

偏差は $\sigma = 0.32$ ppm である.

文 献

- 1) 遠藤芳秀, 斎藤啓二, 中原悠紀: 鉄鋼, **64**, 797 (1978).
- 2) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: *A & R*, **17**, 213 (1979).
- 3) 田中 勇, 田原貞夫, 大槻 孝, 佐藤公隆, 松本龍太郎: 分化, **28**, 371 (1979).
- 4) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: 鉄鋼, **66**, 9, 1395 (1980).
- 5) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: 分化, **30**, 433 (1981).
- 6) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: 鉄鋼, **68**, 2578 (1982).

☆

Determination of micro amount of boron in steel by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Yoshihide ENDO, Toshihiko HATA, and Noritaka SAKAO (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corporation, 1, Kawasakidori, Mizushima, Kurashiki-shi, Okayama)

By using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), determination of boron in steel was studied. Analytical line of 2089.6

Å was used for boron. Background correction was done with subtracting the intensity of 2083.1 Å, a wavelength of background measurement, from the intensity of boron analytical line. The determined values of boron were little difference between spectrophotometric method of JIS and this method. Neburized amount of sample solution was decreased with an increase in the number of nebulization owing to sodium carbonate used as a fusion flux, so emission intensity was gradually decreased. However, this effect was corrected by using internal standard of yttrium. Detection limit of this method was 0.58 ppm and standard deviation was 0.32 ppm for 10 ppm of boron. (Received Oct. 30, 1982)

Keyword phrases

steel analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; background by subtracting background intensity; background correction in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.

X線光電子分光法の強度測定における装置の分光器関数について

広川吉之助[®], 奥 正 興*

(1982年12月27日受理)

X線光電子分光法による定量測定では相対感度係数が一般に用いられる。この相対感度係数は電子の平均自由行程に関する項, 光-イオン化断面積に関する項などとともに装置の分光器関数をも含んでいる。この装置の分光器関数は個々の装置で異なるにもかかわらず定量測定の場合にはしばしば無視されてきた。本実験では別の装置で求めた相対感度係数を自分の実験値と比較したり, 又使用したりする場合の装置の分光器関数(検出系を含む)の役割を明確にした。

1 緒 言

X線光電子分光法(XPS)による定量分析では検量線による定量²⁾, 物理的実験的パラメーターを用いて標準試料群を使用しない方法³⁾, そして相対感度係数を実験的に求めて使用する方法⁴⁾などが報告されている。

これらのうち相対感度係数を求めて使用する方法では相対感度係数を求める基本式は共通であるが, 分光器関数(分光器並びに検出系の電子の運動エネルギーに関する関数)の取り扱いが色々で, 測定装置の差や測定者に

よって相対感度係数間に差がある。本報告はXPSの強度測定で分光器関数(検出系も含む)の演ずる役割の程度を明らかにし, XPSの定量的測定に便利を与えようとするものである。

2 計 算

XPSにおいては固体中におけるX線の透過深さは電子線のそれより数けた大きい。X線光電子の脱出深さはほとんどその運動エネルギーの関数と見てよい。X線光電子は脱出に際してその強度を指数関数的に減少する。などの仮定を考慮すると表面汚染を無視した場合無限厚

* 東北大学金属材料研究所: 宮城県仙台市片平 2-1-1

さの試料中の元素 i の l 殻からの電子線強度 I_l^i は次のように与えられる¹⁾³⁾.

$$I_l^i = k n_i f_X \sigma_l^i A_l^i S_l^i \lambda_l^i R \dots\dots\dots (1)$$

同じく元素 j の m 殻からの電子線強度 I_l^j は

$$I_l^j = k n_j f_X \sigma_l^j A_l^j S_l^j \lambda_l^j R \dots\dots\dots (2)$$

で与えられる. ただし, k は装置の幾何学的配置を含む定数, n は単位体積中の原子数(原子パーセントに相当), f_X は照射 X 線束, σ は光イオン化断面積, A は asymmetry factor (β) の関数で本実験で使用した装置 AEI-ES 200 では $(1 + \beta/4)$, S は分光器関数(検出系なども含む), λ は電子の脱出深さ, R は試料表面の粗さである.

相対感度係数 $R S_{i-j}$ は式 (3) で与えられる.

$$R S_{i-j} = \frac{\sigma_l^i A_l^i S_l^i \lambda_l^i}{\sigma_l^j A_l^j S_l^j \lambda_l^j} \dots\dots\dots (3)$$

すなわち

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{I_l^j}{I_l^i} R S_{i-j} \dots\dots\dots (4)$$

として使用される.

本研究では $R S_{i-j}$ すなわち相対感度係数の値が分光器関数 S によって大きく変化することを明らかにするため, 安定な各種酸化物を使用し, 式 (5) より σ_M/σ_{O1s} すなわち酸素に対する各元素の光-イオン化断面積の相対値を求めて比較検討することとした.

$$\frac{\sigma_M}{\sigma_{O1s}} = \frac{I_M}{I_{O1s}} \frac{n_O A_{O1s} \lambda_{O1s} S_{O1s}}{n_M A_M \lambda_M S_M} \dots\dots\dots (5)$$

3 実 験

装置は AEI-ES 200 X 線光電子スペクトロメーターを使用した. XPS の測定法並びに実験法は既報と同様であるので省略する⁵⁾⁶⁾.

使用した酸化物は酸化マグネシウム, 酸化アルミニウム, 二酸化ケイ素, 酸化チタン(IV), 酸化クロム(III), 酸化鉄(III), 酸化コバルト(III) コバルト(II), 酸化ニッケル(II), 酸化銅(II) である.

計算に使用したパラメーターを Table 1 に示す. 分光器関数 S は検出系などを含めバイアス法で求めた値であり³⁾⁵⁾, asymmetry factor β は Reilman ら⁷⁾ の値である. なお電子の脱出深さの相対値 (λ_{O1s}/λ_M) は Penn の方法⁸⁾ により算出した.

Table 1 Parameters used

X-Ray	Spectrum	E_k^\dagger (eV)	S	β	λ_{O1s}/λ_M
Al K_α	O 1s	954	1.95	2	1
	Al 2s	1368	3.52	2	0.75
	Ti 2p _{3/2}	1031	2.18	1.40	0.94
	Cr 2p _{3/2}	911	1.81	1.46	1.04
	Fe 2p _{3/2}	776	1.43	1.46	1.17
	Co 2p _{3/2}	707	1.23	1.45	1.26
	Ni 2p _{3/2}	631	1.09	1.43	1.37
	Cu 2p _{3/2}	555	0.93	1.41	1.51
Si 2s	1337	3.37	2	0.76	
Mg K_α	O 1s	722	1.29	2	1
	Al 2s	1136	2.53	2	0.70
	Ti 2p _{3/2}	799	1.52	1.42	0.92
	Cr 2p _{3/2}	679	1.20	1.46	1.05
	Fe 2p _{3/2}	544	0.90	1.46	1.24
	Co 2p _{3/2}	475	0.78	1.38	1.37
	Ni 2p _{3/2}	399	0.61	1.36	1.56
	Cu 2p _{3/2}	323	0.47	1.31	1.81
Mg 2s	1165	2.65	2	0.69	

† Kinetic energy of electrons

4 結果並びに考察

X 線源として Al K_α 線並びに Mg K_α 線を使用して各酸化物中の金属元素の光イオン化断面積の酸素のそれに対する相対値を求めた結果を Fig. 1 に示す.

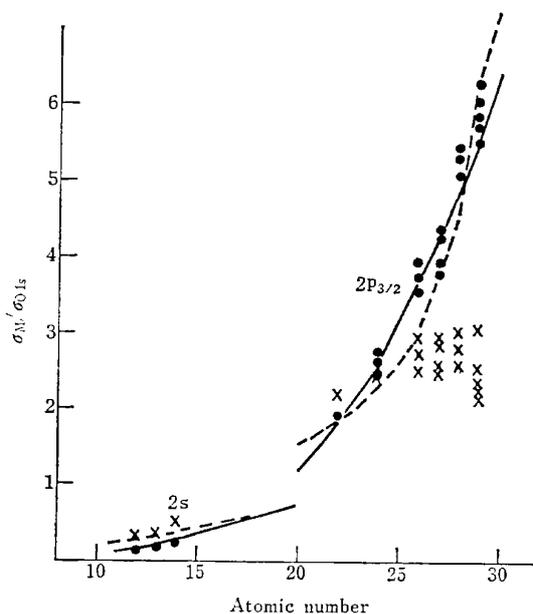


Fig. 1 Relative photo-ionization cross sections (σ_M/σ_{O1s})
 - - : Scofield's value⁹⁾, - - - : Wagner's value⁴⁾; ● : Experimental value considering S is function of E_k ³⁾⁵⁾,
 × : Experimental value assuming S is constant.

又 Fig. 1 に Scofield の理論値⁹⁾より計算した値並びに Wagner ら⁴⁾¹⁰⁾ の実験的計算値(分光器関数などを考慮しての相対値)より計算した値を示しておく. 又従来よく行われてきたように分光器関数は電子の運動エネルギー

ギーに関し,ほとんど一定であると仮定して求めた σ_M/σ_{O1s} の値も示した. 装置の分光器関数 (S) を考慮して実験値より求めた σ_M/σ_{O1s} (Fig. 1 ●) は, ちょうど Scofield や Wagner らの値と重なるが, S を一定と仮定して求めた σ_M/σ_{O1s} (Fig. 1 ×) は大きく外れている. なお Fig. 1 中の点 1 個は独立に日時を変えて測定した値 (1 点は 3 回の平均) である.

これらのことは別の装置, 別の報告から得られた相対感度係数 (場合によっては光-イオン化断面積の相対値) を比較検討したり, 使用したりする場合には分光器関数 (検出系などを含む) を明確に求めておく必要があることを明らかとした. 換言すれば他の分光器で求めた相対感度係数をそのまま使用してはならないと言うことである.

文 献

- 1) K. Hirokawa, M. Oku : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **285**, 192 (1977).
- 2) W. E. Swartz, D. M. Hercules : *Anal. Chem.*, **43**, 1774 (1971).
- 3) M. F. Ebel, H. Ebel, K. Hirokawa : *Spectrochim. Acta*, **37B**, 461 (1982).
- 4) C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale : *Surf. Interface Anal.*, **3**, 211 (1981).
- 5) 広川吉之助, 奥 正興, 本多文洋 : 分化, **26**, T7 (1977).

- 6) 広川吉之助, 奥 正興 : 分化, **27**, T5 (1978).
- 7) R. F. Reilman, A. Msezane, S. T. Manson : *J. Electron Spectrosc.*, **8**, 389 (1976).
- 8) D. R. Penn : *J. Electron Spectrosc.*, **9**, 29 (1976).
- 9) J. H. Scofield : *J. Electron Spectrosc.*, **8**, 129 (1976).
- 10) C. D. Wagner : 私信 (1982).

☆

Role of the instrumental transmission factor in X-ray photoelectron spectroscopy. Kichinosuke HIROKAWA and Masaoki OKU (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai-shi, Miyagi)

Quantitative information from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) requires the use of suitable relative atomic sensitivity factors. Relative atomic sensitivity factor contains the instrumental transmission factor in it. Each instrument has each instrumental transmission factor, which is the function of kinetic energy of electrons, and sometimes the instrumental transmission factor has been neglected in the quantitative discussions of XPS. In this experiment, the role of the instrumental transmission factor was clarified for the case of comparing or utilizing the relative atomic sensitivity factors obtained by different instruments.

(Received Dec. 27, 1982)

Keyword phrases

efficiency of detection of photoelectrons; instrumental transmission factor; relative atomic sensitivity factors; X-ray photoelectron spectroscopy.