

# レーザーアブレーション/ICP 発光分析法による ガラス中の微量成分分析

金属系チーム 南 秀明, 山梨 眞生, 塩見 昌平, 丸岡 智樹, 門野純一郎  
技術支援研究フェロー 菊内 康正

## 要 旨

レーザーアブレーション/ICP 発光分析法によるガラス中の微量成分 (ストロンチウム (Sr), バリウム (Ba), チタン (Ti), ジルコニウム (Zr), ハフニウム (Hf)) を分析する目的として, レーザー出力およびカルシウム (Ca) による内標準測定の影響について検討した。その結果, レーザーアブレーション条件 (照射径 150  $\mu\text{m}$ , 走査速度: 50  $\mu\text{m/s}$ , レーザー出力: 70 % [3.2 mJ], パルス周期: 20 Hz, アブレーションパターン: 矩形ライン) において, 分析面積: 1  $\text{mm}^2$  で Sr, Ba, Ti, Zr, Hf の測定が可能であることが分かった。また, 内標準測定は, 選択波長の最適化が必要であるものの, 測定値のバラツキ補正に有効であることが示唆された。

## 1. 緒 言

ガラスは, 光透過性, 絶縁性, 耐薬品性などに優れているため, 自動車, 建築, ディスプレイ, ガラスファイバー, ガラス食器など産業から身近な生活空間まで広く利用されている。板ガラス, 液晶ディスプレイ用途向けのガラスについては, 日本のガラスメーカーが高い技術力を武器に世界シェアを有している。しかし, 中国などの新興国の台頭により更なる高機能ガラスの開発が必須となっている<sup>1,3)</sup>。

ガラスの代表例であるケイ酸塩ガラスの化学組成は,  $\text{SiO}_2$  を主成分として,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が安定化成分として付加される他,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  などの添加成分  $\text{MO}_x$  (M: 金属) からなっている。その組成からソーダ石灰ガラス, ホウケイ酸ガラス, 鉛ガラス (クリスタルガラス), 石英ガラスなどに分類されている<sup>4)</sup>。酸化鉛を含むクリスタルガラスは, 低温加工性, 高い電気抵抗性, 放射線遮蔽効果などを有しており, CRT などに利用されていた。しかし, 昨今の環境意識が高まる中, 酸化鉛の代替成分として, 低温で軟化する効果が高いリチウム (Li) や耐水性向上のためのカルシウム (Ca) やマグネシウム (Mg), 電気抵抗の向上に有効なストロンチウム (Sr), バリウム (Ba) などを配合した鉛フリーガラスが開発されている<sup>5,6)</sup>。また,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が添加されたアルミノケイ酸塩ガラスは, スマートフォンやタブレットなどのモバイルディスプレイのカバーガラスとして注目されている。モバイル機器では, 画面に直接触れ操作を行う, あるいは落下の恐れがあるため, カバーガラスには傷がつ

きにくい高い強度, 薄型, 軽量化が求められている<sup>7,8)</sup>。

ガラスの機能性向上においては,  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MO}_x$  (M: 金属) の配合比率が特に重要となることから, 合成されたガラスの組成分析が必要不可欠となっている。また, 使用済みガラスの再資源化においては, 原料となる小さいガラス破片の組成分析が要求されている。通常, ガラスの組成分析は, 酸分解やアルカリ融解法などの前処理により試料を水溶液化し ICP 発光分析法や滴定などの化学分析を行う。しかし, ガラスの配合組成によっては①前処理に時間がかかる, ②分解時に測定成分が揮散, ③コンタミネーション (汚染) などに注意が必要である。そのため, 試料を水溶液化することなく固体のまま直接測定できる分析手法が求められている。現在, 蛍光 X 線分析法<sup>9)</sup> などが一部利用されているが, リチウムやほう素などの軽元素の検出感度不足, あるいは少量ガラス破片などでは十分な測定感度が得られないなどが課題となっている。そのため, 固体試料直接分析法としてレーザーアブレーション/ICP 質量分析法 (LA/ICP-MS) に関する検討がなされている<sup>10-14)</sup>。筆者らもレーザーアブレーション/ICP 発光分析法 (LA/ICP-AES) を用いて銅合金や鉛フリーはんだ等の金属材料中の微量成分分析について検討を行っている<sup>15-17)</sup>。レーザーアブレーション/ICP 法は, レーザー光を固体試料に照射し, 試料の一部をエアロゾル (微粒子) として取り出し, その微粒子を直接 ICP へ導入し測定を行う手法である。ICP 部に質量分析計を備えた LA/ICP-MS では, リチウムやほう素などの軽元素をはじめ高感度分析

が可能となる他、数10 $\mu$ mの空間分解能で元素イメージング測定ができることから、医薬品開発や地球科学分野への応用展開が図られている<sup>18-21)</sup>。一方、LA/ICP-MSによる定量については、アブレーションにより発生する微粒子量が逐次異なるため、定量性の向上を目的とした内標準測定による強度補正などの検討が行われている。しかし、本研究の測定対象としたガラス試料は、カルシウムとストロンチウムが含まれており、LA/ICP-MSでは、ストロンチウム (<sup>84</sup>Sr, <sup>86</sup>Sr, <sup>87</sup>Sr, <sup>88</sup>Sr) とカルシウム (<sup>42</sup>Ca, <sup>43</sup>Ca, <sup>44</sup>Ca) が干渉するため、カルシウムを内標準元素として利用し定量性を向上させることは難しい。

そこで、本研究ではCaとSrの分光干渉の影響が少なくCaを内標準測定に適用可能なレーザーアブレーション/ICP発光分析法に着目し、ガラス中の2族：カルシウム (Ca) 【内標準】、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、4族：チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf) の定量分析を試みた。今回は、レーザー出力およびカルシウムによる内標準測定の影響について検討した結果を報告する。

## 2. 実験

### 2.1 装置構成

装置構成は、サーモフィッシャーサイエンティフィック製 iCAP6500Duo に、CETAC 製レーザーアブレーション (LSX-213, G2) をテフロンコーティングしたタイゴンチューブで接続した。図1にレーザーアブレーションシステムの概略図を示す。

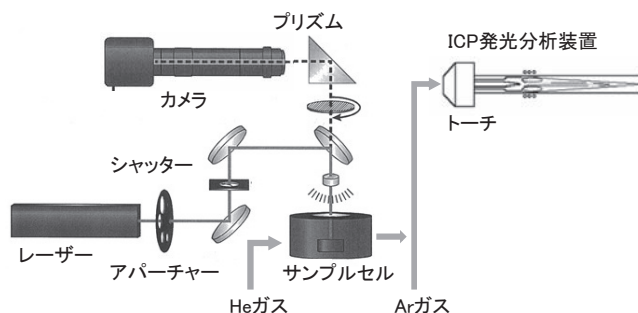


図1 レーザーアブレーションシステム

### 2.2 試料

ガラス標準物質として、National Institute of Standard and Technology (NIST) 製の認証標準物質 SRM-611 を用いた。測定対象成分の認証値もしくは参

考値は、Sr : 515.5 mg/kg, Ba : 453 mg/kg, Ti:437 mg/kg。である。また、Hf, Zr に関しては論文に記載された値、Hf : 435 mg/kg, Zr : 448 mg/kg を採用した<sup>22)</sup>。測定試料は、市販のガラス試料を用いた。

### 2.3 分析操作

測定試料をレーザーアブレーションの試料セルにセットし、照射パターン、照射径、スキャンスピード、レーザー出力、パルス周期、ヘリウムガス流量を設定し、アブレーションを開始する。予備アブレーションの後、生成したエアロゾル (微粒子) のプラズマへの導入が一定になってから、各元素の発光スペクトル強度を積算し、溶液分析と同様に連続3回測定した。必要とする測定時間は、検討 (測定) する波長数によって測光時間が異なるため、分析メソッド作成時に確認し決定した。

表1 レーザーアブレーション / ICP 発光分析法の測定条件

ICP-AES	iCAP6500Duo
RFパワー	1150 W
プラズマガス流量	12 L/min
ネブライザーガス流量	0.5 L/min
測定波長: エシエル分光器	
Ca-184.006[483]: 内標準	Ca-318.128[106]: 内標準
Ba-230.424[446]	Zr-327.305[103]
Sr-216.596[456]	Ti-336.121[100]
Hf-263.781[448]	
Laser ablation	CETAC LSX-213
照射パターン	矩形ライン分析
レーザー特性	213 nm, Nd-YAG
照射径	150 $\mu$ m
スキャンスピード	50 $\mu$ m/s
レーザー出力	70 %, 3.2 mJ
パルス周期	20 Hz
ガス流量 (He)	300ml/min

今回検討したガラス試料を測定するための ICP-AES 及びレーザーアブレーションの諸条件を表1に示す。使用した ICP 発光分析装置は、プラズマにより発光した光をエシエル分光器により2次元に分光した上で CID 素子に導入し測光する機構になっている。また、低波長域 (230 nm 以下) の波長分解能を高めるために、光学系の切替え機構により 230 nm 以下の光だけを CID 素子に導入する低波長モードを搭載している。表1に示す Ca\_184.006[483] の波長表記は、元素名\_波長 {次数}

を表しており、次数 483 はエシェル分光器の次数に + 300 した値が表示されており、低波長モードで測定していることが分かるようにした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ICP 発光分析における測定波長について

ガラス分析における測定波長については、表 2 に示す複数の測定波長から各元素のピークプロファイルを確認し決定した。通常の測定では、最大感度を示す波長から優先的に選択するのが一般的である。しかし、レーザーアブレーション法では、主成分から微量成分まで全ての成分を ICP へ直接導入するため、測定波長によっては検出上限をオーバーすることもあり、比較的感度の低い波長も合わせて検討し、最適な波長を選択した。今回の測定では、カルシウムを内標準元素に指定し、各元素の強度を補正した。内標準元素として強度補正するためには、各元素と内標準元素の発光挙動が似通っている必要がある。そこで、レーザー出力を変化させたときの発光挙動について確認した。その結果を図 2 に示す。縦軸は、レーザー出力を 30, 50, 70 と変化させたときの発光強度(レーザー出力 30% を 1 として規格化)の変化を示す。その結果、図中の黒塗りで示したマークの Ba<sub>230.4</sub> [446], Sr<sub>216.5</sub> [456], Ca<sub>184.0</sub> [483] と図中の白抜きで示したマークの Hf<sub>263.8</sub> [128], Ti<sub>336.1</sub> [100], Zr<sub>327.3</sub> [103], Ca<sub>318.1</sub> [106] の二つの発光挙動パターンを示すことが分かった。今回使用した ICP 発光分析

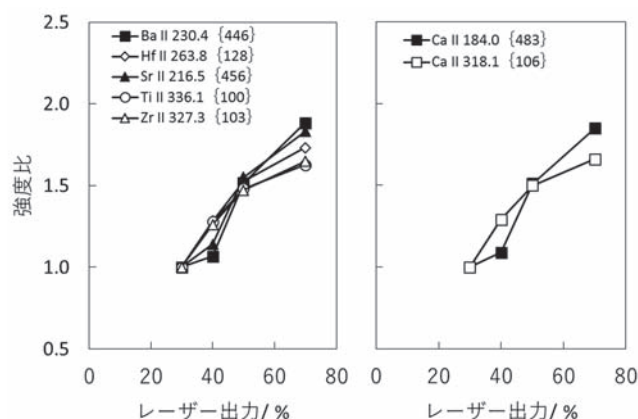


図 2 レーザー出力による強度への影響  
各元素のレーザー出力 30% を 1 として規格化

装置は、全波長を測定する全波長モードと低波長域を測定する低波長モードの 2 つの波長域モードがあり、高波長域と低波長域を別々に測定している。今回の検討では波長域モードの違いで発光挙動が異なる結果が得られた。そのため、内標準測定において、Ca<sub>184.0</sub> [483] と Ca<sub>318.1</sub> [106] の 2 つの波長をそれぞれの波長域モードに合わせて選択することにした。

#### 3.2 LA 条件について

レーザー出力を変化させた時の発光強度への影響について検討した結果、図 2 に示したようにレーザー出力の増加とともに得られる発光強度が大きくなる傾向にあった。しかし、レーザー出力 70 % を超えると、試料から

表 2 測定波長の確認リスト

Ca		Ba		Hf		Sr		Ti		Zr	
	183.801[483]	無	225.473[449]	無	213.453[458]		215.284[457]		190.820[477]		245.744[137]
☆	184.006[483]	☆	230.424[446]		232.247[445]	☆	216.596[456]		308.802[109]		256.887[131]
	315.887[107]		233.527[445]		251.303[134]	無	228.200[448]		323.452[104]		257.139[131]
	317.933[106]	無	234.758[144]	☆	263.781[128]		346.446[197]		334.904[104]	無	260.780[126]
☆	318.128[106]	無	413.066[82]		264.141[128]		346.446[97]	干	334.904[101]		267.863[126]
	370.603[91]		455.403[74]		277.336[121]	干	407.771[83]	干	334.941[101]	無	269.960[125]
	373.690[90]		493.409[68]		285.022[119]		421.552[80]	☆	336.121[100]	無	274.035[123]
無	390.366[86]		-		339.980[99]		-		327.286[100]		275.881[122]
無	396.847[85]		-		-		-		338.376[100]	☆	327.305[103]
	422.673[80]		-		-		-		351.084[96]		339.198[99]
	431.865[78]		-		-		-		368.520[91]		343.823[98]
	-		-		-		-		-		349.621[96]

☆: 選択波長, 無: ピークを検出せず, 干: 分光干渉有。

のアブレーション量が多くなり、検出できる測定レンジを超え計測が飽和する波長が多くなった。そのため、今回の測定では、出力 70 % (3.2 mJ) とした。

スキャンスピード、照射径、周波数に関して、装置上設定できる最大感度が得られる条件 (50 μm/s, 照射径: 150 μm/s, 20 Hz) とした。また、アブレーションパターンは、溶液分析と同様に 3 回連続測光 (長波長 10 秒 × 3 回, 低波長 10 秒 × 3 回をそれぞれ順番に測光) を行うのに必要な時間を確保するために、矩形ラインとした。

### 3.3 内標準測定の有無による影響

ガラス中の成分分析において、強度 - 濃度の変換に用いる標準試料は、認証標準物質 SRM-611, 1 点 (原点との 2 点) を用いた。そのため、通常の見量線法のように直線性を確認できない。そこで、標準物質を複数回測定し、そのバラツキ度合から内標準測定の有無による影響を比較検討した。見量線の一例として、図 3 に「Ba<sub>230.424</sub> [446] - 内標準無し」を示す。また、表 3 に、その他の組み合わせについて、決定係数 R<sup>2</sup> の一覧を示す。

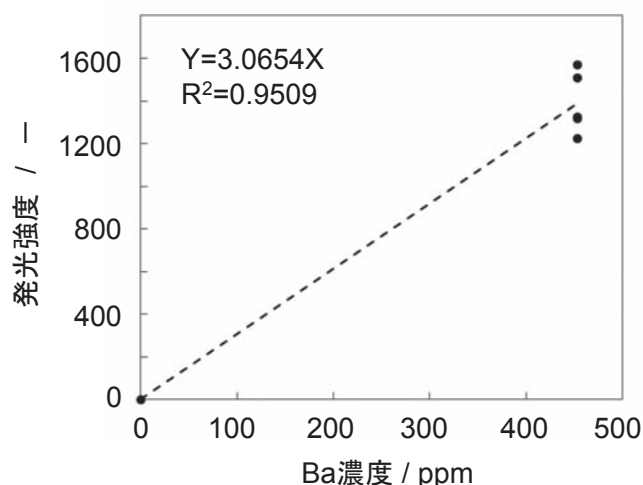


図 3 Ba<sub>230.424</sub> [446] の見量線  
試料：NIST 製の認証標準物質 SRM-611

表 3 見量線の決定係数

	内標準無し	Ca <sub>184.006</sub> [483]	Ca <sub>318.128</sub> [106]
Ba <sub>230.424</sub> [446]	0.9509	1.0000*	0.9862
Sr <sub>216.596</sub> [456]	0.9694	0.9969*	0.9803
Ti <sub>336.121</sub> [100]	0.9572	0.9785	0.9983*
Zr <sub>327.305</sub> [103]	0.9527	0.9822	0.9995*
Hf <sub>263.781</sub> [128]	0.9522	0.9805	0.9993*

\*：測定波長域モードを合わせた組み合わせ

原点と複数回測定した標準物質との見量線を算出し、その決定係数 R<sup>2</sup> を比較に用いた。内標準無しの場合、標準物質の強度のバラツキが大きく、決定係数が 0.95 と低めの値となり、測定ごとに発光強度が変動していることがわかった。その変動要因としては、①レーザー照射によるアブレーション効率の変動に伴うアブレーション量の変化、②試料の偏析、の 2 つが考えられるが、今回の測定試料はガラスであり、試料内は十分に均一化していると考えられるため、①アブレーション効率の変動に伴うアブレーション量の変化に起因すると思われる。

そこで、内標準元素として、カルシウムを選択し、アブレーション量の変動を規格化した。その際、Ca<sub>184.006</sub> [483]、Ca<sub>318.128</sub> [106] の 2 つの波長を用いて、各測定波長の補正度合を確認した。その結果、Ca<sub>184.006</sub> [483] と Ba<sub>230.424</sub> [446] の組み合わせの様に波長域モードを合わせて測定した場合、決定係数 R<sup>2</sup> が 0.99 以上の値が得られた (表中\*あり)。一方、Ca<sub>318.128</sub> [106] と Ba<sub>230.424</sub> [446] の組み合わせの様に波長域モードを合わせない場合、決定係数 R<sup>2</sup> が 0.98 程度と内標準なしに比べると改善されているものの補正が不十分であることが分かった。以上の結果、アブレーション量の変動は内標準測定で規格化できることが分かった。

### 3.4 ガラス試料の分析

3.3 で得られた見量線を用いて、ガラス試料の測定を行った結果を、蛍光 X 線装置測定結果とともに表 4 に示す。LA-ICP/AES の測定結果は、内標準補正有一波長域モードを合わせた場合、内標準補正有一波長域モードを合せていない場合、内標準補正無しの 3 パターンの結果を示した。さらに、補正計算に使用した内標準成分 (酸化カルシウム) 濃度を、仕込み量から計算した推定試料濃度 (3 %)、もしくは、蛍光 X 線分析による測定結果 (5 %) の 2 種類での検討結果も併せて示した。

内標準補正の波長域モードを合わせた場合と合わせない場合では、波長域モードを合わせた方が低い標準偏差であり、波長域モードを合わせるにより定量性の向上が図れた。内標準測定の有無の影響では、内標準測定を使用しない場合は分析値が低い傾向を示すとともに、標準偏差も大きくなっているのが分かった。今回測定した試料の CaO の目標組成濃度は 3 % であったが、蛍光 X 線分析法で確認したところ、5 % であった。そこで、内標準補正計算に使用した濃度を目標組成濃度と蛍光 X

表 4 ガラス試料の分析結果

	内標準:波長域モードを合わせた <sup>1)</sup>				内標準:波長域モードを合わせていない <sup>2)</sup>				内標準:使用しない		蛍光X線法, XRF <sup>3)</sup>	
	LA分析値-5%_CaO		LA分析値-3%_CaO		LA分析値-5%_CaO		LA分析値-3%_CaO		LA分析値		分析値	標準偏差
	分析値*	標準偏差	分析値	標準偏差	分析値	標準偏差	分析値	標準偏差	分析値	標準偏差		
Sr	78201	2494.3	46920	1496.6	76134	4706.7	45680	2824.0	69128	6935.2	81720	70.7
Ba	898	2.2	539	1.3	881	35.7	529	21.4	792	91.1	869	60.8
Ti	87	1.3	52	0.8	80	5.4	48	3.2	82	4.5	102	36.1
Zr	1585	6.0	951	3.6	1448	94.9	869	56.9	1355	118.9	2016	14.1
Hf	23	2.5	14	1.5	21	2.2	13	1.3	20	3.2	64	92.6

1) 内標準: Sr, Ba: Ca184, Ti, Zr, Hf: Ca318, 2) 内標準: Sr, Ba: Ca318, Ti, Zr, Hf: Ca184

3) MgO:3 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 18 %, SiO<sub>2</sub>:63 %, CaO:5 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.1 %

\*: 単位: mg/ kg,

線分析による測定結果の2種類で比較したところ、CaOを3%とした場合、蛍光X線分析の結果と比べても低めの値になっていることが分かった。

以上の検討結果をまとめると、波長域モードを合わせた内標準測定では、バラツキが少なく定量性の向上が図れることが示唆される結果が得られた。しかし、その測定値は内標準成分濃度に大きく影響することが判明した。したがって、今後さらなる定量性の向上を図るためには、補正計算に用いる内標準成分濃度を正確に定量することが重要であることがわかった。

#### 4. まとめ

レーザーアブレーション/ICP発光分析法によるガラスの成分分析について、2族:ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、4族:チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf) を測定するためのレーザー出力の影響、カルシウムによる内標準測定の影響について検討した。その結果、レーザーアブレーション条件 (照射径 150  $\mu$  m, 走査速度: 50  $\mu$  m/s, レーザー出力: 70 % [3.2 mJ], パルス周期: 20 Hz, アブレーションパターン: 矩形ライン) において、分析面積: 1 mm<sup>2</sup> で Sr, Ba, Ti, Zr, Hf の測定が可能であることが分かった。また、内標準測定は、波長域モードを合わせることは必須であるが、測定値のバラツキを補正するのに有効であることが確認できた。

今後は、内標準補正に使用する成分濃度の違いで、分析値が大きく変動することが分かったため、化学分析などのその他の分析法で、内標準濃度を正確に確認する必要があることが分かった。

#### 5. 参考文献

- 1) 長嶋廉仁: NEW GLASS, vol.26, No.1, 5 (2011).
- 2) 上杉勝之, 外池正清: NEW GLASS, **25**, 33 (2010).
- 3) 特許庁: 特許出願技術動向調査報告書 (ディスプレイ用ガラスの製造技術), 平成 28 年 2 月.
- 4) 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 中村洋監修: “最新の分離・精製・検出法 - 原理から応用まで -”, エヌ・ティー・エス, p528 (1997).
- 5) 笠井義則: NEW GLASS, vol.21, No.1, 36 (2006).
- 6) 岩本恵和, 吉岡伸樹: Horiba Technical reports (Readout), No.31, 46 (2005).
- 7) 長嶋廉仁: 表面技術, **64**, 434 (2013).
- 8) 作花済夫: 核燃料サイクル技術の安定性に関する検討, 付録, 付-12, 平成 25 年 9 月
- 9) 竹中敦義: 旭硝子研究報告, **54**, 27 (2004).
- 10) Toru Yamasaki, Kohei Yamashita: Bulletin of the Geological Survey of Japan, **67**, 27 (2016).
- 11) 川野良信, 清水隆一: 地球環境研究, **19**, 11 (1017).
- 12) 林英男, 清水綾: 東京都立産業技術研究センター, 第 8 号, 58 (2013).
- 13) 伊藤 真麻, 他: 分析化学, **56**, 1115 (2007).
- 14) 笠松 正昭, 鈴木 康弘: 日本法科学技術学会誌, **21**, 35 (2015).
- 15) 南秀明, 他: 京都市産業技術研究所研究報告, No.4, p15 (2014).
- 16) 南秀明, 他: 京都市産業技術研究所研究報告, No.5, p69 (2015).
- 17) 南秀明, 他: 京都市産業技術研究所研究報告, No.7, p33 (2017).
- 18) 平田純一, 田中美穂: 分析化学, **63**, 763 (2014).
- 19) Junichi Hirata, Kazuya Takahashi, Yu Vin Sahoo, and Miho Tanaka: Chemical Geology, **427**, 65 (2016).

- 20) 平田岳史, 他 : J. Mass Spectrom. Soc. Jpn, **63**, 153 (2015).
- 21) Daniel Tabersky, Kohei Nishiguchi, Keisuke Utani, Masaki Ohata, Rolf Dietiker, Mattias B. Fricker, Ivo M. de Maddalena, Joachim Koch and Detlef Günther : Anal. At. Spectrom., **28**, 831 (2013).
- 22) Klaus Peter Jochum, Ulrike Weis, Brigitte Stoll, Dmitry Kuzmin, Qichao Yang, Ingrid Raczek, Dorrit E. Jacob, Andreas Stracke, Karin Birbaum, Daniel A. Frick, Detlef Günther, Jacinta Enzweiler : Geostandards and Geoanalytical Research, **35**, 397 (2011).