解 説

UDC 543. 51. 08

固 体 質 量 分 析 装 置

柳 原 和 夫*

Mass Spectrometric Analysis of Solids

Kazuo Yanagihara

Synopsis

Comparing mass spectrometry with other chemical analysis or instrumental analysis, it has the characteristics that enables to analyze almost all elements at the same time and very sensitively.

Hereunder we describe about the developing history of r.f. spark source mass spectrography of solids which is used usually for analysis of impurities in iron and steel and also describe about ionization method, optical principle of ion focusing system, ion detecting method by photoplate etc.

We explain, showing examples, about quantitative method calculating element concentration from exposure ratio of the same intensity measuring density by micro photometer and the qualitative analyzing method of composition element from mass spectrum.

1. 緒 言

質量分析装置はいわゆる機器分析装置の中でも応用範囲の広いものの1つであるが、使用目的によって使用方法が異なる。その使用目的としては分析化学の使用、同位体科学的使用、物性的使用、モニター的使用等があるが、ここでは分析化学の使用について、なかでも鉄鋼分析への応用という観点から固体質量分析法について述べてみたい。

2. 他の分析法との比較

鉄鋼中の微量元素分析法として、吸光光度法、原子吸光光度法、炎光光度法、発光分光光度法、固体質量分析法、放射化分析法等があり、これらの感度を比較すると **Table 1**¹⁾ のようになる。このうちで吸光光度法はキレート試薬の開発により、元素によってはかなり感度が良くなってきたが、高合金鋼においては共存元素の影響が大きく、どうしても分離、抽出といった前処理を必要とし、作業的にもかなりの熟練度がある。しかもその前処理の過程で、試薬その他からくるブランクが大きく、検出限界にはおのずから限度がある。原子吸光光度法は吸光光度法に比べると共存元素の影響が少なく、元素によってはただ酸で溶解するだけで定量できるものもあるが、その測定条件は個々の元素により異なり、光源も元素ごとに取替が必要であるた

昭和44年5月9日受付

* 大同製鋼中央研究所

Table 1. Absolute detection limits in nanograms.

Element	Absorption spectro- photometry	UV-visible fluorescence	Atomic absorption	Flame spectro- photometry	Neutron activation	Spark source mass spectroscopy	Emission spectrography		
							DC arc	Copper spark	Graphite spark
Ar						0.03			
Ag	5		1	3	0.01	0.2	8	200	0.5
Al	0.5	0.5	100	4	1	0.02	30	20	3
As	10		100	100	0.1	0.06	600	500	100
Au	5		5	50	0.05	0.2	100	40	
B	50	40		5		0.01	30	10	0.3
Ba	100		30	3	5	0.2	4	10	
Be	8	1	10	20		0.008	5	0.2	
Bi	600		8	100	50	0.2	4		5
Br	10				0.5	0.1			
C						0.01			
Ca	100	3	1	0.2	100	0.03	5	20	
Cd	3	2,000	0.3	20	5	0.3	100	100	20
Ce	40			200	10	0.1	100	40	
Cl	100				1	0.04			
Co	3	20	2	8	0.5	0.05	100	40	5
Cr	7		2	0.5	100	0.05	80	20	1
Cs			3	0.4	50	0.1	10,000	300	
Cu	2	30	0.3	1	0.1	0.08	20	100	0.5
Dy			300	4	0.0001	0.5	50	40	
Er			300	8	0.1	0.5	50	30	
Eu	4,000		100	1	0.0005	0.2	30	2	
F	50	1			100	0.02		10	
Fe	200	20	3	3	5,000	0.05	30	80	3
Ga	40	1	50	2	0.5	0.09	100	60	
Gd	4,000		10,000	10	1	0.5	50	20	
Ge	20	2,000	200	500	0.5	0.2	100		
H						0.0008			
He						0.003			
Hf		100		4,000	100	0.4	300	50	
Hg	5		30	100	1	0.6	100	500	10
Ho			300	4	0.01	0.1	50	20	
I	10			500	0.5	0.1			
In	50	40	20	1	0.005	0.1	100	80	10
Ir	6			5,000	0.01	0.3	300	500	
K	200		0.3	0.01	5	0.03	100	20	
Kr						0.1			
La	4,000			20	0.1	0.1	10	5	
Li	3	200	0.2	0.01		0.006	8	0.2	
Lu				6	0.005	0.1	100	100	
Mg	2	0.2	0.1	0.8	50	0.03	8	10	
Mn	5		0.5	0.5	0.005	0.05	10	3	0.3
Mo	10		10	20	10	0.3	100	5	
N	10					0.01			
Na	8,000		0.4	0.01	0.5	0.02	10	30	
Ne						0.02			
Nb	5	100	5,000	200	0.5	0.08	800	20	
Nd	4,000		5,000	10	10	0.4	80	30	
Ni	4		2	5	5	0.07	80	1	1
Np								200	
O		2				0.01			
Os	50			500	5	0.4			
P	100			40	50	0.03	1,000	2,000	10
Pa								200	
Pb	6		4	0.5	1,000	0.3	10	30	
Pd	10		30	5	0.05	0.3	200	50	
Pr	4,000		15,000	50	0.05	0.1	80	30	
Pt	10		20	60	5	0.5	300	2	
Pu								200	
Rb			2	0.1	5	0.1	30	20	
Re	200		1,000	100	0.05	0.2	300	200	
Rh	50		20	10	0.05	0.09	200		

Element	Absorption spectro-photometry	UV-visible fluorescence	Atomic absorption	Flame spectro-photometry	Neutron activation	Spark source mass spectroscopy	Emission spectrography		
							DC arc	Copper spark	Graphite spark
Ru	100	1,000	20	10	1	0.03	300		
S	100	200		2,000	500	0.03			
Sb	4		10	30	0.5	0.2	100	500	10
Sc	8	100	200	3	1	0.04	30	0.8	
Se	200	2	100	600	500	0.1	10,000		
Si	100	80	6,000	700	5	0.03	30	10	
Sm	1,000	100	1,000	10	0.05	0.5	50	40	
Sn	60	100	100	30	50	0.3	10		
Sr	10		2	0.2	0.5	0.09	100	30	
Ta	40			1,000	5	0.2	3,000	100	10
Tb	1,000	3,000	6,000	10	5	0.1	300	100	
Te	400		20	100	5	0.3	4,000	300	
Th	50	20		8,000	5	0.2	5,000	40	
Ti	10		100	20	5	0.05	20	10	3
Tl	20	30	5	3		0.2	30	200	50
Tm			300	8	1	0.1	50	10	
U	300	0.1		200	0.5	0.2	4,000	200	
V	10	2,500	100	10	0.1	0.04	80	8	1
W	30	1,000	250	200	0.1	0.5	600	80	10
Xe						0.4			
Y	1,000	20	1,000	10		0.07	3	0.8	
Yb			100	2	0.1	0.5	50	5	
Zn	100	1,000	0.3	80	10	0.1	300	200	10
Zr	50	20		500	100	0.1	100	20	3

め、単独元素分析のみを目的とする場合には有効であるが、多元素同時分析は困難である。炎光光度法ではアルカリ金属、アルカリ土類金属は感度よく分析できるが、共存元素の影響が大きく、吸光光度法と同様に前処理を必要とし、適用元素は非常に限られたものだけになる。発光分光光度法は多元素同時定量の可能性をもつ方法であるが、感度を上げるためには種々のテクニックを要し、特に鉄鋼の場合には吸光光度法と同様、共存元素の影響が大きく、前処理が必要であるため、感度の上昇はあまり期待できない。また放射化分析は元素によっては極めて高感度であり、使用法によっては偏析その他の重要な情報を得ることもでき、今後の発展が期待されるが、放射化するためには原子炉を必要とし、その後の分離抽出も複雑で、しかも危険をともなうため実用性の面からは非常に問題がある。

これらに比較し、以下に述べる固体質量分析法は、全元素に対して検出限界が p.p.m 以下という非常に高感度を有し、鋼材のままでほとんど全元素を同時に略同一感度で測定できる。しかも試料の消費量が mg 以下であるためスパーク方法によっては、微少部分分析²⁾に利用することも可能であり、偏析調査⁷⁾等への応用が考えられる。

3. 原 理

3. 1 質 量 分 析

質量分析法は機器分析、または物理分析の中で著しい特徴を有している。それは原子や分子をイオン（気相中の荷電粒子）として分離して測定するためである。分離したイオンの質量（mass）を測定することにより、イオンの質を知ると同時に、その強度を測定することによってそれらの量を知ることができる。すなわち、質量により原子や分子を分離し、原子や分子の質と量を知ることができるわけである。

従って質量分析を実施するためには試料をイオン化することがまず問題となる。これには種々の方法が考案され使われているが、それぞれ一長一短を有し、質量分析を実施する目的と試料のもつ特質を見極めて選択する必要がある。

質量分析法は磁場や電場を利用してイオンの質量により分離するため、磁場や電場は一樣であることと、高度の安定性が要求される。しかもイオンのエネルギー幅はイオン化方法によっては非常に広い場合もあり、それに対する考慮も必要となる。

イオン検出方法として、電気的検出法と写真乾板法とがある。電気的検出法はイオン量を電気量に変換させて検出する方法で、イオン量が直接読み取れる点で便利であるが、これもイオン源によっては時間的変動が大きくこの方法によっては検出できない場合がある。写真乾板による場合は、時間的な変動は問題ないが、精度低下は免れない。

以下、固体質量分析の各部分別に原理を述べる。

3. 2 イオン源³⁾

固体質量分析を行なうためには、まず試料中に含まれる全元素を様にイオン化することが理想である。現在知られているイオン化法のなかで、この理想に最も近い方法は試料を一对の電極とし、そのなかでスパークさせるスパーク法である。このスパーク型イオン源として使用されているものには、高周波スパークイオン源、直流スパークイオン源、振動型スパークイオン源等がある。このうちで、直流スパークイオン源はバラストランスにより衝撃を加える方法でイオン化法としては簡単であるが多価イオンの発生が多く、定量には適しない。また振動型イオン源は試料電極を接触させ、これを振動により断続して、その際発生するアークを利用する方法で、再現性が良好であると言われているが、やはり多価イオン、なかでも2価イオンの発生が多いため定量性が良くない。

現在最も広く用いられている高周波スパークイオン源は、1935年にDampsterによって開発されて以来、今日でもこの種のイオン源の主流をなしている。この方法は試料が金属および導体の場合にはそれで一对の電極を作り、不導体⁴⁾ および粉末の場合⁵⁾ には適当な金属の先に固定するか、またはプレスして電極とし、両極間に20~100KVの高周波パルス電圧を印加してスパークを行なわせる。このスパークは真空中で起こすため高電圧を必要とする。また試料によっては発熱する場合もあり、パルス巾、繰り返し周波数は適当に選択しなければならないが、普通はパルス巾数~200

$\mu\text{sec.}$ 、繰り返し周波数1~10000c. p. s 程度の高周波が使われている。

このイオン源の長所はイオン化効率が元素によってあまり変わらないことである。その反面、発生したイオンのエネルギー幅は非常に大きく数100~1000Vといわれている。そのために後で述べる二重集束質量分析装置のイオン源としてのみ使用される。Fig. 1にスパークイオン源の高周波パルス波型を示す。

Fig. 1. r. f. pulse pattern.

3. 3 二重集束系

高周波スパークイオン源により生成されたイオンの初速度にはかなり大きな差があり、単なる方向集束だけでは高分解能が得られないため、静電場によるイオンのエネルギー選択と一様磁場によるイオンの方向集束を利用した二重集束質量分析装置が必要となる。

この型の質量分析装置は1935年 Dampster, 1936年 Bainbridge & Jordanによって作られたが、これらの装置は写真乾板上の比較的狭い範囲においてのみ一

Fig. 2. Mattauch & Herzog type double-focusing mass spectrograph.

次の二重集束するもので、多元素の同時分析は達成されなかった。

1936年に Mattauch & Herzog によって完成された二重集束質量分析装置は、入射するすべての質量のイオンについて速度および方向の一次二重集束が達成され、現在固体質量分析に広く利用されている。Fig. 2 に Mattauch & Herzog 型二重集束質量分析装置の原理を示す。

イオン源で生成したイオンは加速された後主スリットでコリメートされ、静電場に入る。ここでのエネルギー選択は次のように行なわれる。

質量 m [g], 電荷 e [e.s.u.] 速度 V [cm/sec] の陽イオンが静電場 E [e.s.u./cm] に垂直に入射し、中心軌道半径 r_e [cm] で弧を描いた後垂直に出射するとし、電場境界面を境として物界および像界における電場の強さは不連続的に 0 となると仮定すると、中心軌道半径 r_e は遠心力と静電場が陽イオンに及ぼす力とのつり合から次式⁵⁾で表わされる。

$$\frac{mv^2}{r_e} = eE \quad \dots\dots\dots(1)$$

故に、

$$r_e = \frac{m}{e} \cdot \frac{V^2}{E} \quad \dots\dots\dots(1')$$

従って陽イオンはエネルギー分散をうけて広がって出てくる。その後 β -スリットで通過陽イオンのエネルギー幅が制限され、平行ビームとなって磁場に直角入射する。ここで m/e に応じた曲率半径 r_m [cm] の軌道を取り、磁場出口において一次集束する。この原理はやはり静電場の場合と同じように、遠心力と磁場が陽イオンに及ぼす力のつり合から、磁場の強さを H [gauss] とすると次式⁶⁾で表わされる。

$$\frac{mv^2}{r_m} = evH \quad \dots\dots\dots(2)$$

故に、

$$r_m = \frac{m}{e} \cdot \frac{v}{H} \quad \dots\dots\dots(2')$$

ここで v は加速電圧を Va とすると、

$$\frac{1}{2}mv^2 = eVa \quad \dots\dots\dots(3)$$

で表わされるから、

$$v = \sqrt{\frac{2eVa}{m}} \quad \dots\dots\dots(3')$$

これを(2')式に代入すると

$$r_m = \frac{\sqrt{2Va \cdot \frac{m}{e}}}{H} \quad \dots\dots\dots(4)$$

の関係が得られ、磁場の曲率半径 r_m は $\sqrt{\frac{m}{e}}$ に比例

する。つぎにエネルギーの高いイオンビームと低いイオンビームではエネルギーの高いビーム程静電場において大きな曲率半径をとる。従って磁場への入射角、位置は Fig. 2 のようになり、電場偏向角 ϕ_e 、磁場偏向角 ϕ_m 、主スリットから電場入射点まで l_e (cm)、入射ビームと乾板とのなす角 ψ_m に

$$\phi_e = \frac{\pi}{4\sqrt{2}} \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\phi_m = \frac{\pi}{2} \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$l_e = \frac{r_e}{\sqrt{2}} \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$\psi_m = \frac{\pi}{4} \quad \dots\dots\dots(8)$$

の関係が満足されれば一次の二重集束が近似的に達成される。

また理論分解能 R は主スリット幅を S_e [cm] とすると

$$R = \frac{r_e}{2S_e} \quad \dots\dots\dots(9)$$

で表わされる。しかし、実際には後に述べるように写真乾板で検出するため、分離できる近接スペクトル m/e の差 $\Delta m/e$ で、 m/e を除した値で表わされる。

$$R' = \frac{m}{\Delta m} \quad \dots\dots\dots(10)$$

3. 4 イオン検出

高周波スパークイオン源により発生したイオンは時間的に変動が大きく、種々の試みがなされたが、まだ電気的な検出が実施されるには至っていない。従って現在のところ前述の一次集束面に写真乾板をあてて感光させ、その黒化度をマイクロフォトメーターにより測定し、内部標準との比較により定量する方法がとられている。

この方法による長所としては、1枚の乾板に m/e で、磁場の最大軌道半径と最少軌道半径の比の2乗倍までのスペクトルが同時に記録できることである。つまり、最大軌道半径30cm、最少軌道半径5cmとすると $6^2=36$ 倍までのスペクトルが記録でき、一例をあげると ${}^7\text{Li}$ から ${}^{238}\text{U}$ までが案におさまるわけである。その他にコレクタースリットを必要としないため、電気検出のように分解能の低下がないこと、コンパクトにスペクトルが保存できることがあげられる。短所としては、装置上の精度の他に乾板特性上のバラツキ、現像条件のバラツキ、マイクロフォトメーターによるバラツキが加算されるため、労力がかかる上に精度が劣ること、強いスペクトルの近傍が軟X線によって黒化

しその付近のスペクトルの検出限界と精度が低下することである。

4. 分析方法

4.1 試料

スパーク型イオン源では試料自体あるいは導体との混合物を一对の電極とし、スパークによってイオン化するために、試料の形状はスパークに適したものでなければならない。一般には1~3 mmφ、長さ10~20 mm程度に加工されることが多いが、とにかく試料の先端でスパークできる形であればよいわけである。

試料の加工工程からくる汚染はできればなくしたいのであるが実際には不可能である。従って適当な前処理を行なう必要があるが、前にも述べたごとく試料消費量が極めて少ないので、前処理に用いた試薬その他からの汚染も十分に検出される危険がある。そのために最終的には予備スパークさせて試料表面の汚染をなくすることが行なわれている。

4.2 撮影

質量分析用の乾板にはイオンに対して感度が高いということと、全元素を同時に分析するということから感度のバラツキが少ないということが要求されるが、一般には英国のイルフォード社製 Q2 乾板が用いられている。

また固体質量分析は他の分析方法に比較し、非常に定量範囲が広いので、1回の撮影では定量分析が困難である。そのために数段~10数段に露出量を変化させて撮影するのであるが、露出量間隔は大きくすると正確度が悪くなるので $\sqrt{10}$ 倍程度づつが適当であり、最低は 10^{-18} クーロンぐらいから、最高は目的元素の検出に必要なところまで撮影する。

4.3 スペクトル解析

4.3.1 定性

質量スペクトルは前に述べた原理に基づいて $(m/e)^{1/2}$ に比例して現われるため、既知成分やその多価イオンのスペクトルから未知スペクトルを判断することができる。それでもわからない場合には既知成分のスペクトル2本を選びだし、そのスペクトルの m/e を M_1, M_2 、未知スペクトルの m/e を M_x 、それぞれの磁場入射点からの距離を Fig. 3 のように ρ_1, ρ_2, ρ_x とし、 $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$ とすると $\Delta\rho$ を測定することにより

Fig. 3. Position of focus.

$$\rho_1 = \frac{\Delta\rho}{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/2} - 1} \quad \text{.....(11)}$$

から ρ_1 が求まり、同様の関係から $\Delta\rho_x = \rho_x - \rho_1$ とする

$$M_x = \left(\frac{\rho_1 + \Delta\rho_x}{\rho_1}\right)^2 M_1 \quad \text{.....(12)}$$

から M_x が求められる。

4.3.2 定量

濃度既知の元素を内部標準とし、これと目的元素のスペクトルが同一黒化度を示す露出量の比を求め、それから目的元素の含有量を算出する。この黒化度の測

Photo. 1. Partial spectrum of stainless steel.

Fig. 4. Exposure-density curve.

定にはマイクロフォトメーターが使われる。

Photo. 1はステンレス鋼の質量スペクトルの一部であり、Fig. 4は ^{57}Fe を内部標準とし、 ^{120}Sn 、 ^{121}Sb の定量を目的として、黒化度を縦軸に露出量の対数を横軸とするグラフにプロットしたものである。このようにして同一黒化度を示す内部標準元素と目的元素の露出量 E_s 、 E_i を求め次式により目的元素濃度(重量%)を求めることができる。

$$C_i = C_s \cdot \frac{E_s}{E_i} \cdot \frac{I_s}{I_i} \cdot \frac{A_i}{A_s} \cdot \frac{S_s}{S_i} \cdot \frac{m_i}{m_s} \dots (13)$$

ここで

C_s, C_i : 内部標準および目的元素の重量%

I_s, I_i : 内部標準および目的元素分析のために選んだスペクトル線の同位体存在比。

S_s, S_i : 内部標準および目的元素の相対感度。

A_s, A_i : 内部標準および目的元素のスペクトル線の像結面積。

m_s, m_i : 内部標準および目的元素の原子量。

A_s, A_i は測定することができるため、含有量既知の標準試料があれば、 S_s, S_i を求めて補正することにより、未知試料中の目的元素の濃度が求まる。

5. 結 言

固体質量分析について、鉄鋼分析を中心に他の分析方法との比較、原理、方法について概略を述べたが、最近になって、鉄鋼の諸特性に及ぼす各種微量元素の影響が注目され初め⁸⁾、それに伴ってp.p.m以下の極

微量元素の分析法が盛んに研究され初めた。しかし今までの方法では分析化学的な操作を必要とするために、種々の困難がさけられない。従って化学分析法を確立し、標準試料製造のための検定分析に利用すると同時に、その標準試料により固体質量分析を使って工程分析を行なおう¹⁾という動きができた。

しかし、まだ固体質量分析は発光分光光度法に比べ歴史も浅く、実際に工程分析に利用するに当ってはかなりの問題点が考えられる。その1つは定量精度の向上であり、もう1つは分析時間の短縮と自動化である。もしもこの2点が解決できれば固体質量分析法は鉄鋼中微量元素分析の分野において他に類をみない程有力な手段となり得るであろう。

(文 献)

- 1) 神森大彦; 分化, 15 (1966) 12, 1414
- 2) 山口直治; 分化, 18 (1969) 3, 370
- 3) 渡辺英二; 日化, 67 (1964) 11, 73
- 4) Michel Desjardins; International Mass Spectrometry Conference, Berlin, 25-29, Sept. (1967)
- 5) Edward B. Owens; Analysis of Solids, 197
- 6) 岡本潤一; 分化, 8 (1959), 601
- 7) W.L. Harrington; Anal. Chem., 38 (1966) 7, 821
- 8) 池上卓穂; 鉄と鋼, 49 (1963) 13, 73