ノ ー ト

グロー放電発光分光分析における最適分析線の選択要件

我 妻 和 明*

Criterion for determining the analytical emission lines in glow discharge optical emission spectrometry

Kazuaki WAGATSUMA*

*Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

(Received 23 October 1998, Accepted 5 January 1999)

Two major factors for selecting analytical lines, the sensitivity and the self-absorption effect, were compared between atomic lines and singly-ionized lines of copper as well as vanadium in glow discharge optical emission spectrometry. They have intense ionic lines which are excited through resonance charge-transfer collisions. It was found that the ionic lines are more sensitive compared to the atomic resonance lines; in addition, the ionic lines are essentially free from self-absorption, while the atomic lines suffer from self-absorption to a certain extent. The Cu II 224.70 nm, V II 309.31 nm, and V II 266.32 nm lines in the argon plasma, and the Cu II 270.32 nm line in the neon plasma are recommended as analytical lines of these elements.

Keywords : optical emission spectrometry; glow discharge plasma; analytical line; emission intensity; self-absorption; vanadium; copper.

1 緒 言

発光分光分析において、スペクトル線の相対強度は使用する励起源の特性に依存して大きく変化するため、それぞれの励起源に対して最適分析線を選択する必要があることが知られている。例えば、アーク放電プラズマの場合には中性原子線が、また誘導結合プラズマの場合には一価イオンの共鳴線が、多くの元素において分析線として適することが報告されている¹⁾²⁾。グロー放電プラズマの場合には、従来より既出のプラズマ励起源の研究結果を参照とした分析線選定が行われてきたが、その励起・電離過程は他のプラズマと異なることが明らかになっており³⁾⁴⁾、グロー放電プラズマ励起源における最適

分析線の検討が必要とされる。特に、このプラズマでは共鳴電荷移動衝突⁵⁾に起因する強度の高い一価イオン線が多く、多くの元素で観察されているが⁶⁾、これらの発光線を発光分析に適用した研究はほとんど報告されていない。

鉄基標準試料を使用して評価した検出感度及び自己吸収効果の2点より、グロー放電プラズマにおける最適分析線を検討した。本報では、従来のプラズマ励起源とは異なった推奨分析線が存在する事例として、銅及びバナジウムについて報告する。

2 実 験

グロー放電管はGrimm型⁷⁾の基本構造を持つもので、絶縁部分以外は真ちゅう製である⁸⁾。中空陽極は内径8 mmであり、陽極と陰極(試料)間距離は0.2~0.3 mmとなるように調整した。プラズマガスはアルゴン

* 東北大学金属材料研究所: 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

Table 1 Observed emission lines of copper and vanadium, together with their assignments

Wavelength/ nm	Assignment/eV ⁹⁾	
	Upper level	Lower level
Cu I 324.75	4p ² P _{3/2} (3.8166)	4s ² S _{1/2} (0.0000)
Cu I 327.40	4p ² P _{1/2} (3.7858)	4s ² S _{1/2} (0.0000)
Cu I 510.55	4p ² P _{3/2} (3.8166)	4s ² D _{5/2} (1.3889)
Cu II 224.70	4p ³ P ₂ (8.2347)	4s ³ D ₃ (2.7187)
Cu II 270.32	5s ³ D ₁ (13.649)	4p ³ D ₁ (9.0632)
V I 318.40	4p ⁴ G _{5/2} (3.8927)	4s ⁴ F _{3/2} (0.0000)
V I 318.55	4p ⁴ G _{11/2} (3.9596)	4s ⁴ F _{9/2} (0.0686)
V II 266.32	4d ⁵ H ₇ (9.0532)	4p ⁵ G ₆ (4.3993)
V II 309.31	4p ⁵ G ₆ (4.3993)	4s ⁵ F ₅ (0.3921)

(純度 99.9995%)あるいはネオン (純度 99.99%) を使用し、放電管の主排気口に取り付けたピラニ真空計により導入ガス圧を制御した。

スペクトル線測定には日立 P-5200 型分光器を使用した。この分光器は焦点距離 750 mm、ツェルニターナマウントの波長走査型であり、本研究で使用した分光系は波長範囲 190～440 nm、回折格子 3600 grooves/mm、ブレース波長 200 nm である。また、スリット幅 10 μm における実効分解能 (スペクトル線半値全幅) は 0.007 nm である。

試料として、日本鉄鋼連盟、蛍光 X 線分析用標準試料の中から Fe-Cu (FXS-350, 351, 352) 及び Fe-V (FXS-383, 384, 385) を使用した。これらの試料は、それぞれ銅を 0.20, 0.50, 1.00 m/m%、及びバナジウムを 0.49, 1.00, 2.04 m/m% 含む鉄基合金である。

3 結果と考察

Table 1 は検討した銅のスペクトル線の波長と帰属⁹⁾をまとめたものである。このうち一価イオン線 Cu II 224.70, Cu II 270.32 nm は、電荷移動衝突による電離・励起機構により、それぞれアルゴン、ネオングロー放電プラズマより高い発光強度で観察されるスペクトル線である¹⁰⁾。一方、Cu I 324.75 及び Cu I 327.40 nm は中性原子の共鳴線であり、グロー放電プラズマを含む、多くの発光分析用励起源で最適分析線と考えられてきたスペクトル線である。

Fig. 1 はアルゴングロー放電プラズマにより得られた Cu II 224.70 (▲), Cu I 324.75 (●), Cu I 327.40 nm (■) の検量線を示したものである。Cu II 224.70 nm の発光強度は中性原子の二重項共鳴線よりも大きく、検出

Fig. 1 Calibration curve of the intensity ratios: Cu I 324.75/Fe I 344.16 (●), Cu I 327.40/Fe I 344.16 (■), and Cu II 224.70/Fe I 344.16 (▲)

Discharge voltage/current: 500 V/40 mA; Ar pressure: 530 Pa (4 Torr)

感度についてはより優れた分析線であると考えられる。更に、鉄マトリックス固有の問題として、Fe II 324.75 nm の分光干渉により、Fig. 1 に示すように Cu I 324.75 nm の検量線は原点を通らない。このため、Cu I 324.75 nm を分析線とする微量濃度領域の分析は困難なものとなる。Fe II 324.75 nm はアルゴンプラズマにおいてのみ観察できるスペクトル線であり、その上位準位 (4p ⁶P_{7/2}, 7.708 eV) はアルゴンイオンと鉄原子の電荷移動衝突において共鳴条件を満たすため、飛躍的に準位密度が増大することにより励起されていると考えられる¹¹⁾。発光強度は分光系や検出器感度の波長特性に左右されるため、Cu II 224.70 nm と二重項原子共鳴線の強度を厳密に比較することは難しいが、Cu II 224.70 nm がそれらと比べてそんな色ない発光強度を示すことは注目に値する。

分析線を選択する上で考慮すべき第二の要件として、自己吸収現象の有無を挙げることができる。自己吸収が発光強度に影響を与える場合には、検量線の直線範

Fig. 2 Variation in the intensity ratios: Cu I 324.75/Cu I 327.40 (▲), Cu I 510.55/Cu I 327.40 (■), and Cu II 224.70/Cu I 327.40 (●), as a function of the discharge voltage
Sample: copper plate (99.99%); Ar pressure: 530 Pa (4 Torr)

囲が狭まり、また分析精度の低下の原因ともなり得る。自己吸収効果が存在する場合でも、試料と定量標準物質のマトリックス組成をそろえるなど、実験条件を厳密に制御することにより発光強度から定量情報を得ることは可能である。しかし、グロー放電発光分析のように固体試料を直接分析する方法では、適切な検量線用標準試料が入手できない場合もあり、広範な実験条件で単一の検量関係が成立することが望ましい。そのためには、自己吸収の影響を受けにくい分析線を使用することが必要である。

Fig. 1 において、Fe II 324.75 nm の寄与を差し引いた Cu I 324.75 と Cu I 327.40 nm の間の発光強度比 (Cu I 324.75/Cu I 327.40) を見積もると、その値は大体 1.9 となる。一方、文献¹²⁾に見いだされるこれらスペクトル線の振動子強度の比は 2.1₅ となる。振動子強度に 2 倍強の差異があるため、自己吸収が顕著に起こっている環境においては Cu I 324.75 nm がより多く吸収を受け、結果としてその強度比は低下することが予想されるが、実測強度比は振動子強度の比と大差がないことが分かる。したがって、上記の実験結果は実測された発光強度

がほとんど自己吸収の影響を受けていないことを示しているものと考えられる。これは、試料中の銅の含有量が 1 m/m% 以下で、プラズマ中の銅原子密度が低いことに起因している。ところが、試料を純銅にした場合には、かなり違った結果が得られる。Fig. 2 は Cu I 327.40 nm を基準として、Cu I 324.75 (▲)、Cu I 510.55 (■)、Cu II 224.70 nm (●) の強度比の放電電圧依存性を示したものである。この場合試料として純銅を使用しているため、Fig. 1 の実験条件と比較してプラズマに導入される銅原子の量は 2 けた程度多いと推定される。Table 1 に示したように、これら中性原子線はほぼ等しい励起エネルギーを持つ上位単位が関与するスペクトル線であるため、類似した発光挙動を示すことが予想される。しかし実測結果では、放電電圧の上昇により強度比 (Cu I 324.75/Cu I 327.40) の減少が認められる。これはスパッタリング量 (サンプリング量) の増大により、Cu I 327.40 nm と比較して Cu I 324.75 nm がより顕著に自己吸収を受けたためであると考えられる。また、強度比 (Cu I 510.55/Cu I 327.40) は逆に増加するが、これは Cu I 510.55 nm が非共鳴線で自己吸収を受けにくいこと

Fig. 3 Calibration curve of the intensity ratios: Cu I 324.75/Fe I 344.16 (●), Cu I 327.40/Fe I 344.16 (■), and Cu II 224.70/Fe I 344.16 (▼)

Discharge voltage/current: 800 V/11.5 mA; Ne pressure: 660 Pa (5 Torr)

を考慮すれば、分母である Cu I 327.40 nm の発光強度もまた Cu I 324.75 nm と同様に自己吸収の影響を受けていることを示唆している。更に、イオン線との強度比 (Cu II 224.70/Cu I 327.40) は、放電電圧の上昇に従って増加することが観察される。Fig. 2(b) で 500 V で得られた強度比は 7.8 であるのに対して、放電電圧を同じく 500 V に設定した Fig. 1 のデータではその強度比は 3.5 となる。この差異は Cu I 327.40 nm が自己吸収を受けその発光強度を減じたためであると考えられる。このように、Cu I 324.75 と Cu I 327.40 nm の発光強度は自己吸収の影響を受け、プラズマ中の Cu 原子密度に依存して複雑な挙動をする。一方、Cu II 224.70 nm は一価イオンの非共鳴線であるため自己吸収を受ける可能性はほとんどないため、分析線としては最適である。

Fig. 3 はネオングロー放電プラズマにより得られた Cu II 270.32 (▼), Cu I 324.75 (●), Cu I 327.40 nm (■) の検量線を示したものである。Cu II 270.32 nm はネオンプラズマにおいて特異的に励起される発光線であ

Fig. 4 Calibration curve of the intensity ratios: V I 318.55/Fe I 344.16 (▼), V I 318.40/Fe I 344.16 (■), V II 266.32/Fe I 344.16 (▲), and V II 309.31/Fe I 344.16 (●)

Discharge voltage/current: 500 V/46 mA; Ar pressure: 530 Pa (4 Torr)

り、アルゴンプラズマでは測定することができない¹⁰⁾。その強度は中性原子の二重項共鳴線よりもかなり大きく、検出感度の観点から有利である。また、自己吸収現象はアルゴンプラズマの場合と同様に、中性原子の共鳴線で観察されるため、この点からも Cu II 270.32 nm を分析線として選択することが適当である。

Fig. 4 はアルゴングロー放電プラズマにより得られた V II 309.31 (●), V II 266.32 (▲), V I 318.40 (■), 及び V I 318.55 nm (▼) の検量線を示したものである。一価イオン線の強度が 1 けた程度高く、微量濃度領域の分析線として最適である。また、銅の二重項原子共鳴線と同様に、V I 318.40 及び V I 318.55 nm は原子吸光分析にも使用されるスペクトル線¹³⁾、バナジウムの存在量によっては自己吸収を受けることが予想される。V II 266.32 は Cu II 224.70 nm と同じ励起機構により出現すると推定されるスペクトル線であり、非共鳴線であるため自己吸収の心配がほとんどなく、微量から高濃度領

域まで幅広く適用可能な分析線と考えられる。

文 献

- 1) 村山精一, 高橋 務: “固体試料分析のためのプラズマ発光法”, p. 123 (1982), (学会出版センター).
- 2) 高橋 務, 村山精一: “溶液試料の発光分光分析—ICPを中心として”, p. 150 (1983), (学会出版センター).
- 3) E. B. M. Steers, R. J. Fielding: *J. Atom. At. Spectrom.*, **2**, 239 (1987).
- 4) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Anal. Chem.*, **57**, 2901 (1985).
- 5) O. S. Duffendack, J. G. Black: *Phys. Rev.*, **34**, 35 (1929).
- 6) 我妻和明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 353 (1992).
- 7) W. Grimm: *Spectrochim. Acta*, **23B**, 443 (1968).
- 8) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Surf. Interface Anal.*, **6**, 167 (1984).
- 9) C.E. Moore: “*Atomic Energy Levels Vol. 2*”, NBS Stand. Circular 467, (1949), (US Government Printing Office).
- 10) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Spectrochim. Acta*, **46B**, 269 (1991).
- 11) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Spectrochim. Acta*, **51B**, 349 (1996).
- 12) C. H. Corliss, W. R. Bozman: “*Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements*”, NBS Monograph 53 (1962), (US Government Printing Office).
- 13) 保田和雄, 長谷川敬彦: “原子吸光分析”, p. 178 (1972), (講談社).