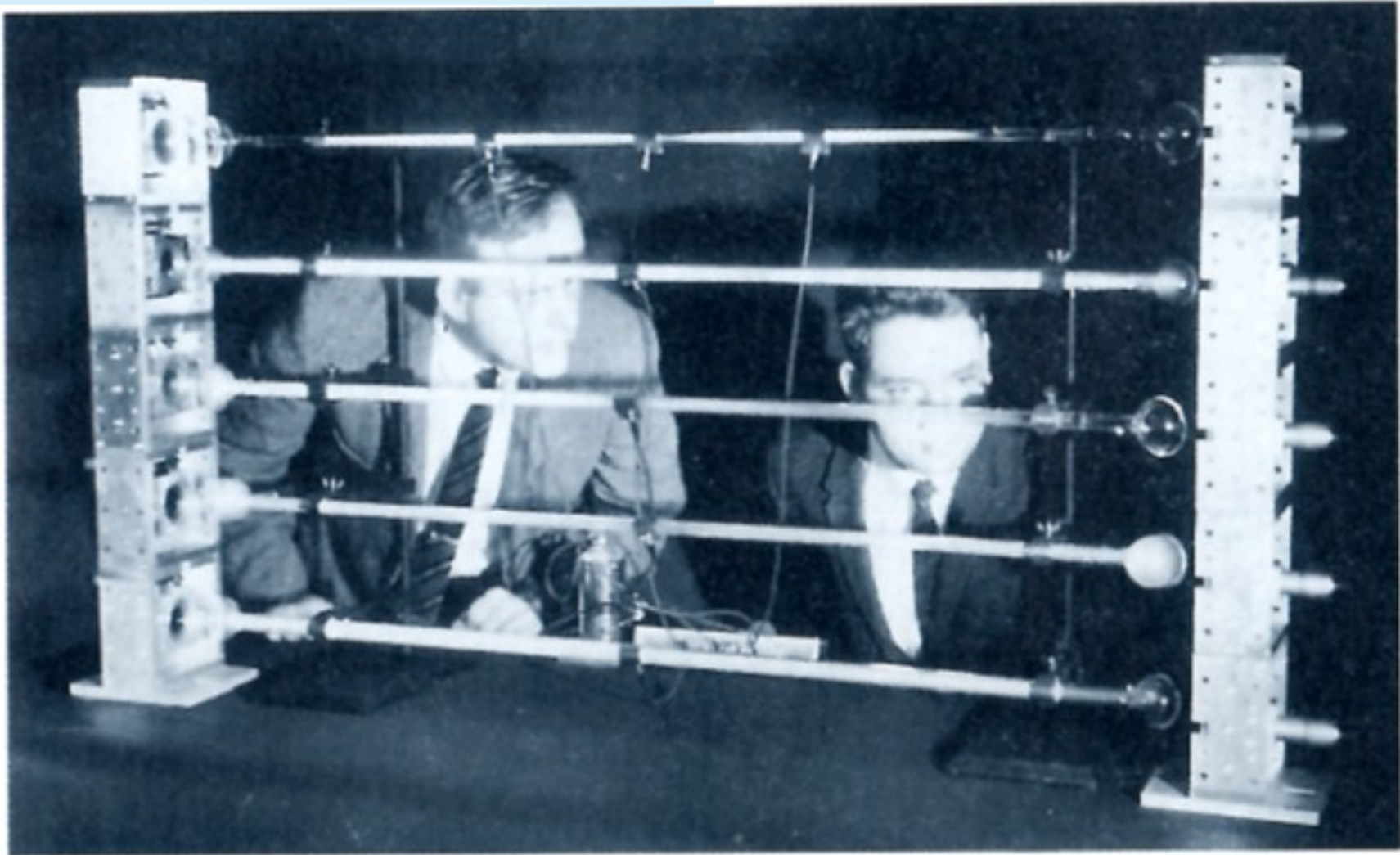
大阪府立大名誉教授 中原先生から、頂戴したものです。

貴重な写真がありましたので、ここに掲載します。





スペクトルの分析に用いられた初期の装置
(Historical Pictures, Chicago)



希ガスを封入した管にエネルギーを供給した時に生じる固有の発光。
上から、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン
(Courtesy of AT&T Archives)

このページは

- このページは、大阪工業大学 工学部 環境工学科 循環基盤工学研究室(教授: 渡辺信久)が、学外サーバー用に作成したものです。
- リンク先
 - － [大阪工業大学 工学部 環境工学科](#)
 - － [研究室ページ\(学外サーバー\)](#)