

# ヘリウムグロー放電イオン源における 高効率イオン化に対する一考察

伊藤 真二\*・小黒 信高\*・小林 剛\*

Consideration of Highly-efficiency Ionization Using Helium Glow Discharge Ion Source

Shinji ITOH, Nobutaka OGURO and Takeshi KOBAYASHI

**Synopsis :** High-effective ionization during ferrous analyses using a He glow-discharge ion source was investigated. The respective relationships between the ionization potential ( $I_p$ ) of each element and various ionic strengths were studied in detail for He glow discharge and Ar glow discharge. The energies of the helium metastable atom ( $\text{He}^m$ ) is 1910 kJ/mol (19.80 eV) and 2022 kJ/mol (20.96 eV). It is presumed that  $\text{He}^m$  contributes to creation of doubly-charged and singly-charged ions. Results show that numerous doubly-charged ions are generated by He glow discharge. If this ratio is greater than that of an internal standard element Fe, the RSF-value becomes greater than 1 (the ionic strength ratio decreases). Furthermore, with elements having  $I_{p2}$  of more than approximately 18 eV, e.g., Ni, As, P, and C, the relative ionic strength of doubly-charged ion with respect to the singly-charged ion is only several percent at the highest. Consequently, the RSF-values approach unity (1). High-effective ionization by glow discharge is dependent upon the type of discharge gas, the matrix (internal standard element) and analyzing element, the presence of spectral interference, RSF-value, and other factors.

**Key words :** He glow discharge; Ar glow discharge; relative ion population.

## 1. 緒言

グロー放電質量分析法(GD-MS)で用いられているワーキングガスはアルゴン(Ar)が一般的である。Arグロー放電では試料中に存在する元素とArで形成するアーガイドイオン(argide ion;  $\text{MAr}^{n+}$ ;  $n>1, 2$ )と呼ばれる複合分子イオンの存在が示されており<sup>1)</sup>, スペクトル干渉などの影響を避けるためにネオン(Ne)など異種ガスによる研究も行われている。著者らはグロー放電での高効率なイオン化を目指してワーキングガスとしてヘリウム(He)を用いるHeグロー放電について、いくつかの検討を行ってきた<sup>2-4)</sup>。特にArグロー放電において、ペニングイオン化をもたらすArの準安定原子( $\text{Ar}^m$ )のエネルギー(11.53, 11.72 eV)より第1イオン化ポテンシャル( $I_{p1}$ )が高い、炭素(C), 窒素(N), 酸素(O)などの、いわゆるガス形成元素についてはHeグロー放電ではArグロー放電に比較して1~2桁感度向上を達成できた。しかし、その他の元素について見ると、全ての元素に対して効率的なイオン化が促進されているのかと言うと必ずしもそうではなくて、バナジウム(V)などいくつかの元素ではRSF値が大きくなった(相対的なイオン強度比の減少)。また、Arグローでは4~5という数字が報告されている銅(Cu)については逆にRSF値が1に近づいてくるような結果が得られた。

本研究ではArグロー放電でRSF値の大きい元素、例え

ばCuと、1より小さい元素、例えばVなどが、Heグロー放電では、どのような変化をするのか、詳細な検討を行った。これらの元素を対象にした理由としては、CuおよびVの $I_{p1}$ がそれぞれ745.4 kJ/mol<sup>5)</sup> (7.725 eV)および650 kJ/mol<sup>5)</sup> (6.737 eV)で、マトリックスである鉄(Fe)の759.3 kJ/mol<sup>5)</sup> (7.869 eV)よりも低いエネルギーで1価イオンが生成できるにもかかわらず、予備実験で得られたCuおよびVのRSF値はそれぞれ4.5および0.5と大きく異なる値であることによる。以下に詳細に報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 装置および測定条件

実験にはサーモエレメンタル社製マルチガス導入仕様/グロー放電質量分析装置VG 9000を使用した。グロー放電

Table 1. Operating conditions.

Mass spectrometer	Thermo Elemental VG 9000
Mass resolution	5000(m/ $\Delta m$ :5% at peak height)
Detector and integration time	Faraday cup, 160ms Daly multiplier-pulse counting, 200ms
Glow discharge	Constant current mode
Discharge current	3mA(He), 2mA(Ar)
Discharge voltage	2.5kV(He), 1kV(Ar)
Discharge cell	Mega flat cell
Discharge gas	He(99.9999%), Ar(99.9999%)
Pre-sputtering time	3.6ks(60min)
Sample mask	12mm(in diameter)

質量分析計の測定条件を Table 1 に示す。グロー放電は定電流モードで操作し、He および Ar それぞれのマスフローコントローラによりガス流量を制御することで放電電圧を調整し、He グロー放電では 2.5 V–3 mA、Ar グロー放電では 1 kV–2 mA とした。この放電条件で、He グロー放電および Ar グロー放電において得られる Fe のイオン電流値（ピーク高さ値）は  $10^{-10}$  A レベルになる<sup>4)</sup>。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 (BN) 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%) および Ar (99.9999%) を用いた。ディスク試料の試料マスク（タンタル (Ta) 製：陽極の一部）は内径  $\phi 12$  mm を用い、試料と陽極の絶縁には内径  $\phi 20$  mm、厚さ 1 mm 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カップ（ファラデー検出器）およびデイリー光電子増倍管・パルス計数器（デイリー検出器）を用いた。各質量スペクトルは 1 回の走査（160 ms あるいは 200 ms / チャンネル）で得ることにした。質量分解能 ( $m/\Delta m$ : 5% ピーク高さ) は約 5000 に調整した。試料をイオン源チャンバーに挿入し、真空度が安定した後、グロー放電を点灯し、3.6 ks (60 min) の予備放電を行った。内標準元素 Fe のイオン電流値（イオン強度）に対する各元素のイオン強度の比 (IBR)  $M^+/Fe^+$  はいずれも予備放電終了後、測定 5 回の平均値とした。

2.2 試料および試料形状

実験に用いた試料は、いずれもディスク試料で NIST SRMs 1261a, 1262b, 1263a および 1767 の 4 種を用いた。試料調整は測定面をジルコニア系研磨布 (#120) による乾式ベルト研磨を行なった後、アルミナ (1  $\mu m$ ) による鏡面研磨仕上げをした。アルコール洗浄後、真空乾燥し、測定に供した。

3. 実験結果および考察

3.1 イオン強度

Table 2 に NIST SRM 1263a を用いて Ar グロー放電

(Table 2 上段) および He グロー放電 (同下段) で測定された各元素のイオン強度（ピーク面積積分強度）を示した。Ar グロー放電ではアルミニウム (Al), Cu, 砒素 (As) などの 2 価イオンは検出されていないが、V, マンガン (Mn), Fe では 1 価イオン強度の 1% (パーミル) 程度が検出されている。1 価イオンから更に 1 個電子を奪い取るのに必要なエネルギー、すなわち第 2 イオン化ポテンシャル ( $IP_2$ ) が低いランタン (La) ではその値は 5% と大きな値であるが、これはイオン生成に関する既報<sup>9)</sup> の値と同様な結果であった。

一方、Ar グロー放電では 2 価イオンが検出されなかった Al, Cu, As の He グロー放電におけるそれぞれの元素の 2 価イオン強度の測定結果は、1 価イオン強度に対して Al で約 6%, Cu および As では約 1% であり、Ar グロー放電での V, Mn および Fe と同程度であった。

これに対して V, Mn および Fe, これらの 3 元素の 2 価イオンのそれぞれの元素の 1 価イオン強度に対する相対強度はそれぞれ 26, 34 および 25% という結果であり、La の 35% に匹敵するほど、多量の 2 価イオンが検出された。

3.2 相対感度係数 (RSF<sub>X,Fe</sub>)

NIST SRMs 1261a, 1262b, 1263a および 1767 で得られた測定イオン強度に基づいて、次式に示す相対感度係数 (RSF) 値を算出した。

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

$C_X$  および  $C_S$  の値は、それぞれ分析元素濃度および Fe 濃度を表し、単位は質量% である。また、 $I_X$  および  $I_S$  はそれぞれ同位体比補正された分析元素および Fe のイオン強度を表す。Fig. 1 に Ar グロー放電および He グロー放電で得られた結果を示した。それぞれのグロー放電で 4 種類の NIST SRMs の測定で得られた各元素の RSF 値について、Ar グロー放電での C の RSF 平均値は 3.507、相対標準偏差 (RSD (%)) は 6.0、He グロー放電では同じく 0.726、5.5 であった。また、Cu では Ar グロー放電では RSF 平均値 5.159、RSD は 2.9、He グロー放電ではそれぞれ 1.937、6.3 であった。

Table 2. Integrated ion beam intensity obtained by Ar glow and He glow discharge.

Element		1st IP(eV)*	2nd IP(eV)*	Certified (mass %)	M <sup>+</sup> (A)	M <sup>2+</sup> (A)	M <sup>2+</sup> /M <sup>+</sup>
<sup>27</sup> Al	Ar	5.989	18.828	0.24	2.22×10 <sup>-12</sup>	n.d.	-
	He				2.32×10 <sup>-11</sup>	1.51×10 <sup>-13</sup>	0.00653
<sup>51</sup> V	Ar	6.74	14.65	0.31	5.37×10 <sup>-12</sup>	2.66×10 <sup>-15</sup>	0.0005
	He				2.22×10 <sup>-11</sup>	5.79×10 <sup>-12</sup>	0.26
<sup>55</sup> Mn	Ar	7.435	15.64	1.50	1.00×10 <sup>-11</sup>	6.80×10 <sup>-15</sup>	0.00068
	He				7.93×10 <sup>-11</sup>	2.67×10 <sup>-11</sup>	0.338
<sup>56</sup> Fe	Ar	7.87	16.18	94.4*2	8.24×10 <sup>-10</sup>	1.52×10 <sup>-13</sup>	0.00018
	He				4.76×10 <sup>-9</sup>	1.18×10 <sup>-9</sup>	0.249
<sup>63</sup> Cu	Ar	7.726	20.292	0.098	1.42×10 <sup>-13</sup>	n.d.	-
	He				4.10×10 <sup>-12</sup>	4.14×10 <sup>-15</sup>	0.00101
<sup>75</sup> As	Ar	9.814	18.634	0.010	2.72×10 <sup>-14</sup>	n.d.	-
	He				2.57×10 <sup>-13</sup>	3.71×10 <sup>-16</sup>	0.00143
<sup>139</sup> La	Ar	5.577	11.06	0.0006	1.02×10 <sup>-14</sup>	5.38×10 <sup>-16</sup>	0.0523
	He				1.23×10 <sup>-14</sup>	4.27×10 <sup>-15</sup>	0.346

Sample: NIST SRM 1263, \*: Ref. 5, \*2: estimated values, n.d.: not detected

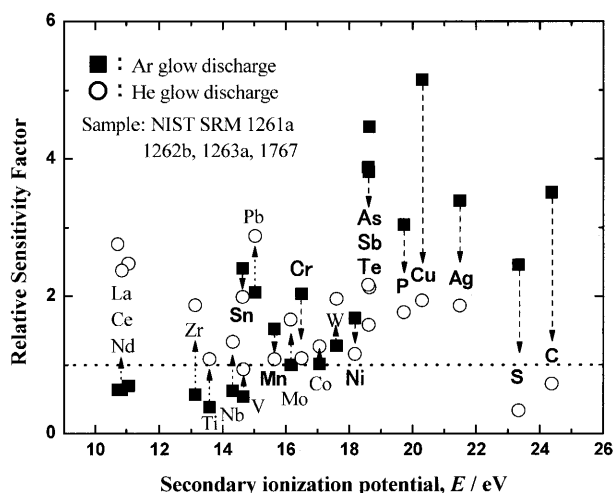


Fig. 1. Correlation between RSF-values and secondary ionization potentials of each elements. Sample: NIST SRM 1261a, 1262b, 1263a, 1767; ○: He glow discharge, ■: Ar glow discharge.

Al, けい素(Si)など一部の元素はHeグロー放電ではフェラデー検出器の測定で、デイリー検出器で測定したArグロー放電のRSF値と直接的な比較にはならないが、RSF値のばらつきの大きさは、いずれもRSDで2~8%であった。

ヘリウムの準安定原子( $\text{He}^m$ )のエネルギーは1910  $\text{kJ/mol}^{(5)}$  eV (19.80 eV)および2022  $\text{kJ/mol}^{(5)}$  (20.96 eV)であり、この $\text{He}^m$ が1価イオンのみならず、2価イオンの生成に寄与するものと考えらるならば、これらのエネルギー以下の元素の2価イオンの相対強度は大きくなるものと思われる。約18 eVと $\text{He}^m$ のエネルギーよりも若干低い値であるが、まさにFig. 1に見られるように、クロム(Cr)、すず(Sn)など一部の元素を除いて、Heグロー放電においては2価イオンが多量に生成し、その割合が内標準元素Feのものより大きい場合はRSF値が大きく(見掛けの相対イオン強度が小さく)なっている。一方、 $I_{p2}$ がおおよそ18 eV以上の元素、例えばニッケル(Ni)、As、りん(P)、Cなどでは2価イオンの相対強度は前述のように高々数%程度であり、結果として

RSF値が大きく1に近づいたものと思われる。

このようにグロー放電での最適なイオン化は放電ガス、マトリックス元素および目的元素の $I_{p1}$ および $I_{p2}$ などの物理定数によって一義的に決定することはできない。マトリックス元素と分析元素、スペクトル干渉の有無、RSF値、放電ガスの種類などが、高効率なイオン化達成の選択肢になるものと思われる。

#### 4. 結言

ヘリウムグロー放電質量分析法による鉄鋼分析におけるHeグロー放電およびArグロー放電によるイオン生成について調べた。主な結果を以下に記す。

(1) 補正定量計算に用いるRSF値は内標準元素および分析元素のそれぞれの1価イオンおよび2価イオンの生成量によって変化した。

(2) Heグロー放電はC, N, Oなど、第1イオン化ポテンシャルの大きい、いわゆるガス形成元素に対しては高効率なイオン化が促進されている。

(3) 第2イオン化ポテンシャルがおおよそ18 eV以下の元素に対しては2価イオンの生成が促進されることにより、測定する1価イオンが減少し、相対的にRSF値が大きくなったものと考察した。

#### 文 献

- 1) N.Jakubowski and D.Stuewer: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **335** (1989), 680.
- 2) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 742.
- 3) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 575.
- 4) S.Itoh, N.Oguro and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 406.
- 5) J.Emsley: *The Elements*, 2nd Ed., Oxford University Press, (1990), 57, 177.
- 6) S.Itoh, R.Hasegawa and M.Amano: *Mater. Trans., JIM*, **41** (2000), 346.