

レーザマイクロプローブによる多量成分元素分析

鈴木 和昭*, 大岡 泰*, 田辺 淳一*, 葛谷 幹夫**

Analysis of a Major element in an Alloy by Laser Microprobe Analyzer

Kazuaki SUZUKI*, Yutaka OHOKA*, Junichi TANABE*
and Mikio KUZUYA**

(Received May 31, 1996)

In order to investigate the possibility of analysis of a major element in an alloy in laser microprobe analysis, spatially and time resolved spectral measurements of a plasma produced by a Q-switched Nd : YAG laser were carried out in argon and helium atmospheres at reduced pressures from 760 to 2Torr. Spatially resolved measurements showed that at an observation height of 1.5mm above the sample surface, the linear calibration graph with a slope of unity was obtained for the analysis of copper (concentration 53.5-95.0 %) in brass, in both argon and helium at reduced pressure of 2Torr. It was also shown that in helium at atmospheric pressure, the linear calibration graph can be obtained by time-resolved measurement of the emission intensity for the period of 0.2-0.4 μ s after the laser shot.

Keywords : laser microprobe, time and spatially resolved measurements, calibration graph, self-absorption, brass

1. 緒 言

レーザマイクロプローブアナライザ (LMA:Laser Microprobe Analyzer) は、レーザを利用した発光分光分析装置で、高出力パルスレーザを試料の微小部分に集光照射した際に生成される発光プラズマを分光分析することにより、局所的な元素分析を行うものである¹⁻³⁾。我々は LMA の分析性能向上を目的として、レーザ生成プラズマの発光特性に与える雰囲気ガスおよびレーザエネルギーの影響について検討し、これまでに自己吸収の除去には減圧雰囲気が有効なこと、空間および時間分解測光法を適用することにより S/N 比が改善できること、さらに、レーザの焦点ずれがレーザプラズマの発光強度に

与える影響について調べてきた⁴⁻¹³⁾。

LMA で高濃度元素を分析する場合、スペクトル線の自己吸収の影響により検量線の傾きは一般に 1 より小さく、その結果分析感度が低下し、特に高濃度の銅の場合はスペクトル線の自己吸収、自己反転が著しく、分析不可能となる。そこで、本論文では、空間および時間分解測光法を用いて真鍮中の銅 (濃度: 53.5~95.0 %) の分析を行い、傾きが 1 (スペクトル線強度と濃度の比例関係を示す) の検量線が得られる最適条件について明らかにした。また、発光開始後 2 μ s 以内の時間で、かつ測定時間幅を短く (0.2 μ s 程度) することにより、大気圧中でも高濃度分析が可能なることを明らかにした。

*電気工学専攻大学院生 (Graduate Student, Electrical Engineering)

**電子工学科 (Department of Electronic Engineering)

2. 実験装置と方法

2.1 LMA システム

実験には著者らが開発した LMA システム (図 1) を使用した。⁹⁾ レーザ光は焦点距離 50mm の対物レンズで試料表面上に集光照射し, レーザ生成プラズマは, 集光レンズ ($f=50\text{mm}$) を用いて光ファイバーの入射面に置かれたアパーチャ上に 1:1 で結像して測光した。光ファイバの出力側は二分岐となっており, 一方は分光器 (JEOL, JSG-125) へ, 他方はモノクロメータ (Nikon P-250) へ接続されている。JSG-125 型分光器のスペクトル検出器にはゲート機能付きフォトダイオードアレイ検出器 (PDA) を使い, スペクトル線の強度とそのプロファイルを測定した。PDA の制御とスペクトルデータの収集, 処理はセキテクトロン社のオプティカル・プロセッシングシステム (SK-296) で行った。モノクロメータ P-250 の検出器には光電子増倍管 (PMT) を使い, その出力をデジタルオシロスコープに送り, スペクトル線強度の時間変化を測定した。分析中, 安定したプラズマを得るためにステッピングモータを $2.16^\circ/\text{パルス}$ で回転させ, モータ回転軸をレーザ光軸とずらすことにより, 常に新しい試料表面にレーザを照射するとともに, プラズマの発光状態を CCD カメラにより観察した。実験は, レーザエネルギーを $90\text{mJ}/\text{パルス}$ とし, 雰囲気ガスにはアルゴンとヘリウムを用い, 圧力を $2\sim 760\text{Torr}$ の範囲で変化させた。試料には MBH 社 (英国) の真鍮 (銅の濃度: 53.5, 63.8, 75.1, 85.4, 95.0%) を使用し, 銅を分析した, スペクトル線は共鳴線の Cu(I) 324.7nm を測定した。

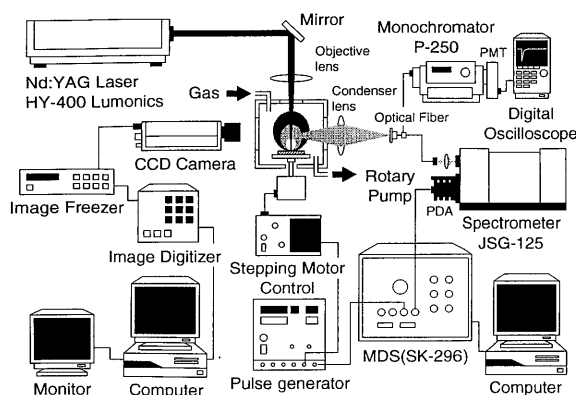


図1 LMA システム

2.2 空間分解測光法

試料表面上に生成されるプラズマの発光のふるまいは空間的に異なる。したがって, スペクトル線の自己吸収の程度もプラズマのどの領域を測光するかによって異なる。そこで, プラズマからの発光スペクトル線強度の測

定に空間分解測光法を用いた。プラズマの測光位置は集光レンズの結像面でアパーチャの位置を変化させて行い, 本実験では図 2 に示すように, レーザ光軸に沿って高さ方向のみについて測定した。⁹⁾ なお, アパーチャの直径は $3\text{mm}\phi$ で, アパーチャの中心から試料表面までの距離を測光高さ h とし, h 値はおおよそ 1.5, 3.5, 5.5mm で測定を行った。

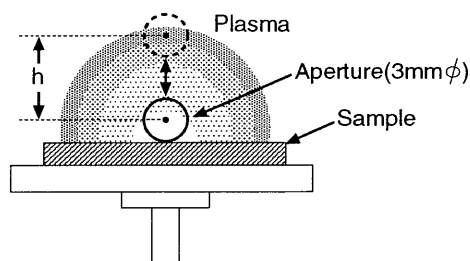
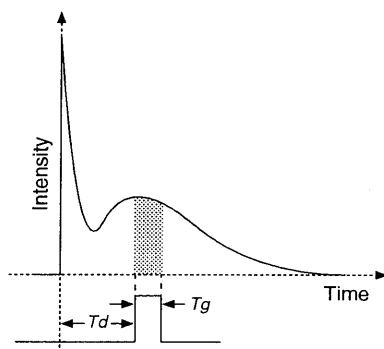


図2 空間分解測光法

2.3 時間分解測光法

図 3 はレーザプラズマのスペクトル線強度の時間変化を示したものである。時間分解測光法は, 同図中に示すようにスペクトル線強度測定開始時間 (Delay Time: T_d) と測定時間幅 (Gate Width: T_g) を設定して行った。 T_d と T_g の設定は SK-296 に付属のコンピュータ (PC-9801) 上で行い, レーザ発振とのタイミングは当研究室で製作したパルスジェネレータでコントロールした。なお, 時間分解測定を行うときの発光プラズマの測光高さは, 試料上方 1.5mm とした。



T_g : Gate Width ($0.1\sim 0.5\mu\text{s}$)
 T_d : Delay Time

図3 時間分解測光法

3. 結果と考察

まず, 雰囲気ガス圧力のスペクトル線の自己吸収への影響を見るために種々のガス圧でスペクトル線強度分布

を測定した。図4は雰囲気ガスにヘリウムを用いた場合の結果で、測光高さは1.5mm、試料には銅の濃度95%の真鍮を用いた。大気圧(760Torr)ではスペクトル線に著しい自己吸収現象⁴⁾が生じているが、200Torr以下に減圧した場合は明確な自己吸収現象は見られず、2Torrでは10Torr、40Torrに比べて強度が増大している。そこで、ガス圧が200Torr以下で、空間分解測光法を用いてスペクトル線強度を測定することにより真鍮中の銅の分析を行い、検量線を作成した。図5はその結果で、雰囲気ガスはアルゴンとヘリウムを用い、圧力はそれぞれ200, 40, 2Torr, 測光高さ h はそれぞれ1.5, 3, 5, 5.5mmである。測光高さ1.5mmのとき、アルゴン雰

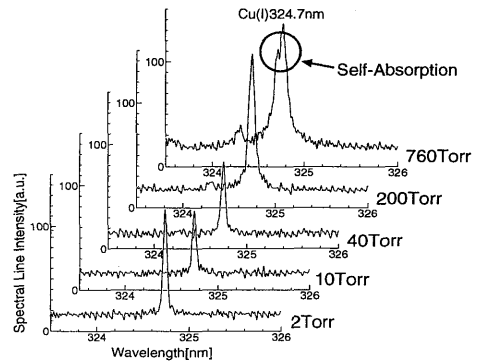
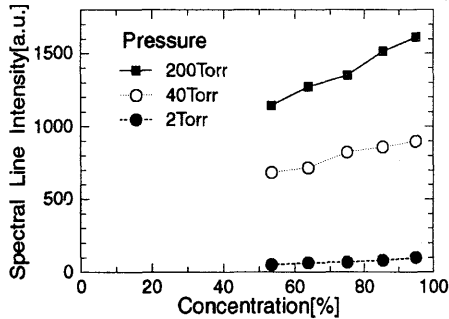
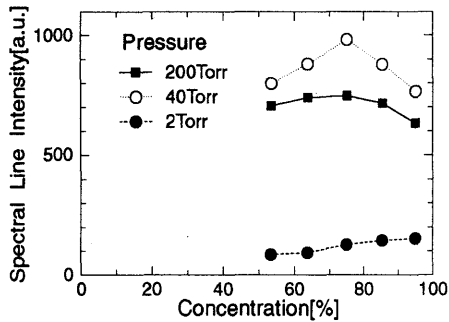


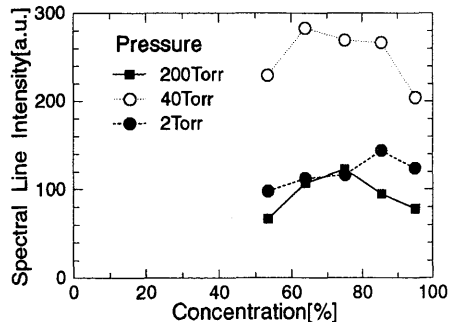
図4 Cu(95.0%)のスペクトル線強度分布(He 雰囲気)



表面上1.5mmの高さ

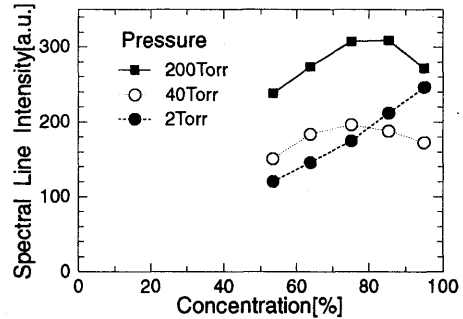


表面上3.5mmの高さ

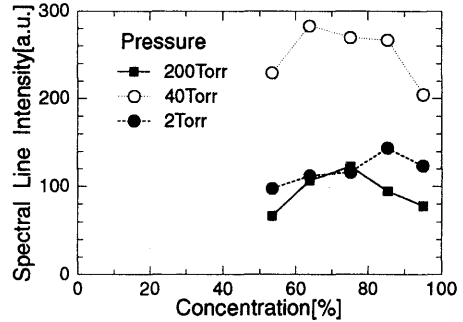


表面上5.5mmの高さ

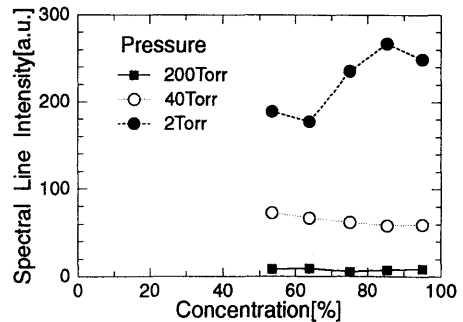
(a)Ar雰囲気



表面上1.5mmの高さ



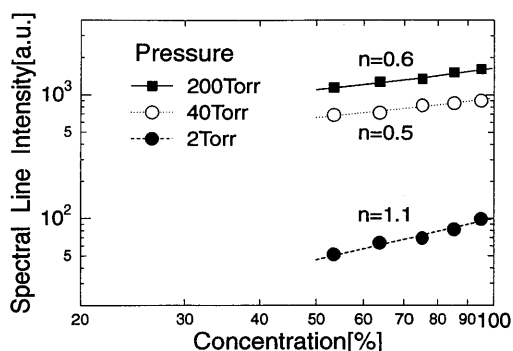
表面上3.5mmの高さ



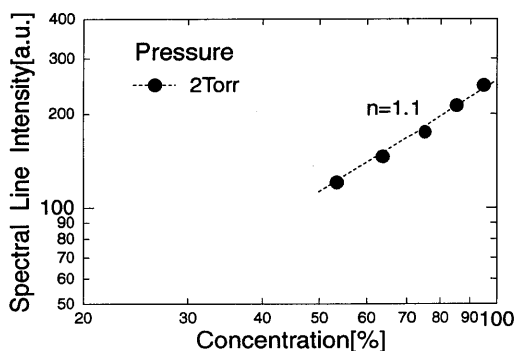
表面上5.5mmの高さ

(b)He雰囲気

図5 真鍮中の銅の検量線



(a)Ar 雰囲気



(b)He 雰囲気

図6 真鍮中の銅の検量線

雰囲気中では 200, 40 Torr のいずれの場合も、スペクトル線強度と濃度の間に直線性が見られる。これに対して、ヘリウムの場合、200, 40 Torr では高濃度領域で検量線は湾曲しているが、2 Torr に減圧した場合に、直線性のある検量性が得られた。測光高さが 3.5, 5.5 mm では、いずれの雰囲気ガス、圧力においても、直線性のある検量線は得られなかった。

そこで、測光高さ 1.5 mm で、200, 40, 2 Torr のアルゴンと、2 Torr のヘリウム中で得られた検量線を両対数でプロットし、その傾きを調べた。図 6 はその結果で、2 Torr のアルゴンとヘリウムの場合、傾きが 1 の検量線が得られており、濃度とスペクトル線強度の間に比例関係が成立していることがわかる。200, 40 Torr のアルゴンの場合の検量線は直線性を示すが、その傾きはそれぞれ 0.6, 0.5 であり、1 より小さい。

以上の結果から、LMA で高濃度元素を分析する場合、プラズマの測光高さを試料上方 1.5 mm 近傍とし、雰囲気に 2 Torr に減圧されたアルゴンまたはヘリウムを用いることにより、両対数グラフでの検量線の傾きが 1 (元素濃度とスペクトル線強度の比例関係の成立) となることがわかる。

次に、スペクトル線強度の時間分解測定を行い、自己

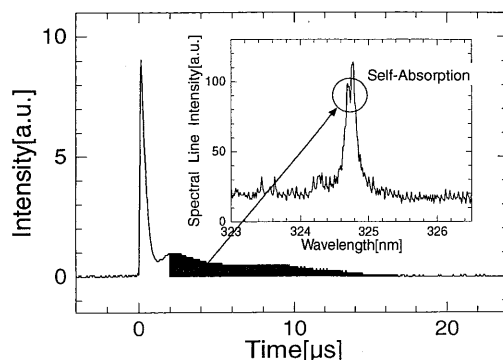
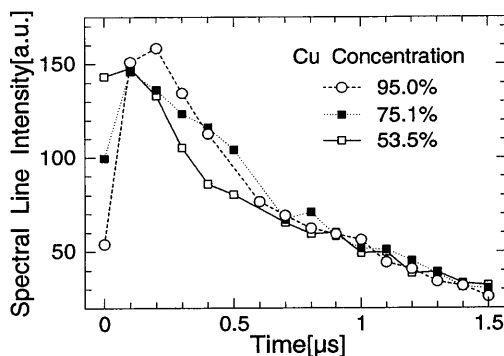
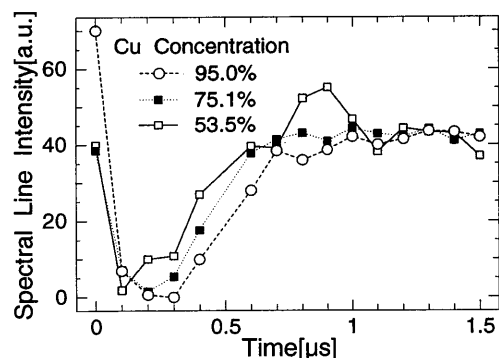


図7 自己吸収の時間的変化の測定



(a)He 雰囲気



(b)Ar 雰囲気

図8 スペクトルの時間分解測定 (雰囲気圧力760 Torr: $T_g=0.1\mu s$)

吸収の時間的変化について調べた。その結果を図 7 に示す。スペクトル測定は、ゲート時間 $T_g=0.5\mu s$ 一定とし、遅延時間 T_d を $0.5\mu s$ ステップで行った。試料は銅 (純度 99.9%) を使い、雰囲気に 760 Torr のヘリウムを使用し、測光高さは 1.5 mm とした。その結果、プラズマの発光開始後 $2\mu s$ まではスペクトル線に自己吸収は見られなかったが、それ以降 (図中の黒塗りの領域) で同図中に示すような、スペクトル線に自己吸収現象が観測

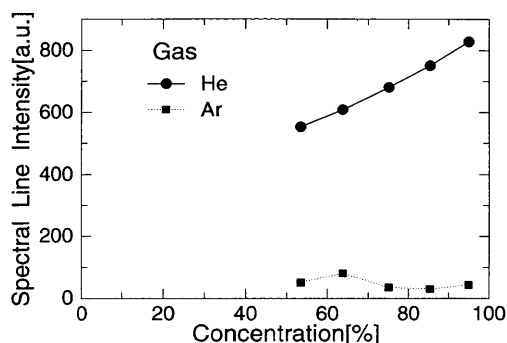


図9 真鍮中の銅の検量線(雰囲気圧力760Torr, T_d , $T_g = 0.2\mu\text{s}$)

された。このことから、プラズマの発光初期段階ではスペクトル線は自己吸収の影響が小さいことが考えられる。

そこで、3種類の試料(銅の濃度: 53.5, 75.1, 95.0%)を用いて、プラズマ生成の初期段階(0~1.5 μs)でのスペクトル線強度を時間分解測定($T_g = 0.1\mu\text{s}$)し、スペクトル線強度と濃度の関係について調べた。図8はその結果で、(a)はヘリウム、(b)はアルゴンの場合で、ガス圧はいずれも760Torrである。ヘリウムの場合、プラズマ発光後0.2~0.4 μs の範囲で濃度の増大によるスペクトル線強度の上昇が得られているが、アルゴンではそのような傾向は見られない。この結果から、760Torrのヘリウム中でプラズマ生成後0.2~0.4 μs の間のスペクトル線強度を時間分解測定し、検量線を作成してみた。図9はその結果で、スペクトル線強度は濃度とともに増加し、直線性のある検量線が得られた。なお、アルゴンについても同様の測定を行い、その結果を同図中に示したが、図8の結果から予期されるように検量線を引くことはできなかった。以上より、雰囲気ガスにヘリウムを用い、時間分解測光法により測定時間幅を限定することにより、高濃度元素の大気圧中での分析が可能となる。

4. 結 論

LMAによる高濃度元素分析の可能性を調べるために、試料に銅の濃度が53.5~95.0%の真鍮を用い、アルゴンまたはヘリウム雰囲気中で、空間および時間分解測光法を用いて発光プラズマのスペクトル線強度の測定を行った。

まず、発光プラズマを空間分解測光し、スペクトル線強度を測定した。その結果、2Torrに減圧されたヘリウムとアルゴン雰囲気中で、試料上方1.5mm近傍のプラズマを測光することにより、傾きが1の検量線が得られ、スペクトル線強度と元素濃度の間に比例関係が成立することがわかった。従来、LMAによる高濃度の銅の分

析は、自己吸収の影響が大きく困難であったが、今回得られた分析条件を用いれば、定量分析が可能ながわかった。

次に、発光プラズマの測光高さを試料上方1.5mmとし、時間分解測光を用いてスペクトル線の自己吸収の時間変化について調べた。その結果、プラズマ生成後0.2~0.4 μs の間のスペクトル線強度を時間分解測定することにより、大気圧のヘリウム中でも直線性のある検量線が得られることがわかった。この結果は分析を実行する際に、上記の空間分解測光法に加えてレーザ照射後、スペクトルの測定開始時間および測定時間幅を0.2 μs 程度に設定すれば、雰囲気ガスを減圧せずに分析ができ、実用上有用である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、有益な御助言を頂いた三上修教授に心より感謝致します。

参 考 文 献

- 1) K. Laqua : *Analytical Laser Spectroscopy*, ed. N. Omenetto (Wiley, New York, 1973) p. 47.
- 2) E. H. Piepmeier : *Analytical Application of Lasers*, ed E. H. Piepmeier (Wiley, New York, 1986) p. 627.
- 3) L. Moenke-Blankenburg : *Laser Microanalysis* (Wiley, New York, 1989) p. 1.
- 4) M. Kuzuya, T. Mikami and O. Mikami : J. Spectrosc. Soc. Jpn. **36**, 123 (1987).
- 5) M. Kuzuya, and O. Mikami : Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1568 (1990).
- 6) M. Kuzuya, and O. Mikami : J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, 493.
- 7) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi, and O. Mikami : J. Spectrosc. Soc. Jpn. **41**, 327 (1992).
- 8) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi, and O. Mikami : Appl. Spectrosc. **47**, 1659 (1993).
- 9) 松本 齊, 葛谷 幹夫, 三上 修 : 中部大学紀要 **29**, 55 (1993).
- 10) 松本 齊, 坂梨 弘明, 竹本 友彦, 葛谷 幹夫, 三上 修 : 中部大学紀要 **30**, 31 (1994).
- 11) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Sakanashi, T. Takemoto, and O. Mikami : J. Spectrosc. Soc. Jpn. **43**, 80 (1994).
- 12) 竹本 友彦, 坂梨 弘明, 鈴木 和昭, 葛谷 幹夫, 三上 修 : 中部大学紀要 **31**, 79 (1995).
- 13) M. Kuzuya, T. Takemoto, H. Sakanashi and O. Mikami : J. Spectrosc. Soc. Jpn. **44**, 17 (1995).