報 文 3

発光分光分析用プラズマジェット光源*

石 田 良 平・久 保 田 正 明**

(昭和47年6月16日受理)

Plasma Jet Light Source for Spectrochemical Analysis

Ryohei ISHIDA and Masaaki KUBOTA

National Chemical Laboratory for Industry
(1-5, 1-chome, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

There are two special points of this plasma jet light source as follows. A cathode rod is put horizontally into plasma jet to settle the cathode spot on the rod, and a space of an extremely high temperature comes out in the discharging hole in consequence of a thermal pinch effect.

Plasma jet flame formed at the upper part is not high temperature but about 3500~5000°K, and the spectral pattern is rather simple, then a small spectrometer can be used.

Solution samples are nebulized by nitrogen gas of 2.5 kg/cm² and 2.5 l/min. Then this nitrogen gas composes cyanogen, and emits CN bands in the flame. The emission of the CN bands seems to play an important part in the emission of the spectral lines. It is very effective to introduce argon gas of 1 atm and 2~3 l/min, and dilute the CN gas with the argon gas in order to observe spectral lines under a better condition.

1. 緒 言

ここに報告するプラズマジェットとは気体を流すことによって安定化されたアーク放電のことで、本質的に気体の円筒形のカーテンによって囲まれたアークプラズマである。この様にして気体の円筒でプラズマを制限することによって電流密度を増し温度を上げることができる。これがいわゆるサーマルピンチ効果と言われ、このことによって、位置的に高度に安定化される、この二つのことは分光分析において共に重要な意味をもっている。

プラズマジェットを発光分光分析用光源に応用しようとする試みは、すでに1958年頃から行われたものである¹⁻⁴⁾。

Margoshes, M. と Scribner, B. F. によって開発

されたプラズマジェット光源は¹⁾、下部の陽極の中心からベックマン型の噴霧器によって試料を導入する方法で、噴霧する気体はアルゴンを使い、側面からヘリウムを加えている。ジャーレルアッシュ製バリソースの直流電源から15~20 Aの電流を使っている。プラズマの温度は約10000°Kと報告している。

この方法での装置の欠点は、1) 陰極点が上部の電極の廻りを移動するのでプラズマジェットが不安定である。2) 放電が消え易い。3) 上部の陰極の放電孔の径が小さいため試料がプラズマ中に入り難く感度が悪くなる⁵⁾、と言う点である。

- 1) Brockman, R. H. and Whitten, R. N.: *A comparison of the Plasma-jet and acetylen-air flames as spectroscopic emission sources.*, A. A. E. C. Private Letter (1966).
- 2) 石田良平, 分光研究 **7** (1959) 36.
- 3) Korolev, V. V. and Vainshtein, E. E., Zhur. Anal. Khim. (U. S. S. R.) **14** (1959) 658.
- 4) Margoshes, M. and Scribner, S. F., Spectrochim Acta **15** (1959) 138.
- 5) 石田良平, 東工試報告 **59** (1964) 513.

* 日本分光学会 昭和45年度講演会(東京), 日本分析化学会第19年会(名古屋)および日本分光学会昭和46年度講演会(東京)にて発表。

** 東京工業試験所(東京都渋谷区本町 1-1-5)

この第1の欠点はOwenによって改良が加えられた⁶⁾。即ち Margoshes の装置の陰極の上部にイオンコレクターを置き、元の陰極を中性にしてプラズマ放電の安定化をはかっている。これが Spex 社から出されている装置であって、Greenfield 等⁷⁾、Serin と Ashton⁸⁾、松本等⁹⁾ の装置も基本的に同じ構造である。

Koroleb と Vainshtein の装置は³⁾、プラズマジェットとして基本的な形であって、電源は直流 270 V、 ~ 30 A を使っている。フローガスとしては窒素を使って、固体試料の分析をしている。電流がやや多いのは固体試料を分析する為に必要なものと思われる。

山本の装置は¹⁰⁾、電圧は数+V、電流は、200 $\sim$ 360 A、フローガスとしてヘリウム、噴霧用気体としてアルゴンを使っている。得られた温度は 11500°K と報告している。水溶液試料は放電に対して斜に噴射され、電磁石を使ってアークの陽極点を試料の吹込口の周辺に押しつける。このことによって試料とプラズマとの混合が効果的に行われる。同じ光源について後藤と厚谷が銅のスペクトル線を使い、二線法で測定した温度は 6200 $\sim$ 7200°K (電流 300 A) となっている¹¹⁾。同じ光源について武内等は分析方法について基礎的な検討を行なっている¹²⁾。

広川と後藤の装置は電極を水平に配置している¹³⁾。直流 230 V で 15 A の電流を使い、約 5500°K $\sim$ 6100°K の温度のプラズマ炎を造っている。

フローガスとして窒素を使っているので、アルミニウムの窒化物を造り、分析に障害があると報告されている。試料は固体である。

最近の Valente と Shrenk の報文は¹⁴⁾、120 V、12.5 A

でフローガスとして 1.2 l/min のアルゴンを使っている。従来の大量のヘリウムを使う装置に比較して経済的であると言っている。水を噴霧すると消え易いのもう一つのプラズマジェットをパイロットプラズマとして使っている。

Sirois によれば¹⁵⁾、240 V、 24.0 ± 0.2 A の Spex 型プラズマジェットによって、大気圧の下で充分高い温度が得られるので、すべての固体は気化され、その結果、種々の合金中の金属の分析が一種類の標準試料で行えると報告している。

Lerner によれば¹⁶⁾、Spex 型プラズマジェットによって、アセトン、メタノール、ディメチルスルフォオキサイドの有機溶剤の発光強度への影響が調べられて、噴霧の流速の変化があり、それによって強度が増大することが報告されている。

Marinkovic と Dimitrijevic は¹⁷⁾、安定化アークを使って次のようにのべている。一定の条件の下で、カリウムはアーク柱の温度を著しく下げて 3100°K とする。この低温度の為に 5 eV 以上の励起エネルギーを持っているスペクトル線を殆んど発光しない。このためスペクトルは著しく簡単となり、分散度の低い分光器を使うことができる。0.25 M のカリウムを含む水溶液を導入した時が最も感度が良かった。またカルシウムのスペクトル線に対する溶液成分の影響については、カリウムを入れた場合に比較してアルゴンだけのアークは温度が高いにもかかわらず、影響の方は大きかった、リン酸は負の、過塩素酸は正の影響を与える。カリウムを加えた放電では過塩素酸の影響は全くなり、リン酸の影響は著しく小さくなる。硫酸の場合は、両方に同じ程度の負の影響がある。4227 Å のカルシウムのスペクトル線に対するアルミニウムの負の影響は、カリウムを加えた方が少ないが、何れの場合にも化学炎に比較すると著しく小さい。

アルゴンアークの場合は、高温ではあるが、発光の起る場所である放電の外側で、イオン化していないアルゴンの熱容量が小さいことによって、エアローゾルの気化が不十分となる、またカリウムを加えたアークの場合は、放電の温度が低いことによって気化が不十分となり影響があると報告している。

- 6) Owen, L. E., Appl. Spectry. **15** (1961) 150.
- 7) Greenfield, S., Jones, I. L. L. and Bebb, C. T., Analyst **89** (1964) 713.
- 8) Serin, P. A. and Ashton, K. H., Appl. Spectry. **18** (1964) 166.
- 9) 松本忠恕, 谷口定一, 鈴庄康治, 坂口丈夫, 分光研究 **17** (1968) 61.
- 10) 山本 学, 応物. **1** (1962) 235. Yamamoto, M., Appl. Spectry. **17** (1963) 147.
山本 学, 応物. **2** (1963) 62, 410. 山本 学, 分光研究 **12** (1963) 84.
- 11) Goto, H. and Atuya, I., Z. Anal. Chem. **225** (1967) 121. **240** (1968) 102.
- 12) 武内次夫, 勝野泰光, 分析化学 **16** (1967) 888. 分析化学 **18** (1969) 62.
- 13) Hirokawa, K. and Goto, H., Bull. Chem. Soc. Japan **42** (1969) 693.
- 14) Valente, S. E. and Shrenk, W. G., Appl. Spectry. **24** (1970) 197.

- 15) Sirois, E. H., Anal. Chem. **36** (1964) 2389-97.
- 16) Lerner, R., Spectrochim. Acta **20** (1964) 1619.
- 17) Marinkovic, M. and Dimitrijevic, B., Spectrochim. Acta **23B** (1968) 257.

Fig. 1. Basic Composition of plasma generator.

この外にも多数の応用が報告されている¹⁸⁾が、何れも実用化には到っていない。この意味で、従来報告した装置¹⁹⁾に改良を加えて実用化を目指したいと言うことが本報告の目的である。

2. 装 置

Fig. 1. は本報におけるプラズマジェット光源の原理図である。

黒鉛のプラズマジェット放出孔 1 とそれに水平に入っている黒鉛の棒状陰極 2、放出孔下部に垂直に黒鉛の陽

極 3 を配置し、この両極間に 100 ないし 300 V の直流電圧を掛け 10 ないし 30 A の電流で放電させる。放電は電気的絶縁性に耐熱、耐酸性の物質、例えば石英で構成された放電室 7 の中で、導入孔 4 および 5 から放電用のアルゴン、ヘリウム、窒素のようなフローガスを通じながら行なう。

放電を始める時は、陽極と陰極との間の高周波スパーク放電等によってアークを着火する。放電開始後、陰極点は気流によって棒状陰極 2 の突出部に押し出されて止り、放電は放出孔 1 の壁から離れ、周囲をフローガスの流れによって冷やされる状態になる。この結果 1 種のピンチ効果を生じ、プラズマの太さをしめつけて 1 の内部で著しい温度上昇が起る。そして放出孔の上部には炎状のプラズマジェット 8 が形成される。

プラズマジェット炎中への試料の導入方法は、溶液試料の場合は、液体試料導入孔 4 に噴霧器を連結して、窒素またはアルゴンによって 2 ないし 3 kg/cm² 程度の圧力で試料を噴霧する。この際に不足する分のフローガスをフローガス導入孔 5 より供給し、噴霧気体と混合してプラズマジェット炎中へ導き発光させる。その間大粒の霧は気体となって排出孔 6 より放出される。

Fig. 2. は実際図で、上部の陰極 1~4 と下部の陽極 7, 10, 11 となり、石英製円筒 8 によって隔てられている。

Fig. 2. Practical composition of plasma generator for solution samples.

- 18) Kvaratscheli, Y. Y., Zabodskaya. Lab. **26** (1960) 557.
Vainshtein E. E., Korolev, K. K. and Savinova, E. N., Zhur. Anal. Chem. **16** (1961) 532.
Webb, M. S. W. and Wildey, P. C., Nature **198** (1963) 1218.
Collins, A. G. and Pearson, C. A., Anal. Chem. **36** (1964) 787.
Vigler, M. S. and Failoni., Appl. Spectry. **19** (1965) 57.
Goto, H. and Atuya, I., Spectrochim. Acta. **25B** (1970) 577.
- 19) Ishida, R., Science of Light **12** No. 1 (1963) 16.

この陰極と陽極との間で直流 300 V, 15 A~30 A 程度の電源によって放電を行い、フローガスを導管12から流すことによって1の黒鉛円筒よりプラズマジェット放電を行なう。

陰極部は 1. プラズマジェット放出用黒鉛円筒, 2. 陰極補助部, 3. 安定用棒状電極, 4. 陰極主要部からなっている。1は発光分光分析用高純度黒鉛製, 3も3 mmφの発光分光分析用高純度黒鉛棒, 2は普通の黒鉛製である。4は黄銅製で、水冷用の空洞5と水の導管, 導出管6とを有する。水冷管は放電終了後直ちに接触できる程、温度が上らないように充分に大きいことが必要である。陰極主要部には図中に示すように石英管を密着させるためのアスベストをうめる溝をつけてある。

陽極部は7黒鉛棒, 10陽極棒, 11陽極主要部からなっている。7は長さ約 45 mm, 6 mmφの発光分光分析用高純度黒鉛製で陰極のプラズマジェット放出孔に対してきちんとセンターが出るように注意してセットすることが必要である。陽極棒10は、陽極主要部11の中央の孔中を密着して上下にスライドするもので、図のようにネジ18によって固定される。13, 14は水冷用である。15は陽極へのターミナルである。陽極主要部には、石英円筒8と密着させるために、アスベストをうめる溝があり、また気体導入用導管12がある。

陰極部と陽極部は絶縁硝子19を入れて、それぞれ3個のネジ16と6個のナット17によって石英円筒8をはさんでしっかりと固定される。

Fig. 2. の中の石英円筒8は、Fig. 3. に示すようにビニール管1によって噴霧器2を連結している。このビニール管にはドレイン3があり、溶液試料は4の毛細管より吸入され Fig. 2. の7の中へ噴霧される。

Fig. 3. Parts of nebulization.

このプラズマジェット発生部はスタンド上に固定され、オプティカルベンチ上にセットされて、プラズマジェット炎はレンズによって分光器のスリット上に結像される。

3. 温度測定

波長 λ のスペクトル線強度 I は一般に²⁰⁾

$$I = N_n A_{nm} h\nu \dots\dots\dots (1)$$

N_n : 発光気体中に存在する励起状態 n の原子数

A_{nm} : $n \rightarrow m$ の遷移に対する遷移確率

h : プランクの常数, ν : 周波数: c/λ (c : 光速度)

いま発光気体中で温度平衡が成り立っているとすれば、励起状態の原子数 N_n と全原子数 N_0 との間の関係はボルツマンの分布に従って

$$N_n = N_0 \frac{g_n}{U(T)} e^{-E_n/kT} \dots\dots\dots (2)$$

で表わされる。ここで

g_n : 励起状態の統計的重価で、この状態の内部量子数を J とすれば $g = 2J + 1$

$U(T)$: 温度 T におけるその原子の状態和:

$$\sum_n (g_n e^{-E_n/kT})$$

E_n : 励起状態 n の励起エネルギー

k : ボルツマン常数 1.380×10^{-16} erg/°C

T : 励起温度 (絶対温度)

(1) 式と (2) 式とを組み合わせると

$$I = N_0 \frac{g_n}{U(T)} A_{nm} h\nu e^{-E_n/kT} \dots\dots\dots (3)$$

$$\therefore I\lambda/g_n A_n = \frac{N_0 h c}{U(T)} e^{-E_n/kT}$$

$$\therefore \ln(I\lambda/g_n A_{nm}) = \ln\left(\frac{N_0 h c}{U(T)}\right) - E_n/kT \dots\dots (4)$$

$$\log(I\lambda/g_n A_{nm}) = \log\left(\frac{N_0 h c}{U(T)}\right) - \frac{E_n}{2.303kT} \dots\dots (5)$$

ここで E_n は Kayser 表示,

ボルツマン常数を入れて,

$$\log(I\lambda/g_n A_{nm}) = \log\left(\frac{N_0 h c}{U(T)}\right) - \frac{0.625}{T} E \dots\dots (6)$$

$$\therefore \log(I\lambda/g_n A_{nm}) = -\frac{0.625}{T} E + C_1 \dots\dots\dots (7)$$

20) 河川広司, 分光研究 13 (1964) 1.

Table 1. Iron arc-lines for temperature measurement.

Wavelength (Å)	gA (10 ⁸ /sec)	Energy level	
		lower (K)	upper (K)
3927.92	0.26	888	26340
3920.26	0.14	978	26479
3886.29	0.63	416	26140
3856.37	0.31	416	26340
3825.89	8.9	7377	33507
3820.43	12.	6928	33092
3758.24	10.	7728	34329
3749.49	13.	7377	34040
3748.27	0.71	888	27560
3745.56	1.2	704	27395
3737.14	1.5	416	27167
3734.87	20.	6928	33695
3722.57	0.40	704	27560
3709.25	2.9	7377	34329
3705.57	0.38	416	27395
3647.85	6.1	7377	34782
3631.47	8.6	7728	35257
3618.78	9.5	7986	35612
3608.86	10.	8155	35856
3581.20	23.	6928	34844
3570.10	18.	7377	35379
3490.58	0.58	416	29056
3475.45	0.64	704	29469
3465.86	0.52	888	29733

水溶液試料の場合の実際の測定は、鉄の 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度の水溶液を光源中に噴霧し、鉄のスペクトルをコダック S. A. 1 乾板で撮影し、マイクロホトメーターで測光して各スペクトル線の強度を測定した。測定したスペクトル線、gA 値、エネルギー準位を Table 1. に示した²¹⁾。

乾板の較正は、1~2 A の鉄グロービュルアーク放電によって、数段の回転セクターを用い、その内の 2 段を使って、2 ステップ法によって行なった²²⁾。これはいわゆるスペクトル線強度比法または Ornstein 法と言われ

21) C. H. Corliss and W. R. Bozman: *Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements*, N. B. S. Monograph 53 (1962).

22) A. S. T. M. Committee E-2: *Methods for Emission Spectrochemical Analysis*, p. 22 October (1953) Tuttle, H. A., Suggested practices for Photographic processing in Spectrochemical Analysis.

Fig. 4. $I\lambda$ to gA for Fe I lines in the $\text{O}_2\text{-C}_2\text{H}_2$ flame plotted versus energy of upper level. Fig. 5. $I\lambda$ to gA for Fe I lines in the $\text{O}_2\text{-C}_2\text{H}_2$ flame plotted versus energy of upper level.

る方法である。

プレミックスド酸素-アセチレン炎の温度測定の場合の Fe I 線の上方のエネルギー準位に対し $I\lambda/gA$ をプロットした結果の例が Fig. 4. および Fig. 5. に示されている。

Fig. 6. $I\lambda$ to gA Fe I lines in the plasma jet plotted versus energy of upper level.

Fig. 7. Temperature distribution of $O_2-C_2H_2$ flame.

今回報告するプラズマジェット光源について行なった温度測定の場合の Fe I 線の上方のエネルギー準位に対して $I\lambda/gA$ をプロットした結果の 1 例が Fig. 6 に示されている。

この方法で測定した、プレミックスド酸素-アセチレン炎とプラズマジェット放電炎の各部分の温度を Fig. 7. と Fig. 8. に示した。

他に述べるように²³⁾、水溶液を導入しない場合は約 1000~1500° 位高い温度になる。

これらの結果から、このプラズマジェット光源の発光部の温度は、スパークやアーク光源よりも低いと一般の化学炎よりも高い。

従って、スパークやアーク光源に比較して高励起電圧を持つスペクトル線は発光され難いから、スペクトルパターンが簡単になり、スペクトル線が重なったり、近接したりすることが少くなるので、他の元素のスペクトル線との分離が容易となる。したがって分散度の小さい小型分光器で分析が行えることになる。

一方、低励起電圧のスペクトル線、例えば共鳴線に対しては化学炎よりもより高い励起電圧のスペクトル線まで発光できる。すなわち波長の短い紫外部にある水銀

Fig. 8. Temperature distribution of plasma jet.

2536.519 Å (4.9 eV), カドミウム 2288.018 Å (5.4 eV), 亜鉛 2138.56 Å (58 eV) などに対しても適用できる可能性を持っている。

4. スペクトルパターン

Fig. 7 および Fig. 8 からわかるようにプレミックスド酸素アセチレン炎に比較してプラズマジェット放電炎の温度は約 1000° 位高い値を示している。このことはスペクトルパターンにも表われている。

Fig. 9 はプラズマジェット放電によって鉄を発光させたものである。比較のため普通の直流アークのスペクトルとしてグロービュールアークの鉄のスペクトルを近接してのせてある。Fig. 8 からわかるようにこの光源の温度は 3500~4000°K と一般の直流アーク温度 5000~6000°K に比較してやや低いので励起電圧の高いスペクトル線は発光し難くなり、この光源のスペクトルパターンは簡単である。

Fig. 10 にはプレミックスド酸素アセチレン炎で鉄を発光させた時のスペクトルを示した。Fig. 7 からわかるようにプレミックスド酸素アセチレン炎の温度は 2800~3000°K と更に低くなるので、露出時間がプラズ

マジェットアークの 2 倍であるにもかかわらず、発光されるスペクトル線の数には更に少くなる。またその強度も弱くなっている。

Fig. 11 と Fig. 12 にそれぞれプレミックスド酸素アセチレン炎とプラズマジェットアークの二つの光源でカルシウムを発光させたスペクトルを示した。プレミックスド酸素アセチレン炎では Ca II 3968.468 Å, Ca II 3933.666 Å の二つのイオン線が著しく弱くなっている。これはカルシウムがイオン化されるのに十分な温度でないことを示している。

露出時間はプレミックスド酸素-アセチレン炎は 5 分、プラズマジェットアークは 1 分と、5 倍違う上 5 節で述べるように二枚の表面鏡を使用しているのに強度はプラズマジェットアークの方が強い。

Fig. 13 と Fig. 14 にそれぞれの光源でアルミニウムを発光させたスペクトルを示した。カルシウムの場合と同様に露出時間が 5 倍違う上、表面鏡を使用しているにもかかわらず、強度はプラズマジェットアークの方が強い。この場合のプラズマジェットアークではフローガスとして窒素のみを使っているため CN 帯スペクトルは著しく強くなっている。

Fig. 9. Fe spectrum emitted by plasma jet arc.

Fig. 10. Fe spectrum emitted by $C_2H_2-O_2$ premixed flame.

C_2H_2 5 l/min. O_2 7 l/min. Exposure time 5 min.
Slit width 1/100 mm. Ca 100 ppm. solution.

Fig. 11. Ca spectrum emitted by $C_2H_2-O_2$ premixed flame.

Flow gas N_2 7 l/min. Exposure time 1 min.
Slit width 1/100 mm. Ca 100 ppm. solution. Arc. current 14 A.

Fig. 12. Ca spectrum emitted by Plasma jet arc.

C_2H_2 5 l/min. O_2 7 l/min. Exposure time 5 min.
Slit width 1/100 mm. Al 100 ppm. solution.

Fig. 13. Al spectrum emitted by C_2H_2 - O_2 premixed flame.

実際の試料に応用した場合として、鉄の中に存在するアルミニウムを水溶液としてプラズマジェットアークで発光させた場合のスペクトルを Fig. 15 に示した。

この場合には水溶液の噴霧を圧力 2 kg/cm^2 、流量 2.3 l/min の窒素で、Fig. 3 の噴霧器を使って行なった。不足分のフローガスを 3 l/min の流量のアルゴンで補った。合計流量は一気圧に換算して約 7.6 l/min 程度になる。噴霧する窒素の他はアルゴンを使うことで、CN 帯スペクトルの強度はやや弱くすることができる。なお

Fig. 9, Fig. 12, Fig. 14 の場合は、Fig. 7 のようなベックマン型噴霧器の代りに、Fig. 1 の 4 または Fig. 2 の 9 の所に硝子製の噴霧室をつなぎ、英弘精機製噴霧器で試料を噴霧したものである。

これらのスペクトルパターンから判断して化学炎の中で最高温度のと言われる酸素-アセチレン炎と比較して、やや温度の高いこのプラズマジェットアークはスペクトル線の強度が強く、発光するスペクトル線の数が多い。しかし普通の直流アーク光源に比較すると発光す

Flow gas N_2 7 l/min. Exposure time 1 min.
Slit width 1/100 mm. Al 100 ppm. solution. Arc. current 15 A.

Fig. 14. Al spectrum emitted by Plasma jet arc.

Flow gas N_2 2 kg/cm², 2.3 l/min + Ar 3 l/min. Arc. current 15 A.
Pre-arc. 30 sec. Exposure time 60 sec. Slit width 4/100 mm.
Al 10 ppm., Fe 1000 ppm. solution.

Fig. 15. Spectrum of Al in Fe emitted by Plasma jet arc.

るスペクトル線の数が多く、スペクトルパターンが簡単である。以上の写真はリトロー型水晶分光写真器（島津 QL-170 型）によって、乾板はコダック S. A. 1 を使って行なった。

5. アルミニウムの分析

一般的に鉄中に含まれるアルミニウムの分析を行なうための検量線として、鉄 1000 $\mu\text{g/ml}$ にアルミニウムを 10~0.1 $\mu\text{g/ml}$ の各濃度で含む水溶液を使って検量線をつくった。Fig. 16 はその一例で、フローガスは窒素のみを使い流量 7 l/min, 噴霧室中で溶液試料を噴霧して放電室に入れる方法によった。電流 15 A, 露出時間 1 分間とした。

この写真の場合は Fig. 2 と異り、改造前のプラズマジェットジェネレーターを使った。これは陽極棒が歯車によって上下に移動する構造になっている。従って放電の位置が高くそのままではスリット上に結像できないので、放電と同じ高さの表面鏡を 45° に配置して一度光路を下げてから、スリットと同じ高さの表面鏡をもう一度 45° に配置して反射させてスリットの方にもって行く方法を採用した。焦点距離 80 mm の水晶凸面レンズを使い、レンズ-プラズマの中心間の距離は 380 mm, その間に上記の二枚の表面鏡を使用している。スリット-レンズ間の距離は 101 mm とした。プラズマジェット発生器の上端より 18 mm と 14 mm の 2 個所でアルミニウムのスペクトル線を乾板上で測光した。18 mm の個所

Fig. 16. Working curves of aluminium by the plasma jet using nitrogen stream.

Fig. 17. Working curves of aluminium by the plasma jet using nitrogen argon mixture stream.

のみ鉄のスペクトル線と比較することができた。

この Fig. 16 のように窒素のみをフローガスにして使った検量線と比較し、Fig. 15 に示した条件のように、Fig. 3 の噴霧器を使って、窒素で噴霧し、アルゴンを加えこ場合は、検量線はやや傾きがねた形となる。

Fig. 17 は Fig. 3 の噴霧器を使って、窒素の圧力 2 kg/cm², 流量 2.6 l/min で試料を噴霧し、これにアルゴン 3 l/min を添加した場合の検量線である。この場合は鉄を添加しないアルミニウム濃度 0.01~1 $\mu\text{g/ml}$ の水溶液を使った。電流 15 A, 露出時間 1 分間とし、光学系も焦点距離 40 mm の水晶凸面レンズを使い、スリット-レンズ間の距離 5.6 mm, レンズ-プラズマの中心間の距離 140 mm とし、反射鏡は使用していない。この場合は、ブリアークを 30 秒間してから露出した。アルゴンを添加して、バックグラウンドが薄くなったためプラズマジェット発生機の上端より 5.1 mm, 7.7 mm, 10.2 mm の位置でアルミニウムのスペクトル線強度を測定することができた。これら定量の場合は何れもスリット幅を 4/100 mm とした。

Fig. 18. Scanning chart of aluminium spectral lines with different concentrations.

Table 2. Reproducibility.

Position of Observation Height from the top of plasma jenerator mm	Intensity of Al I 3961 Å		Intensity ratio Al I 3961 Å/Fe I 4005	
	Average Intensity	Percent deviation %	Average intensity ratio	Percent deviation %
5.1	4.53	4.40	0.233	7.29
7.7	5.60	3.81	0.188	9.98
10.2	5.05	5.42	0.198	11.2
12.8	4.01	7.83	0.228	16.2

Fig. 18 に Fig. 17 の場合のスキャンニングチャートを示した。アルミニウム $0.1 \mu\text{g/ml}$ とアルミニウム $0.03 \mu\text{g/ml}$ との差はあるが、アルミニウム $0.03 \mu\text{g/ml}$ とブランクとの差が認められない。これらの結果から、本方法のアルミニウムの溶液中の検出感度は $0.1 \sim 0.03 \mu\text{g/ml}$ である。

一般に、添加気体としてアルゴンを加えた方が窒素のみを使った場合より検量線がねてくる。アルゴンを添加した方がバックグラウンドは減少する。また光学系の方から言えば焦点距離の短いレンズを使った方が感度は上昇する。

再現性は Table 2. のようになった。この結果から、直接アルミニウムの線強度を測定した方が、アルミニウム-鉄の線強度比を測定するよりも再現性が良かった。またプラズマジェット発生機の先端より $5 \sim 8 \text{ mm}$ の位置が最も再現性がよいと言う結果になっている。

6. 結 論

- (1) Fig. 1 の 1 の部分にかなり長い空間に極めて高温部ができるので、試料を蒸発気化させる上で有利である。
- (2) この放電炎の温度はどんな化学炎よりも高温であるので、より励起温度の高いスペクトル線も発光可能で、共鳴線であれば短い波長のものまで発光させ

ることができる。

- (3) 噴霧用の窒素も、添加気体アルゴンも共に酸素を含まないので、一酸化物 AlO の生成がない。したがって原子スペクトルの強度を増す上で有利である。このように流す気体を自由に選択できる点が有利である。
- (4) スパーク放電やアーク放電よりも低温であるからスペクトルパターンが簡単で、小型分光器でスペクトルの観測が行なえる。
- (5) 窒素を噴霧気体として使ったので、陽極の黒鉛電極と作用してシアン炎が形成される。このシアン炎が高温プラズマの主体をなしているの、窒素によって噴霧された試料は、このシアン炎の中へ導入されて、試料導入が確実となり、感度も良くなるのではないかと思われる。
- (6) 陰極点は Fig. 1 および Fig. 2 の内部の陰極棒の先端上に固定されて移動しないので放電が安定である。

この装置によってこれらの利点が得られたので、更に陰極棒の先端が常に放電孔の中心にあるようにするため、これを電動機によって自動送りにするなどの改造を加えれば、充分実用に供し得る光源になるものと思われる。