

【部門構成員】

教授：我妻 和明、 助教授：奥 正興、 助手：松田 秀幸、朴 賢國、高木 清一、
講師(技術部)：高田 九二雄、 助手(技術部)：石黒 三岐雄、 檀崎 祐悦、

【研究成果】

分析科学研究部では定量元素分析のための新しい機器分析法の開発を中心として研究活動を展開してきた。

1. 工業分析に適用できる迅速分析法の開発

グロー放電発光分析法 (Glow discharge optical emission spectrometry, GD-OES) は固体試料の直接・高速分析法に適する分析特性を持っており、工業用のオンサイト／オンライン分析法としての開発が期待されている。本研究部では GD-OES の検出感度や分析精度の向上に資するため、新しいグロー放電励起源や光測光技術の改良を行ってきた。新たに開発したバイアス電流導入型高周波グロー放電励起源は、従来の励起源と比較して 10・20 倍の発光強度を得ることができ、この励起源を用いることにより ppm($10^{-4}\%$)オーダの微量元素の直接定量が可能となった。また、印加電圧変調法による測光技術を開発し、発光強度が微弱な場合でも変動係数が 1%程度で強度評価が可能となった。これは GD-OES における定量精度の向上に大きく貢献するものである。これら一連の研究は、理学電機工業(株) および川崎製鉄(株) との共同研究によるものであり、また、日本鉄鋼協会分析・解析部会における”工程管理分析の高速化と高感度化”研究会(1998-2001 年)では幹事委員として活動した。研究遂行にあたって、川崎製鉄 21 世紀財団および日本鉄鋼協会よりの助成を得た。固体試料の直接・迅速定量のための分析方法として、レーザアブレーションあるいはレーザ誘起プラズマを用いた発光分析法の研究に取り組んでいる。この目的のため、本研究部では 2 種類の励起源を製作しその特性等検討した。減圧レーザ誘起プラズマ励起源 (laser-induced plasma spectrometry, LIBS) およびレーザアブレーション (laser ablation, LA)-He グロー放電プラズマ励起源である。前者は例えばスクラップ素材のその場分別のためのオンライン分析法として、後者は様々な素材に適用できる高精度分析法として有望であることを明らかにした。LA により He グロー放電プラズマ励起源に導入することにより、試料原子を定常放電プラズマ中で励起することが可能となり、変動の小さい発光強度が得られ分析精度を大きく改善することが可能となった。本課題の遂行にあたっては、環境省および(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金よりの助成を得た。さらに、日本鉄鋼協会分析・解析部会における”次世代オンサイト分析の実用化”研究会(2003-2006 年)では主査として研究活動の中心を担っている。

2. 極微量元素の定量分析法の開発

本研究部では、各種素材に含まれる極微量不純物元素 (ppb レベル, $10^{-7}\%$) の定量方法を検討してきた。特に、黒鉛炉原子吸光分析法 (graphite furnace atomic absorption spectrometry, GF-AAS) や高周波誘導結合プラズマ質量分析法 (inductively-coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) に適用できる試料の前処理法として Pd や MnO_2 を用いた共沈分離法を開発した。また、燃焼赤外線吸収法により微量の C や S を定量分析するために、雰囲気ガスの影響を受けにくい装置設計に関する研究を

行った。さらに、本研究部では（社）日本鉄鋼連盟が主宰する鉄鋼標準物質の作製に関する共同実験に参画しており、我国の分析標準化事業に協力している。

3. 新たな分析方法の開発

グロー放電プラズマ励起源を用いた X 線源や電子源について試作し、X 線や電子線分析装置の小型化に貢献できることを報告した。また、X 線分光分析の新たな測定方法として、斜入射－斜出斜型の全反射蛍光分析や斜出斜測光を用いた電子線励起 X 線分析装置を開発した。新しい原子発光分析用の励起源として、Okamoto-cavity を用いたマイクロ波誘導プラズマ (microwave-induced plasma (MIP) optical emission spectrometry) に注目して、その励起特性等の研究を行っている。このプラズマは溶液試料の直接導入が可能であり、またプラズマガスとして、N₂, O₂, He, Ar 等を用いることができる。特に O₂ 混合ガスプラズマでは酸化燃焼が起り、有機溶媒の直接導入が可能であることから、その分析応用が期待できることを明らかにした。

4. 分光分析法における励起機構の解明

本研究部では、電子分光法におけるオージェ電子や X 線光電子スペクトルの放出機構について詳細な検討を行っている。これは複合酸化物系などの複雑なスペクトルの解釈及び定量情報を得るための基礎データの収集を目的としている。本研究部では、原子分光法における励起機構についての様々な放電プラズマ (ICP, MIP, glow discharge plasma, spark discharge plasma, and laser-induced plasma) からのスペクトルを対象に検討している。これは各プラズマ励起源の最適化のための基礎データの収集や、波長表データベースの作成に行うことを目的としている。

1. M. Oku, K. Wagatsuma, and H. Matsuta
Background subtraction from transition metal 2p XPS by deconvolution using ligand atom XPS: study on first transition metalcyanide complexes"
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 83 (1997) 31-39.
2. K. Wagatsuma and H. Matsuta
"Control of bias d.c. current in radiofrequency-powered glow discharge source and its emission characteristics"
Spectrochim. Acta, 54B (1999) 527-535.
3. K. Tsuji, K. Wagatsuma, R. Nullens, and R.E. Van Grieken
"Grazing exit electron probe microanalysis for surface and particle analysis"
Anal. Chem., 71 (1999) 2497-2501.
4. H. Matsuta and K. Wagatsuma
"Emission characteristics of a low-pressure laser-induced plasma:
Selective excitation of ionic emission lines of copper"
Appl. Spectrosc., 56 (2002) 1165-1169.
5. K. Wagatsuma, Y. Danzaki, and T. Nakahara
"Comparative study on excitation mechanism of chromium emission lines in argon radio-frequency inductively-coupled plasma, nitrogen microwave induced plasma, and argon or nitrogen glow discharge plasmas"
Spectrosc. Lett., 36 (2003) 99-115.

【研究計画】

1. 実用分析装置の開発

- (1) 本研究部において開発した改良型グロー放電プラズマ励起源を用いた発光分析装置を製作する。鉄鋼メーカー等の協力を得て、オンライン／オンサイト分析装置としての運用を行い、実際運用における問題点や更なる改良点を抽出する。この分析装置は、ppm($10^{-4}\%$)レベルまでの微量元素の多元素同時定量を概ね1分以内に完了でき、そのときの分析精度として相対標準偏差が5%以内となるものを目標とする。
- (2) レーザ誘起プラズマ発光分析においては、プラズマセル等を製作し、スクラップ素材等のさまざまな分析対象に対応できる分析装置の試作を行う。
- (3) 極微量分析ではICP発光／質量分析法の試料の前処理技術の検討し、分析操作における汚染がなく高性能な分離・濃縮法の開発を行う。この分析装置に要求される性能として、ppb($10^{-7}\%$)レベルの極微量元素の定量を、相対標準偏差が5%以内で完了できることを目標とする。

2. 新分析方法の検討

- (1) 従来型にはない分析特性を持つ発光分析用のプラズマ励起源の研究を行う。固体試料の直接分析用の新しい励起源として、レーザアブレーションによる試料導入とグロー放電プラズマを組み合わせた励起源や3電極型中空陰極型グロー放電励起源等の分光特性について検討する。これらは、試料のサンプリング過程と励起過程を独立して制御することができるため、より高性能の励起源として使用できる可能性がある。
- (2) Okamoto-cavityを用いたマイクロ波誘導プラズマを励起源とした分光分析では、プラズマガスによる励起特性等を更に詳細に検討し、このプラズマの分析応用の可能性について探る。
- (3) イメージ分光器と2次元CCD検出素子から構成される測定装置を導入し、レーザ誘起プラズマの空間分布やグロー放電プラズマからの発光の3次元解析など、原子発光分析における新たな解析方法について検討する。

3. 基礎データの解析

- (1) X線光電子分光法においては、電子放出等の詳細機構の解明および実際スペクトルの収集のため、さまざまな化合物の測定を進める。
- (2) 原子発光分析法においては、波長法データベースの拡充を図るため、様々なプラズマ励起源により得られるスペクトル線の測定を引き続き行う。また、励起機構の解明およびその励起源による差異を明らかにする。