発光分光分析におけるソースパラメーターの影響

佐野 貞雄・松井 浩・大河津正司

日吉康明・溝田隆之

(昭和45年9月14日受理)

Effects of Source Parameter in Spectrochemical Analysis

Sadao SANO, Hiroshi MATSUI, Masashi ŌKAWATSU,
Komei HIYOSHI and Takayuki MIZOTA

Kawasaki Branch of Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture
(157, Minamisaiaicho 3-Chome, Kawasaki-City, Kanagawa-Ken)

1. 緒 言

金属材料の発光分光分析においては試料自身を電極とする point-to-plane 法を用い、コンデンサに充電する方式のスパーク放電を用いるのが現在一般的である。とくに、マルチソース¹⁾のごとき低圧コンデンサ・スパーク装置が種々の金属および合金の分析に応用されている。この種の放電はスパークの安定性および再現性はアークの場合よりもはるかにすぐれているが、分析元素によっては感度が不充分であり、アークの場合よりも低い場合がある。

発光分光分析においてスペクトル線の強度は

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

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

$$I = \text{const } Ne^{-E/kT} \quad (2)$$

と表わせる。ここで 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 は温度である。

したがって、発光分光分析の検出感度を増大させるためには放電コラム中に試料物質をできるだけ大量に導入すること、すなわち N を大きくすることが先決である。このような見地から多数の研究者が電極物質の消耗量の測定を試みている²⁻¹⁰⁾。

しかし、これらの測定はアルゴン、水素などのふんい気中で行なっている。したがって大気中の放電においては空気中の酸素および窒素が活性化され試料と反応するためその現象が複雑となり日常分析にそのまま適用することはできない。

著者らは大気中の放電を用いる金属中の不純物元素の分析における検出感度ならびに分析精度を向上させる目的でマルチソースの放電回路定数および試料の極性が試料電極物質の蒸発量ならびにスペクトル線の強度に及ぼす影響を鉛、亜鉛、スズ、アルミニウム、マグネシウムなどについて種々検討したのでその結果について報告する。

2. 実 験

実験に使用した試料を Table 1 に示す。発光条件はマルチソースの低圧スパーク放電を用い、 $L=50\mu\text{H}$, R

(1959)

- 3) K. Bunge: *Spectrochem. Acta*, **10**, 133 (1957)
- 4) C.M. Cundall and J.D. Craggs: *Spectrochim. Acta*, **7**, 149 (1955)
- 5) J.K. Hurwitz: *Spectrochim. Acta*, **7**, 1 (1955)
- 6) G. Richter: *VIII. Colloq. Spectroscop. Intern.*, **66** (1959)
- 7) T. Nakajima and H. Kawaguchi: *Spectrochim. Acta*, **18**, 1479 (1962)
- 8) 高橋他: 分光研究 **13**, 58 (1964), **14**, 113 (1965), **15**, 23, 164 (1966)
- 9) 河口, 中島: 分光研究 **13**, 125 (1965)
- 10) 萩原, 檜木, 田中: 分光研究 **15**, 1 (1966)

神奈川県工業試験所川崎支所 (川崎市南幸町3丁目157)

- 1) M. F. Hasler and H. W. Dietert: *J. Opt. Soc. Am.*, **33**, 218 (1943)
- 2) I. Sh. Libin: *Radiotekhnika i Elektronika*, **4**, 1026

Table 1. Chemical composition of samples.

Sample		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Sn	Pb	Ni
Aluminum	1562	0.036	0.1	0.1	0.031	0.020	0.028	0.029	0.027	0.032
	1565	0.085	0.1	0.1	0.071	0.058	0.078	0.077	0.072	0.079
Sample		Cu	Si	Fe	Mn	Sn	Pb	Al	Zn	Ni
Magnesium	PM 2	0.006	0.012	0.022	0.016	0.005	0.006	0.045	0.001	0.0012
	PM 3	0.015	0.070	0.006	0.032	0.012	0.029	0.057	0.15	0.004
Sample		Cu	Cd	Sn	As	Sb	Ag	Bi	Te	
Lead	127	0.0108	0.013	0.012	0.013	0.024	0.009	0.081	0.09	
	129	0.0015	0.000	0.0002	0.0004	0.0003	0.0003	0.003	0.02	
Sample		Cu	Fe	Mg	Cd	Sn	Pb	Al		
Zinc	735	0.001	0.001	0.0035	0.005	0.006	0.0075	0.004		
	739	0.041	0.06	0.06	0.06	0.058	0.06	0.063		
Sample		Cu	Fe	Cd	Pb	Ni	As	Sb	Ag	Bi
Tin	553	0.006	0.005	0.005	0.036	0.004			0.05	0.015
	555	0.0005	0.004	0.0008	0.0009	0.004	0.000	0.014	0.0000	0.0002

=5, 10, 25, 50 Ω , $C=3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60\mu F$ の種々 差より求めた.

の組み合わせを用いた. 対電極はグラファイト棒を用い, 試料の極性は陰極および陽極とし, 試料を上極とする point-to-plane 法を用いた. 積分時間は 20 秒とした. 電極物質の蒸発量の測定は放電前の重量と放電後表面を清浄にした後の重量を直示天秤で測定し, その重量

3. 実験結果と考察

3.1 電極物質の蒸発量

各金属の電極物質の蒸発量を測定した結果を Table 2 に示す. Table 2 より電極物質の蒸発量は融点の低い金

Table 2. The Erosion of Sample electrode materials under the excitation condition:
 $L=50\mu H$, $C=50\mu F$, $R=50\Omega$, $V_s=900V$, 30sec discharge times.

Samples	Erosion (mg)		Thermal Conductivity (cal·cm ⁻¹ ·sec ⁻¹ ·deg ⁻¹)	Specific heat (cal·deg ⁻¹ ·g ⁻¹)	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Oxides		
	Cathode	Anode					Composi- tion	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Al	0.29	0.61	0.487	0.214	660.2	2270	Al ₂ O ₃ α β	2015±15 2050	3500 2250
Mg	0.81	0.90	0.370	0.246	650	1107	MgO	2800	
Cu	0.09	0.15	0.932	0.0919	1083	2595	Cu ₂ O CuO	1235 1026	
Fe	1.49	1.57	0.10~0.15	0.11	1535	3000	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	~1370 1550 1538	
Zn	4.16	0.61	0.269	0.0925	419	907	ZnO	~2000	
Sn	37.4	5.85	0.155	0.0541	231.9	2270	SnO SnO ₂	dec.* 700~950 1127	
Pb	59.6	4.47	0.0838	0.0309	327.4	1750	PbO PbO ₂ Pb ₂ O ₃ Pb ₃ O ₄	888 dis. >290 dis. >370 dis. >500	

* dec.: decomposition temperature

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Fig. 1. Variation of spectral intensities with added capacitance when sample polarity are positive and negative ($R=50\Omega$, $L=50\mu H$)

属ほど大きい。しかし、銅の融点は鉄の融点より低いから銅の蒸発量は鉄の蒸発量より大きくなると予想されるが実際には鉄より小さい。このことは銅の熱伝導度が鉄の熱伝導度より非常に大きいため放電によって電極物質に供給される熱が銅の方に伝播するためクレータから電極物質を蒸発させるのに使われる熱エネルギーが非常に小さくなるためである。また、アルミニウムとマグネシウムの蒸発量の差も同じ理由からである。すなわち、これらの融点は非常に近いけれどもマグネシウムの蒸発量がアルミニウムの蒸発量より大きいのはアルミニウムの熱伝導度が大きいためである。

一般に一方向性 (unidirectional) の放電のとき電極物質の蒸発量は陰極物質の方が陽極物質より大きい。しかし、アルミニウムおよびマグネシウムは試料が陽極のとき蒸発量が多い。アルゴンふい気中の放電においては試料を陽極とした場合には電極物質の蒸発はほとんど観測されず¹¹⁾、少量の酸素が存在するとスペクトル線の強度は急激に減少する¹²⁾。電極物質の蒸気は主として陰極より生じ、ジェットの噴出は電極表面の酸化状態に影

11) 高橋, 吉野: 分光研究 14, 113 (1965)

12) T. P. Schreiber and R. F. Majkowski: *Spectrochim. Acta*, 15, 991 (1959)

響され、そして電極表面が酸化されるとジェットは減少する⁴⁾。この事実から空気中の放電においては電極表面における酸素との化学反応が重要な役割をもってくる。そのため酸素との親和力の強いアルミニウムおよびマグネシウムは試料が陰極のときの蒸発量が減少する。

3.2 回路定数とスペクトル線強度との関係

Table 1 の各試料についてスペクトル線強度と回路定数との関係を測定した結果を Fig. 1~Fig. 2 に示す。

一般にスペクトル線の強度と放電の回路定数との間にはつぎのような関係がある¹³⁾。

(a) コンデンサの容量 C が増加すると、スペクトル線の強度が増大する。しかし C が大きすぎると不規則な放電を生ずる。

13) N. H. Nachtrieb: Principles and Practice of Spectrochemical Analysis, p. 212 (McGraw-Hill, New York, 1950)

Fig. 2. Variation of spectral intensities with added resistance ($C=20\mu\text{F}$, $L=50\mu\text{H}$)

(b) 抵抗 R が増加すると、スペクトル線の強度は一般に減少する。

(c) インダクタンス L が増大すると、スペクトル中の連続放射によるバックグラウンドが減少し不純物元素のスペクトル線の検出感度が良くなる。また電極温度が上昇する。

Fig. 1 (a)~(j) よりスペクトル線の強度はコンデンサ容量 C の増加とともにほとんど直線的に増加する。しかし Fig. 2 に示すごとく抵抗 R の増加とともにスペクトル線の強度は次第に減少する傾向を示さず、ある特定の抵抗値のところで極大あるいは極小値を示す。

鉄鋼の場合、特定の抵抗値 ($R=2.5\Omega$) のところでスペクトル線強度は極小値を示し、line-to-background 比も極小値を示す⁴⁾。

スペクトル線の強度はすべての金属中の元素とも抵抗値が零のとき最大値を示すが、このときは放電が不安定でありスペクトルの再現性が悪い実用性がない。し

たがってそれぞれの金属に対して適当な発光条件を選択しなければならない。

4. 結 言

上記の実験結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 電極物質の蒸発量はアルミニウムおよびマグネシウムでは試料が陽極のとき、試料が陰極のときよりも大きく、したがってスペクトル線の強度も試料が陽極のとき大きい。亜鉛、スズ、および鉛では試料が陰極のとき、試料陽極のときよりも大きく、したがってスペクトル線の強度も大きい。

(2) スペクトル線の強度は放電回路の静電容量 C の増加とともに直線的に増大する。

(3) スペクトル線の強度は放電回路の抵抗 R の増加とともに減少せず、ある特定の抵抗値のところに極大、あるいは極小値を示す。

(4) 電極物質の蒸発はその物質の物理的および化学的性質に依存する。

14) T. P. Schreiber and R. F. Majkowski: *Spectrochim. Acta*, 15, 508 (1959)