日本金属学会誌 第 47 巻 第 6 号 (1983) 507-509

発光分光用低圧火花放電を噴霧源とする固体金属試料の ICP 発光分光分析

広 川 吉之助* 高 田 九二雄*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 6 (1983), pp. 507-509

Low Voltage Spark Discharge as an Aerosol Generator of Metal Samples for ICP Emission Spectrometry

Kichinosuke Hirokawa* and Kunio Takada*

A low voltage spark discharge has been investigated as an aerosol generator of metal samples for ICP emission spectrometry. Fine particles of aluminum alloys could be produced by low voltage spark discharge in argon atmosphere, and more intense spectral lines could be observed by introduction of the aerosol into the ICP plasma, compared with low voltage spark excitation. A calibration curve of high silicon concentration, which was difficult to dissolve into solution, was obtained when a series of reference samples were available.

(Received January 19, 1983)

Keywords : inductively coupled plasma emission spectrometry, low voltage spark discharge, solid sample aerosol, chemical analysis of metallic materials

I. 緒 言

ICP 発光分光分析は水溶液試料に応用することが、一応基本的な考え方として使用されてきた。しかし固体試料の ICP への導入は、水溶液化し難い試料への応用、真空紫外部に高感度のスペクトル線を持つ元素の高感度測定、さらに水溶液化しないために試薬などによる汚染が少ない、水による希釈がないことから感度の上昇が期待できるなどの長所が考えられる。事実・従来粉末試料や固体試料そのものの ICP への直接導入⁽¹⁾⁽²⁾だけでなく、固体試料の噴霧化に関する研究⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁷⁾も行われてきており、その一部は ICP 発光分光分析に応用されている。本研究では従来発光分光分析用励起源として使用されてきた低圧火花放電装置を固体試料の噴霧化に使用できる可能性と、その場合に生ずる問題点を明らかにすることを目的とした。

II. 実 験

エアロゾル・キャリアガス流量と測定位置ならびに数種のスペクトル線の P/B 比を検討した結果、実験条件ならびに装置を **Table 1** のとおりに決定した。

スパーク放電部ならびにそれと ICP のトーチ部の接続は **Fig. 1** のとおりである。

試料は Al 合金を用い、その組成は **Table 2** のように示される。

試料形状はすみやかに濃縮放電に移行するよう直径 6 mm、尖端 90° のピン試料とした。

Table 1 Instruments and operating conditions.

Inductively coupled plasma generator	Shimadzu ICPS-2H excitation unit. 27.12 MHz, 2.5 kW with gas control unit.
Ar gas flow rate outer gas intermediate gas aerosol-carrier gas	0.175 dm ³ /s 0.025 dm ³ /s 0.02 dm ³ /s
Observation height above coil	18 ± 2 mm
Monochromator	Shimadzu model GE-340, 3.4 m Fasti-Ebert mounting photographic and scanning spectrometer. Grating 1200 rulings/mm, blazed for 300 nm. reciprocal linear dispersion : 0.25 nm/mm (1st order). Entrance slit width 30 μm
Detector	Hamamatsu TV R-955 photo-multiplier.
Photoplate	Kodak SA-1 developed with Fuji Copinal at 298 K for 300 s.
Spark and arc conditions for aerosol making	(1) spark like discharge : LVS (1) 700 V, 10 μF, 2 Ω, 360 μH (2) critical dampf : LVS (2) 700 V, 2 μF, 10 Ω, 50 μH (3) d.c. arc at 15 A : d.c. arc (3) discharge gap : 3-5 mm

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

Fig.1 Combination of ICP with LVS discharge unit.

Table 2 Chemical composition of Al alloys used(%).

Sample	Si	Mg	Zn	Cu	Fe
1	1.05	0.44	0.20	5.50	0.045
2	2.81	0.075	0.26	2.60	0.31
3	4.64	0.016	0.85	1.30	1.10
4	0.52	3.34	2.60	0.50	0.10
5	0.75	3.90	5.30	0.34	—
6	0.11	0.82	6.40	0.065	0.64
7	0.29	5.60	1.20	0.13	2.12
8	0.95	0.60	1.30	1.06	1.01

III. 結果ならびに考察

Table 1 に示した実験条件以外の条件では実験を行なわなかったが測定結果から、つぎの諸点が明らかとなった。

(1) 低圧火花放電そのものによる同一条件下(ICP にエアロゾルを導入する場合と同一のアルゴン流量, 同一スパーク条件)の励起より, ICP 励起に噴霧試料を導入した方が, **Fig.2** にその一例を示すように多数のスペクトル線が高感度で観察できる。

これはスパークではプラズマ容積が小さく, 試料から揮散した微粒子が発光状態まで励起されないままかなりの部分が失われてしまうのに対し, ICP ではプラズマ中に飛散粒子が高い割合で導入されるため多数のスペクトル線が火花放電に比較して強く出現する。このことは固体試料をレーザー蒸発せしめ, そのまま, またはスパーク励起で発光する場合に比較して, 低エネルギーのレーザーで蒸発せしめても ICP に蒸発試料を導入すれば, レーザー励起そのものや, レーザー蒸発～火花励起の場合に比較して多数のスペクトル線が強く出現すること⁽⁵⁾⁽⁶⁾にも通ずる。

(2) ICP 発光・励起が比較的安定かつ定期的なことから, アークまたはスパークの蒸発挙動や不安定性などの測定ができる。すなわち ICP の発光挙動にアーク・スパークの発光挙動が大きく入り込む。例えば **Fig.3** に示すように d.c.アークにより噴霧化を行なうと, 明らかに蒸気圧の高い元素のスペクトル線が ICP の励起初期に出現する。すなわち噴霧部の挙動(アーク・スパークにおける, いわゆる

Fig.2 An example of spectral pattern near Al I 308.2.

a : background of ICP, exposure time 120 s.

b : LVS(1) aerosol and ICP, exposure time 40 s.

c : LVS(1) only, exposure time 80 s.

Fig.3 An example of ICP spectral pattern near Al I 308.2. Aerosol was produced by d.c.arc(3).

Exposure time :

a : 0-20 s, b : 20-40 s, c : 40-60 s,

d : 60-80 s, e : 80-100 s, f : 100-120 s.

Fig.4 Calibration curves obtained with LVS(2) aerosol and ICP system (see text).

マトリックス効果の一部)が ICP のスペクトルパターンに反映される。固体試料の直接導入でも当然このような現象が観察されるはずである⁽¹⁾⁽²⁾。

(3) 固体試料の標準試料群が必要であることは当然であるが適当な線対を選べば Fig.4 に示すように水溶液化が困難な数%以上の Si を含んだ試料についても検量線が描ける。

Fig.4 の検量線は Table 1 中 LVS(2) の条件でエロゾル化を行ない、ICP 発光～写真測光法により作製したものである。露光時間は 60 s である。Al の内標準線として波長 256.8, 257.5, 265.2, 266.0, 308.2, 309.3, 394.4, 396.2 nm の各原子線ならびに波長 266.9, 281.6 nm の各イオン線について検討したが、強度の点と近接線の影響から Al I 256.8 が適当であった。Si については SiII 251.6 のほか

SiII 288.2 も満足すべき検量線を与えた。なお、LVS(1) によるエロゾル化によっても、ほとんど同ような検量線が得られた。

(4) 噴霧される粉末粒径は Fig.5 のように直径約 2 μ m 以下、また量も約 5 μ g/s 以下で少なく、ICP トーチ部の先端がつまることはなかったが、約 144 ks の噴霧により ICP トーチの先端がわずかに茶色に変化した。

低圧火花放電の装置は以上のように金属固体試料を噴霧化して ICP に導入する噴霧源として応用できることがわかった。ただし標準試料群の作製が必要なこと、火花放電によるノイズなどの問題が生ずることなどの点に注意が必要であるが緒言で述べた長所のうちかなりの部分は確認されたと思われる。

文 献

- (1) E.D.Salin and G.Horlick: Anal. Chem., **51** (1979), 2284.
- (2) D.Sommer and K.Ohls: Fresenius Z. anal. Chem., **304** (1980), 97.
- (3) K.Ohls and D.Sommer: Fresenius Z. anal. Chem., **296** (1979), 241.
- (4) R.K.Winge, V.A.Fassel and R.N.Knisely: Appl. Spect., **25** (1971), 636.
- (5) J.W.Carr and G.Horlick: Spectrochim Acta, **37B** (1982), 1.
- (6) H.Kawaguchi, J.XU, T.Tanaka and A.Mizuike: Bunseki Kagaku, **31** (1982), E185.
- (7) M.I.Boulos: IEEE Transaction Plasma Science Vol.p56, No.2(1977).

Fig.5 Particle sizes of aerosol.