一般電球における酸素量の検出

正会員 湯 浅 邦 夫*

Detection of Small Amount of Oxygen Content in Filling Gas of Incandescent Lamps for General Lighting Use

Kunio Yuasa (Member)

ABSTRACT

To detect the amount of Oxygen (O_2), existing in conventional incandescent lamps as impurity, we have investigated light spectra with discharging them. The total pressure is 93000 Pa (Ar90%, N_2 10%) and O_2 content is less than 250PPM.

Though any significant dependence of spectrum decaytime on the O_2 content is not found from Ar and N_2 gas, large dependence on the O_2 is found from $O(^1S)Ar$ excimer formed in the discharge, i.e., while O_2 content is less than 50 PPM, R (R : attenuation constant [1/sec]) of the spectrum from the excimer increases in proportion to O_2 content. The measured decaytime fits a calculation using the equation of Welge and Atkinson⁵⁾. While O_2 content becomes more than 50 PPM, R increases with the third power of O_2 content. The reason of this higher rate may be related to production of O_3 .

With checking time dependent behaviour of the excimer spectrum, it becomes possible to detect the amount of O_2 in conventional incandescent lamps without destruction of envelopes.

1. 緒 言

広い用途に亘って使用されている一般電球はガラス、電流導入用の金属線、コイルと口金部等から成り立っており、例えば、成形後一度排気された後にアルゴンガス90%、窒素ガス10%（以下ガスを各々Ar、 N_2 と略す。）の混合ガスを約93000Pa 封入してなる。

このようにして作られる電球に、極めて希ではあるが偶発的に発生する排気不良やスローリークを検出する試みが過去様々になされている。

単純にテストコイルを電球に当てて放電させ、視感より良・不良を判別する以外に、Setser らは電球内に存在するカーボンと封入ガスの窒素とが反応して出来るCN ガスの発光が不純物として混入した酸素量に依存して変わる事により、電球内の不純ガス量を検出する方法を実験している¹⁾。またEppig らは放電により励起された窒素ガスアフターグローの減衰時間が、不純物として混入した酸素量に依存して変わる事により、電球内の不純ガス量を検出する方法を報告している²⁾。

我々は電球を放電させて直接的に酸素のスペクトルを見る事から、電球内に不純ガスとしての酸素量を検出する方法を試みた³⁾。電球内の酸素からの発光については1953年に既に557.7nm 光の

アフターグローの報告がある⁴⁾。我々はこの発光に注目し、発光の酸素封入量に対する定量的な振る舞いを調査して、その原理をより明確化した。そして実際に電球内で酸素の混入量の検出が非破壊で容易に行い得ることを示す。

図1 酸素原子のエネルギーレベル (一部)⁵⁾

* 東芝ライテック株式会社研究所

本論文の一部は照明学会全国大会(昭和62年)と米国物理学会 Gaseous Electronics Conference (1991年) において発表されたものである。

2. 理 論

図1に酸素原子Oのエネルギーレベル図の一部を示す⁵⁾。

557.7nm 光は¹S₀と¹D₂間の(禁制)遷移である。

今電球内で放電がパルス的に行われるとした場合、Waige ら⁶⁾やCunningham ら⁷⁾に従うと、上位レベルのO (¹S)は表1に示すような諸過程を経て遷移して行くと考えられる。但し、ここではO₃の発生による過程を追加して考えている。同表でA, A*, A**は各々の過程における遷移確率、K1~K6とKf, Krは各々の過程における速度定数を示す。O (¹S)ArはArと酸素間のエキシマの生成を意味する⁸⁾。A*, A**の値はO (¹S)Arエキシマの各レベルからの遷移確率の重みをつけた平均値である。O (¹S)→O (³P)+297.2nmの遷移は557.7nm遷移の過程の数%であるため⁶⁾省略した。またN₂による脱励起はその速度定数が小さいため⁹⁾、O (³P)による脱励起はその絶対数が少ないとして省略した。

表1のような過程を考える時、放電で出てくる557.7nm近傍のスペクトル強度Iは、

$$I = h\nu \{ A [O(^1S)]_0 \times \{ 1 + \frac{A^*}{A} \times \frac{Kf [Ar]^2}{AKdeno} \times \exp(-Rt) \} \} \quad \dots(1)$$

となる⁶⁾。

但し、

$AKdeno = A^* + A^{**} + K4 [O_2] + K6 [O_3] + (Kr + K5) \times [Ar]$ 。

減衰定数Rは、

$$R = A + K1 [O_2] + K2 [Ar] + K3 [O_3] + \{ \frac{A^* + A^{**} + K4 [O_2] + K5 [Ar] + K6 [O_3]}{AKdeno} \} \times Kf [Ar]^2, \quad \dots(2)$$

である。A [O (¹S)]₀は放電が停止した時点における酸素原子単

表1 O (¹S)の遷移する諸過程

O (¹ S)	$\xrightarrow{A}$	O (¹ D) + hν ₀
O (¹ S)	+ O ₂ $\xrightarrow{K_1}$	products
O (¹ S)	+ Ar $\xrightarrow{K_2}$	products
O (¹ S)	+ Ar (+Ar) $\xrightleftharpoons[Kr]{Kf}$	O (¹ S)Ar (+Ar)
O (¹ S)	+ O ₃ $\xrightarrow{K_3}$	products
O (¹ S)Ar	$\xrightarrow{A^*}$	O (¹ D)Ar + hν*
O (¹ S)Ar	$\xrightarrow{A^{**}}$	O (³ P)Ar + hν**
O (¹ S)Ar	+ O ₂ $\xrightarrow{K_4}$	products
O (¹ S)Ar	+ Ar $\xrightarrow{K_5}$	products
O (¹ S)Ar	+ O ₃ $\xrightarrow{K_6}$	products

表中で、各記号は次の意味を表す。

A, A*, A** : 各々の過程における遷移確率。

K1~K6とKf, Kr : 各々の過程における速度定数。

O (¹S)Ar : Arと酸素間のエキシマ。

A*, A** : O (¹S)Arエキシマの各レベルからの遷移確率の重みをつけた平均値である。

体のエミッションである。

今、 $A^* + A^{**} + K4 [O_2] + K6 [O_3] \ll (Kr + K5) [Ar]$ と仮定すると

$$R = A + K1 [O_2] + K2 [Ar] + K3 [O_3] + Ke \times [Ar] \times AKdeno, \quad \dots(3)$$

となる。⁶⁾

但し、 $Ke = Kf / (K5 + Kr)$ 。

式(1), (2)および(3)より557nm近傍の光は発光強度、アフターグローの減衰の時間の両者において、電球内の不純ガスとして存在する酸素分子の量 [O₂] に依存した振る舞いを示すことがわかる。

式(1), (2), (3)における各定数の値を表2に示す。

式(3)を解く上でO₃量を知る必要があるため、以下の放電を考える。すなわち、電球内のガスを放電させた時に新たに生成されるものとして、O, O₂, O₃とN, NO, NO₂, NO₃やN₂O₅を考慮してYagi ら¹⁴⁾のたてた速度方程式に従い、O₃の量を見積もる。この

表2 計算に用いた遷移確率と速度定数

記 号	値	引 用 文 献
A	0.763 [sec]	(10)
A*	1.4×10 ⁵ [sec]	(6)
A**	unknown	
K1	3.6×10 ⁻¹³	(13)
K2	4.7×10 ⁻¹⁸	(9)
K3	6.0×10 ⁻¹⁰	(5)
K4	unknown	
K5	< 5×10 ⁻¹³	(6)
K6	unknown	
Kf	4.05×10 ⁻²³	(6)
Kr × K5		

[cm³ · molecule⁻¹ · sec⁻¹]

表3 Ar-N₂-O₂ガスにおいて考慮した放電

e + O ₂	$\xrightarrow{\lambda(O_2)}$	O + O + e
O + O ₂	+ O ₂ $\xrightarrow{K_{12}}$	O ₃ + O ₂
O + O ₃	$\xrightarrow{K_{13}}$	O ₂ + O ₂
e + O ₃	$\xrightarrow{\lambda(O_3)}$	O + O ₂ + e
e + N ₂	$\xrightarrow{\lambda(N_2)}$	N + N + e
N + O ₂	$\xrightarrow{K_{16}}$	NO + O
N + O ₃	$\xrightarrow{K_{17}}$	NO + O ₂
O + NO ₂	$\xrightarrow{K_{18}}$	NO + O ₂
NO + O ₃	$\xrightarrow{K_{19}}$	NO ₂ + O ₂
NO ₂ + O ₃	$\xrightarrow{K_{20}}$	NO ₃ + O ₂
NO + NO ₃	$\xrightarrow{K_{21}}$	NO ₂ + NO ₂
NO ₂ + NO ₃	$\xrightarrow{K_{22}}$	N ₂ O ₅
N ₂ O ₅	$\xrightarrow{K_{23}}$	NO ₂ + NO ₃
O + N ₂ O ₅	$\xrightarrow{K_{24}}$	NO ₂ NO ₂ + O ₂

計算においては Ar が上記の生成物の生成量に中間的に介在する影響は少ないとして無視した。

表 3 にその計算式を示す。計算はルンゲ・クッタ法により数値計算で行った。計算では各励起種の拡散は無視し、パルス状の放電が重畳されて行くと仮定した。

計算に用いた各速度定数は Yagi ら¹⁴⁾による。

図 2 実験のブロック図
放電は電球に50Hzの交流電圧を高圧電源からバルブ壁を通して印加する事により行う。
光出力は分光の後、電気信号に変換され、メモリースコープに記憶され出力される。

図 3 放電による発光スペクトル強度
横軸は波長 (nm)、縦軸は任意強度を示す。

図 4 557.7nm 近傍光の波長分布
横軸は波長 (nm)、縦軸は任意強度を示す。

3. 実 験

図 2 に実験のブロック図を示す。高圧電源からは波高値約12KVで、20~50Hzの周波数の交流電圧が電球のコイルーガラスバルブ頭頂部(外側)間に印加される。放電電流は電流プローブ(テクトロニクス社 TM502A)で、高圧電源からガラスバルブ頭頂部に流れる値を測定した。電球内に生じた放電からのスペクトルの時間応答は次のようにして測定した。すなわち、放電光は分光器(日本分光 CT50C)で分光され、光電子増倍管 P.M. に入り、電気信号に変換される。増幅された出力はメモリースコープに記憶され、レコーダーに出力される。

電球内に生じた放電のスペクトルの波長分布はオプティカル・マルチチャンネル・アナライザー (PRINCETON APPLIED RESEARCH MODEL 1450 以下 OMA と略す。)を用いて測定した。

実験には白色(塗装)電球を使用した。ガス封入では十分に排気し、コイルを加熱処理した後、不純ガスとして酸素を 2 PPM 以下、9.3PPM、48.5PPM、94.6PPM と250PPM 混合した Ar90% N₂10%ガスを93000Pa 封入した。ガス封入後のランプ点灯は行っていない。

図 5 放電電流の時間特性
50Hzの繰り返し高電圧印加時における放電電流の時間応答
横軸は放電時間 [msec]、縦軸は電流値(相対値)

図6 放電による各発光スペクトルの時間特性例
各不純ガス量における発光スペクトルの時間波形横軸は放電時間 [msec]、縦軸は任意強度

4. 結 果

4.1 発光スペクトルの波長依存性

特徴的な発光スペクトルを図3に示す。スペクトルは N_2 からの発光が主体となる。我々が注目する557.7nm 近傍の光は337nm 等の N_2 に光に比べて大きくはないが、その近傍には N_2 , Ar とともに発光が小さいため極めて明確に同定できる。

図4に OMA で測定した557.7nm 近傍光の波長分布を示す。

発光は酸素原子の発光波長557.7nm をピークとして短波長側に伸びた分子状発光の特徴を示しており、酸素がエキシマ状態となっている事を証拠付けている。発光波長、発光波形や半値幅は ArO エキシマについて実験している文献値^{(7),(9),(12)}に近く、我々が観測している発光も同エキシマと考えられる。

4.2 放電電流の波形

図5に不純ガスとして封入した各 O_2 量における電球の放電電流時間波形を示す。印加電圧は12KV, 50Hz である。放電が管壁を通してのものであるため、電流がパルス状に流れている。このパルスの時間幅は5 μ sec 以下で、実験範囲内の不純物量に殆ど依存しない。図5で基準線より上側が電球のコイルからガラス管壁の向きに電流が流れ、下側がガラス管壁から電球のコイルに電流が流れる場合に対応する。

4.3 各スペクトルの封入酸素量依存性

電球を本実験条件で放電させた場合は N_2 からの First Positive, Second Positive Bands 発光がその主体となる。各々の発光

図7 557.7nm 近傍光における減衰定数R値
[1/sec] の酸素混入量に対する依存性
横軸は酸素混入量 [ppm]、縦軸はR値 [1/sec] を示す。
図中破線で示す(1)~(3)の計算値では各々下記の値を使用した。
(1) $K_3 = K_4 = K_5 = K_6 = 0$
(2) $K_3 = K_6 = 0$, $K_4 = K_1 \times 2000$,
 $K_5 = 1 \times 10^{-15}$
(3) $K_3 = 0$, $K_4 = K_1 \times 2000$,
 $K_5 = 1 \times 10^{-15}$, $K_6 = 6 \times 10^{-10}$

波長として580nm, 337nm を選び、上記の557.7nm 近傍の光と共に時間応答の不純物依存性を調べた。これらの結果を図6にまとめて示す。 N_2 発光の時間応答は放電電流波形の絶対値と似て、あまり封入した酸素量に依存しないが、557.7nm 近傍の発光はその

酸素量に依存して波形を変える。

4.4 557.7nm 近傍光の封入酸素量依存性

557.7nm 近傍光における減衰定数 R [$1/\text{sec}$] の酸素量に対する依存性を図 7 に実線で示す。減衰時間 ($1/e$ 値) を求める上では印加電圧をやや低下させてパルス状の放電回数を低下させると共に、発光の減衰途中に次のパルス放電が生じた場合は減衰がそれらの重ね合わせになるとして算出した。同図には後述する三条件で計算した式(3)の値も併せて破線で示した。

4.5 Ar-N₂-O₂ガス中での放電

表 3 の式を Yagi ら¹⁴⁾の値を用いて計算し、求めた NO, O, O₃ の O₂混入量に対する依存性を図 8 に示す。O₃量のみが O₂混入量に対し、非線形に著しく増加する事がわかる。

4.6 減衰特性の放電時間に対する依存性

図 8 各生成物の酸素混入量に対する依存性
横軸は酸素混入量 [PPM], 縦軸は相対的な生成量を示す。

図 9 減衰時間の放電回数に対する再現性
横軸は放電回数 [回], 縦軸は減衰時間 [msec]
放電は各 0.5 秒放電, 10 秒休止を 1 サイクルとし, これを繰り返す。

放電時間と放電による電球内の酸素量変化の関係をj知るため、0.5 秒間放電させ、10 秒間これを休止するサイクルを繰り返す、この回数と減衰時間の関係を求めた。結果を図 9 に示す。同図は横軸が上記の放電サイクルの回数で縦軸が減衰時間の時定数 [sec] である。酸素量が少ない場合は放電により、酸素がクリーンアップされるが、48.5 ppm では数十回の放電のサイクルでも、上記の時定数が殆ど変化しない。

5. 議 論

管球内の不純物としての酸素 O₂ の存在はその高い電子付着性等のため放電自体にしばしば大きな影響を与える。しかしながら、例えば図 1 に示したように酸素原子の低エネルギー域での遷移は選択則を満足せず発光強度が小さいなどの理由により、その直接的な検出は容易でない場合が多い。本実験ではランプとして比較的高圧ガスを封入する電球において、放電時に酸素原子が封入希ガスとエキシマを作ることから発光量が増加し、検出が容易となった。

減衰時間については、式(3)および表 1 より、我々の実験条件下では、

$\text{Ke} [M] \times A^* \approx 106 [\text{sec}^{-1}]$ で、 $A = 1.31 [\text{sec}^{-1}]$ と比較するとエキシマの存在により 557.7nm 近傍光の減衰時間は不純物がない場合約 100 分の 1 になるが、この時間 (約 10 msec) はまだ Ar や N₂ の主な発光の減衰時間と比べて長く¹¹⁾、かつ上記 2 つのガスでは緑色域の発光が微小なため 557.7nm 光の発光はアフターグロー域で比較的容易に観測できる。

図 7 において O₂ 混入量に対する減衰定数 R [$1/\text{sec}$] の依存性につき、実線で示す実験結果と式(3)の値を比較している。K 3, K 4, K 5 と K 6 は未知の値であるため、破線(1)ではこれらの値を無視した。すなわち、 $K 3 = K 4 = K 5 = K 6 = 0$ とした。破線(2)では $K 3 = K 6 = 0$, $K 4 = K 1 \times 2000$ として、酸素分子の効果を見積もった。また文献(6)の結果を参考として、 $K 5 = 1 \times 10^{-15}$ とした。

O₂ 混入量が 50 PPM 以下では R は直線で近似が可能で、その値は $R = 20 \times [O_2]$ (但し O₂ 量は PPM で表す。)と書ける。しかし O₂ 混入量が 50 PPM 以上では R の値はこの直線に対し、急激に大きくなる。

そこで破線(3)は図8の結果より、 $[O_3] \propto [O_2]^3$ であるため $K_6 = 6 \times 10^{-10}$ と仮定して、 O_3 の影響を計算した結果である。実験結果と(3)の傾向はよく一致している。すなわち、電球内で O_2 量が増えてくると、 O_3 も放電により生成され、この O_3 がRの値に影響するようになり、Rの値が急激に大きくなる、と考えられる。ここで、 K_6 の値は表3における反応定数 K_{12} に対しYagiら¹⁴⁾の与えた値の約1/2の値である。この値の妥当性については今後の検証の必要がある。

図6に示すように、227.7nm光の発光の時間応答は電球内の不純ガスとしての酸素量に大きく依存するため、この波形より電球内の酸素量の計測が可能となる。

この計測を行うには上記の発光の時間応答を用いる以外に、557.7nm光が式(1)からわかるように、その発光量が不純物としての酸素量に依存して変化する事より、図6に示すような、発光があまり不純物としての酸素量に依存しない波長の光と強度比較を行う事が考えられ、実際に実験によっても可能な事を確かめている。

放電の形式を高周波(約300kHz)にした場合についても調査した。この場合放電電流はパルスの流れかたではなく、557.7nm近傍光はやはり図4に示すような波長の広がりを見せたが、その発光量は弱い。十分な酸素原子数を得るためには高い電子温度が必要なためであるものと推定される。

6. 結 論

電球内で不純物として存在する酸素は電球を放電させる事によりアルゴンガスとエキシマ状態となる。このエキシマ状態からの発光が酸素量に依存して変化するためその依存量を測定する事により、逆に電球内の酸素量を非破壊で検出する方法の原理を見出した。

7. 謝 辞

本研究に対し、数多くの御教示をいただいた、山梨大学工学部・電子工学科の桜井彪教授、京都大学工学部・電子工学科の板谷良平教授、並びに東芝ライテック株式会社の皆様に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Setser, D.W. and Thrush, B.A. : Kinetics of Reactions involving CN Emission. Proc. Roy. Soc. 288A pp256-291 (1965)
- 2) Eppig, H.J. : Appraisal of Incandescent Lamp Filling Gas Purity. IES Technical Paper #44 (1981)
- 3) 湯浅, 木原, 辻原 : 放電を応用した電球内の酸素量の検出, 照全大 p1 (昭62)
- 4) Kenty, C. : Some Afterglow Spectra Observable in Incandescent Lamps. Phys. Rev. 89 pp336 (1953)
- 5) Rhodes, Ch.K. (editor) : Excimer Lasers Perugamon Press Springer-Verlag
- 6) Welge, K.H. and Atkinson, R : Collisional Quenching of $O(^1S)$ by Rare Gas Atoms and Collision-induced Emission by $O(^1S)$ -rare Gas Eximers. J. Chem. Phys. 64-2 pp531-538 (1976)
- 7) Cunningham, D.L. and Clark, K.C. : Rates of Collision-induced emission from metastable $O(^1S)$ Atoms. J. Chem. Phys. 61-3 pp1118-1124 (1974)
- 8) Hughes, W.M : Experiments on 558-nm Argon Oxide Laser

System. Appl. Phys. Lett. 28-2 pp81-83 (1976)

- 9) Murray, J.R. and Rhodes, C.K. : The Possibility of High-energy-storage Lasers Using the Auroral and Transauroral Transitions of Column-VI elements. J. Appl. Phys. 47 pp5041-5058 (1976)
- 10) Corney, A. and Williams, O.M. : Measurement of the Radiative lifetime of the 1S_0 Metastable Level of Atomic Oxygen. J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 5 pp686-700 (1972)
- 11) D'silva, A.P., Rice, G.W. and Fassel, V.A. : Atmospheric Pressure Active Nitrogen (APAN)-A New Source for Analytical Spectroscopy. Appl. Spectroscopy. 34 (5) pp578-588 (1980)
- 12) Hughes, W.M. : Experiments on 558-nm Argon Oxide Laser System. Appl. Phys. Lett. 28-2 pp81-83 (1976)
- 13) Filseth, S.V., Stuhl, H. and Welge, K. H. : Collisional Deactivation of $O(^1S)^*$. J. Chem. Phys. 52-1 pp239-243 (1970)
- 14) Yagi, S. and Tanaka, M. : Mechanism of Ozone Generation in Air-fed Ozonizers. J. Phys. D : Appl. Phys. 12 pp1509-1520 (1979)

(受付 1992年9月29日 / 採録1993年2月17日)

湯浅 邦夫君 (正会員)

昭和28年7月26日生。昭和51年3月京都工芸繊維大学工学部電子工学科卒業。昭和53年3月京都大学大学院電気工学専攻修了。同年4月東京芝浦電気(現(株)東芝)入社。昭和58年より1年半、オランダ国アイントフォーベン工科大学に研究留学。平成元年4月東芝ライテック(株)に出向。平成4年同社に移籍。現在に至る。主として、低圧放電ランプの研究・開発に従事。応用物理学会会員。