

レーザーアブレーション生成粒子の溶液捕集とICP-MSによる鉄鋼およびジルカロイの分析

田中 智一*・関 三樹夫*・倉又 淳*・平出 正孝*

Collection of Laser-sampled Particles in Solutions Followed by ICP-MS for the Analysis of Steel and Zircaloy

Tomokazu TANAKA, Mikio SEKI, Jun KURAMATA and Masataka HIRAIDE

Synopsis : 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 decontaminated sample was irradiated by a Q-switched Nd/YAG laser beam (150 mJ, 1064 nm) for 220 s and the ablated sample was trapped in 10 ml of 0.1 mol l⁻¹ nitric acid. More than 30% of the ablated sample were recovered in the solution as tiny particulates. The solution was directly introduced into the ICP-torch through a pneumatic nebulizer for the analysis by MS. Because the ionization efficiency of tiny particles was almost the same as that of aqueous ions, a series of aqueous standard solutions was employed for the preparation of calibration curves. Important experimental factors (e.g., argon flow rate, acidity of solution, and tube length) were studied in detail and optimized to obtain the highest signal intensity. The accuracy of the analytical data was significantly improved when the matrix element such as iron or zirconium was used as internal standard. The proposed method was applied to the determination of Cr, Ni, Mo, and Co in reference materials for steel and zircaloy. For the latter sample, laser irradiation was allowed to continue for 30 min to ablate the sufficient amount of particles. The analytical results were in good agreement with the certified values.

Key words : laser ablation; ICP-MS; direct analysis; steel; zircaloy.

1. 緒言

誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)により金属を分析する場合、ICPがもともと溶液試料を対象としているため、酸分解などにより試料を溶液にするのが一般的である。しかし、このような操作は迅速性や簡便性に欠け、さらに使用する酸によってはスペクトル干渉を引き起こす恐れがある¹⁾。このため、固体試料を溶解することなく直接分析できる方法が望まれており、なかでもレーザーアブレーション(LA)/ICP-MSが高感度であることから近年注目されている²⁻⁴⁾。しかしLA/ICP-MSは、レーザー照射時の試料の蒸発量が一定でないため、プラズマへの試料導入量に変化し、信号が大きく変動するという難点がある。この変動の補正には内標準法が通常用いられるが、正確な定量を行うには分析対象試料と組成が類似し、内標準元素の濃度が既知の一連の固体標準試料が不可欠である。しかし、分析対象試料や目的元素の濃度範囲によっては、このような固体標準試料を入手できないこともしばしばであり、LA/ICP-MSの適用が制限される。

LA/ICP-MSの定量において標準溶液試料が利用できれば、より広範な固体試料への応用が可能になる。これまでにLA/ICP-MS⁵⁾やICP発光分光分析法⁶⁾において標準溶液による定量が試みられているが、プラズマトーチの中心管

を二重にした四重管構造の特殊なトーチを使用し、さらにLAと溶液間の感度差を補正する必要があった。また、乾燥粒子を導入して検量する方法も検討されているが、導入効率の補正が必要である⁷⁾。

著者らは、サンプリングセル内で試料表面にレーザー光を照射し、生成した試料粒子をArにより搬送して溶液中に捕集する方法を検討した⁸⁾。この方法により得られた試料溶液は、通常のネブライザーでICP-MSに導入可能であり、標準溶液を用いて定量できるため、固体標準試料は不要であった。本法を窒化ケイ素焼結体の分析に応用し、いくつかの不純物元素について比較的高い濃度ではあるが良好に定量できた。本研究では、本法を鉄鋼およびジルカロイの分析に適用した。レーザー照射条件などの最適化により、試料中のμg g⁻¹レベルの不純物元素でも固体標準試料を用いずに精度良く定量できた。

2. 実験

2.1 装置

LAシステムの概略をFig. 1に示す。波長1064 nmのパルス発振型Nd/YAGレーザー(Spectron Laser System, SL402)をQ-switchモードで使用した。ガラス製サンプリングセル(内容積約100 ml)をX-Y-Zステージ上に設置した。セル

とステージの接触面にO-ringを用いてセル内の気密性を保った。X-Y-Zステージは専用のコントローラ(Aerotech, Unidex11)で制御した。捕集容器には市販のガラス製試験管(容積約20 ml)を用いた。捕集容器のガラス管とサンプリングセルはテフロンチューブにより接続した。試料粒子を溶液に送るためのAr流量はマスフローコントローラ(日本アエラ, MFC-260E)で制御した。

ICP-MSはセイコーインスツルメンツ製SPQ6500を使用した。レーザーおよびICP-MSの操作条件をTable 1に示す。

2.2 試薬

測定試料として、日本鉄鋼協会の鉄鋼標準試料(微量元素シリーズJSS168-1~JSS175-1および肌焼鋼シリーズJSS512-6, JSS513-6, JSS515-6)ならびに日本原子力研究所のジルカロイ標準試料(JAERI Z11~JAERI Z14)を用いた。いずれの試料も、レーザー光を照射する試料表面をエメリーパー(#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。風乾後、Fig. 1のサンプリングセル内に設置した。

Cr, Fe, Ni, CoおよびMoの各標準溶液はナカライテスク製の原子吸光用標準溶液(1.00 mg ml⁻¹)を、またZr標準溶液はSPEX製のICP用標準溶液(1.00 mg ml⁻¹)を適宜0.1 mol l⁻¹ HNO₃で希釈して調製した。他の試薬は、市販の特級品をそのまま使用した。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。

Table 1. Operating conditions for laser ablation/ICP-MS.

<i>Laser ablation</i>	
Instrument	Spectron Laser System SL402
Operating mode	Q-switched mode
Laser wavelength	1064 nm
Laser pulse energy	150 mJ
Pulse rate	5 Hz
<i>ICP-MS</i>	
Instrument	Seiko Instruments SPQ6500
Isotopes measured	⁵² Cr, ⁵⁷ Fe, ⁵⁸ Co, ⁶⁰ Ni, ⁹¹ Zr and ⁹⁵ Mo
Dwell time	50 ms per channel
Channel width	3 channels
RF power	1.2 kW
Sampling depth	12 mm
Outer gas flow rate	16 l/min
Intermediate gas flow rate	1.0 l/min
Carrier gas flow rate	1.0 l/min

2.3 分析操作

試料をサンプリングセルの中に置き、Arを流した。モニター画面上で試料の表面にレーザーの焦点を合わせた後、0.2 mm s⁻¹でX-Y-Zステージを水平に動かしながら、プログラムにより設定した照射パターンでレーザー光を照射した。生成した試料粒子は0.1 mol l⁻¹ HNO₃中に搬送・捕集した。照射後、さらに2分間Arを流し、セル内の残留粒子を回収した。得られた試料溶液をICP-MSに導入し、検量線によりCr, Ni, CoおよびMoを定量した。検量線用の標準溶液には、目的元素を0~10 ng ml⁻¹ならびにマトリックス元素としてFe 9 μg ml⁻¹(もしくはZr 10 μg ml⁻¹)を含む0.1 mol l⁻¹ HNO₃溶液を用いた。

3. 結果および考察

3.1 粒子状元素の信号強度

目的元素が微粒子の状態が存在する試料溶液を、標準溶液を用いてICP-MSで分析するためには、プラズマ中でのイオン化挙動に差がないことが前提となる。そこで、この点につき以下により確認した。鉄鋼試料にレーザー光を照射して作成した試料溶液から1 mlずつ分取した。一方には14 mol l⁻¹ HNO₃を加えて加熱し、微粒子を完全に分解した。蒸発乾固後、残留物を6 mol l⁻¹ HNO₃ 0.5 mlに溶解し、水で10 mlにした[A]。もう一方は1 mol l⁻¹ HNO₃ 3 mlを添加後、水で10 mlとし、粒子のまま存在させた[B]。両溶液中の元素をICP-MSにより測定し、信号強度を比較した。その結果をTable 2に示す。マトリックス元素であるFeも含

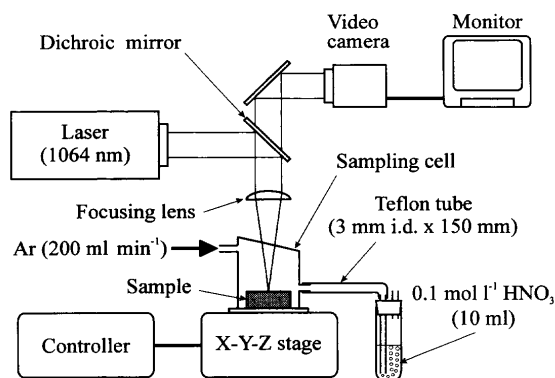


Fig. 1. Schematic of laser ablation system.

Table 2. Effect of chemical forms of metals on signal intensities.

Solution	Signal intensity / cps				
	Fe	Cr	Co	Ni	Mo
[A]	444950	13200	3820	4860	1320
[B]	449590	11710	4060	4910	1380
Intensity ratio [A]/[B]	0.99	1.13	0.94	0.99	0.96

めて、信号強度にほとんど差は見られなかったが、これはLAによって生成する鉄鋼試料の粒子が微細であるためと考えられる。この結果から、本法により作成した試料溶液は標準溶液で定量可能なことがわかった。

3.2 捕集溶液の検討

LAにより生成した微粒子の捕集溶液として、 1.0 mol l^{-1} HNO_3 、 0.1 mol l^{-1} HNO_3 および水を選択し、マトリックスであるFe粒子の溶液中での捕集量を調べた。その結果をTable 3に示す。 HNO_3 の方が水よりも捕集量が大きく、再現性も良好であった。 HNO_3 濃度による捕集量の差はほとんどなかったが、ICP-MSのサンプリングコーンなどへの影響を考慮し、捕集溶液には 0.1 mol l^{-1} HNO_3 を用いることにした。

3.3 チューブ長さおよびアルゴン流量の最適化

サンプリングセルと捕集容器のガラス管とを接続するテフロンチューブの長さを変化させたときのFe粒子捕集量への影響をFig. 2aに示す。捕集量は、チューブの長さが短くなるほど増大し、150 mm (LA装置の構造上最短の長さ)で最大となった。これは、チューブ内壁への粒子の付着が減少したためと考えられる。

微粒子を捕集溶液に送るためのAr流量の影響をFig. 2bに示す。捕集量は、 100 ml min^{-1} の流量ではかなり少ないが、 200 ml min^{-1} に増加させると増大した。また、それ以上の流量では捕集量はむしろ減少した。これは、流量を上げ過ぎると溶液内で発生する気泡が大きくなり、気泡内に含まれる粒子と溶液との直接的な接触が減少したためと思われる。したがって、最適なAr流量は 200 ml min^{-1} とした。

Table 3. Effect of acidity on the particle collection.

Solvent	Fe collected / μg	RSD (% , n=4)
$1.0 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$	93	6.7
$0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$	91	5.1
Water	29	17.8

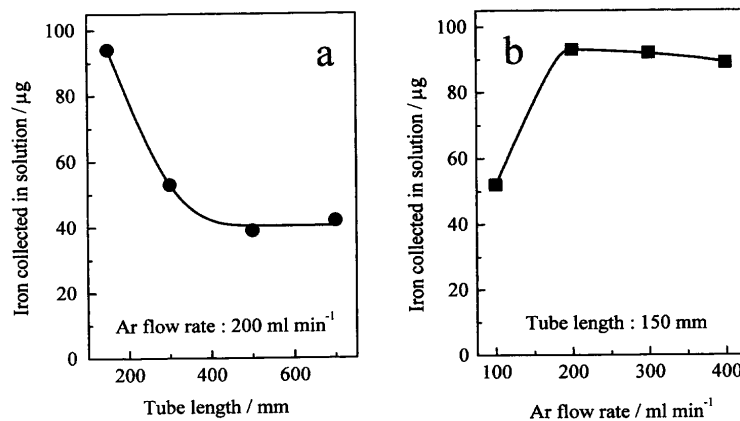


Fig. 2. Effect of the Teflon-tube length (a) and argon flow rate (b) on the amount of iron collected in solution.

3.4 溶液中での捕集率

溶液中での試料微粒子の捕集率を調べるため、 0.1 mol l^{-1} HNO_3 を通過した粒子を捕集容器の出口でポリカーボネイト製メンブレンフィルターに捕集した。レーザー照射後、フィルターを 1 mol l^{-1} HNO_3 2 mlに浸し、10分間超音波(42 kHz, 120W)を照射して粒子を脱着させた後、水で20 mlに定容した。この溶液ならびに捕集溶液中のFeを定量し、絶対量の比から捕集率を算出した。3回測定によるFe捕集量の平均値は、捕集溶液中に $92 \mu\text{g}$ 、フィルター上は $181 \mu\text{g}$ であった。これは、気泡の中央部に存在する粒子については捕集溶液との直接的な接触が少なく、そのまま出口から排出されたためと考えられるが、本研究のような極めて簡単な捕集システムでも、搬送される粒子の約34%を溶液に捕集することができた。

3.5 直接プロット法と内標準法の比較

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CoおよびMoを例にFig. 3に示す。各溶液で粒子捕集量が若干変動するため、信号強度を直接プロットするとわずかにばらついた(相関係数Co 0.996, Mo 0.992)。マトリックス元素であるFeを内標準として、 $^{57}\text{Fe}^+$ との強度比をプロットしたところ、Fig. 3の下に示すように両元素とも直線性が改善した(相関係数Co 0.999, Mo 0.999)。これは他の元素についても同様であった。このことから、より正確さを期すため、以後の定量では試料のマトリックス元素を内標準に用いた。

3.6 肌焼鋼の分析

本法を肌焼鋼シリーズ(JSS512-6, JSS513-6, JSS515-6)中の微量元素の定量に応用した。Cr, NiおよびMoの定量結果をTable 4に示す。分析は3回行い、その平均値をとった。いずれの元素についても、認証値とよく一致する結果を得ることができた。

3.7 ジルカロイ分析への応用

鉄鋼以外の金属への応用例として、ジルカロイ標準試料

(JAERI Z11~JAERI Z14)の分析を試みた。レーザー照射を鉄鋼試料と同じ時間(220秒)行ったところ、マトリックス元素であるZr粒子の溶液中での捕集量は約13 μg であり、鉄鋼試料の場合のおよそ7分の1に減少した。これは、ZrがFeに比べ沸点が高いためにLAによる粒子生成量が少なくなったと考えられる。そこで、レーザー照射時間を30分とした。Table 5にCr, NiおよびCoの定量結果($n=3$)を示す。いずれの元素も認証値とよく一致し、とくにCoのような $\mu\text{g g}^{-1}$ レベルで含まれる元素についても良好に定

量できた。ジルカロイの酸分解には通常フッ化水素酸が用いられるが、分解後の溶液を直接ICP-MSに導入するとガラス製のネブライザーやプラズマトーチを腐食する恐れがある。本法は、分解時にフッ化水素酸を必要とする試料の分析にも有用といえる。

4. 結言

本法によれば、固体標準試料を用いることなく、金属試料を簡便に直接分析可能であった。本研究では、定量により正確さを期すため内標準法を用いたが、現在モニター画面上で行っているレーザーの焦点合わせをオートフォーカス方式⁹⁾にすれば、試料間における粒子生成量の変動が少なくなり、内標準法が不要になると思われる。分析のさらなる迅速化や高感度化のためには、粒子の捕集効率を向上させる必要があり、現在検討中である。

文 献

- 1) A.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, (2000), 524.
- 2) D.Günther, S.E.Jackson and H.P.Longerich: *Spectrochim. Acta*, **54B** (1999), 381.
- 3) S.F.Durrant: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999), 1385.
- 4) J.R.Bacon, J.S.Crain, L.V.Vaek and J.G.Williams: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 1025.
- 5) E.F.Cromwell and P.Arrowsmith: *Anal. Chem.*, **67** (1995), 131.
- 6) T.Mochizuki, A.Sakashita, H.Iwata, Y.Ishibashi and N.Gunji: *Bunseki Kagaku*, **41** (1992), 49.
- 7) J.J.Leach, L.A.Allen, D.B.Aeschliman and R.S.Houk: *Anal. Chem.*, **71** (1999), 440.
- 8) T.Tanaka, J.Kuramata, M.Seki and M.Hiraide: *Bunseki Kagaku*, **49** (2000), 11.
- 9) B.Wanner, C.Moor, P.Richner, R.Broenniman and B.Magyar: *Spectrochim. Acta*, **54B** (1999), 289.

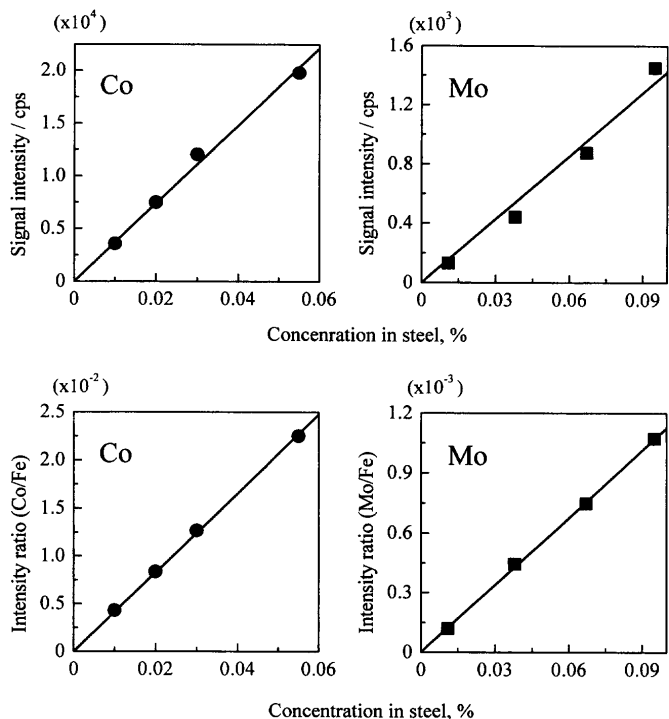


Fig. 3. Relationship between analyte concentrations and signal intensities.

Table 4. 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	0.034 ± 0.004	0.023	0.026 ± 0.002	0.008	0.007 ± 0.000 ₃
513-6	1.12	1.00 ± 0.07	0.019	0.017 ± 0.001	0.005	0.005 ± 0.000 ₃
515-6	0.30	0.29 ± 0.01	2.24	2.39 ± 0.03	0.011	0.010 ± 0.000 ₂

Table 5. Determination of Cr, Ni and Co in zircaloy ($n=3$).

Sample	Cr (%)		Ni (%)		Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Certified	Determined	Certified	Determined	Certified	Determined
JAERI Z11	0.041 ± 0.001	0.042 ± 0.003	0.021 ± 0.001	0.025 ± 0.004	6 ± 1	9 ± 1
Z12	0.013 ± 0.000 ₄	0.012 ± 0.002	0.094 ± 0.002	0.086 ± 0.003	20 ± 1	24 ± 3
Z13	0.098 ± 0.002	0.091 ± 0.011	0.058 ± 0.001	0.058 ± 0.002	< 3	2.6 ± 0.3
Z14	0.150 ± 0.003	0.132 ± 0.013	< 0.001	0.0008 ± 0.0003	49 ± 4	52 ± 6