

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	微量元素分析用大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマの生成とその原子発光分析への応用
Title(English)	
著者(和文)	岡本 哲
Author(English)	Tetsu Okamoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4115号, 授与年月日:2015年3月31日, 学位の種類:論文博士, 審査員:沖野 晃俊,堀田 栄喜,赤塚 洋,飯尾 俊二,藤井 隆
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4115号, Conferred date:2015/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士学位論文

微量元素分析用
大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマの
生成とその原子発光分析への応用

2014年1月

岡 本 哲

目 次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景と必要性和課題	1
1.2 本研究の目的	4
1.3 本研究の位置づけと概要	4
1.4 本研究で得られた成果と意義	9
1.5 本論文の構成	10
参考文献	12
第 2 章 分析用大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマの生成と特性	18
2.1 緒言	18
2.2.1 プラズマの形状	18
2.2.2 プラズマ生成ガス	19
2.3 表面波モードのプラズマ生成原理	22
2.4 プラズマの励起温度と電子密度の求め方	25
2.4.1 励起温度の求め方	25
2.4.2 電子密度の求め方	27
2.5 ヘリウム用マイクロ波ランチャー(Improved Okamoto Cavity)とトーチ	28
2.6 Improved Okamoto Cavity による大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ (He-MIP)の生成と特性	30
2.6.1 実験方法	30
2.6.2 He-MIP の発光スペクトル	33
2.6.3 スパイラルトーチの動作マージン	35
2.6.4 励起温度と電子密度の窒素プラズマ用トーチとの比較	36
2.6.5 Ring Slot の幅 g 依存性	39
2.6.6 トーチの位置 x 依存性	40
2.6.7 発光強度の径分布 (ドーナ構造)	41
2.6.8 励起温度と電子密度特性	42
2.7 結言	45
参考文献	47

第 3 章	溶液中の非金属元素の検出	53
3.1	緒言 -----	53
3.2	検出限界とバックグラウンドスペクトル -----	53
3.3	実験方法 -----	56
3.4	発光分光特性 -----	57
3.4.1	フレオン F の検 -----	57
3.4.2	塩素 Cl と臭素 Br の検出 -----	60
3.4.3	炭素 C とリン P の検出 -----	62
3.5	結言 -----	66
	参考文献 -----	68
第 4 章	気体中の非金属元素の検出	71
4.1	緒言 -----	71
4.2	大気(空気)の組成 -----	71
4.3	実験方法 -----	71
4.3.1	試料導入法(アスピレータ) -----	71
4.3.2	実験方法 -----	73
4.4	発光分光特性 -----	75
4.4.1	大気中のゼノン Xe とクリプトン Kr の検出 -----	75
4.4.2	大気中のカーボン C の検出 -----	78
4.5	結言 -----	80
	参考文献 -----	82
第 5 章	固体中の非金属元素の検出	83
5.1	緒言 -----	83
5.2	原理 -----	83
5.3	実験方法 -----	85
5.4	発光分光特性 -----	86
5.4.1	鉄鋼標準試料中の C および P の検出 -----	86
5.4.2	Al プレート中の C と Pb の検出 -----	91
5.5	結言 -----	93
	参考文献 -----	95
第 6 章	微粒子の検出	98
6.1	緒言 -----	98
6.2	原理 -----	98

6.3	実験方法	98
6.3.1	実験装置	98
6.3.2	微粒子導入法	100
6.4	発光分光特性	101
6.4.1	励起温度特性	101
6.4.2	単体粒子の特性	102
6.4.3	化合物粒子の特性	112
6.5	結言	116
	参考文献	117
第7章 結論		121
	謝辞	124
	付録	
	論文・国際会議発表リスト	125

第1章 序 論

1.1 研究の背景と必要性と課題

プラズマは、図 1.1 に示すように、低圧力領域の非平衡な低温プラズマを用いる微細加工をはじめ新素材の創製や高圧力領域の平衡なプラズマを用いる分析や医療デバイスなどの最先端技術分野で必要不可欠になっている¹⁾。さらに、将来のエネルギー源としての低圧力領域の超高温のプラズマを用いる核融合研究などにも応用されている²⁾。

上記最先端技術分野の電子デバイスや材料および環境などの分野では、図 1.2 に示すように、加工技術の微細化をはじめ高機能化や浮遊粒子の検出に関する研究開発が活発に進められている。ところが、そこで用いられている物質(気体、液体、固体)の中などに極微量 ($10^{-6}\text{g/g} \sim 10^{-15}\text{g/g}$: part per million ; ppt ~ part per quodrion ; ppq) 混在している物質(元素)がその特性などを左右する。たとえば、表 1.1 に示すように、電子デバイスの分野では、素子の超高集積化にともなって、素材(基板、溶剤、ガスなど)などの中

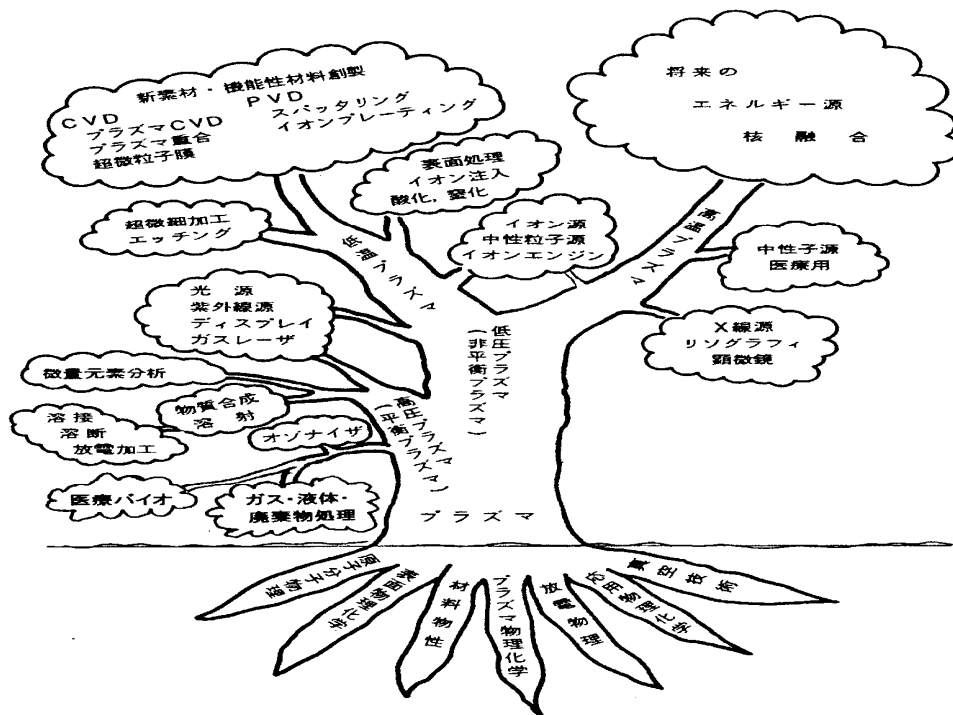


図 1.1 プラズマの応用とその基礎科学

Fig.1.1. Applications of plasmas and its basic science.

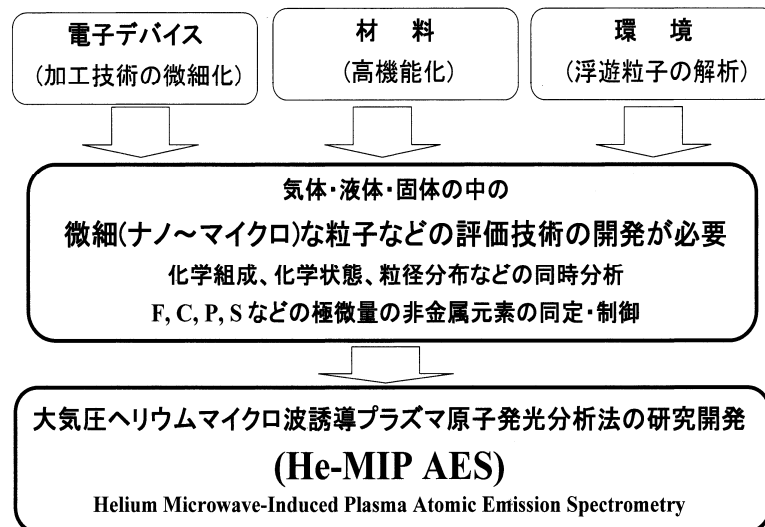


図 1.2 本研究の背景と必要性と課題

Fig.1.2 Background, necessity and subject of the present study.

表 1.1 微量元素の半導体素子・人体・鋼材への影響

Table 1.1. Effects of elements on semiconductor devices, human body and steels.

	微量元素	半導体素子、人体、鋼材への影響
半導体素子	アルカリ金属 (Na, K)	酸化膜の耐圧不良
	重金属 (Fe, Cu, Ni, Zn)	pn 接合リーク
	III 族元素 (B, Al)	p 反転不良
	V 族元素 (P, As, Sb)	n 反転不良
	放射性元素 (U, Th)	ソフトエラー
生体	Cu	Wilson 病、貧血
	Se	発ガン、虚血性心疾患
	Mn	ひきつけ、てんかん
	Zn	生殖機能不全
	Cr	グルコース代謝、脂肪代謝異常
	I	甲状腺機能異常
	Hg	脳障害
	As	肺癌
	Cd	腎臓障害
	Al	アルツハイマー
鋼材	C	強度の向上、延性・衝撃性の低下
	S	切削性の向上、清浄度の低下
	P	耐候性の向上、溶接性・衝撃性の低下

表 1.2 高周波誘導結合プラズマ (ICP) とマイクロ波誘導プラズマ (MIP)
原子発光分析法の特徴

Table 1.2 Characteristics of the inductively-coupled plasma (ICP) and the microwave-induced plasma (MIP) atomic emission spectrometry (AES).

	高周波誘導結合 プラズマ (ICP)		マイクロ波誘導プラズマ (Microwave-Induced Plasma : MIP)			
	Fassel Type		Beenakker Cavity	Okamoto Cavity (N2-MIP用)		Improved Okamoto Cavity
	Ar (1964 年)	He (1997 年)	He (1976 年)	N2 (1991 年)	He (1999 年)	He (2007 年)
供給電力 (kW)	1 - 1.5	0.8	0.1 - 0.5	1 - 1.5	0.5 - 1	0.4 - 1
溶液試料	○	○	×	○	○	○
検出限界 (ppm 以下)	○	△	△	○	○	○
非金属元素 (C, P, S)	△	△	△	△	○	○
ハロゲン元素 (F, Cl)	×	△	△	×	△	○
ガス消費量 (l/min)	18 - 22	7 - 10	1 - 5	10 - 15	12 - 16	8 - 12
妨害分子イオン	×	○	○	△	○	○
安定性	○	△	△	○	△	○

に含まれている微量(ppm ~ ppb: part per million ~ billion : $10^{-6} \sim 10^{-9}$ g/g)の鉄(Fe)、カリウム(K)、クロム(Cr)、トリウム(Th)、ウラン(U)などの不純物が、耐圧不足やソフトウェアなどを引き起こす^{3,4)}。また、材料の分野、例えば鋼材の分野では微量(ppm ~ ppb)のカーボン(C)などの非金属元素が強度や延性などの性能に大きく影響する⁵⁾。さらに、環境や生体の分野では、浮遊粒子の分析をはじめ血清や飲料水などの中に微量(ppm ~ ppb)含まれているセレン(Se)やクロム(Cr)などの重金属と疾病(ガン、糖尿病など)との関係が注目されている⁶⁾。これらを解明するためには、これらの元素を直接高感度で分析できる技術が必要不可欠になっている。特に、微細(ナノ ~ ミクロンサイズ)な粒子(F, Cl, C, P, Sなどの微量の非金属元素)を同定・制御するための化学組成をはじめ化学状態や粒子径分布と濃度を同時に分析・評価できる技術が必要になっている。現在、電気・電子機器分野などでは、これらの粒子を含む多種・多様な電子部品などが使用されているが、これらを燃焼廃棄すると、有害なハロゲンガスなどを発生して酸性雨やダイオキシンの発生源になる。このように、これらの元素は有害物質に変性して、環境汚染の原因になり人体にも害を及ぼすため、国際的に有害な元素として規制されている。このため、製品や材料中の含有量も規定されるなど、これら元素の管理が重要になっている。

現在、これらの分野では、表 1.2 に示すように、高周波 (主に 27 MHz) 電力を用いて生成した大気圧アルゴンプラズマを分析試料の励起・イオン化源とする原子発光分析法 (Argon - Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry : Ar-ICP AES)^{7~15)}をはじめ質量分析法(Mass Spectrometry : Ar - ICP MS)^{16~18)}が広く用いられている。特に、Ar-ICP AES はイオン化電圧の低い (~ 10 eV 以下)元素を高感度 (~ ppt)で多元素を同時に分析できることなどから一般に用いられている^{7~15)}。しかしながら、上記分野で重要なイオン化電圧の高い (~ 10 eV 以上)非金属元素(F, Cl, Br, C, P, S など)を直接高感度で分析できないことなどが問題となっている^{7~18)}。表 1.2 は、広く用いられている大気圧 Ar-ICP AES の特徴を他の代表的な大気圧ヘリウム He および窒素 N₂ プラズマ

を用いた原子発光分析法(AES)の特徴と比較して示す^{7~29)}。ここで、Improved Okamoto Cavity の欄は本研究で開発した Cavity による主な成果の特徴を示す^{30~32)}。

1.2 研究の目的

本研究の目的は、上記 Ar-ICP AES の問題点を解決するために、新しい大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ原子発光分析法(He-MIP AES)を研究開発することにある。すなわち、先ず、①新しい大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ(He-MIP)を発生するマイクロ波ランチャーを研究開発すること、このために、現在最も高感度な Ar-ICP MS の課題である Ar に起因した Ar (質量数 $m/e = 40$: 同重体元素 Ca)をはじめ ArC(52 : Cr), ArO(56 : Fe), ArArH(75 : As), Ar₂ (80 : Se)などの多数の同重体の妨害分子イオンを低減するために研究開発された表面波モード型の大気圧窒素マイクロ波誘導プラズマ質量分析装置(Nitrogen Microwave-Induced Plasma Mass Spectrometry: N₂-MIP MS)用の Okamoto (岡本) Cavity^{19~28)} をベースとして、新しい Cavity は、次章で述べるように(図 2.6 参照)、He-MIP の形状を微量の試料がプラズマの中心部に捕獲されて効率よく励起・イオン化できるドーナツ状で、しかも大電力領域(~ 1 kW)でも安定に生成できるように改造すること(Improved Okamoto Cavity)、次に、②その励起温度と電子密度特性を明らかにすること、そして、③この He-MIP の応用として、非金属元素(F, Cl, C, As, P etc.)などを微量(ppm ~ ppt)含む試料(溶液をはじめ大気、固体さらに微粒子)を直接励起・イオン化したときの発光分析特性を明らかにすること、さらに、④上記の結果を取り入れた新しい高感度な He-MIP 原子発光分析法(He-MIP AES : Helium Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry)を研究開発することを目的とした。

1.3 本研究の位置づけと概要

これまでに研究開発された主な分析用大気圧マイクロ波プラズマソースには、①最初に研究開発され広く用いられている図 1.3 に示す TM₀₁₀ モードの Beenakker Cavity^{33~45)} (表 1.2 参照)とその後研究された図 1.4(1)~(5)に示す② 表面波モードの Surfatron 型^{46~51)} (1)と③ 単電極タイプで容量結合型の CCP (Capacitively Coupled Microwave Plasma)^{52~57)} (2)と④ Surfatron を 1 部変更した MPT (Microwave Plasma Torch)^{58, 59)} (3)と⑤ CCP をベースとした TIA (Axial Injection Torch)^{60~63)}(4)、さらに、⑥ 全く新しい構造で製品化された表面波モードの窒素プラズマ質量分析用の Okamoto Cavity^{19, 25)} (5) がある。

①の Beenakker Cavity は、MIP の基本となったもので、1976 年に C. I. M. Beenakker

によって発表された³³⁾。図1.3は、オリジナルをベースに最大500 Wまでのマイクロ波電力を供給できるように改造したものであるが、原理や基本構造は同じである³⁵⁾。オリジナルのキャビティーの内径は93 mm、厚さ10 mmの銅製で、その中心に外径6 ~ 10 mm、内径1 ~ 4 mmの石英製のトーチ(放電管)を挿入し、50 ~ 2000 ml/minのHeやAr、空気などのガスを流し、50 ~ 200 Wのマイクロ波電力(2.45 GHz)を同軸ケーブルを経て供給する構造になっている³³⁾。低電力のため、分析できる試料は気体に制限されていたので、その後、分析ニーズの最も多い溶液試料の分析に応用できるように、キャビティーの内径と厚さを各々88 mmと20 ~ 30 mmに、チューナーやコネクタも強化し、さ

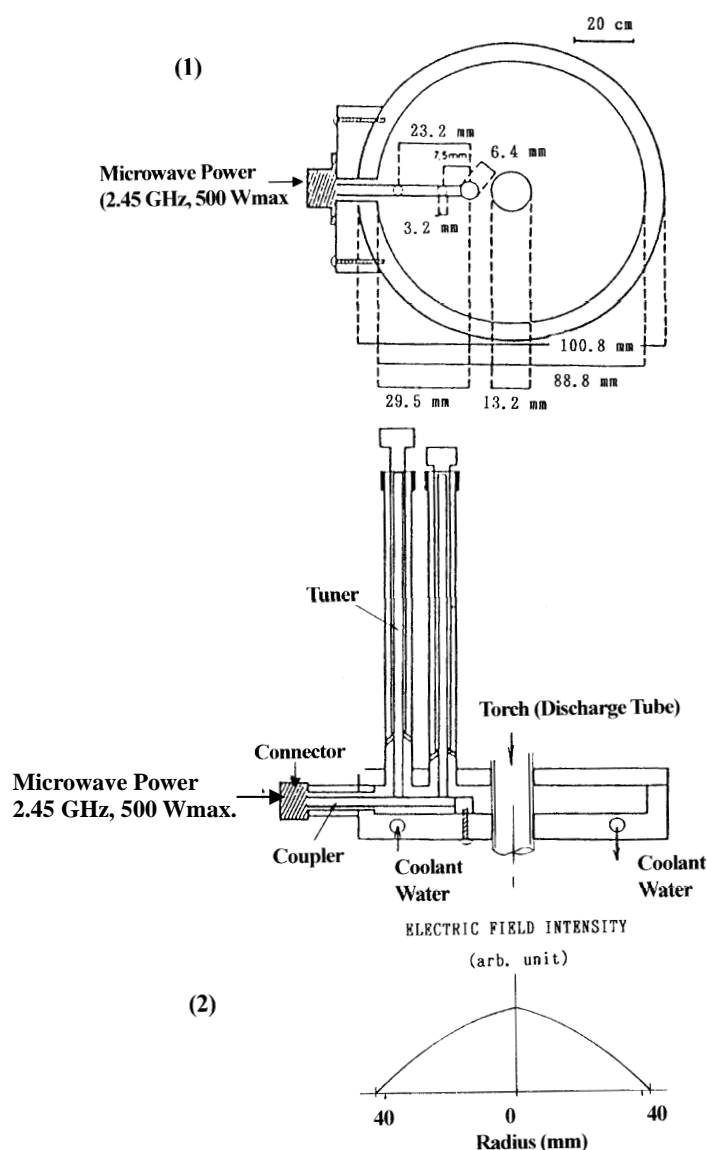


図1.3. Beenekker cavity の(1)構造と(2)電界強度の径分布

Fig.1.3. Cross-section and radial electric field intensity distribution of the Beenekker cavity.

らに冷却することによって最大 500 W の電力が供給できるようになった^{35~38)}。 アルゴン Ar をはじめヘリウム He プラズマを発生することができ、Ar-MIP(510 W)でニューマティックネブライザーを用いた時の検出限界は、Cu I(324.7 nm) 4 ppb, Mg II(279.6 nm) 3.9 ppb, Pb I(261.4 nm) 33 ppb などであった^{35,37)}。 また、He-MIP(500 W、プラズマガス流量 21 l/min)で超音波ネブライザーを用いたときの検出限界は、Cl II(479.5 nm) 0.4 ppm, Br II(478.6 nm) 2 ppm であった⁴²⁾。 さらに特性を向上させるために、供給電力のパルス化も検討され、ピーク電力 1.6 kW、パルス幅 480 ms、周期 120 Hz のパルス電力を供給したときのプラズマの電子密度は $9.6 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 、励起温度 4600 K が得られた。しかしながら、Cl II(479.5 nm)の検出限界は 2 ppm と高く(低感度)、トーチの寿命も 2 時間程度と大変短かかった^{44,45)}。 このような特性は、図 1.3 に示したように、供給できるマイクロ波電力が同軸ケーブルを用いる構造とキャビティー内の電界強度の径分布が中心で最大になることから、高感度化に不可欠な大電力化(平均マイクロ波電力 500 W 以上)とドーナツ状のプラズマを生成することができないことに起因する。

その後、ドーナツ状のプラズマを生成する方法として、1978 年に M. Moisan 他によって表面波を用いる方法が発表された⁴⁶⁾。 図 1.4 (1)は Moisan 他の方法を分析用に改造した Surfatron の構造を示す⁴⁷⁾。 円筒状の 2 重管構造からなり、外管(Outer Tube)の内径は 25 mm、内管(Inner Tube)の外径は 10.9 mm である。 マイクロ波電力は同軸ケーブルからコネクタ(Connector)を経由してカップラ(Coupler: アンテナ)に供給され、内管の先端とエンドプレート(End Plate)との間に、内管の中に設けたトーチ(Torch: 石英、外径 6 mm、内径 0.4 mm)を介して表面波が発生し、トーチに導入したプラズマガス(流量 1 l/min)をイオン化させてプラズマを生成した。 このとき、Gap Adjust を用いて Inner Tube と End Plate との距離を、Structure Length Adjust を用いてこれと End Plate との距離を調整し、マイクロ波電力の反射が少なくなるように調整した(マッチングを取る)。 このように構成すると、ドーナツ状のプラズマを生成することはできたが^{48,49)}、供給できる電力が、先の Beenakker Cavity と同様に最大 500 W 以下に制限され、通常 100 ~ 200 W の範囲で用いられていた。 He ガスと超音波ネブライザーを用いたときの検出限界は、Cr I(357.9 nm) 7 ppb, Ni I(232.0 nm) 20 ppb 程度で、ハロゲン元素の Cl II(479.5 nm)などは検出することができなかった⁴⁸⁾。

溶液試料のときの高感度化のために、供給できるマイクロ波電力の大電力化の方法として、1989 年 J. D. Winefordner 他によって、図 1.4 (2)に示す容量結合型(Capacitively Coupled Plasma: CCP)が発表された⁵³⁾。 定形導波管(磁界面: 100 mm、電界面: 58.5 mm、長さ: 278 mm)の電界面と平行に同軸状の円筒導波管(Outer Tube、外径: 29 mm、内径: 25 mm、長さ: 70 mm)を挿入して、その内導体(Tubular Electrode、真鍮)の先端(単電極、タンタル)をアンテナとし、その周辺に強い電界を発生させることによって、その周辺に供給したプラズマガス(He)をイオン化して He プラズマを生成することを基本とした^{42, 53)}。 分析試料はキャリアガスとともに内導体(Inner Tube)の中心部から導入した。

マイクロ波電力 700 W、プラズマガスとキャリアガス流量が各々 6 l/min と 0.9 l/min のとき、励起温度は 4000 K、電子密度は $4 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ であった⁵⁴⁾。溶液試料の Mg II(285.2 nm)や Cu I(324.8 nm)などの検出限界は、各々 90 ppb と 200 ppb などであった⁵⁶⁾。さらに、マイクロ波電力 850 W、プラズマガス流量 10 l/min のとき、有機溶液中のフレオンと塩素元素の検出限界は各々 F I(685.6 nm) 1 ppm と Cl II(479.5 nm) 0.4 ppm であったが、フレオン溶液試料のフレオン元素は検出することができなかった⁵⁷⁾。この方式のプラズマの形状は、ドーナツ状でないので、試料を効率的にプラズマの中心部で励起・イオン化できないことから、上記のように検出限界が高くなっている(低感度)ものと考えられる。

上記の Surfatron と CCP を応用して、1991 年に Q. Jin 他は、図 1.4 (3)に示すマイクロ波プラズマトーチ(Microwave Plasma Torch: MPT)を発表した⁵⁸⁾。円筒状の 3 重管構造で、Outer Tube (Bs: 外径 26 mm、内径 22 mm)、Intermediate Tube (Cu: 外径: 5.5 mm、内径: 4.5 mm)、および Center Tube (Cu: 外径: 3mm、内径: 2 mm)で構成され、同軸ケーブルからコネクタを経て供給されたマイクロ波電力は(最大 300 W)、円筒状のアンテナ(内径: 6 mm)を介して Intermediate Tube と結合して、上記の CCP のときと同じように、その先端に強い電界を形成し、Intermediate Tube に導入したプラズマガス(主に Ar)をイオン化してプラズマを生成した。このとき、分析試料はキャリアガスとともに Inner Tube から導入した。反射電力を少なくするためのマッチングは、図中の L_1 と L_2 を調整して行った。マイクロ波電力 150 W で超音波ネブライザーを用いたときの検出限界は、Cu I(324.8 nm) 1.7 ppb、Ca I(422.7 nm) 0.24 ppb など、Cl II(479.5 nm)は検出することができなかった⁵⁸⁾。プラズマが Intermediate Tube と Inner Tube との間の先端部に生成されることから、一種のドーナツ状になるが、供給できる電力が構造上 200 W 以下程度の低電力に制限されるために、検出限界は高くなった。

CCP ではマイクロ波電力の反射電力を少なくするための機構がないため、その対策として、1994 年に M. Moisan 他は、図 1.4 (4)に示す TIA(Axial Injection Torch)を発表した⁶⁰⁾。CCP と同じように、 TE_{10} モードの導波管(WR-340, H 面: 96.1 mm, E 面: 42.9 mm)から TEM モードに変換するために、電界面と平行に同軸導波管(外管の内径: 25 mm、内管の外径: 16 mm)を設け、2 個の可動プランジヤーを用いてマッチングを取った。内管(Inner Tube)の先端部 Nozzle に電界を集中させ、内管から導入したプラズマガスをイオン化してその先端部にプラズマを生成した。石英製のトーチと同軸ケーブルを用いないために大電力(500 W 以上)を供給することができた。マイクロ波電力 500 W、プラズマガス流量 3.5 ~ 13 l/min のとき、電子密度 $5.7 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 、電子密度 1300 ~ 1400 K が得られた⁶¹⁾。CCP 同様に、ドーナツ状のプラズマを生成することができないので、検出限界が高くなっているものと考えられる。

Y. Okamoto は、1991 年に表面波モードの新しい構造の窒素 N_2 プラズマ生成用の図 1.4(5)に示すランチャー(Launcher: Okamoto Cavity)を発表した¹⁹⁾。この Cavity は、すでに述べたように、Ar-ICP MS で問題になっていた同重体の妨害元素を低減するため

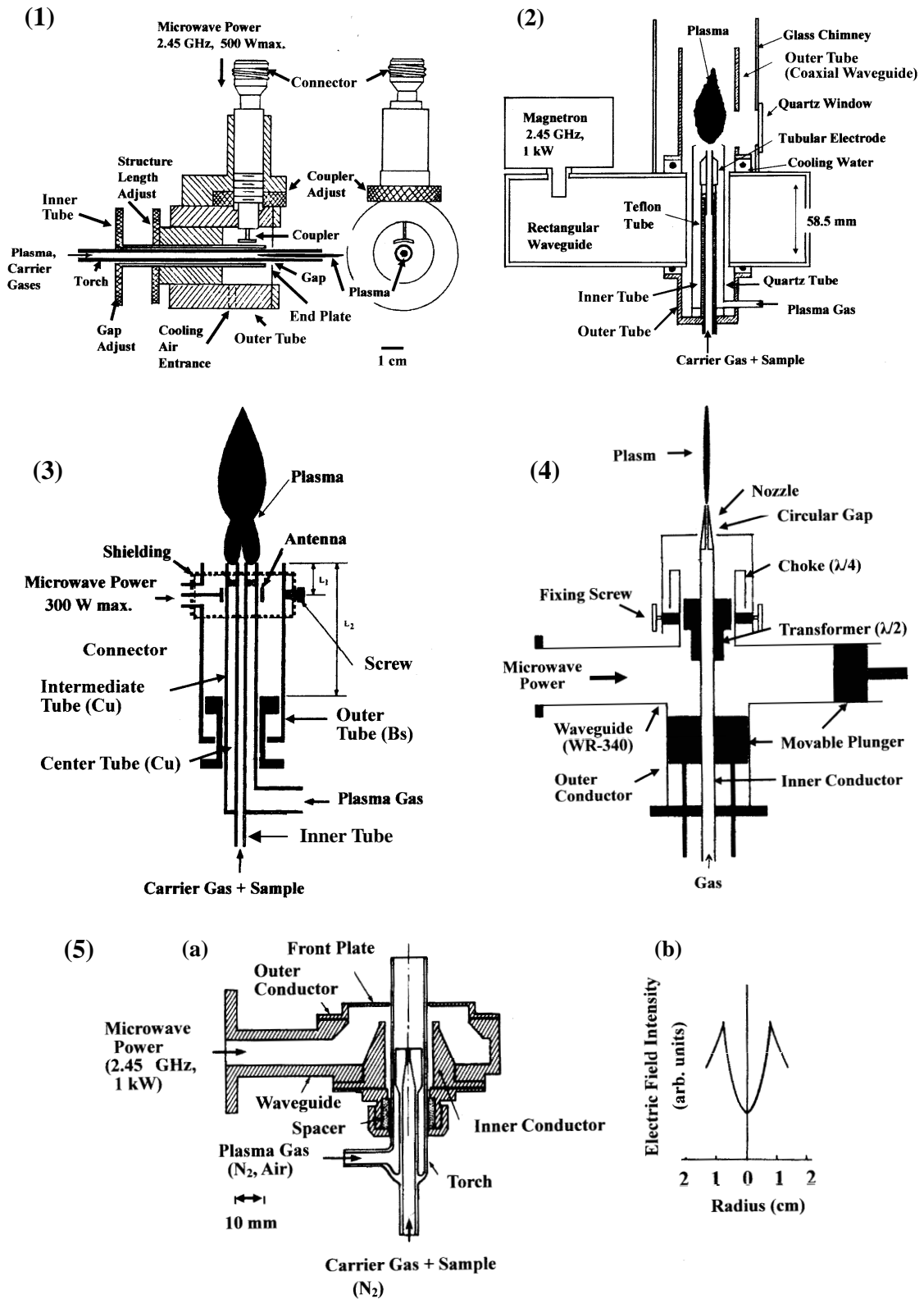


図 1.4 いろいろな発光分析用マイクロ波誘導プラズマ、(1) Sufatron、(2) CCP、(3) MPT、(4) TIP、(5) Okamoto Cavity

Fig.1.4. Various microwave-induced Plasmas for atomic emission spectrometry: (1) Surfatron, (2) CCP, (3) MPT, (4) TIP, and (5) Okamoto Cavity.

に研究・開発されたもので²⁰⁾、扁平導波管(磁界面: 109.2 mm、電界面: 8.4 mm)の電界面と平行に円錐状の内導体(Inner Conductor, 先端部の外径 20 mm, 内径 16 mm)を設け、その先端部と Front Plate との間にマイクロ波電力(最大 1.5 kW)を導き、2重管構造のトーチ(石英、外管の外径 12 mm 内径 10 mm、内管の外径 9 mm 内径 1 mm)を介してその空間に表面波を発生させ、外管に供給した窒素ガス(10 ~ 15 l/min)をイオン化させてプラズマを生成した。なお、分析すべき溶液試料は霧化してキャリアガス(N₂, 0.5 ~ 1 l/min)とともに内管からプラズマの中心部に導入し、励起・イオン化させた。このように、すべて導波管構成となっているため大電力(500 W 以上)のマイクロ波電力を供給でき、しかも、電界強度の径分布が中心部より周辺部が強くなることからドーナツ状のプラズマを生成することができた。マイクロ波電力 1 kW, プラズマガスおよびキャリアガス流量は各々 10 l/min と 0.6 l/min でニューマティックネブライザーを用いたとき、Ca II(393.4 nm)と Zr II(343.8 nm)の検出限界は各々 1 ppb と 30 ppb であった¹⁹⁾。さらに、1994 年にこの N₂用の Cavity を用いて He-MIP を生成したときの検出限界は、マイクロ波電力 600 W, プラズマガスおよびキャリアガス流量は各々 13.5 l/min と 0.7 l/min で超音波ネブライザーを用いたとき、Cl II(479.5 nm) 0.1 ppm, Br II(470.5 nm) 0.2 ppm で、これまでに発表されていた諸特性を大幅に改善することができた²⁰⁾。

本研究では、2007 年にこれまでの He-MIP の検出限界をはじめガス流量や安定性などの諸特性をさらに向上させるために、上記の N₂-MIP 用の Okamoto Cavity をベースとして、第 2 章で述べる図 2.6 の He-MIP 用のマイクロ波ランチャー(Improved Okamoto Cavity)を製作し、400 W ~ 1 kW の大電力領域でもドーナツ状の He-MIP を安定に生成することに世界で初めて成功し発表した^{30 ~ 32)}。そして、この He-MIP の励起温度や電子密度のマイクロ波電力依存性などの特性を調べるとともに、その分析への応用として、いろいろな試料(溶液、固体、気体、微粒子)の原子発光分析特性を総合的に明らかにした^{30 ~ 32)}。さらに、新しい時間分解大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ原子発光分析法(He-MIP AES)を発表してきた^{64 ~ 69)}。

1.4 本研究で得られた成果と意義

本研究で得られた成果とその意義は次の通りである。

1. 分析に最適な、ドーナツ状の大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ(He-MIP)を大電力領域(400 W ~ 1 kW)でも安定に生成できる Improved Okamoto Cavity を世界で初めて発表した。
2. この He-MIP の励起温度や電子密度のマイクロ波電力依存性をはじめプラズマガス流量やキャリアガス流量依存性など原子発光分析に不可欠な基礎的な特性を明らかにした。

3. この He-MIP の中心部に、非金属元素(F, Cl, Br, C, P)などが微量溶解した溶液を霧化して導入し、Ar-ICP AES では検出できないか低感度であったこれらの元素を世界最高の感度で直接検出することに成功し、その検出限界(ppb ~ ppt)などを明らかにした。
4. これまで不可能であった大気(気体)を世界で初めて直接この He-MIP に導入できるようにアスピレータを自作し、大気中のゼノン(Xe, 含有量 0.1 ppm)や炭素(C)などを直接高感度(~ ppb)で検出できることを示した。これは、大気中(クリーンルームや環境計測など)に浮遊している微量の微粒子元素の分析に応用できている。
5. 金属(鉄: Fe やアルミニウム: Al)をレーザー(Neodymium Yttrium Aluminum Garnet, Nd:YAG Laser, 266 nm, 30 mW)でアブレートし、発生した微粒子をこの He-MIP の中心部に導入することにより、金属の諸特性の向上のために、金属中に添加した微量(~ ppm)の非金属元素(C, P など)などを高感度(~ ppb)で検出できることを示した。
6. さらに、微粒子: 平均粒子径(0.4 ~ 1.3 μm)の Ag, Al₂O₃, BaTiO₃, CoFe₂O₄ および Fly-Ash(Cl や As などの微粒子を含む)を純水中に分散させ、その懸濁液を霧化して He-MIP の中心部に導入したときの時間分解発光特性を求め、微粒子の組成をはじめ構成元素と粒子の数、さらに粒子の大きさを分析する新たな方法として応用できることを示した。

これらの研究成果は、現在広く用いられている Ar-ICP AES では不可能であったもので、可能にした意義は大なるものがある。現在、本研究で構築した He-MIP AES は、微粒子分析などのための新しい原子発光分析法として、実用化に向け研究開発を進めている^{64~69)}。

さらに、この He-MIP を用いた質量分析法(He-MIP MS)は、He の質量数が小さいことから先に述べた同重体などの妨害分子イオンが少ないことが予想され⁷⁰⁾、さらに、イオン化電圧も高いことからこれまで不可能であったハロゲン元素などの非金属元素も直接高感度で分析できることが推測できることから、今後の研究開発が期待できる。

1.5 本論文の構成

本論文は7章で構成されている。第1章の「序論」では、本研究の背景と必要性和課題、目的、位置づけと概要、および得られた成果と意義などについて述べた。

第2章の「分析用大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ(He-MIP)の生成と特性」では、分析に最適な大気圧プラズマの形状とプラズマ生成ガス、本研究で改造製作した

Improved Okamoto Cavity によるプラズマの生成の原理とその構造、および He-MIP 発生のための実験装置と実験方法、さらに、励起温度と電子密度の測定法とこれらのマイクロ波電力依存性などの特性などを総合的にまとめた。

そして、第3章からは第6章では、この He-MIP の原子発光分析(AES)への応用について総合的に記した。 先ず第3章の「溶液中の非金属元素の検出」では溶液試料中の非金属元素(F, Cl, C など)を検出したときのマイクロ波電力依存性や検量線特性についてまとめ、 He-MIP AES を構築した。 そして、第4章の「気体中の非金属元素の検出」では最も基本的な気体(大気)を直接 He-MIP に導入する方法について示し、この中に含まれている微量の非金属元素(Kr, Xe および C)を検出した時のマイクロ波電力依存性や検量線特性などについてまとめ、大気中に浮遊している微粒子検出の礎とした。 そして、第5章の「固体中の非金属元素の検出」では、固体中に介在している不純物の検出法として、さらに微粒子の He-MIP AES への導入法の1つとして、金属(Fe と Al)中に諸特性の向上のために微量(~ ppm)添加した非金属元素(C, P)や金属(Cu, Pb)を、Nd-YAG レーザーでアブレートし、そのとき発生した微粒子を、He-MIP AES に導入して検出したときのこれらの元素の発光強度のレーザー電力依存性などの特性についてまとめた。 さらに、第6章の「微粒子の検出」では、微粒子分析の基本となる単元素微粒子としての Ag (0.4 ~ 1.3 μm)と化合物微粒子としての BaTiO₃ (2 μm)と CoFe₂O₄ (0.4 μm)を用いて、粒子径依存性をはじめ組成分析の原理とその粒子数分析などの基本的な特性について、さらに、Fly-Ash(5.4 μm)を用いてその中の非金属微粒子(As, Cl)の検出について総合的に述べた。 最後の第7章の「結論」では、本研究で得られた上記の結果について総括した。

さらに、謝辞と付録として、これまでに発表した本内容に関係した論文と国際会議での発表を一覧にした。

参考文献

- 1). M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, John Wiley & Sons, Inc. (New York, Toronto, 1994).
- 2). 松田慎三郎、小西哲之: 核融合エネルギー研究の現状と将来、応用物理、79 (2010) 815.
- 3). 岡本幸雄: 大気圧プラズマを用いた極微量元素分析、電気学会論文誌、110 (1990) 759.
- 4). 岡田 章: 半導体・セラミックスの分析、第40回機器分析講習会、ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際、日本分析化学会関東支部 (1999) 2-1.
- 5). 篠原厚子、千葉百子: 微量元素の健康への影響、応用物理、70 (2001) 823.
- 6). 鋼材倶楽部編: 新しい建築構造用鋼材 (鋼構造出版、1998).
- 7). ed. A. Montaser and D. W. Golightly: Inductively Coupled Plasma Analytical Atomic Spectrometry, Second Edition, VCH Publishers, Inc. (New York, 1992).
- 8). 原口紘き、久保田正明、森田昌敏、宮崎章、不破敬一郎、古田直紀: ICP 発光分析法 (共立出版、1988).
- 9). 原口紘き: ICP 発光分析の基礎と応用 (講談社サイエンティフィック、1986).
- 10). P. Boumans: Developments and Trends in Plasma Spectrochemistry - A View, Plenary Lecture, J. Anal. At. Spectrom. 8 (1993) 767.
- 11). E. H. Evans, J. A. Day, C. D. Palmer and C. M. M. Smith: Atomic Spectrometry Update: Advanced in Atomic Spectrometry and Related Techniques, J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 711.
- 12). C. F. Harrington, R. Clough, H. R. Hansen, S. J. Hill, S. A. Pergantis and J. F. Tyson: Atomic Spectrometry Update: Elemental Speciation, J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 999.
- 13). S. Carter, A. S. Fisher, P. S. Goodall, M. W. Hinds, S. Lancaster and S. Shore: Atomic Spectrometry Update, Industrial Analysis: Metal, Chemicals and Advanced Materials, J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 1599.
- 14). O. T. Butler, W. R. L. Cairns, J. M. Cook and C. M. Davidson: Atomic Spectrometry Update, Environmental Analysis, J. Anal. At. Spectrom. 25 (2010) 103.
- 15). E. H. Evans, J. A. Day, C. D. Palmer and C. M. M. Smith: Advanced in Atomic Spectrometry and Related Techniques, J. Anal. At. Spectrom. 25 (2010) 760.
- 16). R. S. Houk, V. A. Fassel, H. J. Svec, G. D. Flesch, A. L. Gray, and C. E. Taylor: Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements, Anal. Chem. 52 (1980) 2283.
- 17). ed. A. Montaser: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH

- (New York, Toronto, 1998).
- 18). 河口広司、中原武利編集、プラズマイオン源質量分析、日本分光学会測定法シリーズ 28 (学会出版会、1994).
 - 19). Y. Okamoto: Annular-Shaped Microwave-Induced Nitrogen Plasma at Atmospheric Pressure for Emission Spectrometry of Solutions, *Analytical Sci.* 7 (1991) 283.
 - 20). Y. Okamoto: High-Sensitivity Microwave-Induced Plasma Mass Spectrometry for Trace Element Analysis, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 745.
 - 21). K. Oishi, T. Okumoto, T. Iino, M. Koga, T. Shirasaki, and N. Furuta: Elemental Mass Spectrometry Using a Nitrogen Microwave-Induced Plasma as an Ion Source, *Spectrochim. Acta*, 49B (1994) 901.
 - 22). K. Ogura, H. Yamada, Y. Sato, and Y. Okamoto: Excitation Temperature in High-Power Nitrogen Microwave-Induced Plasma at Atmospheric Pressure, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 1496.
 - 23). M. Ohata and N. Furuta: Spatial Characterization of Emission Intensities and Temperatures of a High Power Nitrogen Microwave-Induced Plasma, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 341.
 - 24). M. Ohata and N. Furuta: Evaluation of the Detection Capability of a High Power Nitrogen Microwave-Induced Plasma for Both Atomic Emission and Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 447.
 - 25). Y. Okamoto: High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure for Determination of Halogens in Aqueous Solution, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) L338.
 - 26). H. Yamada and Y. Okamoto: Characteristics of a High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure for the Determination of Nonmetals in Aqueous Solution, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 114.
 - 27). Y. Okamoto, H. Murohashi, and S. Wake: Detection of Aqueous Fluoride with a High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure, *Anal. Science*, 17 (2001) i967.
 - 28). Z. Zhang and K. Wagatsuma: Comparison of the Analytical Performance of High-Powered, Microwave-Induced Air Plasma and Nitrogen Plasma Atomic Emission Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 699.
 - 29). K. Wagatsuma: Recent Advances in Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry with Okamoto-Cavity, *Appl. Spectrosc. Reviews*, 40 (2005) 229.
 - 30). 岡本 哲、岡本幸雄：非金属元素分析のためのヘリウム大気圧マイクロ波プラズマ発分光分析法、鉄と鋼、93 (2007) 46.

- 31). T. Okamoto and Y. Okamoto: High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure for Trace Element Analysis, *IEEJ. Trans. FM*, 127 (2007) 27.
- 32). 岡本 哲、岡本幸雄: オカモトキャビテーターによる非金属元素分析用ヘリウム大気圧マイクロ波誘導プラズマ、*電気学会論文誌 A*, 132 (2012) 580.
- 33). C. I. M. Beenakker: *Spectrochim. Acta* A Cavity for Microwave-Induced Plasmas Operated in He and Ar at Atmospheric Pressure, *Spectrochim. Acta* 31B (1976) 483.
- 34). C. I. Beenakker, P. W. J. M. Boumans, and P. J. Rommers: A Microwave-Induced Plasma as a Excitation Source for Atomic Emission Spectrometry, *Philips Technical Review*, 39 (1980) 65.
- 35). D. L. Hass, J. W. Carnahan, and J. A. Caruso: An Internally Tuned TM_{010} Microwave Resonant Cavity for Moderate Power Microwave-Induced Plasmas, *Appl. Spectrosc.* 37 (1983) 82.
- 36). N. Rait, D. W. Golightly, and C. J. Massoni: An Improved Beenakker Type Cavity for Microwave Induced Plasma Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, 39B (1984) 931.
- 37). D. L. Hass and J. A. Caruso: Characterization of a Moderate-Power Microwave-Induced Plasma for Direct Solution Nebulization of Metal Ions, *Anal. Chem.* 56 (1984) 2014.
- 38). K. G. Michlewicz, J. J. Urh, and J. W. Carnahan: A Microwave-Induced Plasma System for the Maintenance of Moderate Power Plasmas of Helium, Argon and Air, *Spectrochim. Acta* 40B, (1985) 493.
- 39). P. G. Brown, D. L. Hass, J. M. Workman, J. A. Caruso, and F. L. Fricke: Moderate-Power Argon Microwave-Induced Plasma for the Detection of Metal Ions in Aqueous Samples of Complex Matrix, *Anal. Chem.* 59 (1987) 1433.
- 40). A. Bollo-Kamara and E. G. Coddig: Considerations of the Design of a Microwave Induced Plasma Utilizing the TM_{010} Cavity for Optical Emission Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, 36B (1981) 973.
- 41). R. D. Deutsch and G. M. Hieftje: Development of a Microwave-Induced Nitrogen Discharge at Atmospheric Pressure (MINDAP), *Appl. Spectrosc.* 39 (1985) 214.
- 42). P. G. Brown, T. J. Brotherton, J. M. Workman, and J. A. Caruso: Electron Number Density Studies in Moderate-Power Argon and Helium Microwave-Induced Plasmas, *Appl. Spectrosc.* 41 (1987) 774.
- 43). K. G. Michlewicz, J. J. Urh, and J. W. Carnahan: Determination of Aqueous Bromide, Iodide, and Chloride with Pneumatic and Ultrasonic Nebulization into a Helium Microwave-Induced Plasma, *Anal. Chem.* 58 (1986) 3122.

- 44). K. B. Cull and J. W. Carnahan: Design Considerations and Preliminary Characterizations of Kilowatt-Plus Microwave-Induced Plasma, *Appl. Spectrosc.* 42 (1988) 1061.
- 45). Wu and J. W. Carnahan: Characteristics of Kilowatt-Plus Helium Microwave-Induced Plasma Utilizing 2 – and 3 – cm-Depth TM₀₁₀ Resonator Cavities, *Appl. Spectrosc.* 46 (1992) 163.
- 46). J. Hubert, M. Moisan, and A. Ricard: A New Microwave Plasma at Atmospheric Pressure, *Spectrochim. Acta*, 33B (1979) 1.
- 47). M. H. Abudullah, S. Coulomer, J. M. Mermet, and J. Hubert: An Assessment of an Atmospheric Pressure Helium Microwave Plasma Produced by a Surfatron as an Excitation Source in Atomic Emission Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, 37B (1982) 583.
- 48). M. Selby, R. Rezaaiyaan and G. M. Hieftje: Spatial Emission Properties of a Surface Wave Sustained Plasma (Surfatron) in Helium, *Appl. Spectrosc.* 41 (1987) 749.
- 49). M. Selby and G. M. Hieftje: Taming the Surfatron, *Spectrochim. Acta*, 42B (1987) 285.
- 50). M. Moisan and Z. Zakizewski: Review Article, Plasma Sources Based on the Propagation of Electromagnetic Surface Wave, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 24 (1991) 1025.
- 51). J. A. C. Broekaert and V. Siemens: Recent Trends in Atomic Spectrometry with Microwave-Induced Plasmas, *Spectrochim. Acta*, B59 (2004) 1823.
- 52). B. M. Patel, E. Heithmar, and J. D. Winefordner: Tubular Electrode Torch for Capacitively Coupled Helium Microwave Plasma as a Spectrometrical Excitation Source, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2374.
- 53). 花村茂樹: マイクロウェーブプラズマ発光法による微量非金属元素の分析法とその水素の分析への応用、*The Hitachi Scientific Instrum. News* 29 (1986) 1.
- 54). W. R. L. Masamba, A. H. Ali, and J. D. Winefordner: Temperature and Electron Density Measurements in a Helium/Hydrogen Capacitively Coupled Microwave Plasma, *Spectrochim. Acta*, 47B (1992) 481.
- 55). W. R. L. Masamba, B. W. Smith, and J. D. Winefordner: Direct Introduction of Still Samples into a Capacitively Coupled Microwave Plasma for Atomic Emission Spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 46 (1992) 1741.
- 56). B. M. Spencer, B. W. Smith, and J. D. Winefordner: Diagnostics in a High-Flow-Rate (> 6 l/min) Helium Capacitively Coupled Microwave Plasma : Aqueous Versus Organic Solution, *Appl. Spectrosc.* 48 (1994) 289.

- 57). B. M. Spencer, A. R. Raghani, and J. D. Winefordner: Investigation of Halogen Determination in a Helium Capacitively Coupled Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometer, *Appl. Spectrosc.* 48 (1994) 643.
- 58). Q. Jin, C. Zhu, M. W. Borer, and G. M. Hieftze: A Microwave Plasma Torch Assembly for Atomic Emission Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, 46B (1991) 417.
- 59). Q. Jin, W. Yang, F. Liang, H. Zhang, A. Yu, Y. Cao, J. Zhou, and B. Xu: Recent Advances in Microwave Plasma Torch Atomic Emission Spectrometry, Invited Lecture, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 377.
- 60). M. Moisan, G. Sauve, Z. Zakrzewski, and J. Hubert: An Atmospheric Pressure Waveguide-Fed Microwave Plasma Torch; The TIA Design, *Plasma Sources Sci. Technol.* 3 (1994) 584.
- 61). A. Rodero, M. C. Quinter, A. Sola, and A. Gamero: Preliminary Spectroscopic Experiments with Helium Microwave-Induced Plasma Produced in Air by Use of a New Structure : the Axial Injection Torch, *Spectrochim. Acta*, B51 (1996) 467.
- 62). A. Rodero, M. C. Garcia, M. C. Quintero, A. Sola, and A. Gamero: An Experimental Study of the Deviation from Equilibrium in a High-Pressure Microwave Helium Plasma Produced by an Axial Injection Torch, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 29 (1996) 681.
- 63). A. Rodero, M. C. Garcia, M. C. Quintero, A. Soloa, and A. Gamero: An Experimental Study of the Deviation from Equilibrium in a High-Pressure Microwave Helium Plasma Produced by an Axial Injection Torch, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 29 (1996) 681.
- 64). T. Okamoto and Y. Okamoto: Characteristics of Helium Microwave-Induced Atmospheric Pressure Plasma for Fine Particle Analysis, *J. Plasma Fusion Res. SERIES*, 8 (2009) 1330.
- 65). 岡本 哲、岡本幸雄: 微粒子分析のための大電力大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマの特性、*分析化学*、58 (2009) 545.
- 66). 岡本幸雄、青山淳一、右近寿一郎、大道寺英弘: He-MIP AES 微粒子分析法の開発、*東北大学金属材料研究所ワークショップ* (2009) 40
- 67). 岡本 哲、岡本幸雄、青山淳一、右近寿一郎、大道寺英弘: He-MIP AES 微粒子分析における微粒子径依存性、第 160 回鉄鋼協会秋季講演会 (2010).
- 68). 岡本 哲、岡本幸雄: 大気圧マイクロ波誘導プラズマによるナノ粒子の分析への応用、第 71 回応用物理学会学術講演会、秋季 (2010).
- 69). 岡本 哲、青山淳一、右近寿一郎、大道寺英弘、相本道宏、岡本幸雄: 時間分解ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ原子発光分析法による懸濁液中の微粒子の検出、*分析化学*、62 (2013) 339.

70). J. T. Cread, T. M. Davidson, W. Shen, P. G. Brown, and J. A. Caruso: Helium Microwave Induced Plasma Mass Spectrometry for Detection of Metals and Nonmetals in Aqueous Solutions, *Spectrochim. Acta*, 44B (1989) 909.

第2章 分析用大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマの生成と特性

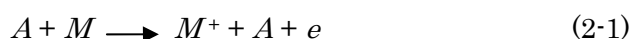
2.1 緒言

プラズマ原子発光分析法においては、試料を効率よく励起・イオン化するためのプラズマが最も重要である。そこでまず、そのために最適なプラズマを生成する上でのプラズマの形状とガスの組成について述べる。次に、生成したプラズマを診断するための励起温度と電子密度の測定法について簡単に記す。そして、マイクロ波電力を用いて分析に最適なドーナツ状の大気圧ヘリウムプラズマを生成するための方法(原理)と具体的なマイクロ波ランチャー(Improved Okamoto Cavity: ヘリウムプラズマ用 Okamoto Cavity)について述べる³⁾。最後にこの Cavity を用いて生成した大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ(He-MIP)の励起温度と電子密度のマイクロ波電力依存性などについて述べる^{1~3)}。

2.2 分析に最適な大気圧プラズマ

2.2.1 プラズマの形状

プラズマを用いた極微量元素分析法は、分析すべき試料(気体、液体、固体、主に水溶液)をプラズマの中に導入(気体はそのまま直接、液体は霧状に、固体は粒子状に)して励起・イオン化し、その組成を分光器または質量分析器を用いて同定することを基本とする^{1~10)}。このため、試料を効率よく励起・イオン化することが必要になる。そのためには、図 2.1 に示すような、ドーナツ(Doughnut)状の形状(プラズマの密度や温度が中心部で低く周辺部が高い構造)を有し、高温($5 \sim 10 \times 10^3$ K)・高密度($10^{14} \sim 10^{16}/\text{cm}^3$)で希ガスなど物理・化学的に安定で質量数の小さい大気圧プラズマが不可欠になる^{1~10)}。これらは、試料をプラズマの中心部に捕獲し、効率よく励起・イオン化させるとともに化学的に安定で同重体(質量数が同じ)元素が少なく、しかも、試料の交換を容易にする上で重要になる。すなわち、プラズマの中心部に導入した極微量の試料は、図 2.1 に示すようなドーナツ状の形状を有すると、外部に逃散することなく中心部に捕獲され、脱水(Dehydration)・蒸発(Vaporization)・原子化(Atomization)・励起(Excitation)を経てイオン化(Ionization)に必要な滞在時間を得ることができ、効率よく励起・イオン化できるようになる。このときの励起・イオン化は主に次の熱電離(ペニング電離含む)に支配される^{4~9)}。



(1) Top View

Doughnut (Annular) Shaped Plasma

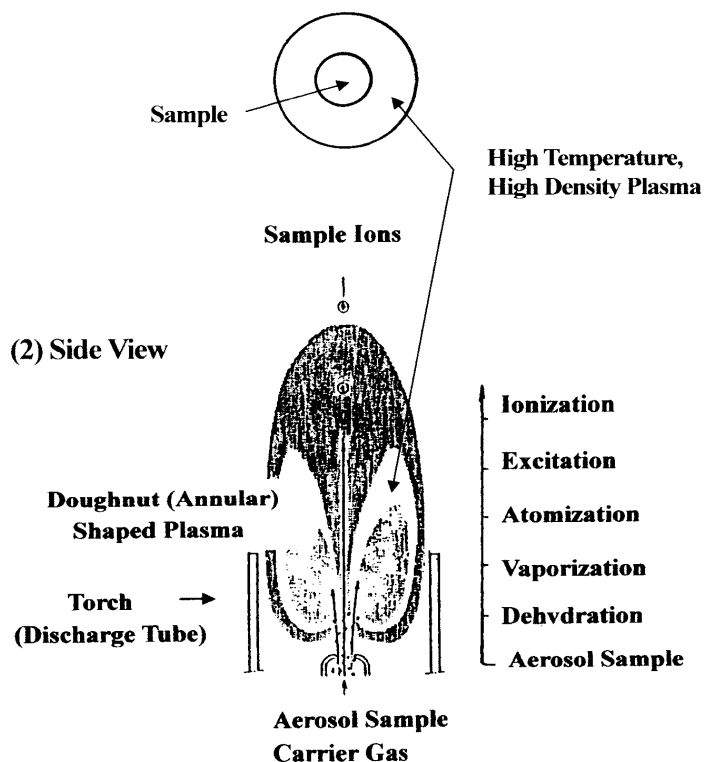


図 2.1. ドーナツ状プラズマと試料の励起・イオン化過程

Fig. 2.1. Doughnut shaped plasma and ionization processes of sample in the plasma.

ここで、 A は高温の中性原子、 M と M^+ は試料原子(分子)とそのイオン、 e は電子である。

次に、励起・イオン化される割合は、後述のサハ(Saha)の式(2-3)にしたがって、プラズマの密度と温度、そして試料元素の原子化エネルギー(解離エネルギー)や励起・イオン化エネルギー(電圧)に依存する。したがって、まずプラズマを生成するためのガスの組成が重要になる。

2.2.2 プラズマ生成ガス

広く用いられている ICP では、アルゴン(Ar)ガスが用いられている^{4~9)}。これは、表 2.1 に示すように希ガスで物理的にも化学的にも安定でしかも原子でイオン化電圧も比較的高く、したがって、電離したとき電子のエネルギーもその分大きいので、また、熱伝導率も小さく、しかも絶縁破壊電圧も低いのでプラズマの生成・維持が容易なことによる。しかしながら、図 2.2 に示すように、環境をはじめ先端技術で不可欠なハロゲン元素などの非金属元素は、イオン化電圧が高く Ar のそれよりは高いかその差が小さいために、励起・イオン化されないか、されてもその割合が小さいので検出が困難になる。このため、

表 2.1 いろいろなガスの物理量の比較

Table 2.1. Comparison of physical constants for gases.

Gas (m/e)	He(4)	Ne(20)	N ₂ (28)	Ar(40)
Ionization Voltage (eV)	24.5	21.6	15.5	15.8
Excitation Voltage (eV)	19.8	16.6	6.2	11.5
Break Potential (kV/cm, 760 Torr)	3.7	4.2	35.2	6.7
Ion Mobility (cm ² /V·s, 760 Torr, 300 K)	10.8	4.2	2.5	1.6
Diffusion Constat of Metastable Atom (cm ² ·Torr/s)	500-560	14-200	157	45
Thermal Conductivity (10 ⁻² W/m·K., 0°C)	14.22	4.65	2.4	1.63

表 2.1 および図 2.2 に示したように、イオン化電圧が元素の中で最も高く希ガスで物理・化学的に安定な He ガスを用いた He プラズマが適することになる。なお、窒素(N₂)や酸素(O₂)の分子ガスは原子化のための解離にエネルギーを必要とするので、効率的でなく特別な場合を除いて用いられていない⁶⁾。

元素のイオン化率 α は、次式(2-2)で定義され、熱平衡を仮定すると、次のサハ(Saha)の式(2-3)を用いて求めることができる。

$$\alpha = \frac{n_i}{n + n_i} = \frac{n_i}{n_i n_e / K + n_i} = \frac{K}{n_e + K} \quad (2-2)$$

ここで、 n , n_i , n_e は各々中性粒子、イオンおよび電子の密度、 K は次式のサハ(Saha)の式を示す^{4~9)}。

$$K = \frac{n_e n_i}{n} = 4.83 \times 10^{15} T^{3/2} \frac{Z_i}{Z} \exp\left[-\frac{V_i}{kT}\right] \quad (2-3)$$

ここで、 T は温度、 Z と Z_i は中性粒子とイオンの内部分配関数(基底準位と電離準位の統計的重み)で多くの場合これらの比はほぼ1、 k は Boltzmann 定数、 V_i はイオン化電圧である。

次に、各元素のイオン化率を、Ar-ICPの代表的な励起温度 6.7×10^3 Kと密度 $1.5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ を用いて求めてみると、図 2.3 のようになる⁶⁾。なお、これらの値は He-MIP でも後述するように(第2章の 2.6.8 参照)得られている^{1~3)}。イオン化電圧の低い 10 eV 以下の金属元素では、イオン化率は 90% 以上となり、これら元素は高感度で検出できる^{2,3,5,6)}。しかしながら、イオン化電圧の高い 10 eV 以上の非金属元素では、検出できないか出来てもその限界は高くなる^{4~8)}。

このため、表 2.1 および図 2.2 に示すように、イオン化電圧が元素の中で最も高く希ガ

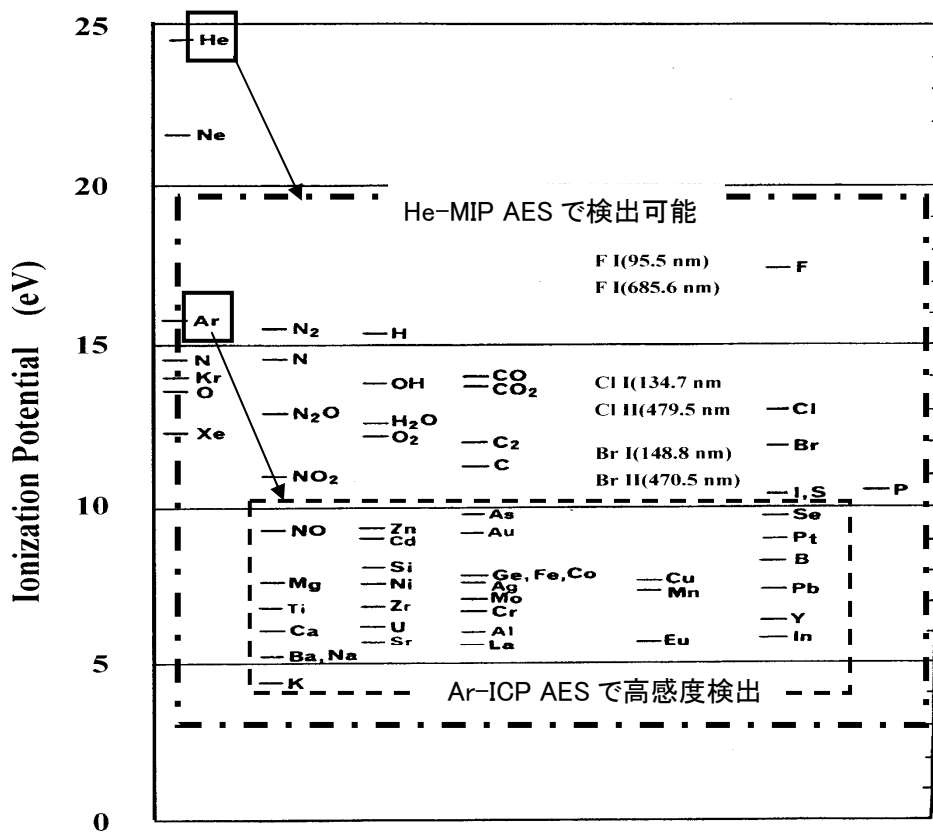


図 2.2 いろいろな元素のイオン化電圧とハロゲン元素の発光波長
 Fig. 2.2. Ionization potential of elements and wavelength of halogen elements.

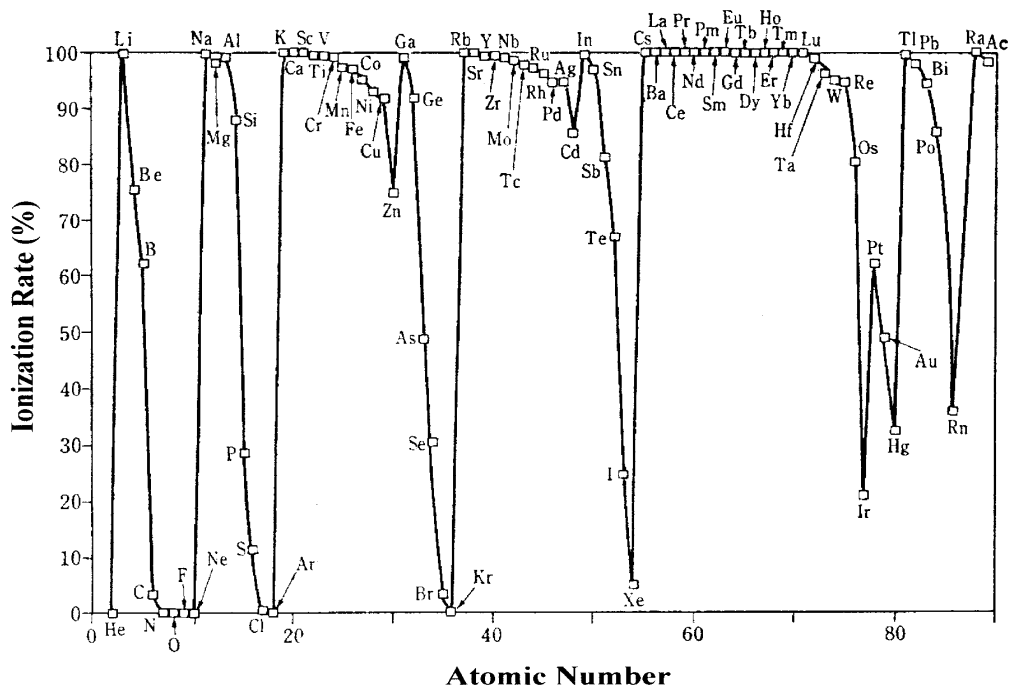


図 2.3. いろいろな元素のイオン化率 (電子密度 : $1.5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$, イオン温度 : 6700 K)⁶⁾
 Fig. 2.3. Degree of ionization of elements at $1.5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ and 6700 K⁶⁾.

スで物理・化学的に安定な He ガスを用いた He プラズマが必要になる。しかしながら、He は表 2.1 に示したように、質量数が小さく熱拡散係数が大きいので、効率的にドーナツ状の He プラズマを生成することは困難で、そのための新しい方法が不可欠になる。

He プラズマを大気圧で生成する方法としては、これまでに第 1 章の 1.3 で述べたように、Ar-ICP のような高周波電力^{10~17)}か **Beenekker Cavity** のようなマイクロ波電力を用いる方法が検討されてきた^{18~54)}。しかしながら、前者は効率的に大気圧 He プラズマを生成できないことから、パルス駆動も検討されたが、まだ十分ではなかった^{14,16)}。一方、後者はプラズマの形状がドーナツ状でなく、溶液分析に不可欠な大電力(500 W 以上)も供給できないためにパルス駆動も検討されたがまだ解決されていなかった^{22,26,27)}。

2.3 表面波モードのプラズマ生成原理

分析に最適なドーナツ状のヘリウムプラズマを、効率的にマイクロ波電力を用いて生成するためには、ICP のように、電界強度の径分布が中心部より周辺部で強くなることが不可欠となる。このためには、プラズマの生成法として、次に述べる表面波モードを用いるのが最適である。本研究の **Improved Okamoto Cavity** による He-MIP の生成は、この表面波モードのマイクロ波電力を用いているので、その原理について述べる^{1~3,54)}。

波の角周波数 ω がプラズマの角周波数 ω_p (電子密度の平方根に比例)より小さいときは、プラズマの内部を波は伝搬することができない。ところが、プラズマの表面を伝搬できる波が存在し、この波を表面波(Surface Wave)という^{54~58)}。

いま、図 2.4 に示すように¹⁾、プラズマと石英ガラス(トーチ、誘電率: ϵ_d)が接する面を $x = 0$ とし、境界面に沿って波が伝搬する方向を z 軸にとる。角周波数 ω の電界 $\mathbf{E}(\propto$

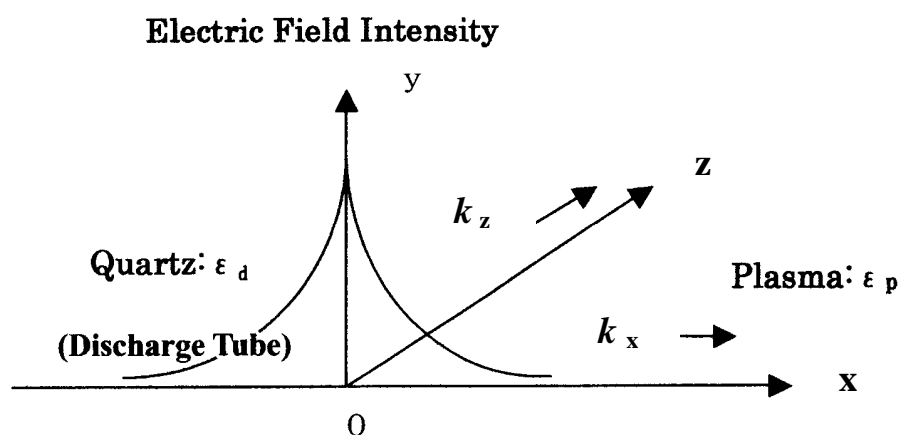


図 2.4. 表面波の径方向の電界強度分布と伝播方向¹⁾

Fig. 2.4. Radial electric field distribution and propagation direction of surface wave¹⁾.

$e^{j\omega t}$ に対する Maxwell の電磁界方程式は、次式で与えられる⁵⁷⁾。

$$\nabla \times \mathbf{E} = j\omega \mu_0 \mathbf{B} \quad (2-4)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -j\omega \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (2-5)$$

ここで、 j は虚数単位、 μ_0 は真空中の透磁率、 $\mathbf{B} (= \mu_0 \mathbf{H})$ は磁束密度、 \mathbf{H} は磁界強度、 ϵ_0 と ϵ_r は各々真空中の誘電率と比誘電率を示す。なお、 ϵ_r はプラズマの中ではプラズマの比誘電率 $\epsilon_p (= 1 - \omega_p^2/\omega^2)$ を、ガラスの中ではガラスの比誘電率 ϵ_d を示す。

式(2-4)の回転を取り式(2-5)を代入すると、次式が得られる。

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = (\omega/c)^2 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (2-6)$$

波の電界 $\mathbf{E} = (E_x, 0, E_z)$ 、波数を $\mathbf{k} = (k_x, 0, k_z)$ とすると、式(2-6)は次のようになる。

$$(k_0^2 \epsilon_r - k_z^2)E_x + k_x k_z E_z = 0 \quad (2-7)$$

$$k_x k_z E_x + (k_0^2 \epsilon_r - k_x^2)E_z = 0 \quad (2-8)$$

ここで、 $k_0 = \omega/c$ は真空中の波数である(c は光速)。式(2-7)と(2-8)の係数の行列式

$$\begin{vmatrix} (k_0^2 \epsilon_r - k_z^2) & k_x k_z \\ k_x k_z & (k_0^2 \epsilon_r - k_x^2) \end{vmatrix} = 0 \quad (2-9)$$

から分散式を求めると次のようになる。

$$k_x^2 + k_z^2 = k_0^2 \epsilon_r \quad (2-10)$$

したがって、プラズマの中とガラスの中の分散式は各々次のようになる^{54~57)}。

$$k_x^2 + k_z^2 = k_0^2 \epsilon_p = k_0^2 (1 - \omega_p^2/\omega^2) \quad (2-11)$$

$$k_x^2 + k_z^2 = k_0^2 \epsilon_d \quad (2-12)$$

式(2-11)において、 $\omega < \omega_p$ の高密度プラズマのとき、右辺は負となるので、左辺が負とな

るためには、プラズマの表面に沿って伝搬する波のとき($k_z \neq 0$)、 $k_x^2 < 0$ になることが必要となり($k_x = j\alpha$ とする)、波の振幅(電界)は x 方向に指数関数的に急激に減衰する⁵⁵⁾。したがって、電界は境界面($x=0$)に集中するので、この波を表面波という。なお、石英ガラスの中($x < 0$)では、 $k_x = j\beta$ とすると、分散式は式(2-12)から次のようになる。

$$k_z^2 - \beta^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_d \quad (2-13)$$

一方、 y 方向の磁界強度 H_y は $x = 0$ の界面で連続であるので、

$$j\alpha / j\beta = \varepsilon_p / \varepsilon_d \quad (2-14)$$

となり、次の関係式が得られる^{55, 57)}。

$$k_z = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_p}{\varepsilon_d + \varepsilon_p}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d (\omega_p^2 - \omega^2)}{\omega_p^2 - (1 + \varepsilon_d) \omega^2}} \quad (2-15)$$

上の式において、右辺の分母が0 (zero)のとき、すなわち、

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_d}} = \omega_c \quad (2-16)$$

のとき、 k_z は ∞ になり(共鳴)、 ω_c を表面波の遮断角周波数という。この周波数で共鳴が生じ、この周波数で決まる密度以上の高密度プラズマの表面を波は伝搬することになる。すなわち、表面波は $\omega < \omega_c$ の周波数領域を伝搬できることになるので、この波を表面波という。そして、この波のエネルギーは、圧力が高い時には、電子と中性粒子との衝突を介して電子の熱運動エネルギーに変換され、プラズマの生成・維持に用いられる。

本研究で用いたマイクロ波 2.45 GHz と放電管(トーチ：石英ガラス) $\varepsilon_d = 4$ のとき、プラズマ密度は式(2-16)から $1.7 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ となり、これ以上の高密度プラズマ領域を表面波が伝播することになる。なお、2.45 GHz のカットオフ密度は $7 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ であるので、表面波を用いることにより、高密度のプラズマが外部磁場を用いることなく生成できることにもなる。さらに、式(2-6)から、セラミックスなど誘電率の大きな材料を用いれば、より高密度のプラズマが得られることになる。

このように、石英ガラス(誘電体)とプラズマとの境界に沿って伝搬する波(表面波 Surface Wave)の電界強度は、この境界で最大になるので、分析に最適なドーナツ状のプラズマを生成・維持できることになる。

2.4 プラズマの励起温度と電子密度の求め方

原子発光分析においては、発光強度が感度、すなわち、検出限界に直接影響する。そして、発光強度は励起温度と電子密度の関数として与えられ、高温・高密度ほど発光は強くなるので、プラズマの高温・高密度化が重要となる。そこで、まず励起温度と電子密度の求め方について述べる。ここで、電子温度でなく励起温度を求めるのは、分析にとって感度の良い発光線は、イオン線よりも原子線に多いことによる。

2.4.1 励起温度の求め方^{4~7)}

プラズマが熱平衡にあるとき、基底状態のエネルギーを E_0 、励起状態のそれを E_1 、それぞれのエネルギー準位にある原子数(またはイオン数)を N_0, N_1 とすると、これらの間には、次式が成立する(ボルツマン分布則)。

$$N_1 = N_0 \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta E/kT} \quad (2-18)$$

ここで、 g_0, g_1 は基底状態および励起状態の統計的重率 ($g_i = 2J_i + 1$: J は全角運) $\Delta E = E_1 - E_0$, k はボルツマン定数、 T は温度である。また、一般的なエネルギー準位系 $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n$ についての原子分布は、測定系(単位体積当たり)の全原子数を N 、系の分配関数 $Z(T)$ 、励起状態 E_j における原子数 N_j とすると、次式が成立する。

$$N_j = N \frac{g_j e^{-\Delta E_j/kT}}{Z(T)} \quad (2-19)$$

なお、分布関数 $Z(T)$ は次式で与えられる。

$$Z(T) = \sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{-\Delta E_j/kT} \quad (2-20)$$

ここで、準位 n から準位 m への遷移に伴うスペクトル線の発光を考えると、その発光強度 I_{nm} は、準位 n にある原子密度 N_n 、その遷移確率 A_{nm} を使うと次式となる。ここで、 h はプランク定数、 ν_{nm} はスペクトル線の振動数である。

$$I_{nm} = N_n A_{nm} h \nu_{nm} \quad (2-21)$$

式(2-21)に式(2-19)を代入すると、発光強度として次式が得られる。

$$I_{nm} = N \frac{g_n}{Z(T)} A_{nm} h \nu_{nm} e^{-\Delta E_n/kT} = N f(T) \quad (2-22)$$

振動数 ν と波長 λ と光速 c の関係 $\nu = c/\lambda$ を使い、さらに対数を用いて上式を整理すると、

$$\log\left(\frac{I_{nm}\lambda_{nm}}{g_n A_{nm}}\right) = -\frac{0.434\Delta E_n}{kT} + C \quad (2-23)$$

さらに、遷移確率 A_{nm} と振動数強度 f_{nm} の間には次式の関係があるので、

$$g_n A_{nm} = \frac{8\pi^2 e^2}{mc} \frac{g_m f_{nm}}{\lambda_{nm}^2} \quad (2-24)$$

式(2-23)は次のように書き換えることができる。

$$\log\left(\frac{I_{nm}\lambda_{nm}^3}{g_n f_{nm}}\right) = -\frac{0.434\Delta E_n}{kT} + C' \quad (2-25)$$

ここで、 C' は定数である。

式(2-25)の関係から、 $\log(I\lambda^3/gf)$ を縦軸に、励起のエネルギー差 ΔE_n を横軸にプロットすると (Boltzmann plot と言う)、プラズマが熱平衡にある場合には直線関係が得られ、その直線の傾きから励起温度 T を算出することができる^{4~7)}。

表 2.2 Fe I の発光波長と発光強度と励起温度算出のための物理定数⁵⁾

Table 2.2. Fe I emission wavelength and its intensity and physical constant for determination of excitation temperature⁵⁾.

Wavelength(nm)	Intensity	log(gf)	Eq (cm-1)	log($I\lambda^3/gf$)
370.925	8.0	-0.23	34,329	8.840948303
371.994	154.0	-0.29	26,875	10.18912853
372.256	18.0	-1.08	27,560	10.04779762
372.762	9.0	-0.25	34,547	8.918537409
373.240	3.0	0.18	44,512	8.013085797
373.332	9.5	-1.12	27,666	9.814009256
373.487	100.0	0.62	33,695	9.09682647
373.713	105.0	-0.49	27,167	10.22880392
373.831	1.0	0.74	53,094	6.978025937
374.826	32.0	-0.83	27,560	10.0566391
374.949	46.0	0.43	34,040	8.954674431
375.824	35.0	0.34	34,239	8.929021576
376.379	14.0	0.12	34,547	8.753004188
376.554	2.5	1.02	52,655	7.105421805

表 2.2 は、励起温度の測定に一般に用いられている Jarosz 他の鉄の原子線 (Fe I) の発光線波長、 $\log(gf)$ 値、励起エネルギー差 $\Delta E_n (= E_q)$ および $\log(\Lambda^3/gf)$ の値を示す⁵⁾。ここで、Intensity は Fe I の実験で求めた発光強度 I で、ここでは後述の図 2.14 の Fe I の発光強度を用いた。

2.4.2 電子密度の求め方^{4~7)}

発光分析において、発光強度は式(2-21)に示したように、電子密度に比例する。電子密度の測定には、Stark(シュタルク)幅を用いる方法と線スペクトルの強度比から求める方法などが報告されている^{4~7)}。ここでは、前者の熱平衡を仮定しなくも比較的正確に電子密度が求められ、この分野で広く用いられている、水素のバルマー系列である H_β (486.13 nm) のシュタルク幅法を用いるので、次にこの方法について簡単に述べる。

原子やイオンから放出されるスペクトル線はプラズマ中の多数の荷電粒子(電子とイオン)の作る微視的な電場の影響を受けて、シュタルク広がり(Stark broadening)と中心波長にずれ(shift)を生じる(シュタルク効果)。通常分光器では、その効果はスペクトル線の広がりとして観測され、その広がり幅をシュタルク幅という。

シュタルク幅を通常の発光線について正確に求めることは困難であるが、水素原子のバルマー系列の H_β 線(486.13 nm)は、本研究の He-MIP のような高温(~ 5000 K)で高密度($\sim 10^{14}/\text{cm}^3$)のプラズマでは、シュタルク幅($\sim 0.5 \text{ \AA}$)がその他の幅(ドップラー幅： $\sim 0.02 \text{ \AA}$)、

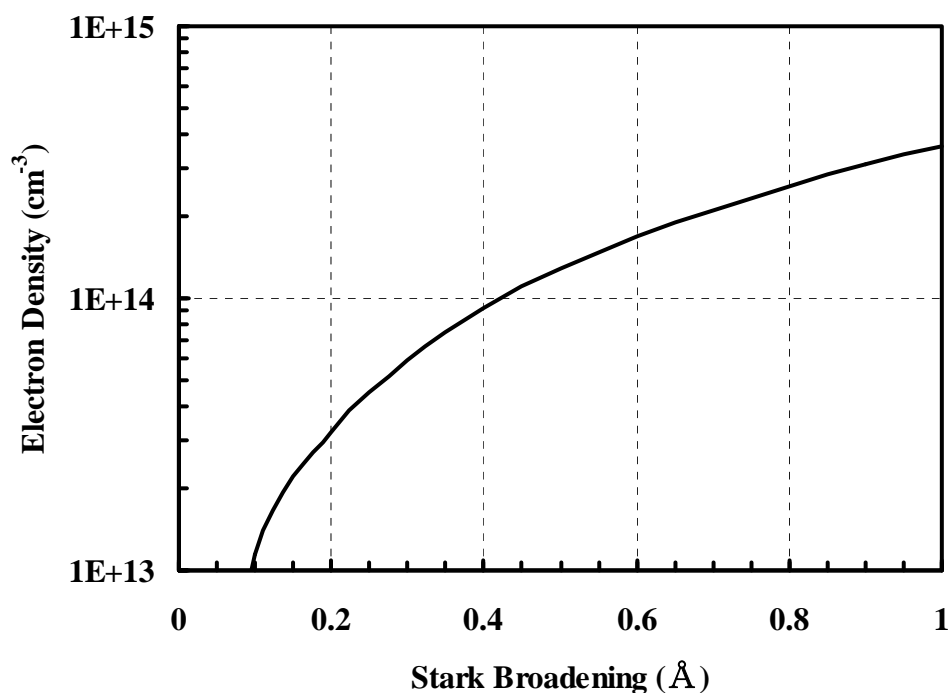


図 2.5 電子密度の Stark 幅依存性

Fig. 2.5. Dependence of electron density on Stark broadening.

ファンデルワールズ幅： $\sim 0.05 \text{ \AA}$ 、装置幅： $\sim 0.03 \text{ \AA}$ など)よりも大きくなる。したがって、これらを見捨てても、かなり正確に電子密度を算出することができる⁵⁻⁷⁾。

H_β のシュタルク幅(半値幅： H_β のピーク値の1/2の強度におけるスペクトル幅)を $\Delta\lambda(\text{\AA})$ とすると、電子密度 N は次式で与えられる^{5, 7, 59)}。この関係を図2.5に示す。

$$N = (\Delta\lambda / 2.5 \times 10^{-9} \alpha)^{3/2} \text{ (cm}^{-3}\text{)} \quad \text{ここで、} \alpha = 7.87 \times 10^{-2} \quad (2-26)$$

2.5 ヘリウム用マイクロ波ランチャー(Improved Okamoto Cavity)とトーチ

ドーナツ状の大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマを生成するために製作した表面波モード型のマイクロ波ランチャー(Launcher: Improved Okamoto Cavity)とトーチ(Torch)の(1)断面と(2)電界強度の径分布を図2.6に^{3, 58)}、その分解写真を図2.7に示す。Cavityは、扁平導波管(内寸：電界方向 $h = 4.2 \text{ mm}$ 、磁界方向 109.2 mm)中心部に円錐状の内導体(Inner Conductor：上部外径 20 mm 、下部外径 32 mm 、高さ 6 mm)と外導体(Outer Conductor)の先端に設けたフロントプレート(Front Plate)からなるモード変換器(銅製)と2重管構造の石英ガラス製のトーチで構成した。ここで、扁平導波管の電界方

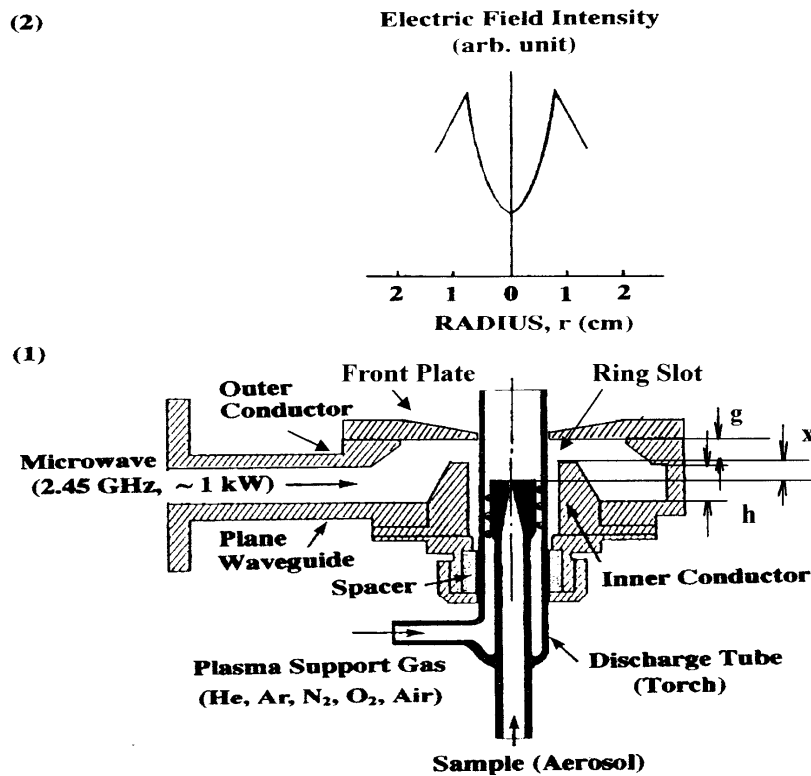


図2.6 (1) Improved Okamoto Cavity とトーチ の断面と(2) 電界の径分布³⁾

Fig. 2.6. (1) cross-section and (2) radial intensity of electric field for Improved Okamoto Cavity³⁾.

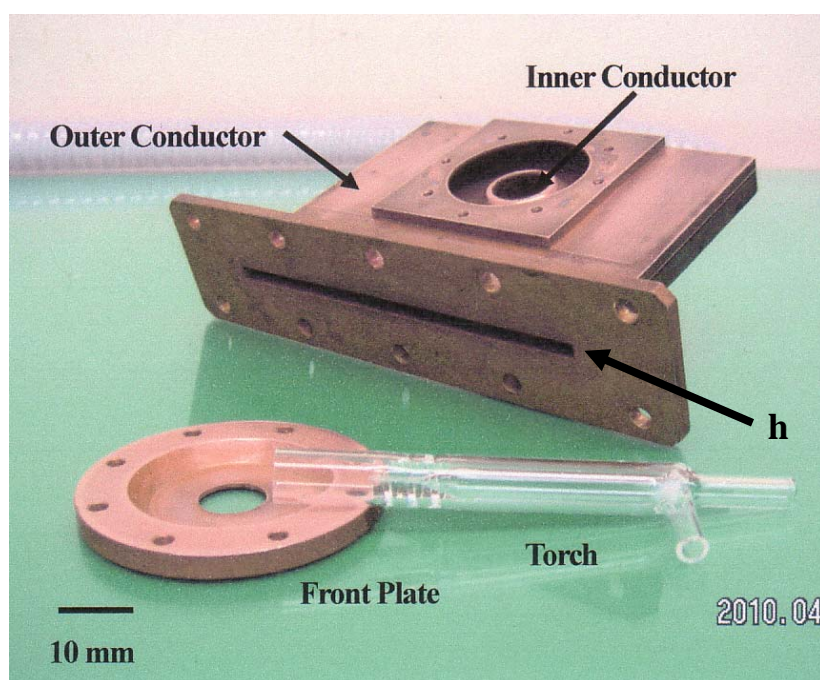


図 2.7 Improved Okamoto Cavity の分解写真とスパイラル型トーチ(放電管)

Fig. 2.7. Photograph of decomposed Improved Okamoto Cavity and spiral torch (discharge tube).

向の寸法(厚さ)は、従来の N_2 -MIP 用の 8.4 mm から 4.2 mm に薄くしたものである(標準導波管: 55 mm, 300 Ω)⁵⁶⁾。このことによって、扁平導波管のインピーダンス(導波管の磁界方向は一定であるので電界方向の厚さ h に比例する)を低減することができ($(8.4-4.2)/8.4 = 50\% : 23\ \Omega$)、He-MIP とのマッチング(整合)が良くなって(反射電力がなくなる)、He-MIP を大電力領域(500 W 以上)でも安定に生成できるようになった³⁾。このように構成すると、内導体の先端とフロントプレートとの隙間($g = 4.2$ mm、リング状になる: リングスロット Ring-Slot)に先に述べた表面波が励起され、電界分布は中心部が周辺部より弱くなって、分析に最適なドーナツ状のプラズマが生成できるとともに 500W 以上の大電力でも安定して供給できるようになった^{1~3, 58)}。その結果、次の 2.6 節で述べるように、Beenakker Cavity を用いて生成した He プラズマではできなかった^{9, 10)}、溶液試料も高感度で直接分析できるようになった^{1~3)}。さらに、このヘリウム用の Improved Okamoto Cavity を用いると、ヘリウム He のほか窒素 N_2 、酸素 O_2 、空気 Air およびアルゴン Ar のドーナツ状のプラズマもプラズマガスのみを交換するだけで、これらの大気圧プラズマを安定に生成することができた^{1~3)}。

トーチは石英の 2 重管(外管と内管)構造のガラス管で、外管の内径は 8 mm で外径は 10 mm、内管の先端部の外径は 7.4 mm で外管との隙間を 0.3 mm に設定した。外管にはプラズマを生成するためのヘリウムガス(Plasma Support Gas, 流量 G_p l/min, 99.99%)を接続方向から導入し、プラズマガスの旋回効果によるプラズマの安定化とトーチの冷却

効果が高まるように上記間隙を狭く構成した。さらに、これらの効果を高めるために、間隙にスパイラル状のガイドを設けたスパイラル型のトーチを用いた^{50, 59~63}。このように構成すると、プラズマガスの流量も低減することができた(図 2.13 参照)。図 2.7 と図 2.13 にスパイラル型のトーチ(内径 8 mm, ピッチ 4 mm, ターン数 3, 外径 10 mm)を示す。一方、内管には試料をキャリアガス(流量 G_c l/min, He)とともに導入するための細管(先端部の直径は 1 mm)を同軸状に設けた。なお、微粒子分析のときは、第 6 章で示すように導入効率の関係から、キャリアガスには Ar (99.99 %)を用いた。

2.6 Improved Okamoto Cavity を用いて生成した大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ(He-MIP)の生成と特性

上記の Improved Okamoto Cavity を用いて大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ(He-MIP)を生成したときの基本的な動作マージンや励起温度と電子密度を、従来の窒素用の Okamoto Cavity を用いて生成した He-MIP のこれらの特性と比較して示す。さらに、分析の特性を左右する励起温度と電子密度のマイクロ波電力やプラズマガス流量とキャリアガス流量の依存性についても述べる。

2.6.1 実験方法

He-MIP の基本的な特性を調べるために構築した原子発光分析装置(He-MIP Atomic Emission Spectrometry, He-MIP AES)の概略を図 2.8 に示す^{1~3}。この装置は、先の 2.5 項で述べた Improved Okamoto Cavity と図 2.9 に示すマイクロ波回路などからなる

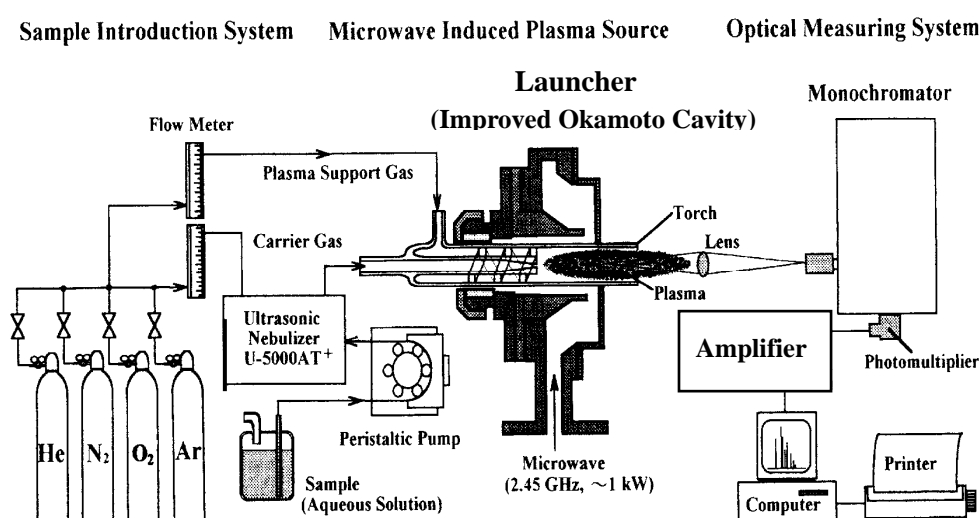


図 2.8 実験装置 (He-MIP 原子発光分析装置)^{1~3}

Fig. 2.8. Experimental setup for Helium Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry : He-MIP AES)^{1~3}.

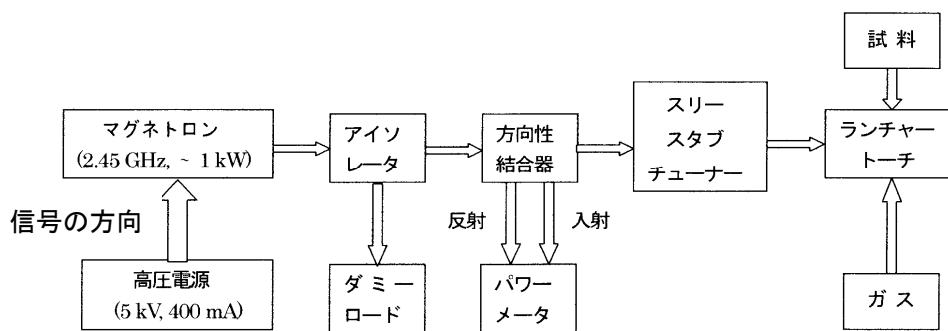


図 2.9 マイクロ波プラズマ発生のためのマイクロ波回路構成

Fig.2.9. Setup for microwave circuit.

大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ(He-MIP)を生成する系を中心に、超音波ネブライザー(Ultrasonic Nebulizer)などからなる試料を導入する系と分光器などからなる分光計測系で構成した。ここでは、高感度化のために溶液試料を霧化したときのドロップレットの径が一般に用いられている同軸型のネブライザー(Pneumatic Nebulizer；ドロップレット径: 0.5 ~ 12 μm)と比較して小さい超音波ネブライザー(Ultrasonic Nebulizer : 0.5 ~ 6 μm)を用いた⁶⁴⁻⁶⁸。用いた機器と試料を各々表 2.3 と表 2.4 にまとめて示す。

図 2.9 にマイクロ波ランチャー(Improved Okamoto cavity)にマイクロ波電力(2.45 GHz, ~ 1kW)を供給するためのマイクロ波回路を示す。この回路はマグネトロン(Magnetron)で発生したマイクロ波電力 (2.45 GHz, 最大 1 kW)が、マグネトロンを保護するためのアイソレータ(反射電力をダミーに供給させる作用)と電力(入射および反射)を測定するための方向性結合器(20 dB)とマイクロ波電力を効率良くプラズマに供給できるように(反射電力がなくなるように)調整するためのスリースタブチューナー(Three Stub Tuner)を経て、ランチャー(Improved Okamoto cavity)に供給できるように構成した(本研究では反射電力が完全になくなる)。なお、これら図 2.9 に示したマイクロ波回路は、電源とパワーメータとガスボンベ以外は、プラズマの発光の径分布や軸分布が連続的に取れるように、ステップモータ駆動によって自動的に 2 方向に独立に移動できる架台の上に設置した。

溶液試料を導入する系は、溶液を霧化するための超音波ネブライザーと試料をネブライザーに送り込むためのペリスタリックポンプと試料液ホルダ(ピーカを改造)で構成した。霧化した試料(エアロゾール)は、キャリアーガス(He)とともに、トーチの内管を経て He-MIP の中心部に導入した。使用した溶液試料は、表 2.4 に示したように、原子吸光用の標準溶液試薬を用いた。

発光分光測定系は、プラズマからの光をレンズ(焦点距離 295 mm)で集光するとともに分光器で分光し、光電子増倍管で検出するとともに増幅器でさらに増幅した後、レコーダまたはデータレコーダを経てパソコンを用いて記録・表示できるように構成した。なお、プラズマの発光分光測定は、図 2.8 に示したように、軸方向から行った(end on view)^{69, 70}。

表 2.3 実験に用いた機器

Table 2.3. Experimental apparatus.

Component	Model/Size	Manufacturer
Microwave System	MKN-103-3S-PS 2.45 GHz, 0 ~ 1 kW	Nippon Koshuha Co. Ltd.
Microwave Luncher Torch (Spiral)	Okamoto Cavity Quartz Coaxial Tube 10 mm o.d. 8 mm i.d. 7.5 mm o.d. 1 mm i.d.	Laboratory-built Mitorika Glass Ltd.
Gas		
Plasma Gas	He (99.99 %) 9 ~ 12 l/min	Suzuki-Shoukan Ltd.
Carrier Gas	Ar (99.99 %) 0.2 ~ 0.4 l/min	Suzuki-Shoukan Ltd.
Stirrer	SRS116AA (Magnetic)	Advantec
Peristaltic Pump	Hydris-05 SJ-1211	LabCraft AITD
Nebulizer	Ultrasonic (5000 AT) Desolvation Heating Temp. 120 – 150 °C Desolvation cooling Temp. - 10 – 0 °C Cross-Flow Pneumatic (AR30-1-FM02E)	CETAC Technologies Horiba Ltd. Glass Expansion
Double-Pass Spray Chamber		Shimadzu Seisakusho Ltd.
Ultrasonic Syringe		
Laser	Nd-YAG (Tempest 10) 266 nm, 30 mJ, 10 Hz, 3 – 5 ns, 5 mm	New Wave Research
Monochromator	GE-100 (Ebert type) 1 m, 1200 g/mm, R955 (Hamamatsu), 600 V iHR320 (Ebert type) 0.32 m, 1200 g/mm R955 (Hamamatsu), 600 V	Shimadzu Seisakusho Ltd. Horiba-Jobin-Yvon
Amplifier	TR8641(10 ⁻³ – 10 ⁻⁹ A)	Takeda Riken Ltd.
Data Collection		
Data Recorder	EZ7510	NF Co. Ltd.
Digital Oscilloscope	DCS-7040	KENWOOD Co.
Recorder	056	Hitach Ltd.

表 2.4 実験に用いた試料

Table 2.4. Experimental samples.

Sample	Model/ Diameter	Manufacturer
Standard Atomic Absorption Analytical Solution		
	Fe (1000 ppm), NaF (1000), NaCl (1000), KBr (1000), P (1000), Mg (1000), Ca (1000), Al (1000), Ag (1000)	Kantou Kagaku Co. Ltd.
	C (1000 ppm : PLC9-2X/2Y)	SPEX
Fe	410-2 Mn (0.43 mass %), Si (0.116), Cu (0.102), C (0.099) S (0.03), P (0.029), Ni (0.011), Cr (0.011)	JFE Steel Co. Ltd.
Al	C (0.0009 mass %), Pb (0.0009)	Nippon Light Metal Co. Ltd.
Ag	Median Diameter: 368 nm, 518 nm, 833 nm, 1304 nm	Mitsubishi Material Co. Ltd.
Al ₂ O ₃	AHP-200 Median Diameter: 409 nm	Nippon Light Metal Co. Ltd.
BaTiO ₃	Median Diameter : 2068 nm	Kojundo Chemical Lab. Co.Ltd.
Fly-Ash	BCR-038 Median Diameter: 5413 nm As, Cl, Co, Cr, F, Fe, Mn, Na, Pb, Zn etc.	European Commision, Joint Res. Center, Institute for References Materials and Measurements

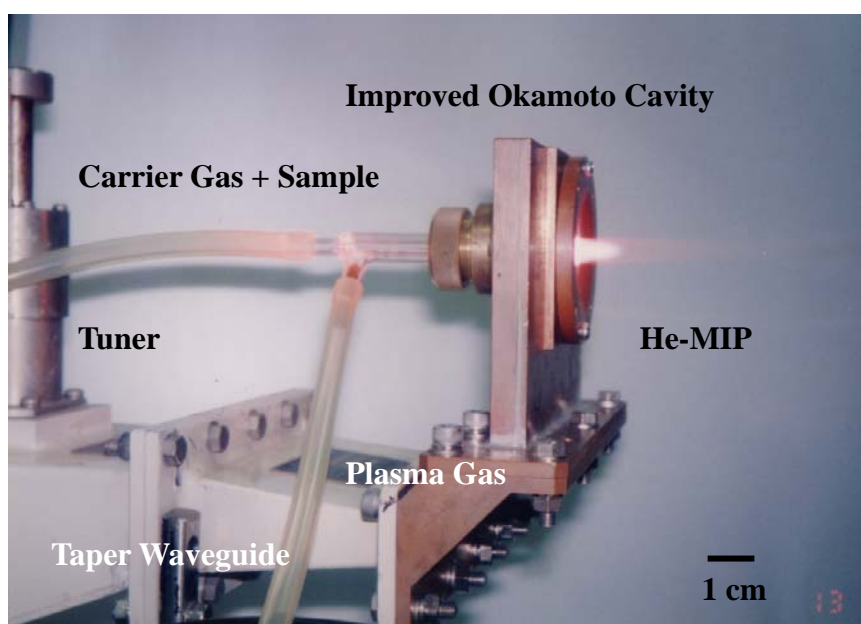


図 2.10 He-MIP の概観 (試料: なし) と Improved Okamoto Cavity とマイクロ波回路 (マイクロ波電力: 1000 W, プラズマおよびキャリアガス流量 : 13.5 l/min, 0.3 l/min)

Fig.2.10. Photograph of He-MIP at atmospheric pressure (sample : without) generated by improved Okamoto cavity and microwave circuit. (Microwave power : 1000 W, plasma and carrier gas flow rate : 13.5 l/min and 0.3 l/min, respectively.)

2.6.2 He-MIP の発光スペクトル

図 2.10 に代表的な He-MIP の概観と Improved Okamoto Cavity などのマイクロ波回路を示す。このプラズマは、溶液などの試料を He-MIP の中に導入していない dry なプラズマであるが(白い部分)、空気中の窒素が励起された発光(うす小豆色)が前方に伸びている。このとき、マイクロ波電力 1 kW, プラズマガス流量 13.5 l/min は一定である。このときの軸方向から測定した発光スペクトルを図 2.11 に示す。ヘリウムの原子線 He I (587.6 nm, 上準位エネルギー 23.1 eV)をはじめ He I (388.9 nm, 23.0 eV)などが観測された。その他、大気やガス中に混在していた窒素のイオン線 N₂ II(391.4 nm, 15.5 eV)や酸素の原子線 O I(777.2 nm, 10.7 eV)などの発光も同時に観測された。さらに、H_β線(486.1 nm, 12.8 eV)も検出された。このように、ヘリウムの励起エネルギーは高いので、アルコンプラズマでは励起されにくい窒素なども容易に励起できることが分かる。

図 2.12 は図 2.11 に示した He I (587.6 nm)と N₂ II(391.4 nm)の軸方向の発光強度分布を径方向から測定した結果を、マイクロ波電力をパラメータに示す。マイクロ波電力の増加に伴い発光強度は両者共に増加するとともに前方に伸長した(プラズマの体積が大きくなる: 表面波プラズマの特長)。そして、発光強度が最大になる位置も前方に移動した(発光に最適な温度が存在することを示す)。そして、その変化は励起エネルギーの小さい N₂ II(391.4 nm)の方が、大きい He I (587.6 nm)より大きくなり、共に前方に移動した。

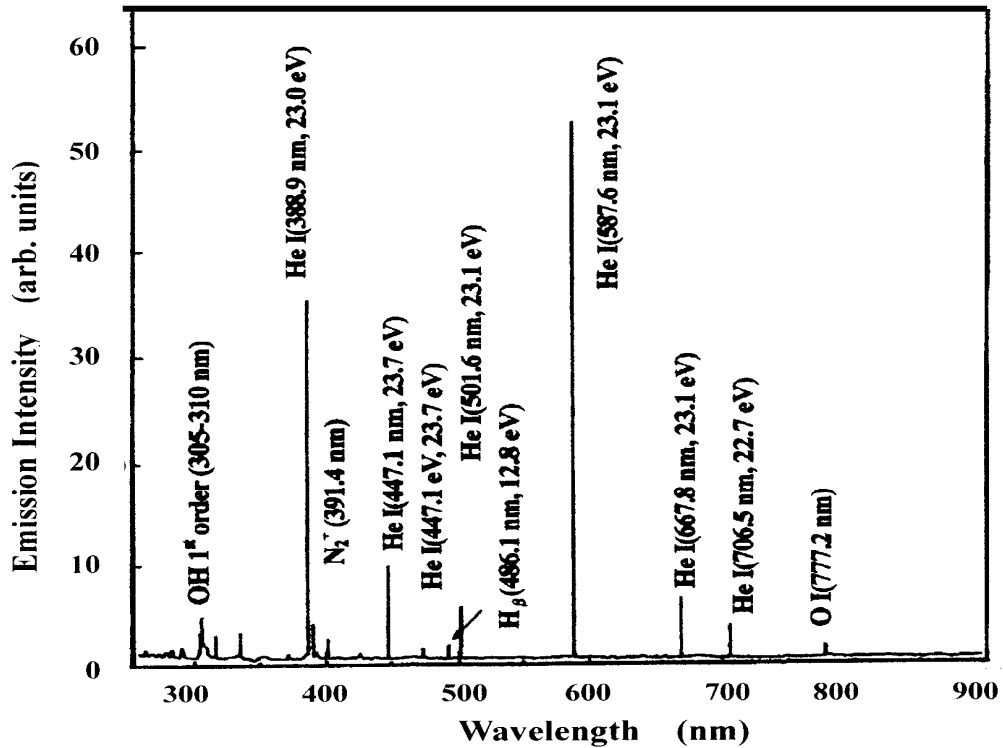


図 2.11 He-MIP の発光スペクトル (試料なし) (マイクロ波電力 : 1 kW

Fig.2.11. Blank (without sample) spectrum of He-MIP. Microwave power = 1 kW.

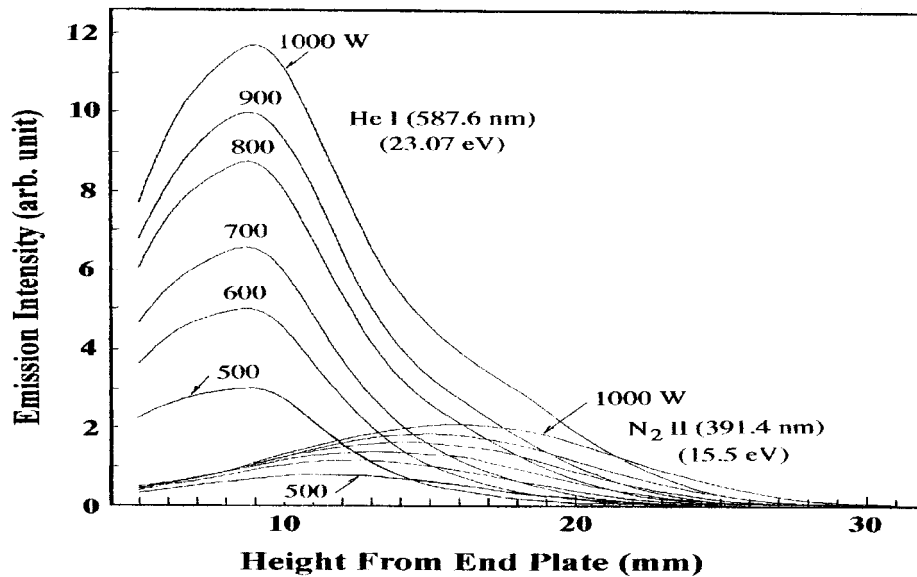


図 2.12 He-MIP の発光強度 He I (587.6 nm) と N₂ II (391.4 nm) の軸方向分布の
マイクロ波電力依存性 (試料なし)²⁾

Fig.2.12. Distribution of emission intensity of He I (587.6 nm) and N₂ II (391.4 nm) without sample²⁾ as a parameter of microwave power..

表 2.5 He-MIP で観測される He I の主な波長と発光強度とその励起温度算出のための定数⁷¹⁾
 Table 2.5 Wavelength of He I emission and its intensity and physical constant for determination of excitation temperature⁷¹⁾.

Wavelength(nm)	Intensity	log(gf)	Eq (cm-1)	log($I\lambda^3/gf$)
388.865	69.0	-0.71	185,564	10.31824566
447.148	22.0	0.03	191,445	9.263776559
471.315	2.0	-1	190,298	9.320963781
501.568	10.0	-0.82	186,209	9.920989462
587.562	103.0	0.73	186,102	9.589998326
667.815	12.0	0.32	186,105	9.233149755
706.519	7.0	-0.2	183,237	9.592469577

この dry He-MIP の励起温度を、図 2.11 の He の発光線の強度と式(2.25)の Boltzmann の関係式を用いて求めると 9200 K が得られた。ここで、用いた波長と物理定数を表 2.5 に示す(記号は表 2.2 と同じ)。なお、この表で Intensity は図 2.11 の He の各発光線の相対的な強度を示す。

2.6.3 スパイラル型トーチの動作マージン

ヘリウムガスはアルゴンガスに比べ高価なので(純度 99.99 %のとき約 6 倍)、消費量を低減でき、ドーナツ状の He-MIP を安定に生成できるトーチが必要になる。

図 2.13 は、Improved Okamoto Cavity を用いて、図 2.10 に示すような He-MIP を、安定に生成できるマイクロ波電力に対するプラズマガス流量との関係(動作マージン)を、従来のトーチ(1)と本研究のスパイラル型トーチ(2)とを比較して示す。ここで、キャリアガス流量 0.3 l/min (溶液試料として純水を霧化して導入)、Ring Slot の幅 $g = 4.2$ mm、トーチの位置 $x = 8$ mm に設定した(後述参照)。

従来のトーチ(1)は石英の 2 重管(外管と内管)構造のガラス管で、外管の内径は 8 mm、外径は 10 mm、内管の先端部の外径は 7.4 mm で外管との隙間を 0.3 mm である。なお、内管には試料を導入するための細管(先端部の直径 1 mm)が同軸状に設けてある。プラズマガスの旋回効果によるプラズマの安定化とトーチの冷却効果を高めるために上記間隙はこのように狭くなっている。一方、今回のスパイラルトーチ(2)は、従来のトーチ(1)に、旋回効果をさらに高めてガスの消費量を低減するとともに冷却効果も高めるために、スパイラル状のガイドを上記間隙に設けた(ピッチ 4 mm, ターン数 3 巻き)。このように構成すると、安定領域の下限を図 2.13 に示したように下げることができた(たとえば、マイクロ波電力 600 W のときプラズマガス流量 11.5 l/min から 8 l/min に低減)。一方、上限はプラズマが不安定になる流量で決まるので、大差はなかった。

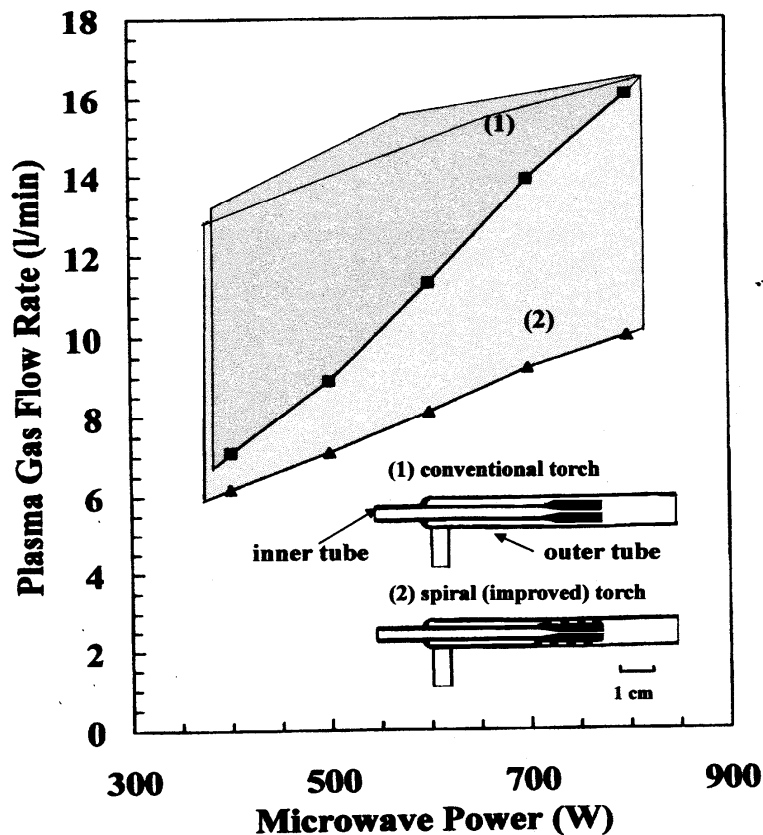


図 2.13 トーチ (1) 従来型と (2) 本研究のスパイラル型の動作マージン

Fig.2.13. Operating margin of torch (1) conventional type and (2) present spiral type.

2.6.4 励起温度と電子密度の窒素プラズマ用 Cavity との比較

本研究のヘリウムプラズマ生成用の Improved Okamoto Cavity(図 2.6 において、 $h = 4.2$ mm)(1)と従来の窒素プラズマ生成用に開発された Okamoto Cavity($h = 8.4$ mm)(2)を用いて生成した He-MIP の励起温度と電子密度のマイクロ波電力依存性を調べた。

励起温度は、2.4 節で述べたように、原子吸光用の Fe の標準試薬(1000 ppm)を超音波ネブライザー(加熱温度: 150 °C, 冷却温度: -5 °C)を用いて霧化してこれらを He-MIP の中心部に導入し、Fe I の発光強度の Boltzmann plot (式(2-25)参照)から求めた。

図 2.14 は本研究の Improved Okamoto Cavity を用いて、マイクロ波電力 600 W, プラズマガス流量 11 l/min, キャリヤーガス流量 0.2 l/min, Ring Slot の幅 $g = 4.2$ mm, トーチの位置 $x = 8$ mm の実験条件で得られた He-MIP の中心部の Fe の発光スペクトルを示す(g と x については、2.6.5 節と 2.6.6 節を参照)。この発光スペクトルから得た Fe I の発光強度を表 2.2 の Intensity, I に代入し、式(2-25)の関係を用いてプロットすると (Boltzmann plot) 図 2.15 が得られた。詳しく見ると、エネルギーの低い成分と高い成

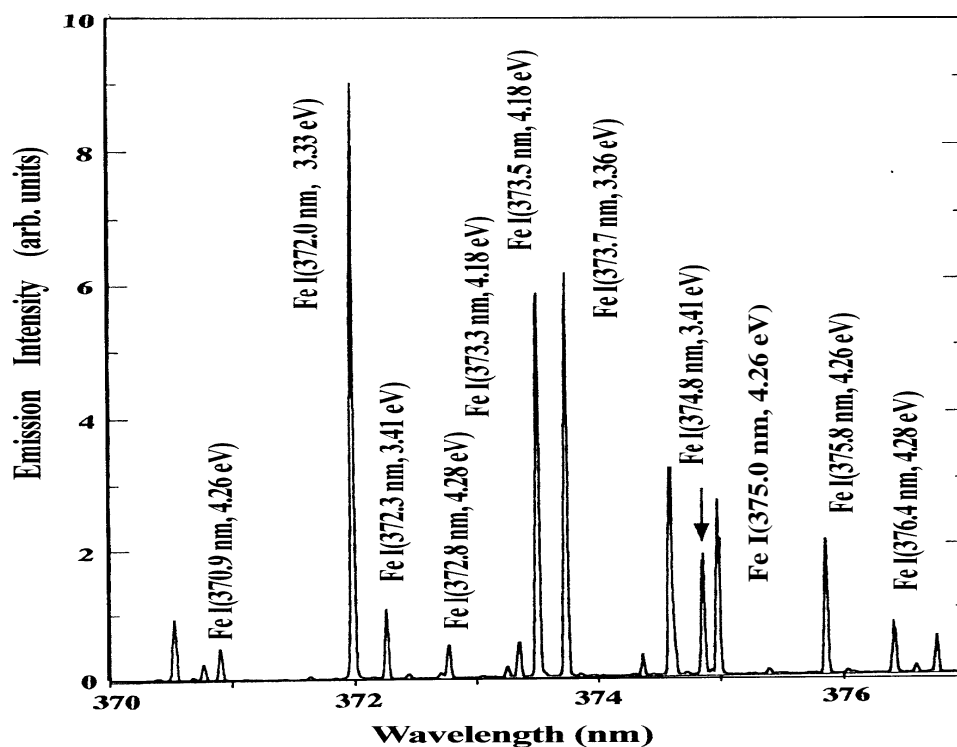


図 2.14 Fe の発光スペクトル (Improved Okamoto Cavity 使用)
 Fig.2.14. Fe I emission spectrum in He-MIP with Improved Okamoto Cavity .

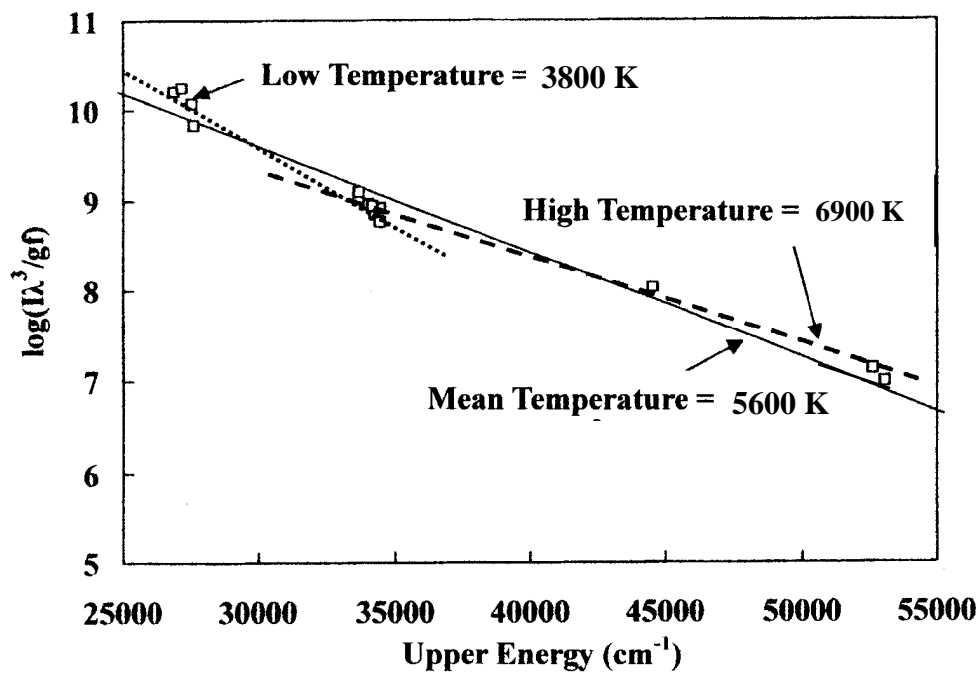


図 2.15 励起温度の算定 : 図 2.14 の Boltzmann プロット²⁾
 Fig.2.15. Boltzmann plot of Fig.2.14 for Fe I upper energy levels²⁾

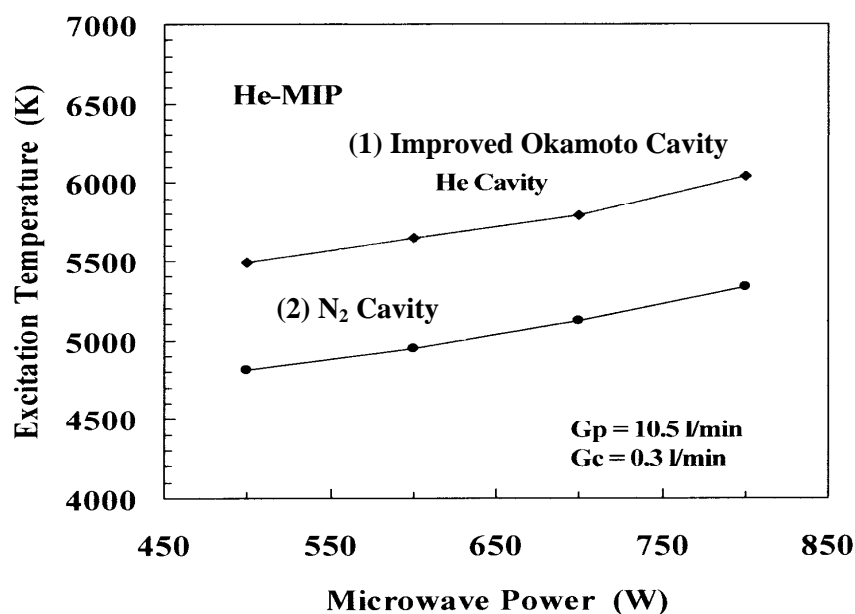


図 2.16 励起温度のマイクロ波電力依存性³⁾

(1) Improved Okamoto Cavity (He Cavity, $h = 4.2$ mm)、(2) N₂ Cavity ($h = 8.4$ mm)

Fig.2.16. Dependence of excitation temperature on microwave power³⁾ (1) Improved Okamoto Cavity (He Cavity, $h = 4.2$ mm) and (2) N₂ Cavity ($h = 8.4$ mm).

分の2成分で構成されている。すなわち、低温(Low Temperature)成分(3800 K)と高温(High Temperature)成分(6900 K)で構成されている。そして、これらを1本の線で近似して、その温度を平均温度(Mean Temperature)とすると 5600 K が得られた。

図 2.16 は、上記のようにして得た平均の励起温度のマイクロ波電力依存性を、本研究の Improved Okamoto Cavity (He Cavity : $h = 4.2$ mm)(1)と窒素用の Okamoto Cavity (N₂ Cavity : $h = 8.4$ mm)(2)とを比較して示す³⁾。ここで、プラズマガスとキャリアガス流量は各々10.5 l/min と 0.3 l/min、Ring Slot の幅 $g = 4.2$ mm、トーチの位置 $x = 8$ mm 一定である。前者の方が高温 (1.1 倍程度)が得られた。これは、前者の方が Cavity の電界方向の内寸 h が小さいので(1/2 に減少)、電界が強くなって電子のエネルギーが高くなり、さらに、インピーダンスも低くなるのでプラズマとの整合も良くなったためと考えられる。そして、両者ともマイクロ波電力の増加とともに励起温度は単調に増加した。

図 2.17 は電子密度のマイクロ波依存性を Improved Okamoto Cavity (He Cavity, $h = 4.2$ mm)(1)と N₂ Cavity ($h = 8.4$ mm)(2)について示す。ここで、プラズマガスとキャリアガス流量は各々10.5 l/min と 0.3 l/min、Ring Slot の幅 $g = 4.2$ mm、トーチの位置 $x = 8$ mm は一定である。前者の方が、励起温度の増加の割合と同じように、1.1 倍程度高密度になった。この増加の理由は、上記の励起温度の増加のそれと同じと考えられる。すなわち、プラズマに吸収されるマイクロ波電力は、プラズマ中の電界強度の2乗に比例し、電界強度はマイクロ波電力に比例するので、電子のエネルギーが大きくなってイオン化が増進したためと考えられる。

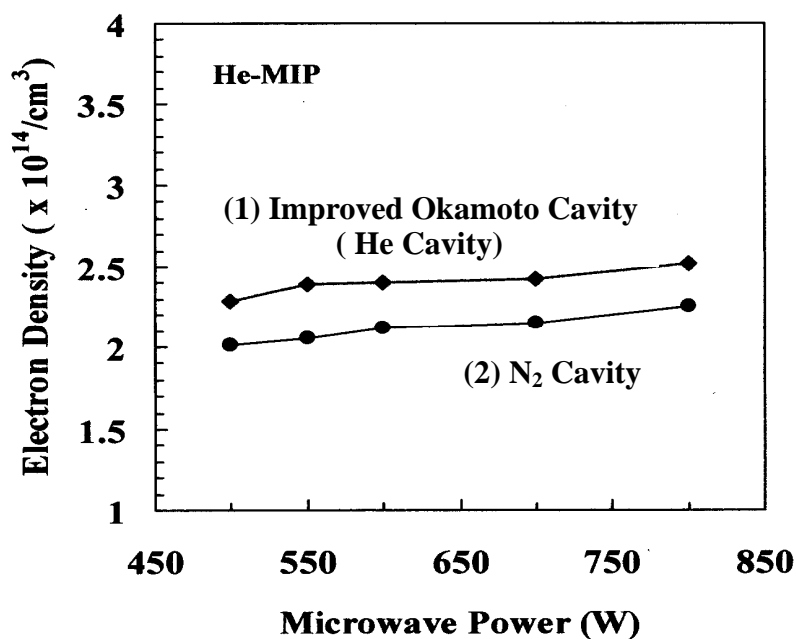


図 2.17 電子密度のマイクロ波依存性 (1) Improved Okamoto Cavity, (2) N₂ Cavity

Fig.2.17. Dependence of electron density on microwave power.

(1) Improved Okamoto Cavity (He Cavity : $h = 4.2$ mm) and (2) N₂ Cavity ($h = 8.4$ mm)

2.6.5 Ring Slot の幅 g 依存性

プラズマからの発光強度(励起温度と電子密度と遷移確率の関数)は、Ring-Slot の幅(ギャップ) g にも依存する(図 2.6 参照)。すなわち、Cavity に供給されたマイクロ波電力は g に印加されてマイクロ波電界を発生し、この電界によってトーチの内部にプラズマが

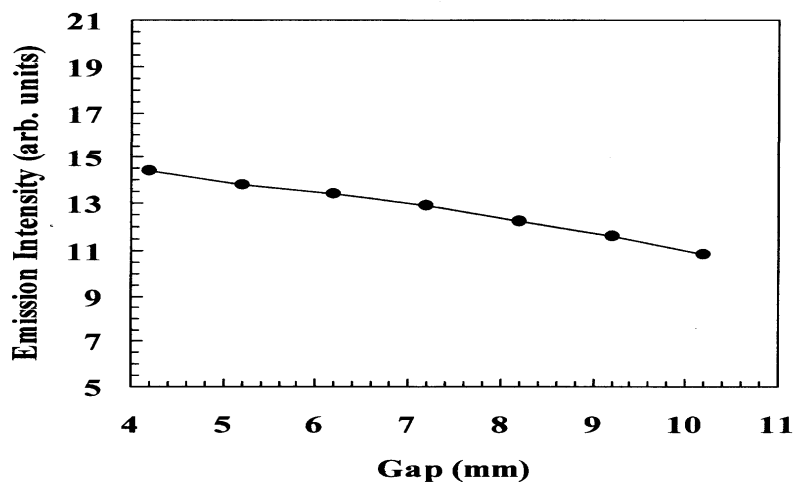


図 2.18 発光強度 Fe I (373.5 nm) の Ring Slot の幅(ギャップ g) 依存性³⁾

Fig.2.18. Dependence of the emission intensity Fe I(373.5 nm) on the ring slot width (gap, g)³⁾.

発生する。そして、プラズマの表面をマイクロ波は伝搬し、その過程でプラズマにそのエネルギーは吸収される。このとき、プラズマの内部に発生する電界を $E(r)$ とすると(ここで、 r はプラズマの径で、最大はトーチの内径)、プラズマに吸収されるマイクロ波電力は、 $E(r)^2$ とプラズマの長さ(g に比例)の積に比例する。したがって、供給するマイクロ波電力が一定のとき、 g を小さくすると、そこでの電界は大きくなる(g に反比例)が、プラズマと結合する表面積は減少するので、 g の値にはその相乗効果で最適な値が存在することになる。

Fig.2.18 に Ring Slot の幅(ギャップ) g を変えたときの発光強度 Fe I(373.5 nm, 4.18 eV)の依存性を示す³⁾。ここで、試料は励起温度の測定に用いた Fe の水溶液、マイクロ波電力 600 W, プラズマガス流量 11 l/min, キャリヤーガス流量 0.2 l/min, $h = 4.2$ mm および $x = 8$ mm である。ギャップ g の増加と共に発光強度はほぼ直線的に減少した。これは、ギャップの増加と共にスロット部での電界が g の増加に比例して減少したためと考えられる。そこで、Ring Slot の幅 g は h と等しい $g = h = 4.2$ mm に設定した。

2.6.6 トーチの位置 x 依存性

発光強度は、プラズマの生成条件(マイクロ波電力、プラズマおよびキャリヤーガス流量)を設定すると、トーチの設定位置 x 、すなわち、内導体 (Inner Conductor) の先端からトーチの先端までの距離 x にも依存する。これは、生成したプラズマのどの位置から試料を導入するか(試料の導入効率と滞在時間)によって発光強度が決まることを示す。

Fig. 2.19 は発光強度 Fe I(373.5 nm)のトーチの位置 x 依存性を示す³⁾。ここで、マイクロ波電力 600 W, プラズマガス流量 11 l/min, キャリヤーガス流量 0.2 l/min, $h = g = 4.2$ mm 一定である。発光強度はトーチ位置 $x = 8$ mm 付近で最大になった。このこ

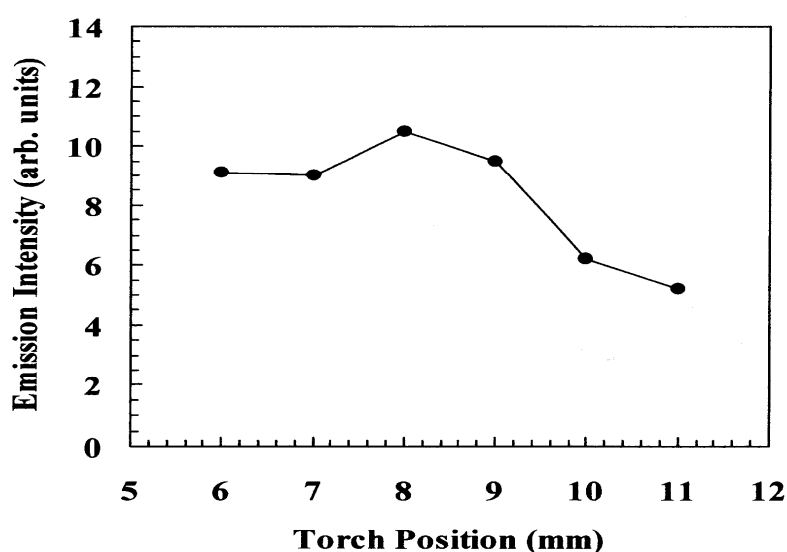


図 2.19 発光強度 Fe I(373.5 nm)のトーチの位置 x 依存性³⁾

Fig. 19. Dependence of emission intensity Fe I(373.5 nm) on the torch position, x ³⁾.

とは x に最適な位置が存在することを示し、He-MIP の中心部に試料を効率良く導入できる条件となる。特に、 x はマイクロ波電力、プラズマガス流量、 h および g を設定するとき、キャリアーガス流量に大きく依存する。キャリアーガス流量を低減すると(試料のドロップレットの流速が遅くなる: 通常 4.2 m/sec 程度)、 x も小さくした方が試料はプラズマの中心部に入りやすくなり、発光強度は強くなる。しかしながら、プラズマによるトーチの先端部の損傷(スバッタリング)は大きくなった。そこで、トーチの位置 x は、 $x = 8$ mm に固定し、キャリアーガス流量で調整することにした。従って、後で述べるようにキャリアーガス流量に最適な量が存在することになる(Figs.2.21, 2.22 参照)。

2.6.7 発光強度の径分布(ドーナツ構造)

Improved Okamoto Cavity を用いて生成した He-MIP の形状が、分析の高感度化にとって重要なドーナツ構造になっているか否かを調べた。ここで、Ring Slot の幅 g は 4.2 mm に、トーチの位置 x は 8 mm に設定した。測定はプラズマの軸方向から径方向に走査して行った。

図 2.20 は He-MIP に試料として Fe の水溶液(1000 ppm)を霧化して導入したときのプラズマの発光強度 He I(388.9 nm)と試料の Fe I(373.5 nm)の径分布を示す³⁾。ここで、マイクロ波電力は 550 W, プラズマおよびキャリアーガス流量は、各々 10.5 l/min と 0.3 l/min である。He I(388.9 nm)の強度は、中心部が弱く周辺部が強い、図 2.1

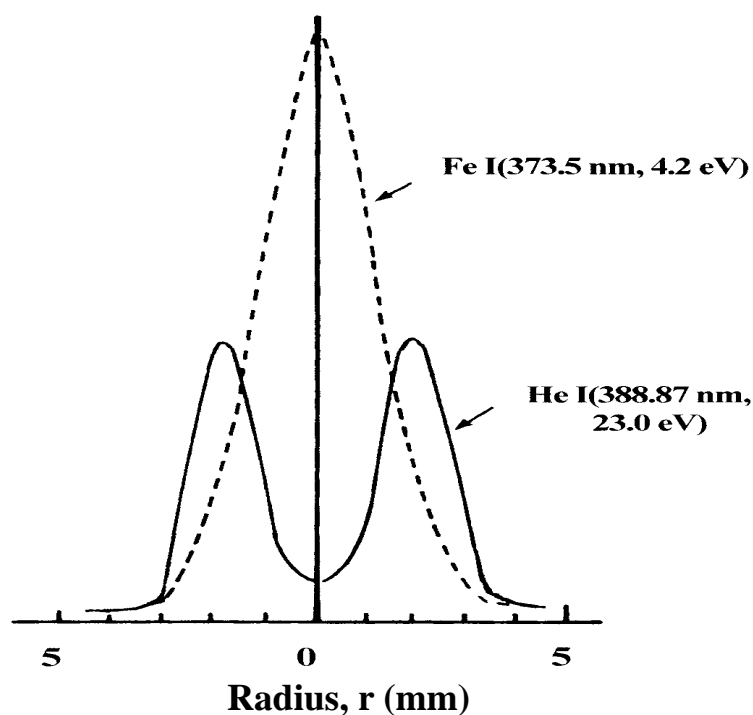


図 2.20 発光 He I(388.9 nm)と Fe I(373.5 nm)の径分布³⁾

Fig.2.20. Radial distribution of He I(388.9 nm) and Fe I(373.5 nm)³⁾.

に示したような、軸対称のドーナツ状になっている(ただし、アーベル変換⁴⁻⁷⁾は行って
いない)。そして、試料の発光 Fe I(373.5 nm)は中心部で最大となっており、試料がプ
ラズマの中心部に捕獲されていることが分かる。

2.6.8 励起温度と電子密度特性

上述したように、ヘリウムプラズマ生成用に製作した Improved Okamoto Cavity を

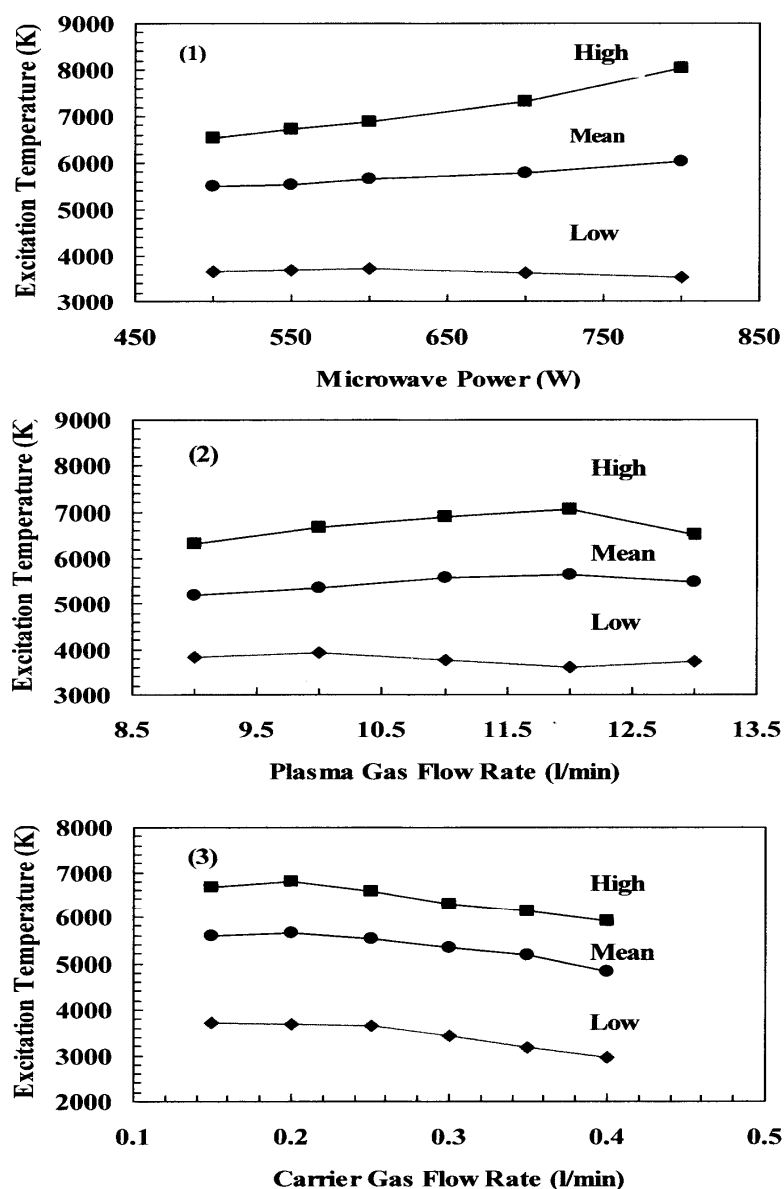


図 2.21. He-MIP の励起温度の(1)マイクロ波電力、(2)プラズマガス流量および
(3) キャリヤーガス流量依存

Fig. 2.21. Effects of (1) microwave power, (2) plasma gas flow rate and (3) carrier gas flow rate on excitation temperature for He-MIP.

用いて He-MIP を生成すると、窒素プラズマ生成用に開発された Okamoto Cavity を用いたときより高温・高密度でドーナツ状のプラズマが安定に得られたので、次に、発光分析において基本となるプラズマの中心軸上で測定した励起温度と電子密度のマイクロ波電力、プラズマガスおよびキャリアガス流量の依存性について調べた。ここで、先に述べた g と x は、各々先に設定した $g = 4.2 \text{ mm}$ と $x = 8 \text{ mm}$ に固定した。また、超音波ネブライザーの加熱と冷却の温度は、発光強度が最大となった各々 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ と $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ に設定した。

図 2.21 は、先に述べた Boltzmann Plot 法によって求めた He-MIP の中心軸上の励起温度の(1)マイクロ波電力、(2)プラズマガス流量、および (3)キャリアガス流量依存性を示す。図 2.21-(1)より、マイクロ波電力の増加と共に励起温度は上昇した。特に、高温部はマイクロ波電力を 500 W から 800 W に増加すると、 6600 K から 8000 K へと大幅に増加した。この高温部は第 3 章で述べるように非金属元素などイオン化電圧の高い元素の励起・イオン化に極めて重要であった。しかし、平均温度の増加は 5400 K から 6000 K であった。一方、低温部は電力の増加とともにわずかに ($\sim 200 \text{ K}$) 減少した。これはマイクロ波電力の増加と共にプラズマ中の電界強度が上昇することによって、エネルギーの高い電子の数が増加するとともにプラズマの容積も大きくなったためと考えられる。ここで、プラズマガスとキャリアガス流量は各々 11 l/min と 0.2 l/min に設定した。図 2.21-(2)は、マイクロ波電力を 600 W に、キャリアガス流量を 0.2 l/min に設定したときの励起温度のプラズマガス流量依存性を示す。プラズマガス流量 12 l/min 付近で高温部は最高に、低温部は最低になった。プラズマガス流量に最適値が存在することを示す。これは、流量の増加とともにプラズマが大きくなる一方で徐々に不安定になることによる。なお、プラズマガスはプラズマの生成のみならずトーチの冷却の作用も有するので、マイクロ波電力 600 W のときには、プラズマガス流量 $9 \sim 12 \text{ l/min}$ が実用的となった。図 2.21-(3)は励起温度のキャリアガス流量依存性を示す。ここで、マイクロ波電力とプラズマガス流量は各々 600 W とプラズマガス流量 11 l/min である。キャリアガス流量の増加とともに励起温度は緩やかに減少した。これは、流量の増加とともにプラズマに導入される試料の水分も増加することによってプラズマが冷却されるためと考えられる。

図 2.22 は He-MIP の中心軸上の電子密度の(1)マイクロ波電力、(2)プラズマガス流量及び(3)キャリアガス流量依存性を示す。図 2.22-(1)は電子密度のマイクロ波電力依存性を示す。ここで、プラズマガスとキャリアガスの流量は各々 11 l/min と 0.2 l/min 一定である。マイクロ波電力を 500 W から 800 W まで増加させても、電子密度は $2.3 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ から $2.5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ へと僅かしか増加しなかった。これは表面波プラズマの特長で、すでに述べたように、プラズマが前方に伸びる(体積が大きくなる)ことに起因していると考えられる(図 2.12 参照)。図 2.22-(2)は電子密度のプラズマガス流量依存性を示す。ここで、マイクロ波電力 600 W とキャリアガス流量 0.2 l/min は一定である。プラズマガスはプラズマの生成とトーチの冷却に作用するので、その流量を変化させても、

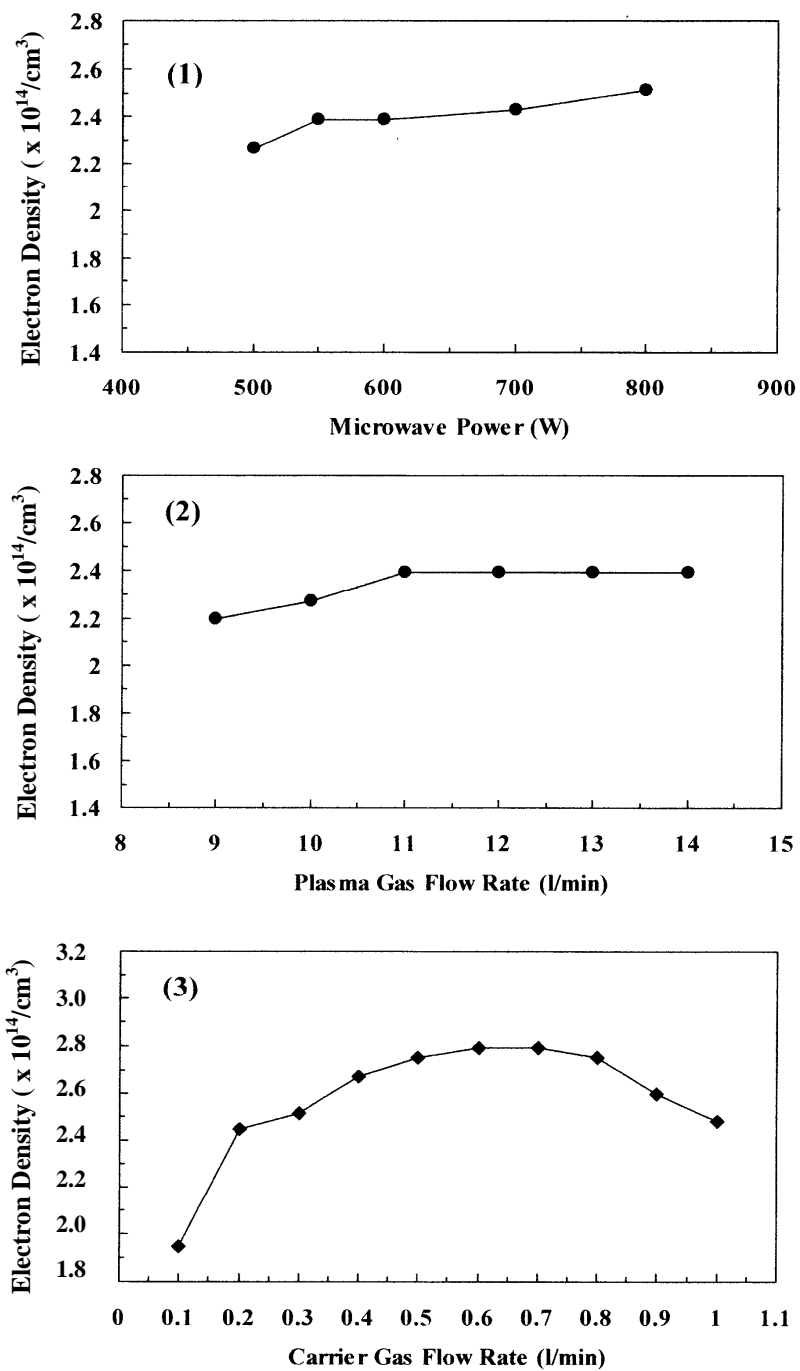


図 2.22 He-MIP の電子密度の (1) マイクロ波電力、(2) プラズマガス流量および (3) キャリヤーガス流量依存性³⁾

Fig. 2.22. Effects of (1) microwave power, (2) plasma gas flow rate and (3) carrier gas flow rate on electron density for He-MIP³⁾

表 2.6 He-MIP とその他のプラズマとの電子密度や励起温度などの比較²⁾

Table 2.6. Comparison of electron density and excitation temperature for various plasmas²⁾

	He-MIP	Ar-MIP ⁷²⁾	N ₂ -MIP ⁷³⁾	He-ICP ¹⁴⁾	Ar-ICP ⁷⁴⁾
Electron Density (cm ⁻³)	2.4 x 10 ¹⁴	5 x 10 ¹⁴	3 x 10 ¹³	1.2 x 10 ¹⁴	1 x 10 ¹⁵
Excitation Temperature (K)	7,000	5,500	5,500	4,300	7,500
Power (watt)	600	250	1,000	800	1,100
Gas Flow Rate (l/min)					
Plasma Gas	11	1.2	10.5	7	20
Carrier Gas	0.2	0.4	0.6	1	1
Viewing	end-on	end-on	end-on	side-on	side-on

電子密度への影響は少なかった。一方、図 2.22-(3)は電子密度のキャリアーガス流量依存性を示す。流量の増加と共に溶液試料の量と水分の量も増大するので、電子密度が最大に成る流量が存在した。しかしながら、励起温度が最大になる流量とは一致しない(図 2.21 参照)。このことは、水分が解離してできた水素が電離して電子密度の増加に影響を及ぼしていることが推測される。

表 2.6 に本 He-MIP の代表的な電子密度と励起温度(高温部)などを Ar-ICP など他の方式のプラズマと比較して示す²⁾。He-MIP は Ar-ICP や Ar-MIP と比較すると、He は Ar に比べ表 2.1 に示したように拡散係数が大きいので、電子密度は低くなる。しかしながら、N₂-MIP よりは高密度が得られた。これは、N₂ではその解離に供給された電力が費やされるためと考えられる。いずれにしても、本 He-MIP は、表 1.2 および表 2.6 で示したように、高温で総合的に優れた特性を持っていることが分かる。

2.7 結 言

本章では発光分析に必要な①プラズマの条件と②その条件を満たすプラズマの生成方法と③本研究の He-MIP の発光スペクトルをはじめ励起温度と電子密度などの基本的な特性について詳しく述べた。次に主な内容と得られた成果を要約する。

1. 分析に最適なプラズマの形状とプラズマ生成用ガスについて議論し、プラズマの閉じ込めの観点からドーナツ状が、そして、ハロゲン元素などイオン化電圧の高い非金属元素の励起・イオン化のためには、元素の中で最もイオン化電圧の高いヘリウム(He)ガスが最適であることを示した。

2. ドーナツ状のコンパクトなプラズマを生成するためには、表面波モードのマイクロ波電力を用いると良いことを述べ、その生成原理を説明した。そして、窒素ガス用に研究・開発された Okamoto Cavity (N₂ Cavity)をヘリウム He ガス用に改造し、世界で初めて大電力領域(500 W 以上)でもドーナツ状のヘリウムプラズマを安定に大気圧で生成できる簡単な構造のマイクロ波ランチャー((Improved Okamoto Cavity : He Cavity)を研究・製作した。
3. 内管と外管からなる二重管構造の石英製のトーチにおいて、両管の間隙(0.3 mm)にスパイラル(Spiral)状のガイドを設けたことにより、プラズマの安定化と使用する He ガス流量の低減化とトーチ(Torch)の冷却効果を高めること(トーチの長寿命化)ができた。
4. 上記 Improved Okamoto Cavity Cavity と Spiral Torch を用いて、Ring Slot のギャップ g とトーチの位置 x を最適化することによって、N₂ Cavity を用いて He-MIP を生成した時より、より安定で高温・高密度のプラズマを生成することができた。
5. そして、この He Cavity を用いて、大電力領域(500 W 以上)でも安定に大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ(He-MIP)を容易に生成することができた。さらに、このときの動作マージン(マイクロ波電力とプラズマガス流量との関係)と発光スペクトルとその軸方向分布などを調べた。このことから、安定で単純なスペクトルであることが明らかになり、分析用のプラズマ源として適していることを示した。
6. この He-MIP を発光分析に用いるときに最も重要な励起温度と電子密度について、先ずその求め方を概説した。そして、これらのマイクロ波電力をはじめプラズマガス流量とキャリアーガス流量の依存性を調べた。さらに、この He-MIP は高エネルギー成分と低エネルギー成分からなることが分かった。高エネルギー成分はイオン化電圧の高い非金属元素の励起・イオン化に効果的に作用する(次の第3章参照)。そして、マイクロ波電力 600 W のとき、前者は 7000 K で電子密度は $2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ が得られた。

これらのことなどから、本研究で開発した大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ(He-MIP)は、これまで直接分析できなかった非金属元素などイオン化電圧の高い元素の励起・イオン化源として優れた特性を有することが明らかになった。そこで、次章以下でこの He-MIP を用いた原子発光分析法(He-MIP AES)を構築して、液体をはじめ気体や固体の中に介在している微量の非金属元素を中心に、その分析特性や微粒子の組成分析などに応用した結果について詳述する。

参考文献

- 1). 岡本 哲、岡本幸雄: 非金属元素分析のためのヘリウム大気圧マイクロ波プラズマ発分光分析法、鉄と鋼、93 (2007) 46-50.
- 2). T. Okamoto and Y. Okamoto: High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure for Trace Element Analysis, IEEJ. Trans. FM, 127 (2007) 272.
- 3). 岡本 哲、岡本幸雄: オカモトキャビテーターによる非金属元素分析用ヘリウム大気圧マイクロ波誘導プラズマ、電気学会論文誌 A, 132 (2012) 580-586.
- 4). 高橋務、村山精一編: 液体試料の発光分光分析、ICP を中心として(学会出版センター、1983).
- 5). 原口紘き: ICP 発光分析の基礎と応用 (講談社サイエンティフィク、1986).
- 6). 原口紘き、久保田正明、森田昌敏、宮崎章、不破敬一郎、古田直紀: ICP 発光分析法 (共立出版、1988).
- 7). Ed. A. Montaser and D. W. Golightly: Inductively Coupled Plasma Analytical Atomic Spectrometry, Second Edition, VCH Publishers, Inc. (New York, 1992).
- 8). 河口広司、中原武利: プラズマイオン源質量分析、日本分光学会測定法シリーズ 28 (学会出版会、1994).
- 9). ed. A. Montaser: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH (New York, Toronto, 1998).
- 10). Shi-Kit Chan and A. Montaser: A Helium Inductively-Coupled Plasma for Atomic Emission Spectrometry, Spectrochem. Acta, 40B (1985) 1467.
- 11). Shi-Kit Chan and A. Montaser: Characterization of an Annular Helium Inductively Coupled Plasma Generated in a Low-Gas-Flow Torch, Spectrochem. Acta, 42B (1987) 591.
- 12). S. Chan and A. Montaser: A Helium Inductively Coupled Plasma: Background Spectra Emitted in the Red and Near-Infrared Spectral Regions, Appl. Spectrosc. 41 (1987) 545.
- 13). I. Ishii, H. Tan, Shi-Kit Chan, and A. Montaser: Helium ICP-AES: Effects of Induction Frequency and Forward Power on Plasma Formation and Analytical and Fundamental Acta, 46B (1991) 901.
- 14). W. E. Wentworth, Y. Qin, S. Wiedeman, S. D. Stears, and J. Madabushi: Excited Species from a Pulsed Discharge in Helium at One Atmospheric Pressure. Appl. Spectrosc. 49 (1995) 1282.
- 15). L. A. Iacone, W. R. L. Masamba, Sang-Ho Nam, H. Zhang, M. G. Minnich, A. Okino, and A. Montaser: Formation and Fundamental Characteristics of Novel

- Free-Running Helium Inductively Coupled Plasma, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 491.
- 16). 藪田泰伸、宮原秀一、渡辺正人、沖野晃俊、堀田栄喜: パルス変調によるヘリウム誘導結合プラズマの生成とその特性測定、*分析化学*、51 (2002) 105.
 - 17). 宮原秀一、重田香織、中島尚紀、永田洋一、沖野晃俊: ナノリットル試料分析のための試料導入法及び励起・イオン化源の開発(総合論文)、*分析化学*、59 (2010) 363.
 - 18). C. I. M. Beenakker: Evaluation of a Microwave-Induced Plasma in Helium at Atmospheric Pressure as a Element-Selective Detector for Gas Chromatography, *Spectrochem. Acta*, 32B (1977) 173.
 - 19). K. G. Michlewicz, J. J. Urh, and J. W. Carnahan: A Microwave-Induced Plasma System for the Maintenance of Moderate Power Plasmas of Helium, Argon and Air, *Spectrochem. Acta* 40B, (1985) 493.
 - 20). P. G. Brown, T. J. Brotherton, J. M. Workman, and J. A. Caruso: Electron Number Density Studies in Moderate-Power Argon and Helium Microwave-Induced Plasmas, *Appl. Spectrosc.* 41 (1987) 774.
 - 21). B. M. Patel, E. Heithmar, and J. D. Winefordner: Tubular Electrode Torch for Capacitively Coupled Helium Microwave Plasma as a Spectrometrical Excitation Source, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2374.
 - 22). K. B. Cull and J. W. Carnahan: Design Considerations and Preliminary Characterizations of Kilowatt-Plus Microwave-Induced Plasma, *Appl. Spectrosc.* 42 (1988) 1061.
 - 23). M. Huang, D. S. Hanselman, Q. Jin, and G. M. Hieftje: Non-Thermal Features of Atmospheric-Pressure Argon and Helium Microwave-Induced Plasma Observed by Laser-Light Thomson Scattering and Rayleigh Scattering, *Spectroche. Acta* 45B, (1990) 1339.
 - 24). B. M. Patel, E. Heithmar, and J. D. Winefordner: Tubular Electrode Torch for Capacitively Coupled Helium Microwave Plasma as a Spectrometrical Excitation Source, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2374.
 - 25). W. R. L. Masamba, A. H. Ali, and J. D. Winefordner: Temperature and Electron Density Measurements in a Helium/Hydrogen Capacitively Coupled Microwave Plasma, *Spectrochem. Acta*, 47B (1992) 481.
 - 26). Wu and J. W. Carnahan: Characteristics of Kilwatt-Plus Helium Microwave-Induced Plasma Utilizing 2 – and 3 – cm-Depth TM₀₁₀ Resonator Cavities, *Appl. Spectrosc.* 46 (1992) 163.
 - 27). M. Wu and J. W. Carnahan: Direct Determination of Aqueous Carbon, Phosphorus and Sulfer Using a Kilowatt-Plus Helium Microwave-induced

- Plasma System with Ultrasonic Nebulization, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 1249.
- 28). B. M. Spencer, B. W. Smith, and J. D. Winefordner: Diagnostics in a High-Flow-Rate (> 6 l/min) Helium Capacitively Coupled Microwave Plasma : Aqueous Versus Organic Solution, *Appl. Spectrosc.* 48 (1994) 289.
- 29). Q. Jin, C. Zhu, M. W. Borer, and G. M. Hieftze: A Microwave Plasma Torch Assembly for Atomic Emission Spectrometry, *Spectrochem. Acta*, 46B (1991) 417.
- 30). A. Rodero, M. C. Garcia, M. C. Quintero, A. Sola, and A. Gamero: An Experimental Study of the Deviation from Equilibrium in a High-Pressure Microwave Helium Plasma Produced by an Axial Injection Torch, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 (1996) 681.
- 31). A. Rodero, M. C. Quinter, A. Sola, and A. Gamero: Preliminary Spectroscopic Experiments with Helium Microwave-Induced Plasma Produced in Air by Use of a New Structure : the Axial Injection Torch, *Spectrochem. Acta*, B51 (1996) 467.
- 32). A. Rodero, M. C. Garcia, M. C. Quintero, A. Sola, and A. Gamero: An Experimental Study of the Deviation from Equilibrium in a High-Pressure Microwave Helium Plasma Produced by an Axial Injection Torch, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 29 (1996) 681.
- 33). A. Rodero, M. C. Quintero, A. Soloa, and A. Gamero: Preliminary Spectroscopic Experiments with Helium Microwave Induced Plasma Produced in Air by Use of a New Structure: the Axial Injection Torch, *Spectrochem. Actsa*, B51 (1996) 467.
- 34). A. Rodero, M. C. Garcia, M. C. Quintero, A. Soloa, and A. Gamero: An Experimental Study of the Deviation from Equilibrium in a High-Pressure Microwave Helium Plasma Produced by an Axial Injection Torch, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 29 (1996) 681.
- 35). R. Alvarez, M. C. Quintero, and A. Rodero: Radial Description of Excitation Processes of Molecular and Atomic Species in a High-Pressure Helium Microwave Plasma Torch, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 38 (2005) 3768.
- 36). M. C. Quintero, A. Rodero, M. C. Garcia, and A. Sola: Determination of the Excitation Temperature in a Nonthermodynamic Equilibrium High-Pressure Helium Microwave Plasma Torch, *Appl. Spectrosc.* 51 (1977) 778.
- 37). K. Tanabe, H. Haraguchi, and K. Fuwa: A Wavelength Table for Emission lines of Non-Metallic Elements with Transition Assignments and Relative

- Intensities Observed in an Atmospheric Pressure He Microwave Induced Plasma, *Spectrochem. Acta*, 36B (1981) 119.
- 38). S. A. Estes, P. C. Uden, and R. M. Barnes: Microwave-Excited Atmospheric Pressure Helium Plasma Emission Detection Characteristics in Fused Silica Capillary Gas Chromatography, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1829.
- 39). M. H. Abudullah, S. Coulomer, J. M. Mermet, and J. Hubert: An Assessment of an Atmospheric Pressure Helium Microwave Plasma Produced by a Surfatron as an Excitation Source in Atomic Emission Spectrometry, *Spectrochem. Acta*, 37B(1982) 583.
- 40). K. Tanabe, H. Haraguchi, and K. Fuwa: Some Spatial Characteristics of an Atmospheric Pressure Helium Microwave-Induced Plasma, *Spectrochem. Acta*, 38B (1983) 49.
- 41). S. R. Goode, B. Chamers, and N. P. Buddin: Use of a Tangential-Flow Torch with a Microwave-Induced Plasma Emission Detector for Gas Chromatography, *Spectrochem. Acta*, 40B (1985) 329.
- 42). J. E. Freeman and G. M. Hieftje: Analytical Characteristics of Near-Infrared Nonmetal Atomic Emission from a Helium Microwave-Induced Plasma, *Spectrochem. Acta*, 40B (1985) 475.
- 43). J. M. Workman, P. G. Brown, D. C. Miller, C. J. Seliskar, and J. A. Caruso: Spectroscopic Temperature determinations for a Microwave-induced Helium Plasma Formed in a Laminar Flow Torch, *Appl. Spectrosc.* 40 (1986) 857.
- 44). M. Selby, R. Rezaaiyaan, and G. M. Hieftje: Spatial Emission Properties of a Surface-Wave-Sustained Plasma (Surfatron) in Helium, *Appl. Spectrosc.* 41 (1987) 749.
- 45). O. T. Akinbo and J. W. Carnahan: Effects of a Membrane Desolvator on the Analytical Performance of a 120 W Helium Microwave-Induced Plasma : Aqueous Desolvation, *Appl. Spectrom.* 52 (1998) 1079.
- 46). Y. Pak and S. R. Koirtyohann: Fundamental Characterization of Moderate Power He Microwave-Induced Plasma, *Spectrochem. Acta*, 49B (1994) 593.
- 47). M. Wu and J. W. Carnahan: Direct Determination of Aqueous Carbon Kilowatt-Plus Helium Microwave-Induced Plasma System with Ultrasonic Nebulization, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 1249.
- 48). K. J. Jones and J. W. Carnahan: Helium Ion-Nonmetal Charge Transfer: an Explanation for Nonmetal Ion Emission Behavior in Helium and Argon Discharges, *Spectrochem. Acta*, 47B (1992) 1229.
- 49). Y. Pak and S. R. Koirtyohann: Fundamental Characterization of Moderate

- Power He Microwave-Induced Plasma, *Spectrochem. Acta*, 49B (1994) 593.
- 50). 沖野晃俊、石塚博明、平山一成、野村雄二、嶋田隆一: 旋回気流強化型ヘリウム誘導結合プラズマの分光特性の測定、*分析化学*、43 (1994) 685.
- 51). K. Jankowski, A. Jackowska: Spectroscopic Diagnostics for Evaluation of the Analytical Potential of Argon+Helium Microwave-Induced Plasma with Solution Nebulization, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 1076.
- 52). K. Jankowski, A. Jackowska, A. P. Ramsza, and E. Reszke: A Low-Flow, Low-Power Helium Microwave Induced Plasma for Optical and Mass Spectrometry with Solution Nebulization, *J. anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 1234.
- 53). Y. Okamoto: High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure for Determination of Halogens in Aqueous Solution, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) L338.
- 54). M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, John Wiley & Sons, Inc. (New York, Toronto, 1994).
- 55). 菅井秀郎: プラズマエレクトロニクス (オーム社、2000).
- 56). 電気学会・マイクロ波プラズマ調査専門委員会編、マイクロ波プラズマの技術 (オーム社、2003).
- 57). 八坂保能: 放電プラズマ工学 (北森出版、2007).
- 58). Y. Okamoto: Annular-Shaped Microwave-induced Nitrogen Plasma at Atmospheric Pressure for Emission Spectrometry of Solutions, *Analytical Sci.* 7 (1991) 283.
- 59). H. R. Griem: Spectral Line Broadening by Plasma (Academic Press, New York, 1974).
- 60). D. L. Hass and J. A. Caruso: Characterization of a Moderate-Power Microwave-Induced Plasma for Direct Solution Nebulization of Metal Ions, *Anal. Chem.* 56 (1984) 2014.
- 61). A. Bollo-Kamara and E. G. Coddling: Considerations of the Design of a Microwave Induced Plasma Utilizing the TM₀₁₀ Cavity for Optical Emission Spectrometry, *Spectrochem. Acta*, 36B (1981) 973.
- 62). S. R. Goode, B. Chamers, and N. P. Buddin: Use of a Tangential-Flow Torch with a Microwave-Induced Plasma Emission Detector for Gas Chromatography, *Spectrochem. Acta*, 40B (1985) 329.
- 63). Wu and J. W. Carnahan: Characteristics of Kilwatt-Plus Helium Microwave-Induced Plasma Utilizing 2 – and 3 – cm-Depth TM₀₁₀ Resonator Cavities, *Appl. Spectrosc.* 46 (1992) 163.

- 64). R. F. Browner and A. W. Broorn: Sample Introduction Techniques for Atomic Spectroscopy, *Anal. Chem.* 56 (1984) 875A.
- 65). V. A. Fassel and B. R. Bear: Ultrasonic Nebulization of Liquid Samples for Analytical Inductively Coupled Plasma Atomic Spectrometry: an Update, *Spectrochem. Acta*, 41B (1986) 1089.
- 66). R. H. Clifford, I. Ishi, and A. Montaser: Dual-Beam, Light-Scattering Interferometry for Simultaneous Measurements of Droplet-Size and Velocity Distributions of Aerosols from Commonly Used Nebulizers, *Anal. Chem.* 62 (1990) 390.
- 67). M. S. Cresser and R. F. Browner: A Method for Investigating Size Distribution of Aqueous Droplets in the Range 0.5 – 10 μ m Produced by Pneumatic Nebulizers, *Spectrochem. Acta*, 35B (1980) 73.
- 68). R. H. Clifford, P. Sohal, H. Liu, and A. Montaser: Diagnostic Studies on Desolvated Aerosols from Ultrasonic Nebulizers, *Spectrochem. Acta*, 47B (1992) 1107.
- 69). L. M. Faires, T. M. Bieniewski, C. T. Apel, and T. M. Niemczyk: “Top-Down” versus “Side-On” Viewing of the Inductively Coupled Plasma, *Appl. Spectrosc.* 39 (1985) 5.
- 70). S. R. Goode and L. K. Kimbrough: The Influence of the Optical Viewing Axis on the Performance of the Microwave-Induced Plasma DC Detector, *Appl. Spectrosc.* 42 (1988) 1011.
- 71). W. L. Wiese, M. W. Smith, and B. M. Glennon: Atomic Transition Probabilities, Vol. 1 (National Standard Reference Data Series National Bureau of Standards 4: NSRDS-NSB 4, 1966).
- 72). Y. Okamoto and H. Musa: Microwave-Induced Argon Plasma at Atmospheric Pressure for Environment Analysis, ESCAMPIC 16th – ICRP 5th, France (Grenoble) (2002) 355.
- 73). K. Ogura, H. Yamada, Y. Sato, and Y. Okamoto: Excitation Temperature in High-Power Nitrogen Microwave-Induced Plasma at Atmospheric Pressure, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 1496.
- 74). M. Ohata and N. Furuta: Evaluation of the Detection Capability of a High Power Nitrogen Microwave-Induced Plasma for both Atomic Emission and Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 447.

第3章 溶液中の非金属元素の検出

3.1 緒言

Ar-ICP AES では、非金属元素(F, Cl, C, P など)などのイオン化電圧の高い元素は検出できないか、出来ても検出限界は高い(感度が低い)^{1~18)}。特に、ハロゲン元素(F, Cl, Br, I)の発光スペクトルの主な波長は、図 2.2 に示したように、95 nm ~ 158 nm の真空紫外線領域に存在するために、空気中の酸素などによって吸収されるので通常の 190nm ~ 700 nm の領域では検出できない。ハロゲン元素は電気・電子機器の部品などに用いられているので、これらを燃焼廃棄するとダイオキシンなどの有害な物質に変性して環境汚染などを引き起こす。このため現在、これらの元素は国際的に有害な物質として規制され、材料や部品の中の含有量の管理が重要になっている。

本章では、前の章(2章)で述べた大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ(He-MIP)を用いた原子発光分析法(He-MIP AES)を構築して、ハロゲン元素を中心とした非金属元素が、上記真空紫外線領域の発光線を用いなくても、通常の 190 nm ~ 700 nm 領域の発光線を用いて高感度で検出できることを示した(図 2.2 および図 3.1 参照)^{19~24)}。溶液試料としては、非金属元素が溶解している表 2.4 に示した原子吸光用の標準溶液を用いた。ここでは、He-MIP による非金属元素などの発光特性や検量線特性などを総合的に述べる。

3.2 検出限界とバックグラウンドスペクトル

分析するとき、どの程度の濃度(下限)が測れるのかが重要になる。その下限が検出限界 DL (Detection Limit)で、検出できる物質の最小濃度を示し、最も重要な物理量である。そして、その限界はバックグラウンドの標準偏差 σ_B の3倍の信号(測定元素)の発光強度を与える濃度と定義され、次式で与えられている^{25~27)}。

$$\text{検出限界 } DL = 3\sigma_B \frac{C}{S/B} = 3 \frac{R_B C}{S/B} = \frac{0.03 C}{S/B} \quad (3-1)$$

ここで、 C は測定元素(試料)の濃度(ppm : part per million, 10^{-6} g/g)、 S は測定元素の発光スペクトルの発光強度、 B は測定スペクトルと同じ波長のところのバックグラウンドスペク

トル(試料として純水を用いたときのブランクスペクトル)の発光強度、 R_B は相対標準偏差値(σ_B をバックグラウンドの発光強度の平均値で割った値)で通常 0.01 (1%)が用いられて

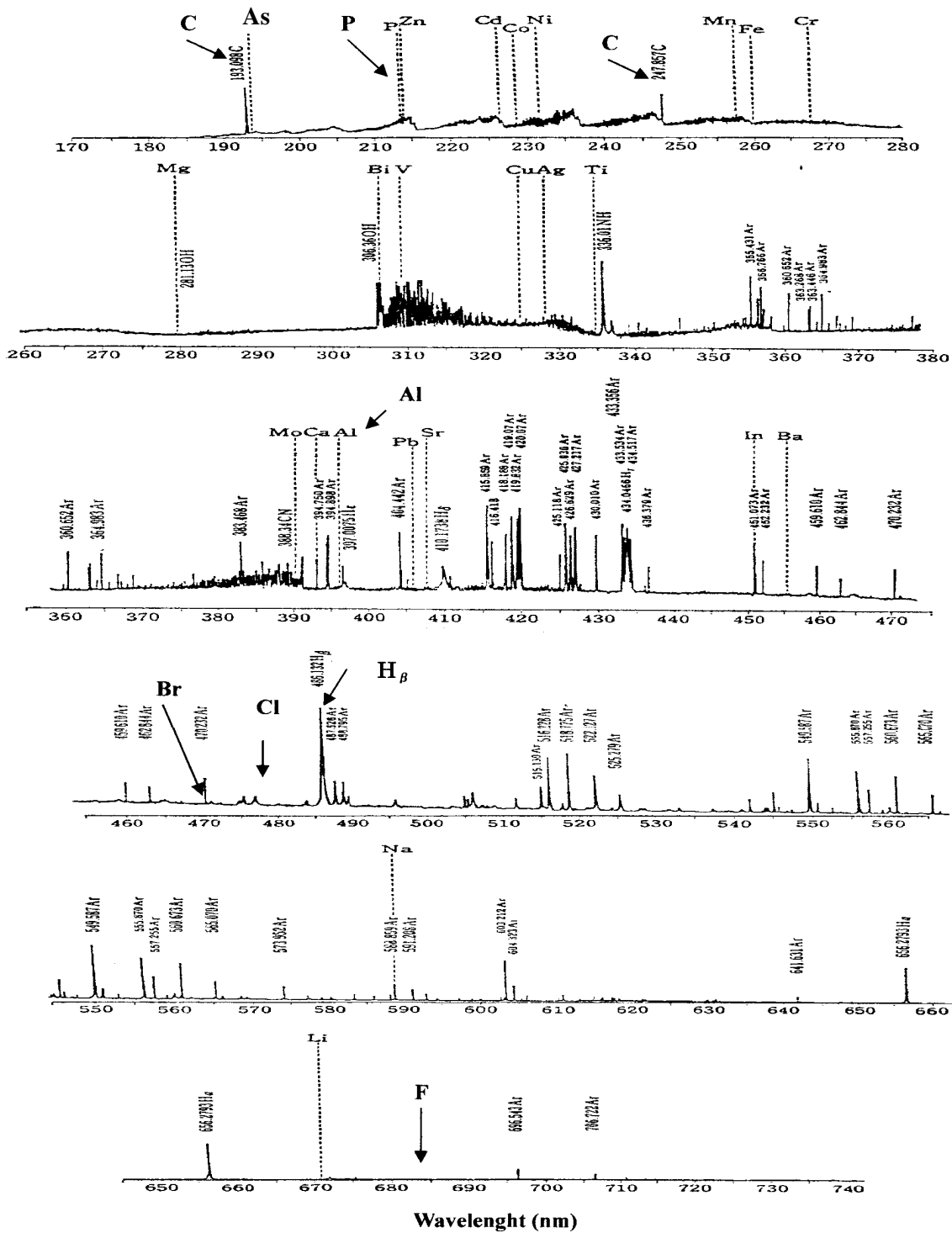


図 3.1 Ar-ICP のバックグラウンドスペクトルと代表的な元素の分析スペクトル波長²⁷⁾
 Fig.3.1. Ar-ICP background spectrum and wavelength for typical analytical elements²⁷⁾

いる。 ブランクスペクトルに代わるものとして、信号スペクトル周辺のバックグラウンドの雑音強度 N を B の代わりに用いることもある ($S/B \rightarrow S/N$)。

検出限界が低いということは、濃度がより薄いところまで検出できることを意味し、感度が高いほど低くなる。 そして、感度とは検量線(試料の濃度とその発光強度との関係)の傾きで、傾きは感度が高いほど大きくなる。

したがって、検出限界を低くするためには、測定元素の発光強度を強くするとともにバックグラウンドスペクトルの強度を弱くして S/N 比を大きくすることが重要となる。 図 3.1 は Ar-ICP の代表的なバックグラウンドスペクトルと代表的な元素の発光スペクトル(波長)を示す²⁷⁾。 多数の Ar 原子の発光線が Ar の連続発光に重なっている。 その他、Ar ガスの中の不純物のカーボン(C)の原子線(193.1 nm, 247.9 nm)をはじめ、水溶液(水 H₂O)に伴う水素のバルマー系列の発光(397.0 nm, 410.2 nm, 434.0 nm, 486.1 nm, 656.3 nm)や OH の発光(280 ~ 330 nm)、さらに、大気(空気)が混入することによって発生する NO (200 ~ 280 nm), NH (336.0 nm), CN (350 ~ 430 nm) 及び N₂⁺ (337.1 nm) も存在する。 そして、多くの分析に用いられている元素のスペクトルも上記の 190 nm から 480 nm の範囲に存在しているので大変複雑になる。 このため、バックグラウンド(またはブランク)スペク

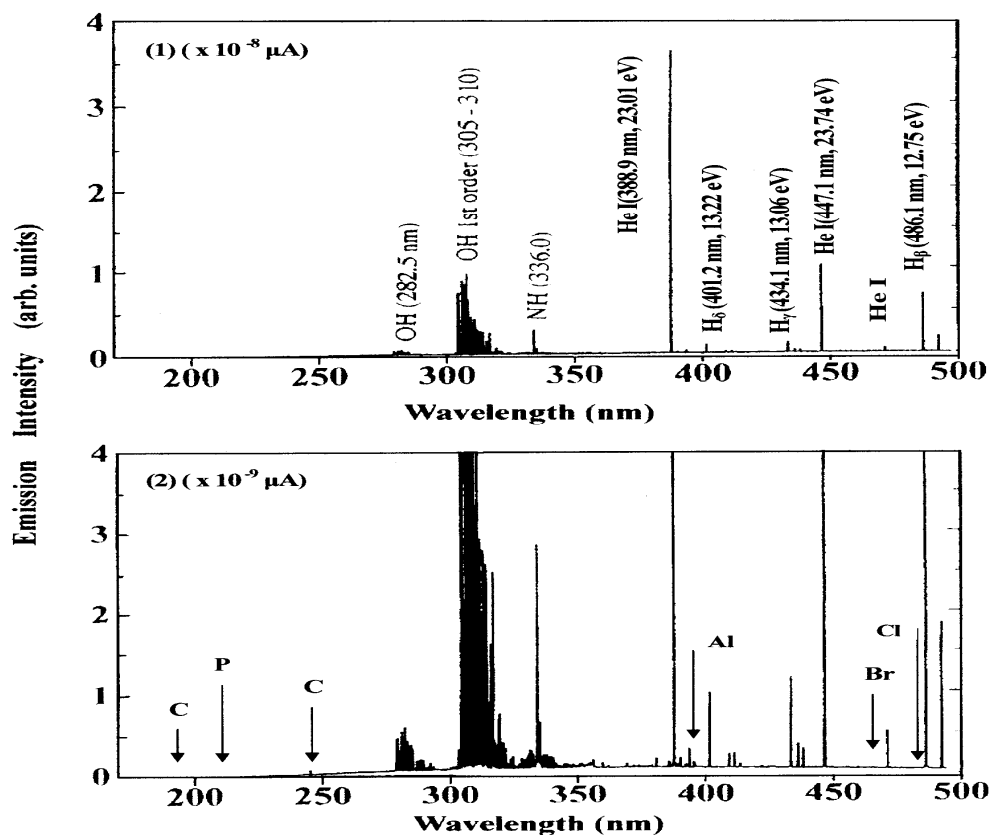


図 3.2 He-MIP のバックグラウンドスペクトルと非金属元素の発光スペクトル波長

Fig.3.2. He-MIP background spectrum and wavelength of nonmetal elements.

トルの低減が重要となる。

図 3.2 は He-MIP のブランクスpekトルを示す(180 nm – 500 nm 領域)。ここで、マイクロ波電力は 500 W, プラズマガスとキャリアガス流量は各々 $G_p = 11 \text{ l/min}$ と $G_c = 0.3 \text{ l/min}$. で、純水を超音波ネブライザーで霧化して He-MIP に導入した。Ar-ICP の多数の Ar の原子線と比較して、上記水分と大気からの混入を除けば、数本の He の原子線のみの大変単純なspekトルになっていることが分かる。なお、ハロゲン元素(F, Cl, Br)のspekトル領域(460 nm 以上)におけるバックグラウンドspekトルのレベルは、Ar-ICP のそれより低くなった(Ar-ICP の図 3.1 と He-MIP の図 3.2、図 3.5 および図 3.8 を参照)。

3.3 実験方法

He-MIP の AES への応用として試作した実験装置を図 3.3 に示す^{22, 23)}。プラズマ生成部など基本的には図 2.8 と同じであるが、試料導入系として新たに気体試料導入のためのアスピレータ系と固体試料の導入のためのレーザーアブレーション系を追加した。また、検出系としては、同じ仕様の分光器を 2 台と発光を時間分解して観測するためのデジタルストレージ型のオシロスコープとデータレコーダを追加した(表 2.3 参照)。これらの機器の仕様と用いた試料は、すでに各々表 2.3 と表 2.4 にまとめて示した。ここでは、ネ

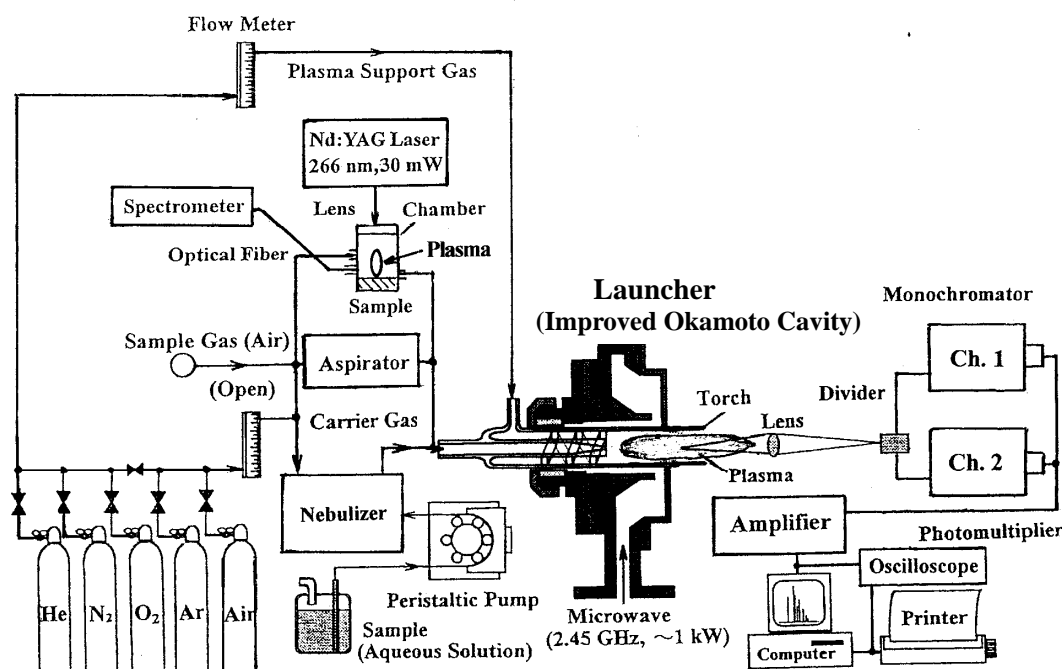


図 3.3 大気圧マイクロ波誘導プラズマ原子発光分析装置 (MIP-AES)^{22, 23)}

Fig.3.3. Microwave-Induced Atmospheric Pressure Plasma Atomic Emission Spectrometry (MIP-AES)^{22, 23)}.

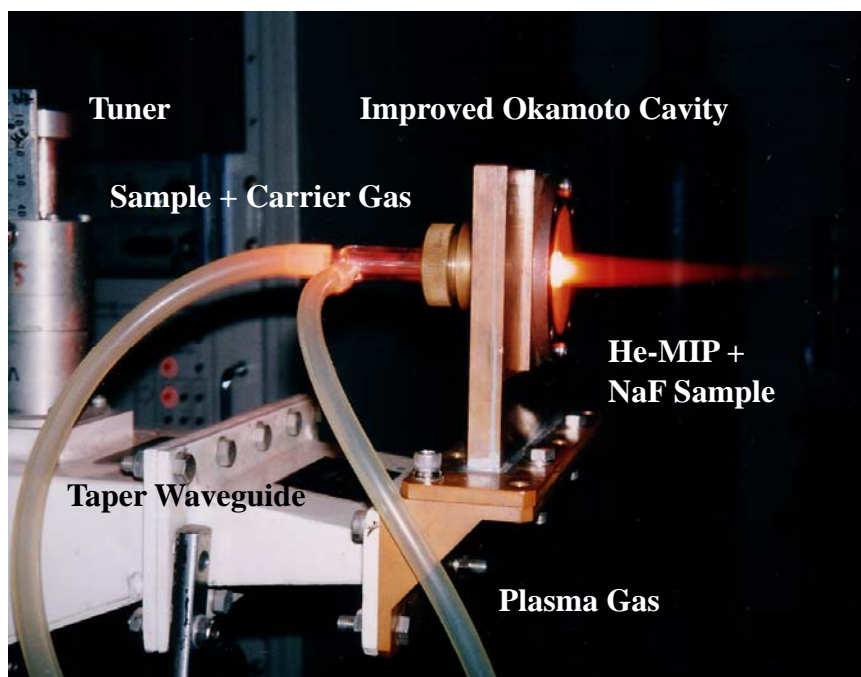


図 3.4 He-MIP の概観 (溶液試料 NaF 導入) と Improved Okamoto Cavity などのマイクロ波回路²⁰⁾
 Fig.3.4. Photograph of He microwave-induced plasma (He-MIP) at atmospheric pressure generated by Improved Okamoto Cavity with aqueous fluoride NaF nebulization²⁰⁾.

のブライザーとして超音波ネブライザーを、分光器として Channel 1 (GE-100)を用いた(図 2.8 と同じ)。また、溶液試料としてはハロゲン元素を中心とした原子吸光用の標準溶液 (NaF, NaCl, KBr, KH₂PO₄, C : 1000 ppm)を希釈して用いた。その他の方法などは、2.4 節で述べた通りである。

3.4 発光分光特性

3.4.1 フレオン F の検出

図 3.4 は、最も検出が困難なフレオン(F)を検出するために、標準溶液 NaF (500 ppm)を霧化して He-MIP に導入したときのプラズマの概観を示す²⁰⁾。F の発光は Cavity の出口のところで観測され、前方に伸びる赤褐色の発光は、試料として導入した NaF の Na I(589.0 nm, 上準位エネルギー: 2.10 eV)による。ここで、マイクロ波電力は 550 W, プラズマガスとキャリアーガスの流量は各々 11 l/min と 0.35 l/min 一定である。

図 3.5 はこのときの発光スペクトルを示す²¹⁾。従来の Ar-ICP で観測できなかった F I (685.6 nm, 14.9 eV)をはじめ F I(690.3 nm)と F I(683.4 nm)を S/N よく測定することができた。その他、F I(703.8 nm)と F I(712.8 nm)も検出できた。ここで、F I(685.6 nm)

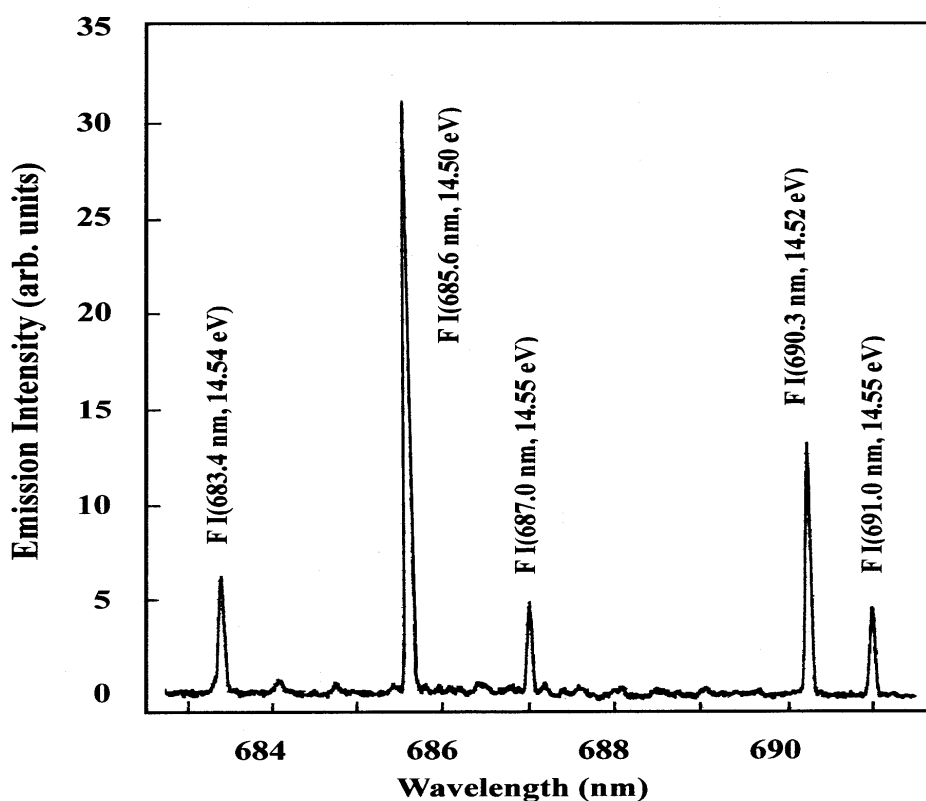


図 3.5 He-MIP によるフロン(F)の発光スペクトル(試料 : NaF 500 ppm 水溶液)^{19, 21)}

Fig.3.5. Fluoride spectrum for He-MIP (NaF solution; 500 ppm)^{19, 21)}

の上準位エネルギーは 14.5 eV で、アルゴン(Ar)のイオン化電圧 15.8 eV と比較すると、その差が小さい(1.3 eV)ことから F を Ar-ICP で励起することは、先の図 2.2 と図 2.3 に示したようにほぼ不可能で、検出できないことが分かる。

図 3.6 は、発光強度が最も強い F I(685.6 nm)の発光強度の(1)マイクロ波電力、(2)プラズマガス流量および(3)キャリアガス流量依存性を示す²¹⁾。 図 3.6-(1)からマイクロ波電力の増加とともに発光強度も緩やかであるが増加した。 ここで、プラズマガスとキャリアガス流量は各々 11 l/min と 0.35 l/min 一定である。 これは、図 2.21 と図 2.22 に示したマイクロ波電力の増加とともに励起温度と電子密度が増加したことに基づき、理論的には式(2-22)に従う。 一方、プラズマガス流量(図 3.6-(2))とキャリアガス流量(図 3.6-(3))に対しては、各々発光強度が最高になる最適値が存在した。 ここで、マイクロ波電力は 550 W である。 これも図 2.21 と図 2.22 に示した各々の増加とともに励起温度と電子密度が最大になることに基づき、理論的には式(2-22)に従うことによる。

図 3.7 は、F I(685.6 nm)の検量線(濃度と発光強度の関係)を示す²¹⁾。 ここで、マイクロ波電力は 550W, プラズマガスとキャリアガスの流量は各々 11 l/min と 0.35 l/min である。 濃度を 10 ppm から 500 ppm まで増加させたとき、発光強度も直線的に増加し、そ

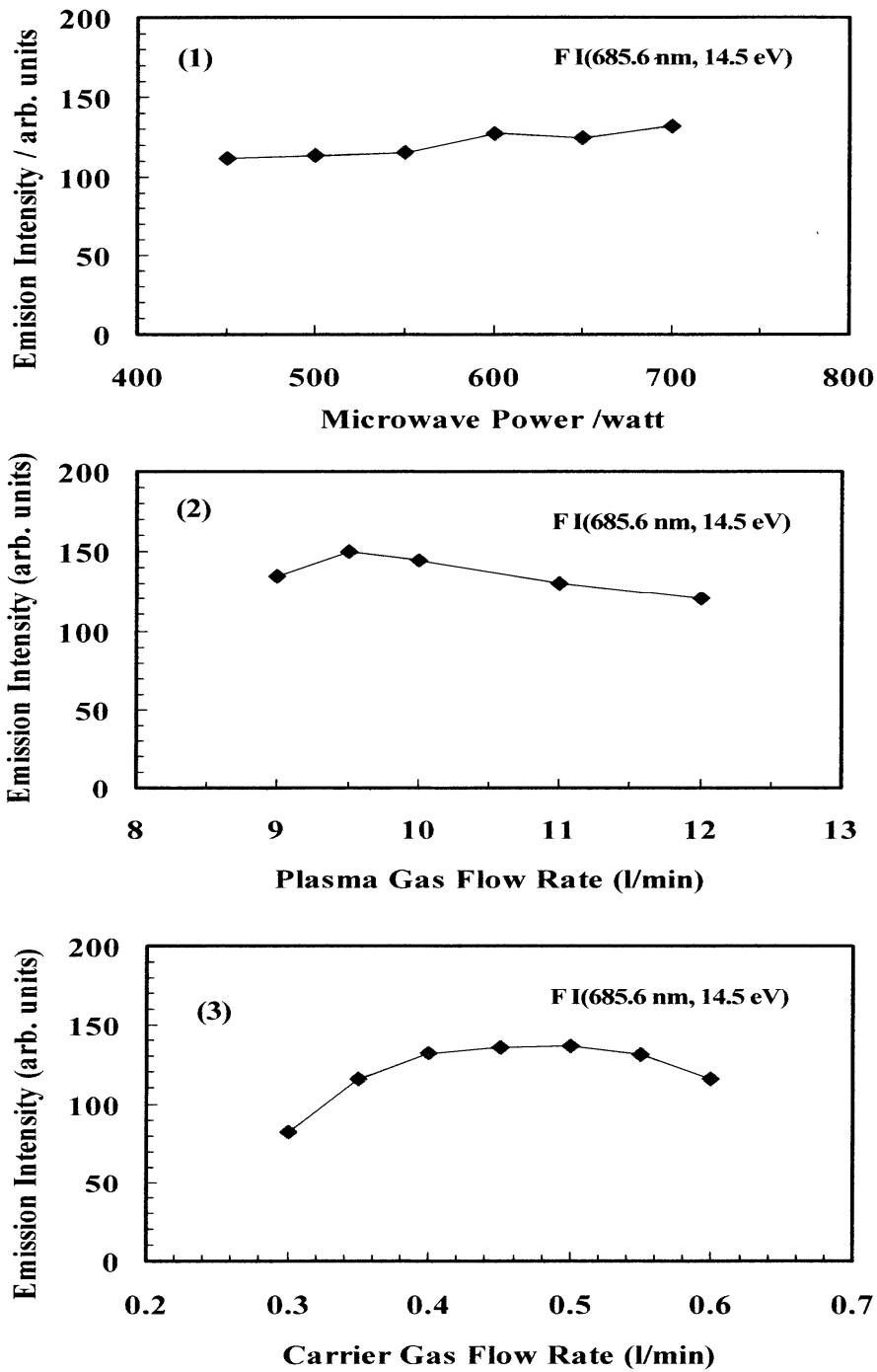


図 3.6 発光強度 F I(685.6 nm)の(1)マイクロ波電力、(2)プラズマガス流量及び(3)キャリアーガス流量依存性²¹⁾

Fig.3.6. Effects of (1)microwave power, (2) plasma gas flow rate and (3) carrier gas flow rate on F I(685.6 nm) emission intensity²¹⁾.

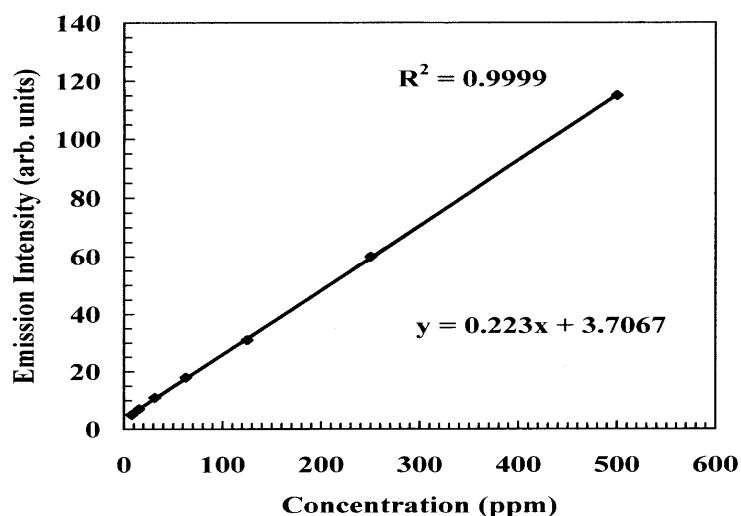


図 3.7 F I(685.6 nm) の検量線 ²¹⁾

Fig.3.7. Calibration curve for F I(685.6 nm) ²¹⁾.

の相関係数は $R^2 = 0.9999$ が得られた。この検量線を用いて、未知の濃度の試料のとき、同じ実験条件での、その発光強度から濃度を求めることができる。なお、濃度をさらに増すと、発光強度は飽和するようになった。この条件での F I(685.6 nm) の検出限界は 60 ppb が得られた ²⁰⁾。この値は、これまでに発表されている Beenakker 方式などの値に対して、数倍から数 10 倍優れている(表 3.1 参照)²⁰⁾。これは、既に述べたように、プラズマの形状がドーナツ状で、しかも供給電力が大きいため励起温度(特に高温部)や電子密度が高いことに起因する。また、発光スペクトルも、図 3.5 のようにバックグラウンドスペクトルも単純なことによる。

3.4.2 塩素 Cl と臭素 Br の検出

図 3.8 は飲料水の殺菌や有機試料の分解液などとして重要なハロゲン元素の塩素(Cl)と臭素(Br)の発光スペクトルを示す ²⁰⁾。溶液試料として、NaCl と KBr の混合液(250 ppm)を用いた。ここで、マイクロ波電力は 500 W, プラズマガスとキャリアガスの流量は各々 10.5 l/min と 0.3 l/min である。塩素は、Cl II(479.5 nm, 15.9 eV)をはじめ Cl II(481.0 nm, 15.9 eV)と Cl II(481.9 nm, 15.9 eV)を検出することができた。また、臭素は、Br II(470.5 nm, 14.2 eV)をはじめ Br II(478.6 nm, 14.2 eV)と Br II(481.7 nm, 14.2 eV)を検出することができた。

図 3.9 は、発光強度 Cl II(479.5 nm)のキャリアガス流量依存性を示す。ここで、マイクロ波電力 550 W, プラズマガス流量 10.5 l/min は一定である。発光強度は、キャリアガス流量に大きく依存し、流量の増加とともに発光強度も増加し、その後減少する特性が得られた。このように、発光強度に最大になる流量が存在するのは、フロンと同じように(図 3.6 参照)、キャリアガス流量の増加とともに試料の導入量が増す一方

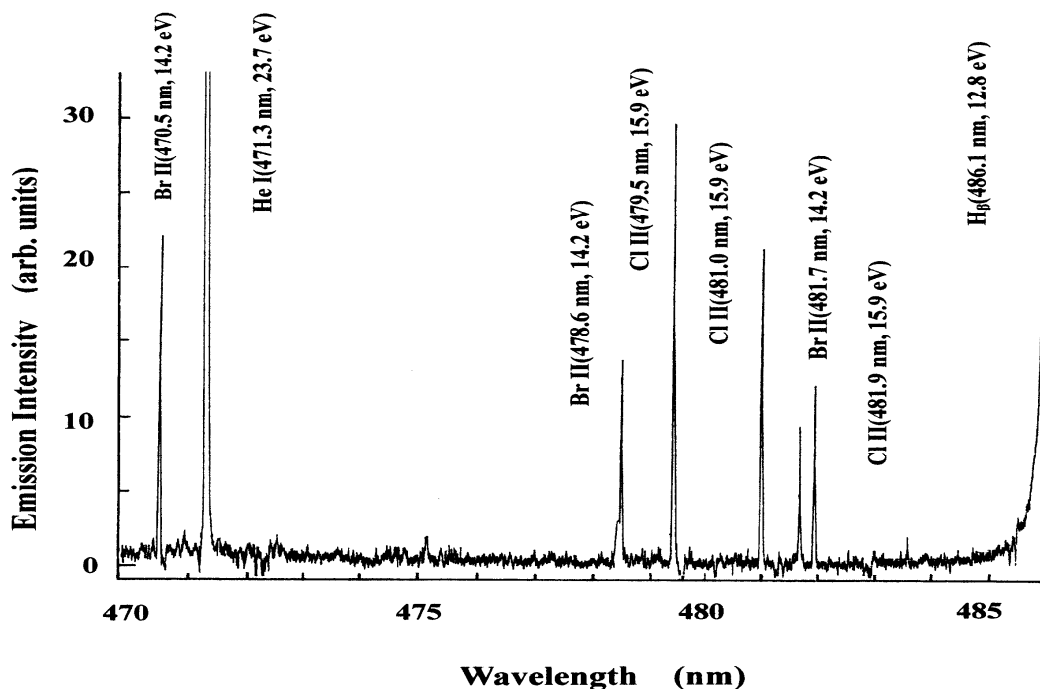


図 3.8 He-MIP による塩素と臭素の発光スペクトル (NaCl + KBr : 溶液 250 ppm)²⁰⁾
 Fig.3.8. Chloride, Cl and bromide, Br spectra for He-MIP (NaCl + KBr solution 250 ppm)²⁰⁾.

で水分の導入量も増すことによる励起温度の低下に起因すると考えられる(図 2.21 参照)。なお、マイクロ波電力とプラズマガス流量依存性は、図 3.6 に示したフレオンの特性とほぼ同じ傾向を示し、その変化は小さい特性が得られた。特に、プラズマガス流量はプラズマの安定化とトーチの冷却に主に作用するので、その依存性は小さくなった。

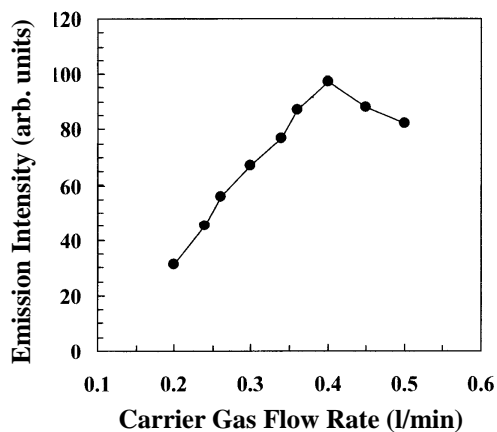


図 3.9 発光強度 Cl II (479.5 nm) のキャリアーガス流量依存性
 Fig. 3.8. Dependence of Cl II(479.5 nm) on carrier gas flow rate.

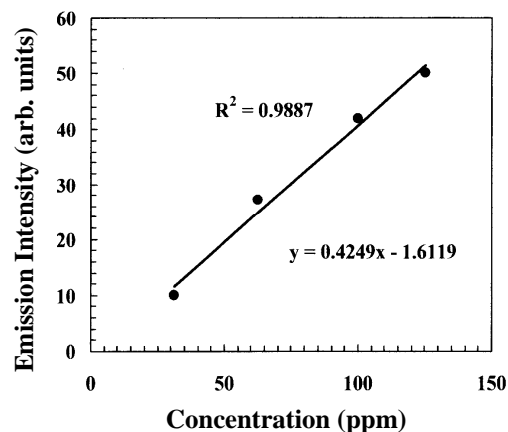


図 3.10 Cl II (479.5 nm) の検量線
 Fig.3.10. Calibration curve for Cl II(479.5 nm)

図 3.10 は発光強度 Cl II(479.5 nm)の検量線特性を示す。ここで、マイクロ波電力 550 W, プラズマガス流量 10.5 l/min、キャリアガス流量 0.3 l/min は一定である。濃度を 30 ppm から 125 ppm まで増加させたとき、発光強度も直線的に増加し、その相関係数は $R^2 = 0.9887$ が得られた。なお、濃度を 150 ppm 以上に増すと、発光強度は飽和するようになった。この条件で求めた検出限界は 100 ppb が得られた²⁰⁾。この値は、これまで発表されている Beenakker 方式などの値に対して、数 10 倍以上優れている(表 3.1 参照)²⁰⁾。

3.4.3 炭素 C とリン P の検出

新素材などの分野で重要な炭素(C)とリン(P)の検出特性について述べる。

図 3.11 は炭素 C I(247.9 nm, 7.69 eV)の発光スペクトルを示す¹⁹⁾。ここで、(a)は試料の濃度が 100 ppm のときで、(b)は純水を試料としたときの blank のスペクトルを示す。(b)のとき、C I(247.9 nm)が検出されるのは、He ガスに不純物として混在していたものと大気からの廻り込みによるものと考えられる。特に、今回使用の He ガスの純度は 99.99 % であるので、99.999 % を用いればかなり低減できるものと考えられる。実験条件は、マイクロ波電力 550 W, プラズマガスとキャリアガスの流量は各々 10.5 l/min と 0.3 l/min

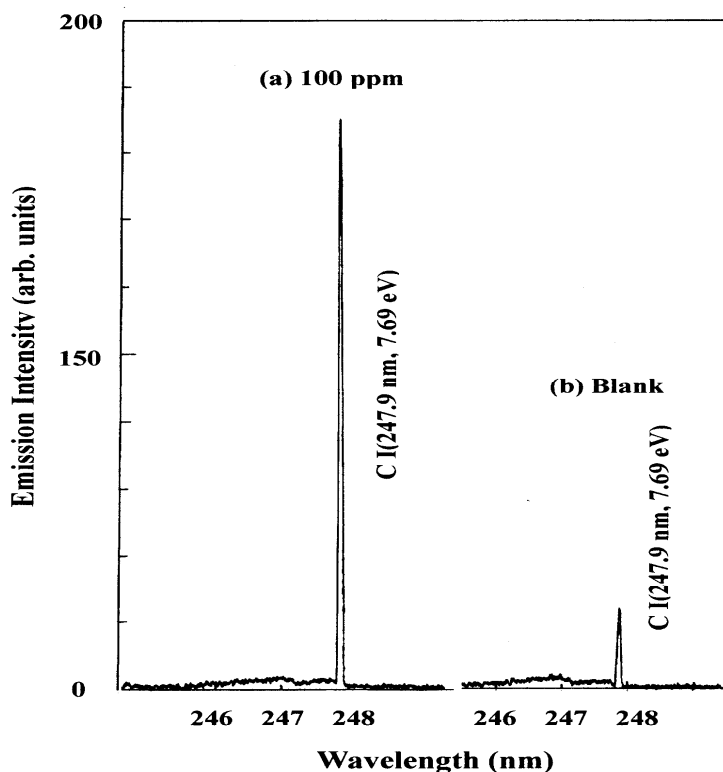


図 3.11 炭素 C I(247.9 nm)の発光スペクトル¹⁹⁾ 試料: (a) 100 ppm, (b) 純粋
Fig.3.11. Carbon spectrum C I(247.9nm)¹⁹⁾ Sample : (a) 100 ppm, (b) pure water (blank)

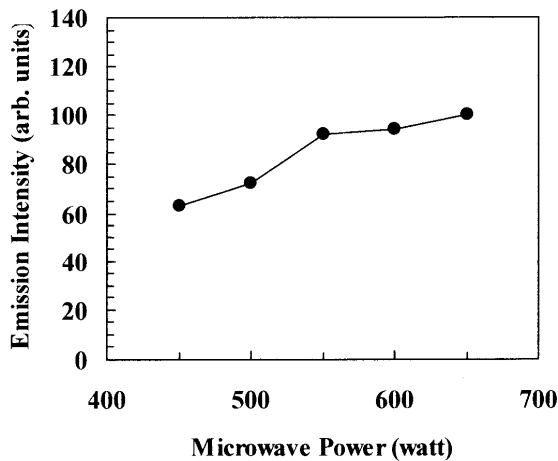


図 3.12 発光強度 C I (247.9 nm) のマイクロ波電力依存性

Fig.3.12. Dependence of C I(247.9 nm) on microwave power.

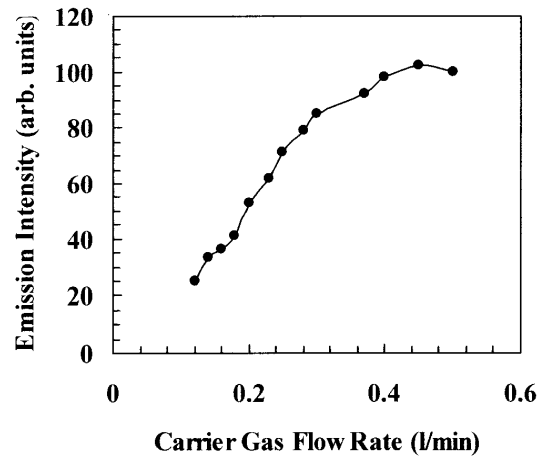


図 3.13 発光強度 C I (247.9 nm) のキャリアー流量依存性

Fig.3.13 Dependence of C I(247.9 nm) on carrier gas flow rate.

である。試料としては($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{C}$)の混合水溶液(100 ppm)を用いた。なお、Cの発光は、Ar-ICPでは一般に発光強度とバックグラウンドレベルの関係から C I(193.1nm, 7.7 eV)が用いられているが、He-MIPでは C I(247.9 nm, 7.7 eV)の方の発光強度が強くバックグラウンドレベルも低くなった。

図 3.12 は発光強度 C I(247.9 nm)のマイクロ波電力依存性を示す。マイクロ波電力の増加とともに、発光強度は増加した。これは、すでに述べたように、マイクロ波電力の増加とともに励起温度や電子密度が増加することによる(図 2.21 および図 2.22 参照)。ここで、プラズマガスおよびキャリアーガスの流量は各々 10.5 l/min と 0.3 l/min である。

図 3.13 は発光強度 C I(247.9 nm)のキャリアーガス流量依存性を示す。ここで、マイクロ波電力 550 W, プラズマガス流量 10.5 l/min は一定である。発光強度は、キャリアーガス流量に大きく依存し、流量の増加とともに発光強度も増加し、その後減少する特性が得られた。このように、発光強度に最大になる流量が存在するのは、フロンや塩素のときと同じように(図 3.6 および図 3.9 参照)、キャリアーガス流量の増加とともに試料の導入量も増す一方で水分の導入量も増すことによる励起温度の低下に起因する(図 2.21 参照)。なお、マイクロ波電力とプラズマガス流量の依存性は、図 3.6 に示したフロンや塩素のときと同じようにその変化は小さくなった。特に、プラズマガス流量はプラズマの安定化とトーチの冷却に主に作用するので、その依存性は小さい。

図 3.14 は発光強度 C I(247.9 nm)の検量線特性を示す。ここで、マイクロ波電力 550 W, プラズマガス流量 10.5 l/min、キャリアーガス流量 0.3 l/min は一定である。濃度を 15 ppm から 1000 ppm まで増加させたとき、発光強度も直線的に増加し、その相関係数は $R^2 = 0.999$ が得られた。この条件で求めた検出限界は 1 ppb となった²⁰⁾。この値は、同じ

波長で検出した Ar-ICP AES より数倍優れている²⁷⁾。

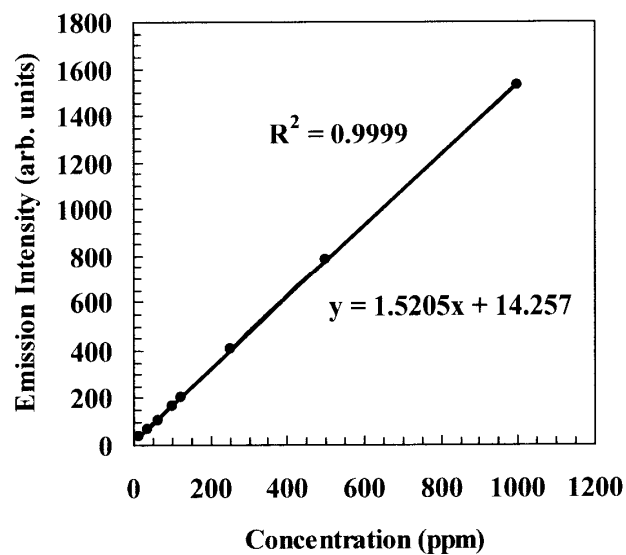


図 3.14 炭素 C (247.9 nm) の検量線

Fig. 3.14. Calibration curve for C I(247.9 nm)

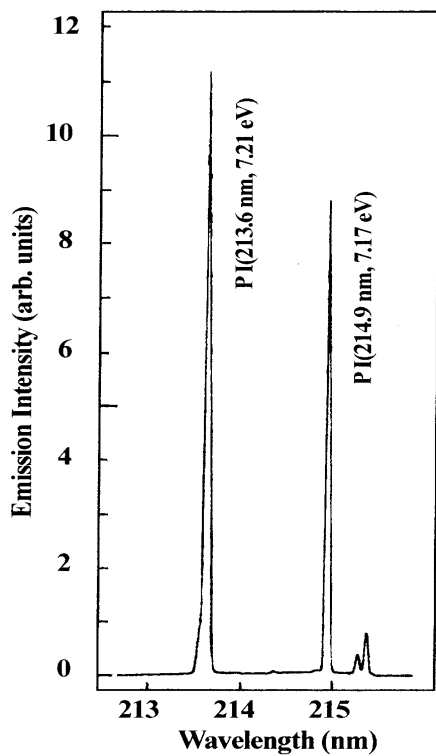


図 3.15 リンの発光スペクトル¹⁹⁾

Fig.3.15. Spectrum for phosphorus¹⁹⁾.

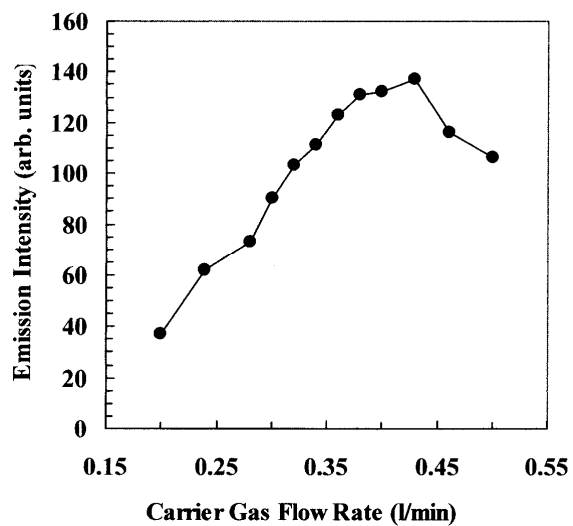


図 3.16 発光強度 P I(213.6 nm) のキャリアーガス流量依存性

Fig.3.16. Dependence of P I(213.6 nm) on carrier gas flow rate.

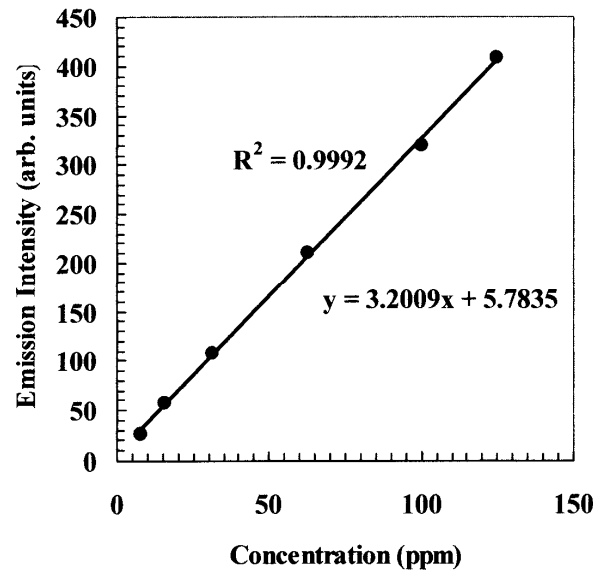


図 3.17 リン P I (213.6 nm) の検量線

Fig.3.17. Calibration curve for PI(213.6 nm).

図 3.15 はリンの発光スペクトルを示す¹⁹⁾。発光 P I(213.6 nm, 7.21 eV)と P I(214.9 nm, 7.17 eV)が検出された。ここで、マイクロ波電力 550 W、プラズマガスとキャリアガス流量は各々 10.5 l/min と 0.3 l/min 一定である。また、試料の濃度は、100 ppm である。

図 3.16 は発光強度 P I(213.6 nm, 7.21 eV)のキャリアガス流量依存性を示す。ここで、マイクロ波電力 550 W、プラズマガス流量 10.5 l/min は一定である。キャリアガス流量に最適値の存在することが分かる。これは先に述べたように、キャリアガス流量の増加とともに試料の導入量も増すが、水分の導入量も増すことによる励起温度の低下に起因する(図 2.21 参照)。

図 3.17 はリン P I(213.6 nm)の検量線を示す。ここで、マイクロ波電力 550 W、プラズマガスとキャリアガス流量は各々 10.5 l/min と 0.3 l/min 一定である。濃度を 7.5 ppm から 125 ppm まで増加させたとき、発光強度も直線的に増加し、その相関係数は $R^2 = 0.9992$ が得られた。しかし、さらに濃度を増すと飽和する傾向を示した。この条件での検出限界は 2 ppb が得られた²⁰⁾。この値は、同じ波長で検出した Ar-ICP AES より数倍優れている²⁷⁾。

表 3.1 は、本研究で得られた検出限界を、F I(685.6 nm), Cl II(479.5 nm), Br II(470.5 nm), C I(247.9 nm), P I(213.6 nm)とここでは述べなかった Ca II(391.4 nm, 3.2 eV)と Mg II (279.6 nm, 4.4 eV) について、これまでに発表されているその他のプラズマと比較して一覧したものである。なお、イオン化電圧の低い Ca II(391.4 nm, 3.2 eV)と Mg II (279.6 nm, 4.4 eV) の検出限界は、Ar-ICP のデータ(～ 10 ppt)^{26, 27)}と同程度となった。

表 3.1 本研究の He-MIP と他のプラズマとの検出限界の比較^{20, 21)}Table 3.1. Comparison of detection limits for present He-MIP and other plasmas^{20, 21)}.

Element	Wavelength (nm)	Upper Level Energy (eV)	Detection Limits (ppb)		
			He-MIP		He-ICP ⁴⁾
			Present	Beenakker ^{5, 7)}	
Br (II)	470.5	14.2	150	3,000	
Br (I)	734.9	9.7			18,000
Cl (II)	479.5	16	100	400	2,200
Cl (I)	725.7	10.6			13,000
F (I)	685.6	14.5	60	4,000	
C (I)	247.9	7.7	1		
P (I)	213.6	7.2	2		
Mg (II)	279.6	4.4	0.02		
Ca (II)	393.4	3.2	0.02		

3.8 結 言

本章では、前章(第2章)で述べた本研究の He-MIP を用いて原子発光分析法(He-MIP AES)を構築し、その特徴とするイオン化電圧の高い非金属元素(F, Cl, Br, C, P)などが溶解した溶液試料の原子発光分析特性について詳述した。次に、主な内容と得られた成果について要約する。

1. 最も基本となる本 He-MIP AES のブランクスペクトルを求め、従来の Ar-ICP AES のそれと比較検討した。そして、He-MIP は特に分析に用いる波長領域(200 nm ~ 500 nm)に於いて、非常にスペクトルが単純であることを示した。
2. 溶液試料として、Ar-ICP AES では検出できない、ハロゲン元素 F, Cl, Br が微量溶解している原子吸光用の標準溶液(NaF, NaCl, KBr)を用いて、F, Cl, および Br を高感度で直接検出することができた。
3. これらの検出限界として、F I(685.6 nm, 上準位エネルギー 14.5 eV) : 60 ppb, Cl II(479.5 nm, 16.0 eV) : 100 ppb, Br II(470.5 nm, 14.2 eV) : 150 ppb を得た。これらの値は、これまでに発表されている値と比較して 10 倍以上向上し、世界最高の特性が得られた。
4. F I(685.6 nm)と Cl II(479.5 nm)の発光強度のマイクロ波電力、プラズマガス流量およびキャリアーガス流量依存性を求め、最適値の存在することを示すとともにその理由について述べた。

5. F I(685.6 nm)をはじめとして Cl II(479.5 nm), C I(247.9 nm)および P I(213.6 nm)の検量線を求めた。 各々の相関係数は $R^2 = 0.9999, 0.9887, 0.9999$, および 0.9992 で、大変良い直線性が得られた。 なお、C II(479.5 nm)と P I(213.6 nm)は、濃度が 150 ppm 以上になると飽和するようになることを明らかにした。
6. 非金属元素の C I(247.9 nm, 7.7 eV)と P I(213.6 nm, 7.2 eV)も Ar-ICP AES より高感度で検出することができ、これらの検出限界は各々 1 ppb と 2 ppb が得られた。
7. さらに、これら元素の発光強度のマイクロ波電力とキャリアーガス流量依存性を示した。特に、後者には最適な流量の存在することを示し、その理由を明らかにした。
8. これらの元素の検出限界を、検出波長とその上準位エネルギーとともに他の方式のプラズマと比較して一覧にした。 なお参考までに、上準位エネルギーの低い Ca と Mg についても示し、これらの特性は Ar-ICP AES の特性とほぼ同じとなった。

以上のように、今回研究構築した He-MIP AES を用いると、これまでの Ar-ICP AES では分析出来なかった、または困難なイオン化電圧の高い微量の F などの非金属元素などが溶解した溶液を高感度で直接分析できることを示した。

参考文献

- 1). S. K. Hughes and R. C. Fry: Nonresonant Atomic Emission of Bromine and Chlorine in the Argon Inductively Coupled Plasma, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1111.
- 2). C. F. Bauer and R. K. Skogerboe: Nonmetal Excitation in Helium, Neon, and Argon Microwave Plasma, *Spectrochim. Acta*, 38B (1983) 1125.
- 3). K. G. Michlewicz, J. J. Urh, and J. W. Carnahan: Determination of Aqueous Chloride by Direct Nebulization into a Helium Microwave Induced Plasma, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1092.
- 4). Shi-Kit Chan and A. Montaser: A Helium Inductively-Coupled Plasma for Atomic Emission Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, 40B (1985) 1467.
- 5). K. G. Michlewicz, J. J. Urh, and J. W. Carnahan: Determination of Aqueous Bromide, Iodide, and Chloride with Pneumatic and Ultrasonic Nebulization into a Helium Microwave-Induced Plasma, *Anal. Chem.* 58 (1986) 3122.
- 6). L. J. Galante, M. Selby, and G. M. Hieftje: A Low-Power Surfatron Source for the Atomic Emission Spectrometric Detection of Nonmetals in Aqueous Solution, *Appl. Spectrom.* 42 (1988) 559.
- 7). J. M. Gehlhausen and J. W. Carnahan: Determination of Aqueous Fluoride with a Helium Microwave-Induced Plasma and Flow Injection Analysis, *Anal. Chem.* 61 (1989) 674.
- 8). M. Wu and J. W. Carnahan: Trace Determination of Cd, Cu, Br, and Cl with Electrothermal Vaporization into a Helium Microwave-Induced Plasma, *Appl. Spectrosc.* 44 (1990) 673.
- 9). Wu and J. W. Carnahan: Characteristics of Kilwatt-Plus Helium Microwave-Induced Plasma Utilizing 2 – and 3 – cm Depth TM₀₁₀ Resonator Cavities, *Appl. Spectrosc.* 46 (1992) 163.
- 10). M. Wu and J. W. Carnahan: Direct Determination of Aqueous Carbon, Phosphorus and Sulfur Using a Kilowatt-Plus Helium Microwave-induced Plasma System with Ultrasonic Nebulization, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 1249.
- 11). J. Vlvorado and J. W. Carnahan: Direct Detection of Vacuum Ultraviolet Radiation for Nonmetal: Determinations with Helium Microwave-Induced Plasma, *Appl. Spectrosc.* 47 (1993) 2036.
- 12). B. M. Spencer, A. R. Raghani, and J. D. Winefordner: Investigation of Halogen Determination in a Helium Capacitively Coupled Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometer, *Appl. Spectrosc.* 48 (1994) 643.
- 13). J. F. Cauna-Aguilar, R. Pereiro-Garcia, J. E. Sanchez-Uria, and A. Sanz-Medel: A

- Comparative Study of Three Microwave-Induced Plasma Sources for Atomic Emission Spectrometry – II. Evaluation of Their Atomization/Excitation Capabilities for Chlorinated Hydrocarbons, *Spectrochem. Acta*, 49B (1994) 545.
- 14). Q. Jin, Y. Duan, and J. A. Olivares: Development and Investigation of Microwave Plasma Techniques in Analytical Atomic Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, B52 (1997) 131.
 - 15). O. T. Akinbo and J. W. Carnahan : Effects of a Membrane Desolvator on the Analytical Performance of a 120 W Helium Microwave-Induced Plasma : Aqueous Desolvation, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 1079.
 - 16). H. Yamada and Y. Okamoto: Characteristics of a High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure for the Determination of Nonmetals in Aqueous Solution, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 114.
 - 17). Y. Okamoto, H. Murohashi, and S. Wake: Detection of Aqueous Fluoride with a High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure, *Anal. Science*, 17 (2001) i967.
 - 18). K. Jankowski, A. Jackowska, and M. Mrugalska: Direct Spectrometric Determination of Total Fluorine in Geological Materials by Continuous Powder Introduction into Helium Microwave Induced Plasma, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 386.
 - 19). 岡本 哲、岡本幸雄:非金属元素分析のためのヘリウム大気圧マイクロ波プラズマ発分光分析法、鉄と鋼、93 (2007) 46.
 - 20). T. Okamoto and Y. Okamoto: High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure for Trace Element Analysis, *IEEJ. Trans. FM*, 127 (2007) 272.
 - 21). 岡本 哲、岡本幸雄: オカモトキャビテーターによる非金属元素分析用ヘリウム大気圧マイクロ波誘導プラズマ、電気学会論文誌 A, 132 (2012) 580.
 - 22). T. Okamoto and Y. Okamoto: Characteristics of Helium Microwave-Induced Atmospheric Pressure Plasma for Fine Particle Analysis, *J. Plasma Fusion Res. SERIES*, 8 (2009) 1330.
 - 23). 岡本 哲、岡本幸雄: 微粒子分析のための大電力大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマの特性、分析化学、58, (2009) 545.
 - 24). 岡本 哲、青山淳一、右近寿一郎、大道寺英弘、相本道宏、岡本幸雄: 時間分解ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ原子発光分析法による懸濁液中の微粒子の検出、分析化学、62 (2013) 339.
 - 25). R. K. Winge, V. J. Peterson, and V. A. Fassel: Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry : Prominent Lines, *Appl. Spectrosc.* 33 (1979) 206.

- 26). ed. A Montaser and D. W. Golightly: *Inductively Coupled Plasma Analytical Atomic Spectrometry, Second Edition*, VCH Publishers, Inc. (New York, 1992).
- 27). 原口紘き、久保田正明、森田昌敏、宮崎章、不破敬一郎、古田直紀: *ICP 発光分析法* (共立出版、1988).

第4章 気体中の非金属元素の検出

4.1 緒言

半導体分野では、素子の高密度化・高集積化により、クリーンルーム内をはじめガスや溶液中に微量(~ ppm)の Cr, Fe, Cu などの重金属元素や U などが混入すると耐圧不足やソフトエラーなどを引き起こす(表 1.1 参照)¹⁾。

また、大気中に浮遊している粒子状物質(particulate matter, PM: aerosol エアロゾル; ~ μm)は大気汚染の物質の1つであり、人体への影響、生活環境の汚染、自然環境への影響が問題となっている。特に最近では 2.5 μm 以下の PM2.5 は、人体の体内深部まで侵入し、呼吸器や循環器に影響を及ぼす^{2~4)}。

ここでは、本 He-MIP AES の応用として、まず上記の検出で基本となる大気を直接分析するために、大気を直接 He-MIP に導入するための大気の吸い上げ法と、大気中の非金属元素のカーボン C と濃度の低いゼノン(Xe)とクリプトン(Kr)の検出を試みた結果について述べ、この方法の有効性を示す⁵⁾。なお、これまでの Ar-ICP AES では、大気を直接プラズマに導入するとプラズマは不安定になるか消滅してしまい、直接分析することができないので変換器が研究開発されている^{6~9)}。微粒子の検出法については、第6章で詳述する。

4.2 大気(空気)の組成

気体の標準試料がないので、ここでは組成の分かっている乾燥空気(大気)を標準試料として用いた。表 4.1 に空気の組成を示す⁸⁾。本研究で対象とする C と Xe と Kr の濃度は各々 86 ppm(質量分率: $0.0314 \times C/CO_2$ %)と 0.1 ppm と 1.1 ppm である⁸⁾。

4.3 実験方法

4.3.1 試料導入法 (アスピレータ)

本研究では、大気を効率よく吸い上げて直接 He-MIP に導入するために、図 4.1 に示すように、同軸型のニューマティックネブライザーの先端に細い(内径 1 mm)のチューブ(長さ 30 mm)を接続して吸い上げ量の向上を図ったアスピレータを自作した(霧吹きを原理を

表 4.1 大気(空気)の組成⁸⁾

Table 4.1 Composition of atmosphere (air)

Composition	Mass	Volume (%)	
N ₂	28	78.084	
O ₂	32	20.9476	
Ar	40	0.934	
CO ₂	44	0.0314	
Ne	20	0.00182	
He	4	0.00052	
Kr	84	0.00011	1.1 ppm
Xe	131	0.00001	0.1 ppm
H ₂	2	0.00005	
CH ₄	16	0.0002	
N ₂ O	44	0.00005	
SO ₂	64	0.0001	

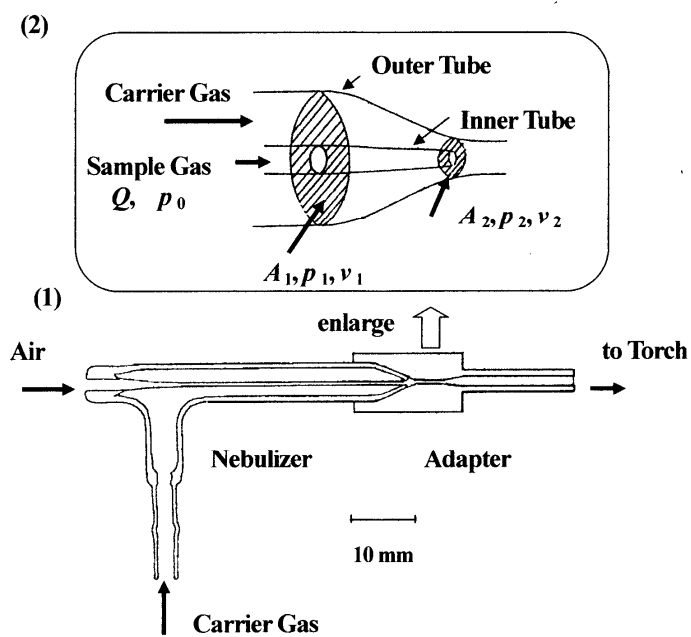


図 4.1 アスピレータの断面図

Fig.4.1. Cross-section of aspirator.

応用)。

このように構成して、アスピレータの外管にキャリアガス(Carrier Gas)を流すと、ア

スピレータの内管には大気が吸い込まれることになる。すなわち、アスピレータの外管とその先端の細管の断面積を各々 A_1 と $A_2 (A_1 > A_2)$ 、キャリアガスの流速を各々 v_1 と v_2 ($v_1 < v_2$)、圧力を p_1 と $p_2 (p_1 > p_2)$ とすると、キャリアガス流量 G_c は、連続の方程式から

$$G_c = A_1 v_1 = A_2 v_2 \quad (4-1)$$

また、ベルヌーイの定理¹⁰⁾より、キャリアガスの密度を ρ とすると、

$$p_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = p_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad (4-2)$$

したがって、

$$p_2 - p_1 = \frac{1}{2} \rho \left(\frac{1}{A_1^2} - \frac{1}{A_2^2} \right) G_c^2 < 0 \quad (4-3)$$

即ち、アスピレータの出口の圧力 p_2 は、外管の出口の圧力 p_1 より低くなる。したがって、吸い上げ(uptake)量 Q は、式(4-1)と(4-3)を用いて、アスピレータの内管の入口の圧力を p_0 とすると、

$$Q \propto p_0 - p_2 = \frac{1}{2} \rho \left(\frac{1}{A_2^2} - \frac{1}{A_1^2} \right) G_c^2 - \Delta p \geq 0 \quad (4-4)$$

ここで、 $\Delta p = p_1 - p_0$ である。すなわち、吸い上げ量は、キャリアガスの密度(質量数) ρ が大きいほど、そしてその流量 G_c が大きいほど大きくなる。

図 4.2 はキャリアガスの種類(He, N₂, O₂, Ar)をパラメータに、大気の吸い上げ量のキャリアガス流量依存性を示す。キャリアガス流量が一定のとき、吸い上げ量は質量数(He = 4, N₂ = 28, O₂ = 32, Ar = 40)の大きいガスほど大きくなった。また、キャリアガス流量の増加とともに吸い上げ量も増大した。これらは、式(4-4)と定性的に一致し、第 6 章の 6.3.2 で述べる溶液の吸い上げ量とも定性的に一致している¹⁰⁾。

このように、同じ量の試料を吸い上げようとするとき、He ガスは多量のキャリアガス流量を必要とするので、Ar ガスに比べその効率は低くなる。そこで、ここではキャリアガスとして、Ar ガスを用いることにした。

4.3.2 実験方法

図 4.3 は気体試料としての大気(空気)の分析のために用いた実験装置を示す。基本的に

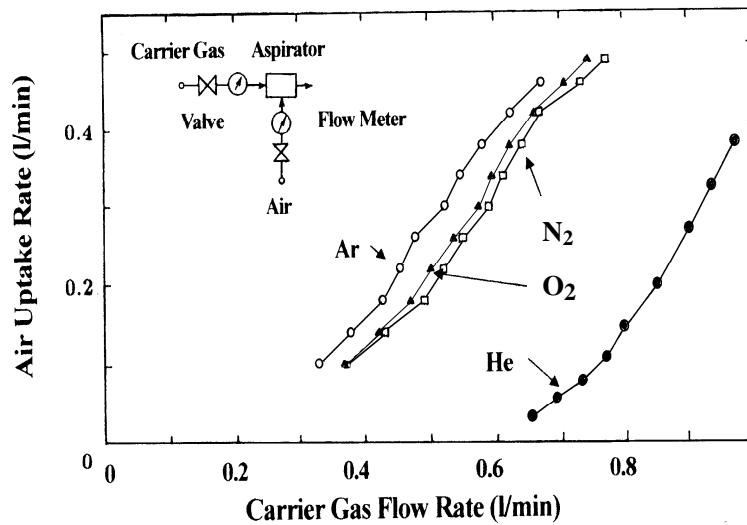


図 4.2 空気吸い上げ量のキャリアガス種の効果
 Fig.4.2. Effect of carrier gas types on air uptake rate.

は、図 2.8 と同じである。ただし、大気を直接 He-MIP の中心部に導入するために、図 4.1 に示したニューマチックネブライザーを改造したアスピレータを自作して用いた。試料として、実験室内の空気と波長校正用にクセノンガス Xe (純度 99.995%) とクリプトンガス Kr (99.995%) を用いた。実験は、第 2 章の 2.6.1 で述べた方法で He-MIP を生成し、その中心部に、試料としての大気をアスピレータを介してキャリアガス(Ar)によって

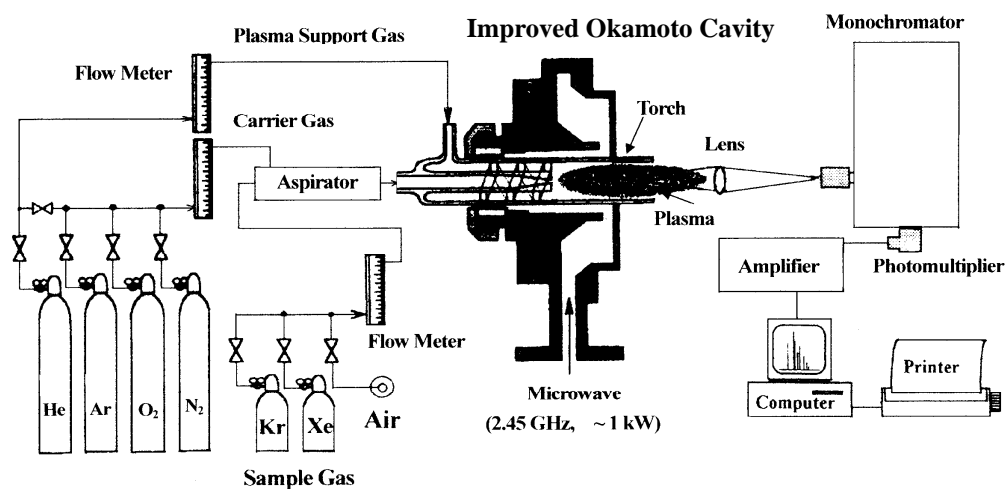


図 4.3 大気分析のための実験装置 (He-MIP AES)
 Fig.4.3. Experimental setup for air analysis with He-MIP AES.

吸い上げ、キャリアガスとともに導入し、励起・発光させ、軸方向から測光した。その他の、第2章の2.6.1と同じである。

4.4 発光特性

4.4.1 大気中のゼノン Xe とクリプトン Kr の検出

図 4.4 は大気を試料としたときのゼノン(Xe)とクリプトン (Kr) の発光スペクトルを示す。ここで、実験条件は、マイクロ波電力 550 watt, プラズマガス流量 (He) 10.5 l/min, キャリヤガス流量(Ar) 0 または 0.6 l/min 一定である。ここで、(a)は試料の空気を導入しないとき(キャリアガス流量0 l/min)、(b)は空気を導入したとき 0.6 l/min である。(a)から、空気を導入しなくても Xe I(823.2 nm, 上準位エネルギー : 9.82 eV)をはじめ酸素の O I(822.2 nm, 10.32 eV)や Kr I(877.7 eV, 11.44eV)が検出された。これらは使用した He ガスの純度が低い(純度 99.99 %)その中に不純物として混入していたものや大気(雰囲気)のプラズマからの廻り込みによるものと考えられる。空気を試料として He-MIP の中心部に導入すると、(b)のように、Xeをはじめ Kr やこれらの不純元素の発光強度は大きく

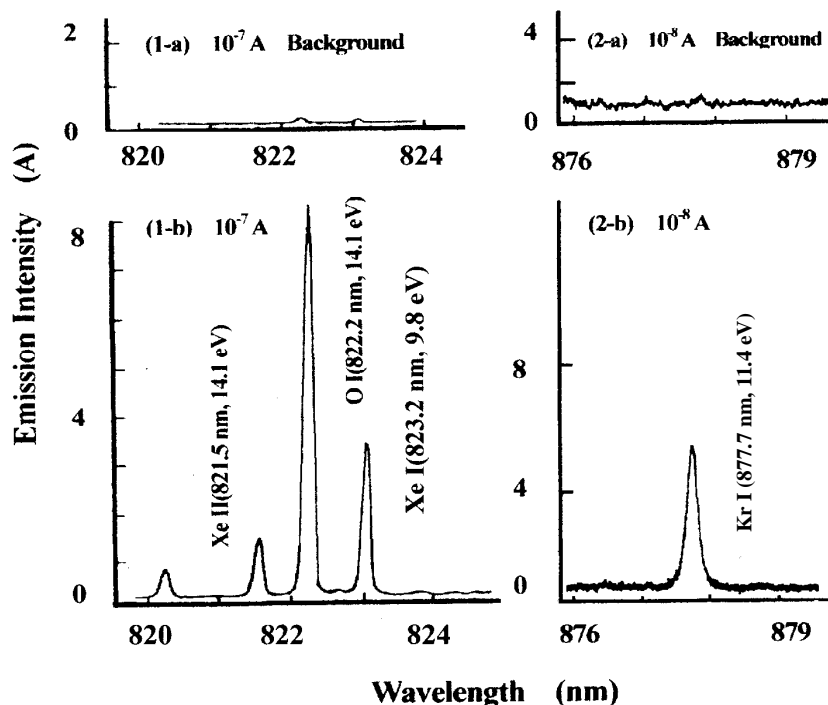


図 4.4 大気中の(1)ゼノン Xe と(2)クリプトン Kr の検出、
(a) 空気導入なし、(b) 導入あり (0.6 ml/min)

Fig.4.4. Detection of (1) xenon, Xe and (2) krypton, Kr in Air:
(a) without sample and (b) with sample (0.6 ml/min).

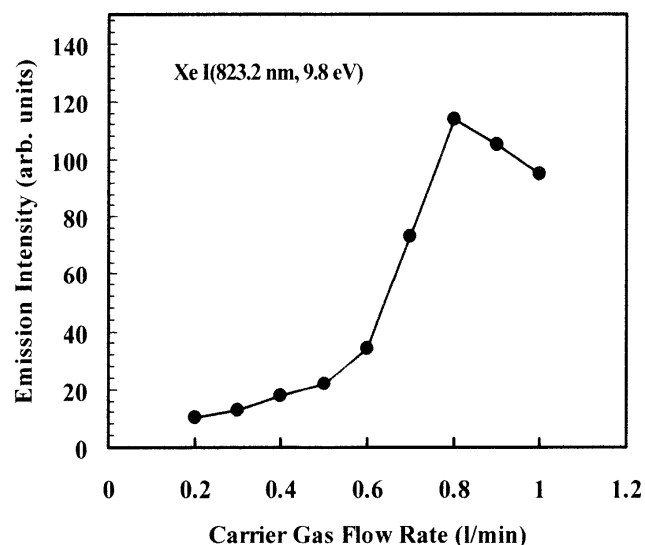


図 4.5 発光強度 Xe I (823.2 nm) のキャリアガス流量依存性

Fig.4.5. Dependence of emission intensity Xe I(823.2 nm) on carrier gas flow rate.

なった。このように、大気中に存在する 0.1 ppm (100 ppb) の Xe や 1.1 ppm の Kr を直接高感度で検出できた。このときの検出限界は式(3-1)を用いて各々約 0.1 ppb と 16 ppb が得られた。Kr の検出限界が高いのは、図 2.3 で示したように、Kr のイオン化率が Xe のそれより低い(上準位エネルギーが高い)ことによる。

図 4.5 は発光強度 Xe I(823.2 nm, 9.8 eV) のキャリアガス流量依存性を示す。ここで、マイクロ波電力 550 watt とプラズマガス流量 10.5 l/min は一定である。キャリアガス

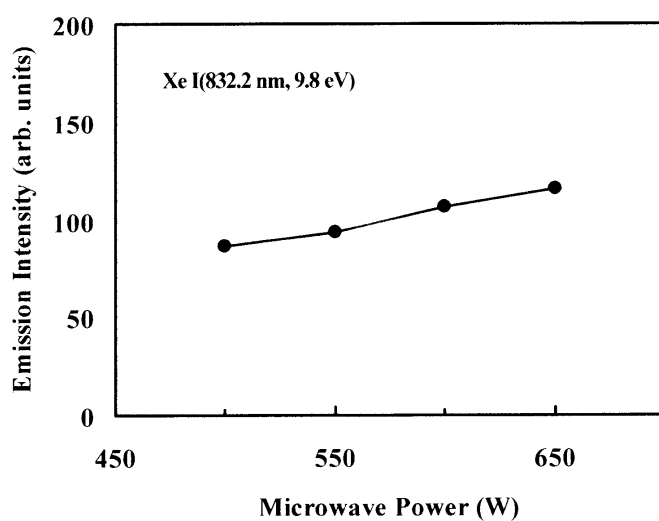


図 4.6 発光強度 Xe I (823.2 nm) のマイクロ波電力依存性

Fig.4.6. Dependence of emission intensity Xe I(823.2 nm) on microwave power.

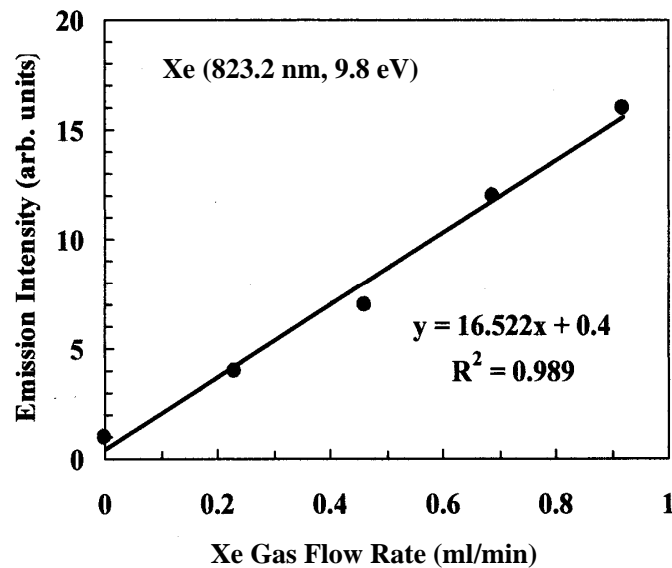


図 4.7 Xe 流量の発光 Xe I (823.2 nm) 強度依存性

Fig.4.7. Dependence of Xe I(823.2 nm) emission intensity on Xe gas flow rate (ml/min).

流量の増加とともに、発光強度は、急激に増加した後減少に転じた。これは、流量の増加とともに試料を吸い上げる量も図 4.2 に示したように増加する一方で、キャリアーガスの Ar の量が増すことによる励起温度の低下(第 6 章の図 6.5 参照)と試料の滞在時間が減少することにより、励起の割合が減少したことによるものと考えられる。

図 4.6 は、発光強度 Xe I(823.2 nm)のマイクロ波電力依存性を示す。ここで、プラズマガス流量(He)10.5 l/min とキャリアーガス流量(Ar)0.6 l/min は一定である。マイクロ波電力の増加とともに発光強度は単調に増大した。これは、マイクロ波電力の増加とともに、第 2 章の 2.6.8 で述べたように、励起温度と電子密度が単調に増加することによると考えられる(図 2.21 および 2.22 参照)。

図 4.7 は試料として純 Xe ガスを用いたときの Xe ガス流量と発光強度 Xe I(823.2 nm, 9.8 eV)の関係を示す。ここで、マイクロ波電力 550 watt とプラズマガス流量 10.5 l/min は一定で、Xe ガスは Xe のガスボンベ (99.995 %)から供給した。ガス流量の増加とともに発光強度は直線的に増加し、相関係数: R^2 は 0.989 が得られた。

図 4.8 は発光強度 Kr I(877.7 eV, 11.4 eV)の試料の Kr のガス流量依存性を示す。Kr ガス(99.995 %)はガスボンベから供給した。ここで、マイクロ波電力 550 watt とプラズマガス流量 10.5 l/min は一定である。このときの相関係数 R^2 は 0.9904 が得られた。なお、発光強度 Kr I(877.7 nm)のマイクロ波電力とキャリアーガス流量の依存性は、各々Xe I(823.2 nm)の図 5.6 と図 5.5 と同じような傾向を示した。

このように、大気中に微量存在する Xe や Kr を高感度で検出することができた。検出限界としては、Table 4.1 におけるこれら元素の濃度と式(3.1)を用いると、Xe I(823.2 nm) :

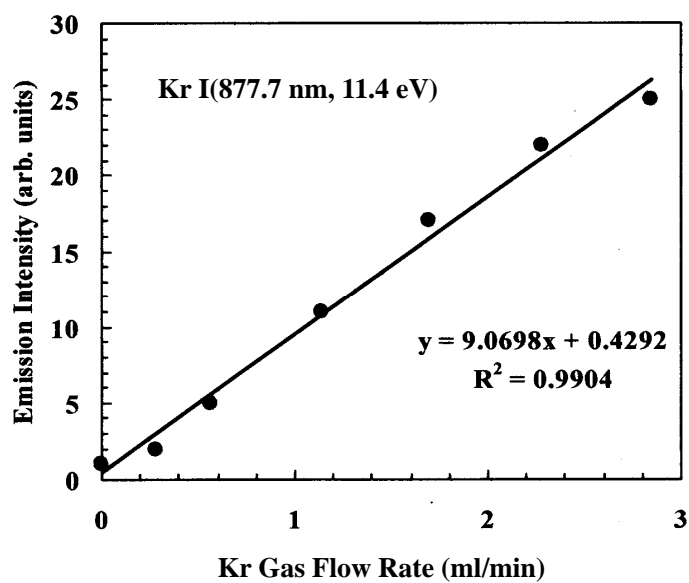


図 4.8 Kr 流量の発光 Kr I (877.7 nm) 強度依存性

Fig.4.8. Dependence of Kr I(877.7 nm) emission intensity on Kr gas flow rate

0.2 ppb, Kr I(877.7 nm) : 16 ppb が得られた。

4.4.2 大気中の C の検出

大気中に浮遊しているエアロゾルの 30 ~ 40 % を占める炭素成分³⁾を検出するための基礎

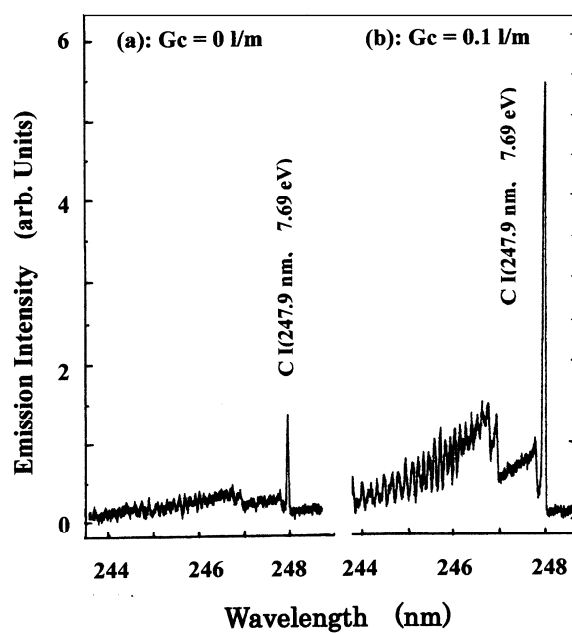


図 4.9 大気中のカーボン C I (247.9 nm) の検出⁵⁾

Fig.4.9. Detection of C I (247.9 nm, 7.7 eV)⁵⁾.

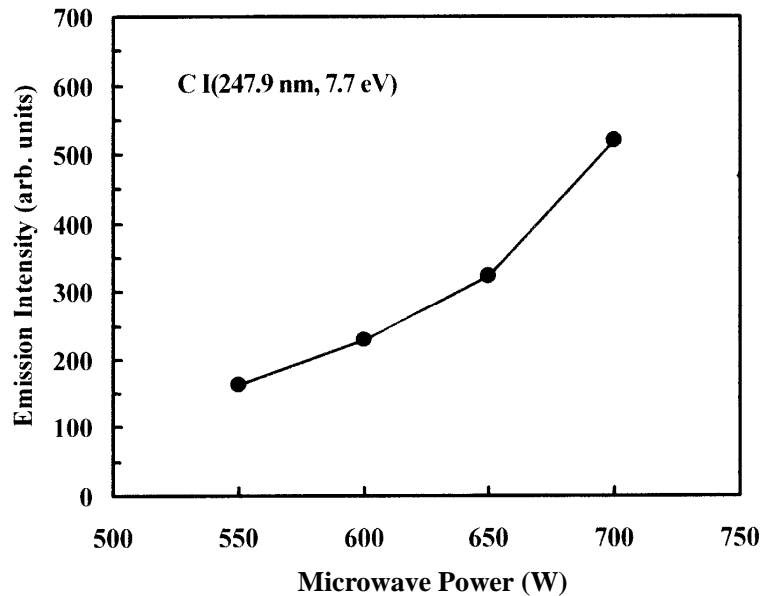


図 4.10 発光強度 C I(247.9 nm)のマイクロ波電力依存性

Fig.4.10. Dependence of emission intensity C I(247.9 nm) on microwave power.

実験として、大気中に炭酸ガス(CO₂)として存在するカーボン(C)を検出した。

図 4.9 に C I(247.9 nm, 7.7 eV)の発光スペクトルを示す⁵⁾。ここで、(a)は空気を導入しないとき、キャリアーガス流量 0 l/min、(b)は空気を導入したとき、キャリアーガス流量 0.1 l/min を示す。ここで、実験条件のマイクロ波電力 550 watt, プラズマガス流量 10.5 l/min は一定である。大気(空気)を導入しなくても(a)のようにCが検出された。これは、He ガス中や周囲からの廻り込みによるものと考えられる。大気中の CO₂ は Table 5.1 から、0.0314 % (314 ppm)であるので、C の質量分率は 85.6 ppm(314×C/CO₂ = 314×12/44)となる。したがって式(3.1)を用いて、C の検出限界を求めると約 72 ppb が得られた。さらに検出限界を低減させるためには、より純度の高い Xe ガス(99.999 %)を用いるとともに廻り込みを低減することも必要になる。

図 4.10 は発光強度 C I(247.9 nm)のマイクロ波電力依存性を示す。ここで、プラズマガス流量 10.5 l/min とキャリアーガス流量 0.1 l/min は一定である。マイクロ波電力の増加とともに発光強度は指数関数的に増加した。これは、マイクロ波電力の増加とともに、第 2 章の図 2.21 と図 2.22 に示したように、励起温度と電子密度が増加することにより励起の割合が増すためと考えられる。

図 4.11 は発光強度 C I(247.9 nm)のキャリアーガス流量依存性を示す。ここで、マイクロ波電力 550 watt, プラズマガス流量 10.5 l/min は一定である。発光強度はキャリアーガス流量の増大と共に増加し、0.1 l/min 付近で最大になり、その後は減少した。これは、先の Xe I(823.2 nm)のときと同じように、試料が増加する一方で試料がプラズマ中に滞在

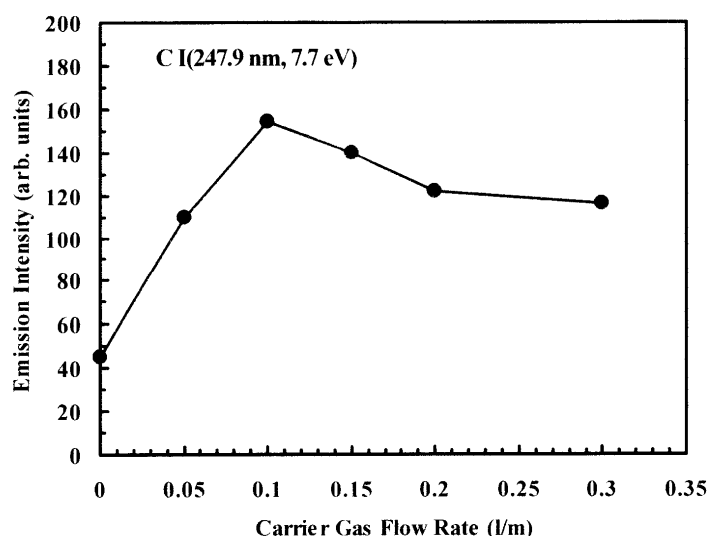


図 4.11 発光強度 C I (247.9 nm) のキャリアガス流量依存性

Fig.4.11. Dependence of emission intensity C I(247.9 nm) on carrier gas flow rate.

する時間が減少(流速が増すため)するとともに励起温度も減少することによって、励起・イオン化される割合が減少したことに起因すると考えられる。

以上のように、従来の Ar-ICP では大気(空気)を直接導入できないが、本 He-MIP では直接導入することができるようになり、大気中の非金属元素の C などの元素を直接高感度で検出することができた。

4.5 結 言

He-MIP AES の気体(大気)分析への応用として、まず、これまでの Ar-ICP AES ではできなかった大気(空気)を He-MIP AES に直接導入できるようにして、その中に微量(~ ppm)存在する Xe と Kr さらに C の検出を試みた。そして、これらの発光特性と検出限界などの基本的な特性を調べ、良好な結果を得た。次に、主な内容と得られた成果について要約する。

1. 大気(空気)を直接 He-MIP に導入するために、同軸型のネブライザーを基本として、霧吹き器を原理とするアスピレータを自作し、効率よく大気を He-MIP に導入することができた。
2. 導入効率は、ベルヌーイの定理に従ってキャリアガス種に依存し、質量数の大きい Ar ガスが He ガスより効率的であることを実証し、本研究ではキャリアガスとして Ar ガスを用いることとした。
3. このアスピレータとキャリアガスに Ar を用いて、大気を He-MIP に直接導入したと

- き、空気中の Xe (0.1 ppm)と Kr (1.1 ppm)と C (85.6 ppm)を検出することができた。
4. これら元素の発光強度 Xe I(823.2 nm, 9.8 eV)、Kr I(877.7 nm, 11.4 eV)および C I(247.9 nm, 7.7 eV)のマイクロ波電力とキャリアーガス流量の依存性を得た。
 5. これら元素の検量線を求め、いずれの元素も相関係数 0.99 以上が得られた。
 6. このときの検出限界として、Xe I(823.2 nm) : 0.2 ppb、Kr I(877.7 nm) : 16 ppb とおよび C I(247.9 nm) : 72 ppb が得られた。 これらの元素の検出限界をさらに低減するためには、高純度の He ガスを用いるとともに大気の廻り込みを少なくして、バックグラウンドの量を低減して信号と雑音比を大きくすることも必要であることを指摘した。

以上のように、本 He-MIP AES を用いると、これまでの Ar-ICP AES では検出出来なかった大気(空気)中の Xe や Kr など直接高感度で検出できることを示し、大気中の浮遊粒子分析の基礎を構築した。 今後は、大気中に浮遊している粒子状物質の直接分析への応用が期待できる(第 6 章参照)^{9, 11~14}。

参考文献

- 1). 岡田 章: 第 40 回機器分析講習会、ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際、
2. 半導体、セラミックスの分析、日本分析化学会関東支部 (1999) 2-1.
- 2). 長谷川就一: 浮遊粒子状物質の炭素分析、ぶんせき、9 (2010) 452.
- 3). 岩附正明: 大気中の微粒子状物質の分析、ぶんせき、3 (2003) 122.
- 4). 福地哲生: 大気環境計測(基礎講座、環境計測を支える応用物理)、78 (2009) 465.
- 5). 岡本 哲、岡本幸雄:非金属元素分析のためのヘリウム大気圧マイクロ波プラズマ発
分光分析法、鉄と鋼、93 (2007) 46.
- 6). ed. A. Montaser and D. W. Golightly: Inductively Coupled Plasma Analytical
Atomic Spectrometry, Second Edition, VCH Publishers, Inc. (New York, 1992).
- 7). ed. A. Montaser: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH
(New York, Toronto, 1998).
- 8). ed. J. D. Hogan : Specialty Gas Analysis, A Practical Guidebook, Wiley-VCH (Yew
York, 1996)
- 9). K. Nishiguchi, K. Utani, E. Fujimori: Real-Time Multielement Monitoring of
Airborne Particulate Matter Using ICP-MS Instrument Equipped with Gas
Converter Apparatus, J. Anal. At. Spectrom. 23 (2008) 1125.
- 10). 原 康夫: 詳解物理学 (東京教学社、1991).
- 11). 岡本 哲、岡本幸雄: 微粒子分析のための大電力大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プ
ラズマの特性、分析化学、58, (2009) 545.
- 12). Y. Suzuki, H. Sato, S. Hikida, K. Nishiguchi, and N. Furuta: Real-Time Monitoring
and Determination of Pb in a Single Airborne Nanoparticle, J. Anal. At. Spectrom.
25 (2010) 947.
- 13). T. Okamoto and Y. Okamoto: Characteristics of Helium Microwave-Induced
Atmospheric Pressure Plasma for Fine Particle Analysis, J. Plasma Fusion Res.
SERIES, 8 (2009) 1330.
- 14). 岡本 哲、青山淳一、右近寿一郎、大道寺英弘、相本道宏、岡本幸雄: 時間分解ヘリ
ウムマイクロ波誘導プラズマ原子発光分析法による懸濁液中の微粒子の検出、分析
化学、62 (2013) 339.

第5章 金属中の非金属元素の検出

5.1 緒言

He-MIP AES の固体分析(金属中に添加した微量微粒子の検出など)への応用として、He-MIP AES と現在注目されているレーザーアブレーション(Laser Ablation)とを組み合わせ、金属中の非金属元素の検出に関する基本的な特性について述べ、この方法の有効性を示す^{1,2)}。

鉄鋼などの金属の特性向上のために、不純物元素を可能な限り低減したり、有効に作用する非金属元素 C, P, S などを適量(微量 : ppm ~ ppb)添加したりしている(表 1.1 参照)³⁾。このとき、品質管理のために従来のスパーク放電発光分析法⁴⁾に換わる高感度で精度の高い分析法が必要になっている^{5~11)}。

ここでは、He-MIP AES を固体試料の中の微量の微粒子の迅速分析に応用する観点から、レーザーアブレーションと組み合わせた。すなわち、レーザー照射時に生ずる固体試料の熱融解・蒸発・光解離を試料のサンプリングに用い、発光分析のための励起・イオン化に He-MIP を用いる方法である。

He-MIP AES はすでに示したように、高感度で精度の高い定量分析ができる優れた分析特性を有するので、原子化以降の特性は He-MIP AES の特性に従って分析できることになる。したがって、このとき重要になるのはレーザーの仕様(波長、パルス幅、出力、繰り返し周波数)と試料の搬送効率である。レーザーの仕様によって、レーザーと試料との相互作用は異なる。レーザーとしては、Nd-YAG (Neodymium Yttrium Aluminum Garnet) レーザーが一般的で、波長は、赤外領域(1064 nm)と可視領域(780 nm, 532 nm)および紫外領域(266 nm, 213 nm, 193 nm)のものが存在し、目的に応じて選定されている。

5.2 原理

レーザーを用いて固体を分析する方法としては、0.1 ~ 0.5 ジュール程度の Nd-YAG (Neodymium Yttrium Aluminum Garnet) レーザーをパルスのに(繰り返し周波数 : ~ 10 Hz) 固体表面に照射して蒸発・気化させ(図 5.1 参照、100 ~ 300 μm の直径の穴が開く¹²⁾)、このとき発生するプラズマから放射される光を直接分光分析する方法(Laser-Induced Breakdown Spectrometry: LIBS)^{7~11)} と、発生した微粒子をキャリアガスを用いて直接

Atoms, Ions, Molecules, Clusters, Particles

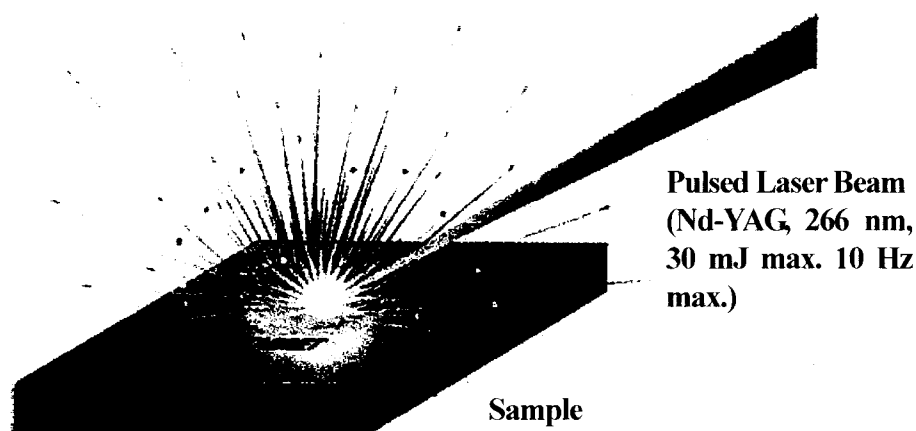


図 5.1 レーザーアブレーション(レーザ気化法)¹²⁾

Fig. 5.1. Laser ablation¹²⁾

大気圧プラズマ中に導入して励起・イオン化させる方法^{13~15)}がある。後者の方法を一般にレーザーアブレーション(Laser Ablation, レーザ気化法)という。

これらの方法では、レーザーを試料に照射すると、レーザーの光子エネルギーが試料に吸収される。レーザーに関しては波長、パワー密度、パルス幅とその周波数が重要なパラメータとなる。たとえば、長波長の赤外領域のレーザーでは光電界強度が小さいので、レーザーによる励起機構はカスケードブレイクダウンが、短波長の紫外領域のレーザーでは光電界強度が大きいため束縛電子は多光子吸収により直接イオン化されて自由電子になる多光子イオン化(Multiphoton Ionization)が主な機構となる¹³⁾。レーザーのパルス幅はマイクロ秒($\mu\text{s} : 10^{-6}\text{s}$)からフェムト秒($\text{fs} : 10^{-15}\text{s}$)のものが用いられている。一般的に、ナノ秒: $\text{ns} \sim \mu\text{s}$ のレーザーは熱的な相互作用のもとで固体は液体を経て気体に変態する。一方、 $\text{fs} \sim \text{ps}$ のレーザーでは非熱的な相互作用のもとで固体から気体へと変態し(液体の状態は極めて短い)、元素依存性が小さく、クレータの内壁も滑らかになる。一方、ターゲットとしての固体に関しては、金属が非金属か、結晶かアモルファスか、さらにそれらの表面状態に依存する。

ここでは、He-MIP AESを用いて、金属中に介在している非金属元素などの高感度検出に注目している^{1,2)}ので、金属のアブレーションについて、簡単に述べる。金属のレーザーアブレーションの過程を理解するためには、金属にはバンドギャップが存在せず、多数の自由電子が存在することに注目する必要がある。即ち、レーザー(光子)と固体中の電子との相互作用が重要になる。そして、相互作用の結果、照射したレーザーの光子エネルギーは金属結晶を加熱するのに用いられ、そして中性原子を放出する。加熱された固体表面は、その内部と比較して高い温度を持っているので、この温度勾配をなくするため

に内部に向かって熱エネルギーの拡散が生じる。この現象は、次の1次元の熱拡散方程式で表すことができる^{14, 16~20}。

$$C_s \rho_s \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = I(t)(1 - R_s) \exp(-\alpha_s) + \frac{\partial}{\partial t} \left[K_s \frac{\partial T(s,t)}{\partial x} \right] \quad (3-1)$$

ここで、 C_s は熱容量、 ρ_s は密度、 $T(x,t)$ は位置 x の時間 t における温度、 $I(t)$ は時間 t におけるレーザーのエネルギー密度、 R_s は反射係数、 α_s は光吸収係数、 K_s は熱伝導率である。

この方程式の解を結晶の物性パラメータと比較することで、アブレーションによる表面の物理的変化(固体の分解過程を含む)を理解することができる²¹⁾。

結晶を加熱すると相転移が生じ、この変化に関係した物性値として融点と沸点がある。レーザーのエネルギー密度(Irradiance or Fluence)が小さいときには($\sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ 以下程度)、レーザー照射開始後数ナノ秒程度で表面から $\sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度の深さまで、その温度が結晶の融点を超えている領域が発生し、固相から液相に転移する²¹⁾。この溶液相から、その元素の蒸気圧にしたがって中性原子が気相の状態で放出される。レーザー照射によって金属表面が溶融していることは、走査電子顕微鏡(SEM)の表面観察から明らかになっている^{12, 16)}。一方、レーザーのエネルギー密度が大きいときには($\sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ 以上)、金属表面の溶液相の内部に液相に挟まれて沸点を超えて気相になっている領域が存在するが(固体から直接気化する)、基本的にはエネルギー密度の低いときと同じである²¹⁾。この気相領域は大変高温・高圧になっているので、勢いよく膨張して気相状原子を放出するとともに凝集してサブミクロン程度の微粒子や液滴になる。(図 5.1)参照)。このとき、粒子径はレーザーの波長にも依存し、波長が短いほうが粒子径は小さくなる($1064 \text{ nm} : \sim 10 \mu\text{m}$, $266 \text{ nm} : \sim 1 \mu\text{m}$)²²⁾。このように、金属のレーザーアブレーションは基本的には固体表面の加熱蒸発によって起こる。なお、この方法は、セラミックスなど溶液化しにくい試料の分析に適し、さらに、水溶液に起因した酸化物などのスペクトル干渉が非常に少ない特徴がある。しかしながら、標準試料が得にくいため定量化が困難で検出限界も溶液と比較して高い(感度が低い)などの問題がある^{4, 7~11, 23)}。

5.3 実験方法

図 5.2 に He-MIP AES の応用として試作した実験装置を示す^{24, 25)}。プラズマ生成部など基本的には図 2.8 と同じであるが、試料導入系として新たに固体試料の導入のためのレーザーアブレーション系を追加した。レーザーとして、Nd-YAG レーザー(波長: 1064 nm の $1/4$ の 266 nm , 出力: $0 \sim 30 \text{ mJ}$, 繰り返し周波数: $0 \sim 10 \text{ Hz}$, パルス幅: $\sim 5 \text{ ns}$)を用いた。試料の固体(金属など)をアブレーションチャンバー(ステンレス製円筒: 内径 35

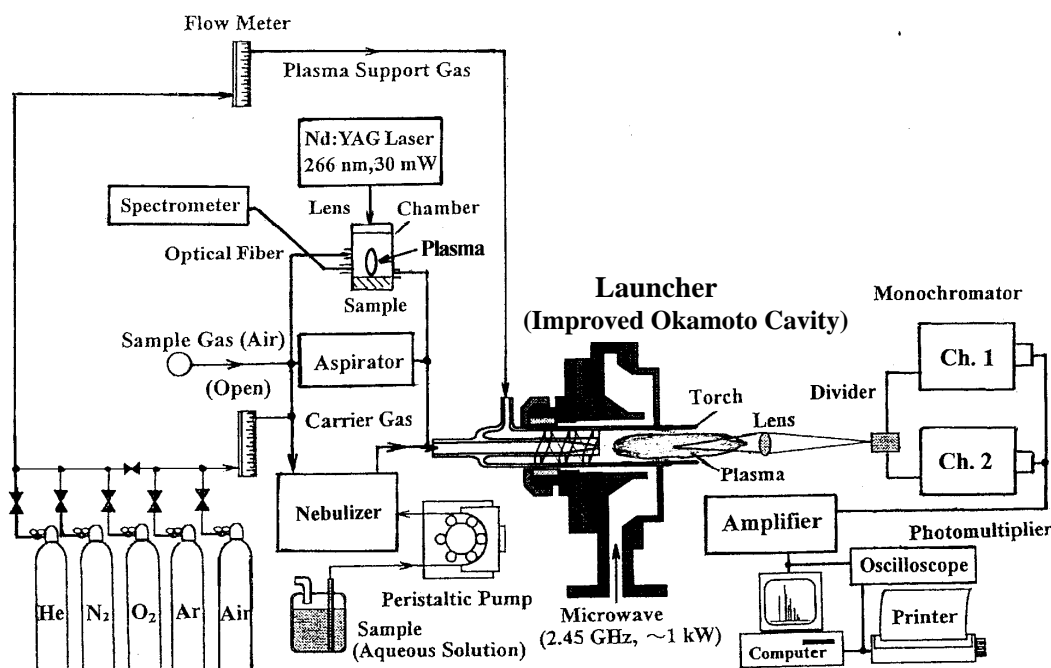


図 5.2 固体分析のための大気圧マイクロ波誘導プラズマ原子発光分析装置 (MIP-AES) ²⁴⁾

Fig.5.2. Microwave-Induced Atmospheric Pressure Plasma Atomic Emission Spectrometry (MIP-AES) for solid analysis ²⁴⁾.

mm, 長さ 39 mm) にセットし、レーザーはレンズ(焦点距離: 15 cm) を用いて集光し、チャンバー上部の石英の窓を介して試料表面を照射した(レーザーの直径 3 mm)。このとき発生する微粒子(1 nm ~ 10 μm)^{23 ~ 25)} をキャリアーガス(He) とともに He-MIP の中心部に導入して励起・イオン化させた。このとき発生する光を、これまでに述べた方法で分光分析した。

検出系としては、発光を時間分解して観測するためのデジタルストレージ型のオシロスコープとデータレコーダを追加した(表 2.3 参照)。これら機器の仕様と用いた試料は、すでに各々表 2.3 と表 2.4 にまとめて示した。

5.4 発光分光特性

5.4.1 鉄鋼標準試料中の C および P の検出

鉄鋼の標準試料として、JFE スチールの Sample 410-2 を用いた²⁾。この試料に添加されている主な成分は、Mn(鋼の強度・延性・衝撃特性の向上のために添加): 0.43 mass% = 4300 ppm, Si(鋼の強度の向上と脱酸作用): 0.116 mass% = 1160 ppm, Cu(強度・耐食性の向上): 0.102 mass% = 1020 ppm, C(強度の向上): 0.099 mass% = 990 ppm, P(耐候性の向上): 0.029 mass% = 290 ppm などである。ここでは、C I(247.9 nm, 7.69 eV) および P

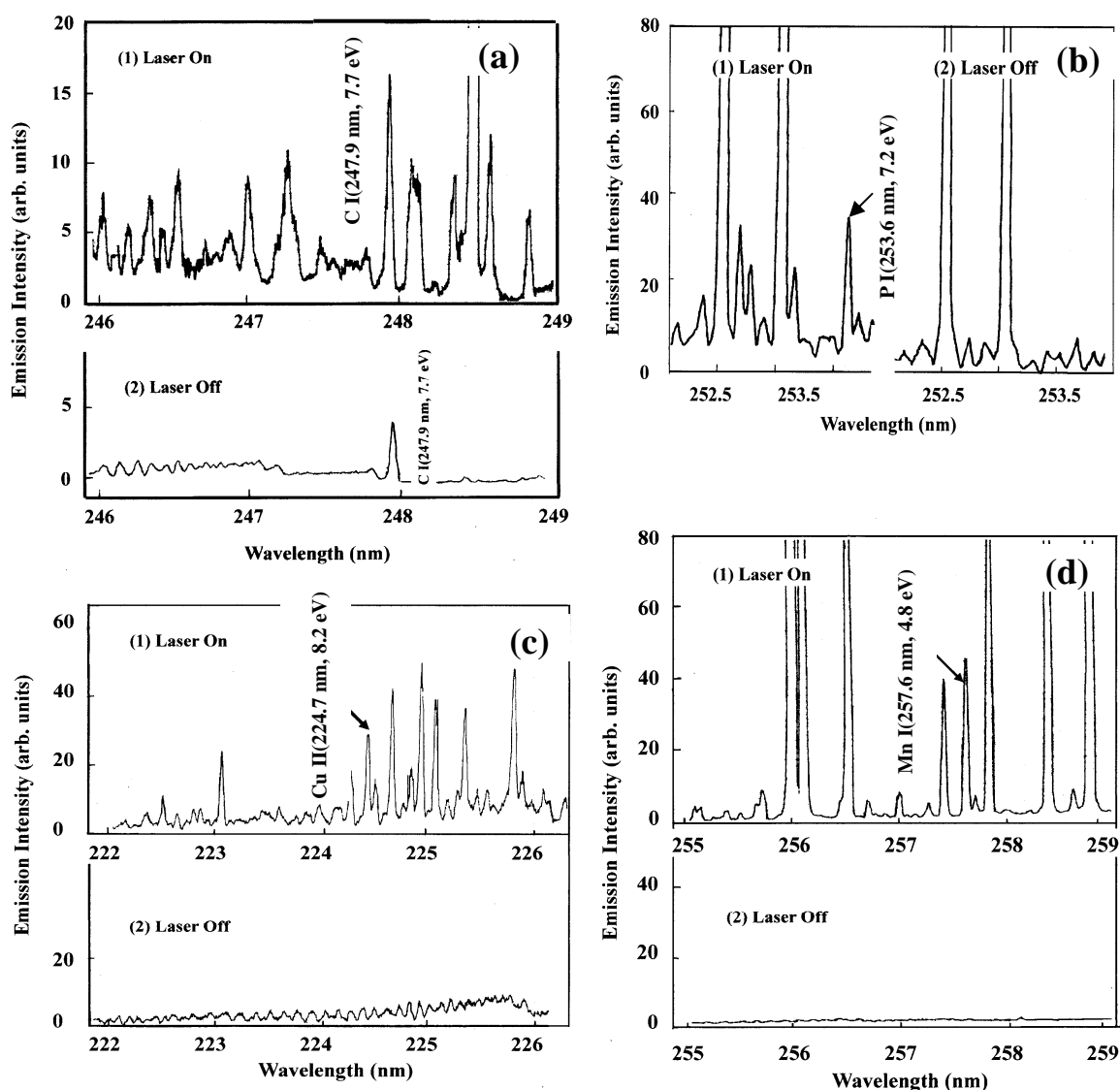


図 5.3 鉄鋼試料 410-2 の発光スペクトル: (a) C , (b) P, (c) Cu および (d) Mn、
(1) Laser On, (2) Laser Off

Fig.5.3 Spectra of (a) C, (b) P, (c) Cu and (d) Mn with sample 410-2,
(1) laser on and (2) laser off.

I(253.6 nm, 7.21 eV)を中心に、Mn II(257.6 nm, 4.81 eV)と Cu II(224.7 nm, 8.24 eV)の発光特性について述べる。なお、Si I(251.6 nm, 4.95 eV)は、トーチがスパッタされて発生するSiと重なるために安定に検出できなかった。

図 5.3 は、標準試料 sample 410-2 をレーザーでアブレートしたときの非金属元素 C などの発光スペクトルを示す²⁾。ここで、(a)は C I(247.9 nm, 2.69 eV)、(b)は P I(253.6 nm, 7.21 eV)、(c)は Cu II(224.7 nm, 8.24 eV)、(d)は Mn II(257.6 nm, 4.81 eV)で、各々の(1)は Laser On (レーザー照射)、(2)は Laser Off(レーザー照射なし)のときを示す。レーザ

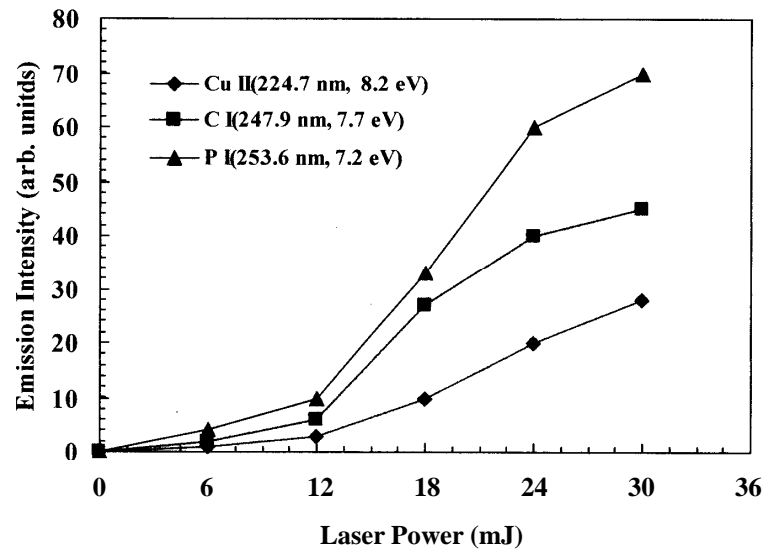


図 5.4 発光強度 C I(247.9 nm), P I(253.6 nm), Cu II(224.7 nm) のレーザーパワー依存性

Fig.5.4. Dependence of emission intensity C I(247.9 nm), P I(253.6 nm), and Cu II(247.9 nm) on laser power.

ーを照射したときに上記発光線以外に観測される発光線は、母材の Fe がアブレートされて発生した微粒子による。レーザーを照射しないとこれらの元素は観測されない(図 4.3(b)-(2)など)。ただし、(a)の C I(247.9 nm)はレーザーを照射しなくても図 5.3 (a)-(2)のように検出された。これは、プラズマ生成用の He ガスの中に不純物として混在していた C と大気の廻り込みに起因すると考えられる。この時のレーザーパワーは 30 mJ、繰り返し周波数は 10 Hz、マイクロ波電力は 700 W、プラズマガスとキャリアガス流量は各々 11 l/min と 0.15 l/min 一定である。

図 5.4 は非金属元素の C I(247.9 nm)と P I(253.6 nm)と比較的上準位エネルギーの高い Cu II(224.7 nm, 8.24 eV)の発光強度のレーザーパワー依存性を示す。ここで、レーザーの繰り返し周波数 10 Hz、マイクロ波電力 700 W、プラズマガス流量 11 l/min およびキャリアガス流量 0.15 l/min は一定である。これら元素の発光は、レーザーパワーの増加と共に増加するが、12 mW 程度(400 arb. units)から急激に増加するようになり、その後 24 mJ 程度(800 arb. units)から飽和する傾向を示した。これは、母材の Fe がレーザーで加熱されて気相に達するまでに 12 mJ 程度のエネルギーが必要であることを示している(閾値が存在する)。各元素の発光強度は、レーザーパワーが一定のとき、元素の励起エネルギーに依存している。

図 5.5 は図 5.4 に示した非金属の C I(247.9 nm)などの発光強度のレーザーの繰り返し周波数依存性を示す。ここで、レーザーパワー 30 mJ、マイクロ波電力 700 W、プラズマガス流量 11 l/min およびキャリアガス流量 0.15 l/min は一定である。これら元素の発光

強度は、繰り返し周波数の増加と共にほぼ比例して増加する傾向を示した。これは、レーザーパルス数の増加に比例して放出される微粒子の数も増加することを示している。

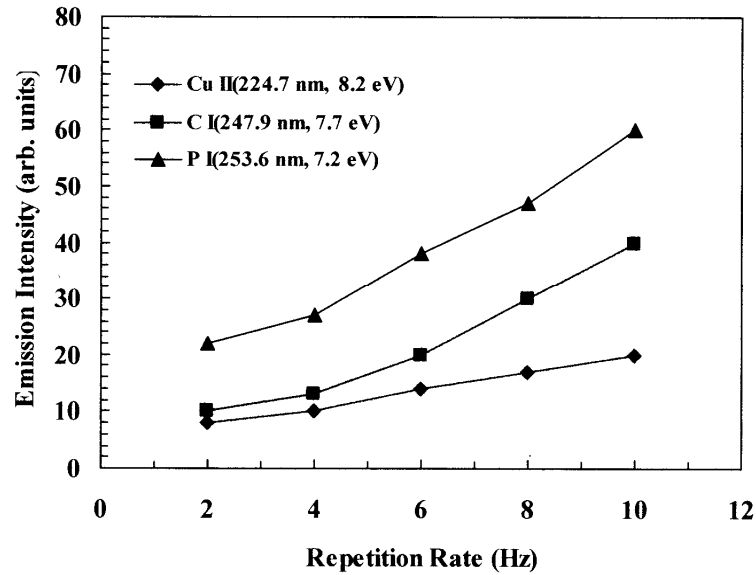


図 5.5 発光強度 C I (247.9 nm), P I (253.6 nm), Cu II (224.7 nm) のレーザーの繰り返し周波数依存性
 Fig.5.5. Dependence of emission intensity C I(247.9 nm), P I(253.6 nm), and Cu II(224.7 nm) on laser repetition rate.

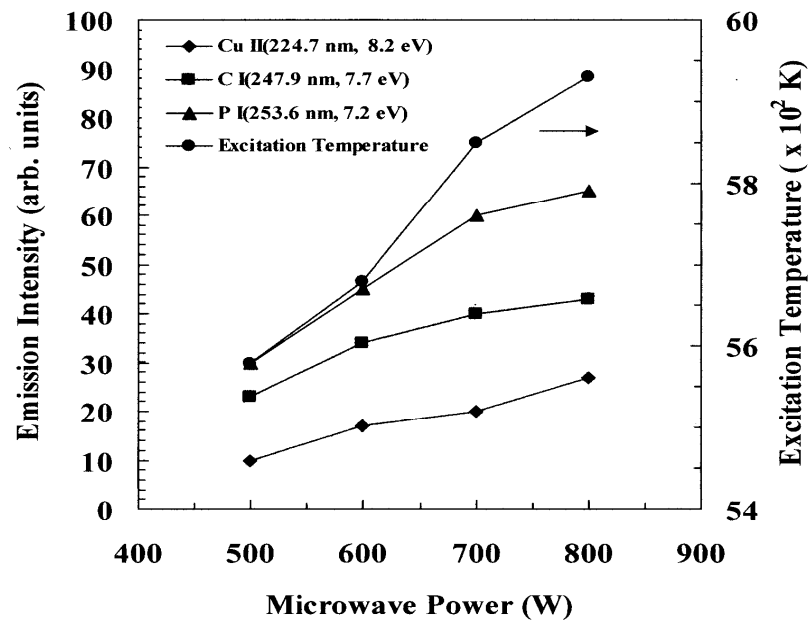


図 5.6 発光強度 C、P、Cu と励起温度のマイクロ波電力依存性
 Fig.5.6 Dependence of emission intensity and excitation temperature on microwave power.

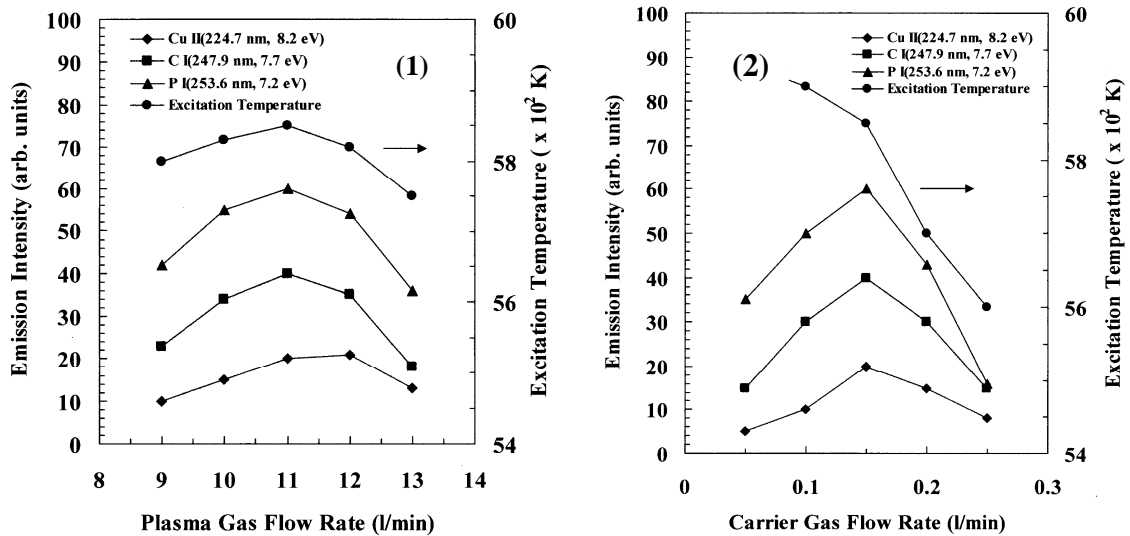


図 5.7 発光強度と励起温度の(1) プラズマガス流量と(2) キャリヤーガス流量依存性
 Fig.5.7. Dependence of emission intensity and excitation temperature on (1) plasma gas flow rate and (2) carrier gas flow rate.

図 5.6 は、非金属元素の C I(247.9 nm)と P I(253.6 nm)と比較的上準位エネルギーの高い Cu II(224.7 nm, 7.69 eV)の発光強度と励起温度のマイクロ波電力依存性を示す。なお、励起温度は、アブレートしたときに同時に発生する Fe の微粒子から放射される Fe I(372.0 nm)などの 11 本の Fe I の発光線(図 2.14 参照)の強度の Boltzmann plot から求めた(表 2.2 および図 2.15 参照)。ここで、レーザーのパワーと繰り返し周波数は各々 24 mJ と 10 Hz、また、プラズマガス流量とキャリヤーガス流量は各々 11 l/min と 0.15 l/min 一定である。マイクロ波電力の増加と共にこれら元素の発光強度は増加した。これは、マイクロ波電力の増加と共に励起温度が上昇したことによって、これら元素の励起される割合も増したためと考えられる。この現象は第 3 章で述べた溶液試料のときとも同じである。

図 5.7 は、発光強度 C I(247.9 nm)と P I(253.6 nm)と Cu II(224.7 nm)および励起温度のプラズマガス流量(1)とキャリヤーガス流量(2)の依存性を示す。ここで、レーザーパワー 24 mJ、繰り返し周波数 10 Hz、マイクロ波電力 700 W は一定である。これら元素の発光強度と励起温度は、プラズマガス流量に対して(キャリヤーガス流量: 0.15 l/min 一定)、最大になる流量がそれぞれ存在した。これはすでに述べたよう(図 2.21 参照)、プラズマを安定に生成維持するために、適当な流量領域(10 ~ 12 l/min)が存在することによる。一方、キャリヤーガス流量に対しても(プラズマガス流量: 11 l/min 一定)すでに述べたように(図 2.21 参照)、励起温度はキャリヤーガス流量の増加とともに減少すること、He-MIP に導入される試料の量が増加すること、さらに、その He-MIP 中に滞在する時間が減少する(流速が増す)ので励起される割合が減少することなどの相互作用によって、これら元素の発

光強度が最大になる流量(0.15 l/min)が存在したことになる。 発光強度が最大になる条件(レーザーパワー: 30 mJ, 繰り返し周波数: 10 Hz, マイクロ波電力: 700 W, プラズマガス流量: 11 l/min, キャリヤーガス流量: 0.15 l/min)での検出限界は、式(3.1)を用いて、C I(247.9 nm) : 6.7 ppm, P I(253.6 nm) : 2.9 ppm, Cu II(224.7 nm) : 18.5 ppm が得られた。

5.4.2 Al プレート中の C と Pb の検出

図 5.8 はアルミニウムプレート Al (C の含有量 : 9 ppm) を Nd-YAG レーザー(266 nm) でアブレートしたとき(1)とアブレートしないとき(2)の C I(247.9 nm, 7.69 eV)の発光スペクトルを示す(レコーダ出力)。 ここで、レーザーのパワー 30 mJ、パルス幅 5 ns、繰り返し周波数 10 Hz は一定である。 さらに、マイクロ波電力 550 W、プラズマガス(He)とキャリヤーガス(He)の流量は各々10.5 l/min と 0.1 l/min である。 C I(247.9 nm)を高感度で検出することができた。 このときの検出限界は式(3-1)を用いて求めると、約 6 ppb となった。 なお、レーザーを照射しないときにも C I(247.9 nm)がこれまでと同様に検出された。 この理由も、主にプラズマガス(He)に不純ガスとして混入していた炭素 C と大気の廻り込みに起因していると考えられる。 検出限界を下げるためには、純度の高い He ガス(99.99 %から 99.999 %)を用いることと大気の混入を少なくし、バックグラウンドの C を低減することが必要になる。

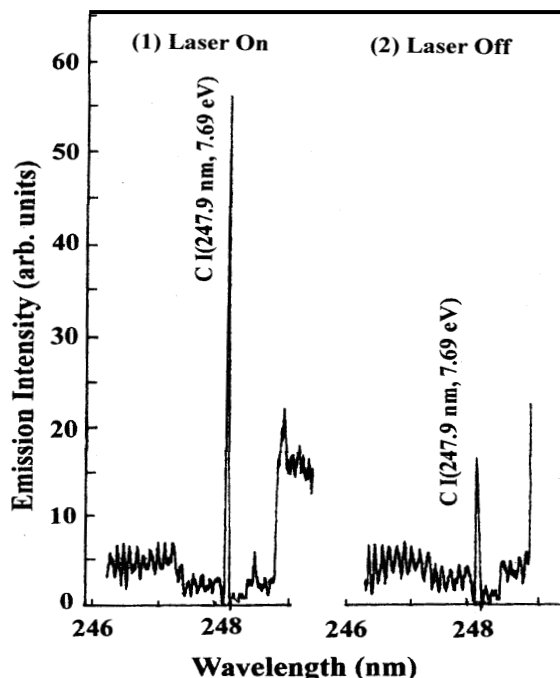


図 5.8 アルミニウムプレート(Al)をレーザーで(1)照射したときと(2)照射しないときのカーボン C I(247.9 nm)の発光スペクトル

Fig. 5.8. Spectra of C I(247.9 nm) obtained when Al plate was ablated by the YAG laser, (1) laser on and (2) laser off.

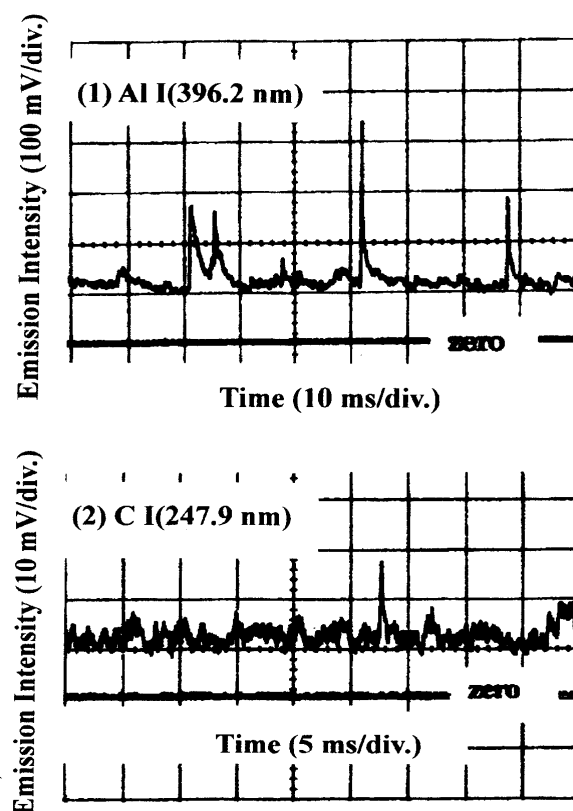


図 5.9 図 4.8 における (1) Al I (396.2 nm) と (2) C I (247.9 nm) の時間分解発光信号²⁴⁾
 Fig. 5.9. Time-resolved (1) Al I (396.2 nm) and (2) C I (247.9 nm) emissions from Fig. 4.8²⁴⁾.

図 5.9 は図 5.8 と同時に求めた (1) Al I (396.2 nm, 3.14 eV) と (2) C I (247.9 nm, 7.69 eV) の時間分解発光信号 (パルス) を示す^{24~26)}。発光の強度とタイミングは、第 6 章の微粒子の検出のときと同様にランダムとなり、いろいろな大きさの粒子が発生していることが分かる²⁶⁾。そして、図 5.9-(2) に示したように、わずかに添加していた C (9 ppm) も検出することが出来た。なお、図 5.9 において、図 6.7 と異なり、直流成分が発生した。これは、レーザーアブレーションの場合、発生する粒子の径がおおよそ 1 nm ~ 10 μm に分布し、その大半が 10 nm 前後に存在することによって^{27~29)}、これらが連続的に He-MIP に導入され、直流的に観測されたためではないかと考えられる。

図 5.10 はアルミニウムプレート中に微量含まれている鉛 Pb (含有量: 9 ppm) を検出するために、レーザー (266 nm) でアブレートしたとき (1) とアブレートしないとき (2) の Pd I (283.3 nm, 4.38 eV) の発光スペクトルを示す。ここで、実験条件は図 5.8 のときと同じで、レーザーの出力 30 mJ、繰り返し周波数 10 Hz、また、マイクロ波電力 550 W、プラズマガスとキャリアガスの流量は各々 9.5 l/min (He) と 0.1 l/min (He) 一定である。このときの検出限界は、式 (3-1) を用いて約 7 ppb が得られた。

図 5.8 および図 5.10 において、発光強度 C I (247.9 nm) および Pb I (283.3 nm) は、レ

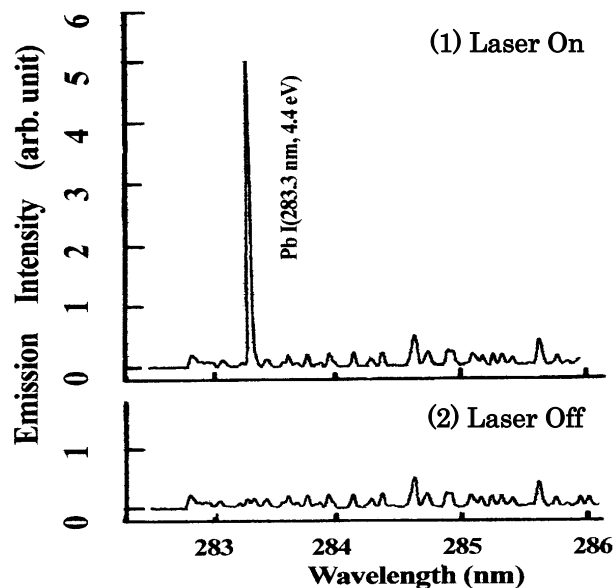


図 5.10 Al プレート中の Pb (9 ppm) の検出
(1) レーザー On(照射)、(2) レーザーOff

Fig. 5.10. Detection of Pb (9 ppm) in Al plate, (1) laser on and (2) laser off.

レーザーパワーと繰り返し周波数の増加およびマイクロ波電力の増加(図 5.4, 5.5 および 5.6 参照)と共にほぼ比例して増大した。なお、プラズマガスとキャリアガス流量に対しては各々最適値が存在し(図 5.7)、これらの発光強度は各々 10 ~ 12 l/min と 0.1 ~ 0.2 l/min で最大となった。これは、すでに述べたように、プラズマの安定性と励起温度および試料(微粒子)が He-MIP 中に滞在する時間に適当な値が存在することによると考えられる(図 3.6 など 参照)。

5.5 結 言

He-MIP AES の応用として、Nd-YAG レーザー(266 nm, 30 mJ, 10 Hz)を用いて標準試料の Fe および Al プレートに添加された微量(~ ppm 以上)の非金属元素(C, P)などを検出することを試み、良好な結果が得られた。

レーザーのパワーと繰り返し周期、マイクロ波電力、プラズマガスおよびキャリアガス流量の、これら元素の発光強度をはじめ、その検出限界や時間分解発光特性への基本的な依存性について詳しく調べた。次に、主な内容と得られた成果について要約する。

1. レーザーアブレーションの原理について、固体表面にレーザーを照射したときに固体表面付近で生ずる現象について概説した。すなわち、金属をレーザーで照射するとそ

の表面が加熱溶解して蒸発し、中性の気相状原子(微粒子)が放出される。

2. レーザーを鉄鋼(Fe)の標準試料(C, P, Cu, Mnなどを微量含む)に照射したときに発生する微粒子を、キャリアーガス(He)を用いて He-MIP に導入して励起・イオン化させ、このとき発生する光を高感度で分光検出できた。
3. C I(247.9 nm, 7.69 eV), P I(253.6 nm, 7.21 eV), Cu 224.7 nm, 8.24 eV), および Mn II(257.6 nm, 4.81 eV)を検出し、これらの発光強度のレーザーパワー、繰り返し周波数、マイクロ波電力、プラズマガス流量、およびキャリアーガス流量依存性を明らかにした。すなわち、発光強度はレーザーパワー、繰り返し周波数およびマイクロ波電力の増加とともに増加した。一方、プラズマガスおよびキャリアーガス流量に対しては、最適な流量の存在することを示し、その理由を述べた。
4. 上記元素の検出限界として、鉄鋼中の C : 6.7 ppm, P : 2.9 ppm および Cu : 18.5 ppm を得た。
5. アルミニウムプレートの中に微量(~ 10 ppm)添加された C と Pb の検出を、本方法を用いて試みた。その結果、検出限界として、C I(247.9 nm, 7.69 eV) : 6 ppb および Pb I(283.3 nm, 4.42 eV) : 7 ppb が得られ得た。
6. 上記レーザーでアブレートしたときに発生した C 微粒子の個々の発光を、時間分解発光信号(パルス)として検出することができた。個々の微粒子の詳細な検出については、次の第6章で詳しく述べる。

以上のように、本 He-MIP AES とレーザーアブレーションを組み合わせた方法を用いることによって、金属中に諸特性の向上ために添加した微量の非金属元素などの微粒子を直接高感度で検出することが出来た。

参考文献

- 1). 岡本 哲、岡本幸雄: 非金属元素分析のためのヘリウム大気圧マイクロ波プラズマ発光分析法、鉄と鋼、93 (2007) 46.
- 2). T. Okamoto, H. Iwata, and Y. Okamoto: Detection of Nonmetal Particles in Steel by Laser Ablation /He Microwave-Induced Plasma Spectrometry, 2008 Third Asia-Pacific Winter Conf. on Plasma Spectrometry (2008 APWC), P-Lin-3 (2008) 178.
- 3). 鋼材倶楽部編: 新しい建築構造用鋼材 (鋼構造出版、1998).
- 4). 佐伯正夫: 鉄鋼の迅速分析(地人書館、1998).
- 5). ed. A Montaser and D. W. Golightly: Inductively Coupled Plasma Analytical Atomic Spectrometry, Second Edition, VCH Publishers, Inc. (New York, 1992).
- 6). 原口紘き、久保田正明、森田昌敏、宮崎章、不破敬一郎、古田直紀: ICP 発光分析法 (共立出版、1988).
- 7). J. P. Singh and S. N. Thakur: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Elsevier, 2007).
- 8). 我妻和明: プラズマ発光分光分析 - レーザー誘起プラズマを励起源とする固体試料の直接分析、ぶんせき、10 (2006) 514.
- 9). C. Aragon, J. A. Aguilera, and J. Campos: Determination of Carbon Content in Molten Steel Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Appl. Spectrosc. 47 (1993) 606.
- 10). G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, P. A. Benedetti, F. Brioschi, and F. Ferrario: Quantitative Analysis of Aluminum Alloys by Low-Energy, High-Repetition Rate Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, J. Anal. At. Spectrom. 21 (2006) 697.
- 11). 大畑昌輝: レーザーを励起源とした発光分光分析 - レーザー励起ブレイクダウン分光分析法、ぶんせき、6 (2006) 266.
- 12). R. E. Russo: Laser Ablation, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 14A.
- 13) ed. L. J. Radziemski and D. A. Cremes: Laser-Induced Plasmas and Applications (Maecel Dekkes, Inc. Ney York, 1989).
- 14). A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels, and A. Vertes: Laser Ablation for Analytical Sampling: What can we learn from modeling ? Spectrochim. Acta, B58 (2003) 1867.
- 15). V. I. Mazhukin, V. V. Nossov, I. smurov, and G. Flamant: Modeling of Radiation Transfer in Low Temperature Nanosecond Laser-Induced Plasma of Al Vapour, J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 185.

- 16). C. Aragon and J. A. Aguilera: Characterization of Laser Induced Plasmas by Optical Emission Spectrometry: A Review of Experiments and Methods, *Spectrochim. Acta*, B63 (2008) 893.
- 17). L. Balazs, R. Gijbels, and A. Vertes: Expansion of Laser-Generated Plumes Near the Plasma Ignition Threshold, *Anal. Chem.* 63 (1991) 314.
- 18). A. Kar and J. Mazumder: Mathematical Model for Laser Ablation to Generate Nanoscale and Submicrometer Size Particles, *Phys. Review*, E49 (1994) 410.
- 19). A. Peterlongo, A. Miotello, and R. Kelly: Laser-Pulse Sputtering of Aluminum: Vaporization, Boiling, Superheating, and Gas-Dynamic Effects, *Phys. Review*, E50 (1994) 4716.
- 20). J. R. Ho, C. P. Grigoropoulos, and J. A. C. Humphrey: Computational Study of Heat Transfer and Gas Dynamics in the Pulsed Laser Evaporation of Metals, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 4696.
- 21). 電気学会 レーザアブレーションとその産業応用調査専門委員会編 (コロナ社、1999).
- 22). M. Motelica-Heino, P. Le Coustumer, and O. F. X. Donard: Micro- and Macro Scale Investigation of Fractionation and Matrix Effects LA-ICP-MS at 1064 nm and 266 nm on Glassy Materials, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 542.
- 23). ed. A. Montaser: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH (New York, Toronto, 1998).
- 24). T. Okamoto and Y. Okamoto: Characteristics of Helium Microwave-Induced Atmospheric Pressure Plasma for Fine Particle Analysis, *J. Plasma Fusion Res. SERIES*, 8 (2009) 1330.
- 25). 岡本 哲、岡本幸雄: 微粒子分析のための大電力大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマの特性、*分析化学*、58, (2009) 545.
- 26). 岡本 哲、青山淳一、右近寿一郎、大道寺英弘、相本道宏、岡本幸雄: 時間分解ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ原子発光分析法による懸濁液中の微粒子の検出、*分析化学*、62 (2013) 339.
- 27). W. A. H. V. Borm, J. A. C. Broekaert, and R. Klockenkamper: Aerosol Sizing and Transport Studies with Slurry Nebulization in Inductively Coupled Plasma Spectrometry, *Spectrochim. Acta*, 46B (1991) 1033.
- 28). H. R. Kuhn, J. Koch, R. Hergenroder, K. Niemax, M. Kalberer, and D. Gunther: Evaluation of Different Techniques for Particle Size Distribution Measurements on Laser-Generated Aerosols, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 894.

- 29). M. Miclea, C. C. Garcia, I. Exius, H. Lindner, and K. Niemax: Emission Spectroscopic Monitoring of Particle Composition, Size and Transport in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Spectrometry, *Spectrochem. Acta B* 61 (2006) 361.

第6章 微粒子の検出

6.1 緒言

ナノサイズの微粒子は、触媒や電池をはじめ医薬品や化粧品さらに電子材料などの機能性材料として実用化され、その応用はますます拡大してきている¹⁾。しかしながら、その特性は粉体としては評価されているが、粒子個々の組成は明らかでない。これまでに種々のプラズマを用いた方法が検討されているが^{2~20)}、実用化されているのは高原等によって研究開発された個々の粒子の組成をはじめ結合状態や粒子径とその数をリアルタイムで分析できる技術のみである^{9, 11)}。しかしながら、この技術のプラズマは強力でないため(マイクロ波電力 200 W 以下)感度が低く、測定できる粒子は乾式でその直径も数 μm 程度に制限されることからその応用は限られている。ここでは、これらの特性の向上を目的として、本研究の大電力(500 W 以上)の He-MIP AES を用いたときの基本的な時間分解発光分光特性について述べ、優れた特性を有することを示す^{21~24)}。

6.2 原理

微粒子が単元素なのか化合物なのか、そしてその大きさと数をリアルタイムで計測するためには、微粒子を1個ずつプラズマの中に導入して励起・イオン化させ、そのときのパルス状の発光を時間分解して計測することが必要になる。

図 6.1 に微粒子分析の原理図を示す²⁴⁾。例えば、微粒子が2元素の化合物(A + B)のときには、各々の元素の発光信号は時間的に同期する(時間的に相関がある)。一方、単体(元素 A と C)であれば相関がなく、早くプラズマの中に導入された粒径の小さい元素 C は、図 6.1 のように時間的に早く発光し、その強度は粒径の大きい元素 A より小さくなる。したがって、発光の同時性から粒子の組成が分かる^{9, 24)}。さらに、波長から元素を、発光の回数から粒子の数を、そして、発光の強度から粒子径を求めることができる^{2, 9, 21~24)}。

6.3 実験方法

6.3.1 実験装置

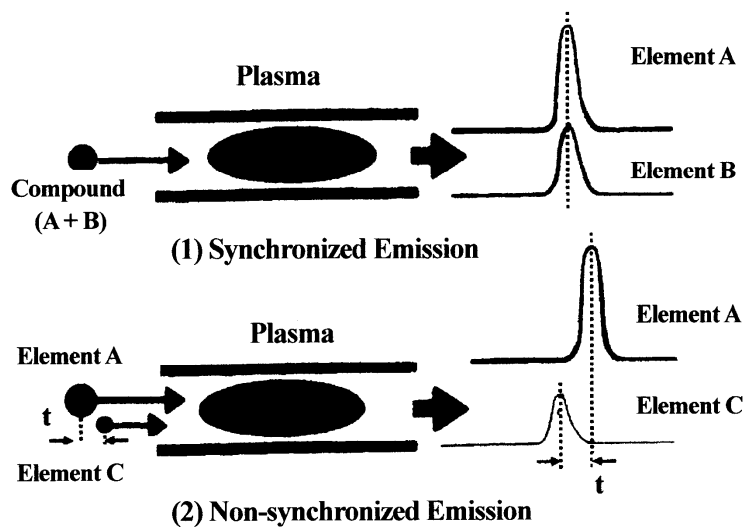


図 6.1 微粒子分析の原理図²⁴⁾
 Fig.6.1. Principle of particle analysis²⁴⁾.

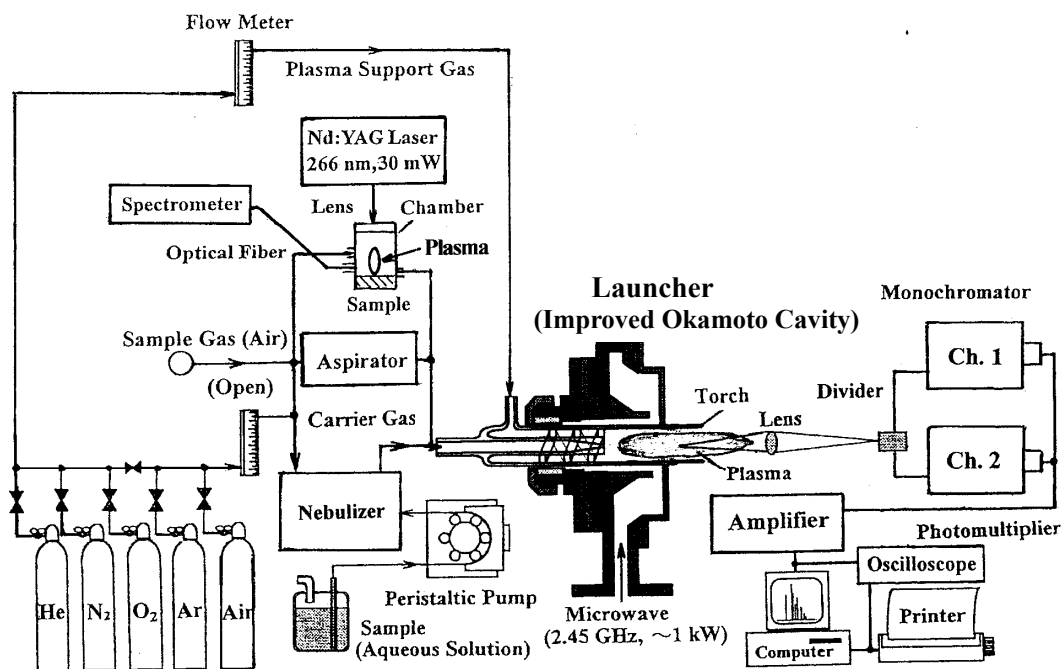


図 6.2 微粒子分析のための大気圧マイクロ波誘導プラズマ原子発光分析装置 (MIP-AES)²²⁾
 Fig.6.2. Microwave-Induced Atmospheric Pressure Plasma Atomic Emission Spectrometry (MIP-AES) for fine particle analysis²²⁾.

2 元素の化合物(A + B)を分析するために、図 6.2 に示すようにプラズマからの発光を光学的に 2 分割し、同じ仕様の分光器 2 台(Chs. 1 と 2)に導入して分光した^{21~24)}。ここで、

Ch.1 の分光器は元素 A の波長に、Ch.2 の分光器は元素 B の波長に設定した。分光された各々のパルス信号は光電子増倍管(R955)で検出・増幅され、さらに増幅した後 2 チャンネルのデジタルストレージ型のオシロスコープとデータレコーダを用いて、これらの同時性やパルスの数とその振幅と幅を測定した。

図 6.2 は実験に用いた装置を示す²²⁾。詳細はすでに第 2 章、第 3 章および第 5 章の実験方法で述べたので、ここでは省略する。

6.3.2 微粒子導入法

微粒子(0.1–2 μm 程度)の He-MIP への導入は、微粒子を純水中に攪拌器を用いて分散させ、その懸濁液(数 100 ppm 程度)を、通常の溶液試料の時と同じように、ペリスタリックポンプを介し、キャリアガスを用いてネブライザーで霧化して行った。このとき、発生したドロプレット(Droplet: 0.5–10 μm 程度)²⁰⁾には微粒子が包含される。したがって、微粒子の大きさはドロプレットの大きさよりも小さいことが必要となる。ネブライザーとしては、図 6.3-(1)のクロスフロー(Cross Flow)型のネブライザー(試料導入のパイプの内径 100 μm)を用いた^{24–30)}。なお、図 6.3-(2)の同軸型のネブライザー(Pneumatic Nebulizer)は、その先端の同軸部のギャップが狭い(300 nm 程度)ので^{25, 27–31)}、今回は微粒子が詰まることを避けるために用いなかった。しかし、粒子径がさらに小さくなれば(200 nm 程度以下)、同軸型を用いることができ、ドロプレットも小さくなるので^{19–30)}、プラズマの負荷も小さくなり、その分測定感度の向上が期待できる。

キャリアガスとしては、これまでのヘリウム(He)ガスに代わってアルゴン(Ar)ガスを用いた。この理由は、第 4 章の 4.3.1 で述べたように、He は質量数が小さい($m/e = 4$)ので、溶液の吸い上げ効率が低く霧化効率も低いためである。

図 6.4 はガスの種類(He, N₂, Ar)をパラメータに溶液の吸い上げ量のキャリアガス流量依存性を示す²³⁾。吸引量はベルヌーイの定理からガスの質量数にほぼ比例し、流量とともにその量は増大した(式 4.4 参照)。キャリアガスとして He ガスを用いると、十分な

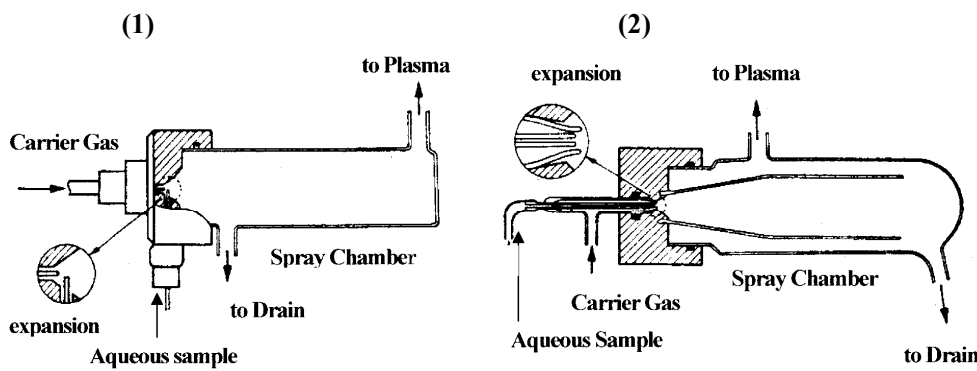


図 6.3 ネブライザーとスプレーチャンバー：(1)クロスフロー型、(2)同軸型²⁶⁾
 Fig.6.3. Nebulizer and spray chamber; (1) Cross-Flow Type, (2) Concentric Type²⁶⁾.

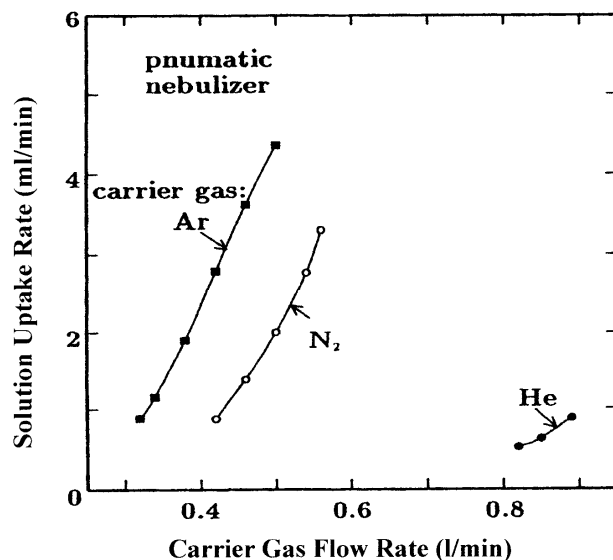


図 6.4 吸い上げ量のキャリアーガス流量依存性(同軸型ネブライザー)²³⁾

Fig.6.4. Effect of carrier gas type on solution uptake rate²³⁾.

試料(微粒子)を He-MIP に導入するためには多量のキャリアーガスが必要になる。このとき、微粒子はプラズマの中に滞在する時間が短くなり、十分に励起・イオン化できなくなるとともにプラズマも不安定になった。したがって、励起温度は次の項で述べるように幾分低下するが、最も効率的な Ar ガスを用いることにした^{22~24)}。

6.4 発光分光特性

6.4.1 励起温度特性

キャリアーガスとして Ar ガスを用いると、He ガスを用いたときに比べ、イオン化電圧が低いことから(Ar: 15.8 eV, He: 24.5 eV)励起温度の低下が予想される。

図 6.5 はキャリアーガス種(He, Ar)をパラメータに励起温度のマイクロ波電力依存性を示す²³⁾。ここで、プラズマガス流量とキャリアーガス流量は、ともに通常用いる 10.5 l/min と 0.3 l/min 一定である。Ar ガスを用いると高エネルギー成分とともに平均成分(図 2.15 および図 2.21 参照)も He ガスのときに比べ、マイクロ波電力 500 W のときおおよそ 800 K 低くなった。しかしながら、電力の増加とともにその差は小さくなり、700 W の時にはその差は 300 K までに縮小した。これは、第 2 章の表 2.1 に示したように、Ar の拡散係数が He のそれよりも小さいためと考えられる。

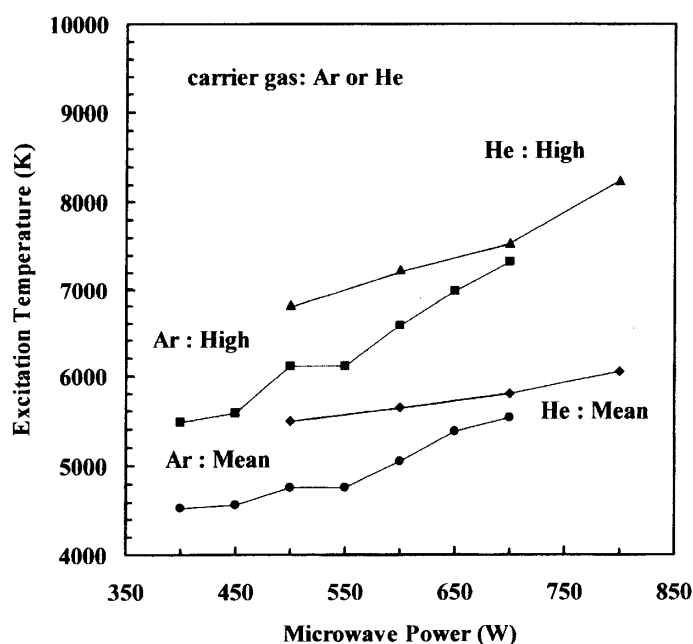


図 6.5 励起温度のキャリアガス種効果²³⁾

Fig.6.5. Effects of carrier gas type on excitation temperature²³⁾.

6.4.2 単体粒子の特性

A. 銀 Ag 微粒子

微粒子分析で最も基本的な単体粒子の発光特性について述べる。単体粒子としては、図 6.6 に示すように、粒子径が種々ありしかも粒子の形状が比較的球状である粉末状の銀 (Ag) を用いた。図 6.6 は Ag 微粒子の (a) 走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) 写真 (倍率: 20,000) と (b) 粒度 (粒径) 分布 (レーザー回折/散乱法による) を示す²⁴⁾。ここで、粒子の大きさは、メジアン径 (median diameter: 粒度分布が最大になる粒子径: 平均粒子径) で (1) 368 nm, (2) 518 nm, (3) 833 nm および (4) 1,304 nm の 4 種類である。

図 6.7 はこれらの微粒子を純水に分散させた懸濁液を、クロスフロー型のネブライザーで霧化し、キャリアガス (Ar) とともに He-MIP に導入したとき発生する個々の微粒子の発光 Ag I (328.07 nm, 上準位エネルギー 3.78 eV) パルスの時間分解を示す²⁴⁾。ここで、マイクロ波電力 550 W、プラズマガス流量 10.5 l/min (He) およびキャリアガス流量 0.3 l/min (Ar) は一定である。また、図の縦軸の電圧感度は全て 50 mV/div, 横軸の走引速度は (a) 10 ms/div と (b) 1 ms/div である。粒子径が大きくなると発光強度も強くなった。なお、発光パルス数が試料ごとに異なるのは、懸濁液の濃度が等しくないことによる。

図 6.8 は図 6.7 の拡大図 (b) から求めた各粒子の発光パルスの時間積分の平均値と粒子径の関係を示す²⁴⁾。なお、図 6.9 に示すように、粒子径によらず発光パルスの半値幅 (発光強度が 1/2 のところの幅) がほぼ一定であることから、発光強度のみの平均値で近似することも可能である。ここで、(1) はメジアン径 (平均粒子径: レーザー回折/散乱法で測定)

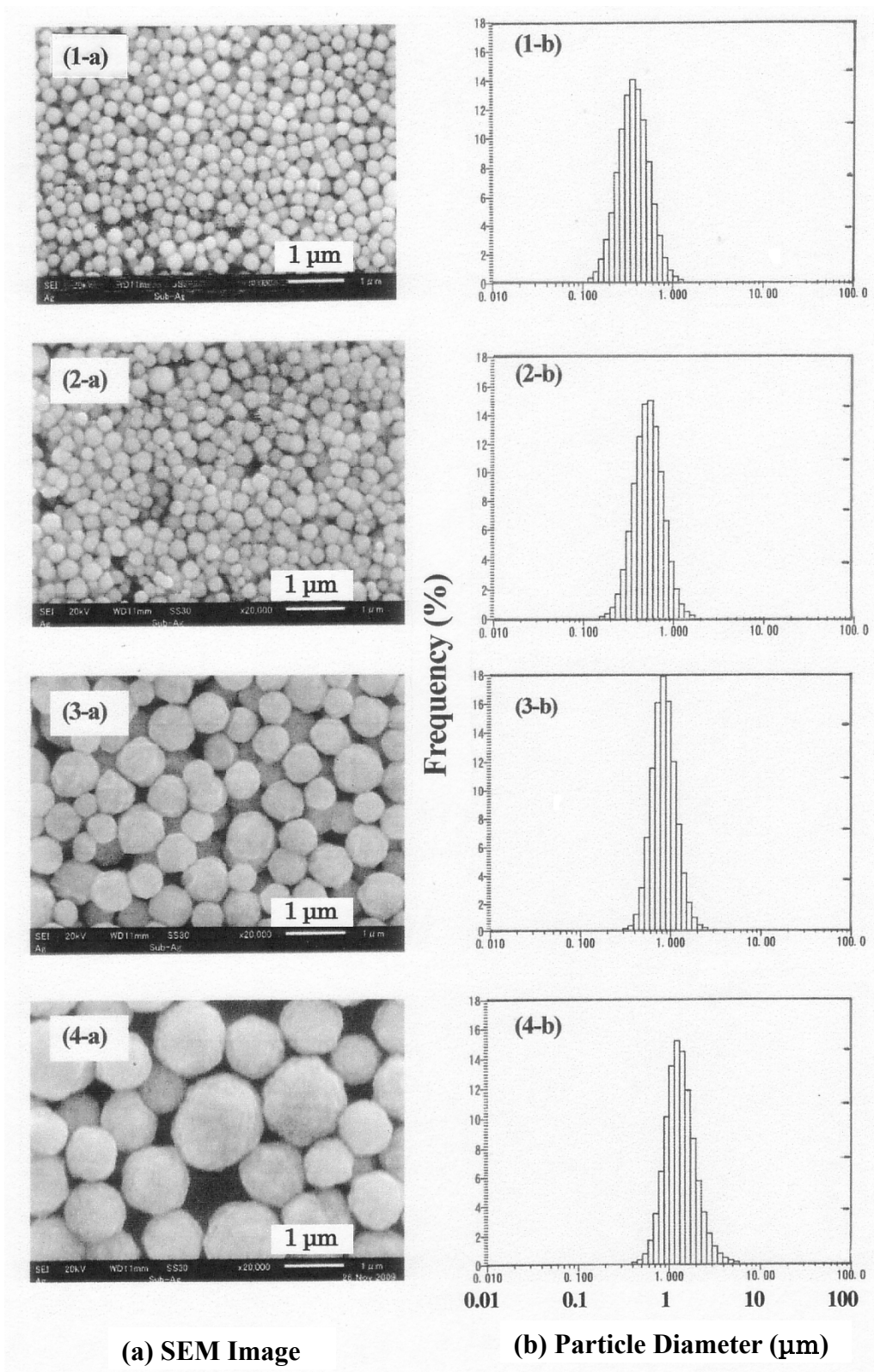


図 6.6 Ag 微粒子の (a) 走査電子顕微鏡 (SEM) 写真と (b) 粒度分布 (三菱マテリアル提供)²⁴⁾
 Fig.6.6. (a) SEM (Scanning Electron Microscope) image and (b) size distribution of Ag particles²⁴⁾.
 median diameter (1) 368 nm, (2) 518 nm, (3) 833 nm, (4) 1,304 nm.

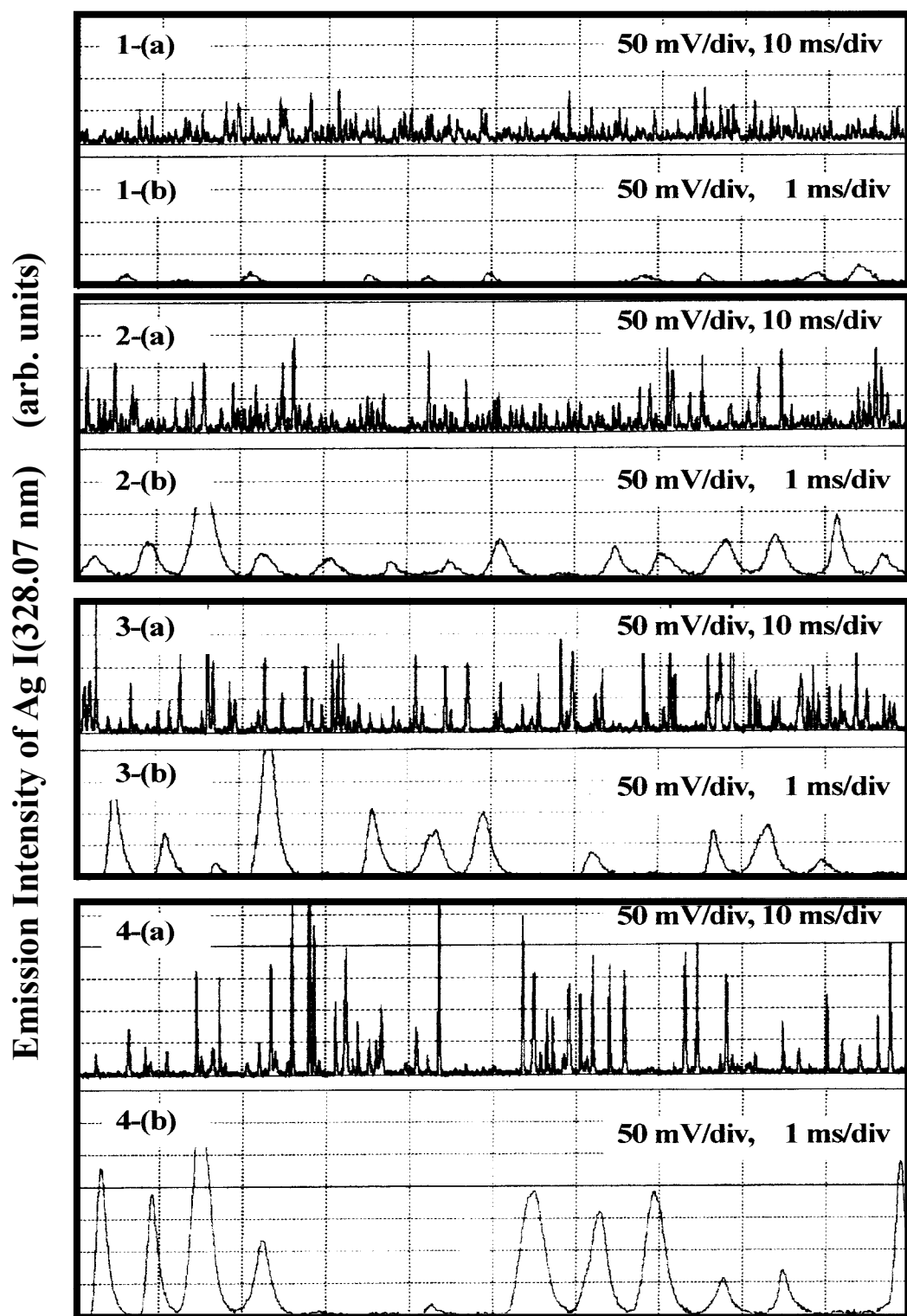


図 6.7 時間分解発光 Ag I(328.07 nm) の粒子径依存性²⁴⁾

メジアン径: (1) 368 nm, (2) 518 nm, (3) 833 nm, (4) 1,304 nm

Fig.6.7. Time-resolved emission signals Ag I(328.07 nm) for Ag particles²⁴⁾,
Median diameter : (1) 368 nm, (2) 518 nm, (3) 833 nm, (4) 1,304 nm.

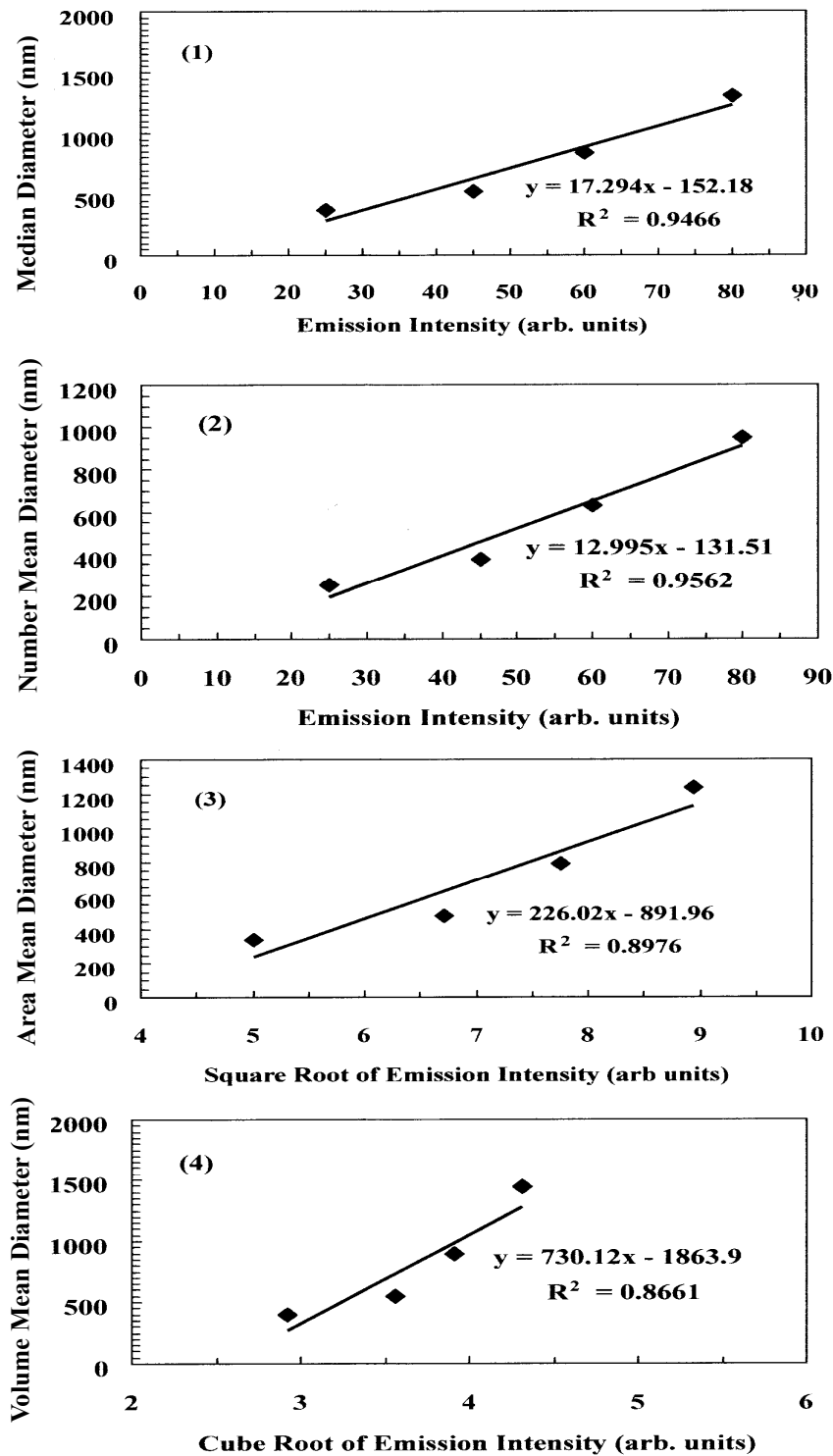


図 6.8 発光強度 Ag I (328.07 nm) の粒子径依存性²⁴⁾

(1) メジアン径、(2) 個数平均径、(3) 面積平均径、(4) 体積平均径
 Fig.6.8. Dependence of emission intensity Ag I(328.07 nm) on particle diameter²⁴⁾:
 (1) median diameter, (2) number mean diameter, (3) area mean diameter,
 (4) volume mean diameter.

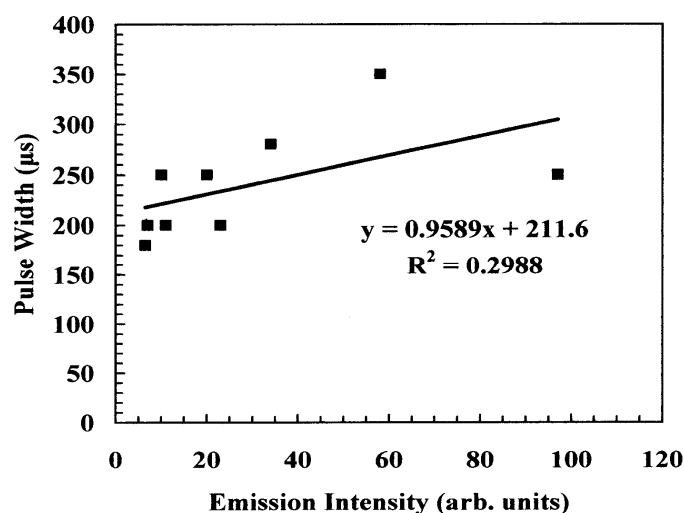


図 6.9 パルス幅(半値幅)の発光強度 Ag I (328.07 nm) 依存性²⁴⁾

Fig.6.9. Dependence of pulse width for Ag I(328.07 nm) on emission intensity²⁴⁾.

に対する発光強度を、(2) は各粒子の個数で重み付けした(加重)個数平均径に対する発光強度、(3) は各粒子の表面積($4\pi r^2$, r は粒子の半径)で重み付けした(加重)面積平均径に対する発光強度、(4)は各粒子の体積($4/3 \cdot \pi r^3$)で重み付けした(加重)体積平均径に対する発光強度の依存性を示す。なお、(3)と(4)における発光強度は各々の平方根と立方根を用いた。いずれの平均粒子径に対しても、平均粒子径の増大とともに発光強度の各々の平均値は増加した。このときの変化を直線で近似すると、その相関係数 R^2 は(1) 0.9466、(2) 0.9562、(3) 0.8976、(4) 0.8661 で、(2) の個数平均径の相関係数が最も大きくなったが大差はなかった。このことは、この程度の大きさの微粒子は、一瞬にして蒸発・励起・イオン化されることを示唆している²⁴⁾。

図 6.9 はさらに粒子径と発光強度との関係を明確にするために、図 6.7 から求めた発光強度を整理し、そのパルスの幅(半値幅 :発光強度の 1/2 のところの幅)との関係を示す²⁴⁾。発光強度の増加とともにパルス幅は増加する傾向を示したが、その割合は小さく、しかも、その相関係数も約 0.3 と小さくなった。このように、粒子の大きさは発光強度には作用するが発光時間(パルス幅)にはほとんど作用しないことから、今回使用した粒子の大きさの範囲内では、各粒子は一瞬に蒸発・気化し、発光時間は各元素の励起エネルギーに依存しているのではないかと考えている(後述)。これは、この He-MIP が高温 6500 K で高密度 $2.4 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ であるためと考えられる(図 2.21 および図 2.22 参照)³²⁾。

He-MIP に導入した微粒子(固体)は、第 2 章の 2.2.1 で述べたように(図 2.1 参照)蒸発・気化・原子化・励起・イオン化のプロセスを経て発光するので、個々の粒子の発光強度は、粒子の質量に比例、即ち粒子が均一な成分で構成されていて球状とすると、粒子の半径の 3 乗に比例することになる^{33 ~ 35)}。図 6.10 は図 6.7 から求めた 4 種類の微粒子のメジアン半径の 3 乗と各々の平均発光強度との関係($I = 4/3 \cdot \pi r^3$)を示す。発光強度が半径の 3

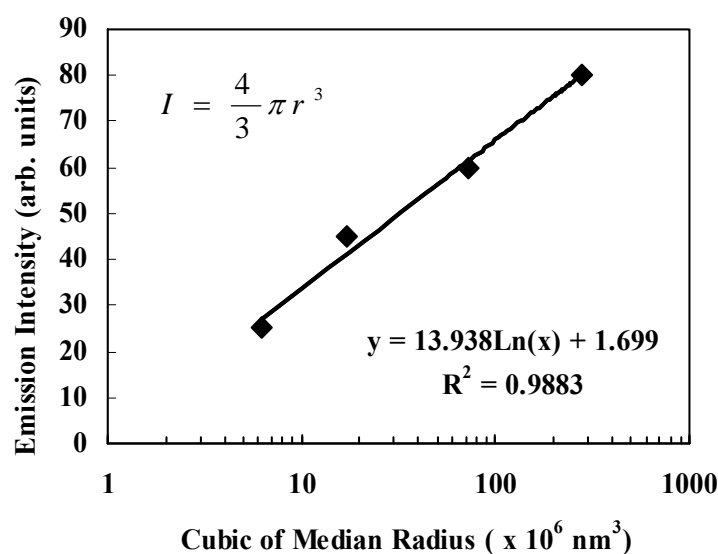


図 6.10 微粒子 Ag のメジアン半径の 3 乗と発光強度との関係

Fig.6.10. Dependence of emission intensity Ag I(328.1 nm) on cubic of median.

乗にほぼ比例していることから(相関係数 $R^2 = 0.9883$)、発光強度は微粒子の体積に比例していることが分かる。

B. アルミナ Al_2O_3 微粒子

微粒子試料として、 Ag_2O より解離エネルギーの大きな Al_2O_3 (メジアン径 409 nm) を用いて発光特性を調べた²⁴⁾。解離エネルギーは Ag_2O : $57 \pm 10 \text{ kcal/mol}$ と Al_2O_3 : $115 \pm 5 \text{ kcal/mol}$ である³⁶⁾。図 6.11 は試料として用いた Al_2O_3 微粒子の SEM 写真と粒度分布(レーザー回折/散乱法で測定)を示す²⁴⁾。メジアン径(平均粒子径)は図 6.11-(2)より 409 nm である。

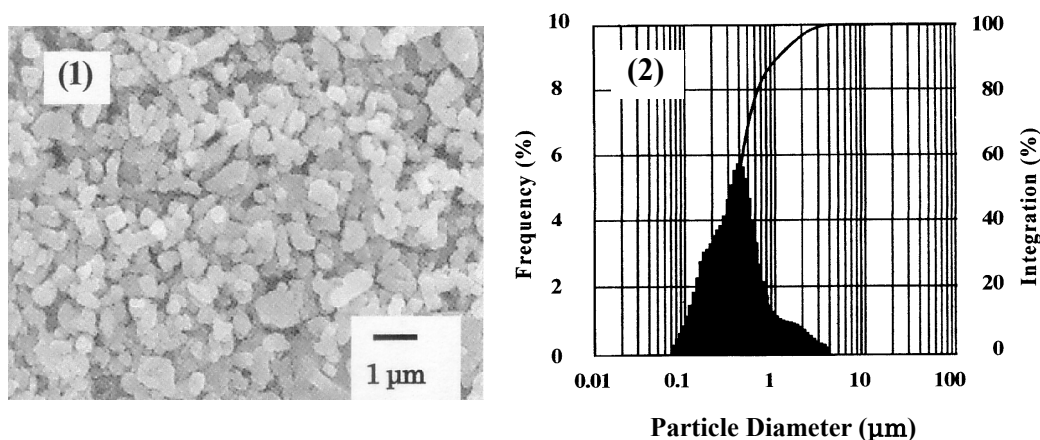


図 6.11 微粒子 Al_2O_3 の (1) SEM 写真と (2) 粒度分布 (日本軽金属提供)²⁴⁾

Fig.6.11. (1) SEM image of Al_2O_3 powder and (2) size distribution of Al_2O_3 particle²⁴⁾.

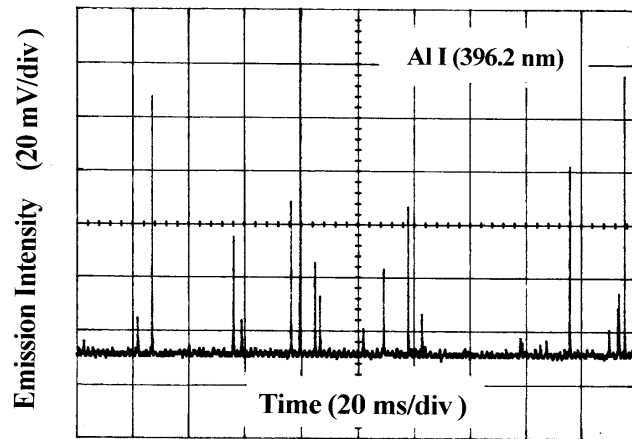


図 6.12 時間分解発光信号 Al I (396.2 nm)

Fig.6.12. Time-resolved emission signal Al I(396.2 nm).

図 6.12 は、微粒子 Al_2O_3 を純水に分散させた懸濁液を、すでに述べた微粒子 Ag のときと同じようにして He-MIP の中心部に導入したとき、個々の微粒子の発光 Al I (396.2 nm, 3.14 eV) の時間分解パルスを示す。ここで、マイクロ波電力 500 W, プラズマガス(He)およびキャリアガス(Ar)流量は各々 10.5 l/min と 0.3 l/min 一定である。図 6.11 の粒径分布から、粒子径が 70 nm から 4 μm に分布しているために、図 6.12 の発光強度も大小混在している。

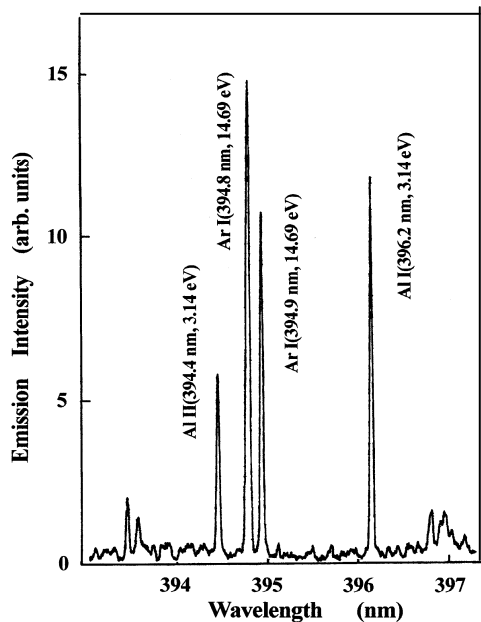


図 6.13 微粉末 Al_2O_3 の懸濁液を試料としたときの発光スペクトル²⁴⁾

Fig.6.13. Spectrum obtained nebulizing Al_2O_3 powder suspension²⁴⁾.

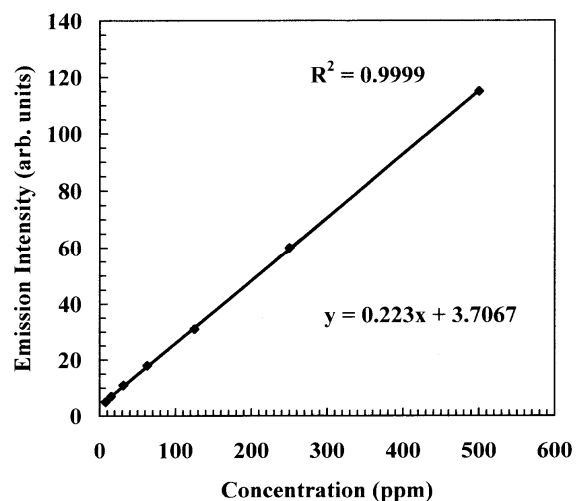


図 6.14 Al I (396.2 nm) の検量線

Fig.6.14. Calibration curve for Al I (396.2

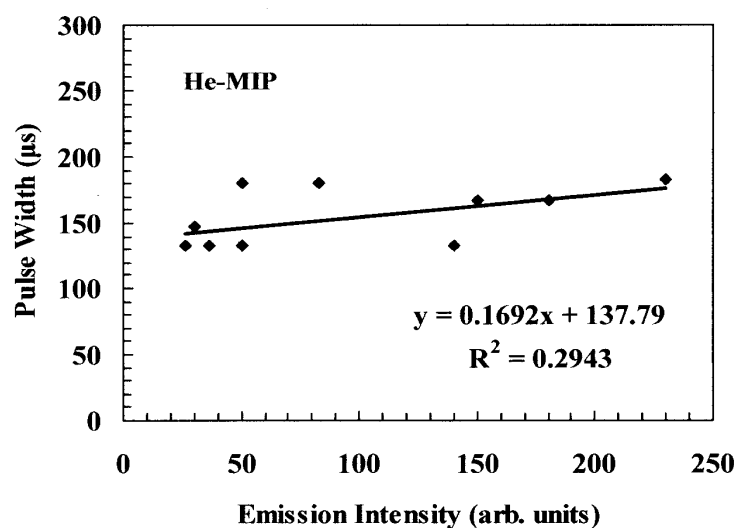


図 6.15 発光 Al I (396.2 nm) のパルス幅と強度との関係

Fig.6.15. Dependence of pulse width for Al I (396.2 nm) on emission intensity.

図 6.13 は、図 6.12 における実験条件で、信号をレコーダで記録したときの Al I (396.2 nm) 近傍の発光スペクトルを示す²⁴⁾。 Al II (394.4 nm) とともにキャリアガスとして使用したアルゴンの発光 Ar I (394.8 nm, 14.69 eV) や Ar I (394.9 nm, 14.69 eV) も検出された。このことは、本 He-MIP は上準位エネルギー 14.69 eV を励起するエネルギーを持っていることを実証している。

ところで、上記懸濁液の濃度を、Al の標準水溶液 (Al · HNO₃: 1000 ppm を希釈) を用いて求めた図 6.14 の検量線の発光強度に対応する濃度として求めると、図 6.13 の Al I (396.2 nm) の発光強度は 50 ppm に相当した。ここで、実験条件は、マイクロ波電力 500W, プラズマおよびキャリアガス流量は各々 10.5 l/min (He) と 0.3 l/min (Ar) 一定である。

図 6.15 に Al I (396.2 nm, 3.14 eV) の発光強度とそのパルス幅(半値幅)の関係を示す。実験条件は上記と同じである。Ag の図 6.9 と同じように、発光強度の増加とともにパルス幅は増加する傾向を示すが、その割合は小さく、相関係数も Ag の 0.3 とほぼ同じの 0.2 と共に小さくなった。しかしながら、発光の上準位エネルギーの大きい Ag の方がパルス幅は幾分大きくなる傾向が、また、上準位エネルギーが同じときには励起温度の低いときの方がパルス幅は大きくなる傾向があった。さらに、後述するように(図 6.18 参照)、発光時間(パルス幅)は各元素の励起エネルギーに支配される傾向があった。

C. Fly-Ash 中の非金属元素の検出

表 6.1 に示すように、いろいろな単元素が混在している Fly-Ash BCR-038 を用いて、その中に含まれている非金属元素 (Cl と As) の検出と、各元素の発光パルスのパルス幅と上準位エネルギーとの関係について調べた²⁴⁾。なお、水溶液のフッ素 F は第 3 章の 3.4.1 で示

表 6.1 Fly-Ash BCR-038 の組成と含有量と検出波長と上準位エネルギー
 Table 6.1. Composition of fly-ash BCR-038 and detection line of elements.

Element	Concentration (ppm)	Detection Line (nm)	Upper Energy (eV)
As	48	228.81 I	6.77
Cd	4.6	228.80 I	5.12
Cl	323	479.45II	15.95
Co	53.8	238.89 II	5.60
Cr	192	205.55 II	6.03
Cu	176	324.75 II	3.82
F	538	685.60 I	14.50
Fe	33800	259.94 II	4.77
Hg	2.1	253.65 I	4.89
Mn	479	257.61 II	4.81
Na	3740	588.99 I	2.10
Pb	262	220.35 II	7.37
Zn	581	213.86 II	5.80

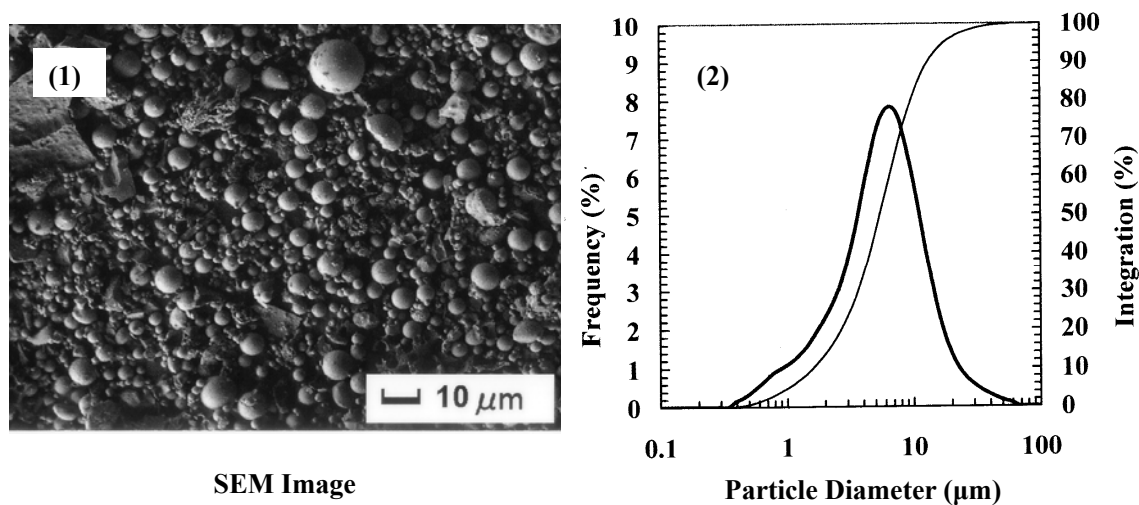


図 6.16 Fly-Ash の(1) SEM 写真と(2)粒度分布²⁴⁾
 Fig.6.16. (1) SEM image and (2) size distribution of Fly-Ash²⁴⁾

したように検出することができたが、微粒子の F は検出できなかった。これは F の粒子径がドロプレットの径より大きくて、He-MIP の中に導入できなかったためではないかと考えているが、詳細は不明である。

図 6.16 は Fly-Ash BCR-038 の(1) SEM 写真と(2)粒度分布を示す²⁴⁾。メジアン径は 5.413 μm であるが、0.3 ~ 70 μm と広範に分布しているため、少なくとも 10 μm 以上の粒

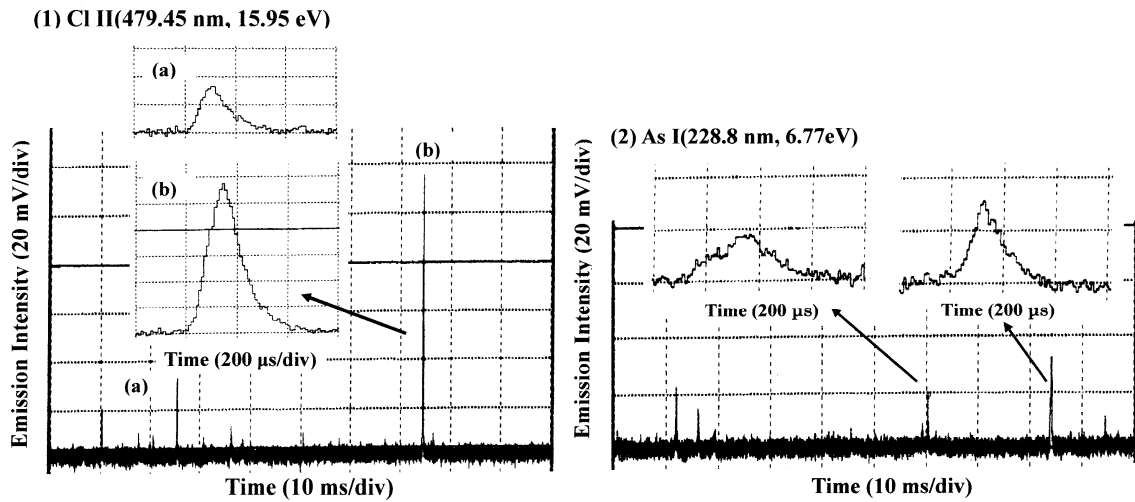


図 6.17 (1)塩素 Cl II(479.5 nm)と(2)砒素 As I(228.8 nm)の時間分解発光信号²⁴⁾
 Fig.6.17. Time-resolved emission signals (1) Cl II(479.5 nm and (2) As I(228.8 nm)²⁴⁾.

子は He-MIP に導入されないことが、ドロップレットの大きさとの関係から推測される。

図 6.17 は、非金属元素の(1) Cl II(479.5nm, 15.95 eV)と(2) As I(228.8 nm, 6.77 eV)の時間分解発光パルスを示す²⁴⁾。拡大図で信号が滑らかでないのは、データレコーダのサンプリング周波数を 100 kHz に設定したことによる。ここで、マイクロ波電力 550 W、プラズマガスおよびキャリアガス流量は各々 10.5 l/min と 0.27 l/min 一定である。塩素の方が砒素に比べて濃度が約 7 倍濃いのは(表 6.1 参照)、図 6.17 から粒子径の大きい粒子が多いためと考えられる。また、すでに Ag および Al のところで示したように(図 6.9 および図 6.15)、パルスの波高値に関係なくパルス幅(発光時間)はほとんど同じになった。

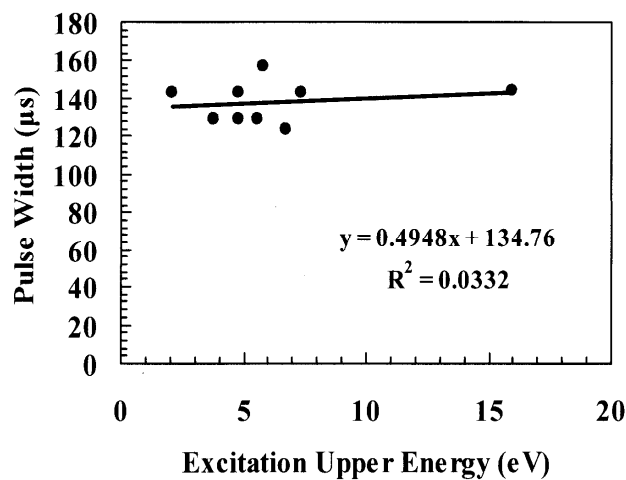


図 6.18 発光パルスの半値幅の上準位エネルギー依存性
 Fig.6.18. Dependence of pulse width on the upper excitation energy.

図 6.18 は各元素の発光パルスの上準位エネルギーに対する波高値のほぼ等しいパルスの半値幅依存性を示す。ここで、検出した発光パルスの上準位エネルギーは Na I(2.10 eV), Cu II(3.82 eV), Fe II(4.77 eV), Mn II(4.81 eV), Co II(5.60 eV), Zn II(5.80 eV), As I(6.77 eV), Pb II(7.37 eV)および Cl II(15.95 eV)である。なお、マイクロ波電力 550 W、プラズマガスおよびキャリアガス流量はおのおの 10.5 l/min と 0.27 l/min 一定である。上準位エネルギーの増加とともにパルス幅は増加する傾向にあるが、その割合は小さい。したがって、本研究で用いた各元素の微粒子径では、一瞬にして蒸発・励起・イオン化が生じていると推測される。

6.4.3 化合物微粒子の特性

化合物微粒子として、電子部品のコンデンサーなどに広く用いられているチタン酸バリウム BaTiO₃(メジアン径 : 2.06 μm)と磁性材料の CoFe₂O₄(0.438 μm)を用いた。

A. BaTiO₃の特性

図 6.19 は微粒子 BaTiO₃の(1)SEM 写真と(2)粒度分布を示す²⁴⁾。図 6.19-(2)より、メジアン径(平均粒子径)は 2.06 μm であるが、粒子径は 0.4 ~ 9 μm に分布している。この微粒子を、これまでと同じ方法で He-MIP に導入したとき、図 6.2 に示した 2 台の分光器からの時間分解発光出力を図 6.20 に示す²⁴⁾。

図 6.20 は、(1) Ti II(334.9 nm, 3.75 eV)と(2)Ba II(455.4 nm, 2.72 eV)の時間分解発光パルスを示す。縦軸が各々の発光強度(1 V/div.)で、横軸は時間(20 mV/div.)である。ここで、マイクロ波電力 600 W、プラズマガス(He)およびキャリアガス(Ar)流量は各々 10.5 l/min (He)と 0.24 l/min 一定である。この図から、両発光は良く同期の取れていること

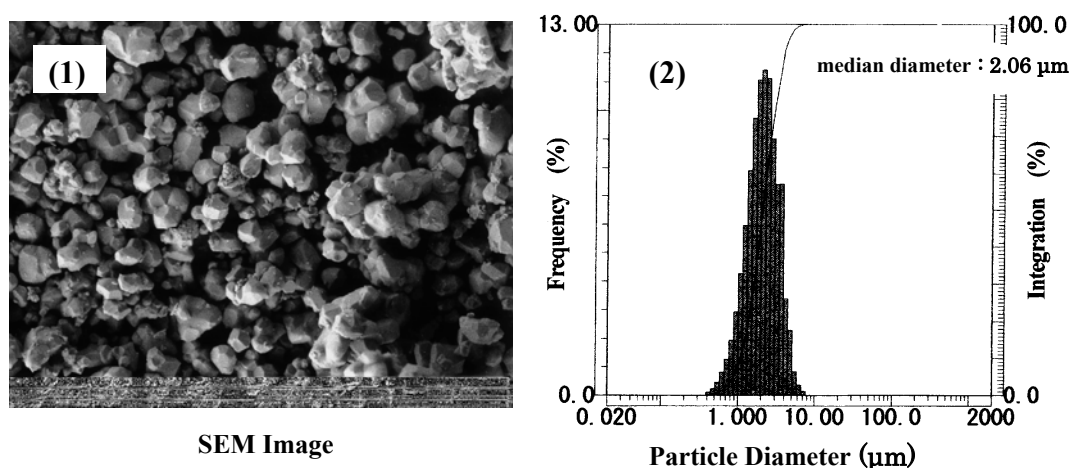


図 6.19 BaTiO₃ 微粒子の(1) SEM 写真と(2) 粒度分布²⁴⁾

Fig.6.19. (1) SEM image and (2) size distribution of BaTiO₃ particles²⁴⁾.

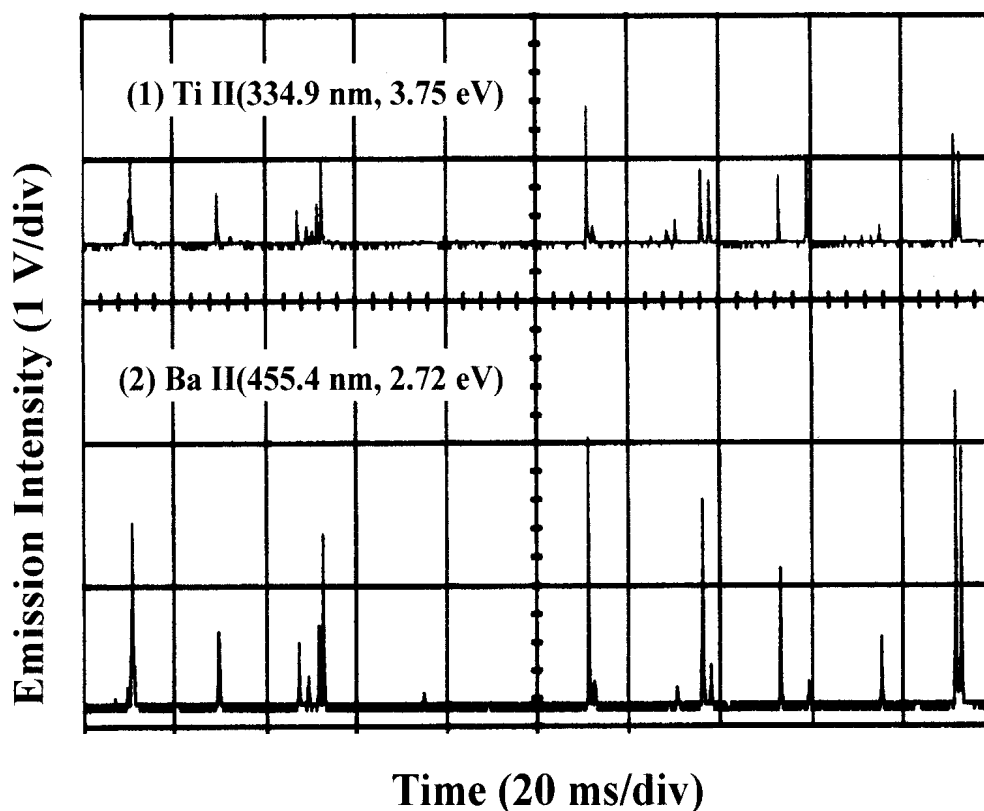


図 6.20 微粒子 BaTiO₃ の時間分解発光信号: (1) Ti II (334.9 nm), (2) Ba II (455.4 nm)

Fig.6.20. Time-resolved emission signals (1) Ti II(334.9 nm) and (2) Ba II(455.4 nm).

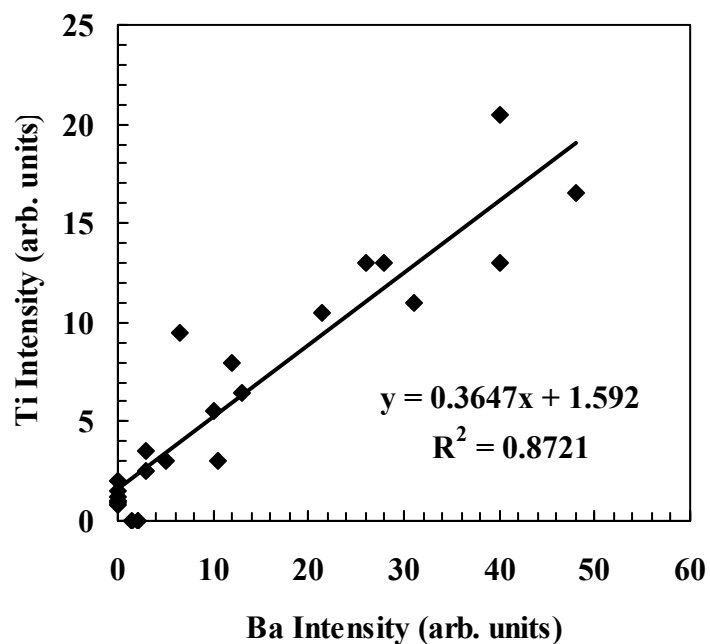


図 6.21 発光強度 Ba II (455.4 nm) と Ti II (334.9 nm) の相関

Fig.6.21. Correlation of Ba II(455.4 nm) and Ti II(334.9 nm) for Fig.6.20.

が分かる。さらに、これらの発光強度 Ba II と Ti II との相関係数 R^2 は図 6.21 に示すように 0.87 であることから、この微粒子は Ba と Ti の化合物である。なお、図 6.1 の原理図で示したように、粒子が単体として個別に存在するとき、すなわち、結合していない未反応の粒子が混在しているときには同時に発光することはないので、単体粒子は各々の軸上に表示されることになる。図 6.20 の場合には、図 6.21 に示したように、Ba : 2 個と Ti : 13 個の粒子径の小さい単体粒子が存在した。また、両元素の結合比率にバラツキがあるときには、相関係数は 1 より小さくなり、図 6.21 のように、直線上に並ぶことなくバラツキが生じ、直線に「幅」ができる⁹⁾。

図 6.22 は図 6.20 と同じ条件における発光 Ba II(455.4 nm)と Ti II(334.9 nm)の時間関係の拡大を示す(時間軸を拡大)。ここで、(A)は軸上($r = 0$ mm)、(B)はオフセンター($r = 1$ mm)で検出した信号を示す。(A)では同期と発光強度の相関が良く取れていることが分かる(相関係数 $R^2 = 0.998$)。一方、(B)では各発光の立ち上がりのタイミングとその強度が最大になるタイミングにおいて、(1)の励起上準位エネルギーの大きい Ti II(3.75 eV)が(2)の励起上準位エネルギーの小さい Ba II(2.72 eV) に比べ、発光強度に関係なく、おおよそ 100 μ s 程度遅れている。これは、粒子が He-MIP の中心を通過したか否かに関係し、プラズマの温度と密度に径分布があることから(図 2.20 参照)、Ti の方が Ba と比較して蒸発しにくい(融点、沸点及び気化の潜熱が高い)ためと考えられる。したがって、試料を He-MIP の中心部に導入すると共に試料の濃度を薄く(100 ppm 以下程度)して粒子の散乱も少なくし、プラズマの軸上(中心部)のみを測定することが重要となる。

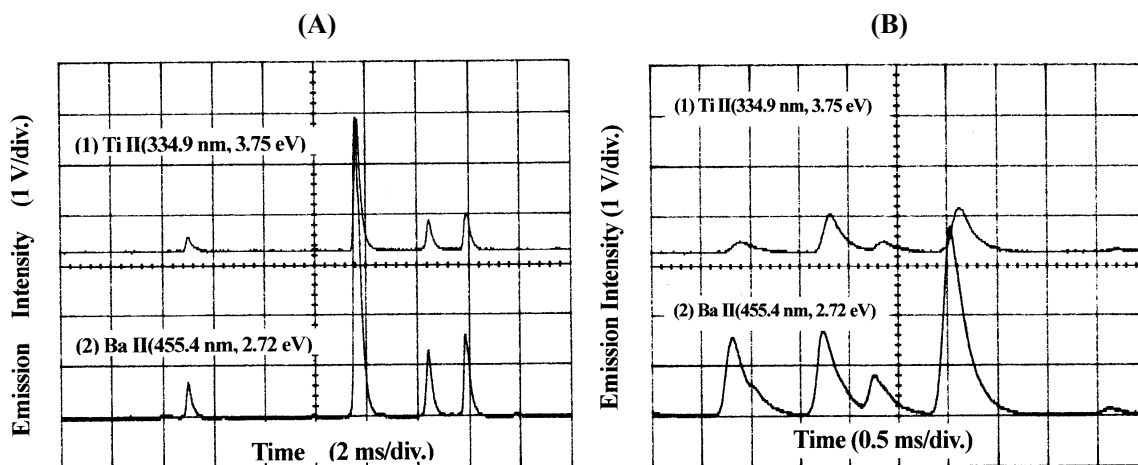


図 6.22 BaTiO₃ 微粒子の時間分解発光信号: (1) Ti II(334.9 nm), (2) Ba II(455.4 nm)²³⁾

(A) 軸上:センター ($r = 0$), (B) オフセンター ($r = 1$ mm)

Fig.6.22. Time-resolved emission signals : (1) Ti II(334.9 nm) and (2) Ba II(455.4 nm)²³⁾

(A) on axis ($r = 0$), (B) off center ($r = 1$ mm)

B. CoFe_2O_4 の特性

微粒子 CoFe_2O_4 は磁性体であるので、個々の微粒子が引き合うため超音波洗浄器を用いて十分純水中で分散させるとともに攪拌しながら霧化して He-MIP に導入した。

図 6.23 は (1)SEM 写真と(2)粒度(粒子径)分布を示す。メジアン径は 438 nm である。

図 6.24 は、(1) Fe II(238.2 nm, 5.20 eV)と(2) Co II(238.9 nm, 5.60 eV)の時間分解発光パルスを示す。ここで、マイクロ波電力 650 W, プラズマガス(He)およびキャリアガス(Ar)の流量は各々 10.5 l/min と 0.23 l/min 一定である。信号(S)対雑音(N)比は余りよくないが信号を検出することができた。

図 6.25 は上記での発光強度 Fe II(238.2 nm)と Co II(238.9 nm)の相関関係を示し、相関係数 $R^2 = 0.72$ が得られた。このことから、この微粒子は結合係数にバラツキがあるが、Co と Fe の化合物であることが分かる。

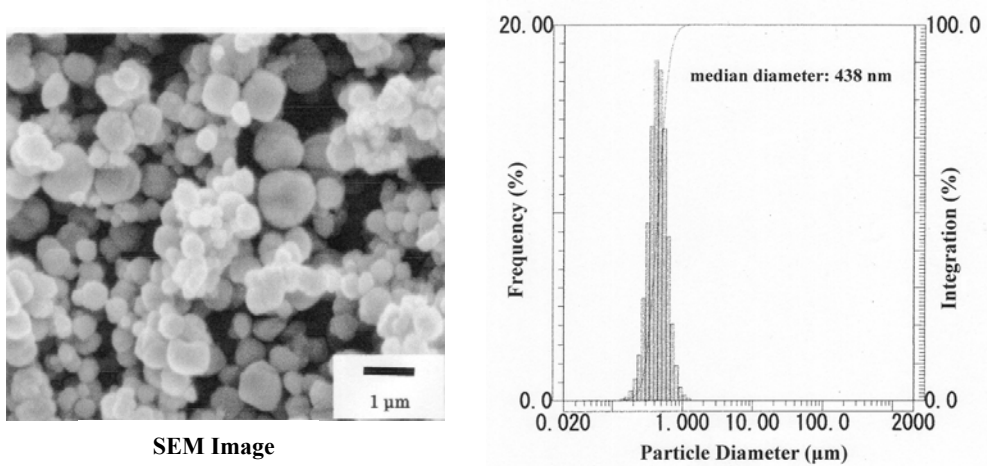


図 6.23 微粒子 CoFe_2O_4 の SEM 写真と粒度分布

Fig.6.23. SEM image and size distribution of CoFe_2O_4 particle.

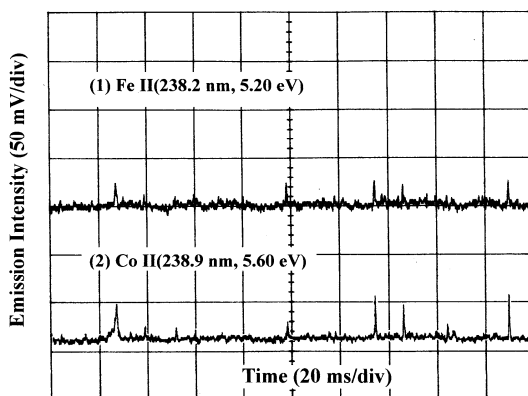


図 6.24 微粒子 CoFe_2O_4 の時間分解発光パルス: (1) Fe II (238.2 nm), (2) Co II (238.9 nm)

Fig.6.24. Time-resolved emission signals (1) Fe II(238.2 nm) and (2) Co II(238.9 nm).

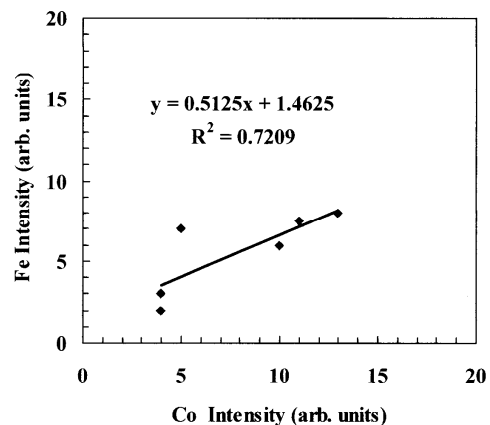


図 6.25 発光強度 Co II (238.9 nm) と Fe II (238.2 nm) の相関

Fig.6.25. Correlation of Co II(238.9 nm) and Fe II(238.2 nm) for Fig.6.24.

6.5 結 言

本章では、He-MIP AES の応用として、微粒子($\leq 10 \mu\text{m}$)の組成をはじめ構成元素や粒子の数とその大きさを同時に測定できることを、微粒子(Ag: 368, 518, 833, および 1304 nm, Al₂O₃: 409 nm, BaTiO₃: 2062 nm, CoFe₂O₄: 438 nm, および Fly-Ash: As, Cl etc. 5413 nm) を He-MIP の中心部に導入して励起・発光させ、2台の分光器を用いた時間分解原子発光分析法を用いて実証した。次に、主な内容と得られた成果について要約する。

1. 微粒子を He-MIP に導入する方法として、これらの微粒子を純水の中に分散させて懸濁液とし、この溶液を溶液試料のときと同じように、ネブライザーを用いて霧化する方法を用いることができた。
2. このとき、ネブライザーとして、クロスフロー型が比較的大きな粒子($\sim 5 \mu\text{m}$)が混在しているときに有効である。
3. 霧化して He-MIP に微粒子を導入するためのキャリアーガスとしては、He よりも Ar ガスが効率的である。しかしながら、励起温度は幾分(800 ~ 300 K)低下した。
4. 上記方法で微粒子を He-MIP に導入すると、時系列的に各微粒子を導入することができ、He-MIP の中で各微粒子が時系列的に励起・イオン化されてパルスの発光させることができた。
5. 上記 Ag 微粒子を用いて、粒子径と発光パルスの強度 Ag I(328.1 nm, 3.78 eV)との関係を調べ、発光強度は粒子径とともに増大し、粒子の体積に比例することを示した。
6. 発光パルスの半値幅は発光強度にはほとんど依存しなかった。このことから、発光は一瞬に蒸発・励起・イオン化が生じているものと考えられる。
7. 上記のことは、微粒子 Al₂O₃ の Al I(396.2 nm, 3.14 eV)についても同じであった。
8. Fly-Ash 中の非金属微粒子 As と Cl を検出することができた。
9. この中に混在しているその他の Na, Cu, Fe, Mn, Co, Zn, Pb も検出でき、これらの元素の発光パルスのパルス幅は励起エネルギーの増加(2.10 ~ 15.95 eV)とともに大きくなる傾向を示したが、その割合は大きくなかった。
10. 化合物の微粒子の組成を分析するためには、構成元素の数だけの分光器を用いて時間分解検出し、その発光パルスの同期性を調べることによって組成が分かることを微粒子 BaTiO₃ と CoFe₂O₄ を用いて実証した。
11. 以上の方法において、発光パルスの波長から元素が、そのパルスの数から粒子数が、そしてその強度から粒子径が分かる。
12. これらの測定は、He-MIP の軸上で行うことが重要であることも指摘した。

以上のように、本 He-MIP AES を用いると、現在広く用いられている Ar-ICP AES では検出できないか困難化な、非金属元素などの微粒子の組成をはじめ構成元素、粒子数、および粒子径を分析することができた。

参考文献

- 1). 奥山喜久夫、中曾浩一: ナノの粒子プロジェクトなどの研究開発動向と今後の課題(特集: 応用領域広がる粉粒体 – ナノ技術による展開と課題、工業材料、55 (2007) 18.
- 2). H. Kawaguchi, N. Fukasawa, and A. Mizuike: Investigation of Airborne Particles by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry Calibrated with monodisperse Aerosols, *Spectrochim. Acta*, 41B (1986) 1277.
- 3). G. M. Hieftje, R. M. Miller, Y. Park, and E. P. Wittig: Theoretical Examination of Solute Particle Vaporization in Analytical Atomic Spectrometry, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2861.
- 4). B. Raeymakers, T. Graule, J. A. C. Broekart, F. Adamd, and P. Tschopel: Characteristics of Nebulized Suspensions of Refractory Oxide Powders Used for the Production of Ceramics and Their Evaporation Behaviour in an Inductively Coupled Plasma, *Spectrochim. Acta*, 43B (1988) 923.
- 5). K. N. De Silva and R. Guevermont: The Direct Introduction of Powders for Plasma Emission with Fluidizedbed and Slurry Nebulization Methods: Particle Flow Rate and Analyte Heterogeneity, *Spectrochim. Acta* 45B (1990) 1013.
- 6). R. Gueveremont and K. N. De Silva: Direct Introduction of Powder Samples for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: Effect of Particle Size on Emission Intensity, *Spectrochim. Acta*, 46B (1991) 67.
- 7). J. M. Gehlhausen and J. W. Carnahan: Simultaneous Determination of Element Ratios in Coal by Direct Powder Injection into a Helium Microwave Induced Plasma, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2430.
- 8). M. Thompson, C. D. Flint, S. Chenery, and K. Knight: Time Resolved System for the Analysis of Particles in the Inductively Coupled Plasma – Preliminary Studies, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 1099.
- 9). H. Takahara, M. Iwasaki, and Y. Tanibata: Particle Analyzer System Based on Microwave-Induced Plasma Technology, *IEEE Trans. on Instrum. and Meas.* 44 (1995) 819.
- 10). K. Knight, S. Chenery, S. W. Zochowski, M. Thompson, and C. D. Flint: Time-Resolved Signals from Particles Injected into the Inductively Coupled Plasma, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 53.
- 11). S. Saito, T. Tsugoshi, K. Furuya, Y. Kudo, M. Mishima, H. Takahara, T. Adachi, and K. Sakai: The Fundamental Study of He-MIP-AES Analysis as Particle-by-Particle Measurement with SiO₂ Monodispersed Microsphere, *Anal.Sci.* 13 (1997) 21.

- 12). J. Hamier and E. D. Salin: Towards Steady-State Direct Solid Sample Analysis by Inductively Coupled Plasma atomic Emission Spectrometry: Qualitative Evaluation of an Intraplasma Powdered sample Digester, *Spectrochim. Acta*, B53 (1998) 1303.
- 13). H. Isoyama, T. Uchida, T. Nagashima, and O. Ohira: Ultrasonic Grinding of the Ceramic for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Using Slurry Nebulization Technique, *J. anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1370.
- 14). Z. Wang, Z. Ni, D. Qin, G. Tao, and P. Yang: Characterization of Stability of Ceramic Suspension for Slurry Introduction in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry and Application to Aluminum Nitride Analysis, *A. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 315.
- 15). Z. Wang, Z. Ni, D. Qin, G. Tao, and P. Yang: Characterization of Stability of Ceramic Suspension for Slurry Introduction in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry and Application to Aluminum Nitride Analysis, *A. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 315.
- 16). K. Jankowski, A. Jackowska, P. Lukasiak, M. Mrugalska, and A. Trzaskowska: Direct Atomic Spectrometric Analysis of Aluminum Oxide by Continuous Powder Introduction into Microwave Induced Plasma, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 981.
- 17). L. Greib and V. Karanassios: Particle Sample Introduction System for Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry, *Spectrochim. Acta* B61 (2006) 164.
- 18). M. V. Johnston, S. Wang, and M. S. Reinard: Nanoparticle Mass Spectrometry: Pushing the Limit of Single Particle Analysis, *Appl. Spectrosc.* 60 (2006) 264A.
- 19). K. Jankowski, A. Jackowska, P. Lukasiak, M. Mrugalska, and A. Trzaskowska: Direct Atomic Spectrometric Analysis of Aluminum Oxide by Continuous Powder Introduction into Microwave Induced Plasma, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 981.
- 20). C. C. Garcia, A. Murtazin, S. Groh, V. Horvatic, and K. Niemax: Characterization of Single Au and SiO₂ Nano- and Microparticles by ICP-OES Using Monodisperse Droplets of Standard Solutions for Calibration, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 645.
- 21). T. Okamoto and Y. Okamoto: High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure for Trace Element Analysis, *IEEEJ. Trans. FM*, 127 (2007) 272.

- 22). T. Okamoto and Y. Okamoto: Characteristics of Helium Microwave-Induced Atmospheric Pressure Plasma for Fine Particle Analysis, *J. Plasma Fusion Res. SERIES*, 8 (2009) 1330.
- 23). 岡本 哲、岡本幸雄: 微粒子分析のための大電力大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマの特性、*分析化学*、58, (2009) 545.
- 24). 岡本 哲、青山淳一、右近寿一郎、大道寺英弘、相本道宏、岡本幸雄: 時間分解ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ原子発光分析法による懸濁液中の微粒子の検出、*分析化学*、62 (2013) 339.
- 25). R. F. Browner and A. W. Boorn: Sample Introduction Techniques for Atomic Spectroscopy, *Anal. Chem.* 56 (1964) 875A.
- 26). ed. A. Montaser and D. W. Golightly: Inductively Coupled Plasma Analytical Atomic Spectrometry, Second Edition, VCH Publishers, Inc. (New York, 1992).
- 27). M. S. Cresser and R. F. Browner: A Method for Investigating Size Distribution of Aqueous Droplets in the Range 0.5 – 10 μm Produced by Pneumatic Nebulizers, *Spectrochim. Acta*, 35B (1980) 73.
- 28). R. F. Browner and A. W. Broorn: Sample Introduction Techniques for Atomic Spectroscopy, *Anal. Chem.* 56 (1984) 875A.
- 29). R. H. Clifford, I. Ishi, and A. Montaser: Dual-Beam, Light-Scattering Interferometry for Simultaneous Measurements of Droplet-Size and Velocity Distributions of Aerosols from Commonly Used Nebulizers, *Anal. Chem.* 62 (1990) 390.
- 30). ed. A. Montaser: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH (New York, Toronto, 1998).
- 31). J. L. Todoli and J. M. Mermet: Review, Sample Introduction Systems for the Analysis of Liquid Microsamples by ICP-AES and ICP-MS, *Spectrochim. Acta*, B61 (2006) 239.
- 32). 岡本 哲、岡本幸雄: オカモトキャビテーターによる非金属元素分析用ヘリウム大気圧マイクロ波誘導プラズマ、*電気学会論文誌 A*, 132 (2012) 580.
- 33). K. Li: Theoretical Treatment of a Model for Analytical Flame Spectrometry, *Anal. Chem.* 48 (1976) 2050.
- 34). G. M. Hieftje, R. M. Miller, Y. Park, and E. P. Wittig: Theoretical Examination of Solute Particle Vaporization in Analytical Atomic Spectrometry, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2861.
- 35). K. N. De Silva and R. Guevermont: The Direct Introduction of Powders for Plasma Emission with Fluidizedbed and Slurry Nebulization Methods: Particle

Flow Rate and Analyte Heterogeneity, *Spectrochim. Acta* 45B (1990) 1013.

- 36). 大道寺英弘、中原武利: 原子スペクトル、測定とその応用、日本分光学会 測定法シリーズ 19(学会出版センター, 1989)

第7章 結 論

本論文は、Ar-ICP MS(Argon Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry)の同重体問題を解決(Ar に起因した妨害分子イオンの除去)するために開発された N₂-MIP MS(Nitrogen Microwave-Induced Plasma Mass Spectrometry)用のマイクロ波ランチャー(Okamoto Cavity)を、①分析に最適なドーナツ状のヘリウムプラズマ(Helium Plasma)を大気圧で大電力領域(500 W 以上)でも安定に生成できるように改造し(Improved Okamoto Cavity)、②この He-MIP の励起温度や電子温度などの物理的な特性と、③この He-MIP がこれまでの Ar-ICP では励起・イオン化できなかつた、または困難であった非金属元素(F, Cl, C, P など)を微量(~ ppb)溶解した水溶液を効率的に励起・イオン化できること、また④気体や金属中にこれらの元素を微量含む試料の分析に、さらに、⑤時間分解して検出することによって、微粒子の組成をはじめ、その構成元素と個数および粒子径を分析できることを He MIP AES を用いて実証したことを総合的にまとめたものである。なお、このような大電力領域でも安定にドーナツ状の He-MIP が生成でき、しかも、その発光分光特性と微粒子分析などの原子発光分析への応用に関する報告は、これまでにない。

本論文は7章で構成されている。その概要を各章ごとにまとめると以下の通りである。

第1章では、本研究の背景と必要性と課題、目的と位置付け、さらに、明らかにした事と意義、および本論文の構成について述べた。

第2章では、①これまでの Ar-ICP AES では分析困難または、できなかつた非金属元素(F, Cl, C, P など)を直接高感度で分析するのに最適なドーナツ状のパワフルな大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ(He-MIP)を、大電力領域(~ 500 W 以上)でも安定に生成できるように、N₂-MIP MS 用に開発されたマイクロ波ランチャー(Okamoto Cavity)を改造した(Improved Okamoto Cavity)。すなわち、図 2.6 に示したように、大電力が供給でき、且つドーナツ状のヘリウムプラズマを大気圧で安定に生成できるようにするために、ランチャーは扁平導波管をベースとしてさらに薄くして(8.4 mm を 4.2 mm に)インピーダンスを低くし、プラズマとのマッチングを良くした。さらに、プラズマをドーナツ状にするために、内導体の先端とエンドプレートとの間のリングスロットの幅を最適化し(4.2 mm)、電界強度の径分布が周辺部で強くなる表面波が励起され易いように構成した。また、トーチの外管と内管の間にスパイラル状のガイドを設けたことによって(スパイラルトーチ)プラズマガスの旋回効果を高めてプラズマの安定化とガスの消費量の低減化、さらにトーチの冷却効果を高めてトーチの長寿命化を達成した。②これらのことから、溶液試料を霧化して直接 He-MIP に安定に導入でき、しかもそのときの励起温度や電子密度を Fe の水溶液を用いて

求めることができるようになった。そして、生成した He-MIP の励起温度や電子密度などのマイクロ波電力をはじめ、プラズマガスとキャリアガスの流量依存性などを明らかにした。なお、これらの測定には、おのおの局所熱平衡を仮定した Boltzmann Plot 法と H β 線(486.13 nm)のシュタルク(Stark)幅を用いることができた。その結果、たとえば、マイクロ波電力 600 W、プラズマガス流量 10.5 l/min、キャリアガス流量 0.2 l/min のとき、高温部の励起温度は 7000 K (平均励起温度 5500 K)、電子密度は 2×10^{14} 個/cm³ が得られた。これらの値は、これまでに得られている He-ICP など他の方式の He プラズマと比較して最も優れていることを明らかにした。

第 3 章では、第 2 章で述べた He-MIP を用いて、溶液試料の励起・イオン化源とする原子発光分析法 AES (Atomic Emission Spectrometry)を構築した(He MIP AES)。ブランク(バックグラウンド)スペクトルとこれまでの Ar-ICP AES では分析できなかった、または、困難であった非金属元素(F, Cl, Br, C, P など)などを微量(\sim ppb)溶解した試料の発光分析特性(マイクロ波電力をはじめ、プラズマガスとキャリアガスの流量依存性、検量線、検出限界)について詳述した。たとえば、これまで分析できなかった F 元素を高感度で、検出限界として F II(685.6 nm)を 60 ppb で検出することができ、相関係数 $R^2 = 0.9999$ の検量線を得ることができた。

第 4 章では、クリーンルームをはじめ大気中に浮遊している微粒子やガス中に不純物として混在している非金属や重金属が分析できる技術を構築することを目的として、先ず、本研究で構築した He-MIP AES を用いて、大気を直接この He-MIP に導入するための大気の吸い上げ法と、大気中の Xe (0.1 ppm)と Kr(1.1 ppm)及び C (質量分率: 85.6 ppm)の検出を試み、高感度で検出できることを示した。すなわち、①大気を効率よく吸い上げて直接 He-MIP に導入するために、同軸型のニューマティックネブライザーをベースとしたアスピレータを自作し、そのガス種依存性を調べ、質量数の大きい Ar ガスがベルヌーイの定理からも He より優れていることを実証した。そして、②実験室の空気を直接アスピレータを用いて He-MIP に導入して Xe と Kr や C を高感度で検出することができ、これらのキャリアガス流量やマイクロ波電力依存性などを明らかにした。これらの元素の検出限界として、Xe I(823.2 nm): 0.2 ppb, Kr I(877.7 nm): 16 ppb, および C I(247.9 nm): 72 ppb を得た。

第 5 章では、鋼材などでその特性向上のために微量(\sim ppm)の非金属元素などを添加するが、そのための高感度で精度の高い検出法として現在注目されているレーザーアブレーションに本 He-MIP AES を組み合わせたときの特性について詳述し、この方法の有効性を実証した。すなわち、Nd-YAG レーザー(266 nm, 30 mJ, 10 Hz)を標準試料(JFE Steel, Sample 410-2)に照射し、発生した微粒子を He-MIP に導入して励起・イオン化させ、このとき発生する光を分光分析した。その結果、鉄鋼中の微量(\sim ppm)の Cをはじめ P, Cu, などを高感度で検出することができ、これらのレーザーパワー依存性をはじめ繰り返し周波数やマイクロ波電力依存性などの特性を明らかにした。検出限界として、C I(247.9 nm): 6.7

ppm, P I(253.6 nm): 2.9 ppm などを得た。さらに、Al プレート中の微量(9 ppm)の C や Pb も検出することができ、これらの検出限界として C I(247.9 nm): 6 ppb, Pb (283.3 nm): 7 ppb を得た。

第6章では、現在、電子材料などの機能性材料をはじめ電池や医薬品、さらに化粧品などで実用化されている微粒子(～ μm)の組成をはじめ、構成元素と個数や大きさをリアルタイムで分析できる技術を研究開発するために、本 He-MIP AES に微粒子を個々に導入したときに生ずる発光パルスを経験分解検出することによって、目的が達成できることを実証した。すなわち、微粒子を純水中に分散させて懸濁液とし、溶液試料のときと同じように、この懸濁液をネブライザーで霧化した。そして、このとき発生した各ドロップレットに包含された微粒子を He-MIP に時系列的に導入すると、各粒子は1個ずつ励起・イオン化されてパルスの発光する。このときの各発光パルスを時間分解分光計測することにより、波長から元素が、パルスの数から粒子数が、発光強度から粒子径が分かることを示した。すなわち、微粒子が単体粒子の場合として、Ag(メジアン径: 368 nm, 518 nm, 833 nm, 1304 nm の4種)を用いて粒子径と発光強度の関係を調べ、発光強度は粒子の体積に比例することを示した。また、発光パルスのパルス幅(発光時間)は発光強度(粒子径)にほとんど依存しないことから、He-MIP 中での微粒子の蒸発・励起・イオン化のプロセスは一瞬に生じていると推測した。また、微粒子 Al_2O_3 (メジアン径: 409 nm)についても同じような結果が得られた。さらに、化合物の微粒子の場合については、機能性微粒子 BaTiO_3 (2060 nm)を用いて、その構成元素(Ba, Ti)の数の分光器(2台)を用いると、その発光の同時性から組成が分かることを実証した。同様のことが、磁性体微粒子 CoFe_2O_4 (409 nm)でも確認できた。また、Fly-Ash(5413 nm)中の検出困難な非金属元素の Cl II(479.5 nm)や As I(228.8 nm)などの微粒子も検出することができ、さらに各元素の発光パルスの幅はその上準位エネルギーに依存することも明らかにした。

このように、本研究の He-MIP を用いた原子発光分析法(He-MIP AES)は、現在広く用いられている Ar-ICP AES では分析困難、またはできなかったハロゲン元素をはじめとして非金属元素などを直接高感度で分析できることを総合的に示した。さらに、新たに微粒子分析へ応用できることも示した。これらは、今後の新しい時間分解原子発光分析として有用な知見を与えるものである。また、本 He-MIP は質量分析(MS)への応用も可能で、今後の進展が期待できる。

なお、現在、この He-MIP を用いた非金属元素の分析や微粒子などの分析装置の実用化を目指した開発を(株)堀場製作所と新日鐵住金(株)と共同で進めており、(株)日立ハイテクノロジーで試作品が製作されている。

謝 辞 (案)

本論文をまとめるに当たり、終始多大なご指導と助言を賜りました東京工業大学大学院総合理工学研究科の堀田栄喜教授、沖野晃俊教授、藤井隆連携教授、赤塚洋教授、飯尾俊二教授に心から感謝いたします。

本研究の遂行と研究指導をいただきました東洋大学理工学部の岡本幸雄教授(現在、名誉教授)に深謝いたします。

本研究の微粒子関係の実験にご協力いただいた堀場製作所の大道寺英弘顧問、右近寿一郎ビジネスマネジャー、青山淳一博士および新日鐵住金先端技術研究所の相本道宏主幹研究員に心から感謝いたします。

また、本論文をまとめる機会を与えてくださったウシオ電機株式会社事業本部第二事業部の後藤浩一部長に深く感謝いたします。

論文・国際会議発表リスト

1. 関係論文

1. 岡本 哲、青山淳一、右近寿一郎、大道寺英弘、相本道宏、岡本幸雄: 時間分解ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ原子発光分析法による懸濁液中の微粒子の検出、分析化学、62 (2013) 339-348.
2. 岡本 哲、岡本幸雄: オカモトキャビテーターによる非金属元素分析用ヘリウム大気圧マイクロ波誘導プラズマ、電気学会論文誌 A, 132, 7 (2012) 580-586.
3. T. Okamoto and Y. Okamoto: Characteristics of Helium Microwave-Induced Atmospheric Pressure Plasma for Fine Particle Analysis, J. Plasma Fusion Res. SERIES, 8 (2009) 1330-1334.
4. 岡本 哲、岡本幸雄: 微粒子分析のための大電力大気圧ヘリウムマイクロ波誘導プラズマの特性、分析化学、58, 6 (2009) 545-551.
5. T. Okamoto and Y. Okamoto: (電気学会第 65 回電気学術振興賞(論文賞)受賞) High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure for Trace Element Analysis, IEEJ. Trans. FM, 127, 5 (2007) 272-290.
6. 岡本 哲、岡本幸雄:
非金属元素分析のためのヘリウム大気圧マイクロ波プラズマ発光分光分析法、鉄と鋼、93, 2 (2007) 46-50.

2. 関係国際会議

1. T. Okamoto, H. Iwata and Y. Okamoto:
Detection of Nonmetal Particles in Steel by Laser-Ablation/Helium Microwave-Induced Plasma Spectrometry, 2008 Third Asia-Pacific Winter Conf. on Plasma Spectrometry (2008 APWC), (Tsukuba), (2008) 178.
2. T. Okamoto and Y. Okamoto:
Characteristics of Helium Microwave-Induced Atmospheric Pressure Plasma for Fine Particle Analysis, Inter. Cong. on Plasma Phys. (ICPP-2008), (Fukuoka), (2008) 383.
3. J. Yamane, T. Okamoto, H. Nakajima and Y. Okamoto:
Characteristics of Laser Ablated Copper Plasma, Proceedings of The 8th Inter. Symp. on Sputtering and Plasma Processes (ISSP-2005), (Kanazawa), (2005) 129-132.

3. その他の論文

1. T. Okamoto and Y. Okamoto:
Characteristics of Pulsed Surface Wave Oxygen Plasma Generated by Ring-Slot Antenna, IEEJ. Trans. FM, 127 (2007) 509-512.
2. H. Murohashi, T. Okamoto and Y. Okamoto:
Time-Resolved Electron Energy Distribution Function in Pulsed Surface Wave Plasma Generated by Ring-Slot Antenna, Jpn. J. Appl. Phys., 42 (2003) L1188-L1190.
3. K. Shimatani, T. Okamoto and Y. Okamoto:
Production of a Large-Area Argon Microwave Plasma by a Ring Slot Antenna, Vacuum, 66 (2002) 359-364.
4. T. Ohgushi, T. Okamoto and Y. Okamoto:
Characteristics of Time-Modulated Surface-Wave Argon Plasma, Appl. Surface Sci., 169-170 (2001) 593-598.
5. E. Kaneko, T. Okamoto and Y. Okamoto:
Characteristics of a Large-Diameter Surface-Wave Mode Microwave-Induced Plasma, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) L170-173.

4. その他国際会議

1. T. Okamoto, T. Osaka and Y. Okamoto:
Effects of Gas Types on Plasma Parameters in a Pulsed Surface Wave Plasma, The 10th Inter. Symp. on Sputtering and Plasma Processes (ISSP-2009), (Kanazawa), (2009) 71-74.
2. T. Okamoto, T. Osaka and Y. Okamoto:
Characteristics of Pulsed Surface Wave Oxygen Plasma, Plasma Sci. Symp. (PSS-2009) and 26th Plasma Processing Symp. (SPP-26), (Nagoya), (2009) 312-313.
3. T. Okamoto, T. Osaka and Y. Okamoto:
Pulsed Surface Wave Oxygen Plasma, 4th Vacuum and Surface Sciences Conf. of Asia and Australia (VASSCAA-4), (Matsue), (2008) 393.
4. T. Okamoto and Y. Okamoto:
Time-Resolved Diagnostics of Pulsed Surface Wave Oxygen Plasma Generated by Ring-Slot Antenna, 13th Asian Conf. on Electrical Discharge, (Sapporo), (2006) 27-31.