

論 文

UDC 543.51.063 : 537.57

スパークイオン源質量分析法の鉄鋼の
微小部分分析への適用*

佐藤公隆**・卯月淑夫***・鈴木良一***・山口直治****

An Application of Triggered DC Spark Source Mass Spectrography
to Microprobe Analysis of Steel

Kimitaka SATO, Yoshio UZUKI, Ryo-ichi SUZUKI, and Naoharu YAMAGUCHI

Synopsis:

A mass spectrographic apparatus equipped with a triggered DC spark source has been developed for an effective microprobe analysis of scores of micron diameter on the surface of steel and the other alloys. The purpose of the present investigation is to analyze trace elements whose contents are less than the detection limit of electron probe microanalyzer, in microscopic area smaller than usual by adjusting a spark gap by an optical microscope, which is installed in the spark source unit of a mass spectrograph.

As the results, the size of crater created by spark is about 30μ in diameter for the exposure of 1×10^{-12} coulomb, which is much smaller than that obtained with a spark gap by direct visual observation. The reproducibility of ion intensity detected in the proposed technique is about 10% for almost all the elements, being similar to that by direct visual observation. This technique is also applied to a segregation analysis of welding posts of carbon and high alloy steels and dross in zinc plating bath, and some interesting informations are obtained about the segregation of trace elements in the above materials.

(Received Nov. 15, 1971)

1. 結 言

金属その他の固体中の微量不純物元素の挙動が最近注目されるようになり、その分析手段としてスパーク型イオン源を備えた Mattauach-Herzog 型質量分析器の研究が盛んに行なわれている^{1)~3)}。スパーク型イオン源が金属や半導体の質量分析用として活用されるようになった第一の理由は、このイオン源が種々の元素をほぼ同じ割合でイオン化するため原則として標準試料が必要でないということにある²⁾。したがって、鉄鋼材料の分析にも適用され種々の観点から研究が行なわれている^{4)~12)}が、さらにスパークが局所的に集中するため微小部分の微量元素の挙動を調べる手法としても適している¹³⁾。

これまで微小部分の分析にはもっぱら X線マイクロアナライザーが利用され数 μ から 100μ 程度の微小部分がその対象となつている¹⁴⁾が、検出限界が大略 0.05% であり、それより微量元素の分析は困難である。また、最近レーザーの発達とともに注目されてきた laser microprobe 発光分光分析法は数 μ の微小部分の分析も可能で

ある¹⁵⁾が、標準試料が必要であるという難点がある。

著者らはこれらの諸点に注目し、X線マイクロアナリスや発光分光分析ではできない数 $10 \sim 100 \mu$ 程度の、しかも 0.05% 以下の微量元素に対してスパーク型質量分析法の適用研究を行なつてきた。既報¹¹⁾では微小部分分析に有効なイオン源として triggered DC spark (直流スパーク) を用いてその適用範囲を調べたが、本研究ではその範囲をさらに広げるため質量分析器に顕微鏡を装着しスパーク個所を拡大して観察しながら操作することによつて、目的とする微小部分を確認してより効果的に分析する方法を検討したので、以下にそれらの成果の詳細を報告する。

2. 実 験

2.1 試料および対電極材料

* 昭和 45 年 10 月本会講演大会にて発表

昭和 46 年 11 月 15 日受付

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所

**** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博

分析条件の検討には低合金鋼標準試料 BS (British Standards) SS 1/1 を用い、実際試料として炭素鋼ならびに高合金鋼の溶着部のほか、溶融亜鉛メッキ浴の亜鉛ドロスについて、それらの微量元素の偏析分析の可能性を調べた。

対電極材料には微小部分を効果的に分析するため金属細線を用いるようにした。金¹³⁾、タングステン、タンタルおよび白金¹¹⁾などの高純度金属細線が一般に利用されているが、これらの材料を比較した結果、尖鋭化しやすいタングステン細線 (径, 200 μ : 純度 99.99%) を採用した。このタングステン細線はスパークを効果的に行なうために、電界イオン顕微鏡の試料調製法にしたがい、NaOH 飽和水溶液を電解液として 10V で電解を行ない、その先端を尖鋭化したものを使用した。

2.2 質量スペクトルの測定およびその条件

Triggered DC spark イオン源 (CEC 製) を備えた CEC 21-110 B 型二重収束質量分析器を用いて測定を行なった。測定条件は既報¹⁰⁾で詳細に調べた結果をもとにして、原則として

- 1) トリガー電圧 (triggered voltage) 1 500 V
- 2) 偏位電圧 (sustain voltage) 300 V
- 3) 偏位容量 (sustain capacitance) 1 μ F
- 4) パルス幅 (pulse length) 5 μ sec

とし、露出量はパルスくり返し周波数 (frequency) を 10~3 000 cps の範囲でかえて調節した。

スパーク間隙に試料を装着する場合、高圧側にもアース側にも装着できそれぞれの効果は異なる¹¹⁾が、本研究では微小部分をより効果的にスパークさせるため既報¹¹⁾の結果にしたがい試料を高圧側に装着するようにした。

生成したイオンの検出は Ilford Q₂ 乾板により、その後処理は既報¹⁰⁾に準じて行なつた。写真乾板上に撮影されたスペクトル線はピーク高さより求める方法で評価した。すなわち、各スペクトル線の透過率を Jarrel-Ash 社製マイクロホトメーター 23-100 型 (スリット幅 5 μ ; スリット長さ 1.2 mm; 乾板走査速度 2.5 mm/min) で測定し、得られた透過率は Seidel 関数により黒化度として表現し、さらに同一乾板上に測定した白金の同位体スペクトルを基準として、黒化度と露出量との特性曲線からイオン強度への変換を行なつた。

2.3 X線微小部分分析および走査電顕観察

溶着金属などの実際試料の分析結果は X線マイクロアナリシスによる値と比較した。測定には ARL 製 X線マイクロアナライザーを用いた。また、放電こんの大きさや周囲の状況の観察は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で行なつた。

3. 顕微鏡の装着

本実験に使用した固体用質量分析装置は電極部を肉眼観察しながらスパーク操作するようになっていた。しかし、肉眼操作では試料と対極材とのスパーク間隙を適正

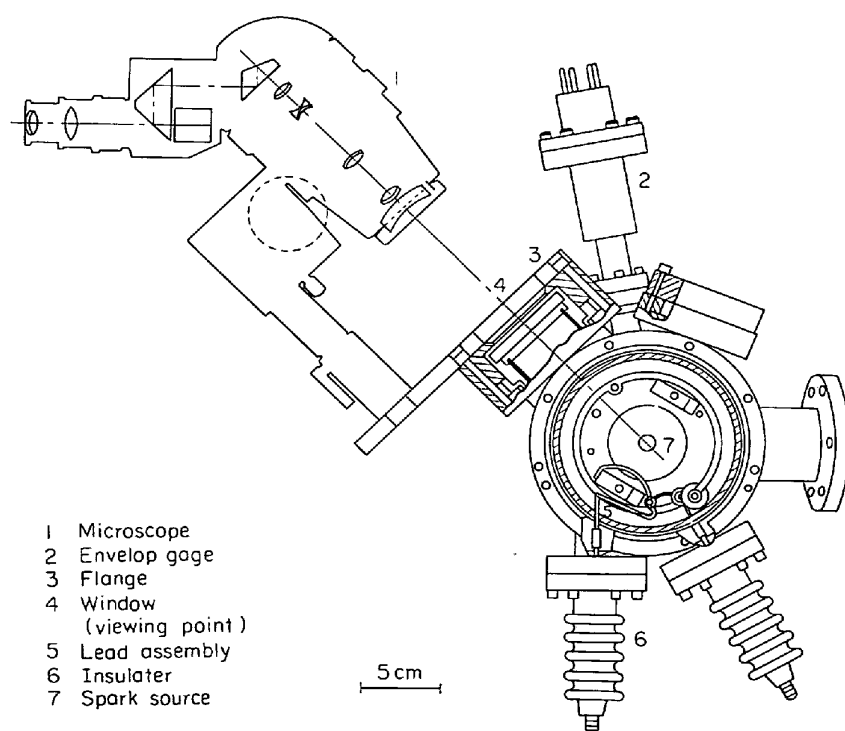


Fig. 1. Section of spark ion source equipped with microscope.

に保持することが困難であり、そのため放電こんがどうしても大きくなる傾向がある。したがって、スパーク間隙を肉眼よりもむしろ拡大して観察しながら操作できるようにすれば、その間隔を適正に保ち微小部をより効果的に分析できると考えられる。

光学顕微鏡をスパーク操作窓（鉛ガラス製）に装着するとすればイオン源の電極部との距離は Fig. 1 のように約 3cm あるため、その焦点距離と比較すると極端に長いことになる。本実験ではさしあたり市販の顕微鏡を活用することを前提として比較検討した結果、オリンパス光学製のズーム式双眼実体顕微鏡 Model SZ を採用することにし、Fig. 2 の補助具を用いて Fig. 1 のような

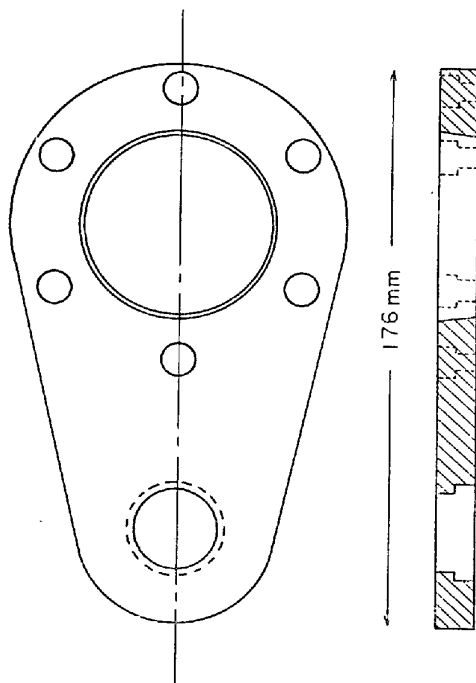


Fig. 2. Auxiliary tool for equipping spark source unit of mass spectrograph with microscope.

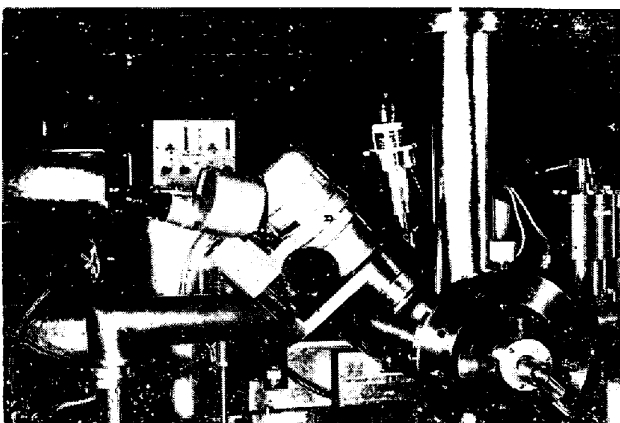


Photo. 1. Experimental apparatus equipped with microscope.

方式で質量分析装置本体に装着した。その外観は Photo. 1 のようになる。この方式をとると顕微鏡操作をしないときでも鏡胴支持体を動かせば容易に肉眼観察できる状態になるので便利である。

なお、より効果的な操作を必要とするときは既製の顕微鏡では焦点距離に制約をうけるため、改めて実験に適した専用顕微鏡を試作しなければならないと思われる。

4. 対電極材料と放電こん

4.1 対電極材料の選択

既報¹¹⁾の結果から対電極材料としてタングステンを用いることにし、その 200 $\mu\phi$ 、100 $\mu\phi$ および 50 $\mu\phi$ の高純度細線について使用上の差異を比較した。いずれも 2.1 の条件にしたがつて尖鋭化したもので、その先端は同じ細さになるようにした。顕微鏡で放電部を観察しながら 1×10^{-11} クーロンの露出をし、同一試料を 5 回くり返しスパークさせてその放電こんの状態を調べた結果、その平均径は 200 $\mu\phi$ 細線で 47 μ 、100 $\mu\phi$ 細線でも 47 μ であり、また 50 $\mu\phi$ 細線では 46 μ となり高純度細線の太さによる効果はとくに認められなかつた。しかし対電極材料が細いとその先端が放電時に試料と溶着することがあるので、同一個所をスパークさせるには 200 $\mu\phi$ 細線を尖鋭化して使用するのがよいことがわかつた。

4.2 放電こんの大きさと露出量との関係

既報¹¹⁾では、たとえば含有率 0.1% 程度の元素を検出可能な 1×10^{-11} クーロンの露出では得られる放電こんの大きさは 80 μ 程度で、さらに露出量を少なくすると放電こんの大きさは小さくなる傾向にあることを報告し

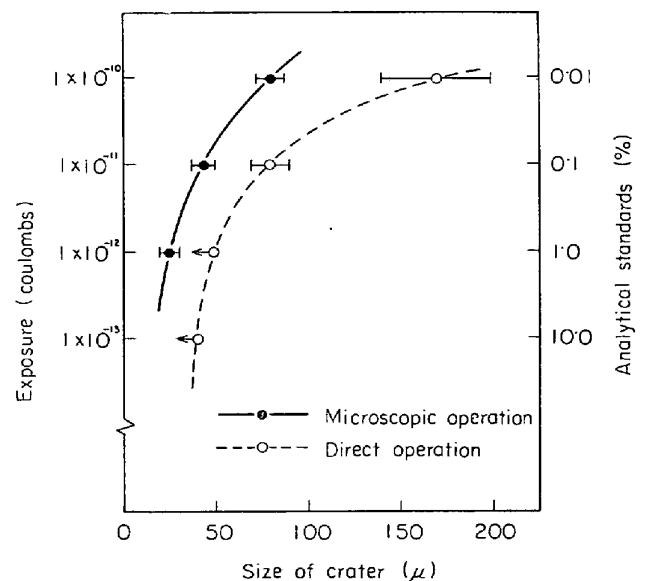
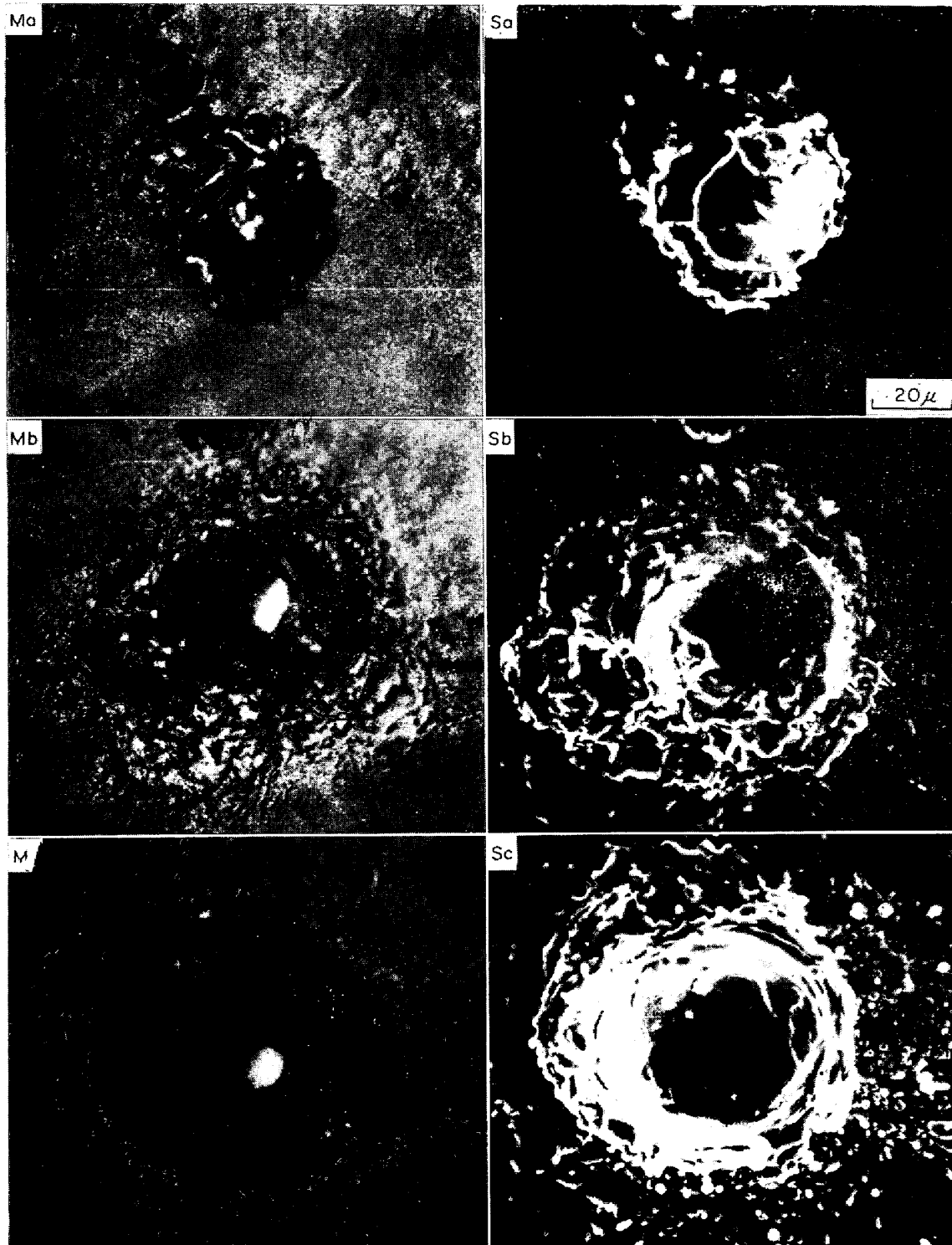


Fig. 3. Correlation of size of crater with exposure.

た. ここでは放電こんをできるだけ小さくして, より微小部分を分析できるようにするため, 顕微鏡で放電部をみながら操作した場合の露出量と放電こんの大きさとの関係を調べた. その結果をまとめると Fig. 3 のようになる. すなわち, 含有率 0.01% 程度の元素の検出が可

能な 1×10^{-10} クーロンの露出では放電こんの大きさは 80μ で, 肉眼操作での $170 \sim 200 \mu$ と比較するとかなり縮小されており, さらに 1×10^{-12} クーロンの露出になると顕微鏡操作で 30μ 程度の微小部分をより効果的に分析できることがわかった. なお, 放電こんの深さにつ



Exposure (coulombs) : M-a, S-a 1×10^{-12} ; M-b, S-b 1×10^{-11} ; M-c, S-c 1×10^{-10}

Photo. 2. Micrographs (M-a, b, c) and scanning electron micrographs (S-a, b, c) of crater with different exposure.

いては今回の実験ではとくに検討しなかつたが、既報¹⁾の結果と合わせ比較すると少なくとも数 μ 程度であると推定される。

以上の4.1および4.2の結果よりスパーク間隙は肉眼よりも顕微鏡で観察しながら操作すれば、対電極材料を尖鋭化してもその曲がりやすい欠点を補い、微小部分を効果的に分析できることが確かめられた。

4.3 放電こんの様相の観察

スパークによつてできた放電こんは光学顕微鏡によると Photo. 2 (M) のような状態が観察され、試料の一部が蒸発飛散した跡がよくわかる。さらにこの放電こんの様相を走査電子顕微鏡を用いて観察したところ、Photo. 2 (S) のようにその起伏状態が明りょうで、蒸発した試料の一部が放電こんの周辺に堆積隆起している様相がよく理解できる。また、露出量が大きい 1×10^{-10} クーロンによる放電こんでは試料の一部がはげしいスパークにより粒状になつて蒸発飛散している様子を生々しく観察することができる。

4.4 検出イオン強度の再現性

スパーク間隙を肉眼操作した場合の検出イオン量の再現性は、既報¹⁾のように大部分の元素が 10% 以内の精度であつた。今回の顕微鏡操作の場合は Table 1 のようになり、 1×10^{-10} クーロンの露出でほぼ数% 以内であるが、 1×10^{-11} クーロンの露出では再現精度が多少悪くなつている。しかし、これらの傾向をみると、肉眼操作でもまた顕微鏡操作でもとくに大きな差異はないよ

Table 1. Reproducibilities of ion intensities detected in different exposures.

Elements	Coefficients of variation (%)	
	1×10^{-10} coulombs exposure	1×10^{-11} coulombs exposure
³⁰ Si	14.33	13.90
⁵¹ V	7.70	24.71
⁵² Cr	5.63	36.67
⁵⁵ Mn	5.40	19.22
⁶⁰ Ni	3.87	11.80
⁶³ Cu	6.27	11.37
⁹⁶ Mo	15.43	20.24

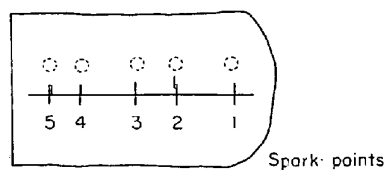
うである。

5. 実際試料への適用

数 10μ 程度の微小部分を効果的に質量分析するため、スパーク部を顕微鏡で見ながら操作する方法を創案し、その方法の詳細について検討してきた。その結果、対電極材料を適当に尖鋭化してそれをアース側にとりつけ、また試料を高圧側にしてその間隙を顕微鏡で適正に保ちながらスパークさせることにより、微小部分をより効果的に分析できるようになつた。

本法によると 10% 程度の偏析のある鋼材の溶着部などの微量成分の分析が可能で、しかも高周波スパークイオン源、あるいは triggered DC spark イオン源で肉眼による操作の場合と比較すると、顕微鏡使用の効果を発揮できるので数 10μ の微小部分の微量元素を精度よく分析できることがわかつた。

Table 2. Segregation analysis of welding post for carbon steel.



Spark point	Analytical technique	Analytical values (%)								
		Mg	Si	P	Ti	V	Cr	Mn	Ni	As
1	Mass EPMA	0.04 <0.05	0.47 0.6	0.01 —	0.05 —	0.0007 —	0.03 —	0.27 —	0.04 —	0.009 —
2	Mass EPMA	0.05 <0.05	0.66 0.6	0.01 —	0.06 —	0.001 —	0.04 —	0.20 —	0.05 —	0.01 —
3	Mass EPMA	0.03 <0.05	0.48 0.6	0.01 —	0.03 —	0.0007 —	0.02 —	0.18 —	0.04 —	0.005 —
4	Mass EPMA	0.02 <0.05	0.60 0.6	0.01 —	0.04 —	0.0007 —	0.03 —	0.20 —	0.03 —	0.008 —
5	Mass EPMA	0.04 <0.05	0.63 0.6	0.01 —	0.06 —	0.001 —	0.03 —	0.26 —	0.03 —	0.01 —

ここでは実際試料とくに鋼材の溶着部や溶融亜鉛メッキのドロスなどに本法を適用した結果を述べる。

5-1 炭素鋼の溶着部の分析

炭素鋼対象試料を鏡面研磨仕上げし、あらかじめX線マイクロアナリシスを行なったのち、本法の適用を試みた。Table 2は溶着部を一方方向に5点スパークさせた結果である。そのときの放電こんの様相はPhoto. 3のようであった。X線マイクロアナリシスではMg, Si, AlおよびCaについて調べたが、Siのみ5点ともに0.6%でその他の元素は検出限界以下であった。本法で 1×10^{-9} クーロンまでの露出を行なったところ、Mg, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Ni およびAsの分析値が得られ

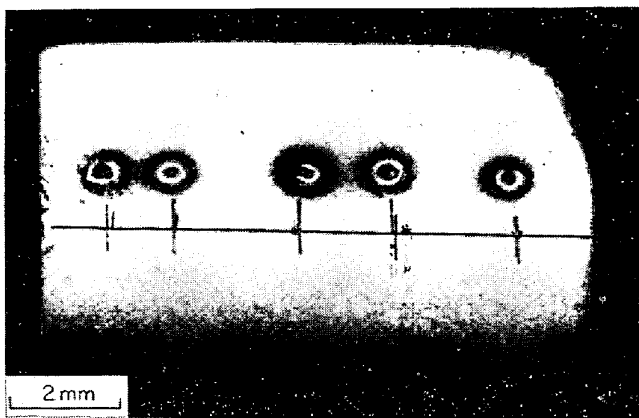


Photo. 3. Micrograph of crater for welding post of carbon steel after spark.

た。本法とX線マイクロアナリシスの値はよく一致しており、とくにSiおよびMgについても矛盾のないよい結果を示している。

この分析の範囲内ではとくに元素間には濃縮はみられないが、X線マイクロアナリシスではできない0.05%以下の含有成分も検出されており、そういう点で本法はユニークな分析手法であるといえよう。

5-2 高合金鋼の溶着部の分析

高合金鋼の一例としてNi鋼の溶着部について炭素鋼の場合と同じような処理をし、その元素の偏析挙動を調べた。その分析結果をTable 3に、またそのときの放電こんの様子をPhoto. 4に示す。本手法の露出量は

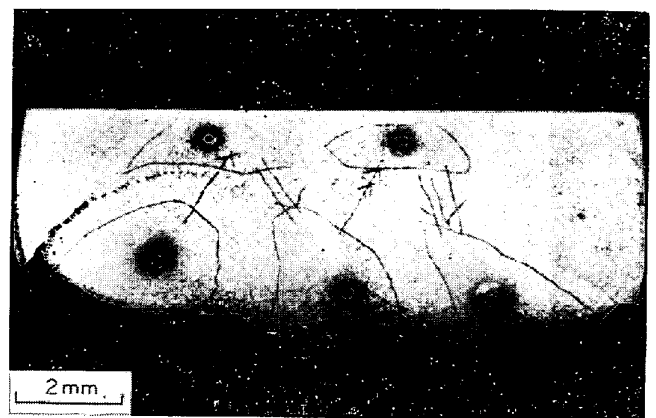
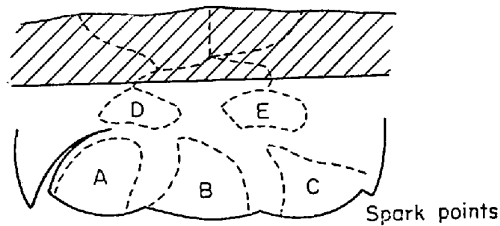


Photo. 4. Micrograph of crater for welding post of high alloy steel after spark.

Table 3. Segregation analysis of welding post for high alloy steel.



Spark point	Analytical technique	Analytical values (%)									
		Mg	P	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A	Mass EPMA	0.24	0.53	0.14	0.007	19	1.4	19	0.09	82	0.02
		—	—	—	—	14	2.9	23	—	64	—
B	Mass EPMA	0.18	0.28	0.10	0.04	16	1.0	19	0.09	67	0.02
		—	—	—	—	14	2.9	20	—	60	—
C	Mass EPMA	0.13	0.37	0.90	0.03	15	1.1	30	1.3	77	0.03
		—	—	—	—	11	2.4	35	—	49	—
D	Mass EPMA	0.31	0.88	0.22	0.007	32	2.1	47	0.19	98	0.06
		—	—	—	—	13	2.6	23	—	58	—
E	Mass EPMA	0.08	0.25	0.12	0.003	20	1.6	88	0.18	20	0.10
		—	—	—	—	10	2.1	44	—	44	—

1×10^{-9} クーロンである。この例では炭素鋼に比べてはつきりした偏析が認められる。たとえば、Mg はCおよびE部に少なく、Ti はC部に多い。また、V も局在しており Co はC部にとくに多い。この中でとくに Fe と Ni が相反する挙動を示しているのが注目される。

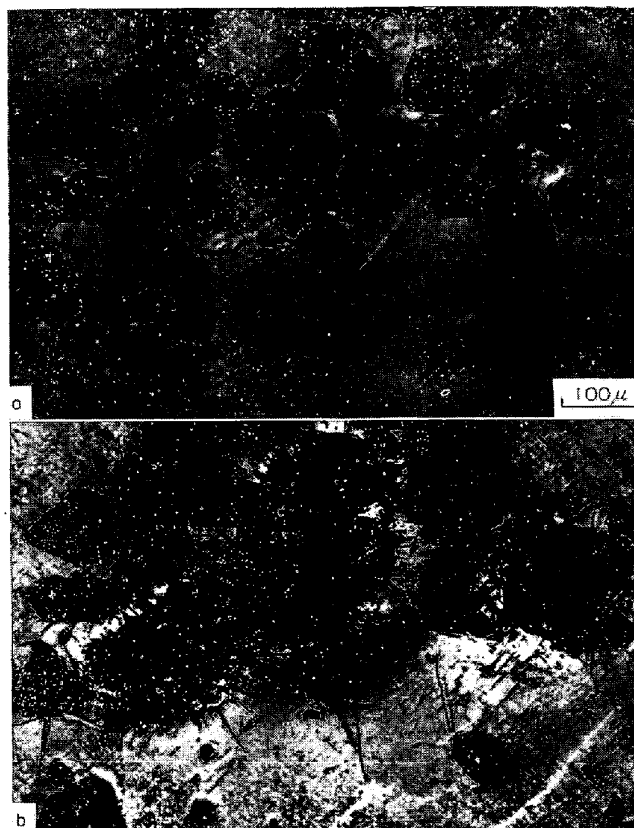
なお、本法と X線マイクロアナリシスの分析値を比較すると多少の差が認められるが、その原因はマトリックスの影響にあるように思われる。すなわち対象試料に適した相対感度をあらかじめ求めていないので、炭素鋼の相対感度で補正したためと考えられ、したがって、本法による鋼材の分析を考えた場合、高合金鋼、超合金などについても相対感度補正も含めてその適用性を検討する必要がある。

5.3 溶融亜鉛メッキ浴ドロスの分析

鋼板の溶融亜鉛メッキ浴中に生成するドロスは Photo. 5 のように亜鉛マトリックス (M 部)、光学顕微鏡下で比較的暗く見える層 (A 部) およびマトリックスと A 部との中間色を呈する層 (B 部) の三合金層から構成され、偏在している。したがって、各合金層における含有元素は異なるものと期待される。

試料は炭素鋼、高合金鋼と同じように鏡面研磨仕上げをし、操作しやすいように分析対象部にあらかじめマイクロピッカースで刻印してから測定に供した。Photo. 5 (a) で黒くなっている部分がその刻印で、それに囲まれた部分が分析の対象となるところである。各層の大きさはいずれも約 100μ である。なお、ドロスは鋼材などに比べてイオン化しやすい傾向にあるため、実験条件のうちトリガー電圧をとくに低くして $500 \sim 1000V$ で操作した。

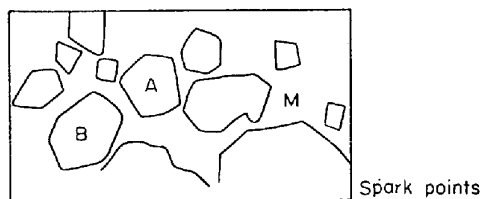
Photo. 5 (b) は 1×10^{-10} クーロンの露出でスパークさせたのちの放電こんで、それがマイクロピッカースの囲いの中に入り、目的部分を正確にスパークしていることがわかる。分析結果は Table 4 に示すとおりで、ドロス内部における元素成分の濃縮の度合いが明りょうに表



(a) before spark (b) after spark

Photo. 5. Micrographs of dross in zinc plating bath before and after spark.

Table 4. Segregation analysis of dross in zinc plating bath.



Spark points

Spark point	Analytical technique	Analytical values (%)							
		Mg	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Co	Zn
M	Mass EPMA	0.05 —	5.6 0.2	0.18 —	0.002 —	0.36 —	0.007 —	— —	4.5 99
A	Mass EPMA	0.03 —	33 44	8.3 —	0.002 —	21 37	0.08 —	0.005 —	5.0 18
B	Mass EPMA	0.002 —	11 2.4	0.90 —	0.001 —	11 8	0.003 —	— —	9 8.9

われている。亜鉛マトリックスは Al-Zn 合金であるが、A 部は Al-Fe-Zn 合金でありまた B 部は Fe-Zn 合金になつている。Mg, Mn および Ni などの微量元素についても興味深い差がみられ、また A 部にとくに Si が濃縮しているのが注目される。しかし、主要成分である Al, Fe および Zn の分析値は X 線マイクロアナリシスによる値と比較して差がみられる。これは高合金鋼の場合と同じように合金の種類により各元素のイオン化のされやすさ、すなわち相対感度に基因しており、それぞれの合金に応じて補正しなければならないことを示唆しているといえよう。

なお、このドロスに対する実験からトリガー電圧を低くすると放電こんの大きさが小さくなる傾向がみられた。今後さらにこの微小部分分析法の研究を進めていく上でトリガー電圧が一つのポイントになるのではないかと期待される。

6. 考 察

本手法はこれまで困難であつた数 10μ くらいの微小部分のしかも数百 ppm 以下の微量元素の分析ができる新しい方法である。しかし、本研究の過程にはなおいくつかの問題点が残されており、今後とも改良を加えてより効果的な分析手法として完成させていきたいと考えている。ここではそのいくつかの問題点を抽出して考察してみることにしたい。

まず第一に顕微鏡の装着に関してである。3 で述べたように質量分析器本体におけるスパーク操作窓とイオン源電極部との距離はほぼ 8cm で、現在市販されている光学顕微鏡の焦点距離と比較すると長く、使用可能な倍率範囲はどうしても 20~40 倍程度に限定されるので、より高倍率を必要とするときには焦点を合わせることができない。本手法においては焦点距離の長い光学顕微鏡があれば、さらに高倍率でスパーク電極部を監視し、かつ適正なスパーク間隙を保ちながら操作できるようになり、それに応じて放電こんをさらに縮小してより微小部分を効果的に分析できるようになると推測される。そのためには質量分析器本体に適応した光学顕微鏡を試作してみることも大切なことと考えられる。

第二に実際試料への適用について考察してみたい。今回は手元にある試料について二、三の適用を試みてみたが、炭素鋼および高合金鋼の範囲では X 線マイクロアナリシスの結果とよく対応しており、また X 線マイクロアナリシスの分析値がない元素についても、たとえば、高合金鋼の Mg や Ti のように明りょうな傾向がみられ、この程度の鋼中偏析に対しては、本手法が新しい分析情

報源として十分活用できることが立証された。

しかし、熔融亜鉛メッキ浴ドロスの場合は、とくに試料自体がイオン化しやすいためか、X 線マイクロアナリシスと本手法による値の間に大きな差がみられる。このことは、一策として対象試料の元素組成などによつて測定条件を使い分ける必要のあることを示唆している。Triggered DC spark イオン源の場合には 5 因子からなる測定条件を考慮し、その適正な組み合わせをあらかじめ決めておくことが必要である。ところがその組み合わせをすべて実行するとなるとぼう大な実験数になり、現実にはそれが不可能であつて、そのため既報¹⁰⁾では比較的極端な条件について検討し、より適正なものを設定した。しかし、今回の研究からトリガー電圧を必要に応じて変化させれば一回のスパークでできる放電こんの大きさを調節できることがわかつたので、いま一步観点を改めて測定条件を再吟味してみれば、さらに有効な微小部分の分析が可能になる条件がみつかるのではないかと期待し、目下その実験を企画中である。

以上の考察に関連して、いま一つ今回の研究ばかりでなくスパーク型イオン源による質量分析において基本的に大切であり、最近大きな話題になつているものに相対感度補正の問題がある。本手法においては、本来種々の元素がほぼ同じ割合でイオン化されるということで微量分析の有効な手段と考えられている。しかし、現実には対象試料、たとえば鋼種の差によつてもさらに極端に例えば類似の同種材料であつても各元素の相対感度は異なつてくる。その上、対象がドロスやほかの合金などのようにイオン化しやすいものと画一的に比較しなければならない場合は、また別の観点からの論議が必要になつてくる。相対感度補正の問題は現在、マトリックス効果、イオン化電圧、昇華熱¹²⁾¹⁶⁾などとの関連性で論じられているが、さらに進んでイオン化機構を詳細に解明できればスパークイオン源質量分析法はより精度のよい正確な微量分析の手法として位置づけられるものと思われる。そのためにイオン化機構をはじめとした基本的な問題について地道な研究のつみ上げがぜひとも必要であると考えられる。

ともあれ、本手法はこれまで詳述してきたように現段階でもその活用の仕方によつて既存の分析技術ではできなかった有益な情報を提供してくれる。とくに鋼材などの 50~100 μ くらいの微小部分のしかも X 線マイクロアナリシスなどの分析方法で検出不可能な微量元素の挙動を調べられる方法として、本手法は現在のところ無二のものであるといえる。

7. 結 言

スパーク型イオン源質量分析法によつて鉄鋼材料などの数 10μ 程度の微小部分を効果的に分析する方法を検討した。すなわち、本研究においては質量分析器のイオン源部に光学顕微鏡を装着し、スパーク間げきを顕微鏡操作することによつて適正に保持し従来よりもさらに微小な部分の、しかもX線マイクロアナリシスの検出限界である 0.05% 以下の微量元素を分析できるようにすることを目的とした。

本研究により得られた成果を要約するとつぎのようになる。

(1) 焦点距離の長いズーム式双眼実体顕微鏡を質量分析器本体のイオン源部に装着することにより、スパーク間げきの適正操作が従来より容易になり、しかも微小部分をより効果的に分析できる。

(2) 対電極材料には高純度タングステン細線が適当で、その $200\mu\phi$ の太さのものを先端を電解処理により尖鋭化して用いるのがよい。

(3) この結果、スパークによつてできる放電こんの大きさは 1×10^{-12} クーロンの露出で約 30μ で、スパーク間げきを肉眼操作する場合に比べて大幅に縮小される。

(4) 放電こんを走査型電子顕微鏡で観察したところ、試料の一部がスパークにより蒸発しそれが放電こんの周囲に堆積されており、とくに露出量が 1×10^{-10} クーロンのように大きくなるとスパークがはげしいため試料の一部が粒状になつて蒸発飛散している様子が明りよりに認識できた。

(5) 検出イオン強度の再現性は肉眼操作でも顕微鏡操作でもほとんど変わらず大略 10% 内外である。

(6) この手法を実際試料として炭素鋼、高合金鋼の溶着部および溶融亜鉛メッキ浴ドロスの偏析調査に適用してみたところ、微量元素の分布について興味深い多くの

知見が得られることが確かめられた。

本手法は微小部分の微量元素分析法としてユニークな分析法であるといえるが、この成果を礎石として今後ともさらに改良、研究を重ねることによりすぐれた分析法として確立していきたいと考えている。

終わりに、本研究を行なうにあたりご支援をいただいた当社基礎研究所名誉所長水島三一郎博士、取締役所長大竹 正博士ならびに松本龍太郎室長に感謝の意を表する。

文 献

- 1) A. J. AHEARN, ed.: Mass Spectrometric Analysis of Solid, (1966), [Elsevier Publishing Co.]
- 2) 甲斐: 質量スペクトル(日本化学会編), 実験化学講座続 14, (1966), p. 170 [丸善]
- 3) 楨田: 新しい質量分析, 化学増刊 30 (1967), p. 135 [化学同人]
- 4) J. G. GORMAN, E. J. JONES, and J. A. HIPPLE: Anal. Chem., 23 (1951), p. 438
- 5) B. J. KEENE: Talanta, 13 (1966), p. 1443
- 6) P. G. T. VOSSEN: Anal. Chem., 40 (1968), p. 632
- 7) J. M. McCREA: Appl. Spectry., 23 (1969), p. 55
- 8) 山口, 鈴木, 神森: 分析化学, 18 (1969), p. 3
- 9) 山口, 鈴木, 神森: 分析化学, 18 (1969), p. 370
- 10) 佐藤, 鈴木, 山口, 神森: 質量分析, 17 (1969), p. 733
- 11) 佐藤, 山口, 鈴木, 松本: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 610
- 12) 山口, 鈴木: 質量分析, 18 (1970), p. 1260
- 13) W. M. HICKAM and G. G. SWEENEY: Ref. 1, p. 138
- 14) E. EICHEN, F. KUNZ, and J. TABOCK: Applications of Modern Metallographic Techniques, ASTM Special Technical Publication 480, (1970), p. 183 [American Society for Testing and Materials]
- 15) 勝野, 武内: 分析化学, 19 (1970), p. 1438
- 16) 甲斐, 三木: 質量分析, 12 (1964), p. 49