

水溶液標準試料を用いたレーザーアブレーション/ICP発光分析法による銅合金分析

金属系チーム 南 秀明, 門野純一郎, 丸岡 智樹,
塩見 昌平
研究部長 菊内 康正

要 旨

固体試料直接分析法の一つとしてレーザーアブレーション/ICP発光分析法（質量分析法）が注目されているが、市販されている固体標準物質が少ないことが本法の普及の課題となっている。そこで、水溶液標準試料を用いて検量線を作成し、その検量線を用いて固体試料の直接定量について検討を行った。その結果、同一箇所を複数回アブレーションすることで、研磨などによる表面濃化の影響を回避でき、微量成分だけでなく、主成分も含めたオーダー分析法として利用できる可能性があることが分かった。

1. 緒言

誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)は、高感度で分析精度が高く、ダイナミックレンジが広く、多元素同時迅速分析が可能であるなどの特長を持っている¹⁾。ところが、水溶液試料を対象とするため、金属材料、非鉄金属材料や酸化物などの固体試料を分析する場合、酸分解などの前処理が必要である。特にセラミックスなどの難溶解性試料は、その前処理操作は煩雑でかつ長時間を要していた。

そのため、分析の省力化、迅速化の観点からスパークアブレーション (SSEA) 法^{2)~4)} やレーザーアブレーション (LA) 法⁵⁾ とICP発光分析法との併用による固体試料直接分析法について検討してきた。その中で、銅亜鉛合金試料を用いてレーザーアブレーション条件の検討を行った結果、レーザーアブレーション条件(照射径150 μm 、走査速度:50 $\mu\text{m}/\text{s}$ 、レーザー出力:50%:2.3mJ、パルス周期:20Hz、アブレーションパターン:矩形ライン)において、分析面積:1mm角、分析深さ:0.5 μm で、固体の標準物質を用いて検量線を作成し分析したところ、0.01%レベルのCd、Pb、Crの定量ができることが分かった⁵⁾。

しかし、市販されている固体の標準物質が少ないことが、本法の普及の課題となっている。そこで、水溶液標準試料を用いて検量線を作成し、その検量線を用いて固体試料の直接定量について検討を行った。今回は、昨年検討した試料と同じ熱特性（融点：銅1356K、亜鉛：693K）の異なる成分で構成されている銅亜鉛合

金について検討を行った。その結果について報告する。

2. 実験

2.1 装置

サーモフィッシャーサイエンティフィック製 iCAP6500 DUO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使用した。図1にLAシステムの概略図を示す。表1は、LA/ICP-AESに関する諸条件を示す。ICP-AESの測定条件は、通常のICP発光分析法と同じ測定条件である。

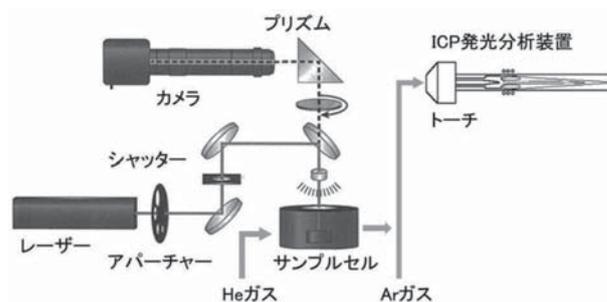


図1 レーザーアブレーションシステム

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	
Zn-636.235[53], I	Cd-226.502[149], II
Fe-239.562[141], II	Pb-216.9[185], I
Ni-231.604[145], II	Cr-267.716[126], II
Sn-189.989[177], II	
Cu-213.0[143], I (内標準)	Cu-235.6[143], II (内標準)
Laser ablation	GETAC 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 μm
走査速度	50 μm/s
レーザー出力	50 %, 2.3mJ
パルス周期	20 Hz
ガス流量(He)	300ml/min

2 試薬及び試料

本法の有用性を確認するための固体試料は、住友金属テクノロジー製の蛍光X線用管理試料(有害元素分析用): 銅合金「GBR1~GBR6」, BNF metals technology centre製Brass「No.31, 34」, BNF metals technology centre製ADMIRALTY&NAVAL BASS[C42.23], NBS (National Bureau of standard: 現NIST) 製銅合金試料「C1108」, 日本伸銅協会製の銅合金C2600, C3713を用いた。

水溶液の標準試料は、原子吸光用標準溶液 (1000mg/L) を希釈して調製した。

2.3 分析操作

通常のICP発光分光分析の測定条件で、表2に示す濃度で調製した標準液を測定し、事前に検量線を作成した。

LAとICP発光分光分析装置との接続を行い、測定試料をレーザーアブレーションのサンプルセルにセットし、照射パターン、照射径、走査速度、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を行い、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3回連続測定した。必要とするアブレーション時間は、測定波長、波長数によって異なるため、タイムスキャンにて分析メソッド毎に確認した。

表2 水溶液標準溶液の濃度条件

	元素濃度, % / (): 濃度, mgdm ⁻³								合計
	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Fe	Ni	Sn	
Std 1	60.00 (30)	40.00 (20)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	100.00 (50.00)
Std 2	65.24 (32)	34.66 (17)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.10 (0.05)	100.00 (49.05)
Std 3	69.65 (35)	29.85 (15)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.50 (0.25)	100.00 (50.25)
Std 4	54.55 (27)	44.44 (22)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	1.01 (0.5)	100.00 (49.50)
Std 5	64.777 (32)	34.413 (17)	0.051 (0.025)	0.506 (0.25)	0.051 (0.025)	0.101 (0.05)	0.101 (0.05)	0.000 (0.0)	100.00 (49.40)
Std 6	68.14 (34)	30.06 (15)	0.10 (0.05)	1.00 (0.5)	0.10 (0.05)	0.30 (0.15)	0.30 (0.15)	0.00 (0.0)	100.00 (49.90)
Std 7	52.21 (26)	44.18 (22)	0.30 (0.15)	2.01 (1.0)	0.30 (0.15)	0.50 (0.25)	0.50 (0.25)	0.00 (0.0)	100.00 (49.80)

3. 結果と考察

3.1 シーケンス、アブレーションパターンの確認

レーザーアブレーション/ICP発光分析法は、レーザー光によりアブレーションした微粒子を直接ICP装置のプラズマへ導入し、その際、発光する光を検出する方法である。そのため、安定的にプラズマへ試料が導入され、かつ溶液分析と同様に3回連続測光(長波長10秒×3回、低波長10秒×3回)を行うのに必要な時間を確認した。今回の測定では、予備発光時間を40秒と設定し、その後本分析に必要な時間を確保するためにアブレーションパターンは、矩形とした。

3.2 RF出力による影響について

本法は、水溶液の標準試料を用いて検量線を作成するため、LAにより発生した微粒子による発光挙動とネブライザーにより噴霧された試料による発光挙動が同じである必要がある。しかし、プラズマの出力や選択波長によって、その挙動が異なることが予想される。そこで、RF出力を変化させた時に、LA(固体試料)とネブライザー(溶液)との導入系の違いによるZn/Cu強度比がどのように変化するか確認した。今回の測定では主成分(Cu)による内標準強度を用いるため、Zn/Cu強度比で検討した。

その結果を図2に示す。LA(固体試料)によるZn/Cu強度比がRF出力が大きくなるにしたがって、大きくなることが分かった。一方、ネブライザー(水溶液)によるZn/Cu強度比がRF出力が大きくなるにしたがって、一定もしくは小さくなることが分かった。この様に、RF出力、測定波長によりZn/Cu強度比が異なることが確認できた。その中で、RF出力(1000~1200)の点線

で囲んだ条件において、ネブライザー（溶液）とLA（固体試料）間の強度比の差が少なく、今回の測定条件とした。

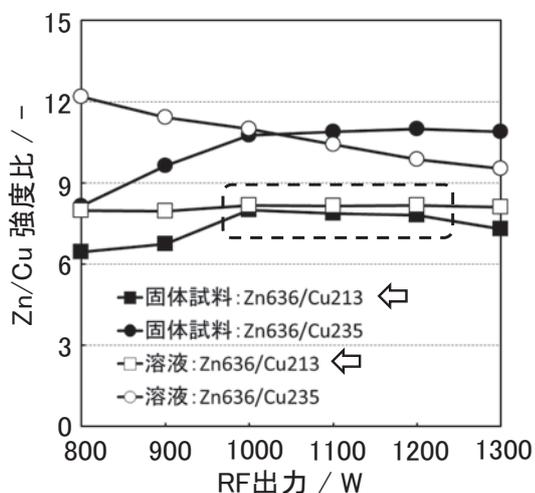


図2 RF出力による水溶液試料と固体試料のZn/Cu強度比変化及び選択波長の影響

したがって、発光強度は増加している。その時のZn/Cu強度比はほとんど変化していない。走査速度が大きくなるにつれて、発光強度が低下している。その時のZn/Cu強度比はほとんど変化していない。走査速度が速くなると1つの箇所にアブレーションに必要なエネルギーが十分に供給されないためと考えられる。ライン間隔は、発光強度、Zn/Cu強度比ともにほとんど変化していない。

レーザーアブレーションにおいて、熱溶解に伴う選択蒸発による固体試料とアブレーションにより発生したエアロゾルの組成比が異なることが言われているが、今回検討したLA条件においては、熱特性の大きく異なる銅、亜鉛間の選択蒸発を強度比の変化としてとらえることはできなかった。よって、エアロゾル中の元素組成比は、バルクの組成比とみなしてよいと考えた。今回用いたLA波長は、213nmと紫外線領域の波長を使っているため、選択蒸発がかなり軽減されていると思われる。

3.3 レーザーアブレーション（LA）の測定条件による影響について

LA条件（照射径、走査速度、レーザー出力、ライン間隔、パルス周期）を変化させた時のZn/Cu強度比への影響を確認した。その結果を図3に示す。

照射径、レーザー出力、パルス周期が大きくなるに

3.4 測定試料表面の影響

レーザーアブレーション法による分析面積は、照射径（150 μm ）、深さ（0.5 μm ）と微小である利点を有している反面、測定試料の表面状態の影響を大きく受けると考えられる。特に今回検討している試料は、鉛（Pb）を含む試料でPbによる偏析の影響が予想される。

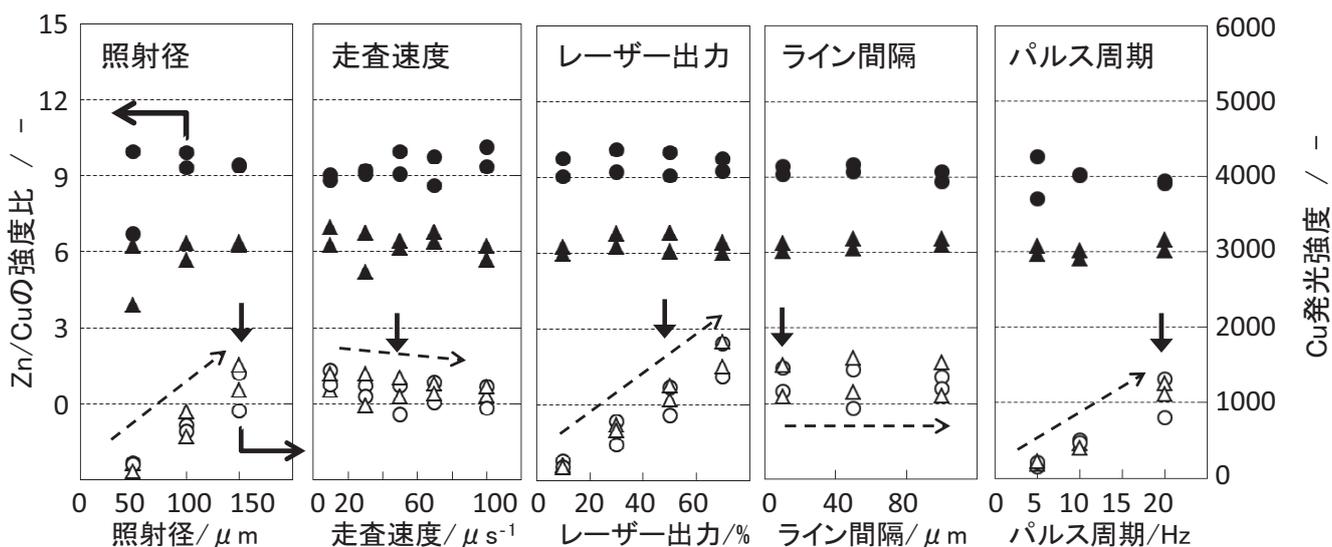


図3 レーザーアブレーション条件によるZn/Cu強度及びCu強度への影響
 測定試料●○：C3713（Cu59.63%，Zn残分），▲△：C2600（Cu69.89%，Zn残分）
 測定波長：Cu:213.0nm，Zn636.2nm
 ●，▲：Zn/Cu強度比，○，△：Cu強度 ↓：選択したLA条件

そこで、同一箇所を複数回アブレーションを行い、その時の分析値への影響を検討した。その結果を図4に示す。

同一箇所をアブレーションした回数によるPbの分析値の変化を示す。1回目は、認証値に比べて大きく外れた値となった。2回目、3回目と測定したところ、Pbの分析値は低下し、ほぼ認証値に近い値が得られた。また、Pb濃度が低い試料、高い試料のいずれにおいても同じような挙動が認められた。これらの表面濃化は、銅合金中の結晶粒界に存在していたPb成分が、超鋼工具や研磨紙で試料の表面に薄く広げられたと考えられる。

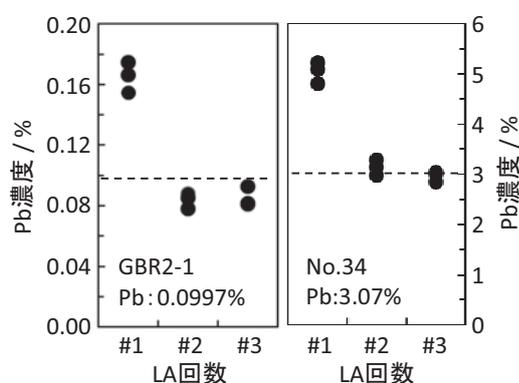


図4 アブレーション回数によるPb濃度の変化

3.5 標準試料の分析による本法の有用性の確認

表2に示す濃度に調製した水溶液標準試料を用いて、濃度レシオ検量線法³⁾による検量線を作成し、各種標準試料の測定を行った。その結果を表3に示す。Cdは0.01%程度、Pbは0.1~3%の広い濃度範囲、Crは0.1%の微量でも測定できることが分かった。また、鉄、ニッケル、スズだけでなく、含有量の多い銅、亜鉛も合わせて測定できることが分かった。若干、亜鉛分析値が低めになっているが、Zn/Cu強度比の更なる検討が必要と思われる。

4. まとめ

水溶液標準試料を用いてLA/ICP発光分析法による銅亜鉛合金の定量分析を試みた結果、同一箇所を複数回アブレーションすることで、研磨などによる表面濃化の影響を回避でき、微量成分だけでなく、主成分も含めたオーダー分析法として利用できる可能性があることが分かった。今後は、他の成分系においても、水溶液標準が適用できるか検討を行う予定である。

表3 水溶液標準を用いたレーザーアブレーション/ICP発光分析法による直接分析^{a)}

Elements	GBR2-1		GBR5		GBR6	
	Found, %	Certified, %	Found, %	Certified, %	Found, %	Certified, %
Zn	40.73±2.64	40.8	38.45±0.74	40.0	37.35±1.027	40.7
Fe	0.000±0.000	0.001	0.000±0.000	0.003	0.002±0.0002	0.001
Ni	0.004±0.0003	<0.001	0.004±0.0003	0.000	0.004±0.000	<0.001
Sn	0.009±0.003	<0.001	0.008±0.004	0.000	0.009±0.001	<0.001
Cd	0.0075±0.0007	0.0095	0.013±0.00004	0.0172	0.0110±0.0006	0.0136
Pb	0.0850±0.007	0.0997	0.099±0.003	0.1201	0.0340±0.003	0.0505
Cr	0.0829±0.004	0.0859	0.008±0.0003	0.0068	0.0160±0.0003	0.0157
Cu	59.08±2.64	59.8 ^{a)}	61.42±0.74	60.6 ^{a)}	62.58±1.02	60.6 ^{a)}

Elements	C42.23		No.31		No.34	
	Found, %	Certified, %	Found, %	Certified, %	Found, %	Certified, %
Zn	21.14±0.45	22.39 ^{a)}	38.91±0.92	40.13 ^{a)}	36.58±2.55	37.0 ^{a)}
Fe	0.26±0.01	0.32	0.040±0.0003	0.05	0.21±0.010	0.25
Ni	0.11±0.0005	0.13	0.021±0.0001	0.03 ^{a)}	0.032±0.001	0.05 ^{a)}
Sn	1.0±0.04	1.4	0.091±0.006	0.11	0.15±0.012	0.16
Cd	0.002±0.0000	-	0.004±0.0001	-	0.002±0.00001	0.00 ^{a)}
Pb	0.54±0.02	0.55	0.88±0.01	0.95	2.93±0.12	3.07
Cr	0.002±0.0000	-	0.002±0.00005	-	0.002±0.0002	0.00 ^{a)}
Cu	76.91±0.43	74.5	60.06±0.93	57.57	60.08±2.42	58.32

a) 蛍光X線分析法 (FP法)による結果

*) 同一箇所3回目の測定結果

参考文献

- 1) 原口紘丞: “ICP発光分析の基礎と応用”, 講談社サイエンティフィック(2011).
- 2) 南秀明, 門野純一郎, 西内滋典, 京都市産業技術研究所研究報告, No.1, p11(2011).
- 3) 南秀明, 門野純一郎, 西内滋典, 京都市産業技術研究所研究報告, No.2, p11(2012).
- 4) 南秀明, 門野純一郎, 西内滋典, 京都市産業技術研究所研究報告, No.3, p77(2013).
- 5) 南秀明, 門野純一郎, 菊内康正, 京都市産業技術研究所研究報告, No.4, p15(2014).