

グロー放電質量分析法における Fe基, Ni基合金の相対感度係数

岡本 典子*・坂 貴*・成田 正尚*²

Relative Sensitivity Factors for Fe-based and Ni-based Alloys in Glow Discharge Mass Spectrometry

Noriko OKAMOTO, Takashi SAKA and Masanao NARITA

Synopsis : Relative sensitivity factors (RSFs) in the analysis of glow discharge mass spectrometry were determined for Fe-based and Ni-based alloys. From 12 Fe-based alloys and 15 Ni-based alloys, pin-shaped and disk-shaped samples were prepared. RSFs of 42 elements in Fe-based alloys and 35 elements in Ni-based alloys were determined using both pin-shaped and disk-shaped samples. The effect of the matrix on RSFs is not recognized. The values of RSFs agree quite well with previous work. However, a systematic deviation of the values of RSFs has been recognized between pin-shaped and disk-shaped samples. This deviation is expressed well by a linear relation. RSFs for disk-shaped samples are obtainable from those for pin-shaped samples using the linear relation and vice versa.

Key words : element analysis; glow discharge; mass spectrometry; relative sensitivity factor; pin-shaped sample; disk-shaped sample.

1. 緒言

グロー放電質量分析法(Glow Discharge Mass Spectrometry; 以下GDMS)は多元素同時定量が可能な固体質量分析法である。この方法はダイナミックレンジが9桁と広く, ppbから%オーダーの含有率範囲を同時に分析ができること, および標準試料なしで定量分析が可能であることより, 固体中の微量元素分析法として有効に利用されている。

GDMS定量値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を相対感度係数(Relative Sensitivity Factor: 以下RSF)で補正した値である。したがって, 精密な定量分析には正確なRSFが必要である。一方, イオン電流強度比すなわちRSFが分析条件および試料形状によって影響を受けると指摘されており¹⁻⁹⁾, 前報¹⁰⁾でFe基合金について, ピン状試料における試料形状のイオン電流強度比への影響および平板状試料におけるマスク径のイオン電流強度比への影響を調べた。特にピン状試料については, 多変量解析法による試料形状の補正法を示した。

RSFについてはピン状試料あるいは平板状試料を用いて, 多くのマトリックス材について調べられている^{1,11,12)}が, ピン状と平板状の形状による差異についての詳しい検討はなされていない。本研究ではFe基およびNi基合金について同一の母材より準備したピン状試料および平板状試料を用い

て, それぞれの形状でのRSFを求め, ピン状と平板状の形状による差異について論ずる。

2. 実験

2・1 実験条件

用いたグロー放電質量分析装置は, 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。グロー放電の条件は, ピン状試料の場合, 放電電流2.0mA, 放電電圧0.9kVであり, 平板状試料の場合, 放電電流2.5mA, 放電電圧0.8kVで, 定電流モードを用いた。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。

イオン電流強度の測定は, イオン電流が小さい場合(10^{-19} ~ 10^{-13} A)にはデイリーフォトマルチプライヤーを, 大きい場合(10^{-13} ~ 10^{-9} A)にはファラデーカップを用いて行った。両検出器の感度は, 予め純Ti試料の弱い⁵⁰Tiのピークの強度を両検出器を併せ用いて測定し, 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

平成8年10月18日受付 平成9年1月14日受理 (Received on Oct. 18, 1996; Accepted on Jan. 14, 1997)

* 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.)

Table 1. Examined alloys. Pin-shaped samples and disk-shaped samples were prepared from each of the alloys.

Matrix	Concentration of matrix(%(m/m))	Sample		
		name		number
Fe	94.4 ~ 99.9	NBS	1261a, 1263a, 1264a, 1265a	4
	67.8 ~ 69.6	DAIDO	SUS 304-1~8	8
Ni	60.8	BCS	ss345, ss346A	2
	99.3 ~ 99.9	DAIDO	VN415~421	7
	55.2 ~ 91.9	DAIDO	V4751-1~2, 4755-1~2, 5722-1~2	6

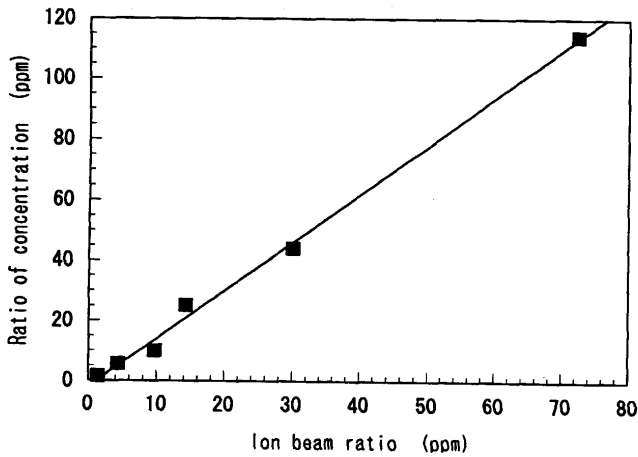


Fig. 1. Calibration line of ¹¹B in Fe-based alloys for pin-shaped samples.

プライヤーの場合は200msec/chに設定した。幅25μmのディファイニングスリットを使用し、質量分解能(5%Valley: M/ΔM)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

試料はFe基としてNBS低合金鋼シリーズの4試料および社内溶製SUS304の8試料の計12試料, Ni基としてBCS Ni合金の2試料および社内溶製の純Niの7試料およびNi合金の6試料の計15試料を用いた(Table 1)。試料形状はピン状および平板状であり, ピン状試料は太さ約2mm角, 長さ20mmであり, 平板状試料は20mm径以上の平坦な面(表面粗度はRmax=2.3~13.7μm)を有するディスク形状である。平板状試料は100番のジルコニア系エンドレスベルトにより乾式研磨を施した。ピン状, 平板状試料とも10分間エタノール中で超音波洗浄後, 温風乾燥し測定に供した。ピン状試料はサンプルホルダーから出ている長さを約11.3mmになるように取り付けた。放電長さは分析後の測定により, 6.4~6.9mmであった。また, 平板状試料では12mmのマスク径を使用した。

2・3 相対感度係数の算出

RSFは, 目的元素のイオン電流強度と基準となるリファレンス元素のイオン電流強度との比を含有量の比に換算する係数である。今回, 目的元素の含有率の異なる複数の試料

料を用いて(1)式で表される検量線を作成した。

$$\frac{C_x}{C_s} = RSF \cdot \frac{I_x}{I_s} \dots\dots\dots(1)$$

ここでIはイオン電流強度, Cは含有率(重量%)であり, 添字xは目的元素, sはリファレンス元素を示す。検量線の傾きよりRSFを求めた。また, 同位体が存在する場合は同位体毎にRSFを決定した。なお, 一部の元素(異なる同位体も含める, 以下同じ)については一種類の試料のみを用いてRSFを算出した。

含有率の値として, 市販試料については認証値を, 社内溶製試料については, 当社技術開発研究所による機器・化学分析値を採用した。得られた検量線の1例を¹¹Bの場合についてFig. 1に示す。

3. 結果および考察

3・1 相対感度係数の決定

得られたRSFの値をTable 2に示す。ここで, 丸括弧で括られた値は一種類の試料のみより算出されたRSFであり, 角括弧で括られた値は二種類の試料を用いて算出されたRSFである。ほかの元素については含有率の異なる三種類以上の試料を用いて求めた。Table 2には, 他の文献^{11,12)}による値も併せて示す。ピン状試料および平板状試料ともに放電条件や試料形状あるいはマスク径が同一でないにもかかわらず, 多くの元素で近い値が得られ, 測定結果の信頼性は高いと考えられる。以下, マトリックスによる差異および形状による差異について論ずる。

3・2 Fe基, Ni基間の比較

ピン状試料, 平板状試料それぞれについて, Fe基, Ni基のRSF実験値(n=31)を比較した(Fig. 2)。なお, 比較のためにFe基のRSF実験値はNiを基準に換算した(Table 2でNi基の平板状試料におけるFeのRSFの実験値が無い場合, Fe基のNi元素のRSFの値を1に換算した)。ピン状試料においては, Fe基に対するNi基の偏り(d=Ni基のRSF-Fe基のRSF)の平均(d_{AVE})は-0.114であり, ばらつきσ_{d,n-1}は0.350であった。一方, 平板状試料においては, d_{AVE}は-0.049であり, σ_{d,n-1}は0.247であった。Fe基とNi基におけるRSFの最大の差異はピン状試料では43%であり, 平板状試料では

Table 2. The values of relative sensitivity factors for pin-shaped and disk-shaped samples. The values from other literatures are also shown.

Matrix Element	Fe		Ni		Fe ⁽¹⁾	Fe ⁽²⁾	Ni ⁽¹⁾	Ni ⁽²⁾
	PIN	DISK	PIN	DISK	PIN	PIN	PIN	DISK
¹¹ B	1.452	1.276	(0.923)	(1.034)	1.0	1.38		0.690
¹² C	4.993	3.811	(3.342)	(2.354)	4.0	4.59	2.99	1.924
¹⁴ N	—	—	—	—	23	35.0		
¹⁶ O	—	—	—	—	37	50.0		
²⁴ Mg	1.362	1.122	[0.826]	[0.856]	1.5			0.827
²⁷ Al	1.171	1.146	0.714	0.768	1.1	1.47	0.87	0.736
²⁸ Si	2.503	1.880	—	—	1.6	2.43	1.39	0.826
³¹ P	4.170	3.019	—	—	1.8	3.60	2.40	1.416
³² S	3.044	2.773	—	—	1.8	3.23	2.29	1.191
⁴⁴ Ca	0.604	0.518	(0.249)	(0.285)				
⁴⁸ Ti	0.382	0.513	0.302	0.360	0.40	0.43	0.31	0.281
⁵¹ V	0.472	0.567	0.373	0.437	0.50	0.53		0.375
⁵² Cr	2.030	2.052	1.737	1.472	2.0	2.43	1.78	1.485
⁵⁵ Mn	1.292	1.392	0.968	1.128	1.4	1.60	1.09	1.122
⁵⁶ Fe	1.000	1.000	—	—	1.000	1.000	0.70	0.748
⁵⁹ Co	0.825	0.834	[0.689]	[0.643]	1.0	1.04	0.66	0.653
⁶⁰ Ni	1.396	1.397	1.000	1.000	1.4	1.69	1.000	1.000
⁶³ Cu	4.627	3.988	3.510	2.995	4.0	4.99	3.28	3.321
⁶⁵ Cu	4.561	3.890	3.264	2.849				
⁶⁶ Zn	4.656	3.540	3.753	2.812				2.855
⁶⁸ Zn	—	—	3.877	2.946				
⁶⁹ Ga	—	—	[1.637]	[1.934]				1.549
⁷¹ Ga	—	—	[1.587]	[1.882]				
⁷⁰ Ge	5.620	4.870	—	—	2.0			
⁷³ Ge	5.508	4.945	—	—				
⁷⁵ As	6.620	4.861	3.906	2.427	3.0	5.74		2.195
⁷⁷ Se	4.114	3.167	1.850	1.805	3.8			
⁹⁰ Zr	0.529	0.756	0.405	0.465	0.52	0.71		0.369
⁹¹ Zr	0.395	0.641	0.397	0.458				
⁹³ Nb	0.605	0.806	0.393	0.460	0.55	0.71		0.436
⁹⁵ Mo	(1.161)	(1.396)	[0.880]	[0.837]	0.51	1.15	1.08	0.862
¹⁰⁰ Mo	0.945	1.102	—	—				
¹⁰⁷ Ag	3.793	3.644	2.414	2.550				
¹⁰⁹ Ag	[4.367]	[3.744]	2.458	2.688				
¹¹⁵ In	—	—	(1.828)	(2.228)				
¹¹⁷ Sn	1.996	2.071	1.252	1.324	2.4	2.75		1.320
¹¹⁹ Sn	1.981	2.044	1.225	1.304				
¹²¹ Sb	4.932	3.434	(2.962)	(2.405)	3.5	6.17		1.766
¹²³ Sb	4.821	3.366	(2.996)	(2.371)				
¹³⁰ Te	3.874	3.102	3.094	2.623	3.0			1.450
¹³⁹ La	0.523	0.935	—	—	0.40			
¹⁴⁰ Ce	[0.499]	[0.952]	—	—				
¹⁴¹ Pr	0.599	1.210	—	—				
¹⁴⁶ Nd	0.599	0.963	—	—				
¹⁸¹ Ta	0.890	1.239	0.913	0.961	1.0	1.06		0.935
¹⁸⁴ W	1.214	1.334	(1.223)	(1.089)	1.2	1.34		1.052
¹⁹⁷ Au	[3.241]	[3.105]	—	—				
²⁰⁵ Tl	—	—	(4.941)	(4.574)				
²⁰⁸ Pb	1.881	1.832	1.230	1.248	2.9	2.47		1.464
²⁰⁹ Bi	4.386	3.148	(2.639)	(2.169)	4.7	3.91		2.092

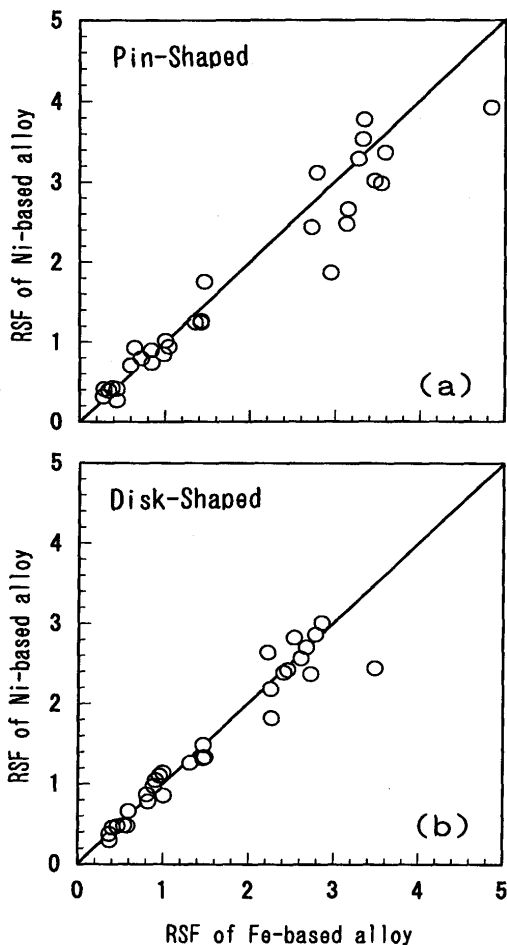


Fig. 2. Comparison of RSFs of Fe-based and Ni-based alloys, the reference element being Ni (Ni=1). (a) pin-shaped samples, (b) disk-shaped samples.

30%であった。また、ピン状試料では30元素中の24元素で、平板状試料では30元素中の26元素で差異は20%以内であった。マトリックスによる顕著な差異は認められないが、Fe基に対してNi基合金のRSFが全体として小さい。また、平板状試料に比べてピン状試料の方がマトリックスによる差が大きいが、この原因は不明である。いずれにしても、Fe-Ni合金の場合、実用上は主成分として含有率の高い方のRSF実験値を採用すれば良いと考えられる。

3.3 ピン状試料, 平板状試料間の相関

Fig. 3 にピン状試料および平板状試料でのRSF実験値の比較を示す。ここでは、それぞれのマトリックス元素をリファレンス元素としたTable 2の値をそのまま使用した。明らかに傾き45°の直線からの系統的な偏差が認められる。この系統的な偏差は一次式で良く近似され、次式(2a~c)に示す関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} \text{Fe基: } \text{RSF}_{\text{DISK}} &= 0.712 * \text{RSF}_{\text{PIN}} + 0.424 (r=0.9801) \\ \text{Ni基: } \text{RSF}_{\text{DISK}} &= 0.755 * \text{RSF}_{\text{PIN}} + 0.200 (r=0.9595) \end{aligned} \quad (2a) \quad (2b)$$

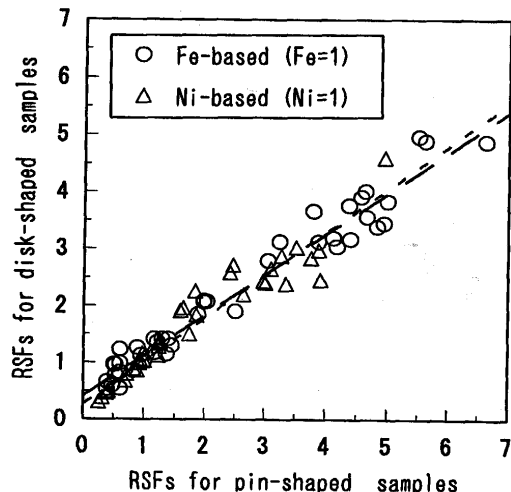


Fig. 3. Comparison of RSFs for pin-shaped samples and disk-shaped samples. The reference are the respective matrix elements. There exist linear relations between RSFs for pin-shaped and disk-shaped samples. The broken and dotted lines show the linear relations for Fe-based and Ni-based alloys, respectively.

$$\text{全体: } \text{RSF}_{\text{DISK}} = 0.727 * \text{RSF}_{\text{PIN}} + 0.361 (r=0.9742) \quad (2c)$$

ここで添字DISKおよびPINはそれぞれ平板状試料およびピン状試料によって求められたRSFであることを示す。また、括弧内のrは相関係数を示す。Fig. 3に(2a)および(2b)式をそれぞれ破線および点線で示す。(2)式を用いればピン状試料・平板状試料いずれかの形状によって得られたRSFから他方の形状のRSFを求めることができる。

ピン状試料および平板状試料でのRSFの差異はマトリックスによらずほとんど同じ相関が得られているが、Fe基の方がNi基より強い相関が認められる。この理由としてTable 2に示すごとく、Ni基では一種類の試料より求めたRSFが9元素、二種類の試料より求めたRSFが5元素含まれている。一方、Fe基では4元素を除いてすべて三種類以上の試料による校正直線より求めており、Fe基合金では精度が高いため、強い相関が実現していると考えられる。この相関は目的元素の種類・含有率に無関係であること、また、マトリックス元素にも依らないことより、試料形状が原因と考えられるが詳しい検討は今後の課題である。

3.4 分析値の検討

求めたRSFより、元素含有率Cxを(3)式により算出した。

$$C_x = \frac{I_x / \text{Abd}_x \times \text{RSF}_x}{\sum_{mj} (I_{mj} / \text{Abd}_{mj} \times \text{RSF}_{mj})} \quad (3)$$

ここでIはイオン電流強度、Abdは同位体の自然存在比を示す。また、添字xは目的元素、添字mjは標準値が1%以上の主成分元素を示す。

前述のように適用するRSFはピン状あるいは平板状の試

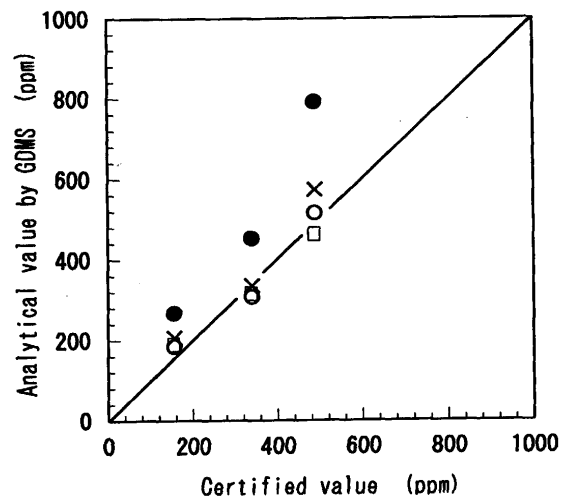
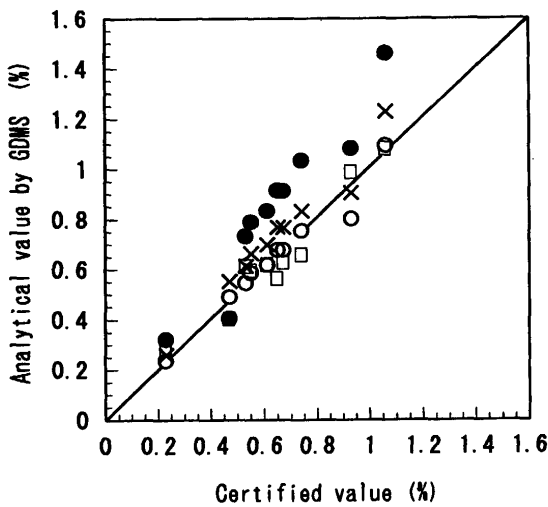
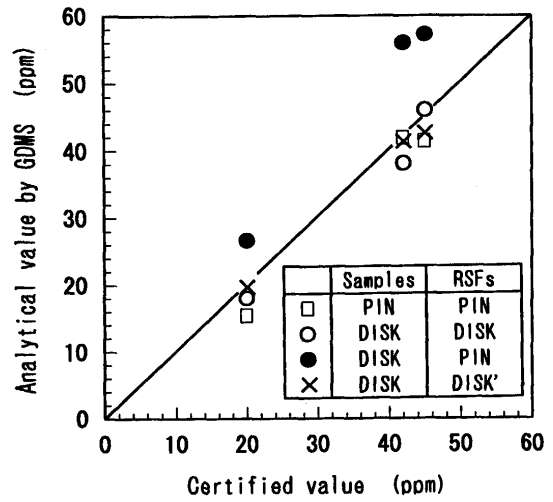
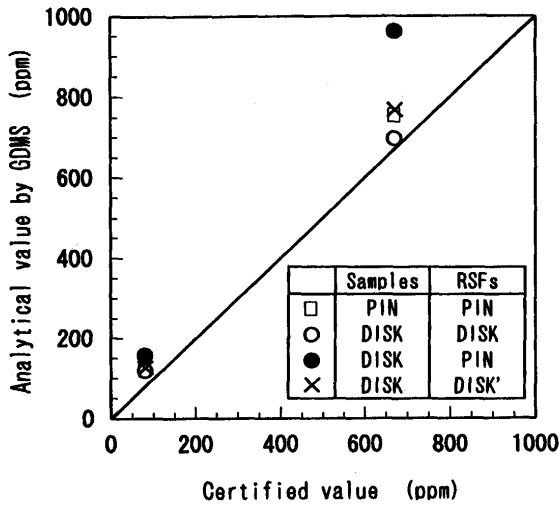


Fig. 4. Comparison of analytical values of ²⁸Si for pin-shaped and disk-shaped samples with certified values.

Fig. 5. Comparison of analytical values of ¹²³Sb for pin-shaped and disk-shaped samples with certified values. Four symbols have the same meaning as in Fig.4.

- : Results for pin-shaped samples analysed using RSFs for pin-shaped samples.
- : Results for disk-shaped samples analysed using RSFs for disk-shaped samples.
- : Results for disk-shaped samples analysed using RSFs for pin-shaped samples.
- ×: Results for disk-shaped samples analysed using RSFs which are calculated by eq.(2) in the text from RSFs for pin-shaped samples. The calculated RSFs are denoted by DISK'.

料形状に応じて選択する必要があるが、ピン状試料についてはピン状試料により求めたRSFを適用し、平板状試料については平板状試料により求めたRSFを適用して分析値を求めた。さらに、用いるRSFの分析値への影響を調査する目的で、平板状試料についてピン状試料で求めたRSF実験値を適用した場合と、ピン状試料で求めたRSF実験値を(2a)あるいは(2b)式に代入して修正したRSF値を適用した場合について分析値を算出し、標準値と比較した。例として、²⁸Siおよび¹²³Sbの場合をそれぞれFig. 4およびFig. 5に示す。また、標準値が1%未満の元素について、標準値の含有率

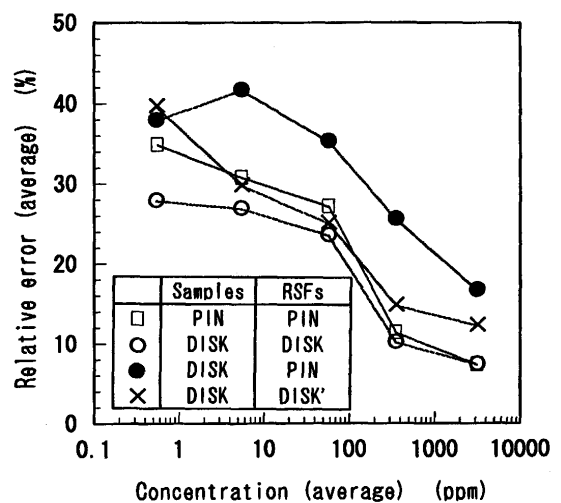


Fig. 6. Average of magnitude of relative errors for different orders of concentration. Four symbols have the same meaning as in Fig.4.

レベルを0.1~1ppm(ピンn=10, 平板n=11), 1~10ppm(ピン, 平板共n=89), 10~100ppm(ピンn=151, 平板n=157), 100ppm~0.1%(ピン, 平板共n=120), 0.1~1%(ピンn=47, 平板n=46)に分け, 各含有率レベル毎に求めた相対誤差の絶対値の平均をFig. 6に示す。Fig. 4~Fig. 6より明らかかなように, ピン状試料および平板状試料において, それぞれの形状に対して求めたRSFを用いたことにより, 含有率1ppm未満では $\leq 35\%$, 10ppm未満では $\leq 30\%$, 100ppm未満では $\sim 25\%$, 1000ppm未満では $\sim 10\%$ さらに1000ppm以上では $\leq 10\%$ の正確さが期待できる。一方, 平板状試料について, ピン状試料で求めたRSFを用いると誤差が大きくなるが, (2)式で補正したRSFを採用することにより, 正確さが改善される。なお, 平板状試料に対するRSFよりピン状試料のRSFへの変換も同様に(2)式で可能である。

4. 結論

Fe基およびNi基合金についてそれぞれ42元素および35元素の相対感度係数を求めた。ピン状試料および平板状試料の間で相対感度係数に系統的な差異が存在することを見出し, この差異は一次式で補正できることを示した。この補

正により, いずれかの形状で求めた相対感度係数から他方の形状の相対感度係数を求めることができる。

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. 9), 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 : Ultra High Purity Base Metals (UHPM-94), 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** (1997), 181.
- 11) A.P.Mykytiuk, P.Semeniuk and S.Berman : Spectrochimica Acta Rev., **13** (1990), 1.
- 12) 伊藤真二, 山口仁志, 小林 剛, 長谷川良佑 : 分析化学, **45** (1996), 529.