

グロー放電質量分析法による高純度モリブデン中の 微量元素の定量

溝田 隆之*, 中村 徹也**, 岩 崎 廉®*

(1992 年 1 月 31 日受理)

グロー放電質量分析法により高純度モリブデン中の ppb~ppm レベルの微量 37 元素を迅速定量した。約 3 時間にわたる繰り返し測定の結果から、王水で洗浄した試料について更に表面汚染を除くために約 30 分、特に超微量の炭素、酸素、塩素の定量では 2 時間の予備放電が必要なこと、大部分の元素についての再現性は相対標準偏差で 3% 以下であることが分かった。又 ICP-AES など他法による分析結果との比較ができたナトリウム、アルミニウム、鉄など 10 元素については、一方の分析結果が他方の 2 倍を超えることがなく、ここで使用した VG 社推奨の相対感度係数が実用上満足すべきものであることが分かった。なお、チタンはモリブデンの二価イオンの妨害のため定量困難であり、亜鉛、銀についても何らかの妨害が予想された。

1 緒 言

エレクトロニクス産業において重要な材料の一つであるモリブデンの高純度化に伴い、その評価方法の確立が望まれている。しかし、最も一般的な評価方法である微量成分分析についての報告はきわめて少なく、イオン交換分離-ICP 質量分析法によるウラン、トリウム¹⁾の定量¹⁾、ヒ素、ビスマス、アンチモン、セレン、テルルの水素化物発生-ICP 発光分光法による定量²⁾など、一部の元素についての報告をみるにすぎない。高純度金属の純度を正しく評価するためには、金属元素だけでなく非金属元素やガス成分まで、多くの元素について、その存在の有無や含有量を把握することが望ましい。

化学的性質の異なる多くの元素を定量する場合、試料の分解や目的元素の分離と濃縮を必要とする方法では、各元素あるいは元素群によってそれぞれ原理や操作が異なり、一つの試料についてさえも、その純度を明らかにするには長時間と多大な労力を必要とする。又試料処理における汚染についても細心の注意が要求される。

グロー放電質量分析法 (GD-MS) は、(1) 非金属元素を含むすべての元素が分析の対象となる、(2) マトリックスの影響が小さく、元素間の感度差が大部分の元素

について 1 けた以内であるため、標準試料が得難い場合でも半定量分析が可能である、(3) 固体試料を直接分析に供するために、汚染を受ける機会が極めて少ないなどの長所を有し、高純度金属の分析には特にふさわしい手段と考えられる。最近、高純度アルミニウム³⁾⁴⁾やチタン⁵⁾、希土類金属⁶⁾、銅⁷⁾⁸⁾について基礎及び実用的な研究が行われている。又、30 種類の合金標準試料を用いて、元素の相対感度係数を実験的に求め、半経験モデルによる考察を行い、分析値の正確さの向上を目指した報告⁹⁾もある。

本研究では、グロー放電質量分析法を用いて高純度モリブデン中の微量不純物元素を迅速に定量する目的で、放電条件の変動が分析結果に与える影響、試料の酸による洗浄後なお残る表面汚染とそれを除くための予備放電時間、マトリックスであるモリブデンと、放電ガスとして使用したアルゴンに起因する妨害イオンなどの基礎的な問題について検討した。更に一部の元素については、他法による分析値と比較し、GD-MS による分析結果の正確さについて評価した。

2 実 験

2.1 装置及び測定方法

使用した装置は、VG Elemental 社製 VG9000 である。放電セルは、タンタル製“メガセル”と称されるものであり、測定中、試料とともに液体窒素で冷却した。グロー放電は 3 mA の定量流モードで行い、電圧を 1

* (財)神奈川高度技術支援財団高度計測センター: 213 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1

** (株)東芝横浜金属部品工場品質保証部: 235 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8

kV に保つように放電ガス（純度 99.9999% 以上のアルゴン）の導入量を調節した。最大のイオンビーム強度が得られるようにソースディファイニングスリット及びイオンレンズ系を調整し、質量分解能 4000 以上が得られるようにコレクターファイナルスリットを調節した。検出器及び積分時間、積算回数（掃引回数）はマトリックス元素に対しては、それぞれファラデーカップ、160 ms, 1 回、微量元素に対しては、それぞれデイリーマルチプライヤー、200 ms, 1 回とし、特にウランとトリウムに対しては、積算回数を 50 回とした。両検出器の感度差は、あらかじめそれぞれについて計数効率を測定し校正した。

上記測定条件に従い、あらかじめ選定した同位体（2・3 及び Table 3 参照）について、マトリックス元素モリブデンのイオン電流に対する定量元素のイオン電流比を測定した。次いで同位体存在比の補正を行い、得られた値にその元素の相対感度係数（RSF）を乗じて濃度値（wt. ppm）を得た。

2・2 試料

試料は東芝製高純度モリブデンを含む 3 種（一辺 2.3 mm, 長さ 22 mm の角棒 2 種、直径 0.8 mm のワイヤー 1 種, No. 1~3), Jhonsen Matthey 製モリブデン棒 1 種（直径 2.3 mm, 長さ 20 mm の丸棒に加工, No. 4), 及び高純度化学研究所製の純度 99.9% 以上と表示されたモリブデン（直径 2.0 mm, 長さ 22 mm の丸棒, No. 5）である。いずれの試料も王水に 5 分程度浸して表面を溶解後、イオン交換水で洗浄、温風乾燥を行って測定

に供した。なお、塩酸及び硝酸は和光純薬工業製有害重金属測定用をそのまま用い、最終洗浄に用いるイオン交換水は比抵抗 16.5 MΩ cm 以上のものを用いた。

2・3 妨害イオンの干渉への配慮

モリブデンには 7 個の同位体、すなわち質量数 92, 94, 95, 96, 97, 98 及び 100 が存在しその存在率は 9.25%~24.13% にわたっている。従って、マトリックスであるモリブデン及び放電ガスアルゴンに起因する一価及び二価の単原子イオンや多原子イオンの種類は極めて多様なものになる。これらの中で実際に定量分析にかかわるものを Table 1 にまとめた。フッ素、クロム、鉄、テルル、バリウム、セリウムに対して、それぞれアルゴンの二価イオン、アルゴンと酸素とが結合した一価イオン、モリブデンとアルゴンとが結合した一価イオンが近接するが、フッ素、クロム、鉄については質量分解能 4000 以上ではその影響は問題にならない。タングステンについては、 $^{184}\text{W}^+$ は $^{92}\text{Mo}_2^+$ とは完全に分離される。一方、カリウムについても、主体となる $^{39}\text{K}^+$ が $^{38}\text{ArH}^+$ と重なるが ^{38}Ar の存在率が少ない（0.063%）ため、ほとんど問題にならない。しかし、テルル、バリウム、セリウムはいずれも存在率の高い同位体が妨害を受け、高いバックグラウンドを与える。カルシウムの定量では、 ^{40}Ca (96.94%) と ^{40}Ar が重複するため ^{44}Ca (2.09%) を用いなければならない。チタンはすべての同位体の一価イオンがモリブデンの二価イオンに重複し、カドミウムも存在率の高い同位体の一価イオンがすべてモリブデンと酸素とが結合した一価イオンに重複

Table 1 Interfering ions in the determination of impurities in molybdenum

Isotope	Abundance, %	Interfering ion	Isotope	Abundance, %	Interfering ion
^{19}F	100	$^{38}\text{Ar}^{2+}$	^{108}Pd	26.46	$^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
^{39}K	93.25	$^{38}\text{ArH}^+$	^{110}Cd	12.49	$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
^{40}Ca	96.94	$^{40}\text{Ar}^+$	^{111}Cd	12.80	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
^{46}Ti	8.0	$^{92}\text{Mo}^{2+}$	^{112}Cd	24.13	$^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
^{47}Ti	7.3	$^{94}\text{Mo}^{2+}$	^{113}Cd	12.22	$^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
^{48}Ti	73.8	$^{96}\text{Mo}^{2+}$	^{114}Cd	28.73	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
^{49}Ti	5.5	$^{98}\text{Mo}^{2+}$	^{116}Cd	7.49	$^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
^{50}Ti	5.4	$^{100}\text{Mo}^{2+}$	^{128}Te	31.69	$^{92}\text{Mo}^{36}\text{Ar}^+$
^{52}Cr	83.79	$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	^{130}Te	33.80	$^{92}\text{Mo}^{38}\text{Ar}^+$
^{56}Fe	91.72	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$			$^{94}\text{Mo}^{36}\text{Ar}^+$
^{74}Ge	36.5	$^{38}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	^{138}Ba	71.70	$^{98}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$
^{78}Se	23.5	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$			$^{100}\text{Mo}^{38}\text{Ar}^+$
^{80}Se	49.6	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	^{140}Ce	88.48	$^{100}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$
^{93}Nb	100	$^{92}\text{MoH}^+$	^{184}W	30.67	$^{92}\text{Mo}^{92}\text{Mo}^+$

† No interference under resolution of 4000 or more

する。又、ニオブについては、唯一の同位体の一価イオンが $^{92}\text{MoH}^+$ に重複する。従って、チタンは定量困難であり、カドミウムとニオブは試料中の酸素や水素が多い場合、高いバックグラウンドを与える。セレンについては、同位体存在量の多い $^{78}\text{Se}^+$ (23.5%) 及び $^{80}\text{Se}^+$ (49.6%) はそれぞれ $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}_2^+$ に重複するため、 ^{77}Se (7.6%) を用いた。

3 結果及び考察

3.1 放電電圧の影響

定量分析に先立ち、グロー放電の電流及び電圧を 3 mA, 1.0 kV に調節するが、測定の間、若干の電圧変動を認めることがあった。そこで、この電圧変動が、測定する元素のイオン電流値及びイオン電流比にどの程度の影響を与えるか、試料 No. 4 を用いマトリックス元素モリブデン (^{98}Mo) 及び微量成分のクロム (^{52}Cr), タングステン (^{184}W) について調べ、結果を Fig. 1 及び Fig. 2 に示した。放電電圧を放電用アルゴン流量を調節することにより 0.7~1.2 kV の範囲で変化させると、放電電圧の増加に伴い、イオン電流値はモリブデン、クロム、タングステンいずれも増加するが、その傾きが元素によって少し異なる。従って、マトリックス元素モリブデンとのイオン電流比は、クロムではほぼ一定であるのに対し、タングステンでは減少が認められた。次に分析

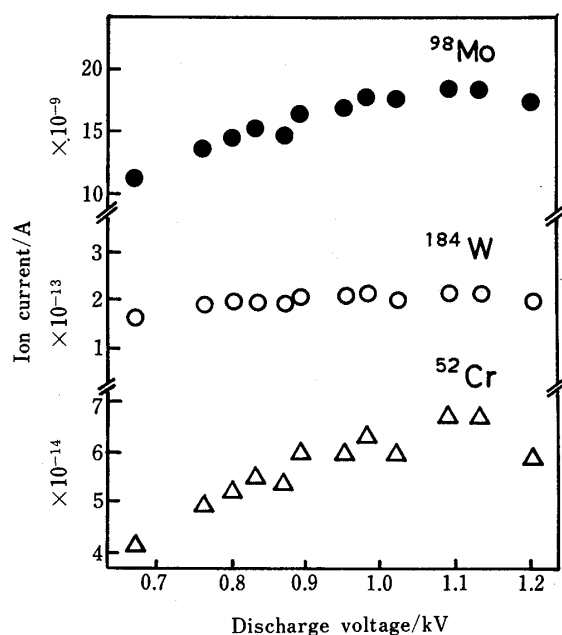


Fig. 1 Effect of discharge voltage on the ion current for trace elements ^{52}Cr , ^{184}W and matrix element ^{98}Mo

結果の正確さ及び変動を調べるために、保証値のあるマグネシウム、クロム、鉄について放電電圧の影響を検討した結果を Table 2 にまとめた。ここで分析値はイオン電流比を“推奨”RSF (後述) で補正したものを示した。鉄については、わずかに減少傾向が認められたが、マグネシウム、クロムについては、明りょうな増加あるいは減少は認められなかった。実際に分析を行う場合、

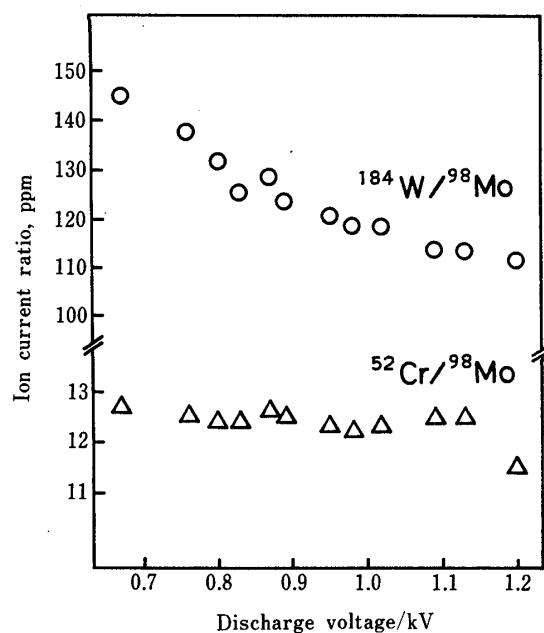


Fig. 2 Effect of discharge voltage on the ion current ratio of trace element to matrix element ^{98}Mo

Table 2 Effect of discharge voltage on the analytical results for Mg, Cr and Fe in molybdenum

Voltage/ kV	Order of measurement	Mg, ppm	Cr, ppm	Fe, ppm
0.67	4	12.2	23.7	26.6
0.76	5	10.3	23.1	25.3
0.80	6	11.1	23.0	25.2
0.83	8	11.0	23.0	24.2
0.87	3	11.3	23.4	25.5
0.89	9	9.4	23.1	23.9
0.95	7	10.6	22.7	22.8
0.98	10	10.1	22.6	23.1
1.02	1	9.6	23.0	22.9
1.09	12	9.0	23.1	22.8
1.13	11	11.3	23.2	22.9
1.20	2	9.3	21.4	22.6

Sample : Jhonson Matthey molybdenum rod (batch No. 31825). Certified (ppm): Mg 10.5, Cr 30, Fe 25

測定中の電圧変動はたかだか ± 0.05 kV であり、この範囲での 3 点の分析値の平均及び標準偏差は、マグネシウム、クロム、鉄についてそれぞれ 10.1 ± 0.4 , 22.8 ± 0.2 , 22.9 ± 0.1 ppm と算出され、この程度の変動は全く問題にならないことが分かった。保証値との偏りは計算に使用した RSF に依存することから、マグネシウム、鉄についてはこの推奨 RSF が妥当であり、クロムについては再評価が必要であることが分かる。

3・2 スパッタリングによる表面汚染の除去

放電電圧を 1.00 ± 0.03 kV に保ちながら放電を続け、試料 No. 5 を用いて放電開始後それぞれ 10 分、50 分、100 分、200 分、に定量を始めたときの繰り返し再現性を調べた。

その結果、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅（以上、分析値 5~30 ppm）、タングステン（分析値 110 ppm）、ウラン（分析値 0.15 ppm）は相対標準偏差 3% 以内で極めて良い繰り返し精度が得られたが、アルミニウム、ケイ素、カリウムについては相対標準偏差で 6~30% のばらつきが認められた。アルミニウムについては、測定ごとに徐々に減少がみられ、ホウ素、炭素、ナトリウム、ケイ素、硫黄、塩素については、この試料をはじめ幾つかの試料で最初の測定値（放電開始後 20 分以内）が汚染によるとみられている高い値を示した。

一方、予備放電 2 時間後、連続 4 回（所要時間約 2 時間）の繰り返し測定精度は、ナトリウム、アルミニウム、ケイ素、カリウムも含め 0.2~110 ppm にわたる多くの元素に対し、相対標準偏差で 3% 以内であった。

炭素、ナトリウム、及び塩素について放電時間に伴い、スパッタリングにより汚染が除去される経過を二つの試料について Fig. 3 にまとめた。

以上の結果を総括すると炭素、塩素あるいは 0.1 ppm 以下のごく微量のナトリウム、アルミニウム、ケイ素など数元素の定量以外は、予備放電時間は 30 分で十分と考えられた。又 ppb レベルの炭素、酸素、塩素については 2 時間の予備放電を必要とした。

3・3 実際試料の分析結果

モリブデンやアルゴンに起因する妨害がないと思われる同位体を用いて得られた 37 元素についての GD-MS による分析結果を、一部の元素についての他法による結果と合わせて Table 3 にまとめた。ここで RSF は、モリブデン中の元素に対して実験的に測定されたものを用いるのが最も正確な結果を与えるが、現在、この目的に使用できる標準試料はない。そこでここでは、VG Elemental 社が推奨する RSF (Table 3) を用いて補正計算を行った。炭素や酸素の分析結果を除いて GD-MS による分析結果は、他法による結果とほぼ一致し、一方の分析結果が他方の 2 倍を超えることはなかった。こ

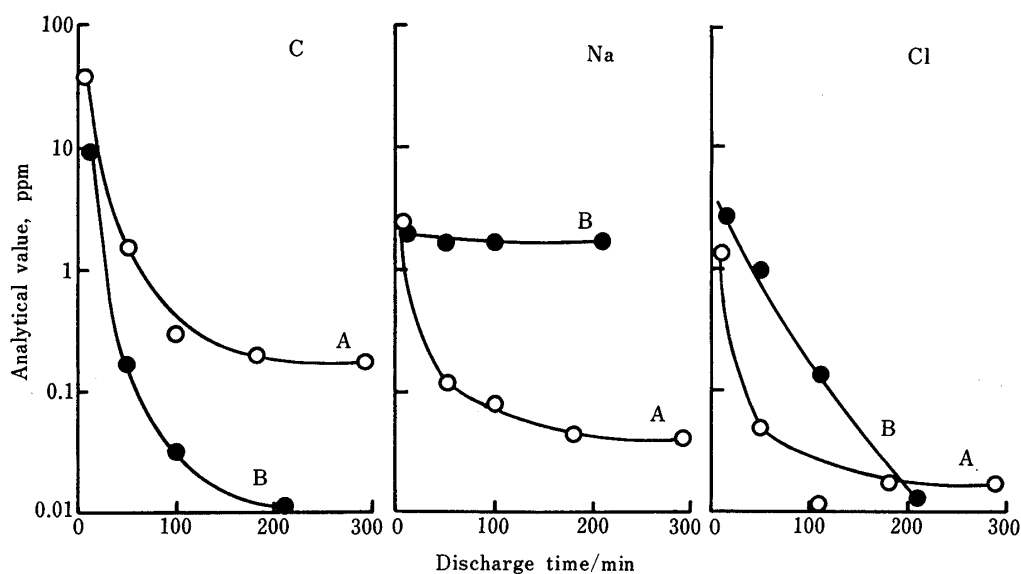


Fig. 3 Effect of preliminary discharge time on the analytical values of C, Na and Cl.

A: Sample No. 5, B: Sample No. 2

Table 3 Analytical results of 37 impurities in molybdenum samples, ppm

Element	RSF†	No. 1		No. 2		No. 3	
		GD-MS	Others	GD-MS	Others	GD-MS	Others
B (11)	1.16	<0.005		<0.005		<0.005	
C (12)	4.49	0.31	<5 ^{a)}	0.05	9 ^{a)}	3.1	62 ^{a)}
N (14)		0.04		0.11		0.10	
O (16)	11.8	3.1	<5 ^{b)}	7.2	30 ^{b)}	38	132 ^{b)}
Na (23)	1.81	0.005	<0.05 ^{c)}	1.93	<1 ^{c)}	3.68	2 ^{c)}
Mg (24)	1.38	<0.005	0.001 ^{d)}	1.35	2 ^{d)}	2.56	2 ^{d)}
Al (27)	1.23	0.009	0.001 ^{d)}	0.20	1 ^{d)}	0.52	2 ^{d)}
Si (28)	1.65	0.39		6.08	10 ^{c)}	187	240 ^{c)}
P (31)	2.82	0.08		9.46		4.78	
S (32)	3.49	<0.005		0.49		0.19	
Cl (35)		0.02		0.03		0.05	
K (39)	1.08	0.05	<0.05 ^{c)}	13.4	11 ^{c)}	250	99 ^{c)}
Ca (44)	0.50	<0.05	0.001 ^{d)}	17.1	33 ^{d)}	23.1	20 ^{d)}
V (51)	0.50	0.047		2.02		1.23	
Cr (52)	1.98	0.013	0.004 ^{d)}	13.3	14 ^{d)}	29.6	24 ^{d)}
Mn (55)	1.30	<0.005	<0.001 ^{d)}	1.61	<1 ^{d)}	2.05	<1 ^{d)}
Fe (56)	0.89	0.008	0.007 ^{d)}	23.5	29 ^{d)}	56.4	66 ^{d)}
Co (59)	0.98	<0.005		0.33		1.79	
Ni (60)	1.35	<0.01	0.001 ^{d)}	26.1	22 ^{d)}	35.8	53 ^{d)}
Cu (63)	4.60	0.045	0.03 ^{d)}	2.6	2 ^{d)}	3.0	3 ^{d)}
Zn (64)	5.16	0.05	0.001 ^{d)}	1.9	<1 ^{d)}	2.3	<1 ^{d)}
Ga (71)	4.08	<0.05		0.35		0.11	
Ge (73)	5.11	<0.1		<0.1		<0.1	
As (75)	4.54	0.01		7.2		2.4	
Se (77)	2.91	<0.1		<0.1		<0.1	
Sr (88)	0.59	0.15		0.30		0.23	
Y (89)	0.49	0.15		0.18		0.11	
Zr (90)	0.76	0.45		0.48		0.32	
Ag (107)	3.85	<1.5		<1.6		<1.1	
Sn (119)	2.20	<0.1		0.5		2.2	
Sb (121)	4.70	<0.05		0.37		0.30	
La (139)	0.67	<0.005		<0.005		<0.005	
Au (197)	1.81	<0.1		<0.1		<0.1	
Pb (208)	2.29	<0.01		<0.01		<0.01	
Bi (209)	3.62	<0.01		<0.01		<0.01	
††Th (232)	0.54	0.00058	0.0003 ^{c)}	0.00098	0.0051 ^{c)}	0.00036	0.0076 ^{c)}
††U (238)	0.72	0.00012	0.0001 ^{c)}	0.022	0.0042 ^{c)}	0.030	0.0090 ^{c)}

† VG recommended, defined as unity for Mo; †† 50 scans; a) combustion/IR absorption; b) vacuum fusion/pressure measurement; c) furnace AAS; d) ion exchange/ICP-AES; e) ion exchange/electrothermal vaporization-ICP-AES

のことは、この“推奨 RSF”が高純度モリブデンの実際分析には十分妥当なものと判断してよく、かつ GD-MS が比較的マトリックス効果の小さい分析法であると言われていることも実証している。炭素や酸素については、ppm オーダーの定量分析が高度な技術を要し、正確な定量分析が極めて困難なこと、GD-MS においても例外的にマトリックス効果を受けやすく、使用した RSF 値が適切であるかどうか疑問であり、大きな不一致もやむ

を得ないものと考えられる。ウランとトリウムについては、掃引回数を 50 回に増すことによって 1 ppb 以下の定量も可能であり、スペクトルのプロファイルから定量下限は両元素とも約 100 ppt と概算された。亜鉛、ガリウム、銀についての分析結果には、なんらかの妨害を受けている可能性がみられたのでこれらをまとめて Table 4 に示した。

亜鉛は、同位体存在率の大きいものは

Table 4 Analytical results of Zn, Ga and Ag in molybdenum by using their several isotopes, ppm

Isotope	Abundance, %	Sample					Major interference
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	
^{64}Zn	48.6	0.05	1.9	2.3	0.79	0.95	$^{64}\text{Ni}^+$
^{66}Zn	27.9	16.8	25.4	14.6	28.5	21.0	$^{92}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^{2+}$
^{68}Zn	18.8	29	43	34	48	36	$^{96}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^{2+}$
^{69}Ga	60.1	10.3	15.6	9.6	17.1	13.0	$^{98}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^{2+}$
^{71}Ga	39.9	<0.05	0.35	0.11	0.14	<0.05	
^{107}Ag	51.84	1.5	1.6	1.1	1.7	1.3	†
^{109}Ag	48.16	4.1	4.5	3.1	4.4	3.9	†

† Not identified

^{64}Zn (48.6%), ^{66}Zn (27.9%), 及び ^{68}Zn (18.8%) であり, このうち ^{64}Zn は ^{64}Ni (0.91%) と重複するため, ニッケルが多い試料中の微量亜鉛の定量には使えない. 超高純度モリブデンを含む 5 試料について, 上記 3 同位体を用いた結果では, いずれも ^{66}Zn 及び ^{68}Zn を用いて得られた分析値が ^{64}Zn を用いて得られた分析値よりもはるかに大きな値を示した. これは, Table 1 にまとめた妨害イオンの他に, $^{92}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^{2+}$, $^{96}\text{Mo}^{36}\text{Ar}^{2+}$, $^{96}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^{2+}$, $^{100}\text{Mo}^{36}\text{Ar}^{2+}$ などのイオンが生成し, これらがそれぞれ $^{66}\text{Zn}^+$, $^{68}\text{Zn}^+$ のスペクトルに重複するものと考えられる. 同様にガリウムについては, $^{69}\text{Ga}^+$ (60.1%) が $^{98}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^{2+}$ の妨害を受けるため ^{71}Ga (39.9%) を用いなければならない. 銀については, ^{107}Ag (51.84%) と ^{109}Ag (48.16%) のいずれを用いても精製度の高い試料で, 他の多くの元素に比べ, 高い分析値を示したこと, しかも ^{68}Zn や ^{69}Ga を用いたときの亜鉛やガリウムと同じように, 5 試料についてはほぼ同等の分析値が得られたことなどの特徴がみられた. 相互に関連のない 5 試料について, このように銀の含有量がそろふことは考え難く, この結果はなんらかの妨害を含んだものと解釈した.

GD-MS はその簡易性, 迅速性から, 高純度金属の評価や管理分析にふさわしい方法であった. 現時点では RSF は VG Elemental 社推奨のものをを使わざるを得ないが, それでも多くの元素について満足すべき結果を得た. 更に正確さの向上をめざすならば, 標準試料又はそれに代わるふさわしい試料を用い, RSF について実験的に検討を加え, その値に影響を与える要因を明らかにするとともに, 新しい数値を提案する必要がある. 事

実, 中村ら⁷⁾は銅とインジウムについての共同分析の報告の中で, 新たに得た RSF と, この推奨 RSF との値の違いを示し, RSF に対するマトリックスや放電セルの構造の影響を指摘している. 適切な標準試料の作製を待つと共に今後の課題となろう.

モリブデンやアルゴンに起因する妨害イオンの影響を受ける元素に対しては, 妨害の程度やその元素の含有量いかんでは, 極めて純度の高いモリブデンを分析し, 得られた値をバックグラウンドとみなして補正することも考えられる. しかし, この種の妨害は概して著しく, 該当する元素は分析の対象から除外される.

(1991 年 11 月, 日本分析化学会)
(第 40 年会において一部発表)

文 献

- 1) 河村恒夫: 分析化学, **37**, 585 (1988).
- 2) O. Kujirai, M. Kohri, K. Yamada, H. Okochi: *Anal. Sci.*, **6**, 379 (1990).
- 3) L. F. Vassamillet: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 451 (1989).
- 4) 溝田隆之, 岩崎 廉: 第 52 回分析化学討論会講演要旨集 (1991), p. 173.
- 5) 吉田有里, 田中正隆, 西勝英雄: 日本分析化学会第 39 年会講演要旨集 (1990), p. 451.
- 6) 広瀬文雄, 伊藤真二, 大河内春乃: 鉄鋼, **77**, 598 (1991).
- 7) 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**, T209 (1991).
- 8) 岩崎 廉, 溝田隆之: 日本分析化学会第 40 年会講演要旨集 (1991), p. 311.
- 9) W. Vieth, J. C. Huneke: *Spectrochim. Acta*, **46B**, 137 (1991).



Determination of trace elements in high purity molybdenum by glow discharge mass spectrometry. Takayuki MIZOTA^{*}, Tetsuya NAKAMURA^{**} and Kiyoshi IWASAKI^{*}

(*Material Characterization Laboratory, Kanagawa High-technology Foundation, 3-2-1, Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 213; **Quality Assurance Department, Yokohama Metal Components Works, Toshiba Corporation, 8, Shin-sugita-cho, Isogo-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 235)

The commercially available molybdenum metals, including a rod (Jhonson Matthey batch No. 31825) of high purity, were analyzed for their trace impurities by using a VG9000 glow discharge mass (GD-MS) spectrometer equipped with a highly sensitive glow discharge cell, the so-called "Mega cell", and a liq. N₂ sample cooling system. The samples, mechanically shaped in rod form (2.3 mm×2.3 mm×22 mm or 2.0~2.3 mm in diameter and 20 mm in length), were washed with aqua regia and deionized water, and then dried just before use. Preliminary sputtering in the glow discharge cell was required for surface cleaning of the sample: 30 min for the determination of most elements and 2 h for C, O and Cl at ppb level. The discharge current was fixed to 3.0 mA and the discharge voltage was controlled at 1.00 ± 0.05 kV for the determination. Most of the elements at ppm level could be determined with a RSD of 3% or less. However, the determination of titanium was quite difficult because the overlap of doubly charged Mo ions on all isotopes of singly charged Ti ion is unavoidable under the adopted resolution of 4000 or a little higher. For the typical 16 elements which could be determined by ICP-AES, furnace AAS *etc.*, the analytical values obtained by GD-MS were in good or reasonable agreement with those by other methods except for C, O and ppb~ppt levels of U and Th. These results suggest that the VG recommended relative sensitivity factor used in this work is applicable to the analysis of high purity molybdenum metals.

(Received January 31, 1992)

Keyword phrases

glow discharge mass spectrometry; determination of impurities in high purity molybdenum; isobaric interference caused by Mo and Ar.