プラズマジェットを発光源とする発光分光分析

——スペクトル線強度に影響する諸因子の検討——

武内 次夫， 勝野 泰光*

(1968 年 7 月 2 日受理)

プラズマジェットを発光分光分析の光源としたときの連続放射バックグラウンドを減少させ、高感度、高精度を得る動作条件を検討した。その結果試料を噴霧するスプレーガス圧力を大きくすることが有効であり、アークガス流量 Ar 12+He 8 l/min のとき 1 kg/cm² が最良の結果を与えた。内部標準としてはスペクトル線のバックグラウンドをとるのが最も精度がよかった。1 例として 2 ppm のカルシウム水溶液の変動係数は 2.9% であった。試料水溶液に水に可溶な有機溶媒を混合すると一般に感度の上昇がみられ、アセトン 50 vol% 溶液では 10 倍以上感度が上昇した。しかし、スプレーガス圧力を大きくしても水溶液のときほどバックグラウンドが減少しないので S/N 比はあまり向上しない。また分子発光スペクトルにより、スペクトル線が干渉を受けることもある。

1 緒 言

最近、プラズマジェットを発光源とする発光分光分析の研究報告^{1)~3)5)~12)}がいくつかあらわれており、新しい光源として注目されている。プラズマジェットの特徴は高温な安定したフレームが得られるということである。しかしアルゴンアークの場合の強い連続放射バックグラウンドの除去の問題、試料の導入がうまくいかずフレームの高温性をじゅうぶん生かすことができないなど、まだ動作条件の検討がじゅうぶん行なわれていない。著者らは先にプラズマジェットを交流アーク法と比較して、検量線の直線性がよいこと、精度がよいこと、共存元素の影響がないことを報告¹²⁾したが、バックグラウンドの検討がふじゅうぶんであった。そこで連続放射バックグラウンドとスペクトル線強度についてプラズマジェットの動作条件、内部標準、有機溶媒混合について各種の検討を行ない、その結果高感度、低バックグラウンドを得ることができた。

2 装置および標準溶液

この実験を行なうにあたり、使用した装置などは次のとおりである。

分光器：島津 QL-170 型リトロ型水晶分光写真器。
集光系：中間しほりを有する中間結像法。

プラズマ発生装置：日立製 プラズマジェット 発生装

置。

測光：島津 PD-20 型コンパレータマイクロホトメーター。

乾板：Eastman Kodak SA No.1 および富士分光プロセス。

現象：Kodak D-19 20°C, 5 分。

乾板校正：2 線法，ザイデル関数。

標準溶液は試薬特級炭酸カルシウムを無鉄、定沸点塩酸に溶解し、蒸発乾固後に溶解し、カルシウム 1 g/l の溶液をつくり、使用にあたりこれを適宜水で希釈して使用した。同様にアルミニウム、鉄、クロム、カリウム、マグネシウム 1 g/l の溶液をつくり、希釈して使用した。

3 実験および結果

3.1 動作条件の検討

Fig. 1 に装置の模式図を示す。プラズマ発生装置⁴⁾は既報¹²⁾と同じである。アークガスには市販の高純度アルゴンとヘリウムを使用し、スプレーガスはアルゴンを同一ボンベからとった。おのおののガス流路に炎光光度計の圧力計を取り付けた。陽極にはプラズマを固定するためのマグネットを取り付け、印加電圧を測定した。試料溶液はプラズマジェットヘッド内圧力とスプレーガスによりアーク中に噴霧される。

3.1.1 アーク電流 アーク電流とスペクトル線強度との関係は Fig. 2 に示すようになり、電流値の増大とともにスペクトル線強度も増大する。原子線よりもイオン線のほうが増大の割合が大きい。以下の実験ではプラ

* 名古屋大学工学部合成化学科：名古屋市千種区不老町

Fig. 1 Schematic diagram of the plasma-jet spectrometer

M : Magnet; L : Lens; S : Spectrograph slit; W : Cooling water;
H. F. : High frequency generator; P. S. : Power source

Fig. 2 Spectral line intensity as a function of arc current

1 : Fe II 2739 Å; 2 : Fe I 2983 Å; 3 : Cr II 2843 Å; 4 :
B.G. of Fe I 2983 Å; Fe 100 ppm; Cr 50 ppm aq.
soln.; Ar 13 l/min

ズマジェットの再現性, 安定性, 電源の電流容量の点からすべて 280 A で検討した.

3・1・2 アークガス流量とスプレーガス圧力 プラズマジェットを光源とする発光分光分析において問題となる連続放射バックグラウンドは 3500~4500 Å にかけて

最も強く現われる. そこで以後の実験は Ca II 3934 Å をスペクトル線として用い, 各種の検討を行なった.

Fig. 3 にアークガス流量とスプレーガス圧力について検討した結果を示す.

このときアークガスはアルゴンのみを使用し, 流量を

Fig. 3-1 Spectral line intensity as a function of spray gas pressure. Arc gas Ar 11.5 l/min

1 : Ca II 3934 Å; 2 : Ar I 3948 Å; 3 : OH 3064 Å;
4 : B.G. of Ca; Ca 10 ppm aq. soln.

Fig. 3-2 Spectral line intensity as a function of spray gas pressure. Arc gas Ar 13 l/min
1: Ca II 3934 Å; 2: Ar I 3948 Å; 3: OH 3064 Å;
4: B.G. of Ca; Ca 10 ppm aq. soln.

Fig. 3-3 Spectral line intensity as a function of spray gas pressure. Arc gas Ar 15 l/min
Ca II 3934 Å; 2: Ar I 3938 Å; 3: OH 3064 Å;
4: B.G. of Ca; Ca 10 ppm aq. soln.

毎分 11.5, 13, 15 l と変化させた。横軸はスプレーガスの圧力にとってある。この装置ではスプレーガス流量は、0.4 kg/cm² で 2 l/min, 0.8 kg/cm² で 2.5 l/min, 1.2 kg/cm² で 2.65 l/min である。プラズマジェットヘッド内圧力は 0.2~0.3 kg/cm² である。試料溶液の

吸上量は 4~4.3 ml/min である。

アークガス流量の増大とともにすべてのスペクトル線強度は増大し、また変化割合も非常に大きい。バックグラウンド強度とアルゴンのスペクトル線強度はスプレーガス圧力に関してほとんど平行に急激に減少することが注目される。カルシウムの強度の減少割合は小さいからスプレーガス圧力を適当に選ぶことにより最大の S/N 比を与える条件が存在する。スプレーガス圧力とともにバックグラウンド強度が減少することはプラズマ中に溶液を噴霧しないときも観測されるが、その減少割合はずっと少ない。

連続放射バックグラウンドを低下させ、スペクトル線の S/N 比を向上させる一つ的手段としてスプレーガス圧力を高くすることが有効であることがわかる。

3-1-3 ヘリウム混合の効果 連続放射バックグラウンドを低下させる方法としてアークガスにヘリウムを混合することはいくつか報告⁽¹⁾がある。まず全アークガス流量を 15 l/min と一定にしておき、アルゴンとヘリウムの混合割合を変化させたときを検討した。溶液を噴霧しないときはヘリウムの混合割合が増加するとともにアルゴンのスペクトル線強度とバックグラウンド強度はほぼ平行に指数関数的に減少する。水溶液試料を噴霧したときの結果を Fig. 4 に示す。

OH 帯頭を除いてすべてのスペクトル線強度はヘリウ

Fig. 4 Effect of He mixing (1)

1: Ca II 3934 Å; 2: Ar I 4044 Å; 3: OH 3064 Å; 4: B.G. of Ca; Ca 2.4 ppm aq. soln.; Spray gas pressure: 1.0 kg/cm²

混合割合の増大とともに急激に弱くなる。S/N 比は向上する。

次にアルゴンの流量を 6 l/min と一定にしておきヘリウムの流量を増加した場合を検討した。結果を Fig. 5 に示す。全アークガス流量 15~23 l/min を検討したが、スペクトル線強度はそれほど増大せず、むしろ S/N 比をとると低下してくる。

Fig. 5 Effect of He mixing (2)

1: Ca II 3934 Å; 2: Ar I 4044 Å; 3: OH 3064 Å; 4: B.G. of Ca; Ca 60 ppm aq. soln.; Spray gas pressure: 1.0 kg/cm²

3.1.4 磁場の効果 プラズマを固定する磁場の強さとスペクトル線強度との関係を検討し、結果を Fig. 6 に示す。横軸に電磁石に印加する電圧をとった。アークガス流量 18 l/min (Ar 12+He 6) と 21 l/min (Ar 15+He 6) について検討したが、いずれも磁場をかけるとスペクトル線強度は減少した。アークガス流量の小さいときのほうが磁場の影響を強く受ける。また S/N 比は向上する。

3.1.5 フレーム高さによる強度変化 フレーム高さとスペクトル線強度の関係を Fig. 7 に示す。カルシウムの強度は陽極に近いほど大きい。S/N 比は遠いほど大きくなる。後述の有機溶媒を混合した溶液ではスペクトル線強度とバックグラウンド強度の関係は水溶液のときと同じ傾向であるが、上部では分子バンドの発光が強いために S/N 比は水溶液のときほど向上しない。

以上の検討による水溶液試料についてプラズマジェットの動作条件を Table I に示す。

Fig. 6 Spectral line intensity as a function of applying voltage of magnet

1: Ca II 3934 Å; 2: Ar I 4159 Å; 3: OH 3064 Å; 4: B.G. of Ca; — Arc gas Ar 15+He 6 l/min; --- Ar 12+He 6 l/min; Ca 2 ppm aq. soln.; Spray gas pressure: 1.0 kg/cm²

Fig. 7 Spectral line intensity as a function of flame height

1,3: Ca II 3934 Å; 2,4: B.G. of Ca; — Ca 2 ppm aq. soln.; --- Ca 1 ppm acetone 50 vol% aq. soln.; Arc gas flow rate: Ar 12+He 8 l/min; Spray gas pressure: 1.0 kg/cm²

Table I Working conditions of plasma-jet

Arc current	280 A
Arc gas flow rate	Ar12+He8 l/min
Spray gas pressure	1.0 kg/cm ² (2.6 l/min)
Sample flow rate	4.3 ml/min
Magnet voltage	10 V
Exposure time	20 sec
Optical axis	3 mm above anode

3.2 精 度

Table I の動作条件で測定 of 精度を 検討した 結果を Table II に示す. カルシウム濃度 2 ppm の水溶液試料を用い, 連続 9 回測定したときのおおのの値の変動係数率で示した. バックグラウンド強度を差し引いたスペクトル線強度またはスペクトル線強度とバックグラウンド強度との比をとった場合が最も精度がよかった. バックグラウンドと最も関係のあるアルゴンのスペクトル線強度との比, あるいはプラズマジェット of 動作条件にあまり影響されない OH 帯頭の強度との比¹⁰⁾ はよい精度を与えなかった.

Table II Precision of intensity for set of nine runs on 2 ppm Ca aqueous solution (% coefficients of variation)

Line intensity		Line intensity ratio			
Ca 3934	Ca 3934 -B. G.	Ca 3934 B. G.	Ca 3934 OH 3064	Ca 3934 Ar 3948	Ca 3934 Ar 4044
6.8	3.0	2.9	6.9	4.8	4.4

3.3 共存元素の影響

カルシウム濃度 1 ppm の水溶液試料についてアルミニウム, マグネシウム, カリウム, 鉄が共存したときの影響を検討した. 結果を Table III に示す. カルシウムのスペクトル線強度またはバックグラウンドとの強度比をとったときに, カルシウム 1 ppm 単独の場合との相対強度で示した. アルミニウムが 500 倍共存したときだけ強度が減少したほかは影響がない.

Table III Effect of co-existing element 1 ppm Ca in aqueous solution

Element	Conc. (ppm)	Relative intensity (%)	
		I_L/I_B	I_L/I_B
Al	5	98	100
	50	91	102
	500	82	86
Mg	5	97	108
	25	96	106
	125	95	104
K	5	102	107
	25	98	108
	125	98	104
Fe	50	101	99

3.4 有機溶媒効果

カルシウム濃度 2 ppm の水溶液試料に各種の水に可溶な有機溶媒を混合したときのスペクトル線強度, S/N 比について検討した. 検討した有機溶媒はメチルアルコール, エチルアルコール, イソプロピルアルコール, アセトン, 酢酸の 5 種類である. おおのの有機溶媒の 50 vol% の試料溶液についておおの最適の動作条件のもとで水溶液試料と比較した. 結果を Table IV に示す.

Lerner⁶⁾, Serin⁸⁾ らはプラズマジェット発光分析において有機溶媒を混合することにより 2~3 倍の感度上昇を得ており, 後藤ら¹¹⁾ は感度, S/N 比ともに水溶液より低下すると報告している. 著者らの実験では S/N 比はそれほど向上しないが感度が著しく上昇した. S/N 比が向上しない理由は有機溶媒を混合することにより溶液の粘度が大きくなり, 試料流量が少なくなりバックグラウンドが高くなるため, および有機溶媒の炭素に基づく分子バンドスペクトル (C₂, CH, CN) によるバックグラウンドが加わることによる. 感度上昇は溶液の表面張力の減少により噴霧粒子の平均粒径が小さくなり, 原子化される割合が多くなることによると思われる.

Ca II 3934 Å 前後のスペクトルをマイクロホトメーターによりトレースしたものを Fig. 8 に示す. Al I 3944 Å は分子バンドと重なり, Fig. 9 に示すように検量線の傾

Table IV Effect of organic solvents

Solvent	Relative line intensity	Relative S/N ratio	Sample flow rate (ml/min)	Arc gas flow rate (l/min) Ar He	Spray gas pressure (kg/cm ²)
Water	1.00	1.00	4.29	12+ 8	1.0
Methanol (50 vol%)	8.5	1.55	3.73	12+ 8	1.6
Ethanol (50 vol%)	5.5	1.88	2.40	9+ 6	1.4
Isopropanol (50 vol%)	7.0	1.22	1.94	10+10	1.0
Acetone (50 vol%)	13.6	2.56	3.33	12+ 8	1.4
Acetic acid (50 vol%)	8.6	0.82	2.26	12+ 8	1.0

Fig. 8 Microphotometer trace of plasma-jet spectrum

Ca 0.04 ppm + Al 1 ppm acetone 50 vol% aq. soln.;
1: Ca II 3934 Å; 2: Al I 3944 Å; 3: Ar I 3948 Å; 4:
Ar I 3949 Å; 5: Al I 3962 Å; 6: Ca II 3968 Å; 7: H
3970 Å; 8: Ar I 4044 Å

斜が小さくなる。

3.5 検量線

以上の検討により得られたカルシウムとアルミニウムの検量線を Fig. 9 に示す。スペクトル線強度をとってもバックグラウンド強度との比をとっても、よい直線関係が得られる。アセトン 50 vol% 溶液では各点の 6 回

Fig. 9 Working curves for calcium and aluminum
Ca II 3934 Å, Al I 3944 Å

1, 2: Ca acetone 50 vol% aq. soln.; 3: Ca aq. soln.;
4: Al acetone 50 vol% aq. soln.; Arc gas flow rate:
Ar 12+He 8 l/min; Spray gas pressure: 1.4 kg/cm²

の測定の変動係数率はカルシウムについて 6~8%, アルミニウムでは 7~9% である。露出時間は水溶液の 20 秒に比べ 5~7 秒が適当であった。アルミニウムのスペクトル線は 3082 Å, 3093 Å は OH バンドと重なり, 3944 Å, 3962 Å は CN バンドと重なるので極微量の定量が困難である。

4 ま と め

プラズマジェットを発光分光分析の光源として応用した場合の問題となる連続放射バックグラウンドを減少させ、高感度、高精度を得る動作条件を検討した。その結果スプレーガス圧力を大きくすることが有効であった。内部標準としてはスペクトル線のバックグラウンドをとるのが最も精度がよかった。試料水溶液に有機溶媒を混合すると著しく感度が上昇した。しかし水溶液のときほどバックグラウンドが減少しないので S/N 比はあまり向上しない。また、分子バンドによりスペクトル線が干渉を受けることもある。

(昭和43年 3 月, 日本化学会第21年会において発表)

文 献

- 1) M. Margoshes, B. F. Scribner: *Spectrochim. Acta*, **15**, 138 (1959).
- 2) V. V. Korolev, E. E. Veinstein: *Zh. Analit. Khim.*, **15**, 686 (1960).
- 3) 石田良平: *Science of Light*, **12**, 16 (1963).
- 4) 山本 学: 分光研究, **12**, 84 (1963).
- 5) A. G. Collines, C. A. Pearson: *Anal. Chem.*, **36**, 787 (1964).
- 6) R. Lerner: *Spectrochim. Acta*, **20**, 1619 (1964).
- 7) E. H. Sirois: *Anal. Chem.*, **36**, 2389, 2394 (1964).
- 8) P. A. Serin, H. Ashton: *Appl. Spectry*, **18**, 166 (1964).
- 9) M. S. Vigler, J. K. Failoni: *ibid.*, **19**, 57 (1965).
- 10) J. H. Muntz: *ibid.*, **21**, 300 (1967).
- 11) H. Goto, I. Atsuya: *Z. Anal. Chem.*, **225**, 121 (1967).
- 12) 武内次夫, 桜井茂徳: 本誌, **16**, 888 (1967).

☆

Emission spectrographic analysis using a plasma-jet as a light source; Investigation of factors influencing spectral line intensity. Tsugio TAKEUCHI and Yasumitsu KATSUNO (Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya-shi)

Fundamental investigations were carried out on acquiring a high sensitivity and precision by decreasing continuous emission background in emission spectrographic analysis utilizing plasma-jet as a light source. The background intensity decreased by increasing a spray gas pressure. When flow rate of arc gas was Ar 12+He 8 l/min, 1 kg/cm² of spray gas pressure gave

the most favorable results. And the background of spectral line gave the highest precision as an internal standard.

Mixing sample solution with watermiscible organic solvent, we observed much higher sensitivity. Acetone 50 vol% solution increased sensitivity more than ten

times. S/N ratio, however, was not much improved because the background intensity did not decrease as aqueous solution by increasing spray gas pressure. Occasionally, the spectral line was interfered from molecular emission spectrum.

(Received July 2, 1968)

ベンゾイルトリフルオルアセトンとトリオクチルホスフィン オキシドによるコバルト (II) の抽出光度定量

重松 恒信，本淨 高治*

(1968 年 7 月 8 日受理)

ベンゾイルトリフルオルアセトン-TOPO 系でコバルト (II) をシクロヘキサン抽出して吸光光度定量した。コバルトは TOPO の存在しないときはトレース量のときに定量的に抽出されるにすぎないが、TOPO の存在により 20 ppm のコバルトも抽出できる。抽出錯体の組成は $\text{Co}(\text{BFA})_2(\text{TOPO})$ と考えられ、この分子吸光係数は 3700 ($380 \text{ m}\mu$) または 2300 ($390 \text{ m}\mu$) である。2~20 ppm コバルトの検量線は直線になる。

ニッケル、マンガン、銅、鉄、クエン酸、EDTA などが妨害する。

1 緒 言

金属イオンを β -ジケトンにより、ある種の有機塩基の存在で抽出すると、金属の抽出率が著しく増大することがある。一般にこのような協同効果は金属キレートと塩基との付加錯体形成反応に起因するものである。この協同効果の分析化学的应用として、キレート剤と有機塩基との濃度比を適当に選ぶことにより目的金属イオンをより低い pH で定量的に抽出し、試薬の分解や金属の加水分解を防ぎ、かつ β -ジケトンによる金属の光度定量の障害となる試薬ブランクを小さくして定量感度を増すことが考えられる。協同効果を応用した研究には、テノイルトリフルオルアセトン (TTA) とピリジンによるマンガン (II)、ニッケル (II) の抽出光度定量¹⁾²⁾、TTA とトリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) による希土類元素の抽出光度定量³⁾ などがある。

コバルトの β -ジケトンによる抽出光度定量法には、TTA によるアセトン-ベンゼン混合溶媒抽出する De らの方法⁴⁾ があるが、試薬ブランクが大きくあまり感度は高くない。ところがコバルト (II) の β -ジケトンキレ

ートは酸素原子ならびに窒素原子含有の多数の有機塩基とキレート付加錯体を形成、協同効果を示し、一般に協同効果はフッ素置換基をもつ β -ジケトンと有機リン酸化合物との組み合わせが効果的である⁵⁾⁶⁾。これらのことからベンゾイルトリフルオルアセトン (BFA) と TOPO を用い、協同効果のコバルト (II) の抽出光度定量への利用について検討した結果、比較的感受度の高い方法が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

吸光度測定には島津自記分光光度計 UV-50 型または日立分光光度計 EPU-2A 型、1 cm 石英セルを、放射能測定には神戸工業 NaI (TI) 井戸型シンチレーションカウンター PS 300 型を、pH 測定には日立-堀場ガラス電極 pH メーター M3 型を用いた。

2.2 試 薬

コバルト標準溶液：市販特級塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を再蒸留水に溶解、EDTA 滴定により標定した。

BFA 溶液：同仁薬化学研究所製特級品をそのまま

* 京都大学化学研究所：京都府宇治市五ヶ庄