

バイアス電流導入型高周波グロー放電発光分光法による 鋼中のトランプ元素の直接分析 —スズの定量分析への応用—

我妻 和明*

Direct Analysis of Tramp Elements in Steel by Radio-frequency Glow Discharge Optical
Emission Spectrometry Associated with Bias-current Introduction
—The Application to Quantitative Determination of Tin—

Kazuaki WAGATSUMA

Synopsis : A radio-frequency glow discharge optical emission spectrometry is applied to perform rapid and quantitative analysis of tin, which is included in commercial steels as a typical tramp element. The measuring method to introduce a bias current into the glow discharge plasma is effective for enhancing the emission intensity and thus improving the detection sensitivity. Two atomic emission lines of tin: SnI 303.411 nm and SnI 317.504 nm, can be selected as the analytical line for the determination of tin in steels. By conducting the bias current of 52 mA at the r.f. power of 120 W, their emission intensities are 14 times larger than those obtained with the conventional plasma. In the case of SnI 303.411 nm, a calibration curve almost passing through the origin is obtained, leading to the limit of determination of less than 0.01 mass% Sn (several 10 ppm Sn). However, if the sample contains chromium, CrI 303.419 nm may interfere with the accurate estimation of the SnI intensity. On the other hand, major alloyed elements including chromium have no emission lines overlapping with SnI 317.504 nm, although a weak FeII line overlaps just with the tin line which gives a calibration curve not passing through the origin. When SnI 317.504 nm is employed as the analytical line, the limit of determination can be estimated to be about 0.01 mass% Sn.

Key words: optical emission spectrometry; radio-frequency glow discharge plasma; conduction of bias current; tramp element; tin; calibration curve; limit of determination.

1. 緒言

近年、素材産業において固体試料の直接・迅速分析法に対する要求が高まっており、それに応え得る分析方法や装置の開発が重要な課題となっている。とくに、スクラップ試料選別に資する迅速分析の開発は、資源循環型社会の構築が国家目標となっている現今、工業分析化学において重要視されるべき研究テーマである。鉄鋼業におけるスクラップのリサイクルに関しては、いくつかの問題点が指摘されており、またその技術においても未完部分があるため、今後の研究が強く求められている¹⁾。鉄鋼製品においては、市中スクラップへの不純物混入が再製品化を難しくすることが指摘されており、Cu, Sn, Zn, Pb, Bi (これらをトランプ元素と呼ぶ)などの元素の混入がリサイクル製品の品質劣化の原因となる¹⁾。そのため、再生製品は型钢などの普通鋼が中心であり、付加価値の高い製品を製造することが難しい。一般に、自動車用鋼板や高級鋼などはその特性を得るために鋼中の微量不純物元素の除去とその組成

管理が必須であり、再生素材の品質を維持するためには、不純物の除去技術とそれを評価する分析技術が不可欠である。この分析技術はスクラップ利用を高めるためのキーテクノロジーであるが、このためには、固体試料を直接分析でき、品質管理に資する分析情報をリアルタイムで供給することができるオンライン分析法が必要となる。

グロー放電発光分析法は固体試料を直接分析することができ、また、バックグラウンド対信号強度比 (Signal-to-background Ratio, SBR) の高い発光信号を得ることができるため、微量定量分析に適した方法である^{2,3)}。高周波グロー放電プラズマを励起源とする場合、その試料電極近傍に生じる直流バイアス電圧を駆動力とする直流電流をプラズマに導入すると、その発光強度は10-20倍増大する^{4,5)}。この現象を利用して鉄鋼中微量元素の直接定量における検出感度の向上について検討して、鋼中の0.001 mass% (10 ppm)程度の微量Cuについて定量ができることを報告した⁶⁾。本報では、もう一つの重要なトランプ元素であるSnの定量分析について検討したのでその結果を報告

Table 1. Instrumentation (a) and the experimental conditions (b).

(a)	
Glow discharge excitation source	: Grimm-style structure (Laboratory-made)
hollow electrode	: 8 mm in inner diameter
distance between the electrodes	: 0.2-0.3 mm
plasma gas	: Argon(99.9995%)
Spectrometer	: P-5200 (Hitachi Corp., Japan)
mounting	: Czerny-Turner
focal length	: 0.75 m
grating	: 3600 grooves/mm
blaze wavelength	: 200 nm
slit width	: 30 μ m
RF linear amplifier	: Model HL-2K (Tokyo High Power Co. Ltd., Japan)
available forward power	: 0 - 200 W
frequency range	: 3-27 MHz
RF driver amplifier	: Model WL-2000HF (World System Eng. Co. Ltd., Japan)
Function generator	: Laboratory-made
available frequency range	: 0.1 - 30 MHz
Roller-inductor tuner	: Model MFJ-989C (MFJ Enterprise Inc., USA)
DC/RF separator (low-pass filter)	: Laboratory-made
cut-off frequency	: ca. 100 kHz
time constant	: more than 12 dB/oct
(b)	
Sample	: NBS1160 low alloy steels (see Table 2)
Analytical lines	: SnI 303.411 nm SnI 317.504 nm
Ar pressure	: 230 - 800 Pa
RF driving frequency	: 13.56 MHz
RF forward power	: 120 W
Reflected power	: less than 1 W

する。

2. 実験

バイアス電流導入法の動作原理^{4,6)}, 測定装置^{4,7)}, および実際分析への適用方法^{5,6)}については既報において報告した。Table 1は測定装置と動作条件をまとめたものである。高周波電力について既報では60-80 Wの放電条件で測定を行ったが、本研究ではできるだけ多量のサンプリング量を得るため120 Wでの測定を試みた。そのため、バイアス電流、Arガス圧力などに関して最適測定条件を新たに検討した。試料はNBS1160低合金鋼標準試料を用いた。Table 2は使用した試料の認証分析値を示したものである。Sn含有量として0.10 mass%から0.001 mass%までのものが使用できる。

Table 2. Chemical composition of NBS 1160 Standard Reference Materials.

	Sn	Cr	mass %
NBS 1162	0.066	0.74	
NBS 1163	0.013	0.26	
NBS 1164	0.043	0.078	
NBS 1165	0.001	0.004	
NBS 1167	0.10	0.036	

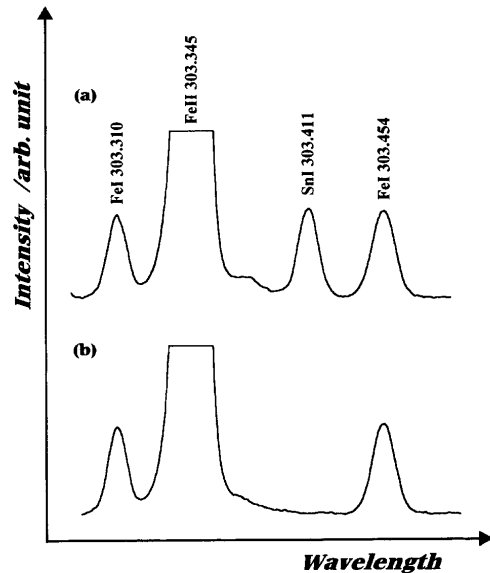


Fig. 1. Spectra of NBS1167 (a) and NBS1165 (b) samples in the neighborhood of SnI 303.411-nm line. Rf forward power: 120 W; dc bias current: 53.8-54.2 mA; Ar gas pressure: 450 Pa.

3. 結果と考察

3.1 分析線

Snのスペクトル線は中性原子線と1価イオン線のいずれかに帰属されるが、1価イオン線は強度が小さく分析線としては不適である。一方、中性原子線は、5p6s-5p²遷移に帰属される発光線が10数本観察される⁸⁾。そのなかでFeとの分光干渉がほとんどなく発光強度の大きい発光線を選択すると、SnI 303.411 nmとSnI 317.504 nmの2本が適することがわかる。上位準位はそれぞれ4.295 eV(6s ³P₀), 4.329 eV(6s ³P₁)とほぼ等しく、相対強度も同等である。この2本の発光線を使用して分析特性を検討した。

Fig. 1およびFig. 2はそれぞれSnI 303.411 nmとSnI 317.504 nm近傍のスペクトルである。いずれも高周波電力120 W, 直流バイアス電流54 mAの条件で、NBS1167 (Sn 0.10 mass%)とNBS1165 (Sn 0.001 mass%)の試料を用いて発光線強度を比較した。SnI 303.411 nmの場合、NBS1165の試料で発光線がほとんど観察されないのに対し、SnI 317.504 nmの場合には弱い発光線が測定されている。この弱い発光線はSnI 317.504 nmではなく、マトリックス成分

である Fe 317.500 nm であると考えられる。したがって、SnI 317.504 nm を分析線として使用した場合、Fe 317.500 nm の発光強度と合算した強度を評価することになる。一方 SnI 303.411 nm の場合には、Fe の分光干渉がほとんどない検量関係を得ることが期待できる。

3.2 発光特性

Fig. 3 は、高周波電力 120 W 一定として、Ar ガス圧に対する SnI 303.411 nm の発光強度の変化を測定したものである。直流バイアス電流を 0 mA (通常測定法) と 32–37 mA 流した場合の結果を示している。通常測定法の場合、発光強度はガス圧とともに増加することがわかる。この傾向は、定電力の高周波放電において共通して観察されるもの

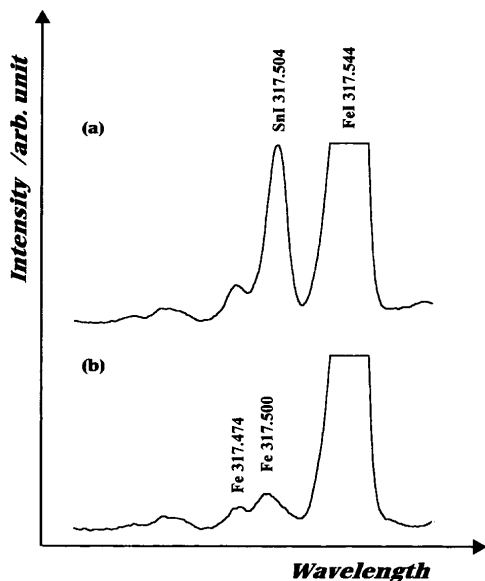


Fig. 2. Spectra of NBS1167 (a) and NBS1165 (b) samples in the neighborhood of SnI 317.504-nm line. Rf forward power: 120 W; dc bias current: 54.4–54.8 mA; Ar gas pressure: 450 Pa.

で⁷⁾、ガス圧の増加により試料原子と Ar 励起種との励起衝突頻度が増大するために起こるためと考えられる。一方、直流バイアス電流を流した条件では、全般に発光強度の増加は観察されているが、ガス圧が高い場合にその増感は相対的に小さくなることがわかる。この現象は、バイアス電流導入によってプラズマ内に導入される電子の自由行程により決められるものであり、Ar のガス圧が高い場合、試料原子の発光部に到達する前に、Ar との衝突により導入電子が損失するためであると考えられる。Fig. 3 より、Ar ガス圧力の最適条件として 350–450 Pa が選択できる。

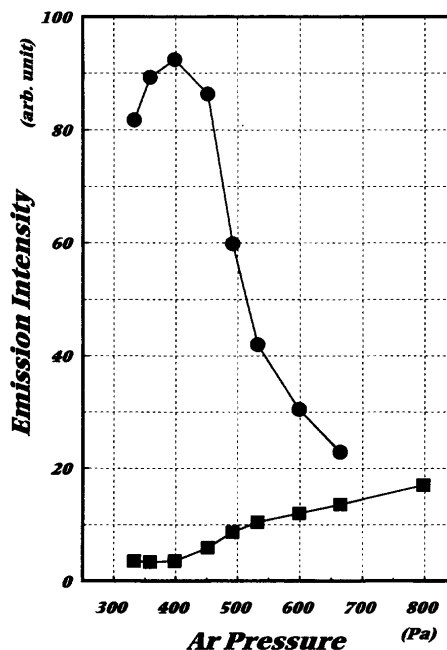


Fig. 3. Variations in the emission intensity of SnI 303.411-nm line as a function of Ar pressure at the dc bias current of 0 mA (square) and 32–37 mA (circle). Sample: NBS1167; Rf forward power: 120 W.

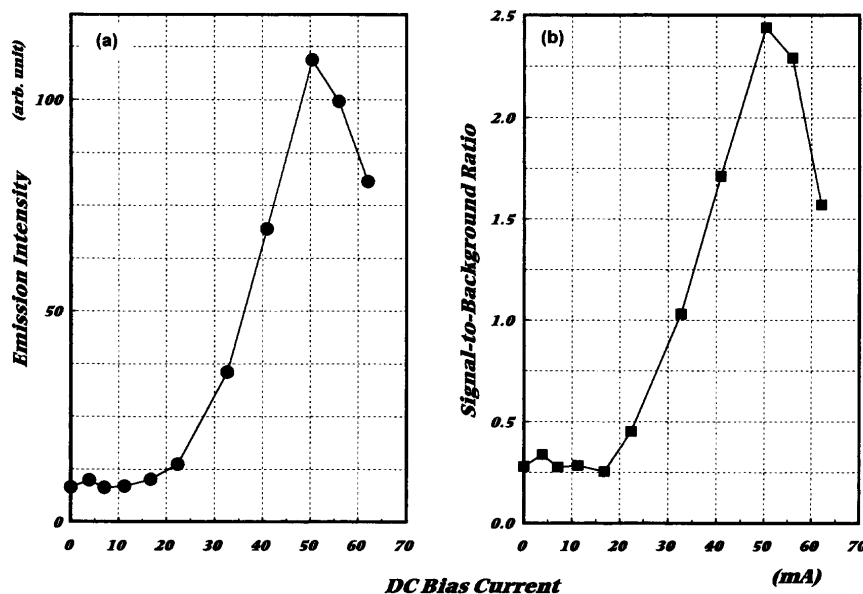


Fig. 4. Variations in the emission intensity (a) and the signal-to-background ratio (b) of SnI 303.411-nm line as a function of dc bias current. Sample: NBS1167; Rf forward power: 120 W; Ar gas pressure: 450 Pa.

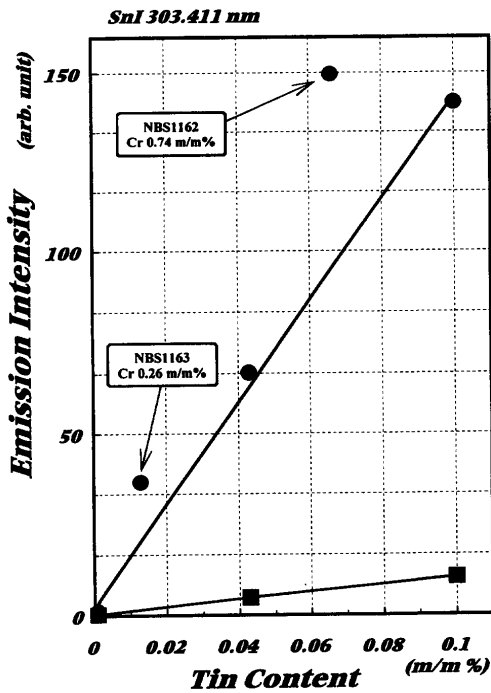


Fig. 5. Calibration curves of the emission intensity of SnI 303.411-nm line at the dc bias current of 0 mA (square) and 54–55 mA (circle). Rf forward power: 120 W. Ar gas pressure: 450 Pa.

Fig. 4は、Arガス圧450 Pa一定として、直流バイアス電流に対するSnI 303.411 nmの発光強度とSBRの変化を測定したものである。発光強度とSBRともにバイアス電流が50 mAで極大値を持ち、このとき発光強度は通常測光法と比較して14倍程度にまで増加する。このような変化傾向は、直流バイアス電流導入法において共通して測定されるものである⁷⁾。バイアス電流による導入される電子数は、その電流とともに増加し、試料原子との間で励起衝突に寄与するが、過大なバイアス電流はバイアス電圧の急激な低下をもたらし、スパッタリング量の減少と放電の安定性低下を起こすことが推定される。SnI 317.504 nmを分析線とした場合においても、Fig. 4と同様な発光強度の変化が観察された。これらの結果より、直流バイアス電流の最適条件として50–55 mAが選択できる。

3.3 検量線

Fig. 5はSnI 303.411 nmを分析線とした場合の検量線であり、バイアス電流が0 mA (通常測定法) と54–55 mA流した場合の結果を比較している。NBS1167 (Sn 0.10 mass%), NBS1164 (Sn 0.043 mass%), NBS1165 (Sn 0.001 mass%) を使用した場合には、ほぼ原点を通過する検量線が得られるが、NBS1162 (Sn 0.066 mass%) とNBS1163 (Sn 0.013 mass%) はこの検量線から正方向に大きくずれている。この原因は、後2者の標準試料のCrの含有量がそれぞれ0.74 mass%, 0.26 mass%と比較的高く、SnI 303.411 nmの近接線として存在するCrI 303.419 nm (5.089 eV) の影響が無視できないためである。このCrの発光線は、Snの分析線と同様にバ

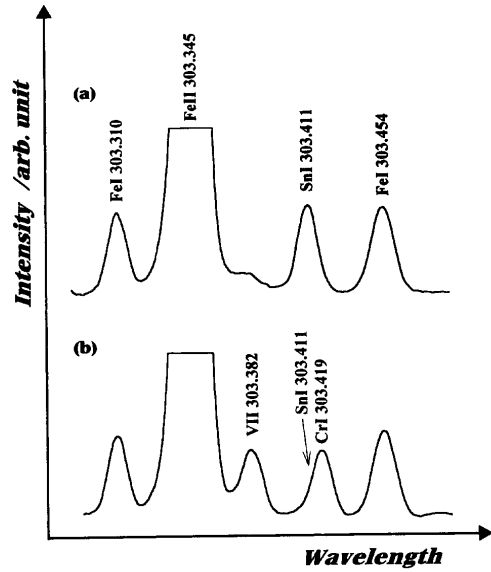


Fig. 6. Spectra of NBS1167 (a) and NBS1162 (b) samples in the neighborhood of SnI 317.504-nm line. Rf forward power: 120 W; dc bias current: 54.2–54.8 mA; Ar gas pressure: 450 Pa.

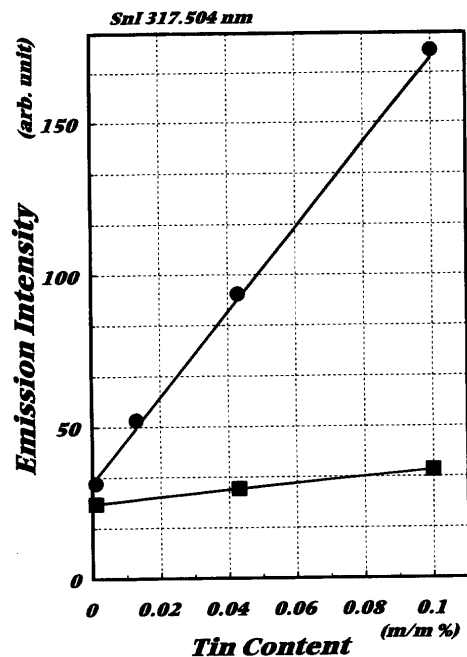


Fig. 7. Calibration curves of the emission intensity of SnI 317.504-nm line at the dc bias current of 0 mA (square) and 54–55 mA (circle). Rf forward power: 120 W. Ar gas pressure: 450 Pa.

イアス電流導入により増感を受ける。Fig. 6は、NBS1167とNBS1162を試料として用いた場合のスペクトルを示したものである。CrI 303.419 nmは波長が極めて接近しているため、本研究で使用した分光器では分離することができない。したがって、SnI 303.411 nmを分析線として定量分析を行う場合、Crの影響に留意してその補正を行うなどの工夫が必要である。一方、Crを含まない試料の場合には、SnI 303.411 nmは最適分析線であり、バイアス電流導

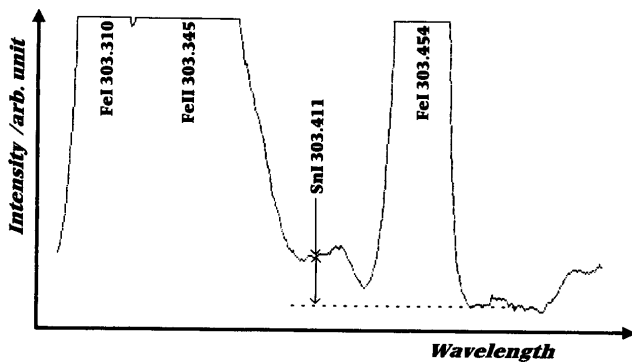


Fig. 8. Expanded spectra of NBS1166 sample (Sn 0.005 mass%) in the neighborhood of SnI 303.411-nm line. Rf forward power: 120 W; dc bias current: 52.0 mA; Ar gas pressure: 450 Pa.

入法を適用することにより Sn 0.01 mass% 以下の含有量まで定量が可能である。

Fig. 7は SnI 317.504 nm を分析線とした場合の検量線である。Fig. 2で示したように、Fe 317.500 nm の影響により原点を通過しないが、この Fe の発光線はバイアス電流導入によりほとんど増感を受けないので、バイアス電流の効果は SnI 317.504 nm の発光強度の増加のみとして現れ、その定量下限の改善に寄与する。バイアス電流導入法を適用することにより Sn 0.01 mass% 程度の含有量まで定量が可能である。一方、バイアス電流を流さない通常法では、Sn 0.10 mass% 以下の定量は困難である。SnI 317.504 nm の場合には Cr, Ni, Mn, Si, Cu, Mo, V など鋼の合金添加元素に起因する近接線が存在しない。とくに、高 Cr 鋼を分析対象とする場合には SnI 317.504 nm の使用が必須である。

4. 結言

鋼中の代表的なランプエレメントである Sn の直接・

迅速定量法として、バイアス電流導入型グロー放電発光分光法の有効性を示すことができた。Cr の含有量が大体 0.01 mass% 以下の場合には SnI 303.411 nm を分析線として使用することができ、この場合、Sn 0.01 mass% 以下 (数 10 ppm) の定量下限が期待できる。これを検証するために、NBS1166 (認証値 Sn 0.005 mass %, Cr 0.011 mass %) を試料として用いた場合の分析結果を示す。Fig. 8は SnI 303.411 nm 近傍のスペクトルを拡大したものである。Sn の発光線を識別することが可能であり、この強度から Sn の含有量を定量すると 40 ± 5 ppm ($n=5$) の値が得られる。

ステンレス鋼など Cr を合金成分として含む鋼種の場合には、SnI 317.504 nm を分析線として選択する必要がある。この場合の定量下限は Sn 0.01 mass% 程度 (100 ppm) であると考えられる。いずれの分析線の場合でも、バイアス電流導入法を用いることにより 10 倍程度の定量下限の改善が認められた。

本研究は、日本鉄鋼協会学会部門研究会「スクラップ利用拡大に伴う鋼中の微量不純物分析法の開発」より研究費を受けて行ったものである。また装置の一部は日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成金 (第 11 回) により購入した。

文 献

- 1) 月橋文孝: 日本学術振興会製鋼第 19 委員会製鋼計測化学研究会資料 No. 11985, (2002).
- 2) Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, ed. by R. Payling, D.G. Jones and A. Bengtson, John Wiley & Sons, Chichester, (1997).
- 3) Glow Discharge Spectroscopies, ed. by R.K. Marcus, Plenum Press, New York, (1993).
- 4) K. Wagatsuma and H. Matsuta: *Spectrochim. Acta*, **54B** (1999), 527.
- 5) K. Wagatsuma: *Spectrochim. Acta*, **55B** (2000), 833.
- 6) K. Wagatsuma: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 34.
- 7) K. Wagatsuma and H. Matsuta: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1488.
- 8) A.N. Zaidel, V.K. Prokof'ev and S.M. Raikii: *Spectraltabellen*, Verlag Technik, Berlin, (1961), 464.