

化学分析—最近の超微量分析

解説

大河内春乃*・小林 剛*²・伊藤 真二*³

Ultratrace Chemical Analysis — State of the Art

Haruno OKOCHI, Takeshi KOBAYASHI and Shinji ITOH

1. はじめに

鉄鋼関連企業における化学分析は非常に多岐にわたり、対象元素は金属元素からガス形成元素を含む非金属元素まであり、量的には主成分から超微量成分にわたる。更に、材料科学技術の進歩と共に、化学分析に要望される分析感度は年々増加し、同時に正確さ、迅速性に対する要求も高まっている。対象試料も鉄鋼のみならず新素材まで関連するため、これらの要望に対応するには従来の分析技術の研究と同時に、新しい技術の導入及び研究が必要となってきた。以上の観点より、本解説においては今後化学分析技術として発展が期待される黒鉛炉原子吸光分析、ICP 質量分析及びグロー放電質量分析について、最近の研究論文を中心としてまとめることにした。

鉄鋼の微量分析技術に関しては、総説^{1,2)}より全体の展望ができる。その他、鉄鋼³⁾、非鉄⁴⁾、ファインセラミックス^{5,6)}、アルミニウム^{7,8)}及び電子材料⁹⁾等の化学分析に関する解説、Analytical Chemistry 誌の進歩総説¹⁰⁾、日本金属学会のセミナー¹¹⁾及びシンポジウム¹²⁾等が参考になる。日本學術振興会製鋼第 19 委員会化学計測技術協議会第 2 グループで非金属元素定量に関する一連の調査研究¹³⁾も行われた。鉄鋼分析における溶媒抽出¹⁴⁾、ICP 発光分析における試料導入法¹⁵⁾及び分析用クリーンルーム¹⁶⁾等の解説も役立つ。

2. 黒鉛炉原子吸光法

黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS) は黒鉛管に電流を通じ、ジュール熱による高温によって原子化を行うものである。最高 3000°C 前後の高温に達し、原子蒸気が限られた狭い空間で生成されるため、高い感度が得られる。

近年、マイクロコンピュータやパーソナルコンピュータ等のエレクトロニクスの著しい進歩に伴い、装置の制御、計測及びデータ処理等が全自動化されている。更に、GF の改良や干渉抑制法の研究が進められている。これらに関しては成書^{17)~19)}や総説¹¹⁾²⁰⁾²¹⁾が参考になる。

2.1 黒鉛炉の改良及び原子化過程

GF に関しては熱的に理想的な原子化法を目的としたプラットフォーム²²⁾ (以後、PF と略記する) の使用が提案され、その後、PF を利用した STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) 法²³⁾が開発され、マトリックスモディフィケーションとの組合せ等により干渉除去に対して多くの効果が見いだされた。その結果、無干渉原子化法について次のような理想的条件を示した: ①PF の使用、②炉の高速昇温、③原子化時の内部ガスフローの停止、④ピーク面積値で測定、⑤マトリックス修飾剤 (Matrix modifier) の使用、⑥効果的なバックグラウンド (BG) 補正法の適用。これらの条件により、目的元素の高温でかつ恒温状態での安定した原子化が行え、感度及び精度が向上する。更に、PF 法の応用²⁴⁾に関して、GF 管壁原子化法及び熱分解 PF 原子化法の特性を比較し、黒鉛 PF を用いる GF 操作因子 (昇温プログラム、乾燥、灰化、蒸発、蒸発速度、昇温後の冷却、測定法等) を考察している。実験で分析元素はいずれも比較的揮発性があり、困難なマトリックスをもつ試料 (MgO 中の As, Pb 及び Cu 中の Sn) の分析を行い、その詳細な結果を示している。黒鉛 PF の使用は蒸発過程での化学的干渉を減少させるだけではなく、BG 吸収を著しく減少させ、管壁原子化法より優れている。また、GF 原子化法の新技術として、低圧揮散法²⁵⁾が提案されている。例えば、Pb を 0.15 Torr で測

平成 3 年 3 月 25 日受付 (Received Mar. 25, 1991) (依頼解説)

- * 金属材料技術研究所特別研究官 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)
- *2 金属材料技術研究所計測解析研究部主任研究官 (Materials Characterization Division, National Research Institute for Metals)
- *3 金属材料技術研究所計測解析研究部主任研究員 (Materials Characterization Division, National Research Institute for Metals)

Key words: graphite furnace atomic absorption spectrometry; inductively coupled plasma mass spectrometry; glow discharge mass spectrometry; iron and steel; metals; ultratrace analysis.

定し、検出限界 (DL) を 2 桁以上向上させ、5 ng の Pb を検出した。試作した GF の構造、真空システム、操作方法及びピークの解析方法等を考察している。

原子化過程に関する研究²⁶⁾では Zn, Cd, Pb, Sn, Bi 及び Sb に対する試料組成の影響について原子スペクトルと分子スペクトルとを複合利用して行った。すなわち、高温質量分析法のデータと原子スペクトル及び分子スペクトルとにより GF-AAS における原子化過程を調べた。1500 °C における Zn, Cd, Pb, Sn, Bi, Sb の塩化物、1500~2100 °C における Fe, Cr, Ni の塩化物、2000~2200 °C における Bi, Sb の酸化物の分子スペクトルを測定し、原子化機構を考察している。また、種々の GF の表面からの Co の原子化機構についての検討が報告されている²⁷⁾。GF には表面を熱分解コーティングした黒鉛、コーティングしない黒鉛及び無定形炭素を用いた黒鉛管を使用している。無定形黒鉛表面での Co の原子化機構は他の 2 種と異なっている。原子化機構の差異は GF 表面の化学反応性と関係し、GF の灰化、原子化過程での Co や Co 化合物の物理的、熱力学的特性と一致していると結論した。

また、Ge 定量において、揮発性のある GeO としての Ge の揮散損失を調べた。灰化段階での GeO₂ から GeO への早期な還元を抑制する方法を提案し、(1)GF の還元力の減少 (Ta コーティング等)、(2)試料溶液への NaOH あるいは KOH の添加により Ge (IV) とする等で揮散を防止した²⁸⁾。

2.2 分析の応用例

GF-AAS は溶液試料を用いるのが一般的であり、鉄鋼^{29)~35)}、Ni 基合金^{26)~40)}、Cu⁴¹⁾、Zn⁴²⁾、Pb 合金⁴³⁾等に適用されている。

鉄鋼中の微量 Ca の定量²⁹⁾では試料分解を HNO₃、HCl、HF で行い、試料溶液を直接 2700 °C で原子化し、DL として 0.6 ppm を得ている。Cr 定量³⁰⁾では GF にパイロコーティング管及び Ta コーティング管を用い、Fe マトリックスに起因する妨害の除去を検討した。Ta コーティング管はパイロコーティング管に比べて 5 倍の感度と 2 倍の寿命があると報告している。酸可溶性 Al の定量³¹⁾では Fe の干渉に対してマトリックス修飾剤として MgSO₄ を添加し、GF にパイロコーティング管を用い、灰化段階 (1300~2000 °C, 30 s) で Fe を揮散させることで抑制している。DL は 0.75 µg/l で相対標準偏差 (RSD) は 7% 以下であり、炭素鋼中の酸可溶性 Al の定量を行い、良好な結果を得た。

また、鉄鋼試料での PF の適用例³²⁾³³⁾が見られる。鋼中微量 As の定量³³⁾では試料分解を HNO₃ と HCl で行い、試料溶液を直接 GF 内の PF 上に注入し、2400 °C で原子化を行い、DL として試料中 0.08 ppm を得た。共存元素の影響は PF の使用とピーク面積値測定で抑制している。

表 1 GF-AAS による高純度銅標準試料の分析結果⁴¹⁾

元素	NIST SRM 395		NIST SRM 398	
	表示値 (ppm)	定量値 (ppm)	表示値 (ppm)	定量値 (ppm)
Se	0.60±0.05	0.63±0.05	14 ±3	13 ±3
Te	0.32±0.03	0.30±0.05	11 ±1	10 ±1
Bi	0.5 ±0.10	0.5 ±0.08	2 ±0.3	2.1±0.2
Mn	5.3 ±0.8	6.0 ±0.5	0.3	—
Sb	8.0 ±0.5	7.6 ±0.4	7.5±0.1	7.2±0.2
Cd	0.4	0.3 ±0.05	22	—
As	1.6 ±0.3	1.4 ±0.4	25 ±3	—
Pb	3.25±0.02	3.3 ±0.05	9.9±0.6	10.0±0.5
Sn	1.5 ±0.2	1.1 ±0.3	4.8±0.6	5 ±0.5
Ni	5.4 ±0.1	5.2 ±0.2	7.0±0.1	6.8±0.2
Fe	96 ±3	90 ±4	11.4±0.5	10.8±0.5
Co	0.3 ±0.1	0.3 ±0.1	2.8±0.1	2.4±0.1
Ag	12.2 ±0.1	12.2 ±0.2	20.1±0.2	20.5±0.2
Cr	6.0 ±0.5	1.5 ±0.4	0.3	—

Ni 基耐熱合金は標準試料が少ないことや合金組成が多種、複雑であることから共存元素の干渉が大きい。従って、実用分析では分離等により主成分元素を除去した定量が行われてきた。しかし、分離操作が煩雑である等の問題点があり、干渉抑制効果の大きい PF の適用が試みられている。Te, Ga の定量³⁶⁾では試料溶液直接法により、Te で 0.1 ppm, Ga で 0.15 ppm の DL が得られている。Bi の定量³⁷⁾では DL は 0.5 µg/l であり、NIST SRMs (897, 898, 899) の分析結果は表示値と良く一致した。In の定量³⁸⁾では灰化時のみ H₂ 通気と PF の使用、更にピーク面積値測定により共存元素の影響を抑制し、DL は 0.1 ppm であった。

高純度 Cu 中の不純物定量⁴¹⁾を行い、マトリックス修飾剤として Cd, Co, Ni, Sn に対して Mg (NO₃)₂ を、Mn に対しては NH₄OH を使用した。定量結果を表 1 に示す。標準試料 NIST SRMs 395, 398 の表示値と良く一致した結果であった。また、Pb 合金中の Se, Te の定量⁴³⁾では GF-AAS と水素化物発生 AAS とを比較検討している。GF-AAS では補集剤として As を用い、ホスフィン酸により目的元素を還元分離した。いずれの方法も Se 及び Te の DL は 0.1 ppm であった。なお、Al 及び Al 合金については本誌、解説⁸⁾を参照されたい。溶液法による微量試料分析⁴⁴⁾では小型の PTFE 内筒の高圧密閉容器を用いて 1 mg 程度の試料を 1 ml 溶液とし、数元素の微量成分を定量し、良好な結果を得ている。

固体試料分析では微粉末試料を用いたスラリー法によって試料導入を行い定量している。Fe₂O₃ 顔料中の As 定量⁴⁵⁾では試料を Triton X-100 と Ni を含む水に懸濁させ、GF 内の PF 上に直接注入して測定した。DL は前濃縮操作により 0.05 ppm に下げることができ、定量結果は水素化物発生 AAS と良く一致した。Al₂O₃ 中の Ga の定量⁴⁶⁾では α-Al₂O₃ 粉末を懸濁液 (EtOH 9:水 1) に分散させ、黒鉛管壁あるいは PF 上から原子化を行い、吸収シグナルや検量用試料について検討した。

新しい試料導入方法としてスパーク放電アブレーション装置を開発し、STPF法によって高純度 Al 中の Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn を定量している⁴⁷⁾。スパーク放電により水中に分散した試料をスラリー法により GF 炉内に導入して測定する。それぞれの元素の DL は 2~50 ppb の範囲である。

3. ICP 質量分析法

ICP 質量分析法 (ICP-MS) は ICP 発光分析に比較し、高感度、低い DL (sub $\mu\text{g/l}$)、スペクトルの単純さ、同位体測定が可能等の優れた利点により、近年の装置の導入及び論文の増加は目覚ましい。

Houk⁴⁸⁾ は Saha の式からイオン化を推論し、ICP は 1 価イオンの形成が効果的で、54 元素が 90% 以上でイオン化され、2 価イオンの形成が少なく、Ba や希土類元素 (REEs) 等で予測されるに過ぎず、MS のイオン源として望ましい性質を述べている。一方、イオン化電位 (IP) が高い As (9.8 eV) や Se (9.75 eV) のような元素の感度は比較的悪い。

詳しくは成書⁴⁹⁾⁵⁰⁾ や総説^{51)~55)} が参考になる。

3.1 干渉

干渉には BG スペクトル妨害、スペクトル干渉、イオン化干渉、物理干渉等が見られるが、主として多原子分子イオンの干渉について述べる。マトリックス元素と、溶媒の酸、Ar, H 及び O の間で多原子分子イオンを形成する。マトリックス元素 (M) に関しては、2 価イオン (M^{2+})、酸化物イオン (MO^+)、水酸化物イオン (MOH^+) 及び MAr^+ を形成し、特に MO^+ イオンが問題である。装置の操作条件と MO^+ の生成に関する研究が報告されている⁵⁶⁾。

Ar プラズマの外側ガスに 5% N_2 を加え、キャリアガスを増加すると、分析元素のシグナルが 4 倍程度増加する⁵⁷⁾。12 元素について検討した結果、金属酸化物結合の強さと IP が大きいほど増加する。更に、 MO^+ と BG 種 (ArO^+ , ArOH^+ , Ar_2^+ , ClO^+ , ArCl^+) が 1 桁程度減少する。

少量のプロパノールのような有機溶媒の添加や分子ガス (N_2 または O_2) の混合は m/z 75, 77, 78 での多原子分子イオン (ArCl^+ , Ar_2^+) の As や Se の干渉を著しく減少させる⁵⁸⁾。

数学的補正法も有効である。REEs の分析では特に M^+ , MO^+ , MOH^+ イオンによるスペクトル干渉が複雑であるが、これらに対し適用された⁵⁹⁾。この方法は他の多くの元素の定量においても有効であり、Ni 定量の際の Ca の酸化物及び水酸化物イオンに対し、良好な補正が行われた。DL 約 1 ng/ml で 40% の尿マトリックスで定量が可能であった⁶⁰⁾。

ICP イオン源を二重集束型 MS と結合させた ICP-MS の報告がされた⁶¹⁾⁶²⁾。V と ClO (m/z 51), Fe と

ArO (m/z 56) の分離したスペクトルが得られた。分解能は 3000 ($m/\Delta m$ 5% valley) である。同位体測定のための Flat-topped ピークが得られ、より良いイオン透過率とより低い BG 強度で、DL が改良される⁶¹⁾。分解能 5000 が得られ、⁴⁸Ti (m/z 47.948) と SO (m/z 46.967) が分離された⁶²⁾。

3.2 内標準法・同位体比測定

内標準法の適用は正確さと精度を向上させる。Thompson と Houk⁶³⁾ は Na マトリックス中 50 以上の元素について検討し、内標準元素の質量数と IP が分析元素のそれらと類似する場合、最も効果があると報告している。

分析元素シグナルのマトリックスによる抑制効果を研究した結果、⁹Be, ²⁷Al, ⁶⁴Zn, ⁸⁵Rb, ¹¹⁵In, ²⁰⁸Pb に対し、抑制効果は $\text{CsCl} > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl}$ の順に減少した⁶⁴⁾。マトリックス元素の第 1 イオン化エネルギーの増加と共に減少する。従って、抑制効果は、引き出されるイオンが非常に増加するためイオン光学系での Space-charge 効果が著しくなることに起因するとしている。

精度及び正確さの向上には、標準添加法及び同位体希釈法も効果があり、後者は特に優れている。それにも関連し、同位体測定は ICP-MS の重要な技術である。同位体比測定の精度と正確さに対し、装置の操作条件を検討した⁶⁵⁾。同位体ペアは ⁶Li : ⁷Li, ⁵⁷Fe : ⁵⁴Fe, ⁵⁶Fe : ⁵⁴Fe, ⁶⁵Cu : ⁶³Cu, ⁶⁷Zn : ⁶⁸Zn, ⁷⁰Zn : ⁶⁸Zn である。各種条件を最適にすると、5 h 連続測定で、イオン強度の安定性は 8% 以下となった。RSD は $\text{Li} < 1.5\%$ で、その他は $< 1\%$ であった。

3.3 He 混合 Ar プラズマ

Ar のみのプラズマより、高い IP の元素をより効果的にイオン化するプラズマとして、He 混合 Ar プラズマの研究が行われている⁶⁶⁾⁶⁷⁾。20% He 混合 Ar プラズマで最良の S/N 比が As, Ba, Bi, Co, Mo, Sr, W 等に対し得られた。30% He ではハロゲンに対して良好な結果が得られた。BG 強度に対する影響はほとんどなく、As, Br, Cl (IP はそれぞれ 9.81, 11.84, 12.96 eV) に対し、1 桁以上 DL が減少した。検量線の直線性も 3~4 桁である。

なお、ハロゲンに関しては Ar プラズマによる負イオンの研究報告^{68)~70)} があり、Cl のみ妥当な感度が得られ、4 桁のダイナミックレンジを持ち、DL が 10~400 ng/ml である⁶⁸⁾。

3.4 試料導入法

DL の向上、各種干渉の除去、前処理における汚染等の観点から、種々の試料導入法の研究が行われている。特に、Dry プラズマサンプリングの動向がある。

電氣的加熱法 (ETV)^{71)~74)} は fg レベルの検出の可能性もある¹⁰⁾⁹¹⁾。W リボン炉を用い、少量の H_2 を含む Ar キャリヤーガスを使用し、100°C, 65 s 乾燥し、

H₂O を除去することにより ArO の形成を減少させた。Fe の絶対 DL が 0.3 pg で、Co と Pb はそれぞれ 0.02 pg, 0.008 pg であった⁷⁴⁾。

レーザーアブレーション⁷⁵⁻⁷⁹⁾ も今後ますます適用されることが予想される。本法は特に空間分解能が高い利点もある。

ARROWSMITH⁷⁵⁾ は Nd : YAG レーザーを検討した。BG として、C⁺, N⁺, O⁺, H₂O⁺, NO⁺, ArN⁺, ArO⁺, Ar₂⁺ が観察された。H や O と結合した Species のレベルはネブライザーより 1 桁減少した。内標準として銅中 7 元素の定量に ⁶⁰Ni を用い、Cu 中 8 元素の定量にはマトリックス元素を用いた。相対レスポンス係数 (Relative Response Factor : RRF) は IP の傾向に従うが、Cd の IP は 9 eV であるが、予想以上に大きく、蒸発性元素に対しては優先アブレーションが見られる。

HAGER⁷⁸⁾ は溶液噴霧法から RRF を決め、蒸発効果を修正した。これらを鉄鋼標準試料 (21 元素)、Cu 標準試料 (13 元素) 及び Al 標準試料 (12 元素) に適用した。±約 50% 以内の正確さが得られた。

MOCHIZUKI ら⁷⁹⁾ は Si₃N₄ を加圧成型し、内標準に ²⁹Si を使用し、Mg, Al, Ti, Mn, Fe の定量を行った。

水素化物発生法は As, Sb, Bi, Se, Te, Ge, Pb 等の高感度化に使用される。一つの問題点は、これ以外の元素の同時定量ができなかったことであるが、近年同時定量の報告が見られる⁸⁰⁾⁻⁸²⁾。メモリー効果に関しては 100 ppb オーダーの分析元素では 15 min 以上の洗浄が必要である⁸²⁾。Se⁸³⁾ 及び Hg⁸⁴⁾ のメモリー効果のデータもある。

高塩濃度溶液に対して、フローインジェクションはオリフィスへの塩の凝縮を防ぎ、イオン化干渉を抑制し、今後の発展が期待される。地質学的試料⁸⁵⁾、Al⁸⁶⁾、Ni 基合金⁸⁷⁾ 等への適用が報告されている。2% Al₂O₃ 溶液 500 µl のインジェクションで、3 h 連続測定が可能となり、RSD 1.7% であった⁸⁶⁾。0.75% Ni 基合金溶液 240 µl のインジェクションで、Tl, Pb, Bi を RSD 2.0~8.2%, DL 0.001~0.04 ppm で定量した⁸⁷⁾。

スラリー試料導入法として、石炭⁸⁸⁾、ケイ酸塩岩石⁸⁹⁾ への適用が行われた。検量線は標準溶液で作成し、0.13~38 ppm の REEs の定量を RSD 0.8~6.3%, DL 0.002~0.2 ppm で行った⁸⁹⁾。

HIRATA ら⁹⁰⁾ はスパーク Dispersion-merging 試料導入システムを開発し、1 mg の岩石試料で REEs を含む 40 元素以上の直接多元素同時分析を行った。RSD は 30% 以内で、DL は 100 ng/g である。本システム内で水素化物発生を行うことにより、Bi を絶対 DL 72 fg (40 µl 溶液中 1.8 ppb に相当) で定量を行った⁹¹⁾。

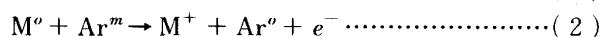
3.5 分析の応用例

以上で紹介した以外の金属分析への応用例を表 2 に示す。

4. グロー放電質量分析法

グロー放電分析法 (GD-MS) は低圧気体中 (10~10³ Pa) で起きるプラズマ現象の一つであるグロー放電¹⁰¹⁾ を試料の原子化及びイオン化に用いる固体質量分析法である。GD がイオン源として極めて安定であることから 1970 年代よりさまざまな研究が主として四重極 MS (QMS) を用いて行われてきた。近年、質量分解能 4 000~6 000 を有する二重集束型 MS が市販されるに至って注目を浴びている分析法の一つである。

イオン源の構造としては種々の形式が用いられており、その詳細は成書¹⁰¹⁾、総説¹⁰²⁾ が参考になる。GD-MS で利用する大切なグロー放電領域は陰極暗部と負グローである。陰極暗部は主として試料からの中性原子の生成を行い、スパッタされた中性原子は主として負グロー領域でイオン化される。イオン化機構は複雑であるが、その主要なメカニズムは、式 (1) で示す電子衝撃及び式 (2) で表されるペニングイオン化である。



ここで M⁰ はスパッタされた中性原子、Ar^m は準安定状態の Ar 原子を表す。

このようなイオン化機構に基づく MS であるため、マトリックス依存性が少なく、また元素間の感度差も 30% 程度である。GD-MS の基礎的なものは成書¹⁰³⁾、総説⁵⁵⁾¹⁰⁴⁾⁻¹⁰⁶⁾ に譲り、本稿ではスペクトル干渉、相対感度係数 (Relative Sensitivity Factor : RSF) の問題や分析応用例について解説する。

4.1 スペクトル干渉

GD-MS でのスペクトル干渉として主要なものは多重イオン、例えば、²⁸Si⁺ ⁹⁶Mo⁺ に対する ⁵⁶Fe²⁺、多原子分子イオン、例えば ⁵⁶Fe⁺ に対する ⁴⁰Ar¹⁶O⁺、⁹⁶Mo⁺ に対する ⁵⁶Fe⁴⁰Ar⁺ 等が代表例である。二重集束型 MS では質量分解能をあげることで多くの干渉が除去できるが QMS では大きな問題となる。

KING らは CID (Collision-Induced Dissociation) と呼ぶセル (4 mm Torr ; Ar) を用いて ⁵⁶Fe⁴⁰Ar⁺、⁵⁶Fe₂⁺ を測定し、Mo の同位体比が理論値になること、112 Dalton に出現する ⁵⁶Fe₂⁺ が消失することを確認し、CID の使用が特に QMS での干渉除去に有効であると

表 2 ICP-MS による金属分析応用例

試 料	分析元素	文献番号
鋼	Ag, La, Ce, Nd, Pb, Bi	92)
鋼	Pb, Sb, Zr, W, Ce, Sn, Ta	93)
Ni 基合金	Ga, As, Se, Ag, Cd, Te	94)
Zr 合金	Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Hf, U	95)
高純度銅	As, Sb, Bi, Sn, Pb	96)
高純度銅	Ag	97)
Mo	U, Th	98)
Ag	Sb, Bi, As, Co, Ni, Hg, Pb, Cu, Zn, Sn, Te, W	99)
Au	U, Th	100)

報告している¹⁰⁷⁾。

JAKUBOWSKI らは QMS を使用し、高純度 Al の分析を行い、ArC や ArO の影響が大きいことを示した¹⁰⁸⁾。また、放電ガスに Ar (6 N), Ne (5 N) を用いて比較を行い、分析能力は同等であるが、放電ガスとしての Ne の使用は Ar の多原子分子イオンである Argides の影響をチェックできること、さらに Ar 等に比べてスパッタ速度が遅いので深さ方向分析に適していること等を挙げている¹⁰⁹⁾。

著者らも REE 金属中の微量 REEs の定量において多原子分子イオンの干渉について同位体存在量等の観点から検討し、金属 La 中の Ce 定量等に補正法を適用し、良好な結果を得た¹¹⁰⁾。

スペクトル干渉については多くの研究が行われているが、放電ガス中の ppb レベルの不純物は結果として試料中の ppm レベルの相当の妨害となる¹⁰⁹⁾ので高純度ガスの使用は不可欠である。このような観点から Ar は同位体数、純度、メモリー効果、価格等において放電ガスとして最適である。

4.2 相対感度係数

定量分析においてマトリックス元素 (M) に対する分析元素 (Z) のイオン強度比 (Ion Beam Ratio: IBR) を直接定量値とすることができる。しかし、より正確な分析結果は RSF による補正でのみ得ることができる。一般的に RSF は式 (3) により定義される。

$$RSF = I_Z / I_M \cdot A_M / A_Z \cdot C_M / C_Z \cdots \cdots (3)$$

表 3 相対感度係数 (RSF) の比較¹¹¹⁾

元素	相対感度係数				保証値 (μg/g)
	A	B	C	D	
B	1.72	0.19	0.64	3.8	5
C	0.21	0.13	0.16	0.21	3900
Al	1.21	0.42	0.62	0.80	200
Si	0.51	0.34	0.96	0.42	2280
P	0.09	0.26	0.19	0.23	160
S	0.13	0.29	0.19	0.35	150
Ti	1.58	1.30	2.43	2.41	200
V	1.47	1.20	1.90	1.84	110
Cr	1.11	0.53	0.52	0.37	6900
Mn	1.29	0.73	0.76	0.57	6700
Fe	=1.00	=1.00	=1.00	=1.00	Bal.
Co	0.77	0.87	0.84	0.82	320
Ni	0.69	0.95	0.43	0.48	20 000
Cu	0.76	0.35	0.18	0.13	420
As	0.18	0.58	0.12	0.16	170
Se	0.64	0.61	0.17	0.30	40
Zr	0.54	1.59	1.55	1.56	90
Nb	1.72	1.84	1.41	1.35	220
Mo	1.67	1.52	0.97	1.02	1 900
Ag	—	0.48	0.22	0.17	4
Sn	1.44	0.74	0.39	0.30	100
Sb	0.95	0.42	0.19	0.15	42
Te	1.03	0.74	0.20	0.20	6
La	1.33	0.79	1.17	1.75	4.2
Ce	1.66	0.64	1.43	2.29	14
Ta	1.56	1.20	—	0.70	210
W	1.31	1.11	0.75	0.54	170
Pb	—	—	0.28	0.25	0.25
Bi	0.87	0.35	0.17	0.13	4

試料: 鉄鋼標準試料 NIST SRM 1261A

A: 四重極型質量分析計 (バージニア大学)

B: 四重極型質量分析計 (ISAS, Dortmund)

C: 二重集束型質量分析計 (C. Evans & Associates, Redwood City)

D: 二重集束型質量分析計 (VG Isotopes, Ltd, Winsford)

ここで、 I はイオン強度、 A は測定した同位体存在量、 C は質量濃度を表す。

RSF は分析値既知の標準試料を測定して求める必要がある。表 3 に鉄鋼標準試料 NIST SRM 1261 A を測定して得られた RSF の比較を示した。A, B は QMS, C, D は市販の二重集束型 MS であり、装置間の変動があることを示唆している。RSF が放電ガス圧力に依存することを鉄鋼試料を用いて実験的に示し、各元素間の RSFs の変動が少ない高圧力での測定は“高精度分析”に、また、低圧力での測定は“高感度分析”に適しているとしている¹⁰⁸⁾。このように RSF が装置、放電パラメーター等に依存していることは明白であり、RSF に及ぼす諸因子の詳細な解明が待たれる。

4.3 分析の応用例

合金分析としては標準試料の入手が容易な鉄鋼¹⁰⁸⁾¹¹²⁾¹¹³⁾、Zr 合金¹¹⁴⁾、Ni 基合金¹¹²⁾ に適用例が見られ、良好な結果が得られている。

高純度金属分析としては Al¹¹²⁾¹¹⁵⁾、In¹¹²⁾、REEs¹¹⁰⁾ 等の報告が見られる。高純度 Al の評価法として GD-MS、放射化分析、発光分光分析、湿式化学分析を適用し、その比較を行った。GD-MS は要求されている ppb レベルの DL を満足するとの評価を与えているが、全元素に対してより信頼性のある RSFs の確立を要望している¹¹⁵⁾。

MYKYTIUK ら¹¹⁶⁾ は高純度 GaAs 及び Ga (バインダーとしての Ga を含む) 中の C, N, O を含む超微量不純

表 4 GD-MS における予備放電時間の影響¹¹⁶⁾

元素	予備放電時間 (min)			
	5	30	45	60
B	0.2	0.08	0.06	0.07
C	0.5	0.03	0.01	0.009
N	0.09	0.02	0.01	0.01
O	0.1	0.09	0.04	0.05
Na	0.02	<0.002	<0.003	<0.003
Mg	0.005	<0.003	<0.003	<0.003
Al	0.05	<0.005	<0.001	<0.001
Si	0.2	0.2	0.004	<0.002
S	0.03	0.01	0.008	0.01
Cl	0.003	0.005	0.004	0.003
Fe	0.002	0.003	0.002	0.001

試料: ヒ化ガリウム 単位: ppma

表 5 炭素定量値の比較¹¹⁶⁾

炭素定量値 (質量 ppb)	
GD-MS	FTIR*
1.7	1.1
3.3	5.8
3.3	1.2
1.7	2.2
0.83	0.91
2.4	2.9
8.3	5.0
3.3	2.1
2.1	1.8

試料: ヒ化ガリウム

*: フーリエ変換赤外分光法

物定量を行った。注目すべき点は使用した Ar の純度、放電セルの冷却はもちろんのこと、デッドゾーンを最少にした改良放電セル並びに減圧器の使用等で BG の低減をはかったことにある。表 4 に予備放電時間の影響を、表 5 に炭素定量結果を示す。

粉体試料はそのまま圧粉し、非導電性試料は高純度 Cu, Ag, Au, Ga, In, グラファイト等のバインダーと混合し、加圧成型する方法がとられる。酸化ウラン (U_3O_8) 粉体試料 4 種中の 30 元素を定量した¹¹⁴⁾。試料 150 mg と高純度グラファイト 50 mg を混合器で約 2 min 混合し、12~13 t の圧力で 10~12 min, 加圧成型し、供試料とした。測定濃度範囲 sub ppm~数 100 ppm で表示値と良い一致が見られ、DL は多くの元素で sub ppm であった。

その他の応用としては Cu 基板上に被覆した Au (6 μ m)-Ni (5 μ m)¹⁰⁸⁾ 及び Ni-Pb (6 μ m)-Ni (5 μ m)¹⁰⁶⁾ の深さ分析プロファイルの測定が行われているが、十分な解析はなされていない。放電ガスに O_2 を使用すれば感度の向上が見られる¹¹⁷⁾ との報告があるが、軽希ガス (例えば Ne, He) は Ar に比べてスパッタ速度が遅いので深さ分解能の向上が期待される。高純度 Al の品質管理分析に GD-MS を適用した。Pechiney (Compiègne, France) 標準試料を用いて得られた RSF を用いて 700 試料の 30 元素を定量し、月間変動等統計処理を行った結果、5 N レベルの試料で全不純物 5.3 ppm $\pm$ 2.5 ppm であり、特に Fe (1.1 ppm $\pm$ 0.8 ppm), Mg (0.86 ppm $\pm$ 0.78 ppm) の定量値が高かったと報告している¹¹⁸⁾。

4.4 その他

一般的にはグロー放電用電源として直流が用いられているが、DUCKWORTH らは 13.56 MHz の rf 電源を使用している。この方法は絶縁物質を直接スパッタすることができるという利点を有する。Cu 合金、混合酸化物 (Cr, Ni, Ga, As 酸化物) 及びガラス分析を行い、その有用性を示した¹¹⁹⁾。更に、Cu, Al 合金及びガラス分析に KING ら¹⁰⁷⁾ と同様な CID を用いて分析元素のイオン強度を損なうことなしに多原子イオンのイオン強度を減少させている¹²⁰⁾。BG ノイズが大きい等問題が残されているが今後注目すべき方法の一つと言えよう。

また、VIETH ら¹²¹⁾ は二重集束型 MS で異なるマトリックスにおいて Ar^+ , Ar^{2+-6+} , M^+ , MAR^+ , MAR^{2+} 等を測定し、LOVETT¹²²⁾ が推奨した非局所熱平衡プラズマでのイオン化モデル (電子衝撃イオン化と Three-Body collisional Recombination; TBR) と良く一致する結果を得ている。さらに、相対イオン収率 (Relative Ion Yields: RIY) に関して実験値と Saha-Eggert 式を適用して得られる計算値が良く一致することを示した。

以上述べてきたようにハード面では QMS, 応用面では二重集束型 MS による研究が多く見られるが、本稿

では省略したポストイオン化, 例えば共鳴レーザーイオン化 (Laser resonance ionization) 等を含めたハード, ソフト両面での幅広い研究により GD-MS が発展することを期待したい。

文 献

- 1) 猪熊康夫: 第 19 回白石記念講座 (日本鉄鋼協会編) (1991), p. 15
- 2) 針間矢宣一: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 2169
- 3) 稲本 勇: ぶんせき (1990), p. 328
- 4) 大河内春乃: 同上, (1990), p. 404
- 5) 平手直之: 同上, (1990), p. 506
- 6) 石塚紀夫: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1119
- 7) 北村照夫: 同上, **75** (1989), p. 396
- 8) 大河内春乃, 高橋且征: 同上, **75** (1989), p. 406
- 9) 河村恒夫: 同上, 掲載予定
- 10) W. A. STRAUB: Anal. Chem., **61** (1989), p. 14R
- 11) 日本金属学会セミナー「金属の高純度化と超微量分析」(1989)
- 12) 日本金属学会シンポジウム「諸材料中の酸素, 水素定量の最近の発展と諸問題」(1991)
- 13) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会: 19 委-10878~19 委-10925 (1988)
- 14) 関根達也, 長谷川祐子: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 234
- 15) 岡野輝雄, 針間矢宣一: 同上, **77** (1991), p. 752
- 16) 中村 靖: 同上, **75** (1989), p. 1225
- 17) 原子吸光分析Ⅲ (不破敬一郎, 下村 滋, 戸田昭三, 熊丸尚宏編) (1989) [廣川書店]
- 18) ファーネス原子吸光分析 (高橋 務, 大導寺英弘編) (1984) [学会出版センター]
- 19) 原子スペクトル (大導寺英弘, 中原武利編) (1989) [学会出版センター]
- 20) J. MARSHALL, J. CARROLL and J. S. CRIGHTON: J. Anal. At. Spectrom., **5** (1990), p. 323R
- 21) J. A. HOLCOMBE and D. A. BASS: Anal. Chem., **60** (1988), p. 226R
- 22) B. V. L'VOV: Zh. Prikl. Spektrosk., **27** (1977), p. 395
- 23) W. SLAVIN and D. C. MANNING: Anal. Chem., **51** (1979), p. 261
- 24) B. POHL and L. M. TH-BACH: GIT. Fachz. Lab., **31** (1987), p. 12
- 25) D. C. HASSELL, T. M. RETTBERG, F. A. FORT and J. A. HOLCOMBE: Anal. Chem., **60** (1988), p. 2680
- 26) I. P. HARLAMOV, V. I. LEBEDEV and V. Yu. PERSIC: Zh. Anal. Khim., **41** (1986), p. 1965
- 27) C. L. CHAKRABARTI and S. J. CATHUM: Talanta, **37** (1990), p. 1111
- 28) Y. SOHRIN, K. ISSHIKI, T. KUWAMOTO and E. NAKAYAMA: Talanta, **34** (1987), p. 341
- 29) J. ALVARADE, F. CAMPOS and J. M. OTTAWAY: Talanta, **33** (1986), p. 61
- 30) D. A. MOHAMMED: Analyst, **112** (1987), p. 209
- 31) 中 啓文, 蔵保浩文, 猪熊康夫: 分析化学, **39** (1990), p. 171
- 32) I. P. HARLAMOV and V. Yu. KARYAKIN: Zavod Lab., **55** (1989), p. 36
- 33) 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃: 分析化学, **39** (1990), p. 497
- 34) I. P. Kharlamov, V. I. LEBEDEV, V. Yu. PERSITS and G. V. EREMINA: Zh. Anal. Khim., **41** (1986), p. 1004
- 35) B. V. L'VOV: Zh. Anal. Khim., **43** (1988), p. 46
- 36) 小林 剛, 廣瀬文雄, 長谷川信一, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **49** (1985), p. 656

- 37) C. P. BOSNAK, G. R. CARNRICK and W. SLAVIN: *At. Spectrosc.*, **7** (1986), p. 148
- 38) 小林 剛, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 1123
- 39) M. H. ORTHER, P. WILHARTITZ, W. BLODORN, G. WUNSCH, G. FRIEDBACHER, M. GRASSERBAUER, A. VIRAG and V. KRIUAN: *Mikrochim. Acta*, **1** (1987), p. 233
- 40) R. T. SIMPSON: *At. Spectrosc.*, **10** (1989), p. 82
- 41) S. P. A. SAMIM: *At. Spectrosc.*, **7** (1986), p. 181
- 42) K. BRAJTER and E. O. SLEZYŃSKA: *Analyst*, **111** (1986), p. 1023
- 43) G. J. FOX: *At. Spectrosc.*, **11** (1990), p. 13
- 44) 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 921
- 45) I. L. DARCIA and M. H. CORDOBA: *J. Anal. At. Spectrom.*, **5** (1990), p. 647
- 46) J. MARECEK and V. SYNEK: *J. Anal. At. Spectrom.*, **5** (1990), p. 385
- 47) B. V. L'VOV and A. V. NOUICHIKHIN: *At. Spectrosc.*, **11** (1990), p. 1
- 48) R. S. HOUK: *Anal. Chem.*, **58** (1986), p. 97A
- 49) A. R. DATA and A. L. GRAY: *Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (1988) [Blackie, Glasgow]
- 50) *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, ed. by M. THOMPSON and J. N. WALSH (1989) [Routledge, Chapman, & Hall]
- 51) D. W. KOPPENAL: *Anal. Chem.*, **62** (1990), p. 303R
- 52) R. S. HOUK and J. J. THOMPSON: *Mass Spectrom. Rev.*, **7** (1988), p. 425
- 53) G. M. HIEFTJE and G. H. VICKERS: *Anal. Chim. Acta*, **216** (1989), p. 1
- 54) H. KAWAGUCHI: *Anal. Sci.*, **4** (1988), p. 339
- 55) 大河内春乃: 日本金属学会会報, **27** (1988), p. 200
- 56) M. KUBOTA, N. FUDAGAWA and A. KAWASE: *Anal. Sci.*, **5** (1989), p. 701
- 57) J. W. H. LAM and G. HORLICK: *Spectrochim. Acta*, **45B** (1990), p. 1313
- 58) E. H. EVANS and L. EBDON: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989), p. 299
- 59) M. A. VAUGHAN and G. HORLICK: *Appl. Spectrosc.*, **44** (1990), p. 587
- 60) M. A. VAUGHAN and D. M. TEMPLETON: 同上, **44** (1990), p. 1685
- 61) N. BRADSHAW, E. F. H. HALL and N. E. J. SANDERSON: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989), p. 801
- 62) M. MORITA, H. ITO, T. UEHIRO and K. OTSUKA: *Anal. Sci.*, **5** (1989), p. 609
- 63) J. J. THOMPSON and R. S. HOUK: *Appl. Spectrosc.*, **41** (1987), p. 801
- 64) C. VANDECASTEELE, M. NAGELS, H. VANHOE and R. DAMS: *Anal. Chim. Acta*, **211** (1988), p. 91
- 65) B. T. G. TING and M. JANGHORBANI: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988), p. 325
- 66) D. W. KOPPENAL and L. F. QUINTON: 同上, **3** (1988), p. 667
- 67) B. S. SHEPPARD, W. L. SHEN, T. M. DAVIDSON and J. A. CARUSO: 同上, **5** (1990), p. 697
- 68) G. H. VICKERS, D. A. WILSON and G. M. HIEFTJE: *Anal. Chem.*, **60** (1988), p. 1862
- 69) J. F. FULFORD and E. S. K. QUAN: *Appl. Spectrosc.*, **42** (1988), p. 425
- 70) M. CHTAIB and J. P. SCHMIDT: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988), p. 315
- 71) D. C. GREGOIRE: 同上, **3** (1988), p. 309
- 72) G. E. M. HALL, J. C. PEICHAT, D. W. BOOMER and M. J. POWELL: 同上, **3** (1988), p. 791
- 73) T. HIRATA, T. AKAGI, H. SHIMIZU and A. MASUDA: *Anal. Chem.*, **61** (1989), p. 2263
- 74) R. TSUKAHARA and M. KUBOTA: *Spectrochim. Acta*, **45B** (1990), p. 779
- 75) P. ARROWSMITH: *Anal. Chem.*, **59** (1987), p. 1437
- 76) P. ARROWSMITH and S. K. HUGHES: *Appl. Spectrosc.*, **42** (1988), p. 1231
- 77) T. MOCHIZUKI, A. SAKASHITA, H. IWATA, T. KAGAWA, T. SHIMAMURA and P. BLAIR: *Anal. Sci.*, **4** (1988), p. 403
- 78) J. W. HAGER: *Anal. Chem.*, **61** (1989), p. 1243
- 79) T. MOCHIZUKI, A. SAKASHITA, H. IWATA, Y. ISHIBASHI and N. GUNJI: *Anal. Sci.*, **7** (1991), p. 151
- 80) B. HUANG, X. ZENG, Z. ZHANG, J. LIU and X. ZENG: *Spectrochim. Acta*, **43B** (1988), p. 381
- 81) R. J. WATLING and A. R. COLLIER: *Analyst*, **113** (1988), p. 345
- 82) D. T. HEITKEMPER and J. A. CARUSO: *Appl. Spectrosc.*, **44** (1990), p. 228
- 83) M. JANGHORBANI and B. T. G. TING: *Anal. Chem.*, **61** (1989), p. 701
- 84) M. POWELL, D. W. BOOMER and R. J. MCUICAR: 同上, **58** (1986), p. 2867
- 85) T. J. BROTHERTON, W. L. SHEN and J. A. CARUSO: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989), p. 39
- 86) R. C. HUTTON and A. N. EATON: 同上, **3** (1988), p. 547
- 87) T. MOCHIZUKI, A. SAKASHITA, H. IWATA, Y. ISHIBASHI and N. GUNJI: *Anal. Sci.*, **6** (1990), p. 191
- 88) S. J. JIANG, R. S. HOUK and M. A. STEVENS: *Anal. Chem.*, **60** (1988), p. 1217
- 89) T. MOCHIZUKI, A. SAKASHITA, H. IWATA, Y. ISHIBASHI, and N. GUNJI: *Anal. Sci.*, **5** (1989), p. 311
- 90) T. HIRATA, T. AKAGI and A. MASUDA: *Analyst*, **115** (1990), p. 1329
- 91) T. AKAGI, T. HIRATA and A. MASUDA: *Anal. Sci.*, **6** (1990), p. 397
- 92) J. LUCK and U. SIEWERS: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **321** (1988), p. 129
- 93) M. A. VAUGHAN and G. HORLICK: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989), p. 45
- 94) C. W. MCLEOD, A. R. DATE and Y. Y. CHEUNG: *Spectrochim. Acta*, **41B** (1986), p. 169
- 95) S. K. LUO and F. C. CHANG: 同上, **45B** (1990), p. 527
- 96) 中村 靖, 福田隆元: 分析化学, **39** (1990), p. T17
- 97) 梅田博司, 稲本 勇, 千葉光一: 同上, **39** (1990), p. 283
- 98) 河村恒夫: 同上, **37** (1988), p. 585
- 99) H. P. LONGERICH, B. J. FRYER and D. F. STRONG: *Spectrochim. Acta*, **42B** (1987), p. 101
- 100) 伊藤浩一, 久保山 繁, 大黒 紘, 加賀谷隆子, 島村 匡: 分析化学, **37** (1988), p. 25
- 101) B. CHAPMAN: *Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching* (1980) [Wiley, New York]
- 102) S. CAROLI: *J. Anal. At. Spectrom.*, **2** (1987), p. 661
- 103) W. W. HARRISON: *Glow Discharge Mass Spectrometry in Inorganic Mass Spectrometry*, ed. by F. ADAMS, R. GJJBELS and R. Van GRIEKEN (1988), p. 85 [Wiley, New York]
- 104) W. W. HARRISON: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988), p. 867
- 105) 田中正隆: ぶんせき, (1988), p. 160
- 106) D. STUEWER: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337** (1990), p. 737
- 107) F. L. KING, A. L. MCCORMACK and W. W. HARRISON: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988), p. 883

-
- 108) N. JAKUBOWSKI, D. STUEWER and W. VIETH: *Fresenius Z Anal. Chem.*, **331** (1988), p. 145
109) N. JAKUBOWSKI, D. STUEWER: *Fresenius Z Anal. Chem.*, **335** (1989), p. 680
110) 広瀬文雄, 伊藤真二, 大河内春乃: *鉄と鋼*, **77** (1991), p. 598
111) R. GJIBELS: *Talanta*, **37** (1990), p. 363
112) P. M. CHARALAMBOUS: *Steel Research*, **58** (1987) p. 197
113) N. JAKUBOWSKI, D. STUEWER and W. VIETH: *Anal. Chem.*, **59** (1987), p. 1825
114) K. ROBINSON and E. F. H. HALL: *J. Met.*, April (1987), p. 697
115) G. KUNDERMANN: *Fresenius Z Anal. Chem.*, **331** (1988), p. 697
116) A. P. MYKYTIUK, P. SEMENIUK and S. BERMAN: *Spectrochim. Acta Rev.*, **13** (1990), p. 1
117) M. HECQ, A. HECQ and M. FORTIGNIES: *Anal. Chim. Acta*, **155** (1983), p. 191
118) L. F. VASSAMILLET: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989), p. 451
119) D. C. DUCKWORTH and R. K. MARCUS: *Anal. Chem.*, **61** (1989), p. 1879
120) D. C. DUKWORTH and R. K. MARCUS: *Appl. Spectrosc.*, **44** (1990), p. 649
121) W. VIETH and J. C. HUNEKE: *Spectrochim. Acta*, **45B** (1990), p. 941
122) R. J. LOVETT: *Spectrochim. Acta*, **37B** (1982), p. 985
-