グロー放電質量分析法によるアルミニウム合金分析 での放電ガスの選択

伊藤 真二*・山田 圭*・小林 剛*

Selection of Discharge Gases for Analysis of Aluminum Alloys by Glow Discharge Mass Spectrometry

Shinji ITOH, Katsura YAMADA and Takeshi KOBAYASHI

Synopsis : Analysis of aluminum (Al) alloys was carried out using helium and argon/glow discharge mass spectrometry (He/GD-MS, and Ar/GD-MS). The relative sensitivity factors $RSF_{X, Al}$ over the Al matrix used for GD-MS quantitative analysis were determined using six commercial Al alloy standard reference materials. The analytes comprise 15 elements containing in Al alloys: beryllium (Be), magnesium (Mg), silicon (Si), titanium (Ti), vanadium (V), chromium (Cr), manganese (Mn), iron (Fe), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), strontium (Sr), tin (Sn), lead (Pb), and bismuth (Bi). A glow discharge cell for disk samples was used. A 12-mm internal diameter sample mask made from Ta was employed as the part of the anode. The discharge current was 3-mA for both of discharge gas. Large dispersion was observed in several obtained RSF values, resulting from insufficient validity of certified values of some elements such as Be. Nevertheless, the dispersion in RSF values was 8% or less as RSD for most of the analytes. The Ar/glow discharge was suitable for analysis of Al alloys because the RSF-values almost were better than those obtained by measurement using the He/glow discharge. Values obtained by GD-MS for a practical Al alloy A356 well agreed with the chemical analysis result, from alloying elements like Si, minor components such as Mg and Ti, to trace elements of parts per million level. Moreover, regarding the accuracy of GD-MS analysis, minor components such as Mg, Ti, and Fe can be determined within about 2% accuracy as RSD, and trace elements below a single mass ppm within 5%, except for Cr (RSD: 24.4%), Ni (9.8%), and Sn (13.3%). We established an eco-friendly analytical method without acid-decomposition by chemical reagents.

Key words: relative sensitivity factor; aluminum alloys; helium/glow discharge; argon/glow discharge; mass spectrometry; eco-friendly analysis.

1. 緒言

アルミニウム (Al) はマグネシウム (Mg) と同様に、軽量で加工性が良いという特長があり、合金元素としてけい素 (Si) を添加することで耐摩耗性を、マンガン (Mn) 添加で高強度、耐食性などの機能特性を与えている。Al-Mg 系やジュラルミンという名称で知られる Al-Zn-Mg-Cu 系合金は、耐食性を有する高強度材料として航空機産業などで広く利用され、これら合金の新しい材料開発動向が示されている¹⁾。一般的に Al 合金では材料加工に展伸法あるいは鋳造法が用いられるので、それら加工法に適応する合金元素が添加され、さまざまな合金が開発されている。

材料の機能特性を左右する、合金添加元素濃度や微量不純物元素濃度の制御が重要であり、それに対応してこれらの高感度・高精度な定量分析が要求されている。日本工業規格 (JIS) においては、例えば鉄 (Fe) 定量方法²⁾では 1,10-フェナントロリン吸光光度法の定量下限は 0.002 質量% (mass%), 原子吸光分析方法³⁾の定量下限は 0.005 mass% と規定されている。多元素同時分析法としてよく利用されている誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法 (ICP-OES) の規格⁴⁾

では、その適用下限は 0.002 mass% である。また、固体試料直接分析法であるスパーク放電発光分光分析法では、アルゴン雰囲気放電発光スタンドを使用する方法⁵⁾で Fe の定量濃度範囲は 0.001 以上 2.5 mass% となっている。これらの分析法は微量濃度域では十分な分析感度を有するとは言いがたい。

一方、グロー放電質量分析法 (GD-MS) は高感度な固体試料の直接分析法であり、これまで各種合金中の合金元素および微量元素定量が報告されている⁶⁻¹⁰⁾。GD-MS では放電ガスとしてアルゴン (Ar) を用いるのが一般的であるがアーガイド (argide) イオン (MAr^+) によるスペクトル干渉や第 1 イオン化エネルギー (IP_1) が大きい、ガス形成元素などのイオン化が十分でないことが示された。新たなプラズマイオン源としてヘリウム (He) を用いた一連の報告¹¹⁻¹³⁾が見られ、スペクトル干渉の影響が少なく、ガス形成元素などのイオン化に有効であるプラズマであることが示されている。

本報告では He および Ar グロー放電により、Al 合金標準物質 6 種を測定し、それぞれの測定で得られた Al マトリックスに対する各元素の相対感度係数 ($RSF_{(X, Al)}$) を求めた。それぞれの放電におけるマトリックスイオン電流値の大き

さ、得られたRSF値の評価およびスペクトル干渉の有無などを考慮して、Al合金分析のための放電ガスとしてどちらが優位であるかについて検討した。さらに、これらの値を用いて実用合金A356のイオン強度比を補正し、GD-MS定量値を求めた。

また、GD-MS定量値を化学分析値およびファンダメンタル・パラメータ蛍光X線分析(FP-XRF)値と比較し、その定量値の精度、正確さなどを確認した。それぞれの分析法の有用性を示すことで、鉍酸などの試薬を使用しない、環境にやさしい固体試料直接分析法の確立を目的とした。

以上述べたように、He(Ar)/GD-MSによるAl合金中のベリリウム(Be)、Mg、Si、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、Mn、Fe、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ストロンチウム(Sr)、すず(Sn)、鉛(Pb)およびビスマス(Bi)の15元素の定量分析について検討し、その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 装置および測定条件

実験にはサーモフィッシャー・サイエンティフィック社製VG 9000二重収束型質量分析計を使用した。測定条件をTable 1に示した。グロー放電はいずれの放電ガスにおいても、定電流モード3mAで操作し、放電電圧はガス導入量を変化させることで2kV(Heグロー放電)、1kV(Arグロー放電)に調整した。放電セルはディスク試料用のMega flat cellを用い、いずれも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%)およびAr(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12mmを用い、試料と陽極の絶縁には内径20mm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(Faraday 検出器)およびデイリー光電子増倍管・パルス計数器(Daly 検出器)を用いた。各質量スペクトルは一定の質量範囲の60ポイントを低質量側から走査し、各ポイントでの積分時間はFaraday 検出器では160ms、Daly 検出器では200msとした。質量分解能($m/\Delta m$: 5%peak高さ)は約4000に調整した。試料をイオン源チャンバーに挿入後、HeあるいはArガスを導入し、イオン源チャンバーの圧力が安定した後、グロー放電を点灯し、予備放電を行った。炭素(C)や酸素(O)などガス形成元素の分析では十分な予備放電が必要であるが、本研究での予備放電時間はスパッタリング速度が遅いHeガスの場合は3.6ks(60min)、Arガスの場合は1.8ks(30min)とした。各元素のイオン電流値はいずれも予備放電終了後、測定5回の平均値とした。

比較分析に使用した蛍光X線分析計はPANalytical社製PW2400で、管球の印加電圧・電流、分光結晶などの測定条件は測定プログラムSuper-Q(Ver. 3)での一般的な使用方法に準拠し、使用した試料マスクは内径27mm、各測定波

Table 1. Instrumental parameters of glow discharge mass spectrometer.

Mass spectrometer	Thermo Fisher Scientific VG 9000
Mass resolution	>4000 ($m/\Delta m$: 5% at peak height)
Detector and integration time	Faraday cup, 160ms/point Daly multiplier-pulse counting, 200ms/point
Glow discharge	Constant current mode
Discharge current	3mA
Discharge voltage	2000V(He), 1000V(Ar)
Discharge cell	Mega flat cell
Discharge gas	He(99.9999%), Ar(99.9999%)
Pre-sputtering time	He:3.6ks(60min), Ar:1.8ks(30min)
Sample mask	12mm(inner diameter)

長での検出器の積分時間は4~12秒である。液体試料カップにポリプロピレンフィルム($6.3\mu m$)を貼り、その上に試料を乗せて測定した。得られたXRF測定データはFPプログラムUniQuant(Ver. 5)¹⁴⁾で処理、定量した。Al合金のXRF分析での各元素の感度係数(K_{ij})はあらかじめ、後述の2.2節で示すAl合金標準物質を同一条件で測定し、最適な値に調整したものを使用した。

2.2 試料および試料形状

Alマトリックスに対する各元素のRSF値算出のためにAl合金標準物質6種(SS214-H, SS220-R, SS380-Y, SS5005-E, SA1685, SA1769: Alcoa製)を使用し、それぞれの化学組成をTable 2に示した。試料表面の前処理はArグロー放電の場合は、測定面をジルコニア研磨布#120を用いた乾式ベルト研磨により仕上げた。Heグロー放電の場合は、蒸留水で50v/v%に希釈したコロイダルシリカ(MASTER-MET, BUEHLER製)30mLに H_2O_2 を2~3mLを添加した溶液を用いて鏡面研磨を施したが、Arグロー放電と比べて予備放電での表面汚染の除去に約2倍の時間を要した。すべての試料はエタノール洗浄後、真空乾燥し、測定に供した。

3. 実験結果および考察

3.1 相対感度係数($RSF_{X,AI}$)

Table 1に示した測定条件でAl合金標準物質6種を測定し、得られた各元素のイオン電流値を用いて、RSF値を次式により算出した。

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

ここで添字XおよびSはそれぞれ分析元素および内標準元素(AI)を、CおよびIはそれぞれ質量濃度(mass%)および同位体比¹⁵⁾補正されたイオン電流値を表す。Table 3にAlマトリックスでの各元素のRSF値をHeおよびArグロー放電について示した。Arグロー放電でCrは、RSF値のRSDは11.3%とやや大きい値であった。また、Beについては2試料の認証値が0.003および0.006mass%で、計算されたRSF値はそれぞれ0.421および0.669であり、相対標準偏差

Table 2. Chemical compositions of Al alloys Alcoa SRMs used for calculation of RSF values (GD-MS) and K_{ij} coefficients (FP/XRF).

Element	Certified values, w (mass %)					
	SS214-H	SS220-R	SS380-Y	SS500SE	SA1685	SA1769
Be	0.003	0.006	-	-	-	-
Mg	4.10	9.97	0.18	0.86	0.016	0.048
Si	0.13	0.15	8.85	0.16	0.1 ⁻¹	0.1 ⁻¹
Ti	0.11	0.11	0.11	0.027	0.035	0.064
V	-	-	-	-	0.012	0.026
Cr	0.032	0.001	0.002	0.021	0.033	0.081
Mn	0.13	0.066	0.43	0.037	0.033	0.086
Fe	0.20	0.18	0.87	0.46	0.1 ⁻¹	0.1 ⁻¹
Ni	0.034	0.001	0.33	0.023	0.030	0.084
Cu	0.047	0.12	3.58	0.061	0.032	0.092
Zn	0.080	0.042	0.35	0.042	0.029	0.080
Sn	-	-	-	-	0.029	0.079
Pb	-	-	-	-	0.029	0.080
Bi	-	-	-	-	0.028	0.078
Al ²	95.03	89.43	85.70	98.05	98.91	98.36

* 1: Not certified values. *2: Values calculated from 100% minus sum of certified values.

Table 3. RSF values for Ar glow discharge and He glow discharge obtained by Faraday and Daly detectors for the Al matrix.

Element	Ar glow discharge		He glow discharge	
	Mean RSF(RSF _{X,Al})		Mean RSF(RSF _{X,Al})	
	Daly	Faraday	Daly	Faraday
⁹ Be	0.545(32.2%, n=2)	-	0.651(31.6%, n=2)	-
²⁴ Mg	0.926(4.2%, n=4)	0.919(3.7%, n=2)	1.391(14.8%, n=4)	0.883(6.8%, n=2)
²⁷ Al	=1	=1	=1	=1
²⁸ Si	1.098(7.4%, n=3)	1.189	1.357(9.2%, n=3)	0.988
⁴⁹ Ti	0.384(6.4%, n=6)	-	2.813(7.7%, n=6)	-
⁵¹ V	0.431(1.6%, n=2)	-	2.135(5.6%, n=2)	-
⁵² Cr	1.244(11.3%, n=5)	-	1.792(5.5%, n=5)	-
⁵⁵ Mn	1.018(7.5%, n=6)	-	2.526(7.1%, n=6)	-
⁵⁶ Fe	0.706(6.1%, n=4)	-	2.434(2.8%, n=4)	-
⁶⁰ Ni	1.070(4.5%, n=5)	-	2.251(8.3%, n=5)	-
⁶³ Cu	3.522(8.3%, n=6)	-	2.398(5.6%, n=5)	1.006
⁶⁶ Zn	3.598(5.9%, n=6)	-	3.385(10%, n=6)	-
⁸⁸ Sr ^a	0.477	-	0.477	-
¹¹⁹ Sn	2.168(0.4%, n=2)	-	4.213(1.7%, n=2)	-
²⁰⁸ Pb	2.828(7.6%, n=2)	-	7.139(1.7%, n=2)	-
²⁰⁹ Bi	4.270(7.2%, n=2)	-	6.080(1.1%, n=2)	-

^a The values were calculated from data of Thermo Fisher Scientific Ltd.

Figures in parenthesis are relative standard deviation (RSD %) and number of samples.

(RSD)として32.2%と変動が大きかった。標準物質の制作年がいずれも1960年代で、Beのみならず、有効数字の桁数が十分でないことがRSF値の変動の一因になっているものと思われる。しかしながら、他の分析対象元素についてはいずれの元素においてもRSF値の変動はRSDで8%以下であった。

一方、Heグロー放電の場合はCuを除いて全ての元素でRSF値の増加(相対的な感度の低下)が見られた。この原因はHe/GD-MSにおける高効率イオン化に関する報告¹²⁾で示したように、Heプラズマイオン源においては測定に用いる1価イオン電流値に対して、～数10%に相当する2価イオンを生成した、というデータから理解できる。マトリックス元素Alのイオン電流値はArグロー放電およびHeグロー放電とも、ピーク面積積分値で 10^{-10} ～ 10^{-9} Aとほぼ

同などの値であった。

3・2 スペクトル干渉

マトリックス元素および放電ガス(Al, HeおよびArあるいは合金元素)に起因するスペクトル干渉の有無について検討した。

Arグロー放電において、Cuは質量対電荷比(m/z)63および65にはそれぞれ²⁷Al³⁶Ar⁺および²⁷Al³⁸Ar⁺で表わされるアーガイドイオンが高質量側に出現するが、いずれも本実験条件で分離できるので、どちらの同位体を測定しても差し支えなかった。また、Znについては m/z 66および68を測定したが、Siを合金元素として含む場合には後者には高質量側に²⁸Si⁴⁰Ar⁺の大きなピークのために測定精度が前者より悪くなることがわかった。そのほかのスペクトル干渉としては、本実験条件下ではスペクトルは分離することができ、測定イオン電流値に影響しなかった。

Heグロー放電においては例えば、Fe, Niなどの2価イオンがSiやP, Sなどのピークの低質量側に出現するが本実験条件下では分離可能であった。

以上述べたようにAl合金分析についてArグロー放電およびHeグロー放電で得られたデータから、1)スペクトル干渉について両者とも大きな妨害はない、2)マトリックスイオン電流値はほぼ同じである、3)ガス形成元素が分析対象ではない、ことからHeグロー放電プラズマの特長が活かせず、4)試料調整が簡便である、5)相対イオン電流値が大きい(RSF値が小さい)ことから、Arグロー放電プラズマを使用する方が望ましいと判断した。

3・3 実試料分析

Arグロー放電による実用Al合金A356のGD-MS定量値、化学分析値およびFP-XRF定量値をTable 4に示した。化学分析値はいずれも2回繰り返しの平均値である。Be, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb, Biはアルミニウムおよびアルミニウム合金のICP-OES⁴⁾のA法に準拠して、定量

Table 4. Analytical results of A356 Al alloy by the GD-MS, chemical and FP/XRF analysis.

Element	Analytical values (mass %)			
	Ar/GD-MS		Chemical*	FP-XRF ²
	IBR($\times 10^{-3}$)	Found		
⁹ Be	7.303	0.00068	<0.001 ³	-
²⁴ Mg	3890	0.333	0.33	0.383 $\pm$ 0.011
²⁷ Al	1000000	92.47	Bal	91.04 $\pm$ 0.019
²⁸ Si	62950	6.910	6.91 ⁴	7.36 $\pm$ 0.104
⁴⁸ Ti	5015	0.178	0.16	0.141 $\pm$ 0.003
⁵¹ V	131.0	0.00522	0.004	0.0040 $\pm$ 0.0002
⁵² Cr	13.55	0.00159	<0.001 ³	<0.001
⁵⁵ Mn	45.42	0.00427	0.004	0.0043 $\pm$ 0.0011
⁵⁶ Fe	1290	0.0839	0.086	0.069 $\pm$ 0.0017
⁶⁰ Ni	42.49	0.00410	0.001	0.0038 $\pm$ 0.0003
⁶³ Cu	5.847	0.00190	0.002	0.0018 $\pm$ 0.0005
⁶⁶ Zn	4.627	0.00153	<0.006 ³	0.0020 $\pm$ 0.0006
⁸⁸ Sr	6.036	0.00027	<0.001 ³	<0.001
¹¹⁹ Sn	0.751	0.00015	<0.012 ³	<0.001
²⁰⁸ Pb	2.192	0.00057	<0.007 ³	<0.001
²⁰⁹ Bi	0.0039	<0.000001	<0.018 ³	<0.001

* ICP-OES analysis.

² Fundamental parameter/X-ray fluorescence spectrometry.³ Limit of determination were corresponding to the concentration of 10-fold for standard deviation of background, obtained from using high purity aluminum (99.99%).⁴ Gravimetric method as silicon dioxide.

分析を行った。純度4Nの高純度Alの酸分解溶液をブランクとして、その値の標準偏差(σ)の10倍の値を定量下限として計算した。ICP-OESでのSnおよびBiは測定スペクトル線強度が弱く、またZnの206.19 nm測定ではマトリックスであるAlによるバックグラウンドの上昇が認められた。Pb 220.34 nmには220.46 nm (Al)のスペクトルの裾がかかること¹⁶⁻¹⁸⁾などがあり、これらの元素の定量下限が悪くなったものと判断した。Siはアルミニウムおよびアルミニウム合金中のけい素定量方法¹⁹⁾にもとづき、二酸化けい素重量法(A法)により求めた。

FP-XRF定量値はGD-MS定量値および化学分析値と比較して、Siはやや高値、TiおよびFeはやや低値を与えた。微量不純物元素については使用した装置の検出能力が劣化しているため、Cr, Sr, Sn, Pb, Biなどは、定量下限0.001 mass%以下であった。しかし、数10 mass ppmレベルのV, Mn, Ni, Cu, ZnなどはGD-MS値および化学分析値と良い一致を示した。

これに対して、Arグロー放電を用いたGD-MS定量値は合金元素Siをはじめ、少量成分のMg, Tiからmass ppmレベルの微量元素までいずれも化学分析値とよく一致した。また、GD-MSの分析精度は少量成分についてMg, Ti, FeはいずれもRSDとして約2%程度、mass ppm以下の極微量元素はCr (RSD: 24.4%), Ni (9.8%)およびSn (13.3%)を除いて5%以内の精度で定量できることがわかった。

4. 結言

グロー放電質量分析法によるアルミニウム合金分析について検討した。得られた主な結果を以下に示す。

(1) 相対感度係数(RSF)値をBeからBiまでの15元素(Srを含めて)について求めることができたが、Beについては認証値の表示桁数が少ないので、データ2点の変動が大きかった。Heグロー放電で得られた分析元素のRSF値はArグロー放電のそれと比較して、大きな値であった。アルミニウム合金分析に対してArグロー放電プラズマを利用することが優位であると判断した。

(2) スペクトル干渉について複数の同位体を測定したところ、多くの元素で主成分や合金成分のargideイオン(Arグロー放電)、2価イオン(Heグロー放電)などによるスペクトル干渉が認められたが、最適な測定同位体を選択することで精度よく測定できることがわかった。

(3) 実試料A356アルミニウム合金のGD-MS定量値は少量成分および微量不純物元素まで、化学分析値あるいはFP-XRF値と非常によく一致した。分析精度はRSDとして少量成分で2%以内、mass ppmレベル以下の極微量不純物元素で5%以内であった。

アルゴンを放電ガスとするグロー放電質量分析法は、アルミニウム合金に対して、酸分解などでの試薬を用いずに主成分から微量不純物元素定量を迅速、かつ精度よく行うことができる、優れた分析法である。

文 献

- 1) Y.Kitahara, M.Nakata and A.Shibata: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **54** (2004), 57.
- 2) JIS H1353, Methods for Determination of Iron in Aluminium and Aluminium Alloys, (1999).
- 3) JIS H1306, Methods for Atomic Absorption Spectrometric Analysis of Aluminium and Aluminium Alloys, (1999).
- 4) JIS H1307, Methods for Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometric Analysis of Aluminium and Aluminium Alloys, (1999).
- 5) JIS H1305, Methods for Optical Emission Spectrochemical Analysis of Aluminium and Aluminium Alloys, (2005).
- 6) S.Itoh, H.Yamaguchi, I.Hamano, T.Hobo and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 962.
- 7) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 776.
- 8) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 53.
- 9) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *Bunseki Kagaku*, **51** (2002), 261.
- 10) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *Bunseki Kagaku*, **53** (2004), 569.
- 11) S.Itoh, N.Oguro and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 405.
- 12) S.Itoh, N.Oguro and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 187.
- 13) S.Itoh, N.Oguro and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 336.
- 14) UniQuant, Version 5, User Manual by Omega Data Systems bv, Nipetus 2, NL-5505 Veldhoven, The Netherlands, (2004).
- 15) J.Emsley: *The Elements*, 2nd Ed., Oxford University Press, (1990), 31, 33, 53, 57, 97, 105, 111, 113, 127, 178, 199, 201, 211, 219.
- 16) D.D.Nygaard and D.A.Leighty: *Appl. Spectrosc.*, **39** (1985), 969.
- 17) A.N. Zoidel', V.K.Prokof'ev, S.M.Raiskii, V.A.Slavnyi and E.Ya.Shreider: *Tables of Spectral Lines*, IFI/Plenum, New York, (1970), 238, 346, 335, 238.
- 18) R.K.Winge, V.A.Fassel, V.J.Peterson and M.A.Floyd: *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*, ELSVIER, New York, (1985), 337, 470, 521, 578.
- 19) JIS H1352, Methods for Determination of Silicon in Aluminium and Aluminium Alloys, (1999).