Table 10. Results of analysis

Element	Add. conc. (%)	Recovered (%)	Deviation from added (%)
Fe ₂ O ₃	40.0	39.3	-0.7
NiO ₂	5.0	4.9	-0.1
MgO	20.0	19.0	-1.0
ZnO	10.0	9.1	-0.9
Cr ₂ O ₃	1.0	0.98	-0.02
MnO ₂	10.0	10.0	0.0
Co ₂ O ₃	5.0	5.5	+0.5

製した合成試料を分析した結果を示すものであり、一応ボイラーおよび冷却管スケールの分析に対しては実用し得る精度で各元素を定量することができた。

6. 結 言

鉄、ケイ素を主成分とする鑛石の分光分析について小球アーク励起法を検討した結果、日常分析への応用と云う面においては、分析操作に手間がかかるという点で若干の問題はあるが、一応鉄のような複雑なスペクトルをあたえる試料を、中型分光器で主成分を含めて定量することができた。しかし高温で熔融し、耐熱性化合物を生成し易いケイ素、カルシウムおよびアルミニウムなどはこの方法では蒸発気化が抑制されるためか定量することはできなかった。特にケイ素が 50% 以上含有される時にはアークが試料小球に着火しないようなので、このような励起方法では定量が不可能であつた。また小球アークにおいては一般にアーク柱温度が低いため、高い励起ポテンシャルを持つスペクトル線は使用できないことがわかった。

スパーク放電の電極消耗量

高 橋 務*・吉 野 耕 一**

(昭和 39 年 9 月 17 日受理)

Electrode Erosion in Spark Discharge

Tsutomu TAKAHASHI* and Kouichi YOSHINO**

(* National Research Institute for Metals)
(300, Nakameguro-2, Meguro-ku, Touyo)

(** Government Chemical Industrial Research Institute)
(1, Hon-Machi-1, Shibuya-ku, Tokyo)

For the excitation of spectrum of copper in argon atmosphere by spark discharge in a wide range of low voltage, a spectrochemical source unit is used, with which the relation of electrode erosion to other factors involved in the analysis is examined. The electrode erosion is obtained by the difference in weight of the electrode before and after the discharge. Under various discharge conditions, the cathode electrode erosion is found linearly related to the integrated discharge current $\int i dt$. It affects also the spectral intensity but not the electron temperature which was measured by Ornstein's method. Except for the case of oscillating discharge, the anode electrode erosion was not observed.

* 金属材料技術研究所 (東京都目黒区中目黒 2-300)

** 東京工業試験所 (東京都渋谷区本町 1 の 1)

1. 緒 言

発光分光分析において放電間隙への試料導入過程および発光励起過程の機構に関してその知識は今のところ少ないといわなければならない。分光分析の場合、目的元素のスペクトル線を観測するためにはこれらの問題を本質的に把握することは重要な問題である。そこで著者らは特にそのうち試料導入過程に関して検討することを試みた。

放電コラムで Maxwell—Boltzman の平衡が成り立っていると仮定すればスペクトル線強度はよく知られた式

$$I = NgAh\nu e^{-\frac{E}{KT}} \quad (1)$$

で与えられる。(1) 式中 $gAh\nu$ はスペクトル線によって一定値をあたえるので (1) 式は

$$I = \text{Const } Ne^{-\frac{E}{KT}} \quad (2)$$

と書くことができる。(2) 式中 N は放電コラム中の原子の密度、 E は励起電圧、 K は Boltzman 定数、 T は電子温度である。先に述べた試料導入過程を検討していくことは (2) 式中の N の測定および N を規定する因子を求めることになる。しかし N を求めることは非常に困難な問題である。そこで N に関係すると思われる電極試料の消耗量およびそれに関与すると思われる因子を求めることが試みられて来ている。

Schreiber and Fry¹⁾ は高圧スパークについて N を左右すると思われる放電の特性を平均電流および FeI/FeIII で測定しようと試み、河口ら²⁾ はやはり高圧スパークについて電極の消耗量が平均電流と一様な関係を示すことを報告している。Laqua³⁾ は電極間で消費されるエネルギーと電極消耗量すなわちスペクトル線強度の関係を求めている。Bunge⁴⁾ によると電極からの試料の消耗は発光条件には無関係に電気量により決定されることを示している。

放電コラムへの試料導入過程の解明において N に関係すると思われる電極試料の消耗量の測定方法としては次の四つが考えられる。1) 放射性同位元素の利用。2) 電極より消耗する物質を捕集し化学分析によりその量を

測定する。3) 電極の放電前後の重量差を電極の消耗量とする。4) 放電によってできる放電跡を金属顕微鏡等で測定し、幾何学的に電極の消耗量を求める方法等である。先に述べた高圧スパークの電極消耗量の測定における河口ら²⁾ および銅スパーク法における試料消耗量の測定を行なった中島ら⁵⁾ は 1) の放射性同位元素を利用している。また Bunge⁴⁾ および Nikitina 等⁶⁾ は 2) の捕集法を用いている。3) の方法は Cundall 等⁷⁾ が H_2 中で種々な棒状電極の消耗量を微量天秤を用いて測定している。4) の方法を用いて大気中の種々の金属の消耗量について Hurwitz⁸⁾ が報告している。これら 4 方法を比較すると次のようになる。1) の方法は少量の消耗量に対してもかなり正確に測定できるが放射性同位元素の入手方法および設備に困難がともなう。2) の方法は捕集容器内で完全に捕集することがかなり困難である。3) の方法は不活性気体中や試料が雰囲気ガスとの親和性にとばしい場合には利用でき、非常に簡単な方法であるが酸素や空気中では電極表面の化学反応のため利用できない。

Table 1. Experimental instruments and conditions

Spectrograph	: Shimadzu Vacuum Spectrograph PGV-300
Spectrometer	: A.R.L. Industrial Research Quantometer
Source	: A.R.L. High Precision Source Unit Shimadzu High Precision Source Unit
Source condition	: Table 2
Electrode	: Upper disk, copper Lower 6mm ϕ , 90° cone, copper
Gas	: Argon
Gas flow rate	: 20 l/min
Gas pre-flow time	: 20 sec.
Synchroscope	: Iwasaki DS-5153
Balance	: Mettler and Shimadzu aut-balance

- 1) T.D. Schreiber and D.L. Fry : *Spectrochim. Acta*, **13**, 99 (1958).
- 2) 河口広司, 高島教一郎 : 分析化学会第 11 年会講演 (1962).
- 3) K. Laqua : *Spectrochim. Acta*, **4**, 446 (1952).
- 4) K. Bunge : *Spectrochim. Acta*, **10**, 133 (1957).

- 5) T. Nakajima and H. Kawaguchi : *Spectrochim. Acta*, **18**, 1479 (1962).
- 6) O. I. Nikitina, A.E. Gorevaya, M.G. Sklyor, L. L. Gudyrina, N. K. Ivanova and Z.N. Miroshnichenko : *Trudy Ukr. Nauchn-Issled. Inst. Metal*, **7**, 301 (1961).
- 7) C.M. Cundall and J.D. Craggs : *Spectrochim. Acta*, **7**, 149 (1955).
- 8) J.K. Hurwitz : *Spectrochim. Acta*, **7**, 1 (1955).

Table 2. Source conditions

	Voltage (V)	Capacitance (μ F)	Resistance (Ω)	Inductance (μ H)	Duration (μ sec)	Peak current (Amp)
Voltage-series	900	50	10	50	1550	93.3
	800	50	10	50	1550	77.2
	700	50	10	50	1550	65.8
	600	50	10	50	1550	56.8
Capacitance-series	900	50	10	50	1550	93.3
	900	40	10	50	1260	93.3
	900	30	10	50	960	93.3
	900	20	10	50	640	93.3
	900	10	10	50	320	93.3
	900	5	10	50	160	93.3
Resistance-series	900	5	Residual	360	1000	92.9
	900	5	2	360	440	82.0
	900	5	5	360	320	60.0
	900	5	10	360	180	51.8
	900	5	15	360	240	38.8
	900	5	25	360	2000	25.9
	900	5	50	360	3000	15.1

(ARL High Precision Source Unit)

4) はあまり技術的に精度よく測定できない。分光分析用光源研究会では 2) および 3) の方法について検討を進めたが、今回はアルゴン気流中で測定を行なった 3) の方法を用いた結果について報告する。

試料は単純な試料を利用し複雑な要因が入らないようにする意味から純金属を用いた。放電条件としては河口等が高圧スパークについては検討を試みているのでこの実験では特に低圧スパークについて検討した。

2. 実験装置および実験条件

発光装置としては ARL 製および島津製の高性能発光装置を用いて Table 2 のごとく 3 シリーズ, 17 の発光条件を選択した。分光器としては島津製作所製の PGV-300 大型真空分光器および ARL 製 Industrial Research Quantometer を用いた。放電電流波形の観測は岩崎通信機製 DS-5153 型シンクロスコープ、電極消耗量の測定はメトラーおよび島津製自動天秤を用いた。その他ガス流量、電極等は Table 1 のごとくである。

3. 電極消耗量の測定法

放電の雰囲気としてアルゴンを用いており、電極材料と雰囲気ガスとの化学反応を考慮する必要がないので Cundall 等⁷⁾が行なっているように放電前後の電極の重

量差から電極の消耗量を測定した。スタンドとしては島津真空型カントレコーダー用および島津大型真空分光器用のものを用い、スタンドの関係から point to plane 法を用いた。ディスク電極は電極そのものの重量が大きいため精度よく、電極の消耗量を測定することができないので棒状電極を測定電極とし、放電前後の重量差を測定した。電極の重量は約 10 gr となるように試料を切断加工した。電極の極性に関しては棒状電極の極性を変えて重量変化を測定しそれぞれ陰極の場合、陽極の場合の電極消耗量とした。測定のための放電時間はエネルギーの弱い放電においても精度よく測定するため 3 分間とし、表示方法としては 1 分間当りまたはスパーク当りに換算した。

上記の方法による銅および銀電極の消耗量の測定結果を Table 3 に示す。この場合の放電条件は表に示してあるごとく $C=6\mu\text{F}$, $R=\text{residual}$, $L=360\mu\text{H}$, $V=900\text{V}$ の Oscillating discharge, Critically damped discharge ($C=26\mu\text{F}$, $R=2\Omega$, $L=50\mu\text{H}$, $V=900\text{V}$), Overdamped discharge ($C=50\mu\text{F}$, $R=10\Omega$, $L=50\mu\text{H}$, $V=900\text{V}$) について測定した。

すでに報告⁹⁾してあるように unidirectional な放電の場合陽極の消耗量はほとんど観測されない。それは陽極

9) 高橋 務：分光研究 12, 224 (1964)。

Table 3. Weight changes of rod electrodes in mg/min in argon atmosphere
(Negative for loss of weight)

Electrode material and polarity		Oscillating	Critically damped	Over-damped
Rod	Disk			
Ag (-)	Fe (+)	-4.13	-6.11	-13.58
Ag (-)	Cu (+)	-5.70	-6.36	-13.11
Cu (-)	Fe (+)	-2.31	-3.78	-6.68
Cu (-)	Cu (+)	-2.35	-4.24	-7.37
Ag (+)	Fe (-)	-2.06	0.42	1.31
Ag (+)	Cu (-)	-1.58	1.23	1.92
Cu (+)	Fe (-)	-0.80	0.41	1.56
Cu (+)	Cu (-)	-0.80	(-0.01)	(-0.02)
			0.99	1.86
			(-0.02)	(-0.13)

Source conditions (Shimadzu High Precision Source Unit)

Oscillating; $6\mu\text{F}$, 0Ω , $360\mu\text{H}$, 900V .

Critically damped; $26\mu\text{F}$, 2Ω , $50\mu\text{H}$, 900V .

Overdamped; $50\mu\text{F}$, 10Ω , $50\mu\text{H}$, 900V .

表面の附着物を除いて測定した Table 3 の括弧内の値に示したごとく減量は測定誤差範囲である。これは主に trigger 放電による消耗量と考えられ、またその値が陰極の消耗量の 2% 以下にすぎずほとんど考慮しないでよい程度である。陽極が unidirectional な放電の場合増量しているのは Andermann and Kemp¹⁰⁾ が述べているように陰極からでた物質が附着したためと思われる。

4. 電極消耗量と回路定数との関係

回路定数を変化させると分析間隙で消費されるエネルギーおよび電流波形が違ってくる。そこで電極の消耗量と回路定数との関係を銅電極を用いて検討した。

測定に用いた発光条件は Table 2 に示すごとく $C=50\mu\text{F}$, $R=10\Omega$, $L=50\mu\text{H}$, $V=900\text{V}$ の Overdamped type の放電条件から、(1) コンデンサー容量および抵抗値を一定にし電圧を $900\sim 500\text{V}$ の範囲にわたって変化させた。(2) 電圧および抵抗値を一定にコンデンサー容量を $50\sim 5\mu\text{F}$ の範囲にわたって変化させた。さらに $C=25\mu\text{F}$, $R=\text{residual}$, $L=360\mu\text{H}$, $V=900\text{V}$ の Oscillating type の放電条件から、(3) R を $0\sim 50\Omega$ の範囲にわたって変化させた。Unidirectional な放電の場合 {シリーズ (1) および (2)}, Table 3 に示したように電極物質は陰極側のみ消耗していると考えてさしつかえないので棒状電極を陰極とした。Oscillating type

の放電の場合 {シリーズ (3)} は Table 3 から明らかなくとも陰極、陽極両極が消耗しているが、今回はこの場合も棒状電極を放電当初に陰極とした。

このように回路定数を変化させてまず放電電流波形を観察した。Table 2 に示すごとく Overdamped type の放電条件から電圧を変化させた放電条件、シリーズ (1) (Voltage series) では放電の duration は一定であるが

Fig. 1. Relation between electrode erosion and voltage

Fig. 2. Relation between electrode erosion and capacitance of condenser

10) G. Andermann and J.W. Kemp: Symposium on Spectroscopic Excitation p. 23 (1959).

Fig. 3. Relation between electrode erosion and resistance value

peak current が電圧と共に小さくなっている。コンデンサー容量を変化させた放電条件、シリーズ (2) (Condenser series) では peak current は一定であるが duration がコンデンサー容量の減少と共に短くなる。Oscillating type の放電では抵抗値を変化させた放電条件、シリーズ (3) (Resistance series) では抵抗値が 5Ω 程度までは Oscillating type の波形を示しているが抵抗値が 10Ω になると unidirectional な放電になっており、Critically damped type の放電を経て Overdamped type の放電に移行していく。このような放電の波形の変化に対し電極の消耗量は Fig. 1~3 に示すごとく変化している。Fig. 1 および 2 は Overdamped type の放電条件から回路定数を変化させたシリーズ (1) および (2) の場合であるが電極消耗量は電圧およびコンデンサー容量の変化に対しそれぞれ一様な関係となつている。シリーズ (3) の放電条件においては電極消耗量は抵抗値の増加に対して著しく減少している (Fig. 3)。この場合 5Ω までの Oscillating type の放電においては陰極のみの消耗量を考えて。

5. 電極消耗量とスペクトル線強度の関係

電極消耗量が増大することは放電のコラム中に試料が多量に存在することになり当然スペクトル線強度が増大するものと思われる。

カントメーターによつて得た Cu I 3194.10 (5.52 eV), Cu I 3099.93 (8.83 eV) および Cu II 2713.51 (7.71 + 10.70 eV) のスペクトル線強度と電極消耗量の関係を Fig. 4 に示した。スペクトル線強度と電極の消耗量は図でみられるごとく大体一様な関係を持つていることがわかる。しかし測定に使われた放電条件シリーズ (1) および (2) の間の完全な一致はみられない。励起電圧のもつ

とも低い Cu I 3194.10 ではシリーズ (1) の場合、やや高めであるが、イオン線 Cu II 2713.51 では逆にシリーズ (2) の場合の方が高めに出ている。以上の結果を全般的にみると電極の消耗量が増大するにしたがつてスペクトル線強度は増大している。

Fig. 4. Relation between electrode erosion and spectral lines intensity

6. 結果の検討

電極の消耗量が放電電流といかなる関係にあるかを求めるため、電流波形の時間積 $\int i dt$ および電流の二乗の時間積 $\int i^2 dt$ を近似積分法によつて求めた。これらの値と電極の消耗量の関係を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。Fig. 5 は全く異なつた電流電圧波形を含む 3 シリーズの放電条件による結果を同一グラフ上に与えた。ただし Oscillating type の放電では測定試料が陰極になる半サ

Fig. 5. Relation between electrode erosion and $\int i dt$

Fig. 6. Relation between electrode erosion and $\int i^2 dt$

イクルのみを積分した。これは先の結果で明らかなごとく陽極試料物質からの電極物質の消耗は少なく省略できるとの考えによつたものである。Fig. 6 はシリーズ (1) および (2) についてだけ電極消耗量と $\int i^2 dt$ の関係を示したものである。 $\int i dt$ と電極消耗量の関係は完全な直線関係ではないが全条件について測定誤差内で一般的な関

係を示している。一方 $\int i^2 dt$ と電極消耗量の関係は同シリーズ内ではそれぞれ一般的な関係を示しているが、シリーズ間では全く異なつた関係となつている。この事から与えられた電気エネルギーが電極消耗量に関与すると仮定すれば前者では $V \cdot I$ の関係で考えられ、放電中の gap voltage V は一定でなければならない。また一方後者では $I^2 R$ となり gap の抵抗が R が一定とすれば $\int i^2 dt$ で示されてもよい。break down 後の gap voltage は一定といわれている点から考えあわせる*と前者の関係 $\int i dt$ で与えらるべきである。この事は先に述べた実験結果ともよく一致している。

Bunge⁴⁾ はクーロン当りの電極消耗量は放電条件に無関係に一定であり、垂鉛の場合 5×10^{-5} gr/coulomb になると報告している。 $\int i dt$ で求めた著者らの結果はすなわちクーロン量を与えているわけである。クーロン量あたりに電極消耗量を計算すると約 6×10^{-5} gr/coulomb となり条件および試料の差はあるが Bunge の結果と order 的には割合一致した値となる。

* 光源研究会資料 No. 39 に gap voltage がほとんど一定である実験結果が示されている。

Table 4. Spark column temperatures measured by line ratios on the photographic method

	λ_1 (Å) 3099.99	λ_2 (Å) 3063.42	λ_3 (Å) 3093.99	λ_4 (Å) 3194.10	λ_5 (Å) 3208.23	Mean
Capacitance-series	C=50	7700° K 7500	7400° K 7200	7900° K 8000	7400° K 7300	7550° K
	C=40	8000 7800	7500 7300	8200 8000	7500 7300	7700
	C=30	7400 7600	7200 7200	7800 7900	7400 7300	7480
	C=20	7200 7400	7100 7100	7600 7700	7200 7300	7330
	C=10	7000 7000	6900 7000	7300 7400	7200 7200	7130
Voltage-series	V=900	7400 7400	7200 7100	7500 7600	7200 7000	7300
	V=800	7500 7300	7100 6900	7600 7500	7300 7100	7290
	V=700	7200 7200	6900 6800	7200 7200	7200 7100	7100
	V=600	7100 7100	6800 6700	7300 7200	7200 7100	7060
	V=500	6800 6800	6700 6700	7100 7000	7200 6900	6880

(Shimadzu vacuum spectrograph PGV-300)

スペクトル線強度と電極消耗量は Fig. 4 に示した如く全体として両者の間には一様な関係を示している。先に述べたごとくスペクトル線によって放電電流波形による影響が異なつた方向にみられる。Critically damped type の放電に近づくにしたがつてイオン線強度は同じ電極消耗量でも相対的に高くなつてゐる。励起電圧のもつとも低いアーク線の場合は逆に低くなつて来ている。アーク線の線対比から求めた放電コラムの温度¹⁰⁾は Table 4 にみられるごとく各条件の間にはほとんど差がみられず Overdamped type の放電で peak current が減少するにしたがつて温度が 7300 から 6800°K に下る程度である。これらのことからスペクトル線強度は主に電極消耗量により、二次的效果として電流波形の影響が入ってくる。測定した数少ないスペクトル線だけで判断することは困難であるが、励起電圧の差が大きい時（時にイオン線とアーク線対比）には比較的二次効果が強くあらわれてくるものと思われる。

Bunge の報告によると先に述べたごとく電極消耗量はクーロン当り一定である。Fig. 5 によると直線関係で

Fig. 7. Influence of sparking times on loss of weight

なく電荷が多くなるにしたがつて電極消耗量が急激に増加し、Bunge の考え方と異なつてくる。この原因として電極が加熱され、熱的に電極が消耗するためと考えられた。これを確かめるため放電条件は一定にし、放電時間を変化させて得た関係を Fig. 7 に示す。図にみられるごとく放電時間が長くなるに従つて直線からのはずれが次第に増大している。これは先に述べた熱的效果によるものである。放電後の電極表面の熱による変色部分も時間と共に増大している。

7. 結 言

電極の消耗はアルゴンガス中の放電では陰極においてのみみられ、放電電流の時間積 $\int i dt$ 、すなわち電極間で消費される電気量と消耗量は一様な関係をもつことが明らかになった。すなわち、電極表面での化学反応がないと考えられる場合には試料電極が負極であつた場合の放電電流の時間積で電極消耗量は決められ、放電波形は重要な因子とはならない。この結果は銅電極を用いて得られたものであるが、消耗量の絶対値は Table 3 にみられるごとく試料によつて異なつた値を示しても消耗量と $\int i dt$ の関係は同様になる事は他の報告と比較しても容易に推論できる。電極消耗量はスペクトル線強度と一様な関係を持ち、わずかに二次効果として放電波形の影響が現われてきている。銅以外での電極での検討、試料面での化学変化の考えられる雰囲気ガスの影響は今後検討を進める。

本実験は分光分析用光源研究会活動の一つとして実験検討が進められたものであり、研究会会員全員の討論のもとにまとめたものである。ここに研究会に参加されている全員の方々および特に直接この問題の討論に参加された中島篤之助（原子力研究所）、河口広司（原子力研究所）、高橋正雄（原子力研究所）、松井浩（神奈川工試川崎支所）の各氏に厚く御礼を申し上げる。

11) 河口広司：分光研究 13, (1964).