



グロー放電質量分析法における 絶対定量の可能性について

斎藤守正

Morimasa Saito

金属材料技術研究所 物性解析研究部
第4研究室 主任研究官

Possibility of Absolute Determination in Glow Discharge Mass Spectrometry

1 はじめに

鉄鋼を含む金属材料中の組成成分、不純物元素を定量するにあたって、精度、正確さ、迅速さ、定量下限等を考慮して、定量方法を決定するのが一般的である。分析対象とする試料が固体試料の場合、迅速さと多元素の定量が求められるとき、固体試料を直接定量できる機器分析法(発光分光分析法、蛍光X線分析法、グロー放電質量分析法、レーザーアブレーション・誘導結合高周波プラズマ質量分析法等)が用いられている。これらの方法の多くは、正確な定量には認証標準物質を必要とする。しかし、金属によっては認証標準物質が整備されていない場合があり、また微量元素特に超微量元素に対してはほとんど認証標準物質がないのが現状である。このような場合、上述の機器分析では定量できないことになり、認証標準物質がなくても定量できる方法の開発が望まれている。

認証標準物質がなくても定量できることを“絶対定量”と呼ばれているが、一般に機器分析は、装置特有の値があり、ノイズ等のバックグラウンド、あるいはスペクトル干渉等が存在することがあるので、何らかの方法(検量線も含む)で測定値を補正する必要がある。SIMS(2次イオン質量分析法)、AES(オージェ電子分光法)、GDMS(グロー放電質量分析法)では定量計算に補正係数の一つである相対感度係数(RSF)が良く用いられている。このRSFの値が理論的取り扱いにより求めることができれば、認証標準物質がなくても定量できることになる。ここではこの方法も便宜上絶対定量と呼ぶことにする。絶対定量法は種々機器分析法で試みられているが、現時点ではまだ完成しているとはいえない。このような背景から絶対定量法の開発は分析化学研究者、技術者の究極の目標の一つといえる。

固体試料を直接定量する方法の一つにGDMSがある。GDMSのイオン源は直流グロー放電、高周波放電、その他

種々の放電法が研究されているが、実用上広く利用されているのは直流グロー放電であるのでここでは直流グロー放電質量分析法に限ることにする。この方法の特色は、高感度であること、マトリックスの影響が小さいことダイナミックレンジが広いこと、元素間の感度差が小さい等であり、高感度であることより半導体工業、高純度金属製造工業等に主に用いられている。この特色のなかで、マトリックスの影響が小さいことからRSFの物理的考察が多くされている。

RSFを認証標準物質を用いないで求める方法は下記に示す方法が考えられる。

- (1) RSFの理論的取り扱い。
- (2) RSFと物理定数との関連を求める。
- (3) 技術的方法(放電ガス等)によりRSFの物理定数、理論式との関連を調べる。

この中で(2)の方法、通常放電ガスに用いられているArガスでは、RSFと物理定数との関係についての報告はなく、筆者らがこれについて検討したが良好な結果が得られてないのでここでは割愛し、(1)、(2)の方法で得られている結果をもとにGDMSの絶対定量の現状、展望を述べる。

2 RSFについて

一般にRSFは下記に示す式のように定義している。

$$\frac{I_x}{I_s} = \text{RSF}_x/s \cdot \frac{C_x}{C_s} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 I, C はイオン電流、濃度(質量単位)、 x, s は元素、内標準元素をそれぞれ示す。イオン電流と濃度とをプロットした場合、 RSF_x/s は検量線の勾配であると考えることができる。

しかし、GDMSでは計算の都合上下記に示す式によって定義することが多い。

$$\frac{C_x}{C_s} = \text{RSF}_{x/s} \cdot \frac{I_x}{I_s} \quad \dots\dots\dots (2)$$

そして、理論計算で良く用いられる相対イオンイールド $\text{RIY}_{x/s}$ は、 RSF とは下記に示す式の関係がある。

$$\text{RSF}_{x/s} = \frac{1}{\text{RIY}_{x/s}} \cdot \frac{M_x}{M_s} \quad \dots\dots\dots (3)$$

M_x と M_s は元素 x と内標準元素 s の原子量をそれぞれ示す。GDMSにおいては、 RSF の定義は(1)式、(2)式の両方が用いられているので、どちらの定義で RSF の値を求めたものであるかその都度述べることにする。

3 RSFの理論的扱い

通常用いられているGDMSの放電条件については、放電セルは比較的小さく15-50cm³の容積のもので、真空度は15-150Pa、放電電圧は0.5-3kV、放電電流は2-4mAの範囲である。発光分析で多く用いられているグリム型のグロー放電装置と、質量分析で用いられている放電装置と構造、真空度など測定条件が異なり、したがってイオン生成機構がGDMSの場合と異なるといわれているので注意する必要がある。

ViethとHunnek¹⁾は放電ソースの $\text{RIY}_{x/s}$ は次式から計算している。

$$\text{RIY}_{x/s} = \text{Sr}_{x/s} \cdot \text{Ft}_{x/s} \cdot \text{Fd}_{x/s} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $\text{Sr}_{x/s}$ はイオンソースからの相対イオンイールド、 $\text{Ft}_{x/s}$ はイオンの相対透過効率、 $\text{Fd}_{x/s}$ は相対イオン検出効率をそれぞれ示す、 $\text{Ft}_{x/s}$ は2重収束型質量分析計では経験的に下記の式の関係から求めている。

$$\text{Ft}_{x/s} = (M_x/M_s)^m \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 m は経験的ファクターを示す。 $\text{Fd}_{x/s}$ は元素によって変わらないので1である。また、 $\text{Sr}_{x/s}$ はグロー放電のイオン反応過程に関係するもので、主に関係するのは次の2つであるとする。

$$\text{Sr}_{x/s} = \text{St}_{x/s} \cdot \text{Si}_{x/s} \quad \dots\dots\dots (6)$$

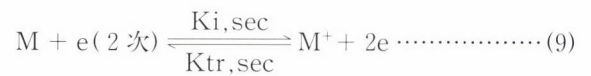
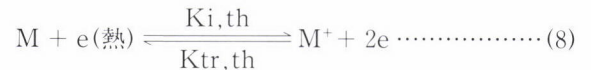
$\text{St}_{x/s}$ は原子の相対拡散のファクターを、 $\text{Si}_{x/s}$ は原子の相対イオン化ファクターをそれぞれ示す。 $\text{St}_{x/s}$ は次式から求めている。

$$\text{St}_{x/s} = \frac{D_s}{D_x} = \frac{(r_a + r_x)^2}{(r_a + r_s)^2} \cdot (\mu_x/\mu_s)^{0.5} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 D_x 、 D_s は元素 x 、内標準元素 s の拡散係数、 r_a 、 r_x 、 r_s は放電ガス、元素 x 、内標準元素 s の原子半径をそれぞれ示す。 μ_x ($\mu_x = M_A \cdot M_x / (M_A + M_x)$ 、 M_A は放電ガスの原子量を示す)、 μ_s ($\mu_s = M_A \cdot M_s / (M_A + M_s)$)は元素 x 、内標準元素 s の換算質量をそれぞれ示す。

イオン化に関しては、主なイオン化は下記に示す三種類

としている。



(8)、(9)、(10) 式は 熱電子衝撃によるイオン化、2次電子衝撃によるイオン化、ペニングイオン化をそれぞれ示す。 Ar^* は準安定状態のArを示す。また、 Ki は電子衝撃イオン化速度定数を、 Ktr は三体(M^+ と $2e$)の再結合の速度定数を、 Kp はペニングイオン化速度定数を示す。 th, sec は熱電子、二次電子をそれぞれ示す。 Ki 、 Ktr 、 Kp はそれぞれ下記の式からそれぞれ計算している。

$$\text{Ki} = 1.24 \times 10^{-6} n_i [\exp(\phi)/\phi^2] \\ [0.915(1 + 0.64\phi)^2 + 0.42(1 + 0.5/\phi)^2] \quad \dots\dots (11)$$

$$\text{Ktr} = n_e \text{Ki} / [6.037 \times 10^{-21} (\text{Zi}/\text{Za}) \text{Te}^{3/2} \exp(\phi)] \\ = n_e \text{K}'_{\text{tr}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\text{Kp} = \sigma u \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 $\phi = \text{IP}/\text{Te}$ 、 n_i は電子数、 n_e はプラズマ電子密度(cm⁻³)、 IP は一次イオン化電圧(eV)、 Te は負グロー域での平均電子温度(eV)、 Zi/Za はイオンと原子との分配関数の比、 σ はペニング電離断面積、 u はプラズマ温度における元素 M の平均相対速度を示す。熱電子、2次電子による生成速度を(11)式を基にして、またペニングイオン生成速度を(13)式を基に、三体の再結合速度を(12)式を基にしてそれぞれ求めた後、イオン生成に関するファクターである $\text{Si}_{x/s}$ を求める。この手法についての詳しいことは文献1)を見てもらうことにするが、まとめると $\text{Si}_{x/s}$ は(14)式に示すようになる。

$$\text{Si}_{x/s} = \frac{\text{K}_{\text{I, sec, x}} + b \text{K}_{\text{I, th, x}} + c \text{K}_{\text{p, x}}}{\text{K}_{\text{I, sec, s}} + b \text{K}_{\text{I, th, s}} + c \text{K}_{\text{p, s}}} \cdot \frac{\text{K}'_{\text{tr, sec, s}} + b^3 \text{K}'_{\text{tr, th, s}}}{\text{K}'_{\text{tr, sec, x}} + b^3 \text{K}'_{\text{tr, th, x}}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 $b = n_{e, \text{th}}/n_{e, \text{sec}}$ 、 $c = n_m/n_{e, \text{sec}}$ を示す。また、 $n_{e, \text{th}}$ 、 $n_{e, \text{sec}}$ 、 n_m は負グロー域の熱電子、二次電子、準安定状態の放電ガスの密度をそれぞれ示す。(7)式と(14)式を(6)式に代入し、さらに(6)式と(5)式を(4)式に代入して $\text{RIY}_{x/\text{Fe}}$ を求めて $\text{RSF}_{x/\text{Fe}}$ を計算し得られた結果を、種々の認証標準物質を測定し得られた $\text{RSF}_{x/\text{Fe}}$ と比較した。 $\text{RSF}_{x/\text{Fe}}$ は鉄が内標準であることを示す。用いた装置はVG9000で、放電ガスにArを用い、放電電圧1kV、放電電流3mAの条件で測定している。用いた試料はアルミニウム8種類、チタン1種類、鉄鋼13種類、ニッケル合金3種類、銅7種類、白金1種類である。各マトリックスで得られた $\text{RSF}_{x/\text{Fe}}$ の平均値を表1示す。ここでの $\text{RSF}_{x/\text{Fe}}$ の定義は(2)式によってい

表1 実験RSF_{x/s}と計算RSF_{x/s}との比較

元素	Vieth と Huneke ¹⁾ による RSF _{x/s}		Bogaerts と Gijbels ²⁾ による RSF _{x/s}
	実験値	計算値	計算値
Li	1.8	0.63	0.32
Be	2.3	0.30	1.04
B	1.22	4.5	1.02
C	4.51	4.2	1.19
Na	2.5	1.8	0.24
Al	1.39	3.7	0.56
Si	1.96	2.4	0.83
P	3.51	2.0	0.97
S	3.34	7.1	1.00
Ti	0.42	0.56	0.69
V	0.55	0.83	0.23
Cr	2.23	1.7	0.92
Mn	1.48	2.1	1.01
Fe	1.00	1.00	1.00
Co	1.14	1.7	1.06
Ni	1.54	3.0	1.05
Cu	4.96	4.0	1.05
Zn	5.46	0.90	0.94
As	3.10	3.2	1.22
Zr	3.1	8.3	0.86
Nb	0.67	0.53	—
Mo	1.30	1.1	1.16
Ag	3.5	2.8	1.19
Sn	2.38	2.8	1.06
Sb	3.9	2.9	1.03
Ta	1.1	0.91	—
W	1.46	0.83	1.88
Pb	2.19	4.3	1.33

る。表1には主要元素のRSF_{x/Fe}の値を示してある。また、(14)式の中には明らかでないパラメータb, cがあるが、Viethらはこれらのパラメータの値を多くの元素に対して実験値と一致する値を採用している。表1から分かるように、実験値と計算値とは良い一致を示している。しかし一致していない元素がある。この原因は電子構造が元素によって異なるためとしているが、ペニング電離断面積の正確な実験値が明らかでないので経験式から求めた値を採用していること、電子衝撃によるイオン化において非局所熱平衡が成り立つとしているが、プラズマの電子温度、電子密度等正確な値が分からないので問題が残されている。また、実験値において、マトリックスの影響がないとして各試料で得られたRSF_{x/Fe}の平均値をRSF_{x/Fe}としているが、実際にはマトリックスの影響があるのでこの点についても問題がある。

BogaertsとGijbels²⁾はViethら¹⁾の考え方を基にイオン化機構に下記に示す非対称電荷転移によるイオン化(15)が重要であるとしている。



非対称電荷転移によるイオン化とペニングイオン化の二種類を考慮し、さらに原子の拡散を考慮してRSF_{x/Fe}を計算している。その結果を表1に示してある。ペニングイオン

化と非対称電荷転移によるイオン化に関しては経験式から求めている。表1から分かるように計算式による値は実験値と一致している元素もあるが、多くの元素は両者の間で一致していない。Viethらは計算式において実験値と一致するようにパラメータの値を決めているが、Gijbelsらは計算式からそのまま求めているので、実験値と一致しないと考えられる。また、ペニングイオン化における電荷断面積、非対称電荷断面積の正確な測定値が明らかでないことに原因があるとも考えられる。しかし、グロー放電プラズマがまだ明らかでない点が多いイオン生成機構と共に、この方法の積み重ねが本法の絶対定量の可能性に繋がるものと思われる。

4 水素添加の効果

Smithdwickら³⁾は多くの実験結果からマトリックスが鉄の場合、下記のモデルを提案している。

RIY_s =

$$\frac{(\text{質量ファクター})_s \cdot (\text{イオン化ファクター})_s \cdot (\text{原子量})_{Fe}}{(\text{質量ファクター})_{Fe} \cdot (\text{イオン化ファクター})_{Fe} \cdot (\text{原子量})_s} \quad \cdots \cdots (16)$$

原子量の項は原子%から質量%に換算するためである。質量ファクターは下記に示す簡略式を採用している。

$$(\text{質量ファクター})_s = 1 - e^{-BW_s} \quad \cdots \cdots (17)$$

ここで、Wsは、元素sの原子量の値を示す。Bの値は実験値と合うように決め、0.04/gの値を採用している。イオン化のファクターに関しては平衡式 $M^- = M^+ + 2e^-$ の理想気体におけるフェルミー・ディラック統計に相当する電子被占数と呼ばれる統計学的手法により求めた下記の式より計算している。

$$(\text{イオン化ファクター})_s = \frac{1}{1 + e^{\frac{11600(EAs + IPs - \mu)}{T}}} \quad \cdots \cdots (18)$$

ここで、11600はボルツマン定数の逆数、IPsは元素sの一次イオン化電圧(eV)、EAsは元素sの電子親和力、Tはプラズマ温度(K)、μは化学親和力を示し、ここでは9.0eVの値を採用している。(17)、(18)式を(16)式に代入して求めたRIY_{x/Fe}を実験値と比較している。測定条件に関しては、試料はNIST SRMs 661~664を用い、放電電圧は1kV、真空度は約100Pa、である、放電ガスにArガスを用いた場合実験値と計算値とは一致しなかったが、Arに容量で水素を1%添加した混合ガスを用いたとき得られたRIY_{x/Fe}と計算から得られたRIY_{x/Fe}を比較した結果を図1に示すように、ほとんどの元素で両者は一致し、ファクター1.3以内であったと報告している。図1から分かるように、両者は驚くほど良く一致しているが、なぜ水素を添加した放電ガ

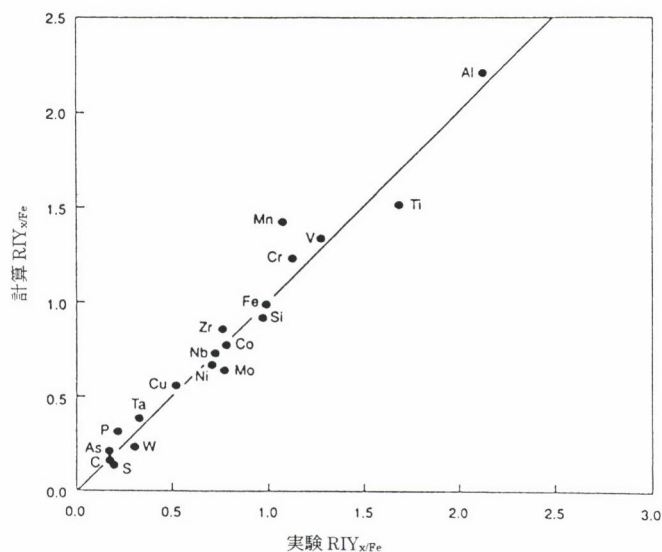


図1 1%水素添加したAr混合ガスを使用した場合の計算 $RIY_{x/Fe}$ と実験 $RIY_{x/Fe}$ との関係³⁾

スを用いると(16)式から得られた $RIY_{x/Fe}$ と良い一致を示すのか、また水素添加量が容量で1%が良いのか明らかにされていない。元素によって、 $RSF_{x/Fe}$ 値が水素の添加量によって変わるからである。これらの点を明らかにする必要がある。(17)、(18)式でのパラメータの値は実験から求めた定数あり、採用したパラメータの値によって計算した $RIY_{x/Fe}$ の値が異なることになる点と、(18)式とプラズマのイオン化機構と整合性があるのかといった問題点もある。しかし、本法は測定に用いた試料が鉄鋼のみであり、他の試料ではどうなるのか興味があると共に、絶対定量の可能性のある方法の一つと考えられる。

放電ガスに水素添加に関する研究は斎藤⁴⁻⁶⁾がVG9000を用いて詳しく検討している。水素を容量で0.2~0.5%のAr混合ガスを用いると、放電セルの改良により、元素のイオン強度が増すこと、マトリックスの影響がArガス単独の場合に比べ大幅に小さくなることを見だしている。GDMSの特徴の一つにマトリックスの影響が小さいことがあげられる。GDMSがマトリックスの影響が小さいのは、試料陰極でAr+イオン等で衝撃され、試料表面からスパッターした中性粒子が負グロー域に達し、主に電子衝撃、 Ar^* によるペニングイオン化等によって中性粒子がイオン化されるためと考えられている⁷⁾。絶対定量を可能にするにはマトリックスの影響が小さいことが有利な条件と考えられるが、水素ガスを添加した混合ガスを放電ガスに使用するのはマトリックスの影響を小さくする作用があるので、その条件を満たしている。

水素を添加した混合ガスを用いて鉄鋼、アルミニウム、銅、モリブデン、インジウム、ニッケル基耐熱合金各試料

に適用して $RSF_{x/Fe}$ を求めた。この場合の $RFS_{x/s}$ の定義は(1)式に従って求めている。測定条件は放電電圧1kV、放電電流2mAである。得られた $RSF_{x/s}$ ($Fe=1$)の平均値を元素の一次イオン化電圧に対してプロットしてみるとかなり良い直線関係が得られる。さらに放電セルを液体窒素で冷却して得られた $RSF_{x/Fe}$ (指数目盛り)を元素の一次イオン化電圧に対してプロットしたところ、図2に示すように、両者の間に良い直線関係があることが分かる。さらに詳しく検討すると水素と反応しやすい元素のグループ(点線で示す)とそうでない元素のグループ(実線で示す)に分かれることが示された。Al, Mn, Fe等の元素とW, Nb, C等の元素であり、後者の元素は水素添加量が多くなると $RSF_{x/Fe}$ の値が小さくなるので、水素と反応しやすい元素とそうでない元素とのグループ分けられるものと考えているが、この点はさらに多くの元素について検討する必要があるものと思われる。二つのグループに分けて一次イオン化電圧から計算して得られる $RSF_{x/Fe}$ で定量計算すると20%以内の正確さでほとんどの元素が定量できることになり絶対定量の可能性に一步近づいたと考えられる。また、比較的高濃度の元素(A)を含む認証標準物質から求めた $RSF_{x/s}$ の値を低濃度の元素(A)の定量に適用できるか明らかでなかったが、本法を用いると、一つの $RSF_{x/s}$ により高濃度から低濃度の範囲まで定量できることになる点大きな意義があると考えられる。しかし、この方法にも問題がある。例えばSiはこれらのグループから少し離れていることや、Arの代わりにKrガスに水素を添加した混合ガスでは、Ar・水素混合ガスで得られる結果とほとんどの元素で同じ結果が得られているが、2, 3の元素は両者で異なることがあった等問題があった⁸⁾。

放電ガスに水素を添加した混合ガスを用いるとマトリッ

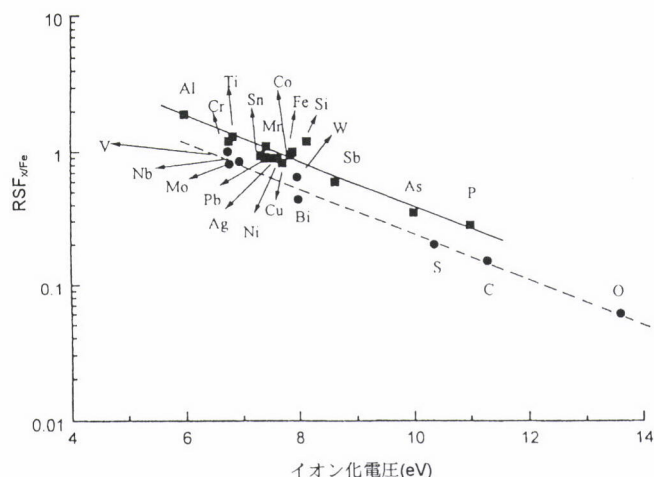


図2 0.2%水素添加下Ar混合ガスを使用した場合の実験 $RSF_{x/Fe}$ とイオン化電圧との関係⁶⁾

クスの影響が小さくなり、しかもイオン化電圧と $RSF_{x/Fe}$ と良い直線関係が得られる原因に、水素添加により準安定状態 Ar^* の数が増し、従ってペニングイオン化が主なイオン化機構であることによると考えられるが明らかでない⁹⁾。この点に関しては今後の検討が必要であろう。しかし水素添加法は技術的に絶対定量の解決の糸口になると考えられる。

5 終わりに

直流グロー放電装置は比較的単純な構造であるが、スパッタリング現象、イオン生成機構等複雑で、明らかでない点が多い。現在ラングミュア・プローブ法、レーザーオプトガルバノ分光法、レーザー励起蛍光法等種々のプラズマ診断技術を用いて検討されているが、現在得られている電子温度の値ですら正しい値であるか議論されているほど、多くのプラズマパラメータの値が正確であるか検討の余地があるとされている¹⁰⁾。直流グロー放電におけるイオン化機構について詳しいことに関しては解説書もあるのでそちらを見ていただくとして¹¹⁾、最近の実験結果では主なイオン化はペニングイオン化であるとする報告が多い^{9,12)}。しかし電子衝撃によるイオン化、あるいは非対称電荷移動によるイオン化も考慮する必要があるので、より複雑にしている。このような状況であるが、 $RSF_{x/s}$ をイオン化機構を考慮した理論的取り扱いが精力的に研究されているが、ペニングイオン化の理論的取り扱いに必要な電離衝突断面積の正確な実測値が必要であるが、今後は他のイオン化の電離断面積衝突の正確な値を明らかにする必要がある。正確な測定値がない現状でも $RSF_{x/s}$ の理論的取り扱いでかなりの成果を得ているので、この方法による絶対定量の可能なる日も近いと思われる。 $RSF_{x/s}$ の理論的取り扱いとは別に技術的方法の検討があり、放電ガスとして希ガスに少量の水素を添加した混合ガスを用いれば測定された $RSF_{x/Fe}$ と元素のイオン化電圧との間に相関関係があることが分かり、絶対定量の可能性に一步近づいたと思う。しかしこの方法も現時点ではすべての元素に対して正確な定量値が得られるとは限らないのでさらに検討する必要がある。絶対定量に放電ガスとして水素を混合することが絶対定量の可能性の鍵を握っているとも考えられ、たとえば Ar ・水素混合ガスに他のガスを添加した混合ガスの使用等によってさらに良い結果が得られるかもしれない。

イオン生成機構等は放電セル等の構造の違い、あるいは放電セルの真空度等の条件によって異なるので、これらの点に注意が必要である。一般に使用されている市販のグロー放電質量分析計は高価であるので、使用に制限がある

が、本法の低価格化の努力をメーカー側をお願いしたい。

参考文献

- 1) W. Vieth and J. C. Huneke : Spectrochim. Acta, 46 B (1991), 137.
- 2) B. Bogaerts and R. Gijbels : J. Anal. Atom. Spectrom., 11 (1996), 841.
- 3) R. W. Smithwick III, D. W. Lynch and J. C. Franklin : J. Am. Mass Spectrom, 4 (1993), 278.
- 4) M. Saito : J. Anal. Sci., 7 (1991), 541.
- 5) M. Saito : Spectrochim. Acta, 50B, 2 (1995), 171.
- 6) M. Saito : Anal. Chim. Acta, 355 (1997), 129
- 7) W. W. Harrison : J. Anal. At. Spectrom., 3 (1988), 867.
- 8) 斎藤守正 : 分析化学, 48 (1999), 77.
- 9) M. Saito : Fresenius' J. Anal. Chem., 357 (1997), 18.
- 10) Chapman : Glow discharge processes, ed. by John Wiley, New York, (1988)
- 11) A. Bogaerts and R. Gijbels : Anal. Chem., 69(1997), 719A.
- 12) R. L. Smith, D. Serxnen and K. R. Hess : Anal. Chem., 61 (1989), 1103.

(1998年11月26日受付)