

レーザーサンプリングによる固体試料の ICP発光分析法の開発

1995年8月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Information Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome , Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, JAPAN

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13
動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術情報室

© 動力炉・核燃料開発事業団
(Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

正誤表

レーザーサンプリングによる固体 ICP 発光分析法の開発 (PNC ZN8410 95-238)

お手数ですが、下記ご訂正方お願いいたします。

P-13 誤 付録 II にシステム構成図を示す。

正 削除

P-18 誤 $F\theta = (1 - \exp(-N\theta))(1 + N\theta + (N\theta)^2! + \dots + (N\theta)^{N-1} / (N-1)!$ (2.5)

正 $F\theta = 1 - \exp(-N\theta)[1 + N\theta + (N\theta)^2 / 2! + \dots + (N\theta)^{N-1} / (N-1)!]$ (2.5)

P-19 誤 $E_0 = (N\theta)^{N-1} / (N-1)! \exp(-N\theta)$ (2.10)

正 $E_0 = [N(N\theta)^{N-1} / (N-1)!] \exp(-N\theta)$ (2.10)

P-19 次の注意書を追加する。

注) 式(2.5)および(2.10)は、小型セルの直列モデルによる近似式である。
詳細は、3. 3節を参照されたい。

P-68 誤 $E_t = (v/V)(N-1)!(vt/V)^{N-1} \exp(-vt/V)$ (3.7)

正 $E_t = [(v/V)(vt/V)^{N-1} / (N-1)!] \exp(-vt/V)$ (3.7)

以上

1995年8月

レーザーサンプリングによる固体試料のICP発光分析法の開発

*寺田 誠二 **斎藤 和則
*菅沼 隆 *青瀬 晋一
*岡本 文敏 *田中 康正

要 旨

溶解工程からの不溶性残渣、ハル付着物、および高レベル廃液ガラス固化体などの高レベル放射性固体試料のセル内分析作業の省力化、迅速化を図るため、表題分析方法の開発を進めている。

ICP発光分析法は汎用分析方法の中では最も高精度、高感度の分析方法のひとつであるが、一般には溶液試料が分析対象であることから固体試料の分析には前処理が不可欠であった。そこで、ICPへのサンプリングにパルスレーザーによるアブレーションを利用する方法に着目し研究開発を進めてきた。

今回の試験研究では、試作した多元素同時分析装置を使って様々な条件設定における装置の特性を詳細に調べると共に、理論式に基づくモデル化によって実測結果の理論的検証を試み、さらに模擬試料の分析試験を実施した。

試験装置をモデル化することによって解析的に装置の挙動を予測し、これまで経験的・感覚的にしか把握できなかった装置の特性をある程度理論的に把握することができた。そして、感度・再現性のより高い操作条件設定を実施することにより、頭記分析対象の定量分析にも適用できる見通しが得られた。

*東海事業所再処理技術開発部アクチニド・プロセス分析開発室

**常陽産業株式会社

目 次

1. 序章	1
1.1 試験研究の目的	1
1.2 レーザーアブレーションとは	2
2. 試験装置	8
2.1 装置構成	8
2.2 機器の仕様	11
2.3 モデル化	17
2.3.1 過渡応答モデル	17
2.3.2 信号強度の出力曲線	18
2.4 信号強度の処理	24
2.5 レーザー出力特性と補正	28
3. 感度に影響する要因の検討	42
3.1 レーザー出力の影響	43
3.2 パルス幅の影響	47
3.3 キャリアガス流量の影響	66
3.3.1 シミュレーション	66
3.3.2 測定結果	76
3.4 セル形状・容量の影響	90
3.4.1 シミュレーション	90
3.4.2 測定結果	93
3.4.3 セルによるトラップについての予備実験	109
3.4.4 セルによるトラップを考慮したシミュレーション	112
3.5 累積パルス数の影響	116
3.6 試料温度の影響	123

4. 再現性に影響する要因の検討	129
4.1 パルス幅の影響	130
4.2 総パルス数の影響	148
4.3 累積パルス数の影響	168
5. 模擬分析	185
5.1 ステンレス試料	185
5.2 ジルカロイ	190
5.3 ガラス試料	196
5.3.1 検量線法	196
5.3.2 内標準法	202
6. 結果と考察	208
6.1 実施項目	208
6.2 結果と考察	209
7. 今後の展開	222
7.1 短期的計画	222
7.2 中期的計画	225
8. おわりに	227
参考文献	228
付録	

図 一 覧

- 図 1. 1 レーザーアブレーション の概念
- 図 1. 2 ステンレス試料のレーザーアブレーション
- 図 1. 3 ステンレス試料のレーザーアブレーション
- 図 1. 4 ジルカロイ試料のレーザーアブレーション
- 図 1. 5 ジルカロイ試料のレーザーアブレーション
- 図 1. 6 ガラス試料のレーザーアブレーション
- 図 1. 7 ガラス試料のレーザーアブレーション
- 図 1. 8 レーザー光入射窓への焼け付き

- 図 2. 1 一般的な I C P 発光分析装置の構成
- 図 2. 2 ネブライザー
- 図 2. 3 レーザー照射セル
- 図 2. 4 試験装置の全体構成
- 図 2. 5 a Y A G レーザー発振装置
- 図 2. 5 b レーザー照射ユニット
- 図 2. 5 c 分光器 (パッシェンルンゲマウンティング方式)
- 図 2. 5 d データ処理装置
- 図 2. 5 e セル内操作型 I C P 試作装置
- 図 2. 5 f 高周波発振器
- 図 2. 5 g ガス流量制御ユニット
- 図 2. 6 I C P 発光分析装置の過渡応答モデル
- 図 2. 7 ネブライザ I C P の滞留時間分布関数
- 図 2. 8 レーザーアブレーション I C P の滞留時間分布関数
- 図 2. 9 過渡応答の出力波形 (実測)

- 図 2. 10 a ピークモード処理
- 図 2. 10 b ピーク検索処理
- 図 2. 10 c 積分処理
- 図 2. 11 ステンレス試料のクロムの信号強度プロフィール
- 図 2. 12 a レーザの出力特性
- 図 2. 12 b レーザの出力特性
- 図 2. 13 レーザの出力特性
- 図 2. 14 YAGレーザー発振ヘッドの構造
- 図 2. 15 a レーザの出力補正曲線
- 図 2. 15 b レーザの出力補正曲線
- 図 2. 15 c レーザの出力補正曲線
- 図 2. 15 d レーザの出力補正曲線
- 図 2. 15 e レーザの出力補正曲線
- 図 2. 15 f レーザの出力補正曲線
- 図 2. 15 g レーザの出力補正曲線
- 図 2. 15 h レーザの出力補正曲線

- 図 3. 1 レーザー出力と発光強度 (ステンレス試料)
- 図 3. 2 レーザー出力と発光強度 (ジルカロイ試料)
- 図 3. 3 レーザー出力と発光強度 (ガラス試料)
- 図 3. 4 レーザー出力とパルス幅
- 図 3. 5 a パルス幅と発光強度 (ステンレス試料 レーザー出力3.5J/P)
- 図 3. 5 b パルス幅と発光強度 (ステンレス試料 レーザー出力3.0J/P)
- 図 3. 5 c パルス幅と発光強度 (ステンレス試料 レーザー出力2.5J/P)
- 図 3. 6 a パルス幅と発光強度 (ジルカロイ試料 レーザー出力3.5J/P)
- 図 3. 6 b パルス幅と発光強度 (ジルカロイ試料 レーザー出力2.8J/P)
- 図 3. 6 c パルス幅と発光強度 (ジルカロイ試料 レーザー出力2.6J/P)

- 図 3. 7 a パルス幅と発光強度 (ガラス試料 レーザー出力4.7J/P)
 図 3. 7 b パルス幅と発光強度 (ガラス試料 レーザー出力4.7J/P)
 図 3. 7 c パルス幅と発光強度 (ガラス試料 レーザー出力4.7J/P)
 図 3. 7 d パルス幅と発光強度 (ガラス試料 レーザー出力4.7J/P)
 図 3. 7 e パルス幅と発光強度 (ガラス試料 レーザー出力4.7J/P)
 図 3. 7 f パルス幅と発光強度 (ガラス試料 レーザー出力4.7J/P)
 図 3. 8 a パルス幅と発光強度 (ガラス試料 Cr)
 図 3. 8 b パルス幅と発光強度 (ガラス試料 Fe)
 図 3. 8 c パルス幅と発光強度 (ガラス試料 Ni)
 図 3. 8 d パルス幅と発光強度 (ガラス試料 Si)
 図 3. 8 e パルス幅と発光強度 (ガラス試料 Na)
 図 3. 9 不完全混合流れの直列槽列モデル
 図 3. 10 非定常状態での物質収支
 図 3. 11 信号強度へのキャリアガス流量の影響 (シミュレーション)
 図 3. 12 キャリアガス流量と発光強度 (シミュレーション)
 図 3. 13 信号強度へのキャリアガス流量の影響 (シミュレーション)
 図 3. 14 キャリアガス流量と発光強度 (シミュレーション)
 図 3. 15 キャリアガス流量と発光強度 (ステンレス試料)
 図 3. 16 a キャリアガス流量と S/B 比 (ステンレス試料)
 図 3. 16 b キャリアガス流量と S/B 比 (ステンレス試料)
 図 3. 17 キャリアガス流量と発光強度 (ジルカロイ試料)
 図 3. 18 a キャリアガス流量と S/B 比 (ジルカロイ試料)
 図 3. 18 b キャリアガス流量と S/B 比 (ジルカロイ試料)
 図 3. 18 c キャリアガス流量と S/B 比 (ジルカロイ試料)
 図 3. 19 a キャリアガス流量と発光強度 (ガラス試料)
 図 3. 19 b キャリアガス流量と発光強度 (ガラス試料)

- 図 3. 20 a キャリアガス流量と S / B 比 (ガラス試料)
- 図 3. 20 b キャリアガス流量と S / B 比 (ガラス試料)
- 図 3. 20 c キャリアガス流量と S / B 比 (ガラス試料)
- 図 3. 21 信号強度へのセル容積の影響 (シミュレーション)
- 図 3. 22 セル容積と発光強度 (シミュレーション)
- 図 3. 23 a 高さの異なるセル
- 図 3. 23 b 内径の異なるセル
- 図 3. 24 セル容積と発光強度 (ステンレス試料)
- 図 3. 25 セル容積と信号ピーク (ステンレス試料)
- 図 3. 26 セル容積と発光強度 (ジルカロイ試料)
- 図 3. 27 a セル容積と発光強度 (ガラス試料)
- 図 3. 27 b セル容積と発光強度 (ガラス試料)
- 図 3. 28 a セル容積と S / B 比 (ステンレス試料)
- 図 3. 28 b セル容積と S / B 比 (ステンレス試料)
- 図 3. 29 a セル容積と S / B 比 (ジルカロイ試料)
- 図 3. 29 b セル容積と S / B 比 (ジルカロイ試料)
- 図 3. 29 c セル容積と S / B 比 (ジルカロイ試料)
- 図 3. 30 a セル容積と S / B 比 (ガラス試料)
- 図 3. 30 b セル容積と S / B 比 (ガラス試料)
- 図 3. 30 c セル容積と S / B 比 (ガラス試料)
- 図 3. 31 セルによるトラップを考慮した場合のセル容積と発光強度
(シミュレーション)
- 図 3. 32 累積パルス数と発光強度 (ステンレス試料)
- 図 3. 33 累積パルス数と発光強度 (ジルカロイ試料)
- 図 3. 34 a 累積パルス数と発光強度 (ガラス試料)
- 図 3. 34 b 累積パルス数と発光強度 (ガラス試料)
- 図 3. 35 a ガラス試料のアブレーションの概念 (単一パルスの場合)
- 図 3. 35 b ガラス試料のアブレーションの概念 (累積パルスがある場合)

- 図 3. 3 6 a 試料温度と発光強度 (炭素鋼 Fe)
- 図 3. 3 6 b 試料温度と発光強度 (炭素鋼 Ni)
- 図 3. 3 7 a 試料温度と発光強度 (ガラス試料 Cr)
- 図 3. 3 7 b 試料温度と発光強度 (ガラス試料 Si)
- 図 3. 3 7 c 試料温度と発光強度 (ガラス試料 Ni)

- 図 4. 1 パルス幅と変動係数 (ステンレス試料)
- 図 4. 2 パルス幅と変動係数 (ジルカロイ試料)
- 図 4. 3 パルス幅と変動係数 (ガラス試料)
- 図 4. 4 総パルス幅と変動係数 (ステンレス試料)
- 図 4. 5 総パルス幅と変動係数 (ジルカロイ試料)
- 図 4. 6 総パルス幅と変動係数 (ガラス試料)
- 図 4. 7 累積パルス幅と変動係数 (ステンレス試料)
- 図 4. 8 累積パルス幅と変動係数 (ジルカロイ試料)
- 図 4. 9 累積パルス幅と変動係数 (ガラス試料)

- 図 5. 1 a ステンレス試料中の Cr の検量線
- 図 5. 1 b ステンレス試料中の Fe の検量線
- 図 5. 1 c ステンレス試料中の Ni の検量線
- 図 5. 1 d ステンレス試料中の Si の検量線
- 図 5. 2 a ジルカロイ試料中の Cr の検量線
- 図 5. 2 b ジルカロイ試料中の Fe の検量線
- 図 5. 2 c ジルカロイ試料中の Ni の検量線
- 図 5. 2 d ジルカロイ試料中の Si の検量線
- 図 5. 2 e ジルカロイ試料中の Zr の検量線

- 図 5. 3 a ガラス試料中の Cr の検量線
 - 図 5. 3 b ガラス試料中の Fe の検量線
 - 図 5. 3 c ガラス試料中の Ni の検量線
 - 図 5. 3 d ガラス試料中の Zr の検量線
 - 図 5. 3 e ガラス試料中の Y の検量線
 - 図 5. 4 a ガラス試料中の Cr の検量線 (内標準法)
 - 図 5. 4 b ガラス試料中の Fe の検量線 (内標準法)
 - 図 5. 4 c ガラス試料中の Ni の検量線 (内標準法)
 - 図 5. 4 d ガラス試料中の Zr の検量線 (内標準法)
 - 図 5. 4 e ガラス試料中の Y の検量線 (内標準法)
-
- 図 6. 1 累積パルス数とガラスの発光強度

表 一 覧

表 2.	1	積分処理とピーク処理の発光強度の比較
表 2.	2	レーザー出力の補正
表 3.	1	信号強度へのキャリアガス流量の影響 (シミュレーションプログラム)
表 3.	2	信号強度へのキャリアガス流量の影響 (シミュレーションプログラム)
表 3.	3	予備実験の結果
表 4.	1 a	パルス幅と再現性 (ステンレス試料 Cr)
表 4.	1 b	パルス幅と再現性 (ステンレス試料 Fe)
表 4.	1 c	パルス幅と再現性 (ステンレス試料 Ni)
表 4.	1 d	パルス幅と再現性 (ステンレス試料 Si)
表 4.	2 a	パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料 Cr)
表 4.	2 b	パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料 Fe)
表 4.	2 c	パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料 Ni)
表 4.	2 d	パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料 Si)
表 4.	2 e	パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料 Zr)
表 4.	3 a	パルス幅と再現性 (ガラス試料 Cr)
表 4.	3 b	パルス幅と再現性 (ガラス試料 Fe)
表 4.	3 c	パルス幅と再現性 (ガラス試料 Ni)
表 4.	3 d	パルス幅と再現性 (ガラス試料 Si)
表 4.	3 e	パルス幅と再現性 (ガラス試料 Na)

表 4.	4 a	総パルス幅と再現性 (ステンレス試料	Cr)
表 4.	4 b	総パルス幅と再現性 (ステンレス試料	Fe)
表 4.	4 c	総パルス幅と再現性 (ステンレス試料	Ni)
表 4.	4 d	総パルス幅と再現性 (ステンレス試料	Si)
表 4.	4 e	総パルス幅と再現性 (ステンレス試料	Mo)
表 4.	5 a	総パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料	Cr)
表 4.	5 b	総パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料	Fe)
表 4.	5 c	総パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料	Ni)
表 4.	5 d	総パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料	Si)
表 4.	5 e	総パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料	Zr)
表 4.	6 a	総パルス幅と再現性 (ガラス試料	Cr)
表 4.	6 b	総パルス幅と再現性 (ガラス試料	Fe)
表 4.	6 c	総パルス幅と再現性 (ガラス試料	Ni)
表 4.	6 d	総パルス幅と再現性 (ガラス試料	Si)
表 4.	6 e	総パルス幅と再現性 (ガラス試料	Na)
表 4.	7 a	累積パルス幅と再現性 (ステンレス試料	Cr)
表 4.	7 b	累積パルス幅と再現性 (ステンレス試料	Fe)
表 4.	7 c	累積パルス幅と再現性 (ステンレス試料	Ni)
表 4.	8 a	累積パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料	Cr)
表 4.	8 b	累積パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料	Fe)
表 4.	8 c	累積パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料	Ni)
表 4.	8 d	累積パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料	Mo)
表 4.	8 e	累積パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料	Zr)
表 4.	9 a	累積パルス幅と再現性 (ガラス試料	Cr)
表 4.	9 b	累積パルス幅と再現性 (ガラス試料	Fe)
表 4.	9 c	累積パルス幅と再現性 (ガラス試料	Ni)
表 4.	9 d	累積パルス幅と再現性 (ガラス試料	Si)
表 4.	9 e	累積パルス幅と再現性 (ガラス試料	Na)

表 5.	1 a	ステンレス試料中の C r の模擬分析
表 5.	1 b	ステンレス試料中の F e の模擬分析
表 5.	1 c	ステンレス試料中の N i の模擬分析
表 5.	1 d	ステンレス試料中の S i の模擬分析
表 5.	2 a	ジルカロイ試料中の C r の模擬分析
表 5.	2 b	ジルカロイ試料中の F e の模擬分析
表 5.	2 c	ジルカロイ試料中の N i の模擬分析
表 5.	2 d	ジルカロイ試料中の S i の模擬分析
表 5.	2 e	ジルカロイ試料中の Z r の模擬分析
表 5.	3 a	ガラス試料中の C r の模擬分析
表 5.	3 b	ガラス試料中の F e の模擬分析
表 5.	3 c	ガラス試料中の N i の模擬分析
表 5.	3 d	ガラス試料中の Z r の模擬分析
表 5.	3 e	ガラス試料中の Y の模擬分析
表 5.	4 a	ガラス試料中の C r の模擬分析 (内標準法)
表 5.	4 b	ガラス試料中の F e の模擬分析 (内標準法)
表 5.	4 c	ガラス試料中の N i の模擬分析 (内標準法)
表 5.	4 d	ガラス試料中の Z r の模擬分析 (内標準法)
表 5.	4 e	ガラス試料中の Y の模擬分析 (内標準法)

1. 序 章

1. 1 試験研究の目的

高速炉の使用済核燃料再処理に関する研究・開発に関連して、溶解工程で発生する不溶解性残渣中のRu, Mo, Tcや、ハルのジルカロイ酸化物層中の付着物であるRu, Sr, Pu、および高レベル廃液固化処理工程からのガラス固化体中のガラスの物性に影響するNa等の分析作業が要請されている。

従来法によれば、このような固体試料の分析は、付録Iに示すように、そのほとんどが強酸やアルカリによる溶液化という前処理を必要とするものである。これらの前処理は、場合によっては数時間ないし数十時間を要するものもあり、効率的な分析作業の障害となっている。加えて不溶解性残渣やガラス固化体の分析作業は、ホットセル内でのマニプレーター等による遠隔操作を主体とすることから運転員の負担も大きくなっている。前述の付録記載の分析方法のうち、CPF（高レベル放射性物質研究施設）のホットセルで実用に供されているのが、DCP（直流プラズマ）発光分析法であるが、この方法もアルカリ溶融という溶液化処理が必要であり、また溶液試料の気化器（ネブライザー）が目詰まりする課題を有している。

そこで、我々は発光分光法や質量分析法との組み合わせで近年脚光を浴びているレーザーアブレーションによるサンプリング手法を用いた分析システムに着目した。将来的には、ホットセル内での実用化を目標としているため、適用可能性の高いレーザーサンプリングICP-AES（誘導結合プラズマ発光分析）を組み合わせた固体試料の直接分析システムの開発に着手した。そして、その実用化のために必要な、感度および再現性に影響する要因を把握するための各種試験と、数値解析を実施した。

1. 2 レーザーアブレーションとは

高出力のレーザー光を固体試料に照射すると、試料はレーザー光のエネルギーを吸収して加熱・融解し、得られた融成物は高速に蒸発・噴出する。そして、蒸発・噴出した物質は急冷し微粒子となる。これと同時に物質に固有の発光が生じる。

すなわち、図1. 1に示すように、レーザー光の照射によって固体試料の加熱・溶融・発光・噴出・冷却・微粒子化というプロセスが瞬時に進行する現象であると考えられている。¹⁾

このレーザーアブレーションにより生じた試料の微粒子をアルゴンガスをキャリアーとしてICPへ導入する。

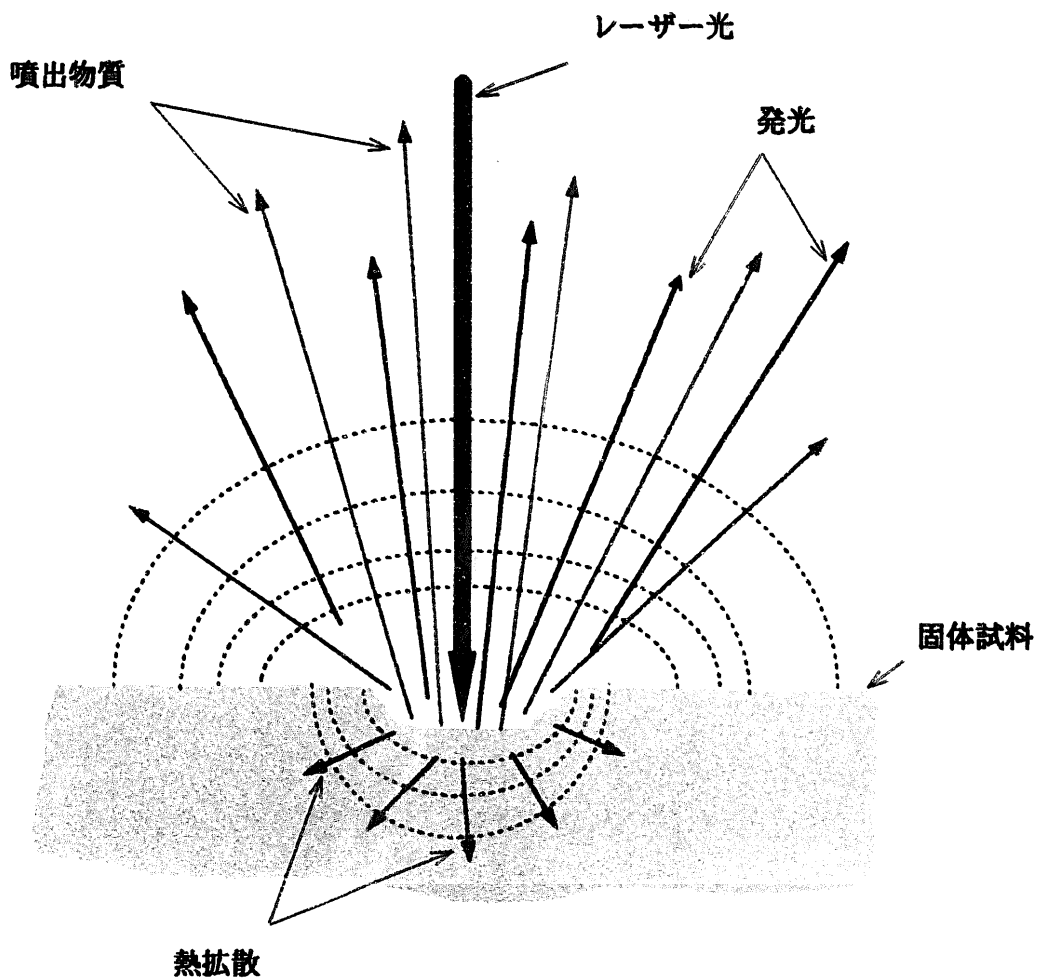


図1. 1 レーザーアブレーションの概念

図 1. 2 から図 1. 7 はステンレス試料、ジルカロイ試料、およびガラス試料のレーザーアブレーション現象をレーザー出力または撮影条件を変えて各試料ごとにそれぞれ 2 例写真撮影したものである。

撮影に用いた機材はすべてキャノン社製 EOS 5、EF 28~105、フィルムはフジ SuperG / ASA 100 である。

図 1. 2、図 1. 3 はステンレス試料のレーザーアブレーションである。レーザー光は出射レンズで絞られ、試料表面で合焦するが、鏡面仕上げのステンレス試料はレーザー光をよく反射し、入射光の軌跡であるくさび形に発光する様子が観察される。

図 1. 4、図 1. 5 はジルカロイ試料のレーザーアブレーションである。レーザー光の入射方向への反射光は観られず、あらゆる方向に等しく発光する様子が観察される。これは、ジルカロイの主成分であるジルコニウムの結晶構造が六方最密構造²⁾であることに起因すると思われる。

図 1. 6、図 1. 7 はガラス試料のレーザーアブレーションである。ガラスはステンレスのように鏡面反射的な発光ではなく、垂直に噴出するような発光が観察される。これはガラスの光透過性によって、レーザー光のエネルギーが試料内部に吸収され、ちょうど火山が噴火するように内部からも物質の噴出が起こるからであると考えられる。

以上の図は、発光の様子がよく観察できるように、出力が大きめのパルスレーザー光を照射している。しかし、レーザーアブレーションは噴出物に相当大きな上方向のベクトルを与えることから、必要以上に大きな出力をかけると、図 1. 8 に示すように、レーザー光入射窓ガラスに焼け付きが生じる。

実際の測定においては、必要最小限の適当な出力を選定する必要がある。

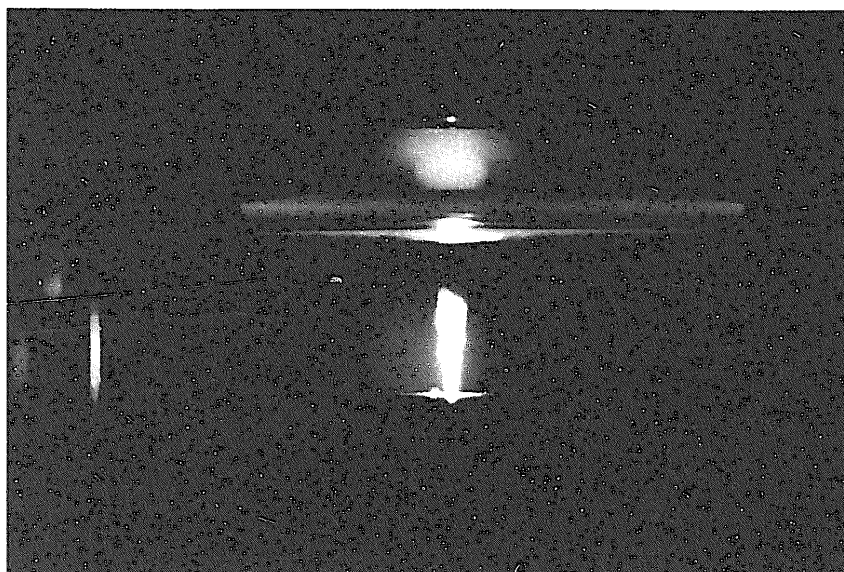


図1. 2 ステンレス試料のレーザーアブレーション
レーザー出力：2. 1J/P (430v 1. 0ms)
撮影データ : 開放 F2. 8



図1. 3 ステンレス試料のレーザーアブレーション
レーザー出力：3. 5J/P (400v 1. 5ms)
撮影データ : 4 sec F2. 8



図1. 4 ジルカロイ試料のレーザーアブレーション
レーザー出力：3. 5J/P (400v 1. 5ms)
撮影データ : 3 sec F8. 0

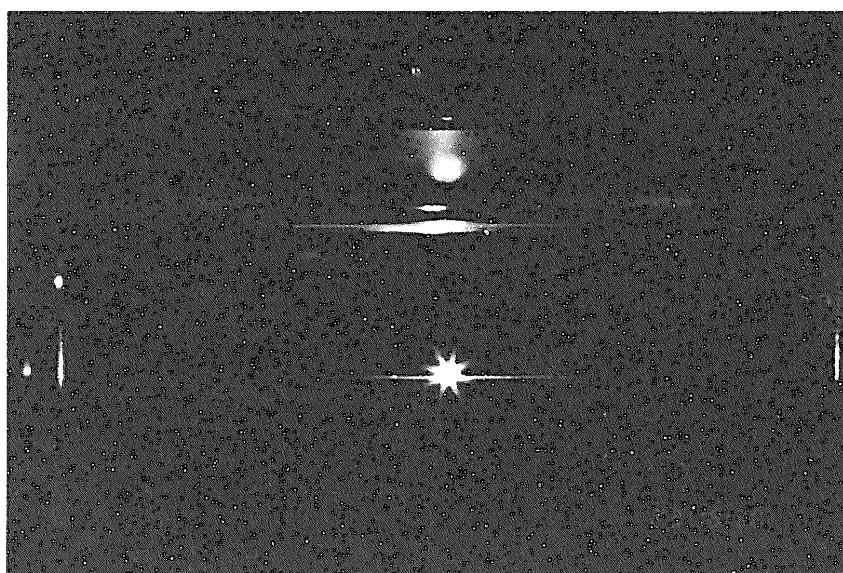


図1. 5 ジルカロイ試料のレーザーアブレーション
レーザー出力：2. 7J/P (400v 1. 3ms)
撮影データ : 3 sec F8. 0

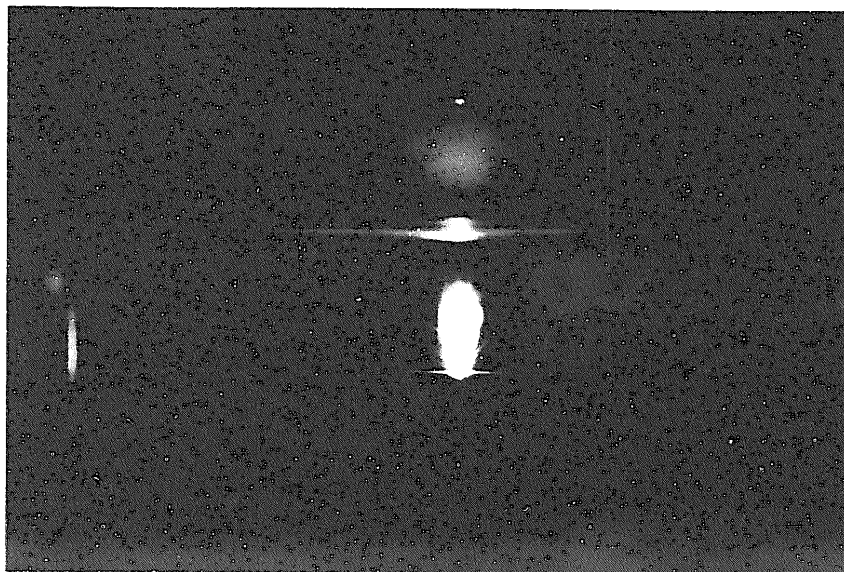


図1. 6 ガラス試料のレーザーアブレーション
レーザー出力：1. 7 J/P (400v 1. 0ms)
撮影データ : 2 sec F2. 8

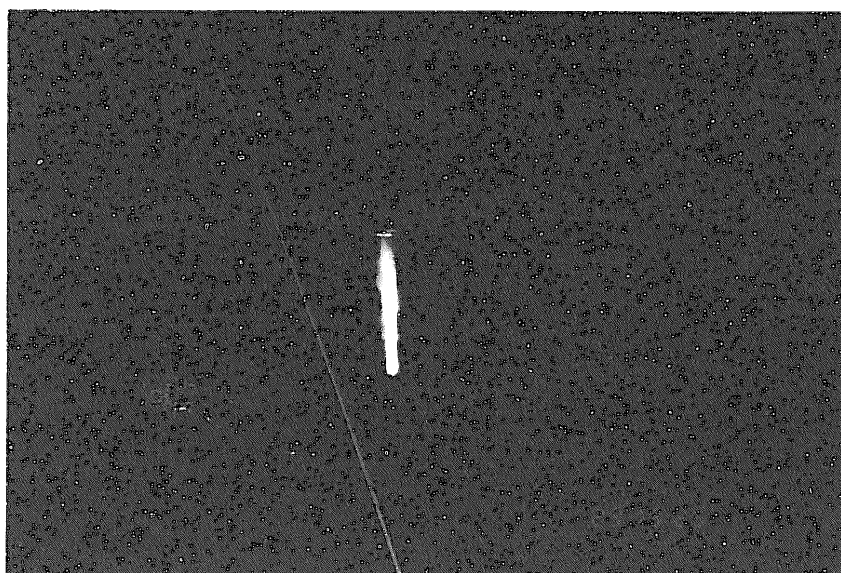


図1. 7 ガラス試料のレーザーアブレーション
レーザー出力：1. 7 J/P (400v 1. 0ms)
撮影データ : 2 sec F16

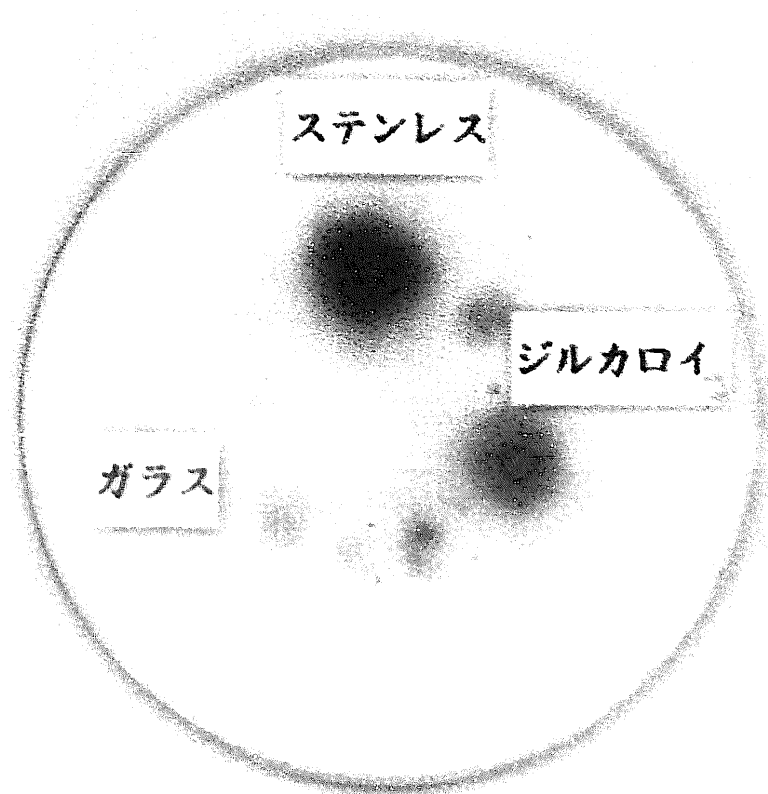


図1. 8 レーザー光入射窓への焼け付き

2. 記 PNC TN8410 95-238

2. 1 装置の構成

ICP発光分析法は、高温のアルゴンガスプラズマを試料の励起源として利用する分析法である。一般的な装置の構成を図2. 1に示す。³⁾

装置は、励起源であるICP、集光系、分光器、検出部、増幅演算部、ガス供給部、高周波励起電源部、および試料導入部から構成される。

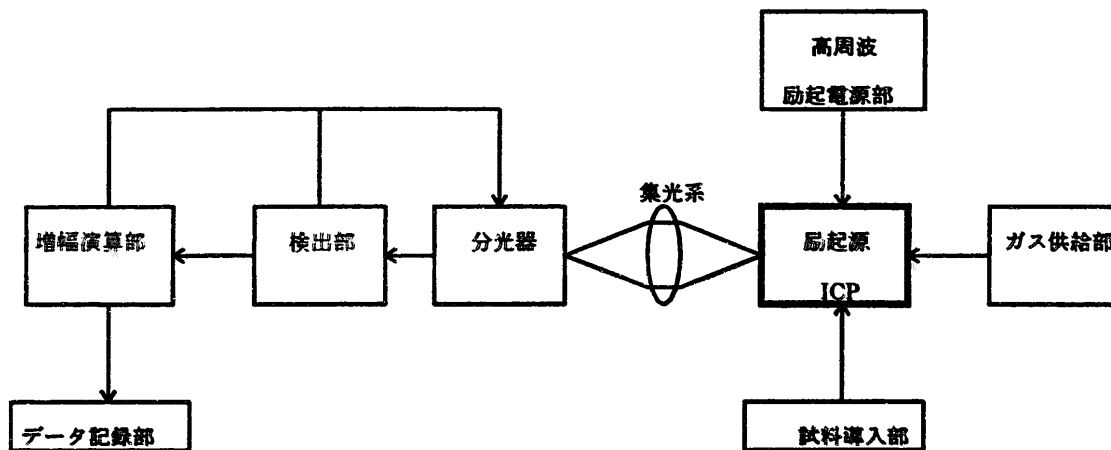


図2. 1 一般的なICP発光分析装置の構成

レーザーアブレーションICP発光分光法では、上記の装置構成のうち試料導入部を図2. 2の一般的なネブライザーから、図2. 3に示すようなレーザー照射セルに置換したものをを用いる。レーザー照射セルの詳細を付録IIに示す。

図2. 4に試験装置の全体構成を示す。

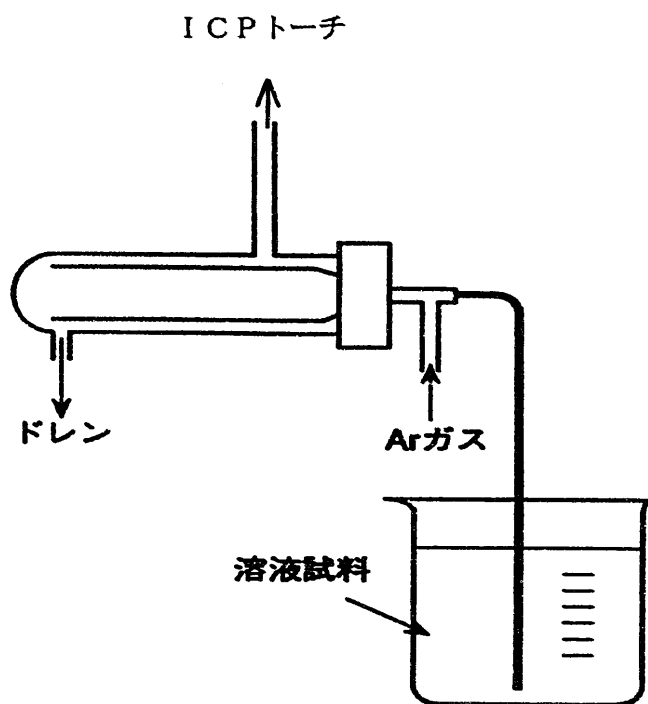


図 2. 2 ネブライザー

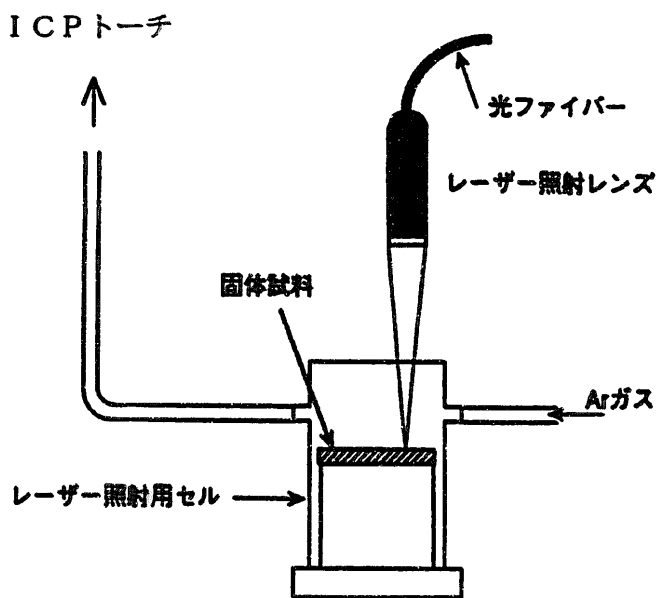


図 2. 3 レーザー照射セル

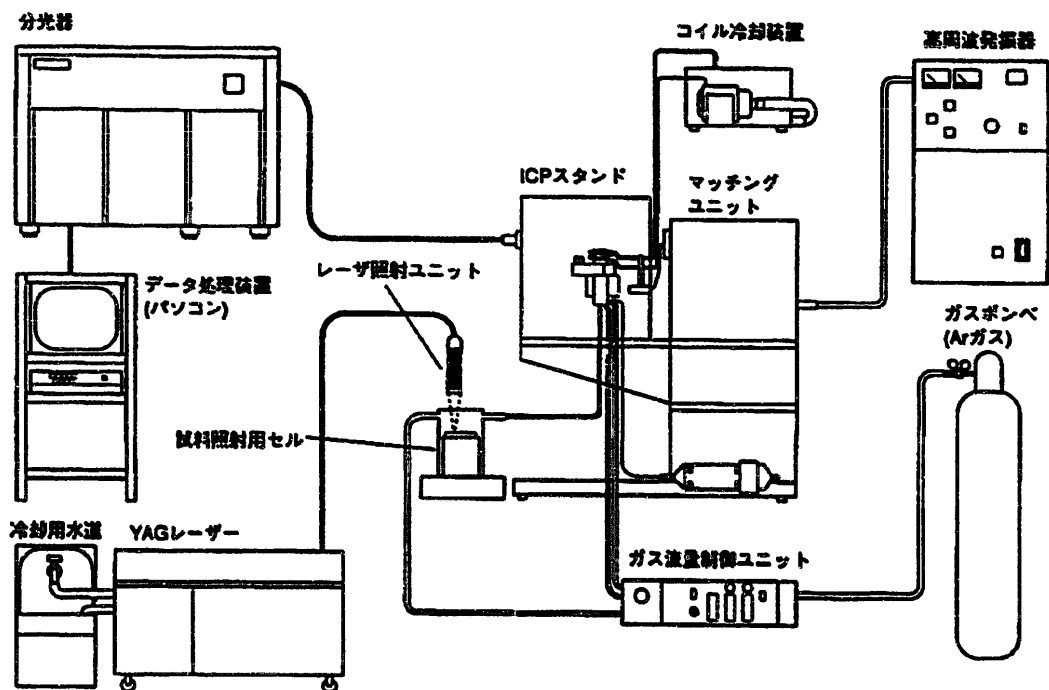
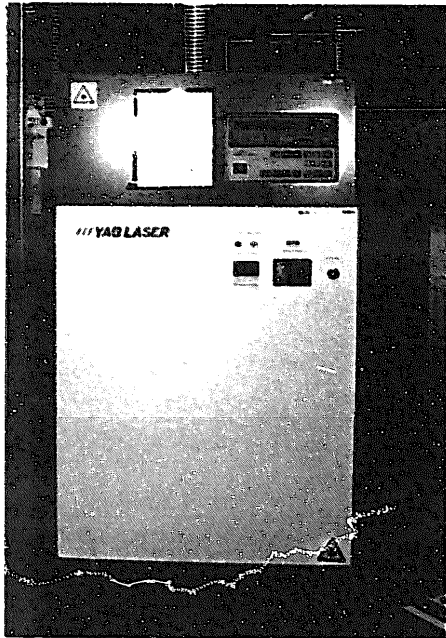


図 2. 4 試験装置の全体構成

2. 2 機器の仕様

試験装置を構成する機器の外観と概略仕様を以下に示す。

(1) YAGレーザー 発振装置

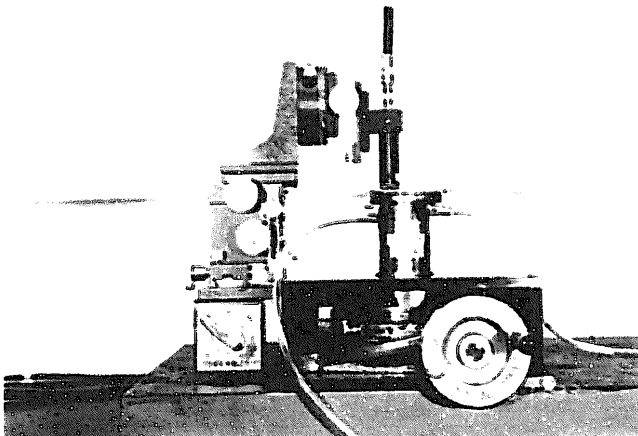


ミヤチテクノス (株) 製
ML-2330A型

最大定格出力：50J/P
最大パルス数：10pps
パルス幅：0.3～20.0pps
出力安定度：±3%以内

図2. 5a

(2) レーザー照射ユニット



三菱電線工業 (株) 製
ST-600F-MT
FOL-15-50

詳細は付録Ⅱ参照

図2. 5b

(3) 分光器

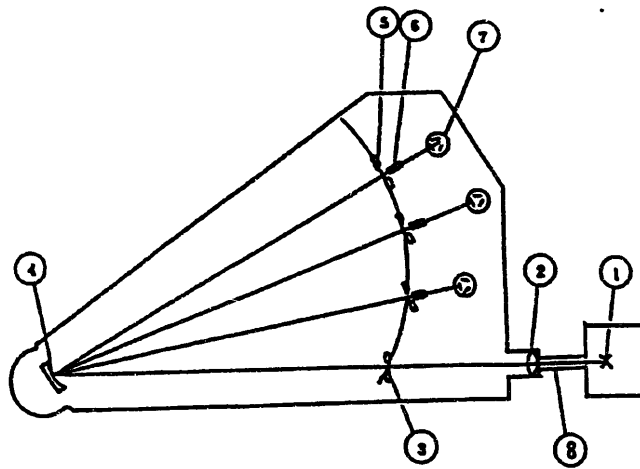


図2. 5 c パッシェンルンゲマウンティング方式

- | | |
|----------|----------|
| ① 光源 | ⑤ 出口スリット |
| ② 集光レンズ | ⑥ 集光ミラー |
| ③ 入口スリット | ⑦ フォトマル |
| ④ 回折格子 | ⑧ 光ファイバ |

(株) 島津製作所製

ICPQ (V) -1017型

パッシェンルンゲマウンティング方式ポリクロメーター

測定元素と設定波長 (nm)

鉄	425.44
モリブデン	313.26
ニッケル	352.45
ナトリウム	330.24
ケイ素	288.16
ストロンチウム	407.77
ルテニウム	349.89
イットリウム	360.07
ジルコニウム	343.82

(4) データ処理装置

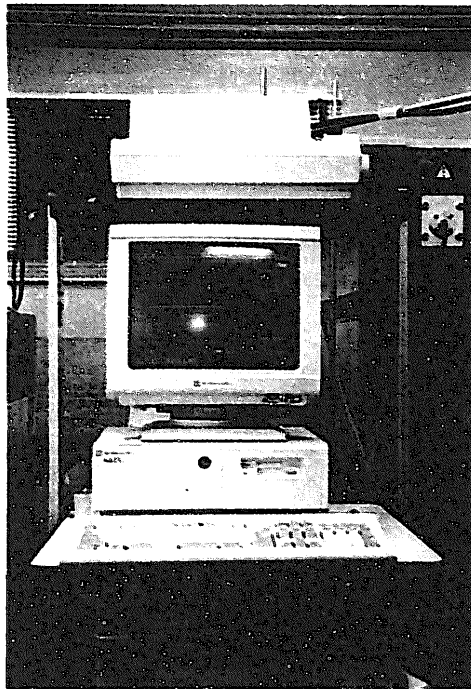


図2. 5d

(株) 島津製作所製
QI-J2 (Ver. 1.0) 型

付録Ⅱにシステム構成図を示す。

(5) セル内操作型 I C P 試作装置

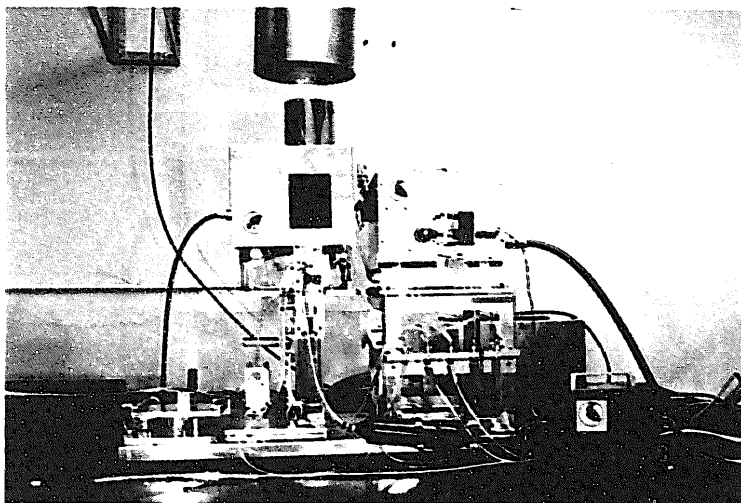


図2. 5 e

(株) 島津製作所製

(6) 高周波発振器

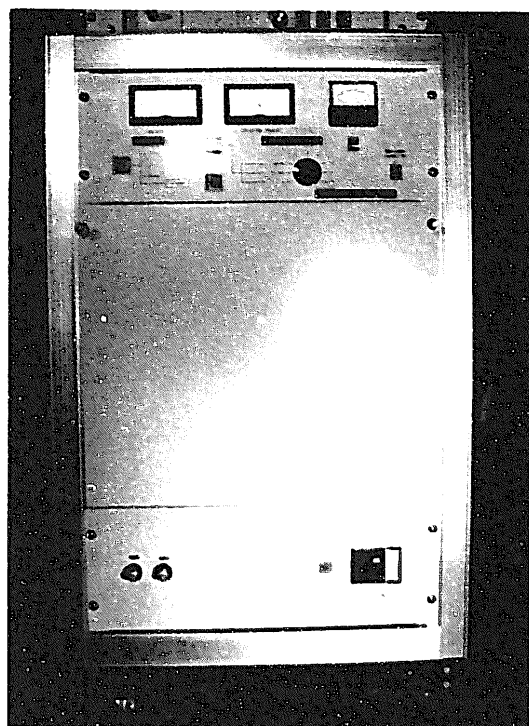


図2. 5 f

(株) 島津製作所製

発信周波数 : 27.12MHz

発振出力 : 0.8KW ~ 2.0KW

インピーダンスマッチング方式 : 遠隔手動式

(7) ガス流量制御ユニット

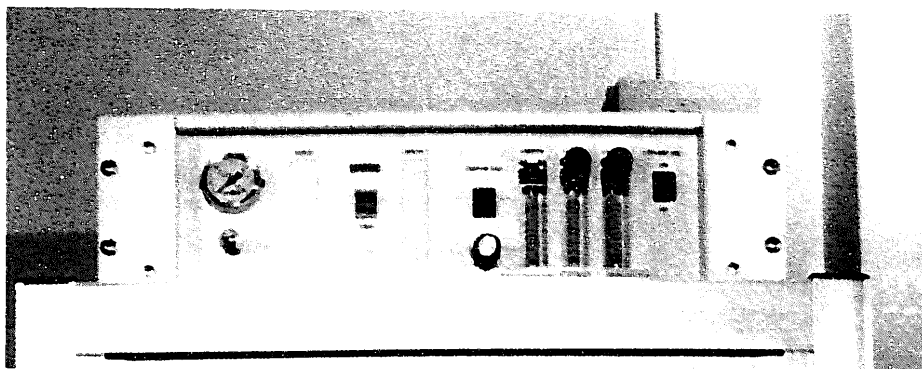


図2. 5g

(株) 島津製作所製

手動設定型

流量制御範囲 (l/min)

キャリア	0. 2	~	2. 0
プラズマ	0. 2	~	2. 0
クーラント	2. 0	~	20. 0

2. 3 モデル化

2. 3. 1 過渡応答モデル

試験研究に使用した分析システムの基本構成は、前述のようにネブライザーによる溶液試料導入+ICPシステムのネブライザーをレーザー照射セルに置換した以外に大きく異なる点はない。しかし、これらの分析装置を過渡応答モデルとして観た場合、入力（試料の導入）の性質が対照的に異なることから、図2. 6に示すようにまったく異なるモデルとして表現されることが分かる。

すなわち、ネブライザーによる導入の場合、入力関数はステップ関数であり、これが分析装置という系でインディシャル関数に変換されて出力される。これに対して、レーザーアブレーションによる導入の場合、入力関数はインパルス関数であり、これがインパルス応答として出力される。

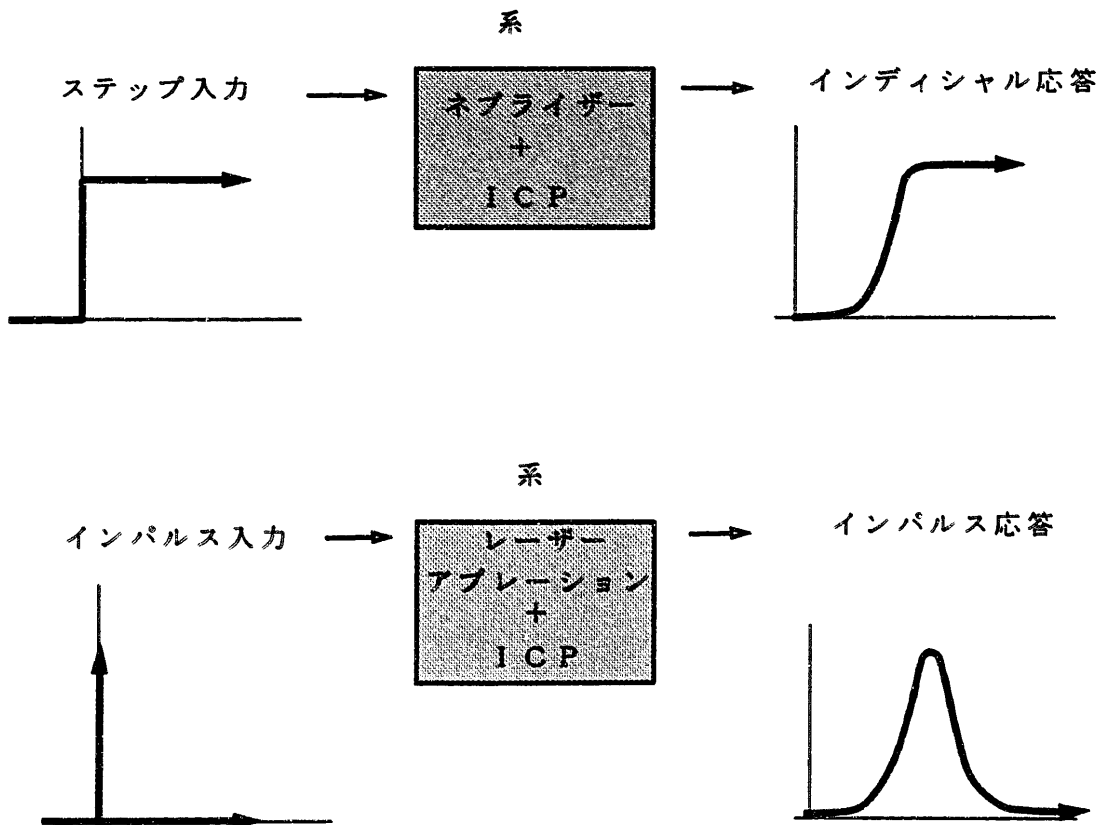


図2. 6 ICP発光分析装置の過渡応答モデル

2. 3. 2 信号強度の出力曲線

ICP発光分析装置で実際に得られる信号強度について理論的に検討する。

一般に、ICP発光分析装置については、ICPトーチからの発光の強さである信号強度は^{①)} ICPプラズマに滞留する分析試料量と直線的比例関係を有する。したがって、信号強度の時系列変化はICPプラズマ内の分析試料の滞留時間分布に比例するから装置の特性である信号強度の出力曲線は、ICPプラズマ内の分析試料の滞留時間分布曲線と相似形となる。そこで、滞留時間分布曲線について検討する。

一定の形状の容器への定常的な流体の流入・流出を仮定し、これにトレーサーを時刻 $t = 0$ においてステップ入力またはインパルス入力として瞬間的に注入した場合の出力関数 F_θ 、 E_θ は、容器内の流れの状態（押し出し流れ、完全混合流れ、不完全混合流れ）^{②)} によって、それぞれ次のように表される。^{④)}

(1) ステップ入力の場合

① 押し出し流れの場合

$$F = U(t - t_{AVE}) \quad (2. 1)$$

$$F_\theta = U(\theta - 1) \quad (2. 2)$$

U はステップ関数
 t_{AVE} は平均滞留時間
 $\theta = t / t_{AVE}$

② 完全混合流れの場合

$$F = 1 - \exp(-t / t_{AVE}) \quad (2. 3)$$

$$F_\theta = 1 - \exp(-\theta) \quad (2. 4)$$

③ 不完全混合流れ（非理想流れ）の場合

$$F_\theta = (1 - \exp(-N\theta))(1 + N\theta + (N\theta)^2 / 2! + \cdots + (N\theta)^{N-1} / (N-1)!) \quad (2. 5)$$

(2) インパルス入力の場合

① 押し出し流れの場合

$$E = \delta(t - t_{AVE}) \quad (2.6)$$

$$E_\theta = \delta(\theta - 1) \quad (2.7)$$

δ はデルタ関数

② 完全混合流れの場合

$$E = \exp(-t / t_{AVE}) / t_{AVE} \quad (2.8)$$

$$E_\theta = \exp(-\theta) \quad (2.9)$$

③ 不完全混合流れ（非理想流れ）の場合

$$E_\theta = (N\theta)^{N-1} / (N-1)! \exp(-N\theta) \quad (2.10)$$

これらの関係を図示したものが図 2. 7 および図 2. 8 である。

ICP プラズマ内の分析試料の滞留時間分布は、試料導入装置のネブライザー、レーザー照射セルの滞留時間分布に等しい。したがって、信号強度を観察することにより試料導入装置のネブライザー、レーザー照射セル内の滞留時間分布を知ることができる。

図 2. 9 はレーザーアブレーション ICP 発光分析試験装置で実際に得られた信号強度の波形である。

注 1) 本報告書では、ある時刻における ICP トーチからの発光の強さを「信号強度」 (= フォトマルで検出される信号の強さ)、
そして、信号強度にピーク処理や積分処理等の加工を施し、分析試料中の特定成分濃度との関係で検量線のデータとされるものを「発光強度」と呼ぶ。

注 2) 連続的に流体が流されている容器内の流れの状態は次の 3 種の流れに区分できる。

① 押し出し流れ

管型容器においてピストンで押し出されるように流れる状態。流れの方向での流体の混合はなく、流れに垂直な方向の濃度は一定である。

piston flow, plug flow と呼ばれる。

② 完全混合流れ

容器内に入った流体は、迅速に分散し混合されて容器内で均一な濃度になる状態。容器内の濃度と、容器出口濃度は等しい。

perfectly mixed flow, mixed flow と呼ばれる。

③ 不完全混合流れ (非理想流れ)

①、② の流れ上を理想流れとよび、これ以外をいう。

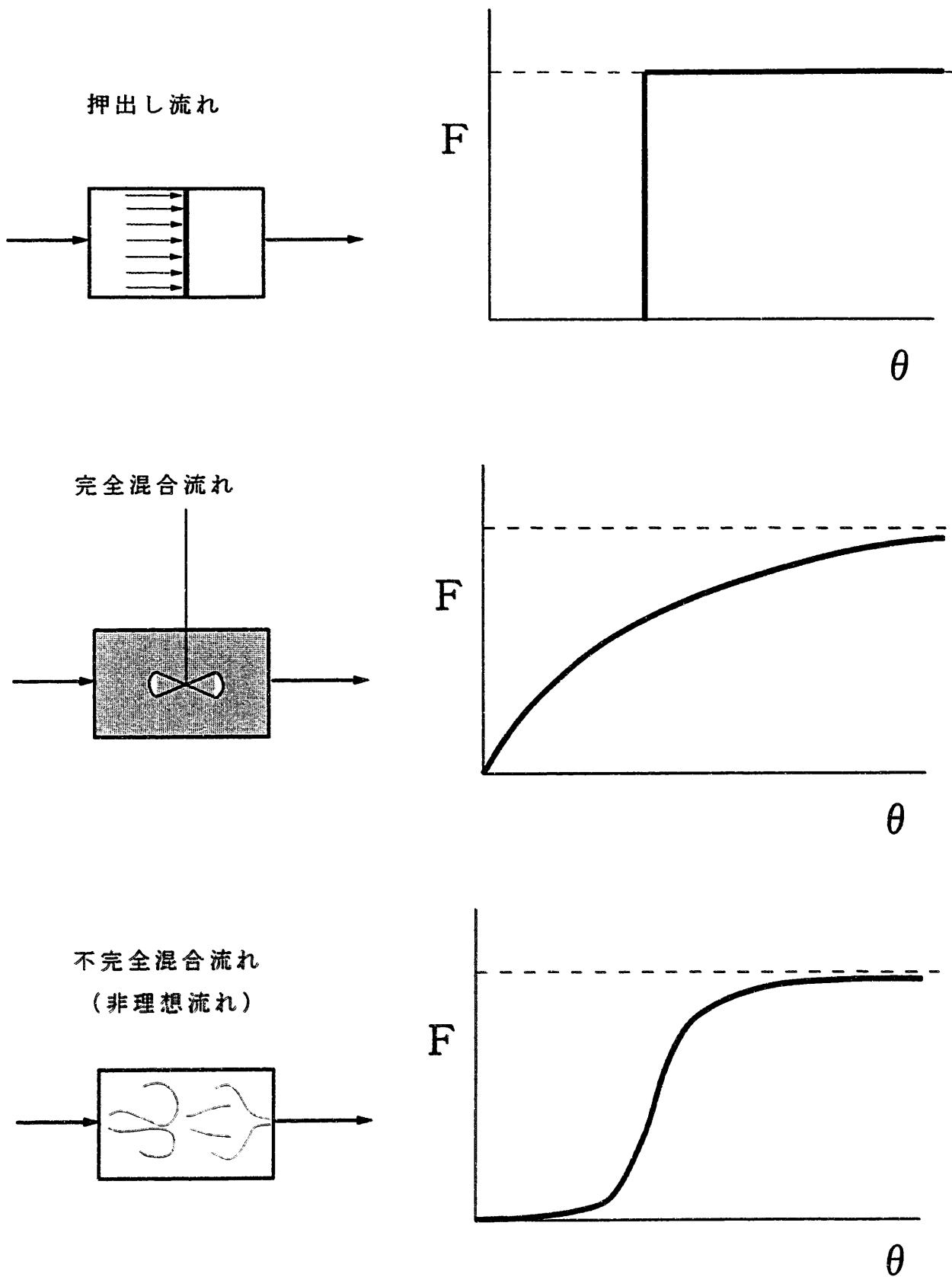


図 2. 7 ネブライザー ICP の滞留時間分布曲線

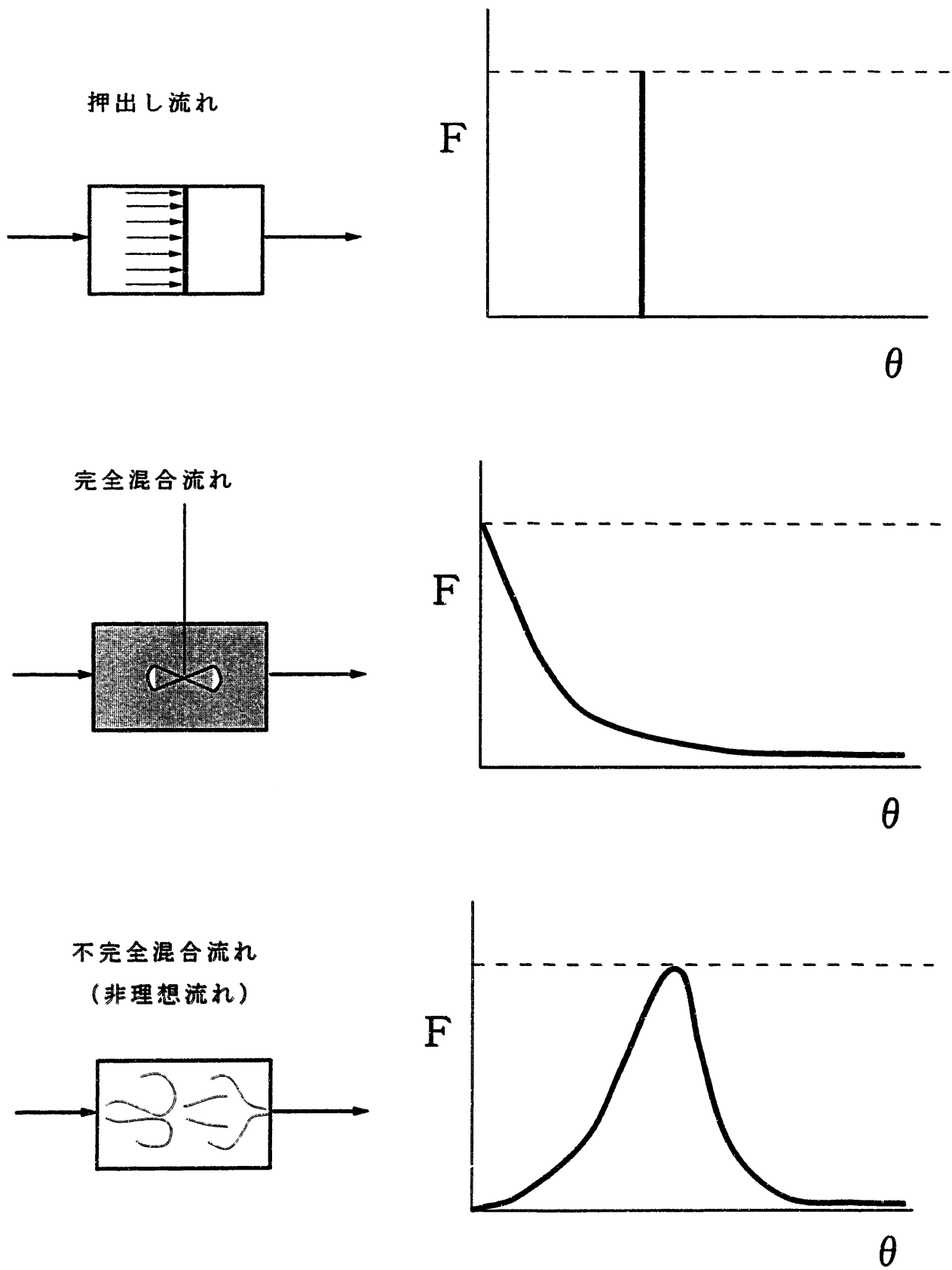


図 2. 8 レーザーアブレーション ICP の滞留時間分布曲線

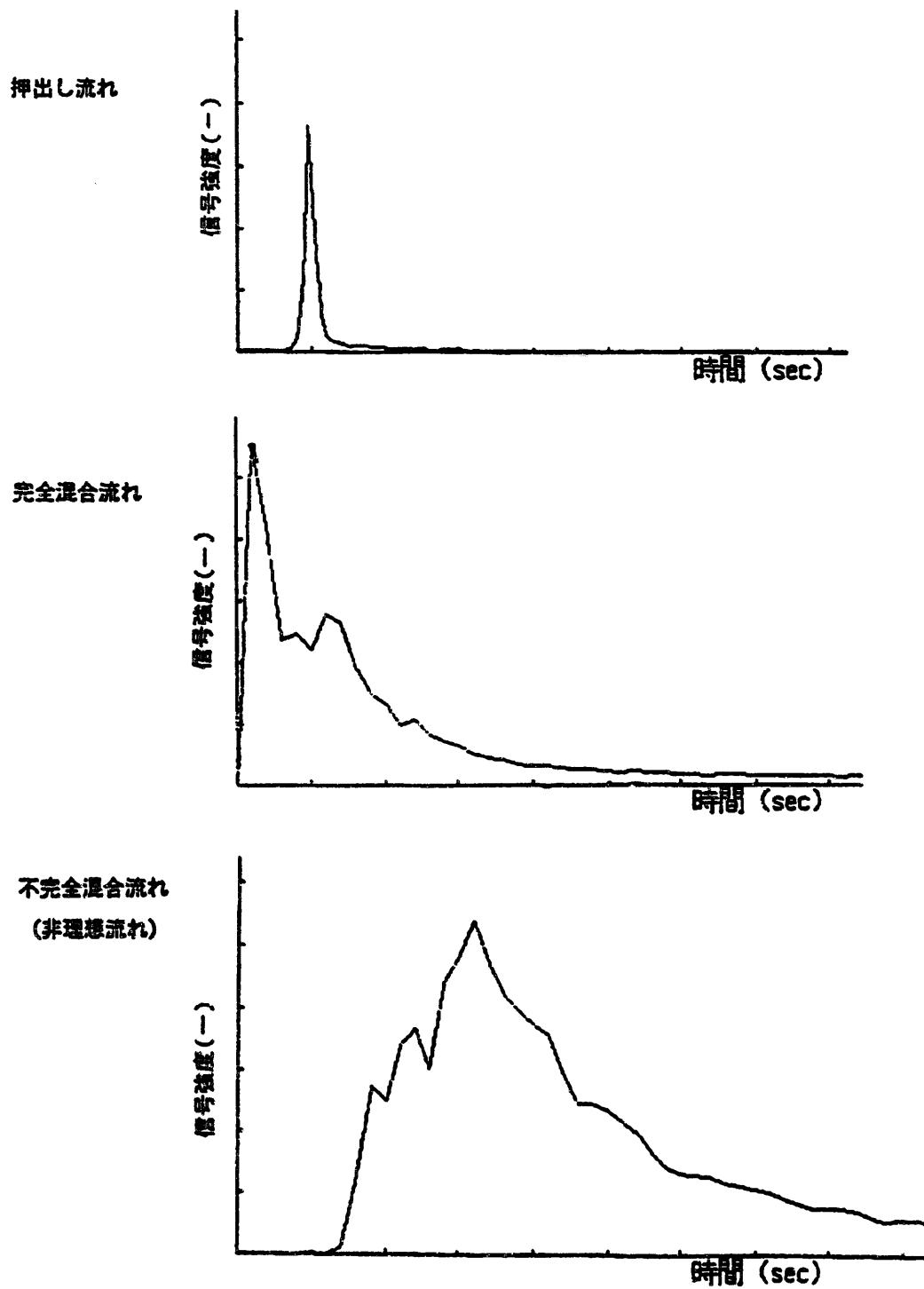


図 2. 9 過渡応答の出力波形 (実測)

2. 4 信号強度の処理

ある時刻においてフォトマルで検知された発光の強さを信号強度とすると、一定条件における固体試料の発光の強さ（これを発光強度と呼ぶ）は、信号強度に何らかの数値処理等を施すことによって得られる。

信号強度から発光強度を得る手法は、大別して信号強度のピーク値を対象とする方法（以下ピーク処理）と、信号強度の時間積分値を対象とする方法（以下積分処理）に分かれる。

前者では、出現するピークの最高頻度のものを発光強度とするピークモード処理（図2. 10 a）と、ピーク値そのものを発光強度とするピーク検索処理（図2. 10 b）が代表的なものである。

後者は、信号強度の時間積分値（信号強度の時間変化曲線と時間軸で囲まれる面積）を積分区間で除したものである（図2. 10 c）。

表2. 1 は、レーザーアブレーションICP発光分析装置のピーク処理と積分処理の再現性を比較したものである。また、図2. 11は積分処理においてほぼ等しい値を示す信号強度の時間変化曲線である。

これらの図・表から、レーザーアブレーションICP発光分析装置においては、ピーク処理よりも、積分処理の方が再現性において好ましいといえる。よって、本報告書では、全て信号強度の積分処理をもって発光強度とした。

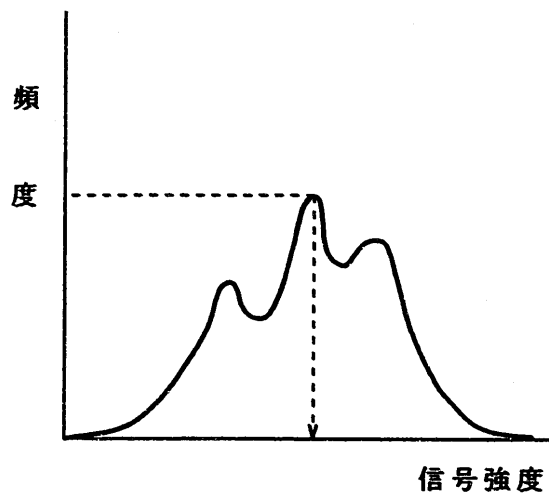


図 2. 10 a ピークモード処理

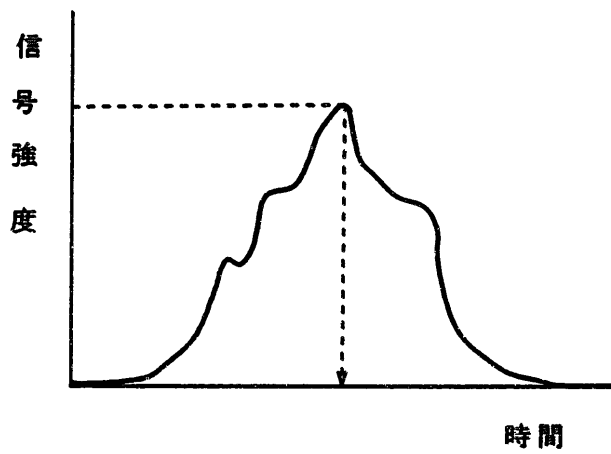


図 2. 10 b ピーク検索処理

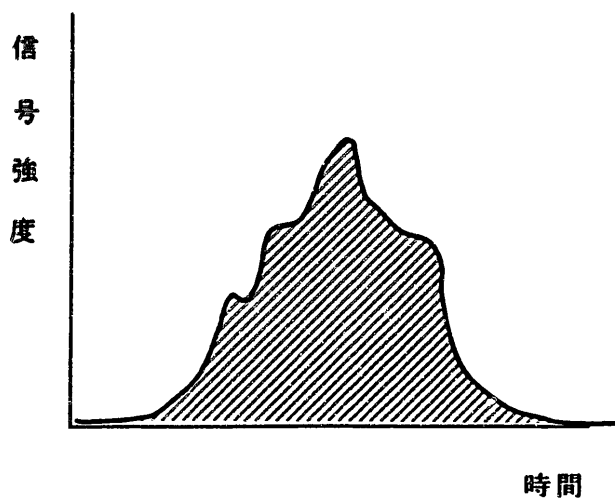


図 2. 10 c 積分処理

表 2. 1 積分処理とピーク処理の発光強度の比較

測定回数	クロム		ニッケル		鉄	
	積分処理	ピーク処理	積分処理	ピーク処理	積分処理	ピーク処理
1	0.2330	1.6654	0.1861	1.4111	0.3118	2.6023
2	0.2305	1.4160	0.1840	1.1873	0.3030	2.0319
3	0.2289	1.3270	0.1850	1.0583	0.3126	1.6819
4	0.2289	1.5656	0.1860	1.2827	0.3139	2.1995
5	0.2333	1.6011	0.1890	1.2350	0.3204	2.1552
変動係数 (%)	0.83	8.23	0.90	9.36	1.78	13.88

測定条件

試料

ss-1

セル

B

レーザー

2.6KW

1.0ms

I C P

1.2KW

キャリアガス

1.4l/m

プラズマガス

1.4l/m

アッテネータ

Cr:100

Fe:115

Ni:130

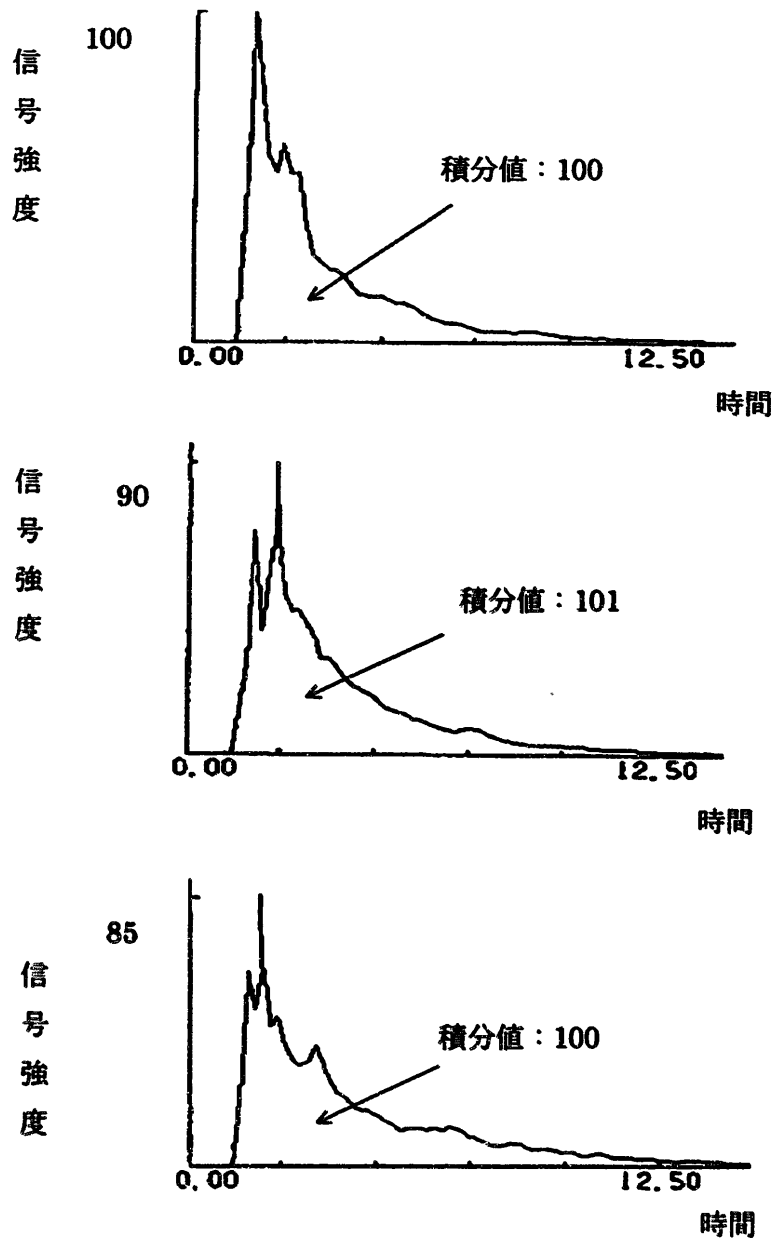


図2. 11 ステンレス試料のクロムの信号強度プロフィール

2. 5 レーザー出力特性と補正

本試験研究では、2. 2節 機器の仕様 で述べたようにフラッシュランプ励起のパルスYAGレーザーを使用している。

このレーザー機器の出力は、フラッシュランプへの印加電圧とパルス持続時間（パルス幅）に比例する。図2. 12 aにパルス幅一定の場合の出力と印加電圧の関係を、図2. 12 bに印加電圧一定の場合の出力とパルス幅の関係を示す。

そして、レーザー機器の出力設定要素は印加電圧とパルス幅のみであることから、レーザー機器の出力は次式で表現できることが推定される。

$$(\text{レーザー機器の出力}) = k \cdot (\text{印加電圧}) \cdot (\text{パルス幅})$$

kは レーザー機器と(レーザー機器の出力)により定まる定数

図2. 13は機器本体の表示値によるレーザー機器の出力と印加電圧ならびにパルス幅の関係を示したものである。試験において、所定の出力を設定したい場合には本図よりおよそその機器設定条件を求めることができる。

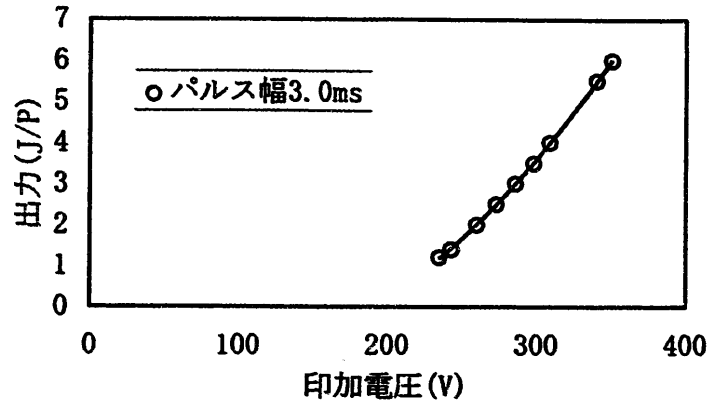


図 2. 1 2 a レーザーの出力特性

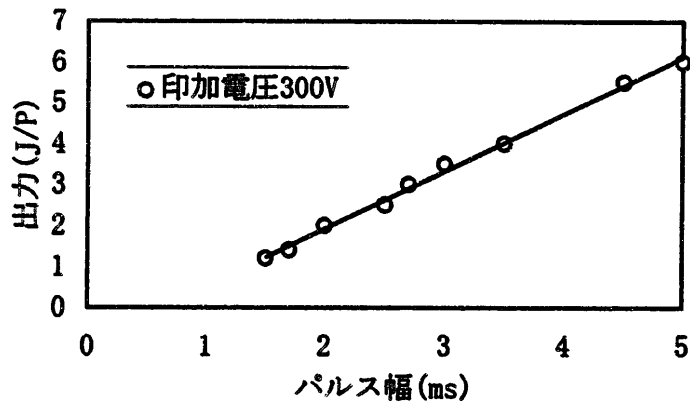


図 2. 1 2 b レーザーの出力特性

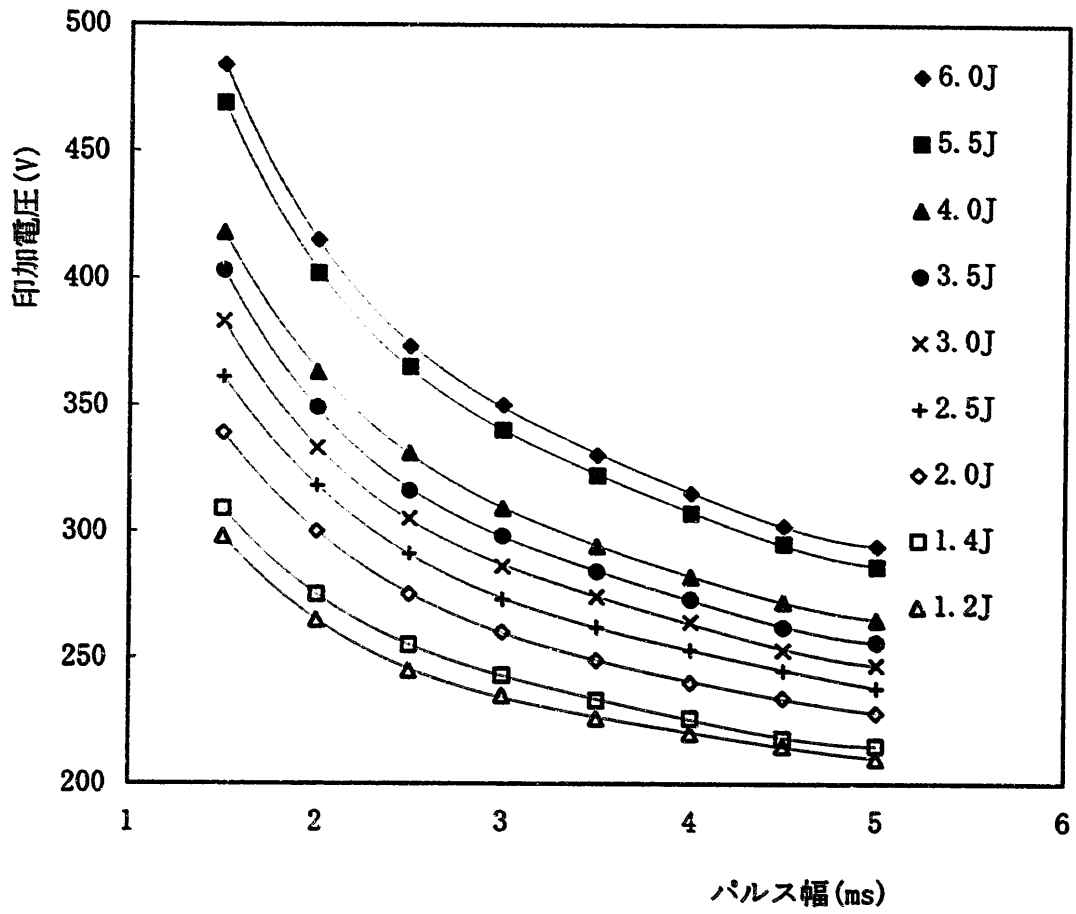


図 2. 13 レーザーの出力特性

レーザー機器の出力は、図 2. 14 に示すように YAG ロッドを挟む共振ミラーの直後に設置されたパワーモニタにより測定され、これが機器本体に表示される。

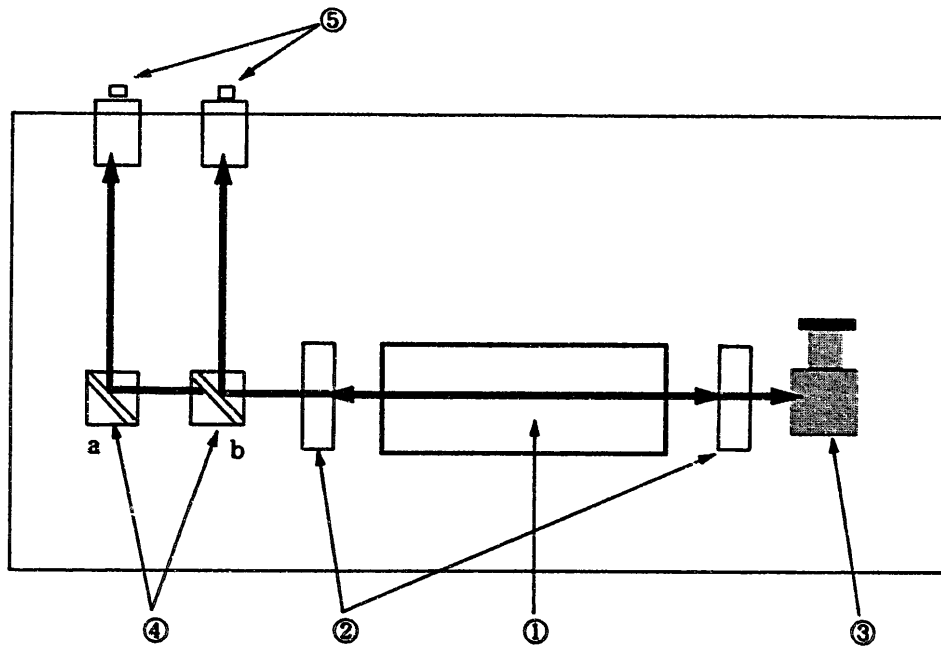
共振器から出たレーザー光は、分配ミラーで 2 分配される。(但し、分配ミラーを追加することにより、4 分配の設定も可能である。)

したがって、共振器を出たレーザー光は、分配ミラーで出力が半減し、更に光ファイバーで減衰することから、実際に個体試料に照射される出力は機器本体の表示値より相当小さくなっている。

そこで、実際の照射出力を補正する必要がある。表 2. 2 はパルス幅が 1.5ms から 5.0ms における機器本体表示出力時の、出射位置での実測値である。

これを補正曲線にしたものを図 2. 15 a から図 2. 15 h に示す。パルス幅が大きい方が本体表示値に対する減衰の割合は大きくなる傾向があるが、試験に必要な範囲においては特に問題となるほどではない。

なお、本報告書に記載したレーザー出力は特に断りなき限り全て機器本体の表示値である。したがって、異なるレーザー機器により再現試験を行う場合には本項の図表により実際の照射出力を求める必要がある。



- ① レーザーキャビティ (YAG ロッド)
- ② 共振ミラー
- ③ パワーモニタ
- ④ 分岐ミラー (a: 全反射ミラー、b: ハーフミラー)
- ⑤ 光ファイバー接続ポート

図 2. 14 YAG レーザー発振ヘッドの構造

表 2. 2 レーザー出力の補正

本体表示値 (J/P)	実測値(J/P)							
	1.5ms	2.0ms	2.5ms	3.0ms	3.5ms	4.0ms	4.5ms	5.0ms
1.20	0.41	0.41	0.42	0.42	0.41	0.41	0.43	0.39
1.40	0.47	0.47	0.48	0.48	0.47	0.48	0.44	0.44
2.00	0.67	0.61	0.66	0.67	0.66	0.67	0.64	0.65
2.50	0.83	0.83	0.83	0.82	0.84	0.85	0.79	0.79
3.00	0.99	0.99	1.01	0.97	1.00	1.01	0.94	0.94
3.50	1.18	1.16	1.14	1.14	1.15	1.16	1.08	1.09
4.00	1.32	1.31	1.32	1.30	1.30	1.30	1.25	1.24
5.50	1.80	1.79	1.81	1.81	1.80	1.79	1.69	1.69
6.00	1.99	1.94	1.96	1.97	1.96	1.95	1.85	1.86

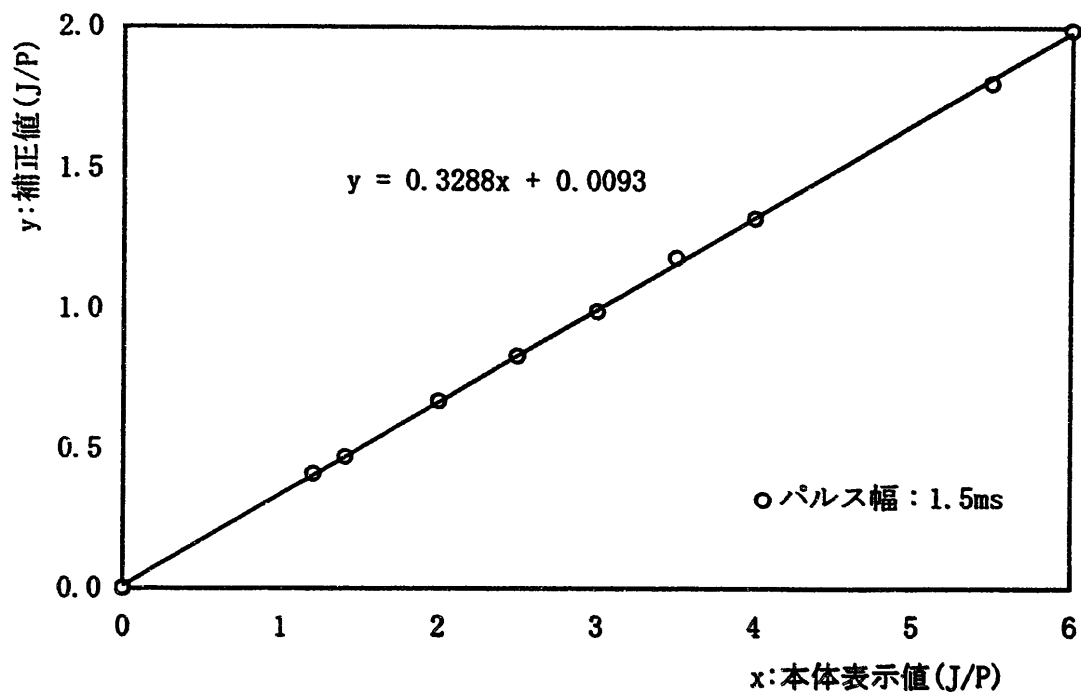


図 2. 15 a レーザー出力補正曲線

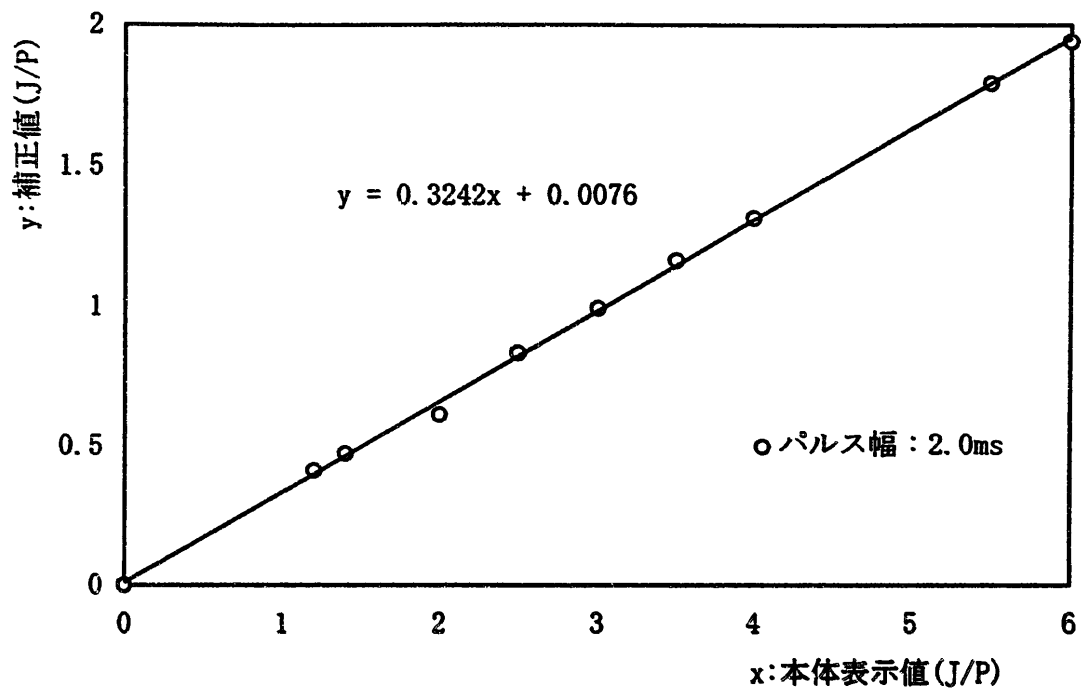


図 2. 1 5 b レーザー出力補正曲線

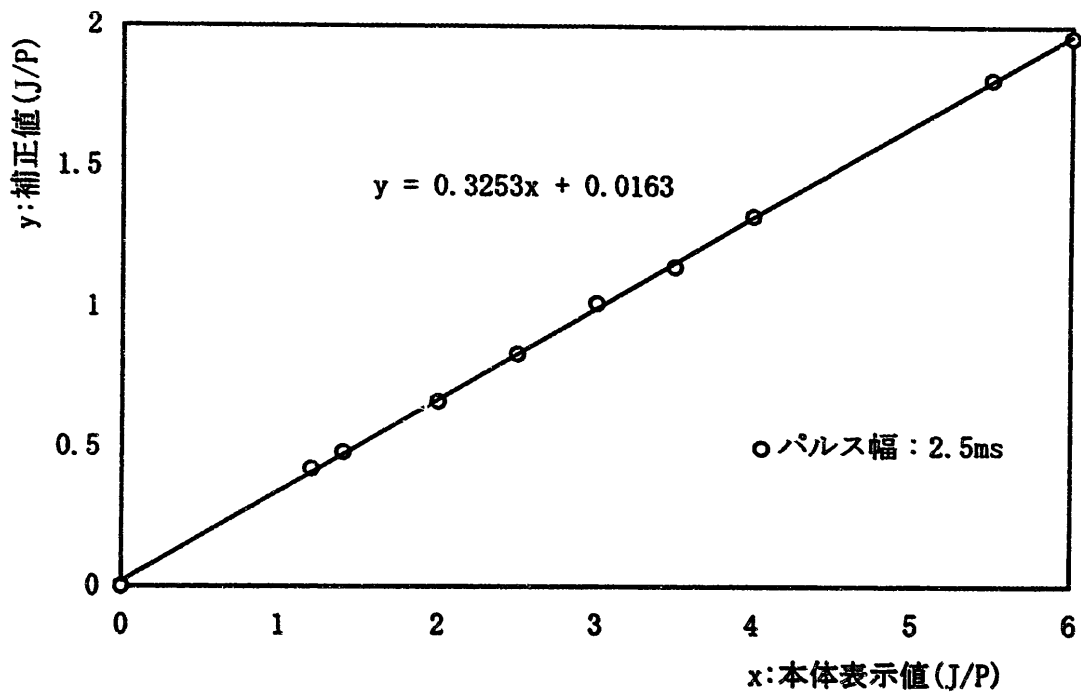


図 2. 1 5 c レーザー出力補正曲線

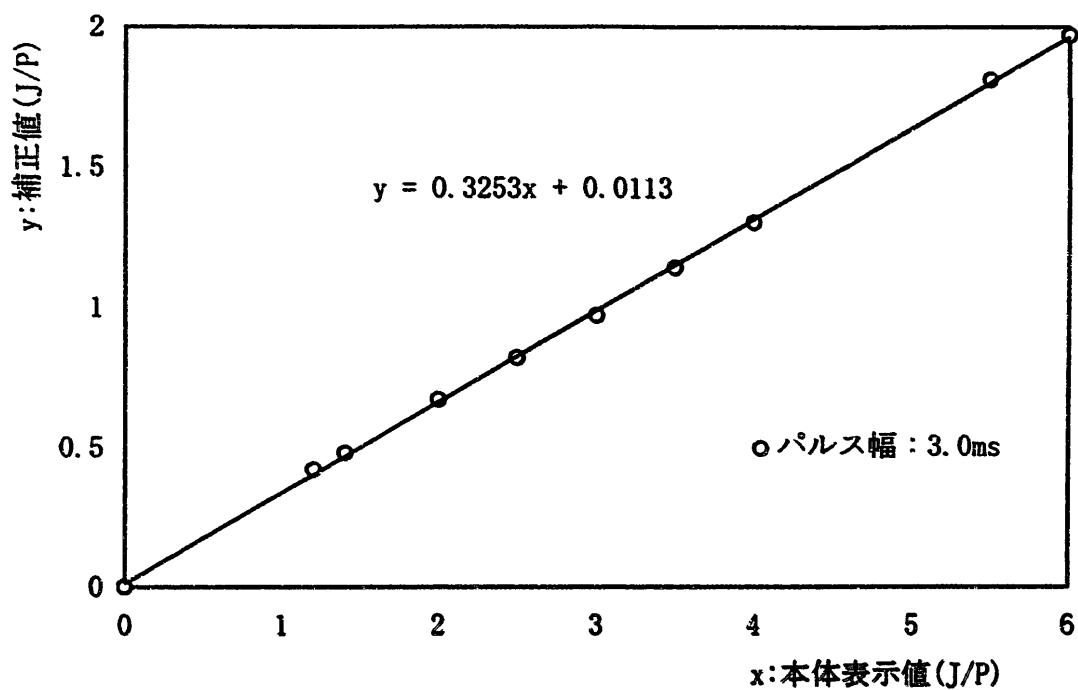


図2. 15 d レーザー出力補正曲線

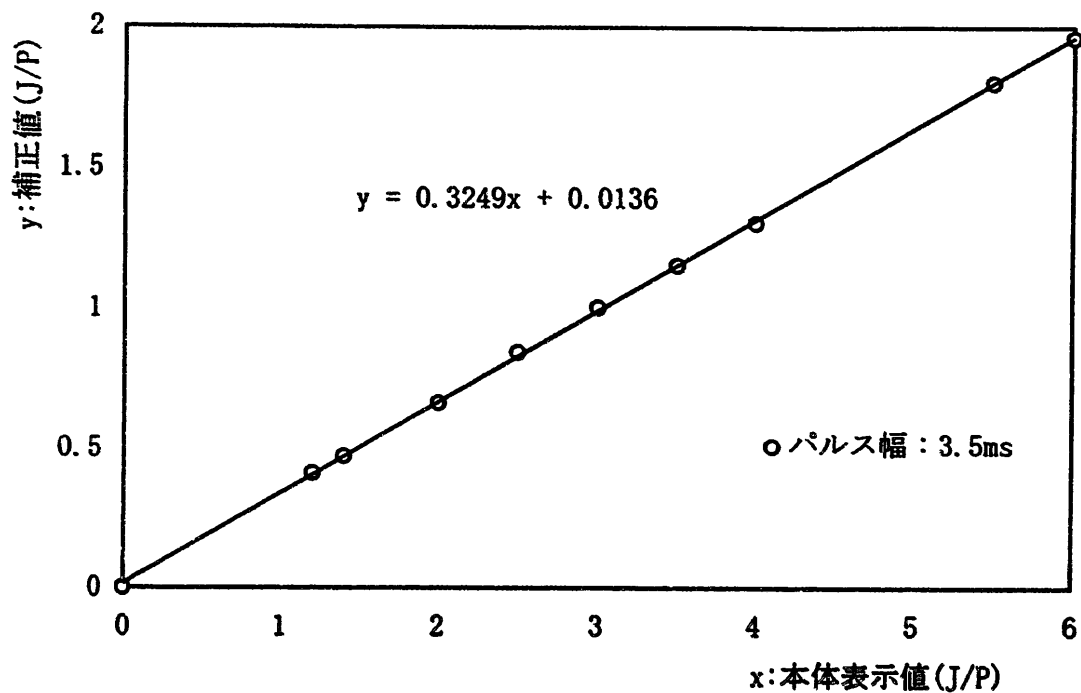


図2. 15 e レーザー出力補正曲線

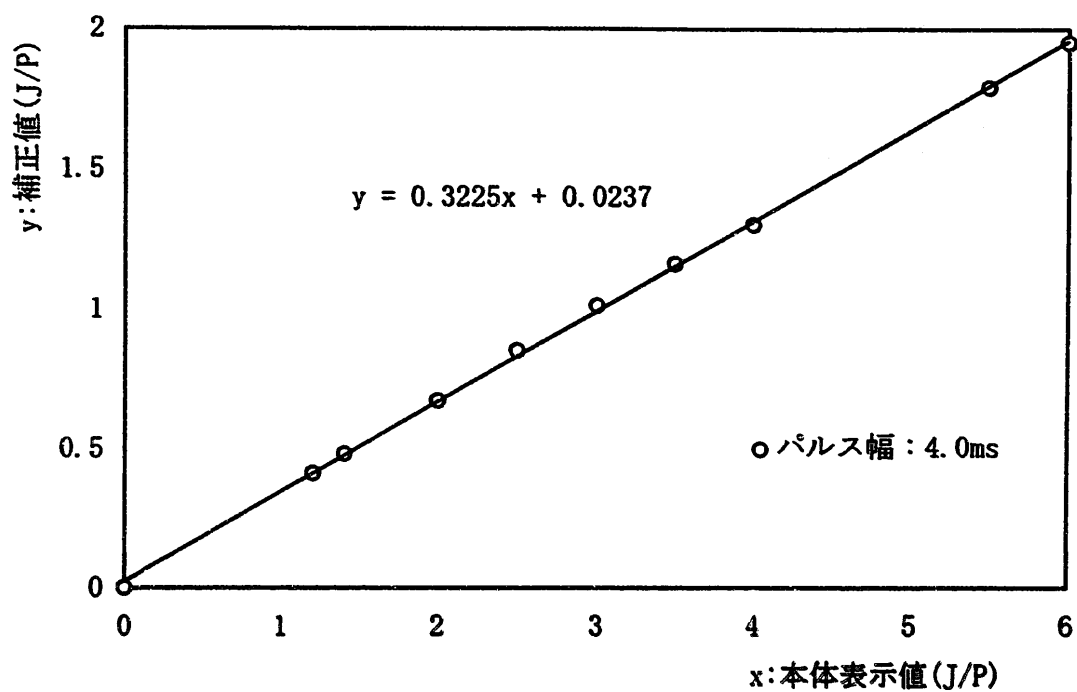


図 2. 15 f レーザー出力補正曲線

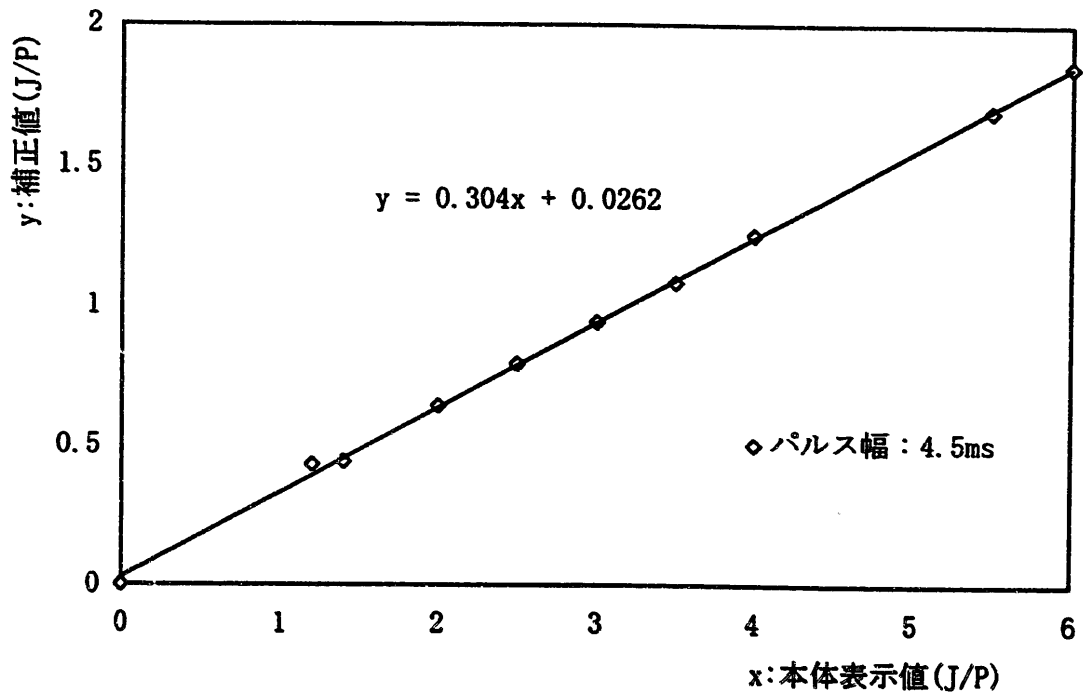


図2. 15g レーザー出力補正曲線

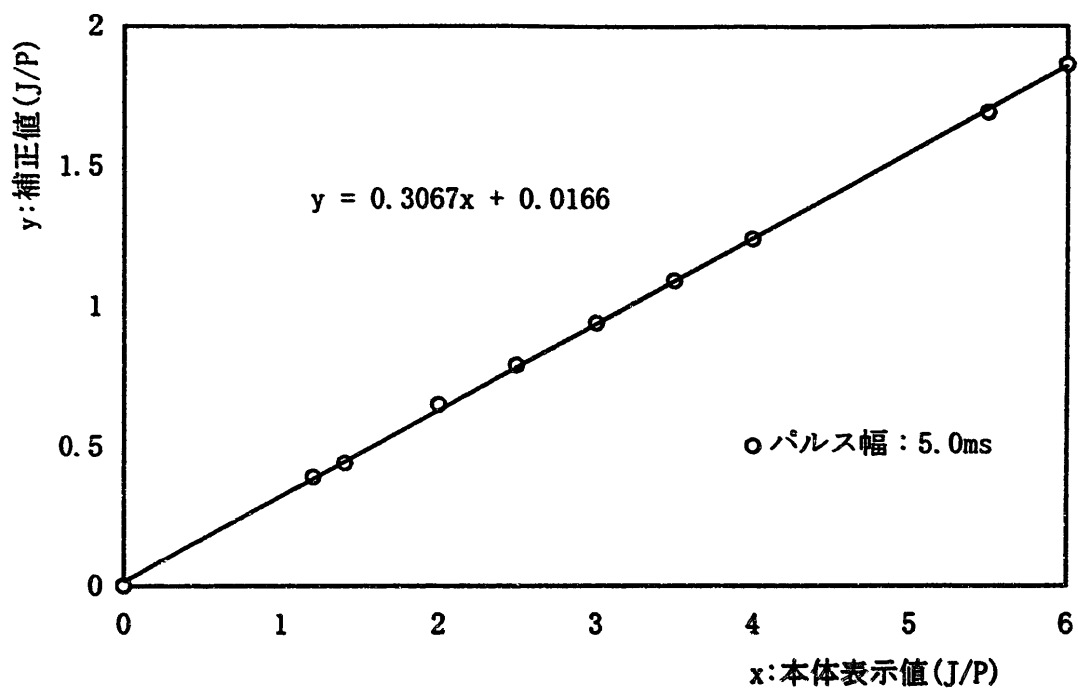


図2. 15h レーザー出力補正曲線

3. 感度に影響する要因の検討

ICP発光分析装置は高感度多元素分析装置である。そこで、レーザーアブレーションICP発光分析装置についても、まず、いかなる設定条件下において高感度分析が実現できるかが開発テーマとされなければならない。

さて、分析装置の性能評価項目のひとつである「感度」は、厳密には、感度(sensitivity)と検出限界(detection limit)という用語を包含している。検出限界とはいかに低濃度の試料まで分析しうるかという性能であり、感度は試料濃度変化に対する信号強度の変化の大きさ、すなわち検量線の傾きである。

ところで、ICP発光分析装置から得られる信号はフォトマルで検知する信号の大小のみである。従って、同じ濃度の試料に対してこの信号が大きくなるような装置の設定条件の方がより検出限界は低くなると言える。一方、感度については必ずしもそのような傾向があるとは言い切れない。なぜならば、装置の設定条件の要素であるアルゴンガス流量、高周波出力測光位置、レーザー照射条件等が、信号強度につき互いに独立しているとは言いきれないからである。

しかしながら、これまでの経験からすると、信号強度がより大きくなるような装置設定条件の方が、感度もより高くなりそうなことが予測されることから、本報告書では装置の設定条件の各要素につき最大信号強度が得られる条件の検索を目的として、信号強度(発光強度)との関係を調べた。

3. 1 レーザー出力の影響

レーザーアブレーションのメカニズムについては、1. 2節に記載したように、レーザー光のエネルギーを固体試料が吸収し、加熱、融解、発光噴出等が瞬時に進行するものである。

したがって、レーザー光のエネルギーが大きいほどアブレートされる試料の質量は大きく、発光強度も大きくなることが理論的に予測できる。

図3. 1から図3. 3に、それぞれステンレス試料、ジルカロイ試料、およびガラス試料のレーザー出力と発光強度の関係を示す。あきらかに、レーザー出力が大きくなるほど発光強度も大きくなる傾向がある。但し、これらの図における正の外挿領域（ステンレス試料、ジルカロイ試料では約1. 2 J/Pを越える領域、ガラス試料では約1. 4 J/Pを越える領域）では、アブレートが激しく起こりすぎる結果、レーザー照射セルの上面ガラスに、前掲図1. 8に示すように、噴出した試料が付着・焼け付くことから、必要以上にレーザー出力を大きくしてはならない。

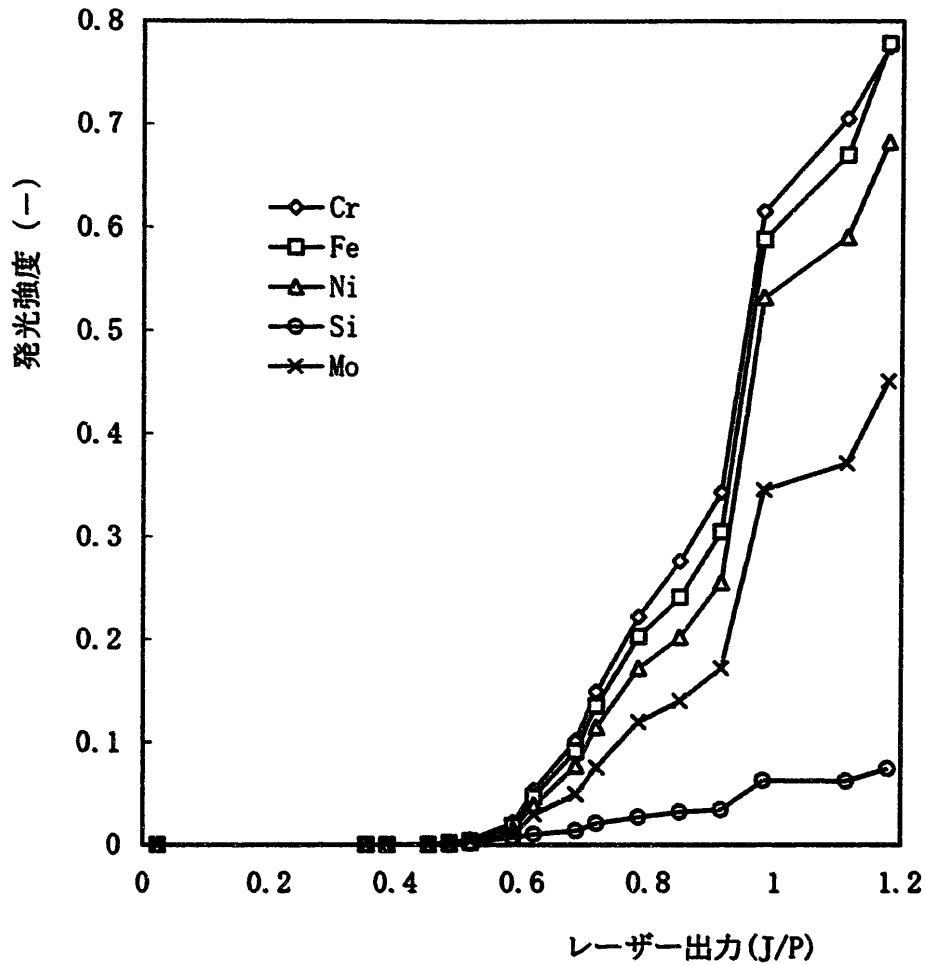


図 3. 1 レーザー出力と発光強度 (ステンレス試料)

測定条件	試料	ss-1
	セル	B
	レーザー	1.0ms
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Cr:100
		Fe:115
		Ni:130
		Si:255
		Mo:255

セルを示す記号 (本図の測定条件のB) については
付録Ⅱ図A 2. 2を参照 以下同様

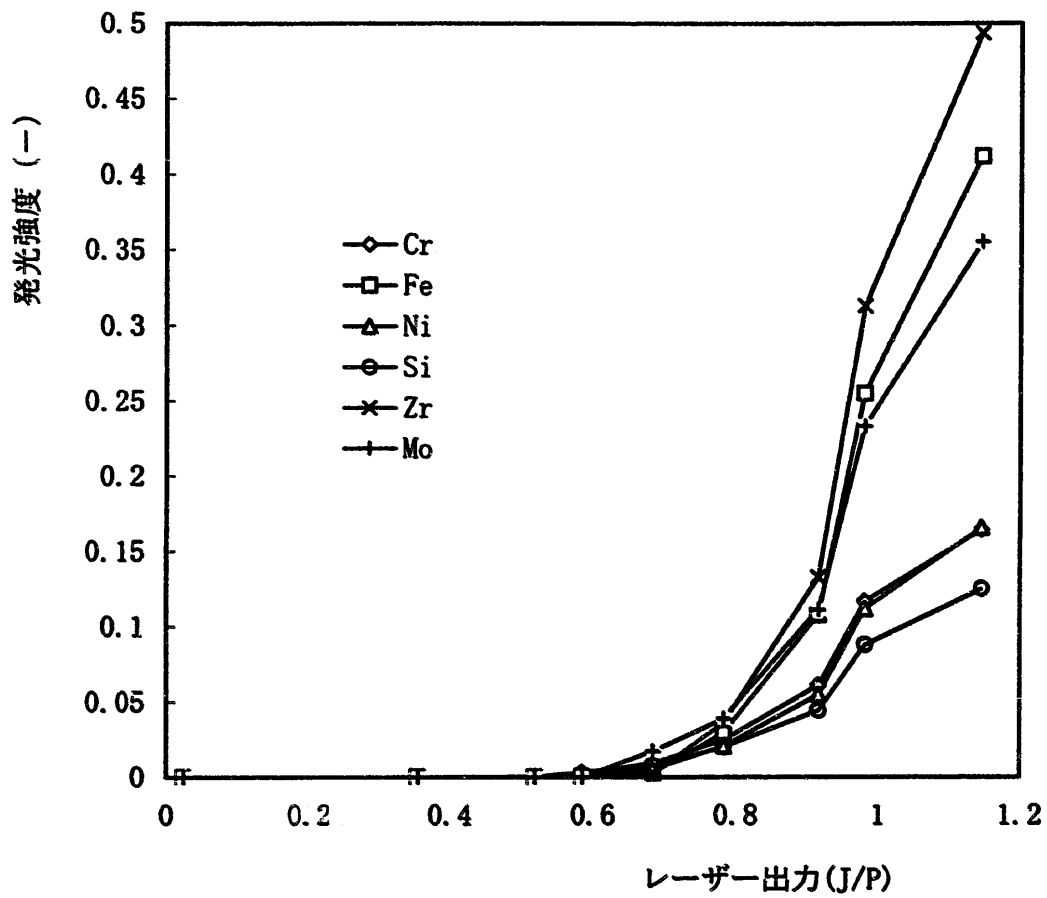


図 3. 2 レーザー出力と発光強度 (ジルカロイ試料)

測定条件	試料	zr-1
	セル	B
	レーザー	1.0ms
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Cr:170
		Fe:140
		Ni:200
		Si:255
		Zr: 60
		Mo:255

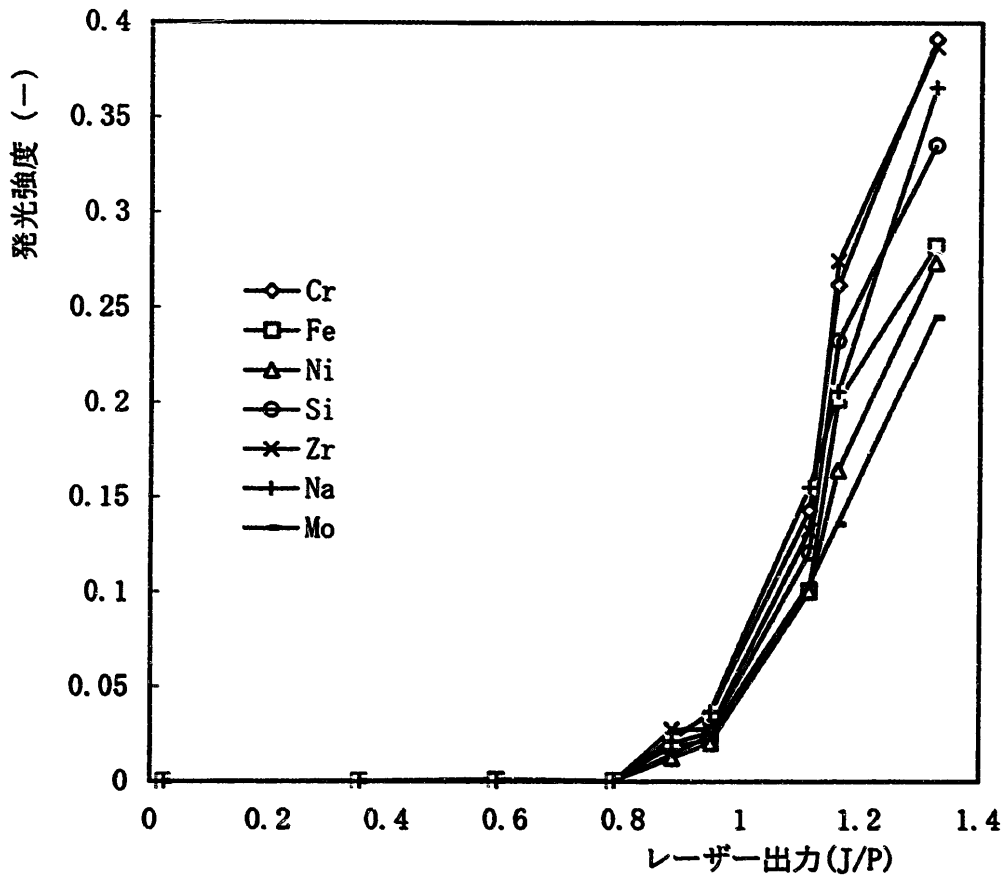


図 3. 3 レーザー出力と発光強度 (ガラス試料)

測定条件	試料	std-1
	セル	B
	レーザー	1.5ms
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Cr:140
		Fe:130
		Ni:130
		Si:100
		Zr:120
		Na:170
		Mo:110

3. 2 パルス幅の影響

前節までの調査・試験より、レーザーアブレーションは、照射するレーザー光のエネルギーが大きい程起こりやすいことが分かった。

それでは、レーザー光のエネルギーが一定の場合にパルス幅の影響はどうであろうか。

本試験では、パルスYAGレーザーを用いたが、パルスあたりの出力は2.5節で述べたように、YAGロッドへの印加電圧とパルス幅の関数であり、且つ印加電圧とパルス幅は独立変数であることから、図2.13のようにパルス幅につき等出力線が存在する。

パルス幅とはレーザー光のエネルギーの時間的な幅（持続時間）であることから、パルスあたりの出力が一定の場合、単位時間当たりの出力を決定する要因となる。すなわち、パルス幅が小さいほど単位時間あたりのレーザー光の仕事量（これをピーク出力という）は大きくなる。この関係を図3.4に示す。

$$\text{ピーク出力 (W)} = \text{出力 (J)} / \text{パルス幅 (s)}$$

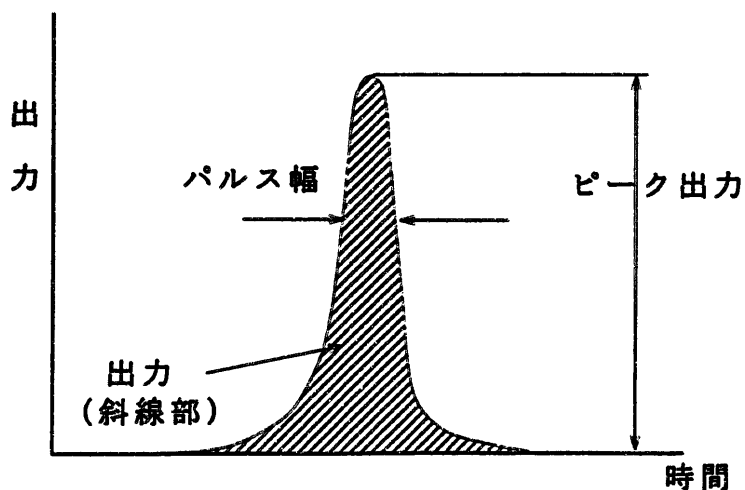


図3.4 レーザー出力とパルス幅

以上より、レーザー光の全エネルギーが試料のアブレーションに転換されるとすると、パルス幅が小さいほどアブレーションは起こりやすく、その結果発光強度も大きくなることが予測できる。

図3. 5 a, b, cは、それぞれレーザー出力が、3.5J/P、3.0J/P、および2.5J/Pにおけるステンレス試料の発光強度に及ぼすパルス幅の影響を示したものである。

どの元素についても、パルス幅の増加と共に明らかに発光強度が減少する傾向が観られる。

図3. 6 a, b, cは、それぞれレーザー出力が、3.0J/P、2.8J/Pおよび2.6J/Pにおけるジルカロイ試料の発光強度に及ぼすパルス幅の影響を示したものである。

ステンレス試料の場合と同様、どの元素についても、パルス幅の増加と共に明らかに発光強度が減少する傾向が観られる。

図3. 7 a, b, c, d, e, fは、それぞれレーザー出力が、2.8J/P、3.1J/P、3.4J/P、3.7J/P、4.2J/P、および4.7J/Pにおけるガラス試料の発光強度に及ぼすパルス幅の影響を示したものである。

これらの図に示されたデータについては、ステンレス試料やジルカロイ試料のように、パルス幅の増加と共に明らかに発光強度が減少する傾向は観られなかった。

図3. 8 a, b, c, d, eは、同じ測定データを(Cr、Fe、Ni、Si、およびNa)毎にまとめたものである。鉄およびケイ素については、レーザー出力が比較的大きい場合には(4.7J/Pの場合)パルス幅の増加に伴い、発光強度が減少する傾向が観られるが、その他の場合にはパルス幅の発光強度に与える顕著な傾向は観られなかった。

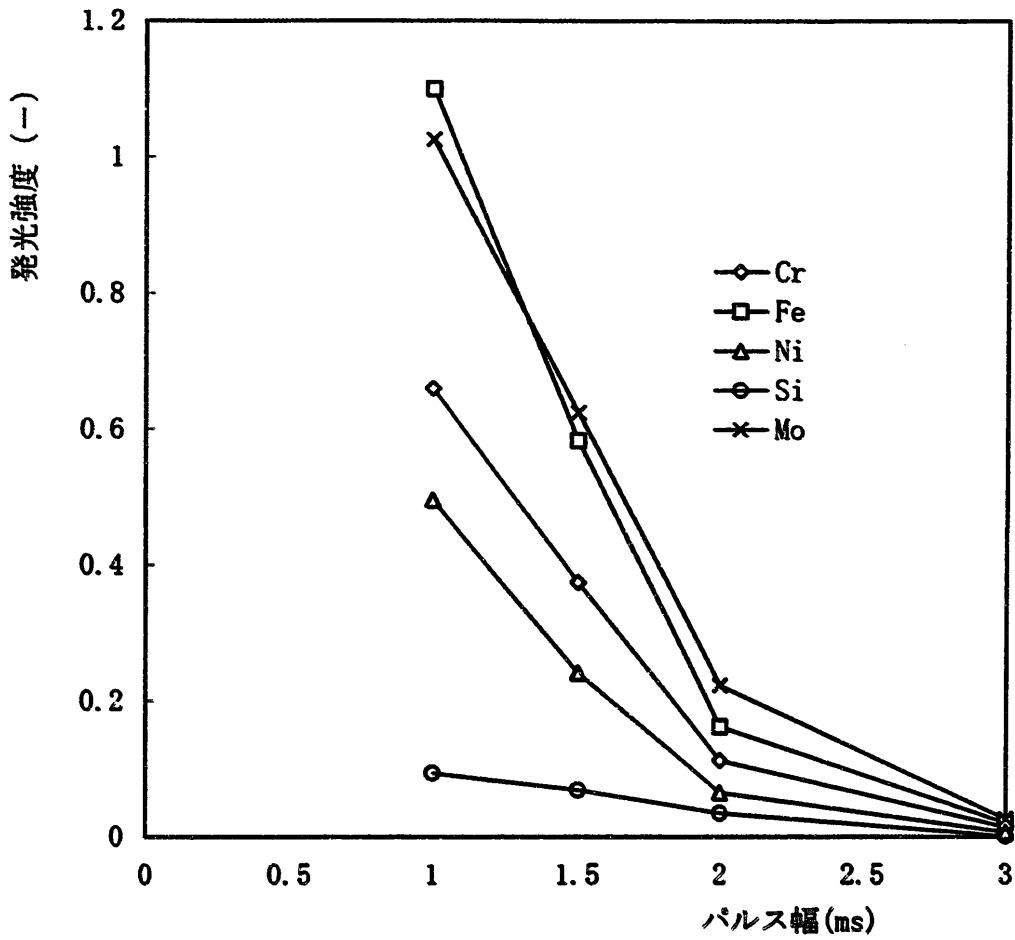


図3. 5 a パルス幅と発光強度
(ステンレス試料 レーザー出力3.5J/P)

測定条件	試料	ss-1
セル		B
レーザー		-
ICP		1.2KW
キャリアガス		1.4l/m
プラズマガス		1.4l/m
アッテネータ		Cr: 95
		Fe: 125
		Ni: 120
		Si: 255
		Mo: 255

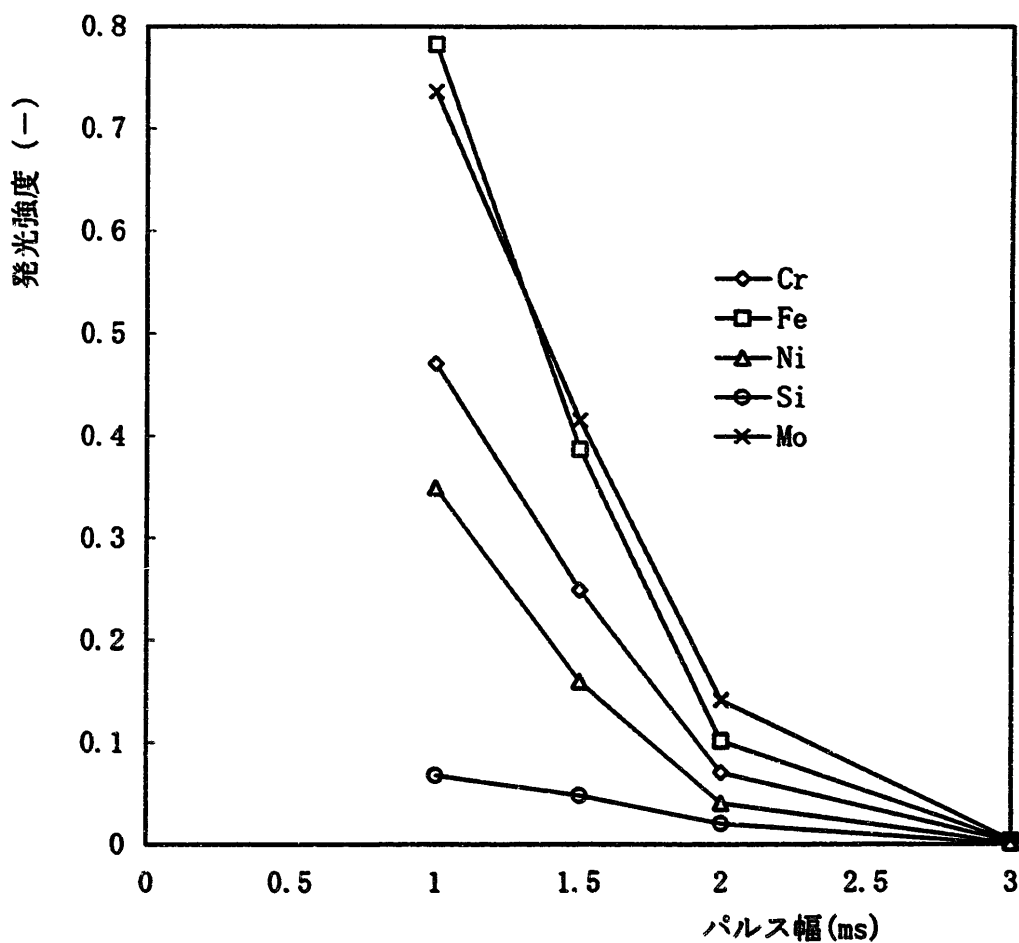


図3. 5 b パルス幅と発光強度
(ステンレス試料 レーザー出力3.0J/P)

測定条件	試料	ss-1
	セル	B
	レーザー	-
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Cr: 95
		Fe:125
		Ni:120
		Si:255
		Mo:255

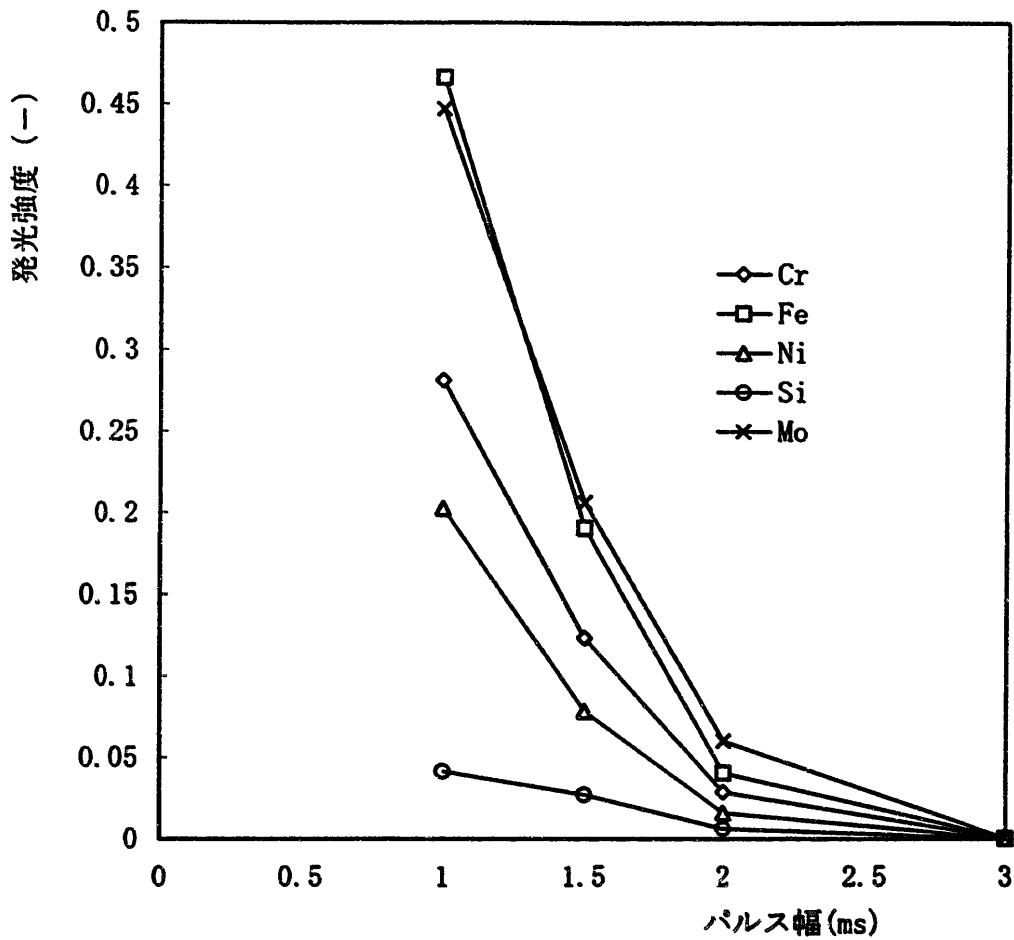


図3.5c パルス幅と発光強度
(ステンレス試料 レーザー出力2.5J/P)

測定条件	試料	ss-1
セル		B
レーザー		-
ICP		1.2KW
キャリアガス		1.4l/m
プラズマガス		1.4l/m
アッテネータ		Cr: 95
		Fe: 125
		Ni: 120
		Si: 255
		Mo: 255

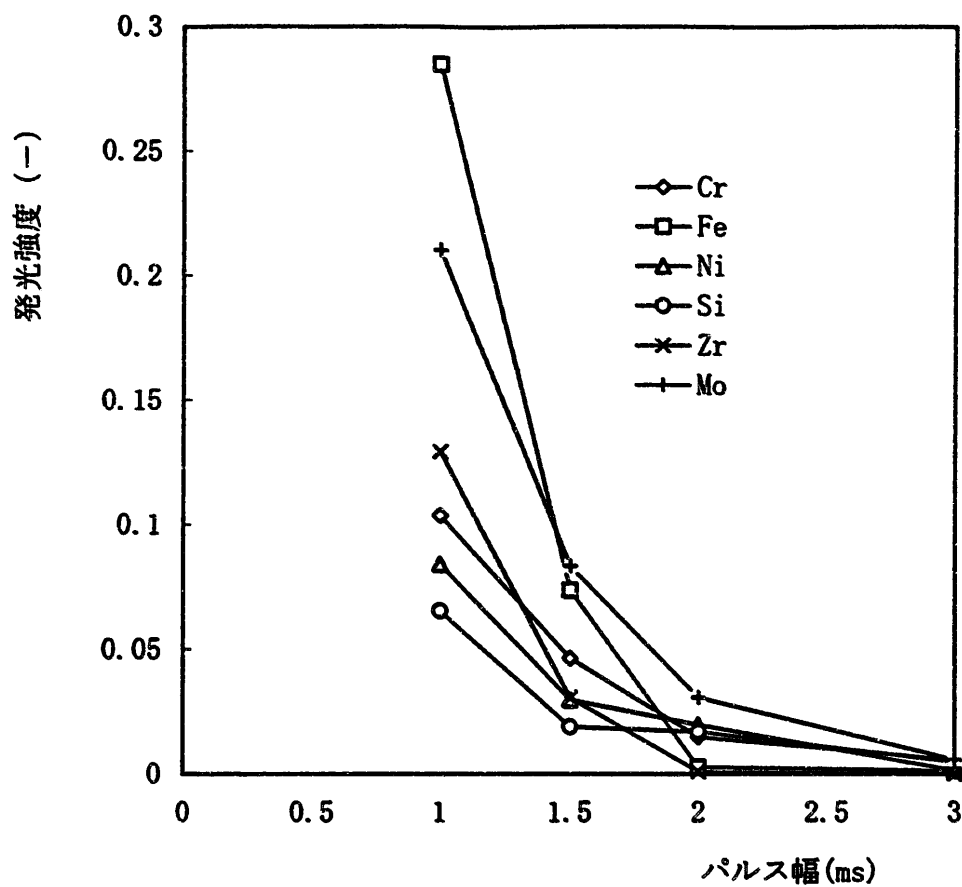


図3. 6 a パルス幅と発光強度
(ジルカロイ試料 レーザー出力3.0J/P)

測定条件	試料	zr-1
	セル	B
	レーザー	-
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Cr:180
		Fe:130
		Ni:190
		Si:255
		Zr: 60
		Mo:255

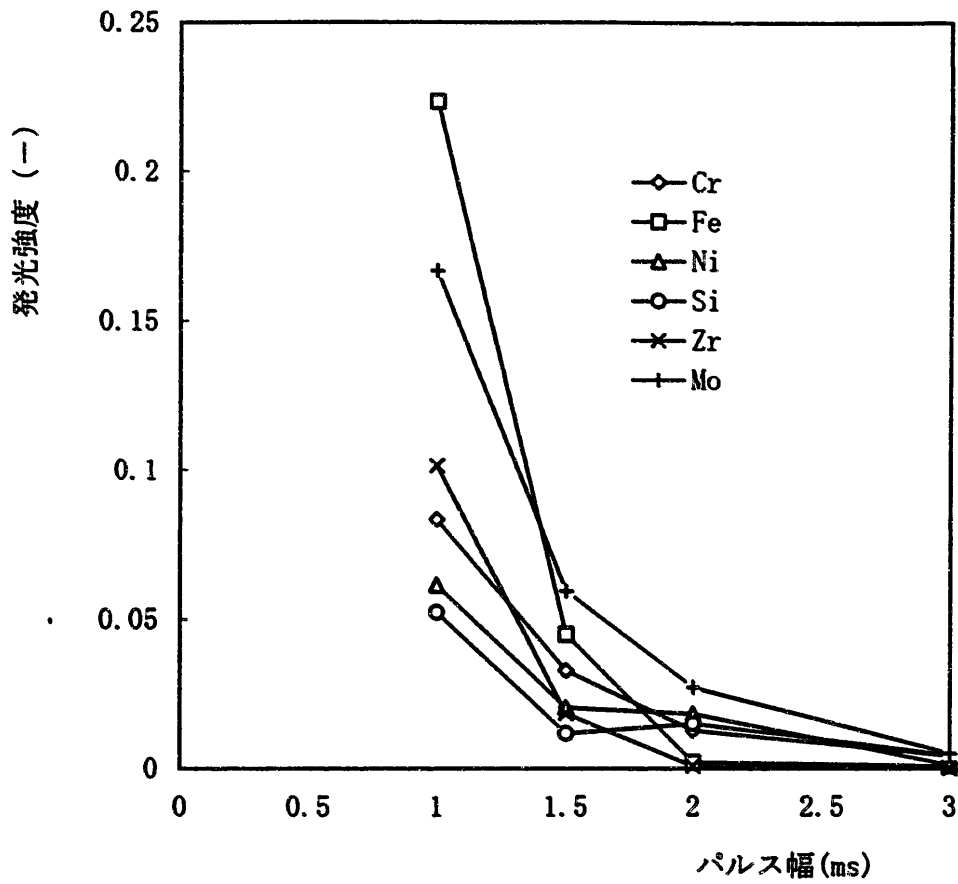


図3. 6 b パルス幅と発光強度
(ジルカロイ試料 レーザー出力2.8J/P)

測定条件	試料	zr-1
	セル	B
	レーザー	-
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Cr:180
		Fe:130
		Ni:190
		Si:255
		Zr: 60
		Mo:255

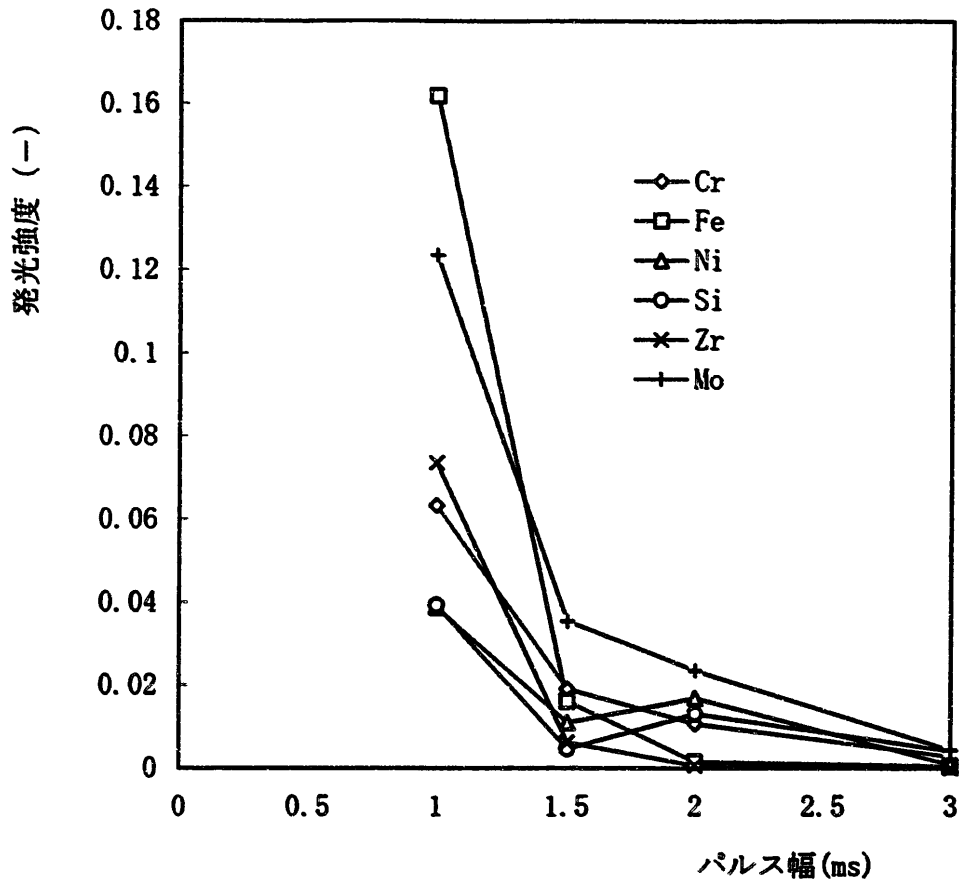


図 3. 6 c パルス幅と発光強度
(ジルカロイ試料 レーザー出力2.6J/P)

測定条件	試料	zr-1
セル	B	B
レーザー	-	-
ICP	1.2KW	1.2KW
キャリアガス	1.4l/m	1.4l/m
プラズマガス	1.4l/m	1.4l/m
アッテネータ	Cr:180	Cr:180
	Fe:130	Fe:130
	Ni:190	Ni:190
	Si:255	Si:255
	Zr: 60	Zr: 60
	Mo:255	Mo:255

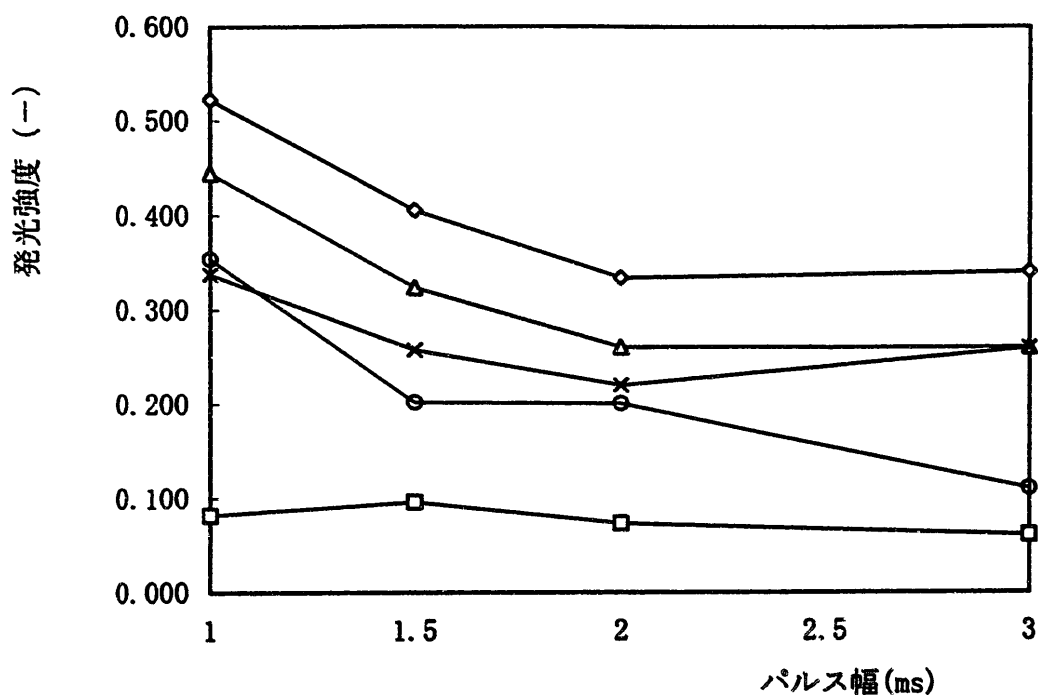


図3. 7 a パルス幅と発光強度
(ガラス試料 レーザー出力：4.7J/P)

○—Cr □—Fe △—Ni
●—Si ×—Na

測定条件	試料	std-6
	セル	B
	レーザー	-
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Cr:155
		Fe:140
		Ni:140
		Si:110
		Na:180

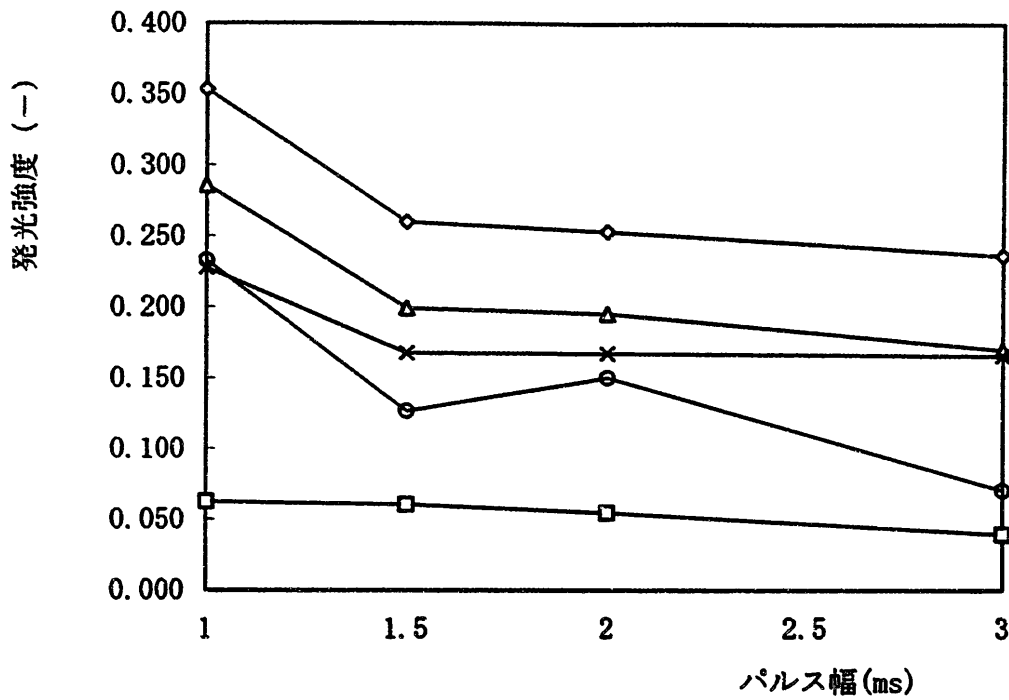


図3. 7 b パルス幅と発光強度
(ガラス試料 レーザー出力: 4.2J/P)

◇ Cr □ Fe △ Ni
○ Si × Na

測定条件

試料	std-6
セル	B
レーザー	-
ICP	1.2KW
キャリアガス	1.4l/m
プラズマガス	1.4l/m
アッテネータ	Cr:155
	Fe:140
	Ni:140
	Si:110
	Na:180

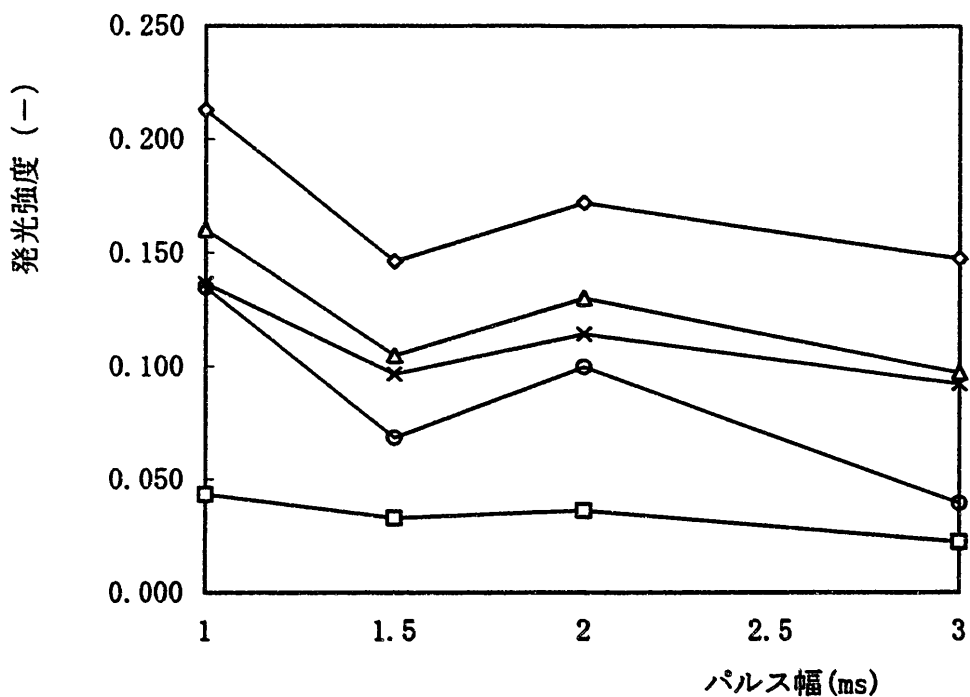


図3.7c パルス幅と発光強度
(ガラス試料 レーザー出力: 3.7J/P)

○—Cr □—Fe △—Ni
●—Si ×—Na

測定条件	試料	std-6
	セル	B
	レーザー	-
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Cr:155
		Fe:140
		Ni:140
		Si:110
		Na:180

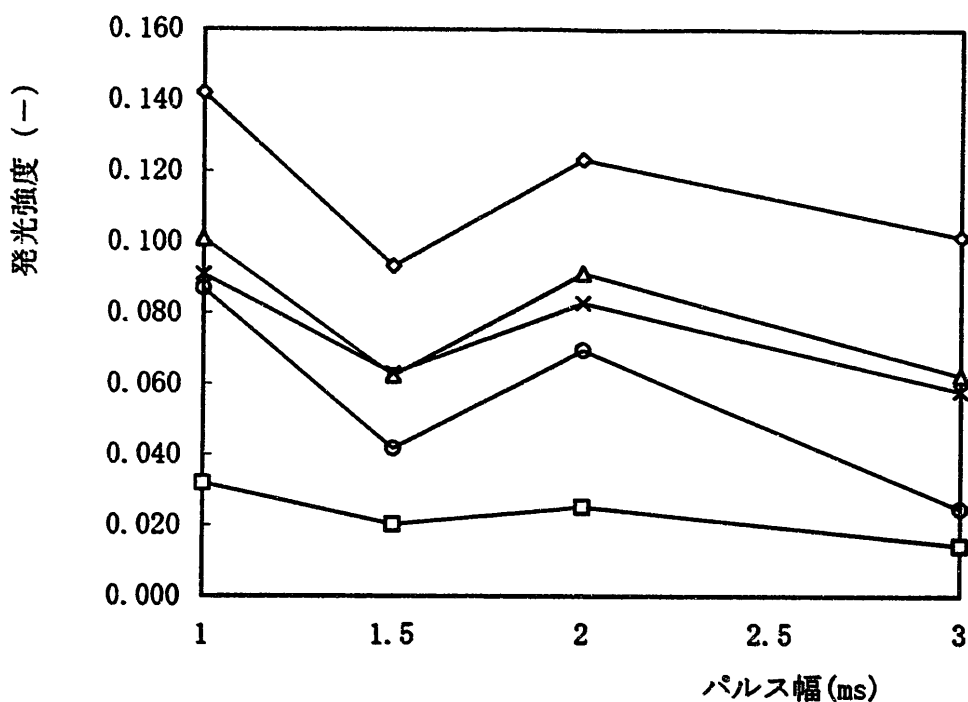


図3. 7 d パルス幅と発光強度
(ガラス試料 レーザー出力：3.4J/P)

◇—Cr □—Fe △—Ni
○—Si ×—Na

測定条件

試料	std-6
セル	B
レーザー	-
ICP	1.2KW
キャリアガス	1.4l/m
プラズマガス	1.4l/m
アッテネータ	Cr:155
	Fe:140
	Ni:140
	Si:110
	Na:180

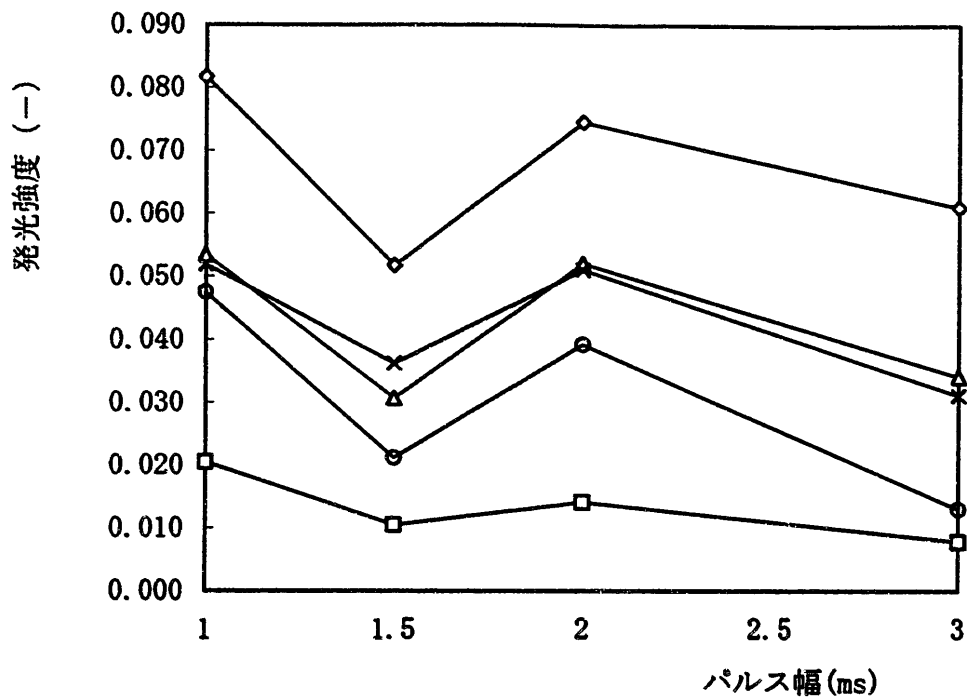


図3. 7 e パルス幅と発光強度
(ガラス試料 レーザー出力: 3.1J/P)

—◇— Cr —□— Fe —△— Ni
—○— Si —×— Na

測定条件

試料	std-6
セル	B
レーザー	-
ICP	1.2KW
キャリアガス	1.4l/m
プラズマガス	1.4l/m
アッテネータ	Cr:155 Fe:140 Ni:140 Si:110 Na:180

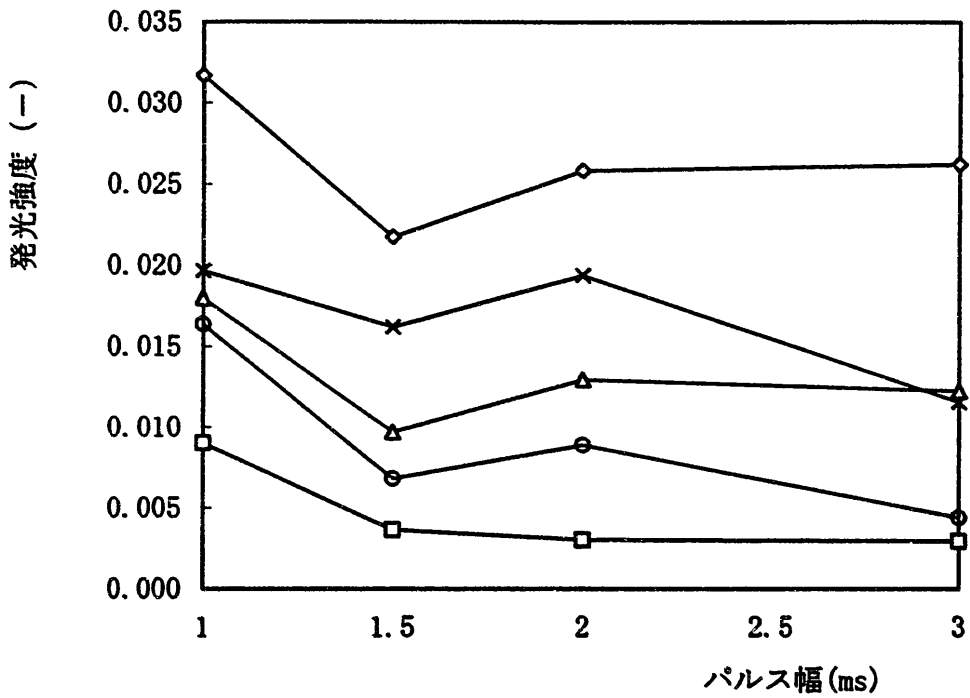


図 3. 7 f パルス幅と発光強度
(ガラス試料 レーザー出力: 2.8J/P)

○—Cr □—Fe △—Ni
●—Si ×—Na

測定条件

試料	std-6
セル	B
レーザー	-
ICP	1.2KW
キャリアガス	1.4l/m
プラズマガス	1.4l/m
アッテネータ	Cr:155 Fe:140 Ni:140 Si:110 Na:180

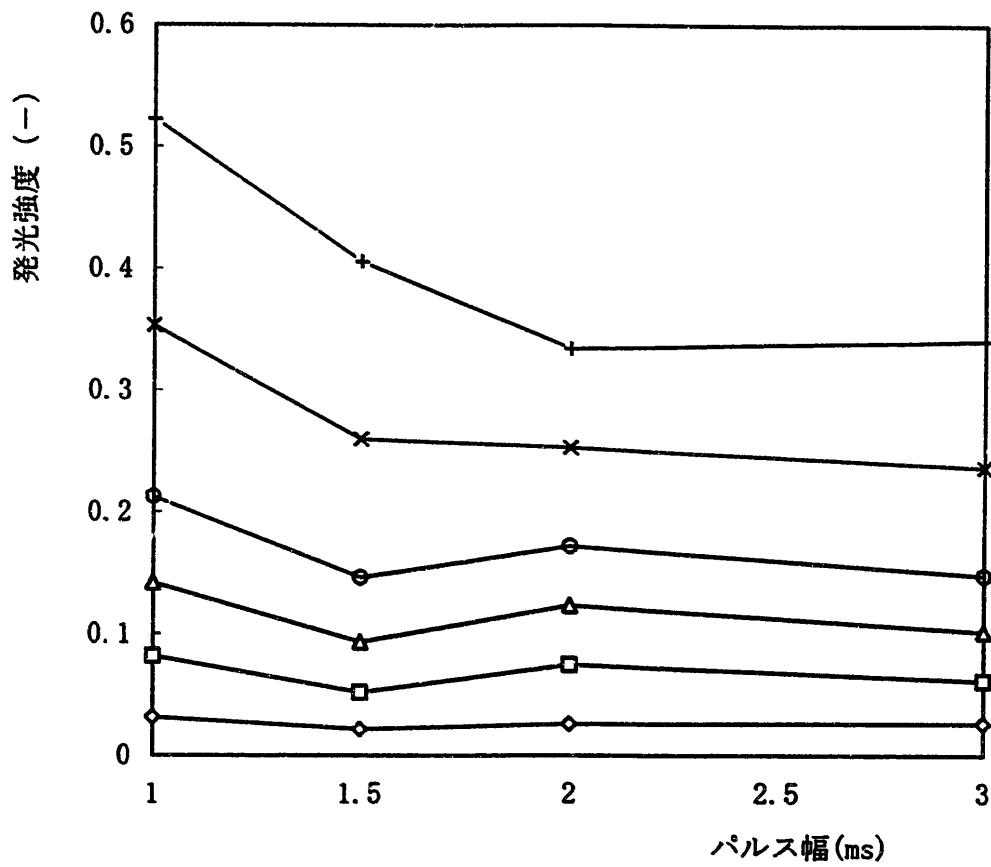


図3. 8 a パルス幅と発光強度 (ガラス試料:Cr)

◇—2.8J/P □—3.1J/P △—3.4J/P
 ○—3.7J/P ×—4.2J/P +—4.7J/P

測定条件	試料	std-6
	セル	B
	レーザー	-
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Cr:155

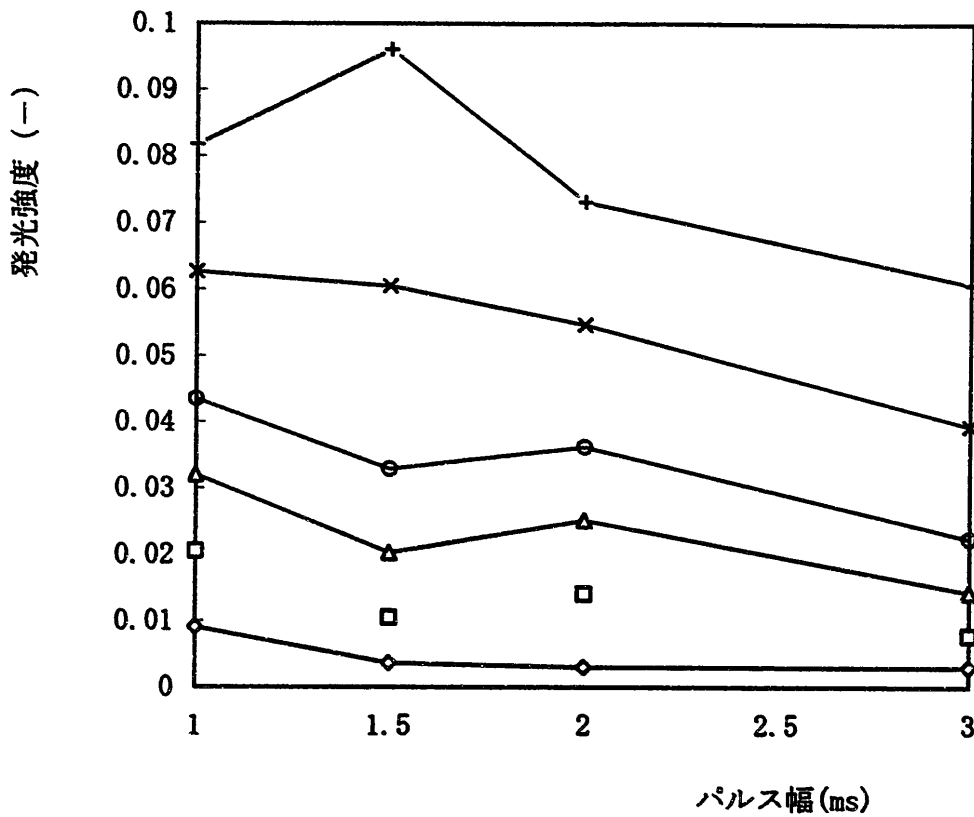


図 3. 8 b パルス幅と発光強度 (ガラス試料:Fe)

◇ 2.8J/P □ 3.1J/P △ 3.4J/P
 ○ 3.7J/P × 4.2J/P + 4.7J/P

測定条件	試料	std-6
	セル	B
	レーザー	-
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Fe:140

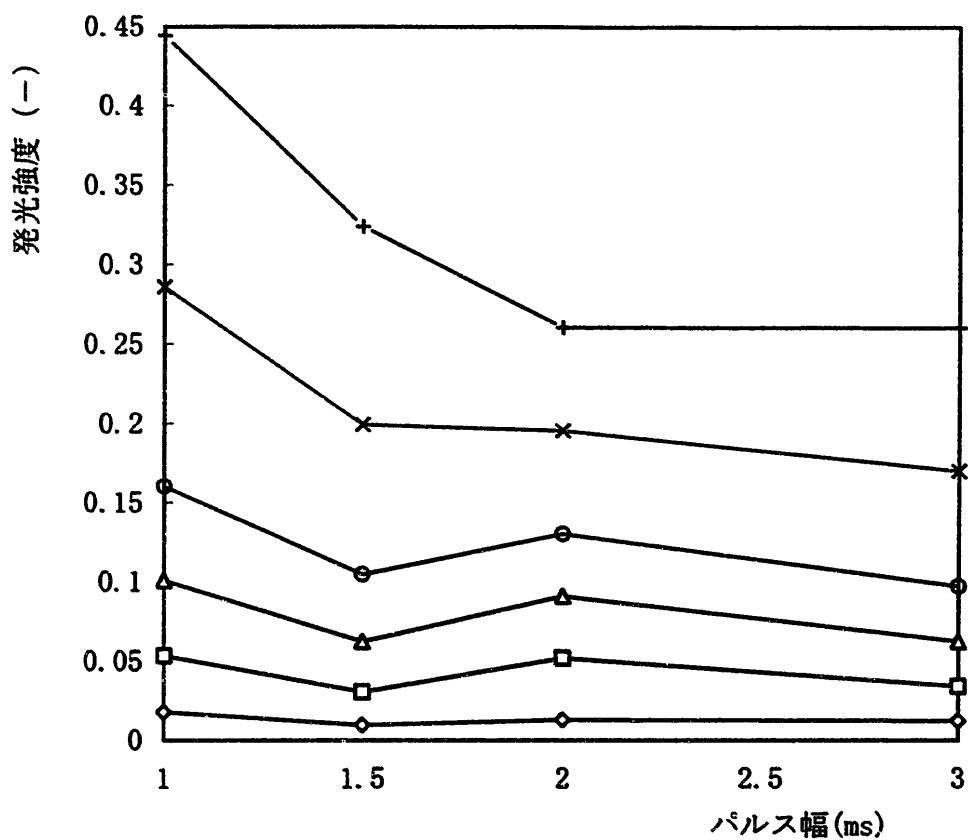


図 3. 8 c パルス幅と発光強度 (ガラス試料: Ni)

◇ 2.8J/P □ 3.1J/P △ 3.4J/P
 ○ 3.7J/P × 4.2J/P + 4.7J/P

測定条件	試料	std-6
	セル	B
	レーザー	-
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Ni:140

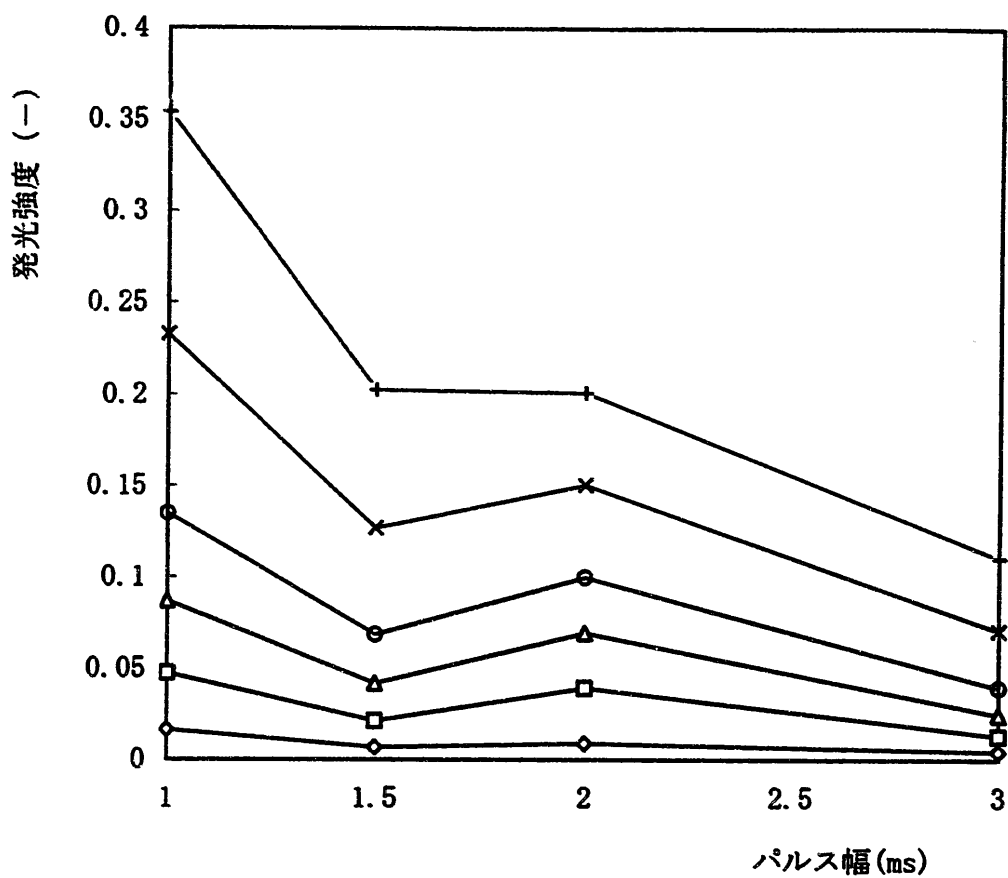


図3. 8 d パルス幅と発光強度 (ガラス試料:Si)

◇—2.8J/P □—3.1J/P △—3.4J/P
 ○—3.7J/P ×—4.2J/P +—4.7J/P

測定条件	試料	std-6
	セル	B
	レーザー	-
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Si:110

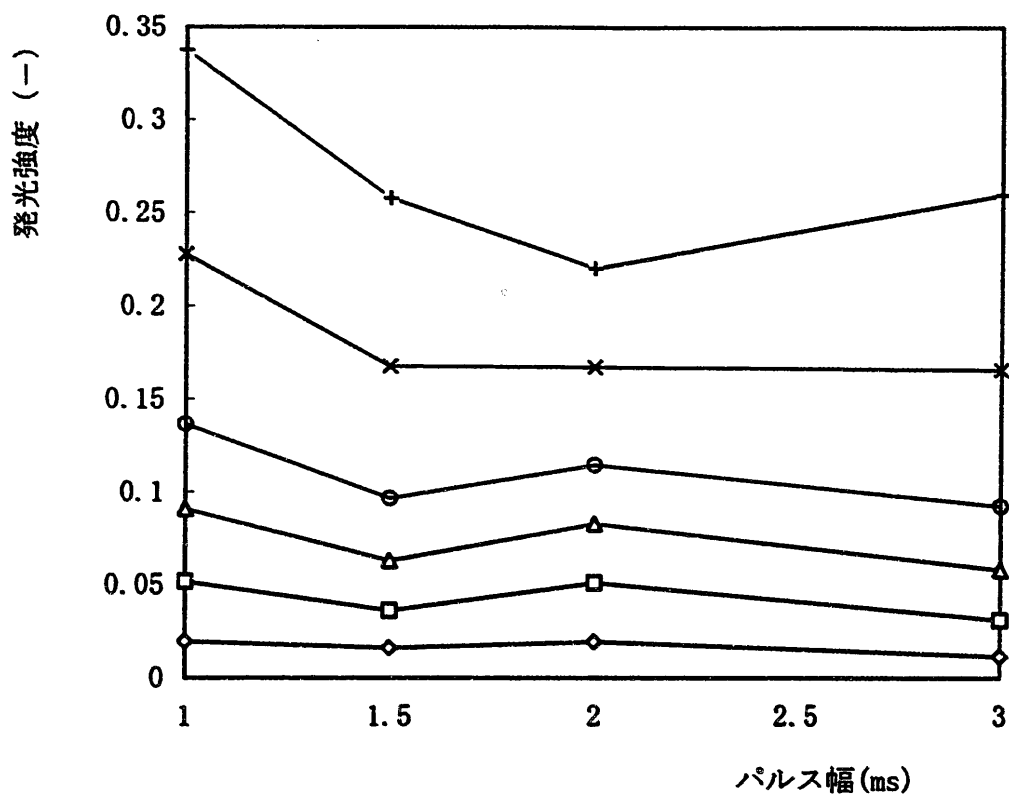


図 3. 8 e パルス幅と発光強度 (ガラス試料:Na)

◇ 2.8J/P □ 3.1J/P △ 3.4J/P
 ○ 3.7J/P × 4.2J/P + 4.7J/P

測定条件	試料	std-6
	セル	B
	レーザー	-
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Na:180

3. 3 キャリアガス流量の影響

従来の溶液分析におけるICP発光分析では、キャリアガス流量が発光強度およびS/B比(信号/バックグラウンド)に大きく影響する要因のひとつであることが知られている。そしてレーザーアブレーションICP発光分析においても重要な要因であることは、これまでの研究より推測される。

そこで、本報告書では、モデル化によるシミュレーション(理論的予測)を行い更に詳しく検討した。

3. 3. 1 シミュレーション

2. 3節において、分析装置を過渡応答モデルとして観ると、レーザーアブレーションICP発光分析装置の場合、インパルス入力に対してセル内の流れの状態によって、図2. 8のような出力が得られることを述べた。

実際には、今回の試験で使用した形状のセルでは、押し出し流れや完全混合流れのような理想流れは発生しにくく、不完全混合流れ(非理想流れ)の発生確率がもっとも高いと考えられる。

不完全混合流れ状態のセル内に投入されたトレーサー濃度(実際の分析では微粒子化された試料濃度)の過渡変化は、セルをそれぞれ等しい体積を持つ小型セルの直列モデルにより近似できることが知られている。⁵⁾

図3. 9に示すように体積が V (ml)の N 個の小型セルが直列に結合されたモデルを仮想する。

キャリアガスを体積流量 v (ml/s)で定常的に流している状態で、ある瞬間(時刻 $t=0$)より濃度 C_0 のトレーサーを含むキャリアガスに切り替える。すなわち、時刻 $t=0$ においてレーザー光が照射されアブレーションが起こった状態を模擬し、 N 番目の小型セルの出口濃度 $C_N(t)$ を求める。

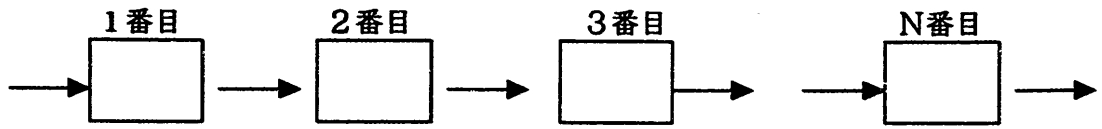


図3. 9 不完全混合流れの直列槽列モデル

ここで、 i 番目のセルと $i-1$ 番目のセル間の非定常状態でのトレーサーの物質移動は i 番目のセル出口濃度を C_i とすると、図3. 10で示される。

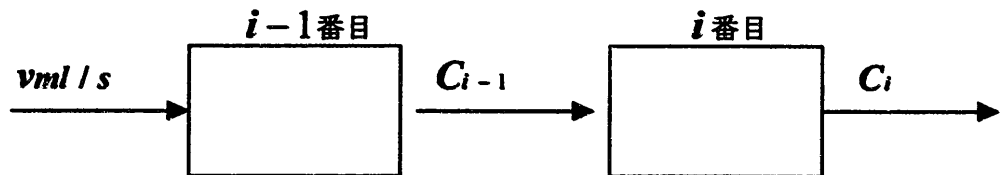


図3. 10 非定常状態での物質収支

i 番目のセルについての物質収支式は、式(3. 1)で表される。

$$V(dC_i / dt) = vC_{i-1} - vC_i \quad (3. 1)$$

セル全体としての滞留時間を t_{AVE} とすると、

$$t_{AVE} = NV / v \quad (3. 2)$$

t_{AVE} を用いて時間 t を無次元化して $\theta = t / t_{AVE}$ とすると、式(3. 1)は、

$$dC_i / d\theta + NC_i = NC_{i-1} \quad (3. 3)$$

となる。

式 (3. 3) を、初期条件

$$C_0 = C, \quad C_1 = C_2 = \dots = C_N = 0 \quad (3. 4)$$

で解くと、式 (2. 5) で示したステップ応答関数 F_θ が得られる。ここで、ステップ応答関数とインパルス応答関数 (滞留時間分布関数) E_θ の間には、

$$dE_\theta = dF_\theta / d\theta \quad (3. 5)$$

の関係があるから、これより式 (2. 10) で示される滞留時間分布関数が導かれる。
ここで、

$$E_\theta = \int_0^\theta E_t dt \quad (3. 6)$$

の関係と、式 (3. 2) より、時刻 t における滞留時間分布関数が次式のように求まる。

$$E_t = (v/V(N-1)!(vt/V)^{N-1} \exp(-vt/V) \quad (3. 7)$$

2. 3. 2項でも述べたように、ICPトーチからの信号強度は、滞留時間分布関数に比例するが、レーザー光照射による全アブレーション量を M 、分析装置に固有の信号強度を φ とすると、信号強度 S_t は次式で表される。

$$S_t = aME_t + \varphi \quad (3. 8)$$

a は装置に固有の係数

すなわち、後述のような、キャリアガスによるICPプラズマの温度低下や、キャリアガス流量によるバックグラウンドの変化等の影響を考慮しなければ、信号強度の理論値は滞留時間分布関数と相似の時間曲線によって表されることになる。

そこで、式 (3. 7) を用い、体積 1 ml および 3 ml の小型セル 10 個のモデルを想定し、キャリアガス流量 v をパラメータとして、1. 0 ml/s から 5. 0 ml/s まで 1. 0 ml/s ステップで変化させたシミュレーションを行った。時間は、0 から 20 秒まで、0. 1 秒刻みで変化させた。

表3. 1および表3. 2に市販の表計算ソフト (Microsoft Excel 5.0)を応用して作成した簡易シミュレーションプログラムを、図3. 11および図3. 13にシミュレーションの結果を示す。図3. 11は小型セルの体積1mlの場合、図3. 13は3mlの場合である。

これより、キャリアガス流量が大きいほど、信号強度のピークは大きく、レーザー照射からピークが発生するまでの時間は短くなることが分かる。

したがって、信号強度のピーク値を発光強度とする場合には、他の条件が同じならばキャリアガス流量が大きいほど、発光強度は大きくなり、感度は高くなる。

ところで、滞留時間分布関数は、その定義より任意の時刻においてセル内に存在する(滞留している)試料の量の、全投入試料量(全アブレーション量)に対する割合であるから、時間についての無限積分値は1. 0となり常に一定である。すなわち、

$$\int_0^{\infty} E dt = 1.0 \quad (3. 9)$$

となる。但し、実際には20秒程度でほぼ滞留量は零となる。

本報告書では、2. 4節に述べたように、信号強度を積分処理したものを発光強度とすることから、理論的にはキャリアガス流量の大小に関係なく、発光強度は一定となるはずである。しかし、実際には、フォトマルの検出限界や光ファイバーによる伝送損失等があることから、分光器の感度下限値が存在する。すなわち、あるレベルより小さな信号は発光強度として検出されない。

そこで、このような諸々の要因による感度下限を全て含む概念としてのフォトマル感度を想定し、発光強度を微小時間で区間積分することにより算出した。これを、キャリアガス流量との関係で示したものが図3. 12および図3. 14である。図3. 12は小型セルの体積1ml、図3. 14は3mlの場合である。なお、フォトマル感度は図3. 11および図3. 13中に時間軸と平行にプロットされた点線で示される。

これより、発光強度は、キャリアガス流量の増加に伴い、単調に増加することが分かった。但し、この曲線については当然に漸近線が存在する。

表3. 1 信号強度へのキャリアガス流量の影響

(シミュレーションプログラム)

by Microsoft Excel 5.0

sec33sim.xls

セルの体積 10 ml
 微小セル数 N 10
 微小セル体積 V 1 ml
 フォトマルの感度 0.03

体積流量 時間 t	信号強度 E t					フォトマルの感度
	1	2	3	4	5	
0	0	0	0	0	0	0.03
0.1	2.49E-15	2.31E-12	1.21E-10	1.94E-09	1.63E-08	0.03
0.2	1.16E-12	9.68E-10	4.57E-08	6.65E-07	5.07E-06	0.03
0.3	4.02E-11	3.05E-08	1.30E-06	1.71E-05	1.18E-04	0.03
0.4	4.84E-10	3.32E-07	1.28E-05	1.53E-04	9.55E-04	0.03
0.5	3.26E-09	2.03E-06	7.09E-05	7.64E-04	4.31E-03	0.03
0.6	1.52E-08	8.57E-06	2.71E-04	2.64E-03	1.35E-02	0.03
0.7	5.52E-08	2.81E-05	8.04E-04	7.09E-03	3.28E-02	0.03
0.8	1.66E-07	7.65E-05	1.98E-03	1.58E-02	6.62E-02	0.03
0.9	4.34E-07	1.81E-04	4.24E-03	3.06E-02	1.16E-01	0.03
1.0	1.01E-06	3.82E-04	8.10E-03	5.29E-02	1.81E-01	0.03
1.1	2.16E-06	7.37E-04	1.42E-02	8.37E-02	2.59E-01	0.03
1.2	4.28E-06	1.32E-03	2.29E-02	1.23E-01	3.44E-01	0.03
1.3	7.96E-06	2.22E-03	3.49E-02	1.69E-01	4.29E-01	0.03
1.4	1.40E-05	3.55E-03	5.04E-02	2.21E-01	5.07E-01	0.03
1.5	2.36E-05	5.40E-03	6.95E-02	2.75E-01	5.72E-01	0.03
1.6	3.82E-05	7.90E-03	9.20E-02	3.30E-01	6.20E-01	0.03
1.7	5.97E-05	1.12E-02	1.18E-01	3.82E-01	6.49E-01	0.03
1.8	9.04E-05	1.53E-02	1.46E-01	4.28E-01	6.59E-01	0.03
1.9	1.33E-04	2.04E-02	1.76E-01	4.67E-01	6.50E-01	0.03
2.0	1.91E-04	2.65E-02	2.07E-01	4.96E-01	6.26E-01	0.03
2.1	2.68E-04	3.36E-02	2.37E-01	5.16E-01	5.89E-01	0.03
2.2	3.69E-04	4.18E-02	2.67E-01	5.26E-01	5.43E-01	0.03
2.3	4.98E-04	5.11E-02	2.95E-01	5.26E-01	4.91E-01	0.03
2.4	6.60E-04	6.14E-02	3.21E-01	5.17E-01	4.37E-01	0.03
2.5	8.63E-04	7.25E-02	3.43E-01	5.00E-01	3.83E-01	0.03
2.6	1.11E-03	8.45E-02	3.62E-01	4.77E-01	3.30E-01	0.03
2.7	1.41E-03	9.72E-02	3.77E-01	4.50E-01	2.81E-01	0.03
2.8	1.77E-03	1.10E-01	3.87E-01	4.18E-01	2.37E-01	0.03
2.9	2.20E-03	1.24E-01	3.93E-01	3.84E-01	1.97E-01	0.03
3.0	2.70E-03	1.38E-01	3.95E-01	3.49E-01	1.62E-01	0.03
3.1	3.28E-03	1.51E-01	3.93E-01	3.15E-01	1.32E-01	0.03
3.2	3.95E-03	1.65E-01	3.88E-01	2.81E-01	1.07E-01	0.03
3.3	4.72E-03	1.78E-01	3.79E-01	2.48E-01	8.53E-02	0.03
3.4	5.58E-03	1.91E-01	3.67E-01	2.18E-01	6.76E-02	0.03
3.5	6.56E-03	2.03E-01	3.53E-01	1.89E-01	5.33E-02	0.03
3.6	7.65E-03	2.14E-01	3.37E-01	1.64E-01	4.16E-02	0.03
3.7	8.85E-03	2.24E-01	3.20E-01	1.40E-01	3.23E-02	0.03
3.8	1.02E-02	2.33E-01	3.01E-01	1.20E-01	2.49E-02	0.03
3.9	1.16E-02	2.41E-01	2.82E-01	1.01E-01	1.91E-02	0.03
4.0	1.32E-02	2.48E-01	2.62E-01	8.52E-02	1.45E-02	0.03
4.1	1.50E-02	2.54E-01	2.42E-01	7.14E-02	1.10E-02	0.03
4.2	1.68E-02	2.58E-01	2.23E-01	5.94E-02	8.30E-03	0.03
4.3	1.88E-02	2.61E-01	2.04E-01	4.92E-02	6.22E-03	0.03
4.4	2.09E-02	2.63E-01	1.86E-01	4.06E-02	4.64E-03	0.03
4.5	2.32E-02	2.64E-01	1.69E-01	3.33E-02	3.45E-03	0.03

表3. 2 信号強度へのキャリアガス流量の影響
(シミュレーションプログラム)

by Microsoft Excel 5.0 sec33sim.xls

セルの体積 30 ml
 微小セル数 N 10
 微小セル体積 V 3 ml
 フォトマルの感度 0.03

体積流量 時間 t	信号強度 E t					フォトマルの感度
	1 v=1.0ml/s	2 v=2.0ml/s	3 v=3.0ml/s	4 v=4.0ml/s	5 v=5.0ml/s	
0	0	0	0	0	0	0.03
0.1	4.51E-20	4.47E-17	2.49E-15	4.28E-14	3.86E-13	0.03
0.2	2.24E-17	2.14E-14	1.16E-12	1.92E-11	1.67E-10	0.03
0.3	8.31E-16	7.70E-13	4.02E-11	6.46E-10	5.44E-09	0.03
0.4	1.07E-14	9.60E-12	4.84E-10	7.53E-09	6.13E-08	0.03
0.5	7.72E-14	6.69E-11	3.26E-09	4.91E-08	3.87E-07	0.03
0.6	3.85E-13	3.23E-10	1.52E-08	2.22E-07	1.69E-06	0.03
0.7	1.49E-12	1.21E-09	5.52E-08	7.77E-07	5.73E-06	0.03
0.8	4.80E-12	3.76E-09	1.66E-07	2.26E-06	1.61E-05	0.03
0.9	1.34E-11	1.02E-08	4.34E-07	5.71E-06	3.94E-05	0.03
1.0	3.34E-11	2.45E-08	1.01E-06	1.29E-05	8.61E-05	0.03
1.1	7.63E-11	5.41E-08	2.16E-06	2.66E-05	1.72E-04	0.03
1.2	1.61E-10	1.11E-07	4.28E-06	5.10E-05	3.18E-04	0.03
1.3	3.21E-10	2.13E-07	7.96E-06	9.17E-05	5.54E-04	0.03
1.4	6.05E-10	3.88E-07	1.40E-05	1.56E-04	9.13E-04	0.03
1.5	1.09E-09	6.76E-07	2.36E-05	2.55E-04	1.44E-03	0.03
1.6	1.88E-09	1.13E-06	3.82E-05	3.98E-04	2.18E-03	0.03
1.7	3.14E-09	1.82E-06	5.97E-05	6.02E-04	3.18E-03	0.03
1.8	5.08E-09	2.86E-06	9.04E-05	8.81E-04	4.50E-03	0.03
1.9	7.99E-09	4.35E-06	1.33E-04	1.25E-03	6.20E-03	0.03
2.0	1.23E-08	6.45E-06	1.91E-04	1.74E-03	8.32E-03	0.03
2.1	1.84E-08	9.36E-06	2.68E-04	2.36E-03	1.09E-02	0.03
2.2	2.71E-08	1.33E-05	3.69E-04	3.14E-03	1.41E-02	0.03
2.3	3.90E-08	1.86E-05	4.98E-04	4.11E-03	1.78E-02	0.03
2.4	5.54E-08	2.55E-05	6.60E-04	5.27E-03	2.21E-02	0.03
2.5	7.74E-08	3.44E-05	8.63E-04	6.66E-03	2.70E-02	0.03
2.6	1.07E-07	4.58E-05	1.11E-03	8.30E-03	3.25E-02	0.03
2.7	1.45E-07	6.02E-05	1.41E-03	1.02E-02	3.86E-02	0.03
2.8	1.94E-07	7.82E-05	1.77E-03	1.24E-02	4.53E-02	0.03
2.9	2.58E-07	1.00E-04	2.20E-03	1.49E-02	5.26E-02	0.03
3.0	3.38E-07	1.27E-04	2.70E-03	1.76E-02	6.04E-02	0.03
3.1	4.39E-07	1.60E-04	3.28E-03	2.07E-02	6.87E-02	0.03
3.2	5.65E-07	1.99E-04	3.95E-03	2.42E-02	7.74E-02	0.03
3.3	7.21E-07	2.46E-04	4.72E-03	2.79E-02	8.64E-02	0.03
3.4	9.12E-07	3.01E-04	5.58E-03	3.19E-02	9.57E-02	0.03
3.5	1.15E-06	3.65E-04	6.56E-03	3.63E-02	1.05E-01	0.03
3.6	1.43E-06	4.40E-04	7.65E-03	4.09E-02	1.15E-01	0.03
3.7	1.77E-06	5.27E-04	8.85E-03	4.58E-02	1.24E-01	0.03
3.8	2.17E-06	6.27E-04	1.02E-02	5.10E-02	1.34E-01	0.03
3.9	2.65E-06	7.41E-04	1.16E-02	5.63E-02	1.43E-01	0.03
4.0	3.22E-06	8.70E-04	1.32E-02	6.19E-02	1.52E-01	0.03
4.1	3.90E-06	1.02E-03	1.50E-02	6.77E-02	1.61E-01	0.03
4.2	4.68E-06	1.18E-03	1.68E-02	7.36E-02	1.69E-01	0.03
4.3	5.59E-06	1.37E-03	1.88E-02	7.96E-02	1.77E-01	0.03
4.4	6.65E-06	1.57E-03	2.09E-02	8.57E-02	1.84E-01	0.03
4.5	7.88E-06	1.80E-03	2.32E-02	9.18E-02	1.91E-01	0.03

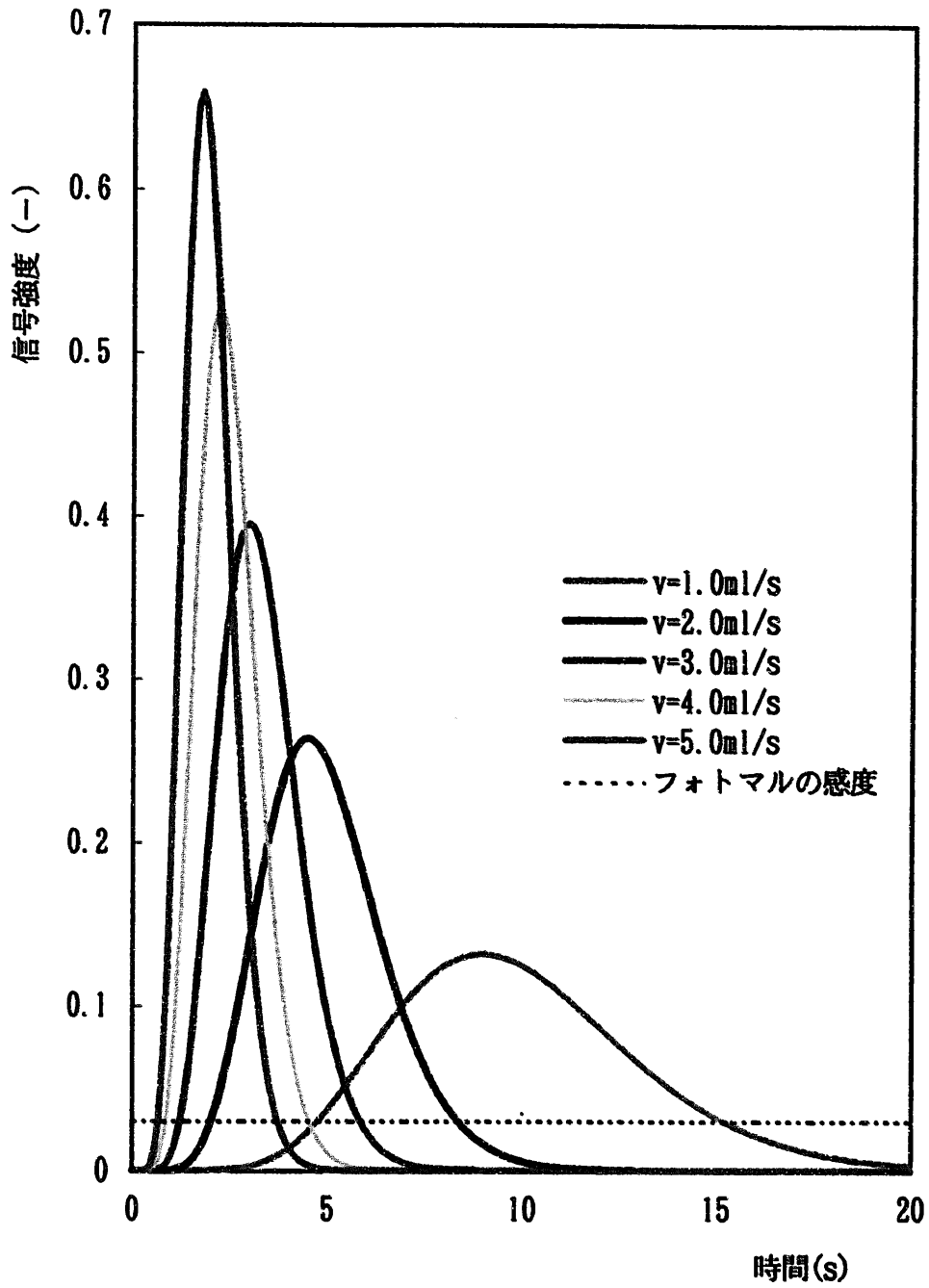


図3. 11 信号強度へのキャリアガス流量の影響 (シミュレーション)

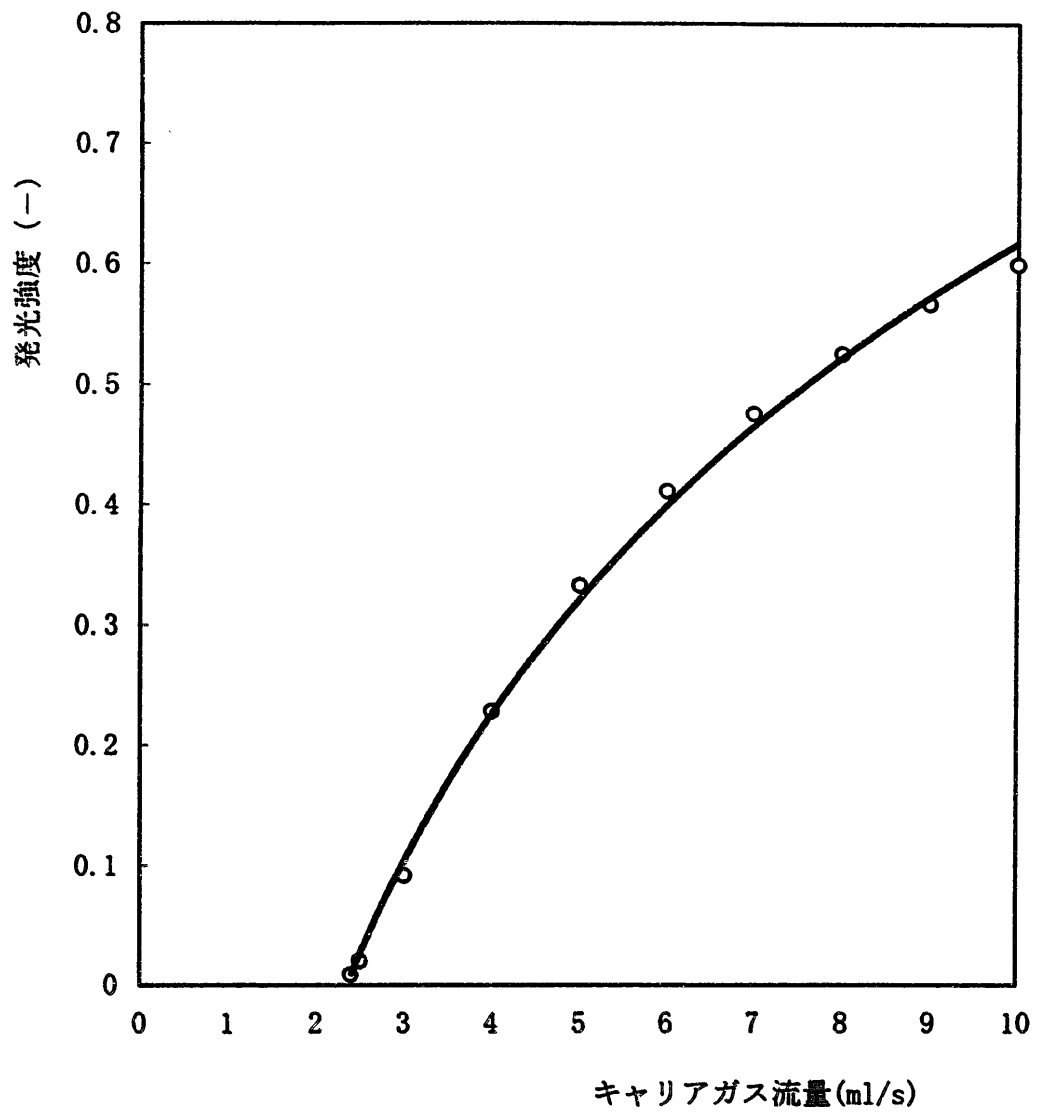


図3. 12 キャリアガス流量と発光強度
(シミュレーション)

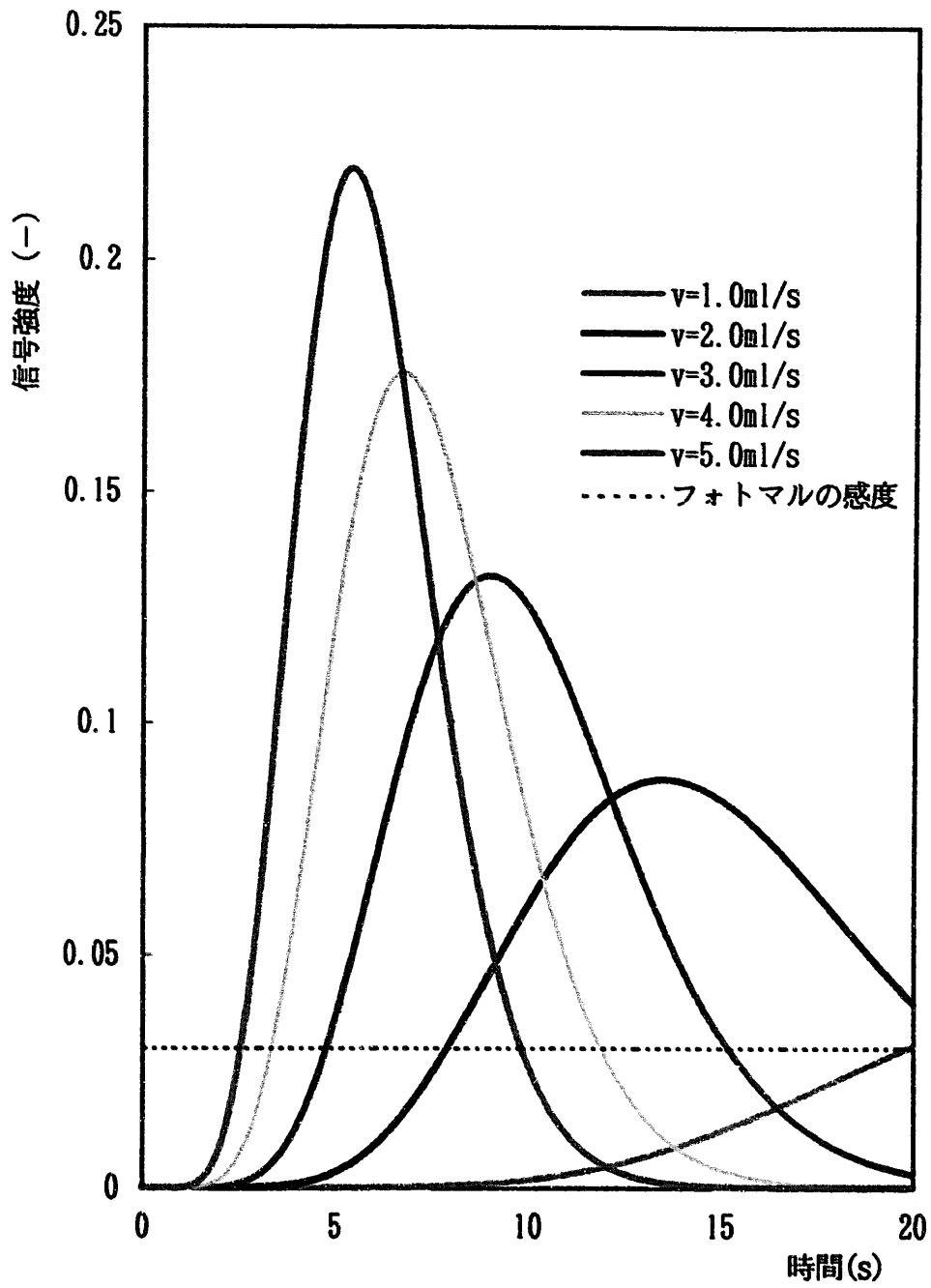


図3. 13 信号強度へのキャリアガス流量の影響
(シミュレーション)

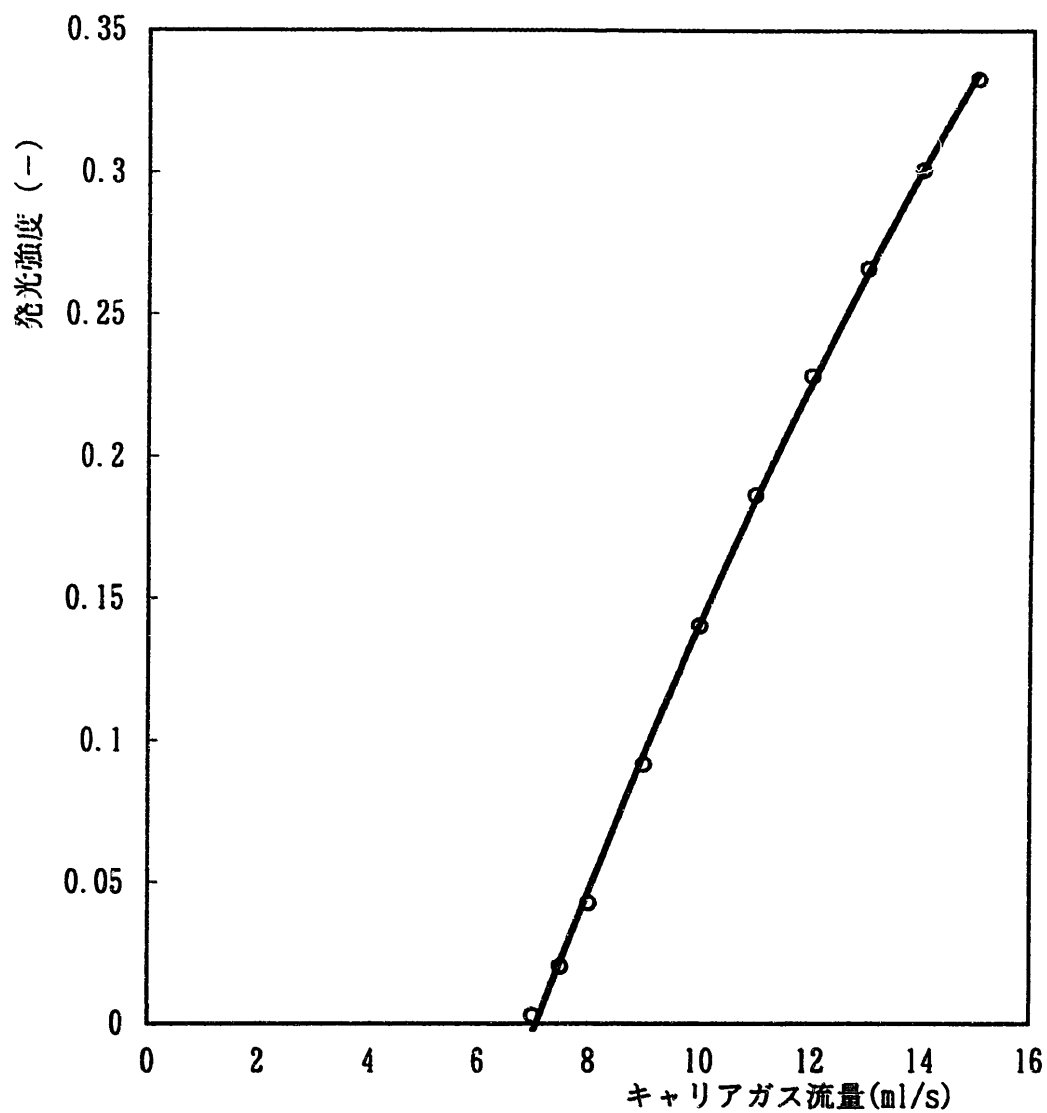


図3. 14 キャリアガス流量と発光強度
(シミュレーション)

3. 3. 2 測定結果

実際の試験装置を使った測定により得られたキャリアガス流量と発光強度の関係を 図 3. 15 以下に示す。

図 3. 15 に、ステンレス試料の測定結果を示す。

図 3. 12 および図 3. 14 に示したシミュレーションによる理論予測と異なり、発光強度をキャリアガス流量に対してプロットすると、極大点を持つことが分かった。これは、理論的には、前項で述べた様に発光強度はキャリアガス流量の増加と共にある限度までは単調増加するが、一方でキャリアガスがプラズマの冷却剤として働くため、キャリアガス流量増加によるプラズマ温度低下の影響が大きくなるためと考えられている。また、キャリアガス流量が増えると、バックグラウンドが大きくなることが予想されるため、信号とバックグラウンドの比 (S/B 比) が、最適なキャリアガス流量選定の際には重要なファクターとなる。

図 3. 16 a, b に、ステンレス試料の (S/B 比) の測定結果を示す。

これらの測定結果によれば、ステンレス試料の場合、発光強度と S/B 比の極大点を示すキャリアガス流量は、ほぼ同じである。これは、今回の試験では、バックグラウンドを単にアルゴンガスが単独で ICP へ供給される状態としたことによると考えられる。

例えば、溶液分析において硝酸水溶液中の Cr を分析対象とする場合には試料と同組成の硝酸水溶液から Cr のみを除いたものが ICP へ供給される状態での発光強度がバックグラウンドとされる。これと同様に考えると、レーザーアブレーションによる固体分析においては、当該固体試料から、測定対象成分元素のみを除いた固体試料を、レーザーアブレーションで、ICP へ供給させた状態での発光強度をバックグラウンドとすることが望ましい。今回の試験では、このような固体試料の準備ができていなかったため、やむを得ずアルゴンガスが単独で ICP へ供給される状態をバックグラウンドとしたが、上記の様なバックグラウンドによれば、 S/B 比が極大点を示すキャリアガス流量も変化すると思われる。

今回の試験に関する限り、ステンレス試料の場合、1.3l/mから1.4l/mが、全元素の最大公約数的な意味での、最適キャリアガス流量であるといえる。

図3. 17に、ジルカロイ試料のキャリアガス流量と発光強度の関係を、図3. 18 a, b, cに、キャリアガス流量とS/B比を示す。

ジルカロイ試料も、おおむねステンレス試料と同様の特性を示した。

図3. 19 a, bに、ガラス試料のキャリアガス流量と発光強度の関係を、図3. 20 a, b, cに、キャリアガス流量とS/B比を示す。

ガラス試料は、ケイ素とジルコニウムが、キャリアガス流量の最も小さい場合に最大値を示した。このデータだけでは理論予測は難しいが、よりキャリアガス流量が小さい場合に極大点を持つと考えられる。その原因として考えられるのが最適プラズマ温度の違いである。

その評価のためには、例えば測光高さを変化させたデータの取得など発光強度とプラズマ温度の関係を詳細に検討する必要がある。

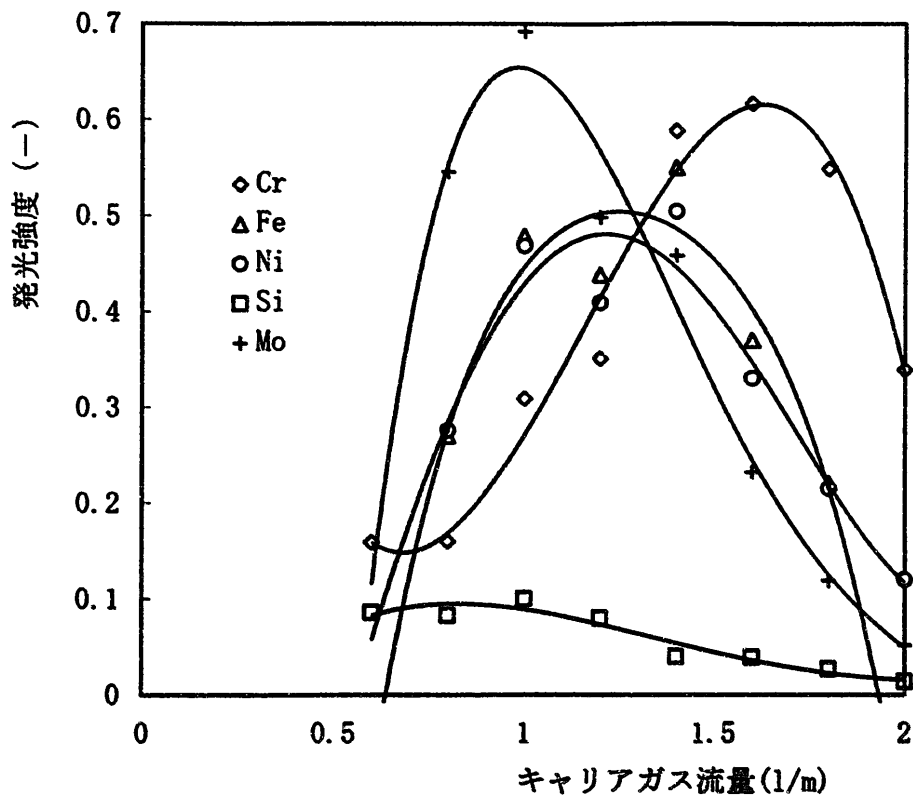


図3. 15 キャリアガス流量と発光強度 (ステンレス試料)

測定条件	試料	ss-1	
	セル	B	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	-	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Cr: 60	
		Fe: 80	
		Ni: 80	
		Si: 255	
		Mo: 230	

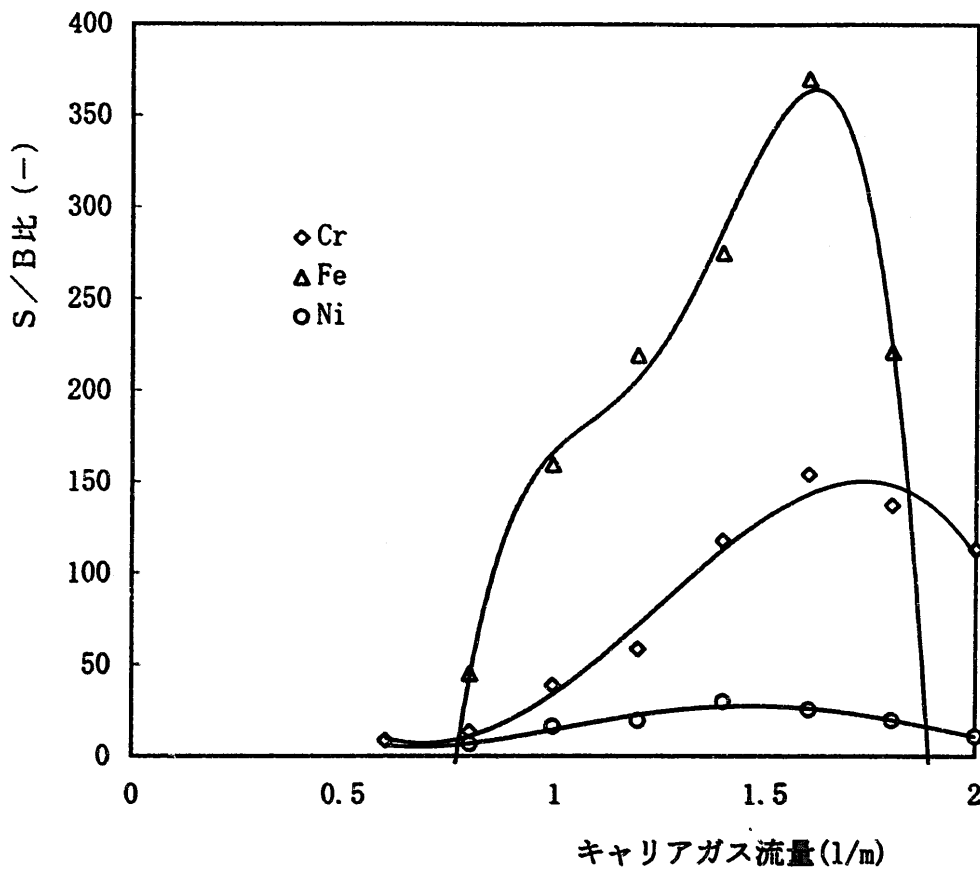


図3. 16 a キャリアガス流量とS/B比 (ステンレス試料)

測定条件

試料	ss-1
セル	B
レーザー	2.6J/P 1.0ms
ICP	1.2KW
キャリアガス	-
プラズマガス	1.4l/m
アッテネータ	Cr: 60 Fe: 80 Ni: 80 Si: 255 Mo: 230

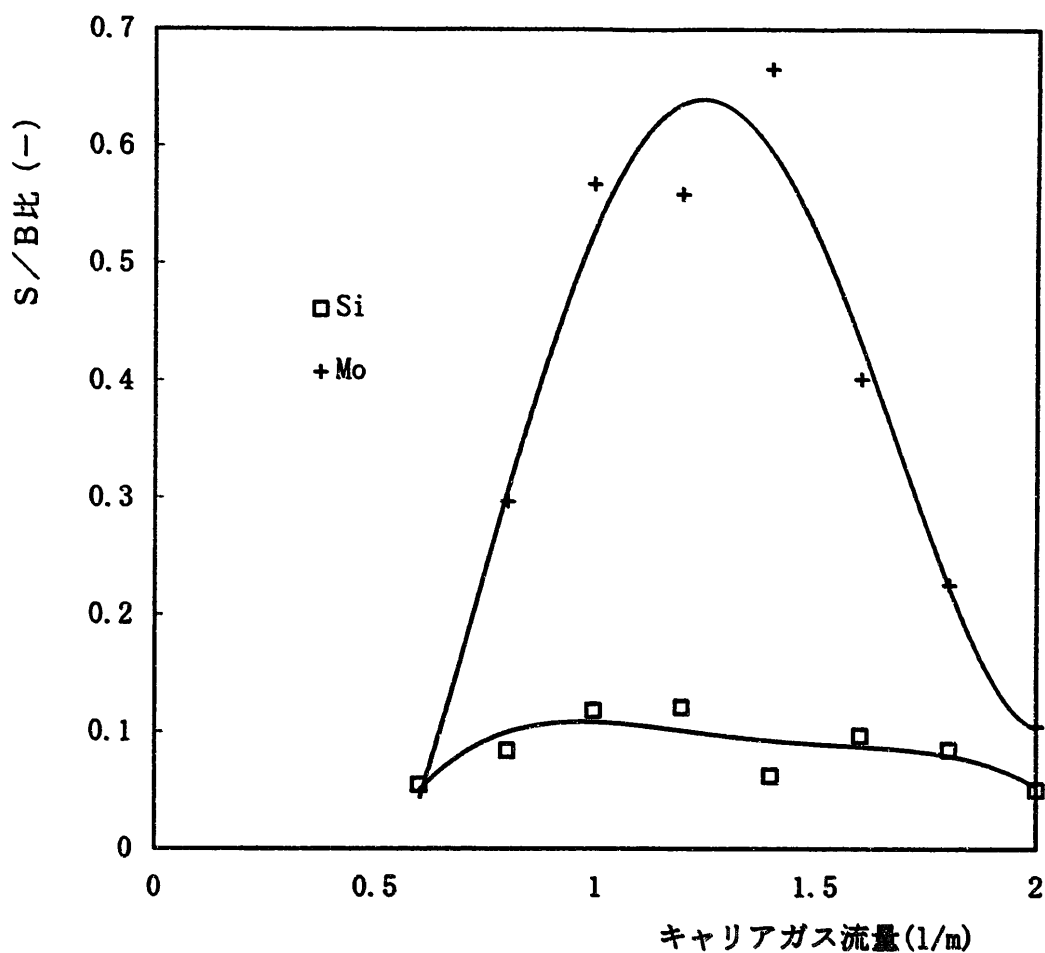


図3. 16 b キャリアガス流量とS/B比 (ステンレス試料)

測定条件	試料	ss-1	
	セル	B	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	-	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Cr: 60	
		Fe:80	
		Ni:80	
		Si:255	
		Mo:230	

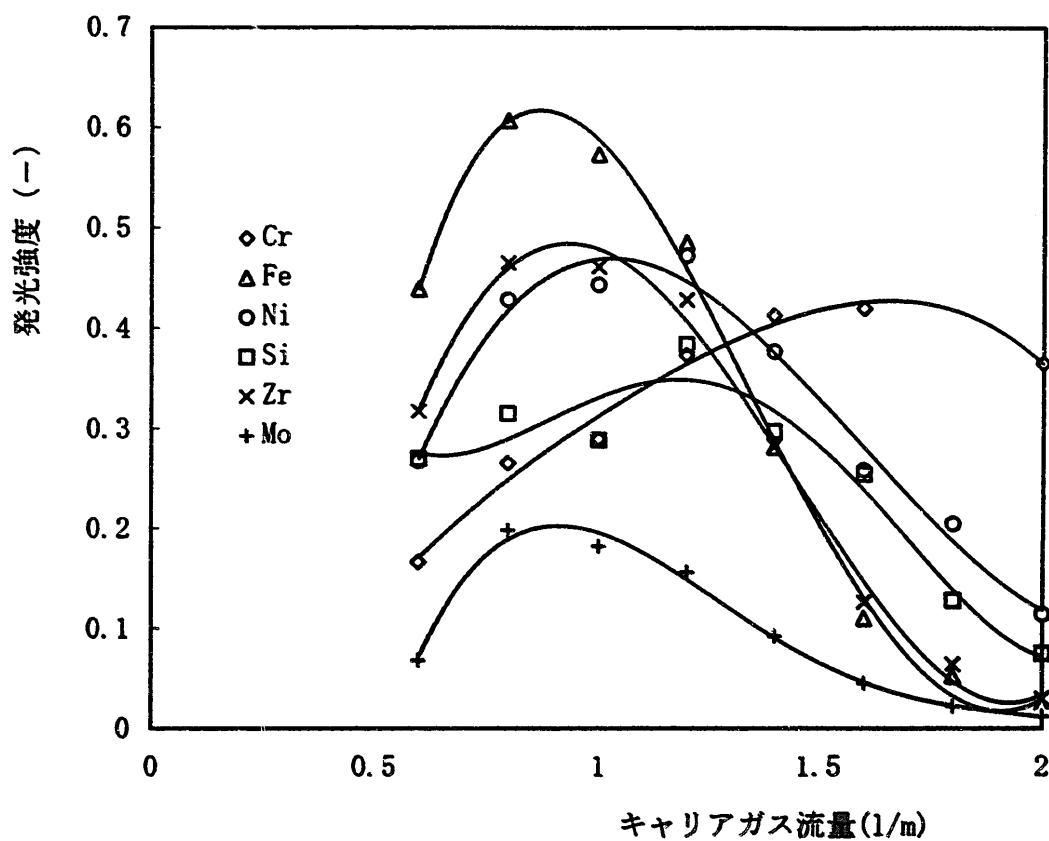


図3. 17 キャリアガス流量と発光強度 (ジルカロイ試料)

測定条件	試料	セル	レーザー	ICP	キャリアガス	プラズマガス	アッテネータ
	zr-1	B	4.4J/P 1.5ms	1.2KW	-	1.4l/m	Cr:190 Fe:120 Ni:220 Si:255 Zr: 50 Mo:200

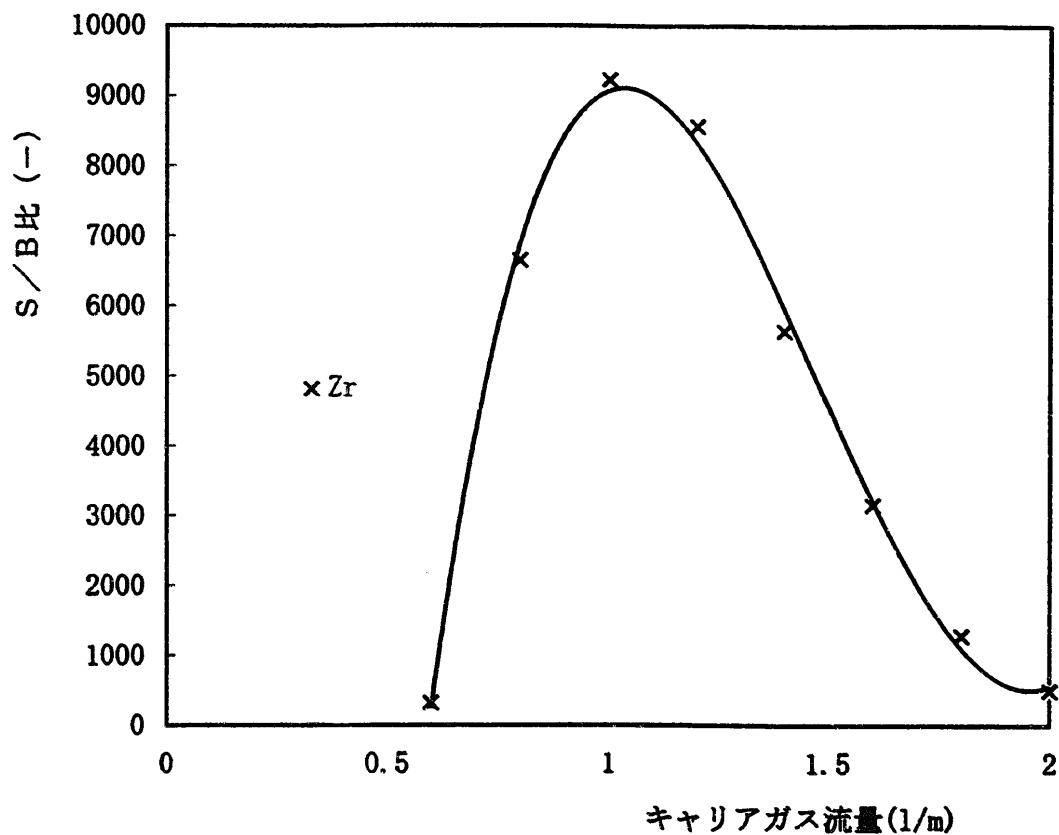


図3. 18 a キャリアガス流量とS/B比 (ジルカロイ試料)

測定条件

試料	zr-1
セル	B
レーザー	4.4J/P 1.5ms
ICP	1.2KW
キャリアガス	-
プラズマガス	1.4l/m
アッテネータ	Cr:190
	Fe:120
	Ni:220
	Si:255
	Zr: 50
	Mo:200

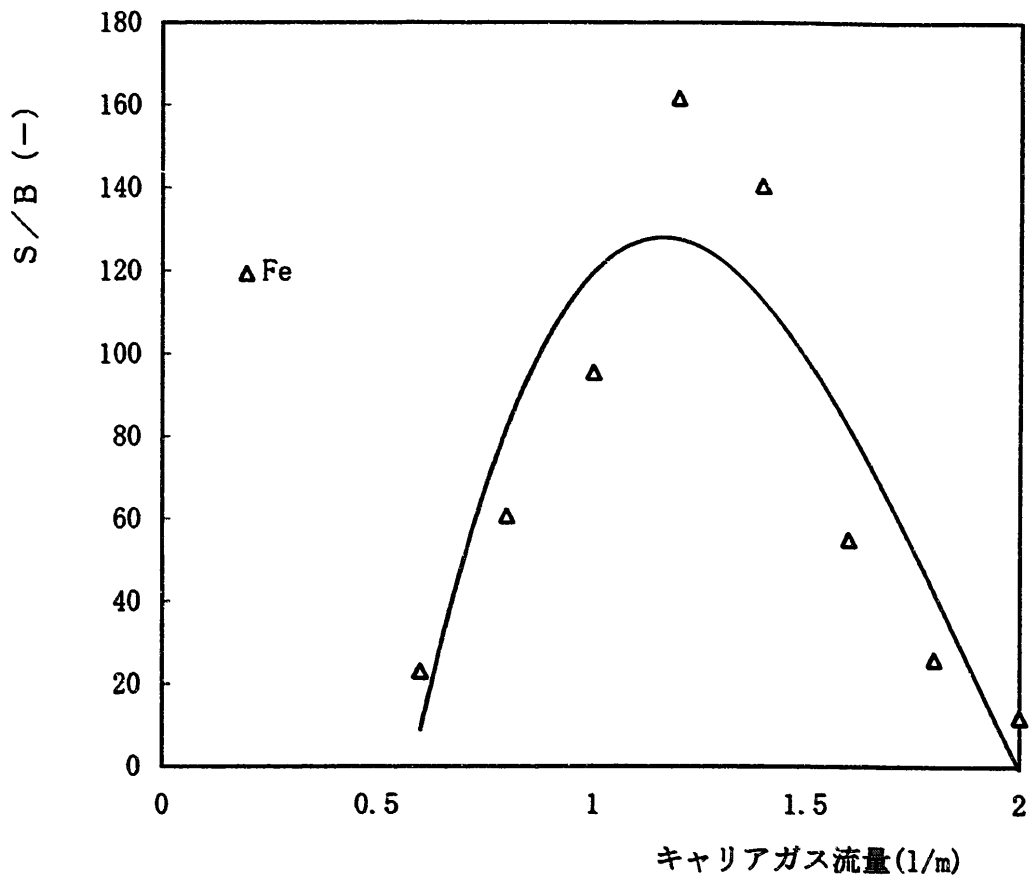


図3. 18 b キャリアガス流量とS/B比 (ジルカロイ試料)

測定条件

試料	zr-1	
セル	B	
レーザー	4.4J/P	1.5ms
ICP	1.2KW	
キャリアガス	-	
プラズマガス	1.4l/m	
アッテネータ	Cr:190	
	Fe:120	
	Ni:220	
	Si:255	
	Zr: 50	
	Mo:200	

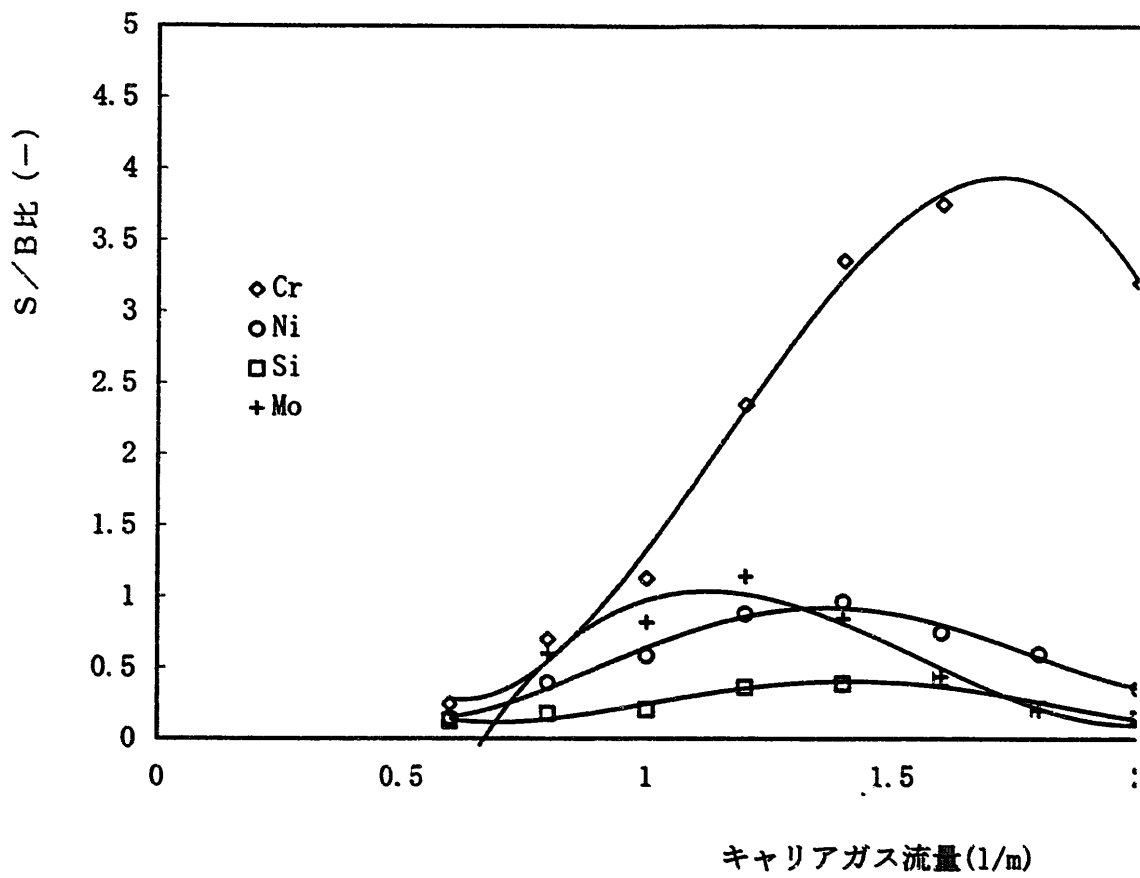


図 3. 18 c キャリアガス流量と S/B 比 (ジルカロイ試料)

測定条件	試料	zr-1
セル	B	
レーザー	4.4J/P	1.5ms
ICP	1.2KW	
キャリアガス	-	
プラズマガス	1.4l/m	
アッテネータ	Cr:190	
	Fe:120	
	Ni:220	
	Si:255	
	Zr: 50	
	Mo:200	

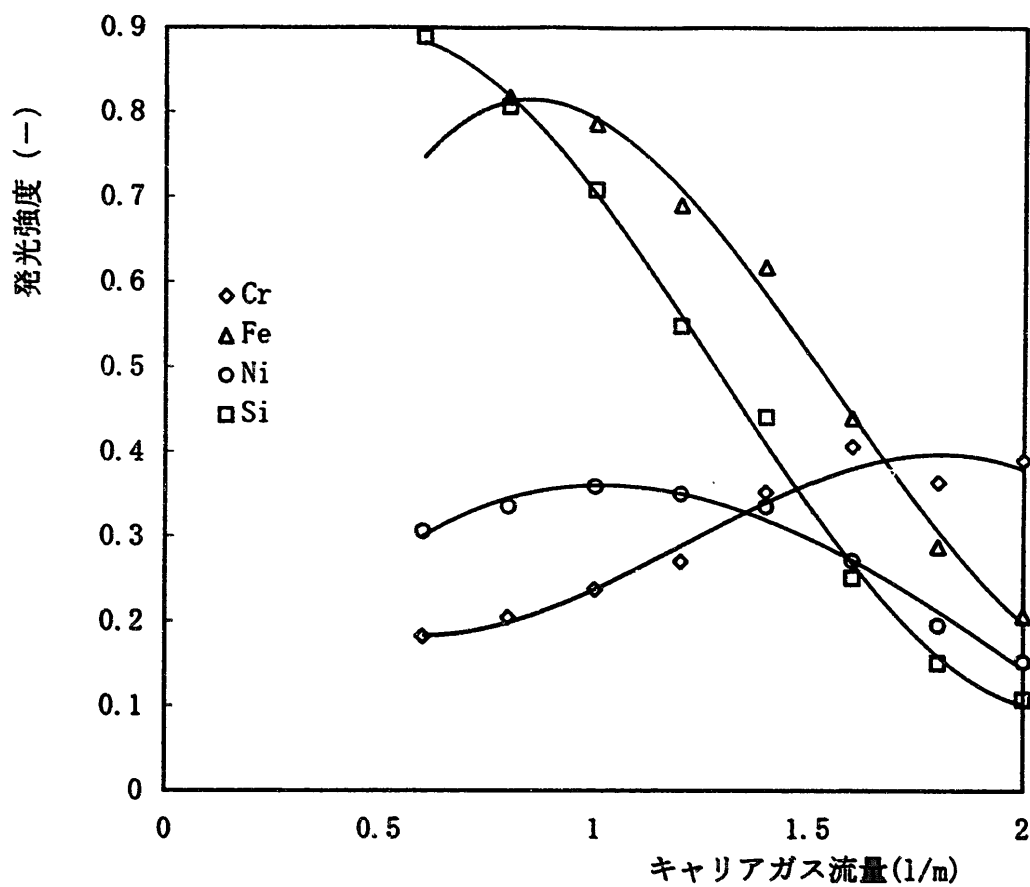


図3. 19 a キャリアガス流量と発光強度 (ガラス試料)

測定条件	試料	std-6
	セル	B
	レーザー	4.4J/P 1.5ms
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	-
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Cr:140
		Fe:180
		Ni:130
		Si:110

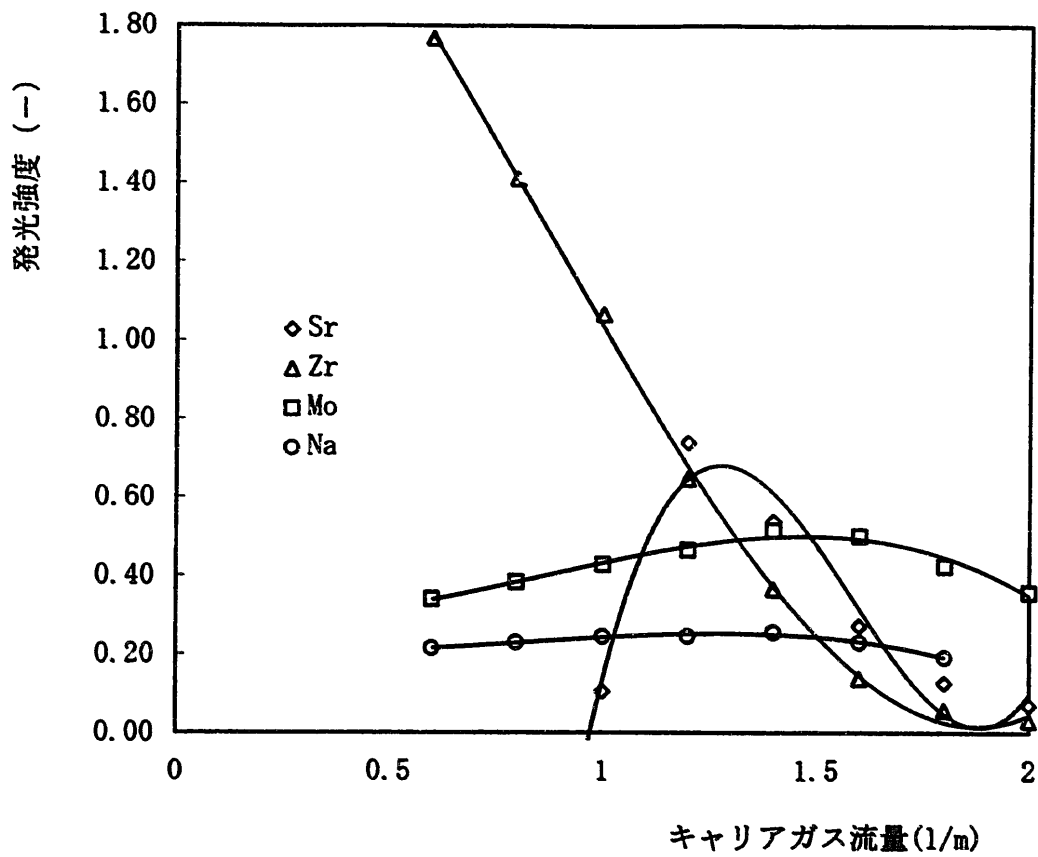


図3. 19 b キャリアガス流量と発光強度 (ガラス試料)

測定条件	試料	std-6	
	セル	B	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	-	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Sr:60	
		Zr:140	
		Mo:150	
		Na:170	

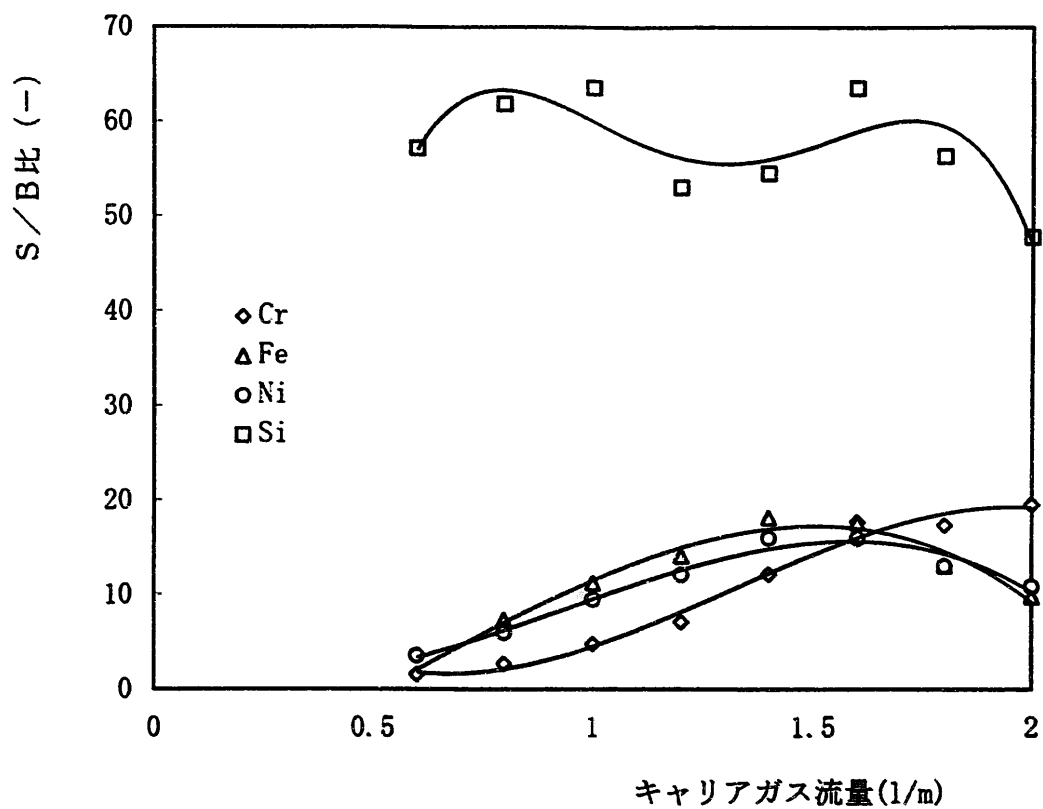


図3. 20 a キャリアガス流量とS/B (ガラス試料)

測定条件	試料	std-6	
	セル	B	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	-	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Cr:140	
		Fe:180	
		Ni:130	
		Si:110	

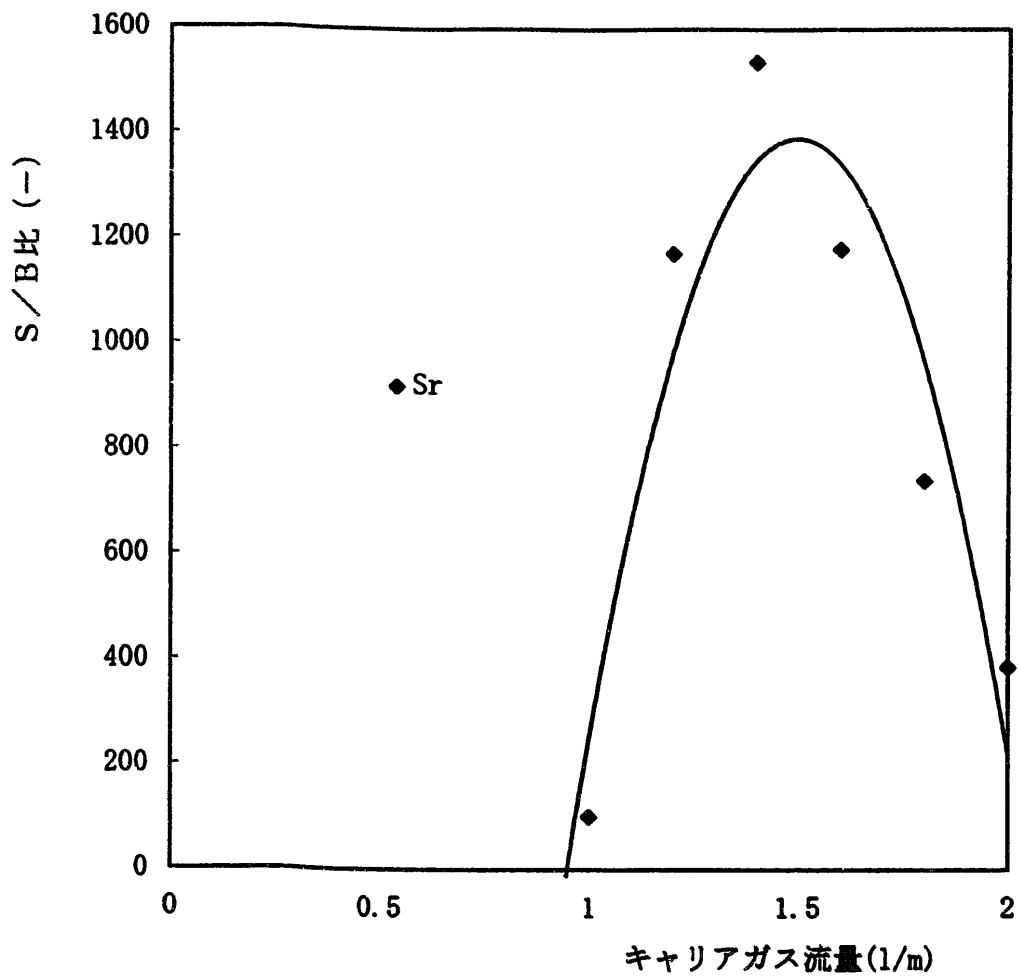


図3. 20b キャリアガス流量とS/B比 (ガラス試料)

測定条件	試料	std-6	
	セル	B	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	-	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Sr:60	

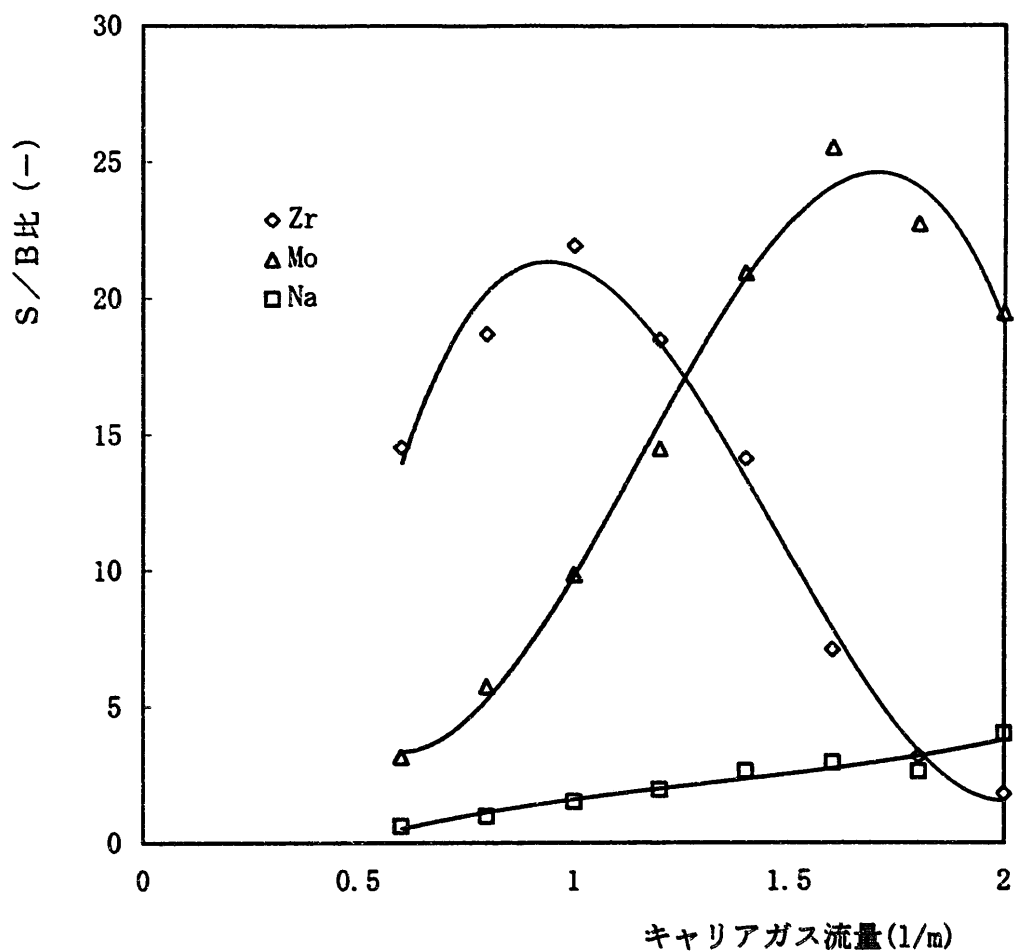


図3. 20c キャリアガス流量とS/B比 (ガラス試料)

測定条件	試料	std-6
	セル	B
	レーザー	4.4J/P 1.5ms
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	-
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Zr:140
		Mo:150
		Na:170

3. 4 セル形状・容積の影響

3. 4. 1 シミュレーション

前節の、式(3. 7)より、セル容積も試料の滞留分布関数に影響する要因であることが分かる。更に、信号強度は、式(3. 8)で表されるから、セル容積は発光強度に影響を与える要因である。

そこで、3. 3. 1項と同様にして、セル容積をパラメータとしたシミュレーションを行った。

キャリアガス流量を 1.0ml/s、微小セル数を10とした場合の信号強度および発光強度のシミュレーション結果をそれぞれ、図3. 21および、図3. 22に示す。

これより、発光強度はセル容積の増加に伴い、単調減少することが分かる。

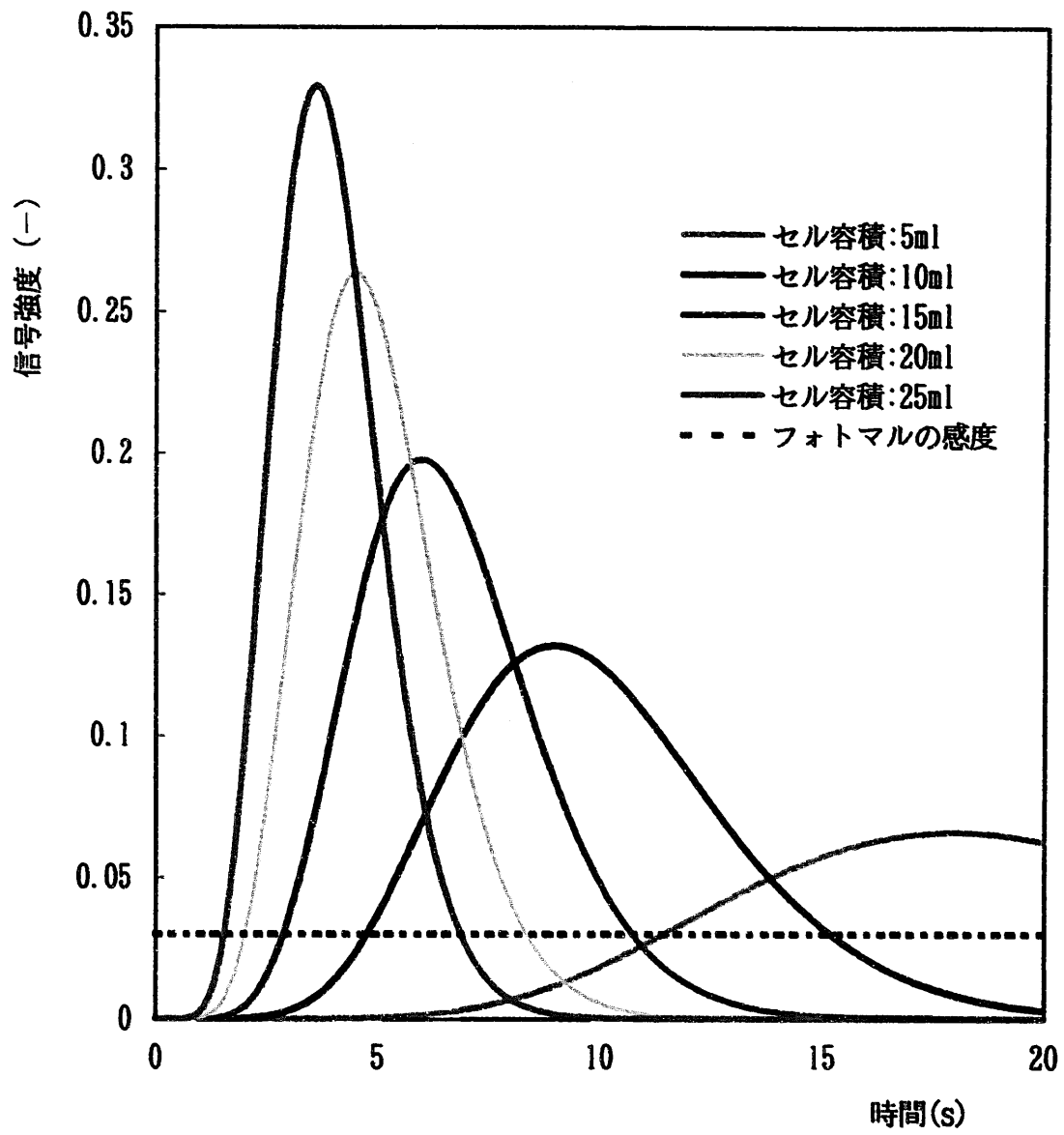


図3. 21 信号強度へのセル容積の影響 (シミュレーション)

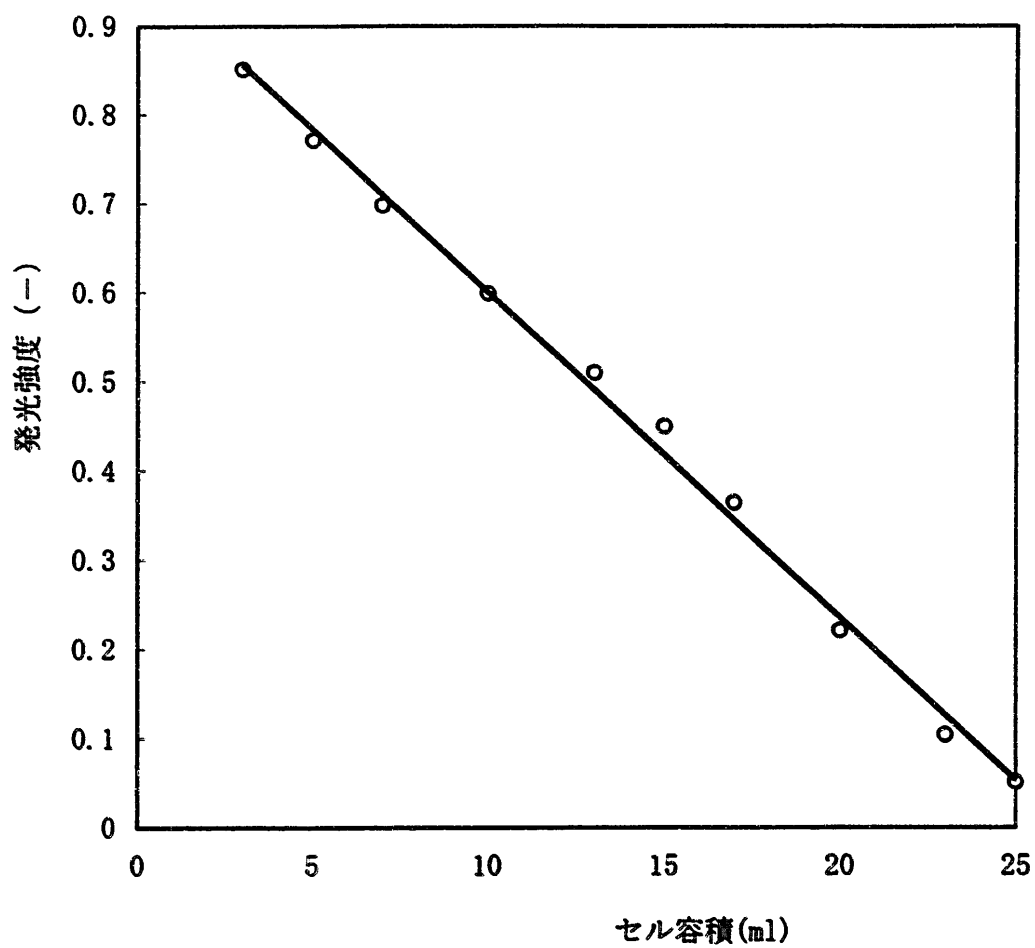


図3. 2.2 セル容積と発光強度
(シミュレーション)

3. 4. 2 測定結果

前項のシミュレーション結果を検証するため、図3. 23 aに示すように、4種類の高さの異なるセルを試作した。さらに、同じ高さのセルについてそれぞれ図3. 23 bのような大小内径の異なるセルを試作した。

このように、高さと内径の異なる全部で8種類のセルを用いて、セル形状および容積が発光強度に与える影響を調べた。

セルの詳細図を付録Ⅱに示す。

図3. 24は、ステンレス試料の測定結果を示す。

太線の曲線は大口径セルの測定値、細線の曲線は小口径セルの測定値をそれぞれ示している。また、横軸はセル高さである。

小口径セルは、大口径セルより容積は小さく、また、高さの低いセルは、高さの高いセルより容積が小さい。したがって、前項のシミュレーションによれば、グラフは全体として右下がりに、そして、同じ元素の同じ高さのセルについては、細線の曲線が太線の曲線の値を上回るはずである。

しかし、実際には図のように、グラフは全体として右上がりの傾向であり、また、細線の曲線が太線の曲線の値を下回りこそすれ顕著に上回ってはいない。ただし詳細に観れば、比較的発光強度の小さいケイ素、モリブデンの大口径セルについては右下がりの傾向が観られるし、クロムの大口径セルおよび鉄については、セル高さとの関係で極大値を持つ。

一方、図3. 25は、このステンレス試料の測定時の信号強度のピーク値をプロットしたものである。この場合も、セル高さについては必ずしも理論予測どおりにはなっていないが、セル内径については明らかに小口径セルの信号ピーク値が大口径セルのそれを上回っている。

そして、顕著ではないが、比較的発光強度の小さいケイ素、モリブデンについては右下がりの傾向が観られる。

図3. 26は、ジルカロイ試料の測定結果である。

比較的発光強度の小さいクロム、鉄、ニッケルについては、小口径セルの発光強度がわずかながら大口径セルの発光強度を上回っている。そして、比較的発光強度の大きいケイ素、ジルコニウムについては、小口径セル、大口径セルのいずれについても発光強度がセル高さとの関係で極大値を持ち、小口径セルの場合の極大値は、大口径セルのそれよりもセル高さが高い点にある。

図3. 27 a, bは、ガラス試料の測定結果である。

ステンレス試料、ジルカロイ試料の場合と異なり、測定した全ての元素について小口径セルの発光強度が大口径セルの発光強度を上回っている。また、小口径セル、大口径セルいずれの場合にも全ての元素についてセル高さとの関係で極大値を持つ。そして、ジルコニウム試料のケイ素、ジルコニウムで観られたように、小口径セルの場合の極大値を与えるセル高さは、大口径セルの場合のそれよりも大きい。

図3. 28 a, b、図3. 29 a, b, c、および図3. 30 a, b, cは、それぞれ、ステンレス試料、ジルカロイ試料、ガラス試料のセル容積とS/B比の関係を示す。

キャリアガス流量が一定のため、バックグラウンドもほぼ一定となることから、S/B比は発光強度とほぼ相似な曲線となっている。

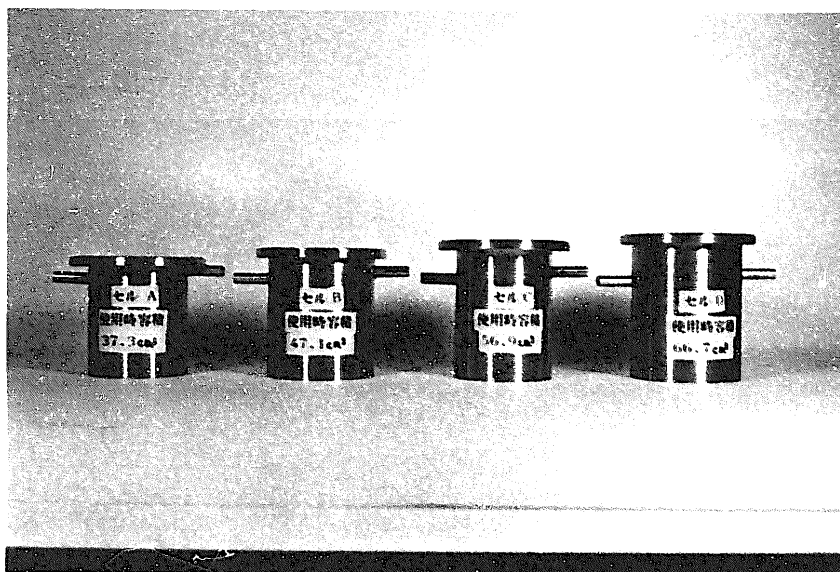


図3. 23 a 高さの異なるセル

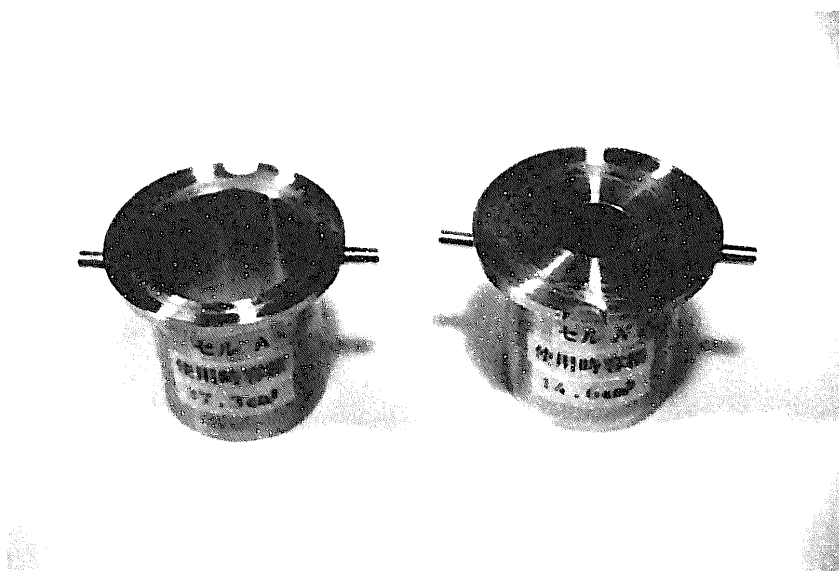


図3. 23 b 内径の異なるセル

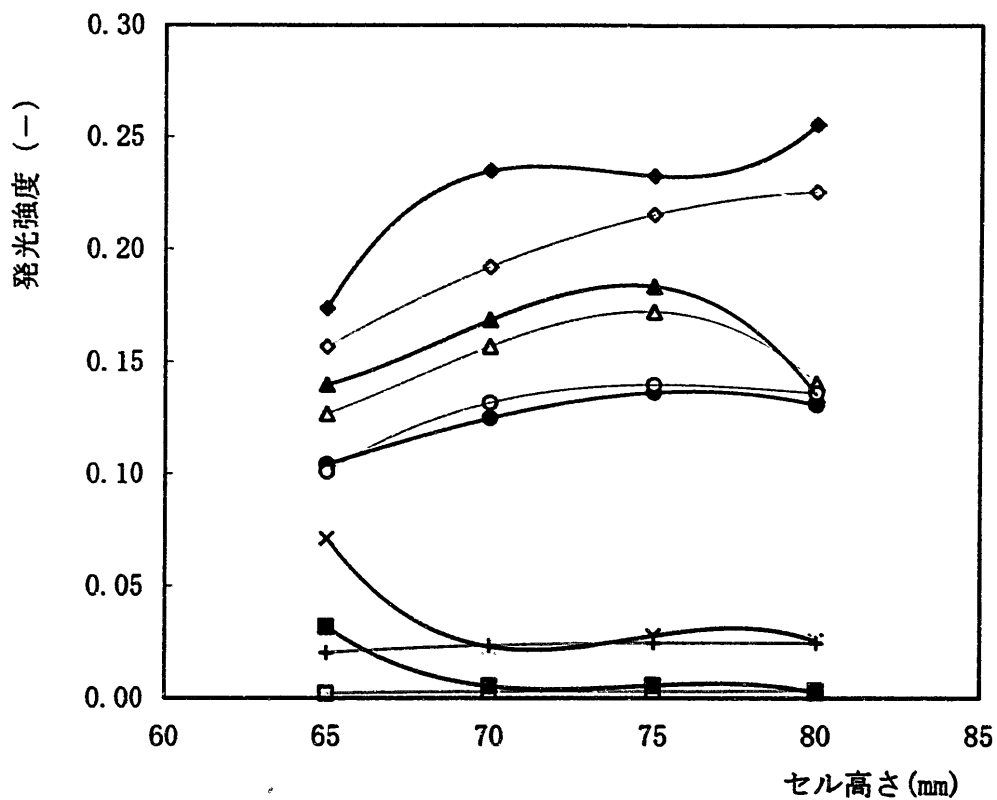


図3. 24 セル容積と発光強度 (ステンレス試料)

◆Cr:大口径 ◇Cr:小口径 ▲Fe:大口径 △Fe:小口径 ●Ni:大口径
 ○Ni:小口径 ■Si:大口径 □Si:小口径 ×Mo:大口径 +Mo:小口径

測定条件	試料	ss-1	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Cr:85	
		Fe:90	
		Ni:100	
		Si:170	
		Mo:170	

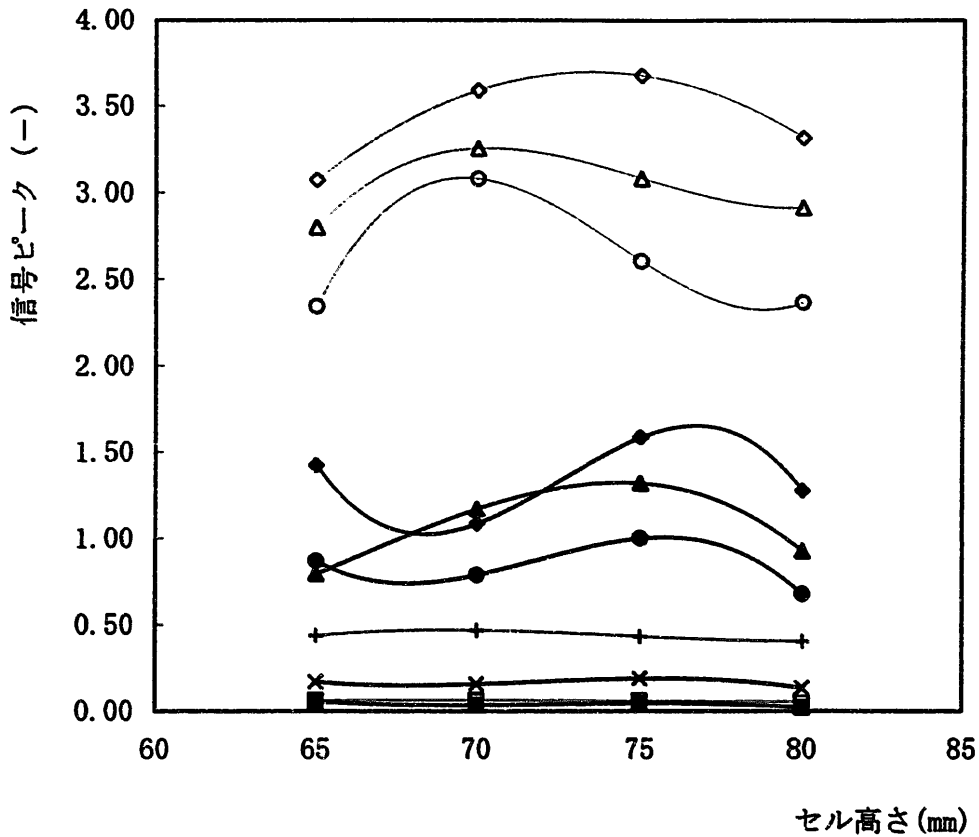


図3. 25 セル容積と信号ピーク (ステンレス試料)

◆Cr:大口径 ◇Cr:小口径 ▲Fe:大口径 △Fe:小口径 ●Ni:大口径
 ○Ni:小口径 ■Si:大口径 □Si:小口径 ×Mo:大口径 +Mo:小口径

測定条件	試料	ss-1	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Cr:85	
		Fe:90	
		Ni:100	
		Si:170	
		Mo:170	

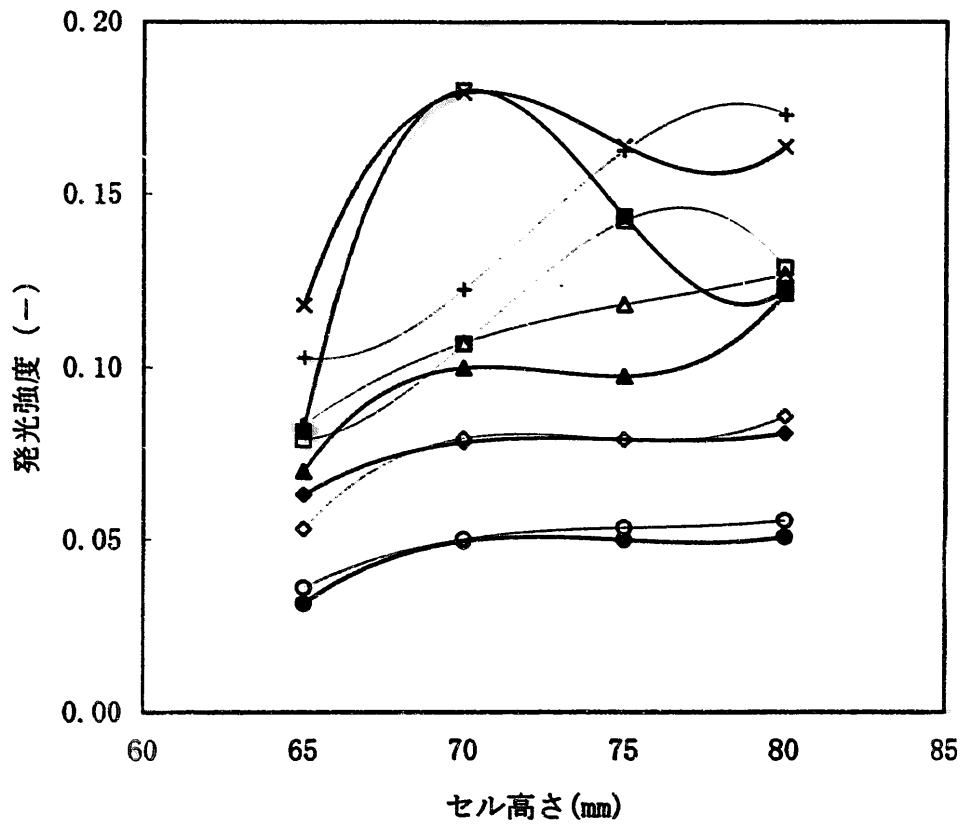


図3. 26 セル容積と発光強度 (ジルカロイ試料)

◆Cr:大口徑 ◇Cr:小口径 ▲Fe:大口徑 △Fe:小口径 ●Ni:大口徑
○Ni:小口径 ■Si:大口徑 □Si:小口径 ×Zr:大口徑 +Zr:小口径

測定条件

試料

レーザー
ICP
キャリアガス
プラズマガス
アッテネータ

zr-1
4.4J/P
1.2KW
1.4l/m
1.4l/m
Cr:150
Fe:100
Ni:160
Si:255
Zr: 45

1.5ms

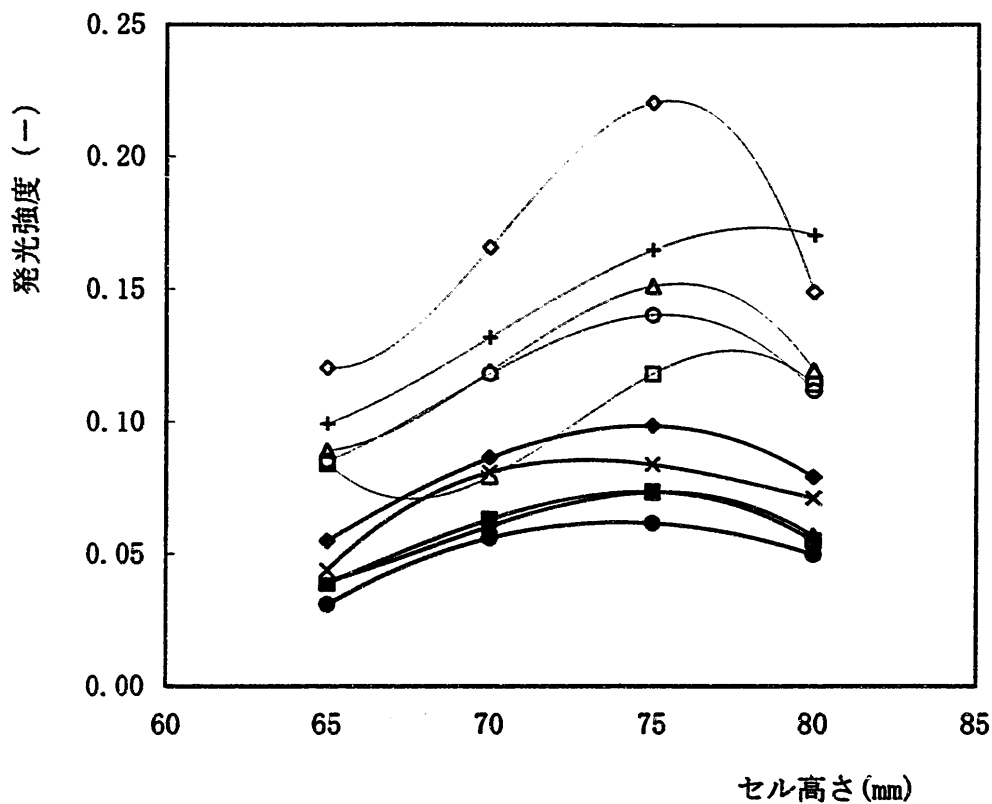


図3. 27 a セル容積と発光強度 (ガラス試料)

◆Cr:大口径 ◇Cr:小口径 ▲Fe:大口径 △Fe:小口径 ●Ni:大口径
 ○Ni:小口径 ■Si:大口径 □Si:小口径 ×Na:大口径 +Na:小口径

測定条件

試料	std-6	
レーザー	4.4J/P	1.5ms
ICP	1.2KW	
キャリアガス	1.4l/m	
プラズマガス	1.4l/m	
アッテネータ	Cr:130	
	Fe:110	
	Ni:110	
	Na:150	

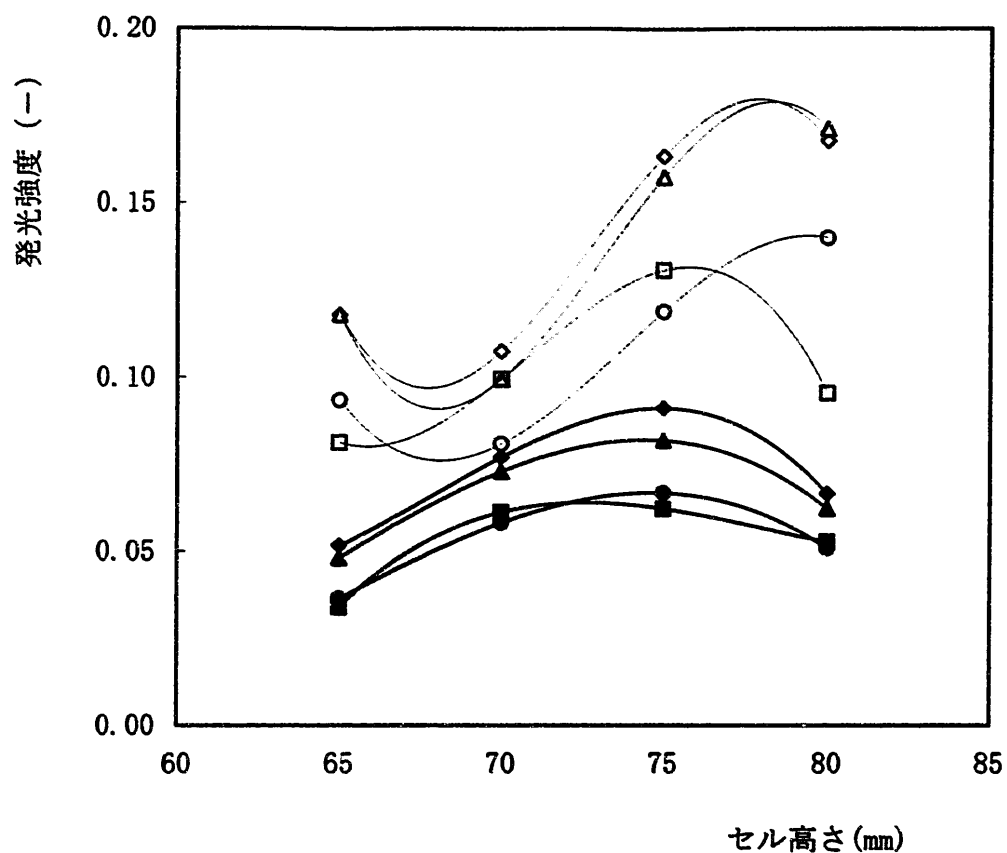


図3. 27 b セル容積と発光強度 (ガラス試料)

- ◆ Sr:大口径 ◇ Sr:小口径 ▲ Zr:大口径 △ Zr:小口径
- Y:大口径 ○ Y:小口径 ■ Mo:大口径 □ Mo:小口径

測定条件	試料	std-6	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Sr: 40	
		Zr:100	
		Y :115	
		Mo:100	

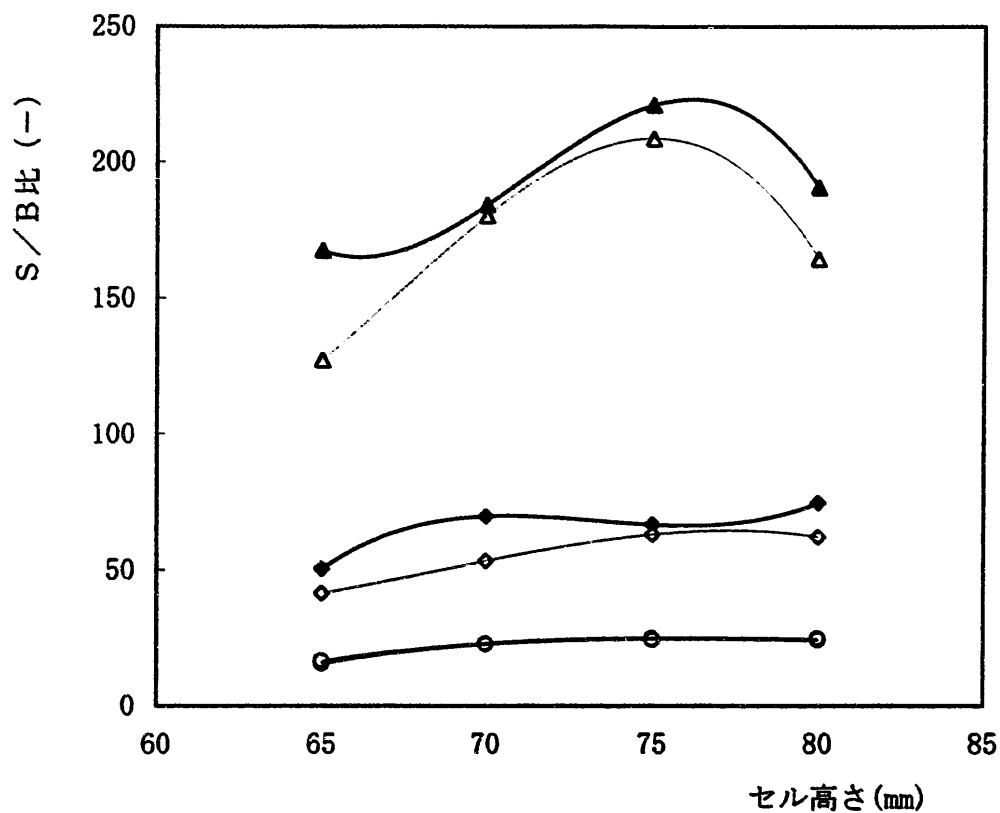


図3. 28 a セル容積とS/B比 (ステンレス試料)

◆Cr:大口径 ◇Cr:小口径 ▲Fe:大口径
 △Fe:小口径 ●Ni:大口径 ○Ni:小口径

測定条件	試料	ss-1	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Cr:85	
		Fe:90	
		Ni:100	

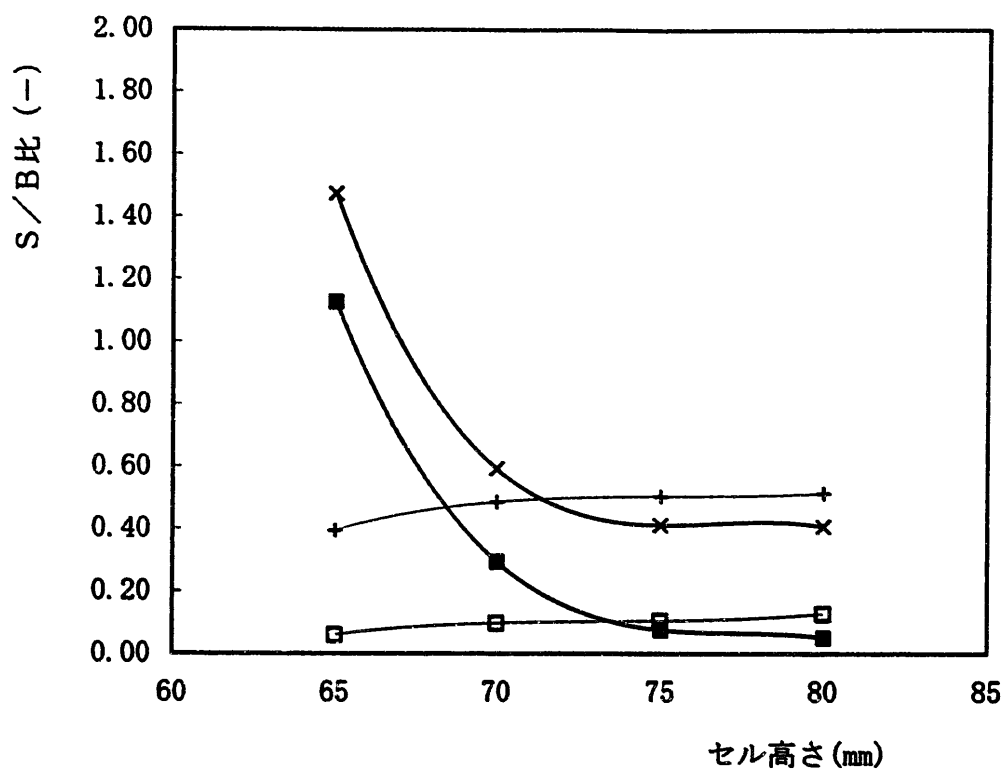


図3. 28b セル容積とS/B比 (ステンレス試料)

■Si:大口径 □Si:小口径 ×Mo:大口径 +Mo:小口径

測定条件	試料	ss-1	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Si:170	
		Mo:170	

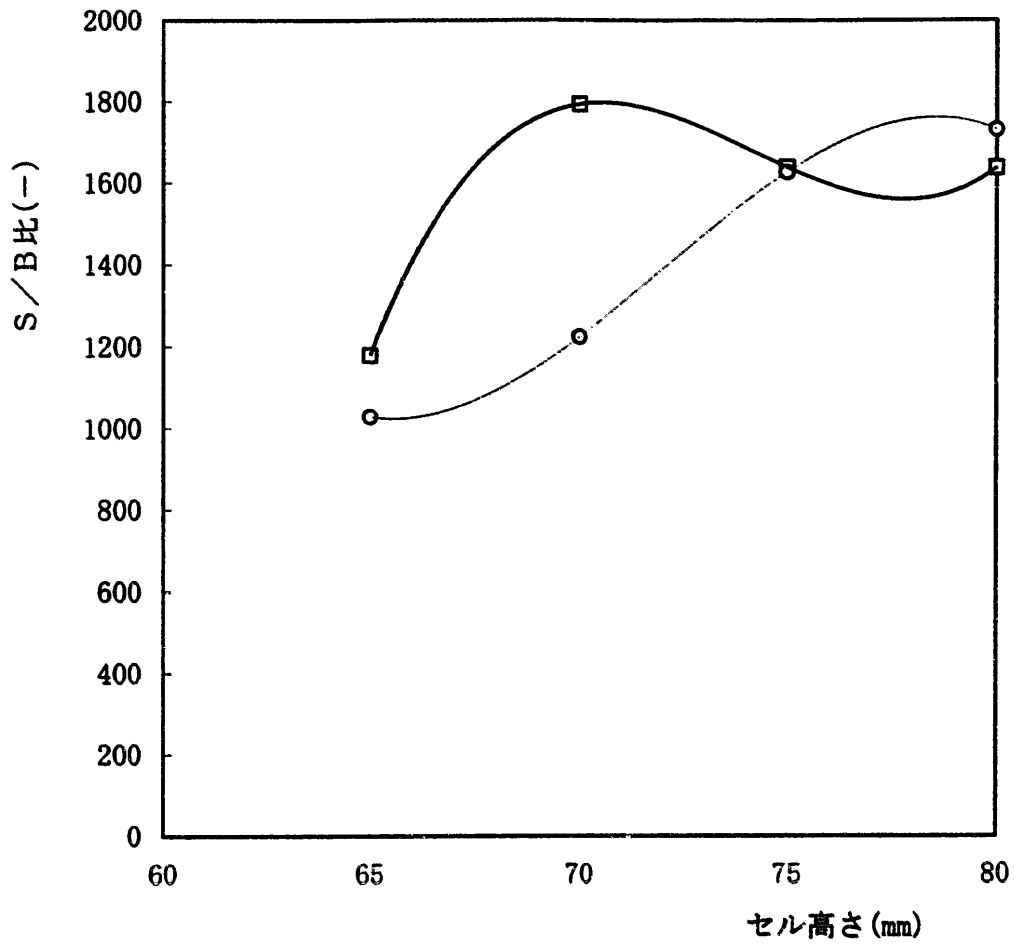


図3. 29 a セル容積とS/B比 (ジルカロイ試料)
 □Zr:大口徑 ○Zr:小口径

測定条件	試料	zr-1	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Zr: 45	

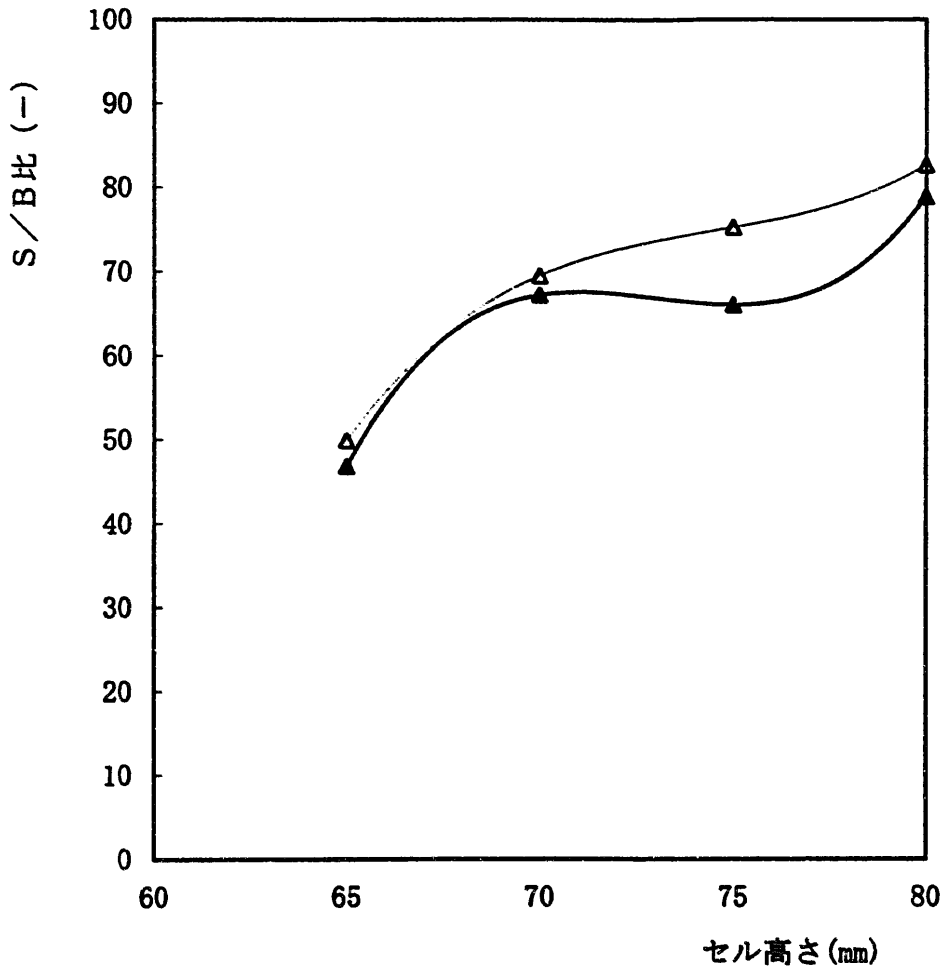


図3. 29b セル容積とS/B比 (ジルカロイ試料)

▲Fe:大口径 △Fe:小口径

測定条件	試料	zr-1	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Fe:100	

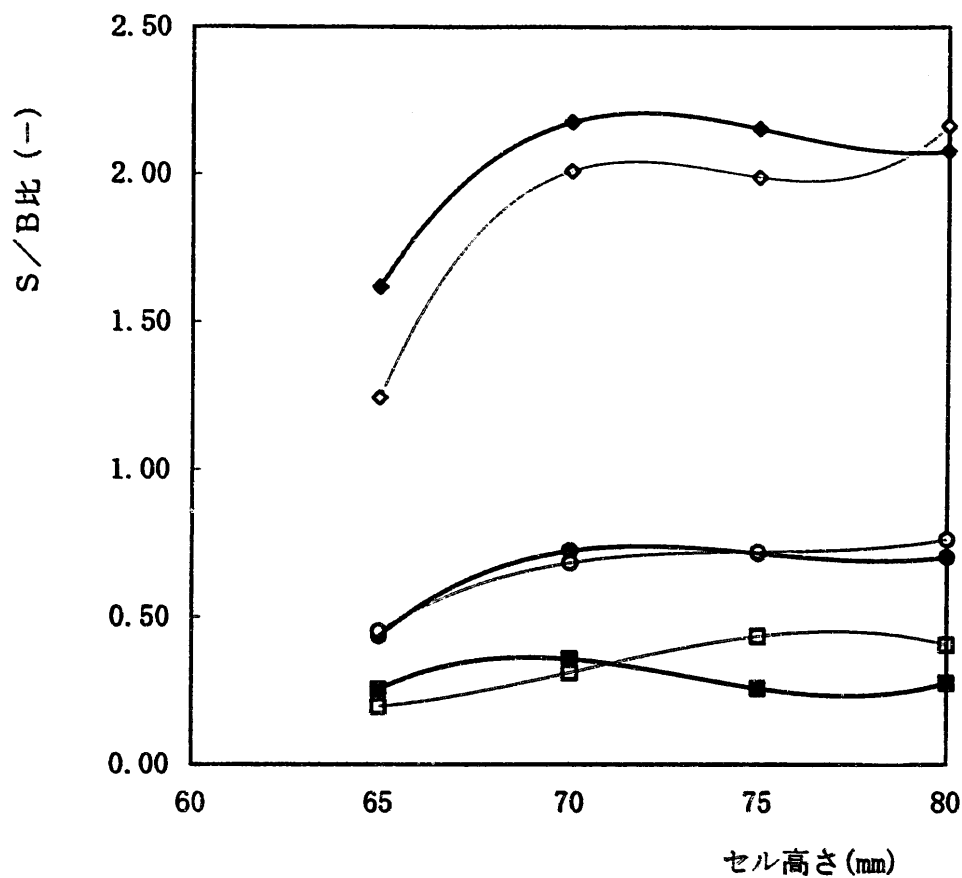


図3. 29c セル容積とS/B比 (ジルカロイ試料)

◆Cr:大口径 ◇Cr:小口径 ●Ni:大口径
○Ni:小口径 ■Si:大口径 □Si:小口径

測定条件

試料	zr-1	
レーザー	4.4J/P	1.5ms
ICP	1.2KW	
キャリアガス	1.4l/m	
プラズマガス	1.4l/m	
アッテネータ	Cr:150	
	Ni:160	
	Si:255	

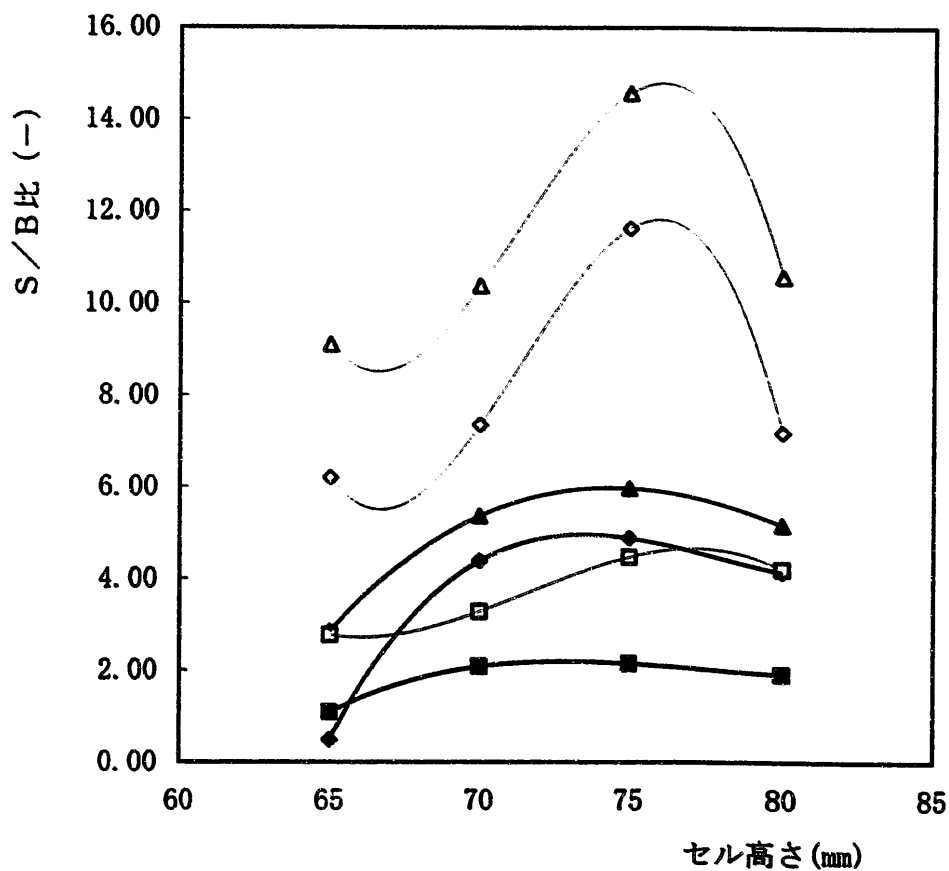


図3. 30 a セル容積とS/B比(ガラス試料)

◆Cr:大口径 ◇Cr:小口径 ▲Ni:大口径
△Ni:小口径 ■Na:大口径 □Na:小口径

測定条件

試料	std-6	
レーザー	4.4J/P	1.5ms
ICP	1.2KW	
キャリアガス	1.4l/m	
プラズマガス	1.4l/m	
アッテネータ	Cr:130	
	Ni:110	
	Na:150	

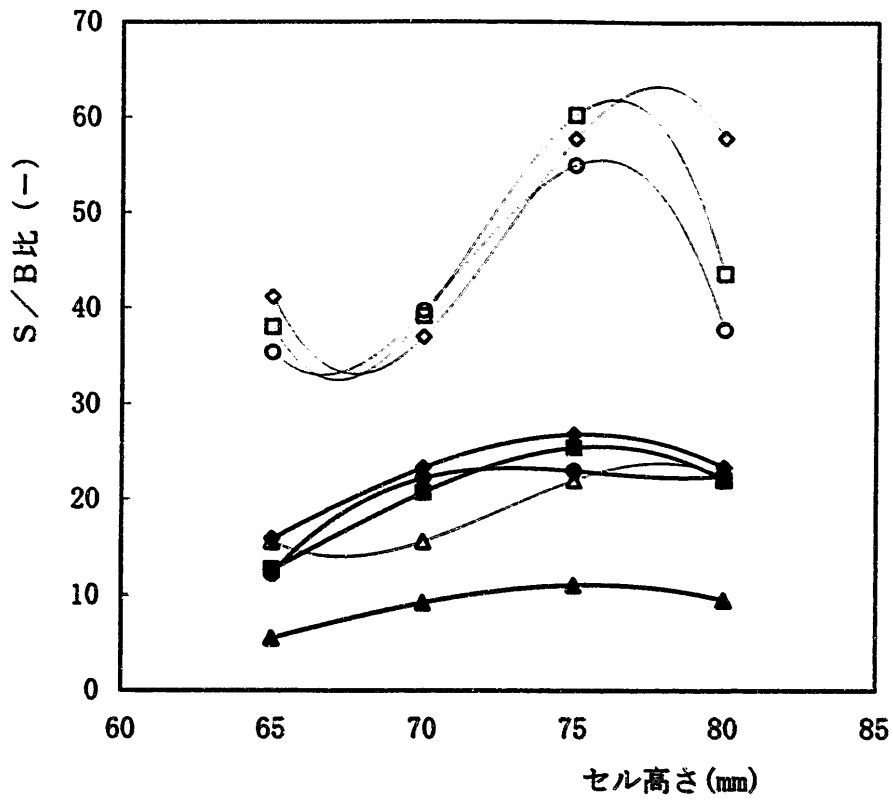


図3. 30b セル容積とS/B比 (ガラス試料)

◆Zr:大口径 ◇Zr:小口径 ▲Y:大口径 △Y:小口径
 ●Mo:大口径 ○Mo:小口径 ■Fe:大口径 □Fe:小口径

測定条件	試料	std-6	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Zr:100	
		Y :115	
		Mo:100	
		Fe:110	

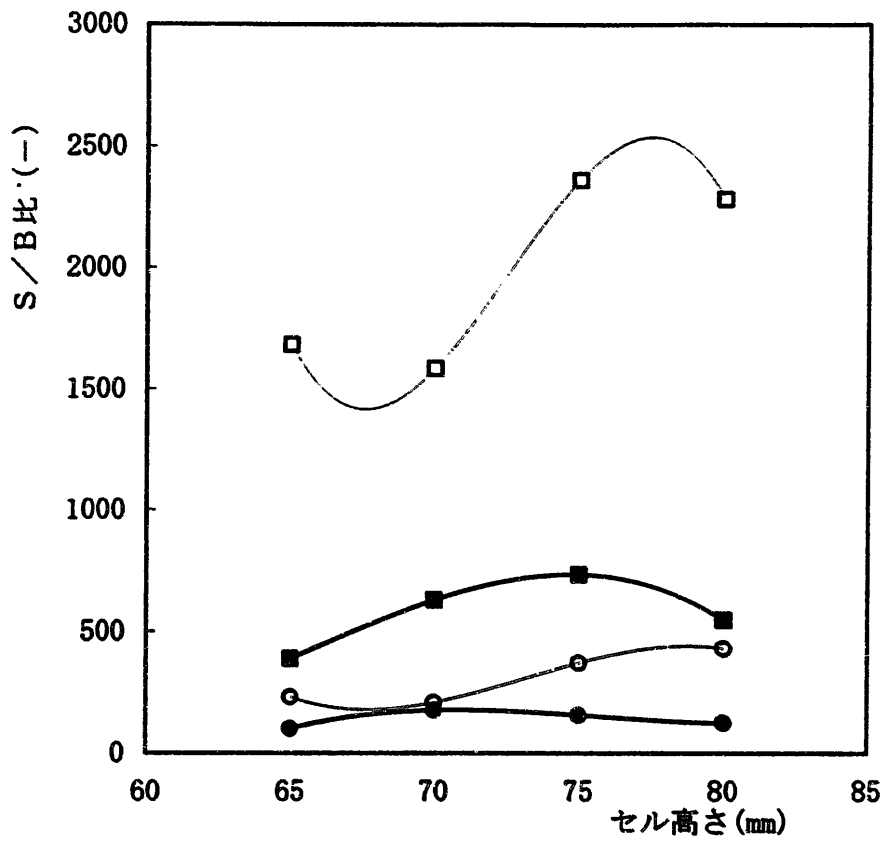


図3. 30c セル容積とS/B比(ガラス試料)

●Sr:大口径 ○Sr:小口径
 ■Si:大口径 □Si:小口径

測定条件	試料	std-6	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Sr:40	
		Si:80	

3. 4. 3 セルによるトラップについての予備実験

前項の測定結果をまとめると

ステンレス試料の場合は、発光強度については、セル口径、セル高さいづれとの関係でも理論予測とは大きく異なったが、信号強度のピーク値については、小口径セルが大口径セルを上回った。

ジルコニウム試料の場合は、セル口径との関係では、わずかではあるが小口径セルが大口径セルを上回った。

ガラス試料の場合は、セル口径との関係では、小口径セルが大口径セルを明らかに上回り、理論予測に沿った結果が観られた。

ところで、1. 2節の図1. 2から図1. 7に観られるように、ステンレス試料、ジルコニウム試料、ガラス試料はレーザー光によってそれぞれ特徴的なアブレーションを起こす。すなわち、ステンレス試料はレーザー光の入射方向に反射するように、ジルコニウム試料は全方向にほぼ等しく、そしてガラス試料はレーザー光の入射方向だけでなく水平方向にもアブレーションを起こす。

また、3. 1節の図3. 1から図3. 3に示されるように、単一パルスでほぼエネルギーが等しいレーザー光を照射した場合には、ステンレス試料、ジルカロイ試料、ガラス試料の順に発光強度は大きい。

これらの結果を総合して考察し、次の様な仮定を行った。

今回試作したセルについて、必ずしも理論予測通りの結果が出なかった原因は、アブレーションによって噴出した固体試料の一部が、セルでトラップされ、全量がICPへ供給されないからである。

この仮定を検証するため、次のような予備実験を行った。

(概要)

セルの高さが低いほど噴出した試料はセルでトラップされやすいと考えられる。

そこで、図3. 23aに示す高さの異なる4種類のセルのレーザー光入射窓ガラスに、図1. 8のようなアブレーションによる付着を起こさせ、その付着量を定量分析する。

その結果、付着量は表3. 3に示すようにセル高さに反比例することが分かった。

(予備実験の手順)

①ステンレス試料をそれぞれ高さの異なる4種類のセルにセットし、やや大きめのパルスレーザー光を照射してレーザー光入射窓ガラスにあえて試料の焼け付きを起こさせる。

②ガラスの表面に焼き付いた試料をビーカーに入れ、(1+1)王水約40mlで加熱溶解する。

③ガラスをビーカーから取り出し、溶解液を蒸発乾固させる。

④(1+1)塩酸5mlで再溶解し、純水で100mlに希釈する。

⑤これを試料として、ICP質量分析計で定量分析する。

(結果)

クロム、ニッケル、およびモリブデンを分析したところ、次表のような結果が得られた。

表 3. 3 予備実験の結果

セルの高さ (mm)	定量値 (ppb)		
	クロム	ニッケル	モリブデン
67	161.26	50.93	0.3699
72	155.98	50.12	-
77	36.44	17.03	0.15
82	5.05	1.59	0.055

3. 4. 4 セルによるトラップを考慮したシミュレーション

各試料、各元素をとおして、概ねセル高さの増加（すなわちセル容量の増加）にもかかわらず発光強度が増加しているのは、試作したセル高さの範囲においては、セル高さの増加によるセル容量の増加の影響よりも、セル高さが十分高くないことによるトラップの効果の方が発光強度により強く影響するためと考えられる。

ステンレス試料では、セル口径の効果が顕著に観られなかったが、ジルカロイ試料やガラス試料ではその効果が観られたのは、ステンレス試料よりもジルカロイ試料やガラス試料の方が、よりエネルギーが四方に分散される形態でアブレーションが生じるため、セルにトラップされる試料の割合が少ないためと考えられる。

一方、信号強度のピーク値については、理論予測に近い結果が観られるのは、2. 4節で述べたように、信号強度はある時刻において分光器が検出する信号そのものであるのに対し、発光強度は信号強度を時間積分したものである。すなわち、発光強度の大小はアブレーションによる試料の噴出量の多少に直接影響されるが、ピーク値は、図3. 21に示すようにセル容積の影響が非常に大きいからであると考えられる。

ジルカロイ試料やガラス試料で、発光強度がセル高さとの関係で極大値を持つのは、この極大値を与えるセル高さをこえる領域では、もはやセルによる試料のトラップの影響がなくなったためと考えられる。

そこで、3. 3. 1項と同様の手法を用いて、セルによるトラップを考慮したシミュレーションプログラムを作成し、理論的検証を試みた。

ノイズを含めた信号強度を関数 $S(t)$ 、分光器の感度下限値を ξ とすると、実際の信号強度はセルによるトラップを考慮しない場合次式で表される。

$$\left. \begin{aligned} S(t) &= a \cdot M \cdot E & t_1 \leq t \leq t_2 \\ S(t) &= \xi & t < t_1 \quad t > t_2 \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

t_1, t_2 は、 $S(t) = \xi$ となる t

よって発光強度は

$$H = \int_{t_1}^{t_2} S(t) dt - \xi(t_2 - t_1) = \int_{t_1}^{t_2} a \cdot M \cdot E dt - \xi(t_2 - t_1) \quad (3.11)$$

但し、 a は係数、 M は全アブレーション量、 E は滞留時間分布関数

ここで、アブレーションと同時に同時にセルによってトラップされる量を F とするとトラップある場合の信号強度は、

$$\left. \begin{aligned} S(t)' &= a \cdot E \cdot (M - F) & t_1' \leq t \leq t_2' \\ S(t)' &= \xi & t < t_1' \quad t > t_2' \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

t_1', t_2' は、 $S(t)' = \xi$ となる t

よってセルによるトラップを考慮した発光強度は

$$\begin{aligned} H' &= \int_{t_1'}^{t_2'} S(t)' dt - \xi(t_2' - t_1') = \int_{t_1'}^{t_2'} a \cdot E \cdot (M - F) dt - \xi(t_2' - t_1') \\ &= \int_{t_1'}^{t_2'} a \cdot E \cdot M dt - aF \int_{t_1'}^{t_2'} E dt - \xi(t_2' - t_1') \end{aligned} \quad (3.13)$$

ここで、 F は次式の実験式で表されるとする。

$$F = \alpha \cdot R^\beta / V_C^\gamma \quad (3.14)$$

但し、 α 、 β 、 γ は係数、 R はレーザー出力、 V_C はセル容積

$$\therefore H' = a \cdot M \int_{t_1'}^{t_2'} E dt - a \cdot \alpha \cdot R^\beta / V_C^\gamma \int_{t_1'}^{t_2'} E dt - \xi(t_2' - t_1') \quad (3.15)$$

式(3.15)に基づいてシミュレーションを行った結果を図3.31に示す。

このように、セルによるトラップがある場合には、セル容積に対して発光強度をプロットすると、1個の極大値を持つ放物線状の曲線を描くことが分かった。

これは、例えば、図3.26のケイ素、ジルコニウム、図3.27のクロム等の実測データとも合致することから、前項の仮定はほぼ裏付けられたと考えられる。

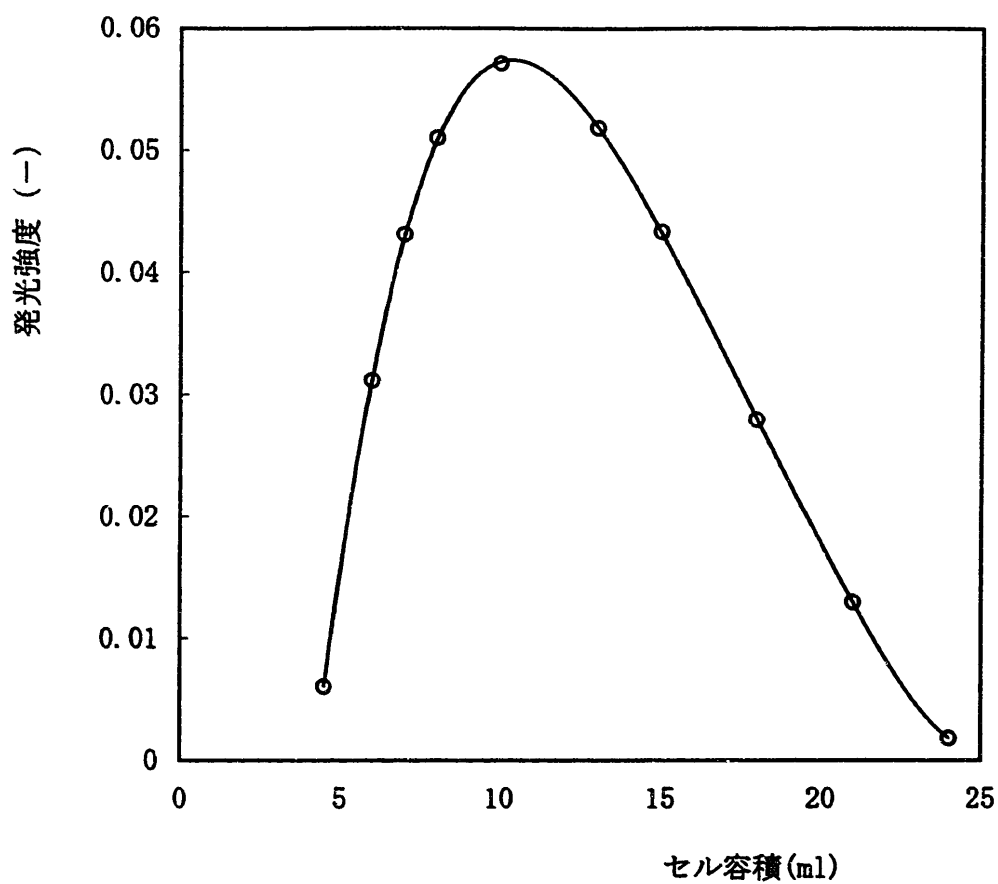


図3. 31 セルによるトラップを考慮した場合のセル容積と発光強度 (シミュレーション)

3. 5 累積パルス数の影響

前節までの検討はすべて単一パルスを照射した場合を前提としている。すなわち、常に新しい鏡面仕上げ状態の固体試料表面にレーザー光を単一パルスで照射した場合の発光強度について検討している。

レーザー光が照射された部分は、アブレーションによって試料の状態が変化していることから、その状態で測定する発光強度は、新しい表面を使った場合の発光強度とは異なることが考えられる。そこで、発光強度測定のためのレーザー光が照射されるまでに試料の同スポットに照射されたレーザー光の累積パルス数が、発光強度にどのような影響を及ぼすかを調べた。

図3. 32は、ステンレス試料の測定結果である。どの元素についても累積パルス数の増加と共に発光強度は緩やかに減少している。

第一パルスでの発光強度が最も大きく、累積パルス数30パルス付近で第一パルス時の約半分の発光強度まで減少している。

このような挙動を示す原因として、レーザー光によるレーザー光軸方向の固体試料の侵食によるフォーカスのずれが考えられるが、目視観察による限りにおいては発光強度に大きく影響するといえる程度の侵食はない。また、別の原因としては、瞬間的に試料が高温加熱・急冷にさらされることによってなんらかの組織の変態が生じていることも考えられる。

図3. 33は、ジルカロイ試料の測定結果を示す。ジルカロイ試料もほぼステンレス試料と類似の挙動が観られた。

ステンレス試料と明らかに異なる特徴は、より少ない累積パルス数で発光強度が減衰することである。

図3. 34 a, bは、ガラス試料の測定結果である。ガラス試料は、図より一目瞭然であるが、全2者の金属試料とはまったく異なる挙動を示した。すなわち、

累積パルス数が数パルスの場合の発光強度は非常に小さいが、累積パルス数の増加と共に急激に立ち上がり、累積パルス数10パルス付近で最大値に達し、以後緩やかに減少する。

レーザー光照射後のガラス試料表面は目視でも侵食孔が確認されることから、このような挙動を示すメカニズムとして次のような仮定を立てた。

ガラス試料は、ステンレス試料やジルカロイ試料と異なりレーザー光を透過させる性質がある。したがって、累積パルス数が少ない場合には、レーザー光は図3.35aのように試料内部に透過するため、そのエネルギーは専ら熱エネルギーに転化し、ほとんどアブレーションには使われない。

累積パルス数が増えるにしたがって侵食が進むと、図3.35bのように侵食孔内でレーザー光が乱反射し、ちょうど火山の噴火のように内部から一気にアブレーションが起こる。

そして、累積パルス数10パルス付近で激しくアブレーションが起こった後は、フォーカスがずれるため次第に発光強度は減衰していく。

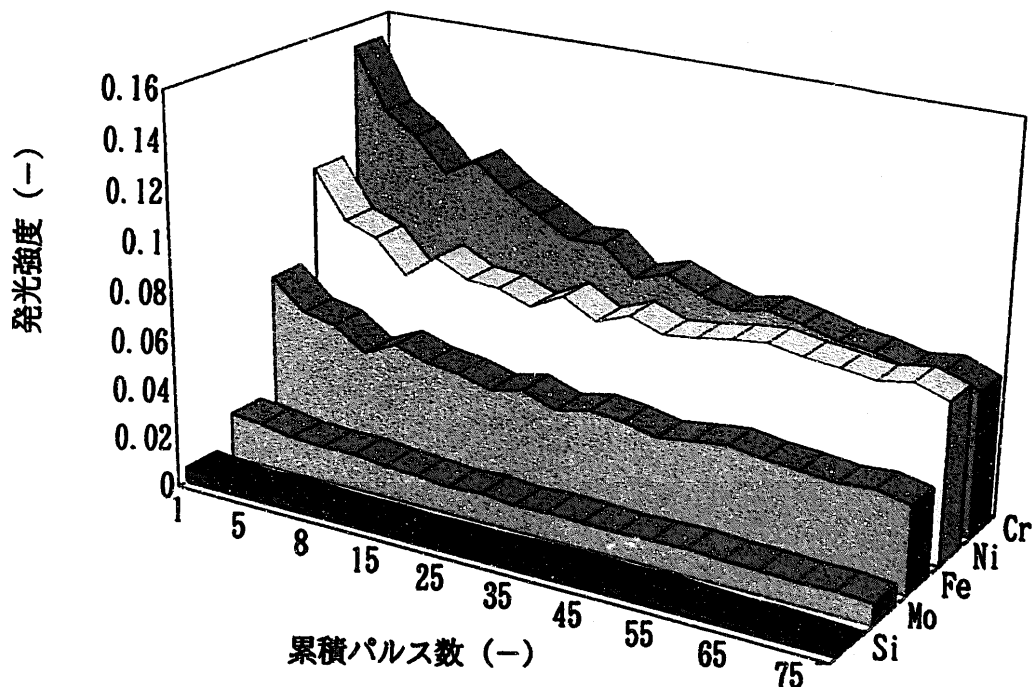


図 3. 3 2 累積パルス数と発光強度 (ステンレス試料)

測定条件	試料	ss-4	
	セル	C	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Cr:85	
		Fe:90	
		Ni:100	
		Si:170	
		Mo:170	

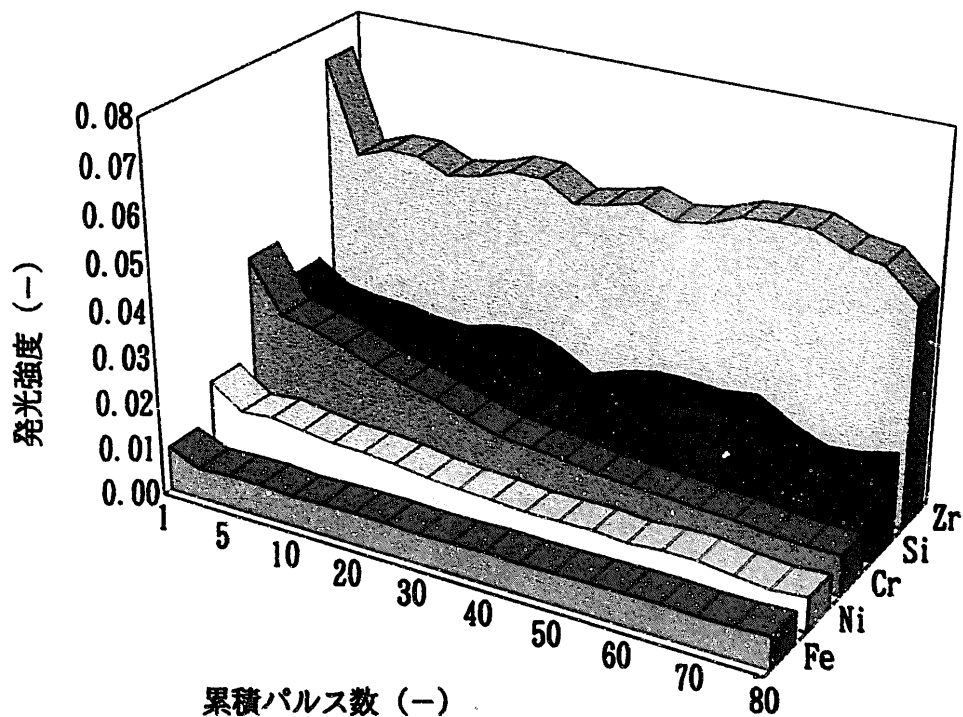


図3. 33 累積パルス数と発光強度 (ジルカロイ試料)

測定条件	試料	zr-1
	セル	C
	レーザー	4.4J/P 1.5ms
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	Cr:150
		Fe:100
		Ni:160
		Si:255
		Zr:45

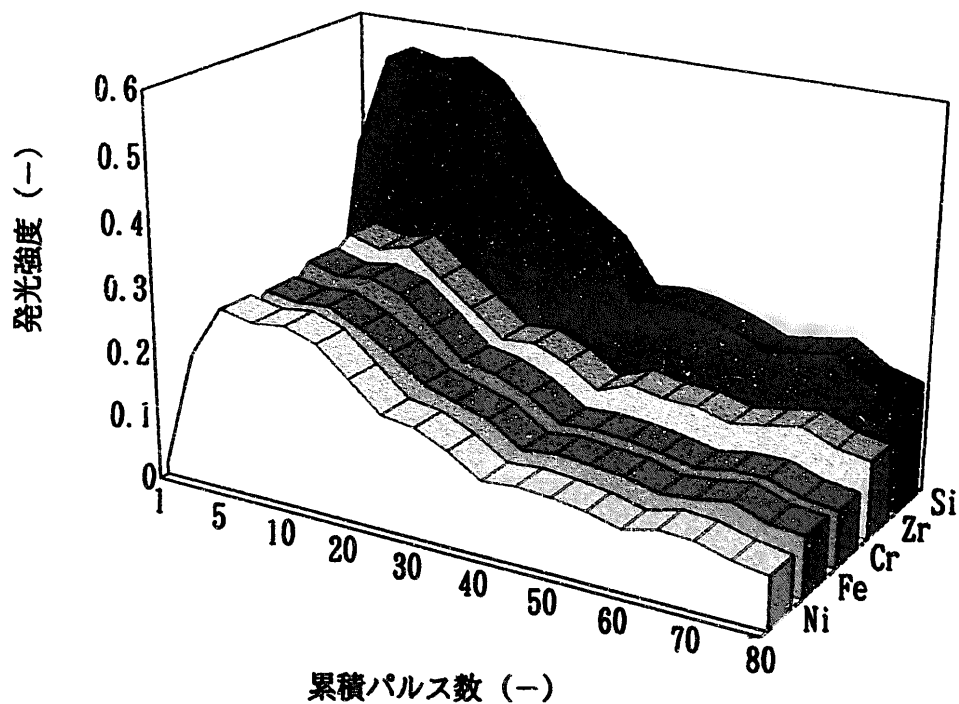


図3. 34 a 累積パルス数と発光強度 (ガラス試料)

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Cr:130	
		Fe:110	
		Ni:110	
		Si:80	
		Zr:100	

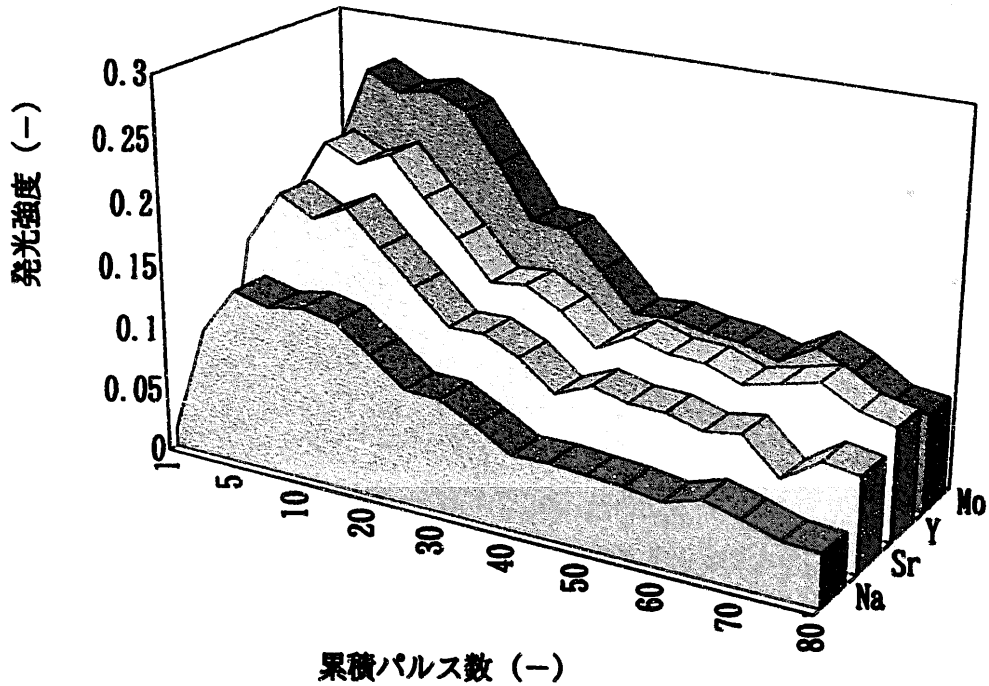


図3. 34b 累積パルス数と発光強度 (ガラス試料)

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Na:150	
		Sr:40	
		Y:115	
		Mo:100	

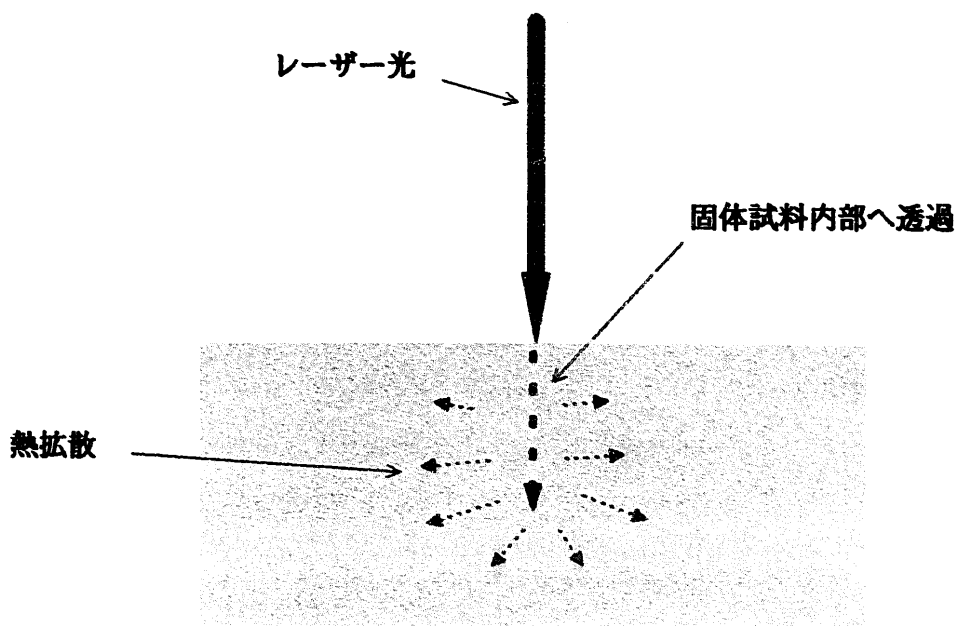


図 3. 3 5 a ガラス試料のアブレーションの概念
(単一パルスの場合)

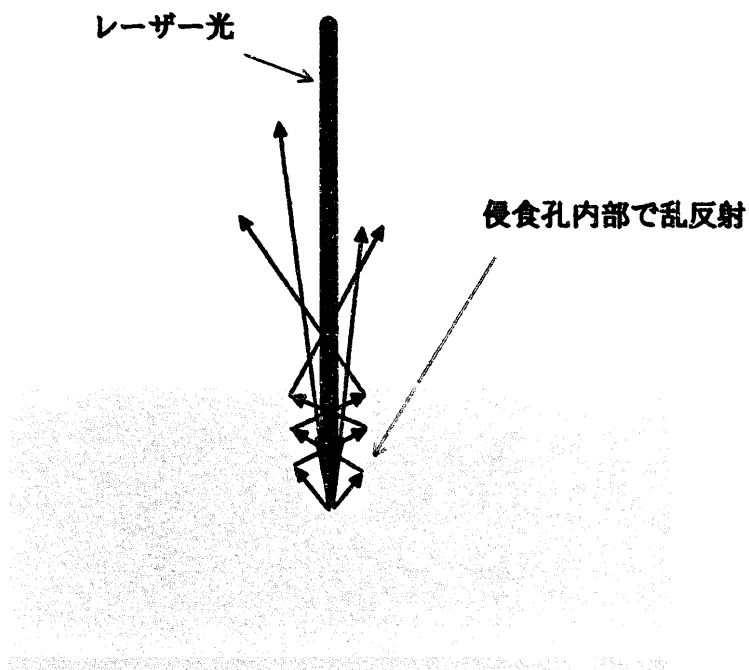


図 3. 3 5 b ガラス試料のアブレーションの概念
(累積パルス数がある場合)

3. 6 試料温度の影響

レーザーアブレーションのメカニズムがレーザー光による固体試料の機械的な破壊によるものではなく、1. 2節に述べたようにレーザー光のエネルギーがまず熱エネルギーに変換され、それによって固体の分子間結合が切断されるものであれば、試料温度は発光強度に影響をおよぼすはずである。

そこで、炭素鋼とガラス試料について温度を変化させ、発光強度を測定した。

いずれの試料についても、400℃への加熱はろう付け用の小型ガスバーナーによって行い、-50℃への冷却は液体窒素によって行った。

図3. 36 a, bは、それぞれ炭素鋼中の鉄およびニッケルの測定結果を示す。常温と低温では顕著な差は観られなかったが、高温では明らかに発光強度の上昇が観られた。

図3. 37 a, b, cは、それぞれガラス試料中のクロム、ケイ素、およびニッケルの測定結果を示す。クロム、ニッケルについては、温度が高いほど発光強度が大きくなった。ケイ素については、常温と、高温では差は観られなかったが、低温では明らかに発光強度の低下が観られた。

このように炭素鋼では加熱による効果が顕著であり、ガラス試料では冷却による効果が顕著な理由として、物性の差違という観点からは炭素鋼の方が熱伝導度が大きく、融点は高いことが考えられる。そして、さらに結晶構造が、炭素鋼は規則正しい金属結晶構造であるのに対して、ガラス試料は多くの場合そのような構造となっていないことも理由として考えられる。

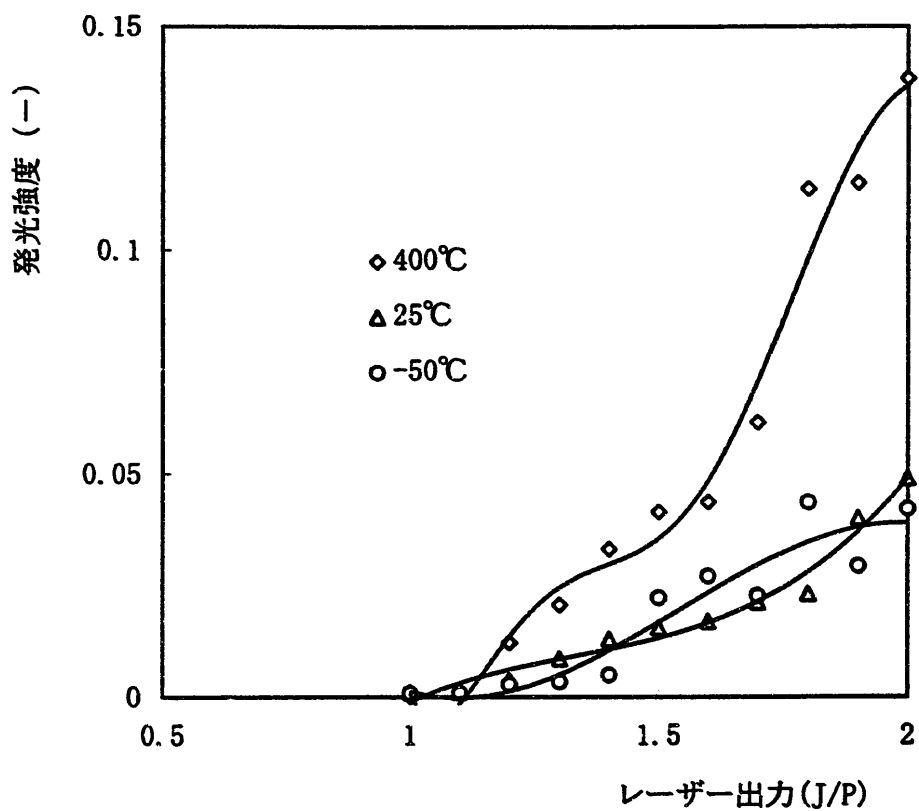


図3. 36 a 試料温度と発光強度 (炭素鋼; Fe)

測定条件	試料	炭素鋼
セル	B	
レーザー	-	1.0ms
ICP	1.2KW	
キャリアガス	1.4l/m	
プラズマガス	1.4l/m	
アッテネータ	Fe:100	

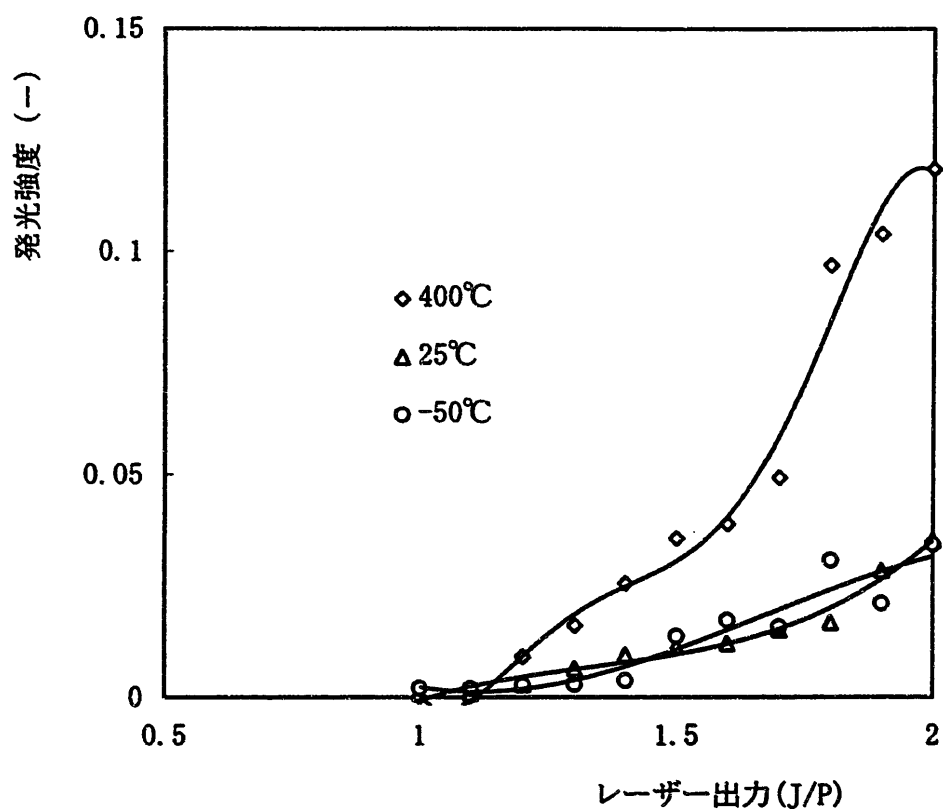


図3. 36 b 試料温度と発光強度 (炭素鋼 ; Ni)

測定条件	試料	炭素鋼
セル	B	
レーザー	-	1.0ms
ICP	1.2KW	
キャリアガス	1.4l/m	
プラズマガス	1.4l/m	
アッテネータ	Ni:100	

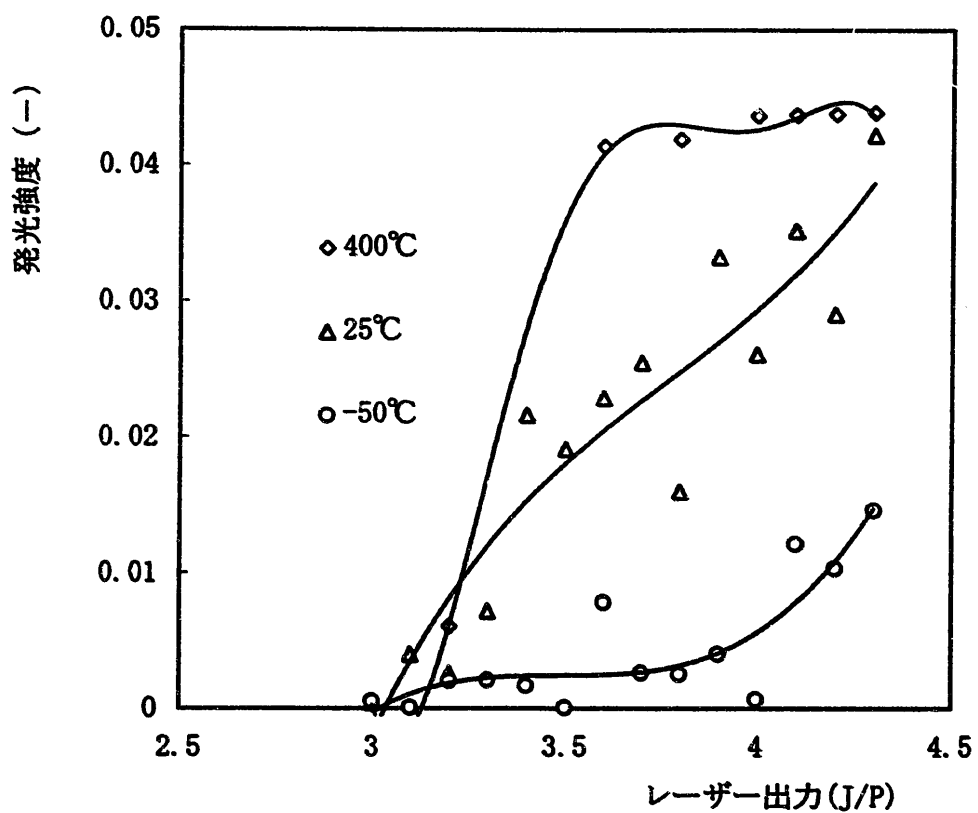


図3. 37 a 試料温度と発光強度 (ガラス試料; Cr)

測定条件

試料	std-6
セル	B
レーザー	— 1.5ms
ICP	1.2KW
キャリアガス	1.4l/m
プラズマガス	1.4l/m
アッテネータ	Cr:140
	Fe:180
	Ni:130
	Si:110

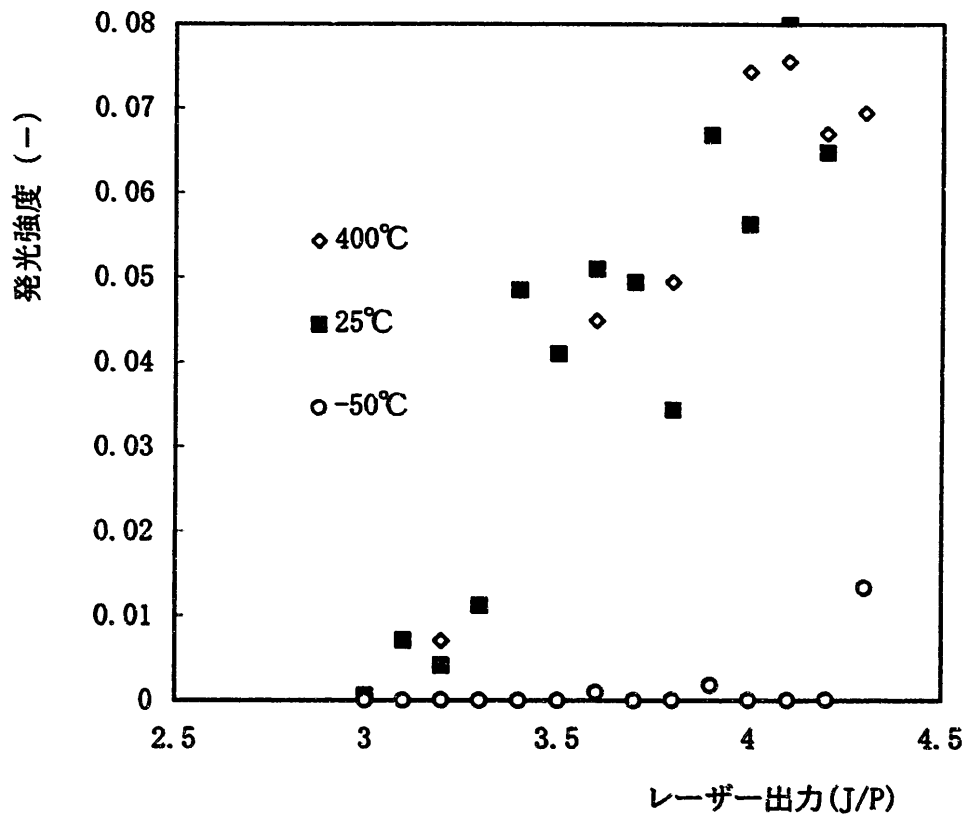


図3. 37b 試料温度と発光強度 (ガラス試料; Si)

測定条件	試料	std-6	
	セル	B	
	レーザー	-	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Cr:140	
		Fe:180	
		Ni:130	
		Si:110	

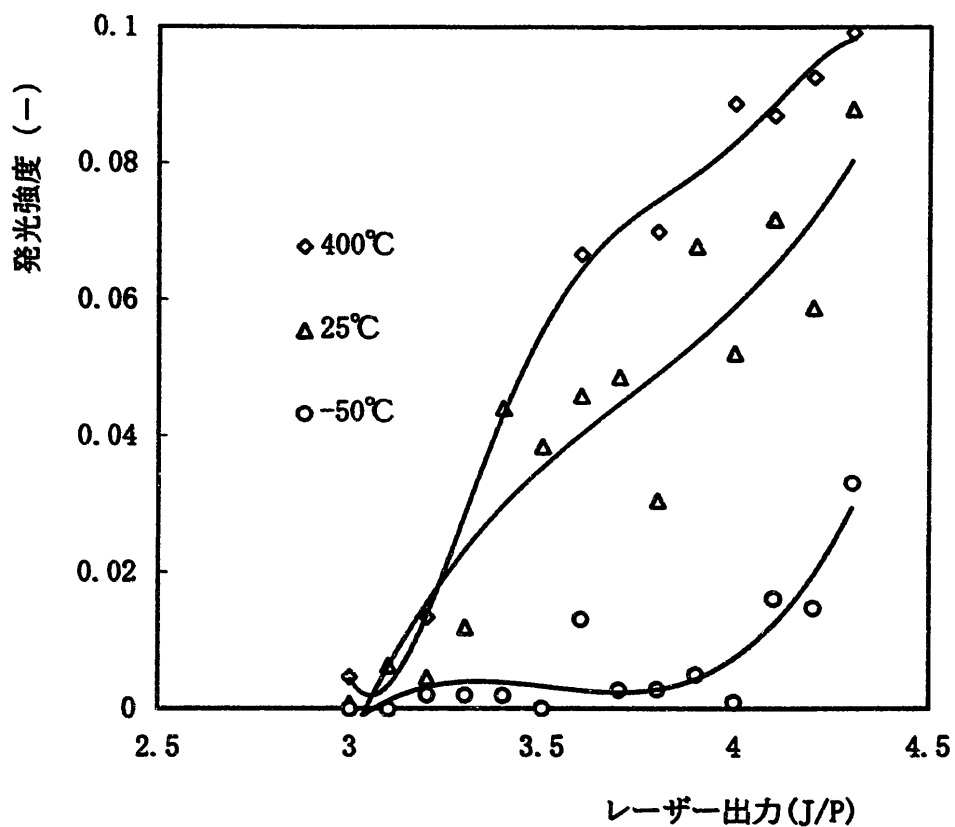


図3. 37 c 試料温度と発光強度 (ガラス試料; Ni)

測定条件	試料	std-6	
	セル	B	
	レーザー	—	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	Cr:140	
		Fe:180	
		Ni:130	
		Si:110	

4. 再現性に影響する要因の検討

分析機器の評価基準として重要な項目には、3. 章で検討した感度の他に、精度と正確さがある。

精度 (precision) とは、同一試料を同一条件で分析した場合の、データのばらつきの度合いである。すなわち、複数回数の分析トライアルの結果の再現性であり、その優劣は母平均が理論上不変と考えられる場合 (例えば同一試料を同一条件で分析する場合) には、標準偏差で、また異なる条件間の比較のように母平均が変化する場合には、変動係数 (標準偏差と平均の比で CV 値 : Coefficient of Variation のこと) によって判断できる。標準偏差、変動係数が小さいほど精度は良いといえる。

I C P 発光分析においては、精度の高い検量線 (対象元素濃度と発光強度の関係を示す曲線) を作成できることが正確な分析実現の前提であることから、再現性は非常に重要な評価項目といえる。⁶⁾

正確さ (accuracy) とは、「真値にいかに近いか」ということである。この優劣を理論的に判断する一般的基準としては、操作員が代わっても同じデータが得られるか、あるいは、異なる分析方法によっても同じ分析結果が得られるかが挙げられる。より詳細に判断するためには、I D M S などの絶対分析法による分析結果と比較する方法がある。

今回の試験研究では、正確さの検討は別途実施することとし、発光強度の再現性に影響を及ぼすと考えられるパルス幅、総パルス数、および累積パルス数について、再現性を検討した。

4. 1 パルス幅の影響

表 4. 1 a から d は、ステンレス試料の発光強度の再現性に及ぼすパルス幅の影響を示したものである。1. 0 ms、1. 5 ms、2. 0 ms のパルス幅について、それぞれ 20 回発光強度を測定し、変動係数を求めた。

これを図にまとめたものが図 4. 1 である。クロム、鉄、およびニッケルについては、パルス幅が小さい方が変動係数も小さく、再現性も良いことが分かる。

表 4. 2 a から e は、同様にジルカロイ試料の発光強度の再現性に及ぼすパルス幅の影響を示したものである。

これを図にまとめたものが図 4. 2 である。クロム、鉄、ニッケル、およびジルコニウムについては、パルス幅が小さい方が変動係数も小さく、再現性も良いことが分かる。ケイ素は、ステンレス試料と同様、最もパルス幅が大きい 2. 0 ms で、変動係数は最小となった。

表 4. 3 a から e は、ガラス試料の発光強度の再現性に及ぼすパルス幅の影響を示したものである。1. 5 ms、2. 0 ms、3. 0 ms のパルス幅についてそれぞれ 20 回発光強度を測定し、変動係数を求めた。

これを図にまとめたものが図 4. 3 である。ガラス試料は、ステンレス試料、ジルカロイ試料といった金属試料のように変動係数について、パルス幅の顕著な影響は観られなかった。

表4. 1 a パルス幅と再現性 (ステンレス試料;Cr)

n=	1. 0ms	1. 5ms	2. 0ms
1	0. 23366	0. 09048	0. 02039
2	0. 26373	0. 08959	0. 01739
3	0. 24793	0. 07023	0. 01870
4	0. 26923	0. 07736	0. 01743
5	0. 25207	0. 08225	0. 01896
6	0. 24423	0. 08944	0. 02485
7	0. 26090	0. 09891	0. 03759
8	0. 24097	0. 07290	0. 03148
9	0. 23765	0. 07708	0. 02434
10	0. 22959	0. 07853	0. 02711
11	0. 25076	0. 06599	0. 02646
12	0. 24288	0. 08750	0. 02329
13	0. 21364	0. 07299	0. 02279
14	0. 24871	0. 06888	0. 02089
15	0. 23620	0. 08496	0. 01830
16	0. 24167	0. 09458	0. 01888
17	0. 24093	0. 08749	0. 02563
18	0. 24041	0. 08185	0. 02004
19	0. 24786	0. 09074	0. 02665
20	0. 24957	0. 08438	0. 01590
μ	0. 24463	0. 08231	0. 02285
σ	0. 01199	0. 00885	0. 00522
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	4. 90	10. 76	22. 85

測定条件	試料	ss-1
	セル	C
	レーザー	3. 0J/P
	I C P	1. 2KW
	キャリアガス	1. 4l/m
	プラズマガス	1. 4l/m
	アッテネータ	85

表4. 1 b パルス幅と再現性 (ステンレス試料;Fe)

n=	1. 0ms	1. 5ms	2. 0ms
1	0. 24596	0. 08124	0. 01493
2	0. 28076	0. 07893	0. 01228
3	0. 26182	0. 05812	0. 01352
4	0. 28842	0. 06410	0. 01234
5	0. 26812	0. 07156	0. 01384
6	0. 25686	0. 08008	0. 01899
7	0. 27685	0. 09110	0. 03145
8	0. 25191	0. 06122	0. 02547
9	0. 25045	0. 06436	0. 01840
10	0. 24091	0. 06572	0. 02140
11	0. 26684	0. 05371	0. 02090
12	0. 25584	0. 07695	0. 01782
13	0. 21838	0. 06188	0. 01735
14	0. 26333	0. 05669	0. 01556
15	0. 24792	0. 07455	0. 01330
16	0. 25207	0. 08586	0. 01381
17	0. 25302	0. 07685	0. 01993
18	0. 25374	0. 07033	0. 01486
19	0. 25940	0. 05050	0. 02116
20	0. 26292	0. 07511	0. 01115
μ	0. 25778	0. 06994	0. 01742
σ	0. 01472	0. 01082	0. 00490
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	5. 71	15. 47	28. 10

測定条件	試料	ss-1
	セル	C
	レーザー	3. 0J/P
	ICP	1. 2KW
	キャリアガス	1. 4l/m
	プラズマガス	1. 4l/m
	アッテネータ	90

表4. 1 c パルス幅と再現性 (ステンレス試料;Ni)

n=	1.0ms	1.5ms	2.0ms
1	0.41813	0.14275	0.04848
2	0.50630	0.13848	0.04426
3	0.44366	0.10440	0.04603
4	0.52420	0.11292	0.04472
5	0.48754	0.13049	0.04690
6	0.45588	0.14119	0.05390
7	0.49296	0.16466	0.07216
8	0.44649	0.10949	0.06312
9	0.43874	0.11468	0.05226
10	0.42606	0.11810	0.05697
11	0.45972	0.09677	0.05667
12	0.45193	0.13597	0.05251
13	0.36948	0.11027	0.05189
14	0.48360	0.10068	0.04911
15	0.43592	0.12856	0.04563
16	0.45058	0.14820	0.04673
17	0.44618	0.13659	0.05579
18	0.45768	0.12409	0.04809
19	0.45409	0.13909	0.05687
20	0.46470	0.13296	0.04326
μ	0.45569	0.12652	0.05177
σ	0.03263	0.01725	0.00697
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	7.16	13.64	13.47

測定条件	試料	ss-1
	セル	C
	レーザー	3.0J/P
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	120

表4. 1 d パルス幅と再現性 (ステンレス試料;Si)

n=	1. 0ms	1. 5ms	2. 0ms
1	0. 03820	0. 03546	0. 03707
2	0. 03743	0. 03853	0. 03399
3	0. 03675	0. 03972	0. 03404
4	0. 03932	0. 03523	0. 03501
5	0. 03886	0. 04836	0. 03364
6	0. 04149	0. 03755	0. 03452
7	0. 03725	0. 03762	0. 03459
8	0. 03687	0. 03581	0. 03424
9	0. 03638	0. 04190	0. 03398
10	0. 03795	0. 04808	0. 03501
11	0. 03701	0. 04216	0. 03669
12	0. 03624	0. 03924	0. 03521
13	0. 03966	0. 03596	0. 03436
14	0. 04135	0. 03760	0. 03454
15	0. 03654	0. 03446	0. 03457
16	0. 03877	0. 03777	0. 03444
17	0. 03800	0. 03846	0. 03437
18	0. 04233	0. 05060	0. 03464
19	0. 03721	0. 04059	0. 03534
20	0. 03650	0. 03485	0. 03414
μ	0. 03821	0. 03950	0. 03472
σ	0. 00177	0. 00455	0. 00083
$\sigma / \mu \times 100(\%)$	4. 63	11. 51	2. 40

測定条件	試料	ss-1
	セル	C
	レーザー	3. 0J/P
	ICP	1. 2KW
	キャリアガス	1. 4l/m
	プラズマガス	1. 4l/m
	アッテネータ	170

表4. 2 a パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料;Cr)

n=	1.5ms	2.0ms	3.0ms
1	0.39486	0.34882	0.27163
2	0.41144	0.34679	0.27698
3	0.42413	0.32140	0.26888
4	0.41159	0.33068	0.27919
5	0.40421	0.37006	0.27195
6	0.42258	0.35114	0.27173
7	0.40136	0.36499	0.23623
8	0.42606	0.34740	0.25961
9	0.40841	0.37054	0.26030
10	0.41231	0.36470	0.25251
11	0.40622	0.37230	0.25425
12	0.40782	0.34547	0.25449
13	0.41198	0.36726	0.24997
14	0.41869	0.34218	0.23878
15	0.41118	0.37477	0.24133
16	0.41464	0.34757	0.24936
17	0.41921	0.36395	0.24443
18	0.40148	0.37598	0.25063
19	0.39971	0.36805	0.26466
20	0.40320	0.36725	0.26353
μ	0.41055	0.35707	0.25802
σ	0.00834	0.01494	0.01252
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	2.03	4.19	4.85

測定条件	試料	zr-1
	セル	C
	レーザー	6.0J/P
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	180

表4. 2 b パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料;Fe)

n=	1. 5ms	2. 0ms	3. 0ms
1	0. 29619	0. 17383	0. 07514
2	0. 31367	0. 17418	0. 07633
3	0. 33470	0. 16319	0. 07160
4	0. 32255	0. 16024	0. 07369
5	0. 30386	0. 19285	0. 07198
6	0. 32787	0. 17189	0. 06947
7	0. 29483	0. 18377	0. 04895
8	0. 32815	0. 17047	0. 06571
9	0. 30970	0. 18051	0. 06183
10	0. 31193	0. 18900	0. 06013
11	0. 30197	0. 20461	0. 06008
12	0. 30977	0. 16073	0. 05757
13	0. 30636	0. 17925	0. 05627
14	0. 30839	0. 15792	0. 05187
15	0. 29996	0. 19167	0. 05171
16	0. 29962	0. 17219	0. 05494
17	0. 30928	0. 18481	0. 05193
18	0. 29763	0. 19345	0. 05734
19	0. 28622	0. 18713	0. 06854
20	0. 28903	0. 18530	0. 06949
μ	0. 30758	0. 17885	0. 06273
σ	0. 01269	0. 01241	0. 00859
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	4. 13	6. 94	13. 69

測定条件	試料	zr-1
	セル	C
	レーザー	6. 0J/P
	ICP	1. 2KW
	キャリアガス	1. 4l/m
	プラズマガス	1. 4l/m
	アッテネータ	130

表 4. 2 c パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料;Ni)

n=	1.5ms	2.0ms	3.0ms
1	0.50440	0.38699	0.32530
2	0.51437	0.38972	0.32712
3	0.52363	0.37927	0.32265
4	0.51880	0.38141	0.32521
5	0.50802	0.40356	0.32493
6	0.52118	0.39074	0.32229
7	0.50534	0.39959	0.30257
8	0.52539	0.39002	0.31730
9	0.51004	0.39870	0.31471
10	0.51433	0.39797	0.31316
11	0.51215	0.40654	0.31170
12	0.51425	0.38018	0.31034
13	0.51610	0.39781	0.30802
14	0.52095	0.37959	0.30202
15	0.51168	0.40330	0.30450
16	0.51508	0.38742	0.30808
17	0.51715	0.39719	0.30504
18	0.50792	0.40646	0.30966
19	0.50430	0.40132	0.31948
20	0.50646	0.39791	0.31909
μ	0.51358	0.39378	0.31466
σ	0.00622	0.00884	0.00807
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	1.21	2.25	2.56

測定条件	試料	zr-1
	セル	C
	レーザー	6.0J/P
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	190

表4. 2 d パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料;Si)

n=	1.5ms	2.0ms	3.0ms
1	0.77007	0.56303	0.44735
2	0.74764	0.51688	0.46370
3	0.73014	0.51410	0.44388
4	0.72913	0.51617	0.44816
5	0.72018	0.52694	0.44475
6	0.72964	0.54921	0.44084
7	0.70740	0.52109	0.42309
8	0.72923	0.51156	0.44201
9	0.71709	0.53499	0.43848
10	0.71778	0.53567	0.44161
11	0.70886	0.55446	0.43311
12	0.71096	0.52859	0.43389
13	0.74466	0.53804	0.43674
14	0.73219	0.51248	0.43340
15	0.70464	0.55934	0.42565
16	0.70196	0.52210	0.43176
17	0.70913	0.54425	0.43274
18	0.69772	0.54419	0.43819
19	0.69726	0.54150	0.45263
20	0.69597	0.54557	0.44723
μ	0.72008	0.53401	0.43996
σ	0.01876	0.01568	0.00921
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	2.61	2.94	2.09

測定条件	試料	zr-1
	セル	C
	レーザー	6.0J/P
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	255

表4. 2e パルス幅と再現性 (ジルカロイ試料;Zr)

n=	1.5ms	2.0ms	3.0ms
1	1.09940	0.65178	0.32431
2	0.99752	0.73970	0.30824
3	1.10270	0.58934	0.28037
4	1.12910	0.65077	0.31106
5	1.07860	0.59925	0.25810
6	1.13450	0.63340	0.27793
7	0.98103	0.69472	0.19040
8	1.02790	0.68797	0.25796
9	0.92756	0.71626	0.23654
10	1.06860	0.82260	0.20622
11	1.20140	0.81271	0.20453
12	0.98834	0.72212	0.19846
13	0.97837	0.70787	0.21378
14	0.88893	0.70706	0.20372
15	1.06650	0.82514	0.19951
16	0.83020	0.75422	0.21877
17	1.05640	0.78874	0.18364
18	0.97227	0.76340	0.21430
19	0.94344	0.83094	0.23322
20	1.09770	0.72770	0.23108
μ	1.02852	0.72128	0.23761
σ	0.08934	0.07116	0.04188
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	8.69	9.87	17.62

測定条件	試料	zr-1
	セル	C
	レーザー	6.0J/P
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	60

表4. 3 a パルス幅と再現性 (ガラス試料;Cr)

n=	1. 5ms	2. 0ms	3. 0ms
1	0. 40518	0. 41727	0. 30801
2	0. 43942	0. 43083	0. 30604
3	0. 46258	0. 40426	0. 27704
4	0. 48810	0. 40782	0. 32843
5	0. 41121	0. 35824	0. 33792
6	0. 44619	0. 40529	0. 30271
7	0. 39873	0. 37090	0. 32118
8	0. 39613	0. 41164	0. 29830
9	0. 37156	0. 35379	0. 31000
10	0. 45274	0. 36275	0. 32797
11	0. 39267	0. 39405	0. 29662
12	0. 38581	0. 39884	0. 24791
13	0. 48958	0. 34614	0. 29878
14	0. 44285	0. 39202	0. 30851
15	0. 43290	0. 43047	0. 27347
16	0. 48632	0. 37409	0. 26582
17	0. 46749	0. 36986	0. 24048
18	0. 43851	0. 36537	0. 27871
19	0. 47446	0. 35230	0. 32423
20	0. 45763	0. 38836	0. 31480
μ	0. 43700	0. 38671	0. 29835
σ	0. 03556	0. 02569	0. 02611
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	8. 14	6. 64	8. 75

測定条件	試料	std-6
	セル	C
	レーザー	4. 7J/P
	ICP	1. 2KW
	キャリアガス	1. 4l/m
	プラズマガス	1. 4l/m
	アッテネータ	155

表4. 3 b パルス幅と再現性 (ガラス試料;Fe)

n=	1. 5ms	2. 0ms	3. 0ms
1	0. 13739	0. 13591	0. 07303
2	0. 14950	0. 14127	0. 07855
3	0. 16164	0. 13095	0. 07475
4	0. 15437	0. 14094	0. 08359
5	0. 13632	0. 13040	0. 08540
6	0. 16642	0. 13604	0. 07569
7	0. 12747	0. 13308	0. 07934
8	0. 12145	0. 12863	0. 07346
9	0. 11588	0. 11576	0. 08125
10	0. 16361	0. 11478	0. 08142
11	0. 12454	0. 12189	0. 07740
12	0. 12025	0. 13892	0. 07405
13	0. 16119	0. 12118	0. 07665
14	0. 15948	0. 12833	0. 07569
15	0. 15111	0. 13620	0. 06981
16	0. 17597	0. 12209	0. 07767
17	0. 15790	0. 12596	0. 06968
18	0. 15911	0. 12475	0. 07659
19	0. 17811	0. 12710	0. 08418
20	0. 16045	0. 13131	0. 07611
μ	0. 14911	0. 12927	0. 07722
σ	0. 01857	0. 00753	0. 00426
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	12. 45	5. 83	5. 51

測定条件	試料	std-6
	セル	C
	レーザー	4. 7J/P
	ICP	1. 2KW
	キャリアガス	1. 4l/m
	プラズマガス	1. 4l/m
	アッテネータ	140

表 4. 3 c パルス幅と再現性 (ガラス試料;Ni)

n=	1. 5ms	2. 0ms	3. 0ms
1	0. 42150	0. 47128	0. 32358
2	0. 45780	0. 48204	0. 32423
3	0. 48739	0. 44744	0. 28299
4	0. 51784	0. 46118	0. 33928
5	0. 45181	0. 38137	0. 35983
6	0. 48288	0. 45784	0. 31487
7	0. 43216	0. 39663	0. 33926
8	0. 41752	0. 45470	0. 31842
9	0. 41905	0. 38147	0. 32226
10	0. 49733	0. 39143	0. 36386
11	0. 42068	0. 43354	0. 30151
12	0. 42826	0. 44717	0. 24342
13	0. 53764	0. 36364	0. 31094
14	0. 46713	0. 43972	0. 32976
15	0. 48009	0. 47643	0. 28111
16	0. 53806	0. 42072	0. 25629
17	0. 51103	0. 41256	0. 23402
18	0. 46720	0. 39728	0. 27822
19	0. 52292	0. 36719	0. 34885
20	0. 50775	0. 44218	0. 33082
μ	0. 47330	0. 42629	0. 31018
σ	0. 04019	0. 03649	0. 03592
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	8. 49	8. 56	11. 58

測定条件	試料	std-6
	セル	C
	レーザー	4. 7J/P
	ICP	1. 2KW
	キャリアガス	1. 4l/m
	プラズマガス	1. 4l/m
	アッテネータ	140

表4. 3 d パルス幅と再現性 (ガラス試料;Si)

n=	1. 5ms	2. 0ms	3. 0ms
1	0. 36568	0. 37568	0. 20131
2	0. 39521	0. 38883	0. 21439
3	0. 42308	0. 35370	0. 17267
4	0. 43792	0. 39676	0. 23115
5	0. 39698	0. 29218	0. 23758
6	0. 45951	0. 39492	0. 20844
7	0. 37670	0. 29619	0. 22103
8	0. 34750	0. 37143	0. 19776
9	0. 34038	0. 33781	0. 21868
10	0. 45178	0. 30310	0. 22647
11	0. 36213	0. 35231	0. 20260
12	0. 35002	0. 38762	0. 15209
13	0. 47063	0. 28725	0. 20936
14	0. 42031	0. 36068	0. 21046
15	0. 44155	0. 38098	0. 17398
16	0. 49499	0. 34823	0. 16932
17	0. 45061	0. 37018	0. 15245
18	0. 40980	0. 32813	0. 19185
19	0. 49962	0. 29890	0. 23645
20	0. 45447	0. 37754	0. 20887
μ	0. 41744	0. 35012	0. 20185
σ	0. 04786	0. 03614	0. 02519
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	11. 46	10. 32	12. 48

測定条件	試料	std-6
	セル	C
	レーザー	4. 7J/P
	I C P	1. 2KW
	キャリアガス	1. 4l/m
	プラズマガス	1. 4l/m
	アッテネータ	110

表 4. 3 e パルス幅と再現性 (ガラス試料;Na)

n=	1. 5ms	2. 0ms	3. 0ms
1	0. 44590	0. 48518	0. 41205
2	0. 46731	0. 49388	0. 39494
3	0. 49897	0. 47030	0. 36854
4	0. 53181	0. 45627	0. 41822
5	0. 45000	0. 43206	0. 43536
6	0. 45920	0. 46405	0. 39901
7	0. 42625	0. 45654	0. 40639
8	0. 42948	0. 46540	0. 40158
9	0. 42035	0. 40274	0. 40394
10	0. 47113	0. 43853	0. 42891
11	0. 43606	0. 45515	0. 40494
12	0. 42937	0. 43137	0. 35544
13	0. 51515	0. 41341	0. 36846
14	0. 46554	0. 44672	0. 40719
15	0. 45976	0. 48514	0. 36057
16	0. 50730	0. 42817	0. 35171
17	0. 49910	0. 39826	0. 32224
18	0. 47899	0. 41902	0. 35651
19	0. 47956	0. 42653	0. 41451
20	0. 48579	0. 42744	0. 40685
μ	0. 46785	0. 44481	0. 39087
σ	0. 03108	0. 02681	0. 02925
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	6. 64	6. 03	7. 48

測定条件	試料	std-6
	セル	C
	レーザー	4. 7J/P
	ICP	1. 2KW
	キャリアガス	1. 4l/m
	プラズマガス	1. 4l/m
	アッテネータ	180

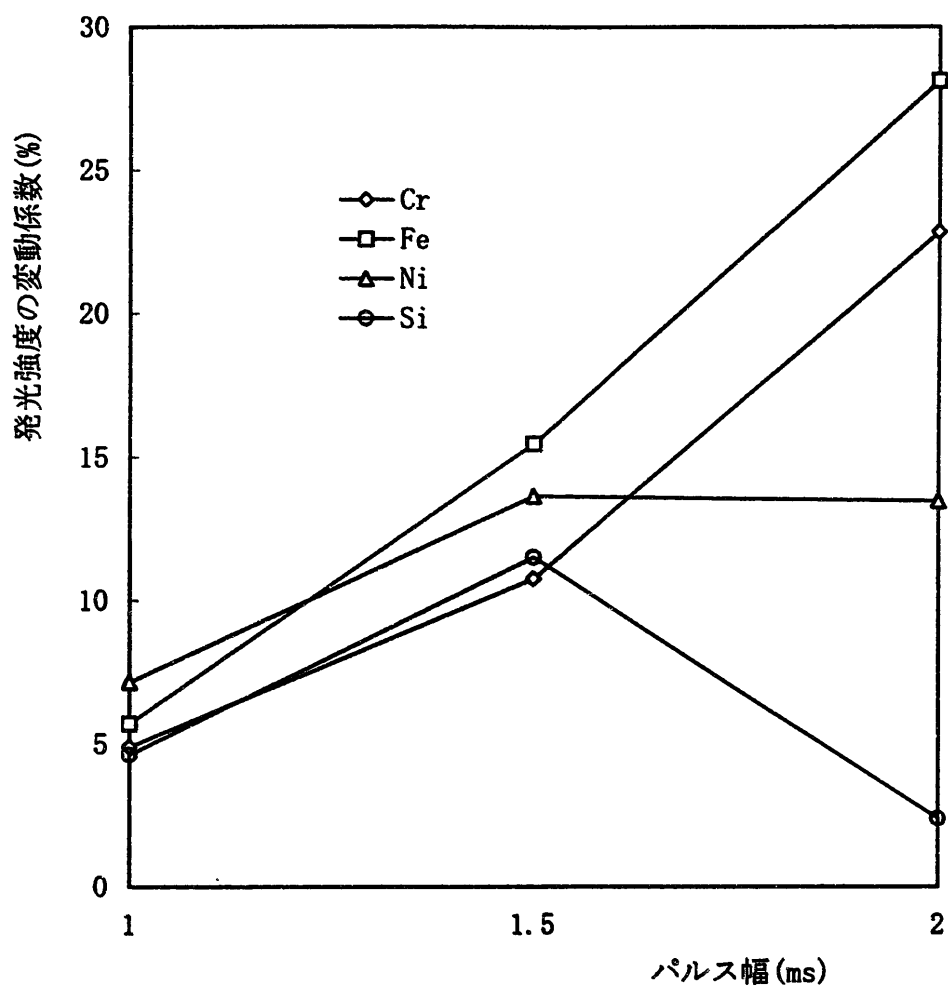


図4. 1 パルス幅と変動係数 (ステンレス試料)

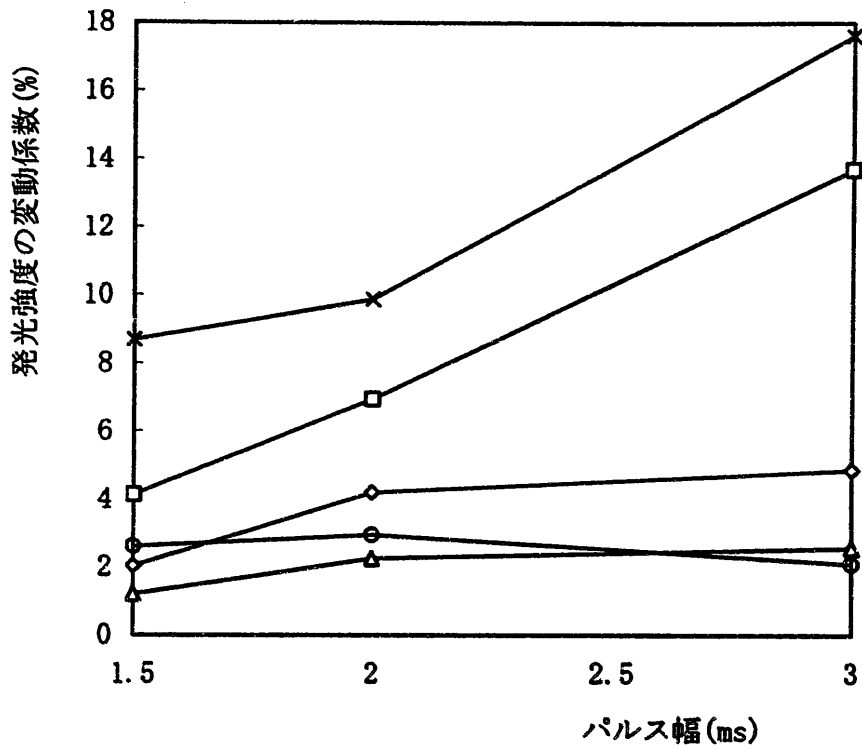


図4. 2 パルス幅と変動係数 (ジルカロイ試料)

◇—Cr □—Fe △—Ni
 ○—Si ×—Zr

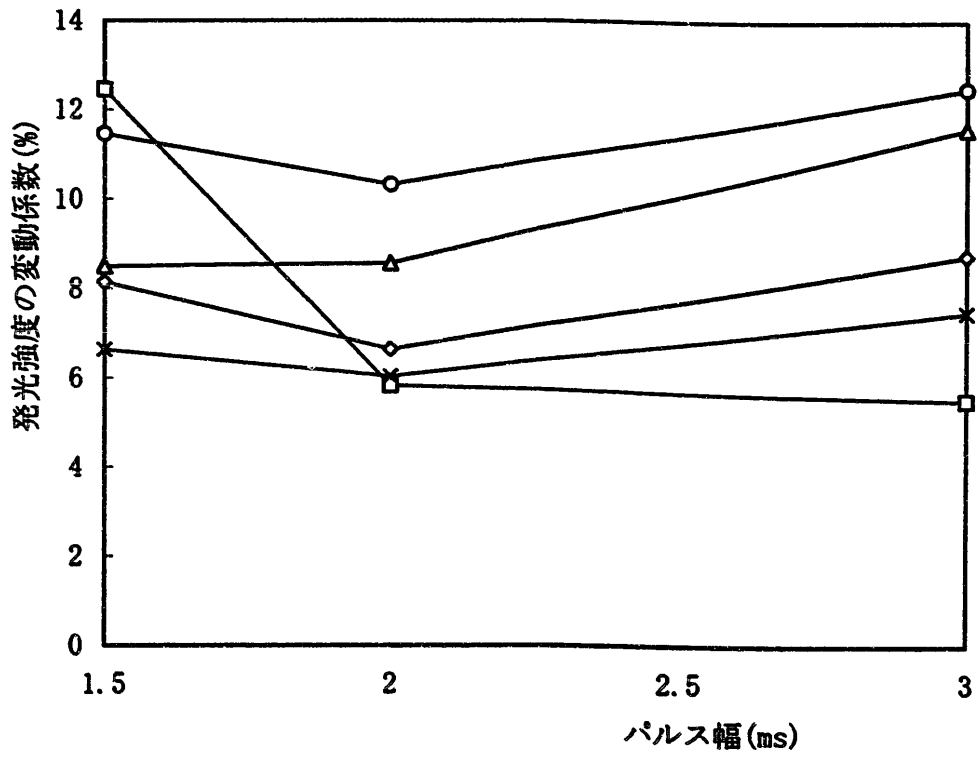


図4.3 パルス幅と変動係数 (ガラス試料)

—◇— Cr —□— Fe —△— Ni
—○— Si —×— Na

4. 2 総パルス数の影響

総パルス数とは、固体試料の同一スポットに連続照射したパルスレーザー光の総数であって、各パルスによって測定される発光強度の総和が、発光強度とされるものをいう。各パルスによって測定される発光強度のうち最後の1パルスによって測定される発光強度のみを発光強度とするのは、次節の累積パルス数である。

表4. 4 aからeは、ステンレス試料の発光強度の再現性に及ぼす総パルス数の影響を示したものである。総パルス数1パルス、3パルス、5パルスについてそれぞれ20回発光強度を測定し、変動係数を求めた。

これを図にまとめたものが図4. 4である。いずれの元素についても、総パルス数の増加と共に、変動係数も増加している。すなわち、単パルスの場合が最も発光強度の再現性は良好な結果となっている。

試料の表面の初期状態は、鏡面研磨仕上げであり、レーザー光照射によって試料の表面はクレーター状に変形することから、ステンレス試料については、試料の表面状態が鏡面仕上げの場合に最も発光強度の再現性は良好であるといえる。

表4. 5 aからeは、同様にジルカロイ試料の発光強度の再現性に及ぼす総パルス数の影響を示したものである。

これを図にまとめたものが図4. 5である。単一パルスの場合よりも3パルスの方が変動係数は大きくなるが、5パルスになると再び変動係数は小さくなっている。5パルスの場合、各元素の変動係数がほぼ6%付近に収束している。

この結果より、ジルカロイ試料の発光強度の再現性は、試料の初期状態が均一な仕上げであるかどうかにはさほど影響されないのではないかと考えられる。

表4. 6 a から e は、同様にガラス試料の発光強度の再現性に及ぼす総パルス数の影響を示したものである。

これを図にまとめたものが図4. 6である。総パルス数の増加と共に、発光強度の変動係数は小さくなっている。すなわち、単一パルスの場合よりも複数パルスの場合の方が、安定した発光強度を得ることができる。

これは、レーザー光によるガラス試料の侵食状態は、累積パルス数の増加と共に統計的に、同様の状態に収束していくためと考えられる。

単一パルスから総パルス数3パルスおよび5パルスへの変動係数の、減少が急激なことから、ガラス試料の場合、試料の初期状態を均一な仕上げとすることは発光強度の再現性にはほとんど効果がないと考えられる。

表 4. 4 a 総パルス数と再現性 (ステンレス試料;Cr)

n=	1 パルス	3 パルス	5 パルス
1	0.1880		0.8046
2	0.2260	0.5032	0.7707
3	0.2018	0.5402	0.7590
4	0.1879	0.5144	0.7014
5	0.1987	0.4768	0.7427
6	0.2025	0.4798	0.7337
7	0.1903	0.4761	0.7296
8	0.1938	0.4887	0.6974
9	0.1831	0.4715	0.7029
10	0.2080	0.5720	0.8892
11	0.2299	0.5680	0.8982
12	0.2392	0.5739	0.9250
13	0.2145	0.6143	0.8654
14	0.2254	0.5730	0.9033
15	0.2280	0.6122	0.9237
16	0.2235	0.5987	0.9225
17	0.2353	0.5958	0.8778
18	0.2340	0.5618	0.9120
19	0.2068	0.5690	0.8322
20	0.2080	0.5344	0.8419
μ	0.2112	0.5434	0.8217
σ	0.0174	0.0479	0.0823
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	8.25	8.81	10.01

測定条件	試料	ss-1	
	セル	C	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	85	

表 4. 4 b 総パルス数と再現性 (ステンレス試料;Fe)

n=	1パルス	3パルス	5パルス
1	0.1478	0.4438	0.6628
2	0.1877	0.4087	0.6401
3	0.1732	0.4648	0.6443
4	0.1601	0.4412	0.5867
5	0.1674	0.4027	0.6405
6	0.1726	0.4006	0.6203
7	0.1596	0.4015	0.6100
8	0.1646	0.4012	0.5868
9	0.1549	0.3930	0.5809
10	0.1731	0.4843	0.7766
11	0.1946	0.4844	0.7807
12	0.2060	0.4875	0.8134
13	0.1892	0.5282	0.7717
14	0.1962	0.5079	0.8017
15	0.1922	0.5266	0.8041
16	0.1895	0.5099	0.7951
17	0.1996	0.5100	0.7631
18	0.1996	0.4822	0.7948
19	0.1731	0.4827	0.7021
20	0.1731	0.4598	0.7154
μ	0.1787	0.4611	0.7046
σ	0.0164	0.0451	0.0835
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	9.18	9.79	11.85

測定条件	試料	ss-1	
	セル	C	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	90	

表 4. 6 c 総パルス数と再現性 (ガラス試料;Ni)

n=	1 パルス	3 パルス	5 パルス
1	0.01361	0.27489	0.67799
2	0.02180	0.37167	0.71066
3	0.00667	0.22578	0.71360
4	0.03489	0.27595	0.64781
5	0.05536	0.36387	0.78103
6	0.02432	0.34315	0.72261
7	0.02242	0.25540	0.69779
8	0.04452	0.38209	0.68588
9	0.02618	0.30292	0.67178
10	0.05314	0.31622	0.79288
11	0.01717	0.40642	0.90024
12	0.02735	0.35218	0.80929
13	0.05281	0.34225	0.77646
14	0.05497	0.48237	0.80035
15	0.05537	0.36218	0.75181
16	0.04150	0.33693	0.87518
17	0.03998	0.41279	0.71154
18	0.05525	0.36787	0.63949
19	0.05542	0.34201	0.80151
20	0.04013	0.26993	0.64116
μ	0.03714	0.33934	0.74045
σ	0.01574	0.05923	0.07293
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	42.38	17.45	9.85

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	110	

表4. 4 d 総パルス数と再現性 (ステンレス試料;Si)

n=	1パルス	3パルス	5パルス
1	0.0418	0.0480	0.0561
2	0.0422	0.0501	0.0543
3	0.0439	0.0498	0.0559
4	0.0427	0.0502	0.0536
5	0.0432	0.0495	0.0543
6	0.0424	0.0483	0.0541
7	0.0430	0.0494	0.0590
8	0.0424	0.0481	0.0529
9	0.0430	0.0491	0.0588
10	0.0437	0.0497	0.0560
11	0.0442	0.0500	0.0581
12	0.0442	0.0518	0.0589
13	0.0446	0.0515	0.0575
14	0.0435	0.0512	0.0581
15	0.0444	0.0517	0.0595
16	0.0443	0.0511	0.0583
17	0.0432	0.0506	0.0576
18	0.0444	0.0507	0.0577
19	0.0431	0.0512	0.0591
20	0.0437	0.0496	0.0555
μ	0.0434	0.0501	0.0568
σ	0.0008	0.0011	0.0020
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	1.85	2.25	3.57

測定条件	試料	ss-1	
	セル	C	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	170	

表4. 4 e 総パルス数と再現性 (ステンレス試料;Mo)

n=	1パルス	3パルス	5パルス
1	0.0685	0.1005	0.1242
2	0.0721	0.0965	0.1208
3	0.0727	0.1047	0.1241
4	0.0708	0.1021	0.1183
5	0.0716	0.0982	0.1255
6	0.0719	0.0977	0.1217
7	0.0704	0.0974	0.1210
8	0.0712	0.0987	0.1173
9	0.0697	0.0966	0.1185
10	0.0720	0.1065	0.1393
11	0.0745	0.1060	0.1380
12	0.0750	0.1063	0.1415
13	0.0732	0.1109	0.1371
14	0.0732	0.1077	0.1399
15	0.0739	0.1100	0.1403
16	0.0729	0.1084	0.1396
17	0.0744	0.1091	0.1366
18	0.0734	0.1050	0.1393
19	0.0711	0.1052	0.1294
20	0.0720	0.1034	0.1303
μ	0.0722	0.1035	0.1301
σ	0.0016	0.0046	0.0087
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	2.25	4.47	6.68

測定条件	試料	ss-1	
	セル	C	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	170	

表 4. 5 a 総パルス数と再現性 (ジルカロイ試料;Cr)

n=	1 パルス	3 パルス	5 パルス
1	0.07414	0.12756	0.20556
2	0.07157	0.13822	0.21874
3	0.07480	0.15479	0.22387
4	0.07484	0.15110	0.22258
5	0.07425	0.16865	0.22857
6	0.07756	0.16189	0.22658
7	0.07630	0.17938	0.22410
8	0.07299	0.16529	0.21322
9	0.07495	0.15447	0.22702
10	0.06580	0.18733	0.21085
11	0.07412	0.19322	0.21466
12	0.07474	0.16181	0.20068
13	0.07394	0.15215	0.20066
14	0.07170	0.16784	0.20615
15	0.07543	0.18343	0.21188
16	0.07365	0.17636	0.20468
17	0.07110	0.18426	0.21145
18	0.06970	0.15717	0.20472
19	0.06751	0.16116	0.19484
20	0.06946	0.17134	0.18863
μ	0.07293	0.16487	0.21197
σ	0.00291	0.01611	0.01106
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	3.99	9.77	5.22

測定条件	試料	zr-1	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	150	

表4. 5 b 総パルス数と再現性 (ジルカロイ試料;Fe)

n=	1 パルス	3 パルス	5 パルス
1	0.02264	0.03438	0.08852
2	0.02222	0.04020	0.09306
3	0.02196	0.04398	0.09380
4	0.02246	0.04395	0.09338
5	0.02244	0.04989	0.09518
6	0.02233	0.04660	0.09457
7	0.02261	0.05298	0.08988
8	0.02143	0.04667	0.08788
9	0.02251	0.04582	0.09459
10	0.01977	0.05761	0.08863
11	0.02187	0.05921	0.08827
12	0.02092	0.04787	0.08502
13	0.02136	0.04445	0.08504
14	0.02144	0.05147	0.08579
15	0.02152	0.05524	0.08914
16	0.02150	0.05550	0.08309
17	0.02108	0.05468	0.08739
18	0.02067	0.04522	0.08178
19	0.02061	0.04869	0.07743
20	0.02047	0.05259	0.07643
μ	0.02159	0.04885	0.08794
σ	0.00080	0.00603	0.00531
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	3.71	12.34	6.03

測定条件	試料	zr-1	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	100	

表4. 5 c 総パルス数と再現性 (ジルカロイ試料;Ni)

n=	1パルス	3パルス	5パルス
1	0.04571	0.07048	0.14375
2	0.04458	0.07973	0.15101
3	0.04466	0.08845	0.15364
4	0.04549	0.08656	0.15367
5	0.04540	0.09698	0.15592
6	0.04521	0.09249	0.15553
7	0.04468	0.10336	0.15131
8	0.04334	0.09398	0.14534
9	0.04434	0.08876	0.15473
10	0.03918	0.10939	0.14514
11	0.04324	0.11166	0.14457
12	0.04164	0.09145	0.13812
13	0.04123	0.08495	0.13882
14	0.04190	0.09788	0.14168
15	0.04221	0.10493	0.14548
16	0.04179	0.10395	0.13749
17	0.04055	0.10348	0.14435
18	0.03847	0.08777	0.13570
19	0.03841	0.09179	0.12934
20	0.03848	0.09761	0.12760
μ	0.04253	0.09428	0.14466
σ	0.00246	0.00996	0.00818
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	5.77	10.57	5.65

測定条件	試料	zr-1	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	160	

表4. 5 d 総パルス数と再現性 (ジルカロイ試料;Si)

n=	1パルス	3パルス	5パルス
1	0.10011	0.13184	0.29920
2	0.09269	0.14824	0.31081
3	0.09221	0.15046	0.30789
4	0.09150	0.15139	0.31042
5	0.09083	0.21724	0.30942
6	0.08681	0.18588	0.30585
7	0.09067	0.21754	0.29204
8	0.08722	0.27481	0.30042
9	0.08868	0.20004	0.30351
10	0.07742	0.21397	0.29252
11	0.08598	0.21179	0.28764
12	0.07872	0.16925	0.28170
13	0.07811	0.15683	0.28053
14	0.07957	0.18055	0.28193
15	0.08113	0.19137	0.28476
16	0.07801	0.19576	0.26934
17	0.07439	0.19365	0.27614
18	0.07730	0.17110	0.26119
19	0.07744	0.16774	0.25278
20	0.07261	0.18746	0.25425
μ	0.08407	0.18585	0.28812
σ	0.00733	0.03180	0.01800
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	8.71	17.11	6.25

測定条件	試料	zr-1	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	255	

表4. 5 e 総パルス数と再現性 (ジルカロイ試料;Zr)

n=	1パルス	3パルス	5パルス
1	0.23870	0.33797	0.74941
2	0.22985	0.38369	0.78740
3	0.22948	0.42333	0.77650
4	0.23165	0.41543	0.78231
5	0.23275	0.46149	0.79637
6	0.23039	0.43863	0.80389
7	0.23694	0.49290	0.73680
8	0.22230	0.43650	0.75360
9	0.23002	0.42475	0.78115
10	0.20743	0.51315	0.74827
11	0.22341	0.54872	0.74960
12	0.20766	0.44208	0.72186
13	0.22132	0.41734	0.70827
14	0.22673	0.48213	0.71193
15	0.22391	0.50338	0.74076
16	0.22102	0.51697	0.69399
17	0.21906	0.51210	0.73852
18	0.21702	0.43048	0.69196
19	0.21427	0.45573	0.66236
20	0.21147	0.48537	0.65087
μ	0.22377	0.45611	0.73929
σ	0.00881	0.04989	0.04200
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	3.94	10.94	5.68

測定条件	試料	zr-1	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	45	

表4. 6 a 総パルス数と再現性 (ガラス試料;Cr)

n=	1 パルス	3 パルス	5 パルス
1	0.01315	0.22959	0.54956
2	0.01926	0.30787	0.55106
3	0.00756	0.19239	0.56068
4	0.03113	0.22991	0.51006
5	0.04866	0.30949	0.62234
6	0.02168	0.29264	0.57309
7	0.02013	0.21548	0.54733
8	0.04074	0.32751	0.54731
9	0.02329	0.26370	0.52757
10	0.04705	0.27043	0.64416
11	0.01483	0.35153	0.75069
12	0.02432	0.30203	0.65152
13	0.04669	0.29037	0.60660
14	0.05061	0.41082	0.64744
15	0.04877	0.30259	0.59178
16	0.03658	0.28941	0.71779
17	0.03598	0.35595	0.55879
18	0.04945	0.31671	0.50249
19	0.04918	0.29289	0.65104
20	0.03511	0.23121	0.51014
μ	0.03321	0.28913	0.59107
σ	0.01384	0.05135	0.06724
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	41.69	17.76	11.38

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	130	

表 4. 6 b 総パルス数と再現性 (ガラス試料;Fe)

n=	1 パルス	3 パルス	5 パルス
1	0.00859	0.25748	0.63528
2	0.02160	0.33914	0.56846
3	0.00380	0.21216	0.62672
4	0.03258	0.23353	0.56780
5	0.05468	0.34737	0.68863
6	0.02476	0.30173	0.64749
7	0.02202	0.20750	0.60308
8	0.05015	0.37267	0.63107
9	0.02112	0.28958	0.58738
10	0.05480	0.29569	0.73926
11	0.01817	0.40186	0.85038
12	0.02233	0.33273	0.69894
13	0.05618	0.31607	0.61678
14	0.06397	0.46853	0.74172
15	0.05824	0.30913	0.64567
16	0.04189	0.31318	0.76201
17	0.04089	0.40195	0.60234
18	0.05764	0.34969	0.52801
19	0.05942	0.32152	0.70786
20	0.03832	0.23815	0.54511
μ	0.03756	0.31548	0.64970
σ	0.01827	0.06496	0.07945
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	48.64	20.59	12.23

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	110	

表4. 6c 総パルス数と再現性 (ガラス試料;Ni)

n=	1パルス	3パルス	5パルス
1	0.01361	0.27489	0.67799
2	0.02180	0.37167	0.71066
3	0.00667	0.22578	0.71360
4	0.03489	0.27595	0.64781
5	0.05536	0.36387	0.78103
6	0.02432	0.34315	0.72261
7	0.02242	0.25540	0.69779
8	0.04452	0.38209	0.68588
9	0.02618	0.30292	0.67178
10	0.05314	0.31622	0.79288
11	0.01717	0.40642	0.90024
12	0.02735	0.35218	0.80929
13	0.05281	0.34225	0.77646
14	0.05497	0.48237	0.80035
15	0.05537	0.36218	0.75181
16	0.04150	0.33693	0.87518
17	0.03998	0.41279	0.71154
18	0.05525	0.36787	0.63949
19	0.05542	0.34201	0.80151
20	0.04013	0.26993	0.64116
μ	0.03714	0.33934	0.74045
σ	0.01574	0.05923	0.07293
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	42.38	17.45	9.85

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	110	

表4. 6 d 総パルス数と再現性 (ガラス試料;Si)

n=	1パルス	3パルス	5パルス
1	0.02163	0.54674	1.13730
2	0.04961	0.67647	1.13100
3	0.00879	0.48063	1.20730
4	0.07962	0.53141	1.13610
5	0.12619	0.75300	1.22980
6	0.05726	0.66881	1.25010
7	0.05051	0.48798	1.19200
8	0.11208	0.80223	1.19330
9	0.05264	0.65478	1.17680
10	0.12316	0.67182	1.24880
11	0.03805	0.82811	1.33360
12	0.05342	0.74120	1.24400
13	0.12747	0.64744	1.23910
14	0.14201	0.95944	1.26590
15	0.13516	0.69318	1.18650
16	0.09886	0.71356	1.31920
17	0.09646	0.83908	1.09340
18	0.13468	0.73321	1.11540
19	0.13549	0.71997	1.30530
20	0.09036	0.54849	1.08440
μ	0.08667	0.68488	1.20447
σ	0.04128	0.12047	0.07137
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	47.63	17.59	5.93

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	80	

表 4. 6 e 総パルス数と再現性 (ガラス試料;Na)

n=	1 パルス	3 パルス	5 パルス
1	0.01378	0.13960	0.35897
2	0.01454	0.19492	0.38909
3	0.00929	0.11948	0.37131
4	0.02214	0.15337	0.33720
5	0.03459	0.19373	0.41473
6	0.01610	0.20308	0.37454
7	0.01596	0.15375	0.35926
8	0.02639	0.20332	0.35258
9	0.01933	0.16603	0.34207
10	0.03295	0.17078	0.40673
11	0.01147	0.21839	0.48268
12	0.02071	0.18984	0.43050
13	0.03164	0.18008	0.41674
14	0.03265	0.25053	0.39953
15	0.03236	0.20676	0.37759
16	0.02494	0.18290	0.46723
17	0.02447	0.22090	0.35663
18	0.03244	0.19621	0.32338
19	0.03212	0.18249	0.41017
20	0.02481	0.15186	0.32609
μ	0.02363	0.18390	0.38485
σ	0.00796	0.03013	0.04274
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	33.69	16.39	11.11

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	150	

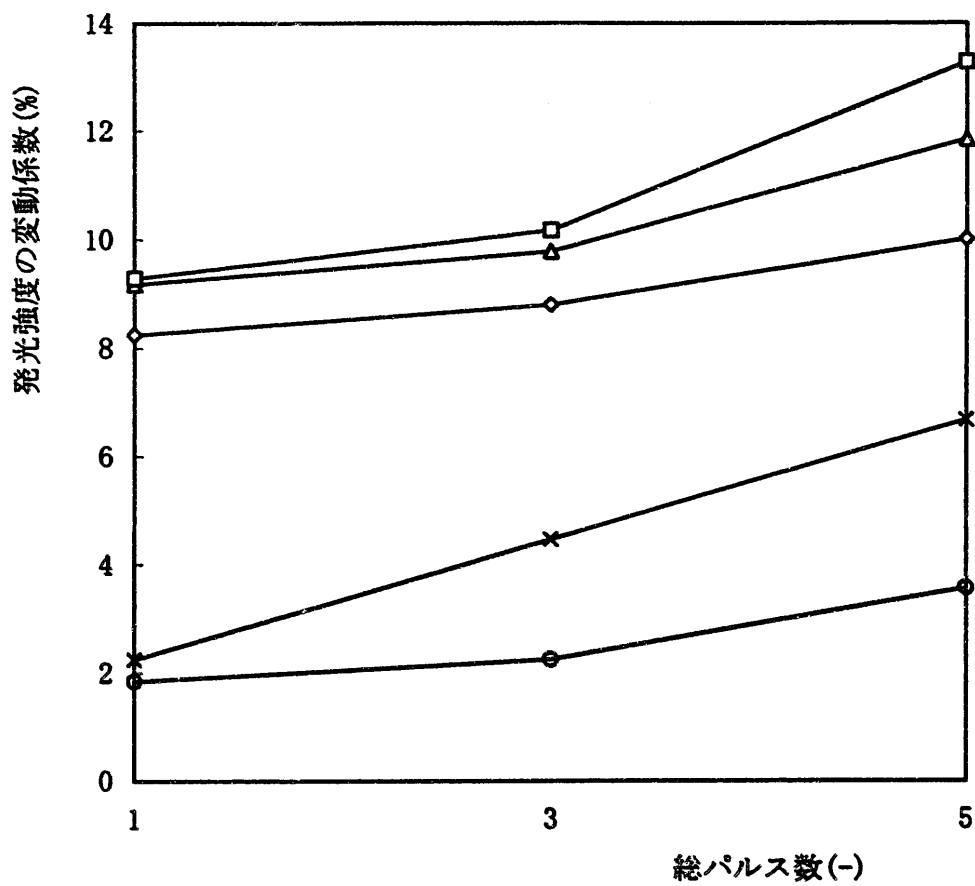


図4. 4 総パルス数と変動係数 (ステンレス試料)

—◇—Cr —△—Fe —□—Ni —○—Si —×—Mo

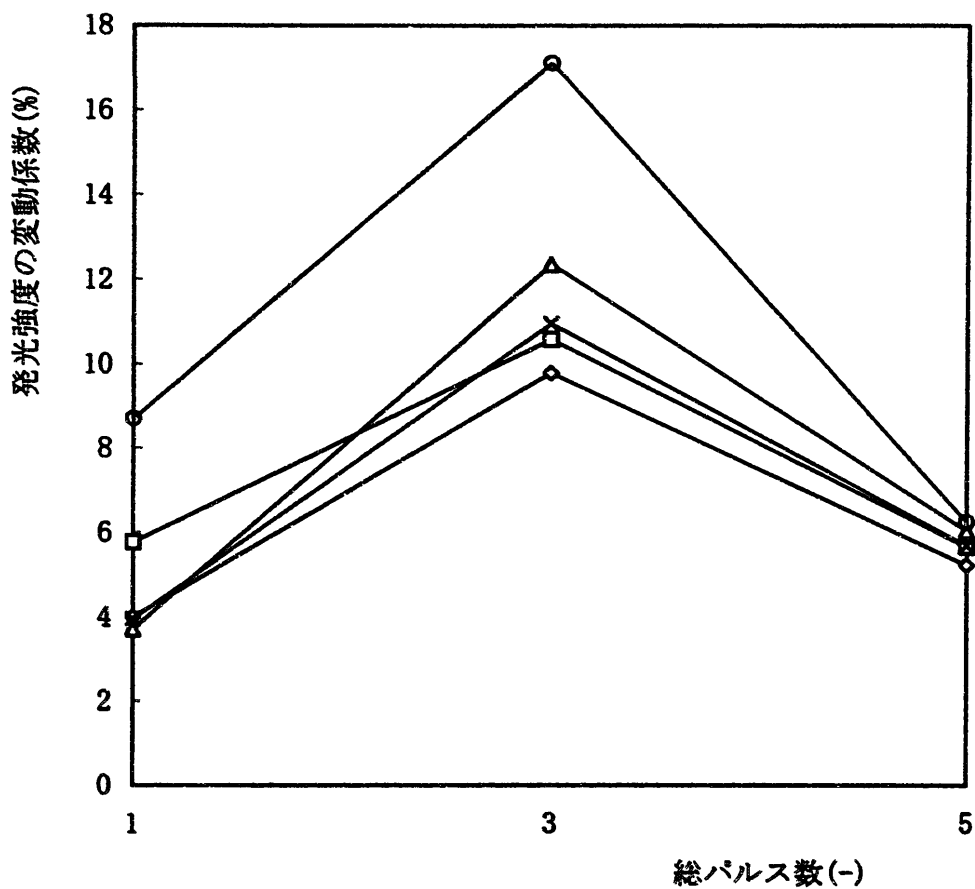


図4. 5 総パルス数と変動係数 (ジルカロイ試料)

—○—Cr —△—Fe —□—Ni —●—Si —×—Zr

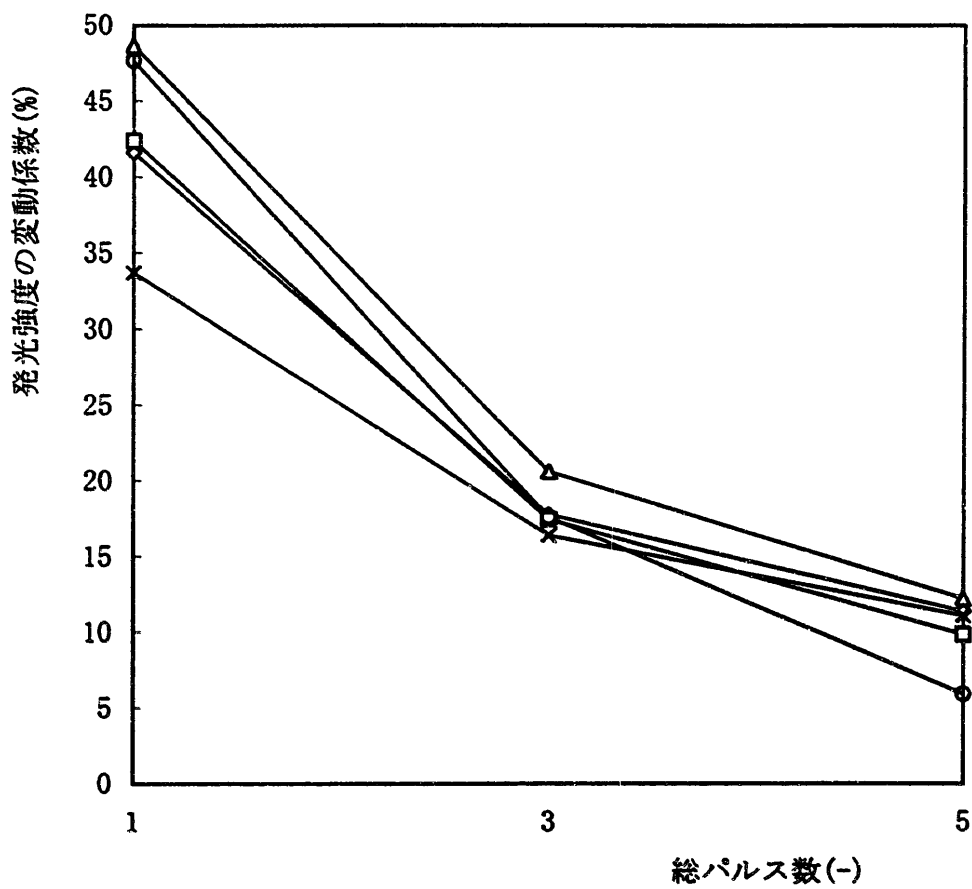


図4.6 総パルス数と変動係数 (ガラス試料)

—○—Cr —△—Fe —□—Ni —●—Si —×—Na

4. 3 累積パルス数の影響

累積パルス数とは、発光強度測定のためのレーザー光とそのレーザー光が照射されるまでに試料の同一スポットに照射されたレーザー光のパルス数の和である。すなわち、初期状態の試料について、何パルス目のレーザー光照射によって発光強度が測定されたかを表すものである。

表 4. 7 a から c は、ステンレス試料の発光強度の再現性に及ぼす累積パルス数の影響を示したものである。累積パルス数 1 パルス、30 パルス、および 50 パルスについて、それぞれ発光強度を 20 回測定し、変動係数を求めた。

これを図にまとめたものが図 4. 7 である。クロム、鉄は、30 パルスでやや変動係数が大きくなるが、50 パルスで再び小さくなる。

表 4. 8 a から e は、同様にジルカロイ試料の発光強度の再現性に及ぼす累積パルス数の影響を示したものである。

これを図にまとめたものが図 4. 8 である。いずれの元素についても、累積パルス数の増加と共に、変動係数は小さくなっている。

表 4. 9 a から e は、にガラス試料の発光強度の再現性に及ぼす累積パルス数の影響を示したものである。累積パルス数 1 パルス、10 パルス、および 30 パルスについて、それぞれ発光強度を 20 回測定し、変動係数を求めた。

これを図にまとめたものが図 4. 9 である。いずれの元素も、累積パルス数 10 パルス付近で変動係数は急速に収束している。

累積パルス数 10 パルス付近は、3. 5 節で述べたように発光強度が極大値をもつ領域である。

表4. 7 a 累積パルス数と再現性 (ステンレス試料;Cr)

n=	1パルス	30パルス	50パルス
1	0.15261	0.08204	0.05245
2	0.11147	0.07942	0.05673
3	0.12220	0.05448	0.05213
4	0.14517	0.08134	0.05425
5	0.17368	0.07154	0.05301
6	0.16568	0.07801	0.06023
7	0.14981	0.08158	0.05620
8	0.16507	0.07122	0.05315
9	0.15036	0.07032	0.04990
10	0.15233	0.08067	0.05085
11	0.17893	0.06847	0.06547
12	0.16414	0.06717	0.05009
13	0.17800	0.10097	0.07100
14	0.20824	0.08925	0.07041
15	0.19078	0.09536	0.06693
16	0.18532	0.08958	0.06400
17	0.19660	0.08995	0.06992
18	0.18491	0.10072	0.06867
19	0.13392	0.07824	0.05684
20	0.18893	0.06742	0.06542
μ	0.16490	0.07988	0.05938
σ	0.02467	0.01172	0.00737
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	14.96	14.67	12.41

測定条件	試料	ss-1	
	セル	C	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	85	

表4. 7 b 累積パルス数と再現性 (ステンレス試料;Fe)

n=	1パルス	30パルス	50パルス
1	0.13224	0.07917	0.04862
2	0.08525	0.07262	0.05121
3	0.12553	0.05081	0.05300
4	0.12178	0.07340	0.04750
5	0.15477	0.06412	0.04826
6	0.14662	0.07029	0.05706
7	0.13070	0.07698	0.05424
8	0.14232	0.06220	0.04844
9	0.12894	0.06230	0.04538
10	0.13220	0.07232	0.04422
11	0.16079	0.05962	0.06373
12	0.14565	0.05884	0.04390
13	0.15739	0.09987	0.07059
14	0.18747	0.08636	0.06930
15	0.17025	0.09588	0.06631
16	0.16924	0.08849	0.06030
17	0.17905	0.08735	0.07036
18	0.16708	0.10094	0.06797
19	0.11085	0.07395	0.05449
20	0.16901	0.05698	0.06386
μ	0.14586	0.07463	0.05644
σ	0.02469	0.01432	0.00912
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	16.93	19.18	16.15

測定条件	試料	ss-1	
	セル	C	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	90	

表4. 7c 累積パルス数と再現性 (ステンレス試料;Ni)

n=	1パルス	30パルス	50パルス
1	0.22730	0.14542	0.08971
2	0.13443	0.12849	0.09007
3	0.23678	0.09241	0.10315
4	0.20269	0.12957	0.08354
5	0.26099	0.11253	0.08557
6	0.23437	0.12176	0.10318
7	0.21854	0.13537	0.09839
8	0.23959	0.10755	0.08664
9	0.21301	0.10645	0.07872
10	0.21778	0.12425	0.07599
11	0.27586	0.10359	0.11615
12	0.24606	0.10143	0.07715
13	0.27511	0.18739	0.13426
14	0.32447	0.15934	0.12913
15	0.29262	0.17960	0.12310
16	0.28494	0.16133	0.10409
17	0.30413	0.15785	0.12880
18	0.28231	0.18557	0.12533
19	0.18685	0.13431	0.09985
20	0.28871	0.09675	0.11599
μ	0.24732	0.13354	0.10244
σ	0.04437	0.02915	0.01854
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	17.94	21.83	18.10

測定条件	試料	ss-1	
	セル	C	
	レーザー	2.6J/P	1.0ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	120	

表 4. 8 a 累積パルス数と再現性 (ジルカロイ試料;Cr)

n=	1パルス	30パルス	50パルス
1	0.06086	0.02856	0.02076
2	0.09370	0.02682	0.01883
3	0.07988	0.02562	0.01647
4	0.06779	0.02297	0.01625
5	0.06403	0.02189	0.01495
6	0.05398	0.02716	0.01975
7	0.08201	0.02574	0.01610
8	0.06706	0.02218	0.01468
9	0.05602	0.02097	0.01525
10	0.05854	0.02217	0.01577
11	0.06243	0.02059	0.01501
12	0.06253	0.02077	0.01546
13	0.06370	0.02614	0.01541
14	0.07607	0.02291	0.01569
15	0.06509	0.02073	0.01527
16	0.06397	0.01986	0.01474
17	0.06142	0.02007	0.01510
18	0.05929	0.01847	0.01469
19	0.05696	0.01923	0.01455
20	0.05767	0.02030	0.01504
μ	0.06565	0.02265	0.01599
σ	0.00975	0.00290	0.00170
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	14.85	12.79	10.64

測定条件	試料	zr-1	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	150	

表4. 8 b 累積パルス数と再現性 (ジルカロイ試料;Fe)

n=	1パルス	30パルス	50パルス
1	0.02466	0.03124	0.02668
2	0.04001	0.02537	0.02384
3	0.03269	0.02427	0.01982
4	0.02590	0.01906	0.01935
5	0.02527	0.01911	0.01768
6	0.02038	0.02721	0.02572
7	0.03472	0.02423	0.02038
8	0.02591	0.02094	0.01779
9	0.02281	0.01979	0.01772
10	0.02321	0.02083	0.01934
11	0.02444	0.01894	0.01848
12	0.02487	0.01898	0.01856
13	0.02898	0.02827	0.02098
14	0.03147	0.02328	0.02050
15	0.02749	0.01992	0.01944
16	0.02536	0.01907	0.01818
17	0.02361	0.01850	0.01858
18	0.02417	0.01706	0.01889
19	0.02286	0.01858	0.01871
20	0.02360	0.01995	0.01961
μ	0.02662	0.02173	0.02002
σ	0.00464	0.00375	0.00248
$\sigma / \mu \times 100 (\%)$	17.44	17.27	12.38

測定条件	試料	zr-1	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	100	

表4. 8c 累積パルス数と再現性 (ジルカロイ試料;Ni)

n=	1パルス	30パルス	50パルス
1	0.03161	0.02351	0.01820
2	0.05029	0.02080	0.01562
3	0.04114	0.01894	0.01339
4	0.03411	0.01607	0.01320
5	0.03155	0.01581	0.01184
6	0.02310	0.01904	0.01496
7	0.04185	0.01769	0.01185
8	0.03341	0.01583	0.01143
9	0.02733	0.01480	0.01125
10	0.02776	0.01557	0.01176
11	0.02977	0.01393	0.01133
12	0.03047	0.01434	0.01137
13	0.03059	0.01802	0.01085
14	0.03688	0.01523	0.01102
15	0.03129	0.01333	0.01081
16	0.03018	0.01300	0.01019
17	0.02859	0.01311	0.01036
18	0.02753	0.01182	0.01091
19	0.02612	0.01249	0.01046
20	0.02705	0.01371	0.01038
μ	0.03203	0.01586	0.01206
σ	0.00620	0.00294	0.00202
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	19.35	18.53	16.71

測定条件	試料	zr-1	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	160	

表4. 8 d 累積パルス数と再現性 (ジルカロイ試料;Mo)

n=	1パルス	30パルス	50パルス
1	0.06357	0.08164	0.07292
2	0.10349	0.06864	0.06325
3	0.08220	0.06569	0.05258
4	0.06659	0.05151	0.05232
5	0.06539	0.05013	0.04826
6	0.04772	0.07170	0.06772
7	0.08806	0.06491	0.05390
8	0.06649	0.05299	0.04770
9	0.05753	0.05169	0.04666
10	0.05981	0.05540	0.05157
11	0.06093	0.04857	0.04783
12	0.06281	0.04800	0.04808
13	0.06899	0.07268	0.05306
14	0.07794	0.05906	0.05118
15	0.06817	0.04777	0.04852
16	0.06219	0.04699	0.04575
17	0.05815	0.04596	0.04710
18	0.05869	0.04295	0.04728
19	0.05628	0.04601	0.04544
20	0.05695	0.05051	0.04858
μ	0.06660	0.05614	0.05199
σ	0.01244	0.01067	0.00729
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	18.68	19.00	14.03

測定条件	試料	zr-1	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	210	

表4. 8 e 累積パルス数と再現性 (ジルカロイ試料;Zr)

n=	1パルス	30パルス	50パルス
1	0.14372	0.18517	0.15550
2	0.21737	0.12817	0.14049
3	0.18335	0.14402	0.11274
4	0.13352	0.10111	0.11178
5	0.14487	0.11204	0.09657
6	0.12223	0.14368	0.15124
7	0.17911	0.11718	0.12150
8	0.12298	0.11974	0.10105
9	0.12992	0.11606	0.08559
10	0.13639	0.12621	0.11157
11	0.13598	0.10553	0.10306
12	0.13977	0.10473	0.10996
13	0.16476	0.15583	0.10844
14	0.16168	0.13141	0.12011
15	0.15525	0.11353	0.11133
16	0.12494	0.10909	0.09723
17	0.11887	0.10346	0.10202
18	0.13585	0.09464	0.10800
19	0.12536	0.10299	0.10748
20	0.12397	0.11026	0.11028
μ	0.14499	0.12124	0.11330
σ	0.02469	0.02147	0.01714
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	17.03	17.71	15.13

測定条件	試料	zr-1	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	45	

表4. 9 a 累積パルス数と再現性 (ガラス試料;Cr)

n=	1パルス	10パルス	30パルス
1	0.04489	0.18633	0.11683
2	0.03014	0.16027	0.09953
3	0.06699	0.23163	0.12998
4	0.07107	0.21346	0.13150
5	0.04844	0.21827	0.11959
6	0.04983	0.21076	0.13763
7	0.05282	0.25519	0.12844
8	0.09832	0.23395	0.15172
9	0.07691	0.25751	0.14196
10	0.10224	0.25001	0.12871
11	0.06047	0.24081	0.15456
12	0.07842	0.22280	0.12076
13	0.07872	0.22591	0.16100
14	0.06786	0.23196	0.13997
15	0.07488	0.26174	0.13750
16	0.04312	0.22033	0.11461
17	0.07740	0.23616	0.13223
18	0.07239	0.23354	0.13702
19	0.08861	0.22396	0.11660
20	0.08830	0.21850	0.12950
μ	0.06859	0.22665	0.13148
σ	0.01868	0.02307	0.01436
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	27.23	10.18	10.92

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	130	

表 4. 9 b 累積パルス数と再現性 (ガラス試料;Fe)

n=	1パルス	10パルス	30パルス
1	0.04701	0.19789	0.15822
2	0.03346	0.16133	0.12188
3	0.08198	0.26393	0.16306
4	0.07796	0.24289	0.16324
5	0.05698	0.23499	0.15300
6	0.05878	0.22961	0.17860
7	0.05963	0.27270	0.16168
8	0.10929	0.24729	0.17908
9	0.07955	0.26917	0.17869
10	0.10706	0.26753	0.16512
11	0.07175	0.26597	0.19232
12	0.08692	0.23518	0.14651
13	0.07906	0.24549	0.19307
14	0.07129	0.24045	0.16308
15	0.07923	0.27664	0.18551
16	0.05189	0.24286	0.15656
17	0.08744	0.25759	0.16014
18	0.07733	0.23340	0.15325
19	0.09609	0.23761	0.14124
20	0.09388	0.23600	0.16426
μ	0.07533	0.24292	0.16392
σ	0.01912	0.02616	0.01690
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	25.38	10.77	10.31

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	110	

表 4. 9 c 累積パルス数と再現性 (ガラス試料;Ni)

n=	1パルス	10パルス	30パルス
1	0.04908	0.19724	0.12154
2	0.03582	0.17408	0.10638
3	0.06742	0.25082	0.13704
4	0.07661	0.22496	0.13635
5	0.05103	0.23673	0.12594
6	0.05290	0.22400	0.14201
7	0.05691	0.26871	0.13230
8	0.10352	0.25087	0.16229
9	0.08086	0.26947	0.14969
10	0.10703	0.26390	0.13196
11	0.06254	0.25368	0.15780
12	0.07798	0.23934	0.12491
13	0.08279	0.23520	0.16486
14	0.07087	0.24385	0.14686
15	0.07599	0.27137	0.13632
16	0.04670	0.23166	0.11703
17	0.07958	0.24867	0.13868
18	0.07679	0.25223	0.14354
19	0.08907	0.23631	0.12110
20	0.09526	0.23708	0.13489
μ	0.07194	0.24051	0.13658
σ	0.01873	0.02312	0.01470
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	26.04	9.61	10.76

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	110	

表 4. 9 d 累積パルス数と再現性 (ガラス試料;Si)

n=	1パルス	10パルス	30パルス
1	0.09979	0.44223	0.31235
2	0.07578	0.37198	0.25943
3	0.16408	0.56204	0.33298
4	0.16527	0.51811	0.33580
5	0.11873	0.51512	0.31049
6	0.12218	0.50747	0.35329
7	0.12554	0.57867	0.32322
8	0.22395	0.53495	0.35670
9	0.17196	0.58015	0.35035
10	0.22696	0.56861	0.32498
11	0.14328	0.55558	0.38417
12	0.18060	0.49942	0.29921
13	0.17027	0.51815	0.38580
14	0.15288	0.52308	0.33042
15	0.16859	0.57657	0.34094
16	0.10485	0.51752	0.30394
17	0.17856	0.54536	0.32836
18	0.16416	0.51718	0.30893
19	0.20104	0.50876	0.28962
20	0.20211	0.50491	0.32745
μ	0.15803	0.52229	0.32792
σ	0.03970	0.04763	0.02937
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	25.12	9.12	8.96

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	80	

表 4. 9 e 累積パルス数と再現性 (ガラス試料;Na)

	1パルス	10パルス	30パルス
1	0.03332	0.09945	0.05884
2	0.02173	0.08787	0.05341
3	0.04040	0.12140	0.07174
4	0.04422	0.10996	0.07084
5	0.03094	0.11236	0.06010
6	0.03169	0.10937	0.06848
7	0.03197	0.12783	0.06731
8	0.05543	0.12036	0.08297
9	0.04533	0.12911	0.06920
10	0.05690	0.12510	0.06671
11	0.03484	0.12189	0.07811
12	0.04353	0.11367	0.06128
13	0.04516	0.11582	0.08021
14	0.04052	0.11668	0.07244
15	0.04176	0.13240	0.06611
16	0.02687	0.11232	0.05571
17	0.04346	0.12034	0.06683
18	0.04193	0.12281	0.07273
19	0.04801	0.11273	0.06032
20	0.05162	0.11366	0.06480
μ	0.04048	0.11626	0.06741
σ	0.00899	0.01001	0.00763
$\sigma/\mu \times 100(\%)$	22.20	8.61	11.33

測定条件	試料	std-5	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	150	

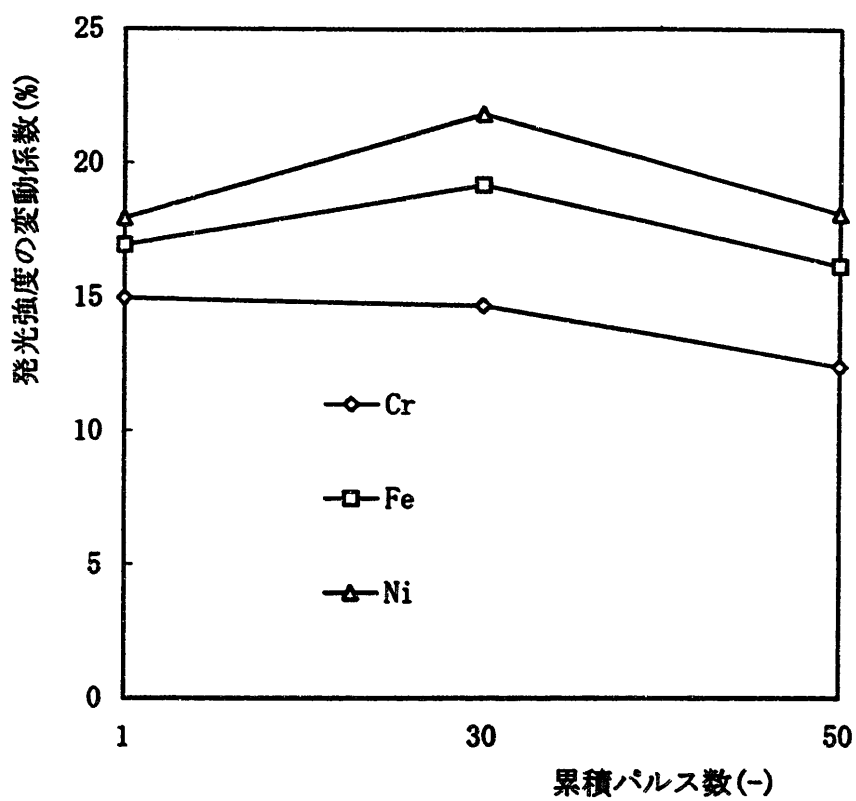


図4. 7 累積パルス数と変動係数 (ステンレス試料)

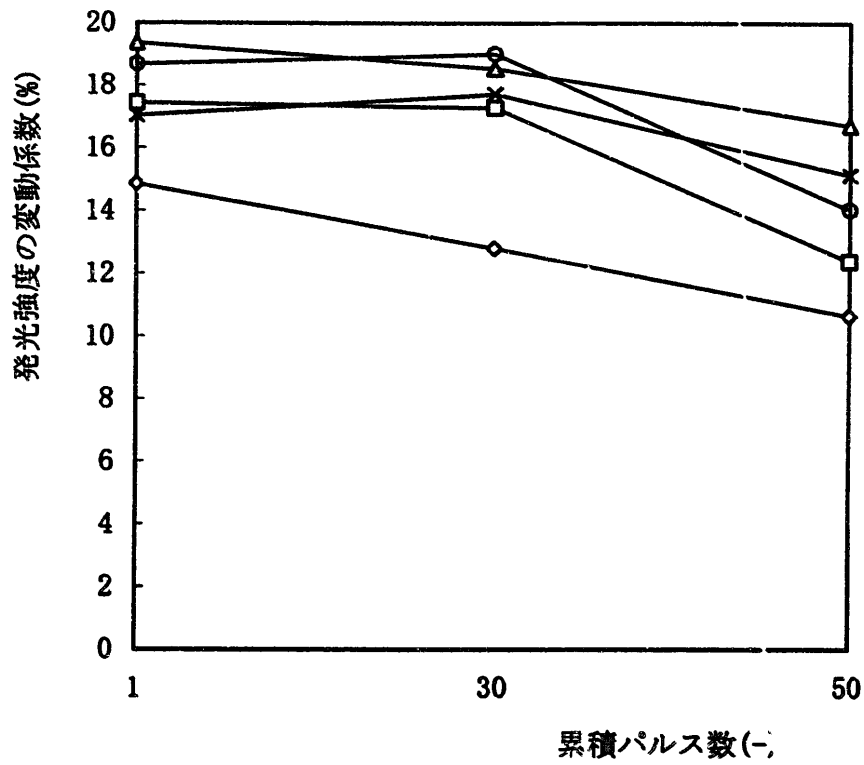


図4. 8 累積パルス数と変動係数 (ジルカロイ試料)

- ◇— Cr —□— Fe —△— Ni
- Mo —×— Zr

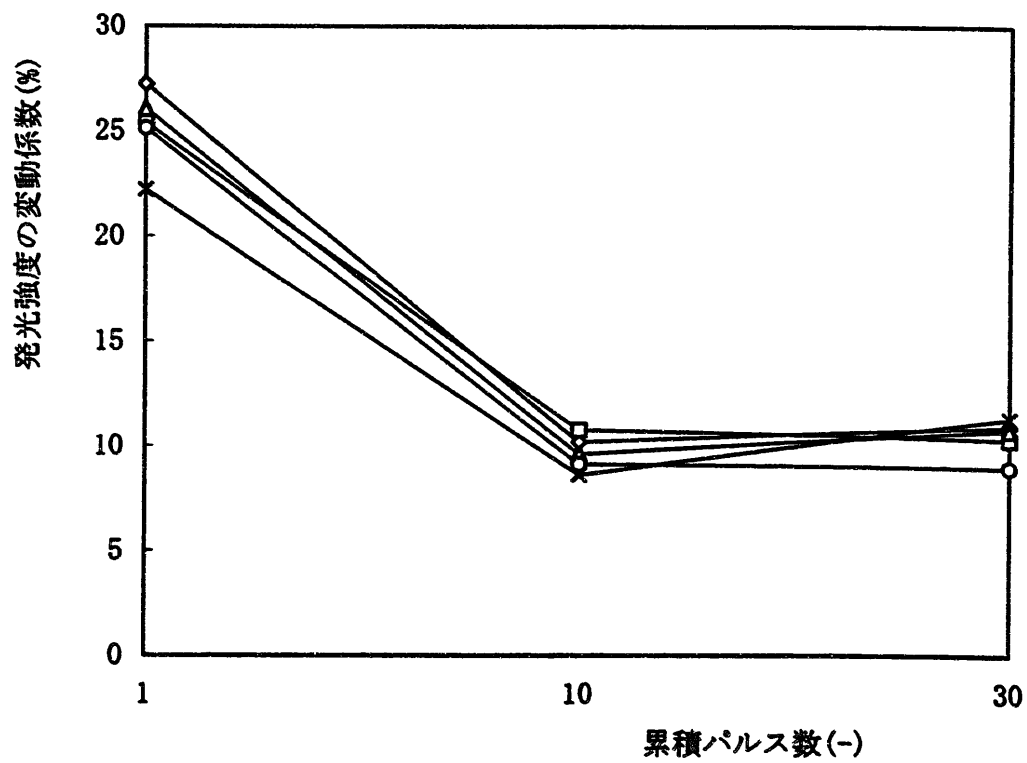


図4. 9 累積パルス数と変動係数 (ガラス試料)
—○— Cr —□— Fe —△— Ni
—○— Si —*— Na

5. 模 擬 分 析

5. 1 ステンレス試料

ステンレス試料のうちss-1、ss-3、およびss-4（いずれもPNC東海事業所内管理試料）を標準試料とみなして検量線を作成し、その検量線を使って、ss-2を未知試料とみなして分析対象元素の含有率を求めた。ステンレス所内管理試料の成分組成を付録Ⅲに示す。

検量線は、累積パルス数1パルス、30パルス、および50パルスの3種類を作成した。

なお、プロットするデータ（発光強度）は、それぞれ3回測定の実測値とした。

図5. 1 aからdに、それぞれクロム、鉄、ニッケル、およびケイ素の検量線を示す。図中の1次式は、検量線の近似式でyは発光強度、xは含有率である。そして、 R^2 は寄与率⁷⁾である。

また、これらの図と対応して表5. 1 aからdに、それぞれクロム、鉄、ニッケル、およびケイ素の模擬分析について次式で定義する測定誤差を示す。

測定誤差 =

$$(\text{計算上の含有率} - \text{実際の含有率}) / \text{実際の含有率} \times 100\%$$

(5. 1)

模擬分析の対象としたいずれの元素についても、累積パルス数1パルスの検量線を使った場合の測定誤差が最も小さかった。これは、3. 5節、4. 3節の検討結果と矛盾していない。

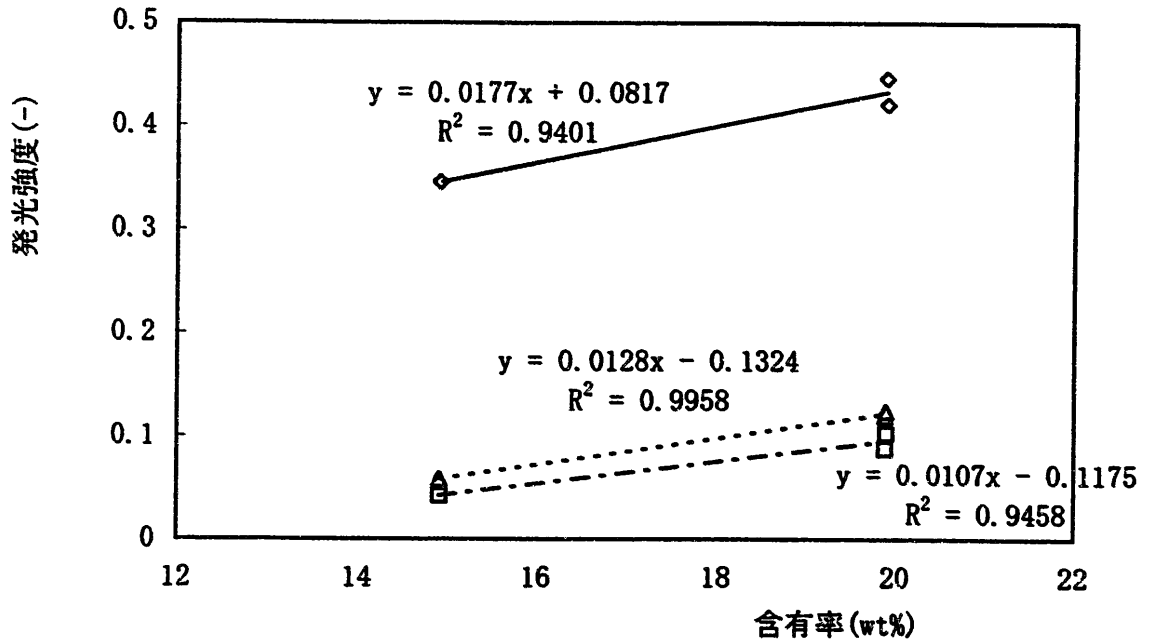


図5. 1 a ステンレス試料中のCrの検量線

◇ 1st puls △ 30th puls □ 50th puls

表5. 1 a ステンレス試料中のCrの模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1パルス	0.38221	16.98	16.82	0.94
30パルス	0.09220	17.55	16.82	4.32
50パルス	0.07578	18.06	16.82	7.39

測定条件	模擬試料	ss-2	
	セル	C	
	レーザー	5.5J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	65	

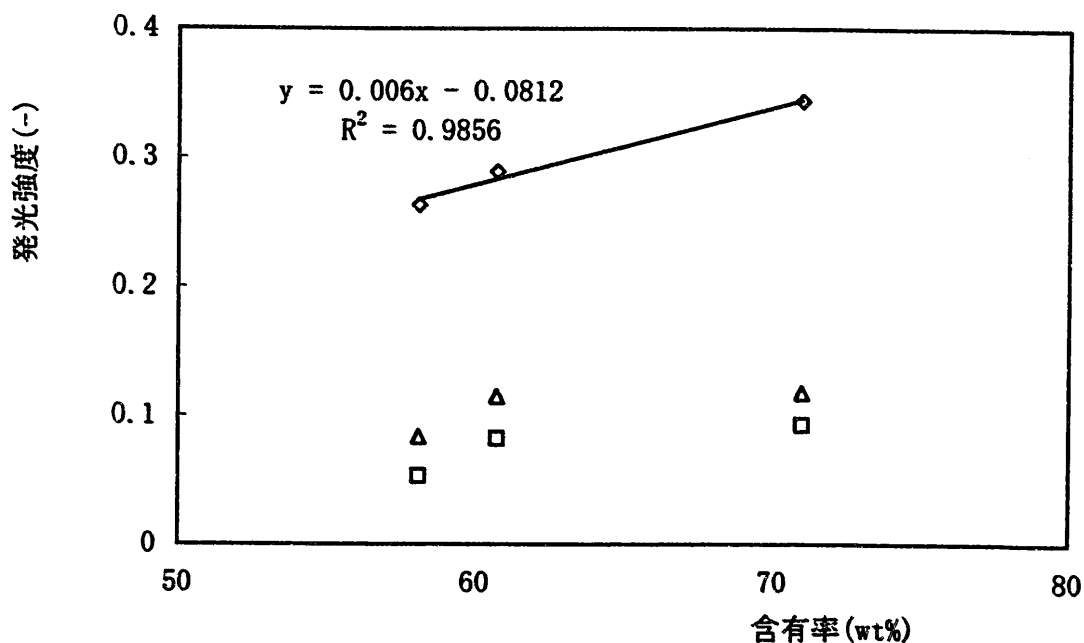


図5. 1 b ステンレス試料中のF eの検量線
 ◇1st puls ▲30th puls □50th puls

表5. 1 b ステンレス試料中のF eの模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1パルス	0.31858	66.63	66.9	-0.40
30パルス	0.11194	66.47	66.9	-0.65
50パルス	0.08116	65.59	66.9	-1.97

測定条件	模擬試料	ss-2	
	セル	C	
	レーザー	5.5J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	70	

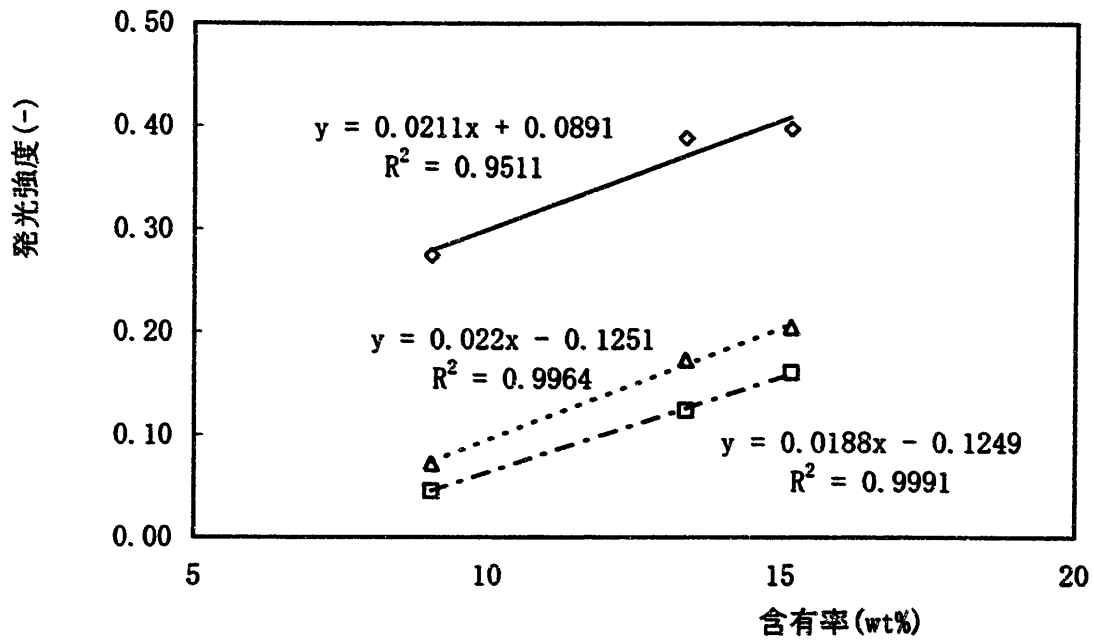


図 5. 1 c ステンレス試料中のNiの検量線
 ◇ 1st puls △ 30th puls □ 50th puls

表 5. 1 c ステンレス試料中のNiの模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1パルス	0.32216	11.05	11.05	-0.04
30パルス	0.12399	11.32	11.05	2.47
50パルス	0.093643667	11.62	11.05	5.20

測定条件	模擬試料	ss-2	
	セル	C	
	レーザー	5.5J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	80	

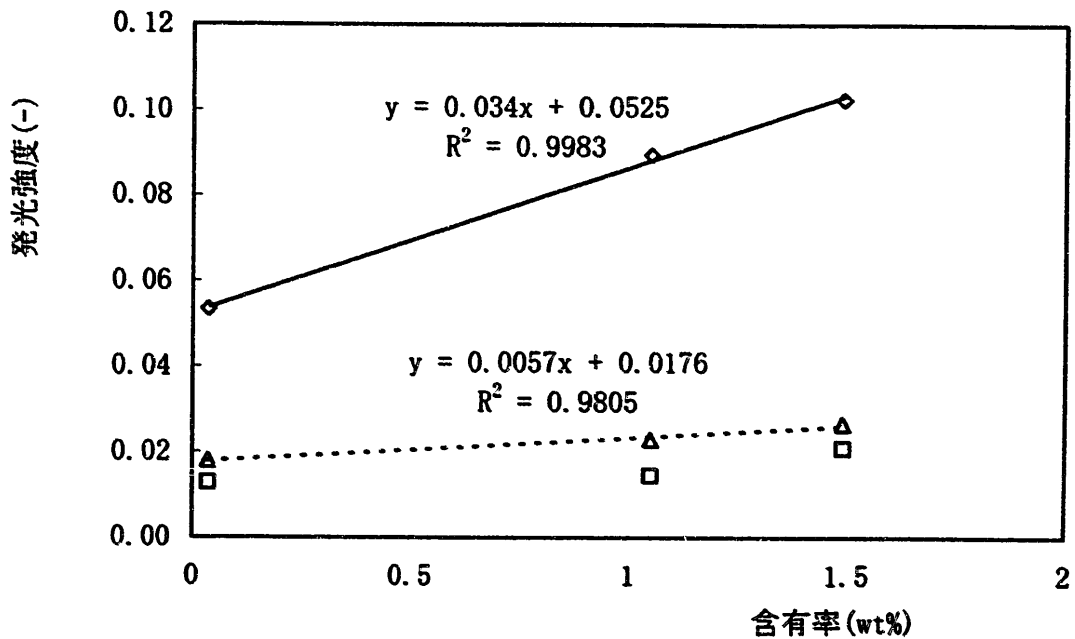


図5. 1 d ステンレス試料中のSiの検量線
 ◇1st puls △30th puls □50th puls

表5. 1 d ステンレス試料中のSiの模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1パルス	0.06728	0.43	0.49	-11.28
30パルス	*****	*****	*****	*****
50パルス	*****	*****	*****	*****

測定条件	模擬試料	ss-2	
	セル	C	
	レーザー	5.5J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	170	

5. 2 ジルカロイ試料

ジルカロイ試料のうち zr-1、zr-3、および zr-4（いずれも PNC 東海事業所内管理試料）を標準試料とみなして検量線を作成し、その検量線を使って、zr-2 を未知試料とみなして分析対象元素の含有率を求めた。ジルカロイ所内管理試料の成分組成を付録Ⅲに示す。

検量線は、累積パルス数 1 パルス、30 パルス、および 50 パルスの 3 種類を作成した。

なお、プロットするデータ（発光強度）は、それぞれ 3 回測定の実測値とした。

図 5. 2 a から e に、それぞれクロム、鉄、ニッケル、ケイ素、およびジルコニウムの検量線を示す。図中の 1 次式は、検量線の近似式で y は発光強度、 x は含有率である。そして、 R^2 は寄与率である。

また、これらの図と対応して表 5. 2 a から e に、それぞれクロム、鉄、ニッケル、ケイ素、およびジルコニウムの模擬分析について式 (5. 1) で定義する測定誤差を示す。

模擬分析の対象とした元素のうちケイ素以外については、累積パルス数 1 パルスの検量線を使った場合の測定誤差が最も小さかった。これは、3. 5 節、4. 3 節の検討結果と矛盾していない。

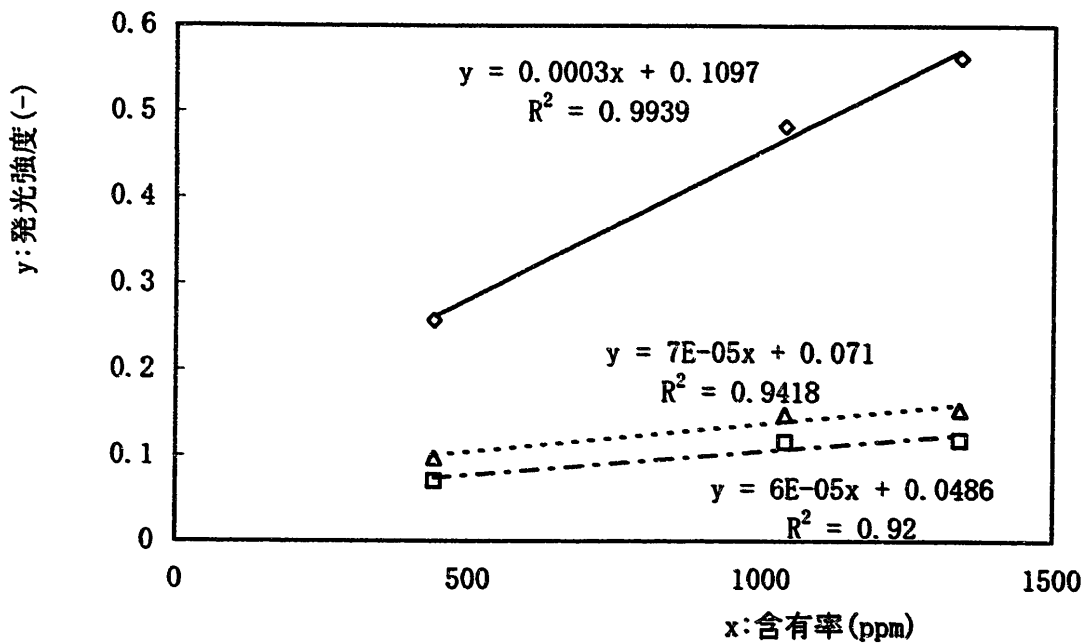


図5. 2 a ジルカロイ試料中のCrの検量線

◇ 1st puls △ 30th puls □ 50th puls

表5. 2 a ジルカロイ試料中のCrの模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(ppm)	実際の含有率(ppm)	測定誤差(%)
1パルス	0.36754	859.48	740	16.15
30パルス	0.10499	485.57	740	-34.38
50パルス	0.08260	566.72	740	-23.42

測定条件	模擬試料	zr-2	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	180	

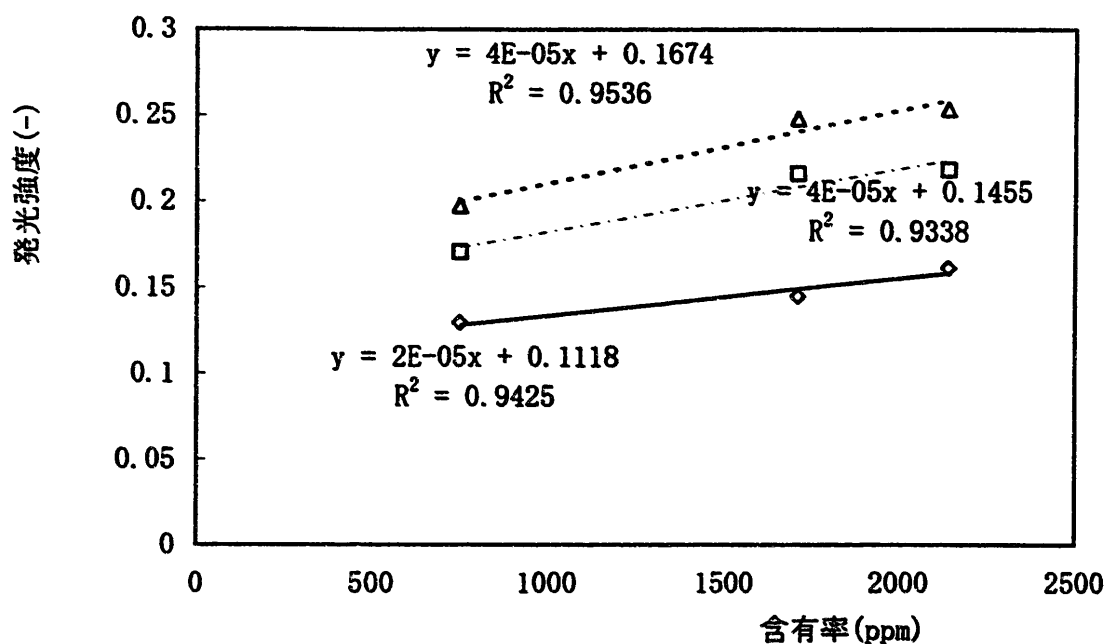


図5. 2 b ジルカロイ試料中のFeの検量線
 ◇ 1st puls △ 30th puls □ 50th puls

表5. 2 b ジルカロイ試料中のFeの模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(ppm)	実際の含有率(ppm)	測定誤差(%)
1パルス	0.13853	1336.67	1190	12.32
30パルス	0.17274	133.38	1190	-88.79202
50パルス	0.18260	927.58	1190	-22.05182

測定条件	模擬試料	zr-2	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	130	

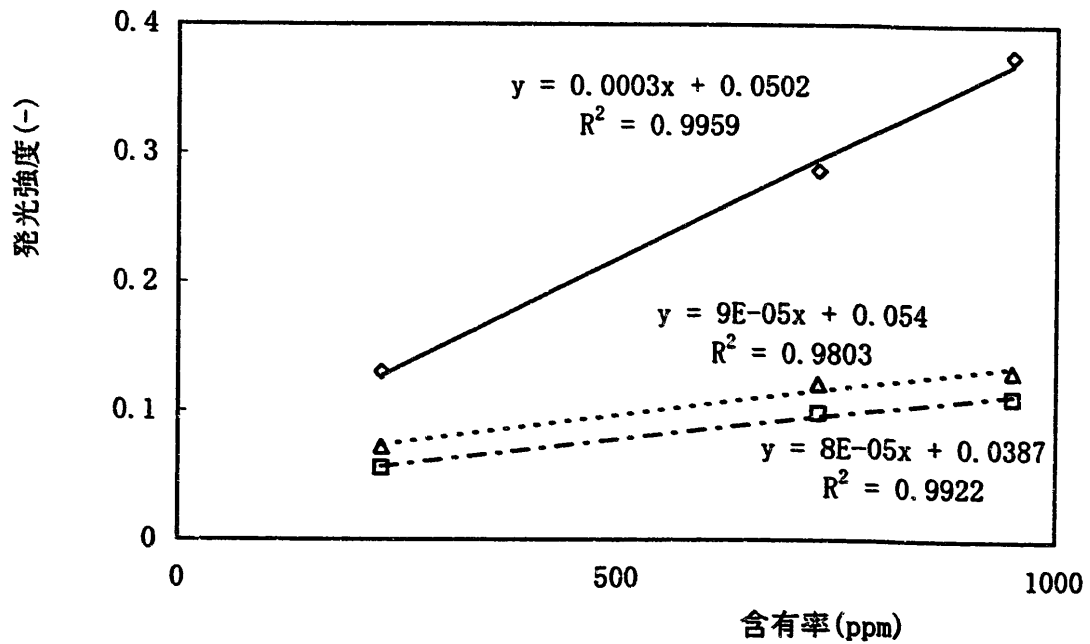


図5. 2c ジルカロイ試料中のNiの検量線
 ◇ 1st puls △ 30th puls □ 50th puls

表5. 2c ジルカロイ試料中のNiの模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(ppm)	実際の含有率(ppm)	測定誤差(%)
1パルス	0.21033	533.78	500	6.76
30パルス	0.08525	347.22	500	-30.56
50パルス	0.07011	358.50	500	-28.30

測定条件	模擬試料	zr-2	C	1.5ms
	セル	4.4J/P	1.2KW	
	レーザー	1.4l/m	1.4l/m	
	ICP	190		
	キャリアガス			
	プラズマガス			
	アッテネータ			

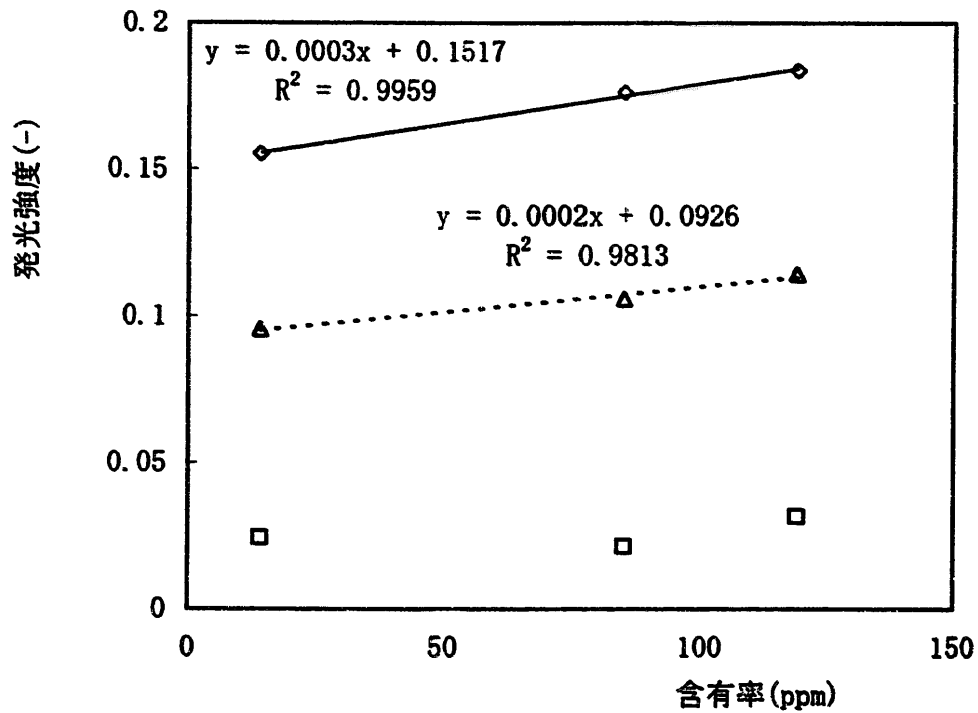


図5. 2 d ジルカロイ試料中のS iの検量線
 ◇ 1st puls △ 50th puls □ 30th puls

表5. 2 d ジルカロイ試料中のS iの模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(ppm)	実際の含有率(ppm)	測定誤差(%)
1パルス	0.17256	69.53	50	39.07
30パルス	*****	*****	*****	*****
50パルス	0.10096	41.80	50	-16.40

測定条件	模擬試料	zr-2	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	I C P	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	255	

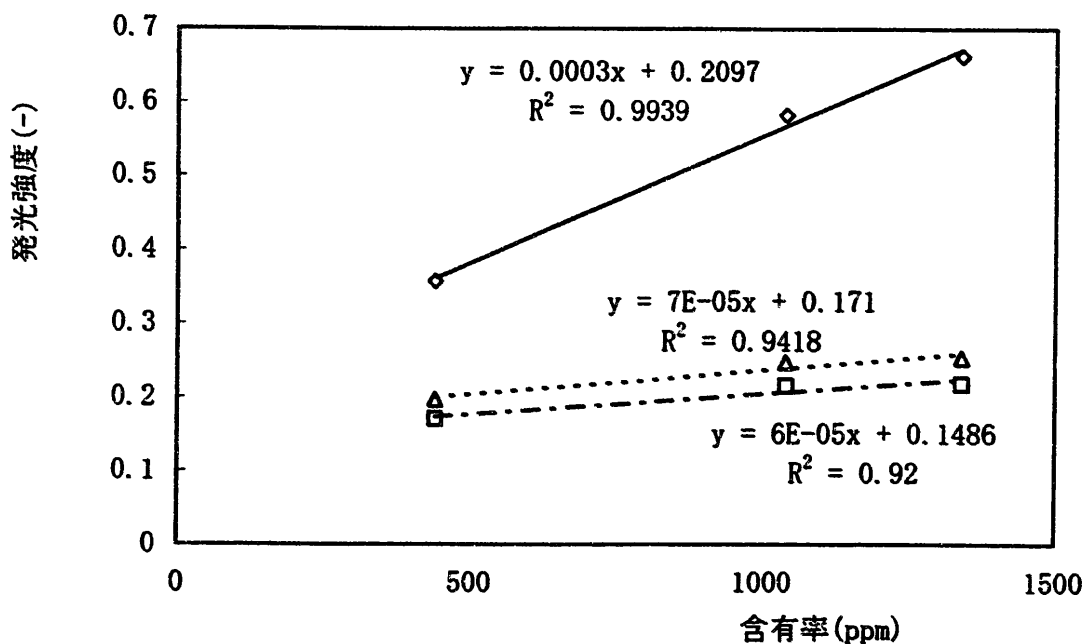


図 5. 2 e ジルカロイ試料中の Z r の検量線
 ◇ 1st puls △ 30th puls □ 50th puls

表 5. 2 e ジルカロイ試料中の Z r の模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(ppm)	実際の含有率(ppm)	測定誤差(%)
1 パルス	0.46754	1192.81	740	61.19
30 パルス	*****	*****	*****	*****
50 パルス	*****	*****	*****	*****

測定条件	模擬試料	zr-2	
	セル	C	
	レーザー	4.4J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	60	

5. 3 ガラス試料

5. 3. 1 検量線法

ガラス試料のうちstd-6、std-8、およびstd-9（いずれもPNC東海事業所内管理試料）を標準試料とみなして検量線を作成し、その検量線を使って、std-7を未知試料とみなして分析対象元素の含有率を求めた。ガラス所内管理試料の成分組成を付録Ⅲに示す。

検量線は、累積パルス数1パルス、10パルス、および30パルスの3種類を作成した。

なお、プロットするデータ（発光強度）は、それぞれ3回測定の平均値とした。

図5. 3 aからeに、それぞれクロム、鉄、ニッケル、ジルコニウム、およびイットリウムの検量線を示す。図中の1次式は、検量線の近似式で y は発光強度、 x は含有率である。そして、 R^2 は寄与率である。

また、これらの図と対応して表5. 3 aからeに、それぞれクロム、鉄、ニッケル、ジルコニウム、およびイットリウムの模擬分析について式(5. 1)で定義する測定誤差を示す。

検量線法によれば最も測定誤差が小さい場合でも、22.16%（累積パルス数10パルスの検量線を使ったZrの模擬分析の場合）であり、定量分析に適用することは困難と考えられる。

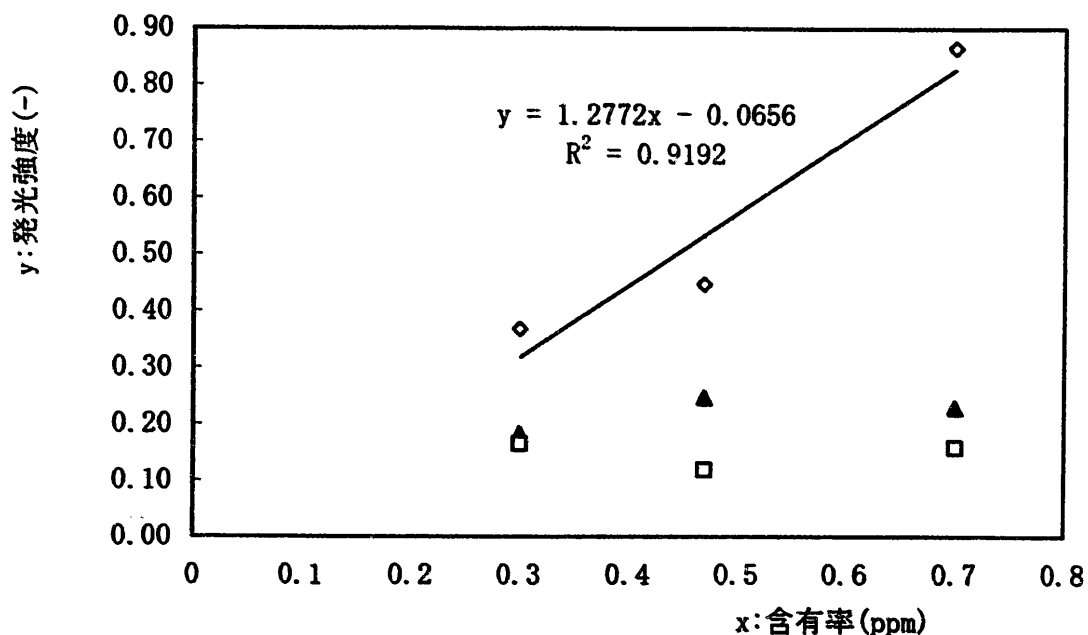


図 5. 3 a ガラス試料中のCrの検量線
 ◇ 1st puls ▲ 10th puls □ 30th puls

表 5. 3 a ガラス試料中のCrの模擬分析

使用検量線	発光強度 (-)	計算上の含有率 (wt%)	実際の含有率 (wt%)	測定誤差 (%)
1 パルス	0.48263	0.43	0.6	-28.46
10 パルス	*****	*****	*****	*****
30 パルス	*****	*****	*****	*****

測定条件	模擬試料	std-7
	セル	C
	レーザー 1 パルス目	5.0J/P
	10, 30 パルス目	1.7J/P
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	155

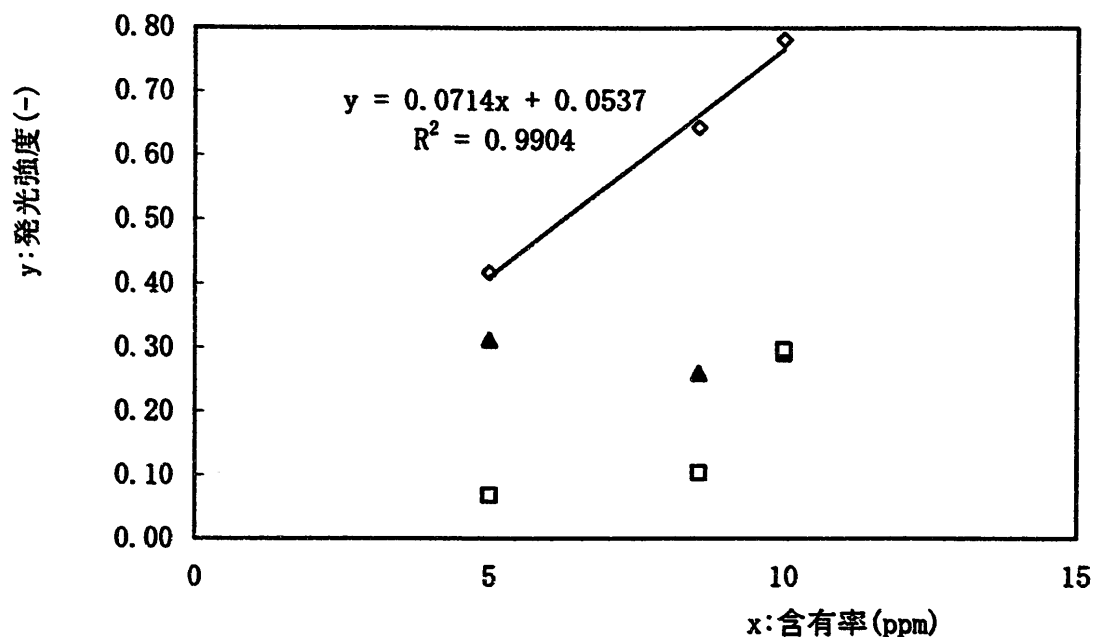


図5. 3 b ガラス試料中のF eの検量線
◇1st puls ▲10th puls □30th puls

表5. 3 b ガラス試料中のF e 模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1パルス	0.21193	2.22	4	-44.60
10パルス	*****	*****	*****	*****
30パルス	*****	*****	*****	*****

測定条件	模擬試料	std-7
	セル	C
	レーザー 1パルス目	5.0J/P
	10, 30パルス目	1.7J/P
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	140

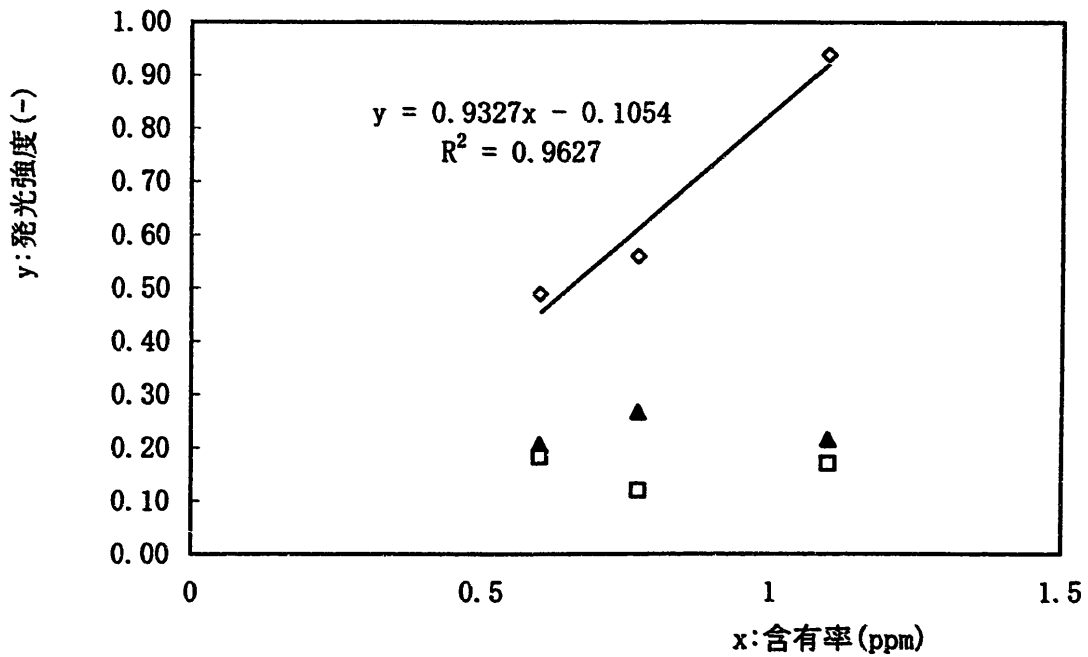


図 5. 3 c ガラス試料中のNiの検量線

◇1st puls ▲10th puls □30th puls

表 5. 3 c ガラス試料中のNi模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1パルス	0.48925	0.64	0.9	-29.16
10パルス	*****	*****	*****	*****
30パルス	*****	*****	*****	*****

測定条件	模擬試料	std-7
セル		C
レーザー	1パルス目	5.0J/P
	10, 30パルス目	1.7J/P
ICP		1.2KW
キャリアガス		1.4l/m
プラズマガス		1.4l/m
アッテネータ		140

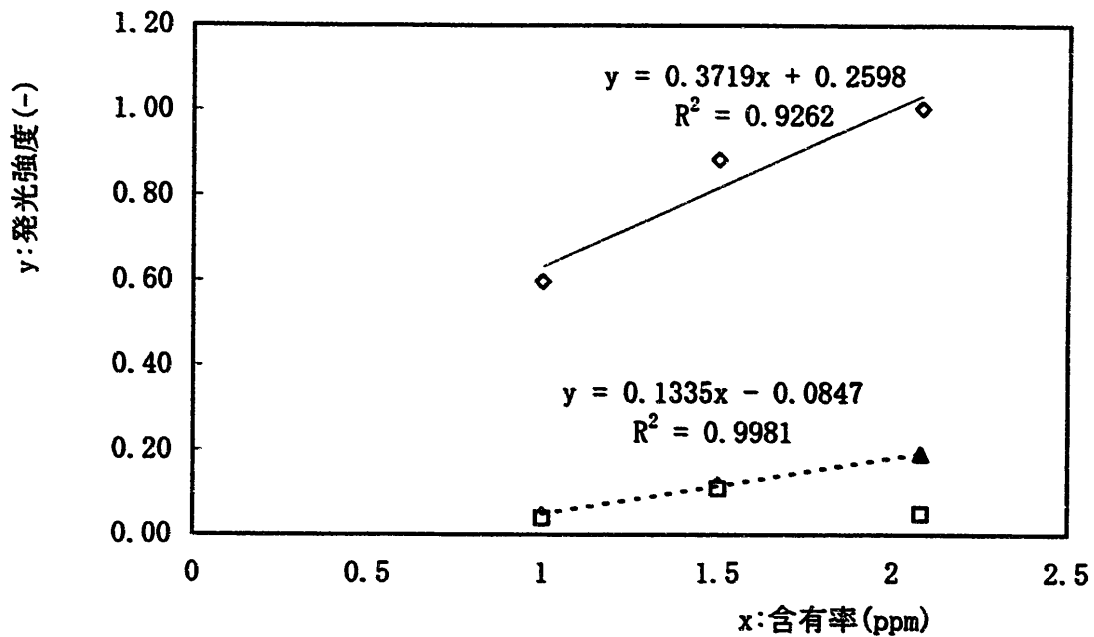


図5. 3 d ガラス試料中の Z r の検量線
 ◇ 1st puls ▲ 10th puls □ 30th puls

表5. 3 d ガラス試料中の Z r 模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1パルス	0.87710	1.66	2.5	-33.61
10パルス	0.32300	3.05	2.5	22.16
30パルス	*****	*****	*****	*****

測定条件	模擬試料	std-7
	セル	C
	レーザー 1パルス目	5.0J/P 1.5ms
	10, 30パルス目	1.7J/P 1.0ms
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	130

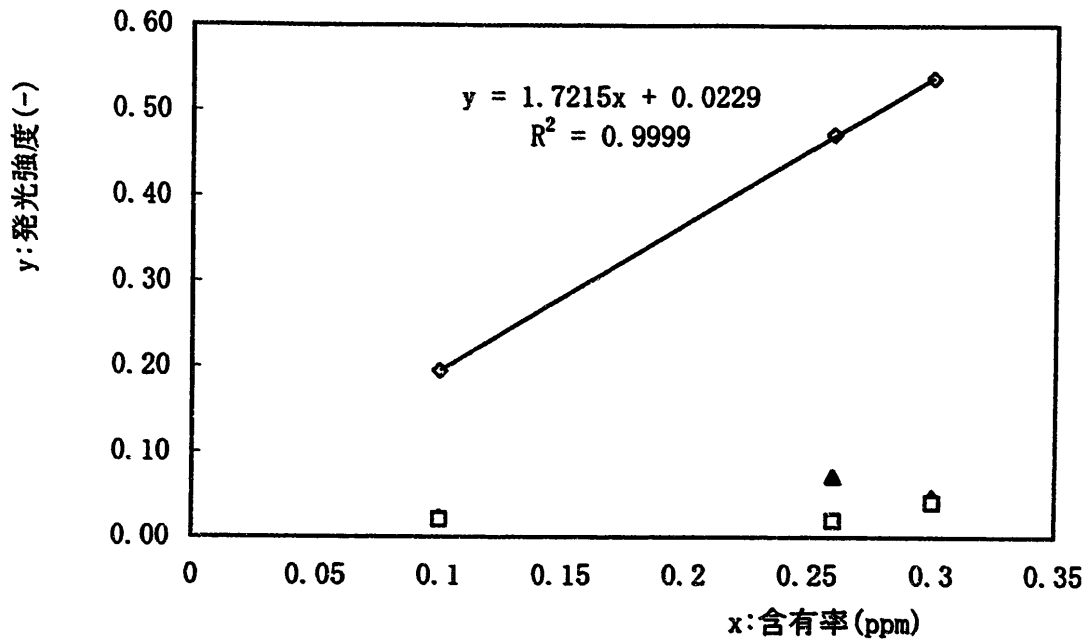


図5. 3 e ガラス試料中のYの検量線
 ◇ 1st puls ▲ 10th puls □ 30th puls

表5. 3 e ガラス試料中のYの模擬分析

使用検量線	発光強度(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1 パルス	0.22741	0.12	0.2	-40.60
10 パルス	*****	*****	*****	*****
30 パルス	*****	*****	*****	*****

測定条件	模擬試料	std-7
	セル	C
	レーザー 1パルス目	5.0J/P
	10, 30パルス目	1.7J/P
	ICP	1.2KW
	キャリアガス	1.4l/m
	プラズマガス	1.4l/m
	アッテネータ	130
		1.5ms
		1.0ms

5. 3. 2 内標準法

前項における発光強度の代わりに、各試料の分析対象元素の発光強度とその試料に含まれるケイ素の発光強度の比を使って模擬分析を行った。

標準試料および未知試料とみなした試料は検量線法と同じである。

図5. 4 aからeに、それぞれクロム、鉄、ニッケル、ジルコニウム、およびイットリウムの検量線を示す。図中の1次式は、検量線の近似式で y は発光強度、 x は含有率である。そして、 R^2 は寄与率である。

また、これらの図と対応して表5. 4 aからeに、それぞれクロム、鉄、ニッケル、ジルコニウム、およびイットリウムの模擬分析について式(5. 1)で定義する測定誤差を示す。

内標準法によれば、累積パルス数1パルス、10パルス、および30パルスのいずれの場合の検量線によっても、大幅に測定誤差が小さくなった。

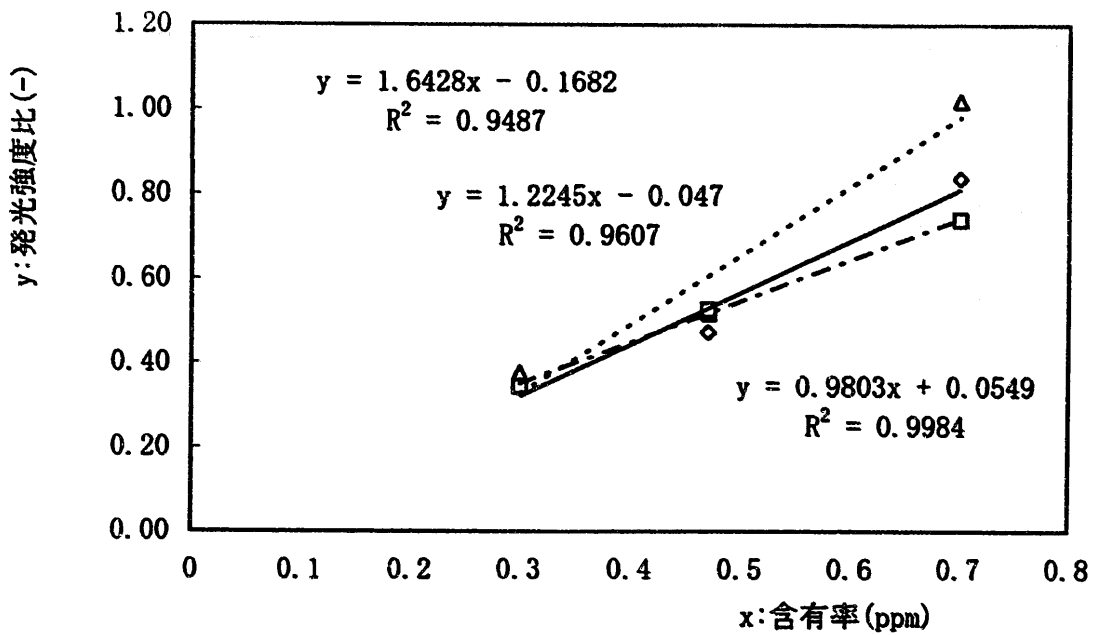


図5. 4 a ガラス試料中のCrの検量線 (Si内標準法)
 ◇ 1st puls △ 10th puls □ 30th puls

表5. 4 a ガラス試料中のCrの模擬分析 (Si内標準法)

使用検量線	発光強度比(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1パルス	0.66598	0.58	0.6	-2.96
10パルス	0.86943	0.63	0.6	5.27
30パルス	0.65069	0.61	0.6	1.29

測定条件	模擬試料	std-7	
	セル	C	
	レーザー 1パルス目	5.0J/P	1.5ms
	10, 30パルス目	1.7J/P	1.0ms
	std-7の10パルス目	5.0J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	155	Si:110

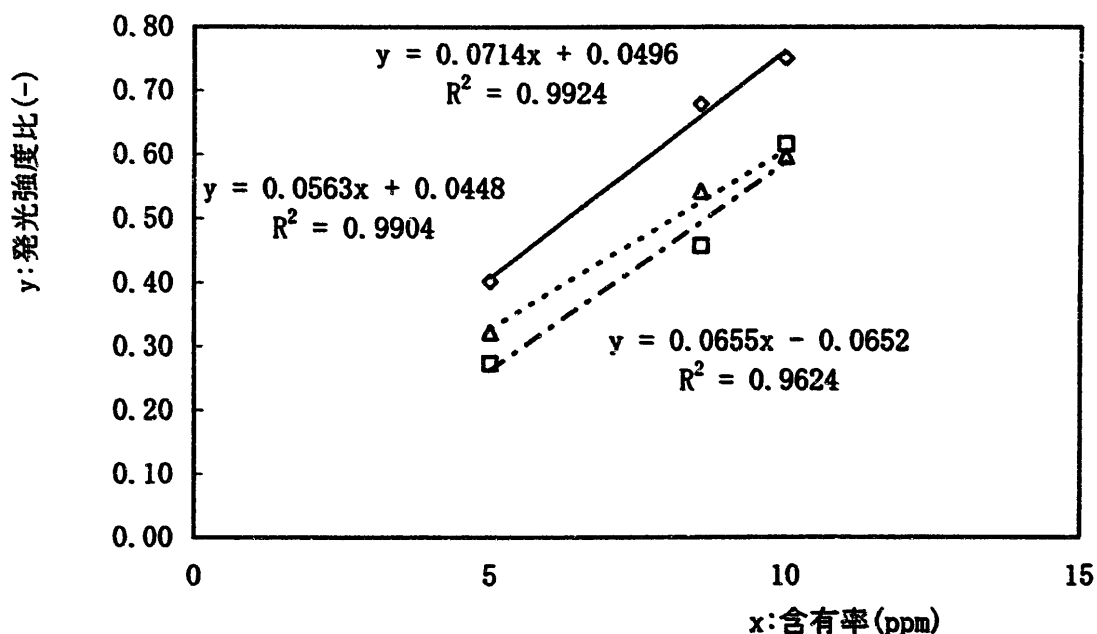


図5. 4 b ガラス試料中のFeの検量線 (Si内標準法)
 ◇ 1st puls △ 10th puls □ 30th puls

表5. 4 b ガラス試料中のFeの模擬分析 (Si内標準法)

使用検量線	発光強度比(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1パルス	0.30238	3.54	4	-11.49
10パルス	0.27935	4.17	4	4.15
30パルス	0.24915	4.80	4	19.98

測定条件	模擬試料	std-7	
	セル	C	
	レーザー 1パルス目	5.0J/P	1.5ms
	10, 30パルス目	1.7J/P	1.0ms
	std-7の10パルス目	5.0J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	140	Si:110

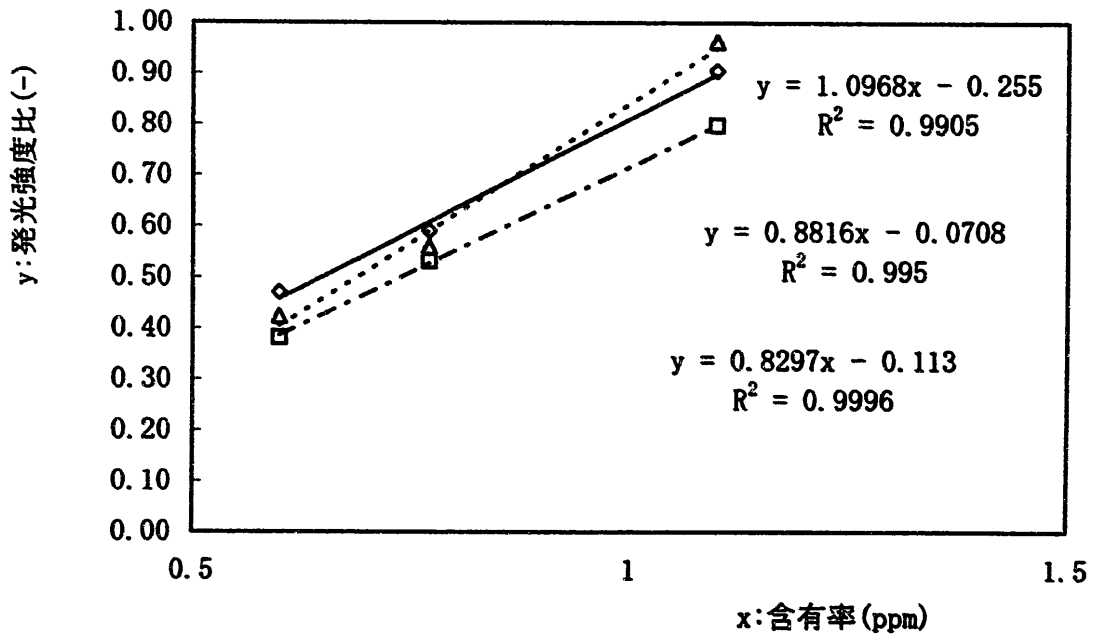


図5. 4c ガラス試料中のNiの検量線 (Si内標準法)
 ◇ 1st puls △ 10th puls □ 30th puls

表5. 4c ガラス試料中のNiの模擬分析 (Si内標準法)

使用検量線	発光強度比(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1パルス	0.73606	0.92	0.9	1.69
10パルス	0.81141	0.97	0.9	8.03
30パルス	0.60280	0.86	0.9	-4.14

測定条件	模擬試料	std-7	
セル		C	
レーザー	1パルス目	5.0J/P	1.5ms
	10, 30パルス目	1.7J/P	1.0ms
	std-7の10パルス目	5.0J/P	1.5ms
ICP		1.2KW	
キャリアガス		1.4l/m	
プラズマガス		1.4l/m	
アッテネータ		140	Si:110

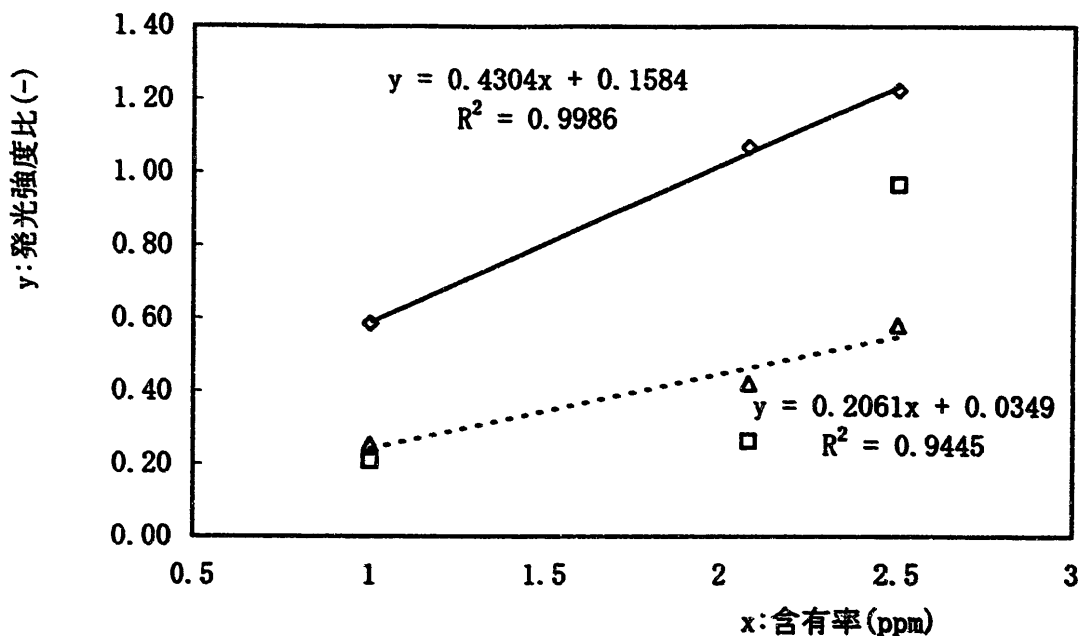


図5. 4 d ガラス試料中のZrの検量線 (Si内標準法)
 ◇1st puls △10th puls □30th puls

表5. 4 d ガラス試料中のZrの模擬分析 (Si内標準法)

使用検量線	発光強度比(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1パルス	0.85790	1.63	1.5	8.35
10パルス	0.26481	1.12	1.5	-25.63
30パルス	*****	*****	*****	*****

測定条件	模擬試料	std-8	
	セル	C	
	レーザー 1パルス目	5.0J/P	1.5ms
	10, 30パルス目	1.7J/P	1.0ms
	std-7の10パルス目	5.0J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	130	Si:110

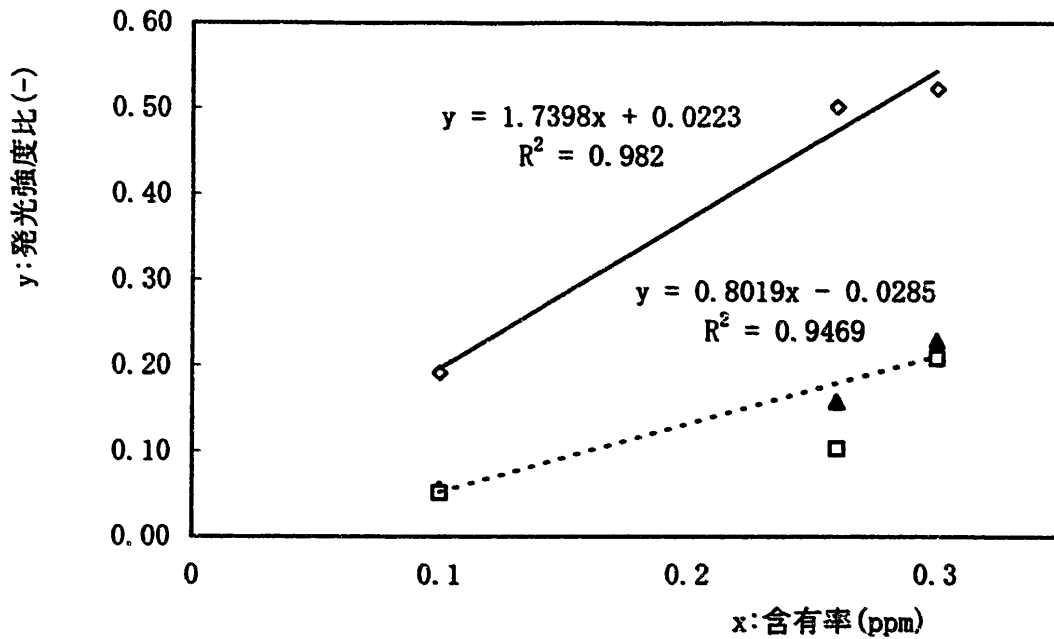


図5. 4 e ガラス試料中のYの検量線 (Si内標準法)
 ◇1st puls ▲10th puls □30th puls

表5. 4 e ガラス試料中のYの模擬分析 (Si内標準法)

使用検量線	発光強度比(-)	計算上の含有率(wt%)	実際の含有率(wt%)	測定誤差(%)
1パルス	0.31932	0.17	0.2	-14.64
10パルス	0.14260	0.21	0.2	6.68
30パルス	*****	*****	*****	*****

測定条件	模擬試料	std-7	
	セル	C	
	レーザー 1パルス目	5.0J/P	1.5ms
	10, 30パルス目	1.7J/P	1.0ms
	std-7の10パルス目	5.0J/P	1.5ms
	ICP	1.2KW	
	キャリアガス	1.4l/m	
	プラズマガス	1.4l/m	
	アッテネータ	130	Si:110

6. 結果と考察

6. 1 実施項目

本試験研究における全実施項目は次のとおりである。

- (1) 多元素同時分析試験装置の改良
- (2) 過渡応答モデルの提案
- (3) レーザー出力補正曲線の作成
- (4) レーザー出力と感度に関する試験
- (5) パルス幅と感度に関する試験
- (6) キャリアガス流量が感度に及ぼす影響のシミュレーション
- (7) キャリアガス流量と感度に関する試験
- (8) セル容積が感度に及ぼす影響のシミュレーション
- (9) セル容積と感度に関する試験
- (10) セルによるトラップについての予備実験
- (11) セルによるトラップを考慮したシミュレーション
- (12) 累積パルス数と感度に関する試験
- (13) 試料温度と感度に関する試験
- (14) パルス幅と再現性に関する試験
- (15) 総パルス数と再現性に関する試験
- (16) 累積パルス数と再現性に関する試験
- (17) 模擬試験

以上の実施項目につき、次節で個別に考察する。

6. 2 結果と考察

6. 2. 1 多元素同時分析試験装置の改良

- (1) 固体試料のレーザー照射セルを全ガラス製のものから図3. 22 a, b、および付図2. 1に示すような本体ステンレス製、レーザー光入射面のみ石英ガラス製のものに変更した。

これによって次のメリットが得られた。

- ①セル交換時の破損がなくなり、取り扱い性が向上した。
- ②レーザー照射時の乱反射からの保護カバーが不要である。
- ③レーザー光入射面が焼け付きにより汚損しても容易に交換できる。
- ④レーザー光入射面が取り外しできるため、3. 4. 3項のような実験も容易にできる。

他方、本体をステンレス製としたことから、レーザー光照射時において側面からの目視観察ができなくなったが、実際上の不都合は特にない。

- (2) セルとICPトーチ間にクイックコネクターを設置した。

これによって、セル交換時に空気がICPに導入されることによるプラズマの温度低下による消灯が防止できる。

6. 2. 2 過渡応答モデルの提案

従来の溶液試料を分析対象とするICP発光分析法は、定常状態において測定が行われるため、装置の安定性のみに留意すればよく、その時間的挙動特性如何は特に問題とならなかった。

しかし、レーザーアブレーションICP発光分析法は、レーザー光の照射によるICPトーチへの試料供給時刻を始点として、照射セルからトーチへの供給が零になるまでの間の信号強度を測定するため、非定常状態での測定となる。

そこで、レーザーアブレーションICP発光分析装置をパルスレーザー光によるアブレーションを入力とする過渡応答モデルとして把握することを試みた。

これにより、分光器より得られる信号強度の時系列波形の物理的意味が説明でき、また、6. 2. 6項、6. 2. 8項および6. 2. 11項に述べるようなシミュレーションによる理論予測が可能となった。

6. 2. 3 レーザー出力補正曲線の作成

YAGレーザー発振器本体に表示されるパルス出力と、出射口までの光学系による損失を考慮した実際の照射パルス出力との補正曲線（補正式）を作成した。

アブレーションは、厳密にはレーザー光のビーム口径やパルス特性の影響を受けるが、概ねパルスYAGレーザーをエネルギー源とする場合に必要パルス出力を算出することができる。

6. 2. 4 レーザー出力と感度に関する試験

ポリクロメーターの採用によって、より多くの試料・元素につきレーザー出力と感度（発光強度）との関係につき、データを取得した。

一般に、感度がレーザー出力と共に大きくなることは、従来からの経験・予測の域を出るものではないが、新たに、レーザー光入射ガラスへの焼き付き下限を概ね観察した。

6. 2. 5 パルス幅と感度に関する試験

パルスは理論的には時間軸方向の成分は零であるが、実際のパルスレーザー光の出力(W)は、図3. 4に示すような時間軸方向に有意な成分をもつ曲線で表される。単位パルスあたりの出力(J)は、出力(W)の積分値であるから、単位パルスあたりの出力(J)が一定ならば、パルス幅が小さいほど平均の出力(W)は大きくなる^{8) 9)}。固体試料がレーザー光によってアブレーションを起こすエネルギーには下限値が存在するはずだから、単位パルスあたりの出力(J)が同じならば、パルス幅が小さいほど発光強度は大きくなり、したがって感度も高くなる。

実際の測定結果は、ステンレス試料と、ジルコニウム試料については上記のようにパルス幅が小さいほど発光強度は大きくなったが、ガラス試料については顕著にパルス幅の影響は観察できなかった。

この理由としては、次の2点が考えられる。

- ①ガラスは、金属材料と異なり光の透過性を持つため単一パルスの照射では、レーザー光のエネルギーの大部分が試料内部に吸収され、熱に変換される。
- ②ガラスは、金属材料のような緻密かつ規則正しい結晶構造を持たないことから、加えられるエネルギーと結晶構造が破壊・切断される度合いとの間に顕著な相関関係がない。

このうち①については、後述のように累積パルス数と発光強度との関係において、累積パルス数の増加に伴い試料表面が侵食され、その結果侵食孔内部で乱反射が生じ、レーザー光が試料内部へ吸収されにくくなり、発光強度が大きくなっていくことがその根拠である。

②については、ガラス試料は検量線法による模擬分析における結果が良好ではなかったことや、アブレーション時に観られる発光形状が不規則であることがその根拠である。

6. 2. 6 キャリアガス流量が感度に及ぼす影響のシミュレーション

レーザーアブレーション ICP 発光分析装置を過渡応答モデルとみなし、さらに不完全混合槽における槽列モデルを適用し、市販の表計算ソフトを応用してシミュレーションプログラムを作成した。

これにより、任意のキャリアガス流量における信号強度、発光強度の相対的時系列変化がシミュレートできる。

また、さらに詳細にデータを取得し、式(3.8)から実験式を求め、これを利用すれば実際の試験装置の簡易シミュレーターへ応用発展させることも可能である。

6. 2. 7 キャリアガス流量と感度に関する試験

キャリアガス流量以外の条件を固定し、キャリアガス流量の変化による発光強度を測定した。

ほとんどすべての試料・元素について発光強度はキャリアガスに対して極大値を持った。

これは、従来の溶液試料を分析対象とする ICP 発光分析法において知られていた特性と同じである。すなわち、キャリアガス流量の増加による単位時間当たりの ICP トーチへの供給量の増加とプラズマ温度の低下のバランス点が存在することによる現象である。

6. 2. 8 セル容積が感度に及ぼす影響のシミュレーション

6. 2. 6項と同様にしてシミュレーションプログラムを作成した。

6. 2. 9 セル容積と感度に関する試験

高さ、内径の異なる全部で8種類のセル使って、セル形状・容積による発光強度の変化を測定した。

セル高さとの関係では、ほとんど全ての試料・元素についてセル高さが高いほど発光強度も大きくなるか、または極大値を持った。これはシミュレーションによる理論予測と大きく異なる結果であった。

一方、セル内径との関係では、各試料ごとに異なる結果が得られた。

すなわち、

ステンレス試料については発光強度に及ぼす顕著な影響は観られなかった。

ジルカロイ試料については、わずかながら小口径セルの発光強度が大口径セルの発光強度を上回った。

ガラス試料については、明らかに小口径セルの発光強度が大口径セルの発光強度を上回った。

このように、セル高さについては理論と大きく異なること、そしてセル内径については同一条件における発光強度が小さいガラス試料、ジルカロイ試料、ステンレス試料の順に理論に近い結果が得られたことから、セル高さがアブレーションの状態との関係で不十分な場合には、アブレーションにより噴出した試料がセルによって一部トラップされるという仮定を立てた。

6. 2. 10 セル容積と感度に関する予備実験

前項の仮定が正しければ、高さが低いセルほどセル内面にトラップされ付着している試料の量は多いはずである。

そこで、レーザー光入射口である石英ガラスに付着した試料を王水を用いて溶解し、ICP-MS装置により定量分析を行う内容の予備実験を実施した(3. 4. 3項)。

その結果、高さが低いセルほど分析値は高いことが分かった。

よって、前項の仮定がほぼ立証できた。

6. 2. 11 キャリアガス流量の影響とセル容積の影響を同時に考慮したシミュレーション

さらに、6. 2. 9項の仮定を理論的に補強するためシミュレーションプログラムを作成し、キャリアガス流量の影響とセル容積の影響を同時に考慮したシミュレーションを行った(3. 4. 4項)。

シミュレーションの基本式は式(3. 8)であり、セル容積の影響は、セルによるトラップ量をセル容積の関数とすることで折り込んだ。すなわちトラップ量はレーザー出力のべき乗に比例し、セル容積のべき乗に反比例するとしてアブレーション量から差し引く式(3. 15)で示される実験式を想定した。

シミュレーションの結果、セルによるトラップを考慮した場合、発光強度はセル容積(セル高さ)に対して極大値を持つことが分かった。これは、実測データと合致するものであり、前項で述べたの予備実験結果と相まって6. 2. 9項の仮定を実証するものといえる。

なお、このシミュレーションで使用した式(3. 15)をより多くの実測データに基づいてその係数、べき乗数を決定すれば、極めて実試験装置に近い実験式およびシミュレータの作成が可能と考えられる。

6. 2. 12 累積パルス数と感度に関する試験

発光強度の測定は単一パルスで行うが、その測定に用いるレーザー光が照射されるまでのパルス数を変化させて、発光強度に及ぼす影響を調べた。

この試験を計画したのは、次の観察事実が契機となっている。

すなわち、ステンレス、ジルカロイ、およびガラスの各試料共、同じ研磨方法により同じ程度に鏡面仕上げを施したものを使用したにもかかわらず、アブレーション時の発光形状が大きく異なる。殊に、ガラス試料については、はじめの数パルスまでは試料の同一スポットに照射する累積パルス数が多くなるにしたがって、図6. 1に示すように発光の大きさも変化する。

そこで、試料の同一スポットに照射するパルス数（累積パルス数）による発光強度の変化を測定したところ、ステンレス試料、ジルカロイ試料は累積パルス数1パルスにおける発光強度が最も大きく、累積パルス数の増加と共に減衰した。これに対してガラス試料は、単一パルスにおける発光強度は非常に小さく、累積パルス数10パルス付近で発光強度が極大値を持ち、以後減衰した。

累積パルス数に対してこのような特性が観られるマクロ的観点からの理由として次の2点が考えられる。

- ①レーザー光による試料表面の深さ方向への侵食によって、レーザーのフォーカスがずれる。
- ②レーザー光によって試料表面が不規則に侵食されることによって、レーザー光が散乱し、アブレーションへのエネルギー変換効率が低下する。

このうち、①については、ステンレス試料、ジルカロイ試料では目視観察の限りにおいてはフォーカスに影響するほどの侵食がないことや、ガラス試料では、極大値が存在することが説明できない。

ところで、金属は、結晶構造上の配列が規則的であり、その結合を切断するに要するエネルギーのしきい値が存在する。これに対して、ガラスは、

結晶構造上の配列が不規則であり、その結合を切断するに要するエネルギーはまちまちであると考えられる。このことを結晶構造の切断の起こり易さ（すなわちアブレーションの起こり易さ）という観点からとらえると、ステンレス試料、ジルカロイ試料では、パルスあたりのエネルギー分布が狭い方が有利であり、ガラス試料ではある程度の広がりがある方が有利であることになる。

とするならば、今回の測定結果は、上記②の理由に基づくものと考えられる。

ただし、この考察はあくまでマクロ的なものであって、物理化学の観点からのミクロ的考察が併せなされなければならないと考えられる。

本項での考察より6. 2. 5項において、ガラス試料では、パルス幅の発光強度に及ぼす影響が顕著でなかったのは、累積パルス数1パルスで測定したためと考えられる。累積パルス数10パルス付近で測定すれば、パルス幅の影響が観られることが推測される。

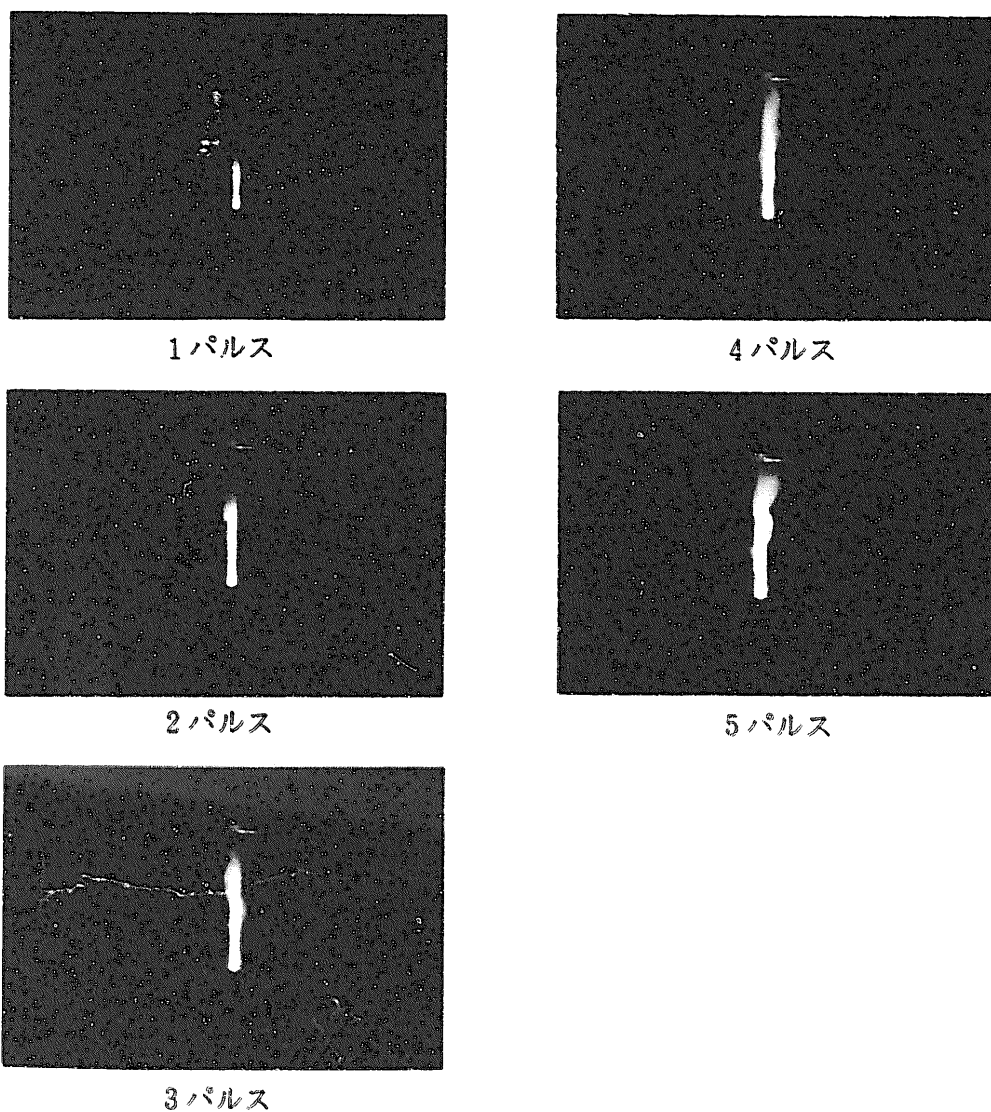


図6. 1 累積パルス数とガラスの発光

レーザー出力：1.7 J/P(400v 1.0ms)

撮影データ：開放 F9.5

6. 2. 13 試料温度と感度に関する試験

序章で述べたように、レーザーアブレーションは、レーザー光が固体試料に照射されることによってそのエネルギーが、まず熱エネルギーに変換されるとするならば、試料の初期温度はアブレーションの起こり易さ、すなわち測定感度に影響するはずである。

そこで今回は予備実験として、炭素鋼とガラス試料を用いて試料初期温度の影響を調べた。温度設定は、常温、ガスバーナー加熱による高温状態、および液体窒素冷却による低温状態の、3点とした。

その結果、全体的傾向として、試料初期温度が高いほど発光強度も大きくなることが分かった。

したがって、レーザーアブレーションメカニズムのうち、第一ステップとしてレーザーのエネルギーが熱エネルギーに変換されることは、ほぼ間違いないと考えられる。もっとも、理論的根拠付けは物理化学の領域の問題であり、本レポートでは詳細に立ち入らないが、今後の検討課題ではある。

分析対象となる固体試料は、常温であることが通常と考えられるため、試料初期温度についての研究が直ちに分析装置開発に資するものではない。しかし、将来における一つのアイデアとして、高レベル廃棄物ガラス固化プラントのメルター出口や、キャニスターに充填された直後の高温ガラスをサンプリングしたものを分析対象とすることも考えられる。

6. 2. 14 パルス幅と再現性に関する試験

各試料について、パルス幅を3点(1. 5 ns、2. 0 ns、3. 0 ns)変化させ、それぞれのパルス数において20回発光強度を測定し、再現性を調べた。

その結果、ステンレス試料、ジルカロイ試料では、ケイ素を除いてパルス幅が小さい方が発光強度の変動係数も小さく、再現性は良かったが、ガラス試料についてはパルス幅による顕著な影響は観られなかった。

今回使用したレベルのYAG発振器の場合、パルス幅が大きくなるほどパルス波形の乱れが大きくなり、エネルギー分布も広くなると考えられる。したがって、結晶構造の切断エネルギーに明確なしきい値が存在する金属試料にとって、パルス波形の乱れが大きくなることは、発光強度の再現性の観点からは不利な条件になると考えられる。

また、ガラス試料の結果については、6. 2. 5項や6. 2. 12項と同様の考察が当てはまる。

6. 2. 15 総パルス数と再現性に関する試験

各試料の同一スポットに1秒間に約5パルスの繰り返し速度でレーザー光を照射する場合の、総パルス数と発光強度の再現性を調べた。総パルス数1パルス、3パルス、5パルスにつきそれぞれ20回発光強度を測定した。

その結果、ステンレス試料では単一パルスの場合が最も発光強度の変動係数は小さく、ジルカロイ試料では3パルスで変動係数はもっとも大きく5パルスの場合再び変動係数は小さくなり、しかも各元素共近い数値に収束した。そして、ガラス試料では総パルス数の増加と共に変動係数は小さくなった。

金属試料は、結晶構造の切断エネルギーに明確なしきい値が存在することから、総パルス数の増加によって試料表面が不規則に侵食されることは、再現性の観点からは不利と考えられる。ステンレス試料の測定結果についてはこのような理由から説明ができるが、ジルカロイ試料の測定結果については、今回のデータだけでは適当な説明が見いだせない。

一方、ガラス試料は、結晶構造が不規則なことや、レーザー光を透過させる性質があることから単一パルス照射においてはアブレーションのために変換されるレーザーエネルギーの割合のばらつきが非常に大きくなると考えられる。しかし、レーザー光による侵食形状は、総パルス数の増加によって統計的には、同様の形状に収束していき、また、単一パルス照射における発光強度は非常に小さく、そのばらつきの大きさは第2、第3のパルスによる発光強度に誤差として吸収されることから、総パルス数の増加と共に変動係数は小さくなると考えられる。

6. 2. 16 累積パルス数と再現性に関する試験

ステンレス試料、ジルカロイ試料については、累積パルス数1パルス、30パルス、50パルスにおいて、それぞれ20回発光強度を測定した。

ガラス試料については、累積パルス数1パルス、10パルス、30パルスにおいて、同様に測定を行った。ガラス試料についてこの様なパルス数を選んだのは、発光強度については累積パルス数10パルス付近で極大値を持つというデータを得ていたからである。

測定の結果、いずれの試料についても累積パルス数の増加と共に、変動係数は小さくなる傾向を示した。殊にガラス試料は、10パルスにおいて当初の約25%から約10%まで大幅に減少した。

累積パルス数の増加と共に変動係数が小さくなるのは、レーザー光による試料表面の侵食形状が統計的にある一定の形状に収束するためと考えられる。

6. 2. 17 模擬試験

各試料につき、模擬標準試料を3種類選んで検量線を作成し、これに基づいて1種類の模擬未知試料の定量分析を行い、既知の含有率と比較し、測定誤差を求めた。検量線は前項で述べた累積パルス数において、各3本作成した。これは、感度と再現性のどちらが分析精度向上に寄与するかを知るためである。

ステンレス試料は、累積パルス数1パルスの検量線の場合に最も良好な結果が得られた。これは、ステンレス試料の感度は累積パルス数1パルスにおいて最もおおきく、また、再現性は累積パルス数の影響を大きく受けないという試験結果と論理的に合致する。

ジルカロイ試料は、絶対的な測定誤差が大きかったが、ケイ素を除いてやはり累積パルス数1パルスの検量線の場合に最も良好な結果が得られた。

ガラス試料は、通常の検量線法では満足に検量線が作成できない場合が多かった。そこで、内標準法で模擬分析を行ったところ、測定誤差は大幅に改善され、定量分析にも十分適用可能な数値が得られた。

ガラス試料の模擬分析では、当初から内標準法によることを想定していたため、レーザー出力を試験当時の状況に応じて適当に選んでいるが、金属試料との比較のためには一定のレーザー出力設定とするのが望ましい。

7. 今後の展開

7. 1 短期的計画

本試験研究で得られた知見と反省に基づき、今後の短期的計画、すなわち次期計画に織り込むべきと考えられる項目を以下に示す。

7. 1. 1 最適プラズマ温度の調査・検討

ICP発光分析における感度に大きく影響すると考えられる要因のうち、本報告書ではほとんど考察されていないもののひとつが、元素毎の最適プラズマ温度である。

プラズマ温度による感度への影響は、実際の装置における操作可変パラメータに限るならば、ICPトーチの測光位置、キャリアガス流量、プラズマガス流量、および高周波出力の影響の問題として置き換えることができる。¹⁰⁾

7. 1. 2 セル形状・容積の影響

セルの形状・容積と発光強度の関係性を、3. 4節の各種試験によって定性的に把握することができた。今後は、さらに詳細なデータを集めて定量的に把握していく必要がある。そうすることによって、式(3. 5)で提案した実験式を完成させることも可能である。そのために必要と考えられる試験を以下に示す。

- ①より広い範囲でのセル高さの影響試験（焦点距離のより大きな出射ユニットが必要）
- ②セル口径の影響試験（基台の改良が必要）
- ③セルによるトラップ量のより詳細なデータ取得
- ④異なるセル形状による試験

7. 1. 3 材料の初期表面状態の規格化

異なる材料間のより正確な特性比較のため、材料表面の仕上げ方法を規格化する必要がある。

7. 1. 4 パルス波形の良好なパルスYAGレーザーの導入

照射パルス毎の発光強度のばらつきの原因のひとつに、レーザー光のパルス波形自体が不規則な形状となっていることが考えられる。

殊に、結晶構造の分離に必要なエネルギーに一つのしきい値が存在すると考えられる金属試料については、そのようにいえる。

そこで、光学試験・研究用に設計されたより精度の良好なレーザー発振装置を導入する必要がある。

7. 1. 5 累積パルス数と表面侵食状態の関係

発光強度が累積パルス数の影響を受ける原因としては、試料表面のレーザー光による浸食状態が変化することが考えられる。この、累積パルス数による表面浸食と発光強度の因果関係を具体的に把握するため、累積パルス数による試料表面の浸食状態を観測することが必要と考えられる。

そのための測定装置として利用可能なものには、例えばキーエンス社から市販されている、表面形状測定顕微鏡（VF-7500）がある。

7. 1. 6 バックグラウンドの検討

我々が試作した装置に関する限り、レーザーアブレーションICP発光分析法によれば、見かけ上バックグラウンドが非常に大きく検量線が零点を通らない場合が多く観られた（5章参照）。

その原因のひとつとして、3. 3. 2項でも述べたように分析対象元素のみを除いたブランク試料を用いたバックグラウンド補正がなされていないことが考えられるが、これだけでは十分に説明できないデータもあった。

本件は、原子力学会^{註3)}での指摘事項でもあり、今後の解明への取り組みが必要である。

7. 1. 7 装置の改良

前項までに述べた以外で、今後の試験の便宜上、装置に加えるべき改良点を次に示す。

- ① ICPトーチの測光位置を任意に変えられるようにする。
- ② プラズマガス、およびキャリアガスの流量制御を、パソコン制御でかつより精度の高いものにする。
- ③ 高周波発振器のマッチングの自動化（プラズマの自動点灯）。
- ④ 分光器の制御およびデータ処理装置のグレードアップ。
 - ・ 記憶容量をアップさせる（500MB以上のハードディスクまたはMO）。
 - ・ Windows対応の表計算ソフトへの自動取り込み機能を備える。

注3) 95年春の年会で本報告書の主要部分につき報告した。

7. 2 中期的計画

ここでいう中期的計画とは、これまで実施してきたような基礎データの取得のための試験研究に続く、実用化のための段階での計画である。

7. 2. 1 プロトタイプのご概念設計

新型装置の実用化を加速するためには、できるだけ早い段階において実際の使用環境を想定したプロトタイプの完成が必要と考えられる。

プロトタイプの稼働によって、現場からのフィードバックが得られ、実機設計のためのデータ・ノウハウが蓄積できる。また、特許上の優先権主張の根拠ともなり、内外の関心を引くという2次的効果も期待できる。

概念設計レベルでは、全元素について従来のICP発光分析装置に比肩するほどの性能を具備する必要は無いが、特定の元素については実機設計レベルの性能であることが望ましい。また、分析要員の削減等も考慮した経済評価も必要である。

7. 2. 2 内標準試料の作成

これまでの実績・経験によれば、ガラス試料の分析に関する限り、通常の検量線法によることは非常に難しく、内標準法による必要があると考えられる。

しかし、実際の廃棄物ガラス固化プラントで製造されるガラス固化体に内標準を添加することは容易ではなく、別途そのための試験研究・設計検討が必要と考えられる。

もっとも、QスイッチYAGレーザーを用いれば、フリーランニングモードのYAGレーザーより測定精度が向上するという報告もあるが¹¹⁾、検量線法に適合する程度まで測定精度が向上するかどうかは分かっていない。

7. 2. 3 CWレーザーサンプリングによる分析試験

パルスYAGレーザーによるサンプリングとICPとの組み合わせでも試料・元素によっては、十分に定量分析の可能性があることはこれまでの経験および試験研究で実証されている。

しかし、本レポートで詳しく検討したように、パルスレーザーサンプリングによる分析は過渡状態、すなわち非定常状態での分析であるのに対し、CWレーザーサンプリングによる分析は従来の溶液分析と同様定常状態における分析であり、システム自体が有する安定性は後者の法が優れていると考えられる。

7. 2. 4 ICPMSとの組み合わせによる試験

設置スペースや取り扱い性、さらにコストなど実用化の観点からすると、ICP-AESとの組み合わせが早道と考えられる。

しかし、レーザーサンプリングとICPによる固体試料分析手法の研究は、MS (Mass Spectrometry) との組み合わせにおける開発が趨勢である。その理由のひとつとして、MS手法の場合、半定量分析^{注4)}が可能なため、さほど精度を要求されない分析作業においては実用化しやすいということが考えられる。検出下限が低いことはいうまでもない。

一考に値する課題である。

注4) 質量と感度間に存在する一定の関係を利用して、ある元素の分析値に基づき、

他元素の分析値を推定する方法。

8. おわりに

今回の試験研究では、レーザーサンプリングによるICP発光分析装置の特性を把握するために、逐次的なデータ取得に加えて、制御工学の観点から装置を過渡応答系としてモデル化することを試みた。そして、このモデルを解析し、シミュレーションを行い、実測データと比較する事によって、これまで感覚的にしか知り得ていなかった装置の特性を、数値的にとらえることができた。

本技術報告書は、試験研究の途上段階であって、これを基にして直ちに実用化試験に移行しうるものではないが、レーザーサンプリングによる固体試料のICP発光分析装置の開発における主要課題を明確にすると共に、その解決のための一つの方法論を提示できたと考える。

パルスレーザーサンプリングによるICP発光分析の難しさは、従来のICP発光分析においてさえその最適化は困難であるのに、さらに非定常状態下での分析という条件が加わるからだと考えられる。

固体試料をICPプラズマへ導入する手段として、パルスレーザー光を利用するというユニークな試みは国内外で研究に着手されてはいるが、いまのところルーチン分析機器として実用に供されまでには至っていないようである^{12)~16)}。また、YAGレーザーを使ったアブレーション装置が一部のメーカーのカタログ製品となっはいるが、あくまでアブレーション装置であって分析装置として完成されたものではなさそうである。

報告書執筆にあたって、再処理工場分析課、久野課長の適切なお助言とご指導をいただきました。また、建設工務管理室工作工場のスタッフの方々には、試作セルの製作に際し無理を聞いていただきました。ここに、心より感謝いたします。

参考文献

- 1) 望月 正 レーザーアブレーション ぶんせき 32 4 1994
- 2) W. J. MOORE 藤代 亮一訳 ムーア物理化学 (第4版)
- 3) 原口 ひろき ICP発光分析の基礎と応用 講談社サイエンティフィック
- 4) 井伊谷 鋼一、堀田 和之 プロセス制御の基礎 (10版) 朝倉書店
- 5) 橋本 健治 反応工学 (初版) 培風館
- 6) 工藤 昭夫、上村 英樹 統計数学 (初版) 共立出版
- 7) 朝木 善次郎 実験計画法 (初版) 共立出版
- 8) 小林 春洋 レーザーのはなし (第2版) 日刊工業新聞社
- 9) 大竹 祐吉 レーザーの使い方と留意点 (第1版) オプトロニクス社
- 10) 河口 広司、中原 武利 プラズマイオン源質量分析 学会出版センター
- 11) Eric R. Denoyer Kenneth J. Fredeen James W. Hager
Laser Solid Sampling for Inductively Coupled Plasma Mass
Spectrometry
Anal. Chem. 63 445A-457A (1991)

12) Peter Arrowsmith Laser Ablation Solid for Elemental Analysis by
Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Anal. Chem. 59 1437-1444 (1987)

13) Michael Thompson John E. Goulter Friedrich Sieper
Laser Ablation for the Introduction of Solid Samples into an
Inductively Coupled Plasma for Atomic-emission Spectrometry

Analyst 106 32-39 (1981)

14) 望月 正、 坂下 明子、 瀬野 英夫、 岩田 英夫

レーザーサンプリング/誘導結合プラズマ発光分析法による鉄鋼スラグの
迅速分析 分析化学 vol137 12-16 (1987)

15) 望月 正、 坂下 明子、 岩田 英夫

レーザーサンプリング/誘導結合プラズマ発光分析法による鉄鋼の直接分析
迅速分析 分析化学 vol137 T109-T114 (1988)

16) 望月 正、 坂下 明子、 石橋 耀一、 郡司 直樹、 岩田 英夫

レーザーアブレーション/誘導結合プラズマ質量分析法の深さ方向分析への
応用 分析化学 vo40 875-881 (1991)

付 録

付録Ⅰ 固体試料の主要な分析法と前処理

表 A 1. 1 ステンレス中の元素分析法の一例

表 A 1. 2 ジルカロイ中の元素分析法の一例

表 A 1. 3 ガラス中の元素分析法の一例

東海事業所標準分析法 PNC N852-83-21より

付録Ⅱ 試験機器詳細図

図 A 2. 1 レーザー照射セル (小口径)

図 A 2. 2 レーザー照射セル (大口径)

図 A 2. 3 出射ユニットホルダー

図 A 2. 4 出射ユニット

付録Ⅲ 試料の成分組成

表 A 3. 1 ステンレス試料の成分組成

表 A 3. 2 ジルカロイ試料の成分組成

表 A 3. 3 ガラス試料の成分組成

付録 I 表 A 1. 1 ステンレス中の元素分析法の一例

元素	分析法	主な試薬・装置	主な前処理操作
Mn Cr	過マンガン酸カリウム滴定法	王水 リン酸 硝酸銀 過マンガン酸カリウム溶液 過硫酸アンモニウム溶液 硫酸第一鉄溶液	加熱・溶解 放置（一昼夜） 清澄・ろ過
	蛍光X線法		切断・研磨
Cu Ni	ジチルグリコリン分離定量法	塩酸 硝酸 アンモニア水 ケソ酸溶液 硝酸アンモニウム溶液 ジチルグリコリン溶液	加熱・溶解 蒸発乾固 沈殿・ろ過
	蛍光X線法		切断・研磨
V Mo	吸光光度法	王水 フッ化水素酸 過塩素酸 硝酸鉄溶液 チオソルホン酸アンモニウム	加熱・濃縮 放置（一時間）
	蛍光X線法		切断・研磨
Ti Si	二酸化ケイ素法	王水 フッ化水素酸 過塩素酸 硫酸	加熱・溶解 洗浄
	蛍光X線法		切断・研磨

付録 I 表 A 1. 2 ジルカロイ中の元素分析法の一例

元素	分析法	主な試薬・装置	主な前処理操作
Cr	ジエチルアミノピリジン吸光光度法	硫酸 ほうふっ酸 過マンガン酸カリウム溶液 亜硝酸ナトリウム溶液 ジエチルアミノピリジン溶液	加熱・溶解 振とう
	蛍光X線法		切断・研磨
Ni	ジチオグリコリン抽出 吸光光度法	塩酸 硝酸 アンモニア 水 クエン酸溶液 硝酸アンモニウム ジチオグリコリン溶液	加熱・溶解 pH調節 振とう ろ過
	蛍光X線法		切断・研磨
Mo	チオン酸抽出 吸光光度法	王水 フッ化水素酸 PNC TN8410 95-238 硝酸鉄溶液 チオン酸アンモニウム	加熱・溶解 冷却 ろ過
Si	チオン酸吸光光度法	硝酸 フッ化水素酸 ほう酸溶液 過マンガン酸カリウム溶液 チオン酸アンモニウム	溶解・加熱 酸化・還元
	蛍光X線法		切断・研磨

付録 I 表 A 1. 3 ガラス中の元素分析法の一例

元素	分析法	主な試薬・装置	主な前処理操作
Cr	フーラム原子吸光法	塩酸 硝酸 フッ化水素酸 過塩素酸	加熱・溶解 蒸発乾固 放冷 定容
	誘導結合高周波プラズマ 発光分析法 (ICP)	同上	同上
	直流プラズマ発光分光法 (DCP)	過酸化ナトリウム 硝酸	加熱・溶解 放冷 定容
Zr	フッ化ナトリウム III 吸光光度法	硫酸 アモニウム 水 フッ化水素酸 硝酸アモニウム溶液 フッ化ナトリウム III 溶液	加熱・溶解 濃縮 蒸発乾固 希釈
	直流プラズマ発光分光法 (DCP)	過酸化ナトリウム 硝酸	加熱・溶解 放冷 定容
Mo	フーラム原子吸光法	塩酸 硝酸 フッ化水素酸 過塩素酸	加熱・溶解 蒸発乾固 放冷 定容
	直流プラズマ発光分光法 (DCP)	過酸化ナトリウム 硝酸	加熱・溶解 放冷 定容
Si	けいモリブデン 酸 吸光光度法	モリブデン 酸アモニウム フッ化水素酸 バリトリン酸溶液 塩酸	加熱・溶解 放冷 攪拌 希釈
	直流プラズマ発光分光法 (DCP)	過酸化ナトリウム 硝酸	加熱・溶解 放冷 定容

付録Ⅱ

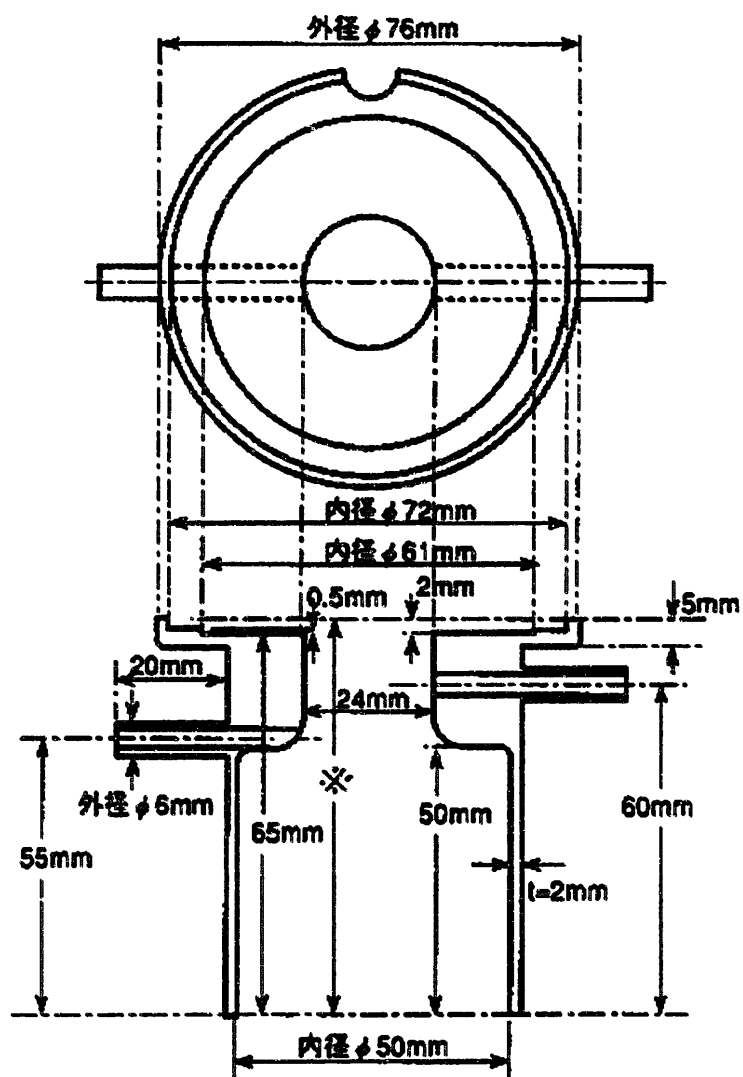


図 A 2. 1 レーザー照射セル (小口径)

* 高さは、67mm、72mm、77mm、82mmの4種類

付録Ⅱ

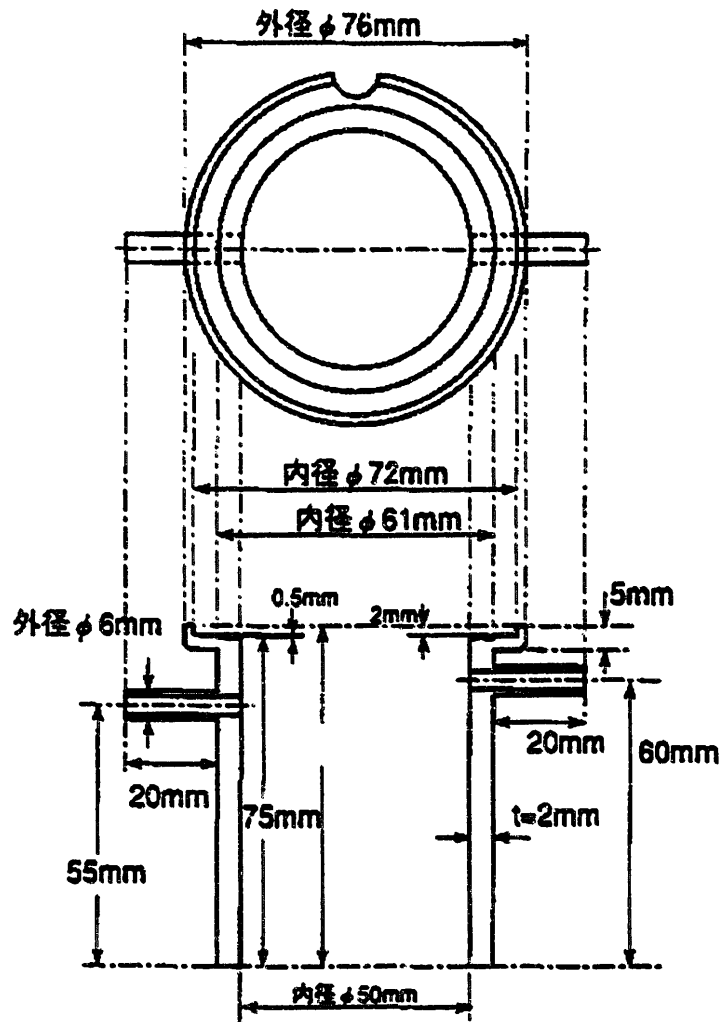
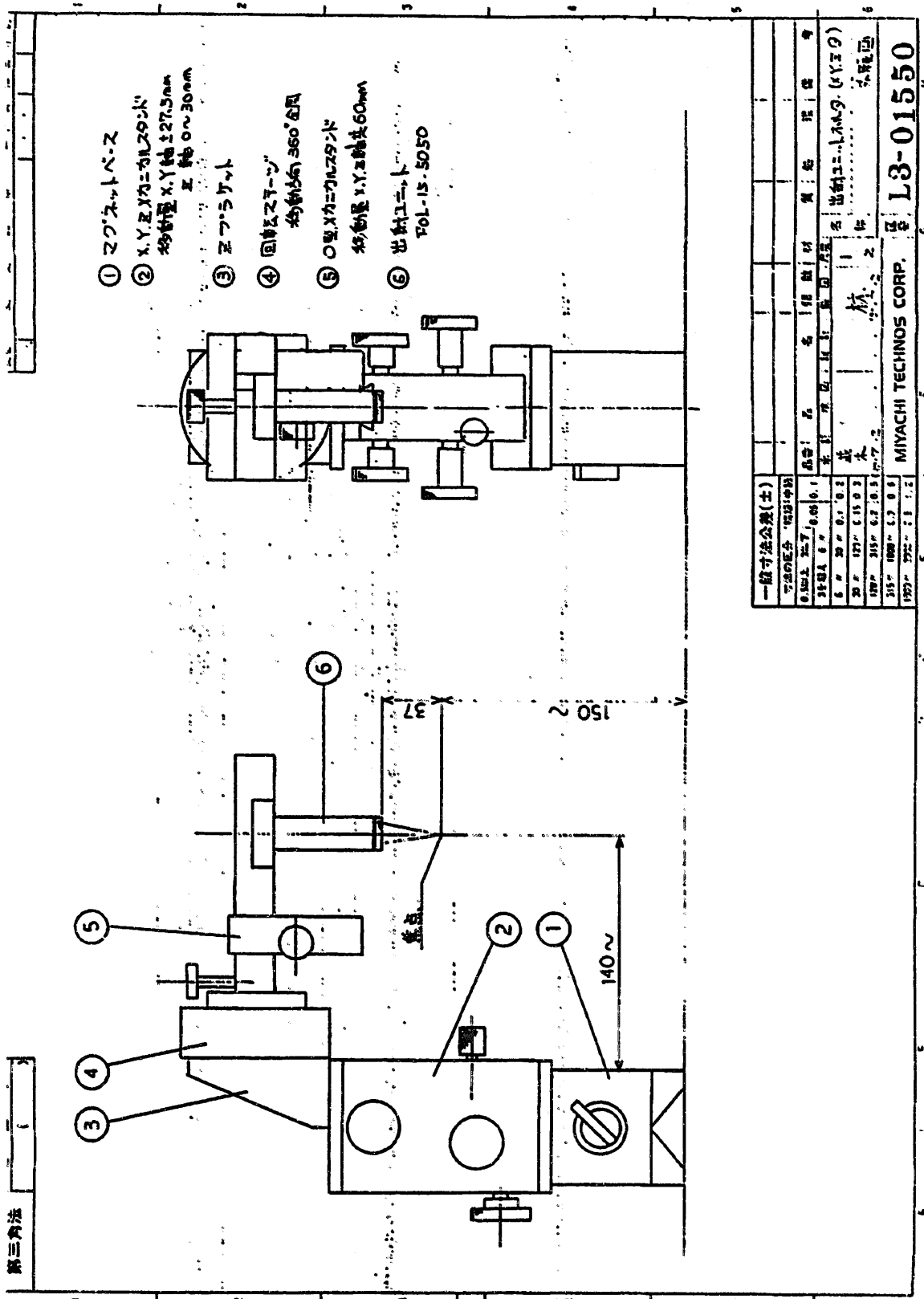


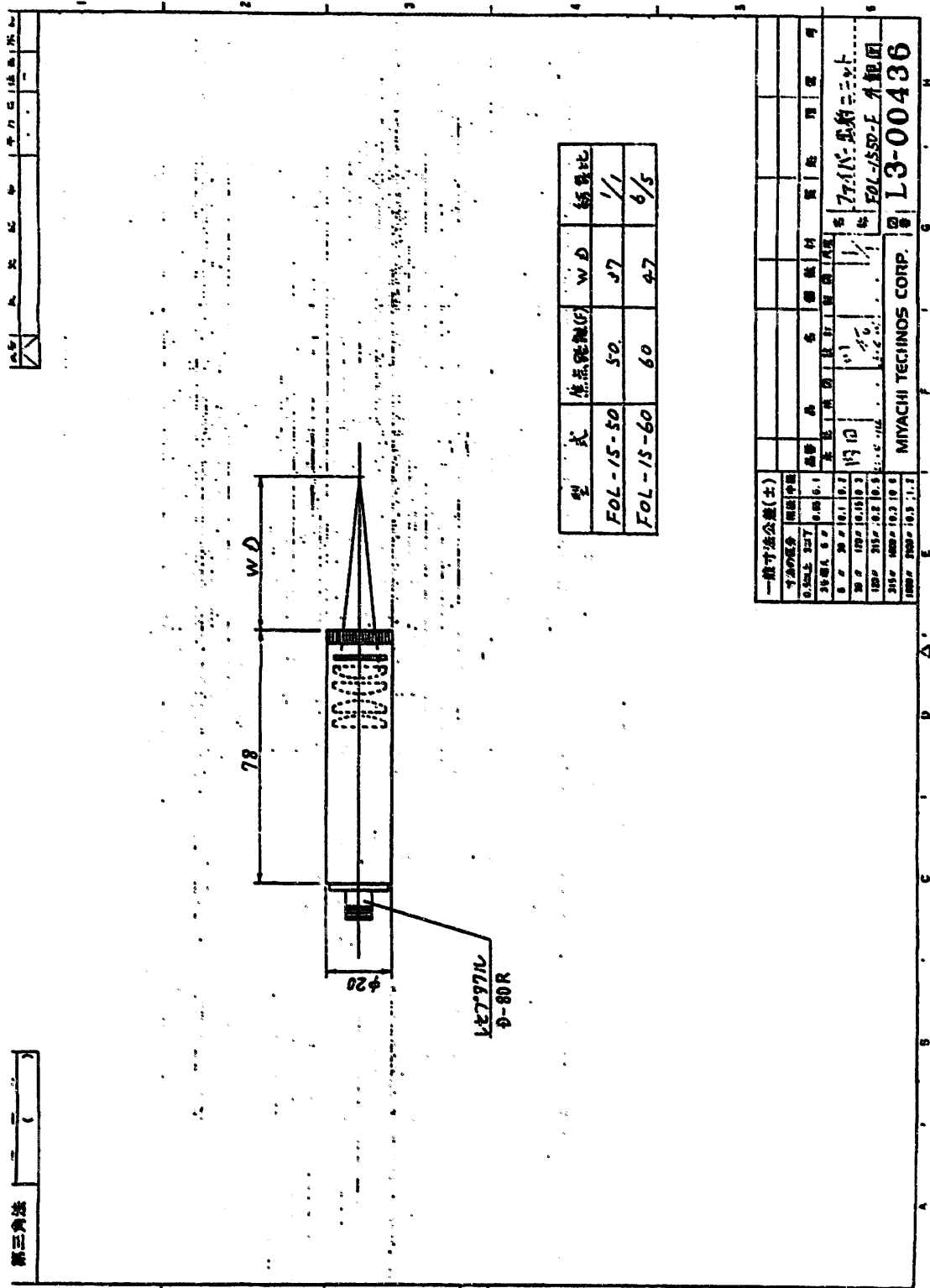
図 A 2. 2 レーザー照射セル (大口徑)

* 高さは、67mm、72mm、77mm、82mmの4種類
便宜上この順にA、B、C、Dと呼ぶ



付録Ⅱ

図A2.3 出射ユニットホルダー



付録II 図A2.4 出射ユニット

付録Ⅲ 表A3. 1 ステンレス試料の成分組成

成分	(wt%)			
	ss-1	ss-2	ss-3	ss-4
C	0.041	0.053	0.011	0.049
Si	0.036	0.49	1.05	1.49
Mn	1	1.47	2.09	2.45
P	0.028	0.029	0.03	0.026
S	0.01	0.009	0.015	0.009
Cu	0.001	0.082	0.21	0.892
Ni	9.04	11.05	13.37	15.17
Cr	14.91	16.82	19.88	19.89
Mo	3.89	2.85	2.09	1.05
V	0.001	0.055	0.114	0.303
Co	0.007	0.052	0.207	0.208
Ti	0.003	0.061	0.1	0.24
Al	0.002	0.035	0.037	0.118
As	0.009	0.008	0.007	0.007
Nb	0.002	0.025	0.052	0.019
B	0.0022	0.0022	0.0031	0.0029
N	0.0041	0.0046	0.0122	0.0051

付録Ⅲ 表A3. 2 ジルカロイ試料成分組成

成分	(ppm)			
	zr-1	zr-2	zr-3	zr-4
Sn	1.89E+04	1.67E+04	1.31E+04	1.09E+04
Fe	750	1190	1710	2140
Cr	440	740	1040	1340
Ni	230	500	730	950
Nb	0	0	0	0
Al	54	68	80	104
Co	2	5	10	15
Cu	16	28	44	52
Hf	84	129	182	213
Mn	10	13	16	22
Si	14	50	85	119
Ti	5	22	41	56
W	15	13	34	73
Mo	115	0	0	0

付録Ⅲ 表A3.3 ガラス試料成分組成

成分	(wt%)								
	std-1	std-2	std-3	std-4	std-5	std-6	std-7	std-8	std-9
SiO ₂	35.00	39.00	43.00	45.50	50.00	43.00	43.00	43.00	43.00
Al ₂ O ₃	5.00	4.20	3.40	2.70	2.00	3.40	3.40	3.40	3.40
B ₂ O ₃	12.90	12.00	14.00	12.30	11.40	14.00	14.00	14.00	14.00
Na ₂ O	11.00	9.50	8.00	6.50	5.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Li ₂ O	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	3.00	3.00	3.00	3.00
K ₂ O	3.00	2.50	2.00	1.50	1.00	2.00	2.00	2.00	2.00
CaO	3.00	2.00	2.00	1.50	1.00	2.00	2.00	2.00	2.00
ZnO	3.00	2.50	2.00	0.00	1.00	2.00	2.00	2.00	2.00
TiO ₂	0.50	3.00	0.00	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.00	0.20	0.00	0.40	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	3.00	0.50	0.00	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
小計	77.40	77.40	77.40	77.40	77.40	77.40	77.40	77.40	77.40
Fe ₂ O ₃	8.55	8.55	8.55	8.55	8.55	5.00	4.00	10.00	6.00
NiO	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	1.10	0.90	0.60	0.30
Cr ₂ O ₃	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.70	0.60	0.30	0.10
CoO	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.20	0.16	0.08	0.05
ZrO ₂	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	1.00	2.50	1.50	3.00
Rb ₂ O	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.20	0.18	0.12	0.08
Cs ₂ O	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.60	1.30	0.80	0.50
SrO	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.60	0.50	0.30	0.20
BaO	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	1.00	0.80	0.55	0.40
MoO ₃	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	1.00	2.50	1.50	3.00
TeO ₂	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.40	0.05	0.20	0.10
MnO ₂	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.40	0.35	0.20	0.10
Y ₂ O ₃	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.30	0.20	0.10	0.05
La ₂ O ₃	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	1.50	1.00	0.10	0.30
Pr ₅ O ₁₁	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.80	0.70	0.40	0.25
Nd ₂ O ₃	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	3.00	2.50	1.50	1.00
Sm ₂ O ₃	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.3	0.50	0.20	0.05
EuO ₃	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.10	0.08	0.04	0.01
Gd ₂ O ₃	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	2.00	1.20	0.60	0.01
CeO ₂	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.40	2.10	0.50	2.50
GeO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48	3.01	4.6
小計	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60
計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00