

減圧雰囲気を用いたアルゴンスパーク放電プラズマの分析特性

中村 修也*・我妻 和明*

Analytical Performance of Argon Spark Discharge Plasma under Reduced Pressures

Shuya NAKAMURA and Kazuaki WAGATSUMA*

Synopsis : The emission intensities, the signal-to-background ratios (SBR), and the relative standard deviations (RSD) for Cu I 324.75 nm and Cu II 224.70 nm were measured in spark discharge optical emission spectrometry (SD-OES) when the argon plasma was operated under reduced pressures. The SBRs increase with decreasing argon pressures, yielding about 4-times larger values compared to those in the ambient-pressure condition. In these cases, the RSDs are less altered at argon pressures of 10–40 kPa. The reason for this effect is that the background intensities are drastically reduced because the continuum by electron collisions decreases under the reduced-pressure conditions. The reduced-pressure argon plasma would contribute to the improvement in the analytical performance in SD-OES.

Key words: spark discharge optical emission spectrometry; low-pressure spark plasma; argon; copper; signal-to-noise ratio; signal-to-background ratio.

1. 緒言

鉄鋼業においては、その生産現場において固体試料の直接分析法が広範に使用されており、工程管理や品質検査に必要な分析情報を提供している。スパーク放電発光分析法（通称カントバック法）(spark discharge optical emission spectrometry, SD-OES)は¹⁾、迅速分析技術として製鋼工程に欠くことのできないものであり、鉄鋼製造プロセスの進歩と共に改良が重ねられてきた²⁾。特に近年では、不純物元素の含有量を低減する製鋼技術が確立されたことにより、極微量元素の分析精度の向上が大きな課題となっている。

1950年代にスパーク放電プラズマに関する基礎研究が行われ、放電特性等の解明が進み、本法の実験因子の決定等に多くのデータを供給した^{3,4)}。その後1970年代に多チャンネル分光器と光電測光法を組み合わせた測定装置が市販され、本法は鉄鋼分析への運用段階となり現在に至っている²⁾。分析装置としての実用化が実現した後では励起機構の解明等の基礎研究はあまり報告されていない。特に、減圧雰囲気におけるスパーク放電プラズマの分光特性に関しては研究例が少ない⁵⁾。

最近の分光装置、特に検出素子の進歩は著しく、スパーク放電のような不連続現象に関して詳細な分光情報を容易に測定することが可能となっている。一方、波長表をはじめとする分光特性に関する知見は、1950年代の写真測光

法のデータに基づいたものが使用されており、これらの特性の再評価が必要であると考えられる。カントバック法の高感度・高精度化を図るためには、スパーク放電に起因する励起/発光現象を詳しく解析する必要があると考えられる。特に、減圧雰囲気における放電プラズマでは、大気圧条件と比較して放電時の電子流の運動エネルギーの伝達効率が変わるため、SD-OESの測定条件のさらなる最適化が実現できる可能性がある。本報告では、減圧下におけるアルゴンスパーク放電プラズマについて、発光強度、信号対バックグラウンド強度比(signal-to-background ratio, SBR)、及び相対標準偏差(relative standard deviation, RSD)のガス圧依存性を中心に測定を行ったのでその結果を報告する。

2. 実験

2.1 スパーク放電プラズマの過渡特性

スパーク放電は2電極間に生じる間歇的な絶縁破壊に基づくものであり、通常はコンデンサの充放電により制御される。放電プラズマは断続的な気体の絶縁破壊（高速の電子流）により生成する。SD-OESは、スパークにより電極から蒸発した試料原子が、スパーク放電プラズマ中で電離・励起を受け、その後脱励起する際に放出される原子発光線を分光検出するものである¹⁾。間歇的な放電であるところから、スパーク放電プラズマにより励起される発光線もパルス状の信号強度を与える。従って、その分析応用に

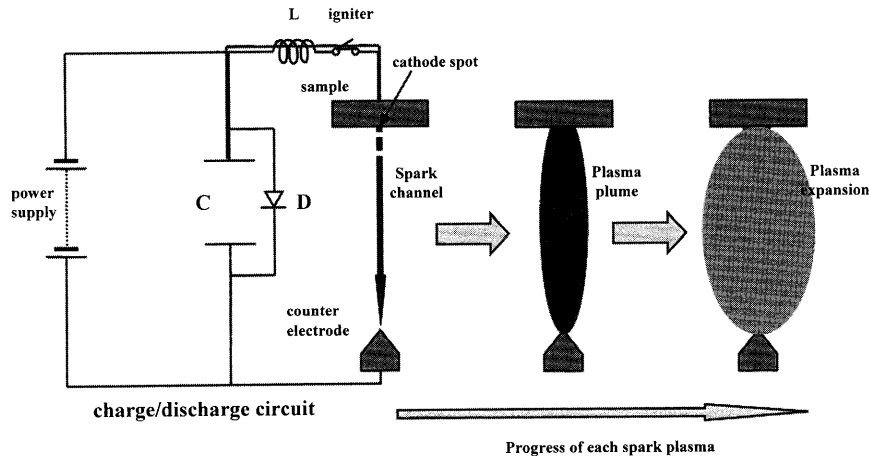


Fig. 1. Model of the transient process in spark discharge plasma.

においては、発光信号を適切なアルゴリズムの下で積分して検出する測定法が採用される²⁾。

Fig. 1に模式的に示すように、スパーク放電プラズマは空間的な経時変化を伴う。絶縁破壊は陰極試料の表面に発生する陰極点と対電極間にできるスパークチャンネルにより開始される。スパークチャンネルは高速/高密度の電子流であり、放電空隙において雰囲気ガスと衝突して運動エネルギーを与え、ガス分子/原子を電離・励起してプラズマ状態を作り出す。試料原子は陰極点において加熱蒸発されることによりプラズマに取り込まれ、電極間を流れる一次電子やスパークチャンネル内で生成した高速原子等との衝突により励起を受ける。放電開始後、複数の陰極点が発生することにより、スパークチャンネルは拡張してプルーム状のプラズマとなり、この中で、試料原子は一次電子やガス原子のイオン化により発生する二次電子、さらに高速原子等との衝突によりエネルギーを得て励起を受ける。その後、コンデンサーの放電がほぼ完了して、放電電流（一次電子）が殆ど流れない状態となっても、プラズマは一定時間は膨張してその後消滅する。この膨張プラズマの段階においても試料原子は励起され発光信号を与える。この場合の試料原子の励起は、電子衝突ではなく寿命の長い準安定ガス原子との衝突などにより起こる。放電初期では、高密度の一次電子が存在するため活発な励起・電離が起こり、試料原子/イオンの発光強度は大きいですが、同時に一次電子の制動放射に起因するバックグラウンド強度も大きい。一方、放電終期や膨張プラズマの段階では、スパーク放電からの直接的なエネルギー伝搬はないため、試料原子の発光線強度は小さくなるが、バックグラウンド強度も著しく小さくなるため発光分析に対しては良好な測定条件となると考えられる。

雰囲気ガスの圧力は一次電子との相互作用を決める重要なパラメータであり、これを制御することによりその特性を大幅に変化させることが可能であると考えられる。減圧雰囲気におけるスパーク放電プラズマでは、一次電子とプ

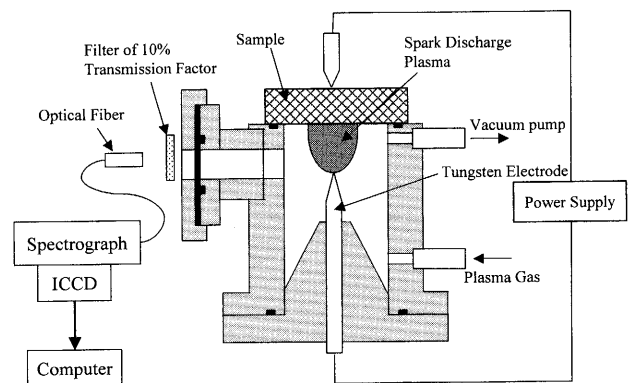


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

ラズマガスの衝突頻度が低下するためバックグラウンド強度の低減が期待できるが、一次電子よりのエネルギー供与は減少する。このため減圧SD-OESを分析応用するためには最適動作条件を決める必要がある。

2.2 実験装置と方法

Fig. 2に測定装置の模式図を示す。発光部は島津製作所製PDA-5520IIを用いた。放電セル内部を減圧にするため、バイトンゴムガスケットで真空シールができる放電チャンバを自作して標準品と付け替えて使用した。本実験で使用した放電の主電圧は500V、放電の繰り返し周波数は500Hzを用いた。試料チャンバを油回転ポンプで排気しながら、アルゴンガスを5kPaから100kPaの範囲で導入した。圧力はピラニ真空計(ULVAC, GP-2A)及び静電圧力真空計(ULVAC, GM-2001)により測定した。試料には純銅ブロック(99.9%)を用い、対電極はタングステンである。極間間隔は4mmに設定した。発光光は試料電極上約5mmの部位を中心に光ファイバにより集光した。

ICCD検出器(Andor, DH501-18F-03)を備えた分光写真機(SOLAR TII, MS3504)により発光スペクトルを測定した。分光器のゲート開放時間により、一定の時間における積分強度によるスペクトル(波長範囲20nm)を測定することができる。一般的な測定条件として、分光器のゲート幅を

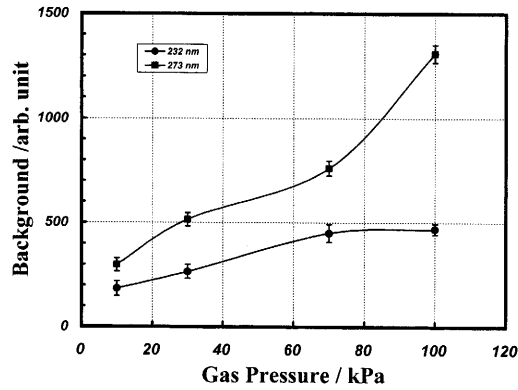


Fig. 3. Variations in the background intensity measured at 232 nm (square) and 273 nm (circle) as a function of the argon pressure.

0.5 sと設定し、スパーク周波数 500 Hzで250発分のスパーク放電プラズマによる発光を積分（平均化）したものを記録した。

3. 結果と考察

3.1 プラズマガス圧力の効果

Fig. 3は232 nmおよび273 nmにおけるバックグラウンド強度のアルゴン圧力依存性を調べたものである。アルゴン圧力が低いほどバックグラウンド強度が小さくなり、その変化は長波長(273 nm)において顕著に表れることがわかる。これは減圧雰囲気にするにより、スパークチャンネルにおける高速電子の制動衝突が起こりにくくなり、連続スペクトル強度が減少することが原因である。次に銅の中性原子線およびイオン線の積分強度のアルゴン圧力依存性を調べた。Fig. 4, 5はその結果であり、原子共鳴線Cu I 324.75 nm (3.82 eV) とイオン線Cu II 224.70 nm (15.9 eV)の発光強度 (a), 信号対バックグラウンド強度比(SBR) (b), 及び相対標準偏差(RSD) ($n=5$) (c)のアルゴンガス圧力に対する変化を測定したものである。原子線の場合(Fig. 4), 発光強度は大気圧雰囲気(100 kPa)において最大値を与えるが, SBR値は減圧雰囲気(10 kPa)のほうが4倍程度増大し分析特性が改善される。このときの信号強度の変動を示すRSDは5%程度であり, 大気圧と比較して減圧プラズマは同程度の分析精度が得られる。SBRが増大する原因は, 減圧雰囲気にするによりバックグラウンド強度が大幅に低下するためである。一方, イオン線の場合には(Fig. 5), 発光強度自体も減圧雰囲気(30 kPa付近)で極大値を示し, 同様にSBRも減圧下において増大することがわかる。Fig. 4, 5には大気圧条件でヘリウムを用いた測定結果も示した(図中の▲)。原子線/イオン線のいずれの場合にもヘリウムガスを使用すると発光強度は減少するが, 特に原子線の場合にその減少は著しい。これはヘリウムプラズマにおいて試料の導入量が大きく減少するためであるが, イオン線の場合には大きな内部エネルギーを持つヘリウム励起種が

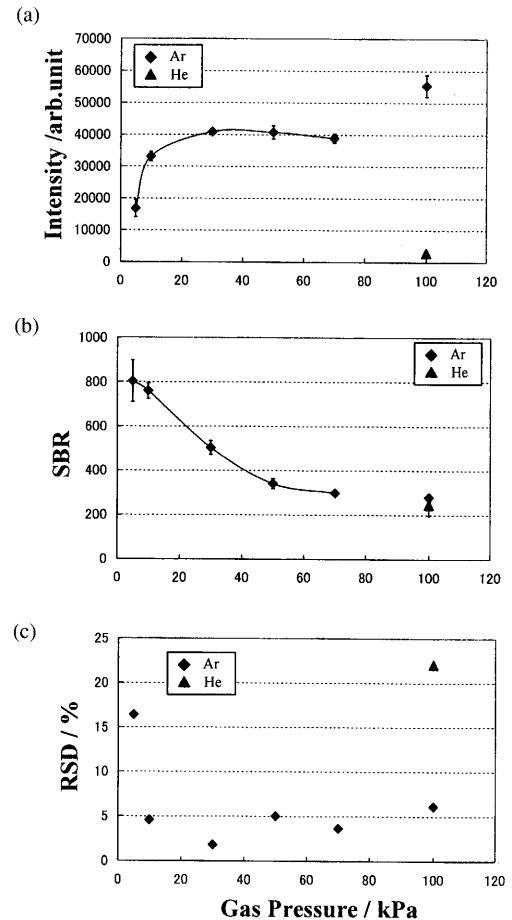


Fig. 4. Argon pressure dependence of the net emission intensity (a), SBR (b), and RSD (c) for Cu I 324.75 nm. Plasma gas: argon (diamond) and helium (tri-angle).

その電離・励起過程に寄与するため, その減少傾向を緩和することが推定される。Fig. 4, 5において2種類のプラズマを比較した場合に, SBR値は原子線では同程度となりイオン線では逆に大きくなる結果が得られたのは, プラズマ中における原子線とイオン線の励起機構の差異によるものと考えられる。

電子衝突はプラズマガスの励起・電離を引き起こし, スパークプラズマを維持するために必要とされる素過程であるので, プラズマガス圧力が低下し衝突頻度が小さくなると放電プラズマが生起しなくなると考えられる。実測においても, アルゴン圧力を5 kPa以下とすると放電が不安定となり発光強度が著しく低下した。また, ヘリウムは減圧雰囲気では放電が不安定となった。これは, アルゴン原子と比較してヘリウム原子の電子阻止能が低いためであり, 高速電子の制動放射に起因する連続スペクトルの強度が小さくなるのと同時に, プラズマガス粒子に対しても衝突による運動エネルギーの分配が小さくなる。試料原子の発光強度が小さいのはこの理由による。

アルゴン圧が数10 kPaの範囲では高いSBRで発光強度を測定することが可能であり, 減圧条件を用いた分析応用の

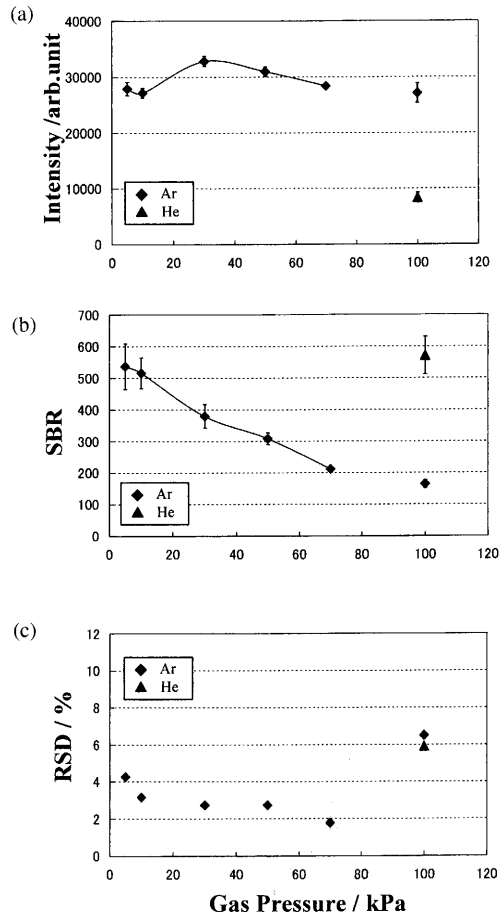


Fig. 5. Argon pressure dependence of the net emission intensity (a), SBR (b), and RSD (c) for Cu II 224.70 nm. Plasma gas: argon (diamond) and helium (triangle).

可能性を示唆するデータを得た。一方、ヘリウムガスでは連続発光の寄与がさらに小さいプラズマを得ることができるが、試料の発光強度が非常に弱くなるため実際分析への適用は難しいと考えられる。

3.2 積分時間

Fig. 6は、アルゴンガス圧力を100 kPa（大気圧）と30 kPa（減圧）とした場合の原子共鳴線Cu I 324.75 nmの発光強度SBRの積分時間依存性である。大気圧と比較して減圧条件の場合に高いSBR値が得られており、特に積分時間として大きな値を取ることができることが減圧雰囲気プラズマの特長である。これは、減圧においてバックグラウンド強度が大幅に低下する測定条件が実現するためである。

この結果は、減圧雰囲気では比較的長い時間にわたって信号強度の平滑化が可能であることを示しており、SD-OESの分析精度を向上させるための測定方法として採用できるものと考えられる。

3.3 検量線

アルゴンガス圧力の検量線の測定精度に与える効果を調べるために、Fe-Cu 2元系試料を用いて測定を行った。試料は3種のFe-Cu合金標準試料であり、Cu含有量は0.2,

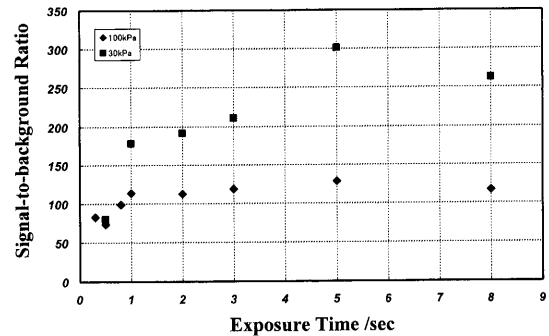


Fig. 6. Variations in SBR for Cu I 324.75 nm as a function of the exposure time. Argon pressure: 30 kPa (square) and 100 kPa (circle).

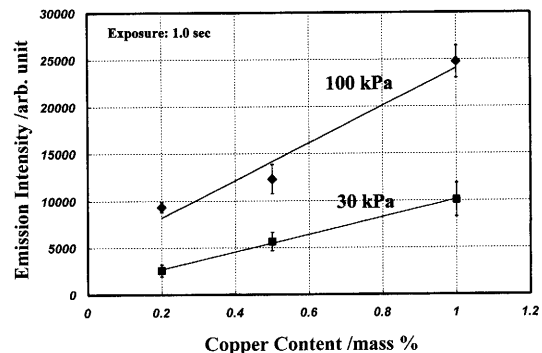


Fig. 7. Calibration curves for Cu I 324.75 nm at Ar pressures of 100 kPa and 30 kPa.

0.5, 1.0 mass%（蛍光X線分析用標準試料，日本鉄鋼連盟）である。分析線はCu I 324.75 nmであり、アルゴンガス圧力を100 kPaと30 kPaである。積分時間は1.0 sとした。Fig. 7がその結果である。大気圧雰囲気のほうが発光強度が大きいため（Fig. 4a参照）検量線の傾きは大きい、バックグラウンド強度は減圧雰囲気のほうが大きく低下している。また、検量線の直線相関も減圧条件のほうが明らかに良い。定量下限等を定量的に評価するためには、Cu含有量の小さい試料群を用いて更に検討を要するが、大気圧と比較して減圧雰囲気のほうが分析性能が改善したものと考えられる。

4. 結言

減圧アルゴン雰囲気を用いたスパーク放電プラズマは大気圧条件と比較して分析特性が向上することがわかった。良好な分析特性を得るためには、アルゴンガスの圧力が重要な実験因子であり、20~40 kPa程度の圧力が推奨できる。減圧雰囲気における発光特性は、スペクトル線の種類により異なり、分析条件のさらなる最適化のためにはそれぞれの励起機構の考察も含めた検討が必要と考えられる。詳細な解析を行うためには、スパーク放電プラズマの時間変化を追跡することができる、時間分解測光によるデータが必要であり、これに関しては研究を継続中である⁶⁾。

また、SD-OESの実際分析では試料のプラズマ供給量を補正するために内標準線によるデータ処理が不可欠である。特に鋼の実際分析においては鉄の内標準線との同時測定が必要とされる。本研究では使用した分光器の制約から検量線の測定時に鉄内標準による補正を行っていないが、多チャンネル型の分光器に置き換えればこのような測定も可能であり分析精度の向上が期待できる。

文 献

- 1) 村山精一、高橋務編：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).
- 2) 佐伯正夫：鉄鋼の迅速分析、地人書館、東京、(1998).
- 3) J.P.Walters and H.Malmstadt: *Anal. Chem.*, **37** (1965), 1484.
- 4) S.Mandelstam: *Spectrochim. Acta*, **15** (1959), 255.
- 5) J.P.Walters: *Appl. Spectrosc.*, **23** (1969) 317.
- 6) S.Nakamura and K.Wagatsuma: (2006) to be published.