

グロー放電質量分析法による鉄鋼中微量炭素,
窒素, 酸素の定量

論 文

田中 幸基*・小野 昭紘*²・佐伯 正夫*
菊池 修*³・高張 友夫*⁴Determination of Trace Amounts of Carbon, Nitrogen and Oxygen in Steel
by Glow Discharge Mass SpectrometryKoki TANAKA, Akihiro ONO, Masao SAEKI,
Osamu KIKUCHI and Tomoo TAKAHARI

Synopsis :

A glow discharge mass spectrometry (GD/MS) was applied to a quantitative analysis of trace amounts of carbon, nitrogen and oxygen in high purity steel samples. Contaminants on sample surface were main interference for carbon determination. The contaminants can be eliminated successively by glow discharge in advance of ion intensity measurement. The background can be improved by cooling the glow discharge cell. It was indispensable for nitrogen determination to evacuate the ion chamber for about 20 minutes after a sample was introduced to the system. A background for oxygen determination was improved effectively by purification of Ar gas with zirconium oxide catalyzer. Trace amounts of carbon, nitrogen and oxygen less than 20 ppm in steel were determined quantitatively.

Key words : mass spectrometry; glow discharge mass spectrometry; carbon; nitrogen; oxygen; trace element; high purity steel.

1. 緒 言

製鋼技術の発達にともない、純度の高い鋼が生産されるようになり、製鋼工程管理分析において、低濃度域の不純物元素の高感度、迅速分析に対する技術ニーズが高まっている。スパーク発光分光法は、迅速性および定量性においてきわめて優れた方法であり、現在、工程管理分析に活用されているが、高純度鋼の品質上、重要視されている C, N および O に対しては、低濃度域 (30 ppm 以下) では定量精度が十分ではない。そのため、C については燃焼赤外線吸収法、N および O については不活性ガス融解法で対応がとられているものの、試料調製が煩雑であり分析に時間を要するなど、工程管理分析としては不十分である。

光検出にかわり、質量検出を行う質量分析法は、一般に、高感度分析法として期待できる。特に、グロー放

電質量分析法 (Glow Discharge/Mass Spectrometry, GD/MS) は、固体試料を分析対象としているために、著者らは、高純度鋼中の微量元素の分析法の技術シーズとして注目してきた¹⁾²⁾。グロー放電によるイオン源を質量分析計と組み合わせて極微量元素の分析装置とした例はこれまで比較的少ないが、HARRISON らによる研究が報告されている^{3)~5)}。ほか、実際に材料の微量元素分析に応用した例では、千葉らが鋼中の B, P, S を分析し、10~250 ppm の濃度領域で極めて直線性のよい検量線を得ている⁴⁾⁵⁾。また、金属 La, Pr, Nd, Gd, Tb 中の ppm 濃度域以下の希土類元素の多元素同時定量が広瀬らにより⁶⁾、In 中の微量 Na, Fe, Pb の定量が田中ら⁷⁾により試みられている。

そこで、高純度鋼の製鋼工程管理分析において、現在スパーク発光分光法では定量困難な微量濃度領域の不純物元素の定量に、GD/MS を適用することを目的として

平成 2 年 9 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1991)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)先端技術研究所 理博 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ (株)日鉄テクノリサーチ (Nippon Steel Techno-Research, Ltd.)

*⁴ (株)日鉄テクノリサーチ 工博 (Nippon Steel Techno-Research, Ltd.)

本研究を行った。本論文では、C、N および O の定量法について詳細に検討した結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験には、VG Isotope 社製グロー放電質量分析装置 (VG 9000) を用いた。Fig. 1 に分析装置の概略構成を示す。イオン源チャンバー内で、グロー放電により試料中の原子をイオン化し、二重集束型質量分析器でイオンの質量および強度を測定する。イオン源チャンバーと質量分析器はクライオポンプおよび拡散ポンプでそれぞれ真空排気され、到達真空度はいずれも約 1×10^{-6} Pa 程度である。イオン源チャンバーと質量分析器との間は $20 \mu\text{m} \times 7 \text{mm}$ のスリットで仕切られている。放電ガスとして、本研究では市販の Ar ガス (純度 99.9995%) を用いた。Ar ガスが放電セル内に約 100 Pa 導入され、放電セルと試料間に印加された電圧によりグロー放電が発生し、Ar イオンによってスパッタされた試料表面からイオンや中性原子が放出される。放出原子は負グロー領域で電子との衝突によってイオン化され、引出電極によって質量分析器へ導かれる。試料のマトリックス元素など、収量の大きなイオンはファラデーカップで、微量不純物などの収量の小さなイオンは光電子増倍管で検出される。

本研究では放電セルとして、ピン状試料用と、試作したディスク状試料用の 2 種類の放電セルを試料形状に応じて用いた。Fig. 2 および Fig. 3 にそれぞれの形状を示す。従来、VG 9000 は、ピン状の試料を対象とし

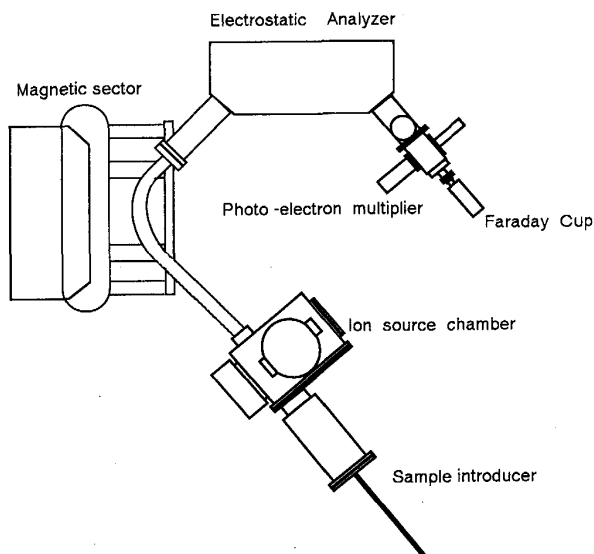


Fig. 1. Schematic diagram of glow discharge mass spectrometer.

ていたが、鋼試料を対象とする場合、試料片の加工が必要となるためグロー放電セルと試料ホルダーを試作し、ディスク状試料の分析を可能にした。ホルダーはステンレス鋼本体、テフロン製カバーおよびスプリングから成り、ディスク状試料をスプリングで支持し、分析面が傾斜した試料でも、分析面が放電セルに対して平行に密着できるようにした。放電セルは高純度タンタル製で、放電領域は試料表面上で直径 7 mm である。試料と放電セル間は、直径 22 mm のリング状のテフロン製シールで絶縁した。安定な放電を得るには、試料面と放電セルの面間隔を 1 mm 程度にする必要があり、0.5 mm 以下ではグロー放電が維持できず、3 mm 以上ではグロー放電は維持されるものの、イオン強度が著しく減少した。

2.2 測定条件

本研究において、鋼試料に対する主な測定条件は Table 1 のとおりに設定した。質量分析器の質量分解能は 4 000 程度であり、鋼中の C、N、O はスペクトル干

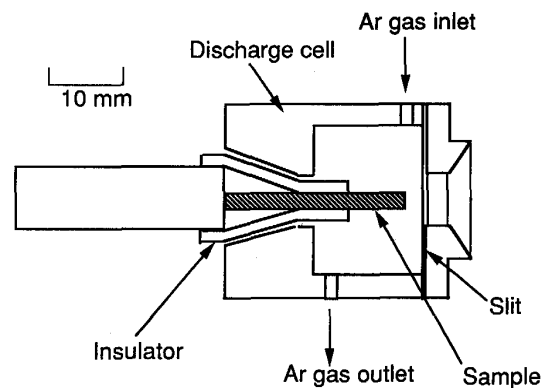


Fig. 2. Schematic diagram of a sample holder and a discharge cell for pin-shaped samples.

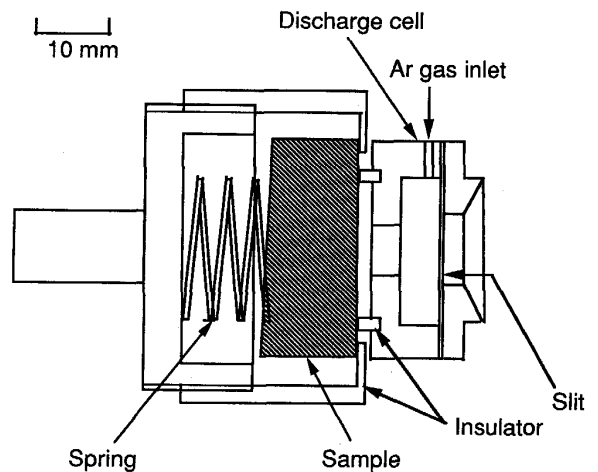


Fig. 3. Schematic diagram of a sample holder and a discharge cell for disk-shaped samples.

Table 1. Measurement conditions of GD/MS for C, N, O in steel samples.

Discharge current	2.0 mA
Discharge voltage	1.0 kV
Gas	Ar (99.9995%)
Mass resolution	4 000
Integration time	160 ms

Table 2. Steel samples analyzed by GD/MS.

Sample	Impurity concentration (ppm)			Shape
	C	N	O	
JSS GS-1c		254	46.0	Pin
JSS GS-2a		64.7	17.5	Pin
JSS GS-2b		156	14.6	Pin
JSS GS-3b		41	38.5	Pin
JSS GS-5a		17	136	Pin
JSS 650-11		129		Disk
JSS 162-2	300			Disk
JSS 155-6	460			Disk
JSS 154-6	1 200			Disk
a	4.97			Disk
b	20.5			Disk
c	89.7			Disk
d	188			Disk

渉なしに検出することができた。 $^{12}\text{C}^+$ 、 $^{14}\text{N}^+$ 、 $^{16}\text{O}^+$ のイオン強度の $^{56}\text{Fe}^+$ のイオン強度に対する比を各元素のイオン収率として測定した。

2.3 試料

本研究では、日本鉄鋼協会の鋼中ガス分析用管理試料とステンレス鋼標準試料および化学分析により不純物濃度が既知の高純度鋼を試料として用いた。Table 2に試料名、不純物濃度および形状を示した。ピン状試料は直径2 mm、長さ約15 mmで、ディスク状試料は直径30 mm、長さ約15 mmである。

Cの定量を検討するため、Cの同位体 ^{13}C を添加した鋼試料を作製した。市販電解鉄をAr雰囲気中で高周波加熱溶解し、 ^{13}C を濃縮したグラファイト粉末(GIF-SURYVETTE製、純度99%)を添加した。炭素濃度の化学分析定量値は51.9 ppmであった。

3. 結果と考察

3.1 Cの定量

3.1.1 表面汚染のC定量に対する影響

高純度鋼試料(化学分析によるC定量値20.5 ppm)中の炭素について、GD/MSで測定を試みた。試料はブロック状のまま、ベルトサンダー(Mizuho社製、HI-LOW-BELDER、レンジクロスベルト、アルミナ#60)で分析面を研磨したのち分析に供した。以下の測定では、従来のピン状試料との違いを比較するため、同一試料でピン状試料を切り出し、ヤスリ研磨およびアセトンによる超音波洗浄の後、ディスク状試料の分析と同じ条件で分析を行った。ディスク状試料について前述の測

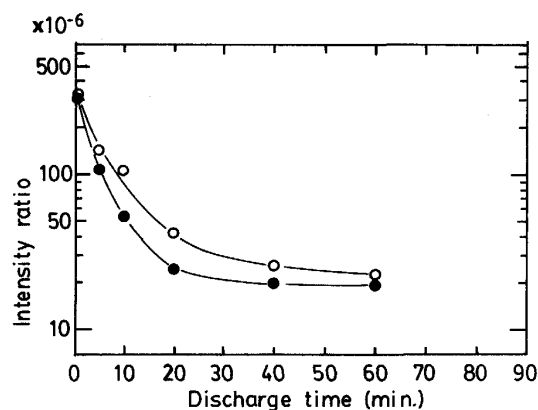


Fig. 4. Time dependence of ion intensity ratio of $^{12}\text{C}^+$ to $^{56}\text{Fe}^+$; with liquid nitrogen cooling (●), without cooling (○).

定条件により $^{12}\text{C}^+$ のイオン強度を測定した結果、イオン強度は放電時間の経過と共に減少し、一定値に到達する傾向を示した。Fig. 4に放電時間と $^{12}\text{C}^+$ イオン収率との関係を示す。 $^{12}\text{C}^+$ イオン収率は $^{12}\text{C}^+$ イオン強度の $^{56}\text{Fe}^+$ イオン強度に対する比で示した。ピン状試料でも、 $^{12}\text{C}^+$ イオン収率は放電開始直後に高い値を示し、時間と共に漸減する。

つぎに、C分析においてバックグラウンドの原因の一つとなる残留ガスを除去するために放電セルを液体窒素で冷却して測定を行い⁸⁾、放電時間の経過にともなうイオン収率の変化を測定した。Fig. 4に示したように $^{12}\text{C}^+$ のイオン収率は、冷却しないとときと同様、放電時間と共に減少し、やがて一定値になる傾向を示した。一定値になったときにイオン収率は、放電セルを冷却した場合の方が、小さな値を示すが、その到達時間には明確な差は認められなかった。また、VG 9000付属の酸化ジルコニウム触媒によるArガス精製装置でArガス中の CO_2 を除去すると、Fig. 5に示すように、放電開始60 min後の ^{12}C イオン収率は、Arガス精製装置を使用した場合の方が明らかに小さな値を示す。しかし、放電開始直後の ^{12}C イオン収率は、Ar精製した場合と、しない場合とではほとんど差はなく、一定値に達するまでの時間にも両者でほとんど差は認められなかった。

ディスク状試料の分析面をエメリー紙、ダイヤモンドペーストおよびアルミナ粉で鏡面研磨し、アセトンで超音波洗浄したのち分析を行った。その結果、 ^{12}C イオン収率の時間変化は、試料面をベルトサンダーで研磨した場合と比較すると、放電開始後、約10 min程度までは鏡面研磨した場合の方がイオン収率は低いが、それ以降、両者の差はほとんどなく、一定値に安定するまでに要する時間も両者でほとんど差が認められなかった。また、

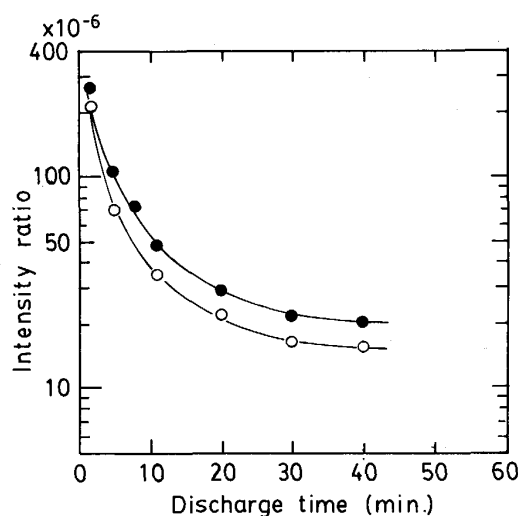


Fig. 5. Time dependence of ion intensity ratio of $^{12}\text{C}^+$ to $^{56}\text{Fe}^+$; with the Ar gas purifier (○), without the purifier (●).

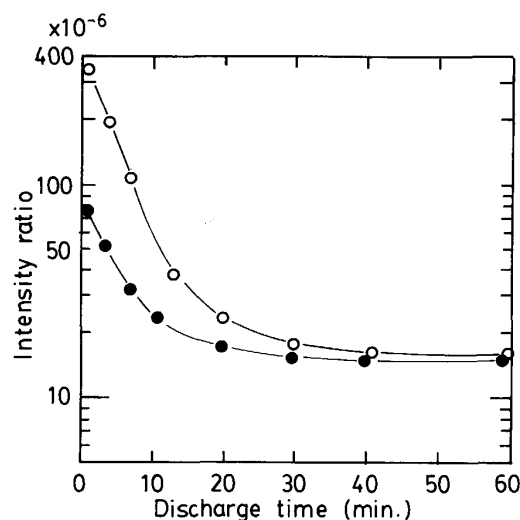


Fig. 6. Time dependence of ion intensity ratio of $^{12}\text{C}^+$ to $^{56}\text{Fe}^+$; the sample cleaned by dilute hydrochloric acid (●), without sample cleaning (○).

試料をベルトサンダー研磨し、アセトンで超音波洗浄後、希塩酸 (HCl 1 : H₂O 3) 中に約 3 min 浸漬した。水洗、乾燥後、GD/MS で $^{12}\text{C}^+$ イオン収率を測定した。Fig. 6 に示したように、希塩酸洗浄によって放電開始直後の $^{12}\text{C}^+$ イオン収率はかなり低下した。

つぎに、炭素同位体 ^{13}C を添加した試料の分析を行った。ピン状試料を切り出し、ヤスリ研磨後、アセトンによる超音波洗浄、希塩酸洗浄、水洗、乾燥後、GD/MS の分析に供した。放電電圧 1 kV、放電電流 2 mA で $^{12}\text{C}^+$ と $^{13}\text{C}^+$ のイオン収率と放電時間との関係を測定

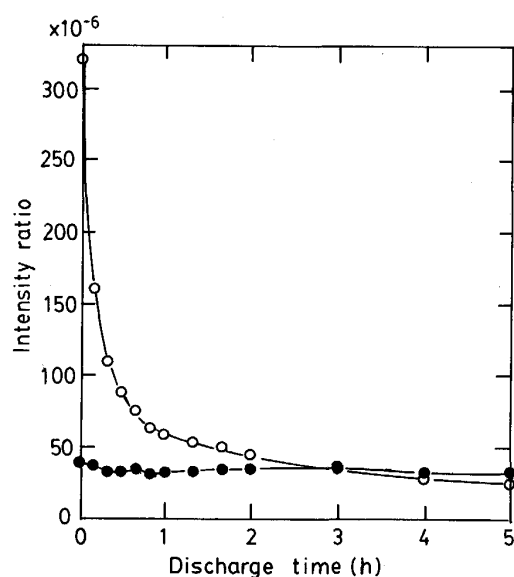


Fig. 7. Time dependence of ion intensity ratio of ^{12}C (○) and ^{13}C (●) to ^{56}Fe for ^{13}C isotope added steel sample.

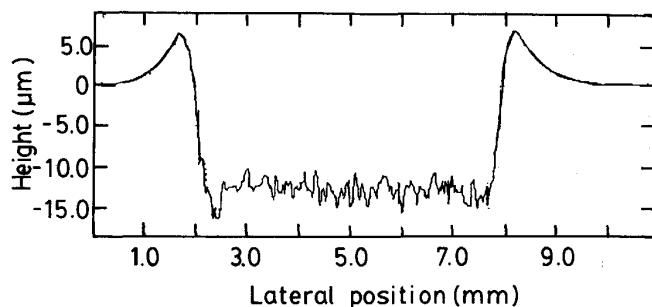


Fig. 8. Cross sectional view of the analyzed area sputtered for 60 minutes.

した。Fig. 7 に結果を示す。 $^{12}\text{C}^+$ については放電開始直後、高い強度を示し、時間経過と共に減少して 1~2 h 程度で一定になった。一方、 $^{13}\text{C}^+$ のイオン収率は放電開始直後から 5 h 経過までの間、一定値を示した。 ^{13}C の天然同位体存在比は 1.11% であるので、測定された $^{13}\text{C}^+$ イオン収率は、ほとんど試料中に添加された C のみによるもので、試料の表面汚染物質による影響はないと考えてよい。

以上の結果から、グロー放電開始後、1 h 程度まで $^{12}\text{C}^+$ イオン収率が高めにでる現象は、試料表面の汚染物質が C の主な放出源であると考えられる。放電開始 60 min 後の放電痕の断面形状を表面形状測定装置 (日本真空技術 (株) 製 DEKTACK 3030) で測定した結果、Fig. 8 のようであった。スパッタリング領域は面方向には広がらず、深さ方向にのみ進行していることがわか

る。スパッタエッチングされる深さは、10 min で約 2 μm 程度なので、表面に付着した汚染層は放電開始後数分以内に除去されると考えてよい。それにもかかわらず $^{12}\text{C}^+$ イオン収率が 1 h 近くも安定しないのは、放電開始直後にスパッタ除去された試料表面の汚染層の C が放電セル内壁に付着した後、徐々に再放出され、グロー領域に混入するためと考えられる。また、放電ガス中に含有される、主として CO_2 などの不純物が $^{12}\text{C}^+$ イオンのバックグラウンドを大きくしており、放電セルの冷却およびガスの精製はバックグラウンドの低減に効果があると考えられる。

3.1.2 C 定量における検量線

C 濃度既知の高純度鋼試料（化学分析による C 濃度定量値 4.97, 20.5, 89.7, 188 ppm）を分析し、C に対する定量性を確認した。分析面をベルトサンダー研磨し、分析に供した。GD/MS の放電セルは液体窒素で冷却し、放電ガスは Ar を精製して用いた。試料を GD/MS に装着後、グロー放電電圧 1 kV、放電電流 2 mA で 60 min 放電を続け、 $^{12}\text{C}^+$ イオン収率が安定したときのイオン収率をそれぞれの試料について測定した。イオン収率は連続 3 回繰り返し測定し、その平均値を採用した。Fig. 9 に C 濃度とイオン強度の関係を示す。C 濃度 20~1 000 ppm の範囲でイオン収率と C 濃度とは良好な直線関係となり、測定値のばらつきも小さい。同じ試料についてピン状の試料片を切り出し、ピン状試料用放電セルで分析した結果、イオン収率は C 濃度と直線関係になったが、その勾配はディスク状試料の約 1/5 程度であり、ディスク状試料の方が大きなイオン強度が得られることがわかった。

C 濃度が 10 ppm 以下の領域では、標準試料が得にくいので、検量線を直接測定することはできない。 ^{13}C の天然同位体存在比は物質によらず 1.11% で一定であるから、C 濃度 1 000 ppm 以下の試料については ^{13}C の濃度は約 11 ppm 以下である。そこで、C 濃度既知の試料の ^{13}C イオン強度を測定すれば、10 ppm 以下の濃度領域での定量性を推定できると考えられる。Fig. 9 の検量線測定で用いた試料について、それぞれ $^{13}\text{C}^+$ イオン収率を測定した。 ^{13}C 濃度はそれぞれの C 濃度の化学分析値に同位体存在比を乗じた値を採用した。結果を Fig. 10 に示した。C 濃度 0.2~13 ppm の濃度領域でもイオン収率と C 濃度との関係はきわめて良好な直線関係となり、測定値のばらつきも小さい。また、この直線の勾配は、前述の 20~1 000 ppm での $^{12}\text{C}^+$ での検量線の勾配とはほぼ等しい。したがって、GD/MS の C に対する検量線は濃度 0.1~1 000 ppm の領域で一本の直線

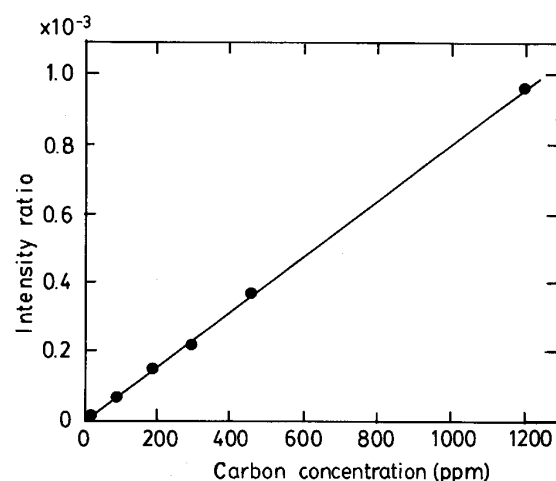


Fig. 9. Relationship between ion intensity ratio of $^{12}\text{C}^+$ to $^{56}\text{Fe}^+$ and carbon concentration in steel samples.

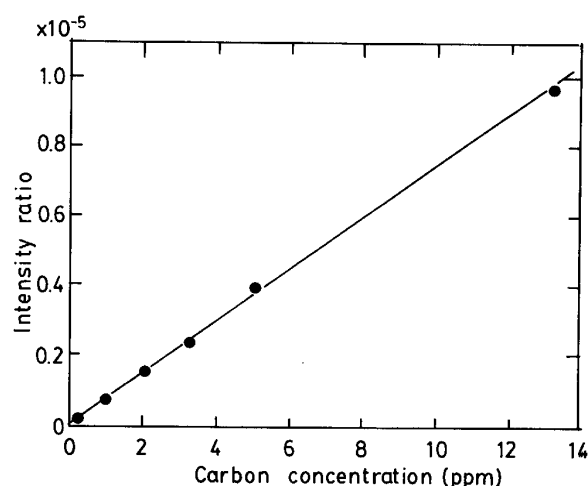


Fig. 10. Relationship between ion intensity ratio of $^{13}\text{C}^+$ to $^{56}\text{Fe}^+$ and $^{13}\text{C}^+$ concentration in steel samples.

になるものと考えられる。

3.2 N の定量

3.2.1 予備排気の N 定量に対する影響

ステンレス鋼標準試料（JSS 650-11；N 濃度：129 ppm）を鏡面研磨し、放電電圧 1 kV、放電電流 3 mA の条件で $^{14}\text{N}^+$ のイオン収率を測定した。イオン収率は ^{12}C と同様に放電時間の経過とともに減少し、放電開始 40 min 経過後、一定値になった。放電セルを液体窒素で冷却して同様の測定を行った結果、放電開始直後の $^{14}\text{N}^+$ イオン収率は、セルを冷却しないときよりも低い値を示し、一定値になる時間も短縮された。 $^{14}\text{N}^+$ イオン収率の安定化に対する放電セルの冷却効果は、C に対する効果よりも大きいことがわかった。

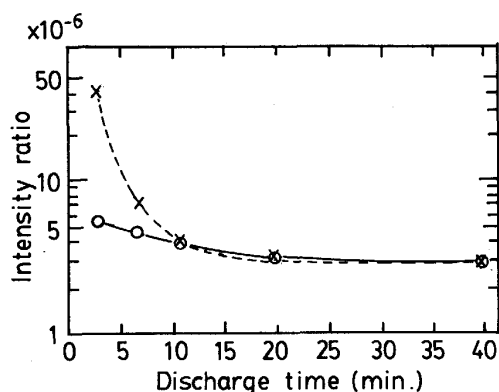


Fig. 11. Time dependence of ion intensity ratio of $^{14}\text{N}^+$ to $^{56}\text{Fe}^+$; $\times$: glow discharge was started immediately after the sample was introduced; $\circ$: the chamber was evacuated for 20 minutes.

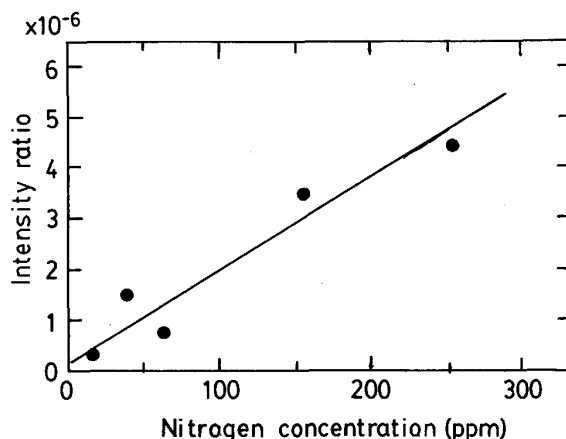


Fig. 12. Relationship between nitrogen concentration and ion intensity ratio of $^{14}\text{N}^+$ to $^{56}\text{Fe}^+$.

一方、Ar ガスを精製しても、 $^{14}\text{N}^+$ イオン収率が安定するのに要する時間や安定後のイオン収率はほとんど変化しなかった。また、高純度鋼試料をベルトサンダー研磨後、測定した場合と、さらに希塩酸洗浄して測定した場合とで、 $^{14}\text{N}^+$ イオン収率の放電時間にもなう変化は、両者でほとんど差が認められなかった。

また、ベルトサンダー研磨した試料を予備排気室からイオン源チャンバーに装入後、約 2×10^{-6} Pa の真空度で約 20 min 放置し、Ar ガスを導入、放電セルを液体窒素で冷却して測定を行い、グロー放電時間経過にもなう $^{14}\text{N}^+$ イオン収率を測定した結果、Fig. 11 に示すように、放電開始 10~60 min 経過後までほぼ一定の値を示した。放電開始直後は若干高い値を示しているが、放電開始前の高真空下での放置時間をさらに長くするとこの値は低くなり、放電開始直後から一定の値を示した。 ^{12}C についても ^{14}N と同時に測定を行った結果、C の場合は、高真空下で試料を放置しても、 $^{12}\text{C}^+$ イオン収率は時間経過と共に減少し、一定値になる挙動を示した。

以上から、N の定量には、試料表面の汚染よりもむしろ分析装置の真空度が大きく影響しており、試料をイオン源チャンバーに導入後、十分な排気が必要なことがわかった。

3.2.2 N 定量における検量線

$^{14}\text{N}^+$ イオン収率と N 濃度との関係を調べるため、日本鉄鋼協会の鋼中ガス分析用管理試料 (JSS GS-2a, GS-1c, GS-2b, GS-3b, GS-5a) の各試料からピン状試料片を切り出し、ヤスリ研磨後、アセトンで超音波洗浄し、GD/MS の分析に供した。ピン状の試料についても、 $^{14}\text{N}^+$ イオン収率は放電時間と共に減少し、やがて一定値になるが、イオン収率が一定になるのに約 120 min か

かり、ディスク状試料の場合よりも長時間を要した。これは、ピン状試料用の放電セルの容量が、ディスク状試料用の放電セルの容量よりも大きいためと考えられる。試料をイオン源チャンバーに導入後、 2×10^{-6} Pa の真空中に放置すると、ディスク状試料の場合と同様、イオン収率が一定になるのに要する時間は大幅に短縮された。試料をイオン源チャンバーに導入して、約 30 min 放置した後、放電セルを液体窒素で冷却し、電流 2 mA、電圧 1 kV の放電条件でグロー放電を行った。約 20 min 試料表面をスパッタエッチングし、 $^{14}\text{N}^+$ イオン収率が安定になったときのイオン収率を測定した。 $^{14}\text{N}^+$ イオン収率は 5 min おきに 3 回測定し、その平均値を採用した。Fig. 12 に示したように、N 濃度 20~250 ppm の範囲で直線性が確認できた。

3.3 O の定量

3.3.1 放電ガス中不純物の O 定量に対する影響

日本鉄鋼協会鋼中ガス分析管理試料 (JSS GS-2b; O 濃度推奨値: 14.6 ppm) からピン状試料片を切り出し、表面をヤスリ研磨後、アセトンで超音波洗浄し、GD/MS の分析に供した。放電セルを液体窒素で冷却し、放電電圧 1 kV、放電電流 2 mA で測定した。その結果、Fig. 13 に示したように、 $^{16}\text{O}^+$ イオン収率は、C、N と同様に放電時間と共に減少し、放電開始約 60 min 後に一定値に安定する傾向を示した。試料をイオン源チャンバーに導入後、真空中で放置したあと測定を行った結果、真空中での放置時間が長いほど、放電開始直後の $^{16}\text{O}^+$ イオン収率は小さく、一定値になる時間が約 10 min 程度に短くなった。

O では、Fig. 14 に示したように、Ar ガスを精製した場合のバックグラウンドの低減効果が C や N よりも

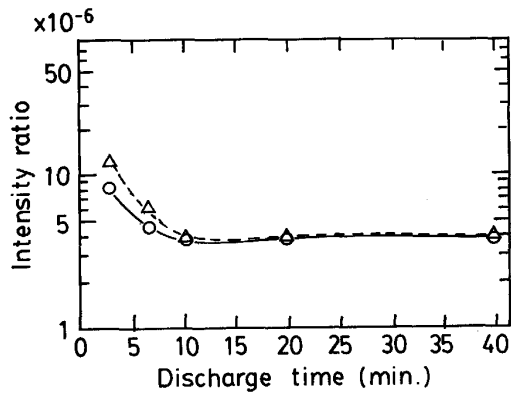


Fig. 13. Time dependence of ion intensity ratio of $^{16}\text{O}^+$ to $^{56}\text{Fe}^+$. Glow discharge was started after 20 minutes evacuation (○) and without evacuation (△), after sample introduction.

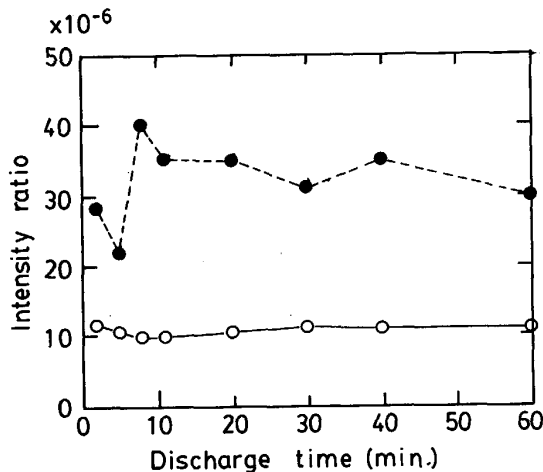


Fig. 14. Time dependence of ion intensity ratio of $^{16}\text{O}^+$ to $^{56}\text{Fe}^+$ at the condition with (○) and without (●) Ar gas purification.

顕著であった。Ar ガス精製装置を使用しない場合には、放電開始直後から 60 min 経過するまで $^{16}\text{O}^+$ イオン収率は高い値のまま一定しているが、Ar ガス精製を行った場合には、放電開始直後には若干高めの値を示すものの、前述のように短時間で低い値で一定になる。

3.3.2 O 定量における検量線

鋼中 O 濃度に対する $^{16}\text{O}^+$ イオン収率を測定した。試料として日本鉄鋼協会鋼中ガス分析管理試料 (JSS GS-2b, JSS GS-3b, JSS GS-5a) と O 濃度を不活性ガス融解法で定量した炭素鋼を用いた。いずれの試料についてもピン状試料片を GD/MS の分析に供した。試料を装入後、電圧 1 kV、電流 2 mA のグロー放電条件で約 1 h スパッタエッチングし、イオン強度が放電時間に対して一定になった後、5 min おきに 3 回、 $^{16}\text{O}^+$ イ

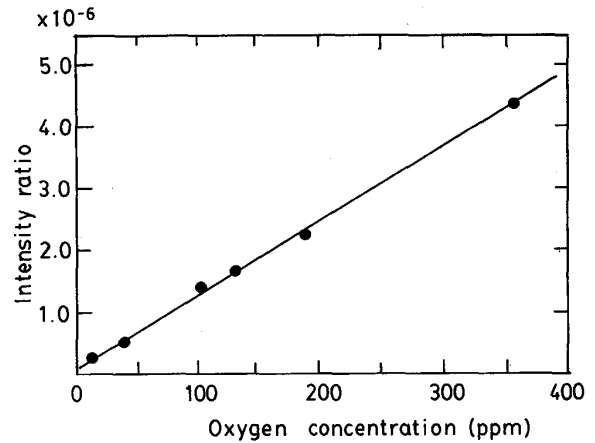


Fig. 15. Relationship between oxygen concentration and ion intensity ratio of $^{16}\text{O}^+$ to $^{56}\text{Fe}^+$.

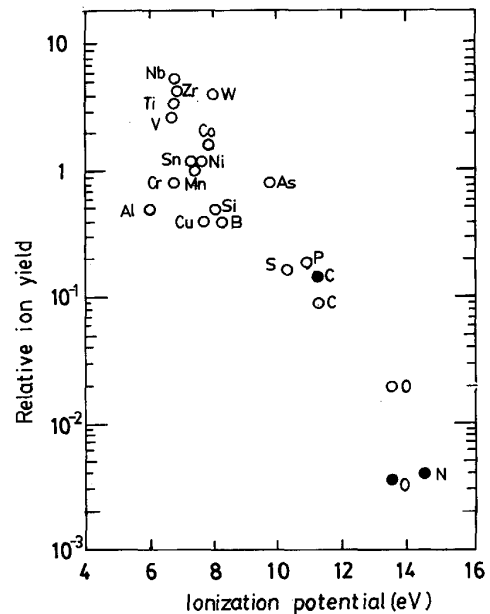


Fig. 16. Relative ion yield in steel as a function of ionization potential; ○ : from reference 5) and 8), ● : this work.

オン収率を測定した。測定結果を Fig. 15 に示した。O 濃度 15~360 ppm の範囲で直線性が確認できた。

3.4 イオン収率とイオン化ポテンシャル

鋼中の C, N, O の定量分析において、イオン収率の原子数濃度に対する比率 (相対イオン収率) は $^{12}\text{C}^+$ が最も大きく、 $^{14}\text{N}^+$ 、 $^{16}\text{O}^+$ の相対イオン収率は、それぞれ $^{12}\text{C}^+$ の 0.02 程度であり、N, O の感度は C に比較すると小さい。Fig. 16 に本研究で得られた、 $^{12}\text{C}^+$ 、 $^{14}\text{N}^+$ 、 $^{16}\text{O}^+$ の相対イオン収率とイオン化ポテンシャルの関係を千葉らのデータ⁹⁾ とともにあわせて示した。千葉らによるとイオン化ポテンシャルが大きな元素ほど

相対イオン収率は小さい傾向がある^{5)~9)}。本研究の結果も、この説を裏付けているものと考えられる。

4. 結 言

高純度鋼中の C, N および O を高感度で迅速に分析する方法の確立を目的として、グロー放電質量分析法を鋼中 C, N, O の分析に適用するための検討を行った。その結果、以下の点が明らかになった。

(1) C の定量では、グロー放電によるスパッターリングで除去された試料表面の汚染物質が、放電セルを汚染するため、放電開始後約 60 min は $^{12}\text{C}^+$ イオン収率が高めに測定されるが、グロー放電を継続し、イオン収率が放電時間に対して一定した時点でイオン収率を測定すれば正しい定量が可能であった。C 濃度 20~1000 ppm の範囲で直線性のよい検量線を得た。バックグラウンドの低減により 0.1 ppm 程度の定量も十分可能である。

(2) N の定量では、20~250 ppm の範囲で検量線は直線性を示した。試料を GD/MS に装入した際の大気のリークがバックグラウンドを大きくしている。液体窒素による放電セルの冷却は、バックグラウンドの低減に大きな効果があった。

(3) O の定量では 15~360 ppm の範囲で直線性のよい検量線が得られた。酸化ジルコニウム触媒による Ar ガスの精製はバックグラウンドの低減にかなりの効果が

認められた。

(4) $^{12}\text{C}^+$, $^{14}\text{N}^+$, $^{16}\text{O}^+$ のイオン収率は各元素のイオン化ポテンシャルに依存する傾向が認められた。

試料表面の汚染層を迅速に除去する方法を確立すれば、GD/MS は C 0.1 ppm 程度の工程管理分析に十分応用できると考えられる。また、N および O についてはグロー放電セルの改造によりイオン収率を大きくすることで、1 ppm 程度の分析は十分可能になると考えられる。

文 献

- 1) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫: 日本分析化学会第 47 回分析化学討論会講演要旨集 (1986), p.307
- 2) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫: 鉄と鋼, **70** (1986), S413
- 3) T. J. LOVING and W. W. HARRISON: Anal. Chem., **55** (1983), p. 1526
- 4) M. HECQ, A. HECQ and M. FONTINGNIES: Anal. Chim. Acta, **155** (1983), p. 191
- 5) W. W. HARRISON, K. R. HESS, R. K. MARCUS and F. L. KING: Anal. Chem., **58** (1986), p. 341
- 6) 広瀬文雄, 伊藤真二, 大河内春乃: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 604
- 7) 田中正隆, 十代清子, 西勝英雄: 日本分析化学会第 36 回年会講演要旨集 (1987)
- 8) D. J. HALL and N. E. SANDERSON: Surface and Interface Analysis, **11** (1988), p. 40
- 9) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 柴田敬太郎: 日本分析化学会第 36 回年会講演要旨集 (1987)