

Fe合金のグロー放電質量分析法における 試料形状のイオン電流への影響

岡本 典子*・坂 貴*・成田 正尚*²

Influence of Sample Shape on Ion Beam Current in Analysis of Fe-based Alloy by Glow Discharge Mass Spectrometry

Noriko OKAMOTO, Takashi SAKA and Masanao NARITA

Synopsis : For the analysis of trace elemental constituents by glow discharge mass spectrometry, ion beam ratios (IBRs), ratios of ion currents of analysed elements to that of matrix element, are observed. In general, IBRs are affected by the shape for pin-shaped samples or the size of mask for disk-shaped samples. These effects were studied systematically for Fe-based alloys. For disk-shaped samples, IBRs are rather independent of the mask size provided that the diameter is in the range of 10-15mm. For pin-shaped samples, IBRs depend on the sample shape. However, it has been shown that IBRs for arbitrary shapes can be corrected to that of a standard shape using an experimental equation. The equation for correction is a linear combination of r , L and L^2 and F , where r and L are diameter and discharge length of pin-shaped samples, respectively, and F is a parameter for the shape of cross section. IBRs depend on r linearly. On the other hand, they are dependent on the second order of L . The fact indicates that there exists a discharge length (L_{ext}) for each element giving the IBR an extremum. L_{ext} s are 3-6mm for the most elements. By using sample whose discharge length is close to L_{ext} , it is possible to minimize the effect of discharge length on IBRs. The present correction shows the possibility to reduce the coefficient of variation for samples of arbitrary shapes from 40% to less than 10%.

Key words : element analysis ; glow discharge ; mass spectrometry ; ion beam ratio ; influence of shape ; correction of sample shapes.

1. 緒言

グロー放電質量分析法 (Glow Discharge Mass Spectrometry, 以下GDMS) はグロー放電により試料元素をスパッタ, イオン化して取り出す固体質量分析法であり, 安定したイオン源が得られることより, 微量分析法として広く活用されている。GDMSはプラズマによるスパッタを用いるため, 局所領域の分析には適さないが, 以下の優れた特徴を有する。

- (1) 検出感度がppbレベルであり, 極微量の元素分析が可能である。
- (2) ダイナミックレンジが9桁と広く, ppbオーダーから%オーダーの含有率範囲を同時に分析できる。
- (3) 標準試料なしで定量分析が可能であり, 前処理が複雑で時間を要する化学分析法に比べ, 迅速な分析が可能である。

とくにVG Isotopes社よりVG9000が市販されて以来, 主にこの装置を用いた微量分析のデータが蓄積されつつある。一般にGDMSでは目的元素のマトリックス元素に対する

イオン電流強度比 (Ion Beam Ratio, IBR) より定量値を求める。イオン電流強度比を定量値に換算する係数は相対感度係数と呼ばれ, 定量値の正確さは使用する相対感度係数の正確さに依存する。イオン電流強度比すなわち相対感度係数は, 放電条件および試料形状の影響を受けることが指摘されている¹⁻⁹⁾。イオン電流強度比に影響を与えるこれらの要因の中で, 放電条件については比較的容易に同一の条件下での測定が可能である。一方, 試料形状については常に同一形状の試料を準備することは困難であり, 実用的には試料形状のイオン電流強度比への影響のより詳しい検討が必要である。従来, 試料形状のイオン電流強度比への影響は各々の形状因子を独立な因子と見なして変化させる方法で行われていた。しかしながら, ペン状試料については, 断面形状, 径, 長さあるいは表面積の多くの因子が関与する。したがって, 径を変化させることにより, 表面積も変化するなど, 一つの形状因子を独立に変化させることは不可能である。さらに, 実際の試料に適用するには多くの因子の組み合わせに対する系統的な検討が必要である。

平成8年9月3日受付 平成8年11月12日受理 (Received on Sep. 3, 1996; Accepted on Nov. 12, 1996)

* 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Research and Development Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

* 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (現: (株)大同分析リサーチ) (Research and Development Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., now Daido Bunseki Research, Inc.)

本研究ではGDMSを鉄鋼材料の微量分析へ適用する上で基礎データを得る目的で、主にFe基合金の平板状およびピン状の試料を用いて、試料形状のイオン電流強度およびイオン電流強度比への影響を調べた。平板状試料では従来と同様に、用いるマスク径、したがって表面積を変化させてその影響を調べるとともに、ピン状試料では、断面形状、径、長さおよび表面積の異なる29種の試料を用いて測定を行い、まず、同一の表面積での平板状試料とピン状試料の相関を調べた。さらに、ピン状試料について多変量解析法により、任意の形状に対して、標準となる形状のイオン電流強度比を算定することが可能であり、形状に起因する分析値の変動係数を、単純繰り返し測定における変動係数と同程度に小さくできることを示した。また、多変量解析法により、複数の形状因子を同時に変化させて得られた結果より、各々の因子の影響を単独で定量的に推定できることも示した。なお、これらの検討を基に、Fe基、Ni基合金の平板状試料およびピン状試料の相対感度係数を求めたが、これらは別稿で述べる¹⁰⁾。

2. 実験

2.1 装置

用いたグロー放電質量分析装置は、二重収束型F.I. Elemental Analysis (IHVG Isotopes) 社製VG9000である。イオン源はピン状試料用放電セル(メガセル)と平板状試料用放電セル(メガフラットセル)を用い、分析時は液体窒素でセルを冷却した。グロー放電は定電流モードで行い、放電電圧の設定は導入する超高純度Arガス(99.9999%以上)のガス圧を調整して行った。加速電圧は7.8kVである。

本装置は検出器としてファラデーカップおよびデイリーフォトマルチプライヤーを具備しており、イオン電流が小さい場合($10^{-19} \sim 10^{-13}$ A)にはデイリーフォトマルチプライヤーを用い、大きい場合($10^{-13} \sim 10^{-9}$ A)にはファラデーカップを用いてイオン電流強度を測定した。両検出器の感度は、予め不純物の少ない純Ti試料の弱い ^{50}Ti のピークの強度を両検出器を併せ用いて測定し、ファラデーカップに対するデイリーフォトマルチプライヤーでの強度比を算出して校正した。1スキャンのスキャンポイントは60ch、スキャンステップ毎の電圧変化は0.186Vであり、各スキャンポイントでの積分時間をファラデーカップの場合は160msec/ch、デイリーフォトマルチプライヤーの場合は200msec/chに設定した。幅 $25\mu\text{m}$ のデファイニングスリットを使用し、質量分解能(5% Valley: $M/\Delta M$)が4000以上になるようにイオンビームを調整した。測定値は5回の連続繰り返し測定での平均値を用いた。

2.2 試料

Fe基の社内溶製試料を用いた。平板状試料として同一母材から $\phi 34\text{mm}$ 、厚さ約10mmのディスク状試料を切り出し、

100番のジルコニア系エンドレスベルトで乾式研磨し、さらに(1+3)塩酸で加熱洗浄・超純水洗浄・温風乾燥後、測定に供した。ピン状試料も同一母材から29種類の形状の異なる試料を準備した。断面形状は矩形および円形であり、試料の太さはそれぞれ3種類ずつ準備した。試料の洗浄法は平板状試料の場合と同じである。

2.3 実験方法

2.3.1 放電条件の決定

平板状試料およびピン状試料を用いた場合の放電条件のイオン電流強度への影響を調べ、安定したイオン電流の得られる条件を求めた。平板状試料では径12mmのマスクを用いた測定より、2.5mA、0.8kVの放電条件を採用した。ピン状試料の場合には2mm角、19.5mm長さの試料を用いて、2mA、0.9kVの条件を採用した。Fig. 1にピン状試料を用いて連続5回の繰り返し測定での平均より求めた分析値とその変動係数($\sigma_{n-1}/\text{平均値}$)の関係を示す。この条件で、含有率1~10000ppmの範囲で変動係数10%以下の再現性が得られた。なお、特徴的なこととして、ピン状試料において、Fe基の場合は放電電流の増加と共にイオン電流強度が増加するか一定であった。また、Ni基の場合は一定であるか減少し、母材によりイオン電流が影響を受けた。しかし、イオン電流強度比への影響は少なく、また系統的な変化は認められなかった。

2.3.2 測定

平板状試料の場合、径5、10、12、15mmの4種類のTa製マスクを用いて測定を行った。分析元素(同位体)は ^{28}Si 、 ^{52}Cr 、 ^{55}Mn 、 ^{56}Fe 、 ^{60}Ni (以上、主成分)、 ^{24}Mg 、 ^{31}P 、 ^{32}S 、 ^{51}V 、 ^{63}Cu 、 ^{93}Nb 、 ^{119}Sn 、 ^{130}Te 、 ^{208}Pb である。ピン状試料では、ホルダーへの取り付け方により測定時の試料長さが変動するため、放電長さを変動因子とした。また全放電面積の影響も調べた。これらは測定後、実際にプラズマに晒さ

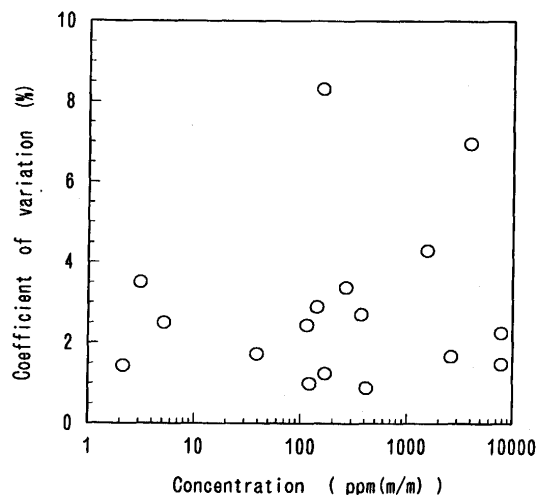


Fig. 1. Coefficients of variation of analytical values obtained from five analyses for each element of different concentration for a pin-shaped sample.

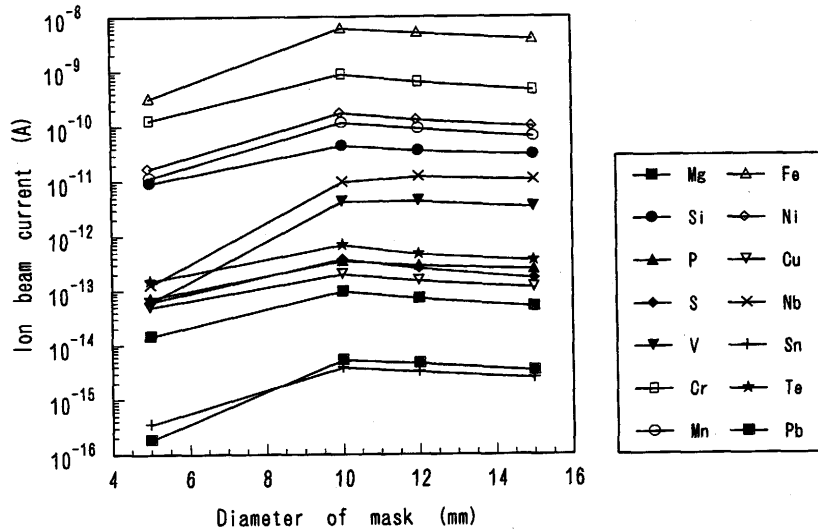


Fig. 2. Dependence of ion current of elements for a disk-shaped sample on diameter of mask.

れた長さおよび面積を測定して求めた。さらに試料径を形状因子として統一する目的で、断面が矩形のピン状試料の場合の径として、同じ面積の円の径に換算した。測定元素は²⁸Si, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁶⁰Ni(以上、主成分), ¹²C, ³¹P, ³²S, ⁵¹V, ⁶³Cu, ¹¹⁹Sn, ¹²¹Sb, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁹Biである。

3. 実験結果および考察

3・1 平板状試料のイオン電流強度へのマスク径の影響

平板状試料の各元素についてマスク径のイオン電流強度への影響をFig. 2に示す。イオン電流強度はマスク径が5 mmの場合、極端に低く、とくにV, Nbでは1桁以上低かった。また、10mm以上ではマスク径が大きくなる程、イオン電流強度は減少した。マスク径の影響は伊藤ら⁶⁾により、今回の試料とはほぼ同じ組成のFe基材料を用いて調べられており、5 mmのマスク径で強度が著しく減少する結果は同じであるが、イオン電流強度はマスク径によって増加すると報告されている。また、小畑ら⁸⁾はCo基材料について報告しているが、12mmのマスク径でイオン電流強度の極大を観測しているものの10mm以上の径では、強度はほぼ一定である。なお、Co基材料の場合もイオン電流強度は5 mm径で大きく減少している。

マトリクス元素で規格化したイオン電流強度比は、伊藤ら⁶⁾とほぼ同じ結果が得られた。すなわち、マスク径と共にイオン電流強度比は、Si, P, S, Cr, Mn, Cu, Teで減少し、V, Nbで増加した。Niのみマスク径によらず一定であった。伊藤らはC, N, Si, P, S, Cr, Mn, Ni, Cuでイオン電流強度比の減少を、Co, Mo, W, Vで増加を報告している。単純繰り返し精度は、含有率の低いPbを除いてほぼ10%以下の変動係数が得られた。イオン電流強度比とマスク径の関係が伊藤ら⁶⁾の報告とほぼ同じであると確認されたことより、この原因は試料セルの形状因子のみでなく元

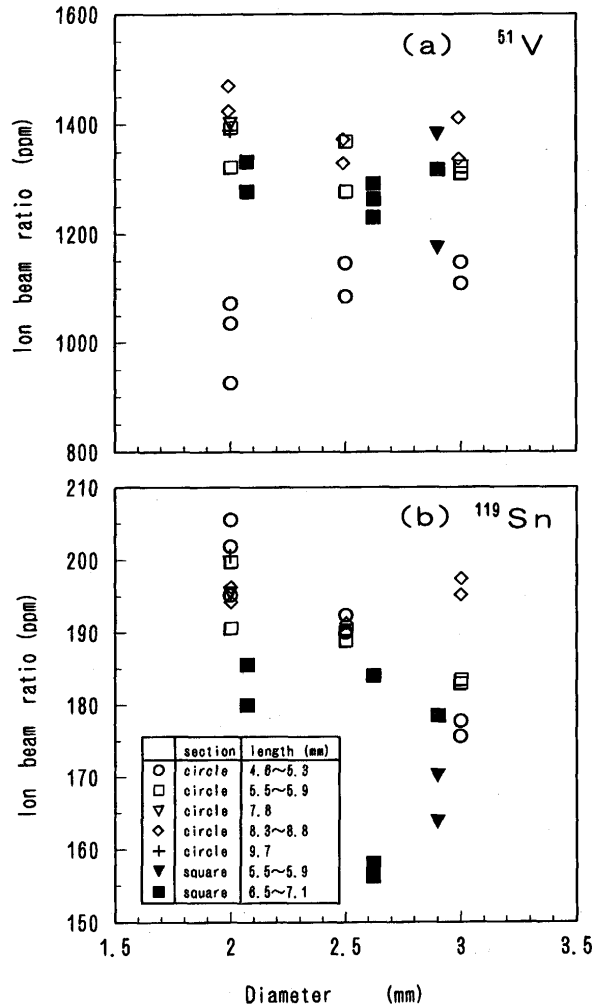


Fig. 3. Dependence of ion beam ratio on diameter for (a) ⁵¹V and (b) ¹¹⁹Sn of pin-shaped samples of square and circular cross sections with different discharge lengths.

素固有の特性も原因であると考えられる。なお、V, Nbではイオン電流強度比の変化が大きく、常に同じ径のマスクを用いるべきである。一方、他の元素についてはマスク径

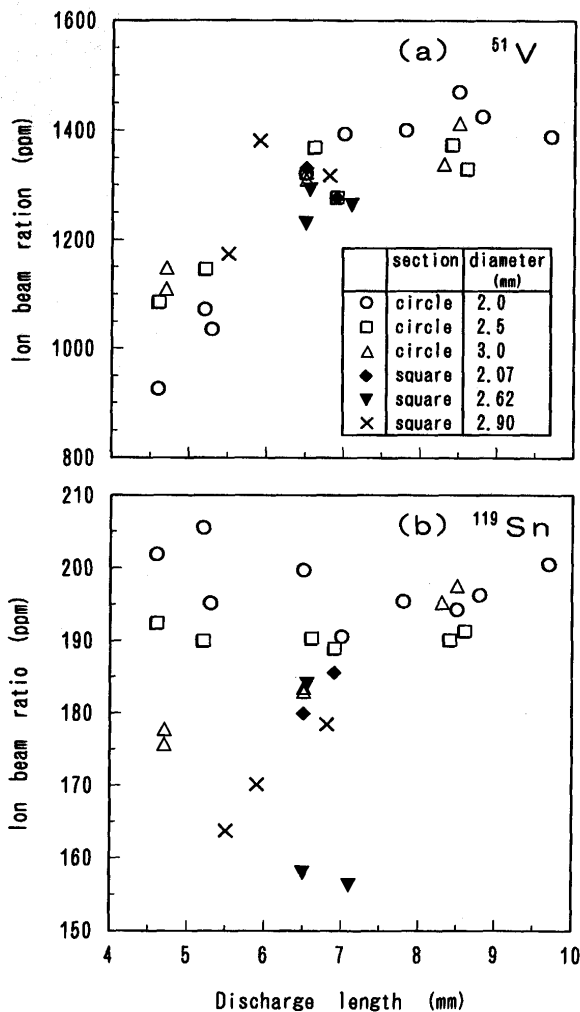


Fig. 4. Dependence of ion beam ratio on discharge length for (a) ^{51}V and (b) ^{119}Sn of pin-shaped samples of square and circular cross sections with different diameters.

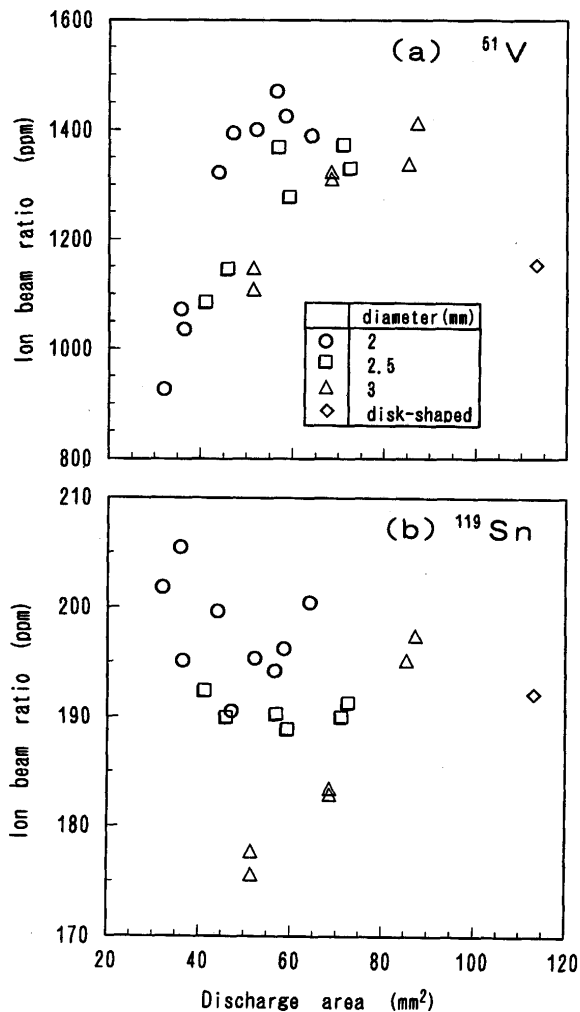


Fig. 5. Dependence of ion beam ratio on discharge area for (a) ^{51}V and (b) ^{119}Sn both of pin-shaped samples of circular cross section with different diameters and of the disk-shaped sample.

10~15mmでの変化は小さく、この範囲の径を用いる限り、実用上は問題がないと考えられる。

3・2 ピン状試料のイオン電流強度比への形状の影響

円形ピン状試料21個および矩形ピン状試料8個を用い、各元素についてイオン電流強度を調べた。イオン電流強度の単純繰り返し精度はどの形状においても、ほぼ10%以下の変動係数であり、形状による差異は認められなかった。一方、測定元素のイオン電流強度、イオン電流強度比は試料形状により変化するが、その変化の様子は元素によって異なった。円形および矩形のピン状試料を併せて径、放電長さ、放電面積のイオン電流強度比への影響をVおよびSnを例にFig. 3~Fig. 5に示す。Fig. 5には、径12mmのマスクを用いて測定した平板状試料での結果も併せて示す。異なる形状に対してイオン電流強度比全体の変動係数は、V、Cu、Pb、Biは10%程度と比較的小さいが、C、Si、P、S、Sbは変動係数30~40%と大きく、実用的には形状毎の相対感度係数を用いる必要があることが確認された。なお、主成分で含有率が%オーダーのCr、Mn、NiおよびFeは変動

係数が5%以下であった。

3・3 試料形状の補正

複数の試料形状間のイオン電流強度比の変動係数は単純繰り返し精度の数倍となり、試料形状の差は分析値に影響を与える。このため、標準形状(矩形、2.5mm径相当、放電長さ6.6mm)を基準として、複数の形状因子によるイオン電流強度比の補正を試みた。なお、Fig. 5よりピン状試料・平板状試料間のイオン電流強度比には差異があるが、放電面積とイオン電流強度比には相関関係が認められないことから、形状因子として放電面積は採用しないこととした。また、全体の変動係数が5%以下と単純繰り返し精度と同等であるCr、Mn、NiおよびFeについては補正不要とした。

試料形状因子として試料径r、放電長さLの1次および2次の項と形状(矩形・円形)を区別するF(矩形:F=0,円形:F=1)を用いた数種の関係式を補正式として想定した。測定元素各々について各補正式の相関係数・重相関係数を求めた。各形状補正因子の寄与の割合を考慮して補正効果を比

Table 1. Employed equations for the correction of ion beam ratios against sample shapes.

element	employed equation
^{32}S , ^{51}V , ^{208}Pb	$d(\text{IBR}) = a_0 + a_1 r + a_2 L + a_3 L^2$
^{12}C , ^{28}Si , ^{31}P , ^{63}Cu , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{209}Bi	$d(\text{IBR}) = a_0 + a_1 r + a_2 L + a_3 L^2 + a_4 F$

r : diameter
 L : discharge length
 F : sample cross section factor
 $F=0$ for square cross section
 $F=1$ for circular cross section
 $\text{IBR}(a)$: ion beam ratio for arbitrary shapes
 $\text{IBR}(s)$: ion beam ratio for the standard shape where $r=2.5\text{mm}$, $L=6.6\text{mm}$ and $F=0$
 $d(\text{IBR})$: $\text{IBR}(a) - \text{IBR}(s)$

Table 2. The values of correction coefficients for each element.

element	a_0 (ppm)	a_1 (ppm/mm)	a_2 (ppm/mm)	a_3 (ppm/mm ²)	a_4 (ppm)	IBR(s) (ppm)	L_{ext} (mm)
^{12}C	-151.0	45.18	-20.31	3.95	-21.58	183.1	2.57
^{28}Si	-4681	1716	-1011	162.3	642.7	6439	3.11
^{31}P	-35.98	12.24	-6.94	1.18	3.45	40.28	2.95
^{32}S	-173.1	32.14	11.08	0.450	—	72.40	-12.3
^{51}V	-1551	34.96	353.7	-19.99	—	1301	8.85
^{63}Cu	5.64	2.44	-5.90	0.624	-2.26	39.99	4.73
^{119}Sn	35.60	-12.45	-2.13	0.220	17.35	173.0	4.84
^{121}Sb	-77.48	44.49	-37.89	4.97	28.05	129.3	3.81
^{208}Pb	43.98	-8.54	-3.60	0.026	—	74.04	69.2
^{209}Bi	16.74	2.43	-7.67	0.638	2.34	23.53	6.01

$L_{\text{ext}} = -a_2/2a_3$: discharge length giving the extremum to IBR(s).
 $\text{IBR}(s)$: ion beam ratio of pin-shaped sample with the standard shape calculated by the equation for the correction.

較し、最適な形状補正因子として ^{32}S , ^{51}V , ^{208}Pb には r , L , L^2 を、 ^{12}C , ^{28}Si , ^{31}P , ^{63}Cu , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{209}Bi には r , L , L^2 , F を選定した(Table 1)。Table 2に各元素の補正係数を示す。これらの補正係数を用いた補正前後におけるイオン電流強度比の全体の変動係数の比較をTable 3に示す。この補正により、異なる形状に対するイオン電流強度比の変動をほぼ単純繰り返し精度と同等な範囲内に改善することができる。なお、Sのみ改善が認められないが⁵⁾、偏析による可能性があり、今後の課題である。

3.4 形状の影響の検討

Table 2の補正因子の次数および補正係数の正負および大小より、試料形状の個々のパラメータについて単独にその影響を推定することが可能である。まず、試料径については2次の項を加えた補正式を用いても改善が全く認められなかった。これより、イオン電流強度比は試料径と共に単調に変化することを示す。SnとPbについては係数が負であり、試料径の増加と共にイオン電流強度比が減少する。他の元素は径と共にイオン電流強度比が増加する。さらに、V, Cuは標準試料でのイオン電流強度比に比べて係数が小さく、試料径の影響を受けにくいことが分かる。一方、S,

Table 3. Coefficients of variation of ion beam ratios for samples with different shapes without/with correction.

element	coefficient of variation(%)	
	without correction	with correction
^{12}C	28.37	7.47
^{28}Si	25.50	6.16
^{31}P	30.23	7.27
^{32}S	37.75	15.92
^{51}V	10.50	4.65
^{63}Cu	10.15	3.21
^{119}Sn	6.75	3.93
^{121}Sb	30.13	6.88
^{208}Pb	10.98	8.36
^{209}Bi	11.06	5.81

Sbは係数が大きく、試料径により、イオン電流強度比が大きく変化する。これらの結果は以前の報告⁵⁾と同じであり、測定条件に依るものではなく、元素固有の特性である可能性が高い。

放電長さについては、2次の項が必要である。これは、ある放電長さに対してイオン電流強度比が極値を取ること

を示している。極値を与える放電長さ($L_{ext} = -a_2/2a_3$)をTable 2に示す。多くの試料で3~6 mmの放電長さでイオン電流強度比が極値を有し、この長さを用いれば、放電長さの影響を最小限に抑えることが可能である。形状Fについては補正因子として影響する元素としない元素が存在するが、その理由は不明である。いずれにしてもFの値が1であり、今回用いた試料に近い形状であれば、その影響は小さいと判断できる。

最後に、放電面積SはFig. 5で明らかに影響が認められるが、試料径rと放電長さLに含まれ、考慮する必要の無いことが判明した。Fig. 5は一例であるが、全体の特徴として、Mn, Pbは放電面積が大きいほどイオン電流強度比は減少したのに対し、C, Si, P, S, V, Cu, Sb, Biは放電面積が大きいほど増加した。また、Cr, Ni, Snでは放電面積50~70 mm²の間で極小が認められ、すべての元素で、同一放電面積では試料径が小さいほどイオン電流強度比が大きくなる傾向がみられた。

4. 結言

(1) 平板状試料の場合、マスク径のイオン電流強度比への影響は、通常使用する $\phi 10\sim 15$ mmにおいては一部の元素を除いて小さく、実用上問題ない。しかし、 $\phi 5$ mmはいずれの元素についても他のマスク径に比べてイオン電流強度

が大きく変化し、定量分析には適さない。

(2) ピン状試料の場合、試料の太さ、長さの違いはイオン電流強度比に大きな影響を及ぼす。その影響の大きさは元素によって異なるが、40%近い変動係数を持つものもあり、実用上分析値の正確さの上で問題が生じる。したがって、同一形状の試料で求めた相対感度係数を適用する必要がある。一方、試料の形状因子を用いイオン電流強度比に補正を行うことにより、その変動係数を10%以下にすることができ、実用的に同一試料形状が得にくい場合には有用な手段となり得る。

文 献

- 1) W.Vieth and J.C.Huneke: Spectrochimica Acta, **46B** (1991), 137.
- 2) 溝田隆之, 中村徹也, 岩崎 廉: 分析化学, **41** (1992), 425.
- 3) S.Itoh, F.Hirose and R.Hasegawa: Spectrochimica Acta, **47** (1992), 1241.
- 4) 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川信一, 長谷川良佑: 日本金属学会誌, **57** (1993), 1186.
- 5) M.Saito: Anal. Chim. Acta, **274** (1993), 327.
- 6) 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川良佑: 日本金属学会誌, **58** (1994), 526.
- 7) 岩崎 廉: 金属, (1994), 4.
- 8) 小畑 健, 前田繁則, 後藤隆一, 増田真由子: 分析化学, **43** (1994), 697.
- 9) E.Hoka, T.Tamura, R.Fushimi and S.Imai: Proc. UHPM-94(Ultra High Purity Base Metals), Japan Inst. Metal, Kitakyushu, Japan, ed. by K.Abiko *et al.*, (1994), 432.
- 10) 岡本典子, 坂 貴, 成田正尚: 鉄と鋼, **83** (1996), 193.