レーザーによる発光分光分析

久保田 正明*

(昭和46年5月27日受理)

Emission Spectrochemical Analysis using a Laser Microprobe

Masaaki KUBOTA

Government Chemical Industrial Research Institute Tokyo
(1-5, Honcho 1-chome, Shibuya-ku, Tokyo)

1. 緒 言

固体レーザーを利用して発光分光分析を行なう試みがなされてから約10年が経過する。その間、装置の目ざましい発展と、この方法の持つ多くの利点が認識されるにともなう、ここ数年来応用面も急速に拡大されてきた。

この方法は、固体レーザーの特長である指向性の良い点と出力の大きい点とを利用して、レンズで試料の微小部分へビームを集光し、蒸発励起を行なわせることにより分光分析を行なおうとするものである。

レーザーの原理やレーザー光の性質などに関しては、すでにすぐれた解説¹⁾²⁾があり、成書^{3)~6)}も出版されているのでそれらを参照していただきたい。レーザー発光分光分析に関する解説は、これまでに H. Moenke⁷⁾, F. Brech⁸⁾, 中村⁹⁾, 安藤¹⁰⁾, 勝野¹¹⁾, 広川¹²⁾ によるものなどがあり、特に勝野らによる解説では原理から応用に至るまで幅広く説明がされ、装置に関しても詳細な記述がある。

ところで、E. H. Piemeier ら¹³⁾ も指摘しているように、この方法がさらに発展して信頼できる分析方法として確立されるためには、次のような点にも関心が払われねばならない。すなわち、(1) レーザー光が物質に照射されて蒸発励起が起こる過程でどのような現象が生じているのか、(2) さらに補助スパークを重ねる場合(Cross-excitation, 2段励起法)には、励起過程にどのような変化が現われるのか、(3) 標準試料としてはどのような

試料が適当か、など基礎的な研究が不可欠である。スパーク放電やアーク放電による従来の発光分光分析法の発展過程を振りかえって見る時、どちらかと言えば装置や技術面での発達が先行し、単に検量線の作成のみが急がれて、放電現象や物質の蒸発気化過程、標準試料の作成方法などに関する諸問題の解決が遅れる傾向にあった(もちろんこれらが難問題であったことは認めるとしても)ために、マトリックス効果に代表される種々の現象の存在が、発光分光分析法の信頼度に一抹の不安を残すような結果になってしまったように思われる。このような観点より、本文においては、広くレーザーと物質との相互作用に関するこれまでの研究の紹介を含めて、レーザー発光分光分析法の原理、装置、蒸発と励起、応用面などについての解説を行なった。なお、筆者の力不足もあり限られた文献しか紹介できないので、重要な研究を見落していることを恐れてこの分野の研究報告が掲載されている Review^{14)~21)} を挙げておくことにする。それらを併せて参照していただければ幸いである。

2. 装置と方法

2.1 レーザー発光分光分析の原理と特長

Fig. 1 は本法の装置を略図で示したものである。

ルビーまたは Nd ガラスレーザーを Xe フラッシュランプなどを用いてポンピングさせ、ノーマルパルス(以下 N. P. と略す)またはジャイアントパルス(以下 G. P. と略す)のレーザービームを発生させる。このビームを顕微鏡部で集光してエネルギー密度を高め、予め顕微鏡により選択しておいた試料の微小部分へ焦点を結

* 東京工業試験所(東京都渋谷区本町1丁目1番5号)

Fig. 1. レーザー発光分光分析装置の略図

ばせる。その結果一般に G.P. レーザーの場合には試料の蒸発と励起が行なわれ、マイクロプラズマからの光を分光器のスリット上に結像させて分光分析する。N.P. レーザーの場合は励起が不十分のため補助電極に高電圧を印加させておいて、蒸発と同時にスパーク放電を生じさせ、発光強度を高めてやるのが通常である。この2段階励起法は G.P. レーザーにおいてもしばしば利用される。

ところで、レーザー光の回折による拡がり角 (beam divergence) α は次式で与えられる。

$$\alpha = 1.2 \lambda / d_0 \quad (2-1)$$

ここで λ はレーザーの発振波長でルビーレーザーの場合、 0.6943μ 、Nd ガラスレーザーの場合には 1.06μ である。 d_0 は発振器から出るレーザー光の有効径を示す。

例えば有効径 6.5 mm の Nd ガラスレーザーでは $\alpha \approx 2 \times 10^{-4} \text{ rad}$ となるが、実際には軸をはずれた振動モードがあるため、計算値より大きい 10^{-3} rad 程度の α が観測される。

焦点距離 f のレンズで集光した場合、スポットの直径 x は

$$x = 2 \alpha f \quad (2-2)$$

で表わされるが、この値は通常 $10 \sim 300 \mu$ 程度である。また x がそのままクレタの直径に等しくはならない。

平均エネルギー密度 ρ は、平均パワーを P とする時

$$\rho = 4 P / \pi x^2 \quad (2-3)$$

となる。

N.P. レーザーのパルス時間幅はフラッシュランプの充電電圧によって異なるが $200 \sim 500$ (~ 800) $\mu \text{ sec}$ 程度であり、その時間内に $100 \sim$ 数百回の不規則なスパイク状の発振をする。例えば出力 1 joule でパルスの時間幅が $500 \mu \text{ sec}$ の場合、平均パワーは 2 KW となる。拡がり角が $1 \times 10^{-3} \text{ rad}$ のレーザー光を $f = 3.15 \text{ cm}$ の対

物レンズで集光したとすれば (2-2) 式よりスポット径は $6.3 \times 10^{-3} \text{ cm}$ となる。したがってスポットにおける平均エネルギー密度は (2-3) 式により約 $6.4 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ である。スパイク数が 300 として、1つ1つのスパイクの時間幅が平均 $0.05 \mu \text{ sec}$ だとすると、1つのスパイク当りの尖頭出力は約 $6.6 \times 10^4 \text{ W}$ となるが、この値は N.P. レーザーの尖頭出力としては比較的大きな方である。

Fig. 2 には、一つのスパイクが約 $0.8 \sim 1 \mu \text{ sec}$ の約 100 スパイクからなる N.P. ルビーレーザー (出力 1 joule) のパルス波形とその一部分の拡大図とを示した。

フラッシュランプによりレーザーの励起に要するエネルギー J_1 は次式で与えられる。

$$J_1 = \frac{1}{2} C V^2 \quad (2-4)$$

ここで C : コンデンサー容量, V : 充電電圧

例えば $C = 100 \mu \text{F}$, $V = 3 \text{ kV}$ の場合 $J_1 = 450 \text{ joule}$ となるがこの時のレーザー光の出力は通常 J_1 の $1/500 \sim 1/1000$ にすぎない。

レーザーの発振はポンピングのエネルギーすなわち J_1 がある値以上でなければ起らない。このしきい値 (threshold) はレーザーロッドの材質や Xe ランプの光のロッドへの集光効率によって異なってくる。

G.P. レーザーは、レーザー物質のポンピングを行なっている間に光共振器を瞬間的に形成させることにより、励起状態に保たれていた多数の原子を一挙に低準位へ遷移させてパルス幅の小さな発振を起こさせるものである。レーザー発光分析用にはシングルスパイクないしは $2 \sim 3$ のスパイクから成る 1 joule 前後のレーザー光を発生させ、パルスの時間幅も $1 \mu \text{ sec}$ 程度かそれ以下の短い時間のため、尖頭出力は MW のオーダー (特別な条件下では数 10 MW) に達する程大きな値となる。したがって、蒸発物質のかなりの量が励起されることになり補助励起を用いない方法も可能となる。

Qスイッチの方法には高速回転全反射プリズムによる機械的方法や Kerr セル, Faraday セル, 色素セルなどを用いる方法があるが、レーザー発光分析装置では回転プリズムを用いている場合が多い。

Fig. 3. は、Qスイッチルビーレーザーのパルスのオシログラムを示すもので、(a) は尖頭出力約 1 MW , パルス時間の半値幅 $0.1 \sim 0.5 \mu \text{ sec}$ のシングルパルスであり、(b) はフラッシュランプ電圧を増大させた場合に見られる一連の相似形のパルス群を示している。

ここで、レーザー発光分光分析法の特長・利点を挙げれば次のようである。

(1) 直径 $10 \sim$ 数百 μ の微小部分の分析が可能、試料

Fig. 2. ノーマルルビーレーザーのパルス波形 (a) とその一部の時間的拡大図 (b)⁷⁰⁾

Fig. 3. Qスイッチルビーレーザーのパルス波形⁷⁷⁾

の損傷が少ないので製品検査にも利用できる。

(2) 極少量しかない試料でも分析できる。

(3) 試料の研磨、灰化などの前処理が不要（金属の組織分析や特殊な生体試料の分析の際には前処理を要する。）

(4) 非電導性物質でもそのままの状態で分析可能。

(5) 分別蒸発などによるマトリックス効果が小さい。また微小領域へのエネルギーの集中度が高いため、スポット周辺からの拡散を生じない。

(6) 特殊な目的の場合を除いて空気中で行なわれるため、操作が簡単で分析所要時間も短い。

2.2 装置の開発と現状

レーザーを発光分光分析へ利用する研究は1962～64年頃に、初期的開発段階に入った。1962年、F. Brechら^{22)～24)}はQスイッチルビーレーザーによる発光分析を発表した。彼らの報告によると小さなクレータを生ずるような条件ではスペクトルは観測されなかったが、レーザー出力の大きな状態で局部分析技術の開発に成功している。翌年、J. Debras-Guedonら^{25), 26)}は同じく局部分析へのルビーレーザーの利用について検討し、その結果を発表している。1964年、J. J. Devlinら²⁷⁾が補助励起を用いない装置の特性について研究し、同じ頃 E. F. Rungeら²⁸⁾もQスイッチルビーレーザーを補助励起なしで使用して、ステンレス鋼中のCr, Niの定量分析に成功した。彼らは尖頭出力 3～5 MW、パルス時間幅

15～20 nsec, エネルギー 50～75 MJ, パワー密度 10^{13} W/cm² の G. P. レーザーを用いて直径約 0.4 mm のクレータから試料を蒸発させ、集光レンズと平面鏡を使用して分光器のスリット上にマイクロプラズマを直接結像させているが、リトロ形分光器を用いているため明るさが十分でなく、1試料当たり4回の重ね撮りを行なっている。

大出力のレーザーを用いて多量の試料を蒸発させている例²⁹⁾を除けば、多くの場合、G. P. レーザーで微量の試料を蒸発させ補助励起なしで分光器へ光をとり入れている。しかし、その後商品化されて市販されるようになった装置にはほとんどすべて補助励起のための電極と電源が組み込まれている。

米国フィッシャー社 Jarrell-Ash Division では最初 Laser Microprobe (以下 LMP と略す) model 45-601 を製作したが、後に改良型として LMP model 45-604 Mark II を発表し、現在市販されている。先の型ではQスイッチルビーレーザーを使用していたが、Mark II では Nd ガラスレーザーに変え、レーザーロッドの寿命として10,000 ショットを保証している。エネルギー出力 0.1～1 joule, 初期最高パルス 0.4 MW, パルス列の時間幅 1～2 μ sec, パルス発振数 4回/分, 補助スパーク電圧は 1.5, 1.75, 2.0 KV の3段階である。なお、この装置の説明ならびに分析例、検出限界などに関しては F. Brech³⁰⁾ の論文に詳しい。

一方、東独の Carl Zeiss Jena 社は、同種の装置を1964年に発表し、翌年改良して Laser-Micro-Spectral-Analyser (以下 LMA と略す) LMA-1 と名づけたが、これが現在市販されているものである。この装置の顕微鏡部を Fig. 4 に示した。Nd ガラスレーザーを用い Xe ランプ電圧 0.5～2 KV 連続可変, 最大出力エネルギー 1 Ws, パルス発振数 (最大) 3回/分, 補助電極電圧 0～5 KV 連続可変, 回路コンデンサー容量 1～2.5 μ F, 同インダクタンス 30～1000 μ H, 対物鏡はプレーンアク

LMA-1 の顕微鏡部

Fig. 4. Carl Zeiss Jena 製レーザーミクロスベクトラルアナライザー LMA-1 の顕微鏡部

ロマト 4×/0.05, および 16×/0.2, プレーンアポクロマト 40×/0.5 の3種類である. この装置についての説明と分析例, 感度などに関しては L. Moenke-Blankenburg³¹⁾ や H. Moenke ら^{32) 33)} によって報告されている. 検出できない元素は, 水素, 窒素, 酸素, 硫黄, 稀ガスなどごく少数の元素に限られている. なお, 西独の Carl Zeiss 社からも Nd ガラスレーザーを用いた同種の装置 Mikroskop-Laser MLM が市販されて

いる.

我が国では1966年に鈴木ら³⁴⁾が最大出力 5 joule の Q スイッチルビーレーザーに補助スパークを併用した発光分光分析法を発表し, 翌年, 小林ら³⁵⁾が同じく G.P. ルビーレーザーを用いた JEOL レーザーマイクロプロブを発表した. JEOL 型 LMP は改良されて JLM-01 型となり, 現在は JLM-200 型 LMP として日本電子 K. K. より市販されている. JLM-200 型の外観と光学系を Fig. 5 に示した. この装置は, Nd ガラス (ルビーとの交換も可) のノーマルレーザーを用いており, 出力は 0.1~2 joule の5段切替, レーザー光絞機構は8段階調整可能, パルス発振数は4回/分である. 補助スパークの電圧は 0~3 KV 連続可変, 放電定数は L: 25, 50, 100, 125, 150 μ H, C: 1, 2, 3, …… 10 μ F, R: 1, 2, …… 5 Ω , 顕微鏡部の対物レンズは 2.5×, 5×, 40× の3種類である.

発光分光分析用のレーザーとして G.P. と N.P. のいずれが好ましいかは一概には言えない. それぞれ一長一短があり, 分析目的によっても異なってくる. 蒸発および励起過程に対する影響の相違点についての詳細は後の章でふれるが一般的に言って, G.P. レーザーはごく短時間に大きなエネルギーが試料に与えられるのでマトリックス効果が少なく, また補助励起なしでも分析できるので補助電極に含まれる不純物のスペクトルを心配する必要がなく, 特殊な分析目的にも利用することができる. ただし, 鉱物, ガラス, セラミックスなどの分析には適しても, クレータ深さが小さいために金属試料などでは感度不足になることや, バックグラウンドが高いために

Fig. 5. 日本電子製レーザーマイクロプロブ JLM-200 型の外観と光学系

S/N 比が悪いこと、尖頭出力が大きいため光学系にも特殊な配慮を要する点などが欠点と言える。N.P. レーザーの場合には発振光の指向性が G.P. より良好で（この指向性はレンズでビームを集光する際の最小スポット径に影響する）直径の小さなクレータを得ることができること、補助スパークの利用により従来の発光分光分析に近いスペクトルパターンが得られること、金属、非金属を問わず多種類の試料を分析するためには G.P. レーザーより利用しやすいこと、S/N 比もすぐれていることなどの利点を持っているが、スパイクの再現性が良くないこと、補助励起使用によりさらに分析精度が低下する場合が多いこと、蒸発時間が G.P. より長く試料の比熱、沸点、熱伝導度など諸性質による影響を受けやすいこと、補助電極の交換などに手数を要することなどが欠点である。もちろん、G.P. レーザーの場合にも補助励起を併用すれば N.P. レーザーの場合と同様の欠点を生ずることになる。

レーザー物質は、近年ルビー (Cr^{3+} イオン 0.05 wt% を含む Al_2O_3 の人工単結晶) から、Nd ガラス (Nd^{3+} イオンを K-Ba-Si ガラスなどに dope したもの) に代る傾向が強いがその理由を挙げれば、ガラスレーザーは大きさや形状に自由度があり大出力のものも作りやすいこと、光学的均質性がすぐれていること、熱伝導度が小さいために光ポンピングによる温度上昇は大きい、出力値の変動に与える温度の影響がルビーの場合ほど敏感でないこと、したがって発振繰返し時間を短縮することができ、分析所要時間を短かくすることができることなどであろう。F. Brech³⁰⁾ によれば、15 秒間隔で Nd ガラスレーザーを発振させた場合の出力の再現性は $\pm 3\%$ 以内であり、5 秒間隔にしても $\pm 10\%$ 程度であった。

レーザーロッドは水冷あるいは空冷している装置と、冷却していない装置とがある。例えば、Mark II では特別に強制冷却を行っていないが、JLM-200 では約 3 l/min の水冷方式がとられている。

2.3 分光器および材料

補助スパークを用いても従来の発光分光分析に比べはるかに短時間に発する光を分光するわけであるから明るい分光器が必要となる。まして補助励起なしの場合には光量は非常に少ないので、例えば Zeiss Qu-24 (3000 Å における分散度 13.5 Å/mm) や、島津 QF-60 (12.5 Å/mm) のような中型水晶分光器が一般に用いられている。補助励起を併用する場合には、Baush & Lomb 社その他のリトロ型分光器あるいは 1.5 m Wadsworth 型分光器 (10.9 Å/mm) のような回折格子分光器も利用

されている。感度改善のためには、例えば 1.5 m Wadsworth 型分光器 ($f/22$) を 0.75 m Czerny-Turner 型分光器 ($f/6.3$) に置き換えれば良い³⁶⁾ というような考え方が多く、レーザー発光分光分析に適する分光器について理論的な考察は従来あまり報告されていない。しかしながら、レーザー光で励起して得られるスペクトル線の線幅が通常のアーク放電などで得られるスペクトル線幅に比較してはるかに大きいという現象は無視できないので、明るさのみを重視して分解能を犠牲にすれば、場合によっては分析が不可能となることもある。

Jarrell-Ash 社で LMP 用に製作した 1 m 回折格子分光器 75-150 型は、50000 本/in の回折格子を用いて逆線分散 8.2 Å/mm, $f/8.3$, $4'' \times 10''$ の乾板に 2000 Å にわたる波長域が撮影できるようになっている。³⁰⁾

高橋ら³⁷⁾ ³⁸⁾ は、溶鉄の分析に G.P. レーザーを利用する際迅速性に対する要求から、島津製作所に依頼して光電測光式真空分光器 GVL-100 型を試作した。この分光器は凹面曲率半径 1 m, 分散 4.62 Å/mm であり、スペクトル線の数の多い鉄鋼分析用として十分な分散を持つものである。到達真空度 10^{-4} torr, 分光器内温度は 30°C で空気調整室のような部屋を必要としない。測光装置は島津製 241000 型で、内部にレーザー用の回路が設置されている。なお、波長の校正の必要性および固体試料のスパーク放電の結果と比較するため、スパークによる分析も可能のように設計されている。

日本電子 K.K. では LMP で得られるスペクトル線の幅を測定し、その結果を参考にして LMP 用分光器に適する分解能を求めている³⁹⁾。1200 本/mm の回折格子を有する分光器にて逆線分散 6.25 Å/mm (1 次) の場合、JLM-200 型 LMP の出力 0.7 joule, 絞り $1/4$, 対物レンズ $\times 5$, 放電定数 2 KV, 11 μF , 100 μH , 5 Ω で鉄鋼試料からのスペクトルを写真測光した結果、例えば Fe II 3167.86 の半値幅として約 0.1 Å の値を得た。この値は直流アークによるスペクトル線の半値幅の約 2 倍に相当し、他のスペクトル線に関しても同様の傾向が認められた。これらの結果を分光器の理論分解能と比較検討すると共に、バックグラウンドの強さや通常の分光分析にも使いやすいという点などを考慮して、この程度の分散度を有する分光器が適当であろうとの結論を出している。このように LMP で観測されるスペクトル線が補助スパークを併用してもなおかなりの線幅をスペクトル線自身もっていることからすれば、格子次数を増すことは意味がなく、むしろ分析可能な範囲内で限界の分解能にとどめ、できるだけ分光器の明るさを増大させた方が感度の点で好ましい。レーザー発光分析ならびに他の目

的にも使用できる分光器として日本電子が今秋発表を予定している Czerny-Turner 型分光器の仕様は次の通りである。

回折格子, 102×102 mm, 格子次数 1200 本/mm, ブレーズ波長 $5000 \text{ \AA}$, 逆線分散 $6.25 \text{ \AA/mm}$ (1次), 明るさ $f/10.9$, 乾板 $10.1 \text{ cm} \times 25.4 \text{ cm}$, 波長域 $2500 \sim 4100 \text{ \AA}$ 光源から分光器への集光系は, 凹面鏡を用いた例²⁶⁾を除いて通常は単一のレンズによるスリット結像法⁴⁰⁾⁴¹⁾が用いられてきた。しかしながら, スペクトル線の強度分布およびバックグラウンドはマイクロプラズマの縦方向に極端に変化し, しかも補助スパークの電極位置によってさらに影響を受けるので, 定性分析にしか利用できない。定量分析のために中間結像法などを利用する際には, レーザー出力や補助励起電圧を増大させ, 数ショットの重ね撮りをするかあるいは特殊な乾板やフィルムを使用して感度を得なければならない。従来, レーザー発光分析用に良く使用されてきた乾板は Kodak 103-0, 103-F, Agfa gevalt 68A56 などであるが, 筆者の経験では $3000 \text{ \AA}$ 以下の短波長側では S/N 比の点で Kodak SA-1 が十分利用できる。 $4000 \text{ \AA}$ 以上では 68A56 が良い感度を持っているが富士 SSS フィルムや高感度ポラロイドフィルムを使用することもできる。

現象液は D-19 が最も良く使われている。

補助電極としては直径 $3 \sim 5$ mm の分光分析用黒鉛電極の先端を鋭い円錐形に加工して用いるが, 試料蒸気により汚染されるので 1 回毎に取りかえる必要がある。試料面から電極先端までの距離はスペクトル線強度に著しい影響を与えるが, レーザー出力や試料の種類によって最大強度が得られる距離が異なってくる。これらの点に関する具体的なデータは例えば山根⁴²⁾らの報告に詳しい。

2.4 光電測光について

光量の不足を検出系の感度を高めることによって補なおうとする考えにもとずいて, 高感度光電子増倍管による光電測光方式の採用もすでに行なわれている。

F. Brech³⁰⁾は, 直径 5μ 程度の極微小部分の分析を可能にするため, Czerny-Turner 型モノクロメータ (Jarrell-Ash, $f/6.8$) を用いて光電測光を試みた。彼は 15μ 以下の小さなクレータを生ずるような条件ではスペクトル線幅が小さく, 自己吸収も少ないことを見出して補助スパークを使用していない。このような極微小部分分析の際, スパークを行なえば, 試料を損傷する危険性もある。 15μ 以上のクレータを生じさせる場合には, 補助励起を併用して線幅の縮小と自己吸収の減少をはかり, 光電測光を行なっている。

N. A. Peppers ら⁴³⁾も同様な目的で生体試料分析に適するよう LMP の改良を行なっているが, その際 Amperex XP 1118 光電子増倍管を検出系に利用している。分光器としては Czerny-Turner の改良型 (Jarrell-Ash $3/4 \text{ m}$, $f/6.3$, 格子数 1180 本/mm, 逆線分散 $11.0 \text{ \AA/mm}$) を用いている。

このような極微小部分分析のためばかりでなく, 将来レーザー発光分析法が従来の発光分光分析法の代りに管理分析や迅速分析の手段として発展する可能性も十分予想されるので, 今後光電測光方式の開発が一層進められるものと思われる。

3. レーザーによる物質の蒸発と励起現象

レーザー光を照射することによる物質の蒸発と励起発光現象に関しては, LMP が作られる以前から研究されてきた。蒸発気化過程と励起発光過程というように判然と区別しにくい現象であり, 両者を併せて研究している報告も多いので, 細かい項目に分けて論ずることには問題もあるだろう。しかしここでは便宜上, 先に電子放出や蒸発現象に主眼を置いて説明し, その後で励起過程やプラズマの温度などに関する研究の概要を述べるという順序をとることとする。

3.1 電子・イオン放出と蒸発現象

3.1.1 電子・イオン放出

レーザー光を金属や半導体に照射して生ずる電子放出について電流測定などの実験を行なっている報告^{44)~47)}は多い。この方面の研究は, (1) 放出される電子やイオンの総数 (2) レーザー出力と出力電流値との関係 (3) レーザーパルスと電子やイオンの出力パルスとの相関関係 (4) 電子やイオンの放出機構についての理論を用いることによる表面温度の推定, などに目的が置かれている。

J. K. Cobb ら⁴⁸⁾は, 約 0.2 joule のパルスルビレーザを, Al, Ag, Au, Be, Cu, ステンレス鋼などの金属箔に照射して, その際生ずる電子および陽イオンの放出機構について検討を加えた結果, 光電効果よりはむしろ金属箔から局所的な thermal emission が起っていることを明らかにした。その理由として, 金属の photoelectric work function がレーザー光の波長に関するエネルギーよりかなり高いこと, 光電効果による電子放出はレーザーパルスと同時に起るはずであるが実験によればレーザーパルスと電子および陽イオン放出との間に時間的な遅れが認められたことなどを挙げている。これと全く同じ結論が, Wなどを試料とした実験⁴⁷⁾や, Taを試料に用いた実験⁴⁹⁾によっても指摘されている。J. F.

Ready⁴⁷⁾がQスイッチルビーレーザー(最大出力 2 MW)をW試料に照射した時の電子放出は、レーザーパルス開始後約 30 n sec 遅れて始まり、約 30 n sec でピーク値に達してそれ以後約 100 n sec かかって終了している。

J. K. Cobb ら⁴⁸⁾がレーザーの尖頭出力 2.2 kW の場合について箔の表面における最大温度を Richardson の式より求めたところ、次のような値を得た。

Al 1630°K, Ag 1900°K, Au 1940°K, Be 1430°K, Cu 1890°K, ステンレス鋼 1830°K.

同様に、J. F. Ready も thermal emission のみが起これと仮定して Richardson の式を用い、電子放出の実測値から求めたトリエイテッドタングステンの表面温度は、レーザーパルスの形から線形熱伝導微分方程式を解いて理論的に求めた表面温度と比較的良く一致していた。この計算では表面におけるレーザー光の反射を無視しているが、それにもかかわらず近い値が得られたということから彼はエネルギーの大部分が吸収されていることを示すものと考えている。なお J. K. Cobb らによる実験結果からその一部を Fig. 6 に示した。この図によると、レーザー出力と電子流密度との間には半対数用紙上で直線性が認められ、しかもその勾配は Au 以外の金属ではほぼ等しい値を示している。陽イオン流密度とレーザー出力との間にも出力があまり大きくない範囲内で Al と Cu に関し、Fig. 6 と類似した傾向が認められている。

3.1.2 蒸気の噴出と速度

レーザー光のエネルギーを吸収した物質からは、電子や陽イオンの放出と共に試料蒸気が高速で噴出する^{50)~52)}。黒鉛, B, Mg などから生ずる蒸気について、質量分析計でその組成を求め、得られたスペクトルから飽和蒸気の温度約 4000°K を推定している報告⁵³⁾もあ

る。ジェット velocity についての初期の実験は、黒鉛を試料として行なわれた。約 1 joule のシングルパルスを生ずるルビーレーザー (パルス時間幅 100~300 μ sec) を、焦点距離 6 cm のレンズで黒鉛上に集光した場合、最大 3×10^4 cm/sec の速度で蒸気が噴出した⁵⁴⁾。直径 0.05 cm の銀線をプローブとして再実験した結果⁵⁵⁾によると、空気中における黒鉛ジェットの初期速度は $(1.7 \pm 0.2) \times 10^4$ cm/sec であり、試料から 1.3 cm 離れた位置では $(1.0 \pm 0.2) \times 10^4$ cm/sec まで低下していることが確認されている。なお、He 中での平均速度は、0.64 cm の位置において $(1.9 \pm 0.2) \times 10^4$ cm/sec であった。

試料が金属の場合にはその種類によってジェットの形や速度が異なってくる。A. I. Korunchikov ら⁵⁶⁾は、最大 10 joule のレーザー光を Mg, Fe, Al, Cu, Ni, Zn, Sn, Mo, W, Pb, C に集光しているが、ジェットの最大速度として 2×10^6 cm/sec の値を報告している。

高速度写真などを用いて蒸発過程を観測した実験^{50)57)~60)}も多い。R. H. Scott ら⁶⁰⁾は、平均パワー密度 7.6 MW/cm² の N.P. ルビーレーザーを Al 合金に集光して噴出する発光雲の先端速度として約 8.3×10^8 cm/sec の値を示した。Fig. 7 は、レーザーのパワー密度を増加させるに従って噴出速度が増大するという傾向を示すものである。

レーザー光が試料にあたった時まず小さなプラズマが表面上に形成され、それが Fig. 7 に示すような速度で噴出する発光蒸気の流れとなる。この流れは上方へ拡がって膨張してゆく。レーザー動作が続いていてもやがて発光雲の発光は減少してゆくが、粒子の噴出は主としてこの時期に起こる。プラズマ雲の膨張速度は約 9×10^8 cm/sec、クレータが生ずる際に微細な粒子が飛び散る速度は約 4×10^8 cm/sec、熔融物は乱流となってクレータ内から蒸気の流れの中へ入ってゆくが、この熔融金属の

Fig. 6. レーザー出力と電子流密度との関係⁴⁸⁾

Fig. 7. ノーマルレーザー光をアルミニウム試料表面に焦点を結ばせた時生ずるジェットの噴出速度をレーザーのパワー密度に対してプロットしたもの⁶⁰⁾

sheath は 1.2×10^8 cm/sec の速度で上昇し、後続のスパイクによる入射光をさえぎってそのエネルギーを吸収し励起する。パワー密度を減少させると蒸発開始までの加熱時間は増大するが、最初のスパイクが大きい場合にはこの時間は短縮されてくる。

このような N.P. レーザーによる蒸気や粒子の噴出ならびにプラズマの発光時間との関係については、パワー密度 $10^7 \sim 10^8$ W/cm² の N.P. モード Nd レーザーを用いた L. I. Grechikhin ら⁶¹⁾ の報告もある。

G.P. レーザーの場合には、R. H. Scott の実験⁶⁰⁾ (最大エネルギー 0.4 joule) を参照すると、蒸発初期の膨張速度は 10^8 cm/sec をこえているものと推定されている。なお、粒子の噴出は観測されていない。

3. 1. 3 蒸発理論ならびに蒸発量の測定

レーザーによる物質の蒸発現象に関する理論あるいは実験にもとづく考察は数多くなされている^{62)~70)}。また、金属やセラミックスなどに生じたクレタの直径や深さを測定している報告^{67)69)71)~73)} も見られる。一般的に言って、G.P. レーザーによるクレタは、N.P. レーザーによるクレタに比較して試料による直径の差が少なく深さは浅い。なお、レーザー出力と試料蒸発量との間には、G.P.⁷²⁾、N.P.⁶⁹⁾⁷⁴⁾ いずれの場合にもかなり広い出力範囲にわたって直線性が成立する。

ここで、レーザー光を吸収した物質の温度上昇とクレタ深さを計算した代表例として、J. F. Ready⁶⁷⁾ の考え方と実験結果を紹介しよう。彼は、試料物質に光のエネルギーが吸収されて直ちに熱に変るものと考えて、通常の熱伝導方程式を利用したが、その際次のようなことを仮定した。

- (1) 熱の流れは一方向とし、スポットにおけるレーザー光のエネルギー密度は空間的に均一とみなす。
- (2) 表面からのエネルギーの再放射は入射光のパワー密度に比べてはるかに小さいのでこれを無視する。
- (3) 試料物質である金属の熱的特性は温度によって変わらないものとする。
- (4) 金属を沸点まで上げるに要する熱量および蒸発潜熱に比較して溶融潜熱ははるかに小さい。また、溶融点を通過しても熱容量や熱伝導度は大きく変化しないので、液相の存在を無視することとする。

$x=0$ において境界をもつ半無限長さの金属に対する伝熱微分方程式は次式で与えられる。

$$\partial^2 T(x, t) / \partial x^2 - (1/\kappa) \{ \partial T(x, t) / \partial t \} = -A(x, t) / K \quad (3-1)$$

ここで T : 温度, κ : 熱拡散定数, K : 熱伝導度定数

A: 単位時間単位体積当りに発生する熱量

初期条件と境界条件は、 $T(x, 0)=0$ および $x \rightarrow \infty$ の時 $T(x, t) \rightarrow 0$ 。(3-1) 式の解法は略すが得られた解を用いて Fig. 8 に示すようなパルス形をもつ G.P. レーザーをタングステン試料に集光した場合について、各部深さにおける温度上昇を計算し、Fig. 9 のような結果を得た。これらの図から明らかなように、レーザーパルスのピークより少し遅れて最高温度となり、その後徐々に温度は低下してゆく。また当然予想されるように最高温度に達するまでの時間は金属内の深い部分ほど遅くなる。レーザーパルスの形を変えれば温度変化の様子も変わってくるが、その他次のようなことも当然考えられる。全エネルギーが等しいパルスの場合、より短かくかつより高いパワー密度をもつパルスの方が表面での最高温度をより高くする。パルスの形が同じ場合には熱伝導度の小さい金属ほど表面での最高温度は高くなり、ある一定時間後における熱エネルギーの侵入深さは減少する。

μ sec あるいはそれ以下の時間幅のスパイクが連続して生ずる N.P. レーザーの場合には、スパイクに追従し

Fig. 8. J. F. Ready が実験に用いたジャイアントパルスレーザーのパルス波形⁶⁷⁾

Fig. 9. 最初 0°C にあるタングステン試料が Fig. 8 に示すようなレーザー光を吸収した時生ずる温度変化の計算結果⁶⁷⁾

て表面温度は上下する。一つのスパイクから次のスパイクが生ずるまでの間にスパイク前の温度までは下がらないので、次第に表面温度は上昇してゆく。表面は蒸発温度 T_0 に達して蒸発が始まり、その蒸気は直ちに除去される。したがって、表面は最初 $x=0$ の位置にあるが次第に深さを増して時間 t の時には $x(t)$ なる位置まで移動するとした場合、この過程において次のような伝熱方程式が成立つものとする。

$$\left. \begin{aligned} \partial^2 T(x, t) / \partial x^2 &= (1/\kappa) \{ \partial T(x, t) / \partial t \}, x > X(t), t > 0 \\ \text{ここで初期条件と境界条件は (3-1) 式の時と同様とする。単位面積当りに試料表面に入ってくる熱フラックスを } F(t) \text{ として} \\ F(t) &= -K(\partial T / \partial x) + \rho L(\partial X(t) / \partial t), \\ x &= X(t), t > 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-2)$$

ρ : 物質の密度, L : 単位質量当りの蒸発潜熱 (3-2) 式の $X(t)$ に対する近似解はすでにいくつか与えられているので、それらの一つ⁷⁵⁾を利用してクレータ深さ $X(t)$ を計算することができる。Table 1 には、パルス時間幅 $600 \mu\text{sec}$, 全エネルギー密度 $5 \times 10^8 \text{ joule/cm}^2$ なるレーザー光に関して数種の金属についての計算結果を示してある。なお、表中の実測値は $f=5 \text{ cm}$ のレンズを用いて N.P. Nd ガラスレーザーを集光した際生ずるクレータの深さである。ところで、試料表面に大きな熱量が一定の割合で入ってくる時、相変化する面の移動速度はある定常状態値に急速に近づく。この定常状態値に近づくための時定数は Landau⁷⁶⁾ によって求められており、彼は $F(t)$ 一定の場合に対し (3-2) 式の解を与えた。 10^7 W/cm^2 程度のパワー密度の時、この時間は Table 1 に示した金属で $1 \sim 2 \mu\text{sec}$ となり、非常に短かい時間にすぎない。したがって、境界面の移動速度は、ある瞬間の時間におけるフラックスに関係した定常状態速度に一致してくると仮定できる。この定常状態速度 s は熱フラックスを一定値 F_0 とした場合、次式で表わされる。

$$s = F_0 / \rho (L + c T_0) \quad (3-3)$$

ここで、 c : 単位質量当りの比熱

そこで、フラックスが変化する場合それに伴って $F(t)$ と相関関係のある $s(t)$ も急速に変化するならば、蒸発孔の深さ D は、

$$\begin{aligned} D &= \int_0^{t_p} s(t) dt = \{1/\rho (L + c T_0)\} \int_0^{t_p} F(t) dt \\ &= E / \rho (L + c T_0) \end{aligned} \quad (3-4)$$

ここで t_p : パルスの時間幅, E : パルスのエネルギー密度

(3-4) 式で得られる D は、与えられたエネルギー密度をもつレーザー光により生ずるクレータの最高深さを示すことになる。すなわち、入射されたエネルギーのすべてが金属を沸点温度まで上げて、さらに蒸発熱として費やされた場合に相当する。Table 1 の右欄の最大深さはこうして計算した D 値が示されている。

実測値とこれら計算値との間に大きな差がないということは、レーザー光のほとんどすべてのエネルギーが物質の蒸発に使われて、反射や熱伝導で失なう損失あるいは plume (放出電子や噴出する試料蒸気とイオン、雰囲気原子、分子、イオンなどから構成される) に吸収されて失なわれるエネルギーが非常に少ないとみなすことができる。すなわち、蒸発過程のモデルを次のように考える。レーザーパルスのパワー密度が大きいため、パルス持続時間に比べてはるかに短時間に表面が蒸発温度にまで到達する。蒸発が始まると非常に効率よくエネルギーが吸収されるようになるので、反射による損失はパルスの初期におけるわずかな量にすぎない。パルスの時間幅は十分長いので蒸発物質は次々と表面から飛散してゆき、その結果直径に比べて深さの大きなクレータを生ずることになる。

表面反射率を無視しても良いという結論は、理論的計算による表面温度と電子放出の実測値より求めた表面温度とが良く一致した⁴⁷⁾ということからも妥当であると Ready は述べているが、一方このような考え方に相対する議論もいくつか出されている。Ready の報告が発表される以前すでに E. Archbold ら⁷⁷⁾は、表面反射率が温度と共にどのように変わるかについては溶融点以上ではもちろんそれ以下の温度でさえ多くの金属に対してデータが無いことを述べると共に、溶融すれば表面の形状が変化することや物質の熱伝導度や拡散定数が温度によってかなり変わることを、パワー密度が大きければ物質の性質が変化することなども重要であると指摘してい

Table 1. Nd ガラスレーザー (5000 J/cm^2 , $600 \mu\text{sec}$) によって生ずるクレータの深さ⁶⁷⁾

試料	計算値 (mm)	実測値 (mm)	計算による 最大値 (mm)
ステンレス鋼	0.76	0.61	0.79
黄銅	0.89	0.78	0.96
アルミニウム	0.84	0.78	0.93
銅	0.83	0.90	1.08
ニッケル	0.68	0.58	0.71

る. E. Archbold らの実験はシングルQスイッチレーザーによるものであるから, 直接比較はできないが, 最近の報告⁶⁹⁾⁷⁰⁾によれば, N.P. レーザーの場合でも反射損失がかなり重要視されている. Ready は白熱粒子の噴出は観測されなかったと述べているが, 後続のスパイクによるレーザー光は白熱粒子の噴出によって強く散乱され, そのためにその後の試料の蒸発が阻止されるといういわゆる Funkensprühen Effekt (Spark spray effect) なる現象が起るとも言われている⁷⁰⁾. これは表面反射とは言えないが, 反射損失の存在を認めレーザー光のエネルギーがすべて物質に与えられるとは考えていない点に注意する必要がある. H. Klocke⁶⁹⁾は, Ready と同様の近似計算を行なってクレータ深さを算出し, 実験結果と比較しているが, 反射の影響を特に考慮に入れている点で興味深い. Table 2 にその結果を示した. この表で見ると, Ag, Fe, Mo などは反射エネルギーを考慮することにより計算値は実測値にかなり近づいている. 一方, Sn, Bi, Cd, Pb, Mg においては実測値とのずれは大きい, この点に関する明解な説明はなされていない.

Fig. 10 は, 著者⁷⁴⁾が, 比熱の温度による変化などを考慮に入れて溶融するまでに要する熱量から計算した溶融量と, クレータの実測値より求めた消耗量との関係を図示したもので, 多くの金属に関して両者の間に相関関係のあることが認められる. 沸点に到達して蒸発するところまで考慮に入れると計算値と実測値とはオーダーの上で一致してくるが, 逆に Fig. 10 に見られるような相関性は減少する. このことは, 金属の種類によって溶

Table 2. 出力 1.4 Ws のノーマルレーザーによって生ずるクレータ深さの測定値と Landau のモデルによる計算値との比較⁶⁹⁾

試 料	実測値 (μm)	標準偏差 (μm)	計 算 値 (μm)	
			(a)	(b)
Sn	1586	80	2100	2400
Bi	1516	33	4700	5100
Cd	1648	47	4240	5100
Pb	1554	51	3810	4100
Mg	1676	90	3150	4150
Ag	960	51	925	1570
Cu	830	83	615	995
Ti	758	69	—	970
Ni	660	37	—	741
Fe	538	45	675	814
Mo	570	49	550	730

(a) 反射を考慮した場合 (b) 反射を無視した場合

Fig. 10. 溶融するまでに要する熱量から計算した各種金属の溶融量と, クレータ実測値より求めた消耗量との関係⁷⁴⁾

融蒸発過程にかなり差のあることを意味するものと思われる.

3.2 マトリックス効果および試料への熱影響

3.2.1. 金属試料

通常の発光分光分析に見られるマトリックス効果がレーザー法の場合には比較的少ないと言われているが, この方面の研究は未だ少なく確定的な結論は出ていない. 前章でも述べたように N.P. レーザーによる蒸発現象は熱的なものであり, したがって試料の熱化学的性質の影響を受けやすいので, 蒸発量の差に起因するマトリックス効果は当然起こることが予想される. 著者ら⁷⁸⁾は, この点について Sn-Pb 系合金を用いて検討し, 共晶点組成付近で分析誤差の出やすいことを指摘した. G.P. レーザーでは N.P. レーザーに比較してこの種の影響は少ないものと思われるが, 例えば銅と鋳鉄との間にはやはりわずかながら検量線のずれが認められる⁷⁹⁾.

E. Cerrai ら⁸⁰⁾⁸¹⁾が, ジルカロイ-2, Al-Mn 系合金, ステンレス鋼などに関して補助励起を用いた LMP でマ

トリックス効果を検討した結果によると、結晶粒の大きさや加工による歪によってスペクトル線強度が変わってることが明らかにされている。

ところで、スパーク放電を用いる発光分光分析でアルゴン雰囲気を使用する際には、濃縮放電、拡散放電と呼ばれる現象が、もう一つの厄介な問題点になっている。この点でレーザー法は、拡散放電を生じて分析困難な試料に対し大いに有効である。A. Felske ら⁷⁹⁾は、G.P. レーザーを補助励起なしで用い、試料を電気的に移動できるようにして、発振くり返し時間の短いパルスを連続させて平均濃度を求める方法をとった。従来のスパーク放電による発光分析法をレーザー発光分析法で置きかえるということは、レーザー法の今後の発展方向を考える時重要な意味を持っている。

レーザー光により生じたクレータは、種々の金属に関して光学顕微鏡⁸⁰⁾や電子顕微鏡⁸²⁾によって観察されており、熱影響部における鋼中の合金元素の分布状況⁸³⁾や、炭素鋼⁸⁵⁾および鋳鉄⁸⁶⁾の組織変化やマイクロ硬度も調べられている。マイクロ組織の変化は、本質的には通常の熱処理や溶融凝固の際に見られる結晶成長、組織形成と同一である。Yu. I. Davydov ら⁸⁶⁾がネズミ鋳鉄と白鋳鉄について熱影響部をエッチングして調べたところ、溶融金属の粒状化したものが存在し、その周囲に主として針状マルテンサイトより成る光輝熱影響域が認められて、この両域の境界にはフェライトとセメンタイトが残留していた。白鋳鉄や亜共晶鋳鉄では1次オーステナイトの柱状晶が見られ、溶融域は強い歪を受けているために、過冷した白鋳鉄特有の多くのマイクロクラックが存在している。また、熱影響部はレデブライトと1次オーステナイト粒から成り、溶融域に隣接した薄い層にはソルバイトやトルースタイトばかりでなく、粗い針状マルテンサイトの存在が確認されている。

3.2.2. 粉体試料

粉末試料中の微量元素あるいは粉体のブリケット試料をLMPで分析する際のマトリックス効果はそれほど顕著でない。A.V. Karyakin ら⁸⁷⁾は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ の基体に、NiO, CuO, CoOを0.1~3%含有するブリケット試料を作成し、G.P. レーザーのみで蒸発励起を行なわせる場合と、低圧放電による補助励起を併用する場合とについて、第3元素の影響、検量線の形、Ni, Co, Cuの線強度へのマトリックス効果に関する検討を加えている。その結果によれば、補助励起を使用した方がマトリックス効果は少なくなっている。また、A.B. Whitehead ら⁸⁹⁾は、 BaF_2 、 Al_2O_3 、 Yb_2O_3 、 WO_3 の4種の基体に含まれるCo, Cr, Fe, Mn, Mo,

Ni, Snなどの微量元素をLMPで分析しているが、その際生ずるマトリックス効果が直流アークの場合より少ないことを明らかにした。XMAと比べた場合にも、標準試料についての問題は類似しているが、マトリックス効果ははるかに少ないと考えて良い⁹⁰⁾。

なお、F. Brech⁹⁰⁾は、 Yb_2O_3 、 Al_2O_3 、 $\text{NaCO}_3\text{+CaCO}_3$ の3種の粉末をブリケット試料にして、G.P. レーザーを照射した場合、クレータの形に差を認めているが粒子の大きさを同一にすればマトリックスが変わっても蒸発量が等しくなることから、マトリックスの種類による影響よりも粒子の大きさの影響を重要視している。

3.3 励起発光過程とスペクトル線の強度ならびにプロフィル

3.3.1 レーザー光で励起されるスペクトルと時間分解法

レーザー光を集光して試料表面上に生じたマイクロプラズマからは、かなりイオン化度の高いスペクトルも観測される^{91)~93)}。例えば、真空紫外領域に、SX, KXI, XII, XIII, Ca XII, XIV, Sc XIII, Ti XIVなどのスペクトルが見出されており⁹²⁾、原子吸収スペクトル⁹⁴⁾や、分子スペクトル⁹⁵⁾についての報告もある。粉末試料を出力2.5 jouleのルビーレーザー（パルス時間幅500 μsec 、試料面でのパワー密度約3 MW/cm²）で励起して、2000~7000 Åに現われる分子スペクトルを写真測光した結果によると、AlO, BO, BO₂, BaO, C₂, CN, CaO, Cu₂, CuO, FeO, WO, PbS, TiO, VO, WO, などが観測されている。ただし、試料物質としてBeO, Bi, Cd, Mg, MgO, Pb, Sを用いた時には分子スペクトルは観測されていない。

G.I. Bakanovich ら⁹⁶⁾は、Cu, Al, Znをレーザーで励起して生ずるプラズマの物理的性質について検討しているが、その中で、荷電粒子の濃度が高いことや連続スペクトルが現われることなどから高圧直流アークと類似していることを指摘して、発光分光分析用励起源としてレーザーが適していることを証明した。一方V.V. Zhukovskii ら⁹⁷⁾は、Ndガラスレーザーを用いて、Mg, Al, Fe, Cu, W, Pb, 黒鉛, Cu-Zn合金, Si青銅などを励起して得られるスペクトルが、アークやスパークのスペクトルと似ていることを見出して、電気的な放電を併用しなくともレーザーのみで励起用を使用するという結論を出している。

ところで、スペクトルの励起・発光の過程を詳しく知るためには、時間分解の手段を用いなければならない。すでに1963年にJ.A. Howe⁵⁴⁾は、約1 jouleのシングルパルスルビーレーザーを黒鉛に集光して生ずるジェッ

Fig. 11. E. H. Piepmeier らによる時間分解装置のブロックダイアグラム¹³⁾

トからの光を時間分解し、 C_2 の発光がレーザーパルスと同時に起こるのに対してCNの発光は約 $15\sim 75\mu\text{sec}$ だけ遅れることを見出した。その後、この方法はしばしば利用され¹³⁾⁶⁰⁾⁷⁷⁾⁹⁸⁾その成果として有益な知見がいくつか得られている。

E. Archbold ら⁷⁷⁾は、Fig. 3 に示したようなパルス形をもつ G.P. レーザーを各種金属、非金属に集光して生ずるスペクトルを時間分解分光装置で観測した。シングルパルスレーザーをAlに集光した場合、 $2300\text{\AA}$ 附近まで続く強い連続スペクトルがパルス期間中に現われる。スペクトル線の最強線は中性線であるがイオン線もちろん観測される。Al, Sn, Pb, Ge ルビーの試料からは二価イオンのスペクトル, Sn, Ge からは、三価イオンのスペクトルも観測されたが、一般にイオン化の高いスペクトル線はごく短時間しか現われない。中性原子や一価イオンのスペクトルはレーザーパルスの間も続いて現われ、特に中性原子のスペクトルではパルス終了後も長時間発光しているが、Sn IV や Ge IV のような多価イオンのスペクトルは、一つ一つのパルスが起っている期間中だけ発光する。Sn IV や Ge IV が見られるということは、Saha の式から考えて $2\times 10^4\text{K}$ があるいはそれ以上の電子温度にあるものと推定される。

E. H. Piepmeier ら¹³⁾は、G.P. ルビーレーザー光をAl試料上に焦点を結ばせて、時間分解と同時に空間分布についても調べている。Fig. 11 は、彼らが用いた装置系で、分光器の回転鏡をQスイッチ用の回転プリズム

と同期させるためのシステムを図示したものである。Fig. 12 には、 $2200\text{\AA}$ より長波長域にわたって現われる連続スペクトルについて、E. Archbold らの研究より詳細にその発光過程が示されている。この連続スペクトルはplumeの中心部に観測され、plumeの外周部の青い発光は $70\mu\text{sec}$ まで続くAlスペクトル線によるものである。その他、E. Archbold らの結果と一致する事実以外に次のような点が明らかにされた。8 MW, 50 nsecのシングルスパイクの時、0.6 mmの高さにおけるAl II 3587は連続スペクトルが消えてからも $1\mu\text{sec}$ は続いて発光する。N II 3995 (21.6eV)も観測されるが、Al II (15.3eV)より短時間に消えるのは励起電位の差によるものと考えられる。Al I 3944, Al I 3961などはAl IIが消えてから $0.7\mu\text{sec}$ して最大強度となる。観測位置が1.2 mmのところでは、Al Iの最大強度到

Fig. 12. 試料面上の各位置において観測した連続スペクトルの発光¹³⁾

達時間は $1 \mu \text{ sec}$ まで延び、イオン線は見られなくなるが、N II は相変らず認められる。すなわち、試料面より離れた高い位置においては plume 組成が最初、雰囲気原子やイオンから成ることを意味している。2~3 回のスパイクを生ずる場合には、 1.2 mm の位置でも非常に強い Al I スペクトル線が観測される。このことは、プラズマが後続のスパイクによって再加熱を受ける時に強度が上昇するためと考えられる。

これらの結果をもとにして、G.P. レーザーによる plume 生成過程のモデルを考えると次のようになる。

- (1) スパイクの初期に試料は加熱される。
- (2) 高エネルギーの電子とイオンが試料から放出され、これらの電子やイオンが最初のプラズマを形成。
- (3) レーザー光のパワー密度が十分大きな値に達すると、プラズマは雰囲気中を急速に上昇しながら膨張し、発光する雰囲気プラズマを作る。
- (4) 加熱された試料表面から蒸気が噴出、生じたイオンは比較的低速でプラズマ内を移動。
- (5) 蒸発が続く内にやがて試料が沸点近くまで冷却される。
- (6) 次のスパイクが続いて起る場合には再加熱され、plume 内に存在している試料物質の原子、イオンなどの発光は増大する。

試料物質の励起を促進するためにはスパイク数の多いレーザーパルスが良いということになるが、実際には N.P. レーザーなどで再現性の良いスパイクパルスを生じさせることは中々困難である。このような観点から、分析手段としてのレーザーを考える時、再現性の良いシングルパルスレーザーを定量分析用に利用すべきだとする結論もあながち否定はできない。しかしながら、分析値のばらつきは検量線の勾配とも関係があり、また、スペクトル線とバックグラウンドとの比を比較すれば、

G.P. より N.P. の方がすぐれているので、一面からのみ論ずることには問題がある。R. H. Scott ら⁶⁰⁾ は、N.P. レーザーと G.P. レーザーならびに両者の中間的な性質をもつセミ Q スイッチモードのレーザーに関して、これらの点についての検討を行なっている。彼らが実験に用いた 3 種のレーザーのパラメータを Table 3 に示した。Fig. 13 は、Al 合金中の Cu からのスペクトル線 Cu I 3247 および Cu I 3274 のプロファイルをこれら 3 種のモードのレーザーについて比較したものである。この図によれば S/N 比の差が明瞭に現われている。Al の共鳴線は多くの場合 Fig. 14 に示すようにいずれのモードにおいても自己反転し、非対称な強度ピークを持つ幅の広いスペクトル線となる。ピークの高さは長波長側の方が高い。

N.P. モードの場合、plume の低部中心には、 17.8 eV の励起電位をもつ Al III 5722.6, 5691.5, 3601.9, 3612.3 が低強度ながら観測されている。Al II ($10.6 \sim 15.4 \text{ eV}$) もプラズマの中心部に現われる。Al I 3092 はレーザーパルスの開始後約 $30 \mu \text{ sec}$ 遅れて発光が始まり、約 $400 \mu \text{ sec}$ にわたってスパイクと似た形でパルス状に続くが、スパイクの一つ一つに対応して発光するとは限らない。

このことは plume へのレーザー光の吸収が均一な割合では生じないことを意味している。パルスがそれ以後続いていても発光はしなくなるがこの現象は“Funkensprühen Effekt”を裏づけるものと考えられることでもある。

セミ Q スイッチモードのプラズマからは 5 mm の高さまで Al II 線が見られ、大部分の Al III 線が plume 中心部に現われるが、 21.2 eV 以上の励起電位をもつスペクトル線は検出されていない。非対称的に自己反転した共鳴線に関しては、圧力効果に関係すると見られる red shift が現われる。この長波長側へのずれは、plume からの共鳴線に Al の hollow cathode lamp のスペクトル

Table 3 R. H. Scott らが実験した 3 種のレーザーのパラメータ⁶⁰⁾

モ ド	ノーマルモード	セミ Q スイッチモード	ジャイアントパルスモード
Q ス イ ッ チ	—	シンクロナスマーター、 3000回転/分; 回転鏡	空気タービン、 $\leq 40,000$ 回転/分; 回転プリズム
最 大 エ ネ ル ギ ー	3 J	0.4 J	0.4 J
全 持 続 時 間	$\sim 850 \mu \text{ sec}$	$25 \sim 30 \mu \text{ sec}$	$< 1 \mu \text{ sec}$
個々のスパイクの持続時間	$0.1 \sim 0.3 \mu \text{ sec}$	$0.1 \sim 0.3 \mu \text{ sec}$	$< 50 \text{ n sec}$
ス パ イ ク 数	~ 550	~ 20	1-3
スパイク当りのエネルギー	$\sim 0.005 \text{ J}$	$\sim 0.02 \text{ J}$	0.1 J
スパイク当りの出力	$\sim 25 \text{ kW}$	$\sim 100 \text{ kW}$	$\sim 2 \text{ MW}$
平 均 出 力	3.5 kW	14 kW	2 MW

Fig. 13. Cu 3247 および 3274 スペクトル線のプロファイル⁶⁰⁾

A: ノーマルモード B: セミQスイッチモード C: ジャイアントパルスモード

Fig. 14. Al 2568 および 2575 スペクトル線に見られる自己反転⁶⁰⁾

A: ノーマルモード B: セミQスイッチモード C: ジャイアントパルスモード

ルを重ねることにより確認されている。スペクトル線の発光開始時間の遅れは、N.P. の場合より短かく約 20 μ sec である。なお、Cu I 3274 の強度とバックグラウンド強度について、試料面からの各位置で調査すると、S/N 比は 3 ~ 4 mm の位置で最良となる。このことは、分析に応用する際重要である。

G.P. モードの場合には、Al III (25.9 ~ 20.5 eV) のスペクトル線もわずかに検出されるが、これらの線幅はかなり大きい。励起電位の低いスペクトルほど最大強度に達する時間は遅れるので時間分解を分析目的に利用すれば中性線の発光をバックグラウンドや多価イオンのスペクトルの発光から分離させ、検量線の勾配を改善することもできる。この利点は、N.P. モードやセミQスイッチモードのレーザーには見られないものである。Table 4 に3種のモードのレーザーを用いて Al 合金中の Cu を分析した際 (線対は Cu I 3274/Al I 2660 使用) の検量線の勾配およびスペクトル線強度と分析値の変動係数を総括したものである。この結果によれば、定量分析において分析精度を重視するならば、セミQスイッチを用いて 3.5 mm 付近で測光するか、あるいは G.P. レーザーに時間分解を利用する方法が好ましいということになる。

応用面と関連させたこの種の詳細な検討はまだまだ数が少ない。今後の重要な研究課題として取りあげるべき項目と言えるだろう。

3.3.2 補助励起

補助励起の方法は交流アークを用いている特例⁹⁹⁾を除けばほとんどスパーク放電によっている。直流アークや交流アークでも不可能ではないが、電極の消耗が激しくそのために対物レンズや試料を汚染するという点で好ま

Table 4. アルミニウム合金中銅の検量線勾配と変動係数の比較⁶⁰⁾

モ ー ド	検量線の勾配	平 均 変 動 係 数		
		Cu スペクトル線強度	Al スペクトル線強度	検量線から読みとった濃度
ノーマルモード	0.4	26.9%	24.3%	36.5%
セミQスイッチモード (1 mm)	0.3	10.0%	14.7%	39.0%
セミQスイッチモード (3.5 mm)	0.5	7.3%	9.0%	17.1%
ダブルパルス	0.25	8.6%	8.3%	25.2%
ダブルパルス (時間分解)	0.3	9.6%	8.1%	17.4%
シングルパルス	0.25	12.8%	13.4%	33.9%
シングルパルス (時間分解)	0.4	11.5%	9.2%	21.3%

しくない。

補助スパークを用いることによる主なる効果は次の2点である。

(1) スペクトル線強度が上昇する。N.P. レーザーでは励起が不十分なため不可欠であるが、G.P. レーザーにおいても感度の向上などを期待して利用される場合が多い。

(2) スペクトル線の線幅を狭くすることができる。

一方、この方法を用いることによって生ずる欠点として

(1) 分析精度を低下させることがある。これは補助電極の形状およびセットの仕方を正確に一定にしない場合に生ずる。また、G.P. レーザーにおいてはそれほど問題にならないが N.P. レーザーではスパイクの再現性が必ずしも良くないことに起因して、パルス初期における試料の蒸発量に差が生ずることと、溶融量の多い試料では粒状の溶融物が噴出することにより、スパーク励起を受ける試料量に差が出ることも影響するものと推察される。

(2) 試料を汚染したり、目標点の周囲の物質を蒸発させることがある。

金属試料などの表面が汚染されたようになるのは、酸化物層ができるためと考えられている。周囲の物質からのスペクトル線が現われて問題になるのは、特定の介在物や結晶あるいは細胞のみを分析しようとする時や、試料自身の大きさが極く小さい場合である。I. Harding-Barlow ら¹⁰⁰⁾はこのような意味から直径 10μ 以下の小さな試料を分析しようとする際には補助スパークを用いるべきではないとしていたが、後にスパークの放電条件や電極間隙などに関して再検討し、隣接した細胞の影響を受けずに約 7.5μ の赤血球のサンプリングに成功している¹⁰¹⁾。

試料の種類によって蒸発速度や蒸発量が異なることはすでに述べたが、そのためにスパーク励起を受けて生ずるマイクロプラズマの位置は試料によって異なってくる。N.P. レーザーで補助励起を行なった場合、金属は試料表面近くにマイクロプラズマを生じ、不良導体では高い位置で発光する。不良導体の中でもガラス、水晶、メノウなどは金属に近い⁴²⁾。レーザーモードの種類や放電のパラメータ、補助電極の位置、間隙、形状などがスペクトル線やバックグラウンドの強度に影響してくることは言うまでもないが、それぞれ条件によって異なるので、具体的な例は文献⁸⁹⁾⁷⁹⁾¹⁰¹⁾¹⁰²⁾を参照していただきたい。

3.3.3 プラズマの温度と性質

J.A. Howe⁶⁴⁾は、出力 1 joule のシングルパルスルビーレーザーを黒鉛に集光して生ずるジェットに対し、

Ornstein と Brinkman による遷移確率の測定値を用いて、CN の振動温度 13000°K および 22000°K を算出した。また、 C_2 と CN の回転温度としてはそれぞれ 5700°K および 4500°K を与えた。ところが、後に J. E. Mentall ら¹⁰³⁾が同様の実験を行なって得られた CN の振動温度は $4300 \pm 300^\circ\text{K}$ にすぎなかった。Howe のデータが高すぎる原因として彼らは、Howe が振動バンドの重なりに対する補正をしていないためだと述べている。Mentall らは、出力 2.5 joule のルビーレーザー (パルス時間幅約 $500\mu\text{sec}$ 、表面でのパワー密度約 $3\text{MW}/\text{cm}^2$) を、 $\text{Ba}(\text{AlO}_2)_2$ 、CaS、黒鉛および Al の各試料に照射しているが、得られた振動温度 T_{vib} と回転温度 T_{rot} は次のようであった。

AlO	$T_{\text{vib}} = 3600 \pm 400^\circ\text{K}$	
C_2	$T_{\text{vib}} = 4500 \pm 200^\circ\text{K}$	$T_{\text{rot}} = 5200 \pm 200^\circ\text{K}$
CN	$T_{\text{vib}} = 4300 \pm 300^\circ\text{K}$	$T_{\text{rot}} = 4300 \pm 40^\circ\text{K}$

T_{vib} と T_{rot} とが近い値を示していることから彼らは、カーボン炎が局所熱平衡の状態にあると考えたと共に、これらの値が通常の炎やアークに関する値とオーダーが一致することを理由にして、炎やアークによるスペクトルと良く似たスペクトルが得られるのだとしている。ところで、 $\text{Ba}(\text{AlO}_2)_2$ および CaS を励起して得られる原子スペクトルからは、励起温度としてそれぞれ次のような値が求められている*。

Ba スペクトルに対し	$T_{\text{ex}} = 24000 \pm 6000^\circ\text{K}$
Ca スペクトルに対し	$T_{\text{ex}} = 9000 \pm 1000^\circ\text{K}$

T_{ex} と T_{vib} , T_{rot} との間の大きな差は、原子スペクトルあるいは分子スペクトルの励起が原子と分子の衝突から起るのではなく、主として過熱された電子雲との衝突によるものであると考えられている。電子温度に関するデータ⁷⁷⁾¹⁰⁴⁾¹⁰⁵⁾は、 $10^4 \sim 10^7^\circ\text{K}$ の範囲にあり、 T_{ex} に等しいかそれより高い値を示している。

励起温度についてのさらに詳しい検討は、W. Bögershausen ら⁷⁰⁾¹⁰⁶⁾によって行なわれた。彼らは N.P. レーザーと G.P. レーザーの両者に対し種々の温度測定法を利用して、 6000°K から 29000°K に至る温度を得た。Fig. 15 は、1 joule の N.P. レーザーを Fe 試料に集光して生ずるマイクロプラズマについて、試料上 0.5mm の位置で Ornstein の方法により T_{ex} を求める図を表わしている。また、Table 5 には彼らが求めた結果が総括されている。

* これらの値は発光時間中を通しての平均値であって、時間分解されていないことに留意する必要がある。

Fig. 15. ノーマルパルスレーザーによるプラズマについての Ornstein 法による温度測定¹⁰⁶⁾

レーザーによるプラズマの性質や、その中で起っている現象についての研究としては、各種元素の強度分布¹⁰⁷⁾や、温度分布の不均一性⁹⁶⁾、イオンのエネルギー量の測定¹⁰⁸⁾、赤外スペクトルを用いた研究¹⁰⁹⁾などがあるが、これらの内容に関する説明はここでは割愛し、文献名を

挙げるにとどめる。

3.3.4 雰囲気の影響

空气中で簡単に分析できるということは、XMA に比べて LMP のもつ大きな利点の一つであるが、雰囲気⁵⁶⁾の圧力⁵⁶⁾や、種類¹¹⁰⁾を変えることにより、スペクトル線の特徴が変わってくることは十分予想され、分析に応用すれば何らかの効果が期待できる。G.P. レーザーのみで試料を励起した場合、アルゴン中ではアフターグローが現われて空气中より発光時間が長くなることや、補助スパークを用いる場合でも、Fe や Al の発光波形はアルゴンと空气中とで著しく異なることはすでに知られている¹⁰⁾。これらの現象は、空气中の場合、酸素や窒素による試料蒸気の酸化、窒化の影響に関係があるものと考えられている。

アルゴンのような不活性気体を用いることにより考えられる効果としては

- (1) 酸化、窒化反応などが無くなることによる励起効率の改善、
- (2) 後続のスパイクあるいは補助スパークによる試料面の酸化の防止、

Table 5. 種々の温度測定法によるプラズマ温度の測定値¹⁰⁶⁾

プラズマ 生成条件	試料	温 度 測 定 法							(c) 黒体放射として求 める方法 (光学的濃度の高い プラズマ)
		(a)	Ornstein 法の修正法			(b) King による振動温度			
		Ornstein の方法	T _I	T _{II}	T _j	$\Delta v=0$	$\Delta v=+1$	$\Delta v=-1$	
ノーマルパルス 760 Torr	Fe	6300	6300		7500				
	黒鉛					4800	3650	3500	
	W	7900							
ノーマルパルス 0.1 Torr	Zn	8500 —10000							
	Fe	6250							
	黒鉛								
ジャイアントパルス 760 Torr	Fe	6750	6750	6100	11700	6250	4000	4200	
	黒鉛	8400— 11000 (0.4)							
	Zn	15000— 20000 (1.5)							28800 (1.5)
ジャイアントパルス 0.1 Torr	Fe	8150	8150	7500	11000				
	黒鉛	5400— 6400 (0.3)							
	Zn	9600— 12000 (0.8)							

温度測定位置に試料面より 0.5 mm, それ以外の位置の場合には () 内に示した。

T_I, T_{II} は Fe I, Fe II のスペクトル線強度より求めた温度, T_j は電離温度を表す。

測定誤差は (a) Fe: $\pm 300^\circ\text{K}$, Zn と W: $\pm 500^\circ\text{K}$, (b) $\pm 300^\circ\text{K}$, (c) $\pm 600^\circ\text{K}$

- (3) CN バンドによる妨害の減少,
 (4) 補助スパークへの空気中の湿度の影響が減少することによる発光強度の再現性の向上,

などが挙げられるが、一方、低い補助励起電圧の時でもレーザー発振前にスパーク放電を生じやすく、高電圧や小さな放電間隙が使用できないという問題はある。

すでに雰囲気制御にも利用できる試料セルも試作¹¹¹⁾されているが、この方面の研究は最も遅れている分野であり、今後の研究成果が期待される。

4. 分析上の諸問題と応用例

4.1 分析上の問題点

4.1.1 標準試料と試料作成法

微小部分の定量分析を行なおうとする際第一に問題になることは標準試料および分析試料の均質性である。特に粉体試料ではすべての成分元素が均一に分散した試料を作ることは中々困難であり、鉱物その他の無機化合物試料の定量分析を妨げる大きな要因になっている。金属や酸化物などの粉末をそのままあるいは黒鉛粉末に混合して圧縮し、ブリケット試料とする方法が一般的であるが、その他、無水珪酸で希釈してフェノール樹脂で熱硬化させる方法や⁴²⁾、珪酸粉末を高温の炉中でガラス状に熔融させたり⁹⁰⁾、酸化物、弗化物などの粉末を砕いて混合しアルコールスラリー法で固める方法⁸⁰⁾、金属塩の混合溶液に硫化水素を通じて硫化物として沈澱させ、汙過乾燥してブリケットとする方法⁷³⁾などが試みられている。いずれにしても、これらの試料に対し1ショットのみで強度測定することはかなりの危険性を伴う。この他特殊な方法として、ゲル状の物質を利用する方法もある。R. C. Rosan¹¹²⁾は、未定着の写真乳剤を利用し、この上に試料を溶解した溶液を分散させた。この方法は、容易に利用できること、乳剤の品質は一定で均一であること、溶液は均一に分散されること、粉末などもかなり均一に分散され乳剤上によく保持されること、Ag を内標準として蒸発量の補正ができることなどの多くの利点がある。

なお、粉末ブリケット試料ではマトリックス効果も問題になるがこの点についてはすでに3.2章で述べた通りである。

合金試料の場合には、粉末試料に比べれば均質性についての問題は少ないが、合金の種類および分析しようとする元素の種類によってはやはりマイクロ偏析の存在を考慮しなければならない。標準試料としては従来の発光分光分析に用いられてきた NBS や BAS の標準試料が

一般に使用されている。分析試料の方は、介在物や特定の相をマイクロ分析しようとする限り試料の作成方法は問題にならない。しかしながら、1個の試料全体の平均組成としての分析値を得ようとする目的で LMP が使われるならば、従来の発光分析法の場合と同様に、急冷あるいは添加元素を用いるなどして試料採取法に十分注意し、組織が均一で偏析の少ない試料を作成しなければならない。その場合にもやはり、スポット径を大きくするかあるいは分析個所を変えて数ショットの重ね撮りをした方がより正確な値が得られるものと思われる。

試料作成法の研究は定量分析を行なおうとする際には不可欠のものであるが比較的報告が少ない。標準試料や試料作成法に関する問題が今後の研究課題として重視されねばならない点では、XMA による分析の場合と同様である。

4.1.2 検出感度

検出限界を求める実験は大部分2段励起法について行なわれている。絶対検出感度を求めた報告^{30)33)42)112)~114)}によれば、元素の種類により 10^{-6} ~ 10^{-14} g の範囲にあるが、レーザーモードの種類やエネルギー、補助励起の条件、試料の種類、状態、分光器の明るさと乾板の感度などによっても当然異なってくる。他の分析法とそのまま比較することには問題はあるが、一般的に言って XMA より良く、直流アークと同程度かやや劣る程度と見るのが妥当なところと思われる。

金属試料中の諸元素については、N.P. レーザーを用いた報告¹¹⁵⁾と、G.P. レーザーを用いた報告¹¹⁰⁾¹¹⁶⁾とがある。水野ら¹¹⁶⁾が、LMA-1 と Q-24 型分光器を組合わせて Al 合金 (クレータ径 294 μ の時) に含まれる諸元素の感度を求めた結果によると

Cu 0.04, Mn 0.04, Si 0.1, Pb 0.04, Mg 0.04,
 Be 0.002, Zn 0.05, Bi 0.03%

であった。

Table 6 は、K. G. Snetsinger ら¹¹⁰⁾が出力 0.4 joule の G.P. ルビーレーザーと 1.5 m Wadsworth 型分光器とを組合わせて、Cu 合金、Al 合金、ステンレス鋼中の微量元素の検出限界 (3 μ g 試料量) を調べた結果である。

Table 6. 合金試料中諸元素の検出限界¹¹⁰⁾

(ppm)
Al : 200; Be : 12; Ti : 280 V : 830; Cr : 60; Mn : 40; Co > 700; Ni : 210; Ag : 10; Sn : 480; Pb > 200; Bi : 180; Sb > 500; Te > 400; W > 480 B > 32; P > 1100; Ga : 80; Si : 270; Fe : 240

彼らはまた、黒鉛粉末中に42元素を混ぜたブリケット試料を作成して 1000 ppm で検出される元素を調べている。この試料で平均 20 μ g の消耗量がある時、検出された元素は、

Si, Fe, Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Al, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi, Sb, Te, Zr, Nb, Mo, W, Ce, Th, U, B, P, Ga, Ge, In, Tl であり

検出されなかった元素は

Zn, As, Hf, Ta であった。

Table 7 は、LMP Mark II を使用し、 Al_2O_3 マトリックス中の諸元素についてショット数を変えて検出限界を比較したものである。これらの結果は、 BaF_2 や Yb_2O_3 を含む他のマトリックスに関してもほぼ同様である。なお、N.P. レーザーを用いた報告⁴²⁾もある。

4.1.3 再現精度

再現精度を論ずるには、(1) レーザー光出力の再現性、(2) クレータ容積の再現性、(3) スペクトル線強度および強度比の再現性、の3つの段階に分けて考えるのが妥当であろう。

(1) に関しては、レーザーロッドの種類、材質、フラッシュランプエネルギーの変動などが関係してくるが、2.2 章でも述べたように、ロッドの温度の影響を無視することができない。すなわち、ショットと次のショットの間の時間を長くとることにより毎回室温近くまで温度を下げれば再現性は向上する。K.G. Snetsinger¹¹⁰⁾ が G.P. レーザー (シングルスパイクでないもの) 光を、集光せずに分光器へ入れ、スペクトル線の強度を測定し

て出力の再現性を調べたところ、1分おきにショットを与えた時には透過率 (%) 平均値からの標準偏差が $\pm 1.8\%$ であるのに対し、10分おきにショットを与えた時には $\pm 1.2\%$ に改善されるという結果を示している。後者を変動係数で表わすと 3.9% となる。

現在市販されている LMP は、コンデンサーへの充電時間により15~20秒おきに発振できるようになっているが、空冷あるいは水冷している装置の場合でも、できれば発振くり返し時間を長めにとって分析した方が良い精度が得られるだろう。

クレータ容積の再現性は当然(1)より悪くなるが、その原因はスパイクパルスの形状、大きさが常に一定とはならないことによるところが大きい。Snetsinger が鋼に20個のクレータを作って変動係数を求めた結果は 7.0% であった。容積の正確な測定は難かしいので、測定誤差によるばらつきも含まれているが、この数値はかなり悪い方の値とみて良い。スパイク数の多い N.P. レーザーでは、再現性はかなり劣るはずであるが、現在の装置では大体数%以内におさえることが可能である。

Snetsinger は上記のクレータ測定の際、同時にスペクトル線の透過率 (%) も測定している。その結果によると、Ni のスペクトル線について標準偏差 $\pm 5.8\%$ 、変動係数 10.0%、Fe 線についてはそれぞれ $\pm 6.9\%$ 、12.5% であった。(2)より(3)がさらに劣るのは、補助励起を受ける蒸気雲の密度および量が一定でないことによるものと考えられる。Ni と Fe の強度比をとると、標準偏差、変動係数は共に改善され、それぞれ、 $\pm 0.051\%$ 、5.06% となる。このように強度比をとることにより変動係数が小さくなる傾向は、F. Brech³⁰⁾ が同じく鋼中の Ni, Cu, Mn などについて行なった実験結果とよく一致する。

なお、Table 8 は、Brech が BaF_2 、 Al_2O_3 、 Yb_2O_3 、 WO_3 の各試料 (粉末を固めたもの) 中の諸元素のスペクトル線について、直流アークと LMP とを比較したものである。この結果から精度の点では直流アークよりすぐれていることがわかる。

分析値の再現精度を向上させるもう一つの手段は、避けられない出力値の変動に対しても補正を行なうことである。この試みは例えば N.A. Peppers ら⁴³⁾ によってなされている。彼らは、スペクトル線の検出に光電子増倍管を用いているが同時にレーザー光のエネルギーをモニターするため、ビームスプリッターを光路に入れて光の一部を photodiode に入れ、生ずる電流をメーターで指示させて、その値とスペクトル線のシグナルとの比をとることにより、標準偏差が小さくなることを報告して

Table 7. Al_2O_3 中諸元素の検出限界³⁰⁾

スペクトル線	(A)	検出限界 (ppm)		
		単一露光	二重露光	三重露光
B I	2497.7	11	3	0.8
Be II	3130.4	0.8	0.4	0.4
Co I	3453.5	24	12	6
Cr I	3578.7	11	3	3
Fe II	2599.4	45	12	3
Mo I	3132.6	21	11	11
Ni I	3414.8	25	6	2
Pb II	4057.8	30	15	8
Sn I	2840.0	50	25	12
Sr I	4077.7	10	5	5
Ti II	3349.4	20	10	5
W I	4008.8	400	200	200

Table 8. BaF₂, Al₂O₃, Y₂O₃, WO₃ 中諸元素のスペクトル線について直流アークとレーザー法による変動係数の比較⁸⁰⁾

スペクトル線	(A)	変動係数 (%)	
		直流アーク	レーザー
Co II	2587.2	31	12
Cr II	2776.5	13	16
Cr II	3124.9	17	20
Fe II	2599.4	36	26
Fe II	2611.8	26	28
Mn II	2933.0	31	21
Mn II	3441.9	37	11
Ti II	3251.9	32	19
Fe I	3021.0	37	19
Mn I	3228.0	25	12
Mo I	3170.3	49	7
Ni I	3437.2	18	6

いる。この種の方式は、将来の装置のあり方について一つの方向を与えるものであろう。

4.1.4 定量分析上のその他の問題点

定量分析の方法としては、

- (1) 分析元素のスペクトル線強度の測定のみによる、
- (2) レーザー出力をモニターとしてそのばらつきに対し分析元素線強度を補正する、
- (3) 蒸発量（クレータ容積で近似）を測定して分析元素線強度のばらつきを補正する、
- (4) 内標準を用いて分析元素線との強度比をとる、

などが挙げられる。現在最も一般的な方法は上記の(4)による方法であるが、LMP をマイクロ分析法として利用する場合には必ずしもこの方法は利用できない。例えば、合金やガラス中の介在物、鉱物中の特定な結晶、微小な生体試料などを分析しようとする際には、内標準として用いたい主成分の元素濃度は小さくてしかも一定でないために、強度比法が蒸発量やレーザーおよびスパーク放電のエネルギーのばらつきを補正するという役割を果た

なくなってくる。この問題を分析しようとする元素の側から見れば、多量成分分析の可能性を論じていることになるが、この点についての検討はこれまでのところほとんど行なわれていない。レーザー発光分析法を単に微小部分を定性分析する簡便な手段として発展させてゆくのも一つの方向ではあるが、定量分析の要求は避けられないものであり、今後多量成分分析の方法についても検討が必要である。

ここでもう一つ問題点を挙げれば、スペクトル線のプロファイルと定量分析との関係がある。線幅が広いことや、自己吸収が甚しいことはすでに述べたが、分析上共鳴線を使用せざるを得ない場合も多く、高濃度域で検量線が曲がるという現象もしばしば生じてくる。自己反転することを逆に利用して定量分析する方法を提案した例¹¹⁷⁾もあるが一般的な方法とは言えない。補助スパークを用いることにより改善されてもなお、実際にはかなりの線幅と自己吸収が観測される。このような現象について定性的にはそれぞれ、圧力効果その他の影響や低温蒸気の影響などが論じられているものの、定量的、理論的に原因を追求した報告は見られない。今後の研究で、原因が明らかにされると共に、これらを少なくする方策が見出されれば分析上大いに有意義と考えられる。

4.1.5 他の分析法との比較および組合わせ法

直流アークなどによる分光分析法や赤外吸収分光分析、湿式化学分析、XMA 分析などと本法との比較についてはしばしば論じられている^{80) 89) 118)}。特に、マイクロ分析法としての観点より、XMA と比較される場合が多い。H. Moenke¹¹⁹⁾は、LMP と XMA の長所、短所を詳細に検討しており、その内容に対する H. Malissa¹²⁰⁾の討議資料や、それに再び Moenke¹²¹⁾が返答したものなどもある。

分析方法としての比較は、標準試料、試料の種類、大きさ、前処理、感度、精度などの各方面から論じられるものであり、それら個々の点についてはすでに述べたので重複は避け、ここでは比較の一例を Table 9 に示すにとどめる。本法の特徴についても 2.1 章で指摘した通

Table 9. 他の元素分析法との比較の 1 例

	レーザーマイクロプローブ	X線マイクロアナライザ	従来の発光分析	蛍光X線分析
試料前処理	不 必 要	表面 研磨 (Carbon 蒸着)	電 極 成 形 (粉碎, Carbon 混合)	不 必 要
試 料 量	μg	ng~pg	mg	g~mg
分 析 領 域	10~300 μφ	0.5~500 μφ	1~10 mm φ	5~30 mm φ
検 出 感 度	10~100 ppm	100 ppm	1~100 ppm	10 ppm
最大試料形状	100 mm φ×30 mm h	12 mm φ×8 mm h	—	50 mm φ×35 mm h

りであるが、XMA と比較する観点より2,3 つけ加えるならば、

適用できる試料の範囲 (大きさ、種類などについて) が広いこと。

Li, Be など原子番号の小さな元素でも感度が良く、これらの分析に有利であること、

中型の装置のため安価で、操作、保守が簡単であり、維持費も少なくて済むこと、

などが挙げられる。

もちろん、XMA の方がすぐれている点も多く、今後両法の特徴を活かして組合わせて用いることにより、各分野での研究で多くの成果が期待できる。XMA のみならず、赤外分光分析法、X線回折法などとの組合わせにも興味を持たれており、すでに H-J. Blankenburg ら¹²²⁾ は、LMP とマイクロ赤外吸収スペクトル分析とを併用して、水晶に含まれる鋳物種の正確な決定を行なっている。

4.2 各分野への応用

4.2.1 金属試料の分析

金属分析への応用は、レーザー発光分析が開発された当初より今日に至るまで多くの報告^{23)31)123)~127)}がある。目的によって分類すると次の2つの場合に分けることができる。

(1) 金属、合金試料中の微量成分および合金成分の分析、

(2) 合金試料中の介在物の同定、添加元素の分布状態の調査などによる冶金学への利用、

(1) の例としては、鋼中の Cr, Ni¹²⁸⁾¹²⁹⁾, Mn, Si, Cu, Cr, Ni, V, Mo⁷⁹⁾, Mn, Cr⁷²⁾, ステンレス中の Cr, Ni²⁸⁾, 耐熱合金中の Mn, Ni⁷²⁾, 鋳鉄中の Mn, Si, Cu⁷⁹⁾, Si⁹⁹⁾, などのように鉄系試料への応用が多く、銅合金への適用^{130)~132)}も見られるが、その他の非鉄合金への応用例は未だ非常に少ないのが現状である。

(2) に関しては、J. T. McCormark¹³³⁾ が鉄鋼中の Na, K, Ca, Mg, Al, Si から成る介在物を同定し、鉄鋼材料学の分野への応用例を示して後、マイクロ分析法としての LMP の利点を活かしたこの種の報告がいくつか見られるようになった。J. R. Ryan ら¹³⁴⁾ は、鋼板に析出する介在物を定性分析してその生成要因を明らかにし、さらにこの方法を真空溶解や鋼鋳物の場合にも適用している。M. S. W. Webb ら¹³⁵⁾ は、G.P. レーザーを直径 50 μ の地域に照射して約 1 μ g の試料を蒸発させ、2 段階起法により Nb 鋼中の析出物の部分とオーステナイト部に含まれる B の定量を試みた。蒸発量が異なることに対処するため内標準として Fe を使用し、線対 Fe 2495.9/B 2496.8 により定量分析した結果、析出部では、

100~450 ppm, オーステナイト部では 10 ppm 以下であることを確認した。なお、試料全域にわたって12ショットの平均値を求めた結果は 150 ppm で、化学分析値 160 ppm とほぼ一致した。その他この種の応用例として、ステンレス鋼管中への Na の浸入深さを調べている報告¹³⁶⁾がある。また、著者ら⁷⁸⁾は、ホワイトメタルに現れる β 相とマトリックス部に含まれる Sn と Pb の含有量を、N.P. レーザーによりマイクロ分析し、その際生ずる分析誤差について考察を行なっている。

金属分析への特殊な利用例としては溶融金属の分析がある。この試みは初め E. F. Runge ら¹³⁷⁾ によって行なわれた。彼らはQスイッチルビーレーザー光 (尖頭出力 3~5 MW, パルス時間幅 15~20 n sec, パワー密度 10¹³ W/cm²) を、誘導炉で溶融したステンレス鋼の表面へ集光し、発生する光をリトロ分光器で3回重ね撮りした。得られた検量線は、Ni 8~30% の範囲において直線性が認められた。固体試料に対する検量線と比べると、Ni では勾配に差がないが、Cr では勾配も位置も差が現われている。この原因は、溶融金属表面に薄い酸化物質層があるためであろうと推定しているが実証はされていない。

Runge らの目的の一つは、マトリックス効果の消滅にあったが、その後この試みは溶鋼の直接分析を目的にして再検討されることとなった。いわゆる連続製鋼法は、現在の LD 転炉によるバッチタイプの製鋼過程に代わって、高炉から出た溶鉄へ連続的に酸素を吹き込むことにより、ごく短時間で鋼に転換しようとする方法であり、技術上の問題点は、溶鉄の温度・流量・成分などを連続的に計測・分析する方法の研究が遅れていることにあるとされている。成分分析に関しては、従来のカントバック分析に代わる手段が要求されることになり、その意味においてレーザーによる方法は実現の可能性のある方法であると考えられる。高橋³⁷⁾、郡司³⁸⁾らによる溶鋼の直接分析法の研究は、LD 転炉における直接分析と上記のような製鋼法の将来を考えて、その前提段階の実験として行なわれているものであり、G.P. レーザーを用いた光電測光法が検討されている。レーザー部は、日本電子製 JLR-02A 型 (最高出力 50 MW, パルス半値幅 25 n sec, スポット径 0.5 mm) を使い、2.3 章で述べたような真空分光器を組合わせて、Cu, Cr, Mn, Ni, Si, に対する検量線が作成されている。現在のところ、C などの分析は未検討であり、Cu における顕著な自己吸収や、S/N 比が不十分なことなど問題点も多い。

諸外国においても恐らくこの種の研究はすすめられているものと推察されるが、報告されていないため研究の

進展状況は明らかでない。

4.2.2 非金属材料の分析

鉱物、ガラス、セラミックス、その他の無機化合物の分析に対する LMP の応用も比較的早くから検討された分野であり、報告も多い^{(23)(31)(122)(125)(126)(138)~(140)}。とりわけ、鉱物学への応用例は多く、各種鉱物の定性分析⁽¹³⁸⁾、合成ルビー中の Cr、長石、角閃石中の Si, Al, Ca の定量分析⁽¹⁴¹⁾、鉱物分析用の標準試料について論じた報告⁽¹¹⁰⁾、鉱物の個々の結晶粒の分析⁽¹⁴²⁾などがある。

すでに指摘したように、鉱物試料分析の最大の問題点は標準試料の作成法にある。W. H. Blackburn ら⁽⁹⁰⁾は、粉末状にして均質化した珪酸試料を化学分析した後アルミナボートに入れ、1400°C の炉中でガラス状に溶融して作成した標準試料を用いて、ざくろ石の結晶中の Fe, Mg, Mn, Ca の定量を行なっている。LMP は Jarrell-Ash 製、分光器はリトロ型を使用した。検量線は、例えば Mn の場合、Fig. 16 に示すように濃度 $X_{Mn} = Mn/(Fe+Mg+Mn)$ に対し強度比 $I_{Mn} = I_{Mn}/(I_{Fe} + I_{Mg} + I_{Mn})$ をプロットして作成する。さらに彼らは、標準試料とざくろ石の両者に対し、すべての強度比を IBM/360 FORTRAN IV プログラムにより濃度値に変換する方法をとり、同時に標準偏差、変動係数が与えられるようにした。分析結果によれば、鉱物学の分野で利用するに足るだけの十分な精度と正確度を得られている。

その他、非金属試料への応用例としては、ガラス中の介在物などの同定⁽¹³⁴⁾⁽¹⁴³⁾があり、非金属を分析する際の最適操作条件を調査した A. V. Karyakin ら⁽¹⁰⁹⁾⁽¹⁴⁴⁾の報告もある。Karyakin らは、集光レンズの焦点距離を調整することが重要であることを強調すると共に、放電間隙を小さくしかつ高電圧を用いることが感度の増大に有効であることを指摘している。

4.2.3 生体試料の分析

医学や生物学の分野において LMP が利用される理由

Fig. 16. 合成標準試料によるマンガン⁽⁹⁰⁾の検量線

は

- (1) 試料が微量で良いこと
- (2) 試料の前処理が不要か、あるいは最少限で済むこと
- (3) 特殊な元素例えば原子番号の小さい元素の定性分析が容易にできること、

などの利点が特に重視されているためである。

この分野の応用面の発展は、R. C. Rosan, D. Glick らの研究に負うところが大きい。1963年、R. C. Rosan ら⁽¹⁴⁵⁾は、約 150 μ のスポット径の G.P. レーザー光を、ネズミの脳やすい臓に照射して定性分析を行なった。その後、骨や歯の各部について定性あるいは半定量分析が行なわれ⁽⁷¹⁾⁽¹⁴⁶⁾⁽¹⁴⁷⁾、骨に含まれる Ca と Mg の組織的分布を測定する目的⁽¹⁴⁸⁾⁽¹⁴⁹⁾にも利用された。1966年に至るまでの間のこの分野における歴史的過程については Glick と Rosan⁽⁸⁶⁾が19の文献を挙げて説明しているの、詳しくはこの論文を参照していただきたい。彼らは、この時までの研究で定性分析の方法はほぼ確立されたものと見ているが、定量分析の面で一層の発展を期待している。最近出された総説的なものとしては、同じく D. Glick によるもの⁽¹⁵⁰⁾があり、試料の蒸発の原理から、スパーク放電、分光器、スペクトル線の測光など全範にわたって LMP による生物の細胞化学分析の方法が述べられている。

S. F. Brokesoulder ら⁽¹⁵¹⁾は、G.P. レーザーと補助励起とにより、1.5 m Wadsworth 型分光器を使用して、犬の肺の中の Be の分布を調べている。Be の検出下限は試料を 3.0×10^{-8} g とした場合約 50 ppm であった。この応用例は、本章の初めに挙げた生体に利用する際の LMP の利点を十分に活用している例と言える。その他、ガン化した前立腺と正常な前立腺の乾燥試料への適用⁽⁷³⁾がある。

生体試料分析における研究課題の一つは、できる限り微小部分の分析を可能にすることにある。この点は微量試料の分析とも関係があり、直径 10 μ 以下の試料あるいは局所部分の分析が可能になることが望まれる。この場合当然スペクトル線強度を高めるため補助励起を必要とするが、スパークにより分析個所周囲の物質のスペクトルが現われることは好ましくない。E. S. Beartice ら⁽¹⁰¹⁾はこの点について検討し、3.3.2 章でも述べたように周辺部の燃焼なしに、約 7.5 μ の赤血球のサンプリングに成功した。

4.2.4 その他の分野への応用

LMP はまた、考古学、犯罪微証学の分野においても利用されている⁽³¹⁾。考古学上の応用に関しては、他の分

析法と比較した H. Moenke ら¹¹⁸⁾の解説がある。

その他、電気材料である半導体の分析⁴¹⁾¹⁵²⁾や、弗化高分子中の着色含有物の分析⁴¹⁾、古美術品の鑑定⁷⁸⁾などへの応用例が報告されている。

5. その他の分析法へのレーザーの利用

5.1 局部分光分析法への利用

レーザー光を局所的なサンプリングの手段として利用し、蒸発させた試料を一たん薄片上などに集めてから通常の分光分析を行なうという two-step method による局部分光分析法がある。A. Zhukov らの方法¹⁵³⁾¹⁵⁴⁾は、シングルパルスレーザーで蒸発させた物質を、 15μ 厚さのポリマーフィルム上に集め、それをアーク電極上で燃焼させるもので、鋳鉄の成分偏析の研究などに利用されている。スパーク放電による局部分光分析法に比較して、より微小部分の分析が可能となり、感度も良好であるが、操作の繁雑化と、精度が低いことなどに問題があるものと思われる。

5.2 ガス分析への利用

レーザーをガス分析に利用する方法としては、原理的に全く異なる2つの方法が考えられる。その1つは、分析しようとするガスを含む試料の蒸発にレーザー光を利用するものであり、もう1つは、ガスレーザーそのものの性質を利用するものである。前者の例としては、 ^{18}O の濃度を高めた CO_2 で満たしたチャンパー内に、試料(この例では Co および Fe-Co 合金)を 10~30 mg 蒸発させ、高周波放電で励起して CO_2 の同位元素を分析することにより、金属中の酸素量を求めている報告¹⁵⁵⁾がある。後者の例としては、D.J. Hunt¹⁵⁶⁾が、 CO_2 - N_2 レーザーを利用して 1~6% の CO_2 の分析を行なっている。 CO_2 の連続レーザーにおいて N_2 を添加してゆくと、 N_2 分子から CO_2 分子へ振動エネルギーの選択励起遷移を生ずるためレーザーの出力が増加する。この現象を利用して、レーザー cavity の中へ直接試料ガスを導入し、レーザー出力を測定すれば CO_2 の定量が可能となる。Fig. 17 に Hunt の実験装置を示した。実験結果によれば、ガスクロマトグラフィーによる分析値と $\pm 0.25\%$ の正確度で一致している。他の CO_2 分析法に比べて、迅速性の点ですぐれており、原理的には他のガスにも利用できるが、発光分光分析の域をはずれた方法であるので、これ以上の説明は省略する。

5.3 プラズマジェット、原子吸光分析への利用

L.I. Grechikhin ら¹⁵⁷⁾は、プラズマジェットソースとしてレーザーを組合わせた単極パルスプラズマ発生装

Fig. 17. ガスレーザーを利用した CO_2 の分析装置¹⁵⁶⁾

置を試作した。レーザー光によって生ずるプラズマで点火し、比較的高速のプラズマジェットを作るもので、プラズマのパラメータである速度、荷電粒子の密度、温度の測定が行なわれている。

ところで、しばしば述べたようにレーザーによる発光スペクトルには、自己反転した原子線が現われる。このことは、plume が温度の低い発光していない原子でとり囲まれていることを意味している。このように、かなりの割合の原子が発光の期間よりも長く続いて存在している点を利用すれば、原子吸光分析が可能になるはずである。この試みはすでに行なわれていて、報告¹⁵⁸⁾¹⁵⁹⁾もあるが、この方面への利用に関しても発光分析の枠をはずれるのでここでは詳述しない。ただし、V.G. Mossotti ら¹⁵⁹⁾の研究によれば、Cu, Ca, Ag の検出限界が試料の種類によって異なっており、このことはレーザーによる原子化効率、試料物質の性質により影響されることを示している点で非常に興味深い。

6. 結 言

レーザー発光分光分析に関する研究論文が急激に増加してきたのは、ここ数年間のことである。今日までの研究過程をふり返ってみる時、今後の研究に期待される重要課題がいくつか挙げられる。例えば、装置に関しては、レーザー出力の安定性の向上、LMP 用分光器、光電測光法、補助励起過程における再現性低下の防止、などがあり、基礎的問題として、スペクトル線のプロファイル、2段励起法における励起発光過程、雰囲気効果、分析方法として、内標準や標準試料および多量成分分析の問題も含めてマイクロ定量分析法の確立、従来の分光分析法に代り得るマクロ定量分析法としての可能性、時間的空間的分解を利用した感度の向上、直径 5μ 以下の極微小部分分析法、応用面として、鉄鋼中の C, P, S の分析と非

鉄合金分析への適用, XMA やX線回折など他の分析法との併用による, 鉱物学, 金属学, 無機化学の分野における応用面の拡大, などが主なるものであろう。

以上, レーザーによる発光分光分析について, 筆者の目についた論文と乏しい経験をもとにして, 一通り述べてきたつもりであるが, 誠に不十分なものであり, 理解の誤まりなどを御指摘・御叱責いただければ幸いである。

参 考 文 献

- 1) 島津: 分光研究, **12**, 61 (1963).
- 2) 島津: 同上, **19**, 268 (1970).
- 3) Edited by Albert K. Levine: "Laser" Vol. **1** (1966), Vol. **2** (1968), Marcel Dekker, Inc., New York.
- 4) 宅間: 物性工学講座 "量子エレクトロニクス" (1967), オーム社.
- 5) 島津: "レーザーとその応用" (1969), 株式会社産報.
- 6) 日本分光学会: "レーザーとその分光学への応用" (1970).
- 7) H. Moenke: Fortschr. Miner., **44**, 173 (1967).
- 8) F. Brech: Anal. Instrum. **6**, 215 (1968).
- 9) 中村: 分析機器, **56**, 28 (1967).
- 10) 安藤, 中島, 鈴木: 同上, **6**, 59 (1968).
- 11) 勝野, 武内, 砂原, 森田: 分化, **17**, 376 (1968).
- 12) 広川: 金属誌, **10**, 149 (1971).
- 13) E. H. Piepmeier and H. V. Malmstadt: Anal. Chem., **41**, 700 (1969).
- 14) M. Margoshes and B. S. Scribner: *ibid*, **38**, 297R (1966).
- 15) 中島, 河口, 高島, 福島: 分析化学進歩総説 35R (1967).
- 16) M. Margoshes and B. S. Scribner: Anal. Chem., **40**, 223R (1968).
- 17) Edited by John M. Baldwin: U. S. Atomic Energy Commission Research and Development Report "Bibliography of laser publications of interest to emission spectroscopists" Oct. (1968).
- 18) Edited by John M. Baldwin: *ibid*, II Dec. (1968).
- 19) 浜口, 大角, 池田: 分析化学進歩総説 31R (1969).
- 20) P. Goerlich and L. Moenke-Blankenburg: Exp. Tech. Phys., **17** (2), 105 (1969).
- 21) M. Margoshes and B. F. Scribner: Anal. Chem., **42**, 398R (1970).
- 22) F. Brech and L. Cross: X, Colloq. Spectrosc. Intern., (1962).
- 23) F. Brech: Chem. & Eng. News, **40**, 52 (1962).
- 24) F. Brech and L. Cross: Appl. Spectry, **16**, 59 (1962).
- 25) J. Debras-Guedon and N. Liodec: Bull. Soc. Franc. Ceram., **61**, 61 (1963).
- 26) J. Debras-Guedon and N. Liodec: Compt. Rend. Acad. Sci., **257**, 3336 (1963).
- 27) J. J. Devlin and A. B. La Conti: U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inf. (1964) AD632416.
- 28) E. F. Runge, R. W. Minck and F. R. Bryan: Spectrochim. Acta, **20**, 733 (1964).
- 29) A. V. Karyakin, V. A. Kaigorodov and M. V. Akhmanova: Zh. Prikl. Spektrosk., **2**, 364 (1965).
- 30) F. Brech: Jarrell-Ash research bulletin No. 103 (presented at the 6th Australian Spectroscopy Conference, Brisbane, 1967)
- 31) L. Moenke-Blankenburg: Microchim. Acta, suppl., **2**, 82 (1967).
- 32) H. Moenke: Messtechnik, **76** (1), 13 (1968).
- 33) H. Moenke, L. Moenke-Blankenburg and W. Quillfeldt: Microchim. Acta, suppl. **3**, 221 (1968).
- 34) 鈴木, 安藤: 日本分光学会講演 (大阪), 要旨集 p. 6 (1966).
- 35) 小林, 大西, 秋山: 第3回応用スペクトロメトリー東京討論会, 要旨集 p. 29 (1967).
- 36) D. Glick and R. C. Rosan: Microchem. J., **10**, 393 (1966).
- 37) 高橋, 郡司, 須藤: 日本金属学会第68回大会 (東京), 講演概要 p. 216 (1971).
- 38) 郡司, 須藤, 高橋, 東: 日本鉄鋼協会第81回大会 (東京), 講演概要 p. 183 (1971).
- 39) 三上, 小林他: レーザーマイクロプローブ実験報告, (1971) 私信.
- 40) A. V. Karyakin, M. V. Akmanov and V. A. Kaigorodov: XII, Colloq. Spectrosc. Intern., Exter, (1965) E6-353.
- 41) S. D. Rasberry, B. F. Scribner and M. Margoshes: Appl. Opt., **6**, 81 (1967).
- 42) 山根, 鈴木, 松下: 分光研究, **19**, 147 (1970).
- 43) N. A. Peppers, E. J. Scribner, L. E. Alterton, R. C. Honey, E. S. Beatrice, I. Harding-Barlow, R. C. Rosan and D. Glick: Anal. Chem., **40**, 1178 (1968).
- 44) R. E. Honig: Appl. Phys. Letters, **3**, 1 (1963).
- 45) T. Y. Chang and C. K. Birdsall: *ibid*, **5**, 171 (1964).
- 46) W. L. Knecht: *ibid*, **6**, 99 (1965).
- 47) J. F. Ready: Phys. Rev., **137**, A620 (1965).
- 48) J. K. Cobb and J. J. Muray: Brit. J. Appl. Phys., **16**, 271 (1965).
- 49) C. M. Verber and A. H. Adelman: J. Appl. Phys., **36**, 1522 (1965).
- 50) J. F. Ready: Appl. Phys. Letters, **3**, 11 (1963).
- 51) C. David, P. V. Avizonis, H. Weichel, C. Bruce and K. D. Pyatt: IEEE, **QE-2**, 493 (1966).
- 52) A. W. Ehler: J. Appl. Phys., **37**, 4962 (1966).

- 53) J. Berkowitz and W. A. Chupka: J. Chem. Phys., **40**, 2735 (1964).
- 54) J. A. Howe: *ibid.*, **39**, 1362 (1963).
- 55) J. A. Howe and T. V. Molley: J. Appl. Phys., **35**, 2265 (1964).
- 56) A. I. Korunchikov and A. A. Yankovskii: Zh. Prikl. Spektrosk., **5** (5), 586 (1966).
- 57) T. J. Harris: IBM J. Res. Develop., **7**, 342 (1963).
- 58) L. I. Grechikhin and L. Ya. Min'ko: Zh. Tekh. Fiz., **37**, 1169 (1967).
- 59) 中島, 吉田他: 日本分光学会光源研究会夏期セミナー資料.
- 60) R. H. Scott and A. Strasheim: Spectrochim. Acta, **25B**, 311 (1970).
- 61) L. I. Grechikhin and L. Ya. Min'ko: Soviet Phys.-Tech. Phys., **12**, 846 (1967).
- 62) J. F. Ready: J. Opt. Soc. Am., **53**, 514 (1963).
- 63) P. F. Browne: U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., (1964) AD673536.
- 64) R. H. Fairhanks and C. M. Adams: Welding Journal, **98**, mar. (1964).
- 65) G. A. Klotzbaugh, A. L. Wolfe, J. E. Paterson and T. A. Osial: U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., (1965) AD622102.
- 66) J. H. Burkhalter: Fed. Proc., **24**, suppl. **14**, S-31 (1965).
- 67) J. F. Ready: J. Appl. Phys., **36**, 462 (1965).
- 68) A. Korunchikov and A. Yankovskii: Zh. Prikl. Spektrosk., **5**, 586 (1966).
- 69) H. Klocke: Spectrochim. Acta, **24B**, 263 (1969).
- 70) W. Bögershausen and R. Vesper: *ibid.*, **24B**, 103 (1969).
- 71) R. C. Rosan, F. Brech and D. Glick: Fed. Proc., **24**, suppl. **14**, S-126 (1965).
- 72) S. D. Rasberry, B. F. Scribner and M. Margoshes: Appl. Opt., **6**, 87 (1967).
- 73) 勝野, 砂原, 森田, 武内: 分光研究, **16**, 151 (1968).
- 74) 久保田: 日本金属学会講演大会 (東京), 講演概要 p. 136 (1971, 4).
- 75) J. Crank: Quart. J. Mech. Appl. Math., **10**, 220 (1957).
- 76) H. G. Landau: Quart. Appl. Math., **8**, 81 (1950).
- 77) E. Archbold, D. W. Harper and T. P. Hughes: Brit. J. Appl. Phys., **15**, 1321 (1964).
- 78) 石田, 久保田: 日本分光学会講演大会 (東京), 発表 (1971, 5).
- 79) A. Felske, W. D. Hagenah and K. Laqua: Z. Anal. Chem., **216**, 50 (1966).
- 80) E. Cerrai and R. Trucco: Met. Ital., **59**, 615 (1967).
- 81) E. Cerrai and R. Trucco: Energ. Nucl. (Milan), **15** (9), 581 (1968).
- 82) K. Vogel and P. Backlund: J. Appl. Phys., **36**, 3697 (1965).
- 83) A. N. Kokora and E. P. Rikman: Fiz. Khim. Obrab. Mater., **1**, 11 (1968).
- 84) E. P. Rikman, A. N. Kokora and A. A. Zhukov: Vop. Metalloved. Prochnosti Metal. Splavov, 182 (1968).
- 85) A. N. Kokora, A. A. Zhukov, M. A. Krishtal, G. A. Romanenkova and Yu. I. Davydov: Termodin. Fiz. Kinet. Strukturoobrazov. Stali Chugune, 280-4 (1967).
- 86) Yu. I. Davydov, A. A. Zhukov, A. N. Kokora and M. A. Krishtal: Fiz. Khim. Obrab. Mater. **1**, 17 (1969).
- 87) A. V. Karyakin and V. A. Kaigorodov: J. Anal. Chem. U.S.S.R., **22**, 444 (1967).
- 88) A. V. Karyakin and V. A. Kaigorodov: Zh. Analit. Khim., **22**, 504 (1967).
- 89) A. B. Whitehead and H. H. Heady: Appl. Spectry, **22**, 7 (1968).
- 90) W. H. Blackbarn, Y. J. A. Pelletier, W. H. Denen: *ibid.*, **22**, 278 (1968).
- 91) B. C. Fawcett, A. H. Cabriel, F. E. Irons, N. J. Peacock, P. A. H. Saunders: Proc. Phys. Soc., **88**, 1051 (1966).
- 92) B. C. Fawcett, D. D. Burgess, N. J. Peacock: *ibid.*, **91**, 970 (1967).
- 93) J. M. Esteva, J. Romand: Compt. Rend., Ser. A, B **264B**, 142 (1967).
- 94) W. D. Hagenah, K. Laqua, V. Mossotti: Paper No. D5, XII, Colloq. Spectrosc. Intern., Exter, Eng. July (1965).
- 95) H. I. S. Ferguson, J. E. Mentall, R. W. Nicholls: Nature, **204**, 1295 (1964).
- 96) G. I. Bakanovich, L. I. Grechikhin, L. Ya. Min'ko: Prikl. Spektrosk. Mater. Soveshch., 16th, **1**, 95 (1965, Pub. 1969).
- 97) V. V. Zhukovskii, V. V. Pantelev, A. A. Yankovskii: Zh. Prikl. Spektrosk., **11** (1), 13 (1969).
- 98) E. H. Piepmeier: Dissertation, Univ. of Illinois, Urbana, III, 1966, Dissertation Abstr., **B27**, 2267 (1967).
- 99) A. A. Zhukov, E. F. Nikiforova, A. N. Kokora: C. A., **68**, 35586 (1968).
- 100) I. Harding-Barlow, E. S. Beatrice, D. Glick: Federation Proc., **26**, 780 (1967).
- 101) E. S. Beatrice, I. Harding-Barlow, D. Glick: Appl. Spectry., **23**, 257 (1969).
- 102) A. V. Karyakin, M. V. Akhmanova, V. A. Kaigorodov: J. Anal. Chem. U.S.S.R. **23**, 1421 (1968).
- 103) J. E. Mentall, R. W. Nicholls: J. Chem. Phys., **46**, 2881 (1967).
- 104) E. Archbold, T. P. Hughes: Nature, **204**, 670

- (1964).
- 105) J. M. Dawson: Phys. Fluids, **7**, 981 (1964).
 - 106) W. Bögershausen, K. Hönle: Spectrochim. Acta, **24B**, 71 (1969).
 - 107) A. Korunchikov, A. Yankovskii: Zh. Prikl. Spektrosk., **7**, 564 (1967).
 - 108) B. E. Paton, N. R. Isenor: Can. J. Phys., **46**, 1237 (1968).
 - 109) M. V. Akhmanova, V. A. Kaigorodov, A. V. Karyakin: Zh. Prikl. Spektrosk., **8**, 858 (1968).
 - 110) K. G. Snetsinger, K. Keil: Amer. Mineralogist, **52**, 1842 (1967).
 - 111) H. N. Barton: Appl. Spectry., **23**, 519 (1969).
 - 112) R. C. Rosan: *ibid*, **19**, (1965).
 - 113) F. Brech: Jarrell-Ash Co., Publication.
 - 114) S. D. Raspberry, B. F. Scribner, M. Margoshes: Paper No. E4, XII, Colloq. Spectrosc. Intern., Exeter, (1965).
 - 115) 水野, 川合: 日本分光学会 昭和43年度講演会, 要旨集 p 12.
 - 116) 水野, 川合: 日本分析化学会 第19年会, 講演要旨集 p B 206 (1970).
 - 117) N. G. Preobrazhenskii, G. A. Kolobova, N. S. Terpugova: Zh. Prikl. Spektrosk., **5**, 706 (1966).
 - 118) H. Moenke, L. Moenke-Blankenburg: "Einführung in die Lasermikroemissionsspektalanalyse" (Geest u. Poltig K. G., Leipzig, 1966).
 - 119) H. Moenke: Microchim. Acta, suppl., **2**, 93 (1967).
 - 120) H. Malissa, H. H. Arlt: *ibid*, **2**, 101 (1967).
 - 121) H. Moenke: *ibid*, **2**, 105 (1967).
 - 122) H.-J. Blankenburg, H. Moenke, L. Moenke-Blankenburg, K-Wehrberger: Kristall u. Tech., **1**, 351 (1966).
 - 123) M. Smith, J. Danovich: Final Report, AD-632, **240**, Dec., (1965).
 - 124) J. McCormack: Met. Rev., **38**, 6 (1965).
 - 125) L. M. Blankenburg: C. A., **65**, 9718 (1966).
 - 126) M. Berndt, H. Krause, L. M. Blankenburg, H. Moenke: C. A., **65**, 17 (1966).
 - 127) V. V. Panteleev, A. A. Yankovskii: Zh. Prikl. Spektrosk., **8**, 905 (1968).
 - 128) J. Vilnat, N. Liodec, J. Debras-Guedon: Paper No. E6, XII, Colloq. Spectrosc. Intern. Exeter, (1965).
 - 129) J. Vilnat, N. Liodec, J. Debras-Guedon: Bull. Soc. Franc. Ceram., **74**, 21 (1967).
 - 130) V. V. Panteleev, A. A. Yankovskii: Russ. J. Appl. Spectrosc., **3**, 70 (1965).
 - 131) V. V. Panteleev, A. A. Yankovskii: Zh. Prikl. Spektrosk., **3**, 96 (1965).
 - 132) V. I. Kosatkin, K. I. Taganov: C. A., **69**, 15669 (1968).
 - 133) J. T. McCormack: Metal Review, **38**, mar., 6 (1965).
 - 134) J. R. Ryan, J. L. Cunningham: Metal Progress, **90**, 100 (1966).
 - 135) M. S. W. Webb, J. C. Cotterill: Anal. Chim. Acta, **43**, 351 (1968).
 - 136) E. S. Sowa: Nucl. Appl. Technol., **7**, 100 (1969).
 - 137) E. F. Runge, S. Bonfiglio, F. R. Bryan: Spectrochim. Acta, **22**, 1678 (1966).
 - 138) J. A. Maxwell: Canad. Mineralogist, **7**, 727 (1963).
 - 139) M. Malinek, L. Minarek: Cas. Mineral. Geol., **11**, 469 (1966).
 - 140) H. Moenke, L. Moenke-Blankenburg: Spechsaal Keram. Glas Email Silikate, **100**, 112 (1967).
 - 141) A. V. Karyakin, M. V. Akhmanova, V. A. Kaigorodov: Zh. Analit. Khim., **20**, 145 (1965).
 - 142) M. V. Bobrova, N. G. Suslova, V. M. Paikova, Yu. S. Borisov: Vop. Obshch. Prikl. Fiz., Tr. Respub. Konf., 1st, 227 (1967) (Pub. 1969).
 - 143) J. Ryan, C. Clark, E. Ruh: Amer. Ceram. Soc. Bull., **45**, 260 (1966).
 - 144) A. V. Karyakin, M. V. Akhmanova, V. A. Kaigorodov: Zh. Analit. Khim., **23**, 1610 (1968).
 - 145) R. C. Rosan, M. K. Healy, W. F. McNary J.,: Science, **142**, 236 (1963).
 - 146) N. H. Lithwick, M. K. Healy, J. Cohen: Surg. Forum., **15**, 439 (1964).
 - 147) D. B. Sherman, M. P. Ruben, H. M. Goldman, F. Brech: Ann. N. Y. Acad. Sci., **122**, 767 (1965).
 - 147) D. B. Sherman, M. P. Ruben, H. M. Goldman, F. Brech: Ann. N. Y. Acad. Sci., **122**, 767 (1965).
 - 148) R. C. Rosan, D. Glick, F. Brech: Federation Proc., **24**, No. 2, Pt I, 542 (1965).
 - 149) D. Glick: J. Histochem. Cytochem., **14**, 862 (1966).
 - 150) D. Glick: Ann. N. Y. Acad. Sci., **157** (1), 265 (1969).
 - 151) S. F. Brokeshoulder, F. R. Robinson: Appl. Spectry, **22**, 758 (1968).
 - 152) A. V. Karyakin, M. V. Akhmanova, N. Popova: Tr. Kom. Anal. Khim., Acad. Nauk SSSR, Inst. Geokhim, Anal. Khim., **16**, 59 (1968).
 - 153) A. A. Zhukov: Liteinoe Proizvod., (7), 14 (1967), C. A., **67**, 110792a (1967).
 - 154) A. A. Zhukov, E. Nikiforova, A. Kokora: Zh. Prikl. Spektrosk., **6**, 590 (1967).
 - 155) G. S. Lazeeva, A. A. Petrov, G. V. Skvortsova: Vestn. Leningr. Univ. 22, Fiz. Khim. No. 1, **63** (1967).
 - 156) D. J. Hunt: J. Sci. Instrum., **44**, 408 (1967).

- 157) L. I. Grechikhin, L. Ya. Min'ko: J. Appl. Spectry., **4**, 211 (1966).
158) A. V. Karyakin, V. A. Kaigorodov: Zh. Anal. Khim., **23**, 930 (1968).
159) V. G. Mossotti, K. Laqua, W. D. Hagenah: Spectrochim. Acta, **23B**, 197 (1967).