論説

Paper

グロー放電質量分析法による元素分析

坂 貴^{*1}, 山口美香^{*2}, 伊藤清孝^{*3}

Elemental Analysis by Glow Discharge Mass Spectrometry

Takashi Saka, Mika Yamaguchi, and Kiyotaka Ito

Synopsis

The Relative sensitivity factors (RSFs) of many elements in Fe, Ni, Cu, Al and Ti-based metals or alloys were determined with reference to the respective matrices using pin-shaped and disk-shaped samples. The RSFs of the elements that were obtained for both the Fe-matrix and another matrix were compared. There was a strong correlation between the RSFs for the Fe-matrix and each of the other matrices and the proportional coefficients were determined for the Ni, Cu, Al and Ti matrices using the method of least squares. Then, all the RSFs for these matrices were multiplied by the respective proportional coefficients. These RSFs can be regarded to have been determined with reference to Fe. Matrix dependence of the RSFs was not recognized. However, the RSF of Al matrix is larger than the RSF in the case of element in the relevant matrices. The RSFs of Al in the respective matrices have been determined at different concentrations. The RSFs of Al depend on the concentration. These are larger for larger concentrations. On the other hand, the RSFs of Fe, Ni, Cu and Ti do not show such a clear dependence on the concentration as Al. The results show that there is a possibility that a non-linear process affect the ionization of elements in glow discharge mass spectrometry.

1. 緒 言

近年, バルク材料の微量分析法としてグロー放電質量分析法 (Glow Discharge Mass Spectrometry, 以下 GDMS) が用いられている^{1,2)}。GDMS は, 試料セルと導電性のある試料の間にグロー放電を生じさせ, そのプラズマのイオンによりスパッタされた試料元素をプラズマ中でイオン化して質量分析器に取り出す分析法である。以下の優れた特徴を有することより, 微量分析法として広く活用されている。

- (1) 安定したイオン源が得られることより, 再現性が高い。
- (2) 検出感度が ppb レベルであり, 極微量の元素分析が可能である。
- (3) ダイナミックレンジが 9 桁と広く, ppb オーダーから % オーダーの含有率範囲を同時に分析できる。
- (4) 前処理が複雑で時間を要する化学分析法に比べ, 迅速な分析が可能である。
- (5) 元素によるイオン化効率の差が小さい

特に (1) ~ (4) は金属材料中の未知の成分元素の迅速測定を可能とする極めて優れた特徴である。また, (5) の特徴により, 後で述べる相対感度係数が整備されていないマトリックス内の成分元素の対してもオーダー程度の定量値を得ることが出来る。

一方, 欠点として

- (1) プラズマによるスパッタを用いるため, 空間分解が悪く, 局所分析が行えない。
- (2) 導電性の試料にしか適用できない。
- (3) 化学分析法に比べて定量精度が悪い。

が挙げられる。この中で (1) および (2) は鉄鋼バルク材料を扱う限りほとんど問題にはならない。(3) の定量精度に関しては正確な定量分析には今後も化学分析法が用いられることは間違いない。しかし, GDMS の定量精度の向上により, 化学分析で行われていた分析が GDMS で行われるようになる可能性も考えられ, 定量精度の向上は GDMS の大きな課題である。

2001 年 8 月 10 日受付

* 1 大同工業大学電子情報工学科, 工博 (Dr., Eng., Department of Information Engineering, Daido Institute of Technology),

* 2 ㈱大同分析リサーチ (Daido Bunseki Research, Inc.), * 3 大同特殊鋼㈱技術開発研究所 (Research & Development Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)

GDMS による定量分析では、目的元素とマトリックス元素のイオン電流強度を測定しそのイオン電流強度比 (Ion Beam Ratio, 以下 IBR) を求める。定量値は IBR を相対感度係数 (Relative Sensitivity Factor, 以下 RSF) で補正して求める。このため、精密な定量解析には正確な RSF の値が必要である。GDMS の分析装置は VG Isotopes 社より VG9000 が市販されている。多くの研究機関でこの装置を用いたデータが蓄積されつつある。これらのデータは同じメーカーの同じ放電セルを用いた結果で相互比較が可能であり、GDMS 分析法の発展とくに定量精度の向上に大きく寄与している。これまで多くの研究グループにより、Fe 基材料を中心に各種のマトリックス材料について RSF が求められている¹⁻¹²⁾。また、放電条件・試料形状などの RSF への影響の解明あるいは RSF の理論的な検討も行われている¹²⁻²⁶⁾。しかし、GDMS 分析では、試料のスパッタリング、スパッタされた中性原子のイオン化、イオンのプラズマ中での拡散、などの複雑な過程を経て質量分析器に取りこまれる。このため、RSF に影響を与える因子は多数あり、これらの因子による影響を統一的に扱った理論はなく、多くのパラメータを用いて測定値を説明する試みを中心である。したがって、今後の実験では、これらの因子のそれぞれが RSF にどのような影響をどの程度与えるかを解明することが、RSF の理解さらに GDMS による精度の高い分析に必要なと思われる。

我々は既に RSF に影響を与える要因の 1 つとしてマトリックスの影響を Fe 基、Ni 基、Cu 基、Al 基および Ti 基金属を用いて調べたが^{11,26)}、その過程で Al の RSF が濃度に依存することが明らかになった。ここではその結果を述べ、その理由を検討する。

2. 実験方法

2.1 装置

用いたグロー放電質量分析装置は、二重収束型 F.I. Elemental Analysis (旧 VG Isotopes) 社製 VG9000 である。イオン源はピン状試料用放電セル (メガセル) と平板状試料用放電セル (メガフラットセル) を用い、分析時は液体窒素でセルを冷却した。グロー放電は定電流モードで行い、放電電圧の設定は導入する超高純度 Ar ガス (99.9999% 以上) のガス圧を調整して行った。加速電圧は 7.8kV である。

検出器はデイリーフォトマルチプライヤーおよびファラデーカップであり、イオン電流が小さい場合 ($10^{-19} \sim$

10^{-13} A) にはデイリーフォトマルチプライヤーを、大きい場合 ($10^{-13} \sim 10^{-9}$ A) にはファラデーカップを用いた。両検出器の感度の校正は、予め不純物の少ない純 Ti 試料の弱い ^{50}Ti のピークの強度を両検出器を用いて測定し、ファラデーカップに対するデイリーフォトマルチプライヤーでの強度比を算出して行った。1 スキャンのスキャンポイントは 60ch、スキャンステップ毎の電圧変化は 0.186V であり、各スキャンポイントでの積分時間をファラデーカップの場合は 160msec/ch、デイリーフォトマルチプライヤーの場合は 200msec/ch に設定した。質量分解能 (5% Valley: M/M) が 4000 以上になるように幅 25 μm のディファイニングスリットを使用してイオンビームを調整した。測定値は 5 回の連続繰り返し測定での平均値を用いた。

2.2 試料

試料のマトリックスは Fe, Ni, Cu, Al および Ti であり、市販試料を用いた。Fe および Ni 基試料については一部大同特殊鋼(株)で溶解した試料も用いた。含有量は市販試料については認証値を、溶解した試料については大同特殊鋼(株)での化学分析値を用いた。同一母材よりピン状試料および平板状試料を切り出した。ピン形状は太さ 2mm 角、長さ 20mm であり、平板状試料は 20mm 径以上のディスク形状である。試料はエタノールおよび蒸留水で洗浄後、温風乾燥し測定に供した。ピン形状では Ar プラズマ中の長さによって RSF が影響を受けるため^{18,23)}、プラズマに晒される部分が $\sim 7\text{mm}$ になるように試料を取り付けた。

2.3 放電条件の決定

平板状試料およびピン状試料を用いた場合のそれぞれの放電条件のイオン電流強度への影響を調べ、安定したイオン電流の得られる条件を求めた。試料は Fe 基の社内溶製試料を用いた。ピン状試料の場合には 2.0mA, 0.9kV の条件を採用し、平板状試料では径 12mm のマスクを用いて、2.5mA, 0.8kV の放電条件を採用した。

2.4 相対感度係数の算出

RSF はイオン電流強度比と含有率の比率を示すものであり、次式で定義される²⁾。

$$RSF_x = (C_x \cdot Abd_x / C_s \cdot Abd_s) / (I_x / I_s) \quad (1)$$

ここで添字 x および s はそれぞれ分析元素およびリファレンス元素 (基準とする元素であり、ここではマトリックス元素) を表わし、 I はイオン電流強度、 Abd は同位体の自然存在比であり、 C は含有率 (質量%) である。

それぞれのマトリックス材料において、複数の試料に対してイオン電流強度比 I_x/I_s を測定し、横軸イオン電流強度比および縦軸 C_x/C_s のグラフより原点を通る検量線を作成し、その傾きを RSF とした。また、RSF の濃度依存性を調べる場合にはそれぞれの試料に対して (1) 式をそのまま適用してそれぞれの試料ごとに RSF を算出した。なお、RSF は各同位体について測定した。

3. 結果および考察

3.1 分析精度の検討

各マトリックス材料に対するピン形状および平板形状における RSF 測定値を Table 1 に示す。また、得られた RSF を適用したときの定量値の正確さを調べた。定量値 ($Anal_x$) は次の (2) 式より算出した。

$$Anal_x = (I_x / Abd_x) \cdot RSF_x / \left(\sum_m (I_m / Abd_m) \cdot RSF_m \right) \quad (2)$$

ここで m は成分値が 1% 以上の主要成分元素を示し、分母の積算は主要成分元素すべてについて行った。含有率のレベルを 1-10ppm, 10-100ppm, 100ppm-0.1% および 0.1%-1% に分け、各レベル毎に定量値と認証値（あるいは化学分析値）を比較した。各マトリックスにおける相対誤差の絶対値の平均をレベル毎に Fig. 1 に示す。Ni 基（平板状試料）の 0.1-1% 含有率で大きな誤差が認められるものの、今回求めた RSF を適用することにより、数 ppm も含有量の微量成分についても平均の相対誤差でほぼ 20% 以内の正確さが期待できる。なお、3.3 で RSF に濃度依存性があることを議論するが、ここでは RSF が濃度に依存しないと仮定した。また、Fig.1 ではピン状形状と平板状試料での差は認められないが、この点も次節でさらに詳しく議論する。

3.2 相対感度係数のマトリックス依存性

RSF のマトリックス依存性を調べるために、各マトリックス元素を基準として求めた RSF を、Fe を基準とした値に変換することを検討した。通常、各マトリックス材料中の Fe の RSF で各元素の RSF を規格化する方法が用いられる。しかし、この方法では Fe の RSF の誤差が一様にすべての元素に影響し、系統的な誤差になる。また、Fe の RSF が求められていないマトリックス材料については適用出来ない。このため、Fe 基材料と Fe 以外の 4 種類のそれぞれのマトリックス材料に共通して含まれる元素の RSF を比較した。Fe 基材料と Ni 基材料における RSF の比較を

Fig.1. Averaged of magnitudes of relative errors of analyzed values for different orders of concentrations. (a) pin-shaped samples and (b) disk-shaped samples.

Fig. 2 に示す。Fig. 2 で各元素の RSF は原点を通る直線の近傍に分布する。これらの点が原点を通る直線で表されると仮定し、最小二乗法によりその傾きを求めた。同様に、Cu 基、Al 基および Ti 基材料についても、ピン状および平板状試料ごとに各マトリックス材料について傾きを求めた。この傾きの値により、Ni 基、Cu 基、Al 基および Ti 基材料において求めたすべての元素の RSF を補正し、Fe を基準とした RSF とした。結果を Table 2 に示す。それぞれのマトリックス材料におけるマトリックス元素の RSF は Table 2 で太字のイタリック体で示されている。この値は前述の傾きの大きさである。Table 2 の RSF において、ピン状試料および平板状試料のいずれにおいても、特定のマトリックスでの系統的な偏差はない。したがって、これらの 5 つのマトリックスに関しては RSF のマトリックス依存性は認められない。マトリックス依存性が認められなかったため Table 2 には、マトリックス間で平均した RSF

Table 1. Relative sensitivity factors for pin-shaped and disk-shaped samples, the references being the respective matrices.

Shape	PIN					DISK				
Matrix	Fe	Ni	Al	Cu	Ti	Fe	Ni	Al	Cu	Ti
⁹ Be				0.846					0.661	
¹¹ B	1.452	0.923		0.744		1.276	1.034		1.317	
¹² C	4.993	3.342			10.046	3.811	2.354			
²⁴ Mg	1.362	0.826	0.498	1.090		1.122	0.856	0.443	0.896	
²⁷ Al	1.171	0.714	0.210	1	1.784	1.146	0.768	0.261	1	1.910
²⁸ Si	2.503		0.300	0.976	4.495	1.880		0.391	1.060	
³¹ P	4.170		0.686	1.866		3.019		0.750	1.751	
³² S	3.044		0.733		6.379	2.773		0.835		
⁴⁴ Ca		0.249				0.518	0.285		0.281	
⁴⁸ Ti	0.382	0.302			1	0.513	0.360		0.332	1
⁵¹ V	0.472	0.373		0.391	1.469	0.567	0.437		0.465	1.444
⁵² Cr	2.030	1.737	0.464	1.740	4.524	2.052	1.472	0.527	1.304	3.813
⁵⁵ Mn	1.292	0.968	0.509	1.130	3.917	1.392	1.128	0.432	0.966	3.060
⁵⁶ Fe	1	0.779	0.314	0.680	2.496	1		0.285	0.687	2.113
⁵⁹ Co	0.825	0.689	0.239	0.590		0.834	0.643	0.214	0.574	
⁵⁸ Ni		1	0.360				1	0.350		
⁶⁰ Ni	1.396		0.361	0.896	2.935	1.397		0.353	0.828	2.697
⁶³ Cu	4.627	3.510	1	3.106	9.857	3.988	2.995	1	2.215	8.645
⁶⁵ Cu	4.561	3.264		3.100	9.764	3.890	2.849		2.208	8.481
⁶⁶ Zn	4.656	3.753	1.472	3.650		3.540	2.812	1.206	2.820	
⁶⁸ Zn		3.877	1.475				2.946	1.179		
⁶⁹ Ga		1.637		2.763			1.934		2.111	
⁷¹ Ga		1.587		2.815			1.882		2.112	
⁷⁵ As	6.620	3.906	1.170	2.541		4.861	2.427	1.054	2.037	
⁷⁷ Se	4.114	1.850		1.822		3.167	1.805		1.635	
⁸² Se				1.674					1.487	
⁹⁰ Zr	0.529	0.405		0.547		0.756	0.465			
⁹¹ Zr		0.397		0.486	1.408	0.641	0.458			1.641
⁹³ Nb	0.605	0.393				0.806	0.460			
⁹⁵ Mo	1.161	0.880		0.807		1.396	0.837		0.674	
⁹⁸ Mo				0.812					0.705	
¹⁰⁰ Mo	0.945			0.882	2.734	1.102			0.745	2.241
¹⁰⁷ Ag	3.793	2.414	1.356			3.644	2.550	1.086		
¹⁰⁹ Ag	4.367	2.458	1.350	2.477		3.744	2.688	1.083	2.237	
¹¹¹ Cd			2.290	4.239				1.479	3.14	
¹¹³ Cd			2.277	4.433				1.488	3.335	
¹¹⁵ In		1.828		3.106			2.228		2.376	
¹¹⁷ Sn	1.996	1.252	0.893	1.757	9.013	2.071	1.324	0.590	1.338	5.928
¹¹⁹ Sn	1.981	1.225	0.886	1.714	8.833	2.044	1.304	0.588	1.337	5.943
¹²¹ Sb	4.932	2.962	1.543	2.220		3.434	2.405	1.033	2.191	
¹²³ Sb	4.821	2.996	1.511			3.366	2.371	1.015	2.088	
¹³⁰ Te	3.874	3.094				3.102	2.623			
¹³⁹ La	0.523			0.592		0.935			0.848	
¹⁴⁰ Ce	0.499			0.472		0.952			0.797	
¹⁴¹ Pr	0.599					1.210				
¹⁴⁶ Nd	0.599					0.963				
¹⁸¹ Ta	0.890	0.913				1.239	0.961			
¹⁸⁴ W	1.214	1.223		1.391	4.009	1.334	1.089		0.952	3.412
¹⁹⁷ Au	3.241					3.105				
²⁰² Hg				6.010					4.066	
²⁰⁵ Tl		4.941		5.267			4.574		3.381	
²⁰⁸ Pb	1.881	1.230	1.080	1.414		1.832	1.248	0.626	1.078	
²⁰⁹ Bi	4.386	2.639	1.779	2.516		3.148	2.169	1.088	2.036	

Table 2. Relative sensitivity factors after the conversion of the reference from the respective matrices to Fe.

Shape Matrix	PIN							DISK						
	Fe	Ni	Cu	Al	Ti	AVE.	C.V.(%)	Fe	Ni	Cu	Al	Ti	AVE.	C.V.(%)
⁹ Be				1.375		1.375					1.073		1.073	
¹¹ B	1.452	1.381		1.209		1.347	9.3	1.276	1.485		2.138		1.633	27.5
¹² C	4.993	5.001			4.023	4.673	12.0	3.811	3.381				3.596	8.5
²⁴ Mg	1.362	1.236	1.582	1.771		1.488	15.9	1.122	1.229	1.522	1.454		1.332	14.1
²⁷ Al	1.171	1.069	0.667	1.625	0.714	0.905	27.8	1.146	1.103	0.896	1.623	0.830	0.994	15.5
²⁸ Si	2.503		0.953	1.586	1.800	1.711	37.4	1.880		1.343	1.721		1.648	16.7
³¹ P	4.170		2.179	3.033		3.127	31.9	3.019		2.576	2.842		2.812	7.9
³² S	3.044		2.328		2.555	2.642	13.8	2.773		2.868			2.820	2.4
⁴⁴ Ca		0.373				0.373		0.518	0.409		0.456		0.461	11.8
⁴⁸ Ti	0.382	0.452			0.400	0.417	11.9	0.513	0.517		0.539	0.435	0.523	2.7
⁵¹ V	0.472	0.558		0.635	0.588	0.563	12.2	0.567	0.628		0.755	0.628	0.644	12.3
⁵² Cr	2.030	2.599	1.474	2.828	1.812	2.149	26.0	2.052	2.114	1.810	2.117	1.657	1.950	10.6
⁵⁵ Mn	1.292	1.449	1.617	1.836	1.569	1.552	13.0	1.392	1.620	1.484	1.568	1.330	1.479	8.1
⁵⁶ Fe	1	1.166	0.997	1.105	1.000	1.067	7.8	1		0.979	1.115	0.918	1.004	10.0
⁵⁹ Co	0.825	1.031	0.759	0.959		0.894	13.9	0.834	0.923	0.735	0.932		0.856	10.7
⁵⁸ Ni		1.497	1.143			1.143			1.436	1.202			1.202	
⁶⁰ Ni	1.396		1.147	1.456	1.175	1.294	12.0	1.397		1.212	1.344	1.172	1.281	8.3
⁶³ Cu	4.627	5.253	3.176	5.048	3.948	4.719	12.2	3.988	4.301	3.435	3.595	3.758	3.911	7.8
⁶⁵ Cu	4.561	4.885		5.038	3.910	4.598	10.9	3.890	4.092		3.584	3.686	3.813	5.9
⁶⁶ Zn	4.656	5.616	4.675	5.932		5.220	12.5	3.540	4.038	4.142	4.578		4.075	10.5
⁶⁸ Zn		5.802	4.685			5.243	15.1		4.231	4.050			4.140	3.1
⁶⁹ Ga		2.450		4.490		3.470	41.6		2.777		3.427		3.102	14.8
⁷¹ Ga		2.375		4.575		3.475	44.8		2.703		3.428		3.066	16.7
⁷⁵ As	6.620	5.845	3.716	4.130		5.078	27.2	4.861	3.485	3.620	3.307		3.818	18.5
⁷⁷ Se	4.114	2.769		2.961		3.281	22.2	3.167	2.592		2.654		2.804	11.3
⁸² Se				2.721		2.721					2.414		2.414	
⁹⁰ Zr	0.529	0.606		0.889		0.675	28.1	0.756	0.668				0.712	8.8
⁹¹ Zr		0.594		0.790	0.564	0.649	18.9	0.641	0.658			0.713	0.671	5.6
⁹³ Nb	0.605	0.588				0.597	2.0	0.806	0.661				0.733	14.0
⁹⁵ Mo	1.161	1.317		1.312		1.263	7.0	1.396	1.202		1.094		1.231	12.4
⁹⁸ Mo				1.320		1.320					1.144		1.144	
¹⁰⁰ Mo	0.945			1.433	1.095	1.158	21.6	1.102			1.209	0.974	1.095	10.8
¹⁰⁷ Ag	3.793	3.613	4.307			3.904	9.2	3.644	3.662	3.730			3.679	1.2
¹⁰⁹ Ag	4.367	3.678	4.288	4.026		4.090	7.6	3.744	3.860	3.720	3.631		3.739	2.5
¹¹¹ Cd			7.273	6.889		7.081	3.8			5.080	5.097		5.088	0.2
¹¹³ Cd			7.232	7.204		7.218	0.3			5.111	5.414		5.262	4.1
¹¹⁵ In		2.736		5.048		3.892	42.0		3.200		3.857		3.528	13.2
¹¹⁷ Sn	1.996	1.874	2.836	2.855	3.610	2.634	27.0	2.071	1.901	2.026	2.172	2.577	2.149	12.0
¹¹⁹ Sn	1.981	1.833	2.814	2.786	3.537	2.590	26.8	2.044	1.873	2.020	2.170	2.583	2.138	12.6
¹²¹ Sb	4.932	4.433	4.901	3.608		4.468	13.8	3.434	3.454	3.548	3.557		3.498	1.8
¹²³ Sb	4.821	4.484	4.799			4.701	4.0	3.366	3.405	3.486	3.389		3.412	1.5
¹³⁰ Te	3.874	4.630				4.252	12.6	3.102	3.767				3.434	13.7
¹³⁹ La	0.523			0.962		0.743	41.8	0.935			1.377		1.156	27.0
¹⁴⁰ Ce	0.499			0.767		0.633	29.9	0.952			1.294		1.123	21.5
¹⁴¹ Pr	0.599					0.599		1.210					1.210	
¹⁴⁶ Nd	0.599					0.599		0.963					0.963	
¹⁸¹ Ta	0.890	1.366				1.128	29.9	1.239	1.380				1.310	7.6
¹⁸⁴ W	1.214	1.830		2.261	1.606	1.728	25.3	1.334	1.564		1.545	1.483	1.482	7.0
¹⁹⁷ Au	3.241					3.241		3.105					3.105	
²⁰² Hg				9.767		9.767					6.600		6.600	
²⁰⁵ Tl		7.394		8.560		7.977	10.3		6.569		5.488		6.029	12.7
²⁰⁸ Pb	1.881	1.841	3.430	2.298		2.362	31.4	1.832	1.792	2.150	1.750		1.881	9.7
²⁰⁹ Bi	4.386	3.949	5.650	4.089		4.519	0.2	3.148	3.115	3.737	3.305		3.326	8.6

および変動係数(標準偏差/平均値)も示す。なお、平均を求めるに際し、マトリックス元素のRSFは除外した。

ピン状試料および平板状試料における変動係数の平均はそれぞれ19.1%および10.3%であり、ピン状試料で大きくなっている。また、RSFが平均値より20%以上異なる元素も平板状試料においては ^{11}B (Fe基およびAl基)、 ^{75}As (Fe基)および ^{119}Sn (Ti基)の4元素のみであるのに対し、ピン状試料では39元素に及んでおり、明らかにピン状試料での誤差が大きくなっている。ピン状試料および平板状試料は同一母材より切り出しているため、認証値あるいは化学分析値の不正確に起因するものではなく、ピン状試料での測定における偶発的誤差によると考えるべきである。1つの可能性として、ピン状試料の形状の不均一および取り付け方の差異が考えられる。今回の実験では、形状を統一した試料を準備したが、僅かな不均一は避けがたく、また、放電された部分の長さも6.4~7.5mmに亘っている。Fe基について解析した結果によれば²³⁾、1.1mmの放電長さの変化に対して、軽元素(^{32}S 以下)では20%以上の誤差になると推定される。もう1つの可能性としてピン状試料でのイオン電流強度が平板状試料でのそれに比べて小さいことが考えられる。ピン状試料のイオン電流強度は平板状試料の場合に比べて、 $1/2 \sim 1/10$ と小さくなり、測定誤差の増大が考えられる。いずれにしても、正確な測定を期すためには、平板状試料の使用が有利である。

3.3 相対感度係数の濃度依存性

Table 2において、マトリックスであるFe, Ni, Cu, AlおよびTiの5元素について、マトリックスとして多量に含まれる場合と、微量成分である場合のRSFが比較できるFeについては微量成分の場合のRSFの平均とマトリックスの場合のRSFの差が7%以下である。Niについても最大で24%の差異である。一方、AlについてはマトリックスのRSFは微量成分のRSFの1.6倍以上になり、明らかにマトリックスの場合のRSFが大きくなっている。CuおよびTiについては誤差は大きいもののマトリックスと微量成分の場合での顕著な差異は認められない。

Al元素において、マトリックスと微量成分でRSFが異なる理由を調べるため、Al元素のRSFの含有量依存性を調べた。Fig. 3にそれぞれのマトリックスでのAlのRSFの濃度依存性を示す。濃度100%のRSFについては後述する。Fe基では顕著な濃度依存性が認められる。Ni基でもややバラツキがあるが依存性がある。Cu基では平板状試

Fig.2. Comparison of RSFs for Fe-based and Ni-based metals for (a) pin-shaped samples and (b) disk-shaped samples.

料で明確ではないものの、依存性は認められる。Ti基ではピン状試料で明確ではないが依存性が認められる。すべてのマトリックスでAlの濃度とともにRSFが大きくなる。これは高濃度であるほどイオンビームが相対的に弱くなることを示している。

Fig.3で100%濃度のAlに対するRSFが示されている。これらはTable 2においてAlマトリックスのRSFをAl基に含まれるそれぞれの元素のRSFで規格化したものである。これらの値は実験で求めたRSFの濃度依存性を外挿した値と良い一致を示す。Al以外の4つのマトリックス元素に対してはTable 2の同じ行の値はほぼ一致する。Fig.4にFe基材料を用いて求めたNi, CuおよびTiの濃度依存性を示す。これらの元素に濃度依存性が認められず、Table 2の同じ行の値がほぼ一致することと整合する。

Fig.3. Relative sensitivity factors of Al as a function of concentration for pin-shaped and disk-shaped samples in (a) Fe-based metal, (b) Ni-based metal, (c) Cu-based metal and (d) Ti-based metal.

Fig.4. Relative sensitivity factors of Ni, Cu, and Ti in Fe-based metal as a function of concentration for (a) pin-shaped samples and (b) disk-shaped samples.

3.4 Alの酸化物の分析

Alは酸化しやすく微量成分のAlは酸化物として存在し、酸化物と金属Alのスパッタリング効率および(あるいは)イオン化効率が異なる可能性がある。このためFe基のAl濃度の異なる4つの試料中の Al_2O_3 の濃度を化学分析法により調べた。結果をTable 3に示す。濃度は最大でも10ppm以下であり、酸化がAlのRSFの濃度依存性の要因ではない。

3.5 Al化合物のイオン電流の測定

Al基材料を用いてAlとArあるいは気体成分のC, N, Oの化合物および Al_2 のイオン電流を調べた。また、それらの2価, 3価のイオン電流強度を調べた。これらはいずれも微量であり、濃度依存性の要因とはなり得ないことを確認した。

4. まとめ

(1)ピン形状および平板形状の試料を用いてFe基, Ni基, Cu基, Al基およびTi基材料における各マトリックス元素を基準とした相対感度係数を求めた。各マトリックスを基準とした相対感度係数をFeを基準とした値に変換した。変換した相対感度係数において、マトリックスによる差異は認められなかった。

Table 3. The concentration of Al in the Fe-based metals in the form of oxide or soluble aluminum. The certified values are also shown.

Sample	Certified concentration (%)	Al as oxides (%)	Soluble Al (%)
NBS1261a	0.021	0.00022	0.021
NBS1263a	0.21	0.00021	0.24
NBS1264a	0.0080	0.00006	0.0079
NBS1265a	0.0007	0.00055	0.0002

(2)マトリックス間で平均した相対感度係数の変動係数はピン形状および平板形状でそれぞれ19.1%および10.3%であり、正確な分析を期するためには平板状試料の使用が望ましい。

(3) Al 元素において微量元素の場合の相対感度係数とマトリックス成分での相対感度係数に顕著な差が認められた。

(4) Fe 基の Al の相対感度係数は、濃度に依存する。したがって、求める濃度に適した相対感度係数を使用する必要がある。

(5) Al の RSF に濃度依存性がみとめられる原因として Al が酸化物として存在すること、および Al の多価イオンあるいは複合物の影響でないことを確認したが、その原因は不明である。

(6) RSF が濃度に依存することはグロー放電質量分析法のスパッタおよび(あるいは)イオン化において非線形な過程が存在する可能性を示す。

(文 献)

- 1) W.W.Harrison, K.R.Hess, R.K.Marcus, F.L.King : Anal. Chem., **58** (1986), 341A.
- 2) N.E.Sanderson, E.Hall, J.Clark, P.Charalambous, D.Hall : Mikrochim. Acta, **1** (1987), 275.
- 3) W.Vieth and J.C.Huneke : Spectrochimica Acta, **46B** (1991), 137.
- 4) A.P.Mykytiuk, P.Semeniuk and S. Berman : Spectrochimica Acta Rev., **13** (1990), 1.
- 5) 中村 靖, 前田繁則, 永井 巖, 井上久成, 大瀧光信, 山崎正行, 細井 学, 新沢香代子, 佐山恭正, 川端智子: 分析化学 **40**(1991), T209.
- 6) 溝田隆之, 中村徹也, 岩崎 廉: 分析化学 **41**(1992), 425.
- 7) 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川信一, 長谷川良佑: 日本金属学会誌 **57**(1993), 1186.
- 8) 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川良佑: 日本金属学会誌 **58**(1994), 526.
- 9) 小畑 健, 前田繁則, 後藤隆一, 増田真由子: 分析化学, **43**(1994), 697.
- 10) 伊藤真二, 山口仁志, 小林 剛, 長谷川良佑: 分析化学, **45**(1996), 529.
- 11) T.Saka, M.Inoue and N.Okamoto : Proceedings of the 5th International Conference on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metals Industries, ed. by R.Tomellini, European Commission, Luxembourg, (1999), 579.
- 12) T.Saka and M.Inoue : Anal. Sci., **16** (2000), 653.
- 13) P.M.Charalambous : Steel Research, **58** (1987), 197.
- 14) K.Robinson and E.F.H.Hall : J. Metals, **39** (1987), 14.
- 15) N.Jakubowski, D.Stuewer : Fresenius Z. Anal. Chem., **335** (1989), 680.
- 16) W.Vieth, J.C.Huneke : Spectrochim. Acta, **45B** (1991), 941.
- 17) S.Itoh, F.Hirose, R.Hasegawa : Spectrochim. Acta, **47** (1992), 1241.
- 18) M.Saito : Anal. Chim. Acta, **274** (1993), 327.
- 19) M.Saito : Spectrochim. Acta, **50B** (1995), 171.
- 20) M.Saito : Fresenius J. Anal. Chem., **352** (1995), 148.
- 21) M.Saito : Anal. Chimica Acta, **355** (1997), 129.
- 22) M.Saito : Fresenius J. Anal. Chem., **357** (1997), 18.
- 23) 岡本典子, 坂 貴, 成田正尚: 鉄と鋼 **83**(1997), 181.
- 24) 岡本典子, 坂 貴, 成田正尚: 鉄と鋼 **83**(1997), 193.
- 25) 井上美香, 岡本典子, 坂 貴, 飯久保知人: 鉄と鋼 **84**(1998), 61.
- 26) 坂 貴, 井上美香, 岡本典子, 飯久保知人: 鉄と鋼 **84**(1998), 177.