

# 鑄鉄分析におけるグロー放電質量分析法と スパーク発光分光分析法の比較

伊藤 真二\*・木村 隆\*・山口 仁志\*・小林 剛\*

Comparative Study on the Analysis of Cast Iron Using Glow Discharge Mass Spectrometry and  
Spark Discharge Optical Emission Spectrometry

Shinji ITOH, Takashi KIMURA, Hitoshi YAMAGUCHI and Takeshi KOBAYASHI

**Synopsis :** We examined the feasibility of applying the glow discharge mass spectrometry (GD-MS) to the analysis of cast iron. Using 10 standard reference materials of cast iron, including NIST SRM, BS CRM, and BAS CRM, we obtained the relative sensitivity factors (RSFs) of C, Mg, Si, P, S, V, Cr, Mn, Ni, Cu, and Mo. We also performed comparisons with spark discharge optical emission spectrometry (SP-OES). Determination of alloying elements such as Si and Ni in cast iron by GD-MS revealed no bias among our study specimens, and the fluctuations of the RSFs in RSD were around 3%. For carbon, an important element, however, some specimens exhibited a low ion intensity ratio from GD-MS but a high emission intensity ratio from SP-OES. We suspect the cause of this lies in the metallic texture related to Fe and C, and the performed observation of EPMA. Therefore, we judged the cause when using GD-MS is the difference in ionization efficiency between graphite and matrix (cementite), or selective sputtering, and the cause when using SP-OES is abnormal discharge resulting from deposited graphite.

**Key words:** cast iron; selective sputtering; glow discharge mass spectrometry; spark discharge optical emission spectrometry.

## 1. 緒言

グロー放電質量分析法 (GD-MS) は高感度な固体試料直接分析法として開発され、現在では合金成分から微量不純物を分析対象に、高精度な分析法として鉄鋼分析<sup>1)</sup>をはじめとして広く材料分析に利用されている。一方、鉄鋼の迅速分析として利用されているカントバック、すなわちスパーク放電発光分光分析法 (SP-OES) による鑄鉄分析では冶金履歴の相違がもたらす組織の違いにより、同一組成でもスペクトル線発光強度が異なることが示され、それを緩和するための様々な検討がなされてきた<sup>2-4)</sup>。また、グリム放電を利用した黒鉛を含有する鑄鉄の発光分光分析<sup>5,6)</sup>も行われ、スパーク放電よりも熱的性質に起因するマトリックス効果が小さいことが示された<sup>5)</sup>。また、アルミナなどの酸不溶性介在物と酸可溶性アルミニウムを分別するために SP-OES にパルス分布解析法 (PDA 法)<sup>7,8)</sup> が取り入れられ、オンサイト分析で活躍している。

GD-MS は異常グロー放電領域のスパッタリングを試料のサンプリングに利用している。発光分光分析法と同様に試料の表面粗さや基地組織など熱的性質に起因する選択的な試料の蒸発、あるいは介在物などが関わる選択スパッタリングの有無が憂慮されるが、これまで鑄鉄を分析対象とした研究例が見当たらない。

そこで、鑄鉄分析へのグロー放電質量分析法の適用について検討した。GD-MS では分析信号である内標準元素 (マトリックス元素) のイオン強度に対する分析元素のイオン強度の比 (IBR: Ion Beam Ratio) を分析元素濃度に変換するために相対感度係数 (RSF: Relative Sensitivity Factor) による補正が必要となる。分析対象元素 C, Mg, Si, P, S, V, Cr, Mn, Ni, Cu および Mo の RSF 値を求め、SP-OES との比較および認証標準物質間での RSF 値の差異など、多くの知見を得た。

## 2. 実験

### 2.1 装置及び測定条件

実験にはサーモエレクトロン製 VG 9000 二重収束型質量分析計を使用した。測定条件を Table 1 に示した。グロー放電は定電流モードで操作し、放電電圧はガス導入量を変化させることで 1 kV に調整した。放電セルはディスク試料用の Mega flat cell を用い、いずれも絶縁用窒化ホウ素を介して液体窒素で冷却した。放電ガスには超高純度 Ar (99.9999%) を用いた。ディスク試料の試料マスク (Ta 製: 陽極の一部) は内径 15 mm を用い、試料と陽極の絶縁には内径 25 mm、厚さ 1 mm のドーナツ型アルミナ板 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を用いた。イオン電流の検出・測定にはファラデー

カップおよびデイリー光電子増倍管・パルス計数器を用いた。各質量スペクトルは1回の走査で取得し、一定の質量範囲を60チャンネルに分割し、低質量側から走査した。各測定点での積分時間はファラデーカップでは160 ms/ch、デイリー検出器では200 ms/chとした。質量分解能 (m/Δm: 5% peak高さ) は約4000に調整した。試料をイオン源チャンバーに挿入後、Arガスを導入し、圧力が安定した後、グロー放電を点灯し、3.6 ks (60 min) の予備放電を行った。<sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>のイオン強度に対する各元素のイオン強度比 (IBR: Ion Beam Ratio) はいずれも予備放電終了後、測定5回の平均値とした。

SP-OESには島津 PDA 5017 発光分光分析装置を用いた。放電形態はスペシャルコンバインドと呼ぶもので各元素の測定波長を Table 1 に併記した。各元素のスペクトル線強度に対する共存元素補正は行わなかった。

また、放電後の組織観察のため、日本電子製電子線プローブマイクロアナライザー JXA-8900 を使用した。加速電圧 15kV、分析方法としては面分析を行い、使用した分析線はすべて Kα 線を用いた。

2.2 試料及び試料前処理法

RSF値算出のために NIST SRMs 1181~1183 (鋳鉄シ

リーズ) の3種、BS CRM (Brammer Standard Company, Inc. 米国) 2~4, 6 (鋳鉄シリーズ) の4種、およびBAS CRMs (Bureau of Analysed Samples Ltd. 英国) SS42, SS44, SS46の3種、合計10種を用いた。それらの認証標準物質の化学組成を Table 2 に示した。

試料前処理は測定面をジルコニア研磨布 #120 を用いた乾式ベルト研磨により、表面仕上げをした。エタノール洗浄後、真空乾燥し、測定に供した。SP-OES測定での試料表面処理はジルコニア研磨布 #80 を使用した。また、EPMA分析での試料表面の研磨はアルミナペースト (1 μm) による鏡面仕上げを行った。

3. 実験結果および考察

3.1 相対感度係数 (RSF)

Table 1 に示した認証標準物質を測定して得られた分析対象元素のIBRからRSF値を次式により算出した。

$$RSF_{X,S} = \frac{C_X}{C_S} \times \frac{I_S}{I_X} \dots\dots\dots (1)$$

ここで添字XおよびSはそれぞれ分析元素および内標準元素 (本研究ではマトリックス元素Fe)、CおよびIはそれぞれ質量濃度 (mass%) およびイオン強度を表す。

Fig. 1(a) にGD-MSでのSi濃度とRSF値の関係を示した。使用した認証標準物質で、Si濃度0.3~3.5 mass%の範囲でほぼ一定の値が得られ、RSF値の平均値は1.822、その変動は相対標準偏差 (RSD) で2.96%であり、鉄鋼<sup>9)</sup>や他の合金分析<sup>10-11)</sup>で得られているRSDと同等であった。

一方、同一試料をSP-OESで測定し、発光強度比 (Si/Fe) とSi濃度との関係を Fig. 1(b) に示した。発光強度比は共存元素の影響を補正していない値である。図中 (■) で表したBAS CRMsの3試料は発光強度比が大きく低下している。

Fig. 2(a) および (b) に、MgのそれぞれGD-MSおよびSP-OESの結果を示した。Fig. 2(a) で、他の試料よりRSF値が小さい、すなわちイオン強度比が大きかったBS 6を除いてRSF値の平均値は2.005、変動はRSDで3.12%であった。

Table 1. Operating conditions.

Mass spectrometer	Thermo Electron VG 9000
Mass resolution	4000(m/Δm:5% at peak height)
Detector and integration time	Faraday cup, 160ms/ch Daly multiplier-pulse counting, 200ms/ch
Glow discharge	Constant current mode
Discharge current	3mA
Discharge voltage	1kV
Discharge cell	Mega flat cell
Discharge gas	Ar(99.9999%)
Pre-sputtering time	1.8ks(30min)
Sample mask	15mm(in diameter)
Optical emission spectrometer	Shimadzu PDA 5017
Spark discharge	Special combined
Analytical line	C 193.091nm, Mg 280.270nm, Si 212.412nm P 178.283nm, S 180.734nm, V 330.917nm Cr 289.920nm, Mn 293.305nm, Ni 227.731nm Cu 327.396nm, Mo 202.031nm, Fe 287.234nm
Electron probe micro analyzer	JEOL JXA-8900
Accelerating voltage	15kV
Measuring mode	Area analysis
Analytical line	Si Kα, C Kα

Table 2. Chemical composition of reference materials used for measuring RSF-values of various elements in cast iron by GD-MS.

Elem.	Certificate values, w (mass%)									
	BAS CRMs			NIST SRMs			BS CRMs			
	SS42	SS44	SS46	1181	1182	1183	2	3	4	6
<sup>12</sup> C	3.26	3.32	3.39	3.63	1.97	3.05	3.86	4.32	2.02	3.37
<sup>24</sup> Mg	0.024	0.053	0.128	-	-	-	0.005	0.001	0.001	0.12
<sup>28</sup> Si	2.09	2.05	2.04	2.54	0.31	1.76	0.96	0.315	3.44	1.32
<sup>31</sup> P	0.022	0.020	0.020	0.29	0.85	0.011	0.089	0.010	0.57	0.010
<sup>32</sup> S	0.010	0.009	0.007	0.052	0.046	0.025	0.010	0.071	0.23	0.003
<sup>51</sup> V	-	-	-	0.11	0.06	0.08	0.21	0.076	0.028	0.002
<sup>52</sup> Cr	-	-	-	2.04	0.029	0.077	0.021	0.10	2.1	0.028
<sup>55</sup> Mn	0.33	0.34	0.32	1.32	0.45	0.91	0.31	2.42	0.29	0.90
<sup>56</sup> Fe	93.87	92.56	92.68	88.39	95.55	92.61	94.02	92.23	84.31	91.48
<sup>60</sup> Ni	0.39	0.64	1.42	0.11	0.22	0.53	0.085	0.028	5.27	1.76
<sup>63</sup> Cu	-	-	-	1.47	0.49	1.01	0.110	0.30	0.020	0.51
<sup>95</sup> Mo	-	-	-	0.042	0.018	0.029	0.10	0.010	1.60	0.55

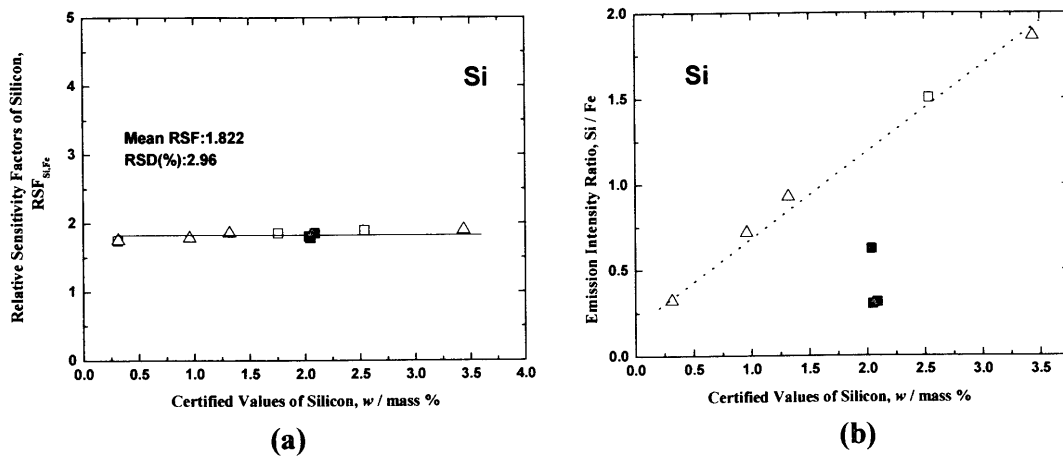


Fig. 1. Relation between certified values and (a) RSF-values of silicon obtained by GD-MS, (b) emission intensity ratios of silicon obtained by SP-OES. ■: BAS CRM SS42, 44, 46; □: NIST SRM 1181-1183; △: BS CRM 2-4, 6.

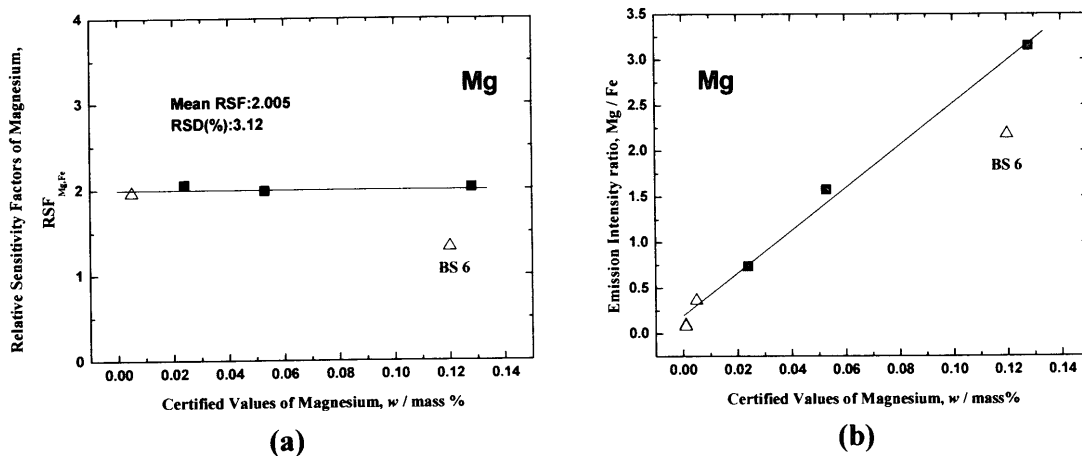


Fig. 2. Relation between certified values and (a) RSF-values of magnesium obtained by GD-MS, (b) emission intensity ratios of magnesium obtained by SP-OES. ■: BAS CRM SS42, 44, 46; △: BS CRM 2-4, 6.

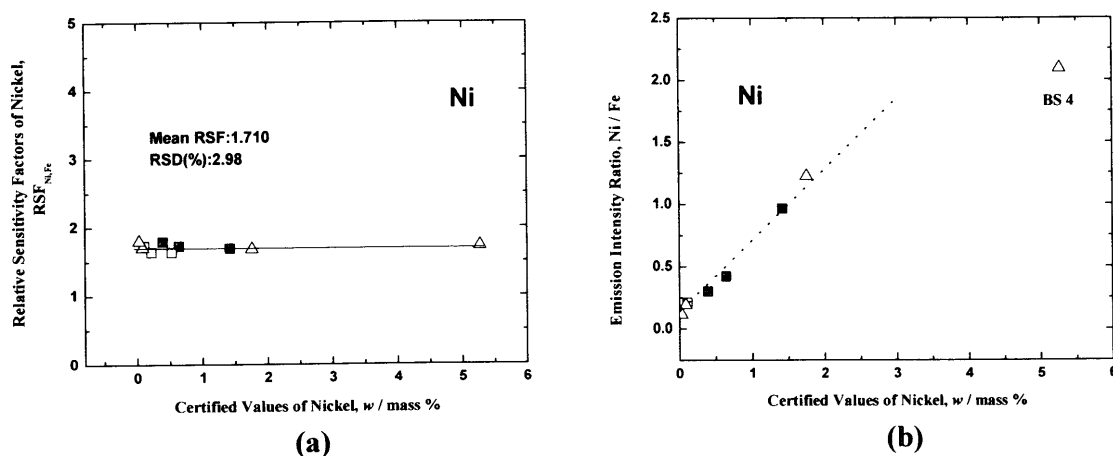


Fig. 3. Relation between certified values and (a) RSF-values of nickel obtained by GD-MS, (b) emission intensity ratios nickel obtained by SP-OES. ■: BAS CRM SS42, 44, 46; □: NIST SRM 1181-1183; △: BS CRM 2-4, 6.

しかし、Fig. 2(b) について見ると、BS 6の発光強度比は小さい値である。Mg についてはSiとは逆の関係が得られた。

同様にNiについてGD-MSで測定されたRSF値とNi濃度の関係をFig. 3(a)に、SP-OESの結果をFig. 3(b)に示した。

Fig. 3(a) に示したGD-MSでは、Ni濃度 0.028~5.27 mass% の範囲で、RSF値は認証標準物質間の偏りも見られず、一定の値で、その平均値1.710、RSDは2.98%であった。一方、SP-OESではFig. 3(b) に示すように、Niの高濃度試料(5.27 mass% Ni) BS 4の発光強度比の低下が顕著であった。

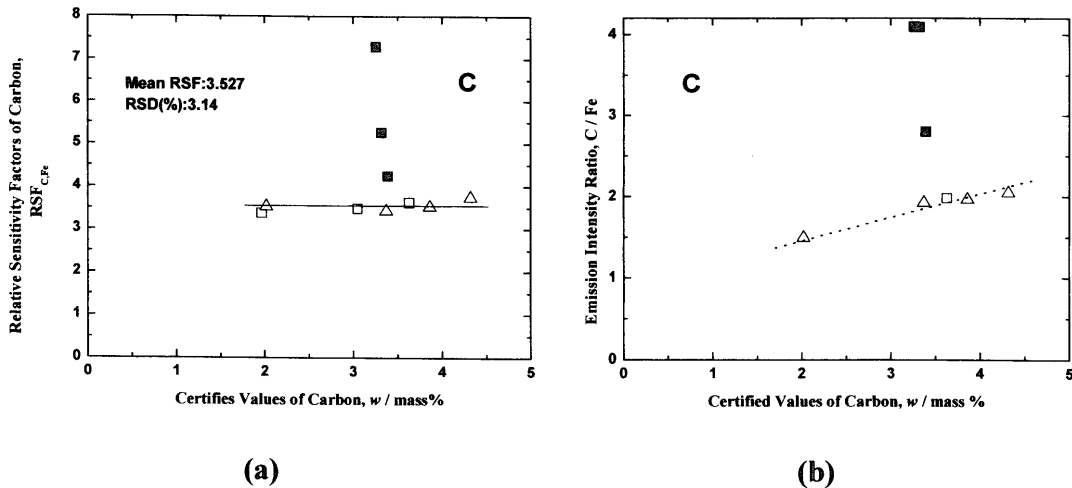


Fig. 4. Relation between certified values and (a) RSF-values of carbon obtained by GD-MS, (b) emission intensity ratios carbon obtained by SP-OES. ■: BAS CRM SS42, 44, 46; □: NIST SRM 1181-1183; △: BS CRM 2-4, 6.

これは高濃度域で上に凸で湾曲する，すなわち自己吸収による発光強度比の低下によるものと考えられるが，検量線のフィッティングを2次にすることで対処できる。分析対象元素の中でCrおよびCuでも同様な結果であった。

鑄鉄分析で重要なCについてのGD-MSおよびSP-OES結果をそれぞれ Fig. 4(a) および(b)に示した。Fig. 4(a)で，図中(□)で表したNIST SRMs および(△)で表したBS CRMsのRSF値の平均値は3.527，RSDは3.14%で，SiあるいはNiとほぼ同様な変動であった。しかし，(■)で示したBAS CRMsの3試料のRSF値はいずれも大きな値であり，相対的なイオン強度が低いことを示している。また，これら3種のC濃度は約3.3 mass%であるが，RSF値は4.2~7.3まで変化している。

一方，Fig. 4(b)で示したCのSP-OES結果はGDMSと同様にBAS CRMsの3試料の発光強度比が異常値を示し，しかもGD-MSとは反対に相対的な発光強度比は高い値である。

対象とした11元素中でTable 2に示したようにBAS CRMsにはP, S, Mn, Niについて認証値が与えられており，PおよびMn測定でもSiと同様に，他の試料と比べて発光強度比が低くなる傾向が見られた。Mnについて，成田ら<sup>3)</sup>の，イオン線を測定するMn, Cr, Niなどは中性原子線を測定するC, P, Sに比べて影響がないという報告と多少異なる結果であった。

### 3.2 スペクトル干渉補正

分析対象元素の中でMoはFe, NiなどとArが形成する，いわゆるアーガイドイオンの影響が予想される。同重体などの影響がないm/z 95を測定同位体として検討した。MoのGD-MSでのRSF値と元素濃度の関係を Fig. 5に示した。図中(□)および(△)のRSF値はバラツキが大きく，しかも小さい値である。すなわち，IBRが大きくなった原因は<sup>55</sup>Mn<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>の影響によるものと考えられる。そこでJSS FXS Fe-Mn 二元系合金 (Mn: 0.20~0.97 mass%) を用いて，

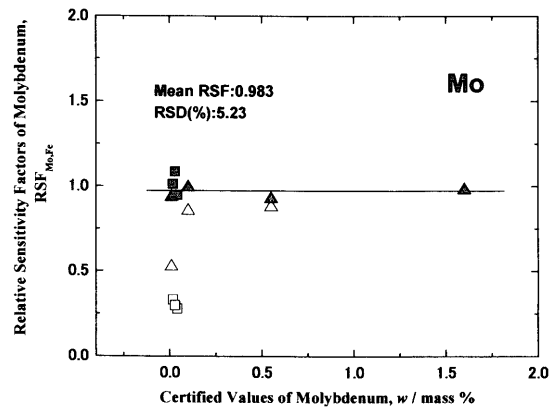


Fig. 5. Relation between certified values and RSF-values of molybdenum obtained by GD-MS.

NIST SRM 1181-1183 □: uncorrected, ■: corrected  
BS CRM 2-6 △: uncorrected, ▲: corrected

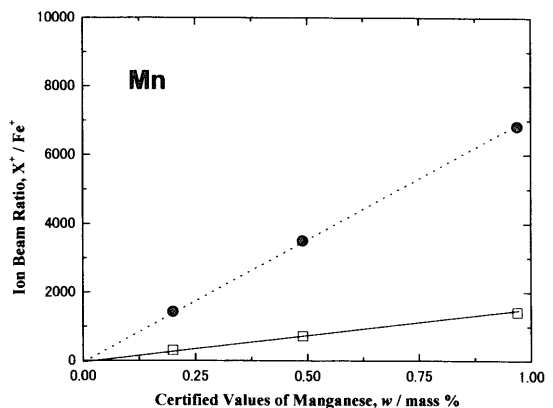


Fig. 6. Relation between certified values and ion beam ratio of <sup>55</sup>Mn<sup>+</sup> and <sup>55</sup>Mn<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> obtained by GD-MS. ●: <sup>55</sup>Mn<sup>+</sup> □: <sup>55</sup>Mn<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> (×10).

m/z 55およびm/z 95を測定した。その結果を Fig. 6に示した。m/z 95のIBRはMn濃度の増加に伴い，直線的に増加することが分かった。<sup>55</sup>Mn<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>/<sup>55</sup>Mn<sup>+</sup>の比，0.0207を用いてm/z 95のイオン強度を補正することにした。Fig. 5に

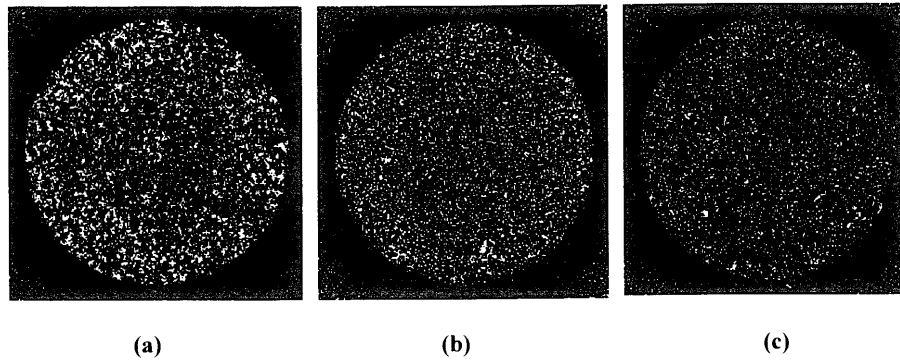


Fig. 7. C mapping images of (a) BAS CRM SS42, (b) SS44 (b) and (c) SS46 obtained by EPMA.

結果を示した。図中 (■) および (▲) で表した、補正 RSF 値の平均値は 0.983 が得られた。RSD は補正の誤差を反映して、他の元素に比べて若干劣るが実用的に問題はない値と思われる。

### 3.3 組織観察および面分析

GD-MS では SP-OES に比べて多くの元素で定量分析に必要な RSF 値が得られたが、GD-MS および SP-OES で見られた C の異常値は、C と Fe が係わる組織の違い、すなわち黒鉛が析出しているかあるいはセメントイト ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) として存在するかにより、選択的にスパッタされるか、あるいは遊離炭素と化合物炭素のイオン化効率が異なり、かつ、それが含まれる割合も 3 種それぞれ異なるものと推測される。また、SP-OES のみ異常値を示した Si についても解析するために、これらの試料について組織観察をすることにした。

#### 3.3.1 C のイオン強度および発光強度の異常

前節 3.1 で示した C と Fe が係わる黒鉛の析出について、BCR CRMs SS42, SS44 および SS46 の放電面の組織を SEM 観察し、結果を Fig. 7 に示した。写真で白い部分が黒鉛を表している。その結果、C の異常値を示した BAS CRMs はいずれも片状黒鉛を析出し、黒鉛の占める面積率はそれぞれ 15.5, 12.1, 7.8% であった。Mg 濃度の高い SS46 (Mg: 0.128 mass%) の黒鉛量は他の 2 試料と比べて少なく、一部は球状化している。グロー放電での C の RSF 値の極端な差異は、析出した黒鉛とマトリックス (基地) であるセメントイトなどの C のイオン化効率が異なるものか、あるいは選択的なスパッタリング、すなわち基地であるセメントイトが優先的に蒸発することに起因すると考えられる。黒鉛量が少ない SS46 の RSF 値が NIST や BS 試料と近いのは上記理由による。

#### 3.3.2 Si の発光強度の異常

更に、Si の発光強度比が極端に低下したことについて、EPMA 面分析から得られた Si のヒストグラムから解析を行なった。Fig. 8 に、Si 濃度と頻度 (面積) の関係を示した。また、一例として Fig. 9 に SS42 と BS 6 の組織観察を示した。SS42, SS44 および SS46 はいずれも約 2 mass% 程度 Si を

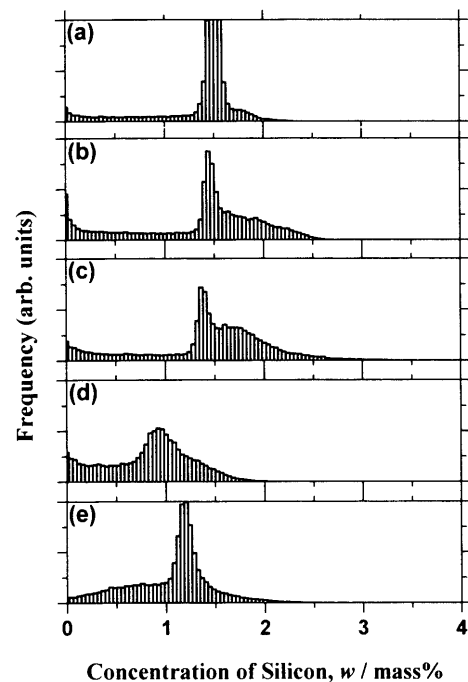


Fig. 8. Histograms of Si concentration obtained by EPMA. (a): SS42, (b): SS44, (c): SS46, (d): BS6, (e): NIST1183.

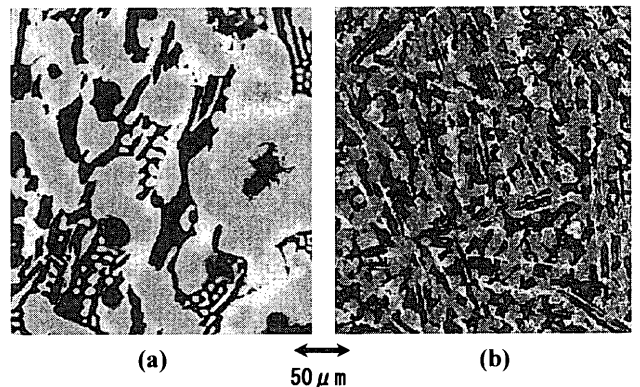


Fig. 9. Si mapping images of (a) BAS CRM SS42 and (b) BS CRM 6 obtained by EPMA.

含むが、Fig. 9(a) を見ると比較的組織が粗く、また Fig. 8 でそれぞれ図中 (a), (b) および (c) で示すように Si 濃度が 1.4~1.5 mass% 付近にピークが存在し、更にそれを補うよ

うにそれよりも濃度の高い領域（組織が粗い）が存在する。一方、Fig. 8でBS6（図中(d)）とNIST 1183（図中(e)）はSi濃度がそれぞれ1.32および1.76 mass%で、BASの3種より低く、それぞれ0.9 mass%および1.2 mass%にピークが存在し、かつそのピークよりも低濃度側の頻度（面積）が多く存在することから、組織がBAS CRMsよりも細かいことを表している。このことは、Fig. 9(b)からも明らかである。析出物に放電ストリーマが集中すると放電コラム温度が高くなり、発光強度が高くなる<sup>4)</sup>ことが示されており、これらのことから、SP-OESにおいて、組織が粗い場合は放電ストリーマが拡散し、放電コラム温度が低くなり、発光強度比が低下したのと考えられた。PおよびMnについても同様な原因によるものと思われる。

#### 4. 結言

グロー放電質量分析法による鑄鉄分析について検討した。得られた主な結果を以下に示す。

(1) GD-MSによる鑄鉄中の合金成分Si, Ni, Mn等の定量において、本研究で使用した認証標準試料間の偏りもなく、RSF値の変動はRSDで3%程度であり、他の合金分析のものと同等であった。

(2) 重要元素であるCはGD-MSではイオン強度（比）が低く、反対にSP-OESでは発光強度（比）が高くなる試料が見られた。

(3) この原因としてFeとCに係わる組織にあるものと推論し、SEM観察を行い、黒鉛量などの解析結果から、黒鉛とマトリックス（基地）とのイオン化効率の差あるいは選択的スパッタリングの影響であると判断した。

以上述べたように金属組織に係わる異常放電が原因と推察されるイオン強度（比）あるいは発光強度（比）の変化が認められた。SP-OESでは異常放電を経験的に放電中の音で確認すること、また放電後の放電痕の外周部に析出するリング（black ringまたはbrown ringと呼ぶ）の有無で判定できる。しかし、GD-MSでは放電痕の目視観察での異常は認められないことから、検量線試料と同一組織でない不良試料を判別する手段が見当たらない。また、試料の白銑化を要求しても、必ずしも認証標準物質と同一の組織とはならないのが現状である。異常放電の発生機構を解明するまでにはいたらなかったが、黒鉛組織が影響することが示され、未知試料に適切に対応するためにも今後の多くの研究が待たれる。

#### 文 献

- 1) S.Itoh, H.Yamaguchi, I.Hamano, T.Hobo and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 962.
- 2) J.Kashima and F.Umemura: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **23** (1974), 29.
- 3) K.Narita, T.Matsumura, T.Tokuda, R.Morooka and E.Nonomura: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 1879.
- 4) J.Kashima and F.Umemura: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **24** (1975), 21.
- 5) K.Nagamuma and J.Kashima: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **30** (1981), 317.
- 6) M.Fujita, J.Kashima and K.Naganuma: *Anal. Chim. Acta*, **124** (1981), 267.
- 7) K.Sugimoto, N.Atstou, M.Nagata, J.Chino, Y.Yoshikawa and Y.Funabiki: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1293.
- 8) T.Matsumura and A.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, **9** (1994), 784.
- 9) S.Itoh, F.Hirose and R.Hasegawa: *J. Jpn. Inst. Metals*, **58** (1994), 526.
- 10) S.Itoh, F.Hirose, S.Hasegawa and R.Hasegawa: *Meter. Trans. JIM*, **36** (1995), 664.
- 11) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Kobayashi and R.Hasegawa: *Bunseki Kagaku*, **45** (1996), 529.