

グロー放電質量分析法によるFe基粉末試料の元素分析

井上 美香*・坂 貴*

Elemental Analysis of Fe-based Powders by Glow Discharge Mass Spectrometry

Mika INOUE and Takashi SAKA

Synopsis : Glow discharge mass spectrometry (GDMS) which has mainly been developed for bulk samples was applied to powder samples. Powders were pressed on a pure In sheet and mounted on a discharge cell for disk-shaped samples. The discharge condition commonly used for bulk samples was employed. The surface contamination was removed by pre-sputtering for 60 minutes. The size of particle and the density of the powder pressed on the In sheet do not affect the ratios of ion currents of analyzed elements to that of the matrix element. The relative sensitivity factors (RSFs) for 21 elements (isotopes) have been determined for Fe-based powders. The RSFs for powders are almost equal to those for Fe-based alloys with disk shape. The relative error of analytical values by GDMS to the chemically analyzed values was about 25% in average for trace elements of concentration less than 10ppm and smaller for elements of the higher concentrations.

Key words : elemental analysis ; glow discharge ; mass spectrometry ; relative sensitivity factor ; powder.

1. 緒言

グロー放電質量分析法 (Glow Discharge Mass Spectrometry, 以下GDMS) では試料の陰極とセルの陽極の間で支持ガスのグロー放電を生じさせ、支持ガスのイオンにより試料をスパッタする。スパッタされた中性原子はグロー放電内でイオン化され、質量分析装置に取り出され、分析される。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ことより、簡便な微量分析法として広く活用されている。

(1) 安定したイオン源が得られ、また、マトリックスによる分析値への影響が小さい。

(2) 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。

(3) 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。

(4) 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。

GDMSの定量分析では、目的とする測定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、定量値を求める。IBRを定量値に換算する係数は相対感度係数 (Relative Sensitivity Factor, 以下RSF) と呼ばれ、定量値の正確さは使用するRSFの正確さに大きく依存する。このため、これまでに多くのマトリックス金属について分析条件あるいは試料形状のRSFへの影響が調べられている¹⁻¹⁴⁾。しかし、これらはいずれもピン状あ

るいは平板状のバルク材料を対象にしたものであり、粉末試料への適用はほとんど行われていない。このため、本研究では、粉末試料に適用出来る測定法の検討を行い、Fe基の粉末試料におけるRSFを求め、バルク形状のFe基におけるRSFと比較するとともに、分析結果の正確さを議論する。

2. 実験方法

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。イオン源として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。検出器としてデイリーフォトマルチプライヤーおよびファラデーカップを具備しており、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⁵⁰Ti (存在比: 5.34%) 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の強度比を算出して校正した。1スキヤンのスキヤンポイントは60chであり、各スキヤンポイントでの積分時間をデイリーフォトマルチプライヤーの場合は200msec/ch、ファラデーカップの

平成9年9月11日受付 平成9年12月11日受理 (Received on Sep. 11, 1997; Accepted on Dec. 11, 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 457-8545)

場合は160msec/chに設定した。なお、イオンビームは幅25 μ m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/ Δ M)が5000以上になるように調整した。

2・2 試料調整方法の検討

粉末試料を固定する手段として、高純度Gaのバインダーと混合してピン形状の試料を形成する方法が検討されている¹⁰⁾。一方、バルク材料を用いた検討より、ピン状試料ではその形状によりRSFが影響を受けること¹²⁾、さらに、平板状試料ではピン状試料に比べて、より高い正確さが期待できることが確認されている¹⁵⁾。このため、本研究では、平板状試料用放電セルを用いた粉末試料の分析方法を採用し、粉末試料をIn箔に押し付ける方法を検討した。

高純度(99.9999%)Inブロックを圧延して0.4~0.5mm厚のIn箔を作製した。圧延したIn箔表面の汚染を除去すること、および粉末試料を押し付ける部分を放電痕より確認する目的で、まずIn箔のみで放電を行った。その後、粉末試料を放電痕の上にプレスした。試料調製に用いた器具は日本電子(株)製の油圧式3tプレス機である。テーブルの上にテフロン板を置き、その上にIn箔、粉末試料を重ねた。さらに、汚染防止のため、薬包紙を重ねてテフロン板で挟み、プレス

した。圧力は50kg/cm²でプレス時間は~5秒である。測定中に粉末試料がIn箔より脱離するのを防ぐため、プレス後、圧縮空気を粉末試料表面に吹きつけ、In箔に埋め込まれていない粉末を除去した。その後、In箔をセルのホルダーに固定し、測定に供した。

2・3 In箔の分析

粉末試料の固定に用いるIn箔の不純物を調べた。試料はIn箔をホルダーにプレスして平板状試料として測定に供した。放電条件はバルクの平板状試料で採用した2.5mA, 0.8kVである¹³⁾。不純物として90ppmのCおよび3ppmのPbが検出されたが、ほかの元素は検出限界以下であった。なお、用いたInブロックは6Nの純度であることより、CはInの加工時に混入した可能性が大きい。

2・4 Inの影響の調査

In箔に試料を押し付ける場合、試料の分布密度を正確に制御することは困難であり、プラズマに晒される試料とInの比率は測定ごとに変動する。このため、Inに対する試料の割合の分析値への影響を調査した。粉末形状および粒径がIBRあるいはRSFへ影響する可能性を避ける目的で、粒径の揃っている材料として、Table 1中の市販純Cr粉末(200mesh)を

Table 1. Powder samples analyzed and their concentrations of the impurities and the components (% by mass).

	Pure Cr	High Speed Steel Powder				Pure Fe		
		①	②	③	④	①	②	③
B	0.0010	-	-	-	-	0.0002	0.0034	-
C	0.0084	1.21	1.35	1.71	2.14	0.0123	0.0043	0.0036
Mg	0.0014	-	-	-	-	-	-	-
Al	0.0181	0.0021	0.0017	0.0023	0.0024	0.0008	0.0003	0.005
Si	0.0030	0.22	0.30	0.29	0.24	0.0045	-	0.002
P	-	0.020	0.019	0.014	0.015	0.0098	0.0003	-
S	0.0009	0.014	0.012	0.0114	0.0084	0.0112	0.0091	0.0045
Ca	-	-	-	-	-	0.0002	0.0012	0.0001
V	-	3.18	2.94	4.73	5.09	-	-	-
Cr	-	4.29	3.85	3.98	4.01	0.0002	0.0002	0.0006
Mn	0.0002	0.29	0.31	0.27	0.28	0.0049	0.0011	0.0031
Fe	0.0250	79.2	71.7	65.8	58.1	-	-	-
Co	-	0.22	8.19	7.22	11.28	0.0078	0.0019	0.0028
Ni	0.0038	0.12	0.14	0.11	0.16	0.0075	0.0014	0.0062
Cu	0.0005	0.051	0.084	0.046	0.067	0.0028	0.0005	0.0002
Zn	-	-	-	-	-	0.026	-	0.0012
Ga	-	0.014	0.0088	0.012	0.0098	-	-	-
Ge	-	0.0004	0.0005	0.0004	0.0003	0.0002	0.0005	0.0006
As	-	0.005	0.004	0.004	0.004	-	-	-
Nb	-	0.0031	0.0063	0.0099	0.0031	-	-	-
Mo	-	4.84	4.62	1.77	5.55	0.002	-	-
Ag	-	-	0.0009	0.0021	-	-	-	-
Sn	0.0010	0.004	0.004	0.004	0.010	-	-	-
Ta	-	-	0.0036	0.0089	0.0026	-	-	0.0005
W	-	6.39	6.39	14.11	13.30	-	-	-

使用した。また化学分析による不純物含有量も Table 1 に示す。なお、化学分析値を標準値として採用した。放電条件は2.5mA, 0.8kVである。

In箔上にCr粉末の量を変化させて押し付けた5種類の試料を準備した。これらの試料を用いて、含有元素のCrに対するIBRを測定するとともに、Crに対するInのIBRも測定した。5種類の試料でのCrに対するInのIBRは197%, 50%, 25%, 7%, 5%であった。この試料間での不純物元素とCrのIBRのバラツキを調べた。5種類の分布濃度での測定値の変動係数は含有率10ppm以上の元素で10%程度であり、分析値への試料分布濃度の影響がないことを確認した。

2・5 測定方法

2・5・1 放電条件の検討

放電電圧を0.8, 0.9, 1.0, 1.1kV, 放電電流を1.5, 2.0, 2.5mAと変化させてIBRの5回の単純繰り返し測定における変動係数を調査し、標準の放電条件を決定した。試料はTable 1中の市販純Fe粉末①(平均粒径 107μm)であり、1 ppm以上の含有率元素についてFeに対するIBRを測定した。なお、化学分析による標準値をTable 1に示す。単純5回繰り返し測定での変動係数の平均は1.5mA-0.9kVの条件を除いて10%以下であり、顕著な差は認められなかった。このため、バルクの平板状試料と同じ放電条件である放電電流2.5mA・放電電圧0.8kV¹³⁾を採用した。

2・5・2 予備放電時間の検討

決定した放電電圧・電流で放電直後から200分間の間に20回、IBRの測定を行い、その変化を調査した。検討試料はTable 1中の市販純Fe粉末①(平均粒径 107μm)である。Fig. 1に放電時間によるIBRの変化を示す。放電直後はIBRが大きく変化する元素があり、表面の汚染によるものと考えられる。しかし、NとCを除き、60分程度でIBRは安定し、汚染はほとんど除去されていることがわかる。そのため、粉末試料用の予備放電時間は60分とした。なお、CはIn箔か

らの影響と考えられ、一方、Nは放電セルの排気が不十分であったためと考えられる¹⁶⁾。

2・6 相対感度係数の算出

RSFはIBRと含有率の比率を示すものであり、次式で定義される¹⁷⁾。

$$RSF_x = \frac{C_x \cdot Abd_x / C_s \cdot Abd_s}{I_x / I_s}$$

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、以下同じ)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(% by mass)である。本研究ではすべての元素に対して、組成の異なる複数の試料を用いてIBRを求め、 $C_x \cdot Abd_x / C_s \cdot Abd_s$ 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。

試料はTable 1の市販純Fe粉末3種類および自社溶解の4種類のハイス用粉末を用いた。純Fe粉末①、②及び③の平均粒径はそれぞれ107μm, 107μmおよび45μmである。Table 1に標準値(化学分析値)を示す。なお、粉末試料の粒径の違いによるRSFおよび分析値への影響を調べるため、ハイス用粉末を中間粒径59μmと110μmの2粒径にふるい分け、それぞれ独立の試料として用いた。

3. 実験結果および考察

3・1 相対感度係数の粒径依存性の調査

まず、粒径のRSFおよび分析値への影響を調査した。ハイス用粉末を用いて2種類の粒径ごとに19元素についてRSFを求め、比較した。RSFの結果をTable 2およびFig. 2に示す。最も大きい差異で¹⁸¹Taの6.0%であり、ほかのすべての元素で5%以下の差異であった。さらに、相対誤差の絶対値の平均は1.7%であり、RSFの粒径による系統的な差異は

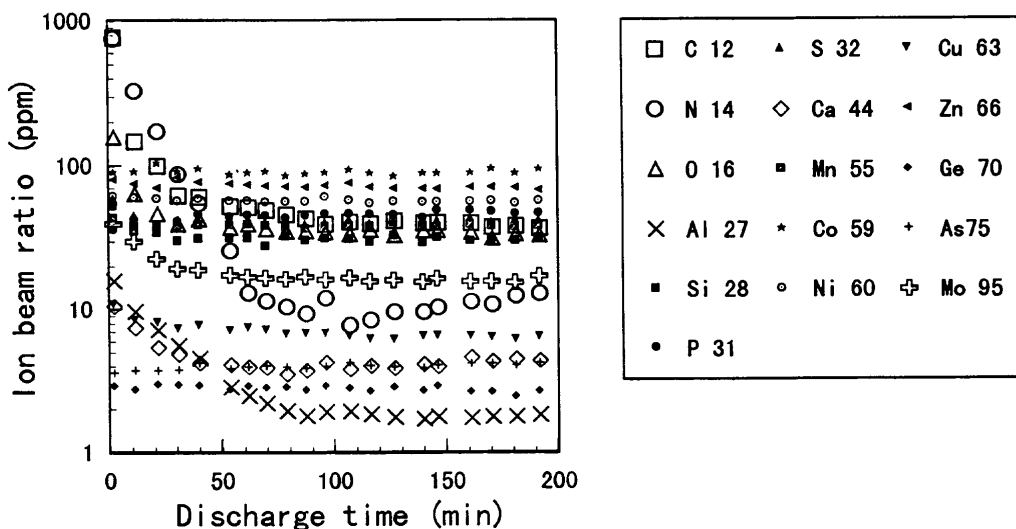


Fig. 1. Time dependence of ion beam ratios of trace elements compared with ⁵⁶Fe in pure Fe-powder.

Table 2. Comparison of RSFs determined using high speed steel powders with different particle size.

	59 μ m	110 μ m	Relative Error (%)
¹² C	4.023	3.920	2.628
²⁸ Si	1.784	1.800	-0.889
³¹ P	2.246	2.217	1.308
³² S	2.615	2.619	-0.153
⁵¹ V	0.619	0.613	0.979
⁵² Cr	1.889	1.855	1.833
⁵⁵ Mn	1.278	1.276	0.157
⁵⁶ Fe	1.000	1.000	
⁵⁹ Co	0.889	0.891	-0.224
⁶⁰ Ni	1.406	1.388	1.297
⁶³ Cu	3.579	3.653	-2.026
⁶⁵ Cu	3.528	3.597	-1.918
⁷⁵ As	3.286	3.280	0.183
⁹³ Nb	0.645	0.639	0.939
⁹⁸ Mo	1.147	1.187	-3.370
¹⁰⁰ Mo	1.201	1.222	-1.718
¹¹⁷ Sn	1.709	1.750	-2.343
¹¹⁹ Sn	1.699	1.741	-2.412
¹⁸¹ Ta	1.131	1.067	5.998
¹⁸⁴ W	1.445	1.430	1.049

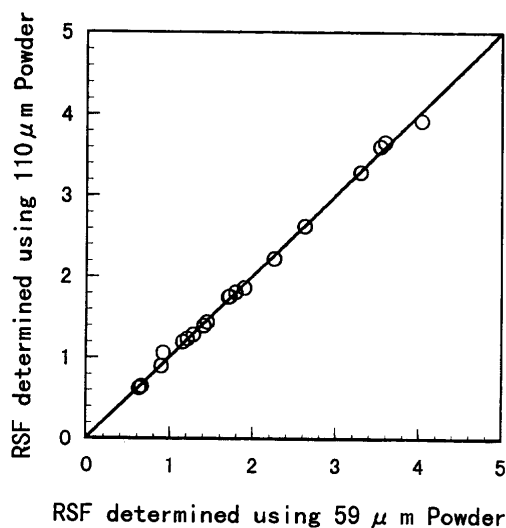


Fig. 2. Comparison of RSFs determined using high speed steel powders with different particle size.

認められなかった。また、化学分析による標準値として確定した値が得られなかった微量元素についても、IBRの粒径による影響を調べたが、粒径によるバラツキあるいは依存性は認められなかった。なお、小さい粒径では全試料重量に対する表面積の割合が大きくなる。したがって、表面汚染の影響は粒径が小さい程、大きく現われると考えられるが、今回の結果より、表面の汚染は除去されていることが改めて確認された。

3・2 相対感度係数の決定

前節で粒径のRSFへの影響が無いことが確認されたので、すべての粒径の試料を用いて27種類の元素について、検量

Table 3. RSFs of various elements for Fe-based powders. For comparison, RSFs for Fe-based disk are also shown.

	Relative Sensitivity Factor		
	Powder	Disk-shaped	Relative Error (%)
¹¹ B	1.233	1.276	-3.370
¹² C	3.967	3.811	4.093
²⁸ Si	1.791	1.880	-4.734
³¹ P	2.227	3.019	-26.234
³² S	2.659	2.773	-4.111
⁵¹ V	0.616	0.567	8.642
⁵² Cr	1.872	2.052	-8.772
⁵⁵ Mn	1.278	1.392	-8.190
⁵⁶ Fe	1.000	1.000	
⁵⁹ Co	0.890	0.834	6.715
⁶⁰ Ni	1.396	1.397	-0.072
⁶³ Cu	3.618	3.988	-9.278
⁶⁵ Cu	3.562	3.890	-8.432
⁶⁶ Zn	3.691	3.540	4.266
⁷⁵ As	3.830	4.861	-21.210
⁹³ Nb	0.642	0.806	-20.347
⁹⁸ Mo	1.116		
¹⁰⁰ Mo	1.212	1.102	9.982
¹¹⁷ Sn	1.729	2.071	-16.514
¹¹⁹ Sn	1.720	2.044	-15.851
¹⁸¹ Ta	1.097	1.239	-11.461
¹⁸⁴ W	1.437	1.334	7.721

線を作成した。なお、¹²CはIn箔に僅かに混入していることが確認されているので、含有量の大きいハイス用粉末のみを用いて作成した。27種類の元素の中で²⁷Al、⁴⁴Ca、⁷⁰Ge、¹⁰⁷Agおよび¹⁰⁹Agは検量線が原点を通る直線から大きくはずれたため、検討から除外した。これらの元素の中で、²⁷Al、¹⁰⁷Agおよび¹⁰⁹Agについては、ハイス用粉末の異なる粒径の試料に対して同じIBRが得られており、標準値の誤差に起因すると考えられる。さらに、⁴⁴Caおよび⁷⁰Geについても、含有量の小さい試料が多く、標準値の誤差が大きい可能性が高い。また、⁶⁹Gaでは検量線より求めたRSFが17.0と大きな値になった。この原因は不明であるが明らかに異常であり、除外した。残り21種類の元素に対して求めたRSFの値をTable 3に示す。Table 3にはすでに報告した¹³Fe基の平板状試料用RSFの値も併せて示す。

3・3 バルクの平板状試料の相対感度係数との比較

Table 3の粉末試料用RSFをFe基のバルクの平板状試料用RSFと比較した。平板状試料用RSFと20%以上の差異が認められた元素は³¹P、⁷⁵Asおよび⁹³Nbの3元素である。いずれも粉末試料用RSFにおいて小さな値が得られた。これらの元素は、バルクでの異なるマトリックスを用いた検討¹⁵⁾で、マトリックスで平均したRSFよりFe基で求めたRSFが大きくなった元素であり、平板状試料用RSFの誤差が大きい可能性が高い。また、P、Asについてはばらつきが大きいとの報告があり^{18,19)}、偏析など、試料に起因する可能性がある。これら3元素を含めたすべての元素の相対誤差の絶対値の平均は10.0%であった。

このバルクと粉末でのRSFの差異が試料形態に依るものかを確認するために、すでに報告されているバルクでのRSFの試料依存性を検討した。Fe基試料としてNational Institute of Standards and Technology製のSRM1261および1263を用いて測定したRSF^{18,19)}で、Table 3と同じ様に相対誤差を比較した(この場合、試料はピン形状であり、支持ガスは0.2% vol H₂混合のArである)。19種類の分析元素のRSFの相対誤差の絶対値は、最大でCrの47.4%であり、平均で18.9%であった。同様に、Ni基およびAl基についての報告³⁾でも、異なる試料間のRSFの相対誤差の平均はそれぞれ8.0%および20.0%であった。これより、GDMSにおいて、

異なる試料を用いた場合のRSFの決定では10~20%の誤差が避け難く、今回の粉末とバルクでの10.0%の差異は、試料形態に依るものではないと考えられる。したがって、今回、粉末試料についてRSFを求めなかった元素に対し、平板状試料用RSFを適用しても、平均で20%以下の誤差の定量精度が期待出来る。

3・4 分析値の正確さ

求めたRSFよりそれぞれの粉末試料で分析値を求め、標準値と比較した。ハイス用粉末④の例をFig. 3に示す。また、含有量のレベルを1~10ppm(n=7), 10~100ppm(n=42), 100~1000ppm(n=37), 1000ppm~0.1%(n=26), 0.1%~1%(n=40)および>1%(n=14)に分け、各レベルごとに分析値と標準値を比較した。各レベルごとの相対誤差の絶対値の平均をTable 4に示す。今回のGDMSでの分析値は化学分析値と良く一致し、粉末分析法として有効であることを確認した。

4. 結言

GDMSでの粉末試料の測定方法を検討した。試料をIn箔に押し付け、平板形状での測定方法を採用した。In箔上の試料の分布濃度に対する分析値への影響はなく、試料調整に起因する誤差のないことを確認した。粒径の相対感度係数および分析値への影響もなく、異なる粒径の試料に対して同じ相対感度係数が使用できる。また、粉末試料に対する相対感度係数は、既に検討を行った平板状試料に対する相対感度係数と良い一致を示し、同一マトリックスの平板状試料に対する相対感度係数が粉末試料へも適用可能である。

文 献

- 1) P.M.Charalambous: Steel Res., 58 (1987), 197.
- 2) K.Robinson and E.F.H.Hall: J.Met., 39 (1987), 14.
- 3) W.Vieth and J.C.Huneke: Spectrochim. Acta B, At. Spectrosc., 46B (1991), 137.
- 4) A.P.Mykytiuk, P.Semeniuk and S.Berman: Spectrochim. Acta Rev., 13 (1990), 1.
- 5) 中村 靖, 前田繁則, 永井 巖, 井上久成, 大瀧光信, 山崎正行, 細井 学, 新沢香代子, 佐山恭正, 川端智子: 分析化学, 40 (1991), T209.
- 6) 溝田隆之, 中村徹也, 岩崎 廉: 分析化学, 41 (1992), 425.
- 7) 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.

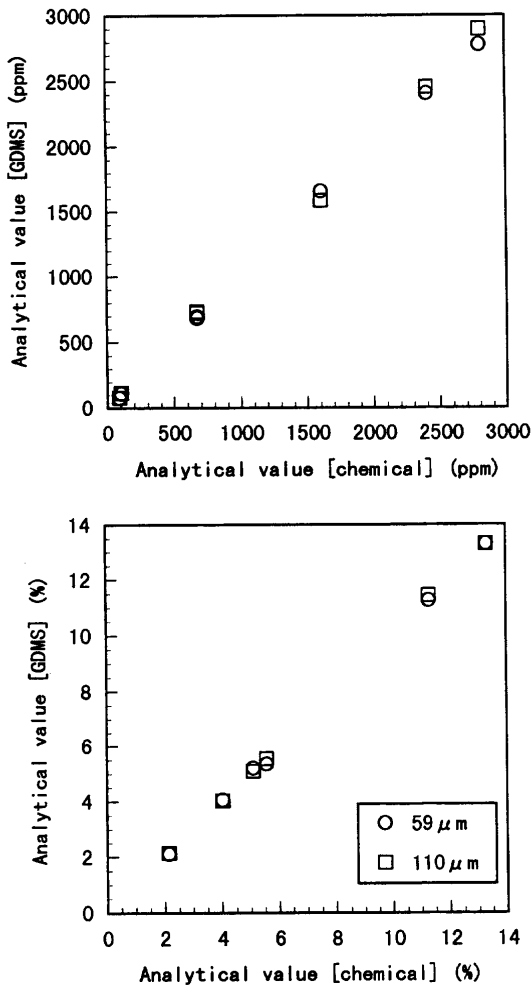


Fig. 3. Comparison of chemically analyzed values with the present analytical values by GDMS for high speed steel powder ④ in Table 1.

Table 4. Average of magnitude of relative errors of analyzed values for different orders of concentrations.

	Average Conc.	Number of Element	Relative Error (%)
1ppm-10ppm	3.143 (ppm)	7	24.2
10ppm-100ppm	43.452 (ppm)	42	20.1
100ppm-1000ppm	349.135 (ppm)	37	6.2
0.1%-1%	0.2269 (%)	26	2.6
1%-10%	4.173 (%)	40	3.0
10%-100%	44.784 (%)	14	1.0

- 8) 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川良佑: 日本金属学会誌, **58** (1994), 526.
- 9) 小畑 健, 前田繁則, 後藤隆一, 増田真由子: 分析化学, **43** (1994), 697.
- 10) 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.
- 11) 伊藤真二, 山口仁志, 小林 剛, 長谷川良佑: 分析化学, **45** (1996), 529.
- 12) 岡本典子, 坂 貴, 成田正尚: 鉄と鋼, **83** (1997), 181.
- 13) 岡本典子, 坂 貴, 成田正尚: 鉄と鋼, **83** (1997), 193.
- 14) 井上美香, 岡本典子, 坂 貴, 飯久保知人: 鉄と鋼, **84** (1998), 61.
- 15) 坂 貴, 井上美香, 岡本典子, 飯久保知人: 鉄と鋼, **84** (1998), 177.
- 16) 田中幸基, 小野昭紘, 佐伯正夫, 菊池 修, 高張友夫: 鉄と鋼, **77** (1991), 1843.
- 17) N.E.Sanderson, E.Hall, J.Clark, P.Charalambous and D.Hall: Mikrochim. Acta, **1** (1987), 275.
- 18) 齋藤守正, 広瀬文雄: 金属材料技術研究所研究報告書, **18** (1996), 205.
- 19) M.Saito: Spectrochim.Acta B, At. Spectrosc., **50B** (1995), 171.