T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	大気圧気流安定化無電極プラズマに関する研究
Title(English)	Studies on Atmospheric Electrodeless Plasma using Gas Flow Stabilization
著者(和文)	沖野晃俊
Author(English)	AKITOSHI OKINO
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:甲第2779号, 授与年月日:1994年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第2779号, Conferred date:1994/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

9411665

大気圧気流安定化無電極プラズマに関する研究

Studies on Atmospheric Electrodeless Plasma using Gas Flow Stabilization

1993年

沖野晃俊

大気圧気流安定化無電極プラズマに関する研究　プラズマ写真集

旋回気流強化型ヘリウム誘導結合プラズマ (第4章)

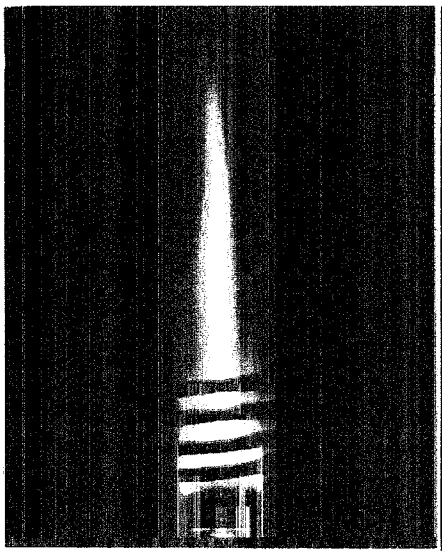


図 4-23 (a) ヘリウム ICP
Carrier gas flow rate : 0 l/min

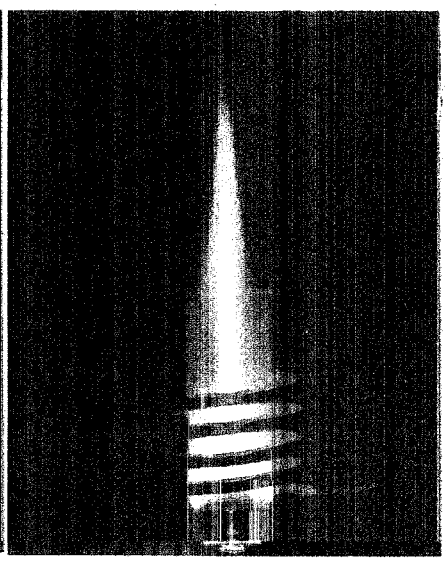


図 4-23 (c) ヘリウム ICP
Carrier gas flow rate : 0.6 l/min

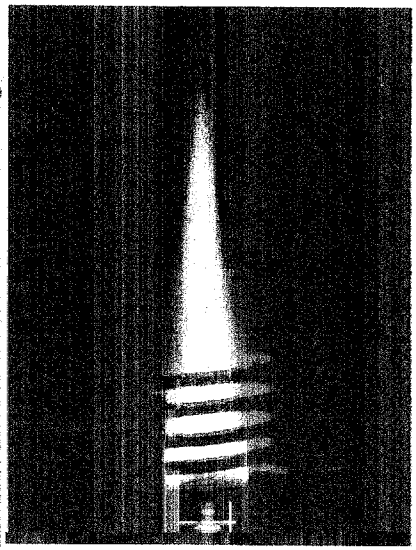


図 4-23 (f) ヘリウム ICP
Carrier gas flow rate : 1.5 l/min

火花追跡法を用いた気流の可視化測定 (第5章)

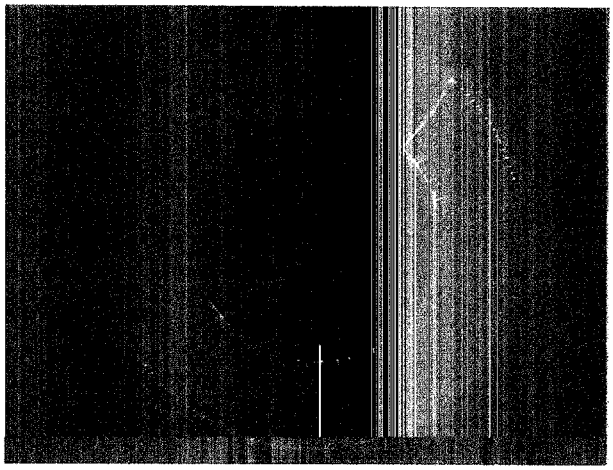


図 5-28 (d) アルゴン旋回気流の可視化
Pressure : 400 Torr, Ar flow rate : 1.67 l/min

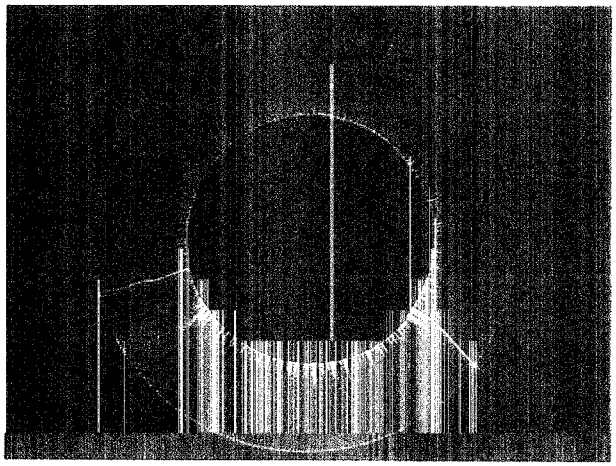


図 5-28 (e) アルゴン旋回気流の可視化
Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 1.67 l/min

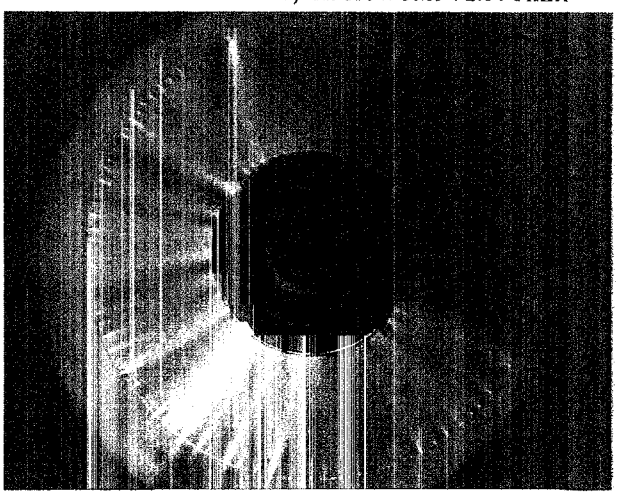


図 5-32 (d) ヘリウム旋回気流の可視化
Pressure : 400 Torr, He flow rate : 1.67 l/min

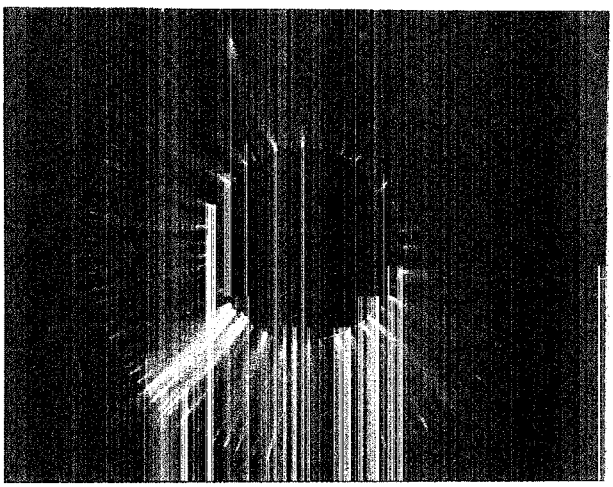


図 5-32 (e) ヘリウム旋回気流の可視化
Pressure : 760 Torr, He flow rate : 1.67 l/min

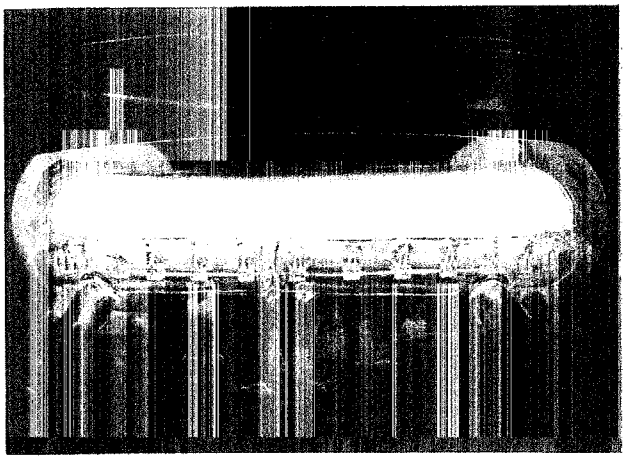


図5-8(a) 石英放電管アルゴンガス絶縁プラズマ
Pressure : 5 Torr, Ar flow rate : 1 l/min

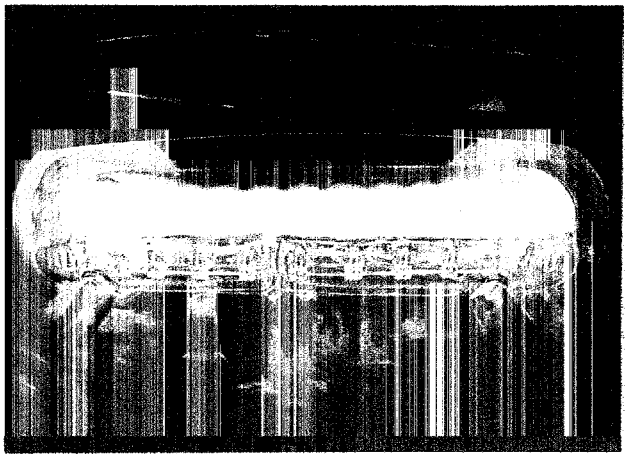


図5-8(b) 石英放電管アルゴンガス絶縁プラズマ
Pressure : 100 Torr, Ar flow rate : 20 l/min

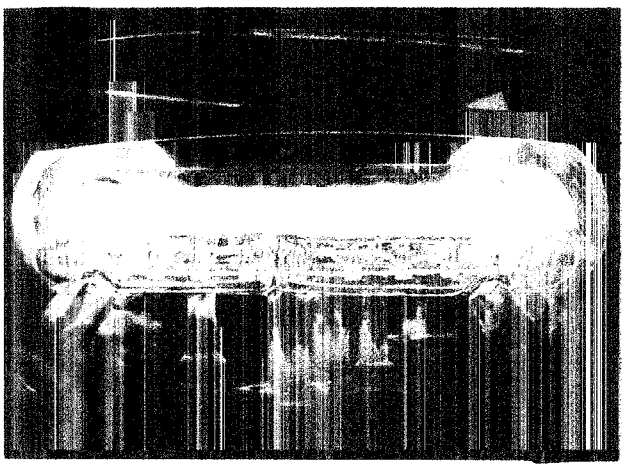


図5-8(c) 石英放電管アルゴンガス絶縁プラズマ
Pressure : 400 Torr, Ar flow rate : 20 l/min

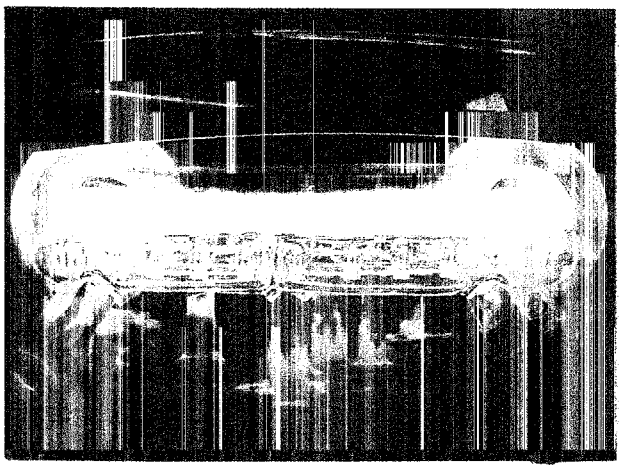


図5-8(d) 石英放電管アルゴンガス絶縁プラズマ
Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 20 l/min

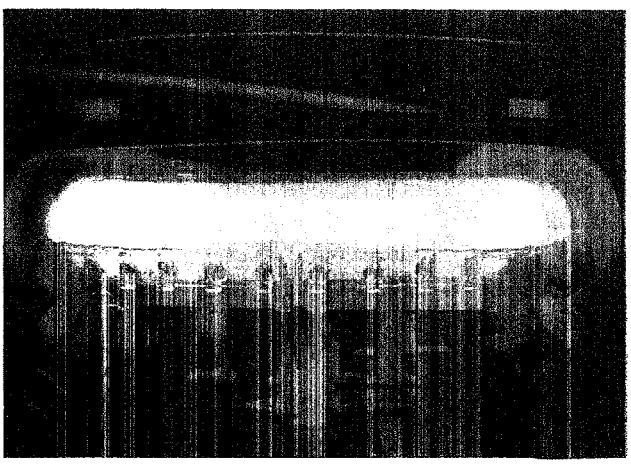


図5-31 石英放電管ヘリウムガス絶縁プラズマ
Pressure : 1 Torr, He flow rate : 1 l/min

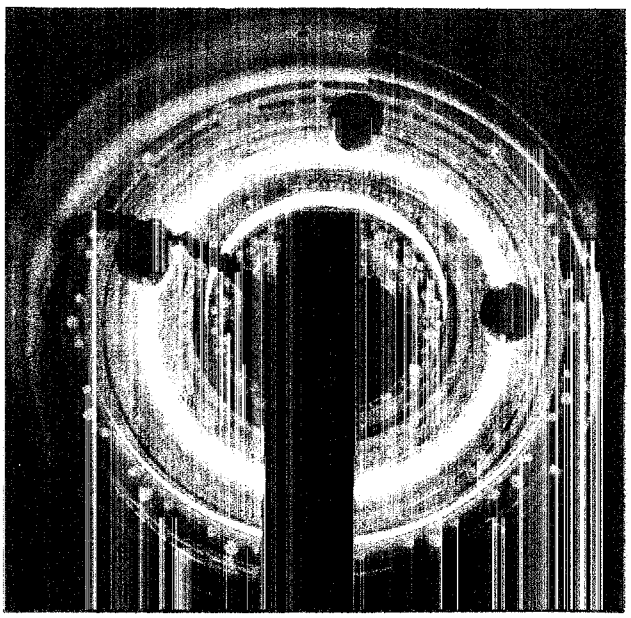


図5-2 アクリル放電管アルゴンガス絶縁プラズマ
Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 40 l/min

目次

第１章　緒論　1

1.1.　はじめに　1

1.2.　論文の構成　3

第２章　大気圧プラズマの分光測定法　6

2.1.　緒言　6

2.2.　プラズマ中の電離・励起過程　7

2.2.1.　熱平衡プラズマ　7

2.2.2.　非平衡プラズマ　8

2.2.3.　微量元素分析用プラズマ源の励起機構　9

2.3.　大気圧プラズマの温度測定法　12

2.3.1.　励起温度　14

2.3.2.　回転温度　19

2.3.3.　イオン化温度　21

2.4.　大気圧プラズマの電子密度測定法　23

2.4.1.　スペクトル線の広がりを用いる方法　23

2.4.2.　イオン線と原子線の発光強度比を用いる方法　29

2.5.　結言　30

2.5.1.　今後の課題　30

参考文献　32

第３章　ダブルボア放電管型マイクロ波誘導プラズマ　34

3.1.　緒言　34

3.2.　微量元素分析用マイクロ波プラズマ源　35

3.3.　ダブルボア放電管型 MIP　39

3.4.　有限要素法を用いた空胴共振器の解析　43

3.4.1.　空胴共振器の共振周波数　48

3.4.2.　空胴共振器内の電界強度分布　50

3.4.3.　ダブルボア放電管型 MIP 空胴共振器の設計　54

3.5. プラズマの特性測定 55
3.5.1. 発光分光分析システムの構成 55
3.5.2. 内側放電管断面位置の影響 57
3.5.3. マイクロ波入力および溶液試料導入の影響 59
3.6. クロスフロー型ネブライザを用いた溶液試料の発光分光分析 62
3.6.1. 発光強度の安定度 62
3.6.2. 分析条件の最適化 64
3.6.3. 溶液試料の検出限界 66
3.7. フラッシュアトマイザを用いた溶液試料の発光分光分析 68
3.7.1. フラッシュアトマイザ 68
3.7.2. 検量線の作成 70
3.7.3. 溶液試料の検出限界 72
3.8. 結言 73
3.8.1. まとめ 73
3.8.2. 今後の課題 74
参考文献 76

第4章 旋回気流強化型ヘリウム誘導結合プラズマ 79
4.1. 緒言 79
4.2. アルゴンICP 81
4.2.1. アルゴンICP用トーチ 82
4.2.2. アルゴンICPのドーナツ構造 83
4.3. ヘリウムICP用トーチの製作 85
4.3.1. 火花追跡法を用いた旋回気流の可視化測定 86
4.3.2. アルゴンICP用トーチの旋回気流測定 89
4.3.3. 旋回気流強化型ヘリウム用ICPトーチ 90
4.3.4. ヘリウムICP用トーチの旋回気流測定 92
4.4. ヘリウムプラズマの生成実験 93
4.4.1. ヘリウムICP装置 93
4.4.2. ヘリウムプラズマの安定生成条件 96
4.5. プラズマ分光測定システム 101

4.6. 測定結果および考察 103
4.6.1. 紫外、可視スペクトル 103
4.6.2. 塩素溶液試料の発光分析 105
4.6.3. カルシウム発光強度 106
4.6.4. プラズマ温度 107
4.6.5. 電子密度 110
4.6.6. プラズマ温度の空間分布 112
4.6.7. 電子密度の空間分布 115
4.7. ヘリウム ICP の元素励起機構 118
4.8. 結言 123
4.8.1. まとめ 123
4.8.2. 今後の課題 124
参考文献 126

第5章 大気圧トーラス形状ガス絶縁プラズマの生成 128
5.1. 緒言 128
5.2. トーラス形状ガス絶縁プラズマの原理 129
5.3. アクリル放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマ 131
5.4. 石英放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマ 134
5.4.1. 石英放電管および装置の構成 134
5.4.2. 大気圧アルゴンプラズマの生成 137
5.4.3. ベンゼンの分解実験 141
5.5. 金属放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマ 143
5.5.1. 金属放電管および装置の構成 143
5.5.2. アルゴンプラズマ生成実験 148
5.5.3. ヘリウムプラズマ生成実験 153
5.6. 火花追跡法を用いた放電管内旋回気流の可視化 154
5.6.1. 火花追跡法を用いた気流可視化装置 154
5.6.2. アルゴンの旋回気流 156
5.6.3. ヘリウムの旋回気流 160
5.7. 結言 167

5.7.1. まとめ 167
5.7.2. 今後の課題 168
参考文献 169

第6章 分光手法を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマの特性測定 170
6.1. 緒言 170
6.2. 石英放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマ 170
6.2.1. 測定システム 170
6.2.2. 大気圧プラズマの発光スペクトル 171
6.2.3. アルゴン発光強度の測定 172
6.2.4. 励起温度の測定 173
6.2.5. 電子密度の測定 174
6.2.6. アルゴン発光強度の空間分解測定 175
6.2.7. 励起温度の空間分布 178
6.3. CCD カメラを用いた空間分解プラズマ分光システム 183
6.3.1. システムの構成 183
6.3.2. 各チャンネル間の信号強度補正 187
6.3.3. 石英放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマへの適用 189
6.4. 金属放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマ 200
6.4.1. 測定システム 200
6.4.2. アルゴン発光強度の測定 200
6.4.3. 励起温度の時間変化 203
6.4.4. 電子密度の測定 205
6.5. 結言 207
6.5.1. まとめ 207
6.5.2. 今後の課題 208
参考文献 210

第7章 総括 211

謝辞 215

第１章

緒論

1.1. はじめに

全宇宙の 99.9％以上はプラズマの状態であると言われている。プラズマという言葉は Langmuir が放電電離気体の挙動の研究を通じて命名した 1928 年まで遡れるが、プラズマの概念は非常に古いものである。紀元前４世紀、ギリシャの哲学者アリストテレスは、地上にある全ての物質は、土、水、空気、火の４元素で構成されるという説を唱えた。これが現在では物質の３相である固体、液体、気体、そして第４の相と呼ばれるプラズマに対応していると考えれば、そこまで遡ることができる。しかし、プラズマが詳しく研究されるようになったのは真空技術が発展した 19 世紀以後であり、プラズマが工学技術として応用されるようになったのはようやく今世紀に入ってからのことである。しかしプラズマ技術はその後、核融合、MHD 発電などのエネルギー応用を中心として急激に発展し、現在ではプラズマ CVD やエッチングなどの半導体デバイスプロセス、自由電子レーザ、プラズマディスプレイ、プラズマロケットエンジン、放電スイッチ、微量元素分析用の励起源、X 線、紫外、可視光などの光源、プラズマジェットによる精錬や溶接といった広範な分野にめざましく進出している。

プラズマは通常、気体放電によって生成される。気体放電によるプラズマの生成を電源の周波数により分類すると、直流放電、高周波放電、マイクロ波放電となる。直流放電では必ず電極が必要であるが、高周波放電、マイクロ波放電では有電極放電のみならず無電極放電が可能である。無電極放電では放電管の構造が簡単になるとともに電極物質のプラズマへの混入汚染の問題が生じないので不純物の少ないプラズマの生成に適している。しかし、無電極放電ではプラズマ内部でほぼ電流路が閉じるため、境界条件のわずかな変化によって電流路の形が変わり、プラズマの構造が大きく変わる可能性を持つことになる。さらに、プラズマを生成する気圧を大

きくすると、高密度のプラズマを生成できる半面、熱ピンチ効果によって電流路が絞られるため、プラズマの構造はより一層不安定となり、プラズマの安定化に通常用いられている電磁気的な制御は困難となる。実際、磁場によって大気圧プラズマを安定化するためには、数T以上の強磁界が必要であるといわれている。

このため、大気圧無電極プラズマでは従来のプラズマ生成の研究で行われてきた電磁界の検討だけでなく、プラズマ生成ガスの流体としての振舞いを考慮する必要がある。つまり、従来のパラメータに加えて、Reynolds数、すなわちプラズマガスの粘性係数とガス流路の関係やガスの流速などを考慮に入れる必要が生じてくる。

大気圧無電極プラズマは、このような安定化の問題を有する半面、高密度かつ高純度のプラズマが生成できるという特徴を持っている。すなわち、工業分野への応用を考えた場合、以下の長所を得ることができる。

(1) 極めて密度の高いプラズマが生成できるため、プラズマCVDやエッチングでは高速処理が可能となる。
(2) 不純物の混入比率を考えれば、低気圧よりも高純度のプラズマが生成できるため、従来より不純物の混入が問題となっていた、光源やレーザ発振媒体などへの応用が期待できる。
(3) 希ガスのプラズマを用いれば、その高い励起エネルギーで化学結合を容易に切断することができるため、PCB等の産業廃棄物の分解処理への応用が可能となる。
(4) 加工対象や試料を差動排気を用いずにそのままプラズマ中に導入できる。
(5) 真空系を用いないため、装置構成が簡単化できる。

最近では大気圧無電極プラズマは"火の玉"研究として一般にも知られるようになってきているが、現在のところ分析用プラズマ源以外の研究はあまり行われていない。しかし、上記のような長所を持つため、現在活発に研究されている低気圧プラズマの持つ、幾つかの限界を打破する可能性を持つプラズマであるため、将来的にはこの分野の研究は極めて重要になると予想することができる。

本研究は大気圧中で安定な無電極プラズマを生成することを第一の目的としている。そのため、プラズマガスの気流を考慮した放電管を製作することによって、プラズマの安定化を試みた。また、より積極的なプラズマの安定化法として、プラズマの周囲を冷たいガス気流で覆って熱ピンチ効果を強化する、旋回気流による安定

化も行った。

本研究では、気流によるプラズマの安定化を考慮した放電管を設計し、周波数および放電形式の異なる3種類の大気圧プラズマ源の製作を行った。すなわち、2450 MHz のマイクロ波を用いたダブルボア放電管型マイクロ波誘導プラズマ、40.68 MHz の高周波を用いた旋回気流強化型ヘリウム誘導結合プラズマ、数 MHz の高周波を用いた石英放電管および金属放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマである。

本論文では、これらの大気圧プラズマ源の製作、それぞれのプラズマ源で生成されたプラズマの基本特性を明らかにするための分光測定、およびその工業応用について記述を行う。

1.2. 論文の構成

本論文は緒論を含めて7章構成となっている。各章の内容を以下に示す。

第2章では大気圧プラズマの基本特性の分光測定法を述べる。大気圧プラズマは高温、高密度であるため、ラングミュアプローブなどの固体プローブを用いた測定は困難である。また、生成されるプラズマの体積が小さく、温度や密度の空間的な勾配が大きいため、空間分解能の高い特性測定法が必要とされる。このため、本研究で生成されたプラズマの特性測定には分光測定法を用いた。本章ではプラズマ中の励起・緩和過程を述べた後、プラズマからの発光を利用した大気圧プラズマの分光測定法について詳述する。

第3章ではダブルボア放電管型マイクロ波誘導プラズマの開発について述べる。微量元素分析用プラズマ源として研究段階にあるマイクロ波誘導プラズマ (MIP) で生成されるアルゴンプラズマは体積が小さいため、測定試料の導入に対する安定性が低く、中でも溶液試料の導入はプラズマが消滅するなどの理由で困難であった。この問題を解決するため、本研究ではプラズマ生成部で内径の不連続を持つダブルボア放電管を開発した。この放電管では共振器中に配置した不連続断面の位置を最適化することにより、(1) プラズマガスの流れが放電管の中央部に収束するため、プラズマを放電管の中心軸上に安定に発生させることができ、(2) 従来の低電力 MIP では困難であった溶液試料の直接噴霧導入が 20 W 程度のマイクロ波入力でも可能である、という特長を得ることができる。本章ではまず、種々の MIP およびダブルボア放電管型 MIP について概説し、ダブルボア放電管型 MIP を設計するための有

限要素法を用いた空胴共振器の解析について述べる。そして、生成されたアルゴンプラズマの特性測定を行い、本MIPの元素励起機構について考察を行う。また、分析用光源としての評価を行うためのクロスフロー型ネブライザおよびフラッシュアトマイザを用いた溶液試料の発光分光分析結果について記述する。

第4章ではヘリウム誘導結合プラズマの開発について述べる。誘導結合プラズマ(ICP)は発光分析用光源としてだけでなく、質量分析用イオン源としても用いられており、現在最も広く普及している微量元素分析用プラズマ源である。現在までのところ、ICPではプラズマガスにアルゴンが使用されているため、励起能力がアルゴンの準安定状態(11.72 eV)で制限され、非金属の励起は困難である。これに対し、ヘリウムでは準安定状態の励起エネルギー(19.81 eV)が高いため、理論的には全ての元素を有効に励起し、分析することができる。また、質量分析の分野ではアルゴンに起因する妨害イオンの生成が問題となっているが、ヘリウムを用いれば妨害イオンの質量を小さくすることができ、分析への影響を小さくすることができる。このような背景により、発光分光分析、質量分析の両面から試料導入時にも安定なヘリウムプラズマ源の開発が強く望まれている。しかし、通常のICP装置では、分析の高感度化に不可欠と考えられているドーナツ形状のヘリウムプラズマを生成することは困難であった。本研究ではプラズマガスの旋回気流に着目し、この旋回気流速度を大きくしたヘリウムICP用トーチを製作した。その結果、溶液試料導入時にも安定なドーナツ形状のヘリウムプラズマを生成することができる、実用に耐え得るヘリウムICPを製作することができた。本章では、火花追跡法を用いた旋回気流の可視化測定に基づいたヘリウムICP用トーチの製作について述べる。そして、フィラメント形状プラズマおよびドーナツ形状プラズマの安定生成条件を示す。また、従来のアルゴンICPでは困難であった溶液中塩素の発光分析を行い、ヘリウムICPの有効性を示す。生成されたプラズマの空間分解特性測定の結果を示し、ヘリウムICPの元素励起機構について考察する。

第5章では大気圧トーラス形状ガス絶縁プラズマの生成法について述べる。プラズマの周囲に高圧の中性ガス(Ar、He等)の気流を発生させて強制的に冷却すると、プラズマと中性ガスの境界領域では電気伝導度が下がるため、電流はより導電性の高いプラズマの高温部に流れようとする。このためプラズマの半径が収縮する熱ピンチ現象が起こり、プラズマの温度を飛躍的に上昇させることができる。さらに、

ガス気流によって放電管を冷却できるため、放電管の溶融によるプラズマへの不純物の混入を減少することができる。本章では、大型で高純度の大気圧トーラス形状プラズマを生成するため、プラズマガスを放電管壁から接線方向に導入し、プラズマガス自身の旋回気流で高温のプラズマと放電管を熱的に絶縁する冷却方式を提案する。すなわち、無電極放電において、熱ピンチ効果と放電管の冷却効果を高め、不純物の混入を避けるため、旋回気流を効果的に発生させることに着目し、直線状ではなく、ポロイダル方向に正確な旋回気流を有した、新しい冷却方法のトーラス形状の放電管を製作した。その結果、アクリル、石英および金属製の3種類の放電管を用いた試作装置を用いて小さい高周波出力と少ないアルゴン流量で大型の大気圧プラズマを初めて生成することができた。本章ではトーラス形状ガス絶縁プラズマの装置、大気圧プラズマの生成方法、生成条件について記述を行う。

第6章では大気圧トーラス形状ガス絶縁プラズマの基本特性の測定について述べる。生成されたプラズマの諸特性を明らかにするため、分光手法を用いて測定を行った。測定用に製作した石英放電管では、放電管中心軸上の発光強度、励起温度、電子密度の測定を行った。さらに、2種類の方法を用いてプラズマの空間分解測定を行った。まず第1は、光学系全体をプラズマに対して走査する方法である。この方法では1回の測定に時間を要するため、各測定点での測定時刻が異なってしまう。この問題を解決するため、第2の方法として1台の分光器とCCDカメラを用いて、波長分解、空間分解測定を同時に行うことのできる、小型の大気圧プラズマ用分光測定システムを構成し、分光測定を行った。金属放電管では放電管の周回方向の絶縁に用いたアクリル板を通して、放電管中心軸上プラズマの発光強度および励起温度の時間変化および大気圧における電子密度を測定した。本章では、これらの測定方法および測定結果について記述を行い、生成されたプラズマについて考察する。

最後に、第7章で本論文で得られた成果について総括を行う。

第2章

大気圧プラズマの分光測定法

2.1. 緒言

プラズマの状態あるいはその物理的性質などを知るために温度、密度などのプラズマのパラメータの計測法すなわちプラズマ診断 (plasma diagnostics) の方法は古くから研究され、現在までに様々な方法が開発されている。ところが、測定対象が熱容量の大きい、高温もしくは高密度のプラズマの場合には測定法は限られたものとなる。つまり、熱電対や静電プローブといった固体のプローブを直接プラズマに接触させる測定は困難となる。したがって、プラズマとは非接触で測定する分光測定法を用いることになる。

プラズマの分光測定法は、核融合プラズマにおいて不純物多価イオンの振舞いやイオン温度の測定などに極めて大きな役割を果してきたが、近年ではその他の様々なプラズマの研究にも同じように利用されるようになってきている。これは、プラズマにおける原子、イオンあるいは分子の発光すなわちプラズマ分光の研究の成果を利用したものである。プラズマからは様々な機構により、非常に広い波長範囲にわたって光が放出される。古くから最も詳細に研究されてきたのは紫外および可視領域のスペクトルである。可視光の波長は 195 ～ 800 nm 程度であるから、原子、分子ならびに低電離イオンが対象とされる。さらに、近年では超高温プラズマの研究が盛んになるにともなって、真空紫外やX線といった、より波長の短い領域の分光の研究が進歩している。

プラズマの分光測定法には、プラズマ自体から放出される電磁波や光を測定する受動的測定法と、プラズマにレーザ光、電磁波、中性粒子などを注入し、その吸収や散乱などを測定する能動的測定法がある。大型の核融合プラズマにはいずれの方法も広く使用されている。しかし、通常、大気圧で生成されるプラズマの体積が小さく、さらに温度や密度が空間的に大きい勾配を持つため、空間分解測定が必要となる。このため、容易に高い空間分解能を得ることのできる、プラズマ自体の発光

を利用する方法が広く用いられている。本章ではプラズマ中の電離・励起過程を述べた後、プラズマからの発光を利用した大気圧プラズマの分光測定法について詳述する。

2.2. プラズマ中の電離・励起過程

プラズマ中では電子衝突、イオン衝突、光子衝突など多くの原子過程がイオンの電離状態や励起状態を決定するのに寄与している。大気圧弱電離プラズマ中の中性原子の励起は、ほぼ 100 % 電子衝突によるものである。

2.2.1. 熱平衡プラズマ[1,2)]

プラズマ中の粒子に熱平衡が成立している場合、電離や励起の状態は以下の式で表わすことができる。

熱平衡状態では z 価イオンの準位 i の占有密度 $n_z(i)$ は次式の Maxwell-Boltzmann 分布で表わされる。

$$\frac{n_z(i)}{n_z(1)} = \frac{g_z(i)}{g_z(1)} \exp\left(-\frac{E_z(i)}{kT}\right) \tag{2.1}$$

$g_z(i)$: 準位 i の統計的重率

$E_z(i)$: z 価のイオンの準位 i の基底状態からのエネルギー

k : ボルツマン定数　　T : 温度

また、z 価のイオン密度はサハ (Saha) の式

$$\frac{n_z n_e}{n_{z-1}} = 2\frac{B_z}{B_{z-1}}\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{V_{z-1}(1)}{kT}\right) \tag{2.2}$$

$V_{z-1}(1)$: z-1 価のイオンの電離エネルギー

m : 電子の質量　　h : プランク定数

で表わされる。ただし、B_z は分配関数で

$$B_z(T) = \sum_i g_z(i) \exp\left(-\frac{E_z(i)}{kT}\right) \tag{2.3}$$

である。したがって、z-1 価のイオンの励起準位の占有密度は z 価のイオン密度と次式で表わすことができる。(サハ・ボルツマンの式)

$$\frac{n_e n_z(1)}{n_{z-1}(i)} = 2\frac{g_z(1)}{g_{z-1}(i)}\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{V_{z-1}(i)}{kT}\right) \tag{2.4}$$

n_e : 電子密度　　$I_{z-1}(i)$: 準位 i の電離エネルギー

プラズマが熱平衡状態にある場合、電離や励起はこのように簡単な式で表わすことができる。大気圧プラズマでは熱ピンチ効果や高周波の表皮効果などのため、温度分布や密度分布が空間的に大きな勾配を持つことが多い。このようにプラズマが空間的に一様でなく、各点での局所温度が熱平衡温度で与えられる場合は局所的熱平衡状態 (Local Thermodynamic Equilibrium, LTE) と呼ばれる。大気圧プラズマにおける熱平衡状態とは一般に LTE 状態を指す。高密度プラズマで放射遷移が衝突遷移に比べて無視できる場合は衝突過程の間でのみつり合いが成立している。LTE 状態についても式 (2.1) ～ (2.4) を適用することができる。

また、大気圧プラズマでは各粒子の平均自由行程が小さく、粒子間の衝突が極めて頻繁に起こるため、質量の等しい同種粒子間では熱平衡状態となるが、質量の異なる粒子間には熱平衡が成立しないことが多い。

2.2.2. 非平衡プラズマ

実験室で生成されるプラズマはほとんどの場合、電離状態は過渡的な状態にあり、前節のような電離平衡状態にはなっておらず、以下のいずれかの傾向を持っている[1)]。

(a) 電離プラズマ (Ionizing Plasma)

プラズマ中のイオン密度比 n_{z+1}/n_z が電子温度 T_e で決められる電離平衡値 $[n_{z+1}/n_z]_{eq}$ よりも小さい場合、プラズマは平衡値に達するまで電離される。このようなプラズマを電離プラズマという。電離プラズマではイオンの占有密度は主に励起

と電離によって決められる。このようなプラズマから放出される放射スペクトルは電離平衡より電離度の低いイオンからのスペクトルとなる。

(b) 再結合プラズマ (Recombining Plasma)

電離プラズマとは逆に、イオン密度比が電子温度で決められる電離平衡値より大きい場合は再結合過程が主要なプラズマとなる。温度の高いプラズマの中心で生成されたイオンが温度の低いプラズマの周辺に移動した場合に再結合状態がみられる。温度が高い場合には電子衝突による励起が主要となり、スペクトルは電離平衡よりも温度の高いプラズマからのスペクトルとなる。温度が低い場合には準位の占有密度は主に再結合過程によって決まる。本研究におけるプラズマ源はいずれも低温の再結合プラズマと考えられる。すなわち、プラズマが生成され、加熱される部分と、旋回気流などによって冷却される部分が空間的に異なるため、比較的熱平衡状態に近いプラズマ生成部と熱平衡状態の成立しない部分が存在する。大気圧弱電離プラズマの体積のうち大部分を占めるアフターグロー部は再結合プラズマである。

2.2.3. 微量元素分析用プラズマ源の励起機構[3)]

前節までに述べたように、大気圧プラズマではプラズマガス自体の電離や励起機構も複雑なものとなっているが、元素分析用のプラズマ励起源中に導入される試料の電離や励起の機構はさらに複雑となり、現在のところ、測定結果に基づいたモデルの提案がなされている段階である。以下に、現在までに提案されている微量元素分析用プラズマ源の励起機構を述べる。

発光分析用の励起光源や質量分析用のイオン源として近年広く使用されるようになっている、マイクロ波誘導プラズマ (Microwave Induced Plasma, MIP; 第 3 章) や誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP; 第 4 章) はいずれも電離度が 0.01 ～ 0.1 % 程度の大気圧弱電離プラズマである。MIP や ICP を用いた発光分析法が高感度で化学干渉が少ないのはプラズマの温度が高いためであるといわれている。確かにプラズマの温度 (4000 ～ 10000 K) は化学炎 (2300 ～ 3300 K) と比べて高温であり、ボルツマン分布則と化学平衡から容易にこのような説明ができる。しかし、MIP や ICP は熱平衡状態にはないため、高温 → 高励起効率 → 高感度という単純な説明は成り立たない。特に、ヘリウム MIP では励起温度がわずか 3000 K程度であるにもかかわらず、励起温度が 4000 K程度のアルゴン MIP では励起で

きない非金属元素も励起することが可能であるため、ボルツマン分布則によれば温度はアルゴンMIPよりも高いことになり、矛盾が生じる。このような矛盾は測定された温度や電子密度の値の間にも存在する。一つはプラズマガス(アルゴン、ヘリウム)の励起温度とOHの回転温度が異なっていることであり、もう一つは電子密度からSahaの式によって計算されるイオン化温度が励起温度よりも著しく高いことである。このような点から、熱平衡状態にないMIPやICPにはボルツマン分布で表わされる熱的な励起の概念をそのまま適用することができない。これを説明する非熱的な励起機構として、Mermet[4]は準安定状態原子によるペニングイオン化を提唱した。

ある原子Aの準安定状態 (metastable level; A^m) の励起エネルギーが原子Bのイオン化エネルギーより大きいとき

$$A^m + B \rightarrow A + B^+ + e \qquad (2.5)$$

の過程によってBがイオン化されることがある。アルゴンプラズマでは、11.55 eVおよび11.72 eVの励起エネルギーをもった準安定状態のアルゴンが測定対象元素Xのイオン化に

$$Ar^m + X \rightarrow Ar + X^+ + e \qquad (2.6)$$

の反応で寄与している。この場合、非金属元素、特にハロゲン元素の励起に関するヘリウムとアルゴンのプラズマの違いはヘリウムとアルゴンの準安定状態の励起エネルギー (He: 19.81, 20.53 eV; Ar: 11.55, 11.72 eV) の違いによって説明できる。

ただし、この励起機構に基づくプラズマの励起の説明において「アルゴン原子の準安定状態と基底状態間の遷移が禁制であるために、励起温度から予測される密度と比較して準安定状態の原子が過剰に存在する」という仮定を行っている。アルゴンプラズマ中では、分析対象元素が過剰に存在する準安定状態原子との衝突によって励起され、より高温のプラズマ中で励起されたようなスペクトルが観測されると説明することができる。しかし、生成した励起状態のアルゴン原子は高い頻度で基底状態の原子と衝突してエネルギーの交換を行うため、各励起状態にある原子の密

度分布は電子衝突などの励起過程を反映せず、ガス温度を反映するようになる。このように考えると温度や電子密度などの測定値をうまく説明でき、準安定状態の希ガス原子やイオンによる励起でプラズマの励起能力を説明することができる。

この議論を拡張すると、電子密度がLTEで予想される値より高く、またイオン化エネルギーが小さく、イオン化されやすいナトリウムなどの元素(Easily Ionization Element, EIE)によるプラズマの特性への影響が小さい理由として、アルゴンの準安定状態が次の反応で関与していることが考えられる。

$$Ar^m + e \leftrightarrow Ar^+ + e + e \tag{2.7}$$

つまり、Ar^mは電子を通して衝突または再結合を行い、Ar^+と平衡となっているので電子が多量に供給されても式(2.7)の平衡は左に移動するためにプラズマ中の電子密度は一定に保たれ、イオン化干渉がないとする考えである。アルゴンのイオン化エネルギーは15.76 eVであるから、準安定状態からのイオン化エネルギーは15.76 - 11.55 = 4.21 eVとなり、アルカリ金属のイオン化エネルギーと同程度となる。したがってアルゴンMIPやICPでは、Ar^mが分光緩衝剤の役割を果していると考えても矛盾は生じない。

しかし、以上のような準安定状態のアルゴンのペニングイオン化がMIPの励起機構に重要な役割を果たしているという説では「多くのイオン線はそのイオン化エネルギーと励起エネルギーの和がアルゴンの準安定状態のエネルギー11.55 eV、11.72 eVよりも大きい」という現象が説明できない。

Boumansら[5]はこの問題を解決するために、前述の再結合傾向プラズマの概念を適用した。再結合傾向プラズマとは電子密度が大きく再結合反応が支配的なプラズマであり、このプラズマではアルゴンの中性原子のうち、14 ～ 15 eVの高い励起準位の原子数が、ボルツマン分布からはずれた、過剰の状態になっていると考えている。このようなアルゴンの励起原子は準安定状態の原子よりも高いエネルギーを持っているので、ペニングイオン化により

$$Ar^* + X \rightarrow Ar + X^{+}* + e \tag{2.8}$$

の反応で励起イオンを作ることができる。このイオンは

$$X^{+*} \rightarrow X^{+} + h\nu \tag{2.9}$$

によりイオン線を発生するが、さらに

$$X^{+} + e + e \rightarrow X^{*} + e \tag{2.10}$$

という三体再結合により、励起原子を生成し、

$$X^{*} \rightarrow X + h\nu \tag{2.11}$$

によって中性原子線を発光する。この考えにより、準安定状態のアルゴンだけが励起に関与するとしたときに生じた問題が解決する。

これに対して、Hasegawa ら[6-8]は Fujimoto によって提案された衝突－輻射モデル[9,10]をアルゴンプラズマに応用し、アルゴン原子の各準位の密度分布を求めた。その結果、アルゴンの準安定状態は近接の許容遷移準位との間で急速な内部転換(interconversion)が起こっているため、その総和は $0.64\times10^{11}\,cm^{-3}$ と少なく、他の励起準位に比べて過剰な状態にはなっていないと結論している。そして彼らは、ペニングイオン化に変わる説として電子による直接励起を重視した衝突 - 輻射モデルを提案している。

以上のように大気圧プラズマの励起機構にはいくつかの説明が行われているが、厳密な説明や定量的な検討は十分になされておらず、不明な点が多いのが現状である。

2.3. 大気圧プラズマの温度測定法

実験室で作られるプラズマから放出される可視光は多くの場合、放射の吸収や再放出が無視できるいわゆる光学的に薄い条件となっている。したがってプラズマ内部からの放射を議論すればよく、輻射として取り扱うことができる場合はまれにしかない。プラズマからの電磁波の放射の主なものは、自由電子の軌道変化、束縛電子の準位間の遷移の種類に応じて次の３つに大別できる。

(a) 束縛 — 束縛遷移放射 (線スペクトル放射)

(b) 自由 — 束縛遷移放射 (再結合放射)

(c) 自由 — 自由遷移放射 (制動放射)

このうち、大気圧プラズマでは放射機構が単純でかつ発光強度の大きい、線スペクトル放射を用いた分光測定を行うことが多い。線スペクトルの測定は19世紀の初頭以来、古くから行われてきたため、多くの元素について可視、紫外領域に見られる中性原子線もしくは一、二価程度のイオン線の波長や遷移確率などは極めて詳細に調べられており、それらの値を利用することができる[11-13]。

プラズマの最も基本的な物理量は密度と温度である。プラズマの性質や振舞いを示す多くのパラメータは、この温度と密度を用いて記述できる。デバイ長、プラズマ振動数などはすべて温度と密度あるいはどちらかを用いて表わすことができる。分光手法は古くからプラズマのパラメータを求めるために利用されてきた。放射強度あるいは強度比からイオン密度や温度を求めることやスペクトルのプロファイルから電子密度、磁場、電場など様々な情報を得ることができる。分光測定は探針などのプローブ測定が困難な場合、すなわち核融合などの超高温プラズマや、本研究の大気圧プラズマのような体積の小さいプラズマの測定に適している。すなわち、

(1) プラズマから放射される光を使うため非接触であり、プラズマに外乱を与えずに測定できる。

(2) プローブの溶融の問題がないため、高温、高密度のプラズマを連続的に測定することができる。

(3) 測定に用いる光学系の構成によって空間分解能と測定感度を制御できる。

(4) CCD などの2次元検出器を用いることによって、波長だけでなく位置の情報も同時に得ることができる。

などの特長がある。

温度は電子密度とともにプラズマの基本的特性を示すパラメーターである。アルゴンやヘリウムなどの単原子分子のプラズマに対して、次のような温度を定義することができる[14]。

1. 励起温度 T_{exc}　　原子の各エネルギー準位に存在する割合を規定する温度。
2. 電子温度 T_e　　電子の運動エネルギーによって規定される温度。
3. イオン化温度 T_{ion}　イオン化平衡が成立している温度。
4. ガス温度 T_g　　原子やイオンなど重い粒子の並進運動エネルギーによって規定される温度。

さらに、分子を含む場合には次の温度が定義される。

5. 回転温度 T_{rot}　　分子の回転の運動エネルギーによって規定される温度。

局所的熱平衡状態 (LTE) が成立しているプラズマではこれらの温度は一致する。しかし、高周波を用いた大気圧弱電離プラズマでは LTE が成立していないため、これらの温度は等しくならず、(電子温度、イオン化温度) > 励起温度 > (ガス温度、回転温度) となっていることが多い。したがって、大気圧プラズマの温度の議論を行う場合には、これらの温度のうち複数の測定が望まれる。次節では本研究に用いた温度測定法について述べる。

2.3.1. 励起温度[2,3)]

プラズマ中の中性原子において異なるエネルギー準位の原子密度分布が Boltzmann 分布に従っていることを仮定すると、(2.1) 式より次式が得られる。

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{B} \tag{2.12}$$

n_i : 準位 i の粒子密度　　n : 粒子の密度
g_i : 準位 i の統計的重率　　E_i : 準位 i の励起エネルギー
B : 分配関数

また、プラズマが光学的に薄いと仮定すると、プラズマ中の中性粒子において単位時間に準位 i から準位 j への遷移によって放射される光の強度 I_{ij} は 以下のように

表わされる。

$$I_{ij} = n_i A_{ij} h \nu \tag{2.13}$$

A_{ij}: 準位 i から j への遷移確率　　ν: 放射される光の振動数

よって、式(2.12)および式(2.13)より

$$I_{ij} = n \frac{g_i}{B} A_{ij} h \nu \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \tag{2.14}$$

となる。さらに、式(2.14)を変形して両辺の対数をとると、C を定数として

$$\log\left(\frac{I_{ij}}{g_i A_{ij} \nu}\right) = C - \frac{E_i}{kT} \tag{2.15}$$

が得られる。したがって、g_i、A_{ij} および E_i が既知である何本かの同一粒子のスペクトル線の相対強度を測定し、縦軸に左辺を、横軸に E_i をとって各点をプロット(ボルツマンプロット)すれば直線が得られ、その勾配から温度 T を求めることができる。プラズマに熱平衡が成り立っているかどうかにかかわらず、同種の粒子のエネルギー準位間ではボルツマン分布が成立していることが多く、プロットした点はほぼ直線上に位置するため、励起温度 T_{exc} を規定することができる。また、2本のスペクトル強度比のみを用いる場合は特に2線法と呼ばれている。

アルゴンプラズマの励起温度測定には表2-1に示すアルゴンの原子線[15]を用いた。遷移確率は表2-1のようにいくつかの値が測定によって求められている。Ar (I) スペクトルの測定例を図2-1に示す。また表2-1の各遷移確率を用いた励起温度の計算例を表2-2に示す。

表 2-1 Ar(I) スペクトル

λ (nm)	E_i (cm^{-1})	g_i	A_{ij} (10^{-8} sec^{-1})					
			AP	MC	CS	BTW	G	BW
425.118	116660	3	0.0085	0.0089	0.0132	0.0075	0.0079	0.0076
425.936	118871	1	0.360	0.3665	0.450	0.3643	0.360	0.320
426.629	117184	5	0.028	0.0265	0.036	0.0294	0.028	0.023
427.217	117151	3	0.071	0.0688	0.090	0.0769	0.071	0.063
430.010	116999	5	0.034	0.0318	0.042	0.0366	0.034	0.031
433.356	118469	5	0.049	0.0506	0.074	0.0551	0.049	0.048
433.535	118459	3	0.0333	0.0308	0.044	0.0385	0.040	0.029
434.545	118408	3	0.028	0.0273	0.041	0.0278	0.028	0.022

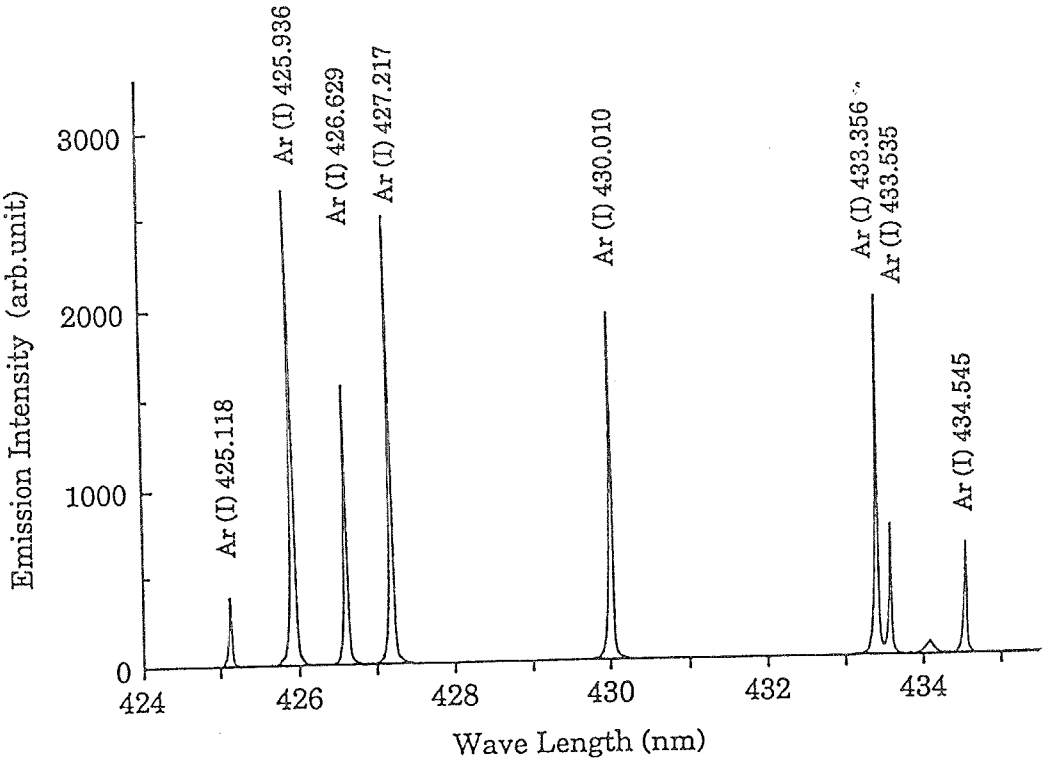


図 2-1 Ar(I) スペクトルの測定例

(大気圧ガス絶縁プラズマ; 第 6 章)

表 2-2 励起温度の計算例 (表 2-1 の遷移確率を用いた)

遷移確率	励起温度 (K)	残差 2 乗和
AP	3895	3.7×10^{-3}
MC	3843	1.1×10^{-3}
CS	3719	2.1×10^{-3}
BTW	3567	1.8×10^{-2}
G	3512	1.4×10^{-2}
BW	3901	7.5×10^{-3}

いずれの遷移確率を用いるかによって励起温度の値は約 400 K 変化した。これらの温度を平均して励起温度としている報告もある[16]。しかし、アルゴンの励起状態が全体としてボルツマン分布をしていない場合でも、本測定のような比較的狭い励起エネルギー範囲のスペクトルを用いた場合にはボルツマンプロットは直線となるはずである。したがって、本研究ではボルツマンプロットを行ったときの各点の直線からのずれ(残差)の 2 乗和が最も小さくなった MC, Malone and Corcoran[17] の値を使用した。Furuta らも同様の検討を行い、Malone らの値を選択している[18]。ボルツマンプロットの例を図 2-2 に示す。

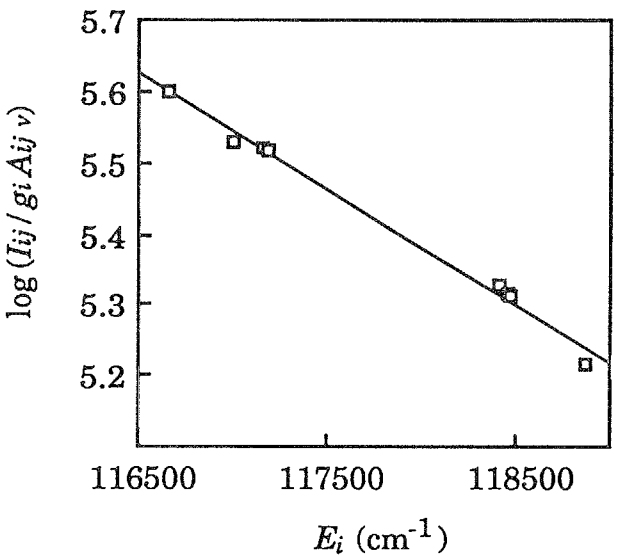


図 2-2 Ar 励起温度のボルツマンプロット

ヘリウムプラズマの励起温度測定には表2-3に示すヘリウムの原子線[11]を用いた。He (I) スペクトルの測定例を図2-3に示す。

表2-3 He (I) スペクトル

λ (nm)	Transition array	E_i		g_i	A_{ij} (10^8 sec^{-1})
		(cm^{-1})	(eV)		
402.62	1s2p-1s5d	193917	24.0427	15	0.117
447.15	1s2p-1s4d	191445	23.7362	15	0.251
471.32	1s2p-1s4s	190298	23.5940	3	0.106
492.193	1s2p-1s4d	191447	23.7364	5	0.202
501.568	1s2s-1s3p	186210	23.0871	3	0.1338

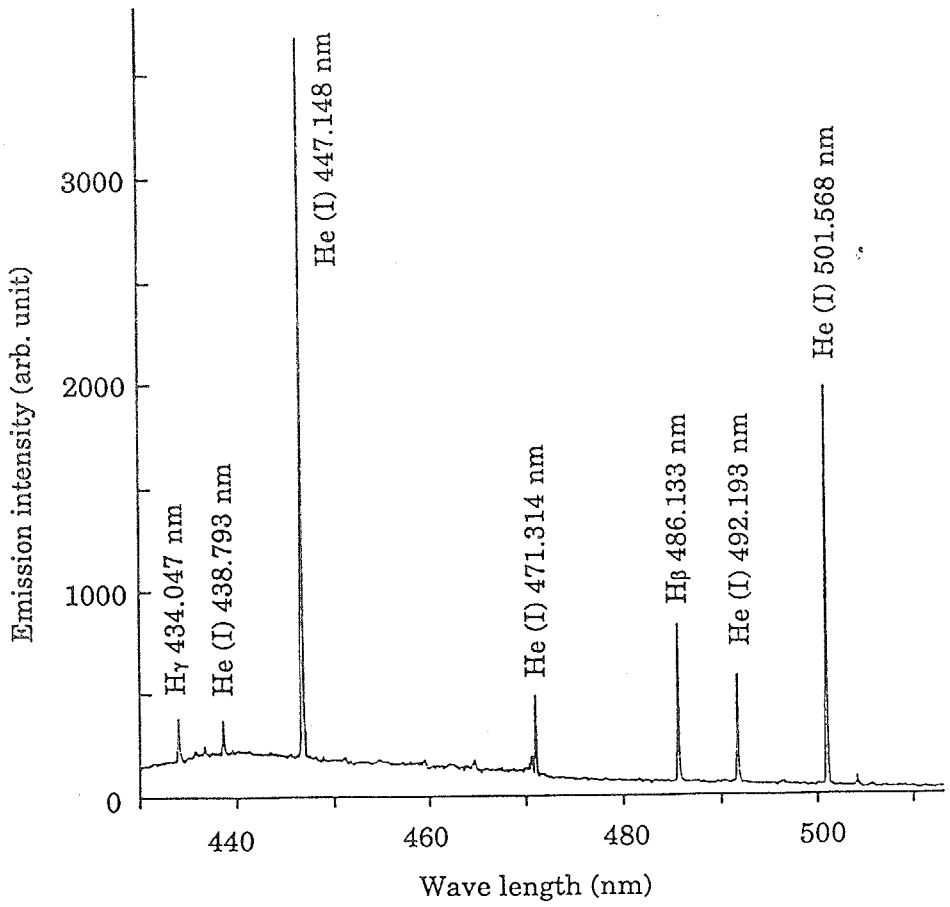


図2-3 He (I) スペクトルの測定例

(ヘリウム誘導結合プラズマ; 第4章)

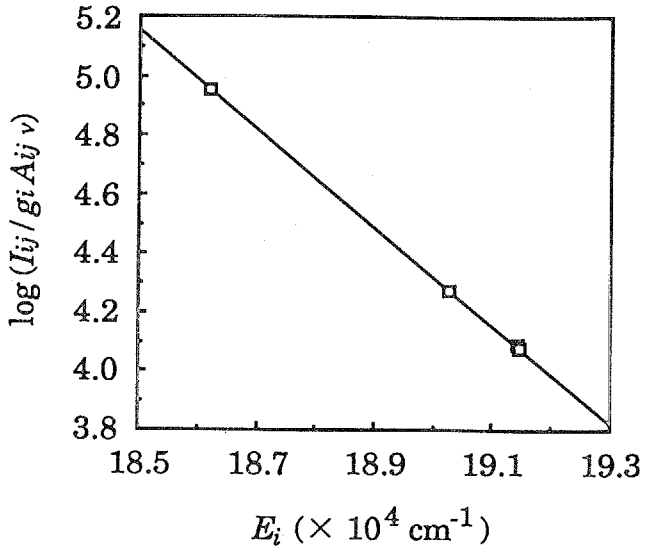


図 2-4 He 励起温度のボルツマンプロット

2.3.2. 回転温度[3, 19-22)]

分子が励起された場合、電子配置には変化が起こるが、回転の角運動量はほとんど影響を受けない。したがって、励起分子の各エネルギー準位の存在確率は、基底状態の分子の対応する準位の存在確率に比例する。このため、励起分子の回転スペクトルから求めた温度は分子の運動エネルギーに対応する温度、すなわちガス温度に相当することになる。

回転温度 T_{rot} は、分子の回転スペクトルを用いて励起温度と同じボルツマンプロットから求めることができる。しかし、単原子分子のアルゴンやヘリウムを用いたプラズマでは 回転温度を定義できないため、溶液試料の溶媒もしくはプラズマ中に不純物として含まれる水の OH 回転スペクトルを用いて回転温度を測定した。

測定に用いた OH 回転スペクトル[19, 20)]を表 2-4 に、スペクトルの測定例を図 2-5 に、ボルツマンプロットの例を図 2-6 に示す。

表 2-4 OH 回転スペクトル

λ (nm)	E_i (cm^{-1})	(eV)	gAv(rel.)
307.11	36393	4.5122	54.1
307.30	36903	4.5754	58.0
307.44	32947	4.0849	13.0
307.70	32778	4.0640	9.0
308.40	32542	4.0347	2.7
308.90	39847	4.9404	69.9

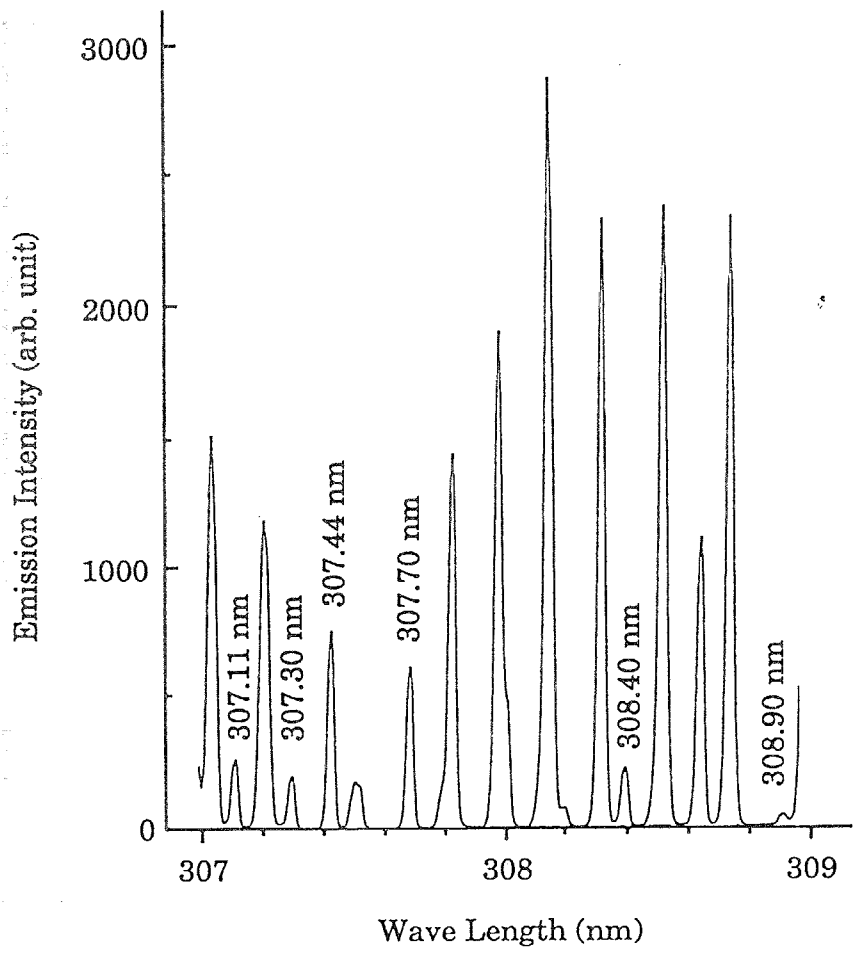


図 2-5 OH 回転スペクトルの測定例

(ダブルボア放電管型 MIP; 第 2 章)

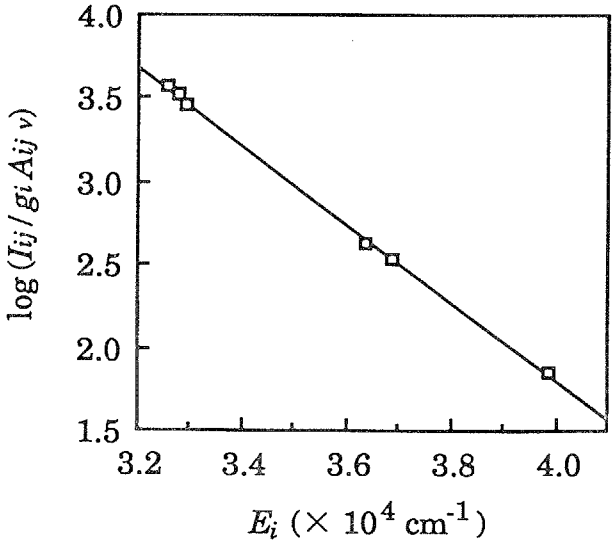


図 2-6 OH 回転温度のボルツマンプロット

2.3.3. イオン化温度

プラズマ中で LTE が成立し、かつ二価以上のイオンが無視できる程度に少ないとき、原子とその一価のイオンの平衡は次式 (Saha-Eggert の式) に従う。

$$\frac{n_e n^+}{n^\circ} = 2\frac{B^+}{B^\circ}\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \tag{2.16}$$

n°: 原子密度　　n^+: 基底状態のイオン密度

B^+: イオンの分配関数　　B°: 中性原子の分配関数

V: イオン化エネルギー

式 (2.16) を用いて電子密度 n_e と温度 T の関係を求めるために、Dalton の法則、電気的中性が成り立っていると仮定する[23]。

系の圧力を P とすると Dalton の法則は

$$P = kT\left(n_1 + n_e + n^+ + \sum_i n_i\right) \tag{2.17}$$

n_1: 基底状態の原子密度　　n_i: 準位 i の原子密度

と表わせるが、ここで各密度に $n_1 >> n_e, n^+, n_i$ という関係が成り立っているとすれば式(2.17)を

$$P = n_1 kT = \frac{n_i kT}{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \tag{2.18}$$

と書き直すことができる。また、局所的に電気的中性が成り立っているとすれば

$$n_e = n^+ \tag{2.19}$$

となる。したがって、式(2.18)および式(2.19)を用いると式(2.16)は次のように変形できる。

$$n_e^2 = 2\frac{P}{kT}\frac{B^+}{B^\circ}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \tag{2.20}$$

電子密度 n_e が測定できれば式(2.20)から温度 T が計算できる。この温度をイオン化温度 T_{ion} という。大気圧アルゴンプラズマにおける電子密度とイオン化温度の関係を図2-7に示す。

なお、本研究では、イオン化温度を求める際の電子密度にはスペクトル線の広がりより求めた値を採用した。

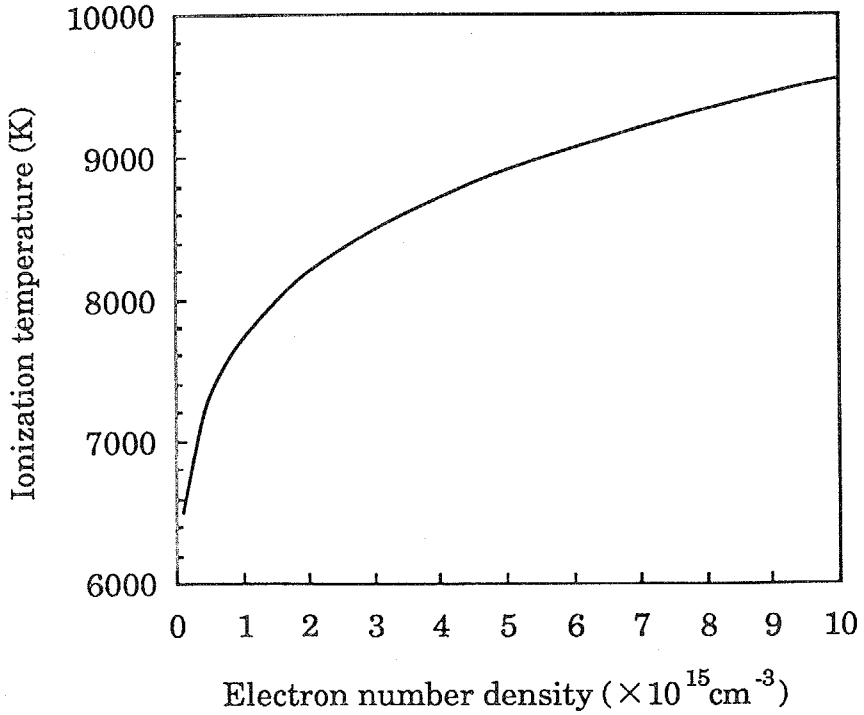


図 2-7 大気圧アルゴンプラズマにおける電子密度とイオン化温度の関係

$P = 1.0 \times 10^5$ Pa、$V = 15.759$ eV

2.4. 大気圧プラズマの電子密度測定法

電子密度は、温度とともにプラズマの重要な基本特性であり、その測定には種々の測定法が用いられている。ここでは、温度の低いプラズマに適用できる、スペクトル線の広がりを用いる方法について述べる。

2.4.1. スペクトル線の広がりを用いる方法[2,24)]

LTE を仮定せずに電子密度を求める方法として、スペクトル線のシュタルク広がり (Stark broadening) を用いる方法がある。

孤立した一個の原子の場合、束縛電子は原子核の周りの一定の軌道を運動しているが、プラズマ中では発光原子の近くに存在する多数の電子やイオンの作る微視的な電界の影響を受け、電子の軌道は複雑に変化する。この結果、エネルギー準位の広がりやずれを生じ、放射される線スペクトルに広がり (Stark broadening) や波長のずれ (Stark shift) が生じる。プラズマの温度が低く、高速の電子衝突よりも動きの遅いイオンの影響が大きい場合、シュタルク効果の取り扱いにはイオンの運動を

相対してイオンの作る静的な電界が支配的と考える準静的近似 (puasi-static approximation) を用いる。この場合、シュタルク効果は線形となる。このとき、電場 E との相互作用で起こる粒子のエネルギー変化は

$$\Delta W \propto E \tag{2.21}$$

で表わすことができる。また、電子密度が n_e のとき、各イオン間の平均間隔は

$$\frac{4}{3}\pi \bar{r}^{-3} n_e = 1 \tag{2.22}$$

より

$$\bar{r} = \left(\frac{3}{4\pi n_e}\right)^{1/3} \tag{2.23}$$

で与えられるので、この平均間隔に対応する平均電界は

$$\overline{E} = \frac{|q_e|}{\bar{r}^{-2}} \propto |q_e| n_e^{2/3} \tag{2.24}$$

となる。よって、式(2.21) および式 (2.24) より

$$\Delta W \propto n_e^{2/3} \tag{2.25}$$

が得られる。ここでシュタルク広がり $\Delta\lambda_s$ が、エネルギー変化に対応する事を考えると

$$\Delta\lambda_s \propto n_e^{2/3} \tag{2.26}$$

すなわち

$$n_e \propto \Delta\lambda_s^{3/2} \tag{2.27}$$

を求めることができる。しかし、現実のプラズマでは電子の熱運動のため、式(2.27)は厳密には成り立たず、次式のような関係が近似的に成立する。

$$n_e = C(n_e, T)\lambda_s^{3/2} \tag{2.28}$$

ここで、C は n_e と T の値によりわずかに変化する定数であり、Griem によって理論計算されている[2,24]。このようにしてプラズマガス、すなわちアルゴンプラズマの場合にはアルゴンのシュタルク広がりを用いて電子密度を測定することができる。シュタルク広がり、ドップラー広がりを含んだ Ar (I) 549.587 nm のスペクトル半値幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM) と電子密度、温度の関係を図 2-8 に示す。

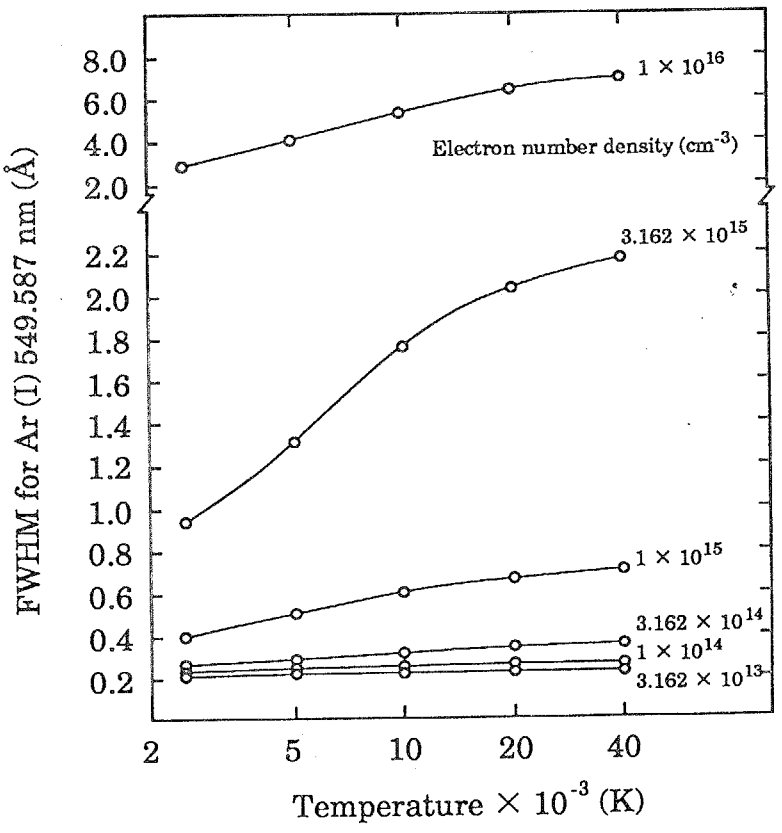


図 2-8 Ar (I) スペクトル半値幅と電子密度、温度の関係

また、分析用プラズマなど、溶液試料を導入するプラズマでは、スペクトル広がりの比較的大きい ($T = 5000$ K、$n_e = 1\times10^{15}$ cm^{-3} では Ar の約 2 倍) 水素の β 線を用

いることが多い。H_β 線はバルマー系列の $n=4$ から $n=2$ の間の遷移によって放射されるスペクトルで、中心波長は 486.133 nm である。ほとんどの原子スペクトルのシュタルク広がりは式 (2.34) で表わすことができるが、H_β 線は微細構造をもつため、電子密度や温度によってスペクトルの形状が変化する事が明らかになっている。シュタルク広がりとドップラー広がりを含んだ H_β 線の形状と電子密度の関係は Vidal らによって計算され、テーブルにまとめられている[25]。図 2-9 に温度 5000 K における、電子密度 1.0×10^{14} ～ 1.0×10^{16} cm^{-3} における H_β 線のスペクトル形状を示す。ただし、強度はそれぞれのピーク値で規格化している。

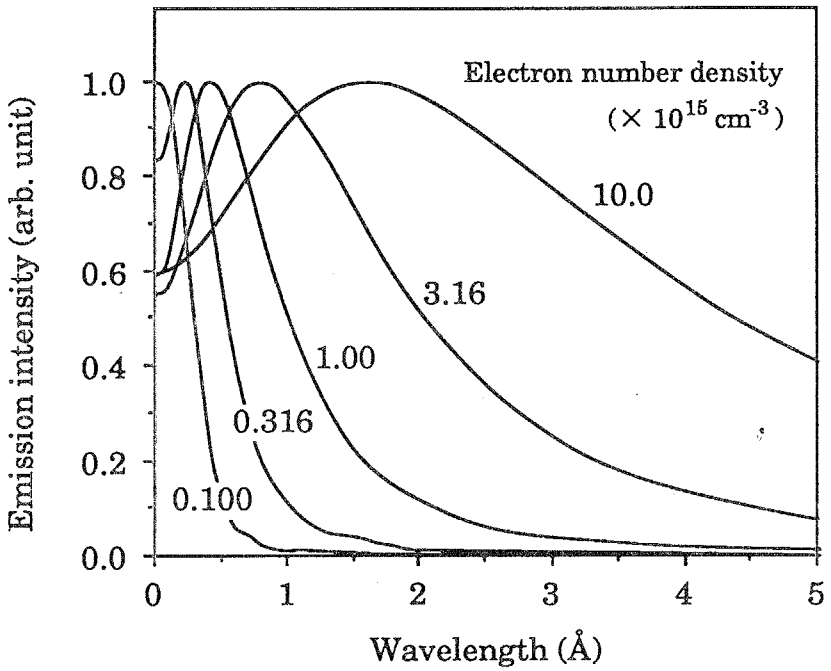


図 2-9 H_β 線 (486.133 nm) のスペクトル形状

H_β 線の半値全幅と電子密度、温度の関係を図 2-10 に示す。

プラズマの温度が既知であれば、以上のようにしてスペクトルの半値幅から電子密度を求めることができる。ところが、実際に測定されるスペクトル波形にはシュタルク広がり、ドップラー広がり以外の広がりも含まれているため、他の広がりによる影響を補正することが必要となる。測定される原子線の発光スペクトルは以下に示すような、いくつかの広がりの重なりあったものとなっている[26]。

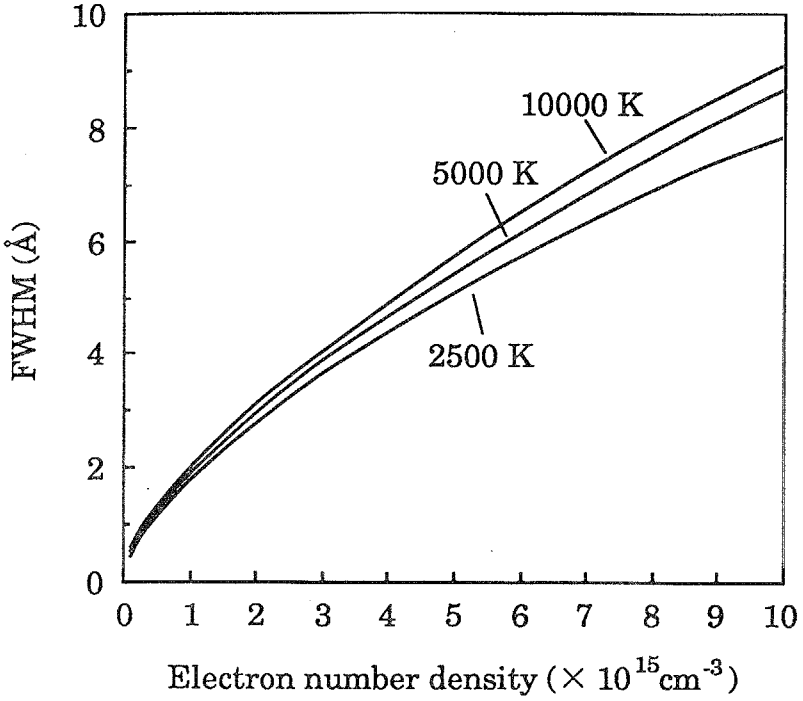


図 2-10 H_β 線半値全幅と電子密度、温度の関係

1. シュタルク広がり

原子、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の作る微視的電場の影響を受けてシュタルク広がりを生じる。

2. ドップラー広がり

スペクトル線を与える原子やイオンが運動しているために観測系に対するドップラー効果によって周波数の違いを生じ、線幅が広がる。粒子の運動エネルギーがボルツマン分布をしている場合、ドップラー広がりはガウス型関数となる。

3. 自然広がり

高いエネルギー準位に励起された電子は約 10^{-8} ～ 10^{-9} 秒程度の寿命で低い準位に遷移する。この寿命が不確定性をもつのでスペクトル線は広がりを生ずる。自然広がりはローレンツ型の関数である。

4. ローレンツ広がり

原子やイオンが他の原子や分子と衝突するために生ずるスペクトルの広がりをローレンツ広がり、または圧力広がりという。

5. ホルツマーク広がり

光を発光する原子が同種の原子との衝突するために生ずるスペクトルの広がり

ホルツマーク広がりという。ホルツマーク広がりはローレンツ広がりの一種である。

6. 装置関数

以上の物理的な原因による広がり以外に、実際にスペクトル幅を測定する系に起因したスペクトルの広がりが生じる。これを装置関数または装置幅といい、ガウス型関数として扱う場合が多い。分光測定においては、主に測定に用いる分光器の入射スリットの幅が装置関数を決定する。

大気圧弱電離プラズマの場合、自然広がり、ローレンツ広がり、ホルツマーク広がりは十分に小さく、電子密度の測定に際しては無視できるので、問題となるのは装置関数である。以下では装置関数の補正について述べる。

一般に観測されるスペクトル波形 $y(t)$ は真のスペクトル波形 $x(t)$ と光学系の装置関数 $h(t)$ のコンボリューションすなわち

$$y(t)=h(t)\otimes x(t)=\int_{-\infty}^{\infty} h(t)\cdot x(\tau-t)\,d\tau \tag{2.29}$$

で表わされる。ただし

$$\int_{-\infty}^{\infty} h(t)\,dt=1 \tag{2.30}$$

である。したがって、装置関数 $h(t)$ が既知であれば、ディコンボリューション処理によって観測波形 $y(t)$ から真の波形 $x(t)$ を求めることができる[27]。しかし、実際に得られた全ての波形についてディコンボリューション処理を行うことは煩雑であるため、本研究では逆に Vidal によって計算されたスペクトル波形と測定に用いた光学系の装置関数をコンボリューションし、観測波形を計算しておき、次に実際の測定で求めたスペクトルの半値幅を比べることにより、真の波形の幅を推定する方法[28, 29]を用いた。このようにして得られたシュタルク幅の値と図 2-9、図 2-10 の関係から電子密度を求めた。なお、装置関数 $h(t)$ は、低圧水銀ランプを用いて測定される水銀の輝線スペクトル (435.83 nm) の広がりをもつガウス型関数とした。また、温度としては励起温度を用いた。

2.4.3. イオン線と原子線の発光強度比を用いる方法

局所的熱平衡 (LTE) が成り立っている場合、同一元素のイオン線と原子線の発光強度比 I^+ / I° から電子密度 n_e を求めることができる[3, 14]。

式 (2.20) より、中性原子線の発光強度は

$$I^\circ = n^\circ \frac{g^\circ}{B^\circ} A^\circ h \nu^\circ \exp\left(-\frac{E^\circ}{kT}\right) \tag{2.31}$$

イオン線の発光強度は

$$I^+ = n^+ \frac{g^+}{B^+} A^+ h \nu^+ \exp\left(-\frac{E^+}{kT}\right) \tag{2.32}$$

E^+ : イオンの基底状態からの励起エネルギー

で与えられる。よって、イオン線と原子線の発光強度比は

$$\frac{I^+}{I^\circ} = \frac{n^+}{n^\circ} \frac{g^+ A^+ \nu^+}{g^\circ A^\circ \nu^\circ} \frac{B^\circ}{B^+} \exp\left(-\frac{E^+ - E^\circ}{kT}\right) \tag{2.33}$$

で表わせる。ここで、LTE が成立していると仮定し、Saha - Eggert の式 (2.16) を用いると式 (2.33) は

$$\frac{I^+}{I^\circ} = \frac{2}{n_e} \frac{g^+ A^+ \nu^+}{g^\circ A^\circ \nu^\circ} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{V + E^+ - E^\circ}{kT}\right) \tag{2.34}$$

となり、イオン線と原子線の強度比および温度が既知であれば、式 (2.34) から電子密度を求めることができる。さらに、この LTE を仮定した値と 2.4.1. 節のスペクトルの広がりを用いた値を比較することにより、LTE からのずれの程度を知ることもできる[30]。本研究では、I^+、I° としてカルシウムのイオン線 (393.37 nm) および原子線 (422.67 nm) を測定した。また、温度としては励起温度を用いた。このカルシウム発光強度比と温度、電子密度の関係を図 2-11 に示す。

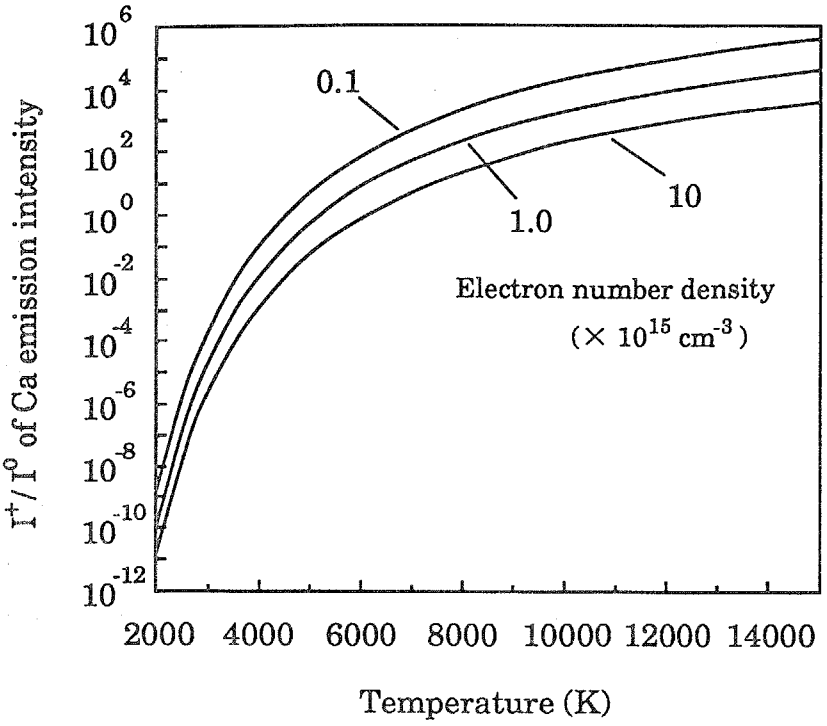


図 2-11 カルシウム発光強度比と温度、電子密度の関係

2.5. 結言

本章ではプラズマからの発光を利用した大気圧プラズマの分光測定法について記述を行った。

2.5.1. 今後の課題

(a) 部分的 LTE を用いた電子密度の計算

大気圧弱電離プラズマではイオン化されていない中性粒子の比率、密度が極めて高く、重い粒子の温度が低くなるため、質量の異なる粒子間での熱平衡が成立しないことが多い。したがって、LTE を仮定した計算値は正しいとはいえない。その一つの補正方法として、プラズマに完全な熱平衡が成立しているとはみなさず、同一の粒子間のみで熱平衡状態が成立しているとする、部分局所的熱平衡[31] (partial LTE) の考えを用いることができる。すなわち、全ての温度をイオン化温度として計算を行った式 (2.34) において、イオン化平衡はイオン化温度に、原子の励起状態分布は励起温度に、巨視的なガスとしては回転温度に依存すると考える。つまり、イオン化温度 T_{ion} と励起温度 T_{exc} および回転温度 T_{rot} を分けて取り扱い、式 (2.34) を

次のように修正する。

$$n_e^2 = \frac{P}{kT_{rot}} \frac{2B^+(T_{exc})}{B_1(T_{exc})} \left(\frac{2\pi m k T_{ion}}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E^+}{kT_{ion}}\right) \tag{2.35}$$

ただし、この式を計算する際に分配関数は、各温度ごとに定義式(2.3)から計算するのは煩雑であるため、Galanらによる多項式近似結果[32]を利用する。すなわち

$$B(T) = a + b\left(\frac{T}{10^3}\right) + c\left(\frac{T}{10^3}\right)^2 + d\left(\frac{T}{10^3}\right)^3 + e\left(\frac{T}{10^3}\right)^4 + f\left(\frac{T}{10^3}\right)^5 \tag{2.36}$$

に温度を代入すれば分配関数を求めることができる。式(2.36)の各定数はAr (I)では a = 1.0000、Ar (II)では a = 4.8089, b = 4.6545×10^{-1}, c = - 7.8367×10^{-2}, d = 4.7063×10^{-3}、He (I)では a = 1.0000、He (II)では a = 2.0000である。

(b) 他の測定法との比較

現在のところ、大気圧プラズマの特性測定は一般的に分光手法を用いて行われている。したがって、他のプラズマ源と温度や密度などのパラメータの比較を行うためには本章で述べた方法で十分であると言える。しかし、プラズマ物性の詳細な検討や計算機シミュレーションなどを行うためには、各パラメータの正確な値を知る必要がある。このためには、先に述べたLTEを仮定しない分光測定や他の方法を用いた測定との比較が必要となる。表2-5にアルゴンICPの測定結果を示す。回転温度を除けばほぼ同様の値が得られているが、ICPの動作条件が異なるため、単純に比較することはできない。

表2-5 アルゴンICP測定値の比較

	電子密度 ($\times10^{15}$cm^{-3})	イオン化温度 電子温度 (K)	励起温度 (K)	回転温度 ガス温度 (K)
本研究と同様の分光測定[33]	5.1	8900	5600	3000
LTEを仮定しない分光測定[34, 35]	5.0	9000		
レーザ散乱[36]	4.0	8000		6200
ラングミュアプローブ[37]		9200		

参考文献

1) プラズマ・核融合学会 編「プラズマ診断の基礎」名古屋大学出版会 (1989).

2) H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New-York (1964).

3) 原口紘恭、「ICP 発光分析の基礎と応用」講談社サイエンティフィク (1986).

4) Mermet, C. R. Acad. Sci.Ser. B **281**, 273 (1975).

5) P. W. J. M. Boumans and F. J. de Boer, Spectrochim. Acta **32B**, 365 (1977).

6) T. Hasegawa, K. Fuwa and H. Haraguchi, Chem. Lett. **1984**, 2027.

7) T. Hasegawa and H. Haraguchi, Spectrochim. Acta **40B**, 1067 (1985).

8) T. Hasegawa and H. Haraguchi, Anal. Chem. **59**, 2789 (1987).

9) T. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 265 (1979).

10) T. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 1561 (1981).

11) W. L. Wiese, M. W. Smith and B. M. Glannon, Atomic Transition Probabilities, Vol. I NSRDS-NBS 4 (1966).

12) W. L. Wiese, M. W. Smith and B. M. Glannon, Atomic Transition Probabilities, Vol. I I NSRDE-NBS **22** (1969).

13) W. L. Wiese and F. A. Martin, Wavelength and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions, NSRDE-NBS **68** (1980).

14) 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).

15) D. J. Kalnicky, V. A. Fassel and R. N. Kniseley, Appl. Spectrosc. **31**, 137 (1977).

16) H. Uchida, K. Tanabe, Y. Nojiri, H. Haraguchi and K. Fuwa, Spectrochim. Acta **36B**, 711 (1981).

17) B. S. Malone and W. H. Corcoran, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **6**, 443 (1966).

18) N. Furuta and G. Horlick, Spectrochim. Acta **37B**, 53 (1982).

19) M. H. Abdallah and J. M. Mermet, Spectrochim. Acta **37B**, 391 (1982).

20) G. R. Kornblum and L. de Galan, Spectrochim. Acta **29B**, 249 (1974).

21) P. G. Brown, J. M. Workman, D. L. Haas and J. A. Caruso, Appl.

(29) Spectrosc. 40, 477 (1986).
(28) R. L. Masamba, A. H. Ali and J. D. Winefordner, Spectrochim. Acta 48B, 481 (1992).
(27) J. M. M. Raaijmakers, P. W. J. M. Boumans, B. V. D. Sijde and D. C. Schram, Spectrochim. Acta 38B, 697 (1983).
(24) H. R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasma*, Academic Press, New York (1974).
(25) C. R. Vidal, J. Cooper and E. W. Smith, Astropys. J. , Suppl. Series No. 214, 25, 37 (1973).
(26) 大道寺英弘、中原武利 編「原子スペクトル 測定とその応用」学会出版センター (1983).
(17) 南茂夫 編著「科学計測のための波形データ処理」CQ 出版社 (1986).
(18) 沖野晃俊、宮武健一郎、内田照雄、南茂夫 分光研究 43, 23 (1994).
(19) 沖野晃俊 大阪大学修士論文"二重管マイクロ波誘導プラズマ光源に関する基礎研究" (1991).
(20) T. R. Smith and M. B. Denton, Appl. Spectrosc. 43, 1385 (1989).
(21) 原口紘炁、小沢理、不破敬一郎 プラズマスペクトロスコピー 7, 1 (1987).
(22) L. de. Galan, R. Smith and J. D. Winefordner, Spectrochim. Acta 23B, 521 (1968).
(33) D. J. Kalnicky, V. A. Fassel and R. N. Kniseley, Appl. Spectrosc. 31, 137 (1977).
(34) G. R. Kornblum and L. de Galan, Spectrochim. Acta 32B, 71 (1977).
(35) A. Batal, J. Jarosz and J. M. Mermet, Spectrochim. Acta 36B, 511 (1981).
(36) M. Huang and G. M. Hieftje, Spectrochim. Acta 44B, 291 (1989).
(37) H. S. Niu, Ke Hu and R. S. Houk, Spectrochim. Acta 46B, 805 (1991).

第3章

ダブルボア放電管型
マイクロ波誘導プラズマ

3.1. 緒言

放電などにより励起された原子やイオンがより低いエネルギーの励起状態や基底状態に戻るとき、発光線を放出する。この発光線は原子あるいはイオンに特有で元素ごとに異なった波長を示す。この発光スペクトルの波長や強度を観測することによって、微量元素の定性、定量分析を行うことができる。原子を励起する方法としては、化学炎、アーク放電、スパーク放電、プラズマジェット、グロー放電、高周波放電プラズマなどが古くから研究されてきたが、これらのうち現在では周波数が数 10 MHz の短波 (HF) 領域を用いた誘導結合プラズマ光源[1-3] (Inductively Coupled Plasma, ICP) が実用化され、広く利用されている。これに対し、周波数 100 MHz 以上の極超短波 (UHF) 領域のマイクロ波を用いたマイクロ波誘導プラズマ (Microwave Induced Plasma, MIP) は ICP と比較して (a) 装置自体や電源がコンパクトであり、(b) 電力やプラズマガスなどのランニングコストを低減でき、(c) 共振器の構造でプラズマ形状を変えることができるなどの長所を持ち、現在研究段階にある。

ところが、MIP で生成されるプラズマは、現在開発されているいずれの共振器を用いても体積が小さいため、試料を導入するとプラズマが容易に影響を受ける。特に溶液試料の直接噴霧導入を行なうと、プラズマが不安定になったり、消えてしまったりするという欠点を持つ。また、発光分光分析用の光源もしくは質量分析用のイオン源として使用するときには、プラズマが放電管の中心軸上で発生することが望ましい。しかし、プラズマガスにアルゴンを用いた場合、放電管の内壁に沿って細いプラズマが発生する傾向が強い。これらの問題を克服するために、(1) 水冷やパル

ス動作によって高出力化を行なう[4,5]、(2) アトマイザなどによって脱溶媒を行なう[6,7]、(3) 共振器や放電管の形状を改良する[8-11]、などの研究が行なわれている。

本研究では、放電管中心軸上にプラズマを保持し、効率よくプラズマを発生させるため、内径が共振器内で不連続断面をもつダブルボア放電管を考案した。その結果、従来の低電力 MIP では困難であった溶液試料の直接噴霧導入が 20 W 程度の低電力でも可能となった。

本章ではまず、種々の MIP およびダブルボア放電管型 MIP について概説し、ダブルボア放電管型 MIP を設計するための有限要素法を用いた空胴共振器の解析について述べる。そして、生成されたアルゴンプラズマの特性測定を行い、本 MIP の元素励起機構について考察を行う。また、分析用光源としての評価を行うためのクロスフロー型ネブライザおよびフラッシュアトマイザを用いた溶液試料の発光分光分析結果について記述する。

3.2. 微量元素分析用マイクロ波プラズマ源

マイクロ波を用いた微量元素分析用のプラズマ源は、一般にマイクロ波誘導プラズマ (MIP) と総称されている。MIP は工業用に開放されている周波数のうち、電子レンジと同じ 2450 MHz (波長 : 122.36 mm) のマイクロ波を共振器で共振させ、共振器中に生成される強電界でアルゴン、ヘリウム、窒素、空気などの気体を高温プラズマ化する無電極放電プラズマである。その高温プラズマ中にガス、液体、固体状の分析対象物を導入し、励起、イオン化し、主に発光分光分析によって対象物の定性、定量分析を行う。MIP は (1) 高い励起、イオン化効率を持つ、(2) プラズマを維持するために必要な電力やガス流量が少ない、(3) 得られる発光スペクトルはバックグラウンドが少なく、比較的弱い連続スペクトルの上に線スペクトルがのった単純な形である、(4) 装置がコンパクトであり、比較的安価で、製作も容易である、などの特長を持つため、発光分光分析用の光源としてだけでなく、クロマトグラフィの検出器[12]や質量分析用のイオン源[13-15]として利用する研究が進められており、それぞれ市販されはじめている。

MIP は現在までに構造や放電の発生方法の異なったものが数多く報告されている。そのうち、大気圧で安定なプラズマを生成できるものを以下に挙げる。

(a) Beenakker 型空胴共振器

従来、大気圧下で安定なプラズマを生成するのは困難であったが、1976 年フィリップス社の Beenakker は大気圧でアルゴン、ヘリウムのプラズマを生成できるマイクロ波共振器を報告した[16]。共振器は銅製で、外径約 100 mm、厚さ約 10 mm の円筒型で、中心軸上に径 8 mm の穴をあけてある。その穴に外径 6 mm、内径 1～3 mm の石英放電管を挿入し、その中にプラズマを生成する。Beenakker 型空胴共振器の改良型として、共振器表面に銀めっきをし、チューニングに石英棒を用いた共振器が Dalen らによって報告され[17]、市販されている。

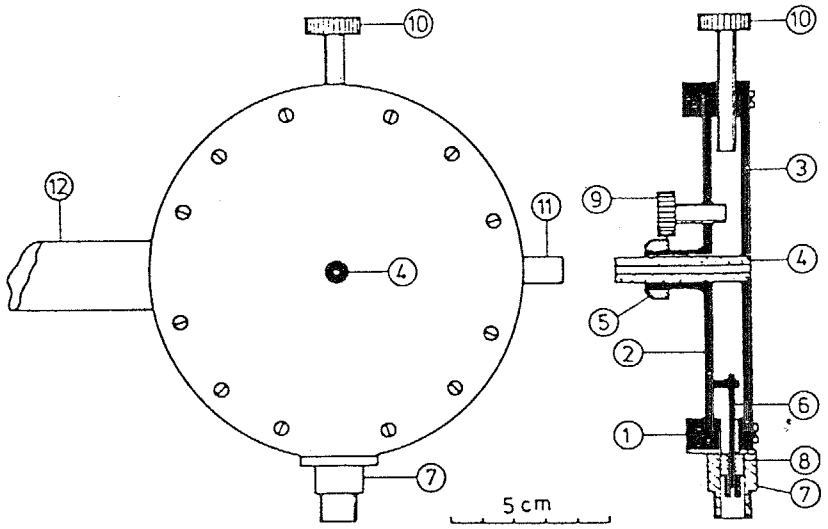


図 3-1 マイクロ波誘導プラズマ光源

Beenakker 型 TM_{010} モード円筒型空胴共振器[16]

(b) 表面波励起型共振器 (Surface wave exciting type cavity)

MIP では分析に有利とされているドーナツ形状のプラズマを生成することは困難であったが、1990 年日立製作所の Okamoto ら[11, 18-21]は電界強度が放電管の周辺部で最大になり、二重管構造のトーチを用いることでドーナツ状の窒素プラズマを生成することができる表面波励起型共振器を発表した。MIP を用いた質量分析装置としては、現在のところ唯一、この窒素プラズマ源を用いたものが市販され、実用化されている。

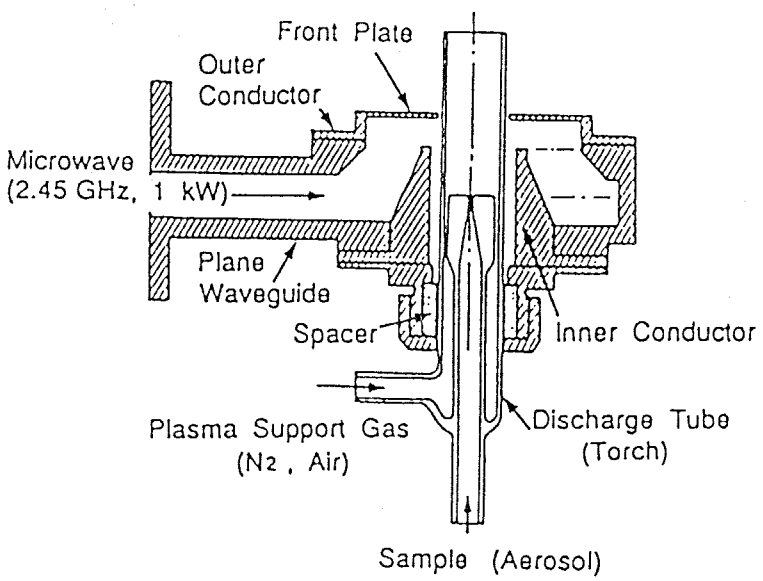


図 3-2 表面波励起型共振器

Okamoto Cavity[11]

(c) 容量結合マイクロ波プラズマ (Capacitively Coupled Microwave Plasma, CMP)

マグネトロンによって発生したマイクロ波を矩型導波管を用いて伝播させ、単一の電極の先端にプラズマを発生させるものである。プラズマガスにはアルゴン、窒素、空気などを用いる。溶液試料はネブライザーで霧化してプラズマ中に導入するが、低電力では水分が多くなるとプラズマを維持するのが困難となるため、溶液試料の導入が可能な 1 kW 以上の高出力 CMP が開発されている[22]。また、発光分光分析の際、電極材料の融解が物理干渉の原因になるという欠点があるため、融点の高い金属であるタングステンをコーティングするなど電極材料の研究が行なわれている[23]。CMP は単一電極マイクロ波プラズマ (Single Electrode Microwave Plasma) ともよばれている。

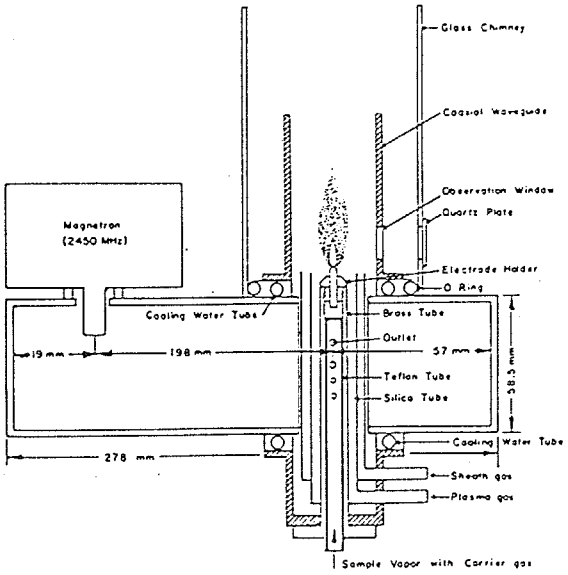


図 3-3 容量結合マイクロ波プラズマ [23)]

(d) サーファトロン (Surfacewave Induced Plasma, Surfatron)

サーファトロンは 1/4 波長共振器中の強電界で発生させたプラズマを放電管とプラズマの間にできる表面波によって維持、伝搬させるプラズマ源である [24-28)]。マイクロ波のエネルギーは表面波として放電管とプラズマの間を伝搬し、プラズマを維持

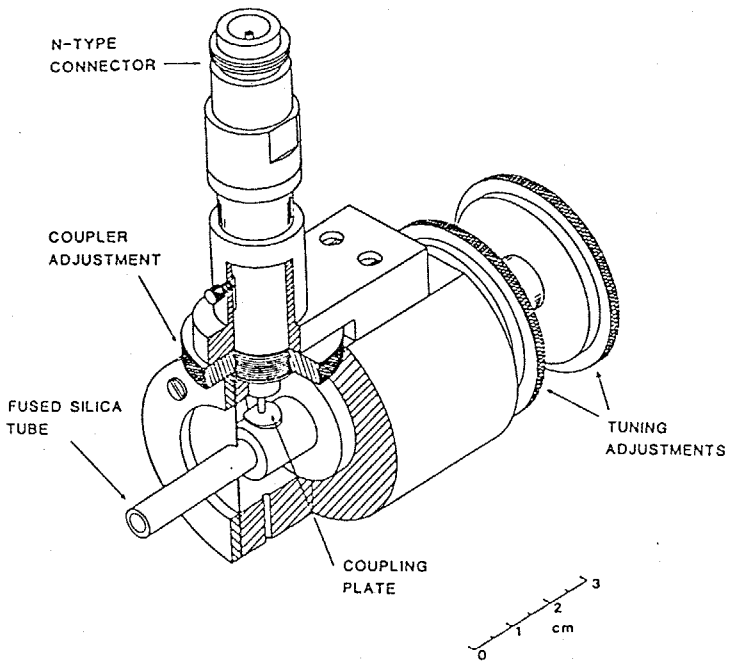


図 3-4 サーファトロン [26)]

する。プラズマ自体が表面波の伝搬質として働くため、共振構造のないところでもプラズマを維持できる。また単一モードであるため、高い安定性と再現性があるという特徴を持つ。MIP と同様、質量分析のイオン源[29]やガスクロマトグラフィ[30]、超臨界流体クロマトグラフィの検出器[31, 32]として利用する研究もおこなわれている。

(e) 3/4 λ 共振型マイクロ波プラズマ

同軸型の円筒共振器を用い、誘導カップリングで共振器内送り込まれたマイクロ波で TEM モードの 3/4 波長共振を作り、生じた強電場でプラズマを発生させる[33, 34]。3/4 λ 共振型マイクロ波プラズマ光源は MIP と同様の性質を持つ以外に、サーファトロンと同様に放電管のない部分でもプラズマを発生させることができるため、プラズマに電場や磁場をかけることができるという特長を持つ。そのため、質量分析用のイオン源として期待できる。また、プラズマを側面から観察できるため、発光を効率よく測定することができる可能性がある。

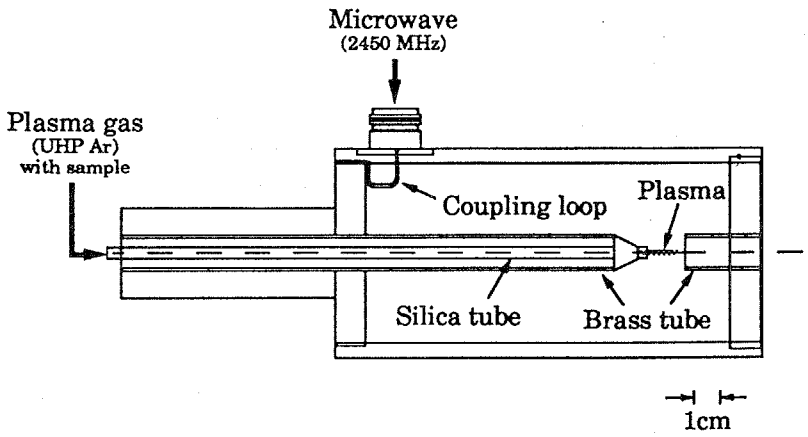


図 3-5 3/4 λ 共振器型マイクロ波プラズマ[33]

3.3. ダブルボア放電管型 MIP

図 3-6 に示す様な直管型の放電管を用いた従来の MIP ではプラズマガスにアルゴンを用いた場合、放電管の内壁に沿って細いプラズマが発生する傾向が強い。またプラズマの体積が小さいため、試料を導入するとプラズマが容易に影響を受ける欠点を持つため、溶液試料の直接噴霧導入による分析が困難である。これに対し、本研究で新しく開発した MIP では、図 3-7 のように二重に配置した石英ガラス製の放

電管のうち、内側放電管の断面を共振器内に配置することにより、ダブルボア放電管を構成している[35-37]。

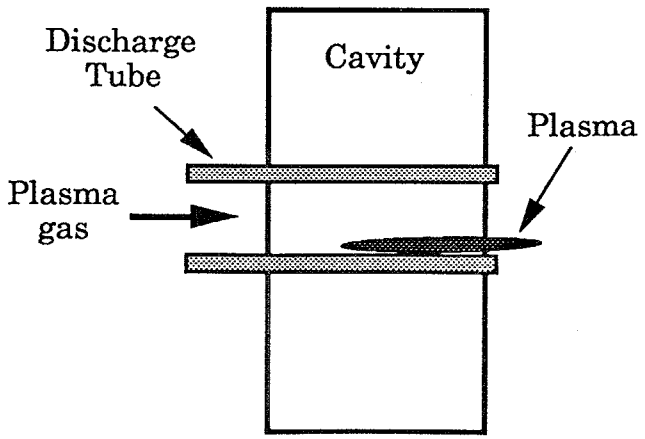


図 3-6 従来の MIP 概略図

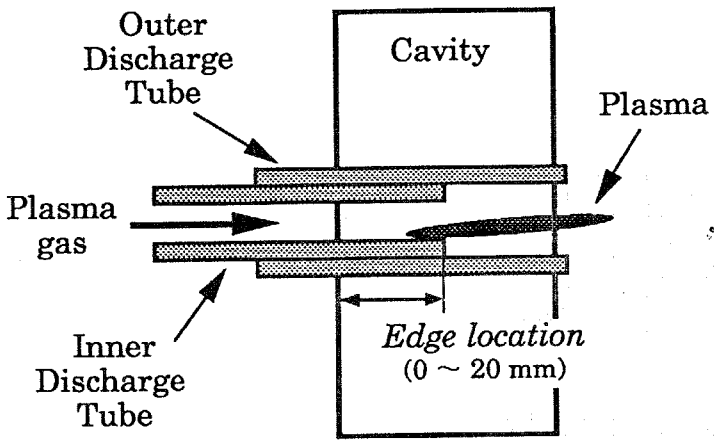


図 3-7 ダブルボア放電管型 MIP 概略図

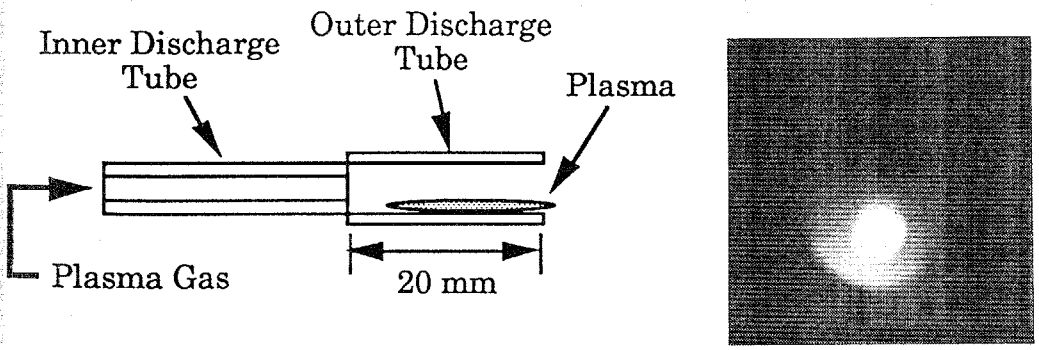
ダブルボア放電管型 MIP では内側放電管の挿入量すなわち断面の位置 (Edge location) を適当に選ぶことによって、次の特長を得ることができる。

(1) プラズマガスの流れが放電管の中央部に収束するため、プラズマを放電管の中心軸上に安定に発生させることができる。
(2) 従来の低電力 MIP では困難であった溶液試料の直接噴霧導入が 20 W 程度のマイクロ波入力でも可能である。

(3) プラズマと放電管がほとんど接触しないため、放電管の損傷が少なく、放電管材料のプラズマへの混入も少ない[37]。

空胴共振器は銅製で、深さは 20.0 mm、内径は次節で述べる有限要素法を用いた共振器解析により、88.0 mm とした。外側放電管には外径 5.7 mm、内径 4.1 mm、内側放電管には外径 4.0 mm、内径 2.0 mm の石英ガラス管を用いた。この放電管を用いた場合、内側放電管を 7 ～ 12 mm 挿入した際にプラズマの先端部は放電管の中心軸上で安定した。

プラズマガスの流量を 1.0 *l*/min とした場合、外側放電管の部分と内側放電管の部分の流速はそれぞれ 13.3 mm/s および 53.1 mm/s となる。したがって、ダブルボア放電管型 MIP では放電管内径の不連続断面位置すなわち内側放電管の挿入量によってプラズマの形状や安定度が変化する。この変化の様子を図 3-8 に示す。

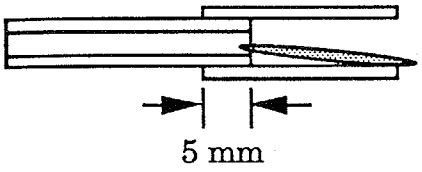


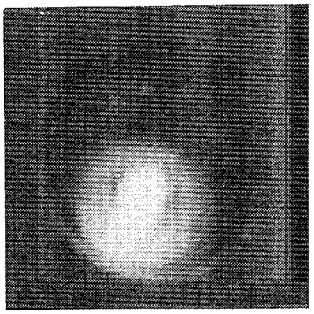
概略図　　発光の様子

共振器の前面より観察

(a) Edge location = 0 mm

従来の MIP に相当、プラズマは放電管内壁に沿って発生する。

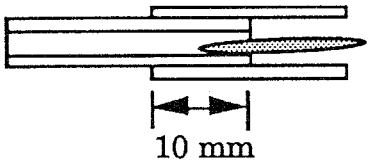


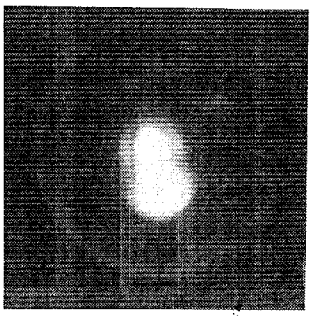


概略図　　発光の様子

(b) Edge location = 5 m m

プラズマの先端部は外側放電管に接し、不安定で振動あるいは回転する。

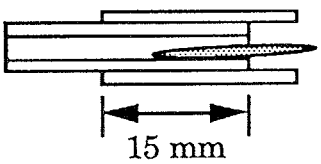


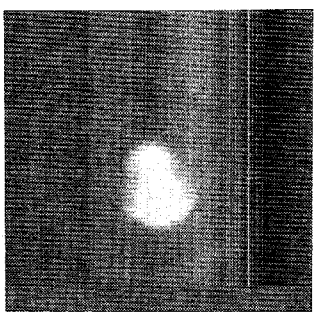


概略図　　発光の様子

(c) Edge location = 10 m m

プラズマの先端部は放電管の中心軸上で安定する。

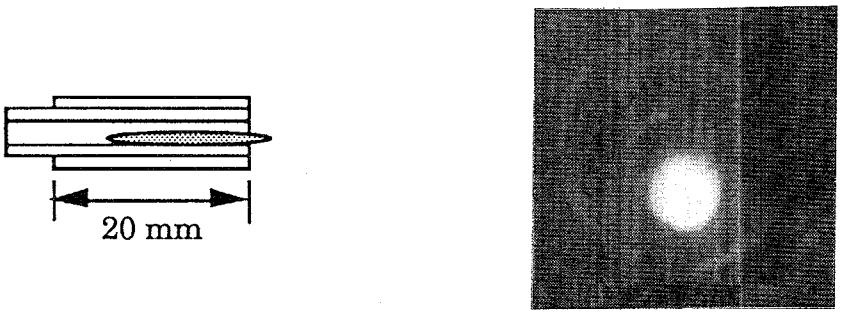




概略図　　発光の様子

(d) Edge location = 15 m m

プラズマの先端部は放電管の中心軸上までは動かない。



概略図　　発光の様子

(e) Edge location = 20 m m

内径2.0ｍｍ、外径5.7ｍｍの放電管を挿入した場合と同等。

プラズマは放電管内壁に沿って発生する。

図 3-8 内側放電管断面位置によるプラズマの変化

内側放電管の断面位置を 10mm とした場合、プラズマの後部が放電管の内壁に沿って移動しても、先端部は常に放電管の中心部に保持される。したがって、分析を行なう場合にプラズマの先端部を用いれば、従来の MIP で問題となっていたプラズマ位置の経時変化も解消される。

3.4. 有限要素法を用いた空胴共振器の解析

ダブルボア放電管型 MIP を製作するに当たり、最適な共振器内径を決定するのに重要な共振器内の電界強度分布を求めるため、有限要素法を用いて空胴共振器内の電界計算を行なった[38]。現在までのところ、解析的に解ける単純な場合を除いて、MIP の空胴共振器内の電界計算の報告は見られない。また放電管などの共振周波数への影響は Dalen らによって経験的に見積られている[17]が、放電管の誘電率や体積を変えた場合などの計算は行なわれていない。

円筒型空胴共振器を TM_{01n} モードで共振させる場合、その共振波長 λ は共振器の半径を a、深さを h として

$$\lambda=\left(\left(\frac{1}{2.61\,a}\right)^2+\left(\frac{n}{2\,h}\right)^2\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{3.1}$$

と表わせる[39]。したがってBeenakker型のTM_{010}共振器では

$$\lambda = 2.61\,a \tag{3.2}$$

となり、2450 MHz (λ : 122.4 mm) のマイクロ波を用いた場合、共振器の直径は93.8 mm となる。共振周波数は共振器の内径のみによって決まり、深さには依存しない。

また、TMmnpモードにおける空胴共振器内の電界成分Eおよび磁界成分Hは円柱座標系において

$$E_z = -E_{mnp}J_m(k_c r)\cos(m\phi)\cos(k_z z) \tag{3.3}$$

$$E_r = -\frac{p\pi}{k_c l}E_{mnp}J_m'(k_c r)\cos(m\phi)\sin(k_z z) \tag{3.4}$$

$$E_\phi = \frac{mp\pi}{k_c^{\,2} rl}E_{mnp}J_m(k_c r)\sin(m\phi)\sin(k_z z) \tag{3.5}$$

$$H_z = 0 \tag{3.6}$$

$$H_r = -\frac{j\omega\varepsilon m}{k_c^{\,2}\gamma}E_{mnp}J_m(k_c r)\sin(m\phi)\cos(k_z z) \tag{3.7}$$

$$H_\phi = -\frac{jwe}{k_c}E_{mnp}J_m'(k_c r)\sin(m\phi)\sin(k_z z) \tag{3.8}$$

と表わされる[40]。ここで

$$k_c=\frac{\rho_{mn}}{a},\ k_z=\frac{p\pi}{l},\ k_c^{\,2}+k_z^{\,2}=k^2 \tag{3.9}$$

E_{mnp} : TM_{mnp}モードの電場ピーク値

r : 径座標

ρ_{mn} : m 次ベッセル関数の n 番目の解

k_c : TM_{mn} モードの遮断波数

k_z : TM モードの伝搬定数

である。よって、TM_{010} モードにおいては

$$E_z = -E_{010} J_o(k_c r) \tag{3.10}$$

$$H_\phi = -\frac{j\omega\varepsilon}{k_c} E_{010} J_m'(k_c r) \tag{3.11}$$

$$E_r = E_\phi = H_z = H_r = 0 \tag{3.12}$$

$$k_c = \frac{\rho_{01}}{a} = \frac{2.405}{a},\ k_z = 0 \tag{3.13}$$

となる。このように TM_{010} モードでは、カップリングループなどを介して円筒型空胴共振器内部に伝えられたマイクロ波は、外周に沿った磁場と $\pi/2$ だけ位相のずれた円筒軸方向の電場を生じる。

ところが、誘電体の放電管を挿入すると共振周波数や共振器内部の電界強度分布は変化し、解析的に解くことは困難となる。したがって従来は、MIP を製作する際、空胴共振器の設計は半経験的な手法で行なわれてきた。さらに、ダブルボア放電管型 MIP では内側放電管を共振器の途中まで挿入するため、解析的に解くことは極めて困難となる。そこで、本研究では松原らにより開発された回転対称形共振器の有限要素法解析の手法[41]を利用して空胴共振器の解析を行なった。

円柱、円筒型共振器のように回転対称軸をもつ共振器の場合には単純に 3 次元計算するよりも、問題を 2 次元として取り扱うことにより計算時間やメモリの大幅な節約が可能となる。

共振器内の電界 $\boldsymbol{E}$ については Maxwell の波動方程式

$$\nabla \times \frac{1}{\mu_r} \nabla \times \boldsymbol{E} - k^2 \varepsilon_r \boldsymbol{E} = 0 \tag{3.14}$$

および次の境界条件が成り立つ。すなわち、境界条件は要素と要素の境界において

$$\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{E}=\text{連続} \tag{3.15 a}$$

$$\boldsymbol{n}\times\frac{1}{\mu_r}\nabla\times\boldsymbol{E}=\text{連続} \tag{3.15 b}$$

要素と電気壁の境界において

$$\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{E}=0 \tag{3.15 c}$$

要素と磁気壁との境界において

$$\boldsymbol{n}\times\frac{1}{\mu_r}\nabla\times\boldsymbol{E}=0 \tag{3.15 d}$$

となる。ここで、k は共振波数、ε_r および μ_r は共振器に含まれる媒質の比誘電率および比透磁率、$\boldsymbol{n}$ は要素の境界面に立てた単位法線ベクトルである。

さらに微分方程式 (3.14) と境界条件 (3.15) に対して次の変分表現式が成立する。

$$k^2(\boldsymbol{E})=\frac{\int\frac{1}{\mu_r}(\nabla\times\boldsymbol{E})^*\cdot(\nabla\times\boldsymbol{E})\,dv}{\int\varepsilon_r\boldsymbol{E}^*\cdot\boldsymbol{E}\,dv} \tag{3.16}$$

ここで * は複素共役を表わす。

また、回転対称軸を z 軸とする円柱座標系 (r, θ, z) では式 (3.16) における試験関数 $\boldsymbol{E}$ は次の境界条件を満足する必要がある。すなわち、要素と要素の境界において

$$\boldsymbol{i}_q\cdot(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{e}_t)=\text{連続} \tag{3.17 a}$$

$$e_\theta=\text{連続} \tag{3.17 b}$$

要素と電気壁の境界において

$$\boldsymbol{i}_\theta \cdot (\boldsymbol{n} \times \boldsymbol{e}_t) = 0 \tag{3.17 c}$$

$$e_\theta = 0 \tag{3.17 d}$$

である。TM_{010} モードでは回転対称軸 $r = 0$ において

$$e_r = e_\theta = 0 \tag{3.17 e}$$

ここで

$$E(r, \theta, z) = \boldsymbol{i}_x \begin{Bmatrix} \frac{e_r + e_\theta}{2} \cos\theta + \frac{e_r - e_\theta}{2} \cos\theta \\ -\frac{e_r + e_\theta}{2} \sin\theta + \frac{e_r - e_\theta}{2} \sin\theta \end{Bmatrix}$$

$$+ \boldsymbol{i}_y \begin{Bmatrix} \frac{e_r + e_\theta}{2} \sin\theta + \frac{e_r - e_\theta}{2} \sin\theta \\ \frac{e_r + e_\theta}{2} \cos\theta - \frac{e_r - e_\theta}{2} \cos\theta \end{Bmatrix} + \boldsymbol{i}_z \begin{Bmatrix} e_z \\ 0 \end{Bmatrix} \tag{3.18}$$

$$\boldsymbol{e}_t(r, z) = \boldsymbol{i}_r e_r(r, z) + \boldsymbol{i}_z e_z(r, z) \tag{3.19}$$

である。

以上より、回転対称軸を持つ共振器の場合には境界条件 (3.17) を満足する試験関数 e_t および e_θ を用いて変分表現式 (3.16) を解くことになる。この場合、独立変数は r と z であり、2次元の問題として計算することができる。従って、空胴共振器を図3-9のように分割して計算を行なった。

計算精度を上げるためには分割を細かくする必要があるが、計算時間や使用するメモリの量を考慮し、精度の要求される部分つまり、プラズマの発生する放電管部分が細かくなるように要素分割を行った。中心軸から 2.667 mm までの部分では、三角形要素の半径方向の長さを 0.333 mm とした。三角形の数は 96 要素、接点の数は 65 点である。空胴共振器の直径 (内径) は放電管を挿入しない場合に共振周波数が 2450 MHz となる 93.8 mm として計算した。深さを変えるとプラズマガスや試料の

滞在時間が変化するため、試料の励起効率も変化する[42]。本研究では共振器の深さは 20.0 mm とした。なお、内側放電管は内径 2.0 mm、外径 4.0 mm 、外側放電管は内径 4.0 m m、外径 6.0 m m である。

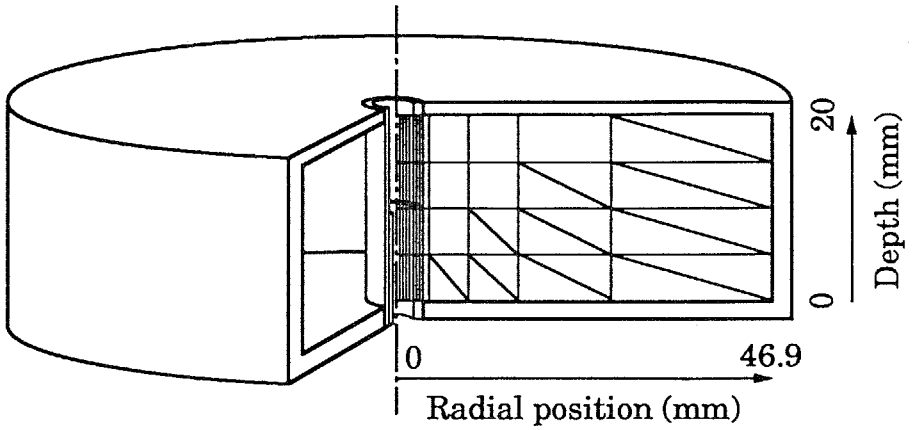


図 3-9 空胴共振器の要素分割

3.4.1. 空胴共振器の共振周波数

放電管が外側放電管のみの場合 (通常の MIP) について、放電管の誘電率と共振周波数の関係を求めた。計算結果を図 3-10 に示す。

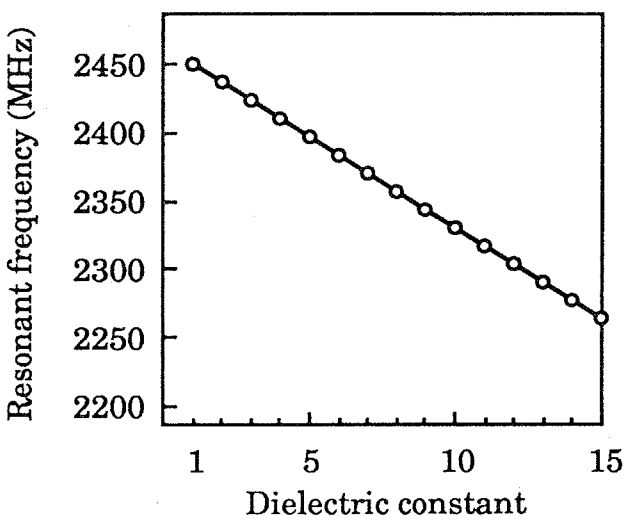


図 3-10 放電管の誘電率と共振周波数の関係

放電管を挿入しない場合、すなわち誘電率が 1.0 の場合、共振周波数は 2450 MHz となり、式 (1) による計算結果と一致する。放電管の誘電率を高くすると共振周波数はほぼ直線的に小さくなった。誘電率 3.8 の石英ガラス製の放電管を挿入した場合、共振周波数は約 35 MHz 低周波側へシフトした。これは Dalen らによる実測結果[17] とほぼ一致している。

石英放電管の外径を 6.0 mm に固定し、内径を変化させた場合の共振周波数変化を求めた。計算結果を図 3-11 に示す。

挿入した放電管の体積に比例して共振周波数が低くなった。放電管を穴の開いていない石英棒とし、径を変化させた計算においても共振周波数変化は同様であった。これは、共振器径に比べて放電管の径が十分小さく、放電管の形状が電界の方向に変化しない場合には、共振周波数は放電管の体積に比例することを示している。したがって、これらの結果を用いて、放電管の誘電率と体積から共振周波数の変化を見積ることができる。

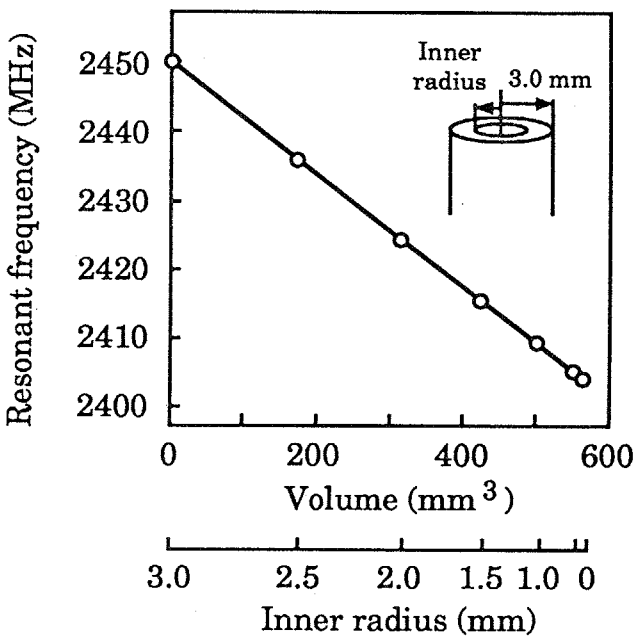


図 3-11 放電管内径と共振周波数の関係

ダブルボア放電管型 MIP について、内側放電管の挿入量と共振周波数の関係を計算した。放電管の誘電率は内側、外側とも 3.8 とした。計算結果を図 3-12 に示す。

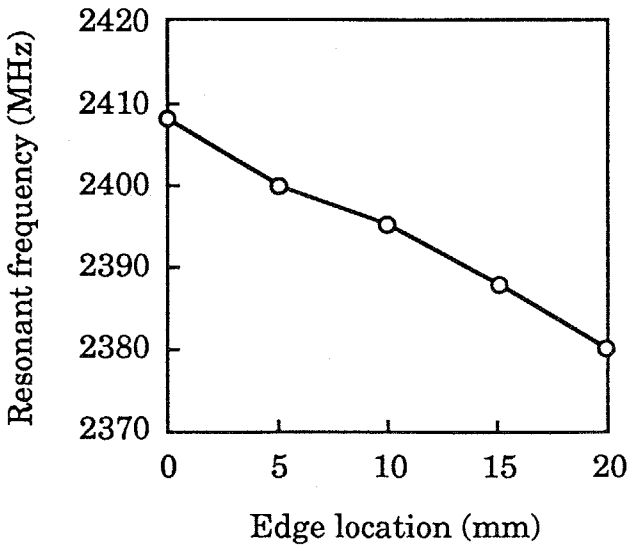
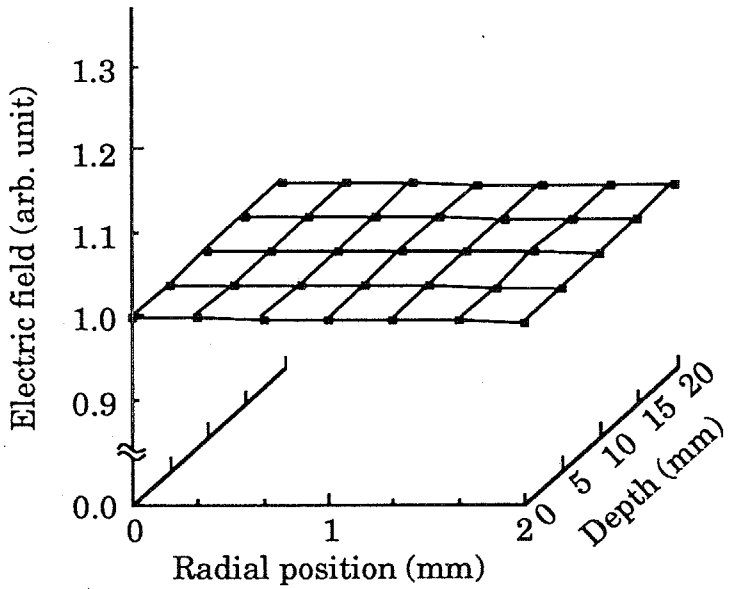


図 3-12 内側放電管の挿入量と共振周波数の関係

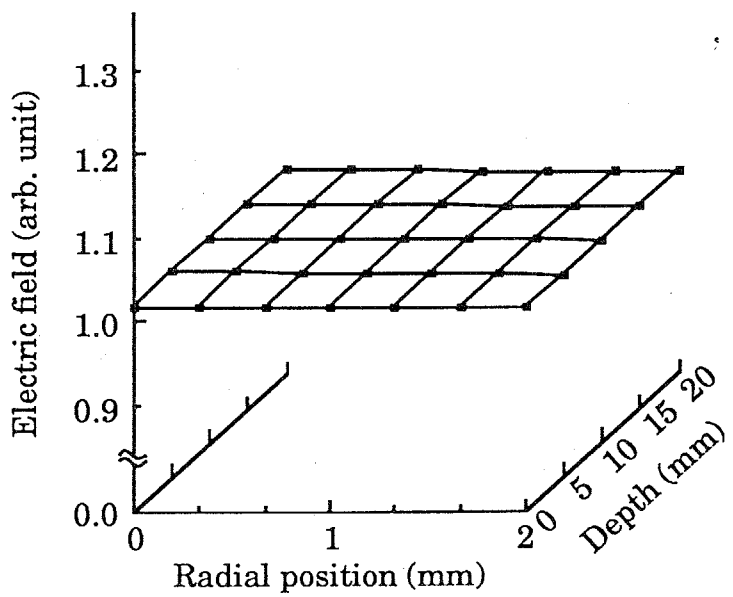
内側放電管を挿入していくと、この場合も放電管体積 (挿入量) にしたがって共振周波数は低周波側へシフトした。周波数変化がほぼ直線的であることから、共振周波数には内側放電管の断面形状の影響は少ないことがわかる。

3.4.2. 空胴共振器内の電界強度分布

計算により求めた空胴共振器内中心軸付近の電界分布を図 3-13 に示す。縦軸は式 (3.10) より求められる計算値で規格化している。Radial position とDepth はそれぞれ図 3-9 に示した中心軸からの距離および共振器中の位置 (深さ) を表わしている。内側放電管は図の下側、Depth: 0 mm 側から挿入している。a) は共振器内に内側放電管を挿入しない場合、b) は通常の MIP、c)、d)、e)、f) はダブルボア放電管型 MIP で内側放電管の断面位置をそれぞれ 5、10、15、20 mm とした場合である。また、マイクロ波の入力電力は一定とし、放電管の誘電率は 3.8 とした。

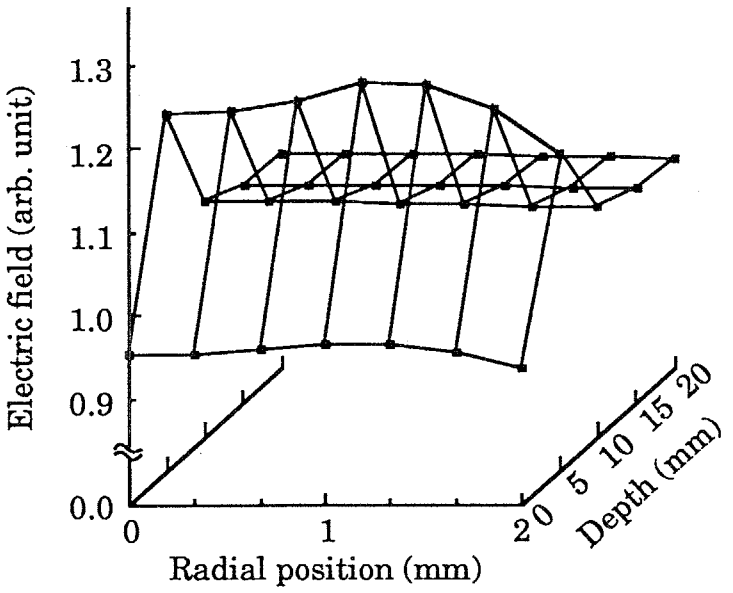


(a) 放電管を挿入しない場合

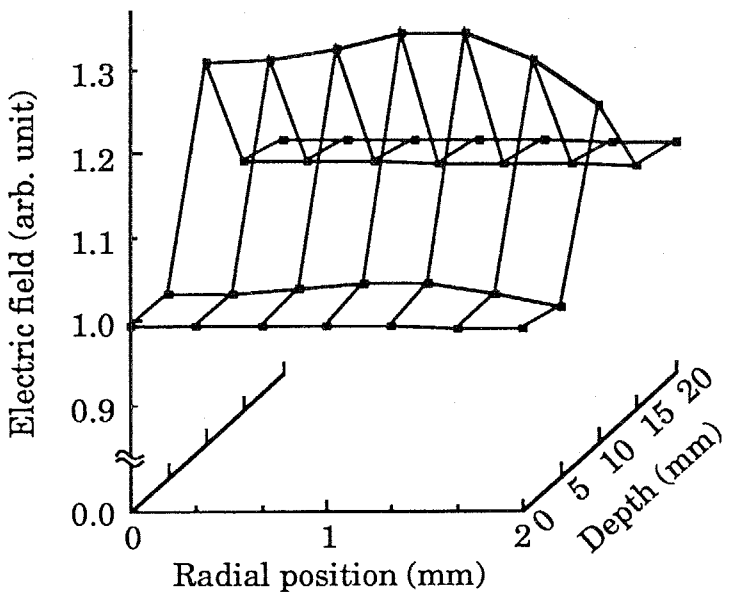


(b) Edge location = 0 m m

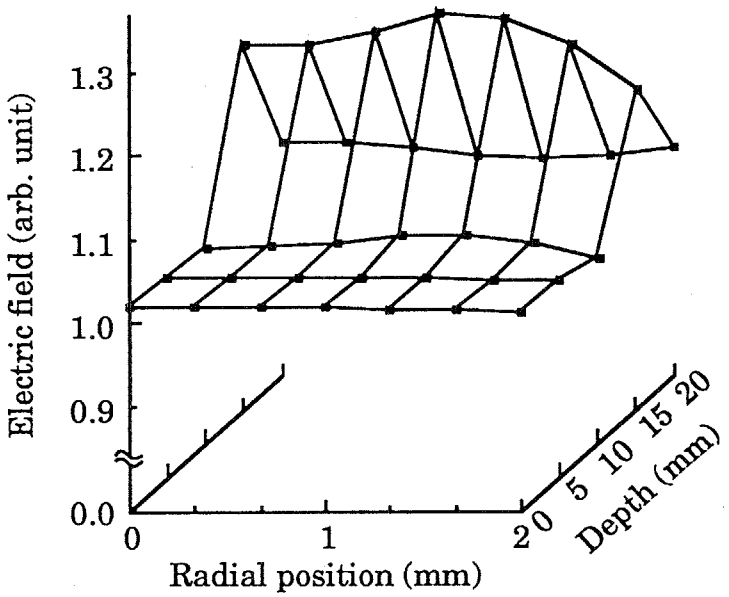
外側放電管のみ挿入、通常の MIP に相当



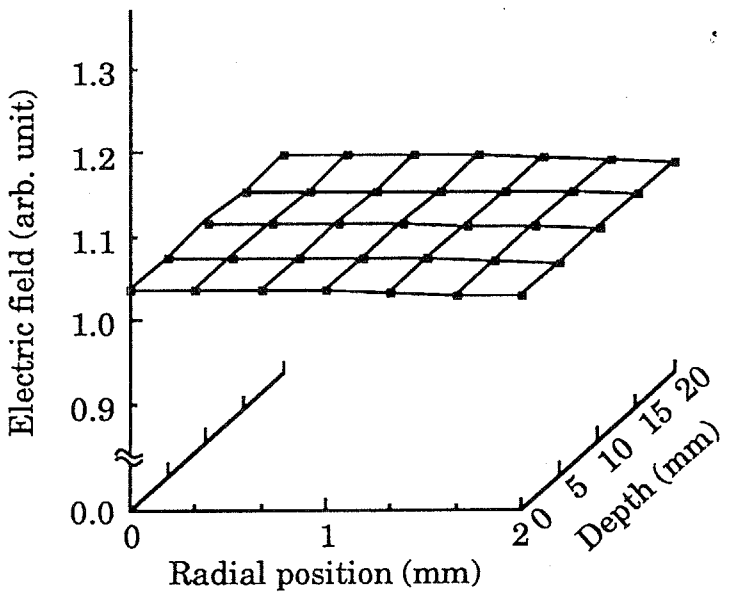
(c) Edge location = 5 m m



(d) Edge location = 10 m m



(e) Edge location = 15 m m



(f) Edge location = 20 m m

図 3-13 ダブルボア放電管型 MIP 共振器内の電界強度分布

放電管を二重にした場合、内側放電管の断面部分を中心として電界が最大約 25 ～ 30 % 強くなった。また、内側放電管を共振器の端まで挿入すると (図 3-13 f)、再び電界強度が減少することから、共振器中の放電管の体積の増加にしたがって電界強度が大きくなるのではなく、内側放電管の断面部分の影響であることがわかる。

通常の直管型 MIP では、中心軸上の電界強度は放電管を挿入しない場合より全体的に約 2 % 増加しているが、ダブルボア放電管型 MIP では内側放電管の挿入量を変えることで電界の強い部分を移動させることができる。したがって、ダブルボア放電管型 MIP では内側放電管の挿入量を適当に選ぶことによって、プラズマが生成される領域もしくはプラズマが加熱される領域に、前述の強い電界を配置することができるため、局所的にプラズマの高密度化、高温化が期待できることになる。よって、元素の発光分析用光源として本 MIP を使用する場合には、その領域の発光を用いることによって効率の良い測定が可能であると考えられる。

3.4.3. ダブルボア放電管型 MIP 空胴共振器の設計

製作したダブルボア放電管型 MIP 空胴共振器を図 3-14 および図 3-15 に示す。MIP に使用されている TM_{010} 共振器では、共振器の前面側よりチューニング用のねじを挿入することによって、共振周波数を低周波側に約 100 MHz 変化させることができる。

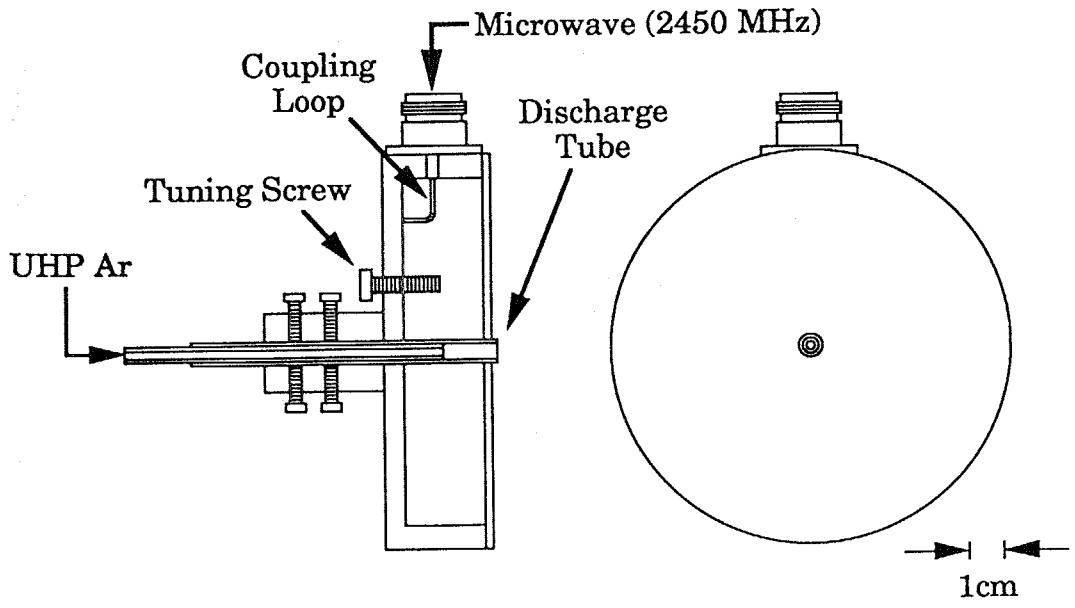


図 3-14 ダブルボア放電管型 MIP 空胴共振器

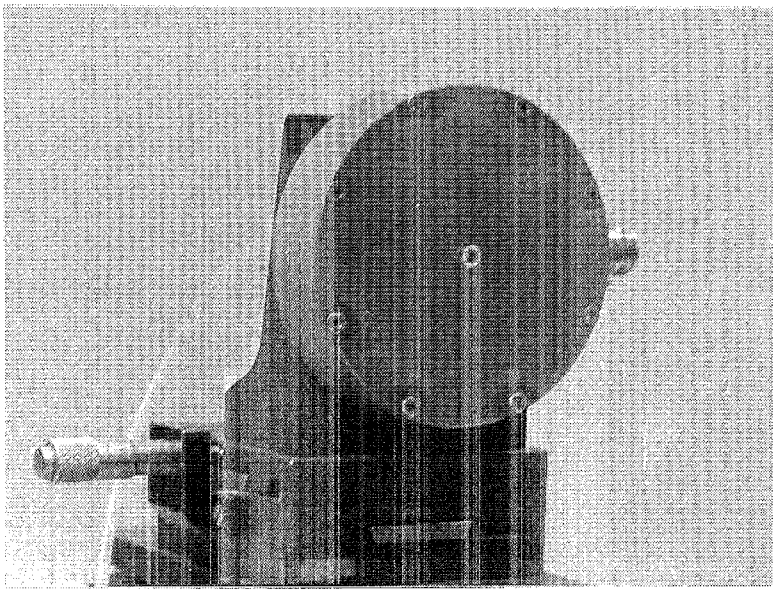


図 3-15 ダブルボア放電管型 MIP 空胴共振器

また、プラズマが発生すると共振周波数は低周波側に約 40 MHz シフトするという報告がある[17]。したがって、共振周波数は 2450 + 100/2 + 40 = 2540 MHz 程度に設計すればよい結果が得られる可能性がある。内側放電管を 10 mm 挿入した場合に共振周波数が 2540 MHz となるように、共振器の直径は 88.0 m m とした。

3.5. プラズマの特性測定

3.5.1. 発光分光分析システムの構成

微量元素分析用発光分光分析システムの構成を図 3-16 に示す。マグネトロンから出力されたマイクロ波は同軸ケーブルで空胴共振器に送入される。反射波は溶液導入を行わない場合、行った場合それぞれ約 13 % および約 6 % であった。プラズマガスおよびキャリヤガスには高純度アルゴン (99.999 %) を用いた。溶液試料の導入にはクロスフロー型ネブライザもしくはフラッシュアトマイザを用いる。この MIP ではクロスフロー型ネブライザを用いる場合、ICP のようにトーチ部でキャリヤガスとプラズマガスとを分けず、あらかじめ両者を混合してから導入した。まず、ボン

べから出たアルゴンは2経路に分けられる。一方はそのままMIPへ送られるもの(プラズマガス)、もう一方は溶液試料導入部を通った後、MIPへ送られるもの(キャリヤガス)である。この2経路のアルゴン流量は、それぞれニードルバルブ付き流量計で調節する。プラズマからの発光はプラズマの中心軸上先端部分について、適当な光学系を用いて共振器前面側から測定する。分光器(Ebert型、f = 500 mm、逆線分散1.66 nm/mm、スリット幅10 μm)の入射スリット上に結像された発光は分光され、光電子増倍管(Hamamatsu, R928)で検出された後、ロックインアンプで増幅し、x-tレコーダで記録される。

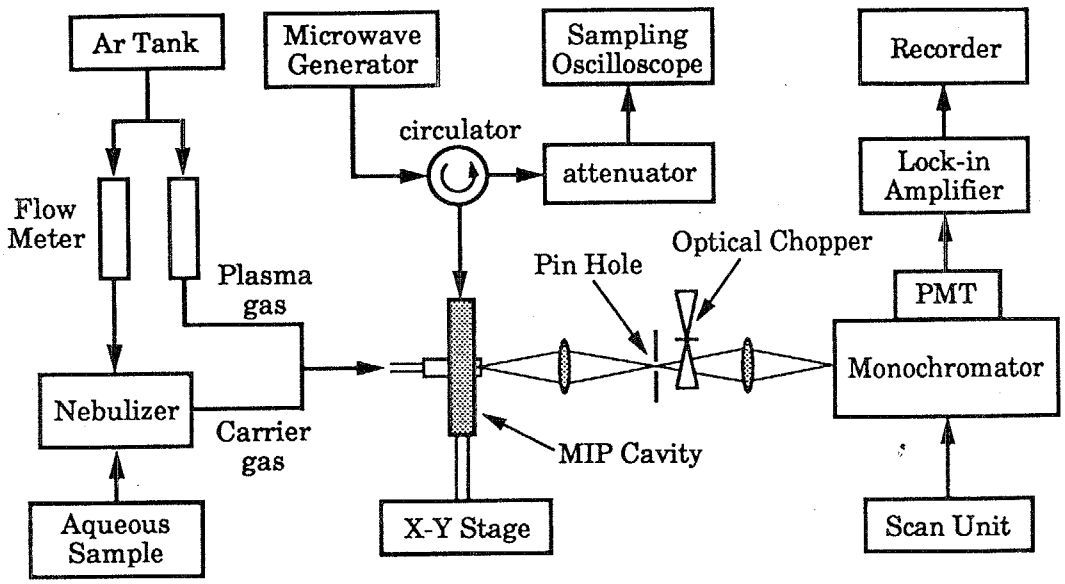


図3-16 発光分光分析システムの構成

プラズマの特性測定の際には溶液試料はクロスフロー型ネブライザで導入した。ガス流量は3.6.2.節に示す溶液試料の発光分析を行った際の最適流量すなわち、プラズマガス0.60 *l*/min、キャリヤガス0.40 *l*/minとした。また、溶液試料の導入を行わない場合にはプラズマガスの流量を1.00 *l*/minとした。なお、クロスフロー型ネブライザによる溶液試料導入量はキャリヤガス0.40 *l*/minの場合、0.087 ml/minであった。奥行き方向の分解能を得るため、2枚のレンズ(f = 100 mm、D = 50 mm)とその間に配置されたピンホール(φ = 0.5 mm)から構成される共焦点光学系を用いて分光器の入射スリット上に結像した。

3.5.2. 内側放電管断面位置の影響

100 ppm のカルシウムの溶液試料を導入し、内側放電管の断面位置 (挿入量) を変えてプラズマ温度と電子密度を測定した。測定結果を図 3-17 および図 3-18 に示す。なお、3.5.3. 節で示すように、溶液試料の導入によって電子密度が 2 倍程度に増加したので、このプラズマ中の電子はアルゴンからのものであるとはいえない。したがって、アルゴンのみのプラズマについて成立するイオン化温度を求める事はできない。

励起温度は回転温度より約 1700 ～ 2000 K 大きい測定値が得られた。この違いは、この実験条件では生成されたプラズマでは局所的熱平衡 (LTE) が成立していない事を示している。シュタルク広がりを用いた電子密度は LTE を仮定した電子密度より 14 ～ 20 倍大きい値が得られた。この結果も、この実験条件では生成されたプラズマでは LTE が成立していない事を示しており、温度の測定結果と一致する。ICP においても Kalnicky らによって、30 ～ 50 倍という同様の測定結果が得られている[43]。

放電管を二重にすると電子密度、温度ともに高くなった。これは挿入した誘電体の体積が大きくなったため、もしくは内側放電管の断面部分に電界が集中するためと考えられる。

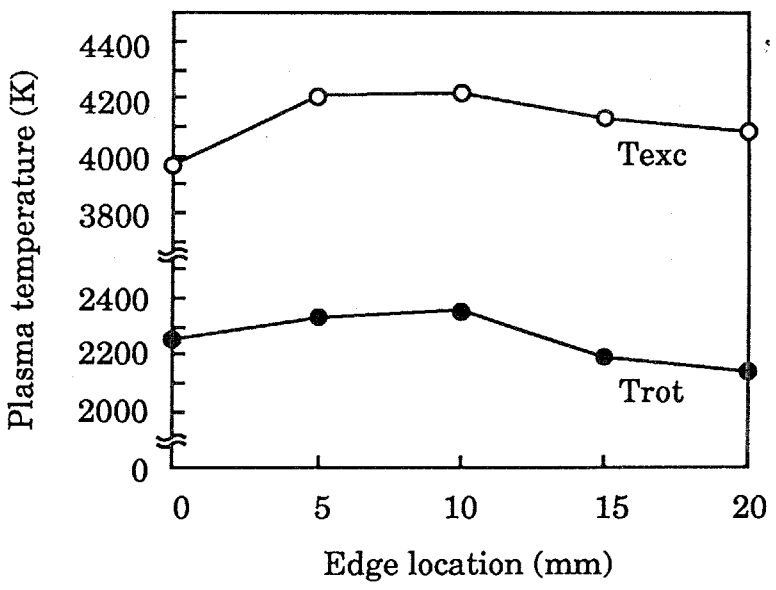


図 3-17 内側放電管断面位置とプラズマ温度の関係

Microwave input power : 50 W , Plasma gas flow rate : 0.60 *l*/min,

Carrier gas flow rate : 0.40 *l*/min

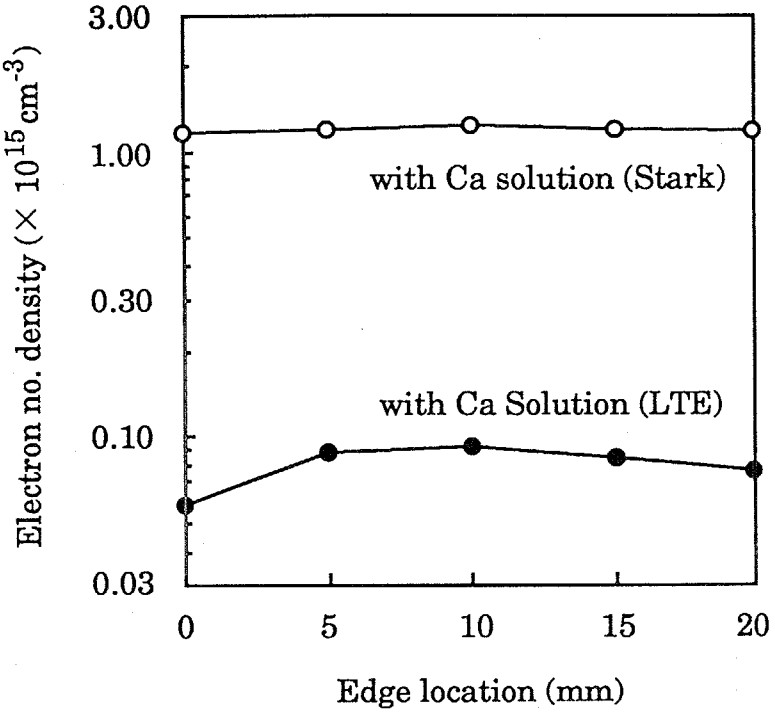


図 3-18 内側放電管断面位置と電子密度の関係

Microwave input power : 50 W , Plasma gas flow rate : 0.60 *l*/min,

Carrier gas flow rate : 0.40 *l*/min

し、電子密度、温度とも極大値を持つことから、後者が主であることがわかる。
、内側放電管を共振器の端まで挿入すると、再び電界強度が減少することから、
器中の放電管の体積の増加にしたがって電界強度が大きくなるのではなく、内
電管の断面部分の影響であることがわかる。この測定結果は、放電管を二重に
場合、内側放電管の断面部分付近の電界が約 25 ～ 30 % 大きくなるという
2. 節の共振器解析結果と一致する。
た、内側放電管の挿入量を 10 mm にした場合に温度、電子密度とも極大値をと
は、電界強度の大きい部分が共振器中心部にある場合にプラズマが有効に加熱
ている事を示している。したがって、プラズマの励起能力を考えた場合、この
量が分析の際の最適配置になると考えられる。ただし、アルゴンガスの流量を
るとプラズマガスの共振器中での滞在時間が変化するので、この位置は移動す
考えられる。

3.5.3. マイクロ波入力および溶液試料導入の影響

マイクロ波の入力を変えてプラズマの温度を測定した。内側放電管の挿入量は前節で各測定値が最大となった 10 mm とした。溶液試料には 100 ppm のカルシウム溶液を使用した。溶液試料を導入しない場合の温度を図 3-19 に、溶液試料を導入した場合の温度を図 3-20 に示す。また、マイクロ波の入力と電子密度の関係を図 3-21 に示す。　溶液試料を導入しない場合、それぞれの温度は非平衡のプラズマに見られる関係すなわち、イオン化温度 ＞ 励起温度 ＞ 回転温度に一致した。入力を大きくすると励起温度は上昇したが、これらの 3 種の温度が近づいているわけではないので、プラズマが LTE に近づいているという結論は導かれない。溶液を導入した場合、回転温度が上昇し、励起温度に近づいたが、シュタルク広がりを用いた電子密度は LTE を仮定した電子密度より約 13 倍のままほとんど変化しないので、この場合もプラズマが LTE に近づいているとはいえない。　溶液を導入すると励起温度、回転温度、電子密度いずれも高くなった。また、プラズマは細くなり、体積は 1/2 程度に減少し、アルゴンの発光強度は 1/2 以下に減少した。

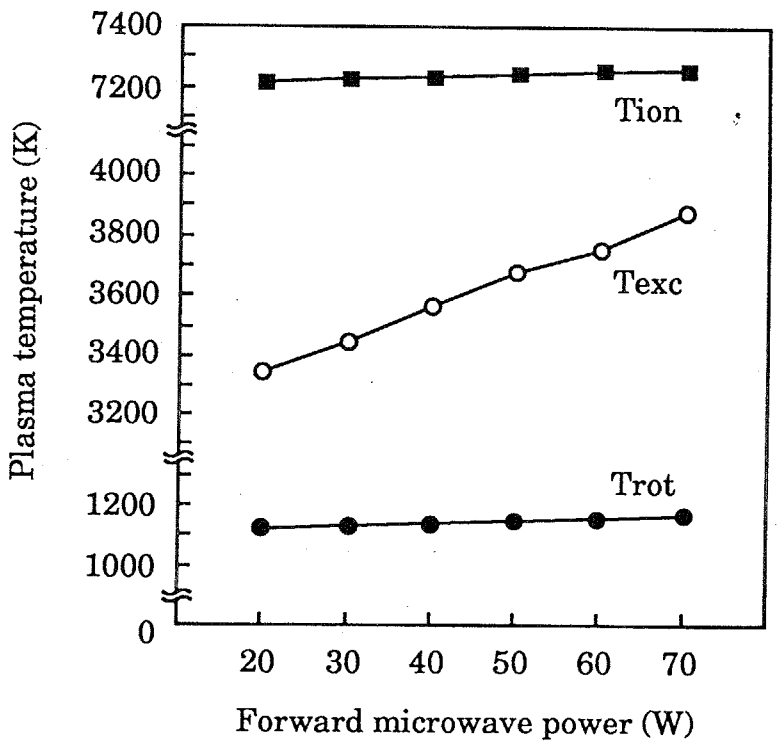


図 3-19 マイクロ波入力とプラズマ温度の関係　(溶液試料を導入しない場合)

Plasma gas flow rate : 1.00 *l*/min, Carrier gas flow rate : 0 *l*/min

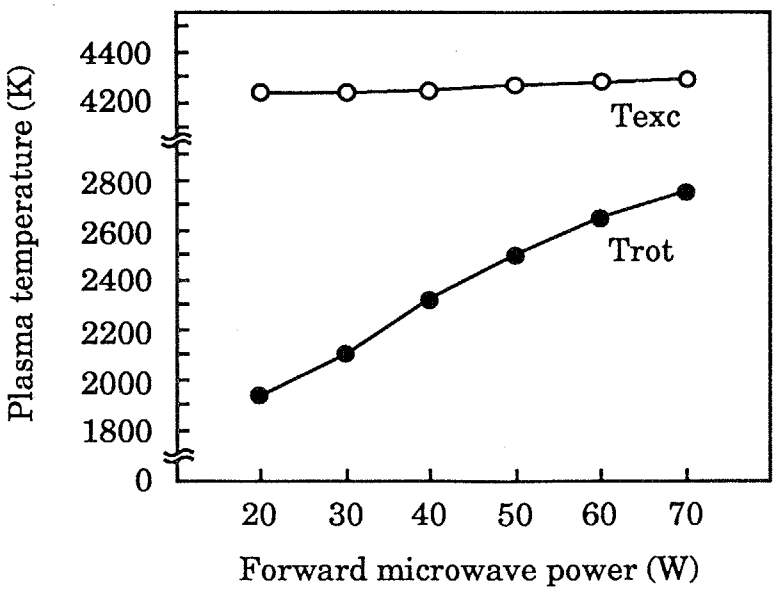


図 3-20 マイクロ波入力とプラズマ温度の関係　(溶液試料を導入した場合)

Plasma gas flow rate : 0.60 l/min, Carrier gas flow rate : 0.40 l/min

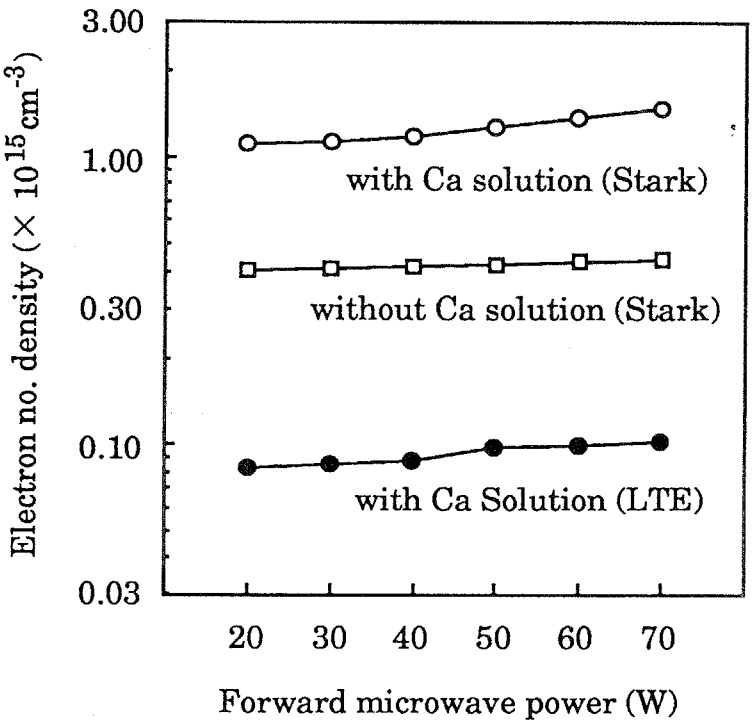


図 3-21 マイクロ波入力と電子密度の関係

with Ca solution; Plasma gas flow rate : 0.60 l/min, Carrier gas flow rate : 0.40 l/min

without Ca solution; Plasma gas flow rate : 1.00 l/min, Carrier gas flow rate : 0 l/min

水素と酸素のイオン化エネルギーがアルゴンよりも約2 eV低い事が電子密度の増加とアルゴンの発光強度減少の要因であると考えられるが、これだけでは溶液の導入時の温度上昇は説明できない。これらの測定値の上昇は以下のようにして説明できる。

まず、導入された水が水素と酸素に原子化される。数千度では水素の熱伝導度はアルゴンよりも10～100倍程度大きい[44]ため、プラズマ半径方向への熱の拡散が増大し、前述のようにプラズマの体積が収縮される。すなわち、マイクロ波によって加熱される、電気伝導度の高い部分の体積が減少することになる。よって、加熱が集中して起こる結果、温度や電子密度が上昇したものと考えられる。

また、入力を大きくすると溶液を導入した場合には回転温度が、溶液を導入しない場合には励起温度が上昇した。さらに、溶液を導入した場合には入力の増加にしたがって電子密度が高くなったが、溶液を導入しない場合にはほとんど変化しなかった。これより、この入力マイクロ波エネルギーでは溶液が十分にイオン化されていないことが考えられる。溶液試料が全て水であると考えると、0.087 ml/min の溶液を導入することは室温で0.11 l/min の水蒸気を導入することになる。また、水蒸気が全て原子化されるとその3倍の0.33 l/min となる。これを20.0 l/min のアルゴンガスを使用するICPに導入しても全体量の約1.6％となるが、1.00 l/min のMIPに導入すると全体の約25％を占めることになり、無視できない量となる。マイクロ波入力50 Wにおいて、アルゴンの電離度は変わらず、水蒸気中の酸素と水素がすべてイオン化されたとすれば、電子密度は約8.1×10^{17} cm^{-3} となる。よって、水蒸気の実際の電離度は1.5×10^{-3}程度にすぎない。低入力のMIPでは、溶液試料を導入すると電子密度が高くなり、アルゴンの準安定状態の絶対数が減少するため、第2章で述べた通常の分析用プラズマ源で考えられている準安定状態のアルゴンによるペニングイオン化などの非熱的な励起よりも、高速電子による熱的な励起の割合が大きくなると考えられる。したがって、高い励起エネルギー準位やイオンを用いた分析には不利となる。これは、後述する励起エネルギーが高い準位の発光線を用いた場合に発光分析の検出限界が悪くなるという、このダブルボア放電管型MIPを用いた溶液試料の分析結果と一致する。また、TangらはICPの溶液試料の分析において、水の解離によって水素が生成され、熱伝導度が大きくなるため、水素がアルゴンプラズマから試料への熱伝達を行うと示唆している。

3.6. クロスフロー型ネブライザを用いた溶液試料の発光分光分析

クロスフロー型ネブライザによる溶液試料の発光分光分析に用いた測定システムの構成を図 3-22 に示す。分析の感度を高くするため、集光光学系はリレーレンズ一枚とした。

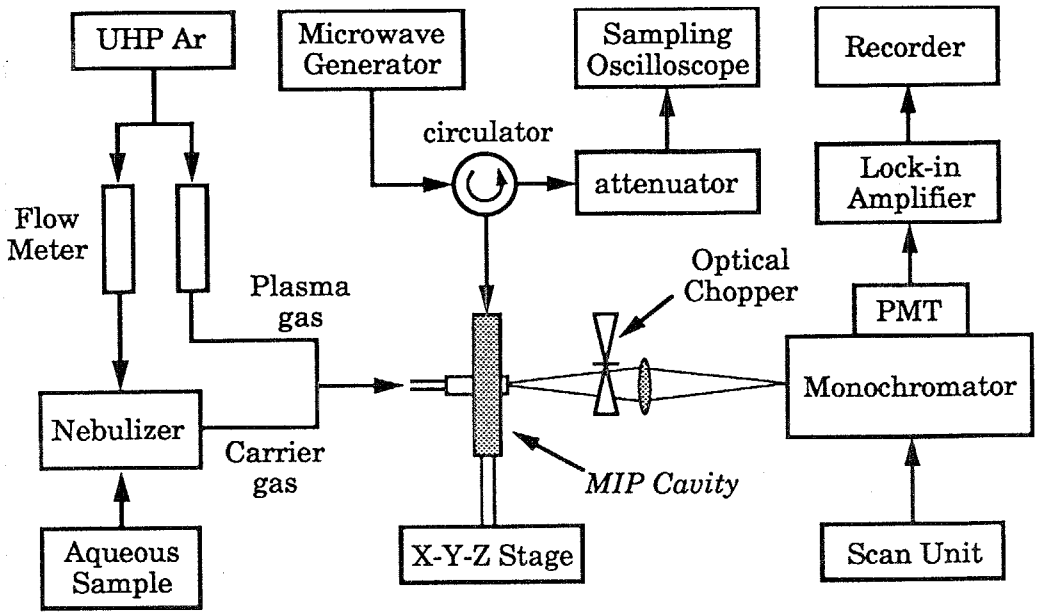


図 3-22 クロスフロー型ネブライザを用いた溶液試料の発光分光分析システム

3.6.1. 発光強度の安定度

二重管マイクロ波誘導プラズマ光源の発光強度安定性を測定した。試料を導入しないときのアルゴン発光強度の変化およびバックグラウンドの様子を測定した。アルゴンおよびバックグラウンドの発光スペクトルを図 3-23 に示す。アルゴンの発光強度を 10 分間測定し、検出波長を 1 Å 変えてバックグラウンドを 10 分間測定した。アルゴンの発光強度のゆらぎは約 0.4%、バックグラウンドのゆらぎはアルゴンの発光強度で規格化すると約 10^{-4} であった。カドミウム 1 ppm 溶液試料の 3 分間連続導入時の Cd (I) 228.802 nm の発光強度およびバックグラウンドの様子を測定した。結果を図 3-24 に示す。　カドミウムの発光強度は試料がプラズマに導入されてから約 12 秒で立ち上がり、導入が終了してから約 25 秒で立ち下がった。立ち上がり時間より立ち下がり時間が長いのはアルゴンガス導入路や放電管に付着したカドミウムが検出される事によるものと考えられる。

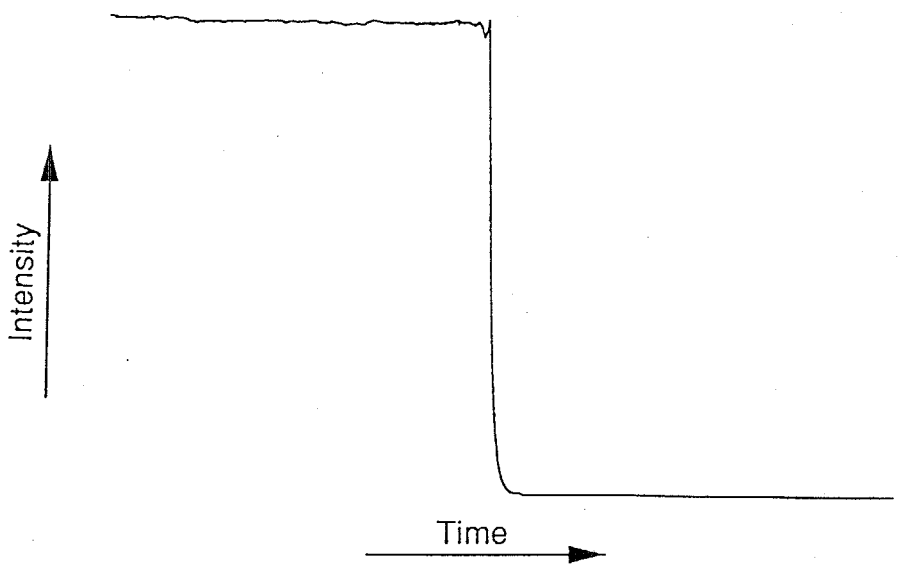


図 3-23 アルゴンおよびバックグラウンドの発光スペクトル

Microwave input power : 70 W , Plasma gas flow rate : 1.00 *l*/min , Integration time : 1.0 s

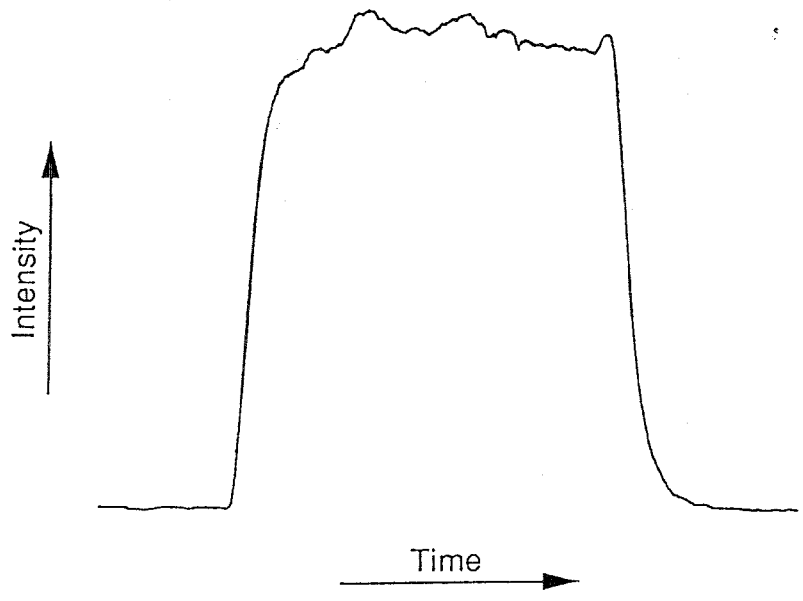


図 3-24 Cd (I) 228.802 nm の発光スペクトル

Microwave input power : 70 W , Plasma gas flow rate : 0.60 *l*/min ,

Carrier gas flow rate : 0.40 *l*/min , Integration time : 1.0 s

3.6.2. 分析条件の最適化

(a) キャリヤガス流量

本研究では放電管に導入されるアルゴンガスの総流量、すなわちプラズマガス流量とキャリヤガス流量の和は一定としている。しかし、溶液試料の導入にクロスフロー型ネブライザを用いたため、キャリヤガスの流量にしたがって溶液試料の導入量は変化する。したがって、キャリヤガス流量すなわち試料の導入量を最適化する必要がある。キャリヤガス流量と Cd (I) 228.802 nm の発光強度の関係を図 3-25 に示す。ただし、プラズマガス流量 + キャリヤガス流量は 1000 m*l*/min に固定している。

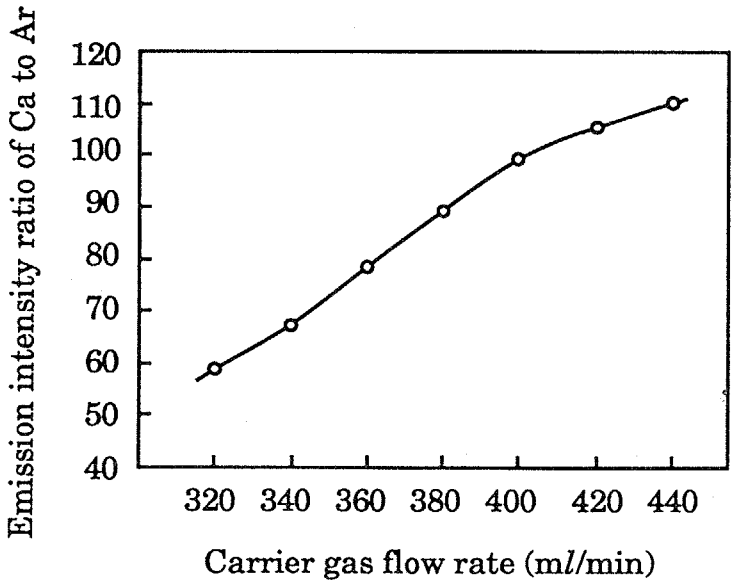


図 3-25 キャリヤガス流量と Cd (I) 228.802 nm の発光強度の関係

Microwave input power : 70 W

キャリヤガス流量を大きくすると分析線の発光強度は増加した。これはプラズマ中に導入される試料の量が増加するためと考えられる。キャリヤガスの流量は 400 m*l*/min とした。

(b) プラズマガス流量

プラズマガスの流量は分析線の発光強度とプラズマの状態に影響する。プラズマガス流量と Cd (I) 228.802 nm の発光強度の関係を図 3-26 に示す。

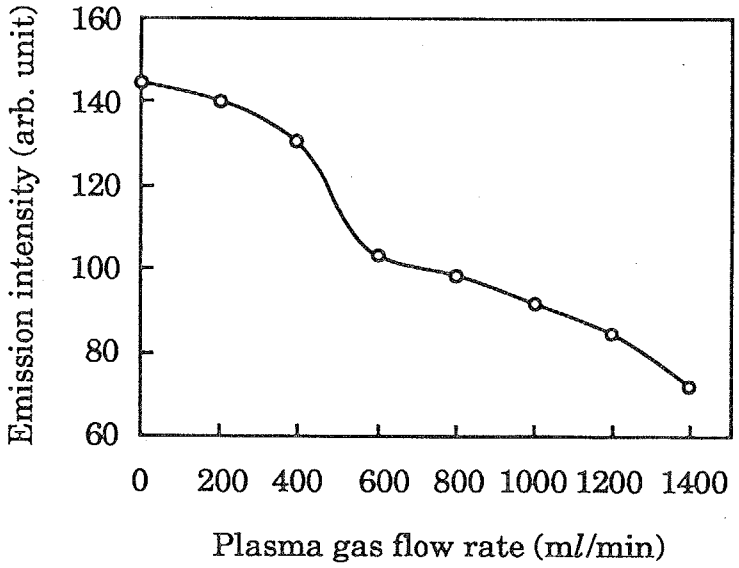


図 3-26 プラズマガス流量と Cd (I) 228.802 nm の発光強度の関係

Microwave input power : 70 W , Carrier gas flow rate : 0.40 *l*/min

プラズマガス流量を少なくしたとき発光強度が増加するのは、分析種のプラズマ中の滞在時間が長くなるためと考えられる。プラズマガスの流量を大きくするとプラズマの長さは長くなり、不安定になる。これらを考慮して、プラズマガスの流量は 600 m*l*/min とした。

(c) 入力マイクロ波電力

入力電力と Cd (I) 228.802 nm の発光強度の関係を図 3-27 に示す。

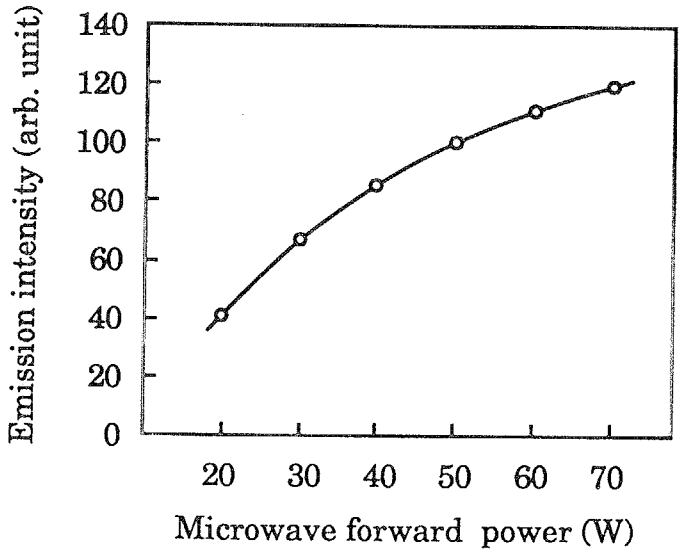


図 3-27 入力電力と Cd (I) 228.802 nm の発光強度の関係

Plasma gas flow rate : 0.60 *l*/min , Carrier gas flow rate : 0.40 *l*/min

入力電力を大きくするとカドミウムの発光強度は増加する。しかし、同軸線の発熱を考慮にいれて、入力電力は連続運転の可能な最大電力すなわち 70 W とした。

3.3. 溶液試料の検出限界

以上に求めた測定条件を用いて溶液試料の発光分光分析を行なった。信号は波長走査を行い、バックグラウンド上のスペクトルのピーク値を測定した。測定のダイナミックレンジを調べるため、また検出限界を求めるため、分析を行う発光線に対して検量線を作成した。カドミウムとカルシウムの検量線をそれぞれ図 3-28 および図 3-29 に示す。Cd (I) 228.802 nm、Ca (I) 422.637 nm を用いた場合、直線範囲はそれぞれ 4 および 5 桁程度であった。発光分析を行う代表的な元素について検出限界を求めた。なお、スペクトルの発光強度がバックグラウンドのゆらぎの 3 倍になる溶液試料の濃度を検出限界としている。結果を表 3-1 に示す。

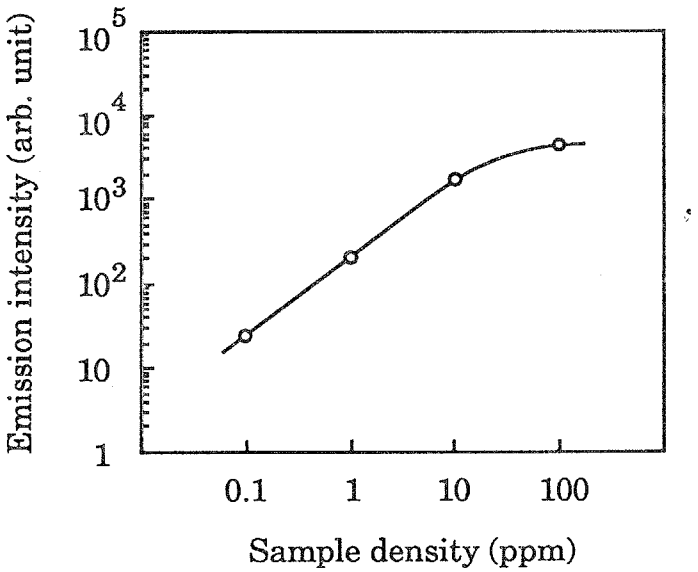


図 3-28 Cd (I) 228.802 nm の検量線

Microwave input power : 70 W , Plasma gas flow rate : 0.60 *l*/min,

Carrier gas flow rate : 0.40 *l*/min

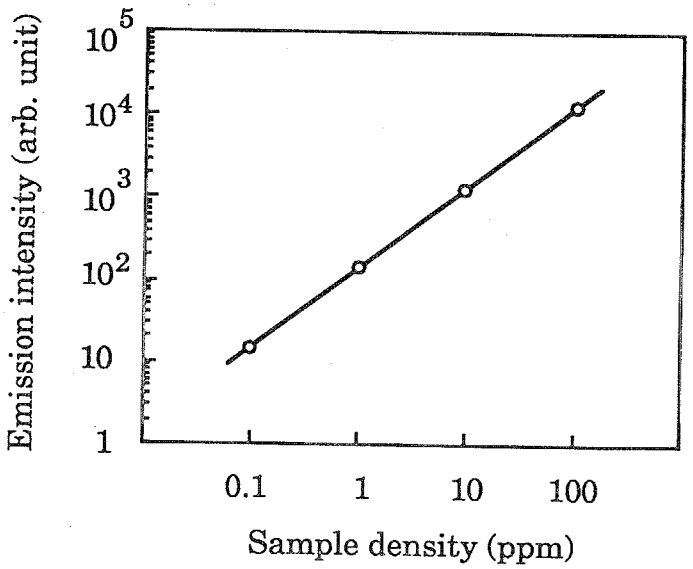


図 3-29 Ca (I) 422.673 nm の検量線

Microwave input power : 70 W , Plasma gas flow rate : 0.60 *l*/min ,

Carrier gas flow rate : 0.40 *l*/min

表 3-1 ダブルボア放電管型 MIP 発光分析における検出限界

元素	波長 (nm)	検出限界 (ppb)		
		本研究	500W MIP	ICP[1)]
Ca I	422.673	12	0.16[45)]	5.2
Cd I	228.802	7.4	6.0[46)]	1.0
Mg I	279.553	0.54	3.9[45)]	0.10
Na I	588.995	0.32	1.3[47)]	10
Na I	589.592	0.66	1.8[47)]	23
Pt II	203.646	94		19
Pt I	204.937	52		24

Microwave input power : 70 W , Plasma gas flow rate : 0.60 *l*/min ,

Carrier gas flow rate : 0.40 *l*/min , Integration time : 10 s

励起エネルギーの高い元素の検出感度が悪いという傾向が見られる。これより、この MIP では溶液試料の導入を行なった場合、準安定状態のアルゴンによる非熱的

な励起より、電子による熱的な励起機構が支配的であると考えられる。励起エネルギーの高い元素の分析には高出力化が必要であると考えられる。

3.7. フラッシュアトマイザを用いた溶液試料の発光分光分析

溶液試料の導入にフラッシュアトマイザを用いて発光分光分析を行なった。フラッシュアトマイザを用いた発光分光分析は以下のような特徴を持つ[37]。

1. 直接導入法よりも高感度の分析ができる。
2. 一回の測定に μl オーダの試料しか必要としない。
3. 溶媒の影響を受けないで分析を行なうことができる。

3.7.1. フラッシュアトマイザ

フラッシュアトマイザでは、μl オーダの溶液試料をマイクロピペットでタンタルボートに注入し、ボートに数 10 A の電流を流し、発生したジュール熱で試料を気化し、プラズマに導入する。フラッシュアトマイザの概略を図 3-30 に示す。

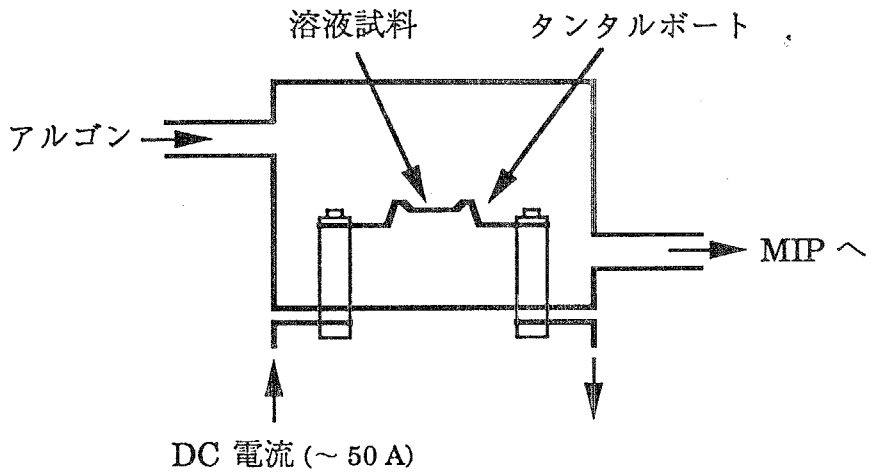


図 3-30 フラッシュアトマイザ

図 3-30 のタンタルボートに 5 ～ 20 μl 程度注入した溶液試料は、通電加熱により原子化され、プラズマガスであるアルゴンに混入してプラズマ中に導入される。ただし、溶媒と被測定試料を分離してプラズマに導入するため、タンタルボートの加熱は次の 4 段階で行なう。

1. 溶媒である水を蒸発させる　(乾燥: Dry: ～ 180 s, ～ 300 ℃)
2. 残った試料から共存物を取り除く　(灰化: Ash: ～ 120 s, ～ 2000 ℃)
3. 被測定試料を原子化する　(原子化: Atomize: ～ 30 s, ～ 2800 ℃)
4. 残った試料および不純物を取り除く　(Flash: Clean: 3 s, ～ 3000 ℃)

このように被測定試料の測定前に溶液試料の溶媒である水分だけを蒸発させておくことにより、水の連続スペクトルの影響や、水によるマイクロ波の吸収を受けずに測定を行なうことができる。水は分子であるため、広い波長域にわたってバンドスペクトルを発光する。また、マイクロ波誘導プラズマで用いる 2450 MHz のマイクロ波は水の吸収バンドであるため、プラズマ中に水が存在すると多くのエネルギーが吸収され、被測定試料の励起能力が低下することになる。ただし、本研究の測定では使用したタンタルボートの温度上昇が緩やかであったため、完全に水分と不純物を取り除くため比較的高い温度で乾燥と灰化を同時に行なった。Na (I) 588.995 nm の測定例を図 3-31 に示す。

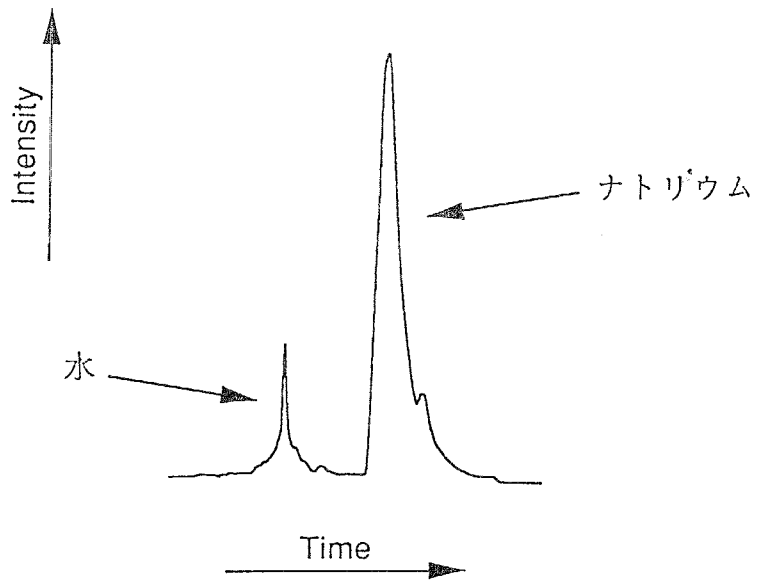


図 3-31 Na (I) 588.995 nm スペクトル

Dry, Ash : 15 A-60 s, Atom : 40 A-30 s,

Microwave input power : 70 W , Plasma gas flow rate : 1.0 *l*/min,

Integration time : 1 s, Sample : 1 ppm Na in 0.02 N HCl×10 *μl*

一回測定を行なった後、試料を再注入せずにもう一度アトマイザに通電したところ、ナトリウムの信号は検出されなかった。

フラッシュアトマイザを用いた溶液試料の発光分光分析システムを図 3-32 に示す。

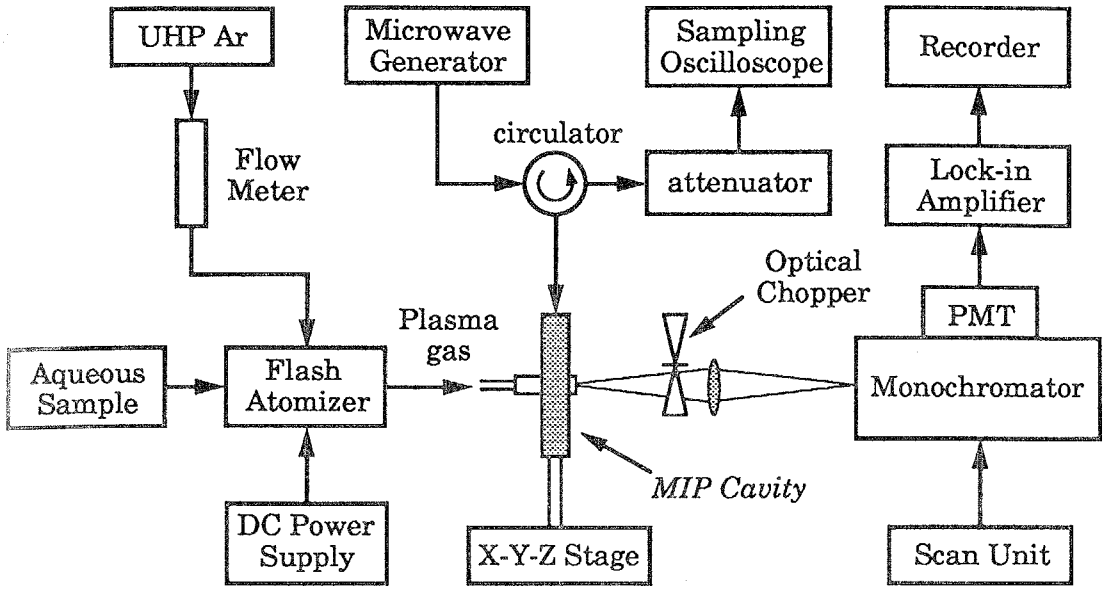


図 3-32 フラッシュアトマイザを用いた溶液試料の発光分光分析システム

試料の導入部を除いて、クロスフロー型ネブライザを用いた発光分光分析システムと共通である。

3.7.2. 検量線の作成

フラッシュアトマイザを用いた発光分光分析では試料からの発光スペクトルはフラッシングを行なう数秒から数 10 秒の間観測される。このブランク信号強度を用いて定量を行なう。信号のピーク強度を用いてナトリウムの検量線を求めた。測定の結果を図 3-33 に示す。

測定した 4 桁の間では検量線は直線となった。

一回の測定に使用するナトリウム溶液試料の量と信号強度の関係を求めた。測定結果を図 3-34 に示す。

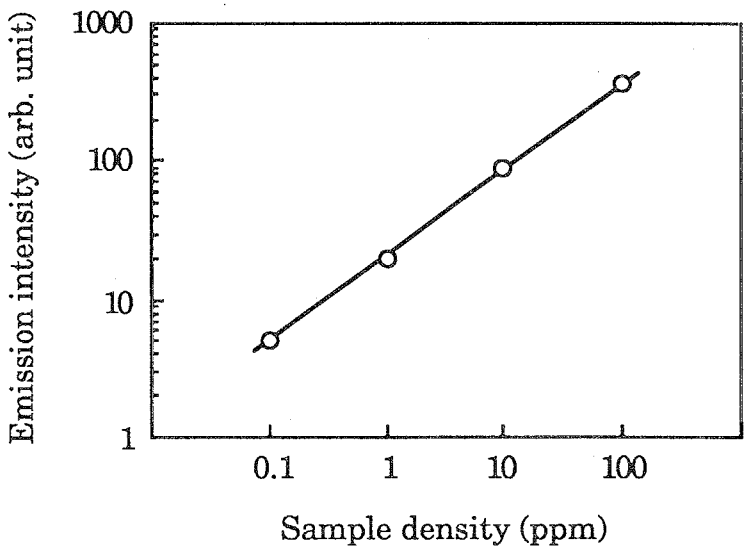


図 3-33 Na (I) 588.995 nm 検量線

Dry, Ash : 15 A-60 s, Atom : 40 A-30 s,

Microwave input power : 70 W , Plasma gas flow rate : 1.0 *l*/min,

Integration time : 1 s, Sample : 1 ppm Na in 0.02 N HCl×10 μl

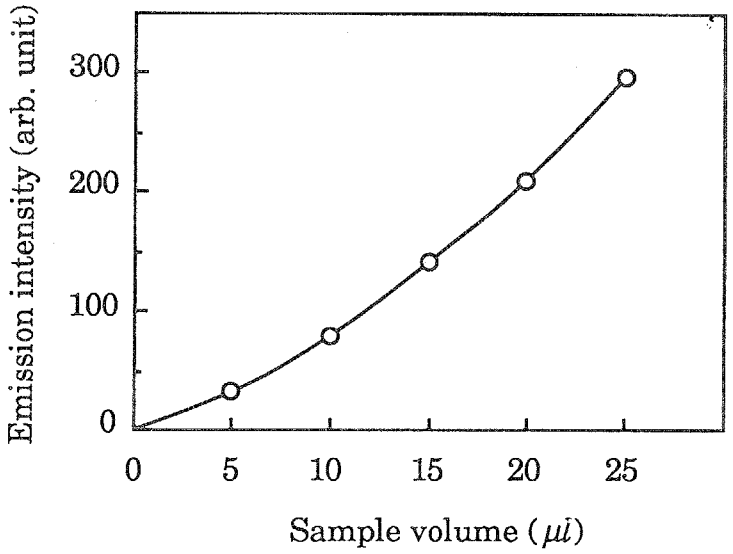


図 3-34 ナトリウム溶液試料の量と Na (I) 588.995 nm 信号強度の関係

Dry, Ash : 15 A-120 s, Atom : 40 A-30 s,

Microwave input power : 70 W , Plasma gas flow rate : 1.0 *l*/min,

Integration time : 1 s, Sample : 1 ppm Na in 0.02 N HCl×10 μl

溶液試料の量を増やすと信号強度が二次関数的に大きくなった。したがって、高感度の測定を行なうためには溶液試料の量を増やせばよいことになる。ところが、溶液の量を増やすと一回の測定でのタンタルボートへの負担が大きくなるため消耗が早くなり、かえって測定精度が悪くなる。よって本研究では一回の測定に使用する溶液試料の量は 10 μl とした。

1.3. 溶液試料の検出限界

フラッシュアトマイザを用いた発光分光分析では測定する信号がブランク状であるため、検出限界はピーク強度の標準偏差の3倍を用いて求めた。この場合、試料の濃度と注入量が独立であるため、得られる検出限界はネブライザを用いた連続測定の場合の濃度表示とは異なり、重量で表わされる。いくつかの代表的な試料について検出限界の測定を行なった。測定結果を表3-2に示す。

タンタルボートに流す電流には制限があるため、融点の高い白金は原子化することができず、検出することはできなかった。

表3-2 フラッシュアトマイザを用いた発光分光分析における検出限界

元素	測定波長 (nm)	融点 (℃)	原子化温度 (℃)	原子化電流 (A)	検出限界 (ng)
Ca (I)	422.673	839	2800	45	0.57
Cd (I)	228.802	320.9	2000	40	0.24
Mg (I)	279.553	648.8	2400	48	0.94
Na (I)	588.995	97.8	2400	40	0.15
Na (I)	589.592	97.8	2400	40	0.31
Pt (I)	204.937	1772		50	—

Dry, Ash : 15 A-100 s, Atom : 30 s,

Microwave input power : 70 W , Plasma gas flow rate : 1.0 l/min,

Integration time : 1 s, Sample : 1 ppm × 10 μl

Melting point of Ta : 2996 ℃

ブランク信号を用いて定量を行なう場合、信号のピーク強度を用いる方法のほかに信号強度の積算値を用いる方法がある。比較的短時間で試料が導入される場合にはピーク強度を用いても差しつかえないが、導入が徐々に行なわれる場合には積算値を用いるのが適当となる。本研究でもタンタルボートの温度上昇が緩やかであるため、融点の高いカルシウムなどは高いピークを示さず、時間的に広がったスペクトルが測定された。このような場合、定量分析にはもちろん、検出限界にも影響が現われる。したがって、フラッシュアトマイザを用いた発光分光分析には信号強度を積算する方法が適当であると考えられる。

本研究の検出限界の測定では、いずれの元素の場合にも 1 ppm の溶液試料を用いた。しかし、検出される発光のピーク強度は非常に大きいため、さらに希薄な溶液を用いることも可能である。ブランクシグナルの場合、信号強度のゆらぎを用いて検出限界を求めるため、発光のピーク強度と検出限界は直接には関係しない。したがって、各元素に応じて検出できる限界に近い濃度の溶液試料を用いれば、実際に検出できる絶対量は変わらなくとも、検出限界の値は大きく向上すると考えられる。

3.8. 結言

3.8.1. まとめ

20 W 程度の低電力でも溶液試料の直接噴霧導入が可能であり、プラズマを放電管の中心軸上に安定に発生させることのできる、ダブルボア放電管型 MIP の開発を行なった。

共振器を製作するに当たり、3 次元回転対称体の有限要素法を用いて共振器内の電界計算を行った。その結果、放電管に不連続断面を作ることで共振器内の電界強度は 25 ～ 30 % 増加することがわかった。共振周波数と放電管の体積、誘電率との関係を求め、実際に共振器を設計、製作した。

製作した MIP において生成されるプラズマの励起温度、回転温度および電子密度を分光手法を用いて測定した。また、測定した電子密度を用いてイオン化温度を計算により求めた。その結果、内側放電管を 10 mm 挿入したときにプラズマ温度、電子密度いずれも最大となった。これは、共振器解析の妥当性を示し、ダブルボア放電管の効果を実験的に確かめたものである。また、溶液試料を導入することでプラ

ズマ温度、電子密度がいずれも高くなった。例えばマイクロ波の出力が50 Wでは、電子密度 1.25×10^{15} cm^{-3}、励起温度4300 K、回転温度2500 K、イオン化温度7900 Kという結果を得た。この実験条件下ではプラズマにLTEが成立していないこと、また、入力を大きくしてもLTEに近づかないことが確認された。溶液試料を導入した場合、アルゴン発光強度の減少に対して、電子密度は約2倍になるので、このダブルボア放電管型MIPでは、分析種の励起は準安定状態のアルゴンによる非熱的な励起ではなく、高速電子による熱的な励起が優位であると推測された。

従来のMIPではプラズマが消えたり、不安定になるために困難であった溶液試料の直接噴霧導入を、クロスフロー型ネブライザを用いて行ない、いくつかの代表的な試料について発光分光分析を行った。その結果、検量線の直線範囲は3から4桁以上あることを確認した。また、積算時間10秒、S/N = 3としたときの検出限界はNa 0.32 ppb、Ca 12.0 ppb、Cd 7.4 ppb、Mg 0.54 ppb、Pt 51.7 ppbであり、アルカリ金属から遷移金属までいずれもppbオーダの結果を得た。

溶液試料の導入にフラッシュアトマイザを用いて発光分光分析を行なった。フラッシュアトマイザでは測定前に溶液試料の水分だけを蒸発させておくことにより、水の連続スペクトルの影響を受けずに測定を行なうことができる。クロスフロー型ネブライザと同じ試料について検量線と検出限界を求めた。その結果、検量線の直線範囲は4桁以上あることを確認した。また1 ppm、10 μlの試料を用いたとき、検出限界はNa 0.15 ng、Ca 0.57 ng、Cd 0.24 ng、Mg 0.94 ngという結果を得た。

3.8.2. 今後の課題

(a) プラズマを考慮した共振器解析

実際の共振器ではプラズマが発生した場合、電界分布や共振周波数は変化するため、3.4.節の計算結果がそのまま成り立つわけではない。例えば、プラズマが発生すると電界分布はマイクロ波の吸収によって変化し、共振周波数は低周波側へシフトする[17]。したがって、発生したプラズマを考慮に入れた計算を行なう必要がある。電磁界が存在する場合、プラズマの誘電率は次式で表わせる[48]。

$$\varepsilon = 1 - \frac{4\pi e^2 n}{m_e \omega^2} \frac{1}{1 - i\frac{\nu_{col}}{\omega}} \tag{3.20}$$

ω: 高周波電磁界の振動数　　n : 原子の密度

e : 素電荷　　m_e : 電子の質量

ν_{col} はプラズマ中の電子の衝突周波数であり、

$$\nu_{col} = \frac{2\times10^{-5} n_i Z}{T_e^{3/2}\ (\mathrm{eV})} \tag{3.21}$$

n_i : イオンの密度　　Z: イオンの価数

で与えられる。しかし、この誘電率を求めるためにはプラズマの温度、密度が必要であるため、実際に計算を行うためにはそれらの空間分布測定が必要となる。プラズマを考慮にいれた電界分布の計算、さらにはプラズマのモデリングも含めた総合的な計算が今後の課題である。

(b) 高出力 MIP の開発

MIP は現在、クロマトグラフィの検出器や質量分析用のイオン源に主に利用されているが、溶液試料の直接噴霧導入が可能であるなら、ICP と同様に発光分光分析用光源としての利用も期待できる。しかし、共振器や同軸線の発熱などの理由で入力電力を上げることが困難であるため、励起エネルギーの高い元素を高感度で検出できないなどの問題点は残されている。これを解決するため、平均入力パワーは低く、ピークパワーを大きくしたパルス動作 MIP[49-51] や、同軸線ではなく導波管を用いた高出力のアルゴン MIP の開発、さらには本研究と同様に溶液試料の直接噴霧導入が可能なヘリウム MIP の開発が望まれる。

参考文献

1) 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).

2) 村山精一、高橋務 編「固体試料分析のためのプラズマ発光法」学会出版センター (1982).

3) 原口紘炁「ICP 発光分析の基礎と応用」講談社サイエンティフィク (1986).

4) P. G. Brown, D. L. Haas, J. M. Workman and J. A. Caruso, Anal. Chem. **59**, 1433 (1987).

5) M. M. Mohamed, T. Uchida and S. Minami, Appl. Spectrosc. **43**, 794 (1989).

6) C. I. M. Beenakker, B. Bosman and P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta **33B**, 373 (1978).

7) L. R. Layman and G. M. Hieftje, Anal. Chem. **47**, 194 (1975).

8) M. L. Bruce, J. M. Workman, L. A. Caruso and D. J. Lahti, Appl. Spectrosc. **39**, 935 (1985).

9) K. G. Michlewicz and J. W. Carnahan, Anal. Chem. **58**, 3122 (1986).

10) Q. Jin, C. Zhu, M. W. Borer and G. M. Hieftje, Spectrochim. Acta **46B**, 417 (1991).

11) Y. Okamoto, Anal. Sci. **7**, 283 (1991).

12) S. R. Goode and L. K. Kimbrough, Spectrochim. Acta **42B**, 309 (1987).

13) J. T. Creed, T. M. Davidson, P. G. Brown and J. A. Caruso, Spectrochim. Acta **44B**, 909 (1989).

14) W-L. Shen, T. M. Davidson, J. T. Creed and J. A. Caruso, Appl. Spectrosc. **44**, 1003 (1990).

15) K. Eberhardt, G. Buchert, G. Herrmann and N. Trautmann, Spectrochim. Acta **47B**, 89 (1992).

16) C. I. M. Beenakker, Spectrochim. Acta **31B**, 483 (1976).

17) J. P. J. van Dalen, P. A. de L. Coulander and L. de Galan, Spectrochim. Acta **33B**, 545 (1978).

18) 岡本幸雄、志村聡司 電気学会 放電研究会資料 1 (1990).

19) 岡本幸雄、志村聡司 電気学会論文誌 **110-A**, 759 (1990).
20) 岡本幸雄 電気学会 放電研究会資料 152 (1991).
21) 岡本幸雄、山田浩文 第 7 回光源物性とその応用研究会資料 10 (1992).
22) J. D. Hwang, W. Masamba, B. W. Smith and J. D. Winefordner, Can. J. Spectrosc. **31**, 95 (1986).
23) S. Hanamura, B. W. Smith and J. D. Winefordner, Can. J. Spectrosc. **29**, 13 (1984).
24) J. Hubert, M. Moison and A. Ricard, Spectrochim. Acta **34B**, 1 (1979).
25) C. M. Ferreira and J. Phys. D, Appl. Phys. **14**, 1811 (1981).
26) M. Selby and G. M. Hieftje, Spectrochim. Acta **42B**, 285 (1987).
27) M. Selby, R. Rezaaiyaan and G. M. Hieftje, Appl. Spectrosc. **41**, 749 (1987).
28) J. Cotrino, M. Saez, M. C. Quintero, A. Menendez, E. S. Uria and A. S. Medel, Spectrochim. Acta **47B**, 425 (1992).
29) E. Poussel, J. M. Mermet, D. Deruaz and C. Beaugrand, Anal. Chem. **60**, 923 (1988).
30) R. L. A. Sing, C. Lauzon, K. C. Tran and J. Hubert, Appl. Spectrosc. **46**, 430 (1992).
31) D. R. Luffer, L. J. Galante, P. A. David, M. Novotny and G. M. Hieftje, Anal. Chem. **60**, 1365 (1988).
32) L. J. Galante, M. Selby, D. R. Luffer, G. M. Hieftje and M. Novotny, Anal. Chem. **60**, 1370 (1988).
33) 橋本佳三 大阪大学卒業論文 "3/4 λ 共振型マイクロ波プラズマ光源の試作" (1991).
34) 宮武健一郎 大阪大学修士論文 "マイクロ波誘導プラズマ光源の空間分解特性測定" (1992).
35) T. Uchida, A. Okino, K. Miyatake and S. Minami, Abstracts of International Congress on Analytical Sciences 1991, 203 (1991).
36) 沖野晃俊 大阪大学修士論文 "二重管マイクロ波誘導プラズマ光源に関する基礎研究" (1991).
37) 沖野晃俊、宮武健一郎、内田照雄、南茂夫 分光研究 **42**, 289 (1993).
38) 沖野晃俊、宮武健一郎、内田照雄、南茂夫 分光研究 **43**, 23 (1994).

39) 藤沢和男「改版マイクロ波回路」コロナ社 (1972).
40) 板倉清保「近代超高周波工学」電気書院
41) 松原正則、五嶋制二 電子情報通信学会誌 **J72-C**, 409 (1989).
42) A. B-Kamara and E. G. Codding, Spectrochim. Acta **36B**, 973 (1981).
43) D. J. Kalnicky, V. A. Fassel and R. N. Kniseley, Appl. Spectrosc. **31**, 137 (1977).
44) Y. Q. Tang and C. Trassy, Spectrochim. Acta **41B**, 143 (1986).
45) D. L. Haas and J. A. Caruso, Anal. Chem. **56**, 2014 (1984).
46) G. Heltai, J. A. C. Broekaert, P. Burba, F. Leis, P. Tschoepel and G. Toelg, Spectrochim. Acta **45B**, 857 (1990).
47) D. L. Haas and J. D. Jamerson, Spectrochim. Acta **42B**, 299 (1987).
48) I. M. PodquoRNyi, *Topics in Plasma Diagnostics*, Plenum Press, New York - London (1971).
49) M. M. Mohamed, T. Uchida and S. Minami, Appl. Spectrosc. **43**, 129 (1989).
50) M. M. Mohamed, T. Uchida and S. Minami, Appl. Spectrosc. **43**, 794 (1989).
51) M. M. Mohamed 学位論文 "Foundamental and Applied Studies of a Pulse-Operated Argon Microwave-Induced Plasma Discharge" (1989).

第4章

旋回気流強化型
ヘリウム誘導結合プラズマ

4.1. 緒言

極微量元素分析技術は半導体をはじめ新素材、生体、環境などの分野でますます不可欠になってきている。現在これらの分野では高感度で多元素同時分析ができるなどから、アルゴンガスを用いた誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) による発光分光分析法 (ICP-AES) が広く用いられている。ICP 発光分析は 1964 年に Greenfield ら[1]、1965 年に Wendt ら[2] によって最初に報告され、1969 年の Dickinson の報告[3] 以来優れた性能が知られるようになり、その後急速に発展した。現在では市販装置も多く発売されており、石油化学、地球化学試料、水質、生体試料、大気紛じんなど様々な試料について主成分から微量成分までの分析に大きな実績をあげている。ところが、この ICP ではアルゴンプラズマを用いているため、アルゴンの準安定状態 (Ar^m; 11.72 eV) より高い準位への励起効率が低くなる。したがって、励起エネルギーの高いハロゲンなどの非金属元素の高感度の発光線は真空紫外領域でしか観測できなかった。

これに対し、ヘリウムプラズマでは準安定状態 He^m の励起エネルギー (19.81 eV) が高いため、 Penning イオン化による励起機構を考えるならば、理論的には全ての元素の発光線を可視、もしくは紫外領域で測定できる。分析用の大気圧ヘリウムプラズマは 25 年ほど前から研究されており、Beenakker の設計したマイクロ波誘導プラズマ[4-5] (Microwave Induced Plasma, MIP) を用いたものが製作され、成果をあげている。Tanabe ら[6] は H、C、N、O、F、Cl、P、S、Br、I についてヘリウム MIP の波長表を発表しており、これらの非金属元素について中性原子およびイオンの多数の発光線が可視、紫外部に観測されている。ヘリウム MIP の励起温度は

約3300 K とアルゴン MIP やアルゴン ICP に比べて低い。また、OH バンドの回転スペクトルから求めたガス温度も 1300 K であり、電子密度も 4.9×10^{13} cm^{-3} とかなり低い。このように温度及び電子密度は低いにもかかわらず、アルゴンプラズマでは励起できない非金属元素の高いエネルギー準位からの発光を観測できることがヘリウム MIP の大きな特徴である。ところが、大気圧ヘリウム MIP では内径の小さい石英放電管内にプラズマを生成するために高出力化が困難であり、プラズマの体積が小さいため溶液試料の直接噴霧導入ができず、溶液試料は原子吸光分析で使われている加熱気化装置などを使ってプラズマ中に導入する試みがなされている[7-9]。また、プラズマが放電管に接触して発生するため、放電管が損傷し、長時間の高出力運転は困難である[10]。このような理由から、ヘリウム MIP は現在のところ一般的な分析法として普及するには至っていない。

発光分析よりさらに高感度な分析法として、アルゴン ICP を用いた質量分析法 (Ar-ICP-MS) が近年注目を集めている。ICP 質量分析は Houk ら[11]によって 1980 年に発表されて以来、急激に発達、普及してきた分析法で、市販装置も数社から発売されている。ICP-MS は原子吸光法よりもさらに感度の高い、現在最高感度を持つ元素分析法である。アルゴンプラズマを用いているため、発光分析と同様の理由からハロゲンや希ガスを高感度で分析することはできないものの、他のほとんど全ての元素について ppt ～ ppq オーダの検出限界を得ることができる。しかし、この質量分析法ではアルゴンに起因した $^{39}Ar^+$、$^{40}Ar^+$、$^{41}ArH^+$、$^{52}ArC^+$、$^{56}ArO^+$、$^{80}Ar_2^+$ など、多数の妨害イオンが発生し、$^{39}K^+$、$^{40}Ca^+$、$^{52}Cr^+$、$^{56}Fe^+$、$^{80}Se^+$ など微量分析で重要な金属イオンとスペクトル干渉を起こすという問題を生じている。そこで、アルゴンよりも質量の小さい元素のプラズマを用いれば、妨害イオンが生成されてもその質量数を低減できるので金属イオンなどとのスペクトル干渉が低減される。このため、窒素を用いた MIP が開発され、質量分析 (N_2-MIP-MS) に利用されている[12-13]。窒素よりもさらに質量数の小さいヘリウムのプラズマを用いればスペクトル干渉はさらに低減される。

このような背景により、発光分光分析、質量分析の両面から試料導入時にも安定なヘリウムプラズマ源の開発が強く望まれている。しかし、ヘリウムを用いると、分析の高感度化に不可欠と考えられているドーナツ形状のプラズマ[14]を生成することは困難であった。

ヘリウム ICP は 1985 年に Chan ら[15] による最初の報告以来、いくつかの研究結果[16-20] が示されているが、溶液試料の直接噴霧導入は困難であり、また、ドーナツ形状のヘリウムプラズマの安定な生成方法は明らかにされていない。

本研究ではプラズマガスの旋回気流に着目し、この旋回気流速度を大きくしたヘリウム ICP 用トーチを製作した。その結果、溶液試料導入時にも安定なドーナツ形状のヘリウムプラズマを生成することができる、実用に耐え得るヘリウム ICP を製作することができた。本章ではまず、火花追跡法を用いた旋回気流の可視化測定に基づいたヘリウム ICP 用トーチの製作について述べる。そして、フィラメント形状プラズマおよびドーナツ形状プラズマの安定生成条件を示す。また、生成されたプラズマの空間分解特性測定の結果を示し、ヘリウム ICP の元素励起機構について考察する。

4.2. アルゴン ICP

誘導結合プラズマ (ICP) では、トーチの周囲に 3～4 ターンの水冷式の誘導コイルを配置し、高周波電流を流すことによってトーチ内部に誘導電界を発生させ、これによってプラズマ電流を駆動する。アルゴン ICP の概略を図 4-1 に示す。

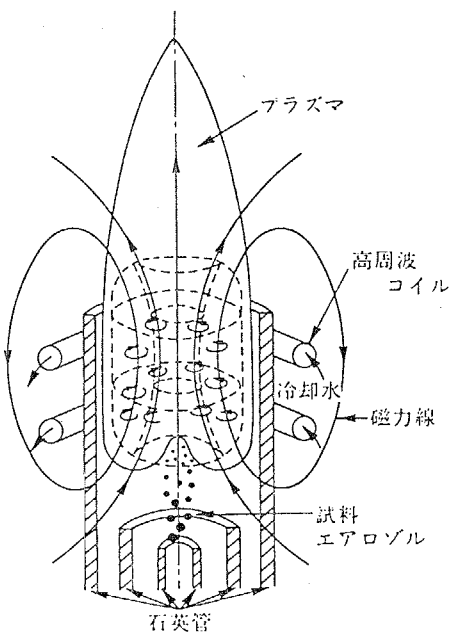


図 4-1 アルゴン ICP 概略図[14]

4.2.1. アルゴンICP用トーチ[14,21)]

通常用いられているアルゴンICP用トーチを図4-2、図4-3に示す。トーチは石英ガラス製の三重管構造となっており、それぞれの間にアルゴンガスを流す。外側から順に冷却ガス、補助ガス、キャリアガスと呼ばれている。冷却ガスと補助ガスはそれぞれの石英管の接線方向から導入されてらせん状に流れ、旋回気流を形成する。

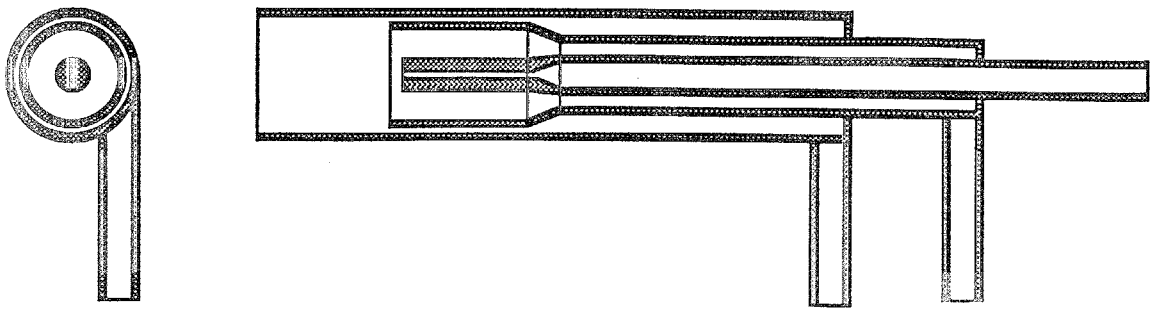


図4-2 アルゴンICP用トーチ

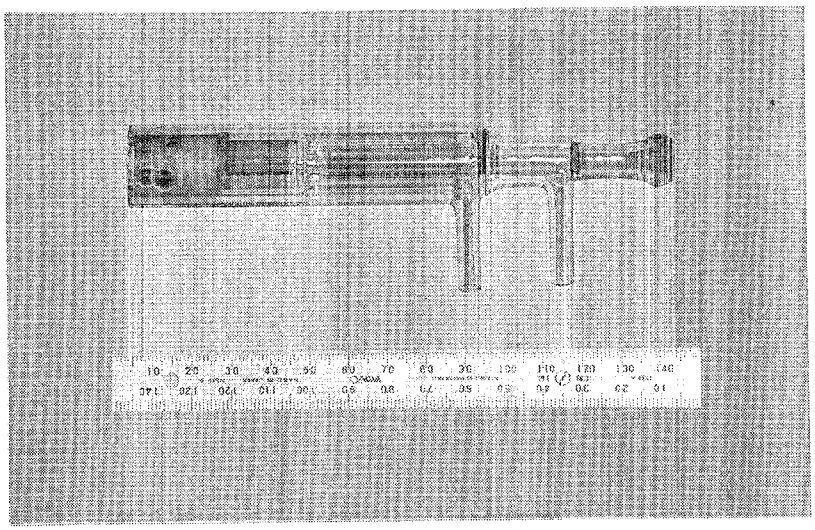


図4-3 アルゴンICP用トーチ

(a) 冷却ガス：三重管石英トーチの最も外側を流れるガスで、外側の石英トーチを冷却するのが主な目的であるといわれている。プラズマがトーチ壁に接触するとトーチの過熱、溶融が起こるのでプラズマとトーチの間の熱絶縁のためにトーチ内に周回方向の旋回気流を与えることによってトーチを保護している。また、この旋回

気流はプラズマを熱的にピンチさせ、プラズマの高温化、安定化の役割も果していると考えられている。冷却ガスのもう一つの重要な役割は、プラズマ中心部と外気の遮蔽効果である。このため、プラズマ内への空気の混入はコイル上 20 mm 位の高さまでほぼ完全に防がれている。冷却ガス流量が十分な場合には、連続スペクトルの単純なバックグラウンドスペクトルとなり、原子やイオンの発光線の測定に好都合となるが、流量が少ない場合には遮蔽効果が完全でないために空気がプラズマ内に混入し、その結果 NO、OH、NH、N_2^+ などの分子バンドによる大きな発光が観測される。この分子バンド発光はスペクトル上のバックグラウンドとなり、分光干渉の原因となる。

(b) 補助ガス：プラズマをトーチ上部から少し浮かせ、トーチの過熱を防ぐ働きを主体としている。また、高塩濃度水溶液や有機溶媒を噴霧をする場合には、トーチの中心管の上部に塩類や炭素が付着して目詰まりが生じるのを防ぐ役目を持つ。

(c) キャリアガス：試料のエアロゾルをプラズマ内に噴霧、導入するためのガスである。キャリアガスは試料の導入効率とプラズマの安定化に影響し、その結果、分析の感度や精度に最も大きい影響を持つ。

4.2.2. アルゴン ICP のドーナツ構造[14)]

アルゴン ICP プラズマの最大の特徴は、"ドーナツ構造" と呼ばれる構造を持つことである。ICP では誘導結合方式を用いているためにドーナツ状の電流路が形成される。これは高周波の表皮効果によるものであり (40 MHz のアルゴンプラズマでは表皮厚は 1.5 mm 程度)、高周波電流の電流密度がプラズマ表面付近で最大となり、プラズマ表面からの深さとともに減少するためである。したがって、プラズマは空間的に均一でなく、温度や密度が中心部で低く、周辺部で高くなる。プラズマを上から観測すると、目視によっても中心部の輝度が低いドーナツ構造を確認することができる。アルゴン ICP のドーナツ構造を示す励起温度の空間分布を図 4-4 に、電子密度の空間分布を図 4-5 示す。

ICP のドーナツ構造は、溶液試料のプラズマ中への導入効率を高くする役目を果たしている。導入された試料がプラズマの中心部を通り、かつ横方向への拡散が抑えられるため、発光分光分析や質量分析には有利な構造となっている。

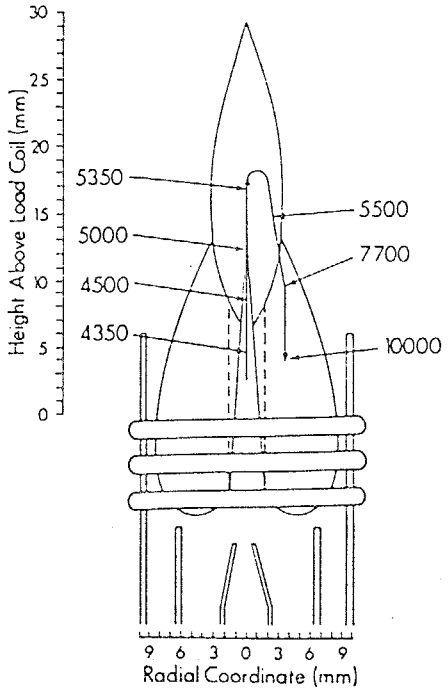


図 4-4 励起温度の空間分布[22] (単位 : K)

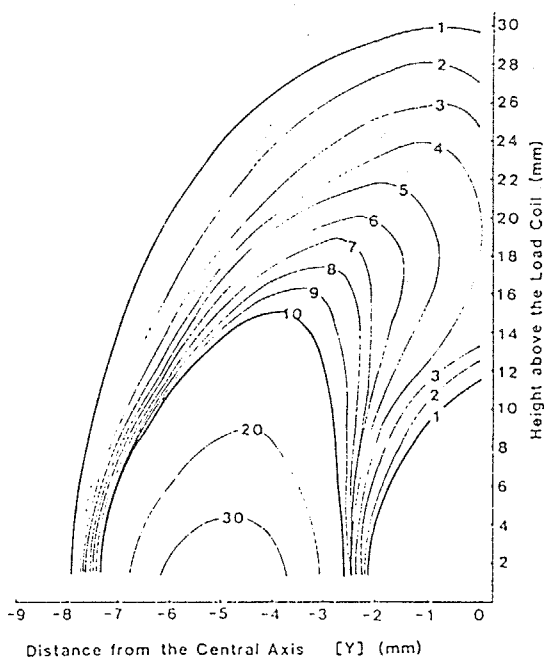


図 4-5 電子密度の空間分布[23]

RF input power : 1.1 kW, Crrier gas flow rate : 1.0 l/min

4.3. ヘリウムICP用トーチの製作

従来のアルゴンICP用トーチを用いて生成したアルゴンプラズマを図4-6に、ヘリウムプラズマを図4-7に示す。

アルゴンICP用トーチを用いてヘリウムプラズマを生成すると、プラズマはトーチの壁面に偏って発生し、軸対称で安定なプラズマを得ることができなかった。さらに、冷却ガスの効果が小さいため、プラズマを点灯しているとトーチが過熱されて赤くなった。これらの結果より、ヘリウムプラズマの生成にアルゴンICP用トーチを用いた場合、プラズマの安定化とトーチの冷却を行うために必要とされている旋回気流が発生していないことが推測される。

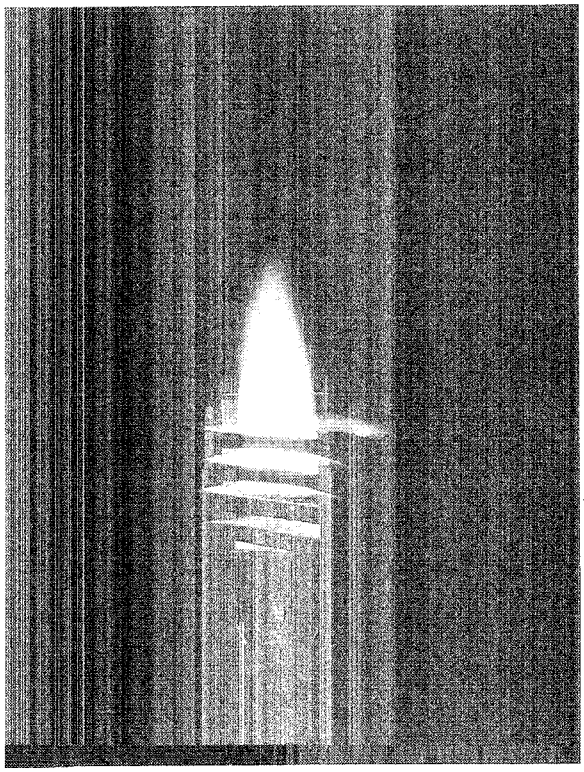


図4-6 アルゴンICP用トーチを用いて生成したアルゴンプラズマ

RF input power : 700 W , RF frequency : 40 MHz, Ar flow rate : 20 *l*/min

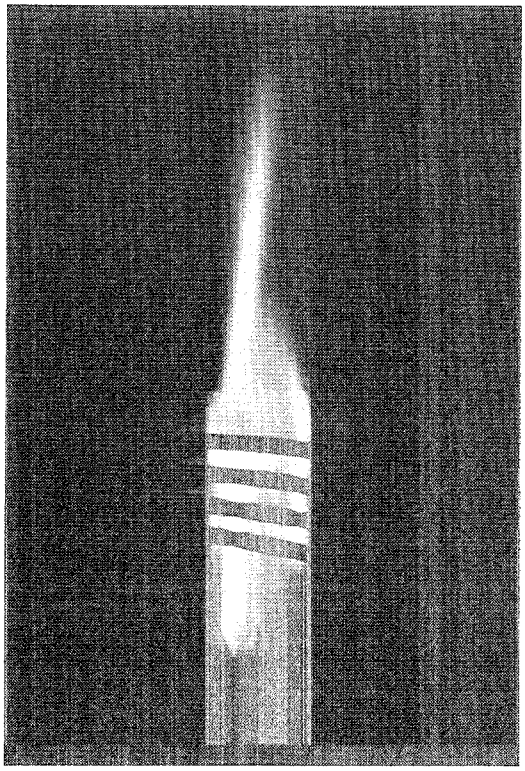


図 4-7 アルゴン ICP 用トーチを用いて生成したヘリウムプラズマ

RF input power : 700 W , RF frequency : 40 MHz, He flow rate : 20 *l*/min

4.3.1. 火花追跡法を用いた旋回気流の可視化測定[24)]

ICP トーチ内の旋回気流の様子を調べるために、火花追跡法を用いて気流の可視化を行い、旋回気流速度を測定した。火花追跡法の原理を図 4-8 に示す。

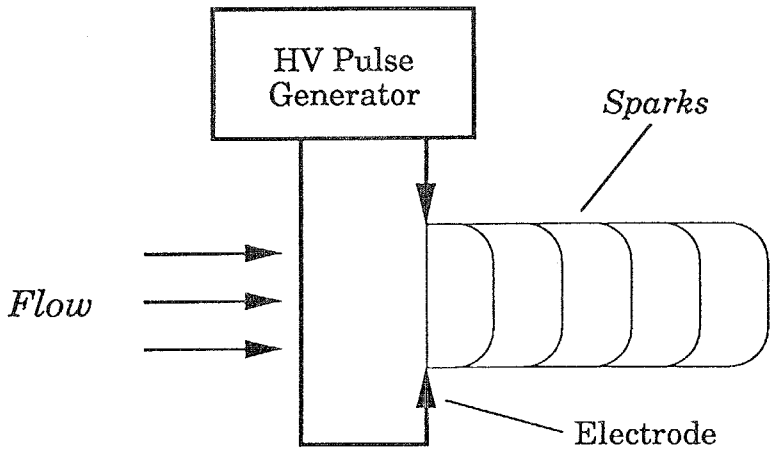


図 4-8 火花追跡法の原理

図のように観測したい気流中に電極を配置する。まず、高電圧の電極に短時間 (10 μs 程度) の高圧パルスを加えると、電極間の最短距離に放電が生じ、イオン化された気体の経路が1本できる。放電後これが気流に乗って移動する。このイオンが残存している 0.1 ～ 1 ms 程度の間に順次高電圧のパルス列を加えれば再びイオン化されて発光し、気流の進みに従った火花列が観測される。この様子を写真や CCD カメラなどで撮影すれば、火花列の間隔から気流の速度を求めることができる。

気流の可視化にはさまざまな方法が用いられているが、それらに比べて火花追跡法が優れている点としては、

(1) 気流内に不純物を入れないで測定できるので、流れを乱さない。
(2) タイムラインを明確に描くことができるので、流速を定量的に測定できる。また、非定常流れの計測も可能である。
(3) 火花自身の発光が強いので、観測に照明を必要としない。
(4) 火花の繰り返し周波数を高くすると、音速以上の高速気流にも利用できる。

などが挙げられる。また、火花追跡法の欠点としては、

(1) イオンの拡散などによって火花線にひずみを生じることがある。特に、壁面近くでは火花線にひずみを生じやすい。
(2) 電極をあらかじめ固定しておく必要がある。
(3) 火花線はタイムラインのみを示すので電極方向の流れは測定できず、流線や流脈を求めるためには注入トレーサ法その他の可視化法との組み合わせが必要である。

などがある。

ICP の旋回気流速度の測定に用いた実験装置の構成を図 4-9 に、火花追跡法の概略を図 4-10 に示す[26]。トーチの中心軸上に針金状の高圧側電極を配置し、トーチの内側にアルミ箔を接着して接地側平板電極とした。実験装置の外観を図 4-11 に示す。

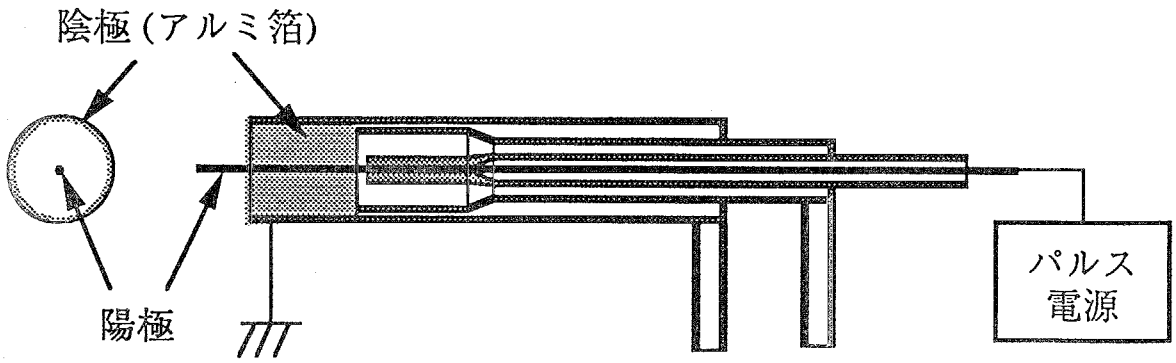


図 4-9 ICP 旋回気流速度測定装置の構成

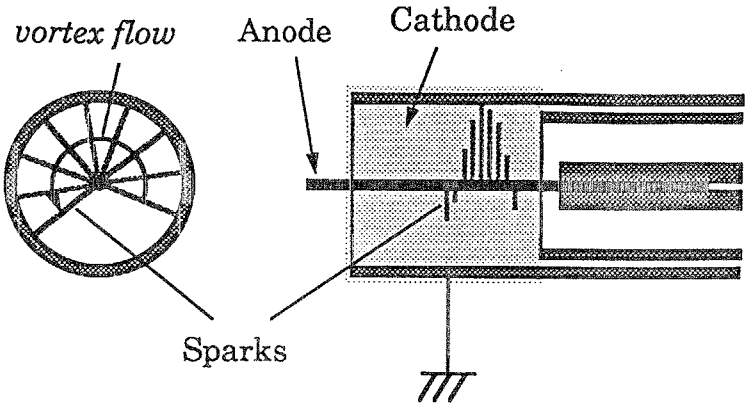


図 4-10 火花追跡法の概略

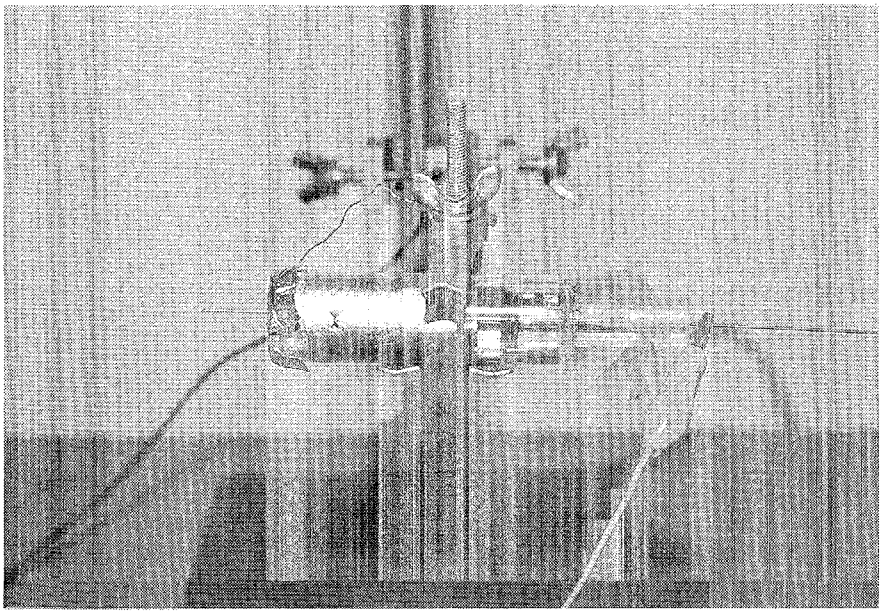
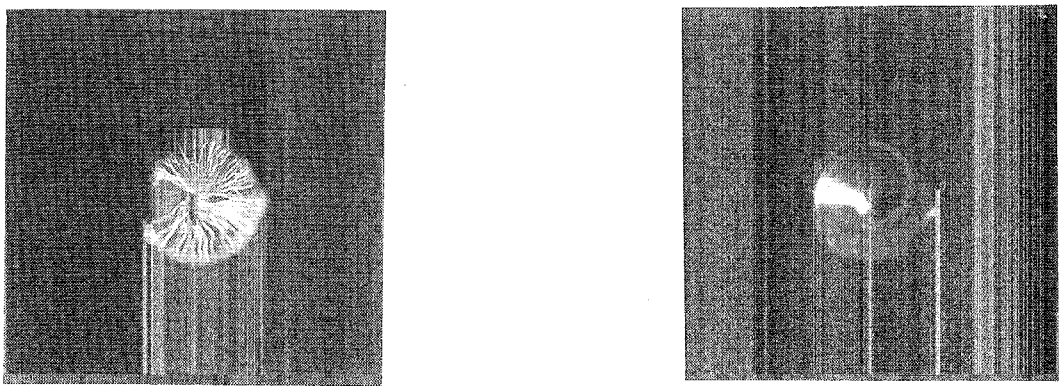


図 4-11 ICP 旋回気流速度測定装置

4.3.2. アルゴン ICP 用トーチの旋回気流測定[25)]

放電電極間隔を約 9 mm とし、直流電圧 20 kV の高圧パルスを 0.4 ms 間隔で加え、1眼レフカメラを用いて開放シャッターで撮影した。観測写真の例を図 4-12 に示す。



(a) アルゴン旋回気流　　(b) ヘリウム旋回気流

図 4-12 火花追跡法を用いたアルゴン ICP 用トーチの旋回気流観測例

アルゴン ICP 用トーチのプラズマ生成部における旋回気流速度を測定した。測定結果を図 4-13 に示す。なお、グラフの横軸は冷却ガスの流量、縦軸は外側トーチ内壁部における流速である。

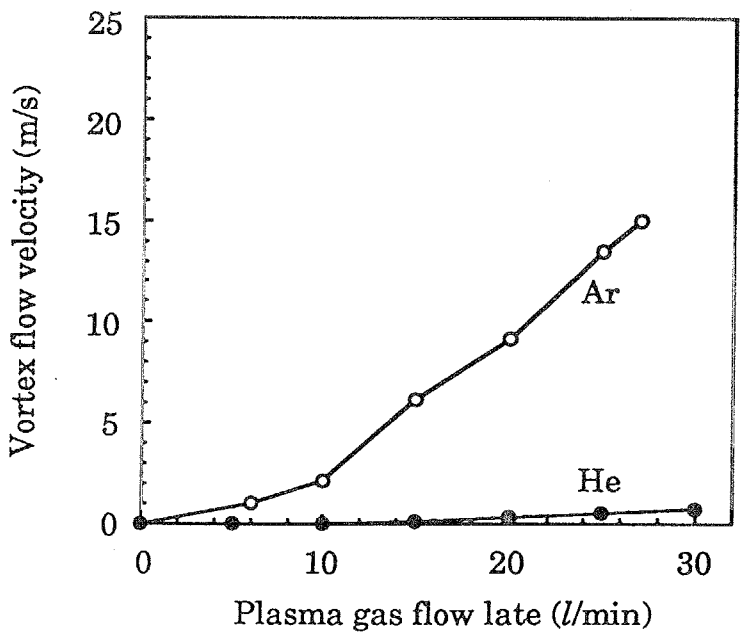


図 4-13 アルゴン ICP 用トーチにおける旋回気流速度

アルゴン ICP 用トーチではヘリウムの旋回気流はほとんど発生しないことが確認された。ヘリウムの動粘性係数 (1.18×10^{-4} m^2/s) はアルゴンの動粘性係数 (1.34×10^{-5} m^2/s) より 8.8 倍大きい。動粘性係数が大きいと気流は壁面の影響を受けやすくなる。したがって、ヘリウムはトーチ壁面の影響を多く受け、旋回気流が減衰されて軸方向の流れになったものと考えられる。

3.3. 旋回気流強化型ヘリウム ICP 用トーチ[25,26]

プラズマ生成部にヘリウムの旋回気流を発生させるため、新しいヘリウム ICP 用トーチでは従来のアルゴン ICP 用トーチに比べて主に

(1) ガス吸気口の径を小さくして旋回気流の初速度を大きくする
(2) ガス吸気口の位置をプラズマ発生部に近づけて旋回気流の減衰を小さくする

変更を行った。さらに、ヘリウムはアルゴンよりも放電破壊電圧が低いため、トーチ内のプラズマとトーチの周囲に配置した高周波コイルの間で放電が発生しやすい。また、ヘリウムは拡散速度が大きいので、アルゴンに比べて大気が混入しやすくなる。そこで、これらの問題を解決するため

(3) プラズマ生成部のトーチを長くする

変更を行った。

以上の変更を行い、製作したヘリウム ICP 用トーチを図 4-14 および図 4-15 に示す。アルゴン ICP 用トーチの 3 重管構造に対して、ヘリウム ICP 用トーチは 2 重管構造で、補助ガスは使用しない。アルゴン ICP の冷却ガスに対応するプラズマガスと中心軸上に導入されるキャリヤガスを用いる。

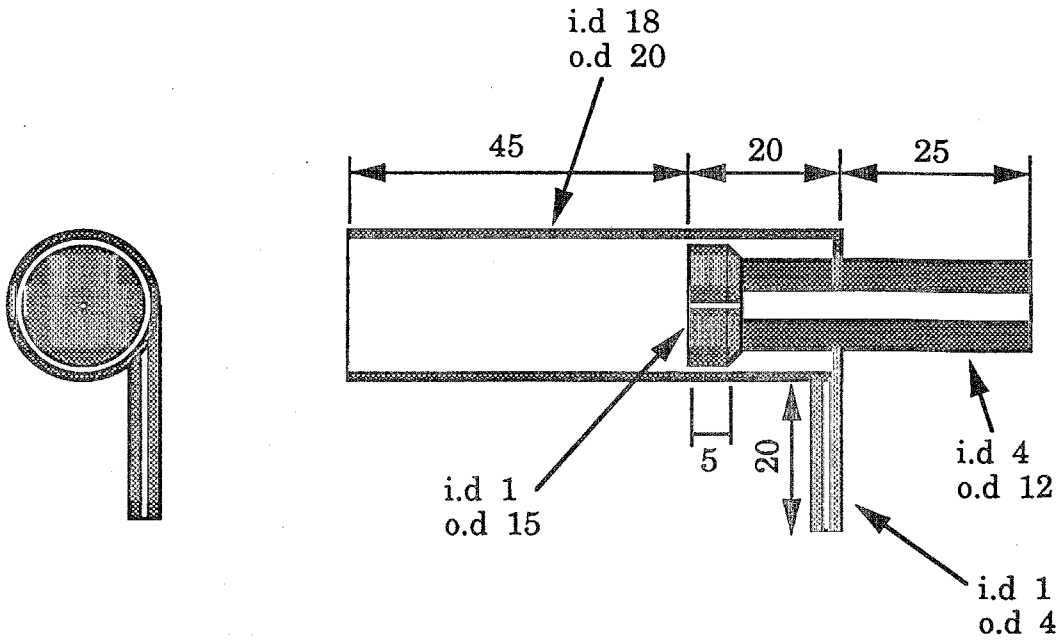


図 4-14 ヘリウム ICP 用トーチ設計図

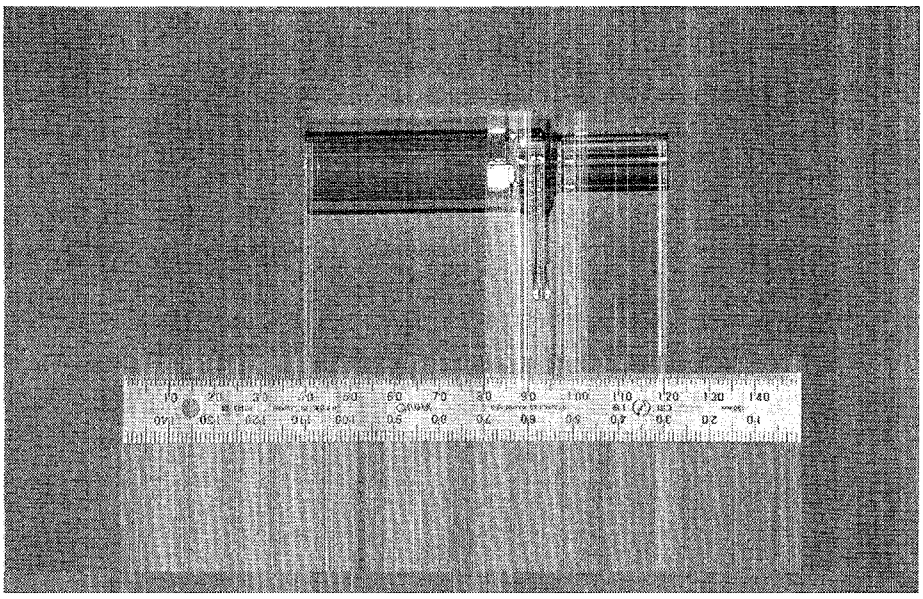


図 4-15 ヘリウム ICP 用トーチ

4.3.4. ヘリウム ICP 用トーチの旋回気流測定[25)]

4.3.2. 節のアルゴン ICP 用トーチと同様の方法で旋回気流の測定を行った。観測写真の例を図 4-16 に示す。

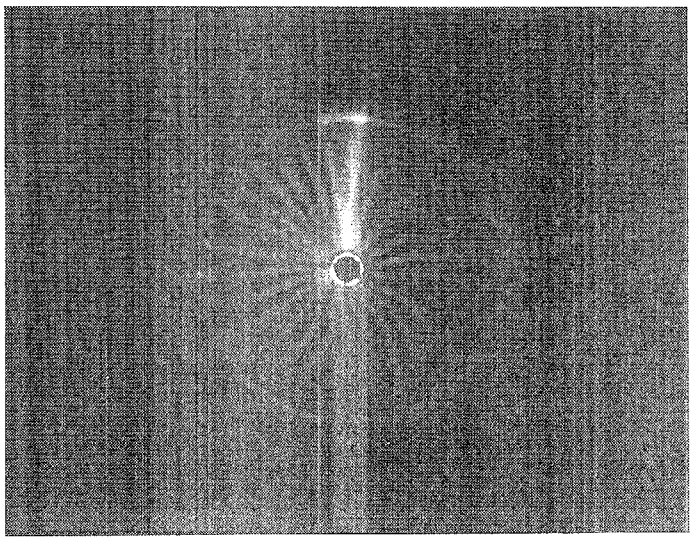


図 4-16 火花追跡法を用いたヘリウム ICP 用トーチの旋回気流観測例（ヘリウム）

旋回気流速度の測定結果を図 4-17 に示す。なお、横軸はアルゴン ICP 用トーチでは冷却ガス流量を、ヘリウム ICP 用トーチではプラズマガス流量を示している。

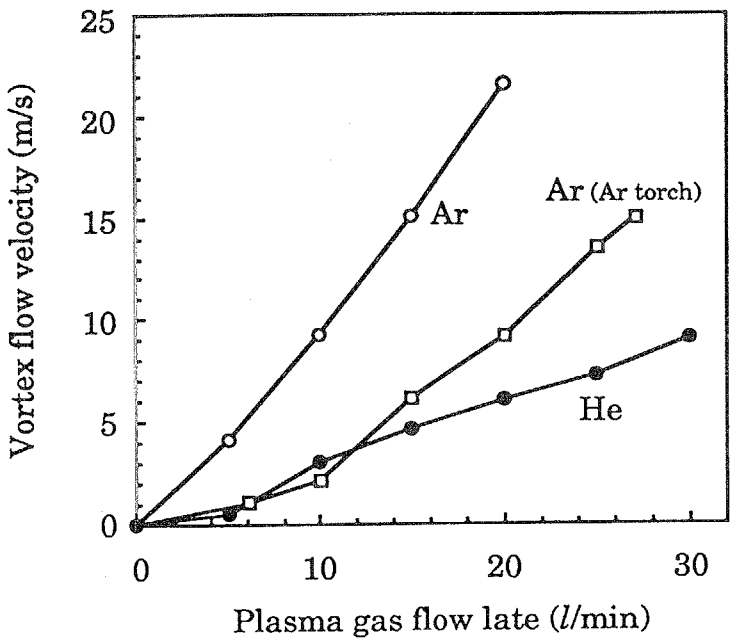


図 4-17 ヘリウム ICP 用トーチにおける旋回気流速度

低流量の場合、ヘリウム ICP 用トーチでは、アルゴン ICP 用トーチにおけるアルゴンとほぼ同程度のヘリウム旋回気流速度を得られることが確認された。

4.4. ヘリウムプラズマの生成実験

表皮厚を小さくし、ドーナツ形状のプラズマが生成しやすくするため、高周波の周波数はアルゴン ICP で一般に使用されている 27.12 MHz より高い 40.68 MHz を用いた。

4.4.1. ヘリウム ICP 装置

高周波電源には最高出力 5 kW、発振周波数 13 ～ 41 MHz の他励式発振器 (パール工業 RP-5000J) を用いた。また、誘導コイルには 4 ターン (内径 25.0 mm) の 1/8 インチ銅パイプ製水冷コイルを用いた。電源の出力インピーダンス 50 Ω と負荷側のインピーダンスの整合を取るために用いる整合回路は、コイルと直列に接続された可変真空コンデンサ (13 ～ 120 pF) とこれらに並列に接続された可変空気コンデンサ (30 ～ 530 pF) と固定セラミックコンデンサ (500 pF) から構成される。なお、高周波発振器以外は高周波シールドボックス (銅およびアルミ製) 内に配置されている。ヘリウム ICP 装置の構成を図 4-18 に、プラズマ生成部概略を図 4-19 に、プラズマ生成部外観を図 4-20 に、ヘリウム ICP 装置外観を図 4-21 に示す。

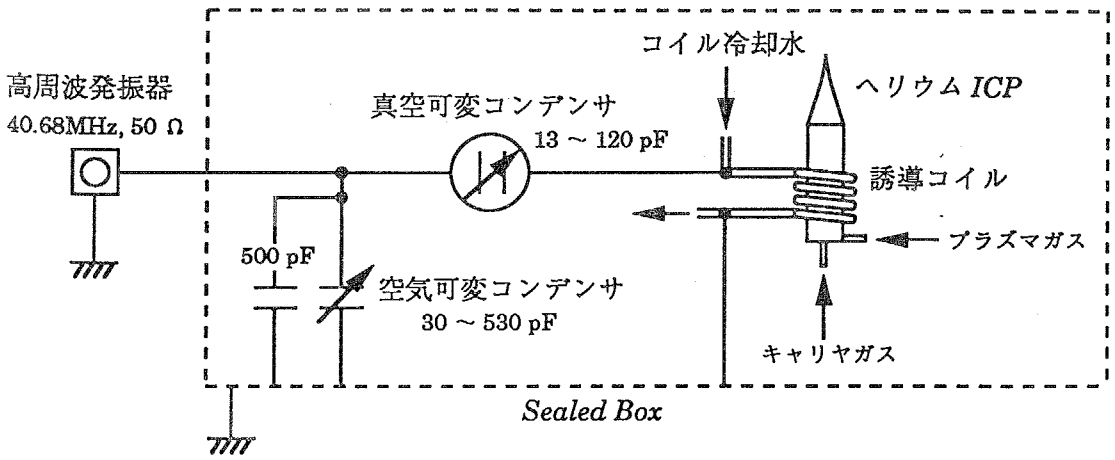


図 4-18 ヘリウム ICP 装置構成

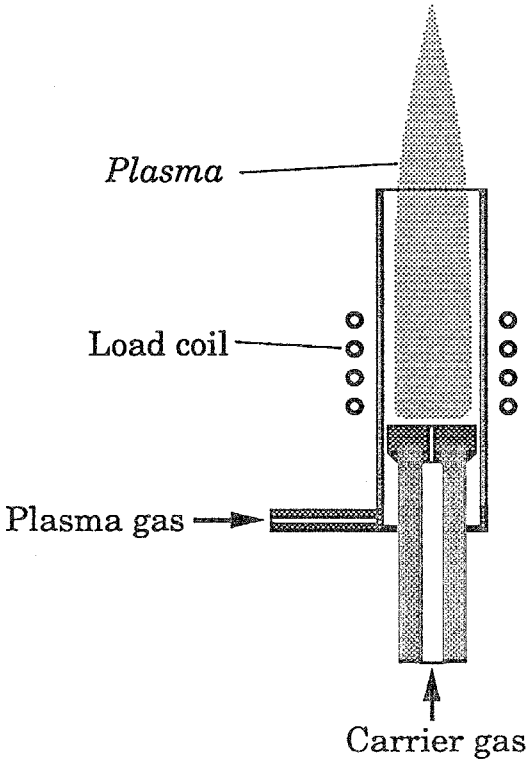


図 4-19 プラズマ生成部概略図

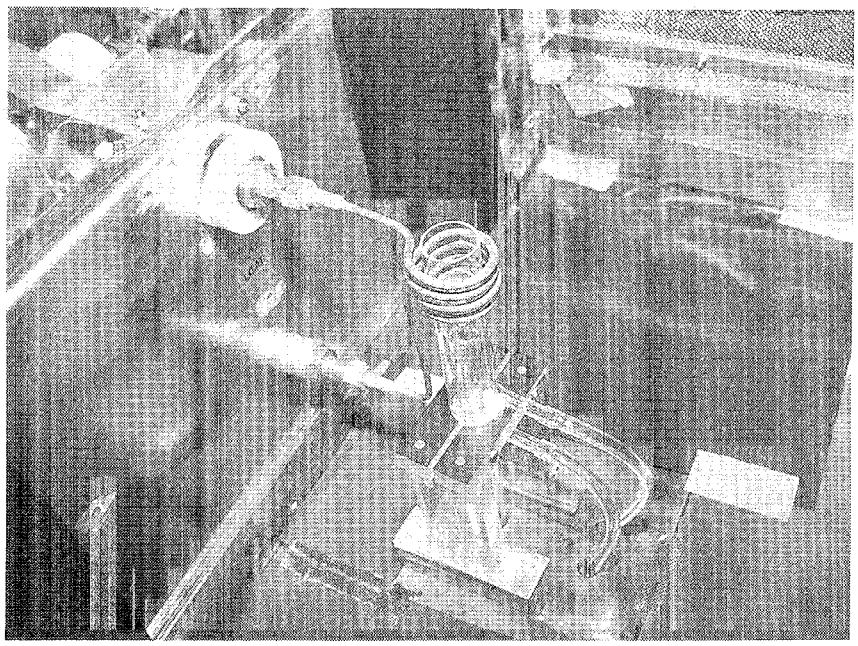


図 4-20 プラズマ生成部

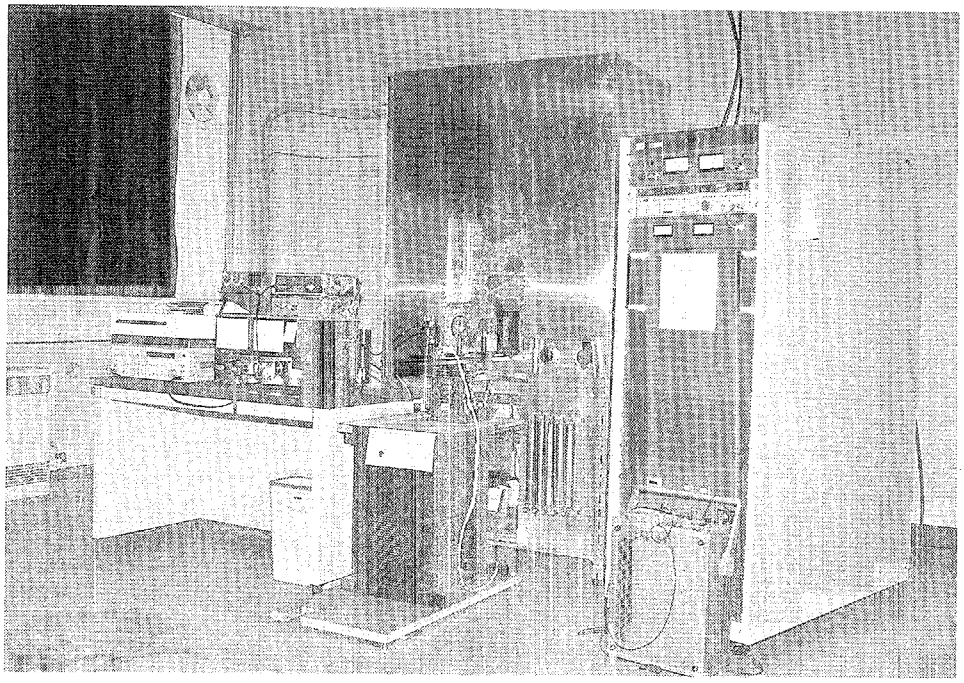


図 4-21 ヘリウム ICP 装置

ヘリウムの電離電圧はアルゴンよりも高いが、放電開始電圧はアルゴンよりも低い。したがって、ヘリウムプラズマはコイルとの容量性の結合により、誘導コイルの高圧側において発生する傾向が強い。アルゴン ICP を点灯させると、まず容量結合性のひも状の放電が起こり、プラズマは接地側に延びる。その後入力電力を増しながら電源とプラズマの整合をとることにより、誘導結合性の放電に移行するが、ヘリウム ICP においては誘導結合性の放電よりも容量結合性の放電の傾向が強く、ヘリウムプラズマはコイルとの容量性の結合により、誘導コイルの高圧側において発生する傾向が強い。したがって、生成されるプラズマの形状は誘導コイルの極性に影響される。コイルの上部を高圧側、下部を接地側とした場合、プラズマはコイル上部で発生し、そのままプラズマガス流にのってアフターグロープラズマを形成するものとトーチ下部の接地側に向かって放電するものに分離し、その間ではプラズマの存在しない領域が観測された。逆に上部を接地側、下部を高圧側とした場合、プラズマは分離することなく、発光強度も増加した。

4.4.2. ヘリウムプラズマの安定生成条件

従来のアルゴン ICP ではテスラコイルや炭素棒などによって予備電離を行い、プラズマを点灯させるが、本研究で製作したヘリウム ICP では高周波出力を 400 W 以上にし、インピーダンスマッチングを行うと自動的にプラズマが生成される。高周波出力 500 W 以上、プラズマガス流量 13 *l*/min 以上の条件で安定なプラズマを生成することができた。キャリヤガスが少量の場合、トーチの中心軸上にフィラメント状の細いヘリウムプラズマが生成される。プラズマガスの流量が約 16 *l*/min 以上の場合、キャリヤガスの流量を大きくすると、プラズマの形状はドーナツ形状に変化した。図 4-22 にフィラメント形状およびドーナツ形状のヘリウムプラズマが安定に生成できる実験条件の領域を示す。

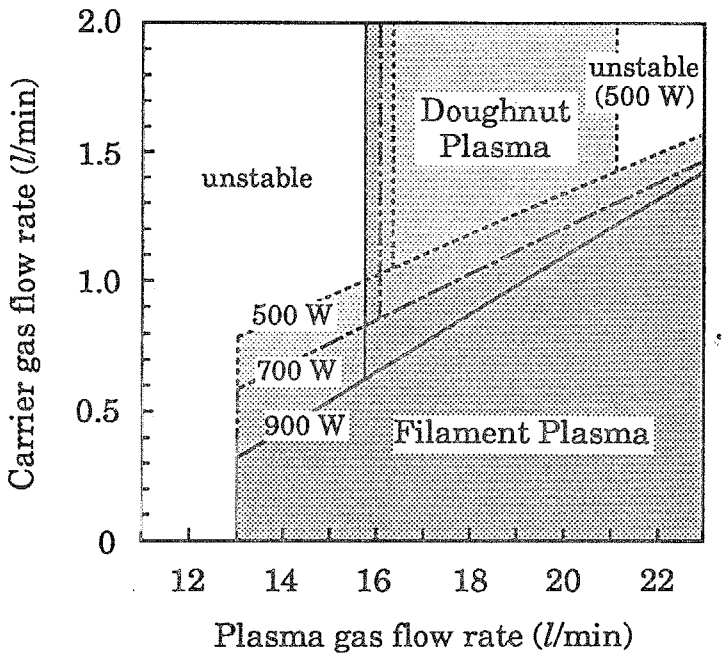
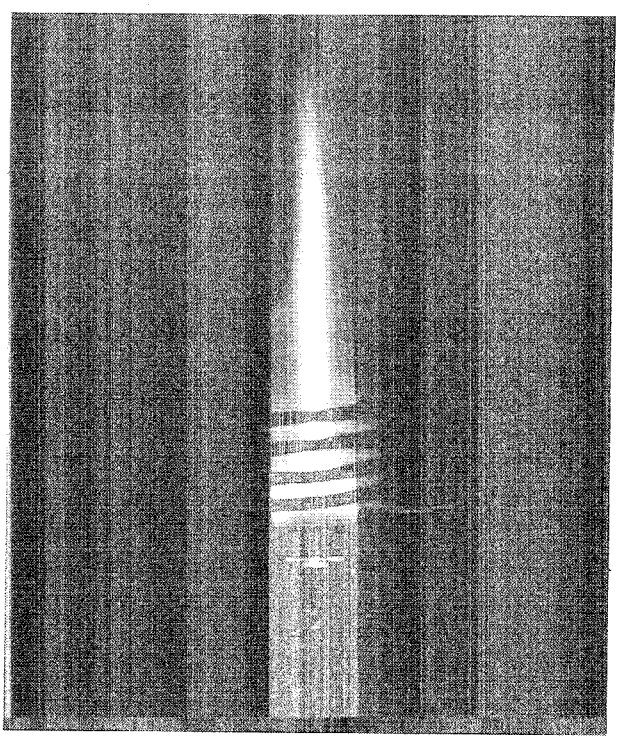


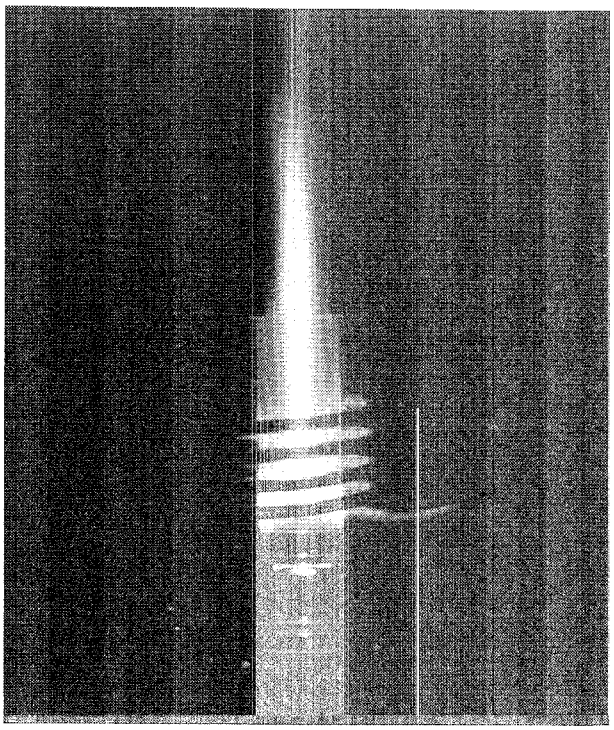
図 4-22 ヘリウムプラズマの安定生成条件

この形状変化は、冷たいキャリヤガスによって中心軸上の温度が下がり、中心軸よりも周囲のプラズマの電気伝導度が高くなるため、高周波電界とプラズマの結合が容量性から誘導性へと移行したことを示していると考えられる。プラズマガス流量が一定の場合、ドーナツ形状プラズマに変化するキャリヤガス流量は高周波出力の増加とともに小さくなった。これも、誘導性への移行を示す現象である。また、

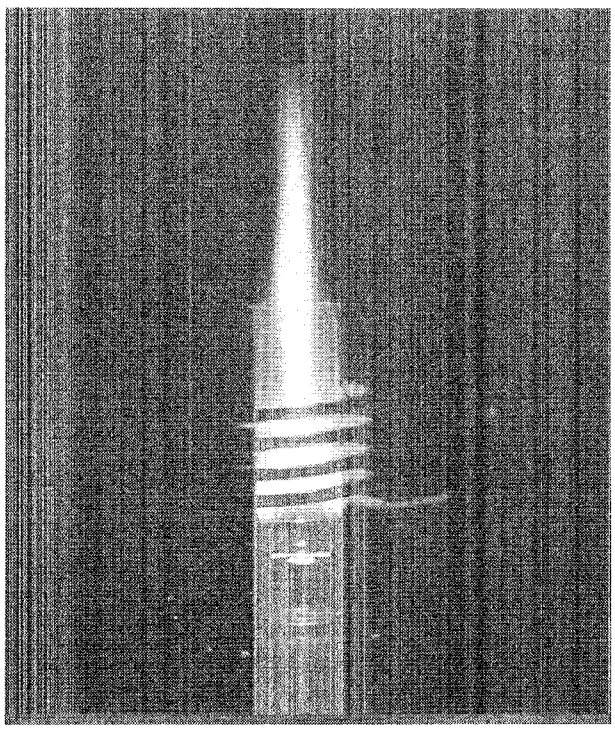
高周波出力が小さい場合(500 W)、プラズマガス流量を大きくするとプラズマは非軸対称かつ不安定となり、ドーナツ形状プラズマは生成されなかった。プラズマガス流量が 13 *l*/min 以下では、十分な旋回気流が得られないため、出力を大きくしても安定なプラズマは得られなかった。よって、4.3.4. 節の結果より、フィラメント形状プラズマを生成できるプラズマガスの旋回気流の最低速度は約 4.5 m/s、ドーナツ形状プラズマを生成できる最低速度は約 5.5 m/s であることが示される。この旋回気流速度は従来のアルゴン ICP 用トーチではプラズマガス流量を 30 *l*/min にしても得られない。キャリヤガス流量を変化させたヘリウム ICP の写真を図 4-23 に示す。



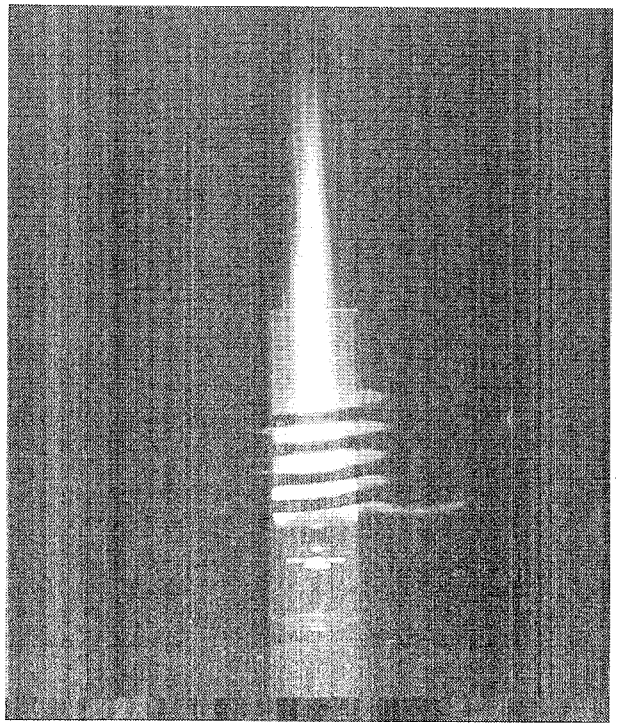
(a) Plasma gas flow rate : 19 *l*/min, Carrier gas flow rate : 0 *l*/min



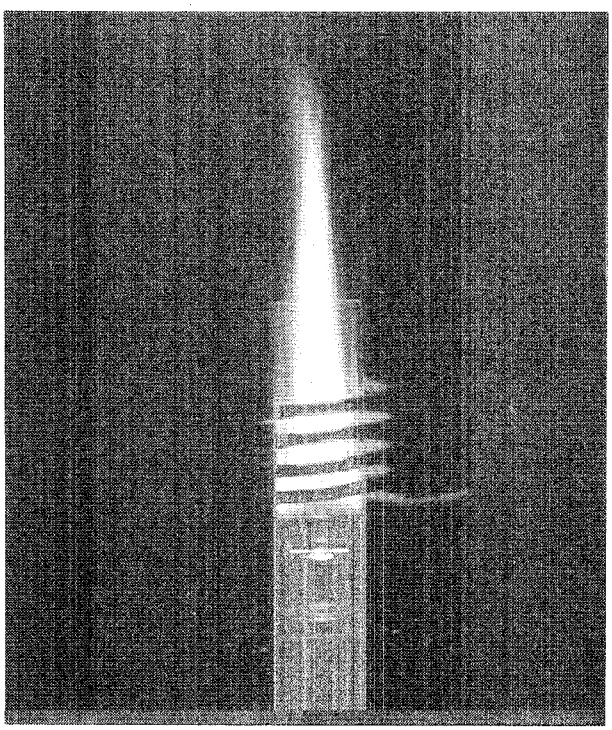
(b) Plasma gas flow rate : 19 *l*/min, Carrier gas flow rate : 0.3 *l*/min



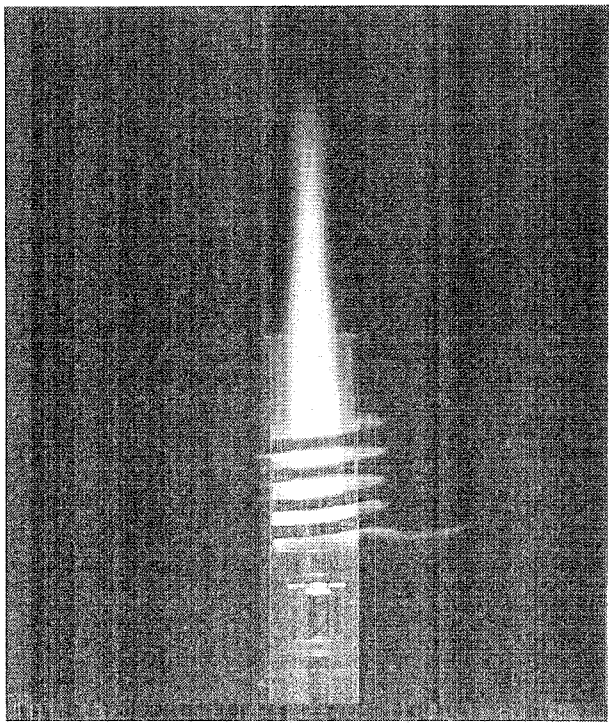
(c) Plasma gas flow rate : 19 *l*/min, Carrier gas flow rate : 0.6 *l*/min



(d) Plasma gas flow rate : 19 *l*/min, Carrier gas flow rate : 0.9 *l*/min



(e) Plasma gas flow rate : 19 *l*/min, Carrier gas flow rate : 1.2 *l*/min



(f) Plasma gas flow rate : 19 *l*/min, Carrier gas flow rate : 1.5 *l*/min

図 4-23 ヘリウム ICP

RF input power : 700 W

新しいヘリウム ICP 用トーチを用いると、高周波の周波数を 13.56 MHz、27.12 MHz とした場合、もしくは誘導コイルのターン数を 3 ターン、5 ターンとした場合にもほぼ同様のヘリウムプラズマを生成することができた。これは、安定なヘリウムプラズマの生成には印加する電磁界よりもトーチの形状が重要な役割を果たしていることを示している。

4.5. プラズマ分光測定システム

図 4-24 に示す分光測定システムを用いて生成したヘリウムプラズマの基本特性を測定した。プラズマ測定光学系の外観を図 4-25 に、分光器および信号処理系の外観を図 4-26 に示す。

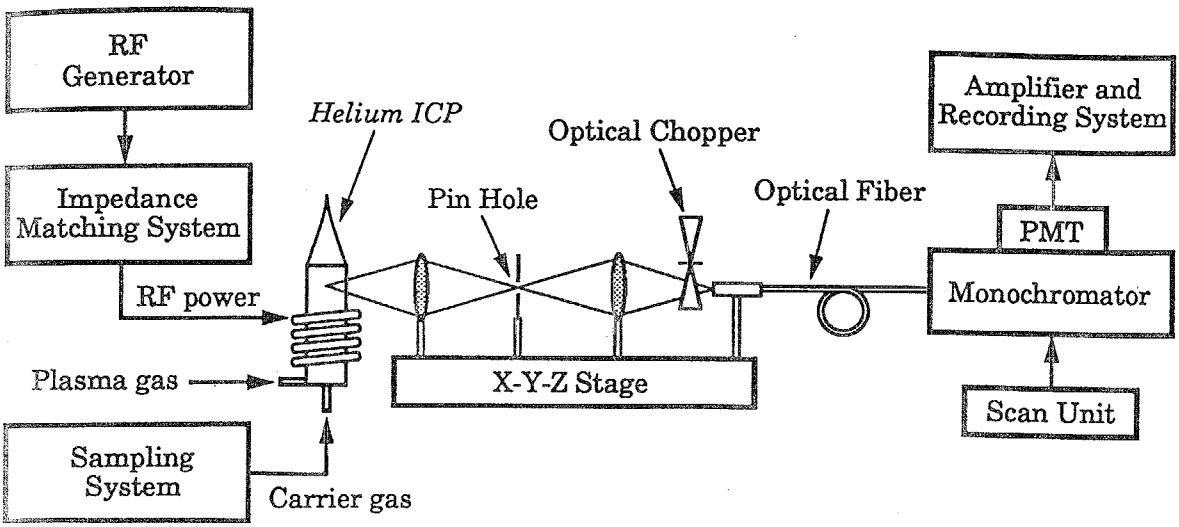


図 4-24 プラズマ分光測定システム構成

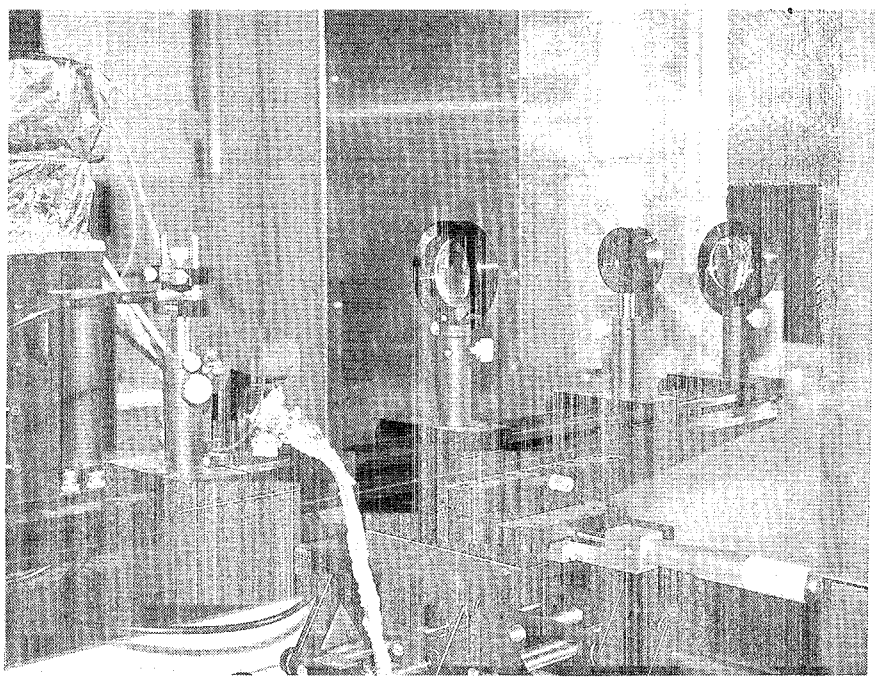


図 4-25 プラズマ測定光学系

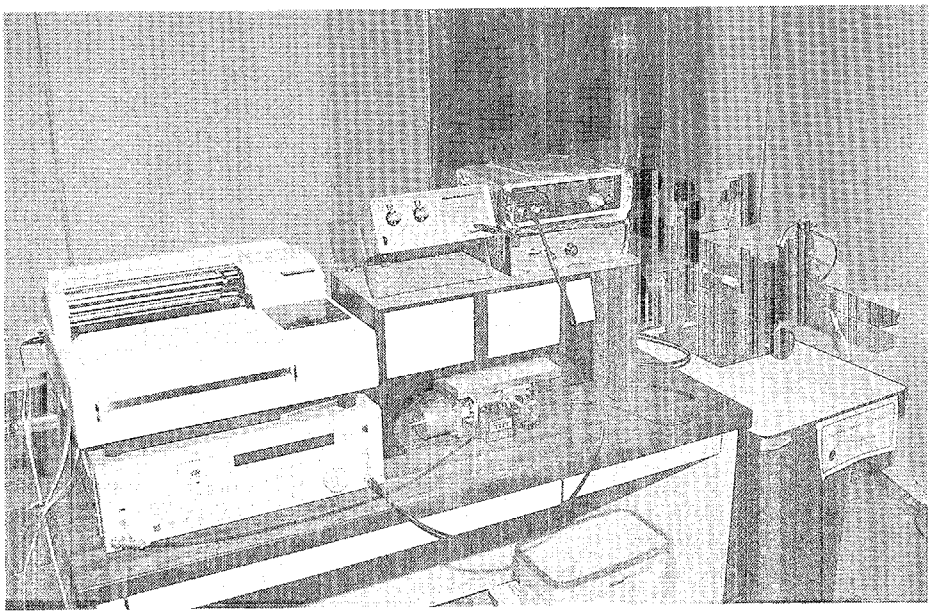


図 4-26 分光器および信号処理系

測定は誘導コイル上 5 mm の部分についてトーチ側面から行った。奥行き方向の分解能を得るため、焦点距離 100 mm のレンズ 2 枚とその間に配置したピンホールよりなる共焦点光学系を用いた。プラズマからの発光はオプティカルチョッパを通った後、バンドル型光ファイバに集光され、分光器スリット上に結像される。空間分解測定を行うため、光ファイバまでの光学系は XYZ ステージ上に構成した。分光器は島津製作所製、焦点距離 500 mm、波長分解能 0.0270 nm の Czerny-Turner 型のもの (Grating : 1800 grooves/mm, 250 nm) を用いた。光電子増倍管 (浜松ホトニクス R928) からの信号はロックインアンプ (NF Electric. Inst., 5600A) を用いて増幅し、x-t レコーダ (Yokogawa, LR4200) で記録した。溶液試料にはカルシウムの 1000 ppm 原子吸光分析用標準溶液を純水で 100 ppm に希釈したものを用いた。この溶液試料はアルゴン ICP による溶液試料の分析に一般的に使用されている同軸型のニューマティックネブライザを用いてキャリヤガス (He) 中に霧化し、プラズマに輸送した。キャリヤガスの流量に伴った溶液試料導入量の変化を防ぐため、導入量はペリスタルポンプで常に一定とした。溶液試料導入システムを図 4-27 に示す。

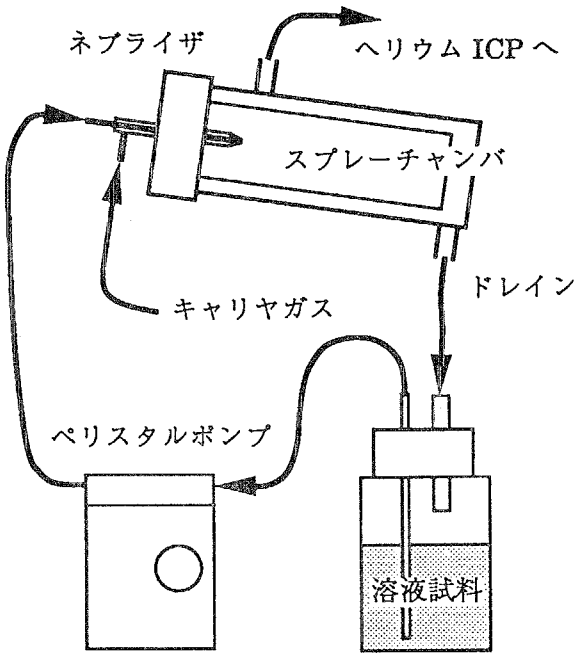


図 4-27 同軸型ネブライザを用いた溶液試料導入システム

4.6. 測定結果および考察

4.6.1. 紫外、可視スペクトル

生成したヘリウムプラズマについて、300 nm ～ 750 nm すなわち紫外から可視までの発光スペクトルを測定した。試料を導入しない場合のスペクトルを図 4-28 に、ブランク試料 (純水) 導入時のスペクトルを図 4-29 に示す。試料を導入しない場合、紫外部分では空気中から混入したと考えられる OH、NH、N_2^+ のバンドスペクトルが、可視部分では主にヘリウムの原子線および再結合によると考えられる連続光が観測された。ブランク試料導入時には、ヘリウムの発光強度が減少し、水素の原子線と OH のバンドスペクトルの強度が増加した。また、ナトリウムの発光が観測された。しかし、連続光の強度はほとんど変化しなかった。

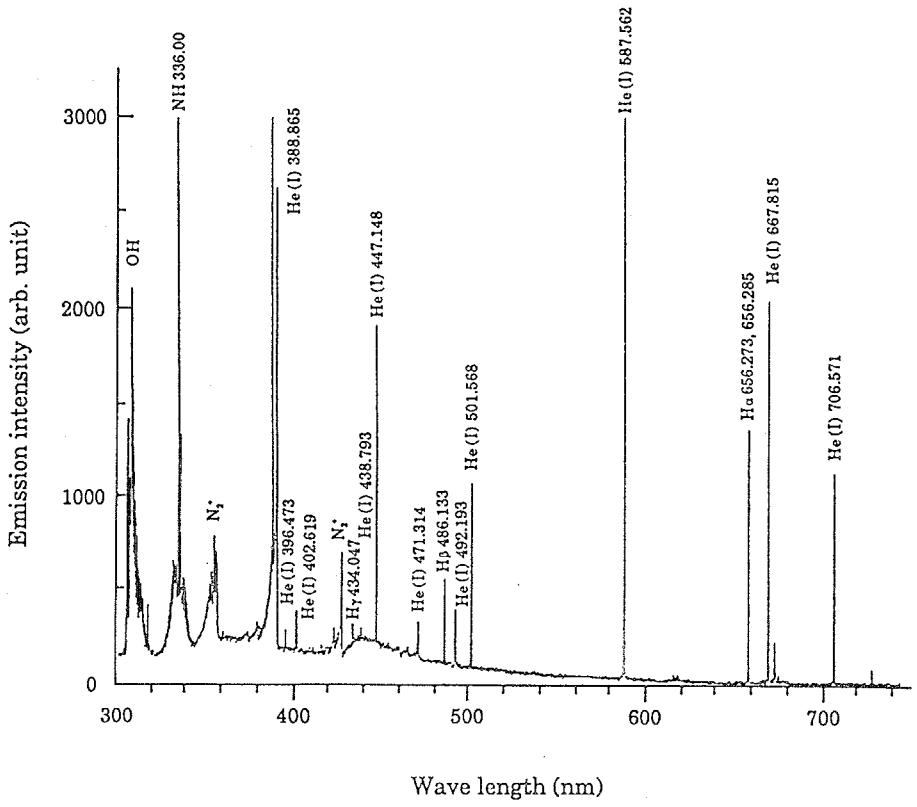


図 4-28 ヘリウム ICP の発光スペクトル

RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

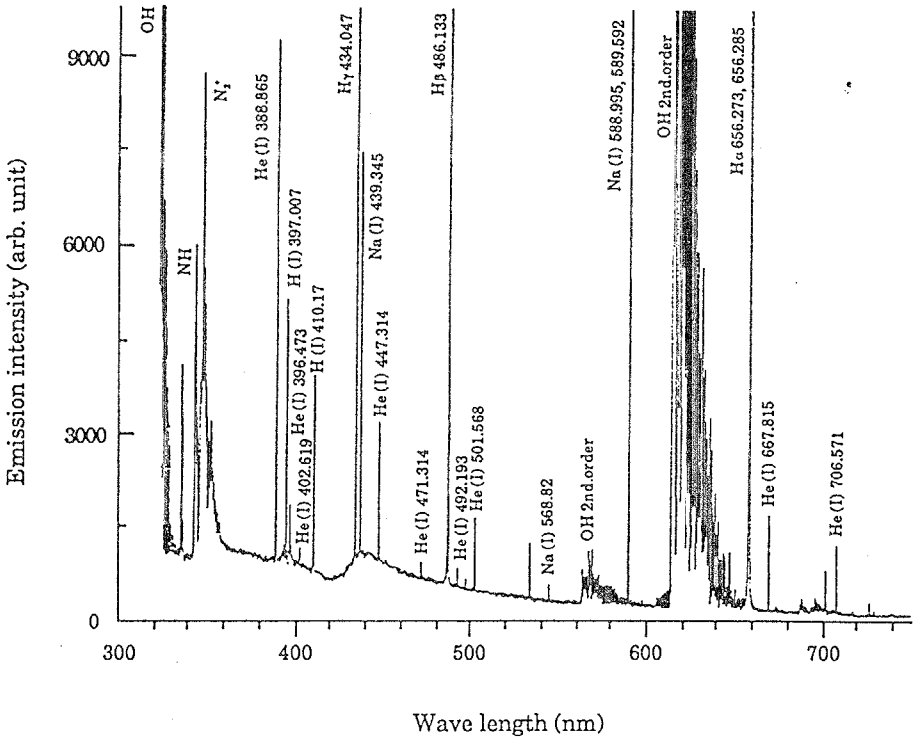


図 4-29 ブランク試料導入時のヘリウム ICP の発光スペクトル

RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min , Carrier gas flow rate : 0.6 *l*/min

4.6.2. 塩素溶液試料の発光分析

4.1. 節で述べたように、従来のアルゴン ICP を用いた発光分光分析ではハロゲン元素の可視領域の発光はほとんど観測されないため、感度の高い分析は困難であった。プラズマガスにヘリウムを用いれば、励起エネルギーの高い準安定状態のヘリウムによってハロゲン元素も高い準位まで励起されるため、可視領域で強い発光が観測されると予想できる。

製作したヘリウム ICP を用いて塩素溶液試料の発光分析を行った。試料には 1 N 吸光分析用塩酸を純水で希釈したものを用いた。発光分析の最適条件を求めるために、キャリヤガス流量をパラメータとして Cl (I) 725.665 nm 発光強度の入力電力依存性を測定した。結果を図 4-30 に示す。

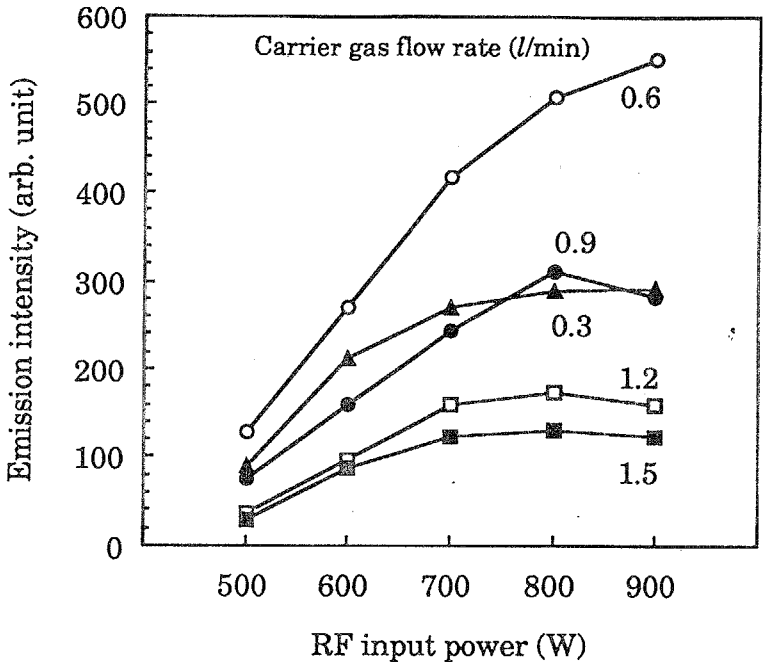


図 4-30 Cl (I) 725.665 nm 発光強度の入力電力依存性

フィラメント型プラズマでは入力に従って発光強度も増加したが、ドーナツ型プラズマでは 800 W で極大値となった。測定を行った入力電力の範囲では、キャリヤガス流量 0.6 *l*/min、入力電力 900 W が最適条件であった。この条件を用いて塩素溶液の発光分析を行った。0.1 N の塩酸を用いた場合の発光スペクトル測定例を図 4-31 に示す。

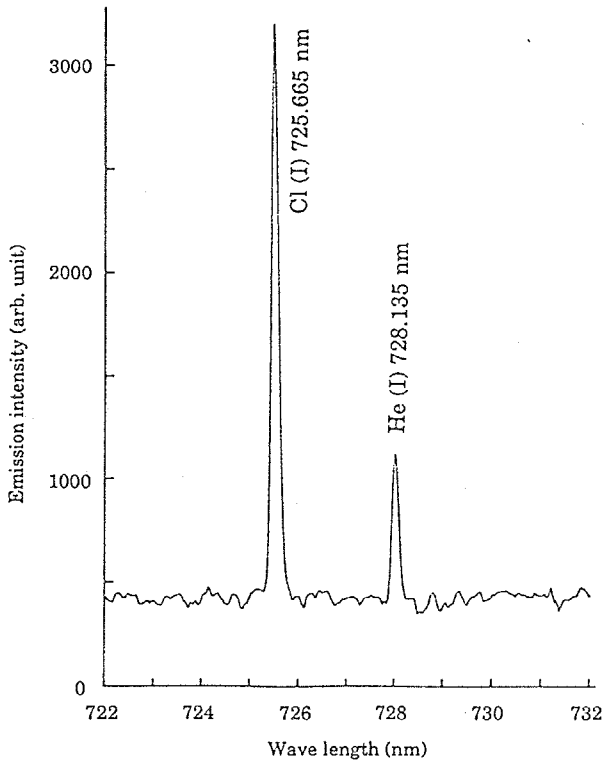


図 4-31 Cl (I) 725.665 nm 発光スペクトル

RF input power : 900 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min , Carrier gas flow rate : 0.6 *l*/min

He (I) 728.135 nm と比較して、Cl (I) 725.665 nm は約 4 倍の発光強度を示した。積算時間 : 10 秒、S/N = 3 とした場合の検出限界は 10.8 ppm であった。従来のアルゴン ICP による検出限界は 820 ppm であるため[15]、約 76 倍の改善が見られた。これにより、ヘリウム ICP の有効性が確かめられた。

4.6.3. カルシウム発光強度

入力電力をパラメータとしたカルシウム原子線 Ca (I) 422.67 nm およびイオン線 Ca (II) 393.37 nm 発光強度のキャリヤガス流量依存性を図 4-32 に示す。

キャリヤガス流量とともに原子線の発光強度は増加したが、イオン線の発光強度は減少した。これは、この観測位置 (誘導コイル上 5 mm) ではイオン化に十分な滞在時間が得られていないことを示している。また、キャリヤガス流量 1.0 *l*/min 以上における原子線の発光強度の急激な増加はプラズマのフィラメント形状からドーナツ形状への変化と対応している。

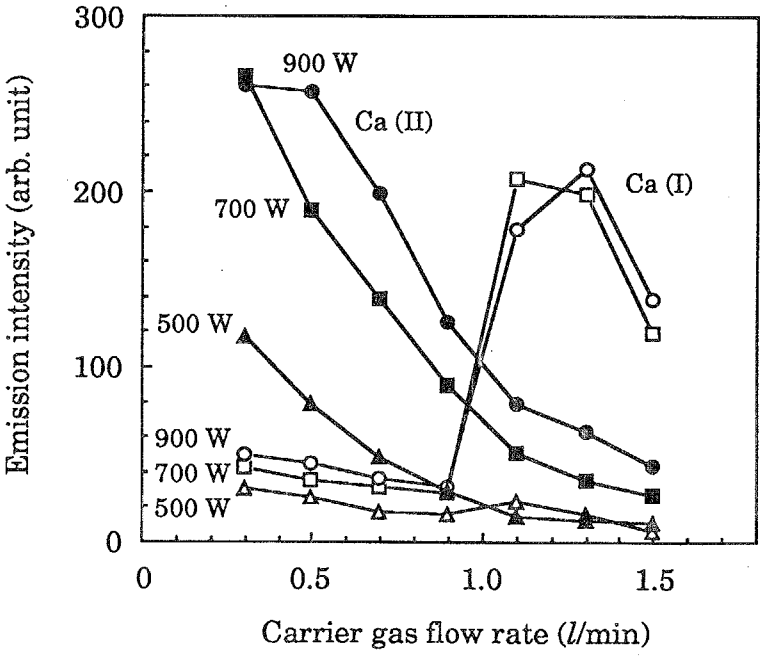


図 4-32 Ca 発光強度のキャリヤガス流量依存性

Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

4.6.4. プラズマ温度

原子の励起温度およびガスの回転温度を同種粒子スペクトルの発光強度比を用いる 2 線法によって測定した。ヘリウム励起温度の測定には 447.15 nm および 501.57 nm のヘリウム原子線を、ガスの回転温度には 307.30 nm および 307.44 nm の OH 回転スペクトルを用いた。キャリヤガス流量をパラメータとした He (I) 447.15 nm の発光強度およびヘリウムの励起温度の入力電力依存性を図 4-33、図 4-34 に示す。同様にキャリヤガス流量をパラメータとした OH 307.30 nm の発光強度および OH の回転温度の入力電力依存性を図 4-35、図 4-36 に示す。

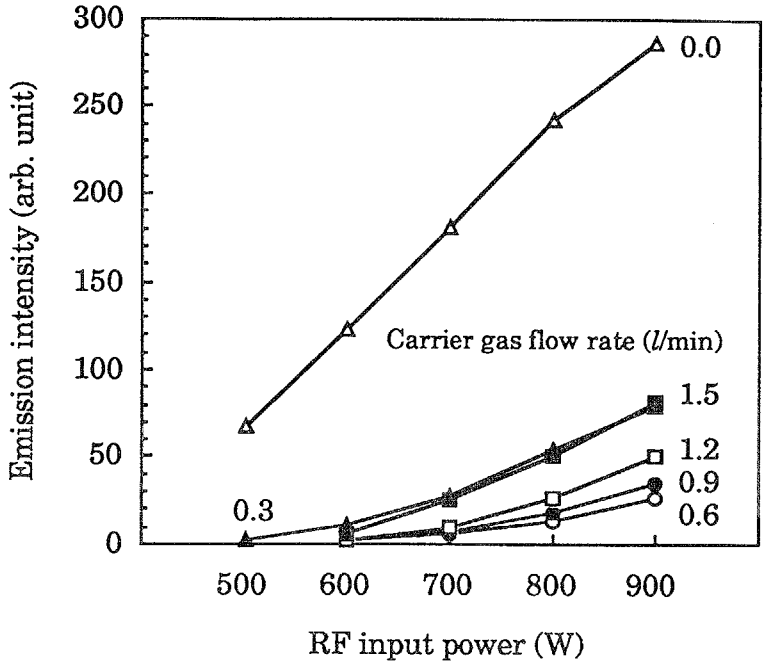


図 4-33 He (I) 447.15 nm 発光強度の入力電力依存性

Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

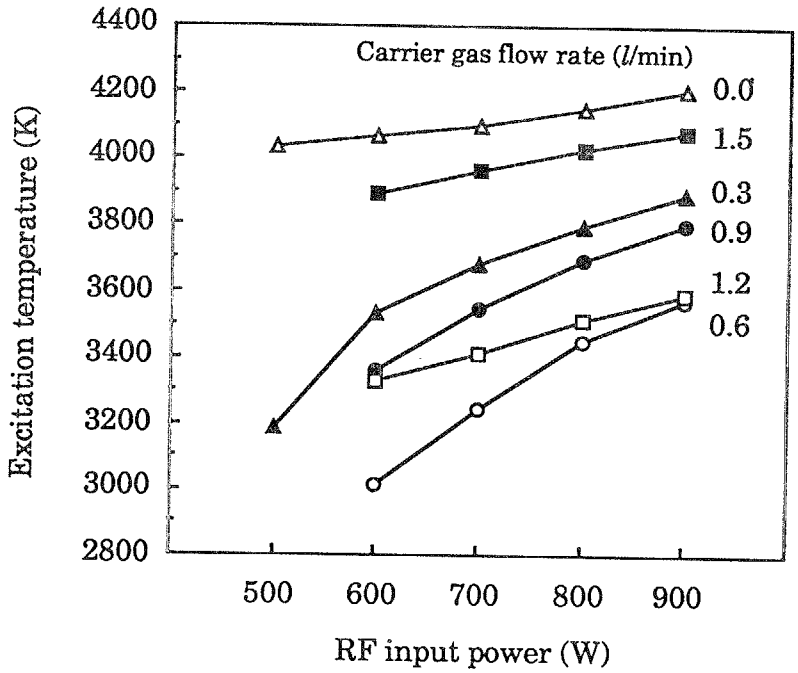


図 4-34 ヘリウム励起温度の入力電力依存性

Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

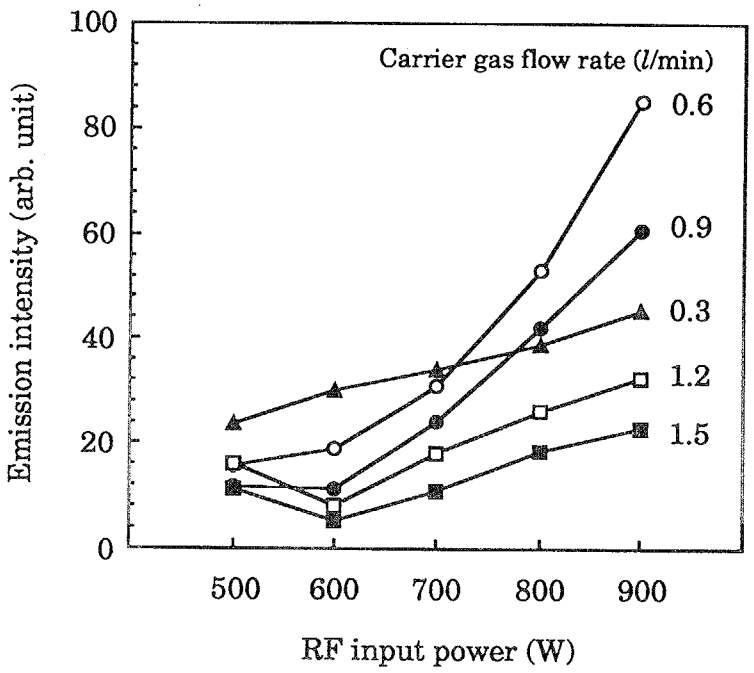


図 4-35 OH 307.30 nm 発光強度の入力電力依存性

Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

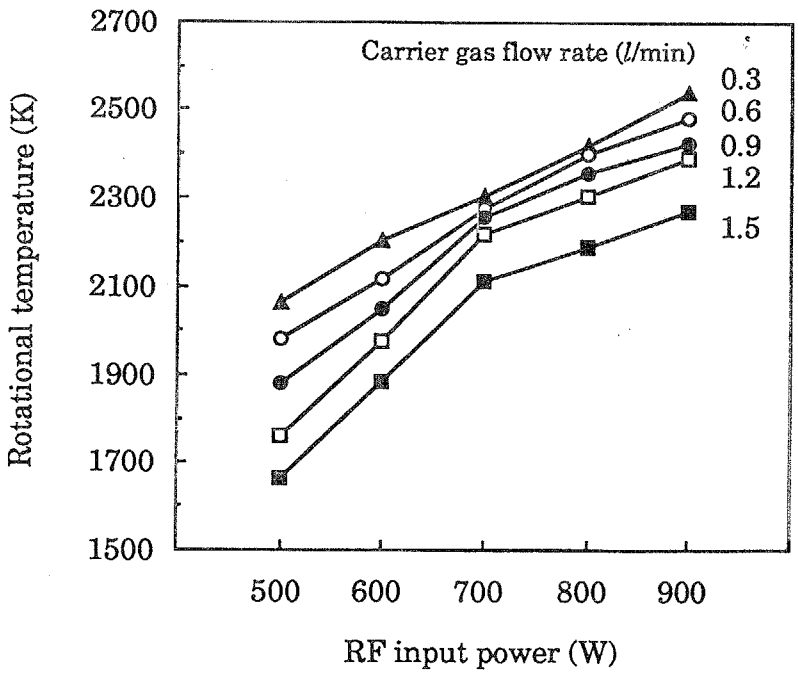


図 4-36 OH 回転温度の入力電力依存性

Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

測定値は Tanabe らによるアルゴンICP の測定結果[27](励起温度: 7000 K、回転温度: 3000 K) より低く、Ishii らによるヘリウム ICP の測定結果[20](励起温度: 3600 K、回転温度: 2300 K) とほぼ同じ値となった。入力電力の増加に対しては励起温度、回転温度ともに上昇する。しかし、キャリヤガス流量の増加に対しては回転温度は低下する。これは測定を行ったトーチの中心軸上が高速なキャリヤガスによって冷却されるためであると考えられる。しかし、励起温度はフィラメント形状からドーナツ形状へのプラズマ状態の変化に対応すると考えられる、回転温度とは異なった振る舞いが見られた。さらに、励起温度は回転温度よりも 1000 K ～ 2000 K 大きい値を示した。これらの測定結果は、本研究のヘリウム ICP ではアルゴン ICP と同様、局所的熱平衡 (Local Thermodynamic Equilibrium, LTE) が成立していないことを示している。

4.6.5. 電子密度

電子密度を水素の β 線のスペクトル線の広がりを用いて測定した。電子密度と H_β 線のスペクトル広がりの関係には第 2 章に示した Vidal らの計算値を用いた。キャリヤガス流量をパラメータとした H_β 線発光強度および電子密度の入力電力依存性をそれぞれ図 4-37、図 4-38 に示す。

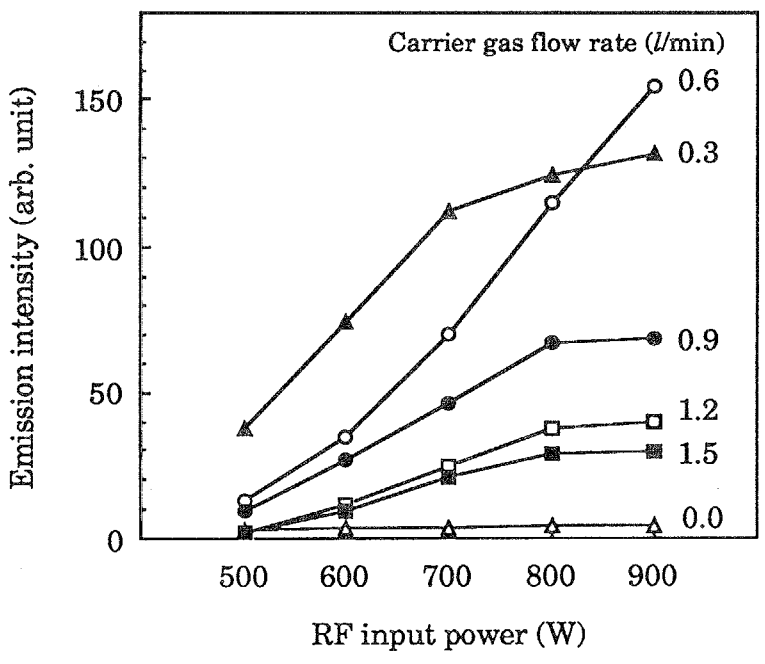


図 4-37 H_β 線発光強度の入力電力依存性
Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

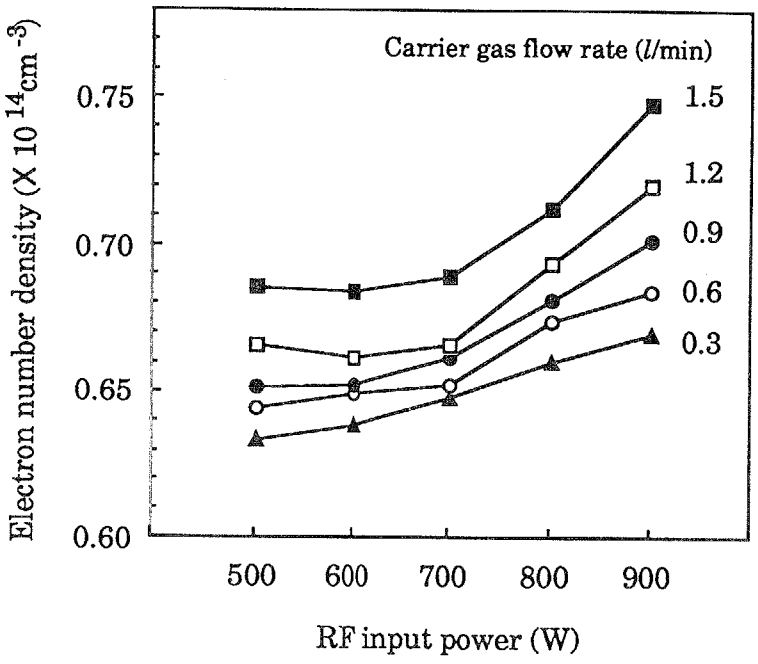


図 4-38 電子密度の入力電力依存性

Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

測定値は Tanabe らによるアルゴンICP の測定結果[27] (5.0×10^{15} cm^{-3}) の約 1/70 と低く、Ishii らによるヘリウム ICP の測定[20] (4.2×10^{13} cm^{-3}) よりやや高い値となった。LTE 状態を仮定した場合、温度の増加に対して電子密度も増加せねばならない。入力電力の増加に対してはプラズマ温度、電子密度ともに大きくなった。しかし、キャリヤガス流量の増加に対してはプラズマ温度は大きくなったが、電子密度は減少した。また、図 4-32 において、キャリヤガスの増加にしたがってイオン線に対する原子線の発光強度が増加したが、LTE 状態を考えると、これは温度の低下を示すことになる。よって、このプラズマではキャリヤガス流量を増加させると、LTE 状態からずれていくと結論することができる。この結果も前節で述べた高速なキャリヤガスによる冷却効果によるものであると考えられる。アルゴン ICP では、このような顕著な冷却現象は見られない。これは、アルゴン ICP がこのヘリウム ICP に比べて電子密度が高いことが原因であると考えられる。したがって、溶液試料の導入の影響を受けにくいヘリウムプラズマを生成するためには、高出力化などによる電子密度の増加が今後の課題となる。高出力化のためには、トーチの冷却が主な問題となる。このため、プラズマガスによる冷却の高効率化、水冷など外部冷却装置の検討、誘導コイルの形状や配置の改良、などを検討中である。

4.3.6. プラズマ温度の空間分布

447.15 nm および 501.57 nm のヘリウム発光強度分布から求めたヘリウム励起温度の空間分布を図 4-39 に示す。

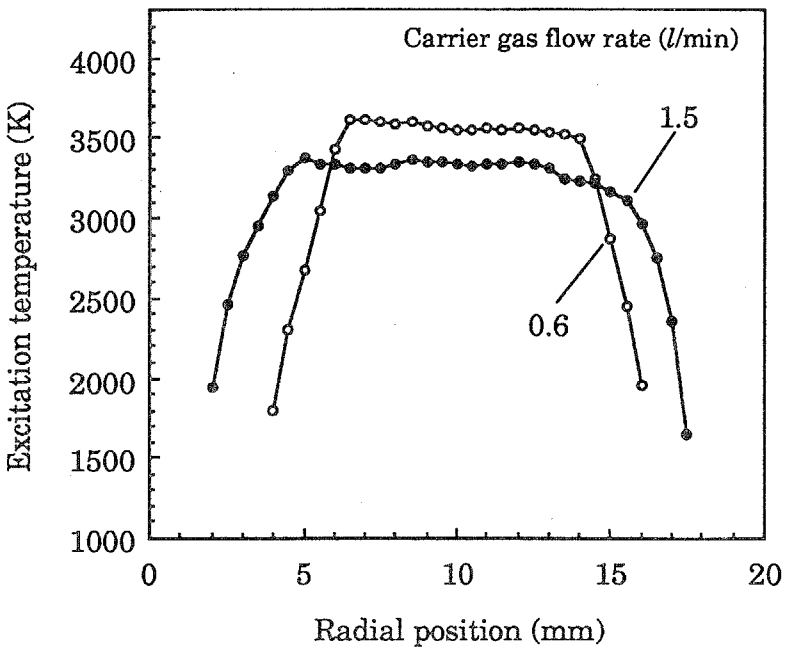


図 4-39 トーチ半径方向のヘリウム励起温度分布

RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

キャリヤガス流量を増加させると励起温度は細い台形状の分布から、広がった分布形状へと変化した。アルゴン ICP では励起温度も発光強度と同様にドーナツ状の分布を示す。しかし、ヘリウム ICP ではドーナツ形状の励起温度分布は観測されなかった。これは、従来のアルゴン ICP と比較してヘリウム ICP では励起温度が低く、電子密度が小さいために電気伝導度が低くなり、表皮厚が大きくなった事によるものであると考えられる。

旋回気流を含むトーチ内の気流は、ガス温度と密接な関係を持つ回転温度に対して最も大きく影響を及ぼすと考えられる。キャリヤガス流量をパラメータとして、OH 回転温度の空間分解測定を行った。測定結果を図 4-40 に示す。

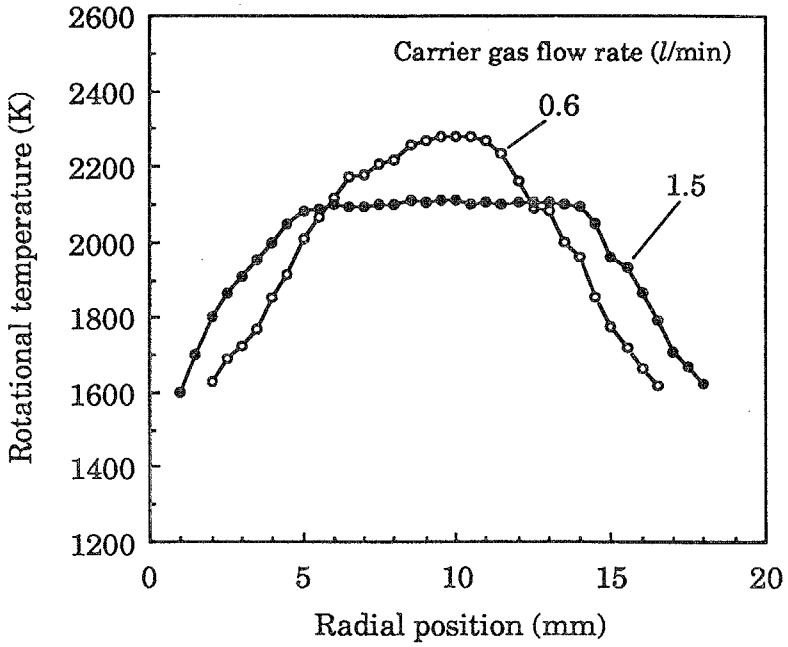


図 4-40 トーチ半径方向の OH 回転温度分布

RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

キャリヤガス流量を増加させると OH 回転温度分布は 1 つのピークを持つ分布形状からピークの広がった台形状の分布に変化したが、励起温度と同様、中心軸の両側の 2 つのピークは現われなかった。また、トーチ壁付近での温度低下も小さく、回転温度は励起温度と比較してなだらかな分布形状となった。これは、回転温度はガス温度に対応するため、分布形状が熱伝導率の高いヘリウムによって均一化されやすいためであると考えられる。いずれの形状のプラズマにおいても、中心軸付近に比べてプラズマの周辺部で励起温度と回転温度の値が近くなるため、温度の値を見る限りではプラズマの周辺部では局所的熱平衡に近い状態になっていると考える事ができる。しかし、プラズマの周辺部では温度分布が大きな勾配をもっているため、厳密な意味での熱平衡状態にあるとはいえないと考えられる。

高周波入力をパラメータとして、フィラメント形状プラズマとドーナツ形状プラズマについて、OH 回転温度の空間分解測定を行った。測定結果を図 4-41 および図 4-42 に示す。

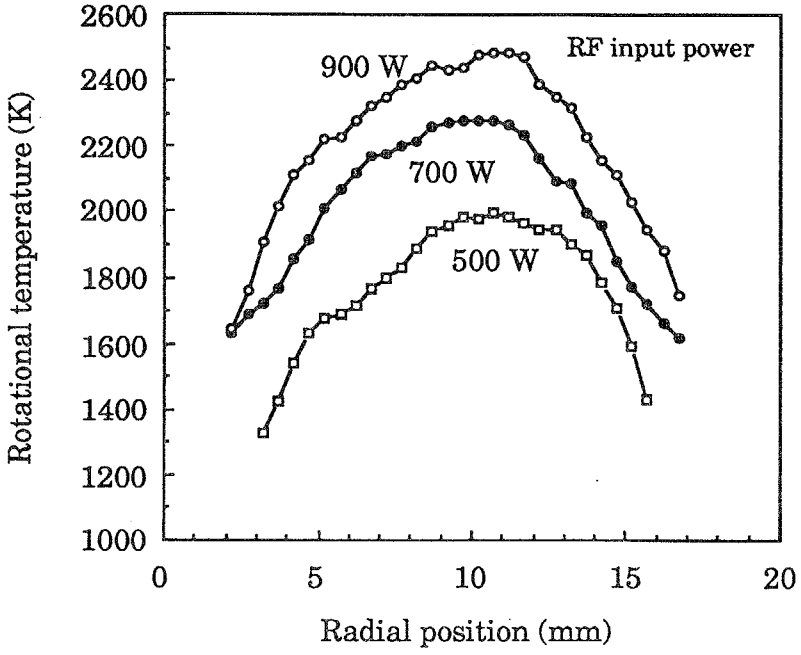


図 4-41 フィラメント形状プラズマのトーチ半径方向の OH 回転温度分布

Plasma gas flow rate : 19 *l*/min, Carrier gas flow rate : 0.6 *l*/min

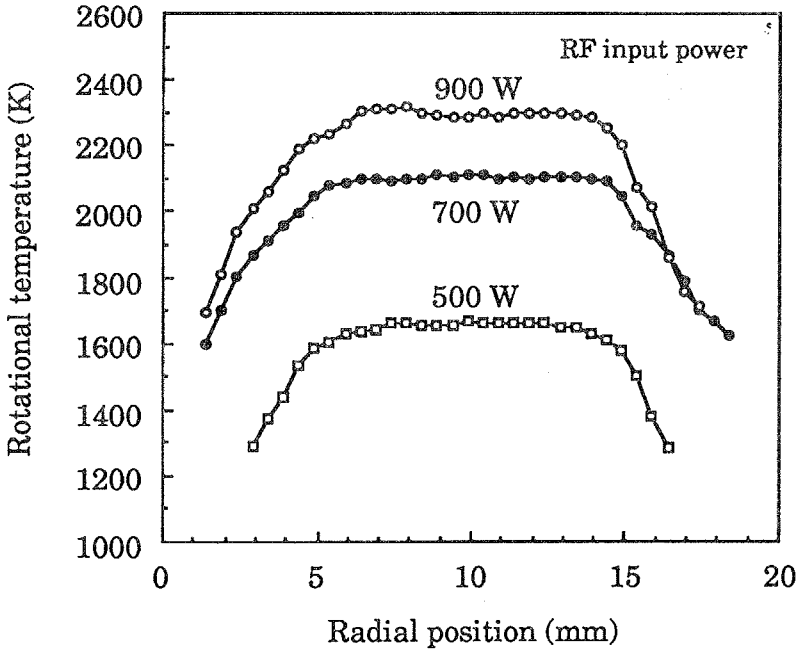


図 4-42 ドーナツ形状プラズマのトーチ半径方向の OH 回転温度分布

Plasma gas flow rate : 19 *l*/min, Carrier gas flow rate : 1.5 *l*/min

いずれの形状のプラズマにおいても入力にしたがって回転温度は上昇したが、分析形状の変化は見られなかった。石英ガラスの融点は約 1800 K なので、この放電管を用いた場合の最大入力はフィラメント形状プラズマの場合には約 1.3 kW、ドーナツ形状プラズマの場合には約 1.2 kW 程度であると推測される。この結果は目視による最大入力とほぼ一致する。トーチの中心軸上でアルゴン ICP と同様のガス温度すなわち約 3000 K[21] を得るためには、フィラメント形状プラズマの場合には 1.4 ～1.6 kW、ドーナツ形状プラズマの場合にはそれ以上の入力が必要になる。したがって、溶液試料の分析用光源もしくはイオン源としての利用を考えた場合には数 100 W の高出力化が必要となり、そのためには旋回気流の高効率化や水冷を用いるなど、トーチの改良が必要となる。

4.6.7. 電子密度の空間分布

キャリヤガス流量をパラメータとして、電子密度の空間分解測定を行った。測定結果を図 4-43 に示す。

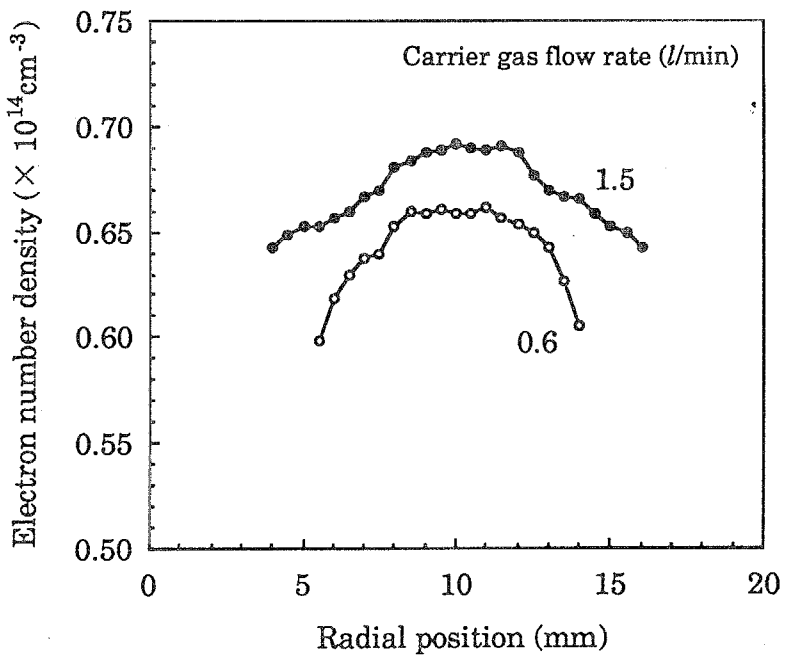


図 4-43 ドーナツ形状プラズマのトーチ半径方向の電子密度分布

RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

フィラメント形状プラズマからドーナツ形状プラズマへの移行にともなって電子密度も広がった分布へ変化した。しかし、電子密度もプラズマ温度と同様に、アルゴンICPで見られるようなドーナツ形状の分布は観測されなかった。ドーナツ形状プラズマ(Carrier gas flow rate : 1.5 *l*/min)ではドーナツ内側部分すなわちRadial position : 8 ～ 12 mm 程度の部分の電子密度がやや上昇した分布を示している。これは中心軸上に導入された溶液試料の影響であると考えられる。

LTEを仮定すると、この電子密度分布からイオン化温度の空間分布を求めることができる。計算結果を図4-44に示す。

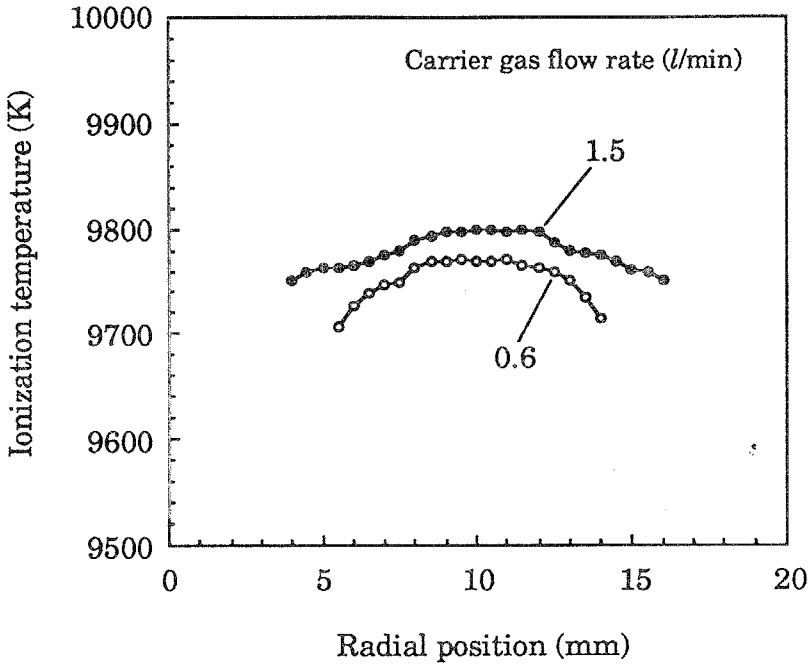


図4-44 トーチ半径方向のイオン化温度分布

RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

フィラメント形状およびドーナツ形状プラズマのトーチ半径方向温度分布をそれぞれ図4-44、図4-45に示す。いずれの場合にも、イオン化温度 > 励起温度 > 回転温度という弱電離プラズマに特徴的な関係が見られた。この結果からも、この測定条件下ではLTEが成立していないことが確認された。

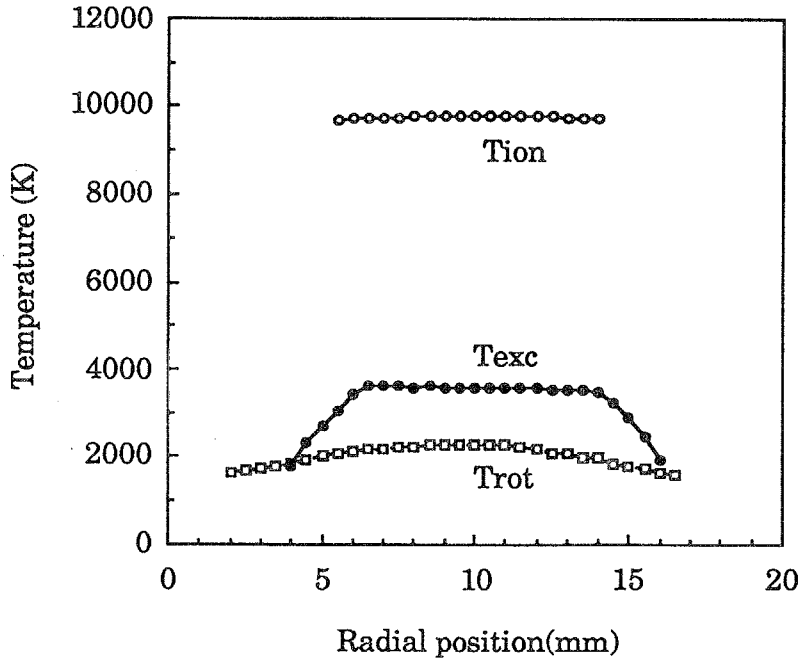


図 4-45 フィラメント形状プラズマのトーチ半径方向温度分布

RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

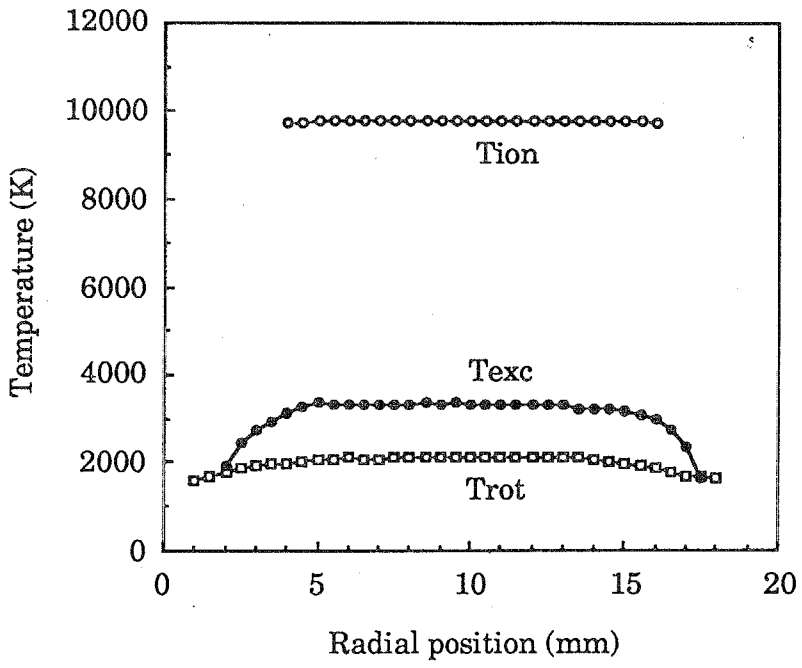


図 4-46 ドーナツ形状プラズマのトーチ半径方向温度分布

RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

4.7. ヘリウムICPの元素励起機構

4.4.2.節で示したように、キャリヤガスの流量を増やすとプラズマはフィラメント形状からドーナツ形状に変化する。キャリヤガス流量を 0.6 *l*/min および 1.5 *l*/min としてヘリウムの発光強度について空間分解測定を行った。測定結果を図 4.47 および図 4-48 に示す。

キャリヤガス流量を増加させるとヘリウムの発光分布は中心軸上にピークを持つ軸対称形状から軸の両側に2つのピークを持つ形状に変化した。目視ではこの2つのピークがドーナツ形状に相当すると考えられる。キャリヤガス流量 1.5 *l*/min におけるヘリウムの発光強度分布はアルゴン ICP の発光強度分布[28]と類似しており、分析に有利なドーナツプラズマが生成できていることが確認できる。ただし、ヘリウム ICP では電子密度が低いため表皮厚が大きくなり、アルゴン ICP ほど顕著なドーナツ形状とはなっていない。ヘリウムのドーナツ形状が左右非対称となっているのは、トーチ内の気圧の不均一によって一様な旋回気流が発生していない事が主な原因であると考えられる。なお、同様の非対称分布はアルゴン ICP におけるアルゴンの発光強度においても観測されており[28]、実際の分析の際にはほとんど問題にはならないと考えられている。

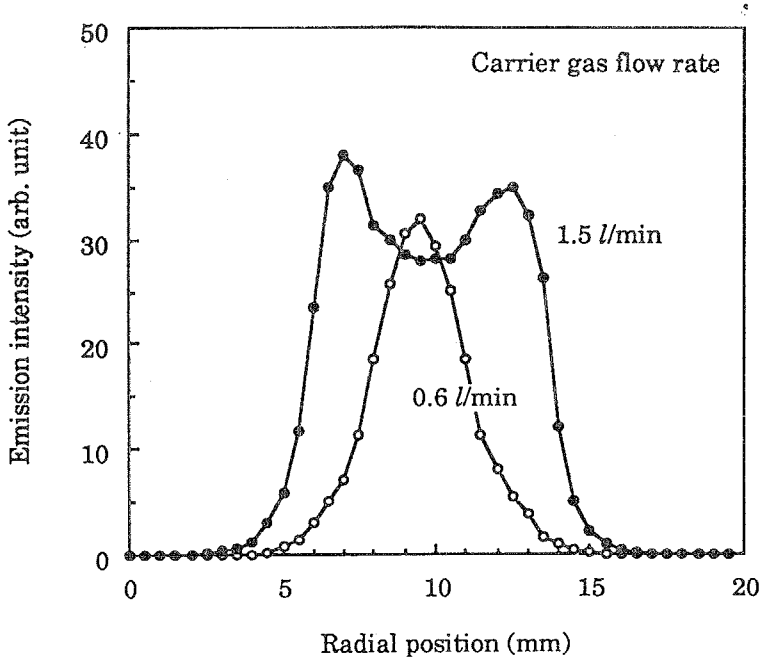


図 4-47 トーチ半径方向の He (I) 447.15 nm 発光強度分布

Energy of upper level : 23.74 eV, RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

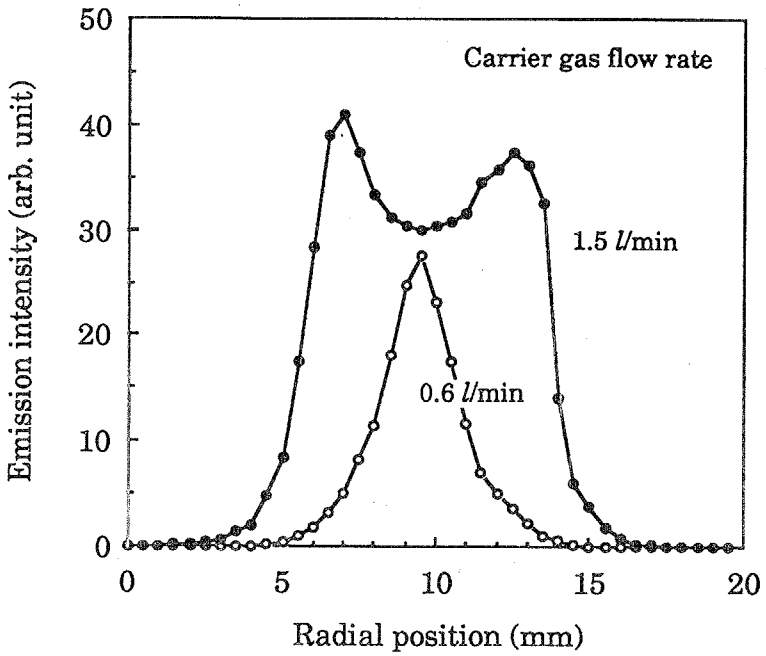


図 4-48 トーチ半径方向の He (I) 501.57 nm 発光強度分布

Energy of upper level : 23.09 eV, RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

キャリヤガス流量を 0.6 *l*/min および 1.5 *l*/min として、代表的な線スペクトルの発光強度について空間分解測定を行った。測定結果を図 4-49 ～ 図 4-53 に示す。

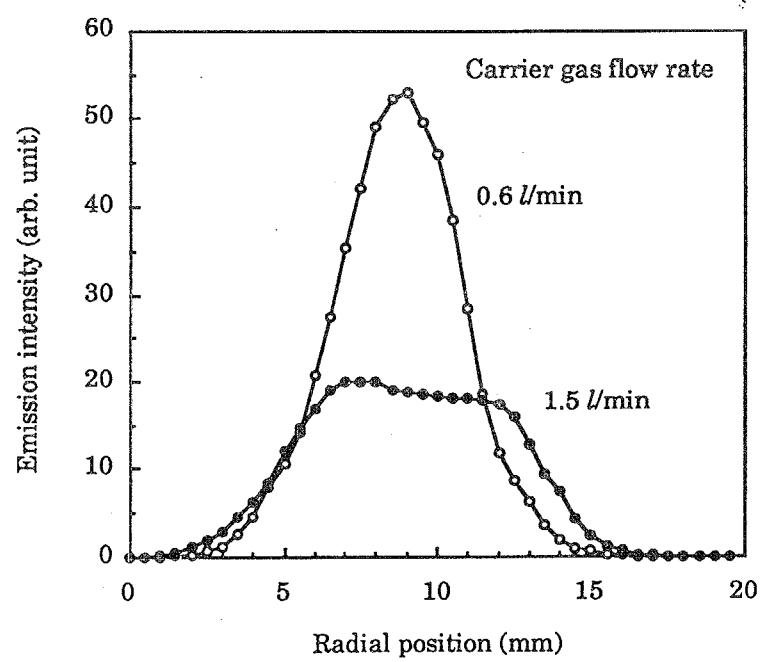


図 4-49 トーチ半径方向の OH 307.30 nm 発光強度分布

Energy of upper level : 4.58 eV, RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

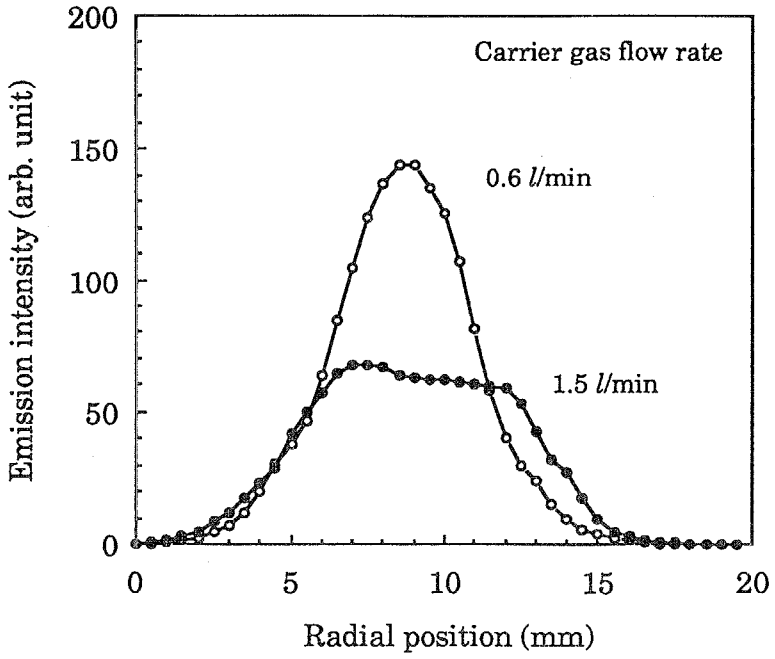


図 4-50 トーチ半径方向の OH 307.44 nm 発光強度分布

Energy of upper level : 4.08 eV, RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

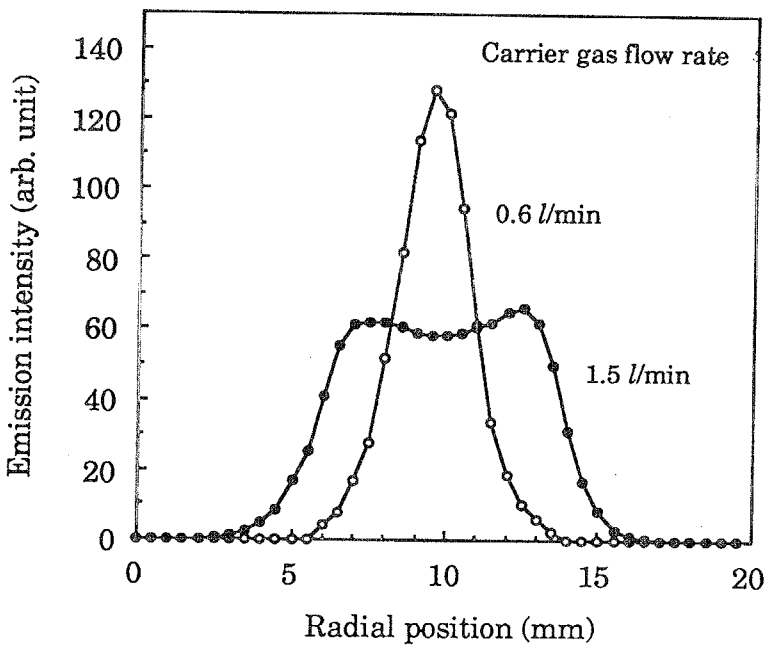


図 4-51 トーチ半径方向のH_β 486.13 nm 発光強度分布

Energy of upper level : 12.8 eV, RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

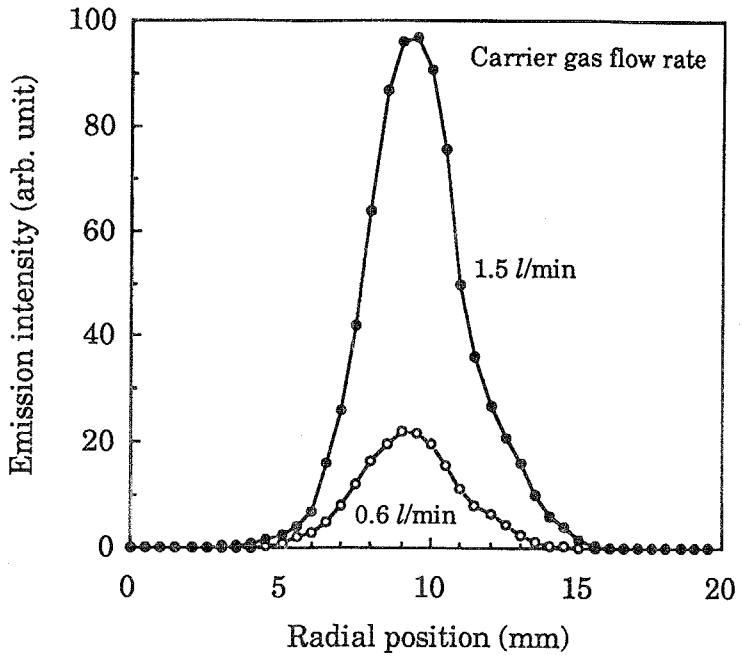


図 4-52 トーチ半径方向の Ca (I) 422.67 nm 発光強度分布

Energy of upper level : 2.93 eV, RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

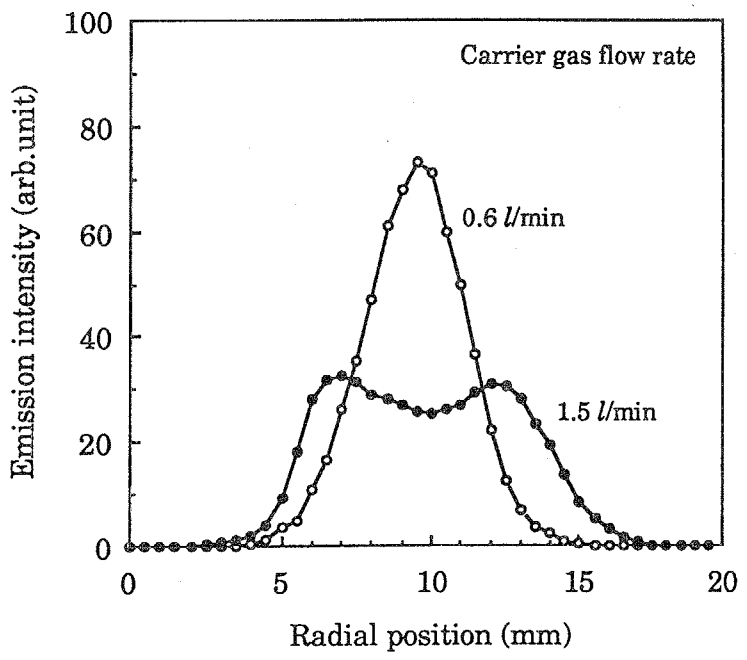


図 4-53 トーチ半径方向の Ca (II) 393.37 nm 発光強度分布

Energy of upper level : 3.26 eV, RF input power : 700 W , Plasma gas flow rate : 19 *l*/min

カルシウム原子線を除くと、ヘリウム以外のスペクトルについても、流量の増加によってヘリウムと同様の２つのピークを持つ形状もしくは広いピークをもつ台形状の分布に変化した。上位準位の励起エネルギーの高い発光線の形状は２つのピークを持つヘリウムの分布形状に近く、低くなるにしたがって中心軸上に１つのピークを持つ分布形状へと変化する傾向が見られる。第２章で記述した、通常の ICP で考えられている準安定状態のヘリウムによる励起機構だけではこの発光強度分布の変化は説明できない。ヘリウムを除くと、いずれもプラズマ中に導入された溶液試料からの発光線である。溶液試料はキャリヤガスによってプラズマの中心軸上に導入されるので、プラズマ中での密度分布は中心軸上に１つのピークを持つ分布形状になる。これが空間的に均等に励起され、発光すると考えると同様の発光分布形状を示すことになる。これがドーナツ形状をする原因としては、ドーナツ形状の (1) 励起ヘリウムの密度分布、(2) 電子温度分布 がある。(1) の励起ヘリウムの密度分布は発光強度分布にほぼ対応すると考えられ、これはドーナツ形状となっている。また、(2) の電子温度分布もドーナツ形状となっている可能性がある。しかし、励起エネルギーが高くなるにしたがってドーナツ形状へと変化するためには、電子温度分布の高温部が、低い励起準位への励起確率より高い励起準位への励起確率が大きい温度、すなわち 10 eV 程度以上でなくてはならない。しかし、前節までに示した励起温度、回転温度、電子密度から考えると電子温度はせいぜい１eV 程度であるため、高速電子による励起機構は成立しないことになる。これらの結果より、高いエネルギー準位への励起には準安定状態を含む励起状態のヘリウムが、低いエネルギー準位への励起には高速の電子が主に関与していることが実験的に予想される。すなわち、高いエネルギー準位へは

$$X + He^m \text{ or } He^* \rightarrow X^* + He \qquad (4.1)$$

低いエネルギー準位へは

$$X + e \text{ (high energy)} \rightarrow X^* + e \text{ (low energy)} \qquad (4.2)$$

で表わせる励起機構が中心になると考えられる。カルシウムのイオン線についても、

上位準位の励起エネルギー 3.15 eV にイオン化エネルギー 6.11 eV を加えた値 9.26 eV を考慮し、

$$Ca + He^m \text{ or } He^* \rightarrow Ca^{+*} + He + e \tag{4.3}$$

$$Ca^{+*} \rightarrow Ca^{+} + h\nu \tag{4.4}$$

のように基底状態からイオンの励起状態に直接励起され、イオン線を発光する機構を考えると矛盾なく説明することができる。

アルゴン ICP では試料の発光分布はほとんどの場合、中心軸上にピークを持つ形状となる。この原因としては (a) 中心軸上においても励起アルゴンの密度が十分大きいため、試料の空間分布と発光分布が一致する、(b) 電子密度が 10 倍以上大きいため、プラズマガスの径方向への拡散が小さい、(c) アルゴンの拡散速度がヘリウムヘリウムより小さいため、プラズマガスの径方向への拡散が小さい、などが考えられる。このため、アルゴン ICP 励起機構の説明はシミュレーションによる計算の域を出ず、このように実験的に示されてはいない。ただし、発光分析用光源、もしくは質量分析用イオン源として ICP を用いる場合、中心軸上に励起種やイオンが集まる事が望ましい。したがって、本研究のヘリウム ICP を分析用プラズマ源として用いるためには (1) プラズマの高密度化、(2) トーチの試料導入部の改良、が課題となる。

4.8. 結言

4.8.1. まとめ

溶液試料を導入しても安定なドーナツ形状のヘリウムプラズマの生成を目的として、トーチの改良を中心にヘリウム ICP の開発を行った。火花追跡法を用いた気流の可視化測定の結果、従来のアルゴン ICP 用トーチではプラズマ生成部にヘリウムの旋回気流は発生しない事がわかったので、新しいヘリウム ICP 用トーチでは従来のトーチに比べて、ガス吸気口の径を小さくして旋回気流の初速度を大きくし、かつプラズマ発生部に近づけて旋回気流速度の減衰を小さくするなどの変更を行った。

の結果、十分な旋回気流が発生でき、軸対称で安定なヘリウムプラズマを生成することができた。キャリヤガス流量を増やすと、ヘリウムプラズマは容量結合性のフィラメント形状から誘導結合性のドーナツ形状へと移行した。また、分光手法を用いて生成したヘリウムプラズマの特性測定を行い、分析に有利なドーナツ形状のプラズマが生成されていることを確認した。さらに、いくつかの線スペクトルの発光分布形状の測定結果をもとに、ヘリウム ICP における元素励起機構を提案した。

4.8.2. 今後の課題

本研究で安定なドーナツ形状のヘリウム ICP を製作することができたが、これを実際の分析用プラズマ源として利用するためには、以下に示すような多くの課題が残されている。

(a) 被測定元素の励起、イオン化効率を上げるためのプラズマの高密度化
(b) 中心軸上の励起種やイオンの密度を高くするためのプラズマの高密度化およびトーチの試料導入部の改良
(c) 生体試料など分子状の試料を分解、原子化、励起するのに十分なガス温度の高温化
(d) アルゴンや窒素に比べて高価なヘリウムを用いるため、ランニングコストを抑えるためのプラズマガスの低流量化

プラズマの密度や温度を上げるためには、高出力化が必要である。しかし、現在のヘリウム ICP 用トーチでは耐熱性の問題から 1 kW 程度が連続運転の限界であるため、トーチの冷却が主な課題となる。このため、プラズマガスによる冷却の高効率化、水冷など外部冷却装置の使用、誘導コイルの形状や配置の改良、などを検討中である。また、プラズマガスの低流量化のためにはトーチの冷却以外に、現在のトーチでは 16 *l*/min 以下のプラズマガス流量では安定なドーナツプラズマが生成できないという問題がある。このため、低流量化には旋回気流速度の上昇が有効であると考えられるが、現在の設計でもプラズマガス吹出し口ではヘリウムガスの流速は音速に近く、ガス初速度を大きくすることは困難であるため、この初速度を落とさない設計のトーチの開発が必要である。ヘリウム ICP 用低流量トーチの設計例を図 4-54 に示す。

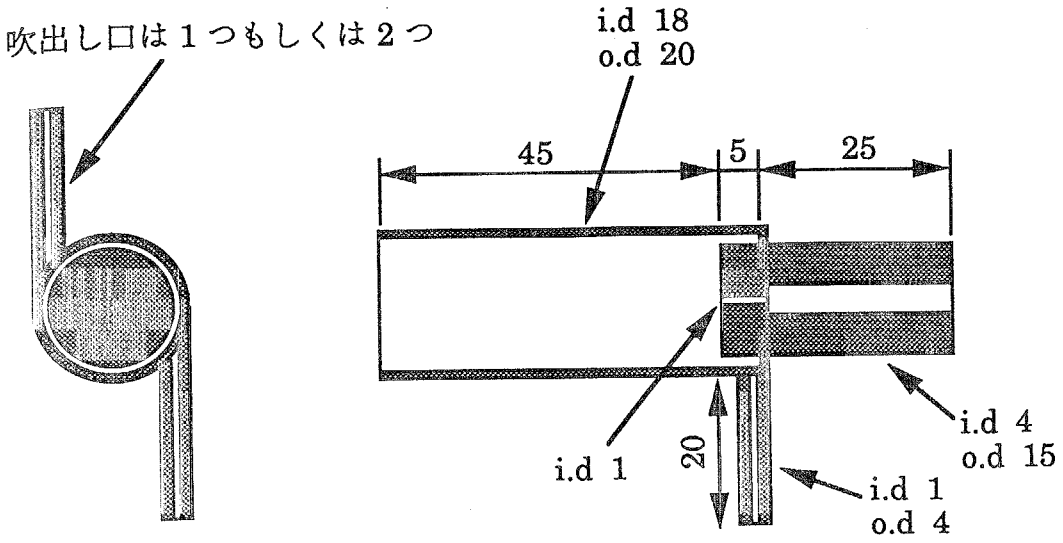


図 4-54 ヘリウム ICP 用低流量トーチの設計例

現装置における今後の課題は、プラズマ特性の高さ方向の空間分解測定、ハロゲンを含む微量元素の定量分析、などである。

以上、発光分析用光源としてのヘリウム ICP の問題点を挙げてきたが、質量分析用のイオン源として用いるためには、大気中のプラズマと高真空の質量分析装置のインターフェース部を中心として、さらに多くの問題が残されている。

参考文献

1) S. Greenfield, I. L. Jones and C. T. Berry, Analyst **89**, 713 (1964).
2) W. H. Wendt and V. A. Fassel, Anal. Chem. **37**, 920 (1965).
3) G. W. Dickinson and V. A. Fassel, Anal. Chem. **41**, 1021 (1969).
4) C. I. M. Beenakker, Spectrochim. Acta **31B**, 483 (1976).
5) C. I. M. Beenakker and P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta **33B**, 53 (1978).
6) K. Tanabe, H. Haraguchi and K. Fuwa, Spectrochim. Acta **36B**, 119 (1981).
7) A. T. Zander and G. M. Hieftje, Anal. Chem. **50**, 1257 (1978).
8) A. Aziz, A. G. Broekaert and F. Leis, Spectrochim. Acta **37B**, 381 (1982).
9) J. W. Carnahan and J. A. Caruso, Anal. Chem. Acta **136**, 261 (1982).
10) M. Selby, R. Rezaaiyaan and G. M. Hieftje, Appl. Spectrosc. **41**, 749 (1987).
11) R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray and C. E. Taylor, Anal. Chem. **52**, 2283 (1980).
12) 岡本幸雄、志村聡司 電学論 **110-A**, 759 (1990).
13) Y. Okamoto, Anal. Sci. **7**, 283 (1991).
14) 原口紘炁「ICP 発光分析の基礎と応用」講談社サイエンティフィク (1986).
15) S. Chan and A. Montaser, Spectrochim. Acta **40B** 1476 (1985).
16) A. Montaser, S. Chan and D. W. Koppenaal, Anal. Chem. **59**, 1240 (1987).
17) S. Chan and A. Montaser, Spectrochim. Acta **42B**, 591 (1987).
18) D. W. Koppenaal and L. F. Quinton, J. Anal. At. Spectrom. **3**, 667 (1988).
19) S. Chan, H. Tan and A. Montaser, Appl. Spectrosc. **43**, 92 (1989).
20) I. Ishii, H. Tan, S. Chan and A. Montaser, Spectrochim. Acta **46B**, 901 (1991).
21) 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).
22) N. Furuta and G. Horlick, Spectrochim. Acta **37B**, 53 (1982).
23) N. Furuta, Y. Nojiri and K. Fuwa, Spectrochim. Acta **40B**, 423 (1985).
24) 浅沼強 編「新版 流れの可視化ハンドブック」朝倉書店 (1982).

25) 石塚博明 東京工業大学卒業論文 "大気圧プラズマの気流による安定化に関する研究" (1993).
26) 野村雄二 東京工業大学修士論文 "大気圧高周波プラズマに関する研究" (1993).
27) K. Tanabe, H. Haraguchi and K. Fuwa, Spectrochim. Acta 38B, 49 (1983).
28) D. J. Kalnicky, V. A. Fassel and R. N. Kniseley, Appl. Spectrosc. 31, 137 (1977).

第5章

大気圧トーラス形状ガス絶縁プラズマの生成

5.1. 緒言

プラズマの発生方法は電極放電方式と高周波を用いた無電極放電方式の2つに大別できる。前者はアーク放電として溶接や冶金に利用されており、プラズマの周囲にガス流を配するプラズマジェット放電によって電流路を絞り、プラズマを高温化することができるが、電極材料が蒸発してプラズマ中に混入するという欠点をもつ。これに対して後者は、無電極であるため電極材料の混入はなく純度の高いプラズマを生成できるが、プラズマ流を絞れないために電流密度が上がらず、大型化や高温化が難しいという欠点をもつ。

また、高周波無電極放電の形式には容量結合型放電と誘導結合型放電がある。前者では電界によって生じる伝導電流が放電ガス中で閉回路を作らないが、後者は放電ガス体が変圧器の2次側巻線のように閉回路を形成する。また、容量結合型放電では放電空間と電極との間に形成されるリアクタンス $1/\omega C$ によって放電電流が定まる。これに対し、誘導結合型放電では1次電流と振動数の積に比例した電界が発生し、2次側放電電流を数 100 A 以上に高めることも可能である[1)]。

プラズマジェット放電ではプラズマの周囲に高圧の中性ガス (Ar、He 等) の気流を発生させて強制的に冷却すると、プラズマと中性ガスの境界領域では電気伝導度が下がるため、電流はより導電性の高いプラズマの高温部に流れようとする。このためプラズマの半径が収縮する熱ピンチ現象が起こり、プラズマの温度を飛躍的に上昇させることができる[2)]。さらに、ガス気流によって放電管を冷却できるため、放電管の溶融によるプラズマへの不純物の混入を減少することができる。

一方、強い磁場中で核融合を目的としたトーラス形状の高温プラズマが冷たい中

性気体で周辺を覆われ、効果的に熱絶縁されたプラズマはガス絶縁プラズマと呼ばれている。ガス絶縁プラズマの概念は1960年にAlfvénにより提案され[3]、それ以来核融合研究と関連していくつかの検討が報告されている[4]。しかし、大気圧までプラズマを維持できたという報告はされていない。また、旋回気流による放電の安定化は古くから知られており、旧ソ連のKapitzaはこの方法によって電子温度100 eV、イオン温度10 eVの球形プラズマを低気圧中でマイクロ波放電によって安定に発生させたと報告している[5,6]。また、中性ガスがMHD不安定性の成長を著しく減少させることがManheimerらによって理論的に示されている[7]。

第4章で述べた微量元素分析用の誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) も、プラズマと直線状の石英放電管の間に中性ガスの旋回気流を配置し、プラズマへの不純物混入と放電管の保護を行う、一種の大気圧ガス絶縁プラズマであり、アルゴンプラズマで10000 Kの励起温度も報告されている[8]。しかし、直線状の放電管では放電管を長くする、もしくは径を太くするとアルゴンガスによる放電管の冷却効果が不十分となり、大量のアルゴンガス流量が必要となるため、大型化は困難である。

本研究では、大型で高純度の大気圧トーラス形状プラズマを生成するため、プラズマガスを放電管壁から接線方向に導入し、プラズマガス自身の旋回気流で高温のプラズマと放電管を熱的に絶縁する冷却方式を提案する。すなわち、無電極放電において、熱ピンチ効果と放電管の冷却効果を高め、不純物の混入を避けるため、旋回気流を効果的に発生させることに着目し、直線状ではなく、ポロイダル方向に正確な旋回気流を有した、新しい冷却方法のトーラス形状の放電管を製作した。その結果、アクリル、石英および金属製の3種類の放電管を用いた誘導結合方式の試作装置によって、小さい高周波出力と少ないアルゴン流量で大型の大気圧プラズマを初めて生成することができた。本章ではトーラス形状ガス絶縁プラズマの装置、大気圧プラズマの生成方法、生成条件について記述を行う。

5.2. トーラス形状ガス絶縁プラズマの原理

電極を持つプラズマ装置では電極材の溶融による不純物の混入が問題となるので、無電極でプラズマ電流を駆動するため、本研究では誘導結合方式を採用し、放電管内に高周波電界を印加した。図5-1に示すように、装置は高周波発振器とトーラス形状の放電管から構成される。

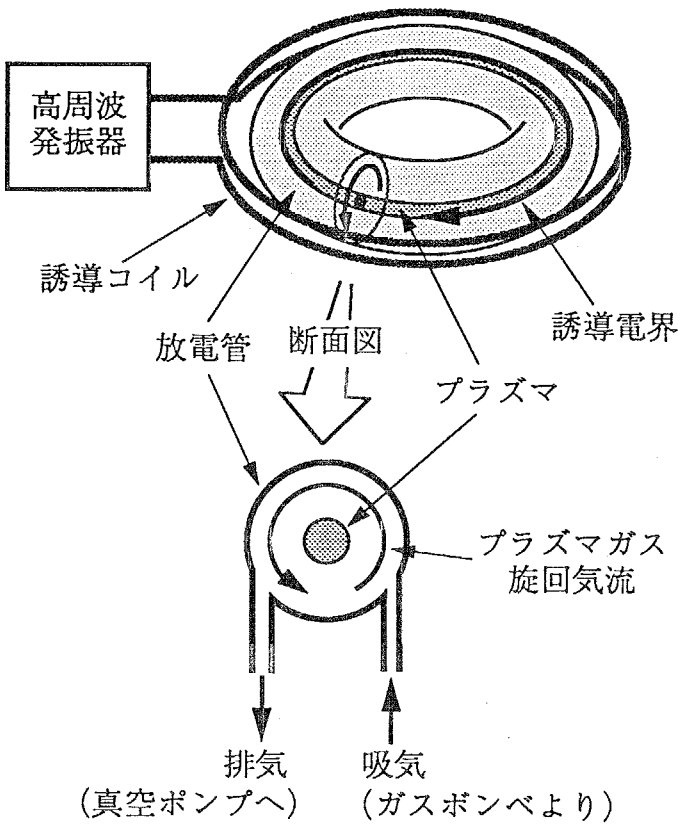


図 5-1 トーラス形状ガス絶縁プラズマ原理図

高周波発振器により励磁コイル(自己インダクタンス L)に電流 I を流して高周波磁界を発生させる。このとき生じる磁束 ϕ は次式で表わされる。

$$\phi = LI \tag{5.1}$$

高周波磁界が時間変化することにより放電管内に誘導電界 E が生じ、この電界によってプラズマ電流を駆動する。

$$V = \frac{d\phi}{dt} = L\frac{dI}{dt} \tag{5.2}$$

$$E = \frac{V}{2\pi R} = \frac{L}{2\pi R}\frac{dI}{dt} \tag{5.3}$$

V : 放電管内ワンターン電圧　　R : トーラス大半径

このとき、コイルは変圧器の１次巻線に、プラズマは変圧器の２次巻線に相当している。また、コイルと放電管をフェライトなどの磁性材料のコアを用いて結合させることも可能である[9)]。

本研究では、熱ピンチ効果と放電管の冷却効果を高め、不純物の混入を避けるため、旋回気流を効果的に発生させることに着目し、ポロイダル方向に正確な旋回気流を有したトーラス形状の放電管を製作した。この旋回気流は、放電管壁の周方向に配置した吸気口と排気口から中性ガスを出し入れすることによって発生させる。このとき、ポロイダル(タンジェンシャル)方向に図5-1における断面図のような旋回気流が発生する。この冷却方法およびプラズマ生成方法を用いるため、大気圧トーラス形状ガス絶縁プラズマは以下の特長を持つ。

(1) 放電管冷却の問題のため、従来は困難であった大型の大気圧プラズマ生成装置を構成することができる。
(2) プラズマと放電管が接触しないため、高温、高純度プラズマの連続生成が可能である。
(3) 低気圧でプラズマを発生させるため、発振器の容量が小さくてすむ。
(4) 効率の高い冷却を行えるので、プラズマガスの流量が少なくてすむ。
(5) テスラコイルなどの外部点灯装置を必要としない。
(6) トーラス形状の放電管を用いるため、生成されるプラズマには端がなく、閉じた形状となる。
(7) 周回方向(トロイダル方向)に一様なプラズマを生成することができる。
(8) トカマクと同じ誘導結合方式であるため結合度が高く、高効率運転の可能性がある。

5.3. アクリル放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマ

我々の研究室では1989年以来、アクリル放電管を用いて大気圧ガス絶縁プラズマの研究を行っている。そこでは、旋回気流の生成方法、電磁場の結合方式、気圧の上昇手順などの検討を行ってきた[9)]。

アクリル樹脂製のトーラス形状放電管は大半径82.5 mm、小半径20 mmで、プラズマ生成側の表面にはシリコン樹脂コーティングを施している。高周波発振器は

格振周波数 2 MHz、定格出力 15 kW である。高周波発振器と放電管の結合は断面積 550 cm^2 のトロイダルフェライトコアを介して行う。旋回気流の発生は 1.5 ～ 2 気圧の中性ガスを吹き込み、ロータリーポンプとメカニカルブースターポンプを組み合わせた総排気量 500 l/min の排気系によって排気するという機構によって行う。

この大きさの装置において、大気圧中でプラズマを発生させるためには数 MV のワンターン電圧が必要となるが、これを発振器によって発生させることは困難である。そこで、つぎのようなプラズマ発生方法を開発した。まず、放電の起こりやすい気圧 (数 Torr) で無電極放電によりプラズマを生成する。このとき必要なワンターン電圧は、アルゴンの場合でせいぜい 1 kV 程度である。このプラズマを維持するのに充分な高周波電力を与えながら放電管内に中性ガスを吹き込む。このとき、中性ガス圧を徐々に上昇させていくことにより、プラズマを消滅させることなく気圧を大気圧まで上昇させることができる。

この方法により生成した大気圧アルゴンガス絶縁プラズマの放電写真を図 5-2 に示す。実験条件は、プラズマ生成時のワンターン電圧 : 900 V、入力電力 : 2 kW、初期気圧 : 3 Torr、最終気圧 : 760 Torr、最終アルゴン流量 : 40 l/min である。

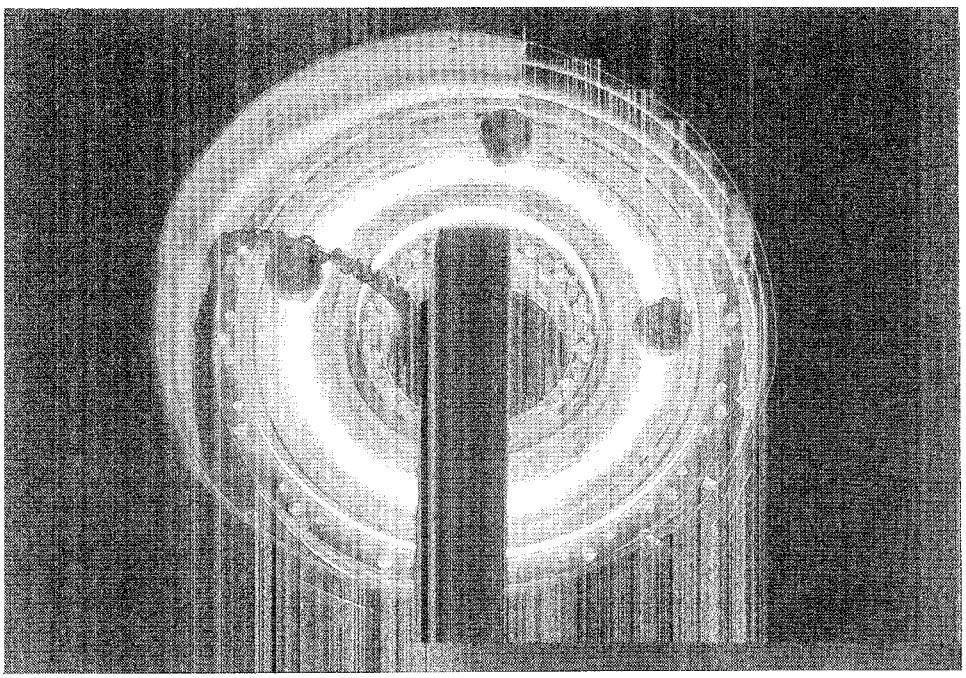


図 5-2 アクリル放電管アルゴンガス絶縁プラズマ
RF input power : 2.0 kW, Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 40 l/min

アクリル製のトーラス形状放電管は耐熱性が悪く、大気圧放電を連続１分間程度行うと数時間の冷却期間をおく必要がある。また、放電中に部分的熱膨張による放電管の歪みが発生し、そこから空気が放電管内に侵入して旋回気流を乱し、プラズマがローリング運動している様子が観測される場合もあった。

熱電対によって計測した放電管内のガス温度分布を図 5-3 に示す[10]。熱電対がプラズマからの赤外線による放射の影響を受けていることを考慮に入れても、放電管壁での温度はアクリル製放電管の耐熱温度を大きく越えている。アクリルニトリル樹脂系プラスチックの連続使用温度は 65 ℃ 以下であり、放電管の保護のため用いているシリコン樹脂も約 180 ℃ までしか耐えられないので、この放電管でプラズマを連続的に生成することは困難である。

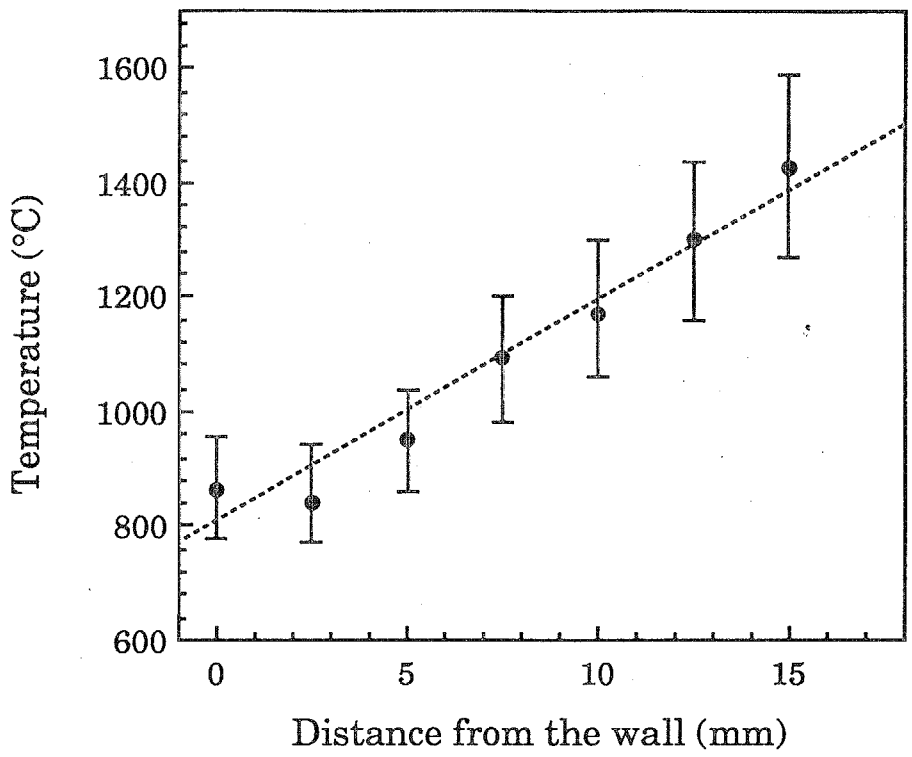


図 5-3 アクリル放電管内ガス温度分布

5.4. 石英放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマ

アクリル放電管では困難であったプラズマの連続生成を行うため、耐熱性、観測、紫外線の測定を考慮して石英ガラス製の放電管を製作し、大気圧プラズマの生成実験を行った。

5.4.1. 石英放電管および装置の構成

石英放電管は大半径 82.5 mm、小半径 20 mm のトーラス形状であり、排気口 (φ 2.0 mm)、吸気口 (φ 1.5 mm) を周方向にそれぞれ 32 個持つ。アクリル放電管と同様、プラズマガスは吸気口から導入され、排気口から真空ポンプを用いて排気される。石英放電管の概略を図 5-4 に、石英放電管の外観を図 5-5 に示す。

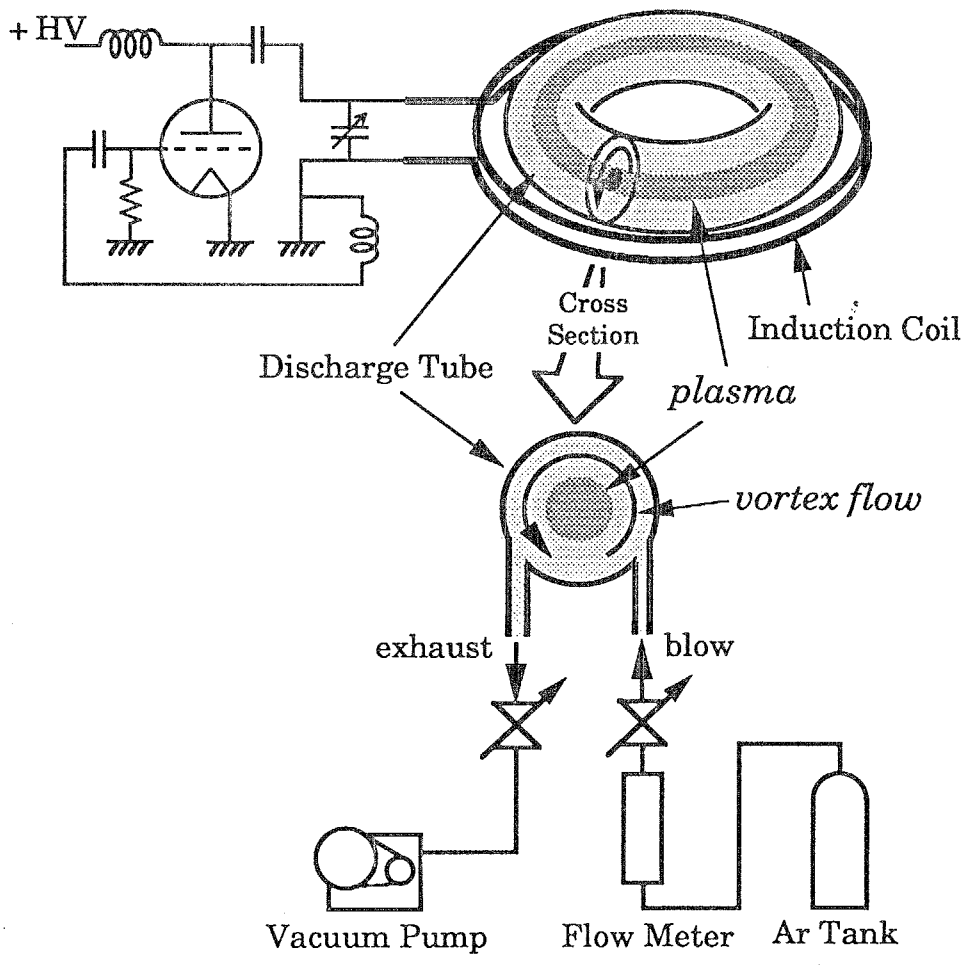


図 5-4 石英放電管概略図

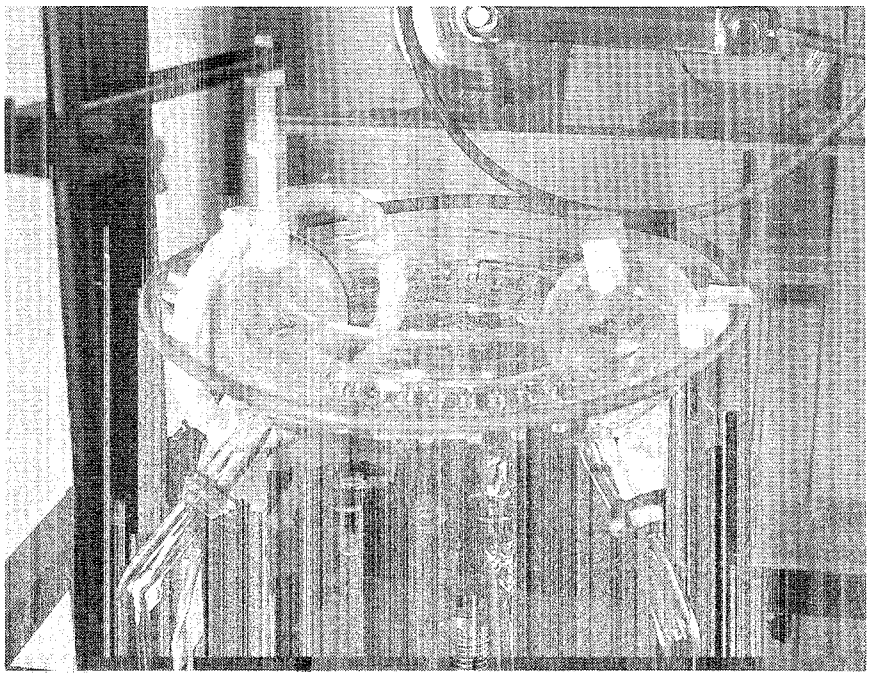


図 5-5 石英放電管

高周波発振器は発振周波数 2 MHz、最大出力 50 kWの自励式発振器を用いた。誘導コイルは直径 10 mm の銅製パイプで 2.3 ターンのものを用いた。放電管内の気圧およびガス流速は、真空ポンプの排気速度とプラズマガス流入量を調節することによって制御した。プラズマガスの流入量はニードルバルブ付き流量計で調節し、排気はロータリーポンプ(500 *l*/min) で行った。放電管内のガス圧力はダイアフラム型真空計でモニタした。コイルに流れる電流は電流プローブで測定し、ワンターン電圧は誘導コイルの周囲に配置したワンターンコイルで測定した。なお、石英放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマではプラズマを生成しやすくし、かつ放電管を保護するため、高周波を 500 Hz において Duty 比 50 % で印加した。なお、以下の RF power の表示は平均電力ではなく、ピーク電力を示している。すなわち、平均電力は表示値の半分である。石英放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマ装置の外観を図 5-6 に、シールドボックスおよび 50 kW 高周波発振器の外観を図 5-7 に示す。

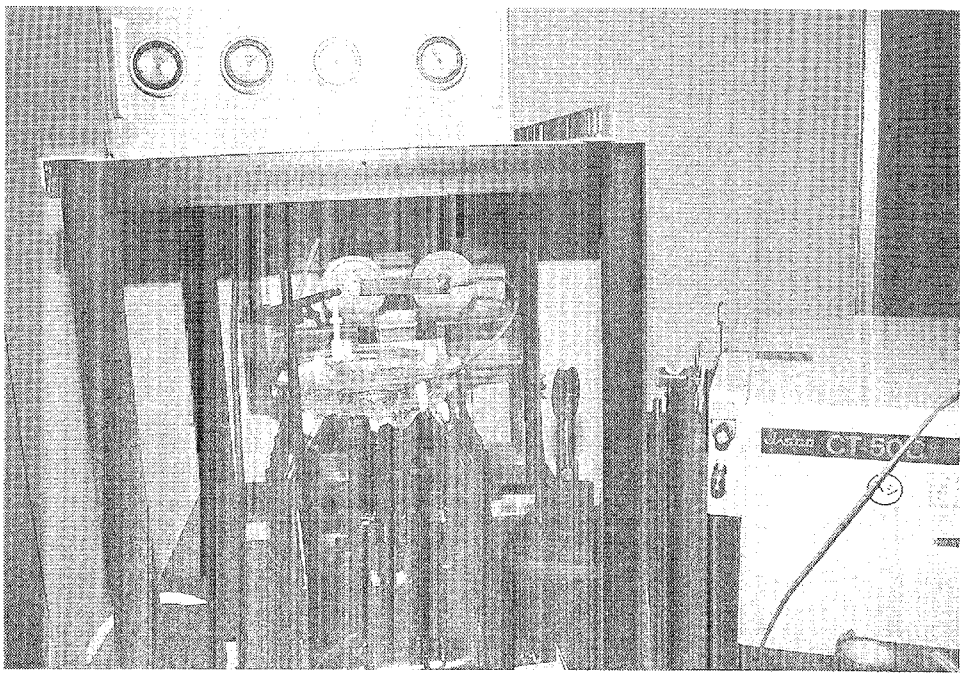


図 5-6 石英放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマ装置

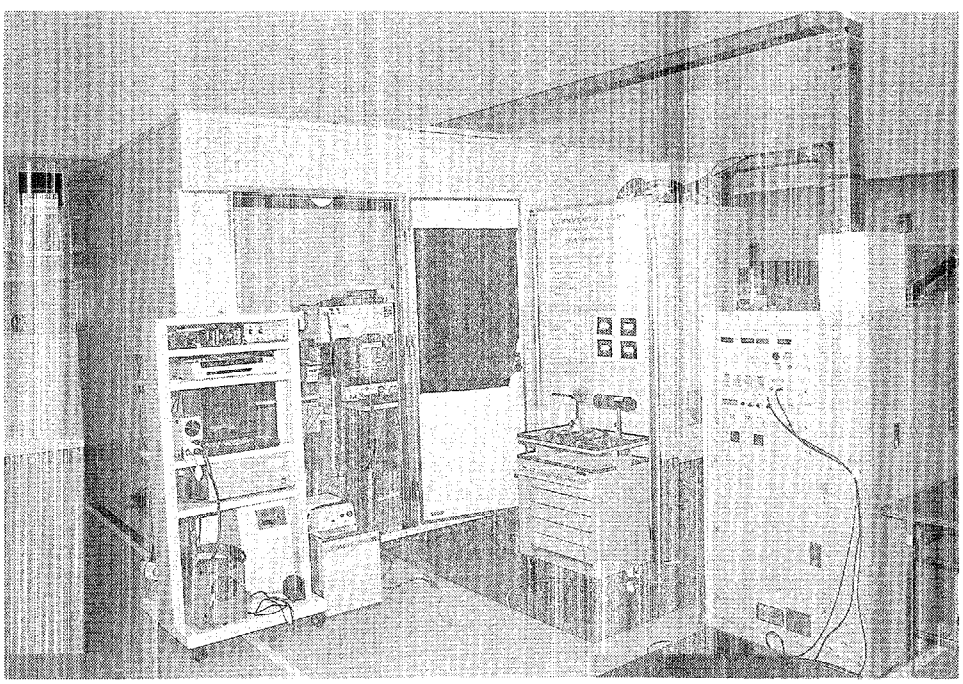


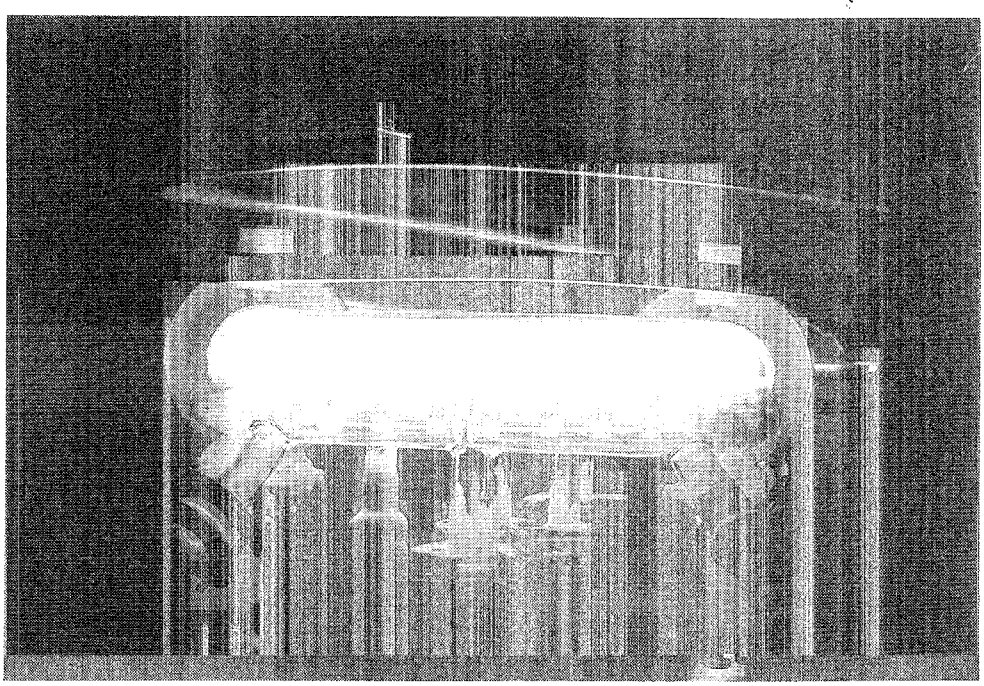
図 5-7 シールドボックスおよび 50 kW 高周波発振器

5.4.2. 大気圧アルゴンプラズマの生成

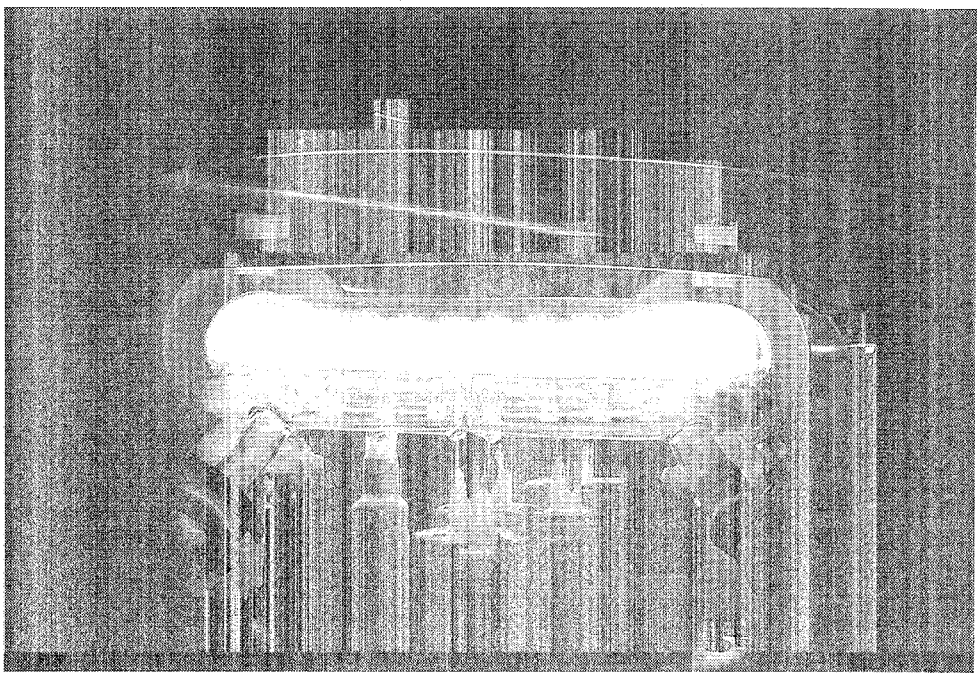
放電管内アルゴンの気圧を5Torrにし、誘導コイルにワンターン電圧800V以上、発振器出力7.8kW以上の高周波電流(2MHz)を印加すると、予備電離を行わなくても、グロー状のプラズマが発生する(図5-8 a)。このプラズマを以下のような手順を用いることによって、大気圧まで維持することができる[11-13]。

数Torrから100Torr(図5-8 b)までは真空ポンプの排気速度を一定にし、アルゴンガスの流入量を増やすことによって放電管内気圧を上昇させる。気圧が上がるに従ってプラズマは徐々に細くなり、発光強度も大きくなる。しかし、旋回気流の不均一が生じるため、アルゴンガスの流量を20 *l*/minより大きくするとプラズマが不安定になる。そこで、100Torr以上ではアルゴンガスの流入量を20 *l*/minに固定し、真空ポンプの排気速度を小さくすることによって気圧を上昇させた(図5-8 b～e)。

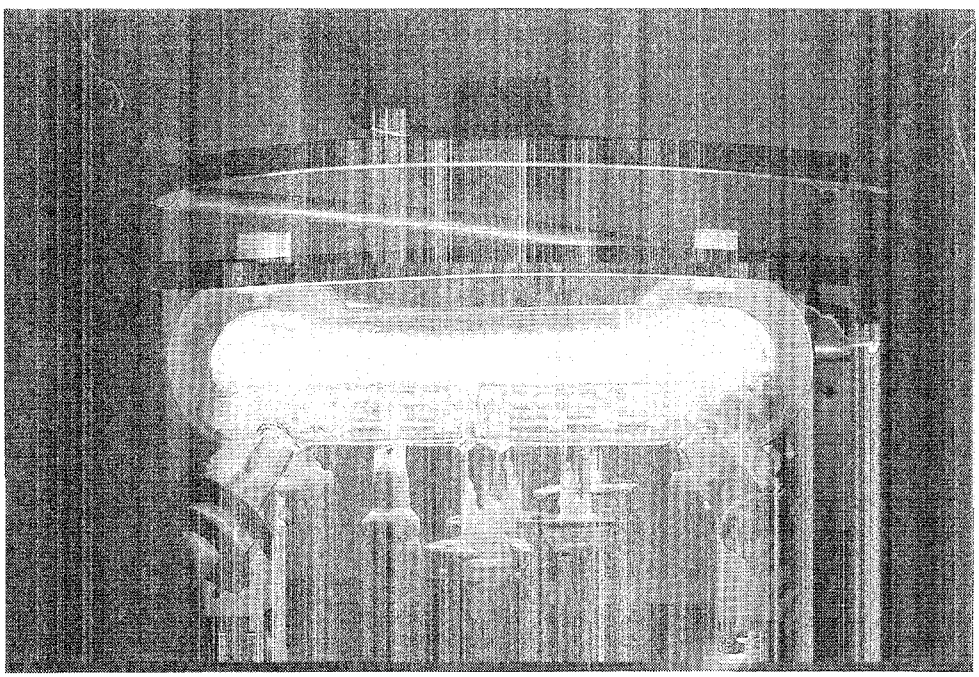
気圧を徐々に上げることにより、大気圧(760Torr)まで安定なアルゴンプラズマを連続的に維持することができた(図5-8 d, e)。気圧を高くしても旋回気流を小さくすると、プラズマは再び太くなるので、プラズマの径が小さくなるのは旋回気流の熱ピンチ効果によるものと考えられる。



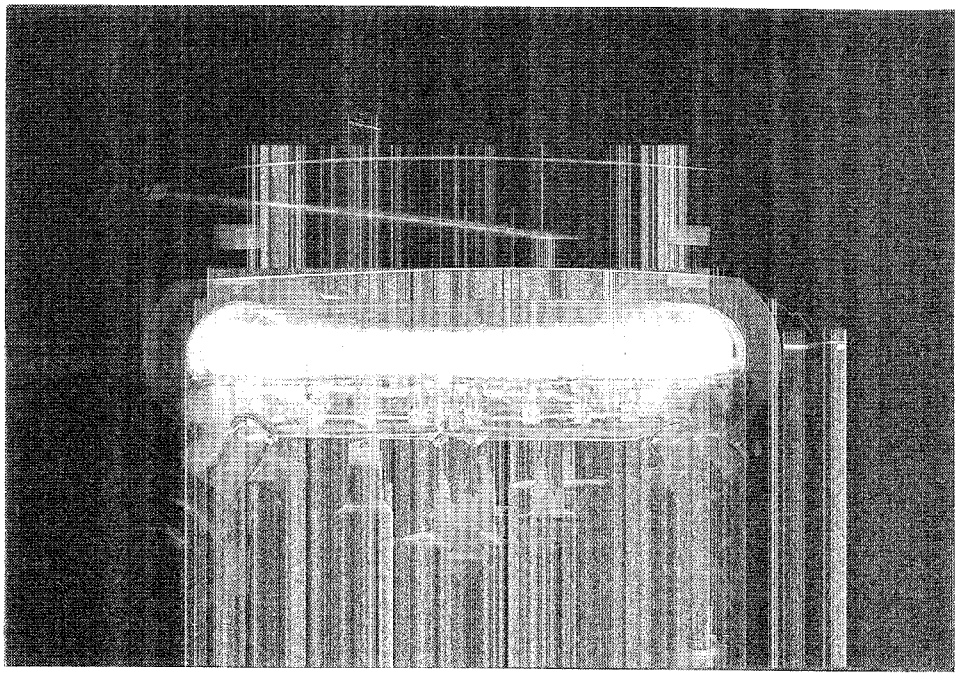
(a) Pressure : 5 Torr, Ar flow rate : 1.0 *l*/min



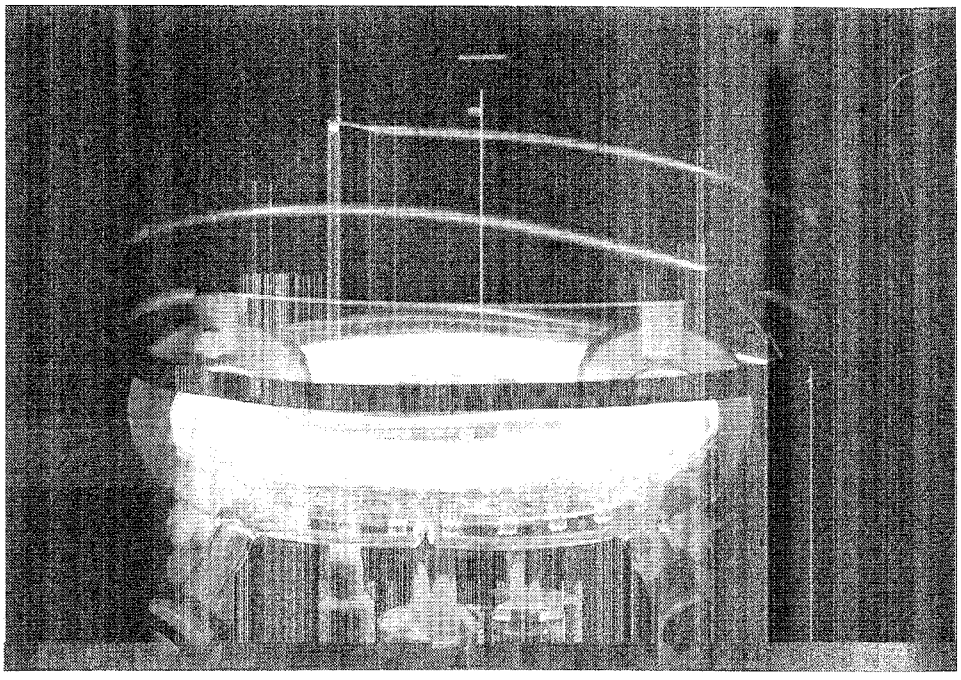
(b) Pressure : 100 Torr, Ar flow rate : 20 *l*/min



(c) Pressure : 400 Torr, Ar flow rate : 20 *l*/min



(d) Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 20 *l*/min (side view)



(e) Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 20 *l*/min (slant view)

図 5-8 石英放電管アルゴンガス絶縁プラズマ

RF input power : 11.0 k W

大気圧アルゴンプラズマの発生手順を図 5-9 にまとめる。

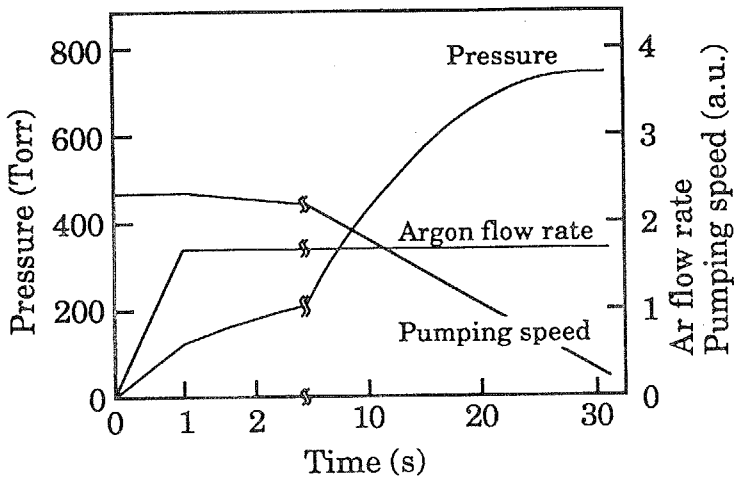


図 5-9 大気圧アルゴンプラズマの発生手順

プラズマの発生に必要最小限である 7.8 kW、2 MHz の高周波を入力した場合の放電管内のアルゴン気圧とワンターン電圧およびコイル電流の関係を測定した。測定結果を図 5-10 に示す。

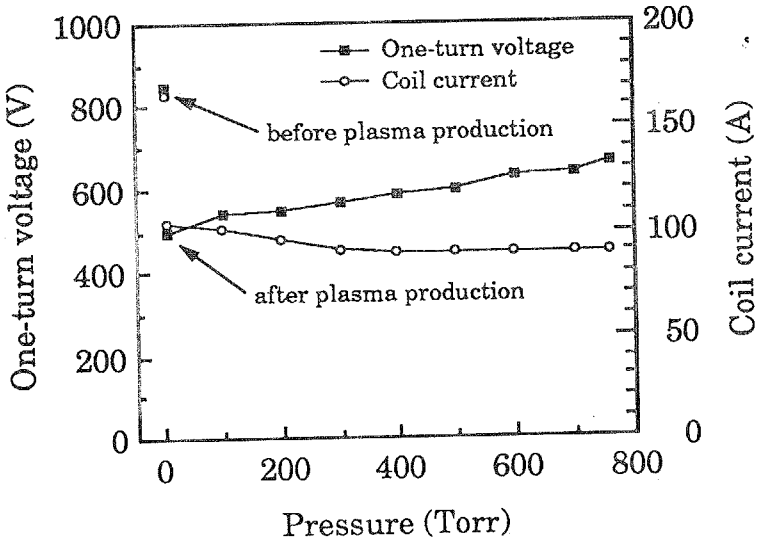


図 5-10 気圧とワンターン電圧およびコイル電流の関係

5 Torr ではプラズマの発生に必要な最小の電界強度は約 16 V/cm であった。プラズマが発生すると Q 値が低くなるのでワンターン電圧、コイル電流ともに約 40 % 減少した。これは、プラズマに電流が流れるようになったことを示している。

5.4.3. ベンゼンの分解実験

このトーラスプラズマの応用の一分野として、PCB などの産業廃棄物の分解を考えている。通常の化学的な炎では燃焼、もしくは熱分解することのできない、難燃性物質でも、希ガスのプラズマを用いれば、容易に分解することができる。すなわち、プラズマ中に物質が導入されれば、プラズマ中の励起原子によって、化学結合が切断されるという形で物質が分解される。多くの産業廃棄物にはベンゼン環が含まれるため、ベンゼンを用いて分解実験を行った。ベンゼンの導入方法を図 5-11 に示す。

沸点付近まで加熱されたベンゼンは蒸気圧でプラズマ中に導入される。放電管から排気された気体の構成を調べれば、分解の効率を求めることができる。気体定量分析にはガスクロマトグラフィを用いた。

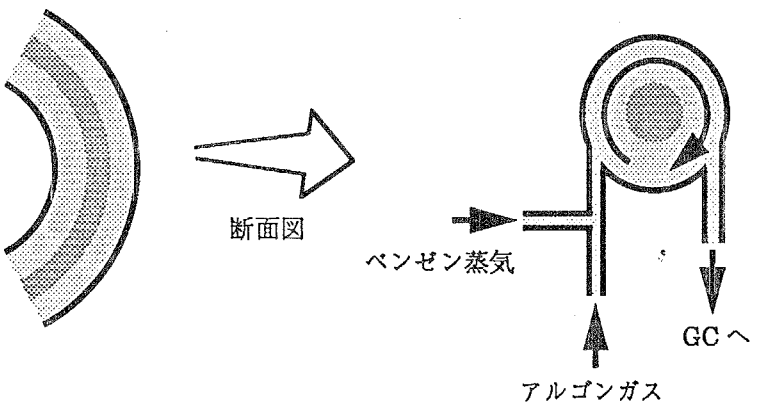


図 5-11 ベンゼンの導入方法

実験は入力電力 8.3 kW、放電管内気圧 400 Torr、プラズマガス Ar で行った。分解後の気体の構成を表 5-1 に示す。この結果から求められるベンゼンの分解効率は 99.85 % であった。産業用の物質分解装置に求められる分解効率は一般に 99.9 % とされているので、本装置の分解効率は十分な値であるとは言えない。この原因としては (1) 分解物質が高温プラズマの周囲を旋回するため、十分にプラズマと接触していない、(2) 分解物質は旋回気流とともに導入されるので、プラズマ中の滞在時間が十分でない、などが挙げられる。現在の放電管形状ではプラズマの高温部に直接分解物質を導入するのは困難である。そこで、効率を上げる方法として次の導入方法を提案する。導入方法の模式図を図 5-12 に示す。

表 5-1 ベンゼンの分解結果

物質名	測定値 (%)
ベンゼン	0.0002
水素	0.10
二酸化炭素	0.04
メタン	0.0006
エタン	0.0001
エチレン	0.0003
アセチレン	0.045

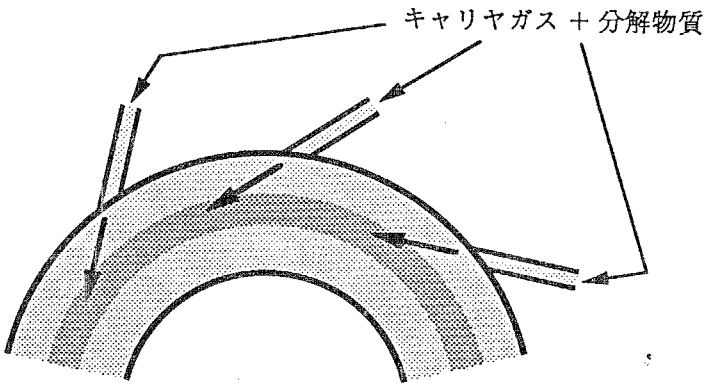


図 5-12 物質の導入方法

すなわち、分解物質をプラズマガスと同じキャリヤガス中に噴霧し、そのガスを放電管のトロイダル接線方向からプラズマ中心軸方向に導入する。プラズマガスとともに放電管壁付近を旋回してすぐに排気される確率は減少し、プラズマ高温部と接触する確率は上昇する。また、導入にプラズマガスと同じキャリヤガスを用いることでプラズマに与える影響も少なくできると考えられる。また、溶液状物質のキャリヤガス中への導入法としてはコンセントリックネブライザや超音波ネブライザなどを用いた直接導入法の他に、加熱気化導入法が考えられる。溶液状ミストとしてプラズマ中に導入するより、気化した後に導入した方が、液体の気化熱を必要としないぶん、プラズマに与える影響は小さくできる。また、固体状の物質の導入法としてはレーザ加熱法などが応用できる。

5.5. 金属放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマ

耐熱性の高い放電管を用いてトーラス形状ガス絶縁プラズマを大型化し、プラズマの温度をさらに高くすれば、熱プラズマを用いてPCBなどの産業廃棄物の分解に使用できると考えられる。そこで、放電管の耐熱性の問題を解決するため、また、大型化を行うための予備実験として金属製放電管を試作し、プラズマの生成実験を行った[10]。

ガス絶縁プラズマの放電管として金属を用いると、金属はアクリルに比べて高融点であるため、プラズマの高温化や長時間放電が可能となる。また、熱伝導度が高いので放電管自体の温度分布の不均一が緩和され、熱膨張による変形や歪みを低減できる。さらに、水冷もしくは空冷によって効果的に放電管の冷却を行うことができる、といった長所を持つことになる。

5.5.1. 金属放電管および装置の構成

金属を用いてトーラス形状放電管を製作すると、放電管自体に高周波誘導電流が流れるため、放電管内に電界が発生しなくなり、プラズマを生成することはできない。そこで、トーラス形状の放電管を分割したブロックを複数個作り、それぞれのブロックの間に絶縁板を挿入してワンターン短絡を防いだ。製作した金属放電管ブロックの概略図を図5-13に、外観を図5-14に示す。放電管は黄銅製で、大半径100 mm、小半径20 mmで、金属ブロックは主放電管以外に直径10 mmの吸気管、排気管を持つ。また、直径3 mmの中性ガス導入口、排気口をそれぞれ3個ずつ配置した。また、金属放電管ブロックの一方の側面には、真空用のO－リング溝が彫られている。この金属放電管ブロック12個を結合し、トロイダル方向の形状が正12角形のトーラス形状金属放電管を形成した。放電管の耐熱性を考慮すると絶縁板にはセラミックを用いるのが望ましいと考えられる。しかし、本研究の主目的が金属放電管の予備実験であることから、プラズマの観測および可視光の測定を考慮して、絶縁板にはアクリルを用いた。アクリル製絶縁板には10 mm厚のアクリル板に直径42 mmと直径15 mmの主放電管用および吸気管、排気管用の穴を配し、その周囲にO－リング溝を彫った。この絶縁板を60°間隔で6枚挿入した。製作した金属放電管の概略を図5-15に、外観を図5-16に示す。

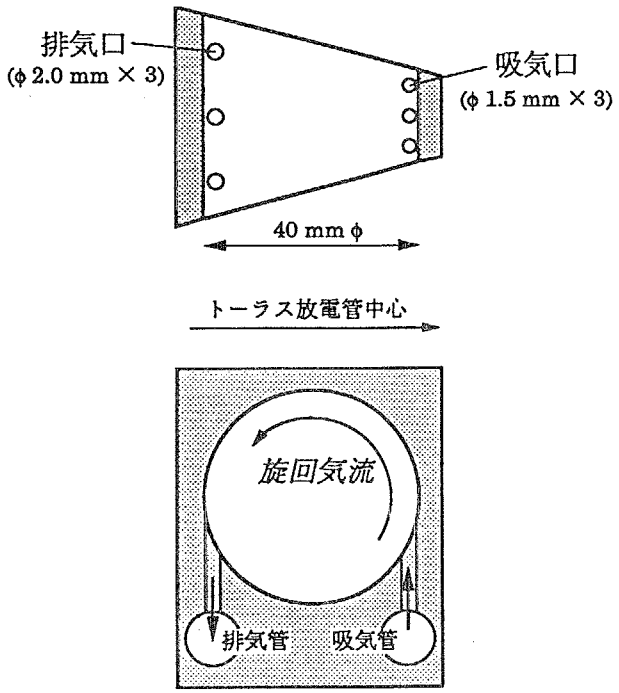


図 5-13 金属放電管ブロック概略図

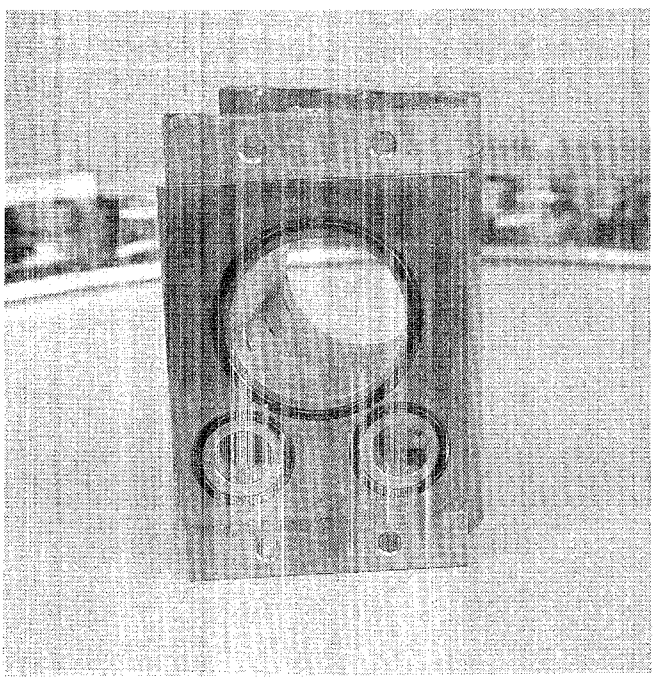


図 5-14 金属放電管ブロック

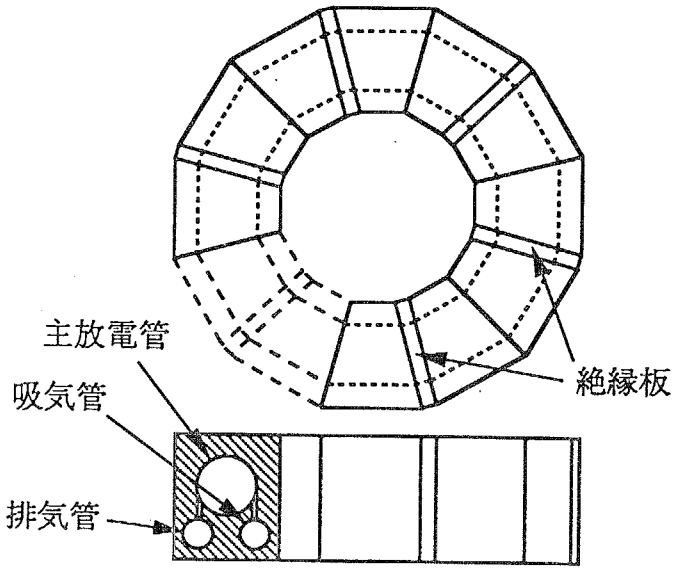


図 5-15 金属放電管概略図

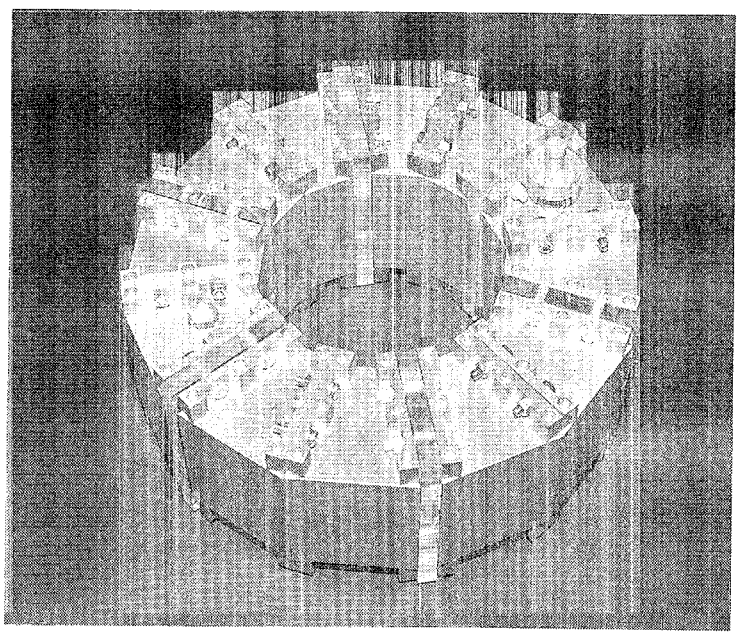


図 5-16 金属放電管

プラズマ駆動用電源として定格入力 7 kW の三極真空管式高周波自励発振器[4]を使用した。図 5-17 に発振器の回路図を示す。

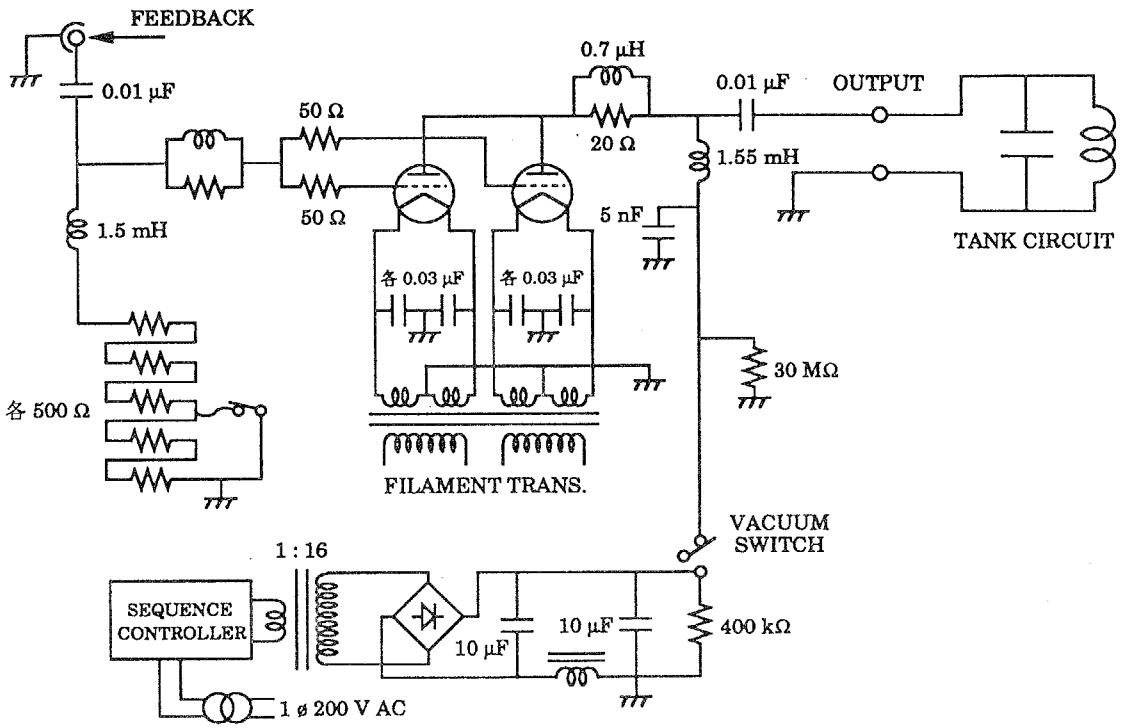


図 5-17 高周波発振器回路図[4)]

この発振器の出力端子に、コイルとコンデンサによって構成される LC タンク回路を接続した。このタンク回路のコイルを金属放電管の周囲に配置してプラズマ発生用誘導コイルとした。したがって、プラズマを駆動する誘導電界の周波数は、タンク回路の共振周波数となる。タンク回路の共振周波数を発振器の周波数 (3.3 MHz) に一致するようにコイルのインダクタンスとコンデンサの容量を設定した。図 5-18 にタンク回路の構成を示す。3 ターンの空心コイルと高周波用コンデンサによる共振回路になっている。ワンターン電圧を大きくするため、コイルを 1 ターンと 2 ターンに分割し、1 ターン側に発振器出力端子を接続した。また、この発振器は自励式であるため、タンク回路のコイル近傍に 1 ターンのコイルを設置し、誘起される電圧を真空管のグリッドにフィードバックした。

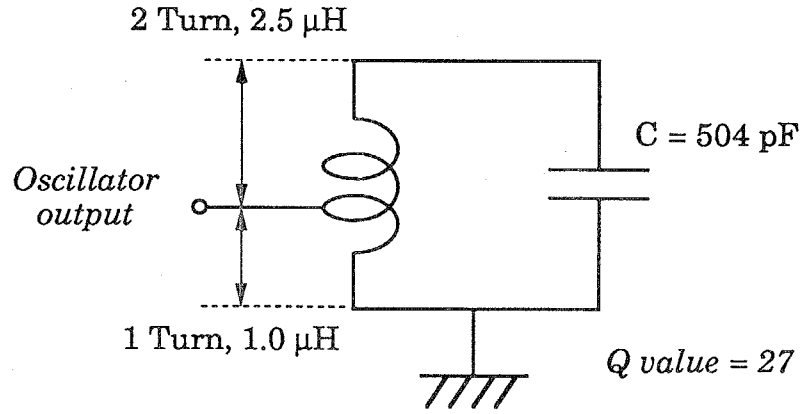


図 5-18 タンク回路構成

旋回気流を生成するための中性ガス流路を図 5-19 に示す。

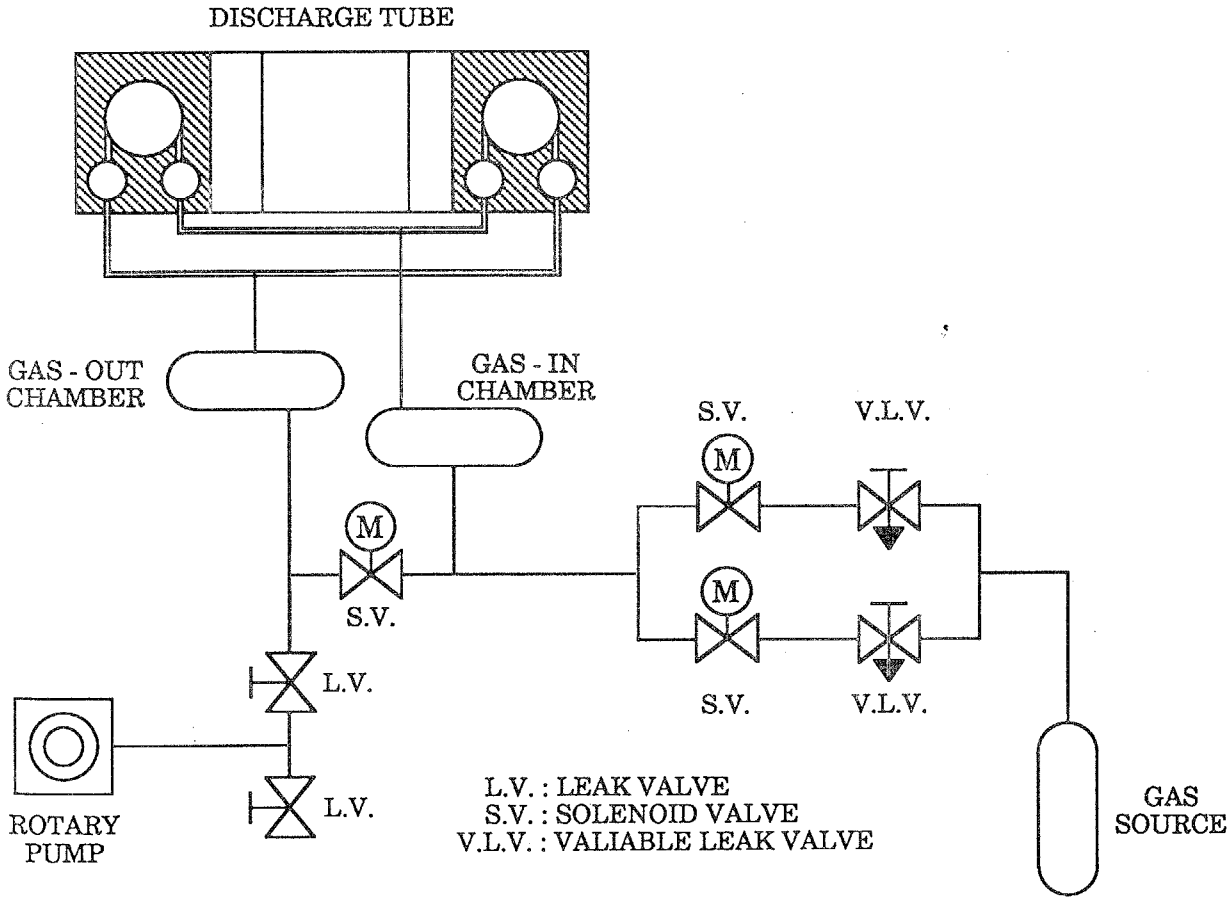


図 5-19 ガスフローダイヤグラム

ボンベから供給された中性ガスは、流量計を経た後に 2 系統に分割される。それぞれの系統には手動ヴァリアブルリークバルブ (WHITY、B-1RS-6) とソレノイドバ

ルブ(サギノミヤ、VPG2145)を設置した。このソレノイドバルブは、シーケンスコントローラーで制御することにより任意のタイミングで開けることが可能となっている。この2系統を用いて、コントローラー制御では放電管内の気圧を2段階で変化させることが可能であり、マニュアル操作ではヴァリアブルリークバルブを用いて連続的に気圧を変えることができる。

これら2系統の配管は合流して再び1系統になって吸気チャンバに入り、2本の直径6 mmの真空用チューブにより放電管の吸気管に吸気される。放電管の排気管は4本の直径6 mmのチューブによって排気チャンバに接続されている。真空ポンプには、ロータリーポンプ(ULVAC、GVD-050A)を使用した。

5.5.2. アルゴンプラズマ生成実験

アクリルおよび石英放電管を用いたガス絶縁プラズマの場合、プラズマを発生しやすい数Torr程度の低気圧で放電を開始し、その後気圧を大気圧まで上昇した。金属放電管おいても、まずこの方法を用いてプラズマ生成実験を行った。

実験条件は、真空管の陽極DC電圧3.4 kV (定格100 %)、陽極平均電流1.0 A、グリッド電流160 mAであり、放電開始後マニュアル操作によりV.L.V.を開いて気圧を上昇させる。アルゴンを導入しない初期放電の様子を図5-20に示す。

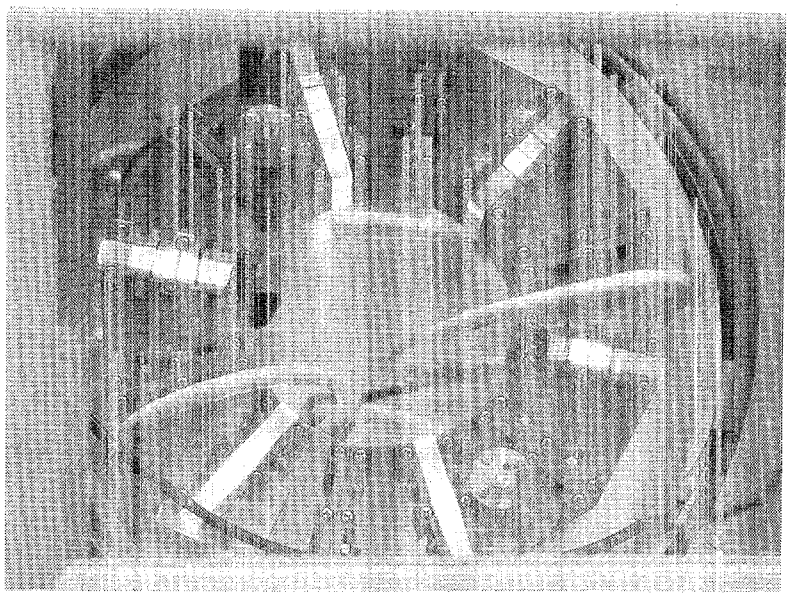


図5-20 金属放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマ

RF input power : 3.0 kW, Pressure : 1 Torr, Ar flow rate : 0 l/min

アルゴンを導入しない状態ではワンターンプラズマが発生している。しかし、プラズマが発生しているにもかかわらず、実験条件である陽極平均電流とグリッド電流は変化しなかった。これは、プラズマ電流がほとんど流れていないためタンク回路のQ値が下がらないためである。また、プラズマの発光色はピンク色であり、これは放電管中に残留している空気中のN_2が発光しているためと考えられる。このワンターンプラズマが存在している状態でアルゴンを導入すると、プラズマは一部を残して消滅した。部分的にプラズマが残るのは、その近傍の金属放電管ブロックが接地してあるため、誘導コイルと金属放電管ブロックの間の容量結合によって電流経路が形成されるためと考えられる。このように、従来の方法では高気圧でトーラスプラズマを生成することは困難である。

放電管内にアルゴンガスを導入して数 10 Torr の状態にし、そこから減圧して 2 ～ 3 Torr になった時点で放電すると、放電開始から数秒間、間欠発振が起こる場合がある。間欠発振中は強く発光するワンターンプラズマが観測された。この間欠発振を利用して初期プラズマの生成実験を行った。まず初期気圧 2 ～ 3 Torr で放電開始して間欠発振を起こし、ワンターンプラズマを発生させる。間欠発振状態に保たれている間にすみやかにアルゴンを導入し、旋回気流の効果が現れるまで気圧 (100 Torr 程度) を上昇させる。ワンターンプラズマを維持した状態で熱ピンチ効果を大きくできれば、プラズマが消滅することはなくなるので、その後は徐々に大気圧まで気圧を上げることができる。

真空管の陽極 DC 電圧 3.0 kV (定格 90 %)、陽極平均電流 1.0 A 、グリッド電流 50 ～ 200 mA (時間変化する)、初期気圧 3 Torr、放電開始後 0.6 sec でバルブを開き、最終到達気圧約 760 Torr の条件において大気圧アルゴンプラズマを生成することができた。760 Torr 近傍では Ar ガス流量は 40 *l*/min であった。図 5-21 および図 5-22 に 760 Torr 到達時のワンターンプラズマ放電の様子を示す。アクリル製のブレーク板から観測すると、約 100 ～ 760 Torr の圧力範囲において、プラズマは主放電管の中央に安定に生成された。

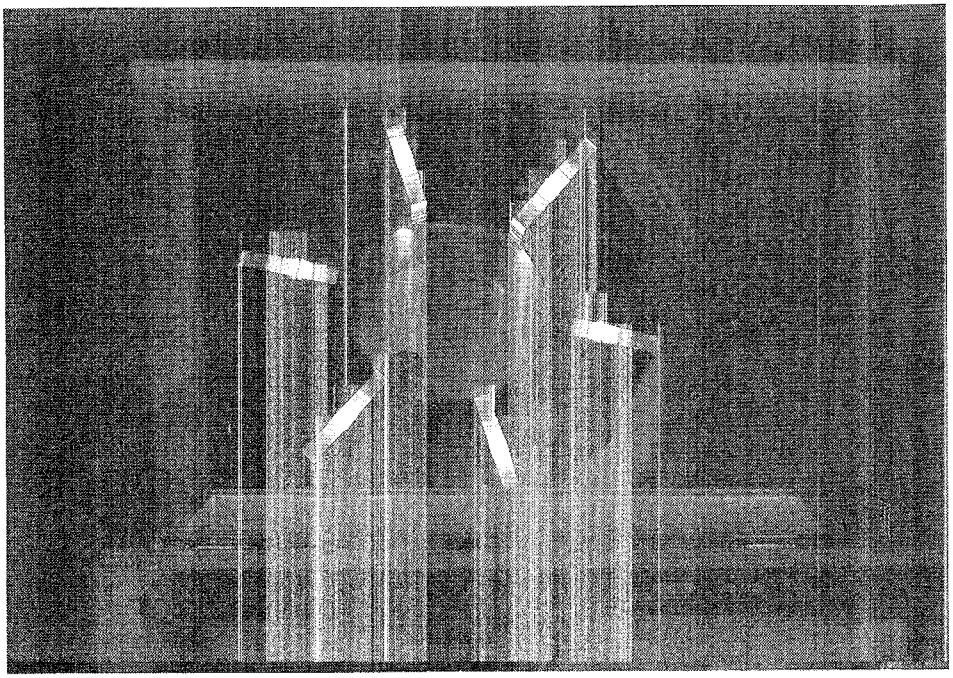


図 5-21 金属放電管ガス絶縁プラズマ (上面)

RF power : 3.0 kW, Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 40 *l*/min

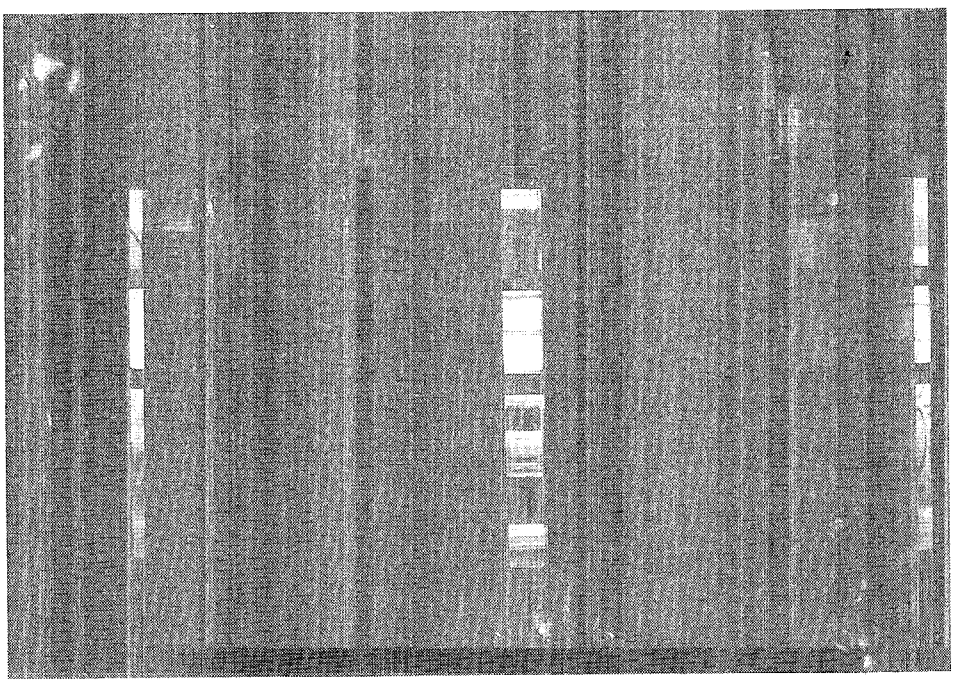
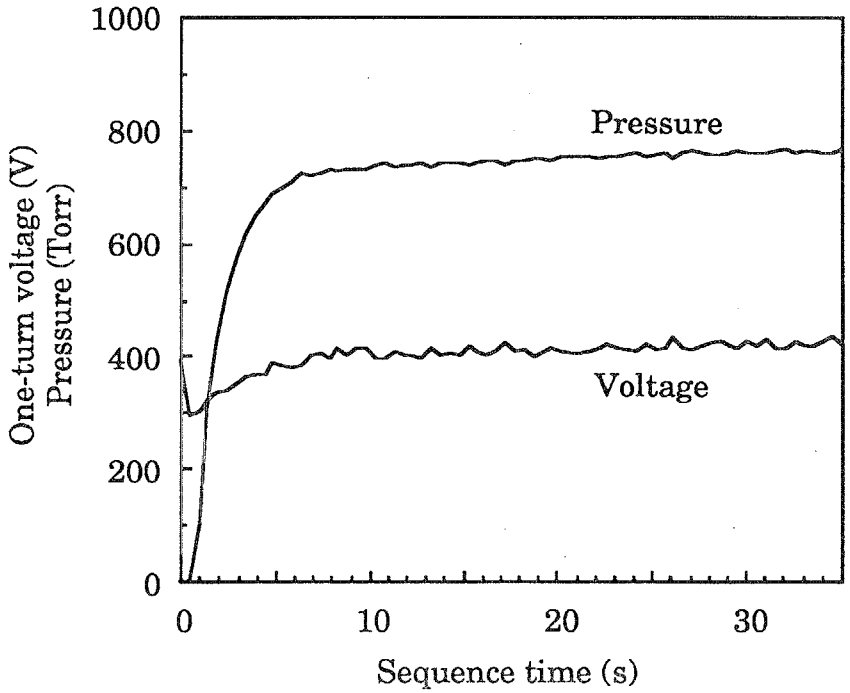


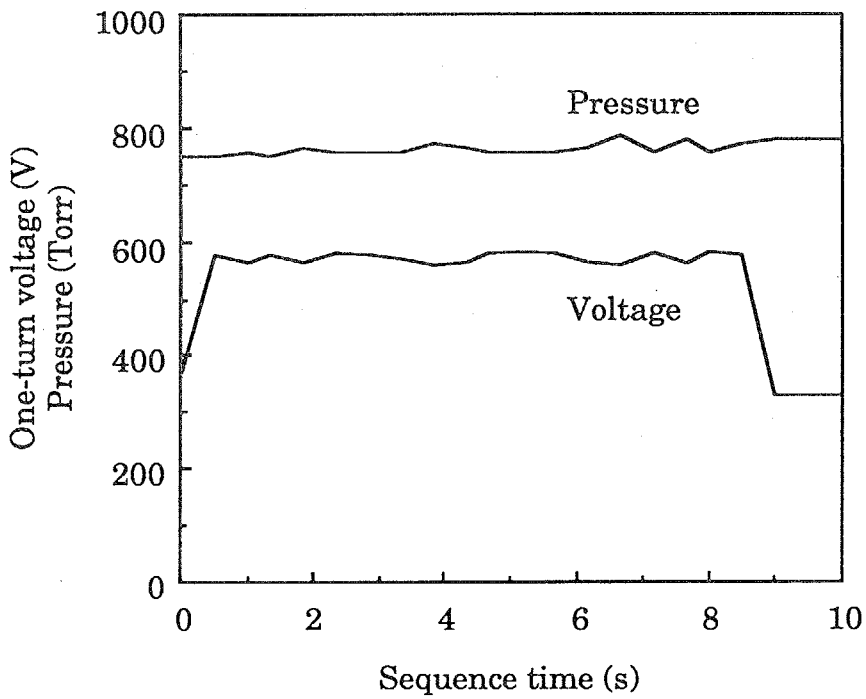
図 5-22 金属放電管ガス絶縁プラズマ (側面)

RF power : 3.0 kW, Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 40 *l*/min

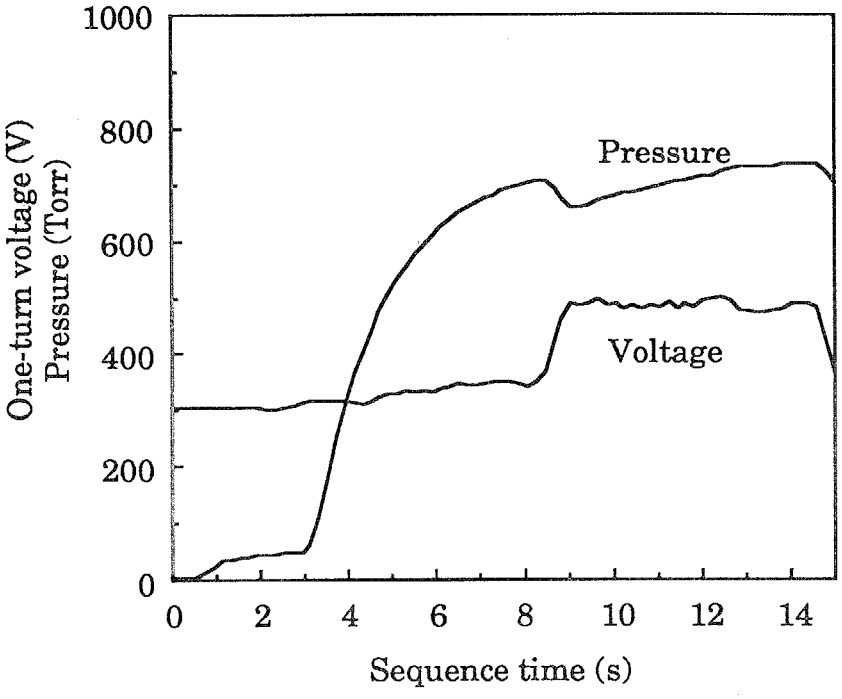
このとき、励磁コイルの最下端巻線の下約 8 cm の位置にワンターン電圧計測用コイルを設置してワンターン電圧と気圧の時間変化を測定した。図 5-23 にこの計測結果を示す。



(a) 大気圧プラズマ生成時



(b) 大気圧における発振



(c) プラズマ消滅時

図 5-23 ワンターン電圧と気圧の時間変化
RF input power : 3.0 kW, Ar flow rate : 0～40 *l*/min

(a) は 760 Torr でワンターンプラズマを 30 秒間生成した時の波形である。放電開始時に間欠発振が起こりワンターン電圧は上昇しようとするが、バルブが開いて気圧が上がると急速に減少して 300 V まで低下する。ワンターン電圧の低下はタンク回路の Q 値の低下すなわちワンターンプラズマの存在を意味する。したがって、ワンターン電圧の挙動は、発生したワンターンプラズマが時間経過により消滅する前にガスが導入されてワンターンの状態を保ちながら気圧が上昇していることを示す。その後、ワンターン電圧は気圧の上昇とともに徐々に増加し、放電を完了している。

(b) は初期圧力を空気の 760 Torr にしてアルゴンを全く導入せずに発振をさせた場合の波形である。この時プラズマは発生せず、はじめからワンターン電圧は 570 V 付近で定常になっている。

(c) は気圧上昇中にプラズマが消滅したときの波形である。この時の条件は、放電開始から 1 sec で 50 Torr まで気圧を上げ、3.5 sec で開放して気圧を上げている。約 8.5 sec でワンターン電圧が急変し、約 480 V で定常となった。プラズマ消滅後の気圧の低下は放電管内気体の温度低下によるものと考えられる。

5.5.3. ヘリウムプラズマ生成実験

ヘリウムを使用した場合、アルゴンの場合のような間欠発振は起こらなかった。ヘリウムはアルゴンより熱伝導性が高いのでエネルギー損失が大きく、間欠発振なしではワンターンプラズマ発生させることは困難である。そこで、さらに低気圧の1 Torr 以下でワンターンプラズマを発生させ、そこにヘリウムを導入する方法でヘリウムプラズマを発生させた。

真空管陽極 DC 電圧 3.4 kV (定格 100 %)、陽極電流 0.9 A、グリッド電流 230 mA 、初期気圧 1 Torr 以下でプラズマを発生させ、1 sec 後にヘリウムを導入し、20 Torr まで気圧を上昇した。図 5-24 にヘリウム放電の様子を、図 5-25 にワンターン電圧と気圧の時間変化を示す。

ヘリウムでは 20 Torr においてもワンターンプラズマは生成されず、ワンターン電圧は放電開始と同時に 750 V で定常になった。

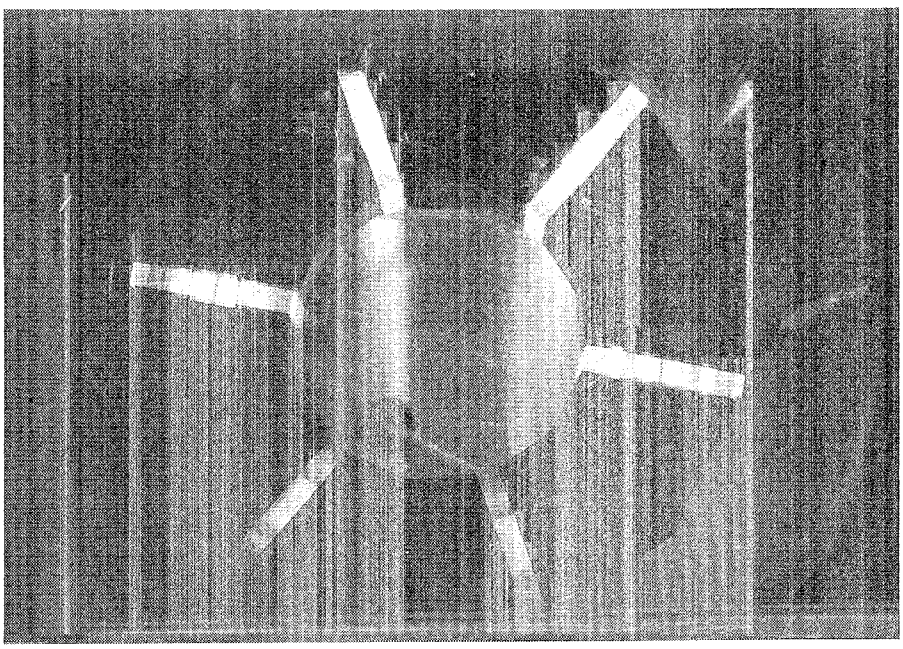


図 5-24 金属放電管ヘリウムガス絶縁プラズマ

RF input power : 3.0 kW , Pressure : 20 Torr , He flow rate : 0.4 *l*/min

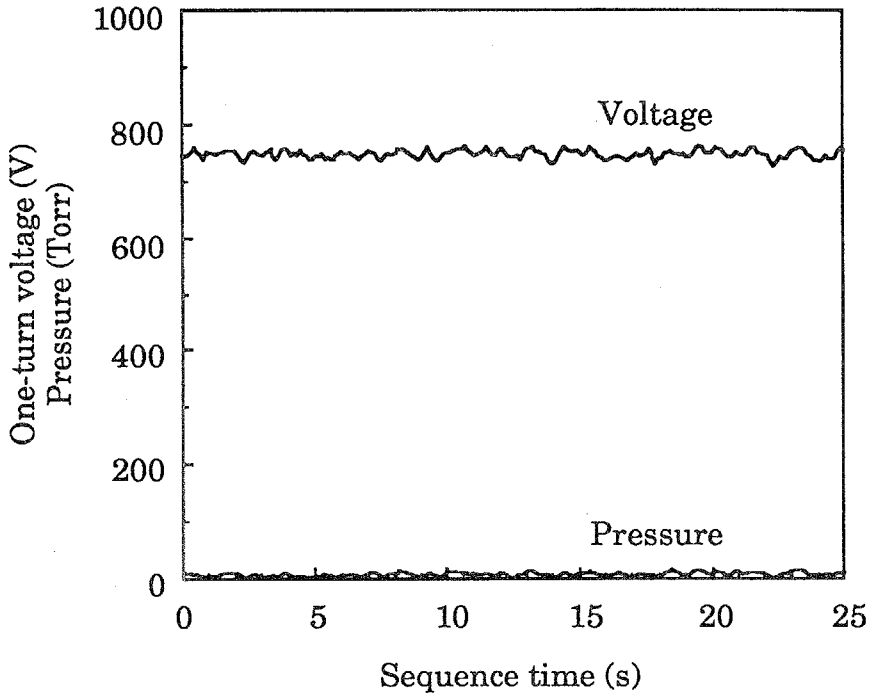


図 5-25 ヘリウムプラズマ生成時のワンターン電圧と気圧の時間変化

RF input power : 3.0 kW, He flow rate : 0 ～ 0.4 *l*/min

5.6. 火花追跡法を用いた放電管内旋回気流の可視化

熱ピンチ効果とプラズマの安定化に重要な役割を果たしていると考えられる旋回気流の様子を調べるために、第 3 章で述べた火花追跡法を用いて旋回気流の可視化測定を行った[14]。

5.6.1. 火花追跡法を用いた気流可視化装置

実験には 1/12 周トーラス形状の金属製放電管を用いた。装置の概略図および外観を図 5-26 および図 5-27 に示す。

ポロイダル方向の気流を乱さないため、電極には厚さ 0.3 mm、半径 11.6 mm の金属円盤を用いた。この電極に直流電圧 20 kV のパルスを 1000 μsec 間隔で連続して加え、1 眼レフカメラを用いて撮影した。

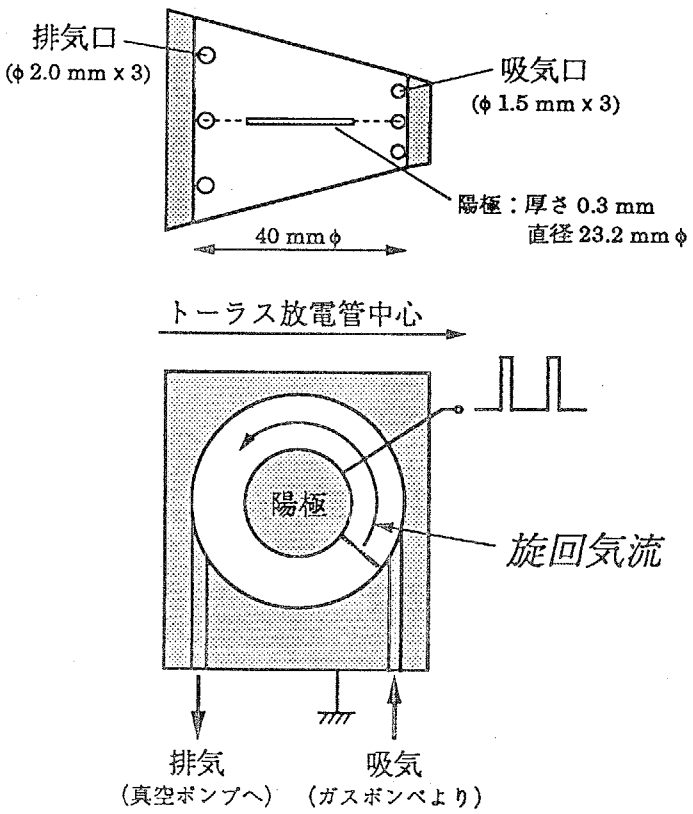


図 5-26 旋回気流可視化装置概略図

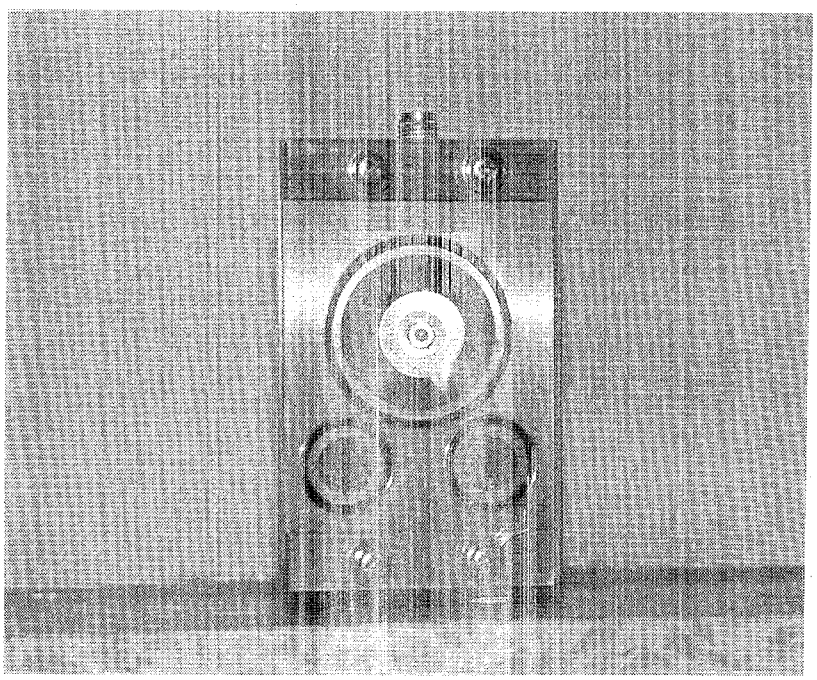
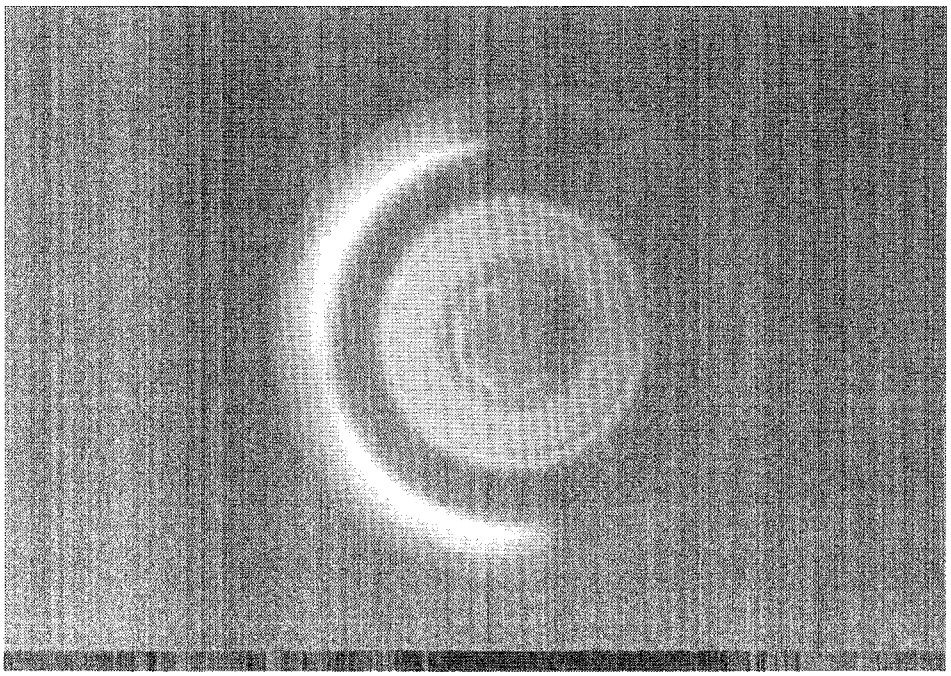


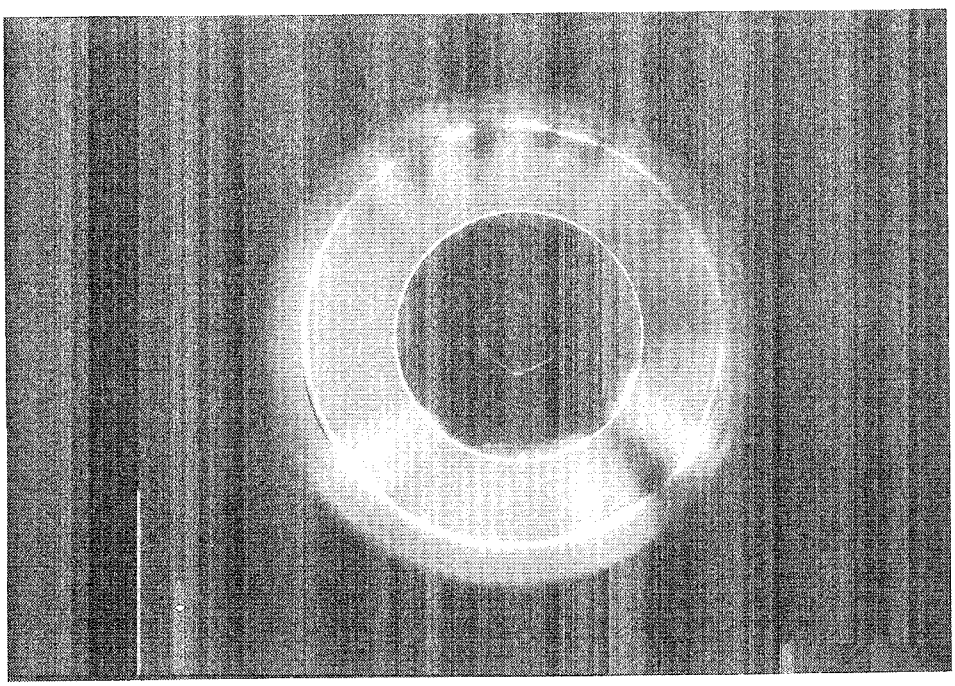
図 5-27 旋回気流可視化装置

アルゴンの旋回気流

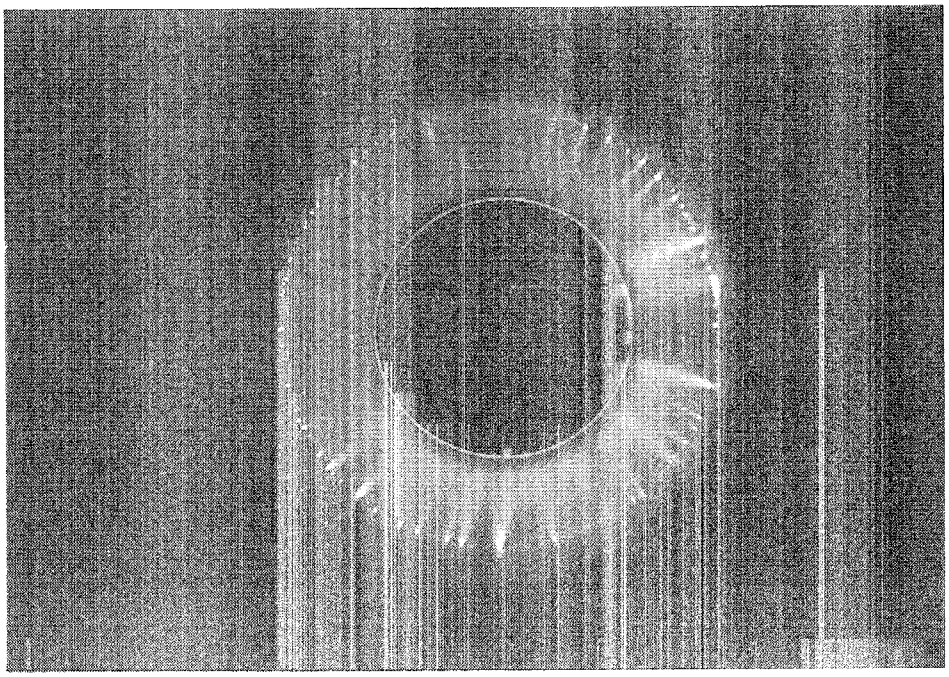
ズマガスにアルゴンを用いて旋回気流の測定を行った。10、50、100、400、rr における可視化写真を図 5-28 に示す。



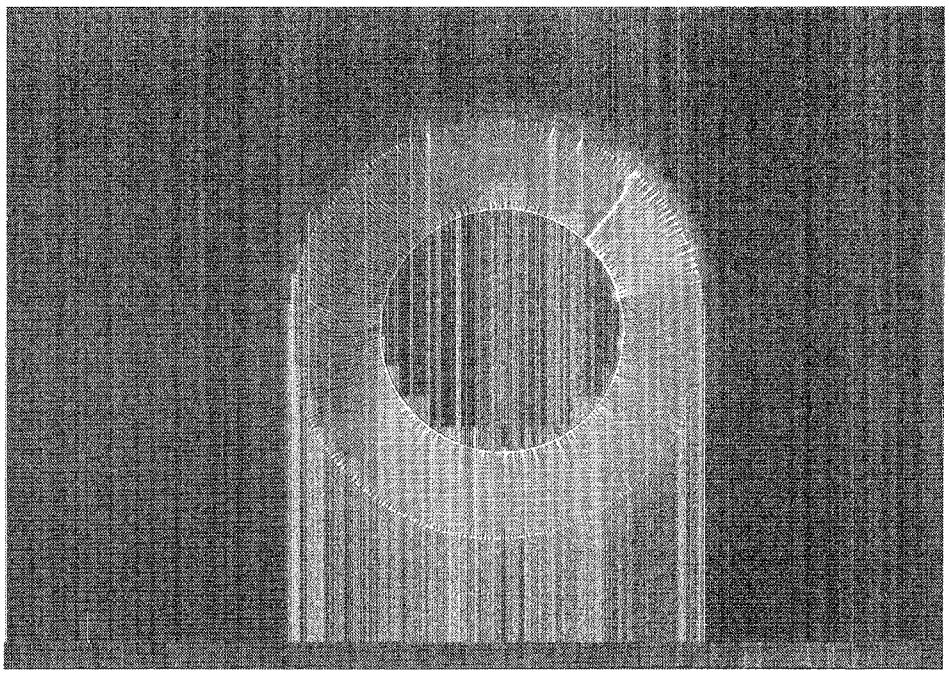
ressure : 10 Torr, Ar flow rate : 1.67 *l*/min (1周トーラスに換算すると 20 *l*/min)



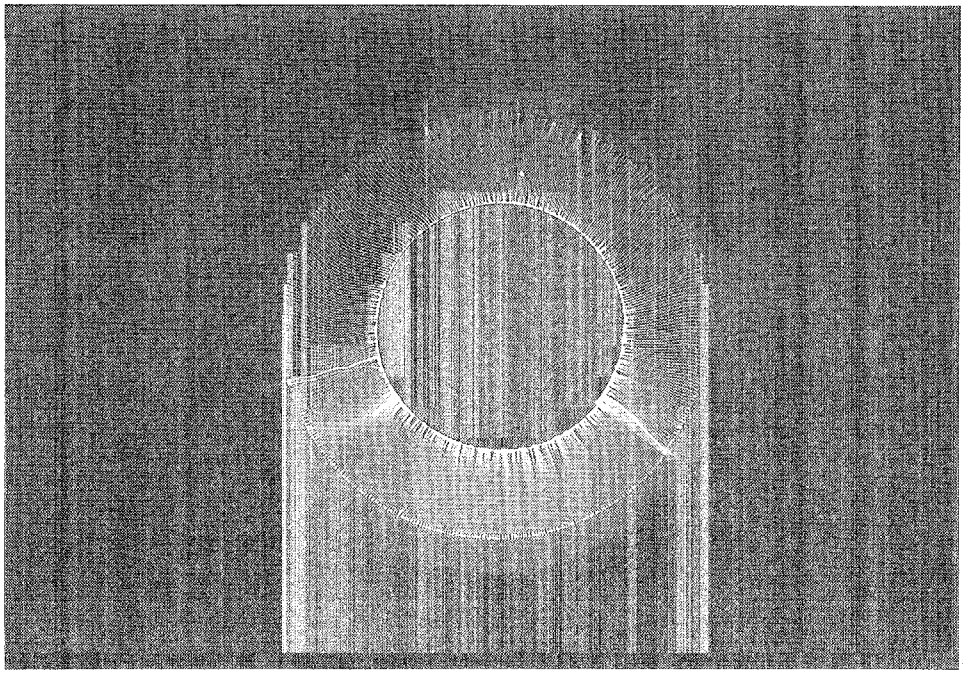
(b) Pressure : 50 Torr, Ar flow rate : 1.67 *l*/min



(c) Pressure : 100 Torr, Ar flow rate : 1.67 *l*/min



(d) Pressure : 400 Torr, Ar flow rate : 1.67 *l*/min



(e) Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 1.67 *l*/min

図 5-28 アルゴン旋回気流の可視化

写真より、乱流のない旋回気流が発生できていることが確認できる。吸、排気口部分における 50、400、760 Torr の放電管壁部分での流速分布を図 5-29 に、吸、排気口間部分における 50、400、760 Torr の放電管壁部分での流速分布を図 5-30 に示す。

アルゴンの流入量は一定としているが、排気速度が異なるため、気圧によって流速分布が異なる。吸、排気口部分では、いずれの気圧でも 100° および 260° 付近の流速が大きかった。これは、それぞれ吸気口と排気口の位置に対応している。しかし、吸、排気口間では 170° ～ 220° の間、すなわち放電管の上部で流速が最大となり、吸、排気口部分でのピークは見られなかった。

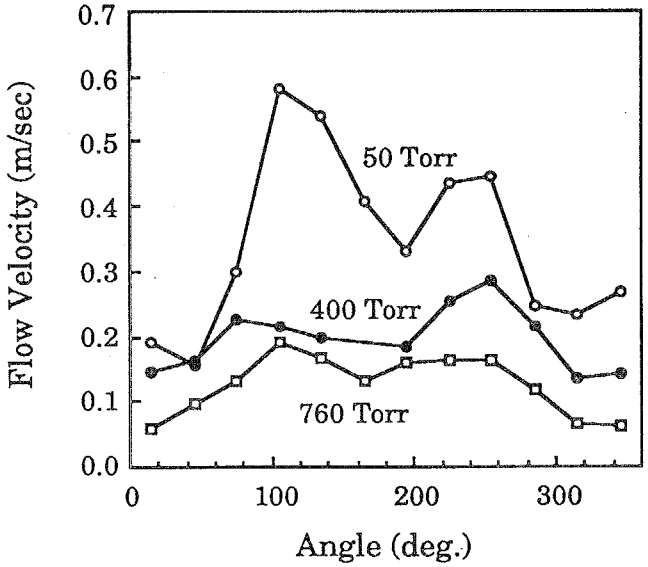


図 5-29 アルゴンの流速分布 (吸、排気口部分)

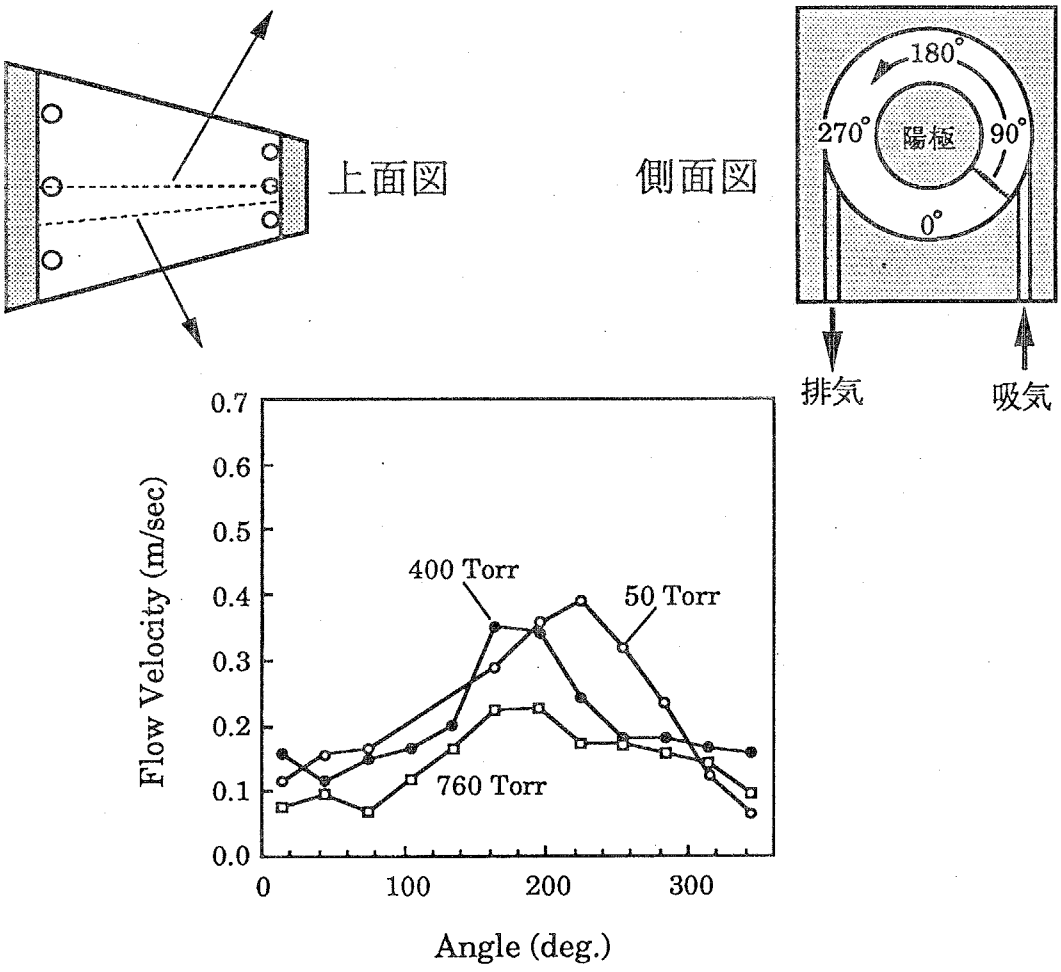


図 5-30 アルゴンの流速分布 (吸、排気口間)

5.6.3. ヘリウムの旋回気流

プラズマガスにヘリウムを用いた場合、1 Torr 前後で図 5-31 に示すようにグロー状のプラズマが放電管内全体に発生する。ヘリウム流量を大きくしてもプラズマはピンチされない。したがって、電流路を絞ることができず、気圧は 50 Torr 程度までしか上げることができなかった。この原因としてはヘリウムの熱伝導度がアルゴンより大きく、プラズマの電子密度がアルゴンの場合ほど上がらないことが第 1 に挙げられるが、それ以外にアルゴンとヘリウムでは粘性が異なるため、同様の気流が発生していないことが考えられる。そこで、この違いを調べるため、ヘリウムについても旋回気流の可視化測定を行った。10、50、100、400、760 Torr における可視化写真を図 5-32 に示す。

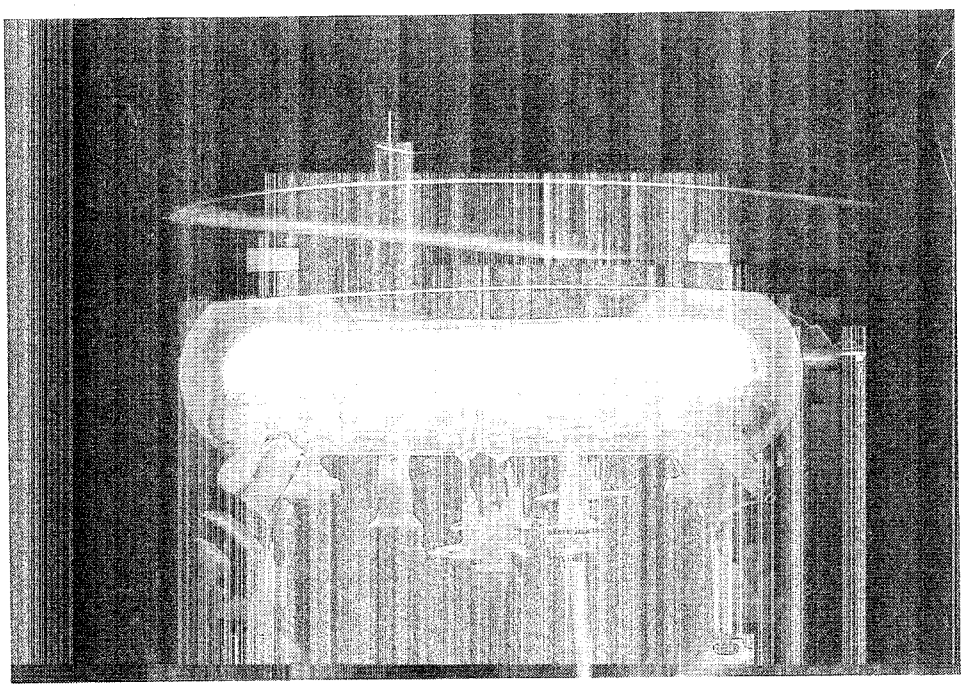
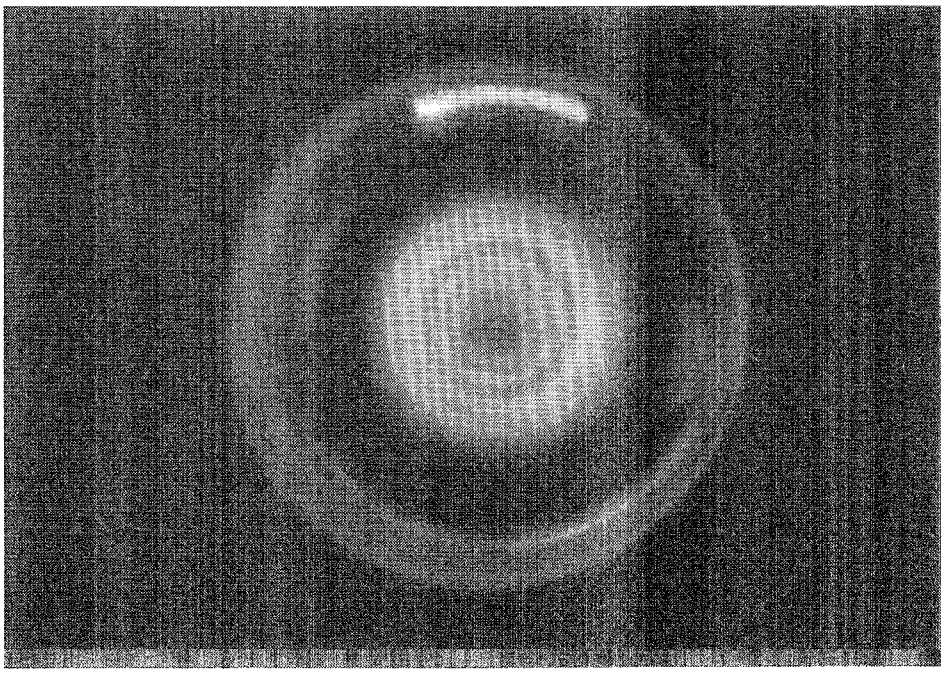
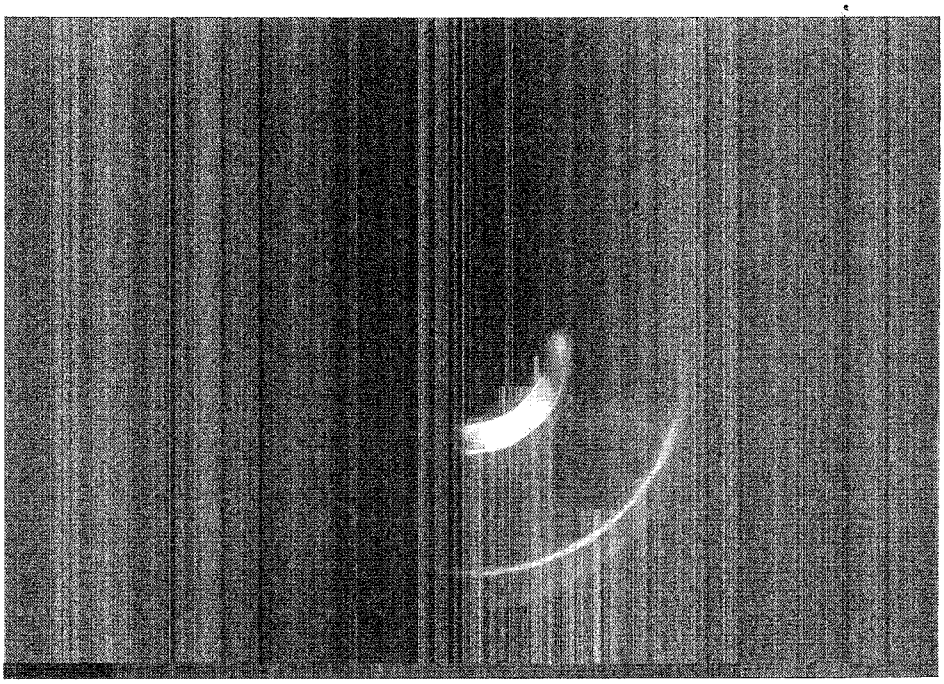


図 5-31 石英放電管ヘリウムガス絶縁プラズマ

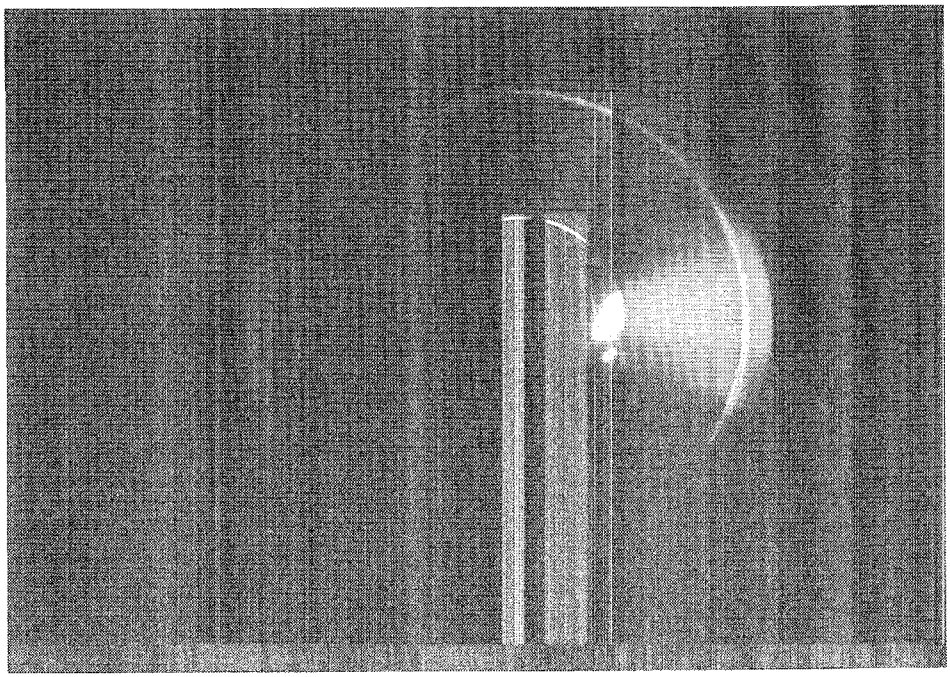
RF input power : 11.0 kW, Pressure : 1 Torr, He flow rate : 1.0 l/min



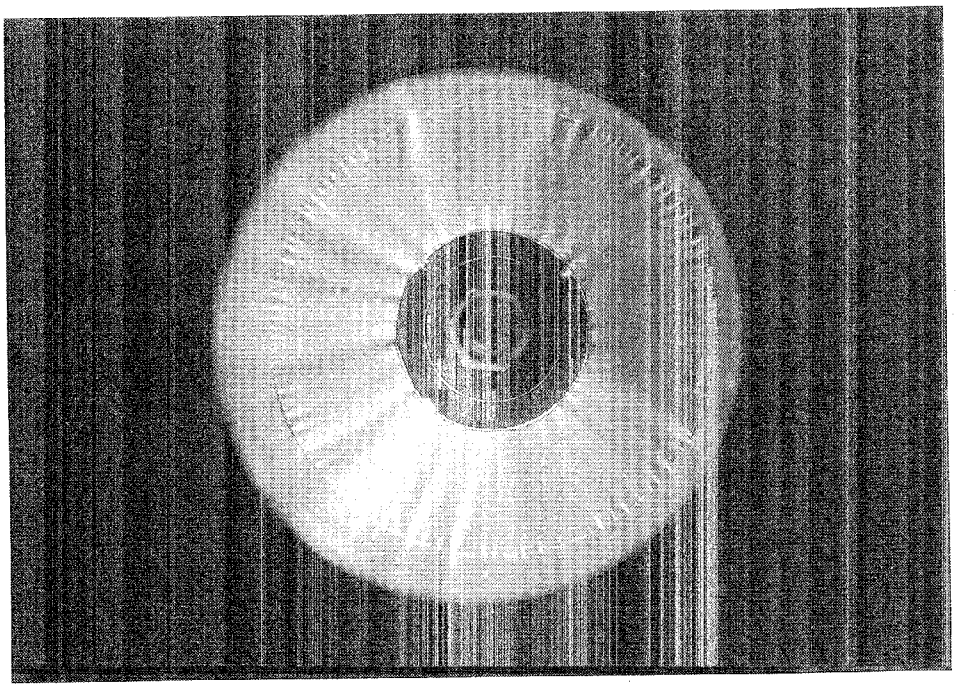
(a) Pressure : 10 Torr, He flow rate : 1.67 *l*/min (1周トーラスに換算すると 20 *l*/min)



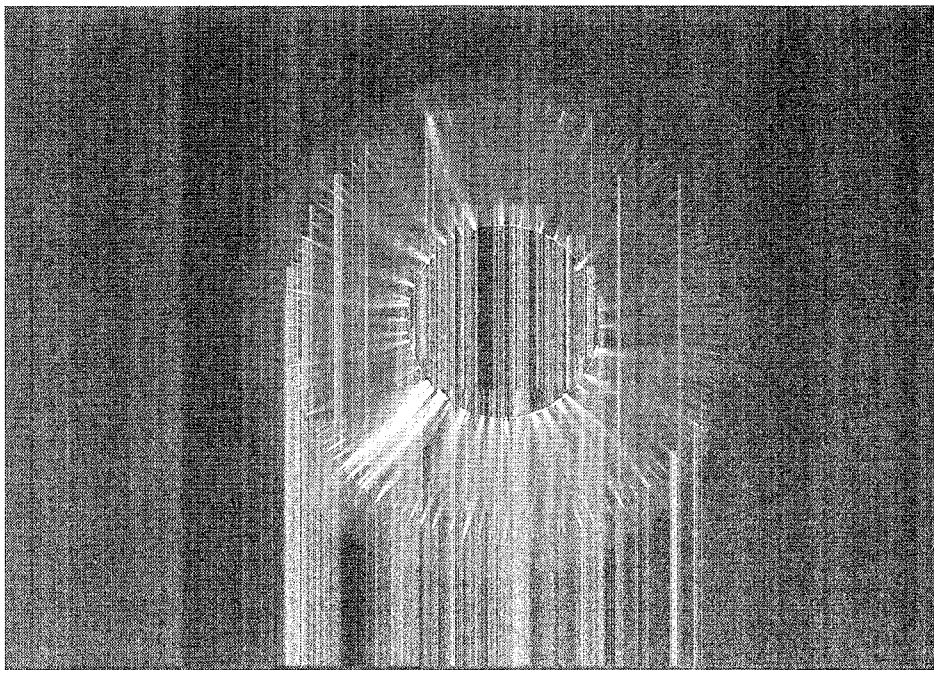
(b) Pressure : 50 Torr, He flow rate : 1.67 *l*/min



(c) Pressure : 100 Torr, He flow rate : 1.67 *l*/min



(d) Pressure : 400 Torr, He flow rate : 1.67 *l*/min



(e) Pressure : 760 Torr, He flow rate : 1.67 *l*/min

図 5-32 ヘリウム旋回気流の可視化

アルゴンでは前節で示したように吸気口、排気口の部分で流速が大きくなったが、ヘリウムでは吸気口から遠くなるにしたがって流速が減少している。また、排気口の影響はほとんど見られない。

アルゴンとヘリウムの違いを調べるため、旋回気流速度の半径方向分布を測定した。測定位置を図 5-33 に、アルゴンとヘリウムの旋回気流速度の半径方向分布を図 5-34 および図 5-35 に示す。

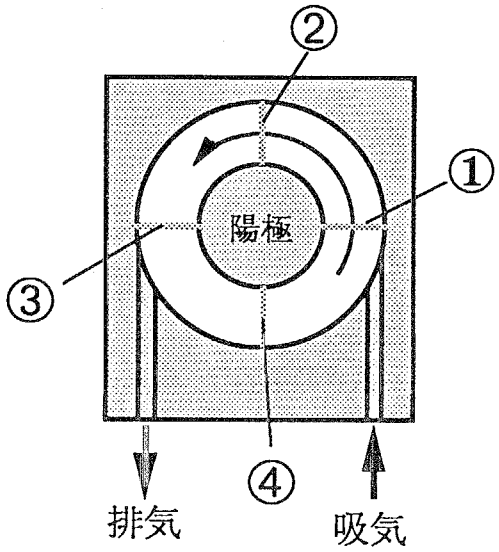


図 5-33 旋回気流速度測定位置

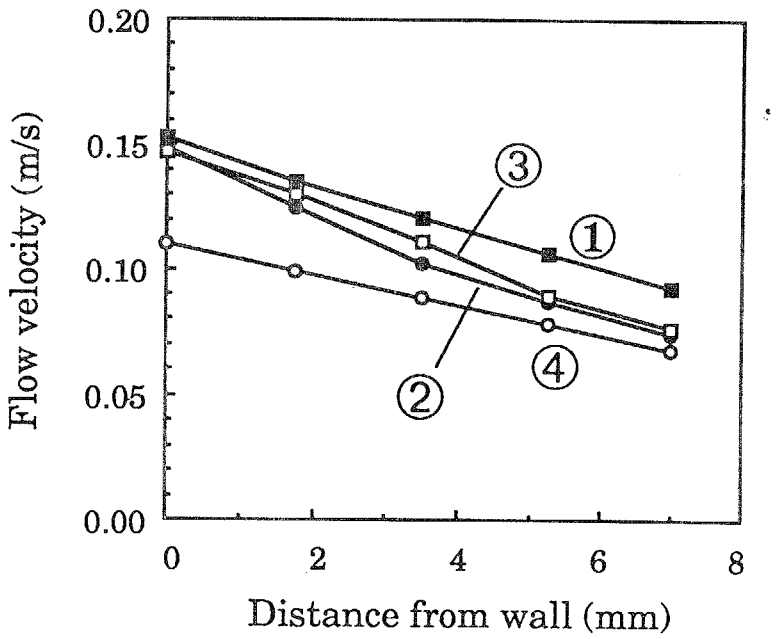


図 5-34 アルゴン旋回気流速度の半径方向分布

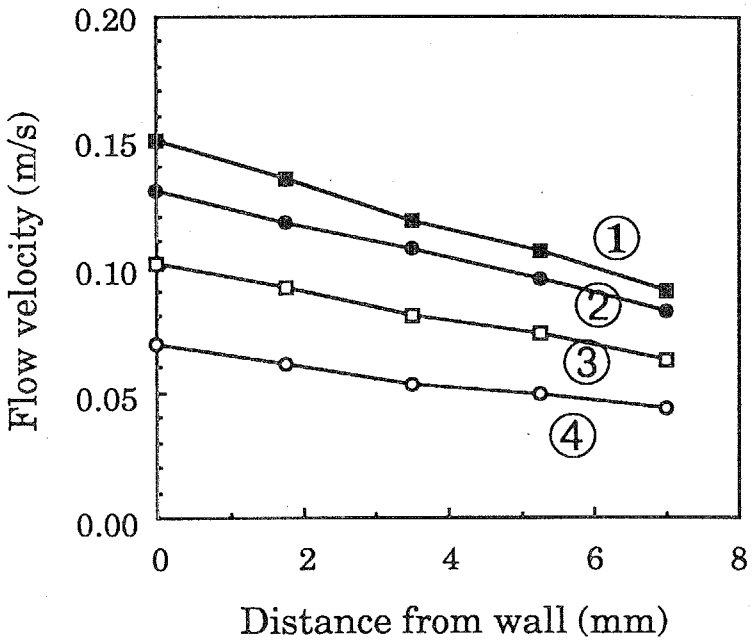


図 5-35 ヘリウム旋回気流速度の半径方向分布

いずれの場合も放電管壁から離れるにしたがって速度は小さくなっており、顕著な違いは見られない。そこで、同じデータの縦軸を角速度として図 5-36 および図 5-37 に示す。

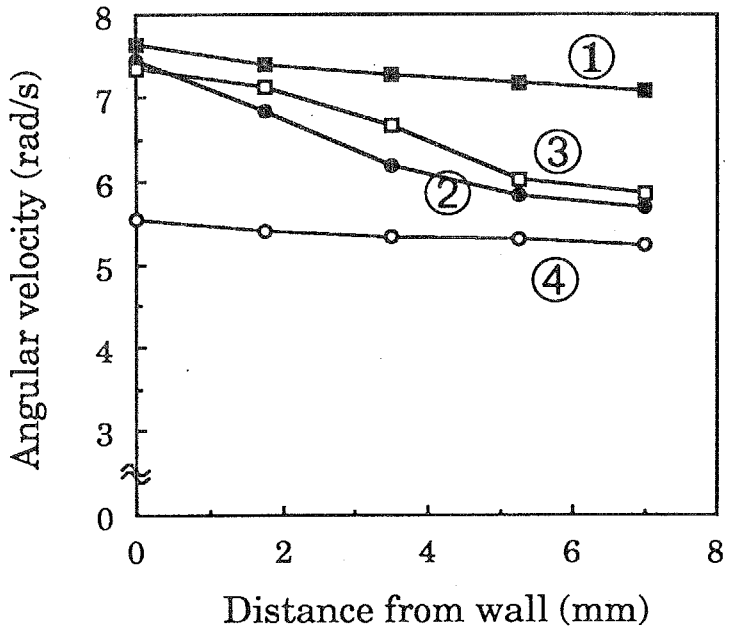


図 5-36 アルゴン旋回気流角速度の半径方向分布

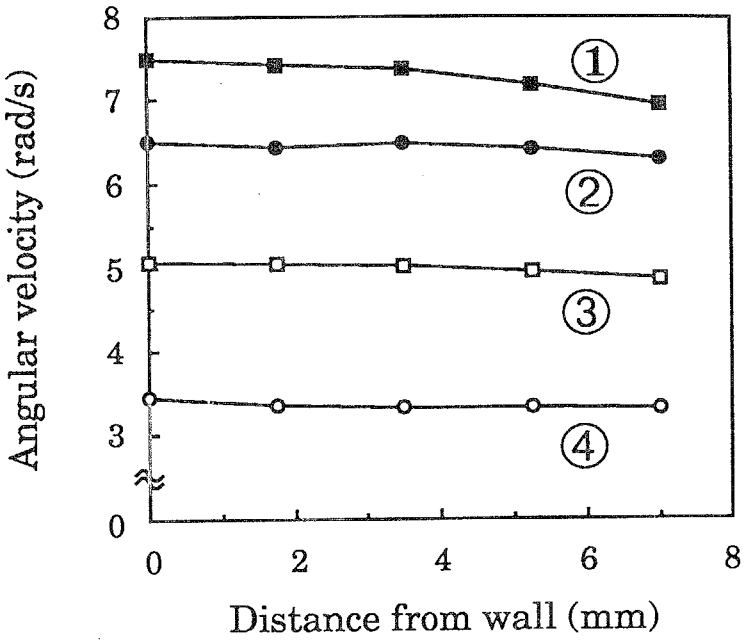


図 5-37 ヘリウム旋回気流角速度の半径方向分布

熱ピンチが有効に行える理想的な流れとは、高温のプラズマの周囲に室温の旋回気流が生成されるような流れである。すなわち、同じ流量のガスを用いた場合には、流路が狭く、流速が大きいものが有効と考えられる。この考えではヘリウムの旋回気流は一様な角速度となっているため、熱ピンチに有効であるとは言えない。これはヘリウムの動粘性係数がアルゴンよりも大きいため、乱流が発生しにくい事が原因である。また、ヘリウムでは、吸気口から遠ざかるにしたがって角速度が小さくなっている。放電管内の圧力が一様であると考えれば、ヘリウムでは吸気口から拡散する方向の流れが生じている事を示すものである。4.3.1. 節で述べたように、火花追跡法では電極間方向の流速が測定できない欠点がある。したがって、この測定の場合、旋回していない気流すなわち吸気口から拡散するような気流は測定されない。ヘリウムで熱ピンチに有効な旋回気流を生成するためには、吸気口の径を小さくして初速度を大きくするなどの改良が必要である。

. 結言

.1. まとめ

石英放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマ

無電極放電において、熱ピンチ効果と放電管の冷却効果を高め、不純物の混入をけるため、旋回気流を効果的に発生させることに着目し、直線状ではなく、ポロダル方向に正確な旋回気流を有した、新しい冷却方法のトーラス形状の放電管を作した。トーラス形状の石英放電管による無電極プラズマ装置を製作し、徐々に回気流を大きくする方法によって、小さい高周波出力と少ないアルゴン流量で大の大気圧プラズマを初めて生成することができた。放電管内気圧とプラズマの状コイル電流、ワンターン電圧の関係を測定し、プラズマを発生するための条件調べた。ベンゼンを用いた物質分解の予備実験を行い、その結果を考慮して効率高い物質の導入方法を提案した。

金属放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマ

装置の大型化、高出力化を行うための予備実験として、金属放電管を用いたトース形状ガス絶縁プラズマ装置を試作した。アルゴンプラズマ放電を行う際に、間発振がプラズマの生成を助けることが明らかになり、積極的に間欠発振を利用すプラズマ発生方法を用いて大気圧アルゴンプラズマの生成に成功した。しかし、リウムでは熱伝導度が高く、高密度のプラズマを生成できないため、数Torr以上気圧ではプラズマの生成、維持は困難であった。

旋回気流の可視化

製作したトーラス形状ガス絶縁プラズマにおいて、熱ピンチ効果とプラズマの安化に重要な役割を果たしていると考えられる旋回気流の様子を調べるため、火花跡法を用いて放電管内の旋回気流の可視化を行った。その結果、ポロイダル方向正確な旋回気流が発生できていることを確認した。アルゴンでは吸、排気口の部で流速分布が大きくなったが、ヘリウムでは吸、排気口の影響が小さいことが明かになった。また、高気圧のヘリウムプラズマの生成が困難である理由の１つとて、ヘリウムでは熱ピンチに有効な旋回気流が生成されていないことが確認され

5.7.2. 今後の課題

今回製作したトーラス形状ガス絶縁プラズマは電極を使用しないので、電極磨耗によるメンテナンスが不要であり、大型で高純度の大気圧プラズマを極めて長時間の連続運転することができることが最大の特長である。この特長を活かせる分野への応用が今後の課題である。

(a) 高純度プラズマの応用

トーラス形状ガス絶縁プラズマでは発光面積を大きくすることができるので、紫外線による表面改質などに用いる産業用の大面積光源として利用できると考えている。さらに、純度の高いプラズマが生成できるので、従来から不純物の混入が問題となっていたレーザ用の発振媒質、ダイヤモンドの気相合成、フラーレンの大量生成などに応用できると考えている。

(b) 熱プラズマの応用

プラズマ点灯後に数 10 kHz のインバータ運転を行えば、プラズマの大電流駆動が可能であり、高温化が期待できる。このように、さらに高温のプラズマを生成できれば、大気圧プラズマは熱容量が大きいため、PCB の分解など、産業廃棄物の熱処理への応用が考えられる。

参考文献

1) 岡田実、荒田吉明「プラズマ工学」日刊工業新聞社 (1965).

2) 林泉「プラズマ工学」朝倉書店 (1987).

3) H. Alfvén and E. Smars, Nature **188**, 801 (1960).

4) 嶋田隆一 学位論文 "大電力高周波発振器の開発と高温プラズマへの適用" (1975).

5) P. L. Kapitza, Sov. Phys. JETP **30**, 973 (1970).

6) P. L. Kapitza, Sov. Phys. JETP **31**, 199 (1970).

7) W. M. Manheimer, M. Lampe and J. P. Boris, Phys. Fluids **16**, 1126 (1973).

8) N. Furuta and G. Horlick, Spectrochim. Acta **37B**, 53 (1982).

9) 廣中史彦 東京工業大学卒業論文 "大気圧ガス絶縁プラズマの発生・安定化に関する研究" (1990).

10) 廣中史彦 東京工業大学修士論文 "ガス絶縁プラズマ発生法に関する研究" (1992).

11) 沖野晃俊、野村雄二、石塚博明、嶋田隆一、佐藤健、安岡康一、玉川徹 プラズマ・核融合学会誌 **69**, 1242 (1993).

12) A. Okino, Y. Nomura, H. Ishizuka, K. Mino and R. Shimada, Proceedings of 6th Symposium on Plasma Science for Materials, 265 (1993).

13) 野村雄二 東京工業大学修士論文 "大気圧高周波プラズマに関する研究" (1993).

14) 石塚博明 東京工業大学卒業論文 "大気圧プラズマの気流による安定化に関する研究" (1993).

第6章

分光手法を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマの特性測定

6.1. 緒言

第5章で述べた石英および金属放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマにおいて、生成されたプラズマの諸特性を明らかにするため、分光手法を用いて測定を行った。測定用に製作した石英放電管では、放電管中心軸上の発光強度、励起温度、電子密度の測定を行った。さらに、2種類の方法を用いてプラズマの空間分解測定を行った。まず第1は、光学系全体をプラズマに対して走査する方法である。この方法では1回の測定に時間を要するため、各測定点での測定時刻が異なってしまう。この問題を解決するため、1台の分光器とCCDカメラを用いて、波長分解、空間分解測定を同時に行うことのできる、小型の大気圧プラズマ用分光測定システムを構成し、測定を行った。金属放電管では放電管の周回方向の絶縁に用いたアクリル板を通して放電管中心軸上プラズマの発光強度および励起温度の時間変化および大気圧における電子密度を測定した。

6.2. 石英放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマ

測定用に製作した石英放電管を用いて、プラズマの基本特性の測定を行った。まず、放電管中心軸上の発光強度、励起温度、電子密度の測定を行った。そして、光学系全体をプラズマに対して走査する方法を用いてプラズマの空間分解測定を行った。

6.2.1. 測定システム

測定システムの構成を図6-1に示す。奥行き方向の空間分解を行うため、2枚のレンズ(f = 100 mm、D = 50 mm)とその中間に配置したピンホール(ϕ = 500 μm)を用

いた共焦点光学系を使用して放電管中心軸上の発光を分光器の入射スリット上に 1:1 で結像した。分光器は焦点距離 500 mm の Czerny-Turner 型のもの (日本分光 CT50-C) を用いた。光電子増倍管からの信号はロックインアンプを用いて増幅し、X-t レコーダで記録した。

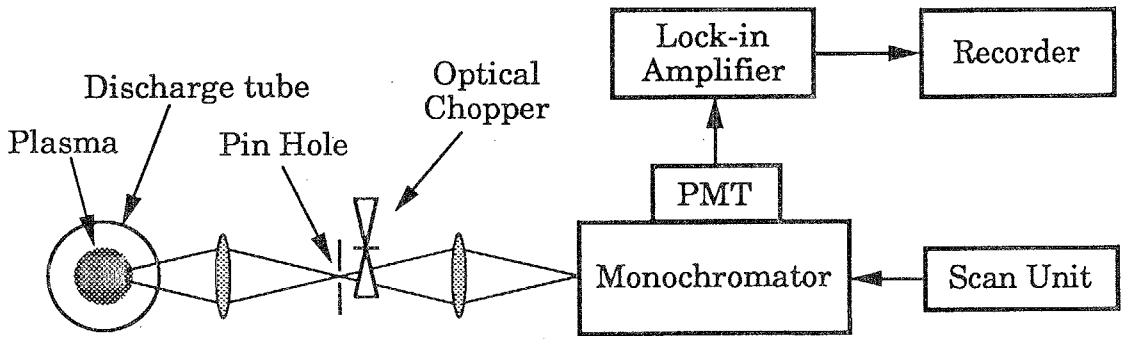


図 6-1 石英放電管分光測定システム

6.2.2. 大気圧プラズマの発光スペクトル

ガス絶縁プラズマではプラズマと放電管が接触しないために、高純度のプラズマを生成することができるが、これを確かめるためにスペクトルの測定を行った。424 nm ～ 435.5 nm における石英放電管ガス絶縁プラズマの発光スペクトルを図 6-2 に、第 3 章のダブルボア放電管型 MIP の発光スペクトルを図 6-3 に示す。

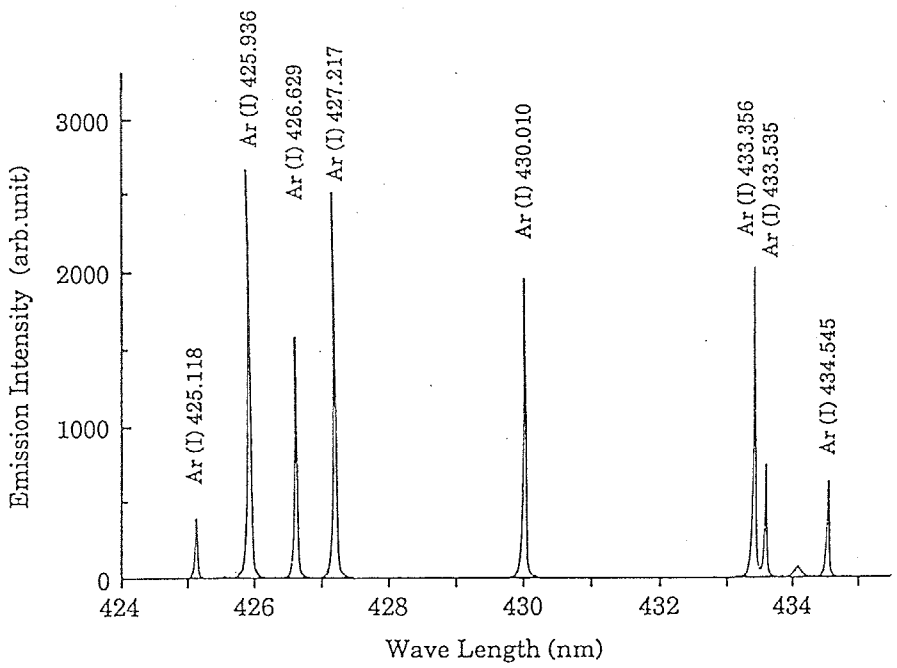


図 6-2 石英放電管ガス絶縁プラズマの発光スペクトル (760 Torr)

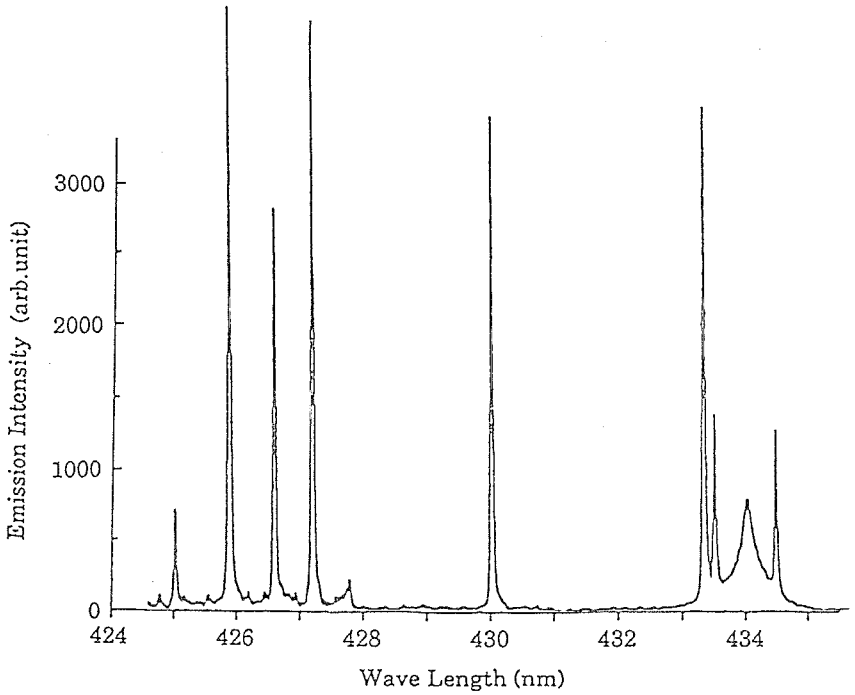


図 6-3 ダブルボア放電管型 MIP の発光スペクトル

測定した波長領域ではアルゴン原子線の 8 つのピークが見られた。空気の混入を示す 425 nm ～ 427.6 nm の N_2^+ のスペクトルや、石英放電管 (SiO_2) が溶融した場合に観測される Si のスペクトル (288.160 nm) はダブルボア放電管型 MIP では検出されたがガス絶縁プラズマでは検出されなかった。また、ガス絶縁プラズマにおいてもわずかに見られる水素の γ 線 (434.047 nm) は放電開始後、約 10 分間で観測されなくなった。したがって、この水素の発光は放電管内壁に吸着した水蒸気によるものであると推測される。これらの結果より、大気圧トーラス形状ガス絶縁プラズマでは不純物の混入の少ない、高純度のプラズマが生成されていることが確認された。

6.2.3. アルゴン発光強度の測定[1)]

放電管内のアルゴン気圧とアルゴン発光強度 (430.010 nm) の関係を図 6-4 に示す。気圧の上昇にともなって発光強度も増加した。気圧の変化に対して温度の変化がない場合、発光強度はプラズマの密度に対応する。したがって、この測定結果は、測定点がプラズマ中心部付近であるため、気圧を上げることによってピンチし、密度の高くなったプラズマの発光を測定したことによるものと考えられる。

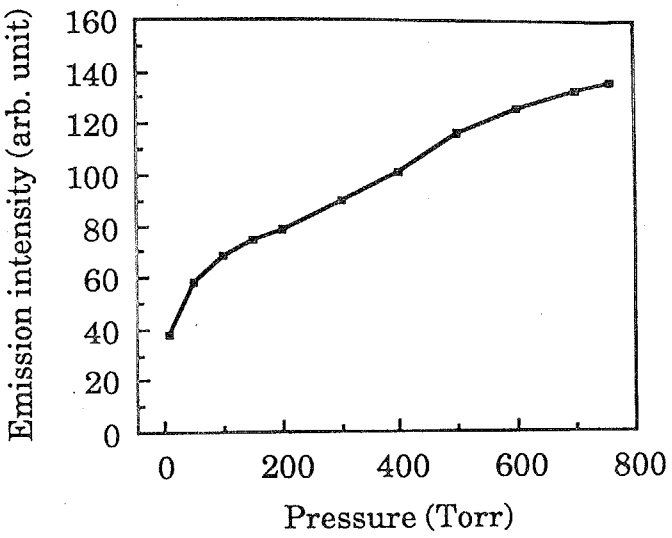


図 6-4 放電管内気圧とアルゴン発光強度の関係

RF input power : 11.0 kW, Ar flow rate : 1.0 ～ 20.0 *l*/min

3.2.4. 励起温度の測定[1)]

本研究では熱平衡が成立していない場合でも定義できるアルゴンの励起温度を測定した。測定にはアルゴンの5本の中性原子線425.936、426.629、427.217、430.010、433.356 nm を用いた。放電管内気圧と励起温度の関係を図 6-5 に示す。測定は各気圧において3回行った。

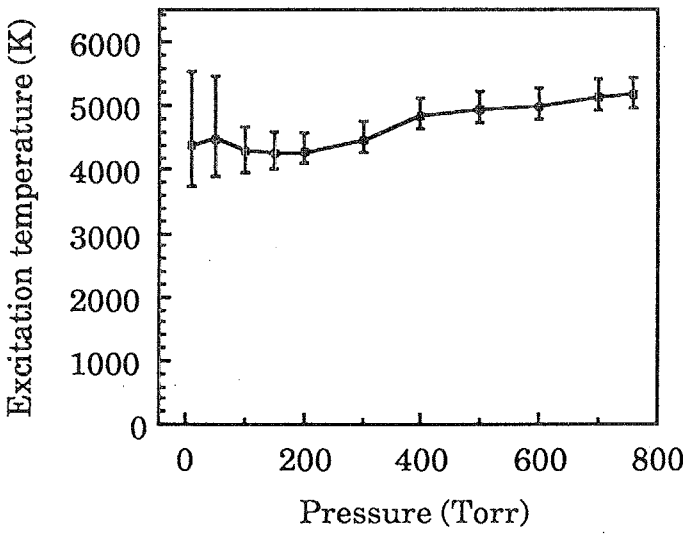


図 6-5 放電管内気圧と励起温度の関係

RF input power : 11.0 kW, Ar flow rate : 1.0 ～ 20.0 *l*/min

大気圧下ではボルツマンプロットで直線が得られたので、測定したアルゴンの準位間ではボルツマン分布が成立することが確認できた。しかし、低気圧中ではボルツマン分布からずれを生じ、これが図の温度のエラーバーの大きさに対応している。気圧を 760 Torr まで上げることによって励起温度は約 1000 K 上昇した。これは広い意味での熱ピンチ効果を示していると考えられる。

6.2.5. 電子密度の測定

このプラズマ中には不純物がほとんど含まれていないため、水素の強い発光は観測されない。そこで、アルゴンのシュタルク広がりを用いて電子密度の測定を行った。測定には比較的シュタルク広がりの大きい Ar (I) 549.587 nm のスペクトルを用いた。なお、装置関数は低圧水銀ランプを用いて測定した水銀のスペクトル (435.835 nm) の広がりより、半値全幅 0.0330 nm をもつガウス型関数とした。また、温度には励起温度を用いた。測定結果を図 6-6 に示す。

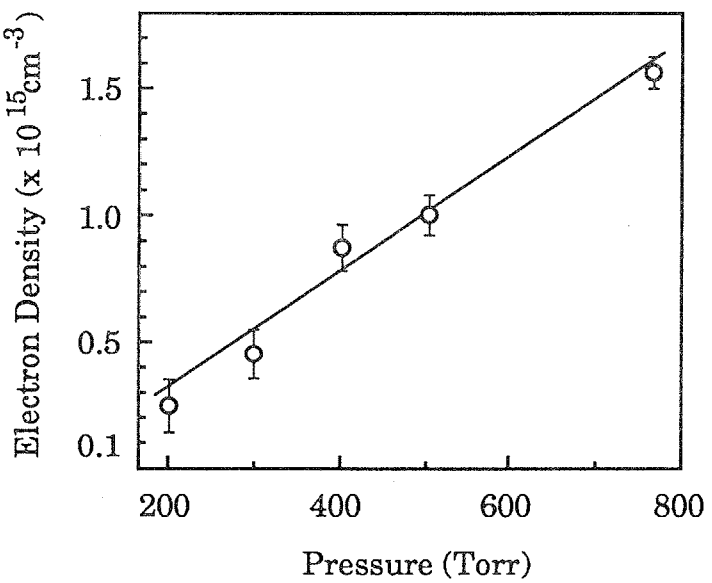


図 6-6 放電管内気圧と電子密度の関係

RF input power : 11.0 kW, Ar flow rate : 20.0 *l*/min

気圧の上昇とともに電子密度は上昇した。この結果は 6.2.3. 節の発光強度の測定結果と対応している。また、電離度は 200 Torr から大気圧までの気圧上昇にともなって、約 2 倍に増加した。

6.2.6. アルゴン発光強度の空間分解測定[2-3)]

発光強度の空間分布を測定するため、石英放電管の側面から 500 μm のピンホールを通して線積分測定を行った。測定システムを図 6-7 に示す。また、プラズマ発光強度の測定位置を図 6-8 に示す。

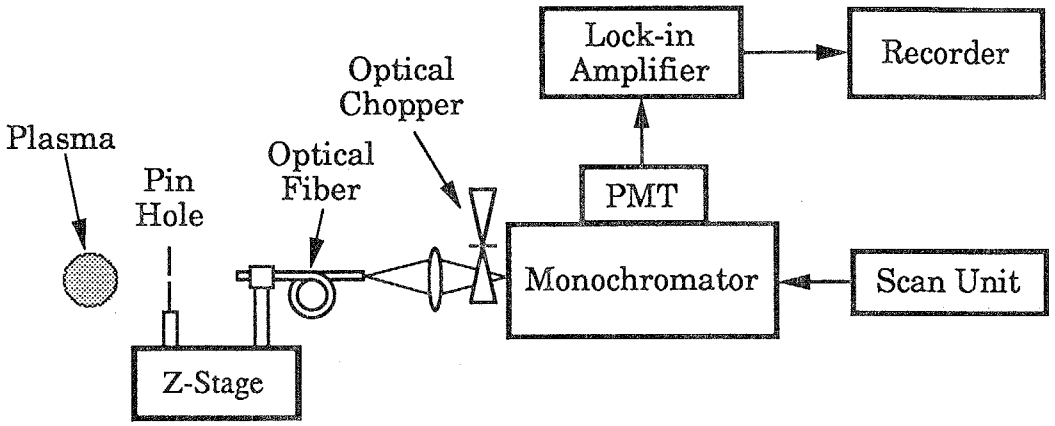


図 6-7 空間分解測定システム

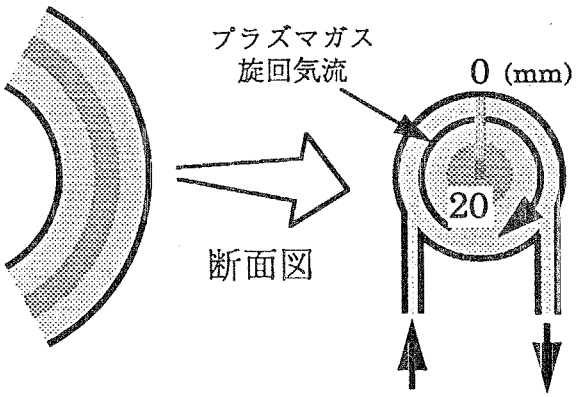


図 6-8 発光強度の測定位置

光学系を Z ステージ上に配置し、ステージを縦方向に 0.5 mm 間隔で走査しながら測定を行った。プラズマからの発光は、光ファイバを用いて分光器へ導き、レンズを用いてスリット上に結像した。放電管内の気圧とアルゴンの 5 本の原子線 425.936 nm、426.629 nm、427.217 nm、430.010 nm、433.356 nm の発光強度の空間分布の関係を測定した。5 Torr、100 Torr、400 Torr、760 Torr の測定結果を図 6-9 から図 6-12 に示す。また、Ar (I) 425.936 nm の発光強度と気圧の関係を図 6-13 に示す。

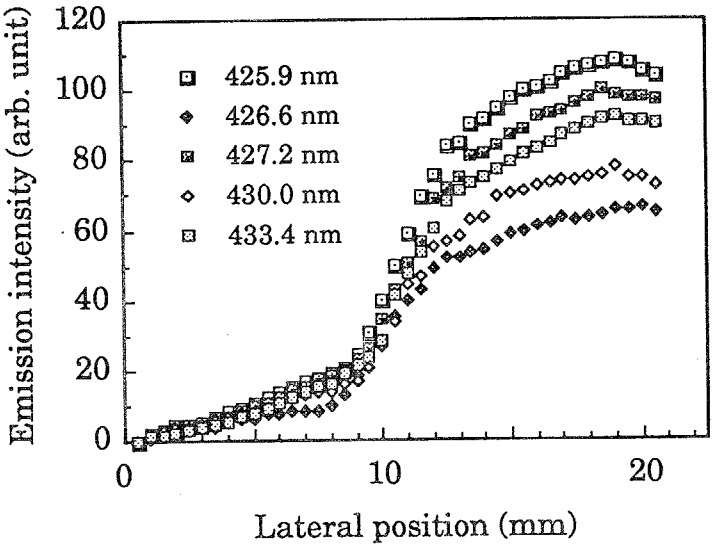


図 6-9 発光強度の線積分測定

RF input power : 11.0 k W , Pressure : 5 Torr, Ar flow rate : 1.0 *l*/min

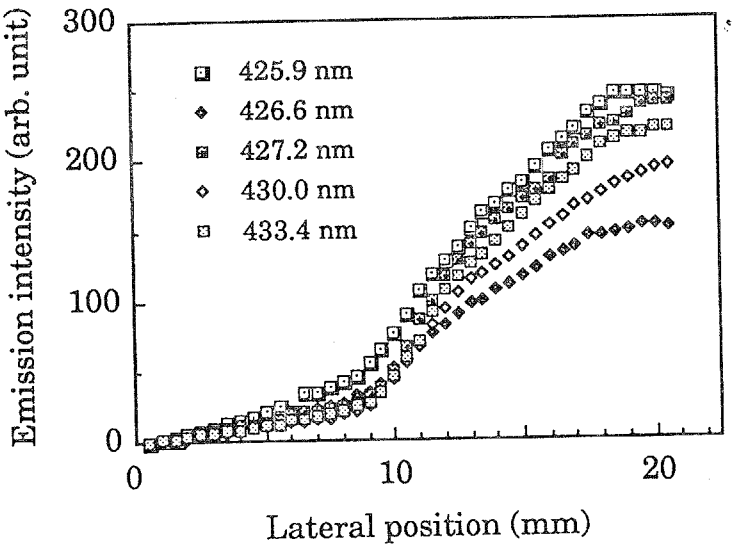


図 6-10 発光強度の線積分測定

RF input power : 11.0 k W , Pressure : 100 Torr, Ar flow rate : 20.0 *l*/min

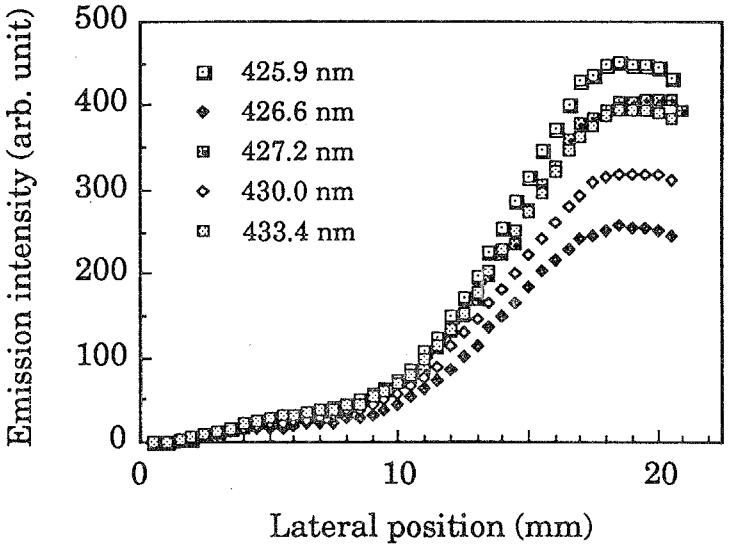


図 6-11 発光強度の線積分測定

RF input power : 11.0 kW, Pressure : 400 Torr, Ar flow rate : 20.0 *l*/min

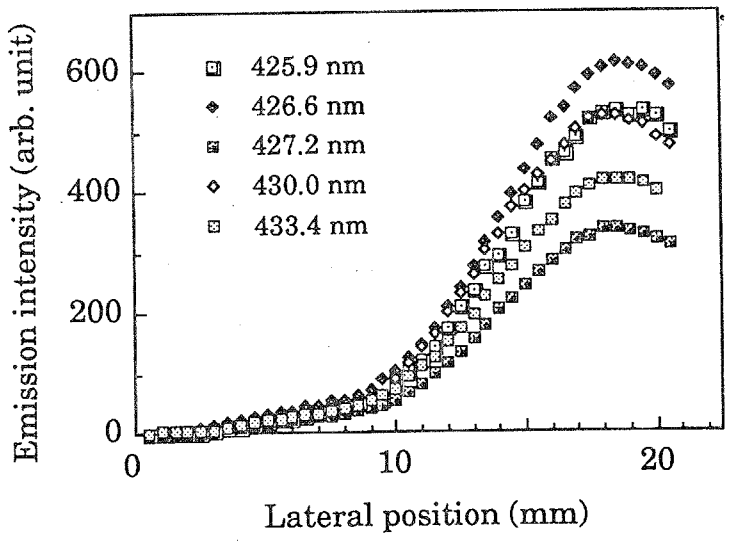


図 6-12 発光強度の線積分測定

RF input power : 11.0 kW, Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 20.0 *l*/min

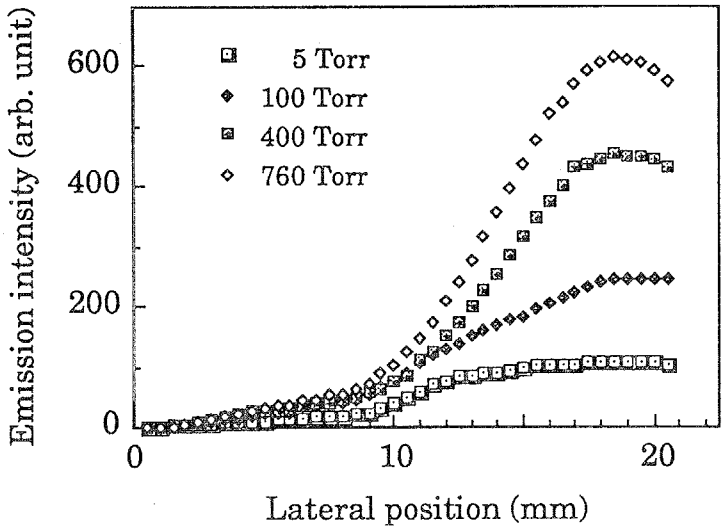


図 6-13 Ar (I) 425.936 nm 発光強度の線積分測定値と気圧の関係

RF input power : 11.0 kW, Ar flow rate : 20.0 *l*/min

入力電力は一定であるにもかかわらず、気圧の上昇に伴ってプラズマの発光強度は増加した。また、気圧の上昇とともにプラズマの半径が小さくなる、すなわちプラズマがピンチされることが測定によって確認された。

6.2.7. 励起温度の空間分布[3)]

励起温度の空間分布を求めるためには、発光強度の横方向分布ではなく、半径方向分布が必要となる。すなわち、線積分測定による横方向分布では発光位置を特定することができないため、空間的に分布を持つ温度を求めることはできない。発光強度の半径方向分布を求めるためには主に3つの方法がある。まず第1は共焦点光学系など、奥行き方向の分解能をもつ光学系を用いて、実際に空間分解測定を行う方法である。この方法は第4章のヘリウム ICP の空間分解測定に使用した。第2は、複数の方向から測定した横方向分布を用い、Computed Tomography (CT) の手法を用いて空間分布を再構成する方法である。この方法は核融合プラズマの測定に利用されている。しかし、測定角度、測定分解能、測定点数などが再構成像の分解能に大きく影響するため、十分なデータを同時に得ることが困難である、ガス絶縁プラズマのような小さいプラズマへの適用は困難である。そして第3は、プラズマが

軸対称であるという仮定を用いて、アーベル変換を行う方法である。これはCTを一次元化したもので、軸対称の分布を仮定することによって、ただ1つの横方向分布から半径方向分布を計算によって求めるものである。

本節ではアーベル変換を用いた方法によって発光強度の半径方向分布を求める。横方向分布には前節のアルゴン発光強度の測定結果を用いた。また、アーベル変換にはBockastenの方法[4]を用いた。結果を図6-14～図6-18に示す。

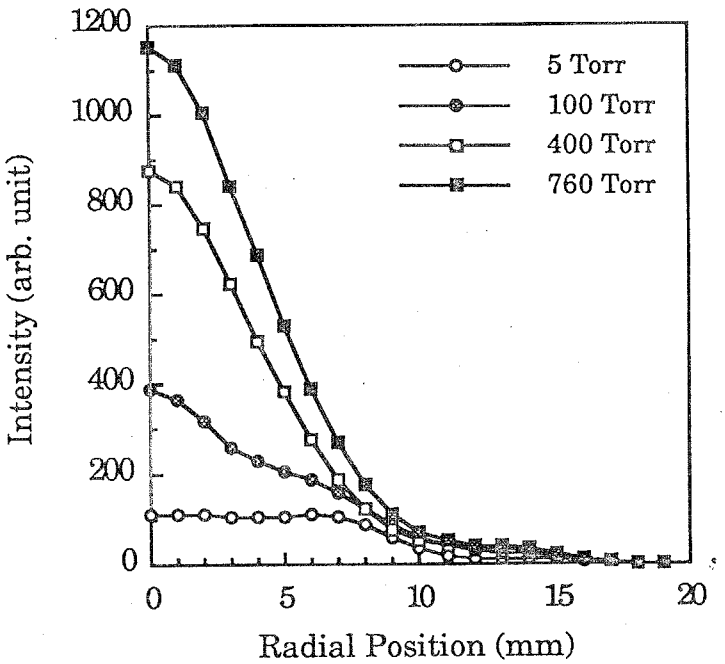


図6-14 Ar(I) 425.936nm発光強度の空間分布

RF input power : 11.0kW, Ar flow rate : 1～20.0 l/min

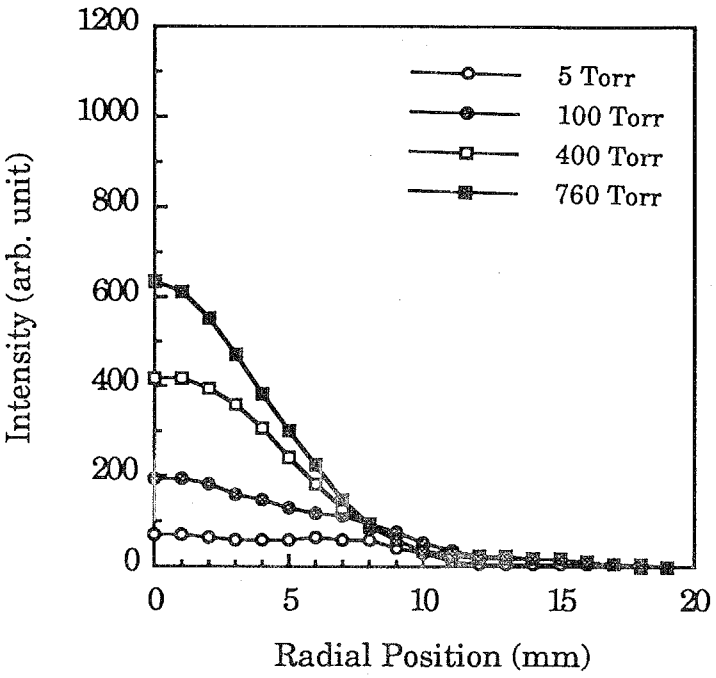


図 6-15 Ar (I) 426.629 nm 発光強度の空間分布

RF input power : 11.0 kW , Ar flow rate : 1～20.0 *l*/min

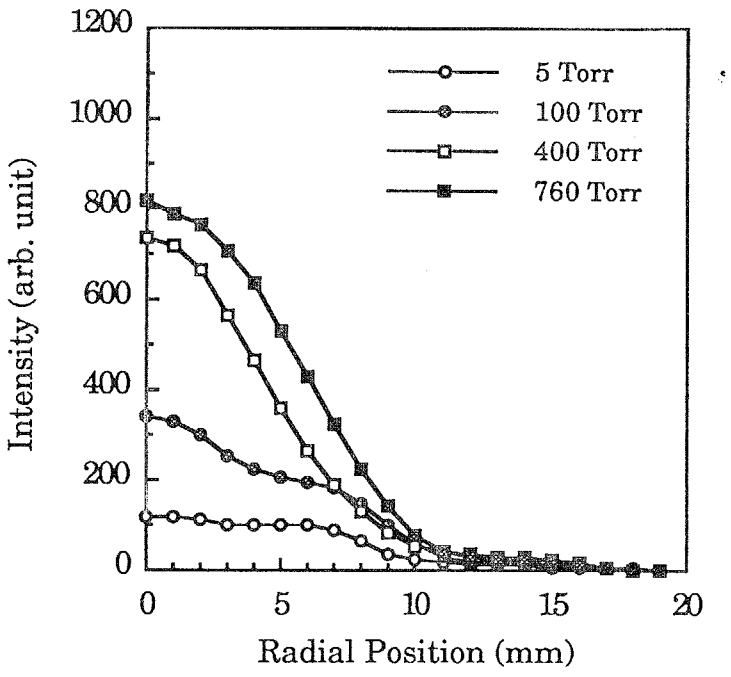


図 6-16 Ar (I) 427.217 nm 発光強度の空間分布

RF input power : 11.0 kW , Ar flow rate : 1～20.0 *l*/min

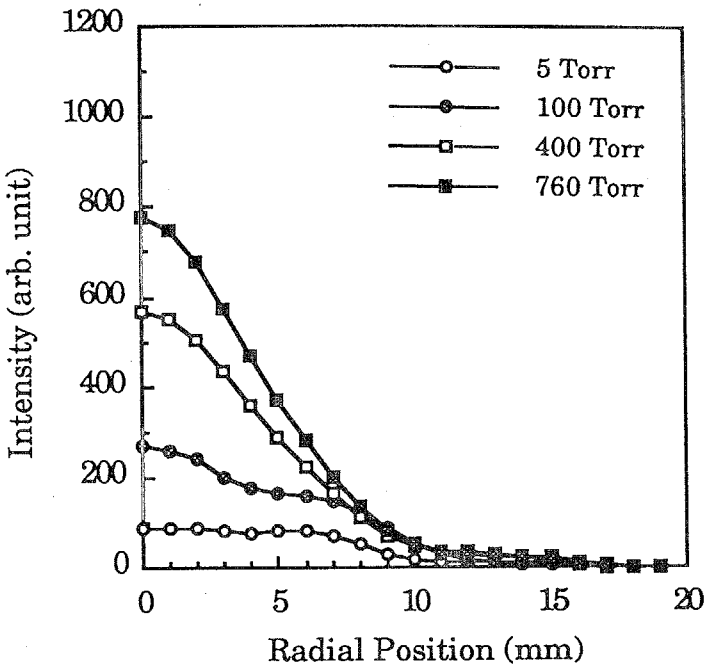


図 6-17 Ar (I) 430.010 nm 発光強度の空間分布

RF input power : 11.0 kW , Ar flow rate : 1～20.0 *l*/min

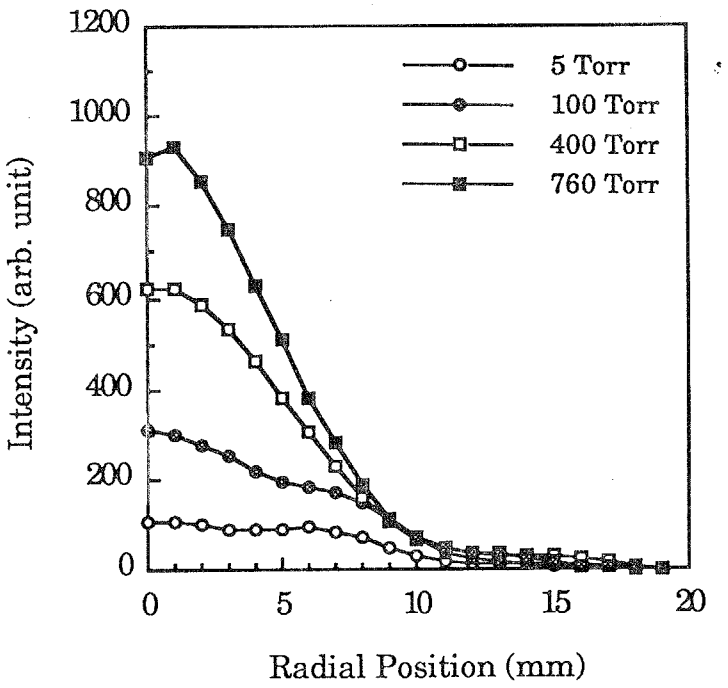


図 6-18 Ar (I) 433.356 nm 発光強度の空間分布

RF input power : 11.0 kW , Ar flow rate : 1～20.0 *l*/min

これらの発光強度分布を用いて励起温度の半径方向分布を求めた。結果を図 6-19 に示す。

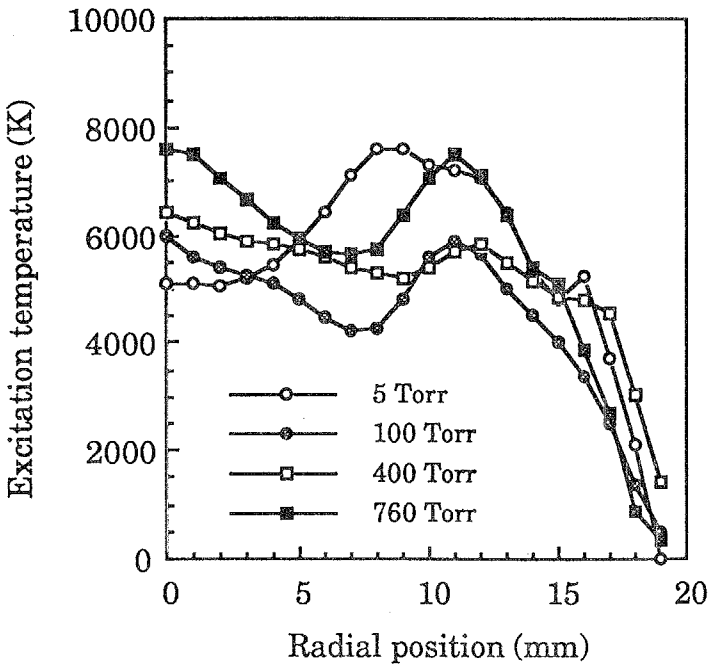


図 6-19 アルゴン励起温度の半径方向分布

RF input power : 11.0 kW , Ar flow rate : 1～20.0 *l*/min

5 Torr の場合を除いて、励起温度は中心部でピークをもち、外側に向かってなだらかに低下する。そして、中心から約 11 mm の部分で再びピークを示した。外側に温度のピークを持つのは表皮効果によってプラズマ電流が主にプラズマの表面部分を流れるためである。しかし、中心部分のピークを理論的に説明することは困難である。この原因としては、アーベル変換が考えられる。まず第一に、アーベル変換では中心軸を設定する位置によって、中心付近に大きな誤差を生じる。このプラズマでは、発光強度がなだらかな分布をしているため、中心軸の位置を確定することは困難である。したがって、中心付近に誤差を生じている可能性がある。これは、図 6-18 の 760 Torr における中心部分での発光強度の低下からも推測される。第二に、アーベル変換では軸対称なプラズマを仮定しているが、このガス絶縁プラズマでは吸、排気口の影響により、軸対称でないプラズマが生成している可能性がある。この場合には、アーベル変換の適用自体が妥当でないことになる。

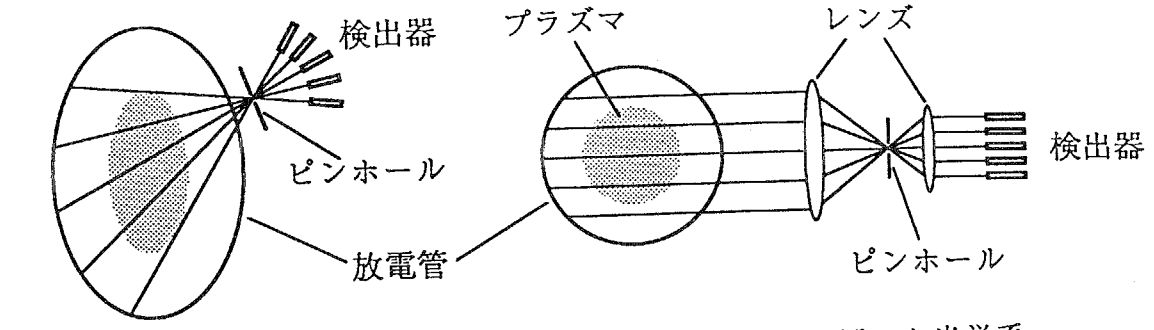
6.3. CCD カメラを用いた空間分解プラズマ分光システム

通常の分光器は空間分解能を持たないため、ただ１点の分光しか行うことができない。したがって、プラズマの発光強度の空間分解測定を行うためには、複数の分光器を用いるか、時間的な遅れをもって光学系を移動して空間的に走査する必要がある。実時間測定を行うためには空間的な走査は不適格である。また、複数の分光器の使用は高感度ではあるものの、実際にはコスト面などからも実用的であるとは言い難い。ここでは１台の分光器と CCD カメラを用いて、波長分解、空間分解を同時に行うことのできる、小型の大気圧プラズマ用分光測定システムを提案し、試作したシステムを石英放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマの空間分解測定に適用する。

6.3.1. システムの構成[5)]

CT による空間分解を目的とした核融合プラズマの線積分測定には、ファンビーム型の光学系が多く用いられている。これは、放電管の観測ポートが小さくできるという理由以外に、光学系が単純であるため、信号の減衰が少ない、各信号の強度補正が容易である、などの理由があるからと考えられる。しかし、核融合プラズマに比べて遥かに小型の大気圧プラズマではこのような光学系を構成することは困難である。すなわち、ファンビーム型の光学系は、プラズマおよび放電管の近くに配置されないと空間分解能が低下してしまうが、小型の放電管の周囲に複数のファンビーム型の光学系を配置することはできない。また、mm 単位の空間分解能を得るためには、検出器などの光学系について、極めて精密な調整が必要となる。

この問題を解決するため、本研究では小型のプラズマの測定光学系として、ファンビーム型ではなく、レンズを用いた直線状の光学系を採用した。すなわち、一方向から見たプラズマの横方向分布を一度に測定する光学系である。紫外や可視光の測定ではレンズの使用はあまり問題とならない。また、直線状の光学系はプラズマから一定の距離をとることができるので、プラズマからの放射による加熱が低減される。光学系の比較を図 6-20 に示す。



(a) ファンビーム型光学系　　(b) 本研究で用いた光学系

図 6-20 光学系の比較

横方向分布の線積分測定を行うため、2枚のレンズ (f = 50 mm、D = 50 mm) とその焦点距離に配置した直径 500 μm のピンホールを通してプラズマからの平行光を得た。光学系の移動や設置を容易にするため、二枚のレンズとピンホールから構成される光学系は一体型とし、分光器とは一列に並べた 28 ch の光ファイバアレイを用いて結合した。一体型光学系の外観を図 6-21 に、28 ch 光ファイバアレイを図 6-22 に示す。

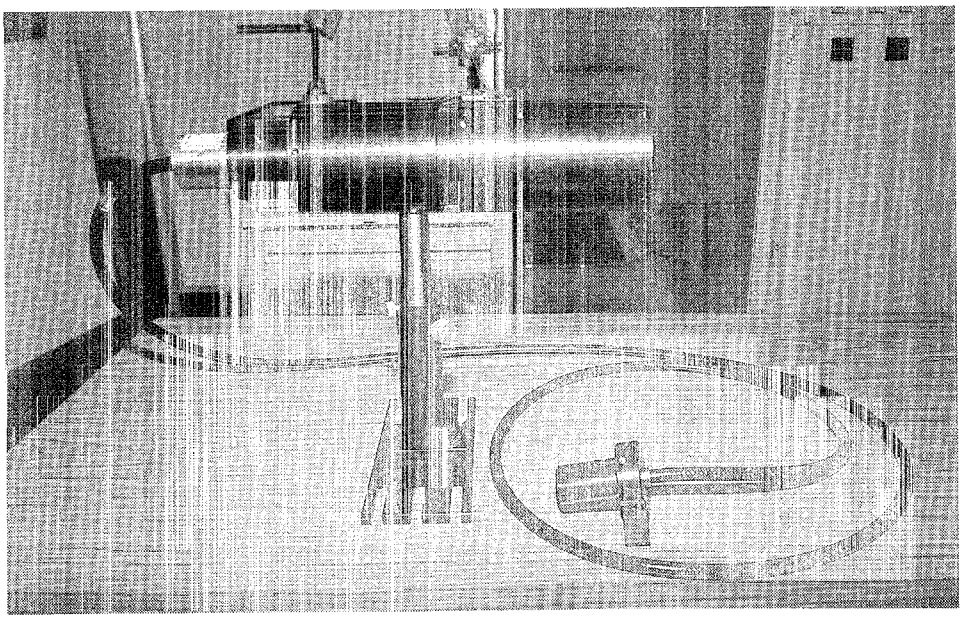
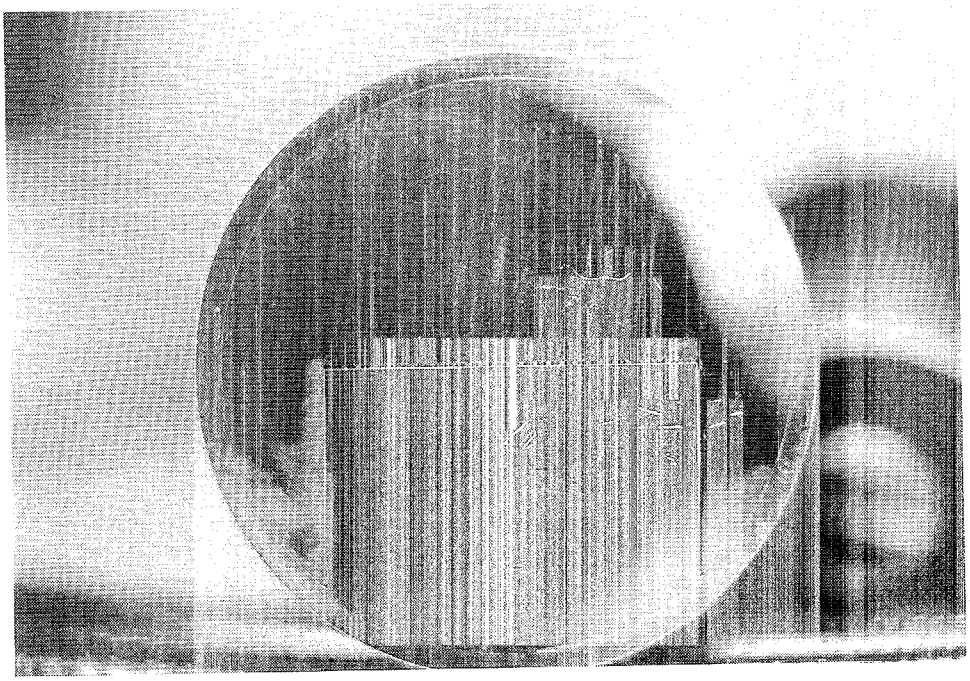
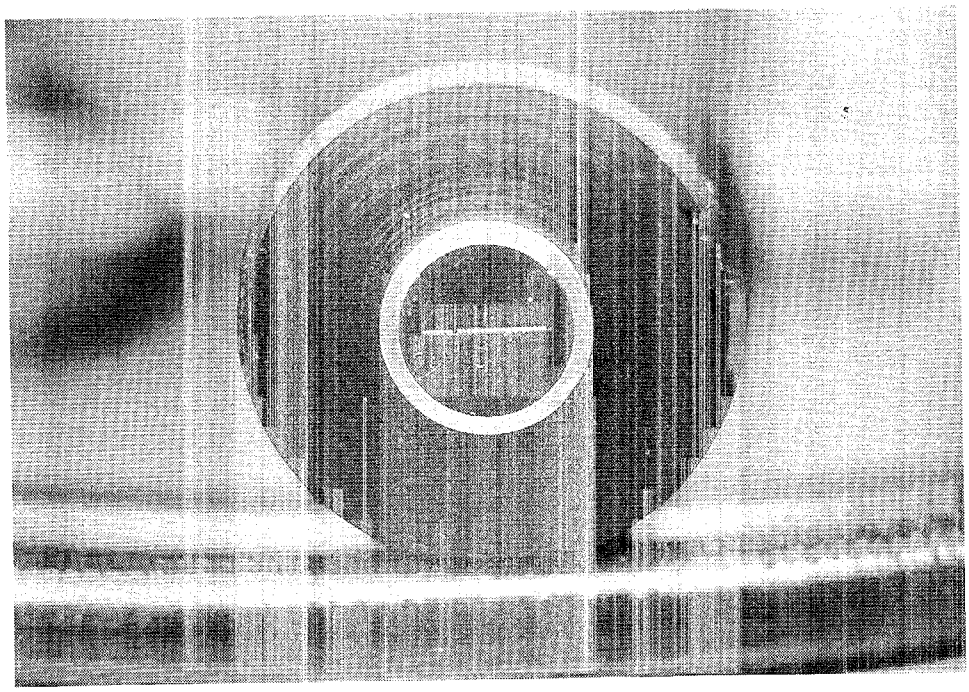


図 6-21 一体型光学系外観



(a) 入射部



(b) 射出部

図 6-22 28 ch 光ファイバアレイ

光ファイバアレイは直径0.25ｍｍの光ファイバを0.75ｍｍ間隔で並べており、2:1の光学系を用いているので、プラズマ上での空間分解能は1.5 mmである。ファイバを連続ではなく、0.75 mm間隔で配置しているため、プラズマと光学系が近い場合には、プラズマからの光は近接のファイバに干渉することなく、1.5 mmの空間分解能を確保することができる。この光学系を用いることで、分光器の射出スリット面上に波長(Wave length)と位置(Position)と発光強度(Emission intensity)の情報を持った画像を得ることができる。分光画像は分光器の射出スリット面上に配置したシャッターコントローラ(VIDTEC CC-845)付き冷却CCDカメラ(VIDTEC TM-840N)面上で積算し、ビデオフリーザー(VIDTEC VF-500)で静止画像とした後、ビデオに記録した。CCD面上の模式図を図6-23に示す。

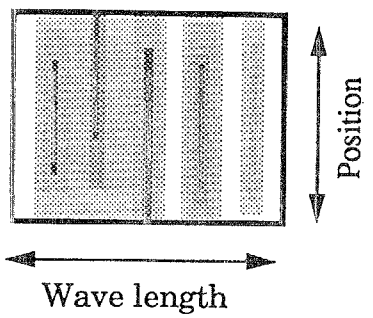


図6-23 CCD面上の模式図

通常の分光器では平行光を得るための凹面鏡の収差のため、波長方向の分解能を上げるためにはスリット縦方向の使用範囲を小さくする必要がある。すなわち、波長方向の分解能を上げるためにスリット縦方向の分解能は犠牲にされている。この問題を解決するため、分光器の入射スリットの前に、分光器中の2枚の凹面鏡に対応する凹面鏡で収差を補正する光学系を配置した。信号強度は減少するが、この補正光学系を用いることによって射出スリット面上に収差のない分光画像を得ることができる。CCDカメラを用いた空間分解プラズマ分光システムの構成を図6-24に示す。

得られた分光画像はビデオボードによってパーソナルコンピュータ(PC98-RA)に取り込まれ、256(波長)×240(位置)×256(発光強度)のデータとされる。その後、各ファイバに対応する位置の情報を加算し、256(波長)×28 ch(位置)×1792(発光

強度) のデータとした。すなわち、このシステムでは約 10 nm の波長範囲にわたる分光データを 28 ch 同時に得ることができる。低圧水銀ランプを用いた測定の結果、この測定システムでの波長分解能は 0.16 nm であった。CCD カメラの波長方向分解能は約 0.04 nm であるため、このシステムの波長分解能は分光器によって制限されており、CCD カメラの分解能は十分であるといえる。

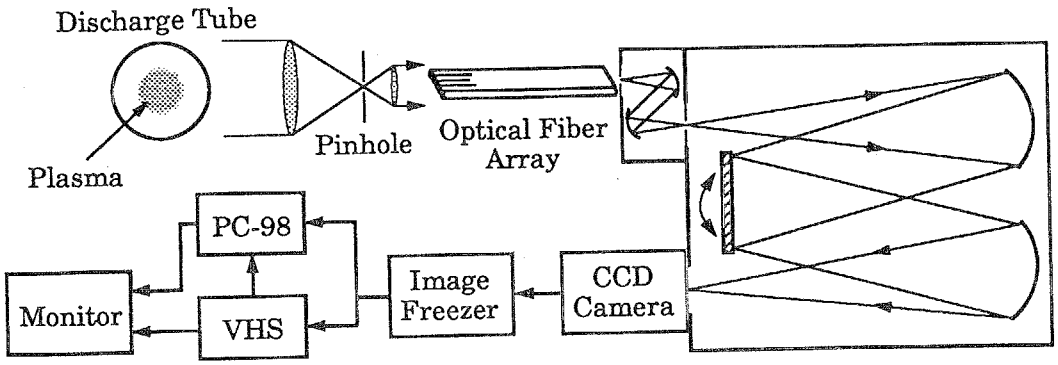


図 6-24 CCD カメラを用いた空間分解プラズマ分光システムの構成

本装置では最低積算時間は CCD カメラのシャッタースピードによって 1/1800 秒に、最高積算時間は CCD カメラの熱雑音のため約 15 秒に制限される。なお、CCD カメラの積算時間は測定対象の発光強度、分光器の明るさ、CCD カメラの感度で決定される。シャッタースピードを遅くした場合、冷却効果の不均一による CCD 面の部分的な温度差によって、一様でないバックグラウンド信号が分光画像に重畳する。測定を行った分光画像から、分光器のシャッターを閉じて測定したバックグラウンド信号を減算してプラズマからの信号画像とした。

6.3.2. 各チャンネル間の信号強度補正

レンズを通る位置の違い、分光器を通る位置の違い、ファイバの不均一などのため、それぞれのチャンネルの信号検出効率は異なる。このため、低圧水銀ランプを用いて各チャンネル間の信号強度補正を行った。

プラズマを想定する位置に水銀ランプを配置し、Z ステージでチャンネル方向に 0.5 mm 間隔で走査しながら測定を行った。次節で述べるトーラス形状ガス絶縁プラズマの測定では 430 nm 付近の測定を行うため、435.83 nm の水銀スペクトルを用いて測定を行った。積算時間は 2 秒とした。各チャンネルの最高信号強度を図 6-25 に示す。

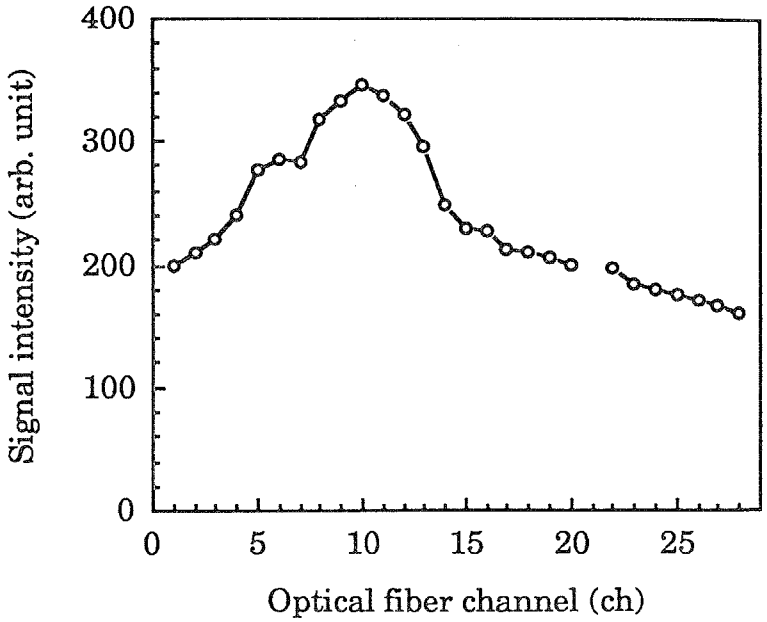


図 6-25 各チャンネルの最高信号強度

この最高信号強度を一定にするため、10 番目のチャンネルを 1 とする補正係数を求めた。結果を図 6-26 に示す。

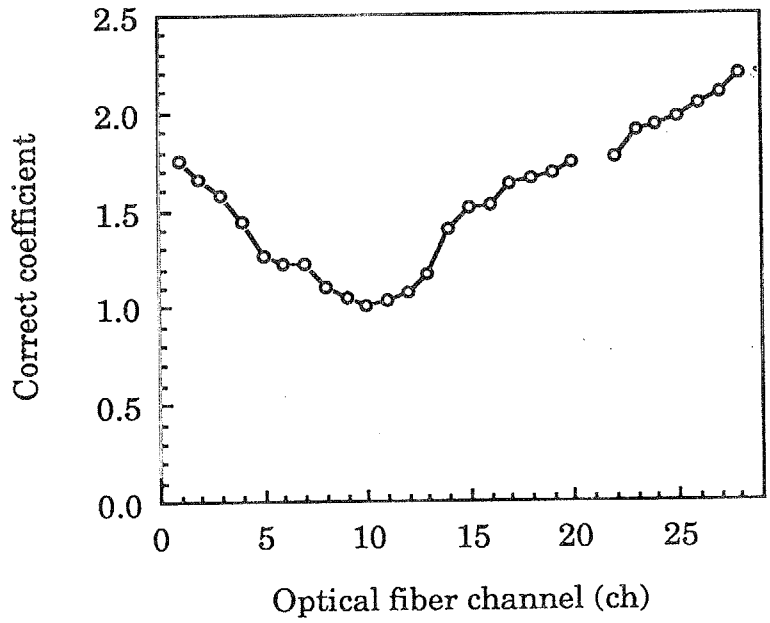


図 6-26 各チャンネルの補正係数

なお、21 番目のチャンネルは光ファイバの破損のため、使用できなかった。

6.3.3. 石英放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマへの適用

CCD カメラを用いた空間分解プラズマ分光システムを用いて石英放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマの測定を行った。吸、排気口の影響を調べるため、6.2.6. 節とは異なり、光学系を図 6-27 のように石英放電管の上部約 150 mm に配置して分光測定を行った。

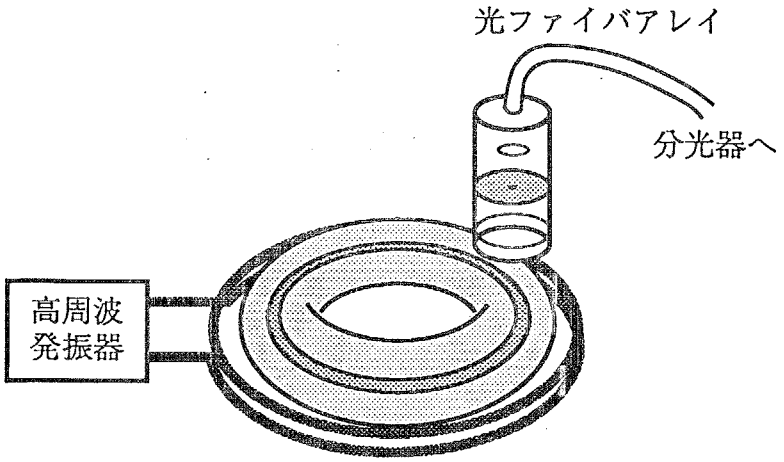


図 6-27 光学系の配置

図 6-28 に発光強度の測定位置を示す。

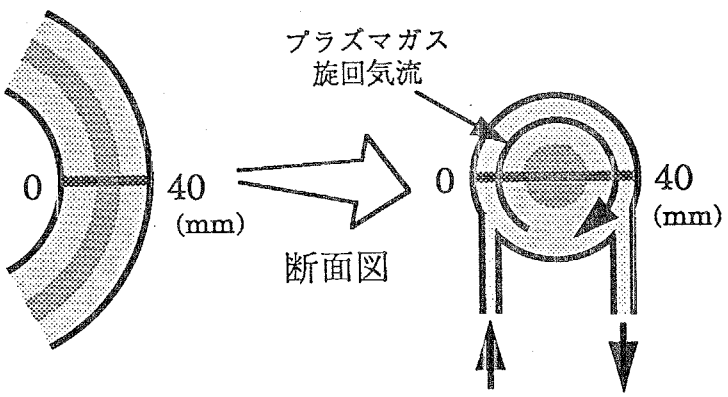


図 6-28 発光強度の測定位置

760 Torr における分光画像例を図 6-29 に、分光器のシャッターを閉じて測定したバックグラウンド信号画像を図 6-30 に示す。画像の縦方向は位置に対応しており、横方向はおよそ 425 nm から 435 nm の波長に対応している。

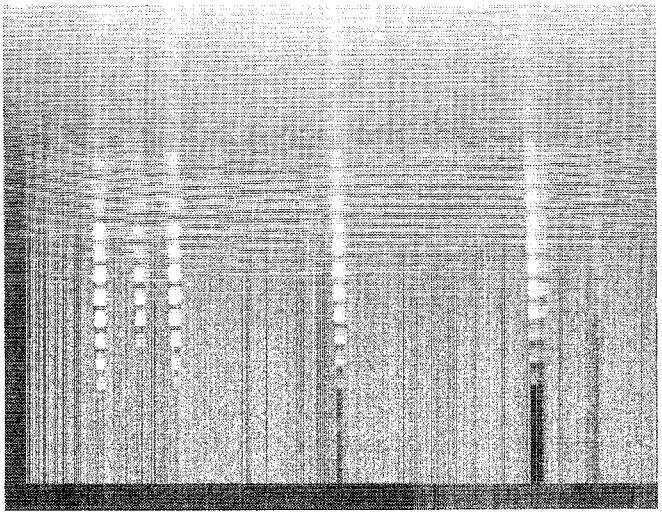


図 6-29 大気圧ガス絶縁プラズマ分光画像

RF input power : 11.0 kW , Pressure : 760 Torr , Ar flow rate : 20.0 *l*/min , Integration time : 2 s

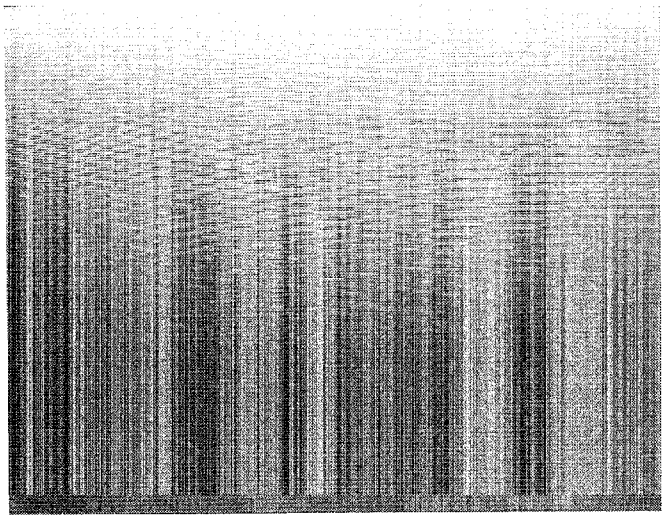
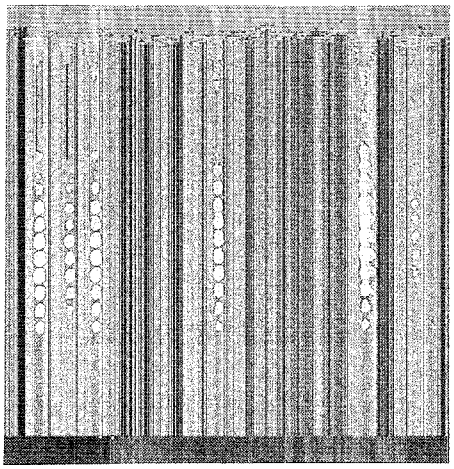


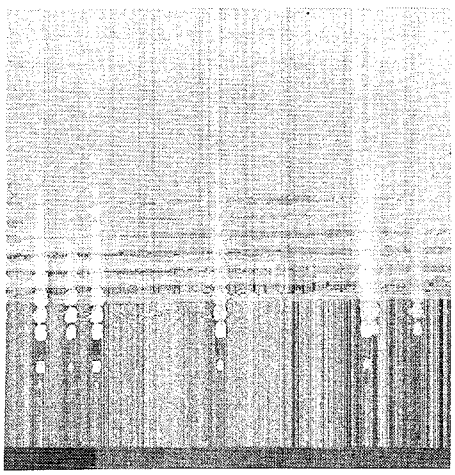
図 6-30 バックグラウンド信号画像

Integration time : 2 s

次に、これらの分光画像をビデオボードでコンピュータに取り込んだ画像を示す。図 6-31 は積算時間 1 秒および 2 秒の大気圧プラズマの分光画像、図 6-32 は積算時間 1 秒および 2 秒のバックグラウンド信号である。なお、疑似カラーの明るさが信号強度に対応している。また、縦および横の関係は図 6-29、図 6-30 と同じである。



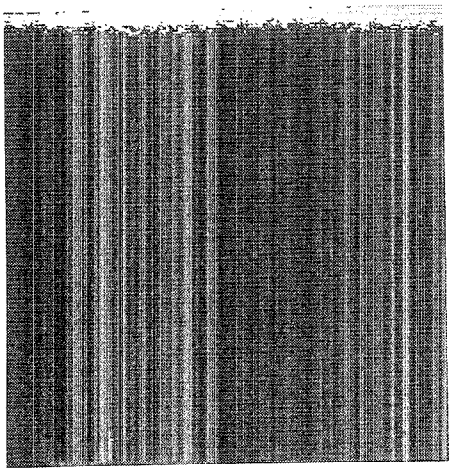
(a) Integration time : 1 s



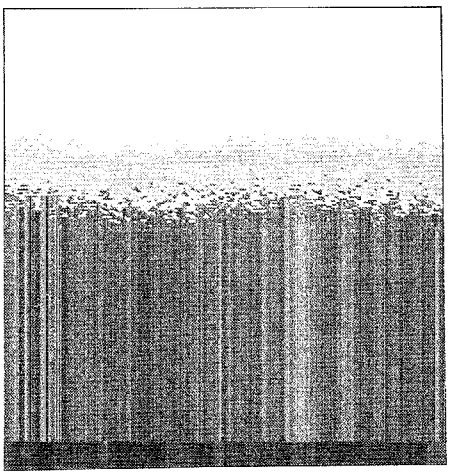
(b) Integration time : 2 s

図 6-31 大気圧ガス絶縁プラズマ分光画像

RF input power : 11.0 kW, Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 20.0 *l*/min



(a) Integration time : 1 s



(b) Integration time : 2 s

図 6-32 バックグラウンド信号画像

バックグラウンド信号を減算して求めたプラズマの発光スペクトルを図 6-33 に示す。各スペクトルは光ファイバのチャンネルに対応しており、1.5 mm の空間分解能である。なお、図の前面が放電管外側である。

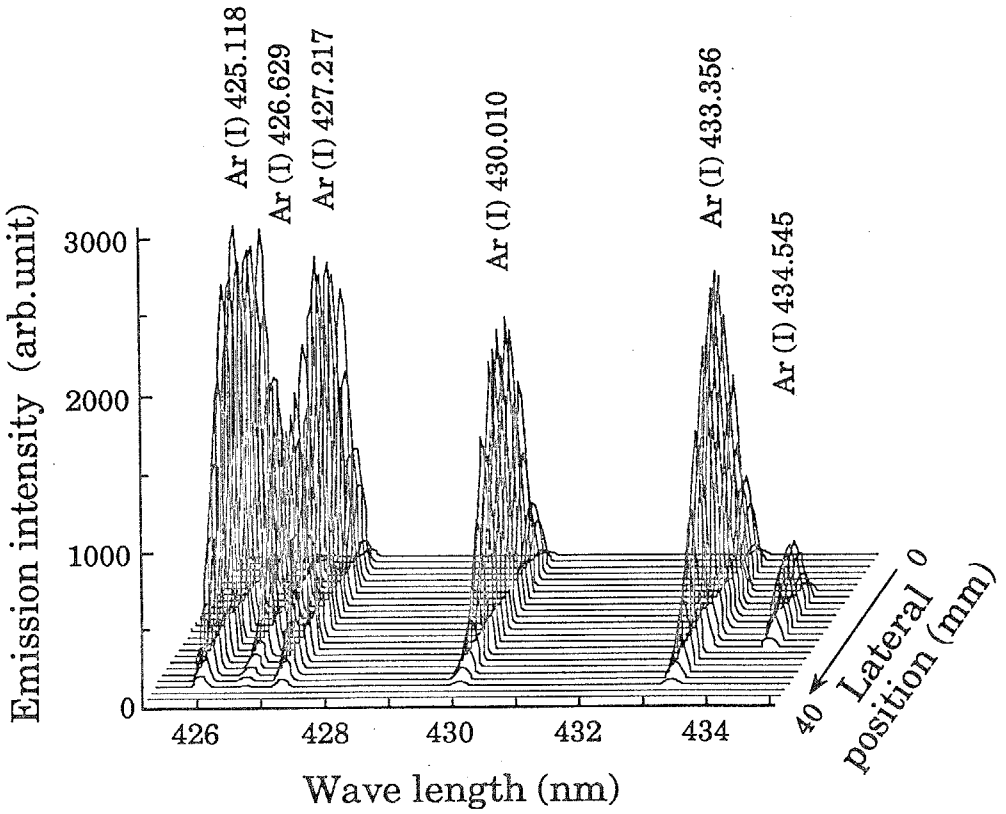


図 6-33 大気圧における測定スペクトル

RF input power : 11.0 kW, Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 20.0 *l*/min

アルゴンの強い発光線 433.356 nm の近傍のアルゴンの弱い発光線 433.535 nm のピークは十分に分解されなかった。このスペクトルの波長間隔は 0.179 nm であるため、このシステムの波長分解能 0.16 nm より、十分に分解されるはずである。これは、433.356 nm の発光線に対して 433.535 nm の発光線の強度が約 1/4 であるため、ドップラー広がりやシュタルク広がりのために広がった433.356 nm の発光線の裾の部分と 433.535 nm が重なったことが原因と考えられる。

次に、実験条件を変えてアルゴン原子線の発光強度の測定を行った。放電管内気圧とアルゴン原子線 (430.010 nm) の発光強度空間分布の関係を図 6-34 に、入力電力とアルゴン原子線 (430.010 nm) の発光強度空間分布の関係を図 6-35 に示す。

アルゴンの吸気口のある放電管内側部分にはプラズマが発生しておらず、十分なガス絶縁効果が得られているが、放電管外側では放電管壁付近でもプラズマが存在

していることがわかった。すなわち、このアルゴンガスの流量もしくは流速ではプラズマを放電管から完全には絶縁できていない。しかし、760 Torr のとき、排気口でのアルゴンのガス温度は熱電対による計測で 315 ℃ であったので、放電管の冷却という点では十分であるといえる。

300 Torr 以上では放電管内側方向に発光強度分布のピークが存在する。これは、高温のプラズマの周囲に室温のアルゴンガスが流入されることによってプラズマが急冷され、再結合が促進されることによるものと考えられる。この測定結果により、トーラス形状ガス絶縁プラズマでは軸対称が成立していないことが明らかとなった。したがって、6.2.7. 節のアーベル変換処理は適当でないことがわかった。

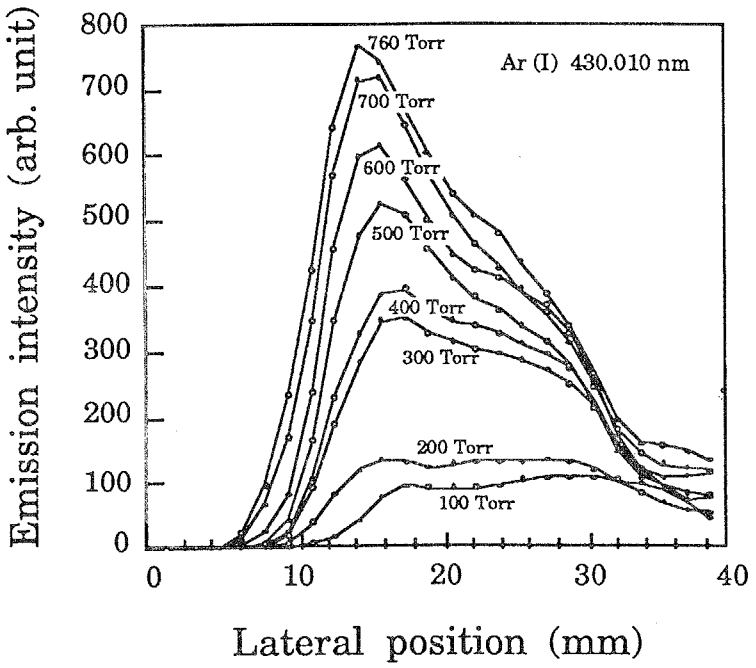


図 6-34 放電管内気圧と Ar (I) 430.010 nm の発光強度空間分布の関係
RF input power : 11.0 kW, Ar flow rate : 20.0 *l*/min

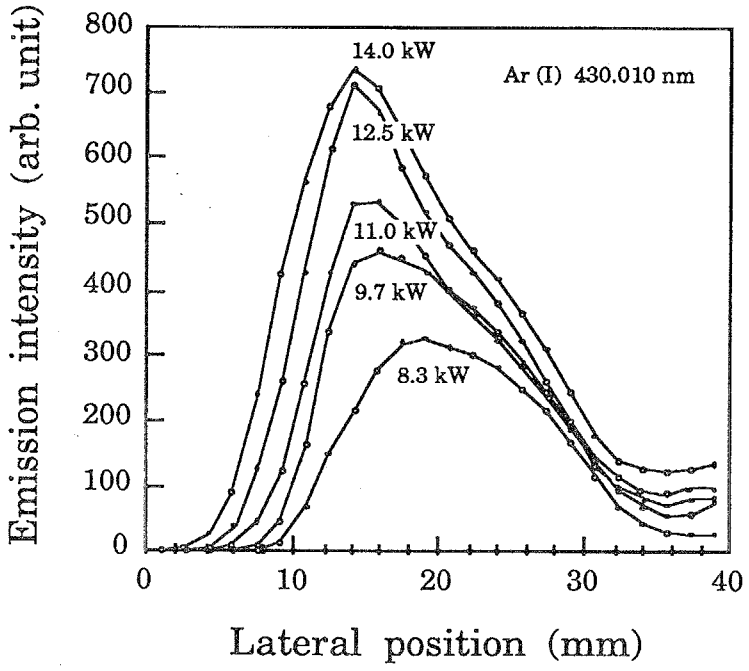
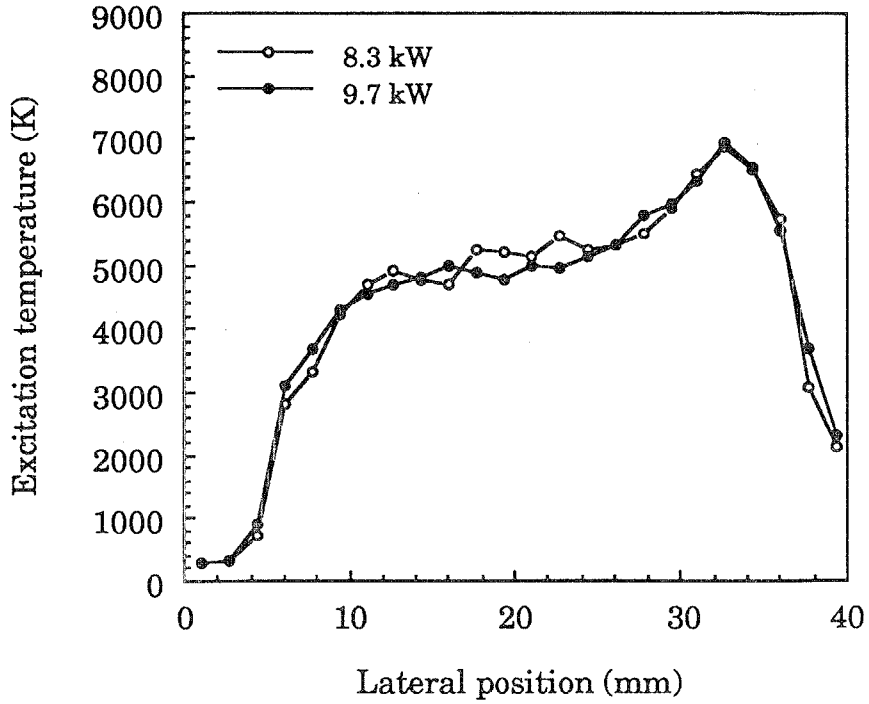


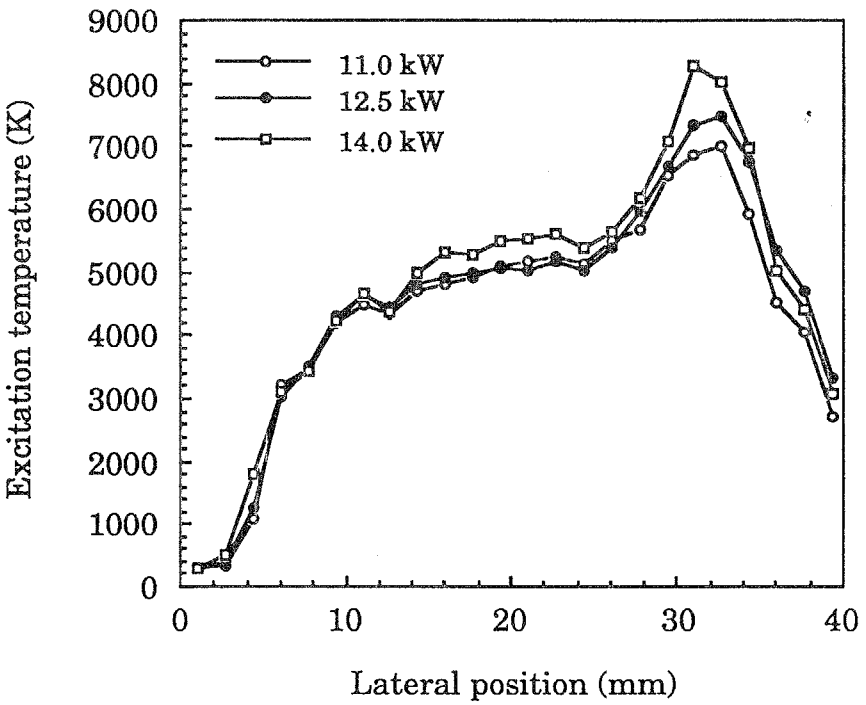
図 6-35 入力電力と Ar (I) 430.010 nm の発光強度空間分布の関係

Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 20.0 *l*/min

アルゴンの 6 本の原子線 425.936 nm、426.629 nm、427.217 nm、430.010 nm、433.356 nm、434.545 nm の発光強度分布を用いて励起温度の空間分布を求めた。入力電力と励起温度の空間分布の関係を図 6-36 に示す。



(a) RF input power : 8.3 kW, 9.7 kW

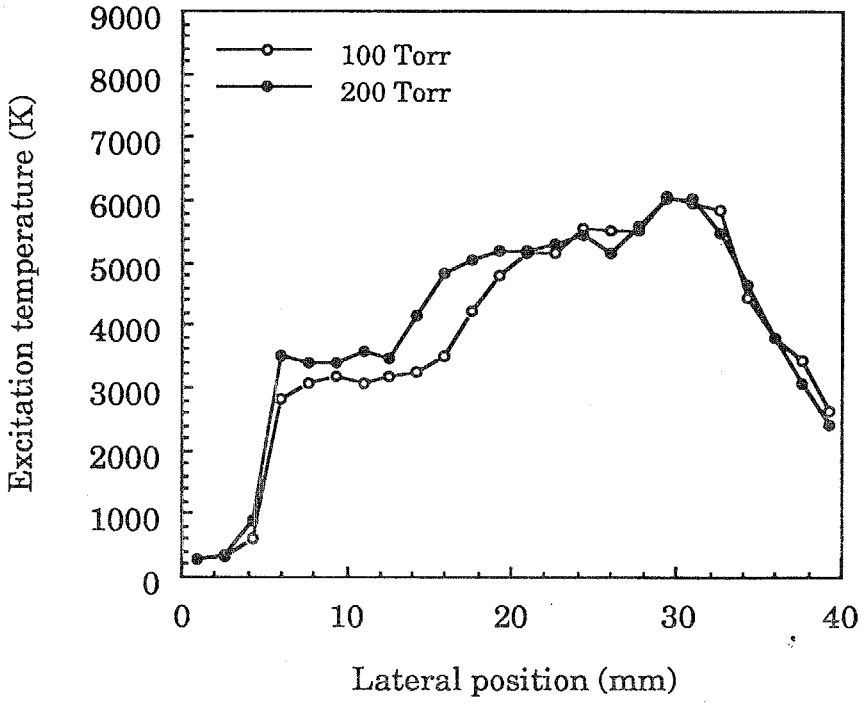


(b) RF input power : 11.0 kW, 12.5 kW, 14.0 kW

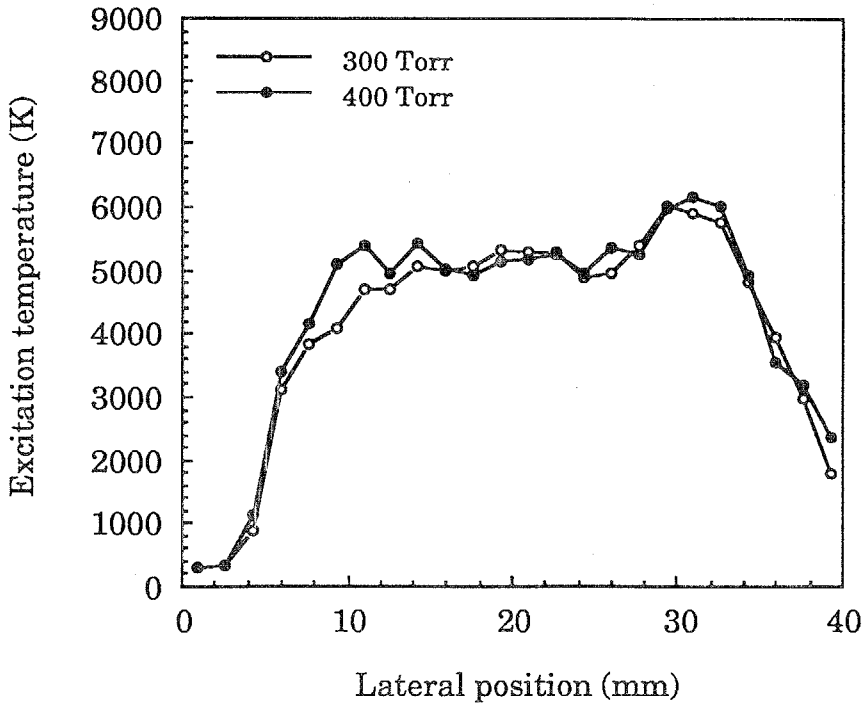
図 6-36 入力電力と励起温度の空間分布の関係

Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 20.0 *l*/min

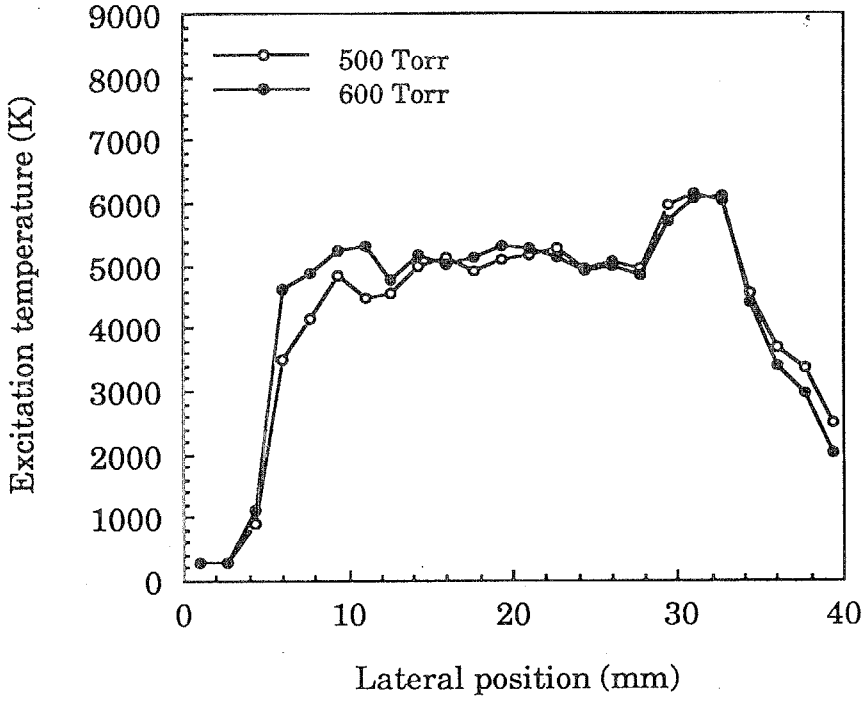
発光強度とは逆に、放電管外側部分に温度のピークが見られた。入力の増加にともなって、主にこのピーク部分の温度が上昇した。これは、放電管の外側部分がコイルに近いため、より大きい電磁界によって加熱されたもので、妥当な測定結果と言える。放電管内気圧と励起温度の空間分布の関係を図 6-37 に示す。



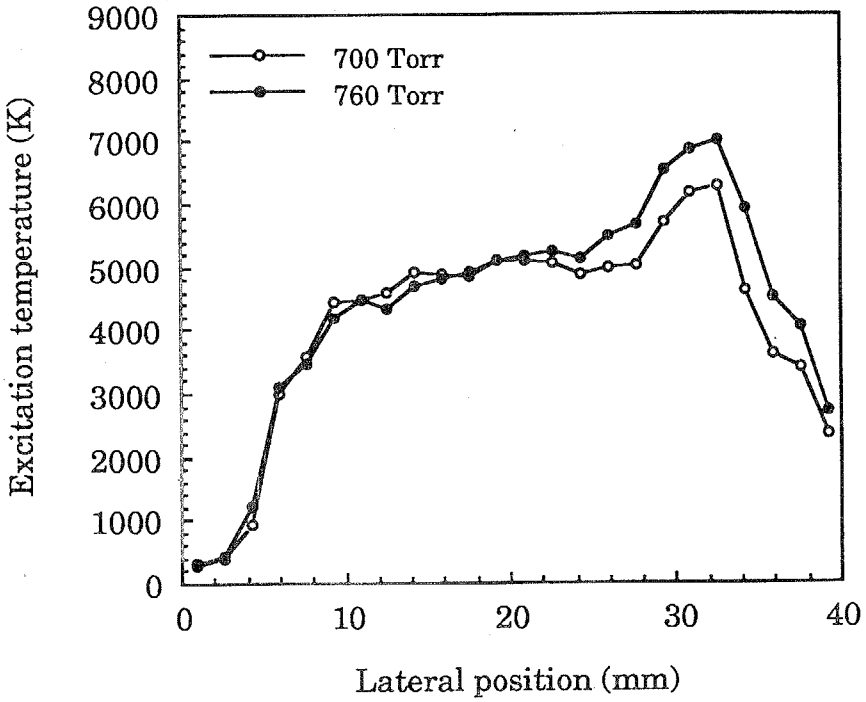
(a) Pressure : 100 Torr, 200 Torr



(b) Pressure : 300 Torr, 400 Torr



(c) Pressure : 500 Torr, 600 Torr



(d) Pressure : 700 Torr, 760 Torr

図 6-37 放電管内気圧と励起温度の空間分布の関係

RF input power : 11.0 kW, Ar flow rate : 20.0 *l*/min

放電管中心部では気圧にかかわりなく、約 5000 K で一定値をとった。放電管内側部分の温度は気圧の増加にしたがって、400 Torr までは上昇した後、700 Torr 以上で再び低下した。これに対し、放電管外側の温度ピーク部分では気圧にかからわらず、約 6000 ～ 6400 K で一定値をとったが、760 Torr では 7000 K に上昇した。

6.4. 金属放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマ

金属放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマでは放電管の絶縁に用いたアクリル板を通して放電管中心軸上プラズマの発光強度および励起温度の時間変化を測定した。

6.4.1. 測定システム

測定を行う 430 nm 付近ではアクリルはほぼ透明であるため、金属放電管の測定は絶縁板として用いたアクリル板を通して、放電管側面から行った。測定システムの構成を図 6-38 に示す。放電管中心からの発光は光ファイバ上に結像し、分光器近くまで導いた後、再びレンズを用いて分光器の入射スリット上に結像した。分光器は焦点距離 500 mm の Czerny-Turner 型のもの (日本分光 CT50-C) を用いた。光電子増倍管からの信号はロックインアンプを用いて増幅し、X-t レコーダで記録した。

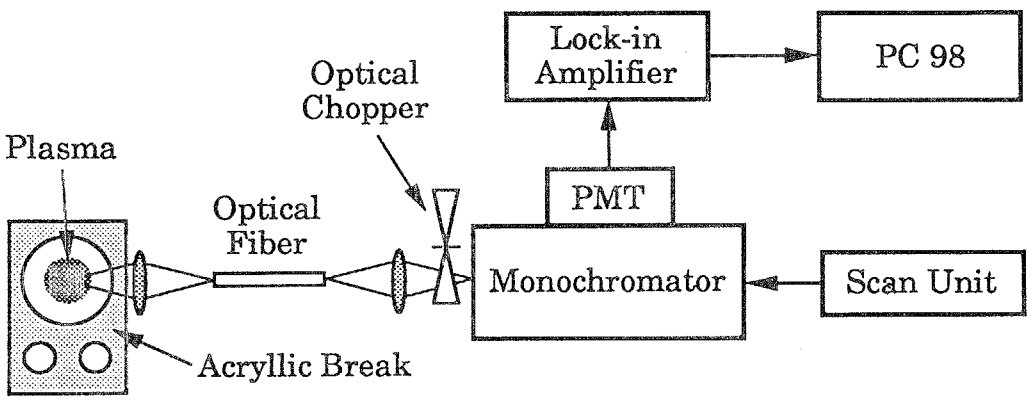


図 6-38 金属放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマの測定システム

6.4.2. アルゴン発光強度の測定[6)]

放電管中心軸上のプラズマについて、アルゴン発光強度の時間変化を測定した。励起温度の計算を考慮して、Ar (I) 425.936 nm、 426.629 nm、427.217 nm、430.010 nm、434.545 nm の 5 本のスペクトルについて測定を行った。測定結果を図 6-39 から図 6-43 に示す。図 6-39 には放電管内気圧の変化も合わせて示している。なお、発振器は横軸の 0 s から発振を始めている。

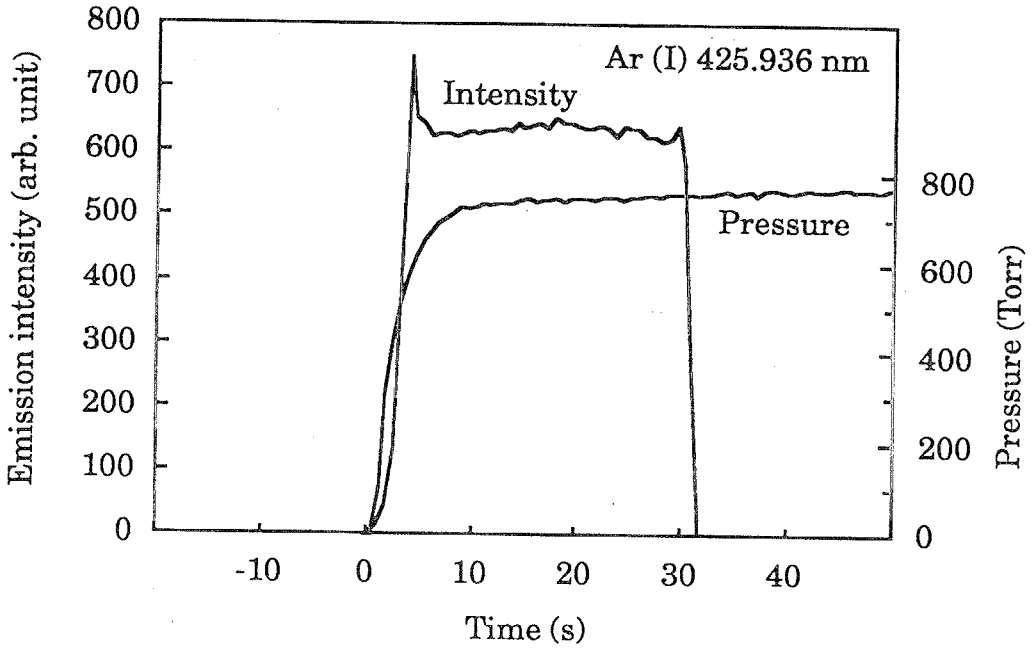


図 6-39 Ar (I) 425.936 nm 発光強度と気圧の時間変化

RF input power : 3.0 kW, Ar flow rate : 0 ～ 40 *l*/min

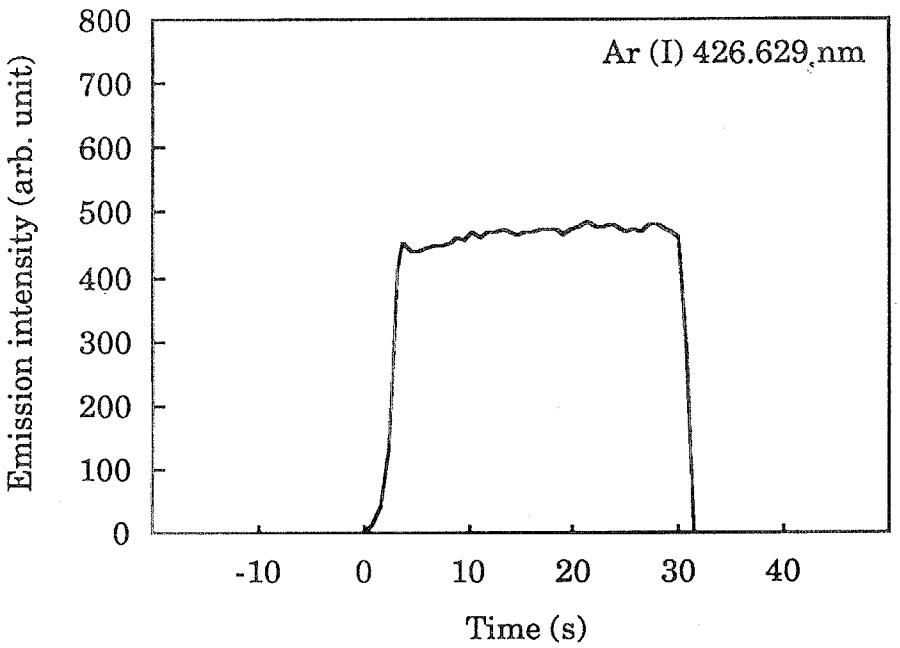


図 6-40 Ar (I) 426.629 nm 発光強度の時間変化

RF input power : 3.0 kW, Ar flow rate : 0 ～ 40 *l*/min

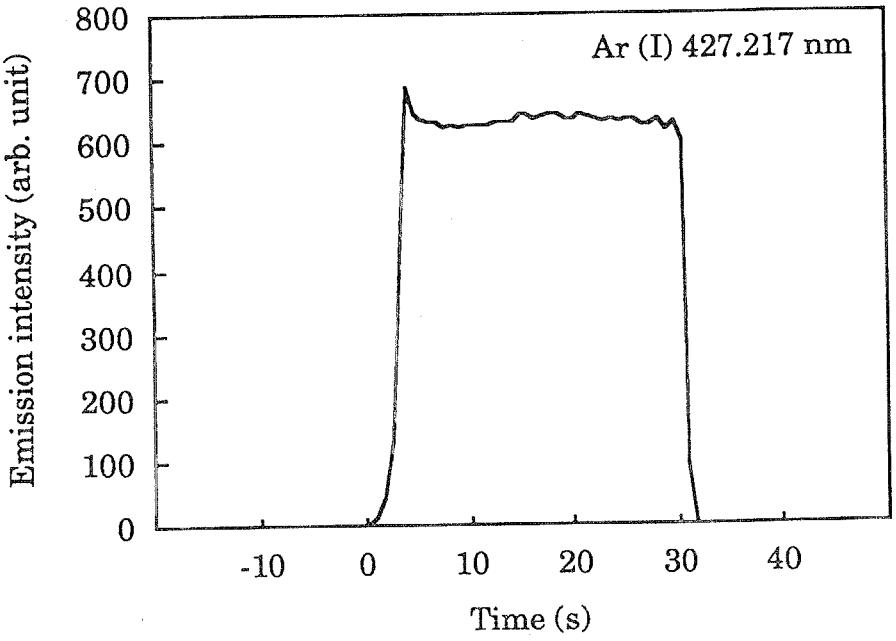


図 6-41 Ar (I) 427.217 nm 発光強度の時間変化

RF input power : 3.0 kW, Ar flow rate : 0 ～ 40 *l*/min

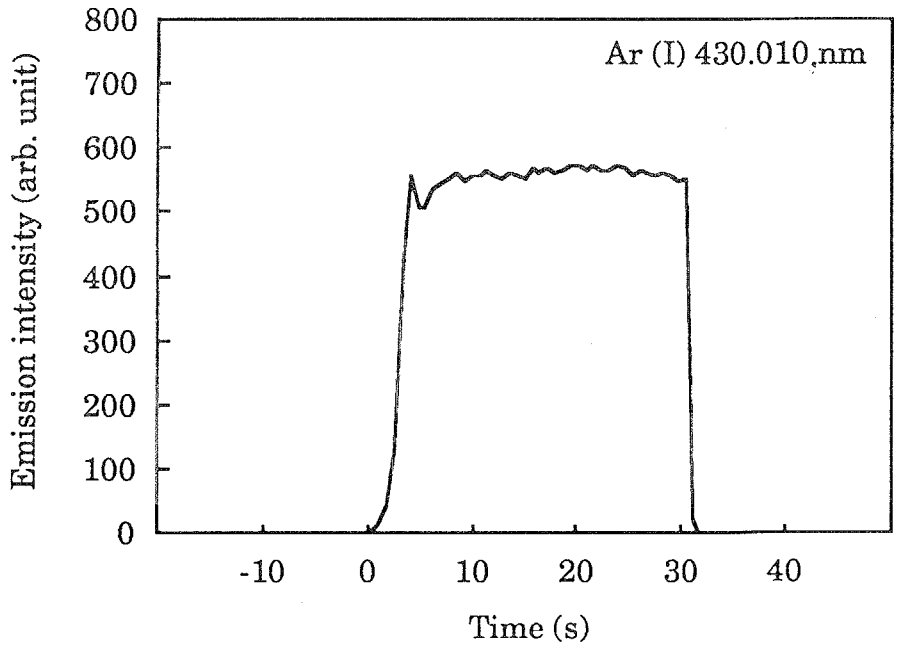


図 6-42 Ar (I) 430.010 nm 発光強度の時間変化

RF input power : 3.0 kW, Ar flow rate : 0 ～ 40 *l*/min

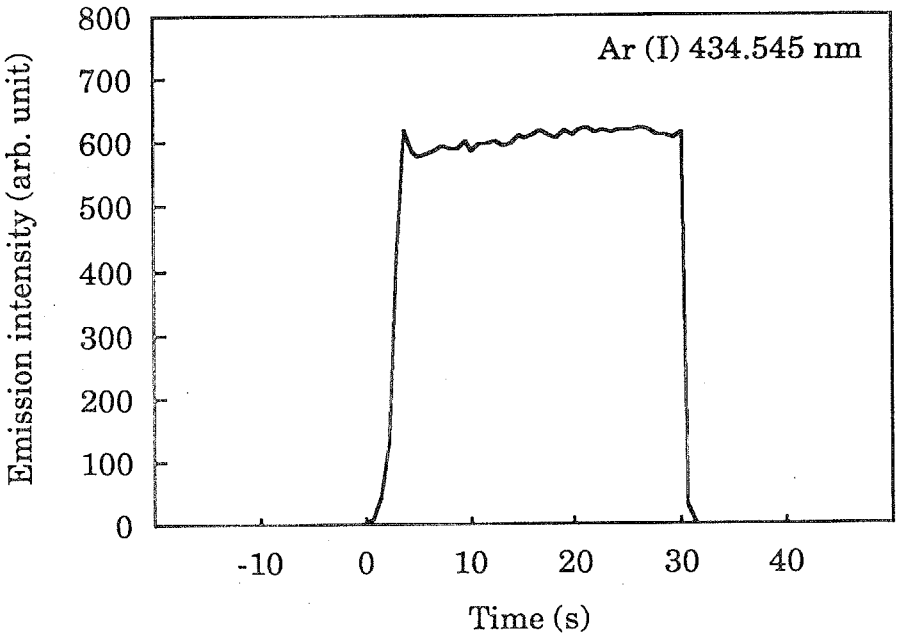


図 6-43 Ar (I) 434.545 nm 発光強度の時間変化

RF input power : 3.0 kW, Ar flow rate : 0～40 *l*/min

全てのスペクトルについて、発振開始後約2～3秒のプラズマの生成時に発光強度のピークが見られる。これは、プラズマ立ち上げ時に用いたブロッキング発振のタイミングと一致する。

6.4.3. 励起温度の時間変化[6)]

前節のアルゴン発光強度は、測定波長をアルゴンのピーク位置に固定して測定を行った。したがって、検出された光の強度はアルゴン以外の発光、すなわち再結合などによる連続光の強度も含んだ値となっている。そこで、励起温度を求めるにあたっては、連続光の影響を除かなくてはならない。そこで、検出波長を線スペクトルの存在しない波長、ここでは 431.00 nm として、前節と同じ条件で連続光強度の時間変化を測定した。結果を図 6-44 に示す。

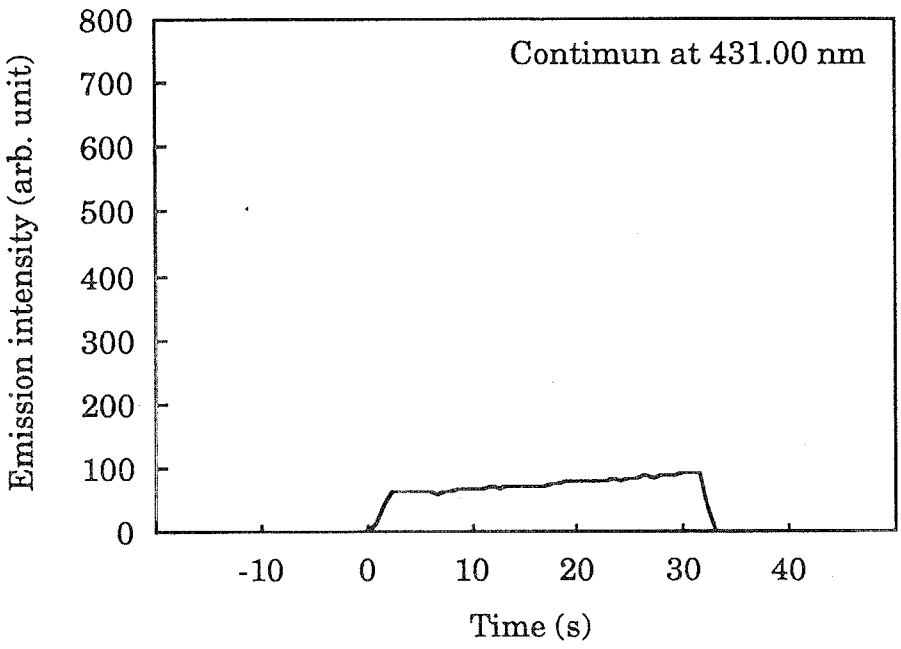


図 6-44 連続光発光強度の時間変化 (431.000 nm)

RF input power : 3.0 kW, Ar flow rate : 0～40 *l*/min

連続光の強度は、時間とともに増加する傾向が見られた。しかし、アルゴンとは異なり、ブロッキング発振に対応する発光強度のピークは観測されなかった。前節のアルゴン発光強度からこの連続光の強度を引いた値を用いて、励起温度の時間変化を求めた。結果を図 6-45 に示す。

発光強度の場合と同様に、励起温度もプラズマの立ち上げ時に 7000 K を越えるピークが観測された。ブロッキング発振時には、連続光の強度は変化しないにもかかわらず、アルゴンの発光強度および励起温度はともに大きくなることから、ブロッキング発振がプラズマの生成に有効であることがプラズマのパラメータからも確認される。

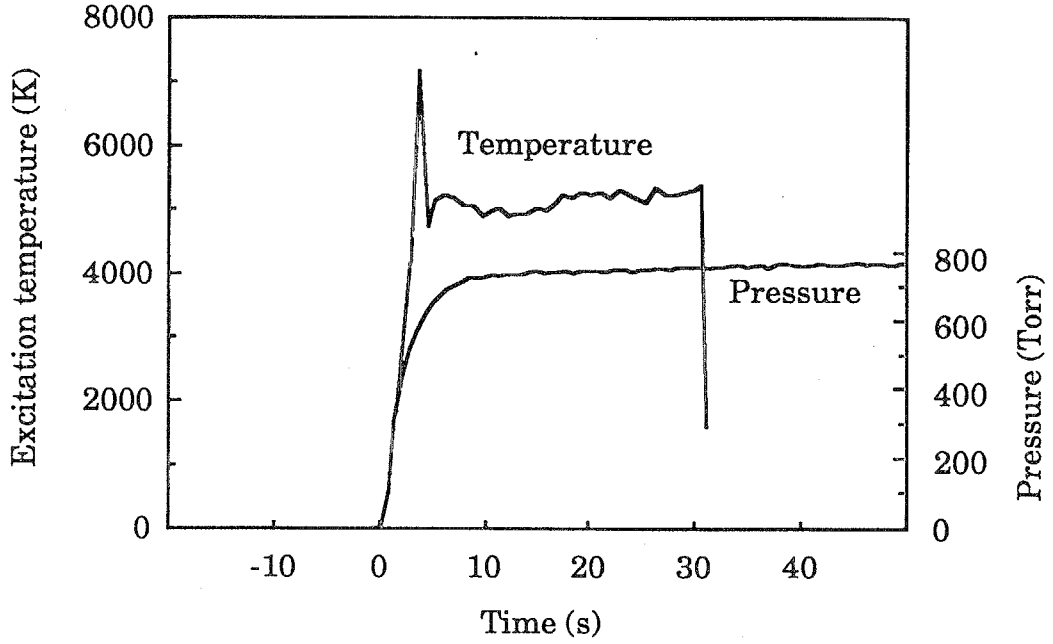


図 6-45 アルゴン励起温度の時間変化

RF input power : 3.0 kW, Ar flow rate : 0～40 *l*/min

6.4.4. 電子密度の測定

石英放電管の場合と同様、水素の強い発光は観測されなかったため、アルゴンのシュタルク広がりを用いて電子密度の測定を行った。測定は大気圧の場合について行った。装置関数の測定に用いた低圧水銀ランプの Hg (I) 435.835 nm のスペクトル形状を図 6-46 に、シュタルク広がりの測定に用いた Ar (I) 549.587 nm のスペクトル形状を図 6-47 に示す。

図 6-46 の測定結果より、使用した分光器の入射スリット幅を 20 μm とした場合の装置関数は 0.0520 nm であった。また、アルゴンのスペクトル幅は 0.0867 nm であったため、電子密度は 1.61×10^{15} cm^{-3} となった。また、この電子密度を用いてイオン化温度を求めると 8050 K となった。

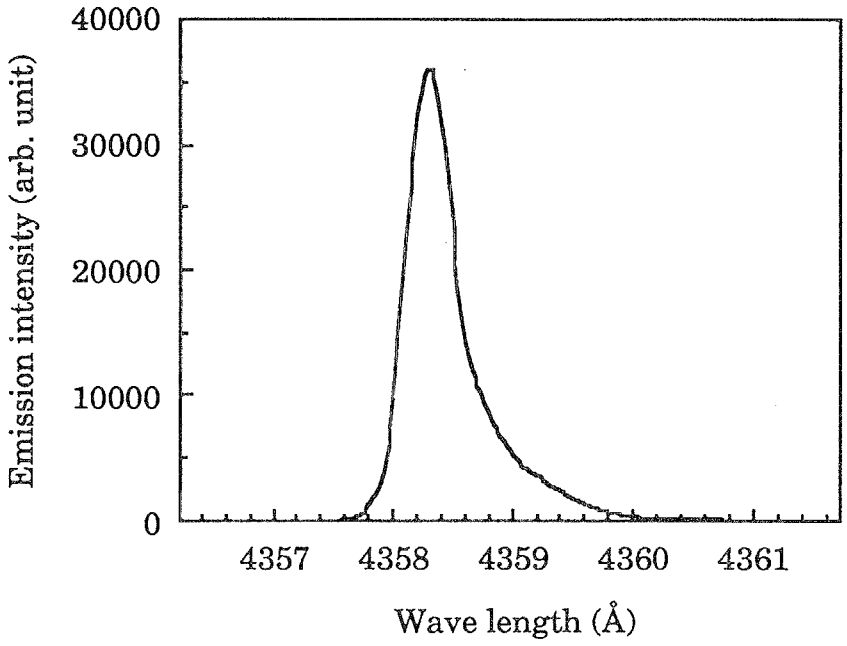


図 6-46 Hg (I) 435.835 nm のスペクトル形状

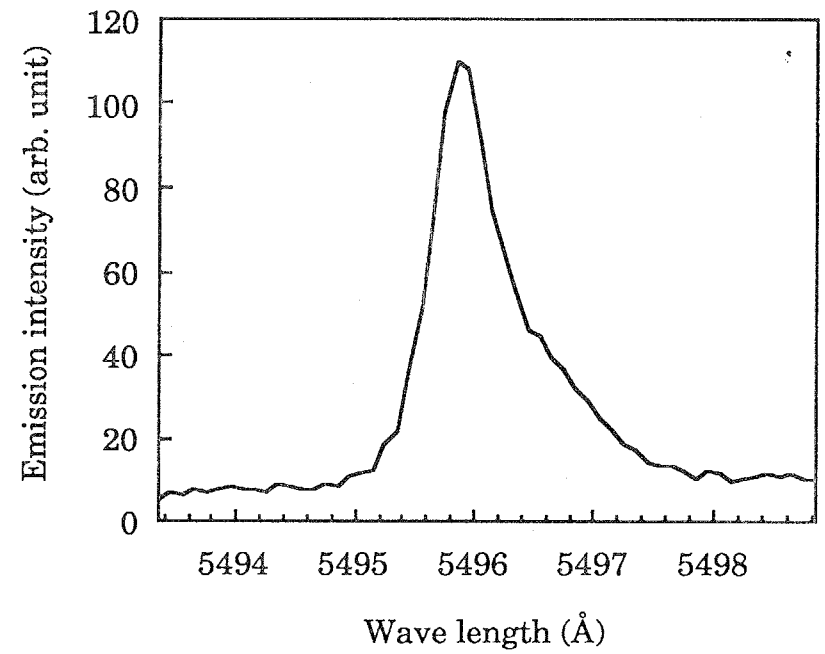


図 6-47 Ar (I) 549.587 nm のスペクトル形状

RF input power : 3.0 kW, Pressure : 760 Torr, Ar flow rate : 40 *l*/min

6.5. 結言

6.5.1. まとめ

石英および金属放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマにおいて、生成されたプラズマの諸特性を明らかにするため、分光手法を用いて測定を行った。

(a) 石英放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマ

測定用に製作した石英放電管では、放電管内気圧とアルゴン発光強度、励起温度、電子密度の関係を測定した。その結果、気圧の上昇にともなっていずれの値も大きくなることから、熱ピンチの効果が確認された。

1台の分光器と CCD カメラを用いて、波長分解、空間分解測定を同時に行うことのできる、小型の大気圧プラズマ用分光測定システムを構成し、石英放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマの測定を行った。その結果、混入不純物の少ない、高純度のプラズマが生成できていることが確認された。アルゴンの発光強度の空間分布を測定し、プラズマのピンチを測定した。また、励起温度はアルゴンの排気口付近で高いにもかかわらず、アルゴンの発光強度は吸気口付近で大きいことがわかった。これは吸気されたアルゴンによって再結合が促進されることによるものであると考えられる。

(b) 金属放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマ

金属放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマでは放電管の絶縁に用いたアクリル板を通して放電管中心軸上プラズマの発光強度および励起温度の時間変化を測定した。その結果、プラズマの立ち上げ時に発光強度および励起温度のピークが観測された。これは、プラズマの生成時に用いたブロッキング発振の時刻と一致する。ブロッキング発振時には、連続光の強度は変化しないにもかかわらず、アルゴンの発光強度および励起温度はともに大きくなることから、ブロッキング発振がプラズマの生成に有効であることがプラズマのパラメータからも確認された。また、電子密度を測定した結果、大気圧において石英放電管とほぼ同等の 1.61×10^{15} cm^{-3} という測定結果を得た。

(c) プラズマパラメータの比較

本研究ではいくつかのプラズマ源について特性の測定を行った。測定結果を表6-1にまとめる。

表6-1 大気圧プラズマのパラメータ比較

	周波数 (MHz)	入力電力 (kW)	電子密度 ($\times 10^{15}$ cm^{-3})	励起温度 (K)	ガス回転温度 (K)	イオン化温度 (K)
3章 Ar - MIP	2450	0.070	1.46	4300	2800	7980
4章 He - ICP	40.68	0.70	0.069	3900	2100	9800
6章 石英放電管	2.0	6.5	1.56	5200	—	8030
6章 金属放電管	3.3	3.0	1.61	5000	—	8050
参考[9] Ar - ICP	27.13	1.0 - 1.8	0.2 - 4.9	4000 - 10000	3000	6820-8900
参考 Ar - MIP	2450	0.075	0.38	4600	1100	7160
参考 He - MIP	2450	0.075	0.04	3300	1300	9450

励起温度と回転温度で比較した場合、ヘリウムプラズマはアルゴンよりも同等ないし20％程度低い値が得られているが、電子密度では1/10以下の値しか得られていない。しかし、電子密度からLTEを仮定して計算したイオン化温度を比較すると、ヘリウムプラズマの方が2000K程度高い値を示している。したがって、これらはヘリウムのイオン化エネルギーがアルゴンよりも高く、電子密度と温度の平衡曲線が異なるために生じた結果であると考えられる。アルゴンプラズマについて比較を行うと、周波数や入力電力にかかわらず、ほぼ同等の測定結果が得られている。周波数や入力電力は温度や電子密度などのプラズマパラメータではなく、生成されるプラズマの体積に関係する。すなわち、大型のプラズマを生成するためには周波数を低く、入力電力を大きくする必要がある。したがって、大気圧無電極プラズマ装置を製作する場合には、生成したいプラズマの体積に応じて発振器の周波数と出力を設定することが重要であると考えられる。

6.5.2. 今後の課題

(a) CTによるプラズマ発光強度の再構成

本研究ではプラズマの測定は1方向からの線積分測定にとどまったが、8～10方向以上の線積分測定結果を用いればComputed Tomography (CT) の手法を用いて

プラズマ断面の発光強度分布を再構成することができる[12-18]。なお、核融合プラズマでは、JETなどにおいてCTを用いたプラズマの再構成結果が報告され、プラズマ内部の研究に利用されている[19,20]。

(b) イメージインテンシファイヤを用いた測定システム

CCDカメラを用いたプラズマ分光測定システムにおいて、本研究では冷却CCDカメラを用いたが、カメラの前段にマイクロチャンネルプレート(MCP)および蛍光スクリーンよりなるイメージインテンシファイヤ(I.I.)を配置すれば、光の検出効率を飛躍的に向上させることができる。その結果、現在のシステムでは2秒必要である積算時間を数10μ秒のオーダ程度まで小さくできると考えられる。

参考文献

1) 沖野晃俊、野村雄二、石塚博明、嶋田隆一、佐藤健、安岡康一、玉川徹 プラズマ・核融合学会誌 **69**, 1242 (1993).

2) 野村雄二、沖野晃俊、石塚博明、佐藤健、嶋田隆一 第9回プラズマ・核融合学会秋季講演会予稿集 p. 101 (1992).

3) 野村雄二 東京工業大学修士論文 "大気圧高周波プラズマに関する研究" (1993).

4) 矢尾板昭 電子技術総合研究所調査報告 **172**, 1 (1971).

5) 沖野晃俊、野村雄二、石塚博明、佐藤健、嶋田隆一 第10回プラズマ・核融合学会春季講演会予稿集 p. 80 (1993).

6) 沖野晃俊、廣中史彦、野村雄二、嶋田隆一 第9回プラズマ・核融合学会秋季講演会予稿集 p. 102 (1992).

7) N. Furuta and G. Horlick, Spectrochim. Acta **37B**, 53 (1982).

8) P. E. Walters, W. H. Gunter and P. B. Zeeman, Spectrochim. Acta **41B**, 133 (1986).

9) K. Tanabe, H. Haraguchi and K. Fuwa, Spectrochim. Acta **38B**, 49 (1983).

10) P. G. Brown, T. J. Brotherton, J. M. Workman and J. A. Caruso, Appl. Spectrosc. **41**, 774 (1987).

11) B. Kirsch, S. Hanamura and J. D. Winefordner, Spectrochim. Acta **39B**, 955 (1984).

12) 中村収、南茂夫 インターフェース **137**, 224 (1988).

13) 河田聡 医用画像情報学会雑誌 **3**, 135 (1986).

14) S. Kawata and O. Nalcioglu, IEEE Trans. Med. Imag. **MI-4**, 65 (1985).

15) S. Kawata and J. Sklansky, IEEE Trans. Med. Imag. **MI-4**, 153 (1985).

16) B. R. Myers and Morton A. Levine, Rev. Sci. Instrum. **49**, 610 (1978).

17) R. Rangayyan, A. P. Dhawan and R. Gordon, Appl. Optics **24**, 4000 (1985).

18) B. J. Mork and A. Scheeline, Spectrochim. Acta **44B**, 1093 (1989).

19) 長山好夫 核融合研究 **62**, 427 (1989).

20) プラズマ・核融合学会 編「プラズマ診断の基礎」名古屋大学出版会 (1989).

第7章

総括

本研究ではプラズマガスの気流を考慮した放電管を用いて、周波数および放電形式の異なる3種類の大気圧無電極プラズマ源の製作を行った。すなわち、2450 MHzのマイクロ波を用いたダブルボア放電管型マイクロ波誘導プラズマ、40.68 MHzの高周波を用いた旋回気流強化型ヘリウム誘導結合プラズマ、数MHzの高周波を用いた石英放電管および金属放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマである。本論文では、これらのプラズマ源の製作、それぞれのプラズマ源で生成されたプラズマの基本特性を明らかにするための分光測定、およびそれらの応用について記述を行った。まず、第2章ではプラズマの電離、励起機構および本論文で用いた大気圧プラズマの分光測定法について記述した。

第3章以降の各章で得られた結果を以下にまとめる。

第3章では、20 W程度の低電力でも溶液試料の直接噴霧導入が可能であり、プラズマを放電管の中心軸上に安定に発生させることのできる、ダブルボア放電管型マイクロ波誘導プラズマの開発を行った。共振器を製作するに当たり、3次元回転対称体の有限要素法を用いて共振器内の電界計算を行った。その結果、放電管に不連続断面を作ることで共振器内の電界強度は25～30％増加することが明らかになった。共振周波数と放電管の体積、誘電率との関係などの計算結果に基づいて共振器を設計、製作した。製作したMIPにおいて生成されるプラズマの励起温度、回転温度および電子密度を分光手法を用いて測定した。また、測定した電子密度を用いてイオン化温度を計算により求めた。その結果、内側放電管を10 mm挿入したときにプラズマ温度、電子密度いずれも最大となった。これは、共振器解析の妥当性を示し、ダブルボア放電管の効果を実験的に確かめたものである。また、溶液試料を導入することでプラズマ温度、電子密度がいずれも高くなった。例えばマイクロ波の出力が50 Wでは、電子密度$1.25\times10^{15}\,cm^{-3}$、励起温度4300 K、回転温度2500 K、

イオン化温度7900Kという結果を得た。この実験条件下ではプラズマにLTEが成立していないことおよび入力を大きくしてもLTEに近づかないことが確認された。溶液試料を導入した場合、アルゴン発光強度の減少に対して電子密度は約2倍になるため、このダブルボア放電管型MIPでは、分析種の励起は準安定状態のアルゴンによる非熱的な励起ではなく、高速電子による熱的な励起が優位であると推測した。

従来のMIPではプラズマが消えたり、不安定になるために困難であった溶液試料の直接噴霧導入を、クロスフロー型ネブライザを用いて行い、いくつかの代表的な試料について発光分光分析を行った。その結果、検量線の直線範囲は3から4桁以上あることを確認した。また、積算時間10秒、S/N = 3としたときの検出限界はNa 0.32 ppb、Ca 12.0 ppb、Cd 7.4 ppb、Mg 0.54 ppb、Pt 51.7 ppbであり、アルカリ金属から遷移金属までいずれもppbオーダの結果を得た。

溶液試料の導入にフラッシュアトマイザを用いて発光分光分析を行った。クロスフロー型ネブライザと同じ試料について検量線と検出限界を求めた結果、検量線の直線範囲は4桁以上あることを確認した。また1 ppm、10 μl の試料を用いたとき、検出限界はNa 0.15 ng、Ca 0.57 ng、Cd 0.24 ng、Mg 0.94 ngという結果を得た。

第4章では、溶液試料を導入しても安定なドーナツ形状のヘリウムプラズマの生成を目的として、トーチの改良を中心にヘリウム誘導結合プラズマの開発を行った。火花追跡法を用いた気流の可視化測定の結果、従来のアルゴンICP用トーチではプラズマ生成部にヘリウムの旋回気流は発生しないことが明らかとなったので、新しいヘリウムICP用トーチでは従来のトーチに比べて、ガス吸気口の径を小さくして旋回気流の初速度を大きくし、かつプラズマ発生部に近づけて旋回気流速度の減衰を小さくするなどの変更を行った。その結果、十分な旋回気流が発生でき、軸対称で安定なヘリウムプラズマを生成することができた。キャリヤガス流量の増加にともなって、ヘリウムプラズマは容量結合性のフィラメント形状から誘導結合性のドーナツ形状へと移行することが明らかになったので、それぞれの状態の安定領域を調べた。ヘリウムICPの有効性を確かめるため、従来のアルゴンICPでは困難であった塩素溶液試料の発光分析を行い、アルゴンICPに比べて76倍高い検出限界を得た。また、分光手法を用いてプラズマの空間分解測定を行い、生成したヘリウムプラズマの基本的特性を明らかにした。さらに、いくつかの線スペクトルの発光分布形状の測定結果をもとに、ヘリウムICPにおける元素励起機構を提案した。

第５章では、石英放電管および金属放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマ装置の製作を行った。無電極放電において、熱ピンチ効果と放電管の冷却効果を高め、不純物の混入を避けるため、旋回気流を効果的に発生させることに着目し、直線状ではなく、ポロイダル方向に正確な旋回気流を有した、新しい冷却方法のトーラス形状の放電管を製作した。トーラス形状の石英放電管による無電極プラズマ装置を製作し、徐々に旋回気流を大きくする方法によって、小さい高周波出力と少ないアルゴン流量で大型の大気圧プラズマを初めて生成することができた。放電管内気圧とプラズマの状態、コイル電流、ワンターン電圧の関係を測定し、プラズマを発生するための条件を調べた。また、ベンゼンを用いた物質分解の予備実験を行い、その結果を考慮して効率の高い物質の導入方法を提案した。

装置の大型化、高出力化を行うための予備実験として、金属放電管を用いたプラズマ発生装置を試作した。アルゴンプラズマ放電を行う際に、間欠発振がプラズマの生成を助けることがわかり、積極的に間欠発振を利用するプラズマ発生方法を用いて大気圧ガス絶縁プラズマの生成に成功した。しかし、ヘリウムでは熱伝導度が高く、高密度のプラズマを生成できないため、数Torr以上の気圧ではプラズマの生成、維持は困難であった。

製作したトーラス形状ガス絶縁プラズマにおいて、熱ピンチ効果とプラズマの安定化に重要な役割を果たしていると考えられる旋回気流の様子を調べるため、火花追跡法によって放電管内の旋回気流の可視化を行った。その結果、ポロイダル方向に正確な旋回気流が発生できていることを確認した。アルゴンでは吸、排気口の部分で流速分布が大きくなったが、ヘリウムでは吸、排気口の影響が小さいことが明らかになった。また、高気圧のヘリウムプラズマの生成が困難である理由の１つとして、ヘリウムでは熱ピンチに有効な旋回気流が生成されていないことを確認した。

第６章では、石英および金属放電管を用いたトーラス形状ガス絶縁プラズマにおいて、生成されたプラズマの諸特性を明らかにするため、分光手法を用いて測定を行った。測定用に製作した石英放電管では、放電管内気圧とアルゴン発光強度、励起温度、電子密度の関係を測定した。その結果、気圧の上昇にともなっていずれの値も大きくなることから、熱ピンチの効果が確認された。また、１台の分光器とCCDカメラを用いて、波長分解、空間分解測定を同時に行うことのできる、小型の大気圧プラズマ用分光測定システムを構成し、石英放電管トーラス形状ガス絶縁プ

ラズマの測定を行った。その結果、混入不純物の少ない、高純度のプラズマが生成できていることが確認された。アルゴンの発光強度の空間分布を測定し、プラズマのピンチを測定した。また、励起温度はアルゴンの排気口付近で高いにもかかわらず、アルゴンの発光強度は吸気口付近で大きいことがわかった。これは吸気されたアルゴンによって再結合が促進されることによるものであると考えられる。

金属放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマでは放電管の絶縁に用いたアクリル板を通して放電管中心軸上プラズマの発光強度および励起温度の時間変化を測定した。その結果、プラズマの立ち上げ時に発光強度および励起温度のピークが観測された。これは、プラズマの生成時に用いたブロッキング発振の時刻と一致した。ブロッキング発振時には、連続光の強度は変化しないにもかかわらず、アルゴンの発光強度および励起温度はともに大きくなることから、ブロッキング発振がプラズマの生成に有効であることがプラズマのパラメータからも確認された。また、電子密度を測定した結果、大気圧において石英放電管とほぼ同等の測定値を得た。

本研究で製作したいくつかのプラズマ源の基本特性を測定した結果、大気圧無電極プラズマでは気体の種類が同一の場合、周波数や入力電力は温度や電子密度などのプラズマパラメータよりもむしろ、生成されるプラズマの体積に関係することが明らかとなった。したがって、大気圧無電極プラズマ装置を製作する場合には、生成したいプラズマの体積に応じて発振器の周波数と出力を設定することが重要であると考えられる。また、より高温、高密度のプラズマを生成するためには、MIP や ICP のようにプラズマの体積が変化する装置ではなく、ガス絶縁プラズマのようにプラズマの体積が固定される装置を用いた大電流駆動が有望であると予想できる。

以上が本研究において得られた結果である。

大気圧プラズマでは従来のプラズマ生成の研究で行われてきた電磁界の検討だけでなく、プラズマ生成ガスの流体としての振舞いを十分に考慮する必要があることが明らかとなった。つまり、従来のパラメータに加えて、Reynolds 数、すなわちプラズマガスの粘性係数とガス流路の関係や、ガスの流速などを考慮に入れる必要が生じてくる。本研究における気流の取り扱いは、試作放電管を用いた実際の測定に基づいたものであるため、最適な放電管形状が得られているわけではない。現在では複雑な 3 次元の流れを計算できる流体計算コードが開発されはじめており、今後は流体計算に基づいた、放電管形状の最適化などが必要になると考えられる。

謝辞

本研究は東京工業大学 原子炉工学研究所 嶋田研究室において行われたものです。研究の遂行にあたり、多くの方々にご指導、ご協力を頂きました。

まず、本研究を直接ご指導頂き、終始暖かくご助言頂きました原子炉工学研究所教授 嶋田隆一先生に厚く御礼申し上げます。本論文の作成にあたり、詳しくご検討頂きました化学工学科教授 神沢淳先生、原子炉工学研究所教授 山岬裕之先生、助教授 鈴木正昭先生、助教授 服部俊幸先生に深く感謝いたします。また、日頃から有益なご助言を賜り、ご討論を頂きました原子炉工学研究所助手 筒井広明先生に感謝いたします。

大阪大学大学院博士前期課程応用物理学専攻において分光測定法、機器分析法についてご指導頂きました大阪大学名誉教授 南茂夫先生 (現在 大阪電気通信大学工学部長) に深く感謝いたします。ダブルボア放電管型マイクロ波誘導プラズマの研究をご指導頂きました内田照雄先生 (現在 摂南大学教授) に心より感謝いたします。また、有益なご助言を頂きました教授 河田聡先生、助手 南慶一郎先生に深く感謝いたします。マイクロ波誘導プラズマの製作、実験、計算にご協力頂きました宮武健一郎氏 (現在 住友電気工業)、橋本佳三氏 (現在 大日本スクリーン) に感謝いたします。マイクロ波空胴共振器の有限要素法解析にご協力頂きました通信工学科助教授 松原正則先生に感謝いたします。

ヘリウム誘導結合プラズマの製作にご協力頂き、かつ有益なご助言を頂きました横河電機株式会社 鬼村邦治氏、横河アナリティカルシステムズ株式会社 阪田健一氏に感謝いたします。大気圧トーラス形状ガス絶縁プラズマの製作、実験にご協力頂きました株式会社 東芝 重電技術研究所 玉川徹博士、安岡康一博士、佐藤健氏 (現在 動力炉・核燃料開発事業団) に感謝いたします。トーラス形状プラズマ装置の設計、製作にご協力頂きました三野薫博士に感謝いたします。

分析用プラズマ光源に関してご助言を頂きました東洋大学教授 岡本幸雄先生、高分解能の分光器をご提供下さいました株式会社 島津製作所 畠中利治氏 (現在 鳥取大学助手) に感謝いたします。

大阪大学工学部応用物理学科においてご指導頂きました教授 志水隆一先生、助教授 上田一之先生、遠藤久満先生 (現在 京都工芸繊維大学助教授)、河藤栄三先生 (現

在 島津製作所)、坪川純之先生 (現在 コベルコ科研) に感謝いたします。大阪大学在学中にお世話になりました南研究室、志水研究室の皆様に感謝いたします。

嶋田研究室の諸兄には博士後期課程進学以来、大変ご助力頂きました。野村雄二氏(現在 北陸電力)には研究の全般にわたり有益なご討論を頂き、実験、工作にご協力頂きました。廣中史彦氏(現在 新日本製鐵)、力石浩孝博士(現在 核融合科学研究所)には金属放電管トーラス形状ガス絶縁プラズマの製作、実験にご協力頂きました。修士課程1年 石塚博明氏には火花追跡法を用いた気流の可視化および本論文の製作にご協力頂きました。修士課程1年 田丸浩二氏には本論文の製作にご協力いただきました。学部4年 平山一成氏にはヘリウム誘導結合プラズマの分光測定および本論文の製作にご協力いただきました。皆様に深く感謝いたします。最後になりましたが、研究のみならず日常生活においてもお世話になりました三浦友史氏、片山靖氏、加藤紀子さんをはじめとする嶋田研究室の皆様に心よりお礼を申し上げます。

発表論文リスト

(1) 沖野晃俊、野村雄二、石塚博明、嶋田隆一、佐藤健、安岡康一、玉川徹「大気圧トーラス形状高純度プラズマの生成」プラズマ・核融合学会誌 **69**, pp. 1242-1249 (1993).

(2) 沖野晃俊、宮武健一郎、内田照雄、南茂夫「ダブルボア放電管を持った MIP 共振器の解析」分光研究 **42**, pp. 289-296 (1993).

(3) 沖野晃俊、宮武健一郎、内田照雄、南茂夫「ダブルボア放電管型 MIP 光源のプラズマ温度および電子密度の測定」分光研究 **43**, pp. 23-30 (1994).

(4) 沖野晃俊、石塚博明、野村雄二、嶋田隆一「旋回気流を強化したヘリウム誘導結合プラズマ用トーチ」分析化学 **43**, vol.5 (1994). (in press)

(5) A. Okino, Y. Nomura, H. Ishizuka, F. Hironaka and R. Shimada, "Stable generation of a large size toroidal gas-insulated plasma at atmospheric pressure", Rev. Sci. Instrum. (submitted).

(6) A. Okino, K. Miyatake, T. Uchida and S. Minami, "Ar-MIP source with an axially-varied bore discharge tube", Appl. Spectrosc. (submitted).

(7) 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 ICP の分光特性測定」分析化学 (submitted).

学術講演

1) 沖野晃俊、宮武健一郎、内田照雄、南茂夫「発光分光分析用マイクロ波誘導プラズマ光源」応用物理学会、照明学会共催 第 6 回 光源物性とその応用 研究会資料 pp. 37-43 (1991).

2) A. Okino, Y. Nomura, H. Ishizuka, K. Mino and R. Shimada, "Generation of Toroidal Plasma -Atmospheric Ar Gas Insulated Plasma Source with Quartz and Metallic Discharge Tube-", Proceedings of 6th Symposium on Plasma Science for Materials pp.265-270 (1993).