

直流／高周波グロー放電発光分光法による鋼中鉛の 定量分析のための分析条件の検討

我妻 和明*

Analytical Conditions for Quantitative Analysis of Lead in Steels in Direct-current or
Radio-frequency Glow Discharge Optical Emission Spectrometry

Kazuaki WAGATSUMA

Synopsis : Optimum analytical lines as well as the discharge conditions for lead determination in steel samples were investigated in direct-current and radio-frequency glow discharge optical emission spectrometry (d.c. and r.f. GD-OES). Two emission lines: Pb I 405.784 nm and Pb II 220.356 nm, were compared on their analytical performance in d.c. GD-OES, indicating that the Pb II 220.356-nm line should be selected as the analytical line because the emission intensity is much larger than that of the Pb I 405.784-nm line. Several iron lines were also measured for correcting variations in the sampling amounts so that the emission intensities of Pb II 220.356 nm can be estimated more accurately. Atomic and ionic iron lines, such as Fe I 344.374 nm and Fe II 254.874 nm, having similar excitation energies to Pb II 220.356 nm, were suitable for the internal standard line, because their emission intensities well follow the intensity of the Pb II line when the sampling rate and the excitation conditions are changed. In r.f. GD-OES, a bias-current introduction method was employed for enhancing the emission intensity of the Pb I 405.784-nm line. By conducting of the bias-current of 33 mA at the r.f. power of 80 W, the emission intensities were 12 times larger than those obtained with the conventional plasma. This effect contributes to Pb determination with a higher detection ability in r.f. GD-OES.

Key words: optical emission spectrometry; direct-current and radio-frequency glow discharge plasma; lead; analytical emission line; internal standard emission line.

1. 緒言

鉄鋼素材にはさまざまな元素が不純物として混入しているが、通常の精錬工程において除去が難しく、かつ素材の品質劣化をもたらす元素群が存在する¹⁾。これらの元素は、鉄鋼製品が市中にあるときに混入しスクラップの再製品化の段階で徐々に濃化するためトランプエレメントと呼ばれており、Cu, Sn, Pb, Bi, As, (Zn) 等が知られている²⁾。また、これらの元素の多くは生体有害元素として規制対象となる場合があり、最近の欧州RoHS指令の例にみられるように、鉄鋼製品一般にわたってその元素の含有量の保証に迫られる可能性がある。このようなトランプエレメントの性格から工程管理における分析情報の取得は重要であり、それに応え得る固体試料の直接・迅速分析方法や装置の開発は重要な課題となっている。特に、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。

グロー放電発光分析法 (glow discharge optical emission spectrometry, GD-OES) 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^{3,4)}。また、現在、工程管理分析に広範に使用されているスパーク放電発光分析法では、試料組成や金属組織により不均一なサンプリング (選択放電・選択蒸発) が起こり分析精度の低下をもたらす場合があるが⁵⁾、GD-OESの場合には比較的広い面積範囲から均一にサンプリングすることができるためこの心配がほとんどない。

本研究は、代表的なトランプエレメントであるPbのGD-OESにおける測定条件の検討が目的である。PbはFe母相に対して液相／固相を通じてお互いにほとんど固溶することがないため、鋼組織の中にPb相 (介在物) として不均一に分布している。このような場合にはサンプリングの良否によりPb定量精度が大きく影響を受けるため、均一のサンプリングが期待できPb偏析の影響を受けにくいグロー放電発光分析法の適用が好ましい。本報では、鋼中の0.01 mass% (100 ppm) 程度の微量Pbを対象として、Pb最適分析線の選択および高精度定量のためのFe内標準線の選択について検討したのでその結果を報告する。

Table 1. Instrumentation and the experimental conditions.

Glow discharge excitation source	: Grimm-style structure (Laboratory-made)
hollow electrode distance between the electrodes	: 8 mm in inner diameter
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
(a) DC Discharge	
DC power supply	: Model KL005R540-20 (Glassman High Voltage, Inc., USA)
voltage range	: 0 - 5000 V
current range	: 0 - 500 mA
(b) RF Discharge	
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

2. 実験

グロー放電発光分析のための放電管⁶⁾および直流放電時の測定装置^{7,8)}については既報において報告した。また高周波印加の場合にはバイアス電圧導入法を使用しているが、これに関する動作原理^{9,10)}、測定装置⁹⁻¹²⁾、定量分析への応用^{11,12)}についても既に報告を行っている。Table 1は測定装置と動作条件をまとめたものである。試料は、日本鉄鋼協会会部門、評価・分析・解析部会がトランプエレメント分析用に調製した試料 I-A, I-B を使用した¹³⁾。これらの試料のPb認証分析値の決定はまだ公表されていないが、参考含有量は I-A (0.034 mass%), I-B (<0.001 mass%)である。本研究ではこの参考値を使用してデータを整理している。

3. 結果と考察

3.1 分析線の選択

Table 2はPbの代表的な発光線を示したものである。中性原子線は、 $6p7s-6p^2$ 遷移に帰属される発光線が10数本観察される¹⁴⁾。その中で発光強度の大きい発光線を選択す

Table 2. Lead emission lines for the quantitative analysis in steel samples.

Wavelength (nm)	Assignment		Relative Intensity
	Upper (eV)	Lower (eV)	
PbI 283.306	$7s^3P_1$ (4.3749)	$6p^3P_0$ (0.0000)	100
PbI 363.958	$7s^3P_1$ (4.3749)	$6p^3P_1$ (0.9694)	50
PbI 368.347	$7s^3P_0$ (4.3344)	$6p^3P_1$ (0.9694)	50
PbI 405.784	$7s^3P_1$ (4.3749)	$6p^3P_2$ (1.3205)	200
PbII 220.356	$7s^2S_{1/2}$ (7.3704)	$6p^2P_{3/2}$ (1.7458)	2000
PbII 179.665	$6d^2D_{3/2}$ (8.6465)	$6p^2P_{3/2}$ (1.7458)	
PbII 182.206	$6d^2D_{5/2}$ (8.5503)	$6p^2P_{3/2}$ (1.7458)	

ると、PbI 283.306 nm ($7s^3P_1$, 4.3749 eV) と PbI 405.784 nm ($7s^3P_1$, 4.3749 eV) の2本が適することがわかる。PbI 283.306 nm には強度の大きいFe発光線が近接線として存在し鋼分析には不適であるため、本報ではPbI 405.784 nmのみを分析線として検討した。一方、1価イオンに帰属される発光線も実測できることが報告されている¹⁵⁾。PbII 179.665 nm ($6d^2D_{3/2}$, 8.6465 eV)、PbII 182.206 nm ($6d^2D_{5/2}$, 8.5503 eV) は、電荷移動衝突により選択励起を受ける準位が関係する発光線でありその強度は非常に大きい¹⁵⁾。これらの発光線は真空紫外線領域にあるため専用の分光器が必要となるが、分析線として検討する価値は十分にあると考えられる。本研究で使用した分光装置ではこれらの発光線の測定はできなかったため、代わりにPbII 220.356 nm ($7s^2S_{1/2}$, 7.3704 eV) を用いて分析特性を検討した。この発光線は電荷移動衝突による選択励起の条件は満たしていないが、Arプラズマの場合に比較的高い発光強度が得られる。

Fig. 1およびFig. 2はそれぞれ直流GD-OESを用いて測定した、PbI 405.794 nmとPbII 220.356 nm近傍のスペクトルである。いずれも、放電電圧 700 V, Arガス圧力 530 Paの条件で、I-A (Pb 0.034 mass%) と I-B (Pb <0.001 mass%)の試料を用いて発光強度を比較した。PbI 405.794 nmの波長位置には強度の大きい妨害線はなく定量分析に使用できると考えられるが、I-A試料の結果 (Fig. 1(a)) から明らかのようにその発光強度は小さく、この測定条件では数0.01 mass% (100 ppm)の定量が限界と推定される。一方、PbII 220.356 nmの場合には発光強度が比較的大きく、また、この波長位置ではFeの分光干渉が小さいため分析線として適することがわかる。以下、PbII 220.356 nmを分析線とした場合の発光特性の検討を行った。

3.2 発光特性

Fig. 3は、直流GD-OESにおいてPbII 220.356 nmの発光強度、SBRおよび発光強度の相対標準偏差 (relative standard deviation, RSD) の放電電圧に対する依存性を測定したものである。この場合、Arガス圧力を一定 (530 Pa) とする定電圧動作を用いた。Pb発光強度は放電電圧と共に単調に上昇しそれに従ってSBRも増大する。これは放電電圧

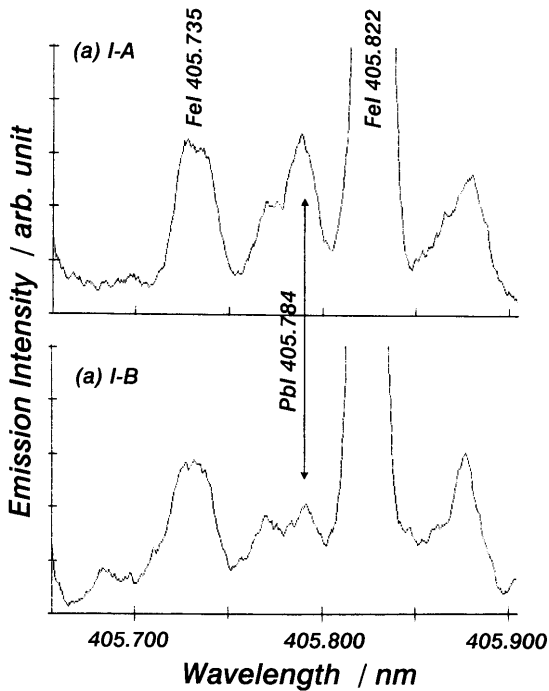


Fig. 1. Spectra of I-A (a) and I-B (b) samples in the neighborhood of Pb I 405.784-nm line. Discharge voltage: 700 V; Ar gas pressure: 530 Pa.

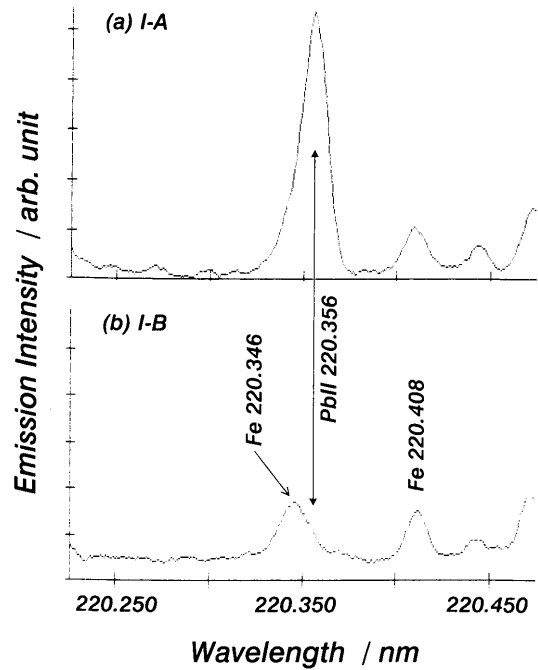


Fig. 2. Spectra of I-A (a) and I-B (b) samples in the neighborhood of Pb II 220.356-nm line. Discharge voltage: 700 V; Ar gas pressure: 530 Pa.

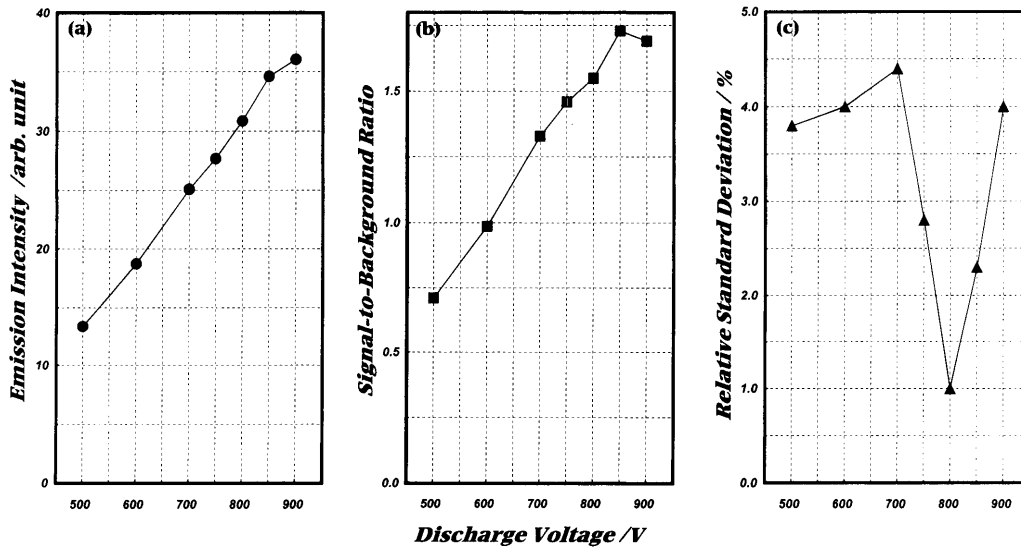


Fig. 3. Variations in the emission intensity (a), the signal-to-background ratio (b), and the relative standard deviation (c) of Pb II 220.356-nm line as a function of the discharge voltage. Sample: I-A; Ar gas pressure: 530 Pa.

の増加によりスパッタリング量が増加し、プラズマ内における試料原子の密度が高くなりそれに伴い励起種の存在量も高められた結果と考えられる。放電電圧900 VでSBRが飽和傾向となるのは、高電圧でのバックグラウンド強度の増大が顕著になることに起因している。また、RSDは放電電圧800 Vで極小値を示し、それ以上の電圧ではRSDは増加に転じ発光強度の測定精度は低下する。これは高電圧ではグロー放電自体の安定性が低下するためである。以上の検討から、直流GD-OESの最適放電電圧として、800~850 Vが推奨できる。Table 3は放電電圧 850 V, Arガス圧力

Table 3. Emission intensities of the Pb I 405.784-nm and the Pb II 220.356-nm lines at the dc discharge voltage of 850 V and the Ar gas pressure of 530 Pa.

Emission Line (nm)	Sample	
	I-B (Pb <0.001 %)	I-A (Pb 0.034 %)
Pb I 405.784	270	600
Pb II 220.356	310	2650

530 Paの条件で得られた、Pb I 405.794 nmとPb II 220.356 nmの各試料の発光強度を示したものである。試料中のPb認証値は確定していないため定量限界等の決定はできないが、Pb II 220.356 nmを分析線とした場合にはPb 0.001 mass%程度までは定量に適用できるものと考えられる。

3.3 Fe内標準線の選択

GD-OESは固体試料の直接分析法であるため、測定毎のサンプリング量を補正する目的で内標準線が使用される。適切な内標準線との強度比を求めることにより高い定量精度が期待できる。鋼分析の場合には、マトリックス成分であるFeの発光線を内標準線として選択するのが通常であるが、多数のFe発光線が観察できるため選択肢は広く、内標準線としての適性を詳細に検討することが可能である。内標準線が持つべき特性として、スパッタリング量の増減に正確に追従すること、励起条件（放電条件）の変化に対して分析線と同様に追従することが挙げられる。これら2つの条件を満足する場合には、分析線と内標準線の強度比は放電条件に依らず一定となることが期待できる。また、スパッタリング量の増減を正確に反映するためには、

Table 4. Atomic emission lines of iron for the internal standard in Pb determination.

Wavelength (nm)	Assignment		Relative Intensity	Transition Probability ($\times 10^8$)
	Upper (eV)	Lower (eV)		
FeI 368.305	4p 3F_2 (3.4169)	4s 3D_3 (0.0516)	8	0.014
FeI 370.782	4p 3F_1 (3.4301)	4s 3D_2 (0.0873)	15	0.022
FeI 379.851	4p 3F_3 (4.1776)	4s 3F_4 (0.9146)	18	0.355
FeI 379.955	4p 3F_4 (4.2203)	4s 3F_3 (0.9581)	25	0.659
FeI 341.017	4p 3F_2 (7.0494)	4s 3P_1 (3.4148)	4	2.35
FeI 355.374	4p 1G_4 (7.0609)	4s 1H_3 (3.5731)	10	7.29
FeI 359.962	4p 3F_4 (7.0164)	4s 1H_3 (3.5731)	5	1.62

自己吸収のない発光線を選択しなければならない。既に示したように、GD-OESによる鋼中のPb分析のためにはPb II 220.356 nmが分析線として推奨できる。この発光線はI価イオン線で励起エネルギーが比較的高いため、最適のFe内標準線の検討が必要とされる。

Table 4とTable 5はそれぞれ検討したFeの中性原子線とI価イオン線をまとめたものである。いくつか異なる励起エネルギーを持つ発光線が選ばれ、最も励起エネルギーの低いFe原子線に関しては、遷移確率が非常に小さく自己吸収が殆どないと考えられるFe I 368.305 nmとFe I 370.782 nmを使用した。Fig. 4とFig. 5はPb II 220.356 nmとそれぞれのFe発光線の強度比を、放電電圧を500 Vから900 Vにわたって測定した結果である。Fig. 4(c)とFig. 5(b)のデータが放電電圧に対して殆ど依存性がなく一定値を取り、Pb II 220.356 nmと同時に測定する内標準線として適していることがわかる。Fig. 4(c)とFig. 5(b)のFe発光線の励起エネルギーはそれぞれ約7.0 eV、7.6 eVであり、Pb II 220.356 nmの励起エネルギー7.34 eVと近い値を持っている。FeとPbは比較的近いイオン化電位(Fe 7.86 eV, Pb 7.42 eV)であることを考慮すれば、これらの結果は、励起エネルギーの

Table 5. Ionic emission lines of iron for the internal standard in Pb determination.

Wavelength (nm)	Assignment		Relative Intensity	Transition Probability ($\times 10^8$)
	Upper (eV)	Lower (eV)		
FeII 261.762	4p $^4D_{5/2}$ (4.8178)	4s $^4D_{5/2}$ (0.0516)	90	2.64
FeII 262.167	4p $^4D_{1/2}$ (4.8488)	4s $^4D_{1/2}$ (0.1211)	30	0.98
FeII 262.567	4p $^4D_{9/2}$ (4.7682)	4s $^4D_{7/2}$ (0.0477)	150	3.4
FeII 254.833	4p $^4G_{5/2}$ (7.5680)	4s $^4P_{3/2}$ (2.7043)	80	1.2
FeII 254.874	4p $^4P_{1/2}$ (7.5672)	4s $^4P_{3/2}$ (2.7043)	150	3.4
FeII 256.841	4p $^4D_{3/2}$ (7.6041)	4s $^4P_{1/2}$ (2.7784)	35	1.76

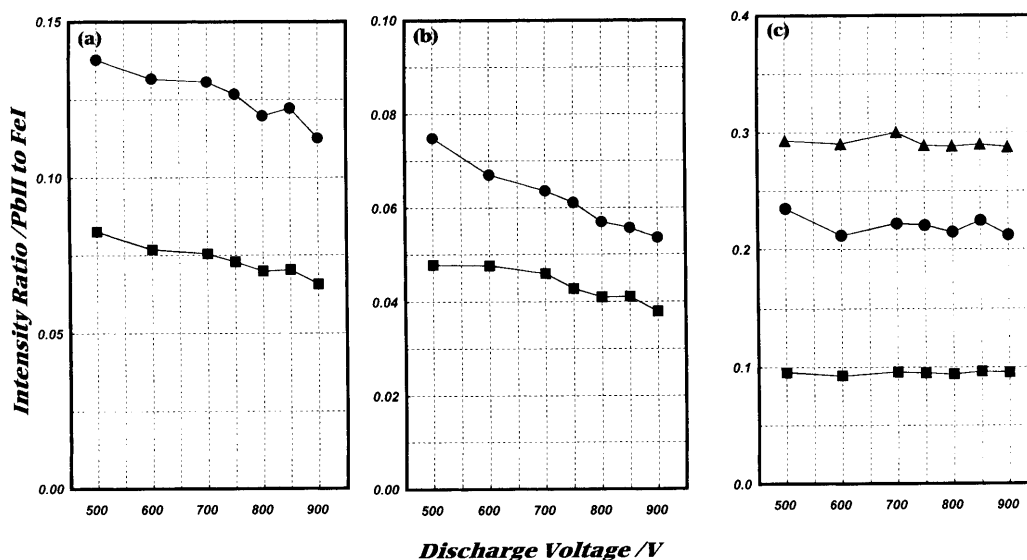


Fig. 4. Variations in the intensity ratio of the Pb II 220.356-nm line to several atomic lines of iron as a function of the discharge voltage. Iron lines: (a) Fe I 368.305 nm (circle) and Fe I 370.782 nm (square), (b) Fe I 379.851 nm (circle) and Fe I 379.955 nm (square), (c) Fe I 355.374 nm (square), Fe I 359.962 nm (circle), and Fe I 341.017 nm (triangle); Ar gas pressure: 530 Pa.

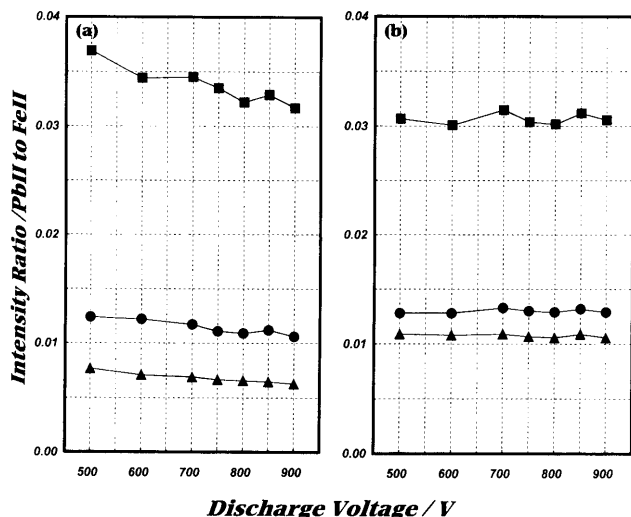


Fig. 5. Variations in the intensity ratio of the Pb II 220.356-nm line to several ionic lines of iron as a function of the discharge voltage. Iron lines: (a) Fe II 261.762 nm (circle), Fe II 262.167 nm (square), and Fe II 262.567 nm (triangle), (b) Fe II 254.874 nm (circle), Fe II 256.841 nm (square), and Fe II 254.833 nm (triangle); Ar gas pressure: 530 Pa.

Table 6. Emission intensity of the Pb I 405.784-nm line with dc bias currents of 0 mA and 33 mA at the rf forward power of 80 W and the Ar gas pressure of 470 Pa.

Bias current (mA)	Sample	
	I-B (Pb <0.001 %)	I-A (Pb 0.034 %)
0	120	250
33	370	2600

類似した発光線は励起条件の変動に対して同様な強度依存性を示すことに起因していると考えられる。

3.4 バイアス電流導入法を用いた高周波 GD-OES による Pb 定量

バイアス電流導入法は、励起エネルギー 3~6 eV の中性原子線の発光強度を 10 数倍増大させることができる高周波 GD-OES における励起法である。その詳細は既報にて公開した^{9,10)}。発光強度の増感率は励起エネルギーに依存して大きく変動する^{12,16)}。

直流 GD-OES の測定結果 (Fig. 1) と同様に、高周波 GD-OES の場合も Pb I 405.794 nm の測定感度はそれほど高くない。しかしながら、この発光線の励起エネルギーは 4.3749 eV でありバイアス電流導入法により発光強度の増大が期待できる¹²⁾。Table 6 は、高周波電力 80 W, Ar ガス圧力 470 Pa (3.5 Torr) の測定条件で得られた Pb I 405.794 nm の発光強度であり、バイアス電流が 0 mA (通常法) と 33 mA の測定結果を示している。I-A 試料 (Pb 0.034 mass%) にお

ける発光強度は 12 倍増大し検出感度の向上に寄与するものと考えられる。なお、I-B 試料においても強度増大が観察されるが、これは Pb I 405.794 nm の波長位置近傍にある (Fig. 1 参照)、Fe に起因すると推定される発光線の強度もバイアス電流により増大した結果と考えられる。一方、Pb II 220.356 nm は励起エネルギーが高くバイアス電流導入による増感は期待できない¹⁶⁾。

4. 結言

鋼中 Pb の直接・迅速分析を目的として、グロー放電発光分析法の測定条件を検討した。直流 GD-OES の場合には Pb II 220.356 nm が分析線として推奨できる。これは、Pb 分析用に従来より使用されてきた Pb I 405.794 nm と比較して発光強度が大きく、検出感度が優れていることに起因している。また、Pb II 220.356 nm を用いた定量分析の高精度化のためには、Fe I 344.374 nm や Fe II 254.874 nm のような、励起エネルギーのほぼ等しい Fe 中性原子線または I 価イオン線が内標準線として適する。高周波 GD-OES の場合には、バイアス電流導入法により Pb I 405.794 nm の発光強度が 10 倍程度の増大し、その定量限界の改善に寄与する。

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。

本研究で使用した試料 I-A, I-B は日本鉄鋼協会学会部門評価・分析・解析部会において調製されたものである。

文 献

- 1) S.Hayashi: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **8** (2003), 13.
- 2) 日本鉄鋼協会高温プロセス部会編: 鉄スクラップ中のトランブエレメント分離法に関する基礎的検討 (1996).
- 3) R.Payling, D.G.Jones and A.Bengtson (Eds.): *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons, Chichester, (1997).
- 4) R.K.Marcus (Ed.): *Glow Discharge Spectroscopies*, Plenum, New York, (1993).
- 5) 佐伯正夫: 鉄鋼の迅速分析, 地人書館, (1998), 86.
- 6) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Surf. Interface Anal.*, **6** (1984), 167.
- 7) H.Morita, K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Surf. Interface Anal.*, **17** (1991), 116.
- 8) K.Wagatsuma: *Bunseki Kagaku*, **48** (1999) 457.
- 9) K.Wagatsuma and H.Matsuta: *Spectrochim. Acta*, **54B** (1999), 527.
- 10) K.Wagatsuma: *Spectrochim. Acta*, **55B** (2000), 833.
- 11) K.Wagatsuma: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 34.
- 12) K.Wagatsuma and H.Matsuta: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1488.
- 13) 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会編: 鋼中の微量トランブ元素分析法の開発, 日本鉄鋼協会, 東京, (2004).
- 14) A.N.Zaidel, V.K.Prokof'ev and S.M.Raiskii: *Spectraltabellen*, Verlag Technik, Berlin, (1961).
- 15) K.Wagatsuma: *Bunseki Kagaku*, **41** (1992) 353.
- 16) K.Kodama and K.Wagatsuma: *Spectrochim. Acta*, **59B** (2004), 429.