

技術論文

グロー放電質量分析法による銅合金分析のための試料前処理法

伊藤 真二^{①*}, 山口 仁志^{①*}, 保母 敏行^{②**}, 小林 剛^{①*}Sample pretreatment method for the analysis of copper-based alloys by
glow discharge mass spectrometryShinji ITOH^{①*}, Hitoshi YAMAGUCHI^{①*}, Toshiyuki HOBO^{②**} and Takeshi KOBAYASHI^{①*}^①National Institute for Materials Science, Materials Engineering Laboratory, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047^②Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University, 1-1, Minamioosawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397

(Received 26 December 2001, Accepted 7 March 2002)

We examined sample pretreatment methods for analyzing copper (Cu) alloys using the glow discharge mass spectrometry (GDMS). By treating disk samples with five different methods, including dry-belt grinding with three types of abrasive cloth (alundum, corundum, and zirconia), specular grinding with alumina paste (1 μm), and etching with nitric acid, we obtained the relationship between the duration of the discharge and the ion beam ratio (IBR) of each element. After specular grinding and etching of pure Cu, ions of every element reached a steady value within a short time, and the IBR value was lower than in the other three methods. Copper-based alloys were similarly investigated. As a result, we found that, when etching with nitric acid, there were instances where the surface turned black, depending on the type of sample. In these cases, there were problems in that, although the IBR values of most of the alloy components showed reproducibility, no consistent results were obtainable for IBR values of C and O because of the abnormal values contained. Thus specular grinding was most suitable. We selected 12 mm for the sample masking diameter and 800 V-3 mA, as the discharge parameters while considering the analysis accuracy of the alloying elements. Seven types of standard reference materials were measured to obtain their relative sensitivity factors ($\text{RSF}_{\text{X}, \text{Cu}}$). The analytical value of GDMS for the standard Cu alloy sample, *i.e.*, MBH CRM CBC2, well matched the certified value or chemically analyzed value. Furthermore, the lower limit of determination for O was 0.5 mass ppm. The proposed method can be applied to the analysis of oxygen-free copper.

Keywords : sample preparation method; elemental analysis; copper-based alloys; relative sensitivity factor; glow discharge mass spectrometry.

1 緒 言

グロー放電質量分析法 (GDMS) は高感度な固体試料の直接分析法であり、現在まで鉄鋼をはじめとして、各種材料の定量分析が報告されている。ほかの高感度な分析法、例えば誘導結合プラズマ質量分析法等と比較して試薬や環

境からの汚染を極小にできるが、最低限の試料表面の前処理は必要である。GDMS でディスク試料を分析する場合、通常研磨布による乾式ベルト研磨が行われており、分析対象元素によってアルミナ (以後、AA と略記) 系、SiC (CC) 系、ジルコニア (Zr) 系などの研磨布を適宜使用し、適当な予備放電を行う。しかし、材料あるいは分析元素濃度によっては、研磨布がもたらす汚染は深刻なものとなる場合がある。

銅 (Cu) の高導電性、高熱伝導性は銀 (Ag) につき、金属中で第 2 番目であるが、その価格は Ag の約 1/50 と

* 独立行政法人物質・材料研究機構 材料研究所: 305-0047
茨城県つくば市千現 1-2-1

** 東京都立大学大学院工学研究科: 192-0397 東京都八王子市
南大沢 1-1

安価であり、電気、磁気材料として最も広く利用されている。超電導など先端技術産業から要求される、金属 Cu に対する機能は高度化し、特に酸素 (O) の低減化が求められている¹⁾。形鋼に関する日本工業規格 (JIS)²⁾ では、無酸素鋼第 1 種について P, O, Pb, Zn, Bi, Cd, Hg, S, Se, Te の 10 元素についての最大許容量の規定がある。同様に米国材料試験規格 (ASTM: American Society for Testing and Materials)³⁾ では Sb, As, Bi, Cd, Fe, Pb, Mn, Ni, O, P, Se, Ag, S, Te, Sn, Zn の 16 元素が、S の最大 25 mass ppm から最小 Mn の 0.5 mass ppm まで厳しい規定がある。いずれの規格も O 許容量は 10 mass ppm 以下である。

一方、導電材料における Cu 合金の課題としては、従来の導電性などの機能を損なわずに材料の強度向上が挙げられており、固溶硬化型として Sn, Zn, Ag, Ni, Al などが添加されている。また、析出硬化型 Cu 合金では合金元素として Cr, Zr, Ti, が添加され、Ni-Si を添加したコルソン合金が代表的である。このように銅では極微量元素定量、銅合金分析では主成分から微量元素定量と、Cu マトリックスに関して、幅広い濃度範囲を考慮した定量分析が必要となっている。

GDMS 定量分析では、分析信号であるマトリックス元素のイオン強度に対する分析元素のイオン強度の比 (ion beam ratio, IBR) を、分析元素濃度に変換するために相対感度係数 (relative sensitivity factor, RSF) による補正が必要となる。一般に、RSF 値を実験的に求める際には、分析試料の組成と類似する組成を有する複数の標準試料を使用することが望ましい。複数の標準試料を用いる必要性は、既報のチタン合金⁴⁾や Ni 基耐熱合金⁵⁾分析結果より明らかである。正確な定量分析には、マトリックスごとの RSF 値が必要不可欠である。銅及びインジウム中の不純物定量に関する共同実験⁶⁾が行われ、ピン試料の RSF 値が報告されている。また、Cu, Al 及び Ti 基材料のピン試料及びディスク試料の RSF 値が示され、それぞれに使用する放電セルの構造により、RSF 値が変化することが報告されている⁷⁾⁸⁾が、Be, O, C の RSF 値は示されていない。

そこで、これらの元素定量を目的に、銅合金分析について検討した。試料表面の前処理法の検討に加え、ディスク試料に対する最適な測定条件について調べ、各元素の RSF 値を求めた。分析対象元素としては Be, C, O, Al, Si, P, S, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Sn, Sb, Pb 及び Bi の 18 元素とした。使用した標準試料の認証値の制約及びスペクトル干渉のため、それぞれ Cd, Te, Ag 及び Se は除外した。更に、新たに求めた RSF 値を用いて標準試料分析を行い、認証値及び化学分析値との比較を行った。

Table 1 Instrumental parameters of glow discharge mass spectrometer

Mass spectrometer	Thermo Elemental -VG 9000
Mass resolution	>4000 ($m/\Delta m$: 5% at peak height)
Detector	Faraday cup
	Daly multiplier-pulse counting
Glow discharge	Constant current mode
Discharge current	3 mA
Discharge voltage	800 V
Discharge cell	Mega flat cell
Discharge gas	Ar (99.9999%)

2 実験方法

2・1 装置及び測定条件

実験にはサーモエレメンタル製 VG 9000 二重収束型質量分析計を使用した。質量分析計の測定条件を Table 1 に示す。グロー放電は定電流モードで操作し、放電電圧はガス導入量を変化させることで調整し、800 V-3 mA とした。放電セルはディスク試料用の Mega flat セルを用い、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 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 ϕ 12 mm を用い、試料と陽極の絶縁には内径 ϕ 20 mm のドーナツ型 AA を用いた。イオン電流の検出及び測定にはファラデーカップ及びディイリー光電子増倍管・パルス計数器を用いた。各質量スペクトルは 1 回の走査 (160 ms あるいは 200 ms/チャンネル) で得た。質量分解能 ($m/\Delta m$: 5% ピーク高さ) は約 4000 に調整した。試料をイオン源チャンバーに挿入後、約 30 分放置し、真空度が安定した後、グロー放電を点灯し、40 分間の予備放電を行った。各元素の IBR 値はいずれも予備放電終了後、測定 5 回の平均値とした。

化学分析値を求めるために、O は不活性ガス搬送-融解赤外線吸収法を用いる LECO 製 TC436 型、C は燃焼-赤外線吸収法を用いる同社製 CS444 型、P 及び S の吸光光度測定には島津製作所製可視紫外分光光度計 UV-160 を使用し、それぞれに最適な測定条件で測定した。市販標準試料を測定し、作成した検量線から、それぞれの定量値を求めた。

2・2 試料及びディスク試料の前処理法

実験に用いた試料はいずれもディスク試料で、RSF 値を求めるために市販 Cu 標準試料 MBH CRMs (MBH Analytical Ltd. 英国) 及び BS CRM (Brammer Standard Company, Inc. 米国) を用いた。それらの化学組成を Table 2 に示す。また、酸素の RSF 値を求めるために純 Cu (Cu1, Cu2 及び Cu3) 3 種を用いた。それらの O 定量値を、鉄鋼分析などよく用いられている不活性ガス搬

Table 2 Chemical compositions of the MBH CRMs and BS CRM copper-based alloys

Element	Certified values, w (mass%)						
	MBH CBC4	MBH CN8	MBH MNB5	MBH ALB7	MBH B22	MBH WSB4	BS 544A
Be	1.83	—	—	—	—	—	—
C	—	0.041	—	—	—	—	0.003*
Al	0.036	—	3.27	4.20	0.22	0.53	0.0005*
Si	0.057	0.40	0.54	0.40	0.09	4.79	<0.002
P	—	0.025	—	0.067	0.15	0.048*	0.021
S	—	0.016	—	—	0.01	<0.001	0.038
Cr	0.002	1.54	—	0.06	—	—	—
Mn	0.004	1.05	0.116	0.56	0.15	2.06	<0.002
Fe	0.054	0.67	0.70	5.02	0.16	0.62	0.092
Co	0.20	0.12	—	—	—	0.11	—
Ni	0.025	29.8	1.04	5.11	0.14	0.25	0.16
Cu	Bal	65.7	55.0	83.5*	83.2	85.62*	88.4*
Zn	0.022	—	37.5*	0.49	15.2*	4.73	3.42
As	—	—	—	0.06	0.14	0.033	0.011
Sn	0.017	—	1.58	0.26	0.16	0.90	4.42
Sb	—	—	—	—	0.15	0.063	0.040
Pb	0.31	0.06	0.15	0.04	0.15	0.19	4.16
Bi	—	0.21	—	—	0.19	—	—

*: not certified.

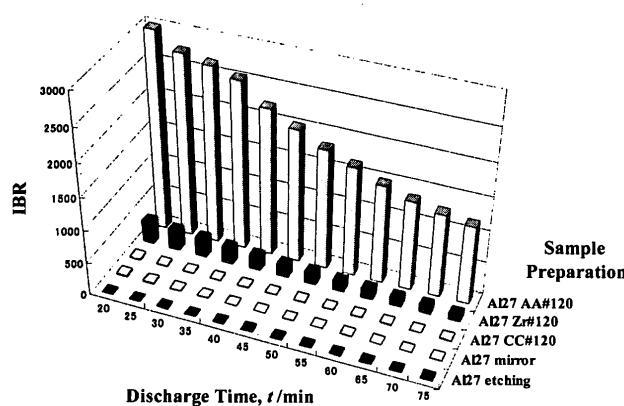


Fig. 1 Influence of sample preparation methods and discharge durations on the IBR value of aluminum

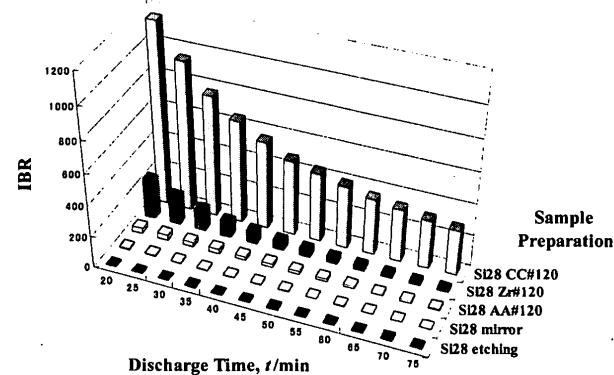


Fig. 2 Influence of sample preparation methods and discharge durations on the IBR value of silicon

送融解-赤外線吸収法により求めた結果、それぞれ 157, 422, 325 mass ppm であった。

試料表面の前処理は、研磨布 AA#120, CC#120, Zr#120 による乾式ベルト研磨、AA (1 μm) バフ研磨による鏡面仕上げ及び Zr#120 研磨した後、硝酸で 10 秒間エッティングする方法の 5 種類について検討した。いずれも水洗、アルコールによる超音波洗浄後、真空乾燥し、測定に供した。

3 実験結果及び考察

3・1 試料前処理法の影響

試料として純 Cu を用い、各元素の IBR 値に及ぼす各種試料表面の前処理法及び放電時間の影響について調べた。Fig. 1～3 にそれぞれの試料前処理法の違いによる Al, Si,

Zr の IBR 値と放電時間との関係を示した。Fig. 1 の Al の IBR 値の変化を見ると、AA 系及び Zr 系の研磨では放電開始後、75 分を経過してもほかの 3 方法に比較して IBR 値は高値であった。同様に Fig. 2 の Si の IBR 値は、エッティングした試料及び鏡面研磨では 20～30 分で一定値となつたが、CC 系の研磨では 75 分経過しても Si の汚染はかなり大きい。Fig. 3 の Zr の IBR 値で、鏡面研磨及びエッティングによる処理では、放電開始後 20 分で既に一定値に達しているが、Zr を含まないと思われる AA 系及び CC 系でも、前 2 法と比較して高い IBR 値である。

Fig. 4 及び 5 にはそれぞれ Fe 及び Pb の例を示した。Fig. 4 から、AA 系、Zr 系及び CC 系のいずれの前処理法でも、わずかながら Fe の汚染が認められる。鏡面研磨及びエッティングでは、20～25 分程度の放電で定常値が得ら

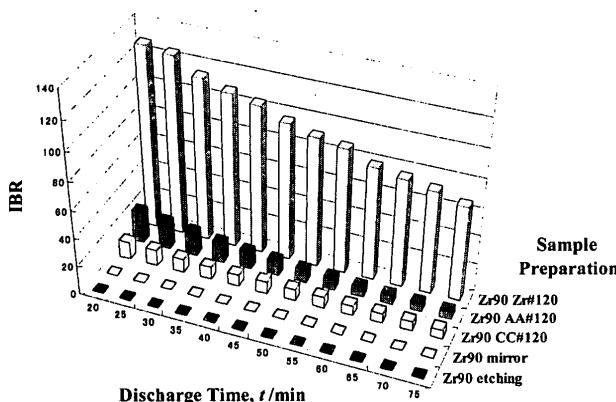


Fig. 3 Influence of sample preparation methods and discharge durations on the IBR value of zirconium

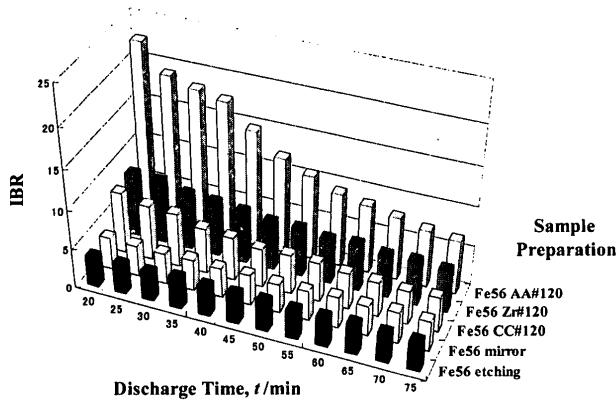


Fig. 4 Influence of sample preparation methods and discharge durations on the IBR value of iron

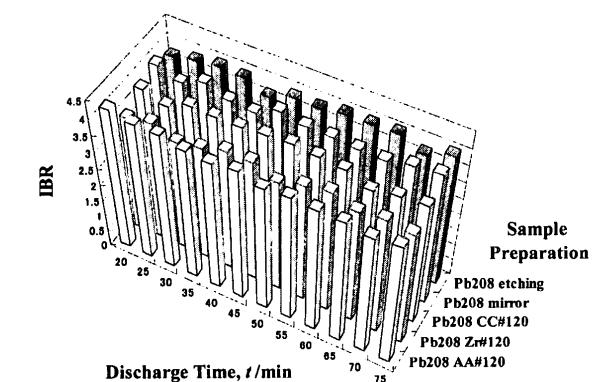


Fig. 5 Influence of sample preparation methods and discharge durations on the IBR value of lead

れている。また、Fig. 5 に示した Pb の IBR 値は 3.5~4.2 で、いずれの試料前処理法でも一様な値であり、これらの値はバルクの Pb の濃度に対応するものであると判断された。

Fig. 6 及び 7 にそれぞれ C 及び O の結果を示した。

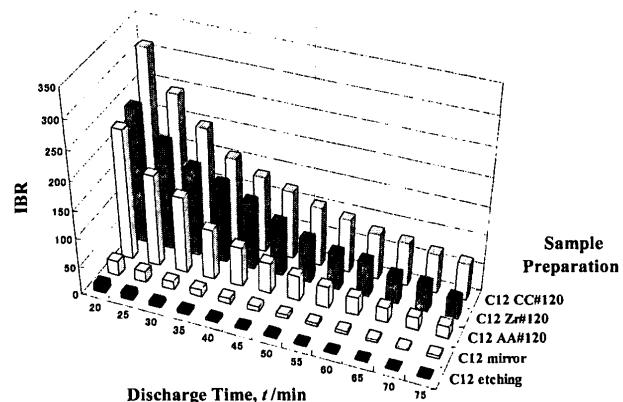


Fig. 6 Influence of sample preparation methods and discharge durations on the IBR value of carbon

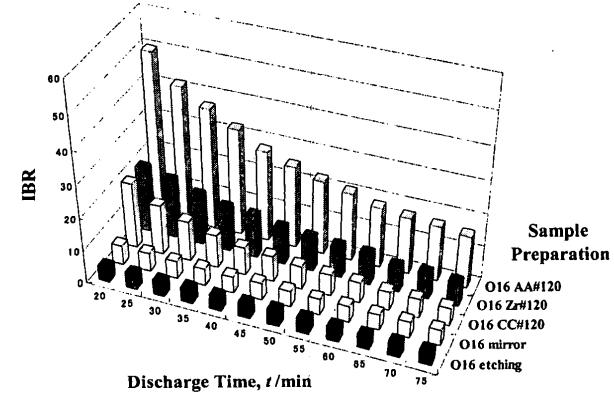


Fig. 7 Influence of sample preparation methods and discharge durations on the IBR value of oxygen

Fig. 6 の C の IBR 値の変化では、CC 系、Zr 系及び AA 系いずれの研磨布による前処理でも C が多量に検出され、放電時間 75 分を経過しても、鏡面研磨及びエッティングのレベルには達していない。また、Fig. 7 で示した O の場合、鏡面研磨及びエッティングでは、20~30 分程度の放電で定常値に達することが分かった。

これらから判断して、純 Cu では簡単な試料前処理法として、硝酸によるエッティングが最適であると考えられる。

更に Cu 合金について同様な検討を行った。その結果、硝酸によるエッティングを行った場合、試料の種類によっては表面が黒色に変色する場合があった。その場合の合金成分の IBR 値は再現性があったが、C 及び O の IBR 値は異常値があり、再現性のある結果が得られない、などの問題があった。また、黒色化した試料 MBH CRM WSB4, CN8, ALB7 などについて、原因となる元素を特定するには至らなかった。

これらの検討結果から、Cu 及び Cu 合金分析での C 及び O 定量を考慮した、最適な試料前処理法として、AA (1 μ m) バフ研磨による鏡面仕上げを行うこととした。ま

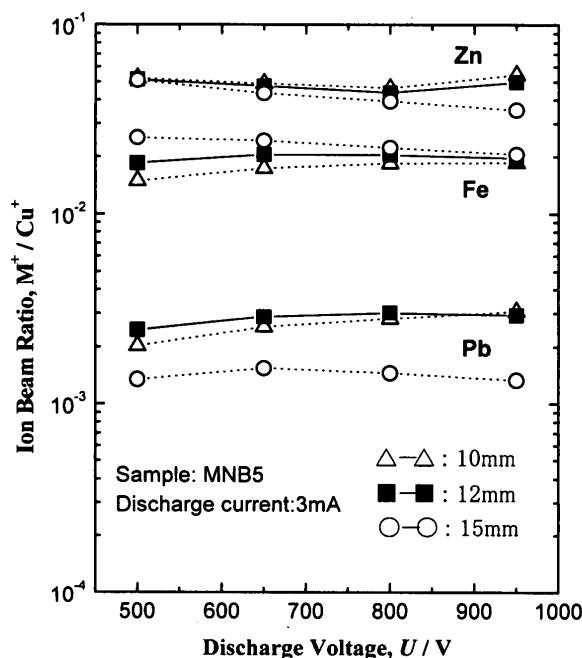


Fig. 8 Relationships between the mask size/discharge voltage and the IBR value of each analyte

た。予備放電時間は、ほとんどの元素のIBR値が30分程度で一定値に達することから40分とした。

3・2 放電パラメーターの検討

試料としてMBH CRM MNB5を用いて、放電電流3mAとし、マスク径及び放電電圧と各元素のIBR値との関係を調べた。放電電圧の増加に伴い、マトリックス元素及び各元素のイオン電流値は漸次増加したが、各元素のIBR値はわずかながら変化し、その結果をFig. 8に示した。図中○で示したマスク径 ϕ 15 mmの場合、PbのIBR値がほかのマスク径の場合と比較して50%程度低い。Znの場合、 ϕ 10 mm及び12 mmでは放電電圧の増加に伴いIBR値は漸次減少したが、800 V付近で極小となった。FeのIBR値は放電電圧の増加に伴い、 ϕ 15 mmでは漸次減少、反対に ϕ 10 mmの場合は漸次増加する傾向が見られた。マスク径 ϕ 12 mmの場合、放電電圧の変化に対して650~950 Vの範囲でほぼ一定値が得られた。

同様に試料マスク径 ϕ 12 mm、放電電圧を800 Vとして放電電流を2.0~4.0 mAの範囲で変化させたときのIBR値の変化を調べたところ、放電電流の増加に伴い、マトリックス元素及び各元素のイオン電流値は増加するが、IBR値は4.0 mAを除いてほぼ一定であった。また、放電電流3.0 mAの場合、マトリックスイオン電流値は2 mAのときの約2倍であった。極微量O定量などを考慮し、試料マスク径 ϕ 12 mm、放電電圧・電流を800 V-3 mAとした。

Table 3 Relative sensitivity factors for the analysis of copper-based alloys by GDMS

Element	Relative sensitivity factor (RSF _{X,Cu})			
	Proposed	Literature ^{a)}	VG ^{b)}	
	Daly	Faraday		
Be	0.311	—	—	0.297
C	1.339	—	—	0.976
O	30.01	—	—	2.558
Al	0.307	0.304	0.261	0.268
Si	0.470	0.458	0.391	0.359
P	0.729	—	0.750	0.614
S	0.810	—	0.835	0.759
Cr	0.526	—	0.527	0.429
Mn	0.425	—	0.432	0.284
Fe	0.307	0.298	0.285	0.194
Co	0.273	—	0.214	0.213
Ni	0.410	0.360	0.350	0.292
Cu	= 1	= 1	= 1	= 1
Zn	1.212	1.096	1.206	1.122
As	1.079	—	1.054	0.986
Sn	0.638	—	0.588	0.479
Sb	1.135	—	1.033	1.023
Pb	0.678	—	0.626	0.497
Bi	1.097	—	1.088	0.787

a) The values obtained from Ref. 7. b) The values recommended from Thermo Elemental Analysis Ltd.

3・3 スペクトル干渉

測定対象元素の中で、スペクトル干渉を起こす可能性のあるマトリックス元素及び放電ガスに起因するイオン種すなわち、Cu及びArにかかる妨害イオン種について調べた。Snが合金成分である試料では、⁶⁰Ni⁺に対する¹²⁰Sn²⁺（分離に必要な分解能：2950）、Znを多量に含有する試料では、³²S⁺に対する⁶⁴Zn²⁺（分解能：4270）、またNiを合金成分とする試料では、³¹P⁺に対する⁶²Ni²⁺（分解能：3230）、³²S⁺に対する⁶⁴Ni²⁺（分解能：4765）、及び¹²¹Sb⁺に対する⁶⁰Ni⁶¹Ni⁺（分解能：2880）あるいは⁵⁸Ni⁶³Cu⁺（分解能：4190）の質量ピークが認められたが、本実験条件において、その影響は認められなかった。但し、微量のSに対する⁶⁴Zn²⁺及び⁶⁴Ni²⁺の影響は無視できない。

3・4 相対感度係数 (RSF_{X,Cu})

相対感度係数の算出には、マトリックスの濃度 C_x を考慮した次式を用いた。

$$(C_x/C_s) = \text{RSF}_{X,S} \times (I_x/I_s) \quad (1)$$

C_x 及び C_s の値は、それぞれ分析元素濃度及びマトリックス元素(Cu)濃度を表し、単位はmass%である。Table 3には、Table 2で示した試料7種及び純CuのIBR値を用いて、式(1)に基づいて計算された各元素のRSF(Cu = 1)値を示した。また、文献値⁷⁾及び装置のソフト

Table 4 Analytical results of MBH CRM CBC2

Element	Ion beam ratio × 10 ⁻⁶	Analytical values, w(mass%)	Certified values, w(mass%)
Be	13549	0.409	0.41
C	8.165	0.0011	0.0019 ^{a)}
O	0.151	0.00050	0.0006 ^{b)}
Al	1620	0.0474	0.052
Si	1063	0.0551	0.057
P	15.04	0.0010	0.0014 ^{c)}
S	16.63	0.0013	0.0019 ^{d)}
Cr	46.67	0.0022	0.003
Mn	796.1	0.0301	0.029
Fe	2345	0.0683	0.065
Co	84271	2.23	2.13
Ni	1880	0.0762	0.079
Zn	94.57	0.0131	0.014
As	0.804	0.00008	—
Sn	29.45	0.0018	<0.005
Sb	1.607	0.00018	—
Pb	15.14	0.0009	<0.001
Bi	0.121	0.00001	—

N = 2. a) Infrared absorption method after combustion in the oxygen current. b) Infrared absorption method after melting in the current of inert gas. c) Molybdate extraction spectrophotometric method. d) Methylene blue spectrophotometric method after reduction-distillation as hydrogen sulfide.

ウェアに組み込まれている推奨 RSF 値 (VG と略記したカラム) を Cu に対するものとして再計算し、その値を併記した。文献値は測定条件が本研究とほぼ同一 (タンタルマスク径: φ12 mm, 放電条件: 800 V-2.5 mA) であることから、多くの元素についてよく一致した値であった。また、Zn, As, Sb については 3 者の値が一致した。一方、O の RSF 値は推奨値と大きく異なるもので、試料前処理法の影響がでたものと判断される。これらから判断して、正確な定量のためにはマトリックスごとに求めた RSF 値が不可欠であることが再確認された。

3・5 実試料分析

市販 Cu 合金標準試料 MBH CRM CBC2 の定量分析を行った。RSF 値による補正值は VG9000 定量計算プログラム (Issue 5.60) を用い、パーソナルコンピュータにより迅速かつ正確に求められた。Table 4 に GDMS 定量値、認証値及び化学分析値を示した。化学分析値で C は燃焼-赤外線吸収法、O は不活性ガス搬送融解-赤外線吸収法、P はモリブドリン酸抽出吸光光度法、S は硫化水素発生メチ

ン青吸光光度法により求めた。GDMS 定量値は、Be 及び Co など合金成分から mass ppm レベルの微量元素まで、いずれも認証値と一致した。多くの元素で定量下限は 0.01 mass ppm であった。また、O は化学分析値とよく一致し、本法での O の定量下限は 0.5 mass ppm 程度であり、無酸素銅中の O 分析にも適用できると思われる。

4 結 言

以上、本報告ではグロー放電質量分析法で Cu 及び Cu 合金を分析する際に、最適な試料前処理法及び最適放電パラメーターなどについて検討し、以下の結果を得た。

(1) 通常の研磨布による乾式ベルト研磨では 60 分程度の予備放電では取り除けない汚染が認められた。Cu 合金分析では試料前処理法としてアルミナバフ研磨相当が必要と思われる。その場合、40 分以上の予備放電により、汚染を除去することができた。

(2) 合金成分の二価イオン、分子イオンなどによるスペクトル干渉が認められたが、本実験条件下で分析対象元素の測定に影響はなかった。

(3) 新たに求めた相対感度係数を用いた標準試料の GDMS 定量値は、合金成分から極微量不純物元素まで、認証値あるいは化学分析値と非常に良く一致した。

(4) 特に、O の定量下限は 0.5 mass ppm 程度であり、無酸素銅中の O 分析にも適用できることが示された。

(2001 年 9 月 24 日、日本金属学会
会秋期大会において一部発表)

文 献

- 1) 矢島健児、前 義治: 金属 **66**, 37 (1996).
- 2) JIS H 2123, 形銅 (1990).
- 3) American Society for Testing and Materials ASTM B170, Standard Specification for Oxygen-Free Electrolytic Copper, 2650 (1993).
- 4) S. Itoh, F. Hirose, S. Hasegawa, R. Hasegawa: Mater. Trans. JIM, **36**, 664 (1995).
- 5) 伊藤真二、山口仁志、小林 剛、長谷川良佑: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **45**, 529 (1996).
- 6) 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 (Bunseki Kagaku), **40**, T209 (1991).
- 7) 井上美香、岡本典子、坂 貴、飯久保知人: 鉄と鋼, **84**, 61 (1998).
- 8) 坂 貴、井上美香、岡本典子、飯久保知人: 鉄と鋼, **84**, 177 (1998).

要 旨

グロー放電質量分析法 (GDMS) による銅 (Cu) 合金分析に用いる試料表面の前処理法について検討した。ディスク試料は、研磨布 3 種 (アランダム, コランダム及びジルコニア) による乾式ベルト研磨, アルミナペースト (1 μm) による鏡面研磨及び硝酸によるエッティングの 5 種類の方法で処理し, 放電時間と各元素のマトリックス元素に対するイオン強度比 (IBR) の関係を求めた。純 Cu の場合, いずれの元素も鏡面研磨あるいはエッティングによるものが, 短時間で定常値に達し, しかも IBR はほかの 3 方法と比較して低い値であった。Cu 合金の場合, 合金種によってはエッティングによって試料表面は黒色化し, C 及び O の IBR が高値を示すなど, 不適切な場合も見られ, 鏡面研磨が最適であった。合金元素の分析精度を考慮して試料マスク径 $\phi 12\text{ mm}$, 放電パラメータとして 800 V-3 mA を選択した。市販 Cu 標準試料 7 種を測定して相対感度係数 ($\text{RSF}_{\text{X,Cu}}$) を求めた。Cu 合金標準試料 MBH CRM CBC2 の GDMS 定量値は認証値あるいは化学分析値とよく一致した。また, O の定量下限は 0.5 mass ppm 程度であり, 無酸素銅中の O 分析に対応できることを示した。