

# レーザーアブレーションおよび減圧ヘリウムICP-MS による鉄鋼試料の多元素同時分析

林 英男\*・永安 健敏\*・古澤 茂\*・平出 正孝\*

Multielement Analysis of Steel Samples by Laser Ablation and Low-pressure Helium-ICP-MS

Hideo HAYASHI, Taketoshi NAGAYASU, Sigeru FURUZAWA and Masataka HIRAIDE

**Synopsis :** A combination of laser ablation and ICP-MS offers a powerful and rapid analytical method for steel samples. The determinations of some elements (e.g., C, Si, P and S), however, are seriously disturbed by spectral interferences, mainly caused by the ambient air. In the present work, low-pressure helium-ICP-MS was applied to overcome these problems. The polished and ultrasonically cleaned steel sample was placed in an evacuated ablation cell and irradiated by a pulsed Nd/YAG laser beam (15 Hz, 150 mJ) for 30 s. The resulting sample aerosol was transported to the ICP with a stream of helium for the analysis by MS. The intensities of the analyte signals were corrected by using  $^{57}\text{Fe}^+$  as internal standard. The analytical results obtained for C, Si, P, S, Cr, Mn, Ni and Cu were well agreed with the certified values with RSDs of 4–10% (except Si).

**Key words:** low-pressure helium ICP-MS; laser ablation; steel; carbon; silicon; sulfur; phosphorus.

## 1. 緒言

収束されたレーザービームを固体試料表面に照射すると、試料は融解・噴出し、その後急冷され微粒子になる。このレーザーアブレーション(LA)を試料導入に用いた誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)は固体試料の迅速簡便な分析法であり、岩石<sup>1,2)</sup>、金属<sup>2-4)</sup>、ガラス<sup>4)</sup>、セラミックス<sup>5)</sup>、生体試料<sup>6)</sup>など、広範囲にわたる試料の分析に応用されている。しかしながら、ICP-MSではアルゴンや大気成分に起因した分子イオンによるスペクトル干渉がしばしば大きな問題となる<sup>7,8)</sup>。例えば、 $^{28}\text{Si}^+$ には $^{14}\text{N}_2^+$ が、 $^{31}\text{P}^+$ には $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$ が、 $^{32}\text{S}^+$ には $^{16}\text{O}_2^+$ が、 $^{56}\text{Fe}^+$ には $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ が、 $^{75}\text{As}^+$ には $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ が、 $^{80}\text{Se}^+$ には $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ のピークが重なり、高感度な測定を困難にする。さらに、ハロゲンなどイオン化エネルギーの高い元素に対するイオン化効率が低く、感度の低下を招いている<sup>8,9)</sup>。

一方、著者らはアルゴンの代わりに少量のヘリウムを用い、減圧下でプラズマを生成させる減圧ヘリウムICP-MSについて検討してきた<sup>10-15)</sup>。この方法によれば、アルゴン起因のスペクトル妨害を抑制でき<sup>10,11)</sup>、またヘリウムのイオン化電圧がアルゴンよりも高いことからイオン化効率が向上し、微量ハロゲンの定量が可能となった<sup>12)</sup>。そのため、レーザー照射と減圧ヘリウムICP-MSを組み合わせることにより、従来の大気圧LA/ICP-MSで測定困難な各種元素の測定ができると期待された。予備的な実験<sup>13)</sup>により、鉄鋼中

のPの定量の可能性を示すことができたが、C、SiおよびSについては、極めて信号が小さく、定量ができなかった。

そこで、本研究では操作条件の最適化により感度の向上を図り、鉄鋼試料中不純物元素の多元素同時分析を試みた。その結果、C、Si、PおよびSを含めた多数の不純物元素の同時定量が可能となった。

## 2. 実験

### 2.1 装置

LA減圧ヘリウムICP-MSの概略をFig. 1に示す。レーザーはSpectron Laser System製のSL402 (Nd/YAGレーザー、波長1024 nm)を用いた。アブレーションセルは、市販の真空配管用NW40ロングフランジ(内径40 mm×高さ70 mm、ステンレス、BOC Edwards製)の上面にガラス板(厚さ2 mm)を取り付け、さらに側面に2本の銅パイプ(内径4 mm)を取り付け作成した。セル下部には、NW40プランキングフランジおよびセンタリングOリング(BOC Edwards製)を取り付け、試料の交換ができるようにした。このセルをUNIDEX11 X-Y-Zステージ(Aerotech製)に取り付け、PTFEチューブ(内径5 mm)を用いてプラズマトーチと接続した。

プラズマトーチは石英製で、サンプリング深さを11 mmとした<sup>14)</sup>。また、プラズマと質量分析計とのインター

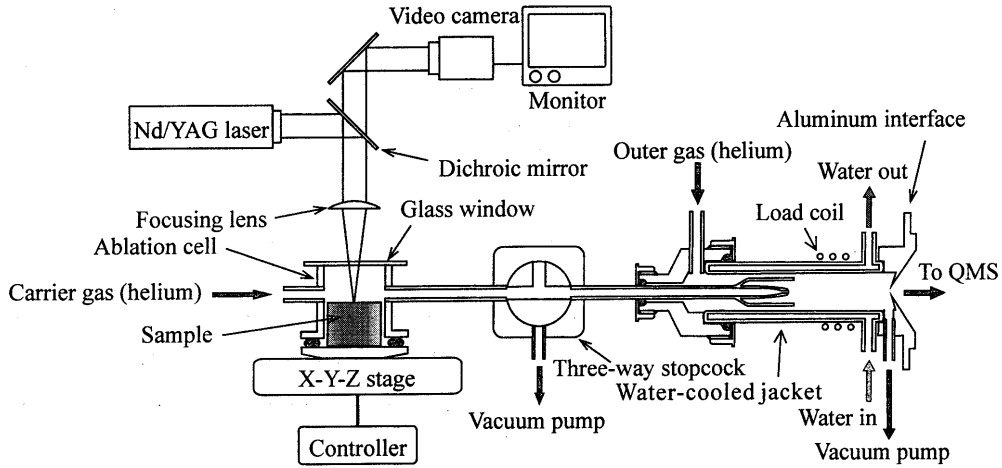


Fig. 1. Schematic diagram of the LA/low-pressure helium-ICP-MS system.

Table 1. Operating conditions for ICP-MS

Low-pressure helium-ICP-MS	
Mass spectrometer	Seiko Instruments SPQ6500
Dwell time	10 ms per channel
Channel width	3 channels
Power	700 W
Sampling depth	11 mm
Outer gas (He) flow rate	0.1 l min <sup>-1</sup>
Carrier gas (He) flow rate	3.0 l min <sup>-1</sup>
Conventional argon-ICP-MS	
Instrument	Seiko Instruments SPQ6500
Dwell time	10 ms per channel
Channel width	3 channels
Power	1.2 kW
Sampling depth	12 mm
Outer gas (Ar) flow rate	16 l min <sup>-1</sup>
Intermediate gas (Ar) flow rate	1.0 l min <sup>-1</sup>
Carrier gas (Ar) flow rate	1.0 l min <sup>-1</sup>

フェース部は、2次放電の最も少ないアルミニウム製を用いた<sup>15)</sup>。ヘリウムガス（純度>99.9999%）の流量は、マスフローコントローラー（FC-260E, 日本アエラ製）を用いて制御した。

ICP-MSの操作条件を Table 1 に示す。なお比較のため、通常の大気圧 LA/ICP-MS を用いる実験も行った。

### 2.2 操作

鉄鋼試料表面は耐水ペーパー（#240, #600, #1200, リファインテック製）で研磨し、その後 99.5 v/v% エタノールに浸して、超音波洗浄（47 kHz, 120 W）を 1 分間行った。室温で乾燥後、アブレーションセルに入れ、セル内を真空ポンプで約 4 kPa にし、プラズマトーチと接続した。モニター画面で観察しながら、試料表面にレーザーの焦点を合わせ、試料を 0.2 mm s<sup>-1</sup> の速度で水平に動かしながらレーザー（15 Hz, 150 mJ）を 30 秒間照射した。生じた試料微粒子はキャリアーガスによって減圧ヘリウム ICP-MS に導入した。得られた信号は、マトリックス元素である鉄を内標準に用いて試料導入量を補正した。この際、<sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>（存在比 91.66%<sup>16)</sup>）の信号強度は非常に大きく、信号が飽和したため、<sup>57</sup>Fe<sup>+</sup>（2.19%<sup>16)</sup>）を内標準に用いた。検量線は、日本鉄

鋼連盟の鉄鋼認証標準物質（JSS 162-2, 163-2, 164-2, 512-6）を用いて作成した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 大気圧 LA/ICP-MS による非金属元素の測定

Fig. 2 に、大気圧 LA/ICP-MS によって得られた信号と元素濃度との関係を示す。C, Si および S の測定は、それぞれ大気中の成分に由来する <sup>12</sup>C<sup>+</sup>, <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>+</sup> および <sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup> により著しい干渉を受け、定量を困難または不可能にした。特に C は、バックグラウンドが非常に大きく、さらにイオン化効率も約 5% 程度と低いため<sup>9)</sup>、鉄鋼中の濃度と信号との間に相関が得られなかった。また、<sup>32</sup>S<sup>+</sup> は大きな <sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup> ピークと重なるため、<sup>34</sup>S<sup>+</sup> を測定に用いたが、それでも測定は困難であった。また、Si については濃度が約 0.15% 以下の領域では定量できなかった。

### 3.2 LA/減圧ヘリウム ICP-MS による鉄鋼分析

減圧ヘリウム ICP-MS ではアルゴン起因の分子イオンの抑制に加えて、外気を遮断することにより大気成分に由来するバックグラウンドが抑制できる。そこで、操作条件の最適化の後、大気圧 ICP-MS では測定不可能であった各種元素の測定を試みた。

まず LA の過程を検討した。一回のレーザー照射によって得られる信号の半値幅は約 100 ms であった。また、レーザー照射ごとの鉄の蒸発量は一定ではなく、照射の繰り返し周波数が 5 Hz の時には、信号が大きく変動した。しかし、繰り返し周波数が増加するにつれて信号は安定し、信号強度も増加したが、15 Hz を超えるとほぼ一定となった。30 秒間のレーザー照射により、約 0.3 mg の鉄鋼試料が蒸発し、プラズマに導入された。

ICP については、プラズマのサンプリング深さを 35 mm から 11 mm にすることにより、信号強度が上昇し、鉄鋼中の C, Si, S の測定が可能になった。また、高周波電力

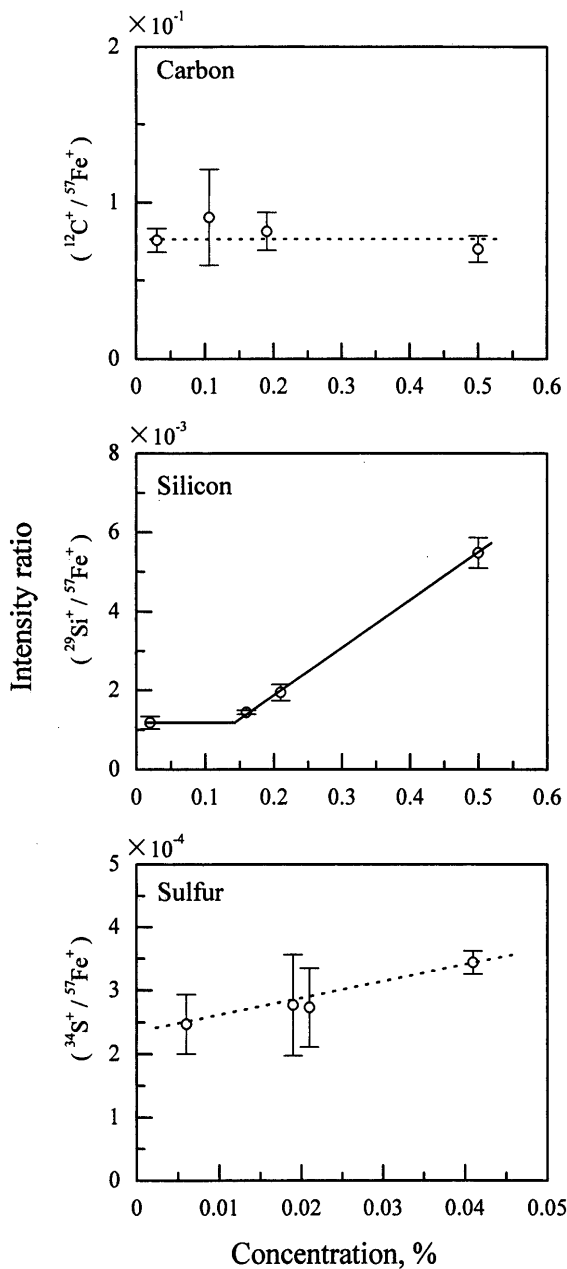


Fig. 2. Intensity ratios obtained by conventional LA/ICP-MS.

700 W, キャリヤーガス流量  $3.0 \text{ L min}^{-1}$ , 外側ガス流量  $0.1 \text{ L min}^{-1}$  で最大の S/B 比が得られた。

Fig. 3 に、減圧ヘリウム ICP-MS によって得られた C, Si および S の検量線を示す。本法によれば、検量線は良い直線性を示し、大気圧 LA/ICP-MS で測定困難な C および S の直接定量が可能になった。また、Si については  $^{28}\text{Si}^+$  (同位体存在比 92.18%<sup>16)</sup> が  $^{56}\text{Fe}^{2+}$  により著しい干渉を受けたため、 $^{29}\text{Si}^+$  (4.71%<sup>16)</sup> を測定した。この  $^{29}\text{Si}^+$  も  $^{58}\text{Fe}^{2+}$  により若干の干渉を受けたが、鉄鋼中の Si 濃度と信号との間には良い直線関係が得られた。また、その他の元素についても、検量線は良い直線性を示した (Fig. 4)。

本法の検出下限 ( $3\sigma$ ) は、C 20, Si 100, P 0.5, S 2, Cr 0.5, Mn 0.3, Ni 0.8, Cu  $0.4 \mu\text{g g}^{-1}$  であった。

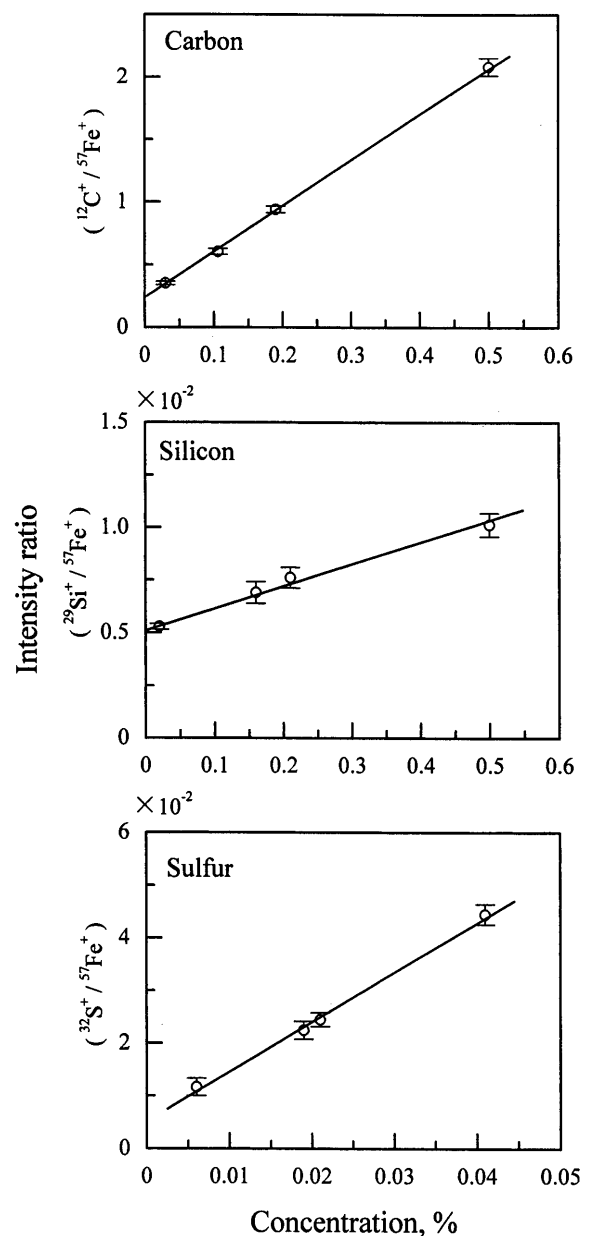


Fig. 3. Calibration graphs for C, Si and S.

### 3.3 鉄鋼試料の分析

Table 2 に、鉄鋼試料 (JSS 512-2 および 513-2) の分析結果を示す。本法によれば、従来の大気圧 LA/ICP-MS で定量が困難な C や S などを相対標準偏差 4~10% で定量することができ、その分析値は保証値とよく一致した。P, Cr, Mn, Ni, Cu についての分析値も良い一致を見た。なお、 $^{29}\text{Si}^+$  の相対標準偏差が 12~17% と他の元素に比べ大きいのは、 $^{58}\text{Fe}^{2+}$  による干渉のためと考えられる。

本法は試料の前処理が簡便であり、研磨した試料をセットしてから 2 分以内に測定結果が得られるため、迅速に多数の試料を多元素分析することができる。現在鉄鋼の製造プロセスで用いられているスパーク放電発光分光分析法<sup>17)</sup> (定量下限値 C 0.001, Si 0.002, P 0.0005, S 0.0002, Cr 0.002, Mn 0.003, Ni 0.002, Cu 0.001%) に比べ、C や Si の

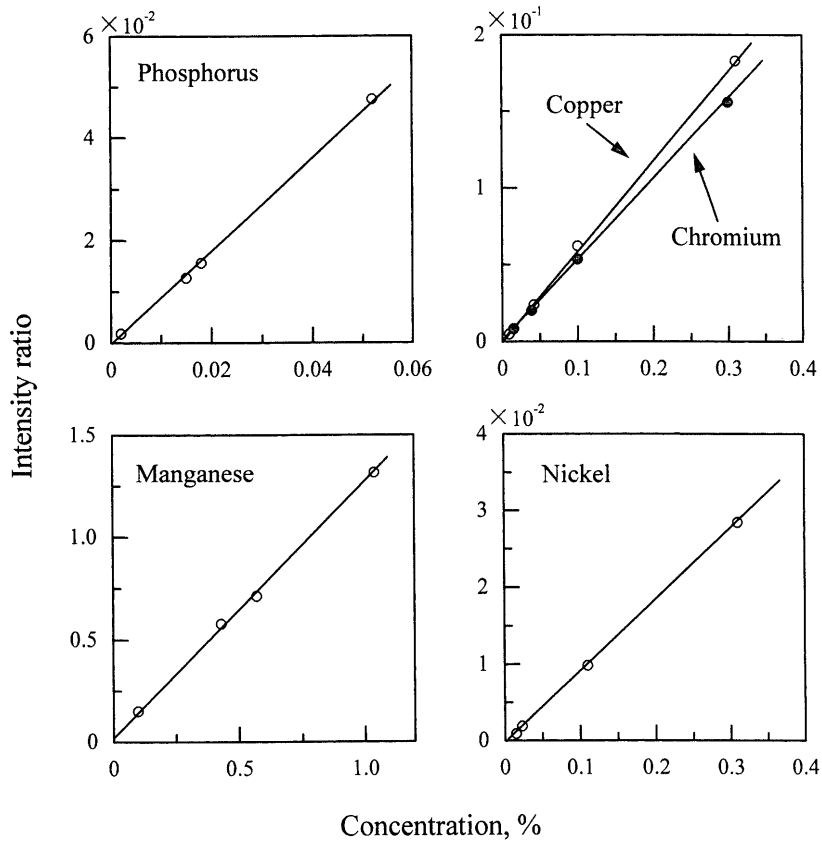


Fig. 4. Calibration graphs for P, Cr, Mn, Ni and Cu.

Table 2. Analytical results for certified reference steel samples by LA/low-pressure helium-ICP-MS

Element	Concentration, %			
	JSS 512-2		JSS 513-2	
	Determined	Certified	Determined	Certified
C	0.086±0.006	0.086	0.17±0.01	0.16
Si	0.16±0.02	0.14	0.24±0.04	0.25
P	0.012±0.001	0.011	0.013±0.001	0.012
S	0.012±0.001	0.011	0.010±0.001	0.010
Cr	0.034±0.003	0.036	1.14±0.04	1.16
Mn	0.41±0.02	0.41	0.77±0.05	0.79
Ni	0.032±0.002	0.031	0.014±0.001	0.13
Cu	0.067±0.003	0.067	0.071±0.003	0.074

検出下限はやや劣るが、その他の元素については優れた検出下限を得ることができた。また、LA/ICP法による測定は、鉄鋼試料の熱履歴による影響を受けないため<sup>18)</sup>、今後装置の気密性を向上させ、妨害分子イオンをさらに抑制し、感度の向上を図ることにより、製鋼プロセスでの日常的な品質管理分析などへの応用が期待できる。

本研究を進めるにあたり、Pの定量に関し適切な助言を頂いた福井工業大学工学部田中智一博士に感謝致します。

文 献

1) A.L.Gray: *Analyst*, **110** (1985), 551.

2) T.Mochizuki, A.Sakashita, H.Iwata, T.Kagaya, T.Shimamura and P.Blair: *Anal. Sci.*, **4** (1988), 403.  
 3) T.Mochizuki, A.Sakashita, T.Tsuji, H.Iwata, Y.Ishibashi and N.Gunji: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1851.  
 4) R.J.Watling, B.F.Lynch and D.Herring: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997), 195.  
 5) J.T.Westheide, J.S.Becker, R.Jäger, H.J.Dietze and J.A.C.Broekaert: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11** (1996), 661.  
 6) S.Wang, R.Brown and D.J.Gray: *Appl. Spectrosc.*, **48** (1994), 1321.  
 7) S.F.Durrant: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999), 1385.  
 8) *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ed. by A.Montaser, Wiley-VCH, New York, (1998), 519.  
 9) R.S. Houk: *Anal. Chem.*, **58** (1986), 97A.  
 10) H.Hayashi, T.Tanaka and M.Hiraide: *Anal. Sci.*, **17** (2001), 171.  
 11) H.Hayashi, Y.Hara, T.Tanaka and M.Hiraide: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 631.  
 12) H.Hayashi, Y.Hara, T.Tanaka and M.Hiraide: *Bunseki Kagaku*, **52** (2003), 275.  
 13) H.Hayashi, I.Ohe, T.Tanaka and M.Hiraide: *Anal. Sci.*, **18** (2002), 1387.  
 14) T.Tanaka, H.Hayashi, S.Furuzawa and M.Hiraide: Proc. 64th Symp. on Analytical Chemistry, JSAC, Tokyo, (2003), 123.  
 15) H.Hayashi, T.Tanaka and M.Hiraide: *Bunseki Kagaku*, **51** (2002), 299.  
 16) The Merck Index, 12th ed., ed. by S.Budavari, MERCK & CO., New Jersey, (1996), 5110, 8635.  
 17) JIS G 1253-2002: 鉄及び鋼—スパーク放電発光分光分析手法, 日本規格協会, 東京, (2002).  
 18) T.Akiyoshi, A.Sakashita, T.Maekawa, Y.Ishibashi, S.Kinoshiro and T.Mochizuki: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 42.