報 文

印加電圧変調法によるグロー放電発光スペクトル
の高感度測定

—低合金鋼中の微量添加元素の定量分析への応用—

我 妻 和 明・広 川 吉 之 助

東北大学金属材料研究所・仙台市片平 2-1-1 (〒980)

(1984年7月16日受理)

High Sensitivity Measurement of Glow Discharge Emission Spectra
with an Applied Voltage Modulation TechniqueApplication to Quantitative Analysis of Minor Elements
in Low-Alloyed Steels—

Kazuaki WAGATSUMA and Kichinosuke HIROKAWA

The Research Institute for Iron, Steel, and Other Metals, Tohoku University,
2-1-1 Katahira, Sendai 980, Japan

(Received July 16, 1984)

A voltage modulation technique was applied to the high sensitivity measurement for a glow discharge spectrometry. The radiation emitted from the glow discharge plasma can be periodically varied by a cyclic variation in input voltage and can be selectively detected against predominant noises with a lock-in amplifier. As compared to a conventional detection method, the signal-to-noise ratio was improved by a factor of 20~50. By this modulation spectrometry, quantitative detection of minor elements in some low-alloyed steels was achieved for the application to elemental analysis.

1. 緒 言

原子吸光分光法、発光分光法あるいは原子蛍光分光法等において、元素の定量分析を行う場合、その検出限界を向上させるためには、信号を可能な限り低い雑音レベルで測光し、バックグラウンドの変動などから完全に分離することが必要である。変調分光法は、はるかに大きい雑音中に埋もれている目的信号を選択的に検出する手段として、種々の分光測定に応用されている^{1)~6)}。変調法は、その動作原理によって、波長変調^{1), 2)}、位相変調^{3), 4)}、振幅変調^{5), 6)}等のように分類することができるが、

一般には、光チョッパーを用いた振幅変調方式による測定が広く知られている。

近年、グリムランプ^{7), 8)}と呼ばれる中空陽極型のグロー放電管が、原子発光スペクトル測定用光源としてよく用いられている。このランプは、放電が極めて安定であり、かつ、減圧下で作動するため、他の発光用光源に比較してスペクトル線の半値幅が狭く⁹⁾、自己吸収効果が小さい¹⁰⁾という特徴を有している。さらに、グリムグローランプは、試料のプラズマへの導入が陰極スパッタリングにより起こるため¹¹⁾、固体表面分析への応用が可能であり、深さ方向の迅速表面分析法として注目を集めて

いる^{12)~14)}。

著者らは、このグリムランプに従来法に比べてかなり低い電力を印加した場合に得られるスペクトル線の強度解析より、試料のスパッタリング特性や定量分析への応用などについて報告した^{15), 16)}。低電力印加の最大の利点は、非常に穏やかなスパッタリング条件を作り出せることにあり、これにより測定の高さ方向の分解能の向上が期待される。しかしながら、一方では、プラズマ温度の低下を引き起こし、結果として得られるスペクトル線の強度減少が負の効果として精度の高い測定の妨げとなる。

本報では、このようなスペクトル強度の低下に対応するため、変調分光法を用いた発光スペクトルの高感度検出を試みた。ここで採用した変調方式は、放電管に印加する電圧に交流成分を重畳し、ランプの電力を周期的に変動させることにより、得られる光強度に変調成分を生じさしめるものであり、以後この方法を印加電圧変調法 (Applied Voltage Modulation, AVM) と呼ぶことにする。さらに、本法を用いた測光により、低合金鋼中の微量添加元素からの発光線強度を測定して、その定量を行った分析結果について報告する。

2. 原 理

Fig. 1 はグリムランプに供給される電圧波形を模式的に示したものである。通常、グロー放電管には直流電圧 (V_0) が印加され (Fig. 1(a)), 測定された光電流は直流増

Fig. 1. Wave patterns of input voltage for (1) DC amplification method and (2) voltage modulation method.

幅される (以後、この方法を DC 法と呼ぶ)。一方、AVM 法では、Fig. 1(b) に示すように直流のバイアス電圧 (V_0) 上に交流分 ($\pm \Delta V$) を重畳した波形を印加する。この電圧波形 ($V_0 \pm \Delta V$) により作り出されたグロー放電プラズマには、交流成分 (AC) の周波数に追従して周期的な変動が誘起されると期待される。AC 成分の振幅値 ($\pm \Delta V$) をバイアス電圧 (V_0) に比較して十分小さくなるように選択すると、ランプへの電力は主に V_0 によって支配される。また、変調特性は、AC 成分の波形・振幅・周波数により影響を受けると考えられる。

AVM 法は、一種の振幅変動による変調法であるが、光チョッパーを用いた方法に比べて機械的に動作する部分がないので、誤差が少なく精度の高い測定が可能である。

3. 実 験

Fig. 2 は、本報で用いられた実験装置のブロックダイヤグラムである。Fig. 1(b) で示したような電圧波形は、定電圧/定電流直流電源 (菊水電子・PAD 1K-0.2L) と、直流電源と直列に結線されたバイポーラ電力増幅器 (菊水電子・POW 70-2) により作り出される。バイポーラ電力増幅器は、信号発振器 (NF 回路・E-1202) によりコントロールされ、電圧波形の AC 成分に任意の周波数・振幅を与えることができる。分光検出された信号は、前置増幅器を経て、あらかじめ不要な周波数帯域成分を除去するために、バンドパスフィルター (NF 回路・FV-651) に送られる。整形された信号は、ロックインアンプ (NF 回路・LI-574A) により、変調周波数と一致する成分のみが選択的に検波され増幅される。また、前置増幅器の後段に直流増幅器を置くことにより、通常の測定方式による信号を同時に検出することが可能である。

我々が使用したグローランプは、Grimm の基本設計⁷⁾に基づいて自作されたものである。その中空陽極の直径は 8.0mm であり、陽極と陰極の距離は 0.4~0.6mm に調節して使用された。ランプは、4.0 Pa 程度まで排気され、その後 9.3×10^2 Pa のアルゴン (純度, 99.9995%) が導入された。安定なグロー放電を得るためには、両電極付近で大気成分のリークが極めて少ないことが重要な必要条件である。

分析のための試料には、NBS 1160 低合金鋼標準試料シリーズが用いられた。また、検量線作成には、日本鉄鋼協会・蛍光 X 線分析用二元合金鋼シリーズが用いられた。さらに、本装置の性能を検定するために純ニッケル板 (純度, 99.9%) を試料として使用した。試料表面は、耐水研磨紙で研磨された後、アルミナ粉末を用いてほぼ

Fig. 2. Schematic diagram of the modulation spectrometer. GDL, glow discharge lamp; PM, photomultiplier; PA, pre-amplifier.

鏡面にまでバフ研磨により仕上げられた。なお、測定の直前に500～550Vの予備放電を3～5分間行ない初期酸化膜等の除去を行った。

4. 結果と考察

3.1. AVM法によるS/N比の改善

変調周波数及び振幅電圧 (Fig. 1 の f 及び ΔV) を調節することにより、最大のスペクトル強度が得られるような条件を選択した^{17), 18)}。以下紹介する結果は、 $f=140$ Hz, $\Delta V=\pm 30$ V の正弦波交流をバイアス電圧上に重ねた入力電圧により得られたものである。

Fig. 3 は、純ニッケル板を陰極とした場合に得られた波長領域 355～300 nm の発光スペクトルである。励起条件は 300V_{dc} (Fig. 1 の V_0), 10.6 mA であり、AVM法 (Fig. 3(a)) 及び DC 法 (Fig. 3(b)) により同時に記録された。両者の比較より、変調法を用いることによって得られるスペクトルの S/N 比はかなり改善されることがわかる。Fig. 3 の場合、S/N 比の向上は約20倍程度と評価されるが、励起条件や波長領域に依存して20～50倍の改善が認められた。Fig. 4 は Fig. 3 の場合より弱い放電条件で記録されたスペクトルを示している。240V_{dc}・5.6 mA 程度の弱い放電条件 (Fig. 4(b)) においても、Ni I 341.5 nm の発光線が再現性良く測定することができる。同じ条件で DC 法により測定を行うと、

Ni I 341.5 nm の信号は S/N 比が3程度になり満足なスペクトルを与えない。

Fig. 3 では、ニッケルの原子線以外に、アルゴンのイオン線 (Ar II) や、ランプ内の不純物ガスに帰因するバンドスペクトルが現われている。Fig. 3(a) と 3(b) を比較すると、アルゴンのイオン線に対するニッケルのスペクトル線の相対強度は、AVM 法で測定した場合と DC 法の場合とで大きく異なっていることがわかる。例えば、強度比 (Ni I 341.5/Ar II 349.1 nm) は、AVM 法の場合は0.87であるのに対して、DC 法の場合は0.50である。これは、ニッケルの原子線の場合は、印加電圧の変化が励起過程とスパッタリング過程の両方に影響を与えるのに対して、アルゴンのイオン線などの場合は、主にプラズマ内の励起過程のみが影響を受けるためと考えられる^{17), 18)}。一般に、AVM法においては、スパッタリングによりプラズマ中へ導入された原子の発光線の相対強度の増大が認められる。

3.2. 定量分析への応用

AVM法を使用した発光スペクトル測定の実用として、低合金鋼中の微量元素の定量分析を行った。この場合に使用した放電条件は、400～420 V (8～12 watt) であり、鉄基合金はこの範囲で実験を行った場合、放電条件が多少変動した場合でも単一の検量線により分析可能である¹⁶⁾。検量線は、日本鉄鋼協会・標準試料を用い、各元素

Fig. 3. AVM spectrum (a) and DC spectrum (b) of Ni I emission lines. DC bias voltage 300 V; DC lamp current 10.6 mA; modulation frequency 140 Hz; the amplitude of AC component ± 30 V.

Fig. 4. AVM spectra of Ni I 341.5 nm emission line when the glow discharge lamp is operated at (a) DC bias voltage of 290 V, lamp current of 9.0 mA and (b) 240 V, 5.6 mA.

Table I. Selected Emission Lines and Their Assignments.

Elements	Wavelength	Assignments	
		upper level.....	lower level
Al/Fe	Fe I 397.3 nm	4p ³ F ₃ (4.61 eV).....	4s ³ F ₄ (1.49 eV)
	Al I 396.2 nm	4s ² S _{1/2} (3.14 eV).....	3p ² P _{3/2} (0.01 eV)
Mn/Fe	Fe I 414.4 nm	4p ³ F ₄ (4.55 eV).....	4s ³ F ₃ (1.56 eV)
	Mn I 403.1 nm	4p ⁶ P _{7/2} (3.08 eV).....	4s ⁶ S _{5/2} (0.00 eV)
Ni/Fe	Fe I 349.8 nm	[4p ⁵ P ₂ (3.65 eV).....	4s ⁵ D ₁ (0.11 eV)
		[4p ⁵ P ₃ (5.72 eV).....	4s ⁵ P ₃ (2.18 eV)
	Ni I 341.5 nm	[4p ³ F ₂ (3.80 eV).....	4s ³ F ₃ (0.17 eV)
		[4p ³ F ₄ (3.66 eV).....	4s ³ D ₃ (0.03 eV)
Cr/Fe	Fe I 414.4 nm	4p ³ F ₄ (4.55 eV).....	4s ³ F ₃ (1.56 eV)
	Cr I 429.0 nm	4p ⁷ P ₂ (2.89 eV).....	4s ⁷ S ₃ (0.00 eV)
Mo/Fe	Fe I 387.9 nm	[4p ⁵ D ₃ (4.15 eV).....	4s ⁵ F ₃ (0.96 eV)
		[4p ⁵ D ₁ (3.28 eV).....	4s ⁵ D ₂ (0.09 eV)
Cu/Fe	Mo I 390.2 nm	5p ⁷ P ₂ (3.18 eV).....	5s ⁷ S ₃ (0.00 eV)
	Fe I 349.8 nm	[4p ⁵ P ₂ (3.65 eV).....	4s ⁵ D ₁ (0.11 eV)
		[4p ⁵ P ₃ (5.72 eV).....	4s ⁵ P ₃ (2.18 eV)
	Cu I 327.4 nm	4p ² P _{1/2} (3.79 eV).....	4s ² S _{1/2} (0.00 eV)

Fig. 5. AVM spectra of Al I 396.2 and Fe I 397.3 nm emission lines at (a) Fe-0.83 wt%Al, (b) Fe-0.46 wt%Al, and (c) Fe-0.18wt%Al alloy. DC bias voltage 400~420 V; DC lamp current 20~26 mA; modulation frequency 140 Hz; the amplitude of AC component ± 30 V.

0.1~1.0wt% の濃度範囲で作成した。Table 1 に分析に使用したスペクトル線の一覧を示す。発光強度は、鉄のスペクトル線を内標準とした強度比として表わされる。従って、検量線はこの強度比と目的元素の原子存在比の間で作成される。スペクトル線の選択にあたっては、他のスペクトル線との重複がないことや、できるだけ発光強度が大きいことなどが決定的因子である。なお、内標準線となる鉄のスペクトル線は、目的元素のなるべく

Fig. 6. Calibration curve for Al I 396.2 nm/
Fe I 397.3 nm.

Table II. Determination of Aluminium in
Low-Alloyed Steels.

Sample	Atomic Ratio (Al/Fe)			
	Certified	This Work		
		N	Mean	RSD (%) ^{a)}
NBS 1162	0.00052	9	0.0005	8.11
		10	0.0004	7.70
NBS 1163	0.00061	10	0.0007	16.5
		10	0.0008	12.3
NBS 1164	0.00011	10	0.0003	14.4
		10	0.0002	24.7
NBS 1165	0.0042	10	0.0038	4.80
		10	0.0043	13.9
NBS 1167	0.0036	10	0.0030	11.4
		12	0.0032	6.10
NBS 1168	0.00095	12	0.0015	11.6
		11	0.0009	10.2

a) RSD (relative standard deviation)=(standard deviation)/(mean)×100

Two individual measurements are attempted for each sample.

Table III. Analytical Results for Some Low-Alloyed Steels.

Sample	Atomic Ratio ^{a), b)}					
	Mn/Fe	Ni/Fe	Cr/Fe	Cu/Fe	Mo/Fe	Al/Fe
NBS 1161	(0.0040)	(0.018)	(0.0015)	(0.0032)	(0.0019)	—
	0.0035	0.018	0.0017	0.0038	0.0020	—
	0.0040	0.019	0.0018	0.0034	0.0020	—
NBS 1162	(0.010)	(0.0073)	(0.0087)	(0.0019)	(0.0005)	(0.00052)
	0.0098	0.0077	0.0090	0.0024	0.0004	0.0005
	0.010	0.0076	0.0086	0.0020	0.0005	0.0004
NBS 1163	(0.0128)	(0.0041)	(0.0031)	(0.0045)	(0.00077)	(0.00061)
	0.0131	0.0035	0.0034	0.0051	0.0010	0.00007
		0.0042	0.0036	0.0046	0.0009	0.00008
NBS 1167	(0.0030)	(0.0009)	(0.0004)	(0.00064)	(0.0001)	(0.0036)
	0.0028	0.0012	N. D.	N. D.	N. D.	0.0030
	0.0036	0.0016				0.0032
NBS 1168	(0.0052)	(0.011)	(0.0063)	(0.0025)	(0.0013)	(0.00095)
	0.0057	0.001	0.0065	0.0023	0.0014	0.0015
	0.0052	0.001	0.0067	0.0025	0.0014	0.0009

a) Certified atomic ratios are denoted in parentheses. N.D., not detected.

b) Two individual measurements are attempted for each element.

Average and the standard deviation are based on 5~12 replicates.

Each RSD value (10~20%) is omitted in this table.

近傍にあり、分析元素 0.1~1.0 wt% の範囲でその強度が目的元素のスペクトル線の強度と大きく異ならないことが望ましい。

Fe-Al 系を代表例として、Fig. 5 にスペクトルチャートを Fig. 6 にその低濃度側の検量線を示す。Al I 396.2 nm を分析線として選択した場合、Fe I 397.3 nm を内標準線として使用することが可能である。Fig. 6 で検量線が原点を通らないのは、アルミニウムのスペクトル線の位置に非常に弱いアルゴンのスペクトル線が重なっているためである。

Fig. 6 の検量線を使用して、NBS 低合金鋼標準試料 (NBS 1160 シリーズ) 中のアルミニウムを定量した結果を Table 2 に示す。比較のために、Table 2 には NBS より公表されている検定値より計算された原子存在比も示されている。これらの試料の中で最も Al の含有量が低いのは、NBS 1164 (Al 0.005 wt%) であり、分析精度を考慮すれば大体 0.01 wt% 程度のアルミニウムまで分析可能であると考えられる。

Fe-Al 系と同じ手順に従って、試料中のマンガン・ニッケル・クロム・モリブデン・銅の定量分析を行った。Table 3 はそれらの定量結果をそれぞれの標準分析値と共にまとめて示したものであり、それぞれの元素についておおむね満足すべき結果が得られている。

5. 結 論

グロー放電分光法において、印加電圧変調法により発光スペクトルを測定することは、スペクトル線の S/N 比の改善に大きな寄与を与える。従って本法を用いることにより、従来測定が困難であった低電力領域でのスペクトル情報の解析を可能とし、スパッタリング条件の細かい制御やそれを利用した表面分析法としての応用にグロー放電分光法を使用できるものと思われる。また、本報

中で示したように、試料中の微量成分の定量分析が可能であり、固体分析のための一法として利用価値が広いと考えられる。

References

- 1) 村上喜八郎, 坪井尚弘, 小跡洋明: 分光研究 **27**, 37 (1978).
- 2) A. M. Bradshaw and F. Hoffman: Surface Sci. **52**, 449 (1975).
- 3) W. G. Golden, D. S. Dunn, and J. Overend: J. Phys. Chem. **82**, 843 (1978).
- 4) W. G. Golden, D. S. Dunn, C. E. Pavlik, and J. Overend: J. Phys. Chem. **70**, 4426 (1979).
- 5) J. D. Winefordner: J. Chem. Educ. **55**, 72 (1978).
- 6) D. J. Johnson, F. W. Plankey, and J. D. Winefordner: Anal. Chem. **50**, 360 (1978).
- 7) W. Grimm: Naturwissenschaften **54**, 588 (1967).
- 8) W. Grimm: Spectrochim. Acta Part B, **23B**, 443 (1968).
- 9) 広川吉之助: 分光研究 **22**, 317 (1972).
- 10) C. D. West, and H. G. Human: Spectrochim. Acta Part B, **31B**, 81 (1976).
- 11) P. W. J. M. Boumans: Anal. Chem. **44**, 1219 (1972).
- 12) R. Berneron and J. C. Charbonnier: Surf. Interface Anal. **3**, 134 (1981).
- 13) Y. Ohashi, Y. Yamamoto, K. Tsunoyama, and H. Kishidaka: Surf. Interface Anal. **1**, 53 (1979).
- 14) K. Wagatsuma, and K. Hirokawa: Surf. Interface Anal., in press.
- 15) K. Wagatsuma, and K. Hirokawa: Anal. Chem. **56**, 412 (1984).
- 16) K. Wagatsuma, and K. Hirokawa: Anal. Chem. **56**, 908 (1984).
- 17) K. Wagatsuma, and K. Hirokawa: Anal. Chem., in press.
- 18) 我妻和明, 広川吉之助: 第45回分析化学討論会講演要旨集 **21** (1984).