

グロー放電質量分析法における Cu基, Al基, Ti基材料の相対感度係数

井上 美香*・岡本 典子*・坂 貴*・飯久保 知人*

Relative Sensitivity Factors for Cu, Al, and Ti-based Metals in Glow Discharge Mass Spectrometry

Mika INOUE, Noriko OKAMOTO, Takashi SAKA and Tomohito IKUBO

Synopsis : Relative sensitivity factors (RSFs) in the analysis of glow discharge mass spectrometry were determined for Cu, Al and Ti-based metals. Pin-shaped and disk-shaped samples for the respective matrices were prepared from the same blocks. A systematic deviation has been recognized between the values of RSFs for pin-shaped samples and disk-shaped samples in all the matrices. The manner of the deviation is quite similar to that in Fe and Ni-based metals as has already been reported and the deviation in each matrix is expressed by a linear relation. RSFs for disk-shaped samples are obtainable from those for pin-shaped samples by the linear relation and vice versa.

Key words : elemental 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)は高感度であり,かつ,化学分析法に比べて複雑な前処理を必要としないため,近年,簡便な極微量分析法として普及が目覚ましい。特に,定性分析においては,含有元素の種類および含有量にかかわらず,短時間で高感度の分析が行える優れた特徴を有する。一方,定量分析においては,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, 以下IBR)を測定し,IBRを相対感度係数(Relative Sensitivity Factor, 以下RSF)で補正して定量値を求める。この方法により,標準試料を用いることなく定量分析が可能となるが,分析値の正確さは使用するRSFの正確さに依存する。RSFとしてはメーカーの推奨値が用意されているが,分析条件および試料形状によってイオン電流強度,したがってRSFが影響を受けることが報告¹⁻⁶⁾されており,実際の分析条件下でのRSFを決定することは定量分析において不可欠な課題である。このため,著者はすでに,金属材料として最も重要であるFe基およびNi基材料について,一定の放電条件の下で試料形状のIBRおよびRSFへの影響について詳しく調べた^{7,8)}。すなわち,Fe基の異なる形状のピン状試料を準備し,形状のRSFへの影響を詳しく調べた。とくに,多変量解析法により,ピン形状の各要因のIBRへの影響を明らかにするとともに,異なる形状の試料におけるIBRを,一定の標準形状におけるIBRに補正し,分析値の正確さを向上させることが可

能であることを示した⁷⁾。さらに,Fe基およびNi基材料に対して,ピン状および平板状試料を用いて,それぞれの形状におけるRSFを求め,ピン形状と平板形状におけるRSFが系統的に異なり,その差異は一次式で近似的に表わされることを示した⁸⁾。本研究では,ピン形状と平板形状におけるRSFの検討をCu基,Al基およびTi基材料へ適用し,これらの材料についてそれぞれの形状における各元素のRSFを求め,形状の影響を調べた。

2. 実験および結果

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)あるいは平板状試料用放電セル(メガフラットセル)を用い,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,放電電圧の設定は超高純度Arガス(99.9999%以上)の導入量を変化させて調整した。加速電圧は7.8kVである。放電条件はFe基およびNi基材料の場合と同じであり,ピン状試料の場合は電流2.0mA,電圧0.9kVとし,平板状試料の場合は電流2.5mA,電圧0.8kVとした。

検出器は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併用し,イオン電流が小さい場合($10^{-10} \sim 10^{-13}$ 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

平成9年7月18日受付 平成9年8月25日受理 (Received on July 18, 1997; Accepted on Aug. 25, 1997)

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

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⁵⁰Tiのピークの強度を両検出器を用いて測定し、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。デイファイニングスリットの幅は25 μ mであり、質量分解能(5% Valley: M/ Δ M)は4000以上になるように調整した。

2・2 試料

Cu基材料としてMBH Analytical Ltd.製17866X, 17867X, 17868X, 17869Xおよび17870Xの5試料を、Al基材料としてAlusuisse-Lonza Services AG製113, 114, 115および116

の4試料を、Ti基材料としてBrammer Standard Company, Inc.製T-2, T-4およびT-26の3試料を用いた。ピン状試料の形状は太さ2 \times 2mm, 長さ20mmの角ピンであり、サンプルホルダーから出る長さを11.6mmになるように取り付けられた。このとき、プラズマに晒された部分の長さは6.6~7.5mmであった。また、平板状試料は ϕ 20mm以上の平坦な面(表面粗度はRmax4.9~16.2 μ m)を有するブロック試料で径12mmのタンタル製マスクを使用した。これらの試料はいずれも同一母材より切り出した後、加工による表面の汚染を除去するため、酸洗を行った。Al基およびTi基材料は切断、(1+3)塩酸中での加熱洗浄、超純水での洗浄後、温風乾燥し測定に供した。Cu基材料は切断、硝酸洗浄、超純水での洗浄後、温風乾燥し測定に供した。Table 1 に用いた試料

Table 1. List of analyzed standard samples with chemical compositions (ppm by mass).

Matrix	Cu					Al				Ti		
Sample	17866X	17867X	17868X	17869X	17870X	113	114	115	116	T-2	T-4	T-26
Be									3.6			
B						100	210	6	3			
C										100	110	50
Mg	20	50	380	880	1600	4	15	40	37			
Al	30	120	1020	2160	3000					190	320	20
Si	2200	1700	1200	660		12	33	70	117	70	140	100
P	50	380	800	1430	1800	7	11	10	20			
S	1030	710	190	70	20					20		10
Ca						1	1					
Ti							5	6	17			
V						6	12	10	23	60	30	200
Cr	570	330	210	160			5	27	52	30	210	370
Mn	90	100	300	700	900		27	33	52		40	60
Fe	280	230	450	650	840	40	55	67	115	1900	2600	550
Co	610	510	360	150		5	9	31	20			
Ni	710	560	410	210	110		5	32	50	50	110	20
Cu						2	12	41	71	30	20	370
Zn	1000	730	470	250	100	2	13	34	56			
Ga							3	21	23			
As	1200	850	500	180					13			
Se									2.4			
Zr							11	25	15	20		50
Mo								10	20	20		280
Ag	60	120	430	820	1000			10	20			
Cd	1200	750	540	320			33	22	10			
In								20	21			
Sn	840	660	470	180	100	5	10	10	22	50	150	250
Sb		60	300	520	730	7	12	11	32			
La									13			
Ce									7			
W								10	20			5700
Hg									41			
Tl									30			
Pb	120	150	290	480	620	7	14	10	15			
Bi		320	970	1400	2200	5	10	15	16			

およびその認証値を示す。

2・3 RSFの算出

RSFはイオン電流強度比と含有率の比率を示すものであり, 次の(1)式で定義される⁹⁾。

$$RSF_x = \frac{C_x \cdot Abd_x / C_s \cdot Abd_s}{I_x / I_s} \dots\dots\dots (1)$$

ここで添字 x および s はそれぞれ分析元素(同位体も含む, 以下同様)およびリファレンス元素(基準とする元素であり, ここではマトリックス元素)を表わし, Iはイオン電流強度, Abdは同位体の自然存在比であり, Cは含有率(%mass)で,

ここでは認証値を用いた。

それぞれのマトリックス材料において, 一つの試料に対してのみイオン電流強度比が得られた元素については(1)式をそのまま適用してRSFを算出した。複数の試料に対してイオン電流強度比が得られた元素に対しては, C_x/C_s と I_x/I_s より原点を通る検量線を作成し, その傾きをRSFとした。なお, 原点を通る直線より大きく外れる点が1点でも認められた元素については, RSFの決定を行わなかった。これらの元素はAl基の⁴⁴Ca, ⁴⁸Ti, ¹²³Sb(いずれもピン状試料), ⁹⁰Zr, ⁹¹Zr(いずれも平板状試料)およびTi基の¹²C(平板状試料)の6元素である。なお, Al基の¹¹³Cdについては

Table 2. RSFs for elements in Cu, Al and Ti-based metals for pin-shaped and disk-shaped samples. The values from other literature are also shown.

Matrix Shape	Cu		Al		Ti		Cu ¹⁰⁾		Al ¹⁰⁾		Ti ¹⁰⁾		Ti ²⁾	
	PIN	DISK	PIN	DISK	PIN	DISK	PIN	PIN	PIN	PIN	PIN	PIN	PIN	PIN
⁹ Be			0.846	0.661							1.57			
¹¹ B			0.744	1.317							0.664			
¹² C							10.046						9.24	
²⁴ Mg	0.498	0.443	1.090	0.896					1.02	1.01				
²⁷ Al	0.210	0.261	1	1	1.784	1.910			1	1	2.61	3.33		
²⁸ Si	0.300	0.391	0.976	1.060	4.495				1.17	1.11	6.06	4.09		
³¹ P	0.686	0.750	1.866	1.751										
³² S	0.733	0.835			6.379			0.831						
⁴⁴ Ca				0.281						0.383				
⁴⁸ Ti				0.332	1	1			0.300	0.309	1			
⁵¹ V			0.391	0.465	1.469	1.444					1.64	1.40		
⁵² Cr	0.464	0.527	1.740	1.304	4.524	3.813	0.380	1.64	1.60		5.73	7.09		
⁵⁵ Mn	0.509	0.432	1.130	0.966	3.917	3.060	0.280	1.04	1.05					
⁵⁶ Fe	0.314	0.285	0.680	0.687	2.496	2.113	0.248	0.714	0.671	3.03	2.94			
⁵⁹ Co	0.239	0.214	0.590	0.574			0.494	0.650	0.651					
⁵⁸ Ni	0.360	0.350					0.424	0.986	0.933				5.12	
⁶⁰ Ni	0.361	0.353	0.896	0.828	2.935	2.697								
⁶³ Cu	1	1	3.106	2.215	9.857	8.645	1	3.90	4.16				14.3	
⁶⁵ Cu			3.100	2.208	9.764	8.481								
⁶⁶ Zn	1.472	1.206	3.650	2.820				1.71	3.58	3.71				
⁶⁸ Zn	1.475	1.179												
⁶⁹ Ga			2.763	2.111										
⁷¹ Ga			2.815	2.112					2.90	3.26				
⁷⁵ As	1.170	1.054	2.541	2.037			0.990							
⁷⁷ Se			1.822	1.635										
⁸² Se			1.674	1.487				0.672						
⁹⁰ Zr			0.547											
⁹¹ Zr			0.486		1.408	1.641				0.456	1.61	1.59		
⁹⁵ Mo			0.807	0.674										
⁹⁸ Mo			0.812	0.705							3.18	3.92		
¹⁰⁰ Mo			0.882	0.745	2.734	2.241								
¹⁰⁷ Ag	1.356	1.086												
¹⁰⁹ Ag	1.350	1.083	2.477	2.237										
¹¹¹ Cd	2.290	1.479	4.239	3.140										
¹¹³ Cd	2.277	1.488	4.433	3.335				2.31						
¹¹⁵ In			3.106	2.376										
¹¹⁷ Sn	0.893	0.590	1.757	1.338	9.013	5.928								
¹¹⁹ Sn	0.886	0.588	1.714	1.337	8.833	5.943	0.506	1.77	1.57	7.00	8.89			
¹²¹ Sb	1.543	1.033	2.220	2.191										
¹²³ Sb	1.511	1.015		2.088				1.04			7.21			
¹³⁹ La			0.592	0.848										
¹⁴⁰ Ce			0.472	0.797										
¹⁸⁴ W			1.391	0.952	4.009	3.412							5.64	
²⁰² Hg			6.010	4.066										
²⁰⁸ Tl			5.267	3.381										
²⁰⁸ Pb	1.080	0.626	1.414	1.078				0.620	1.64	1.31				
²⁰⁹ Bi	1.779	1.088	2.516	2.036				1.28		2.45				

¹¹³Inの妨害ピークが存在するため、Inを含まない2試料のみを使用して求めた。

2・4 結果

Table 2にCu基、Al基およびTi基材料に対するピン形状および平板形状におけるRSF実験値を示す。また、すでに報告されている値^{2,10)}も併せて示す。これらはともにピン状試料を用いた測定であり、その形状および放電条件は2φ×18mm, 2.0mA-0.8kV²⁾および1.5×1.5×20mm, 3.0mA-1.0kV¹⁰⁾である。Ti基で誤差が大きい³⁾、Cu基およびAl基では良い一致を示す。

なお、Fe基およびNi基の場合と同様に、今回の測定においても同位体ごとにRSFを求めた。Al基のZrおよびMoの同位体では約10%の相対誤差が生じているが³⁾、その原因は不

明である。ZrおよびMoはRSFが小さく、したがってIBRが大きい元素であること、およびMoでは相対誤差が試料形状に依らずほぼ同じであることより、偶発的な測定誤差ではない可能性がある。妨害ピークの可能性を検討したが、現時点では同定されていない。

3. 考察

3・1 分析値の正確さ

本検討で決定したRSF実験値を適用したときの分析値の正確さを調べた。分析値は(1)式より算出した。Fig. 1に各マトリックスでの⁶⁰Niの分析値と認証値の比較を示す。

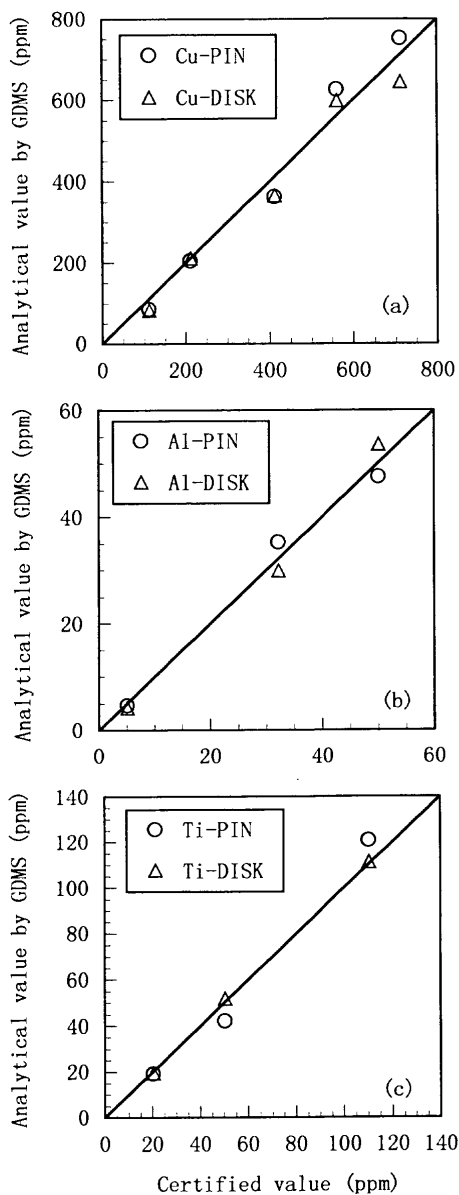


Fig. 1. Comparison of analytical values of ⁶⁰Ni with certified values.
 (a) Cu-based metal,
 (b) Al-based metal,
 (c) Ti-based metal.

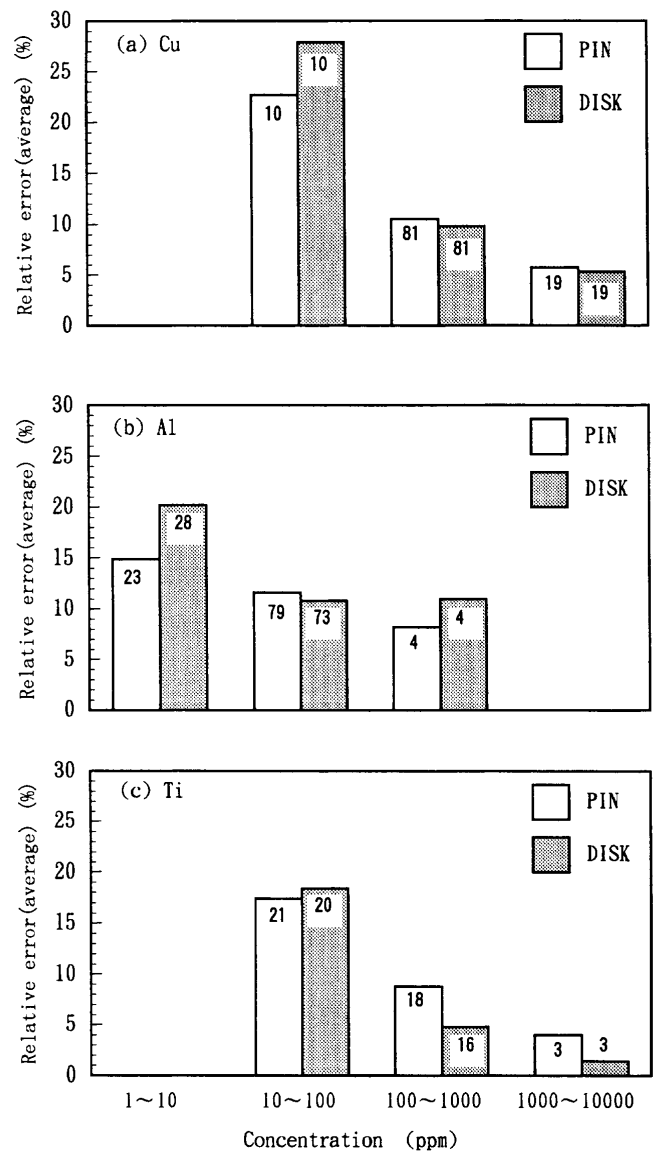


Fig. 2. Average of magnitude of relative errors for different orders of concentration for pin-shaped and disk-shaped samples. The numbers of analyzed elements in each matrix are shown.
 (a) Cu-based metal,
 (b) Al-based metal,
 (c) Ti-based metal.

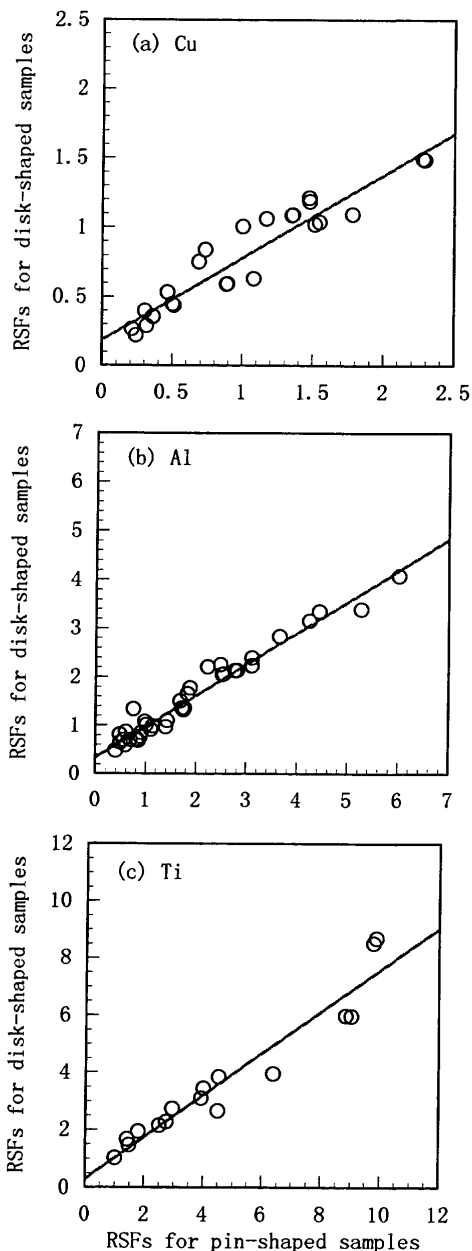


Fig. 3. Comparison of RSFs for pin-shaped samples and disk-shaped samples, the references being the respective matrix elements.
 (a) Cu-based metal,
 (b) Al-based metal,
 (c) Ti-based metal.

各マトリックスにおいて、広い含有率範囲において、分析値は認証値と良い一致を示す。また、含有率レベル毎に区分けして分析値と認証値を比較した。含有率のレベルを1~10ppm, 10~100ppm, 100ppm~0.1%および0.1~1%に分け、各レベル毎に分析値と認証値を比較した。各マトリックスにおける各レベル毎の相対誤差の絶対値の平均をFig. 2に示す。グラフの数字は分析元素数を示す。Cu基の10~100ppmレベルにおいて相対誤差が大きいものの、今回求めたRSFを適用することにより、数ppmの含有率の微量成分についても、平均の相対誤差で、ほぼ20%以内の正確さが期待できる。

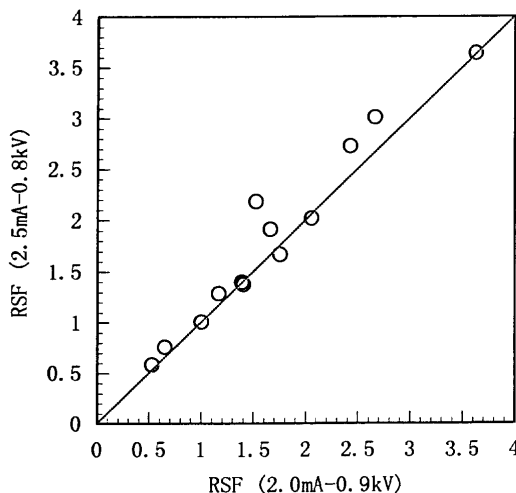


Fig. 4. Comparison of RSFs for a disk-shaped sample of Fe-based metal determined at the discharge conditions used for pin-shaped and disk-shaped samples.

3・2 ピン形状と平板形状のRSFの比較

本検討で決定したRSF実験値について、Fe基およびNi基材料について調べたのと同じ方法でピン状および平板状試料におけるRSFの形状への影響を調べた。Fig. 3にピン状試料および平板状試料で得られたRSFの関係を示す。RSFはそれぞれのマトリックス元素を基準に算出されている。Fe基およびNi基材料について認められた1次相関がAl基, Ti基およびCu基材料についても認められた。最小二乗法で求めた最適一次式および相関係数(r)を以下に示す。

$$\begin{aligned} \text{Cu基: } \text{RSF}_{\text{DISK}} &= 0.597 * \text{RSF}_{\text{PIN}} + 0.184 \\ & (r=0.950) \dots\dots\dots (2a) \\ \text{Al基: } \text{RSF}_{\text{DISK}} &= 0.642 * \text{RSF}_{\text{PIN}} + 0.328 \\ & (r=0.980) \dots\dots\dots (2b) \\ \text{Ti基: } \text{RSF}_{\text{DISK}} &= 0.729 * \text{RSF}_{\text{PIN}} + 0.281 \\ & (r=0.962) \dots\dots\dots (2c) \end{aligned}$$

ここで、添字DISKおよびPINはそれぞれ平板状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。

なお、前報⁸⁾も含めた一連の測定において、それぞれの試料形状に対して、最も安定する放電条件を採用したため、ピン状試料と平板状試料において放電条件が異なっている。この放電条件の差によるRSFの系統的な変化は認められず、観測されたRSFの差異は試料形状(および用いた放電セルの形状)の差に起因するものである。ピン形状および平板形状で採用した放電条件において求めたFe基の平板状試料におけるRSFの比較をFig. 4に示す。さらに、放電電流および放電電圧が、それぞれ1~2.5mAおよび0.8~1kVの範囲では、ピン状試料および平板状試料とも、放電条件によるRSFの系統的な変動は認められなかった。これより、この範囲の放電条件においては(2)式が良い近似で適用できる。Fe基およびNi基材料と同様にCu基, Al基およびTi基材料につ

いても、(2)式を用いてピン状試料あるいは平板状試料のいずれかの形状に対して得られたRSFから、他方の形状のRSFを求めることができる。

4. 結言

Cu基, Al基およびTi基材料中の元素の相対感度係数を、ピン状および平板状試料に対して求めた。ピン状試料および平板状試料の間で、Fe基およびNi基材料において確認された相対感度係数の系統的な差異が認められた。この差異はFe基およびNi基材料の場合と同様に、一次式で良く近似される。今回、相対感度係数は各マトリックス元素を基準として求めた値を示した。これらの相対感度係数のマトリックス依存性の検討は続報¹¹⁾で行う。

文 献

- 1) 溝田隆之, 中村徹也, 岩崎 廉: 分析化学, **41** (1992), 425.
- 2) 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.
- 3) M.Saito: Anal. Chim. Acta, **274** (1993), 327.
- 4) 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川良佑: 日本金属学会誌, **58** (1994), 526.
- 5) 小畑 健, 前田繁則, 後藤隆一, 増田真由子: 分析化学, **43** (1994), 697.
- 6) E.Hoka, T.Tamura, R.Fushimi and S.Imai: Ultra High Purity Base Metals (UHPM-94), ed. by K.Abiko *et al.*, JIM, Sendai, (1994), 432.
- 7) 岡本典子, 坂 貴, 成田正尚: 鉄と鋼, **83** (1997), 181.
- 8) 岡本典子, 坂 貴, 成田正尚: 鉄と鋼, **83** (1997), 193.
- 9) N.E.Sanderson, E.Hall, J.Clark, P.Charalambous and D.Hall: Mikrochim. Acta, **1** (1987), 275.
- 10) W.Vieth and J.C.Huneke: Spectrochim. Acta B, At.Spectrosc., **46B** (1991), 137.
- 11) 坂 貴, 井上美香, 岡本典子, 飯久保知人: 鉄と鋼, **84**(1998) 3 掲載予定.