

浸漬電極法を用いたグロー放電質量分析法による微量元素の分析

齋藤 守正*

(1992年6月11日受理)

標準試料のない試料に対して正確な定量が可能な溶液試料を用いる方法をグロー放電質量分析法で検討した。固体試料を酸に溶解、内標準にイットリウムを添加後、加熱濃縮し、高純度グラファイト棒にドーピングして電極試料とする。更に内標準にイットリウムを用いて元素の標準溶液より検量線を作成する。この検量線を用いて鉄鋼標準試料 NBS 462 の不純物を定量したところ、本法によって得られた値は保証値と良い一致を示した。又、本法の繰り返し精度は4%以内であり十分実用に供されることが確かめられた。検出限界はAsに対して0.5 ppmであった。本法はグロー放電質量分析法のマトリックスの影響の検討にも利用できる利点がある。

1 緒 言

グロー放電質量分析法は、高感度で迅速性に優れ、しかもダイナミックレンジが広いため固体試料中の主元素から ppb レベルの超微量元素までを高精度に多元素同時定量できる方法として最近注目されている¹⁾²⁾。本法はマトリックスの影響が比較的小さいので他の標準試料から求めた相対感度係数 (RSF) を用いて定量計算してもかなりの正確さで定量できる。しかし正確な定量には同種の標準試料から求めた RSF を用いて定量計算する必要がある³⁾が金属を含む材料特に ppm 以下の微量元素分析用の標準試料が整備されていないのが現状である。そこで、特別に標準試料を必要とせずに定量可能な溶液試料を用いる方法を検討した。又、溶液法は固体試料を用いる方法に比べマトリックスの影響を小さくする可能性もある。

グロー放電質量分析法において溶液試料を用いて検討した報告は少ない。Harrison らがイオン源に中空陰極管を用いて溶液試料の同位体比、精度について検討している⁴⁾⁵⁾。又、Foss らがイオン源に同じく中空陰極管を用い、中空陰極管内に溶液試料を入れ液体窒素で冷却して凍結させる方法で詳しく検討し、精度 $\pm 20\%$ であったと報告している⁶⁾。

現在、実用的に使用されているイオン源は直流グロー放電であるが、このイオン源を用いて溶液試料について

検討した報告はない。直流グロー放電の電極試料の形態はピン状、あるいはディスク状で分析可能であるが、本報告ではピン状試料を用いて検討した。溶液試料を対象にした方法には、発光分析法で用いられている溶液試料を蒸発乾固して塩粉末等にして導電性のあるグラファイト等の粉末と混合し電極に作製する方法、電極棒に溶液試料を吸着させる方法等⁷⁾がある。本報告では最も簡単な方法である試料に高純度グラファイト電極を浸し、ドーピングする方法について直流グロー放電質量分析法で利用の可能性について詳しく検討した。本法を鉄鋼試料に応用し満足すべき結果を得たので報告する。

2 実 験

2.1 装置、試料及び試薬

用いた装置はグロー放電質量分析装置 VG9000 (VG Microtrace Ltd.) である。測定条件は、既に鉄鋼試料等で詳しく検討した結果に基づいて定めた⁸⁾。放電電流、電圧の最適条件は見いだせなかったため、一定の条件で行う必要がある。主な測定条件を Table 1 に示す。

用いた試料は鉄鋼標準試料 NBS SRM 461 である。使用した塩酸、硝酸、硫酸、炭酸ナトリウム (無水)、硝酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、二硫酸ナトリウム、アンモニア水は小宗化学製特級、フッ化水素酸は東芝製特級試薬である。電極に用いたグラファイト (日立製) は分光分析用グラファイト棒 (2 mm ϕ) であり、これから長さ 15~20 mm に切断して使用した。グラファイト棒を用いたのは加工が簡単であること、比較的高

* 科学技術庁金属材料技術研究所: 153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

Table 1 Instrument and operating conditions

Instrument	VG9000
Multiplier system	ion counting
Discharge cell	simple cell
Software	VG9000 issuur 3.10
Discharge current	2.2 mA
Discharge voltage	1.2 kV
Pressure (analyzer)	$<5 \times 10^{-6}$ Pa
Resolution (Transmittance)	(90%)
Sample size	about 2 mm ϕ

Table 2 Elements analyzed

Elment	Chemical compound [†]	Solvent
B	H ₂ BO ₃	H ₂ O
Al	Al	NaOH
Si	SiO ₂	HF
Ti	Ti	HCl
V	V	HNO ₃
Cr	Cr	HCl
Mn	Mn	HNO ₃
Fe	Fe	HCl
Ni	NiO	HNO ₃
Co	Co	HNO ₃
Cu	CuO	HNO ₃
Zn	Zn	HNO ₃
Mo	Mo	HNO ₃
Y	Y ₂ O ₅	HCl
Sn	Sn	HCl
Sb	Sb	H ₂ SO ₄
W	W	NaCO ₃ + NaNO ₃
Pb	Pb	HNO ₃

[†] Obtained from Johnson Matthey Chemicals Ltd.

純度のものが得られるからである。

2・2 標準溶液

標準溶液作製に用いた金属及び試薬について Table 2 に示す。各元素の標準溶液の濃度は 1 mg/ml であり、酸、アルカリの濃度は約 0.01 M である。

2・3 電極作成

2・3・1 標準溶液 目的に応じ各元素の標準溶液を 1~5 ml 分取して、500 ml のコニカルビーカーに入れる。次にこの混合溶液を 573 K の砂浴上でゆっくり加熱し、液量を 5~10 ml とする。電気炉で約 1500 K に加熱されたグラファイト棒の先端(約 5 mm)を素早く浸した後、赤外線ランプで乾燥する。更にグラファイト

棒の先端を溶液に浸し乾燥する。この操作を 5~10 回繰り返す。以上の操作で作製したグラファイト棒を素早く放電セル内にセットする。

2・3・2 実試料 使用した標準試料 NBS SRM 462 は棒状であるので施盤で薄片にする。その薄片試料 0.2 g を量り取り、内標準としてイットリウム 1 ml を添加した後、塩酸 (1+1) 20 ml, あるいは塩酸 (1+1) と硝酸 (1+1) の混酸 20 ml で加熱溶解する。不溶解残留物は別して二硫酸カリウムで溶解する。先の溶解液と一緒にした後、573 K の砂浴上でゆっくり加熱し、液量をできるだけ少なくする (5~15 ml)。以後の操作は標準溶液の項の電極作製の方法と同じである。

3 結果及び考察

3・1 標準溶液の測定

グラファイト棒は溶液試料を内部深く浸透する性質があることはよく知られている。又、元素によってグラファイト棒に浸透する速度が異なるのでいわゆるクロマト的に分離する可能性もある。そこで溶液試料を浸透させたグラファイト電極の連続測定したときの元素のイオン強度の変化を測定した。検討した元素は Fe, Co, Ni, Cu の 4 種類である。その結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から分かるように連続測定していくと各元素のイオン強度は低下した。通常固体試料を用いるグロー放電質量分析法では、測定される元素イオン強度は相対値であるのでマトリックス元素を内標準にし強度比を求めて定量計算

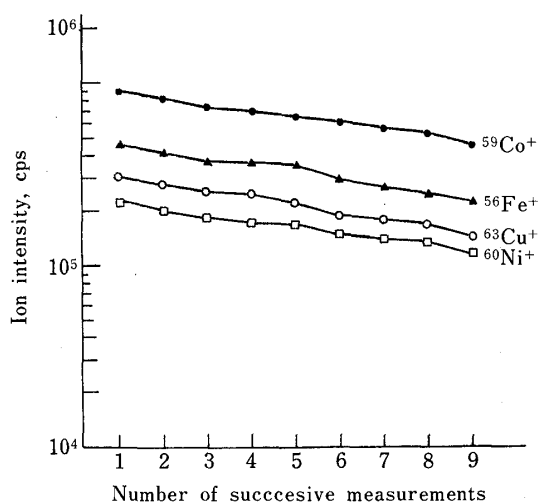


Fig. 1 Relation between number of successive measurements and ion intensity of ⁵⁶Fe⁺, ⁵⁹Co⁺, ⁶⁰Ni⁺ and ⁶³Cu⁺

Sample taken: 5 mg

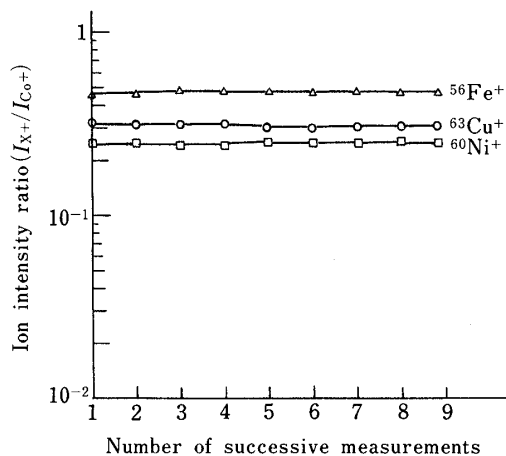


Fig. 2 Relation between number of successive measurements and ion intensity ratio (I_{X^+}/I_{Co^+})

を行う。溶液試料の場合は上述のように連続測定していくと各元素のイオン強度が低下するようなとき、適当な元素を内標準に選び、それとの強度比を求める必要があると考えられたので、内標準として Co を選び各元素のイオン強度比を求めた。その結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 に示すように連続測定してもイオン強度比は一定の値を示すことが分かった。この結果より適当な内標準を用いれば、グロー放電質量分析法で溶液試料を対象にした定量も可能であることが確かめられた。

次に検量線を求めた。求めた濃度範囲は 0.2 mg/ml から 3.5 mg/ml である。内標準としてイットリウムを使用したときの Si, V, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, W に対して得られた検量線の結果を Fig. 3 に示す。更に B, Al, Cr, Mn, As, Sn, Sb, Pb の各元素に対して得られた検量線を Fig. 4 に示す。Fig. 3, Fig. 4 に示すように、これらの元素に対して良い直線を示す検量線が得られた。

更に、これらの元素に対して得られた検量線を比較してみると、わずかであるがこう配が異なる直線が得られた。この原因は明らかでない。なおイットリウムを内標準として使用したのは通常鉄鋼試料に含有しないこと、イットリウムの同位体が一つしか存在しないので他のスペクトルへの影響が少ないからである。

3・2 精度

本法の精度を濃度 1 mg/ml の標準溶液を用いて検討した。検討した元素は B, Co, Ni, Cu, Zn, Pb の 6 元素で同じ電極を用いたときの測定回数は 7 回で、その結果を Table 3 に示す。

装置の測定繰り返し精度は Table 3 の左の欄に示し

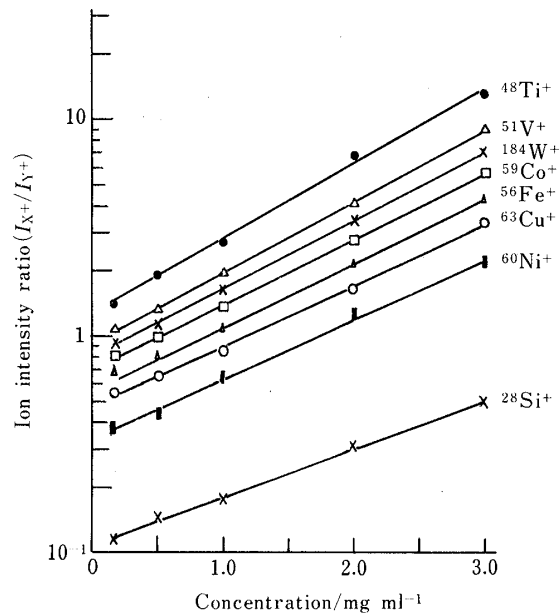


Fig. 3 Calibration curves for $^{28}Si^+$, $^{48}Ti^+$, $^{51}V^+$, $^{56}Fe^+$, $^{59}Co^+$, $^{60}Ni^+$, $^{63}Cu^+$ and $^{184}W^+$

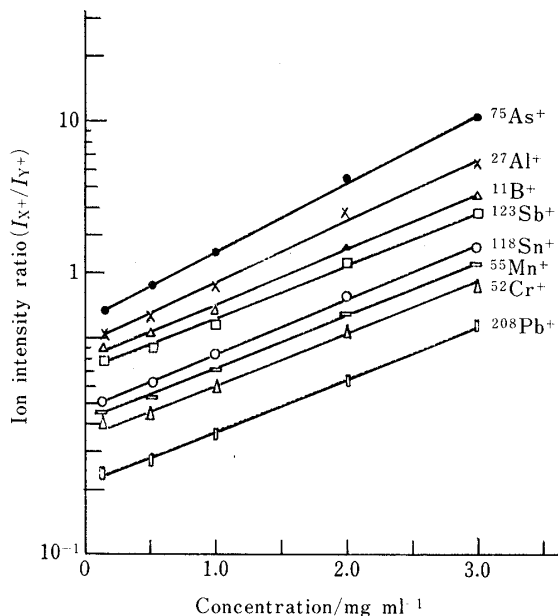


Fig. 4 Calibration curves for $^{11}B^+$, $^{27}Al^+$, $^{52}Cr^+$, $^{55}Mn^+$, $^{75}As^+$, $^{118}Sn^+$, $^{123}Sb^+$ and $^{208}Pb^+$

てであるが、4% 以内であった。更に電極試料 7 個を作製し、各試料について 2 回測定した平均値を求めて精度を計算した結果を Table 3 の右の欄に示したが、この場合の精度は装置の測定繰り返し精度の値よりも劣るものの 10% 以内であった。従って本法がかなり良い精度

Table 3 Precision obtained by doped electrode method

Element	Repeatability		Reproducibility	
	$\bar{x}^{(a)}$	R.S.D. ^{b)} , %	$\bar{x}^{(a)}$	R.S.D. ^{b)} , %
B	1.6	4.1	1.4	9.6
Co	0.92	1.7	0.83	4.2
Ni	0.50	2.0	0.44	6.1
Cu	0.79	3.5	0.88	9.9
Zn	1.6	1.8	1.3	5.3
Pb	0.32	1.7	0.34	7.6

a) mean values of ion intensity ratios (I_X/I_Y), seven determinations; b) relative standard deviation

Table 4 Analytical results of several elements in NBS SRM 462

Element	Certified, %	This work, %
B	0.0005	0.00055, 0.00060
Al	0.023	0.020, 0.017
V	0.058	0.055, 0.065
Cr	0.74	0.071, 0.079
Mn	0.94	0.92, 0.96
Co	0.11	0.10, 0.092
Cu	0.20	0.16, 0.26
As	0.10	0.091, 0.099
Mo	0.12	0.10, 0.13
Sn	0.066	0.076, 0.069
W	0.053	0.049, 0.048

Sample weight: 0.2 g

で定量できることが分かった。

3.3 実試料

前項で述べた検量線を用いて鉄鋼標準試料 NBS SRM 462 中の不純物を定量した。得られた結果を Table 4 に示す。Table 4 に示す本法の定量値は溶液試料から 2 本の電極試料を作製し、それぞれの電極試料について 2 回測定した平均値の値である。Table 4 に示すように本法で得られた定量値は Cu を除き保証値と良い一致を示すことが分かった。Cu の値がばらついたがこの原因は明らかでない。グラファイトを電極に用いる方法によれば溶液試料の分析ができることが確かめられた。しかし、一般に知られているようにグラファイトのスパッター率が非常に悪く、今回の実験では放電電圧 1.2 kV、放電電流 2.2 mA と通常の測定条件より高い値で行ったが、あまり高いイオン強度が得られなかった。一例とし

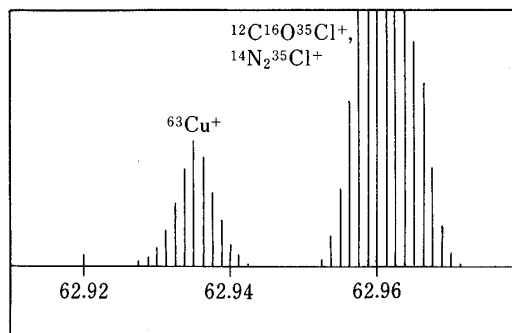


Fig. 5 Mass spectrum of copper in doped graphite electrode

Cu: 1 mg/ml; Integration time: 30 s

て As の検出限界を示すと 0.5 ppm (3σ , $n=10$) であった。他の元素の検出限界は 1~0.5 ppm の範囲の値が得られた。本法で使用したグラファイトは内部深くまで溶液を浸透する性質があるので感度上不利であるが、グラファイト表面にパラフィンで覆う、又はグラファイトの代わりに高純度銀、金等の電極を使用することにより検出限界を下げる事が可能と考えられる。又、本法は塩酸等の酸を使用しているため炭素、又は窒素の塩化物イオン、酸化物イオン等の分子イオンが生成した。一例として $^{63}\text{Cu}^+$ イオン近傍のスペクトル線を Fig. 5 に示した。どのような反応から生成するかは明らかでないが、塩化物の分子イオンが生成している。従って分解能が悪い条件 (約 4000 以下) では元素によっては影響があるので注意が必要である。

最後に本研究に協力していただいた東海大学工学部柴崎昌夫氏に感謝の意を表します。

(1989年10月, 日本分析化学会)
第39年會にて一部発表

文 献

- 1) W. W. Harrison, K. R. Hess, R. K. Marcus, F. L. King: *Anal. Chem.*, **58**, 341A (1986).
- 2) N. E. Sanderson, E. Hall, J. Klark, P. Charalambous, D. Hall: *Mikrochim. Acta* [Wien], **1987**, 275.
- 3) 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, 狭山恭正, 川端智子: *分析化学*, **40**, T210 (1991).
- 4) W. W. Harrison, C. W. Magee: *Anal. Chem.*, **46**, 461 (1974).
- 5) W. A. Mattson, B. L. Bentz, W. W. Harrison: *Anal. Chem.*, **48**, 489 (1976).
- 6) G. O. Foss, H. J. Scey, R. J. Conzenmuis: *Anal. Chim. Acta*, **147**, 151 (1983).

- 7) 鹿島次郎, 安田和男: “金属の発光分光分析法”, pp. 169~188 (1967), (共立出版). 8) 齋藤守正: 日本分析学会 38 年会講演要旨集, p. 1041; *Anal. Chim. Acta*, in press.



Analysis of trace elements by glow discharge mass spectrometry using doped electrode technique. Morimasa SAITO (National Research Institute for Metals, 2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo 153)

Glow discharge mass spectrometric determination of elements in steel using a solution doping method was studied. The instrument used was GDMS VG9000 and high-purity graphite rod as the supporting electrode. The doped electrode samples were prepared by the synthesized standard solution containing 18 elements, or by dissolving the solid samples in acids. Yttrium was used as an internal standard. The impurities in steel (NBS 462) sample were determined by using calibration curves obtained from the synthesized standard solutions, and the results were in good agreement with the certified values. The repeatability of this method was within 4% of relative standard deviation, and the detection limit for As was 0.5 ppm (3σ , $n=10$).

(Received June 11, 1992)

Keyword phrases

glow discharge mass spectrometry; doped graphite electrode; determination of impurities in steel.
