報 文 4

プラズマジェット光源による固体試料の分析*

石 田 良 平・久 保 田 正 明**

(昭和47年6月16日受理)

Plasma Jet Spectrochemical Analysis of Solid Samples

Ryohei ISHIDA and Masaaki KUBOTA

National Chemical Laboratory for Industry
(1-5, 1 chome, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

A plasma jet excitation source was developed for the spectrochemical analysis of solid metal samples.

Influences of the electrode shape, gases, direct current and additional materials on the intensity-time curves were studied by using a pure iron and a few kinds of steels as samples. Based on the results, the best conditions for determinations of manganese and silicon in carbon steels and of cerium and tungsten in alloy steels were decided respectively. The analytical precision of manganese in a carbon steel was 7.66 percent.

It was observed that the vaporization rate of alloying elements had a relation with the vapor pressure of the elements at high temperatures. The plasma jet flame showed rather lower temperature, approximately 5000°K, compared with the usual arc or spark discharge. Accordingly, this method has such advantages as that the spectrum pattern is simple and the background is relatively low, since spectral lines with high excitation potentials are scarcely excited.

1. 緒 言

プラズマジェットを光源として発光分光分析を行なう際、試料を固体状態のまま分析できればいくつかの利点がある。合金あるいは鉱物の定量分析に応用する場合を考えると、試料を溶液処理する操作が不要なため分析時間を短縮できること、水溶液に難溶性の元素が分析できることを挙げることができ、さらに通常のスパーク放電に比較すると、冶金履歴や微小偏析の影響を受けにくいこと、光源そのものがアーク放電に比らべて安定であるので内標準法を必要とせず分析元素線の強度測定のみで定量可能なことなどが利点になるものと推量される。

この方法を利用した例として、Kvaratskheli, Yu.

K.¹⁾ によるスラッグの分析がある。彼は、粉碎したスラッグと黒鉛および内標準としての Co_2O_3 を 1:2:1 の割合で混合し、水でペースト状にしてから先端部に凹部のある黒鉛電極に充てんした。これを電気炉中で乾燥して陽極とし、アルゴンガスでプラズマを生成させて MnO , Cr_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , TiO_2 , Al_2O_3 の分析を行なっている。金属試料の分析に関しては、広川、後藤²⁾ により、プラズマバーナーを用いた方法が報告されているが、金属固体試料をそのまま電極として用いる点で Kvaratskheli による方法と異なっている。

切屑状の金属を固体状態でプラズマジェットにより分析しようという試みは未だ行なわれていないが、今回、

* 日本分析化学会第19年会（名古屋）および日本分析化学会昭和47年度講演会（東京）にて発表

** 東京工業試験所（東京都渋谷区本町 1-1-5）

- 1) Kvaratskheli, Yu, K., Zavodsk. Lab. **26** (1960) 557-9.
- 2) Hirokawa, K. and Goto, H., Bull. Chem. Soc. Jap. **42** (1969) 693-5.

各種鋼試料の分析に適用したところ実用性が認められたのでその結果を報告する。

2. 装 置

装置は、溶液試料分析用プラズマジェット光源³⁾の陽極部に試料を充てんできるようにしたものである。その詳細な図を Fig. 1 に示した。

Fig. 1. Detailed drawing of the plasma jet light source: A. cathode; B. auxiliary cathode; C. anode (sample electrode); D. quartz tube; E. gas inlet; F. water cooling

両極間に直流約 20 amp. を流し、気体導入口 E より N_2 , Ar, O_2 あるいはこれらの混合気体を送入してプラズマジェットを形成させる。試料は、陽極 C が加熱されることにより蒸発し、プラズマ内に送り込まれて発光する。陰極 A の円筒部内はかなりの高温 (少くとも $5000^\circ K$ 以上) になるので、気化はより完全に行なわれる。試料に含まれる成分元素の蒸発と発光は、陽極の形状、気体の種類、電流量、添加物などによって制御することができる。特に陽極試料電極の形状は最も重要な因子となるが、詳細は分析方法を述べるところで説明する。

分光器は島津製 QL-170 型、乾板は Kodak SA-1、現像液は D-19 を使用した。

3. 実 験

3.1 予 備 実 験

初めに純鉄粉末を試料として、その蒸発に与える電極形状、気体、添加剤などの影響について検討を行なった。試料電極としては、Fig. 2 に示すような A, B, 2 種類の形状のものを作製した。A 型の電極について $a \sim h$ 各大きさの影響を調べたところ次のような結果を得た。

Fig. 2. Sample electrodes

a は大きいほどスペクトル線強度を増大させるが、2 mm 以上にすると、試料が小さな塊の状態で火花状に噴出し、プラズマを不安定にするため、1.5 mm が適当であった。 b は大きすぎると試料の蒸発が遅れるので、露光時間の間に電極先端が消耗する量を考慮に入ればできるだけ小さくするのが良い。 c は試料と添加物の体積によって決定される。 d は長いほど試料の蒸発時間を早める傾向が認められる。実際の分析にあたっては 6.5 ~ 7.5 mm が適当であった。 f のネックは経験的につけたが、このネックよりも d を長くする方が蒸発時間を早める上で著しい効果があった。 e, f, g, h はそれぞれ 1.5 mm, 3 mm, 4 mm, 4 mm で一定とした。

添加物として、塩化物 (KCl , $NaCl$, $TiCl_3$, $BaCl_2$) 炭酸化合物 ($CaCO_3$, K_2CO_3 , Na_2CO_3)、酸化物 (Cu_2O , BaO , CaO , GeO_2 , V_2O_5 , MgO , Al_2O_3)、弗化物 (NaF) および黒鉛を選択し、純鉄試料 50 mg にこれらを適量加えて 6 分間放電した。試料の蒸発に与える影響を観察した結果、 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ を用いた場合に残留試料量が少なく、Fe スペクトル線強度は最大値を示した。

送入する気体の種類に関しては、Ar, N_2 , O_2 および

3) 石田, 久保田, 分光研究 21 (1972) 255-66.

これらのうち2種類の混合気体について検討し、 N_2 のみあるいは N_2+Ar を用いる時安定したプラズマと高いスペクトル線強度が得られることを確認した。ArのみではごくわずかのFeスペクトル線しか観測されず、強度も非常に弱い。一般に、金属元素を効率良く励起発光させるためには、 N_2 と電極の黒鉛とによりCN炎を作りその中で発光させる方が、Arのプラズマジェットによる発光より強度が強くなるものと思われる。Arと N_2 の混合比を変えてゆくと、 N_2 の割合が多いほどスペクトル線強度は上昇してゆく傾向が認められた。 O_2 の存在は電極を著しく消耗させるので、特殊な目的の場合以外には使用しないことが望ましい。

なお、A型の電極で蒸発困難な元素に対してはB型の電極を使用した。

3.2 鉄鋼中Mnの分析法

炭素鋼中のMnの定量方法を確立するため、試料電極の形状と、スペクトル線強度-時間曲線との関係を検討した。Mn 0.82%を含む炭素鋼の小粒約10mgに対し、 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 30mgをその上にのせて試料電極に充てんした。試料量が多すぎると蒸発時間が長びき、 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ の量が多すぎると放電開始直後に $BaCl_2$ の急激な蒸発を生じ再現性を低下させる。A型電極のdの長さを4.0mmとし、cを5.5mmとして電極内に空間を生ずるようにした場合、 N_2 7 l/minを流して中間結像法により得られる強度-時間曲線はFig. 3のようになる。Mnは蒸発するがFeの蒸発は極端に遅れるため、10分を経過してもFeII 2926.58, FeII 2929.01などのスペクトル線は現われない。

dを長くして5.0mmとし、空隙を小さくすると、Fig. 4に示すように4分頃からFeのスペクトル線が観

Fig. 3. Intensity-time curve for manganese in carbon steel and figure of sample electrode used

Fig. 4. Intensity-time curves for iron and manganese in carbon steel and figure of sample electrode used

Fig. 5. Intensity-time curves for iron and manganese in carbon steel and figure of sample electrode used

測されるようになる。Mnの蒸発は早められ6分でMn II 2933.06のスペクトル線は認められなくなる。さらにdを長くして6.0mmとし、c=3.5mmの電極を使用した場合について結果をFig. 5に図示した。この場合、Feの蒸発は1分を過ぎるとすでに始まっている。これらの図が示すように、金属固体試料をこのような方法で蒸発させると分別蒸発の現象が明瞭に現われる。この現象を利用して適当に露光時間を決定すれば、主成分元素

Fig. 10. Intensity-time curves obtained by using the best conditions for analysis of silicon in carbon steel

Fig. 11. Intensity-time curves for iron and silicon in carbon steel and figure of sample electrode used

発が完了するような条件を選定してこれを Si の分析条件とした。この時の強度-時間曲線を Fig. 10 に示した。なお、電流量を大きくとりすぎると Fe と Si とは分離せず、同時に急激な蒸発を起こすようになる。その様子を Fig. 11 に示した。蒸発時間は短縮されるが、試料が完全に気化せず飛散する率が多い。

Fig. 12 は Fig. 10 に示した条件を使用して作成した Si の検量線である。比較的広い濃度範囲にわたって直線性が認められる。

Fig. 12. Calibration curve for silicon in carbon steel

3.4 特殊鋼中 Ce の分析法

鋼に添加される特殊な元素の内特に酸化されやすい元素である Ce について分析条件を検討した。

Mn や Si の場合と同様に、強度-時間曲線に与える諸条件の影響を調べた結果、分析最適条件として Fig. 13 に示す電極形状と諸条件ならびに強度-時間曲線を得た。Mn に比べるとわずかに蒸発時間が遅れる傾向が認められたので、電極内容積を Mn の場合と Si の場合の中間値にとっている。送入気体に Ar を混合しても大差ないが、多少蒸発が遅れることと、強度が低下するため、N₂ のみとした。放電開始後 7 分間を露光時間とし、陰極上 15.1 mm の位置から採光して Fig. 14 に示す検量線を得た。勾配は非常に大きく、直線性も良い。

なお、通常、特殊鋼や鋳鉄に含まれる Ce の濃度は 0.1% 以下であることが多いが、それらの試料に対して

Fig. 13. Intensity-time curves obtained by using the best conditions for analysis of cerium in alloy steel

Fig. 17. Calibration curve for tungsten in alloy steel

4. 結果と考察

炭素鋼試料 (C 0.42, Si 0.12, Mn 0.66, P 0.019, S 0.020, Cu 0.10, Ni 0.028%) 中の Mn を本法で 7 回分析して Table 1 に示す結果を得た。

Table 1. Analytical results of manganese in a steel sample

	0.61 %
	0.73
	0.66
	0.71
	0.64
	0.67
	0.59
mean	0.65 ₈ %
coefficient of variation	7.66 %

試料電極の寸法精度の改善, 補助陰極棒 (Fig. 1 の B) の位置調整をモーター駆動に変えることにより, 分析精度はさらに向上することが期待される。

ところで, 鉄鋼中に含まれる数種の元素の蒸発曲線をモデル的に描けば Fig. 18 のごとくなる。Ce を除くこれらの元素の高温における蒸気圧を比較すると, 蒸発順序と蒸気圧の大小とはほぼ相関関係が認められる。すなわち, 蒸気圧の高い元素ほど蒸発時間は短くなっている。なお, 溶けた Fe 中の Si と C の濃度が高い場合には, SiC を生ずる⁴⁾ことはすでに知られている。炭化物生成の自由エネルギー値より推量されるように W

Fig. 18. Model of vaporization curves of elements in steel

は Si 以上に炭化物を形成する傾向は強い。炭化物は蒸気圧が低いので蒸発時間が遅れることは充分考えられる。高温における SiC (あるいは Si₃N₄ など) の蒸気圧について詳しいデータが入手できないため, はっきりした結論は出せないが, W に関しては熱力学的データより次のような考察が可能である。Fig. 19 に, 2, 3 の反応の自由エネルギー値と, W, WO₃ の蒸気圧の温度変化を図示した⁵⁾。送入気体には O₂ を混合しているので高

Fig. 19. Standard free energy of reactions and vapor pressures of tungsten and tungsten oxide

4) Turkdogan, E. T., Grieveson, P. and Beisler, J. F., Trans. Metal. Soc. AIME **227** (1963) 1258-64.

5) O. Kubaschewski and E. LL. Evans: *Metalurgical Thermochemistry*, Vol. 1, p. 322-38, Pergamon Press Ltd. (1956).

Table 2. Temperature of plasma jet

		1			2			3		
Condition	D.C.	20 amp.			20 amp.			22 amp.		
	Gas	N ₂ 5 l/min.+Ar 2 l/min.			N ₂ 5 l/min.+Ar 2 l/min.			N ₂ 7 l/min.		
	Sample	Pure iron+BaCl ₂ ·2H ₂ O			Pure iron+BaCl ₂ ·2H ₂ O			Pure iron+BaCl ₂ ·2H ₂ O		
Time	, min.	0 ~1:00	2:00 ~3:00	4:00 ~5:00	:30 ~1:00	2:30 ~3:00	4:30 ~5:00	1:00 ~1:15	4:00 ~4:15	7:00 ~7:15
Temperature , °K	8*	—	—	—	5,020	—	—	4,780	—	—
	16	—	—	—	4,420	4,190	4,080	4,390	—	—
	24	4,200	3,980	3,880	4,020	4,110	3,970	4,240	—	—
	32	3,950	3,760	3,640	3,700	3,660	3,690	4,140	—	—
	40	3,400	—	—	—	—	—	3,920	3,820	3,740

* observed position (mm) above cathode.

Table 3. Analytical conditions of elements in steel by plasma-jet spectral-analysis

Element	Sample	Concentration range	Carrier	Anode	Direct current	Exposure time	Gas flow rate	Spectrum	Measured position
Mn	Carbon steel 10 mg	0.3~1 %	BaCl ₂ ·2H ₂ O 30 mg	type A	20 amp.	5 min.	N ₂ + 5 l/min. Ar + 2 l/min.	Mn II 2933	8.72 mm
Si	Carbon steel 10 mg	0.005~0.5%	BaCl ₂ ·2H ₂ O 30 mg	type A	21 amp.	12 min.	N ₂ 7 l/min.	Si I 2881	8.72 mm
Ce	Fe-Al-Ce alloy 10 mg	0.1~2 %	BaCl ₂ ·2H ₂ O 30 mg	type A	14 amp.	7 min.	N ₂ 7 l/min.	Ce II 3999	15.1 mm
W	Tungsten steel & Highspeed steel 10mg	2~20 %	NaCl 10 mg	type B	20 amp.	pre. 1 min. ex. 9 min.	N ₂ + 7 l/min. O ₂ + 0.45 l/min.	W I 4008	19.8 mm

温で W は酸化されて WO₃ となる。W の一部は黒鉛電極と反応して WC となる可能性もあるが、Fig. 19 より明らかなように WC も WO₃ になりやすい。なお $\langle \text{WC} \rangle + 2(\text{O}_2) \rightarrow \langle \text{WO}_3 \rangle + (\text{CO})$ の反応の自由エネルギーは、 $\langle \text{C} \rangle + 1/2(\text{O}_2) \rightarrow (\text{CO}_2)$ および W の炭化、酸化反応の自由エネルギー値より計算によりもとめたものである。

O₂ を吹き込まない状態で W を完全に蒸発させることは困難であるが、W よりはるかに蒸気圧の高い WO₃ を生成させることにより蒸発を促進させることができたものと推量される。

なお、ボイラーキャップ形やダブルアークファーンネス形の電極に試料を充てんしてアーク放電を行なわせるファーンネス法も原理的には本法と同様に分別蒸発の現象を利用しているが、Hg, As, Te, Tl, In, Zn のような揮発性元素の微量分析を目的としている点で本法とは異なる。

る。例えば Hall, R. H. ら⁶⁾ はボイラーキャップ形電極を用いて石炭中の As を分析し、As₂O₃ 濃度 0.0025% ~ 0.04% の範囲において変動係数 6.0% ~ 35.2% という結果を得た。また、Shaw, D. M. ら⁷⁾ は、ダブルアークファーンネスを用いて岩石中の Tl 定量を試み、検出感度として 0.05 ppm、精度 ±20% という値を報告している。これらの方法はいずれも本法より試料量が多く、しかも内標準物質を添加して分析を行なっている。蒸発しにくい元素の分析にファーンネス形の電極を用いるならば、大電流を用いるなどして電極温度を上げねばならないが、分析精度の面から光源は常に安定であることが望ましく、不安定になりやすいアーク放電を直接光源として用いるより、プラズマジェット炎として用いた方が有

- 6) Hall, R. H., Anal. Chem. **30** (1958) 1665-9.
- 7) Shaw, D. M., Joensuu, O. I. and Ahrens, L. H., Spectrochim. Acta **4** (1950) 233-6.

利と考えられる。

最後に、プラズマ温度を測定した結果を記す。溶液試料用プラズマジェットの温度を測定³⁾した時と同様に、 $3465.86 \text{ \AA} \sim 3927.92 \text{ \AA}$ の範囲にある24本のFeのアーケ線強度を測定し、Ornsteinの方法により温度を算出した。試料として純鉄10 mgを用い、Mn分析用条件により2回、Si分析用条件によって1回測定を行なった。いずれも陰極上、8, 16, 24, 32, 40 mmの各位置における温度を求めたが、プラズマの下部においてはCN bandなどの影響が強く正確なスペクトル線強度が得られないので結果を省いたところがある。Table 2に測定値を示した。この結果によると陰極上8 mm附近で5000°K程度と思われるが、この値は水溶液を吹き込

む場合より1000~1500°K高い。

Table 3に、本法による鉄鋼中諸元素の分析条件を総括して示した。

5. 結 言

プラズマジェット光源を用いて固体試料の分析が可能になった。この方法は、試料の前処理を必要とせず、分析操作も簡単である上に、スパーク放電やアーケ放電を利用した方法に比較して試料の蒸発気化過程をとらえやすいという利点も持ち合わせている。このような利点を活用すれば、合金試料に限らず鉱物試料や粉末試料を分析しようとする際にも有用な方法になるものと考えられる。