

自己バイアス電流導入法による高周波グロー放電 発光分析における検出限界の改善

我妻 和明*

Improvement of the Detection Limits in Radio-frequency-powered Glow Discharge
Optical Emission Spectrometry Associated with Bias-current Conduction Method

Kazuaki WAGATSUMA

Synopsis : A d.c. bias current driven by the self-bias voltage which is conducted through the r.f.-powered glow discharge plasma varies the emission characteristics drastically, leading to improvement of the detection power in the optical emission spectrometry. By conducting the bias currents of 20–30 mA, the emission intensities of the atomic resonance lines were 10–20 times larger than those obtained with conventional r.f.-powered plasmas. The detection limits for determination of alloyed elements in the Fe-based binary alloy samples were estimated to be $1.6 \times 10^{-3}\%$ Cr for Cr I 425.43 nm, $7 \times 10^{-4}\%$ Mn for Mn I 403.10 nm, $1.9 \times 10^{-3}\%$ Cu for Cu I 327.40 nm, $1.1 \times 10^{-3}\%$ Al for Al I 396.16 nm, and $6.6 \times 10^{-3}\%$ Ni for Ni I 352.45 nm.

Key words : optical emission spectrometry; radiofrequency-powered glow discharge plasma; conduction of d.c. bias current; self-bias voltage; detection limit.

1. 緒言

鉄鋼業においては、製鋼プロセスを中心としてその品質・工程管理に際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、近年の精製技術の進歩に伴い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・開発が必要となっている。日本鉄鋼協会においても学会部門において研究会を発足させ、新たな分析法の検索という観点から活動を展開している¹⁾。

グロー放電発光分光法は、レーザー発光分光法やレーザーアブレーション ICP 発光分光法と並んで固体試料を対象とした元素分析法である。さらに、グロー放電プラズマは極めて安定に動作し、その発光スペクトルは高い signal-to-background 比を持つことから、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、本法を微量濃度領域の定量分析に適用するためには、プラズマ自体を高輝度化して検出感度をさらに向上させる研究開発が要求されている。高周波グロー放電発光分光法²⁾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わって普及しつつある。高周波グロー放電におけるカソードシースは自己バイアス電圧により保持されており³⁾、この電圧降下が陰極におけるスパッタリング現象を

支配していると考えられる。自己バイアス電圧を制御することにより、発光分析用プラズマ励起源の特性を改善する試みがいくつか報告されている⁴⁻⁶⁾。例えば、Sturgeonらは、高周波励起の黒鉛炉発光光源について、外部電源よりバイアス電圧を供給することにより発光強度が高められる研究結果を報告している⁶⁾。筆者は、Grimm型の高周波グロー放電管において、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流すとその発光強度が増大することを報告し、発光分析用励起源の高輝度化の一つの方法として提案した⁷⁾。

本報では、この直流バイアス電流導入法が発光分析にどの程度有効であるかを調べるために、Fe基の各種二元合金を試料としてその合金元素についての検出限界を測定したので、その結果について報告する。

2. 実験

2.1 自己バイアス電流導入法の原理

本法の測定装置、バイアス電流制御回路、現象の詳細、および実験因子の最適化については既報において報告した⁷⁾。ここではバイアス電流導入法の原理について述べ、さらに既報で明らかとなった測定条件について紹介する。

Fig. 1は放電管の電極部分と電源部を模式的に示したものである。グロー放電管はGrimm型⁸⁾の基本構造を持つもので、絶縁部分以外は真鍮製である⁹⁾。中空陽極は内径

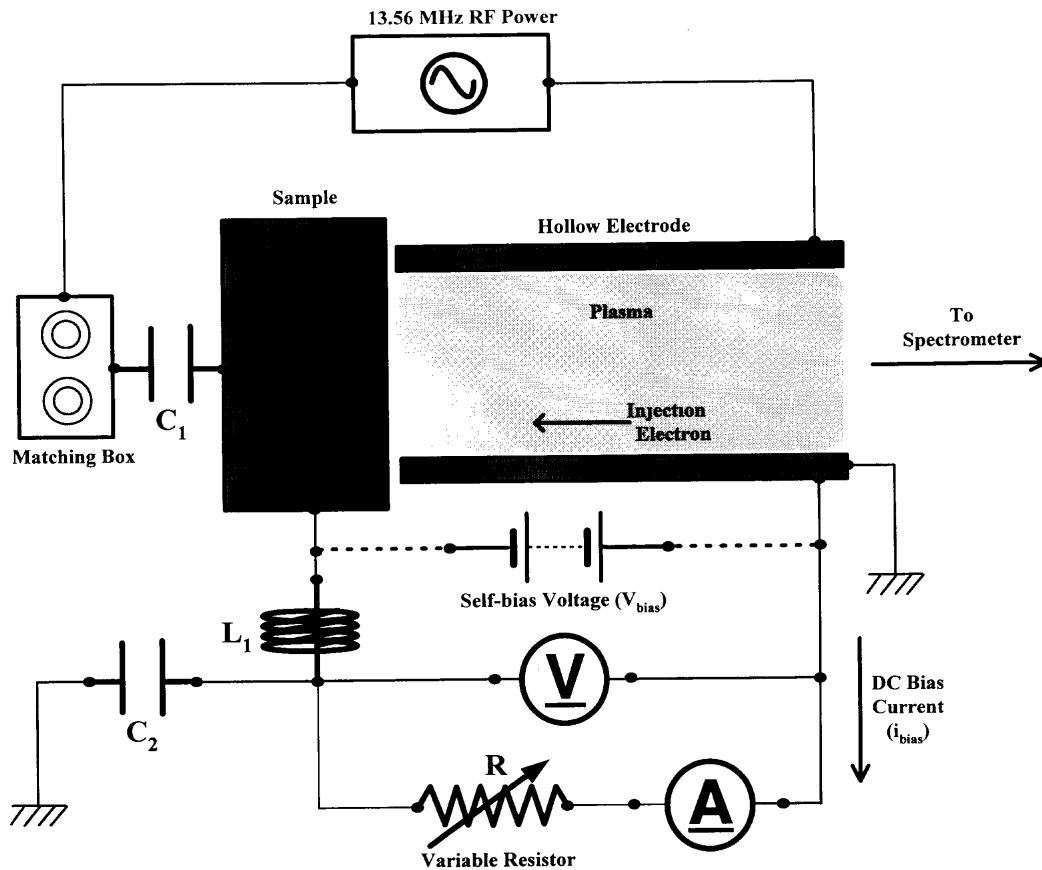


Fig. 1. Schematic diagram of bias-current controlled r.f. glow discharge plasma excitation source.

8 mm であり、陽極と陰極（試料）間距離は 0.2~0.3 mm と なるように調整した。プラズマガスはアルゴン（純度 99.9995%）を使用し、放電管の主排気口に取付けたピラ 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_1) 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粒子の移動度に大きな差異があることに起因する現象である³⁾。その結果として、陰極（試料）は接地した陽極に対して負の電位を与えられることになり、アルゴンイオンに運動エネルギーを供給して電子放出やスパッタリングの駆動力となる。コイル(L_1)およびコンデンサ(C_2)から構成す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})（以後、自己バイアス電流と呼ぶ）が放電プラズマをその一部とする電気回路に流れる。この電流は接地中空電極より試料電極方向に流れ、中空電極から電子がプラズマ中に供給される。その結果として、プラズマの放電特性に大きな変化を与え、プラズマの発光励起に関して高輝度化を実現することができる。さらに次のような実験事実が明らかとなっている⁷⁾。

(1) 自己バイアス電流は数 10 mA 程度であり、極めて

Table 1. Analytical emission lines employed

(a) Fe-Cr	Cr I 425.43 nm
(b) Fe-Mn	Mn I 403.10 nm
(c) Fe-Cu	Cu I 327.40 nm
(d) Fe-Al	Al I 396.16 nm
(e) Fe-Ni	Ni I 352.45 nm

多数の電子が放電管内部に導入される。

(2) 電子の流れは接地電極から陰極方向であるため、電子は殆ど加速されない（プラズマ電位、10 V 程度）。このため、これらの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。これは、バックグラウンド強度や Ar の発光強度の変化から推定できる。

(3) 比較的低い励起エネルギーを持つ中性原子線の発光強度に著しい増感効果が認められる。

(4) 高周波電力が高いほど発光強度は大きくなるが、Ar の導入圧力は最適値（320 Pa 程度）がある。

2.2 試料

Fe-Cr 系を代表例として 5.99 mass% Cr を含む試料を使用して、signal-to-background 比などの分析特性を検討し、最適分析条件について求めた。さらに、検出限界を評価するための試料として、日本鉄鋼連盟蛍光 X 線分析用標準試料の中から、Fe-Cr、Fe-Mn、Fe-Cu、Fe-Al および Fe-Ni 二元合

金を選択して、Cr, Mn, Cu, Al, Niに関して自己バイアス電流導入法を用いた場合の定量感度を求めた。Table 1は測定に使用した分析線をまとめて示したものであり、これらの発光線はいずれも本法において強度増大が認められるものである。

3. 結果と考察

3.1 分析特性

Fig. 2はFe-0.98mass%試料を用いた場合の、Crの三重項共鳴線、CrI 428.97 nm (2.89 eV)¹⁰⁾、CrI 427.48 nm (2.90 eV)¹⁰⁾、CrI 425.43 nm (2.91 eV)¹⁰⁾の波長近傍におけるスペクトルを記録したものである。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⁷⁾。さらに、Fig. 2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. 3は高周波電力80 Wにおける、CrI 425.43 nm 発光強度(a)、およ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。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、CrI 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、自己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で、Fig. 3の場合には、電流が35 mA以上に設定すると急激な電圧降下が起こり発光強度も減少に転じる。自己バイアス電圧の大幅な

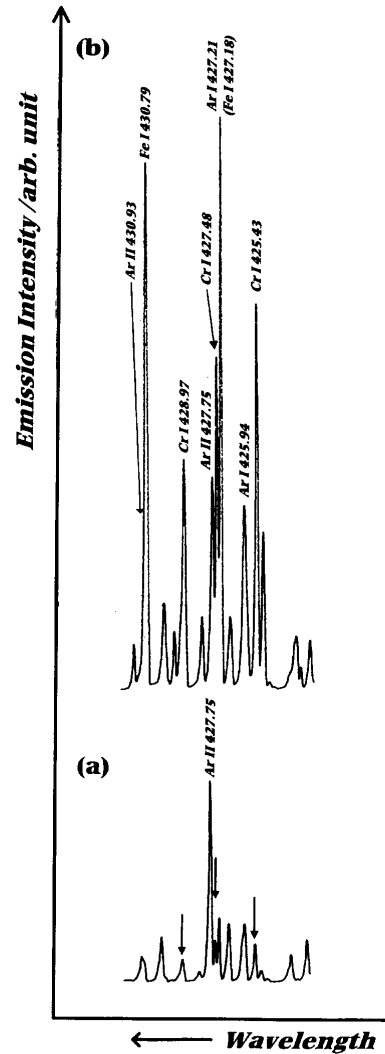


Fig. 2. Spectra of a Fe-0.98mass%Cr sample in the wavelength range from 422.4 to 432.0 nm measured with d.c. bias current of 28.5 mA (b) and no bias current (a). Ar pressure: 330 Pa (2.5 Torr); r.f. discharge forward power: 80 W.

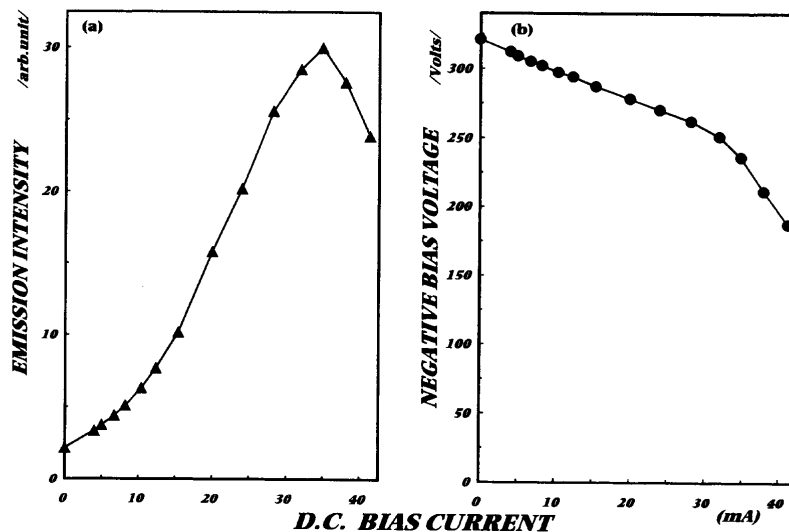


Fig. 3. Variations in the emission intensity of CrI 425.43 nm line (a) and the negative d.c. bias voltage (b) as a function of the d.c. bias current conducted. R.f. forward power: 80 W; Ar pressure: 320 Pa (2.5 Torr); sample: Fe-5.99mass%Cr alloy.

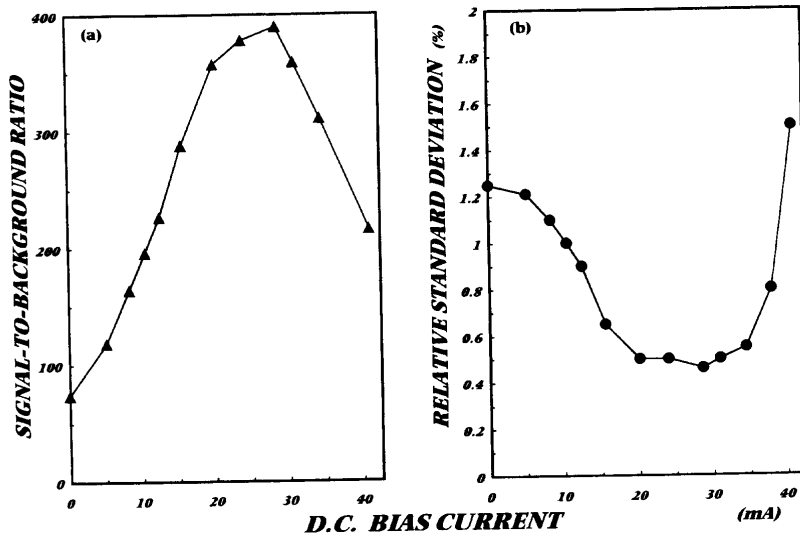


Fig. 4. Plots of the signal-to-background ratio (a) and the relative standard deviation (b) regarding the intensities of Cr I 425.43 nm line as a function of the d.c. bias current conducted. The background intensities are measured at 425.2 nm, and the relative standard deviations are estimated for 4-5 replicates. The measuring conditions are the same as in Fig. 3.

減少はカソードシース²⁾の破壊を引き起こし、これにより安定なグロー放電の維持が困難となる。またバイアス電圧の下降はスパッタリング速度を減少させる要因となると考えられる。

Fig. 4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signal-to-background比(SBR) (a)と変動係数(RSD) (b)の変化を示したものである。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. 4(b)に示すようにRSDの低下をもたらし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増加およびRSD低下は検出限界の改善に寄与するものであり¹⁾、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。

以上の結果は、Crを分析元素とした場合に得られたものであるが、自己バイアス電流に起因する発光強度の増大は、上記の発光線に限らずMn, Cu, Al, Ni等においても観察される。グロー放電発光分析法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

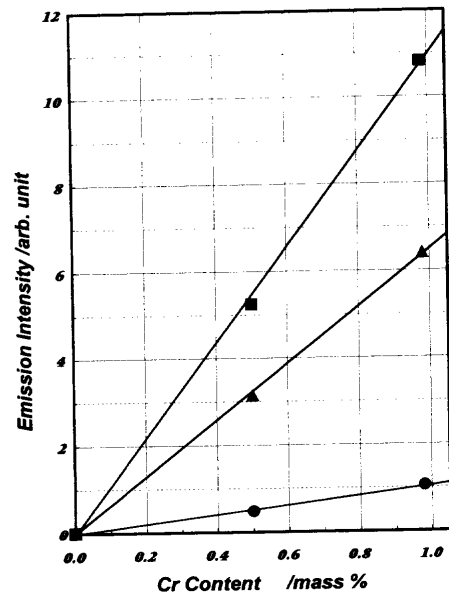


Fig. 5. Calibration curves of the emission intensity of Cr I 425.43 nm measured at d.c. bias currents of 34.0 mA (square), 19.9 mA (triangle), and 0 mA (circle). R.f. forward power: 80 W; Ar pressure: 320 Pa (2.5 Torr); sample: FXS Fe-based binary alloys (The Iron and Steel Institute of Japan).

る¹²⁾。これらのスペクトル線は、いずれも自己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。

3・2 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. 5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。

Table 2. 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 3. 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	0.9991	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 fluctuations measured at 402.8 nm (Mn), 327.7 nm (Cu), 395.8 nm (Al), 352.9 nm (Ni).

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 2はその結果をまとめたものである。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いて、

同様な実験を行い検出限界を評価した。Table 3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、グロー放電発光分析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、数点の部品からな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。

バイアス電流制御のための電気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議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。

本研究の一部は、日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成金を受けて実施したものです。また、本研究内容の一部は、日本鉄鋼協会第136回秋季講演会において発表したものである。

文 献

- 1) 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).
- 2) M.R.Winchester, C.Lazik, and R.K.Marcus: *Spectrochim. Acta B*, **46B** (1991), 483.
- 3) B.Chapman: *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York, (1980), Chap. 6.
- 4) T.Araki, J.P.Walters, and S.Minami: *Appl. Spectrosc.*, **34** (1980), 33.
- 5) T.Iwata, K.Kuwata, T.Uchida, and S.Minami: *Bunko Kenkyu*, **32** (1983), 318.
- 6) R.E.Sturgeon, V.T.Luong, S.N.Willie, and R.K.Marcus: *Spectrochim. Acta. B*, **48B** (1993), 893.
- 7) K.Wagatsuma and H.Matsuta: *Spectrochim. Acta*, (1998) submitted.
- 8) W.Grimm: *Spectrochim. Acta B*, **23B** (1968) 443.
- 9) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Surf. Interface Anal.*, **6** (1984), 167.
- 10) A.N.Zaidel, V.K.Prokof'ev and S.M.Raiskii: *Spectraltabellen*, VEB Verlag Technik, Berlin, (1961).
- 11) P.W.J.M.Boumans: *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Part I*, John Wiley & Sons, New York, (1987), Chap. 4.
- 12) K. Wagatsuma: *High Temp. Mater. Process.*, **17** (1998), 97.