

# 窒素-アルゴン混合ガスを用いた Okamoto-cavity マイクロ波誘導プラズマの分光特性

金久 玄\*・我妻 和明\*・岡本 幸雄\*<sup>2</sup>

Emission Characteristics of Okamoto-cavity Microwave-induced Plasma Using Nitrogen-Argon Mixed Plasma Gas

Gen KANEHISA, Kazuaki WAGATSUMA and Yukio OKAMOTO

**Synopsis :** An Okamoto-cavity microwave-induced plasma (MIP) with nitrogen-argon mixed gas was investigated to employ an alternative excitation source instead of the conventional nitrogen plasma. The emission intensities of atomic emission lines of copper and iron having small excitation energy were clearly elevated by adding argon gas to the nitrogen plasma, giving the maximum intensity at the argon mixing ratio of 40%. On the other hand, the excitation temperature, which was estimated from Boltzmann plots using Fe I emission lines ranging from 358 to 380 nm, was hardly changed when the amount of argon increased up to 50%. Also, the ionic-to-atomic intensity ratios of calcium, magnesium, and yttrium were not changed so much by mixing the argon gas. These results concerning the excitation temperature as well as the ionic-to-atomic ratio imply that the excitation characteristics of the N<sub>2</sub>-Ar MIP are similar to those of the N<sub>2</sub> MIP. However, it was observed that the emitting zone of the N<sub>2</sub>-Ar MIP could be expanded compared to the N<sub>2</sub> MIP. Energetic argon species, which are produced through collisions with electrons and nitrogen species, can expand the plasma region due to their smaller cross-section compared to nitrogen molecule species, and then can take part in excitation collisions of analyte atoms at the outer zone of the plasma, leading the increased emission intensities of the analyte atoms.

**Key words :** microwave induced plasma; Okamoto cavity; optical emission spectrometry; nitrogen-argon mixed gas; emission characteristics.

## 1. 緒言

鉄鋼産業においては、環境保全や資源循環への対応は極めて重要性の高い課題となっており<sup>1)</sup>、それに伴い、分析対象も排ガスや粉塵等の副生物や廃油等の廃棄物に拡大してきている<sup>2)</sup>。また、一貫製鉄所のように大規模な製造工程では、様々な分析対象に対して迅速応答が要求される分析技術が必要とされている<sup>3,4)</sup>。高周波誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-OES)は、多くの元素を測定対象として幅広い濃度範囲にわたって定量分析が実現できる優れた方法ではあるが、適用できる試料が水溶液にほぼ限られており、様々な形態の試料を直接導入して分析の迅速化を図ることは難しい。このような直接分析を実現するためには、試料の物理的・化学的性質が変動しても発光特性の変動が少ない、“堅牢な(高いロバストネスを持つ)発光分析用のプラズマ”が求められている。

マイクロ波電力を用いた放電プラズマは、従来より様々な結合形式により提案がなされ、その一部は発光分析用励起源として実用化が図られてきた<sup>5)</sup>。しかしながら、その殆どは“堅牢なプラズマ”とはならず、汎用の発光分析用励起源として普及するには至っていない。近年、Okamotoにより開発された高出力窒素マイクロ波誘導プラズマ

(Okamoto-cavity MIP)<sup>6)</sup>は、従来のMIPに比較して格段に優れた分析特性を有することが報告され<sup>6,7)</sup>、新しい発光分析用励起源として期待されている。Okamoto cavityではマイクロ波電場は放電管トーチの外周に沿って誘導される表面波により伝搬する。このときの半径方向の電場分布は、中心部が周辺部より弱くなり環状のプラズマが生起する。このような構造により、大電力(1.5kW程度)の供給が可能となり、またICPと同様に、プラズマ中央部に溶液試料を直接導入することができる<sup>6)</sup>。

Okamoto-cavity MIPは、プラズマガスとして窒素以外に、酸素、空気、ヘリウム、アルゴン等のガスを用いても放電を維持することができ、それらの分光特性に関して報告がなされている<sup>8-11)</sup>。窒素-酸素混合ガスを用いたプラズマ(N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> MIP)は、工業用途の迅速分析のための励起源として興味深い特性を持っている<sup>11-13)</sup>。空気の直接導入ができるため試料の前処理が不要となることや、酸化性のプラズマを作ることからプラズマ内での燃焼反応により試料中の共存物質の除去ができると考えられる。例えば、大気試料中の微粒子の直接分析や有機物試料中の微量含有金属の定量など多くの分析への応用が期待できる<sup>12-14)</sup>。しかしながら、現段階ではその発光強度はAr-ICPと比較して低いため検出限界等の分析特性は劣ることが報告されており<sup>10)</sup>、

平成18年6月1日受付 平成18年8月21日受理 (Received on June 1, 2006; Accepted on Aug. 21, 2006)

\* 東北大学金属材料研究所 (Institute for Materials Research, Tohoku University, Katathira 2-1-1 Aoba Sendai 980-8577)

\* 2 東洋大学工学部 (Graduate School of Engineering, Toyo University)

その分光特性の改善がOkamoto-cavity MIPの利用拡大のために必要とされる研究課題となっている。

本報では、プラズマガスとして窒素-アルゴン混合ガスを用いた場合のOkamoto-cavity MIPの分光特性を検討した。一般に使用されている純窒素プラズマと比較して、発光強度が増大し分析特性の向上が実現できることが確認できた。

## 2. 実験

Okamoto-cavity MIPの動作原理や装置設計に関しては、開発者であるOkamotoにより詳細な報告がなされている。

Table 1. Instrumentation and the operating parameters.

Operating parameter	Description
Microwave generator	MKN-153-LR-OSC(Nippon Koushuha)
Microwave frequency	2.45 GHz
Power supplier	KN-153-3T-LR-PS(Nippon Kosyuha) with a maximum power supply of 2 kW
Working power	500 W
Microwave cavity	Okamoto-cavity(Hitachi)
Plasma torch	300-8352(Hitachi)
Plasma gas flow rate	10.0 L/min
Observation height	14 - 17 mm above the front plate
Nebulizer system	Pneumatic concentric nebulizer (Model 306-1582, Hitachi) combined with a double-pass spray chamber
Carrier gas flow rate	0.5 L/min
Spectrometer	P5200-ICP emission analysis system(Hitachi)
Monochromator	Focal length: 0.75 m; grating: 3600 grooves mm <sup>-1</sup> ; blaze wavelength: 300 nm; slit width (both entrance and exit): 30 μm
Photomultiplier tube	R955(Hamamatsu Photonics Corp.)

る<sup>6,7)</sup>。また、本研究に使用した測定装置については既報において報告した<sup>12)</sup>。Table 1は個別の測定装置とその動作条件をまとめたものである。

使用したプラズマガスはアルゴンを0, 20, 30, 40, 50%含む窒素-アルゴン混合ガスである。全プラズマガス流量を10 L/minに固定し、ガス混合器を使用して、窒素ガスとアルゴンガス容器からの導入流量を個別に制御することにより混合比を決定した。また、キャリアガスは純窒素ガスを使用した。窒素及び酸素ガスの純度は共に99.995%である。プラズマガスとしてアルゴンを使用する場合は、プラズマトーチの劣化・融解が起こりやすくなり、また放電の安定性も低下するので、純窒素ガスプラズマで採用されている高電力条件(>1.0 kW)<sup>6,7)</sup>での測定は難しくなる。本報ではマイクロ波電力を500 Wに固定した場合の結果について述べる。また、ガス混合比に依存してプラズマの形が変わるため最適観測高さも変化する。本測定では、Fe I 371.995 nmの発光強度が最大となる観測高さを基準に最適化を行った。その値は0, 20, 30, 40, 50%アルゴン混合ガスに対して、それぞれ14, 16, 15, 16, 17 mmであった。

測定対象元素である、鉄、銅及びリットリウムについては、純度99.9~99.99%の純金属を硝酸(試薬特級)に溶解し、溶液濃度10 g/L(酸濃度約1 mol/L)の保存用溶液を調製した。またカルシウムとマグネシウムについては、純度99.9%の炭酸塩を希硫酸(試薬特級)に溶解し、溶液濃度10 g/L(酸濃度約1 mol/L)の保存用溶液を調製した。分光特性を検討するため用いた試料溶液は、保存用溶液を脱イ

Table 2. Spectral lines for the measurement.

	Wavelength [nm]	Upper level	Excitation energy [eV]	Lower level	Excitation energy [eV]
Cu I	219.958	4p* <sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	7.02	4s <sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	1.39
Cu I	222.778	4p* <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	7.21	4s <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	1.64
Cu I	223.008	4p* <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	6.95	4s <sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	1.39
Cu I	324.754	4p* <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	3.82	4s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	0.00
Cu I	327.396	4p* <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	3.79	4s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	0.00
Cu II	213.598	4p* <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	8.52	4s <sup>3</sup> D <sub>3</sub>	2.72
Cu II	224.700	4p* <sup>3</sup> P <sub>2</sub>	8.23	4s <sup>3</sup> D <sub>3</sub>	2.72
Fe I	248.327	4p* <sup>5</sup> F <sub>5</sub>	5.00	4s <sup>5</sup> D <sub>4</sub>	0.00
Fe I	250.114	4p* <sup>5</sup> D <sub>3</sub>	4.96	4s <sup>5</sup> D <sub>4</sub>	0.00
Fe I	251.810	4p* <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	5.01	4s <sup>5</sup> D <sub>2</sub>	0.09
Fe I	252.285	4p* <sup>5</sup> D <sub>4</sub>	4.91	4s <sup>5</sup> D <sub>4</sub>	0.00
Fe I	252.429	4p* <sup>5</sup> D <sub>0</sub>	5.02	4s <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	0.11
Fe I	271.843	4p* <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	5.55	4s <sup>5</sup> F <sub>2</sub>	0.10
Fe I	271.902	4p* <sup>5</sup> P <sub>3</sub>	4.56	4s <sup>5</sup> D <sub>4</sub>	0.00
Fe I	275.404	4p* <sup>5</sup> F <sub>2</sub>	5.49	4s <sup>5</sup> F <sub>2</sub>	0.10
Fe I	275.443	4p* <sup>5</sup> D <sub>4</sub>	5.46	4s <sup>5</sup> F <sub>3</sub>	0.96
Fe I	276.309	4p* <sup>5</sup> H <sub>4</sub>	5.34	4s <sup>5</sup> F <sub>5</sub>	0.86
Fe I	358.120	4p* <sup>5</sup> G <sub>6</sub>	4.32	4s <sup>5</sup> F <sub>5</sub>	0.86
Fe I	371.994	4p* <sup>5</sup> F <sub>5</sub>	3.33	4s <sup>5</sup> D <sub>4</sub>	0.00
Fe II	238.204	4p* <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub>	5.20	4s <sup>6</sup> D <sub>9/2</sub>	0.00
Fe II	259.836	4p* <sup>6</sup> D <sub>5/2</sub>	4.82	4s <sup>6</sup> D <sub>7/2</sub>	0.05
Fe II	259.939	4p* <sup>6</sup> D <sub>9/2</sub>	4.77	4s <sup>6</sup> D <sub>9/2</sub>	0.00
Fe II	261.188	4p* <sup>6</sup> D <sub>7/2</sub>	4.79	4s <sup>6</sup> D <sub>7/2</sub>	0.05

オン水で希釈して溶液濃度 1 g/L としたものを用いた。Table 2 に使用した分析線とその帰属を示す。各発光線の強度は、ピーク位置近傍で測定したバックグラウンド強度を差し引いたものを用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 発光強度

アルゴン混合率を変化させた場合の銅の原子線の発光強度の測定結果を Fig. 1(a) に示す。共鳴線 Cu I 324.754 nm, Cu I 327.396 nm は非常に発光強度が大きく、同一の強度軸ではそれら以外の発光線の変化傾向を読み取ることが難しいため、強度軸を拡大した図である Fig. 1(b) を用いて共鳴線以外の測定結果を示した。これらの結果より、銅の原子線は全般にアルゴンを混合した時のほうが純窒素（アルゴン混合率 0%）のときより大きな発光強度を示すことがわかった。また、すべての発光線でアルゴン混合率約 40% で発光強度が最大となることがわかった。Table 2 に示した銅 1 価イオンの発光線を測定したところ、純窒素ガスおよびアルゴン-窒素混合ガスのいずれの場合にも、これらのイオン線は検出することができなかった。この原因として、銅は第一イオン化エネルギーが大きく、加えてこれらの銅

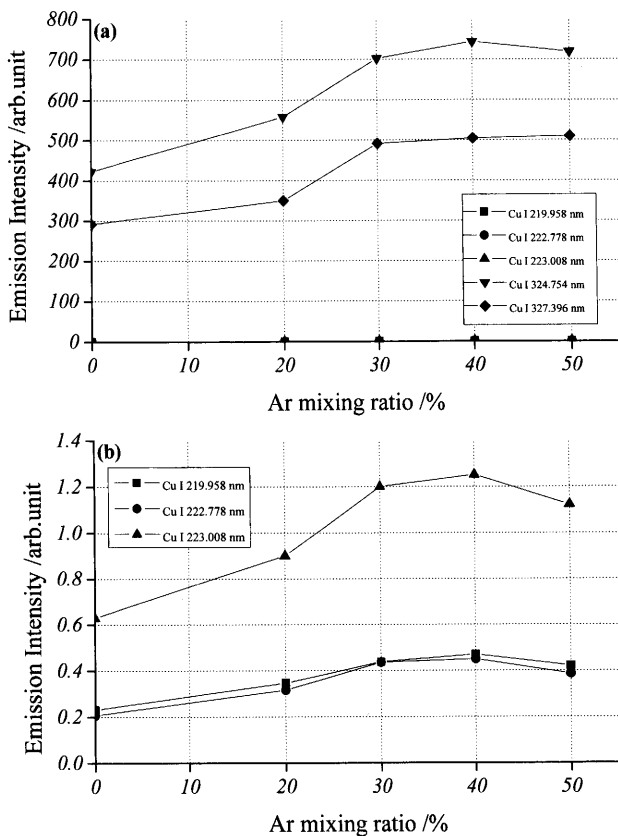


Fig. 1. Variations in the emission intensities of various Cu I lines as a function of the argon mixing ratio in  $N_2$ -Ar MIP. Microwave power: 1.0 kW; flow rate of the plasma gas: 10 L/min; flow rate of the carrier gas: 0.5 L/min; sample: 1 g/L Cu.

イオン線の励起エネルギーが大きいことが挙げられる。今回測定した 2 本のイオン線は銅のイオン線の中では励起エネルギーが最も小さいものであるにもかかわらず検出できなかったため、 $N_2$ -Ar-MIP では銅の全てのイオン線を検出することができないと推測される。

Fig. 2(a) に鉄の原子線の測定結果を示す。銅の原子線を測定したとき同様、鉄の原子線間で発光強度に大きな差異があるので、Fig. 2(b) に比較的強度が小さい発光線について強度軸を拡大したもので示す。Table 2 に挙げた発光線のうち Fe I 275.404 nm, Fe I 275.443 nm, Fe I 276.309 nm の 3 本は発光強度が非常に小さく、その変化傾向を明確に捉えることができなかった。この原因としてこれらの発光線の励起エネルギーが 5.34~5.49 eV と測定した発光線の中では比較的高いことが挙げられる。 $N_2$ -Ar-MIP を用いて鉄試料の測定を行う場合、検出できる発光線と検出できない発光線の境界となるのがこの程度の励起エネルギー値であると推測できる。励起エネルギーが 5 eV 以下の発光線に関して

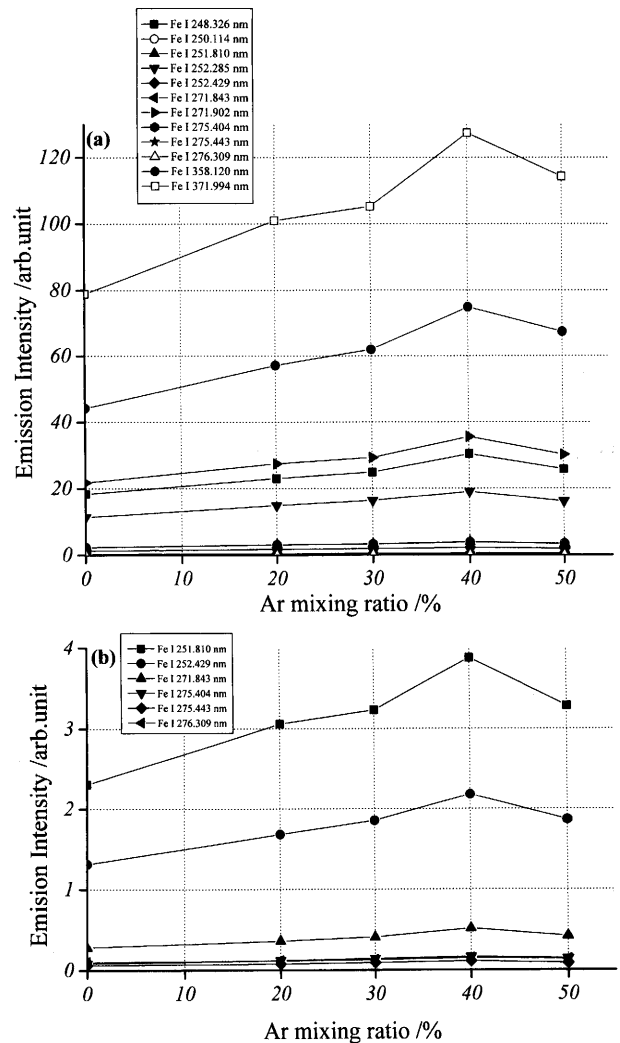


Fig. 2. Variations in the emission intensities of various Fe I lines as a function of the argon mixing ratio in  $N_2$ -Ar MIP. The operating conditions are the same as those of Fig. 1 except using a sample solution of 1 g/L Fe.

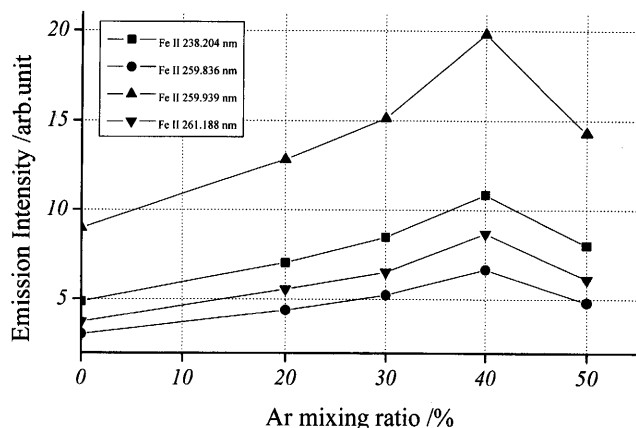


Fig. 3. Variations in the emission intensities of some Fe II lines as a function of the argon mixing ratio in N<sub>2</sub>-Ar MIP. The operating conditions are the same as those of Fig. 2.

Table 3. Excitation temperature at several mixing ratios of Ar.

Ar mixing ratio [%]	Excitation temperature [K]
0	4293.1
20	4322.2
30	4309.4
40	4299.3
50	4216.6

は、すべての発光線において、アルゴンを混合した場合に純窒素プラズマと比べて発光強度が大きくなり、アルゴン混合率40%で最大値を示す。Fig. 3に鉄のイオン線を測定した時の結果を示す。測定した鉄のイオン線はアルゴンを混合した時のほうが純窒素のときより大きな発光強度を示し、アルゴン混合率40%で最大値をとり、鉄の原子線と同様な結果が得られた。これまで窒素マトリックスプラズマに多少他のガスを加えてもその分光特性は純窒素プラズマと大差ないと考えられていた。しかし以上の通り、本実験では窒素マトリックスプラズマにアルゴンを加えると鉄および銅ともに発光強度の増加が確認された。

### 3.2 励起温度

窒素-アルゴン混合ガスプラズマにおいて、プラズマの励起温度に与えるアルゴンガス添加の影響を検討した。368.305~384.105 nmの波長範囲にある13本の鉄中性原子線（励起エネルギー：3.40~4.83 eV<sup>11)</sup>を用いて、その Boltzmann プロットの傾きより励起温度を評価した。Table 3に測定結果を示す。アルゴン混合率によって多少値は異なっているがその差は最大で100Kほどしかなく、明らかな変化傾向は認められなかった。従って、アルゴンガスの混合によって励起温度は殆ど影響を受けず、混合率に関わらず4200~4300Kで一定であると考えられる。本実験で用いた鉄の原子線の励起エネルギー領域では励起はほとんど粒子間衝突における運動エネルギーの授受で行われる。そのため、この結果からプラズマを構成する粒子の運動エネ

Table 4. Spectral lines employed for measuring ionic-to-atomic intensity ratios.

	Wavelength [nm]	Excitation energy [eV]
Mg I	285.211	4.35
Mg II	280.269	4.42
Ca I	422.673	2.93
Ca II	396.847	3.12
Fe I	252.285	4.91
Fe II	259.939	4.77
Y I	414.284	2.99
Y II	420.471	2.95

ルギーはアルゴン混合率に関わらず一定であると考えられる。

### 3.3 イオン線-原子線発光強度比

同一の元素種において、励起エネルギーのほぼ等しい中性原子線と1価イオン線の強度比はその元素のイオン化率と相関があることが知られている<sup>11)</sup>。従って、この強度比を測定することにより、窒素-アルゴン混合ガスプラズマにおける試料元素のイオン化率に関する知見を得ることが可能である。

実験は、マグネシウム（イオン化ポテンシャル；7.64 eV<sup>14)</sup>、カルシウム（イオン化ポテンシャル；6.11 eV<sup>14)</sup>、鉄（イオン化ポテンシャル；7.86 eV<sup>14)</sup>、イットリウム（イオン化ポテンシャル；~6.6 eV<sup>14)</sup>の4元素を試料とした。Table 4に示すように、励起エネルギーの等しい原子線とイオン線を選びそれらの発光強度の比を算出した。Fig. 4にそれぞれの元素において得られた、アルゴン混合率を変化させた場合のイオン線-原子線発光強度比の測定結果を示す。カルシウムのアルゴン混合率0%は測定値のバラツキが大きいためデータの信頼性が乏しいと考えると、マグネシウム、カルシウムは共にアルゴン混合率30~40%まではアルゴンを混合しても発光強度比はあまり変化していない。しかしどちらも混合率40~50%の間で強度比がやや低下することが観察された。鉄は全体的に変動が大きいがマグネシウムやイットリウムと異なり混合率0~30%の領域で強度比が単調増加する。その後30%でピークを迎え50%まで少しずつ減少した。イットリウムは測定した元素の中で最も高い再現性を示した。その変化量が非常に小さく発光強度比は混合率に関わらず一定であると考えられる。以上から、アルゴンガスの混合によってプラズマ中でのイオン化率が大きく促進/抑制されることはないことがわかった。

### 3.4 アルゴン発光線の観察

アルゴン原子は可視から紫外線領域(400~900 nm)に多くの発光線を放出することが知られている<sup>14,15)</sup>。これらは、励起エネルギー13~15 eVの4pあるいは5p励起準位が関与する遷移によるものであり、一部は4s準安定準位への

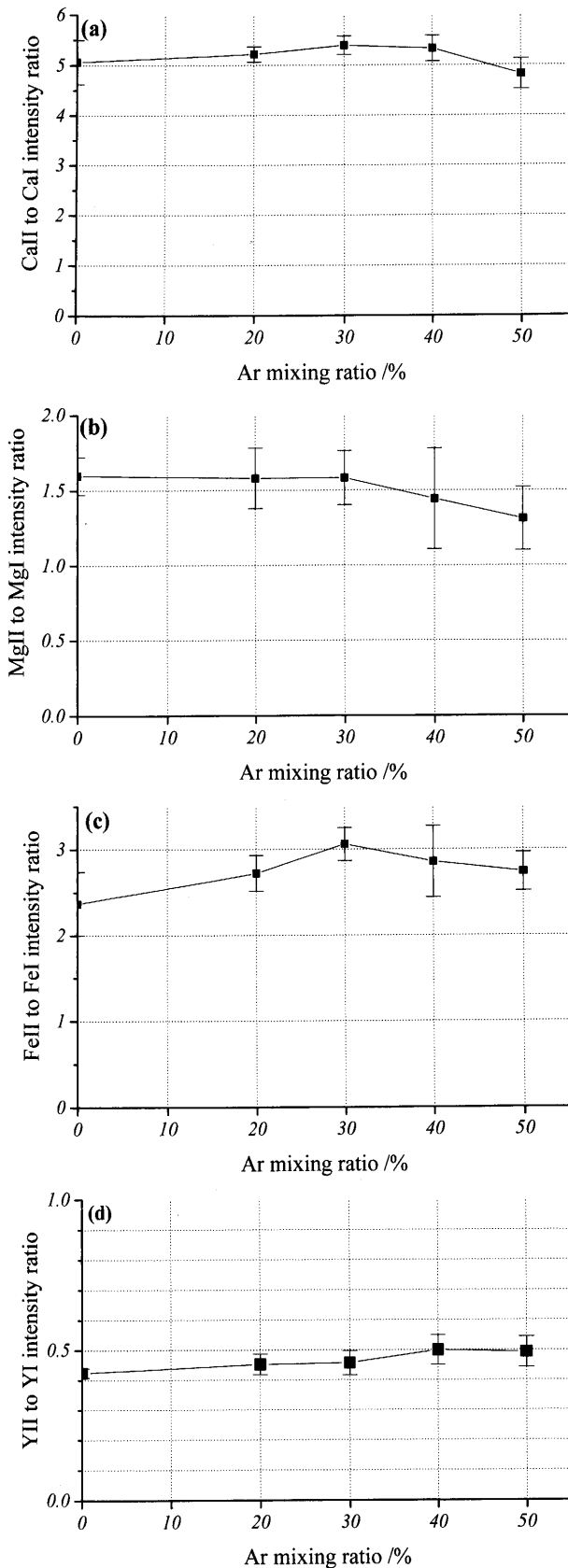


Fig. 4. Variations in the ionic-to-atomic intensity ratios for Ca (a), Mg (b), Fe (c), and Y (d), as a function of the argon mixing ratio in  $N_2$ -Ar MIP. The analytical lines are listed in Table 4.

脱励起経路にも関係するため、混合したアルゴンがプラズマ中でどのような役割を果たしているかを示す情報を与える<sup>16)</sup>。アルゴン混合率20~50%のプラズマにおいて、波長領域400~900 nmのスペクトルを解析したところどの混合率でもアルゴン原子に帰属される発光線は1本も検出できなかった。この結果から $N_2$ -Ar-MIPはアルゴン原子励起種の数密度が少ないことがわかった。これは、混合ガスプラズマにおいてもマイクロ波エネルギーの大半が窒素分子の方へ吸収されることを示唆している。このような現象が起きた原因として各ガスの最低励起準位の違いが挙げられる。窒素原子を励起するために必要な最低エネルギーは6 eVである。それに比べアルゴン原子は最低でも11 eVのエネルギーを必要とする。さらに窒素は2原子分子であるため振動や回転によってエネルギーを受け取ることができる振動、回転準位が多数存在する。そのためマイクロ波からのエネルギーのほとんどが窒素原子へ吸収されたものと推測される。

### 3.5 励起機構

以上に示したように、 $N_2$ -Ar-MIPでは励起エネルギーの比較的小さい中性原子線の発光強度の増大が観測される一方、励起温度やイオン化率には大きな影響を与えず、また第二種衝突において主要なエネルギー供与源となるアルゴン原子励起種の数密度も小さいことがわかった。このような実験事実を則して、混合ガスプラズマにおいてアルゴン原子が果たしている役割について考察する。Fig. 5は純窒素および窒素-50%アルゴン混合ガスプラズマの外観写真である。写真から明らかなように、アルゴンを混合したときの方が発光部の体積が増加する。上述の分光計測の結果と矛盾しない説明として、このような現象が起きたのはア

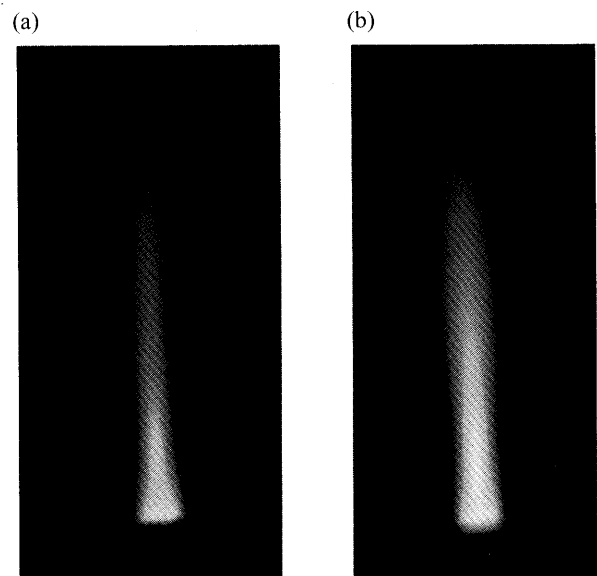


Fig. 5. Photos of the  $N_2$  MIP (a) and the  $N_2$ -50% Ar MIP (b) when a solution containing 1 g/L Fe is aspirated. Microwave power: 1.0 kW; flow rate of the plasma gas: 10 L/min; flow rate of the carrier gas: 0.5 L/min.

ルゴンの混合によってプラズマ内の温度勾配が変化したためと考えられる。純窒素プラズマでは窒素分子の振動・回転遷移がエネルギーを吸収するためプラズマの領域が絞られる。しかしアルゴンガスの混合によってこの効果が緩和され、このとき窒素分子の振動・回転エネルギーの一部がアルゴンの運動エネルギーに変わり、アルゴン原子との衝突による励起の可能性が生じる。これが、プラズマが膨張した原因であり、鉄や銅の発光線の発光強度が大きくなった原因でもと考えられる。窒素分子が振動・回転遷移によって蓄えることのできるエネルギーは小さいため、試料原子の発光の原因となる電子遷移を励起するためには不十分であり、この場合には試料の発光線励起は不可能となる。しかし単原子であるアルゴンはプラズマ中の電子の運動エネルギー程度（衝突によるエネルギー交換が充分に行われる条件では）まで加速される。するとプラズマは全エネルギーが一定のまま、励起能力の大きなプラズマへと変化する。前述したように、励起エネルギーの小さい鉄や銅の中性原子線に増感効果が顕著に現れていることに注目すべきである。これは、アルゴンの平均運動エネルギーがこれらの中性原子線の励起エネルギーよりも大きいことを示唆している。

### 3.6 分析応用

3.1節で示したように、鉄と銅の原子線の発光線を測定するとアルゴン混合率40%で発光強度は最大値を示した。そこでアルゴン混合率40%の $N_2$ -Ar-MIPと $N_2$ -MIPの検量線を比較した。測定した発光線はCuI 324.754 nm, CuI 27.396 nm, FeI 358.120 nm, FeI 371.994 nmである。各発光線について、試料濃度0, 100, 200, 500, 1000 ppmの時の発光強度を測定し濃度に対する発光強度をプロットした。Fig. 6(a)~(d)にその結果を示す。いずれの場合にも、検量線の傾きは $N_2$ -Ar-MIPの方が大きく、アルゴンを混合することによりプラズマの分析特性を改善できることがわかる。また、図中の各測定点の誤差バーは、各測定条件における発光強度とバックグラウンド強度の変動を示すものであるが、2種類のプラズマにおいて測定偏差に大きな差は認められなかった。従って、分析精度の観点においても、 $N_2$ -Ar-MIPは実際分析に使用できるものと考えられる。

## 4. 結言

窒素-アルゴン混合ガスMIPについて、以下の実験事実を得た。

- (1) 鉄の原子線及びイオン線、銅の原子線はアルゴンを混合した方が発光強度は大きく、アルゴン混合率40%で最大値をとる。しかし銅のイオン線は検出できない。
- (2) 励起温度はアルゴン混合率に関係なく常に4200~4300Kで一定である。
- (3) 試料がマグネシウム、カルシウム、イットリウム

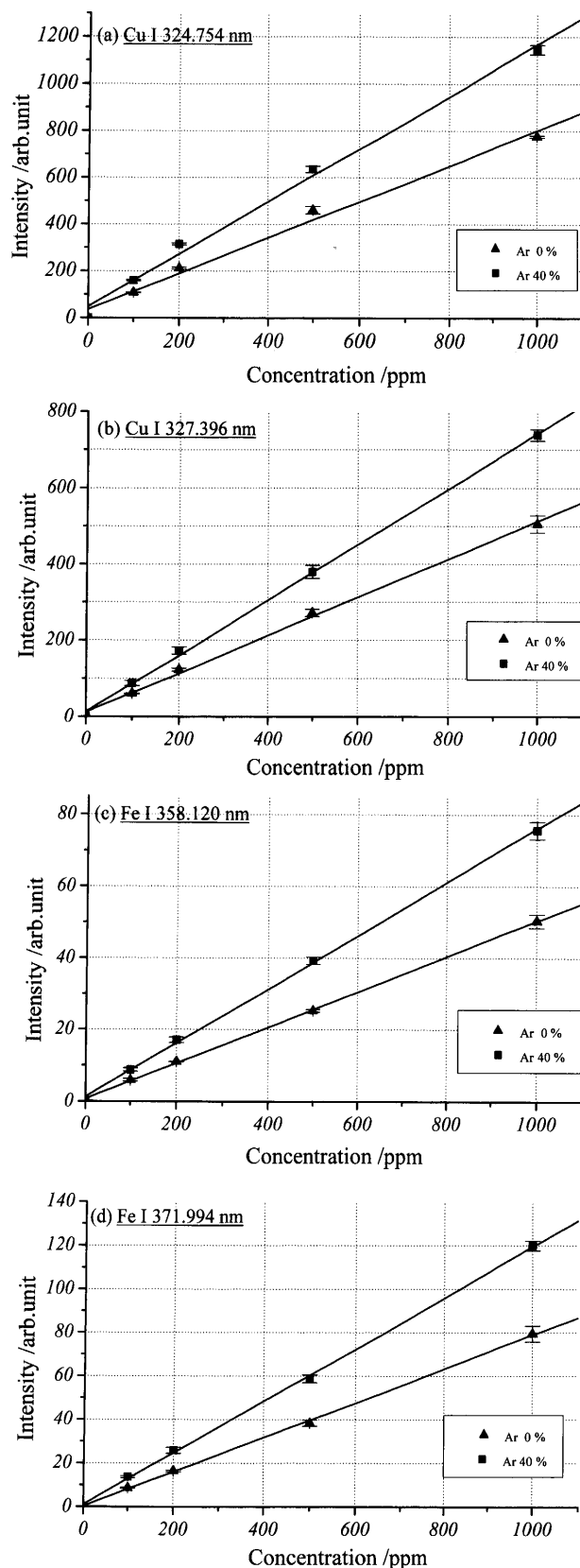


Fig. 6. Calibration curves for CuI 324.754 nm (a), CuI 327.396 nm (b), FeI 358.120 nm (c), and FeI 371.994 nm (d) when the  $N_2$  MIP and the  $N_2$ -40% Ar MIP are employed. Microwave power: 1.0 kW; flow rate of the plasma gas: 10 L/min; flow rate of the carrier gas: 0.5 L/min.

の場合、原子線発光強度に対するイオン線発光強度はアルゴン混合率に関係なくほぼ一定である。しかし鉄試料ではアルゴンの混合によってその値は僅かに上昇する。

(4) 窒素-アルゴン混合ガス MIP はアルゴン原子の発光線が観測されず、アルゴン原子の励起種の数密度が小さいプラズマである。

(5) 純窒素ガス MIP に比べ、窒素アルゴン混合ガス MIP は空間的に発光域が広い。

以上のことから、窒素-アルゴン混合ガス MIP の分光特性は純窒素ガス MIP と似ていることがわかった。しかしアルゴンを混合した方が明らかに発光強度は大きくなり、検出感度は向上する。

単体ガスであるアルゴンを混合することにより、マイクロ波電場からの各構成粒子の運動エネルギー及び内部エネルギーへのエネルギー分配が変化し、運動エネルギーを持ったアルゴン原子がプラズマ領域を拡張させる。そのアルゴン原子との衝突により、励起エネルギーの小さい中性原子線の励起効率が向上すると推定される。

本研究に使用した MIP プラズマ励起源およびその電源部は、(株)日立サイエンスシステムズのご厚意により提供を受けたものである。本研究は、日本鉄鋼協会・学会部門研究会「次世代鉄鋼迅速オンライン分析法の実用化」にお

ける研究費を受けて行われたものである。また、本研究に使用した実験設備の一部は、環境省及び(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金の研究費により購入したものである。これらの研究助成に深謝いたします。

## 文 献

- 1) 環境技術研究開発フォーラム, 第4回講演会予稿集, 日本鉄鋼協会, (2006).
- 2) 今北 毅: 第55回白石記念講座, 日本鉄鋼協会, (2004), 105.
- 3) 佐伯正夫: 鉄鋼の迅速分析, 日本鉄鋼協会(監修), 地人書館, (1998).
- 4) 石橋耀一: 第40回白石記念講座, 日本鉄鋼協会, (1999), 21.
- 5) J.A.C. Broekaert: Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, (2001).
- 6) Y. Okamoto: *Anal. Sci.*, **7** (1991), 283.
- 7) Y. Okamoto, M. Yasuda and S. Murayama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990), L670.1
- 8) H. Yamada and Y. Okamoto: *Appl. Spectrosc.*, **55** (2001), 114.
- 9) Y. Okamoto: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** (1994), 745.
- 10) M. Ohata and N. Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998), 447.
- 11) Z. Zhang and K. Wagatsuma: *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (2002), 699.
- 12) T. Maeda and K. Wagatsuma: *Microchem. J.*, **76** (2004), 53.
- 13) Z. Zhang and K. Wagatsuma: *Spectrosc. Spec. Anal.*, **23** (2003), 361.
- 14) T. Maeda and K. Wagatsuma: *Testu-to-Hagané*, **491** (2005), 471. 5
- 15) A.N. Zaidel: Tables of Spectrum Lines, Pergamon Press, London, (1961).
- 16) K. Wagatsuma and K. Hirokawa: *Spectrochim. Acta*, **50B** (1995), 109.
- 17) K. Wagatsuma and K. Hirokawa: *Anal. Chem.*, **56** (1984), 2024.