



- (51) 国際特許分類 :
G01N 21/31 (2006.01) G01N 21/73 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP201 1/003746
- (22) 国際出願日 : 201 1 年 6 月 30 日 (30.06.201 1)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2010-150338 2010 年 6 月 30 日 (30.06.2010) JP
特願 2010-150402 2010 年 6 月 30 日 (30.06.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人名古屋大学 (National University Corporation Nagoya University) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市中千種区不老町 1 番 Aichi (JP). N U エコ・エンジニアリング株式会社 (NU Eco Engineering Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒4700201 愛知県みよし市黒笹町馬堤 1 2 3 7 — 8 7 Aichi (JP).
- (72) 発明者 : および
- (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ): 堀 勝 (HORI, Masaru) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市中千種区不老町 1 番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP). 加納 浩之 (KANO, Hiroyuki) [JP/JP];

〒4700201 愛知県みよし市黒笹町馬堤 1 2 3 7 — 8 7 N U エコ・エンジニアリング株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人 : 藤谷 修 (FUJITANI, Osamu); 〒460000 2 愛知県名古屋市中区丸の内 2 丁目 1 8 番 2 5 号 丸の内 K S ビル 1 6 階 Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

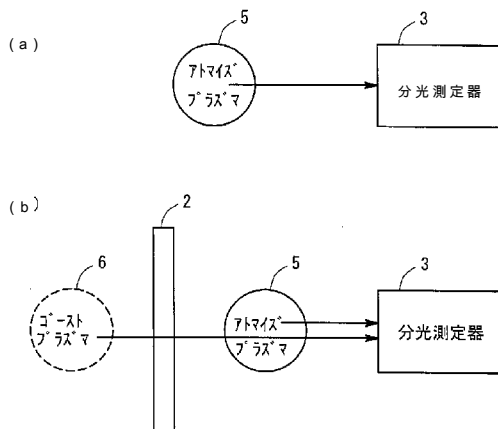
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロツパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: ATOMIC ABSORPTION ANALYZER AND METHOD OF ATOMIC ABSORPTION ANALYSIS

(54) 発明の名称 : 原子吸光分析装置および原子吸光分析法

[図3]



3 SPECTROSCOPE
5 ATOMIZATION PLASMA
6 GHOST PLASMA

(57) Abstract: A novel atomic absorption analyzer in which self-absorption is rendered possible. The atomic absorption analyzer is configured of an atomizer (1), a mirror (2), and a spectroscope (3). The atomizer (1) generates a plasma (atomization plasma (5)) containing an atomized sample. The atomization plasma (5) is examined for emission intensity without the mirror (2) to determine the emission intensity (I_r) of the resonance spectral line of a target element and the emission intensity (I_u) of the excitation spectral line of Ar. The mirror (2) is disposed to generate a ghost (ghost plasma (6)) of the atomization plasma (5) by means of light reflection from the mirror (2), and the atomization plasma (5) in this state is examined for emission intensity to determine the emission intensity (I_r) of the resonance spectral line of the target element and the emission intensity (I_u) of the excitation spectral line of Ar. From the intensities (I_r), (I_u), (I_r), and (I_u), the absorption coefficient of the target element due to the self-absorption can be calculated.

(57) 要約 : 【課題】自己吸収を利用した新規な原子吸光分析装置の実現。【解決手段】原子吸光分析装置は、アトマイザー 1 と、ミラー 2 と、分光測定器 3 とで構成されている。アトマイザー 1 は、原子化した試料を含むプラズマ (アトマイズプラズマ 5) を発生させる。ミラー 2 のない状態でアトマイズプラズマ

マ 5 の発光強度を測定し、目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度 I_r 1 と、Ar の励起線スペクトルの発光強度 I_u 1 を測定する。また、ミラー 2 を配置し、ミラー 2 による光の反射によって、アトマイズプラズマ 5 のゴースト (ゴーストプラズマ 6) を発生させた状態で発光強度を測定し、目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度 I_r と、Ar の励起線スペクトルの発光強度 I_u を測定する。これら I_r 1、I_u 1、I_r、I_u から、目的元素の自己吸収による吸収率を算出することができる。



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 : 原子吸光分析装置および原子吸光分析法

技術分野

[0001] 本発明は、自己吸収を利用した原子吸光分析装置および原子吸光分析方法に関する。他の発明は、大気圧プラズマを用いたアトマイザーと目的元素の共鳴線スペクトルを発光する光源とで構成された原子吸光分析装置、および原子吸光分析法に関する。

背景技術

[0002] 多元素を同時に分析することができる原子吸光分析装置として、特許文献 1 に記載の装置が提案されている。この特許文献 1 の原子吸光分析装置は、分析対象である複数の元素の輝線スペクトルを発光する光源である、マルチマイクロホローカソード光源を用いることを特徴とするものである。マルチマイクロホローカソード光源は、銅製または銅合金製の複数のマイクロホローパイプを有し、各マイクロホローパイプには、複数の金属ワイヤが内部を貫通するようにして軸方向に適当な回数巻かれている。金属ワイヤは、分析対象である金属元素あるいはその金属元素を含む合金である。

[0003] また、原子吸光分析では、試料を原子化する装置（アトマイザー）として、黒鉛炉などが広く用いられている。また、特許文献 2 のように、大気圧プラズマを用いたアトマイザーも知られており、吸光分析に用いることができると記載されている。特許文献 2 のアトマイザーにおける大気圧プラズマの発生には、商用の AC 電源の電圧を昇圧して電極に印加することが記載されている。そのため、大気圧プラズマは離散的に発生することになる。

[0004] また、原子吸光分析では、目的元素の共鳴線スペクトルを発光する光源として、ホローカソードランプを用いる。ホローカソードランプの電源は直流電源である。ここで、大気圧プラズマが離散的に発生しているため光源を常時点灯させておくことはできず、光源は、大気圧プラズマが発生している期間内に離散的に点灯させる必要がある。もし大気圧プラズマが発生せずに光

源が点灯している状態があると、光源に吸収が伴わない状態が存在し、あたかも吸収率が悪い、すなわち目的元素の濃度が低い状態とみなされてしまい、測定結果に誤りが生じてしまう。そこで、ホローカソードランプの電源は、直流電源をパルス化してアトマイザーの電源に同期させることが必要となる。

[0005] このように、大気圧プラズマを用いたアトマイザーを有する原子吸光分析装置では、アトマイザー用の交流電源と、光源用の直流電源とをそれぞれ用意して用いていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1 :特開2007_257900

特許文献2 :特開2008_241293

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、特許文献1の原子吸光分析装置に用いるマルチマイクロホローカソード光源は、金属元素の種類によっては、十分な発光強度を得るためにマイクロホローパイプに多数回金属ワイヤを巻く必要がある。金属ワイヤを巻ける回数にはマイクロホローパイプの径などの構造によつて制約が生じ、発光強度の向上にも限度がある。その結果、測定可能な金属元素に制限が生じてしまう。また、特許文献1のマルチマイクロホローカソード光源では、マイクロホローパイプに金属元素を巻くという構成上、金属以外の元素の共鳴線スペクトルを得ることはできない。そのため、BやPなどの金属以外の元素については分析することができない。

[0008] また、従来の大気圧プラズマを用いた原子吸光分析装置では、上記のようにアトマイザー用の交流電源と光源用の直流電源とをそれぞれ用意する必要があり、さらに光源用の直流電源はパルス化してアトマイザー用の交流電源と同期を取る必要があり、同期用の回路装置が必要となる。このような電源

装置を実現しようとする、電源装置の容積、重量が大きくなってしまふ。
そのため、原子吸光分析装置の小型化ができず、携帯型を実現することができなかつた。

[0009] 発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねたところ、自己吸収を利用するという着想に至った。本発明はこの着想に基づくものであり、金属元素であるか非金属元素であるかを問わずに多元素を同時に分析可能な原子吸光分析装置および元素吸光分析方法を実現することを目的とする。

また、発明の他の目的は、大気圧プラズマを用いたアトマイザーを有する原子吸光分析装置の小型化を図ることである。

課題を解決するための手段

[00 10] 第 1 の発明は、原子化された試料を含むアトマイズプラズマを発生させるアトマイザーと、アトマイズプラズマの発光スペクトルにおいて、目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度、および放電ガスの励起線スペクトルの発光強度とをそれぞれ測定し、アトマイズプラズマの発光と、アトマイズプラズマからの発光をアトマイズプラズマに照射してアトマイズプラズマを透過した光と、が加わった光のスペクトルにおいて、目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度、および放電ガスの励起線スペクトルの発光強度とをそれぞれ測定する測定装置と、を有することを特徴とする原子吸光分析装置である。

[00 11] ここで、アトマイズプラズマは、原子化した試料を含んだプラズマを意味する。プラズマを生成する放電ガスには、Ar、He、窒素、酸素、空気などを用いることができる。アトマイザーは、このようなアトマイズプラズマを発生させる装置であれば任意のものを使用することができる。たとえば、大気圧プラズマを生成し、目的元素を含む試料に大気圧プラズマを照射し、試料を原子化することで、アトマイズプラズマを発生させる装置である。他にも ICP 装置などを本発明のアトマイザーとして用いることもできる。

[00 12] 測定装置は、以下の 4 つの発光強度を測定する。

(1) アトマイズプラズマの発光スペクトルにおける目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度。

(2) アトマイズプラズマの発光スペクトルにおける放電ガスの励起線スペクトルの発光強度。

(3) アトマイズプラズマからの発光に、アトマイズプラズマに照射してアトマイズプラズマを透過した光が加わった光のスペクトルにおける目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度。

(4) アトマイズプラズマからの発光に、アトマイズプラズマに照射してアトマイズプラズマを透過した光が加わった光のスペクトルにおける放電ガスの励起線スペクトルの発光強度。

上記 (1) と (2) の発光強度は、同時に計測してもよい。また上記 (3) と (4) の発光強度もまた、同時に計測してもよい。

[001 3] 測定される上記 (1) ~ (4) の発光強度のうち、(3) の発光強度はアトマイズプラズマ中の目的元素による自己吸収を受けたものであり、本発明は (1) ~ (4) の発光強度から自己吸収による吸収率を算出し、吸収率から試料中の目的元素の濃度を測定するものである。

[0014] アトマイズプラズマからの発光をアトマイズプラズマに照射する手段としては、たとえばミラーを用いて反射させる手段である。このとき、ミラーは目的元素の共鳴線スペクトルの波長、および放電ガスの励起線スペクトルの波長において反射率の高いものが望ましい。また、他の手段としては、光ファイバを用い、光ファイバの一端からアトマイズプラズマからの発光を受光し、受光方向とは異なる方向に導いて光ファイバの他端から照射する手段がある。

[001 5] 放電ガスの励起線スペクトルは、目的元素の共鳴線スペクトルの波長に最も近い波長のものが望ましい。測定系の波長依存性が影響して測定精度が低下してしまうのを防止するためである。特に、目的元素の共鳴線スペクトルの波長との差が 150 nm 以下となる放電ガスの励起線スペクトルを測定するのが望ましい。

[001 6] 第2の発明は、第1の発明において、測定装置は、ミラーを有し、そのミラーによってアトマイズプラズマからの発光を反射してアトマイズプラズマ

に照射する、ことを特徴とする原子吸光分析装置である。

第3の発明は、第1の発明または第2の発明において、測定する放電ガスの励起線スペクトルの発光強度は、目的元素の共鳴線スペクトルに最も近い波長のものであることを特徴とする原子吸光分析装置である。

[001 7] 第4の発明は、第1の発明から第3の発明において、アトマイザーは、大気圧プラズマを生成し、目的元素を含む試料に大気圧プラズマを照射し、試料を原子化することで、アトマイズプラズマを発生させる、ことを特徴とする原子吸光分析装置である。

第5の発明は、第1の発明から第4の発明において、アトマイザーは、棒状の第1電極と、管状であって、その管内に、第1電極の軸回りにおいて管内壁から第1電極が離間した状態となるように第1電極の先端部を保持し、管内壁と第1電極との隙間に、第1電極の先端部側の軸方向に放電ガスが流される絶縁管と、第1電極の先端部から一定距離隔てて配置された第2電極と、試料を保持する凹部を有し、その凹部底面に第2電極が露出した絶縁材からなる試料保持部と、を有することを特徴とする原子吸光分析装置である。

[001 8] 第6の発明は、原子化された試料を含むアトマイズプラズマを発生させ、アトマイズプラズマの発光スペクトルにおいて、目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度、および放電ガスの励起線スペクトルの発光強度とをそれぞれ測定し、アトマイズプラズマの発光と、アトマイズプラズマからの発光をアトマイズプラズマに照射してアトマイズプラズマを透過した光と、が加わった光のスペクトルにおいて、目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度、および放電ガスの励起線スペクトルの発光強度とをそれぞれ測定する、ことを特徴とする原子吸光分析法である。

[001 9] 第7の発明は、第6の発明において、ミラーによって反射させることで、アトマイズプラズマからの発光をアトマイズプラズマに照射する、ことを特徴とする原子吸光分析法である。

[0020] 第8の発明は、第6の発明または第7の発明において、測定する放電ガス

の励起線スペクトルの発光強度は、目的元素の共鳴線スペクトルに最も近い波長のものであることを特徴とする原子吸光分析法である。

[0021] 第9の発明は、第6の発明から第8の発明において、アトマイズプラズマは、大気圧プラズマを生成し、目的元素を含む試料に大気圧プラズマを照射し、試料を原子化し、大気圧プラズマ中に原子化した試料を混入させることで発生させる、ことを特徴とする原子吸光分析法である。

[0022] 第10の発明は、大気圧プラズマを生成し、試料に前記大気圧プラズマを照射し、試料を原子化するアトマイザーと、試料中の目的元素の輝線スペクトルを発光し、原子化された試料に照射する光源と、原子化された試料を透過した光源の光を受光して分析する分析装置と、アトマイザーおよび光源を駆動する電源装置と、を有し、電源装置は、交流電源と、交流電源からの出力の一部を半波整流する半波整流回路と、を有し、アトマイザーには交流電源からの出力を供給し、光源には、半波整流回路からの出力を供給する、ことを特徴とする原子吸光分析装置である。

[0023] 第11の発明は、第10の発明において、分析装置は、原子化された試料を透過した光源の光と大気圧プラズマの発光とを合わせた光の第1の発光強度と、大気圧プラズマの発光のみである第2の発光強度とを測定し、第1の発光強度から第2の発光強度を差し引くことで、原子化された試料を透過した光源の光の発光強度を算出する、ことを特徴とする原子吸光分析装置である。

[0024] 第12の発明は、第10の発明または第11の発明において、アトマイザーは、棒状の第1電極と、管状であって、その管内に、第1電極の軸回りにおいて管内壁から第1電極が離間した状態となるように第1電極の先端部を保持し、管内壁と第1電極との隙間に、第1電極の先端部側の軸方向に放電ガスが流される絶縁管と、第1電極の先端部から一定距離隔てて配置された第2電極と、試料を保持する凹部を有し、その凹部底面に第2電極が露出した絶縁材からなる試料保持部と、を有する、ことを特徴とする原子吸光分析装置である。

[0025] 放電ガスには、A r、H e、窒素、酸素、空気などを用いることができる。

第1電極および第2電極の材料は、S U S、銅、タングステンなどを用いることができる。ただし、第2電極には、分析の目標となる元素を含む材料を用いないようにするか、もしくは分析の目標となる元素を含まない材料によって被膜、めっき等を施す必要がある。第2電極が原子化されて分析に影響を与えてしまうのを避けるためである。

[0026] 第13の発明は、交流電圧の印加によって大気圧プラズマを生成し、試料に大気圧プラズマを照射して、試料を原子化し、交流電圧を半波整流した電圧を印加することによって、試料中の目的元素の輝線スペクトルの発光を生成し、その発光を原子化された試料に照射して透過させ、大気圧プラズマの発光と、原子化された試料を透過した光とを合わせた光の第1の発光強度と、大気圧プラズマの発光のみである第2の発光強度とを測定し、第1の発光強度から第2の発光強度を差し引くことで、原子化された試料を透過した光源の光の発光強度を算出する、ことを特徴とする原子吸光分析法である。

発明の効果

[0027] 本発明の原子吸光分析装置または原子吸光分析法は、自己吸収を利用して分析を行うものであるため、従来の原子吸光分析装置または原子吸光分析法において必要であった目的元素の共鳴線スペクトルを発光する光源を必要としない。そのため、光源によって目的元素の種類や数が制限されることはなく、多元素を同時に分析することができ、金属元素のみならず非金属元素についても分析することができる。また、光源が必要ないので、原子吸光分析装置の小型化、低コスト化を実現することができる。

[0028] また、第2の発明のように、ミラーを用いることで容易に本発明の原子吸光分析装置を実現することができる。

[0029] また、第3の発明のよれば、測定系の波長依存性による測定精度の低下を抑制することができる。

[0030] また、第4の発明のように、アトマイザーとして大気圧プラズマを用いた

ものを用いることができ、原子吸光分析装置の小型化、低コスト化を図ることができる。

[0031] また、第5の発明によれば、アトマイザーをより小型化することができ、その結果原子吸光分析装置の小型化を図ることができる。

[0032] また、第6～9の発明の原子吸光分析法によると、金属元素、非金属元素によらず多元素を同時に分析することができる。

[0033] 第10～第12の発明の原子吸光分析装置、第13の原子吸光分析装置では、簡易な電源構成によってアトマイザーと光源との同期をとることができ、電源装置の小型化、軽量化を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1] 実施例1の原子吸光分析装置の構成を示した図。

[図2] 実施例1の原子吸光分析装置におけるアトマイザー1の構成を示した図。
。

[図3] 実施例1の原子吸光分析装置による測定原理を示した図。

[図4] 実施例2の原子吸光分析装置の構成を示した図。

[図5] 実施例2の原子吸光分析装置におけるアトマイザー1の構成を示した図。
。

[図6] 実施例2の原子吸光分析装置におけるアトマイザー1および光源7と電源装置4との接続構成を示した図。

[図7] 実施例2の原子吸光分析装置における印加電圧波形と発光波形との対応を示した図。

[図8] 実施例2の原子吸光分析装置における発光強度の時間依存性を示した図。
。

[図9] 実施例2の原子吸光分析装置における発光強度の時間依存性を示した図。
。

[図10] 実施例2の原子吸光分析装置における吸収率と濃度との関係を示したグラフ。

発明を実施するための形態

[0035] 以下、本発明の具体的な実施例について図を参照に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0036] 図 1 は、実施例 1 の原子吸光分析装置の構成を示した図である。原子吸光分析装置は、アトマイザー 1 と、ミラー 2 と、分光測定器 3 と、によって構成されている。

[0037] アトマイザー 1 は、大気圧プラズマを発生させ、これを試料に照射して原子化し、大気圧プラズマ中に原子化した試料を混入させて、原子化した試料を含むプラズマ（アトマイズプラズマ 5）を発生させる。

[0038] アトマイザー 1 のより詳細な構成について図 2 を参照に説明する。図 2 に示すように、棒状電極 10（本発明の第 1 電極）と、試料電極 11（本発明の第 2 電極）とを有している。棒状電極 10 は、直径 1.2 mm の Cu 製の棒状であり、試料電極 11 は、外径 2 mm、内径 1 mm のステンレス製の管状である。棒状電極 10 の外周面は絶縁体 102 により被覆されている。

[0039] 棒状電極 10 には、Cu 以外に、ステンレス、モリブデン、タングステンなどを用いることができる。また、試料電極 11 には、ステンレス以外に、Cu、モリブデン、タングステンなどを用いることができる。ただし、試料電極 11 自体が原子化してしまい、分析に影響を与えてしまうことを考慮して、試料電極 11 には目的元素を含まない材料を用いるか、目的元素を含まない材料で被膜、めっき等を施す必要がある。

[0040] 棒状電極 10 の先端部 111 は、セラミックス管 12 の管内 120 に軸方向を一致させて納められている。セラミックス管 12 は、試料電極 11 に対向する先端部 121 が一段階狭くなっていて、棒状電極 10 は、この狭くなった先端部 121 の位置まで伸びている。棒状電極 10 とセラミックス管 12 の内壁との間には隙間 101 が設けられている。この棒状電極 10 の軸回りの空間が Ar ガスの流路となる。

[0041] セラミックス管 12 は、根元において絶縁管 13 と連結している。絶縁管 13 は軸方向に垂直な方向に分岐 13a を有しており、セラミックス管 12

の管内 120 から絶縁管 13 の管内 130 に伸びる棒状電極 10 は、曲げられて絶縁管 13 の分岐 13a の管内に挿入され、外部に露出している。絶縁管 13 には、フッ素樹脂などの絶縁材を用いることができる。

[0042] さらに、セラミックス管 12 の試料電極 11 に対向する先端部 121 には、外径がセラミックス管 12 の内径にほぼ一致した短いセラミックス管 14 がはめ込まれている。

[0043] 絶縁管 13 は放電用ガスである Ar が封入されたガスボンベ（図示しない）に流量計、減圧弁などを介して接続されている。ガスボンベから供給された Ar ガスは、絶縁管 13 の管内 130 からセラミックス管 12 の管内 120 へと軸方向に供給され、棒状電極 10 とセラミックス管 12 の内壁との隙間 101 を棒状電極 10 先端部側の軸方向に流れてセラミックス管 14 の先端 140 から Ar ガスが排出される。

[0044] 放電ガスには、Ar 以外にも He、Ne、N、空気、などを用いることができる。

試料電極 11 は、内径 2 mm、外径 3 mm のセラミックス管 15 によって覆われている。セラミックス管 15 の先端 150 は外径が拡張されており、セラミックス管 15 の端面 151 にはすり鉢状の凹部 16 が形成されている。凹部 16 の底面 152 には、試料電極 11 が露出している。この凹部 16 によって、原子化する試料を保持する。また、試料電極 11 を管状とすることで、その管内を通してセラミックス管 15 の先端 150 の凹部 16 に液体の試料を供給することが可能となっている。また、セラミックス管 15 はフッ素樹脂材 17 によってさらに覆われている。なお、凹部に一定量の試料を保持する場合には、試料電極 11 を管状とする必要はなく、棒状などとしてもよい。

[0045] 棒状電極 10、試料電極 11 は電源 18 に接続されており、60 Hz の交流電圧が印加される。Ar ガスを棒状電極 10 とセラミックス管 12 の内壁との隙間 101 に棒状電極 10 の先端部側の軸方向に流しながら、棒状電極 10、試料電極 11 に電圧を印加することで、棒状電極 10 の先端部 111

に大気圧プラズマが生じ、その大気圧プラズマが試料電極 11 に伸びていく。そして、大気圧プラズマが凹部 16 に保持された試料に照射され、試料が原子化される。原子化された試料の一部は、大気圧プラズマに混入して発光する。

[0046] ミラー 2 は、アトマイザー 1 によって発生するアトマイズプラズマ 5 を挟んで分光測定器 3 に対向するように配置されていて、ミラー 2 の反射面に垂直な方向と分光測定器 3 の受光方向とが一致している。このようなミラー 2 の配置により、アトマイズプラズマの発光をミラー 2 によって反射し、その反射光を分光測定器 3 が受光できるようにしている。また、ミラー 2 は取り外して分光測定器 3 と対向しないようにすることも可能となっていて、ミラー 2 により反射されたアトマイズプラズマ 5 の発光が、分光測定器 3 によって受光されていようにすることもできる。ミラー 2 を単に移動させる、あるいは回転して反射面側でない方を分光測定器 3 側に向ける、などによって分光測定器 3 に対向しないようにしてもよい。

[0047] ミラー 2 は、たとえばガラス基板に Al を蒸着したミラーであり、後述する目的元素の共鳴線スペクトルおよび放電ガスである Ar の励起線スペクトルにおいて高反射率なものであればよい。

[0048] 分光測定器 3 は、アトマイズプラズマ 5 の直接の発光、およびミラーによって反射されたアトマイズプラズマ 5 の発光を受光し、分光して波長ごとの光強度を測定する。分光測定器 3 の受光角度は、アトマイザー 1 に配置された試料を中心として、棒状電極 10 と試料電極 11 との対向方向に垂直な面と成す角度が、 $45^{\circ} \sim 75^{\circ}$ となるような受光角度が望ましい。このような角度においてアトマイズプラズマ 5 の発光強度が高くなるためである。より望ましいのは 60° である。

[0049] 次に、実施例 1 の原子吸光分析装置による原子吸光分析の原理を図 3 を用いて説明する。

[0050] 原子吸光分析は、図 3 (a) のようなミラー 2 を取り外した状態と、図 3 (b) のようにミラー 2 を配置した状態とでそれぞれ発光強度の測定を行う

。それぞれの状態での測定順序は問わず、ミラー 2 を取り外した状態での測定を先に行ってもよいし、ミラー 2 を配置した状態での測定を先に行ってもよい。

[0051] まず、ミラー 2 を取り外した状態で発光強度の測定を行う場合について説明する。この状態でアトマイザー 1 により試料を原子化してアトマイズプラズマ 5 を発生させた場合、分光測定器 3 は、アトマイズプラズマ 5 の発光強度のみを測定することになる。このとき、分光測定器 3 によってアトマイズプラズマ 5 の発光を分光して、試料中の目的元素の共鳴線スペクトル（波長 λ_r ）の発光強度 I_{r1} と、放電ガスである A_r の励起線スペクトル（波長 λ_u ）の発光強度 I_{u1} とをそれぞれ測定する。測定する A_r の励起線スペクトルは、目的元素の共鳴線スペクトルの波長 λ_r に最も近い波長 λ_u である。これは、測定系の波長依存性によつて測定精度が落ちてしまうのを防止するためである。波長 λ_r と波長 λ_u との差は 150 nm 以下であることが望ましい。

[0052] 次に、ミラー 2 を配置した状態で発光強度の測定を行う場合について説明する。この状態でアトマイザー 1 により試料を原子化してアトマイズプラズマ 5 を発生させた場合、ミラー 2 による光の反射によって、アトマイズプラズマ 5 のゴースト（ゴーストプラズマ 6）が発生する。そのため、分光測定器 3 は、アトマイズプラズマ 5 の発光と、アトマイズプラズマ 5 を透過したゴーストプラズマ 6 の発光と、を合わせた光の強度を測定することになる。そして、分光測定器 3 によって、その受光した光を分光して、試料中の目的元素の共鳴線スペクトル（波長 λ_r ）の発光強度 I_r と、 A_r の励起線スペクトル（波長 λ_u ）の発光強度 I_u とをそれぞれ測定する。

[0053] ここで、放電ガスである A_r については、高励起状態にあるため、自己吸収はないものとみなすことができる。したがって、ゴーストプラズマ 6 の発光による A_r の励起線スペクトルの発光強度を I_{u2} とすれば、ミラー 2 を配置した状態での A_r の励起線スペクトルの発光強度 I_u は、 $I_u = I_{u1} + I_{u2}$ である。

[0054] 一方、目的元素については自己吸収がある。つまり、ゴーストプラズマ6の発光は、アトマイズプラズマ5を透過する際に目的元素の共鳴線スペクトルの波長 λ_r の光を一部吸収する。したがって、ゴーストプラズマ6の発光による目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度を I_{r2} 、アトマイズプラズマ5による吸収量を Δ とすれば、ミラー2を配置した状態での目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度 I_r は、

$$I_r = I_{r1} + I_{r2} - \Delta \quad (1)$$

である。

[0055] また、アトマイズプラズマ5の発光強度に対するゴーストプラズマ6の発光強度は、一定であるものとみなせる。目的元素の共鳴線スペクトルの波長 λ_r と A_r の励起線スペクトルの波長 λ_u が近いために、ミラー2の波長依存性は無視することができるからである。もちろん、ミラー2の波長依存性を考慮して補正を行ってもよい。よって、 I_{u1} に対する I_u の比 ($= I_u / I_{u1}$) を f として、

$$f = (I_{r1} + I_{r2}) / I_{r1} \quad (2)$$

である。

[0056] また、ゴーストプラズマ6の波長 λ_r の光が、アトマイズプラズマ5によって吸収される割合である吸収率 A は、 $A = \Delta / I_{r2}$ である。式 (1)、(2) を用いれば、吸収率 A は、

$$A = (f * I_{r1} - I_r) / ((f - 1) * I_{r1}) \quad (3)$$

と表わすことができる。

[0057] したがって、ミラー2の配置の有無によって4つの発光強度 I_{u1} 、 I_{r1} 、 I_u 、 I_r を測定することにより、目的元素の自己吸収による吸収率 A を式 (3) によって算出することができる。そして、この算出した吸収率 A から、試料中の目的元素の濃度を求めることができる。

[0058] また、実施例1の原子吸光分析装置は、複数の目的元素の分析を同時に行うことも可能である。たとえば、ミラー2を取り外した状態で発光強度の測定を行う際に、 I_{u1} 、 I_{r1} の測定とともに、他の目的元素の共鳴線ス

クトルの発光強度 I_{s1} を測定し、ミラー 2 を配置した状態で発光強度の測定を行う際に、 I_u 、 I_r の測定とともに、他の目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度 I_s を測定すれば、 $A' = (f * I_{s1} - I_s) / ((f - 1) * I_{s1})$ によって他の目的元素の自己吸収による吸収率 A' を算出することができる。よって、一方の目的元素の吸収率 A と、他方の目的元素の吸収率 A' とを同時に測定することができる。

[0059] 以上のように、実施例 1 の原子吸光分析装置では、従来の原子吸光分析装置のような目的元素の共鳴線スペクトルを発光する光源を必要としないため、複数の元素を同時に分析することができ、金属元素、非金属元素によらず分析することができる。また、光源を必要としないので原子吸光分析装置の小型化、低コスト化を図ることができる。

[0060] なお、実施例 1 では、ミラーを用いて反射させることで、自己吸収を利用しているが、他の方法を用いることも可能である。たとえば、アトマイズプラズマの発光を光ファイバなどによって受光し、この光をアトマイズプラズマに照射してアトマイズプラズマを透過した光を分光測定器によって受光する構成としてもよい。

[0061] また、アトマイザーは実施例 1 に示したものに限るものではなく、アトマイズプラズマを発生させることができるものであれば任意のものを使用することができる。たとえば ICP 装置などを用いることもできる。

実施例 2

[0062] 次に、本発明の具体的な実施例 2 について図を参照に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0063] 図 4 は、実施例 2 の原子吸光分析装置の構成を示した図である。原子吸光分析装置は、アトマイザー 1 と、光源 7 と、分析装置 30 と、電源装置 4 と、によって構成されている。アトマイザー 1 は、電源装置 4 による電圧印加によって大気圧プラズマを発生し、大気圧プラズマを試料に照射して原子化する。

[0064] アトマイザー 1 のより詳細な構成について図 5 を参照に説明する。

図 5 に示すように、棒状電極 10（本発明の第 1 電極）と、試料電極 11（本発明の第 2 電極）とを有している。棒状電極 10 は、直径 1.2 mm の Cu 製の棒状であり、試料電極 11 は、外径 2 mm、内径 1 mm のステンレス製の管状である。

[0065] 棒状電極 10 には、Cu 以外に、ステンレス、モリブデン、タングステンなどを用いることができる。また、試料電極 11 には、ステンレス以外に、Cu、モリブデン、タングステンなどを用いることができる。ただし、試料電極 11 自体が原子化してしまい、分析に影響を与えてしまうことを考慮して、試料電極 11 には目的元素を含まない材料を用いるか、目的元素を含まない材料で被膜、めっき等を施す必要がある。

[0066] 棒状電極 10 の先端部は、セラミックス管 12 の管内 120 に軸方向を一致させて納められている。セラミックス管 12 は、試料電極 11 に対向する先端部 121 が一段階狭くなっている。棒状電極 10 は、この狭くなった先端部 121 の管内まで伸びている。棒状電極 10 とセラミックス管 12 の内壁との間には隙間 101 が設けられている。この棒状電極 10 の軸回りの空間が Ar ガスの流路となる。

[0067] セラミックス管 12 は、根元部において、絶縁管 13 と連結している。絶縁管 13 は軸方向に垂直な方向に分岐 13a を有しており、セラミックス管 12 の管内 120 から絶縁管 13 の管内 130 に伸びる棒状電極 10 は、曲げられて絶縁管 13 の分岐 13a の管内に挿入され、外部に露出している。絶縁管 13 には、フッ素樹脂などの絶縁材を用いることができる。

[0068] さらに、セラミックス管 12 の試料電極 11 に対向する先端部 121 には、外径がセラミックス管 12 の内径にほぼ一致した短いセラミックス管 14 がはめ込まれている。

[0069] 絶縁管 13 は放電用ガスである Ar が封入されたガスボンベ（図示しない）に、減圧・流量制御器などを介して接続されている。ガスボンベから供給された Ar ガスは、絶縁管 13 の管内 130 からセラミックス管 12 の管内 120 へと軸方向に供給され、棒状電極 10 とセラミックス管 12 の内壁と

の間隙 101 を棒状電極 10 先端部側の軸方向に流れてセラミックス管 14 の先端 140 から Ar ガスが排出される。

[0070] 放電ガスには、Ar 以外にも He、Ne、N、空気、などを用いることができる。

試料電極 11 は、内径 2 mm、外径 3 mm のセラミックス管 15 によって覆われている。セラミックス管 15 の先端 150 は外径が拡張されており、セラミックス管 15 の端面 151 には、すり鉢状の凹部 16 が形成されている。凹部 16 の底面 152 には、試料電極 11 が露出している。この凹部 16 によって、原子化する試料を保持する。また、試料電極 11 を管状とすることで、その管内を通してセラミックス管 15 の先端の端面に形成された凹部 16 に液体の試料を供給することが可能となっている。また、セラミックス管 15 はフッ素樹脂材 17 によってさらに覆われている。なお、凹部 16 に一定量の試料を保持する場合には、試料電極 11 を管状とする必要はなく、棒状などとしてもよい。

[0071] 棒状電極 10、試料電極 11 は電源装置 4 に接続されており、60 Hz の交流電圧が印加される。Ar ガスを棒状電極 10 とセラミックス管 12 の内壁との隙間 101 に棒状電極 10 の先端部側の軸方向に流しながら、棒状電極 10、試料電極 11 に電圧を印加することで、棒状電極 10 の先端部 111 に大気圧プラズマが生じ、その大気圧プラズマが試料電極 11 に伸びていく。そして、大気圧プラズマが凹部 16 に保持された試料に照射され、試料が原子化される。原子化された試料の一部は、大気圧プラズマに混入して発光する。

[0072] 光源 7 は、目的元素の共鳴線スペクトルを発光するものであり、たとえばホローカソードランプである。この光源 7 の光は、アトマイザー 1 によって原子化された試料に照射される。

[0073] 分析装置 30 は、原子化された試料を透過した光源 7 の光を受光して分光し、発光強度を測定する。

[0074] 電源装置 4 は、図 6 に示すように、交流電源 8 と、半波整流回路 9 とによ

つて構成されている。交流電源 8 は、商用の 60 Hz の AC 電源を昇圧した電源であり、アトマイザー 1 と交流電源 8 は直接接続され、光源 7 は半波整流回路 9 を介して交流電源 8 に接続されている。アトマイザー 1 には、交流電源 8 からの 60 Hz の交流電圧がそのまま印加される。半波整流回路 9 は、たとえばダイオードなどを用いた回路であり、60 Hz の交流電圧を半波整流して出力する。そして、その半波整流された電圧が光源 7 に印加される。

[0075] 図 7 は、印加電圧波形と発光波形との対応を示した図である。図 7 (a) は、光源 7 に印加される電圧波形と光源の発光波形、図 7 (b) は、アトマイザー 1 に印加される電圧波形と大気圧プラズマの発光波形、図 7 (c) は、光源の発光が、原子化された試料を通過して、その資料による吸収を受けた後の発光波形を示している。図 7 (b) のように、アトマイザー 1 は 60 Hz の交流電圧によって駆動されるため、60 Hz で周期的に離散して大気圧プラズマが発光し、試料が原子化される。また、図 7 (a) のように、光源 7 は 60 Hz の交流電圧が半波整流されて印加されるため、大気圧プラズマの発光周期の半分の周期で同期して光源 7 が点灯する。

[0076] ここで、光源 7 と大気圧プラズマの双方が同期して発光している状態で発光強度を測定すると、図 7 (b) の状態と図 7 (c) の状態の双方を合わせた光の発光強度 K_A が得られる。よって、大気圧プラズマのみが発光している状態 (図 7 (b) の状態) で発光強度 A を測定し、発光強度 K_A から発光強度 A を差し引くことで、図 7 (c) の状態の発光強度、すなわち、原子化された試料による吸収を受けた後の光源の発光強度 $K_A - A$ を算出することができる。そして、図 7 (a) の状態での発光強度 (光源 7 の発光強度) と発光強度 $K_A - A$ を比較することで、吸収率がわかり、試料中の目的元素の濃度を測定することができる。

[0077] 以上のように、実施例 2 の原子吸光分析装置では、大気圧プラズマの発光と光源 7 の発光との同期を簡易な構成の電源装置 4 によって実現させることができ、電源装置 4 の小型化、軽量化を図ることができる。その結果、原子

吸光分析装置自体も小型化、軽量化することができる。

[0078] 図8は、試料を10ppmのCuを含む水として、実施例2の原子吸光分析装置を用いてCuの共鳴線スペクトル（波長324nm）の発光強度の時間依存性を測定した結果を示すグラフである。図8（a）は、光源7と大気圧プラズマの双方が発光している状態での発光強度KA、図8（b）は、大気圧プラズマのみの発光における発光強度A、図8（c）は、発光強度KAから発光強度Aを差し引いた発光強度 $KA - A$ を示している。なお、発光強度KAおよび発光強度Aは、3秒間毎の各発光強度を積分した値をプロットしている。図8（c）は、原子化されたCuの吸収を受けた光源7の光の強度を示している。

[0079] 図8（c）から、発光強度が最も弱くなる時間、すなわちCuによる吸収ピークが発光開始からおおよそ3秒後にみられることがわかる。また、おおよそ15秒が経過すると、発光強度に変化がほぼ一定となっており、これは試料がすべて原子化されて飛散し、なくなってしまったためである。つまり、発光強度が一定となっている区間は、光源7の光強度そのものを示している。したがって、吸収のピーク時の吸収量を15秒経過後の発光強度（光源7の光強度）で割ることによって吸収率が求まり、図8（c）の場合は吸収率100%となる。

[0080] 図9は、試料を0.1ppmのCuを含む水として、実施例2の原子吸光分析装置を用いてCuの共鳴線スペクトルの発光強度の時間依存性を測定した結果を示すグラフである。図9（a）は、光源7と大気圧プラズマの双方が発光している状態での発光強度KA、図9（b）は、大気圧プラズマのみの発光における発光強度A、図9（c）は、発光強度KAから発光強度Aを差し引いた発光強度 $KA - A$ を示している。なお、発光強度KAおよび発光強度Aは、1秒間毎の各発光強度を積分した値をプロットしている。図9（c）は、原子化されたCuの吸収を受けた光源7の光の強度を示している。

[0081] 図9（c）から、上記図8（c）の場合と同様の手法によって吸収率を求めると、約70%となる。図10は、吸収率と試料中のCuの濃度との関係

を理論的に算出した結果を示したグラフである。横軸は吸収率であり、縦軸は 1 cm^3 当たりの原子個数である。常温、1気圧の水において 1 cm^3 の Cu を含む場合、 1 cm^3 当たりの Cu 原子個数は 7.5×10^{12} である。Cu 濃度 0.1 ppm で吸収率 70% という図9の結果は、図10のグラフにおおよそ一致していることがわかる。また、図10から、 $0.001 \sim 1 \text{ ppm}$ の範囲で Cu 濃度の測定が可能であることが示唆される。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明の原子吸光分析装置および原子吸光分析法は、複数種の元素を同時に測定することができ、また、従来は検出の難しかった P や B などの非金属元素の測定を行うこともできる。また、本発明の原子吸光分析装置は、汚水などのモニタリングに利用することができる。

符号の説明

- [0083]
- 1 : アトマイザー
 - 2 : ミラー
 - 3 : 分光測定器
 - 4 : 電源装置
 - 5 : アトマイズプラズマ
 - 6 : ゴーストプラズマ
 - 7 : 光源
 - 8 : 交流電源
 - 9 : 半波整流回路
 - 10 : 棒状電極
 - 11 : 試料電極
 - 12、14、15 : セラミックス管
 - 13 : 絶縁管
 - 16 : 凹部
 - 17 : フッ素樹脂材
 - 18 : 電源

30 :分析装置

請求の範囲

- [請求項1] 原子化された試料を含むアトマイズプラズマを発生させるアトマイザーと、
- 前記アトマイズプラズマの発光スペクトルにおいて、目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度、および放電ガスの励起線スペクトルの発光強度とをそれぞれ測定し、前記アトマイズプラズマの発光と、前記アトマイズプラズマからの発光を前記アトマイズプラズマに照射して前記アトマイズプラズマを透過した光と、が加わった光のスペクトルにおいて、目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度、および放電ガスの励起線スペクトルの発光強度とをそれぞれ測定する測定装置と、
- を有することを特徴とする原子吸光分析装置。
- [請求項2] 前記測定装置は、ミラーを有し、そのミラーによって前記アトマイズプラズマからの発光を反射して前記アトマイズプラズマに照射する、ことを特徴とする請求項1に記載の原子吸光分析装置。
- [請求項3] 測定する前記放電ガスの励起線スペクトルの発光強度は、前記目的元素の共鳴線スペクトルに最も近い波長のものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の原子吸光分析装置。
- [請求項4] 前記アトマイザーは、大気圧プラズマを生成し、目的元素を含む試料に前記大気圧プラズマを照射し、前記試料を原子化することで、アトマイズプラズマを発生させる、ことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の原子吸光分析装置。
- [請求項5] 前記アトマイザーは、
- 棒状の第1電極と、
- 管状であって、その管内に、前記第1電極の軸回りにおいて管内壁から前記第1電極が離間した状態となるように前記第1電極の先端部を保持し、管内壁と前記第1電極との隙間に、前記第1電極の先端部側の軸方向に放電ガスが流される絶縁管と、
- 前記第1電極の先端部から一定距離隔てて配置された第2電極と、

試料を保持する凹部を有し、その凹部底面に前記第2電極が露出した絶縁材からなる試料保持部と、

を有することを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の原子吸光分析装置。

[請求項6]

原子化された試料を含むアトマイズプラズマを発生させ、

前記アトマイズプラズマの発光スペクトルにおいて、目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度、および放電ガスの励起線スペクトルの発光強度とをそれぞれ測定し、

前記アトマイズプラズマの発光と、前記アトマイズプラズマからの発光を前記アトマイズプラズマに照射して前記アトマイズプラズマを透過した光と、が加わった光のスペクトルにおいて、目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度、および放電ガスの励起線スペクトルの発光強度とをそれぞれ測定する、

ことを特徴とする原子吸光分析法。

[請求項7]

ミラーによって反射させることで、前記アトマイズプラズマからの発光を前記アトマイズプラズマに照射する、ことを特徴とする請求項6に記載の原子吸光分析法。

[請求項8]

測定する前記放電ガスの励起線スペクトルの発光強度は、前記目的元素の共鳴線スペクトルに最も近い波長のものであることを特徴とする請求項6または請求項7に記載の原子吸光分析法。

[請求項9]

アトマイズプラズマは、大気圧プラズマを生成し、目的元素を含む試料に前記大気圧プラズマを照射し、前記試料を原子化し、前記大気圧プラズマ中に原子化した試料を混入させることで発生させる、ことを特徴とする請求項6ないし請求項8のいずれか1項に記載の原子吸光分析法。

[請求項10]

大気圧プラズマを生成し、試料に前記大気圧プラズマを照射し、試料を原子化するアトマイザーと、

前記試料中の目的元素の輝線スペクトルを発光し、原子化された試

料に照射する光源と、

原子化された試料を透過した前記光源の光を受光して分析する分析装置と、

前記アトマイザーおよび前記光源を駆動する電源装置と、

を有し、

前記電源装置は、交流電源と、前記交流電源からの出力の一部を半波整流する半波整流回路と、を有し、前記アトマイザーには前記交流電源からの出力を供給し、前記光源には、半波整流回路からの出力を供給する、

ことを特徴とする原子吸光分析装置。

[請求項 11]

前記分析装置は、

原子化された試料を透過した前記光源の光と前記大気圧プラズマの発光とを合わせた光の第 1 の発光強度と、前記大気圧プラズマの発光のみである第 2 の発光強度とを測定し、

第 1 の発光強度から第 2 の発光強度を差し引くことで、原子化された試料を透過した前記光源の光の発光強度を算出する、

ことを特徴とする請求項 10 に記載の原子吸光分析装置。

[請求項 12]

前記アトマイザーは、

棒状の第 1 電極と、

管状であって、その管内に、前記第 1 電極の軸回りにおいて管内壁から前記第 1 電極が離間した状態となるように前記第 1 電極の先端部を保持し、管内壁と前記第 1 電極との隙間に、前記第 1 電極の先端部側の軸方向に放電ガスが流される絶縁管と、

前記第 1 電極の先端部から一定距離隔てて配置された第 2 電極と、

試料を保持する凹部を有し、その凹部底面に前記第 2 電極が露出した絶縁材からなる試料保持部と、

を有する、ことを特徴とする請求項 10 または請求項 11 に記載の原子吸光分析装置。

[請求項 13] 交流電圧の印加によって大気圧プラズマを生成し、試料に前記大気圧プラズマを照射して、試料を原子化し、

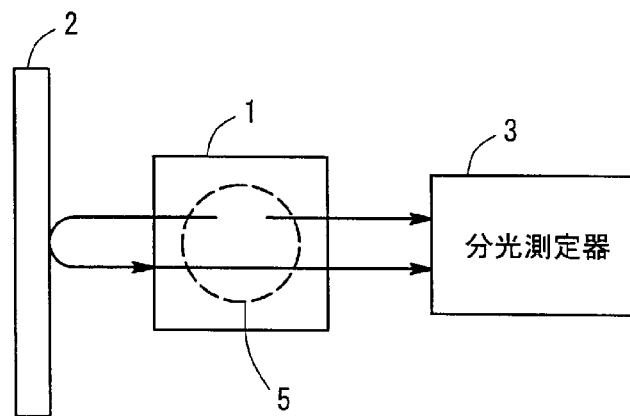
前記交流電圧を半波整流した電圧を印加することによって、前記試料中の目的元素の輝線スペクトルの発光を生成し、その発光を原子化された試料に照射して透過させ、

前記大気圧プラズマの発光と、原子化された試料を透過した光とを合わせた光の第 1 の発光強度と、前記大気圧プラズマの発光のみである第 2 の発光強度とを測定し、

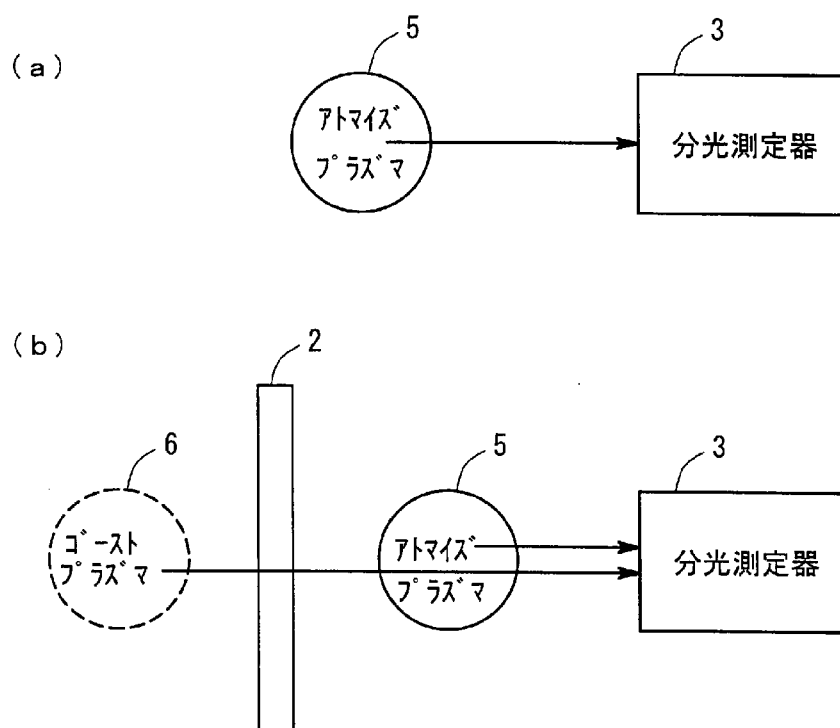
第 1 の発光強度から第 2 の発光強度を差し引くことで、原子化された試料を透過した前記光源の光の発光強度を算出する、

ことを特徴とする原子吸光分析法。

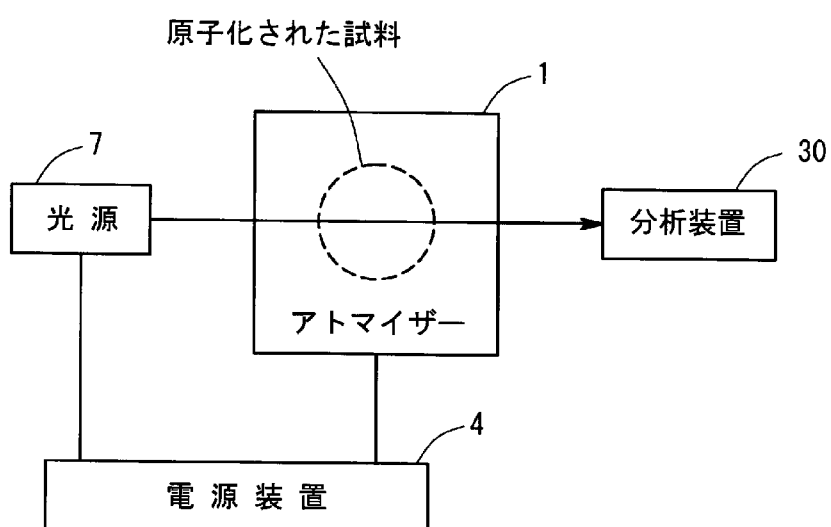
[図1]



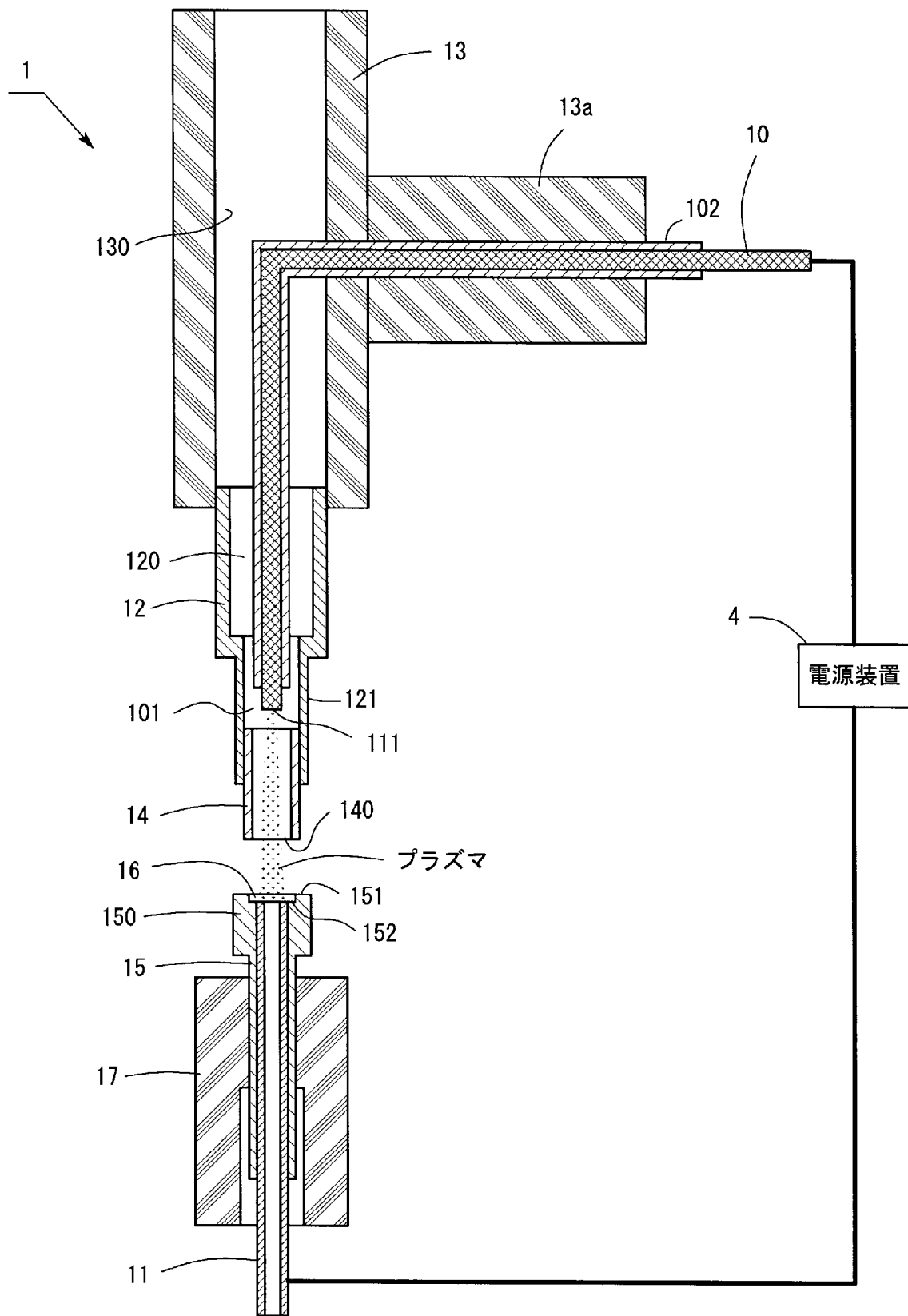
[図3]



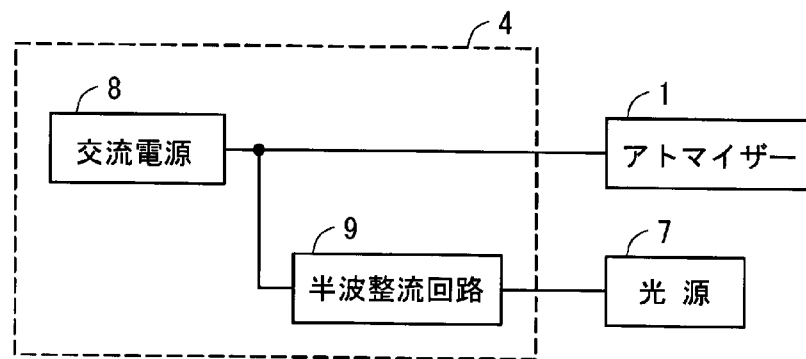
[図4]



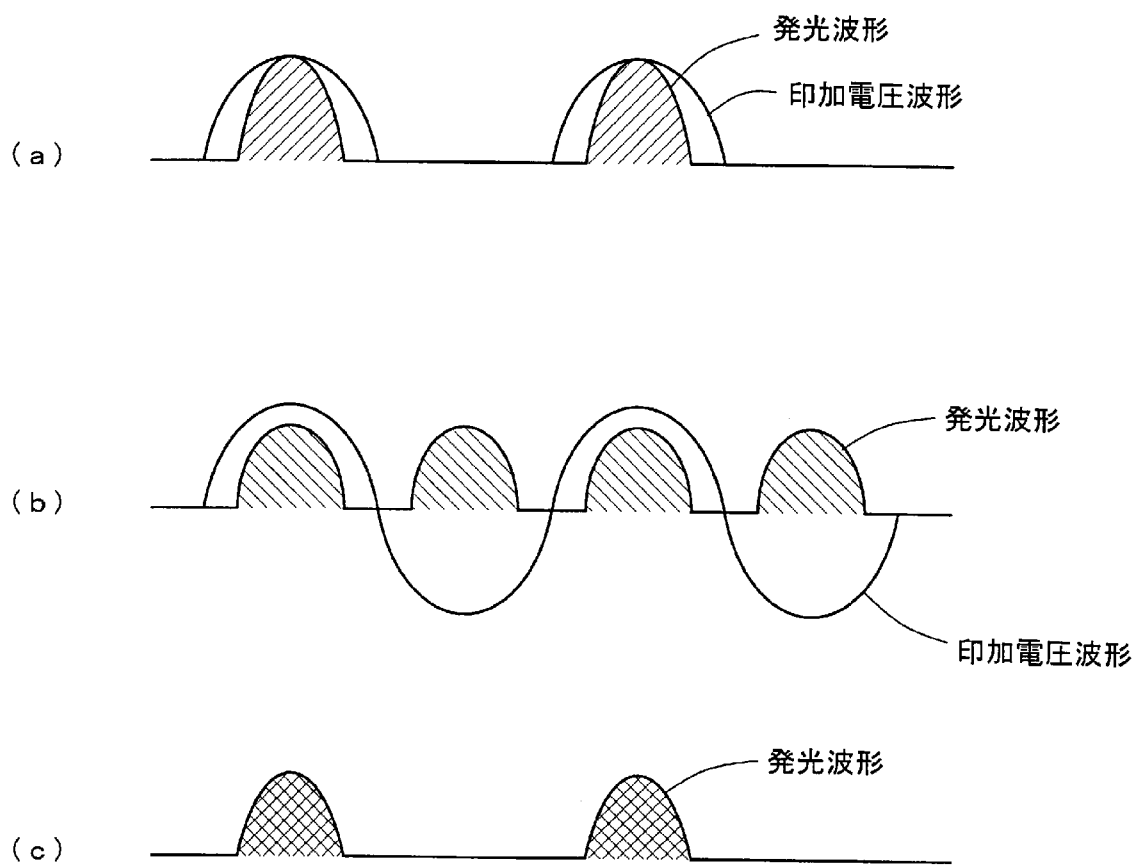
[図5]



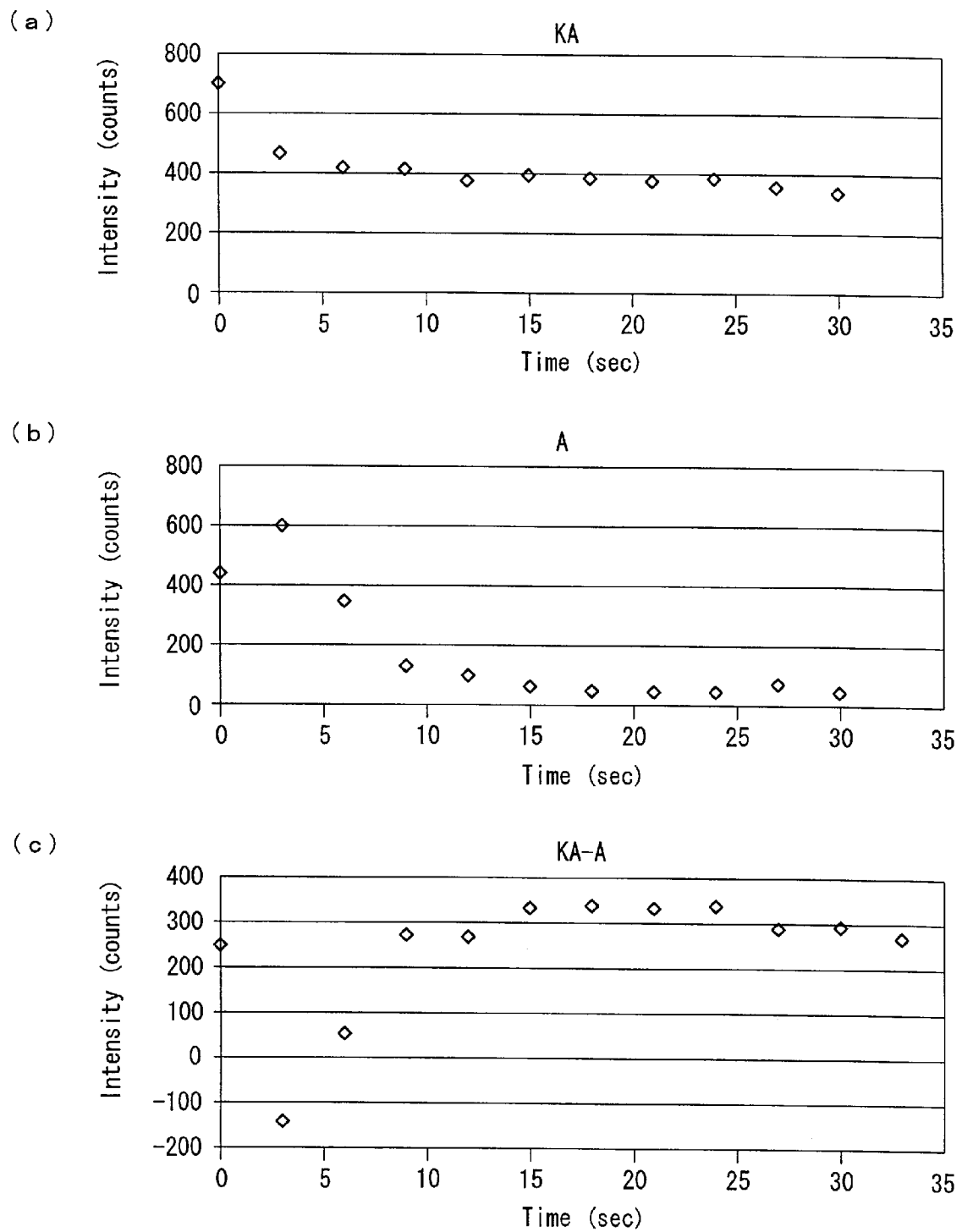
[図6]



[図7]



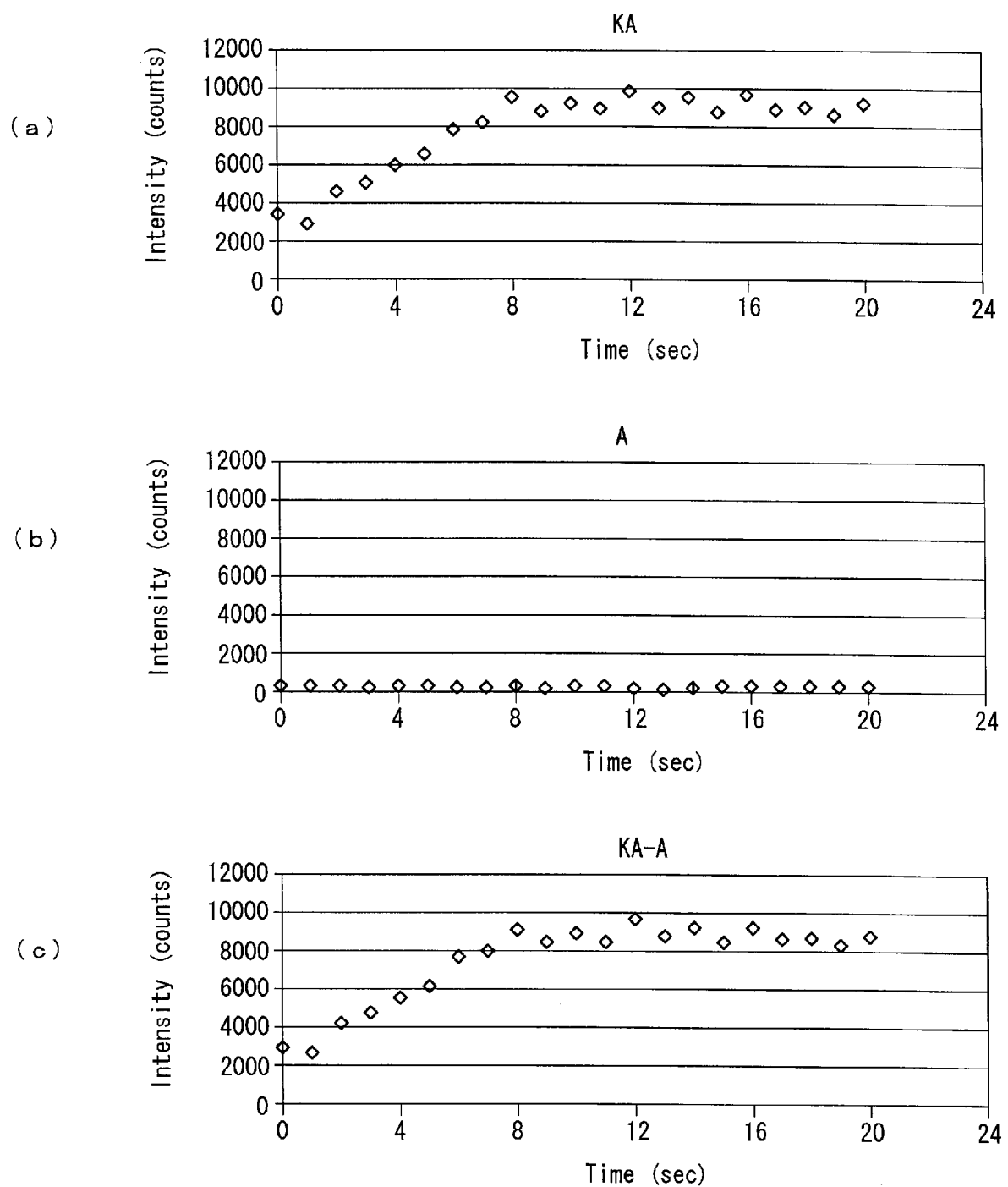
[図8]



KA=Light source + Plasma with Cu 10 ppm

A=Plasma with Cu 10 ppm

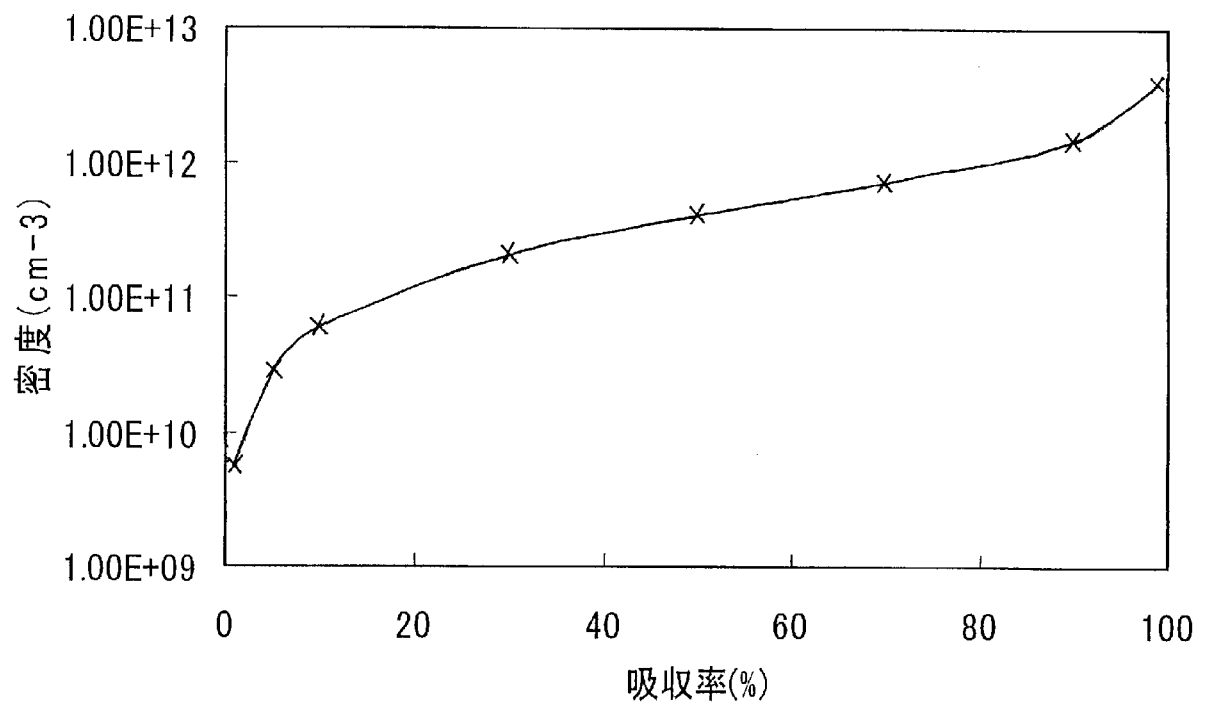
[図9]



KA=Light source + Plasma with Cu 0.1 ppm

A=Plasma with Cu 0.1 ppm

[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 003746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21 / 31 (2006.01) i, G01N21 / 33 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N21 / 31, G01N21 / 33

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994 - 2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J P 58 - 087446 A (Hitachi, Ltd.), 25 May 1983 (25.05.1983), claims; page 2, upper left column, line 7 to page 3, upper right column, line 10; fig. 1, 2	1 - 13
A	J P 2008 - 241293 A (Nagoya University), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; paragraphs [0009], [0036]	1 - 13
A	J P 2007 - 257900 A (Nagoya University), 04 October 2007 (04.10.2007), claims; paragraphs [0048] to [0051]	1 - 13
A	J P 1 - 161651 A (Hitachi, Ltd.), 26 June 1989 (26.06.1989), page 4, lower right column, line 4 to page 5, lower left column, line 3; fig. 8	1 - 13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July, 2011 (20.07.11)

Date of mailing of the international search report

02 August, 2011 (02.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/003746

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-294440 A (Shimadzu Corp.), 10 November 1995 (10.11.1995), entire text; all drawings	1~13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2011/003746

JP 58-087446 A	1983.05.25	(Family: none)	
JP 2008-241293 A	2008.10.09	US 2008/239312 AI	2008.10.02
		US 7710562 B2	2010.05.04
JP 2007-257900 A	2007.10.04	US 2009/310134 AI	2009.12.17
		WO 2007/108159 AI	2007.09.27
JP 1-161651 A	1989.06.26	JP 2675561 B2	1997.11.12
		US 4902099 A	1990.02.20
JP 7-294440 A	1995.11.10	DE 19515664 AI	1995.11.02
		JP 3206300 B2	2001.09.10
		US 5579104 A	1996.11.26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/003746

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- i. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements b such 411 extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See ext r a sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/003746

Continuation of Box No. 1 II of continuation of first sheet (2)

The inventions of independent claims 1, 6 (hereinafter, Invention 1) make it a technical feature that, in order to be able to analyze a multi-element including a non-metallic element simultaneously in atomic absorption spectroscopy, "in the emission spectrum of an atomized plasma including an atomized sample, the emission intensity of the resonance line spectrum of a target element, and the emission intensity of the exciting line spectrum of discharge gas are measured, respectively, and in the spectrum of the light to which the light that has transmitted the atomized plasma by irradiating the emission of the atomized plasma, and the emission from the atomized plasma upon the atomized plasma is added, the emission intensity of the resonance line spectrum of the target element, and the emission intensity of the exciting line spectrum of the discharge gas are measured, respectively." Meanwhile, the inventions of independent claims 10, 13 (hereinafter, Invention 2) make it a technical feature that with the miniaturization and weight reduction of a power supply device in atomic absorption spectroscopy as an objective, "an atmospheric pressure plasma is generated by applying an alternating-current voltage, the atmospheric pressure plasma is irradiated upon a sample, the sample is atomized, and the voltage generated by half-wave rectifying the alternating-current voltage is applied, whereby the emission of the emission line spectrum of a target element in the sample is generated, the emission is irradiated upon the atomized sample and transmitted, and the light that has transmitted the atomized sample is received and analyzed." Then, although it is considered that the technical feature common to the aforementioned Invention 1 and Invention 2 pertains to "atomic absorption spectroscopy which measures the light that has transmitted the sample atomized by the plasma, the technical feature is publicly known (for example, JP 58-087446 A (Hitachi, Ltd.), 25 May 1983 (25.05.1983), JP 2008-241293 A (Nagoya University), 09 October 2008 (09.10.2008), or the like).

Consequently, the aforementioned Invention 1 and Invention 2 do not have the same or corresponding special technical features.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

IntCl. G01N21/31 (2006. 01) i, G01N21/73 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

IntCl. G01N21/31, G01N21/73

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 — 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 — 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 — 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 — 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 58-087446 A (株式会社日立製作所) 1983. 05. 25、特許請求の範囲、第2頁左上欄第7行—第3頁右上欄第10行、第1, 2図	1—13
A	JP 2008-241293 A (国立大学法人名古屋大学) 2008. 10. 09、特許請求の範囲、【0009】、【0036】	1—13
A	JP 2007-257900 A (国立大学法人名古屋大学) 2007. 10. 04、特許請求の範囲、【0048】 - 【0051】	1—13

☒ c. 欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

IE」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

Iθ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

IP」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

け」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

IX」特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

Y」特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 — 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣田 健介

電話番号 0 3 — 3 5 8 1 — 1 1 0 1 内線 3 2 9 2

2 W

3 8 0 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 1-161651 A (株式会社日立製作所) 1989. 06. 26、第4頁右下欄第4行―第5頁左舌欄第3行、第8図	1 - 1 3
A	JP 7-294440 A (株式会社島津製作所) 1995. 11. 10、全文、全図	1 - 1 3

第 II 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (P C T 17 条 2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であって P C T 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 III 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページを参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1/ 0 0 3 7 4 6

JP 58-087446 A	1983. 05. 25	(ファミリーなし)		
-----	-----	-----	-----	-----
JP 2008-241293 A	2008. 10. 09	US 2008/239312 AI	2008. 10. 02	
		US 7710562 B2	2010. 05. 04	
-----	-----	-----	-----	-----
JP 2007-257900 A	2007. 10. 04	US 2009/310134 AI	2009. 12. 17	
		wo 2007/108159 AI	2007. 09. 27	
-----	-----	-----	-----	-----
JP 1-161651 A	1989. 06. 26	JP 2675561 B2	1997. 11. 12	
		US 4902099 A	1990. 02. 20	
-----	-----	-----	-----	-----
JP 7-294440 A	1995. 11. 10	DE 19515664 AI	1995. 11. 02	
		JP 3206300 B2	2001. 09. 10	
		US 5579104 A	1996. 11. 26	
-----	-----	-----	-----	-----

独立請求項 1, 6 に係る発明 (以下、発明 1) は、原子吸光分析において、非金属元素を含む多元素を同時に分析できるようにするため、原子化された試料を含むアトマイズプラズマの発光スペクトルにおいて、目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度、および放電ガスの励起線スペクトルの発光強度とをそれぞれ測定し、前記アトマイズプラズマの発光と、前記アトマイズプラズマからの発光を前記アトマイズプラズマに照射して前記アトマイズプラズマを透過した光と、が加わった光のスペクトルにおいて、目的元素の共鳴線スペクトルの発光強度、および放電ガスの励起線スペクトルの発光強度とをそれぞれ測定する」ことを技術的特徴としている。一方、独立請求項 10, 13 に係る発明 (以下、発明 2) は、原子吸光分析における電源装置の小型化、軽量化を目的として、交流電圧の印加によって大気圧プラズマを生成し、試料に前記大気圧プラズマを照射し、試料を原子化し、前記交流電圧を半波整流した電圧を印加することによって前記試料中の目的元素の輝線スペクトルの発光を生成し、その発光を原子化された試料に照射して透過させ、原子化された試料を透過した光を受光して分析する」ことを技術的特徴としている。そして、上記発明 1 と発明 2 とに共通する事項は、プラズマにより原子化された試料を透過した光を測定する原子吸光分析」に関するものと認められるが、該事項は公知である (例えば、JP 58-087446 A (株式会社日立製作所) 1983. 05. 25、及び、JP 2008-241293 A (国立大学法人名古屋大学) 2008. 10. 09、等)。

したがって、上記発明 1 と発明 2 とは、同一のまたは対応する特別な技術的特徴を有しない。