

超音波 Q-スイッチ連続発振型 Nd:YAG レーザーを用いた鉄鋼のレーザーアブレーションとその誘導結合プラズマ質量分析への応用

望月 正*・坂下 明子*²・辻 猛志*²
岩田 英夫*²・石橋 耀一*²・郡司 直樹*²

Direct Analysis of Steels by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with a cw Q-switched Nd:YAG Laser

Tadashi MOCHIZUKI, Akiko SAKASHITA, Takeshi TSUJI,
Hideo IWATA, Yohichi ISHIBASHI and Naoki GUNJI

Synopsis:

A cw Q-switched Nd:YAG laser has been applied to a laser ablation system for the direct analysis of steels by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The YAG laser used produced fine particles (particles size, about 0.02 μm) at relatively high ablation rate (maximum 22 $\mu\text{g s}^{-1}$); and that was important feature to improve sensitivity and precision.

Selective vaporization of volatile elements was occurred in the ablation process, but the magnitude was low. The use of iron as an internal standard was effective to improve accuracy and precision. Good accuracy was obtained for trace elements such as B, As, Nb, Sn and so on. On the other hand, precision ranged from 5 to 10(RSD, %) for the most of elements (isotope contents, 10~200 $\mu\text{g g}^{-1}$). Detection of Si, Al and P were problematic due to molecular interferences and some contaminations in ICP-MS measurement. But the limits of other 14 elements were excellent (0.01 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Nd~5.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Ni at the effective integrating time of 0.18 s). It was found that the laser ablation analysis without standards has enough accuracy to apply semiquantitative analysis.

Key words: laser ablation; inductively coupled plasma mass spectrometry; cw Q-switched Nd:YAG laser; steels; trace elemental analysis.

1. 緒 言

鉄鋼精錬プロセスの管理には秒単位での迅速分析が要求されるため、スパーク発光分析法が用いられている。スパーク法は幾多の改善により広い適用性をみるに至ったが、介在物・析出物への選択放電や熱履歴の影響など試料組織の影響が大きい、ダイナミックレンジが狭い、スペクトル干渉が多いなど基本的な問題がある¹⁾²⁾。また、品質特性や加工特性の向上を目的とした不純物レベルの低減にともない、スパーク法の感度向上が求められているが、このようなニーズを満たすには更に多大な技術改善が必要である。

一方、固体(融体)試料の直接分析法として、レーザー発光分析法(LAS), レーザーイオン化質量分析法(LIMS), レーザーアブレーション法(LA)などのレーザーを利用した分析法が開発されている³⁾。LA法での試料の励起・分析法としては、原子吸光法(AAS)⁴⁾⁵⁾や誘導結合プラズマ(ICP)^{6)~8)}、直流アークプラズマ(DCP)⁹⁾、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)¹⁰⁾を励起源とした発光分析法、さらに ICP をイオン源とした質量分析法(ICP-MS)^{11)~14)}など種々の検討が行われている。これらの開発によりレーザーを利用した固体迅速分析法の精度・感度の向上が可能となりつつある。

ところで、著者らは ICP-MS に関する研究において、

平成3年4月本会講演大会にて発表 平成3年3月11日受付 (Received Mar. 11, 1991)

* NKK 中央研究所 工博 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*² NKK 中央研究所 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation)

LA 法はブランク及びバックグラウンドを低減できること、簡便かつ迅速であること、多種多様な試料に応用できることなどの特長を有していることを既に報告した¹¹⁾。しかし、既報ではレーザーとしてルビーを用いたため微粒子生成量が少なく、感度・精度ともに不十分であった。また、著者らは、超音波 Q-スイッチ連続発振型 Nd:YAG レーザー (Q-cw 型 YAG) を用いた LA/ICP-AES 法の検討において、当該レーザーは試料のサンプリング量が多く分析精度を大幅に改善できること¹⁵⁾、比較的選択蒸発を起こしにくいこと¹⁶⁾などの利点を示した。そこで、本研究では、迅速で高感度な分析法の開発を目的として Q-cw 型 YAG と ICP-MS とを組み合わせた LA/ICP-MS を検討した。レーザーを鉄鋼試料に照射して得られる微粒子の量や大きさ、レーザーによる蒸発挙動について検討した後、最適 ICP-MS 分析条件を求めて分析性能 (精度・正確さや検出下限など) を調べたところ、良好な結果が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 装置

使用した LA/ICP-MS 分析システムは、微粒子生成部、微粒子搬送部、ICP-MS とで構成されている。Table 1 に、微粒子生成部及び搬送部の実験装置と最終的に用いたその操作条件を示す。分析に用いたレーザーは、日本電気製 Q-スイッチ cw 型 Nd:YAG レーザーである。超音波 Q-スイッチモードで使用し、尖頭出力は 70 kW とした。レーザー照射セルは内径 47 mm、高さ 70 mm の円柱上で左右に Ar の出入口を有している。レーザー照射は、このセルを X-Y-Z の 3 軸ステージにのせて行い¹⁵⁾、手動でレーザーの焦点合わせを行う。X 軸方向は、ステップモーターにより試料を水平移動させることができる。搬送チューブはタイゴン製 (内径

4 mm) で、長さは約 4 m である。また、比較検討のためにスペクトロン製パルス発振型 Nd:YAG レーザー (Model SL 402) を用いた。当該レーザーはノーマル発振以外に Q-スイッチ発振ができ、それぞれ 750 mJ (尖頭出力 0.4 MW)、350 mJ (尖頭出力 23 MW) の最大出力で使用した。なお、発振周波数は 10 Hz とし、レーザー照射セルなどは Q-cw 型 YAG と同じものを用いた。

ICP-MS 装置は、VG Elemental 製の PQII+EDR 型である。測定条件を Table 2 に示した。LA 法と溶液導入法では質量分析計の最適イオンレンズ設定値が異なった。そこで、イオンレンズは、LA 法で Cr 0.02% の社内試料を分析し $^{52}\text{Cr}^+$ のイオン強度が最大となるように設定した。イオン強度の測定は、必要な m/z 範囲のスペクトルを測定するスキャンモードでおこなった。

2.2 分析操作

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の焦点上に置く。次に、レーザー照射を開始し、生成した微粒子をキャリアーガスにより直接 ICP プラズマに導入する。なお、レーザー照射中は試料を 10 mm min^{-1} で平行移動し、レーザーの焦点を試料面上に保つ。スペクトルの測定はレーザー照射後のイオン強度が安定した後 (約 15 s 後) に開始し、最初にアナログ計測モード (主・副成分の測定用) で内標準の $^{57}\text{Fe}^+$ を、次にパルス計測モード (微量成分の測定用) で目的イオンの測定を行う。レーザー照射の停止は測定終了後に行う。この操作によると、1 回の分析時間は約 1 min である。バックグラウンドは、レーザー照射を行わずに同様の測定をして補正した。

2.3 供試料

日本鉄鋼協会の各種鉄鋼標準試料 (JSS シリーズ)、微量 B 定量用の社内基準試料及び自社製純鉄 (純度 99.98%) を用いた。これら試料は分析前にアルミナ系

Table 1. Experimental facilities and operating conditions of the laser ablation/ICP-MS system.

Laser generator (NEC cw Nd:YAG laser, SL115G)	
Wavelength	1.06 μm
Maximum output	85 W (cw mode)
Q-switching (NEC, SL231H)	
Mean output	7.5 W
Peak power	70 kW
Pulse repetition rate	1 kHz
Pulse duration (Half-life time)	110 ns
Laser optics (NEC, SL213C)	
Focal length of objective lens	100 mm
Ablation chamber	
Upper silica window	1.0 mm thick, optical grade
Internal diameter	47 mm
Height	70 mm
Transporting tube (Tygon tube)	
Internal diameter	4 mm
Length	About 4 m
ICP-MS instrument (VG Elemental, PQ II + EDR)	

Table 2. Operating conditions of ICP-MS.

RF output	1.3 kW
Reflected power	<10 W
Argon flow rate	
Coolant	14.0 l min^{-1}
Plasma	1.0 l min^{-1}
Carrier	0.8 l min^{-1}
Ion extracted position	10 mm from the load coil
Sampling cone	Nickel (Aperture 1.0 mm)
Skimmer cone	Nickel (Aperture 0.7 mm)
Dwell time	160 $\mu\text{s channel}^{-1}$
Number of channels	2 048(512) channels
(for B determination)	
Number of sweeps	100(400) times
(for B determination)	
Scan period	About 0.2(0.04) s
(for B determination)	
Pressure in spectrometer	
1st stage	0.23 kPa
2nd stage	< 2×10^{-5} kPa
3rd stage	2.3×10^{-7} kPa

100 番のサンドペーパーで研磨し、アルコール洗浄後使用する。

2.4 微粒子の捕集と分析

微粒子の捕集にはセルロースアセテート型メンブランフィルター（東洋濾紙 Cat. No. C020A025A, 孔径 0.2 μm ）を用いた。捕集は、搬送チューブの先端にフィルターと小型ダイヤフラム式ポンプ（最大吸引量 15 l min⁻¹）を直列に取り付けて行い、Ar 流速などの条件は ICP-MS 測定時と同一にした¹⁶⁾。得られた微粒子は、フィルターごと硝酸 4 ml で分解後蒸留水で 25 ml の定容として、ICP-AES または ICP-MS で分析した。

3. 結果と考察

3.1 微粒子

レーザー照射により得られる微粒子の量及び大きさは、感度や測定精度に影響を与える。そこで、最初にレーザーの出力及び発振周波数を変えて、各条件での微粒子生成量を求めた。粒子量の測定は、純鉄にレーザーを照射して得られた微粒子を捕集後、Fe 量を化学分析法で測定して行った。得られた結果を Fig. 1 に示す。レーザーパルス当たりの微粒子量はレーザーの尖頭出力に比例して増大し、最大出力 145 kW での微粒子発生速度は約 12 ng/パルスであった。パルス YAG について同様に最大発生速度を求めたところ、0.3 μg /パルス（ノーマル発振）、0.013 μg /パルス（Q-スイッチ発振）であった。従って、Q-cw 型 YAG レーザーのパルス当たりの微粒子量は明らかに少ない。しかし、Q-cw 型 YAG は発振周波数が高いため、単位時間に得られる最大微粒子量は 5 kHz において 22 $\mu\text{g s}^{-1}$ 、1 kHz において 12 $\mu\text{g s}^{-1}$ と比較的多い。従って、Q-cw 型 YAG を用いることにより感度・精度の向上が期待できる。

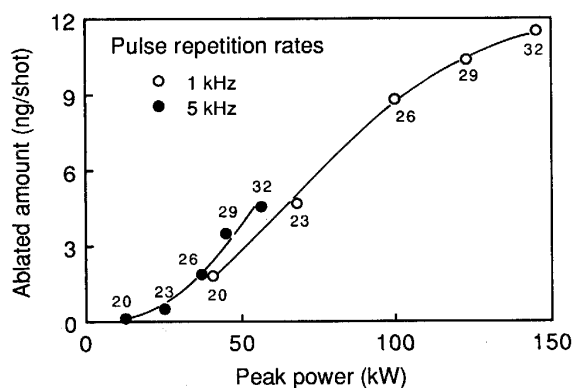


Fig. 1. Effect of peak power of laser pulses on the amounts of fine particles. The value at each point is current(A) of krypton arc lamp.

低沸点元素の微細粒子への濃化、粒径の増大による搬送効率や ICP での励起効率の低下など、粒径が分析性能に与える影響は大きい。そこで、フィルターに捕集した微粒子をアルコールに分散後透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。尖頭出力 70 kW (1 kHz 発振) において得られた純鉄微粒子の TEM 写真を Photo. 1 に示す。粒子の大部分は粒径 0.02 μm 程度と極めて微細で、かつ均一であった。また、粒径の微粒子生成速度依存性を調べるために 120 kW 発振（微粒子生成速度が 70 kW の約 2 倍）で得られた微粒子を観察したところ、70 kW の場合より多少大きい、粒径は 0.02 μm レベルであった。さらに、炭素鋼 (JSS 164-4)、低合金鋼 (JSS 151-10, 153-10)、ステンレス鋼 (JSS 650-5, 654-5, 655-5) 及び高速度鋼 (JSS 607-8, 609-8) を用いて粒径の鋼種依存性を調べたが、鋼種による違いは認められなかった。

また、Photo. 1 より明らかなように、鉄微粒子は鎖状につらなる傾向を持つ。これは微粒子になるとバルク状の多磁区構造から単磁区構造へと変移し、その結果現れた強磁性の効果によるものと思われる¹⁷⁾。従って、レーザーセルから ICP への微粒子搬送過程においては、微粒子は鎖状の疑似粒子を形成する可能性があるが、搬送管の目づまりなどは観察されなかった。

3.2 選択蒸発

レーザー照射により得られる微粒子の試料代表性を論議することは、分析の精度・正確さの向上や溶液との並列導入による標準溶液での検量線作成の可能性¹⁸⁾を探索うえて意味が大きい。そこで、得られた微粒子を捕集後化学分析することにより選択蒸発について詳細な検討を行った。

まず最初に、レーザーの出力と周波数を変えることに

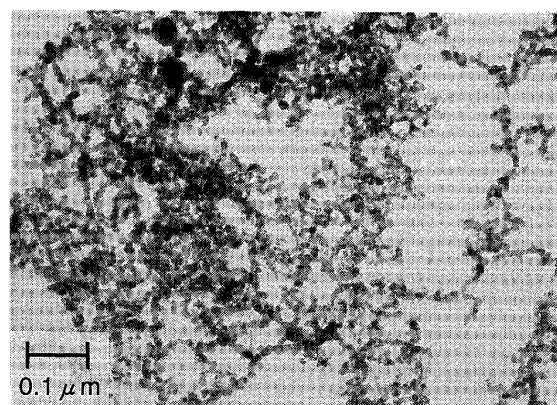


Photo. 1. TEM photomicrograph of the fine particles produced from pure iron. Laser pulses were irradiated at the peak power of 70 kW.

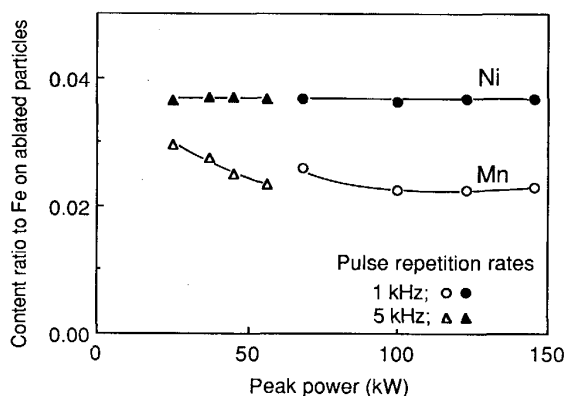


Fig. 2. Effect of peak power of laser pulses on selective evaporation. The content ratios of Mn and Ni to Fe on the JSS150-10 standard are 0.0169 and 0.0356, respectively.

より尖頭出力を変化させ、選択蒸発の出力依存性を選べた。この実験に用いた試料は JSS 151-10 で、マトリックス元素である Fe と沸点が Fe より約 800°C 低い Mn (沸点 1960°C) 及び沸点が同等な Ni (沸点 2730°C) を定量した。Fig. 2 に実験結果を示す。Ni については、Ni/Fe 濃度比のレーザー出力依存性は認められなかった。さらに、標準試料の Ni/Fe 比と微粒子の Ni/Fe 比はほぼ一致し、Ni の選択蒸発は認められなかった。つまり、この結果は、Fe と Ni はいずれの出力でも同一速度で蒸発していることを示している。一方、Mn では、微粒子の Mn/Fe 濃度比はレーザーの尖頭出力の増大とともに低下し、出力 50 kW 以上においてほぼ一定となった。この濃度比の低下傾向は、レーザー出力の増大により蒸発温度が上昇したためと思われる。また、50 kW 以上での微粒子の Mn/Fe 濃度比は試料のそれより高く、Mn は明らかに選択蒸発していた。

レーザー照射により物質が蒸発する温度は、用いたレーザー光の特性の他、熱伝導、光の反射率といった物質の特性にも依存することが報告されている¹⁴⁾¹⁹⁾。つまり、蒸発温度が共存元素によって変化し、微粒子中の Fe に対する各元素の濃度比が共存元素によって変化する懸念がある。そこで、3・1 で用いた炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼及び高速度鋼で得られた微粒子を分析してこの影響を調べた。Mn, Cu, Cr, Co, Ni, V, Mo, W の 8 元素について微粒子中とバルク試料中の濃度比の関係を調べたところ、相関係数は 0.986 (Mn)~0.997 (Mo)~1.000 (Ni, Cr, V, Co) であり、共存元素による影響は認められなかった。つまり、微粒子中の各元素の濃度は標準試料の濃度と必ずしも一致しないが、検量線法によれば定量分析が可能である。

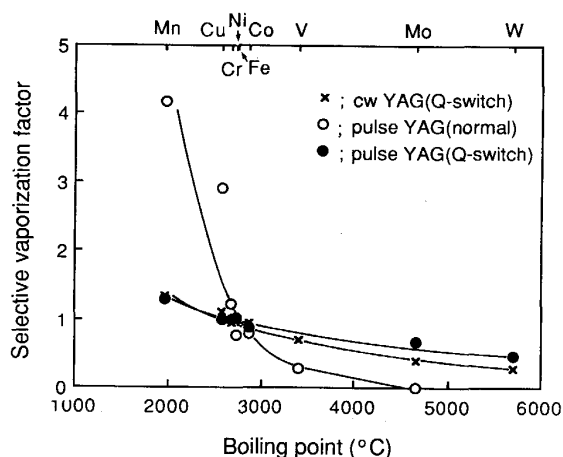


Fig. 3. SVF values as the function of boiling point.

次に、微粒子中への各元素の濃化率 (SVF; Selective Vaporization Factor) を前述した濃度比の関係式の傾きより求め、SVF 値と沸点との関係を調べた。Fig. 3 に示したように、沸点の低い元素ほど SVF 値が高く選択的に蒸発した。パルス発振型 YAG レーザーについて同様に SVF 値を求めたところ (Fig. 3)¹⁶⁾、Q-スイッチモードでは Q-cw 型 YAG より多少良いが、ノーマルモードでは Q-cw 型 YAG よりはるかに劣った。一般に、選択蒸発はパルス幅が長く、尖頭出力が低いほど著しい¹⁴⁾¹⁸⁾。Q-cw 型 YAG の尖頭出力が 0.1 MW レベルであるにもかかわらず 23 MW の Q-スイッチ付パルス YAG と同レベルの SVF 値を示したのは、発振周波数の違いなどが考えられる。

以上、Q-cw 型 YAG は、選択蒸発に関して Q-スイッチ付きパルス YAG にわずかに劣るものの、単位時間当たりの試料蒸発量が多く、かつ得られる粒子の径が微細であることから、鉄鋼の高感度・高精度分析用レーザーとして優れたレーザーの一つと言える。

3.3 ICP-MS 測定

3.3.1 イオン強度の時間変化

ICP-MS において多元素同時分析を行う場合広範囲のスキャンが必要で、このスキャンに 0.1 s 以上必要である。従って、レーザー照射により得られる微粒子量の時間分布は、短形で平坦なプラトーを形成することが望ましい¹¹⁾。Fig. 4 に、社内試料 (Cr 0.02%) を分析して得られた ⁵²Cr イオン強度の時間変化を示す。イオン強度は、レーザー照射 5 s 後に急激に上昇し、次に比較的平坦なプラトーを形成する。レーザー停止後は比較的緩やかに低下するが、停止 2 min 後にはレーザー照射前と同等の強度となった。従って、1 回の測定におけるイ

オン強度のふらつきが測定精度に与える影響は少ないものと考えられる。

3.3.2 質量スペクトル

JSS 168-6 及び純鉄の質量スペクトルを Fig. 5 に示す。いずれも質量分解能は良好であった。JSS 168 では、濃度 0.004~0.41% に対し 0.05~5.7 M counts の高い強度が得られた。一方、純鉄では、濃度<0.003% に対し 0.01~28 k counts であり、本法が高感度な手法であることがわかる。

3.3.3 測定精度

Fig. 2 に示したように、選択蒸発の影響を低減するためにはレーザーの尖頭出力を高レベルに保つ必要がある。一方、高出力で用いると微粒子発生速度が高くなり

感度が改善されるが、イオンサンプラーなどの目づまりによる精度の低下が懸念される。そこで、出力 70 kW 及び 100 kW において社内試料を 8 回繰り返し分析し、レーザー出力と測定精度の関係を調べた。得られたイオン強度の再現性を Table 3 に示す。絶対強度法では、70 kW, 100 kW 共に精度が悪い。特に、出力 100 kW においては、8 回目のイオン強度が初期値の 10% 程度まで低下し、精度は相対標準偏差 (RSD; Relative Standard Deviation, %) で 60~90% であった。出力を 70 kW として微粒子発生量を低下させると、顕著な強度の経時変化は認められなくなったが、絶対強度法での精度は 20~30% (RSD) であり、満足できるものではなかった。

そこで、内標準法による精度向上を検討した¹¹⁾¹⁵⁾。

Table 3 に Fe または Cr を内標準とした場合の精度を併記したが、内標準法の採用により大幅な精度改善が可能であった。Fe 内標準法で出力 70 kW と 100 kW とを比較すると精度上の差はあまりないが、70 kW の方が多少良い結果が得られた。そこで、長時間の安定性等も考慮して本実験では尖頭出力 70 kW とした。また、出力 70 kW において Fe 内標準法と Cr 内標準法とを比較すると、当然 Cr 内標準法の方が精度が良い。それは、Cr と他の元素は同一スキャン内で測定でき、内標準測定を満足しているのに対し、高濃度の Fe はアナログ計測モードで別に測定し、厳密には内標準測定でないためと思われる。従って、内標準元素(濃度が既知)としては、目的元素と同一スキャン内で測定できる元素を選択

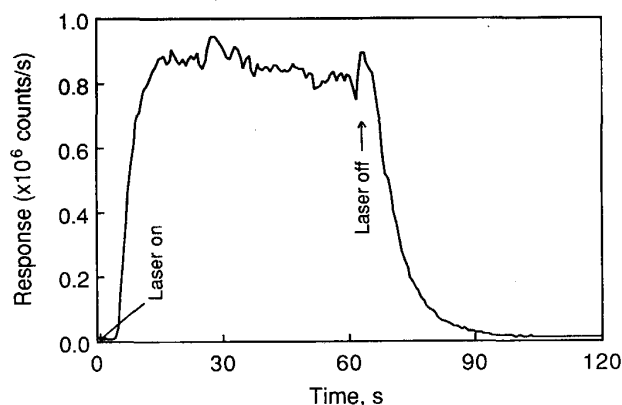
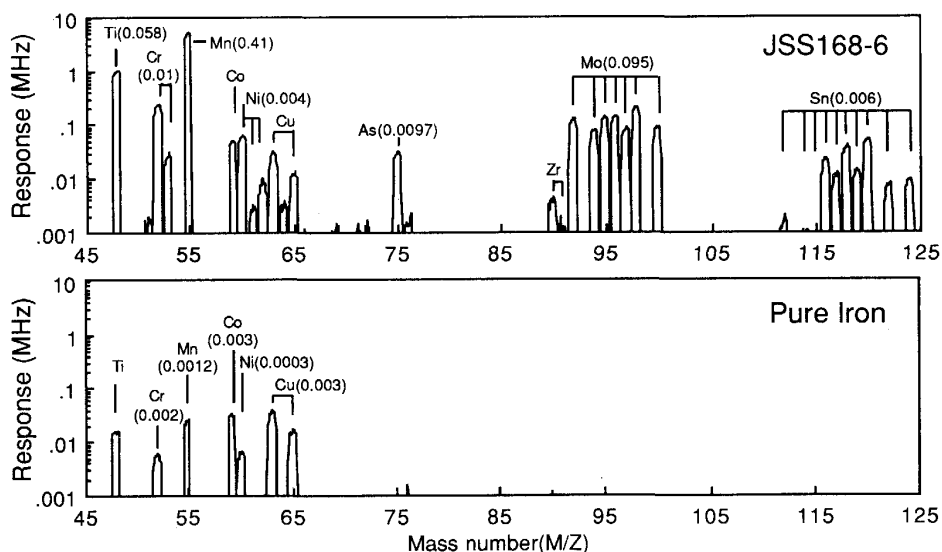


Fig. 4. Single ion response on ^{52}Cr obtained by monitoring domestic steel standard (Cr content; 0.02%).



Skipped mass ranges : 27.3~47.7, 48.3~50.7, 53.3~54.7, 55.3~58.7, 78.5~81.5

Fig. 5. Mass spectra of the JSS168-6 steel standard and pure iron. Values in parentheses are the compositions in %.

Table 3. Comparison of relative standard deviations (RSDs, %) for intensity and intensity ratios relative to iron or chromium.

Isotope	Element content* (%) (Isotope content (%))	Laser power, 70 kW			Laser power, 100 kW	
		Intensity	Ratio to Fe	Ratio to Cr	Intensity	Ratio to Fe
¹¹ B	0.0014(0.0011)	25	9.1	4.9	79	6.0
²⁹ Si	0.06(0.003)	24	5.9	3.9	67	8.7
³¹ P	0.005(0.005)	29	17	12	57	29
⁵¹ V	0.007(0.007)	23	5.4	2.6	80	4.5
⁵² Cr	0.02(0.017)	22	5.6	—	78	6.6
⁵⁷ Fe	Balance(2.1)	20	—	6.9	78	—
⁶⁰ Ni	0.06(0.016)	21	4.7	1.1	69	5.5
⁶³ Cu	0.05(0.035)	21	5.8	2.0	67	6.9
⁷⁵ As	0.005(0.005)	25	7.9	3.9	81	5.4
⁹⁵ Mo	0.05(0.008)	26	6.8	5.7	86	9.4
¹²⁰ Sn	0.003(0.001)	26	12	8.6	91	13

* Domestic steel standard was analyzed in eight replicate.

Table 4. Accuracies (σ_d , %) obtained by LA/ICP-MS.

Element	Range of content (%)	Mean of content (%)	Accuracy
B	0.0009~0.0115	0.0040	0.00033
Al	0.015~0.054	0.035	0.0030
Ti	0.013~0.32	0.078	0.0060
V	0.01~0.3	0.073	0.0046
Cr	0.002~0.094	0.042	0.0010
Co	0.003~0.096	0.041	0.0035
Ni	0.001~0.1	0.044	0.0015
As	0.005~0.13	0.037	0.0017
Zr	0.009~0.048	0.026	0.0025
Nb	0.011~0.21	0.058	0.0055
Mo	0.0002~0.33	0.091	0.0042
Sn	0.005~0.12	0.037	0.0056
Sb	0.0019~0.019	0.007	0.0002

した方がよい。また、Cr 内標準法において元素間の精度の違いを考察すると、Fe とイオン化ポテンシャルの高い P を除き、同位体濃度の高い元素ほど精度が良好であった。

3.3.4 検量線

JSS 165-167, JSS 168-175 及び純鉄を用い 13 元素について検量線を作成した。Fe 内標準法で作成した検量線は、すべての元素について原点を通る直線となった。Table 4 に Fe 内標準法で得られた正確さ (σ_d , %) を示したが、良好な正確さであった。

3.3.5 検出下限

純鉄試料を 6 回繰り返し分析し、検出下限 (繰返し精度 σ_m の 3 倍) を求めた。Table 5 に純鉄の化学分析値と本法により得られた検出下限を示す。17 元素について $0.01 \sim 66 \mu\text{g g}^{-1}$ の検出下限であったが、Si, Al, P 以外の元素については $0.01 \sim 5 \mu\text{g g}^{-1}$ の良好な結果が得られた。Al の検出下限が高いのは、試料の研磨や ICP-MS のコーンの研磨に用いたアルミナによる汚染のためと思われる。Si の下限は Al と同レベルであったが、これは Si の主同位体である ²⁸Si に ¹⁴N₂ や ⁵⁶Fe 2 価イオンのバックグラウンドピークがあり、同位体存在比が 4.7% と低い ²⁹Si を用いなければなら

Table 5. Detection limit ($\mu\text{g g}^{-1}$) for the analysis of steel samples by laser ablation/ICP-MS.

Measured isotope (Abundance (%))	Content* ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Detection limits	
		This work	Ruby ⁹⁾
¹¹ B(81.02)	<0.5 ^a	0.5	5.9
²⁷ Al(100)	60 ^b	66	10
²⁹ Si(4.71)	<30 ^c	59	—
³¹ P(100)	4 ^c	10	—
⁴⁸ Ti(73.45)	3 ^b	0.9	6.4
⁵¹ V(99.76)	— ^d	0.1	17
⁵² Cr(83.76)	20 ^b	0.6	18
⁵⁵ Mn(100)	5 ^b	2.1	—
⁵⁹ Co(100)	1 ^b	1.8	5.3
⁶⁰ Ni(26.16)	3 ^b	5.6	15
⁶³ Cu(69.09)	5 ^b	4.3	—
⁷⁵ As(100)	— ^d	0.3	9.9
⁹⁰ Zr(51.46)	3 ^b	2.1	29
⁹³ Nb(100)	<1 ^b	0.01	16
⁹⁸ Mo(24.00)	<1 ^b	0.3	11
¹¹⁸ Sn(24.01)	<1 ^b	0.06	7.4
¹²¹ Sb(57.25)	<1 ^b	0.06	1.7

* Pure iron was used for estimating detection limits. Analytical methods: ICP-AES after distillation of methyl borate(a); ICP-MS (b); Spectrophotometry after extraction of molybdenum blue complex (c); Not determined(d)

いためである。また、Mn, Co, Ni, Cu の検出下限は数 $\mu\text{g g}^{-1}$ レベルで、Nb, Mo, Sn, Sb の $<0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ と比較して劣る。これは純鉄中の不純物レベルが高いためと思われるが、その他の原因として Ni 製コーンや Cu 製コーン取付け台などからの汚染が考えられる。

Table 5 にルビーレーザーを用いて得られた報告値¹¹⁾を併記した。Al を除くすべての元素について、検出下限が大幅に改善され、これは Q-cw 型 YAG を用いることにより多量の超微粒子を短時間に生成できたためである。

4. 実試料への応用

4.1 微量 B の定量

スパーク発光法による B の定量は、感度は比較的高いものの数 $\mu\text{g g}^{-1}$ 以下の試料に対しては十分ではなく、さらに Si, Mn, S, W, V や Fe などによるスペクトルの重なりを持つといった問題がある。一方、本法に

Table 6. Determination of trace amount of boron in steels by laser ablation/ICP-MS.

Sample	Found $\pm$ SD ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Reference $\pm$ SD* ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	^{10}B	^{11}B	
NKK-B-1	0.5 $\pm$ 0.47	0.3 $\pm$ 0.07	0.3 $\pm$ 0.15
NKK-B-2	4.4 $\pm$ 1.2	4.0 $\pm$ 0.78	4.1 $\pm$ 0.26
NKK-B-3	2.8 $\pm$ 1.5	2.9 $\pm$ 0.37	3.4 $\pm$ 0.40
NKK-B-4	—	—	11.9 $\pm$ 0.31

SD: Standard Deviation ($n=5$)

* B determined by ICP-AES after distillation of methyl borate

よる B の定量は、分子イオンの重なりがなく、良好な結果が期待できる。そこで、LA/ICP-MS 法による微量 B の定量を検討した。検討には社内炭素鋼標準試料 (4 本) を用い、B の化学分析値はほう酸メチル蒸留分離/ICP-AES 法で求めた。最も濃度の高い B-4 試料による一点検量線法で得られた定量値を、Table 6 に示す。 ^{10}B と ^{11}B を比較すると、 ^{11}B を用いた方が明らかに精度・正確さに優れていた。これは、 ^{11}B の存在比が ^{10}B の約 4 倍で、高強度が得られたためである。また、 ^{11}B を用いた場合、定量値は化学分析値と良く一致し、本法の有用性が実証された。

4.2 標準試料を用いない半定量分析

LA/ICP-MS 法などの固体直接分析法では、一般に固体の二次標準試料を用いて定量分析を行う。鉄鋼については、JSS, NIST (National Institute of Standards and Technology) など多数の試料があるが、低濃度試料については十分とはいえない。また、本法は鉄鋼に限らず他の材料にも応用可能であるが、その応用が期待される新材料の分析では信頼性の高い標準試料は皆無といってもよい。そこで、固体標準試料を用いない半定量法を検討した。

鉄鋼中の各元素 i の濃度を C_i (%) とし、内標準の同位体として ^{57}Fe を用いた場合、 C_i は次式で与えられる。

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

ここで、AN; i 元素の分析に用いた同位体、 I (k); LA 法で得られた同位体 k のイオン強度、 A (k); 同位体 k の存在比である。 R_i は i 元素の Fe に対する ICP-MS の装置感度係数で、今回は 100 ng ml^{-1} 混合標準溶液を測定して求めた。

レーザー照射により生ずる蒸気中の i 元素の原子濃度を n_i (v), 試料中の原子濃度を n_i (s) とすると、両者に関係式 (2) が提案されており²⁰⁾²¹⁾, HAGER¹⁴⁾ はこの式を用いて LA/ICP-MS による半定量分析を試みている。

$$n_i(v) \sim n_i(s) \exp(-L_i M_i / N_A k T_A) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 L_i は標準状態での単位質量あたりの原子蒸気の生成エネルギー²²⁾, M_i は質量数、 N_A はアボガドロ数、 k はボルツマン定数である。温度 T_A (アブレーション温度) は絶対温度で与えられる。

ここで、レーザー照射で蒸発した原子がその組成を維持して微粒子となり ICP に導入されるとすると、 i 原子の Fe に対する SVF 値は (2) 式より (3) 式で与えられる。

$$\text{SVF}_i = \exp \{ -(L_i M_i - L_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}}) / N_A k T_A \} \dots\dots\dots (3)$$

つまり、温度 T_A を求めることができれば、固体標準試料を用いることなく (1) と (3) 式により半定量分析が可能である。 T_A については、レーザー光の種類、対象物質の種類やレーザーエネルギーの吸収の程度などに依存することが報告されているが¹⁴⁾, 3.2 に示したように、炭素鋼やステンレス鋼などに対しては SVF 値の共存元素の影響は認められなかった。つまり、鉄鋼を対象とした場合、 T_A はほぼ一定とみなすことができる。そこで、本研究では、3.2 で求めた SVF_i 値と文献 22) の L_i 値を用いて最小 2 乗法で T_A を算出し、この値を用いて補正を行うことにした。なお、最小 2 乗法で得られた T_A は、39 800 K であった。

JSS 168-6 と 169-6 (または JSS 172-6 と 174-6) を測定し、得られた強度比に同位体比の補正と感度係数の補正をした結果を Table 7 に示す。定量値は標準値の 0.4~3.7 倍であり、選択蒸発の補正を行わなくても十分オーダー分析が可能であった。この場合、特に B, Nb, Mo が低値を、Sn, Sb が高値を示した。低値を示したのが高沸点元素で、高値を示したのが低沸点元素であることから、これらの誤差の原因は主に選択蒸発によるものと思われる。次に、 T_A を 40 000 K とし、選択蒸発に関する補正を試みた。結果を Table 7 に併記した。定量誤差は標準値に対して 0.4 (Mn) ~2.7 (Zr) 倍であったが、特に前述した高・低沸点元素に対して正確さが改善されており、(3) 式による選択蒸発に関する補正の有用性が確認できた。

標準値と半定量分析値の誤差要因としては、 H_2O 導入の有無によるシグナル抑制効果や ICP のイオン化温度の違い²³⁾による溶液法と LA 法との装置感度の違いが考えられ、今後これらの影響について検討する予定である。

5. 結 論

迅速かつ高感度な鉄鋼の分析法の開発を目的として、超音波 Q-スイッチ cw 型 Nd:YAG レーザーによるサンプリング/ICP-MS 法を検討し以下の結論を得た。

Table 7. Semi-quantitative analysis of the JSS standard steels by laser ablation/ICP-MS.

Element	Certified (%)	Found (%)	
		Method A (R_i)	Method B (SVF _i)
B	0.0014 0.0048	0.0009(0.47) 0.0027	0.0013(0.65) 0.0042
Al	0.019 0.047	0.021(1.22) 0.054	0.016(1.29) 0.042
Ti	0.078 0.012	0.061(1.02) 0.009	0.072(0.85) 0.011
V	0.010 0.059	0.007(1.05) 0.046	0.010(0.74) 0.062
Cr	0.011 0.096	0.010(1.26) 0.078	0.010(1.05) 0.074
Mn	0.41 0.41	0.26(1.11) 0.28	0.17(1.49) 0.19
Co	0.052 0.028	0.037(1.02) 0.022	0.039(0.96) 0.023
Ni	0.015 0.047	0.010(1.00) 0.030	0.010(0.96) 0.032
As	0.0097 0.005	0.011(0.13) 0.006	0.0078(1.40) 0.004
Zr	0.008 0.020	0.012(0.66) 0.025	0.021(0.56) 0.045
Nb	0.050 0.020	0.022(0.69) 0.011	0.055(0.40) 0.027
Mo	0.095 0.069	0.050(0.77) 0.040	0.10(0.48) 0.082
Sn	0.0060 0.012	0.016(0.45) 0.036	0.011(1.40) 0.025
Sb	0.0021 0.0101	0.0075(0.23) 0.038	0.0048(1.58) 0.024

Correction method

A; Response ratio $\times$ abundance ratio $\times$ (1/ R_i)B; According to Equation (1), $T_A=40\,000\text{ K}$

(1) レーザーを鉄鋼試料に照射して得られる粒子は $0.02\mu\text{m}$ 程度と微細であり, 更に生成速度が最大 $22\mu\text{g s}^{-1}$ と高い. また, 選択蒸発については他のレーザーと比較して遜色なく, 当該レーザーは鉄鋼分析用として優れたレーザーであった.

(2) 分析精度は, Fe 内標準法により大幅に改善された. しかし, RSD で 5~10% であり, 更に精度の向上が必要であった.

(3) 検量線は原点を通る直線となり, その正確さは良好であった.

(4) 検出下限は大部分の元素について $0.01\sim 5\mu\text{g g}^{-1}$ であり, 本法が高感度な手法であることが分かった.

(5) $0.3\sim 4\mu\text{g g}^{-1}$ の B を 10~20% の RSD で定量でき, 正確さは良好であった.

(6) Fe との強度比に装置感度や選択蒸発の補正を行うことにより, 標準試料を用いることなく $<0.4\sim 2.7$ 倍の誤差で半定量分析することができた.

文 献

- 1) 小野昭紘: ぶんせき, **1985** (1985), p. 789
- 2) 秋吉孝則: ぶんせき, **1986** (1986), p. 794
- 3) L. M.-BLANKENBURG: Chemical Analysis Vol. 105 "Laser Microanalysis" (1989) [John Wiley & Sons]
- 4) R. WENNRICH and K. DITTRICH: Spectrochim. Acta, **37B** (1982), p. 913
- 5) W. SCHRON, G. BOMBACH and P. BEUGE: Spectrochim. Acta, **38B** (1983), p. 1269
- 6) M. THOMPSON, J. E. GOULTER and F. SIEPER: Analyst (London), **106** (1981), p. 32
- 7) H. KAWAGUCHI, J. XU, T. TANAKA and A. MIZUIKE: Bunseki Kagaku, **31** (1982), p. E 185
- 8) T. ISHIZUKA and Y. UWAMINO: Spectrochim. Acta, **38B** (1983), p. 519
- 9) P. G. MITCHELL, J. SNEDDON and L. J. RADZIEMSKI: Appl. Spectrosc., **41** (1987), p. 141
- 10) T. ISHIZUKA and Y. UWAMINO: Anal. Chem., **52** (1980), p. 125
- 11) T. MOCHIZUKI, A. SAKASHITA, H. IWATA, T. KAGAYA, T. SHIMAMURA and P. BLAIR: Anal. Sci., **4** (1988), p. 403
- 12) P. ARROWSMITH: Anal. Chem., **59** (1987), p. 1437
- 13) A. L. GRAY: Analyst (London), **110** (1985), p. 551
- 14) J. W. HAGER: Anal. Chem., **61** (1989), p. 1243
- 15) T. MOCHIZUKI, A. SAKASHITA, T. AKIYOSHI and H. IWATA: Anal. Sci., **5** (1989), p. 535
- 16) T. MOCHIZUKI, A. SAKASHITA, T. TSUJI, H. IWATA, Y. ISHIBASHI and N. GUNJE: Anal. Sci., **7** (1991), p. 479
- 17) 有安富雄, 驢 章治, 松縄 朗, 片山聖二: レーザー研究, **15** (1987), p. 721
- 18) M. THOMPSON, S. CHENERY and L. BRETT: J. Anal. At. Spectrom., **4** (1989), p. 11
- 19) K. DITTRICH and R. WENNRICH: Prog. Analyt. Atom. Spectrosc., **7** (1984), p. 139
- 20) J. F. READY: Effects of High-Power Laser Radiation (1971), p. 67 [Academic Press]
- 21) G. I. RAMENDIK, B. M. MANZON, D. A. TYURIN, N. E. BENYAEV and A. A. KOMLEVA: Talanta, **34** (1987), p. 61
- 22) R. C. WEAST: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 65th ed. (1984), F-181 [CRC Press]
- 23) J. F. ALDER, R. M. BOMBELKA and G. F. KIRKBRIGHT: Spectrochim. Acta, **35B** (1980), p. 163