レーザーアブレーションを用いた 誘導結合プラズマ質量分析法による 固体材料の直接分析

望 月 正*

1. はじめに

1960年にルビーレーザーが発表されるとすぐに、レーザーを固体試料の直接分析に応用しようとする試みが始められた。1960年代には、レーザーを固体試料に照射した際に生成するレーザープラズマを用いたレーザー発光分析法やレーザー原子吸光法が研究開発され、レーザー発光法についてはその装置も市販されたが一般に普及するまでには至らなかった。

その後1975年ごろから、レーザーは固体試料からの微粒子サンプリングにのみ用い、得られた微粒子を元素分析装置に搬送導入して分析する、いわゆるタンデム型分析法の開発が進められた。元素分析装置としては、溶液の分析に用いられている原子吸光法(AAS)や、誘導結合プラズマ(ICP)、直流プラズマ(DCP)、マイクロ波誘導結合プラズマ(MIP)を用いた発光分析法が研究対象となったが、ICP発光法による高精度分析の可能性が見い出された⁽¹⁾以外、従来のスパークやグロー放電を用いた固体発光分析法に比べ優れた特性が得られていない。

一方、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)とは、ICPで生成したイオンを質量分析するもので、1980年に開発された分析法である。同じICPを利用した誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)に比べ2~3桁以上感度が高いことから超微量分析に不可欠な分析法となっている。ICP-MSでも通常試料は溶液としてICPに導入されるが、

(1) 分析前処理の溶液化に時間がかかる。

(2) 溶液化に用いる酸や蒸留水などに起因するスペクトル干渉や試料汚染のため検出下限が低下する。

といった問題点が明らかになり、固体試料を直接ICP-MSに導入する手段が望まれるようになった。

本解説では、レーザーアブレーション法による固体試料の直接ICP-MS分析の可能性について、鉄鋼材料分析におけるわれわれの研究成果を中心にまとめた。

2. レーザーアブレーション/ICP-MSとは

レーザー光を分析試料に照射すると、試料はレーザー光のエネルギーを吸収して融解し得られた融成物は高速に噴出すると考えられている。そして、これらの蒸発(噴出)物質は急冷され超微粒子となる。微粒子の一例として、超音波Qスイッチ/連続発振型YAGレーザー(表1参照)により得られた鉄微粒子の透過型電子顕微鏡写真を図1に示した。レーザーアブレーション/ICP-MSとは、このような蒸発物質や噴出粒子からなる微粒子をICPプラズマに搬送導入してイオン化し、生成したイオンを真空チャンバー内に引き込み質量分析する固体直接分析法である。

分析装置の概略図を図2に示した。分析装置は、

- (a) レーザー照射による微粒子発生部。
- (b) 微粒子の搬送およびICPへの導入部。
- (c) ICPによるイオン化部。
- (d) イオンの検出部。
- (e) データ処理および制御システム。

のサブシステムで構成されているが、イオン化部以降は溶液

* NKK 基盤技術研究所主任研究員(〒210 川崎市川崎区南渡田町1-1)

Laser Ablation for Direct Analysis of Solid Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; Tadashi Mochizuki (Applied Technology Research Center, NKK Corporation, Kawasaki)

Keywords: laser ablation, solid sample introduction, inductively coupled plasma mass spectrometry, trace elemental analysis, steel, depth analysis, TiN-coated steel sheet

1993年12月17日受理

表1 検討に用いたレーザー光の特性と微粒子生成量.

レーザー源	連続発振 YAG	ルビ		パルス発振 YAG	
発振モード Q-スイッチ法 ^{*3)}	Q-スイッチ 超音波光変調法	マルチ(M)スパイク ^{*1)} 色素溶液セル法	ジャイアント(G)パルス 色素溶液セル法	フリーランニング ^{*2)}	Q-スイッチ Pockelsセル法
波長(μm)	1.06	0.69	0.69	1.06	1.06
発振周波数(Hz)	1000	0.1	0.1	10	10
出力(J)	0.016	1	0.1	0.75	0.35
パルス半値幅(ns)	110	1000	50	2000	15
尖頭出力(MW)	0.15	0.01	2	0.38	23
微粒子生成量 単位パルス(μg)	0.012	1	0.02	0.3	0.03
単位時間(μg/s)	12	0.1	0.002	3	0.3

*1): 1 パルスは 250 s のスパイクで構成される.

*2): Q-スイッチを用いないノーマル発振.

*3): レーザー共振器に対して損失を与えてレーザー発振を抑止し励起光のエネルギーをロット内に蓄積する. 次に, 損失を急速に取り除くことと蓄えられたエネルギーは急速にレーザー光に変換され, 時間幅が短く尖頭出力の高いレーザーパルスが得られる. このようなパルスを Q-スイッチパルスとかジャイアントパルスと呼ぶ. 共振器に損失を与える方法には, Pockels 効果や Kerr 効果のような電気光学効果を利用した光学変調器を用いる方法, あるしきい値以上の強い光に対して透過性を示す色素溶液を光学シャッターとして用いる方法, 超音波と光の相互作用(Acousto Optical 効果)を利用した超音波変調器を用いる方法などがある.

分析に用いる通常の装置をそのまま用いる.

レーザーアブレーション法でもっとも重要な部分は微粒子発生部で, 例えば, 微量分析を指向する場合には,

(a) 微粒子が分析試料の代表性を持つこと. つまり, 分析試料とほぼ同じ組成の微粒子を発生させること.

(b) ある程度以上の微粒子の生成速度(サブ μg~数 μg/s)

をもつこと.

が必要となる.

また, 局所分析に应用する場合には,

(c) 表層あるいは特定のマイクロ領域のみから如何に微粒子を採取するか.

と言ったことが重要な技術となっている.

3. 鉄鋼材料分析への応用

(1) レーザーによるサンプリング特性

レーザーによる微粒子生成過程については未だにわからないことが多いが, 微粒子生成は融解・気化などの熱的過程を経るため, その生成状況は, 熱伝導度, 熱容量, 沸点などの試料の熱的特性の影響を受ける. また, レーザー光自身の特性(エネルギー, パワー密度, 尖頭出力, 発振波長, 発振周波数など), 更にレーザー光の反射や吸収・透過といった試料の光学的特性によっても微粒子生成状況が変化することが分かっており, 使用目的に応じたレーザー種の選定や操作条件の使い分けが必要である.

以下, 鉄鋼分析におけるレーザー種およびその操作条件と微粒子採取特性の関係⁽²⁾について述べる.

表1に検討に用いたレーザー光の特性を, 図3に鉄鋼分

図1 超音波 Q-スイッチ YAG レーザーを照射して得られた鉄の微粒子.

図2 レーザーアブレーション/ICP-MS 分析装置(LA/ICP-MS).

図3 鉄鋼分析における選択採取のレーザー種依存性.

析における分析試料代表性(選択採取率=微粒子中の各元素の濃度/試料中の濃度)のレーザー種依存性を示した. 微粒子生成は熱的過程を経るため, いずれのレーザーを用いても沸点の低い元素が微粒子中に濃化される. しかし, ルビー, Q-スイッチパルス YAG や Q-スイッチ連続 YAG を用いると, 試料代表性を確保することができる. この要因としては, 尖頭出力が高いこと (G. パルスルビーや Q-スイッチパルス YAG), 周波数 (スパイク数) が高いこと (Q-スイッチ連続 YAG や M. スパイクルビー) が考えられる.

また, 表 1 に微粒子生成速度のレーザー種依存性を併記したが, 微粒子生成速度もレーザーの発振周波数と尖頭出力に依存する. 例えば, 尖頭出力があまり高くなく発振周波数が高いレーザーを用いると単位時間に高い発生量を得ることができ, 逆に, 微量量採取したい場合には尖頭出力の高いレーザーが適していることが分かる.

(2) 超音波 Q-スイッチ/連続発振型 YAG レーザーを用いた微量分析

高感度で更にある程度の精度を確保するためには, 発生微粒子の分析試料代表性が高いことは言うまでもないが, 単位時間当たり多量の微粒子を採取する必要がある. このような条件に合うレーザーは超音波 Q-スイッチ/連続発振型 YAG レーザー (Q-cw/YAG) であり, 以下 Q-cw/YAG を用いた鉄

鋼分析について紹介する⁽³⁾.

(i) 定量下限

分析試料は, 平坦面を得るためサンドペーパーで研磨し表面をアルコール洗浄後微粒子回収セル (図 2) 内にセットする. 試料にレーザーを照射すると, 0.02 μm 程度の微細な球状粒子が得られ (図 1), これを Ar ガス流で ICP に導入し分析する. 試料をセルごと水平移動しながら尖頭出力 150 kW でレーザー照射すると 12 $\mu\text{g/s}$ の高い微粒子生成速度が得られるが, このレベルの発生速度になるとサンプラーの目詰りが早く安定性が悪くなるため, 実用的にはレーザー光の尖頭出力を 70 kW 以下として $\sim 3 \mu\text{g/s}$ 程度の条件で分析を行う.

図 4 に, 日本鉄鋼協会製の鉄鋼標準試料 JSS 168-6 を測定して得られた質量スペクトルを示した. 元素濃度 0.004% $\sim$ 0.41% に対し 5 万 $\sim$ 570 万カウントの高いイオン強度が得られた. また, バックグラウンドレベルを推定するために純鉄 (純度は 99.98%, 各元素の濃度は 0.003% 以内) 試料を測定したところ, そのイオン強度は 10 $\sim$ 28000 カウントと低く, 本法が高感度であることが分かる.

次に, 純鉄 (純度; 99.98%) の繰り返し分析結果から得られた定量下限 (測定精度の 10 倍) を表 2 に示した. Al, Si, P については, 研磨材等による試料汚染, H, N, O などの元素からなる分子イオンによる妨害などのために良好な定量下限は得られなかったが, 他の元素の定量下限は 0.03 $\sim$ 10 $\mu\text{g/g}$ レベルで超微量の分析が可能である.

(ii) 定量分析

定量は, マトリクス組成の類似した固体の標準試料を用いて検量線を作成して行う. また, レーザーアブレーション法では微粒子生成量が変動するため, 内標準法によりその変動補正を行う (内標準としてはマトリクス元素の鉄を使用). 一例として, 鉄鋼中微量 B の定量結果を表 3 に示した. 定量値は化学分析法で求めた結果と良く一致し, その精度も化学分析法と同レベルであった.

(iii) 半定量分析

鉄鋼のように二次標準試料がかなり整っている材料では, 検量線法による定量が可能であるが, 新材料のような特殊材

図4 鉄鋼標準試料 JSS 168-6 の質量スペクトル.

図中の値は含有率 (%) を示す. 質量範囲 27.3 $\sim$ 47.7, 48.3 $\sim$ 50.7, 53.3 $\sim$ 54.7, 55.3 $\sim$ 58.7, 78.5 $\sim$ 81.5 はスキップした. 測定時間は 60 s.

表2 レーザーアブレーション/ICP-MS法の定量下限.

測定同位体(存在比, %)	定量下限(μg/g)*
¹¹ B(81.02)	1.6
²⁷ Al(100)	220
²⁹ Si(4.71)	190
³¹ P(100)	33
⁴⁸ Ti(73.45)	3.0
⁵¹ V(99.76)	0.3
⁵² Cr(83.76)	2.0
⁵⁵ Mn(100)	6.9
⁵⁹ Co(100)	5.9
⁶⁰ Ni(26.16)	18
⁶³ Cu(69.09)	14
⁷⁵ As(100)	1.0
⁹⁰ Zr(51.46)	6.9
⁹³ Nb(100)	0.03
⁹⁸ Mo(24.00)	1.0
¹¹⁸ Sn(24.01)	0.2
¹²¹ Sb(57.25)	0.2

* : 純鉄(純度99.98%)分析精度の10倍.

表3 鉄鋼試料中の微量B定量結果(測定には¹¹B使用).

試料名	ICP/MS(μg/g)**	化学分析(μg/g)**
NKK-B-1	0.3±0.07	0.3±0.15
NKK-B-2	4.0±0.78	4.1±0.26
NKK-B-3	2.9±0.37	3.4±0.40
NKK-B-4*	—	11.9±0.31

* : ICP/MSにて検量線作成に使用.

** : 分析値±σ.

料や汎用的な材料でも特殊な成分については二次標準試料が無い場合が多い. このような場合には, 全質量範囲にわたって感度がほぼ一定であるというICP-MSの特長を利用した半定量分析が有効である. 半定量法には,

(a) ガラス標準試料などで感度の質量数依存性を求めておき, この関係曲線をもとに定量値を算出する方法.

(b) マトリクス元素とのイオン強度比に溶液法で求めた感度係数を掛け合わせて算出する方法.

がある.

表4は(b)のイオン強度比法で分析した結果で, 定量値は次式により算出した.

$$C_i = \frac{I(AN) A(^{57}\text{Fe})}{I(^{57}\text{Fe}) A(AN)} \frac{1}{R_i}$$

ここで, AN : i元素の分析に用いた同位体, $I(k)$: 同位体kのイオン強度, $A(k)$: 同位体kの存在比である. R_i はFeに対するi元素のICP-MS装置感度係数で, 溶液測定で求めた. 表4より, 固体標準試料が無くてもオーダー分析が可能であることが分かる.

(3) ポッケルスQ-スイッチ/パルス型YAGレーザーを用いた深さ方向分析

レーザー光はμmレベルの集光が可能で, レーザーをイオン化源として利用したレーザーイオン化質量分析法などではこの空間分解能を利用した局所分析への応用が展開されてい

表4 鉄鋼試料の半定量分析結果.

元素	標準分析値(%)	ICP/MS分析値(%)
B	0.0014*	0.0009
Al	0.019*	0.021
Ti	0.078**	0.061
V	0.010*	0.007
Cr	0.011**	0.010
Co	0.052*	0.037
Ni	0.015**	0.010
As	0.0097**	0.011
Zr	0.008*	0.012
Nb	0.050*	0.022
Mo	0.095**	0.050
Sn	0.0060**	0.016
Sb	0.0021*	0.0075

分析試料 * : JSS172-6, ** : JSS168-6

る. レーザーアブレーション法においてもこの空間分解能を利用した局所分析が可能である.

局所分析の応用例としては, 元素の二次元分布測定(線分析)と深さ方向分析とがある. レーザーアブレーション法の位置分解能は5~200 μmと比較的大きいため, 鉄鋼(金属)材料での応用はほとんど無いが, スポット状に含まれている不純物の同定には役立ち, 鍾乳石の断面や貝がらの表面分析が報告されている(4).

一方, 深さ方向については, 1 μmレベルの比較的高い分解能を持つことから表面処理鋼板の分析に応用されており, 以下TiN被覆鋼板の分析例を紹介する(5).

レーザーとしては, 単位パルス当たりの微粒子生成量が少なく, 更に成分の選択採取が少ないQ-スイッチ/パルスYAGレーザーを用いた. また, 通常の実験ではレーザー焦点を分析試料表面に合わせるが, 深さ方向の分解能を上げるためにデフォーカスにしてレーザーを照射した. 膜厚5 μmおよび1 μmのTiN被覆鋼板を分析して得られた強度-時間(I-T)曲線を図5に示した. グロー放電発光分析(GDS)などと比較すると深さ分解能は十分ではない. しかし, ⁴⁷Ti(同位体存在比, 7.5%)の強度が12万カウント(5×10⁴カウント・s⁻¹)と非常に高い. 更にICP-MSの定量性を活かせば, 膜内不純物の迅速定量などに役立つであろう.

4. おわりに

最後に, 他の固体直接分析法と比較し, 利点および欠点をまとめた(表5)(6). 表は, バルク組成分析と局所分析に分類したが, 少量微粒子を採取すれば局所分析となり, 多量採取すれば組成分析となる. レーザーアブレーション/ICP-MSの特長は,

(a) 前処理なし, あるいは簡単な前処理のみで微量元素を迅速に定量ないし半定量できる.

(b) 中程度の分解能であるが大気圧下で金属・非金属(絶縁物)の局所分析ができ, 更にICP-MSの定量性を活用すれば局所の定量ができる.

などの点にある.

図5 TiN被覆鋼板の深さ方向分析(Ti, Feの深さ方向プロファイル).
膜厚: (a) 5 μm , (b) 1 μm .

表5 固体直接分析法の比較.

分 析 方 法	励起または サンプリング/励起	検出信号	検出下限 ($\mu\text{g/g}$)	深さ分解能 位置分解能	利 点	欠 点
局所分析						
1. レーザーアブレーション/ ICP-MS(LA/ICP-MS)	光子/プラズマ	イオン	0.005~1 (H, O, N等不可)	1~100 μm $\phi 5 \sim 200 \mu\text{m}$	大気圧測定, 迅速, 高感度, 半定量分 析, 絶縁物の分析	中程度の空間分解 能
2. グロー放電発光分析 (GDS)	Ar ⁺ /プラズマ	光子	100~10000 (H~)	0.01 μm $\phi 2 \text{ mm}$ 以上	深さ方向プロフ ァイル, 迅速, 高精 度	位置分解能が低
3. 電子線マイクロアナライザー (EPMA)	電子	X線	10~300 (C以上)	0.1~2 μm $\phi 0.2 \sim 4 \mu\text{m}$	二次元マッピング	中程度の感度, 絶 縁物のチャージア ップ, 真空測定
4. 二次イオン質量分析 (SIMS)	イオン	イオン	0.001~1000 (H~)	0.2~10 nm $\phi 0.1 \sim 1 \mu\text{m}$	高感度, 極表面の 分析, 二次元マッ ピング, 深さ方向 プロファイル	感度の変化大, 定 量性低, 絶縁物の チャージアップ, 真空測定
5. オージェ電子分光 (AES)	電子	オーজে ー電子	1000~10000 (Li~)	0.2~10 nm $\phi 0.1 \sim 1 \mu\text{m}$	極表面の分析, 二 次元マッピング, 深 さ方向プロフ ァイル	低感度, 絶縁物の チャージアップ, 真空測定
6. レーザーイオン化質量分析 (LAMMA)	光子	イオン	0.2~20 (H~)	1~10 μm $\phi 1 \sim 50 \mu\text{m}$	無機・有機の測定 可, 化学構造情報	中程度の空間分解 能, 真空測定
バルク組成分析						
7. 蛍光X線分析 (XRF)	X線	X線	1~10000 (B以上)	1~100 μm $\phi 30 \mu\text{m}$ 以上	高精度, 迅速	中程度の感度
8. グロー放電質量分析 (GD-MS)	Ar ⁺ /プラズマ	イオン	0.005~1 (He以上)	0.01 μm $\phi 10 \text{ mm}$	高感度, 高精度, 半定量分析, 深さ 方向分析も可	スペクトルが複 雑, 絶縁物測定不 可
9. アーク/スパーク発光分析 (アーク/スパーク-OES)	プラズマ	光子	1~100	—	迅速	スペクトルが複 雑, 絶縁物測定不 可
10. スパークイオン化質量分析 (SS-MS)	スパーク	イオン	0.001~0.1	—	高感度	スペクトルが複 雑, 絶縁物測定不 可, 真空

文 献

- (1) T. Mochizuki, A. Sakashita, T. Akiyoshi and H. Iwata: Anal. Sci., 5(1989), 535.
- (2) T. Mochizuki, A. Sakashita, T. Tsuji, H. Iwata, Y. Ishibashi and N. Gunji: Anal. Sci., 7(1991), 479.
- (3) N. Imai: Anal. Chim. Acta, 269(1992), 263.
- (4) 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(1991), 1851.
- (5) 望月 正, 坂下明子, 岩田英夫, 石橋耀一, 郡司直樹: 分析化学, 41(1992), 49.
- (6) E. R. Denoyer, K. J. Fredeen and J. W. Hager: Anal. Chem., 63(1991), 445A.