

300形日立高周波プラズマスペクトル分析装置による発光分析

Emission Spectral Analysis with Model 300 Hitachi
UHF Torch Spectra-scan

松平俊次*
Shunji Matsudaira

島崎恒雄*
Tsuneo Shimazaki

大石公之助*
Kiminisuke Ohishi

福田健二*
Kenji Fukuda

村山精一**
Seiichi Murakami

要 旨

大気圧アルゴン気流中での2,450 MHz高周波プラズマトーチを励起光源とし、1.2 mの分光器を持つ水溶液試料の高感度、定性定量分析を行なう発光分析装置を開発した。分光器の波長駆動方式にはパルスモータによる数値制御方式を採用し、定性分析の時間を短縮し、コンピュータへの接続をも可能ならしめた。応用例として水質分析の二、三の結果を述べる。

1. 緒 言

発光分析法は古くからあるが、その安定性などの理由から従来のアークやスパーク光源に代わる、より安定な、より温度の高いプラズマの生成が待たれていた。

その試みはいわゆるプラズマジェット⁽¹⁾であり、第二の試みが高周波プラズマトーチ光源であった。

高周波プラズマトーチは、数メガヘルツから数千メガヘルツまでのマイクロ波を使って生成することができる。たとえば最近では、S. Murayama氏、M. Yamamoto氏⁽²⁾が520 MHz、200 Wのマイクロ波を使って、プラズマトーチを作り、これを分光分析用光源として使用した。またアメリカではV. A. Fassel氏ら⁽³⁾が31 MHz、2.5 kWのマイクロ波のプラズマ光源を用いて分光分析し、数十種の元素に対して、平均的に数パーセント・パー・ビリオン⁽⁴⁾の検出感度が得られることを報告している。チェコスロバキアにおいてはVratislav Svoboda氏ら⁽⁴⁾が40 MHz、200 Wのマイクロ波を用いてプラズマトーチを作り、分光分析を行なった。現在ではそのほか多くの研究者によりマイクロ波の放電を利用するプラズマトーチを分光分析用光源として応用する研究が行なわれている。

開発された2,450 MHz、450 Wの高周波プラズマトーチを用い、この特長を最大限に生かす発光分析装置を作った。分光器は既存の発光分析装置にみられるように一次元的に原子スペクトルの光強度を測定するのではなく、原子スペクトルを波長走査により二次元的に記録する方式を採った。この方式は入出射スリットと分散子を固定する方式のときに起こるスリット幅の数分の一のオーダー、すなわち数ミリ・ミクロンの、各光学部品相互の位置ずれによる測光値の誤差の発生を除去することができる。

元素のスペクトル波長はすでに古くから研究され、かなり詳しく知られているから幾つかのスペクトル波長の近傍のみを波長走査すれば近接線の混入の存否の判断もでき、定性分析を容易に行なうことができる。

これらの利点とこの装置の検出感度の高い利点とあいまって、一般分析はもちろん、近年問題となっている公害関係の分析にも大いに威力を発揮することが期待される。

2. 装 置

装置は水溶液試料を吸入し、霧化、脱水する試料導入部、導入さ

* 日立製作所那珂工場

** 日立製作所中央研究所

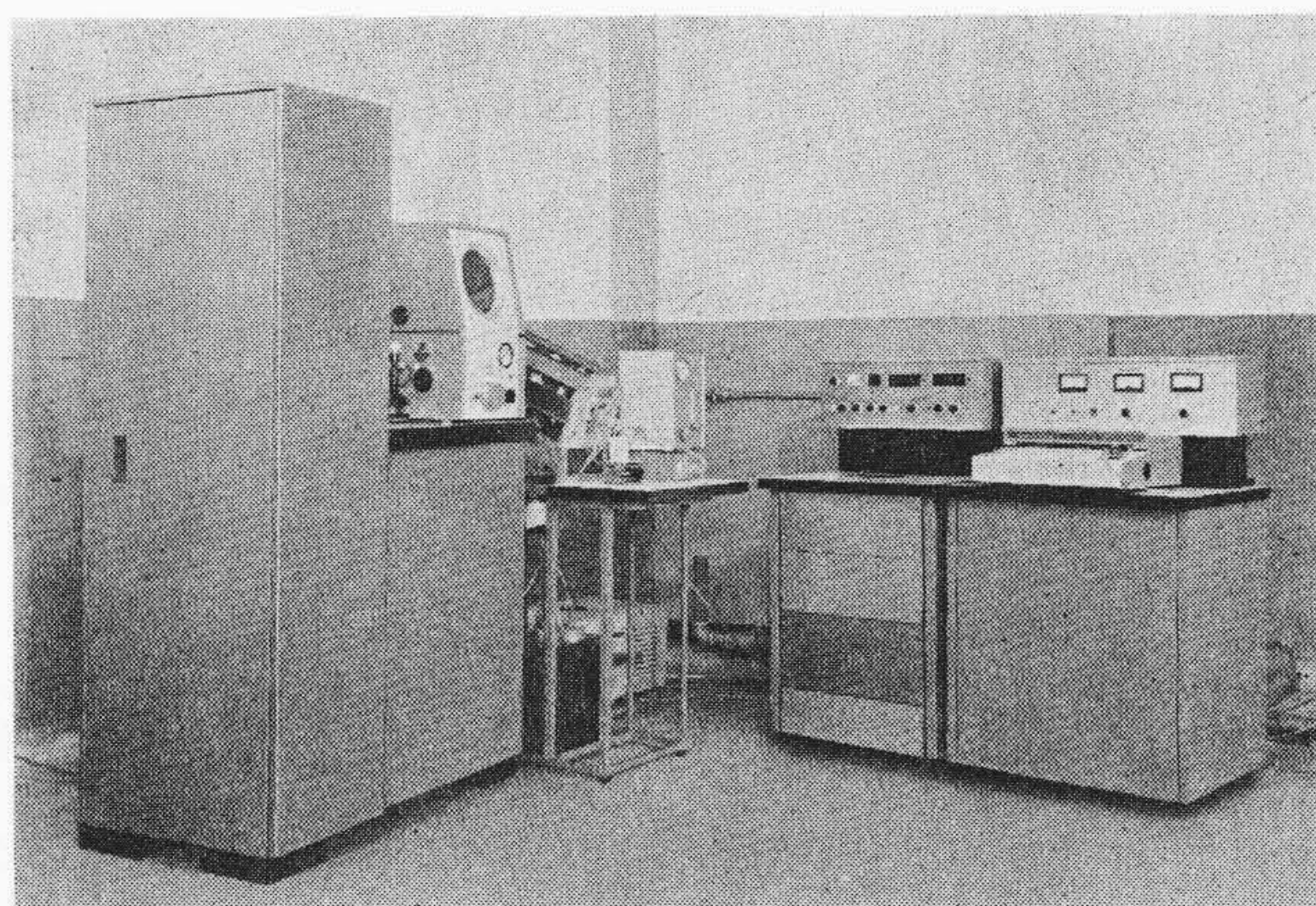


図1 300形日立高周波プラズマ・スペクトル分析装置

れたドライエアゾールに含まれる元素を励起発光させる高周波トーチ光源部、光源より放射される光を波長順に選別し、光電素子に導く分光器、分光器より送られる信号を処理し、かつ分光器の波長駆動順序をプログラムするプログラマ、そして高周波発生管マグネロンとそれを駆動する高圧電源部などの要素から構成されている。装置の外観は図1に示すとおりである。

2.1 試料導入部

原子固有の発光スペクトルを利用し、スペクトルの波長とスペクトルのパターンから原子の種類、量を判定する発光分析法において問題になるのは、試料物質をいかにして能率よく原子状態に分解し、遊離させ能率よく励起発光させるかということである。試料導入部の性能は、分析の感度、定量精度を大きく左右するから入念に製作した。試料溶液を能率よく光源に導く手段の一つに、霧吹き、ネブライザが利用される。従来ネブライザは金属材料で作られるものが多いが、これをパイレックスガラスで製作した。図2は本装置の試料導入部を示したものである。

2.2 プラズマトーチ光源

本装置の光源としての高周波プラズマトーチは、一般の使用に開放されている2,450 MHzのマイクロ波を使用し、その出力は450 Wである。一般に周波数によってトーチの形状、温度には大きな差異はなく、だいたい7,000~10,000°Kの温度が得られるとされている。

プラズマ生成ガスとしては、一般に単原子ガスよりも2原子ガスのほうがマイクロ波のエネルギーを良く吸収し、マイクロ波回路の整合がとりやすい。したがって窒素、ヘリウム、アルゴン、酸素な

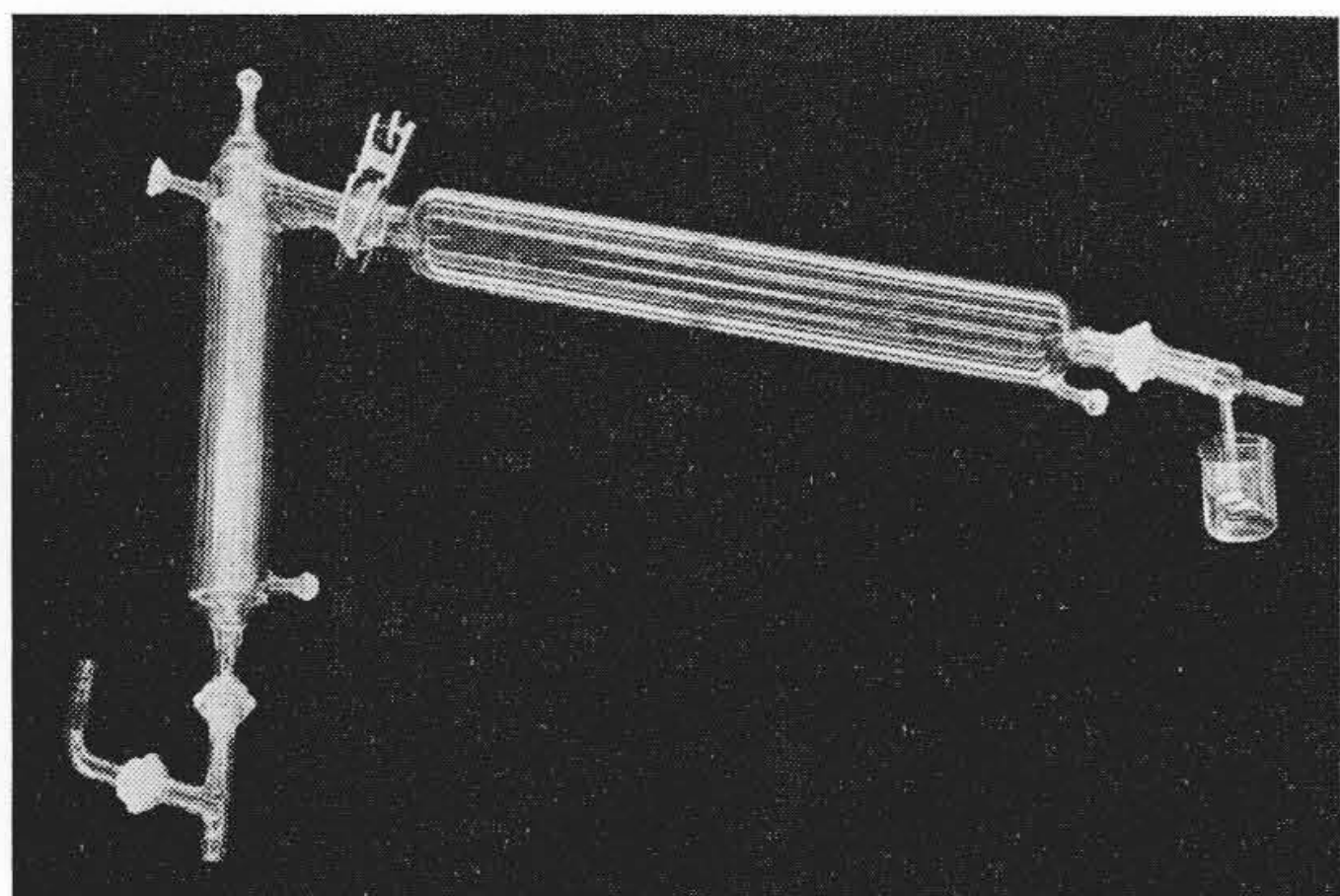


図2 試料導入部

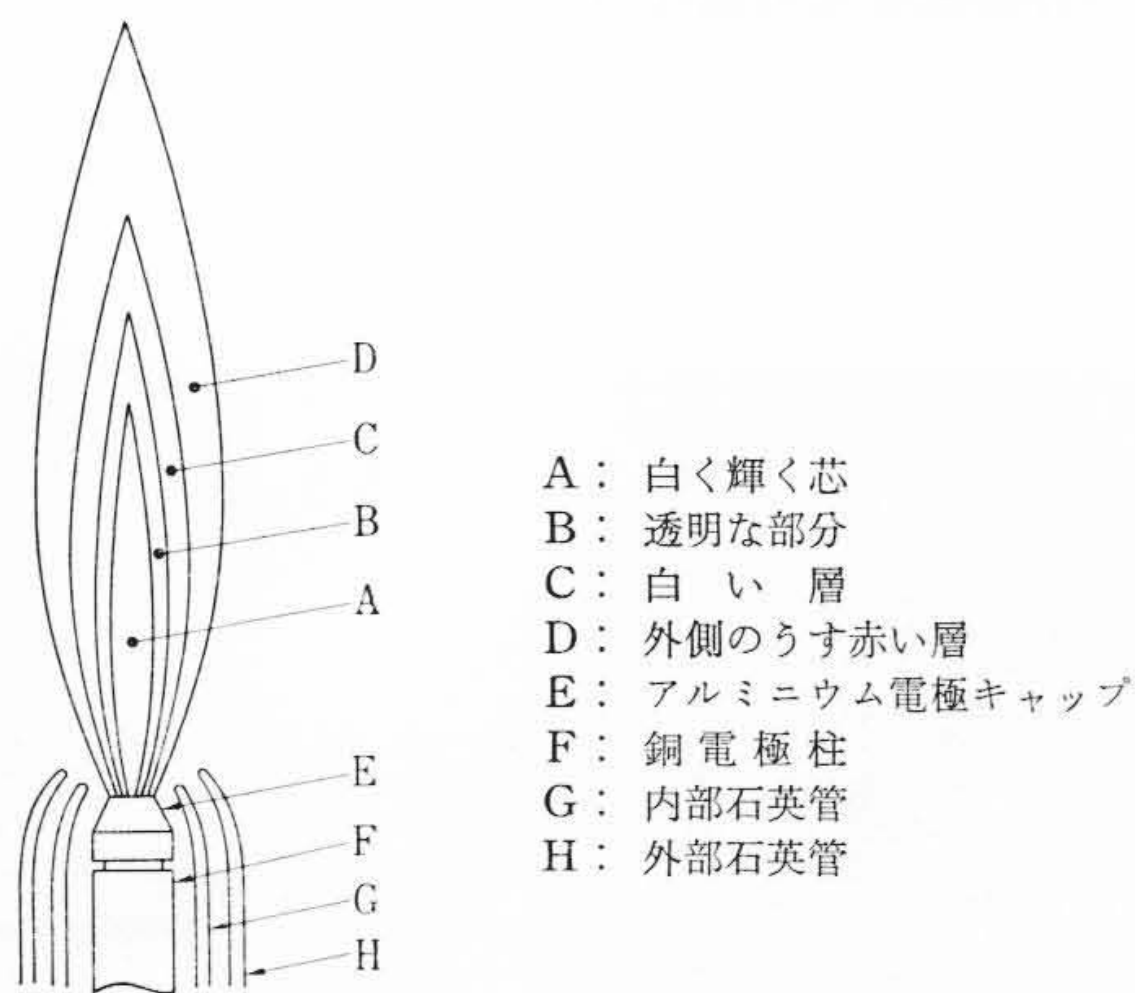


図3 プラズマトーチと各部の名称

どが考えられるが、バックグラウンドの少ないこと、経済性などの点から、本装置ではプラズマふん囲気ガスとして、アルゴンを使用している。

マイクロ波の出力はマグネトロンに印加する磁場の強さにより変化する。本装置では巻線マグネット方式をとり、磁界の強さは 10^3 G(ガウス)のオーダであり、400 mA の磁場電流を流したとき出力 450 W がその最大出力である。

高周波プラズマトーチは図3のように形成されるが、ここでその各部について名称を定義しておく⁽²⁾。図中A部は、白く輝く芯(しん)(White luminous core)と呼ばれ、プラズマトーチの最も温度の高い部分である。白く輝くのはアルゴンの連続スペクトルである。この部分はアルゴンのバックグラウンドスペクトル強度が高く、光信号のノイズもまた高くなり、特殊な目的以外にはあまり使用されない。B部は白く透明な部分(Translucent zone)と呼ばれ、A部の次に温度が高く、かつバックグラウンドのレベルは低い。

通常 refractory element と呼ばれる、B, Si, V, Hg などはこの部分で最も検出感度が向上する。

C部は白い不透明な層(Inner white mantel)と呼ばれ、温度も高くバックグラウンドレベルも低い。ほとんどの金属元素に対して平均的に S/N 比が良く、分光測光用の位置として最適の場所である。

D部は外側のうす赤い層(Outer reddish mantel)と呼ばれる。refractory elements B, Si, V, Hg などはこの部分で感度が低くなる。それに反し Na, Ca, Mg, Zn などイオン化電圧の低い、アルカリあるいはアルカリ土類金属の中性線が強く光る。

プラズマトーチを生成する、アルゴンガスは2層に分けて流される。Gの内部石英管とHの外部石英管の間に Sheath ガス、すなわちプラズマトーチを外側から包みこむ目的のガスとして数パーセントの空気を含むアルゴンガスを 3~4 l/min の流量で流す。試料はF

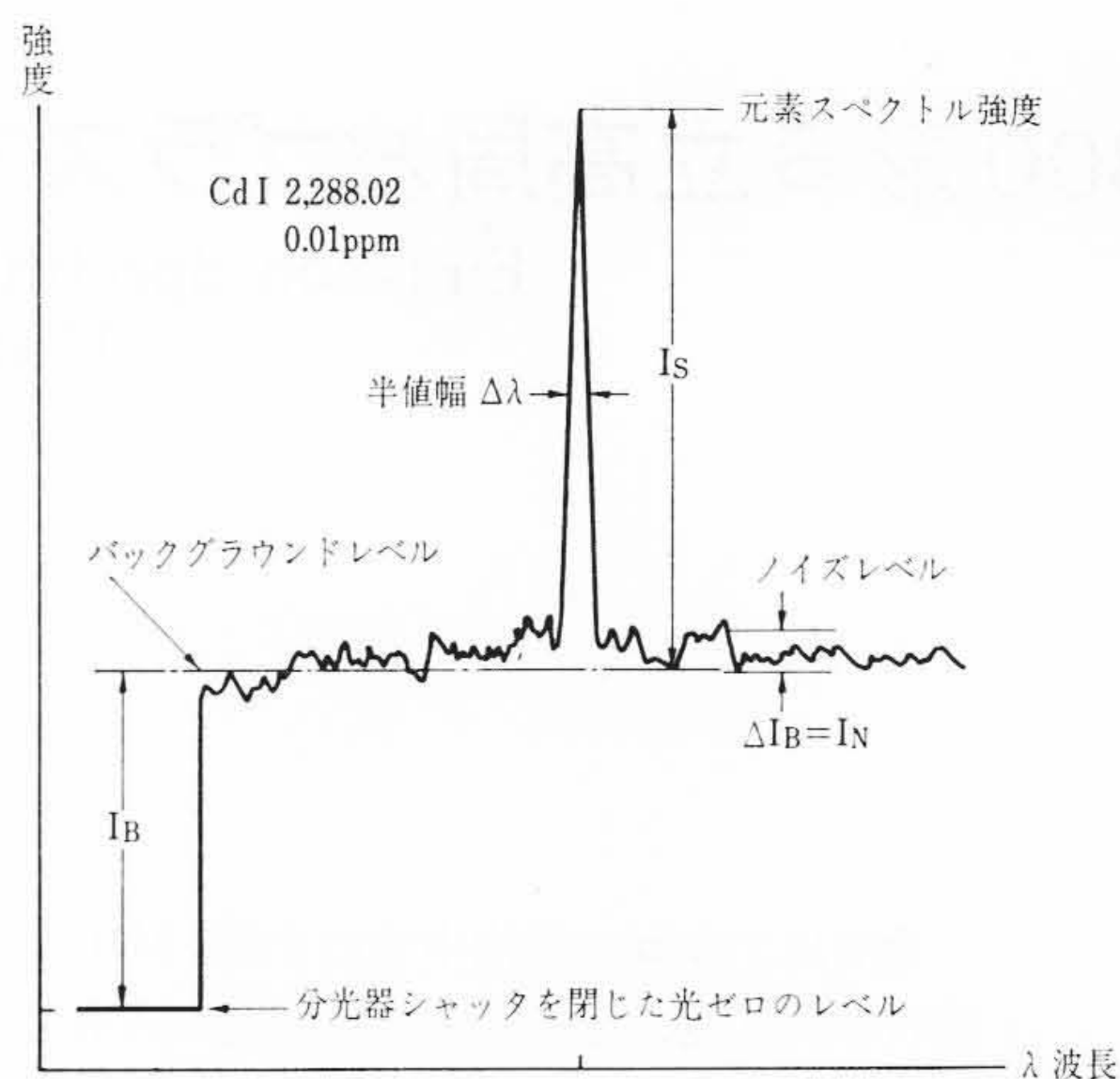


図4 バックグラウンドと発光スペクトル

の銅電極とGの内部石英管の間をアルゴンガスとともに 3~4 l/min の流量で流す。

2.3 分光器

高周波プラズマトーチを用いて、波長走査より得られる元素の発光スペクトルの検出感度は、発光強度よりはむしろトーチの持つバックグラウンドすなわちアルゴンの連続スペクトル帯のゆらぎによるノイズが支配的である。これを図示すると図4のようになる。図4は波長走査により得られるスペクトルの一例であるが、この場合、スペクトルの S/N は $I_s/\Delta I_s = I_s/I_N$ となる。 I_s がある元素の濃度 U ppm で得られると $S/N=2$ で得られる。検出限界は、

$$U/(2I_s/I_N) = I_N \cdot U/2 \cdot I_s$$

と表わされる。

ノイズレベル I_N は、 I_B に比例し、帯域幅 0.3 Hz の増幅器を使用するとき、バックグラウンドのゆらぎ ΔI_B はバックグラウンドの大きさに比例し実験値は大約、

$$I_N = \Delta I_B = 0.015 \times I_B$$

となる。

ΔI_B はフォトマルチプライア R106-H. T. V. のショットノイズをじゅうぶん無視できる印加電圧 450 V で測定されるからプラズマトーチのゆらぎになる。

このようなスペクトルの事情において、分光器の出射スリットより得られるスペクトルの S/N を高めるには、フォトマルのショットノイズが無視できる範囲ではスリットを絞ればよいことが知られている。その理由は一般にスペクトル幅が、装置幅に比較してじゅうぶん小さいからである。あるいは分光器の分散能を高めるほど S/N が改善されることは同様な意味で効果的である。分光器のスリット幅には収差および回折効果により下限があるから、与えられた分光器の明るさにおいて S/N を最高にするには分解能を高めることが良い。回折格子は日立製作所中央研究所のルーリングエンジンで精度よく彫刻される最も格子定数 d の小さい $d=1/1,440$ mm を採用した。焦点距離は $f=1,200$ mm にとった。軸はずし球面鏡の収差 Astigmatism をスリットの方角に一致させ、また Coma をコリメータとカメラミラーにより相殺できる Czerny-Turner マウント⁽⁵⁾とした。回折格子の位置は写真分光器としての可能性を残し、コリメータより $R/\sqrt{3}$ ⁽⁶⁾ の位置にとった。かつ、軸はずし角度は、機械系の事情の許す範囲でできるだけ小さくした。明るさ Aperture は、球面鏡の収差が非球面のそれを越えない範囲 $F/16$ とした。図5は光学系を示したものである。これは内標準線と分析線用の二枚の回折格子を持つ2波長分光器である。

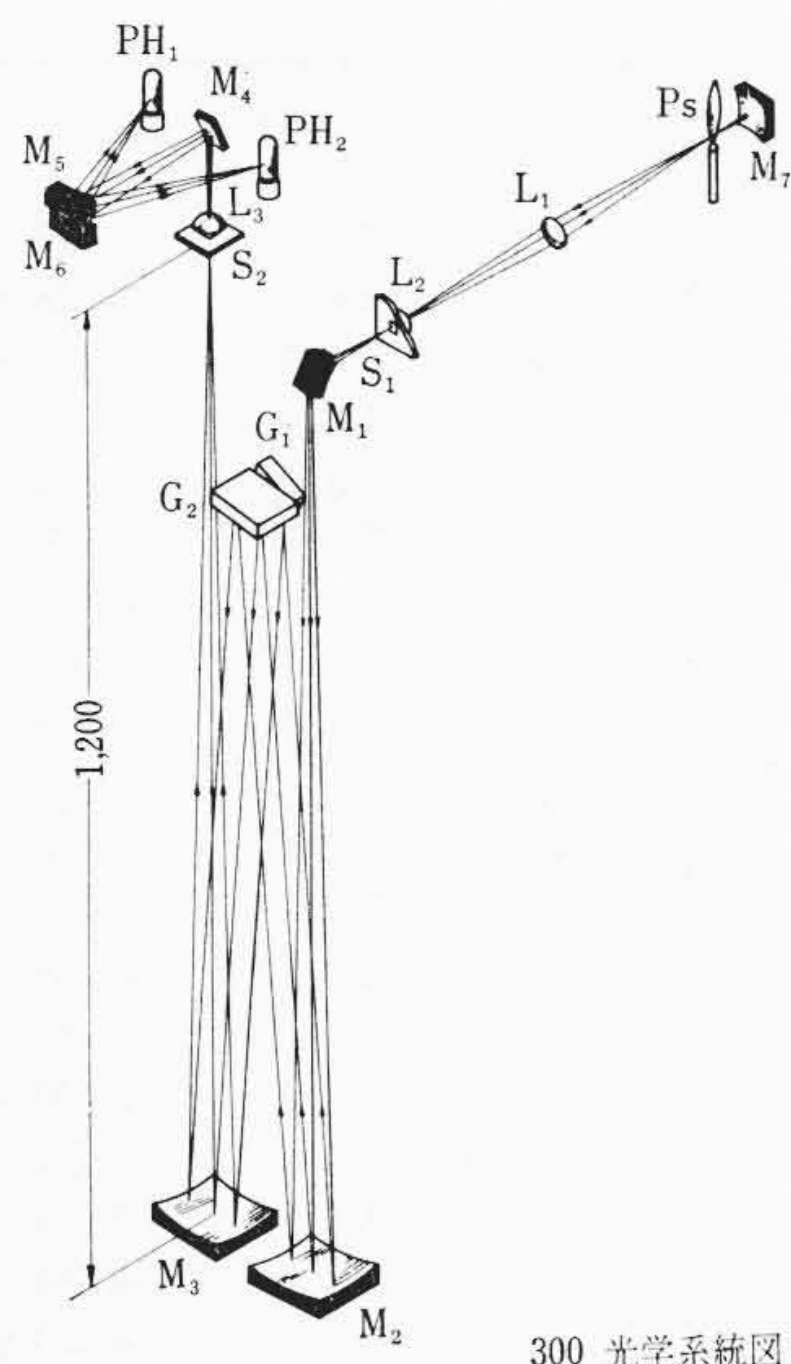


図5 300形日立高周波プラズマトーチ発光分析装置の光学系

2.4 パルスモータによる波長走査速度の制御

プラズマトーチはその温度が7,600°Kと高く、ほとんどすべての分析元素を発光することができる。したがってスリットなどを固定して分析元素を限定するのは惜しい。しかしスリット、フォトマルチプライアを固定して回折格子により短波長から長波長全域を走査する方法では長時間(約10時間)を要し、試料の消費量も増し、非効率でもあり不経済でもある。そこで一つの妥協策として、高分解能であるが、ある程度時間はかかるというプログラムスキャン方式を採用した。これは測定前に予想設定された波長の近傍にある波長幅、たとえば2Å程度を非常にゆっくり走査し、次の設定波長直前までは高速走査を行なって時間を節約し、また必要な波長幅をゆっくり走査し、次々にこれを繰り返す、最高30種のスペクトルについて約15分で分析する方式である。

分析すべき元素の選定には、その波長値をパンチカードにプログラムすることによって行なわれ、あらかじめ定められた波長幅だけ走査が終わると次のカードに移り、次の設定波長に進む。

分光器にはSine Bar方式を採用してあるので、送りネジの回転数と波長は比例する。さらに駆動にはパルスモータを用いているから、その回転数はパルスモータへの入力パルス数と比例する。したがって、波長は入力パルス数に比例する。また、入力パルス数をカウンタに入れば、波長をデジタル表示できる。

SLOW SCANを始める波長はカードにより2進、10進、4けたで指令され、同時に次の設定波長までの正逆回転の指令および発光強度に応じて4段の増幅器のゲイン切換えもプログラムされ、測定の実行が可能である。図6はパルスモータの動きを表わした図である。カードにより指定された波長 λ_1 に達すると、速度比250:1に減速され、一定波長だけ進んでから低速走査にはいる。この期間に記録されたのが目的とするスペクトルである。プログラムカードはプラスチック製で、その真下にフォトダイオードを置き、穴を通る光のon-offの組合せで10進、4けたの数値を設定する。カードには同時に輝線の強度に応じて $\times 1$, $\times 8$, $\times 64$ および $\times 512$ の4段、増幅器のゲインも設定できる。

測定を始める前に内標準線および分析線側の波長を校正しておけば、発振器よりのパルスはパルスモータ駆動ユニットに送られると同時に10進カウンタにも送られ、その値は波長として数字表示管に示される。その値は比較回路によって、プログラムされた数値と比較され、一致したときV-F制御回路タイマーに信号が送られる。この

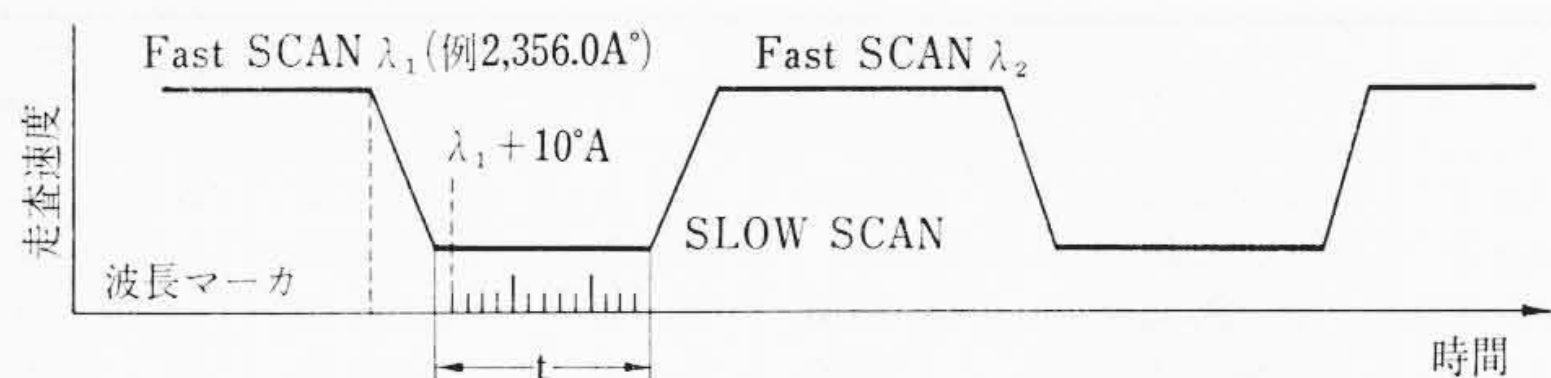


図6 波長走査速度の制御図

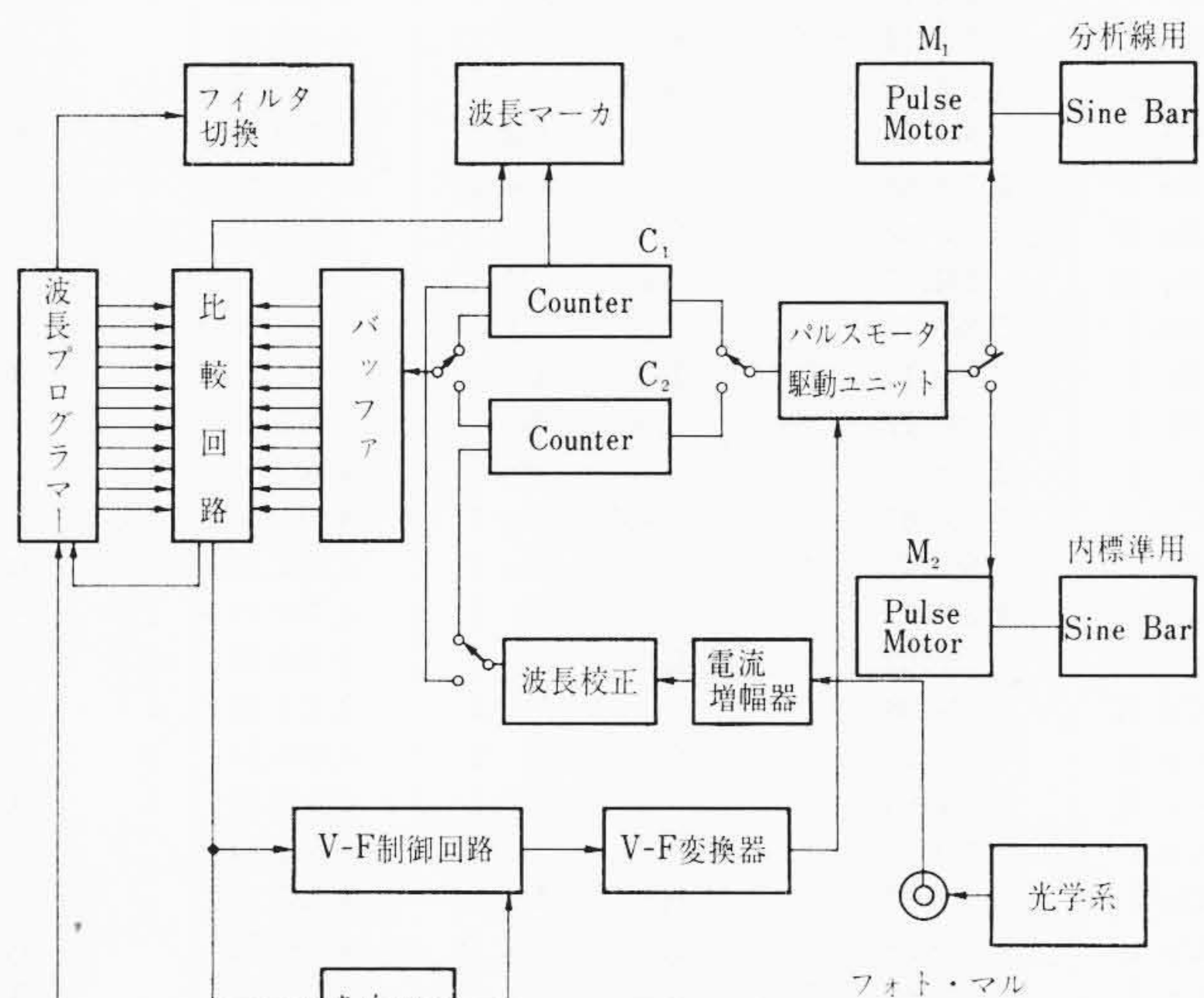


図7 波長駆動装置のブロックダイアグラム

一致信号によりV-F制御回路は、走査速度を高速から低速に変えるべき電圧を発生する。その電圧に応じて次のV-F変換回路で周波数がスムーズに減少してパルスモータ駆動ユニットへ加えられる。低速走査をする波長幅はタイマーにより4段階に設定される。

図7は波長駆動装置のブロックダイアグラムである。

3. 測定例

3.1 排水中の微量金属

本装置の検出感度の高いことを生かして、工業排水中の微量金属の定性分析を試みた。表1に示すようなスペクトルの中から目的とする元素のスペクトルを選ぶ。表には検出限界もあわせて載せてある。近傍に他元素の強いスペクトルがある場合には、同一元素に対して複数のスペクトルをプログラムする。なおこのときは、各スペクトルに対しておおよその強度比が知られているものもあるからそれを参照すれば定性分析はより確実になる。図8は工業排水中の金属について定性分析を行なった例で、Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mg, Mn, Na, Ni, Znなどが認められる。

3.2 飲用水中の金属

飲用水のように懸濁物がなく、比較的きれいな水は測定に際し、ろ過などすることなくそのまま用いることができる。

たとえば、ごく普通の元素について表1の中から選び、Zn 2138.56ÅからBa 4810.53Åまでを短波長側から順に井戸水について定性分析した例が図9である。この結果から、Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Si, Sr, Znなどが検出された。

3.3 温泉水中の金属

温泉、鉱泉などは種々の金属イオンに富み300形の分析の迅速性からいって興味ある対象である。図9、10は温泉水中に含まれるごく普通の元素について定性分析した例である。図9の温泉水(A)

表1 元素とそのスペクトル波長

元 素	波 長 (Å)	強度比	検出限界 (ppm)	元 素	波 長 (Å)	強度比	検出限界 (ppm)	元 素	波 長 (Å)	強度比	検出限界 (ppm)	元 素	波 長 (Å)	強度比	検出限界 (ppm)
Ag I	3,280.68	3.3	0.03	Eu I	4,627.22	5.5	0.07 *	Nd II	4,303.58	1	0.1	Ta I	3,311.16		
Ag I	3,382.89	1.3	0.1	Eu I	4,661.88	4.2	0.08 *	Nd II	4,156.08	0.8	0.1	Tb I	4,318.85	5.2	1.5
Al I	3,944.03	1	0.06	Eu II	4,205.05	4	0.1 *	Ni I	3,414.76	1	0.02	Tb I	4,326.47	7.2	1
Al I	3,961.53	2	0.03	Eu II	4,129.70	4	0.1 *	Ni I	3,524.54	1	0.02	Tb I	4,338.45	4.1	2
As I	2,288.02	1	0.2	Fe I	3,719.94	2.5	0.05	Pb I	4,057.83	3	0.5	Te I	2,385.76	8.2	0.5
As I	2,349.84	1	0.2	Fe I	3,737.13	1.5	0.07	Pb I	3,683.48	1	1.5	Te I	2,383.25	6.4	0.1
Au I	2,675.95	1.5	0.005	Fe I	3,734.87			Pb I	3,639.58	0.3		Th II	4,019.13		
Au I	2,427.95	1		Ga I	4,172.06	2	0.03 *	P I	2,553.28			Th II	3,929.67		
B I	2,496.78	1	0.06	Ga I	4,032.98	1	0.06 *	Pr II	4,189.52	1		Th II	3,539.59		
B I	2,497.73	2	0.03	Gd II	4,325.57		0.5 *	Pr II	4,225.33	1	0.2 *	Th II	3,435.98		
Ba II	4,554.03	4	0.003	Gd II	3,791.17			Pt I	2,659.45	8.2	0.05	Ti I	3,653.50		0.5
Ba II	4,934.09	1	0.01	Gd II	3,646.19		0.2 *	Pt I	2,646.89	3.1	0.1	Ti I	3,752.86		
Ba I	5,535.48		0.05	Ge I	2,651.58	8	0.05	Pt I	2,677.15	1.2	0.3	Ti II	3,349.41		
Be II	3,130.42	3	0.002	Ge I	2,709.63	12	0.03	Rb I	4,201.85	2	0.2	Ti II	3,361.21		
Be II	3,131.07	2	0.003	Hf II	3,561.66		1 *	Rb I	4,215.56	1	0.4	Tl I	5,350.46		0.05
Be I	2,348.64		0.005	Hf II	3,399.80		1 *	Rh I	3,692.36		0.005	Tl I	3,775.72		
Bi I	4,722.19	0.2	1.0	Hg I	2,536.52		0.001	Rh I	3,657.99			V I	4,379.24	7.5	0.02
Bi I	3,067.72	7	0.5	Hg I	4,358.35		0.1	Rh I	3,502.52			V I	4,384.72	5.7	0.03
C I	2,478.57			Ho I	4,053.93	1	1 *	Sb I	2,598.05		0.05	V I	4,389.97	3.7	0.04
Ca II	3,933.67	2	0.005	Ho I	4,103.84	1	1 *	Sb I	2,311.47			V I	4,395.23	2.4	
Ca II	3,968.47	1	0.01	In I	4,511.31	1.2	0.05	Sc II	3,613.84	11		V I	4,400.58	1.0	
Ca I	4,226.73		0.05	In I	4,104.74	1	0.06	Sc II	3,630.75	8		W I	4,008.75		0.2
Cd I	2,288.02		0.002	Ir I	3,800.12	0.6	0.1	Sc II	3,642.79	5		W I	4,302.11		
Cd II	2,144.38			Ir I	3,513.64	1	0.1	Se I	2,039.85	8	1	Y II	4,374.94	2.5	0.03 *
Ce II	4,460.21		0.1 *	K I	4,044.14	2	0.1	Se I	1,960.26	6	1.2	Y II	3,788.70	2.1	
Ce II	4,186.60			K I	4,047.20	1	0.1	Se I	2,062.79	3	2.5	Y II	3,710.30	5.0	
Co I	3,453.50		0.05	La I	5,501.34			Se I	2,074.79	1	8	Yb II	3,694.14		
Co I	3,518.35		0.1	La I	4,187.32			Si I	2,506.90	6.3	0.2	Yb I	3,987.98		
Co I	3,569.38		0.1	La II	4,086.72		0.1 *	Si I	2,514.32	5.7		Yb I	3,464.36		
Cr I	3,578.69	7	0.05	Li I	2,741.20		0.1	Si I	2,516.11	13	0.1	Zn I	2,138.56		0.03
Cr I	3,593.49	5.4	0.07	Li I	3,232.61		0.1	Si I	2,524.11	8.4	0.15	Zn I	4,680.14	5.8	
Cr I	3,605.33	3.7	0.1	Lu II	3,507.39		0.5	Sm II	4,424.34	5.3	0.2 *	Zn I	4,722.16	15	
Cs I	4,555.36	1.4	0.1	Lu II	2,615.42		0.5	Sm II	4,280.79	4.0		Zn I	4,810.53	21	
Cs I	4,593.18	0.65	0.2	Mg I	2,852.13		0.01	Sm II	4,467.34	3.7		Zr II	3,391.98		0.1
Cu I	3,247.54	2	0.03	Mg II	2,795.53	2	0.005	Sm I	4,841.70	3.3		Zr I	3,519.60	5.0	0.1
Cu I	3,273.96	1	0.05	Mg II	2,802.70	1	0.005	Sm I	4,296.74	2.8		Zr I	3,586.29	1.9	0.25
Dy II	3,968.42	5	0.04 *	Mn II	2,576.10	8	0.02	Sn I	3,801.02		1.0				
Dy II	3,944.70	4	0.05 *	Mn II	2,593.73	5	0.04	Sn I	3,262.34						
Dy II	3,872.13	3	0.07 *	Mn II	2,605.69	3	0.06	Sr I							
Er II	3,692.64	7.4	0.05 *	Mo I	3,864.11	1	0.05	Sr II	4,077.71	2	0.002				
Er II	3,616.58	3.2	0.1 *	Mo I	3,798.25	1	0.05	Sr II	4,215.52	1	0.004				
Er II	3,633.56	1.0	0.3 *	Na I	3,302.32	2	0.1	Ta I	3,642.06						
Eu II	3,819.67	8	0.05 *	Na I	3,302.99	1	0.1	Ta I	3,406.94						

注1 : S/N=2 とした。
注2 : * 印は Na 200 ppm 共存。

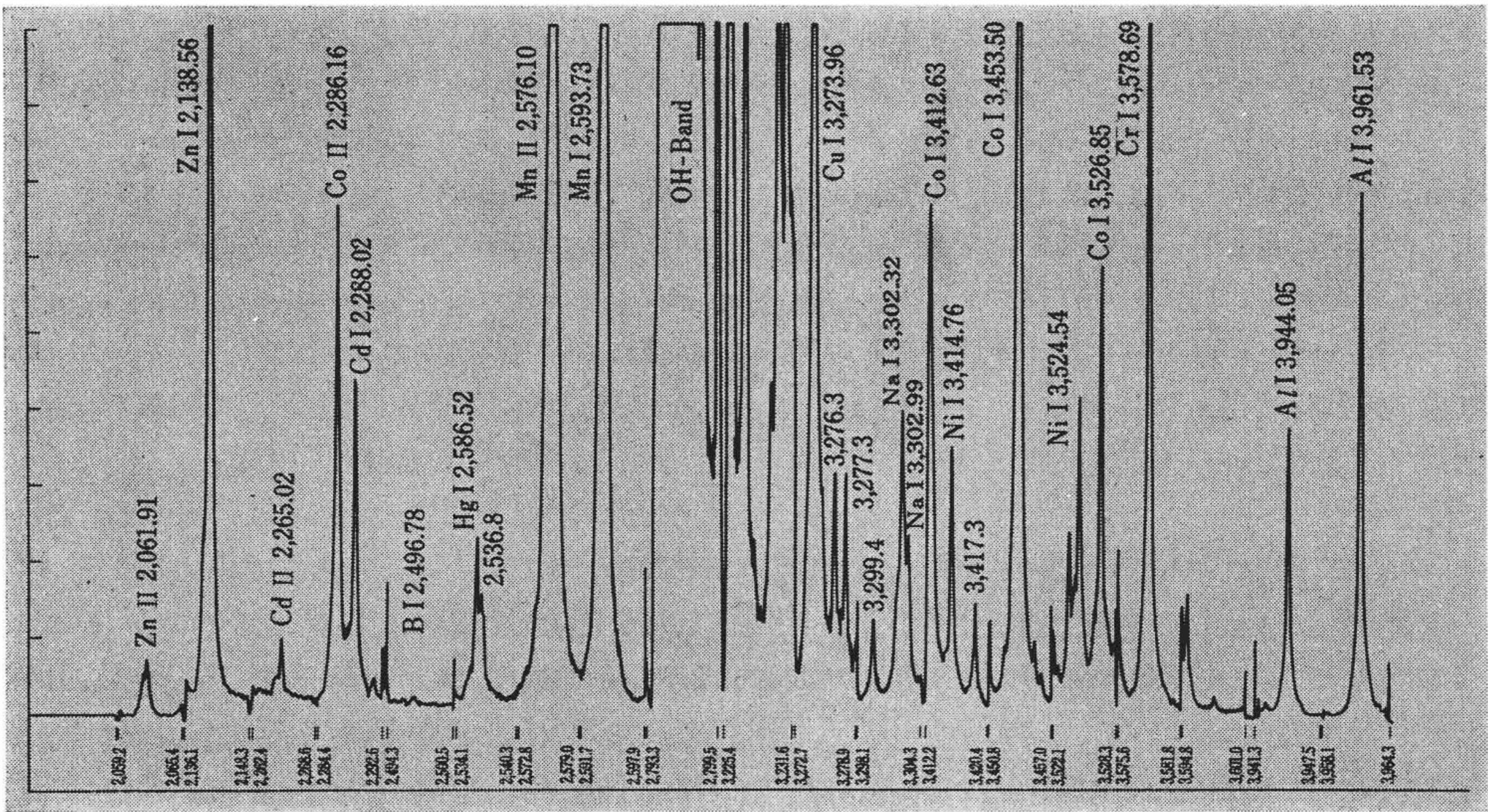


図8 工業排水の分析例

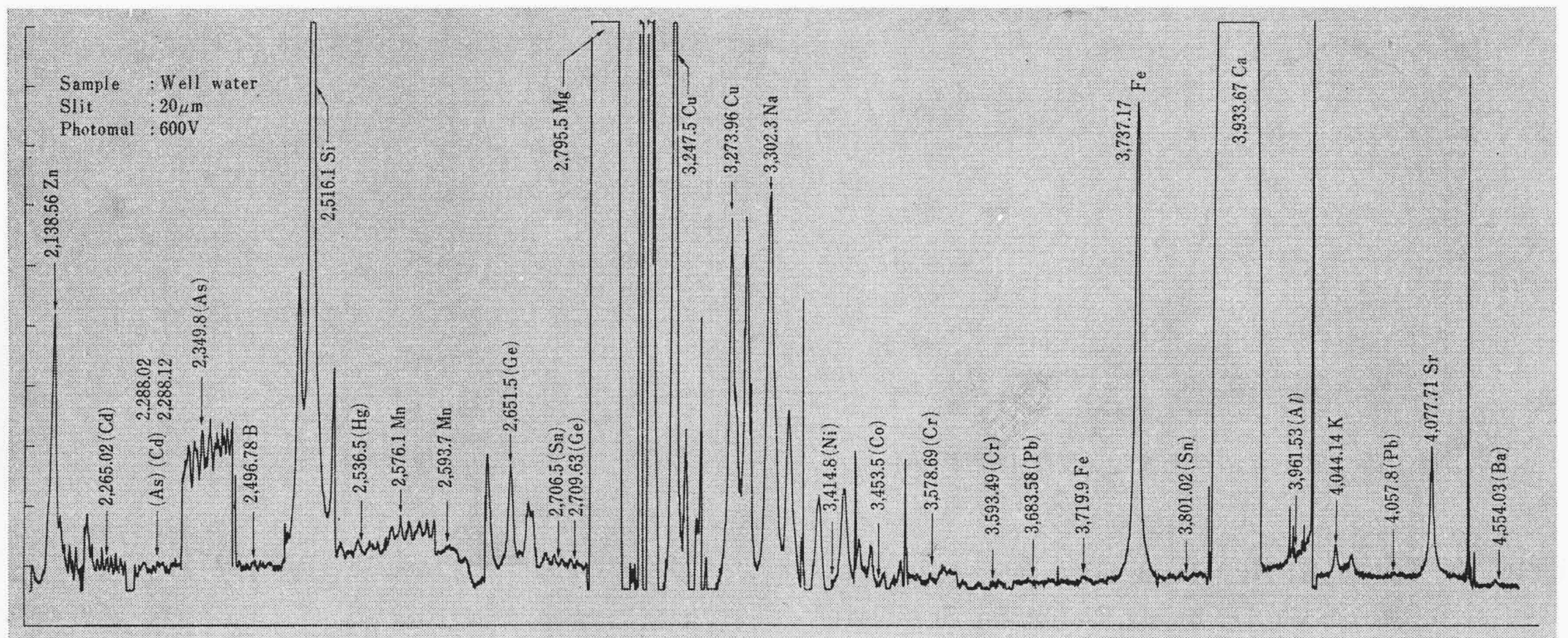
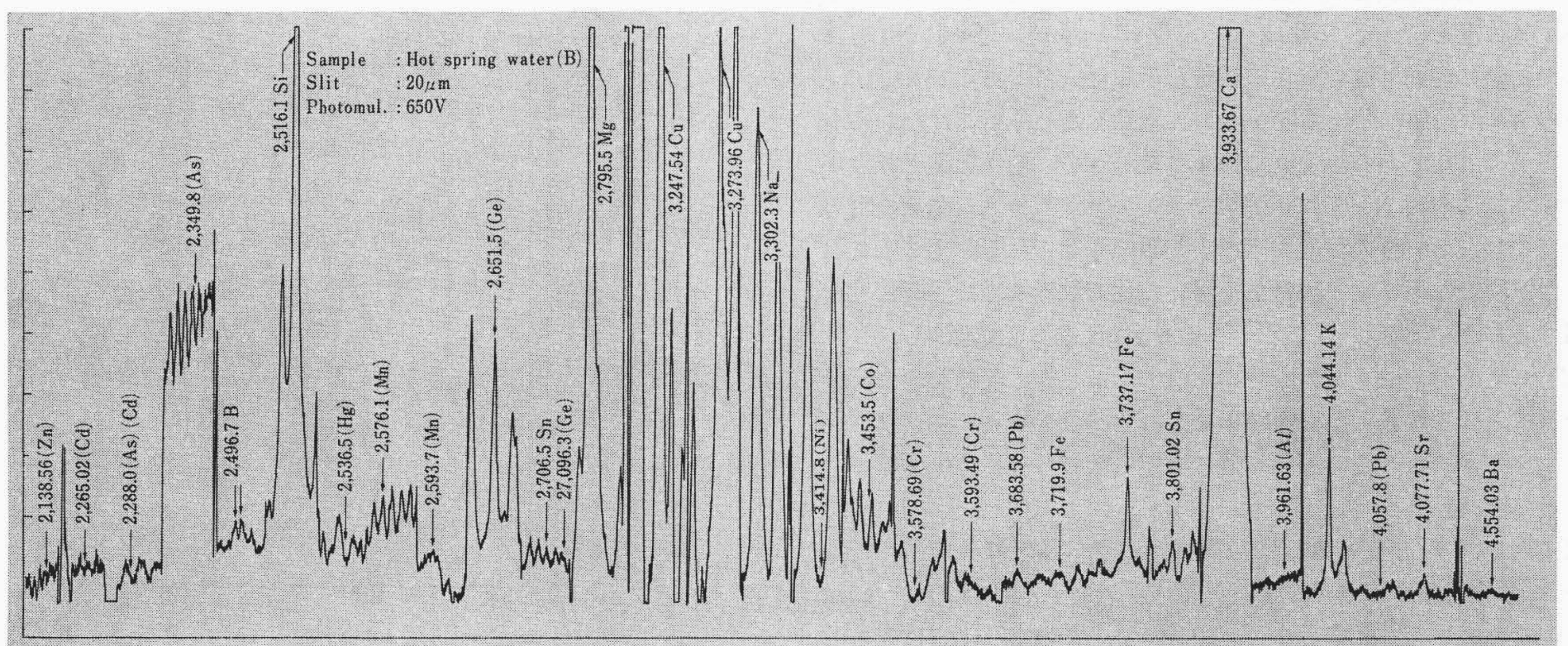
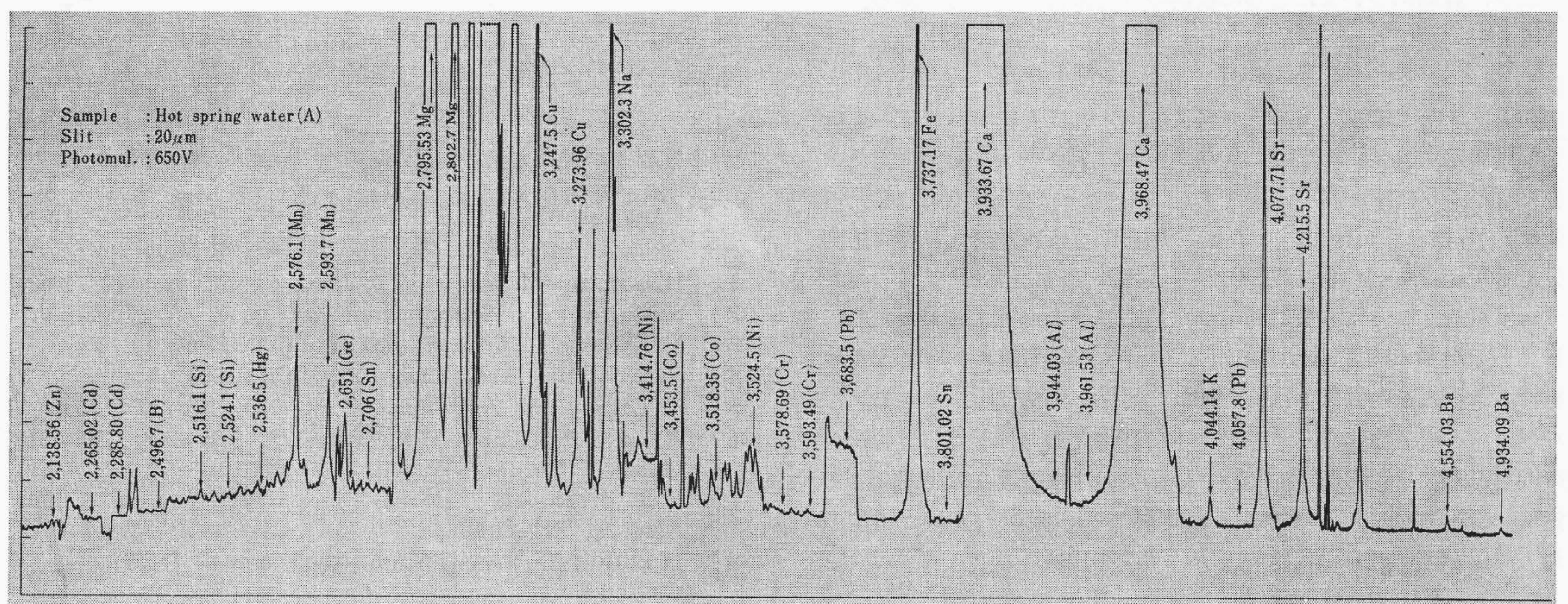


図9 井戸水の分析例

図10 温泉水の分析例 (A) (波長は $\text{\AA}$)図11 温泉水の分析例 (B) (波長は $\text{\AA}$)

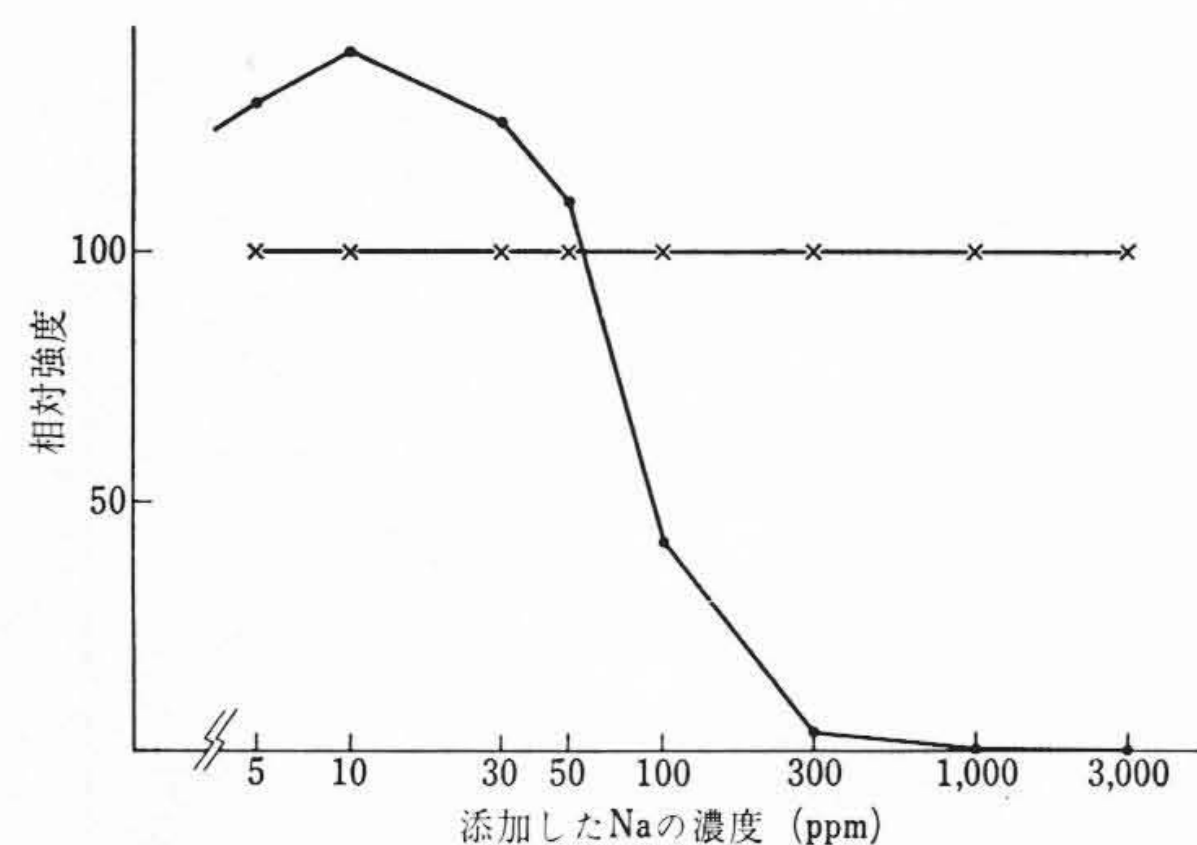


図12 Naの添加量とSrの発光強度(波長4,077.71 Å)

では, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Srが認められ, 図10の温泉水(B)では, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Si, Sn, Srが認められる。(A)に認められ, (B)に認められないものはMnであり, (B)に認められ, (A)に認められないものはB, Si, Snである。

3.3 海水中の微量金属

海水中の微量金属を高周波プラズマトーチで分析する場合, 多量のNaが妨害を与える。図12は一定量(0.1 ppm)のSrにNaを添加したときの発光強度の変化の様子を示したものである。ここで, 微量のNaの添加は発光強度を増し, 微量元素の分析にはむしろ有利であることがわかる。しかしNaの量がさらに増すと発光強度が減少する。これは主として, 過剰のNaがプラズマふん囲気の電導性を良くし, トーチの温度を下げるためと考えられる。そこでこのような試料では原子吸光法などで用いられている抽出法⁽⁷⁾⁽⁸⁾などを併用するのが望ましい。たとえば試水をpH約2.5に調節し, これに1%ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム溶液を加え, 分析を目的とする金属と醋塩を作らせこれを沈殿させる。沈殿はメンブランフィルタなどでろ過し, 酸で溶解したのち分析に供する。

3.4 定量分析

図13はCdの濃度を変えたときのスペクトルの様子を示したもので, この発光強度と濃度の関係をプロットすると図14のようになる。非常によい直線性を示すことがわかる。このように定量を目的とする場合にはそのスペクトルの近傍のみを走査し, 検量線を作り未知濃度の試料を測定すればCdの0.01 ppm程度まで定量できると考える。

なお, 詳細についてはさらに検討のうえ報告する予定である。

4. 結 言

300形日立高周波プラズマスペクトル分析装置についてその性能と応用測定例について述べた。高周波プラズマトーチ光源は, その温度が約7,600°Kと高く, 従来アークやスパーク光源で励起発光可能な約70種の励起発光ができる。さらに希土類元素などの高感度分析も可能である。また従来, 困難とされていた溶液状試料の発光分析も可能となった。なお測定法を精密波長走査方式としたために自動発光分析装置における定性分析, 写真分光器における定量分析, これら在来の装置の短所を補い, 定性, 定量分析ができる。パルスモータを数値制御しスペクトルの逐次記録を行ない, 分析所要時間を短縮することができた。この結果, 従来の写真分光器による定性分析法に比較し, はるかに短時間で含有元素の定性が可能となった。

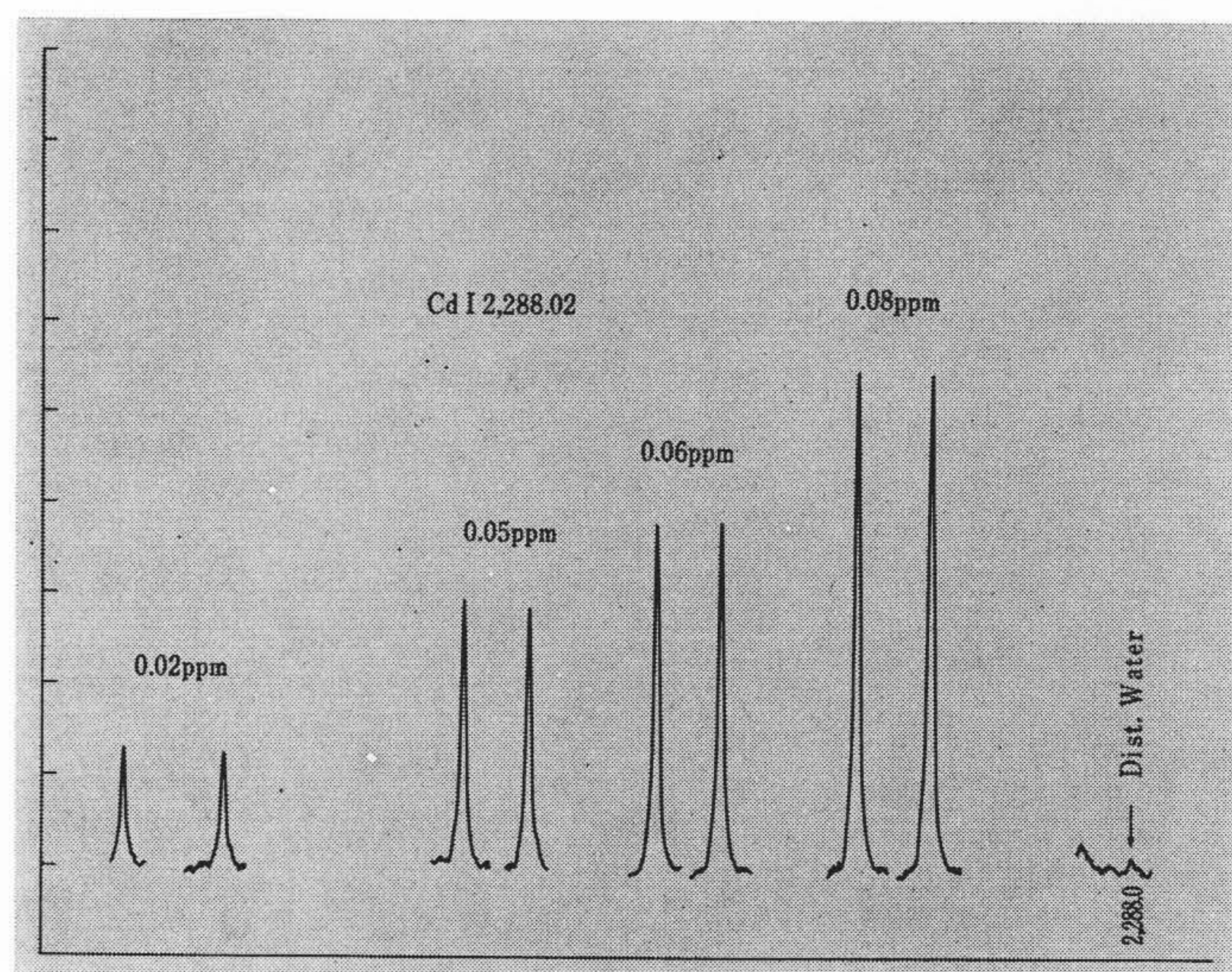


図13 Cdのスペクトル(波長2,288.02 Å)

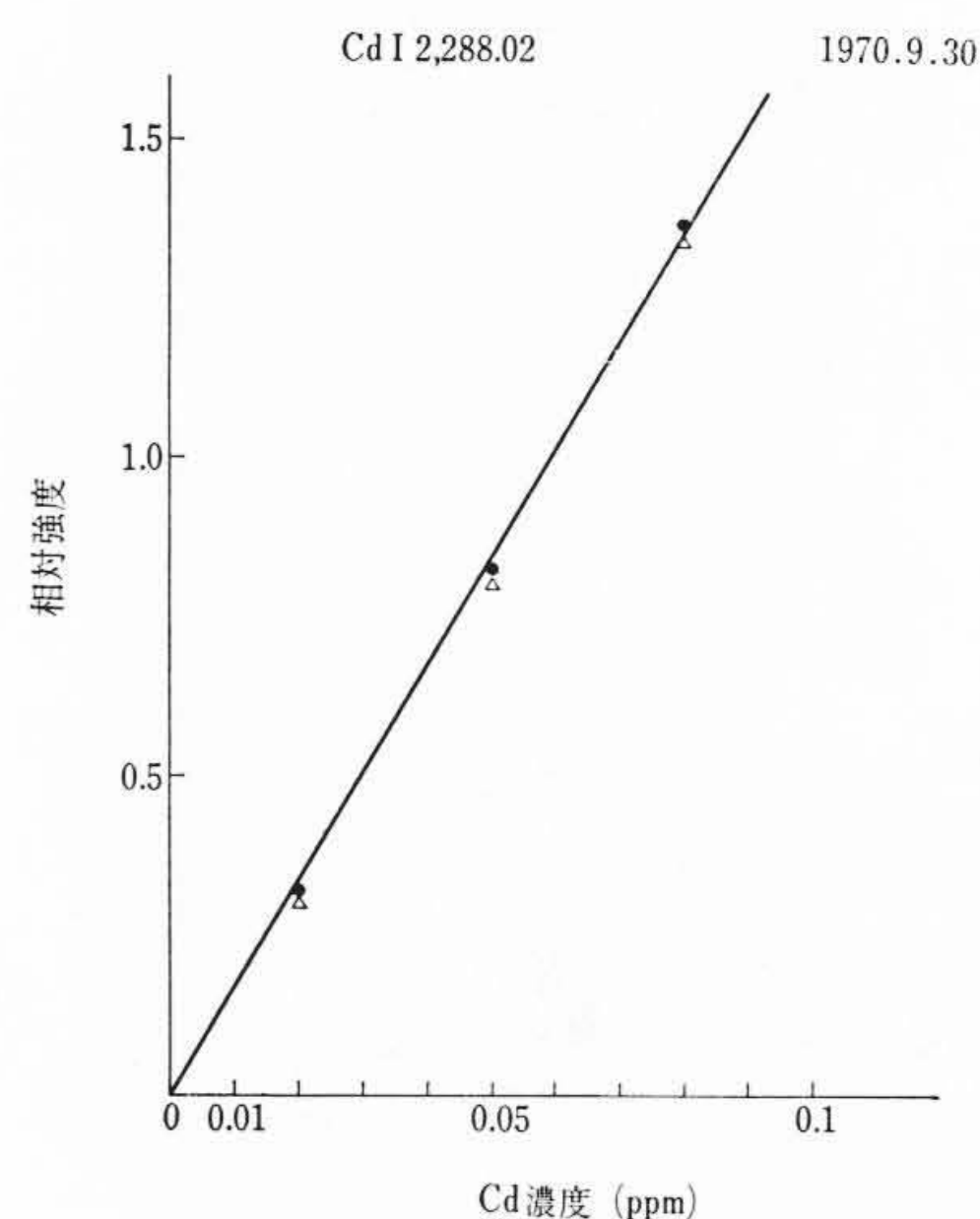


図14 Cdの検量線

普通は試料をそのまま測定できるが, 共存物の影響を避けたい場合には簡単な前処理をするだけで測定できる。以上の利点を生かし, 一般の金属分析はもちろんのこと, 生産工程における微量金属成分の管理, 水質, 大気, 食品など環境汚染の管理, 予防などにも本装置が大いに利用されるものと考えられる。

参 考 文 献

- (1) H. Goto and I. Atsuya: Z. Anal. Chem., 225, 121 (1967)
- (2) S. Murayama: Spectrochim. Acta 23A, 773 (1967)
- (3) V. A. Fassel: Anal. Chem. 41, 1021 (1969)
- (4) V. Svoboda: Anal. Chem. 41, 1029 (1969)
- (5) M. Czerny and A. F. Turner: Z. Phys. 61, 792 (1930)
- (6) Klaus D. Mielenz: J. R. of N. B. S., 68C 4, pp. 205~213 (1964)
- (7) R. R. Brooks, B. J. Presley, I. R. Kaplan: Anal. Chim. Acta 38, 321 (1967)
- (8) D. C. Burrell: Anal. Chim. Acta 38, 447 (1967)