



# グロー放電発光分光分析法における プラズマ励起源の進歩

我妻 和明\*

Advance in the Excitation Source in Glow Discharge Optical Emission Spectrometry

Kazuaki WAGATSUMA

**Synopsis** : A Grimm-style glow discharge is now an important excitation source in atomic emission spectrometry, especially for direct analysis of solid samples. Many studies have been conducted for enhancing the emission intensities from the source and thus improving the detection sensitivity in the analytical applications. This review introduces several improved Grimm-style excitation sources. The techniques employed in such sources include the modification of the source geometry, supplementary discharges caused by d.c. or microwave powers, and methods for controlling the glow discharge plasma. Improvement in the analytical performance is presented when they are compared with a conventional Grimm-style glow discharge source.

**Key words**: optical emission spectrometry; glow discharge plasma; Grimm-style lamp; improved excitation source; detection limit.

## 1. 緒言

グロー放電発光分光法 (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, GD-OES) は、1967年、Grimm<sup>1)</sup>が平板試料の発光分析用に適する中空陽極型放電管を公表して以来、その優れた特性のため数多くの分析応用が報告されており、今日では実用分析法として重要な地位を占めるに至っている。本法については、これまで多くの解説、成書が出版されているが<sup>2-8)</sup>、とくに Paylingらにより編纂された“Glow Discharge Optical Emission Spectrometry”は、GD-OESの基礎から分析応用までを包含したものでその全体像を理解するのに最適の書である<sup>2)</sup>。

GD-OESはグロー放電プラズマ (Glow Discharge Plasma, GDP) を原子の励起・電離源とする原子発光スペクトルを解析する分析法である。発光線の波長位置より元素の定性分析を、その強度より定量分析を行うことができる。加えてGD-OESの場合には、試料の放電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に、試料の深さ方向分析に適用できるという特長を有する。現在、GD-OESの主要な分析対象はめっき層等の比較的厚い表面皮膜であり<sup>2)</sup>、とくに鋼板上のZnめっき分析に関してはISOにおいて分析方法の標準化作業が進行中である<sup>9)</sup>。一方、GD-OESの開発初期の段階では、現在普及し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<sup>10-12)</sup>。実際、GDPは極めて安定な定常放電により動作するために、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、GD-OESは固体試料を対象とした分析法であるため、試料ごとに定量分析用の標準試料群を準備する必要があり、この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。近年、“固体試料の直接分析が可能である”ことが再評価され、オンサイト・オンライン分析のための元素定量法としての応用領域が重要な研究課題となっている<sup>13)</sup>。

鉄鋼業に代表される素材製造業においては、製品の品質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、製造工程全般にわたって不可欠な分析情報を提供している。この目的のために、現行法としてスパーク放電発光分析法 (“Quantvac” と呼ばれる) が広く普及しており、ルーチン分析法として確固たる地位を占めている。この方法は主成分から不純物元素までの多元素同時定量を迅速に行うことができる優れた性能を有し、現在の素材製造業の基盤を支える分析技術であると言っても過言ではない。しかしながら、将来を展望した場合、不純物元素の低減化がさらに進むことは必至であり<sup>14)</sup>、現行の工程管理分析法では測定感度や分析精度の面で対応できなくなる可能性がある。このような現状を考慮すると、新たな工程管理分析法の構築が重点研究課題としてとり上げられるべきであり、固体試料直接分析法の研究開発の重要性が高まるものと考えられる。

GDPにより励起される発光スペクトルは、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、GD-OESを極微量の定量分析に適用するためには、放電条件や励起源等の更なる改善が必要とされる。発光強度増大を図る方法の一つとして、放電管に印加する電力を高めることが考えられる。たしかに、放電電力を高くすると、スパッタリング量が増加すると同時に、放電管内で起こる励起が活性化されるため発光強度は増加する。ただし、このことが常に分析感度の増大に寄与するとは限らず、必要以上に放電電力を高めることは逆に分析特性を悪化させる場合がある。その原因として、バックグラウンド強度の増大、自己吸収、放電の安定性低下があり、またスパッタリング量の増大はその再付着により放電の長期安定性を著しく損なう。それゆえ、GD-OESを極微量の定量分析に応用するためには、より本質的な高感度化の方法を必要とする。

高感度化の方法の一つとして、プラズマガスを適切に選択することにより発光特性の改善を図ることが挙げられる。GDPにおいては、プラズマガスの種類が試料原子の励起に重要な役割を果たすことが報告されており、この現象を利用して特定の発光線強度を選択的に高めることができる場合がある<sup>15-18)</sup>。その例として、鋼試料中の炭素定量を行う場合、純Arの代わりにAr-He混合ガスを使用することにより、検出限界が3倍改善されることが報告されている<sup>19)</sup>。GD-OES高感度化のためのもう一つの方法として、放電管の幾何学的形状の最適化や、高周波、マイクロ波、磁場印加等放電管自身の改良が挙げられる。さらに、測光方法の改良等もこの範疇に加えることができる。

本稿では、GD-OESに用いられるプラズマ励起源の過去および現在の研究動向を概観するとともに、個々の励起源の特長、分析特性について示す。

## 2. グロー放電

グロー放電は、数100Pa（数Torr）程度の減圧雰囲気において、比較的低電力で生起する持続型/自己安定型の放電形式である<sup>20)</sup>。この場合、プラズマへの電子の供給は、正イオン等が陰極表面に衝突する際に起こる二次電子放出によって行われ、陰極表面が加熱されることによって飛び出す熱電子の寄与が少ない（冷陰極型放電）。このことは、放電を維持する電子の大多数を熱電子に依存しているアーク放電プラズマとの基本的相違点である。

Fig. 1は平行電極放電管に直流電圧を印加して生成したGDPの電圧分布を模式的に示したものである<sup>20)</sup>。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てプラズマは特有の構造を呈する。すなわち、陰極近傍に陰極暗部 (cathode sheath) と呼ばれる領域ができ、加えられた電位のほとんどがこの部位に局在する。この現象は陰極降下 (cathode drop) と呼ばれ、GDP内の素過程を考える上で極めて重要である。プラズマ本体も放電条件に

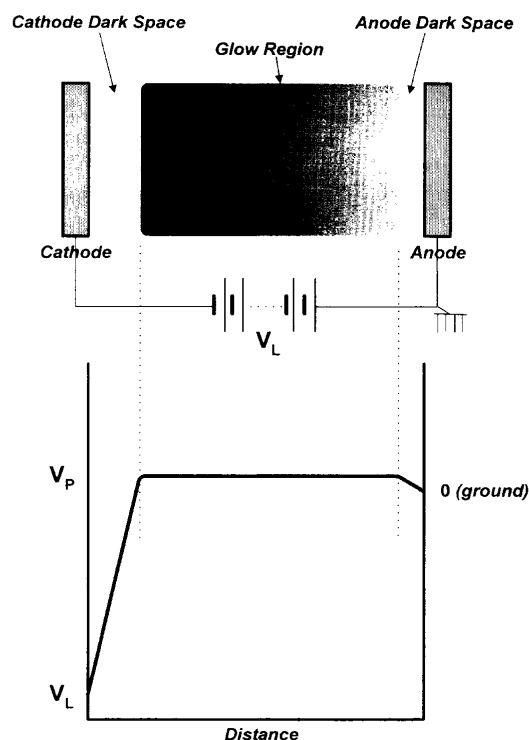


Fig. 1. Schematic diagram of the voltage distribution in an idealized plasma produced in a glow discharge source having parallel-arranged electrodes.

よって複雑な構造をとる場合が多いが、陰極暗部に接して存在する負グロー部 (negative glow) と呼ばれる領域は、粒子間衝突により励起・発光が活発に起こる部位で、グロー放電放電管を発光分析用の励起源として使用する場合にはこの部分からの発光を測定するのが一般的である。プラズマ内の正イオンは陰極降下により陰極方向に加速されその表面に衝突する。このときに解放された運動エネルギーにより、表面近傍の試料原子の配列が乱され最終的に最表面の原子がプラズマ方向へ飛び出す。これを陰極スパッタリング (cathode sputtering) と呼び、GD-OESにおける試料の導入過程となるものである。入射イオン1個あたり何個の原子が飛び出すかを示す指標としてスパッタリング収率 (sputtering yield) を定義することができる<sup>21)</sup>。この値はさまざまな系において測定されており、入射イオンの種類・加速エネルギー・入射角等に依存して変化することが知られているが、ターゲットをさまざまな元素、化合物に変えてもその値の差異は比較的小さい<sup>22,23)</sup>。GD-OESにおいて試料の種類に左右されずサンプリングが可能なのは、陰極スパッタリングのこのような特性に基づいている。最近のGD-OES装置の話題の一つとして、従来の直流GDPに代わって高周波GDPの普及を挙げることができる<sup>2)</sup>。この利点は、直流放電が導電性試料のみを測定できるのに対して、絶縁性試料の測定も可能であることである。13.56 MHz程度の高周波GDPの場合においても、試料表面積が接地電極表面積に比べて小さい場合（一般の分光分析用の放電管はこの条件を満たしている）、あるいは高周波電力をブ

ロッキングコンデンサを介して放電管に接続した場合には、Fig. 1に示したものと類似した不均一な電場分布がプラズマ内に生じ、自己バイアス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する現象であり、結果として、試料は接地した電極に対して負の電位（自己バイアス電圧）を与えられることになる<sup>24)</sup>。高周波印加の場合においても試料電極近傍に大きな電圧降下をとる部分ができ、正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。

GDPにおいては、放電の支持ガス (support gas) が存在することが必要条件であり、通常はAr, He等の希ガスが使用される<sup>25)</sup>。このガスの選択はGDPの特性を決める最も重要な因子である。プラズマ内で起こる原子の励起・発光過程は、多様な粒子間衝突の結果としてのエネルギー授受により起こることが知られている。放電プラズマの場合、エネルギーを供与するものとして、電子および運動エネルギーを持つイオンや中性原子等がある。一般に衝突頻度が高く、粒子間の運動エネルギー交換が十分に行われる系では、系内のすべての粒子の平均運動エネルギーはほぼ等しくなり、試料原子の励起もこの平均運動エネルギーに支配される。この場合、プラズマはこの平均運動エネルギーに対応する単一温度で表すことができ、この温度を用いたボルツマン分布 (Boltzmann distribution) により励起現象を説明することが可能となる。このような状態を熱平衡 (thermodynamic equilibrium) と呼ぶ<sup>26)</sup>。しかしながら、GDPの場合にはこの熱平衡が成立せず、電子の運動エネルギーに比較して、中性原子の運動エネルギーが著しく小さい状態となっている。これは、GDPが減圧下での放電により生起するため、衝突確率が低く、粒子間の運動エネルギー交換が十分でないことに起因している。このような系では、電子衝突が重要な励起過程であると同時に、減圧雰囲気中で長い寿命を持つプラズマガスの原子・イオンの準安定粒子が、試料原子の励起に際して重要なエネルギー供給源となる<sup>27)</sup>。GDPの励起特性を決める主要因子としてプラズマガスの選択があるのは、このような励起機構のためであると考えられている。

現在、分光分析用GDPとしては、中空陽極-平板陰極型放電管と中空陽極型放電管 (ホロカソード放電管) の2系列が実用化されており<sup>4)</sup>、とくにGD-OESにおいては前者の放電管が多くの場合使用されている。本稿では、まず中空陽極-平板陰極型放電管を紹介し、その後、この放電管から派生した改良型のグロー放電管について概観する。

### 3. 中空陽極-平板陰極型放電管

#### 3.1 構造

中空陽極-平板陰極型放電管は、一般にグリムランプ

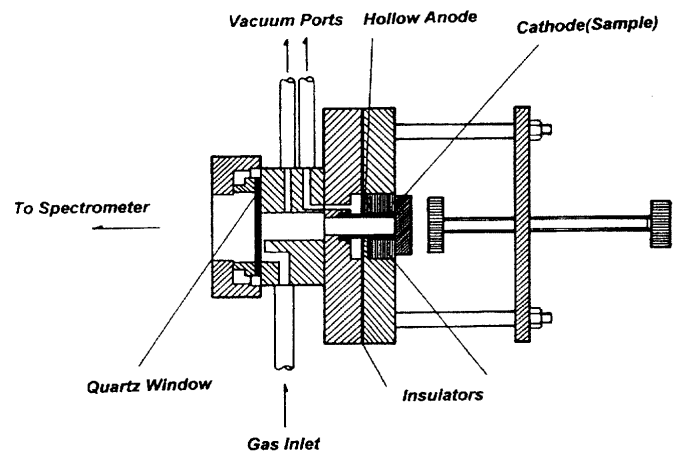


Fig. 2. Schematic cross-section diagram of a Grimm-style glow discharge emission source. After Wagatsuma<sup>29)</sup>.

(Grimm lamp)<sup>28)</sup>と呼ばれているもので、発光分光分析用の励起源として広く普及している。Fig. 2はこの放電管の断面模式図を示したものである<sup>29)</sup>。試料は平板あるいは塊状のものを使用し、これを陰極とする。中空陽極としては内径4-8mmのものが一般に用いられており、また陽極-陰極間距離は0.3-0.5mmとなるように調節を行う。

一般的な分析操作として、あらかじめ油回転真空ポンプにより放電管内部を1 Pa ( $10^{-2}$  Torr) 程度まで排気した後、放電の支持ガスを数100 Pa (数 Torr) 導入する。電極間に数100 Vの直流電圧を印加することにより中空陽極内にGDPを生成させる。このときの放電電流は、陽極内径、支持ガスや試料の種類等に依存して変化する。さらに、直流電源の代わりに出力が数10 Wの高周波電源を使用しても、中空陽極内にGDPを生成させることができる。高周波電源としては励振周波数13.56 MHzのものが一般に使用されている。中空陽極放電管の場合、直流GDPと高周波GDPの分光特性は類似しているとの報告がある<sup>30)</sup>。

中空陽極放電管の場合、陰極スパッタリングは放電面全体にわたってほぼ均一に起こり、その結果、放電終了後にできるスパッタクレータの底面部はほぼ平坦である。このような特性を利用して、後述するように表面よりの深さ方向への元素分析法として応用することができる。

#### 3.2 励起特性

熱平衡状態にあるプラズマからの発光スペクトルは、そのプラズマの特性温度により解釈することができるが、GDPのように非熱平衡プラズマの場合には単一温度の概念でそのスペクトルパターンを説明することは困難である。GDP励起のスペクトルは使用する支持ガスの種類に強く依存することが報告されている。その影響は単に発光線間の相対強度の差異にとどまらず、励起できる発光線の種類を決めている事例も見いだすことができる<sup>17,18,25)</sup>。

Fig. 3はCuを試料とした場合、波長領域210-300 nmにおけるグロー放電プラズマから観察されるスペクトルであ

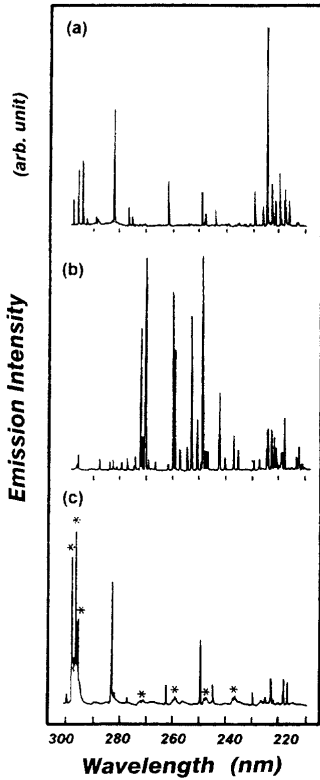


Fig. 3. Spectral scans of Cu in the wavelength range from 210 to 300 nm excited with Ar (a), Ne (b), and N<sub>2</sub> (c). The lines due to N<sub>2</sub> gas are marked with asterisks. After Wagatsuma<sup>25)</sup>.

る<sup>25)</sup>。放電の支持ガスとして Ar, Ne, N<sub>2</sub> を用いた場合の結果を示している。それぞれのスペクトルは、同じ試料物質 (Cu) を使用したことが判断できないほど異なっている。この相違は、プラズマガスの種類に依存して、Cu の一価イオン線の励起挙動が全く異なるために起こる現象であると理解されている。N<sub>2</sub> 励起のスペクトルには Cu の中性原子線が発光しているのみで一価イオン線は見いだされない (\*で示した N<sub>2</sub> のバンドスペクトルがこの波長領域に観察される)。それに対して、Ar 励起および Ne 励起のスペクトルには異なった遷移に帰属される一価イオン線が存在する。Ar 励起の場合には、3d<sup>9</sup>4p (8.23–8.66 eV)<sup>31)</sup> より 3d<sup>9</sup>4s (2.12–2.98 eV)<sup>31)</sup> 電子状態への遷移に帰属される一価イオン線が、また、Ne 励起の場合には、3d<sup>9</sup>5s (13.39–13.68 eV)<sup>31)</sup> より 3d<sup>9</sup>4p への遷移に帰属される一価イオン線が観測される。とくに、Ar 励起の場合には Cu II 224.77 nm の発光強度が著しく高いことが特徴である。この発光線は 3d<sup>9</sup>4s <sup>3</sup>P<sub>2</sub> 準位 (8.235 eV)<sup>31)</sup> を上位準位とするもので、その強度が特異的に大きいことは Ar 励起プラズマにおいて選択的な励起機構が存在することを示唆している。Fig. 4 は Cu 一価イオンのエネルギー準位図を Ar, Ne, He の準安定準位とともに示したものである<sup>31)</sup>。3d<sup>9</sup>4s <sup>3</sup>P<sub>2</sub> 準位は 3d<sup>9</sup>4s グループの中で最も励起エネルギーが低い準位であり、図からわかるように、Ar 一価イオンの基底状態 (3p <sup>2</sup>P, 15.94 eV) とほぼ等しい励起エネルギーを持つことがわかる。このような場合

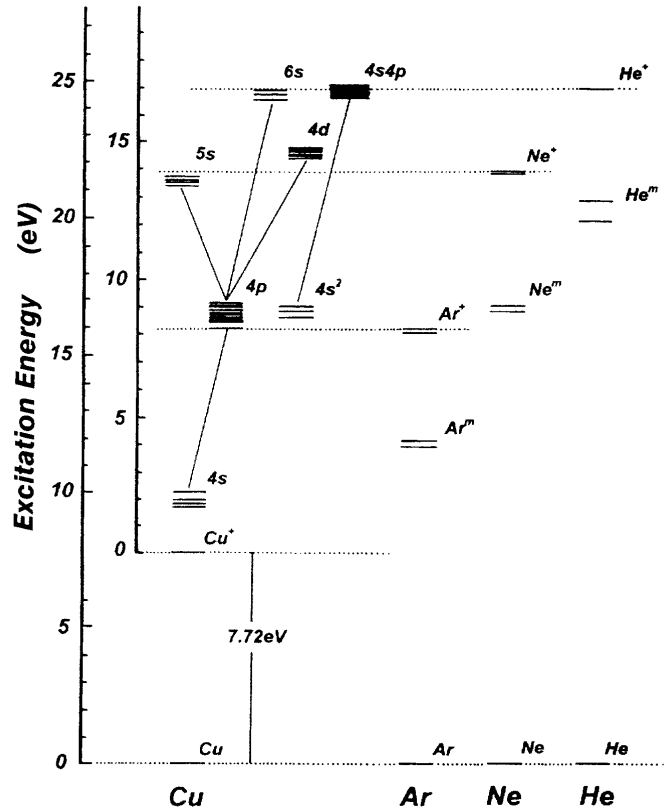


Fig. 4. Simplified energy diagram of Cu together with metastables of Ar, Ne, and He.

には、Cu 原子と Ar イオンの衝突の際に Cu イオンへの励起が 3d<sup>9</sup>4s <sup>3</sup>P<sub>2</sub> 準位に選択的に起こり、その準位密度を高める現象があることが知られている<sup>32–34)</sup> (共鳴的電荷移動衝突<sup>35)</sup>)。この現象により、Ar 励起プラズマの場合には Cu II 224.77 nm の発光強度が大きくなるものと考えられる。3d<sup>9</sup>5s 準位の励起エネルギーは Ne 一価イオンの基底状態 (2p <sup>2</sup>P, 21.56 eV) と近い値を持っているところから (Fig. 4 参照)、Ne 励起プラズマの場合にも、Ar と同様な考え方でスペクトルを解釈することができる。

上記の例で示したような、特定準位への選択励起/特定の発光線の強度増大は、GDP で起こる典型的な非熱平衡過程であり、このような発光線を定量分析に適用することにより分析特性の改善が期待できる。

### 3.3 定量分析への応用

グロー放電は極めて安定な励起源であり、長時間にわたってほぼ一定の放電電圧-電流特性が得られる。また、減圧下で動作する放電であるため発光線の自己吸収効果が比較的小さいという特徴を有している。このような優れた特性に注目して、中空陽極放電管を用いた固体試料の定量分析が試みられており、数多くの研究例が報告されている<sup>2)</sup>。

固体試料を直接分析する場合には定量の基準を何に求めるかが問題となるが、通常は標準試料群を使用した検量線法を採用する。Table 1 は市販のステンレス鋼種について多

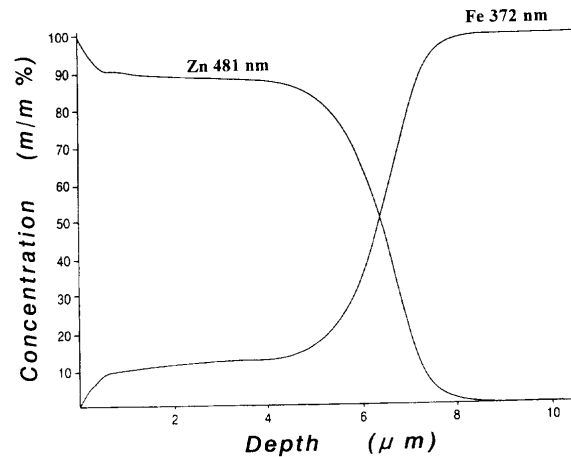
Table 1. Analytical results of alloyed elements in commercial stainless steels. After Wagatsuma<sup>36)</sup>.

Sample	Atomic Ratio			
	Mn/Fe	Ni/Fe	Cr/Fe	Mo/Fe
SUS-410L	(0.010)* 0.014±0.001	(0.001) N.D.	(0.163) 0.179±0.008	(0.001) N.D.
SUS-430	(0.010) 0.015±0.002	(0.005) N.D.	(0.230) 0.254±0.012	(0.001) N.D.
SUS-304	(0.029) 0.031±0.001	(0.249) 0.242±0.012	(0.342) 0.353±0.013	(0.003) N.D.
SUS-304	(0.025) 0.026±0.021	(0.127) 0.119±0.008	(0.304) 0.315±0.020	(0.002) N.D.
SUS-304L	(0.025) 0.026±0.002	(0.156) 0.149±0.007	(0.306) 0.319±0.019	(0.002) N.D.
SUS-321	(0.024) 0.024±0.002	(0.140) 0.133±0.008	(0.279) 0.307±0.017	(0.002) N.D.
SUS-316	(0.022) 0.018±0.001	(0.161) 0.154±0.007	(0.290) 0.279±0.016	(0.020) 0.024±0.002
SUS-316	(0.029) 0.028±0.002	(0.051) 0.138±0.008	(0.269) 0.283±0.016	(0.023) 0.028±0.002
SUS-316L	(0.027) 0.024±0.003	(0.222) 0.209±0.007	(0.300) 0.319±0.019	(0.024) 0.031±0.004
SUS-309S	(0.030) 0.036±0.003	(0.236) 0.220±0.011	(0.426) 0.467±0.029	(0.002) N.D.

\*) Values in parentheses denote atomic ratios calculated from the recommended values.

元素同時定量を行った結果をまとめたものである<sup>36)</sup>。内標準線としてFe I 344.1 nmを選択し、その発光線の強度を基準とした強度比を10-15回測定したときの平均値と統計変動より、各元素の組成比とその標準偏差を算出した。カッコ内の数値は、日本鉄鋼協会蛍光X線分析分科会が共同実験用試料として公表した推奨値<sup>37)</sup>によるものである。このときの検量線は、蛍光X線分析用鉄基二元系標準試料(日本鉄鋼連盟FXSシリーズ<sup>38)</sup>)を使用した。このようにGD-OESにおいては、単純二元系標準試料により作成した検量線を、複雑な元素構成を持つ実際試料に適用しても大きな支障がないことがわかる。これはプラズマ中で起こる化学的・物理的干渉効果が、GD-OESの場合には比較的小さいためと推定される。

マトリックスが異なる系で作成された検量線を、いろいろな試料の定量に幅広く適用することができれば定量分析は非常に簡単になる。いくつかの放電パラメータを基準とした補正式を併用してこのような定量方法を行う試みが報

Fig. 5. Quantitative depth profile of Zn-Fe-alloy coated steel. After Payling<sup>49)</sup>.

告されており<sup>39-42)</sup>、市販のGD-OES装置にはこのようなソフトウェアが組み込まれている。

### 3.4 深さ方向分析への応用

グロー放電管ではその動作ガス圧力がかなり高いため、そのスパッタリング過程において高密度のガスイオンが試料表面に照射される。このため、スパッタリング速度は比較的大きく、数 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度での測定を容易に行うことができる<sup>2)</sup>。本法を二次イオン質量分析法<sup>43)</sup>やオージェ電子分光法<sup>44)</sup>等で使用されているイオン銃スパッタリングと比較すると、格段に迅速なスパッタリング条件であり、しかも測定に超高真空を必要としない利点がある。

このような特性を活かして、GD-OESは実用材料の比較的厚い表面皮膜の深さ方向分析に広範に使用されている<sup>45-50)</sup>。とくに、鋼板のめっき皮膜分析は重要な応用分野であり、その工程管理に不可欠な分析情報を提供している。

Fig. 5は自動車用Znめっき鋼板を試料とした場合のGD-OESデプスプロファイルである<sup>49)</sup>。この測定には13.56 MHz高周波放電管が用いられ、発光強度から元素濃度、スパッタリング時間から試料深さへの変換は、Paylingらの提案した補正式が用いられている。また、Fig. 6は炭素鋼を873Kと1073Kで大気中酸化した場合、その生成した表面皮膜のGD-OESデプスプロファイルである<sup>50)</sup>。この測定には直流放電管が用いられており、上記の変換にはSuzukiらにより提案された補正式が使用されている<sup>42)</sup>。873K酸化試料の場合、化学組成から $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 単層皮膜が約 $6\mu\text{m}$ の膜厚で表面に存在していると推定され、この結果はX線回折によっても確認された。また、1073K酸化試料の場合には、複数のFe酸化物層が表面に存在することがデプスプロファイルよりわかる。

Fig. 7はFe-Cr合金を純 $\text{N}_2$ プラズマ中で表面処理した試料について、GD-OESにより測定したCr/Fe発光強度比の時間変化を測定したものである(Fig. 7中の●)<sup>51)</sup>。比較の

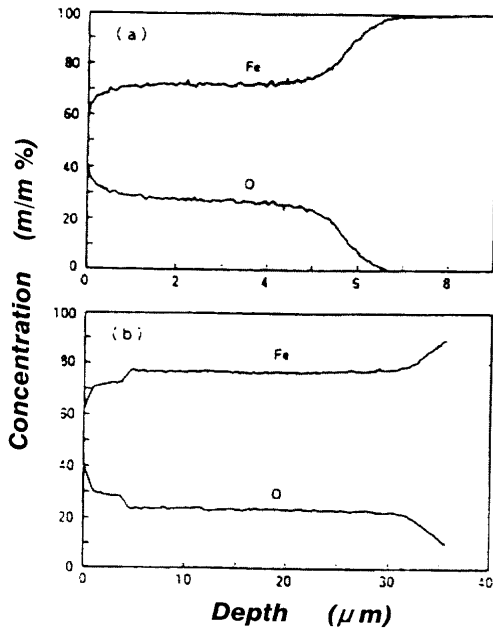


Fig. 6. Quantitative depth profile of mild steel oxidized at 873 K (a) and at 1073 K (b). After Suzuki<sup>50</sup>.

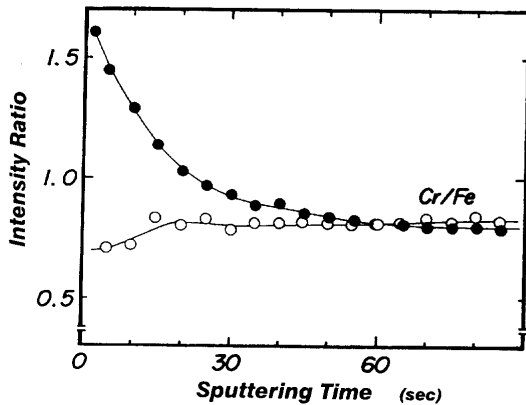


Fig. 7. Sputtering time dependence of the emission intensity ratio (Cr/Fe) for a nitrated surface (filled circle) and an as-polished surface (open circle) of Fe-26.8%Cr alloy sample. After Wagatsuma<sup>51</sup>.

ために、表面処理をせず研磨したままの表面をスパッタリングした場合に得られた結果も併せて示す (Fig. 7中の○)。N<sub>2</sub>プラズマ中で表面処理した試料では、その最表面には窒化層が生成していると予想されるが、図の結果は表面にCrが富化されている層があることを示している。これは、Crの窒化物は鉄の窒化物に比較して安定であるため、窒化層中でNに対してより親和力の大きいCrが選択的に反応して表面濃化が起こったと考えられる。

#### 4. 補助直流放電増強型中空陽極グロー放電管

中空陽極グロー放電管に、大電流の直流電力印加による補助放電を組合わせて発光強度の増強を図る試みが報告されている。Fig. 8はLoweにより設計製作された放電管であ

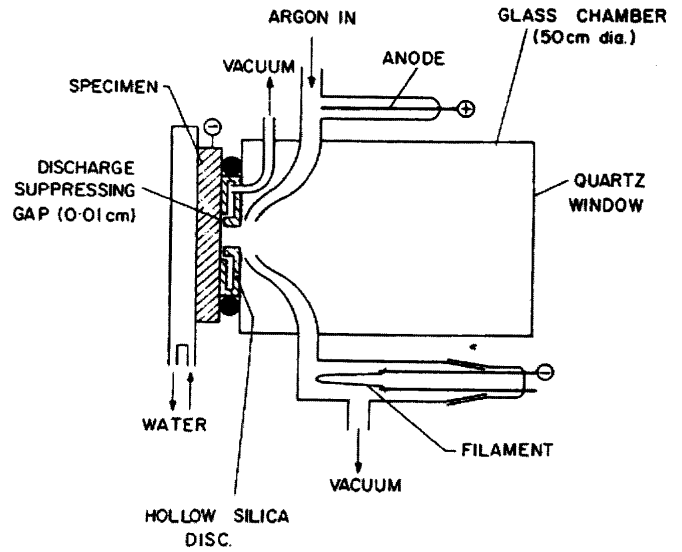


Fig. 8. Schematic diagram of a glow discharge emission source with secondary discharge electrodes. After Lowe<sup>53</sup>.

る<sup>52</sup>。全体がガラス製で、平板陰極 (試料)、フィラメント陰極、中空陽極からなる電極構成であり、補助直流放電はWフィラメントに750 mA/30Vの電力を流すことにより得られる。この補助放電の役割は、陰極よりスパッタリングされて放電管中に滞留する試料原子を再励起して発光強度を高めることにある。主グロー放電として285 Hzの矩形波パルス電圧を印加することにより、試料原子のみの発光を選択的に検出している。Al合金中におけるZnの定量分析を、Zn I 213.9 nmを分析線として試みており、大幅な検出感度の向上が得られる。

Sullivanらは、Loweの放電管と類似した構造を有する補助直流放電付き中空陽極放電管を報告している<sup>53</sup>。この放電管は金属製であり、試料の交換や冷却等、実際分析用の便を考慮した設計となっている。この放電管の特性として、補助放電を使用することにより中性原子の共鳴線の強度がその他の発光線に比較して大きくなる。その結果として、共鳴線を使用する遷移金属の検出限界は、数ppmまで向上することを結論としている。また、Sullivanらは同様な構造のグロー放電管を、原子吸光分析や原子蛍光分析の一次光源として使用した場合の分析特性について測定を行い、その高輝度化の利点について議論している<sup>54,55</sup>。

補助放電ではないが、中空陽極型グロー放電管の陽極部に補助電極を取り付け、深さ方向分析における分解能の改善を図るために設計された放電管がOhashiらにより報告されている<sup>56</sup>。

#### 5. 磁場増強型中空陽極グロー放電管

Laquaらによって静磁場印加型の中空陽極放電管が設計製作されている<sup>57</sup>。Fig. 9はその断面模式図であり、Co-

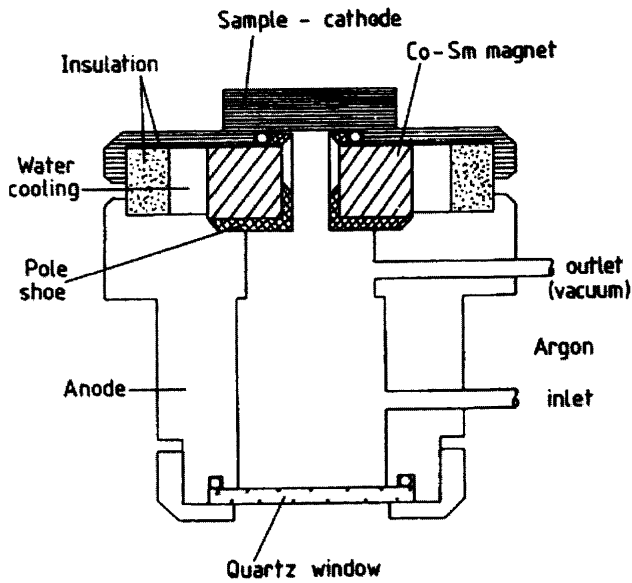


Fig. 9. Schematic diagram of a magnetic field glow discharge excitation source. After Laqua<sup>57)</sup>.

Sm磁石が放電部に組み込まれ、ここから発せられる磁界によりプラズマ中の電子は放電電場方向に対してらせん状の運動をする。この効果はプラズマ内の励起効率を高め、スパッタリング量も増大させることが期待される。磁場を印加した場合、スパッタリング速度は通常放電に比較して2倍程度大きくなることが実測され、これが発光強度の増大に寄与すると考えられる。磁性のない試料ではこの利点は検出限界の向上をもたらすが、鋼試料のように強磁性の試料に対しては通常の放電管とあまり変わらない。これは、磁場中における鉄原子の挙動に起因するものである。Laquaらは、さらに分析特性を改善するため電極構造等を変更した放電管を報告している<sup>58)</sup>。

Ferreiraらは、磁場増強型グロー放電管からのスペクトル線プロフィールに与える磁場の影響について詳細に検討した。印加磁場と試料原子における電子の磁気モーメントの相互作用の結果として、スペクトル線にZeeman分裂が現れ、これが発光線の半値幅の増大の原因となることを明らかにした<sup>59)</sup>。

## 6. マイクロ波放電増強型中空陽極グロー放電管

Ferreiraらはマイクロ波誘導放電と中空陽極放電管を組合わせた励起源を報告している<sup>60)</sup>。Fig.10がその模式図である。Wピン状電極よりマイクロ波誘起された電場が主プラズマに伝搬され、プラズマの励起効率を向上させ、その分析特性を改善する。マイクロ波補助放電の効果について、Fe合金中のMn、Siや、Cu合金中のPb、Znを分析対象元素として調べたところ、分析線の種類に依存して3-30倍の強度増感が観測された。これにともない検量線の傾き

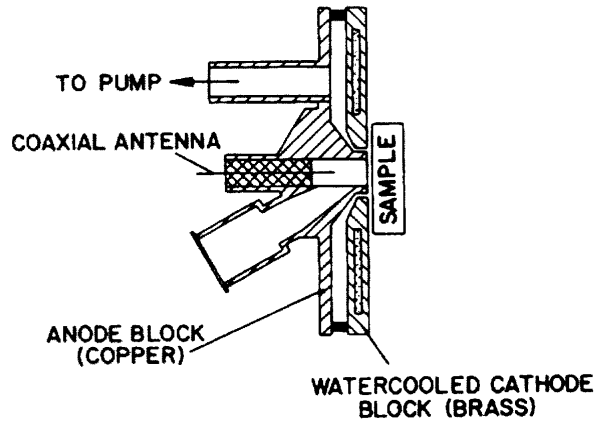


Fig. 10. Schematic diagram of a glow discharge source coupled with microwave power by using a pin antenna. After Ferreira<sup>60)</sup>.

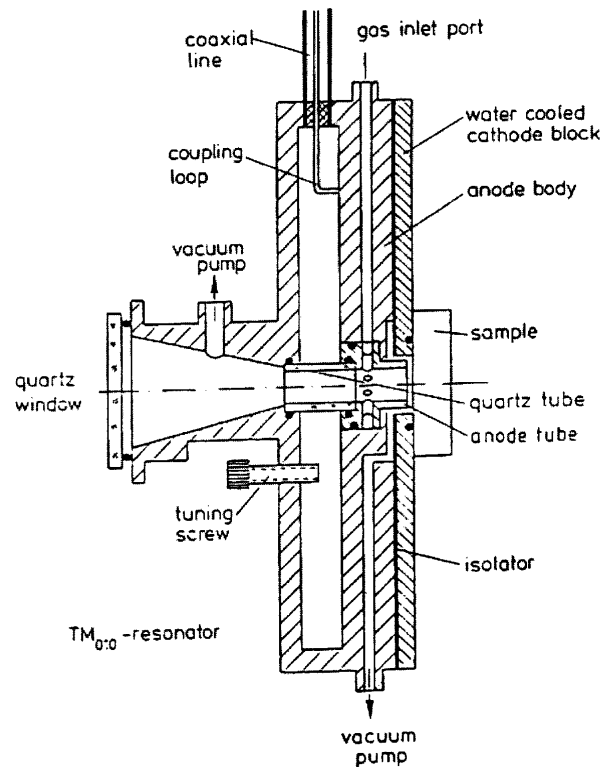


Fig. 11. Schematic representation of a glow discharge excitation source with integrated microwave cavity. After Leis<sup>61)</sup>.

も増大して、例えばPbの場合、通常放電の場合と比較して検出限界は0.23%から0.075%に向上した。

Leisらはマイクロ波放電と中空陽極放電管を組合わせる方法として、空洞共振器を用いる方法を提案している<sup>61)</sup>。Fig.11は、開発された励起源の断面模式図である。マイクロ波プラズマは主プラズマとは別個にBeenakker型の共振器の中で生成し、グロー放電プラズマから飛び出した試料電子が再励起を受けるかたちでその発光強度増大に寄与する。40Wのマイクロ波放電を併用すると、通常放電に比較して発光強度は1-2桁増大する。この増感は励起エネルギー

ギーが低い中性原子の共鳴線で顕著に観察され、その他の発光線ではその効果は小さくなる。さらに、マイクロ波放電は分析線の自己吸収効果を軽減することが可能で、検量線の直線範囲を高濃度側に拡大する。検出限界は使用する分析線の種類により1-10倍改善されるが、励起エネルギーが高い発光線を分析線として採用する必要がある元素、例えばP等では、通常グロー放電管よりも悪い検出限界となる場合がある。また、Leisらはマイクロ波放電増強型の放電管内で生成するプラズマの特性、その励起過程等について詳細に報告している<sup>62,63</sup>。

## 7. 直流印加電圧変調法

バックグラウンド等、測定妨害となる成分から目的信号を選択的に検出するため、あるいは微弱強度の信号検出を目的として、変調法(modulation technique)がさまざまな分光分析に応用されている。GD-OESにおいては、それに印加する直流電圧を制御することによって輝度変調を行う方法が有効である<sup>64-66</sup>。

Fig.12は放電電圧のパターンを模式的に示したものである<sup>64</sup>。通常GD-OESでは直流電圧を放電管に印加して得られた発光強度を直流増幅して記録する。一方、変調法ではプラズマに周期的な変化を与えるため、一定の直流電圧( $V_0$ )に交流成分( $\Delta V$ )を重畳して放電管に印加する(Fig.12b参照)。発光強度の測定はその交流成分の周波数( $f$ )を参照として、これと同じ周波数・位相を持つ信号のみをロックインアンプにより選択的に検出する。

通常測光法と比較して上記の電圧変調法を用いた場合に、どの程度目的信号のsignal-to-noise ratio (SNR)が改善されるかを検討した。Fig.13は、Cuを試料として故意に極めて弱いスパッタリング条件を設定した場合に得られた

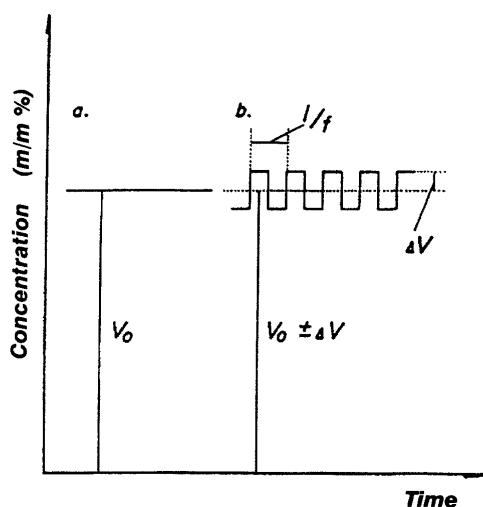


Fig. 12. Voltage patterns employed for a conventional detection method (a) and a d.c. voltage modulation method (b). After Wagatsuma<sup>64</sup>.

Cuの共鳴原子線付近のスペクトルである<sup>64</sup>。300-320nmに存在するバンドスペクトルはOHラジカルに帰属されるもので、Fig.13bに示すように変調法で測定した場合にはCu Iの発光線も明瞭に測定することができる。Cuの発光線Cu I 324.7nmは、通常測光法では、SNR=2程度で辛うじて識別ができるのに対して、変調法ではSNR=30程度の信号として測定ができる。このように、電圧変調法を使用することによりSNRを大きくとることができ、定量分析における検出限界の改善に寄与することができる。

## 8. バイアス電流導入型高周波グロー放電管

### 8.1 動作原理

バイアス電流導入法は、自己バイアス電圧を駆動力とした直流電流を外部負荷回路により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<sup>67</sup>。

Fig.14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。13.56MHzの高周波電力をブ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に、生じ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負の直流電圧が誘起される。この電圧は動作電極付近のシース層に局在して現れ、Arイオンを試料方向に加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( $C_2$ )から構成されるローパスフィルタ回路を使用して直流分を分離すると、放電プラズマの自己バイアス電圧( $V_{bias}$ )を測定することができる。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バイアス電流( $i_{bias}$ )が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(接地極)より試料

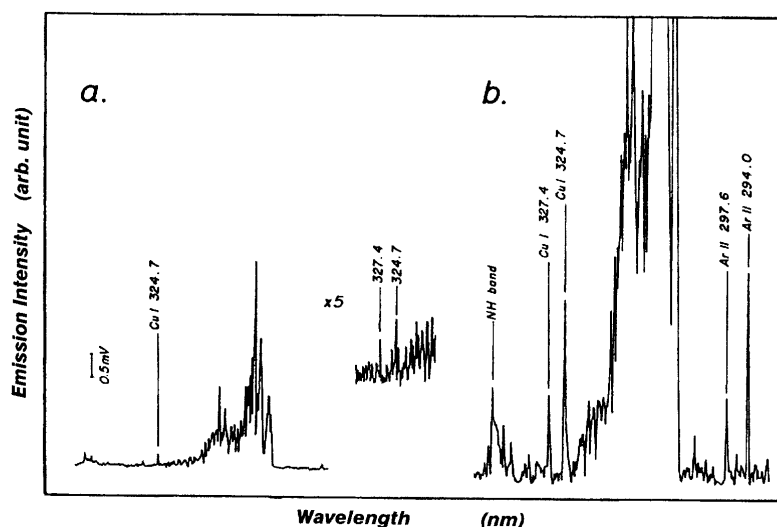


Fig. 13. Spectra of Cu resonance lines obtained with a conventional amplification method (a) and the voltage modulation method (b). After Wagatsuma<sup>64</sup>.



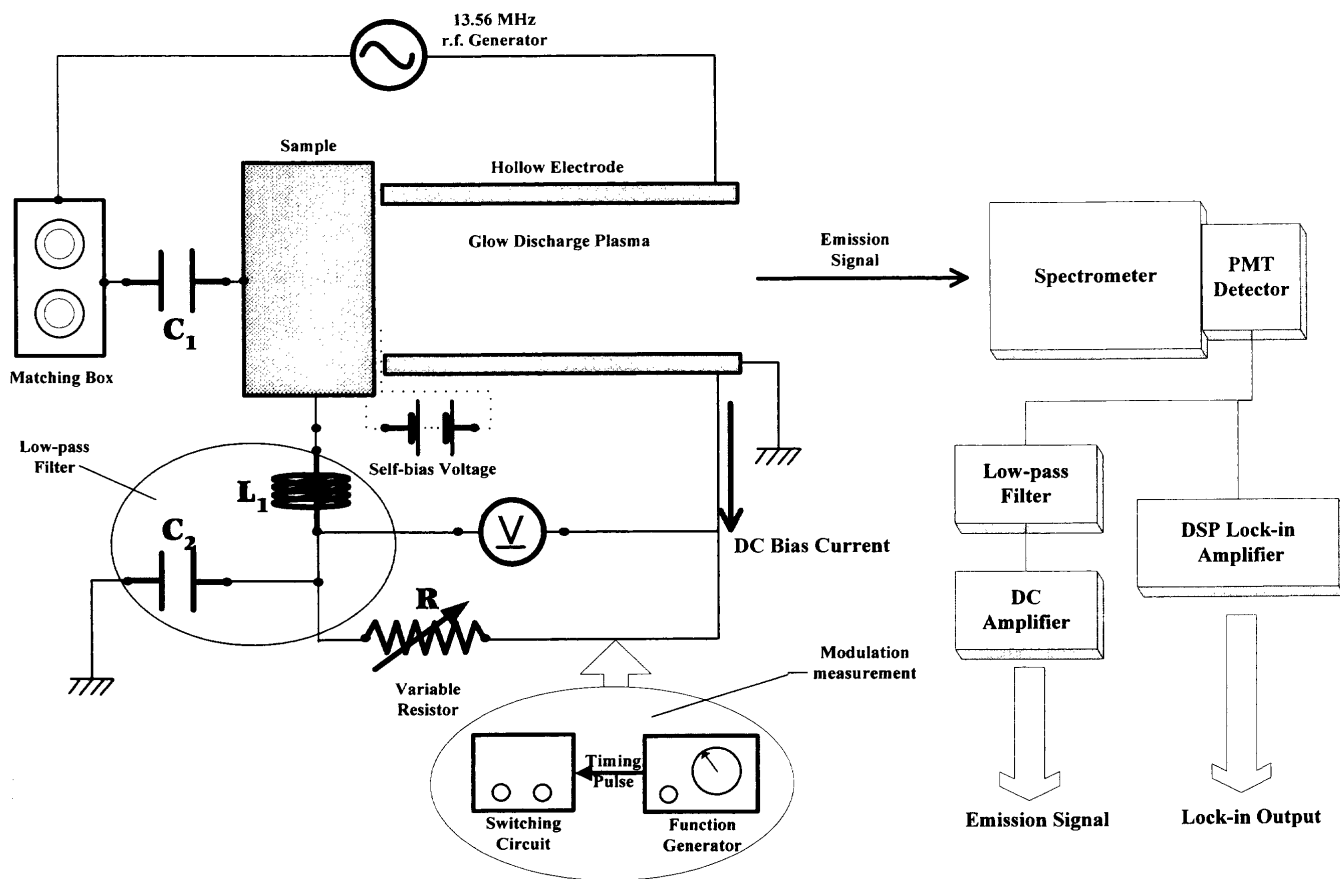


Fig. 14. Schematic diagram of a bias-current controlled r.f. glow discharge excitation source combined with a modulation technique of the bias-current modulation. After Wagatsuma<sup>67,71)</sup>.

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励起衝突の確率を高め、その発光励起に関して高輝度化をもたらすことが期待できる<sup>67-70)</sup>。

この電気回路にさらにスイッチング素子を接続することにより、バイアス電流をパルス化することができる (Fig.14中の付図参照)<sup>71)</sup>。バイアス電流のスイッチングにしたがって、放電管における試料原子の励起過程が変調され、その結果として発光強度は周期的に変動する成分を持つことになる。ロックインアンプによりこの成分のみを選択的に検出することが可能で、このとき雑音成分は完全に除去されるので良好な signal-to-noise ratio (SNR) で発光強度を評価することができる。

また、Fig.14の電気回路において、負荷抵抗器の代わりに外部直流電源を接続した装置構成によってもGD-OESの高感度化が可能である。これは、高周波グロー放電単独で得られるバイアス電圧よりも高い直流電圧を電極間に供給することにより、スパッタリング量を増大させる効果があるためと考えられる<sup>72)</sup>。この場合でもスイッチング素子を付加することによりパルス放電プラズマを得ることができる<sup>73)</sup>。

### 8.2 分光特性

Fig.15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NiI 352.45 nmの発光強度および自己バイアス電圧の変化を測定したものである<sup>67)</sup>。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したがって最大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る<sup>70)</sup>。GD-OESではほとん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<sup>7)</sup>。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。

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、プラズマ電位が比較的小さい(数10 V程度)ことに起因している。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

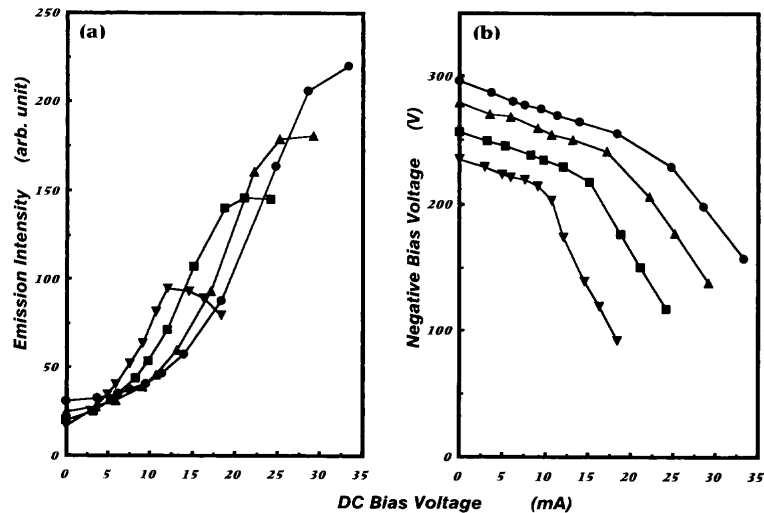


Fig. 15. Variations in the emission intensity of Ni I 352.45 nm (a) and the negative bias voltage (b) as a function of d.c. bias currents. R.f. forward power: 50 W (inverse triangle), 60 W (square), 70 W (triangle), and 80 W (circle). After Wagatsuma<sup>67)</sup>.

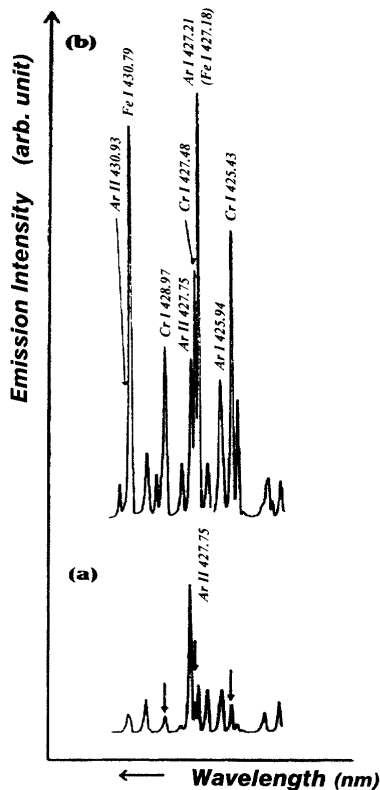


Fig. 16. Spectra of a Fe-0.98 mass% Cr sample in the wavelength range of 422.4–432.0 nm measured with d.c. bias current of 28.5 mA (a) and no bias current (a). After Wagatsuma<sup>68)</sup>.

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。

### 8.3 分光分析への応用

Fig.16は、Fe-0.98 mass%Cr試料を用いた場合の、Crの

Table 2. Statistical data on the calibration curves obtained for Cr I 425.43 nm in Fe-Cr binary alloy standard samples. After Wagatsuma<sup>71)</sup>.

d.c. bias current conducted <sup>a)</sup> (mA)	detection method	calibration curve			detection limit <sup>b)</sup> (m/m %)
		Slope	RSD(%)	R <sup>2</sup>	
0	conventional	107	0.9-1.3	0.9981	1.7x10 <sup>-2</sup>
27.8(245 Hz)	conventional	917	0.2-0.4	0.9994	2.2x10 <sup>-3</sup>
27.8(245 Hz)	lock-in	1689	0.2-0.5	0.9979	8x10 <sup>-4</sup>

a) R.f. power: 80 W; Ar pressure: 332 Pa (2.5 Torr). b) chromium content corresponding to three times the standard deviation of background fluctuations measured at 424.5 nm.

三重項共鳴線の波長近傍におけるスペクトルである<sup>68)</sup>。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。さらに、Fig.16からは直接読み取れないが、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。

Fe-Cr二元合金標準試料<sup>38)</sup>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約28 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ところ、いずれも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<sup>71)</sup>。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。バイアス電流導入法を用

いた場合の検出限界は、通常法に比較して13倍改善され、さらにバイアス電流をパルス化して変調測光法を適用することにより検出限界はさらに2.7倍改善された<sup>71)</sup>。

自己バイアス電流制御法は、GD-OES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。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。

## 9. 結言

GD-OESに使用される中空陽極放電管の特性とその改良に関する研究について述べた。発光分光分析における基礎研究は、特性の優れた励起源の開発に要約できる。溶液試料に関しては、高周波誘導結合プラズマが優れた分析特性を持つ励起源として広範に使用されているのに対して、固体試料の直接分析に対応できる励起源に関しては更なる研究課題があると考えられる。グロー放電プラズマはその有力候補として研究が推進されるべきである。

## 文 献

- 1) W.Grimm: *Naturwissenschaften*, **54** (1967), 586.
- 2) Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, eds. by R.Payling, D.G.Jones and A.Bengtson, John Wiley & Sons, Chichester, (1997).
- 3) Glow Discharge Spectroscopies, ed. by R.K.Marcus, Plenum, New York, (1993).
- 4) R.Mavrodineanu: *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **89** (1984), 143.
- 5) S.Coroli: *J. Anal. At. Spectrom.*, **2** (1987), 661.
- 6) J.A.C.Broekaert: *J. Anal. At. Spectrom.*, **2** (1987), 537.
- 7) K.Wagatsuma: *High Temp. Mater. Process.*, **17** (1998), 97.
- 8) A.Yamamoto: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **3** (1998), 657.
- 9) ISO/TC201/SC8, (2000).
- 10) H.Jäger: *Anal. Chim. Acta*, **58** (1972), 57.
- 11) S.El Alfy, K.Laqua and H.Massman: *Z. Anal. Chem.*, **263** (1973), 1.
- 12) N.Suzuki, J.Yoshikawa and K.Hirokawa: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **22** (1973), 247.
- 13) 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).
- 14) M.Sasabe: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1999), 558.
- 15) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Spectrochim. Acta*, **46B** (1991), 269.
- 16) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Spectrochim. Acta*, **48B** (1993), 1039.
- 17) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Spectrochim. Acta*, **51B** (1996), 349.
- 18) K.Wagatsuma: *Z. Phys.*, **D37** (1996), 231.
- 19) K.Wagatsuma: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 609.
- 20) A.von Engel: *Ionized Gases*, Clarendon Press, Oxford, (1965), 202.
- 21) G.Betz and G.K.Wehner: *Sputtering by Particle Bombardment II*, ed. by R.Behrisch, Springer-Verlag, Berlin, (1981), 3.
- 22) N.Laegreid and G.K.Wehner: *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 365.
- 23) D.Rosenberg and G.K.Wehner: *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 1842.
- 24) B.Chapman: *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York, (1980), 143.
- 25) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Anal. Chem.*, **57** (1985), 2901.
- 26) 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, 東京, (1982), 8.
- 27) K.Wagatsuma: *Bunseki Kagaku*, **41** (1992), 353.
- 28) W.Grimm: *Spectrochim. Acta*, **23B** (1968), 443.
- 29) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Surf. Interface Anal.*, **6** (1984), 167.
- 30) K.Wagatsuma and S.Suzuki: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **358** (1997), 581.
- 31) C.E.Moore: *Atomic Energy Levels Vol. 2*, NBS Stand. Circular 467, US Government Printing Office, Washington DC., (1949), 115.
- 32) E.B.M.Steers and R.J.Fielding: *J. Anal. At. Spectrom.*, **2** (1987), 239.
- 33) E.B.M.Steers and F.Leis: *Spectrochim. Acta*, **46B** (1991), 527.
- 34) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Spectrochim. Acta*, **42B** (1987), 523.
- 35) O.S.Duffendach and J.G.Black: *Phys. Rev.*, **34** (1929), 35.
- 36) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Anal. Chem.*, **56** (1984), 908.
- 37) 鉄鋼の工業蛍光X線分析方法, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1973), 173.
- 38) 鉄鋼の工業蛍光X線分析方法, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1973), 175.
- 39) A.Bengtson and M.Lundholm: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988), 879.
- 40) A.Bengtson: *Spectrochim. Acta*, **49B** (1994), 411.
- 41) R.Payling and D.G.Jones: *Surf. Interface Anal.*, **20** (1993), 787.
- 42) K.Suzuki, T.Ohtsubo and T.Watanabe: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **33** (1987), 36.
- 43) A.Beninghoven, F.G.Rudenauer and H.W.Werner: *Secondary Ion Mass Spectrometry VI*, Wiley Interscience, New York, (1987), 397.
- 44) D.Briggs and M.P.Seah: *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, (1993), 141.
- 45) C.J.Belle and J.D.Johnson: *Appl. Spectrosc.*, **27** (1973), 118.
- 46) J.Pons-Corbeau, J.P.Cazet, J.P.Moreau, R.Bermeron and J.C.Charbonnier: *Surf. Interface Anal.*, **9** (1986), 21.
- 47) R.Bermeron and J.C.Charbonnier: *Surf. Interface Anal.*, **3** (1981), 134.
- 48) W.B.Teo and K.Hirokawa: *Surf. Interface Anal.*, **11** (1988), 421.
- 49) R.Payling: *Spectroscopy*, **13** (1998), 36.
- 50) S.Suzuki, K.Suzuki and K.Mizumo: *Surf. Interface Anal.*, **22** (1994), 134.
- 51) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Surf. Interface Anal.*, **8** (1986), 37.
- 52) Y.Ohashi, Y.Yamamoto, K.Tsunoyama and H.Kishidaka: *Surf. Interface Anal.*, **3** (1981), 134.
- 53) R.M.Lowe: *Spectrochim. Acta*, **31B** (1976), 257.
- 54) D.S.Gough and J.V.Sullivan: *Analyst (London)*, **103** (1978), 887.
- 55) J.V.Sullivan and J.C.van Loon: *Anal. Chim. Acta*, **102** (1978), 25.
- 56) J.V.Sullivan: *Anal. Chim. Acta*, **105** (1979), 213.
- 57) R.A.Kruger, R.M.Bombelka and K.Laqua: *Spectrochim. Acta*, **35B** (1980), 581.
- 58) R.A.Kruger, R.M.Bombelka and K.Laqua: *Spectrochim. Acta*, **35B** (1980), 589.
- 59) N.P.Ferreira, R.A.Kruger and H.G.C.Human: *Spectrochim. Acta*, **36B** (1981), 145.
- 60) N.P.Ferreira, R.A.Kruger and H.G.C.Human: *Spectrochim. Acta*, **38B** (1983), 899.
- 61) F.Leis, J.A.C.Broekaert and K.Laqua: *Spectrochim. Acta*, **38B** (1983), 899.
- 62) F.Leis, J.A.C.Broekaert and E.B.M.Steers: *Spectrochim. Acta*, **46B** (1991), 243.
- 63) N.I.Uzelac and F.Leis: *Spectrochim. Acta*, **47B** (1992), 877.
- 64) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Anal. Chem.*, **56** (1984), 2732.
- 65) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **33** (1984), 320.
- 66) K.Wagatsuma: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 783.
- 67) K.Wagatsuma and H.Matsuta: *Spectrochim. Acta*, **54B** (1999), 527.
- 68) K.Wagatsuma: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 34.
- 69) K.Wagatsuma: *Spectrochim. Acta*, **55B** (2000), 833.
- 70) K.Wagatsuma: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1488.
- 71) K.Wagatsuma and H.Matsuta: *Anal. Sci.*, **15** (1999), 517.
- 72) K.Wagatsuma: *Bunseki Kagaku*, **48** (1998), 95.
- 73) K.Wagatsuma: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **363** (1999), 333.