

脱溶媒試料導入－誘導結合プラズマ分析法による 鉄鋼材料中微量元素の高感度分析技術の開発

Development of High Sensitivity Analysis of Micro-alloy in Steels by Mistral Desolvating Sample Introduction Method Hyphenated to ICP-MS/AES

板橋 大輔*
Daisuke ITABASHI

水上 和実
Kazumi MIZUKAMI

相本 道宏
Michihiro AIMOTO

西藤 将之
Masayuki NISHIFUJI

抄 録

誘導結合プラズマ分析法の検出感度を従来の5倍以上に向上可能な脱溶媒試料導入(MD)法を鉄鋼材料中の微量元素分析に適用するにあたり、その高感度化メカニズムについて検証した。その結果、脱溶媒プロセスによって試料液滴が微細化して、試料導入効率が4.7倍程度向上することが明らかとなった。感度向上効果と同程度の試料導入効率の改善効果が得られたことから、感度向上の主要因と結論付けた。加えて、MD-ICP-AES法で鉄鋼認証物質の分析を検討した結果、従来と同等の分析精度を保ちつつ、試料消費量を大幅に削減し、さらに検出感度も向上させることができ、有用性を見出すことができた。

Abstract

Mistral Desolvation (MD), a sample introduction method for Inductively Coupled Plasma (ICP)-Atomic Emission Spectroscopy (AES) and Mass Spectrometry (MS), provides sensitivity enhancement over 5 times compared to conventional method. When this method should be applied to steel sample analysis, the mechanism of sensitivity enhancement was verified. It is found that the MD method provides decrease of 100-250K plasma temperature, which leads to sensitivity loss. On the other hand, desolvation process generates small droplets and sample transportation efficiency improves by a factor of 4.7 times, which is comparable to fivefold sensitivity enhancement. Thus, it is concluded that the dominant factor of sensitivity enhancement achieved by the MD method is improvement of sample transportation efficiency with decreasing droplet size. Besides, the standard steel samples have analyzed by MD-ICP-AES. It is found that sample consumption was reduced dramatically and sensitivity was improved with comparable precision compared to conventional method. Therefore, this method can be expected to apply to chemical analysis of various micro-alloy in steels.

1. 緒 言

鉄鋼各社では自動車鋼板の軽量化ニーズに伴い、成形性に優れた高強度鋼板の開発に注力している。これらの開発においては、鋼の組織や析出物を制御する技術が、新規鋼材の設計、開発に重要な役割を担っている。その中でも特に鋼中に添加する微量元素(マイクロアロイ)は、析出物や固溶した状態の元素の存在により、鋼の機械的特性に大きく影響することが知られており、制御すべき非常に重要な因子の一つである^{2,3)}。これらの鋼中のマイクロアロイの成分情報を得る手法として、微量成分分析法である誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)、原子吸光分析

法(AAS)等が広く利用されてきたが、現在ではこれらの装置の定量下限以下の濃度が求められるケースもしばしば存在し、高感度化の技術開発の必要性が生じてきた。

その一方で、ICP-AESやAASに比べ2~3桁ほど高感度な誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)は、一般的に半導体や食品、環境など鉄鋼以外の分野において、pg/mL~fg/mL程度の極微量分析に対して一般的に利用されてきた。ICP-MSを鉄鋼分析に応用するにあたっては、試料に含まれるマトリックスの分離・除去操作が必要不可欠であり、イオン交換分離法^{4,5)}、エマルジョン分離法⁶⁾、固相抽出分離法⁷⁾、およびその他の様々な分離法^{8,9)}を組み合わせることによって、鉄鋼微量成分を分析した例がいくつか

* 先端技術研究所 解析科学研究所 主任研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

報告されている。しかしながら、現場分析へ適用するには依然としてハードルが高く、試料調製法の簡略化や ICP-AES のより一層の高感度化が必要な状況にある。

このような背景を踏まえ、各装置メーカーや研究機関では ICP 分析装置の更なる高感度化の検討を試みている。特に ICP-MS および ICP-AES の試料導入システムや導入方法においては、一般的にネブライザーで噴霧した全試料の数%程度しかプラズマ内へ導入できていないこと¹⁰⁾や、マトリックスの選択的除去による S/N (Signal/Noise) 比の向上等、感度改善の余地があり、様々な報告が数多くなされている¹¹⁻¹³⁾。

ミストラル脱溶媒試料導入法 (Mistral Desolvation: MD) は、ネブライザーで噴霧された一次液滴群に加熱-冷却プロセスを施し、溶媒成分を選択的に気化、凝縮させて除去することで、感度を従来の数倍に改善する試料導入手法である¹⁴⁾。この手法の高感度化メカニズムに関しては少なくとも次の3つの仮説が影響すると既に報告されている。

(1) 溶媒起因の分子イオン種生成の抑制効果¹⁵⁾

プラズマ導入前に試料液滴から溶媒を選択的に除去することで、目的元素と溶媒元素で形成される多原子分子イオン種の生成を抑制し、目的元素のイオンの量を増大させる、といった機構である。

(2) プラズマ状態の変化による感度への影響¹⁶⁾

一般的に脱溶媒により、溶媒の蒸気が除去されるとプラズマ内の水素原子が減少するため、それに起因する電子密度の低下、プラズマ内での熱伝導率の低下、プラズマから試料へのエネルギー伝達効率の低下により、イオン化温度が低下する。これによりプラズマ内での最大のイオン化位置やイオン化効率が変化し、相対的な感度に影響を及ぼすといった報告があるが、装置設計の違いにより、感度に対する影響は左右され、統一的な見解は得られていない。

(3) 試料導入効率の改善効果¹⁷⁾

一般的な ICP の試料導入システムでは、ネブライザーで生成した粗大な液滴はプラズマの安定性に悪影響を及ぼす

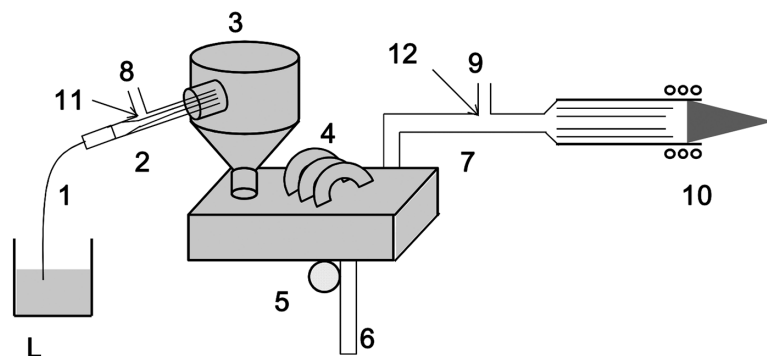
ため、事前にスプレーチャンバーで除去し、微細な液滴のみをプラズマ内に導入する設計となっている。脱溶媒によって、従来の導入法ではスプレーチャンバーで事前に取り除かれていた大きな液滴が微細化し、プラズマへ輸送可能となるため、試料の導入効率が改善できると考えられる。

本報告では、上記の MD 法による ICP-MS/AES の感度向上メカニズムを検証してこの主要因を明らかにし、今後の試料導入系の開発のための基礎的な知見を得た。さらに本手法の鉄鋼分析への適用を検討した結果、従来よりも少ない試料消費量で高感度化を達成できることを確認し、分析対象鋼種の拡大が狙える可能性を見出したので、以下に報告する。

2. 実験方法

本実験に用いた Elemental Scientific Inc. 製のミストラル脱溶媒 (Mistral Desolvation: MD) 試料導入装置 apex Q の概略を図 1 に示す。ネブライザーはマイクロフローネブライザー (PFA-400/100 nebulizer) を用いた。なお、汎用的な試料導入システムとして Glass Expansion 社製の Cyclonic spray chamber (50mL)、コンセントリックネブライザー (Conikal U-Series nebulizer (1.0mL/min)) を用いた。MD の操作条件は加熱温度を 373K および 413K の 2 水準で設定した。脱溶媒効果のみの影響を調べるためには、装置設計 (ネブライザーの種類やスプレーチャンバーの構造等) を同一にする必要があるため、比較検証には加熱しない条件 (298K (室温)) を用いて行なった。なお、加熱後の冷却部の温度は 275K で全て一定とした。

溶液中の微量元素の測定には、Agilent Technologies 社製 ICP 質量分析装置 Agilent7500cs および島津製作所製 ICP 発光分光分析装置 ICPE-9000 を用いた。試料の吸い上げ流速の測定には、Glass Expansion 社製のサンプル流量計 Truflo Sample Monitor を用いた。また、試料液滴サイズ分布の測定には DEKATI 社製カスケード・インパクト ELPI Classic を用いた。本実験では全て Ar ガスは純度 99.9995%



L: liquid sample; 1: PFA tube; 2: micro-flow nebulizer; 3: chamber with heater(373 K / 413 K); 4: cooler(275 K); 5: peristaltic pump; 6: drain; 7: PFA tube; 8: Ar carrier gas; 9: additional gas; 10: plasma torch; 11: carrier gas inlet; 12: additional gas inlet

図 1 ミストラル脱溶媒 (Mistral Desolvation: MD) 試料導入装置の概略図
Schematic diagram of the MD instruments

のものを用いた。

本実験で用いた標準溶液試料は、汎用多元素混合標準溶液 (SPEX Centriprep 社製 XSTC シリーズ) および汎用単元素標準溶液 (SPEX Centriprep 社製 Assurance シリーズ) を多摩化学工業製の高純度硝酸 (TAMAPURE-AA100) が 1% となるように添加して、超純水 (milli-Q, 抵抗値 18.2 MΩ, TOC: 8.0 ng/mL) で所定の濃度に調製して供した。

また、機器分析用鉄鋼認証標準物質の分析には JSS154-9, JSS158-1 を使い、検量線溶液の調製にはマトリックスとして JSS-001 (高純度鉄) を関東化学製の塩酸 (特級) で溶解したものに関東化学製の金属標準原液 (Cu, Ni, V) を所定の濃度になるように添加し、超純水で定容した。

3. 実験結果

3.1 溶媒起因の多原子分子イオン種生成の抑制効果の検証 - ICP-MS における酸化物イオン生成比率の測定

MD 法の感度向上の要因として、溶媒の除去による酸化物イオン生成の抑制が考えられる。そこで、Jakubowski らが報告しているように、酸化物イオン形成の指標の一つである Ce イオンに着目し、MD の加熱温度 298 K, 413 K における酸化物生成比率 (CeO⁺/Ce⁺) の比較を行なった。

本実験では Ce 標準溶液 (SPEX Centriprep 社製 Assurance PLCE2) を 10 ng/mL に調製し、マトリックスとして HNO₃ を 1% となるよう添加した。この溶液を用い、Ce の酸化物イオン生成比率の変化量を検証した。ここで酸化物イオン生成比率は CeO⁺ (質量電荷比: m/z=156) と Ce⁺ (m/z=140) の信号強度比から算出した。その結果、298 K (加熱なし) では 0.75%, 413 K (加熱あり) では 0.51% であった。Ce 酸化物イオン生成比率は MD 加熱により若干の低減が確認できたが、その減少分は 0.24% 程度と非常に僅かであった。

3.2 プラズマ状態の変化による感度への影響の検証 - Boltzmann plot 法によるプラズマ温度の推定

MD 法の溶媒除去効果によりプラズマ温度が上昇すると想定した。そこで、プラズマの温度を推定するために、MD 装置を ICP-AES 装置に接続し、1.0 μg/mL (マトリックス 1% HNO₃) に調製した Fe 標準溶液 (SPEX Centriprep 社製 Assurance PLFE2) を用いて、Fe (I) の中性原子線を ICP-AES で測定し、13 種類の発光強度 (表 1) から Boltzmann plot を作成して、各 MD 加熱温度におけるプラズマ温度を推定した。なお、Boltzmann plot の作成には以下に示す Boltzmann の式を用いた¹⁸⁾。

$$\log\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = -\frac{0.434E_n}{kT} + C \quad (C: \text{定数}) \quad (1)$$

$$gA = \frac{8\pi^2 e^2}{mc} \cdot \frac{gf}{\lambda^2} \quad (2)$$

ここで、*I*: 発光強度, *λ*: 波長, *g*: 励起準位の統計的重価,

A: 遷移確率, *k*: Boltzmann 定数, *T*: 絶対温度, *E_n*: 励起エネルギー, *f*: 振動子強度, *e*: 電気素量, *m*: 電子の質量, *c*: 光の速度である。

発光強度 *I* は ICP-AES 装置で観測された生信号強度を用いているが、同一の装置構成、測定条件で実験を行なっているため、装置の感度係数補正を行わずとも相対的なプラズマ温度比較を行なうことは可能である。なお、その他の計算に必要なパラメーターは NIST Atomic Spectra Database Lines Form¹⁹⁾ から引用した。また、ここで用いる ICP-AES のプラズマ源は ICP-MS のものと異なるため、厳密にはプラズマ温度が異なっているはずである。しかしながら、本実験では同一のプラズマ源で MD 装置の加熱温度の効果を検証することで、相対的には比較できると考えた。

MD 装置の加熱温度を 3 水準で変更し、各 MD 加熱温度におけるプラズマ温度の差異を比較した。図 2 に各 MD 加熱温度における Boltzmann plot を示す。いずれにおいても相関係数 R=0.97~0.98 程度の十分な直線性が得られて

表 1 測定した Fe (I) の発光線とエネルギー準位
Measured Fe (I) emission lines and energy transition

Wave length <i>λ</i> (nm)	<i>E_k</i> (eV)	Lower level	Upper level	<i>gA</i>
370.925	4.257	3d ⁷ .(4F).4s	3d ⁷ .(4F).4p	1.09E+08
371.993	3.333	3d ⁶ .4s ²	3d ⁶ .(5D).4s.4p.(3P ^o)	1.78E+08
372.256	3.417	3d ⁶ .4s ²	3d ⁶ .(5D).4s.4p.(3P ^o)	2.48E+07
372.762	4.284	3d ⁷ .(4F).4s	3d ⁷ .(4F).4p	1.12E+08
373.332	3.431	3d ⁶ .4s ²	3d ⁶ .(5D).4s.4p.(3P ^o)	1.94E+07
373.486	4.178	3d ⁷ .(4F).4s	3d ⁷ .(4F).4p	9.91E+08
373.713	3.369	3d ⁶ .4s ²	3d ⁶ .(5D).4s.4p.(3P ^o)	1.27E+08
374.826	3.417	3d ⁶ .4s ²	3d ⁶ .(5D).4s.4p.(3P ^o)	4.58E+07
374.949	4.221	3d ⁷ .(4F).4s	3d ⁷ .(4F).4p	6.87E+08
375.823	4.257	3d ⁷ .(4F).4s	3d ⁷ .(4F).4p	4.44E+08
376.379	4.284	3d ⁷ .(4F).4s	3d ⁷ .(4F).4p	2.72E+08
376.554	6.529	3d ⁷ .(2H).4s	3d ⁷ .(2H).4p	1.43E+09
381.584	4.734	3d ⁷ .(4F).4s	3d ⁷ .(4F).4p	7.84E+08

^o: Odd parity

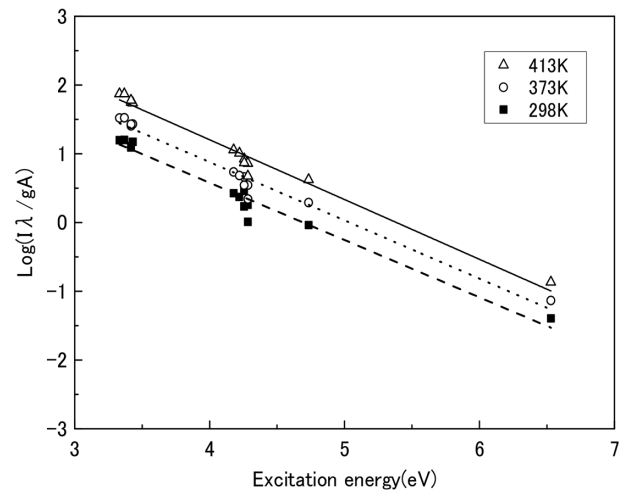


図 2 各 MD 加熱温度における Boltzmann plot
Boltzmann plot upon heating temperature of MD process

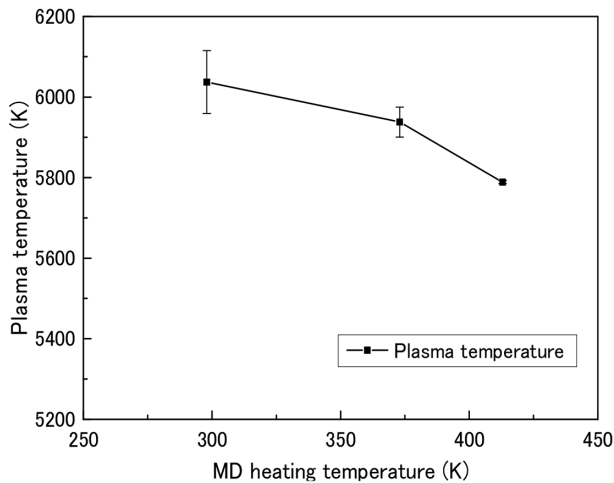


図3 各MD加熱温度において推定されたプラズマ温度
Results of plasma temperature assumption upon heating temperature of MD process

いるため、この直線の傾きからプラズマ温度 T_p を算出した(図3)。

その結果、各条件におけるプラズマ温度が約6000K程度であることが分かり、またMDの加熱温度が上昇していくにつれて、予想と反してプラズマ温度が100~250K程度低下していく傾向が見られた。

3.3 試料導入効率改善効果の検証-カスケード・インパクターによる試料導入効率の算出

MD法の溶媒除去効果により各液滴のサイズが減少し、微細な液滴の量が増加することが考えられる。スプレーチャンバーのカットオフ径(概ね10 μm とされている)を下回る微細な液滴の絶対量が増大して、より多くの液滴がプラズマへ導入されていると想定した。

液滴サイズ分布の変化を検証するために、MD装置の出口から輸送される50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ のCe標準溶液の液滴群を直接カスケード・インパクターに接続して、30分間液滴サイズ毎にそれぞれフィルター上にサンプリングした(図4)。このフィルター上に捕集された液滴中に含まれる元素(Ce)を再び1% HNO_3 溶液で回収して定容し、ICP-MSで定量分析を行ない、液滴のサイズ分布および試料輸送効率を比較した。

なお、本実験ではネブライザーの性能やスプレーチャンバーの構造、液滴の輸送経路の影響を排除して、純粋に脱溶媒の効果を検証するために、MD装置の加熱温度のみを298K、413Kと変化させて液滴サイズ分布の比較を行なった(図5)。その結果、MD装置の加熱によりスプレーチャンバーのカットオフ径以下の液滴のCe含有総量が大幅に増大していることが明らかとなり、また、液滴の平均径は298Kで0.26 μm 、413Kで0.41 μm とほぼ変化していなかった。

これらの液滴の平均サイズはネブライザーの種類やAr

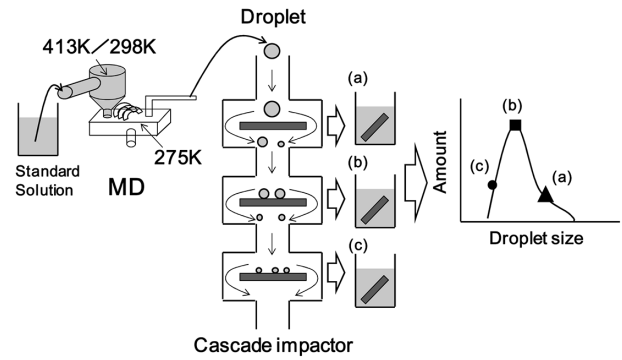


図4 カスケード・インパクターでの液滴回収試験概略図
Experimental procedure of the size distribution analysis of sample droplets by using cascade impactor

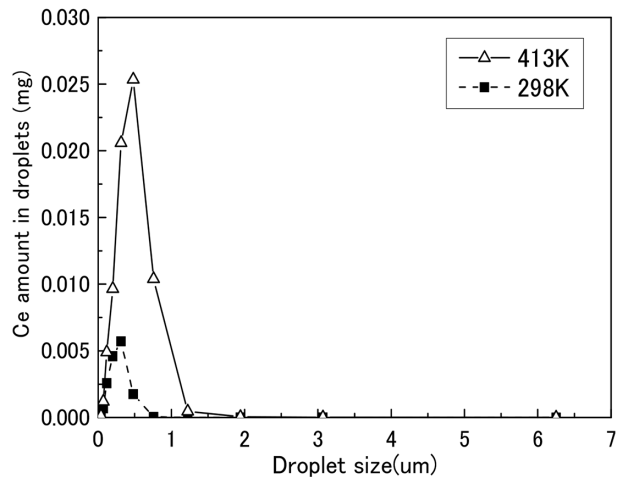


図5 各MD加熱温度における液滴サイズ分布
Droplet size distribution upon heating temperature of MD process

キャリアガス流量、試料吸上げ速度等の測定条件によって様々である^{20,21)}。本研究ではCyclone型チャンバーを利用していること、カスケード・インパクターのカットオフ径を測定したこと等、測定条件や粒子サイズの計測方法が異なるため、厳密には比較できないものの、相対的な傾向は一致していることが分かった。

さらに試料導入効率を式(3)のように定義して、MD装置の加熱温度を298K、413Kの場合で比較すると、2.6%から12.1%へと約4.7倍向上していることが分かり、脱溶媒の有無による液滴量の違いが明らかになった。

Sample introduction efficiency (%)

$$= \frac{\text{Amount of collected sample by CI}}{\text{Amount of uptaked sample}} \times 100 \quad (3)$$

3.4 機器分析用鉄鋼認証標準物質の分析結果

MD-ICP-AES法を用いて、鉄鋼認証標準物質の分析を検討した。測定試料の調製は、以下のフローにて行なった。まず初めに表2に示す鉄鋼認証標準物質(CRMs)を0.5g秤量しHCl 20mLを添加した。その後200 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して試料を完全に溶解させ、200mLに定容した。また、標準溶

表 2 鉄鋼認証標準物質の組成値 (* は参考値)
Certified values of CRMs
(asterisk mark is attached on reference value)

unit: mass%			
JSS No.	JSS154-9	JSS158-1	JSS001-6
C	0.11	0.14	0.00024
Si	0.60	0.30	0.0001
Mn	1.15	0.47	0.000003*
Ni	0.52	0.048	0.00002*
Cu	0.20	0.16	0.000036
V	0.30	-	<0.00003*
P	0.0045	0.006	0.00005*
S	0.0045	0.007	0.00015
Cr	1.98	0.042	<0.00006*
Mo	0.37	-	<0.00002*
Al	0.009	-	<0.0001*
N	0.0117	-	0.00021
Co	-	0.30	0.000032
Ti	-	0.10	<0.00002*
As	-	0.092	<0.0003*
Sn	-	0.050	0.00003*
Nb	-	0.088	<0.00003*
B	-	-	0.00002*
Ca	-	-	<0.0002*
Mg	-	-	<0.00006*
Pb	-	-	0.000018
W	-	-	0.00001*
Zn	-	-	0.00019

表 3 MD-ICP-AES による鉄鋼認証標準物質の定量結果
Analytical results of CRMs by MD-ICP-AES

unit: mass%			
(a) JSS154-9			
n	Cu	Ni	V
n=1	0.195	0.519	0.294
n=2	0.201	0.533	0.300
Average	0.198	0.526	0.297
Certified value	0.200	0.520	0.300

unit: mass%			
(b) JSS158-1			
n	Cu	Ni	
n=1	0.159	0.049	
n=2	0.163	0.050	
Average	0.161	0.050	
Certified value	0.160	0.048	

液の調製は 0.5g の JSS001-6 高純度鉄を同様に HCl 20mL で 200°C で加熱分解し、Cu, Ni, V の標準溶液を 0~30μg/mL となるように添加して、200mL に定容した。上述の試料調製を独立並行で 2 回行ない、MD-ICP-AES の測定に供した。

MD-ICP-AES 法で鉄鋼認証標準物質を定量した結果を表 3 に示す。Cu, Ni, V とともに認証値と良好に一致した結果が得られ、本分析手法を用いても、従来の ICP-AES 法と同等の精度で分析できることを確認した。

さらに、MD 法と従来の試料導入法 (コンセントリックネブライザー, Cyclone 型チャンバーの組み合わせ) の検量

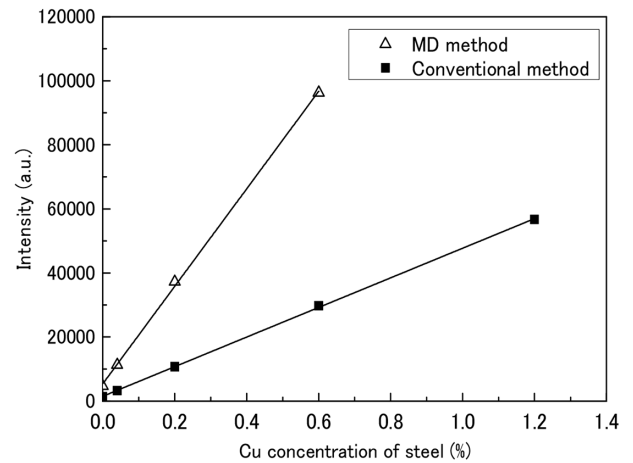


図 6 各試料導入法における Cu(213.598nm) の検量線
Comparison of Cu (213.598nm) calibration curve between MD and conventional sample introduction system

線を比較した結果を図 6 に示す。

MD 法では鉄マトリックス共存状態において、検量線の傾きが平均して 3.0 倍程度向上することが分かった。ここでは Cu の検量線のみを記載するが、他の元素もほぼ同様の結果であった。また、試料吸上げ量を比較すると、従来のコンセントリックネブライザーでは 1020μL/min であったのに対し、MD 法で利用したマイクロフローネブライザーでは 116μL/min であり、従来の 11.4% に抑えられていることが明らかとなった。

4. 考 察

MD の脱溶媒による感度向上の要因として、第 1 章で述べた 3 つの仮説に対応した実験結果および鉄鋼分析への適用可能性についてそれぞれを以下の通りに考察した。

4.1 溶媒起因の多原子分子イオン種生成の抑制効果

第一の要因として、溶媒の除去による酸化物イオンの生成抑制効果が提唱されている。MD 装置の内部で各液滴中の溶媒 (本研究では水) が蒸発して液滴と分離され、冷却部で凝縮されて選択的に除去されるため、プラズマへ到達する溶媒の総量が減少する。これにより溶媒である水に含まれる O₂ と分析対象元素との反応が抑えられて酸化物イオンが減少し、分析対象元素のイオンがより多く生成するようになると提唱されている。

本実験結果から、酸化物イオン生成比率は MD 法の加熱により 0.24% と僅かに減少していることを確認できた。これに対し、Zhu and Browner²²⁾, Jakubowski らの報告においても脱溶媒による同程度の酸化物イオン生成比率の減少効果を報告している。加熱部を設けた場合、従来法と比べて溶媒蒸気のプラズマへの輸送量が増加し、酸化物イオンがより多く生成されるために、酸化物イオンを低減させるには冷却部による溶媒蒸気の除去が必要不可欠であると考えられる。

さらに感度との関係性については、過去に深く言及した報告例はないものの、これらの酸化物イオン生成比率の減少分はいずれも非常に僅かであり、酸化物イオン生成の抑制効果だけでは5倍以上の感度向上効果を説明するには至らないと考えられる。以上のことから、MD法の脱溶媒による感度向上効果の主要因は他の要因であることが示唆された。

4.2 プラズマ状態の変化による感度への影響

第二の要因として、溶媒除去によるプラズマ状態の変化の影響が提唱されている。脱溶媒によるプラズマ内の水素原子の減少によるプラズマ状態の変化を確認するために、ICP-AESで Boltzmann plot によるプラズマ温度を推定した。

本実験結果では、MDの加熱温度を1℃上昇させるとともにプラズマ温度が約2℃低下する傾向が見られた。この結果は従来知見¹⁶⁾と合致しており、その理由について以下に考察する。

MD装置で加熱温度を上げた場合に、各液滴中の溶媒が蒸発して液滴が縮小し、スプレーチャンバーのカットオフ径を下回る微細な液滴の絶対量が増加し、単位時間当たりのプラズマへの液滴の導入総量が増加したとすれば、プラズマ温度の低下を上手く説明することができる。つまりMD装置の加熱温度上昇とともに、液滴の導入総量が増加し、プラズマ温度が低下したと考えられる。なお、本実験においては冷却部の温度を275Kで固定して行なっているため、加熱部で脱溶媒されて蒸気化した水分は、Jakubowskiらの報告にあるように、その80%以上が後段の冷却部で凝縮してドレイン部へと送られると想定され、冷却部のプラズマ温度への影響は無視可能と考えられる。

しかしながらその一方で、過去の報告ではプラズマ温度の変化と感度の増減に関しては深い議論はなされていないものの、本実験ではいずれも冷却温度は一定で行なったことから、プラズマ温度がそれほど変化せず、感度向上効果に対しては影響が小さいと考えられる。

4.3 試料導入効率改善効果

第三の要因として、MD法の溶媒除去効果により各液滴のサイズが全体的に減少し、微細な液滴の量が増大することが提唱されている。通常、ネブライザーで溶液試料を霧化すると、幅広いサイズ分布を持つ液滴群を生成する。霧化した試料のうち、微細な液滴のみをスプレーチャンバーで事前に選別して導入することで、溶媒負荷を低減しプラズマが安定するように設計されている。脱溶媒によって液滴が微細化すると、より多くの液滴がプラズマへ導入可能となり、試料導入効率が改善され、感度が向上すると考えられる。

液滴サイズの測定結果から、MD装置の加熱によりスプレーチャンバーのカットオフ径10μm以下の液滴の絶対量

表4 ICP感度に対するMDの効果の検証結果
Experimental results and influence for ICP sensitivity

	Our results	Influence for sensitivity
1. Inhibition of poly-atomic ion generation	Approximately 0.2% reduced	Slightly effective
2. Plasma temperature change	100–250 K reduced	Slightly negative
3. Improvement of sample transportation efficiency	Almost 4.7% improved	Most effective

が大幅に増大し、また液滴の平均サイズがほぼ変化していないことが分かった。計測された液滴はスプレーチャンバーを通過して、実際にプラズマに導入される液滴群である。MD装置の加熱により10μm以下の領域で全体的に液滴量が増加していたことから、従来スプレーチャンバーで除去されて計測されていなかった液滴が脱溶媒され、10μmを下回って計測されるようになったと考えられる。

また、試料導入効率に関しては、MD装置の加熱により約4.7倍の向上が確認され、液滴の導入量が増大したことが示された。この実験結果はHartleyらのSlurry試料導入における報告と概ね一致しており、ICP-MSにおけるCeの感度向上効果が4.6倍であったことから、MD装置の加熱による試料導入効率の改善幅と同程度であり、感度向上に最も寄与していると考えられる(表4)。前述の通りJakubowskiらの報告によれば冷却による効果だけでも大部分の溶媒蒸気は除去されて、多原子分子イオン生成比率やプラズマ温度の影響は十分に改善されていると考えられるため、MD法の加熱による感度向上は試料導入効率の改善効果が最も寄与が大きいと考えられる。

4.4 鉄鋼分析におけるMD法適用の効果

次に、MD-ICP-AES法による鉄鋼認証標準物質の分析結果について以下に考察する。従来法のコンセントリックネブライザーとMD法のマイクロフローネブライザーの試料吸上げ量を単純に比較するとMD法では9分の1程度になるため、感度も同程度に低下することが想定される。

ここで、同一のCyclone型チャンバーを用いて両者のネブライザーの感度比較を行なった結果、マイクロフローネブライザーは従来のものに比べて、相対検出感度の減少量が想定された88.6%よりもかなり低い42%に抑制されていることが明らかとなった(図7)。

この原因はネブライザーの噴霧効率に起因していると考えられる。つまり、マイクロフローネブライザーの方が従来のコンセントリックネブライザーよりも微細な液滴を効率良く生成する点で優れており、プラズマへの試料導入効率の改善という効果を得ることができる。

また、MD法の脱溶媒により試料の輸送量が4.7倍程度向上するため、MD法の相対検出感度は従来の試料導入法(コンセントリックネブライザー+ Cyclone型チャンバー)

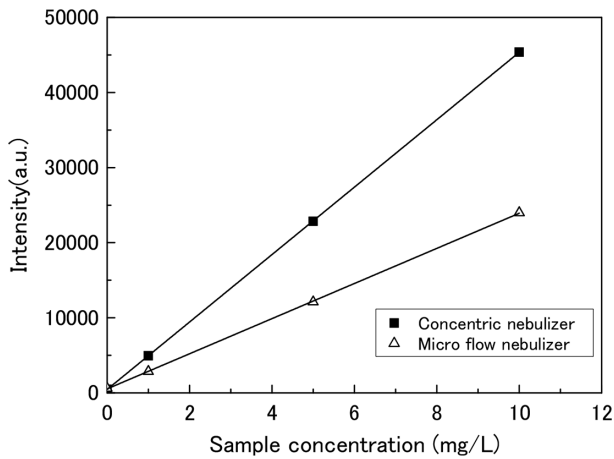


図7 各ネブライザーを用いた際のCu(327.396nm)の検量線 Comparison of sensitivity between concentric nebulizer and micro flow nebulizer measuring Cu 327.396nm emission line

を1とすると、 $(1-0.42) \times 4.7 \approx 2.7$ 倍と推測でき、実測値の3.0倍と概ね一致した。このことから、マイクロフローネブライザーとMD法の脱溶媒プロセスの組み合わせにより、試料消費量を従来の9分の1程度に抑えた上で、検出感度を従来の3倍以上に引き上げることが可能になったと結論付けられる。

このことから本法を鉄鋼分析へ適用すれば、従来一般的に0.5gの溶解量を必要としていた試料に対して、その必要量を約27分の1の18mg程度まで削減することができる。なお、MD法で用いるマイクロフローネブライザーは従来と同一の噴霧方式であり、導入効率に優れた超音波ネブライザー等で課題となっていた鉄マトリックスによる汚染や閉塞の課題は生じず、さらに上述の通り検出感度の違いが試料導入効率の違いだけで説明可能なことから、共存する鉄マトリックスによるマトリックス効果への影響も見られなかった。本法を適用すれば、例えば鋼材の欠陥部や腐食部など、数~数十mg程度しかサンプリングできない場合でも、溶解した測定試料が少量となった場合でも、試料消費量を抑えつつ、高感度分析が可能となる。ゆえに、鉄鋼材料中のマイクロアロイを分析するにあたって、MD法の適用により試料調製法の簡易化や定量下限の改善等、ICP-AESによる鉄鋼化学分析の応用範囲が拡大できると考えられる。

5. 結 言

MD法をICP-MS/AESに適用した際の感度向上メカニズムを検討し、3つの感度向上メカニズム要因について検証した。

- (1) MD法による加熱プロセスにより、ICP-MSにおける酸化物イオン生成比率の僅かな減少(0.24%)を確認した。
- (2) Boltzmann plot法から推定したICPのプラズマ温度は約6000K程度であり、MD法におけるチャンバー加熱温

度が上昇するにつれて、プラズマ温度が約100~250K低下した。

- (3) MD法により液滴が微細化し、スプレーチャンバーのカットオフ径(10 μ m)以下の液滴が著しく増大した。これにより、液滴の輸送効率が約4.7倍増大した。

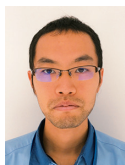
以上のことから、上記(3)の液滴微細化による試料導入効率の改善効果が、MD法による感度向上メカニズムの支配因子であることが明らかとなった。

さらに、MD法を用いて機器分析用鉄鋼認証物質を分析した結果、認証値と良好に一致した、確からしい測定が可能であること、試料消費量を9分の1に抑えた条件においても3倍程度の高感度化が達成可能であることが明らかとなった。このことから、試料溶解量を従来の27分の1程度まで削減することが可能になると考えられる。

ゆえに、鉄鋼材料中のマイクロアロイの更なる高感度、高精度分析技術を今後開発していく上で、ネブライザーの種類やMD法を上手く組み合わせることで、分析対象範囲をより拡大させることが可能になると期待できる。

参考文献

- 1) 牧正志：ふえらむ. 3, 781 (1998)
- 2) 高木節雄：第141・142回西山記念技術講座. 日本鉄鋼協会, 東京, 1992, p. 1
- 3) 藤林亘江 ほか：材料とプロセス. 10, 609 (1997)
- 4) 藤本京子, 志村真：分析化学. 50, 175 (2001)
- 5) 藤本京子 ほか：鉄と鋼. 85, 114 (1999)
- 6) 松宮弘明, 平出正孝：鉄と鋼. 93, 85 (2007)
- 7) 長谷川信一：鉄と鋼. 100, 884 (2014)
- 8) 松宮弘明, 平出正孝：鉄と鋼. 97, 36 (2011)
- 9) 小熊幸一, 上原伸夫：鉄と鋼. 100, 818 (2014)
- 10) 稲垣和三, 千葉光一：ぶんせき. 2, 62 (2009)
- 11) Inagaki, K. et al.: J. Anal. At. Spectrom. 26, 623 (2011)
- 12) Olson, K.W. et al.: Anal. Chem. 49, 632 (1977)
- 13) Fassel, V.A., Bear, B.R.: Spectrochim. Acta. 41B, 1089 (1986)
- 14) 久保田正明 訳：誘導結合プラズマ質量分析法. 初版. 東京, 化学工業日報社, 2000
- 15) Jakubowski, N. et al.: Spectrochim. Acta. 47B, 107 (1992)
- 16) Long, S.E., Browner, R.F.: Spectrochim. Acta. 43B, 1461 (1988)
- 17) Hartley, J.H.D. et al.: Spectrochim. Acta. 48B, 1421 (1993)
- 18) 高橋務, 村山精一編：液体試料の発光分光分析. 初版. 東京, 学会出版センター, 1983, p. 15
- 19) NIST: Atomic Spectra Database Lines Form, http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html, (Accessed 2017-7-11)
- 20) Kahen, K. et al.: Anal. Chem. 76, 7194 (2004)
- 21) Walters, P.E., Barnardt, C.A.: Spectrochim. Acta. 43B, 325 (1988)
- 22) Zhu, G., Browner, R.F.: J. Anal. At. Spectrom. 3, 781 (1988)



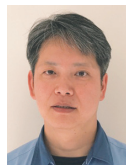
板橋大輔 Daisuke ITABASHI
先端技術研究所 解析科学研究部
主任研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



相本道宏 Michihiro AIMOTO
先端技術研究所 解析科学研究部
主幹研究員 環博



水上和実 Kazumi MIZUKAMI
先端技術研究所 解析科学研究部
主幹研究員 工博



西藤将之 Masayuki NISHIFUJI
先端技術研究所 解析科学研究部
上席主幹研究員 工博