

研究ノート

グロー放電発光分析の高感度化と高精度化

我妻和明*

Improvement of the Sensitivity and Precision in the Quantitative Analysis by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry

Kazuaki Wagatsuma

Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba, Sendai 980-8577, Japan

This paper describes an advanced excitation source and the detection technique for the emission signal to improve the sensitivity and precision in glow discharge optical emission spectrometry. In an rf-powered glow discharge plasma, introduction of dc currents driven by the self-bias voltage can contribute to enhancement of the emission intensities and thus better detection limits in the quantitative analysis. Modulation of the bias voltage is also an effective technique to improve the detection limits, because the emission intensities can be estimated at very low noise levels with a lock-in amplifier. Further, a criterion for determining the optimum analytical lines is presented, which indicates that the selection of the plasma gas is the most important.

1. はじめに

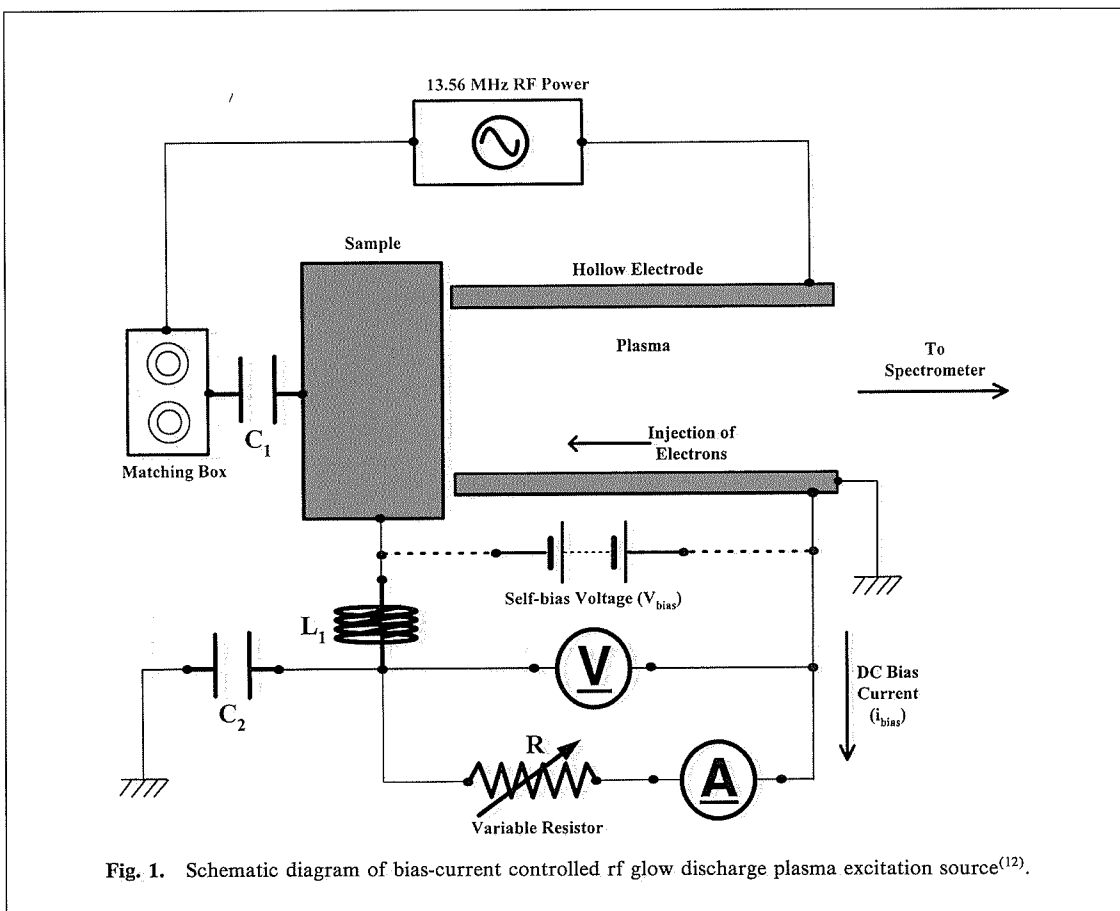
グロー放電発光分析法 (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, GDOES) は、数 100 Pa の減圧雰囲気において直流あるいは高周波電力を印加する際に生起するグロー放電プラズマを励起源とする原子発光スペクトルを解析する分析法である⁽¹⁾。通常の発光分析と同様に、発光線波長より元素同定を、その強度より定量分析を行うことができる。加えて GDOES の場合には試料のプラズマへの導入が陰極スパッタリングにより行われるため、試料の深さ方向分析を行うことができるという特徴を有する⁽²⁾。現在、GDOES の主要な分析対象は、酸化層、メッキ層等の比較的厚い表面皮膜であり、特にメッキ鋼板に関しては ISO において分析方法の標準化作業が進行中である⁽³⁾。GDOES の分析装置は理学電機工業 (株)3860 型をはじめとして国内外数社の分析機器メーカーより市販されているが、いずれも深さ方向分析を主対象とした光学系、検出系およびデータ解析プログラムを内蔵している。この意味で、GDOES は表面分析法としての位置付けがなされており、情報の質としては二次イオン質量分析法⁽⁴⁾やイオン銃と組み合わせたオージェ電子分光法・X 線光電子分光法⁽⁵⁾と類似したものを供する。

一方、GDOES の開発初期の段階では、現在広範に応

用されている高周波誘導プラズマ発光分析法と同様に、バルク試料分析のための励起源としての研究が数多く行われた⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。実際、グロー放電プラズマは極めて安定な定常放電により動作するため、分光分析用として優れた特性を有していることが認められている。しかしながら、GDOES は固体試料を対象とした分析法であるため、試料毎に定量分析用の標準試料群を準備する必要がある、この欠点が汎用定量分析法としての普及を妨げたと考えられる。最近になり、固体試料直接分析法としての GDOES が再評価され、オンサイト/オンライン分析のための元素定量法として応用が GDOES の重要な研究課題となりつつある。

鉄鋼業等の素材産業においては、その生産ラインの品質・工程管理に関して固体試料の直接分析法が広範に使用されており、製造過程全般に対して不可欠な分析情報を提供している。現在、主にスパーク放電発光分析法が使用されておりルーチン分析法として確固たる地位を占めているが、近年の精製技術の長足の進歩により素材中に含まれる不純物元素の低減化がなされ、それに対応できる分析法の改良・開発が必要とされている。例えば鋼の場合には、その主たる不純物元素、C, S, P, N, O の含有量は数 ppm までの低減が可能となっており⁽⁹⁾、今後、分析法が定量元素の濃度範囲に対応できない事例が危惧されている。日本鉄鋼協会においても、この問題に

* 東北大学金属材料研究所



対応するための研究会を発足させ、新たな分析法の研究・開発という観点から活動を展開している⁽¹⁰⁾。

グロー放電プラズマは極めて安定な定常放電下で動作し、その発光スペクトルは高い signal-to-background ratio (SBR) を持つことから、本質的に微量分析に適する励起源であると考えられる。しかしながら、GDOES を極微量濃度域の定量分析に適用するためには、1) プラズマ自体の励起効率を高めて検出感度を向上させる、2) プラズマ制御法や光検出法に工夫を加え、SBR や signal-to-noise ratio (SNR) を改善する、3) 分析線波長、プラズマガス等の分析操作条件を再検討する、等の方法によりその分析特性を高めることが必要とされる。本稿では、極微量元素の定量を意図した GDOES の新たな分析方法について報告する。

2. バイアス電流導入法による高周波グロー放電発光分析^{(11), (12)}

2.1 動作原理

高周波グロー放電発光分析法 (rf-GDOES) は、絶縁性の試料に対しても適用ができる利点を有し、従来の直流グロー放電に代って普及している。高周波グロー放電管

における試料電極近傍には、自己バイアス電圧と呼ばれる直流電圧が誘起されており⁽¹³⁾、この電圧降下によりスパッタリングが起こり試料原子がプラズマ中へ導入される。バイアス電流導入法は、外部負荷回路により自己バイアス電圧に起因する直流電流を放電プラズマに導入することにより、プラズマの電子密度を増大させその励起効率を高める方法である。

Fig. 1 は放電管の電極部分と電源制御回路を模式的に示したものである。グロー放電管は Grimm 型⁽¹⁴⁾ の基本構造を持つもので、絶縁部分以外は黄銅製である⁽¹⁵⁾。中空接地電極は内径 8 mm であり、中空電極と試料電極間距離は 0.2–0.3 mm となるように調整した。プラズマガスは Ar (99.9995%) を使用し、放電管の主排気口に取り付けたピラニ真空計により導入ガス圧を制御した。

13.56 MHz の高周波電力をブロッキングコンデンサ (C_i) を介して放電管に接続した場合、生起するプラズマ内に不均一な電場分布が生じ、自己バイアス電圧と呼ばれる直流分の電圧が誘起される。これは、プラズマ内で電子と正イオンの移動度に大きな差異があることに起因した現象である⁽¹³⁾。試料電極は接地電極に対して負の電位を付与されることになり、Ar イオンを試料方向に加

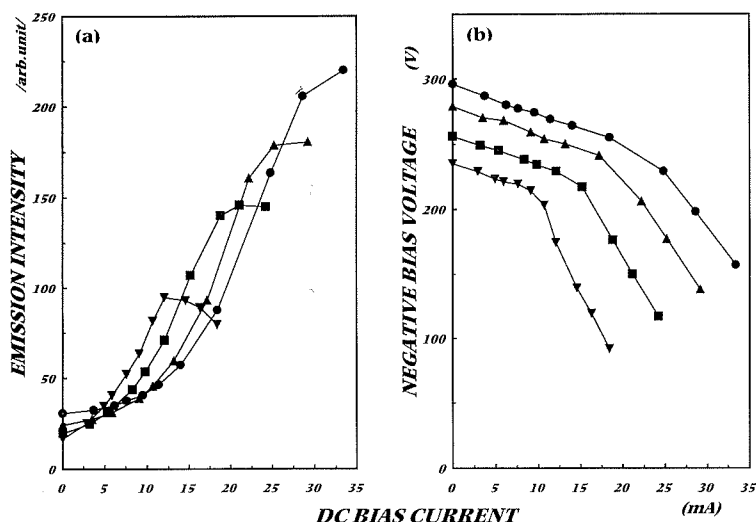


Fig. 2. Variations in the emission intensity of Ni I 352.45 nm (a) and the negative bias voltage (b) as a function of dc bias current conducted in rf discharges of 50 W (inverse triangle), 60 W (square), 70 W (triangle), and 80 W (circle)⁽¹¹⁾. Sample: nickel plate; Ar pressure: 400 Pa.

速して試料に衝突させ、二次電子放出や試料原子のスパッタリングが起こる。コイル (L_1) 及びコンデンサ (C_2) から構成されるローパスフィルタ回路を介して、直流電圧を測定すると自己バイアス電圧 (V_{bias}) を評価することができる。さらに、この回路に可変抵抗器 (R) を接続すると、自己バイアス電圧に起因する直流電流 (i_{bias}) が放電プラズマをその一部とする電気回路に流れる。この電流は中空電極より試料電極方向に流れ、通常の高周波放電管では存在しない新たな電子流がプラズマに供給される。プラズマ内の電子密度の増大がその放電特性に大きな変化を与え、その発光励起に関して高輝度化をもたらすと推察できる。

Fig. 2 は、Ni 板を試料とした場合に、直流バイアス電流導入による Ni I 352.45 nm の発光強度及び自己バイアス電圧の変化を測定したものである⁽¹¹⁾。高周波電力を 50, 60, 70, 80 W としたとき、発光強度の変化傾向は基本的に同じで、バイアス電流の増加に従って最大 10 倍程度の増大が観察され、ある電流値を越えると強度はほぼ一定あるいは減少に転じる。また、バイアス電圧はバイアス電流の増加とともに徐々に減少し、その後急激な低下が観察される。それぞれの高周波電力において、この急激な電圧低下が起こるバイアス電流値は発光強度の上昇が止まる電流値とほぼ対応している。

このような発光強度の増感効果は、比較的低い励起エネルギーを持つ中性原子線で顕著であり、Al I 394.40, Al I 396.15, Cr I 425.43, Cr I 427.48, Cr I 428.97, Cu I

324.75, Cu I 327.40, Fe I 371.99, Fe I 373.71, Fe I 374.56, Fe I 374.83, Mn I 403.08, Mn I 403.31 (Mn I 403.45), Ni I 341.48, Ni I 351.150, Ni I 352.45 nm 等で確認されている⁽¹¹⁾。GDOES では殆どの金属元素の分析線として、中性原子の共鳴線が使用されている⁽¹⁶⁾。これらのスペクトル線は、いずれもバイアス電流導入法により感度増大が実現されるものであるため、本法は広範な試料の定量分析に適用できるものと考えられる。

バイアス電流は数 10 mA 程度であり、極めて多数の電子が放電管内部に導入される。電子の流れは接地電極から試料方向であるため電子はほとんど加速されない。それはプラズマ電位 (10 V 程度) である。これら低速電子は励起断面積が比較的大きく、プラズマ内の励起に重要な役割を果たすものと考えられる。低速電子は、それが関係する励起衝突において比較的低い励起エネルギーの励起種を作り出すことが予想される。上記の原子共鳴線の強度増大が顕著である原因は、このような電子の持つ運動エネルギー特性により説明することができる。

Fig. 2(b) に示すように、バイアス電流は自己バイアス電圧が駆動力であるためその電流増加は大きな電圧降下をもたらす。バイアス電圧の降下は電極シース部分での両電極間電位差を小さくするため、放電プラズマを不安定とする原因となる。また、スパッタリングに関する加速電圧も低下するため、試料のサンプリング量も減少すると考えられる。このような負効果があるために、発光線強度の増大は制限を受けるものと考えられる。

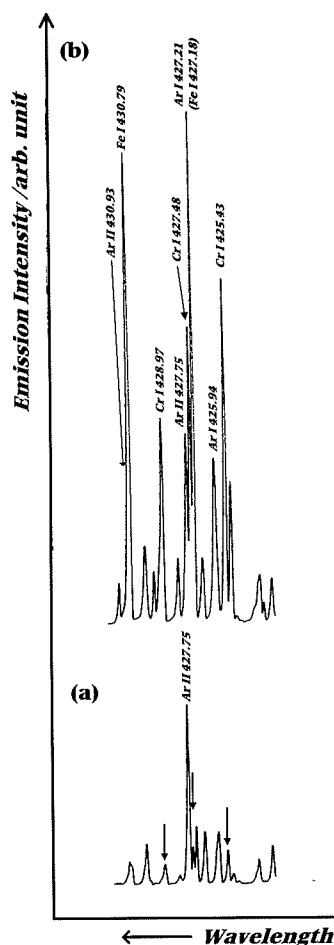


Fig. 3. Spectra of a Fe-0.98 mass% Cr sample in the wavelength range from 422.4 to 432.0 nm measured with dc bias current of 28.5 mA (b) and no bias current (a)⁽¹²⁾. Ar pressure: 330 Pa; rf discharge forward power: 80 W.

2.2 分析特性

Fig. 3 は Fe-0.98 mass% Cr 試料を用いた場合の, Cr の三重項共鳴線, Cr I 428.97 nm (2.89 eV)⁽¹⁷⁾, Cr I 427.48 nm (2.90 eV)⁽¹⁷⁾, Cr I 425.43 nm (2.91 eV)⁽¹⁷⁾ の波長近傍におけるスペクトルである。通常の 80 W 高周波放電プラズマ (a) に比較して自己バイアス電流を流した場合 (b) には, これら Cr 原子線の発光強度は 10 数倍増大することが認められる。また, この波長領域にある Fe の原子線も強度が増加するが, Ar のイオン線強度は減少する傾向にある⁽¹¹⁾。さらに, Fig. 3 からは読み取れないが, 自己バイアス電流によりバックグラウンド強度も増加することが観察される。しかしながら, その増加割

合は Cr 原子線と比較すると小さく 2 倍程度である。

Fig. 4 は高周波電力 80 W における, Cr I 425.43 nm 発光強度 (a), 及び自己バイアス電圧 (b) の自己バイアス電流に対する依存性を示したものである⁽¹²⁾。Cr 発光強度は 35 mA 程度まで自己バイアス電流の増加と共に上昇し, その後減少に転じることがわかる。この場合, Cr I 425.43 nm の発光線は最大で 14 倍の強度増大が認められる。一方, 自己バイアス電圧は, バイアス電流の増加に従って徐々に減少している。これは, 負荷の接続によってバイアス電圧の降下分が直流電流として消費されるため, Fig. 2(b) と同様な結果が得られている。

Fig. 5 は高周波電力 80 W において, 自己バイアス電流に対する Cr I 425.43 nm 発光強度の SBR (a) と変動係数 (RSD) (b) の変化を示したものである⁽¹²⁾。SBR は, スペクトル線が存在しない 425.2 nm の波長位置で, 発光光が入射しない状態での光電子増倍管の暗電流を基準として求めたバックグラウンド強度より算出した。また, RSD は各条件において発光強度を 4 ないし 5 回測定して算出したものである。自己バイアス電流の増加に従ってバックグラウンド強度も徐々に大きくなるが, 分析線の強度はバックグラウンド強度に比較して急峻に大きくなるため SBR は増大する。自己バイアス電流が 30 mA 程度まで SBR の増加が認められるがその後減少する。これは, 自己バイアス電流の増大に伴ってバックグラウンド強度の上昇も顕著となることが原因である。また, 発光強度の増加は, Fig. 5(b) に示すように RSD の低下をもたらす定量精度の改善に寄与していることがわかる。40 mA 以上のバイアス電流で RSD が上昇するのは, プラズマ自体の安定性が低下するのが原因である。このような効果, すなわち SBR 増加及び RSD 低下は検出限界の改善に寄与するものであり, 自己バイアス電流導入法により分析線の感度 (検量線の傾き) を高めることにより, 微量成分元素の定量分析へ適用できるものと期待される。

2.3 検出限界

Fe-Cr 二元合金標準試料を用いて, いくつかの放電条件について検量線を作成し検出限界を算出した。高周波電力を 80 W とし, 通常の高周波放電と自己バイアス電流を 19.9 mA と 34.0 mA に設定した場合の Cr I 425.43 nm 発光強度と Cr 含有量の検量関係を調べた。Fig. 6 はその結果であり, それぞれの条件において良好な直線関係が得られた。スペクトル線が存在しない 424.5 nm で計測したバックグラウンド強度の標準偏差の 3 倍に相当する量を検出限界として定義し, 検量線よりそれぞれの条件における値を算出した。Table 1 はその結果をまとめたものである⁽¹²⁾。発光線の感度上昇 (検量線傾きの増加) にほぼ対応して, 検出限界の向上が観察された。

Fe-Mn, Fe-Cu, Fe-Al, Fe-Ni 二元合金標準試料を用

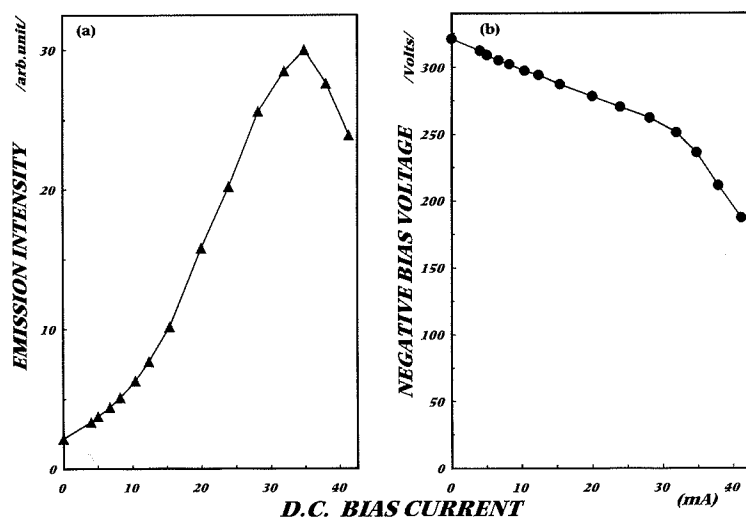


Fig. 4. Variations in the emission intensity of Cr I 425.43 nm (a) and the negative dc bias voltage (b) as a function of the dc bias current conducted⁽¹²⁾. Rf forward power: 80 W; Ar pressure: 320 Pa; sample: Fe-5.99 mass% Cr alloy.

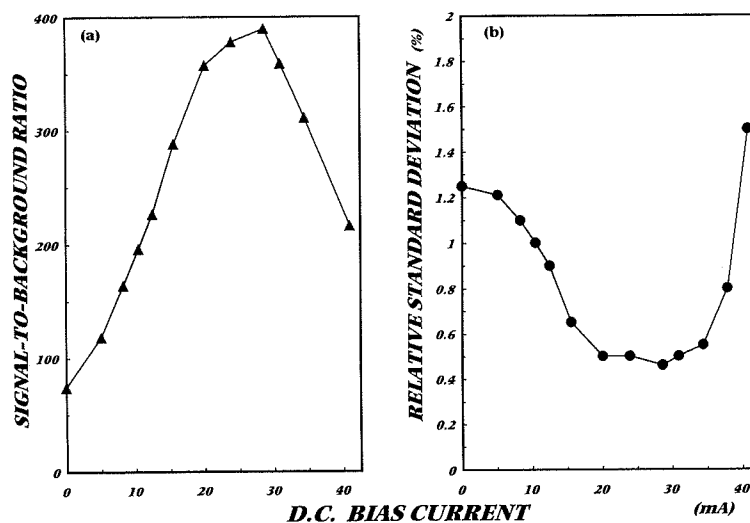


Fig. 5. Plots of the signal-to-background ratio (a) and the relative standard deviation (b) regarding the intensities of Cr I 425.43 nm as a function of the dc bias current conducted⁽¹²⁾. The background intensities are measured at 425.2 nm, and the relative standard deviations are estimated for 4-5 replicates. The measuring conditions are the same as in Fig. 4.

いて、同様な実験を行い検出限界を評価した。Table 2 にその結果をまとめて示す。いずれの場合においても、発光線の感度上昇に従って 10-20 倍の検出限界の改善が認められた。

自己バイアス電流制御法は、GDOES において微量元

素を定量するための改良法として有効であることがわかった。本法は、放電管、放電電源、そして分光器については何ら改造を施す必要がなく、数点の部品から成る電気回路を接続するだけで可能な簡単な測定方法であり、グロー放電発光分析法の適用範囲を拡大するものと

して期待できる。

3. 直流重量-電圧変調法による高周波グロー放電発光分析^(18, 19)

3.1 動作原理

前節で示したように、高周波グロー放電管においては LC 回路を介して自己バイアス電圧を測定することができる。その値は高周波電力やプラズマガスの種類により決まり (200–300 V, Fig. 2(b) 参照), 通常法では制御す

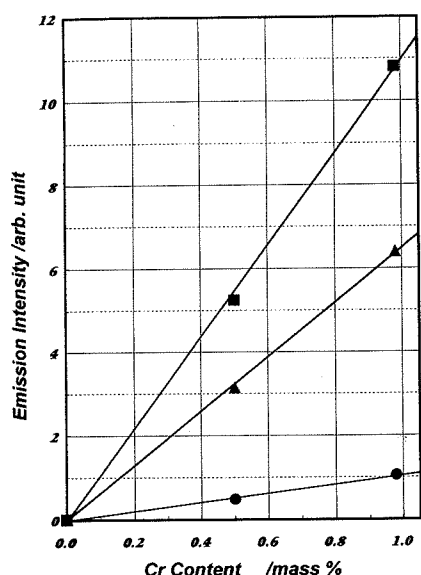


Fig. 6. Calibration curves of the emission intensity of Cr I 425.43 nm measured at dc bias currents of 34.0 mA (square), 19.9 mA (triangle), and 0 mA (circle)⁽¹²⁾. Rf forward power: 80 W; Ar pressure: 320 Pa; sample: Fe-based binary alloys (FXS series, The Iron and Steel Institute of Japan).

ることはできない。しかしながら, Fig. 7 に模式的に示すように, LC 回路を RF/DC 混合器として用い, 外部直流電源を接続して電圧を印加すると, 通常バイアス電圧の数倍の直流電圧を放電管に供給することができる。この電圧は, 高周波電力により生起する自己バイアス電圧を増強する役割を果たし, その結果として, プラズマに導入される試料量の増加, スペクトル線強度の増大が観測される。さらに, 直流電源にスイッチング回路を接続して, 電圧を周期的に断続し放電プラズマ, 発光線強度の変調制御を行う。波形発生器により変調波形及び周波数を設定し, また検出回路の参照信号として利用する。この操作により, 発光信号は周期的に変動する成分を持つことになり, DSP ロックインアンプを使用して変調成分のみの選択的検出を行うことが可能となる。この方法は位相敏感検波法と呼ばれ, 極めて高い SNR で信号を検出することができるため, GDOES の高感度化および高精度分析に寄与するものと期待される。また, 信号波形を直接 A/D コンバータにより変換してパソコンにより記録した。Fig. 7 の右半分は, 光検出部の装置構成を模式的に示したものである。また, 放電管の構造等は前節で紹介したものと同じである。

3.2 分析特性

Fig. 8 は Ni 板を試料とした場合に, 印加した直流電圧値による Ni I 352.45 nm の発光強度の変化を調べたものである⁽¹⁹⁾。13.56 MHz, 60 W の高周波グロー放電プラズマに直流電圧 (250 Hz, 方形波) で加えた場合の, 通常測光法 (a) 及び変調測光法 (b) による発光強度の変化を示している。直流電圧の上昇に従って発光強度は増大しており, スペクトル線励起源としての高輝度化が実現されていることがわかる。また, Fig. 8(b) は光信号中の変調成分が鋭敏に検出できることを示唆しており, 本法が微弱光の検出に適することを示している。

Fig. 9 は変調波形を実測記録したものである⁽¹⁹⁾。(a) が参照信号 (タイミングパルス), (b) が外部直流電圧印加に伴うバイアス電圧の変化, そして (c) は Ni I 352.45 nm の発光強度の時間変化を示している。このとき, 高

Table 1 Statistical data on the calibration curves obtained for Cr I 425.43 nm in Fe–Cr binary alloy standard samples.

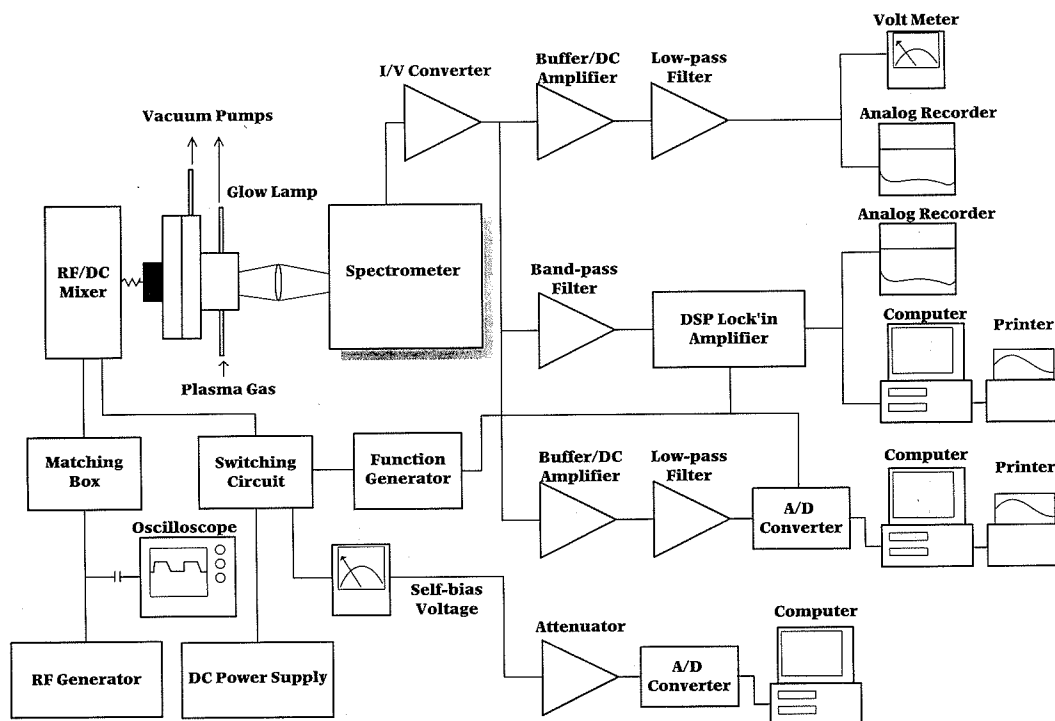
r.f. power (W)	d.c. bias current conducted (mA)	calibration curve			detection limit ^{#)} (mass%)
		slope	RSD (%)	R ²	
80	0	107	0.9–1.3	0.9981	1.7×10^{-2}
80	19.9	652	0.4–0.6	0.9998	3.1×10^{-3}
80	34.0	1104	0.4–0.5	0.9996	1.6×10^{-3}

#) chromium content corresponding to three times the standard deviation of background fluctuation measured at 424.5 nm.

Table 2 Statistical data on the calibration curves obtained for alloyed elements in Fe-based binary alloy standard samples.

r.f. power (W)	d.c. bias current conducted (mA)	calibration curve			detection limit ^{#)} (mass%)
		slope	RSD (%)	R ²	
(a) Fe-Mn					
80	0	84	1.0-1.9	0.9989	1.4 × 10 ⁻²
80	34.0	1748	0.2-0.5	0.9999	7 × 10 ⁻⁴
(b) Fe-Cu					
80	0	35	1.1-2.7	0.9991	1.8 × 10 ⁻²
80	34.0	518	0.3-0.7	0.9999	1.9 × 10 ⁻³
(c) Fe-Al					
80	0	54	0.9-1.2	0.9998	1.5 × 10 ⁻²
80	33.7	1047	0.3-0.7	0.9996	1.1 × 10 ⁻³
(d) Fe-Ni					
80	0	36	1.3-1.7	0.9996	2.5 × 10 ⁻²
80	34.2	274	0.6-0.9	0.9997	6.6 × 10 ⁻³

#) content corresponding to three times the standard deviation of background fluctuation measured at 402.8 nm (Mn), 327.7 nm (Cu), 395.8 nm (Al), and 352.9 nm (Ni).

**Fig. 7.** Schematic block diagram of the experimental apparatus for bias-voltage controlled rf glow discharge lamp⁽¹⁹⁾.

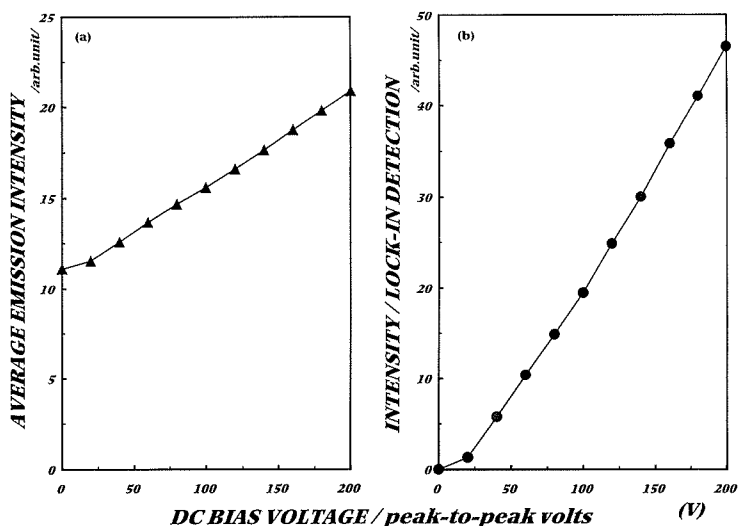


Fig. 8. Emission intensity of Ni I 352.45 nm measured with a dc amplifier (a) and with a DSP lock-in amplifier (b) as a function of negative dc voltage (peak-to-peak) applied to an rf discharge of 70 W⁽¹⁹⁾. Sample: nickel plate; Ar pressure: 400 Pa; modulation frequency: 250 Hz.

周波電力は 70 W、変調周波数は 245 Hz であり 2 周期分の波形が示されている。直流バイアス電圧と発光線強度は、ほぼ参照信号波形に従って変調されている。また、この場合外部電源の電圧は 550 V と設定しているが、Fig. 9(b) からわかるように、この値と高周波電力のみで誘起される自己バイアス電圧 (264 V) の間で変動する方形波電圧が放電管に加わる様子がわかる。これらの特性はいずれも放電プラズマが、直流電圧変調に対して良好な応答を示し、本法により自己バイアス電圧の制御が可能であることを示している。

Fig. 10 は変調周波数を変えた場合の Ni I 352.45 nm 発光強度の応答特性を調べたものである⁽¹⁹⁾。200 Hz (c) の場合には参照信号に従って発光強度が変調されているが、周波数が高くなると信号波形は歪むことがわかる。すなわち、周波数が高くなるにつれて、位相のずれが顕著となり変調成分も小さくなる。これは、放電管における何らかの素過程が電圧変調に追従できなくなるために起こると考えられる。従って、分析応用のための変調周波数は数 100 Hz とするべきである。

3.3 検出限界

Fe-Cu 標準試料を用いて本法の検出限界を測定した。Cu I 327.40 nm を分析線をした場合の結果について Table 3 に示す⁽¹⁹⁾。Ar 導入圧 800 Pa、直流電圧 450 V の条件で、Cu の検出限界はおおよそ 12 倍の改善が認められた。

本法はスペクトル線の種類に依存せず効果があるた

め、幅広い試料について適用が可能である。また、プラズマの変調制御は、高周波放電と同様に直流グロー放電管においても応用ができ、印加電圧変調法として報告している^{(20), (21)}。

4. プラズマガスの選択—GDOES によるフッ素の定量分析—⁽²²⁾

4.1 測定原理

グロー放電プラズマの特性はプラズマガスの種類に強く依存して、スペクトル線パターン、発光線の相対強度が大きく変化する^{(23)–(26)}。これは、このプラズマに特異な励起機構によるものであり、ガスの準安定種と試料原子の共鳴励起衝突が顕著に起こるためであると考えられる^{(24)–(28)}。従って、分析応用に際してもガスの選択が特に重要である。

フッ素化合物を分散させたメッキ薄膜は、耐摩耗性の向上を目指した自己潤滑性メッキや耐水性の向上を意図した撥水性メッキ等、その優れた特性が注目されている。F についてはその励起単位のエネルギーが高いため、良好な感度を与える分析線を得ることが困難であると予想される。実際、Ar プラズマでは F の発光線は殆ど測定することができない。しかしながら、Ne プラズマの場合には F のスペクトル線を検出することは可能である。Fig. 11 は F の主要な励起単位と Ar、Ne の準安定単位のエネルギーを比較した図である。励起が主に第二種衝突によるものすると、Ar の励起エネルギーでは不

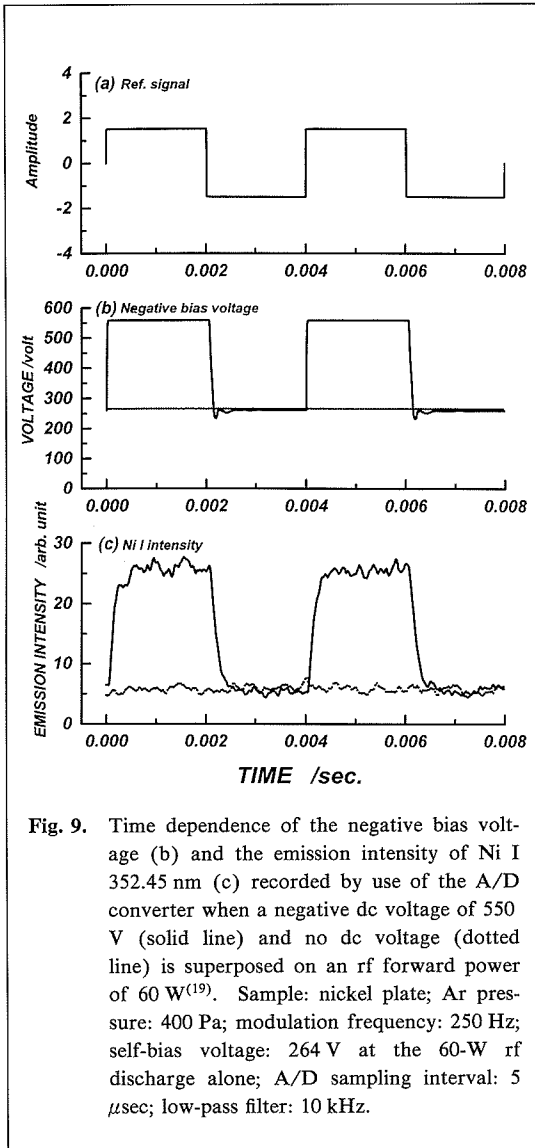


Fig. 9. Time dependence of the negative bias voltage (b) and the emission intensity of Ni I 352.45 nm (c) recorded by use of the A/D converter when a negative dc voltage of 550 V (solid line) and no dc voltage (dotted line) is superposed on an rf forward power of 60 W⁽¹⁹⁾. Sample: nickel plate; Ar pressure: 400 Pa; modulation frequency: 250 Hz; self-bias voltage: 264 V at the 60-W rf discharge alone; A/D sampling interval: 5 μ sec; low-pass filter: 10 kHz.

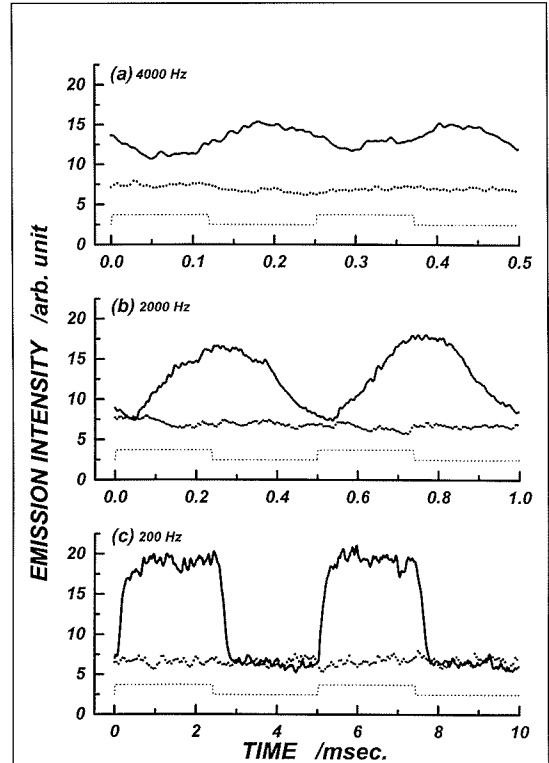


Fig. 10. Time dependence of the emission intensity of Ni I 352.45 nm recorded by use of the A/D converter at the modulation frequency of 4 kHz (a), 2 kHz (b), and 200 Hz (c) when a negative dc voltage of 200 V (peak-to-peak) (solid line) and no dc voltage (dotted line) is applied to an rf discharge of 60 W⁽¹⁹⁾. Sample: nickel plate; Ar pressure: 400 Pa; self-bias voltage: 261 V at the 60-W rf. discharge alone; A/D sampling interval: 1 μ sec (a), (b) and 10 μ sec (c); low-pass filter: 100 kHz (a), (b) and 10 kHz (c).

足なのに対して Ne の準安定準位では励起が可能であることを示唆している。

4.2 試料

試料は銅粉末 (200 mesh, 99.9%) に所定量の NaF 粉末 (99%) を混合した後、プレス機により圧縮成形したものをを用いた。放電管は前節で用いたものと同じである。また、放電ガスとしては Ar (99.9995%) 及び Ne (99.99%) を使用し、定電圧直流放電により測定を行った。

4.3 励起特性

Fig. 12 は、5 mass% NaF 試料を用いた場合に、Ar (a) 及び Ne (b) プラズマにより得られた 682–689 nm 波長領域のスペクトルである⁽²²⁾。Ne プラズマの場合には、F の発光線、F I 683.425 nm, F I 685.602 nm, Fe I 687.021

nm が明瞭に測定されるのに対して、Ar プラズマにおいてはこれらの発光線は認められない。Fig. 13 は F I 685.602 nm 及び F II 402.473 nm の発光強度の放電電圧依存性を測定した結果である。Ne プラズマにおいてはそれらの強度は電圧と共に増大するのに対して、Ar プラズマの場合には高電圧を印加しても発光は殆ど観察できないことがわかる。これは、その主な励起機構が Ne 原子、Ne I 価イオンの準安定準位との衝突に因ることを示唆している。結論として、GDOES により F 分析を行う場合には Ne ガスを使用すべきである。

4.4 定量分析への応用

Fig. 14 は、マトリックスである Cu の発光線 Cu I 510.554 nm を内標準とした場合に得られた、F I 685.602

Table 3 Statistical data on the calibration curves obtained for Cu I 327.40 nm in Fe–Cu binary alloys.

Ar pressure (Pa)	DC voltage applied ^{a)} (V)	detection method	calibration curve			detection limit ^{b)} (mass%)
			slope	RSD (%)	R ²	
400	0	conventional	36	0.8–3.2	0.9997	2.2×10^{-2}
800	0	conventional	121	1.1–1.6	0.9973	6.6×10^{-3}
400	500	conventional	102	0.5–1.8	0.9992	1.3×10^{-2}
800	450	conventional	447	0.2–1.1	0.9984	2.6×10^{-3}
400	500 (245 Hz)	lock-in	161	0.2–1.6	0.9994	1.8×10^{-3}
800	450 (245 Hz)	lock-in	603	0.1–0.5	0.9979	8×10^{-4}

a) R.f. power: 70 W. b) copper content corresponding to three times the standard deviation of background fluctuations measured at 327.7 nm.

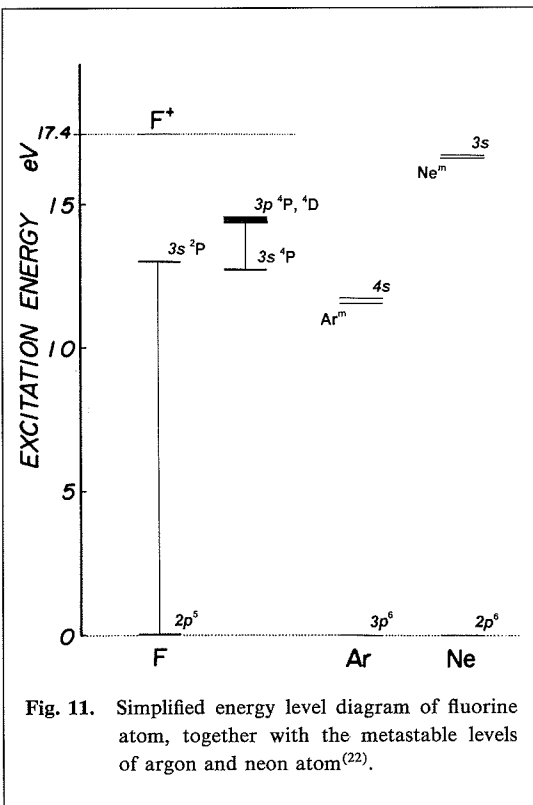


Fig. 11. Simplified energy level diagram of fluorine atom, together with the metastable levels of argon and neon atom⁽²²⁾.

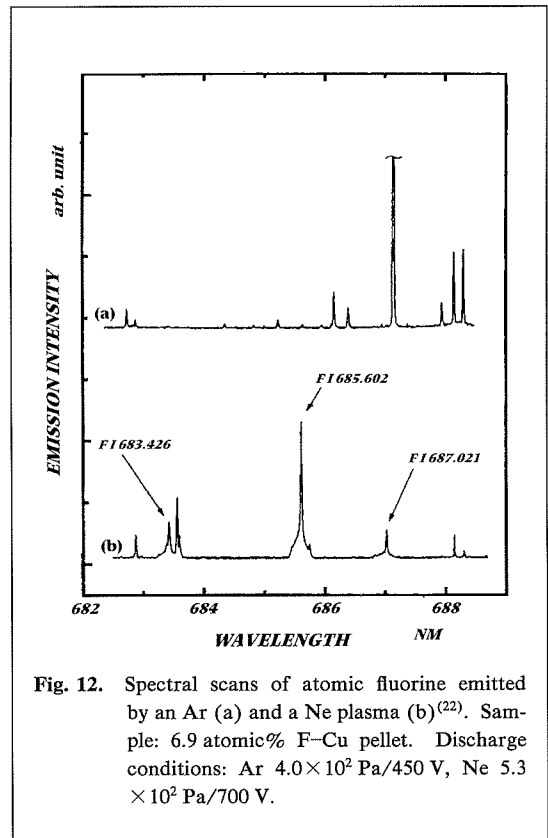


Fig. 12. Spectral scans of atomic fluorine emitted by an Ar (a) and a Ne plasma (b)⁽²²⁾. Sample: 6.9 atomic% F–Cu pellet. Discharge conditions: Ar 4.0×10^2 Pa/450 V, Ne 5.3×10^2 Pa/700 V.

nm と F II 402.473 nm の発光強度の検量関係を測定したものである。いずれも良好な直線関係が得られている。この図から検出限界を求めると、0.01 atomic% F (F I 685.602 nm), 0.03 atomic% F (F II 402.473 nm) となる⁽²²⁾。

5. 最適分析線の選択—I価イオン線が最適分析線となる場合—⁽²⁹⁾

5.1 測定原理

前節で紹介したように、発光分析におけるスペクトル

線の相対強度は、使用する励起源の特性に依存して大きく変化するため、それぞれの励起源に対して最適分析線を選択する必要がある。例えば、アーク放電プラズマの場合には中性原子線が、また高周波誘導結合プラズマの場合にはI価イオンの共鳴線が、多くの元素において分析線として適することが報告されている^{(30), (31)}。GDOESの場合には、従来より既出のプラズマ励起源の研究を参照とした分析線選定が行われてきたが、その励起過程は他のプラズマと異なることが明らかになってお

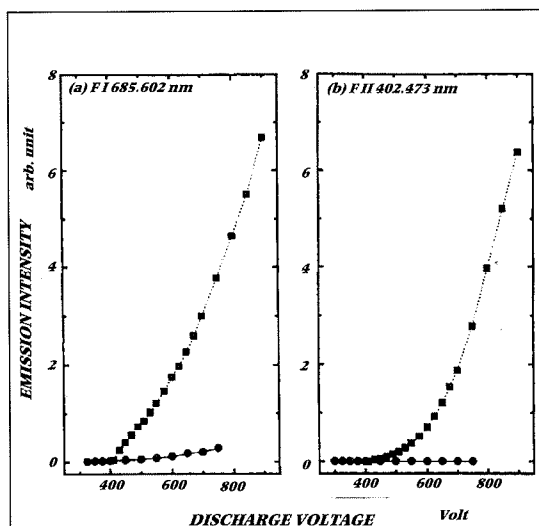


Fig. 13. Variations of the emission intensities of F I 685.602 nm (a) and F II 402.473 nm (b) excited by an Ar plasma (circle) and a Ne plasma (square) as a function of the discharge voltage⁽²²⁾. Sample: 6.9 atomic% F-Cu pellet. Plasma gas: Ar 3.6×10^2 Pa and Ne 5.0×10^2 Pa.

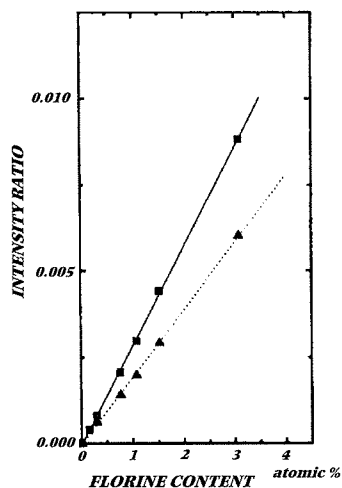


Fig. 14. Plots of the intensity ratios: F I 685.602/Cu I 510.554 (square) and F II 402.473/Cu I 510.554 (triangle), against the fluorine content⁽²²⁾. Discharge conditions: Ne 5.0×10^2 Pa/900 V.

り⁽³²⁾, GDOES に特化した波長表^{(33)–(36)}とその最適分析線の再検討が必要とされる。

GDOES の場合には、共鳴電荷移動衝突⁽³⁷⁾に起因す

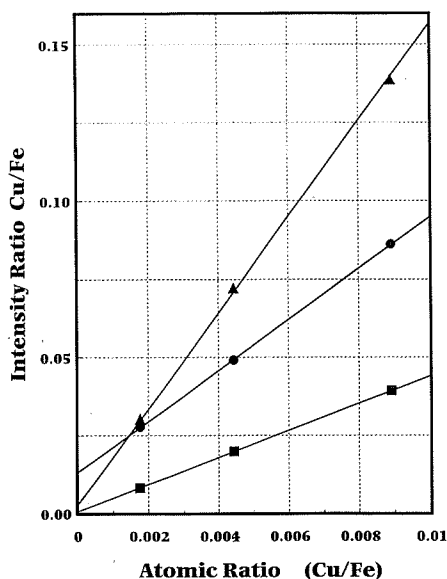


Fig. 15. Calibration curve of the intensity ratios: Cu I 324.75/Fe I 344.16 (circle), Cu I 327.40/Fe I 344.16 (square), and Cu II 224.70/Fe I 344.16 (triangle)⁽²⁹⁾. Discharge voltage/current: 500 V/40 mA; Ar pressure: 530 Pa.

る強度の高いI価イオン線が多く元素で観察されるが⁽³²⁾,これらの発光線を実際分析に適用した例はあまり報告されていない。元素の種類によっては、従来のプラズマ励起源と異なった推奨分析線が存在することに留意されるべきである。

5.2 検討事例

Fe 基合金標準試料におけるCuの分析線について、その検出感度及び自己吸収効果の2点より最適分析線を検討した結果を示す。Cu I 324.75 nm ($4p^2P_{3/2}$, 3.817 eV), Cu I 327.40 nm ($4p^2P_{1/2}$, 3.786 eV), Cu I 510.55 nm ($4p^2P_{3/2}$, 3.817 eV), Cu II 224.70 nm ($4p^3P_2$, 8.235 eV), Cu II 270.32 nm ($5s^3D_1$, 13.649 eV) について、Ar プラズマとNe プラズマを励起源として発光特性を調べた。このうち、Cu I 324.75 nm と Cu I 327.40 nm は中性原子の共鳴線であり、GDOES を含む多くのプラズマ励起源で最適分析線と考えられてきたスペクトル線である。一方、Cu II 224.70 nm はAr プラズマにおいて、Cu II 270.32 nm はNe プラズマにおいて電荷移動衝突により高い発光強度を与えるスペクトル線である⁽³³⁾。

Fig. 15 は Ar グロー放電プラズマにより得られた Cu I 324.75 nm, Cu I 327.40 nm, Cu II 224.70 nm の検量線を示したものである⁽²⁹⁾。Cu II 224.70 nm の発光強度は中

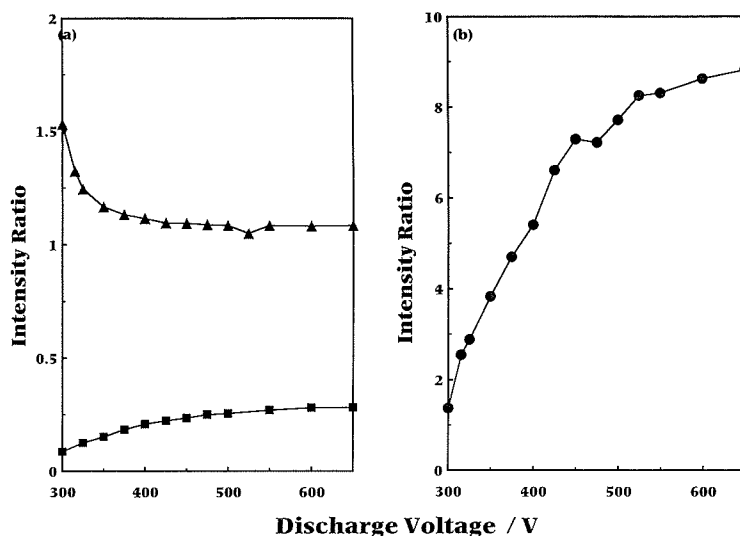


Fig. 16. Variation in the intensity ratios: Cu I 324.75/Cu I 327.40 (triangle), Cu I 510.55/Cu I 327.40 (square), and Cu II 224.70/Cu I 327.40 (circle), as a function of the discharge voltage⁽²⁹⁾. Sample: copper plate (99.99%); Ar pressure: 530 Pa.

性原子の二重項共鳴線よりも大きく、検出感度に関して優れた分析線であると考えられる。さらに、Fe マトリックス固有の問題として Fe II 324.75 nm の分光干渉により、Fig. 15 に示すように Cu I 324.75 nm の検量線は原点を通らない。このため、Cu I 324.75 nm を分析線とする微量濃度領域の分析は困難なものとなる。Fe II 324.75 nm はアルゴンプラズマにおいてのみ観察できるスペクトル線であり、その上位準位 ($4p\ ^6P_{7/2}$, 7.708 eV) はアルゴンイオンと鉄原子の電荷移動衝突において共鳴条件を満たすため、飛躍的に準位密度が増大することにより励起されていると考えられる⁽³⁴⁾。発光強度は分光系や検出器感度の波長特性に左右されるため、Cu II 224.70 nm と二重項原子共鳴線の強度を厳密に比較することは難しいが、Cu II 224.70 nm がそれらと比べて遜色ない発光強度を示すことは注目に値する。

分析線を選択する上で考慮すべき第2の要件として、自己吸収現象の有無を上げることができる。自己吸収が発光強度に影響を与える場合には、検量線の直線範囲が狭まり、又分析精度の低下の原因ともなり得る。自己吸収効果が存在する場合でも、試料と定量標準物質のマトリックス組成をそろえるなど、実験条件を厳密に制御することにより発光強度から定量情報を得ることは可能である。しかし、グロー放電発光分析のように固体試料を直接分析する方法では、適切な検量線用標準試料が入手できない場合もあり、広範な実験条件で単一の検量関係が成立することが望ましい。そのためには、自己吸

収の影響を受けにくい分析線を使用することが必要である。

Fig. 15 において、Fe II 324.75 nm の寄与を差し引いた Cu I 324.75 nm と Cu I 327.40 nm の間の発光強度比 (Cu I 324.75/Cu I 327.40) を見積もると、その値は大体 1.9 となる。一方、文献⁽³⁸⁾に見いだされるこれらスペクトル線の振動子強度の比は 2.15 となる。振動子強度に2倍強の差異があるため、自己吸収が顕著に起こっている環境においては Cu I 324.75 nm がより多く吸収を受け、結果としてその強度比は低下することが予想されるが、実測強度比は振動子強度の比と大差がないことが分かる。従って、上記の実験結果は実測された発光強度がほとんど自己吸収の影響を受けていないことを示しているものと考えられる。これは、試料中の銅の含有量が 1 m/m% 以下で、プラズマ中の銅原子密度が低いことに起因している。ところが、試料を純銅にした場合には、かなり違った結果が得られる。Fig. 16 は Cu I 327.40 nm を基準として、Cu I 324.75 nm、Cu I 510.55 nm、及び Cu II 224.70 nm の強度比の放電電圧依存性を示したものである。この場合試料として純銅を使用しているため、Fig. 15 の実験条件と比較してプラズマに導入される銅原子の量は2けた程度多いと推定される。中性原子線はほぼ等しい励起エネルギーを持つ上位準位が関与するスペクトル線であるため、類似した発光挙動を示すことが予想される。しかし実測結果では、放電電圧の上昇により強度比 (Cu I 324.75/Cu I 327.40) の減少が認められる。こ

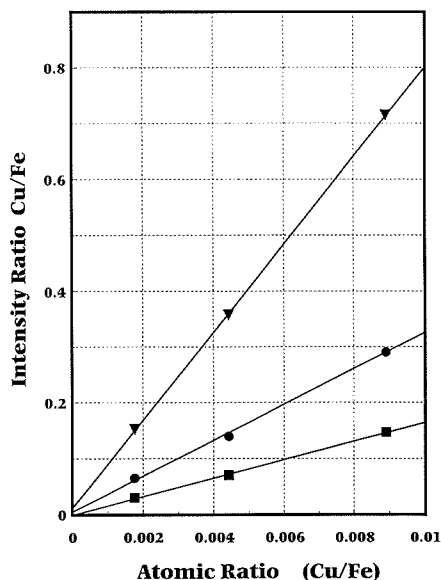


Fig. 17. Calibration curve of the intensity ratios: Cu I 324.75/Fe I 344.16 (circle), Cu I 327.40/Fe I 344.16 (square), and Cu II 224.70/Fe I 344.16 (triangle), obtained with a Ne plasma⁽²⁹⁾. Discharge voltage/current: 800 V / 11.5 mA; Ne pressure: 660 Pa.

れはスパッタリング量（サンプリング量）の増大により、Cu I 327.40 nm と比較して Cu I 324.75 nm がより顕著に自己吸収を受けたためであると考えられる。又、強度比 (Cu I 510.55/Cu I 327.40) は逆に増加するが、これは Cu I 510.55 nm が非共鳴線で自己吸収を受けにくいことを考慮すれば、分母である Cu I 327.40 nm の発光強度もまた Cu I 324.75 nm と同様に自己吸収の影響を受けていることを示唆している。更に、イオン線との強度比 (Cu II 224.70/Cu I 327.40) は、放電電圧の上昇に従って増加することが観察される。Fig. 16(b) で 500 V で得られた強度比は 7.8 であるのに対して、放電電圧を同じく 500 V に設定した Fig. 15 のデータではその強度比は 3.5 となる。この差異は Cu I 327.40 nm が自己吸収を受けその発光強度を減じたためであると考えられる。このように、Cu I 324.75 nm と Cu I 327.40 nm の発光強度は自己吸収の影響を受け、プラズマ中の Cu 原子密度に依存して複雑な挙動をする。一方、Cu II 224.70 nm は I 価イオンの非共鳴線であるため自己吸収を受ける可能性はほとんどなく、分析線としては最適である。

Fig. 17 は Ne グロー放電プラズマにより得られた Cu I 324.75 nm, Cu I 327.40 nm, Cu II 270.32 nm の検量線を示したものである⁽²⁹⁾。Cu II 270.32 nm は Ne プラズマ

において特異的に励起される発光線であり、Ar プラズマでは測定することができない⁽³³⁾。その強度は中性原子の二重項共鳴線よりかなり大きく、検出感度の観点から有利である。又、自己吸収現象はアルゴンプラズマの場合と同様に、中性原子の共鳴線で観察されるため、この点からも Cu II 270.32 nm を分析線として選択することが適当である。

6. おわりに

GDOES をバルク定量分析に応用する場合の、励起源や測定方法の研究について述べた。発光分光分析に関する基礎研究は、特性のより優れた励起源の開発に要約できる。現行材料分析、特に定量元素分析において、発光法が主要分析手段となっている現状を勘案すれば、分光分析用の励起源の研究は不断に推進されるべき課題であると考えられる。

謝辞

放電管の制御回路についてご助言をいただき、また実験データについて多くの有益なご討論をいただいた、名古屋大学高温エネルギー変換研究センター 北川邦行先生に感謝申し上げます。また、試料作製等、実験・測定に関して共同研究をお願いした、理学電機工業(株)応用技術センター 山下 昇氏に御礼申し上げます。

文 献

- (1) R. Payling, D. G. Jones, and A. Bengtson (Eds.), *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997, Chapter 2.
- (2) Chapter 10 in Ref. 1.
- (3) ISO/TC201/WG1.
- (4) A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, and H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, New York, 1987, Chapter 1.
- (5) D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 1983, Chapter 4.
- (6) H. Jäger, *Anal. Chim. Acta*, **58** (1972) 57.
- (7) S. El Alfy, K. Laqua, and H. Massman, *Z. Anal. Chem.*, **263** (1973) 1.
- (8) 鈴木範人, 吉川 淳, 広川吉之助, *分光研究*, **22** (1973) 247.
- (9) 雀部 実, ふえらむ, **4** (1999) 558.
- (10) 製鋼工程管理分析の高速化と高感度化, 日本鉄鋼協会, 東京, 1998.
- (11) K. Wagatsuma and H. Matsuta, *Spectrochim. Acta*, **54B** (1999) 527.
- (12) 我妻和明, 鉄と鋼, **85** (1999) 34.
- (13) B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- (14) W. Grimm, *Spectrochim. Acta*, **23B** (1968) 443.
- (15) K. Wagatsuma and K. Hirokawa, *Surf. Interface Anal.*, **6** (1984) 167.
- (16) K. Wagatsuma, *High Temp. Mat. Proc.*, **17** (1998)

- 97.
- (17) C. E. Moore, Atomic Energy Levels Vol. 2, US Government Printing Office, NBS Stand. Circular 467, 1949.
- (18) 我妻和明, 分析化学, **48** (1999) 95.
- (19) K. Wagatsuma, Fresenius' J. Anal. Chem., **363** (1999) 333.
- (20) K. Wagatsuma and K. Hirokawa, Anal. Chem., **56** (1984) 2732.
- (21) K. Wagatsuma, ISIJ International, **40** (2000) 609.
- (22) K. Wagatsuma K. Hirokawa, and N. Yamashita, Anal. Chim. Acta, **324** (1996) 147.
- (23) K. Wagatsuma and K. Hirokawa, Anal. Chem., **57** (1985) 2901.
- (24) K. Wagatsuma and K. Hirokawa, Spectrochim. Acta, **42B** (1987) 523.
- (25) K. Wagatsuma and K. Hirokawa, Anal. Chem., **60** (1988) 213.
- (26) K. Wagatsuma and K. Hirokawa, J. Anal. Atom. Spectrom., **4** (1989) 525.
- (27) E. B. M. Steers and R. J. Fielding, J. Anal. Atom. Spectrom., **2** (1987) 239.
- (28) E. B. M. Steers and F. Leis, Spectrochim. Acta, **46B** (1991) 527.
- (29) 我妻和明, 分析化学, **48** (1999) 457.
- (30) 村山精一, 高橋 務, 固体試料分析のためのプラズマ発光法, 学会出版センター, 1982, p. 123.
- (31) 高橋 務, 村山精一, 溶液試料の発光分光分析—ICP を中心として, 学会出版センター, 1983, p. 150.
- (32) 我妻和明, 分析化学, **41** (1992) 353.
- (33) K. Wagatsuma and K. Hirokawa, Spectrochim. Acta, **46B** (1991) 269.
- (34) K. Wagatsuma and K. Hirokawa, Spectrochim. Acta, **51B** (1996) 349.
- (35) 我妻和明, 分析化学, **46** (1997) 229.
- (36) K. Wagatsuma, Fresenius' J. Anal. Chem., **365** (2000) in press.
- (37) O. S. Duffendack and J. G. Black, Phys. Rev., **34** (1929) 35.
- (38) C. H. Corliss and W. R. Bozman, Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements, US Government Printing Office, NBS Monograph 53, 1962.