

多種金属元素の同時定量分析

Analysis of Many Kinds Elements that Use LA-ICP-MS Simultaneously

遠藤伸之*1

Nobuyuki ENDO

Abstract

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) can analyze metal element even about ppt in solution very high sensitivity. However, time is usually required for the preprocessing when it is necessary to make to the solution by preprocessing the sample with the acid etc. , and a lot of samples are analyzed, the analysis of a slightly soluble specimen exists, and there is a problem of the difficulty. The preprocessing was made handy by using the laser ablation method that was able to be made the sample of ICP-MS by irradiating the laser light to the solid surface, and evaporating the sample and a prompt measurement was tried.

要約

誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) は非常に高感度に金属元素の分析が可能で、水溶液では ppt 程度まで定量が可能である。しかしながら通常では、試料を酸などで前処理を行い溶液化する必要があり、多数の試料を分析する際には前処理に時間を要し、難溶性物質の分析が困難などの問題がある。

近年、レーザー光を固体表面に照射し、試料を蒸発させることによって ICP-MS の試料とすることができるレーザーアブレーション法 (LA 法) が開発され、前処理を簡便化することで迅速な測定や、これまで分析が困難であった固体試料の分析が可能になった。しかしながら実際に適用されている例は少なく、多種の元素分析を同時に定量する試みは少ない。そこで、難分解性の試料について LA-ICP-MS 装置を用いて多種の金属元素を同時に分析定量することを試みた。

緒言

レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICP-MS 法) は、試料表面に 10 ~ 250 μm に直径を絞った紫外波長のレーザー光を照射し、瞬間蒸発する試料を ICP-MS 装置に導入してアルゴンプラズマでイオン化し、質量分析装置で質量ごとに分けて量を計測するというものである (図 - 1)。本方法の優れた特徴として、通常の溶液によって試料を導入する ICP-MS 分析法の持つ

- ・固体中の Li ~ U までの元素 (C, N, O, F, 希ガス、放射性元素を除く) 分析が可能で非常に高感度である。
- ・質量ごとに分離するので同位体ごとの定量が可能。

という利点に加えて、

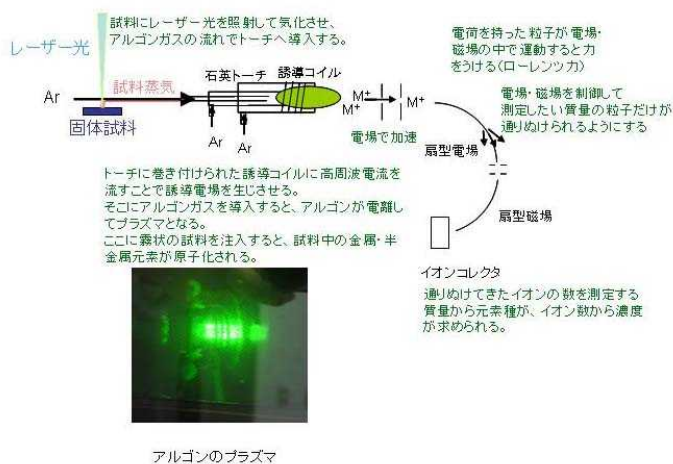


図 - 1 LA-ICP-MS の概略図

*1 生物資源グループ

本報告は、財団法人原子力安全技術センターの調査 (文部科学省・平成 17 年度電源開発促進対策特別会計委託事業) の一部として (財) 若狭湾エネルギー研究センターが実施した成果である。

- ・レーザー光を照射した部分のみが測定できるので、照射点を観察しながら、局所的な元素分析が可能。
- ・試料形状の制約が少なく、局所的な照射であるので、元試料の損失が少ない。
- ・溶液化などの試料の前処理が不要。
- ・従来の ICP-MS 測定での溶液化試料の測定で問題となる、溶媒由来の妨害イオンによる干渉が少ない。

といった点が挙げられる。また、非破壊の表面元素分析法として多用されている電子線マイクロアナライザ (EPMA) 法と比べて

- ・導電体、非導電体ともに測定可能なので、金属・半導体・鉱物・有機物まで幅広く測定可能。
- ・表面処理が必要なく、固体形状をそのまま測定できる。

などの優れた点を持つ。しかしながら、欠点として

- ・試料の熱特性(熱伝導度、熱容量、沸点)の違いによって、試料の蒸発量が異なる。また、レーザーによる微粒子生成そのものも不安定である。このため、繰り返し測定精度が悪く $\pm 20 \sim 30\%$ と言われている。
- ・元素組成と熱特性が測定対象と近似し、組成が既知の物質がなければ検量線が作成できないので、定量分析が難しい。

といった点がある。LA-ICP-MS 法は、観測される質量ごとの計測ピーク値(イオンカウント数)は絶対的な値に換算することが困難であるという、定量法としては最大の問題がある。レーザー照射による蒸発が元素種に関わらず常に一様であり、プラズマ中でのイオン化も一様であれば、容易に計算できるが、実際にはこれらは測定試料の組成、構造によって異なると考えられる。

LA-ICP-MS による定量は、通常あらかじめ組成が近く、元素組成が既知の標準物質を同様の条件で測定し、それと目的試料との比較によって算出する方法が用いられている。しかしながら微量元素まで組成が明らかになっている標準試料は少なく、適用例が少ないのが現状である。今回、ステンレス鋼、コンクリート片を試料とし、LA-ICP-MS 装置で測定可能な全元素種について分析・定量を実施し試算する。同種の試料を従来法でも測定し、その結果を比較して、LA-ICP-MS 法が構造材の多元元素分析法として適用可能であるかを検討することを目的とした。



図 - 2 使用した ICP-MS 装置の外観 (日本電子 JMS-PLASMAX2)

II. 実験方法

1. 装置

ICP-MS 装置は日本電子(株)製の JMS-PLASMAX2 型高分解能質量分析装置を使用した(図 - 2)。この装置は質量分析部に二重収束型を採用しており、非常に高分解能であるので、干渉イオンのみならず同重体の分離も可能である。プラズマ用アルゴンガスは純



図 - 3 レーザーアブレーション装置 (CETAC LSX-200PLUS) の外観と試料チャンバー (右)

度 99.9999% 以上の高純度ガスを使用した。アルゴンガス流量は Plasma Gas 14 L/min、Aux Gas 0.2 L/min、Sample Gas 0.79 L/min とした。誘導コイルの周波数は 40.68MHz、出力は 1.2kW でプラズマを生成させた。質量分析部は分解能が 3000 となるよう調整し、Main Slit 250 μm 、Alpha Slit 2.70 mm、Collection Slit 65 μm とした。加速電圧は 6kV で検出器のマルチ電圧は 0.55kV、1.08kV、2.1kV の 3 種を各試料毎にそれぞれ測定し

た。測定は質量数 1 から 280 までの全範囲を 30 秒でスキャンを繰り返し、計 40 回、約 20 分間測定を繰り返した。

試料導入用のレーザーアブレーション装置は CETAC 社製 LSX-200PLUS 型を使用した(図 - 3)。レーザーは 266nm、6mJ でビーム径 200 μm 、出力 75%、20Hz に調整し、同一地点での連続照射で生じる掘削によって焦点がずれるのを避けるため、100 $\mu\text{m/s}$ で照射位置を掃引した(図 - 4)。1mm の掃引後 30 μm 間隔で矩形上に折り返す形で連続的に長方形の形にアブレーションを行った。測定開始から 10 分間連続して照射し、その間 ICP-MS で蒸発する物質の測定を行い、レーザー照射中止後さらに 10 分間測定を行い、スペクトルを取り込んだ。



図 - 4 レーザー照射中の試料映像

コンクリート試料の酸素、炭素、窒素量の測定には電子線マイクロプローブアナライザ(日本電子(株)製 JXA-8900RL)を使用した。コンクリート片を導電性両面テープ上に少量載せて組成割合を測定した。

2. 試料処理・形状

測定試料はステンレス鋼は一片 5 ~ 10mm、厚さ 2 ~ 5mm の板状の物を用い、表面の脱脂のためヘキサンに浸漬して乾燥したものをアブレーション用チャンバーに入れた。コンクリート片は平均的な値が得られるよう、細かく粉碎し(粒径 100 ~ 200 μm)、攪拌して一般的な粉末とした。レーザー照射による衝撃で粉塵が舞うことを抑えるため、テフロン容器に入れ、圧縮したものを測定に用いた。

3. 解析

測定開始から 1.5 ~ 9 分、11.5 ~ 19 分の各々計 15 回掃引分のデータを積算し一つのチャートを得た、前者はレーザー照射中、後者は非照射時の測定データとなる(図 - 5)。非照射時の測定結果をバックグラウンドシグナルとして、照射中に得られたデータから減算してチャートを得た。これを 15 回積算分のレーザー照射によって発生する元素分スペクトルとした。

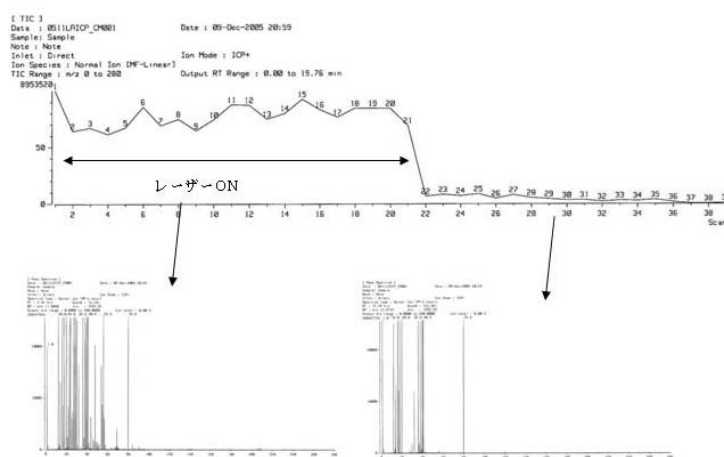


図 - 5 コンクリート試料測定中の全イオン強度(上)、レーザー照射中のマススペクトル(左下)、非照射時のマススペクトル(右下)

ICP-MS は感度に優れるが測定レンジが狭く、炭素鋼のように構成元素のほとんどが鉄の場合には微量元素との組成比が 100 万倍以上にもなり、少ない元素のピークを定量すると多い元素のピークが振り切れてしまい、同一の測定条件ではカバーできない。そこで検出感度を変えて同一試料を 3 回測定(マルチ電圧 0.5kV、1.08kV、2.1kV)し、条件の異なる 2 回の測定ともピークの全体が精度よく計測できている核種で強度を補正した。3 種の測定結果を合わせて ICP-MS で測定可能な全ての核種についてピーク強度を補正算出した。同位体を数多く持つ元素の場合は、天然存在比が最も多い核種のピークを選び、2002 年版理科年表¹⁾に記載された同位体組成比から計算して全元素量とした。分離不能な同重体がある場合は、天然存在比が高く、他と重ならない同位体種を使用した。プラズマ中でのイオン化率の補正は ICP-MS で測定可能な核種について小沢ら²⁾が報告している ICP での元素のイオン化率を参考にして計算した。文献にない核種については 100% のままで算出した。レ

レーザーによる蒸発の効果は全て一様になると仮定した。これらで算出した測定可能な各元素について、総和を1ととり、割合を元素別に求めた。

結果

図 - 5 に示した通り、レーザー照射時と非照射時では明らかに試料由来の元素について差が見られた。この2つのスペクトルの減算によって、試料由来の元素によるピークを算出することができた。3種の検出感度の異なる測定結果からは 1×10^{-6} % 程度の差をカバーできるはずであったが、実際には 10^{-5} % 程度のピークが確認できた元素はほとんどなかった。感度が不足しているためか、本来の試料に含まれていないためなのかは確認できなかった。相対定量しか方法のない ICP-MS 法では、組成割合(wt%)を算出するためには全元素を測定することが必要である。ICP-MS では希ガス、水素、炭素、窒素、酸素、フッ素が定量できない。ステンレス鋼ではこれらの元素は 1%以下と考えられるが、コンクリートでは炭素、酸素がかなりの量が含まれると考えられ、これを無視して計算すると全く意味のない値になる。そこで、今回はコンクリート試料についてのみ、炭素、酸素、窒素量を EPMA で別途測定し、その値を利用した。この方法で算出した元素組成を図 - 6 に示した。全元素の測定を目的としたので、全質量数(1~280)にわたる掃引を実施したが、この方法は全元素が同時に確認できるが、検出感度が低下する上、磁場ずれによる積算不良などで微量元素のピークがノイズに埋もれやすい。各元素の質量に固定して観測する定点法は感度に優れるが、時間がかかることと他の元素との強度相関が取りにくいいため今回は実施しなかった。組成既知の標準物質が使用できる場合は、定点法を用いることができる。コンクリート片を試料として試行してみたところ Pt や Au といった極微量元素のシグナルも確認でき、機械の性能としては測定感度に到達していることが分かったが、定量の基準となるものがなかったため、定量することはできなかった。

IV. 結語

今回、ステンレス鋼及びコンクリートを試料とし、LA-ICP-MS 装置で測定可能な全元素種について分析・定量を実施した。多くの元素について値を示すことができたが、その妥当性については既存法と比較する必要がある。今後既存法での結果と比較し、今回仮定したプラズマ中でのイオン化率の核種による値、レーザー照射による蒸発の一様性が妥当であるか検討する必要がある。また測定条件(レーザー出力、プラズマの温度、検出器感度、分解能など)によって結果が変動するかなど、定量法としての課題は多い。また、試料形状についても検討する必要があると思われる。

今回は半定量法(全掃引による全元素測定を実施し、その比率から定量を行う方法)であったため感度が損なわれ、定質量観測では信号が確認できる微量元素の値を得ることができなかった。組成既知の試料を獲得し、標準物質化を図ることで更に高感度測定が達成できると考えられる。

今回の測定でも1測定について20分で全元素が測定可能であった。標準試料が使用できれば更に短時間に測定ができることから、LA-ICP-MS は迅速に大量の測定を行う手法として、発展する可能性が期待できる。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	1 H -																		2 He -	1
2	3 Li 5.58e-04	4 Be 1.22e-04											5 B 1.52E-04 2.27e-03	6 C -	7 N -	8 O 4.49E+01	9 F -	10 Ne -	2	
3	11 Na 3.85E-01 1.32E+00	12 Mg 3.98E-01											13 Al 2.26E-03 3.78E+00	14 Si 1.31E-01	15 P 2.02E-01	16 S 2.63E-02	17 Cl 8.21E-01	18 Ar -	3	
4	19 K 3.75E-01 3.47E+00	20 Ca 1.60E-01 2.08E+01	21 Sc 8.08E-04 2.52E-03	22 Ti 8.19E-03 4.79E-01	23 V 4.25E-02 1.55E-02	24 Cr 1.83E+01 2.67E-02	25 Mn 9.81E-01 1.70E-01	26 Fe 6.76E+01 5.34E+00	27 Co 1.50E-01 2.02E-03	28 Ni 1.16E+01 3.94E-02	29 Cu 9.14E-02 9.61E-03	30 Zn nd 2.48E-02	31 Ga 3.01E-03 1.75E-01	32 Ge 6.38E-03 1.05E-02	33 As 6.30E-03 3.62E-03	34 Se 4.63E-02 1.88E-02	35 Br 7.61E-03 1.66E-02	36 Kr -	4	
5	37 Rb 2.52E-03 3.02E-03	38 Sr nd nd	39 Y nd 2.07E-03	40 Zr nd 6.48E-04	41 Nb 4.34E-01 7.78E-03	42 Mo 2.16E-04 nd	43 Tc nd nd	44 Ru nd nd	45 Rh nd nd	46 Pd nd nd	47 Ag 6.10E-05 nd	48 Cd 1.40E-02 3.89e-03	49 In nd nd	50 Sn 1.23E-02 5.91e-03	51 Sb 4.31E-03 1.73E-03	52 Te nd nd	53 I 1.45E-02 3.58e-03	54 Xe -	5	
6	55 Cs nd 5.35e-03	56 Ba nd 2.39e-02	57~71 (La)	72 Hf nd 8.46e-03	73 Ta nd 1.37e-03	74 W 3.05E-02 nd	75 Re nd nd	76 Os nd nd	77 Ir nd nd	78 Pt 5.65E-05 nd	79 Au nd nd	80 Hg 4.91E-05 nd	81 Tl nd 4.49e-03	82 Pb 1.70E-03 5.30e-02	83 Bi nd 2.13e-03	84 Po -	85 At -	86 Rn -	6	
7	87 Fr -	88 Ra -	89~103 (Ac)	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt										7	

原子番号 元素記号
ステンレス
コンクリート

単位は%
は測定できない元素もしくは放射性元素
コンクリートのC, N, Oの値はEPMAでの計測値

57~71 (La)	57 La nd 2.81e-03	58 Ce nd 1.08e-02	59 Pr 1.96E-03 1.26e-03	60 Nd 1.38E-02 5.82e-03	61 Pm -	62 Sm 6.30E-03 6.89e-03	63 Eu nd 2.13e-03	64 Gd nd 3.57e-03	65 Tb nd 6.89e-04	66 Dy nd 5.72e-03	67 Ho nd 2.29e-03	68 Er nd 5.31e-03	69 Tm nd 9.23e-04	70 Yb nd 5.29e-03	71 Lu nd 1.15e-03
89~103 (Ac)	89 Ac -	90 Th nd 8.23e-03	91 Pa -	92 U nd 4.40e-03	93 Np -	94 Pu -	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

図 - 6 ステンレス鋼、コンクリートを試料として LA-ICP-MS 法で分析し、求められた各元素の含有量

参考文献

- 1) 文部科学省国立天文台編、理科年表、丸善、(2002)
- 2) 原口紘キ、ICP 発光分析の基礎と応用、講談社、(1986)