

報 文

クリプトン/水素混合ガスを用いるグロー放電質量分析法
におけるマトリックス効果、相対感度係数とイオン化電圧
との関係

斎藤 守正*

Matrix effects and the relationship between the relative sensitivity
factors and the ionization potential in glow discharge
mass spectrometry using Kr/0.2 vol.%H₂ mixture

Morimasa SAITO*

*National Research Institute for Metals, Materials Physics Division, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki
305-0047

(Received 15 June 1998, Accepted 19 August 1998)

Glow discharge mass spectrometry (GDMS) using Kr/0.2 vol.%H₂ mixture has been studied. The relative sensitivity factors (RSFs) for the analysis of 23 elements were determined based on a multiple determination of 10 reference materials representing steels, heat-resisting alloy, copper, aluminum, molybdenum and indium. The proposed method decreases the matrix effect, compared with the results obtained by Kr gas alone. In addition, when the technique combined with a liquid-nitrogen cryogenic-cooling Mega cell was used, a linear relationship was found to exist between the RSF values on the logarithmic scale and the first ionization potential of the elements. This proposed method may be determined without the use of standard reference materials.

Keywords : glow discharge MS; Kr/0.2 vol.%H₂ mixture; matrix effect; relative sensitivity factor and ionization potential.

1 緒 言

グロー放電質量分析法は高感度であり、固体試料中の10 ppb レベルまでの超微量元素を精度良く定量できるので、高純度金属、半導体試料中の不純物の定量に広く利用されている。

直流グロー放電質量分析において、通常放電ガスには高純度Arガスが用いられている。著者らは種々の混合

* 科学技術庁金属材料技術研究所：305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

ガスを用いた場合、元素のイオン強度との関連について検討してきたが、Arガスに少量の水素を添加した混合ガスを用い、更に放電セルを改良することにより元素のイオン強度が増加することを見いたした^{1,2)}。又、鉄鋼、銅、アルミニウム、ニッケル基耐熱合金、モリブデン、インジウムの試料について検討した結果、Arガスに容量で0.2% 水素を添加した混合ガス（以下 Ar/H₂ 混合ガスと呼ぶ）を用いると、Arガスを単独で用いたときに比べマトリックスの影響が小さくなることが分かった³⁾。更に、Ar/H₂混合ガスと放電セルを液体窒素で冷

Table 1 Operating conditions in VG9000 instrument

| | |
|-------------------|--|
| Instrument | VG9000 |
| Discharge gas | VG cell cooling system Kr (impurity: <99.99%), Kr/0.2 vol.% H ₂ |
| Software | VG9000 issur 3.20 |
| Discharge current | 2.2 mA |
| Discharge voltage | 1.1 kV |
| Resolution | >5000 |
| Sample size | 2~2.5×15mm |
| Sample position | about 9 mm from ion exit slit |

却する方法を併用すると、上記試料で得られた各元素の相対感度係数 (RSF) の平均値 (対数) とイオン化電圧の間に直線関係があることを見いだし、ファクター 1.35 以内で一致することが分かった⁴⁾。

しかし、この方法を用いても現時点では全元素に対してイオン化電圧と RSF は完全には一致していない。元素のイオン化電圧から正確に RSF を求めることが可能になれば、標準試料を用いなくても定量ができるくなり、いわゆる絶対定量が可能になると考えられる。従って、本研究では従来用いられてきた Ar ガスと励起エネルギーの異なる Kr ガスを用いた場合について、マトリックスの影響、RSF とイオン化電圧との関係について調べることにより絶対定量の可能性を検討した。

2 実験

2・1 装置

使用した装置は VG9000 (FI エレメンタル製, Winsford, UK) 質量分析計である。放電セルは VG 製の冷却装置を備えたいわゆる“メガセル”である。使用した放電ガスは高純度 Kr ガス (<99.99%) とこの Kr ガスに水素を容量で 0.2% 添加した混合ガス (以下 Kr/H₂ 混合ガスと呼ぶ) である。放電セルへの供給はポンベから行った。装置の主な測定条件を Table 1 に示す。質量分析計の分解能は ⁵⁶Fe⁺ に対して 5000 以上の条件で各元素のスペクトルを測定した。この条件では、対象とする元素のスペクトルに対して水素に起因するスペクトル干渉はなかった。

2・2 供試料

使用した試料は NIST (National Institute of Standards and Technology) 1261, 1263 鉄鋼標準試料、日本原子力研究所 (JAERI) R9 (Hastelloy X) ニッケル基耐熱合金標準試料、JM (Johnson Matthey) CB 2, 7

銅標準試料と CuA⁶⁾, JMAA 1, 2 アルミニウム標準試料、更に高純度モリブデン⁵⁾、高純度インジウム⁶⁾である。これらの試料の主な化学成分を Table 2, 3 に示す。これらは素材は棒状であるので、旋盤、カッター、やすり等を用いて直径 2~2.5 mm^φ、長さ 15 mm の棒状に仕上げた後、塩酸、硝酸、フッ化水素酸等でエッチングした後、水、エチルアルコールで超音波洗浄して、分析試料とした。

3 結果及び考察

3・1 相対感度係数 (RSF)

Kr/H₂ 混合ガスを用いた場合の鉄鋼試料、耐熱合金試料、銅試料、アルミニウム試料、モリブデン試料、インジウム試料において各元素の RSF を求めた。RSF は下記に示す式から求めた。

$$RSF = \frac{I_x \cdot A_s \cdot C_s}{I_s \cdot A_x \cdot C_x} \quad (1)$$

ここで、 I は測定シグナル、 A は用いた同位体存在度、 C は標示値、 x は対象とする元素、 s は内標準をそれぞれ示す。本研究では内標準には Fe を用いた。

鉄鋼標準試料 NIST SRM 1261, 1263、耐熱合金標準試料 JAERI R9 で得られた RSF を Table 4 に示す。又、銅標準試料 JMCA 2, 7、それに CuA、アルミニウム標準試料 JMAA 1, 3、更にモリブデン、インジウム試料で得られた RSF を Table 5 に示す。Table 4, 5 に示した RSF の値は放電セルを冷却しない場合の値であり、3 回連続測定し、日を改めて同じ試料で 3 回連続測定し合計 6 回の測定値の平均値を示している。鉄鋼、耐熱合金において、C, Si の精度が悪い。C の精度が悪いのは使用するガス、装置等に起因するバックグラウンドによるものと思われ、Si に関しては試料の偏析によるものと思われる。

又、Kr/H₂ 混合ガスを用いた場合の各元素の精度は、Kr ガス単独で用いた場合に比べ悪い結果が得られた (文献 8 参照)。この原因は明らかでないが、Ar ガスの場合 (ArH^+) に比べ KrH^+ イオンのスペクトル線強度が相対的に高いことから、添加した水素の多くが Kr ガスと反応し、プラズマが不安定になることと関連している可能性がある。

3・2 マトリックスの影響

グロー放電質量分析法は一般にはマトリックスの影響

Table 2 Elemental compositions (weight%) of different steels and heat resisting alloy

| Element | Steel | | Heat resisting alloy |
|---------|---------------|---------------|----------------------|
| | NIST SRM 1261 | NIST SRM 1263 | JAERI R9 |
| C | 0.382 | 0.62 | 0.061 |
| Al | 0.021 | 0.24 | 0.26 |
| Si | 0.223 | 0.74 | 0.34 |
| P | 0.015 | 0.029 | 0.013 |
| S | 0.017 | 0.008 | (0.002)* |
| Ti | 0.02 | 0.05 | 0.04 |
| V | 0.011 | 0.013 | (0.04)* |
| Cr | 0.69 | 1.31 | 21.15 |
| Mn | 0.66 | 1.5 | 0.33 |
| Fe | | | 17.6 |
| Co | 0.030 | 0.048 | 1.18 |
| Ni | 1.99 | 0.32 | |
| Cu | 0.042 | 0.098 | 0.043 |
| Zn | (0.0001)* | (0.0004)* | |
| As | 0.017 | 0.010 | |
| Zr | 0.009 | 0.049 | |
| Nb | 0.022 | 0.049 | |
| Mo | 0.19 | 0.030 | 0.91 |
| Ag | 0.0004 | (0.0039)* | |
| Sn | 0.011 | 0.095 | |
| W | 0.015 | 0.045 | (0.55)* |
| Pb | 0.000025 | 0.0022 | |
| Bi | 0.0004 | (0.0008)* | |

* Values in parenthesis are not certified, based on a single analytical method.

Table 3 Elemental compositions (weight%) of copper, aluminum standards, molybdenum and indium

| Element | Cu | | | Al | | Mo | In |
|---------|-------|----------|-----------|--------|--------|--------|----------|
| | JMCB1 | JMCM7 | CuA | JMAA1 | JMAA2 | | |
| Al | | | | | | 0.0008 | |
| Si | 0.019 | 0.0003 | | 0.60 | 0.070 | 0.040 | |
| S | | | | | | 0.0039 | |
| Ti | | | | 0.0020 | 0.0050 | | |
| Cr | | 0.00064 | | | | 0.0029 | |
| Mn | 0.021 | 0.0001 | 0.0000006 | 0.002 | 0.0070 | | |
| Fe | 0.024 | 0.0004 | 0.00015 | 0.0002 | 0.010 | 0.098 | 0.000076 |
| Co | 0.027 | 0.0097 | 0.000045 | | | 0.019 | 0.000041 |
| Ni | 0.021 | 0.0003 | 0.00011 | 0.0025 | 0.0040 | 0.0030 | 0.00047 |
| Cu | | | | 0.0015 | 0.0060 | 0.0060 | 0.00022 |
| Zn | | 0.000094 | | 0.0020 | 0.0050 | | 0.000075 |
| As | | 0.00012 | | | | 0.0039 | |
| Nb | | | | | | 0.0008 | |
| Ag | | 0.00017 | | | | 0.0050 | 0.000531 |
| Sn | | 0.000078 | | | | | 0.000023 |
| Sb | | 0.000092 | | | | | 0.00014 |
| Pb | | 0.000076 | | | | | 0.000095 |
| Bi | | 0.000038 | | | | | |

Table 4 Relative sensitivity factors(RSFs) measured for NIST SRM 1261, 1263 and JAERI R9 by using the Kr/0.2 Vol.% H₂ mixture(*n* = 6)

| Element | Isotope | Steel | | | | Heat resisting alloy | |
|---------|---------|-------------|------------------|-------------|------|----------------------|------|
| | | NISTSRM1261 | | NISTSRM1263 | | JAERI R9 | |
| | | RSF | RSD [†] | RSF | RSD | RSF | RSD |
| C | 12 | 0.08 | 20.1 | 0.10 | 21.9 | 0.07 | 16.2 |
| Al | 27 | 1.9 | 4.6 | 2.1 | 3.0 | 2.3 | 4.1 |
| Si | 28 | 1.4 | 10.1 | 1.1 | 8.9 | 1.3 | 7.7 |
| P | 31 | 0.09 | 7.3 | 0.07 | 6.3 | 0.06 | 8.0 |
| S | 32 | 0.07 | 8.9 | 0.08 | 7.8 | (0.08) | 10.0 |
| Ti | 47,48 | 2.0 | 2.3 | 1.7 | 3.4 | 1.6 | 7.5 |
| V | 51 | 1.6 | 2.1 | 1.6 | 2.9 | 1.8 | 3.5 |
| Cr | 52 | 1.3 | 3.4 | 1.1 | 4.0 | 1.4 | 3.9 |
| Mn | 55 | 1.3 | 2.3 | 1.3 | 3.0 | 1.7 | 1.8 |
| Fe | 56 | 1 | | 1 | | 1 | |
| Co | 59 | 1.0 | 2.6 | 1.2 | 3.4 | 0.70 | 4.1 |
| Ni | 69 | 0.70 | 1.8 | 0.80 | 3.3 | 0.91 | 2.0 |
| Cu | 63 | 0.58 | 4.2 | 0.66 | 5.1 | 0.75 | 4.1 |
| Zn | 64,66 | (0.28) | 7.9 | (0.22) | 7.0 | | |
| As | 75 | 0.18 | 8.1 | 0.20 | 7.2 | | |
| Zr | 90 | 0.75 | 3.4 | 0.85 | 4.3 | | |
| Nb | 93 | 0.80 | 1.9 | 0.81 | 3.3 | | |
| Mo | 98 | 0.90 | 4.6 | 0.82 | 6.4 | 0.95 | 2.9 |
| Ag | 107 | 0.61 | 7.1 | (0.69) | 6.5 | | |
| Sn | 118 | 0.59 | 5.2 | 0.52 | 4.4 | | |
| Sb | 121 | 0.77 | 2.9 | 0.68 | 2.6 | | |
| W | 184 | 0.80 | 5.8 | 0.89 | 7.3 | (0.65) | 4.4 |
| Pb | 208 | 0.25 | 10.1 | 0.24 | 8.8 | | |
| Bi | 209 | 0.41 | 8.7 | (0.29) | 7.9 | | |

[†] Relative standard deviation

が小さいと言われている。しかし、元素によってはマトリックスの影響が存在するので、正確な定量値を得るにはマトリックスがほぼ同じ標準試料を用いて RSF を求め、測定値を補正する必要がある⁶⁾。グロー放電質量分析法でマトリックスの影響が小さい理由は、生成した Ar⁺ イオンが陰極ターゲットを衝撃することにより生成したイオン種を直接質量分析計で検出するのではなく、生成したスパッター粒子（中性粒子）が負グロー領域に放出され、そこで粒子が主にペニングイオン化あるいは電子衝撃によってイオン化され、その粒子が質量分析計で検出されるためである⁷⁾。先に、放電ガスに Ar/H₂ 混合ガスを用いると Ar ガス単独の場合に比べ、マトリックスの影響が小さくなることを報告した³⁾。そこで、Ar/H₂ 混合ガスの代わりに、Kr/H₂ 混合ガスを用いたとき、マトリックスの影響について調べた。検討に用いた試料は鉄鋼、耐熱合金、銅、アルミニウム、モリブデン、インジウムである。Table 6 には Al, Si, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Pb の元素について、Table 4, 5 に示す各試料

の RSF 値の平均値を示す。又、Kr ガス単独で得られる RSF を既報⁸⁾の値から計算した結果も示した。モリブデン、インジウム試料に対しては、鉄鋼等の試料と同じ条件で測定した RSF の値を示した。マトリックスの種類が少ないため、得られた RSF の最大値と最小値の差からばらつきを計算した。Table 6 から分かるように、Al, Si, Mn に関しては Kr/H₂ 混合ガスで得られるばらつきは Kr ガス単独で得られるばらつきとほとんど同じであったが、Co, Ni, Cu, Pb に関しては Kr ガスで得られるばらつきより小さくなった。その他の元素に関しても Kr/H₂ 混合ガスで得られたばらつきがより小さくなる傾向があった。この傾向は Ar/H₂ 混合ガスを用いた場合と同じであった。このことより、希ガスに水素を添加するとマトリックスの影響を小さくする作用があることが確認された。更に、Table 6 からは、Kr ガスを単独で用いた場合にはほかのマトリックスで得られる RSF を用いて定量すると最大で 100% の誤差を生ずる可能性があるが、Kr/H₂ 混合ガスを用いた場合には最大で

Table 5 Relative sensitivity factors(RSFs) measured for JMCB 1, 7, CuA, JMAA 1, 2, Mo and In by using the Kr/0.2 vol.% H₂ mixture(*n* = 6)

| Element | Isotope | Cu | | | | Al | | | | Mo | | | | In | | | |
|---------|---------|-------|------------------|-------|-----|------|-----|-------|-----|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | JMCB1 | | JMCB7 | | CuA | | JMAA1 | | JMAA2 | | RSF | | RSD | | RSF | |
| | | RSF | RSD [†] | RSF | RSD | RSF | RSD | RSF | RSD | RSF | RSD | RSF | RSD | RSF | RSD | RSF | RSD |
| Al | 27 | 2.7 | | | | | | | | | | | | | | 2.2 | 5.8 |
| Si | 28,30 | 1.0 | 6.6 | 1.2 | 7.3 | 1.1 | 5.9 | 1.8 | 4.2 | 1.6 | 6.0 | 1.3 | 10.8 | | | | |
| S | 32 | | | | | | | | | | | 0.06 | 9.9 | | | | |
| Ti | 47,49 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr | 52 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 55 | 1.2 | 4.0 | 1.4 | 6.0 | 1.0 | 5.6 | 1.2 | 4.4 | 1.4 | 3.1 | 1.5 | 4.6 | 1.4 | 5.9 | | |
| Fe | 56 | 1 | | 1 | | 1 | | 1 | | 1 | | 1 | | | | | |
| Co | 59 | 0.98 | 4.1 | 0.86 | 4.4 | 0.82 | 3.9 | 1.0 | 4.0 | 0.88 | 2.3 | 0.94 | 3.3 | 1.0 | 0.98 | 5.0 | 0.83 |
| Ni | 60 | 0.88 | 2.7 | 0.90 | 8.3 | 8.3 | | | | 0.80 | 4.4 | 0.77 | 7.0 | 0.89 | 7.1 | 0.79 | 6.1 |
| Cu | 63 | | | | | | | | | 0.20 | 9.9 | 0.30 | 5.8 | 0.31 | 9.4 | | 0.40 |
| Zn | 64,66 | | | | | | | | | 0.61 | 4.9 | | | | | 0.55 | 5.7 |
| Sn | 118 | | | | | | | | | | | | | | | 1.0 | 10.1 |
| Sb | 121 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| W | 184 | | | | | | | | | | | | | | | 0.80 | 5.5 |
| Pb | 209 | | | | | | | | | 0.36 | 10.2 | | | | | 0.40 | 9.2 |
| Bi | 209 | | | | | | | | | 0.37 | 9.2 | | | | | 0.40 | 6.9 |

[†] Relative standard deviation

Table 6 Composition of relative sensitivity factors(RSFs) relevant to Fe in different element matrices measured with the Kr/0.2 vol.-%H₂ mixture and with Kr gas

| Element | Matrix | RSF in Kr/0.2 vol.-% H ₂ mixture | | | | | | RSF in pure Kr | | | | | | | |
|---------|--------|---|------|------|------|------|------|--------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | | Fe | Ni | Al | Cu | Mo | In | Dev.% [†] | Fe | Ni | Al | Cu | Mo | In | Dev.% |
| Al | | 2.8 | 3.0 | 2.2 | 2.6 | 13.6 | 2.6 | 13.6 | 50.0 | 0.72 | 0.86 | 1.2 | 0.91 | 3.0 | 14.13 |
| Si | | 1.3 | 1.3 | 2.0 | 1.3 | 1.4 | 1.4 | 1.3 | 32.0 | 1.2 | 1.2 | 1.0 | 1.0 | 1.1 | 73.4 |
| Cr | | 1.2 | 1.4 | 1.0 | 1.0 | 1.4 | 1.4 | 1.2 | 21.0 | 1.7 | 2.0 | 2.0 | 1.5 | 1.6 | 48.0 |
| Mn | | 1.4 | 1.6 | 1.4 | 1.3 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 18.5 | 2.6 | 2.8 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 27.8 |
| Co | | 1.0 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.98 | 0.83 | 0.83 | 20.4 | 1.0 | 1.7 | 1.2 | 0.80 | 1.0 | 1.8 |
| Ni | | 0.96 | 1.0 | 0.91 | 1.0 | 0.81 | 0.79 | 0.79 | 18.2 | 0.36 | 0.50 | 0.48 | 0.56 | 0.70 | 93.5 |
| Cu | | 0.95 | 0.90 | 0.89 | 0.89 | 0.79 | 0.79 | 0.79 | 0.40 | 45.5 | 0.57 | 0.57 | 0.56 | 0.67 | 60.8 |
| Pb | | 0.25 | | | | | | | | | | | | 0.25 | 78.0 |

[†] Deviation(%) = $\frac{R_{\max} - R_{\min}}{\bar{R}} \times 100$, R_{\max} = maximum value, R_{\min} = minimum value, \bar{R} = mean value

50% の誤差で定量できることが分かる。このことは、これらの試料で得られた RSF の平均値を用いて未知試料中の元素を定量した場合には、Kr ガスを単独で用いた場合には 50% 以内、Kr/H₂ 混合ガスを用いた場合には 25% 以内の正確さで定量できることを意味している。このように希ガスに水素を添加する本法は未知試料中の元素定量に非常に有効である。

3・3 RSF とイオン化電圧との関係

上記の Kr/H₂ 混合ガスで得られた各元素の RSF と一次イオン化電圧 (eV) の間には良い相関関係が得られない。既に、Ar/H₂ 混合ガスと、放電セルを液体窒素で冷却する方法を併用すると、元素のイオン化電圧と RSF の対数値の間に良い直線関係が認められることを報告した。このため、Kr/H₂ 混合ガスの場合にも、放電セルを液体窒素で冷却したときの RSF を求め、イオン化電圧との関係を調べた。まず、鉄鋼、耐熱合金、銅、アルミニウム、モリブデン、インジウムの各試料について RSF を求めた。その結果を Table 7, 8 に示す。酸素については、Kr/H₂ 混合ガス中にはかなり酸素が含まれていたので、バックグラウンドが高くなり、求めなかつた。Si, P, S, Zn, Ag, Pb, Bi の元素は精度が悪かったが、他の元素は 10% (相対標準偏差) 以内であった。Si, P, S の元素の精度が悪いのは試料の偏析によるものと思われる。Zn, Ag, Pb, Bi の元素の精度が悪い原因是明らかでない。Table 7, 8 に示した各試料における各元素の RSF の平均値を求めて、一次イオン化電圧に対してプロットした結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から分かるように、対数目盛りの RSF と一次イオン化電圧との間に良い直線関係があった。この関係式を下記に示す。

$$\log y = -0.242 x + 1.743 \quad (2)$$

ここで、y は元素の RSF, x はイオン化電圧をそれぞれ示す。

Si の RSF がやや高い値を示している。Ar/H₂ 混合ガスを用いたときも Si の RSF は高い値を示す傾向があつたが、この原因については明らかでない。Si 以外の元素の RSF は約ファクター 1.4 以内で一致することが確かめられた。更に得られた RSF とイオン化電圧との関係を詳しく調べてみると、二つのグループに分かれる。すなわち、Al, Cr, Sn, Mn, Ni, Pb, Cu, Fe, Co, Ag, Sb, Zn, As が属するグループ (Fig. 1 で実線で示す) と Ti, V, Zr, Nb, Bi, Mo, W, S, P, C が属するグループ (Fig. 1 で点線で示す) に分けられる。又、

Table 7 Relative sensitivity factors (RSFs) measured for NIST SRM 1261, 1263 and JAERI R9 by using the Kr/0.2 Vol.%H₂ mixture and cryogenic cooling (*n* = 6)

| Element | Isotope | Steel | | | | Heat resisting alloy | |
|---------|---------|---------------|------------------|---------------|------|----------------------|------|
| | | NIST SRM 1261 | | NIST SRM 1263 | | JAERI R9 | |
| | | RSF | RSD [†] | RSF | RSD | RSF | RSD |
| C | 12 | 0.05 | 13.3 | 0.04 | 12.1 | 0.05 | 11.9 |
| Al | 27 | 2.7 | 6.3 | 2.8 | 6.9 | 3.0 | 10.3 |
| Si | 28 | 1.5 | 8.2 | 1.3 | 10.4 | 1.6 | 7.6 |
| P | 31 | 0.08 | 10.7 | 0.07 | 9.8 | 0.07 | 6.3 |
| S | 32 | 0.06 | 7.5 | 0.08 | 8.8 | (0.03) | 12.1 |
| Ti | 47,48 | 1.2 | 5.5 | 1.1 | 6.2 | 1.3 | 3.1 |
| V | 51 | 1.3 | 2.6 | 1.2 | 3.0 | 1.1 | 3.3 |
| Cr | 52 | 1.6 | 3.9 | 1.7 | 4.6 | 1.6 | 4.9 |
| Mn | 55 | 1.4 | 3.0 | 1.4 | 2.8 | 1.6 | 2.2 |
| Fe | 56 | 1 | | 1 | | 1 | |
| Co | 59 | 1.0 | 4.0 | 1.0 | 3.6 | 0.90 | 3.0 |
| Ni | 60 | 0.91 | 2.7 | 1.1 | 3.2 | 1.0 | 1.9 |
| Cu | 63 | 0.93 | 5.5 | 0.99 | 6.4 | 0.90 | 4.5 |
| Zn | 64,66 | (0.79) | 13.1 | (0.60) | 8.8 | | |
| As | 75 | 0.23 | 7.3 | 0.24 | 6.6 | | |
| Zr | 90 | 0.88 | 5.2 | 0.81 | 6.3 | | |
| Nb | 93 | 0.70 | 7.8 | 0.84 | 6.1 | | |
| Mo | 98 | 0.70 | 4.3 | 0.80 | 8.7 | | |
| Ag | 107 | 0.91 | 11.3 | (0.93) | 7.9 | | |
| Sn | 118 | 1.0 | 6.3 | 1.2 | 5.4 | | |
| Sb | 121 | 0.96 | 6.2 | 0.86 | 4.6 | | |
| W | 184 | 0.70 | 6.2 | 0.81 | 5.5 | (0.77) | 4.0 |
| Pb | 208 | 0.90 | 12.1 | 0.84 | 10.5 | | |
| Bi | 209 | 0.75 | 10.1 | (0.60) | 7.3 | | |

[†] Relative standard deviation

水素の添加量を 0.2% から 0.5% に増加すると、Ti, V, Zr, Nb, Bi, W, Pb, S, C 元素の RSF の値は低下した。更に、これらの元素と水素の化合物イオン (MH⁺ イオン) のスペクトル線強度が相対的に Al, Cr 等が属するグループの元素の水素化合物イオンのスペクトル線強度に比べ高い結果が得られた。このことより点線で示したグループは水素と反応しやすい傾向にあると考えられる。又、本法の結果を Kr/H₂ 混合ガスの結果と比較すると、Ti, P 以外の元素は同じ傾向を示した。Ar/H₂ 混合ガスにおいて水素の添加量を容量で 1% とした場合には、Ti の RSF の値は非常に小さくなるので、Kr/H₂ 混合ガスと同じ傾向があると認められる。しかし、水素の添加量が容量で 0.2% のとき、Kr/H₂ 混合ガスと Ar/H₂ 混合ガスとでなぜ Ti の値が異なるのかは明らかでない。又、なぜ P が Kr/H₂ 混合ガスと Ar/H₂ 混合ガスとで異なるグループになるか、その原因は明らかでない。この点に関して明らかにするためには更に詳しく述べる。

く検討する必要があると思われる。Kr/H₂ 混合ガスと放電セルを冷却する方法で得られる RSF の値と放電セルを冷却しない場合の RSF の値を比較すると、元素によって異なる値が得られている。この点に関しては現在検討中である。

水素との反応性を考慮して測定元素のグループ分けを行った上で、一次イオン化電圧から RSF 値を求めて定量計算すると、20% 以内の正確さで定量できる。この値は Ar/H₂ 混合ガスを用いた場合とほぼ同じであった。通常の Ar ガスを用いて得られる RSF (メーカー推奨の標準 RSF) を用いて定量計算すると元素によっては、正確さが 50% 以上ばらつくことがあるが、水素を添加した Ar, Kr 混合ガスを用いる本法によれば 20% 以内の正確さで定量できることになり、正確さが大幅に改善されることが分かった。

少量の水素を希ガスに添加すると、なぜマトリックスの影響が小さくなり、元素の一次イオン化電圧と RSF

Table 8 Relative sensitivity factors (RSFs) measured for JMCA 1, 7, CuA, JMMA 1, 2, Mo and In by using the Kr/0.2 vol.% H₂ mixture and cryogenic cooling (*n* = 6)

| Element | Isotope | Cu | | | | | | Al | | | | | | Mo | | | | | | In | | | | | | | | |
|---------|---------|-------|------------------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| | | JMCA1 | | | JMCA7 | | | CuA | | | JMMA1 | | | JMMA2 | | | Al | | | Mo | | | RSF | | | RSD | | |
| | | RSF | RSD [†] | RSF | RSF | RSD | RSF | RSF | RSD | RSF | RSF | RSD | RSF | RSF | RSD | RSF | |
| Al | 27 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 28,30 | 1.2 | | 7.1 | 1.4 | 7.7 | 1.4 | 5.9 | 2.0 | 9.1 | 1.9 | 6.2 | 2.6 | | | | | | | | | | | | | | | |
| S | 32 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ti | 47,49 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr | 52 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 55 | 1.3 | 5.5 | 1.2 | 3.1 | 1.3 | 1.8 | 8.0 | 1.0 | 3.0 | 1.3 | 2.8 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 56 | 1 | | 1 | | 1 | | 4.9 | 1.0 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Co | 59 | 0.95 | 5.7 | 1.1 | 2.0 | 1.0 | 7.4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ni | 60 | 1.2 | 3.5 | 1.0 | 6.5 | 1.0 | 5.0 | 1.3 | 3.7 | 1.2 | 5.5 | 1.2 | 0.94 | 6.4 | 1.2 | 9.6 | 1 | | | | | | | | | | | |
| Cu | 63 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zn | 64,66 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sn | 118 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sb | 121 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| W | 184 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pb | 208 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Bi | 209 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

[†] Relative standard deviation

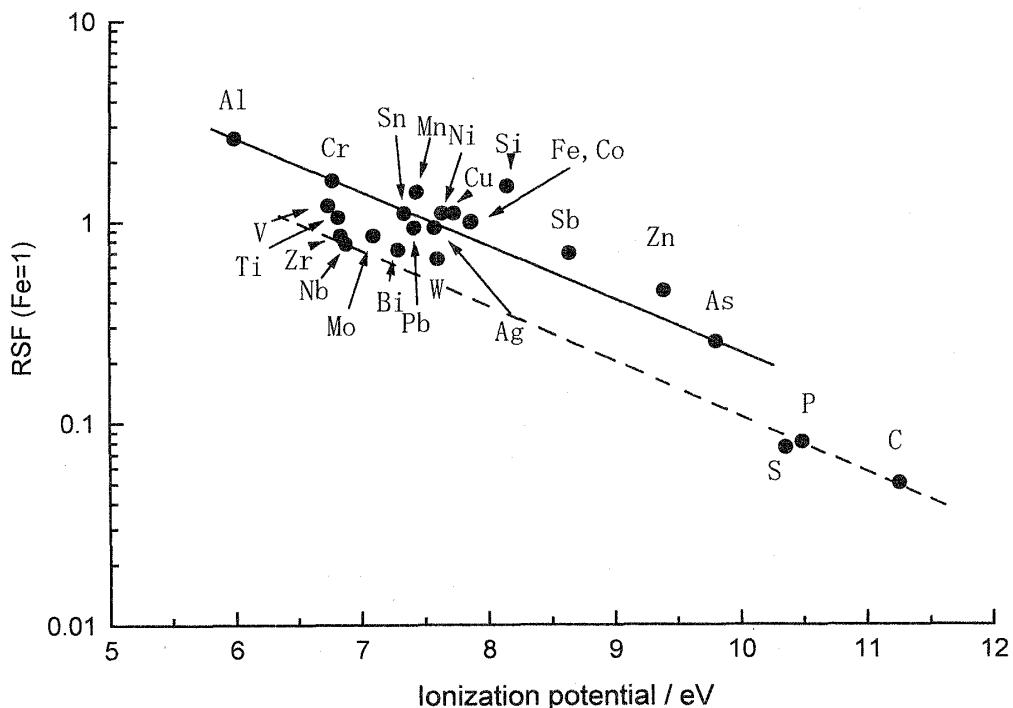


Fig. 1 Plot of the average RSFs vs. the ionization potential of elements
The data were obtained by using Kr/0.2 vol. H₂ mixture and cryogenic cooling

Table 9 Analytical results by GDMS using RSF calculated (ppm)

| Samples | Elements | I.P./eV [†] | RSF | This method (<i>n</i> = 6) | Certified value |
|----------|----------|----------------------|------|-----------------------------|-----------------|
| NBS 1261 | Te | 9.01 | 0.25 | 7.7 ± 0.11 | 6 |
| | Ce | 5.54 | 1.0 | 15.7 ± 0.18 | 13 |
| NBS 1264 | La | 5.58 | 1.0 | 0.66 ± 0.12 | 0.7 |
| | K | 4.34 | 3.1 | 0.33 ± 0.17 | 0.4 |
| JMCA 8 | Ga | 6.0 | 1.5 | 1.4 ± 0.41 | 2 |
| | Ag | 7.58 | 1.0 | 2.6 ± 0.35 | 3 |

[†] Reference 9

との間に良い直線関係が得られるかは次のように考えている。水素を希ガスに少量添加すると励起状態の Ar^{*}, Kr^{*} の割合が、Ar, Kr ガス単独の場合に比べ増加する²⁾。先に Ar ガスの場合、直流プラズマの主なイオン化はペニングイオン化（60～80%）であることを報告した⁸⁾。更に水素を添加することにより Ar ガス単独の場合よりペニングイオン化の割合が増加するが²⁾、この現象がマトリックスの影響の減少、一次イオン化電圧と RSF との良い相間関係になることに寄与していると考えられる。

3・4 定量結果

Kr/H₂混合ガスと放電セルを冷却する方法を用いて、3種類の標準試料中の2元素を定量した。検討した元素は NIST SRM 1261 鉄鋼標準試料中の Te, Ce, NIST SRM 1264 鉄鋼標準試料中の La, K, JMCA 8 銅標準試料中の Ga, Ag である。Te, Ce, La, Ga, K, Ag の各元素の RSF は一次イオン化電圧の値から求めた。Ag 以外の元素は水素と反応しやすいので、Fig. 1 の点線で示した関係式から RSF の値を求めた。標準試料の定量結果を Table 9 に示す。NIST SRM 1261 中の Te, Ce, NIST SRM 1264 中の La, K, JMCA 8 中の Ga, Ag の各元素とも本法で得られた値は標示値と良く一致したこと

から、本法が標準試料のない試料の元素に対して非常に有効であると思われる。

グロー放電質量分析法でプラズマガスとして Kr ガスに容量で 0.2% の水素を添加した混合ガスを用いると、Ar/H₂混合ガスを用いたときと同じくマトリックスの影響が小さくなること、更に放電セルを液体窒素で冷却することにより元素の一次イオン化電圧と RSF との間に良い直線関係があることを確かめた。このことは一つの RSF 値を用いて主元素から超微量元素の定量が可能なことを意味している。固体試料を対象にするグロー放電質量分析法では正確な定量には標準試料を必要とするが、開発した本法では、標準試料がなくても、元素のイオン化電圧が分かれれば、20% 以内の正確さで定量でき、超微量元素の定量に威力を発揮するものと思われる。その上、放電ガス等を詳しく検討すれば、更に正確さが良くなる可能性があり、絶対定量が可能になると思われる。

文 献

- 1) M. Saito: *Anal. Sci.*, **7**, 541 (1991).
- 2) M. Saito: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **357**, 18 (1997).
- 3) M. Saito: *Spectrochim. Acta*, **50B**, 171 (1995).
- 4) M. Saito: *Anal. Chim. Acta*, **355**, 129 (1997).
- 5) 斎藤守正: 日本国金属学会誌, **58**, 188 (1994).
- 6) 中村 靖, 前田繁則, 永井 巍, 井上久成, 大瀧光信, 山崎正行, 細井 学, 新沢香代子, 狹山泰正, 川端智子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, T210 (1991).
- 7) M. M. Harrison: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 867 (1988).
- 8) M. Saito: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **351**, 148 (1995).
- 9) 日本化学会編: “改訂 4 版 化学便覧 基礎編 II”, p. II 617 (1993), (丸善).

要 旨

グロー放電質量分析法においては、通常プラズマガスに Ar ガスを用いるが、本研究では、Ar ガスの代わりに Kr ガスに容量で 0.2% の水素を添加した混合ガスを用いたときの相対感度係数を、鉄鋼、耐熱合金、銅、アルミニウム、モリブデン、インジウム試料を用いて求め、マトリックスの影響、相対感度係数とイオン化電圧との関係を調べた。その結果、各試料間で得られた相対感度係数のばらつきは Kr ガス単独で得られるばらつきより大幅に小さくなり、マトリックスの影響も小さくなることを確かめた。更に放電セルを液体窒素で冷却する方法と併用することにより、各試料間で得られた相対感度係数の平均値と一次イオン化電圧との間に良い直線関係があることを見いだした。このことは標準試料を用いなくても定量の可能性があることを示唆していると考えられる。