報 文 2

金属および非金属についてのレーザーマイクロ発光分光分析*

山根 典子**・鈴木 蕃**・松下寿米男**

(昭和 45 年 3 月 2 日受理)

Laser-Microspectrochemical Analysis on Metals and Nonmetals

Tsuneko YAMANE, Shigeru SUZUKI and Sumeo MATSUSHITA

(Tokyo Metropolitan Industrial Research Institute)

Spectrochemical analysis was studied with a Laser-microspectral-Analyser and a UV-Spectrograph. A Nd-doped glass laser (Output power was 1 Ws Max.) was used. The laser light was of normal pulse. BAM standard steels and some non-conducting powders (Spex Mix diluted with graphite powder, and SiO_2) which were solidified with pure phenolic resin were then analysed. Electric discharge produced between auxiliary electrodes was used to strengthen the plasmas. Maximum sensitivity was determined for several elements and was found to be of the order of $10^{-13}\sim 10^{-14}\text{g}$. Plumes from metals, nonconducting materials and various other samples were photographed to know their location from the samples surface and the electrodes. The position of plumes from the sample surface in metallic samples was lower than in nonconducting samples.

1. 緒 言

レーザー光のコヒーレント性に基づき集光した際に生ずる強力なエネルギーを発光分光分析における試料の蒸発気化と励起に使用する実験が行なわれて^{1,2,3)}以来、レーザー発光分光分析が注目されてきた。これは不導体試料でもそのまま蒸発させることができ、分別蒸留が少なく、CN 帯の発現が弱いなどの長所のほか、数ミクロンの微小部分にまで良好な感度をもって分析が可能であることによるためである。その際レーザー光の照射により蒸発気化した蒸気雲（マイクロプラズマ）を補助電極（黒鉛）によりさらにスパーク放電させる 2 段法（Cross excitation）はスペクトル線強度の増大に有効に働く⁴⁾。レーザー発振器は出力の大きい固体レーザーを使用するが、その発振には Q スイッチ式によるものと、そういうシャッターを使用しないノルマルパルス発振によるもの

がある。これら両者は試料の蒸発気化、発光、クレーター形状、感度などに異なった影響を与える。今までに発表された報告は Q スイッチ法によるレーザー光を分光分析に利用しているもの³⁻¹⁰⁾が多いが、本報告はノルマルパルス発振によるレーザー光を使用し補助電極を用いたスパーク放電を併用する 2 段法で分光分析を行なったものである。試料にレーザー光を照射し生ずるマイクロプラズマを電極放電とあわせてその形体を写真撮影しプラズマ発光の位置を調べ、さらに不導体粉末試料についてその感度を求めた。

2. 実験装置および試料

2.1 装 置

レーザー発光分光分析装置は VEB Carl Zeiss Jena 製の Laser Microspectral Analyser LMA-1 および UV-Spectrograph Q-24 を使用した。この装置を簡単に説明すると、次の四つの部分に分けて考えることがで

* 昭和 44 年 5 月、日本分光学会で発表

** 東京都立工業奨励館（東京都北区稻付井頭）

- 1) F. Brench and L. Cross: X. Colloquium Spectroscopicum Internationale, 1962.
- 2) Debras-Guedon and N. Liodec: *Compt. Rend.*, 257, 3336 (1963).
- 3) E.F. Runge, R.W. Minck and F.R. Bryan: *Spectrochim. Acta*, 20, 733 (1964).
- 4) S.D. Rasberry, B.F. Scribner and M. Margoshes: *Appl. Opt.* 6, 81 (1967).

- 5) J.A. Maxwell: *Canadian Mineralogist*, 7, 727 (1963).
- 6) R.C. Rosan: *Appl. Spectry.*, 19, 97 (1965).
- 7) A. Felske, W.D. Hagenah, K. Laqua: *Z. Anal. Chem.*, 216, 50 (1966).
- 8) 勝野, 砂原, 森田, 武内: 分光研究, 16, 151 (1968).
- 9) S.F. Brokeshoulder and F.R. Robinson: *Appl. Spectry.*, 22, 758 (1968).
- 10) E.S. Beatrice, I. Harding-Barlow and D. Glick: *Appl. Spectry.*, 23, 257 (1969).

きる。

- (1) レーザー電源およびスパーク電源
- (2) レーザーヘッド (レーザー光発振部分)
- (3) 顕微鏡
- (4) 分光器

(1) のレーザー電源は電圧 0.5~2 kV 連続可変, コンデンサー容量 508, 381, 254, 127 μ F, インダクタンス量 127, 63 μ H となっている。またスパーク電源は電圧 0~5 kV 連続可変, コンデンサー容量 1, 1.5, 2, 2.5 μ F, インダクタンス量 30, 60, 125, 250, 500, 1000 μ H である。

(2) のレーザーヘッドは Nd ガラスレーザーによるノルマルパルス発振, 最大出力 1Ws, 励起は棒状の Xe ランプで最大供給エネルギー 1000 Ws, レーザー発振は最大 1 shot/20 sec, 強制空冷ファンによる冷却が行なえる。なおこの装置は Q スイッチルビーレーザーを使うこともできるが, 著者らの実験では Nd ガラスレーザーによるノルマルパルス発振を使用した。

(3) の顕微鏡部分は観察倍率 32~500 倍までに 6 段階の倍率が得られる。レーザー集光用レンズとしてはプランアクロマート 16 $\times$ /0.2 および Fig. 1 に示すような作業距離の大きい反射対物鏡 40 $\times$ /0.5 があり 10 μ 程度の試料 (材料中の異物など) を分析するには 500 倍で観察し分析したい部分を中心へもってきて 40 倍の反射対物鏡によりレーザーを集光する。

(4) の分光器は Zeiss の中型水晶分光器 Q-24 を使用し, UV アクロマート集光レンズによるスリット結像法とした。乾板は富士テレスコープ FLO および FBO,

Agfa-Gevaert 68A56 を使用し, 現像は D-19 で 20°C, 4~8 分とした。測光は R. Fuess 社製のマイクロフォトメーターを用いた,

2.2 試 料

金属試料としては Bundesanstalt für Material Prüfung (BAM) の鉄鋼標準試料 Stahlreihe IV を使用した。組成は Table 1 に示す。形状は 22 $\times$ 22 $\times$ 5 mm である。

不導体試料としては Spex Mix を Ringsdorff Werke 製のグラファイト粉末 RW-A および Mallinckrodt Chemical Works 製の無水硅酸 (AR) で一定の濃度に希釈, Wig-L-Bug (Spex 製) を使用して混合した。この

Fig. 1. Catoptric lens

- (1) Protective plate
- (2) Mirror lens system
- (3) Concave mirror

Table 1. Composition of standard samples (BAM Stahlreihe IV).

	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Mo %	V %	Cu %	W %
1	0.19	0.57	0.80	3.80	0.10	—	—	—
4	0.30	0.51	1.41	1.40	0.48	—	—	—
5	0.28	0.69	1.35	—	0.77	0.24	—	—
6	0.24	0.55	2.13	2.50	0.27	—	—	—
8	0.16	0.70	1.50	—	0.71	0.29	0.17	—
11	1.70	0.65	n. b. *)	—	—	—	0.16	—
12	1.06	1.00	0.57	—	—	—	0.12	—
13	0.33	0.63	n. b.	1.0	—	—	—	—
15	0.70	0.40	1.30	—	0.14	0.46	—	2.2
16	0.33	0.40	0.37	—	0.12	0.11	—	3.0
24	0.38	1.14	0.35	—	—	—	0.52	—
39	0.40	0.97	0.24	0.92	0.25	—	0.90	—

*) n. b. = nicht bestimmt

粉末と特に分光用に精製したフェノール樹脂¹¹⁾を重量比 1:1 にとり均一にまぜ合わせたものを電気炉中できわめてゆっくり加熱していき、150°C に 3 時間保ち熱硬化させて使用した。

3. 実験および結果

3.1 電極の位置とスペクトル線強度

電極と試料の位置関係を Fig. 2 に示す。電極は上下、

Fig. 2. Side view of electrodes and sample.

左右と一方の電極のみ前後の移動ができる。試料は上下および水平移動ができる。簡単に励起発光させる操作を説明すると、まず電極の間隔をきめ顕微鏡でのぞきながら位置を合わせる。次に電極に電圧をかけていき空放電させるが、その際スパークの起こる電圧を読み分析のときはそれより 0.2kV 低い電圧を電極にかけておく。試料と電極間の距離をきめスリット上に投影しながら位置を合わせる。集光レンズのビントを試料面に合わせた後、レーザーを発振させる。試料表面は瞬間的に高温に達し蒸発する。この蒸気がすぐ上の放電寸前（空気により絶縁されている）状態の電極間に達すると絶縁がやぶれスパーク放電が起こる。Fig. 3 (a), (b), (c) は鉄試料

のクレーター径がそれぞれ 100, 30, 10 μ のときの顕微鏡写真を示す。クレーターのまわりが溶出してふくれ上がっている状態がみられる。著者らは電極間隔および試料と電極間の距離とスペクトル線強度の関係およびプラズマの位置などについて実験を行なった。

a) 電極間隔 (E-E 間と略す) を一定にし試料と電極間の距離 (S-E 間と略す) を 330 μ から 2000 μ まで変化させスペクトル線強度の測定を行なった。クレーター径の大きさにより異なるが 100 μ 前後の場合は S-E 間が 330 μ から E-E 間よりやや大きめのときまでがスペクトル線強度は大となる。また S-E 間を E-E 間と同じか、それより狭くしたときはクレーター径が大きくな

Fig. 4. Spectral line intensity vs. Electrode gap.

Fig. 3. Microscopic photograph of the crater.

Sample: Steel

Diameter: (a) 100 μ

(b) 30 μ

(c) 10 μ

Fig. 5. Electrode gap 200 μ , 1.3kV. Fig. 10. 1600 μ , 3.9kV.

12 (c)

Fig. 6. 400 μ , 2.1kV. Fig. 11. 2000 μ , 4.1kV.

Fig. 12. Plasma from sample with Laser shot without spark.

Sample: (a) Steel.

(b) Oxide powder (Spex Mix) formed with phenol resin.

(c) Ore.

Fig. 7. 600 μ , 2.7kV.

Fig. 5~11. Plasma of spark between electrodes without Laser shot.

Fig. 13. Steel.

Fig. 8. 800 μ , 2.9kV.

12 (a)

Fig. 14. Steel (BAM Standard).

Fig. 9. 1000 μ , 3.3kV.

12 (b)

Fig. 15. Stainless steel.

Fig. 16. Nickel plate.

Fig. 21. Iron ore.

Fig. 25. Glass.

Fig. 17. Copper plate.

Fig. 22. Shell.

Fig. 26. Quartz.

Fig. 18. Fuse.

Fig. 23. Chalk.

Fig. 27. Agate mortar.

Fig. 19. Oxide powder (Spex Mix) formed with phenol resin.

Fig. 24. Aluminium ceramics.

Fig. 28. Porcelain crucible.

Fig. 20. Zincblende.

Fig. 13~28. Plasma from Laser short with spark.

り、そのためスペクトル線強度もやや増加する。したがって一定のクレーター径で強いスペクトル線を得ようとするためには S-E 間は E-E 間と同じか、やや広めにしなくてはならない。

b) S-E 間を一定にし E-E 間を 200μ から 2000μ まで変化させスペクトル線強度の測定を行なった。クレーター径 100μ 前後の場合は Fig. 4 に示すように E-E 間を増すにしたがってスペクトル線強度は大となるが、 800μ あたりから線強度の増加の割合は小となる。また S-E 間を E-E 間と同じか、それより狭くするとクレーターのまわりが $1\sim 3\text{mm}$ にわたって汚染される。

Fig. 5~11 にレーザーを発振させず炭素電極間にスパーク放電だけをさせたときのプラズマの写真を示す。E-E 間が大となるに従って空気による絶縁をやぶってスパークするときの電圧は高くなっていく。S-E 間を E-E 間より狭くしたときクレーター径が大きくなることおよびクレーターのまわりが汚染されることはスパークによるプラズマが試料表面に影響を与えているためと思われる。すなわち Fig. 5~11 によるとスパークによるプラズマは E-E 間が大きくなるに従い増大し、とくに電極先端より下の方へ大きな広がりを見せている。したがって S-E 間を狭くした場合プラズマの熱等の影響が大となるために起こる現象と思われる。

c) Fig. 12 (a), (b), (c) は補助電極によるスパーク放電をともなわずレーザーのみを試料表面に発振させたときの写真を示す。また Fig. 13~28 は各種試料をレーザー火花放電させたときのプラズマ写真を示す。Fig. 12 と Fig. 13~28 を比べると、どちらもクレーター径は 100μ であるがレーザーのみの方は試料が蒸発するが発光するのはごくわずかであることがわかる。

また Fig. 13~18 の鉄鋼、ステンレス鋼、ニッケル、銅、ヒューズなど熱伝導の良い試料は試料表面近くで、発光が行なわれ、Fig. 19~24 の粉末 (Spex Mix) をフェノール樹脂で硬化させたもの、閃亜鉛鉱、鉄鉱石、サライ、白墨、アルミナセラミックスなど熱伝導が悪く、やわらかい構造を持ったものは金属の場合に比べ試料面より高い位置にまで発光が行なわれていることが見られる。また Fig. 25~28 のように熱伝導の悪い不導体でもガラス、水晶、メノウ乳鉢、坩堝などのような硬い構造のものについては金属の場合に近いような位置で発光が行なわれている。これらの現象は各試料の熱伝導、融解

Fig. 29. Relation of positioning of electrodes and sample surface to the slit of a spectrograph, and their spectra.

熱、蒸発熱などの差異に関連があるように推察される。

Fig. 29 にレーザー火花のスペクトル線写真を示す。(a) は電極の先端をスリットの高さの中心へもっていった場合の鉄のスペクトル線写真であるが上下の濃度が不均一で電極先端から試料表面までの間で線強度が大となっている。(b) は電極の先端を試料表面をスリット高さの両端へもっていった場合の鉄のスペクトル線写真で上下の濃度がほぼ均一になっている。(c) は電極先端を(a)と同じくスリット高さの中心へもっていった場合の粉末試料 (Spex Mix) をフェノール樹脂で硬化させたもののスペクトル線写真であるが上下の濃度がほぼ均一になっている。(a), (b) の現象は主として金属試料の場合に起こり、(c) の現象は他にやわらかい構造をもった不導体試料の場合に起こる。これは Fig. 13~28 の写真でも明らかにようにプラズマの高さに起因するものと思われる。

Table 2. Sensitivity of several elements.

Element	Spectral line (Å)	Sensitivity in order	
		Relative (%)	Absolute (g)
Mg	2795.53	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-14}$
Be	3130.416	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-14}$
Ca	3933.666	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-14}$
Mn	2576.104	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-13}$
Cu	3247.540	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-13}$
Ag	3280.683	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-13}$
Sr	4077.714	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-13}$

Table 3. Experimental conditions.

Crater diameter	100μ
Slit width	15μ
Photographic plates	Fuji Telescope FBO

3.2 検出感度

Spex Mix をグラファイト粉末で希釈したものをフェノール樹脂で熱硬化させた試料を使ってクレーター径 100μ (消耗量 10^{-7}g), 1 Shot による検出感度の測定*を行なった. 特に感度の良い数元素を Table 2 に示し, このときの条件を Table 3 に示す.

3.3 検量線

BAM 鉄鋼標準試料および Spex Mix グラファイト粉末, 無水硅酸で希釈しフェノール樹脂で熱硬化させた試料を使って検量線を作成した. このときの条件は Table 3 と同じ. 検量線を Fig. 30~34 に示す. 標準偏差率は平均 13% であった.

4. 結 論

レーザー発光分光分析について, 最大出力 1Ws の Nd ガラスレーザーによるノルマルパルス発振, 補助電極に

Fig. 30. Analytical curves of Mn and Cr in Steel.

Fig. 31. Analytical curves of Cu and Ni in Steel.

* 検出感度は $9 \times 10^{-13}\text{g}$ または $9 \times 10^{-14}\text{g}$ の濃度において, 分析線の強度が, そのバックグラウンドより明らかに強いもので, 分析線およびブランクの時のその位置の黒度を S_{L+u} , S_u とすれば, $S_{L+u} > S_u + 3\sigma$ (σ は S_u とその附近のバックグラウンドの黒度の差のパラッキ) を充分満たすものである.

Fig. 32. Analytical curves of Be and Mg in SiO_2 .

Fig. 33. Analytical curves of Ca and Ag in SiO_2 .

Fig. 34. Analytical curves of Be, Ca, Mg and Ag in graphite.

よるスパーク放電を併用した2段階起法を使用して実験を行なった。

1. 試料によりプラズマの試料表面からの位置が異なることを示した。金属の場合は試料表面近くで発光が行なわれ、不導体の場合は試料表面より高い位置で発光が行なわれるが、不導体のなかでもガラス、水晶、メノウなど硬い構造をもったものは金属の場合に近いような位

置で発光する。

2. 検出感度は Mg, Be, Ca が 10^{-14}g , Mn, Cu, Ag, Sr が 10^{-13}g であった。

3. 鉄鋼標準試料 (BAM) および Spex Mix をグラファイト粉末、無水珪酸で希釈しフェノール樹脂で熱硬化させた試料を用いて定量性を検討し良好な結果を得た。