

液中レーザーアブレーション/ICP-MSによる 鉄鋼中の微量元素の定量

田 中 智 一*

Determination of trace elements in steels by ICP-MS coupled with laser ablation in solutions

Tomokazu Tanaka

In order to widen the scope of laser ablation / ICP-MS, calibration curves were prepared by using aqueous standard solutions instead of using standard solid materials. The sample in water was irradiated by a Q-switched Nd/YAG laser beam (100 mJ, 1064 nm) for 600 s. The resulted solution was directly introduced into the ICP-torch through a pneumatic nebulizer for the analysis by MS. A series of aqueous standard solutions was employed for the preparation of calibration curves. The accuracy of the analytical data was improved by compensating the selective vaporization among analytes. The proposed method was applied to the determination of Cr, Ni, and Mo in reference materials for steel. The analytical results were in good agreement with the certified values.

1. 緒 言

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は高感度な多元素同時定量法であり、材料をはじめとする様々な分野において日常的に活用されている。ICP への試料導入法としては、ICP がもともと溶液試料を対象としているため、ネブライザーを用いた溶液噴霧法が一般的である。このため、ICP-MS による鉄鋼などの分析では、予め酸等で試料を分解し、溶液にする必要がある。しかし、溶解に用いる試薬や容器からの汚染が懸念され、さらに使用する酸によっては深刻なスペクトル干渉が生ずる¹⁾。また、ファインセラミックス焼結体のように酸に溶解しにくい試料では、分解に長時間を必要とするため、迅速性が大きく損なわれる。これらの問題点の改善と分析の迅速化には、固体試料を溶解することなく、直接分析することが有効と言える。

このような中、レーザー照射により固体試料を気化させるレーザーアブレーション (LA) と ICP-MS とを組み合わせた方法 (LA / ICP-MS) が、固体試料のための高感度な直接分析法として期待されている²⁻⁴⁾。しかし LA / ICP-MS では、LA による試料微粒子の生成量が一定でなく、プラズマへの導入量の変動するという難点がある。このため、本分析法は定量の際に分析対象試料の組成に近い固体の標準試料を必要とし、新材料など固体標準試料が入手できない場合には適用が困難である。それに対して、標準溶液を用いる定量は溶液調製が簡便であり、マトリックスが複雑でも柔軟に対応できるという特長がある。標準溶液を LA / ICP-MS の定量においても使用できれば、本分析法の適用範囲が広がるものと期待できる。

本研究では、水中で固体試料にレーザー光を照射することにより、試料を直接溶液化する方法を検討した。作成した試料溶液を ICP-MS に導入し、標準溶液で定量したところ、元素間で選択的な蒸発挙動がやや認められるものの、鉄鋼試料中の微量不純物元素を精度よく定量できた。

2. 実 験

2.1 装置

ICP 質量分析計は、セイコーインスツルメンツ製 SPQ 6500 を用いた。LA 用のレーザーには、Spectron Laser Systems 製 SL402 (パルス発振型 Nd : YAG, 波長 1064 nm) を使用し、Q スイッチモードで操

* 環境・生命未来工学科

作した。Table 1 にそれぞれの装置の操作条件を示す。

水中で試料にレーザー光を照射するために試作したサンプリングセルを Fig. 1 に示す。材質はアクリルで、内容積は約 10 ml である。セルの底面には、セルを試料表面に密着させたときに気密性が保てるよう O-リングを用いた。また、セルの上面にはレーザー光透過用の窓として顕微鏡用のスライドガラスを張り付け、側面には水を導入・排出するためのガラス管（内径 4 mm）とバルブを取り付けた。

2.2 操作

試料のレーザー照射面を清浄にした後、サンプリングセルの底面に密着させた状態で、コンピュータ制御可能な X-Y-Z ステージ（Aerotech 製 Unidex 11）上に置いた。セル側面の下側のガラス管からペリスタポンプで水を送り、セル内を十分に洗浄した。その後、セル内に水を満ちし、バルブを閉じた。X-Y-Z ステージを Fig. 1 の円内の点線のようにスキャンさせながら、10 分間試料にレーザー光を照射した。レーザー照射後、得られた試料溶液を 20 ml メスフラスコに移した。セル内を少量の水で 2 回洗浄し、洗液をメスフラスコに加えた後、水で定容した。この試料溶液を ICP-MS に導入し、予め調製しておいた標準溶液で作成した検量線により目的元素を定量した。

2.3 試薬および試料

各目的元素の標準溶液は、原子吸光分析用の標準液（ナカライテスク製、1 mg/ml）を 0.1 mol/l 硝酸で適宜希釈して調製した。その他の試薬は、特に断らない限り特級（ナカライテスク製）を用いた。水は、蒸留・イオン交換の後、ミリポア製 Milli-Q 純水製造装置により精製したものを用了。

日本鉄鋼協会の鉄鋼標準試料である微量元素シリーズ（JSS168-1～JSS175-1）を本法の特性評価に用いた。また、鉄鋼標準試料である肌焼き鋼シリーズ（JSS512-6, JSS513-6, JSS514-6）を定量分析用の試料として使用した。いずれの試料も、レーザー照射面をエメリーペーパー（#240, #600, #1200）で研磨した後、エタノール中で 10 分間超音波洗浄した。

3. 結果及び考察

3.1 溶液中の試料の形態観察

気相中の LA では、レーザー照射により試料は微粒子を形成することが知られている⁶⁾。液中 LA においても粒子の状態で存在すると考えられるが、液中 LA についての検

Table 1 Operating conditions for instruments

ICP mass spectrometer	
Gas flow rate	
Outer	16 l/min
Intermediate	0.7 l/min
Carrier	1.0 l/min
Sampling depth	12 mm
RF power	1.2 kW
Laser ablation system	
Operating mode	Q-switched mode
Wavelength	1064 nm
Pulse energy	100 mJ
Pulse rate	5 Hz
Irradiation time	600 s

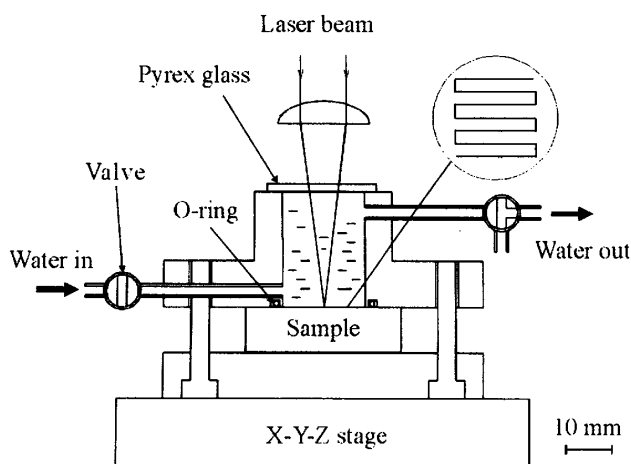


Fig. 1 Sampling cell

討が少ない⁵⁾ことから、形態観察を行った。溶液中の試料粒子を電子顕微鏡で観察するため、LA 後の試料溶液を遠心分離し、炭素を蒸着させた銅グリッドに粒子を捕集した^{7,8)}。その後、透過型電子顕微鏡（日立製作所製 H-800）で観察した。溶液中の試料は直径 10~20 nm の球状の粒子を形成しており、気相中の LA によって生成されたもの⁶⁾とほぼ同様であった。溶液中の粒子が極めて微細であることから、液中 LA によって作成した溶液を直接 ICP に導入しても、目的元素のイオン化が可能であると考えられた。

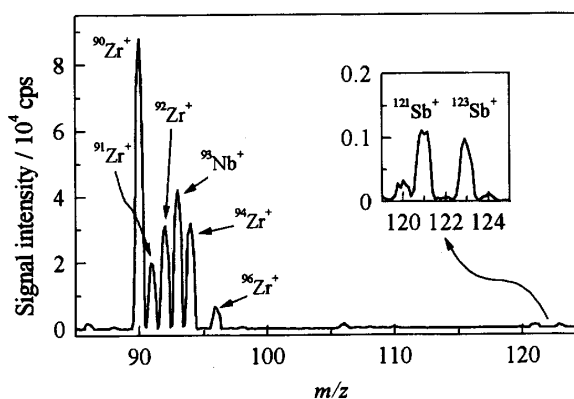


Fig. 2 Mass spectrum for JSS172-1

3.2 質量スペクトル

試料に鉄鋼標準試料 JSS172-1 を用いて液中 LA により作成した溶液の質量スペクトルを Fig. 3 に示す。試料中の微量元素である Zr (90 $\mu\text{g/g}$), Nb (530 $\mu\text{g/g}$) 及び Sb (19 $\mu\text{g/g}$) のピークを明瞭に確認できた。また、安定同位体が複数ある Zr 及び Sb については、ピークの強度比が存在比とほぼ一致した。

3.3 試料溶液の安定性

液中 LA により作成した試料溶液中で、試料は微粒子の状態で存在するため、粒子の容器内壁への吸着などによる信号強度の低下や測定精度の劣化が懸念される。そこで、作成した試料溶液を定容直後及び 2 日後、5 日後に ICP-MS で測定し、経時的な変化を調べた。その結果を Table 2 に示す。信号強度の再現性は、相対標準偏差 (RSD) で 14~23% であったが、これは ICP-MS そのものの測定精度の影響も大きいので、5 日間程度であればかなり安定していると思われる。なお、作成溶液を 10% 硝酸酸性にしたものについても同様に検討したが、測定精度は酸無添加の場合とほぼ同程度であった。このため、試料溶液への酸の添加は特に必要ないと言える。一方、Fe を内標準として目的元素と $^{57}\text{Fe}^+$ との強度比をとれば、いずれの目的元素も精度を改善できることが分かった。

3.4 選択的蒸発の影響

微量元素シリーズ (JSS168-1~JSS175-1) にレーザー光を照射して試料溶液を作成し、鉄鋼試料中

Table 2 Stability of sample solution

	Signal intensity / 10^2 cps			RSD, %
	Immediately	2 days after	5 days after	
Cr	4500	4600	5760	14.0
	(1.11)	(1.05)	(1.03)	(3.65)
Ni	3890	4590	6030	22.6
	(0.96)	(1.05)	(1.08)	(6.22)
Sn	25	25	33	16.7
	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(4.22)
Mo	270	250	380	23.3
	(0.07)	(0.06)	(0.07)	(10.3)

Values in parentheses were obtained with internal standard method.

の目的元素の信号強度と含有率との関係を調べた。その結果を Sb, Co 及び Mo を例に Fig. 4 に示す。いずれの元素も、マトリックスである $^{57}\text{Fe}^+$ を内標準とすれば、信号強度と含有率との関係には良い直線性が得られた。しかし、比較のために示した標準溶液による検量線に比べると直線の傾きに差が見られ、その差は沸点に依存する傾向が認められた。気相の LA において元素間で選択的な蒸発が生ずることが報告されている^{6,9,10)} ことから、液中の LA 過程でも同様な現象が起きていると考えられる。

標準溶液を用いて定量するには、この選択的な蒸発を補正する必要があるため、液中 LA により作成した試料溶液の直線の傾きと標準溶液によるものとの比を求め、これを液中 LA 時の各元素における選択的蒸発の程度を表す係数 (SVF: Selective Vaporization Factor) とした。各元素の沸点に対して SVF をプロットしたものを Fig. 5 に示す。SVF と各元素の沸点の関係は一次式で近似できるため、この式から予め SVF を求めておけば目的元素を定量する際の選択的蒸発の補正に有効であると考えられた。

3.5 肌焼き鋼の分析

本法を肌焼き鋼シリーズ (JSS512-6, 513-6 及び 514-6) 中の微量元素の定量に応用した。Cr, Ni, Mo について、SVF で選択的蒸発を補正して得られた定量結果を Table 3 に示す。分析は 3 回行い、平均値をとった。SVF を用いて選択的な蒸発を補正することにより、いずれの元素についても正確さ・精度ともに良好な結果を得ることができた。

4. 結 言

本研究では、液中 LA / ICP-MS の特性を評価するとともに、鉄鋼中の微量元素定量への適用を試みた。液中 LA では、試料は溶液中で微粒子の状態で存在するものの、容器内壁などへの粒子の吸着による試料溶液の劣化は特に認められなかった。ま

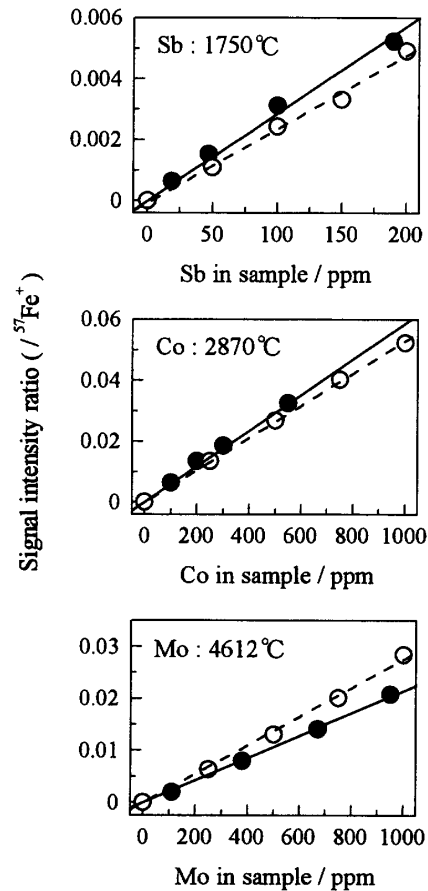


Fig. 3 Relationship between analyte concentrations and signal intensities
 ● : Standard steels
 ○ : Standard solutions

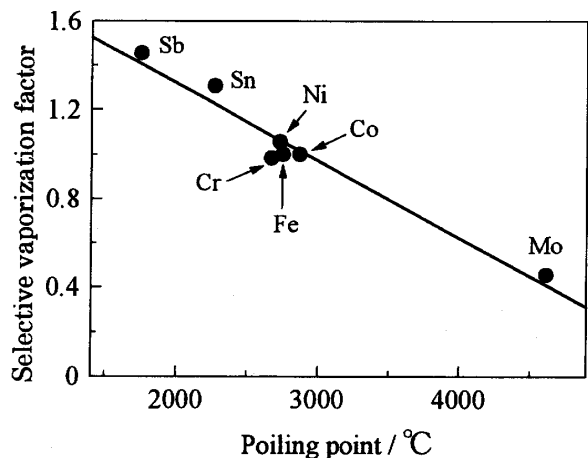


Fig. 4 Relationship between boiling points of analytes and SVF

Table 3 Determination of Cr, Ni and Mo in case hardening steel (n=3)

Sample	Cr, %		Ni, %		Mo, %	
	Certified	Determined	Certified	Determined	Certified	Determined
JSS 512-6	0.039	0.040 ± 0.001	0.023	0.025 ± 0.001	0.008	0.008 ± 0.000 ₁
JSS 513-6	1.12	1.24 ± 0.01	0.019	0.021 ± 0.000 ₂	0.005	0.006 ± 0.000 ₃
JSS 514-6	1.02	1.03 ± 0.04	0.020	0.021 ± 0.001	2.10	2.20 ± 0.08

た、気相中での LA と同様に元素間で選択的な蒸発が起こったが、係数によって補正すれば鉄鋼試料中の微量元素を良好な正確さ及び精度で直接定量することができた。本法は、ファインセラミックス焼結体など酸に溶解しにくく、また固体標準試料の入手が困難な試料の迅速な分析に特に有用であると言える。

文 献

- 1) Montaser 編, 久保田正明監訳: 誘導結合プラズマ質量分析法, 化学工業日報社, 東京, 524 (2000).
- 2) J. S. Becker: *Spectrochim. Acta*, 57B, 1805 (2002).
- 3) D. Günther, S. E. Jackson and H. P. Longerich: *Spectrochim. Acta*, 54B, 381 (1999).
- 4) S. F. Durrant: *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1385 (1999).
- 5) J. Neddersen, G. Chumannov and T. M. Cotton: *Appl. Spectrosc.*, 47, 1959 (1993).
- 6) 望月 正, 坂下明子, 辻 猛志, 岩田英夫, 石橋耀一, 郡司直樹: 鉄と鋼, 77, 1851 (1991).
- 7) T. Nomizu and A. Mizuike: *Microchim. Acta* [Wien], 1986 I, 65.
- 8) T. Nomizu, K. Goto and A. Mizuike: *Anal. Chem.*, 60, 2653 (1988).
- 9) 望月 正: まてりあ, 33, 325 (1994).
- 10) T. Mochizuki, A. Sakasita, T. Tsuji, H. Iwata, Y. Ishibashi and N. Gunji: *Anal. Sci.*, 7, 479 (1991).

(平成 15 年 12 月 5 日受理)