

自己バイアス電流導入高周波グロー放電発光分析法による鋼中微量Cu, Ni, Ti, Bの定量

藤村 亨*・山本 公*,*2・我妻 和明*3

Determination of Trace Amounts of Cu, Ni, Ti and B in Fe-based Alloys by Radio-frequency-powered Glow Discharge Optical Emission Spectrometry Associated with Bias-current Conduction Method

Toru FUJIMURA, Akira YAMAMOTO and Kazuaki WAGATSUMA

Synopsis : In an r.f. glow-discharge plasma, a d.c. bias current can be introduced by connecting an electric circuit comprising a low-pass filter and a variable resistor. The bias current promotes the emission excitations in the plasma, leading to an improvement of the detection power in the optical emission spectrometry. By conducting a bias current of 27 mA, the emission intensities of atomic resonance lines were several times larger than those obtained with conventional r.f.-powered plasmas. The detection limits for determination of alloyed elements in Fe-based low alloyed standard samples were estimated to be 3 ppm Cu for Cu I 324.75 nm, 10 ppm Ni for Ni I 352.45 nm, 6 ppm Ti for Ti I 364.267 nm, and 7 ppm B for B I 208.96 nm.

Key words : optical emission spectrometry; radio-frequency-powered glow discharge plasma; conduction of a d.c. bias current; self-bias voltage; detection limit.

1. 緒言

最近の鉄鋼製品の品質向上に伴い、不純物元素濃度を数ppmオーダーまで測定することが望まれている。この要求を達成するために、発光スペクトルのSN比が高く、低濃度域での分析に適しているグロー放電発光分析法において、絶縁物も測定できる高周波グロー放電発光分光装置¹⁾に外部負荷回路を取り付けて、自己バイアス電圧に起因する直流電流を放電プラズマに流すとその発光強度が増大することがみいだされた²⁻⁴⁾。

そこで、この自己バイアス電流導入高周波グロー放電発光分析法²⁻⁴⁾により鉄ベースの低合金鋼、特に検出限界(バックグラウンド強度変動の標準偏差の3倍の値²⁾)と同程度の合金元素含有量を持つ標準試料群を用いて、その分析精度を詳細に検討し、これまでMn, Al, Si, Crにおいて感度は数倍以上、検出限界は10ppm以下、CV値[変動係数=標準偏差/平均値]は10%以下に向上し、この方法が有効であることを明らかにした⁵⁾。今回、新たにCu, Ni, Ti, Bについて高感度・高精度な分析を試みたので、その結果について報告する。

2. 実験方法

Fig. 1に自己バイアス電流導入高周波グロー放電発光分

析法の概念図を示す。グロー放電管は、Grimm型⁶⁾の基本構造を持つもので、絶縁部分以外は黄銅製である⁷⁾。中空接地電極は、内径8mmで、中空電極と対極である試料表面との間の距離は0.2~0.3mmとした。導入ガスはAr(99.9995%)を使用し、放電管の主排気口に取り付けたピラニー真空計でモニターすることにより導入ガス圧を制御した⁸⁾。13.56MHzの高周波電力をコンデンサ(C₁)を介して放電管に接続した場合、生起するプラズマ内に不均一な電場分布が生じ、自己バイアス電圧と呼ばれる直流分の電圧が誘起される。コイル(L)及びコンデンサ(C₂)はフィルタ回路を構成している。可変抵抗器(R)をこの回路に接続すると、自己バイアス電圧に起因する直流電流が放電プラズマをその一部とする電気回路に流れる。この電流は、中空

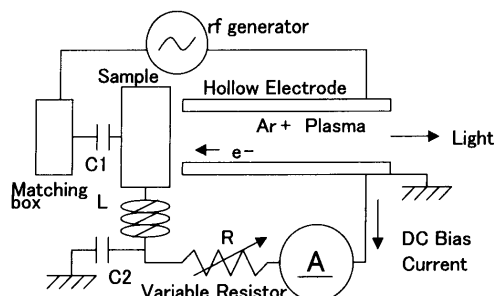


Fig. 1. Principle of radio-frequency-powered glow discharge optical-emission spectrometry associated with the bias-current conduction method.

平成16年12月3日受付 平成17年1月27日受理 (Received on Dec. 3, 2004; Accepted on Jan. 27, 2005)

* JFEスチール(株)スチール研究所(Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

*2 JFEスチール(株)スチール研究所(現:アルバック・ファイ(株))(Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, now ULVAC-PHI Inc., 370 Enzo Chigasaki 253-0084)

*3 東北大学金属材料研究所(Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980-8577)

電極より試料電極方向に流れ、通常の高周波放電管では存在しない新たな電子流がプラズマに供給される。プラズマ内の電子密度の増大がその放電特性に大きな変化を与え、その発光励起に関して高輝度化をもたらすと考えられ

Table 1. Operating conditions.

DC bias-current	27mA
Radio-frequency	13.56MHz
Power	80W
Atmosphere	Ar 430Pa(3.2Torr)
Background	Elimination

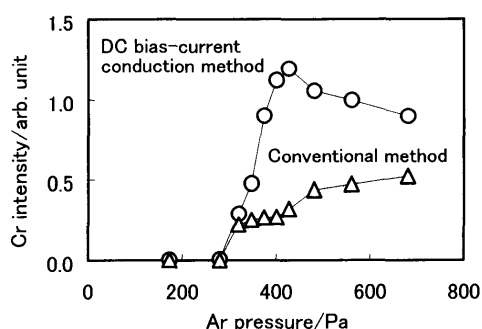


Fig. 2. Variations in Cr emission intensity as a function of Ar pressure.

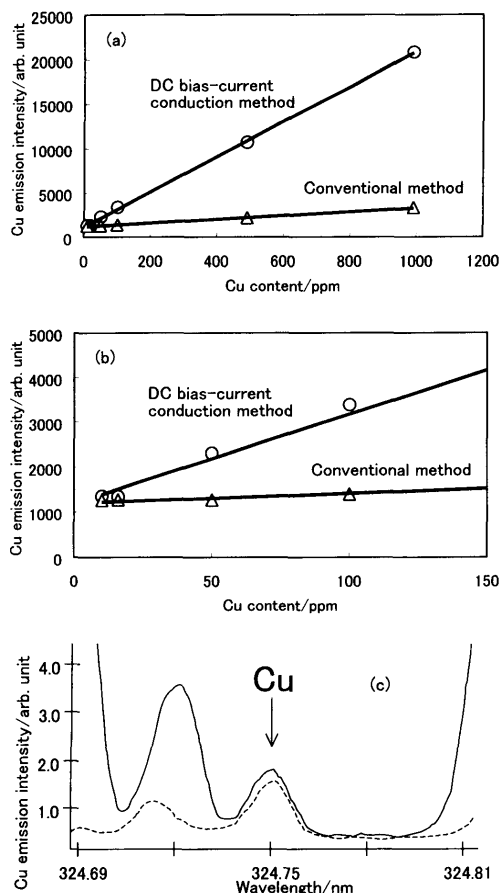


Fig. 3. Calibration curves for Cu I 324.75 nm (a), (b), and the spectral profiles of a 10 ppm Cu sample (c), measured by DC bias-current conduction method (circle, solid line) and by conventional detection method (triangle, dotted line).

る⁸⁾。図中、試料表面は、Arイオンと電子との移動度の違いにより、負に帯電することを示している。

Table 1に測定条件を示す。ただし、自己バイアス電流導入法での電流値27mAは、最適値²⁾を使用している。また、Arガス圧はFig. 2に示すように発光強度が最高になる圧力値を使用している。図では例としてCrの発光強度における、自己バイアス電流導入法と従来法とのArガス圧による変化を示している。

なお、分光器は日立製作所製P-5200型⁴⁾を使用した。

標準試料として、JSS 1001-1, 1004-1~1008-1 (日本鉄鋼連盟), NBS 1164, 1263a~1265a(NIST), KLS 621 (旧川鉄標準)を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 3~6にCu, Ni, Ti, Bの測定例を示す。Fig. 3~5の(b)は、(a)の低濃度、低強度側の拡大図である。またFig. 3~5の(c)およびFig. 6の(b)に低濃度 (それぞれ10, 10, 6, 9.1 ppm) での測定プロファイルを自己バイアス電流導入法と従来法で示している。使用している波長は、Cu I

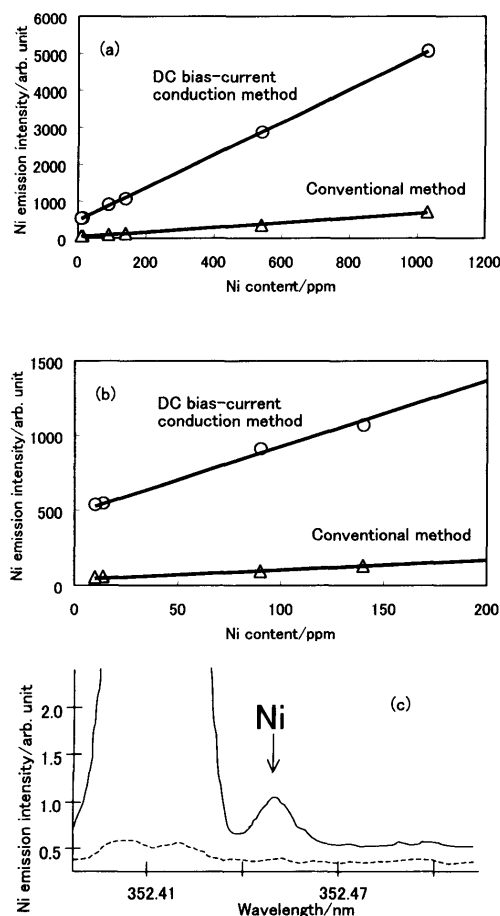


Fig. 4. Calibration curves for Ni I 352.45 nm (a), (b), and the spectral profiles of a 10 ppm Ni sample (c), measured by DC bias-current conduction method (circle, solid line) and by conventional detection method (triangle, dotted line).

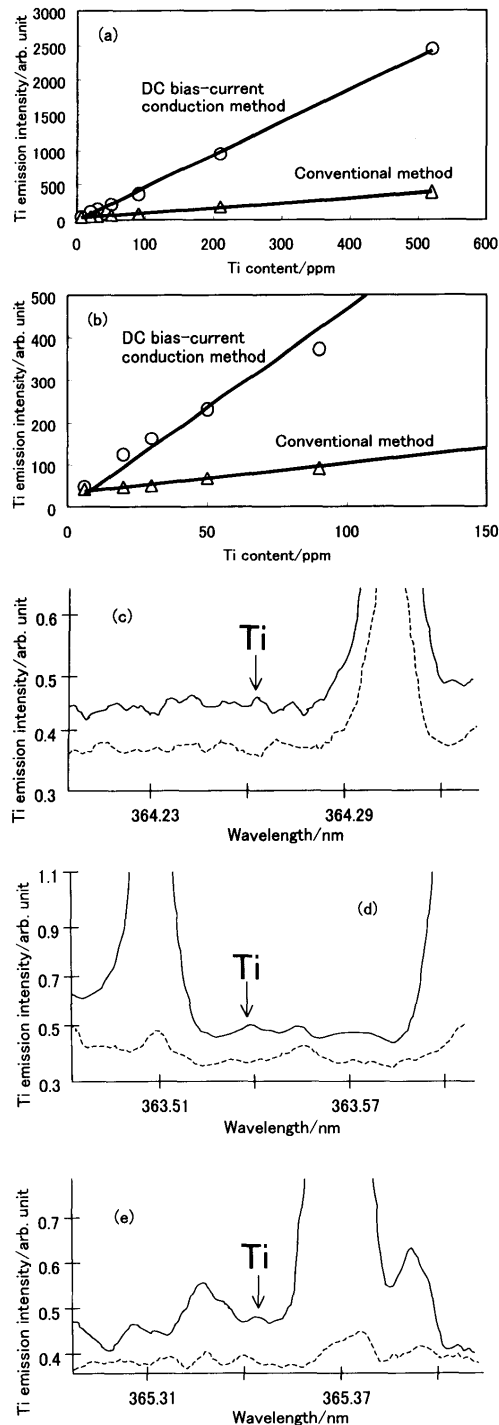


Fig. 5. Calibration curves for Ti I 364.267 nm (a), (b), and the spectral profiles of a 6 ppm Ti sample (c), measured by DC bias-current conduction method (circle, solid line) and by conventional detection method (triangle, dotted line). (d) and (e) are the spectral profiles of Ti I 363.545 nm and I 365.349 nm, respectively.

324.75 nm⁹⁾, Ni I 352.45 nm⁹⁾, Ti I 364.267 nm⁹⁾, B I 208.96 nm⁹⁾である。ただし、Fig. 5では、比較のため(d), (e)に Ti I 363.545 nm¹⁰⁾, I 365.349 nm¹⁰⁾の測定プロファイルも示してある。自己バイアス電流導入法と従来法とでは、検量線の傾きの比からそれぞれ約9, 7, 7, 2倍の感度の向上がみられ

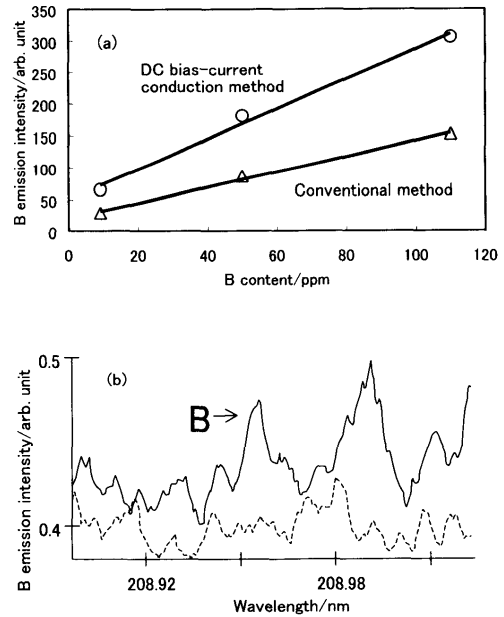


Fig. 6. Calibration curves for B I 208.96 nm (a) and the spectral profiles of a 9.1 ppm B sample (b), measured by DC bias-current conduction method (circle, solid line) and by conventional detection method (triangle, dotted line).

Table 2. Detection limits and CV values of Cu, Ni, Ti and B.

Element	Detection limit (ppm)		CV value* (%)	
	DC bias-current conduction method	Conventional method	DC bias-current conduction method	Conventional method
Cu	3	18	3	3
Ni	10	24	1	12
Ti	6	38	8	14
B	7	26	9	9

* average values of data less than 50 ppm.

た。ただし、Bでの向上の程度が低いのは後述するように、励起エネルギーが高いためと考えられる。また、低濃度における自己バイアス電流導入法と従来法のSN比は、10 ppm Cuでは、2.94と3.30、10 ppm Niでは1.81と1.11、6 ppm Tiでは1.05と1.01、9.1 ppm Bでは1.13と1.03と共に高いS/N比を持つCuを除いて自己バイアス電流導入法の方が高い。Cuでは従来法の方が高いS/N比を持つ理由は、現状では不明である。Fig. 3～5の(c)およびFig. 6の(b)の低濃度での測定プロファイルにおいて、シグナルからバックグラウンドを引いた値で比較すると、Cu, Ni, Ti, Bにおいて、自己バイアス電流導入法の方は従来法に比べてそれぞれ1.1, 9.8, 1.1, 2.2倍あり、前述の検量線の傾きの比から求めた感度の向上につながる傾向を示しており、微量濃度領域での分析精度向上が期待できる。

測定結果をまとめるとTable 2のようになる。検出限界は、バックグラウンド強度変動の標準偏差の3倍の値から算出した²⁾。以前の我妻によるCu, Niの報告値はそれぞれ

19, 66 ppm²⁾となっており、今回いずれも向上している。この原因は、低合金鋼をサンプルとして使用したことにより、低濃度でのピークの存在を確認して、検出下限をより厳密に決定できるようになったためと考えられる。また、CV値は共に10%以下であり、従来法に比べて精度の良い定量測定が可能である。

ところで、自己バイアス電流導入法の適用範囲は分析線の励起エネルギーに依存することが報告されている。今回検討したCu, Ni, Ti, Bについては、各分析線の励起エネルギーは3.82 eV, 3.52 eV, 3.40 eV, 5.93 eVであり、いずれも比較的励起エネルギーが小さい発光線である。一方、この方法での有効性が低いことで知られている軽元素S, P, C各元素の発光線についてはSI 180.73 nm(6.86 eV)¹¹⁾, PI 177.49 nm(6.99 eV)¹¹⁾, CI 165.70 nm(7.48 eV)¹⁰⁾となり、Cu, Ni, Ti, Bに比べて励起エネルギーが高いことがわかる。これより、自己バイアス電流導入法においてプラズマ内に供給される電子流により励起されるエネルギーには限界があり、5.93 eVから6.86 eVの間にその上限が存在すると考えられる。このため、軽元素に対しては本法以外の感度増感法の適用が求められる¹²⁾。

4. 結言

自己バイアス電流導入高周波グロー放電発光分析法により、Feベースの低濃度合金を用いてCu, Ni, Ti, Bの分析を行なったところ、従来法に比べて感度が数倍以上になり、また、検出限界も10 ppm以下となり、検出限界の改善を図ることができた。

文 献

- 1) M.R. Winchester, C.Lazik and R.K.Marcus: *Spectrochim. Acta B*, **46B** (1991), 483.
- 2) K.Wagatsuma: *Tetsu-to-Hagane*, **85** (1999), 34.
- 3) N.Yamashita, F.Hiramoto and K.Wagatsuma: *Tetsu-to-Hagane*, **88** (2002), 44.
- 4) K.Wagatsuma: *Tetsu-to-Hagane*, **88** (2002), 694.
- 5) T.Fujimura, A.Yamamoto, K.Wagatsuma: *Bunseki Kagaku*, **53** (2004), 445.
- 6) W.Grimm: *Spectrochim. Acta*, **23B** (1968), 443.
- 7) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Surf. Interface Anal.*, **6** (1984), 167.
- 8) K.Wagatsuma and H. Matsuta: *Spectrochim. Acta*, **54B** (1999), 527.
- 9) 改訂3版分析化学データブック, 日本分析化学会編, 丸善, 東京, (1983), 130.
- 10) K.Wagatsuma: *High Temp. Mater. Process.*, **17** (1998), 97.
- 11) K.Wagatsuma: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 783.
- 12) 我妻和明: 製鋼工程管理分析の高速化と高感度化の研究, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2001), 9.