PNC ZN8410 94-389

03

限定資料

レーザーアブレーション
ＩＣＰ発光分光分析装置の開発（II）

1995年2月

動力炉・核燃料開発事業団
東　海　事　業　所

この資料は，動燃事業団の開発業務を進めるため，特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては複製，転載，引用等を行わないよう，また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。
〒319-11　茨城県那珂郡東海村大字村松4-33
動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所
技術開発推進部・技術管理室

限　定　資　料
PNC ZN8410 94-389
１９９５年２月

レーザーアブレーションＩＣＰ発光分光分析装置の開発（Ⅱ）

寺田　誠二*　石井　太郎**　長谷　文昌***
斉藤　和則**　青瀬　晋一*　富樫　昭夫*

要　旨

ガラス固化体、不溶解性残渣及びハル付着物等のホットセル内における分析作業の迅速化を図るため、固体試料を前処理なしに分析できるレーザーアブレーションＩＣＰ発光分光分析装置の開発を進めている。

レーザーアブレーションＩＣＰ発光分光分析装置の開発（Ｉ）において、模擬ガラス固化体試料中のＮａ及びステンレス試料、ジルカロイ試料中のＣｒ等を対象とした基礎試験を行い、本分析法の適用性を見いだした。今回、多元素を同時分析できるシステムを試作し、その適用性を検討した。ロイ試料中の多元素同時分析では、発光強度と含有率の間にまた、アブレート量の変動により、定量性が得られなかった模擬ガラス固化体試料についても内部標準元素を基準に補正すれば、定量できる可能性を見いだした。

本試験の主な成果は次のとおりである。

(1) 各元素の発光強度－時間曲線は、すべて同じ傾向（発光時間、ピーク形状）を示し、その発光時間は約２０秒程度であった。

(2) 各元素の発光強度は、キャリアガス流量によって大きく変動した。（Ｚｒ，Ｙ，Ｓｒは低流量側で大、Ｃｒ，Ｎａは高流量側で大となった。）
多元素同時分析時のキャリアガス流量を検討した結果、約１．４ｌ／分で最も発光強度が大きくなることが分かった。

---

* 再処理技術開発部　プロセス・分析開発室　　** 常陽産業株式会社
*** 三菱重工業株式会社

(3) ステンレス標準試料及びジルカロイ標準試料中のＣｒ，Ｎｉ，Ｎａ等について検量線を作成した結果、若干のばらつきは見られるが、発光強度と含有率の間に相関を見いだすことができた。また、鉄及びジルコニウムを内部標準元素として発光強度を補正した場合、検量線の相関性を向上させることができた。

(4) 模擬ガラス固化体試料の成分分析を行った結果、廃棄物成分の組成及び表面状態によってアブレートされるエアロゾル量に変動がみられ、発光強度－濃度の相関性を見いだすことはできなかったが、内部標準物質を基準に発光強度を補正した場合、良好な結果が得られ、定量分析に適用できる可能性を見いだした。

目　次

1．はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

2．試験装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2

2．1　装置の構成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2
2．2　レーザ発振装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2
2．3　レーザ伝達用光ファイバ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
2．4　分光器 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
2．5　データ処理装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
2．6　ＩＣＰ発光装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4
2．6．1　ＩＣＰ発光部 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4
2．6．2　試料導入部 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4

3．試験項目 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7

3．1　対象元素と測定波長 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7
3．2　多元素同時分析時のＩＣＰ測定条件の検討 ・・・・・・・・・・・・ 7
3．2．1　発光特性の把握 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7
3．2．2　アルゴンガス流量 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7
3．2．3　測光高さ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7
3．3　検量線の作成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9
3．4　内標準元素による補正法の検討 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9

4．試験結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13

4．1　多元素同時分析時のＩＣＰ測定条件の検討 ・・・・・・・・・・・・ 13
4．1．1　発光特性の把握 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13
4．1．2　アルゴンガス流量 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13
4．1．3　測光高さ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 15

4．2　検量線の作成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 37
4．3　内標準元素による補正法の検討 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 56

5．まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 73

6．今後の計画 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 74

7．参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 75

表 一 覧

3．試験項目

3．1　対象元素と測定波長

表3－1　対象元素と測定波長 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8

3．3　検量線の作成

表3－2　ステンレス標準試料の成分組成 ・・・・・・・・・・・ 10

表3－3　ジルカロイ標準試料の成分組成 ・・・・・・・・・・・ 11

表3－4　ガラス標準試料の成分組成 ・・・・・・・・・・・ 12

図　一　覧

2．試験装置

2．1　装置の構成

図2－　1　ホットセル用レーザアブレーション
ＩＣＰ発光分光分析装置の構成　・・・・・・・・・・・　5

2．6　ＩＣＰ発光装置

図2－　2　レーザアブレーション装置　・・・・・・・・・・・・・　6

4．試験結果と考察

4．1　多元素分析時のＩＣＰ測定条件の検討

図4－　1　レーザアブレーションＩＣＰ発光分光分析
の発光シグナル　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　16

図4－　2　黒鉛カップ直接導入ＩＣＰ発光分光分析
の発光シグナル　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　17

図4－　3　キャリアガス流量と発光シグナル
（キャリアガス流量0．4ｌ／min）・・・・・・・・・　18

図4－　4　キャリアガス流量と発光シグナル
（キャリアガス流量0．6ｌ／min）・・・・・・・・・　19

図4－　5　キャリアガス流量と発光シグナル
（キャリアガス流量1．0ｌ／min）・・・・・・・・・　20

図4－　6　キャリアガス流量と発光シグナル
（キャリアガス流量1．2ｌ／min）・・・・・・・・・　21

図4－　7　キャリアガス流量と発光シグナル
（キャリアガス流量1．6ｌ／min）・・・・・・・・・　22

図4－　8　キャリアガス流量と発光シグナル
（キャリアガス流量2．0ｌ／min）・・・・・・・・・　23

図4－　9　キャリアガス流量によるクロムの発光シグナルの変化
（キャリアガス流量　左：1.8l/min　右：0.6l/min）・　24

図4－10　キャリアガス流量によるニッケルの発光シグナルの変化
（キャリアガス流量　左：1.8l/min　右：0.6l/min）・　25

図４－１１　キャリアガス流量によるナトリウムの発光シグナルの変化
（キャリアガス流量　左：1.8l/min　右：0.6l/min）・　２６
図４－１２　キャリアガス流量によるイットリウムの発光シグナルの変化
（キャリアガス流量　左：1.8l/min　右：0.6l/min）・　２７
図４－１３　キャリアガス流量によるジルコニウムの発光シグナルの変化
（キャリアガス流量　左：1.8l/min　右：0.6l/min）・　２８
図４－１４　キャリアガス流量によるストロンチウムの発光シグナルの変化
（キャリアガス流量　左：1.8l/min　右：0.6l/min）・　２９

図４－１５　キャリアガス流量とＢＥＣの関係　その１
（模擬ガラス固化体試料）　・・・・・・・・・・・・・　３０
図４－１６　キャリアガス流量とＢＥＣの関係　その２
（模擬ガラス固化体試料）　・・・・・・・・・・・・・　３１
図４－１７　キャリアガス流量とＢＥＣの関係　その３
（模擬ガラス固化体試料）　・・・・・・・・・・・・・　３２
図４－１８　キャリアガス流量とＢＥＣの関係
（ジルカロイ標準試料）　・・・・・・・・・・・・・・　３３
図４－１９　キャリアガス流量とＢＥＣの関係
（溶液試料）　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　３４

図４－２０　測光高さとＢＥＣの関係
（ジルカロイ標準試料）　・・・・・・・・・・・・・・　３５
図４－２１　測光高さとＢＥＣの関係
（溶液試料）　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　３６

４．２　検量線の作成
図４－２２　ケイ素の検量線
（ステンレス標準試料）　・・・・・・・・・・・・・・　３８
図４－２３　ニッケルの検量線
（ステンレス標準試料）　・・・・・・・・・・・・・・　３９
図４－２４　クロムの検量線
（ステンレス標準試料）　・・・・・・・・・・・・・・　４０
図４－２５　モリブデンの検量線
（ステンレス標準試料）　・・・・・・・・・・・・・・　４１

図４－２６　ケイ素の検量線
（ジルカロイ標準試料）　・・・・・・・・・・・・・・・　４２
図４－２７　ニッケルの検量線
（ジルカロイ標準試料）　・・・・・・・・・・・・・・・　４３
図４－２８　クロムの検量線
（ジルカロイ標準試料）　・・・・・・・・・・・・・・・　４４
図４－２９　鉄の検量線
（ジルカロイ標準試料）　・・・・・・・・・・・・・・・　４５

図４－３０　ナトリウムの検量線
（模擬ガラス固化体試料　ＳＴＤ１～５）　・・・・・　４６
図４－３１　ケイ素の検量線
（模擬ガラス固化体試料　ＳＴＤ１～５）　・・・・・　４７
図４－３２　黒鉛カップ直接導入法によるナトリウムの検量線
（模擬ガラス固化体試料　ＳＴＤ１～５）　・・・・・　４８
図４－３３　黒鉛カップ直接導入法によるケイ素の検量線
（模擬ガラス固化体試料　ＳＴＤ１～５）　・・・・・　４９

図４－３４　イットリウムの検量線
（模擬ガラス固化体試料　ＳＴＤ３，６～９）　・・・　５０
図４－３５　ジルコニウムの検量線
（模擬ガラス固化体試料　ＳＴＤ３，６～９）　・・・　５１
図４－３６　ストロンチウムの検量線
（模擬ガラス固化体試料　ＳＴＤ３，６～９）　・・・　５２
図４－３７　クロムの検量線
（模擬ガラス固化体試料　ＳＴＤ３，６～９）　・・・　５３
図４－３８　ニッケルの検量線
（模擬ガラス固化体試料　ＳＴＤ３，６～９）　・・・　５４
図４－３９　モリブデンの検量線
（模擬ガラス固化体試料　ＳＴＤ３，６～９）　・・・　５５

4．3　内標準元素による補正法の検討

図4－40　ケイ素の検量線
（ステンレス標準試料：内標準元素は鉄）　・・・・・　57
図4－41　ニッケルの検量線
（ステンレス標準試料：内標準元素は鉄）　・・・・・　58
図4－42　クロムの検量線
（ステンレス標準試料：内標準元素は鉄）　・・・・・　59
図4－43　モリブデンの検量線
（ステンレス標準試料：内標準元素は鉄）　・・・・・　60

図4－44　ケイ素の検量線
（ジルカロイ標準試料：内標準元素はジルコニウム　・　61
図4－45　ニッケルの検量線
（ジルカロイ標準試料：内標準元素はジルコニウム　・　62
図4－46　クロムの検量線
（ジルカロイ標準試料：内標準元素はジルコニウム　・　63
図4－47　鉄の検量線
（ジルカロイ標準試料：内標準元素はジルコニウム　・　64

図4－48　ナトリウムの検量線
（模擬ガラス固化体ＳＴＤ１～５：
内標準元素はクロム）　・・・　65
図4－49　ケイ素の検量線
（模擬ガラス固化体ＳＴＤ１～５：
内標準元素はクロム）　・・・　66

図4－50　イットリウムの検量線
（模擬ガラス固化体ＳＴＤ３，６～９：
内標準元素はケイ素）　・・・　67
図4－51　ジルコニウムの検量線
（模擬ガラス固化体ＳＴＤ３，６～９：
内標準元素はケイ素）　・・・　68

図４－５２　ストロンチウムの検量線
（模擬ガラス固化体ＳＴＤ３，６～９：
内標準元素はケイ素）　・・・　６９
図４－５３　クロムの検量線
（模擬ガラス固化体ＳＴＤ３，６～９：
内標準元素はケイ素）　・・・　７０
図４－５４　ニッケルの検量線
（模擬ガラス固化体ＳＴＤ３，６～９：
内標準元素はケイ素）　・・・　７１
図４－５５　モリブデンの検量線
（模擬ガラス固化体ＳＴＤ３，６～９：
内標準元素はケイ素）　・・・　７２

1. はじめに

使用済核燃料再処理プロセスより発生する高レベル放射性廃液や不溶解性残渣の分析はホットセル内でのＭＳマニプレータを使用した遠隔分析操作によらなければならない。
したがって、分析作業の迅速化、信頼性向上、さらに運転員の負担軽減のために新しいセル内分析手法の開発が望まれている。

特に、ガラス固化体、不溶解性残渣及びハル付着物等の前処理操作の困難な固体試料については、前処理操作を低減できる分析手法の実現が期待される。

ところで、今日、多種多様のすぐれた分析装置が開発されているが、ＩＣＰ発光分光分析装置もそのひとつである。同分析装置は、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ことから、当開発室でもＩＣＰ発光分光分析装置のセル内分析への適用に着目してきた。

ＩＣＰ発光分光分析装置への試料導入方法としては、最もポピュラーなニューマチックネブライザーによる噴霧導入のほか超音波ネブライザーによる噴霧導入、グラファイトボートや金属フィラメントによる加熱気化導入、そしてグラファイトカップ直接導入等が試みられており、実用化あるいは一応の成果が得られている。しかし、これらはいずれも液体試料または粉体試料を対象とするものである。

そこで、当開発室では固体試料を直接気化導入する方法としてレーザーアブレーションを採用し基礎試験を進めている。レーザーアブレーションとは、固体試料にレーザー光を照射することによって試料を瞬時に溶融・噴出させ、超微粒子試料としてＩＣＰに導入する方法[1]である。国内では、望月らにより鉄鋼の直接分析の研究報告[2]がなされている。

我々のこれまでの基礎試験[3]では、ＮａおよびＣｒ等を対象としたデータを取得し、本方法のＩＣＰ分析装置への適用可能性につき検討してきた。そして今回の試験では、装置の基本特性の把握と多元素同時測定の可能性につき検討した。

2．試験装置

2．1　装置の構成

レーザアブレーション－ＩＣＰ発光分光分析装置は、図２－１に示すようにレーザ発振装置、光ファイバ、レーザアブレーション装置、セル内型ＩＣＰ発光装置、分光器測光装置、およ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ために、ＩＣＰ発光装置のみをセル内に設置し光ファイバを通して光の伝達を行い、セル外に設置した分光器、測光装置で発光強度を測定できる構造を有している。

2．2　レーザ発振装置

本装置は、固体試料をアブレートさせるためのＹＡＧレーザ発振装置（ステンレスの薄板溶接用のレーザ加工装置）で０．３～５０Ｊ／パルスの範囲で出力を調整できる。

なお、レーザ発振方式は、フリーランニングモードである。

レーザ発振装置	：	コンパクトＹＡＧレーザ
型式	：	ＭＬ－２３３０Ａ
発振波長	：	１０６４ｎｍ
ビーム径	：	８ｍｍφ
レーザ出力	：	最大　５０Ｊ／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
フラッッシュランプ	：	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	：	ハーフミラーによる光ファイバ同時２分岐ユニット 出力バランス　±１０％以内 光損失　１０％以内

2．3　光ファイバ

型式	:	三菱電線工業製 ＳＴ－６００Ｆ－ＭＴ（ＳＵＳ管入り）
種類	:	ステップインデックス型
コア径	:	６００μｍ　±３０μｍ
開口数（ＮＡ）	:	０．２
出射ユニット	:	焦点距離　５０ｍｍ
長さ	:	１０ｍ

2．4　分光器

型式	:	島津製作所製 ＩＣＰＱ－１０１７
分散系	:	パッシェン・ルンゲ型マウンティング
回折格子	:	凹面曲率半径　１０００ｍｍ 溝数　１９２０本／ｍｍ
逆線分散	:	０．５３ｎｍ／ｍｍ
測光装置	:	ＲＥ－１７

2．5　データ処理装置

島津製作所製ＩＣＰＱ－１０１７のデータ処理装置に固体発光スペクトル計測・解析用のプログラムを新たに追加したものである。各元素の発光強度－時間曲線（発光シグナルの時系列変化）をリアルタイムで計測し、ＣＲＴに表示することができる。

型式	:	島津製作所製 ＣＲ－４Ａ
波型処理	:	ピーク面積およびピーク高さの同時測定
可検ピーク幅	:	０．０４ｓ（半値幅）

２．６　ＩＣＰ発光装置

２．６．１　ＩＣＰ発光部

高周波コイル、プラズマトーチ、イグナイター、マッチングボックス、高周波発振ユニット、冷却水ユニット、及びこれらを接続するタイゴンチューブ、同軸ケーブル等から構成される。高周波発振ユニットおよび冷却水ユニット以外の機器はセル内でのＭＳマニプレータによる遠隔保守が可能な構造となっている。

２．６．２　試料導入部

円筒型のレーザ照射セルとレーザ照射レンズから構成される。

レーザ照射セルは石英ガラスの一体成形で、上面は光学研磨が施されている。固体試料はこのセル内のターンテーブル上に固定される。レーザ照射レンズはＸＹＺ軸ステージに取り付けられ、任意の位置に移動できる。

レーザ照射セル内で固体試料はレーザでアブレートされ、アルゴンガスでＩＣＰトーチへ導入される。

概要を図２－２に示す。

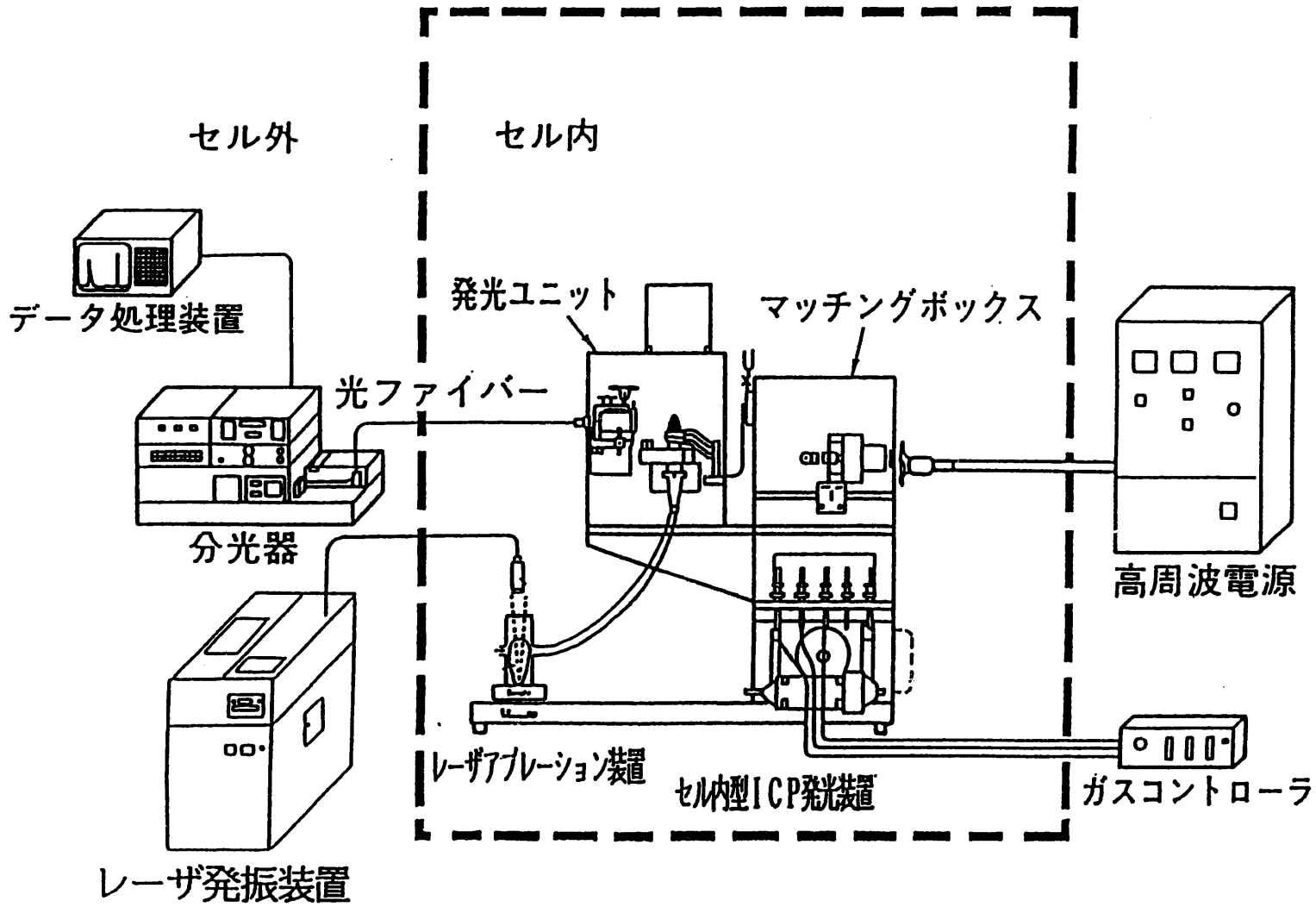


図 2-1　ホットセル用レーザアブレーション ICP発光分光分析装置の構成

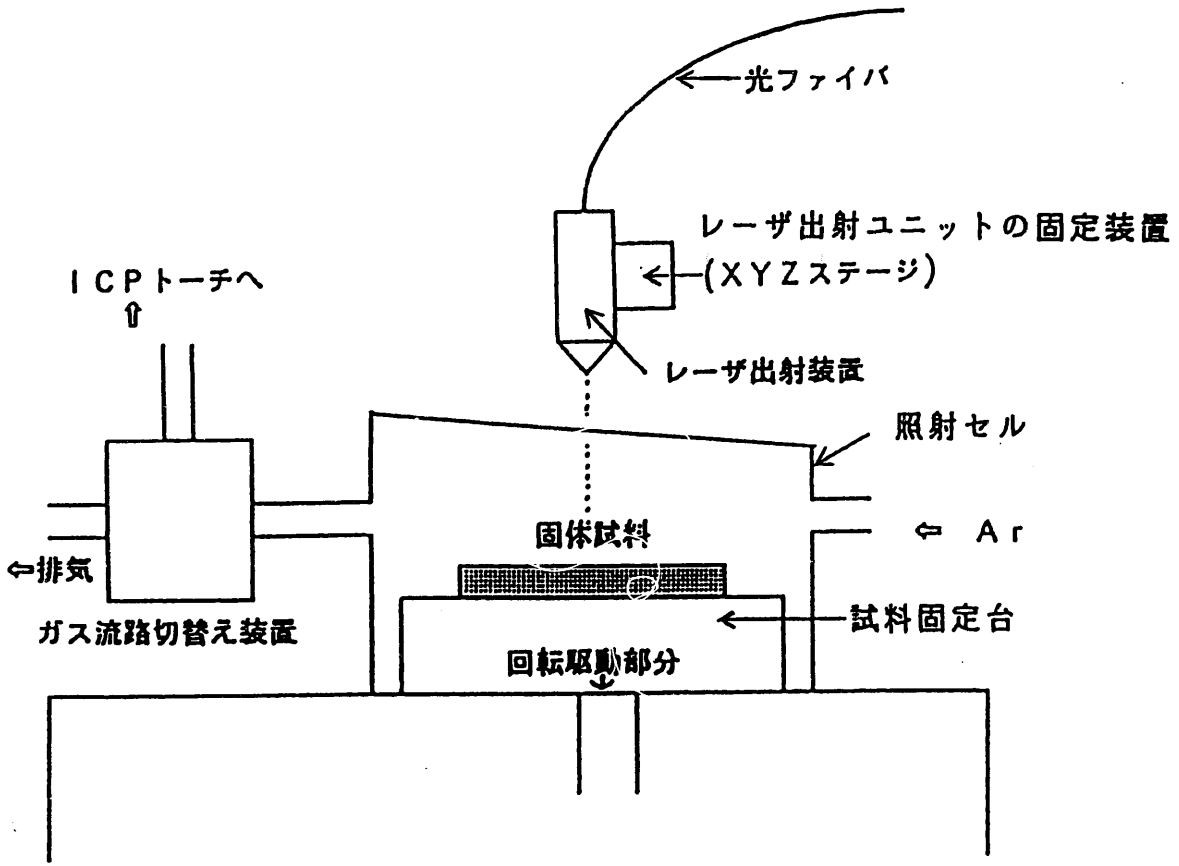


図 2-2　レーザアブレーション装置

3．試験項目

3．1　対象元素と測定波長

レーザアブレーション－ＩＣＰ発光分光分析装置の開発（Ｉ）において、ステンレス試料、ジルカロイ試料等のクロム等を分析対象として基礎的な条件の検討を行った。今回は、多元素同時分析への応用並びに分析値の信頼性向上を目的とするため、最大９元素についてデータを取得した。

各元素の１定波長を表３―１に示す。

3．2　多元素同時分析時のＩＣＰ測定条件の検討

多元素同時分析を行う場合の最適測定条件を把握するため、各元素の発光特性を調べる。また、ＩＣＰ測定条件のなかで、発光強度に大きな影響を与えると予想されるキャリアガス流量と測光高さについて検討する。

3．2．1　発光特性の把握

レーザアブレーション－ＩＣＰ発光分光分析法で、多元素を同時測定する場合の測定範囲・測定時間を設定するために、各元素の発光強度をリアルタイムで測定しその時系列変化を把握する。

3．2．2　アルゴンガス流量

多元素同時分析時の最適アルゴンガス流量（主にキャリアガス）を把握するためジルカロイ試料（Ｚｒ，Ｓｉ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｆｅの５元素）及び模擬ガラス固化体試料（Ｎａ，Ｓｉ，Ｙ，Ｚｒ，Ｓｒ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｆｅの９元素）についてキャリアガス流量を変化させた条件でレーザを照射し、発光強度を測定する。

3．2．3　測光高さ

多元素同時分析時の最適測光高さを把握するため、測光高さと発光強度の関係を調べる。

表３－１　対象元素と測定波長

元素	波長（ｎｍ）
Ｃｒ	４２５．４３
Ｆｅ	３０２．０６
Ｍｏ	３１３．２５
Ｎｉ	３５２．４５
Ｓｒ	４０７．７７
Ｓｉ	２８８．１６
Ｙ	３６０．０７
Ｚｒ	３４３．８２
Ｎａ	３３０．２３

3．3　検量線の作成

本分析法による固体試料の多元素同時分析への適用性を評価するため、ステンレス標準試料、ジルカロイ標準試料、および模擬ガラス固化体試料の下記元素につき検量線を作成した。

ステンレス標準試料　・・・・　Ｓｉ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｍｏ
ジルカロイ標準試料　・・・・　Ｓｉ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｆｅ
模擬ガラス固化体試料　・・・　Ｓｉ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｆｅ
　　Ｎａ，Ｚｒ，Ｓｒ，Ｙ

各試料の組成を表３－２～４に示す。

3．4　内標準元素による補正法の検討

本分析法の分析精度を改善させるため、内標準元素による補正につき検討する。

内標準法は、標準試料に内標準元素を添加し、測定元素の発光強度と内標準元素の発光強度の比を測定元素濃度に対してプロットし、検量線を作成する。未知試料にも同様に内標準元素を添加し、その発光強度比を測定して、測定元素の定量を行うものである。内標準法は、アークやスパークを用いる固体発光分析で測定精度を改善するために開発された方法[4),5),6)]であるが、ＩＣＰによる溶液分析でも有効であることが分かっている。ＩＣＰ発光分析では、試料組成の差異によるプラズマへの試料導入効率の変動、およびプラズマのゆらぎによる発光強度の変動が、測定精度を支配する要因となる。このような場合に、内標準法による定量を行うことにより、測定精度を大幅に改善させることができる。

レーザアブレーションＩＣＰでは、試料によってアブレート効率のゆらぎが大きな場合があることから、内標準法による補正を検討する。

表3-2　ステンレス標準試料の成分組成

	ステンレス標準試料　(wt　%)			
含有成分	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3-3　ジルカロイ標準試料の成分組成

(ppm)

試料No / 成分	ZR－1	ZR－2	ZR－3	ZR－4
Sn	1.89×10^4	1.67×10^4	1.31×10^4	1.09×10^4
Fe	750	1190	1710	2140
Cr	440	740	1040	1340
Ni	230	500	730	950
Nb	――	――	――	――
Al	54	68	80	104
Co	(2)	5	10	15
Cu	16	28	44	52
Hf	84	129	182	213
Mn	10	13	16	22
Si	(14)	50	85	119
Ti	5	22	41	56
W	15	13	34	73
Mo	(115)	――	――	――

表3-4 ガラス標準試料の成分組成

(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_2O_3	5.00	4.20	3.40	2.70	2.00	3.40			
	B_2O_3	12.90	12.00	14.00	12.30	11.40	14.00			
	Na_2O	11.00	9.50	8.00	6.50	5.00	8.00			
	Li_2O	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	3.00			
	K_2O	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_2O_5	0	0.20	0	0.40	1.00	0			
	SnO_3	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_2O_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_2O_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_2O	0.16					0.20	0.18	0.12	0.08
	Cs_2O	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_2O_3	0.26					0.30	0.20	0.10	0.05
	La_2O_3	0.60					1.50	1.00	0.10	0.30
	Pr_6O_{11}	0.59					0.80	0.70	0.40	0.25
	Nd_2O_3	1.95					3.00	2.50	1.50	1.00
	Sm_2O_3	0.42					0.30	0.50	0.20	0.05
	Eu_2O_3	0.07					0.10	0.08	0.04	0.01
	Gd_2O_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

4．試験結果と考察

4．1　多元素同時分析時のＩＣＰ測定条件の検討

4．1．1　発光特性の把握

各元素の発光強度をリアルタイムで測定し、その発光特性を調べた。図４－１に発光強度の時系列変化を示す。

各元素は、すべて同形の曲線を描き、図４－２に示す黒鉛カップ直接導入法で見られるような特異的な発光特性は観察されなかった。黒鉛カップ直接導入法では、発光強度の時系列変化が元素ごとに異なっている。したがって、レーザアブレーション法で多元素を同時分析する場合においても、各元素に共通の測定時間を設定できることを確認した。

また、黒鉛カップ直接導入法では発光シグナルを検知することができなかった高沸点元素である　Ｙ，Ｍｏ，Ｚｒの３元素についても明確な発光シグナルを得ることができた。

これらの結果より、本分析方法は、固体試料の定性分析に応用できる可能性があると考えられる。

4．1．2　アルゴンガス流量

ステンレス試料中のクロムを対象としてキャリアガス流量を検討したこれまでの実績[3]では、約１．５ｌ／分が最適であった。そこで、今回は、その他の元素についても最適なキャリアガス流量の検討を行った。プラズマガス流量および冷却ガス流量については、これまでと同じ値に設定した。

図４－３～８は、模擬ガラス固化体試料を一定条件でレーザ照射し、各キャリアガス流量におけるＮａ，Ｓｉ，Ｙ，Ｚｒ，Ｓｒ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｍｏ，およびＦｅの９元素の発光シグナルの時系列変化を示したものである。

一般的な傾向として、キャリアガス流量が少ない条件ではブロードな発光シグナルを示すが、キャリアガス流量が多い条件ではシャープな発光シグナルを示すことが分かる。

図４－３～８の各元素の発光強度（発光シグナルの時間積分）を比較すると、キャリアガス流量の影響が異なった形で表れることが分かる。すなわち、Ｙ，Ｚｒ、Ｓｒ等の元素は、キャリアガス流量の増加に伴い発光強度は減少する傾向がみられ流量２．０ｌ／分では明確な発光シグナルは得られなかった。

一方、Ｃｒ，Ｎａ等の元素は、キャリアガス流量の増加に伴い発光強度は増加する傾向がみられた。

図４－９～１４は、キャリアガス流量が１．８ｌ／分及び０．６ｌ／分の場合におけるＣｒ，Ｎｉ，Ｎａ，Ｙ，Ｚｒ，Ｓｒの発光シグナルを示したものである。これらの発光シグナルを比較すると、各元素の発光強度は明らかに異なった傾向を示している。この原因は、プラズマ内での励起・発光効率が元素によって異なるためと考えられる。すなわち、キャリアガス流量を大きくすると、試料導入量は増加するが、一方でプラズマ温度は低下することから、そのバランスで各元素に固有の最適キャリアガス流量が存在するのである。Ｃｒ，Ｎａ等の元素は、キャリアガス流量が大きいほど発光強度も増加する傾向を示すが、これらは、比較的低温領域で励起・発光することから、キャリアガス流量増加によるプラズマ温度低下の影響を受けにくいためと考えられる。他方、Ｚｒ，Ｙ，Ｓｒ，等の元素は、キャリアガス流量が大きいほど発光強度は減少する傾向を示すが、これらは、比較的高温領域で励起・発光することから、キャリアガス流量増加によるプラズマ温度低下の影響を受けやすいためと考えられる。したがって、多元素同時分析の最適キャリアガス流量は、このような元素ごとの傾向を考慮して設定しなければならない。

図４－１５～１７は、模擬ガラス固化体試料に含まれるＮａ，Ｓｉ，Ｙ，Ｚｒ，Ｓｒ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｆｅについて、ＢＥＣ（Background Equivalent Concentration；バックグラウンド相当量濃度）のキャリアガス流量の影響を示したものである。ＢＥＣは分析精度の指標のひとつであり、この値が小さいほうが分析精度は良いとされている。元素によって異なるが、最小値を示すキャリアガス流量は１．０ｌ／分～１．８ｌ／分であった。

図４－１８は、ジルカロイ標準試料中に含まれるＳｉ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｆｅ，およびＺｒの５元素について、ＢＥＣのキャリアガス流量の影響を示したものである。クロムについては、前回の試験結果と同様約１．６ｌ／分で最小値を示した。その他の元素は、おおむね１．４ｌ／分で最小値を示した。

図４－１９はニューマティックネブライザで溶液試料を導入した場合の、ＢＥＣのキャリアガス流量の影響を示したものである。Ｃｒ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｓｉ，Ｚｒいずれの元素も約１．２ｌ／分で最小値を示した。

以上の結果から、本試験の以降の測定は、キャリアガス流量を１．４ｌ／分として実施することとした。

4．1．3　測光高さ

多元素同時分析時の最適測光高さを検討するため、ジルカロイ標準試料に含まれるＣｒ，Ｍｏ，Ｎｉ，Ｚｒ，Ｆｅの各元素について、ＢＥＣの測光高さの影響を調べた。図４－２０によればＭｏ，Ｆｅ，及びＺｒは約１９ｍｍでＢＥＣが最小となった。Ｃｒ，Ｎｉは試験で変化させた範囲では、測光高さが高いほどＢＥＣは小さい値を示した。Ｚｒは、測光高さによる影響をほとんど受けなかった。

図４－２１はニューマティックネブライザで溶液試料を導入した場合の、ＢＥＣの測光高さの影響を調べたものである。

測光高さの最適値は、プラズマガスおよび冷却ガスに大きく影響を受けることから今回取得したデータからは最終的に決定することはできない。試験は、ＩＣＰ分析で通常採用されている約１５ｍｍで実施することとした。

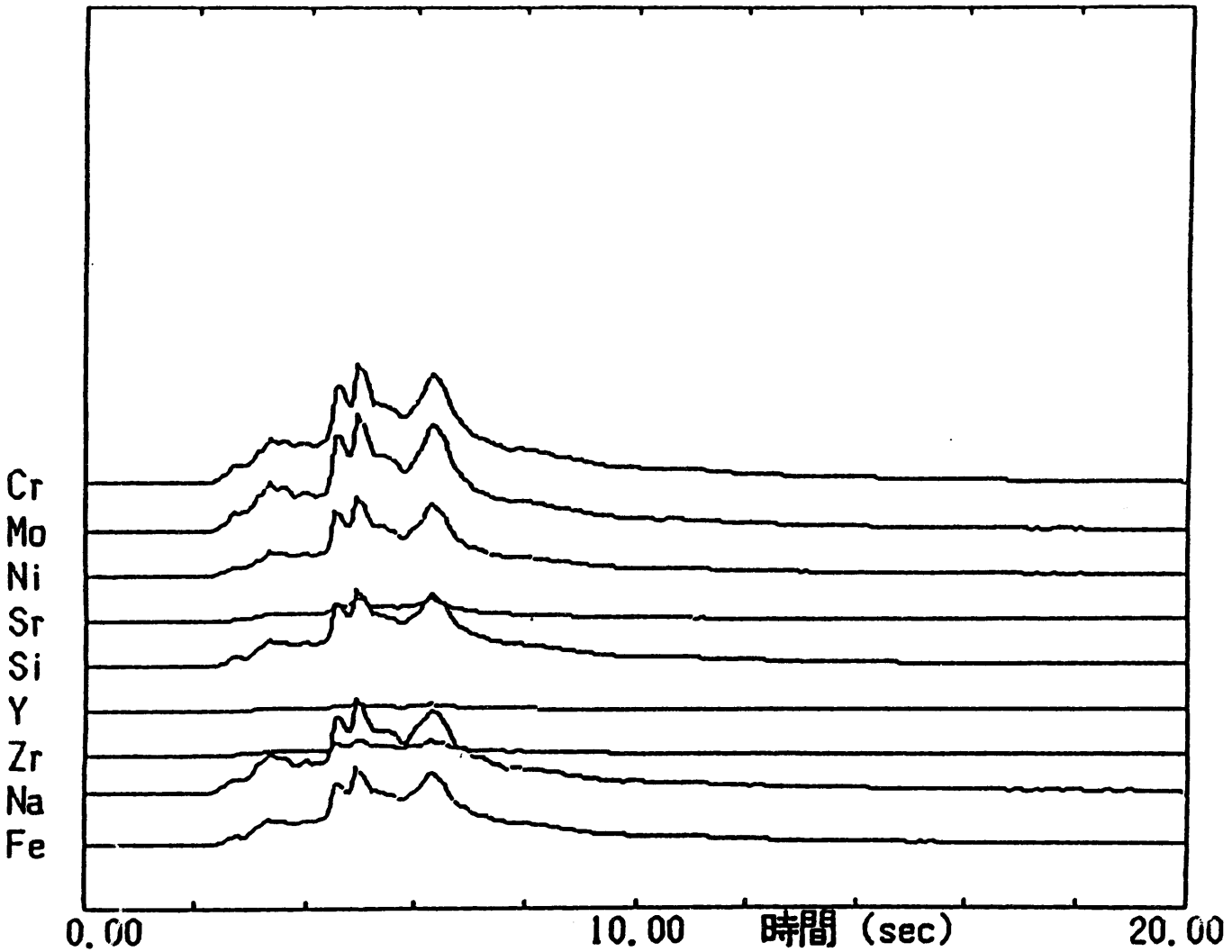


図 4-1　レーザアブレーションICP発光分光分析の発光シグナル

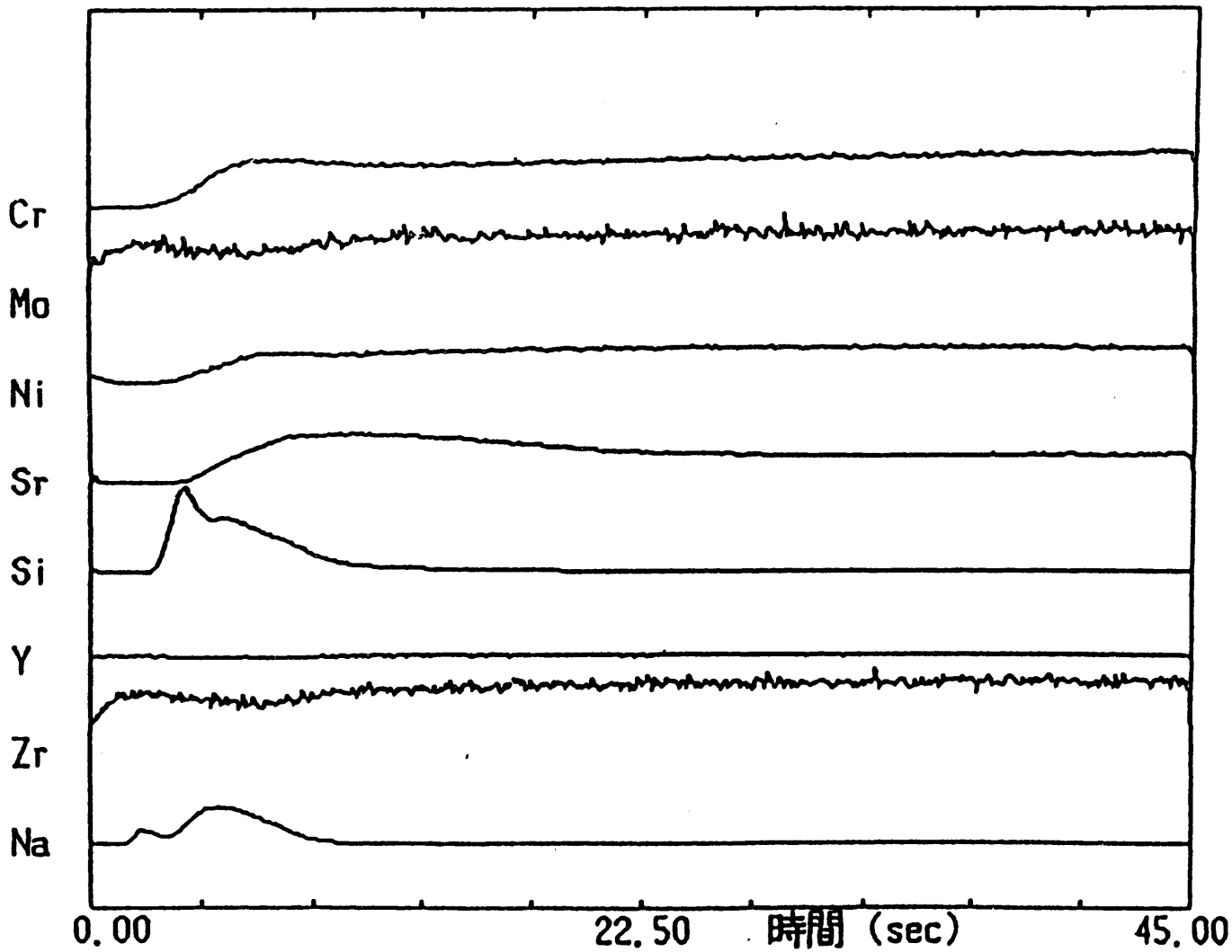
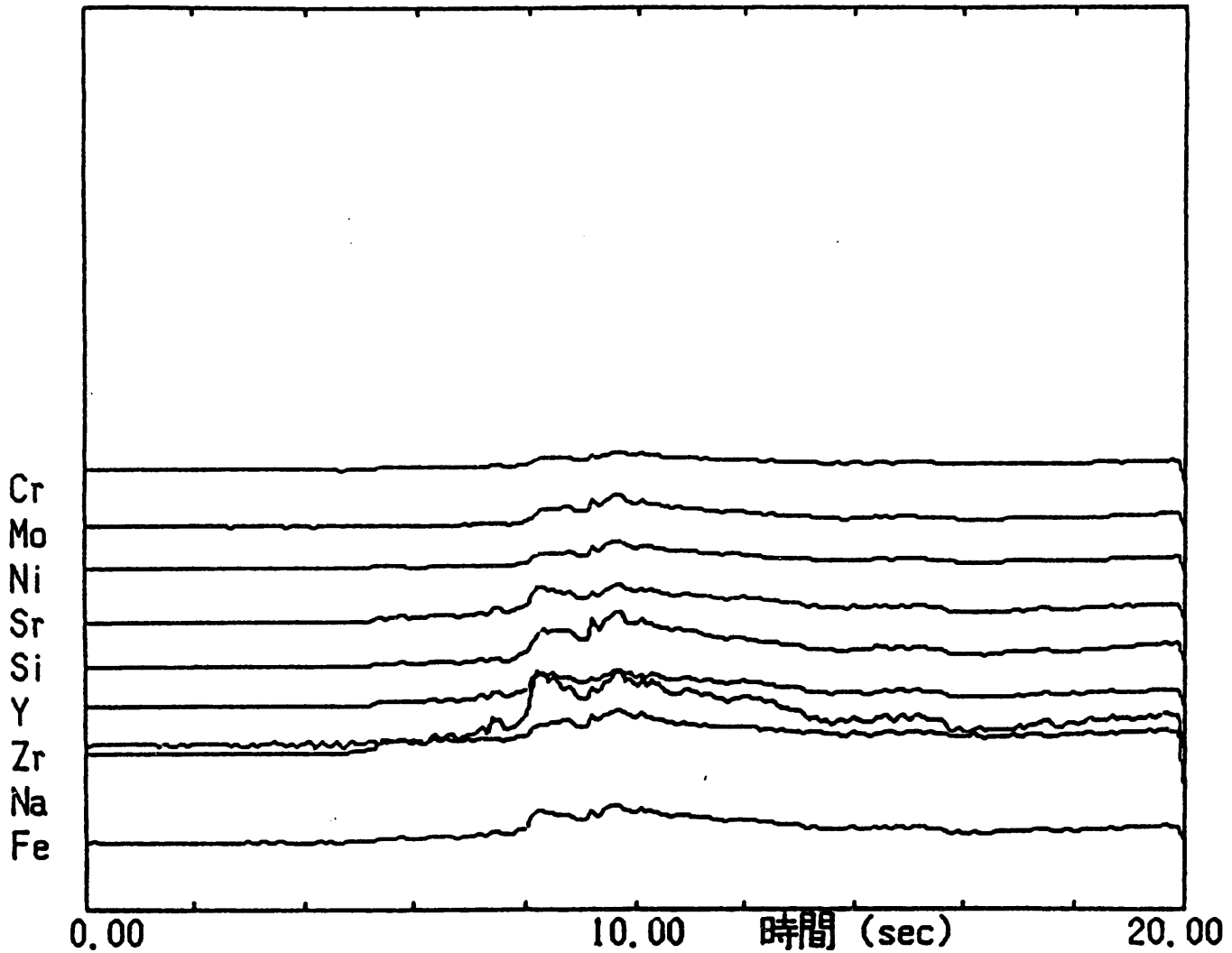


図 4-2　黒鉛カップ直接導入 ICP発光分光分析の発光シグナル



ICP測定条件

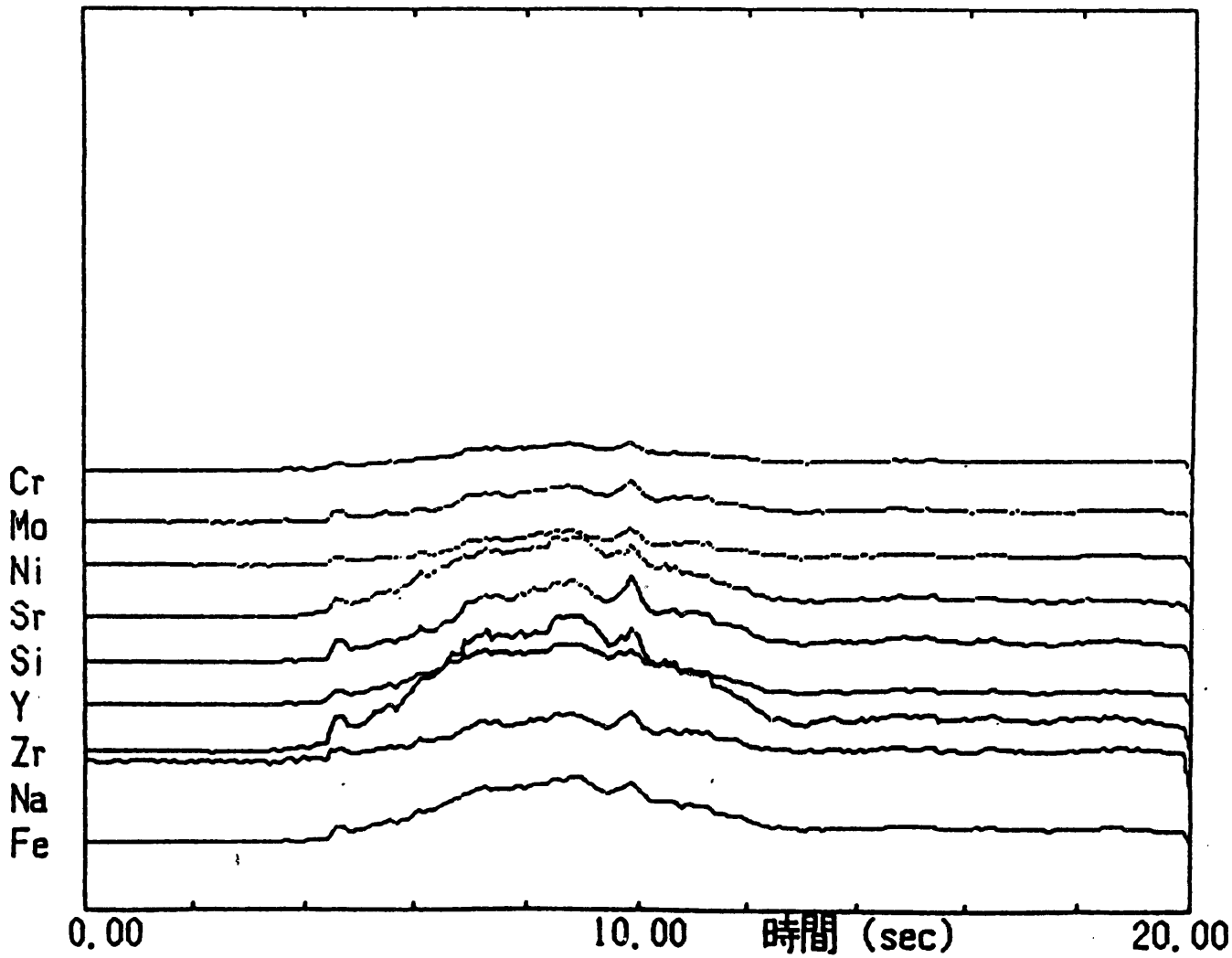
・ICPパワー	1.2 kw
・冷却ガス	15 l/min
・プラズマガス	1.4 l/min
・キャリアガス	0.4 l/min

レーザ照射条件

・レーザ出力	0.3J
・パルス幅	0.8 ms
・設定電圧	360 V
・パルス回数	20回
・繰り返し速度	4パルス/s

試料：模擬ガラス固化体STD-3

図 4-3　キャリアガス流量と発光シグナル
（キャリアガス流量 0.4 l/min）



ICP測定条件

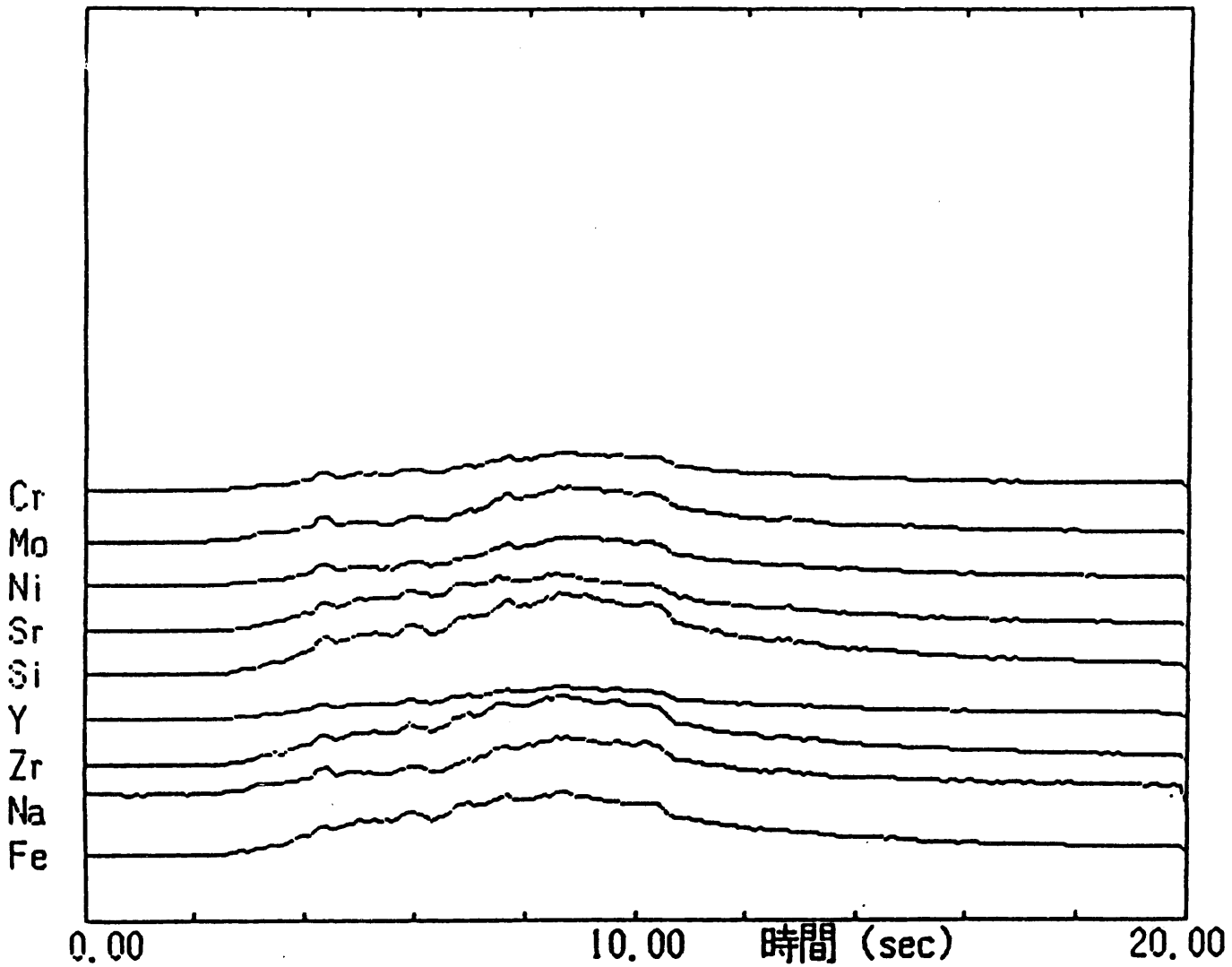
・ICPパワ	1.2 kw
・冷却ガス	15 l/min
・プラズマガス	1.4 l/min
・キャリアガス	0.6 l/min

レーザ照射条件

・レーザ出力	0.3J
・パルス幅	0.8 ms
・設定電圧	360 V
・パルス回数	20回
・繰り返し速度	4パルス/s

試料：模擬ガラス固化体STD-3

図 4-4　キャリアガス流量と発光シグナル
（キャリアガス流量 0.6 l/min）



ICP測定条件

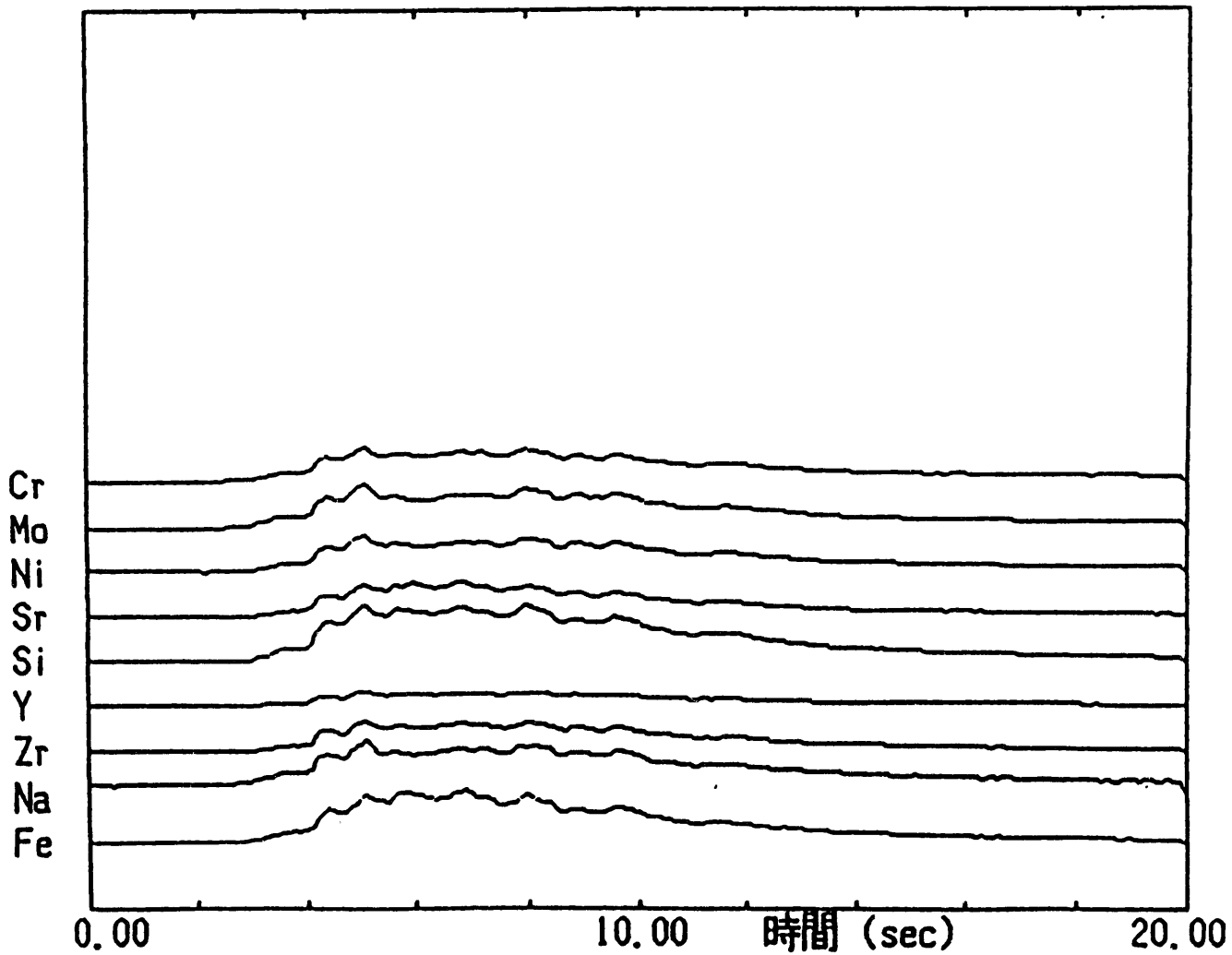
・ICPパワー	1.2 kw
・冷却ガス	15 l/min
・プラズマガス	1.4 l/min
・キャリアガス	1.0 l/min

レーザ照射条件

・レーザ出力	0.3J
・パルス幅	0.8 ms
・設定電圧	360 V
・パルス回数	20回
・繰り返し速度	4パルス/s

試料：模擬ガラス固化体STD-3

図 4-5　キャリアガス流量と発光シグナル
（キャリアガス流量 1.0 l/min）



ICP測定条件

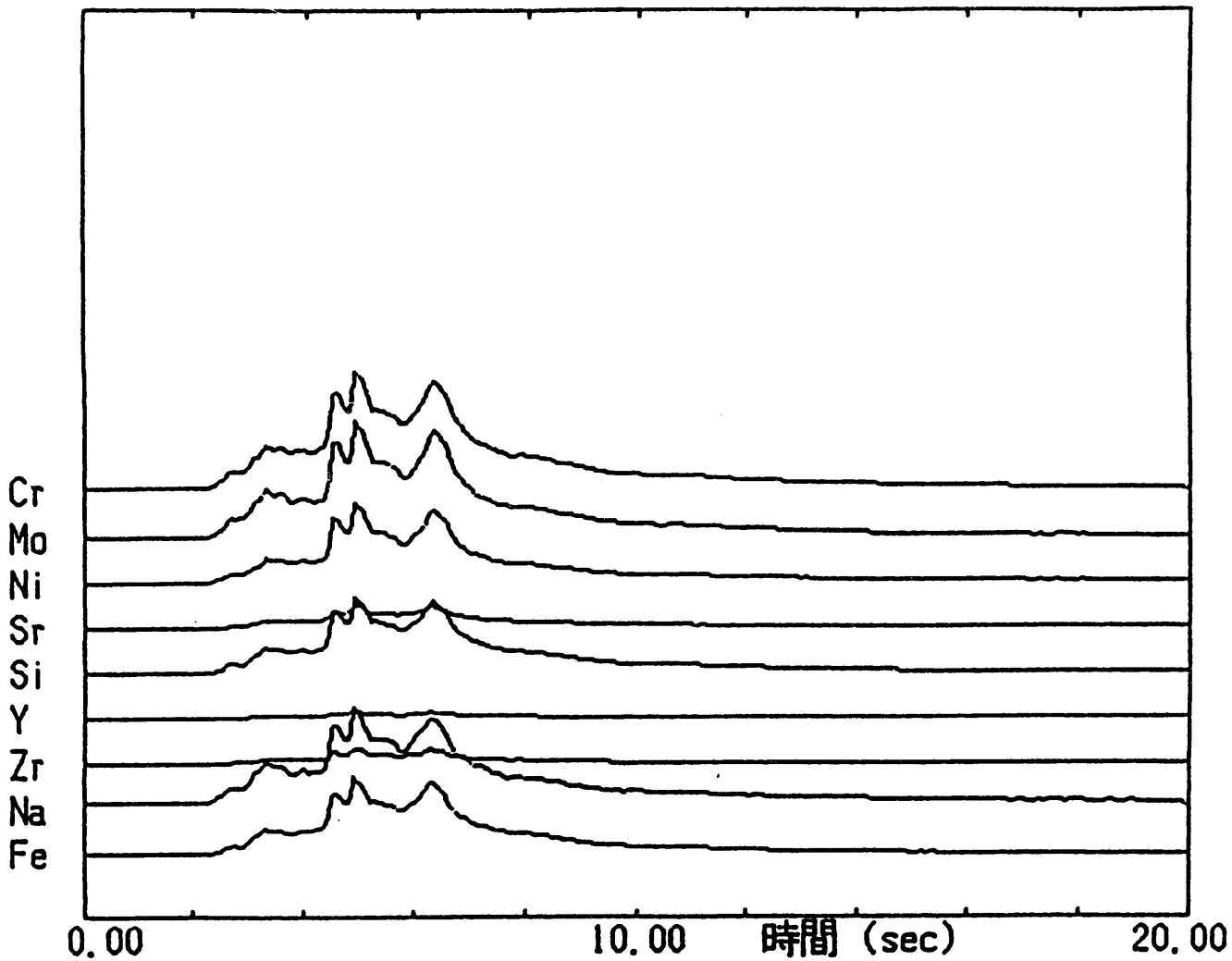
・ICPパワー	1.2 kw
・冷却ガス	15 l/min
・プラズマガス	1.4 l/min
・キャリアガス	1.2 l/min

レーザ照射条件

・レーザ出力	0.3J
・パルス幅	0.8 ms
・設定電圧	360 V
・パルス回数	20回
・繰り返し速度	4パルス/s

試料：模擬ガラス固化体STD-3

図 4-6　キャリアガス流量と発光シグナル
（キャリアガス流量 1.2 l/min）



ICP測定条件

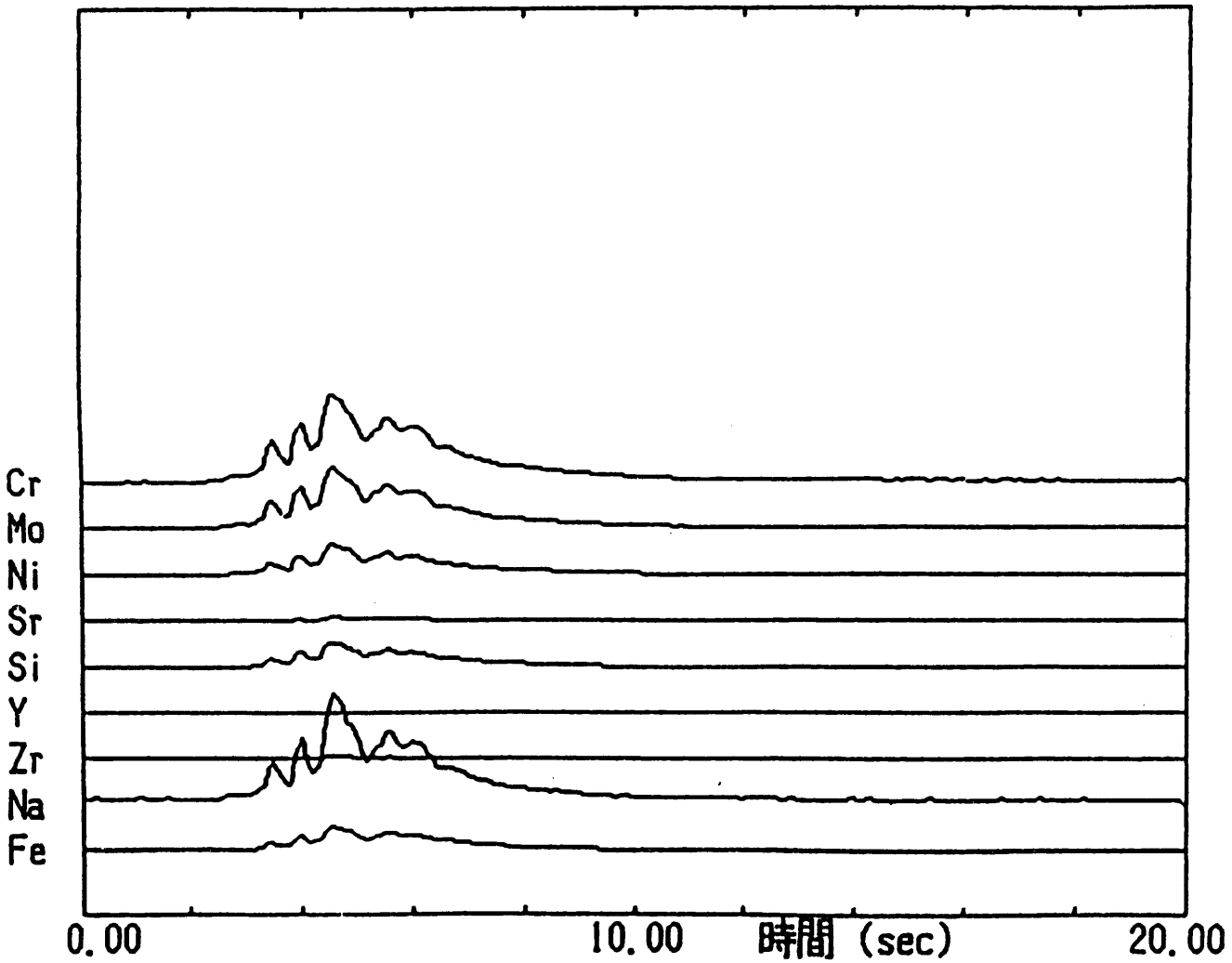
・ICPパワー	1.2 kw
・冷却ガス	15 l/min
・プラズマガス	1.4 l/min
・キャリアガス	1.6 l/min

レーザ照射条件

・レーザ出力	0.3J
・パルス幅	0.8 ms
・設定電圧	360 V
・パルス回数	20回
・繰り返し速度	4パルス/s

試料：模擬ガラス固化体STD-3

図 4-7　キャリアガス流量と発光シグナル
（キャリアガス流量 1.6 l/min）



ICP測定条件

・ICPパワー	1.2 kw
・冷却ガス	15 l/min
・プラズマガス	1.4 l/min
・キャリアガス	2.0 l/min

レーザ照射条件

・レーザ出力	0.3J
・パルス幅	0.8 ms
・設定電圧	360 V
・パルス回数	20回
・繰り返し速度	4パルス/s

試料：模擬ガラス固化体STD-3

図 4-8　キャリアガス流量と発光シグナル
（キャリアガス流量 2.0 l/min）

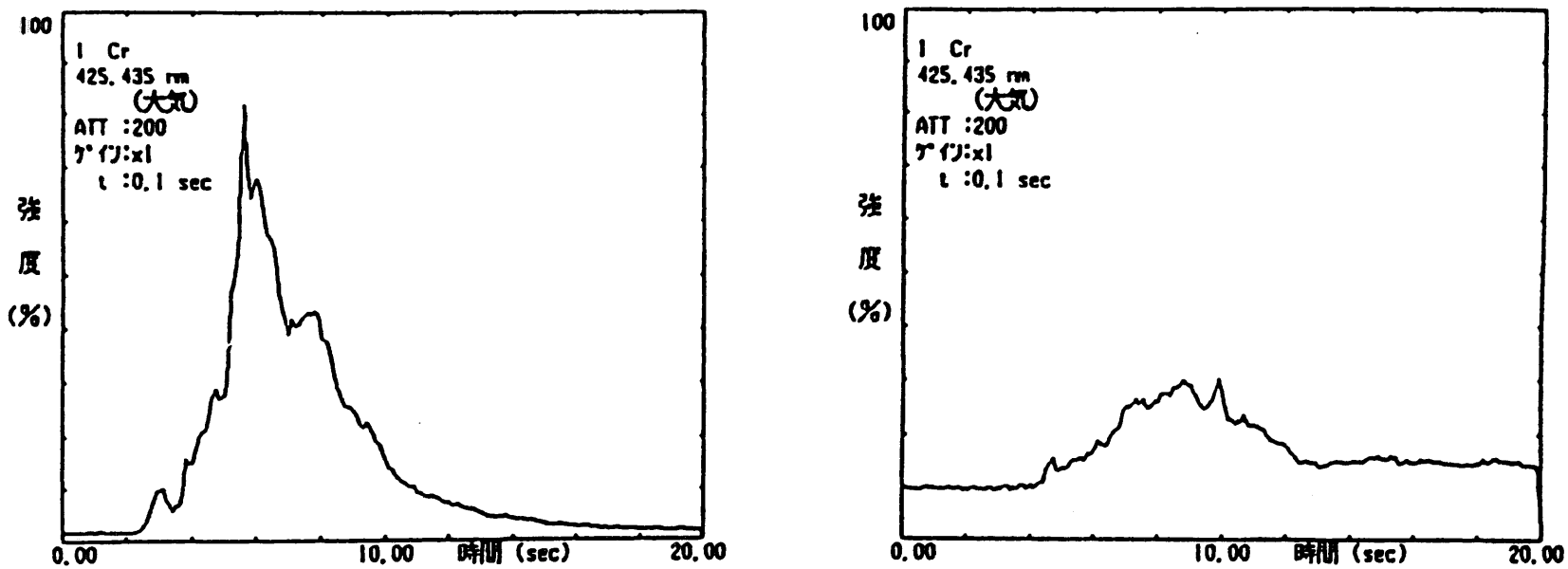


図 4-9　キャリアガス流量によるクロムの発光シグナルの変化
（キャリアガス流量　左：1.8 l/min　　右：0.6 l/min）

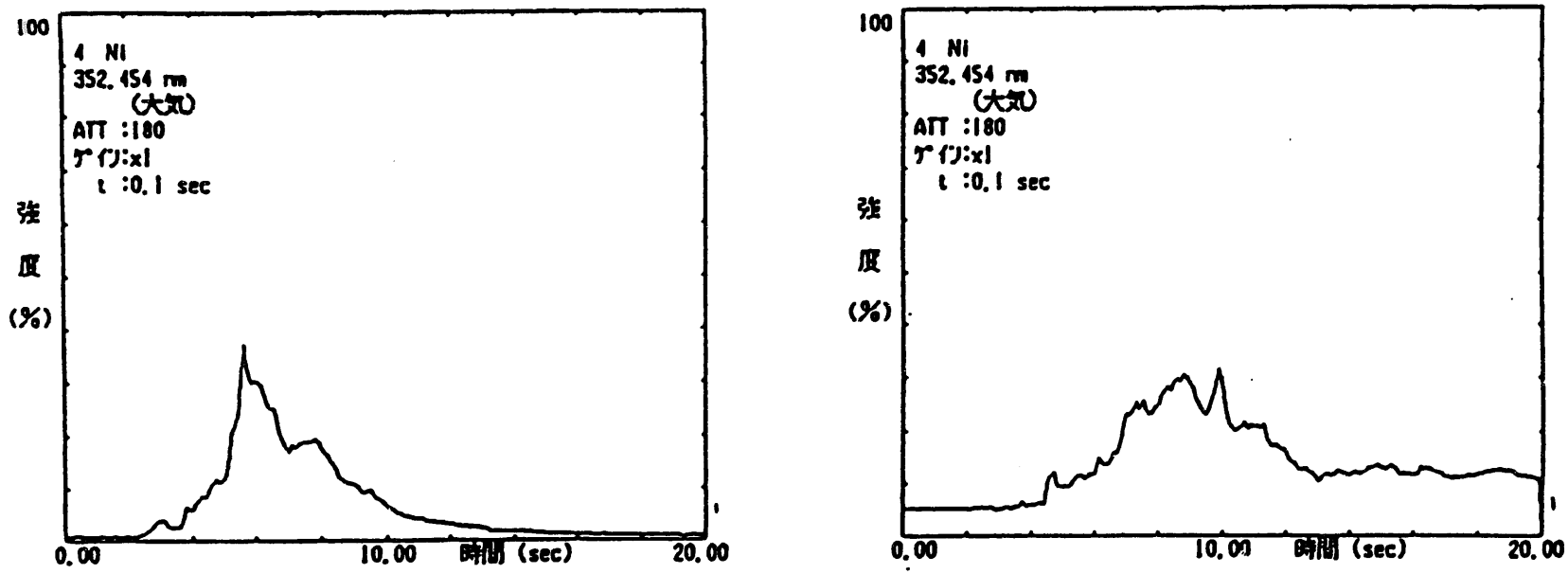


図 4-10　キャリアガス流量によるニッケルの発光シグナルの変化
（キャリアガス流量　左 : 1.8 l/min　　右 : 0.6 l/min ）

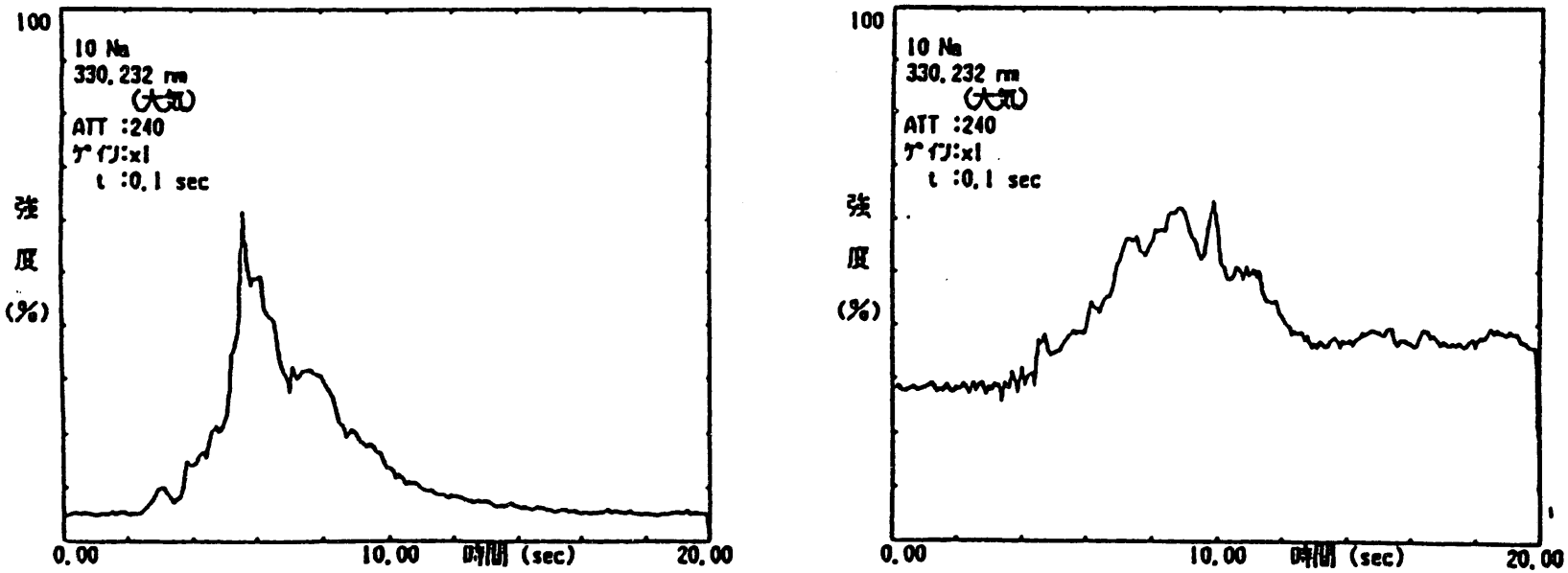
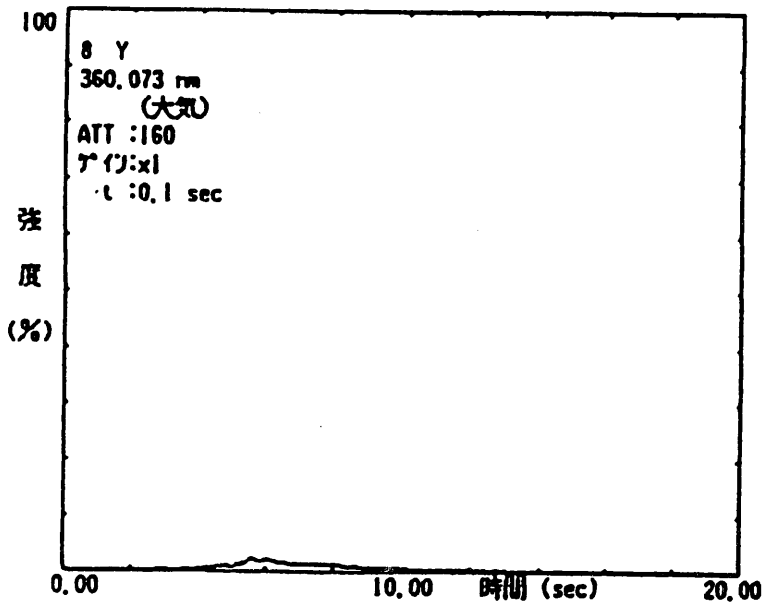


図 4-11　キャリアガス流量によるナトリウムの発光シグナルの変化
（キャリアガス流量　左 : 1.8 l/min　　右 : 0.6 l/min ）



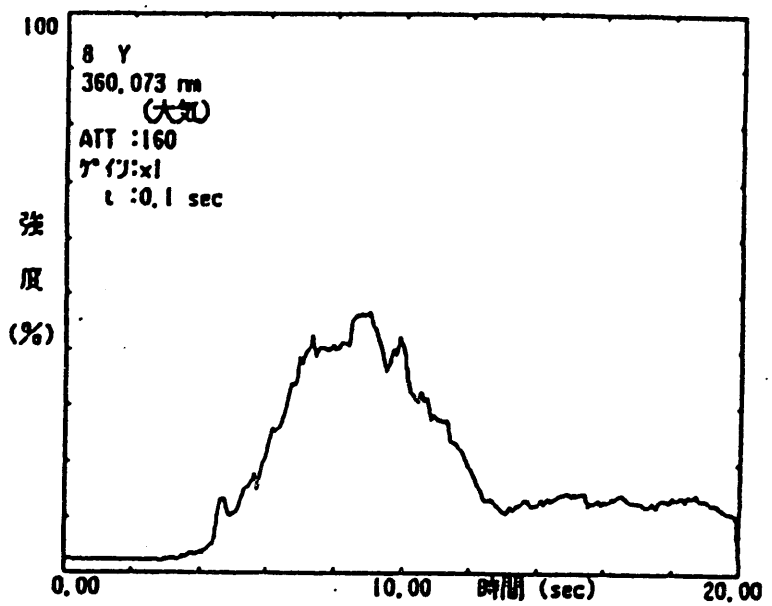


図 4-12　キャリアガス流量によるイットリウムの発光シグナルの変化
（キャリアガス流量　左 : 1.8 l/min　　右 : 0.6 l/min ）

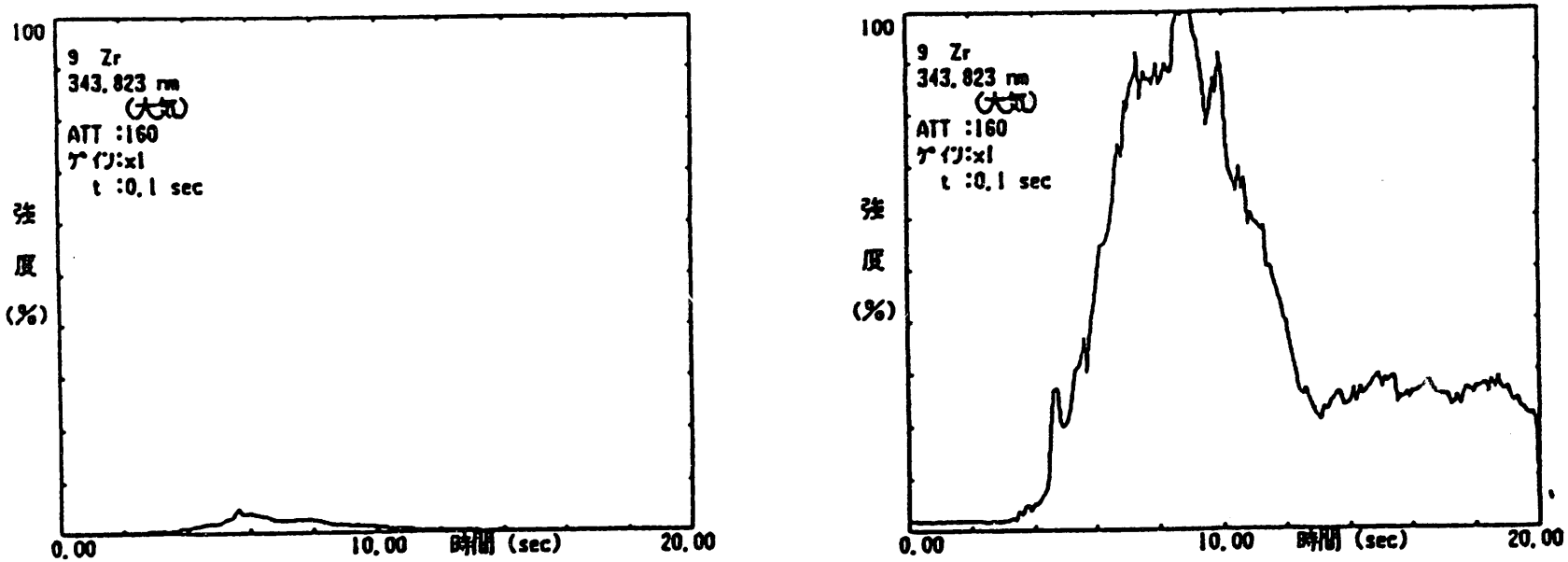


図 4-13　キャリアガス流量によるジルコニウムの発光シグナルの変化
（キャリアガス流量　左 : 1.8 l/min　　右 : 0.6 l/min ）

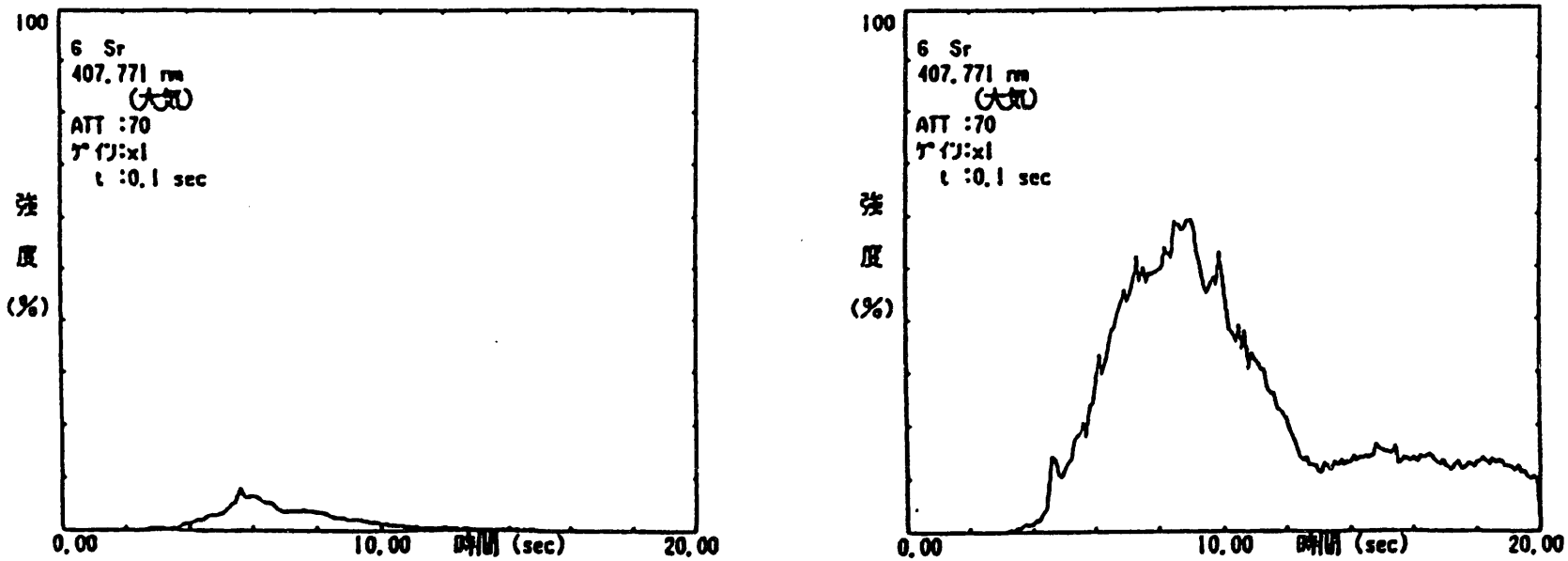


図 4-14　キャリアガス流量によるストロンチウムの発光シグナルの変化
（キャリアガス流量　左：1.8 l/min　　右：0.6 l/min）

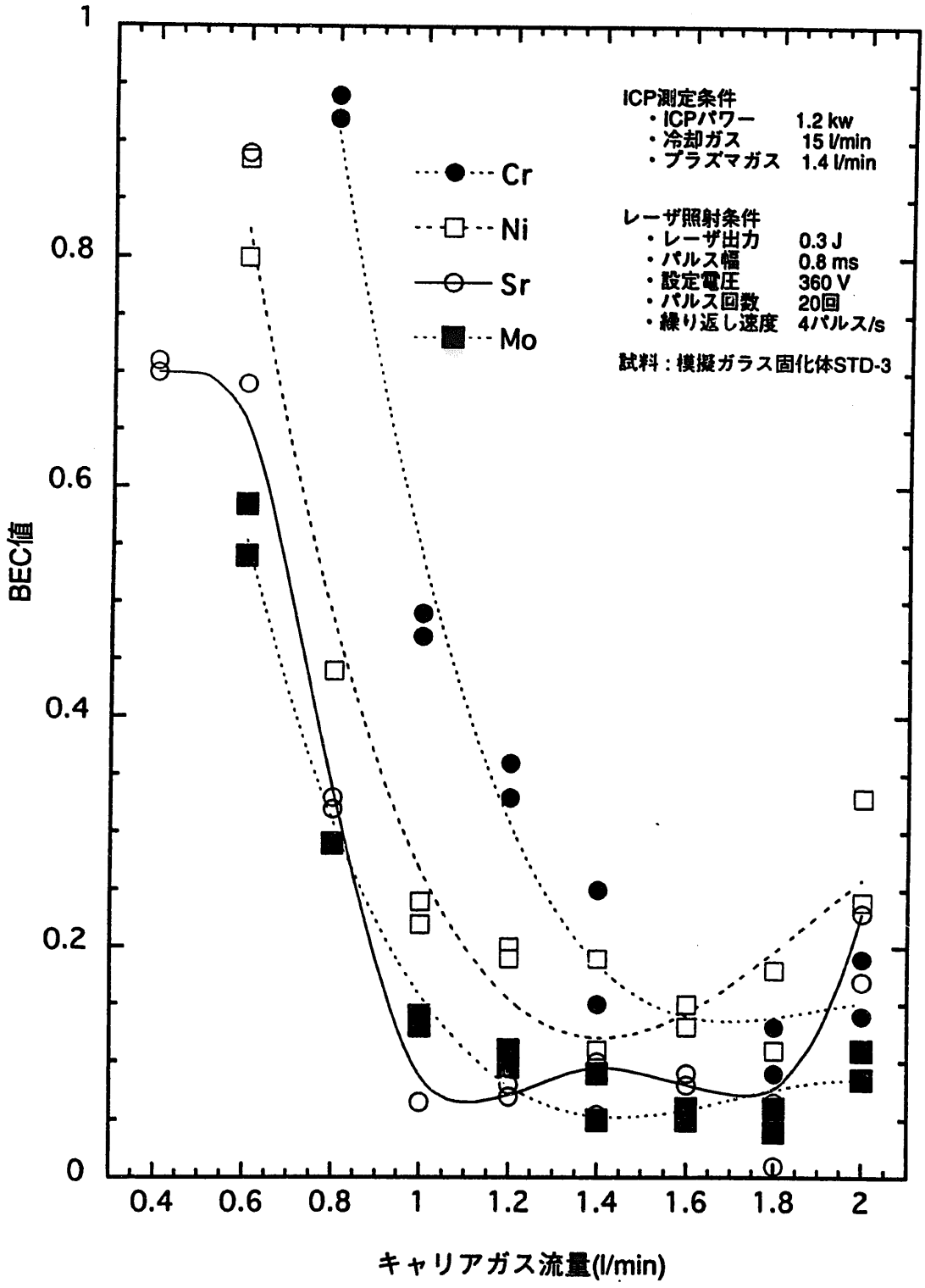


図 4-15　キャリアガス流量とBECの関係（その１）
（模擬ガラス固化体試料）

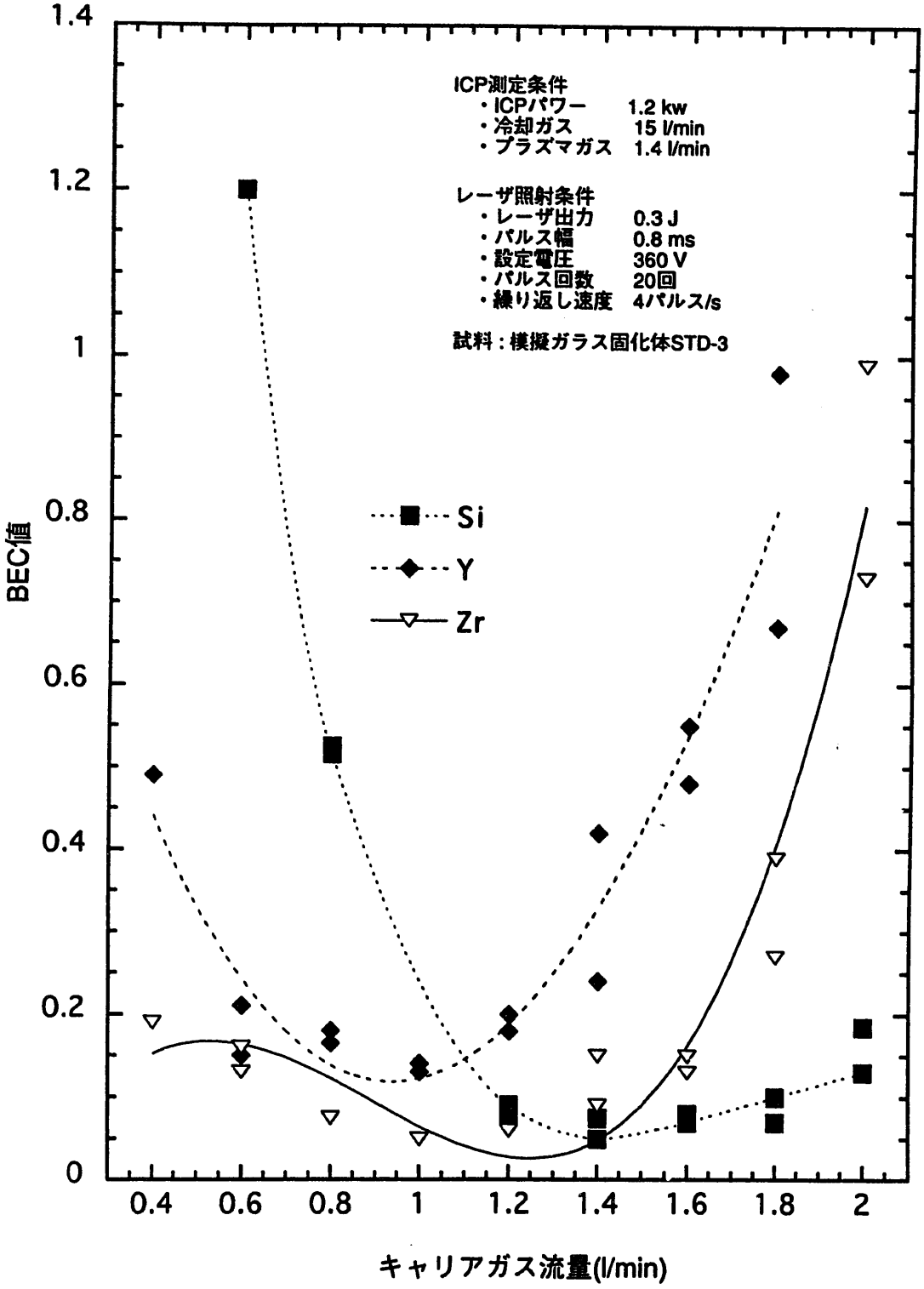


図 4-16 キャリアガス流量とBECの関係（その2）
（模擬ガラス固化体試料）

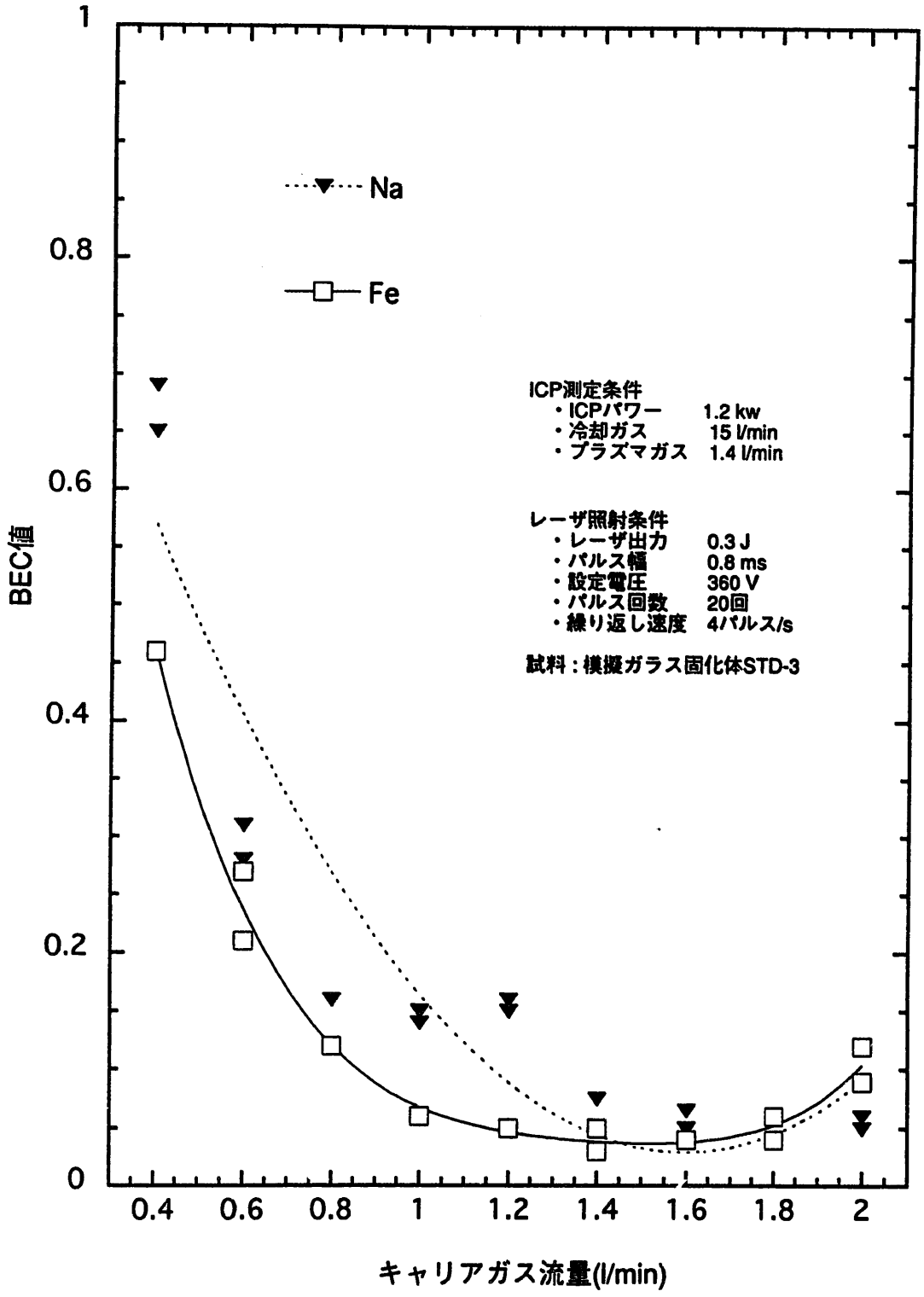


図 4-17 キャリアガス流量とBECの関係（その３）
（模擬ガラス固化体試料）

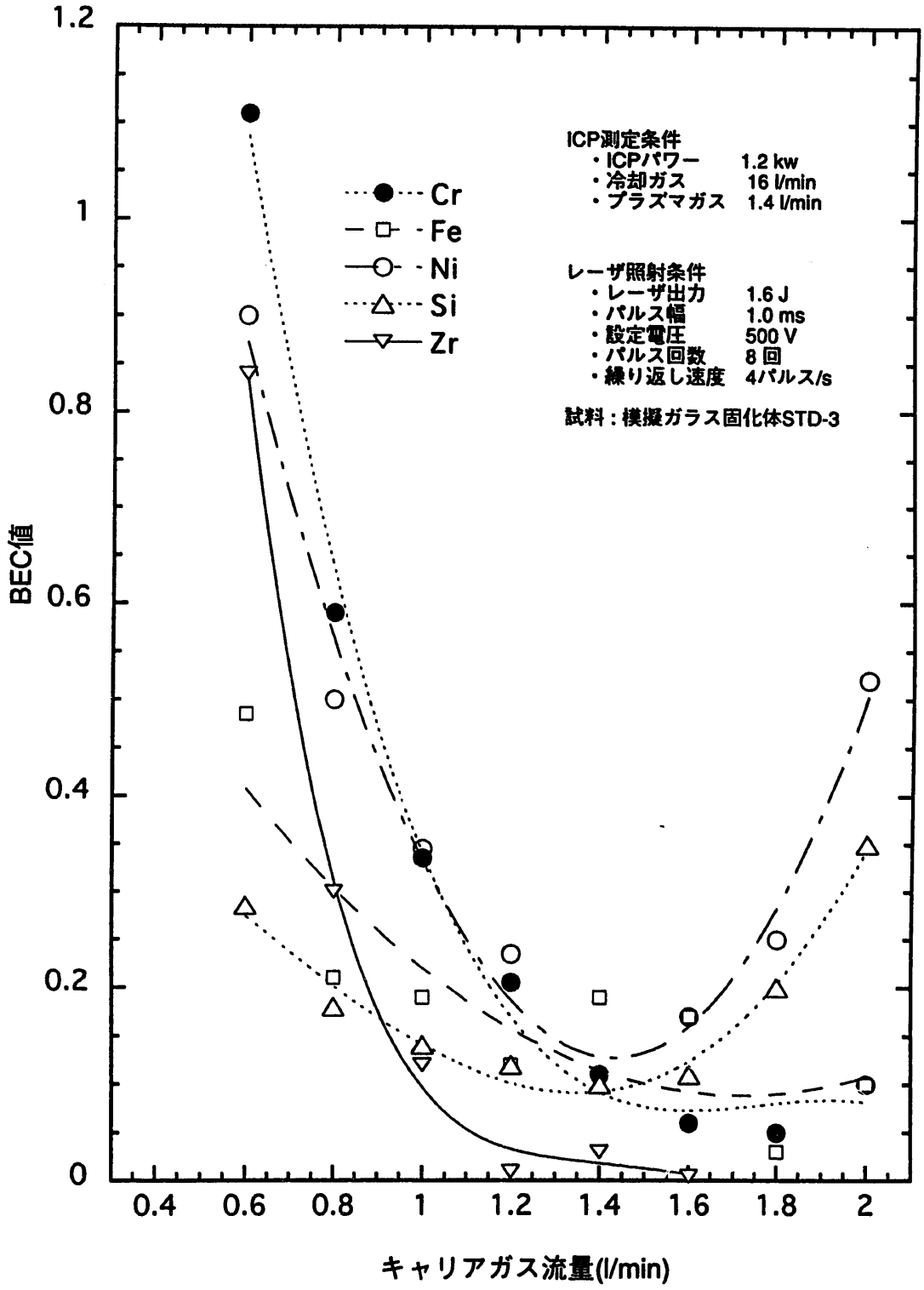


図 4-18　キャリアガス流量とBECの関係（ジルカロイ標準試料）

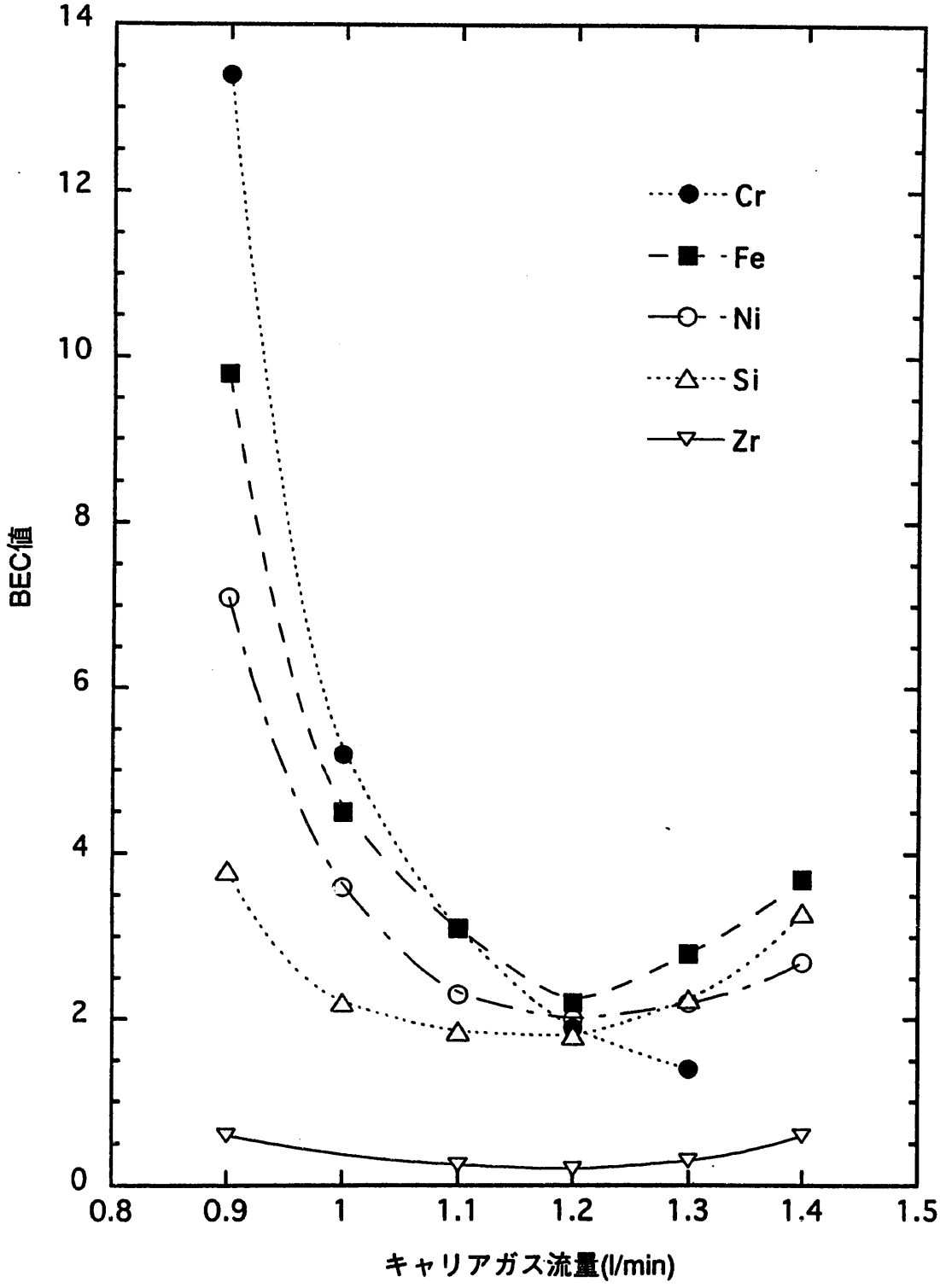


図 4-19　キャリアガス流量とBECの関係　（溶液試料）

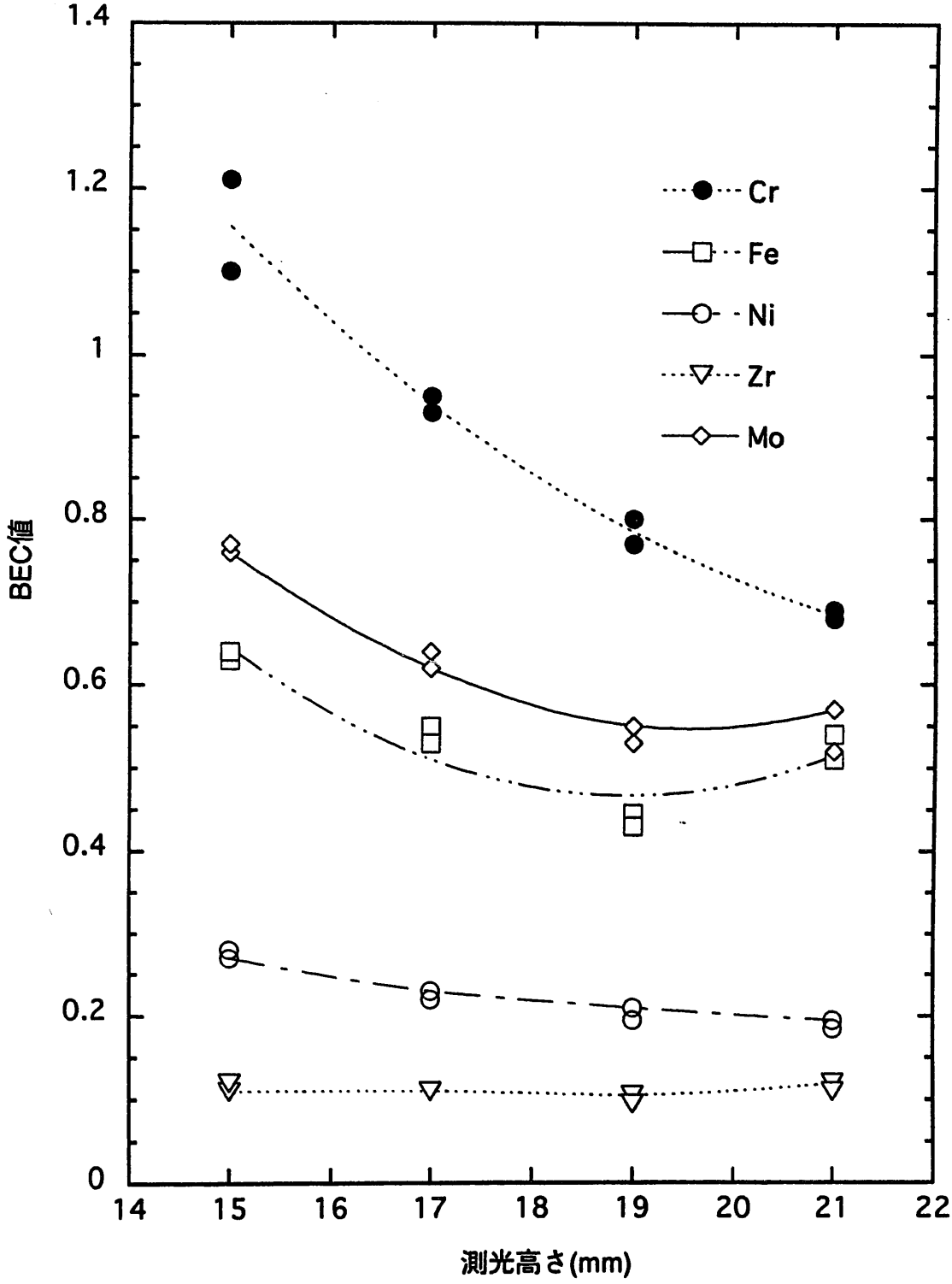


図 4-20　測光高さとBECの関係（ジルカロイ標準試料）

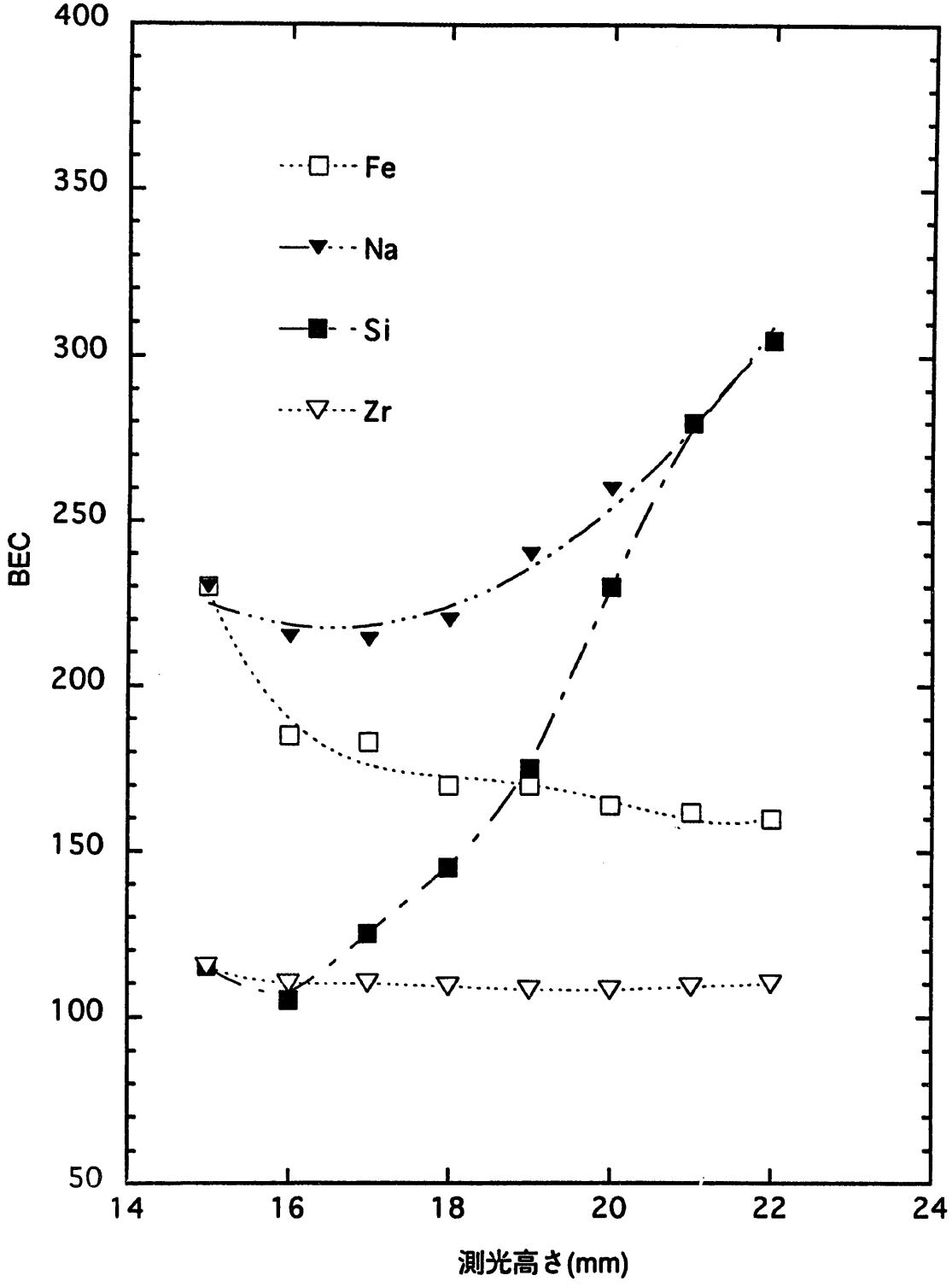


図 4-21　測光高さとBECの関係　（溶液試料）

4．2　検量線の作成

定量分析への適用可能性を評価するため、ステンレス標準試料、ジルカロイ標準試料および模擬ガラス固化体試料について、検量線を作成した。

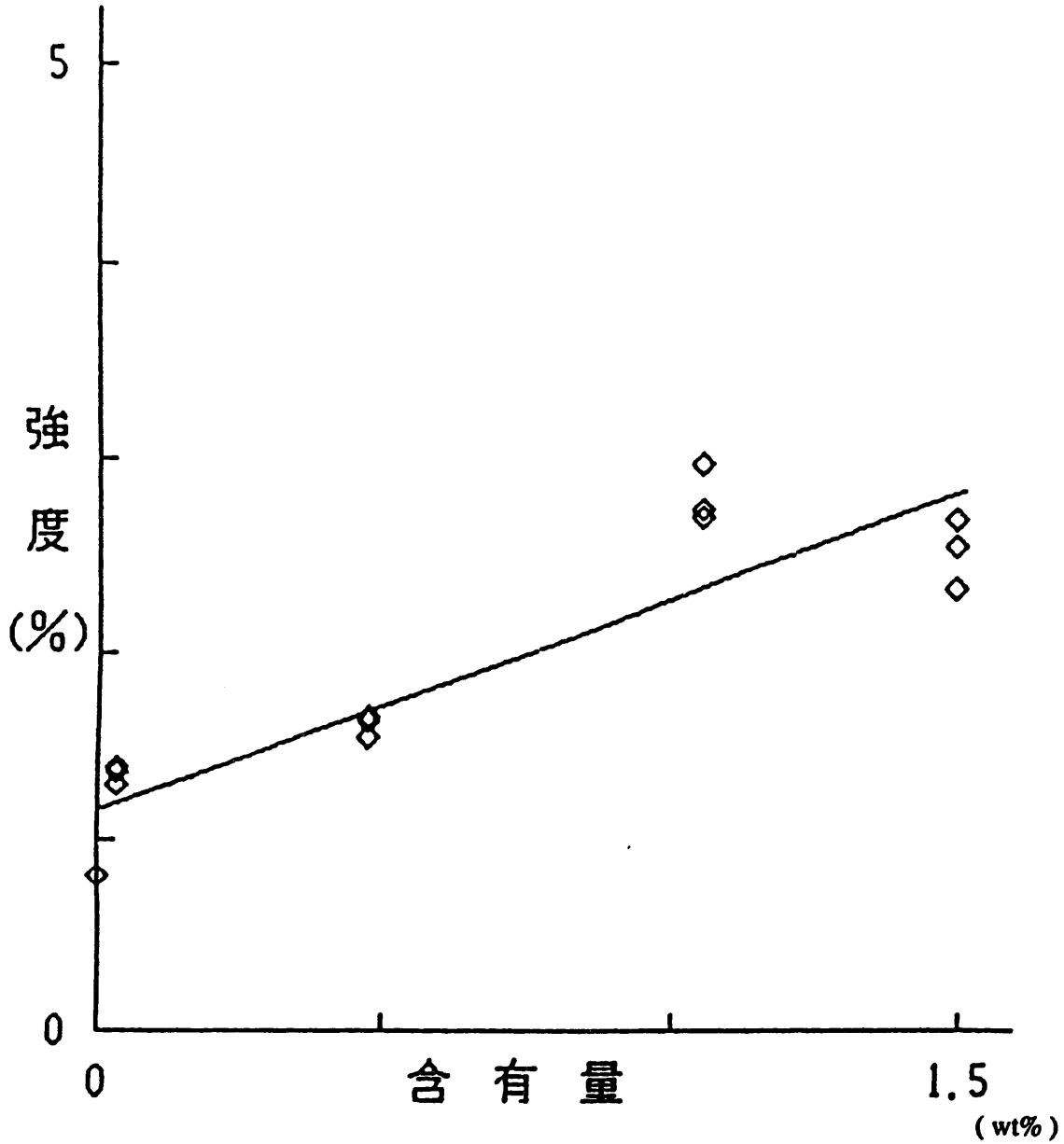
図4－22～25は、ステンレス標準試料に含まれるＳｉ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｍｏについて、その含有率に対する発光強度をプロットしたものである。　Ｓｉ，Ｎｉ，Ｃｒについては、含有率と発光強度の間に明確な相関関係があるが、Ｍｏについては、明確な相関関係はみられなかった。

図4－26～29は、ジルカロイ標準試料に含まれるＳｉ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｆｅについて、その含有率に対する発光強度をプロットしたものである。　Ｎｉ，Ｃｒについては、含有率と発光強度の間に明確な相関関係があるが、Ｓｉ，Ｆｅについては、明確な相関関係はみられなかった。

ステンレス標準試料およびジルカロイ標準試料で明確な相関関係がみられなかった原因のひとつには、低沸点成分のみが選択的に溶融・噴出し、高沸点成分が残留することが考えられる。

図4－30、図4－31は、模擬ガラス固化体試料のうちガラス成分の組成が異なる試料に含まれるＮａ，Ｓｉについて、その含有率に対する発光強度をプロットしたものである。Ｎａについては、含有率と発光強度の間に明確な相関関係があるが、Ｓｉについてはまったく相関関係はみられなかった。図4－32、図4－33は同じ試料を黒鉛カップ直接導入法で測定したものであるが、これらの結果からはレーザアブレーション法は、ガラス試料に関するかぎりでは黒鉛カップ直接導入法に比べて定量性が若干劣ることが分かる。

図4－34～39は、模擬ガラス固化体試料のうち廃棄物成分の組成が異なる試料に含まれるＹ，Ｚｒ，Ｓｒ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｍｏについて、その含有率に対する発光強度をプロットしたものである。いずれの元素についても、含有率と発光強度の間に明確な相関関係はみられなかった。これは、廃棄物成分の組成によってレーザ光のガラス試料への透過率が大きく左右されるために、アブレート効率が大きく変化することが原因と考えられる。アブレート効率の変化は、レーザ照射時の火花の大小が目視にて観察されることからも推測できる。



元素 ： Si

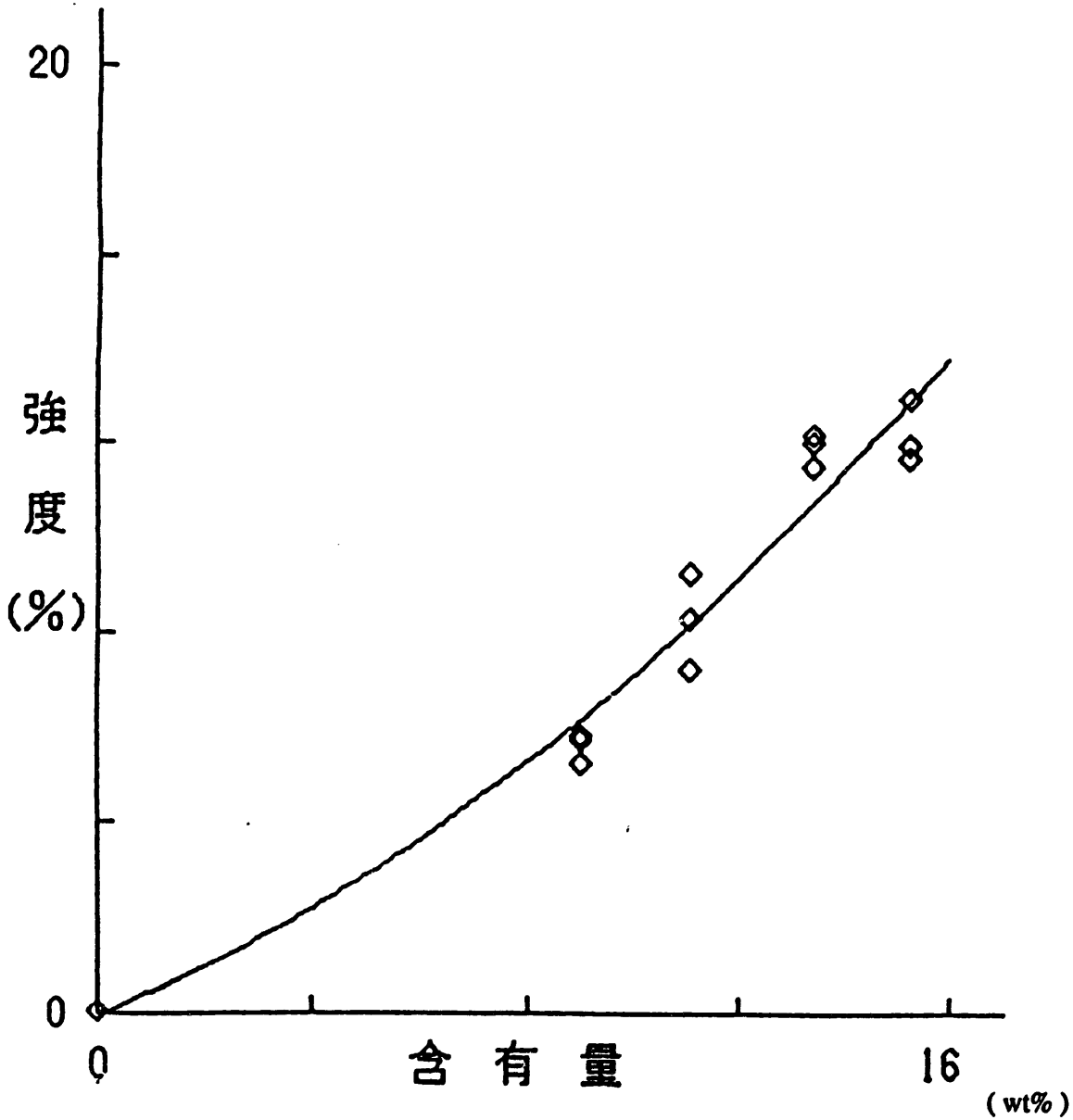
波長 ： 288.160

ICP測定条件
- ICPパワー 1.2 kw
- 冷却ガス 16 l/min
- プラズマガス 1.4 l/min
- キャリアガス 1.4 l/min

レーザ照射条件
- レーザ出力 1.6J
- パルス幅 1.0 ms
- 設定電圧 500 V
- パルス回数 3 回
- 繰り返し速度 2パルス/s

試料：ステンレス標準試料
元素：ケイ素

図 4-22 ケイ素の検量線（ステンレス標準試料）



元素 ： Ni

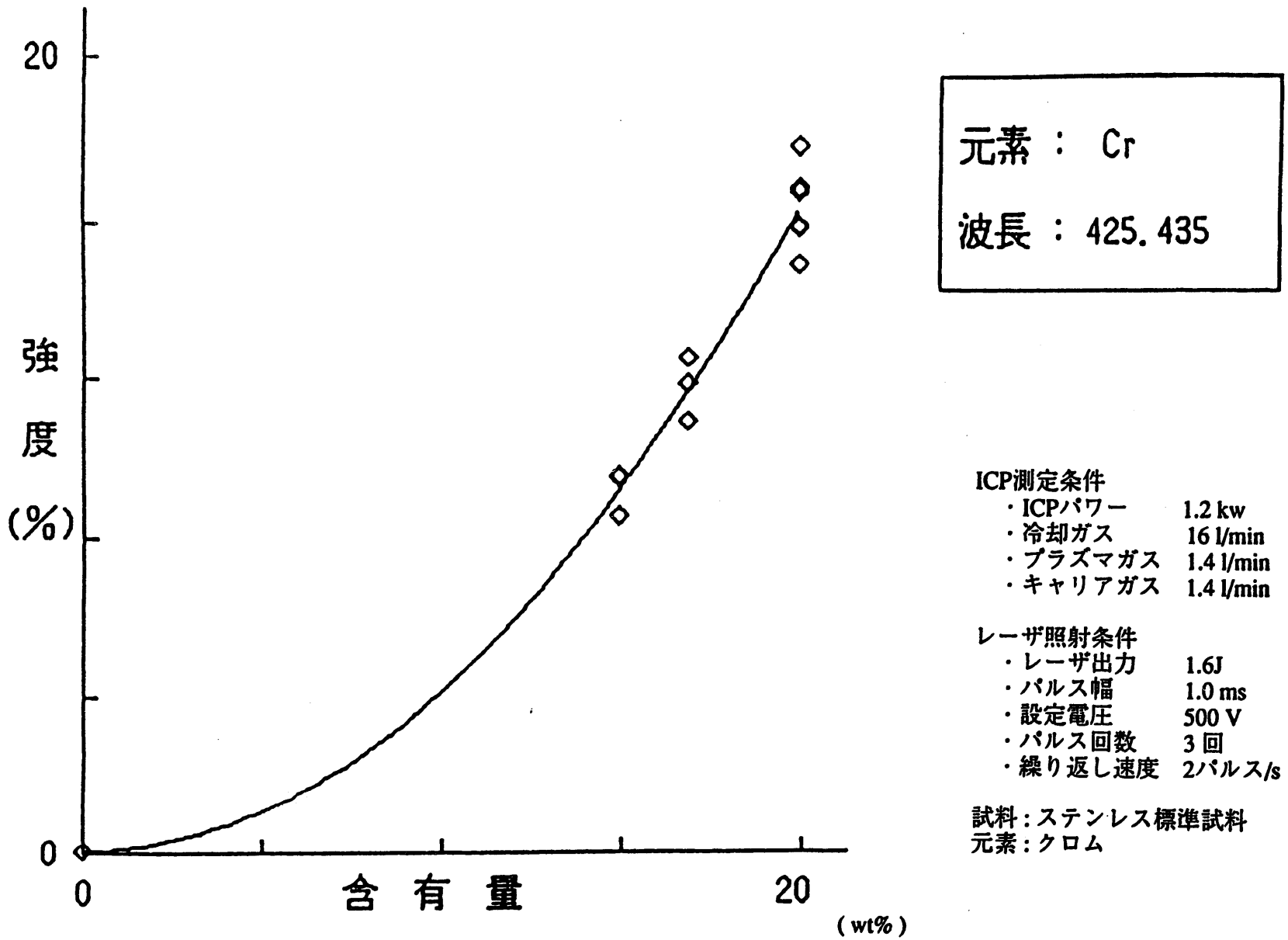
波長 ： 352.454

ICP測定条件
- ICPパワー 1.2 kw
- 冷却ガス 16 l/min
- プラズマガス 1.4 l/min
- キャリアガス 1.4 l/min

レーザ照射条件
- レーザ出力 1.6J
- パルス幅 1.0 ms
- 設定電圧 500 V
- パルス回数 3 回
- 繰り返し速度 2パルス/s

試料：ステンレス標準試料
元素：ニッケル

図 4-23 ニッケルの検量線（ステンレス標準試料）



ICP測定条件
- ICPパワー 1.2 kw
- 冷却ガス 16 l/min
- プラズマガス 1.4 l/min
- キャリアガス 1.4 l/min

レーザ照射条件
- レーザ出力 1.6J
- パルス幅 1.0 ms
- 設定電圧 500 V
- パルス回数 3 回
- 繰り返し速度 2パルス/s

試料 : ステンレス標準試料
元素 : クロム

図 4-24 クロムの検量線（ステンレス標準試料）

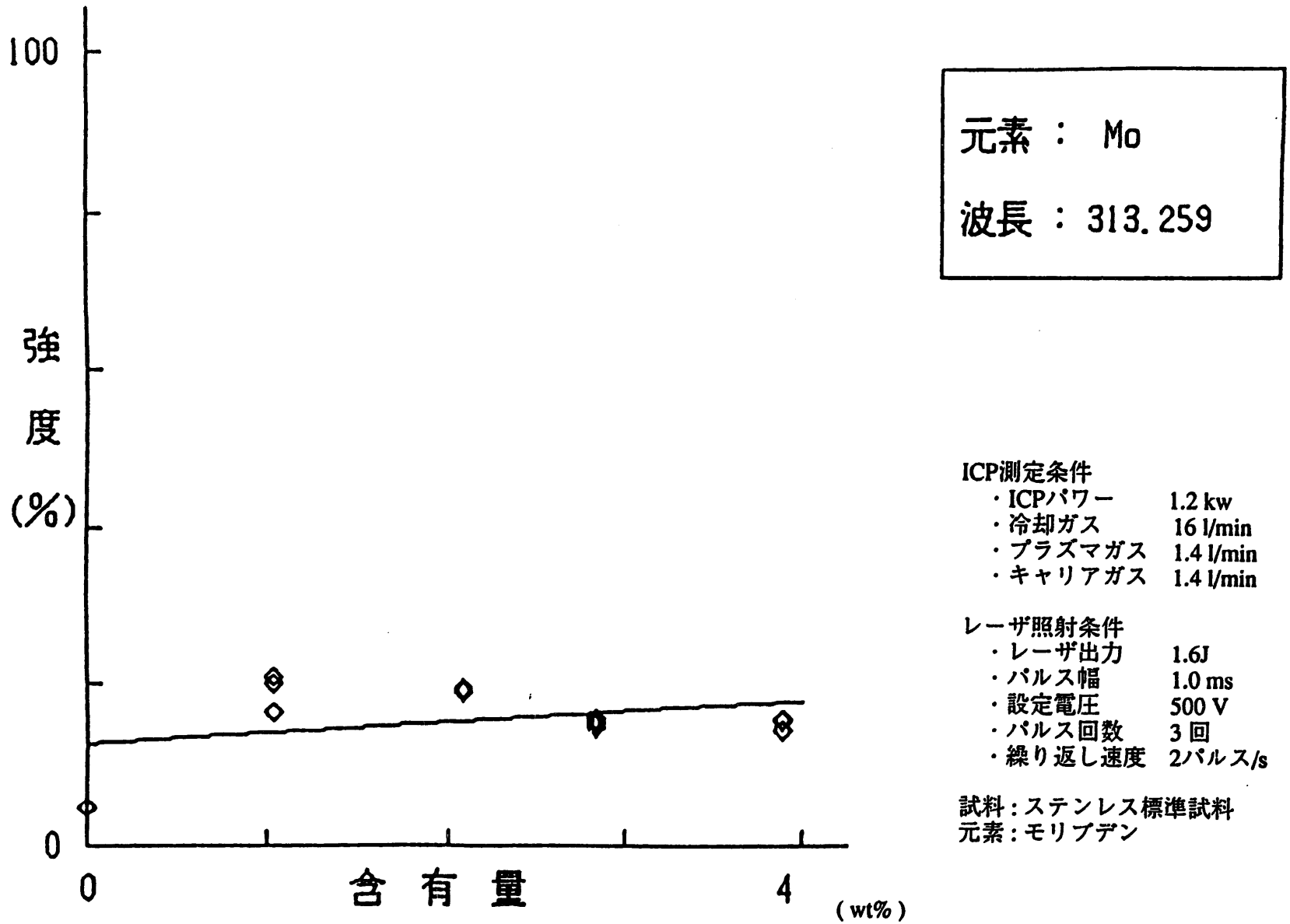
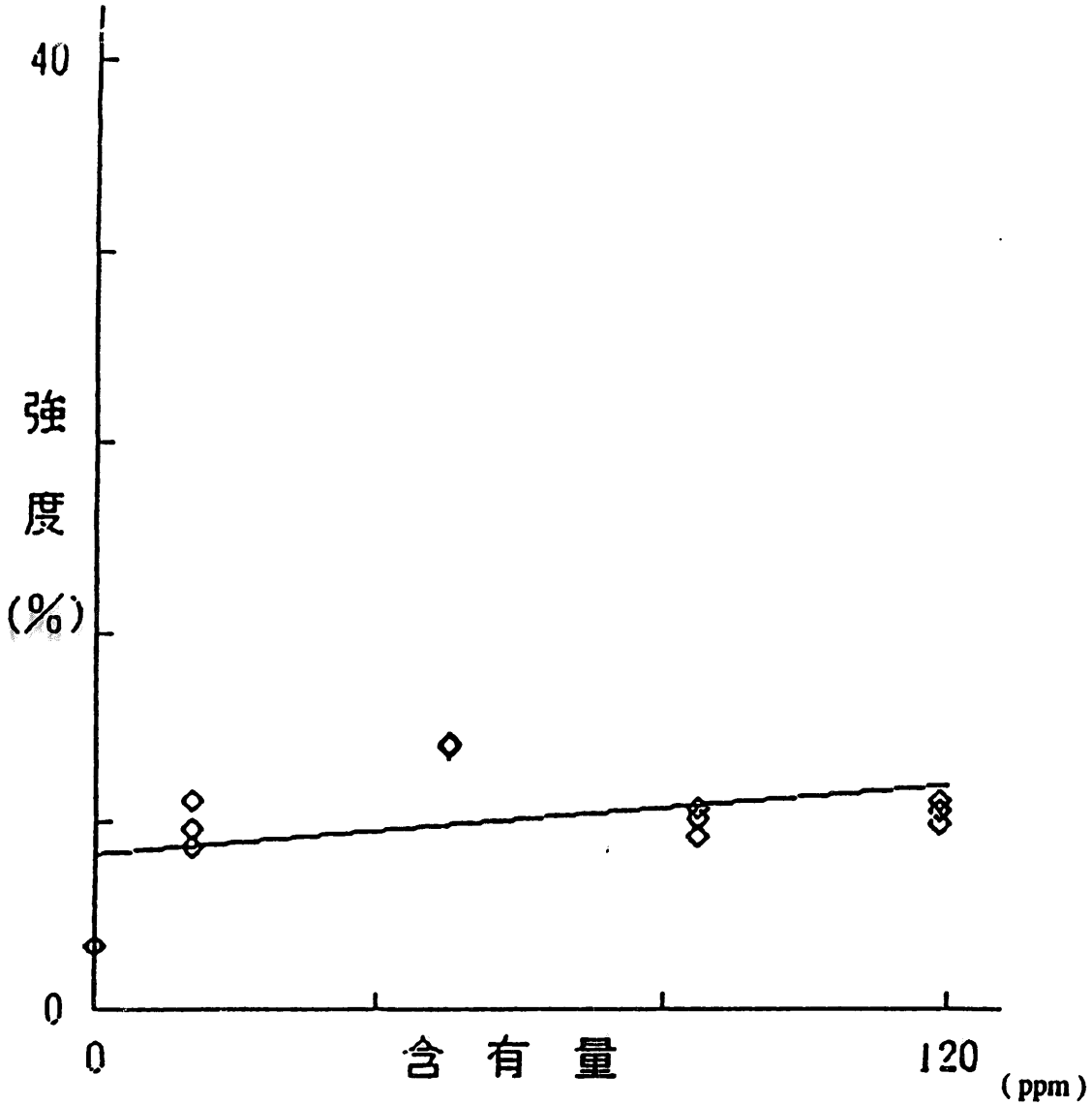


図 4-25 モリブデンの検量線（ステンレス標準試料）



元素 ： Si

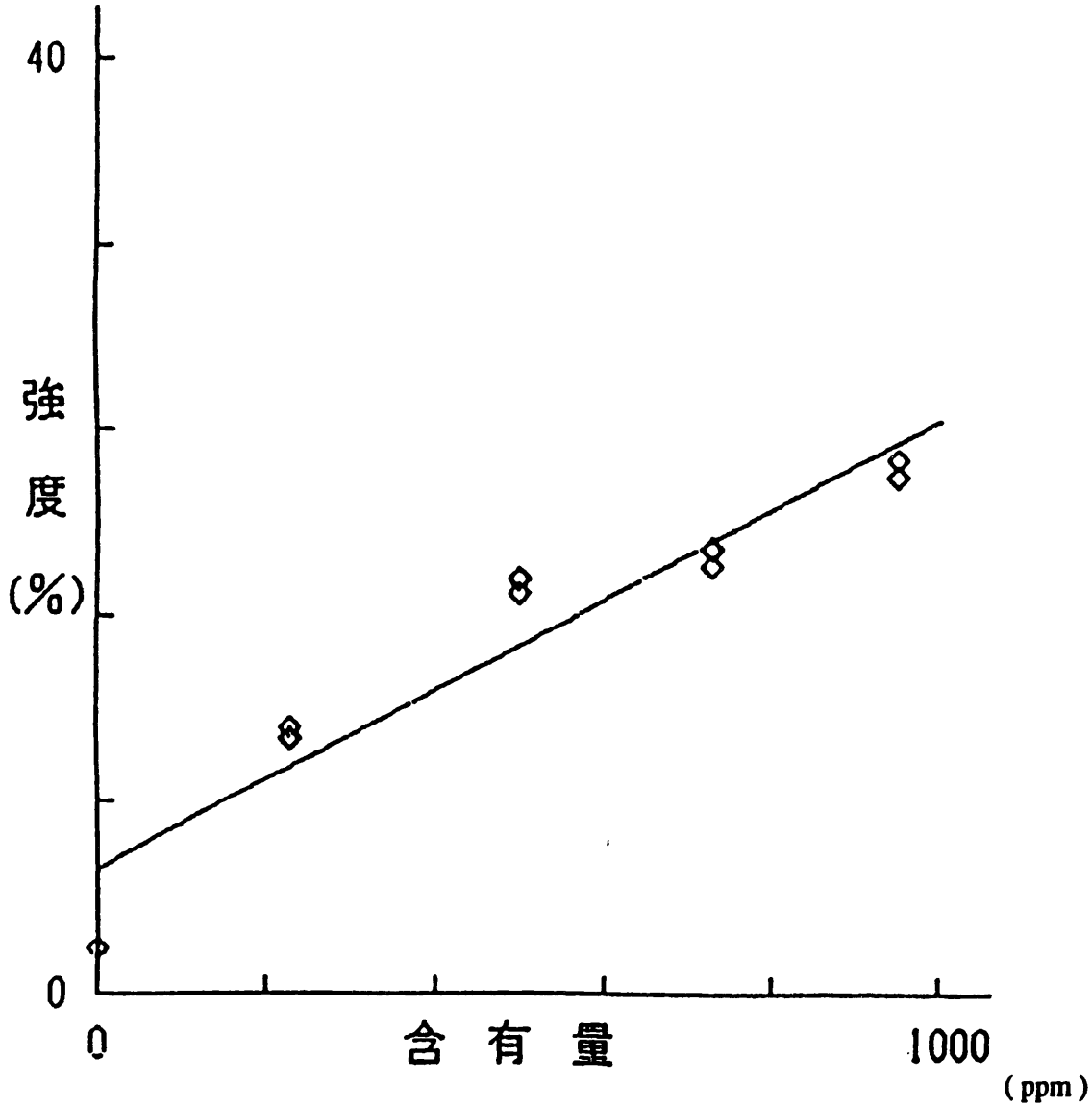
波長 ： 288.160

ICP測定条件
- ICPパワー 1.2 kw
- 冷却ガス 16 l/min
- プラズマガス 1.4 l/min
- キャリアガス 1.4 l/min

レーザ照射条件
- レーザ出力 1.6J
- パルス幅 1.0 ms
- 設定電圧 500 V
- パルス回数 8 回
- 繰り返し速度 4パルス/s

試料：ジルカロイ標準試料
元素：ケイ素

図 4-26 ケイ素の検量線（ジルカロイ標準試料）



元素 ： Ni

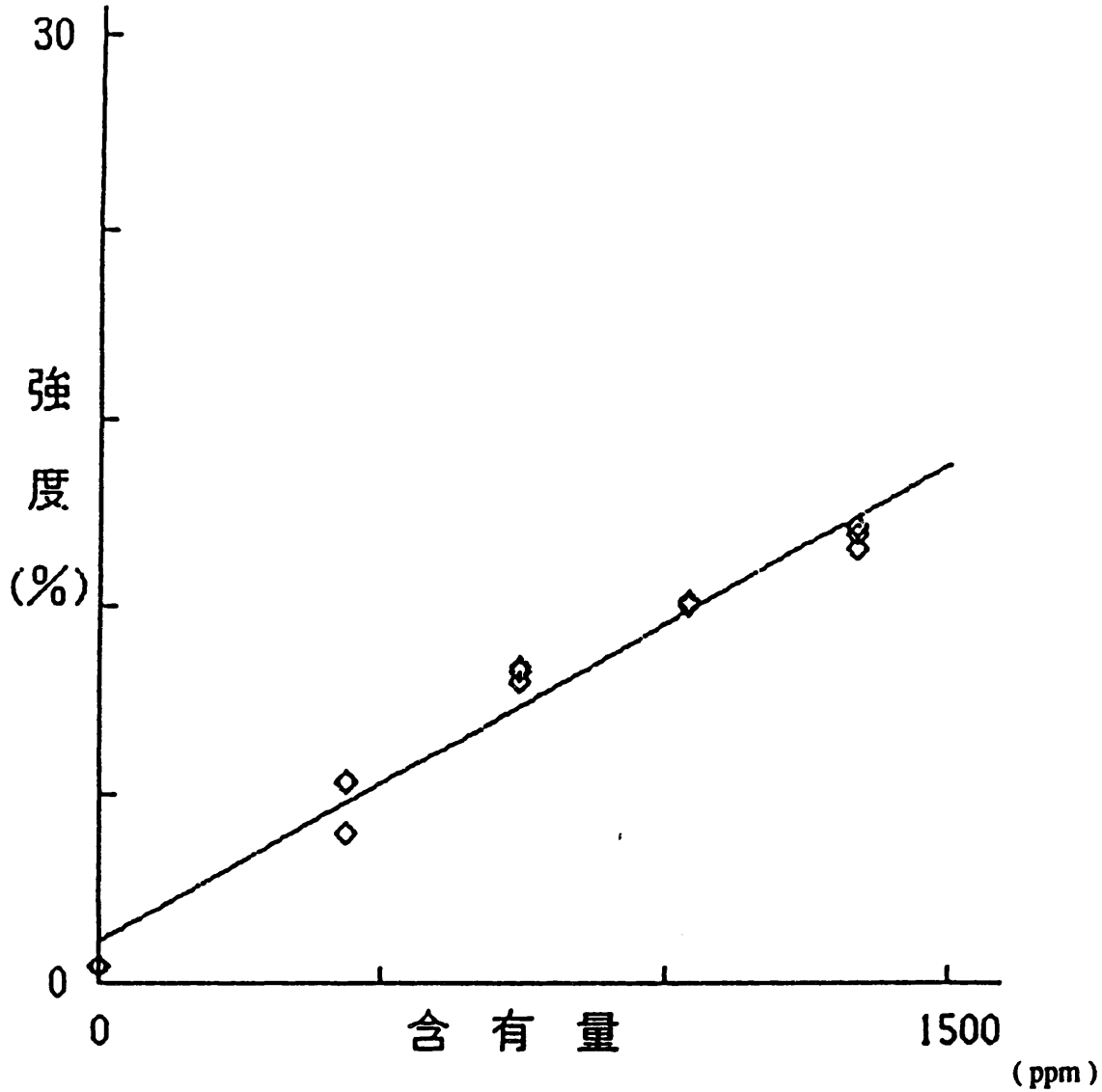
波長 ： 352.454

ICP測定条件
- ICPパワー 1.2 kw
- 冷却ガス 16 l/min
- プラズマガス 1.4 l/min
- キャリアガス 1.4 l/min

レーザ照射条件
- レーザ出力 1.6J
- パルス幅 1.0 ms
- 設定電圧 500 V
- パルス回数 8 回
- 繰り返し速度 4パルス/s

試料：ジルカロイ標準試料
元素：ニッケル

図 4-27 ニッケルの検量線（ジルカロイ標準試料）



元素 ： Cr

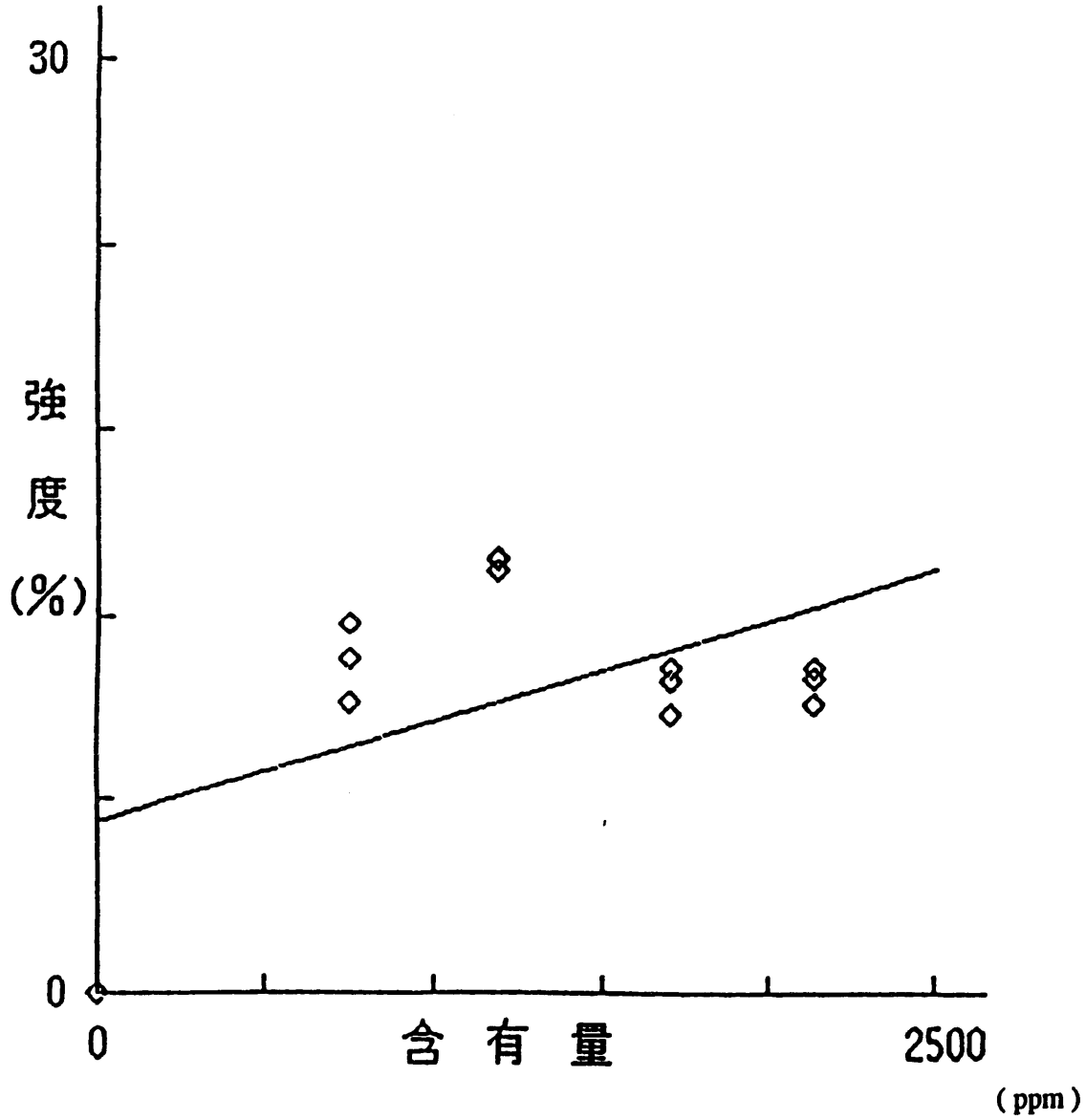
波長 ： 425.435

ICP測定条件
- ICPパワー 1.2 kw
- 冷却ガス 16 l/min
- プラズマガス 1.4 l/min
- キャリアガス 1.4 l/min

レーザ照射条件
- レーザ出力 1.6J
- パルス幅 1.0 ms
- 設定電圧 500 V
- パルス回数 8 回
- 繰り返し速度 4パルス/s

試料：ジルカロイ標準試料
元素：クロム

図 4-28 クロムの検量線（ジルカロイ標準試料）



元素 ： Fe

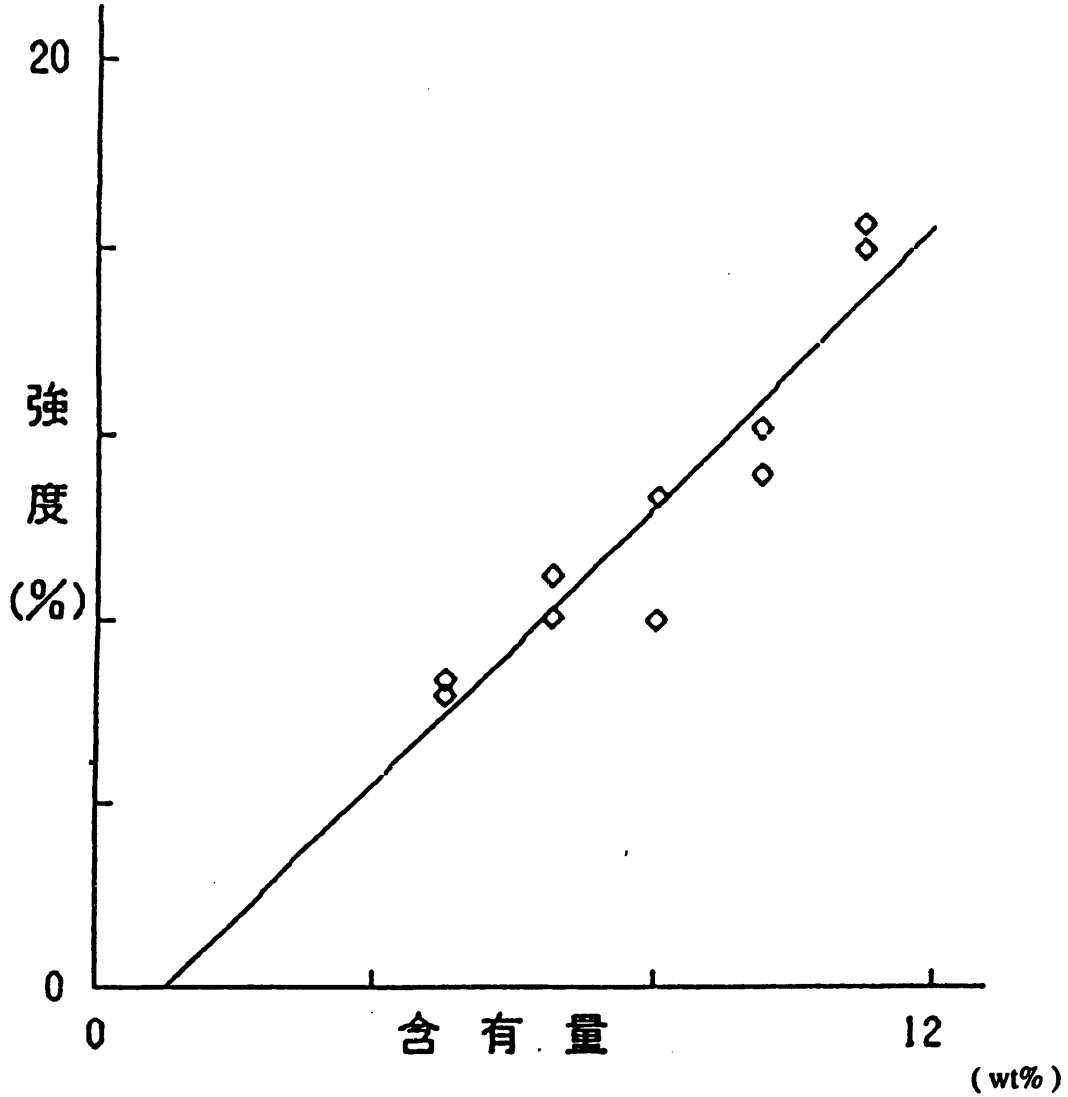
波長 ： 302.064

ICP測定条件
- ICPパワー 1.2 kw
- 冷却ガス 16 l/min
- プラズマガス 1.4 l/min
- キャリアガス 1.4 l/min

レーザ照射条件
- レーザ出力 1.6J
- パルス幅 1.0 ms
- 設定電圧 500 V
- パルス回数 8 回
- 繰り返し速度 4パルス/s

試料：ジルカロイ標準試料
元素：鉄

図 4-29 鉄の検量線（ジルカロイ標準試料）



元素 ： Na

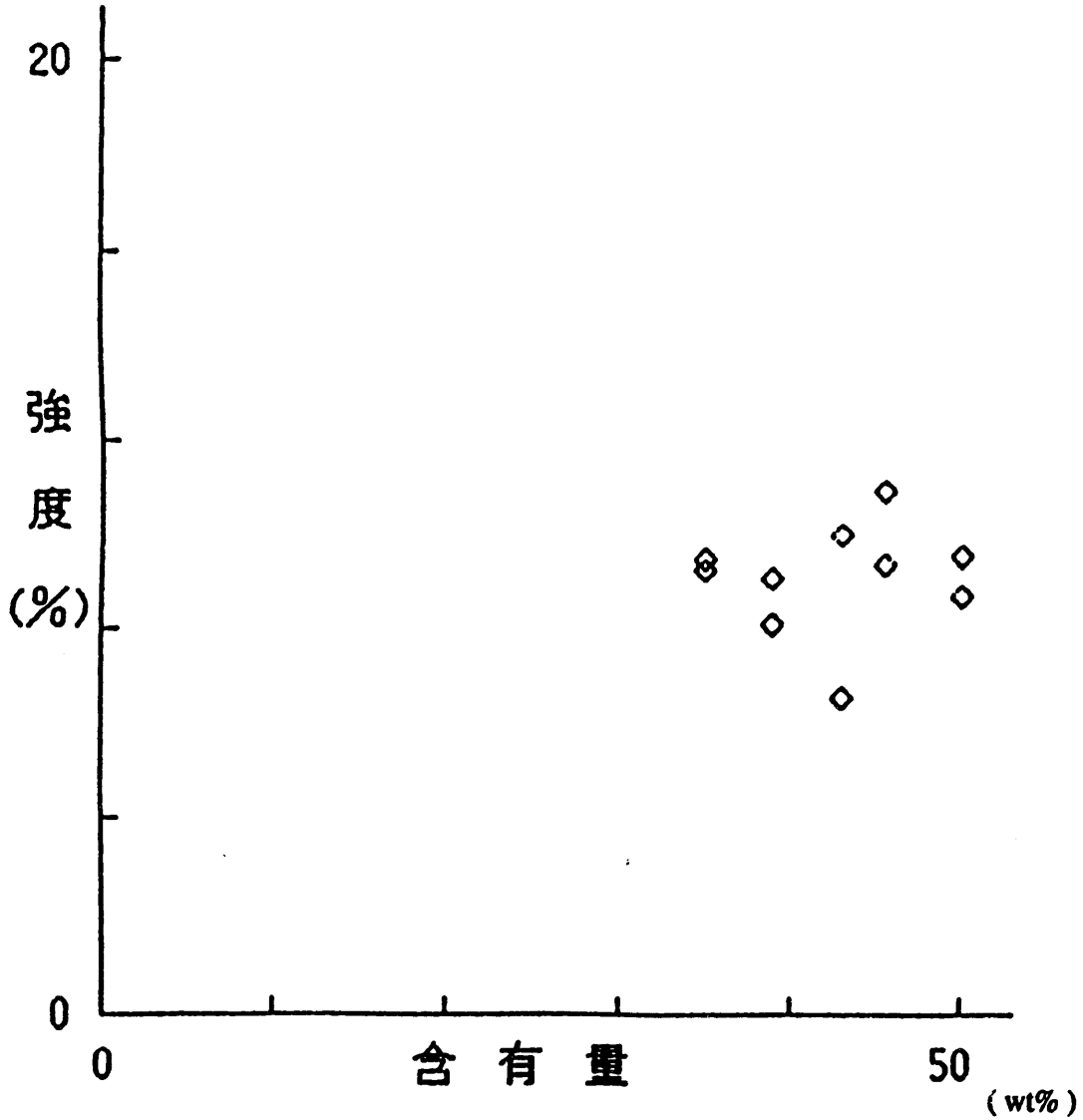
波長 ： 330.232

ICP測定条件
- ICPパワー 1.2 kw
- 冷却ガス 16 l/min
- プラズマガス 1.4 l/min
- キャリアガス 1.4 l/min

レーザ照射条件
- レーザ出力 0.4 J
- パルス幅 1.0 ms
- 設定電圧 360 V
- パルス回数 6 回
- 繰り返し速度 3パルス/s

試料：模擬ガラス固化体標準試料
元素：ナトリウム

図 4-30 ナトリウムの検量線（模擬ガラス固化体 STD-1 ～ 5）



元素 ： Si

波長 ： 288.160

ICP測定条件
- ICPパワー 1.2 kw
- 冷却ガス 16 l/min
- プラズマガス 1.4 l/min
- キャリアガス 1.4 l/min

レーザ照射条件
- レーザ出力 0.4 J
- パルス幅 1.0 ms
- 設定電圧 360 V
- パルス回数 6 回
- 繰り返し速度 3パルス/s

試料：模擬ガラス固化体標準試料
元素：ケイ素

図 4-31 ケイ素の検量線（模擬ガラス固化体 STD-1 ～ 5）

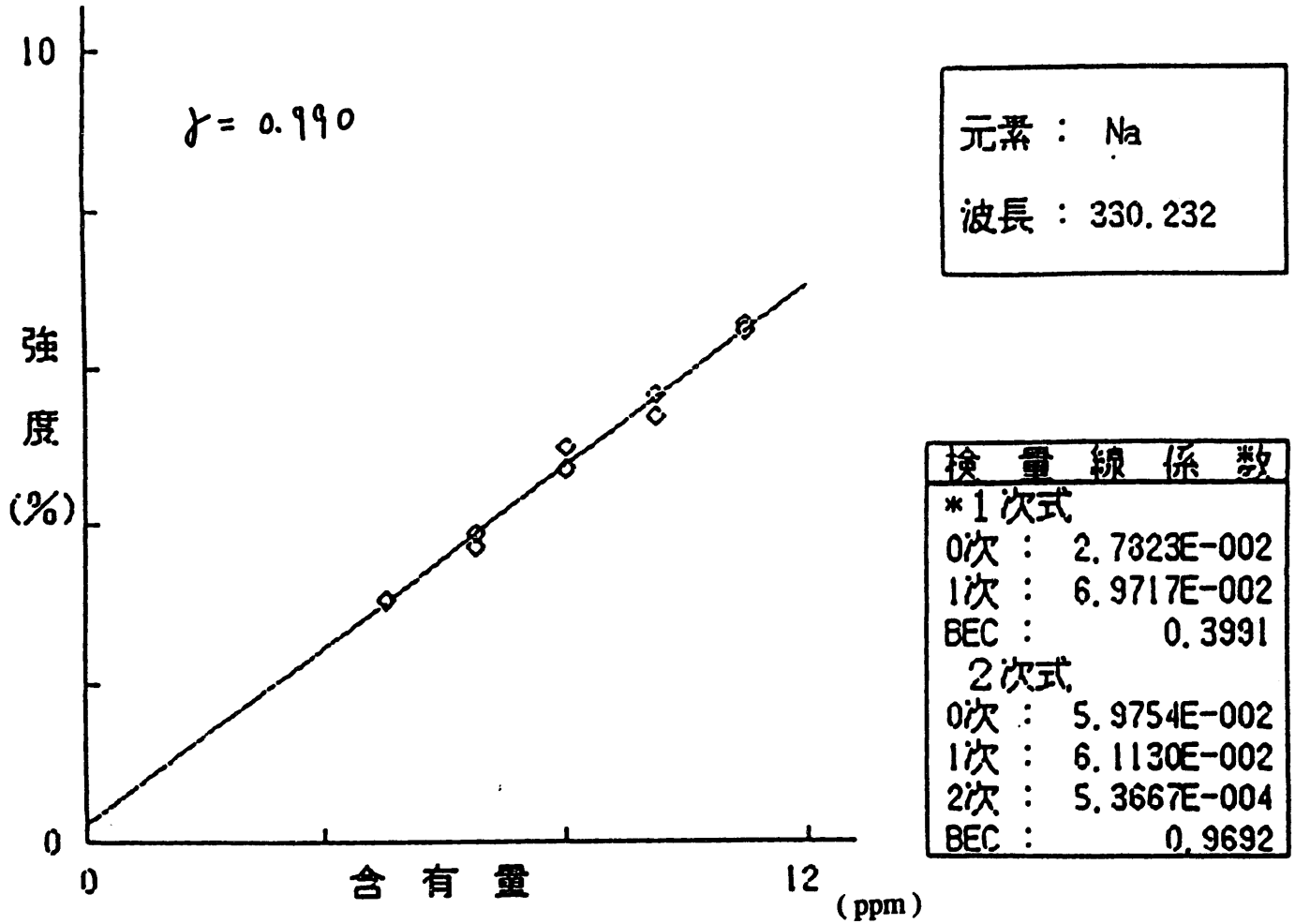


図 4-32 黒鉛カップ直接導入法によるナトリウムの検量線
(模擬ガラス固化体 STD-1 ～ 5)

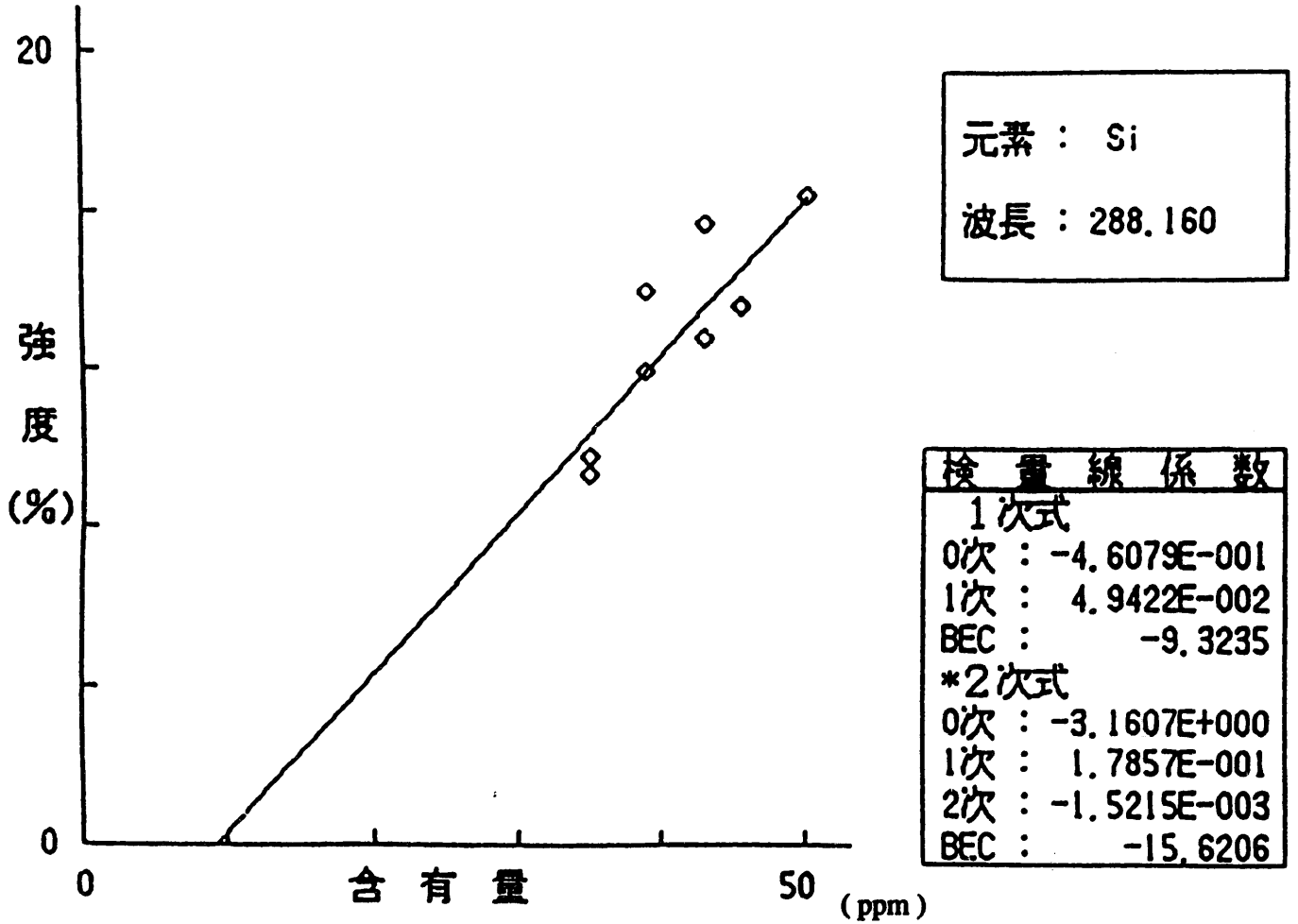
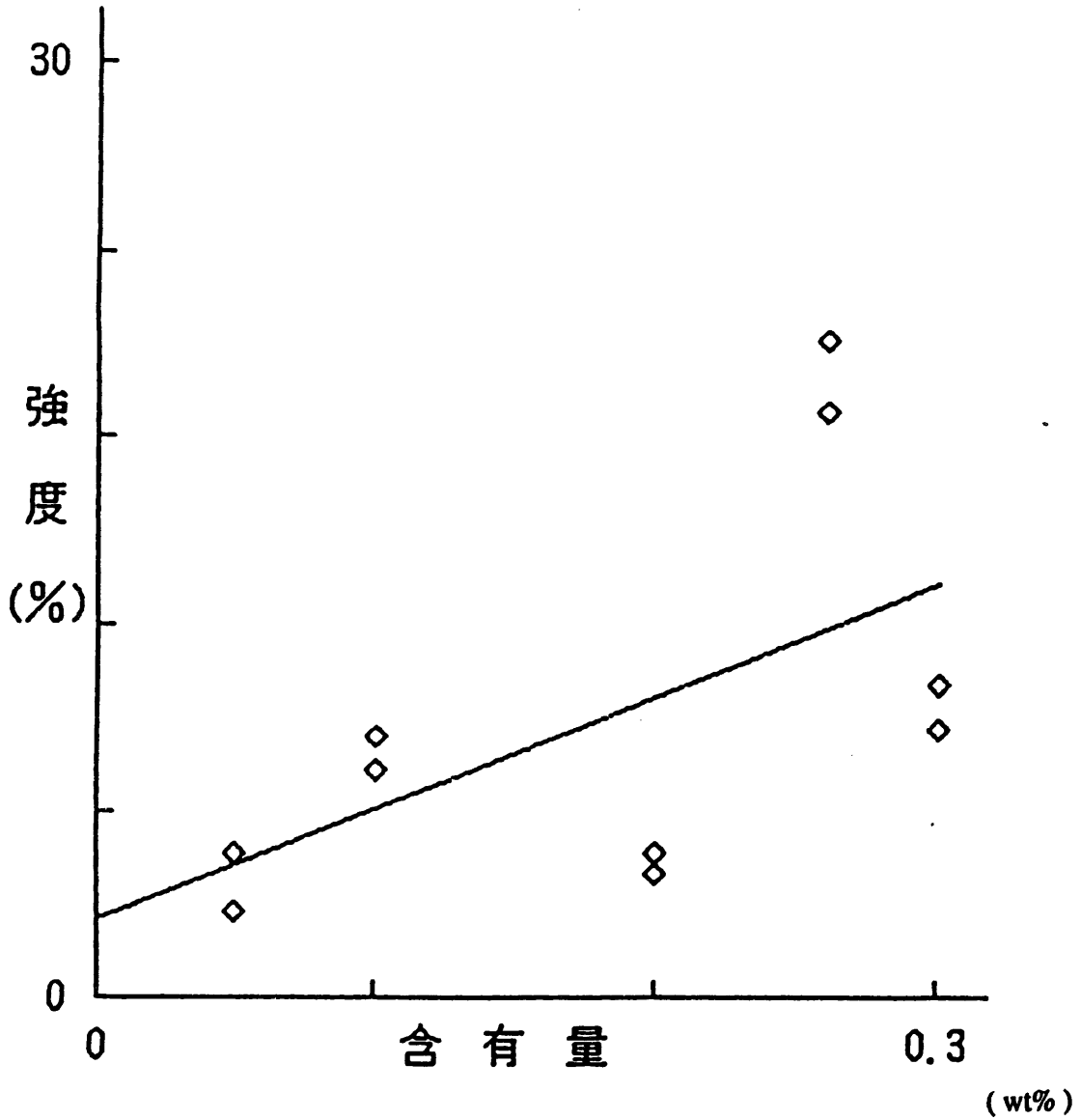


図 4-33 黒鉛カップ直接導入法によるけい素の検量線
(模擬ガラス固化体 STD-1 ～ 5)



元素 ： Y

波長 ： 360.073

ICP測定条件
- ICPパワー 1.2 kw
- 冷却ガス 15 l/min
- プラズマガス 1.4 l/min
- キャリアガス 1.4 l/min

レーザ照射条件
- レーザ出力 0.3 J
- パルス幅 0.8 ms
- 設定電圧 360 V
- パルス回数 40 回
- 繰り返し速度 4パルス/s

試料：模擬ガラス固化体
元素：イットリウム

図 4-34 イットリウムの検量線（模擬ガラス固化体 STD-3、6～9）

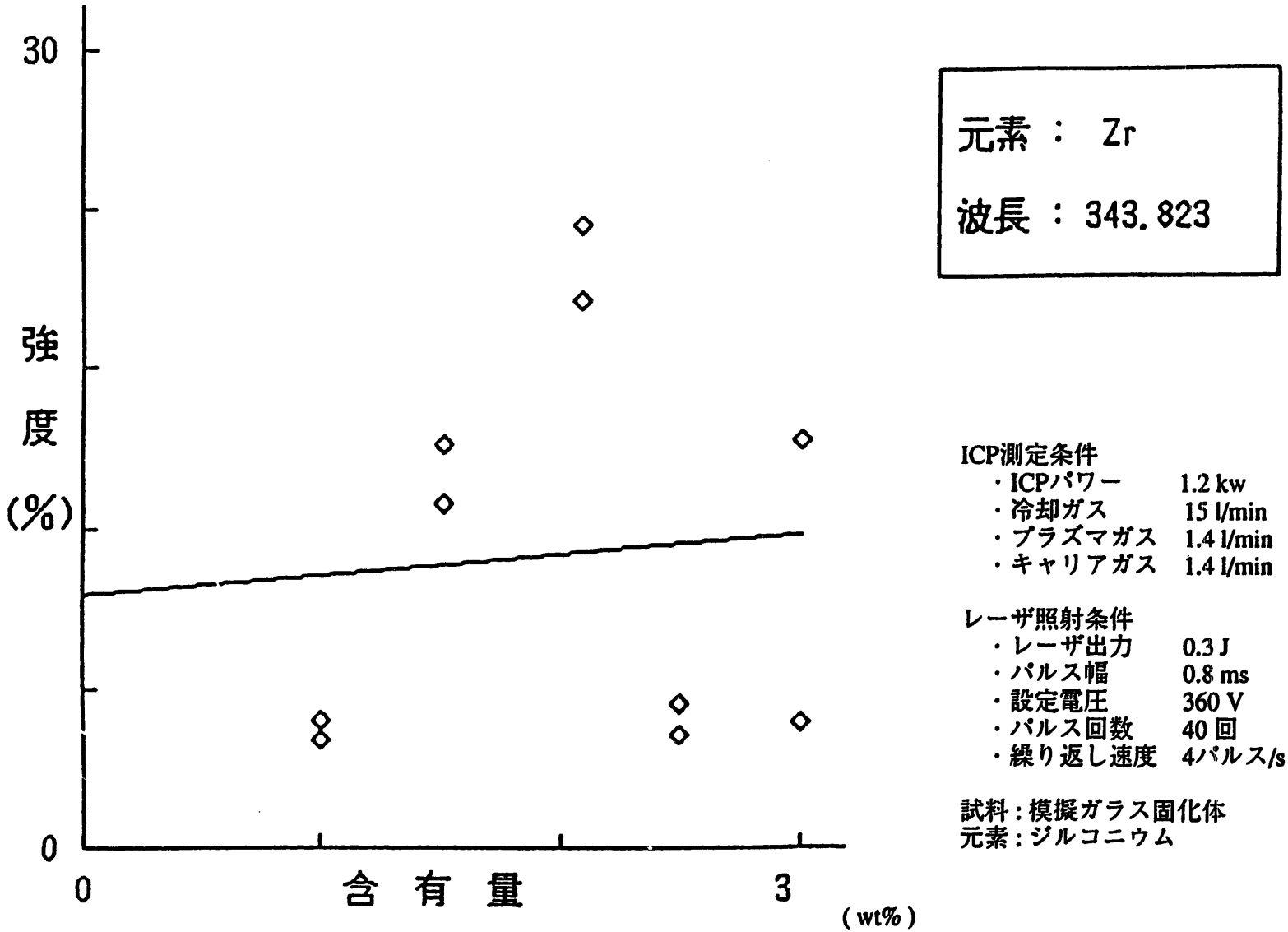


図 4-35 ジルコニウムの検量線（模擬ガラス固化体 STD-3、6～9）

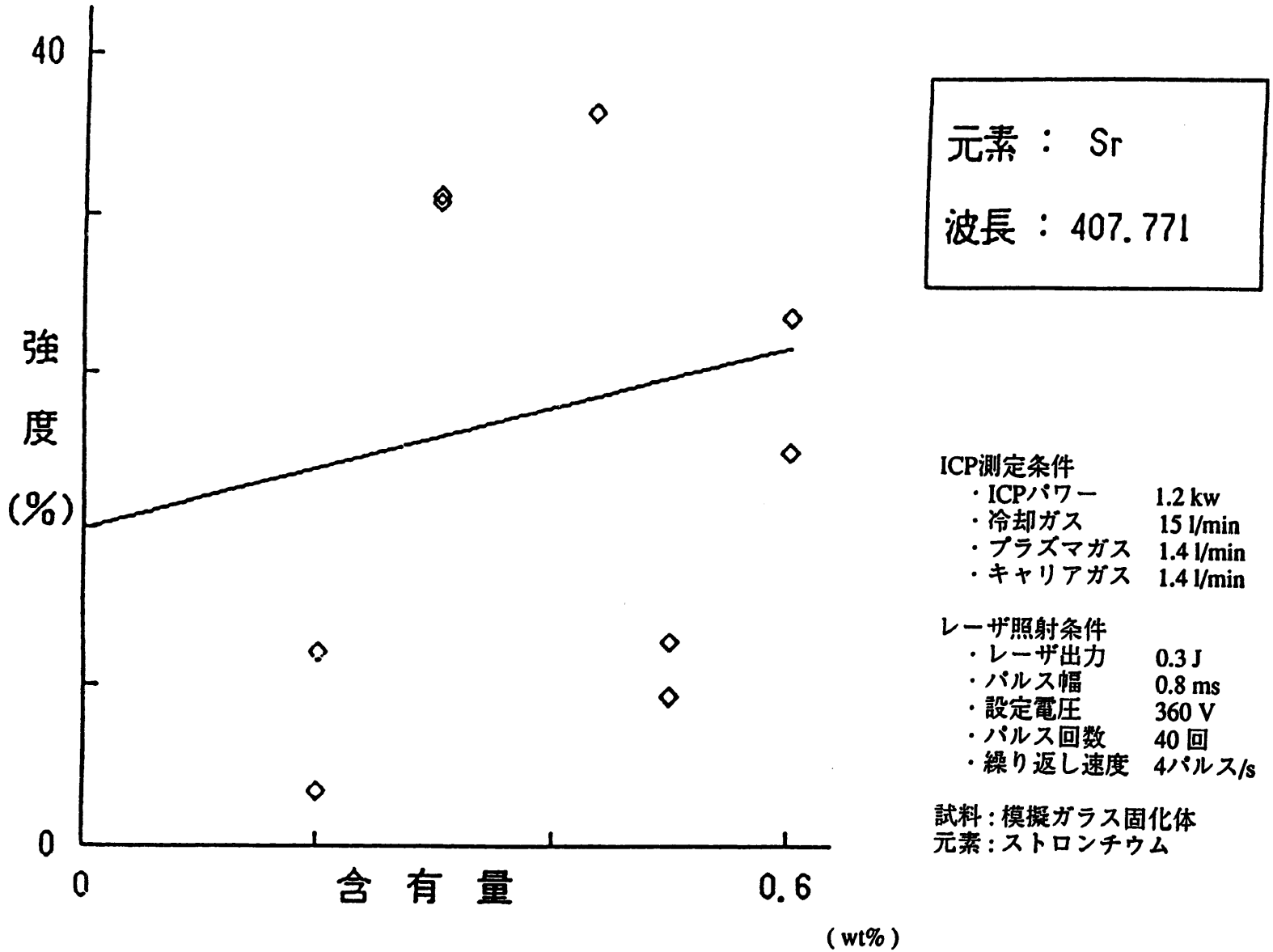


図 4-36 ストロンチウムの検量線（模擬ガラス固化体 STD-3、6 ～ 9）

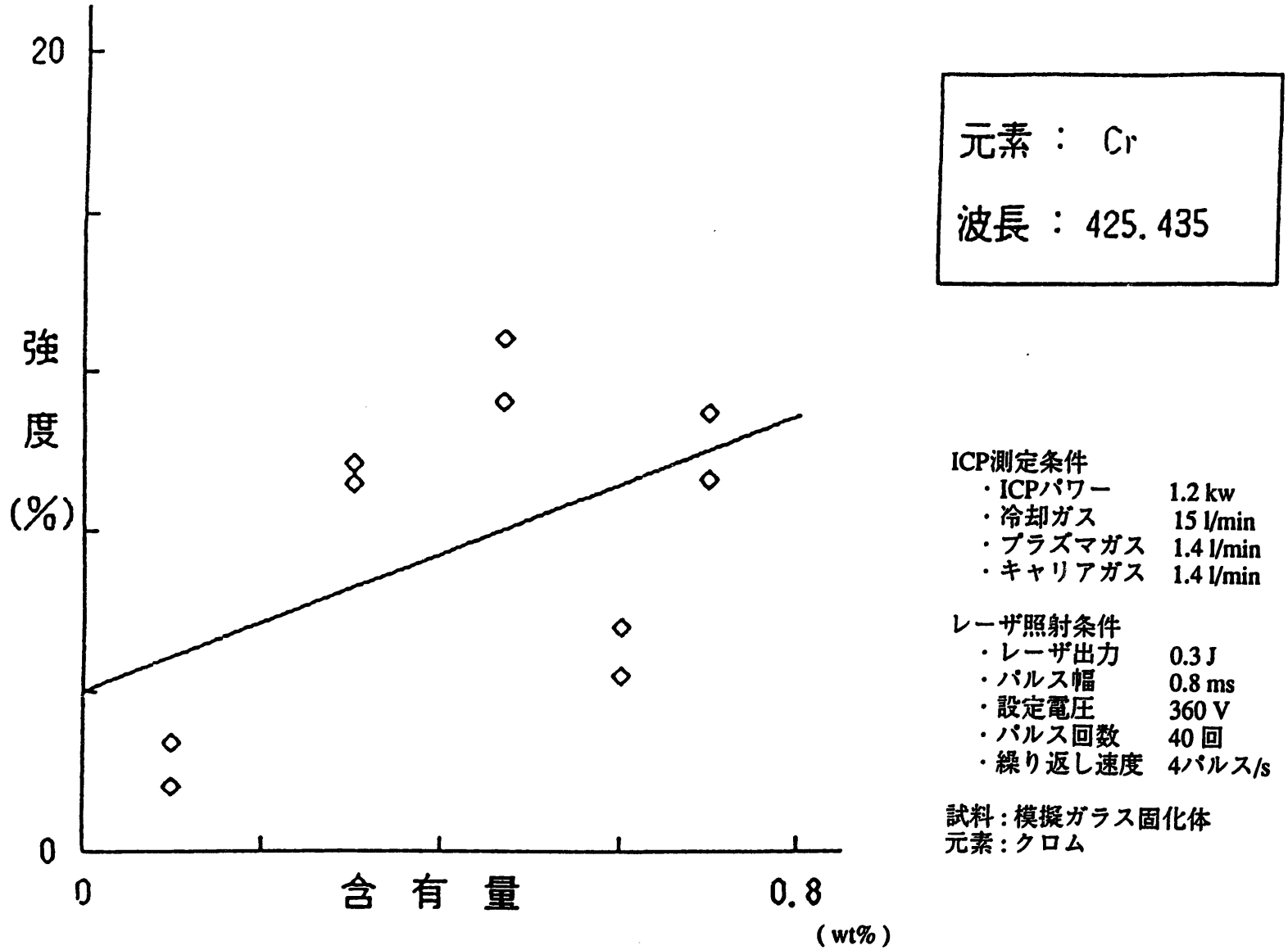


図 4-37 クロムの検量線（模擬ガラス固化体 STD-3、6～9）

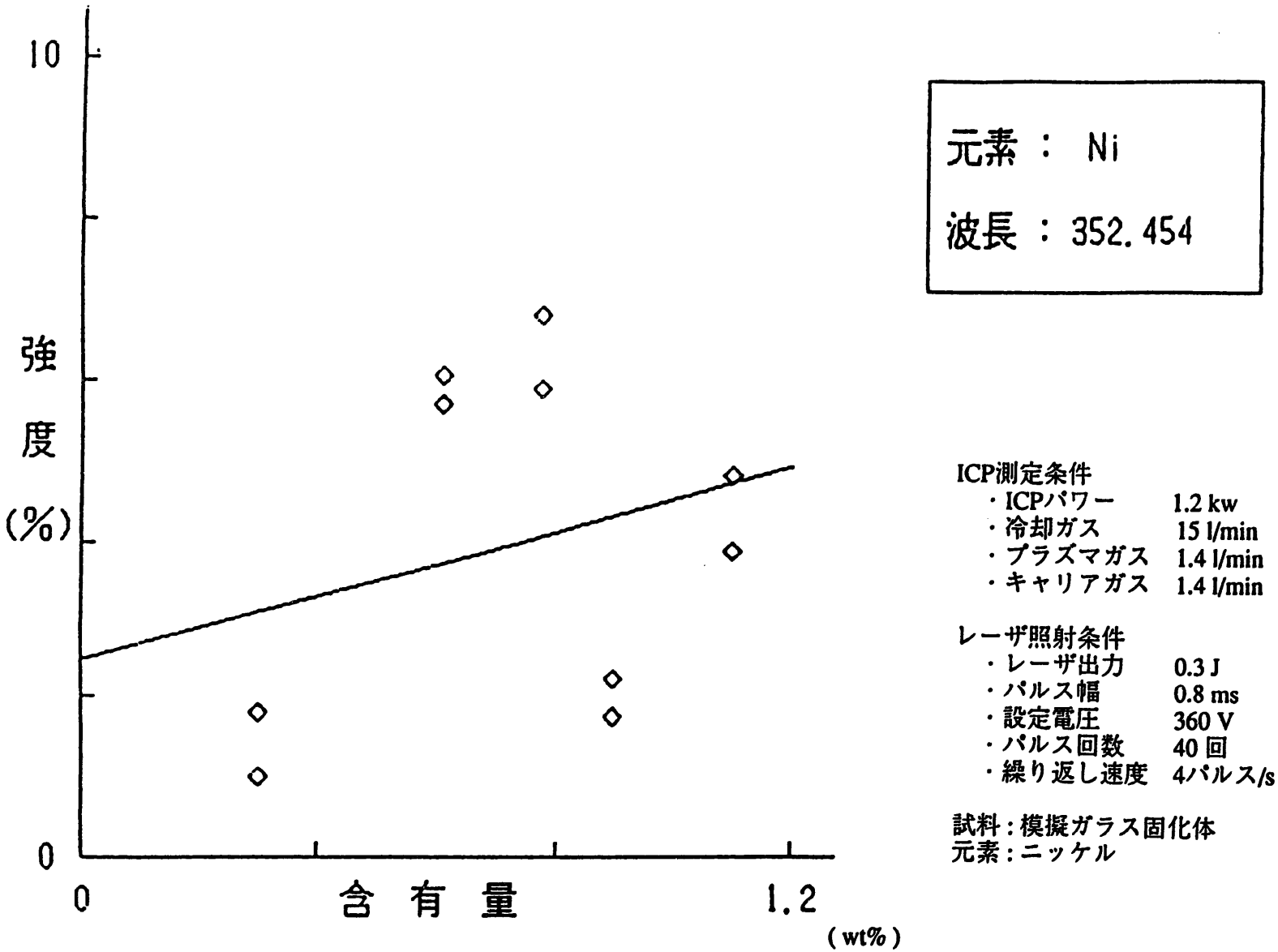


図 4-38 ニッケルの検量線（模擬ガラス固化体 STD-3、6～9）

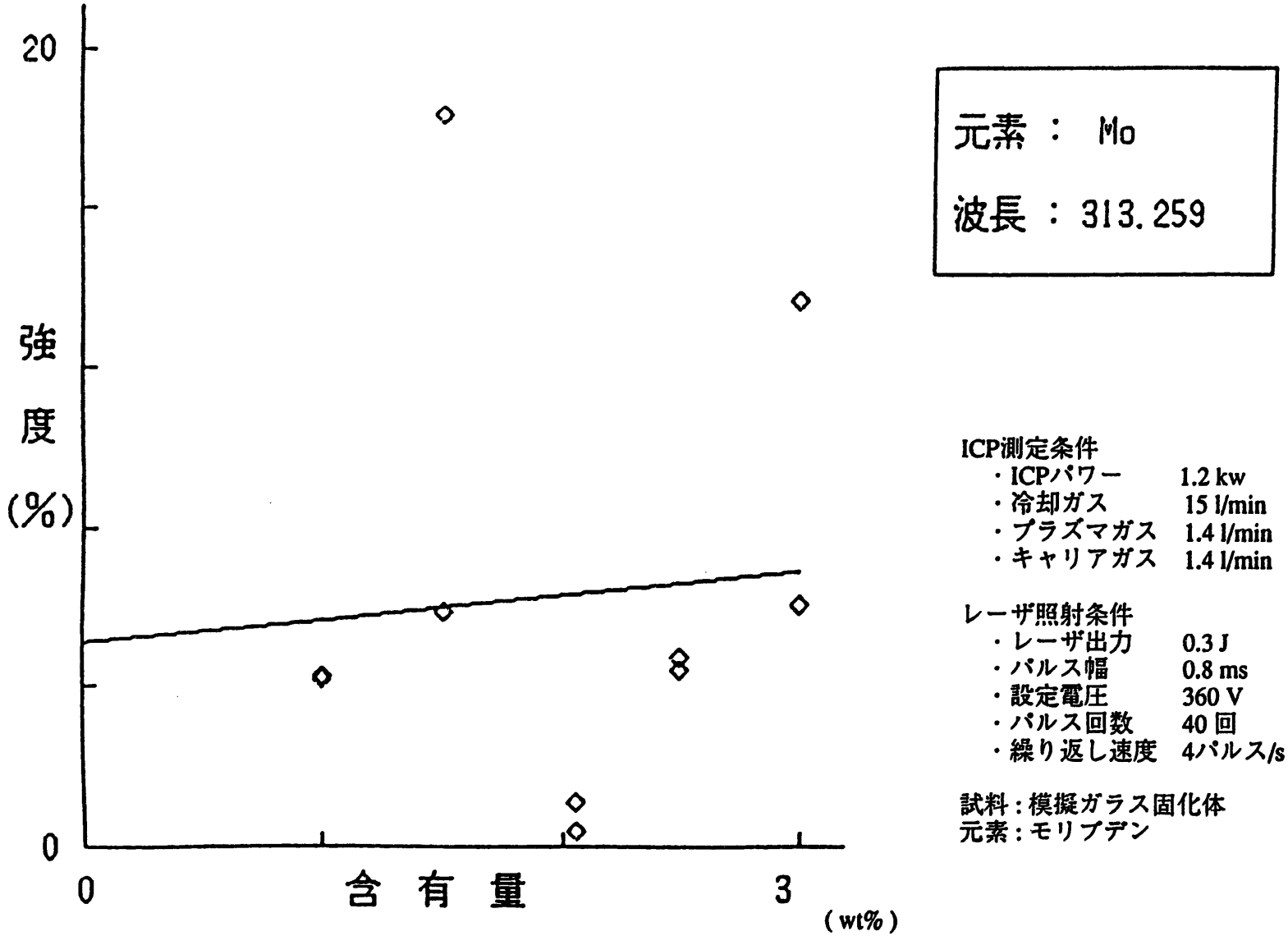


図 4-39 モリブデンの検量線（模擬ガラス固化体 STD-3、6 ～ 9）

4．3　内標準元素による補正法の検討

レーザアブレーションによる固体試料の溶融・噴出量は、先にのべたような低沸点成分の選択的アブレーションやレーザ光の試料への透過率の変化以外にも、固体試料の表面状態、固体試料の不均一性、焦点距離、照射角度、プラズマ内での励起効率等によっても大きな影響を受け、分析誤差を生じると考えられる。

これらの誤差要因の対策として、装置の改良という観点からは、固体試料の表面を均一に研磨する機器、レーザの焦点距離および照射角度を正確に設定可能な機器の開発等が考えられる。一方、分析手法の観点からは、内標準元素による補正が考えられる。今回の試験では、内標準元素による補正法について検討した。

図４－４０～４３は、ステンレス標準試料に含まれるＳｉ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｍｏについて、その含有率に対してＦｅを内標準元素として発光強度の比をプロットしたものである。Ｆｅは主成分であることから含有量はほぼ一定とみなして問題ないと考えられる。その結果、内標準元素によって補正すると、検量線の相関性は強くなり、定量性が向上することが分かった。

図４－４４～４７は、ジルカロイ標準試料に含まれるＳｉ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｆｅについて、その含有率に対してＺｒを内標準元素として発光強度の比をプロットしたものである。Ｚｒは主成分であることから含有量はほぼ一定とみなして問題ないと考えられる。その結果、内標準元素によって補正すると、検量線の相関性は強くなり、定量性が向上することが分かった。

図４－４８、図４－４９は、模擬ガラス固化体試料のうちガラス成分の組成が異なる試料に含まれるＮａ，Ｓｉについて、その含有率に対してＣｒを内標準元素として発光強度の比をプロットしたものである。その結果、内標準元素によって補正すると黒鉛カップ導入法による検量線とほぼ同等の相関性を持つようになった。

図４－５０～５５は、模擬ガラス固化体試料のうち廃棄物成分の組成が異なる試料に含まれるＹ，Ｚｒ，Ｓｒ，Ｃｒ，Ｎｉ，Ｍｏについて、その含有率に対してＳｉを内標準元素として発光強度の比をプロットしたものである。その結果、内標準元素によって補正することにより、良好な相関性を持つ検量線が得られた。

以上より、内標準元素によって補正することにより、良好な相関性を持つ検量線を得ることができることから、ガラス試料の多元素同時定量分析に適用できる可能性のあることが分かった。

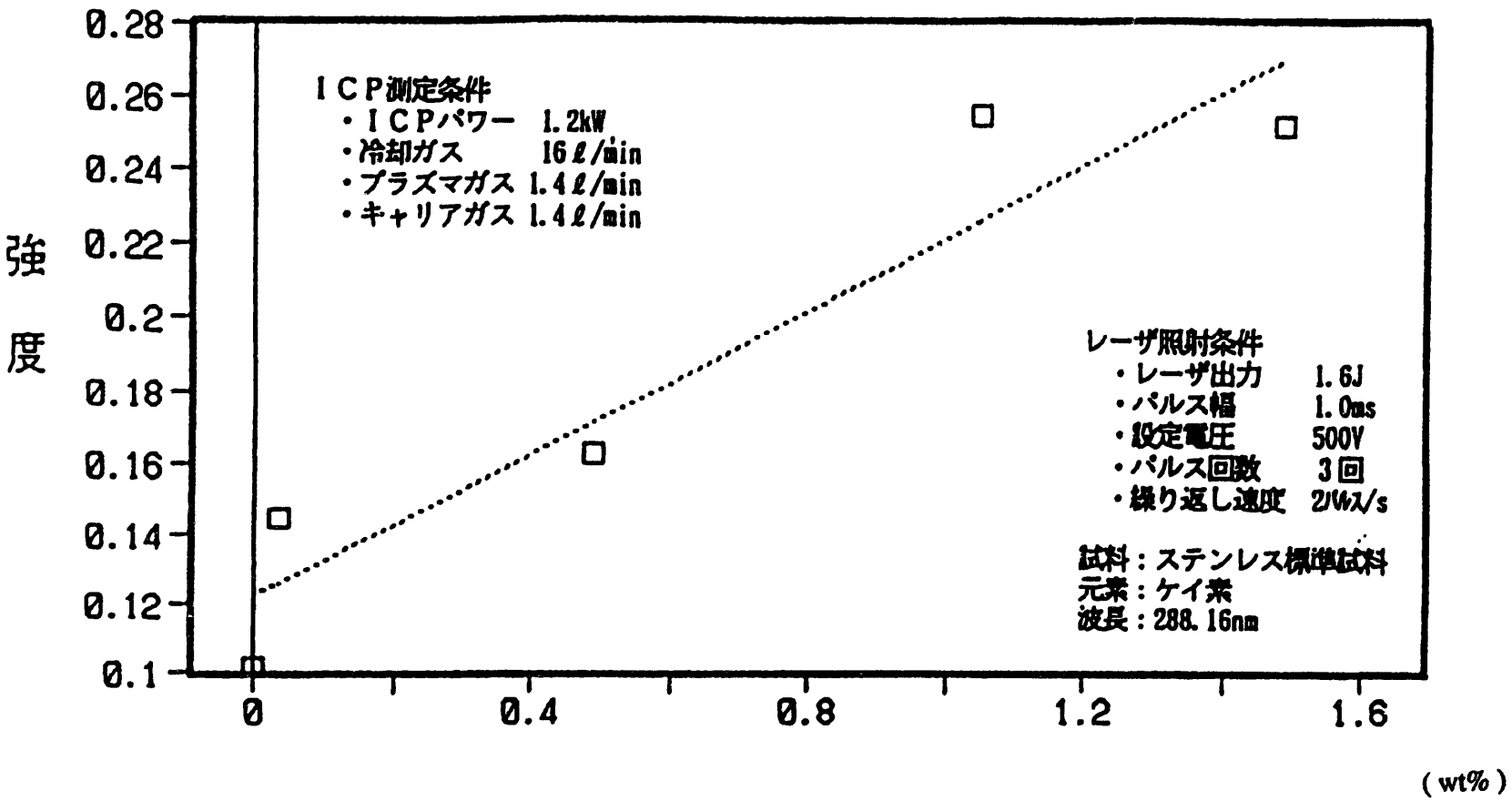


図 4-40　ケイ素の検量線（ステンレス標準試料：内標準元素は鉄）

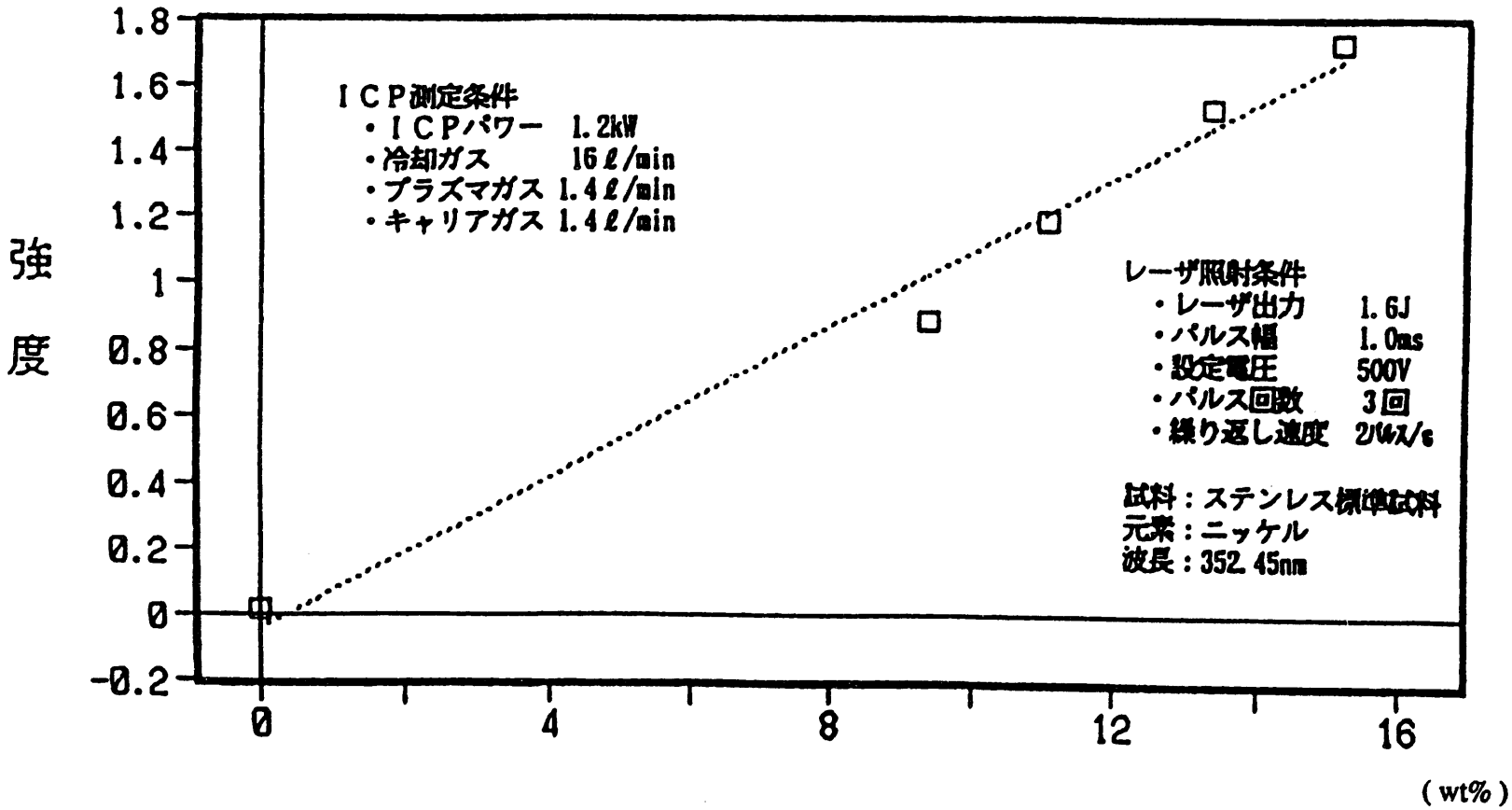


図 4-41　ニッケルの検量線（ステンレス標準試料：内標準元素は鉄）

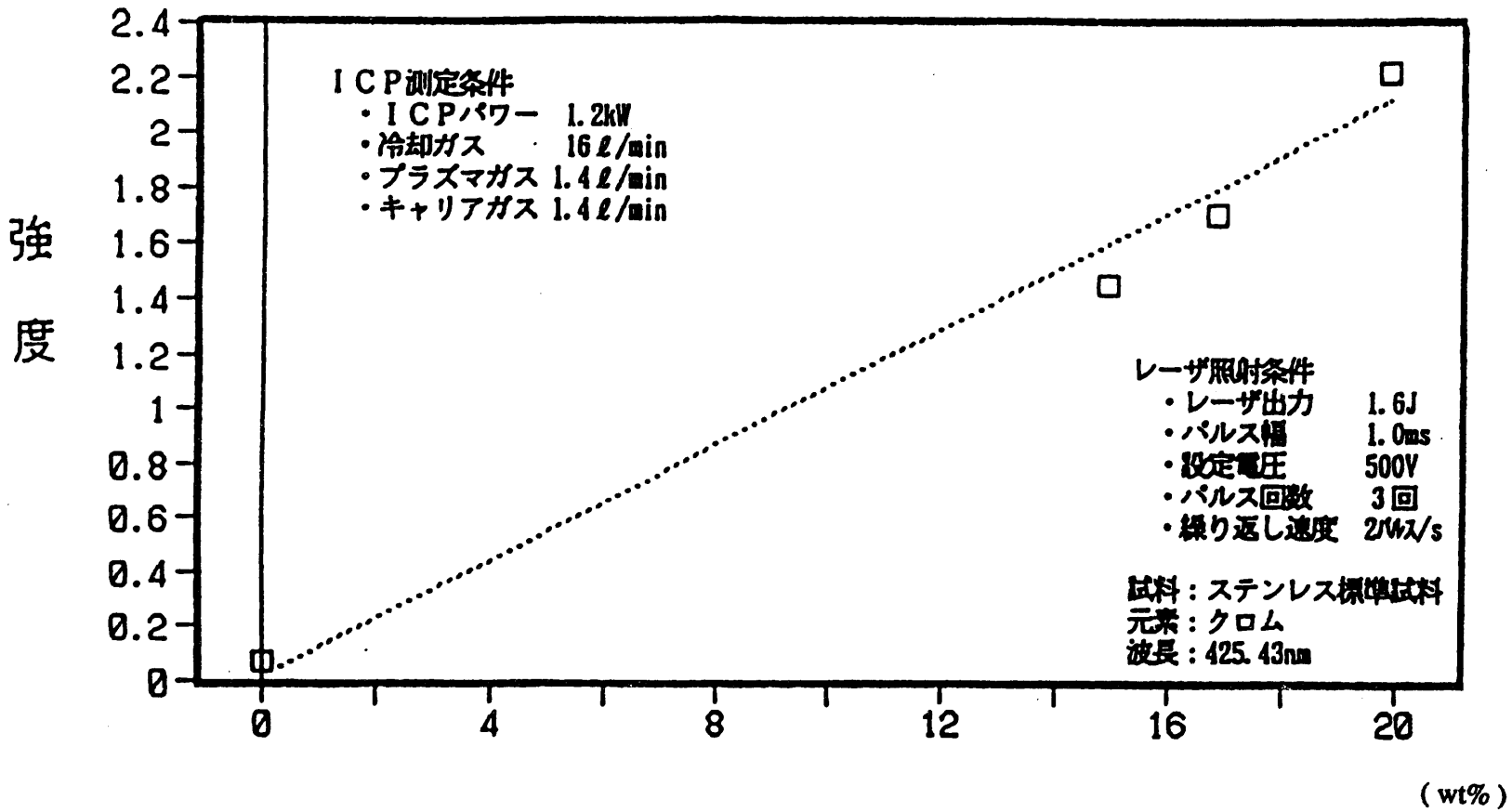


図 4-42　クロムの検量線（ステンレス標準試料：内標準元素は鉄）

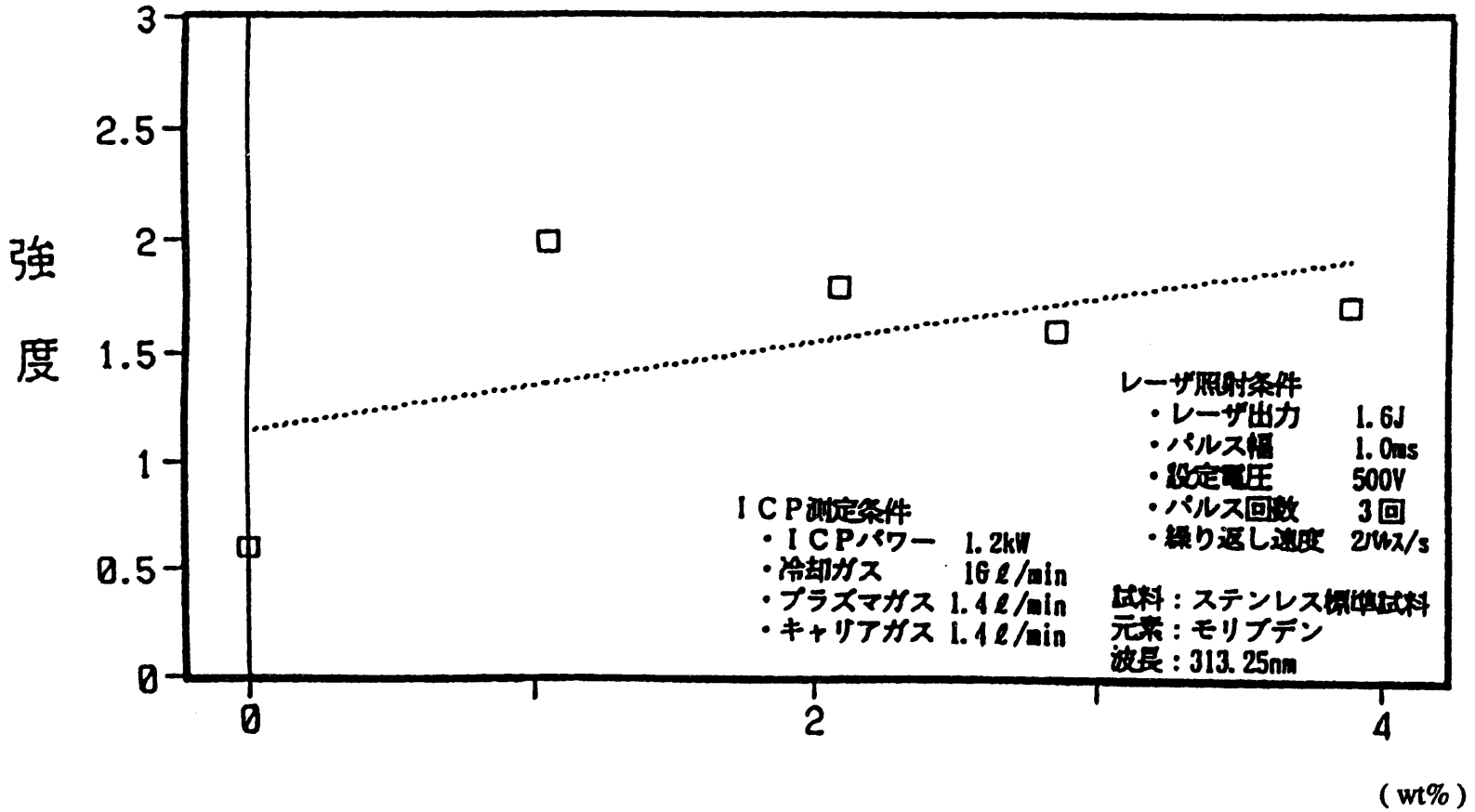


図 4-43　モリブデンの検量線（ステンレス標準試料：内標準元素は鉄）

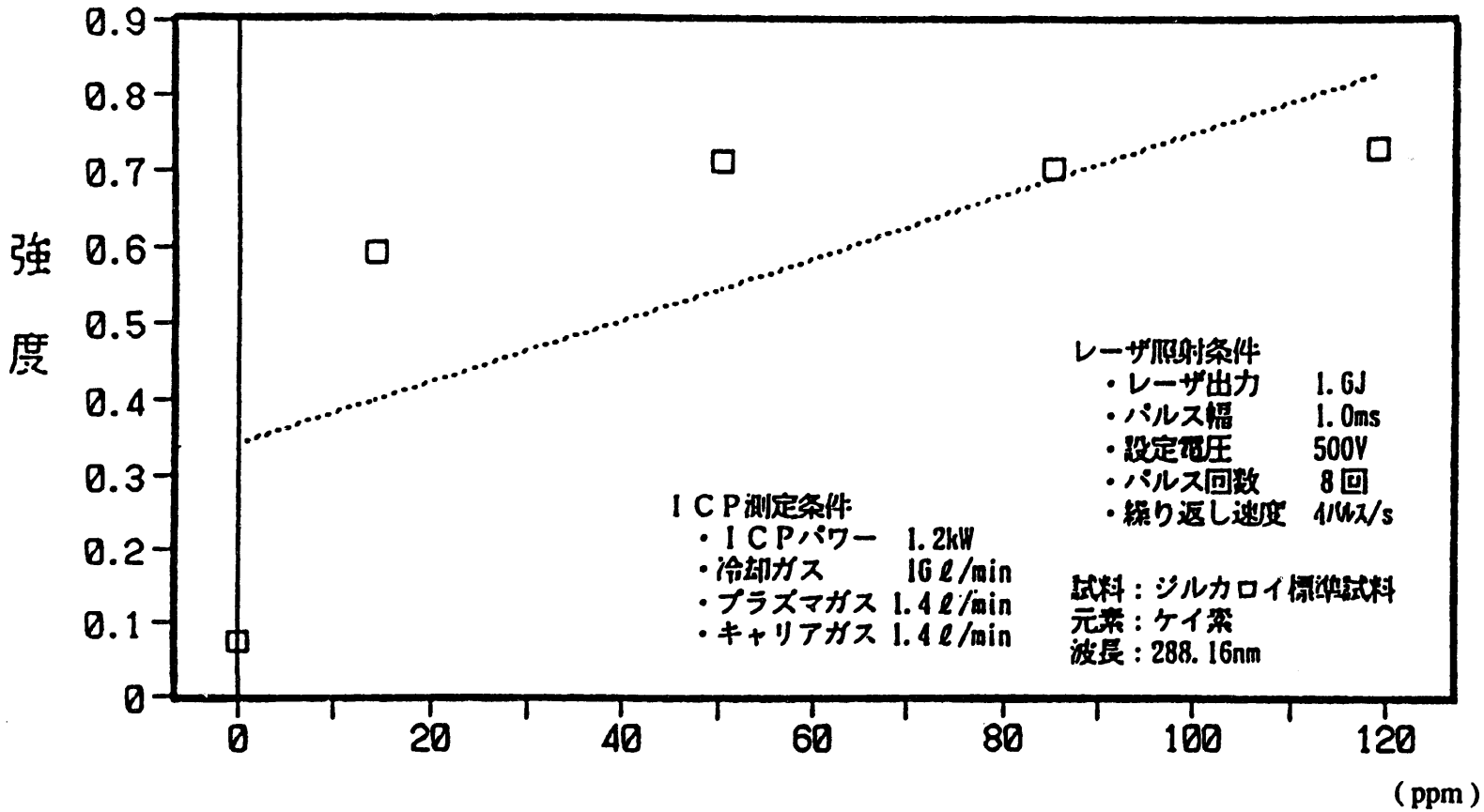


図 4-44　ケイ素の検量線（ジルカロイ標準試料：内標準元素はジルコニウム）

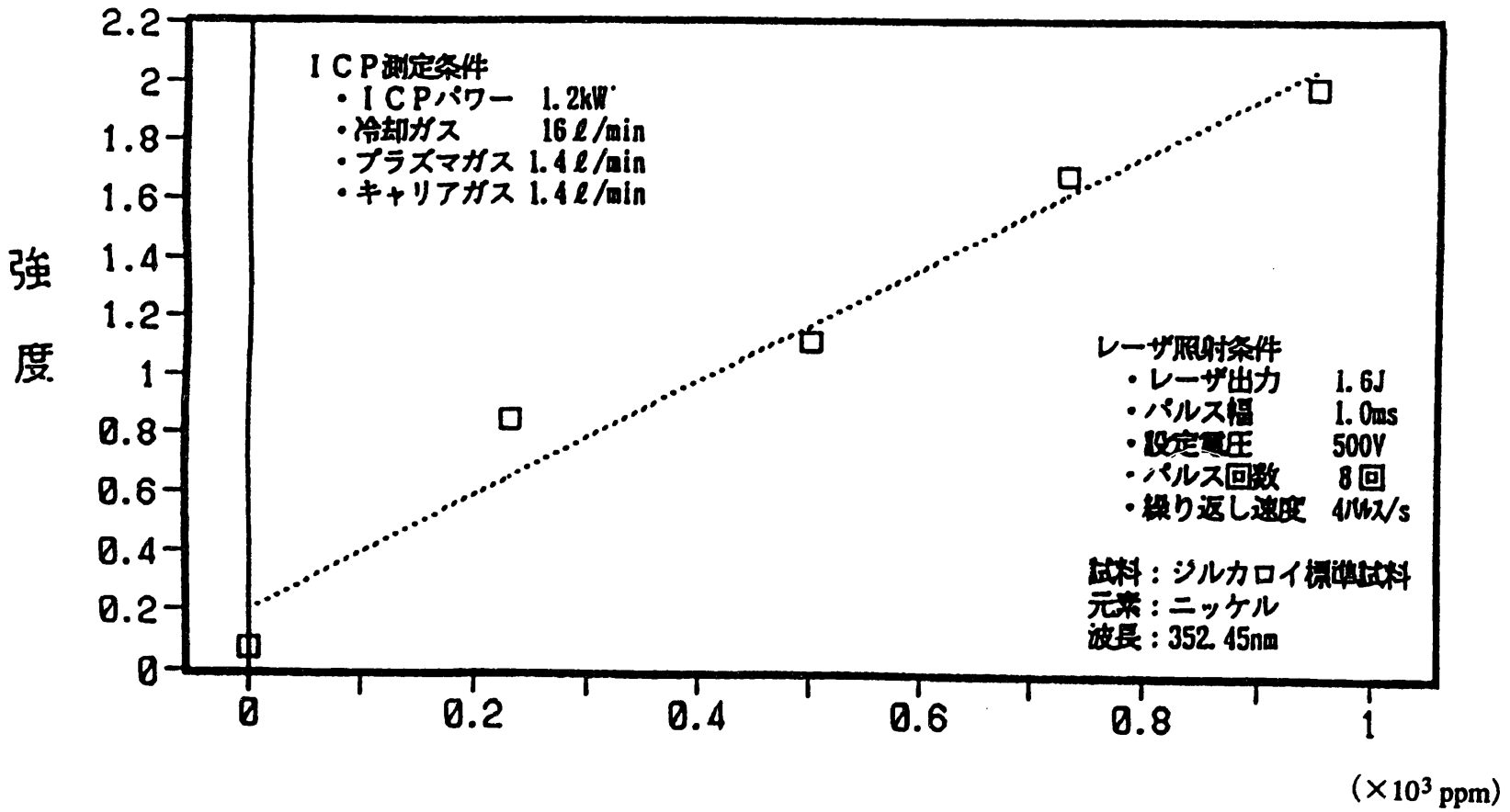


図 4-45 ニッケルの検量線（ジルカロイ標準試料：内標準元素はジルコニウム）

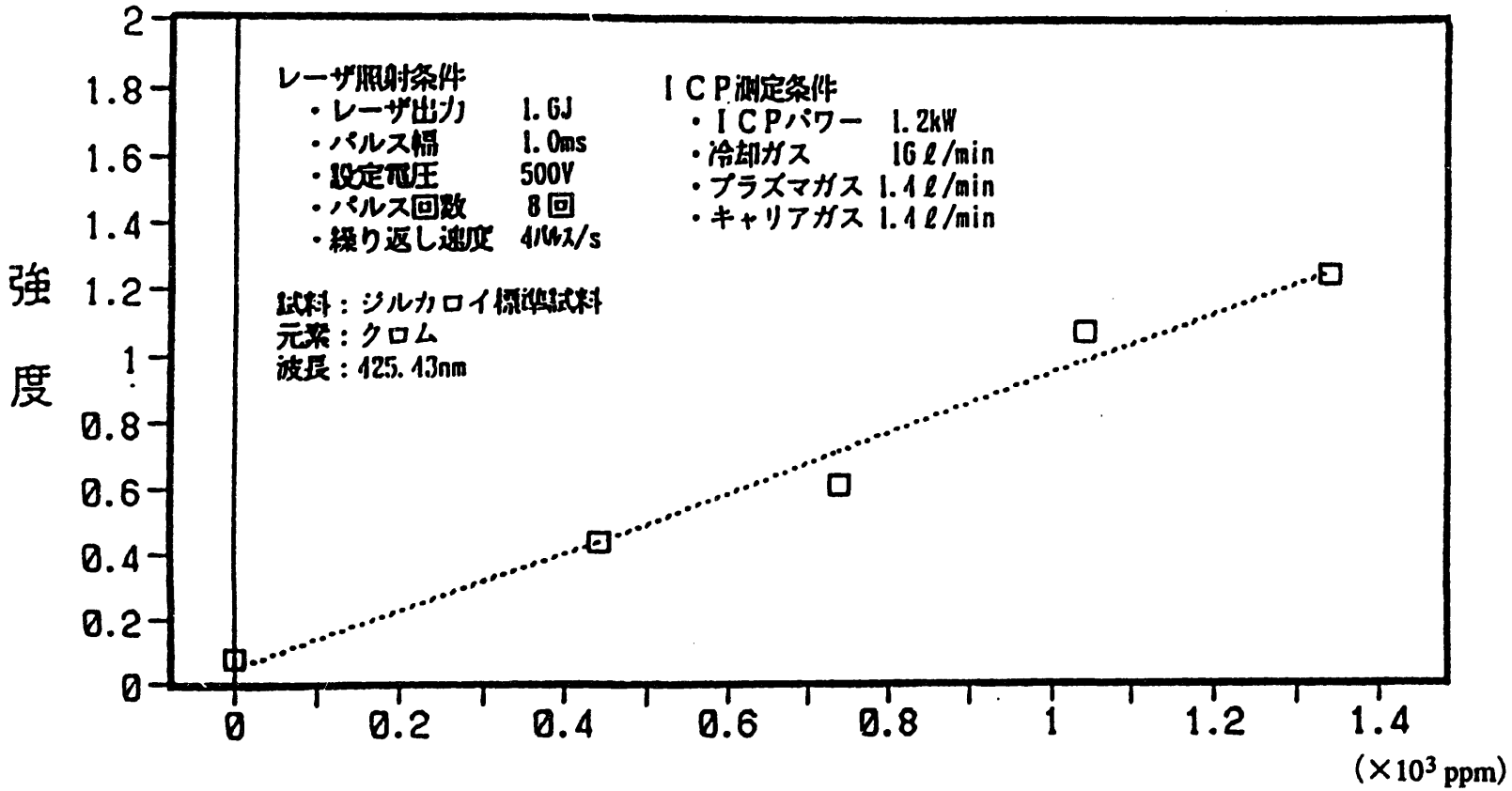


図 4-46　クロムの検量線（ジルカロイ標準試料：内標準元素はジルコニウム）

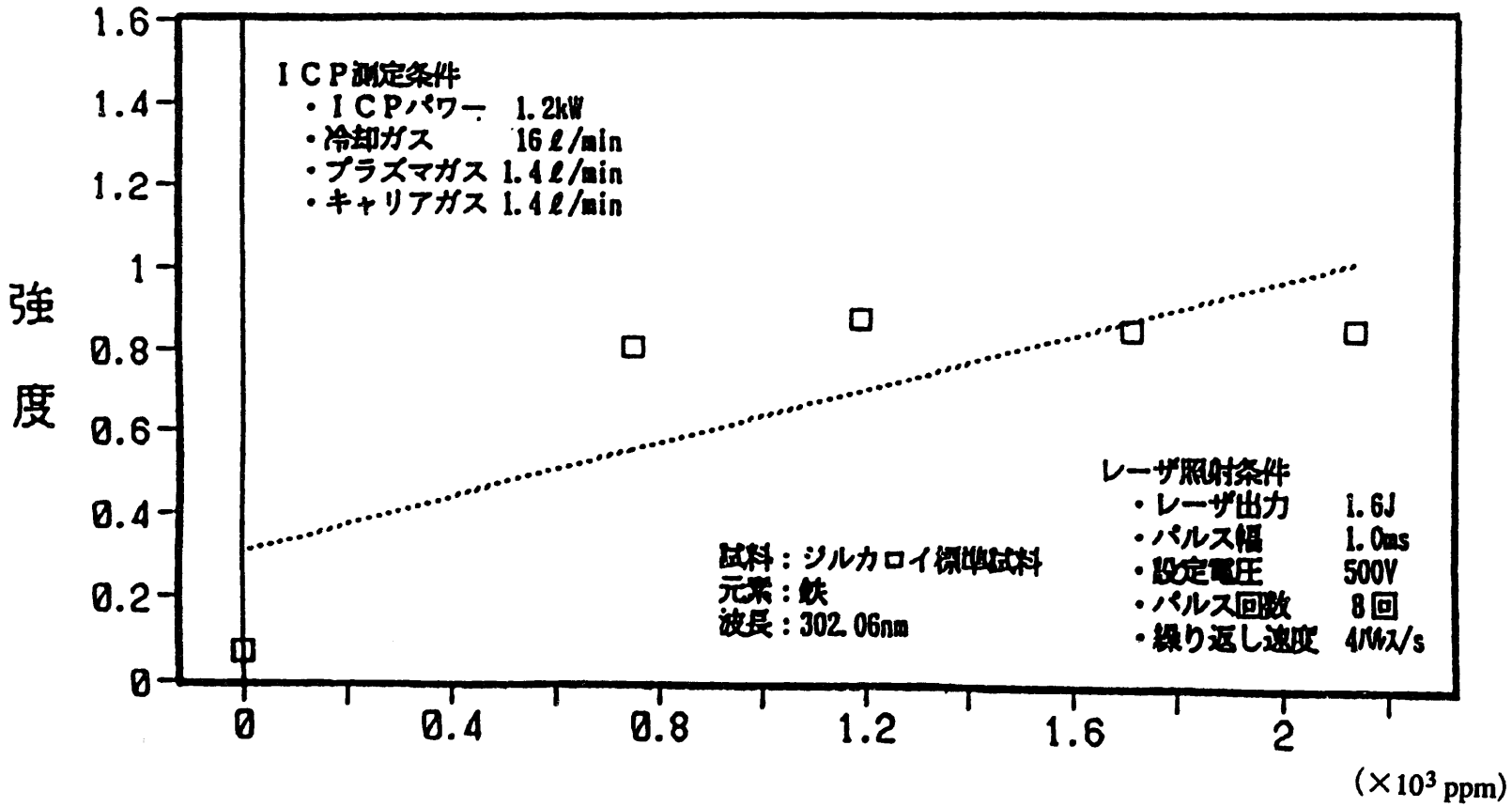


図 4-47　鉄の検量線（ジルカロイ標準試料：内標準元素はジルコニウム）

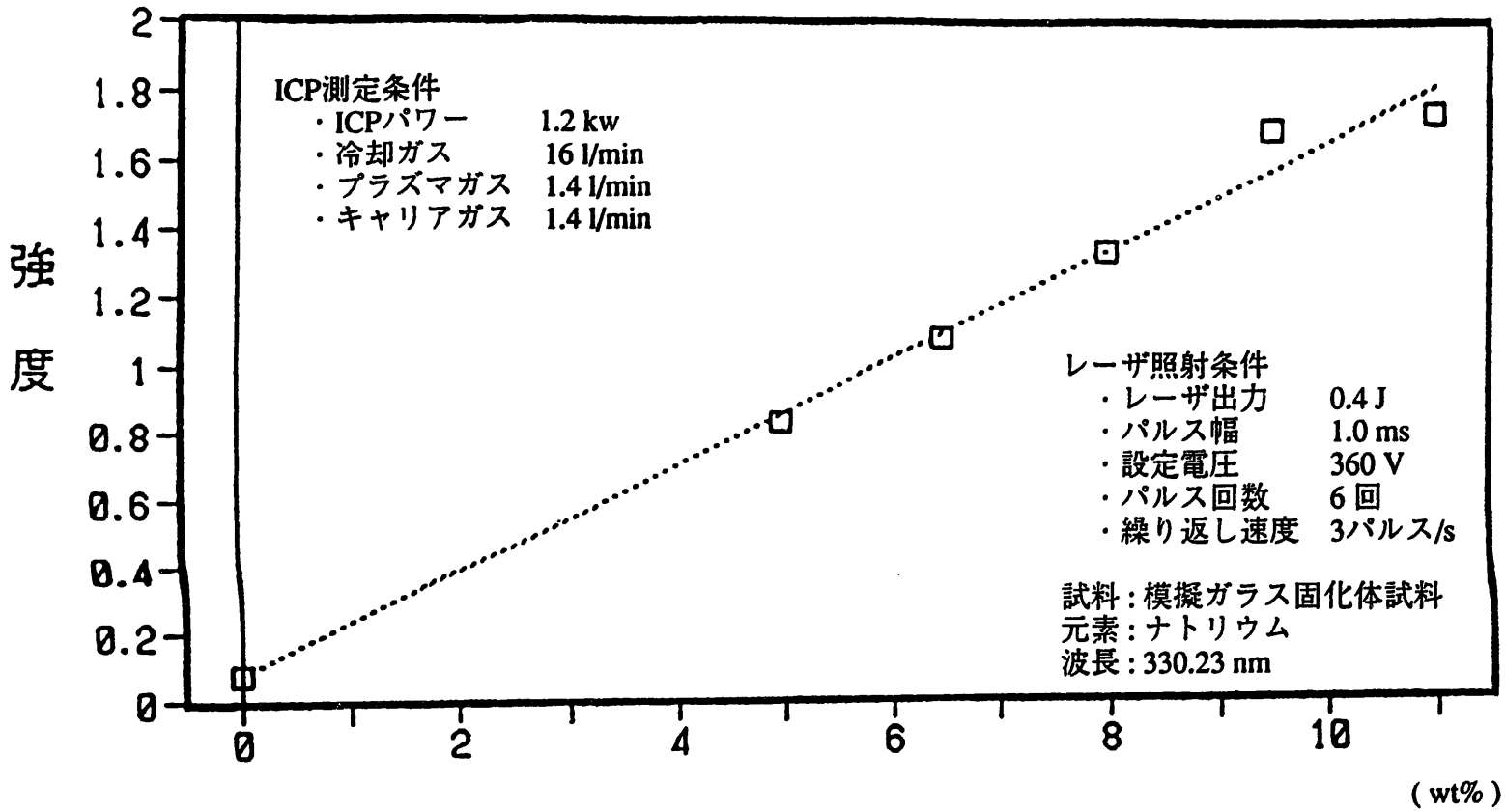


図 4-48 ナトリウムの検量線（模擬ガラス固化体STD-1～5：内標準元素はクロム）

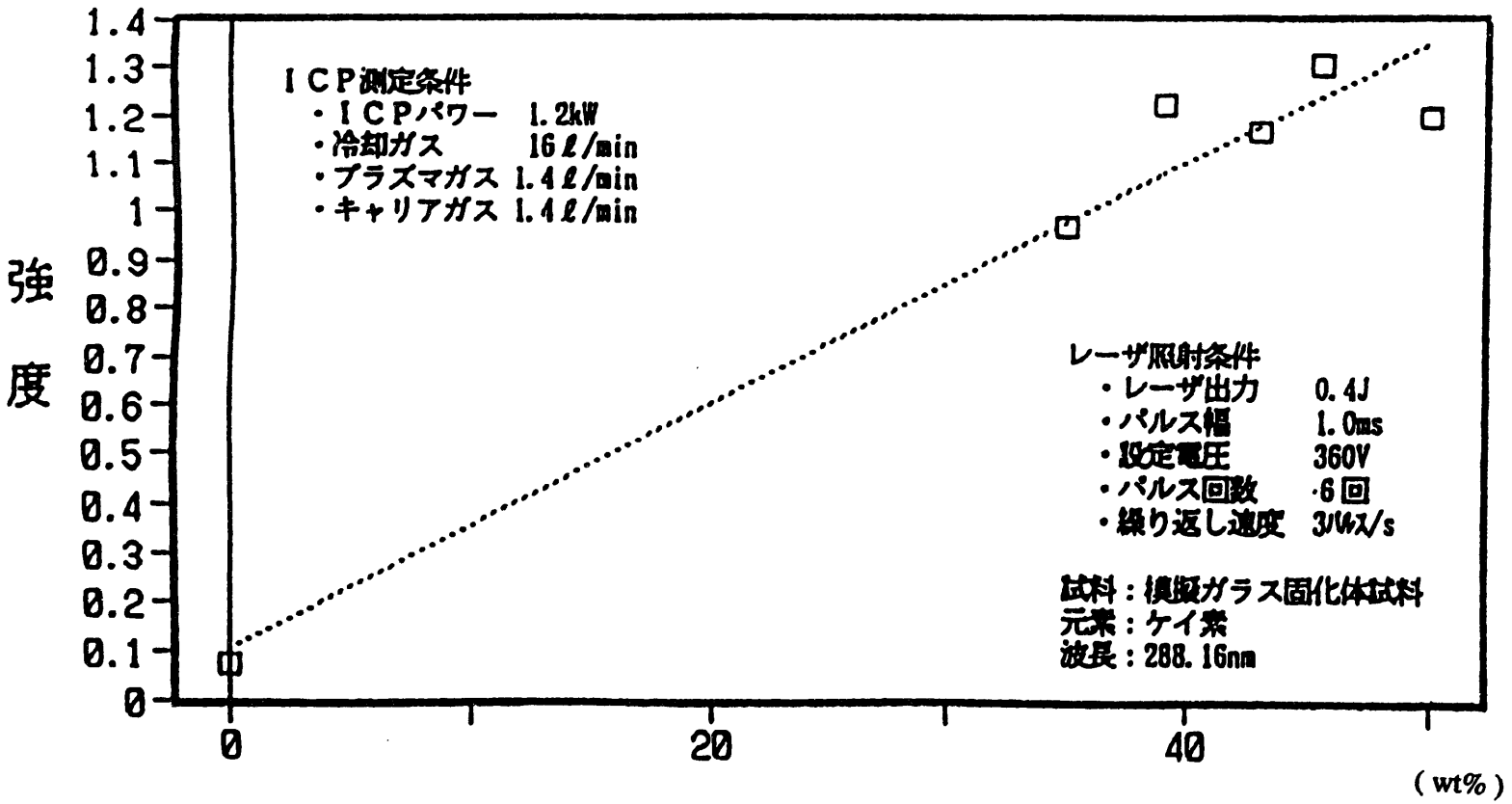


図 4-49　ケイ素の検量線（模擬ガラス固化体STD-1～5：内標準元素はクロム）

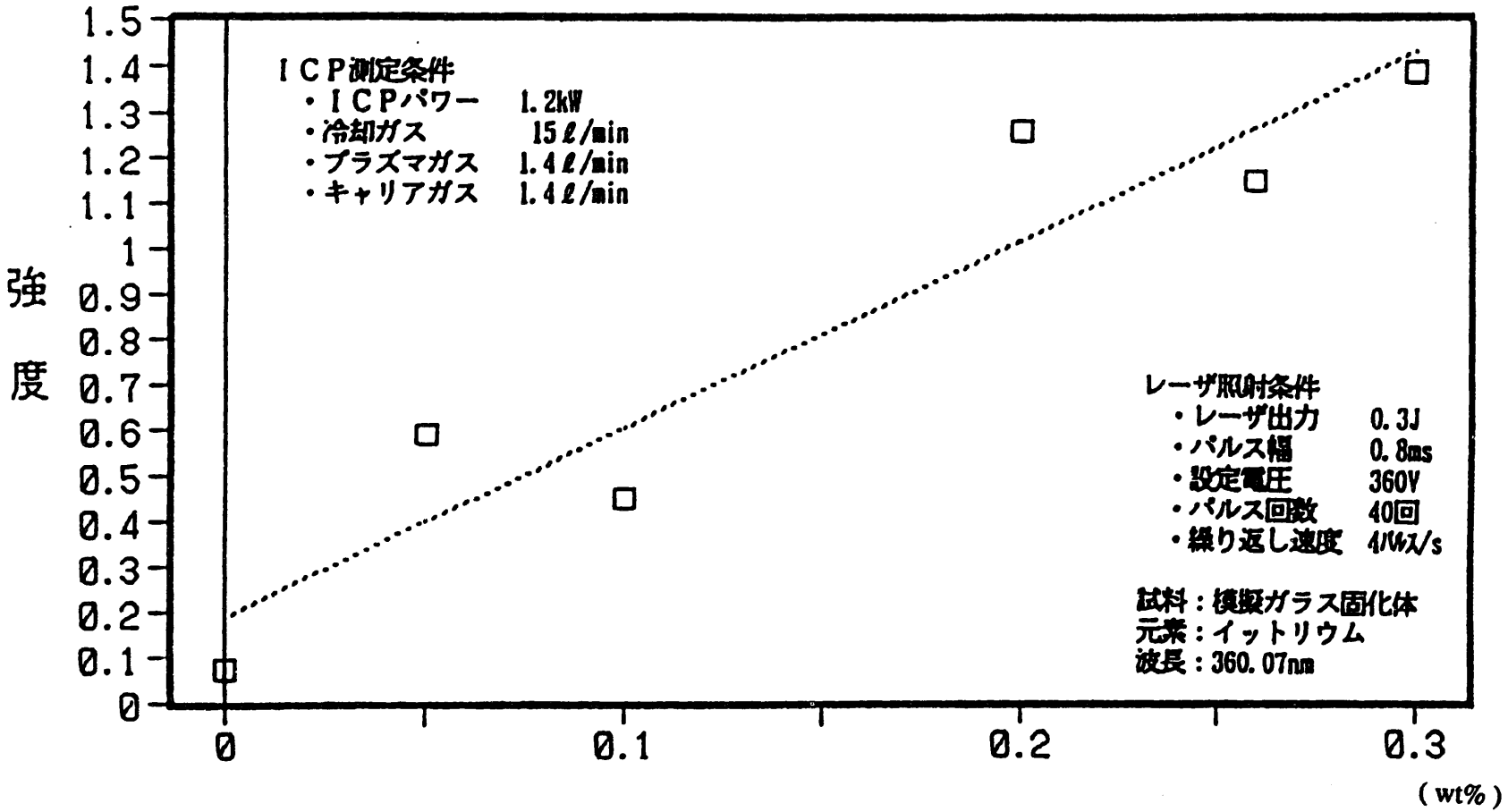


図 4-50 イットリウムの検量線（模擬ガラス固化体STD-3、6～9：内標準元素はケイ素）

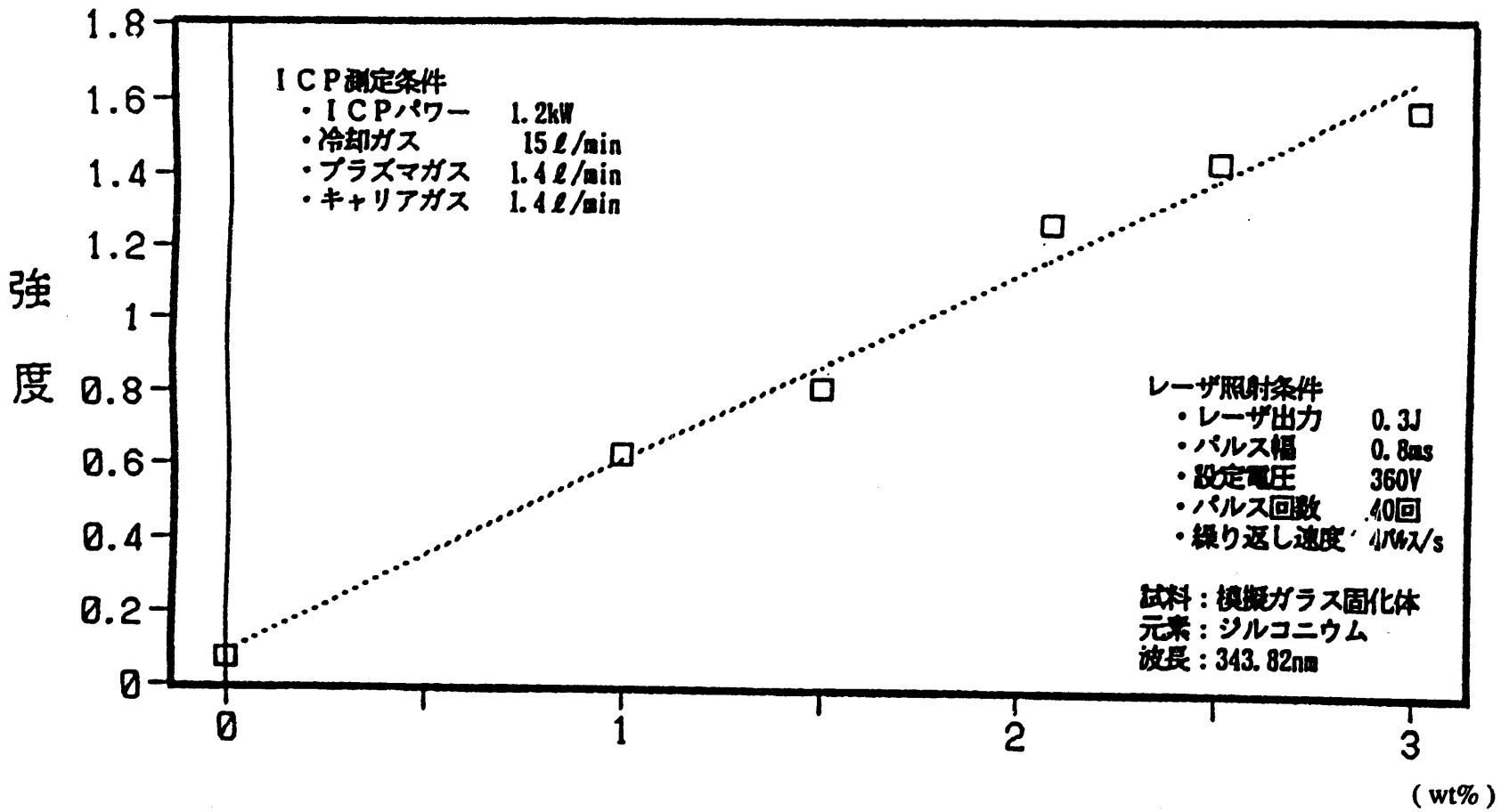


図 4-51　ジルコニウムの検量線（模擬ガラス固化体STD-3、6～9：内標準元素はケイ素）

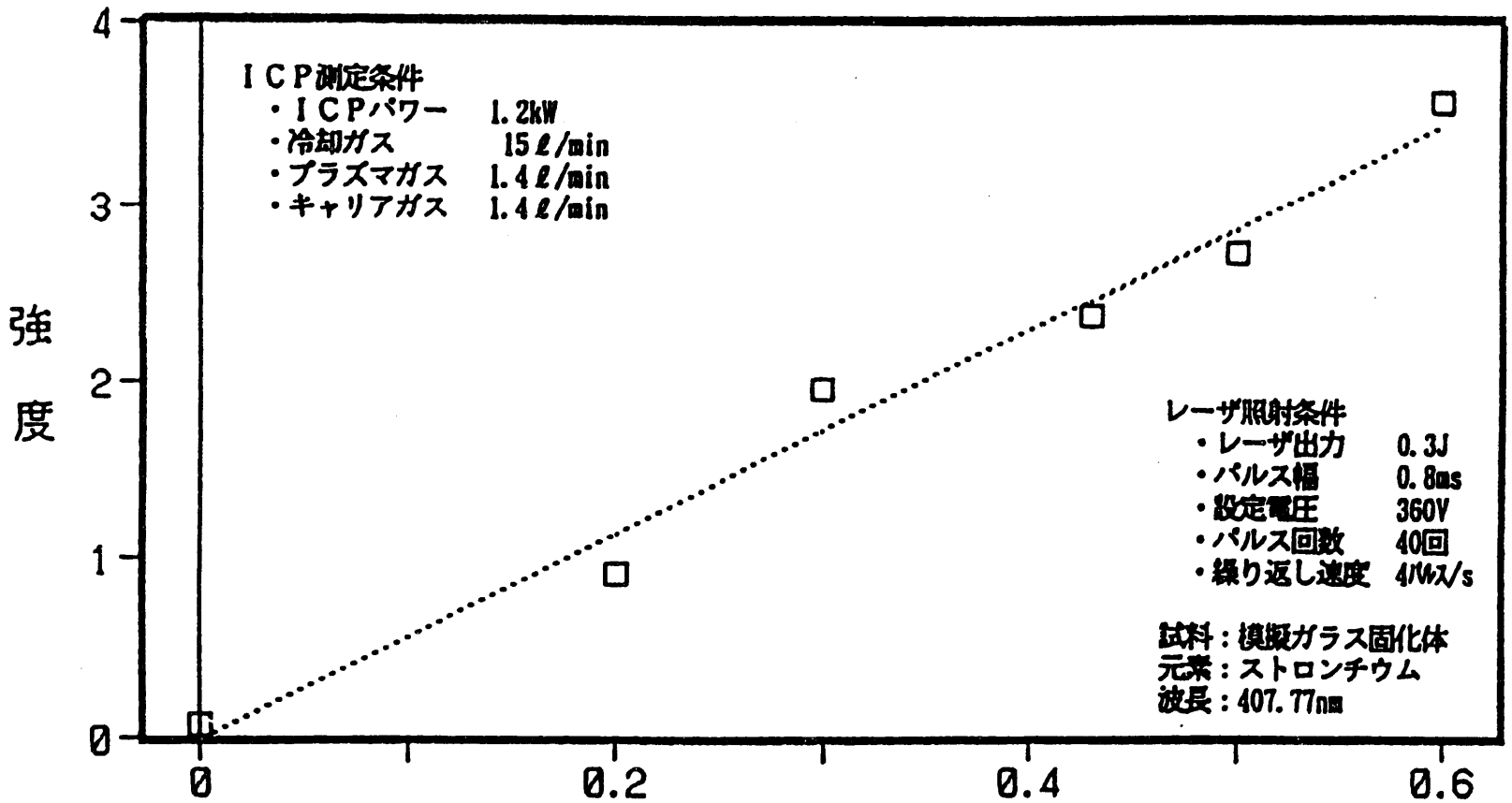


図 4-52　ストロンチウムの検量線（模擬ガラス固化体STD-3、6～9：内標準元素はケイ素）

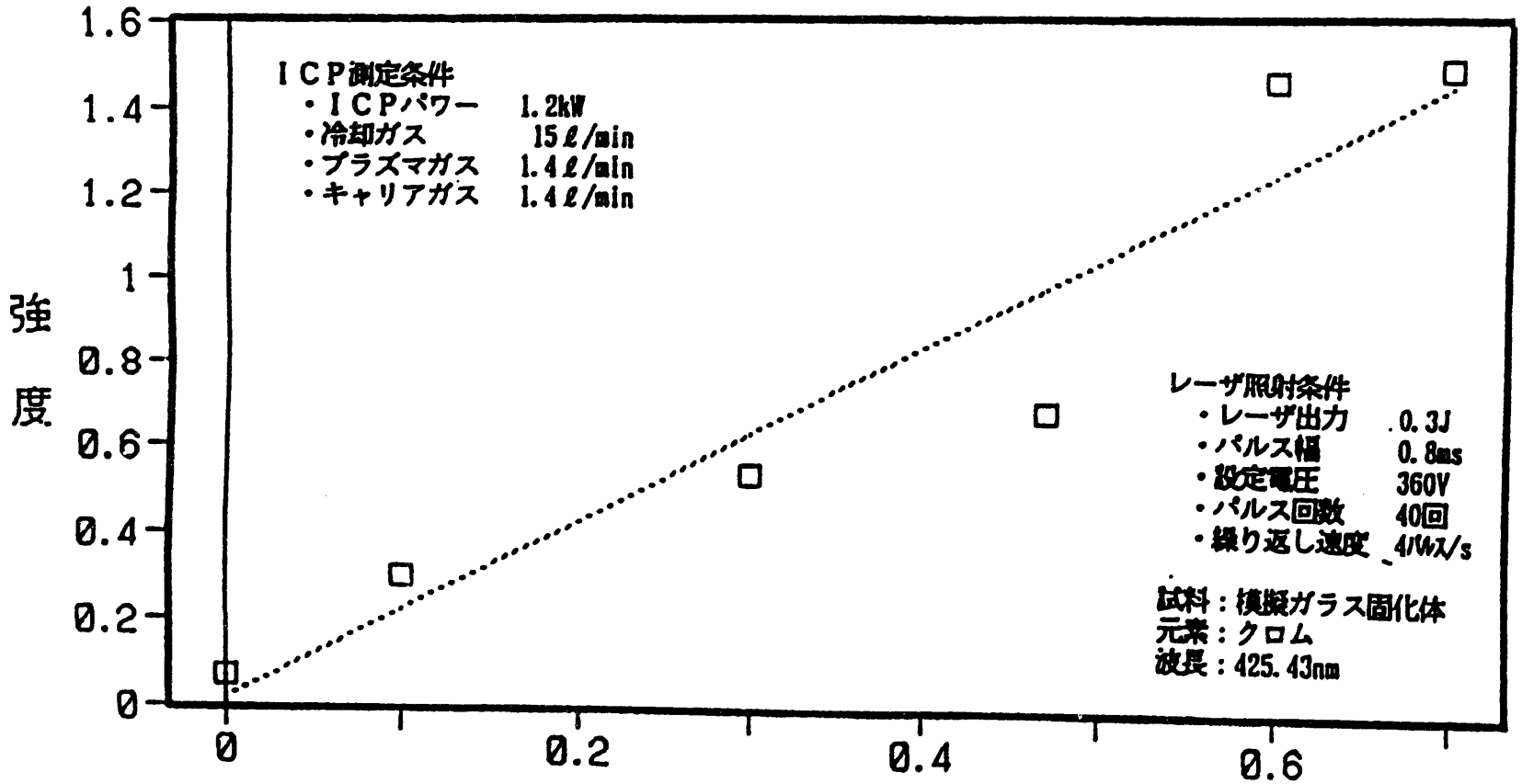


図 4-53　クロムの検量線（模擬ガラス固化体STD-3、6～9：内標準元素はケイ素）

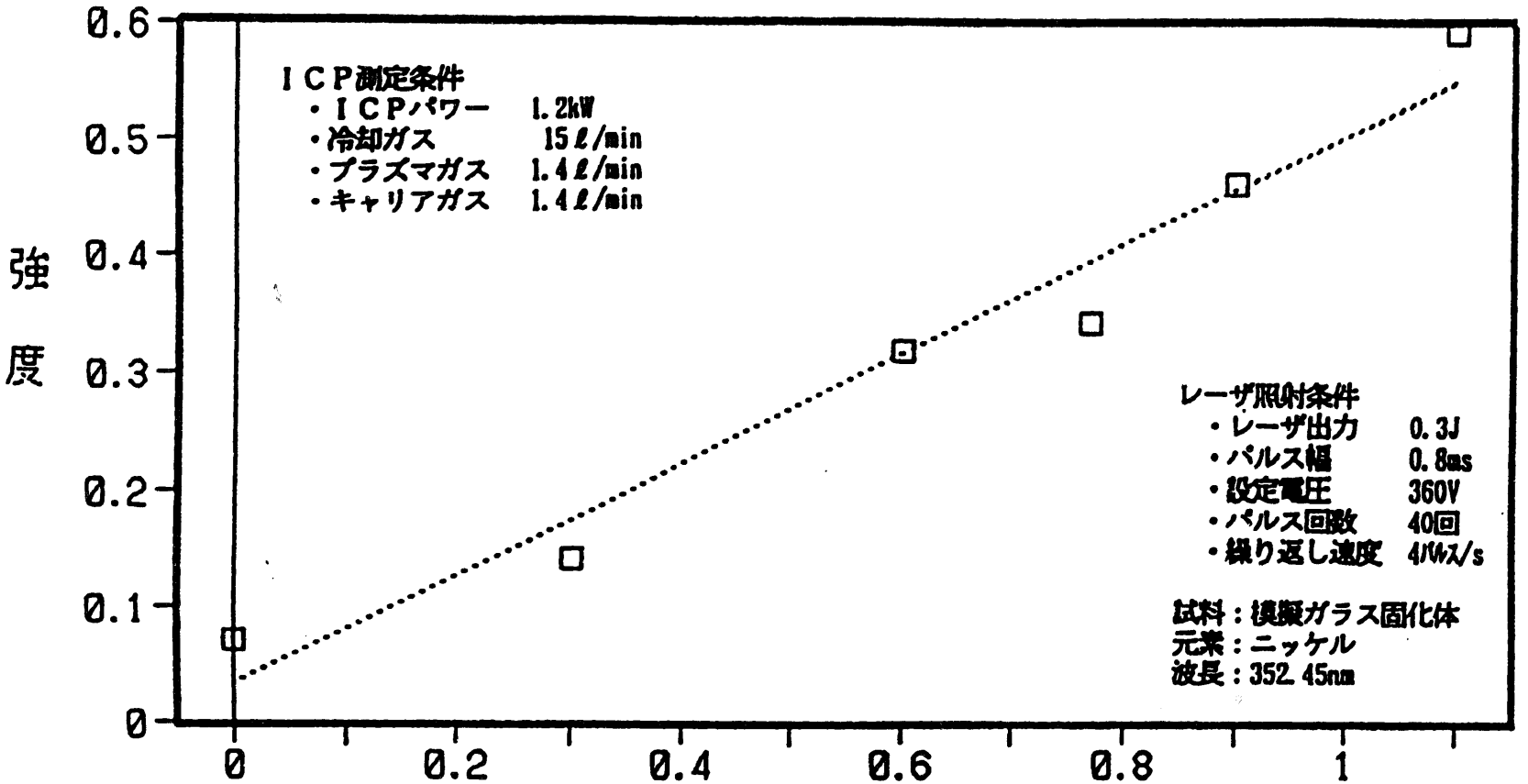


図 4-54　ニッケルの検量線（模擬ガラス固化体STD-3、6～9：内標準元素はケイ素）

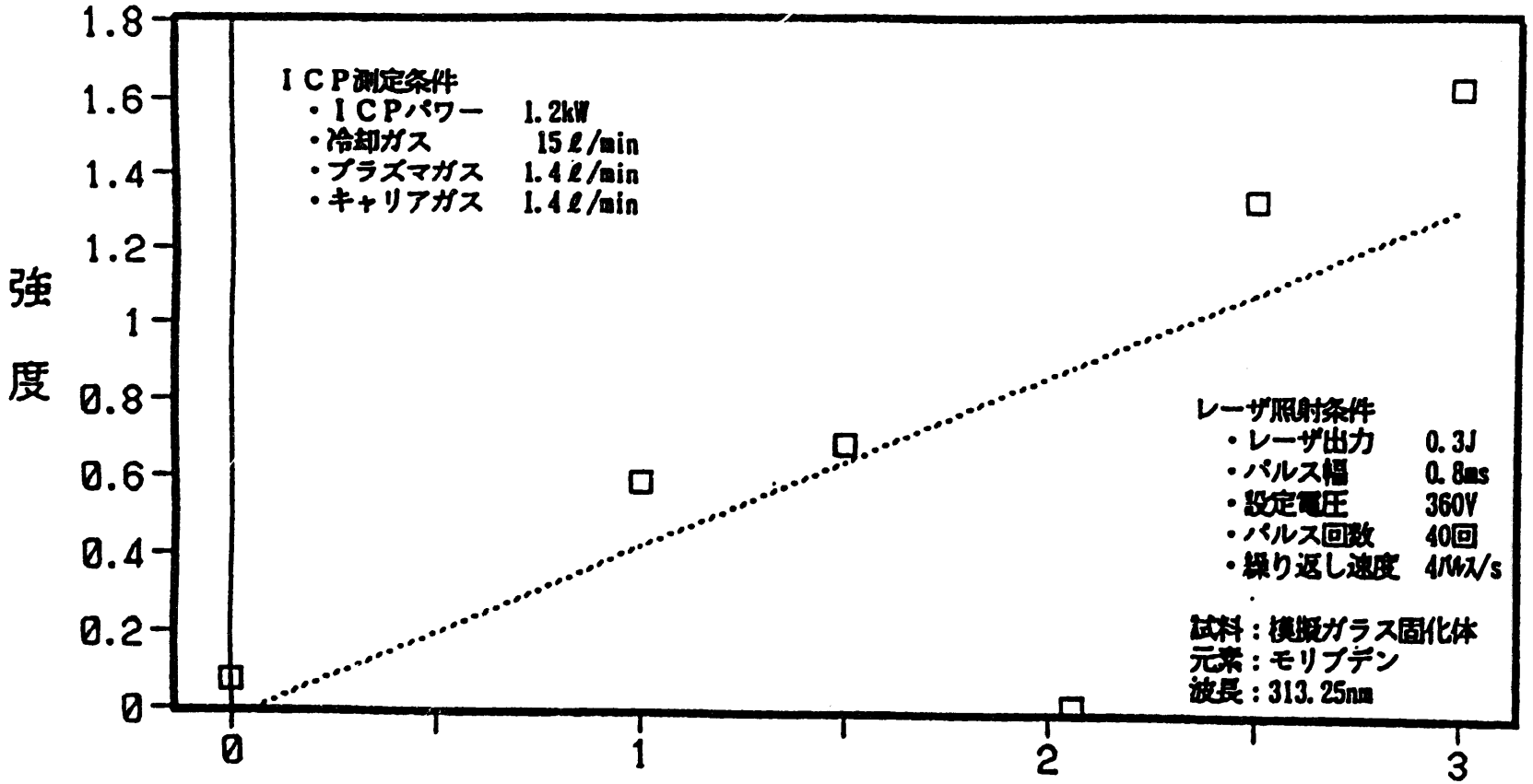


図 4-55　モリブデンの検量線（模擬ガラス固化体STD-3、6～9：内標準元素はケイ素）

5. まとめ

ステンレス標準試料、ジルカロイ標準試料、および模擬ガラス固化体試料を対象とする多元素同時分析試験の結果、以下の知見を得た。

(1) レーザアブレーション－ＩＣＰ発光分光分析法による各元素の発光シグナルの時系列変化は、すべて同様の傾向を示し、その発光シグナルの持続時間は約２０秒であった。

(2) 発光強度はキャリアガス流量に大きく影響を受けることが分かった。

(3) ステンレス標準試料、ジルカロイ標準試料の含有元素のうち、Ｃｒ，Ｎｉについてはその含有率と発光強度のあいだに良好な相関性があることが分かった。

また、これらの試料をその主成分であるＦｅ，Ｚｒを内標準元素として補正したところ、相関性はより向上した。

(4) 模擬ガラス固化体試料は、アブレーションが安定せず、元素の含有率と発光強度の間には明確な相関性はみられなかった。

内標準元素により補正することによって、相関性が得られ、定量分析への可能性があることが分かった。

6. 今後の計画

(1) 元素ごとのアブレーション効率および発光特性をさらに詳細に調べる。

(2) アブレーション効率に影響する固体試料表面状態を常に均一にするため、専用の機器・治具の開発を検討する。

(3) アブレーション効率に影響する因子を実験計画法やシンプレックス法などの数学的手法により解析し、よりよい測定条件を把握する。

(4) 遠隔保守性の観点から装置の改善を検討する。

(5) 高速パルスレーザまたは連続発振レーザ（CWレーザ）によるアブレーションシステムへのグレードアップの可能性を検討する。

(6) 検量線法によっても、内標準法と同等の信頼性が得られる測定条件を検討する。

7. 参考文献

1) 望月　正
レーザーアブレーション
ぶんせき　１９９４年4月

2) 望月　正　ほか
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鉄鋼の直接分析
分析化学　Ｖｏｌ．３７　１９８８

3) レーザアブレーション－発光分光分析装置の開発（Ｉ）
ＰＮＣ　ＺＮ８４１０　９３－１６５

4) 原口　ひろき
ＩＣＰ発光分析の基礎と応用　廣済堂（１９８６）

5) 遠藤　芳秀　ほか
分析化学　Ｖｏｌ．３０　１９８１

6) Ｈ．Ｕｃｈｉｄａ　ほか
Ａｎａｌ．Ｃｈｉｍ．Ａｃｔａ，１２７（１９８１）