

ヘリウムグロー放電質量分析における 鉄鋼中窒素の相対感度係数

伊藤 真二*・小黒 信高*・小林 剛*

Relative Sensitivity Factor of Nitrogen in Steel by Helium/Glow Discharge-Mass Spectrometry

Shinji ITOH, Nobutaka OGURO and Takeshi KOBAYASHI

Synopsis : We have already reported that, in argon glow discharge-mass spectrometry, relative sensitivity factors (RSF) for nitrogen are different among various steel samples. In this paper, the RSF was measured in detail when helium was employed as the plasma gas, and further RSFs for other elements such as carbon were also checked. 30 disk-shaped standard reference samples used in this experiment comprised four different groups depending on their chemical compositions, including stainless steel of Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials (JSS CRMs). The sample surfaces were prepared up to a mirror-polishing with alumina (1 μm). The preliminary discharge time was set to be 120 min, as considering the results of preliminary experiments. The average RSF-value obtained for different alloy groups were 0.990–1.314 in the helium ion source, whereas the values were 11.03–28.69 in the argon ion source, indicating that their variations were much smaller in the case of helium. Variations of RSF-value for other elements were expressed as the RSDs of less than 6%. When using the helium ion source, the analytical result of nitrogen for actual samples, BS CRM 12B, well agree with the corresponding certified values. Reproducibility of analytical values for minor and trace elements was within 3%, except for the 4.5% of boron.

Key words: He glow discharge; nitrogen; relative sensitivity factors.

1. 緒言

グロー放電質量分析法(GD-MS)では内標準元素として用いるマトリックス元素の、鉄鋼の場合はFe、イオン強度が 10^{-9} Aレベル以上であれば、後述の二つの検出器を用いることにより、微量元素のイオン強度として 10^{-18} Aレベルの信号を精度よく検出・測定することは容易である。これが、ダイナミックレンジが9桁以上と言われる所以である。GD-MSでは放電ガスとしてArを用いるのが一般的である。Arが用いられている理由としては6N程度の高純度ガスの入手が容易であり、またイオン化の重要なプロセスの一つであるペニングイオン化をもたらすArの準安定原子(Ar^m)の寿命が長く、そのエネルギー $1112.5\text{ kJ/mol}^{-1}$ (11.53 eV)¹⁾, $1130.8\text{ kJ/mol}^{-1}$ (11.72 eV)¹⁾が多くの元素の第1イオン化ポテンシャル(IP_1)より高いことがあげられる。しかし、放電ガスの2原子分子イオン(Ar_2^+)によるSeに対する干渉や放電ガスとマトリックスあるいは合金元素が形成するアーガイドイオン(MAr^+)と呼ばれる複合分子イオンが出現し、その多くは分析元素に対して深刻なスペクトル干渉を起こすことが良く知られている²⁾。また、材料分析で要望されているC, N, Oなどガス形成元素の微量濃度領域での定量分析では、これらの元素の IP_1 が Ar^m より高いので十分なイオン強度を取得することができなかった。

そこで、どのようにすればそれらの元素のイオン強度を増大させることができるかを検討してきた。Heの IP_1 は $2372.3\text{ kJ/mol}^{-1}$ (24.587 eV)¹⁾でその準安定原子(He^m)のエネルギーは $1910.4\text{ kJ/mol}^{-1}$ (19.80 eV)¹⁾および $2022.3\text{ kJ/mol}^{-1}$ (20.96 eV)¹⁾であり、Neを除くすべての元素の IP_1 より高い。また、その多原子分子イオン(He_n^+ ; $n>2$)、例えば m/z 12および m/z 16で見ると、 $^4\text{He}_3^+$ および $^4\text{He}_4^+$ はそれぞれ分析元素Cの $^{12}\text{C}^+$ およびOの $^{16}\text{O}^+$ よりもわずかに高質量側に出現することから、一般的に用いられている質量分解能、4000程度で分離可能である、など多くの利点を有する。Heを放電ガスとするHe/GD-MSを用いることで、これらの元素を高効率にイオン化できることを示した^{3,4)}。

GD-MS定量分析では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。正確な定量分析にはマトリックス毎のRSF値が必要不可欠である。既報⁵⁾のArグロー放電による鉄鋼中CおよびN分析において、Cについては鋼種の違いによる差異が認められなかったが、NのRSF値についてステンレス鋼、高速度鋼、工具鋼などの鋼種の違いによる差異が認められた。その原因を追究するため、EPMAによる組織観察を行った結果、(Ti, Nb)NおよびAlNなど窒化物やMnSなど硫化物やW, Mo

などを含有する複合炭化物が観察されたが、偏りを説明できる明瞭な差異は確認できなかった。そのため、Arグロー放電でNの定量では鋼種ごとのRSF値の適用が不可欠であった。

本研究では鉄鋼中のN定量において、Heグロー放電では鋼種ごとのRSF値に差がなく、RSF平均値を使用することができるのか、多鋼種の測定や放電痕の観察など詳細な検討を行った。併せてCなど他の元素のRSF値について同様に調べ、それらを適用した実試料分析結果についても以下に報告する。

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レクトロン社製マルチガス導入仕様のグロー放電質量分析装置VG 9000を使用した。GD-MS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用のマスフローコントローラによりガス流量(8~9 mL/min)を制御することで放電電圧を調整し、2.5 V-3 mA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φ12 mmを用い、試料と陽極の絶縁には内径φ20 mmのドーナツ型Al₂O₃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160 ms、デイリー検出器による測定では200 msとした。質量分解能(m/Δm: 5%ピーク高さ)はファイナルスリットを絞込み、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、徐々に電圧を印加することでグロー放電を点灯し、120 minの予備放電を行った。各元素の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。

比較分析としてフィリップス社製PW2400によるXRF分析を行った。取得した蛍光X線測定データはDe Jonghが開

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	7.2ks(120min)
Sample mask	12mm(in diameter)

発したファンダメンタル・パラメータ(FP)プログラムUni-Quant(Ver.4)⁶⁾で処理、定量した。グロー放電後の試料表面の観察には表面粗さ計(小坂研究所製SE-30K)を使用した。表面粗さ計測の標準物質には深さ標準値7.6 μmのポリプロピレンプレートを使用した。

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JSS CRM 506-4~511-4(強靱鋼シリーズ), JSS CRM 600-6~605-6(工具鋼シリーズ), JSS CRM 606-8~611-8(高速度鋼シリーズ), JSS CRM 650-6~655-6(ステンレス鋼シリーズ)およびJSS CRM 650-8~655-8(ステンレス鋼シリーズ)の4鋼種30試料で既報⁵⁾と同一のものである。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、Al₂O₃(1 μm)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 予備放電時間の影響

放電パラメータを2.5 kV-3 mAとして各元素のIBR値と放電時間との関係を調べた。その一例としてステンレス鋼JSS CRM 650-6の結果をFig. 1に示す。図中(▽)で表わした合金成分CrおよびNi(図中△)や少量成分であるC(図中□)の、何れの元素も60 min経過以降ほぼ一定の値を示したが、図中(●)で表わしたN(0.023 mass%)のIBR値は放電開始後、直線的に減少し、ほぼ一定となるまでには120 minを要した。高速度鋼など他の鋼種でも100~120 minとほぼ同様な結果であった。これらにより、予備放電時間は120 minとした。なお、放電パラメータについては既報⁴⁾で示したようにArグロー放電に匹敵するマトリックスイオン強度が得られる条件を用いた。

3.2 放電痕の形状

グロー放電後の試料表面の観察は表面粗さ計を用いて測

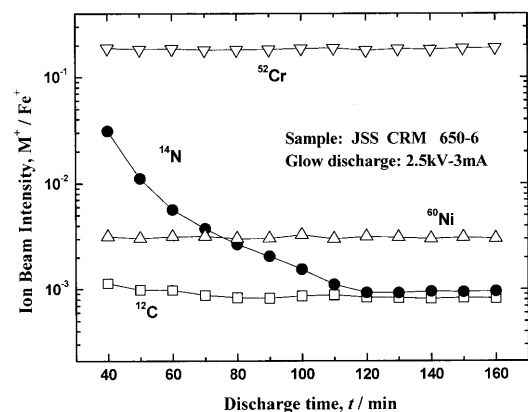


Fig. 1. Relation between discharge time and ion beam ratios of C, N, Cr and Ni obtained from JSS CRM 650-6.

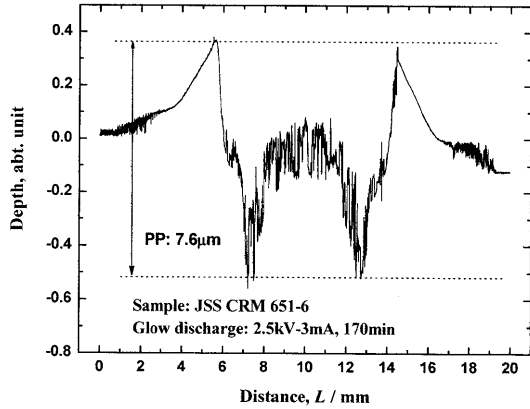


Fig. 2. Sputtered depth profile of stainless steel JSS CRM 651-6, with helium glow discharge.

定した。170 min 放電後の JSS CRM 651-6 の結果を Fig. 2 に示す。内径 $\phi 12$ mm の Ta マスクの周辺部約 1.5 mm 程度内側が極端に掘れており、その最大深さはおよそ $5 \mu\text{m}$ で、掘られた試料粒子が周辺部に堆積しているのが分かる。中央部はほとんど掘れていない。ディスク試料の多層膜など、深さ方向分析では平坦なクレーターを形成させるために、イオン強度を犠牲にして放電電圧を低くすることが示されている⁷⁾。本研究ではイオン強度を重視したのでこのような結果が得られた。

3.3 相対感度係数 (RSF_{x,s})

全試料 30 個について、各元素のイオン強度を用いて、次式で表わされる RSF 値を算出した。

$$(C_x/C_s) = \text{RSF}_{x,s} \times (I_x/I_s) \dots\dots\dots (1)$$

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 はそれぞれ分析元素および Fe のピーク面積イオン強度を表し、いずれも同位体比¹⁾補正を行なった値である。Fig. 3 に ¹⁴N, Fig. 4 に ¹³C, Fig. 5 に Mn の結果を示す。いずれの図も横軸は各元素の認証値 (表示値)、縦軸はそれぞれの元素の Fe に対する RSF 値を表わす。Fig. 3 の N の結果を見ると、鋼種ごとの RSF 平均値は、強靱鋼 (図中 ■) の 0.990 から高速度鋼 (図中 ▲) の 1.314 まで変化し、また、その変動は RSD で高速度鋼の 6.1% から工具鋼の 10.1% まで変化している。全試料 30 個の RSF 平均値は 1.164、その変動は RSD で 12.1% という結果が得られた。既報の Ar グロー放電による分析で、鉄鋼標準試料 IARM-CRM 152A および 157A の 2 個と自家製試料 (CN1~CN3) 3 個の測定で求めた RSF 平均値は 26.34、RSD は 1.1% であり、それを用いて補正計算した試料 30 個の GD-MS 定量値とそれぞれの認証値から計算した回帰分析結果では、回帰線の勾配は工具鋼 1.205、高速度鋼 2.226 であり、強靱鋼 1.068、ステンレス鋼 0.918 などと大きく異なる値であった⁵⁾。すなわち、各鋼種での N の RSF 値は 11.03 (回帰線の勾配 2.226 に相当) ~ 28.69

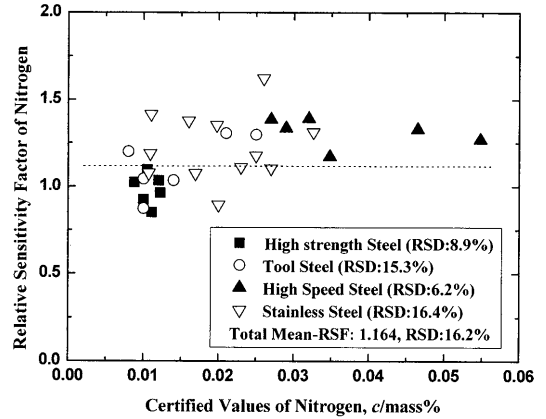


Fig. 3. Relation between certified values and RSF-values of nitrogen in iron matrix obtained by He/GD-MS.

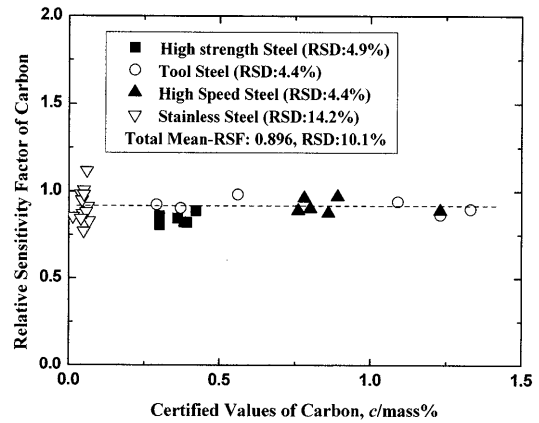


Fig. 4. Relation between certified values and RSF-values of carbon in iron matrix obtained by He/GD-MS.

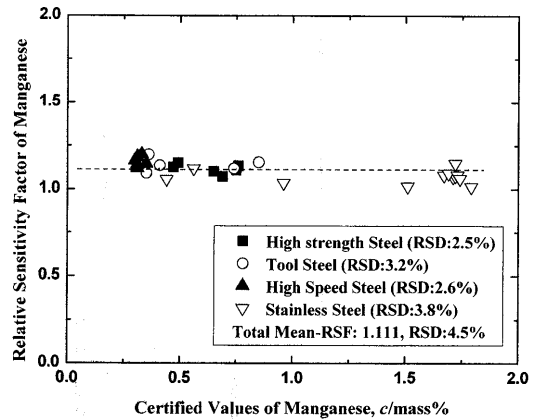


Fig. 5. Relation between certified values and RSF-values of manganese in iron matrix obtained by He/GD-MS.

(0.918 に相当) までの値となった。

本研究では鋼種間での差異は Ar グロー放電での結果に比べて明らかに小さくなった。RSF 平均値の変動は若干大きいですが、全試料の RSF 平均値 1.164 を用いて、後述の実試料分析を試みた。

次に Fig. 4 の ¹³C はいずれもデイリー検出器による測定

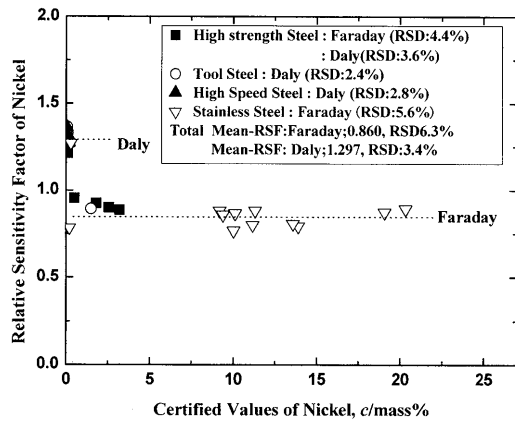


Fig. 6. Relation between certified values and RSF-values of nickel in iron matrix obtained by He/GD-MS.

結果であり、強靱鋼 (図中■), 高速度鋼 (図中▲) および工具鋼 (図中○) のそれぞれのRSF平均値の変動はRSD(%)で4.4~4.9%であり, 同じ試料の¹²Cのファラデー検出器による測定でのRSF平均値の変動, RSDで約4%という結果と同等のものである。しかし, ステンレス鋼(▽)ではデイリー検出器のRSF平均値は0.916で, 平均値自体は他の3鋼種のものと同様であったが, その変動は14.2%と大きな値であった。全試料30個のRSF平均値として0.896, RSD 10.1%が得られた。

また, Fig. 5のMnの結果で, 各鋼種のRSF平均値は強靱鋼1.116, 工具鋼1.140, 高速度鋼1.159およびステンレス鋼1.070で, それらの変動はRSDで強靱鋼の2.5%からステンレス鋼の3.8%と小さく, また全試料のRSF平均値1.108の変動もRSDで4.4%と良好な値であった。

Fig. 6にNiの結果を示した。試料中のNi含有量の少ない一部のステンレス鋼や工具鋼, 高速度鋼でのデイリー検出器による測定でのRSF平均値は1.297で, 既報 (Arグロー放電)^{3,8)}で示されている, ファラデー検出器によるRSF平均値0.860との間に明瞭な感度差が見られた。分析試料のNi含有量に応じてそれぞれの検出器のRSF平均値を用いることで対応することができる。

その他の元素についてもRSF平均値の変動はRSDでおおよそ6%以下という結果が得られた。Table 2に本研究で得られた各元素の検出器ごとのRSF値と低合金鋼4個を用いたのHeグロー放電およびArグロー放電で得られたRSF値を参考値として示した。何れの元素も両検出器それぞれで良い一致が見られている。

3.4 実試料の分析

実試料分析では4鋼種30試料の測定で得られたRSF平均値を用いて定量計算を行うこととし, 低合金鋼標準試料BS CRM 12Bの定量分析結果をTable 3に示す。ただし, Cについてはm/z 12の測定結果である。FP-XRFによる結果も併記した。測定5回でのNならびにCなどの分析元素の, 何れのHe/GD-MS定量値は認証値と非常に良く一致した結

Table 2. Relative sensitivity factors for the analysis of steels by He/GD-MS.

Element	Relative sensitivity factor (RSF _{x,c,u})			
	This study		Reference*	
	Daly detector	Faraday detector	He glow	Ar glow
B	-	-	0.508	1.141
C	0.896(¹³ C)	0.747(¹² C)	0.726(Faraday)	3.507
N	1.164	-	-	-
Si	-	0.863	-	1.971
P	1.587	-	1.764	3.042
S	0.296	-	0.337	2.458
Ti	-	-	1.085, 0.991(Faraday)	0.382
V	0.912	0.798	0.935, 0.830(Faraday)	0.541
Cr	-	1.253	1.167(Faraday)	2.091
Mn	-	1.111	1.087	1.472
Fe	=1	=1	=1	=1
Co	-	-	1.269	1.014
Ni	1.297	0.860	0.801(Faraday)	1.677
Cu	1.883	1.065	1.937, 0.961(Faraday)	5.159
As	-	-	2.129, 1.787(Faraday)	4.466
Zr	-	-	1.870	0.565
Nb	1.482	-	1.452, 1.251(Faraday)	0.584
Mo	1.647	1.589	1.657	1.029
Sn	-	-	1.988	2.407
Sb	-	-	2.168	3.879
Te	-	-	1.579	3.814
La	-	-	2.476	0.695
Ce	-	-	2.376	0.636
W	1.938	-	1.963	1.276
Pb	-	-	2.429	2.057

* RSF-values used were obtained by using NIST SRM 1261~1263, 1767.

Table 3. Analytical results of chill-cast Low alloy steel BS CRM 12B.

Element	Ion Beam Ratio ×10 ⁶	He/GD-MS values, w(mass %)	Certified values, w(mass %)	FP-XRF values, w(mass %)
B*	3.316	0.00016±0.000007	<0.0002	-
C	13426	0.96±0.026	0.95	-
N	149.6	0.0157±0.00052	0.0141	-
Si	4360	0.361±0.0064	0.365	0.35±0.0034
P	76.03	0.0115±0.00013	0.010	0.015±0.0009
S	305.3	0.0086±0.00005	0.010	n.d. ³
Ti*	644.2	0.067±0.0012	0.055	0.054±0.0008
V	1101	0.096±0.0027	0.105	0.110±0.0016
Cr	13585	1.63±0.011	1.58	1.65±0.0084
Mn	640.1	0.0737±0.0012	0.081	0.077±0.0039
Fe	1000000	95.8	Bal	96.9
Co*	177.8	0.0216±0.0003	0.023	0.035±0.005
Ni	1067	0.132±0.0027	0.127	0.106±0.0069
Cu	744.5	0.122±0.0010	0.116	0.113±0.0039
As*	7.744	0.0016±0.00004	0.002	n.d. ³
Zr*	30.82	0.0055±0.00017	0.005	0.005±0.0015
Nb*	1006	0.143±0.0027	0.156	0.165±0.0047
Mo	1976	0.311±0.0074	0.30	0.240±0.0034
Sn*	134.1	0.0255±0.0004	0.024	0.025±0.0032
Sb*	77.51	0.0161±0.0003	0.014	0.002±0.0001
Te*	125.1	0.0189±0.0003	0.02 ²	0.019±0.0052
La*	34.95	0.0081±0.00008	0.007 ²	n.d. ³
Ce*	93.95	0.0213±0.0002	0.020	0.010±0.0022
W*	53.93	0.0100±0.0003	0.014	n.d. ³
Pb*	14.29	0.0033±0.00007	0.004	n.d. ³

*: RSF-values used were obtained by using NIST SRM 1261~1263, 1767.

*2: uncertified elements, information values.

*3: not detected

果が得られた。更に、分析精度について見ると、CrやMoなどの合金成分についてはFP-XRFが優れているが、少量成分及び微量成分の分析精度は、He/GD-MSではRSDでBの4.5%を除いて何れも3%以内であり、FP-XRF結果のそれと比較して優れた値であった。

4. 結言

本研究では、かつてArグロー放電で報告したグロー放電質量分析法による鉄鋼中の窒素定量におけるRSF値の鋼種による偏りについて、Heグロー放電ではそれらが認められるのかどうか、また、併せて各元素のHeグロー放電でのRSF値はどのような値になるのか、鉄鋼認証標準物質4鋼種30個を測定して求めた。

本研究により得られた結果の概要を以下に示す。

(1) Nの鋼種ごとのRSF値は0.990~1.314という結果であったが、この差異はArグロー放電における差異（回帰線の勾配、0.918~2.226から計算したRSF値11.03~28.69）と比べて明らかに小さくなった。Heグロー放電の高効率イオン化が示されると共にNのRSF値は鋼種ごとではなく、RSF平均値の使用が可能であることが示された

(2) NのRSF平均値で補正した実試料のNのGD-MS定

量値を、認証値と比較した結果、満足行く結果が得られた。更に少量および微量成分のGD-MS定量値を認証値およびFP-XRF値と比較した結果、いずれとも良く一致し、その繰り返し分析精度はRSDでBの4.5%を除いて何れも3%以内であった。これら分析精度は既報⁹⁾のArグロー放電によるニッケル基合金分析で示された、微量成分のP (P; 0.003 mass%, RSD; 4.04%)およびS (S; 0.005 mass%, RSD; 3.08%)を除いて、RSD 2.5%以内という結果と同等なものであった。

文 献

- 1) J.Emsley: *The Elements*, 2nd Ed., Oxford University Press, (1990).
- 2) N.Jakubowski and D.Stuewer: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **335** (1989), 680.
- 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) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Yoshioka, T.Kimura and T.Kobayashi: *Mater. Trans. JIM*, **41** (2000), 516.
- 6) UniQuant, Version 4, User Manual, by Omega Data Systems bv, Neptuneus 2, NL-5505 Veldhoven The Netherlands.
- 7) T.Tamura, T.Yano, R.Fushimi and S.Imai: Abstracts of the 42nd Japan Society for Analytical Chemistry, (1993), 353.
- 8) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 776.
- 9) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Kobayashi and R.Hasegawa: *Bunseki Kagaku*, **45** (1996), 529.