

水溶液標準試料を用いる合金試料のレーザーアブレーション/誘導結合プラズマ発光分析

望月 正[®], 坂下明子, 岩田英夫, 石橋耀一, 郡司直樹*

(1991 年 8 月 26 日受理)

レーザーアブレーション (LA)/ICP-AES による金属の直接分析法において, 水溶液標準試料を用いた定量法を検討した. ICP トーチに四重管型を用い, その補助試料導入口から合成標準溶液を導入することにより検量線を作成した. 四重管トーチの試料導入位置の違いによる感度差は内標準法で低減でき, 低沸点元素の選択蒸発の影響はレーザーのせん(尖)頭出力を上げることにより低減できた. 又, ICP への溶媒導入の有無は発光強度に著しい影響を与えるため, LA 法での測定中においても蒸留水を並列に導入することにした. 本法の適用性を低合金鋼, Ti 合金, Al 合金の分析において調べたところ, 低合金鋼中の Cu, Cr, Mn, Ni, Mo, V を誤差 26% 以内の正確さで定量できた. 又, Ti 及び Al 合金の分析における誤差は, 40% 以内であった.

1 緒 言

レーザーアブレーション法 (LA 法) は, 簡便かつ迅速であること, 試料の導電性, 非導電性を問わないこと, 試料形状の制約が少なく少量試料の分析に適用できることなどの特長を有し, AAS¹⁾²⁾ や ICP^{3)~5)}, MIP⁶⁾, DCP⁷⁾ を励起源とした発光法, 更に ICP-MS^{8)~11)} などにおける固体直接分析のためのサンプリング法として検討されている. 又, これらの分析法は, 鉄鋼を中心に Al 合金, Ti 合金やガラスの分析などに応用されてきた¹²⁾.

一方, LA 法の欠点の一つに, 定量分析を行うに当たり固体標準試料が必要な点がある. つまり, 前述した鉄鋼や Al 合金などについては NIST (National Institute of Standards and Technology) などから多数の固体標準試料が提供されており, 手法の開発・応用にはこれらの試料が活用できる. しかし, その応用が期待される非金属や特殊材料の分析, 更にそれらの局所分析などに対しては信頼性の高い標準試料が少なく, その応用は限定される. 従って, 固体標準試料を必要としない LA 法の開発は, LA 法の適用範囲を拡大するうえで意味が大きい¹¹⁾¹³⁾¹⁴⁾.

そこで, 本研究では, 標準試料としてその調製が容易な水溶液標準試料を用いる方法を, ルビーレーザーと

ICP-AES を組み合わせた LA/ICP において検討した. 四重管トーチを用いた固体と溶液の並列導入法, レーザーの発振モードと低沸点元素の選択蒸発との関係などについて検討し, 鉄鋼, Al 合金, Ti 合金の分析においてその適用性を確認したので報告する.

2 実 験

2・1 装 置

今回使用した LA/ICP-AES 分析装置の構成は既報のとおりで¹⁵⁾¹⁶⁾, レーザー, レーザー照射セル, 搬送チューブ, 三方コック, ICP-AES 装置とで構成されている. レーザーは, Carl Zeiss 製レーザーマイクロアナライザー LMA-10 用のルビーレーザーを用いた. 本レーザーは, 六段切り替え方式の可飽和色素式 Q-スイッチセルを有し, 非 Q-スイッチモードを含め 7 種のビームを発振することができる. Table 1 に各ビームの特性を示す. 色素濃度 (クリプトシアミンのメタノール溶液) を高くすると, パルス幅が短くなり全エネルギーは減少するが, せん(尖)頭出力を上げることができる. 定量では, せん頭出力の高い Q5 モードを用いた.

レーザー照射セルは内径 15 mm, 試料表面からの高さ 13 mm の円柱状で¹⁶⁾, 上部にレーザー透過用の石英窓を持つ. サンプリングした微粒子の搬送には内径 4 mm のタイゴンチューブを用い, セルから ICP までの搬送距離は約 80 cm である.

ICP-AES 分析装置はセイコー電子工業製 JY-48P 型

* NKK 中央研究所: 210 神奈川県川崎市南渡田町 1-1

Table 1 Laser operating conditions^{a)}

Properties of Q-switching: Designation:	None Q0	Lowest Q1	Moderate Q2 Q3 Q4 Q5	Highest Q6
Output energy/J	1	1	—————→	0.1
Time of laser oscillation/ μ s	— ^{b)}	500	—————→	0.05
Number of spikes	— ^{b)}	250	—————→	1
Half-width of spikes/ns	— ^{b)}	1000	—————→	50
Peak power/MW	— ^{b)}	0.01	—————→	2

a) Data from Carl Zeiss LMA-10 operating manual. b) Data were not available from the manual.

Table 2 ICP operating conditions

Power/kW	1.2
Ar gas flow rate/l min ⁻¹	16.0 (coolant) 0.80 (plasma) 0.5 (auxiliary nebulizer) 0.80 (carrier)
Observation height	15 mm above the load coil
Analysis line/nm (excitation potential/eV)	
Al I 396.15(3.14)	Cu I 324.75(3.82)
Cr II 267.72(6.18)	Fe II 259.94(4.77)
Mg II 280.27(4.42)	Mn II 257.61(4.81)
Mo II 202.03(6.13)	Ni II 231.60(6.38)
Sn II 189.98(7.05)	Ti II 334.94(3.74)
V II 292.40(4.63)	Zn I 213.86(5.80)
Zr II 343.82(3.69)	

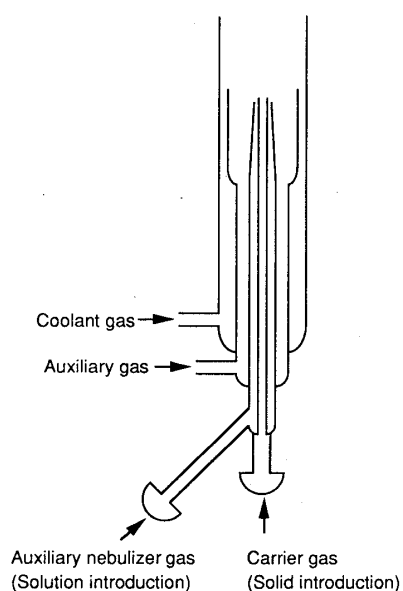


Fig. 1 Four-tubes type of ICP torch

多元素同時分析装置で¹⁵⁾, 使用条件は Table 2 に示したとおりである。四重管 ICP トーチは島津製 (No.

PN204-78186) で, その形状と試料導入位置を Fig. 1 に示す。最も内側のチューブ (内径約 1.4 mm) に LA で生成した微粒子を導入し, 水溶液の導入は補助導入口 (導入チューブの内径約 2.5 mm) より行った。比較検討に用いた三重管トーチは, セイコー電子工業 JY-48P 用である。又, 溶液の霧化には同軸型ネブライザーを, スプレーチャンバーにはスコット型を用いた。

2・2 供試料

用いた鉄鋼, Al 合金, Ti 合金は, 以下のとおりである。なお, Fe, Al, Ti の各純金属は, 純度 99.98% 以上を用いた。

2・2・1 鉄 鋼 日本鉄鋼協会のブロック状標準試料 JSS150-10~JSS155-10, チップ状標準試料 JSS150-8, 151-9, 152-9, 153-8, 154-11, 155-11。

2・2・2 Al 合金 NIST 標準試料 NBS1258 及び NBS1259。

2・2・3 Ti 合金 自社製試料を ICP-AES で分析して使用した。

鉄鋼及び Ti はアルミナ 100 番のサンドペーパーで乾式研磨後, 又 Al はアルミナ 180 番のサンドペーパーで湿式研磨後, アルコール洗浄して用いた。

2・3 試 薬

酸はすべて特級品を使用した。

2・3・1 保存溶液 Al, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Sn, Ti, V, Zn の保存溶液 (1 mg ml⁻¹) は, 純度 99.99% の純金属を塩酸, 硝酸又はこれらの混酸で溶解して作製した。Zr 保存溶液は, 金属 Zr (99.99%) 0.1 g を過塩素酸 10 ml, (4:1) 硝酸 200 ml の混酸で溶解後, 蒸留水で 1 l の定容として調製した。

2・3・2 合成標準溶液 鉄鋼分析用標準試料溶液は, Fe 保存溶液の一定量を 100 ml のメスフラスコに移し, これに各元素の保存溶液を所定量加えた後, 蒸留水で定容として調製する。Fe 量は, LA 法での Fe の強度

とはほぼ同じ強度が得られるように設定し, 本研究では 0.1 mg ml^{-1} とした. Ti 合金, Al 合金分析用標準試料溶液についても同様に作製し, Ti 及び Al 濃度は 0.1 mg ml^{-1} とした.

2・3・3 鉄鋼標準試料溶液 チップ状 JSS 鉄鋼標準試料 0.5 g を塩酸-硝酸-蒸留水 (2:1:3) の混酸 35 ml に加熱溶解後, 100 ml メスフラスコに移し, 蒸留水で定容とした. この溶液を必要に応じて蒸留水で希釈し, 実験に用いた.

2・4 分析操作

分析試料をレーザー照射セルにセットし, その表面をレーザービームの焦点上に合わせる. 次に, ICP-AES の測定を開始し, 直ちにレーザーを照射する. 生成した微粒子は, Ar キャリヤーガスにより固体試料導入口から ICP 内に導入され, 各元素の発光スペクトル強度が 5 秒間積算される. この間, 溶液導入口からは蒸留水を連続的に霧化し導入する. 測定は試料位置を変えて 5 回行い, バックグラウンド補正後その平均値をデータ解析に用いる. なお, バックグラウンド値は, 純度 99.9% 以上の純金属を同様に分析して求める.

検量線は, 合成標準溶液を溶液試料導入口から導入して作成し, この際固体導入口からは Ar のみを導入す

る. バックグラウンド強度 (ブランク) は, 定量元素無添加の検量線溶液を測定して求めた.

3 結果と考察

3・1 四重管トーチの特性

今回用いた四重管トーチの特性として, 通常用いられている三重管トーチとの感度差及び四重管トーチの試料導入位置の違いによる感度差を鉄鋼標準試料溶液を用いて調べた. なお, 各測定方式での感度は, 試料濃度 2 mg ml^{-1} の鉄鋼標準試料溶液を測定して得られた検量線の傾きとし, Table 2 に示した固体導入用 Ar ガス流量を 0.5 l min^{-1} として溶液導入用と同じ流量にした以外 Table 2 に示した条件で行った.

四重管トーチの固体導入口 (溶液導入口は Ar のみ) 又は溶液導入口 (固体導入口は Ar のみ) から標準試料溶液を導入して得られた感度と三重管トーチで得られた感度との関係を Fig. 2 に示す. トーチの設定状態などにより程度は異なるが, 絶対強度法では四重管トーチの方が三重管トーチよりも感度が低い {Fig. 2(a)}. これは, Ar ガスによる試料の希釈と温度や電子密度といったプラズマ特性の変化によるものと思われる. 又, 四重管トーチの固体導入口を用いた場合と溶液導入口を用いた場合を比較すると, 絶対強度法では固体導入口を用い

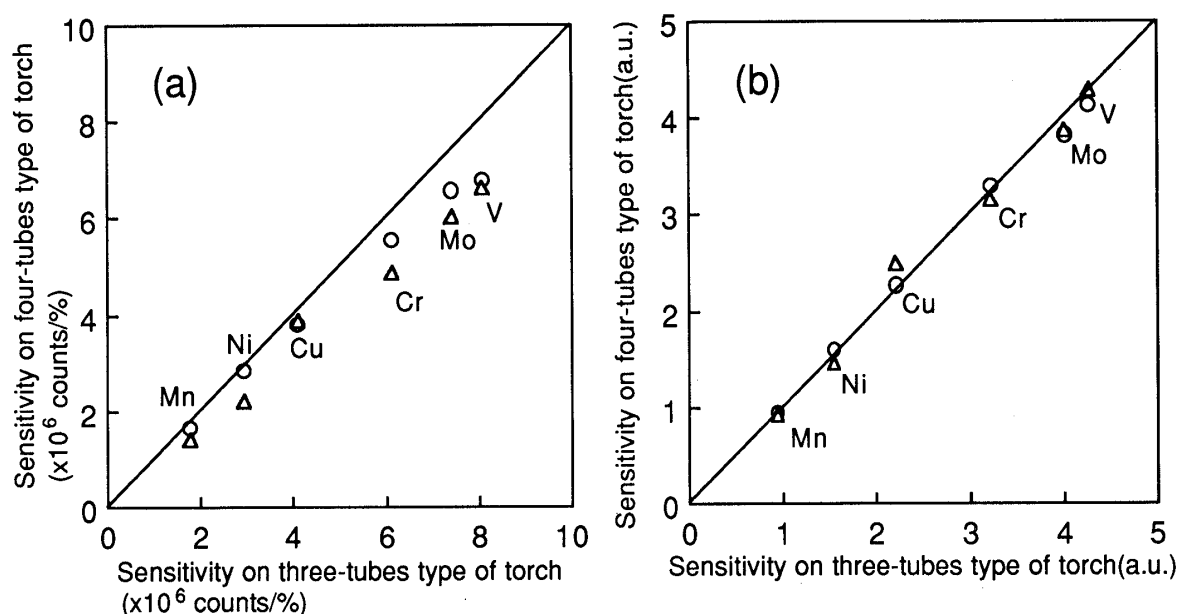


Fig. 2 Differences of sensitivities obtained with three- and four-tubes type of torches. The JSS standard steel solutions were introduced into the ICP *via* solution (○) and solid (△) introduction ports of four-tubes type of torch. (a): absolute intensity mode; (b): intensity ratio mode. The emission intensity of Fe II 259.9 nm was used as the internal standard of intensities.

た方がより低感度を示す傾向があった。

一方、Fe 内標準法では [Fig. 2(b)], 固体導入口より試料を導入した場合の Cu を除き、三重管トーチとの感度差は 5% 以内とわずかであった。固体導入口を用いた場合に Cu が高感度を示したのは、内標準である Fe を含む他の元素が分析にイオン線を用いているのに対し、Cu は原子線を用いているためと思われる。又、導入位置の違いによる感度の差は、Cu のようにその差が増大する元素もあったが、全体的には内標準法を用いた方が小さかった。

以上の結果から、本実験では、レーザー照射により生成した微粒子は ICP トーチの最も内側のチューブに、溶液は補助導入チューブに導入することとし、導入位置の違いによる感度差は内標準法で補正することにした。

3・2 LA 法と溶液法の感度差

内標準法を用いると ICP への試料導入位置の違いによる感度差を低減できる他に、試料の導入効率の違いによる感度差の補正にも有効と考えられる。内標準法において、溶液法と LA 法の感度が異なる主な原因として、1) 蒸留水や酸などの溶媒の有無による ICP 励起効率の元素間の違い、2) LA 法での低沸点元素の微細な粒子への濃化¹⁷⁾と搬送効率の粒径依存性、3) レーザー照射時の低沸点元素の選択蒸発などが考えられる。本研究では、1) と 3) について以下検討した。

3・2・1 溶媒の有無による感度差 溶液導入法では分析試料を ICP へ導入する際に蒸留水や酸などの溶媒が同時に導入されるが、LA 法ではこれら溶媒は全く導入されない。又、溶媒の導入が電子密度や温度といった ICP のプラズマ特性に影響を与えるとの報告がある¹⁸⁾。つまり、内標準元素に対する各元素の強度比が、溶液法と LA 法とで異なることが予想される。そこで、溶媒の有無による強度比の変化について鉄鋼標準試料を用いて検討した。LA 法での感度は、JSS150 番シリーズの標準試料を Q5 の Q-スイッチモードで分析して求め、溶液法については鉄鋼標準試料溶液（試料濃度 0.1 mg ml^{-1} ）を測定して求めた。LA 法において溶液導入口より蒸留水を並列に導入した場合（溶媒あり）と導入しなかった場合（溶媒なし）について得られた感度と、溶液法で得られた感度の関係を Fig. 3 に示す。溶媒なしの場合 LA 法と溶液法の感度の相関は悪く、検討した 6 種の元素についての誤差は +65% ~ -30% であった。この場合、Mo を除きイオン線を用いた元素は LA 法の方が低感度を示し、励起電位の高い発光線を用いた元素ほど低感度を示す傾向があった。Cu は、逆に

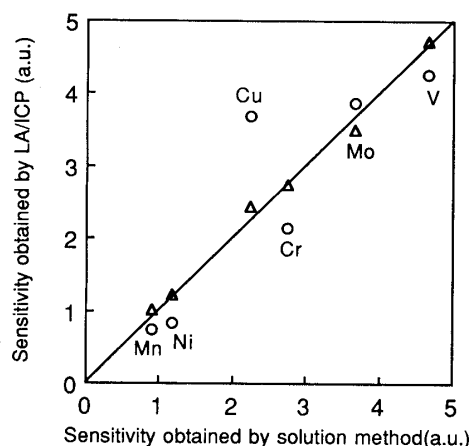


Fig. 3 Effect of parallel water-loading on sensitivities of LA/ICP

The sensitivities of LA/ICP were obtained by analyzing JSS standard steels with ($\triangle$) and without ($\circ$) water-loading. The emission intensity of Fe II 259.9 nm was used as the internal standard of intensities.

LA 法の方が高感度を示したが、この原因としては原子線を用いているためと思われる。一方、蒸留水を並列に導入すると LA 法と溶液法の感度はよく一致し、誤差は +10% ~ -4% に改善された。そこで、LA 測定中も蒸留水を並列導入することにより、溶媒の有無による LA 法と溶液法の感度差を低減することにした。

3・2・2 Q-スイッチレベルの影響 溶液導入法では、ICP に導入されるエアロゾルの化学組成と測定溶液の化学組成とがほぼ一致する。しかし、LA 法ではレーザー照射時に低沸点元素が選択的に蒸発し、ICP に導入される微粒子の試料代表性が損われることがある。一方、この選択蒸発の程度は、Q-スイッチのレベルや発振周波数により変化することが報告されている¹¹⁾¹³⁾¹⁹⁾。そこで、レーザーの発振モードを Q0~Q6 まで変化させ、各元素の感度の変化を調べた。Fig. 4 に鉄鋼試料を用いて得られた溶液法に対する LA 法の相対感度を示す。内標準元素の Fe より沸点の低い Mn, Cu については、せん頭出力を高くするほど選択蒸発が低減され、溶液法と LA 法の感度差が小さくなった。Fe より沸点の高い Mo (沸点 4646°C) はせん頭出力の低い非 Q-スイッチモードでは相対感度が低かったが、せん頭出力を高くすると Mn などと同様に選択蒸発が低減され、溶液法との感度差が小さくなった。又、Fe と沸点が同レベルにある Ni, Cr については、相対感度の Q-スイッチモード依存性はほとんどなかった。

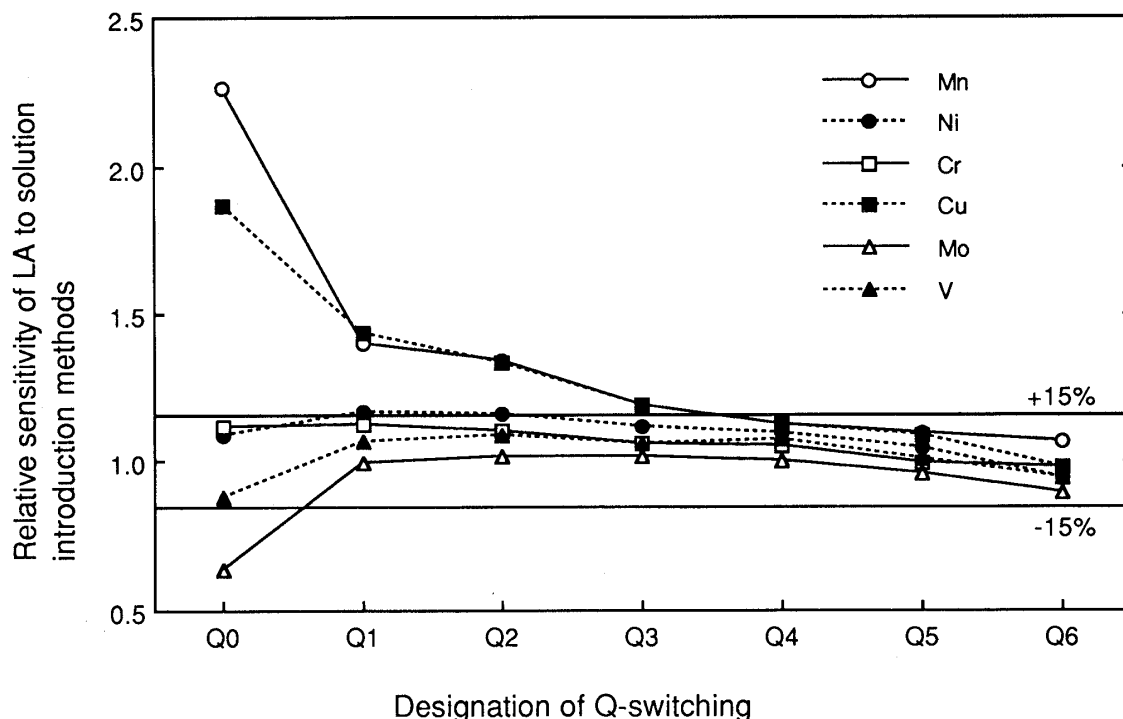


Fig. 4 Effect of the magnitude of Q-switching on relative sensitivity of LA to solution introduction methods

Each sensitivity was obtained by analyzing steel standard JSS 150-155. The emission intensity of Fe II 259.9 nm was used as the internal standard of intensities.

Table 3 Analytical results of the JSS standard low-alloy steels by LA/ICP-AES using aqueous standard calibration

Element	JSS151-10		JSS153-10		JSS155-10	
	Found, % (RSD, %)	Certified, %	Found, % (RSD, %)	Certified, %	Found, % (RSD, %)	Certified, %
Cu	0.114(5.6)	0.091	0.38(4.2)	0.30	0.49(3.7)	0.39
Cr	0.13(7.5)	0.12	1.01(1.9)	1.00	3.13(1.1)	3.08
Mn	1.89(1.4)	1.59	0.91(1.2)	0.79	0.26(1.3)	0.23
Mo	0.041(21)	0.047	1.22(1.6)	1.25	0.67(4.2)	0.69
Ni	3.68(0.7)	3.35	1.10(1.8)	1.00	0.14(34)	0.12
V	0.054(5.8)	0.049	0.22(2.6)	0.21	0.42(1.8)	0.40

RSD (relative standard deviation) was based on four replicate analyses. The emission intensity of Fe II 259.94 nm was used as the internal standard of intensities.

以上, 選択蒸発をできるだけ低減するためには Q6 のモードが最も適切であった。しかし, Q6 を用いた場合, 最も高い発光強度が得られる Q1 と比較して Fe 強度において約 5% まで低下した。そこで, 分析精度や感度を考慮して Q5 を用いることにした。なお, Q5 での Fe の強度は, Q1 を用いた場合の約 20% であった。

3・3 低合金鋼, Ti 合金及び Al 合金の分析

JSS 低合金鋼標準試料 3 種を分析して得られた結果を Table 3 に示す。標準値からの誤差の程度は元素により異なるが, ほとんどの元素について $\pm 15\%$ 以内の誤差で定量することができた。Cu は標準値よりかなり高い値 (誤差 $+24 \sim +26\%$) を示したが, この原因としては, Cu の選択蒸発のほかに, 内標準元素である Fe との測定線種の違いによる補正誤差なども考えられる。

Table 4 Analytical results of the domestic Ti-base alloys by LA/ICP-AES using aqueous standard calibration

Element	Ti001		Ti002		Ti003	
	Found, % (RSD ^a), %	Ref. ^b , %	Found, % (RSD ^a), %	Ref. ^b , %	Found, % (RSD ^a), %	Ref. ^b , %
Al	7.20(5.1)	6.08	4.05(1.9)	2.96	7.60(5.5)	6.5
Fe	<0.2	0.01	2.24(4.6)	2.19	0.25(28)	0.3
Mo	2.19(1.9)	1.85	17.4(4.6)	15.4	<0.08	— ^c
Sn	2.49(6.3)	1.96	<0.2	— ^c	<0.2	— ^c
V	<0.04	— ^c	<0.04	0.003	4.46(2.5)	4.2
Zr	4.56(0.6)	3.83	<0.08	— ^c	<0.08	— ^c

a) Each sample was analyzed in quadruplicates. The emission intensity of Ti II 334.94 nm was used as the internal standard of intensities. b) Reference values were obtained by ICP-AES. c) Not determined.

Table 5 Analytical results of the NIST standard Al-base alloys by LA/ICP-AES using aqueous standard calibration

Element	NBS1258		NBS1259	
	Found, % (RSD, %)	Certified, %	Found, % (RSD, %)	Certified, %
Cu	0.88(4.4)	0.84	1.99(3.9)	1.6
Cr	<0.03	0.0011	0.17(8.4)	0.173
Mg	1.31(3.5)	0.98	2.38(2.9)	2.48
Mn	0.45(1.9)	0.48	0.073(1.3)	0.079
Ni	<0.15	0.0006	<0.15	0.063
Zn	1.04(2.0)	1.03	5.83(2.3)	5.44

RSD was based on quadruplicate analyses. The emission intensity of Al I 396.15 nm was used as the internal standard of intensities.

測定精度は、含有率の低い JSS151 の Mo と JSS155 の Ni を除き、相対標準偏差 (RSD, %) で 8% 以内であった。純鉄を繰り返し分析して求めた検出限界 (3 σ) は 0.01% (Mn)~0.05% (Ni) であった。

Ti 合金及び Al 合金の分析結果をそれぞれ Table 4 及び Table 5 に示す。いずれの場合も、定量誤差は 40% 以内であった。鉄鋼の分析と同様に、Ti 合金中 Al, Sn のような低沸点元素は高値を示す傾向があった。しかし、Ti 中の Mo, Zr において、これらの元素が Ti よりも高沸点であるにもかかわらず高値を示したが、この原因については更に詳細な検討が必要である。

以上述べたように、溶液標準試料を並列導入する LA/ICP-AES は、固体標準試料を必要としない固体の直接分析法として様々な材料分析への応用が期待できる。

文 献

- 1) R. Wennrich, K. Dittrich: *Spectrochim. Acta*, **37B**, 913 (1982).
- 2) W. Schron, G. Bombach, P. Beuge: *Spectrochim. Acta*, **38B**, 1269 (1983).
- 3) M. Thompson, J. E. Goulter, F. Sieper: *Analyst* (London), **106**, 32 (1981).
- 4) H. Kawaguchi, J. Xu, T. Tanaka, A. Mizuike: *Bunseki Kagaku*, **31**, E185 (1982).
- 5) T. Ishizuka, Y. Uwamino: *Spectrochim. Acta*, **38B**, 519 (1983).
- 6) T. Ishizuka, Y. Umamino: *Anal. Chem.*, **52**, 125 (1980).
- 7) P. G. Mitchell, J. Sneddon, L. J. Radziemski: *Appl. Spectrosc.*, **41**, 141 (1987).
- 8) T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, T. Kagaya, T. Shimamura, P. Blair: *Anal. Sci.*, **4**, 403 (1988).
- 9) 望月 正, 坂下明子, 辻 猛志, 岩田英夫, 石橋耀一, 郡司直樹: *鉄鋼*, **77**, 1851 (1991).
- 10) A. L. Gray: *Analyst* (London), **110**, 551 (1985).
- 11) J. W. Hager: *Anal. Chem.*, **61**, 1243 (1989).
- 12) L. M. Blankenburg: *Chemical Analysis Vol. 105 "Laser Microanalysis"*, p. 811 (1989), (John Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore).

- 13) M. Thompson, S. Chenery, L. Brett, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 11 (1989).
- 14) T. Hirata, T. Akagi, A. Masuda: *Analyst* (London), **115**, 1329 (1990).
- 15) 望月 正, 坂下明子, 瀬野英夫, 岩田英夫: 分析化学, **37**, 12 (1988).
- 16) 望月 正, 坂下明子, 岩田英夫: 分析化学, **37**, T109 (1988).
- 17) M. Thompson, S. Chenery, L. Brett: *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 49 (1990).
- 18) J. F. Alder, R. M. Bombelka, G. F. Kirkbright: *Spectrochim. Acta*, **35B**, 163 (1980).
- 19) T. Mochizuki, A. Sakashita, T. Tsuji, H. Iwata, Y. Ishibashi, N. Gunji: *Anal. Sci.*, **7**, 479 (1991).



Laser ablation/ICP-AES of some alloy samples using aqueous standard calibration. Tadashi MOCHIZUKI, Akiko SAKASHITA, Hideo IWATA, Yohichi ISHIBASHI and Naoki GUNJI (Analysis Research Department, Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1, Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210)

The calibration method in laser ablation/ICP-AES has been discussed. The four-tubes type of ICP torch allowed the parallel sample introduction of laser ablated solids and nebulized aqueous standards for calibration purpose. The differences in sensitivities found when using different injection ports of the ICP torch were minimized by using the emission intensity of the matrix element as the internal standard of intensities. The influence of selective vaporization occurring in the ablation process was also minimized with the highest peak power of Q-switched laser pulses. Because water-loading into the ICP had a great influence on the sensitivities, distilled water was introduced in parallel into the ICP during the measurement of the laser ablated solids. The present method has been applied to the standard reference materials of low-alloy steels and Al-base alloys, and domestic Ti-base alloys. The deviations of the results from the certified values were below 26% for Cu, Cr, Mn, Mo, Ni and V in the standard steels. The minor elements in Ti-base and Al-base alloys were determined with a relative error of $-18 \sim +37\%$.

(Received August 26, 1991)

Keyword phrases

laser ablation; ICP-AES; aqueous calibration; steels; Ti-base alloys; Al-base alloys.