

複陰極型グロー放電管の開発とその鉄鋼分析への応用

広 川 吉之助*・我 妻 和 明*

Development of the Dual-cathode Glow Discharge Lamp and the Analytical Application to Steel Materials

Kichinosuke HIROKAWA and Kazuaki WAGATSUMA

Synopsis:

A modulated hollow cathode lamp with three electrodes can provide a spectrum pattern of sputtered atoms (sample) separated from the overall emission signals. The optimum conditions for operating the lamp are investigated. An argon pressure and a frequency of the pulsed discharges are examined to obtain the intense and reliable emission intensities. A negative voltage loaded between the intermediate electrode and the cathode sample is an important parameter in order to eliminate the undesired argon emission lines. Emission intensities of the sample strongly depend on a variation in this voltage, while those from argon atoms and ions hardly change. Selective detection of the sample emission lines can be achieved by modulating the voltage at frequencies of 100-300 Hz.

Key words: dual-cathode lamp; modulation method; atomic emission; Mn determination in iron and steel.

1. 緒 言

グロー放電管は、一般に安定な放電プラズマを生成し、しかもその構造や取扱いが簡単であるため、原子吸光分光法の光源などに広く使用されている。また、発光分光分析用の励起源としては高輝度の発光線プロフィールを与えるランプが必要とされ、その代表例である中空陰極型及びグリム型の2種類のグロー放電管について数多くの研究が報告されている^{1)~3)}。微量分析のためには感度がやや不足するという難点があるものの、上記のプラズマは他の発光分析用のプラズマにはない特長を有している。グロー放電プラズマから発せられるスペクトルはバックグラウンドレベルが極めて低くまたそのパターンは比較的単純であるため、その解析には高分解能の分光器を必ずしも必要としない。また、プラズマ中で起こるとされている各種の干渉効果あるいは発光線の自己吸収効果も小さいことが知られている⁴⁾。しかしながら、グロー放電プラズマからは、アルゴン、ネオンなどの作用ガスに起因するスペクトル線も多数観察される⁵⁾。特に、アルゴンのI 価イオン線は、一般の金属原子の共鳴線が存在する波長領域(250~450 nm)に現れるため測定妨害となる可能性がある。このような場合、ガス

の発光を除いたスペクトルを得ることができれば試料の発光線の強度解析は極めて簡単になることが期待される。グロー放電管においては、試料原子は陰極スパッタリングによってプラズマ中に導入されるので、このスパッタ部をプラズマ本体から分離して制御することによりガスの発光線を除去することができると考えられる。このような意図を実現するために複陰極型のホロカソード放電管を開発した。本研究では主にこのランプの特性と鉄鋼分析への応用例について報告する。

2. 装置と測定原理

2.1 放電管の構造⁶⁾

Fig. 1 は、開発したランプの構造を模式的に示したものである。放電電極は、陽極、中間電極、及び陰極(試料)の3部分からなり、おのおのテフロンあるいはベークライトにより絶縁されている。また、ランプ本体の材質は黄銅で、中間電極はアルミニウムである。中間電極はスパッタリングにより徐々に消耗するため、簡単に交換できるように設計されている。図中には電極部の寸法をmm単位で示している。

2.2 放電電源

ホロカソード放電プラズマは、陽極-中間電極間に印

平成元年4月本会講演大会にて一部発表 平成3年3月27日受付 (Received Mar. 27, 1991)

* 東北大学金属材料研究所 工博 (Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

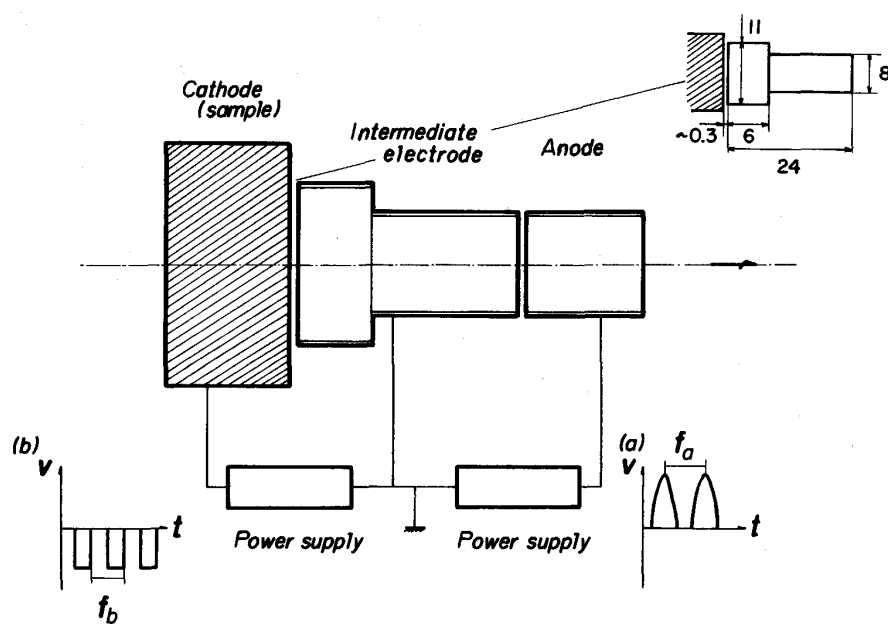


Fig. 1. Schematic diagram of the dual-cathode glow discharge lamp employed. The dimensions listed for the intermediate electrode are in millimeters.

加された電源により中間電極内に生成する。一方、試料原子は、平板あるいは塊状の陰極部からスパッタリングによりプラズマ中に導入される。この場合、中間電極-陰極間には、ホロカソードプラズマ生成用の放電電源とは別の電源により、スパッタリングを制御するための電圧が印加される。

2.3 測定原理

それぞれの電極間に加えられる電圧波形を電圧-時間曲線として表したものを Fig. 1 中に付図として示す。陽極-中間電極間には、図中(a)のような周波数 (f_a) の半波整流型交流電圧を印加する。また、中間電極-陰極(試料)間には、図(b)に示すように周波数 (f_b) である矩形波パルス電圧をスパッタリングを変調することを目的として印加する。このようにして動作させた放電管からの発光スペクトルを通常の直流増幅法で検出すると、試料の発光の他にガス成分の発光やバンドスペクトルなども同時に測定される。しかしながら、この発光信号は周波数 f_a 及び f_b で周期的に変動する成分を持っているので、ロックインアンプを用いてこの周波数と同じ成分を選択的に検出することができる。周波数 f_b に同期させて測定を行った場合には、信号全体よりスパッタリング変調により影響を受ける成分、すなわち試料原子からの発光のみを得ることができると考えることができる。一方、周波数 f_a を用いた場合には、プラズマ本体を変動させる変調成分が検出されることになる。このときには、試料原子からの発光に加えてガス成分に起因するスペクトル成分も検出される。以後、この二つの測定法を区別して f_a -変調モード及び f_b -変調モードと呼ぶこと

にする。

3. 結果と考察

3.1 電圧-電流特性

Fig. 2 は作用ガスとしてアルゴンを用いた場合に、放電管の電圧-電流曲線をいくつかのガス圧力に対して測定したものである。この場合には、測定系を単純とするために陰極(試料)と中間電極の間は短絡(等電位)し、直流電源を用いて中間電極内にプラズマを生成させた。放電電流がある程度以上 (20-30 mA) になると、放電電圧のわずかな変化により電流は急峻に増加する傾向にあることがわかる。この特性はホロカソード放電において特徴的に見られる現象⁷⁾であり、本研究で使用した放電管が基本的にホロカソード型のプラズマを生成することを示唆している。このように、電流制御の方がプラズマを安定させやすいので定電流動作により測定を行うものとする。

3.2 ガス圧力と発光強度の関係

放電管に導入されるアルゴンの圧力を変えた場合の試料およびアルゴン自身のスペクトル線の発光強度について調べた。Fig. 2 の場合と同様に陰極と中間電極の間は等電位とし、直流電源により放電電流 100 mA 一定として測定を行った。試料は純鉄を使用した。Fig. 3 は鉄の 3 本の原子共鳴線の発光強度のガス圧依存性を測定した結果である。ガス圧が低くなるほど発光強度が増加する傾向が認められる。これは、Fig. 2 で示した電圧-電流曲線の変化(放電電流を一定としたときガス圧が低いほど放電電力が大きくなる)と良い対応関係を示

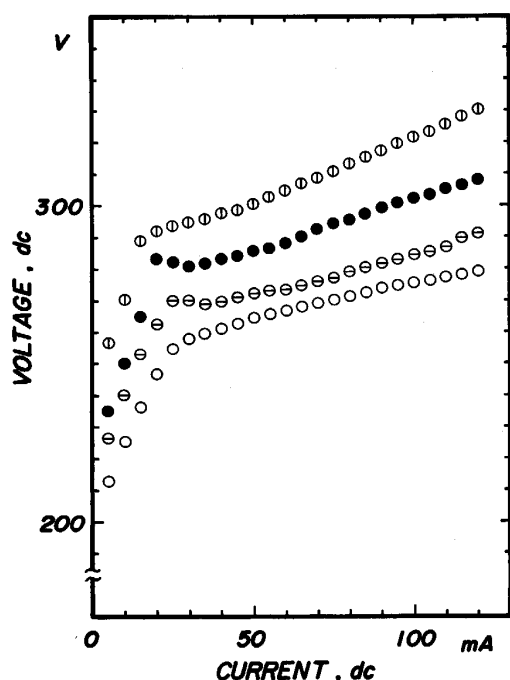


Fig. 2. Voltage-current characteristic curves monitored between the anode and the intermediate electrode when the cathode (sample) is directly connected with the intermediate electrode. Argon pressure : 1.3×10^2 Pa (○) 2.7×10^2 Pa (●) 4.0×10^2 Pa (⊙) and 6.7×10^2 Pa (⊗).

している。すなわち、ガス圧が低くなるほど放電管に加えられる電力が増大し、その結果としてプラズマ中での鉄原子に対する励起確率が高められたと推論することができる。また、このようなプラズマの状態変化はスパッタリングに関与する一次イオン（アルゴンイオン）エネルギーに対しても影響を与えるので、スパッタされてプラズマ中に取り込まれる鉄試料量が変わることもそのスペクトル線の強度変化の一因となっているものと考えられる。以上のように、アルゴンガスの圧力が低いほど高い発光強度が得られるが、 2.0×10^2 Pa 以下の場合には良好な発光強度の再現性を得ることができなくなるので実際の測定においてはアルゴンガス圧を 2.7×10^2 Pa とした。

3.3 変調周波数と発光強度の関係

Fig. 4 a はプラズマの変調周波数と測定される鉄の原子線の発光強度の関係を表したものである。この場合においても陰極（純鉄板）と中間電極の間は等電位とし、中間電極と陽極間に 100-1100 Hz の交流電源（半波整流）を接続して結果を得た。図からわかるように、鉄の原子線の発光強度は変調周波数が高くなるに従って低下する傾向にある。Fig. 4 b は同様の測定をアルゴンのスペクトル線について行った結果をまとめたものである。

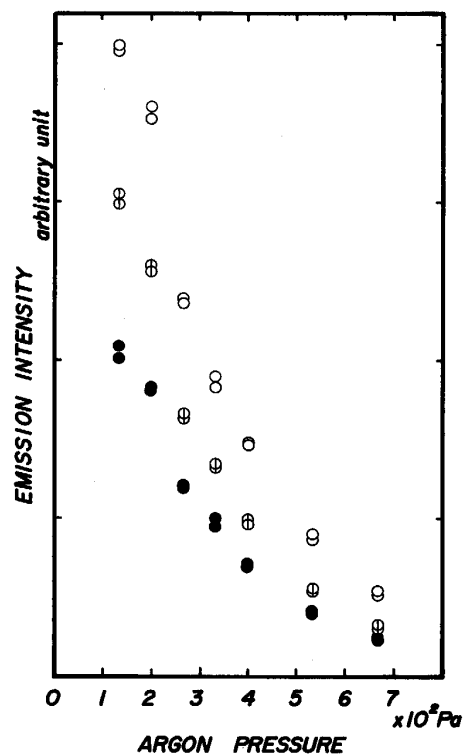


Fig. 3. Variation of emission intensities of Fe I 371.99 nm (○), Fe I 374.56 (●), and Fe I 385.99 nm (⊙) as a function of the argon pressure. The discharge current which is supplied between the anode and the intermediate electrode is fixed at 100 mA. The cathode (iron plate) and the intermediate electrode are commonly earthed.

アルゴン線の場合には鉄とは異なりその強度は変調周波数の変化にほとんど依存せず一定値をとることがわかる。変調周波数が高くなるとスパッタリング過程がその変化に追従することができなくなり、スパッタされる鉄原子の量が少なくなるためにその発光強度が減少するものという推論が可能である。このように、試料の発光線強度はスパッタリング変調の周波数に依存することに留意する必要がある。以下の測定においては、最適値として 100~300 Hz 付近の周波数を使用した。

3.4 試料-中間電極印加電圧と発光強度の関係

中間電極と陽極間にかかる放電電流を一定としてプラズマを点灯し、陰極（純鉄板）と中間電極の間に印加する電圧を 0-200 V と変えた場合に得られる鉄の原子線の強度変化を Fig. 5 a に示す。電圧の増加に従って、その発光強度は単調に大きくなるのがわかる。これは、陰極に負の電位を与えることにより試料表面に衝突する一次イオンの運動エネルギーが高められ、その結果としてスパッタされる鉄原子の量が増加したことに起因すると考えることができる。一方、Fig. 5 b は同様の測定を

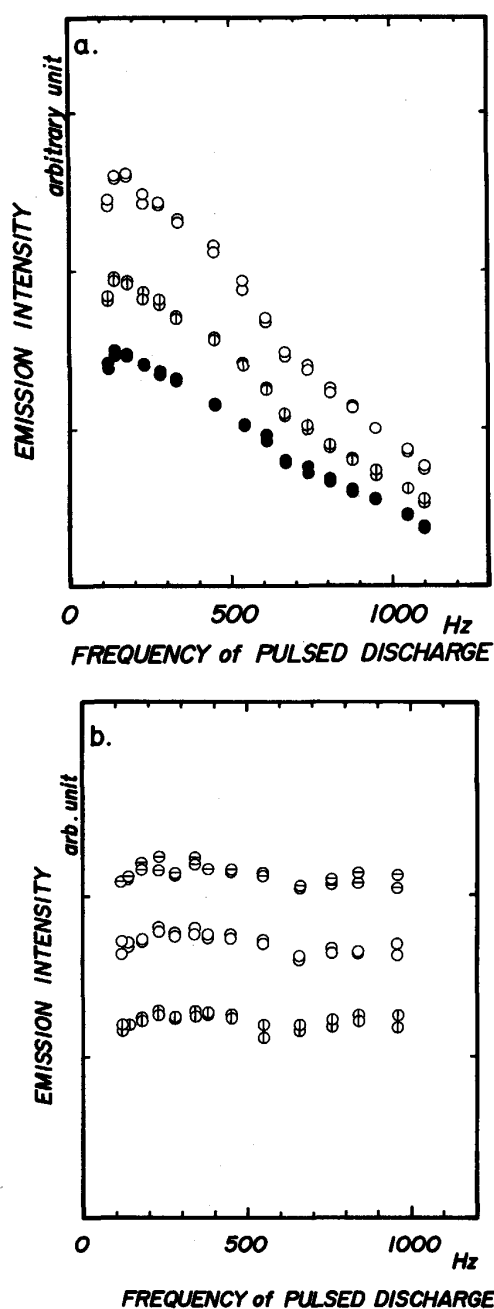


Fig. 4. Effects of the frequency of the hollow cathode discharge (a) on emission intensities of Fe I 371.99 nm ($\circ$), Fe I 374.56 nm ($\bullet$), and Fe I 385.99 nm ($\oplus$), and (b) on emission intensities of Ar II 454.52 nm ($\circ$), Ar II 458.99 nm ($\oplus$), and Ar II 460.96 nm ($\ominus$). The cathode (iron plate) and the intermediate electrode are commonly earthed. Argon pressure: 2.7×10^2 Pa (fixed); average current of the hollow cathode discharge: 80 mA (fixed).

アルゴンの発光線を対象として行った結果を示したものである。鉄の発光線の場合とは対照的に、アルゴン線の強度は上記の電圧にはほとんど無関係に一定値をとる。この現象は、スパッタリング量が中間電極と陰極間の印

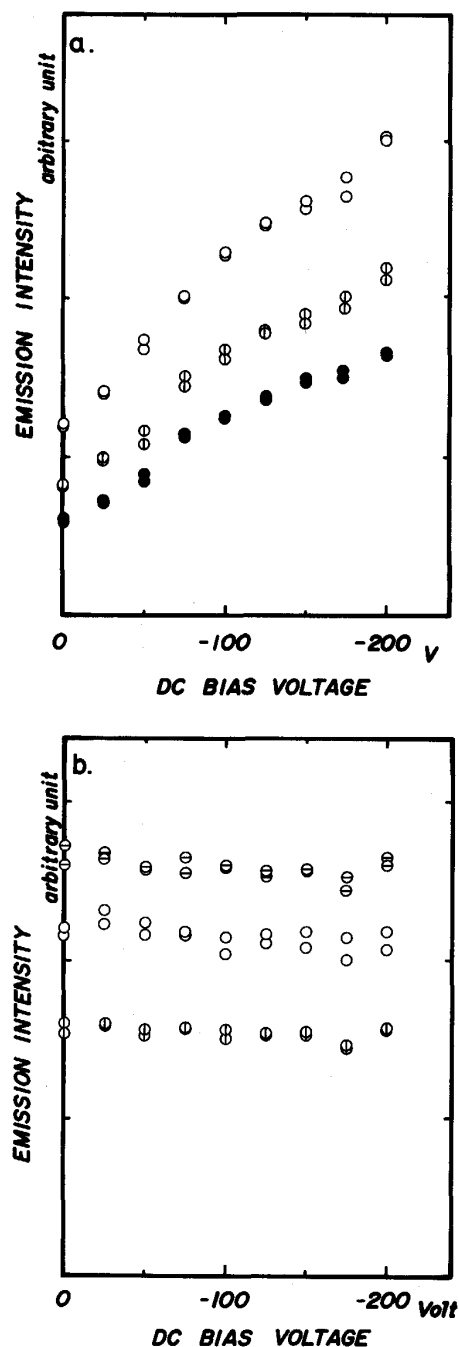


Fig. 5. Effects of the voltage supplied between the cathode (iron plate) and the intermediate electrode on emission intensities of (a) the Fe I lines and (b) the Ar II lines. The symbols corresponding to each emission line are the same as those used in Fig. 4. Argon pressure: 2.7×10^2 Pa (fixed); frequency (f_a) and average current of the hollow cathode discharge: 270 Hz/81 mA (fixed).

加電圧の値とともに増加するのに対して、主プラズマはこの程度の電圧変化に対してはほとんど影響を受けないためと理解することができる。この効果を利用して、試料原子の発光線のみを分離して取り出すことができる。

すなわち、中間電極と陰極間にその波高値が ~ 100 V 程度のパルス電圧を印加すると試料の発光線強度のみがその影響を受けるので、2・3 節で述べたような手法でロックインアンプを用いたスペクトル成分の選択的な検出を行う。

3・5 変調モードにより測定されるスペクトル

f_a -変調モードおよび f_b -変調モードにより、検出された光信号から二つの情報を取り出すことができる。主に放電プラズマを制御する周波数 f_a を参照信号として使用すると、プラズマから発せられる光信号全体の平均強度が得られる。一方、周波数 f_b を用いた場合には、スパッタリングによりプラズマに取り込まれる陰極物質

(試料)の発光線のみが検出される。Fig. 6 は 2 種の変調モードで測定した純鉄の波長領域 443-430 nm のスペクトルである。 f_a -変調モードを用いたスペクトルパターン (a) においては、鉄に帰属される発光線の他に多数のアルゴンの発光線が観察されている。一方、 f_b -変調モード (b) の場合にはアルゴン線は消失して鉄の発光線のみから構成される単純なスペクトルパターンを得ることができる。特に、Fe I 442.73 nm や Fe I 437.59 nm のように通常の測光法では近接して現れるアルゴン線によって干渉を受ける強度の弱い発光線が、 f_b -変調モード (b) においてはその存在を明瞭に確認することができる。

3・6 鉄鋼分析への応用

複陰極型グロー放電管を鉄鋼中の添加元素の定量分析を行った結果については既に報告した⁸⁾⁹⁾。本法が特に有効な事例としては、測定対象元素のスペクトル線がアルゴンの発光線と重なり分光干渉を受ける場合である。いままで述べてきた手法によってその干渉を除去することができる。

鉄鋼中のマンガンの分析において、分析線として使用する最も強度の大きいスペクトル線は 403 nm 付近の原子共鳴線 (Mn I 403.45, 403.31, 403.08 nm) である。しかしながら、Table 1 に示すようにこの波長領域にはアルゴンのイオン線も存在する。特に、Mn I 403.31 nm の分析線は Ar II 403.39 nm の発光線の干渉を受けするため微量のマンガン进行分析するためには不適当なものとなる。 f_b -変調モードを使用して測定を行うと、403 nm 付近のアルゴン線の影響を消すことができるので、いずれの分析線の場合においても原点を通る良好な検量線を得ることができる。従って、測定波長でのバックグラウンド変動の寄与を著しく低下させることができ分析精度の向上に貢献する。既報⁸⁾では低合金鋼およびステンレス鋼中のマンガンの分析結果を発表した。本研究で

Table 1. Spectral interferences of argon lines with analytical lines of manganese in the wavelength range from 400 to 405 nm.

Manganese	Iron	Argon
	I 400.52	
	I 400.97	
	I 401.43	II 401.38
	I 402.19	
I 403.08		
I 403.31		II 403.39
I 403.45		II 403.55
		II 404.29
		II 404.44
	I 404.58	
		II 405.30

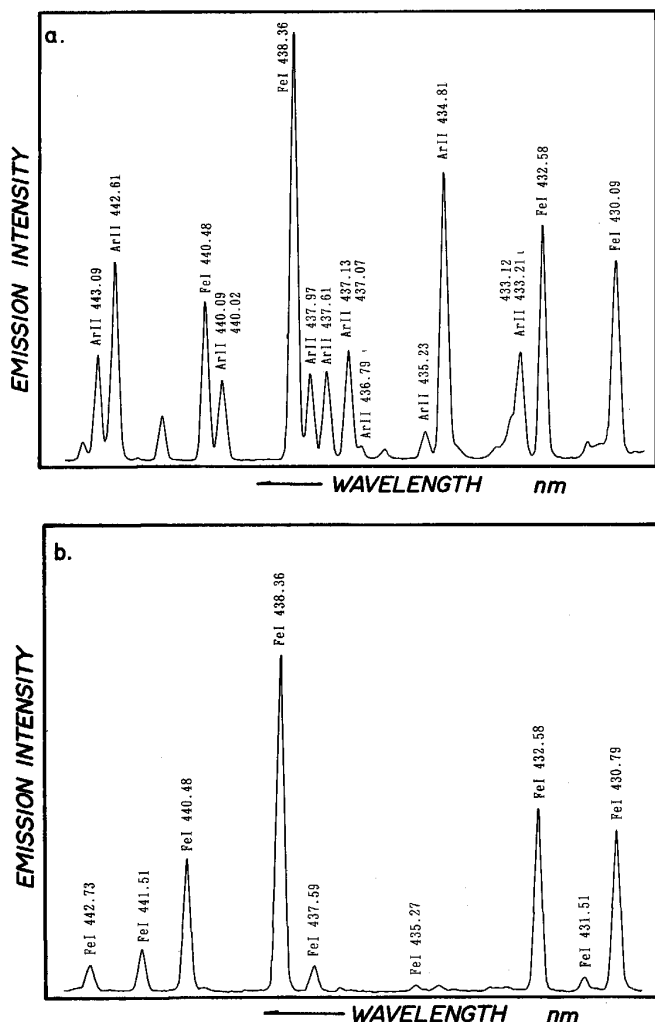


Fig. 6. Spectrum of pure iron detected under (a) f_a -modulation mode and (b) f_b -modulation mode in the wavelength range from 430 to 443 nm. Argon pressure: 2.7×10^2 Pa; frequency (f_a) and average current of the hollow cathode discharge: 807 Hz/110 mA; frequency (f_b) and voltage supplied between the sample (cathode) and intermediate electrode: 108 Hz/-150 V.

Table 2. Analytical results on manganese determination in commercial steels.

Observed value									Observed value								
Certified*			Mn I 403.3			Mn I 403.1			Certified*			Mn I 403.3			Mn I 403.1		
Sample	Mn at%	Mn/Fe	No. #	Mn/Fe	RSD (%) ⁺	No.	Mn/Fe	RSD (%) ⁺	Sample	Mn at%	Mn/Fe	No. #	Mn/Fe	RSD (%) ⁺	No.	Mn/Fe	RSD (%) ⁺
FXS-102 (Synthetic sample)	2.00	0.0223	5	0.022 ₀	2.5	5	0.021 ₆	1.7	FXS-112 (SKD4)	0.33	0.0035	6	0.0034	2.5	6	0.0035	1.7
			5	0.021 ₂	2.8	5	0.020 ₉	3.0				5	0.0035	1.5	5	0.0035	3.6
			5	0.022 ₁	2.5	5	0.022 ₅	3.7				5	0.0037	2.6	5	0.0035	3.1
			5	0.023 ₆	2.2	5	0.023 ₃	2.2				5	0.0036	2.7	5	0.0036	1.6
			5	0.023 ₀	2.5	5	0.022 ₇	1.2				5	0.0036	0.9	5	0.0036	2.8
FXS-103 (Synthetic sample)	2.60	0.0288	5	0.027 ₂	5.0	5	0.027 ₉	4.3	FXS-113 (SKS42)	0.46	0.0050	5	0.0051	3.8	5	0.0052	2.4
			5	0.027 ₃	1.5	5	0.027 ₀	2.3				6	0.0051	2.8	6	0.0052	2.8
			5	0.028 ₃	1.9	5	0.028 ₆	1.6				5	0.0047	2.8	5	0.0048	1.6
			5	0.027 ₄	1.8	5	0.027 ₀	2.5				5	0.0048	2.3	5	0.0048	1.0
			5	0.028 ₅	2.0	5	0.028 ₄	1.0				5	0.0051	2.1	5	0.0052	3.1
FXS-105 (Pig iron)	0.72	0.0092	5	0.0090	2.6	5	0.0092	2.9	FXS-114 (SKS2)	0.74	0.0081	5	0.0080	2.9	5	0.0081	1.8
			5	0.0087	2.6	5	0.0088	2.2				5	0.0080	2.4	5	0.0087	1.6
			5	0.0090	2.3	5	0.0091	1.9				5	0.0081	3.0	5	0.0080	2.6
			5	0.0092	2.4	5	0.0089	2.2				5	0.0079	2.9	5	0.0079	1.7
			5	0.0091	1.5	5	0.0091	2.4				5	0.0080	3.3	5	0.0079	2.1
FXS-106 (Cast iron)	0.53	0.0067	5	0.0063	2.4	5	0.0061	3.2	FXS-115 (SKS11)	0.44	0.0048	5	0.0048	2.6	5	0.0047	2.3
			5	0.0060	1.4	5	0.0062	1.9				5	0.0049	1.5	5	0.0049	1.7
			5	0.0064	2.3	5	0.0063	2.3				5	0.0047	4.5	5	0.0046	2.0
			5	0.0062	2.2	5	0.0061	3.8				6	0.0049	1.8	6	0.0050	1.7
			5	0.0061	2.6	5	0.0062	1.9				5	0.0050	1.5	5	0.0050	1.5
FXS-107 (STBL46)	0.53	0.0056	5	0.0055	2.1	5	0.0055	1.8	FXS-117 (SUMIA)	0.72	0.0074	6	0.0073	1.0	6	0.0073	3.0
			5	0.0057	2.7	5	0.0056	2.7				5	0.0075	2.6	5	0.0078	1.4
			5	0.0058	1.2	5	0.0057	2.1				5	0.0074	2.0	5	0.0076	1.6
			6	0.0055	1.2	6	0.0054	2.3				5	0.0074	2.7	5	0.0075	0.6
			5	0.0055	2.9	5	0.0056	2.6				5	0.0071	2.7	5	0.0073	2.0
FXS-108 (SNCM25)	0.51	0.0055	5	0.0055	2.4	5	0.0055	1.3	FXS-118 (Free cutting steel)	1.32	0.0136	6	0.012 ₈	2.1	6	0.013 ₁	3.2
			5	0.0054	2.6	5	0.0053	1.6				5	0.013 ₇	1.7	5	0.013 ₅	1.7
			5	0.0057	2.0	5	0.0057	2.3				5	0.014 ₄	2.1	5	0.014 ₁	1.0
			5	0.0056	2.0	5	0.0056	1.6				5	0.014 ₆	1.2	5	0.014 ₅	1.8
			5	0.0056	1.9	5	0.0055	3.3				5	0.013 ₉	2.7	5	0.013 ₇	2.0
FXS-109 (SNCM5)	0.49	0.0053	5	0.0053	2.1	5	0.0054	4.0	FXS-119 (9%Ni steel)	0.45	0.0050	5	0.0050	3.0	5	0.0049	2.8
			5	0.0053	1.7	5	0.0054	1.1				5	0.0049	3.3	5	0.0049	3.1
			5	0.0052	2.1	5	0.0051	1.4				5	0.0052	2.3	5	0.0053	1.7
			5	0.0053	1.2	5	0.0052	4.1				5	0.0050	2.1	5	0.0050	2.6
			5	0.0053	2.7	5	0.0053	1.8				5	0.0051	2.7	5	0.0051	2.0
FXS-110 (SKD5)	0.36	0.0041	5	0.0040	3.0	5	0.0039	1.2	FXS-121 (Free cutting steel)	0.42	0.0045	5	0.0046	2.7	5	0.0046	1.8
			5	0.0040	3.3	5	0.0040	3.9				5	0.0045	2.4	5	0.0045	2.8
			5	0.0041	2.3	5	0.0041	3.5				5	0.0046	1.5	5	0.0046	1.0
			5	0.0040	2.1	5	0.0040	0.5				5	0.0047	1.3	5	0.0046	2.7
			5	0.0039	2.7	5	0.0039	1.8				6	0.0044	2.5	6	0.0045	2.4
FXS-111 (STBA26)	0.47	0.0054	6	0.0056	2.5	6	0.0054	2.9	* The certified values are cited from the report ¹⁰ of the committee on X-ray fluorescence analysis # Number of measurements + Relative standard deviation								
			5	0.0053	2.6	5	0.0053	2.2									
			6	0.0052	3.3	6	0.0053	2.2									
			5	0.0050	3.5	5	0.0051	2.5									
			5	0.0050	3.6	5	0.0052	2.4									

* The certified values are cited from the report¹⁰ of the committee on

X-ray fluorescence analysis

Number of measurements

+ Relative standard deviation

は製鋼用鉄，炭素鋼，さらに各種工具鋼などに含まれるマンガン分析例について Table 2 にまとめて示す。検量線は，日本鉄鋼協会蛍光 X 線分析用標準試料¹⁰⁾，鉄-マンガン二元系合金 (FXS-306~309) を用いて作成した。また，分析試料は同じく日本鉄鋼協会が蛍光 X 線分析共同実験用¹¹⁾ (FXS-100) に供与したものである。分析は f_0 -変調モードにより Mn I 403.31 nm と 403.08 nm の 2 本について行い，内標準線として Fe I 414.40 nm を選択した。放電条件はホロカソードプラズマを周波数 788 Hz，平均電流 110 ± 5 mA で点灯し，陰極 (試料) と中間電極間に周波数 108 Hz，波高値 -150 V の電圧を印加した。スペクトル線のピーク強度比を 5~6 回測定し，定量結果である原子量比 (Mn/Fe) と相対標準偏差 (RSD%) 値を求めた。さらに，繰り返し再

現性を調べるために，個々の場合について独立した測定を 5 回試みその結果をすべて示した。Table 2 からわかるように，分析精度および再現性共に良好であるという結論を得ることができた。

文 献

- 1) R. MAVRODINEAU: J. Res. Natl. Bur. Stand., **89** (1984), p. 143
- 2) J. A. C. BROEKARET: J. Anal. Atom. Spectrom., **2** (1987), p. 537
- 3) S. CAROLI: J. Anal. Atom. Spectrom., **2** (1987), p. 661
- 4) M. DOGAN, K. LAQUA and H. MASSMANN: Spectrochim. Acta B, **26** (1971), p. 631
- 5) K. WAGATSUMA and K. HIROKAWA: Anal. Chem., **57** (1985), p. 2901
- 6) K. WAGATSUMA and K. HIROKAWA: Spectrochim. Acta B, **43** (1988), p. 831

-
- | | |
|---|---------------------------------|
| 7) W. GRIMM: Spectrochim. Acta B, 23 (1968), p. 443 | 10) 鉄鋼の工業けい光 X 線分析方法 (日本鉄鋼協会編) |
| 8) K. WAGATSUMA and K. HIROKAWA: Anal. Chem., 61 | (1973), p. 176 |
| (1989), p. 2137 | 11) 日本鉄鋼協会蛍光 X 線分析分科会提出資料-FX112 |
| 9) K. WAGATSUMA and K. HIROKAWA: Anal. Sci., 7 (1991), | (1966 年 10 月) |
| p. 289 | |
-