

ジャイアントパルスレーザー光による固体鉄鋼中の C, Si, Mn の発光分光分析

論 文

尾崎 太*・高橋 務*²・岩井 良衛*
郡司 好喜*²・須藤恵美子*³

Giant Pulse Laser Spectrochemical Analysis of C, Si, Mn in Solid Steel

Tsuyoshi OZAKI, Tsutomu TAKAHASHI, Yoshie IWAI
Koki GUNJI, and Emiko SUDO

Synopsis :

A method of spectrochemical analysis by means of G. P. (giant pulse) laser has been applied to the analysis of C, Si, Mn in solid steel and its most suitable condition has been studied. The following results have been obtained :

(1) In atmosphere of the analysis, Ar or Ar+3% H_2 is better than N_2 and air from the point of view of spectral intensity and SN ratio.

(2) As a result of examinations of influence of laser energy on spectral intensity and intensity ratio, it is generally suitable to set up laser energy above 0.3J. And for the purpose of minimization in variations of each analysis, intensity ratio to Fe II 271.4nm should be used.

(3) In the most suitable condition described above, calibration curves have been made and its relative errors of analysis have been evaluated.

(4) As a result of the time profile studies of the spectral lines obtained in Ar atmosphere, it has been shown that the separation of line and background is possible, and so that SN ratio of the analysis is much improved by this technique.

1. 結 言

レーザー光を励起源として使用する発光分光分析法は、電気放電を励起源として使用する手法と比較して、選択放電の問題がなくまた非電導性の試料についても分析できるという利点がある。

レーザー光を利用した発光分光分析法については、いわゆるレーザーマイクロアナライザー（プローブ）として実用化されているように、主としてマイクロ分析を対象とし、ノーマルパルス（N.P.）レーザーに補助電極を付属させた二段階励起方式が多く利用されている。この方式による分析は SN 比は良いが再現性に劣るといわれており、実用面では半定量分析法として使われている。

一方、ジャイアントパルス（G.P.）レーザーによる分析は再現性は良いが SN 比が悪いといわれており、実用的には上記の二段階励起方式に遅れをとっている。しかしながら、再現性の観点からの G. P. レーザー使用の

優位性、さらには SN 比が悪い点については時間分解の適用により SN 比の上昇が見込まれる点から、著者らは G. P. レーザーによる方法を選択した。

従来より、G. P. レーザーを励起源とした発光分光分析法の研究はさまざまな分野で行われているが、鉄鋼試料についての研究は比較的少なく、RUNGE ら¹⁾の先駆的研究、さらには RASBERRY ら²⁾、鹿島ら³⁾の研究があるにすぎず、またこれらの研究もレーザー分析の可能性を示しただけで、詳細に各条件を検討したものではない。

従つて、本研究では G. P. レーザーを励起源として利用したマクロ分析としての固体鉄鋼試料中の C, Si, Mn の発光分光分析の可能性およびその最適化の条件を検討した。

発光分光分析においては、①再現性が良いこと、②SN 比が高いこと、③正確度が高いこと、④分析時間が短いことが重要で、この四つの判定基準をどの程度満足さ

昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 6 月 19 日受付 (Received June 19, 1981)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)

*² 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

*³ 金属材料技術研究所(現: 新日本製鉄(株) 理博 (National Research Institute for Metals, Now Nippon Steel Corp.)

せられるかでいろいろな分析法を評価できる。本研究では、主に②の判定基準に基づいて分析法の評価を行った。

まず、固体試料の分析の場合、真空下で分析を行うことは可能であるが、実用上はある一定の雰囲気下で分析を行うことが便利であり、また雰囲気種の選択の仕方によつては SN 比、再現性の向上が期待できる。そこで本分析装置においても何らかのガス雰囲気下で分析を行うこととし、さまざまな雰囲気の影響を検討した。次いで、発光のエネルギー源であるレーザー出力の影響を把握し、これらの最適条件での検量線を示した。さらに、スペクトル線強度の再現性と SN 比を評価した。最後に、スペクトルの時間分解を適用した場合の効果についても検討した。

なお、本研究は元来溶鉄の直接分析のための予備実験として指向されたものであり、実験装置はそれと共用のため必ずしも固体試料分析用としては最適のものではないが、固体鉄鋼試料の分析法としても有効な知見が得られたので報告するものである。

2. 実験方法

2.1 実験装置

装置の構成は、通常の光電測光式発光分光装置の電気放電部分を G. P. レーザーによつて置き換えたものである。使用した G. P. レーザー発振器および分光分析装置の仕様をそれぞれ Table 1 および Table 2 に示す。後者は本研究および溶鋼の直接分析の研究のために特別に製作されたものであり、集光系の切り換えによつて通常のスパーク放電による分析も可能な構造になっている。

分析装置の光学系を Fig. 1 に示す。レーザー光集光

Table 1. Specification of G. P. laser.

Material	Ruby (Cr 0.05%)
Peak power	50 MW
Wavelength	694.3 nm
Half width	about 20 ns
Stability	±5% (CV)
Q-switching	Rotating prism, 24 000 rpm

Table 2. Specification of vacuum spectrometer.

Mounting	Paschen Runge mounting		
Grating	Bausch & Lomb concave grating		
	Concave radius	1 m	
	Number of grooves	2 160/mm	
	Ruled area	40×24 mm	
	Blaze wavelength	200.0 nm	
	Wavelength range 160~410 nm		
Entrance slit	Width 60 μ (fixed)	Height	14 mm
Exit slit	Width 100 μ or 50 μ	Height	10 mm
Reciprocal linear dispersion	0.463 nm/mm		

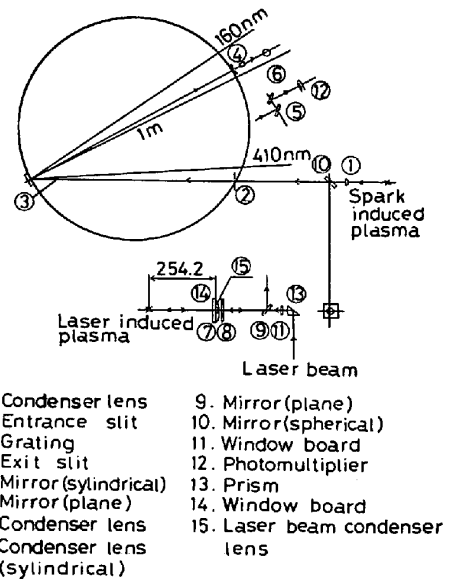


Fig. 1. Experimental apparatus.

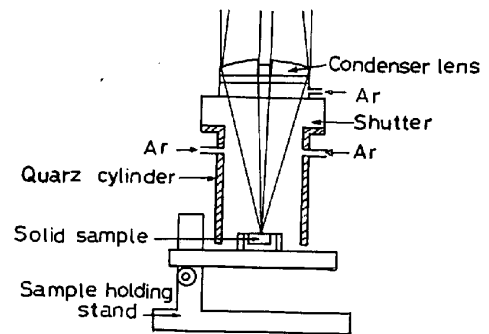


Fig. 2. Cylinder type atmosphere controlling apparatus.

系と分光器集光系とは同軸であり、かつまた試料面にたいして垂直である。レーザー光により生成したプラズマから放出されるスペクトル光は、円筒レンズ⑧を含む集光系によつて、スリット高さ方向は回折格子③上に、スリット幅方向は入口スリット②上にそれぞれ結像される。円筒レンズを使用したのは、プラズマからの光をできるだけ有効に集光するためである。測光回路は通常のものであるが、測光のゲート回路はレーザー回路と連動するように作られており、レーザー発振器のスイッチ・オン後 20 ms から 80 ms 間ゲートは開き、その間に光電子増倍管に達するスペクトル光がコンデンサーに積分される。試料面におけるレーザー光のスポット径は実測できなかったが、生成クレータの大きさは約 2 mm であった。

雰囲気制御は、試料と集光レンズの間に Fig. 2 に示す石英製の円筒型雰囲気制御装置を置き、不活性ガスを通常 20 l/min 流して行つた。

レーザー出力の測定は、レーザー発振器からの直接光

Table 3. Chemical composition of samples.

Sample	Element (%)									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Cu
SS401	1.06	0.59	1.00	0.042	0.009	0.025	0.080	0.52	0.52	0.100
SS402	1.29	0.27	0.19	0.006	0.023	0.73	0.55	0.16	0.22	0.23
SS403	0.72	0.080	1.69	0.064	0.036	0.24	0.42	0.080	0.24	0.17
SS404	0.67	1.04	0.52	0.050	0.018	0.46	0.68	0.33	0.100	0.30
SS405	0.058	1.38	1.28	0.017	0.060	0.12	0.21	0.017	0.32	0.015

とレーザー集光系を通過してからの両者について行った。測定装置はサーモパイルを使用した。なお、以下で言うレーザー出力とはレーザー光が集光系を通過してからの出力である。レーザー光の集光系にたいする透過率は40~70%であった。

スペクトル線の時間分解は、シンクロスコープの写真撮影により記録した。

2.2 実験方法

実験は、レーザーを照射する前に雰囲気制御装置に雰囲気の置換を行うため約10min不活性ガスを流した後に行った。スペクトル線強度はいずれもレーザー照射5発分の値を積分したものである。予備実験により、試料の同一箇所にレーザーを引き続き50発照射すると各スペクトル線強度が低下するが、照射10発程度ではほぼ一定値に達し、照射11発目から50発目までのスペクトル線強度の安定性は変動係数でFe II 271.4 nmでは1.44%, Mn II 293.3 nmでは2.35%, Si I 212.4 nmでは0.79%, C I 193.1 nmでは3.52% (なお、照射1発目から50発目までは、Feで2.09%, Mnで4.36%, Siで3.71%, Cで4.37%であった。)が確認されたので、以下で述べるスペクトル線強度はレーザー予備照射10発後の値を採用した。

レーザー出力の測定は、レーザー照射10発ごとに集光系を通過する前の生ビームについて行った。真のレーザー出力(実際に試料表面に達するレーザー出力)は上記の値に実験前後に測定した集光系の透過率を掛けて求めた。なお、レーザー出力の安定性を保つためにレーザー照射20発ごとに10min照射を休止するという方法を採用した。

レーザー光軸と分光器光軸の一致の確認は4~5シリーズの実験毎に、分光器内部にある光軸調整用ランプ光とG.P.レーザー発振器に付属して設置したHe-Neレーザー光との一致を確かめることにより行った。

2.3 試料および分析線

実験に使用した固体試料の組成をTable 3に示す。試料は市販の発光分光分析用標準試料を使用した。この試料は実験の直前に研磨ベルトAA80で約10s研磨し、実験に供した。

Table 4. Analytical lines.

Element	Analytical line
Fe	Fe II 271.4 nm
Mn	Mn II 293.3 nm
Si	Si I 212.4 nm
C	C I 193.1 nm

分析線は通常スパーク放電による発光分光分析で使用されているものをそのまま使用した(Table 4)。なおバックグラウンド測定用に220.5 nmのチャンネルも挿入し使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 雰囲気の影響

雰囲気としては、Ar(純度99.999%以上)、Ar+3% H₂、N₂(純度99.9%以上)、空気の4種について比較し、各雰囲気のスペクトル線強度およびSN比におよぼす影響を検討した。各雰囲気の流量はAr, Ar+3% H₂, N₂は20 l/min, 空気は5 l/minである。空気のみはエアポンプにより導入した。

スペクトル線強度およびSN比におよぼす雰囲気の影響をFig. 3に示す。ここでSN比は各スペクトル線強

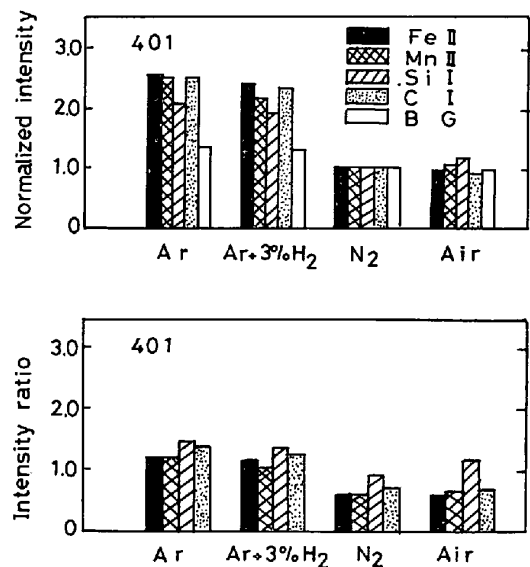


Fig. 3. Influence of atmosphere on each spectral intensity and intensity ratio to BG 220.5nm.

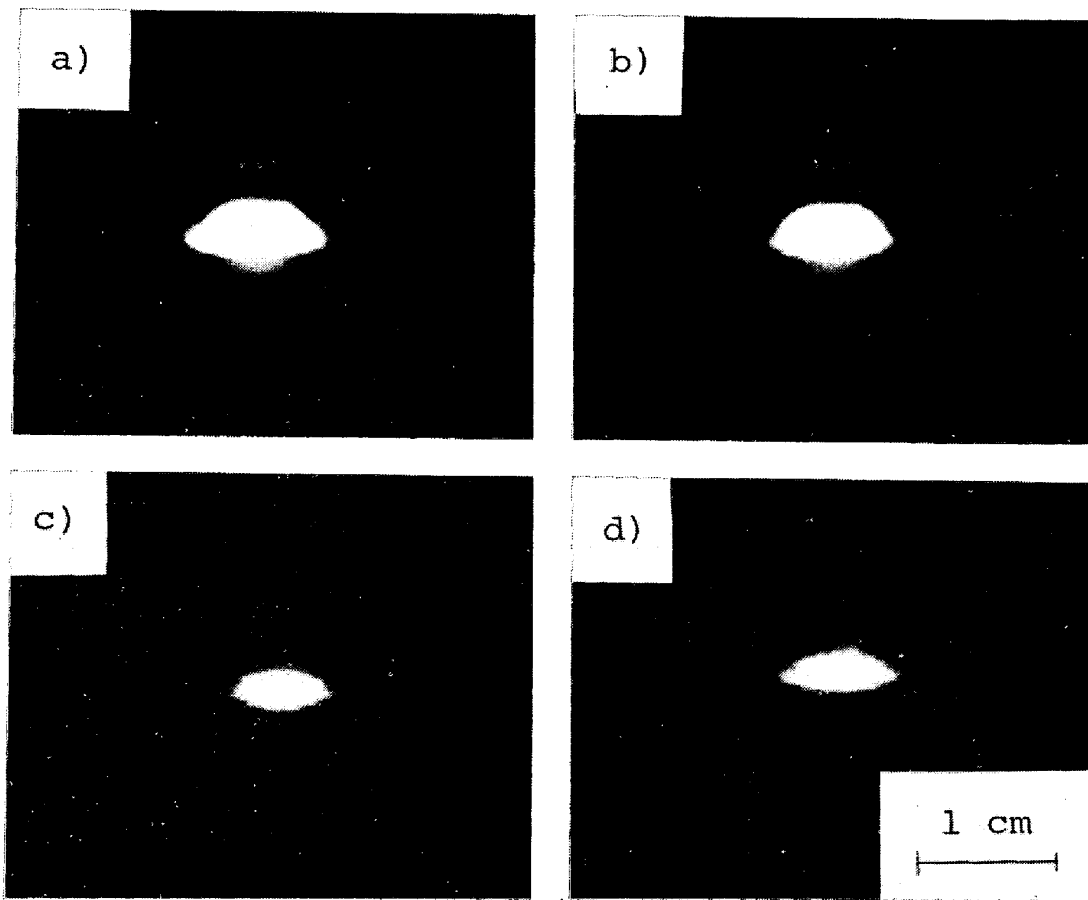


Photo. 1. Shapes of laser plasma. a) Ar, b) Ar+3% H_2 , c) N_2 , d) air.

度と BG 220.5 nm の強度との比として評価した。各スペクトル線強度値は $Ar > Ar + 3\%H_2 \gg N_2$, 空気である。SN 比についても同様な傾向があり, Ar, Ar+3% H_2 は N_2 , 空気よりも良好であると評価できる。TREYTL ら⁴⁾は, 鉄鋼標準試料を使用しレーザーエネルギー 1.2~8.0 mJ において, Ar 雰囲気では空気, N_2 と比較して Fe302.0 nm のスペクトル線強度, SN 比ともに大きな値を得ており, 本実験結果とはレーザーエネルギーのレベルは異なるが同一の傾向を示している。一方, 鹿島ら³⁾の結果によれば, G. P. レーザーを純鉄試料に集光した場合の FeII 306.2 nm のスペクトル線強度, SN 比はともに Ar より N_2 の方が良好な結果を得ており, 本実験結果とは逆である。しかしながら, 鹿島らの実験ではレーザー出力の安定性が確かめられておらず, 各雰囲気での出力の同一性の保証がなされていないので問題があり, またレーザー光の集光条件およびスペクトルの集光条件が異なっていることも影響していると考えられる。

各雰囲気でのレーザープラズマの形状は Photo. 1 に示すように Ar, Ar+3% H_2 と N_2 , 空気ではそれぞれ

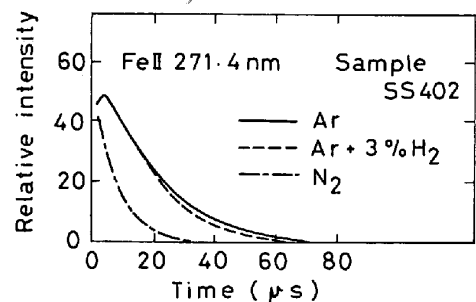


Fig. 4. Intensity-time curve in various atmospheres.

ほぼ同様の形状を示すが, Ar, Ar + 3% H_2 のときのプラズマの方が大きく, スペクトル線強度との相関が認められる。さらに各雰囲気での FeII 271.4 nm のスペクトル線強度の時間分解曲線を Fig. 4 に示す。スペクトル線の存在時間は Ar, Ar+3% H_2 の方が N_2 よりかなり長く, N_2 の場合は後述するように Ar 雰囲気でのバックグラウンド曲線とほぼ同様な形状と存在時間を示す。これらの時間分解曲線からスペクトル線強度値(積分値)とスペクトル線の存在時間とがほぼ対応していることがわかる。安藤ら⁵⁾は Ar 雰囲気でのスペクトル線の

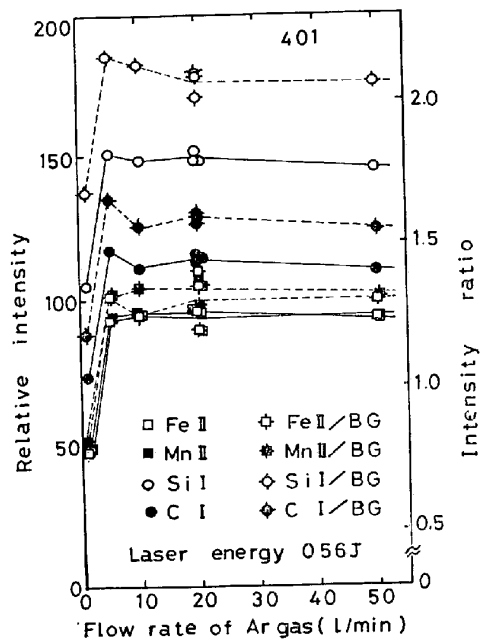


Fig. 5. Influence of Ar flow rate on each spectral intensity and intensity ratio to BG 220.5nm.

存在時間は空気より長いことを示し、その原因は Ar の準安定準位によるものとしているが、この原因に加えて Ar ガスの比熱あるいは熱伝導度が N₂, O₂ よりも小さいことと関係があると考えられる。

3.2 Ar 流量の影響

適正な Ar 流量を求めるためにスペクトル線強度および SN 比におよぼす流量の影響を調べた。Fig. 5 にその結果を示す。各スペクトル線強度は Ar 流量約 5 l/min 以上ではほぼ一定であるが、それ以下では急激に低下する。SN 比についても同様で、Ar 流量約 5 l/min を境に同じような挙動を示す。この原因は、Ar 流量が低下するとスペクトル線強度および SN 比が低下していることから、前項の結果を考えあわせると、Ar 流量約 5 l/min 以下では空気が試料表面に混入していることによるものと考えられる。従つて、本装置においては Ar 流量約 10 l/min 以上に保つのが適切である。

3.3 レーザー出力の影響

レーザー光のエネルギーを変化させたときの生成プラズマの大きさとスペクトル線強度の変化を測定し、それらの相互関係および SN 比におよぼす影響について考察した。実験はレーザービームの径を付属の絞りで変化させることによつてレーザー出力を設定して行つた。また、試料の消耗量を評価するために試料表面にフットプリントペーパーを置き、各出力ごとのクレータの面積を測定した。さらにプラズマの写真よりその径と高さを測定した。

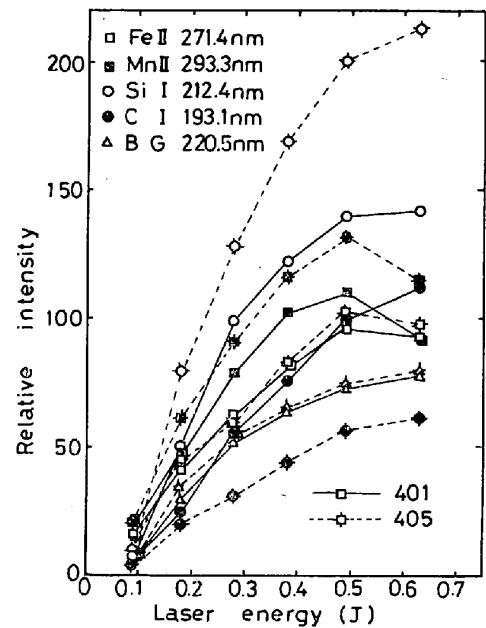


Fig. 6. Influence of laser energy on each spectral intensity.

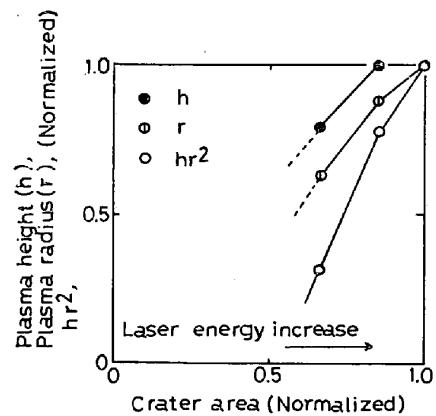


Fig. 7. Relation among crater area, plasma height, and plasma radius.

Fig. 6 にスペクトル線強度におよぼすレーザー出力の影響を示す。レーザー出力が増加するとすべてのスペクトル線強度は増大するが、レーザー出力にたいして直線的には変化せずレーザー出力が大きくなると傾きがゆるやかになり、Fe II 271.4 nm と Mn II 293.3 nm は 0.63 J では逆に減少した。

これらのスペクトル線強度の挙動は定性的に次のように説明できる。記録されるスペクトル線強度 I は、自己吸収も考慮しなければならない因子であるが、ここではこれを無視すれば、 $I \propto$ (プラズマ中の原子濃度) · (分光器の回折格子を照らすプラズマ部分の体積) とあらわされる。一方、試料の消耗量をクレータ面積で、プラズマの体積を (プラズマ高さ) · (プラズマ径)² で代表できると仮定すると Fig. 7 の関係より、消耗量、プラズマ

の体積はともにレーザー出力が増加すると増大するが、消耗量の増加の程度よりプラズマ体積の増加の程度の方がいちじるしいことがわかる。従つて、レーザー出力を増加させるとプラズマ中の消耗原子数は増大するが、消耗原子濃度は減少することになる。回折格子を照らすプラズマ部分の体積についてみると、まずプラズマの径方向の大きさに関しては、スペクトル集光系の結像関係より設計波長 250.0 nm ではプラズマの径が 2.84 mm まではプラズマ全部の光が回折格子を照らす、2.84 mm 以上ではプラズマ周辺部の光はカットされると計算できる。他方、プラズマの高さについては、時間的な変化を無視すると、高さに比例した光量が回折格子を照らす。従つて、回折格子を照らすプラズマの有効体積は波長 250.0 nm ではプラズマの径が約 3 mm 程度になるまでは急激に増加し、その後は増加の程度が小さくなると思われる。Fe II 271.4 nm と Mn II 293.3 nm が減少するのは、これらの波長ではそれぞれ回折格子に全部の光が入るプラズマの径の限界値が 2.41 mm, 1.96 mm (C, Si ではそれぞれ 5.53 mm, 3.75 mm) と計算できることから、レーザー出力が大きくなりプラズマの径が大きくなるとプラズマ中の原子濃度の減少の因子が効いてきたことによるものであらうと考えられる。

Fig. 8 に Fe II 271.4 nm および BG 220.5 nm にたいする各スペクトル線強度の比とレーザー出力との関係を示す。レーザー出力の SN 比におよぼす影響は各スペクトル線毎に異なる。Fe II 271.4 nm と Mn II 293.3 nm

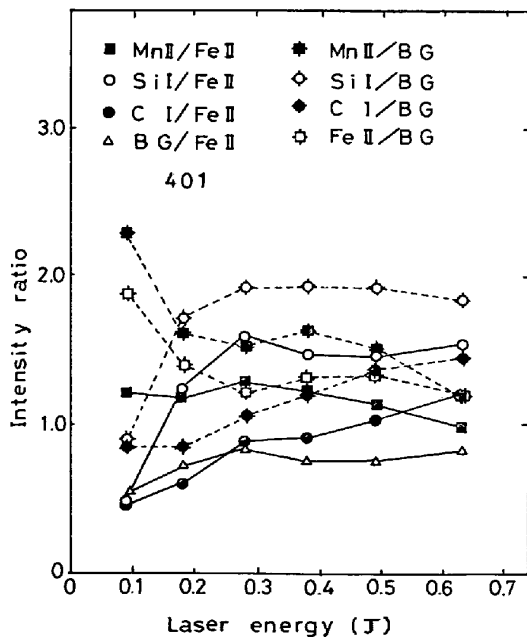


Fig. 8. Influence of laser energy on each intensity ratio to Fe II 271.4 nm and intensity ratio to BG 220.5 nm.

の SN 比は 0.3 J 付近までは低下するがその後は一定である。Si I 212.4 nm は 0.3 J 付近までは増加しその後一定である。C I 193.1 nm は徐々に増加の傾向を示す。Fe II 271.4 nm にたいする比では、いずれの場合も単一スペクトル線強度の変化の仕方に比較してレーザー出力の変動に対応する変動の度合は少なくなる。

以上の結果から、実際に固体試料を分析する場合、本装置条件では、SN 比の点およびレーザー出力変動の影響を少なくする点から判断して、どの元素をとくに分析したいかにもよるが、平均的には 0.3 J 以上のレーザー出力に設定することが適切であると考えられる。また、レーザー出力の変動の影響をさらに少なくするためには、各スペクトル線強度よりも Fe II 271.4 nm との強度比を検量線に使用すべきであると言える。

なお、レーザー出力の影響については、スパーク放電よりの類推から G. P. レーザー光のパルス形状、時間幅（エネルギーの時間的な与え方）も大きな影響を与える因子であると考えられ、それらの最適条件の決定も今後追求していかなければならない重要な課題である。この点についてはかなり広範囲にエネルギーの時間的な与え方を変化させようようなレーザー装置自体の技術革新が強く望まれる。

3.4 検量線

前項までの検討で得られた最適条件による固体試料の検量線を Fig. 9 に示す。図上の各点はそれぞれ試料の別の箇所でも 10 発の予備照射を行つた後のレーザー照射 11 発目から 15 発目、16 発目から 20 発目の積分値である。各元素とも高濃度になると自己吸収現象によると

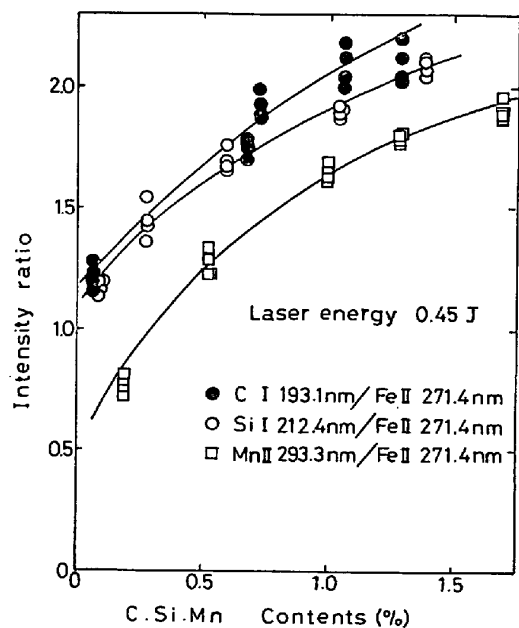


Fig. 9. Calibration curves.

Table 5. Relative errors in values of analysis.

Line pair	Regression equation	Coefficient of decision, r^2	Average value of relative error, %	
			1 unit	4 unit
Mn II 293.3 nm Fe II 271.4 nm	$y=1.601x^{0.4289}$	0.980	8.26	6.50
Si I 212.4 nm Fe II 271.4 nm	$y=1.985x^{0.1986}$	0.978	12.7	8.40
C I 193.1 nm Fe II 271.4 nm	$y=2.001x^{0.1780}$	0.956	20.0	14.9

考えられる直線性よりのずれが若干みられるが、ほぼ定量性に耐え得る検量線が得られた。

検量線のべき乗回帰式を求め、分析値の相対誤差を評価した結果を Table 5 に示す。レーザー照射 1 単位(5 発)に比較して 4 単位 (20 発)では明らかに相対誤差が減少することから、さらに多数回レーザーを照射すれば相対誤差が減少するものと考えられる。従つて、実用的にはレーザー照射を短時間に多数回繰り返すことができるような G. P. レーザーを使用すべきである。

3.5 再現性

スペクトル線強度の再現性を評価するために、レーザーを同一試料場所にブランク一発の後続けて 5 発照射し、さらに合計 10 ヶ所場所を変えて照射し、そのスペクトル線強度および強度比のばらつきを調べた。

Table 6 に各スペクトル線強度と強度比の変動係数を示す。5 発照射のときの再現性はスペクトル線強度をとれば 1.6%~3.9%、強度比をとれば 2.5~3.1% の値が得られた。Mn, Si, C のスペクトル線強度と強度比の変動係数を比較すると強度比の変動係数の方が小さく、従つて再現性の点では Fe II 271.4 nm を内標準線として分析するのが適当であると言える。

スペクトル線強度のばらつきの原因としては、レーザー出力、雰囲気、試料表面組成、測光回路などが考えられるが、プラズマ生成のエネルギー源であるレーザー出力のばらつきが最大の原因であろう。なお、レーザー出力の一発毎の変動は、前項までの各実験におけるレーザー出力測定データより、1.98~8.57% で平均 4.91% であった。

3.6 時間分解による SN 比の向上

G. P. レーザーとスパーク放電の SN 比を比較するため、分光器入ストリットを動かしたときの Fe II 271.4 nm と C I 193.1 nm の各スペクトル線強度の変化からそれぞれの SN 比を求めた。SN 比はスパーク放電の方がはるかに良好で、G. P. レーザーの場合 S/N≒1 であるのに対して、スパーク放電の場合 S/N≒20~30 であった。他のスペクトル線の場合も同様であった。

G. P. レーザーを用いる分析法のこのような欠点を改善する手段として以下に述べる時間分解を考慮した。

G. P. レーザーによる発光スペクトルの時間分解については ARCHBOLD⁶⁾, SCOTT ら⁷⁾, PIEPMEIER ら⁸⁾, AL-LEMAND⁹⁾ によつて調べられ、スペクトルの初期には連続スペクトルが発光し、連続スペクトルに少し遅れて線スペクトルが発光することが確認されている。従つて、G. P. レーザーによる発光分光分析において時間分解装置を組み込んで初期の連続スペクトル部分をカットすれば、SN 比の向上が見込まれ、また実際に SN 比の向上を確かめた報告⁷⁾がある。しかし、これらの報告は空気雰囲気での結果で、空気中では Fig. 4 に示したように Ar よりも SN 比が悪く、さらに Fig. 5 に示したように Ar 中では発光時間が長いので技術的に時間分解装置の組み込みが容易になることから、Ar 雰囲気での時間分解適用の可能性の検討が望まれる。

著者らは上記の考え方に基づいて Ar 雰囲気下での固体試料の C, Si, Mn 分析について SN 比の向上をはかる目的で、各スペクトル線強度の時間変化を測定し、時間分解による SN 比向上の程度を評価した。

各スペクトルの時間的な強度変化は、光電子増倍管のアノード電流の波形をシンクロスコープで記録することにより測定した。シンクロスコープ測定回路による時間遅れはパルス発生器で検定した。その結果、真のパルス長さは記録値の 88% であった。なお、以下では時間幅は記録値で示す。雰囲気は Ar20 l/min である。

各スペクトル線強度の時間変化を Fig. 10 および 11 に示す。Fig. 10 の Mn II 293.3 nm の場合を例にとつ

Table 6. Coefficient of variations in relative intensity and intensity ratio.

Sample	Spectral line				Line pair		
	Fe II 271.4 nm	Mn II 293.3 nm	Si I 212.4 nm	C II 193.1 nm	Mn II 293.3 nm Fe II 271.4 nm	Si I 212.4 nm Fe II 271.4 nm	C I 193.1 nm Fe II 271.4 nm
SS401	0.0253	0.0353	0.0389	0.0563	0.0252	0.0181	0.0437
SS402	0.0140	0.0234	0.0259	0.0299	0.0232	0.0221	0.0265
SS403	0.0108	0.0249	0.0279	0.0251	0.0241	0.0233	0.0194
SS404	0.0115	0.0372	0.0324	0.0464	0.0408	0.0250	0.0390
SS405	0.0192	0.0273	0.0215	0.0362	0.0113	0.0261	0.0297
Average	0.0162	0.0276	0.0293	0.0338	0.0249	0.0229	0.0313

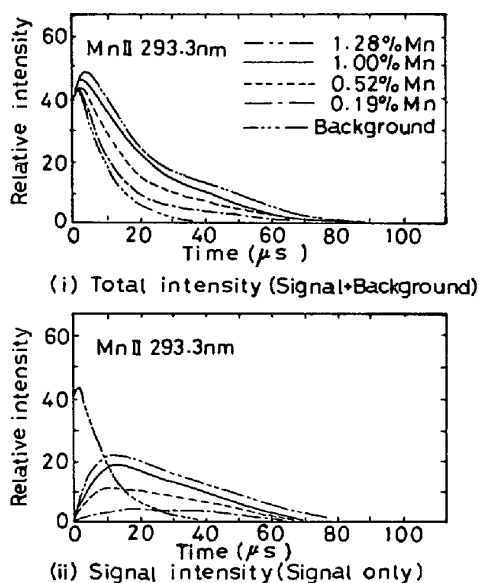


Fig. 10. Intensity-time curves for Mn II 293.3 nm.

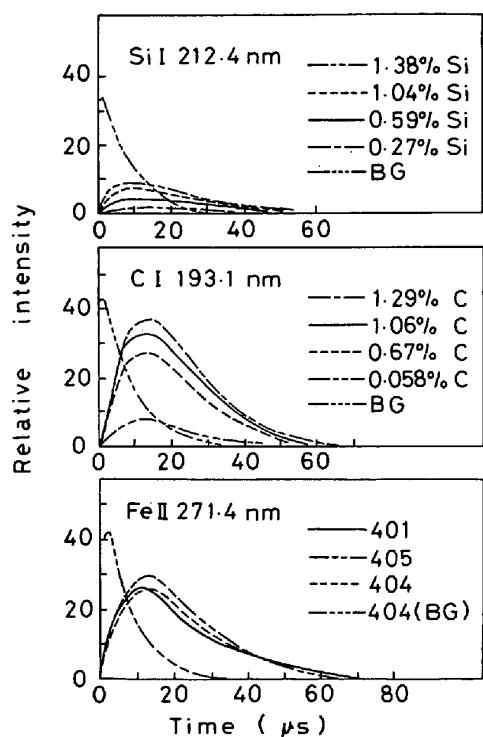


Fig. 11. Intensity-time curves for Si I 212.4 nm, C I 193.1 nm and Fe II 271.4 nm.

て説明すると、(i)はそれぞれのスペクトル線強度+バックグラウンド強度の時間変化とバックグラウンド(分光器入スリットをずらすことにより測定)の時間変化を示し、(ii)はそれぞれのスペクトル線強度の信号のみの時間変化を示す。(ii)は直接には求められないので、各時間で(i)より二つの曲線の差を読みとり、それを信号として示したものである。Fig. 11に示す Si I 212.4 nm, C I 193.1 nm, Fe II 271.4 nm の場合は同様の方法

で得られた(ii)の変化のみを示す。

各元素とも BG の発光は約 40 μ s 続き、最大値も 1 ~ 2 μ s 付近にあることが共通している。一方、信号スペクトルは、発光時間が各元素のスペクトル線ごとに異なり、Si I 212.4 nm の約 50 μ s から Mn II 293.3 nm の約 80 μ s まで幅がある。これらの結果より、BG の連続スペクトルと各元素の線スペクトルとは明らかに時間的なずれがあることがわかり、初期の連続スペクトル部分をカットすれば SN 比の向上が期待できる。

連続スペクトルは電子-電子相互作用または電子-イオン相互作用により生成するもので、一般的にはプラズマ中の電子密度が大きいほどまた温度が高いほどその強度は大きくなる。G. P. レーザー光集光照射直後の初期には非常に高温高電子密度のプラズマが生成するが、連続スペクトルの発光時間の 40 μ s までがこの時期に対応する。またこの時期には当然高次のイオンが生成しており、従つてこの高次イオンを分析線として使えば、連続スペクトルと高次イオンの線スペクトル線の時間的な分離が悪くなり、この点から言えば分析線はできるだけ低次のイオン線かあるいは原子線を使う方が良いと言える。連続スペクトルの発光時間が波長の違いにもかかわらず一定なのは、連続スペクトルが電子密度の代表値であると考えれば理解できる。線スペクトルの発光時間が各線スペクトルによつて異なるのは、各元素の気化消耗過程および励起発光過程がそれぞれ違うためと考えられる。

Table 7 にシンクロスコープ写真を切りとり、精密天秤で測定し求めた各スペクトル線強度および BG の 10 μ s ごとの時間間隔積分値より評価した SN 比を示す。各元素ともレーザー照射開始より 10 μ s, 20 μ s をカットするとカットしない場合に比較して、10 μ s では 2~3 倍、20 μ s では 5~9 倍の SN 比の増加が確認された。また、さらに 30 μ s, 40 μ s カットすると一層 SN 比が向上する。

以上の結果から、Ar 雰囲気下での C, Si, Mn 分析については時間分解装置を適用することにより SN 比が飛躍的に向上することが期待される。また、実際に時間分解装置を適用する場合には、カット時間を長くすると再現性が悪くなると考えられるのでその点を考慮した適切な時間幅を設定する必要があるが、強度比をとり、さらに多数回レーザーを照射すれば再現性についてはカバーできるものと考えられる。

4. 結 論

G. P. レーザーを励起源とする発光分光分析法を固体

Table 7. SN ratio at each integration interval.

Spectral line	Content (%)	SN ratio			(3)/(1)	(2)/(1)
		(1) Total	(2) After 10 μ s	(3) After 20 μ s		
C I 193.1 nm	0.058	0.593	1.75	3.57	6.02	2.95
	0.67	1.83	5.31	10.4	5.64	2.90
	1.06	2.14	6.32	12.3	5.74	2.95
	1.29	(2.45)	(7.34)	(14.9)	(6.07)	(3.00)
Mn II 293.3 nm	0.19	(0.461)	(1.25)	(3.03)	(6.58)	(2.71)
	0.52	0.908	2.26	5.03	5.54	2.49
	1.00	1.49	3.99	8.76	5.88	2.68
	1.28	2.05	5.99	15.1	7.38	2.92
Si I 212.4 nm	0.27	(0.142)	(0.603)	(1.33)	(9.34)	(4.25)
	0.59	0.451	1.28	2.62	5.80	2.84
	1.04	0.576	1.81	4.07	7.07	3.14
	1.38	0.687	1.99	4.48	6.59	2.90

鉄鋼試料の C, Si, Mn 分析に適用する場合の最適条件について検討し、以下の結果を得た。

(1) 分析雰囲気は、スペクトル線強度および SN 比の点で Ar あるいは Ar+3% H_2 が良好である。

(2) Ar 雰囲気の流量は、本装置条件では 10 l/min 以上に保つ必要がある。

(3) レーザー出力の影響について検討した結果、本装置条件では、SN 比の点およびレーザー出力変動の影響を少なくする点から判断して、どの元素をとくに分析したいかにもよるが、平均的には 0.3 J 以上のレーザー出力に設定することが適切で、しかも実際の分析には Fe II 271.4 nm との強度比を検量線に使用すべきである。

(4) 以上の最適条件で検量線を作成し、その分析誤差の評価より、レーザー照射数増加の必要性を認めた。

(5) スペクトル線強度の再現性と SN 比を評価し、再現性の観点からは Fe II 271.4 nm にたいする強度比で分析を行うのが適切であり、SN 比はスパーク放電と比較してかなり劣ることがわかった。

(6) Ar 雰囲気において、各スペクトル線強度の時間変化を測定した結果、発光の初期に連続スペクトル、後期に線スペクトルが発光することを確認した。これらの検討に基づいて、時間分解装置の適用により SN 比は飛躍的に向上することをあきらかにした。

最後に、本研究を遂行する上で、ご指導をいただいた

金属材料技術研究所、金属加工研究部長、中川龍一氏、金属化学研究部長、森本一郎氏、ならびに終始ご指導とご助言をいただいた工業化研究部長、吉松史朗氏、同部前第二研究室長、上田卓弥氏（現、富士スタンダードリサーチ(株)）に感謝します。また、多くの有益なご指導および装置製作でご協力を賜った同研究所の各位にたいして感謝の意を表します。さらに、レーザー発振器の調整に献身的に協力して下さった、元日本電子(株)、小林邦昭氏に感謝します。

文 献

- 1) E. F. RUNGE, S. BONFIGLIO, and E. R. BRYAN: Spectrochim. Acta, 22 (1965), p. 1678
- 2) S. D. RASBERRY, B. F. SCRIBNER, and M. MARGOSHES: Appl. Opt., 6 (1967), p. 87
- 3) 鹿島次郎, 三井譲治, 倭浩一郎: 鑄研報告 (1973) 28, p. 93
- 4) W. J. TREYTL, K. W. MARICH, J. B. ORENBERG, P. W. CARR, D. C. MILLER, and D. GLICK: Anal. Chem. 43 (1971), p. 1452
- 5) 安藤洋一, 中島 悠, 鈴木範人: 分析機器, 6 (1968), p. 129
- 6) E. ARCHBOLD, D. W. HARPER, and T. P. HUGHES: Brit. J. Appl. Phys., 15 (1965), p. 1321
- 7) R. H. SCOTT and A. STRASHIM: Spectrochim. Acta, 25B (1970), p. 311
- 8) E. H. PIEPMEIER and H. V. MALMSTADT: Anal. Chem., 41 (1965), p. 700
- 9) C. D. ALLEMAND: Spectrochim. Acta, 27B (1972), p. 185