

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

レーザアブレーション - ICP発光分光分析装置の開発 (I)

1993年7月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

に
者
の

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

技術開発推進部・技術管理室

配 布 限 定
PNC ~~子~~N 8410 93-165
1 9 9 3 年 7 月

レーザーアブレーション-ICP発光分光分析装置の開発 (I)



長谷文昌* 石井清登*
青瀬晋一* 菅沼 隆*
岡本文敏* 富樫昭夫*

要 旨

ガラス固化体、不溶解残渣及びハル付着物等の固体試料を溶解等の前処理操作を行わずに、直接分析する技術として、レーザーアブレーション法を試料導入系に用いたICP発光分光分析装置の開発に着手した。本分析法は、固体試料表面にレーザー光を照射して、試料をエアロゾルとして固体から脱離放出させ、これをICPプラズマ中に導入し、目的元素の発光強度を測定する分析法である。今回、ホットセル内での分析に適用できるレーザーアブレーション-ICP発光分光分析装置を試作し、この分析法の測定条件（レーザー出力、キャリアガス流量等）を把握するためのコールド基礎試験を行った。また、ステンレス鋼及び模擬ガラス固化体試料中の含有元素を分析対象とし、本分析法の適用性について検討を行った。

本試験における主要な成果は以下のとおりである。

1. 今回、試作したホットセル用レーザーアブレーション-ICP発光分光分析装置の測定条件の検討を行い、キャリアガス流量、レーザー出力などの基礎的な条件を把握することができた。
(例：レーザー出力 約1 J/パルス 最適キャリアガス流量 約1.4 l/minなど)
2. 上記で検討した測定条件に基づき、金属試料（ステンレス標準試料）中のクロム、マンガン、銅、チタン等の検量線を作成した結果、発光強度と各元素の含有率に良好な相関関係が見られ（各元素とも相関係数 0.94 以上）、本分析法を金属試料の定性・定量分析に適用できる見通しを得た。
3. 模擬ガラス固化体試料中の成分分析では、表面の状態（粗さ、透過率）や成分組成によって、その発光強度が著しく変動したが、適切なレーザー照射条件及びデータ処理法を選定することによって、定量できる可能性を見出した。

* 再処理技術開発部 プロセス・分析開発室

目 次

1. はじめに	1
2. レーザアブレーション-ICP発光分光分析法の原理及び概要	2
2.1 レーザアブレーションの原理	2
2.2 ICP発光分光分析法の概要	3
2.3 レーザアブレーション-ICP発光分光分析法の特徴	4
3. 試験装置及び構造	10
3.1 セル内型レーザーアブレーション-ICP発光分光分析装置	10
4. 分析条件の検討	18
4.1 試験概要	18
4.2 試験方法及び試験条件	18
4.3 試験結果及び考察	21
5. 定量性確認試験	61
5.1 試験概要	61
5.2 金属試料の定量性確認試験結果及び考察	62
5.3 ガラス試料の定量法の検討及び考察	63
6. まとめ	88
7. 今後の計画	90
8. 参考文献	91

1. はじめに

使用済み核燃料を再処理することにより発生する高レベル放射性廃液や不溶解残渣等の分析には、ホットセル内でMSマニプレータを使用した遠隔分析操作が必要であり、分析作業の迅速化・省力化及び分析値の信頼性向上などが要求される。

近年、多種多様の分析装置が開発されているが、その中でも、高周波誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma : ICP, 以下「ICP」という) 発光分光分析装置は、分析操作が比較的簡単であり、かつ、ほとんどの元素を高感度で同時分析できる優れた分析装置である。したがって、当開発室では、この装置をホットセル内に適用するため、遠隔操作性及び耐放射線性を考慮したセル内操作型 ICP 発光分光分析装置の開発を進めてきた。しかし、この装置の試料導入系は溶液を対象としたものであり、ガラス固化体や不溶解残渣等の固体試料を分析する場合には、溶融等の前処理が必要であり、分析感度を低下させる原因ともなっていた。特にガラス固化体中の成分分析を行う場合、その前処理操作は煩雑で長時間の分析作業が必要であった。

そこで、我々は、固体試料を溶融等の前処理操作を行わずに、直接分析する新技術として、レーザーアブレーション法を試料導入系に用いた ICP 発光分光分析装置の開発に着手した。本分析法は、固体試料表面にレーザー光を照射させることで、試料をエアロゾルとして固体から脱離放出させ、これを ICP プラズマ中に導入し、目的元素の発光強度を測定する分析法である。溶融等の前処理を行って測定する従来法に比べると、煩雑な前処理操作を必要としないこと、廃液が生じないこと、試料の局所分析を行うことができるなどの優れた利点があり、この方法を実用化できれば、分析対象範囲の拡大をはじめとして、分析作業の省力化・迅速化、廃棄物の減量化に大きな改善が見込まれる。

今回、ホットセル用のレーザーアブレーション-ICP 発光分光分析装置を試作し、この分析法の測定条件 (レーザー出力、プラズマガス流量、キャリアガス流量等) を把握するための基礎試験を実施した。また、ここで設定した測定条件で、金属試料 (ステンレス鋼) 及びガラス試料 (模擬ガラス固化体試料) の定量分析を行い、本分析法の適用性を検討することとした。

2. レーザアブレーション-ICP発光分光分析法の原理及び概要

2.1 レーザアブレーションの原理

固体試料にレーザ光を照射すると、そのレーザエネルギーは、固体表面で吸収されて熱エネルギーに変換され、瞬時のうちに固体構成元素の沸点以上の加熱状態になり、溶融・蒸発が起こる。このとき溶融域中の気化しやすい成分の圧力によって、溶融物は、爆発的に噴出除去される現象が生じるが、このような固体表面層の爆発的な剝離をレーザアブレーションと言う。(図2-1参照)

レーザ光と固体表面層との相互作用は、レーザ光強度、パルス幅、照射波長及び固体試料のエネルギー吸収係数などの物性によって異なるが、これらの中でも、レーザ光強度が生成する化学種に大きな影響を与えられている。図2-2に示すようにレーザ光強度が弱いときは、固体表面に吸着している化学種(CO₂, H₂Oなど)のみの脱離が起きるが、レーザ光強度を増すに従って、固体を構成する原子や分子が放出され始める。

さらに、レーザ光強度を増すとクラスターや大きな粒子までもが放出され始め、レーザアブレーション領域に達する。

レーザ光によってアブレーションを起こすメカニズムは、固体試料の熱的性質に依存するため、以下の仮定が導きだせる。

光が物質を通過するとき、光は、物質内で吸収されて熱に変換される。したがって、レーザ光照射時の試料表面の温度分布は、熱伝導の式を適用することができる。入射光の強さを I_0 とすると、表面から Z の深さでの光の強さ I は、 $I = I_0 \exp(-\alpha Z)$ で表される。ここで α は、吸収係数である。金属では、吸収係数が $10^5 \sim 10^6$ であるから、光は、表面層から 100 \AA でほとんど吸収されて熱に変換されることになる。

この熱が金属内部に拡散するが、図2-3に示すような半径 a の一様な強さのレーザ光が半無限体の金属表面に照射されたと仮定すると、焦点距離を合わせて照射したときの金属試料表面温度 (T) は近似的に次式で表される。⁽³²⁾

$$T = \frac{8 P_0 \beta}{\pi a^2 \lambda} \cdot \sqrt{\frac{\kappa t}{\pi}} = \frac{8 P_0 \beta}{\pi a^2} \cdot \sqrt{\frac{t}{\pi \lambda c \rho}} \quad \dots \quad (I)$$

ここで、

- a : 照射部の半径 (cm)
- P_0 : 照射全熱量 (W/sec)
- κ : 温度拡散率 (cm²/sec)
- λ : 熱伝導率 (W/cm·K·sec)
- t : パルス幅 (sec)
- β : 表面での吸収率
- c : 比熱 (W/K·g)
- ρ : 密度 (g/cm³)

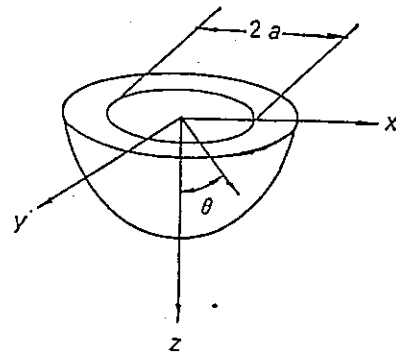


図 2-3 座標軸の関係

パルスレーザの発振時間を約 1 msec とすれば、金属面の温度を沸点程度に上げるのに必要なパワー密度は、(I) 式よりほとんどの金属に対し、 $10^5 \sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ となる。したがって、金属表面での反射損失が少ない場合、金属表面の温度を沸点程度に上げるのに必要なレーザ出力は、約 1 J 程度と算出できる。

2.2 ICP 発光分光分析の概要

発光分光分析法は、試料に電氣的または熱的エネルギーを与えることにより、原子を励起・発光させ、放射された光を分光器によって元素特有のスペクトル線に分け、そのスペクトル線の有無と強度を測定することにより、試料に含まれる元素の定性・定量分析を行うものである。^{(6) - (13)}

ICP 発光分光分析装置は、図 2-4 に示すように大別すると発光部、分光器、測光部及びデータ処理装置から構成される。原子を励起・発光させる発光部には、高周波磁界の時間変化による電磁誘導によって発生する高周波誘導結合プラズマが用いられている。発光部で放出された光は、分光器でそれぞれ波長別にその強度が測定され、測光部及びデータ処理部で分析値として出力される。

プラズマ発生用トーチは、図 2-5 に示すように、三重の石英管からなり、中心部の細管には、溶液試料を噴霧したキャリアガス（本試験の場合、アブレートされたエアロゾルを含むアルゴンガス）、中間の管には、プラズマ生成用アルゴンガス、そして外側の管には、冷却用のアルゴンガスを流している。トーチ管の外側上端部には、高周波誘導コイルが設置されており、27.120 MHz、1~2 kW の高周波電力が供給される。外側の管には、冷却用アルゴンガスが 15~20 l/min で上向きに流れており、トーチの外側の石英管をプラズマの高温から保護している。

中間の管を流れるアルゴンガスを弱い高周波スパークによってイオン化すれば、この電導

性を持ったアルゴンガスは、トーチ上端に到達したときに高周波コイルによる誘導電流によって、強力な加熱作用を受け、プラズマ炎が発生する。このプラズマ炎の特徴は炎の中心部がプラズマ密度が低くドーナツ状の構造をしていることにある。アブレートした試料を含むキャリアガスは、トーチの中心細管を流れ、ドーナツ型プラズマ炎の中心部に供給され、励起・発光する。

このICP発光分光分析装置の特徴としては次がある。

- (a) ICPは炎の温度及び試料の励起効率がいため、高感度で測定できる。
- (b) ICPの炎は、比較的安定であり、広い範囲の濃度領域で精度良く測定できる。
- (c) プラズマ外周雰囲気中に存在する基底状態の中性原子が少なく、励起・発光した光の自己吸収が微弱である。したがって、検量線の直線性の範囲が極めて広い。
- (d) ICPの炎は、高温であるため、試料中の各元素は、ほとんど独立した原子で存在するため、マトリックス効果（共存する元素によって目的元素の発光強度が変化すること）が極めて少ない。
- (e) 同一条件で多くの元素を励起でき、1回の発光によって、主成分から微量成分元素までの元素を同時測定することができる。
- (f) ICPで使用するガスは、不活性なアルゴンガスだけであるから、爆発の危険がなく、安全性が高い。

2.3 レーザアブレーション-ICP発光分光分析法の特徴

従来、ICP発光分光分析法は、図2-4に示すように、溶液試料をネブライザーで霧化し、ICPトーチに導入しているが、レーザアブレーション-ICP発光分光分析法では、レーザ光を照射することで固体表面から脱離・放出されたエアロゾル（イオンや分子など）をキャリアガスで直接ICPトーチに搬送している。

溶解などの煩雑な前処理操作を行う必要がなく、固体試料の迅速な定性・定量分析法として、極めて有効な分析法である。しかし、定量分析を行う場合、レーザ出力等のレーザ照射条件や固体表面の状態によって、アブレートされるエアロゾル量が変動し分析精度が低下する等の課題も残されている。⁽¹⁾⁻⁽³⁰⁾

なお、固体試料の分析にレーザアブレーション法を用いる主要な利点としては、以下の項目があげられる。

- (a) 溶解などの煩雑な前処理操作を行う必要がなく、分析作業の迅速化・省力化を図ることができる
- (b) ほとんどすべての試料に適用できる。（難溶解性物質などに適用できる）
- (c) 試料の局所分析を行うことができる。

- (d) 試料の導入効率は、溶液方式に比べて極めて高い。また、プラズマ中への溶媒同伴がないため、プラズマの冷却効果が少ない。
- (e) 微量の試料でも分析することができる。
- (f) 分解能が高い（バックグラウンドを低減できる。）
- (g) マトリック元素での補正を行えば、検量線なしに定量することができる。

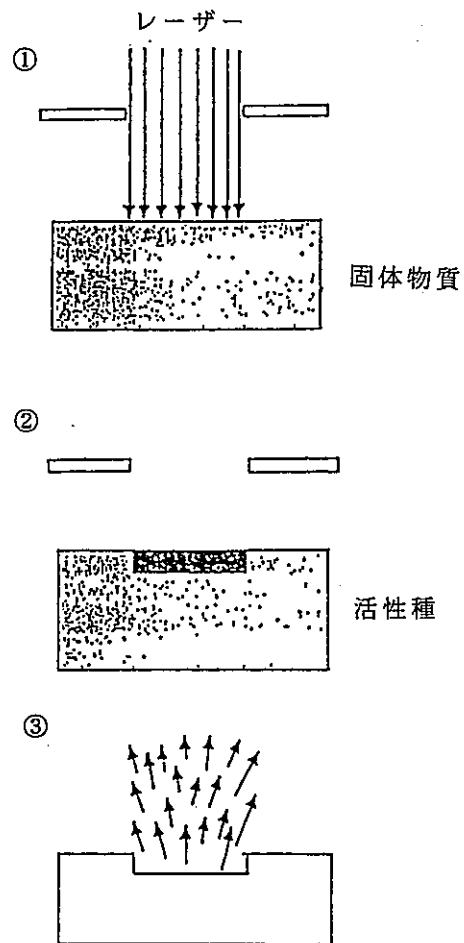


図 2 - 1 レーザアブレーションの概念

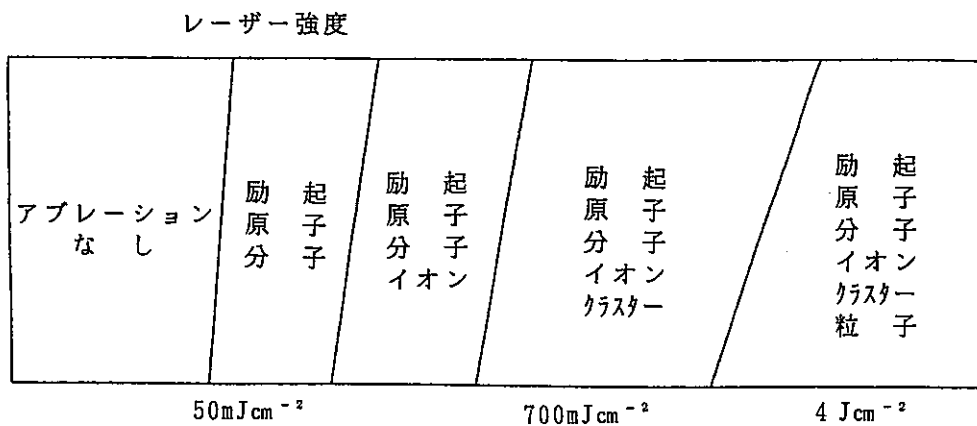
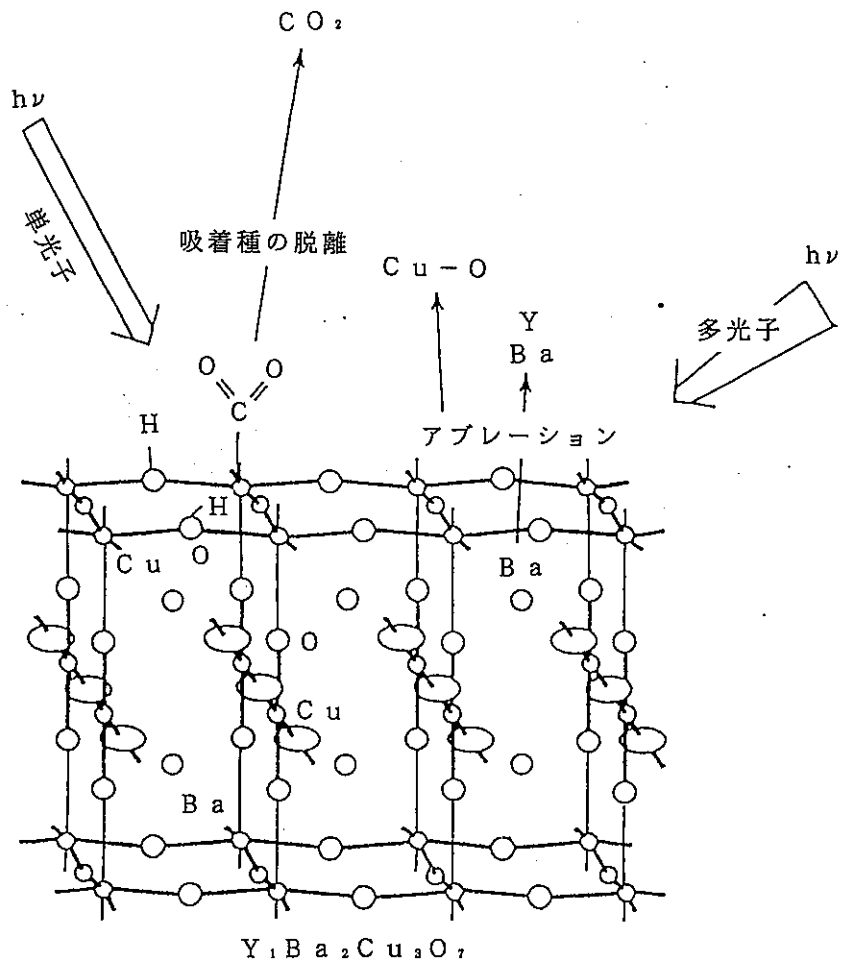


図 2 - 2 レーザエネルギーと放出される化学種の関係

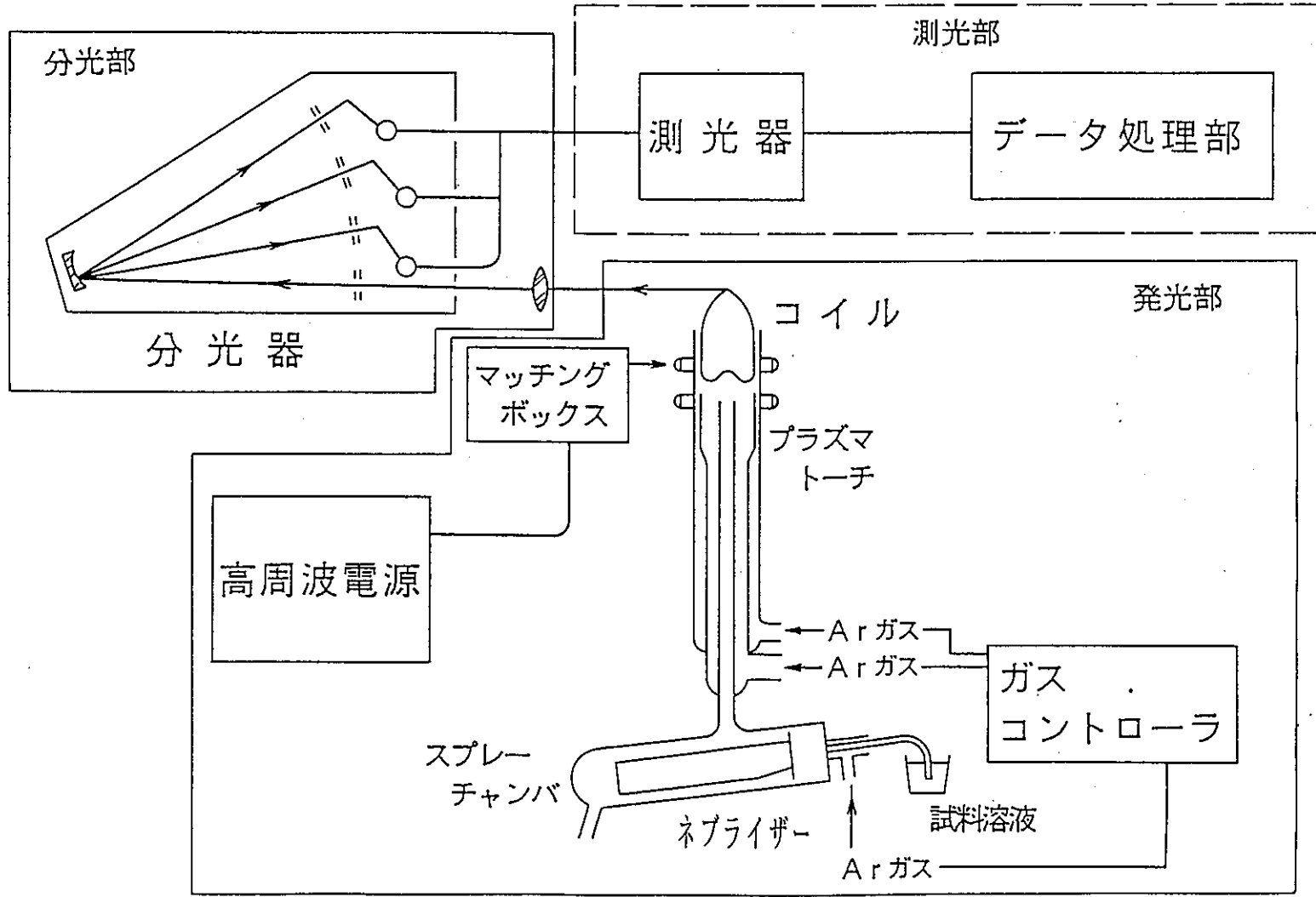


図 2 - 4 I C P 発光分光分析装置基本構成図

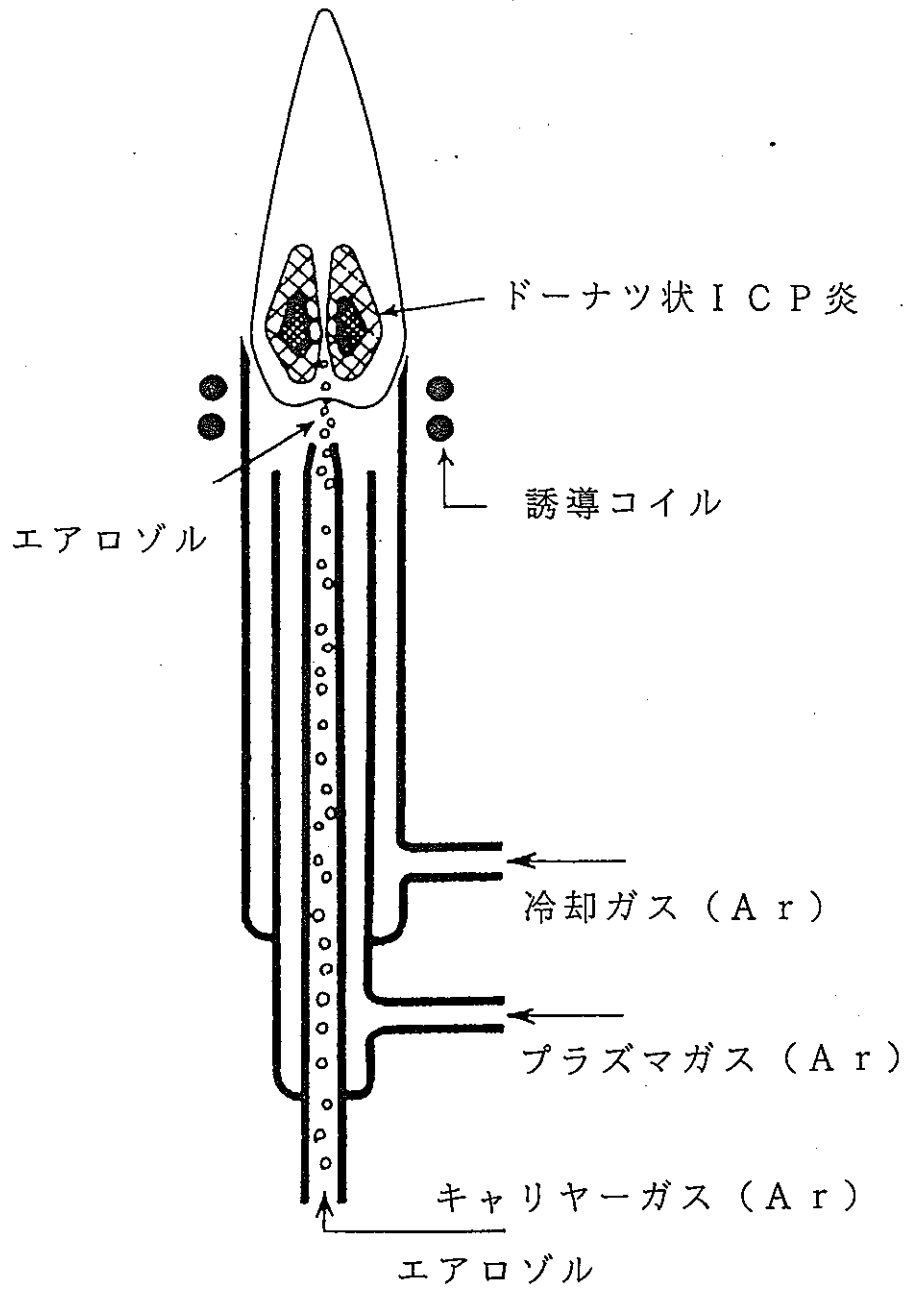


図 2 - 5 I C P トーチとプラズマ炎

3. 実験装置及び構造

3.1 セル内型レーザーアブレーション-ICP発光分光分析装置

セル内型レーザーアブレーション-ICP発光分光分析装置は図3-1に示すように、レーザー発振装置、レーザー光伝達用光ファイバ、レーザーアブレーション装置、ICP発光装置、光ファイバ、分光器、測光装置及びデータ処理装置等から構成される。本分析装置は、セル内型ホット分析装置として適用する予定であるが、その設計方針として、セル内に設置する機器を最小限にすること及び遠隔での操作性及び保守性が要求される。そこで、ICP発光装置及びレーザーアブレーション装置のみをセル内に、その他の装置はセル外に設置する構造に改造した。レーザー発振装置からレーザーアブレーション装置へのレーザー光の伝達及びICP発光部から分光器への励起光の伝達には、それぞれ専用の光ファイバを使用している。

ICP発光分析装置は、溶液試料用のセル内型ICP発光装置をベースに改造したもので、溶液試料の気化装置（ネブライザー及びスプレイチャンバー）を削除し、トーチ下部にレーザーアブレーション部からの搬送チューブラインを直接連結させた。

また、レーザーアブレーション部は、文献等の基礎調査をもとに、レーザー発振装置を選定し、レーザーアブレーション装置を独自に設計・製作したものである。

なお、以下にセル内型レーザーアブレーション-ICP発光分光分析装置の主要な構成装置及びその機能の概要を示す。

(1) レーザー発振装置

本装置は、固体試料をアブレートさせるためのYAGレーザー発振装置（ステンレスの薄板溶接用のレーザー加工装置）で、0.3～50 J/パルス の範囲で出力を調整できる。レーザー発振形式は、フリーランニングモードである。また、本装置の出力範囲は、ICP発光分光分析装置での分析を考慮しているため、レーザーアブレーション-ICP質量分析装置用のレーザー発振装置*1に比べると、レーザー出力は若干大きめである。

レーザー発振装置	:	コンパクトYAGレーザー（ミヤチテクノス(株)製）
形式	:	ML-2330A
発振波長	:	1064nm
ビーム径	:	8mmφ
レーザー出力	:	最大 50 J/パルス
出力安定度	:	±3%
パルス幅	:	0.1ms～20.0ms
設定電圧	:	0～500V

光学系	:	光ファイバ同時2分岐 (50%分岐)
フラッシュランプ	:	キセノンランプ
位置決め装置	:	He-Neレーザ
パワーモニタ	:	PINフォトダイオード
		測定精度 ±5%
分岐ユニット	:	光ファイバ同時2分岐ユニット (50%ミラー内蔵)
		出力バランス ±10%以内、光損失 10%以内

*1 レーザを用いて固体試料をアブレートさせ、これをICP-MS (質量分析法) で測定する装置である。ICP-AES (発光分析法) に比べて非常に感度が良いため、プラズマ内に導入するエアロゾル量は比較的微量でも定量が可能である。

(2) レーザ伝達用光ファイバ

三菱電線工業株式会社製光ファイバ

形式	:	ST-600F-MT (SUS管入り)
種類	:	ステップインデックス型
コア径	:	600 μ m \pm 30 μ m
開口数(NA)	:	0.2
出射ユニット	:	焦点距離(50mm)
長さ	:	1.0m

(3) レーザアブレーション装置 (写真3-1参照)

この装置は、固体試料にレーザ光を照射して、エアロゾルを発生させ、これをICP発光部に導入させるためのもので、図3-2に示すように、レーザ出射ユニットの固定装置、試料固定台、照射セル、ガス流路切り換え装置等から構成される。この装置を設計・製作するに当たっては以下のような機能を持たせることとした。

- レーザ光の照射によって、発生するエアロゾル量は、レーザの照射距離、角度によって大きく変動するため、レーザ出射ユニットをXYZ方向に μ mオーダーで微調整できるようにした。
- レーザ出射ユニットの照射距離及び照射角度を一定条件にセットしたままで、固体試料を移動させ、試料の照射ポイントを自在に選定できるように、試料固定台を回転駆動部に連結させ、回転移動できるようにした。
- 照射セルは、石英製で、レーザ光が入射する上部窓は、屈折や乱反射によるレーザ光

の損失を低減させるために光学研磨を行った。また、反射光によるレーザ出射ユニットのレンズの損傷を防ぐために上部窓を若干傾斜させた。

- (d) 試料を交換する場合、照射セル部の開放によって、アルゴンガス雰囲気は破れプラズマが消える現象が生じるため、ガス流路切り換え装置を設置し、キャリアガス経路への空気の流入を防止できるようにした。

(4) ICP発光装置 (図3-3参照)

本装置は、高周波コイル、プラズマトーチ、マッチングボックス、イグニッションコイル、冷却水ユニット等から構成される。各構成部分は、故障時の保守性を考慮し、MSマニプレータを用いた遠隔操作で交換ができるように改造されている。同様に、トーチ位置及び測光高さなどの微調整も遠隔操作で行うことができるように改良されている。また、プラズマ発生に必要な高周波電源及びアルゴンガス（プラズマガス、キャリアガス、冷却ガス）等のユーティリティは、セル外のコントローラで制御することができる構造を有している。

(5) 分光器

Spectra Metrics社製分光器

形式	:	Spectra Span III B
光学系	:	ツェルニ・ターナ型
分散素子	:	エシエル型回折格子
焦点距離	:	750 mm
逆線分散	:	0.06 nm/mm (200 nm)
	:	0.24 nm/mm (800 nm)

(6) 光ファイバ

三菱電線工業株式会社製光ファイバ

形式	:	バンドルファイバ
材質	:	合成石英
ファイバ径	:	コア径 (100 μ m), クラッド径 (125 μ m)
ファイバ素線数	:	48本
ファイバ長さ	:	10m

(7) データ処理装置

(株)島津製作所製クロマトパック

形式 : CR-4A
入力電圧 : -0.5mV~ 1V
波形処理 : ピーク面積及びピーク高さの同時測定
可検ピーク幅 : 0.04s (半値幅)

(8) 中空陰極ランプ

浜松ホトニクス(株)製中空陰極ランプ

形式 : L233
最大電流値 : 20mA
使用電流値 : 10mA

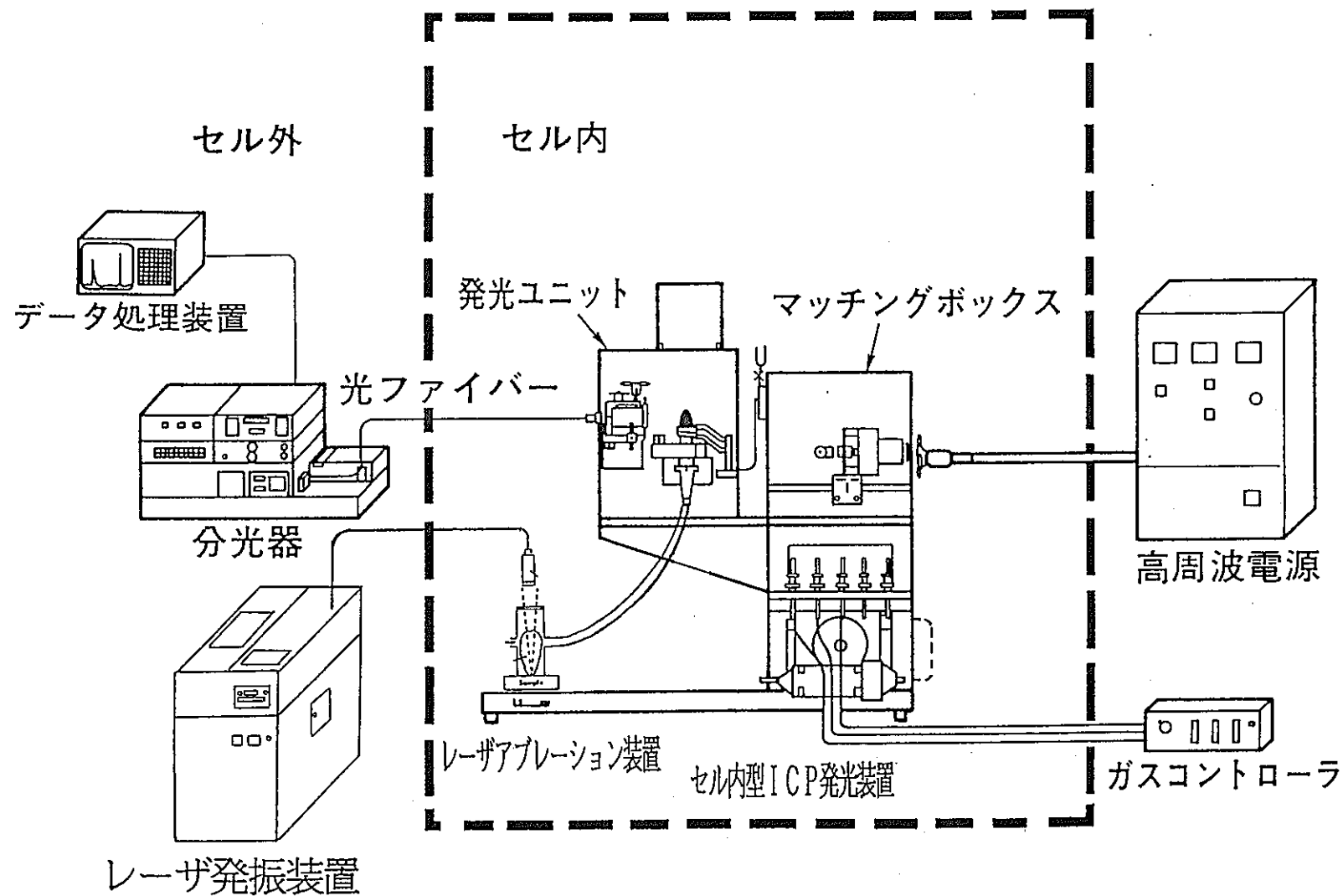


図 3 - 1 ホットセル用レーザーアブレーション-ICP発光分光分析装置の構成

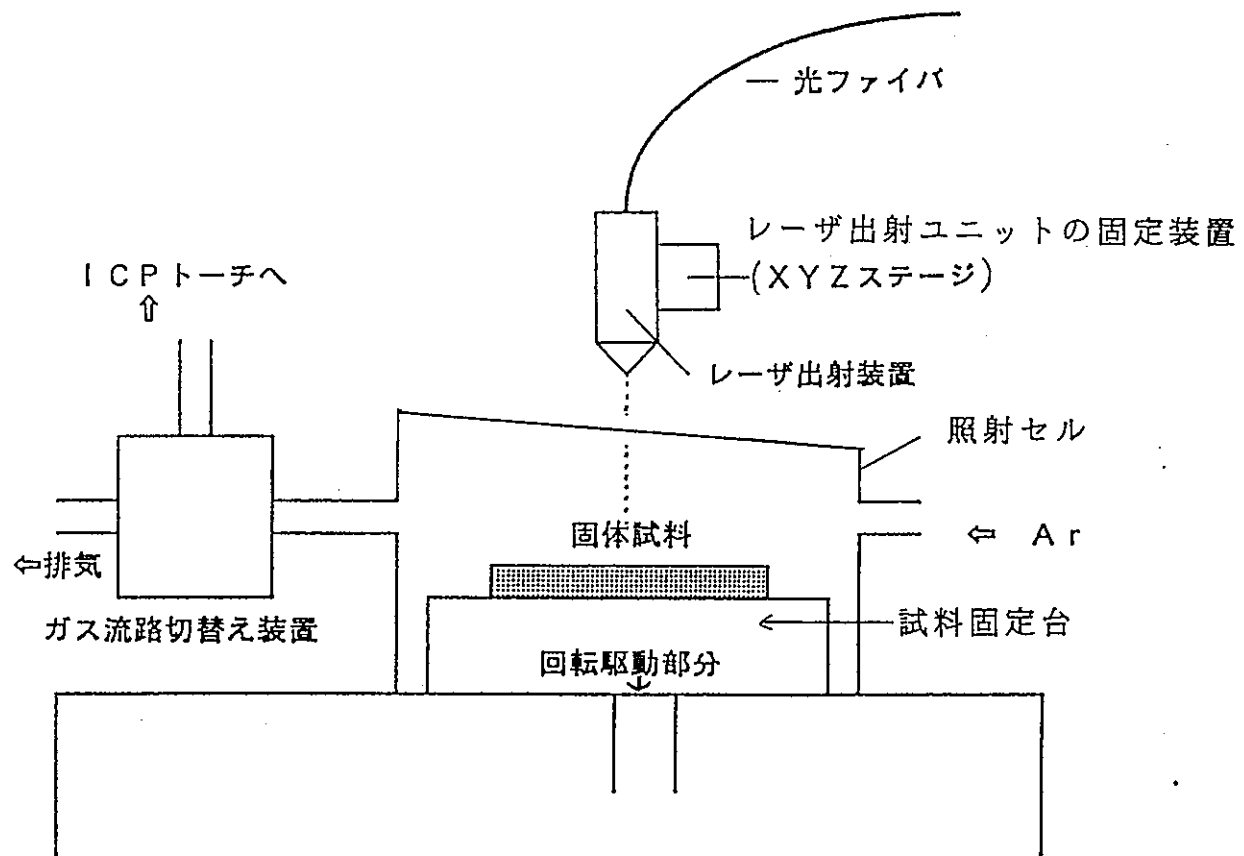


図 3 - 2 レーザアブレーション装置

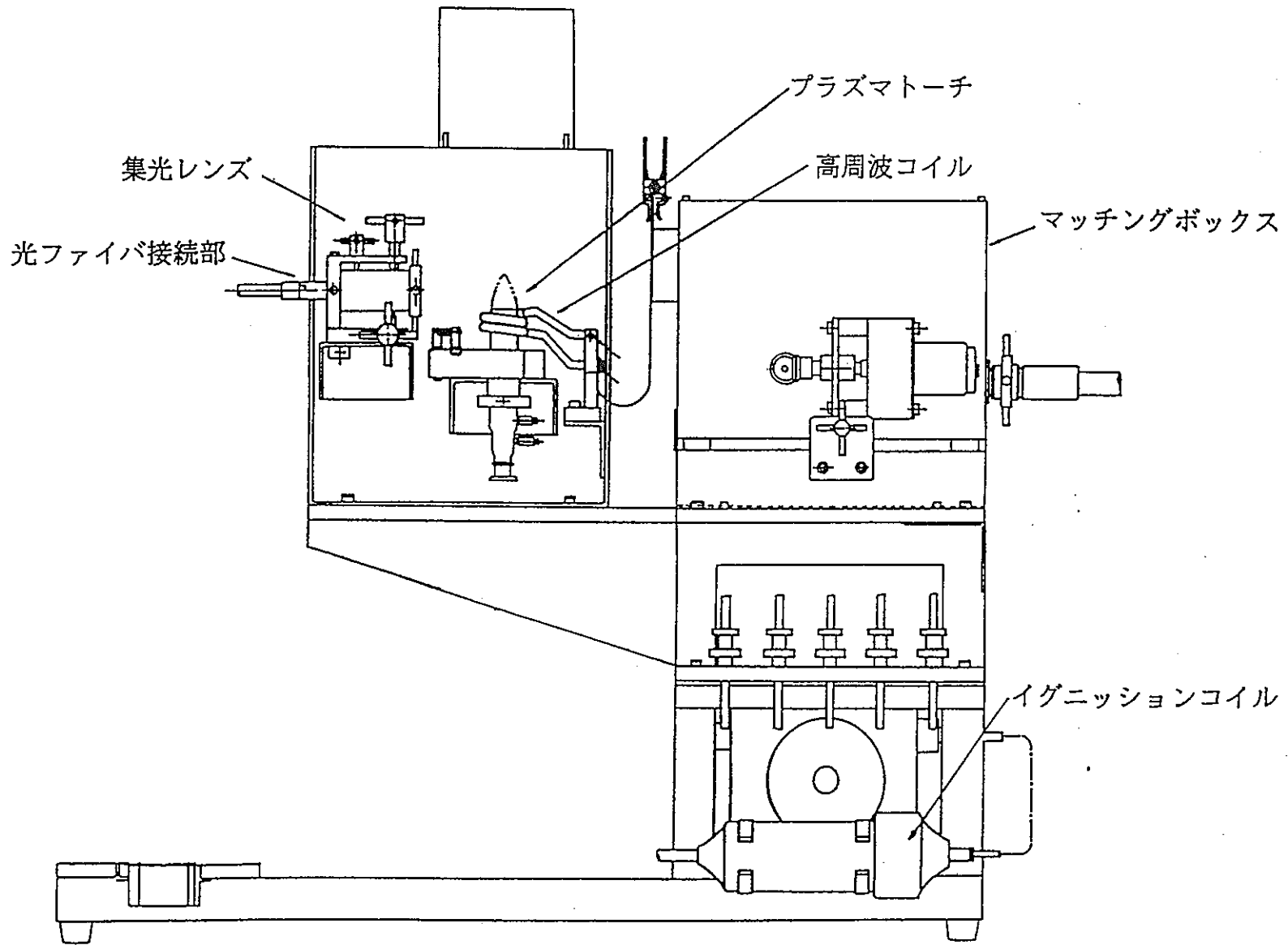


図 3 - 3 I C P 発光装置 (セル内操作型)

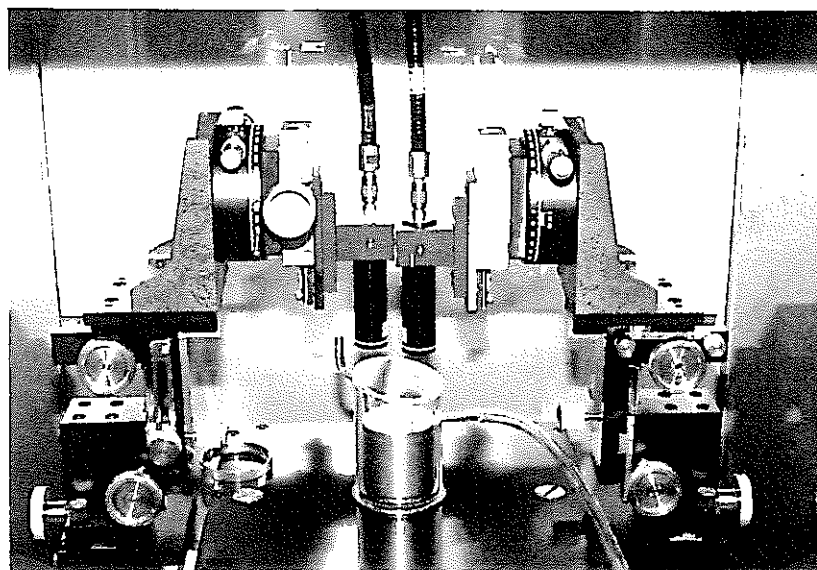
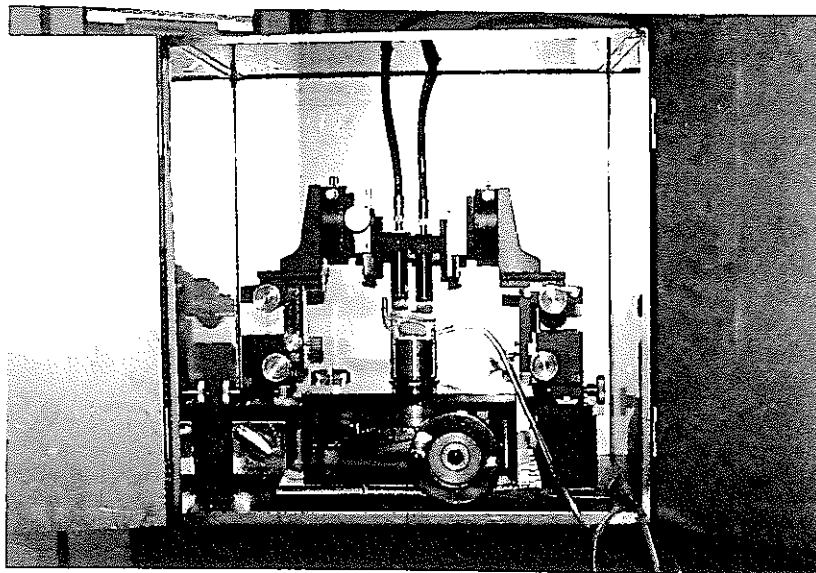


写真 3 - 1 レーザアブレーション装置

4. 分析条件の検討

4.1 試験概要

本分析法による固体試料の成分分析において、以下のパラメータは、分析値の精度及び正確さに影響を与えると考えられる。したがって、これらのパラメータについての基礎的知見を得るために、ステンレス鋼中のクロムを分析対象として実測試験を行い本分析法の最適測定条件を把握することとした。

(1) レーザ照射条件（発振形式を含む）の検討

固体試料から定量的にエアロゾルを発生させることのできるレーザー出力範囲を調査し、最適なレーザー照射条件を把握するため、以下の条件について検討を行った。

- (a) レーザ出力
- (b) パルス幅
- (c) 照射距離（レーザー出射端の集光レンズの光路長）
- (d) パルス形式（シングルパルスorマルチパルス）
- (e) パルス繰り返し速度
- (f) 照射部位

(2) アルゴンガス流量の検討

(3) 搬送チューブの長さによる影響

(4) 固体試料を移動し照射部位を変化させることによる影響

(5) 固体試料の表面状態（粗さ）による発光強度への影響

(6) 照射セルの形状による発光強度への影響

4.2 試験方法及び試験条件

(1) 実験操作手順

以下に示す操作手順で、レーザーアブレーション-ICP発光分光分析装置による固体試料の直接分析を実施した。

- (a) 中空陰極ランプを用いて、分光器の測光波長を目的元素の波長に調節する。^{*2}
- (b) 固体試料（表面を平滑に研磨した金属）を試料固定台にセットする。

- (c) Ne-Heレーザを用いてレーザの照射位置、照射距離を定める。
- (d) ICPのプラズマを点火させる。
- (e) ICPのプラズマガス、冷却ガス、キャリアガスを調節する。
- (f) 分光器の測定条件を設定する。
- (g) レーザ照射と同時に発光シグナルの計測を開始する。
(発光シグナルはデータ処理装置でリアルタイムに計測する)

*2 レーザアブレーション-ICP発光分光分析装置による測定では、発光シグナルが経時的に変化するため、発光シグナルをモノクロメータでリアルタイムに連続計測する必要がある。このモノクロメータとして使用するに当たって、標準溶液でのピークサーチができないため、単一波長の中空陰極ランプを用いてピークサーチを行っている。

(2) ICP発光分光分析装置の試験条件

(a) ICP発光装置

- ・高周波電力 : 1.2 kW
- ・冷却ガス流量 : 1.8 ℓ/min
- ・プラズマガス流量 : 0.6~1.8 ℓ/min
- ・キャリアガス流量 : 0.6~2.0 ℓ/min
- ・測光高さ : 15 mm

(b) 分光器測定条件

- ・入口スリット幅 : 50×200 μm
- ・出口スリット幅 : 25×200 μm
- ・ホットマル電位 : 550 V
- ・測定波長 : 357.87 nm (Cr)

(3) YAGレーザ発振装置の試験条件

- ・電圧 : 300~500 V
- ・パルス幅 : 0.5~3.0 mS
- ・照射エネルギー : 1~5 J/パルス

(4) 測定試料

(a) ステンレス標準試料

- ・大きさ (径) : 45 mm ϕ
- ・厚さ : 5.3 mm

(5) 搬送チューブ

- ・材質 : タイゴンチューブ
- ・大きさ (内径) : 7.7 mm ϕ 及び 3.2 mm ϕ
- ・長さ : 1~4 m

- (6) 表面粗さ測定器 : 小坂研究所製 SE-30D

4.3 実験結果及び考察

(1) レーザ照射条件の検討

本分析法における最適なレーザ照射条件を把握するため、ステンレス鋼標準試料を用いて、以下の項目の検討を実施した。

なお、分析対象元素はクロムとし、得られた発光強度は発光シグナルの定時間積分値（面積処理）とした。

(a) レーザ出力（平均出力）

レーザ出力によって、固体試料からアブレートされるエアロゾル量をコントロールすることができる。したがって、ここでは、ステンレス標準試料からクロム元素をアブレートさせたときの蒸発特性を把握するため、レーザ出力を変化させて、その発光強度を計測した。

図4-1は、パルス幅を一定^{*3}にしたままで、レーザ出力を増加させて（設定電圧を増加させる）、1パルス照射したときの発光強度の変化を示したものである。

その結果、1 J/P 以下の低エネルギーでは、レーザ照射によるクレータの生成は見られたが、発光ピークを検知することができなかった。しかし、1.5 J/P以上のレーザ出力で1パルス照射した場合、その発光強度は、レーザ出力に比例して増加することが分かった。この値は、レーザエネルギーがすべて熱エネルギーに変換されると仮定して、2.1項の（I）式より算出された値とほぼ一致する。

また、1～1.5 J/Pの間では、湾曲する傾向が見られるが、これは、低エネルギー側では、アブレートされたエアロゾルの粒径が微細化し、プラズマ中への搬送率が変化するためと考えられる。

^{*3} アブレートされるエアロゾル量は、レーザ出力及びパルス幅の関係に大きく依存する。図4-1に示したレーザ出力依存性は、パルス幅2.0ms の場合である。

(b) パルス幅

レーザ光のパルス幅^{*4}も固体試料からアブレートされるエアロゾル量を決定する大きな要因の一つと考えられる。そこで、レーザのパルス幅による発光強度の変化を調べるため、レーザ出力を一定にした条件でパルス幅を変化させたときの発光強度を計測した。図4-2は、レーザ出力を1.8 J/Pとし、パルス幅を3.0ms～1.0ms の範囲で変化させたときの発光強度の変化である。この結果から、発光強度は、パルス幅が短くなるにつれて、指数的に上昇することが分かった。

2.1項でも述べたが、レーザアブレーションは固体表面での熱反応であるため、熱伝導によって逃げる熱エネルギーをできる限り少なくし、投入エネルギーを加熱に有効に活用しなければならない。したがって、照射したレーザエネルギーが一定の場合、パルス幅が短いほど、アブレーションは効率的である。

写真4-1 及び4-2 は、一定のレーザエネルギーでパルス幅(1.0ms及び2.0ms)のみを変化させて1パルス照射したときに生成したクレータを走査型電子顕微鏡 (SEM) で拡大して示したものである。パルス幅 1.0ms及び2.0ms で照射したときのクレータ径は、約 700 μ m で、ほぼ同じ大きさであったが、両者の発光強度は、図4-3に示すように、明らかにパルス幅が短いほうが、より大きな発光シグナルが見られた。

図4-4-1 及び図4-4-2 は、パルス幅 1.0ms及び2.0ms で照射したとき (写真4-1 及び写真4-2 に対応) の照射部位の断面を表面粗さ測定器で計測したものであるが、両者とも、クレータが盛り上がる現象が生じていることが分かった。

固体試料にレーザ光を照射すると、レーザエネルギーが熱エネルギーに変換され、照射部位は、瞬時的に沸点以上の加熱状態となるが、シングルパルスで照射した場合、固体表面が溶融・蒸発する過程で固体内部の格子構造がくずれ、体積が膨張するために、クレータの中心が盛り上がる現象が起きたと推定される。

図4-4-1 及び図4-4-2 を比較すると、パルス幅 1.0msで照射したほうが、クレータ周囲に大きなくびれが生じていることから、レーザ照射時の溶融・蒸発がより激しく起きているものと推定される。

なお、連続してレーザ照射を行った場合、図4-5に示すように、クレータ内部が次第に深くえぐられていくことが分かる。

*4 パルス幅 : レーザ出力強度の時間的な幅である。通常は、レーザ光照射時の時間的出力特性上の半値幅を示す。

(c) 照射距離

照射距離 (レーザ出射端の光路長) の変動による発光強度への影響を調べるため、同一照射条件において、光路長のみを変化 (レーザ照射ユニットの高さを微調整) させて、発光強度を計測する試験を行った。その結果、図4-6及び図4-7 に示すように、光路長の変化によって、発光強度が著しく変動することがわかった。本装置で使用している集光レンズの設計上の焦点距離は50mmであるが、焦点距離からずれるほど発光強度は低下し、4mm以上ずれると、ほとんど発光シグナルが検知できなかった。

写真 4-3~4-7 は、図4-7の試験において、光路長を変化させてレーザ照射したとき

の照射部位を走査型電子顕微鏡で拡大したものである。レーザが照射された部位はクレータ状にえぐられており、焦点距離を合わせて照射した場合、そのクレータ径の大きさは約 $700 \mu\text{m}^*$ であった。また、各写真を比較すると、焦点距離からずれるほどクレータ径は大きくかつ浅くなっていることが分かる。

レーザ照射でアブレートされるエアロゾルの絶対量は、照射部位内に与えられる単位面積・単位時間あたりのエネルギー量に依存するが、焦点距離からずれて、クレータ径が大きくなるほど、照射部位内の単位面積内に与えられるエネルギー量が低下し、アブレートされるエアロゾル量が減少するものと考えられる。

また、4 mm以上焦点をはずした場合、アブレートできないのは、レーザエネルギーが分散され、固体試料を溶融・蒸発させるのに必要なエネルギー量に達しないためと考えられる。

なお、図4-6及び図4-7を比較すると、パルス幅が短いほど、発光強度が大きく、アブレートできる光路長範囲が広いことも、上記の理由に依存すると考えられる。

- *5 開き角 θ の平行光線を焦点距離 F のレンズで集光した場合、焦点面における最小スポット径 d は次式で表される。

$$d = 2 \cdot F \cdot \theta$$

レーザ光の場合、 θ は、 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{rad}$ であるため、焦点距離数 cm のレンズを用いれば、スポット径は数 $100 \mu\text{m}$ となる。

(d) パルス形式

レーザ照射形式として、シングルパルスで照射する場合とマルチパルスで照射する場合*6がある。これらは、試料中の分析目的元素の含有率等によって使い分けられるがシングルパルスまたはマルチパルスで照射した場合、それぞれの分析値の信頼性を比較検討するため、両パルス形式での発光強度を測定した。

図4-8は、パルス幅2.0ms の条件で同一部位を照射した場合のパルス回数別の発光強度（1～5パルスのレーザを照射した後、それぞれの発光強度を測定）を示したものであるが、1～5パルスの間ではパルス回数に比例して発光強度は、ほぼ一定の割合で増加することが分かった。これは、上記条件で、5回程度照射しても、焦点距離のずれ等の影響が少なく、定量的にアブレートされていると考えられる。表4-1に1パルスと3パルスを照射した後の発光強度を測定した値の変動係数を示したが、両者の間には、明確な相違は見られなかった。

図4-9に、パルス幅1.0ms の条件で上記と同様の試験を行った結果を示したが、パル

2.1項でも述べたが、レーザアブレーションは固体表面での熱反応であるため、熱伝導によって逃げる熱エネルギーをできる限り少なくし、投入エネルギーを加熱に有効に活用しなければならない。したがって、照射したレーザエネルギーが一定の場合、パルス幅が短いほど、アブレーションは効率的である。

写真4-1 及び4-2 は、一定のレーザエネルギーでパルス幅(1.0ms及び2.0ms)のみを変化させて1パルス照射したときに生成したクレータを走査型電子顕微鏡 (SEM) で拡大して示したものである。パルス幅 1.0ms及び2.0ms で照射したときのクレータ径は、約 700 μm で、ほぼ同じ大きさであったが、両者の発光強度は、図4-3に示すように、明らかにパルス幅が短いほうが、より大きな発光シグナルが見られた。

図4-4-1 及び図4-4-2 は、パルス幅 1.0ms及び2.0ms で照射したとき (写真4-1 及び写真4-2 に対応) の照射部位の断面を表面粗さ測定器で計測したものであるが、両者とも、クレータが盛り上がる現象が生じていることが分かった。

固体試料にレーザ光を照射すると、レーザエネルギーが熱エネルギーに変換され、照射部位は、瞬時的に沸点以上の加熱状態となるが、シングルパルスで照射した場合、固体表面が熔融・蒸発する過程で固体内部の格子構造がくずれ、体積が膨張するために、クレータの中心が盛り上がる現象が起きたと推定される。

図4-4-1 及び図4-4-2 を比較すると、パルス幅 1.0msで照射したほうが、クレータ周囲に大きなくびれが生じていることから、レーザ照射時の熔融・蒸発がより激しく起きているものと推定される。

なお、連続してレーザ照射を行った場合、図4-5に示すように、クレータ内部が次第に深くえぐられていくことが分かる。

*4 パルス幅 : レーザ出力強度の時間的な幅である。通常は、レーザ光照射時の時間的出力特性上の半値幅を示す。

(c) 照射距離

照射距離 (レーザ出射端の光路長) の変動による発光強度への影響を調べるため、同一照射条件において、光路長のみを変化 (レーザ照射ユニットの高さを微調整) させて、発光強度を計測する試験を行った。その結果、図4-6及び図4-7 に示すように、光路長の変化によって、発光強度が著しく変動することがわかった。本装置で使用している集光レンズの設計上の焦点距離は50mmであるが、焦点距離からずれるほど発光強度は低下し、4mm以上ずれると、ほとんど発光シグナルが検知できなかった。

写真 4-3~4-7 は、図4-7の試験において、光路長を変化させてレーザ照射したとき

の照射部位を走査型電子顕微鏡で拡大したものである。レーザが照射された部位はクレータ状にえぐられており、焦点距離を合わせて照射した場合、そのクレータ径の大きさは約 $700 \mu\text{m}$ であった。また、各写真を比較すると、焦点距離からずれるほどクレータ径は大きくかつ浅くなっていることが分かる。

レーザ照射でアブレートされるエアロゾルの絶対量は、照射部位内に与えられる単位面積・単位時間あたりのエネルギー量に依存するが、焦点距離からずれて、クレータ径が大きくなるほど、照射部位内の単位面積内に与えられるエネルギー量が低下し、アブレートされるエアロゾル量が減少するものと考えられる。

また、4mm以上焦点をはずした場合、アブレートできないのは、レーザエネルギーが分散され、固体試料を溶融・蒸発させるのに必要なエネルギー量に達しないためと考えられる。

なお、図4-6及び図4-7を比較すると、パルス幅が短いほど、発光強度が大きく、アブレートできる光路長範囲が広いことも、上記の理由に依存すると考えられる。

- *5 開き角 θ の平行光線を焦点距離 F のレンズで集光した場合、焦点面における最小スポット径 d は次式で表される。

$$d = 2 \cdot F \cdot \theta$$

レーザ光の場合、 θ は、 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{rad}$ であるため、焦点距離数cmのレンズを用いれば、スポット径は数100 μm となる。

(d) パルス形式

レーザ照射形式として、シングルパルスで照射する場合とマルチパルスで照射する場合^{*6}がある。これらは、試料中の分析目的元素の含有率等によって使い分けられるがシングルパルスまたはマルチパルスで照射した場合、それぞれの分析値の信頼性を比較検討するため、両パルス形式での発光強度を測定した。

図4-8は、パルス幅2.0ms の条件で同一部位を照射した場合のパルス回数別の発光強度（1～5パルスのレーザを照射した後、それぞれの発光強度を測定）を示したものであるが、1～5パルスの間ではパルス回数に比例して発光強度は、ほぼ一定の割合で増加することが分かった。これは、上記条件で、5回程度照射しても、焦点距離のずれ等の影響が少なく、定量的にアブレートされていると考えられる。表4-1に1パルスと3パルスを照射した後の発光強度を測定した値の変動係数を示したが、両者の間には、明確な相違は見られなかった。

図4-9に、パルス幅1.0ms の条件で上記と同様の試験を行った結果を示したが、パル

ス回数が増えるほど、発光強度は増加するが、若干収束する傾向が見られた。この原因は、パルス幅を小さくすることで、(b)で検討したように、クレータが深くえぐられ、焦点距離にずれが生じたためと考えられる。また、表4-2に1パルス、3パルス及び5パルスを照射した後の発光強度を測定した後の発光強度を測定した値の変動係数を示したが、明確な相違は見られなかった。

また、連続パルス条件（1パルス/s及び2パルス/s）で約1分間照射した場合の発光シグナルの経時変化を図4-10に示した。発光シグナルは、照射開始後、急激に上昇するが、ある地点でピークを示した後、下降する傾向が見られた。これは、レーザ照射によって孔が徐々に深くなり、焦点距離がずれていくこと及び孔が球上にえぐられるため、照射部位に与えられる単位面積あたりのエネルギーが低下するためと考えられる。

しかし、発光シグナルは、再び上昇する傾向を示しているが、この原因としては、照射部位表面がしだいに加熱されてくること及び金属表面が粗くなったことによるレーザエネルギーの吸収効率が增加することによって、アブレートされやすくなったこともその一因と考えられる。

*6 シングルパルス照射とマルチパルス照射

固体試料の主成分の分析の場合は、シングルパルス形式でレーザ照射し、その発光強度を測定することは可能である。しかし、固体試料中の微量含有成分の分析の場合は、ICP発光分光分析装置の検出限界値との関係より、ICPのプラズマ内に導入するエアロゾルの絶対量を増加させることが要求される。したがってマルチパルス照射を行い、測定に必要な量のエアロゾルをアブレートさせる必要がある。

(e) パルス繰り返し速度

マルチパルスで照射する場合、繰り返し速度による発光強度の変化を検討した。図4-11は、繰り返し速度を1パルス/s～10パルス/sまで変化させて各々10パルス照射したときの発光強度を示したものである。（1パルス/sの場合は10秒間、10パルス/sの場合は1秒間の照射となる。）

この実験結果から、若干ではあるが、繰り返し速度が大きくなるにつれて、発光強度が増加する傾向がみられた。これは、照射間隔が短くなると、照射部位表面から熱が金属内部に拡散する前（照射部位が放冷される前）に次のレーザ照射によってエネルギーが与えられ、アブレートされやすくなるためと考えられる。

また、固体表面が熔融状態になるとエネルギー変換効率が著しく高くなることも、その一因と考えられる。

(f) 照射部位

照射セル内において、レーザを照射する試料位置による発光強度の変動を調査するため、レーザ出射ユニットの位置を変化させ、固体試料を照射したときの発光強度を測定した。その結果、試料の中心付近を照射した場合、その分析値に特異な変化は見られなかったが、試料の外周付近（照射セルの壁から1 cm程度）を照射すると、発光強度が極端に低下する現象が生じた。この原因としては、照射セルの中央付近では、固体試料からアブレートされたエアロゾルが、効率的に気体中に飛散するが、照射部位が照射セルの壁に近い場合、そのアブレートされたエアロゾルが照射セルの壁に付着し易くなるためと考えられる。

したがって、本試験において、レーザ光を照射する部位は、照射セルの中心付近のみに限定することとした。

(2) アルゴンガス流量の検討

本分析法における最適アルゴンガス流量を把握するため、ステンレス標準試料中のクロムを分析対象元素として、発光強度と冷却ガス流量、プラズマガス流量及びキャリアガス流量の影響を検討した。

(a) 冷却ガス流量

冷却流量を14~20 l/minの間で変化させ、その時の発光強度を比較検討した。その結果、図4-12に示すように冷却ガス流量は発光強度及び発光時間には、ほとんど影響を与えないことが分かった。なお、本試験では、プラズマトーチの保護を考慮して、冷却ガス流量は、18 l/minとした。

(b) プラズマガス流量

プラズマガス流量を0.6 ~1.8 l/minの間で変化させ、その時の発光強度を比較検討した。その結果、図4-13に示すように、プラズマガス流量が増加するにしたがって、発光強度は若干減少する傾向が見られたが、ほぼフラットであり、プラズマガス流量は、発光強度及び発光時間には大きな影響を与えないことがわかった。

なお、本試験では、プラズマの安定性を考慮し、プラズマガス流量は、1.4 l/minとした。

(c) キャリアガス流量

キャリアガス流量は、照射セル内でのガス気流、エアロゾルの搬送率、プラズマ内での励起効率等に大きく影響すると考えられる。そこで、キャリアガス流量を0.6～2.0 ℓ/minの間で変化させ、その時の発光強度を調査した。レーザ照射条件やチューブ長さを変えて測定した結果を図4-14-1～図4-14-5に示したが、各条件においても、キャリアガス流量が増加するにしたがって、発光強度は増加し、1.5 ℓ/min付近でピークを示した後、発光強度は急激に低下することがわかった。

キャリアガス流量が少ない領域で発光強度が低値を示す原因としてはレーザ照射で生成したエアロゾルが、照射セル内または、搬送チューブ内に付着・落下して、搬送効率が低下するためと考えられる。逆に、キャリアガス流量が大きくなり過ぎると、発光強度が急激に低下する原因としては、アルゴンガス量の増加により、エアロゾルが希釈されること及びプラズマ中を通過する試料の速度が早くなること及びプラズマ内の温度が低下することによる励起効率の減少が考えられる。

図4-15は、各キャリアガス流量時における発光シグナルの経時変化を示したものである。キャリアガス流量が少なくなれば、発光シグナルの起点及び発光ピーク点は、しだいに遅れて現れる傾向がみられた。その後、発光シグナルは、キャリアガス流量が少ないほど、緩やかに減少していくことがわかった。すなわち、このことは、キャリアガス流量が少ないほど、滞留時間が長くなり、照射セル内で付着・落下するエアロゾル量が増えるためと考えられる。

発光強度のピークを示すキャリアガス流量は、レーザ照射条件や搬送チューブ長及びチューブ径などにも依存する傾向が見られたが、1.2 ℓ/min～1.6 ℓ/minであった。(図4-14-3～5を比較すると、チューブ長が短くなると発光強度のピークを示すキャリアガス流量も減少する傾向が見られる)

これらの結果より、本試験でのキャリアガス流量は1.4 ℓ/minとすることとした。

(3) 搬送チューブの長さによる影響

搬送チューブの長さによるエアロゾル搬送量の変動及び発光スペクトルの変化を調べるため、一定の照射条件下で搬送チューブ長を変えて発光シグナルを測定した結果を図4-16に示した。搬送チューブが長くなると、発光強度はピーク及び面積ともに減少する傾向*7があることが確認された。

また、図4-17は各搬送チューブ長による発光シグナルの形状を比較検討したものであるが、搬送チューブが長くなると、発光シグナルが現れるまでの時間が長くなる傾向がみられる。これは、搬送チューブが長くなるとそれだけデッドボリュームが増え、発光スペク

トルの起点が遅くなるためと考えられる。また、搬送チューブが長くなるほど、発光強度が低下することは、搬送チューブ内でのエアロゾルの付着・落下が主要な原因と推測される。

本結果より、搬送チューブ長さが4 mの場合でも、発光シグナルを十分検知可能であるが、高い発光強度を得るためには、なるべく搬送チューブを短くすべきであることが分かった。

また、本分析装置を用いて繰り返し測定を行う場合、搬送チューブ内に付着・落下したエアロゾルによるメモリー効果が生じることが懸念される。しかし、これまでの測定結果からは、繰り返し測定することによって発光強度が異常に増加することまたはバックグラウンドが上昇した等の例はみられておらず、一度付着・落下したエアロゾルは、再び浮遊することはほとんどないと考えられる。したがって、搬送チューブ長さによるメモリー効果は本条件下では、無視できると考える。

※7 チューブ長さによる発光強度の影響は、前項(C)のキャリアガス流量で検討したデータ(図4-14-3~5)の比較からも明らかである。

(4) 固体試料を移動し照射部位を変化させることによる影響

固体試料を固定したままで、連続パルス照射を行った場合、穿孔による焦点距離のずれ等によって、発光強度が変動することが懸念される。また、試料の成分の偏在による誤差を低減化し、試料の平均的な分析値を求める場合、試料を移動し照射部位を変化させながら照射することが必要である。

そこで、固体試料を断面方向に回転移動させながら照射する方法を検討した。図4-18は約0.28mm/sで固体試料を回転移動させながら照射した場合の発光シグナルである。図4-19に示す固定して照射した場合と比較すると、発光シグナルは、明らかに大きくなっていることが分かる。また、固定して照射した場合に見られるような経時的な増加傾向は見られず、ほぼ平均的な値を示すようになったが、溶液試料を分析したときに見られるようなフラットな発光シグナルを得るまでには至らなかった。

この原因としては、以下が考えられるが、今後、移動速度の検討も含め、詳細な検討が必要と考える。

- (a) 本レーザ発振装置がフリーランニングモードであるため、生成したエアロゾル粒子が比較的大きく搬送率にばらつきが生じやすいこと。
- (b) 本試験ではパルス繰り返し速度(1パルス/秒)が比較的遅いため、照射セル内で十分均一に拡散できていないこと。

(なお、パルス繰り返し速度を速くしたほうが良好な分析結果が得られたと報告している文献⁽¹⁵⁾もある)

(5) 固体試料の表面状態(粗さ)による発光強度への影響

同じレーザ出力においても、固体試料の表面状態によって、アブレートされるエアロゾル量は大きく変動する。そこで、表面状態の異なる同一固体試料を用いて、その発光強度の変動を比較検討した。

表4-3は同一のステンレス鋼標準試料の表及び裏の面を1パルス照射したときの発光シグナルを示したものである。このステンレス鋼標準試料の平均表面粗さは、表の面が $0.131\mu\text{m}$ 、裏の面が $0.791\mu\text{m}$ である。この結果からは、両者に明確な相違は見られず、金属試料の表面の粗さが、およそ $0.1\mu\text{m} \sim 0.8\mu\text{m}$ 程度の範囲では、発光強度に、著しい影響が生じないことが分かった。

一般に金属表面状態が粗いほど、エネルギー吸収効率は高く、表面を精巧に研磨した金属試料では、レーザ光の大部分が表面で反射され、アブレートしにくいと考えられている。したがって、今後、表面研磨度の高い金属試料を定量する場合には、アブレートされるエアロゾル量は大きく変動することも予想されるため、これらを補正する方法を検討すべきである。

(6) 照射セルの形状による発光強度への影響

照射セルの内容積は分析試料の性状にもよるが、発光シグナルに影響を及ぼすと考えられる。シャープな発光スペクトルを得るためには、照射セルをなるべく小さくし、アルゴンガスによる希釈効果を少なくした方が良いが、逆に照射セルを小さくしすぎると、アブレートされたエアロゾルが照射セル壁に飛散・付着する欠点がある。

したがって、照射セルの大きさは、レーザ出力や検出器の感度等を考慮し、設定する必要がある。今回、製作した照射セルは、レーザ出射端のレンズの焦点距離及び試料の大きさ等を考慮し、内径 $50\text{mm}\phi$ 高さ $70\text{mm}\sim 80\text{mm}$ とし、試料固定部を除いた有効内容積は、約 $50\sim 70\text{cm}^3$ とした。

この照射セルを用いてステンレス試料中のクロム等の主要成分元素の発光シグナルを測定した結果、いずれもシャープなシングルピークを有する発光シグナルを得ることができた。照射セルの大きさによる影響を比較検討した結果、図4-20-1及び-2に示すように、照射セルが小さいほど発光シグナルは鋭くなることが分かった。また、表4-4にその時の発光強度を示したが、若干ではあるが、照射セルが小さいほど発光強度が大きくなる傾向が見られた。

本試験装置による発光継続時間は、約40秒程度であったが、レーザー照射によって生成したエアロゾルは、照射セル内で拡散・希釈されたのち、ICPのプラズマ内に搬送されるため、セル内容積が大きいほど搬送効率が低下するためと推測される。

また、微量成分を分析する場合には、アプレートさせる絶対量を増やす必要があるが、比較的大きなレーザー出力（3J/P以上）で、連続して分析した場合、レーザー照射で生成したエアロゾルが照射セルの内面壁に付着する現象がみられた。特に、エアロゾル付着による汚れが最も生じた場所は、照射セル上部のレーザー光透過面付近であり、これによって、レーザー光の透過率が減少し、分析回数の増加と共に、発光強度が減少する傾向がみられた。

したがって、エアロゾルの付着を低減化させるためには、試料表面から照射セル上部面までの距離を長くすることが考えられるが、これは、照射セルを大きくすることになり、効果的な改善は見込めない。

この課題については、比較的小さなレーザー出力で繰り返し照射する等のレーザー照射方式の観点から検討する必要があると考える。

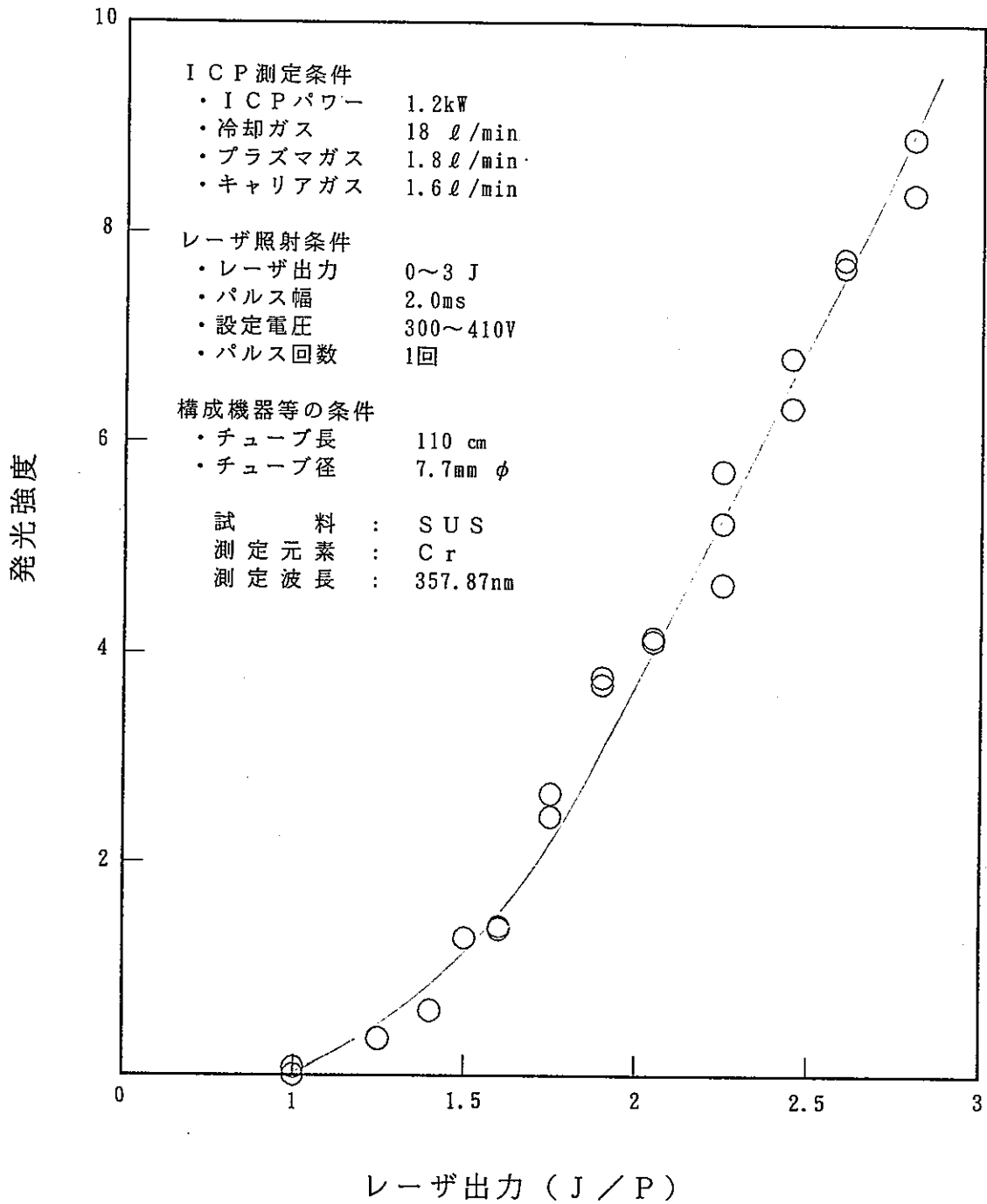


図 4 - 1 レーザ出力と発光強度の関係

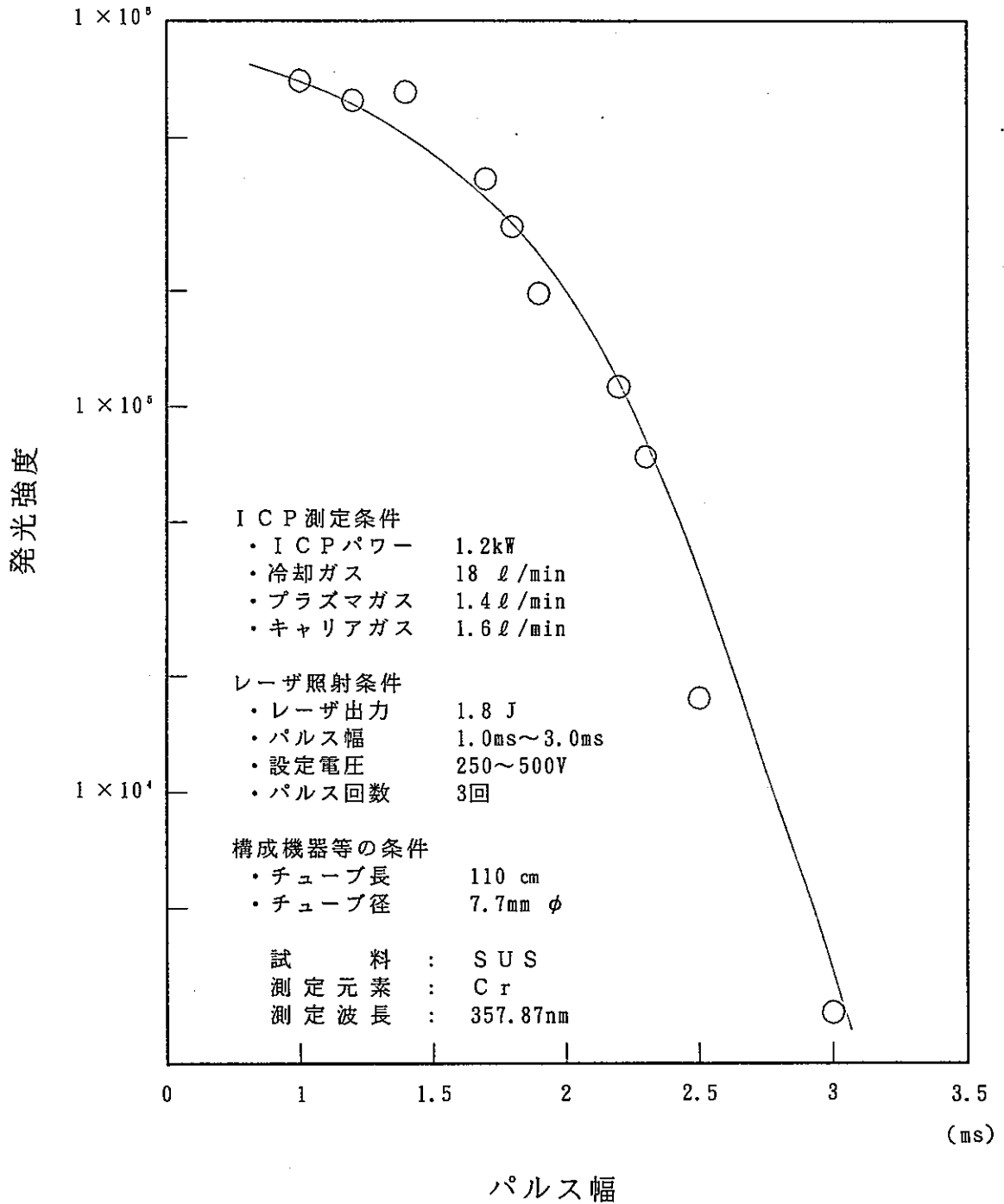


図 4 - 2 パルス幅と発光強度の関係

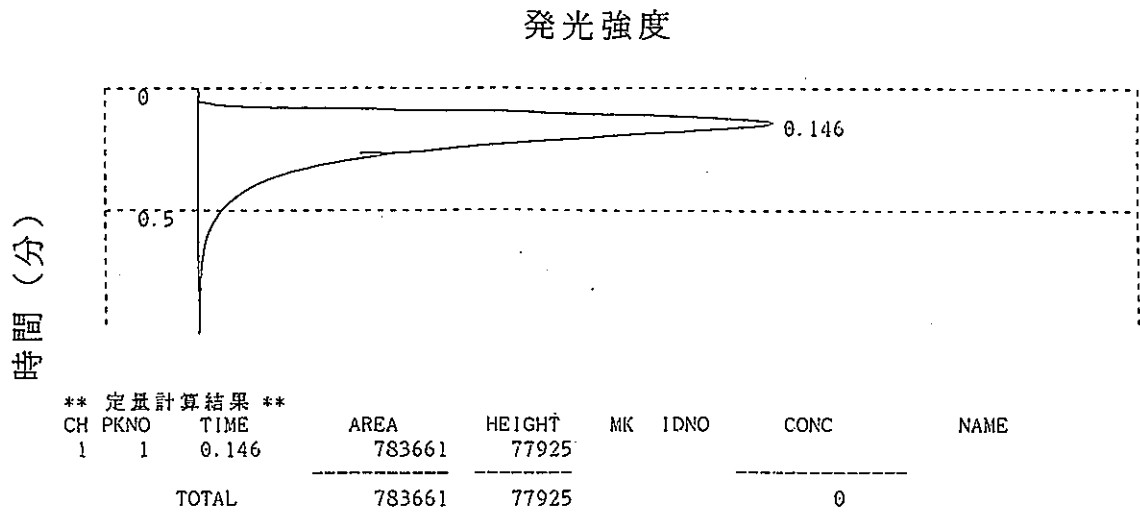


図 4 - 3 - 1 パルス幅による発光強度の変動 (写真 4 - 1 対応)

照射条件 (パルス幅 1.0ms レーザ出力 1.6J/P)

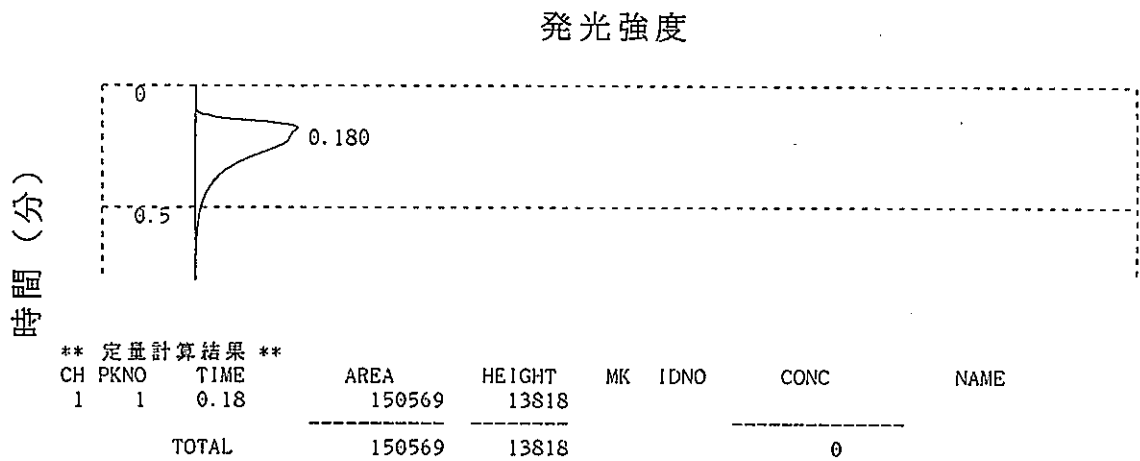


図 4 - 3 - 2 パルス幅による発光強度の変化 (写真 4 - 2 対応)

照射条件 (パルス幅 2.0ms レーザ出力 1.6J/P)

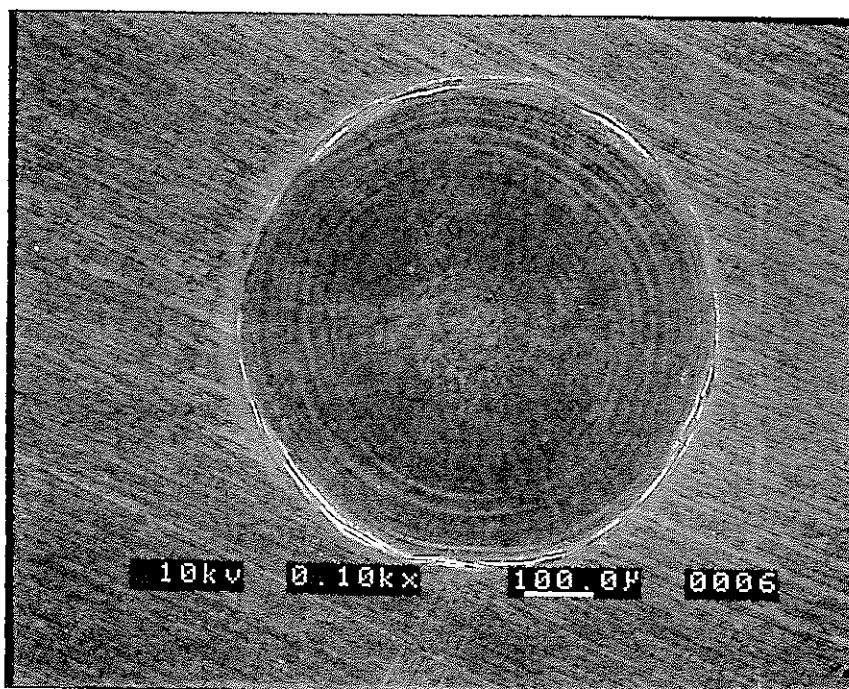


写真 4 - 1 パルス幅によるクレータの形状
照射条件〔パルス幅 1.0ms レーザ出力 1.6J/P〕
クレータ径 約700 μ m 発光強度 7.8×10^5

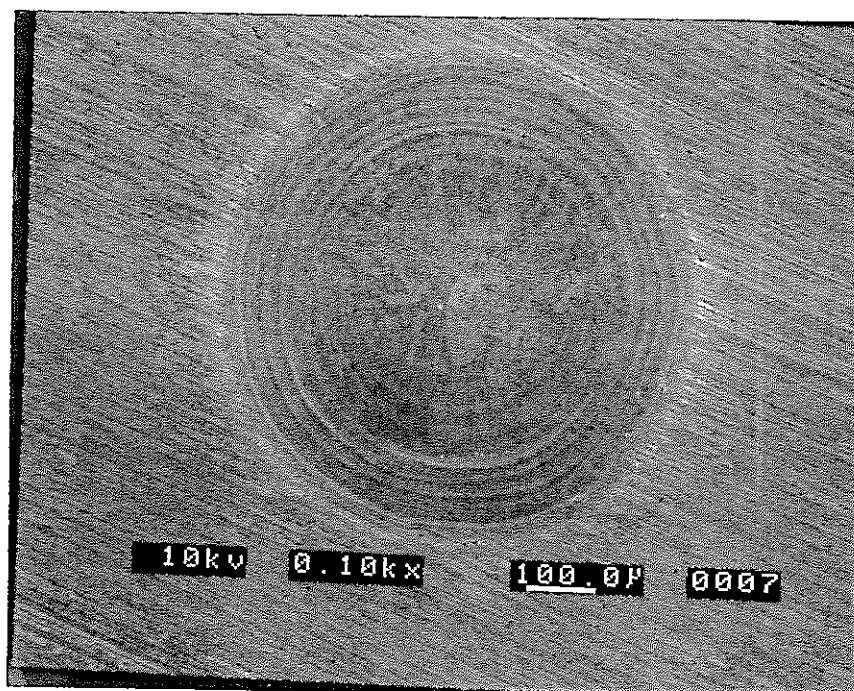


写真 4 - 2 パルス幅によるクレータの形状
照射条件〔パルス幅 2.0ms レーザ出力 1.6J/P〕
クレータ径 約700 μ m 発光強度 1.5×10^5

V 2000
 H 100
 L 1.50mm
 Filter N Phase type
 CUTOFF $\lambda c0.8mm$
 Stylus $2 \mu m$
 Drive speed 0.1mm/s
 Ra 1.543 μm
 Rmax 14.12 μm

レーザ照射条件
 ・レーザー出力 1.6J
 ・パルス幅 2.0ms
 ・設定電圧 340V
 ・パルス回数 1回

V 2000
 H 100
 L 1.50mm
 Filter N Phase type
 CUTOFF $\lambda c0.8mm$
 Stylus $2 \mu m$
 Drive speed 0.1mm/s
 Ra 1.617 μm
 Rmax 14.98 μm

レーザ照射条件
 ・レーザー出力 1.6J
 ・パルス幅 1.0ms
 ・設定電圧 500V
 ・パルス回数 1回

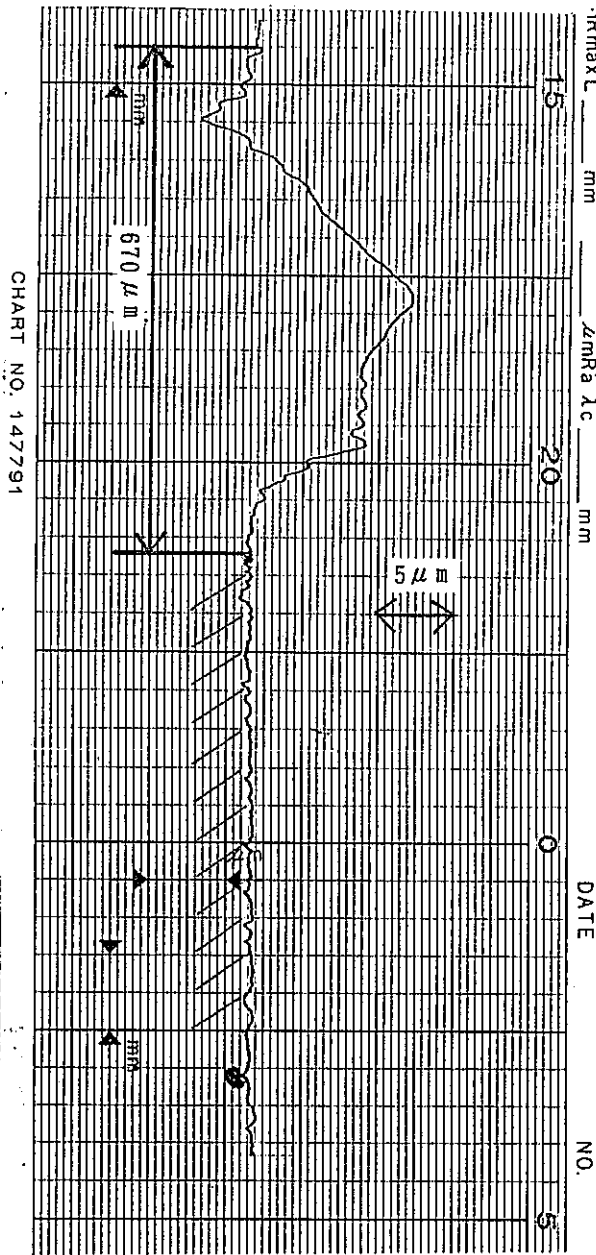


図 4-4-2 パルス幅によるクレータの形状
 照射条件 (パルス幅 2.0ms 照射エネルギー 1.6J/P)
 クレータ径 約700 μm 発光強度 1.5×10^3

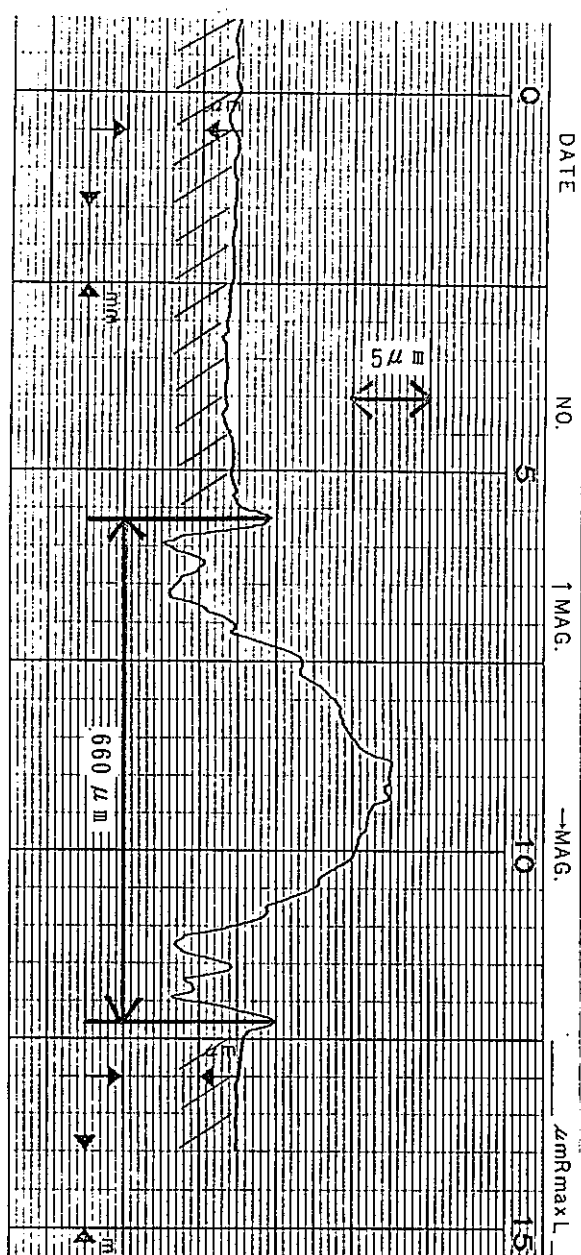


図 4-4-1 パルス幅によるクレータの形状
 照射条件 (パルス幅 1.0ms 照射エネルギー 1.6J/P)
 クレータ径 約700 μm 発光強度 7.8×10^3

V 2000
 H 100
 L 5.00mm
 Filter N Phase type
 CUTOFF $\lambda c0.8mm$
 Stylus $2 \mu m$
 Drive speed 0.1mm/s
 Ra 0.915 μm

レーザー照射条件
 ・レーザー出力 1.6J
 ・パルス幅 1.0ms
 ・設定電圧 500V
 ・パルス回数 1回

Rmax 19.25 μm

V 1000
 H 100
 L 2.50mm
 Filter N Phase type
 CUTOFF $\lambda c0.8mm$
 Stylus $2 \mu m$
 Drive speed 0.1mm/s
 Ra 2.641 μm

レーザー照射条件
 ・レーザー出力 1.6J
 ・パルス幅 1.0ms
 ・設定電圧 500V
 ・パルス回数 10回

Rmax 31.29 μm

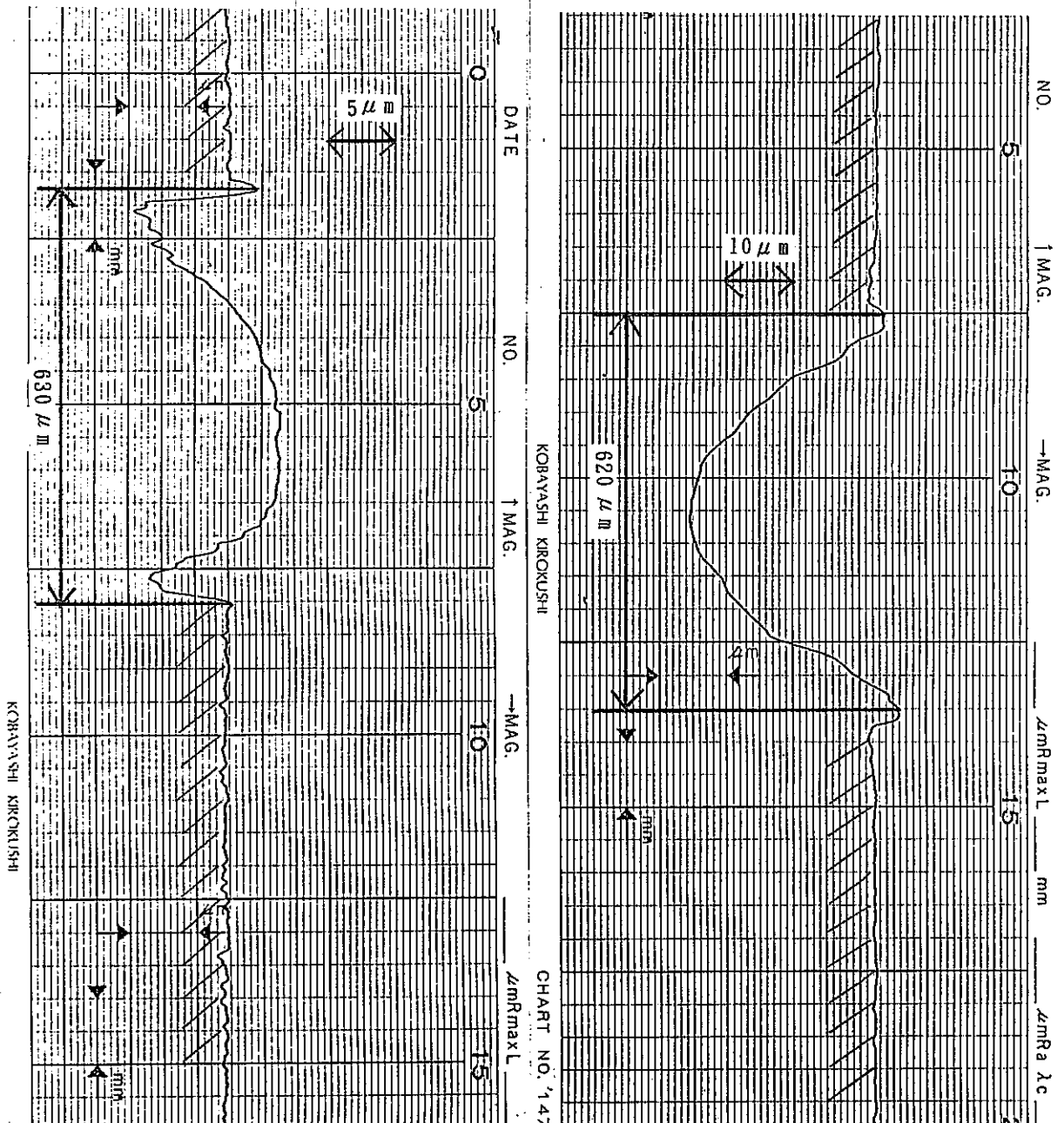


図 4 - 5 パルス回数によるクレータ形状の変化
 (ステンレス鋼試料)

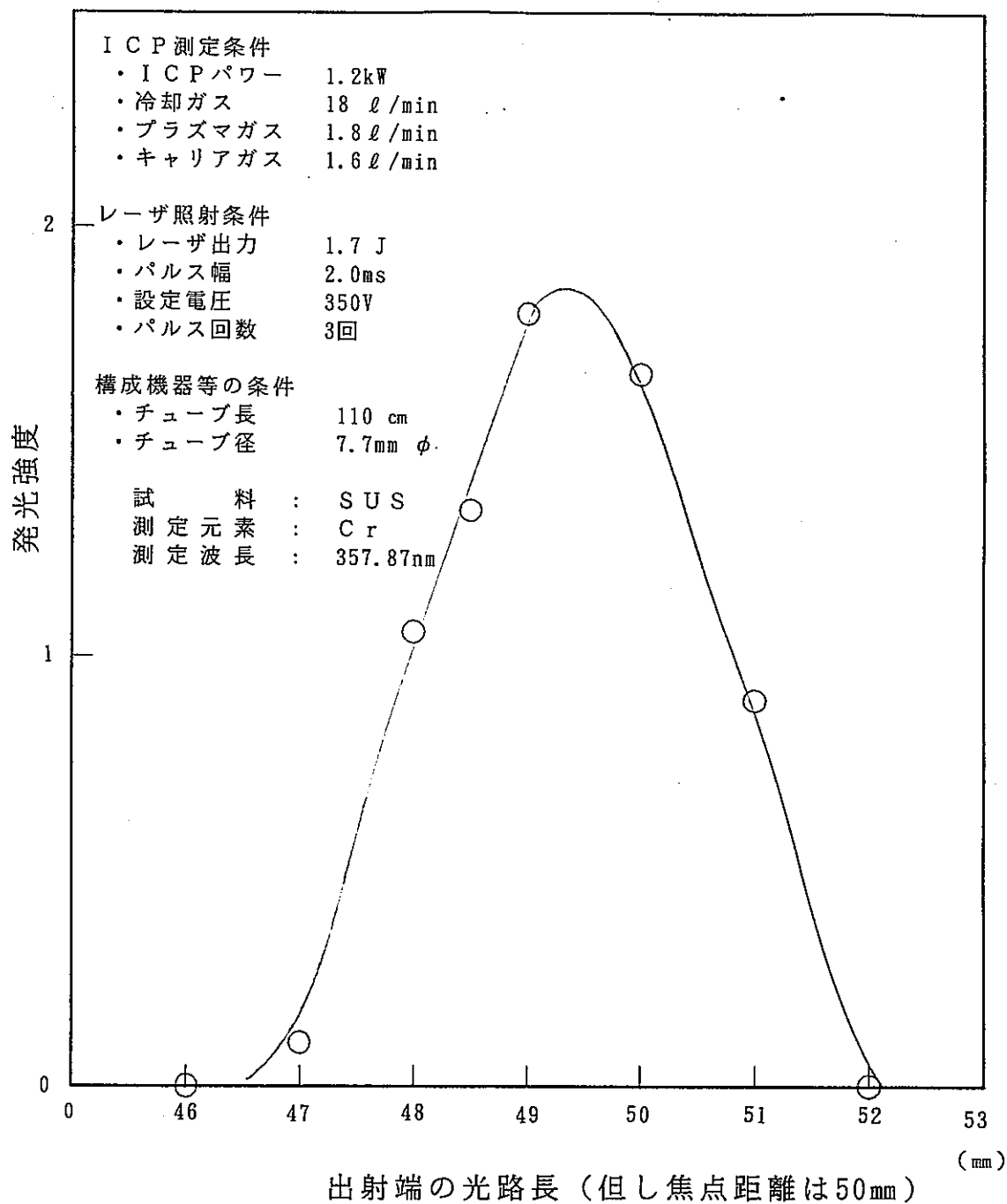


図 4 - 6 照射距離と発光強度の関係

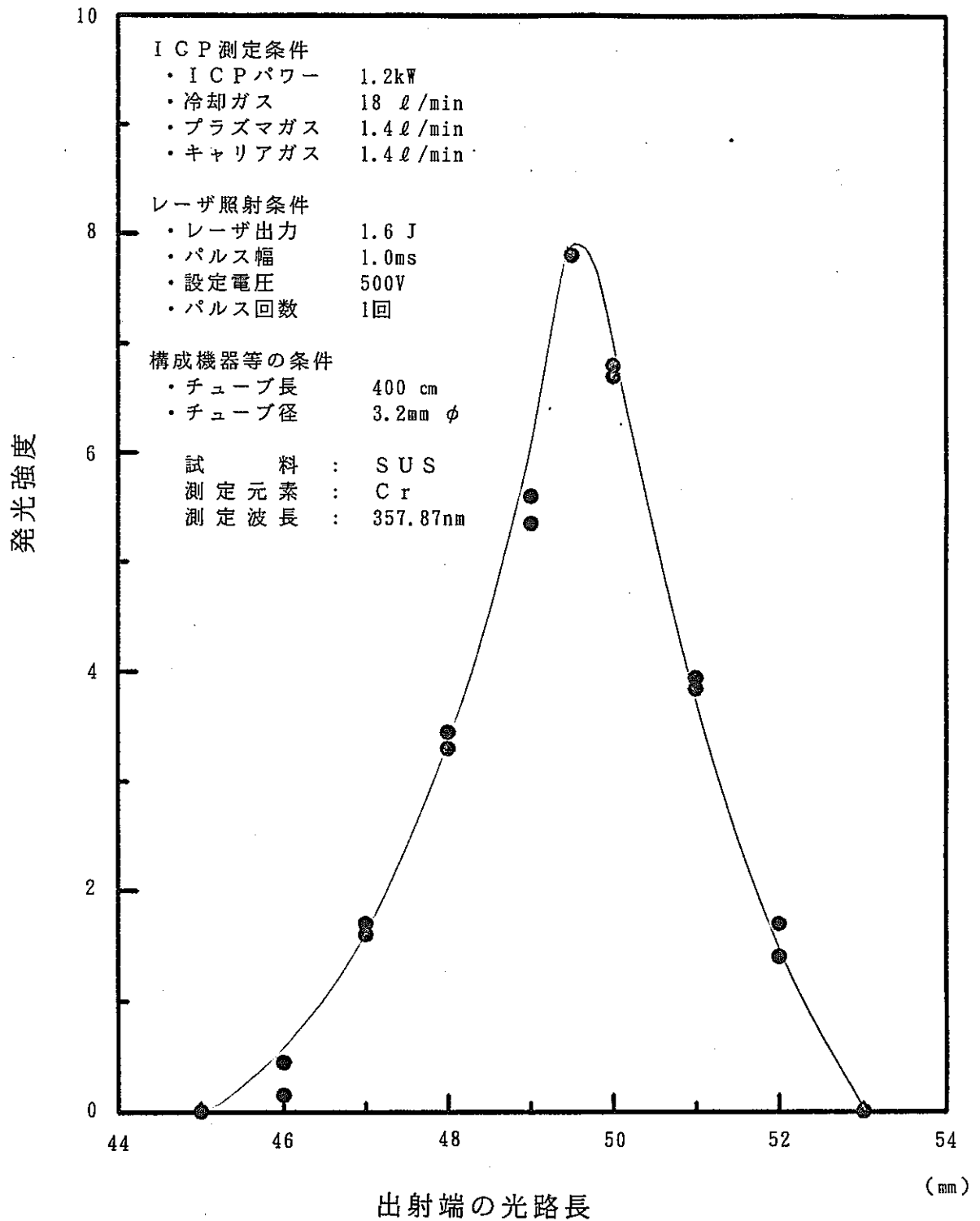


図 4 - 7 照射距離と発光強度の関係

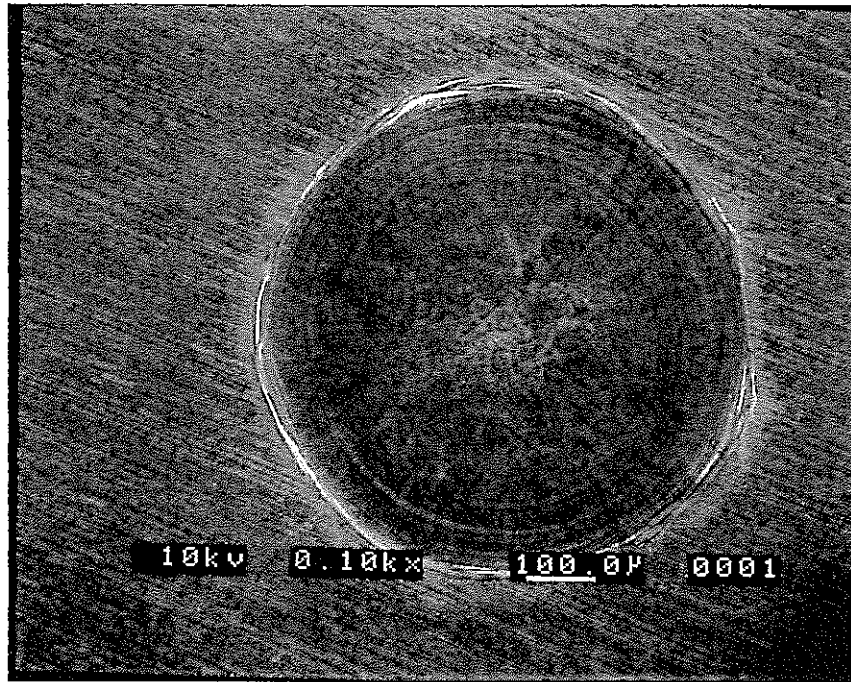


写真 4 - 3

照射条件：光路長 50mm パルス幅 1.0ms レーザ出力 1.6J/P
クレータ径 約 710 μ m 発光強度 6.8×10^5

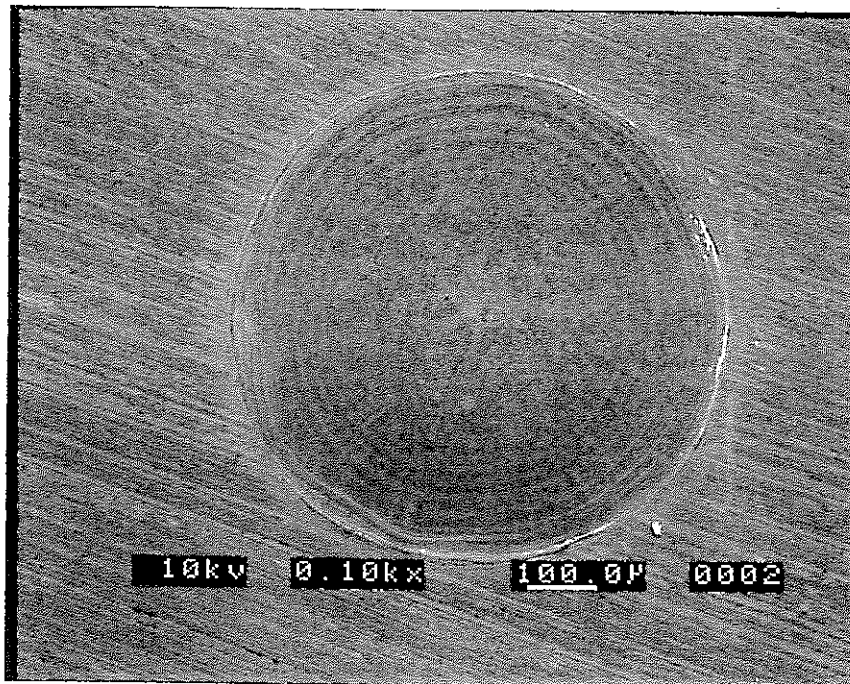


写真 4 - 4

照射条件：光路長 48mm パルス幅 1.0ms レーザ出力 1.6J/P
クレータ径 約 720 μ m 発光強度 3.5×10^5

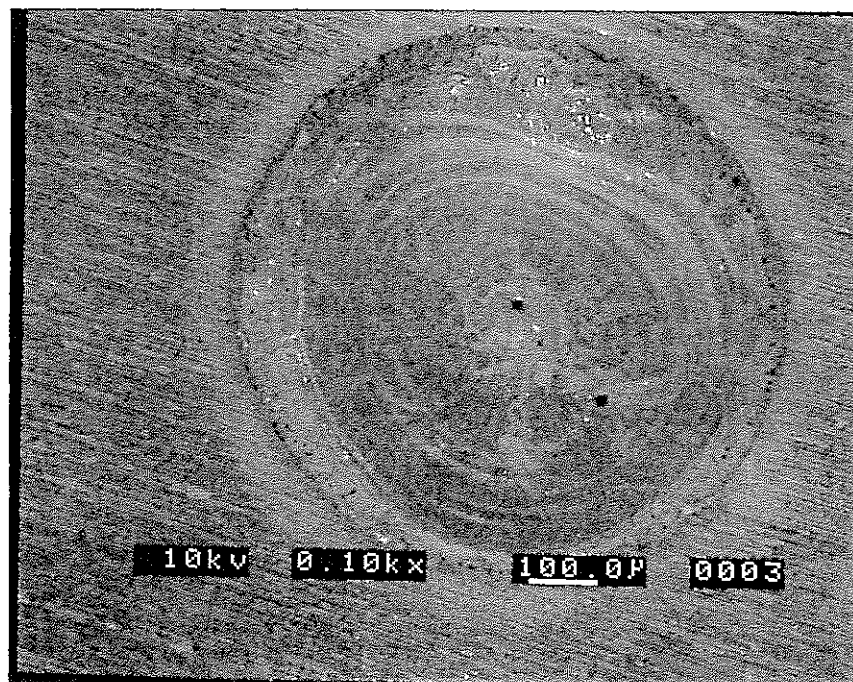


写真 4 - 5

照射条件：光路長 46mm パルス幅 1.0ms レーザ出力 1.6J/P
クレータ径 約 800 μ m 発光強度 0.4×10^5

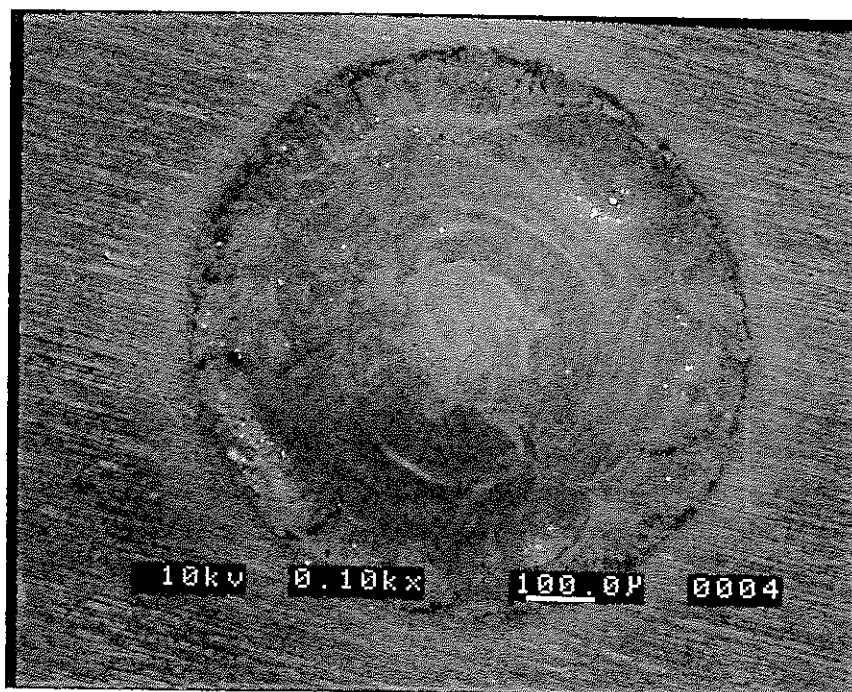


写真 4 - 6

照射条件：光路長 45mm パルス幅 1.0ms レーザ出力 1.6J/P
クレータ径 約 820 μ m 発光強度…検知できず

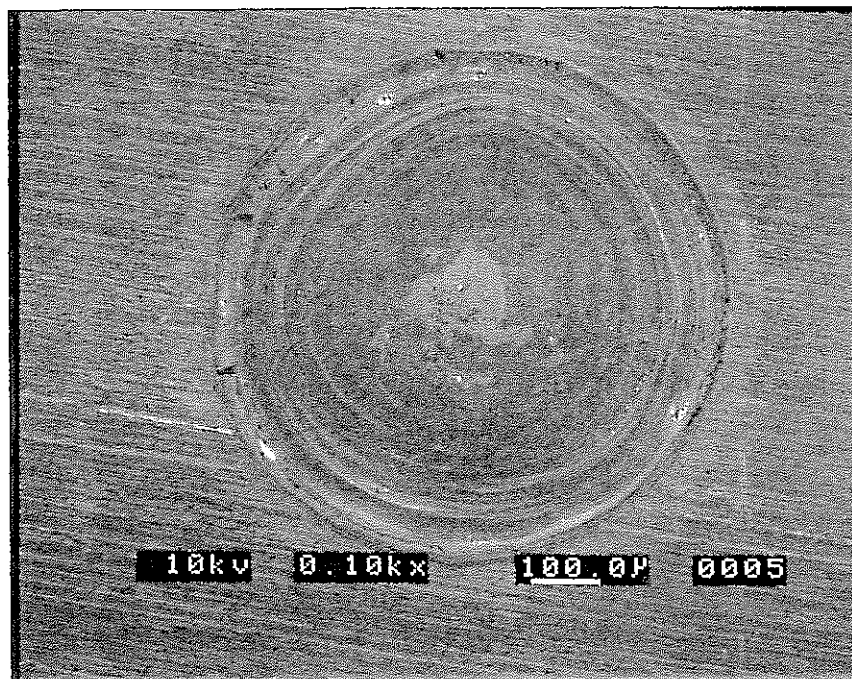


写真 4 - 7

照射条件：光路長 52mm パルス幅 1.0ms レーザ出力 1.6J/P
クレータ径 約 740 μ m 発光強度 1.4×10^5

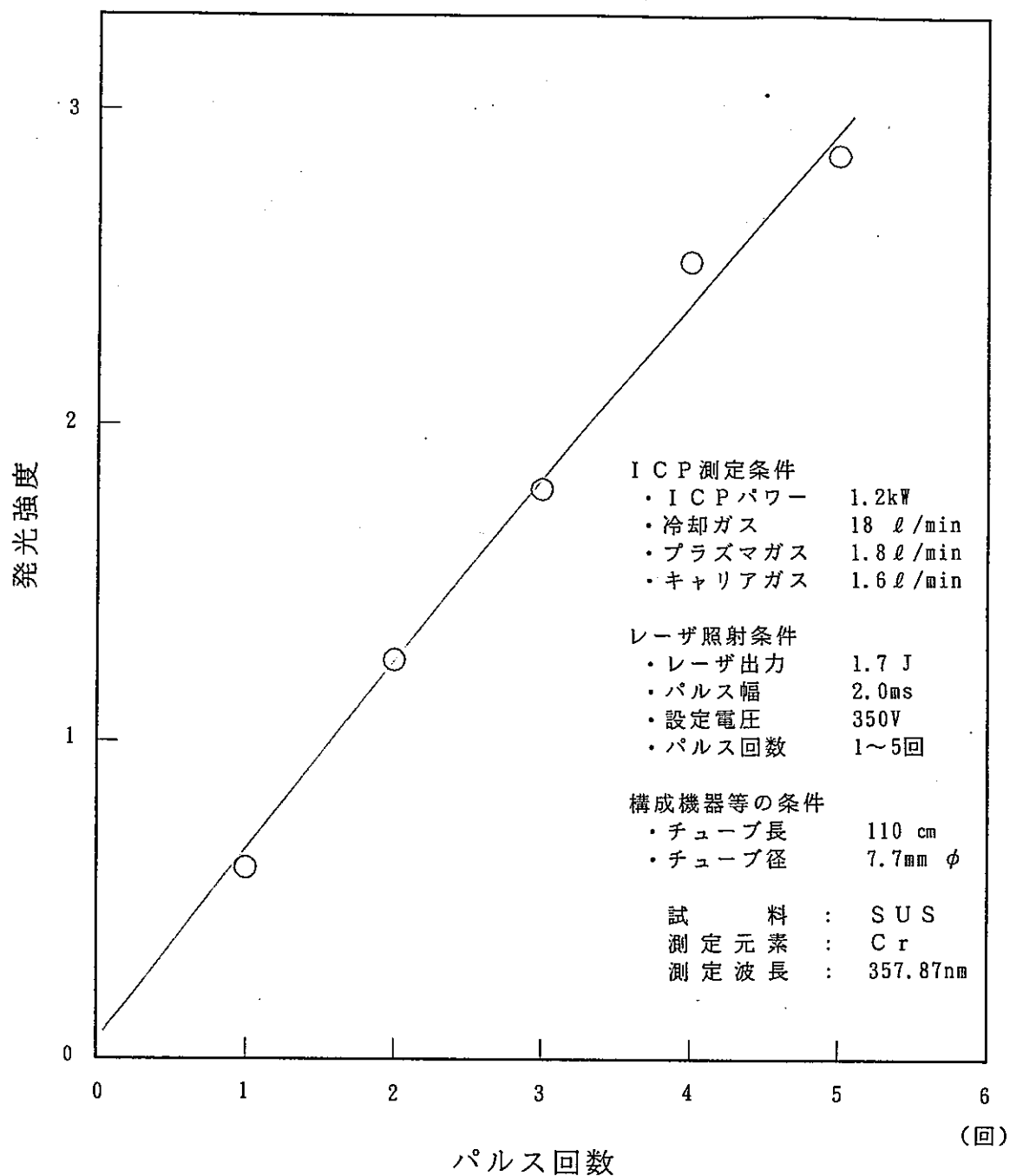


図 4 - 8 パルス回数と発光強度の関係

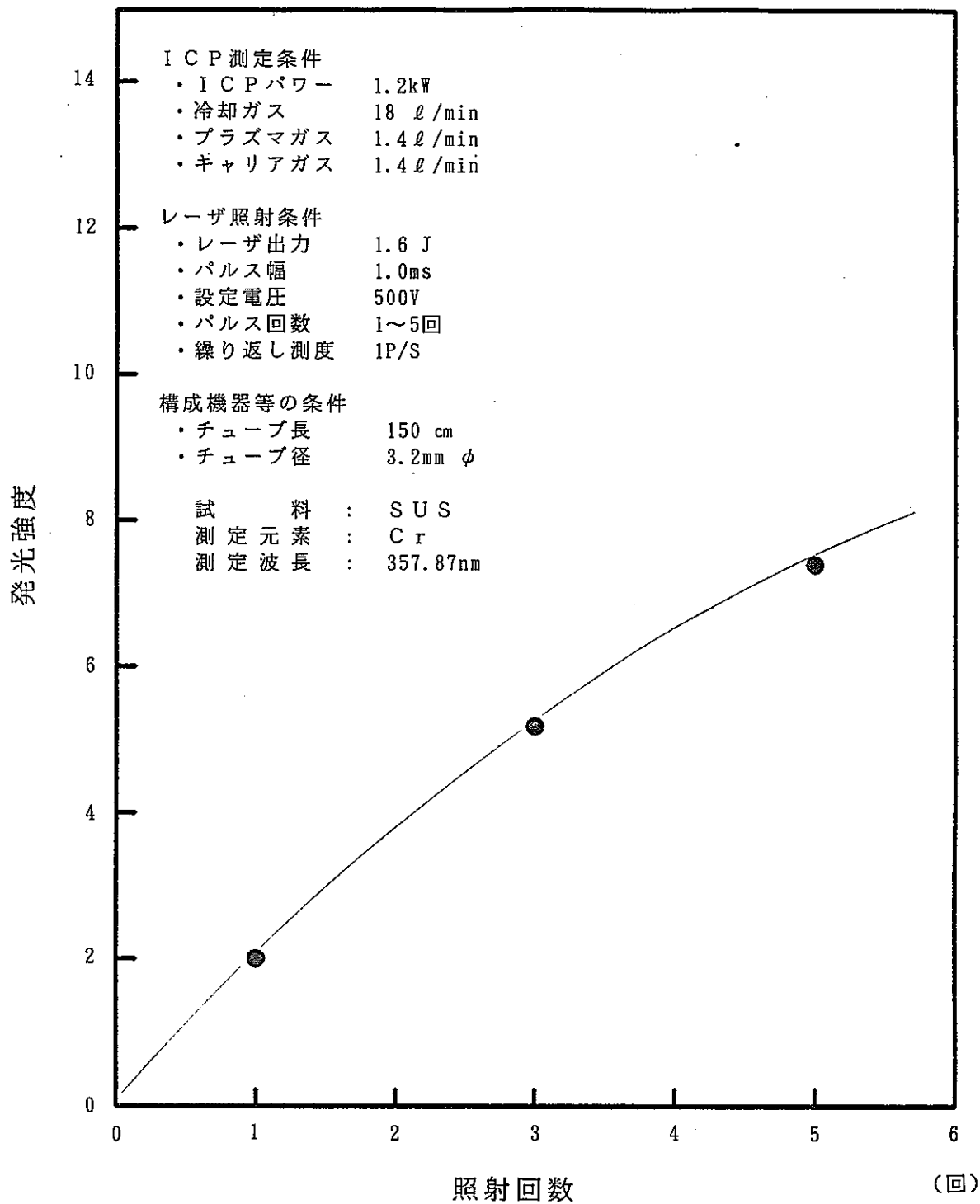
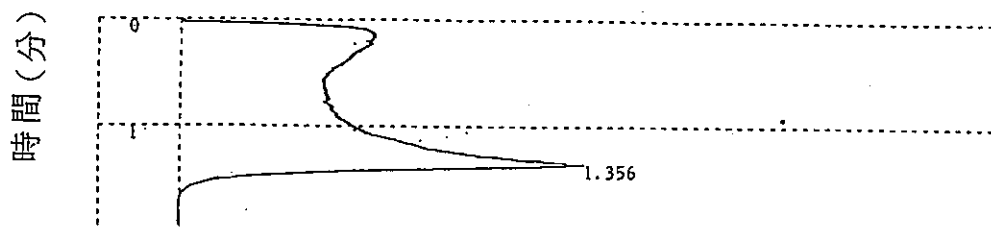


図 4 - 9 パルス回数と発光強度の関係

発光強度



ICP測定条件

- ・ ICPパワー 1.2kW
- ・ 冷却ガス 18 ℓ/min
- ・ プラズマガス 1.8 ℓ/min
- ・ キャリアガス 1.6 ℓ/min

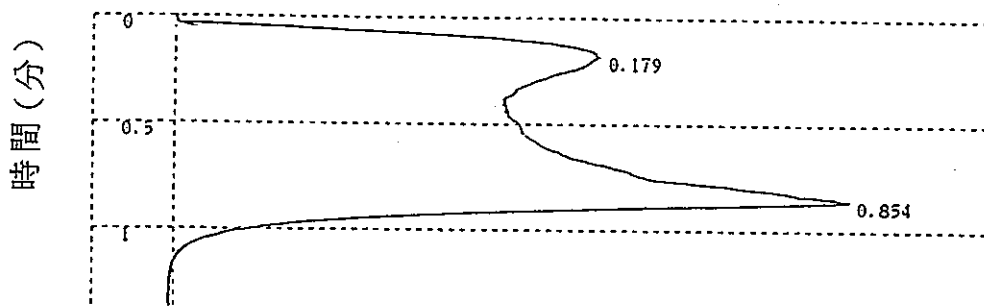
レーザー照射条件

- ・ レーザ出力 1.3 J
- ・ パルス幅 2.0ms
- ・ 設定電圧 320V
- ・ パルス回数 80回
- ・ 繰り返し測度 1P/S

構成機器等の条件

- ・ チューブ長 110 cm
- ・ チューブ径 7.7mm φ
- 試料 : SUS
- 測定元素 : Cr
- 測定波長 : 357.87nm

発光強度



ICP測定条件

- ・ ICPパワー 1.2kW
- ・ 冷却ガス 18 ℓ/min
- ・ プラズマガス 1.8 ℓ/min
- ・ キャリアガス 1.6 ℓ/min

レーザー照射条件

- ・ レーザ出力 1.3 J
- ・ パルス幅 2.0ms
- ・ 設定電圧 320V
- ・ パルス回数 99回
- ・ 繰り返し測度 2P/S

構成機器等の条件

- ・ チューブ長 110 cm
- ・ チューブ径 7.7mm φ
- 試料 : SUS
- 測定元素 : Cr
- 測定波長 : 357.87nm

図 4 - 10 連続パルス条件での発光強度の変化

(ステンレス中のクロム分析)

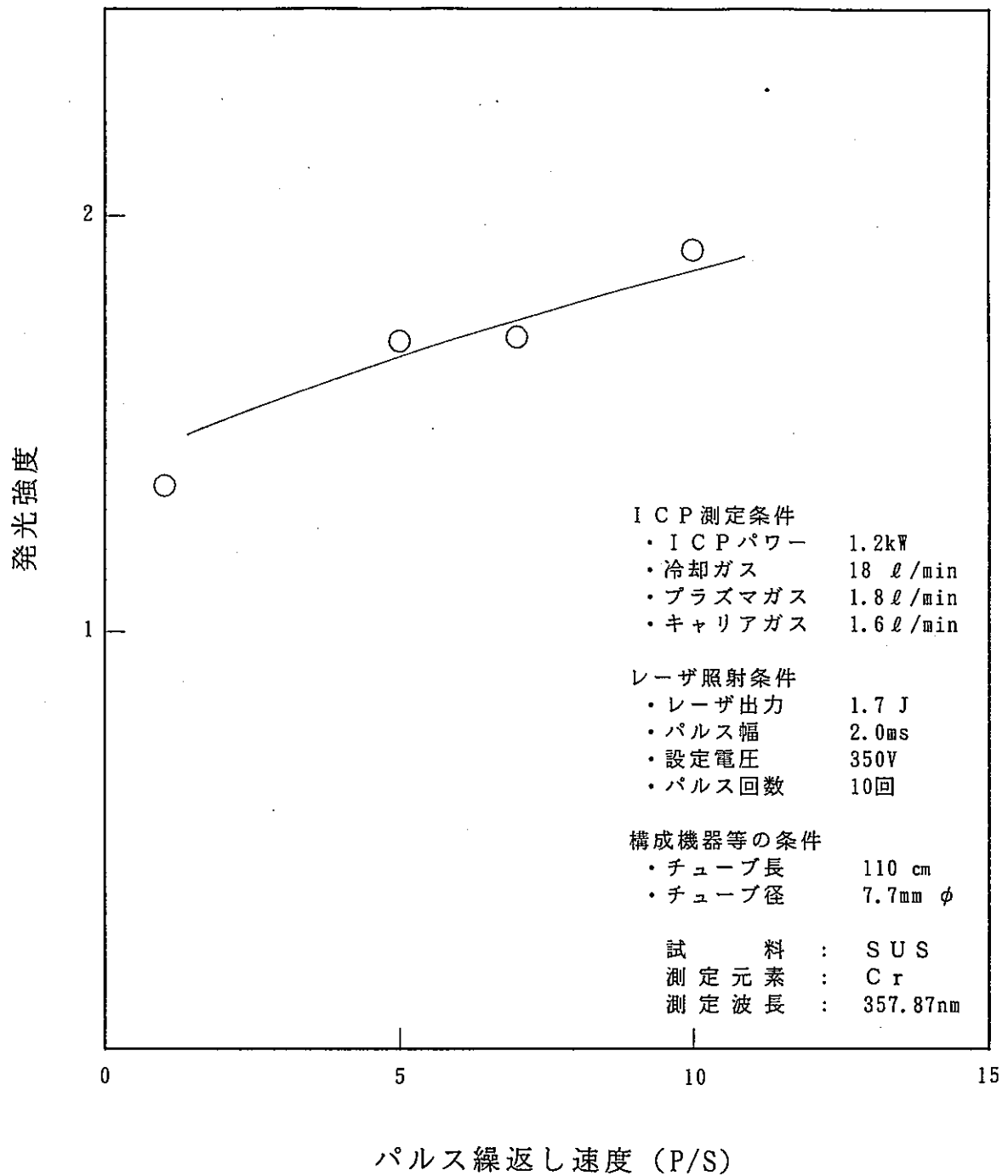


図 4 - 11 パルス繰返し速度と発光強度の関係

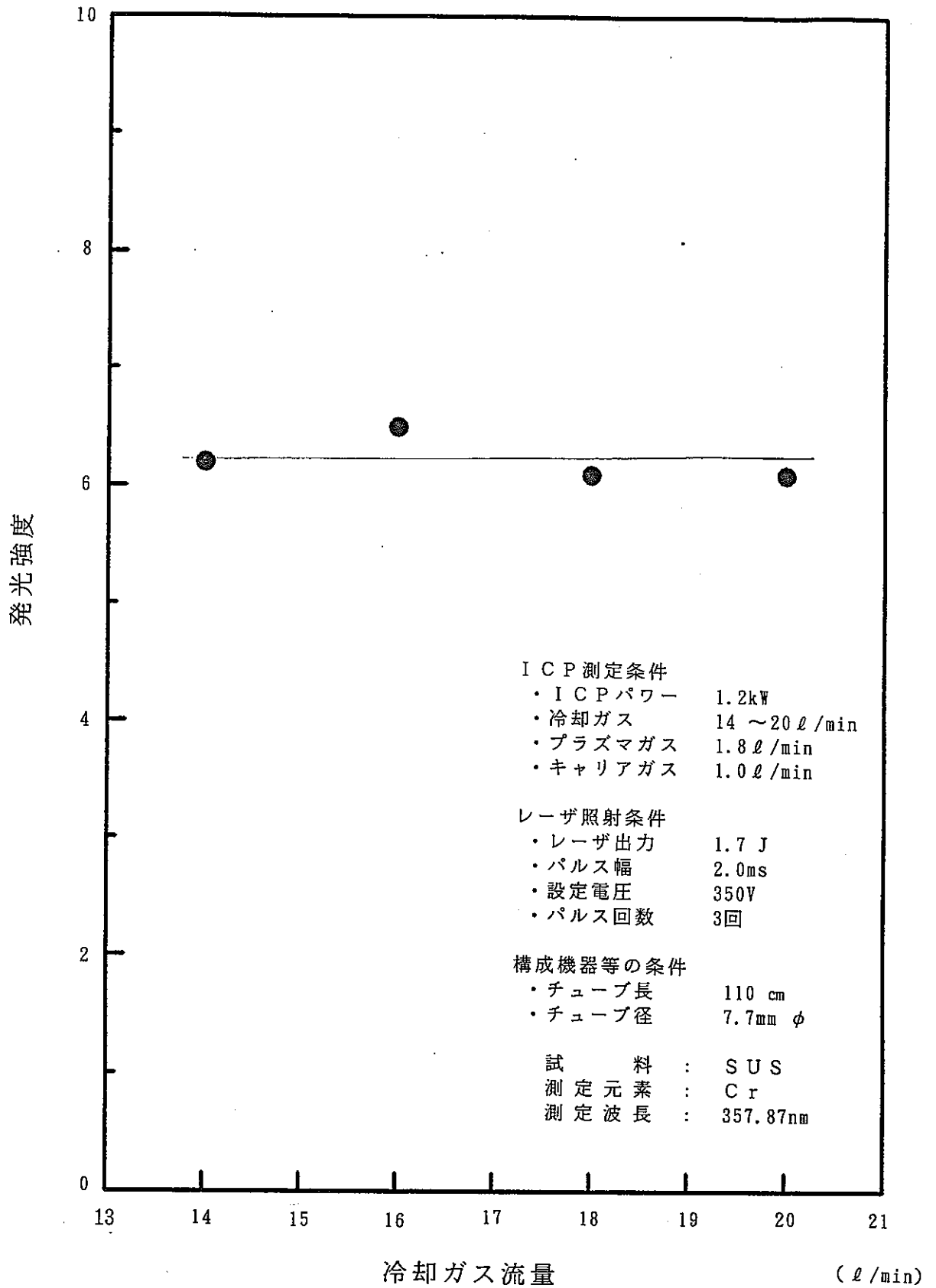


図 4 - 12 冷却ガス流量と発光強度の関係

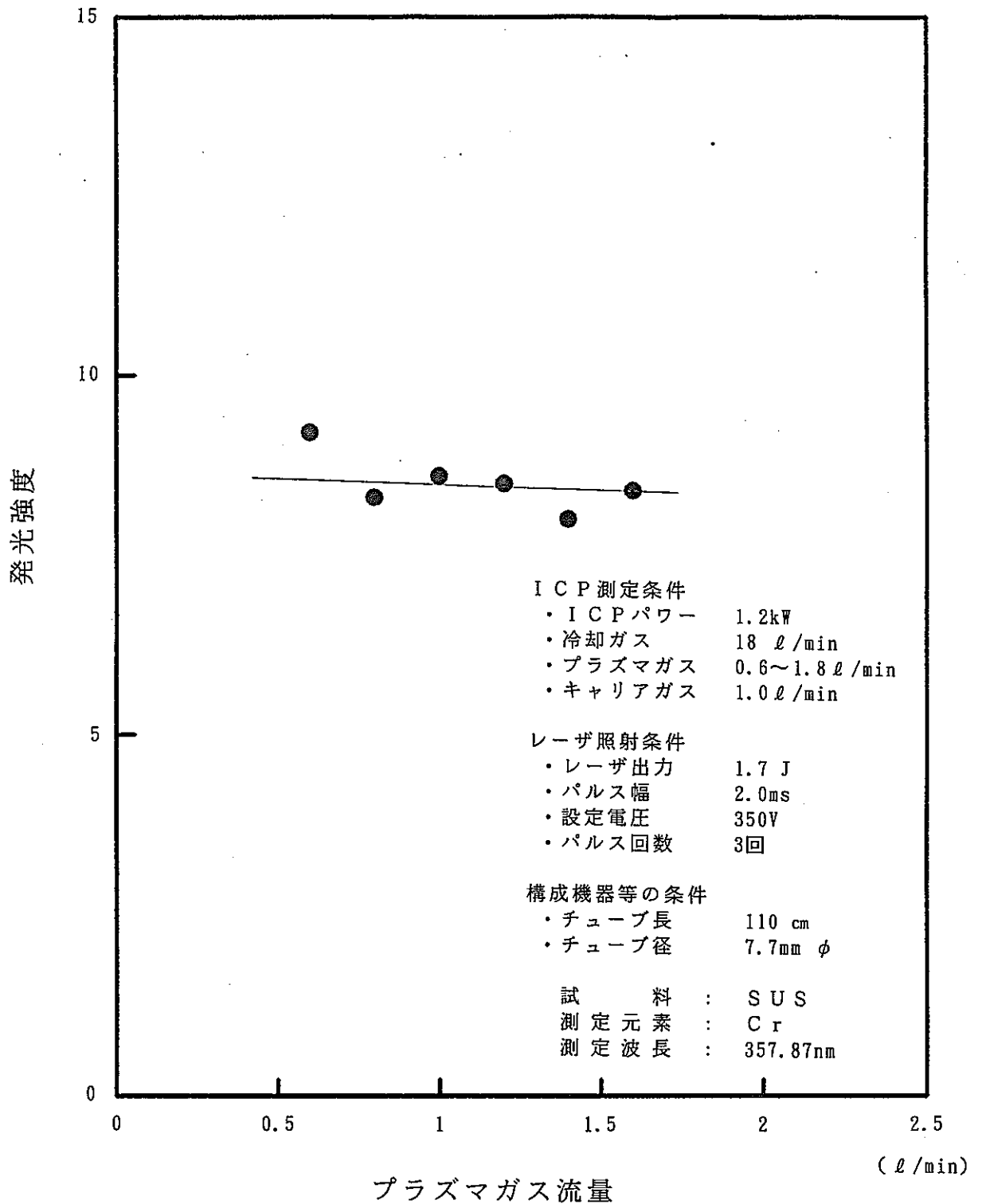


図 4 - 13 プラズマガス流量と発光強度の関係

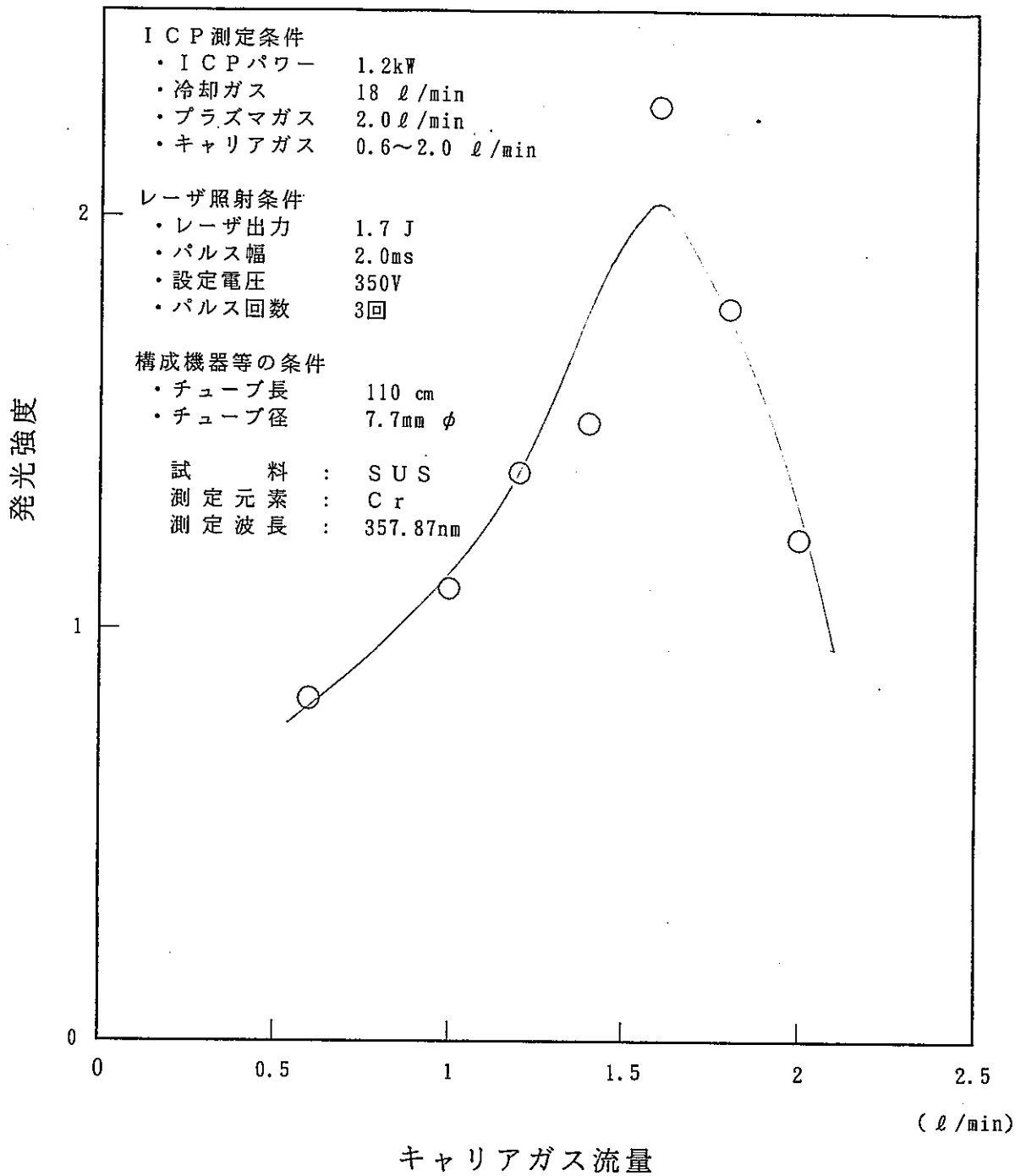


図 4 - 14 - 1 キャリアガス流量と発光強度の関係

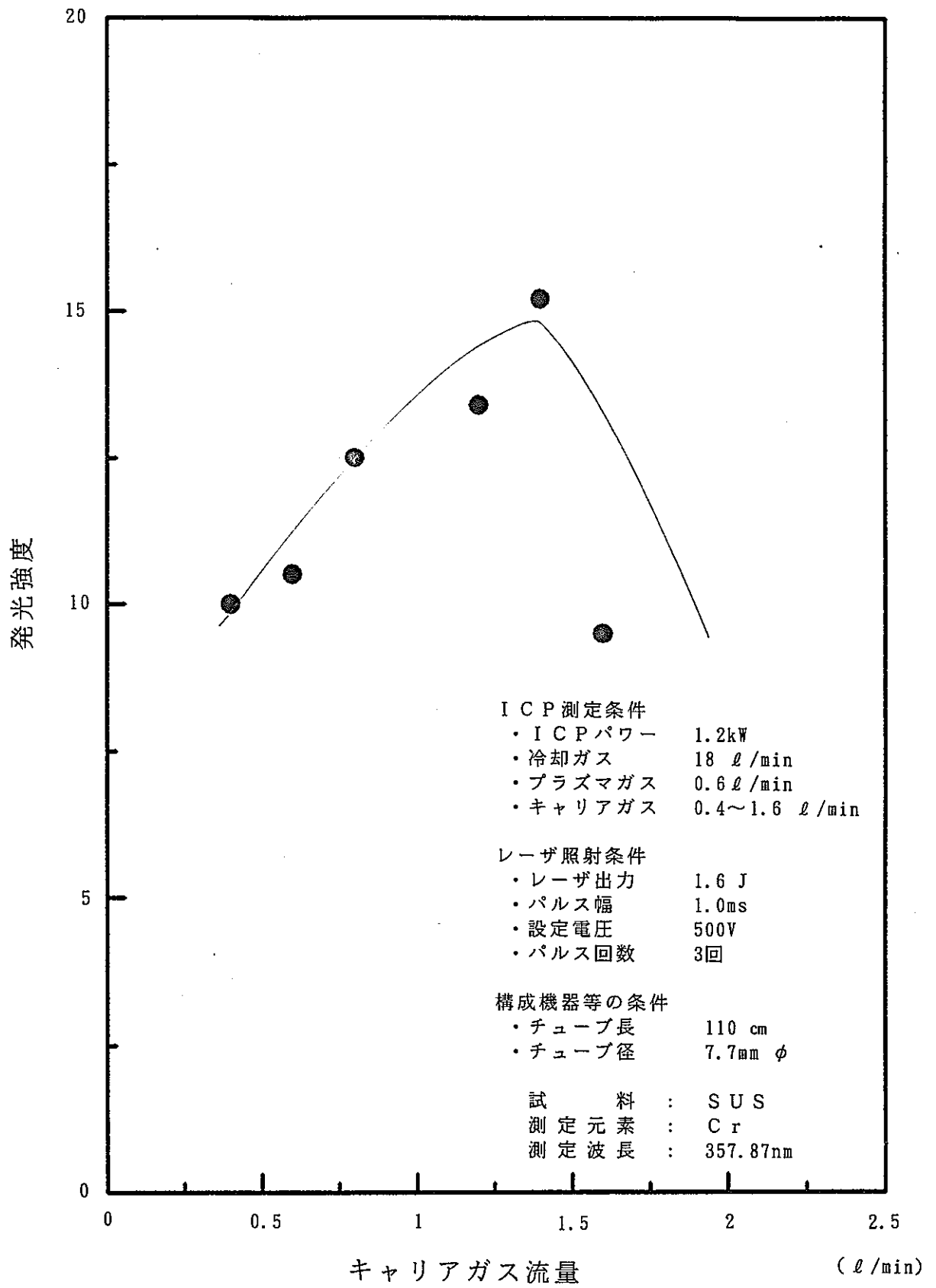


図 4 - 14 - 2 キャリアガス流量と発光強度の関係

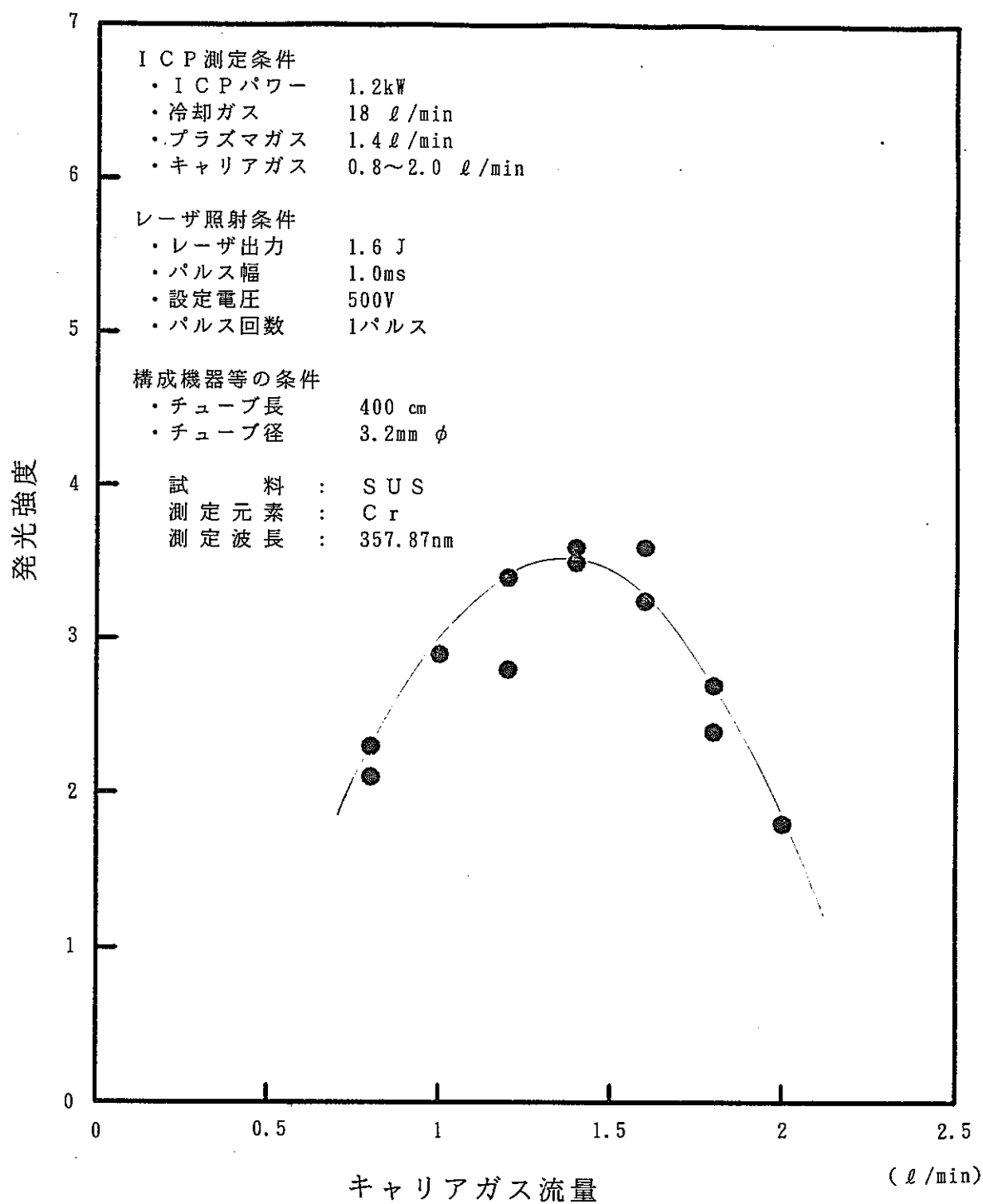


図 4 - 14 - 3 キャリアガスと発光強度の関係
(チューブ長 4 m)

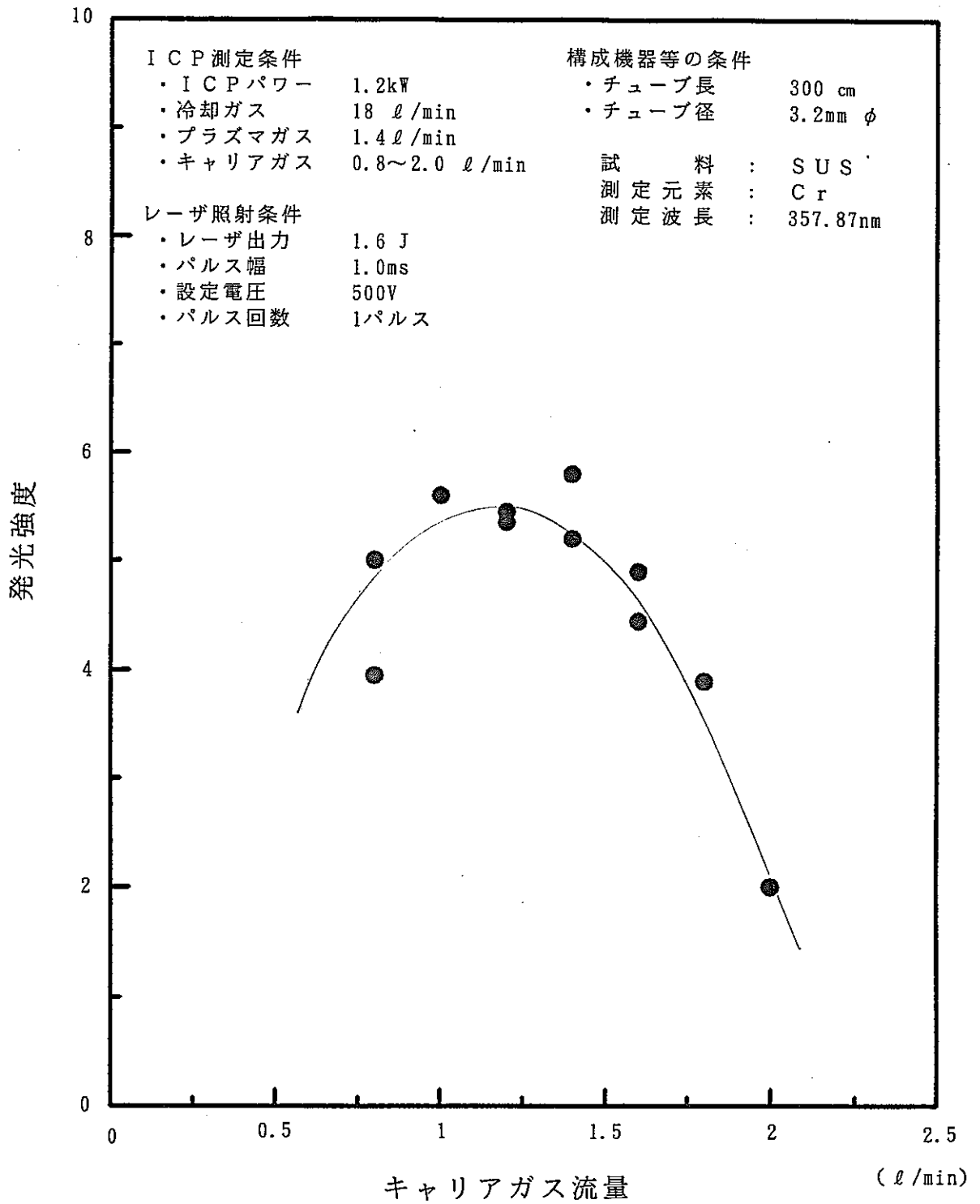


図 4-14-4 キャリアガス流量と発光強度の関係
(チューブ長 3 m)

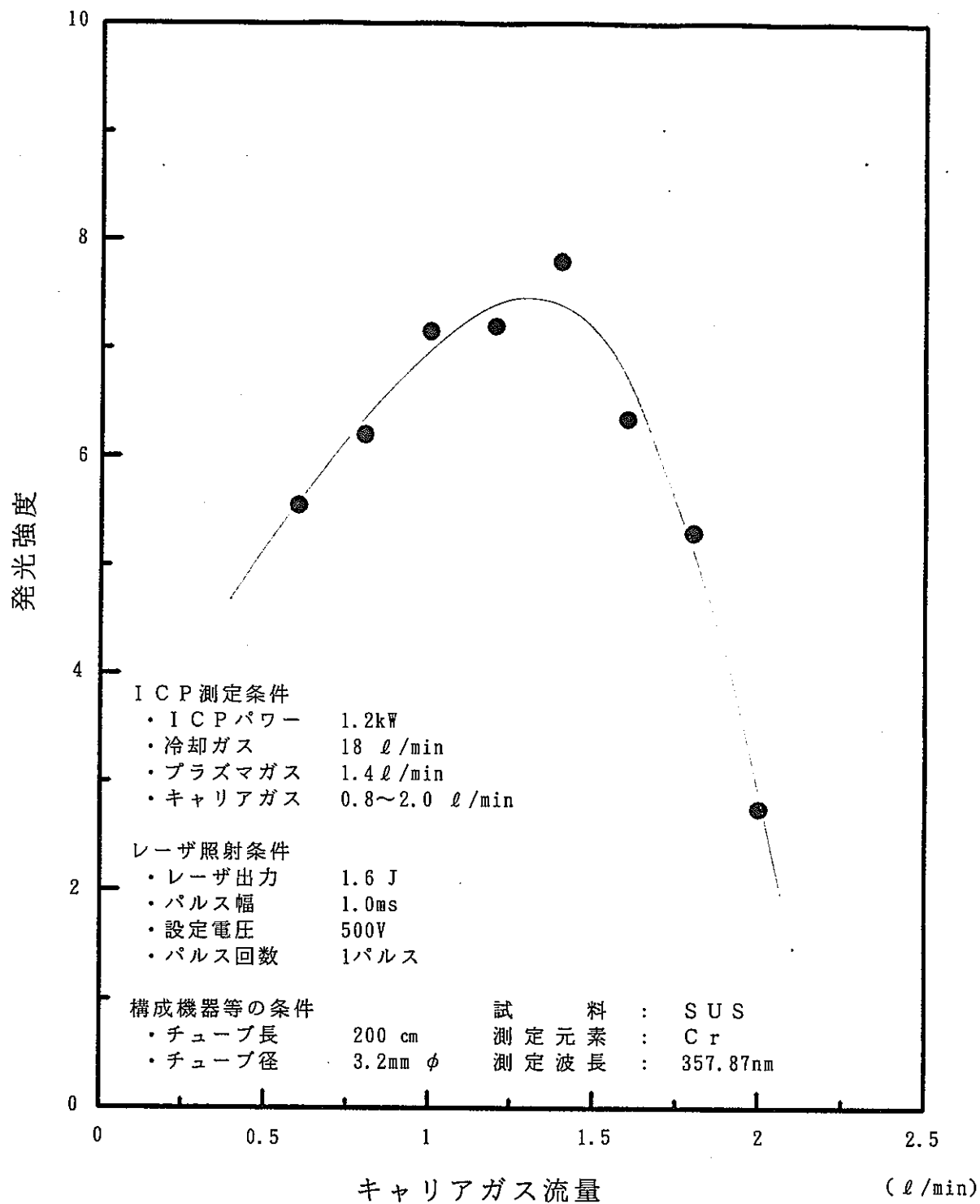
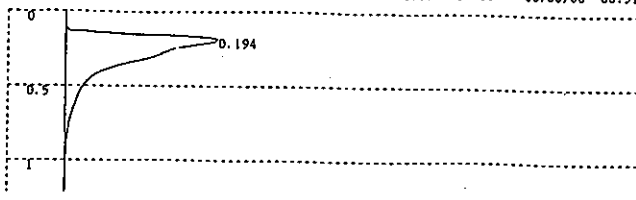


図 4 - 14 - 5 キャリアガス流量と発光強度の関係 (チューブ長 2 m)

発光強度

時間 (分)

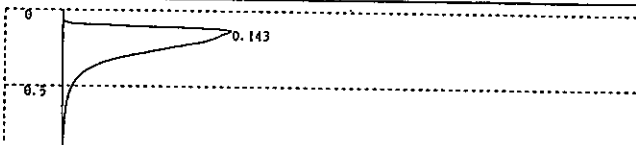
CHROMATOPAC C-R4A CH=1 REPORT No.=26 クロマト=1:CHRNI.C00 00/00/00 00:51:22



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	NK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.194	100550	8406				
TOTAL			100550	8406			0	

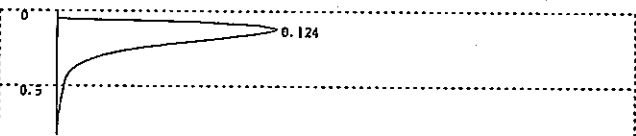
0.4 l/min



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	NK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.143	105495	9213				
TOTAL			105495	9213			0	

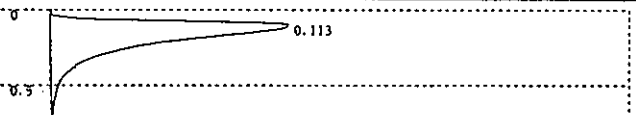
0.6 l/min



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	NK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.124	125682	12073				
TOTAL			125682	12073			0	

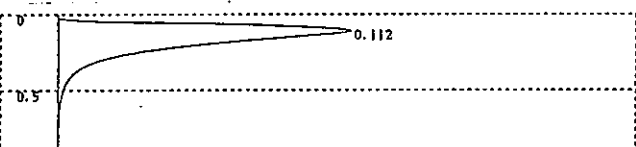
0.8 l/min



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	NK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.113	133009	13095				
TOTAL			133009	13095			0	

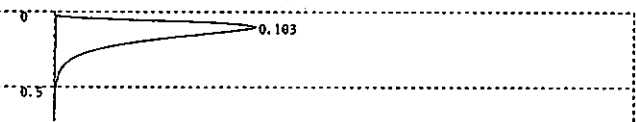
1.2 l/min



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	NK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.112	150622	16000				
TOTAL			150622	16000			0	

1.4 l/min



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	NK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.103	93680	10799				
TOTAL			93680	10799			0	

1.6 l/min

図 4 - 15 各キャリアガス流量時における発光シグナル (図12-2条件)

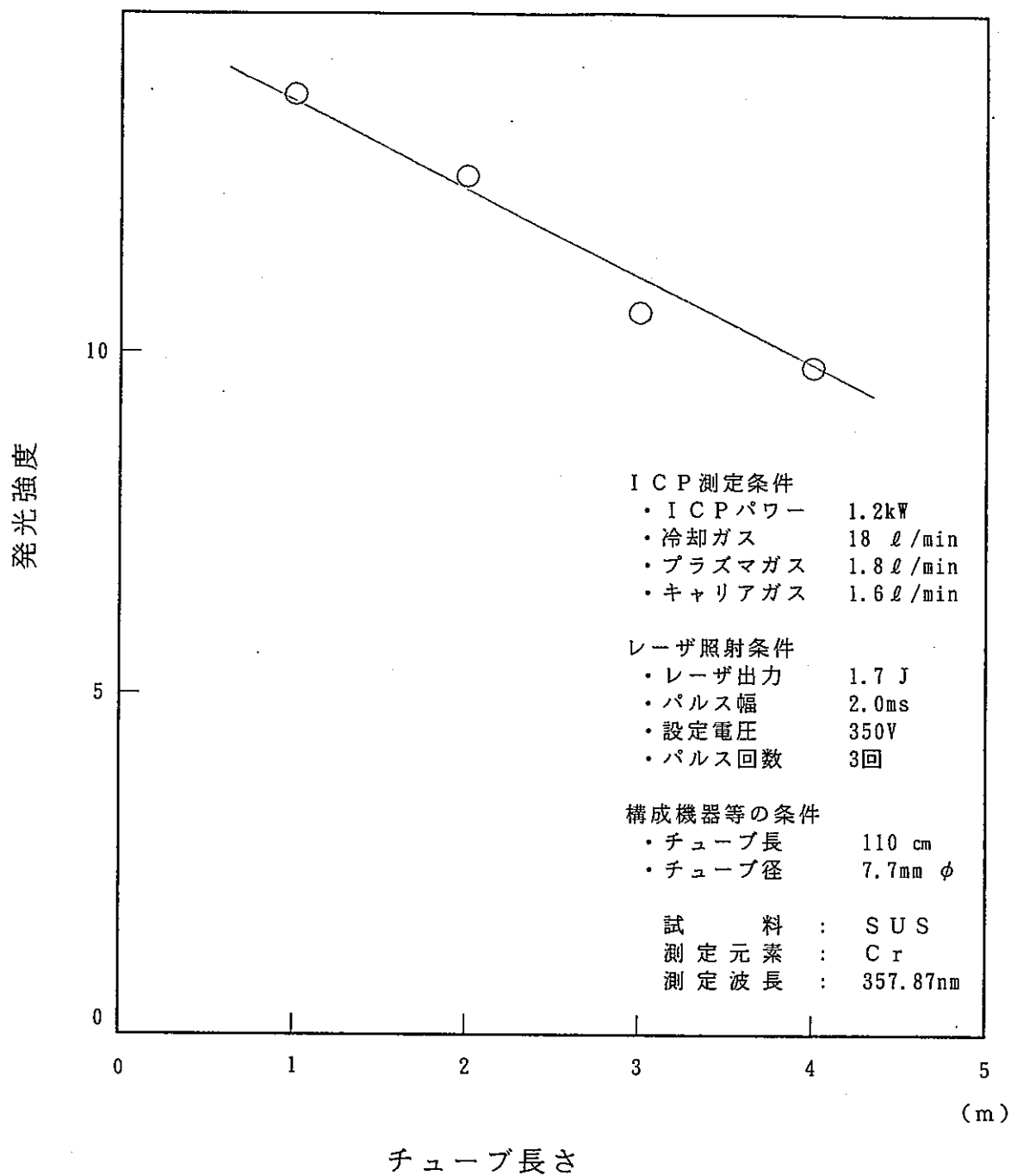


図 4 - 16 チューブ長さによる発光強度の関係

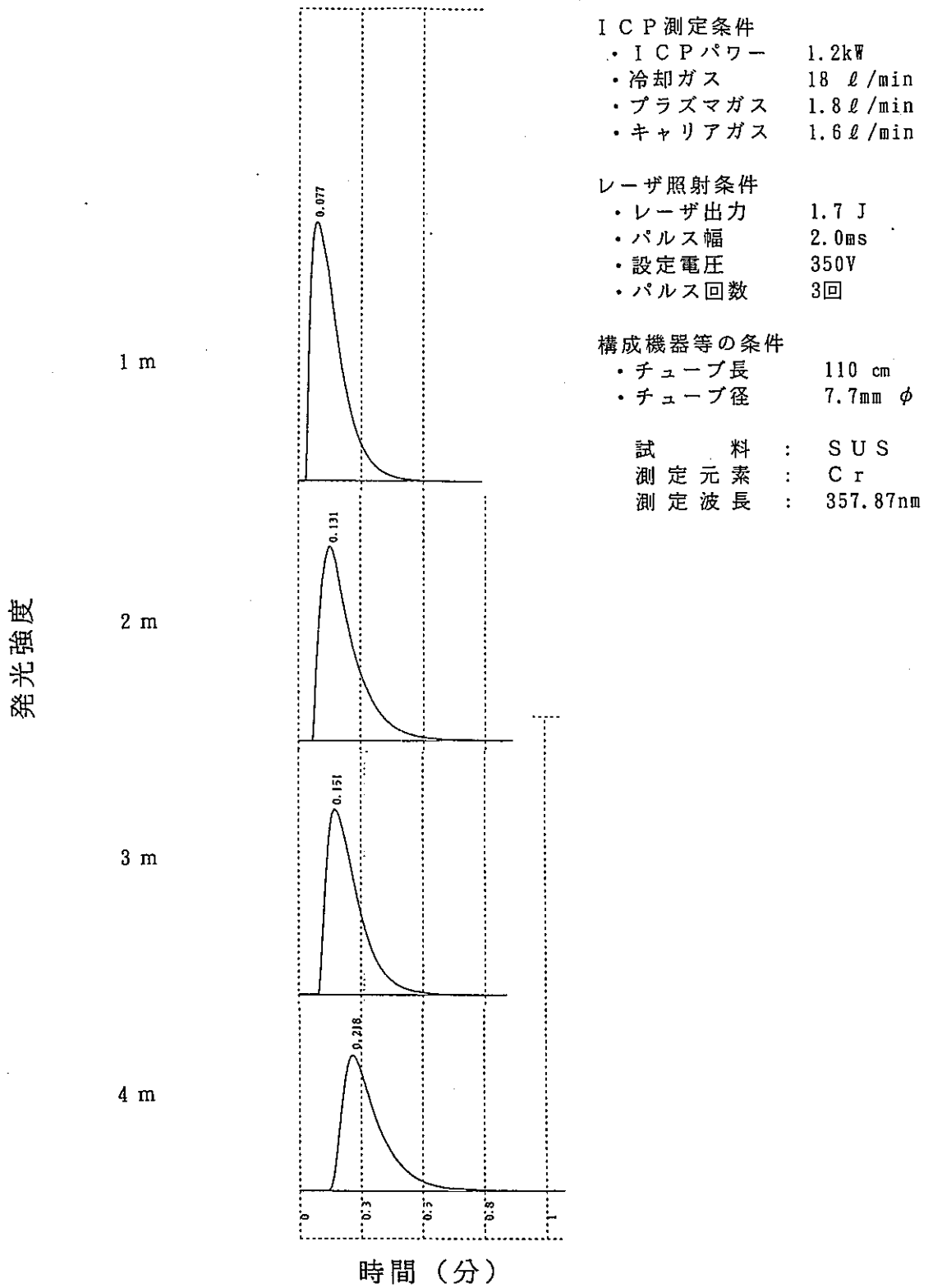


図 4 - 17 各チューブ長さにおける発光シグナル

(図 4 - 14に対応)

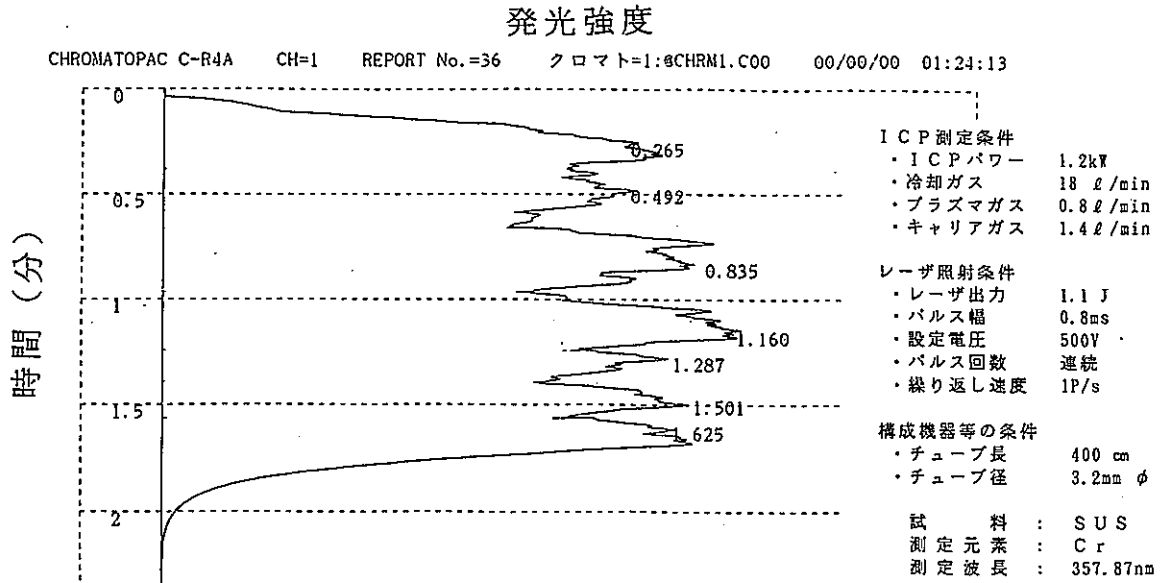


図 4 - 18 試料を回転させながら照射した発光シグナル

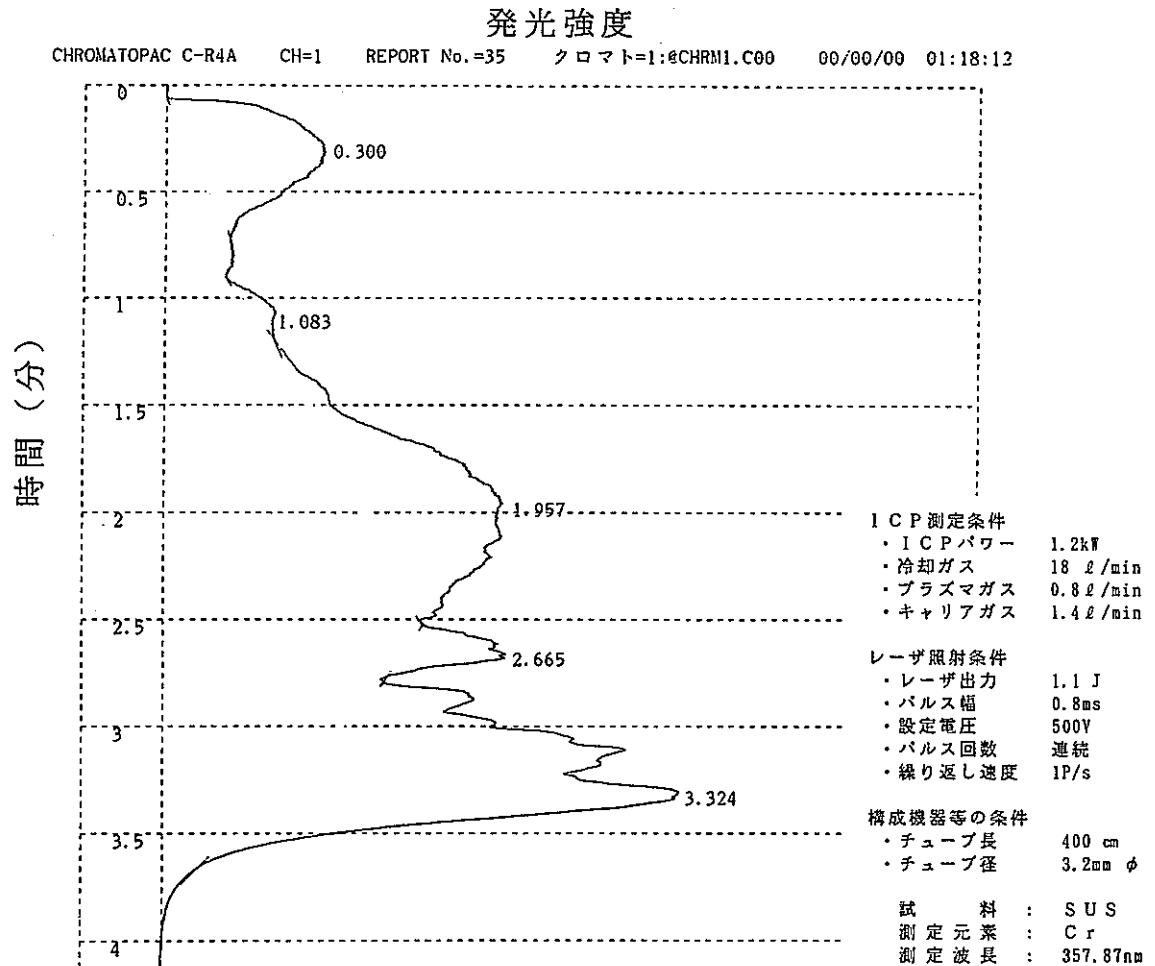


図 4 - 19 試料を固定して照射した発光シグナル

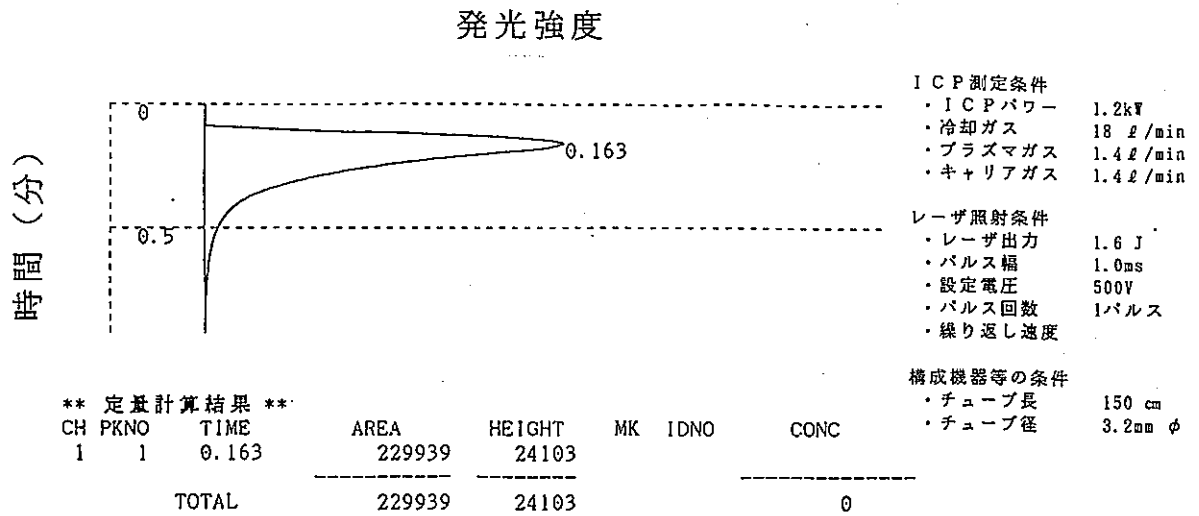


図 4 - 20 - 1 小型照射セル (50cm³) 使用時の発光シグナル

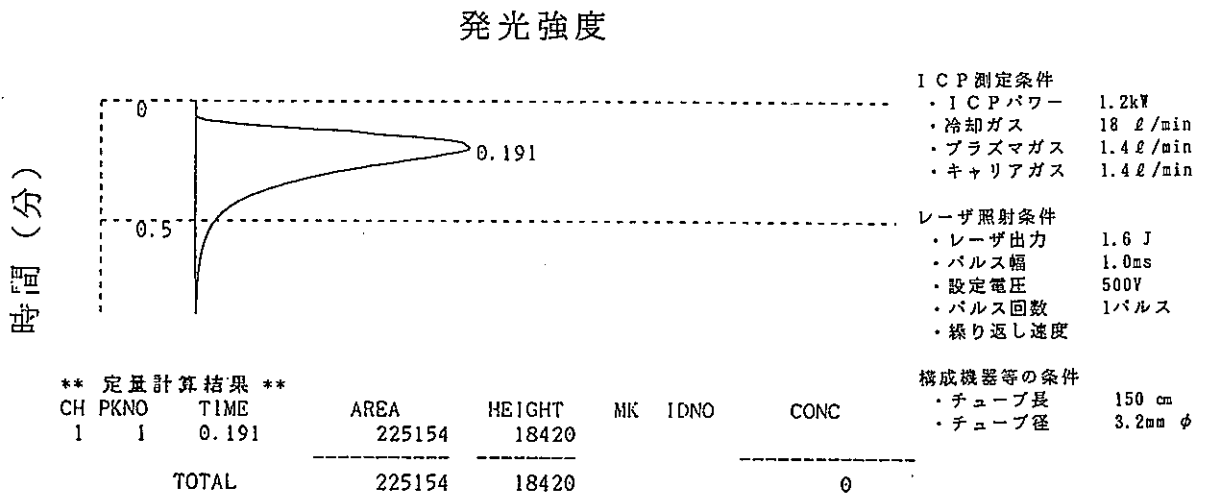


図 4 - 20 - 2 大型照射セル (70cm³) 使用時の発光シグナル

表 4 - 1 パルス照射回数による発光強度の変動

	発光強度	
	1パルス	3パルス
n = 5	5 9 3 8 2	1 8 0 3 2 1
	6 1 5 2 7	1 7 6 5 5 2
	6 4 8 6 9	1 6 5 6 2 3
	6 0 0 2 1	1 8 9 7 1 6
	5 6 0 0 1	1 7 2 9 8 8
平均値	6.04×10^4	1.78×10^4
CV値	5.35%	4.89%

表 4 - 2 パルス照射回数による発光強度の変動

	発光強度		
	1 パルス	3 パルス	5 パルス
n = 5	1 9 7 4 1 2	4 8 5 9 0 6	7 2 2 1 6 1
	2 0 3 9 5 8	5 0 5 2 0 3	7 2 3 6 1 4
	1 9 9 8 5 0	5 3 5 6 4 3	7 2 2 9 1 2
	2 2 1 5 3 6	5 1 1 8 7 1	7 4 9 0 0 7
	2 0 0 8 1 2	5 5 1 7 7 6	7 8 2 8 4 2
平均値	2.05×10^5	5.18×10^5	7.41×10^5
標準偏差	9 6 9 2	2 5 9 0 1	2 6 4 3 5
変動係数	4. 7%	4. 9%	3. 6%

表 4 - 3 表面粗さによる発光強度の変動

	発光強度	
	表の面 平均表面粗さ 0.131 μ m	裏の面 平均表面粗さ 0.791 μ m
n = 5	9 1 3 9 9	7 9 4 7 8
	8 2 9 0 8	8 3 0 3 8
	8 6 6 3 2	9 3 5 8 3
	8 0 1 6 6	7 4 8 1 4
	9 2 3 4 2	8 4 6 7 5
平均値	8. 6 7 \times 1 0 ⁴	8. 3 1 \times 1 0 ⁴
CV値	6. 0 8 %	8. 3 8 %

表 4 - 4 照射セルの大きさによる発光強度の変動

	発光強度	
	小型照射セル(50cm ³)	大型照射セル(70cm ³)
n = 8	1 9 2 9 3 9	1 9 7 4 1 2
	2 2 0 7 9 2	2 0 3 9 5 8
	2 2 7 6 1 1	1 9 9 8 5 0
	2 2 5 1 3 2	2 2 5 1 5 4
	2 1 3 2 5 3	2 0 0 8 1 2
	2 2 4 9 7 6	2 0 4 7 6 7
	2 2 9 9 3 9	1 9 4 0 2 6
	2 3 3 9 2 5	2 2 5 1 5 4
平均値	2.21×10^5	2.08×10^5
標準偏差	1 2 9 3 6	1 3 5 0 4
変動係数	5. 8%	6. 4%

5. 定量性確認試験

5.1 試験概要

前項の検討で得られた測定条件で、ステンレス鋼標準試料の成分分析を行い、その定量性を確認する試験を行った。また、ガラス試料について、金属試料を用いて把握した基礎データを基に、定量分析を行うための適切なレーザ照射条件及びデータ処理方法を検討した。

なお、試験条件は、以下のとおりである。

(1) ICP発光分光分析装置の試験条件

(a) ICP発光装置

・高周波電力	:	1.2	kW
・冷却ガス流量	:	1.8	ℓ/min
・プラズマガス流量	:	1.4	ℓ/min
・キャリアガス流量	:	1.4	ℓ/min
・測光高さ	:	15	mm

(b) 分光器測定条件

・入口スリット幅	:	50×200	μm
・出口スリット幅	:	25×200	μm
・ホトマル電位	:	600	V
・測定波長	:	589.59	nm (Na)
		357.87	nm (Cr)
		403.08	nm (Mn)
		324.75	nm (Cu)
		364.27	nm (Ti)

(2) 測定試料

(a) 金属試料	:	ステンレス鋼標準試料 (SS-1~4)
		成分組成は表5-1 参照
(b) ガラス試料	:	模擬ガラス固化体試料 (STD-1~9)
		成分組成は表5-2 参照

5.2 金属試料の定量性確認試験結果及び考察

(1) ステンレス鋼標準試料

ステンレス鋼標準試料（SS 1～4）を参照試料とし、その含有成分であるマンガン、クロム、銅、チタン等についての検量線作成を行った。

各元素の含有率を表5-1に示したが、マンガン、銅及びチタンの含有率は、これまで検討してきたクロム（含有率15～20wt%）に比べると低い値である。したがって、定量分析を行う場合、その発光線の強度及び妨害線の有無にもよるが、クロム分析の時より、ICPのプラズマ内に搬送するエアロゾルの絶対量を増やす必要があった。

（ホトマル電圧による発光強度の増幅調整も可能であるが、今回は、レーザアブレーションの特性を検討するため、ホトマル電圧は一定とした）

図5-1はステンレス鋼標準試料の発光強度とマンガン含有率から検量線を作成したものである。明確な発光強度を得るために、レーザ出力を3.3J、パルス繰り返し回数を10回とし、測定したものである。その結果、若干のばらつきはあるものの、発光強度とマンガン含有率の間には、正の相関が確認され、検量線の相関係数は、0.966であった。

また、図5-2～5-4は、同様にステンレス鋼標準試料中の銅、チタン及びクロムについて検量線を作成したものである。各元素とも、若干のばらつきはあるものの発光強度と各元素の含有率には、良好な相関関係が見出された。各元素の検量線の相関係数は、それぞれ、銅(0.988)、チタン(0.940)、クロム(0.950)であった。

これらの結果より、本分析法は、金属試料の定性分析及び半定量分析に十分適用できると考える。

ばらつきの主要な原因としては、ICPのプラズマ内に搬送されるエアロゾル量の変動によると考えられる。この変動を低減化させるためには、固体の表面状態を均一にすること、焦点距離を正確に合わせる事及びレーザ出力のばらつきを少なくすることなどが要求される。

今回の基礎試験では、表面をフラットにした試料を用い、光路長を正確に合わせた条件で照射しているが、今後、セル内での分析に本装置を適用するためには、これらの条件を正確に設定できる治具を今後開発していくことが課題となる。

また、データ処理の面から分析精度を向上させる方法として、試料の主成分元素を基準物質とし、その発光強度の比からプラズマ内に搬送したエアロゾル量を相対的に求める補正法の開発も不可欠である。^{*8}

*8 内部基準物質補正法

レーザー照射によって、プラズマ内に搬送されるエアロゾル量を相対的に比較するため、対象となる固体試料の主要含有元素を基準（一定量含まれていると仮定）として、アブレートされたエアロゾル量を推定する方法。

単に、固体試料の主要含有元素と目的元素と目的元素の発行強度の比から、検量線を用いずに半定量分析を行うこともできる。

5.3 ガラス試料の定量法の検討及び考察

(1) 照射条件の検討

前項で金属試料を対象に照射条件の検討を行ったが、同様にレーザー出力を変化させて照射し、その発光強度からガラス試料のアブレート特性の検討を行った。

分析対象元素としては、ガラス標準試料中のナトリウムとした。

図5-5は、金属試料での検討で得た測定条件でガラス試料の一定の部位を逐次的に1パルス照射したときの各照射ごとの発光強度を示したものである。照射を繰り返すごとに発光強度が増加する傾向がみられるが、これは、レーザー照射ごとに、ガラス表面が粗くなり、その部位におけるレーザーエネルギー吸収効率が上昇するためと考えられる。したがって、シングルパルス照射条件ではガラス表面状態による影響が大きく、固体試料を定量的にアブレートさせることは、容易ではないと考えられる。

そこで、マルチパルス照射条件でのアブレート特性を検討することとした。

まず、レーザー出力による発光強度の変動を検討するため、レーザー出力を変化させて、その発光強度を計測した。

図5-6は、本レーザー発振装置の最低出力である0.3J/Pでマルチパルス照射したときの発光強度の時間的变化を示したものである。発光シグナルは、複数のピークを有し、溶液試料を分析したときに得られるようなフラットな発光シグナルを得ることはできなかった。

図5-7は、レーザーエネルギーを0.4J/Pに上げて照射したときの発光シグナルを示したものである。発光シグナルは、レーザー照射開始後、急激に上昇し、ピークを示すが、その後、しだいに減少していく傾向が見られた。これは、繰り返しレーザーを照射することによって、クレータが深くなり、焦点距離がずれてくるためと考えられる。

このように、マルチパルス照射したときのアブレート特性が金属試料で得られた基礎データと異なるのは、ガラス試料の場合、一定量のエネルギーが与えられると、金属試料に比べてアブレートされ易く、クレータが急激に深くなるためと考えられる。

ガラス試料では、金属試料に比べて熱伝導度が低いこと及び比較的到低沸点の元素を多量に含有するため、エネルギー吸収効率が高まれば、固体表面からエアロゾルをより効率

的にアブレートすることができる。

図5-8にマルチパルス照射で生成したクレータの断面を表面粗さ測定器で計測したものである。0.4J/P(パルス幅 1.0ms)と比較的小さなレーザーエネルギーで照射したにもかかわらず、照射で生成したクレータは金属試料の場合(図4-5参照)と比べてかなり深く(0.5mm程度)えぐられていることから推測される。

図5-9は、マルチパルス照射で、繰り返し速度を速くして照射したときの発光シグナルの一例を示したものである。発光シグナルはシングルピークであり、この照射条件での分析値の変動係数は、約5~10%であった。これは、金属試料を用いた試験で得られた値とほぼ同等であった。

(2) ガラスの表面状態による影響

ガラスの表面状態(粗さ)によるアブレート量の変動を把握するため、表面状態の異なる同一試料を用いて、その発光強度の変動を比較検討した。

図5-10-1~2は、同一のガラス標準試料の表及び裏の面(表の面及び裏の面の平均表面粗さは各々 0.025 μm , 0.699 μm)を連続パルス条件で照射し、その時のナトリウムの発光シグナルを測定したものである。その結果、裏の面の場合、発光シグナルが表れるまでに時間がかかるものの、明確なシグナルを検知することができた。

これに対し、表の面を照射した場合、シグナルを検知することはできず、また、ガラス試料表面にもレーザー照射によるクレータは生成していないことから試料は、全くアブレートされていないことが分かった。^{*9}

この原因は、滑らかに研磨されたガラス試料では、照射されたレーザー光がガラス表面で反射されること及びガラス試料中を透過することによって、レーザーエネルギーが分散され、照射部位のレーザーエネルギー吸収効率が著しく低下するためと考えられる。このため、試料表面の温度が成分元素の沸点まで到達できず、アブレートは生じないと推定できる。

*9 透明でかつ光学研磨したガラス試料等をアブレートさせる場合には、パルス幅を非常に短くしたレーザー発振形式(Qスイッチモード:パルス幅が μs 程度)を用いる必要がある。

(3) ガラスの成分組成による影響

ガラス固化体試料を分析する場合には、ガラス試料の成分組成の変化によって、レーザーエネルギー吸収効率が変動し、エアロゾル発生量に影響を与えられられる。

そこで、ガラスの成分組成による発光強度の変動を調べるため、ガラス組成の異なる試

料（STD-1～9）を一定条件でレーザー照射し、その発光強度を測定し、比較検討した。表5-3は、STD-1～5のガラス標準試料中のクロムを測定した結果を示したものである。これらの標準試料は、ガラス主成分の含有率のみを変化させたもので、廃棄物成分であるクロム量は一定である。これらの試料を測定した結果、若干のばらつきは見られるが、ほぼ同一の値を示すことが分かった。

これに対し、表5-4は、STD-3及びSTD-6～9のガラス標準試料中のナトリウムを測定した結果を示したものである。これらの標準試料は、ガラスの廃棄物成分の含有率のみを変化させたもので、ガラス主成分であるナトリウムの含有率は一定である。これらの試料を測定した結果、その発光強度には、著しい差が生じていることが分かった。

この原因は、ガラス組成中の廃棄物成分が変化することによって、レーザー光の反射率及び透過率に大きな差が生じ、アブレートされるエアロゾル量が変動するためと推定される。

(4) ガラス試料の成分分析

ガラス試料をアブレートさせる場合、ガラス表面の状態によって、発光強度が著しく変動する傾向がある。この原因は、ガラス試料が、金属試料よりもレーザー光の透過性が高く、また表面の粗さによってそのエネルギー吸収効率が著しく変動するためと考えられる。したがって、レーザー照射によってアブレートされるエアロゾル量を定量化することが本分析法を確立させる課題となる。そこで、その定量法の検討及びそれをを用いた定量性確認試験を行った。

(a) ガラス試料中のナトリウム分析

模擬ガラス固化体試料（STD-1～5）の主要含有成分であるナトリウムについて、レーザー照射条件及びデータ処理法の検討を行った。

① シングルパルス

シングルパルスで照射した場合、その分析値は大きく変動することは確認したが、繰り返しレーザー照射を行った場合の発光強度を変化を測定・調査した。図5-11は各模擬ガラス固化体試料（STD-2～5）について、それぞれの発光強度の変化をプロットしたものである。いずれも照射回数が増加するとともに、発光強度が増加しているが、標準試料毎に発光強度がある一定の値に収束する傾向がみられた。^{*10}

この原因は、繰り返し照射することで、表面の状態が徐々に粗くなり、レーザー光の透過率及び反射率が低下し、照射部位に与えられる単位あたりのエネルギーが増加するためと考えられる。また、発光シグナルが一定の強度で収束する領域では、ガラス表面が粗くなることで、レーザー光の透過率及び反射率が低くなり、ほとんどのレーザー

エネルギーが熱エネルギーに定量的に変換されるためと考えられる。

そこで、図5-11に示すように、外挿法によって、各試料の発光強度が収束する値を求め、この発光強度を基準にとり、ナトリウムの検量線を作成した。その結果、図5-12に示すように非常に良好な検量線を得ることができた。(検量線の相関係数は0.996)

*10 本ガラス標準試料の表面は平坦に加工されているものである。したがって、表面加工をしていないガラスと比較すると最初のレーザ照射によってアブレートされるエアロゾル量は明らかに少なくなる。

② マルチパルス

(1)節で検討したように、ガラス試料を分析する場合、繰り返し速度を速くしたマルチパルス条件で照射したほうが、良好な分析精度が得られている。したがって、マルチパルス照射条件でガラス標準試料(STD-1~5)の分析を行った。

図5-13は、マルチパルス(繰り返し速度1パルス/S)で照射したときの各ガラス標準試料の発光シグナルを示したものであるが、明らかにナトリウム含有率による発光強度の相違が見られる。

そこで、繰り返し速度を速くしたマルチパルス照射条件でガラス標準試料中のナトリウムを測定し、検量線を作成した結果を図5-14に示した。その結果、若干のばらつきはあるものの発光強度とナトリウム含有率に相関があることが確認され、その相関係数は、0.992であった。

これらの結果より、マルチパルス方式でレーザ照射した場合、ガラス試料を定量的に分析することが可能であり、今後、ホットセル内におけるガラス固化体中のナトリウム分析にも十分適用できる可能性を見出した。

(b) ガラス試料中のチタン分析

ガラス標準試料(STD-1, 2, 4)を用いてチタンの検量線を作成した結果を図5-15に示した。レーザ照射条件は、前項で検討したマルチパルス条件とした。

若干のばらつきはあるものの、発光強度とチタンの含有率との間に相関があることが確認された。なお、検量線の相関係数は、0.959であった。

(c) ガラス試料中のクロム分析

ガラス標準試料(STD-3及びSTD-6~9)を用いてクロムの検量線を作成した結果を図5-16に示したが、発光強度とクロム含有率の間に相関は見られなかった。こ

これは、アブレートされるエアロゾル量の変動によるものと考えられ、目視による観察においても、アブレート時に発生する火花の大きさに相異が確認された。

この原因は、ガラス組成中の廃棄物成分の変動により、レーザー光の反射率及び透過率に大きな差が生じたためと推定される。

したがって、ガラス標準試料（STD-3及びSTD-6～9）のアブレート量の差を修正するために、ナトリウムを内部基準元素とした補正を試みた。

(3)節で検討したように、ガラス標準試料（STD-3及びSTD-6～9）のナトリウムを測定した結果は、表5-4に示すように、ナトリウム含有量が一定であるにもかかわらず、発光強度に大きな相違が見られる。そこで、STD-3のナトリウムの発光強度を基準とし、その他の試料の相対的な発光強度を算出し、その値を乗じることでアブレートされた量を補正することとした。

図5-17は、図5-16で得られたクロムの発光強度にナトリウムの発光強度から求めた補正係数を乗じた値を示したものである。

かなりばらつきはあるものの、図5-16に比べると相関性を見いだすことができる。本検討では、ガラス標準試料中のクロム及びナトリウムを別々に分析した値を用いて補正しているが、両元素を同時分析した結果から補正すれば、もっと良好な検量線が得られると考える。

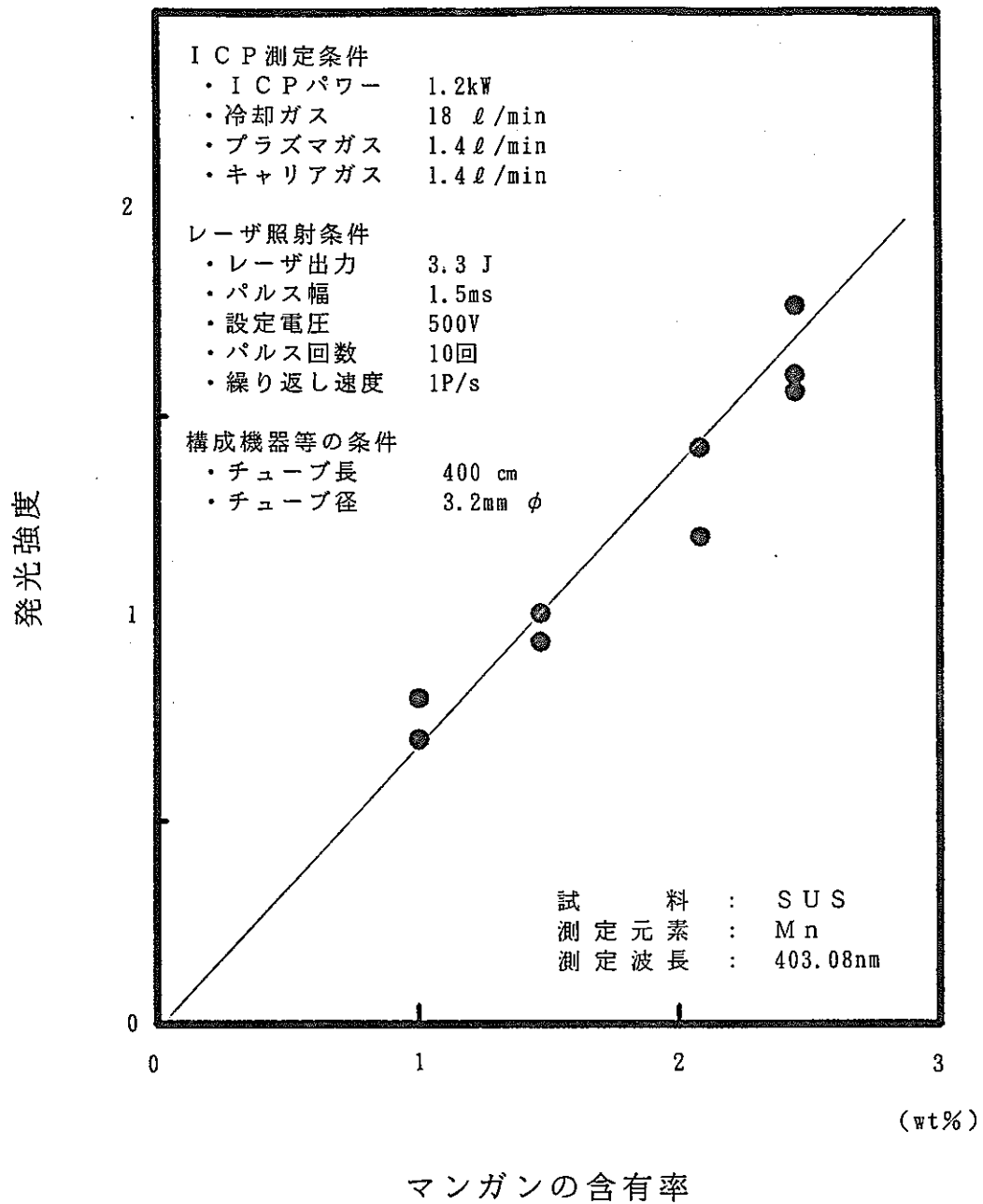


図 5 - 1 ステンレス標準試料を用いたマンガンの検量線

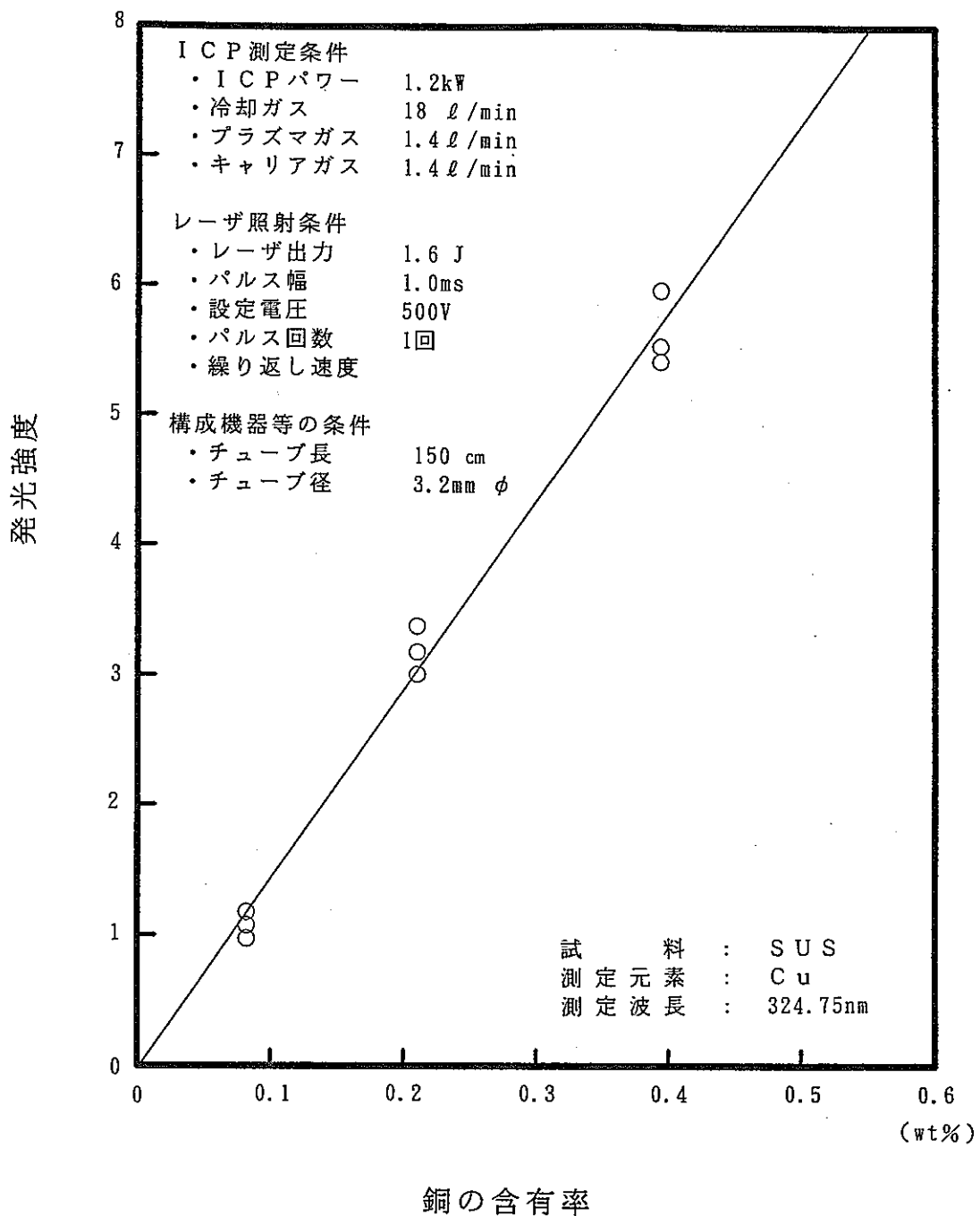


図 5 - 2 ステンレス標準試料を用いた銅の検量線

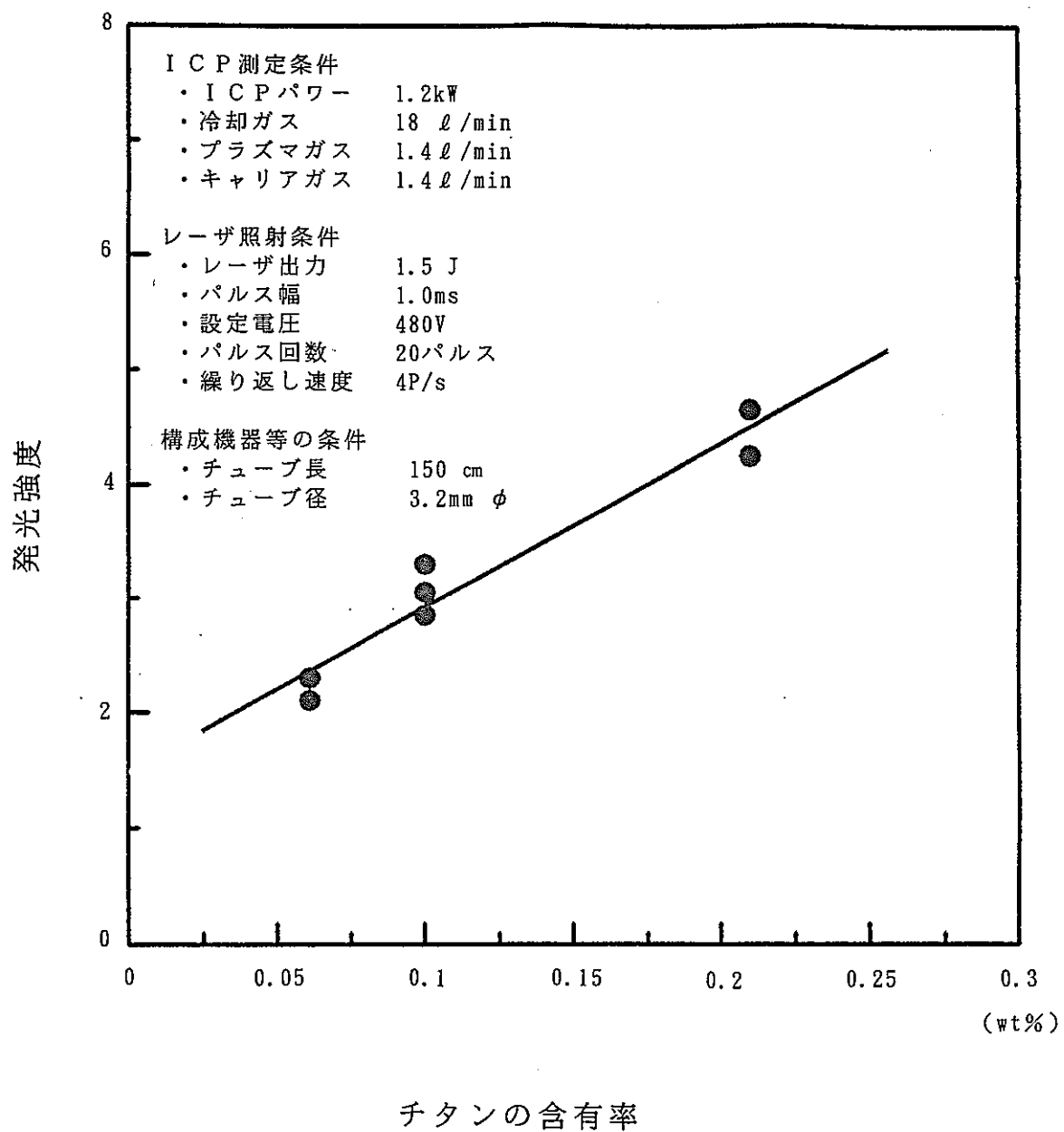


図 5 - 3 ステンレス標準試料を用いたチタンの検量線

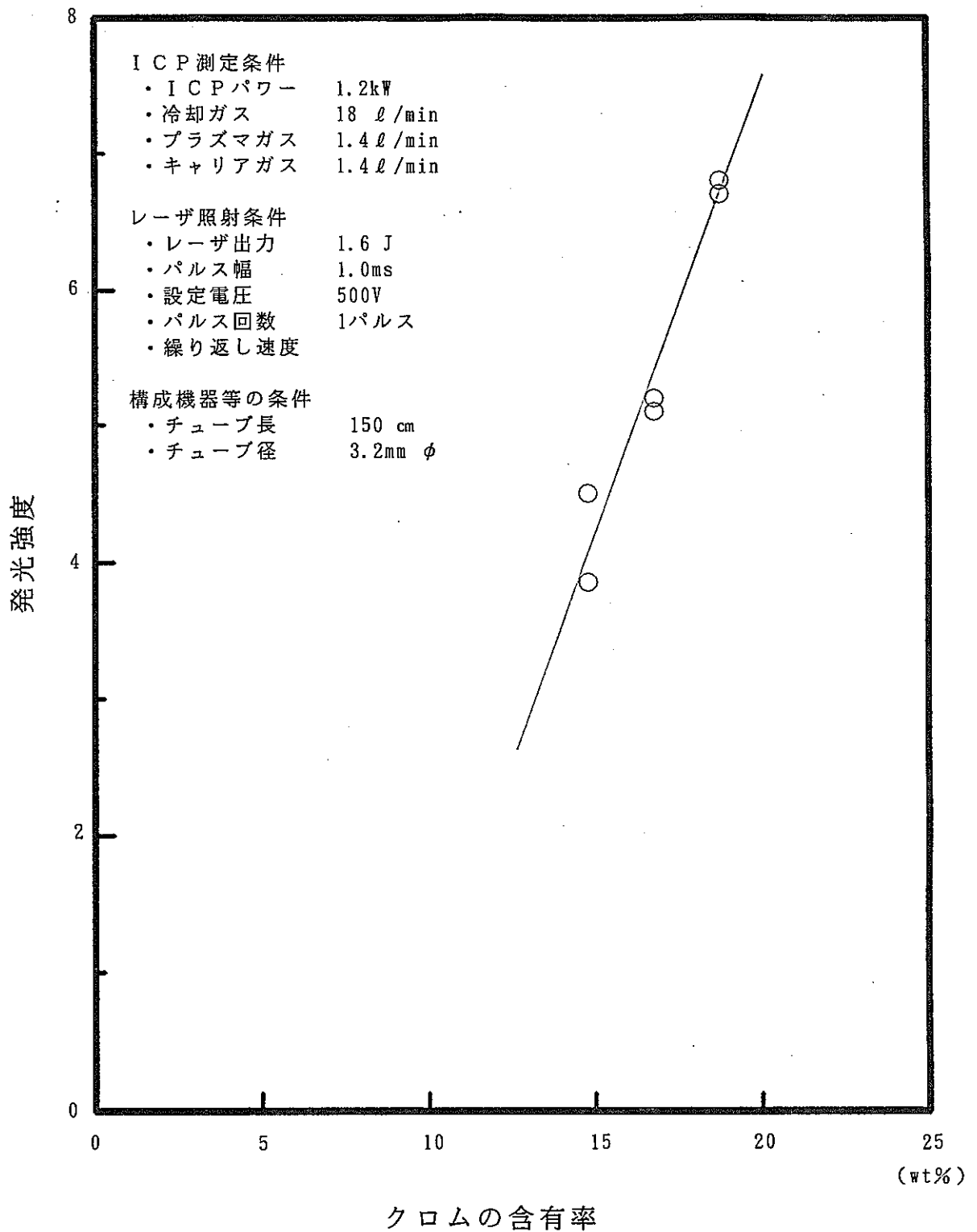


図 5 - 4 ステンレス標準試料を用いたクロムの検量線

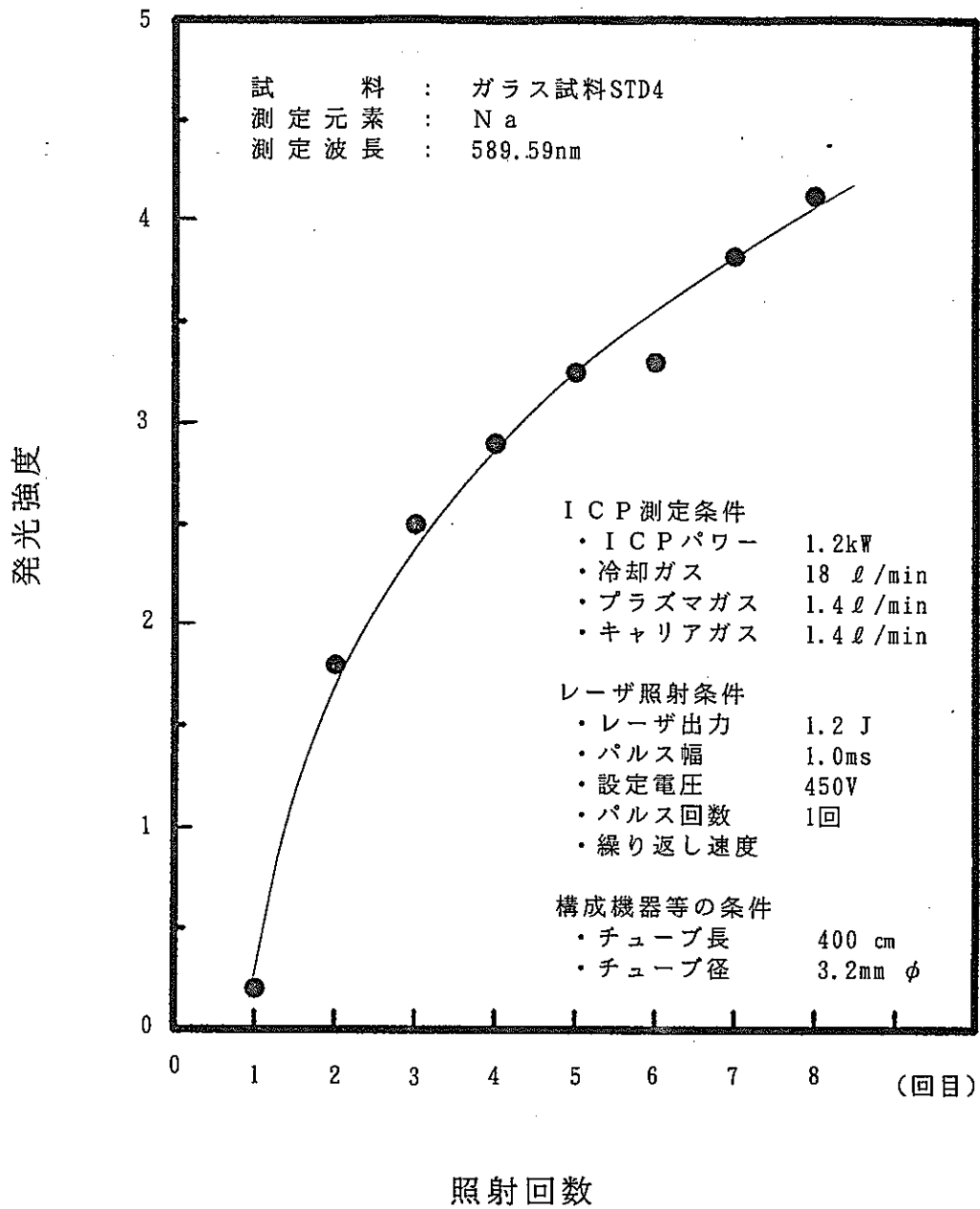


図 5 - 5 照射回数による発光強度の変化
 (ガラス試料のナトリウム)

発光強度

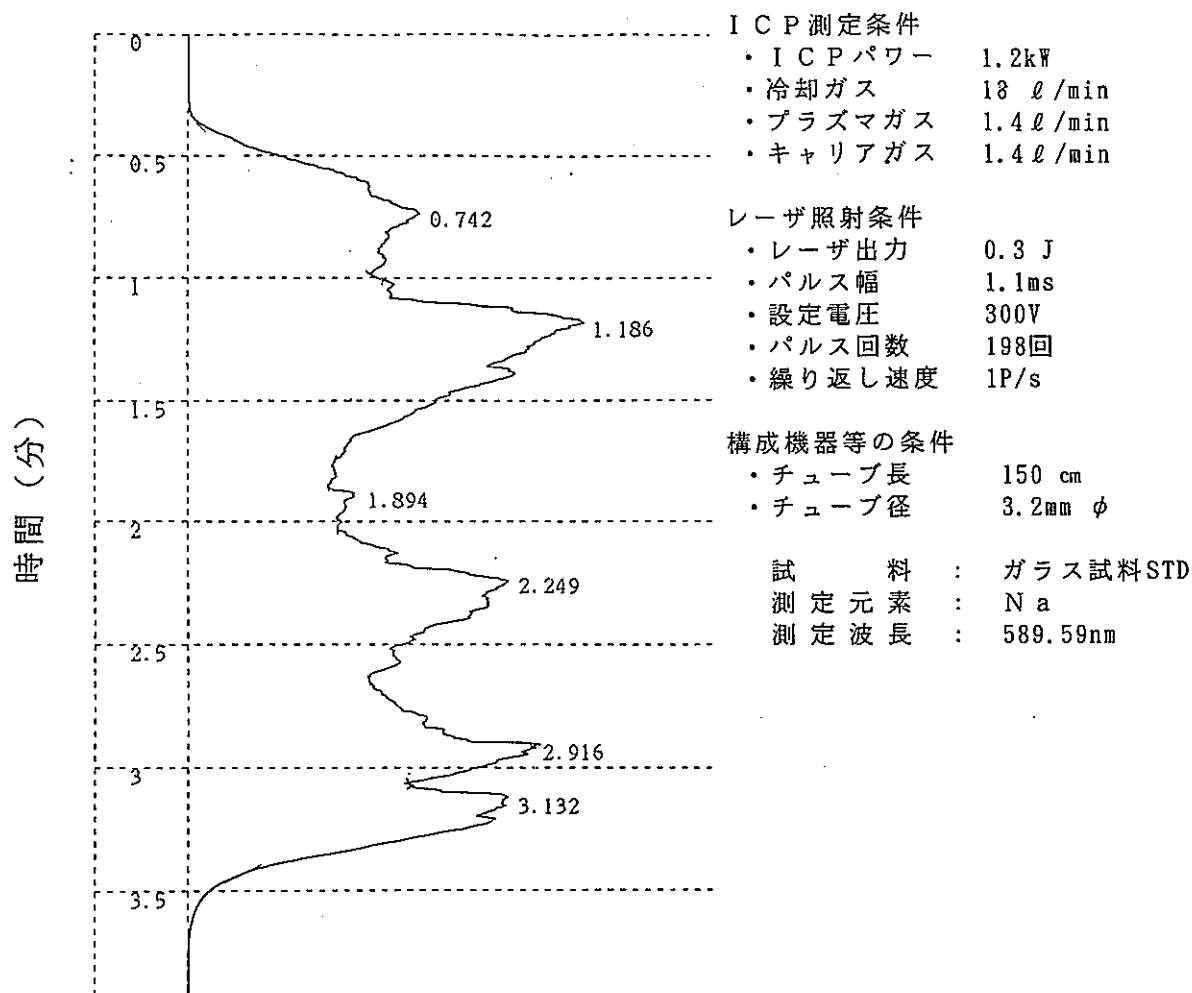
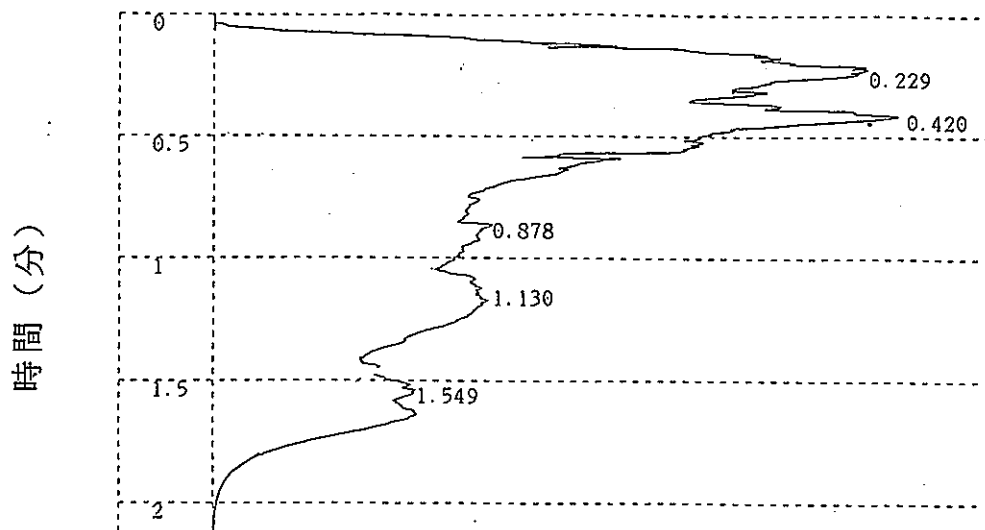


図 5 - 6 マルチパルス照射時の発光シグナル (0.3J/P)

(ガラス標準試料中のナトリウム分析)

発光強度



ICP測定条件

- ・ ICPパワー 1.2kW
- ・ 冷却ガス 18 ℓ/min
- ・ プラズマガス 1.4 ℓ/min
- ・ キャリアガス 1.4 ℓ/min

構成機器等の条件

- ・ チューブ長 150 cm
- ・ チューブ径 3.2mm φ

レーザー照射条件

- ・ レーザ出力 0.4 J
- ・ パルス幅 2.0ms
- ・ 設定電圧 250V
- ・ パルス回数 99回
- ・ 繰り返し速度 1P/s

- 試料 : ガラス試料STD
- 測定元素 : Na
- 測定波長 : 589.59nm

図 5 - 7 マルチパルス照射時の発光シグナル (0.4J/P)

(ガラス標準試料中のナトリウム分析)

V	100	
H	100	
L	1.50mm	レーザー照射条件
Filter	N Phase type	・レーザー出力 0.4J
CUTOFF	$\lambda c0.8mm$	・パルス幅 1.0ms
Stylus	2 μm	・設定電圧 320V
Drive speed	0.1mm/s	・パルス回数 20パルス
Ra	33.31 μm	・繰り返し速度 5P/s
Rmax	280.3 μm	

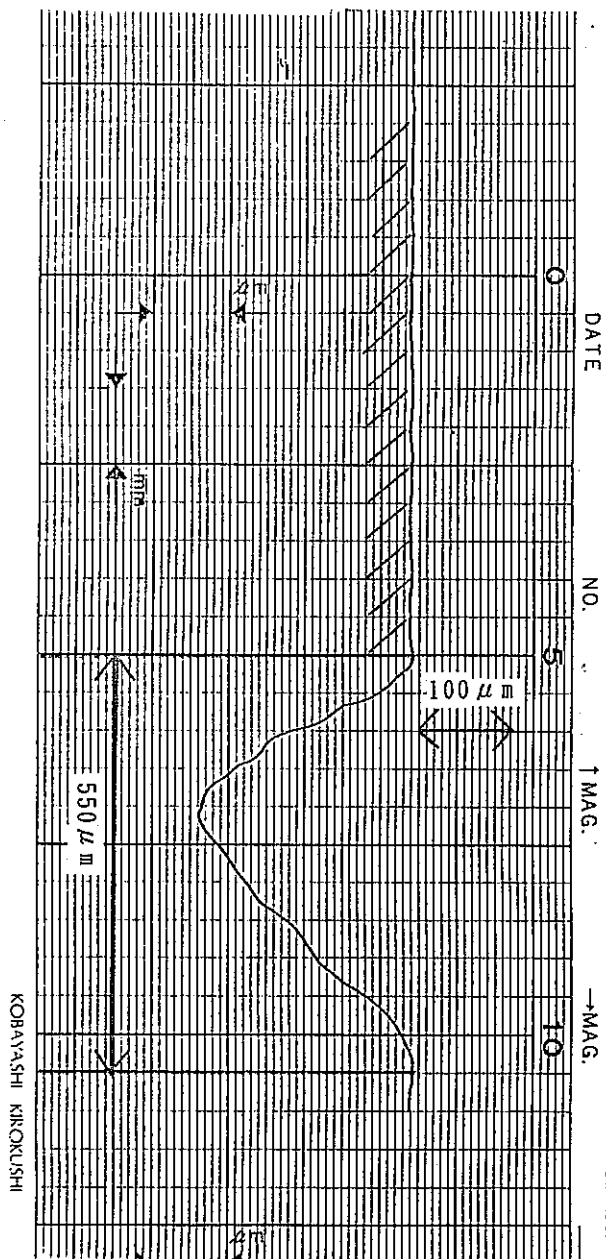
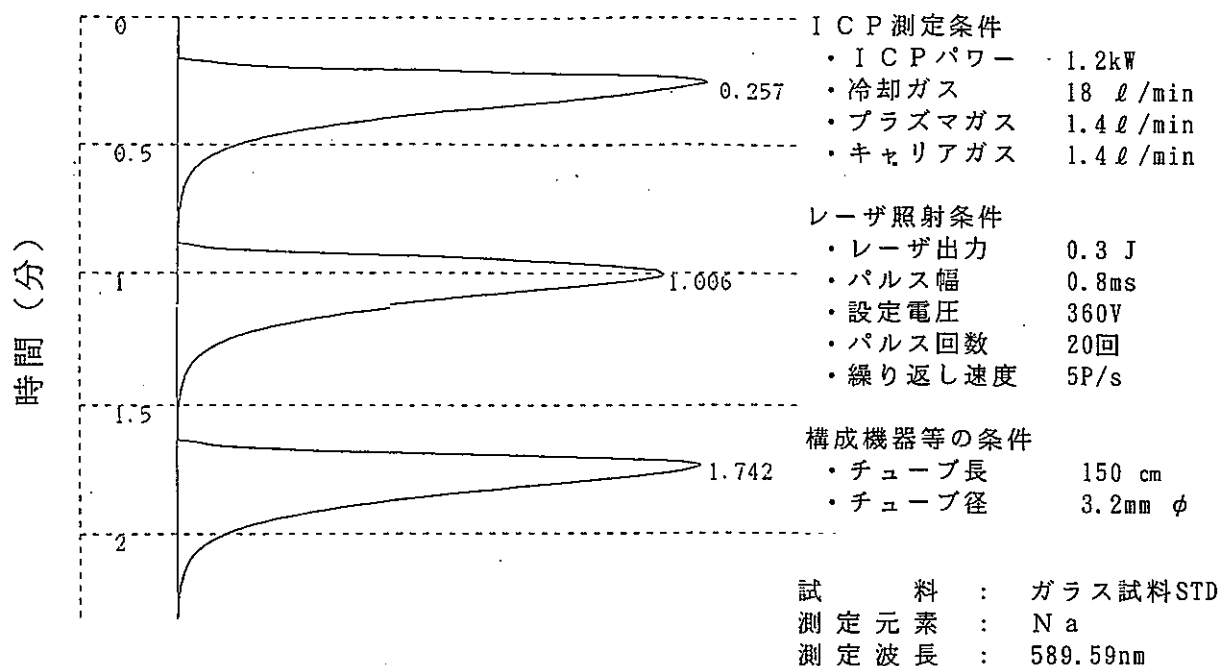


図 5 - 8 クレータの形状
(ガラス試料)

発光強度



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC
1	1	0.257	186410	16953			
	2	1.006	180078	15576			
	3	1.742	183704	16712			
TOTAL			550191	49241			0

図 5 - 9 マルチパルス照射時の発光シグナル

(繰り返し速度を5P/sとした場合 : パルス回数20回)

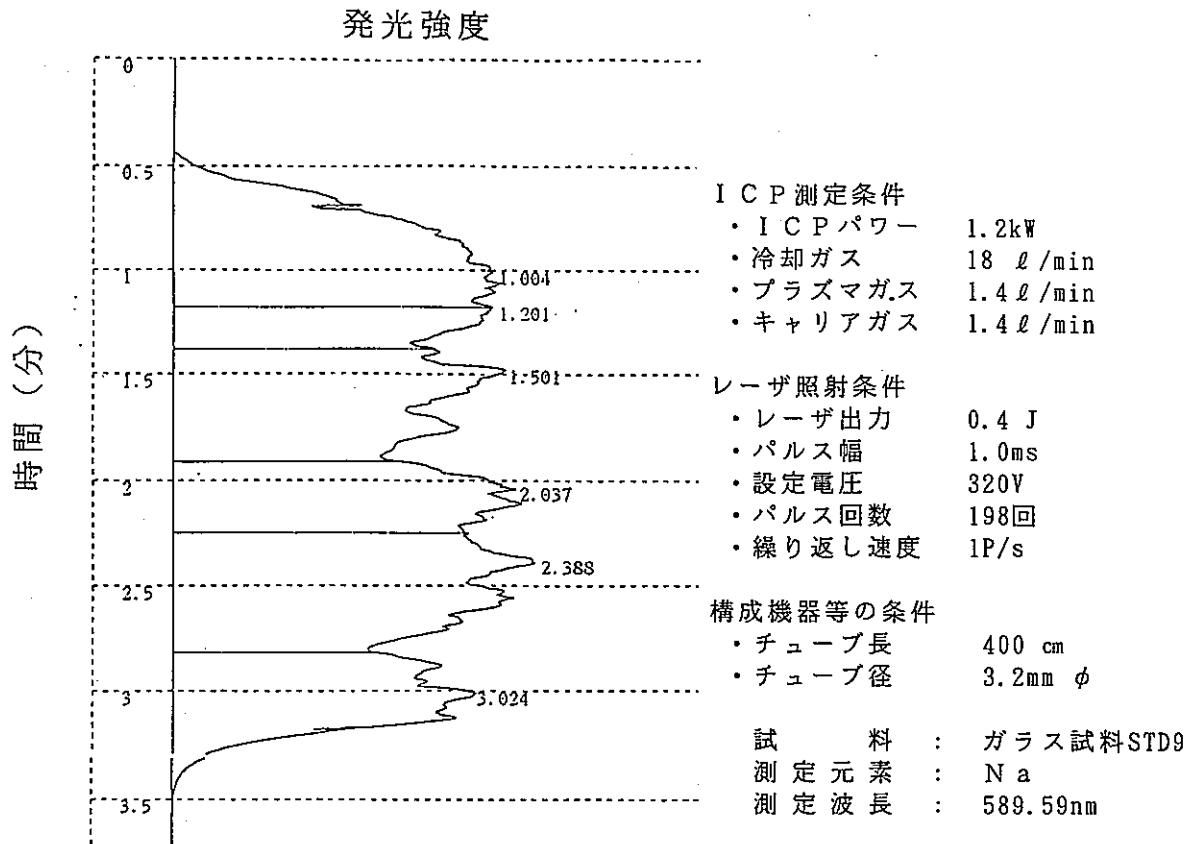


図 5 - 10 - 1 ガラス試料の裏面を照射したときの発光シグナル

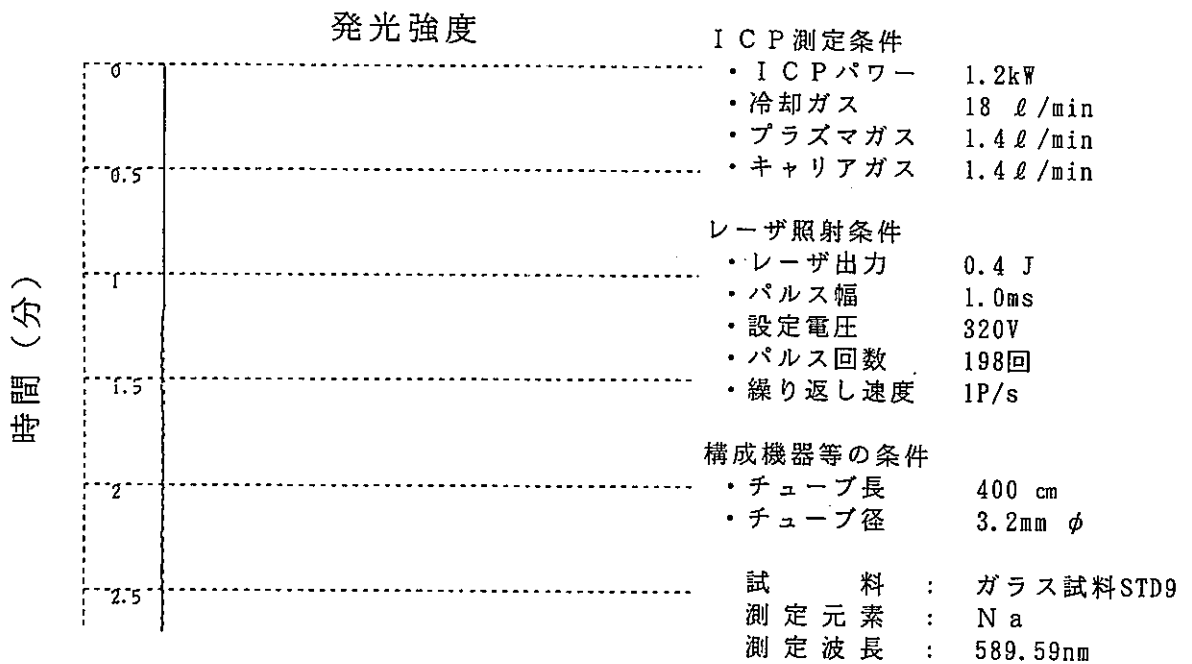


図 5 - 10 - 2 ガラス試料の表の面を照射したときの発光シグナル

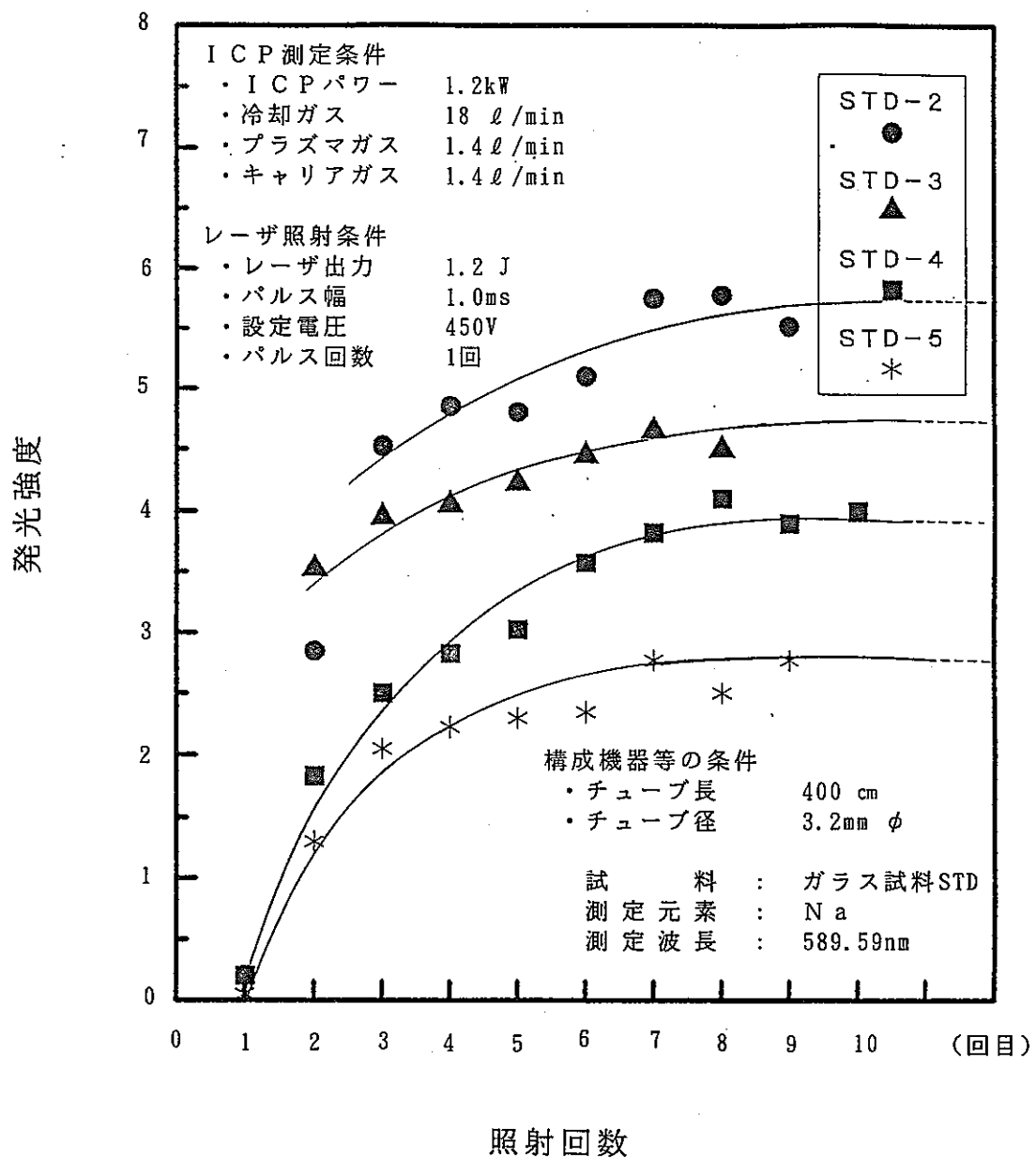


図 5 - 11 照射回数による発光強度の変化

注) 同一ポイントを繰り返しシングルパルスで照射したもの

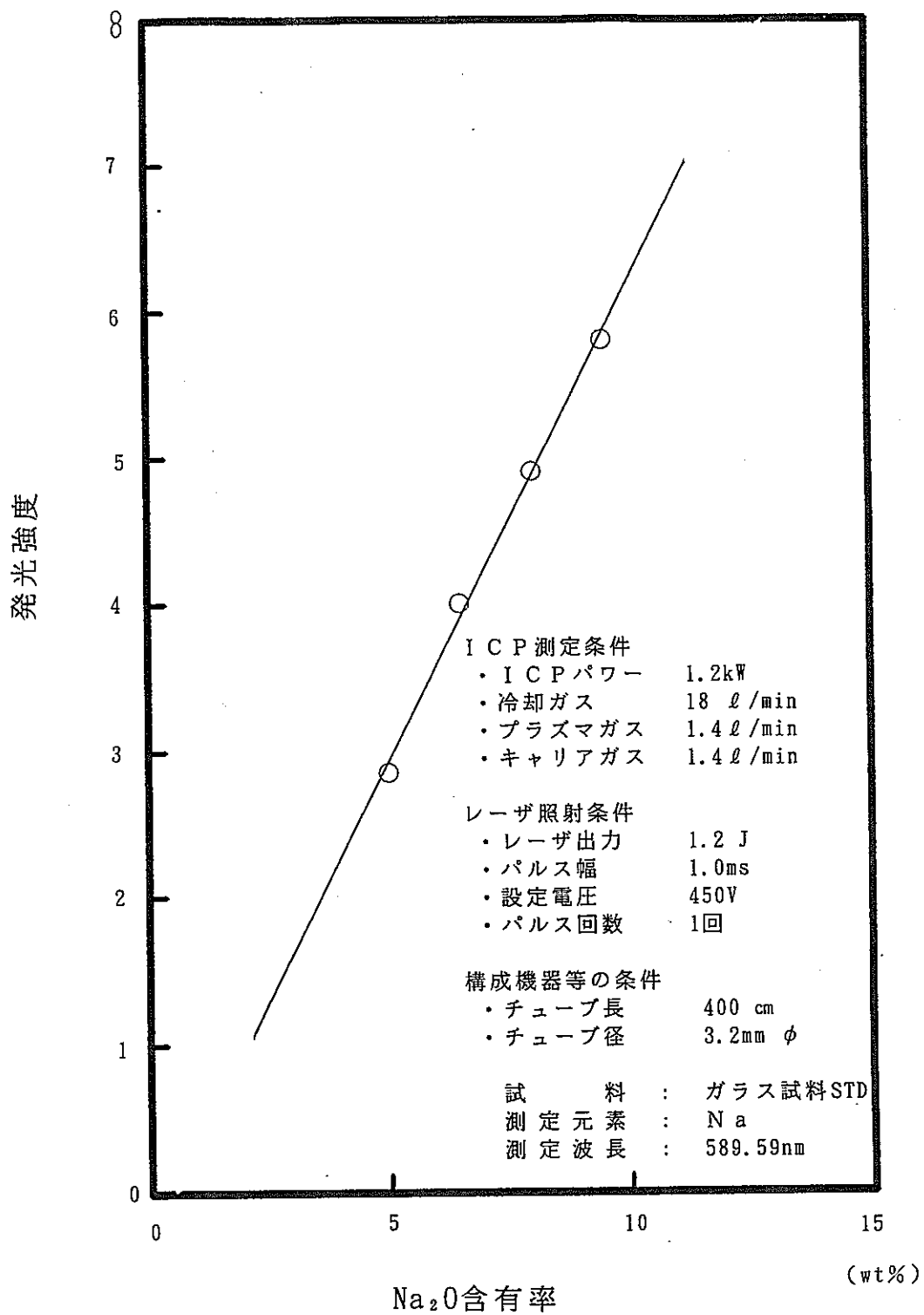
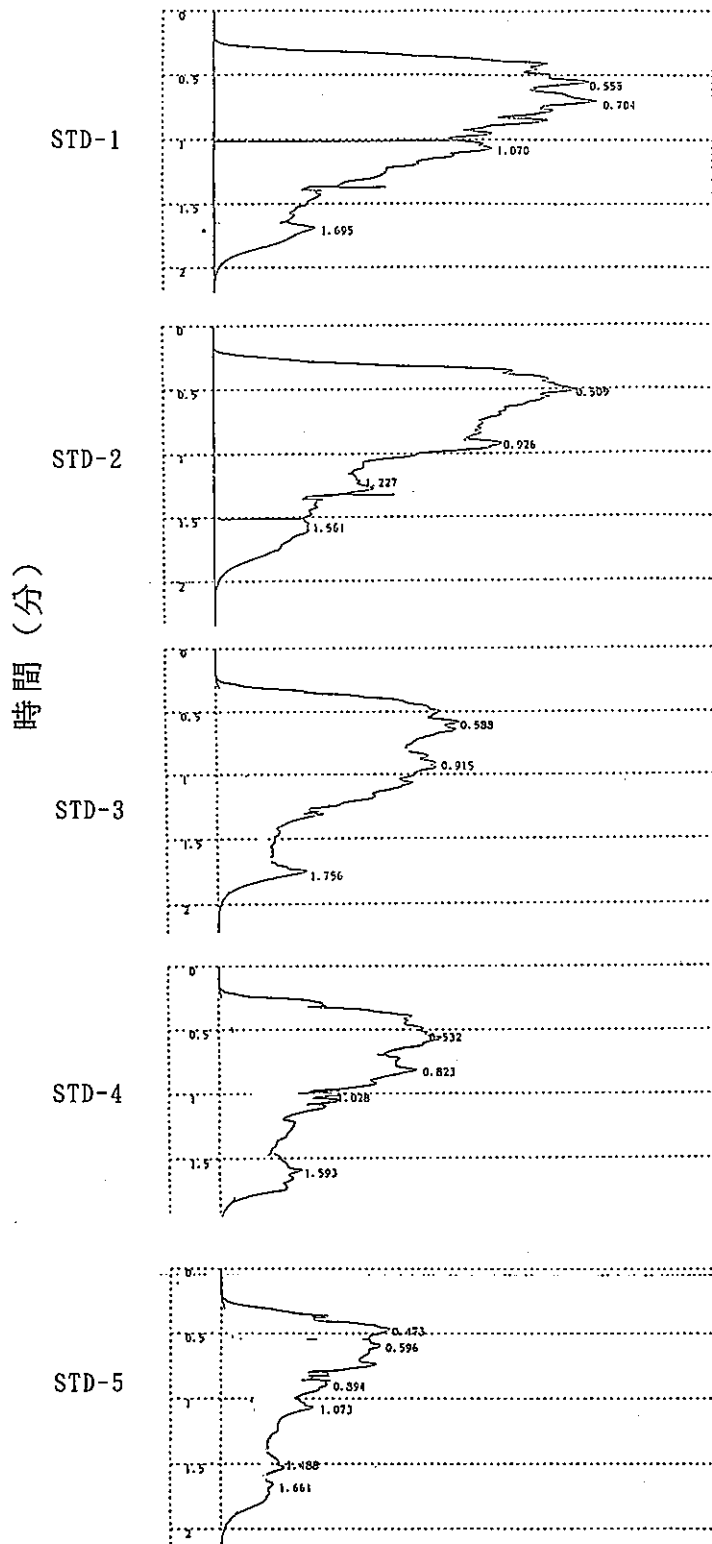


図 5 - 12 ガラス標準試料を用いたナトリウムの検量線

発光強度



ICP測定条件

- ・ ICPパワー 1.2kW
- ・ 冷却ガス 18 ℓ/min
- ・ プラズマガス 1.4 ℓ/min
- ・ キャリアガス 1.4 ℓ/min

レーザー照射条件

- ・ レーザ出力 0.4 J
- ・ パルス幅 1.0ms
- ・ 設定電圧 360V
- ・ パルス回数 99回

構成機器等の条件

- ・ チューブ長 400 cm
- ・ チューブ径 3.2mm φ

試料 : ガラス試料STD
 測定元素 : Na
 測定波長 : 589.59nm

図 5 - 13 ガラス標準試料中のナトリウム発光シグナル

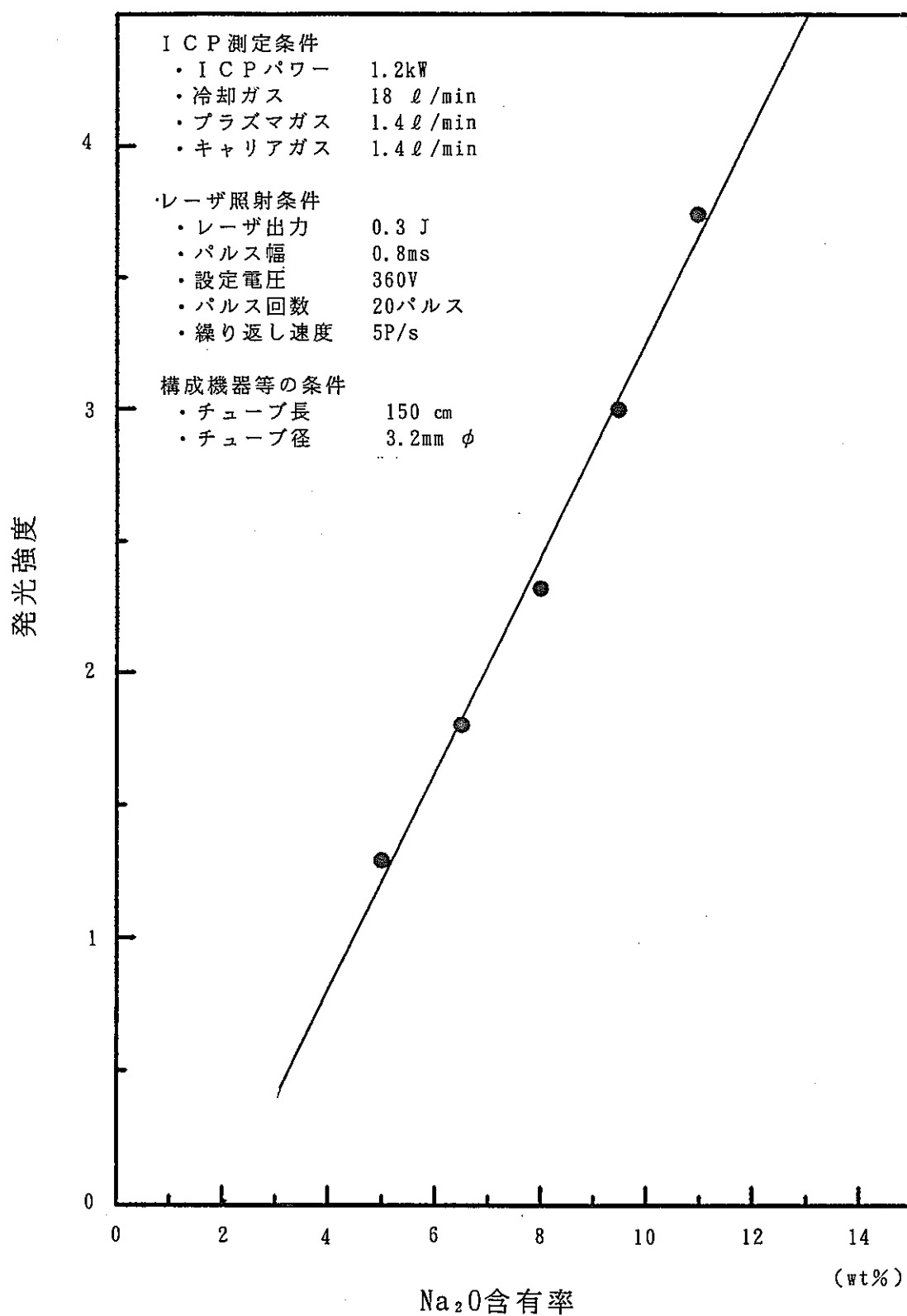


図 5 - 14 ガラス試料を用いたナトリウムの検量線

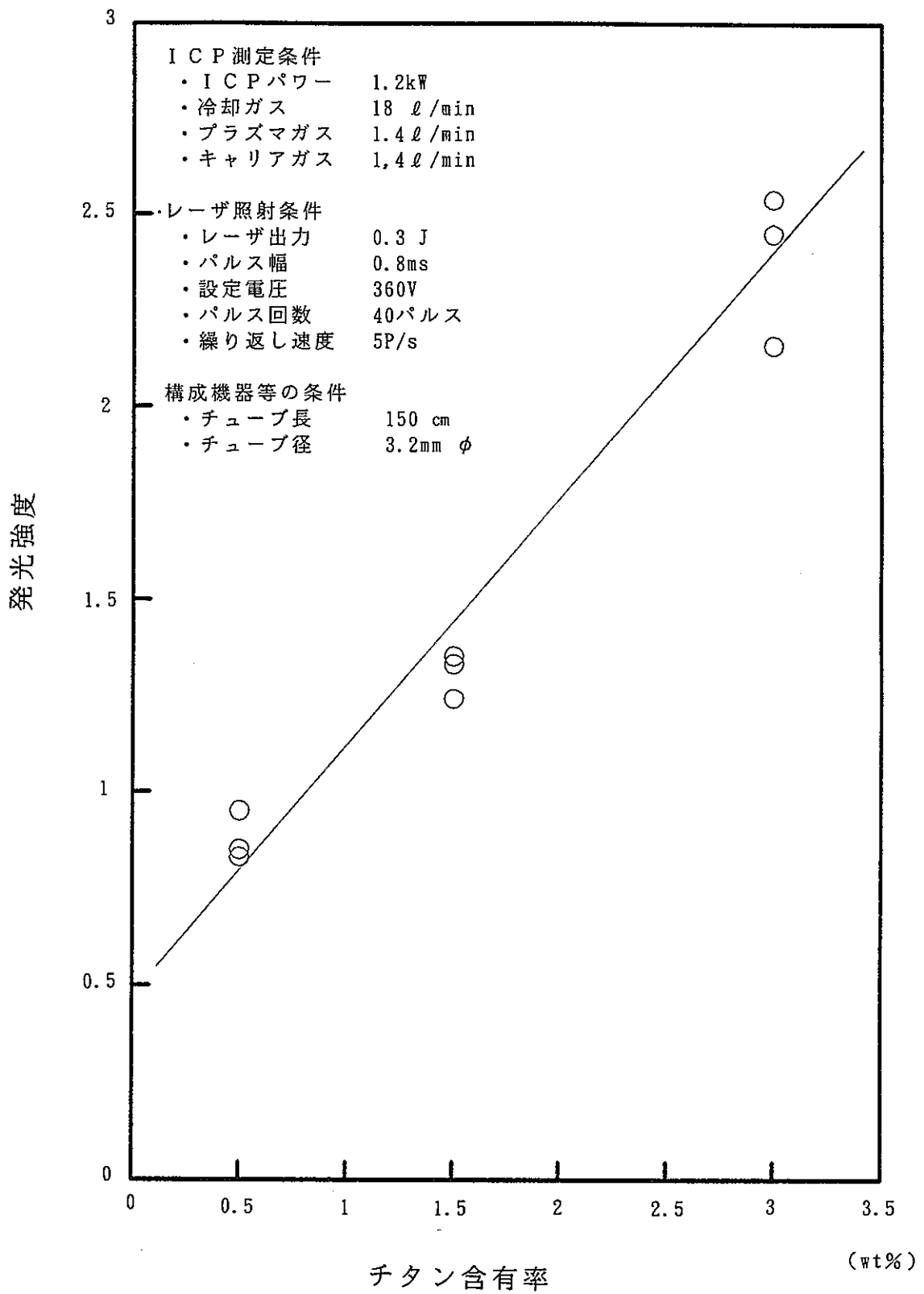


図 5 - 15 ガラス標準試料を用いたチタンの検量線

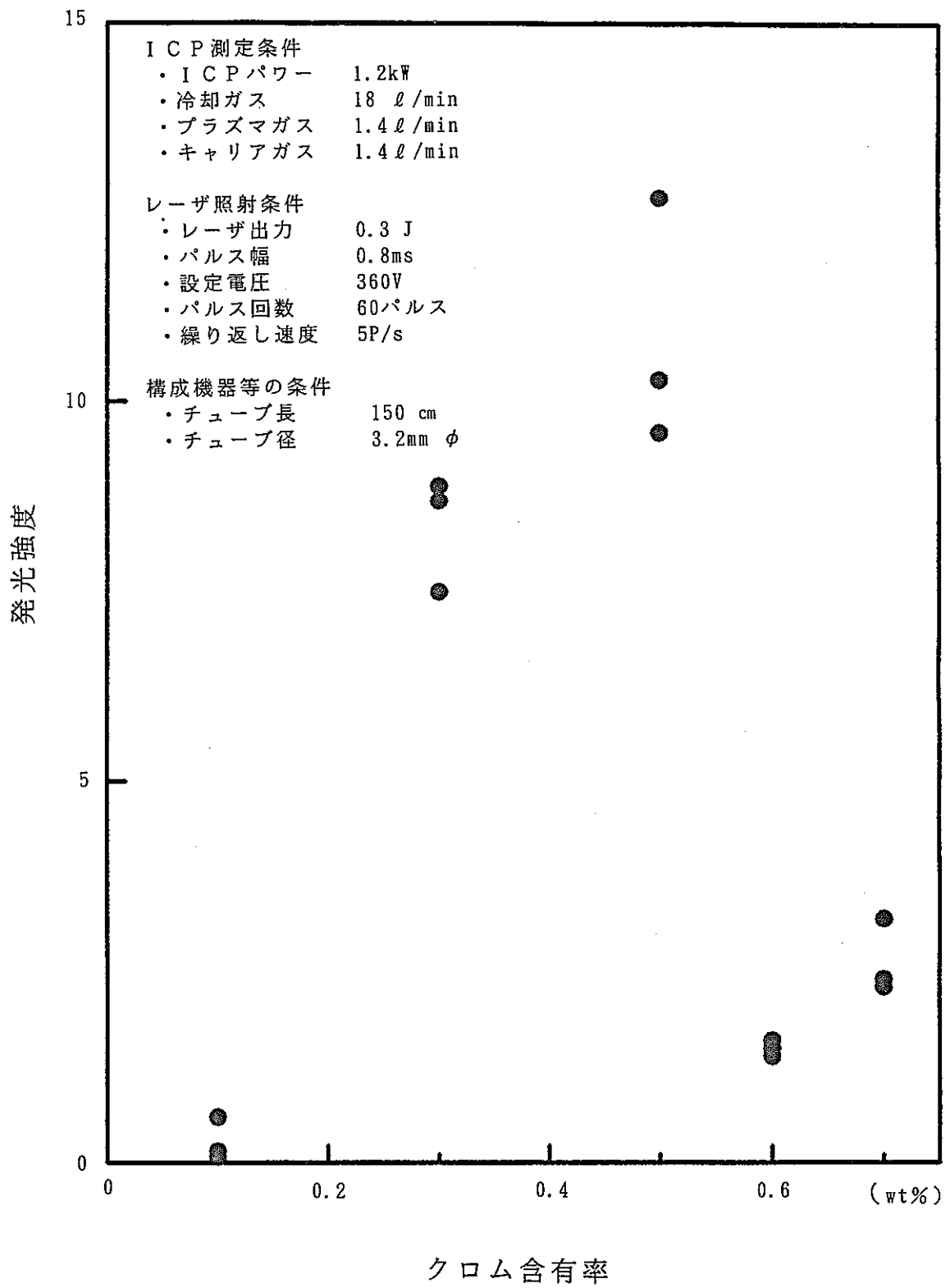


図 5 - 16 ガラス標準試料を用いたクロムの検量線

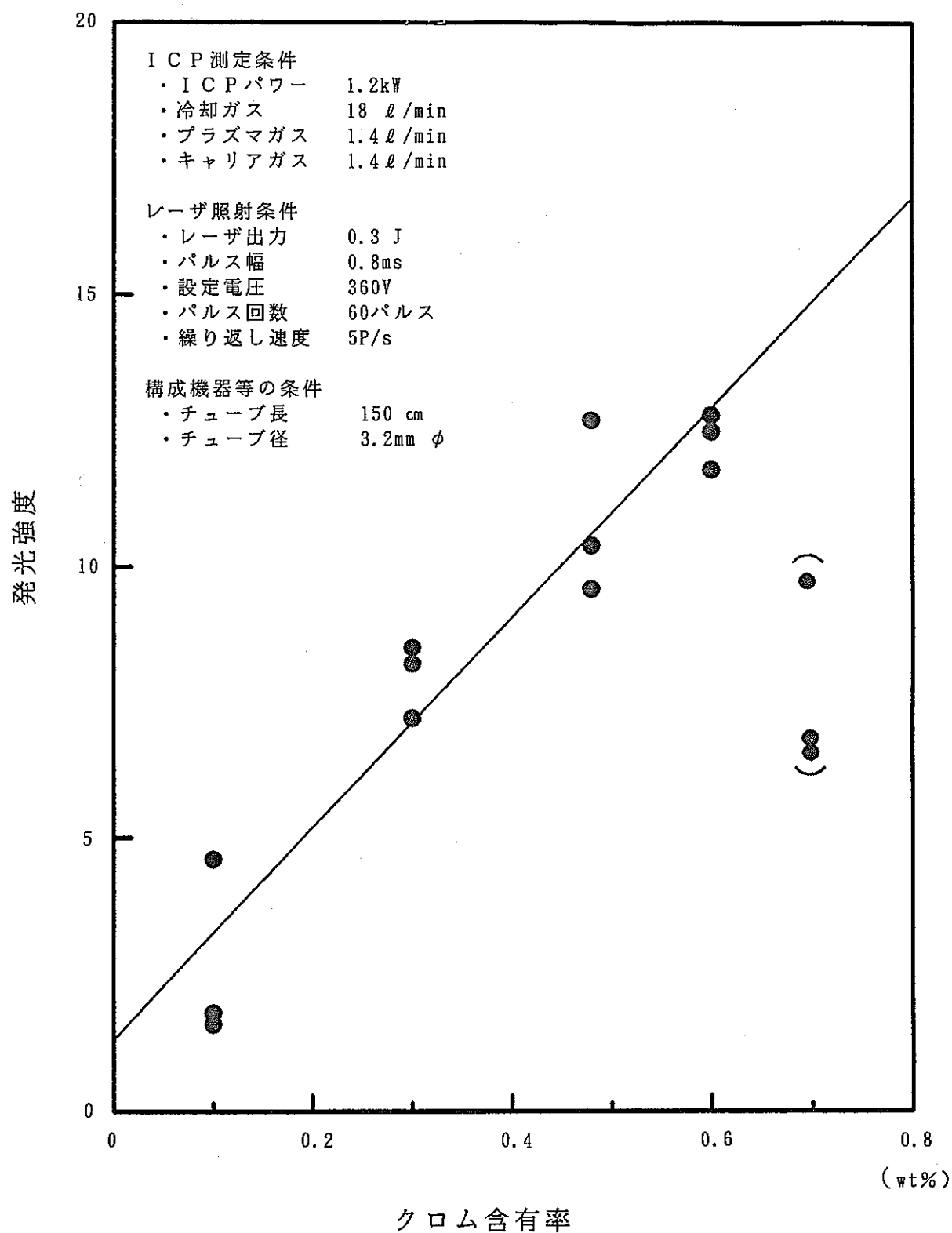


図 5 - 17 ガラス標準試料を用いたクロムの検量線 (補正後)

表 5 — 1 ステンレス標準試料成分組成

含有成分	ステンレス標準試料 (wt %)			
	SS-1	SS-2	SS-3	SS-4
C	0.041	0.053	0.011	0.049
Si	0.036	0.49	1.05	1.49
Mn	1.00	1.47	2.09	2.45
P	0.028	0.029	0.030	0.026
S	0.010	0.009	0.015	0.009
Cu	0.001	0.082	0.210	0.892
Ni	9.04	11.05	13.37	15.17
Cr	14.91	16.82	19.88	19.89
Mo	3.89	2.85	2.09	1.05
V	0.001	0.055	0.114	0.303
Co	0.007	0.052	0.207	0.208
Ti	0.003	0.061	0.100	0.240
Al	0.002	0.035	0.037	0.118
As	0.009	0.008	0.007	0.007
Nb	<0.002	0.025	0.052	0.019
B	0.0022	0.0022	0.0031	0.0029
N	0.0041	0.0046	0.0122	0.0051

表 5 - 2 ガラス標準試料成分組成

[Wt%]

		STD-1	STD-2	STD-3	STD-4	STD-5	STD-6	STD-7	STD-8	STD-9
ガラス成分	SiO ₂	35.00	39.00	43.00	45.50	50.00	43.00	左 に 同 じ	左 に 同 じ	左 に 同 じ
	Al ₂ O ₃	5.00	4.20	3.40	2.70	2.00	3.40			
	B ₂ O ₃	12.90	12.00	14.00	12.30	11.40	14.00			
	Na ₂ O	11.00	9.50	8.00	6.50	5.00	8.00			
	Li ₂ O	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	3.00			
	K ₂ O	3.00	2.50	2.00	1.50	1.00	2.00			
	CaO	3.00	2.00	2.00	1.50	1.00	2.00			
	ZnO	3.00	2.50	2.00	0	1.00	2.00			
	TiO ₂	0.50	3.00	0	1.50	0	0			
	P ₂ O ₅	0	0.20	0	0.40	1.00	0			
	SnO ₂	3.00	0.50	0	1.50	0	0			
小計	77.40	77.40	77.40	77.40	77.40	77.40	77.40	77.40	77.40	
廃棄物成分	Fe ₂ O ₃	8.55	左 に 同 じ	左 に 同 じ	左 に 同 じ	左 に 同 じ	5.00	4.00	10.00	6.00
	NiO	0.77					1.10	0.90	0.60	0.30
	Cr ₂ O ₃	0.47					0.70	0.60	0.30	0.10
	CoO	0.12					0.20	0.16	0.08	0.05
	ZrO ₂	2.08					1.00	2.50	1.50	3.00
	Rb ₂ O	0.16					0.20	0.18	0.12	0.08
	Cs ₂ O	1.06					1.60	1.30	0.80	0.50
	SrO	0.43					0.60	0.50	0.30	0.20
	BaO	0.27					1.00	0.80	0.55	0.40
	MoO ₃	2.06					1.00	2.50	1.50	3.00
	TeO ₂	0.70					0.40	0.05	0.20	0.10
	MnO ₂	0.30					0.40	0.35	0.20	0.10
	Y ₂ O ₃	0.26					0.30	0.20	0.10	0.05
	La ₂ O ₃	0.60					1.50	1.00	0.10	0.30
	Pr ₂ O ₃	0.59					0.80	0.70	0.40	0.25
	Nd ₂ O ₃	1.95					3.00	2.50	1.50	1.00
	Sm ₂ O ₃	0.42					0.30	0.50	0.20	0.05
	Eu ₂ O ₃	0.07					0.10	0.08	0.04	0.01
	Gd ₂ O ₃	0.03					2.00	1.20	0.60	0.01
	CeO ₂	1.71					1.40	2.10	0.50	2.50
GeO ₂	0	0	0.48	3.01	4.60					
小計	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	

表 5 - 3 ガラス標準試料中のクロム分析
(クロムの含有率はいずれも Cr_2O_3 として0.47wt%)

	クロムの発光強度				
	STD-1	STD-2	STD-3	STD-4	STD-5
n = 3	117574	111855	97561	100512	127155
	127460	104989	96672	114683	135131
	124974	105583	104613	115288	140654
平均	1.23×10^5	1.07×10^5	0.99×10^5	1.10×10^5	1.34×10^5
変動係数	4.2 %	3.5 %	4.3 %	7.6 %	5.1 %
相対比*	1.00	0.87	0.81	0.89	1.09

* STD-1を基準とした発光強度の相対的な比

表 5 - 4 ガラス標準試料中のナトリウム分析
(ナトリウムの含有率はいずれも Na_2O として8.00wt%)

	ナトリウムの発光強度				
	STD-3	STD-6	STD-7	STD-8	STD-9
n = 3	226819	82563	32121	217957	33752
	228559	96803	33220	257400	27422
	243618	77868	27957	255007	27479
平均	2.33×10^5	0.86×10^5	0.31×10^5	2.43×10^5	0.30×10^5
変動係数	4.0 %	11.4 %	8.9 %	9.1 %	12.3 %
相対比**	1.00	0.37	0.13	1.04	0.13

** STD-3を基準とした発光強度の相対的な比

6. まとめ

レーザアブレーション法をICP発光分光分析装置の試料導入系に用いる分析法を検討し、基礎的知見を得た。また、ステンレス試料中のクロム分析を基準に本分析法の最適条件を把握することができた。

なお、主要な成果について以下に示す。

- (1) ステンレス試料中のクロム分析では、1 J程度のレーザ出力（パルス幅1.0ms）・1パルス照射で、定量的にアブレートすることができ、発光シグナルを測定することができた。また、パルス幅を小さくした場合、より効率的に固体試料をアブレートさせることができた。
- (2) 発光強度は、レーザ出射端の集光レンズの光路長に依存し、焦点距離からずれるに伴い、発光強度は著しく減少した。したがって、定量性を高めるためには、焦点距離を常に一定に保つことが不可欠である。
- (3) 今回製作したLA-ICP発光分光分析装置を用いたステンレス中のクロム分析における最適プラズマ条件は、冷却ガス流量は18 ℓ/min、プラズマガス流量は1.4 ℓ/minキャリアガス流量は1.4 ℓ/minであった。
- (4) 照射セルとICPのトーチを接続する搬送チューブは、短いほど、発光強度は増加する傾向がみられた。また、繰り返し測定において、バックグラウンド上昇が見られないことから、搬送チューブ内に落下・付着したエアロゾルの再浮遊によるメモリー効果は無視できることが分かった。
- (5) ステンレス試料中のクロム分析において、シングルパルス及びマルチパルス条件（～5パルス）での分析値の信頼性は、ほぼ同等であった。しかし、マンガン等の微量含有元素の定量分析においては、シングルパルスで、発光強度を計測することができず、レーザ出力及びパルス回数を上げて、アブレートさせるエアロゾル量を増加させる必要があった。
- (6) ステンレス標準試料中のクロム、マンガン、銅及びチタンの定量分析では、若干のばらつきはあるものの発光強度と各元素の含有量との間に相関があることが確認され、本分析法を用いた金属試料の定性・定量分析の適用性を見通しを得た。（例：マンガンの検量線

の相関係数 0.967)

- (7) 模擬ガラス固化体試料の成分分析では、表面の状態（粗さ）及び成分組成（特に廃棄物成分）によって、その発光強度が著しく変動した。これは、表面の状態によるレーザー光の反射率の変化及び成分組成によるレーザー光の透過率の変化によって、ガラスの照射面のレーザーエネルギー吸収効率（熱エネルギー変換効率）が変動し、エアロゾル発生量に影響するためと考えられる。しかし、レーザー照射条件の選定及び基準物質による補正を行えば、定量できる可能性を見出した。

7. 今後の計画

今回の検討結果より、レーザーアブレーション-ICP発光分光分析法を用いた固体試料の直接分析法の適用性は確認されたが、本法をセル内分析技術として確立するための治具の開発や分析値の信頼性を向上させるための検討が必要である。

今後は、以下の項目について検討していく予定である。

- (1) 多元素の発光シグナルをリアルタイムに計測し、瞬時にデータ処理できるようにレーザーアブレーション-ICP発光分光分析装置を改良し、各元素のアブレーション効率及び蒸発・発光特性を把握する。また、各元素の相対的な発光強度から分析値を補正するデータ解析プログラムを開発する。
- (2) 各元素の検出限界値及び最低アブレート量の関係を把握する。
- (3) 本分析法は、表面の状態に大きく影響されるが、ガラス固化体等について、さらに詳細な検討を行う。
- (4) レーザーアブレーション装置に関し、セル内での遠隔操作性及び保守性を考慮した改良を行う。また、焦点距離合わせや照射セル内の汚れ洗浄等の操作を遠隔で行うための治具を開発する。
- (5) 本分析装置を用いたセル内でのスポット分析や深さ方向への成分分布プロフィール分析等への幅広い展開をはかる。

8. 参考文献

- 1) T. Mochizuki, A. Sakashita, T. Tsuji, H. Iwata, Y. Ishibashi, N. Gunnji,
Selective vaporization in laser ablation solid sampling for ICP-AES and MASS
spectrometry of steels
Anal. Sci., Vol. 7, 479, (1991)
- 2) T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, Y. Ishibashi, N. Gunnji,
Analysis of black inclusions of fused silica by ICP-MASS spectrometry using
laser ablation technique
Anal. Sci., Vol. 7, 763, (1991)
- 3) T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, Y. Ishibashi, N. Gunnji,
Direct analysis of silicon nitride powders by ICP-MASS spectrometry with a
laser ablation technique
Anal. Sci., Vol. 7, 151, (1991)
- 4) Homing Pang, Daniel R. Wiederin, R. S. Houk, Edward S. Yeung
High repetition rate laser ablation for analysis in an ICP with acoustic wave
normalization
Anal. Chem., Vol. 63, 390 (1991)
- 5) James W. Hager
Relative elemental responses for laser ablation-ICP-MASS spectrometry
Anal. Chem., Vol. 61, 1243 (1989)
- 6) 望月 正, 坂下 明子, 岩田 英夫
レーザーサンプリング/誘導結合プラズマ発光分析法による鉄鋼の直接分析
分析化学 Vol. 37, T109 (1988)
- 7) T. Ishizuka, Y. Uwamino
Inductively coupled plasma emission spectrometry of solid samples by laser
ablation
Spectrochimica Acta Vol. 38B, No. 3, 519 (1983)
- 8) R. Wennrich, K. Dittrich
Simultaneous determination of traces in solid samples with laser-AAS
Spectrochimica Acta Vol. 37B, No. 10, 913 (1982)

- 9) M. Thompson, S. Chenery, L. Brett
Calibration studies in laser ablation microprobe-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
- 10) T. Mochizuki, A. Sakashita, T. Akiyosi, H. Iwata,
Direct analysis of steels by inductively coupled plasma emission spectrometry with a Q-switched neodymium : YAG laser
Anal. Sci., Vol. 5, 535, (1989)
- 11) T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, T. Kagaya, T. Shimamura, P. Blair
Laser ablation for direct elemental analysis of solid samples by inductively coupled plasma MASS spectrometry
Anal. Sci., Vol. 4, 403, (1988)
- 12) 望月正, 坂下明子, 瀬野英夫, 岩田英夫
レーザサンプリング/ 誘導結合プラズマ発光分析法による製鋼スラグの迅速分析
分析化学 Vol. 37, 12 (1988)
- 13) M. Thompson, J. E. Goulter, F. Sieper
Laser ablation for the introduction of solid samples into an inductively coupled plasma for atomic-emission spectrometry
Analyst, January, 1981 vol. 106 pp. 32~39
- 14) 望月正, 坂下明子, 郡司直樹, 岩田英夫
レーザアプレション/ 誘導結合プラズマ質量分析法の深さ方向分析への応用
分析化学 Vol. 40, 875 (1991)
- 15) Alan L. Gray
Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry
Analyst, May, 1985 vol. 110 pp. 551
- 16) T. Ishizuka, Y. Uwamino
Atomic emission spectrometry of solid samples with laser vaporization-microwave induced plasma system
Anal. Chem. 1980, vol 52, pp125~129
- 17) N. Imai
Quantitative analysis of original and powdered rocks and mineral inclusion by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry
Analytica Chimica Acta, 1990 vol. 235, pp381~391

- 18) S. J. Jiang, R. S. Houk
Arc nebulization for elemental analysis of conducting solids by inductively coupled plasma mass spectrometry
Anal. Chem. 1986, vol58, pp1739~1743
- 19) Peter Arrowsmith
laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry
Anal. Chem. 1987, vol59, pp1437~1444
- 20) 吉田多見男, 田中耕一, 井戸豊, 吉田佳一
レーザ脱離TOF質量分析法による高質量分子イオンの検出
質量分析, vol36, No.2 April 1988
- 21) Hiroshi Kawaguti, Jinrui XU, Tomokazu Tanaka, Atushi Mizuike
Inductively coupled plasma-emission spectrometry using direct vaporization of metal samples with a low-energy laser
Bunseki Kagaku vol. 31 pp. B185-191, 1982
- 22) E. R. Denoyer, K. J. Fredeen, J. W. Hager
laser solid sampling for inductively coupled plasma- mass spectrometry
Anal. Chem. 1991, vol63, No. 8, pp445A~457A
- 23) 須志田一義, 吉岡玉義, 西勝英雄
レーザ気化導入-ICP質量分析法によるアルミナセラミック中の不純物分析
第51回分析化学討論会要旨集より(1990)
- 24) 須志田一義, 吉岡玉義, 西勝英雄, 中村穰
レーザ気化導入-ICP質量分析法による高純度固体ふっ化物中の微量不純物分析
第52回分析化学討論会要旨集より(1991)
- 25) 望月 正, 坂下 明子, 郡司直樹, 岩田 英夫
レーザアブレーション/ICP-MS法による窒化ケイ素及び溶融シリカの分析
第52回分析化学討論会要旨集より(1991)
- 26) 上田留美, 江藤徹, 松原道夫
レーザアブレーション-ICP質量分析法による固体試料中の不純物分析
第39回年会講演要旨集より(1990)
- 27) 蔵本幸広, 今井貞美, 永井巖
レーザアブレーションICP質量分析装置による希土類酸化物中の不純物の定量
第39回年会講演要旨集より(1990)

28) 今井登

レーザー法及び溶融法を用いた I C P 質量分析法による各種鉱物の分析
第39回年会講演要旨集より(1990)

29) 伊藤哲雅

I C P - M S のための試料導入法
講演会資料

30) 古田直紀

レーザーアブレーション試料導入法の環境試料への応用
講演会資料

31) 日本化学会

表面励起プロセスの化学
化学総説 No.12 1991

32) 浅見義弘

レーザー工学
東京電機大学出版局