報 文

高周波再励起パルス動作ホローカソードランプ
の 過 渡 発 光 特 性

岩田哲郎・桑田広治*・内田照雄・南 茂夫

大阪大学工学部応用物理学教室 吹田市山田丘2-1(〒565)

(1983年4月28日受理)

Transient Emission Characteristics of Burst R. F. Injecting
Pulsed Hollow Cathode Lamps

Tetsuo IWATA, Hiroji KUWATA*, Teruo UCHIDA, and Shigeo MINAMI

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1, Yamadaoka, Suita, Osaka 565

(Received April 28, 1983)

Transient emission characteristics of R. F. burst injecting pulsed hollow cathode lamps (HCL) have been measured in detail and the applicability of conventional HCLs as an excitation source to time gated atomic fluorescence spectrometry has been discussed. For some elements of HCL, optimum operating conditions for providing maximum emission intensity were experimentally determined. By injecting 240 V_{p-p} R. F. burst with a duration of 20 μ s into the HCL operated at a few hundreds of milli-ampere pulse of 20 μ s, analysis lines of which intensity being several hundreds to a thousand times as large as that for lamps under 10 mA dc operation were obtained. The degree of analysis line broadening was also examined by means of intensity ratio measurement of the atomic fluorescence to excitation radiation.

1. 緒 言

原子吸光あるいは原子けい光分光分析において SN 比の良い信号検出を行なうためには、輝度の高い線光源が不可欠である。特に原子けい光分光分析においてはけい光強度が励起光強度に比例することから、分析元素の吸収線の中心波長で輝度の高い光源が要求される。

これまで無電極放電管や高輝度型ホローカソードランプなどをはじめ多くの種類の光源が原子けい光分光分析

用光源として考案試作されてきたが¹⁾、高輝度、発光の安定性、多くの元素への適用性、そして価格といったような励起光源に対する一般的な要求を完全に満足するものは、未だ開発されるには至っていない。元素分析の検出限界の点からいえば、最も成功したといえる光源は波長可変色素レーザーである²⁾。しかしながら装置が複雑になり、経済的な問題が生じる。さらに紫外域での発振の困難さとか、あるいは発振の不安定性といったような解決すべき問題点も多く残されている。多元素同時分析

* 現在、島津製作所勤務。

* Present address: Shimadzu Corporation, Kuwabaracho, Nakagyo-ku, Nishinokyo, Kyoto 604.

という点からは、高出力のキセノンランプを用いている報告もあるが⁹⁾、高分解能の分光器を必要とする、散乱光が無視できないなどの問題点もある。これら主として光源の理由により、原子吸光分光分析がホローカソードランプの出現によって元素分析における地位を不動のものにしたのに対し、それに類似でしかも原理的に極めて感度が高くダイナミックレンジの広い原子けい光分光分析法は、未だ通常の分析法としては採用されるに至っていない。

ところで、その原子吸光分光分析用の光源として用いられているホローカソードランプ (HCL) を、大電流パルス点灯させると輝度が通常の定格直流電流値のときと比較して、数十～数百倍に増加することが確かめられている⁹⁾。しかしながらパルス電流値をある程度以上に増大させても、期待したほどの輝度の増加は得られない。この理由は大電流パルスによりホローカソード内に多量の原子蒸気が生成し、それによる自己吸収あるいは自己反転が生じているためと考えられる。

一方、発光輝度を効果的に増大させたものとして村山らの中空電極を用いた高周波放電ランプがあり、通常の直流点灯 HCL の 10～100 倍程度の輝度の増大が報告されている⁹⁾。これに対して筆者らは、大電流パルス動作させた市販の HCL の発光輝度をさらに効果的に増大させる目的で、電流パルスに大電力高周波 (RF) パルスを同期重畳させた⁶⁾。これは大電流パルスによってホローカソード内、およびその前部に多量に生じた原子蒸気を、高周波電場により効率よく励起発光させようというものである。既に報告された例⁷⁻⁹⁾では、Cu-HCL を繰り返し周波数 1 KHz、パルス幅 10 μ s、パルス電流値最高 1.2 A で大電流パルス点灯し、400 V_{p-p}、幅 10 μ s、150 MHz の RF パルスをその直流電流パルスに同期重畳させている。その結果、直流 10 mA 点灯時と比較して、スペクトル線幅の劣化を殆んど受けずに最高数千倍の輝度増加が得られている。しかしながらそこでは直流パルス電流値をはじめとする種々のパラメーターの最適化は完全には行なわれていない。

最適動作条件は、目的分析線の全積分強度およびスペクトル線幅の二つの観点から求める必要がある。既に報告された例では、主に原子吸光分析において高い S/N 比を得るという目的から、後者の方に重点が置かれている。しかし、原子けい光分光分析用の光源として用いるには、わずかな線幅の拡がりが生じても高い輝度が得られる方が望ましい。

今回、筆者らはランプの発光輝度を増大させ原子けい光分光分析用の光源として使用するという観点から、各

パラメーターを変化させ最適動作条件を見出すことを試みた。この目的のため高周波発振器およびランプの駆動回路を設計製作した。いくつかの元素の HCL についての測定を行なったが、本報では Ni, Cd (いずれも日立製 HLA-III 型) および Ca-Mg (浜松ホトニクス製 L 733-202 NU) の 3 本のランプの結果について詳述する。測定は主に、RF パルスの注入タイミング、RF パルスの幅、初期パルス電流振幅、RF パルスの電圧振幅が発光強度および過渡発光波形に及ぼす影響について行なった。また、Ni, Mg の各 HCL に対しては、分析線に近接するイオン線の挙動についての測定も合わせて行なった。

線幅の拡がりの評価は、実際に RF パルスを重畳させたパルス動作 HCL を光源として原子けい光測定を行なうことにより、間接的に行なった。また、これにより、市販の HCL で原子けい光分光分析が可能であることが同時に確認された。

2. 装 置

2.1 ホローカソードランプ駆動回路

HCL 駆動回路の原理図を Fig. 1 に示す。ここで用いた駆動方式は、以前報告した大電流パルス動作 HCL¹¹⁾に、さらに再励起用 RF パルスを重畳できるように改造したものである。実験においては、ランプのターンオンジターを減らし、かつ安定なパルス発光をさせるため 2～3 mA の直流バイアス電流を流した。この直流電流は最大 50 mA まで可変であり、これだけで通常の DC モード点灯も可能である。図の電流スイッチはパルスモード駆動を表わしている。典型的な動作条件は、繰り返し周波数 1 KHz、パルス幅 20 μ s ピーク電流値 200 mA であるが、いずれも任意の値に設定可能であり、パルス

Fig. 1. Functional circuit diagram of hollow cathode lamp driver.

幅は $1\mu\text{s}$ 間隔で、ピーク電流値は最大 1A 程度まで連続可変である。全システムのタイミングは、 10MHz の水晶発振器の基準クロックによってコントロールされている。

直流電流パルスによって多量の原子蒸気がホローカソード内に生じた後、再励起用の RF パルスを直流電流パルスに同期させてランプに印加する。RF パルスの電圧振幅は最大 $240\text{V}_{\text{p-p}}$ まで連続可変であり、パルス幅および印加時刻は、各々独立に $1\mu\text{s}$ 単位で任意設定可能である。RF パルスの周波数は 165MHz に固定した。

Fig. 1 の LC フィルターは、直流電流パルスに対しては低域通過フィルターとして働き、RF パルスに対してはその電流がパルス回路に逆流するのを防いでいる。インダクタンスとキャパシタンスの値を各 HCL に対して微調整することにより、最大 RF 電力がランプに注入されるようにする。回路の詳細は Fig. 2 に示す。

2. 2 RF パーストパルス発生器

本実験においては高周波発振器は電力源として用いるため、周波数の安定度はそれほど重要ではなく発振電力のみが要求される。したがって回路構成の簡単な $1/4$ 波

長平行伝送線共振型発振器を製作した。その回路を Fig. 3 に示す。

発振周波数は 165MHz 、平行伝送線の特徴インピーダンスは 160Ω とした。数百 W の RF 電力を得るため発振器としてはパワービーム管 4 CX 250 B (EIMAC 社) を、伝送線には $6\text{mm}\phi$ の銅パイプを使用した。 $1/4$ 波長共振回路中に定在波を発生させるため、伝送線の一方はビーム管のプレートに、もう一方はコントロールグリッドに接続し、他端はショートバーによって短絡してある。伝送線の長さが 50mm と理論値の約 $1/10$ となっているのは、パワービーム管のコントロールグリッドと他の電極間の非常に大きな浮遊容量の影響のためである。

パルス発振はビーム管のカソードを高速パワートランジスタ 2 SC 643 A でゲートさせることにより実行させている。ビーム管のカソード電位がグラウンド電位になったとき発振が開始する。発振の立ち上がり時間を 100ns 以下に短縮するために、トランジスタは 24V の電圧パルスでオーバードライブさせた。ビーム管の 4 個のカソード端子にそれぞれ接続された 100pF のコンデンサは、高周波のバイパス用のものであり、 165MHz でのイン

Fig. 2. Detailed circuit of the hollow cathode lamp driver.

Fig. 3. Detailed circuit of 165 MHz R.F. burst signal generator.

ピーダンスが伝送線特性インピーダンスと比較して十分小さくなるようにしてある。

出力回路としては、 50Ω 負荷へ高周波電力を取り出すため、ループ状にした直径2 mm の銅線と同調用可変コンデンサーから成るLC直列共振回路を採用した。RF出力電圧振幅はパワービーム管のプレート電圧を400 Vから1000 Vと変化させることにより、 50Ω 負荷において60 V_{p-p} から240 V_{p-p} の間の任意の値に設定できる。

2.3 分光測光系

HCLの発光特性の定量測定のためエバート型分光器(回折格子1200本/mm, プレーズ波長3000 Å)をスリット幅15 μmで使用した。これはスペクトルバンド幅0.25 Åに相当する。使用した光電子増倍管はR106 U(浜松ホトニクス社製)であり、その出力はボックスカー積分器に入力し、チャートレコーダー上に記録させた。

線幅の評価を行なうための原子けい光測定時には、シェルニター型分光器(回折格子600本/mm, プレーズ波長3000 Å)を、スペクトルバンド幅20 Å(スリット幅0.2 mm)で使用した。測定はアナログボックスカー積分器の代わりに、バックグラウンドノイズ補償型の2チャンネル光子計数器により実行した。使用したバーナーは、原子吸光分光分析用予混合式スロットバーナー(日立207

型)で、空気-アセチレン(各4 l/min, 1.5 l/min)フレイムを使用した。原子けい光信号は光軸に対して直角方向から採光した。用いた光電子増倍管はR585(浜松ホトニクス社製)である。

3. 測定結果

3.1 RFパルス印加タイミング

ホローカソード内の原子蒸気は、初期直流電流パルス遮断後、数百 μsec. 程度まで存在していることが確認されている⁷⁾。したがってその期間内ならば、再励起用RFパルスはいつでも印加可能である。ここではまず最初に、最大発光輝度を与える最適RFパルス印加時刻を決定する目的で、直流電流パルスの立上りに対してRFパルスの印加時刻を遅延させながら過渡発光波形の測定を行なった。HCLは繰り返し周波数1 KHz, パルス幅20 μs ピーク電流値200 mA でパルス駆動し、印加したRFパルスは幅20 μs, 振幅180 V_{p-p}とした。

Cd(I), Ni(I), Mg(I)の各分析線に対してRFパルス印加時刻を変化させたときの過渡発光波形をFig.4に示す。図からわかるように、各RFパルス印加タイミングに対して得られる最大輝度は異なっており、いったん最大輝度に達した後指数関数的に減衰する。最大輝度が得

Fig. 4. Effect of R.F. burst injection time from the onset of an initial pulsed lamp current on emission enhancement of Ni, Cd and Mg analysis lines. The amplitude and duration of the initial pulsed current are set at 200 mA and 20 μ sec, respectively and those for the R.F. burst signal 180 V_{p-p} and 20 μ sec, respectively.

られる RF パルスの遅延時間は、Ni および Ca-Mg-HCL では 10 μ s であり、Cd-HCL に対しては 30 μ s であった。ここで時間軸 0 から始まる小さな過渡波形は、直流電流パルスのみによる発光を表わしている。また、各 RF パルス印加タイミングでの過渡発光波形の包絡線は、ホローカソード内の原子蒸気密度の減衰を表わしていると考えられる。この包絡線波形は連続 RF を印加した場合に得られた別の実験結果の波形と相似であるが、発光輝度は 1.2~1.5 倍程度大きい。

3.2 RF パルス幅

次に、各ホローカソードランプの分析線に対し印加す

Fig. 5. Effect of duration of the burst signal on emission enhancement of Cd, Ni and Mg analyte lines. Injection time of the R.F. burst signal is fixed at the time with which maximum peak intensity of the analysis emission was obtained under the same operating conditions as in the Fig. 4.

る RF パルス幅を 20~100 μ s まで変化させて、その過渡発光特性を測定した。結果を Fig. 5 に示す。ここで RF 印加時刻(遅延時間)は、Fig. 4 の過渡発光波形で最大強度が得られる時刻に固定した。初期直流電流パルス幅は 20 μ s、ピーク電流値は 200 mA、印加した RF パルスの振幅は 180 V_{p-p} である。

過渡発光波形の測定結果からわかるように、RF パルス幅を拡げた場合、最大強度になる時刻は変化しないものの、得られる輝度はいく分減少する傾向があることがわかる。したがって RF パルスのパルス幅は、HCL 内での消費電力を考慮して 20 μ s が適当であると判断され

た。

3.3 初期パルス電流値

一般にパルスモードで駆動された HCL の分析線の発光輝度は、駆動電流値が小さいうちは飛躍的に増大し、駆動電流値が大きくなると飽和する傾向がある。これは先に述べたように自己吸収、あるいは自己反転による結果である。したがって、RF パルスを印加して再励起を行なう場合、初期直流パルス電流値は得られる輝度に対して重大な影響を与える。またこれは HCL の元素の種類、電極構造などにも大きく依存している。

Fig. 6 に各元素の HCL に対して、RF パルスを印加

Fig. 6. Effect of amplitude of the initial current pulse on emission enhancement of analyte lines. Operating conditions except the amplitude of initial pulsed current are the same as those in Fig. 5.

した状態で初期パルス電流値をいろいろと変化させた場合の発光強度の変化を示す。ここで RF パルス印加タイミングは前述の測定により発光強度が最大となった位置に固定し、RF パルス幅は $20\mu\text{s}$ 振幅は $180\text{ V}_{\text{p-p}}$ とした。Fig. 6 には比較のため RF パルスを印加しない場合の結果もあわせて表示した。

Ni と Cd の HCL では、RF 再励起によるピーク輝度は初期パルス電流値の増加とともに増大し、最大値を経て減少していることがわかる。最大発光輝度を与える初期パルス電流値は、Ni-HCL で 0.4 A 、Cd-HCL で 0.2 A であった。一方 Mg-HCL に対しては、RF 再励起による発光輝度は初期パルス電流値の増加とともに増大し、 1 A までのパルス電流値の変化に対しては最大値を与えていない。これらのことより RF 再励起によって最大の輝度を得るためには、RF 印加タイミングを考慮するとともに、各 HCL に対して最適な初期パルス電流値を求める必要があることがわかる。特に Cd, Zn, Na などの低融点金属元素の HCL に対しては、この点に注意せねばならない。また Mg のような傾向を示す HCL では、発光輝度に関する限り初期パルス電流値が大きい方が望ましいが、そのような大電流ではランプの寿命の問題が生じる。したがって平均電流値がランプの直流定格電流値を越えないように設定すべきである。

3.4 RF パワー

次に印加する RF パルスの振幅を変化させてホローカソード内に注入される高周波電力を変化させ、そのときの分析線の過渡発光を測定した。測定結果を Fig. 7 左図に示す。ここで縦軸は直流 10 mA 点灯時の輝度に対する比で表わしている。初期パルス電流値は 200 mA で、RF パルス印加時刻および幅は前の測定時の場合と同じである。図の横方向の点線は、 200 mA の直流電流パルスのみによる点灯時の輝度レベルを示している。

$180\text{ V}_{\text{p-p}}$ の RF パルスを印加することにより、Cd-HCL では直流点灯時の 100 倍、 200 mA 直流電流パルス点灯時の 5 倍の輝度の増大が得られている。また Ni-HCL では直流点灯時の 300 倍、パルス点灯時の 12 倍、Mg-HCL ではそれぞれ 70 倍、 4 倍であった。Fig. 7 右図はピーク値と RF パルスの振幅との関係をプロットしたものである。縦軸のスケールは同じく直流 10 mA 点灯時における輝度に対する比である。これより HCL に注入される電力が大きいくほど、再励起が効果的に行なわれていることがわかる。

なお、RF パルスの電力のピーク値は 80 W (50Ω 負荷)程度であるが、実際にそれだけの電力がランプ内に入っているかどうかの確認はここでは行なっていない。使用

Fig. 7. Variation of peak intensity of analyte lines with amplitude of injected R. F. burst signal of 20 μ sec duration. Amplitude and duration of pulsed current are the same as those in Fig. 5.

している HCL は市販されている直流点灯用のものであり、より効果的に RF 電力を注入するためには電極構造等を高周波用に設計すべきである。

3. 5 近接イオン線の過渡発光特性

HCL からの発光線の中には、目的元素の分析線の他に、そのイオン線、カソード含有物質や封入ガスの中性線、イオン線が含まれている。通常、これら余分な線は測定ダイナミックレンジを悪化させるため、分光器等を用いて除外している。これに対して筆者らは、HCL を大電流パルス点灯させたときに得られる共鳴線とイオン線の過渡発光波形の違いを積極的に分析に利用し、時間分解型二波長原子分光光度計を開発した¹⁰⁾¹¹⁾。ここでは、共鳴線は電流波形と同様な過渡発光特性を示したのに対し、イオン線は共鳴線と比較して立ち上がりが遅く、さらに極めて長いアフターグローを示した。このような過渡変化の違いが RF パルスの印加によってどのような影響を受けるかを十分検討することは、RF 印加 HCL を二波長分光測定への応用を考慮する上で重要である。ここでは Ni-HCL の共鳴線 Ni(I) 2320.0 Å とそれに近接するイオン線 Ni(II) 2316.0 Å、および Mg-HCL の共鳴線 Mg(I) 2852.1 Å とそれに近接するイオン線 Mg(II) 2795.5 Å について、RF パルスを印加した場合の過渡発光波形を測定した結果について述べる。

Fig. 8 に RF パルス振幅を変化させながら測定した結果を示す。各ランプとも初期電流パルスは 200 mA で、RF パルス印加時刻および RF パルス幅は最適な値に、つまり最大発光輝度が得られている状態に設定してある。横軸の点線は 200 mA 直流電流パルス点灯時の輝度レベルを示している。

Ni-HCL に対しては、共鳴線、イオン線の両方とも RF パルス印加による輝度の増大が得られている。しかしながら RF パルスの振幅を 60 V_{p-p} から 180 V_{p-p} に変化した場合、共鳴線の輝度増大はイオン線のそれと比べて著しい。これは、この範囲程度の RF パワーでは RF パルスによる再励起が共鳴線に対して選択的に行なわれていると考えられる。このことをもっと明確に示しているのが Fig. 9 である。Fig. 9 は RF 再励起の効果を明確にするため RF パルス印加タイミングを最大輝度が得られる位置からずらし、直流電流パルス終了後 5 μ s 経ってから印加した場合の結果である。(a) は 180 V_{p-p}、(b) は 60 V_{p-p} の振幅の RF パルスを印加し、(c) は 200 mA 直流電流パルスのみの場合である。このように Ni イオン線に対しては、180 V_{p-p} 程度の RF パルスの振幅では、殆んど輝度増大の効果がないことがわかる。

Mg の HCL に対して同様の測定を行なった結果が Fig. 10 である。この場合は RF パルスによる再励起は

Fig. 8. Variation of peak intensity of analyte and adjacent ion lines for Ni and Mg with amplitude of injected R.F. burst signal. Broken line indicates the peak intensity level of each emission line from the hollow cathode lamp driven only with the initial pulsed current of 200 mA in amplitude. Each unit on the intensity axis corresponds to the emission intensity level under dc current of 10 mA.

共鳴線，イオン線ともに効果的になされている。特に RF パルス振幅を増したときのイオン線の輝度増大が著しい。二本のランプに対して異なる結果が得られたが，これは各元素の HCL の対応する遷移波長，イオン化レベルや電極構造，カソード材料，封入ガス等に依存するものと予想される。この点に関しては，さらに大電力高周波を印加するなどの詳しい検討が必要である。

時間分解型分光分析への応用という観点からみると，振幅 60 V_{p-p} 程度の比較的小電力印加時にはほとんどの HCL の共鳴線とそれに近接するイオン線に対して過渡発光波形の明確な分離が可能である，原子吸光分光分析におけるバックグラウンド吸収補正，原子けい光分光分析における散乱補正¹²⁾が可能である。また大電力を印加しても適当なサンプリングゲート位置，ゲート幅を選択すれば，その目的はある程度達成できると考えられる。

3. 6 原子けい光分光分析用光源としての評価

Fig. 9. Comparison of transient emission waveforms of analyte and adjacent ion lines from Ni hollow cathode lamp under various driving modes. A photograph in the figure shows a oscilloscope trace of the initial current pulse.

大電流パルス駆動 HCL に RF パルスを同期重畳させることにより，原子けい光分光分析用光源に要求される高輝度が得られることが確認された。ここではもう一つの条件である線幅の拡がりについて検討し，実際に応用を試みた。原子けい光分光分析用光源にとって，線幅の拡がりとは原子吸光分光分析の場合ほど重大な問題とはならないが，それでも効率の良い励起を行なうためには線幅の拡がりのない状態が望ましい。

線幅の拡がりとは実際に原子けい光分光分析を行ない，単位励起光強度当りのけい光強度を算出して評価した。Cd および Ni-HCL に対する結果を Fig. 11 に示す。(a)はそれぞれのピーク電流値の直流電流パルスで HCL を駆動したときの HCL の発光輝度，およびその状態に幅 20 μs 振幅 180 V_{p-p} の RF パルスを最適状態で同期重畳させたときの HCL 発光輝度である。(b)は(a)の発光輝度レベルの HCL を励起光源として原子けい光を測

Fig. 10. Comparison of transient emission waveforms of analyte and adjacent ion lines from Mg HCL under various driving modes.

定したときの信号強度である。ここで用いた試料は原子吸光分光分析用標準試料溶液（和光純薬社製）を純水で 10 ppm に希釈したものである。また光子計数器のサンプリングゲート幅は光源の発光波形のピーク部をカバーする 10 μ s に固定した。(c) は各 HCL のパルス電流値に対して (b)/(a) をプロットしたものであり、各状態における単位励起光強度当たりの原子けい光信号強度を示す。この結果より Cd-HCL に対しては、直流パルス電流値を増しても原子けい光信号強度は増加せず線幅の拡がりが増大する。この状態で RF パルスを印加しても同様な傾向を示し、直流パルス電流値 200 mA で印加するのが最も適当であるといえる。Ni-HCL に対しては、パルス電流値を増加させても、またこれに RF パルスを重畳させても原子けい光信号強度はほぼ光源輝度に比例して増大し、線幅の拡がりも Cd-HCL の場合ほど著しくないといえる。一方、(c) 図において直流電流パルス

の値を同一にして RF パルスを印加した場合としない場合の単位励起光強度当たりのけい光信号強度を比べると、前者の方が大きいことから RF パルスの印加により線幅が細くなっていることが推察される。筆者らが行なった別の原子吸光分析の実験結果からも、RF 再励起の発光のみを光源として用いた場合には、検量線の勾配は通常の直流点灯時の結果とほとんど変わらなかった。このことから RF 再励起の有効性が確認されている。

4. 結 言

原子けい光分光分析用の線幅が狭くかつ輝度の高い光源を得る目的で、市販の HCL を大電流パルス駆動させ、さらに再励起用 RF パルスを直流電流パルスに同期して重畳させた。そして、RF パルス印加タイミング、RF パルス幅、初期パルス電流値、RF パルス振幅などの各パラメーターを変えながら過渡発光波形の測定を行ない、各ランプに対して最適動作条件を見出した。

その結果、通常の直流点灯時と比較して数百倍の輝度増大が得られることが確認できた。本論文では Cd, Ni, Mg の元素の HCL についての結果のみを述べたが、その他に Zn, Ca, Fe, Cu, Na, Al, Na の各元素の HCL についても同様に輝度の大幅な増大を確認している。発振器の最大出力振幅 240 V_{p-p} の RF パルスを印加した場合は、数千倍の輝度の増大が得られるランプもあった。しかしながら輝度増大の程度は元素の種類、電極構造、カソード共存物質、封入ガスの種類および圧力等によって異なり、これらの点の検討が今後必要である。

次に分析線とそれに近接したイオン線の過渡発光特性の比較を行なった。その結果、直流電流パルスのみで点灯した場合には分析線とイオン線に対して波形の明確な時間的分離が観測された。しかし最大電圧振幅 240 V_{p-p} の範囲の再励起用 RF パルスを印加した場合には、スペクトル線の種類によって分離される場合とされない場合の両方が存在することが観測された。これは発光線の励起緩和のメカニズムに依存しているものと思われる。この点に関する詳しい研究も課題の一つである。

線幅の電流依存性の大ききな評価は実際に原子けい光分析を行なうことにより行なった。測定結果から、直流電流パルスの値を一定の条件に保つならば、RF パルスを印加することによって線幅の細い共鳴線が得られることがわかった。

以上の実験結果から、市販の HCL でも十分原子けい光分析用光源として使用できることが確認された。

ランプの寿命に関する特別な測定は行っていないが、直流パルス電流値を 200 mA 以下にし、平均電流値

Fig. 11. Evaluation of the degree of line broadening of the analyte lines by means of ratio measurement of the atomic fluorescence emission to exciting radiation. Variations of (a) peak intensity of analyte line, (b) atomic fluorescence emission for 10 ppm solution of Ni and Cd, and (c) the intensity ratio of atomic fluorescence emission to analyte line emission, with amplitude of initial pulsed current.

がランプの定格直流電流値以下になるような繰り返し周波数で使用する限り、通常の直流点灯時と変わらないようである。

今後の課題は、上に述べたイオン線の過渡発光特性、ランプの寿命の問題を含め、重量する高周波の最適周波数の検討が必要である。また、パルス点灯用、高周波印加用の専用の HCL の開発が必要であると考えられる。その際、カソード物質あるいは封入ガス中に、分析線とは時間的に異なる過渡発光特性を示し、しかも分析線に近接した波長の発光線を有する元素を混入すれば、時間分解二波長分光分析用 HCL の開発も可能である。

文 献

- 1) I. Rubeska, V. Svoboda, and V. Sychra: *Atomic Fluorescence Spectroscopy* (Van Nostrand Reinhold, New York, Cincinnati, Toronto, Melbourne, 1975) p. 68.
- 2) S. J. Weeks, H. Haraguchi, and J. D. Winefoldner: *Anal. Chem.* **50**, 360 (1978).
- 3) D. J. Johnson, F. W. Plankey, and J. D. Winefoldner: *Anal. Chem.* **47**, 1739 (1975).
- 4) 荒木 勉, 内田照雄, 南 茂夫: *分光研究* **26**, 16 (1977).
- 5) S. Murayama, M. Yasuda, M. Ito, K. Oishi, and M. Yamamoto: *Spectrochim. Acta.* **34 B**, 159 (1979).
- 6) 岩田哲郎, 荒木 勉, 内田照雄, 南 茂夫: 第 39 回応用物理学会学術講演予稿集(1978)p. 555.
- 7) T. Araki, J. P. Walters, and S. Minami: *Appl. Spectrosc.* **34**, 33 (1980).
- 8) P. B. Farnsworth, and J. P. Walters: *Spectrochim. Acta.* **37 B**, 773 (1982).
- 9) P. B. Farnsworth, and J. P. Walters: *Anal. Chem.* **54**, 885 (1982).
- 10) 荒木 勉, 内田照雄, 南 茂夫: *分光研究* **26**, 317 (1977).
- 11) T. Araki, T. Uchida, and S. Minami: *Appl. Spectrosc.* **31**, 150 (1977).
- 12) 岩田哲郎, 荒木 勉, 内田照雄, 南 茂夫: 第 14 回応用スペクトロメトリ講演要旨集(1978)p. 92.