

# グロー放電プラズマを利用した高速三次元元素マッピング装置の開発

名古屋大学・エコトピア科学研究所・児玉憲治

## 1. はじめに

近年資源循環型社会への転換が求められている中、素材産業においては品質管理からスクラップ利用まで、広範囲において使用することが可能な迅速分析法の開発が求められている。

グロー放電発光分析法は固体試料を直接分析すること可能な迅速分析法であり、またバックグラウンド対信号強度比(Signal-to-background Ratio, SBR)の高い発光信号を得ることができるため微量定量分析に適した手法である。高周波グロー放電プラズマを励起源とする場合、その試料電極近傍に生じる直流バイアス電圧を駆動力とする直流電流をプラズマに導入すると、その発光強度は 10-20 倍増大することが確認されている。また、バイアス電流導入法は、励起エネルギーが 5eV 程度までの原子線の励起に有効であることが報告されている。本研究では、バイアス電流導入法のさらなる高感度化・高精度化を実現するため、パルス状のバイアス電流を導入してそれに追従する発光成分を選択的に検出する、変調測光法を試みたのでその結果を報告する。

## 2. 研究経過

バイアス電流導入法とは、高周波グロープラズマ内に存在する自己バイアス電圧を、LC 回路を用いて外部へと取り出し、外部負荷回路を接続することでバイアス電圧に起因する電流を新たにグロープラズマ内に導入する手法である。

Fig. 1 にパルスバイアス電流導入法の模式図を示す。パルス電流を得るためにスイッチング素子を LC 回路内に設置し、その動作を信号発生器からのタイミング信号により制御する。バイアス電流の周期的な変動に従って、得られる発光信号強度も周期的に変化する。その変動成分のみを選択的に検出することにより、雑音成分を除去して目的信号のみを検出することが可能となる。本研究では、信号処理装置として FFT アナライザを用いた。これは、発光信号を高速フーリエ変換演算処理を行うことにより、各周波数における信号強度(パワースペクトル)を得て、目的周波数の信号成分のみを分離して測定する方法である。分光器から送られたアナログ発光信号は、AD 変換器によりデジタル信号となり、FFT 演算器により処理される。高速フーリエ変換のアルゴリズムに従ってパワースペクトルが得られるが、この処理は極めて高速に完了することができるので、複数回のスペクトルを積算平滑化する場合に、前後の測定点を重複して使用することが可能で、この処理により、測定時間の大幅な短縮が可能となる。多数回の積算・平均ができるので、極めて変動の小さい強度評価が可能となり、グロー放電発光分析の高精度化が実現できる。

測定は鉄合金中の微量マンガンの定量に注目して行った。使用した試料は鉄・マンガン 2 元号金標準試料(FXS-306, Mn0.2mass%: FXS-307, Mn0.49mass%) を用いた。また、基準として純鉄試料(ISIJ1-1, Mn<0.001mass%) を用いた

## 3. 研究成果

Fig. 2 は Fe-0.2 mass% 試料を用いた場合に、バイアス電流実効値 22.8 mA において Mn I 403.08 nm の発光信号から得られた FFT パワースペクトルである。変調の基本周波数である 77 Hz のほかに、基本周波数の奇数倍周波数の成分が観察される。加えて、本来方形波には含まれていないはずの偶数倍の成分も出現する。最も強度が大きいのは基本周波数(77 Hz)の成分であり、分析応用のためにはこの強度に注目すれば良いことが確認できる。Fig. 3 はマンガン含有量が異なる 3 種類の試料について

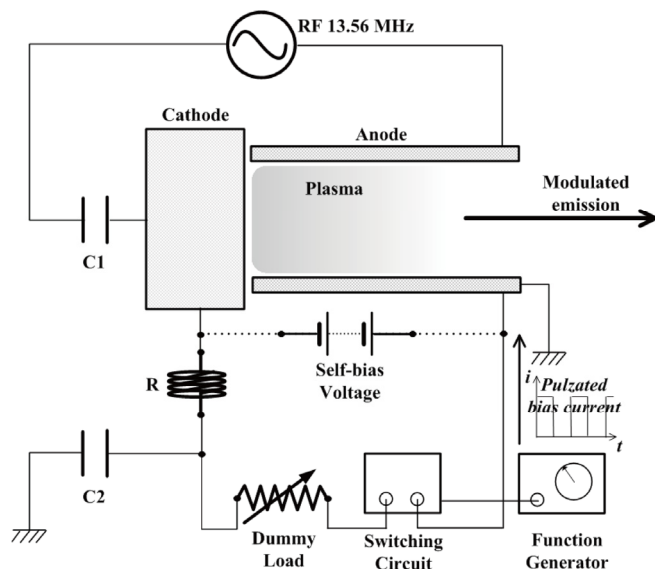


Fig. 1: Schematic diagram of experimental apparatus

得られた 77 Hz 近傍のパワースペクトルである。純鉄試料(ISIJ1-1)については信号は殆ど観測されないが、100 倍に拡大したスペクトルには非常に弱い信号が見出される。これは、パルスバイアス電流により変調されるバックグラウンド成分と純鉄試料に含まれる極微量レベルのマンガンに起因するものであり、本測定におけるブランクに相当する。周波数に依存しない雑音成分は極めて小さく信号対ノイズ比 (signal-to-noise ratio, SNR) が大きい。SBR 値も大きく明瞭に信号成分が識別できる。またスペクトルの繰り返し再現性も良好であることから、極めて良質の分析情報が期待できる。

#### 4. まとめ

本研究では、高周波グロー放電発光分析法に変調型バイアス電流導入法を組み合わせ、その信号処理に FFT アナライザーを用いて実験を行った。バイアス電流の変調を、昨年度用いた機械式継電器からスイッチング素子に変更を行うことでチャタリングの発生を抑え、また FFT アナライザーを用いることで信号の雑音成分を低く抑え、SNR、SBR ともに非常に明瞭な信号を得ることに成功した。これらのことから、本手法は固体試料の直接定量法として高感度かつ高精度なものであると考えられる。

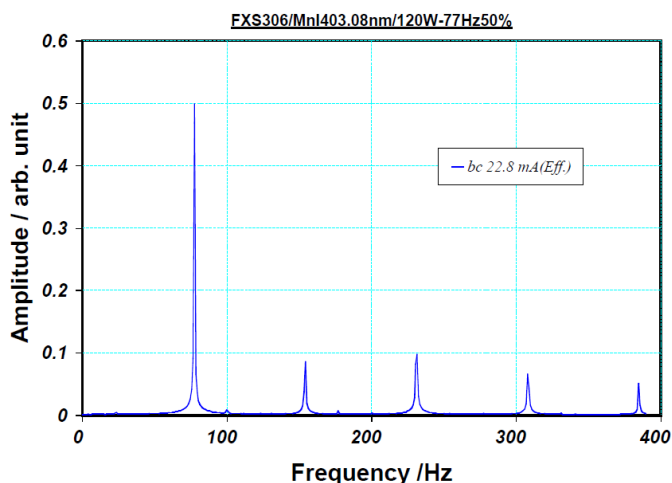


Fig. 2: FFT power spectrum for the emission signal of MnI 403.08 nm line when the bias current (22.8 mA Eff.) is modulated with a square wave at a frequency of 77 Hz.

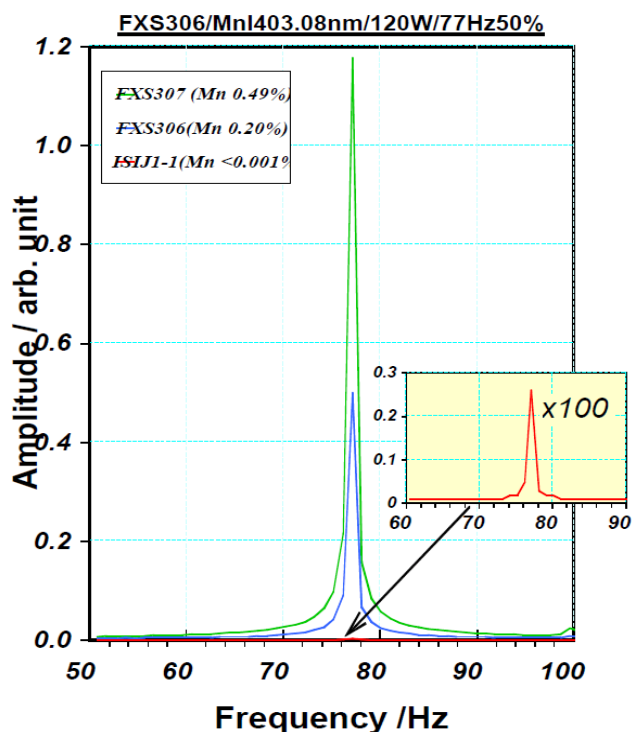


Fig. 3: FFT power spectra of the emission signal of MnI 403.08 nm line for three different samples when the bias current (23.2 mA Eff.) is modulated with a square wave at a frequency of 77 Hz.