

報 文

グリセリンに分散させたアルミナ粉末のレーザーアブレーション/
減圧ヘリウム誘導結合プラズマ質量分析永安 健敏¹, 林 英 男^{®2}, 平出 正孝¹Laser ablation and low-pressure helium-ICP-MS for the analysis of alumina
powder dispersed in glycerolTaketoshi NAGAYASU¹, Hideo HAYASHI² and Masataka HIRAIDE¹¹ Department of Molecular Design and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603² Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Sinjuku-ku, Tokyo 162-8601

(Received 11 May 2004, Accepted 23 July 2004)

A combined method of laser ablation (LA) and ICP-MS has gained much attention as a direct analytical method for solid samples. The determination of some elements, however, is seriously disturbed by isobaric interferences, mainly caused by argon and ambient air constituents. The use of low-pressure helium-ICP is a promising solution of the problem. A 1 : 1 mixture of alumina powder and glycerol was deaerated and irradiated with a pulsed laser beam (150 mJ) for 10 s. The sample aerosol was transported to the ICP with a stream of helium. Indium was used as an internal standard for correcting the ablated sample amount. Calibration curves were prepared from glycerol containing high-purity alumina, trace metals and indium. The detection limits for Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu approached the fractional ppm levels. The proposed method was successfully applied to the analysis of different alumina samples (99 ~ 99.995% purity).

Keywords : low-pressure helium-ICP-MS; laser ablation; alumina powder; direct analysis.

1 緒 言

アルミナは機械的、熱的に優れた特性を備えているため、ファインセラミックス用原料として幅広い分野において活用されている。アルミナセラミックスの特性は、原料粉末中の不純物元素に大きく影響を受けるため、不純物の定量は高機能性ファインセラミックスの製造において不可欠なものになっている。公定法 (JIS) では加圧酸分解後、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) により定量

しているが¹⁾、迅速性や感度において問題がある。

固体試料の迅速分析法として、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) がある。LA/ICP-MS は、レーザーを試料表面に照射し、生じた試料微粒子を直接 ICP-MS で測定する方法であり、岩石、金属、ガラス、セラミックスなど、広範囲にわたる試料の分析に応用されている^{2)~4)}。しかし、大気圧アルゴン ICP をイオン源に用いるため、アルゴンや大気成分 (炭素、窒素、酸素) に起因したバックグラウンドスペクトルによる定量妨害がしばしば問題となる⁵⁾。例えば、 $^{52}\text{Cr}^+$ には $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ が、 $^{56}\text{Fe}^+$ には $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ のピークが重なり、高感度な分析を困難にする。更に、イオン化電圧の高い元素に対してはイオン化効率が低く、感度の低下

¹ 名古屋大学大学院工学研究科: 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

² 東京理科大学工学部第一部: 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

Table 1 Operating conditions for low-pressure helium-ICP-MS

Mass spectrometer	Seiko Instruments SPQ6500
Dwell time	10 ms per channel
Channel width	3 channels (0.375 amu)
Power	700 W
Sampling depth	11 mm
Outer gas flow rate	0.1 l min ⁻¹
Carrier gas flow rate	3.0 l min ⁻¹
Helium	>99.9999%
Analyte isotopes	⁴⁸ Ti, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu

を招いた⁶⁾。

一方、減圧下で生成したヘリウムプラズマをイオン源に用いた ICP-MS、すなわち減圧ヘリウム ICP-MS によれば、これらのアルゴン ICP-MS の諸問題を解決でき^{7)~10)}、更にレーザー照射と組み合わせることにより、固体試料の迅速分析を可能にした¹¹⁾¹²⁾。しかし、この方法においても一連の固体標準試料を必要とする問題があった。

そこで本研究では、標準試料の代替として、目的微量元素を添加したグリセリンを用いることを検討した。本法を LA/減圧ヘリウム ICP-MS と組み合わせることにより、アルミナ粉末中の微量不純物元素の迅速・簡便な多元素分析が可能となった。

2 実 験

2.1 装 置

LA/減圧ヘリウム ICP-MS 装置は既報¹²⁾のものを使用した。トーチは水冷式とし、プラズマと質量分析計とのインターフェース部はアルミニウム製を用いた⁹⁾。

レーザーは波長 1064 nm の Nd/YAG レーザー (SL402, Spectron Laser Systems 製) を使用した。アブレーションセルは、市販の真空配管用ロングフランジ (NW40, BOC Edwards 製) にレーザー照射用のガラス窓を取り付け、更に側面には 2 本の銅パイプ (内径 4 mm) を固定し作成した。セル下部には、NW40 ブランキングフランジ及びセンタリング O リング (BOC Edwards 製) を用い、試料の交換ができるようにした。

キャリアーガス及び外側ガス流量は、マスフローコントローラー (MFC-260E, 日本アエラ製) により調節した。また、装置各部の接続には、真空用継手 (Ultra-Torr®, Swagelok 製) を用いた。Table 1 に操作条件を示す。

2.2 試 薬

標準 In 溶液 (20 mg ml⁻¹) は、金属 In (片状, 片山化学工業製) 1.0 g を 14 M 硝酸 15 ml に加熱溶解後、水で希釈して調製した。また、その他の金属標準溶液 (1.0 mg ml⁻¹) は市販品 (ナカライテスク製) をそのまま用いた。

水はイオン交換水をミリポア製 Milli-Q 純水製造装置で更に精製したものを用いた。なお、試薬は特記しない限り、市販の特級品をそのまま用いた。

2.3 操 作

グリセリン 2 g をポリプロピレン製の容器 (高さ 30 mm, 直径 30 mm) に採取し、既知量の In 標準溶液を添加した。よく混合した後、アルミナ粉末 2.0 g を加え、ペースト状の試料を作成した。また、既知量の目的微量元素と In 標準溶液をグリセリンに加え、高純度アルミナ粉末 (純度 >99.99%, 平均粒径 0.57 μm, 住友化学工業製) と混合し、標準試料とした。これらの試料は 5 分間減圧下で脱気を行い、試料に含まれる空気成分を除去した。その後、試料をアブレーションセルに入れ、水平に 0.2 mm s⁻¹ の速度で動かしながら、試料表面にレーザー (1 Hz, 150 mJ) を 10 s 照射した。生じた試料微粒子は、キャリアーガスによって ICP トーチへと搬送した。

3 結果及び考察

3.1 In を用いた信号強度の補正

本法ではレーザー照射時、アブレーションセル内は 4 kPa 程度の減圧状態になる。そのため、水やエタノールに比べ蒸気圧が低いグリセリンがアルミナの分散媒として最も適していた。また、ペースト状試料にレーザーを照射したところ、試料中に残存する空気が急激に膨張し、試料が飛散した。更に、高頻度のレーザー照射によっても試料が飛散し、レーザー照射用のガラス窓を汚した。そこで、試料はレーザー照射前に真空ポンプを用いて脱気した。更に、レーザーは 1 Hz で照射し、得られた信号の面積を信号強度とした。なお、一点照射では、試料表面が大きく陥没し信号強度の低下が観測されたため、直線状に移動照射を行った。また、グリセリン 1 g に対して混合できる最大のアルミナは 1 g であり、試料中のアルミナの混合比が大きくなるにつれ蒸発量は増加した¹³⁾¹⁴⁾。

LA では、レーザー照射ごとに試料の蒸発量が変化するため、信号強度を補正する必要がある。Al を定量すれば良いが、Al は安定同位体を一つしか持たないため、信号強度は非常に大きくなる。そこで、目的微量元素とのスペクトル干渉が無く、且つスペクトルが単純な In を内標準として用いることを試みた。グリセリン 2 g に In 標準溶液 (20 mg ml⁻¹) を 100 μl 添加しよく混合した後、アルミナ粉末を加えた。この試料にレーザーを照射し、得られた Al と In の信号の時間変化を Fig. 1 に示す。なお、この実験では信号の変動を観測しやすいうようにレーザーを 0.5 Hz で照射し、また Al の信号強度の飽和を防ぐため、検出器に印加する電圧を下げることにより、感度を低下させて測定を行った。Al と In の信号はほぼ一致し、In を内

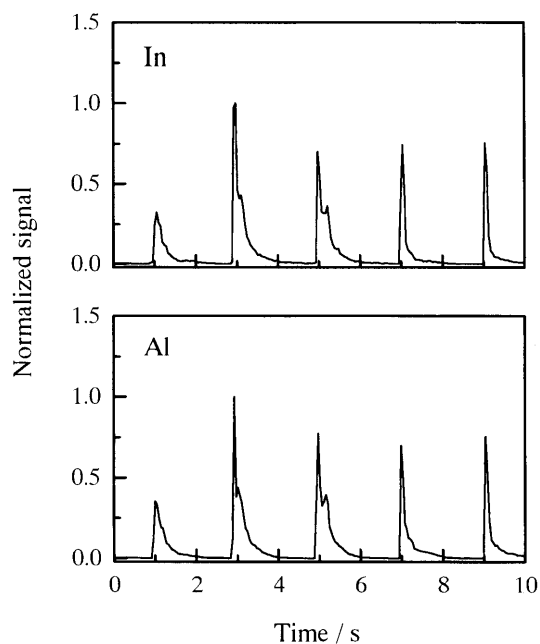


Fig. 1 Profiles of the signals for Al and In

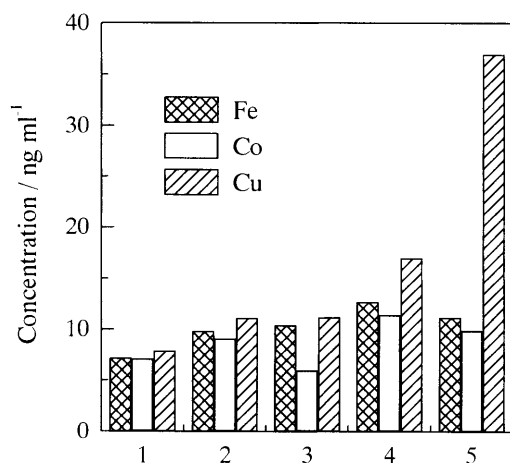


Fig. 2 Heterogeneous distribution of trace elements

標準として信号強度の補正が可能であることが示された。

3・2 標準溶液添加による標準試料の作成

LA/ICP-MSでは、一連の固体標準試料を必要とすることが大きな問題となっている。そこで、高純度アルミナ粉末 (>99.99%) と既知量の目的微量元素を含むグリセリンを混合し、標準試料の代替とすることを検討した。まず、既知量の目的微量元素 (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 及び内標準元素の In をグリセリンに添加し、高純度アルミナ試料と混合することにより検量線作成用の試料を作製した。これらの試料を用いて得られた検量線は、いずれの元素についても良い直線性 ($R^2 > 0.99$) を示した。

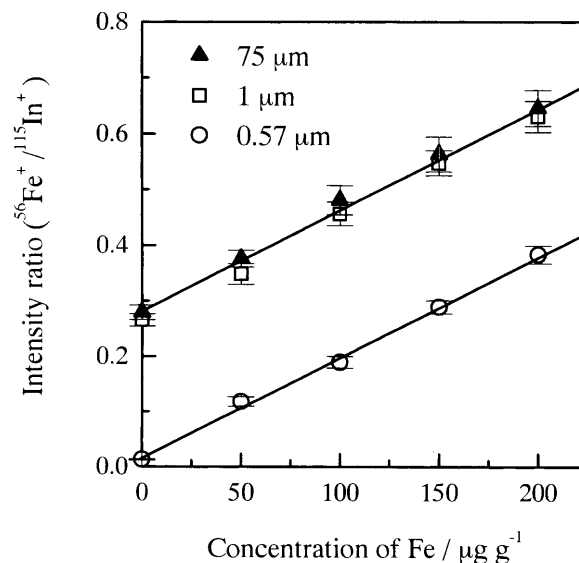


Fig. 3 Effect of particle sizes of alumina on signal intensities

なお、粉末試料に標準溶液を添加し乾燥させた後、圧縮してペレット状の標準試料を作成する方法が報告されている¹⁵⁾¹⁶⁾。この方法を著者らも試みた。まず、高純度アルミナ粉末 10 g に既知量の Fe, Co, Cu (それぞれ 100 μg) を含む標準溶液を逐次添加しよく混合した後、クリーンベンチ内で乾燥させた。その後、試料の均一性について評価するため、試料の任意の場所から 0.10 g のアルミナ粉末を取り出し、0.1 M 硝酸 10 ml を加え、一昼夜かくはんした後遠心分離した。上澄みを 0.1 M 硝酸で 10 倍に希釈し、電熱気化 (ETV)/減圧ヘリウム ICP-MS¹⁷⁾ を用いて定量した (Fig. 2)。その結果、場所によって元素濃度が大きく異なり、試料は均一ではないことが判明した。そのため、試料は乾燥後ミキサーなどを用いて均質化する必要がある¹⁵⁾。したがって、試料調製は時間と手間を必要とし、且つ汚染の恐れがある。一方、本法は試料調製が迅速・簡便であることから優れた試料調製法であると言える。

3・3 粒径の影響

アルミナ粉末の粒径の影響について検討するため、平均粒径が 0.57 μm (純度 >99.99%), 1 μm (純度 99%) 及び 75 μm (クロマトグラフィー用、純度不明、和光純薬製) の 3 種類の試料を用いてペースト状試料を作製した。これらの粒径の異なるアルミナ試料に既知量の Fe を添加し、信号強度への影響を調べた (Fig. 3)。粒径の異なるアルミナ試料を用いても、得られた直線の傾きはほぼ一致した。なお、それぞれのグラフの切片が異なるのは、用いたアルミナの純度が異なり、試料中に含まれる Fe 濃度が大きく異なるためである。この結果より、試料の粒径による影響を受けることなく測定が可能であることが示され

Table 2 Determination of metal impurities in high-purity alumina by LA/low-pressure helium-ICP-MS

Sample purity	Concentration in sample ($n = 5$)/mg g ⁻¹						
	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
99 %	12 ± 1 (13, 15) ^{a)}	4.5 ± 0.8 (4.1, 4.6)	2.3 ± 0.9 (2.4, 2.7)	140 ± 10 (140, 150)	0.3 ± 0.1 (0.3, 0.3)	13 ± 2 (12, 14)	3.5 ± 0.7 (3.6, 3.8)
99.90 %	ND ^{b)} (ND)	0.8 ± 0.3 (1.0, 1.1)	0.6 ± 0.3 (0.7, 0.8)	3.0 ± 0.6 (2.6, 2.8)	ND (0.1, 0.1)	ND (ND)	1.6 ± 0.2 (1.4, 1.5)
100.00 %	ND (ND)	0.7 ± 0.3 (0.6, 0.7)	0.8 ± 0.3 (0.5, 0.6)	2.9 ± 0.6 (2.8, 2.8)	0.7 ± 0.1 (0.6, 0.7)	ND (ND)	1.8 ± 0.3 (1.8, 1.9)

a) Acid decomposition in parentheses. b) Not detected

た。なお、粒径 75 μm の試料を用いた場合、グリセリンと混合後 30 min 以上経過するとアルミナが沈殿し分層するため、混合・脱気後速やかに測定を行った。

3・4 高純度アルミナ粉末試料の分析

本分析法によって得られた 3 種類の高純度アルミナ試料 (99% 及び 99.9%: 高純度化学研究所製, 99.995%: Johnson Matthey 製) の分析値を Table 2 に示す。なお、99.995% の試料は直接グリセリンとの混合が困難であったため、グリセリンとエタノールの 1:1 混合溶媒を用いてペースト状試料を作成した後、クリーンベンチ内でエタノールを蒸発させた。また、比較のため 4.5 M 硫酸を用いてアルミナ粉末を加圧酸分解 (230°C, 16 時間) し, ETV/減圧ヘリウム ICP-MS¹⁷⁾ によって得られた値についても示す。いずれの試料についても本法によって得られた定量値は、加圧酸分解によって得られた測定値と誤差 (σ) の範囲で一致した。なお、加圧酸分解による Ti の測定値は若干大きい、3σ の範囲で一致した。なお、本法によるアルミナ中微量元素の検出下限 (3σ) は Ti 1, Cr 0.4, Mn 0.2, Fe 0.9, Co 0.1, Ni 0.8, Cu 0.6 μg g⁻¹ であり、通常の大気圧 ICP-MS では高感度な測定が困難な Cr, Fe を含めた多元素の迅速且つ簡便な高感度分析が可能であった。本法の考え方は、シリカゲルや他のセラミックス粉末の分析に適用可能であると考えられ、現在検討中である。

文 献

- 1) JIS R 1649, ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法 (2002).
- 2) S. F. Durrant: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1385 (1999).
- 3) R. H. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S. S. Mao: *Talanta*, **57**, 425 (2002).
- 4) B. Hattendorf, C. Latkoczy, D. Gunther: *Anal. Chem.*, **75**, 341A (2003).
- 5) A. Montaser (Ed.): “*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”, (1998), (Wiley-VCH, Inc., New York).
- 6) R. S. Houk: *Anal. Chem.*, **58**, 97A (1986).
- 7) H. Hayashi, T. Tanaka, M. Hiraide: *Anal. Sci.*, **17**, 171 (2001).
- 8) 林 英男, 原 泰久, 田中智一, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 631 (2001).
- 9) 林 英男, 田中智一, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 299 (2002).
- 10) 林 英男, 原 泰久, 田中智一, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 275 (2003).
- 11) H. Hayashi, I. Ohe, T. Tanaka, M. Hiraide: *Anal. Sci.*, **18**, 1387 (2002).
- 12) 林 英男, 永安健敏, 古澤 茂, 平出正孝: 鉄と鋼, **90**, 17 (2004).
- 13) T. Tanaka, M. Hiraide: Abstracts of the 6th International Conference on Laser Ablation, p. 155 (2001), Tsukuba.
- 14) 掛樋浩司, 田中智一, 平出正孝: 未発表.
- 15) H. Cousin, B. Magyar: *Mikrochim. Acta*, **113**, 313 (1994).
- 16) 井出川玲子, 大畑昌樹, 古田直樹, 佐竹研一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 441 (2001).
- 17) H. Hayashi, T. Honda, T. Iwata, T. Tanaka, M. Hiraide: *Anal. Sci.*, **19**, 791 (2003).

要 旨

アルミナ粉末試料をグリセリンと混合することにより、ペースト状試料を作製した。この試料にレーザーを照射し、減圧ヘリウム誘導結合プラズマ質量分析によるアルミナ中の微量不純物元素の定量を試みた。検量線の作成には、高純度アルミナ粉末と既知量の目的微量元素を含むグリセリンを用いた。レーザー照射による試料の蒸発量の変化は、グリセリンに添加した In の信号強度を用いて補正した。本法によって得られた検量線はよい直線性を示し、検出下限はサブ ppm レベルに達した。本法を高純度アルミナ試料 (純度 99 ~ 99.995%) の分析に応用した結果、加圧酸分解によって得た定量値と良く一致した。本法は、試料調製が迅速・簡便であり、アルミナ粉末の高感度な多元素同時分析が可能であった。