

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560767

研究課題名（和文） 光ガルバノ分光法による鉄鋼中の酸素、窒素分析

研究課題名（英文） Analysis of oxygen and nitrogen in steel by optogalvanic spectroscopy

研究代表者

松田 秀幸（MATSUTA HIDEYUKI）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00181735

研究成果の概要（和文）：グリム型グロー放電管を用い、軟鋼およびガス分析用鉄鋼標準物質を放電管の陰極として鉄鋼中の酸素・窒素原子の光ガルバノ分光法による分析を試みた。励起用波長可変レーザーは、チタンサファイアレーザー及び外部共振器型半導体レーザーを使用した。試料陰極に穴を開けて中空陰極とした場合、酸素・窒素原子の光ガルバノ信号 O(I) 844.6 nm、N(I) 821.6 nm などを検出することができた。

研究成果の概要（英文）：Optogalvanic spectra of oxygen and nitrogen atom in steel or Fe reference material were tried to observe using Grimm-style glow discharge tube and Ti:sapphire laser or external cavity diode laser. By making a cylindrical hole in the sample cathode, optogalvanic peaks at O(I) 844.6 nm and N(I) 821.6 nm were observed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：光ガルバノ分光法、直流放電、高周波放電、再生発信器、酸素、窒素、アルゴン、鉄鋼

1. 研究開始当初の背景

酸素や窒素などの鋼中ガス成分を迅速分析に適した発光分光法で分析しようとする場合、その分析に用いられる発光線の波長は、酸素が 130.2 nm、窒素が 149.4 nm というように真空紫外域にある。真空紫外光は大気中の酸素により大きな吸収を受けるため、測光のための光路は排気もしくは窒素やアルゴンなど不活性ガスで置換する必要があり、遠隔計測に便利な光ファイバーはもちろん使

用することができない。また発光スペクトルを測定するためには大型の真空分光器が必要になり、鉄鋼製造現場のように分析装置に対するスペース上の制約が多い場所での発光分析法による酸素、窒素などのオンサイト分析はこれまで困難な状況にあった。

2. 研究の目的

グリム型グロー放電管と可視から近赤外の

波長可変レーザー光を用いる光ガルバノ分光法により、発光分析法では大気中での測定が非常に困難であった鉄鋼中の酸素や窒素などの高感度な固体試料直接分析を行うことのできる小型の分析装置を開発することを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

(1) チタンサファイア波長可変レーザー(パルスレーザー)とグリム型グロー放電管を組み合わせて図1に示す光ガルバノ分析装置を組み立て、アルゴン及び、酸素、窒素の含有量が既知のガス分析用鉄鋼標準物質SS-2, SS-3, SS-4 (φ5 x 7 mm ピン型、西進商事から購入)、軟鋼などを用いて酸素、窒素原子の光ガルバノスペクトルを測定し、光ガルバノ分光法の特性を調べた。

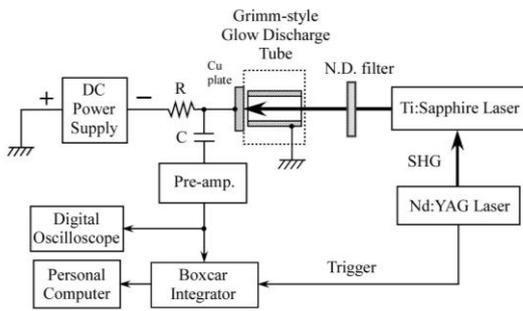


図1 実験装置のブロック図

試料は板状及び図2(a), (b)のように加工した物を用いた。

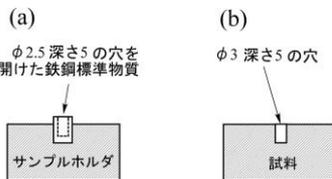


図2 試料の形状

(2) 前述の実験で、酸素や窒素原子の光ガルバノ信号が低濃度の段階で飽和してしまう兆候が認められたため、光ガルバノ分光法の定量特性を調べた。試料はアルゴンに酸素の混合量を変えた混合ガスを高周波放電によりプラズマ化して、酸素の原子吸光信号と光ガルバノ信号を同時に測定し、光ガルバノ信号の定量特性の評価を試みた。

(1) の実験に用いたチタンサファイアレーザーの発振線幅は~0.1 nm と広く原子吸光が測定できないため、発振線幅が非常に狭く原子吸光も測定可能な外部共振器型半導体レーザーを用いた図3に示す光源を組み立てた。

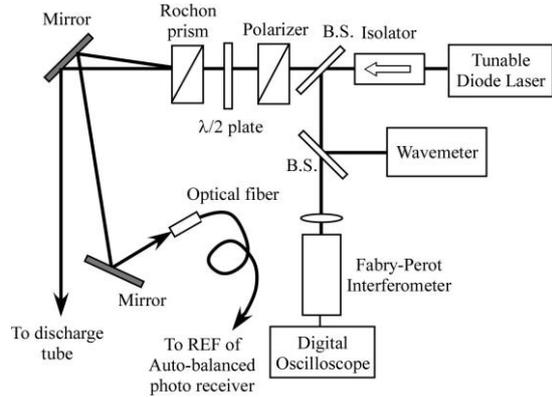


図3 外部共振器型半導体レーザーを用いた光源のブロック図

この光源を用いて、図4aまたは図4bの配置の高周波放電管でプラズマ発生及び光ガルバノ信号を検出し、全体として図4cのように酸素の原子吸光信号と光ガルバノ信号を同時に測定し、光ガルバノ信号の定量特性の評価を試みた。

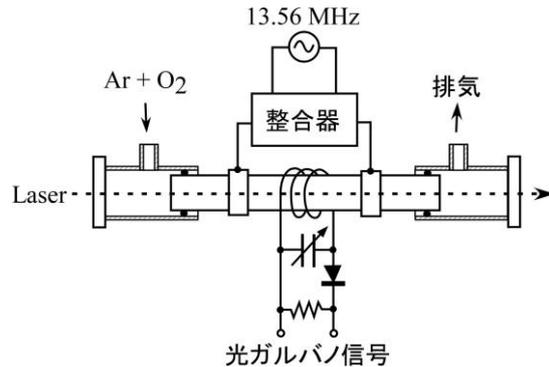


図4a 高周波プラズマ発生とピックアップコイルによる光ガルバノ信号を検出するためのブロック図

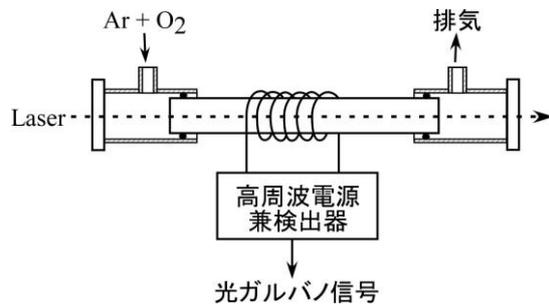


図4b 高周波プラズマ発生と光ガルバノ信号を検出するために再生発信器を使用した場合のブロック図

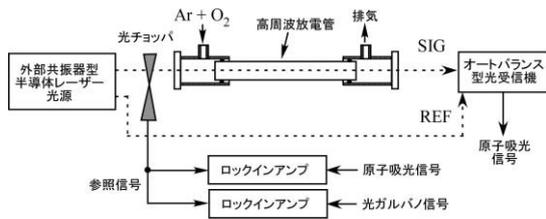


図4c 高周波プラズマ中の原子吸光と光ガルバノ信号を同時に測定するためのブロック図。プラズマ発生及び光ガルバノ信号の検出は図4aまたは図4bのように行った。

4. 研究成果

735-850 nm に現れるアルゴン光ガルバノスペクトルの帰属及びその励起機構 [2]

光ガルバノスペクトルの特性を理解するために、図1の実験装置で735から850 nmの可視から近赤外の波長に観測されたアルゴンの光ガルバノスペクトルの帰属及びその励起機構を調べた。その結果49本の1光子及び2光子励起光ガルバノピークが観測され、帰属を行うことができた。観測された2光子励起光ガルバノスペクトルの励起機構は、2光子分のエネルギー差の準位間で遷移が起こる場合と、1光子を吸収して励起されたエネルギー準位から少し小さなエネルギーの準位に移行した後、そこからもう1光子分のエネルギーを吸収して励起される場合の2種類の励起機構があることがわかった。

アルゴンの2光子励起レーザー誘起蛍光スペクトル [1]

図1の実験装置で、アルゴンの2光子励起光ガルバノスペクトルを容易に観測することができた。その光ガルバノピークが観測された状態で、2光子励起された上準位から光学許容遷移によるレーザー誘起蛍光が観測されるはずであるので測定してみたところ、753.39 nm および795.66 nm で励起したときに641.63 nm の2光子励起レーザー誘起蛍光を観測することができた。

軟鋼、銅、ガス分析用鉄鋼標準物質中の酸素および窒素の光ガルバノスペクトル

図1の実験装置で軟鋼、ガス分析用鉄鋼標準物質(西進商事 SS-2, SS-3, SS-4)の光ガルバノスペクトルを測定した。試料の形状は、軟鋼の場合には図2(b)のように、ガス分析用鉄鋼標準物質の場合には銅のサンプルホルダに図2aのように取り付け、グリムグロー放電管の陰極として取り付けて測定をお

こなった。軟鋼を測定した場合に酸素、窒素の光ガルバノピークが最も大きく測定されたため、図5に比較のため軟鋼とガス分析用鉄鋼標準物質 SS-4 の光ガルバノスペクトルを示す。

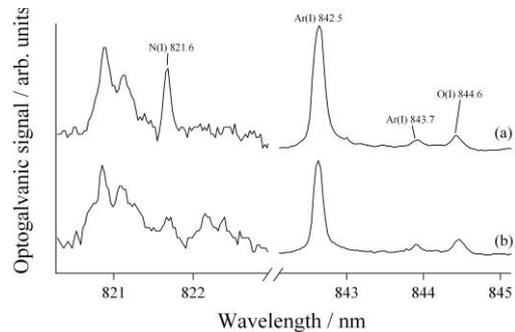


図5 光ガルバノスペクトル(放電電流: 40 mA) (a)軟鋼 (b) ガス分析用鉄鋼標準物質 SS-4 (O:11.7 ppm, N:140.3 ppm)

使用したガス分析用鉄鋼標準物質には酸素が11.7~175.6 ppm、窒素が16.3~140.3 ppm含まれているが、試料を変えても、窒素原子の光ガルバノピーク強度は変化するものの、酸素のピーク強度はほとんど変化しなかった。放電管の到達真空度は 2×10^{-2} Torrとそれほど高くないため、次に放電管への空気混入の影響を調べた。結果を図6に示す。

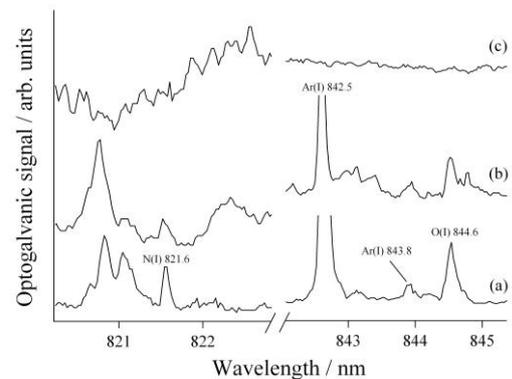


図6 プラズマガス(アルゴン)への空気混合の光ガルバノスペクトルに与える影響; 試料: 軟鋼; (a) Ar 2 Torr, (b) Ar 2 Torr + Air 0.2 Torr, (c) Air 2 Torr

グリムグロー放電管(放電電流40 mA)にはアルゴンを2 Torr流しながら測定したが(図6a)、アルゴンに空気を0.2混合した場合には光ガルバノスペクトルの強度は減少し始め(図6b)、空気を100%とした場合には酸素、窒素原子の光ガルバノピークは全く観測できなかった(図6c)。このように空気の混合量が増えると光ガルバノ信号のクエンチングが大きくなることがわかった。

ネオンに酸素を混合して直流放電により酸素原子の光ガルバノピーク強度の測定を行ったという論文において、酸素原子の光ガルバノピーク強度は、酸素のモル分率が 0.01 以下のところで濃度依存性があり、それ以上では飽和してしまうという報告があり、本実験においても光ガルバノスペクトルは非常に低濃度の所でのみ検量線が引け、すぐに信号強度が飽和してしまうような定量特性を示す可能性がある。

そこで、光ガルバノスペクトルの定量特性を詳しく調べるため、真空漏れが極力少なく、系を単純化するため、ガスと接触する金属電極のない高周波ガス放電管を使い、アルゴンガスに酸素の分圧を変えながら混合し、光ガルバノ信号と原子吸光信号を同時に測定して光ガルバノスペクトルの定量特性の評価を行うこととした。

酸素原子の光ガルバノ信号と原子吸光信号を同時に測定することによる光ガルバノスペクトルの定量特性の評価

① 高周波光ガルバノ信号検出法の比較

高周波プラズマの光ガルバノ信号を検出するために、図 4 a、図 4 b に示す 2 種類の方法により検出を試みた。

図 4 a に示す方法は、外部高周波電源からの 13.56 MHz の高周波をパイレックス管内を流れるガスに容量結合により結合してプラズマを発生させ、ピックアップコイルにより光ガルバノ信号を検出する物で、本実験の場合高周波電力を 100 W 程度まで安定して印加することができた。図 4 b に示す方法は 10 W 程度の小電力高周波発振器兼光ガルバノ信号検出器として働く再生発振器 (Regenerative oscillator) と呼ばれるものを用いる方法で、高周波を用いたガスプラズマの光ガルバノスペクトルを記録するための標準的な検出法となっている。

図 1 に示すチタンサファイアレーザーを用いた光源を用いて、上に述べた 2 種類の方法で測定した 813 から 850nm の波長範囲のアルゴンの光ガルバノスペクトルを図 7 に示す。

図 4 a に示すピックアップコイルを用いる方法で測定を行ったところ、印加する高周波電力を大きくすると、アルゴンの光ガルバノ信号の強度が急激に減少するということがわかったため、印加する高周波電力を 15 W 程度まで絞って測定した (図 7 a)。図 4 b の再生発振器を用いた検出法では、発光スペクトルでは検出できない 843.8 nm の弱いアルゴン原子線の光ガルバノピークが検出できているが (図 7 b)、ピックアップコイルを用いる方法では感度が不足しているためこのピ

ークは検出できなかった (図 7 a)。以後の実験では再生発振器を用いる図 4 b の検出方法を採用することにした。

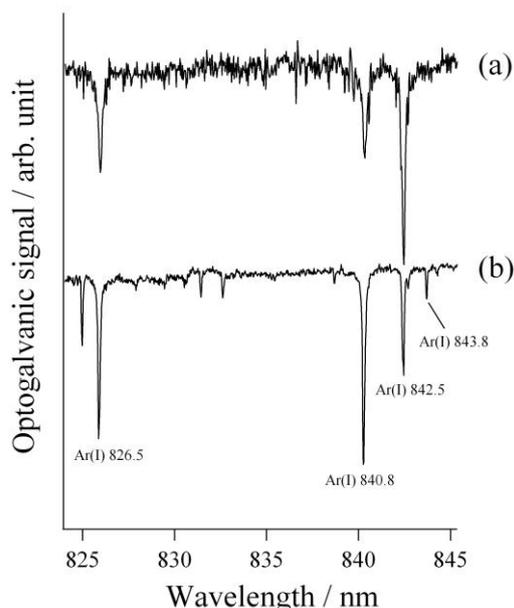


図 7 高周波アルゴンプラズマの光ガルバノスペクトル (a)ピックアップコイルにより記録 (図 4 a)、(b) 再生発振器 (図 4 b) により記録

② 酸素原子の光ガルバノ信号の検出

論文で報告されている 844.6 nm の酸素原子の光ガルバノスペクトルの測定条件 (Ar 3 Torr + 3% O₂) で測定を試みたが、本研究で使用している放電管では、酸素を 1.5 %程度混合したところでプラズマが消えてしまった。これは、報告されている論文で使用されている放電管と本研究で使用した物の寸法が異なることが影響しているものと思われる。本研究で使用している放電管でプラズマが灯るアルゴン 1 Torr + 酸素 3%の混合条件で酸素原子の光ガルバノスペクトルの測定を試みたが、酸素原子の光ガルバノピークは検出できなかった。本研究で使用した実験装置では、高周波放電により発生させたプラズマの光ガルバノ信号は、印加する高周波電力を小さくすると信号強度が上昇する傾向があり、おそらく本研究で用いた放電管で発生したプラズマ中に生成される酸素原子の量が光ガルバノ信号を検出するには少なすぎたことが信号を検出できなかった原因と考えられる。本研究でも直流のホロカソード放電を用いた場合に酸素原子の光ガルバノピークは十分な S/N で測定できており (図 5、図 6) 光ガルバノ信号も直流放電電流を増加させると増加するという高周波放電の場合とは逆の特性があることがわかっているの

で、今回は研究期間内には間に合わなかったが、直流ホロカソード放電によりもう一度実験を試みる予定である。

③外部共振器型半導体レーザーを用いた光源による原子吸光の測定

図3に示す外部共振器型半導体レーザーを用いた光源による原子吸光の測定を試みた。報告者は、0.001 nmまで直読できる高精度の波長計を所持していないため、レーザーの波長が吸収波長にチューニングできていることが確認するため、光ガルバノ信号が検出できているアルゴンの842.5nmの原子線の原子吸光を測定した。その結果を図8に示す。

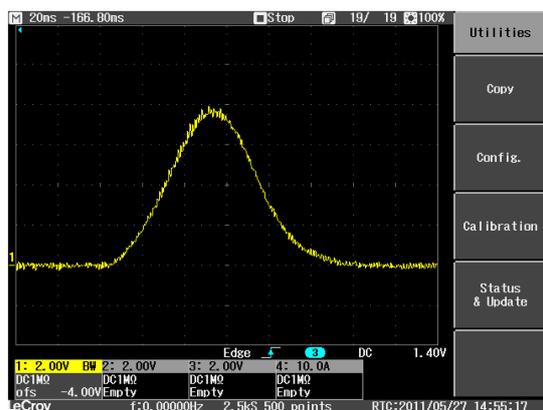


図8 Ar (I)842.5nmの原子吸光スペクトル

現段階で高周波プラズマでの光ガルバノ信号が検出出来ない酸素原子の844.6 nmの原子吸光の測定も試みたが、半導体レーザーの波長を変化させるとレーザーの出力が変動して偽吸収ピークのようなものが現れ、原子吸収と光出力の変動の区別がつかず、酸素原子の原子吸光の測定はできないまま研究期間が終了してしまった。直流ホロカソード放電では、例えば図6aのように良いS/Nで酸素原子の光ガルバノ信号が測定出来ているので、これを利用して、外部共振器型半導体レーザー光の波長チューニングを行うことで酸素原子の原子吸光は測定できるものと考えている。

以上より、現段階では844.6 nmの酸素原子の光ガルバノ信号及び原子吸光信号が同時に測定できないため、光ガルバノスペクトルの定量特性の評価はできていないが、今後は、図4cの高周波放電管の所を、真空漏れの少ない直流ホロカソード放電管に交換して、酸素原子を用いて光ガルバノスペクトル定量特性の評価を行う予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2件)

[1] 松田 秀幸、北川 邦行、Two-photon Laser-induced Fluorescence Spectra of Argon in a Grimm-style glow discharge tube、Spectroscopy Letters、査読有、Vol. 45、2012、pp 13-16.

[2] 松田 秀幸、我妻 和明、北川 邦行、One and Two-photon Excited Optogalvanic Spectra of Argon in the Wavelength Region of 735 - 850 nm、Analytical Sciences、査読有、Vol. 26、2010、pp 25-31.

〔学会発表〕(計 1件)

[1] 松田 秀幸・我妻 和明・北川 邦行、グリム型グロー放電管を用いたアルゴンの1及び2光子励起光ガルバノスペクトル、分析化学会、平成21年9月26日、札幌

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 秀幸 (MATSUTA HIDEYUKI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00181735