

グロー放電質量分析法による金属マグネシウム中の酸素定量

菊田 江美*・浅野 比*²・菊地 正*²

Determination of Oxygen in Magnesium by Glow Discharge Mass Spectrometry

Emi KIKUTA, Hitoshi ASANO and Tadashi KIKUCHI

Synopsis : In the present experiments, preferable results were obtained by applying glow discharge mass spectrometry (GD-MS) for quantitative analysis of oxygen in magnesium. The relative sensitivity factor (RSF) method was applied for measurements, since there was no standard material for magnesium analysis. Removal of the surface oxygen contaminants was investigated before the Mg specimen measurements. It was clarified that 5000 s of pre-discharge period was required to remove surface oxygen for both of pin shape and disk shape samples. As a result, the oxygen contents of the pure Mg and re-dissolved Mg were obtained as 9 ppm and 26 ppm, respectively. In order to check the results obtained by GD-MS measurements, charged particle activation analysis was also applied for the same specimens. The oxygen contents of the pure Mg and re-dissolved Mg were obtained as 12 ppm and 26 ppm, respectively with this method. On the basis of the results, GD-MS is possible technique for oxygen analysis in Mg and its alloys with high sensitivity.

Key words: magnesium; oxygen; glow discharge mass spectrometry; charged particle activation analysis.

1. 緒言

近年、様々な分野で、軽量、高機能材料の必要性が高まっている。軽金属の実用金属材料としては、アルミニウムやマグネシウムがあげられる。特に、マグネシウムは、実用金属材料の中で最も軽い金属であることから、急速に用途が増加している。また、マグネシウムは比強度・比剛性・切削性・耐くぼみ性・寸法安定性・リサイクル性などの優れた特長を示し、デジタルビデオカメラ・ノートパソコン・ミニディスク・携帯電話・PHSなどの電気機器、携帯機器の筐体などに用途が広がりつつある。また、マグネシウムは、地球環境保全の立場から、プラスチックに代わる環境に優しい材料として注目されている。さらに、マグネシウムは海水中に、金属元素としてナトリウムの次に多く含有され、その量は約1.3 g/Lである。このようにマグネシウムはわが国で将来的に唯一自給可能な金属材料と云える。これらマグネシウム基合金は、今後種々の領域に使用され、益々需要が増大することが予想される。一般に金属材料中のガス成分は材料の物理的、化学的性質に悪影響を及ぼす。マグネシウムも同様に材料中に含有するガス成分が材料特性に影響を与えると考えられるため、その含有量を把握することは重要である。しかしながら、これらマグネシウム中のガス成分、特に酸素定量法は、現在の処、簡便迅速な分析方法が確立されておらず早急な分析法の確

立が望まれている。

従来、マグネシウム中の酸素分析は、蒸留でマグネシウムを除去後、残渣中の酸素を真空融解法で定量する方法^{1,2)}、化学的に残渣中のマグネシウムを定量して間接的に酸素を定量する方法^{3,4)}、特殊な金属浴を使用するガス分析方法⁵⁾、黒鉛カプセルを使用するガス分析方法⁶⁾、塩化水素気流中の炭素還元で生成する一酸化炭素を定量する方法⁷⁾、硫化水素気流中で試料を加熱し生成する水を定量する方法⁸⁾、³²Pで標識した三臭化リン法⁹⁾、Grignard試薬でマグネシウムを溶解し、残渣中のマグネシウムを定量することで間接的に酸素を定量する方法¹⁰⁾などが用いられている。しかしながら、これらの方法は、毒性・腐食性の高い塩化水素、硫化水素、三臭化リンを取り扱うため注意を要し、³²Pで標識した三臭化リンは更に放射性のために問題がある。Grignard試薬法では、完全な脱酸素、脱水など試薬精製に問題があり、また、生成したマグネシウムアルキルハライドの分解で高値を与えるおそれが多い。炭素還元反応を用いたガス分析法において、酸化マグネシウムの炭素還元は、Gibbsの自由エネルギーによる熱的考察¹¹⁾から、ほぼ2150K以上の加熱温度を要するが、マグネシウムの沸点は1370Kである。直接法は特殊金属浴を使用して反応温度の低下、蒸発の抑制を図っても実際的な効果は乏しく、マグネシウムの蒸発量が多く、Getter作用のために分析は困難である。

平成 18 年 6 月 20 日 受付 平成 18 年 10 月 23 日 受理 (Received on June 20, 2006; Accepted Oct. 23, 2006)

* 東京理科大学理学研究科 (Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka Shinjuku-ku Tokyo 162-8601)

* 2 山口東京理科大学基礎工学部 (Faculty of Science and Engineering, Tokyo University of Science, Yamaguchi 756-0884)

本研究では、グロー放電質量分析装置(glow discharge mass spectrometer, GD-MS)によるマグネシウム中の酸素分析法について検討した。

現在の処、金属マグネシウム中の酸素含有量に関し、既知量の試料が存在しないため、本研究に先立ち基礎的検討法として荷電粒子放射化分析法(charged particle activation analysis, CPAA)にて目的試料である金属マグネシウム中の酸素定量を検討し、GD-MSとの比較検討試料とした。

2. 実験

2.1 試料及び試料形状

分析試料は、純マグネシウム原料(大同特殊鋼製)とこれを再溶解したもの二種類を用いた。試料の化学組成をTable 1に示す。純マグネシウム原料および溶解インゴットはFig. 1のように調製し、それぞれピン状(2×2×15 mm)およびディスク状(2×20×20 mm)に加工したものを耐水研磨紙(#400~#2000)で研磨し、酸で洗浄したものを分析に供した。CPAAではディスク状の試料のみについて検討した。

2.2 装置

荷電粒子の照射には、住友重機機械工業製サイクロトロン370型を用いた。測定条件はTable 2に示した。本法では $[^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}]$ の核反応にて試料中の酸素を放射化し、生成した ^{18}F から発生する消滅 γ 線の減衰(半減期: 109.73 min)を測定した。またここでは比較標準試料として SiO_2 を用いた。

Table 1. Chemical composition of pure magnesium.

Mg	Al	Si	Mn	Fe	Zn	Cu	Ni
>99.95	0.003	0.005	0.008	0.0036	0.0028	0.0025	0.0007

wt%

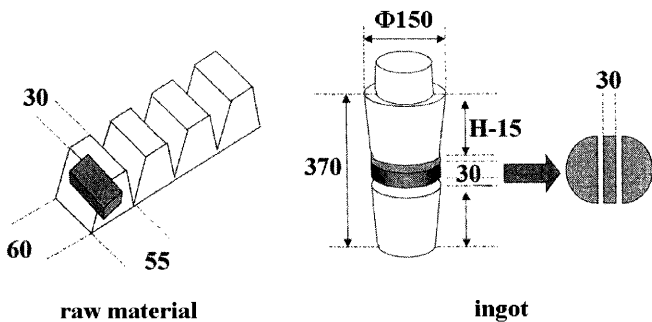


Fig. 1. Preparation of magnesium sample.

Table 2. Analytical condition for CPAA.

Sample	Analytical sample Magnesium	Standard specimen SiO_2 plate
Irradiation current	0.5 μA	0.5 μA
Irradiation time	10 min	1.0 min
Cooling time	2 hour	20 hour
Surface treatment	Etching by acid	—
Analysis	Nondestructive	Nondestructive
Measurement time	5 min	5 min
Measurement number of times	150 min × 8 times	250 min × 12 times

GD-MSにはグロー放電二重収束型質量分析計(Thermo Electron, VG9000)を用いた。測定条件はTable 3に示した。

3. 結果と考察

3.1 CPAAによる測定

Fig. 2および3には比較標準試料である SiO_2 について検

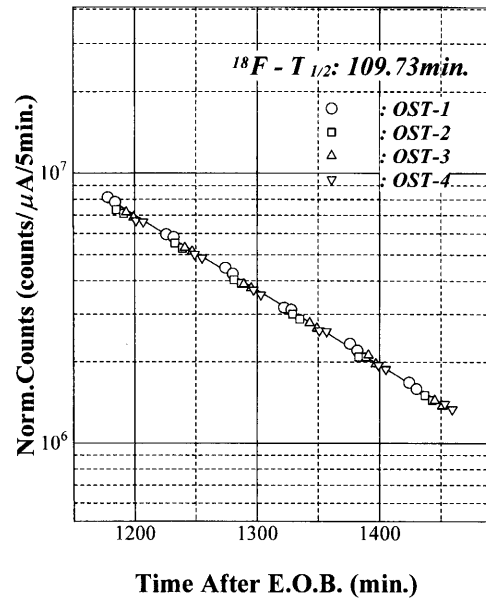


Fig. 2. Analytical result of SiO_2 .

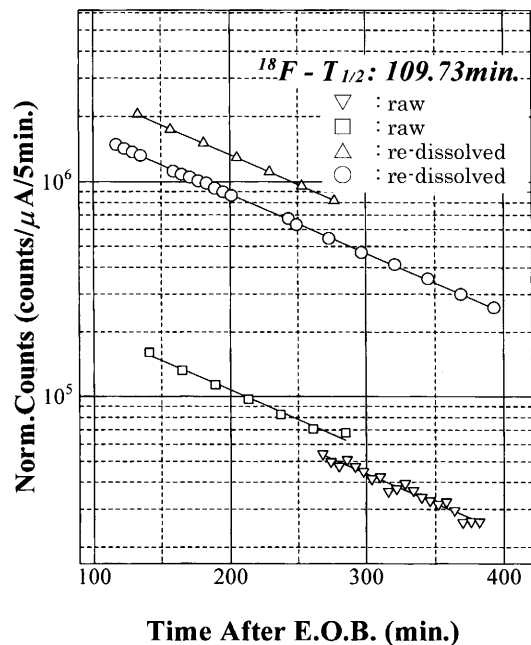


Fig. 3. Analytical results of magnesium.

Table 3. Analytical condition for GD-MS.

Sample shape	Pin	Disk
Ion source	Mega cell	Mega flat cell
Discharge condition	2 mA, 1 kV	3 mA, 1 kV
Discharge range	6-7 mm	10 mm ϕ
Mg intensity	2.3×10^{-10} A	6.8×10^{-10} A
Mass resolution	>3600	>3200

Table 4. Analytical results by CPAA (Nondestructive).

	Pure Mg	Re-dissolved Mg
Pretreatment	Etching with waterproof abrasive paper, acid cleaning	
Etching depth	22 μm	
Analysis	Nondestructive	
Oxygen concentration	59 ppm	58 ppm

Table 5. Analytical results of pure Mg and re-dissolved Mg by CPAA (Destructive).

	Pure Mg	Re-dissolved Mg
Pretreatment	Etching with waterproof abrasive paper, acid cleaning	
Etching depth	37 μm	
Analysis	Destructive	
Oxygen concentration	12 ppm	26 ppm

討した結果およびマグネシウムに関し検討した結果をそれぞれ示した。ここでは、表面汚染酸素を取り除く目的で、エッチング厚を22 μm で試みたが、純マグネシウムと再溶解マグネシウムの酸素量はそれぞれ59 ppmおよび58 ppmとなり差が出なかった。(Table 4)そこで次にエッチング厚を37 μm に掘り下げ、表面汚染酸素を除去した。また、定量目的元素以外の放射能の影響を除去するため化学分離を併用する破壊分析に変更した。その結果、エッチング厚を37 μm とすることで表面汚染酸素が除去されたため、純マグネシウムおよび再溶解マグネシウム中の酸素量はそれぞれ12 ppmおよび26 ppmとなり、バルク中酸素の定量が可能となった。(Table 5)マグネシウムは空気酸化しやすいため、十分なエッチングが必要であることが分かった。

3.2 GD-MSによる測定

Fig. 4~7に純マグネシウム及び再溶解マグネシウム中の酸素をGD-MSにより測定した結果を示す。これは縦軸にマグネシウム濃度を100としたときの酸素濃度比、横軸にはスパッタリング時間(s)をとったものである。なお検量線には、マグネシウムの標準物質が存在しないため、酸素濃度既知の鉄鋼標準試料を用いた。ここでは、予備放電後、酸素の強度が一定になるまで放電を続けながら繰り返しデータを取り込み、表面汚染酸素を調べた。その結果、スパッタリング開始直後は、酸素濃度が高値を示したが、一定のスパッタリング深さに達すると濃度比に変化が見られなくなった。例えば、Fig. 7に示した再溶解ピン試料では、表面をイオン化しスパッタリングした結果、2000秒あたりまでは表面汚染酸素が多く存在していると考えられる。これより、酸素を定量する際には、5000秒以上のスパッタリングが必要であることが分かった。以上の測定結果をTable 6にまとめた。

Table 5および6より純マグネシウムおよび再溶解マグネシウム共に酸素定量値は良く一致しており、GD-MSの妥当性が確認できた。

今回、GD-MSを用いた分析でもCPAAの時と同様に表面汚染酸素の除去が重要であることが明確となった。これより、表面汚染酸素を取り除き測定することで、GD-MS

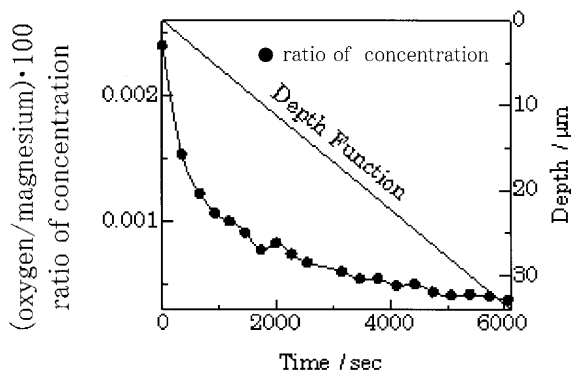


Fig. 4. Pure magnesium (disk type).

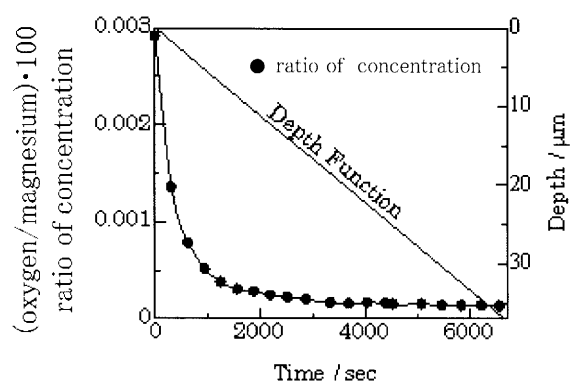


Fig. 5. Re-dissolved magnesium (disk type).

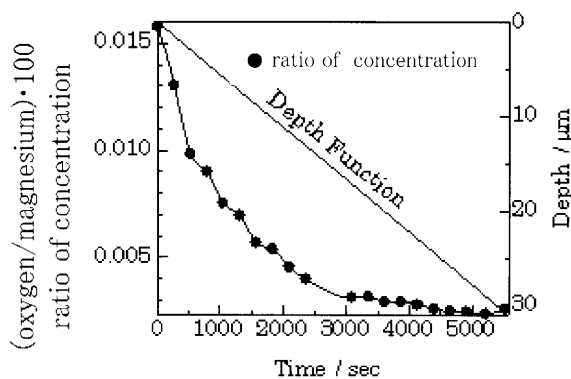


Fig. 6. Pure magnesium (pin type).

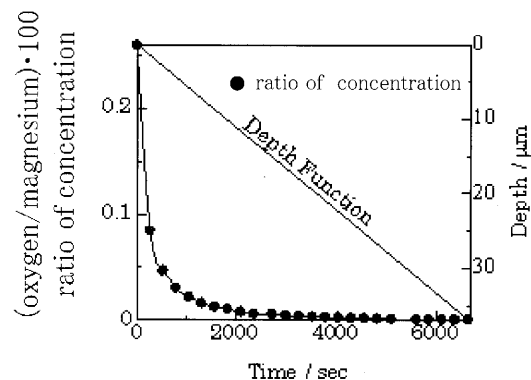


Fig. 7. Re-dissolved magnesium (pin type).

Table 6. Analytical results of pure Mg and re-dissolved Mg by GD-MS.

	Pure Mg (ppm)		Re-dissolved Mg (ppm)	
	Disk	Pin	Disk	Pin
Mg	1.0×10^6	1.0×10^6	1.0×10^6	1.0×10^6
C	59.96	27.65	196.9	39.53
O	8.917	9.114	25.64	25.95
Al	178.4 (190.8)	244.7 (244.2)	99.41 (103.2)	145.8 (143.4)
Si	611.1 (658.3)	710.4 (734.1)	498.8 (516.5)	760.5 (736.7)
Mn	237.6 (248.1)	305.4 (306.5)	198.0 (201.4)	233.1 (227.0)
Fe	24.81 (27.36)	33.76 (32.91)	14.23 (16.44)	20.83 (28.56)
Ni	9.798 (11.94)	13.70 (12.88)	5.919 (5.875)	8.175 (9.709)
Cu	11.38 (12.11)	13.93 (13.89)	8.391 (8.661)	10.05 (13.94)
Zn	62.48 (65.04)	44.18 (50.57)	62.85 (68.51)	61.334 (72.57)

(average value)

による定量値はCPAAでの定量値とほぼ一致した値が得られることがわかった。

4. 結論

本研究では、GD-MSによるマグネシウム中の酸素定量法について検討した。その結果、スパッタリングにより表面汚染酸素を除去することで酸素分析が可能であることが

わかった。また、本法で得られた値をCPAAによる定量値と比較したところ、分析値はほぼ一致し、本法の妥当性が示唆された。CPAAは信頼性の高い分析法であるが、装置を有する施設は限られており、分析には長時間を要する。しかしながら今回、GD-MSにより検討を行った結果、CPAAと同程度の結果が得られたことから、本法はマグネシウム中の酸素定量のための有用な分析法になり得るものと結論される。

文 献

- 1) R.Berry, J.A.Walker and R.E.Johnson: *UK. AEA DEG Rept.*, 111 (C), (1960), 12.
- 2) B.D.Holt and H.T.Goodspeed: *Anal. Chem.*, **34** (1962), 374.
- 3) E.D.Malikowa and Z.M.Turovtseva: *Trudy Komissii Anal. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Geokhim. i Anal. Khim.*, **10** (1960), 103.
- 4) V.V.Rodyakin, A.E.Andreev, A.M.Bragin, A.I.Boiko and A.V.Riganelovich: *Zavodskaya Laboratoriya*, **30** (1964), 1203.
- 5) T.A.Izmanova and E.M.Chistyakova: *Sbornik Trudov Tsentral'nogo Nauchno-Issledovatel'skogo Instituta Chernoi Metallurgii*, **49** (1966), 94.
- 6) A.Colombo and E.Rodari: *Anal. Chim. Acta*, **49** (1970), 584.
- 7) N.Oda, K.Norishima and M.Kubo: *Bunseki Kagaku*, **11** (1962), 526.
- 8) H.Hartmann, W.Hofmann and G.Strohl: *Z. Metallkd.*, **49** (1958), 461.
- 9) H.Lepetit: Thesis, Univ, Lyons, 1965; *Nucl. Sci. Abstr.*, 20, 476 No. 3878, (1966).
- 10) N.Oda and S.Sawabe: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **59** (1956), 1445.
- 11) O.Kubachewski, E.L.L.Evans and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 4th ed., Pergamon Press, London, (1967), 409, 401.