

# ヘリウムグロー放電質量分析法による鉄鋼中酸素分析のための高効率イオン化

伊藤 真二\*・小黒 信高\*・小林 剛\*

Effective Ionization for Analysis of Oxygen in Steel by Helium Glow Discharge Mass Spectrometry

Shinji ITOH, Nobutaka OGURO and Takeshi KOBAYASHI

**Synopsis** : We developed a new He glow-discharge mass spectrometer (He/GD-MS) for ultra trace gas component analysis in iron and steels. To reconstruction of vacuum exhaust system, the turbo-molecular pump, Edwards EXT 555H, was installed on the side of the ion source chamber by modification of the electrodes for ion lens control and the mass flow controller attached to the gas introduction system. Using two standard reference materials of low alloys, we obtained the relative sensitivity factor ( $RSF_{O,Fe}$ ) of oxygen in the Fe matrix, was 0.450. The analytical results of ultra-low oxygen content of certified reference material, JSAC 0111, showed good agreement with certified value and analytical values obtained by the inert gas carrier impulse furnace fusion/infrared absorption spectrometry. The circadian fluctuation and fluctuation during the day were found to have respective accuracies within approximately 10% in RSD (%). We established a high-precision, high-sensitivity method of quantitatively analyzing an ultra-trace content of oxygen.

**Key words**: helium/glow-discharge; oxygen; ultra trace; relative sensitivity factor; mass 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の直接分析法として開発され、これまでに鉄鋼をはじめとして銀合金<sup>1)</sup>、ジルコニウム合金<sup>2)</sup>など各種金属材料中の合金元素から微量元素の高精度な定量分析が行なわれている。精錬プロセスの進歩によりC、N、Oなどガス形成元素を含む不純物元素の低減化が進められている<sup>3)</sup>が、GD-MSでArを放電ガスとして用いた場合、C、N、Oなどは第1イオン化ポテンシャル( $I_{p1}$ )が高いので、他の元素と比較して励起効率が悪く、定量分析で用いる相対感度係数(RSF)は例えばFeマトリックスでは~数10と報告されている<sup>4)</sup>。

著者らはこれを改善するためにHeガスを用いるグロー放電質量分析法を開発し、特に軽元素の励起に有効なプラズマであることを示した<sup>5,6)</sup>。

しかし、マトリックス元素(Fe)のイオン電流値(イオン強度)がArグロー放電時と比較して1桁以上低く、また、安定な放電を維持することが難しいプラズマであった。

そこで安定なグロー放電を維持できるように放電ガス導入システムおよび真空排気系を改良した、新しいHeグロー放電質量分析装置を開発し、鉄鋼中のガス形成元素の高効率イオン化に関する検討を行った。今回の改良点はマスフローコントローラによるガス流量の制御を行なったこと、またターボ分子ポンプをイオンレンズ制御用の電極部

(フィールスルー)を改造してイオン源チェンバーの後部に取り付けたことの2点である。

鉄鋼認証標準物質を用いて、安定したHeグロー放電におけるFeイオン強度に対する酸素のイオン強度比(IBR)が得られる条件を求めた。また、実験的に求めたRSF値を用いて微量酸素分析用鉄鋼標準物質を測定、補正定量し、認証値と良い一致を見た。

## 2. 実験方法

### 2.1 装置および測定条件

実験にはThermo Electron社製マルチガス導入グロー放電質量分析計VG 9000を使用した。質量分析計の測定条件をTable 1に示す。また、Fig. 1には新設計の真空排気システムのターボ分子ポンプとガス導入系のマスフローコントローラの外観を示す。通常のイオン源チェンバー後部に取り付けてあるフランジ部分(イオンレンズ制御用電極部が固定されている)を、約40 cm程度後方にベローズで引き伸ばし、その中間にHe排気に用いるターボ分子ポンプ(Edwards社製、EXT 555H/ISO160、He排気速度: 580 L/s)を設置した。イオン源との隔離のためにポンプ上部に手動ゲートバルブを取り付けた。放電ガス流量はマスフローコントローラで制御し、He用は~50 mL/min(桑名クリエイト社製、SFC480)で、Ar用の5倍の容量のものを設置し

Table 1. Operating conditions.

Mass spectrometer	Thermo Elemental VG 9000
Mass resolution	5000(m/Δm:5% at peak height)
Detector and integration time	Faraday cup, 160ms Daly multiplier-pulse counting, 200ms
Glow discharge	Constant current mode
Discharge current	3mA
Discharge voltage	2.5kV
Discharge cell	Mega flat cell
Discharge gas	He(99.9999%)
Pre-sputtering time	12.6ks(210min)
Sample mask	10mm(in diameter)

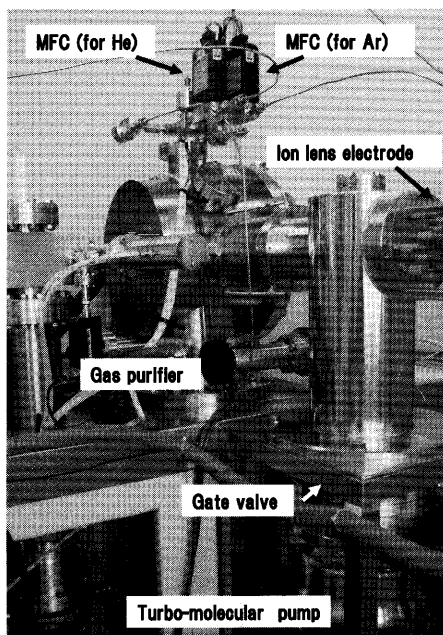


Fig. 1. Newly designed vacuum exhaust system and discharge gas introduction system.

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調整し、2.5kV-3mAとした。放電セルはディスク試料用のMega flatセルを用い、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He(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10mm用い、試料と陽極の絶縁には内径17mm、厚さ1mmのドーナツ型アルミナ板( $Al_2O_3$ )を用いた。イオン電流の検出・測定にはファラデー検出器およびデイリー検出器を用いた。各質量スペクトルは一定の質量範囲を低質量側から操作し、その測定60ポイントでの検出器の積分時間はファラデー検出器による測定では160ms、デイリー検出器による測定では200msで得ることとした。両検出器の感度校正はTa試料を測定して、デイリー検出器で測定した $^{180}Ta$ とファラデー検出器で測定した $^{181}Ta$ の同位体存在比<sup>7)</sup>補正後のイオン強度が同じになるデイリー検出器の計数効率を求めた。質量分解能(m/Δm:5% peak高さ)はファイナルスリットを絞り込み、約5,000に調整した。試料をイオン源チャンバーに挿入後、真空度の安定を待ってグロー放電を点灯し、

12.6ks(210min)の予備放電の間にイオンビームの調整、質量キャリブレーションなどを行った。酸素のIBR値はいずれも予備放電終了後、測定5回の平均値とした。

後述(3.3)のRSF値の算出と補正定量に内標準元素として用いるFe濃度が既知でない場合は全元素分析が必要となる。そこで、Fe濃度の迅速かつ非破壊測定をファンダメンタル・パラメータ(FP)/蛍光X線分析(XRF)で行うこととした。使用した蛍光X線分析計はフィリップス社製PW2400である。X線管球はエンドウィンドー型Rh対陰極(3kW)で印加電圧・電流、分光結晶等の測定条件はFPプログラムUniQuant(Ver.4)<sup>8)</sup>での一般的な使用方法に準拠した。試料ホルダーのマスク口径はφ27mmを使用した。各測定点での積分時間は4~12秒で各元素の分析線は全てKα線である。定量分析プログラムSuper-Q(Ver.4)で測定し、UniQuantで補正定量計算した。

また、比較分析に用いた酸素分析装置はLECO社製TC-600で、不活性ガス搬送融解/赤外線吸収法を測定原理とするものである。不活性ガス搬送融解法での試料の表面研磨に用いた電解研磨装置はミネルバ機器社製N-I型である。

## 2.2 試料および試料調製

実験に使用した鉄鋼認証標準物質はIARM CRMs (Analytical Reference Materials International, Inc., 米国)の28Bおよび30Bの2種で、その酸素認証値はそれぞれ0.0070質量%および0.0008質量%である。また、分析値の確認のために用いた微量酸素分析用鉄鋼標準物質は日本分析化学会より頒布されているJSAC 0111 ( $2.3 \pm 0.4 \mu\text{g/g}$ )である。不活性ガス搬送融解/赤外線吸収法による測定では検量線作成用試料として、鋼中ガス管理試料JSS GS-2b (14.6質量ppm)、GS-1d (35.4質量ppm)およびLECO 501-643 ( $10 \pm 2$ 質量ppm)を用いた。GD-MS測定での試料表面の前処理は湿式研磨、精密旋盤加工、電解研磨などが考えられるが、本研究では簡便性から研磨剤による鏡面研磨について検討した。研磨剤は材料の硬度に応じてアルミナ、シリカ、マグネシア、ダイヤモンドと使い分けるのが一般的であるが、予備実験で用いたアルミナ研磨とダイヤモンド研磨とにおいて、酸素のIBR値がほぼ一定となる予備放電時間に有意差が認められなかったことにより、次のような手順で前処理を行なった。AA系研磨布#120による乾式ベルト研磨を行った後、湿式研磨布#600で仕上げ、最後にアルミナバフ研磨(1μm)による鏡面仕上げをした。エタノール洗浄後、真空乾燥し、測定に供した。不活性ガス搬送融解/赤外線吸収法による酸素分析では表面汚染を電解液(組成:10%アセチルアセトン+1%テトラメチルアンモニウムクロライド+メタノール)中で、ステンレス鋼板を陰極として、電解電圧10V、電解時間300s(5min)の電解研磨を行い、洗浄後、風乾し、直ちに分析した。

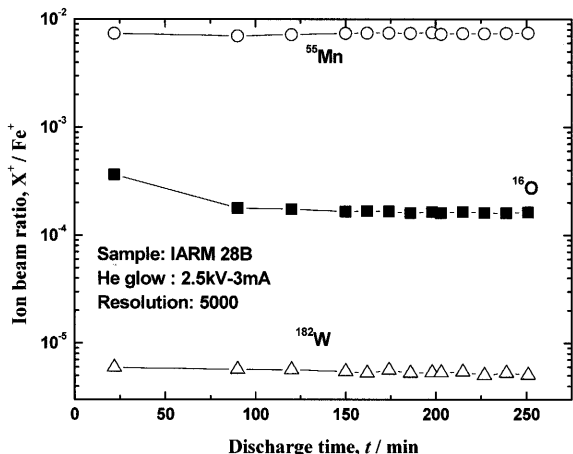


Fig. 2. Relation between discharge time and ion beam ratios of O, Mn and W obtained from IARM CRM 28B.

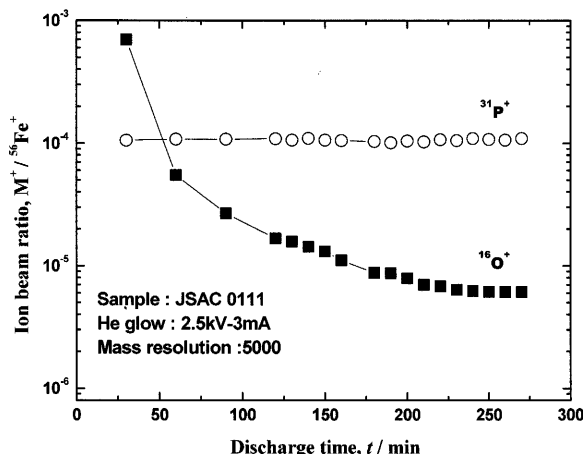


Fig. 3. Relation between discharge time and ion beam ratios of O and P obtained from JSAC CRM 0111.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 最適放電パラメータの検討

安定した放電を持続し、かつArグロー放電に匹敵するマトリックス(Fe)イオン電流値(イオン強度)が得られる条件を調べた結果、高電圧・高電流を印加することで、大きなFeイオン強度が得られることが分かった。放電電流3.0mAを維持し、かつターボ分子ポンプの補助排気に使用しているロータリーポンプ排気能力を考慮して、He流量を7.0~9.0mL程度とした結果、放電電圧は2.5kVとなった。この条件で、300min程度安定した放電を持続し、かつFeイオン強度もArグロー放電に匹敵する、 $7\sim 8 \times 10^{-10}$ A(ピーク高さ値)が得られた。なお、Arグロー放電の場合はAr流量が4.0mL程度であったので、Heグロー放電では2倍以上のガス導入が必要であることが分かった。

#### 3.2 予備放電時間

IARM CRM 28Bを陰極として、グロー放電を点灯し、放電電圧2.5kV、放電電流3.0mAを保持し、適当な間隔においてIBR値を測定し、その時の放電時間と各元素のIBR値との関係をFig. 2に示した。合金元素であるMn(図中○)、Crなどや微量不純物元素であるW(図中△)などのIBR値はその濃度レベルは大きく異なるものの、放電開始後20~270minの間でほぼ一定の値が得られている。一方、OのIBR値は放電開始後、漸次減少し、100min前後で安定した値(この場合はIBR値175)になった後、わずかに減少し、150~270minで一定の値(平均値163.6、標準偏差2.81)となった。これにより、数10質量ppm程度のO分析には150min以上の予備放電時間で十分ことが分かった。

更に超微量濃度域の試料に対応するため、シングル質量ppm程度の微量濃度試料の予備放電についても検討を行った。試料としてJSAC CRM 0111を用い、検討した結果をFig. 3に示した。IARM CRM 28Bとは異なり、150minを経過してもOのIBR値は更に減少傾向にあり、210~270min

Table 2. Relative sensitivity factors obtained by Daly detector for the analysis of oxygen by He/GD-MS.

	Sample	
	IARM 28B	IARM 30B
Certified O mass%	0.0070	0.0008
IBR obtained( $\times 10^{-6}$ )	163.3	17.76
Calculated RSF-values	0.439	0.461
Mean RSF	0.450	

で一定値(IBR平均値6.27, RSD 2.8%)となった。微量濃度域では210min以上の予備放電が必要であることが分かった。これらより、予備放電時間は210minとした。また、試料を前日より真空チャンバー内で保持することで予備放電時間の短縮を図ったところ、空気の巻き込みによるバックグラウンドが既に減少しているので、OのIBR値は速やかに低下したが、表面酸化層を除去し、OのIBR値が一定値に達するために必要な予備放電時間としては、両者に顕著な差異は認められなかった。

#### 3.3 相対感度係数(RSF<sub>X,Fe</sub>)

相対感度係数の算出には、内標準元素として用いるマトリックス(Fe)濃度 $C_s$ を考慮した次式を用いた。

$$(C_x/C_s) = RSF_{x,s} (I_x/I_s) \dots \dots \dots (1)$$

$C_x$ および $C_s$ の値はそれぞれO濃度およびFe濃度を表し、単位は質量%である。結果をTable 2に示した。本実験で得られた $RSF_{O,Fe}$ は0.450であった。なお、IARM 28Bおよび30Bの認証物質中のFe濃度はFP/XRFで求めた値を用いて計算した。

#### 3.4 スペクトル干渉

$m/z$  16, 17および18近傍に見られたスペクトル干渉についてそれぞれFig. 4~Fig. 6に示した。IARM CRM 28B程度のO濃度ではいずれの同位体の測定でも定量値に差が認められなかったが、JSAC CRM 0111のような微量濃度では $^{17}O$ のピークは判別が難しくなった。O濃度が数100質量ppm程度になると $^{16}O$ の測定ではイオン強度が大きくなり、

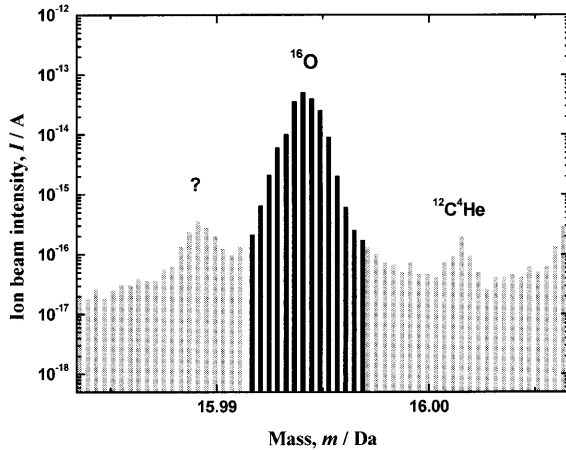


Fig. 4. Mass spectra of  $^{16}\text{O}^+$  and these of isobar species around them. Sample: IARM 28B, O: 0.0070 mass%.

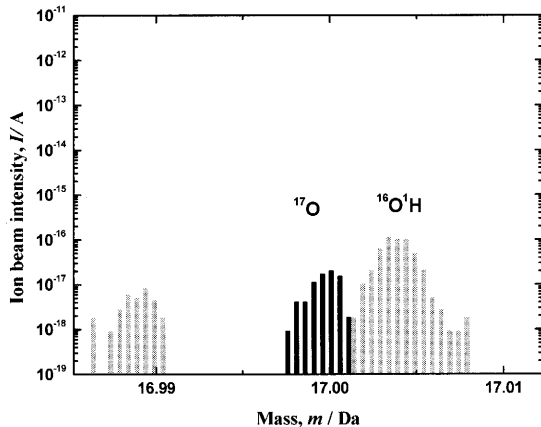


Fig. 5. Mass spectra of  $^{17}\text{O}^+$  and these of isobar species around them. Sample: IARM 28B, O: 0.0070 mass%.

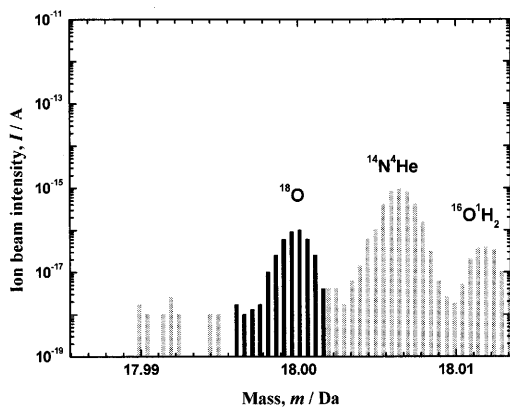


Fig. 6. Mass spectra of  $^{18}\text{O}^+$  and these isobar species around them. Sample: IARM 28B, O: 0.0070 mass%.

この値がデリー検出器による測定での限界値（ピーク高さ値で $1 \times 10^{-12}$  A程度）に近づくと検出器を保護する安全機構が働いて、ファラデー検出器による測定となるので、そのような場合には $^{16}\text{O}$ の代わりに $^{18}\text{O}$ を測定することで

Table 3. Comparison between He/GD-MS and chemical analytical values of ultra low oxygen content iron.

Element	Analytical values, $w$ (mass ppm)	
	He/GD-MS*	Chemical**
O	$2.70 \pm 0.09$	2.3, 2.9
	$2.73 \pm 0.22$	2.7, 2.4
	$2.77 \pm 0.12$	2.6, 2.6
	$2.49 \pm 0.20$	2.5, 2.5
	Mean: $2.672 \pm 0.108$	Mean: $2.56 \pm 0.18$

\* N=5

\*\* inert gas carrier impulse melting/infrared absorptiometric method.

対応できる。

### 3.5 実試料分析

Table 3にJSAC CRM 0111のGD-MS定量値および化学分析値を示した。化学分析値は不活性ガス搬送融解/赤外線吸収法による結果である。測定方法は約1gのブロック試料を2.2で示した電解液中で電解研磨、洗浄、風乾後、直ちに試料投入口に入れる。2重黒鉛のつぼを用い、フラックスとして、すず0.5gを添加し、4.5kW（約2050°C）で40s脱ガスし、試料を投入し、3.5kW（約1870°C）で積分時間を45sとして測定を行なった。化学分析値の8個のデータは2.9質量ppmを除いて全て許容差以内であり、それらの平均値は2.56質量ppmで標準偏差0.18質量ppm、相対変動係数(RSD)は7.2%であった。また、GD-MSでの定量値は5回繰り返し測定を、日を替えて4回行なった。FP/XRFで求めたFe濃度は97.6質量%であった。いずれの定量値の標準偏差は不活性ガス搬送融解/赤外線吸収法によるものと同程度であったが、定量値の平均値は認証値の上限值に近い値が得られた。

## 4. 結言

ヘリウムグロー放電質量分析法による鉄鋼中微量酸素定量法について検討した。得られた主な結果を以下に示す。

(1) 放電パラメータについて検討したところ、Arグロー放電におけるFeイオン強度に匹敵するイオン強度が得られる条件を設定することができた。

(2) スペクトル干渉について調べたところ、 $m/z$  16, 17, 18それぞれによる測定が可能であることが分かった。酸素濃度によって最適な測定同位体を選択することで対応できる。

(3) 補正定量に必要な酸素のFeに対する相対感度係数 $\text{RSF}_{\text{O,Fe}}$ は0.450と計算され、Arグロー放電時と比較して、約2桁程度高効率なイオン化が達成できた。

(4) 微量酸素定量用標準物質のGD-MS定量値は認証値あるいは不活性ガス搬送融解/赤外線吸収法による値と非常によく一致した。シングル質量ppm程度の微量酸素濃度域での分析精度はRSDとして10%以内であった。

本法は鉄鋼中の微量酸素定量に有効な励起法であり、鋼中ガス形成元素定量法として優れた分析法である。

文 献

- 1) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 776.
- 2) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 53.
- 3) K.Hoshino: *Met. Technol. (Jpn.)*, **71** (2001), 31.
- 4) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Yoshioka, T.Kimura and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 666.
- 5) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Kimura, T.Hobo and T.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 742.
- 6) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 575.
- 7) J.Emsley: *The Elements*, 2nd Ed., Oxford University Press, (1990), 185.
- 8) UniQuant, Version 4, User Manual, by Omega Data Systems bv, Neptunus 2, NL-5505 Veldhoven, The Netherlands.