報 文

誘導結合プラズマ質量分析法による固体試料直接定量分析のための新しいレーザーアブレーションシステムの開発

石田 智治^{®1}, 秋吉 孝則², 坂下 明子³, 城代 哲史⁴,
藤本 京子¹, 千 野 淳⁴

誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 装置を用いた金属材料の高感度な直接分析を目的として, 新たなレーザーアブレーション (LA) システムを開発した. 装置は繰り返し周波数の高い Q スイッチレーザーと, 試料表面の適切な大きさの領域に対して隙間なくビームの集光スポットを走査させるための 2 枚のスクランミラーを基本構成とする. この方法で, 同一領域に対してレーザー照射を何度も繰り返すことにより, 気化微粒子の選択蒸発を解消した. 0.6 W の平均出力で鉄鋼試料にレーザーを照射し, 生成微粒子を ICP-MS に導入した場合に検出される Fe のイオン強度とその変動は, 500 µg/ml の鉄鋼溶解試料を噴霧法で導入した場合とほぼ同等のレベルであった. NIST 製の鉄鋼認証標準物質を用い, 開発した LA-ICP-MS の分析特性を溶液 ICP-MS と比較した. ほとんどの元素について, Fe とのイオン強度比と濃度の相関係数は 0.99 以上であり, 繰り返しの分析精度も良好であった. 開発した LA-ICP-MS では, 高純度鉄中の ppm レベルの含有成分をおおむね 3% 以下の相対標準偏差で分析することができ, 多くの元素について検出下限は数十 ppb 以下であった.

1 緒 言

スパーク放電発光分析法や蛍光 X 線分析法は, 固体試料を直接分析できる迅速分析法であることから, 金属の製造プロセスにおけるルーチン分析法として広く利用されている. しかしながら, これらの分析手法は極微量元素の分析には感度が不足しており, より高感度に分析を行う場合には誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 法や電気加熱原子吸光法が用いられる. これらの高感度な分析方法は溶液試料を対象としており, 固体試料を溶解させる必要があることから分析所要時間が長い. 製造現場において必要とされる感度と迅速性の両ニーズを満たすには, 新たな固体直接分析シーズの開発が求められている.

これに対してレーザー気化技術 (LA) と ICP-MS を組み合わせた LA-ICP-MS は, 試料の溶液化が不要な極微量元素の分析法としての有効性が広く証明されており, Gray¹⁾の研究の後, 数多くの報告がなされてきた. 例えば,

Pearce らは標準元素を添加することにより炭酸塩の定量分析に成功し²⁾, Leloup らはパルスエネルギーの安定性を向上させることでウラン中の不純物測定 of 正確さを改善させた³⁾. 近年では, Guillon らが気化微粒子の粒径に着目し, 生成させた微粒子の大きさと組成の不均一性の相関について研究を行っている⁴⁾. また, 平田らはレーザーの照射方法や大径粒子除去用のチャンバーの開発, あるいはイオン検出器の感応速度の補正など, LA-ICP-MS の各工程において様々な改良を加えることにより, 微量元素分析の精度・感度を改善した⁵⁾. 鉄鋼試料への適用例としては, 林らが減圧ヘリウム ICP-MS を利用した多元素同時分析を行い, 通常の大気圧 LA-ICP-MS に対する優位性を見いだした⁶⁾. その他, 最近短波長レーザーを利用した LA の有効性について数多くの報告がなされている^{7)~10)}. しかしながら, これらの方法を鉄鋼試料中 µg/g (ppm) 以下の極微量成分の分析に応用した例はほとんどない.

LA-ICP-MS を定量分析として利用するには, 大きく分けて二つの問題がある. 1 つはレーザー気化により生成した微粒子と母材試料とで化学組成が異なる選択蒸発の問題である¹¹⁾. 一定の加熱条件の下では, 各元素が固有の融点・沸点を持つために熱特性の異なる元素の気化速度を等しくすることは困難で, 選択蒸発が生じることになる. 2 つ目は生成微粒子量の問題であり, 従来の LA 装置では粒子の絶対量が少ないことに加え, 生成量の変動が大きかつ

¹ JFE スチール株式会社スチール研究所: 260-0835 千葉県千葉市中央区川崎町 1

² 現在所属 日本鉄鋼連盟標準化センター事務局: 103-0025 東京都中央区日本橋茅場町 3-2-10

³ JFE テクノリサーチ株式会社分析・評価事業部京浜事業所: 210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1

⁴ JFE スチール株式会社スチール研究所: 210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田 1-1

Fig. 1 Schematic diagram of the developed LA system

たり間欠的なものとなったりする。このため、溶液試料を導入した場合と同等の精度・正確さを得ることは難しい。

溶液を対象とした ICP-MS においては、溶媒や分解酸に起因する多種の分子イオンや不純物イオンが分析元素の定量を妨害する場合が多く、分析の信頼性を低下させる。したがって、LA により生成される微粒子の組成が母材と等しく、かつ、噴霧溶液と同程度の量と安定性を有していれば、LA-ICP-MS の分析結果は溶液の ICP-MS よりも更に信頼性の高いものと成り得る。

今回、元素の選択蒸発を解消し、適切な量の粒子を安定してプラズマに供給できる新しい LA 技術を開発したので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

レーザー気化装置：装置の概要を Fig. 1 に示す。レーザーは 50 kHz のパルス周波数において、最大 10 W の平均出力で発振できる Q スイッチタイプの Nd : YVO₄ レーザー（波長 1064 nm, T40-Z20-106Q: スペクトラフィジックス製）を用いた。レーザーの平均出力は、レーザー内部のレーザーダイオードに対する印加電流と、試料位置におけるパワーメーター（TPM300CE: Gentec-EO 製）の測定値をもとに制御を行った。レーザーの照射光学系は、ビームエキパンダーと 2 枚のガルバノミラー（M2S: GSI ルモニクス製）、及び集光レンズで構成されており、レーザーのスポット径が 50 μm 以下となる条件に調整した。アブレーション用のセルは同軸の二重管構造であり、レーザー光の入射側には透過用の石英窓を設置し、反対側は開口部とした。気化微粒子搬送用の Ar ガスは内管の窓側から導入し、外管の開口部から搬出する機構になっている。開口部には O-ring を介して試料をセットした。このため試料表面は平滑であることが必要となる。本装置における試料の設置手順は、スパーク発光分光計の場合と同様である。

Table 1 Apparatus and analytical conditions for the developed LA-ICP-MS

Laser ablation	
Laser	Nd ; YVO ₄
Wavelength	1064 nm
Average power	0.6 W
Pulse frequency	10 kHz
Pulse width	10 ns
Beam expander	×5
Focal length	100 mm
Spot diameter	50 μm
X-scan length	2.0 mm
Y-scan length	2.2 mm
X-scan frequency	43 Hz
Y-scan frequency	2.5 Hz
Ar flow	1.0 l/min
Diameter of O-ring	22 mm
ICP	
Coolant gas flow	12 l/min
Auxiliary gas flow	1.0 l/min
RF power	1.4 kW
Carrier gas flow (for solution analysis)	0.4 l/min
Mass spectrometer	
Dwell time	10 ms/channel
Channels per mass	3
Sweeps	100
Pre laser radiation	120 s
Cleaning	30 s
Monitor for tuning	
Solution-ICP-MS	In (1 ppb)
LA-ICP-MS	Co (NIST 1765)

ICP-MS: ICP-MS は VG PQ ExCell（サーモジャーレルアッシュ製）を用いた。LA 試料の分析時には NIST SRM 1765（低合金鋼, Co = 0.006% - 参考値）を用い、⁵⁹Co を利用して感度調整を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 LA-ICP-MS 測定 試料表面は A60 のベルトで研磨した。レーザーの予備照射を 120 秒、1 元素当たりのトータル積分時間を 3 秒、分析終了後に多量の Ar ガスを配管内にバージすることによるクリーニングの時間を 30 秒に設定した。LA-ICP-MS の分析性能は鉄鋼認証標準物質 NIST SRM 1765, 1766, 1767 を用いて調査した。分析条件を Table 1 に示す。

2.2.2 試料溶液の調製 NIST SRM 2165, 2166, 2167 を 7 M 硝酸を用いて溶解し、500 μg/ml に調製した。LA-ICP-MS の検討に用いた NIST 1765 シリーズと 2165 シリーズはそれぞれ同じロットから作製されたものである。そこで、この溶液を ICP-MS で分析し、LA-ICP-MS の分析結果と比較することで、両手法の分析特性の類似・相違を明らかにした。なお、溶液測定時の分析精度は、同一溶液をオートサンプラーを用いて繰り返し測定して求めた。

2.2.3 気化微粒子の調査 LA 性能を調査するため、

Cu 基合金 NIST SRM 1107, 1110, 1276a (NIST 製), 及びステンレス合金 JSS CRM 651-8, 652-8 を用いた。各試料について 120 秒の予備照射を行った後, 1800 秒×4 か所の合計 7200 秒間レーザー気化を行った。生成した微粒子は内径 4 mmΦ のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 管を用いて 1.0 l/min の Ar ガスで搬送し, 2 m 先で指抜き型フィルター (R88: ADVANTEC 東洋製) で捕集した。捕集した微粒子をフィルターごと酸に浸漬させて溶解し, 汙過操作でフィルターを除去した後, 内標準元素として Y を添加し, 100 ml に定容した。溶液中の各元素濃度を ICP 発光分光法 (ICP-AES) で定量した。微粒子の捕集操作を含めた再現性を確認するため, 1 試料について 4 回の微粒子捕集・組成分析を行った。微粒子を捕集する際に汙過漏れが発生していないことは, フィルター通過後の Ar ガスを ICP-MS に直接導入・分析して確認した。

3 LA における選択蒸発の要因と均一化に関する実験理論

試料に照射するレーザーの出力がブレイクダウンを引き起こすほど大きくない場合, レーザーのエネルギーは熱エネルギーに変換する。熱特性は元素ごとに異なるため, 気化された物質の組成は元の試料の組成と同じにはならない。この不均一性は不可避な現象であるが, もしも試料の同じ領域に対して熱の照射が繰り返された場合には, この不均一性は徐々に解消されることになる。

ここで, 単純化のために

- 1) 加熱される領域は, 縁部 (レーザー照射の際に発生した蒸気の圧力のためにクレーター周囲に形成される, 溶融部が堆積した領域) の影響を無視できるほど十分に大きい。
- 2) レーザー照射中は, 時間的・場所的に均一に熱エネルギーが照射される。

とする。

試料は, 初めは元素 X_s とマトリックス元素 m から構成される。

$C_x(0)$ は X の固体中の初期濃度とする。

$$C_x(0) = X_0/V_0 \quad (1)$$

ここで, V_0 は固体中の熱影響部 (= 蒸発部 V_v + 溶融部 V_m) で, X_0 は V_0 中の分析成分 X の量である。

1 回目の照射で蒸発部と溶融部が生じる。すなわち, X_0 は X_v と X_m とに分かれる。ここで X_v は蒸発部 V_v 中の分析成分 X の量, X_m は溶融部 V_m 中の分析成分 X の量である。

X_v/V_v の値は選択蒸発のために $C_x(0)$ と異なる。ここで, 不均一さの程度を示す蒸発係数 f を定義する。

$$f = (X_v/V_v)/(X_0/V_0) \quad (2)$$

元の量から蒸発した量の差が溶融部に残る。よって

$$X_m = X_0 - X_v = X_0(1 - fV_v/V_0) \quad (3)$$

与えられる熱エネルギーは一定であり, 2 回目のレーザー照射でも 1 回目と同じ量が熱影響を受ける。すなわち, 1 回目のレーザー照射で残った溶融部 V_m と熱影響を受けなかった母材の V_v が新たな熱影響を受ける。

帰納法により, $n+1$ 回目のレーザー照射により影響を受ける元素 X の量は以下で示される。

$$\begin{aligned} X_0(n+1) &= X_0(1 - fV_v/V_0)^n + X_0V_v/V_0 \sum_{k=0}^{n-1} (1 - fV_v/V_0)^k \\ &= X_0(1 - fV_v/V_0)^n + X_0V_v/V_0 \{1 - (1 - fV_v/V_0)^n\} / (fV_v/V_0) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} X_v(n+1) &= fX_0(n+1)V_v/V_0 \\ &= X_0(1 - fV_v/V_0)^n fV_v/V_0 + X_0V_v/V_0 \{1 - (1 - fV_v/V_0)^n\} \end{aligned} \quad (5)$$

$|1 - fV_v/V_0| = |1 - X_v/X_0| < 1$ なので $(1 - fV_v/V_0)^n$ は n が大きくなると 0 に近づくため, $X_v(n+1)$ は X_0V_v/V_0 に近似できることになり, 選択蒸発係数の f は熱照射が繰り返されるに従い, しだいに 1 に収束する。

以上の計算は, レーザー照射で残存した溶融部と熱影響を受けなかった母材が混在した領域が, 次のレーザー照射を受けることによって初めて成立する。よって, 試料表面に対して点状あるいは線状にレーザー照射を繰り返した場合には, 気化で発生した蒸気圧により溶融部のほとんどはクレーター周囲に堆積してしまう。このとき, 溶融部と母材の混在領域はほとんど生じず, 上の計算は成立しない。これに対して, レーザーのスポットを 2 次元にスキャンさせ, 面状に隙間なくレーザー照射を行った場合には, その面内はすべて溶融部と母材の混在領域となる。面状のクレーターの周囲にも溶融部は存在するが, レーザーのスポット径に対して十分に広い範囲をスキャンさせることにより, 溶融部が堆積した縁部の影響は実質的に無視でき, 上の計算が成立する。

一方, あらゆる物質が気化されるためには, 加熱スポットが 6000 K 以上の十分な高温状態となる必要がある。温度が低いと, レーザーが繰り返し照射された後に照射表面は気化しない成分に覆われ, 最終的にはアブレーションがなされない状態に至る。

以上のことから, 適切な出力のパルスレーザーを, 十分に広い領域に隙間なくかつ繰り返し照射することにより, LA における選択蒸発を解消することが可能となると考え

Table 2 Amounts of ablated particles and ion intensity ratios to matrix element

Sample (Cu-alloy)	Amount/ μg	Ion intensity ratio to matrix	Zn		Ni		Mn	
			Mean	Standard deviation ^{c)}	Mean	Standard deviation ^{c)}	Mean	Standard deviation ^{c)}
NIST 1107	4325	Proposed method	0.613	0.002	0.0016	0.00006		
		Certified value ^{a)}	0.609		0.0016			
		dissolved solution ^{b)}	0.608		0.0016			
NIST 1110	2225	Proposed method	0.181	0.001				
		Certified value ^{a)}	0.180					
		dissolved solution ^{b)}	0.181					
NIST 1276a	2575	Proposed method			0.455	0.0004	0.0149	0.0001
		Certified value ^{a)}			0.456		0.0150	
		dissolved solution ^{b)}			0.454		0.0149	

Sample (Stainless steel)	Amount/ μg	Ion intensity ratio to matrix	Mo		Ni		Mn	
			Mean	Standard deviation ^{c)}	Mean	Standard deviation ^{c)}	Mean	Standard deviation ^{c)}
JSS651-8	2513	Proposed method	0.0024	0.00004	0.148	0.0005	0.0258	0.0001
		Certified value ^{a)}	0.0023		0.148		0.0253	
		dissolved solution ^{b)}	0.0024		0.148		0.0254	
JSS652-8	2625	Proposed method	0.0297	0.0009	0.164	0.002	0.0261	0.0004
		Certified value ^{a)}	0.0316		0.166		0.0259	
		dissolved solution ^{b)}	0.0304		0.164		0.0257	

Samples were ablated in 7200 seconds after 30 seconds of pre-ablation. a) Ratios to matrix calculated by certified values. b) Ratios to matrix of dissolved solution. c) $n = 4$

た。熱伝導のシミュレーションの結果、鉄鋼材料に対する適切なレーザー出力とは、パルス幅を 10 ns とした場合に数 MW/mm^2 程度と見積もることができた。また、試料表面におけるレーザーの集光面積を $50 \mu\text{m}\Phi$ とした場合、1 mm 四方以上の領域に対してレーザー照射を行えば、気化される領域に対して縁部にはみ出る領域が 5% 以下となり、十分に広い領域と考えることができる。

4 結果及び考察

4.1 気化微粒子の組成と量

2.2.3 の方法で LA により生成した微粒子の化学組成を分析した結果を Table 2 に示す。気化微粒子の組成が選択蒸発の影響を受けていないことを確認するため、分析元素のマトリックス元素に対する強度比 (Cu 基合金では Cu, ステンレス鋼では Fe との比) を算出した。ここで、各元素を粒子中の濃度で示していないのは、生成・捕集した微粒子の全量が正確には把握できないためである。分析結果の正確さを検証するため、認証値から算出した計算値と、固体試料から採取した切り粉を溶液化して同様に分析した結果を、併せて Table 2 に示す。本法による各元素とマトリックス元素の強度比は、Cu 基合金、ステンレス鋼ともに認証値からの算出結果及び溶液化試料の分析結果とよく一致した。沸点の差が与える影響について、例えば、Cu 基合金では Cu と Zn の沸点差は約 1700 K あるが、化学組成の分析結果は認証値からの計算値とよく一致してい

Fig. 2 Intensity-time profile of ^{57}Fe measured by the developed LA-ICP-MS compared with solution ICP-MS

る。同じくステンレス鋼では Fe と Mo の沸点差が約 1900 K と最も大きく、微粒子の化学組成も認証値からの計算値との誤差が約 6% と比較的大きい。しなしながら、切り粉試料の分析結果とは分析誤差の範囲で一致しており、選択蒸発が生じているとはいえない。また、微粒子の生成・捕集工程を含めて独立に 4 回行った繰り返しの分析結果も極めて高精度であり、開発した LA 装置は選択蒸発のない微粒子を生成していると判断できる。

一方、捕集した微粒子の重量から微粒子生成の速度を算出すると、およそ $0.3 \sim 0.6 \mu\text{g}/\text{s}$ となる。ICP-MS におけ

Fig. 3 Correlation between contents and intensity ratios of each elements to ^{57}Fe
 ●: LA-ICP-MS; □: Solution ICP-MS

る溶液試料はマトリックス濃度を 0.05% (= 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 以下に調製するのが一般的である。噴霧速度を 1 ml/min, 噴霧液のプラズマへの導入効率を 3% とした場合, 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液中の溶質がプラズマに到達する速度は 0.25

$\mu\text{g}/\text{s}$ と見積もられる。すなわち, LA 法により生成した微粒子がプラズマに搬送される量は, 溶液法と同等もしくはそれ以上であり, 生成微粒子量の不足の問題はないものと考えられる。

Table 3 Correlation coefficient and relative standard deviation (RSD) by LA-ICP-MS and solution ICP-MS

Analytical species	Correlation coefficient		RSD, % ($n = 5$)	
	LA	solution	LA	solution
¹¹ B	0.9993	0.3940	3.4	5.5
²⁷ Al	0.9905	0.9942	7.1	0.9
²⁹ Si	0.9991	0.9388	8.7	67
³¹ P	0.9240	0.9888	2.6	6.4
⁴⁷ Ti	1.0000	0.9981	1.6	2.8
⁵¹ V	1.0000	0.9994	0.7	0.6
⁵² Cr	1.0000	0.9969	0.6	1.7
⁵⁵ Mn	0.9999	1.0000	0.7	0.3
⁵⁹ Co	0.9969	0.9996	0.4	0.3
⁶⁰ Ni	0.9993	0.9993	0.5	0.9
⁶⁵ Cu	1.0000	0.9998	0.8	0.5
⁷⁵ As	0.9992	0.9998	1.2	0.7
⁹³ Nb	0.9941	0.9867	1.5	1.8
⁹⁵ Mo	1.0000	0.9990	0.9	1.5
¹¹⁸ Sn	0.9999	0.9998	1.6	3.4
¹²¹ Sb	0.9892	0.9919	1.8	3.8
²⁰⁸ Pb	0.9994	0.9974	1.7	3.6

4・2 LA-ICP-MS の鉄鋼分析への適用

4・2・1 イオン強度の安定性調査 本法による ⁵⁷Fe イオン強度の経時変化を、溶液分析の結果と比較して Fig. 2 に示す。各データは、⁵⁷Fe のイオン強度を 10 ms 積分し、25 ms ごとに採取した。レーザースポットの走査条件が適切でない場合には強度の変動やうねりが大きくなったが、位置制御能の高いガルバノミラー及び制御システムの利用や、走査速度などの条件を最適化することにより LA-ICP-MS におけるイオン強度のばらつきは相対標準偏差 (RSD) で 2.4% となり、溶液法とはほぼ同等の安定性が得られた。

測定元素については、例えば比較的濃度の高い Cr 510 ppm の試料では ⁵²Cr のイオン強度は 1.0×10^7 cps 程度で、RSD は 4.2% であった。また、低含有量の測定例として、Pb 3 ppm の試料の場合には ²⁰⁸Pb イオン強度で 1.7×10^4 cps, RSD 3.9% が得られた。なお、⁵⁷Fe とのイオン強度比では RSD で 0.8% (⁵²Cr), 1.2% (²⁰⁸Pb) といずれも改善が認められた。

4・2・2 LA 法の基本分析特性 LA-ICP-MS では NIST 1765, 1766, 1767 を、溶液 ICP-MS では NIST 2165, 2166, 2167 (NIST 1765～1767 と同組成の切り粉試料) を用いて、各元素の濃度とイオンとの強度比 (⁵⁷Fe とのイオン強度比) の相関を調査した。結果の一例を Fig. 3 に、相関係数を Table 3 に、それぞれ示す。LA 法では空試験値として Ar ガスのイオン強度を用い、分析元素及び ⁵⁷Fe のイオン強度比からそれぞれの Ar ガスのイオン強度を差し引いた後に、強度比を求めた。

B については、LA 法では濃度とイオン強度比の相関が良好で、ほぼ原点を通る直線関係が得られたが、溶液法で

Table 4 Analytical results of NIST SRM samples by LA-ICP-MS (ppm)

Element		NIST 1765	NIST 1766	NIST 1767
B	cert. value	9	4	10
	anal. value	9.1	3.9	10 ^{a)}
	stand. dev.	0.3	0.1	0.4
Al	cert. value	(60) ^{c)}	120	40
	anal. value	69	120 ^{a)}	43
	stand. dev.	6	3	1
Si	cert. value	40	100	260
	anal. value	47	99	260 ^{a)}
	stand. dev.	2	16	15
P	cert. value	52	20 (12) ^{b)}	31
	anal. value	52 ^{a)}	9	34
	stand. dev.	1.0	0.3	0.6
Ti	cert. value	55	5	110
	anal. value	55	5.1	110 ^{a)}
	stand. dev.	0.95	0.1	1.3
V	cert. value	40	90	330
	anal. value	40	89	330 ^{a)}
	stand. dev.	0.4	0.5	2.3
Cr	cert. value	510	240	15
	anal. value	510 ^{a)}	237	12
	stand. dev.	3.9	1.1	0.1
Mn	cert. value	1440	670	220
	anal. value	1440 ^{a)}	670	234
	stand. dev.	12.6	1.8	2.3
Co	cert. value	12	20	50
	anal. value	12	22	50 ^{a)}
	stand. dev.	0.02	0.09	0.3
Ni	cert. value	1540	210	20
	anal. value	1540 ^{a)}	213	21
	stand. dev.	4.1	2.3	0.1
Cu	cert. value	13	150	14
	anal. value	13	150 ^{a)}	13
	stand. dev.	0.1	1.5	0.1
As	cert. value	10	35	5
	anal. value	8.8	35 ^{a)}	4.6
	stand. dev.	0.07	0.6	0.05
Nb	cert. value	4	50	100
	anal. value	3.9	56	100 ^{a)}
	stand. dev.	0.1	0.7	1.0
Mo	cert. value	50	35	200
	anal. value	48	32	200 ^{a)}
	stand. dev.	0.2	0.2	3.2
Sn	cert. value	20	10	60
	anal. value	19	8.5	60 ^{a)}
	stand. dev.	0.3	0.2	0.8
Sb	cert. value	10	5	20
	anal. value	9.4	6.1	20 ^{a)}
	stand. dev.	0.1	0.1	0.3
Pb	cert. value	3	30	(<1) ^{c)}
	anal. value	3.7	30 ^{a)}	0.9
	stand. dev.	0.05	0.6	0.02

a) Calibration point, b) Value in parentheses is that of NIST 1766 (the same lot as 1766), c) Not certified but informed value

は濃度とイオン強度比が一部逆転してしまっている。これは試料調製時の汚染の影響と考えられ、分解酸や環境などからの汚染が懸念される元素については、LA 法の優位性が顕著であることが確認された。Si も濃度とイオン強度比の相関が悪く、溶液 ICP-MS により鋼中の微量 Si を分析することは困難であった。

Table 5 Analytical results of low alloy steel and high purity iron obtained by LA-ICP-MS

Sample	Element	Analytical value/ ppm	Standard deviation ^{a)} / ppm	Certified or non-certified value
JSS 1000-1	B	0.15	0.013	0.2 ^{c)}
	P	4.5	0.085	4.3 ^{b)}
	V	0.14	0.011	<0.3 ^{c)}
	Cu	15.5	0.4	15.4 ^{b)}
	Nb	0.083	0.004	<0.5 ^{c)}
	Co	2.3	0.078	2.2 ^{b)}
	Sb	0.008	0.002	<0.2 ^{c)}
	Pb	0.039	0.005	<0.1 ^{c)}
MAIRON-UHP	B	0.29	0.08	
	P	1.5	0.1	
	V	0.011	0.001	
	Cu	0.73	0.04	
	Nb	0.004	0.0009	
	Co	0.27	0.03	
	Sb	0.002	0.0004	
	Pb	0.17	0.005	

a) $n = 5$, b) Certified value, c) Not certified but informed value

P については LA 法における NIST 1766 の試料 ($P = 20$ ppm) のプロットが原点を通る直線関係から外れているように思われる。P は、NIST 1766 と NIST 2166 が同じ素材から作製されたにもかかわらず認証値が大きく異なり、今回の分析ではむしろ 2166 の値 (12 ppm) に近い結果が得られた。溶液法の P は空試験値としての酸溶液のイオン強度が鉄鋼試料を溶解させた溶液のものよりも高くなってしまったため、酸溶液のイオン強度を差し引かないイオン強度比を縦軸とした。濃度とイオン強度比の相関は良好であるが、 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}$ に起因すると思われる大きなバックグラウンド強度の影響のため、微量の P を溶液 ICP-MS で分析するには注意が必要である。

Cr, Ni のような金属元素では、濃度とイオン強度比の相関は両分析手法とも良好であった。よって、微量の金属成分も LA 法で高感度に分析できることが分かる。また、酸難溶性の化合物を形成しやすい Al や Ti, 溶解試料が加水分解しやすい Nb などの元素についても LA 法で良好な結果が得られたことから、固体試料を容易に気化・導入できる LA 法による分析が有効であると考えられる。

その他の元素についても、濃度との相関や繰り返し精度、 S/B (シグナル/バックグラウンド) 比は、溶液法と同等もしくはそれ以上に良好な結果が得られており、LA 法の有する優れた分析特性が確認された。As や Sb, Pb などのいわゆる有害成分は、鉄鋼材料においても今後の分析ニーズが高まる可能性があり、溶液法と比較して分析時間の極めて短い LA 法は、更に活躍の場が広がるものと考えられる。

4・2・3 定量性と分析精度の評価 Table 4 には、同じく NIST 1765, 1766, 1767 を用い、これらの試料のうち各元素の含有率の最も高い試料を用いて標準化し、その他

の試料を定量した結果を示す。多くの元素について良好な分析結果であるが、相対的に Si の分析精度が悪い。N₂ の影響を低減する目的で ^{29}Si を利用したが、それでも $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^1\text{H}$ の影響に加えて石英トーチに起因する Si の混入のためにバックグラウンドが高くなっており、BEC (バックグラウンド相当濃度) は 40 ppm で、微量分析を行う上では S/B 比が不足しているといえる。

金属元素については数 ppm ～数百 ppm の広い範囲において、分析結果と認証値はよく一致している。繰り返し精度も、100 ppm を超える領域では RSD でおおむね 1% 程度、シングル ppm オーダーの低濃度領域でも 2～3% 程度の元素がほとんどであり、精度・正確さに良好な分析結果が得られた。また、微量分析のニーズが大きいと考えられる B, As, Sb, Pb などの元素についても、5 ppm 以下の極微量域まで 3% 程度の RSD が維持されており、迅速・高精度分析手法として LA 法の適用が期待できると考えられる。

4・2・4 鋼中極微量分析への適用 LA-ICP-MS により低合金鋼の認証標準物質 JSS 1000-1 中の微量成分を分析した結果を Table 5 に示す。また、高純度電解鉄「マイロン UHP (東邦亜鉛製)」を併せて分析した。検量線は、Table 4 に示した NIST 試料を用いた。JSS 1000-1 について、認証値のある P, Cu, Co と分析結果を比較すると許容差内でよく一致しており、極微量域における分析の正確さが確認された。その他の元素についても、分析結果と参考値が一致しているうえ、繰り返しの分析精度も良好であり、鋼中極微量分析に対する LA-ICP-MS の有用性が示された。

マイロン UHP については極微量成分の含有量に関して認証値も参考値も示されていないため、定量値の正確さに

ついて評価することはできない。しかしながら、Vでは0.01 ppmで $\sigma = 0.001$ ppm, Sbでは0.002 ppmで $\sigma = 0.0004$ ppmのように、0.1 ppm以下の成分も良好な精度で分析可能であることが確認できた。

文 献

- 1) A. L. Gray: *Analyst*, **110**, 551 (1985).
- 2) N. J. G. Pearce, W. T. Perkins, R. Fuge: *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 595 (1992).
- 3) C. Leloue, P. Marty, D. Dall'ava, M. Perdureau: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 945 (1997).
- 4) M. Guillon, D. Günther: *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 831 (2003).
- 5) 平田岳史, 浅田陽一, A. Tunheng, 大野 剛, 飯塚 毅, 早野由美子, 谷水雅治, 折橋裕二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 491 (2004).
- 6) 林 英男, 永安健敏, 古澤 茂, 平出正孝: 鉄と鋼, **90**, 17 (2004).
- 7) S. E. Jackson, D. Günther: *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 205 (2003).
- 8) T. Hirata: *Anal. Chem.*, **75**, 228 (2003).
- 9) R. E. Russo, X. L. Mao, O. V. Borisov, Haichen Liu: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1115 (2000).
- 10) S. M. Eggins, L. P. J. Kinsley, J. M. G. Shelley: *Appl. Surf. Sci.*, **129**, 278 (1998).
- 11) Arrowsmith: *Anal. Chem.*, **59**, 1437 (1987).

New Laser Ablation System for Quantitative Analysis of Solid Samples by ICP-MS

Tomoharu ISHIDA¹, Takanori AKIYOSHI², Akiko SAKASHITA³, Satoshi KINOSHIRO⁴,
Kyoko FUJIMOTO¹ and Atsushi CHINO⁴

¹ Analysis & Characterization Research Dept., Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1, Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260-0835

² Standardization Center, The Japan Iron and Steel Federation, 3-2-10, Nihonbashi-Kayabacho, Chuo-ku, Tokyo 103-0025

³ Analysis & Characterization Division, JFE Techno-Research Corporation, 1-1, Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0855

⁴ Analysis & Characterization Research Dept, Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1-1, Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0855

(Received 19 December 2005, Accepted 14 February 2006)

The laser ablation (LA) method brings purposeful effect for quantitative analysis. A new LA system has been developed for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). This system consists of a high-frequency Q-switched laser and 2 scanning mirrors for moving the ablation spot in an adequate area without any vacant space. The influence of elemental fractionation (non-stoichiometric generation of vapor species) can be removed by repetitive radiation of this pattern on the same area. Particles generated with 0.6 W of average laser power in the developed LA system gave intensity and stability nearly equal to that of a 500 µg/ml solution steel sample in solution ICP-MS. The analytical performance of the developed LA-ICP-MS was compared with that of a solution ICP-MS using NIST steel SRMs. The developed system is no less than the usual solution ICP-MS in accuracy and precision. The correlation coefficients between the contents and the intensity ratios to Fe were over 0.99 in most elements. The relative standard deviation (RSD) obtained by LA-ICP-MS revealed that this system could analyze iron samples with good precision. The results of an ultra trace-level analysis of high-purity iron showed that the developed LA-ICP-MS was able to analyze ppm levels of concentration with a 20 ~ 30 ppb level of standard deviation. The detection limits were 10 ppb levels in most elements.

Keywords : laser ablation ; repetitive radiation ; ICP-mass spectrometry ; fractionation.