報 文 2

レーザーマイクロプローブによる金属試料の
分析法に関する研究 IV.
スペクトル線強度に与える雰囲気ガスの影響*

久保田 正 明・石 田 良 平

東京工業試験所 東京都渋谷区本町 1-1-5 (〒 151)

(1974 年 12 月 23 日受理)

Studies on the Spectrochemical Analysis of Metal Samples.
by means of the Laser Microprobe

IV. Effects of Atmospheres on Spectral Line Intensity*

Masaaki KUBOTA and Ryohei ISHIDA

National Chemical Laboratory for Industry, 1-1-5 Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo 151

(Received December 23, 1974)

To study effects of atmosphere on spectral emission of laser-induced plasmas, spectral line intensities of elements in metal samples were investigated in air, oxygen, nitrogen, argon, and helium-oxygen atmospheres using a normal laser microprobe with auxiliary spark excitation. Except for silicon lines, the strongest intensities were observed in the case of argon atmosphere. For the practical use, however, it was required to mix a small amount of oxygen in argon for keeping high spark voltages, because use of pure argon caused a decrease in the minimum spark voltage between auxiliary electrodes. A mixture of argon (2 l/min.) and oxygen (100 cc/min.) can be used to improve the analytical sensitivity of particular elements such as magnesium and zinc in aluminum alloys. Little difference was observed between the erosion amounts in air and in argon-oxygen atmospheres. On the basis of excitation temperatures measured in the both atmospheres, enchancement effect of intensities are discussed.

1. 緒 言

レーザー発光分光分析では一般に試料を大気中に置いた状態でレーザー光を試料面に集光しマイクロプラズマを生じさせている。一方、アーク放電やスパーク放電を利用する従来の分光分析では感度や精度の改善を目的に空気以外の雰囲気 gas がしばしば使われている。レーザーを用

いる方法ではスペクトル線の自己吸収が著しいため検量線が彎曲することとプラズマの発光強度が弱いこと十分な感度が得られないことがあり、実用面で障害になっている。自己吸収の減少法に関してはすでに前報¹⁾においてレーザー発振条件とスパーク励起条件の選択の重要性を指摘したが、同時にアルゴンガスをスリット方向からプラズマに吹きつけることも有効であることを明らかにした。

* 日本分析化学会 第23年会 (1974年11月3日, 大阪) にて発表。

ところで、感度向上のためにもアルゴンその他の雰囲気ガスの影響を利用できないだろうかという考えは当然起こってくる。もし影響が見られるとすれば、アークやスパークによる分光分析の場合と同じような雰囲気の影響を生ずるのか、また、影響の大きさはどの程度なのかなどを明らかにすれば、レーザー発光分光分析の利用範囲を拡げるために役立つものと考えられる。

これまでのところ、レーザー光で生ずる空気、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの雰囲気プラズマの研究²⁾は多く見られるが、分析上の観点から行なわれた研究は少なく、Piepmeier ら³⁾、Treytl ら⁴⁾、鹿島ら⁵⁾の報告があるにすぎない。なお、これらはいずれもジャイアントパルスレーザーを用いた報告であり、前二者の実験では補助スパークを使用していない。

金属試料の分析には消耗量が多く S-N 比の優れるノーマルレーザーが有利であるが、光量不足を補うために補助スパークを併用せざるを得ない。当然、励起発光の過程は通常のスパーク放電の場合に類似してくることも予想される。著者らは、このノーマルレーザー+補助スパーク方式における雰囲気効果についての検討を試みたので以下その結果を報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 装置と実験条件

日本電子製レーザーマイクロプロブ JLM-200 型に分光器として島津製リトロ型分光写真器 QL-170、あるいは日本電子製回折格子分光写真器 JSG-125 を組合わせて使用した。スペクトル線強度の測定は島津製測微光

度計 PD-20 型および 7A 型にて行なった。使用した実験条件を Table I に示す。レーザーの発振条件と補助スパークの回路定数は前報¹⁾の結果に基づいてできるだけ自己吸収が少なくなるように選択してある。

2.2 実験方法

始めに、雰囲気ガスの影響を確認するため、空気中に置かれた試料面にアルゴン、窒素、酸素などを吹きつける方法をとった。これらのガスは、内径 6mm 先端孔径 1.5mm の 2 本のガラス管を通して分光器のスリット方向から 40° の吹きつけ角で補助電極間隙に吹きつけた。この実験で雰囲気の影響が存在することを確認し、以後の実験を密閉型のチャンバーを用いて行なった。

なお、スペクトル線の相対強度を求める場合には、同一乾板上に Fe グロビュールアークによるスペクトルを撮影し二段法により校正曲線を作成する通常の方法に従った。

3. 実験結果および考察

3.1 吹きつけ法

低合金鋼の標準試料を用い Table I の実験条件 A にてスペクトル線強度に対する吹きつけガスの種類と流量の影響を検討した。ガスとして酸素、窒素、アルゴン、ヘリウムを用いたが、ヘリウムを補助電極間隙に吹きつけるとレーザー発振以前にスパーク放電を生ずるので実験を別にした。酸素、窒素、アルゴンの流量は 0.1 l/min. から 30 l/min. まで変化させた。結像系はスリット結像法を用い、得られたスペクトル線像から試料面上 1.5mm と 3.5mm の高さに相当する位置でのスペクトル線強度を測定した。実験結果を Fig. 1 に示す。図には、ガスを吹きつけない状態、すなわち空気中での状態を基準にしてその場合より強度が上昇するか否かの傾向が示されている。なお、スペクトル線強度は C, P, S を除くすべての成分元素について測定したが、Ni I 3414.76, Si I 2881.58, Mn II 2933.06 の 3 本のスペクトル線のみ結果を図示し他は割愛した。

スペクトル線強度が変化する様子はここに示した 3 本のスペクトル線で代表されるように、大きく 3 つの型に分類される。Ni I スペクトル線の場合、アルゴン吹きつけによって強度は上昇するが、酸素では逆に減少し、窒素はその中間の傾向を示す。このような傾向を示すスペクトル線として Cu I 3273.96 (3.79eV), Fe I 3465.86 (3.69eV) など中性線のほとんどすべてが含まれる。中性線の中で異なった傾向を示すのが Si であり、酸素吹きつけにより強度は上昇する。この傾向は他の Si スペクトル線例えば Si I 2516.11 (4.95eV) でも同様に観測さ

Table I. Experimental conditions.

		A	B
Laser	Output energy (joule)	1	1
	Aperture (mm)	5	5
	Object lens (X)	5	5
	Shots	3	3
Auxiliary spark	Voltage (kV)	1.5	2.3
	Resistance (Ω)	1	1
	Capacitance (μ F)	11	11
	Inductance (μ H)	150	150
	Electrode gap (mm)	2	3
	height (mm)	1.5	2
Spectrograph		QL-170 JSG-125	
Emulsion		SA-1	
Development		D-19, 5 min at 20°C

Fig. 1. Variation of spectral line intensities with flow rates of argon, nitrogen, and oxygen blown from the slit side. Sample: low alloy steel, No. SS31 (Si 0.65, Mn 0.84, Cu 0.39, Cr 0.99, Ni. 1.00, V 0.50, Mo. 0.67 wt%).

れる。励起電位の近い Fe I 3413.14 (5.84eV) は Ni I に等しい傾向を示すこと、アルミニウム合金や銅合金中 Si に関しては酸素による強度上昇が見られないことから励起電位による説明は不可能で鉄鋼試料中に存在する Si の形態に関係して消耗蒸発の過程でこのような特異現象を生ずるものと考えられるが結論的なことは明らかでない。Mn II スペクトル線の傾向は Ni I スペクトル線に似ているが 1.5mm 高さ(補助電極先端の位置に相当する)におけるアルゴン中での強度上昇率が Ni の場合より大きい、V II 3110.71 (11.1eV), Cr II 2862.57 (12.6eV), Fe II 2926.59 (13.1eV), Mo II 2816.15 (13.4eV) などイオン線は Mn II スペクトル線と同様の傾向を示す。

先に述べたように、ヘリウムを用いると補助電極間に必要なスパーク電圧を印加できない。その原因は最小スパーク電圧が空気中でのそれに比べてはるかに低下する* ため、十分な電圧に達しないうちに絶縁破壊を生じてしまうことによる。したがって、ヘリウムのみの影響を確認することはできないが、実用上は酸素などを混合

Fig. 2. Variation of spectral line intensities with flow rate of helium-oxygen mixture gas blown from the slit side. Sample: low alloy steel, No. SS31.

* 最小スパーク電圧の値は、雰囲気ガスの種類、圧力のみでなく電極間隙長や陰極の材料、表面状態によっても異なる⁶⁾ので、空気中に比べヘリウム中でどの程度下がるかは一義的に言えない。

しなすてり目多ランモン一クトル線強度を高めれば利用価値があることになる。Fig. 2. には、ヘリウム対酸素の割合を酸素目盛の流量比にして 1:4 および 4:1 にした場合について空気中とスペクトル線強度の比較を行なった。図に記したヘリウム流量は酸素目盛をヘリウム目盛に換算した値である。この結果によるとヘリウムの割合が増えるとスペクトル線強度は低下しており、S-N 比を検討した結果でもヘリウムの利用価値は認められなかった。

3.2 チャンバーを利用した方法

大気中での吹きつけ法による結果を総合すると、アルゴンを用いることにより強度は上昇した。そこで、空気を除去して完全にアルゴンのみの影響を見るため、Fig. 3 に示す密閉型チャンバーを用いた実験を行なった。

Fig. 4. に鉄鋼中諸元素のスペクトル線強度に与えるアルゴン流量の影響を図示した。実験条件は電極間隙を 3mm とした以外 Table I の条件 A と同一である。流量が増すと強度は上昇するが 1 l/min. 以上ではそれほど変化しない。一般に、中性線よりイオン線の方が 1.5 mm の位置における強度上昇率は大きく、吹きつけ法の結果と一致する傾向が認められる。

ところで、ヘリウムの場合ほど極端ではないもののアルゴン雰囲気でも最小スパーク電圧は空気中より低下する。自己吸収を減少させるためにはスパーク電圧を高目にした方がよいので、電極間隙を大きくすると同時にアルゴン中に少量の酸素や窒素を混合してやる方法が考

Fig. 3. Atmosphere chamber with a glass window, quartz window, sample table, and supports for auxiliary electrodes.

Fig. 4. Variation of spectral line intensities with flow rate of argon introduced into the atmosphere chamber. Sample: stainless steel, No. ST10 (Si 0.755, Mn 0.115, Cu 0.18, Cr 12.66, Ni 0.926 wt%).

えられる。電極間隙を 3mm にした時、酸素や窒素の添加が最小スパーク電圧を高める上でどの程度有効か Fig. 5 に示した。同一流量で比較すると窒素より酸素の方が有利と言える。絶縁破壊を起こす電圧にはばらつきがあるので、少くとも 2.5kV の電圧をかけたい場合、安全を見込むと酸素では 100cc/min., 窒素では 300cc/min. の流量を 2 l/min のアルゴンに混合してやる必要があ

Fig. 5. Variation of the minimum spark voltage with flow rates of oxygen and nitrogen mixed with 2 l/min. of argon. Gap distance of graphite electrodes: 3 mm.

Fig. 6. Variation of spectral line intensities with flow rate of oxygen mixed with 2 l/min. of argon introduced into the atmosphere chamber. Sample: stainless steel, No. ST10.

Fig. 7. Variation of spectral line intensities with flow rate of nitrogen mixed with 2 l/min. of argon introduced into the atmosphere chamber. Sample: stainless steel, No. ST10.

る。ただし、混合したためにアルゴンのみの場合より強度が低下するならば実用面での有用性は失われるわけで、スペクトル線強度に対する混合比の影響は調べておかねばならない。Fig. 6 には 2 l/min. のアルゴンに対する酸素流量の影響を、Fig. 7 には窒素添加の影響を示した。図中で添加ガス流量 0 cc/min. とある時がア

ルゴンのみを流した状態である。酸素に関しては、100 cc/min を越えると強度の低下するスペクトル線が見られる。Si スペクトル線は酸素添加により逆に強度は増加しており、Fig. 1 に見られた特異現象と傾向が一致する。窒素に関しても Si 以外のスペクトル線は酸素添加の場合とはほぼ同様の傾向が認められる。したがって、いずれのガスを用いても良いが最小スパーク電圧に関し、より少ない添加量で有効なものと Si スペクトル線強度を高めることから、酸素を利用した方がより好ましい。混合する量は、アルゴン 2 l/min. に対し酸素 100 cc/min. 位で上記の目的は達せられる。

3.3 クレータの大きさとスペクトル線強度

ここで、スペクトル線強度が上昇する原因を検討するため、始めにレーザー光による試料の消耗量に着目してみる。スパーク放電を試料の消耗と励起発光に利用しているカントバック分析などでは、アルゴン中に少量の酸素が混入すると鉄鋼試料⁷⁾や銅試料⁹⁾の消耗量は減少し、スペクトル線強度は低下することが知られている。また、ジャイアントパルスレーザーを純鉄試料に集光した場合には、空気、酸素、窒素、ヘリウム中に比較してアルゴン中でクレータ径が小さくなる現象⁹⁾がある。ノーマルレーザーを用いる場合の消耗量に関しては著者らが各種純金属¹⁰⁾と Pb-Sn 系試料¹¹⁾について測定し、消耗量と試料の熱的性質との間に相関関係を見出しているが、雰囲気ガスを変えた場合についての実験は行っていない。そこで、空気中とアルゴン (2 l/min.) + 酸素 (100 cc/min.) 雰囲気中とで鉄系試料、純アルミニウムおよびアルミニウム合金試料のクレータを比較するため、1 joule のレーザー光を 5× の対物レンズで集光して生ずるクレータの直径の測定を行なった。測定は一つのクレータにつき 3 方向の直径を求め、試料毎に 3 ショットの平均値を出す方法をとった。実験結果を Table II に示す。鉄鋼試料の場合空気中でのクレータとアルゴン+酸素雰囲気中でのクレータとは測定誤差内に入る程度で良い一致を示している。アルミニウム系試料のクレータ径は鉄鋼試料より小さいが、異なる雰囲気中での比較では鉄鋼試料と同様有意差が見られない。鉄鋼試料と異なる点は共存元素が異なることによりクレータ径に 2 倍あるいはそれ以上の差が出ることである。このことは Sn-Pb 系試料¹¹⁾の場合と同じく、熱的性質の相違による影響が現われたものと解釈できる。

Fig. 8 には、マイクロプラズマの縦方向でのスペクトル線強度分布を空気中とアルゴン+酸素雰囲気中とで比較した。実験条件として Table I の B を使用しているので、図中の一点鎖線が補助スパークの位置に相当する。

Table II. Comparison of craters in air and in Ar+O₂ atmospheres.

No.	Sample	Alloying element	Crater diameter, μm	
			in air	in Ar+O ₂
F 1	Low alloy steel	Ni, Cr, Mn, Si, W	280	266
F 2	Low alloy steel	W, Si, Ni, Cr, Mn	272	268
F 3	Low alloy steel	Ni, Mn, Cr, Si, Mo, V	306	308
F 4	Stainless steel	Cr, Mn, Cu, Ni, Mo, Si	300	304
F 5	Stainless steel	Cr, Ni, Si, Mo, Cu, Mn	296	284
A 1	Pure Aluminum		234	226
A 2	Aluminum alloy	Si, Fe	130	134
A 3	Aluminum alloy	Si, Fe, Cu	190	186
A 4	Aluminum alloy	Si, Cu, Zn, Fe, Mg, Mn	230	246
A 5	Aluminum alloy	Cu, Mg, Ni, Si, Fe, Ti	266	238

Fig. 8. Vertical distribution of spectral line intensities in air and in argon-oxygen atmospheres. Sample: low alloy steel, No. F419 (Si 0.31, Mn 0.83, Cr 0.61, W 0.69 wt%).

すべてのスペクトル線はこの補助スパーク位置近傍で最大強度を示す。上方にゆくに従い次第に強度は低下してゆくが、その低下する割合は中性線よりイオン線の方が著しい。アルゴン連続光によるバックグラウンドは分析上の障害になるほど強くないが、その影響を避けたい場合には補助電極近傍たとえば試料面上 0~4mm の領域から来る光を遮断する方法が考えられる。

さて、空気中とアルゴン+酸素雰囲気中とで消耗量が等しくスペクトル線強度に差があるということは、消耗した試料物質の一部がプラズマ内で蒸発気化する過程および気化した原子が励起発光する過程において雰囲気ガスが異なった影響を与えていることになる。消耗量に対

する蒸発気化量の比を仮に蒸発気化効率と呼ぶと、この効率が空気中よりアルゴン中で高ければ強度は上昇する。空気中での酸化・窒化反応の影響は考えられる¹²⁾が、アルゴンに 5 vol% もの酸素が混入した状態 (Fig. 6) で影響が見られないことから、化学反応以外の原因も重なって蒸発気化効率を変えているものと思われる。この点を直接証明することは困難なので、他の要因を考察した後このような考え方の妥当性を指摘したいと思う。

Baker ら¹³⁾は、アーク放電においてアルゴン雰囲気ガスがスペクトル線強度を上昇させる要因として、準安定状態のアルゴンと金属原子間のエネルギーの授受を挙げている。また、ジャイアントパルスレーザーで試料の消耗と励起を行なわせた場合、空気中よりアルゴン中で発光時間が長く、その原因として準安定アルゴンによるアフターグローが考えられている¹²⁾。もしこのような準安定アルゴンがスペクトル線強度に対し最も強く関係しているならば、強度比 (空気中での強度に対するアルゴン中での強度) に関して中性線よりイオン線の方が大きな値をとることになる。Baker らの考えを参考にしてさらに厳密に言うならば、total excitation potential がアルゴンの最低励起準位 (11.5eV) に近い値をとるスペクトル線が最も高い強度比を示すことになる。Fig. 1 のところでとりあげた励起電位の異なる 10 本のスペクトル線に関してはこのような傾向は認められなかった。Fig. 8 から明らかに、強度比に相当する値はプラズマ内の位置によっても異なるので、準安定アルゴンとのエネルギー授受の過程が空間的あるいは時間的に一部寄与している可能性はあるが、強度上昇に対する最も大きな要因

とは見なし難い。

3.4 励起温度

Fig. 8 で指摘したように、プラズマの上部にゆくほどイオン線の強度は急激に低下する。中性線は比較的ゆるやかに強度が下がるため、試料面より離れた高い位置でも観測されている。このことはプラズマの縦方向に関して励起温度に勾配が存在することを意味し、スペクトル線強度を論ずる場合の重要な因子であることを示している。

分光分析用光源の励起温度の測定には線強度比法¹⁴⁾がよく利用されており、レーザーマイクロプラズマに関してもこの方法で温度を求めた報告¹⁵⁾¹⁶⁾がある。この方法を用いる場合、測定しようとしている光源において熱平衡

Table III. Fe I lines for measurements of the excitation temperature.

Wave-length Å	Energy levels			gA 10 ⁸ /sec
	Lower K	Upper K	eV	
3465.86	888	29733	3.686	0.52
3475.45	704	29469	3.653	0.64
3490.58	416	29056	3.602	0.58
3608.86	8155	35856	4.445	10.
3618.77	7986	35612	4.415	9.5
3631.46	7728	35257	4.371	8.6
3647.84	7377	34782	4.312	6.1
3705.57	416	27395	3.396	0.38
3722.56	704	27560	3.416	0.40

Fig. 9. $\log I\lambda/gA$ vs upper excitation potential of Fe I lines. Sample: pure iron.

が成立しているかどうか調べておく必要があり、そのためには縦軸に $\log I\lambda/gA$ 、(ただし、 I : スペクトル線強度、 λ : 波長、 g : 励起状態の統計的重価、 A : 遷移確率)、横軸に励起準位のエネルギー E をとっていくつかのスペクトル線についてプロットし、直線になることを確認すれば良い¹⁴⁾。実験にあたっては、妨害線が少なく、低準位が基底状態でない Fe の中性線として、Table III に示すスペクトル線を選択した。遷移確率の値は NBS Monograph 53¹⁷⁾ より引用した。

レーザーのみによるプラズマと補助スパークを併用した場合のプラズマについて測定例を Fig. 9 に示した。図中にはグロービュールアークに関する結果を参考のためにのせてある。アーク放電はスパーク放電に比べて熱平衡に近い光源と考えられるが、レーザーマイクロプラズマに関してもアークについてのプロットと全く同様の直線が得られており、線強度比法を適用できることが分かる。Table IV は、空気とアルゴン雰囲気中で比較した励起温度である。レーザーのみでは試料面に近いところでアルゴン中プラズマの励起温度が高く、高い位置では逆に空気中プラズマの励起温度が高い値を示している。スパークを併用すると電極先端位置での励起温度はアルゴン中ではるかに高いが、試料から離れた上方では空気中との温度差が減少しており、傾向としてはレーザーのみの場合と一致する。

この実験では多数のスペクトル線が観測されるように試料として純鉄を使用しているが、自己吸収の影響を考慮するとプラズマ中での検温種の濃度はできるだけ低いことが望ましい。そこで、Fe 2.37 wt% を含むアルミニウム合金を用い、線対として Fe I 3705.57 (3.40eV)/Fe I 3709.25 (4.26eV) を選択して再度励起温度の測定を試みた。計算に用いた gA 値は、Fe I 3705 が 0.38、Fe I 3709 が 2.9 である。この実験では実用面で有用なアルゴン+酸素雰囲気中でのプラズマについて縦方向での励起温度分布を空気中の場合と比較することとし、条

Table IV. Excitation temperature of the laser microplasma in air and in argon atmospheres.

Laser with or without spark	Observed point above sample	Atmosphere	
		Air	Argon
Laser only (2 joule, 7 mmφ, 5X, 16 shots)	2 mm	4610°K	4360°K
	1	4720	4750
Laser with spark (condition A shown in Table I)	4.5	4440	4480
	1.5	4600	5580

件Bを用いて測定を行なった。なお、得られた励起温度から次のような計算をして両雰囲気中でのプラズマ中Fe原子数の比を算出した。

プラズマ内に存在する検温種の全原子数を N_0 、励起状態 n の統計的重価と励起エネルギーをそれぞれ g_n, E_n 、 n 状態から m 状態への遷移確率を A_{nm} 、励起温度を T 、温度 T におけるその原子の分配関数を Z 、ボルツマン定数を $k(=8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/deg})$ とすると、スペクトル線強度 I は次式で表わされる。

$$I = N_0 g_n A_{nm} \exp(-E_n/kT)/Z, \quad (1)$$

空気中でのプラズマに対し (1) 式を次のように書く、

$$I_A = N_{0(A)} g_n A_{nm} \exp(-E_n/kT_A)/Z_{T_A}, \quad (2)$$

同様に、アルゴン+酸素雰囲気中でのプラズマに対し次式で表わすとする。

$$I_B = N_{0(B)} g_n A_{nm} \exp(-E_n/kT_B)/Z_{T_B}, \quad (3)$$

(2) および (3) 式より

$$N_{0(B)}/N_{0(A)} = I_B Z_{T_B} / I_A Z_{T_A} \cdot \exp(E_n/kT_B - E_n/kT_A), \quad (4)$$

ところで Boumans¹⁸⁾ によれば、ある限られた温度範囲内について分配関数 Z は次式で表現することができる。

$$Z = Z' \exp(-\Delta\epsilon/kT), \quad (5)$$

ここで Z' および $\Delta\epsilon$ は温度に無関係な定数である。(5) 式を用いると温度 T_A および T_B に対する分配関数はそれぞれ次のようになる。

$$Z_{T_A} = Z' \exp(-\Delta\epsilon/kT_A), \quad (6)$$

$$Z_{T_B} = Z' \exp(-\Delta\epsilon/kT_B), \quad (7)$$

(6) および (7) 式を (4) 式に代入して次式を得る。

$$N_{0(B)}/N_{0(A)} = I_B/I_A \cdot \exp\{(\Delta\epsilon - E_n)(T_B - T_A)/kT_B T_A\}, \quad (8)$$

もしも T_A と T_B との差が大きく同一の $\Delta\epsilon$ 値をとる温度範囲内に入らない場合には、それぞれの $\Delta\epsilon$ を $\Delta\epsilon_{T_A}$ 、 $\Delta\epsilon_{T_B}$ とおくことにより (4) 式は近似的に次式で表わされる。

$$N_{0(B)}/N_{0(A)} = I_B/I_A \cdot \exp\{(E_n - \Delta\epsilon_{T_B})/kT_B - (E_n - \Delta\epsilon_{T_A})/kT_A\}, \quad (9)$$

T_A, T_B に関する測定値と (8) あるいは (9) 式より求めた $N_{0(B)}/N_{0(A)}$ の値を Fig. 10 に図示した。実験条件が異なるため温度値は Table IV の結果と一致しない

Fig. 10. Vertical distribution of excitation temperatures and of concentration ratio of iron atoms in air and in argon-oxygen atmospheres. Sample: aluminum alloy, No. F1 (Fe 2.37 wt%).

が、傾向は Table IV から予想される通りの結果が得られている。すなわち、補助電極先端附近においてはアルゴン+酸素雰囲気中プラズマの励起温度が高く、上方にゆくほど空気中プラズマ励起温度の方が高くなっている。上方の位置ではアルゴン+酸素中プラズマの温度が低いにもかかわらず Fig. 8 にも示したようにスペクトル線強度は空気中より高い。このことからプラズマ上部ほど $N_{0(B)}/N_{0(A)}$ の値が大きいということは定性的にも言える。計算結果によれば、たとえば試料面上 6mm の位置におけるアルゴン+酸素雰囲気中プラズマに存在する Fe 原子の数は、空気中プラズマに存在する Fe 原子数に比らべ約 2 倍になっていることが分かる。

ここで、スペクトル線相対強度* が空気中よりアルゴン+酸素雰囲気中で高くなる現象について再度考えてみる。Fig. 10 において $T_B > T_A$ を示す部分 (試料面上 1.2mm から 4mm 附近までの領域) に着目する。この実験では Fe 原子の数に関し $N_{0(B)}/N_{0(A)}$ の比の値しか求めていないが、試料物質はこの領域においてスパーク放電のエネルギーを最も受けやすいから、絶対値 $N_{0(B)}$ 、

* プラズマの高さ方向全域からの発光を中間結像法で結像した場合に得られるスペクトル線の相対強度を指す。

$N_{0(A)}$ はいずれも他の領域に比らべて大きな値をとっているものと考えられる。しかも励起温度は高いのでこの領域における発光は最も強くなるが、問題はスペクトル線相対強度に対して占める割合である。そこで、Fig. 8 よりスペクトル線相対強度に対するこの領域での強度を面積比として求めてみると、スペクトル線によっても異なるが平均で約5割にしか達していない。したがって、プラズマ内で最も強く光っている領域の励起温度が空気中よりアルゴン+酸素雰囲気中で高いということだけで両雰囲気における相対強度の差を説明することができず、3.3 で指摘した蒸発気化効率のような他の要因が重なってこのような現象を生じているものと考えられる。

3.5 感 度

最後に実用上の参考のため、合金中諸元素の感度に対する雰囲気ガスの影響を検出限界で示しておく。Table Vは、条件Bを用いた空気中とアルゴン+酸素雰囲気中とで比較した鉄鋼およびアルミニウム合金中諸元素の検出限界である。スパーク放電で見られる濃縮放電のように消費量が増すという現象が無いために、アルゴンを用いても感度の向上はそれほど期待できない。特に鉄鋼中成分元素に関する効果は少ないが、アルミニウム合金中マグネシウムや亜鉛のように一桁ないし二桁感度が改善される例もあり、雰囲気ガス利用の効果が認められる。この効果は、鉄鋼中に不純物として含まれる微量の亜鉛やマグネシウム、アルミニウム合金中のカドミウムに関しても認められることから、一般的傾向として微量の揮発性元素に対しアルゴン+酸素雰囲気が有効であると言え

る。このことは、蒸発気化過程が強度上昇の一つの要因になっていることを別の面から間接的に証明していることになる。

4. 結 言

レーザー発光分光分析において空気以外の雰囲気ガスを用いることによりスペクトル線強度が変化するか検討するために、金属試料面へガスを吹きつける方法と雰囲気チャンバー内にプラズマを生成させる方法とで実験を行なった。その結果によると、一般に鉄鋼中諸元素のスペクトル線強度は空気中に比らべてアルゴン雰囲気中で上昇し、酸素や窒素、あるいはヘリウム+酸素雰囲気中ではその現象が認められなかった。アルゴンを用いる場合、高い補助スパーク電圧を印加できるようにするため、少量の酸素（アルゴン 2 l/min. に対し 100 cc/min.）を混合して最小スパーク電圧を高めてやる必要がある。酸素の混合比がこれ以上にならない限りアルゴン中に比らべスペクトル線強度は低下しないので、実用上はこの混合雰囲気が利用できる。空気中に比らべてアルゴンあるいはアルゴン+酸素雰囲気中で強度が上昇する原因としては、蒸発気化の効率が改善されることと、補助電極近傍における励起温度が高いことの二つの要因が考えられる。アークやスパーク放電に雰囲気ガスをを用いる時のように大きな効果は期待できないが、例えばアルミニウム合金中マグネシウムや亜鉛ではアルゴン+酸素雰囲気を用いることにより、検出限界が一桁ないし二桁向上した。

参 考 文 献

Table V. Detection limit of elements in alloys, %.

Spectrum	Sample Atmosphere	Steel		Al alloy	
		in air	in Ar+O ₂	in air	in Ar+O ₂
Si I	2881.58	0.10	0.05	0.009	0.005
Mn II	2933.06	0.012	0.0062	0.011	0.0085
Cu I	3273.96	0.003	0.0012	0.011	0.0056
Cr II	2822.37	0.12	0.085	0.12	0.11
Ni I	3414.76	0.016	0.020	0.11	0.038
Mo II	2816.15	0.15	0.25		
V II	3110.71	0.0054	0.0046		
Fe II	2755.74			0.008	0.0014
Mg II	2802.70			0.0031	0.0003
Ti II	3349.03			0.030	0.018
Zn I	3345.02			0.012	0.0001

- 1) 久保田正明, 石田良平: 分光研究 **23**, 74 (1974).
- 2) たとえば, R. W. Minck: J. Appl. Phys. **35**, 252 (1964).
J. W. Daibler and J. G. Winans; J. Opt. Soc. Am. **58**, 76 (1968).
- 3) E. H. Piepmeier and D. E. Osten: Appl. Spectry. **25**, 642 (1971).
- 4) W. J. Treytl *et al.*: Anal. Chem. **43**, 1452 (1971).
- 5) 鹿島次郎, 三井譲治, 倭浩一郎: 鋳研報告 No. 28, p. 93 (1973).
- 6) 電気学会編: 放電現象 (学献社, 1964) p. 39.
- 7) 浜口隆信: 分光研究 **10**, 1 (1961).
- 8) 鹿島次郎, 久保田正明: 同上 **15**, 123 (1967).
- 9) 吉野耕一, 高橋 務: 同上 **14**, 113 (1965).
- 10) 石田良平, 久保田正明: 同上 **21**, 16 (1972).
- 11) 石田良平, 久保田正明: 同上 **21**, 93 (1972).
- 12) 安藤洋一, 中島 悠, 鈴木範人: 分析機器 **6**, 129 (1968).
- 13) M. R. Baker, S. J. Adestein and B. L. Vallee:

- J. Opt. Soc. Am. **46**, 138 (1956).
- 14) 光源研究会, 河口広司: 分光研究 **13**, 1 (1964).
- 15) J. E. Mentall and R. W. Nicholls: J. Chem. Phys. **46**, 2881 (1967).
- 16) W. Bögershausen und K. Hönlle: Spectrochim. Acta **24B**, 71 (1969).
- 17) C. H. Corliss: *Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements*, NBS Monograph, 53 (1962) p. 100.
- 17) P. W. J. M. Boumans: Spectrochim. Acta **23B**, 559 (1968).