報文

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法における 外側ガス流量のスペクトル線強度及び バックグラウンド強度に及ぼす影響

梅 本 雅 夫

(財)化学品検査協会研究開発部 東京都墨田区東向島 4-1-1 (〒131)

(1990年 3月27日 受理)

Effect of Outer Gas Flow Rate on Spectral Line Intensity and Background Intensity in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Masao UMEMOTO

Chemicals Inspection & Testing Institute
4-1-1 Higashi-Mukojima, Sumida-ku, Tokyo 131

(Received March 27, 1990)

Effects of the outer gas flow rate on spectral intensities and SBRs were investigated for various excitation energies of spectral lines and observation heights. The influences of the outer gas flow rate on spectral intensities were unexpectedly great and markedly varies with excitation energies and observation heights. The influence at a lower observation height (e.g. 10 mm) above the load coil was especially severe and complicated.

Effects of the outer gas flow rate on the background continuum intensity were also investigated. The background intensity increased with an increase in the outer gas flow rate at a longer wavelength (e.g. 400 nm) but decreased at a shorter wavelength (e.g. 220 nm). This phenomenon can be explained based upon both temperature dependence of the emissivity of radiative recombination as a function of wavelength and influence of the outer gas flow rate on the optical thickness for background emission.

1. 緒 言

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法における測定条件の最適化は、主として高周波電力、キャリアーガス流量及び観測高さの3つのパラメーターについて行われる¹⁾。これらは、SBR (Signal to Background Ratio) に大きな影響を及ぼす要因であることが確かめられている²⁻⁴⁾。一方外側ガス流量については、流量が大きすぎると

と不経済であり、小さすぎるとトーチの冷却が不十分となり、かつ、NOなどの分子スペクトルの影響が大きくなることから、様々なタイプのトーチごとに経験的に求められたある一定の流量が用いられる。そして、特別な目的以外それを変更して使用することは通常行われない。外側ガス流量を変化させても、通常はスペクトル線強度に大きな影響を及ぼさないが、外側ガス流量を小さくしすぎるとスペクトル線強度に大きな影響を及ぼす⁵⁾。

又、外側ガス流量を変化させるとバックグラウンド強度も変化し、かつ、その変化の仕方は紫外波長と可視波長とで異なる⁶⁾。このように、外側ガス流量はキャリアガス流量と同様に、分析条件の設定の上で無視できない要因であるとともに、プラズマの性質を知る上でも重要な因子であると考えられる。

本論文では、従来あまり関心が払われなかった外側ガス流量とスペクトル線強度及び SBR との関係について、励起エネルギー及び観測高さをパラメーターとして詳細な実験を行った。それと共に、外側ガス流量とバックグラウンド強度との関係についても実験を行い、再結合放射と関連づけて考察した。

2. 実 験

2.1 装置及び測定条件

実験には、(株) 京都光研製 ICP 発光分光分析装置 UOP-1 Mark II を、ネフライサーにはクロスフローネフライサーを用いた。トーチは Fassel 型である。光電子増倍管については、浜松ホトニクス (株) 製 R-955 を印加電圧 600 V で使用した。測定条件は、特に断らない限り、高周波電力 1.0 kW、コイル上の観測高さ 15 mm、中間ガス流量 1.0 l/min、キャリアガス流量 0.55 l/min とした。スリット条件は、紫外波長については、スリット幅 200 μ m 及びスリット高さ 2000 μ m とし、可視波長については、スリット幅 100 μ m 及びスリット高さ 500 μ m とした。プラズマ像を入口スリットに結像するレンズには、焦点距離 12.5 mm、直径 25 mm、厚み 2.5 mm の石英製のものを用い、その場合の結像条件は

Fig. 1. Relation between spectral intensity and observation height above the load coil for several spectral lines

Rf power: 1.0 kW, carrier gas flow rate: 0.55 l/min, outer gas flow rate: 12 l/min.

1:1 とした。なお、バックグラウンド測定の際は水を噴霧した状態で行った。

2.2 試 薬

和光純薬工業 (株) 製標準液を原液として 0.1 M 硝酸で希釈し、Ca, Pb, Ge の標準液をそれぞれ個別に調製した。水については、脱塩水を用いた。

2.3 方 法

Ca II 393.367 nm スペクトル線は、極めて高感度であるため、バックグラウンド強度測定時に水を噴霧すると、カルシウムの発光が認められた。そこで、393.367 nm におけるバックグラウンド強度は、カルシウムの発光線を避けて測定した。又、Ca I 422.673 nm スペクトル線についても、カルシウムの発光線を避けてバックグラウンド強度を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 観測高さとスペクトル線強度との関係

Ca I 422.673 nm (励起エネルギー: 2.93 eV), Ca II 393.367 nm (3.15 eV) 及び Pb II 220.351 nm (7.37 eV) のスペクトル線について、観測高さとスペクトル線強度との関係を調べた。その結果を Fig. 1 に示す。イオン

Fig. 2. Effect of outer gas flow rate on Pb II 220.351 nm spectral intensity for various observation heights above the load coil.

線である Ca II 393.367 nm 及び Pb II 220.351 nm のスペクトル線では、いわゆる分析ゾーンでスペクトル線強度が最大となっている。一方励起エネルギーの小さい原子線 Ca I 422.673 nm では、観測高さが低い程スペクトル線強度は増大している。これから、この実験で採用した分析条件、すなわちキャリアガス流量 0.55 l/min、高周波電力 1.0 kW、外側ガス流量 12 l/min は一般的な分析条件⁷⁾であるといえよう。

3.2 外側ガス流量がスペクトル線強度に及ぼす影響

外側ガス流量とスペクトル線強度との関係を、Pb II 220.351 nm, Ca II 393.367 nm 及び Ca I 422.673 nm スペクトル線について、それぞれ Fig. 2~Fig. 4 に示す。Fig. 2 では、外側ガス流量を増すとスペクトル線強度は増大している。ただし観測高さによって増加率が異なり、観測高さが低い程変化率は大きい。Fig. 3 では、観測高さ 10 mm の場合、外側ガス流量を増すとスペクトル線強度は増大しているが、高さ 15 mm 及び 20 mm では異なった傾向がみられる。すなわち、外側ガス流量が 12 l/min 以上ではスペクトル線強度は減少傾向にある。Fig. 4 では、外側ガス流量を増すとスペクトル線強度はおおむね減少するといえるが、観測高さによって異なり、関係は複雑である。このように外側ガス流量の影響は観測高さによって異なり、又、スペクトル線によっても大きく異なる。一般に、影響の度合いは低い観測高さでは大きい。以上の結果と Edmonds⁹⁾ らの結果を比較すると、Ca I 422.673 nm スペクトル線では、例

Fig. 3. Effect of outer gas flow rate on CaII 393.367 nm spectral intensity for various observation heights above the load coil.

Fig. 4. Effect of outer gas flow rate on CaI 422.673 nm spectral intensity for various observation heights above the load coil.

えは本報の観測高さ 10 mm の場合と、Edmonds らの 17 mm の結果とは一致し、それ以外の観測高さでも観測高さに補正を加えれば両者の結果はよく一致する。しかし、Ca II 393.367 nm スペクトル線の場合、本報の結果では、観測高さが 10 mm と 15 mm 及び 20 mm とでは外側ガス流量の影響は全く異なるが、Edmonds らの結果では、観測高さを変えても、外側ガス流量の影響はほとんど変わらない。

さて、Fig. 1 と Fig. 2~Fig. 4 を比較すると相関関係があることがわかる。すなわち、イオン線についての関係である Fig. 2 及び Fig. 3 は傾向的には似ているが、励起エネルギーの小さい原子線についての関係である Fig. 4 は全く異なった傾向を示している。したがって、外側ガス流量とスペクトル線強度との関係は、プラズマの縦軸方向のスペクトル線強度分布に密接な関係をもつといえる。これは、外側ガス流量を変化させると、プラズマの縦方向の長さが変化し、スペクトル線強度の軸方向分布が変化するためと考えられる。その他、プラズマからトーチ壁及び外部大気への熱伝導損失、カスのエンタルピーなどが変化し⁸⁾、プラズマパラメーターに影響を与えることも考えられる。

3.3 外側ガス流量がバックグラウンド強度に及ぼす影響

外側ガス流量とバックグラウンド強度との関係を Fig. 5 及び Fig. 6 に示す。短波長である 220 nm においては、Fig. 5 に示すように外側ガス流量を増すとバック

Fig. 5. Effect of outer gas flow rate on background intensity at 220 nm for various observation heights above the load coil

Fig. 6. Effect of outer gas flow rate on background intensity at 393 nm for various observation heights above the load coil.

バックグラウンド強度は減少する。長波長である 393 nm においては、Fig. 6 に示すように観測高さ 10 mm では減少するが、高さ 15 mm では、外側ガス流量を増すとともにバックグラウンド強度は増加する。他の波長、265 nm 及び 422 nm についても外側ガス流量とバックグラウンド強度との関係を調べたが、それぞれ Fig. 5 及び

Fig. 6 と同様な結果となった。

外側ガス流量を増加させても、観測高さ 15 mm では横方向からプラズマの中心を通るように観測した電子密度、すなわち、半径方向について平均化された電子密度は変化しない⁶⁾。しかし、外側ガス流量の増加とともにプラズマは縦方向に伸び、同じ観測高さでは、プラズマの厚さは増加する。したがって、バックグラウンド強度が可視波長で増大したのは、バックグラウンド発光のエネルギー密度が増大したのではなく、プラズマの厚さが増加したためと考えられる。外側ガス流量が、バックグラウンド強度に及ぼす影響は、短波長域と長波長域とで異なったことについては、短波長域と長波長域とでバックグラウンドの生成機構が異なることが考えられるが、これについては明確な結論は得られていない。そこで、本論文ではこれ以外の可能性について考察することとした。

まず、ICP のバックグラウンド発光は再結合放射が支配的な生成要因であると仮定する。さて、外側ガス流量を増すと Torch 壁近傍では温度低下は著しい。しかし Torch 壁から十分離れた領域つまり、プラズマの内部では、プラズマがその単位流量当りに吸収するエネルギーを一定に保てば、外側ガス流量を増すと温度は上昇する⁶⁾。次に、コイルより上方については、外側ガス流量を増すと空気の取り込み速度が大きくなることから、プラズマの境界近傍では温度低下は著しいと考えられる。プラズマ内部では、外側ガス流量の増大とともにプラズマの流量が増大するため、高周波電力が一定という条件では、プラズマによる単位流量当りの吸収エネルギーは減少すると考えられるから、プラズマ内部でも温度低下が予測される。外側ガス流量の増加とともに電子温度も低下すると仮定した場合、付録に示す考察からわかるように、400 nm 付近では放射係数はほぼ一定とみなせる。したがって、光学的厚さの分だけバックグラウンド強度は増加すると考えられる。一方、220 nm 付近の短波長域では電子温度が低下すると放射係数は減少し、それが光学的厚さの増加によるバックグラウンド強度の増加よりも強く表われると、外側ガス流量の増大とともにバックグラウンド強度は減少すると考えられる。以上のように、Fig. 5 及び Fig. 6 に見られた現象は、電子温度の低下を仮定した場合、再結合放射の温度依存性から説明可能である。なお、Fig. 6 にみられた観測高さ 10 mm における現象については、プラズマはコイルに近づく程不均一構造が顕著となること、又、外側ガス流量が電子密度に影響を及ぼさないとはいえなくなることなど、複雑な要因がからんでいることが予想される。

Fig. 7. Effect of outer gas flow rate on signal-to-background ratio (SBR) for several spectral lines.

Observation height: 15 mm above the load coil, rf power: 1.0 kW, carrier gas flow rate 0.55 l/min.

3.4 外側カス流量と SBR との関係

観測高さ 15 mm における外側カス流量と SBR との関係を Fig. 7 に示す。Pb II 220 351 nm 及び Ge I 265.158 nm スペクトル線では、外側カス流量を増すとともに SBR も増加している。Ca II 393 367 nm スペクトル線では、外側カス流量 10 l/min のとき SBR は最大を示している。又、Ca I 422 673 nm スペクトル線では、SBR は外側カス流量を増すとともに減少している。これから、外側カス流量がスペクトル線強度に及ぼす影響が大きい場合は、外側カス流量と SBR との関係は、外側流量とスペクトル線強度との関係にはほぼ等しくなるが、影響が小さい場合は、外側カス流量がバックグラウンド強度に及ぼす影響が無視できなくなる。

Fig. 7 からわかるように、分析条件を一定にしても、外側カス流量と SBR との関係はスペクトル線ごとに異なり、大きな SBR を得る外側カス流量は一概には決められない。

4. 結 語

外側カス流量は、それを大きく変化させると SBR に影響を及ぼすことは知られている。本実験では、外側カス流量がスペクトル線強度に対する影響のみならず、バックグラウンド強度に対する影響も加わっていることを

示した。後者の場合においては、影響の仕方が短波長域と長波長域とは全く反対であったが、その理由として、外側カス流量の増加に伴って一定の観測高さにおける光学的厚さが増加することと、再結合放射の性質によって説明を試みた。又、観測高さが低い条件で測定を行う場合は、外側カス流量の影響がスペクトル線強度及びバックグラウンド強度の両方に大きく表われるので注意が必要である。

付 録

再結合放射係数の温度依存性

再結合放射の放射係数 ϵ_{rec} は次式で与えられる⁹⁾。

$$\epsilon_{\text{rec}}(\lambda, T) = C_1 \frac{n_e^2}{T^{1/2}} \frac{Z^2}{\lambda^2} \xi(\lambda, T) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right] \quad (1)$$

ここで、 C_1 は定数、 $\xi(\lambda, T)$ は補正因子、 n_e は電子密度、 T_e は電子温度、 Z は有効電荷数、 λ は波長、 h はプランク定数、 c は光速、 k はボルツマン定数である。ただし、(1) 式においては quasi-neutrality を仮定した。

さて、(1) 式における最後の項 $[1 - \exp(-hc/\lambda k T_e)]$ は、 $\lambda = 450$ nm、 $T_e = 10000$ K のとき 0.96 であり、 $\lambda = 225$ nm、 $T_e = 10000$ K のとき 0.98 である。温度が 10000 K より低くなるとさらに 1 に近づく。よってこの項は無視してさしつかえない。

そこで、 $C_1' = C_1 n_e^2 [1 - \exp(-hc/\lambda k T_e)]$ とおき、(1) 式を偏微分すると

$$\frac{\partial}{\partial T} \epsilon_{\text{rec}}(\lambda, T) = C_1' \lambda^{-2} \frac{\partial}{\partial T} [\xi(\lambda, T) \cdot T^{-1/2}] \quad (2)$$

ここで、古典放射理論に対する補正因子 $\xi(\lambda, T)$ ¹⁰⁾ は、Hofsaess¹¹⁾ によって詳しく計算されている。

それによると、 $\partial/\partial T \xi(\lambda, T)$ 、すなわち $\xi(\lambda, T)$ の温度依存性は短波長の方が長波長よりも大である。さらに、(2) 式には λ^{-2} の項が入っていることから $\partial/\partial T \epsilon_{\text{rec}}(\lambda, T)$ は短波長である程大となる。

以上のように再結合放射においては、温度変化の影響は短波長の方が長波長よりも大きく、温度が低下した場合の $\xi(\lambda, T)$ の減少率は、短波長では $T^{-1/2}$ の増加率よりも大きい。したかつて、温度が低下すると短波長においては $\epsilon_{\text{rec}}(\lambda, T)$ は減少する。一方、長波長すなわち 400~500 nm では、 $\xi(\lambda, T)$ の温度依存性は小さく、温度が低下した場合、 $\xi(\lambda, T)$ のわずかな減少と $T^{-1/2}$ のわずかな増加が相殺することから、 $\epsilon_{\text{rec}}(\lambda, T)$ はほぼ一定とみなすことができる。

文 献

- 1) M. Thompson: *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, eds. A. Montaser and G.W. Golightly (VCH, New York, 1987) pp. 165-170.
- 2) P. W. J. M. Boumans and F. J. de Boer: *Spectrochim. Acta* **32B**, 365 (1977).
- 3) P. W. J. M. Boumans and M. Ch. Lux-Steiner: *Spectrochim. Acta* **36B**, 97 (1982).
- 4) 松前昭好: *分析化学* **28**, 556 (1979).
- 5) T. E. Edmonds and G. Horlick: *Applied Spectroscopy* **31**, 536 (1977).
- 6) 梅本雅夫, 久保田正明: *分光研究* **39**, 19 (1990).
- 7) K. Kawaguchi, T. Ito and K. Ota and A. Mizuike: *Spectrochim. Acta* **35B**, 199 (1980).
- 8) M. I. Boulos and R. M. Barnes: *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Part 2*, ed. P.W.J.M. Boumans (Wiley-interscience New York, 1987) pp. 310-311.
- 9) A. Batal, J. Jarosz and J. M. Mermet: *Spectrochim. Acta* **36B**, 983 (1981).
- 10) M. Biberman and G. E. Norman: *Opt. Spektrosk.* **8**, 433 (1960).
- 11) D. Hofsaess: *J. Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer* **19**, 339 (1978).