報 文

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

沖野 晃 俊*・宮武健一郎**・南 茂 夫***

大阪大学工学部応用物理学科 吹田市山田丘 2-1 (〒565)

内 田 照 雄

摂南大学工学部物理学教室 寝屋川市池田中町 17-8 (〒572)

(1993 年 10 月 1 日受理)

Diagnostical Measurements of an Ar-MIP with an Axially-Variied Bore Discharge Tube

Akitoshi OKINO*, Ken-ichiro MIYATAKE**
and Shigeo MINAMI***

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering,
Osaka University
2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565

Teruo UCHIDA

Department of Physics, Faculty of Engineering,
Setsunan University
17-8 Ikedanakamachi, Neyagawa, Osaka 572

(Received October 1, 1993)

The present study reports plasma temperatures and electron number densities for a **Microwave Induced Plasma (MIP)** source produced in an axially-varied bore discharge tube. Observed temperatures and electron number densities exhibit significant increase, but decrease of argon emission intensity, upon the aqueous sample introduction. Experimental results suggest that local thermodynamic equilibrium is not consistent and excitation and ionization of atomic species due to collision with high energy electron is dominant under the operating conditions employed for the measurements.

1. はじめに

現在, 微量元素分析の分野では誘導結合プラズマ (In-

ductively Coupled Plasma, ICP) が発光分光分析用の励起光源や質量分析用のイオン源として広く使用されている。一方, 同様なプラズマ励起光源のマイクロ波誘起プラズマ (**Microwave Induced Plasma, MIP**) は, ICP と比べて入力電力が少なくてすむことや, 装置がコンパクトであるなどの特長を持っている。MIP では通

* 現在東京工業大学原子炉工学研究所

** 住友電気工業株式会社

*** 大阪電気通信大学電子工学科

常, 2450 MHz のマイクロ波を Beenakker 型¹⁾の TM₀₁₀ モード円筒型空洞共振器で共振させ, 共振器の中央部にできた強電界でアルゴン, ヘリウム, 窒素などの気体をプラズマ化し, その中に溶液もしくはガス状の試料を導入する。

我々は溶液試料の直接分析を目的として新しいタイプのダブルボア放電管型 MIP 光源を考案し, 有限要素法を用いて共振器の解析を行い^{2,3)}, 装置を試作した⁴⁻⁵⁾。この MIP では石英放電管の内径が共振器内部で不連続に変化する構造を持っており, 不連続点の相対的位置を変えることによってプラズマの状態を変化させることができる。本研究では (a) 有限要素法の計算結果²⁾を確認し, (b) プラズマと放電管壁の接触を避けて中心軸上に安定なプラズマを発生させる条件を明らかにするため, 内径の不連続位置を変えてプラズマ特性の測定を行った。

ICP は溶液試料の導入に対して安定で, 溶液導入のあるなしにかかわらず, 温度, 電子密度などのプラズマ特性は中心軸上を除いてあまり変化しない^{6,7)}。しかし, MIP では生成できるプラズマの体積が小さく, 入力できる電力も大きくないため, 溶液試料の導入を行うとプラズマが容易に影響を受け, 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。このように, MIP ではプラズマが溶液試料の導入に大きく影響を受けるので, プラズマの諸特性も変化すると予想できる。しかし, 溶液試料が MIP のプラズマ特性に与える影響についての報告は現在までのところほとんど見られない。MIP の励起機構を理解し, MIP の改良を行うために, これらの測定を行うことは重要であると考えられる。

本論文では, 溶液試料の直接分析を目的として開発したダブルボア放電管型 MIP 光源について, 放電管内径の不連続位置および入力電力をパラメータとしたプラズマ温度, 電子密度の測定結果について報告する。また, 溶液試料の導入の影響について測定結果を示し, 考察を行う。

2. プラズマ温度の測定法

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ガスのプラズマに対して, 励起温度 T_{ex} , 電子温度 T_e , イオン化温度 T_{ion} , ガス温度 T_g が定義され, さらに, 分子を含む場合には回転温度 T_{rot} などが定義される⁸⁾。

局所的熱平衡状態 (Local Thermodynamic Equilibrium, 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, MIP ではこれらの温度について, 複数の測定が望まれる。ここでは研究に用いた温度測定法について簡単に述べる。

2.1 励起温度⁹⁻¹¹⁾

異なるエネルギー単位の原子密度分布がボルツマン分布に従い, 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単位 i から単位 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。

$$I_{ij} = n \frac{g_i}{Z} A_{ij} h \nu \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (1)$$

n : 粒子の密度 g_i : 単位 i の多重度
 Z : 分配関数 A_{ij} : 単位 i から j への遷移確率
 h : プランク定数 ν : 放射される光の振動数
 E_i : 単位 i の励起エネルギー
 k : ボルツマン定数 T : 温度

(1) 式を変形して, 両辺の対数をとると

$$\log\left(\frac{I_{ij}}{g_i A_{ij} \nu}\right) = C - \frac{E_i}{kT} \quad (2)$$

となる。ただし, C は定数。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単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_{ex} を求めることができる¹²⁾。

測定には Table 1 に示すアルゴンの原子線¹³⁾を用いた。

Table 1. Wavelengths, excitation energies, statistical weights and transition probabilities of Ar I lines.

λ (nm)	E_i (cm ⁻¹)	g_i	A_{ij} (10 ⁻⁸ sec ⁻¹)
425.118	116660	3	0.0089
425.936	118871	1	0.3665
426.629	117184	5	0.0265
427.217	117151	3	0.0688
430.010	116999	5	0.0318
433.356	118469	5	0.0506
433.535	118459	3	0.0308
434.545	118408	3	0.0273

2.2 回転温度¹⁴⁾

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、すなわちガス温度を知る目安になる。

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。

測定には Table 2 に示す OH 回転スペクトル¹⁵⁾を用いた。

2.3 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。

$$\frac{n_e n^+}{n^0} = 2 \frac{Z^+}{Z^0} \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \quad (3)$$

n_e : 電子密度 n^0 : 原子密度
 n^+ : 基底状態のイオン密度 V : イオン化エネルギー
 Z^+ : イオンの分配関数 Z^0 : 中性原子の分配関数
 m : 電子の質量 T : 温度

式 (3) 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¹⁶⁾。

系の圧力を P とすると Dalton の法則は

$$P = kT(n_1 + n_e + n^+ + \sum_i n_i) \quad (4)$$

n_1 : 基底状態の原子密度 n_i : 単位 i の原子密度
 と表わせるが、ここで各密度に $n_1 \gg n_e, n^+, n_i$ という関係が成り立っているとすれば式 (4) を

$$P = n_1 k T = \frac{n_1 k T}{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \quad (5)$$

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

$$n_e = n^+ \quad (6)$$

となる。したがって、式 (5) および式 (6) を用いると式 (3) は次のように変形できる。

$$n_e^2 = 2 \frac{P}{kT} \frac{Z^+}{Z^0} \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \quad (7)$$

この式から電子密度 n_e が測定できれば温度 T が計算

Table 2. Wavelengths, excitation energies and rotational transition probabilities of R_2 branch of OH.

λ (nm)	E_i (cm ⁻¹)	$gA\nu$ (rel.)
307.11	36393	54.1
307.30	36903	58.0
307.44	32947	13.0
307.70	32778	9.0
308.40	32542	2.7
308.90	39847	69.9

できる。この温度をイオン化温度 T_{ion} という。

3. 電子密度の測定法

3.1 シュタルク広がりを用いる方法

3.1.1 スペクトルの広がり

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。測定には溶液試料の溶媒やプラズマ中に不純物として含まれ、かつスペクトル広がり比較的大きい水素の β 線 (中心波長: 486.13 nm) を用いた。シュタルク広がりや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¹⁷⁾。

プラズマの温度が既知であれば、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。

3.1.2 装置関数の補正法

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。MIP などの大気圧弱電離プラズマの場合、自然広がりやローレンツ広がりとは十分小さいため無視できるので、問題となるのは分光器のスリット幅によって決まる装置関数である。

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

$$y(t) = h(t) \otimes x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \cdot x(\tau - t) d\tau \quad (8)$$

で表わされる。ただし

$$\int_{-\infty}^{\infty} h(t) dt = 1 \quad (9)$$

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¹⁸⁾。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という手法を用いた。なお、装置関数 $h(t)$ は、低圧水銀ランプを用いて測定した水銀の輝線スペクトル (435.83 nm) の広がりより、半値全幅 $0.37\text{\AA}$ 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。

3.2 LTE を仮定する方法

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^0 から電子密度 n_e を求めることができる^{10,19)}。

式 (1) より、イオン線と原子線の発光強度比は

$$\frac{I^+}{I^0} = \frac{n^+}{n^0} \frac{g^+ A^+ \nu^+}{g^0 A^0 \nu^0} \frac{Z^0}{Z^+} \exp\left(-\frac{E^+ - E^0}{kT}\right) \quad (10)$$

E^+ : イオンの基底状態からの励起エネルギー

である。ただし、+ および 0 はそれぞれイオン線、原子線を示す。ここで、LTE が成り立っていると仮定し、Saha-Eggert の式 (3) を用いると式 (10) は

$$\frac{I^+}{I^0} = \frac{2}{n_e} \frac{g^+ A^+ \nu^+}{g^0 A^0 \nu^0} \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{V + E^+ - E^0 - \Delta V}{kT}\right) \quad (11)$$

となる。ただし、 ΔV はイオン化エネルギーの低下で、二価以上のイオンの存在しないプラズマでは

$$\Delta V = 2.954 \times 10^{-8} \sqrt{\frac{n_e}{T}} \quad (12)$$

で表わせる。このように、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 (11) から電子密度を求めることができる。さらに、この LTE を仮定した値とスペクトルのシュタルク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でもできる¹⁰⁾。

本研究では、 I^+ 、 I^0 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。

4. 装 置

溶液試料の発光分光分析を目的として、ダブルボア放電管型 MIP 光源を製作した。ここで、ダブルボア放電管は内側の管の外径が外側の管の外径に等しい 2 本の石英管を Fig. 1 のように配置することによって実現している。このような構成によって放電管製作上の困難を避け、しかも内側の放電管の移動によって容易に内径不連続位置を変化させることができる。

空洞共振器は銅製で、深さは 20.0 mm、内径は有限要素法を用いた共振器解析²⁾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

Fig. 1 Schematic of the MIP with an axially-varied bore discharge tube.

には外径 4.0 mm、内径 2.0 mm の石英ガラスを用いた。

ダブルボア放電管においては内径不連続部で電界強度が最大となる²⁾。したがって、プラズマガスの流れが放電管の中央部に収束し、内径の不連続位置を適当に選ぶことによって、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、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。上記の放電管を用いた場合、Fig. 1 における *Edge Location* すなわち内径の不連続位置を 7~12 mm としたとき、プラズマの先端部は放電管の中心軸上で安定した。

製作した MIP 光源の装置および測定系の構成を Fig. 2 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洞共振器に供給される。反射波は溶液導入を行わない場合は約 13%、行った場合は約 6% であった。

プラズマガスおよびキャリアガスには高純度アルゴン (99.999%) を用いた。この MIP には、あらかじめプラズマガスとキャリアガスを混合してから導入した。まず、ボンベ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 (プラズマガス)、もう一方は溶液試料導入用のクロスフロー型ネビュライザを通った後、MIP へ送られる (キャリアガス)。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した。測定に用いた流量は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、キャリアガス 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、キャリアガス流量が 0.40 l/min の場合、プラズマへの溶液試料の全導入量は 0.087 ml/min であった。

測定は放電管開放端側から、プラズマの中心軸上先端

Fig. 2 Schematic diagram of the MIP measurement system.

部分（共振器前面位置）の発光について行った。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）からなる共焦点光学系を用いて分光器（Ebert 型, f : 500 mm, 逆線分散: 1.66 nm/mm, スリット幅: 10 μ m）の入射スリット上に結像した。また、ピンホールの直後にチョッパーを配置し、ロックインアンプで信号の増幅を行った。

5. 測定結果および考察

5.1 内径不連続位置とプラズマ温度、電子密度の関係

100 ppm のカルシウム溶液試料を導入し、不連続断面

Fig. 3 Effect of the edge location on electron number density.

Microwave forward power: 50 W,
Plasma gas flow rate: 0.60 l/min, Carrier
gas flow rate: 0.40 l/min.

位置すなわち内側放電管の挿入量がプラズマ温度と電子密度に及ぼす影響を測定した。測定結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

5.2 節で示すように、溶液試料の導入により電子密度は約 2 倍に増加する。この増加分の電子は試料もしくは溶媒の電離に起因するものと考えられるため、プラズマ中の電子がすべてアルゴンの電離によるものであるとは言い難い。したがって、溶液試料導入時にはイオン化度を求める事は困難である。

励起温度は回転温度より 1700~2000 K 大きい値が示されている。一方、Fig. 3 に示すように、シュタルク広がりから求めた電子密度は LTE を仮定した電子密度より 14~20 倍大きい値が得られた。すなわち、これらの結果は、この実験条件で生成されたプラズマにおいては

Fig. 4 Effect of the edge location on plasma temperature.

Microwave forward power: 50 W,
Plasma gas flow rate: 0.60 l/min, Carrier
gas flow rate: 0.40 l/min.

LTE の条件が成り立っていない事を示している。なお、ICP においても Kalnicky らによって、シュタルク広がりから求めた電子密度が LTE を仮定した電子密度より 30~50 倍大きいという同様の測定結果が報告されている¹⁰⁾。

放電管を通常の直管型からダブルボア型に変えた場合、同一のマイクロ波入力電力でも後者の方がプラズマ温度、電子密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り、電界強度が管壁近傍で大きくなる効果と内側放電管のエッジ部分に電界が集中する効果によるものであると考えられる。しかし、電子密度、温度ともエッジ部分で極大値を持つことから、後者の効果が主であることがわかる。この測定結果は、ダブルボア放電管においては、内側放電管のエッジ近傍の電界が約 25~30% 大きくなるという有限要素法を用いた MIP 共振器内電界強度の解析結果²⁾と一致する。

また、内側放電管の挿入量を 10 mm にしたとき、温度および電子密度ともに極大値となるのは、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されている事を示している。したがって、プラズマの励起光源としての応用を考慮した場合、この挿入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変え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、この位置は移動させねばならない。

5.2 マイクロ波入力および溶液試料導入の影響

プラズマのマイクロ波入力電力依存性を調べるため、電力を変化させながらプラズマ温度ならびに電子密度の

Fig. 5 Effect of microwave forward power on plasma temperature with Ca solution introduction.

Edge location: 10 mm, Plasma gas flow rate: 0.60 l/min, Carrier gas flow rate: 0.40 l/min.

Fig. 6 Effect of microwave forward power on plasma temperature without solution introduction.

Edge location: 10 mm, Plasma gas flow rate: 1.00 l/min.

Fig. 7 Effect of microwave forward power on electron number density.

Edge location: 10 mm.

測定を行った。内側放電管の挿入量は 10 mm とした。溶液試料としては 100 ppm のカルシウム溶液を使用した。溶液試料を導入した場合のプラズマ温度を Fig. 5 に、溶液試料を導入しない場合のプラズマ温度を Fig. 6 に示す。また、マイクロ波入力電力と電子密度の関係を Fig. 7 に示す。

溶液試料を導入しない場合、イオン化温度 > 励起温度 > 回転温度となった。入力電力を大きくするとそれに比例して励起温度は上昇するが、イオン化温度、回転温度に顕著な変化は生じない。

一方、溶液導入時には、回転温度が入力電力とともに

上昇し、励起温度に近づく。しかし、シュタルク広がりより求めた電子密度は LTE を仮定した電子密度の約 13 倍であり、この比率は入力電力にかかわらず一定であった。これらの結果から、入力電力の増大によりプラズマが LTE により近づくという結論を引き出すことはできない。

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。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 低いこと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の説明は困難である。溶液導入時のプラズマ温度と電子密度の上昇には以下のような原因が挙げられる。

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²⁰⁾ため、プラズマ半径方向への熱の拡散が増大してプラズマが冷却されやすくなり、前述のようにプラズマの体積が収縮する。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。そして、加熱が集中して起こる結果、プラズマの中心軸上の温度と電子密度の測定値が上昇するものと考えられる。

また、入力電力を大きくすると、溶液導入時には回転温度が、溶液導入がない場合には励起温度が上昇した。さらに、電子密度に関しては、溶液導入時には入力が増加にしたがって大きくなったが、溶液導入がない場合にはほとんど変化しなかった。これらの結果から、使用したマイクロ波入力電力の範囲では、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仮定すると、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と等価である。また、水蒸気が全て原子化されると仮定すると、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% であるが、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、プラズマへの影響が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 $8.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となる。すなわち、測定された電子密度 $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ を考慮すると、水蒸気の実際の電離度は高々 1.5×10^{-3} 程度にすぎないといえる。

前述の通り、溶液試料を導入するとアルゴンの発光強

度すなわち励起状態のアルゴンの密度は 1/2 以下に減少した。低入力 MIP では、溶液試料を導入すると電子密度が高くなり、励起状態のアルゴンの密度が減少するため、通常の ICP で考えられているような準安定状態を含む励起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、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 を用いた溶液の分析結果^{3,4)}と一致する。また、Tang ら²⁰⁾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。

6. 結 論

新しく開発したダブルボア放電管型 MIP 光源のプラズマ特性を分光手法を用いて測定した。その結果、放電管の内径不連続位置を 10 mm と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。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。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。溶液試料の導入時には、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 光源では、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。

本研究の一部は文部省科学研究費(課題番号 04650041)の援助を受けて行われたもので、ここに感謝の意を表わします。

参考文献

- 1) C. I. M. Beenakker: Spectrochim. Acta **31B**, 483 (1976).
- 2) 沖野, 宮武, 内田, 南: 分光研究 **42**, 289 (1993).
- 3) 宮武, 沖野, 内田, 南: 応用物理学関係連合講演会予稿集 p. 28 (1991).
- 4) 沖野, 宮武, 内田, 南: 照明学会, 応用物理学会第 6 回光源物性とその応用研究会講演要旨集 p. 37 (1991).
- 5) T. Uchida, A. Okino, K. Miyatake, and S. Minami: abstracts of ICAS '91, 203 (1991).
- 6) H. Uchida, K. Tanabe, Y. Nojiri, H. Haraguchi, and K. Fuwa: Spectrochim. Acta **36B**, 711

- (1981).
- 7) A. Batal, J. Jarosz, and J. M. Mermet: *Spectrochim. Acta* **36B**, 989 (1981).
 - 8) 高橋 務, 村山精一: 液体試料の発光分光分析 (学会出版センター, 東京, 1982).
 - 9) H. R. Griem: *Plasma Spectroscopy*, (McGraw-Hill, New-York, 1964).
 - 10) D. J. Kalnicky, V. A. Fassel, and R. N. Kniseley: *Appl. Spectrosc.* **31**, 137 (1977).
 - 11) M. M. Mohamed, T. Uchida, and S. Minami: *Appl. Spectrosc.* **43**, 794 (1989).
 - 12) 村山精一, 高橋 務: 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, 東京, 1982).
 - 13) B. S. Malone and W. H. Corcoran: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **6**, 443 (1966).
 - 14) M. H. Abdallah and J. M. Mermet: *Spectrochim. Acta* **37B**, 391 (1982).
 - 15) L. de Galan and J. D. Winefordner: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **7**, 703 (1967).
 - 16) I. J. M. M. Raaijmakers, P. W. J. M. Boumans, B. V. D. Sijde, and D. C. Schram: *Spectrochim. Acta* **38B**, 697 (1983).
 - 17) C. R. Vidal, J. Cooper and E. W. Smith: *Astrophys. J., Suppl. Series No. 214*, **25**, 37 (1973).
 - 18) 南 茂夫: 科学計測のための波形データ処理 (CQ 出版社, 東京, 1986).
 - 19) J. F. Alder, R. M. Bombelka, and G. F. Kirkbright: *Spectrochim. Acta* **35B**, 163 (1980).
 - 20) Y. Q. Tang and C. Trassy: *Spectrochim. Acta* **41B**, 143 (1986).