

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

レーザーアブレーション ICP発光分光分析法に関する文献調査報告

1993年8月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

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

社 内 資 料
PNC ~~IN~~ N 8420 93-014
1 9 9 3 年 8 月

レーザーブレーション-ICP発光分光分析法に関する文献調査報告



長谷 文昌* 青瀬 晋一* 菅沼 隆*
岡本 文敏* 富樫 昭夫*

要 旨

ホットセル内における分析作業の迅速化、省力化及び廃棄物の低減化を図るために、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を進めている。

この分析法は、固体試料表面にレーザー光を照射し、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に導入して目的元素の発光強度を測定する分析法である。分析対象としては、ガラス固化体、不溶解性残渣及びハル付着物等の固体試料分析に適用する予定である。

本技術資料は、ホットセル内用のレーザーブレーション-ICP発光分光分析装置を今後、効率的に開発するため、装置の構成条件及び分析条件（レーザー出力、キャリアガス流量等）について文献調査を行った結果を纏めたものである。

* 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. 固体試料直接分析法の開発経緯	2
3. レーザアブレーション-ICP発光分光分析法の概要	3
3.1 レーザアブレーションの原理	3
3.2 ICP発光分光分析法の概要	4
3.3 レーザアブレーション-ICP発光分光分析法の特徴	5
4. 装置構成及び分析条件	10
4.1 検出器の比較	10
4.2 レーザの種類と出力形式	10
4.3 照射セルの概要及び機能	11
4.4 搬送チューブによる影響	12
4.5 ICPの発光条件	13
4.6 レーザ照射条件	14
4.7 定量分析	15
4.8 固体試料の前処理	16
5. まとめ	21
6. 参考文献	22

添付資料

「レーザアブレーション-ICP発光分光分析法：文献調査概要集」

1. はじめに

再処理施設内のホットセル内分析には、分析作業の省力化、迅速化、廃棄物の低減化等が要求される。特に高レベル放射性ガラス固化体や不溶解残渣等の固体試料分析では、腐食性試薬の使用制限から煩雑な前処理（溶液化）が必要であり、かつMSマニプレータを使用するため、迅速な分析を行うことが困難である。

そこで、我々は、固体試料を溶解等の前処理操作を行わずに、直接分析する新技術として、レーザアブレーション法を試料導入系に用いた分析機器の開発に着手した。この分析法は、固体試料表面にレーザ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、これをプラズマ等の熱源中に導入し、目的元素の発光強度を測定する分析法である。熔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。

エアロゾルとして固体から脱離放出した試料を分析する機器としては、原子吸光法、フレイム分光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法等があげられる。これらの中で、現在当開発室において遠隔操作性及び耐放射線性を考慮した改良を進めているICP発光分光分析装置を検出器として選定した。

今後、ホットセル用のレーザアブレーション-ICP発光分光分析装置を効率的に開発するため、装置の構成条件及び測定条件（レーザ出力、プラズマガス流量、キャリアガス流量等）について文献調査を行った。

なお、文献調査に当たっては、レーザアブレーションの条件を詳細に把握することを主目的としたため、レーザアブレーション-ICP発光分光分析法以外の分析法（ICP質量分析法等）についても、調査対象とした。

2. 固体試料直接分析法の開発経緯

固体試料の分析は、試料を水溶液に溶解した後、ネブライザーを用いて、光源部に導入し、原子吸光法や高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法等で測定する方法が一般的である。しかし鉍石やセラミックなどの難溶解性の固体試料を分析する場合、その前処理操作は、煩雑かつ時間がかかるという欠点があった。

一方、分析の省力化、迅速化などの観点から、固体試料の一部を気化・発光させ、これを検出器で測定する直接分析法が検討されてきた。固体試料を気化させる方法としては、アーク放電、スパーク放電、グロー放電、レーザー照射法などがある。これらは、試料の導入と励起とを同時に行う方法である。レーザー照射法の場合、固体試料表面にレーザーを照射したときに生成するブルーム（マイクロプラズマ）中の励起原子やイオンを利用して測定を行ったが、マトリックスによる影響が大きく、定量性に乏しかった。

そこで、1975年頃より、レーザー光を固体試料を気化（アブレート）させることのみを使用し、別の熱源（または光源）により、励起及びイオン化を行い、その発光強度を測定する連結方式が検討されてきた。その励起用の光源としては、フレームを用いた原子吸光分析（AAS: Atomic absorption spectrometry）及び直流プラズマ法（DCP: Direct Current Plasma）、マイクロ波誘導プラズマ法（MIP: Microwave Induced Plasma）、高周波誘導結合プラズマ法（ICP: Inductively Coupled Plasma）などを用いた発光分析が行われた。更に、近年、ICP質量分析計（ICP-MS）が開発され、超微量感度が得られるようになると、レーザーアブレーションを試料導入系に使用した分析法が注目されるようになってきた。

3. レーザアブレーション-ICP発光分光分析法の概要

3.1 レーザアブレーションの原理

固体試料にレーザー光を照射すると、そのレーザーエネルギーは、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、熔融・蒸発が起こる。このとき熔融域中の気化しやすい成分の圧力によって、熔融物は、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ーアブレーションと言う。

(図1参照)

レーザー光と固体表面層との相互作用は、レーザー光強度、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、レーザー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に示すようにレーザー光の強度が弱いときは、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、レーザー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、レーザー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、レーザーアブレーション領域に達する。

レーザー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、レーザー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3に示すような半径 a の一様な強さのレーザー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。^(3,2)

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

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 (cm^2/sec)
 λ : 熱伝導率 ($\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K} \cdot \text{sec}$)
 t : パルス幅 (s e c)
 β : 表面での吸収率
 c : 比熱 ($\text{W}/\text{K} \cdot \text{g}$)
 ρ : 密度 (g/cm^3)

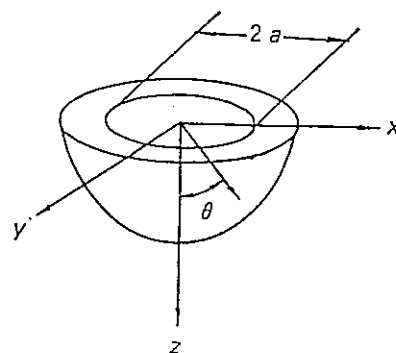


図3 座標軸の関係

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、 $10^5 \sim 10^6 \text{W}/\text{cm}^2$ 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。

3.2 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。

ICP発光分光分析装置は、図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、27.120MHz、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高いため、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。

3.3 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 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。

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。

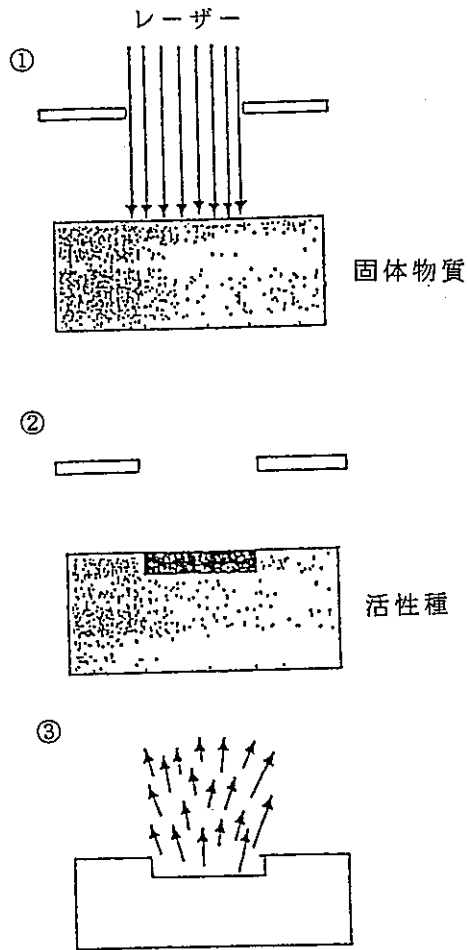
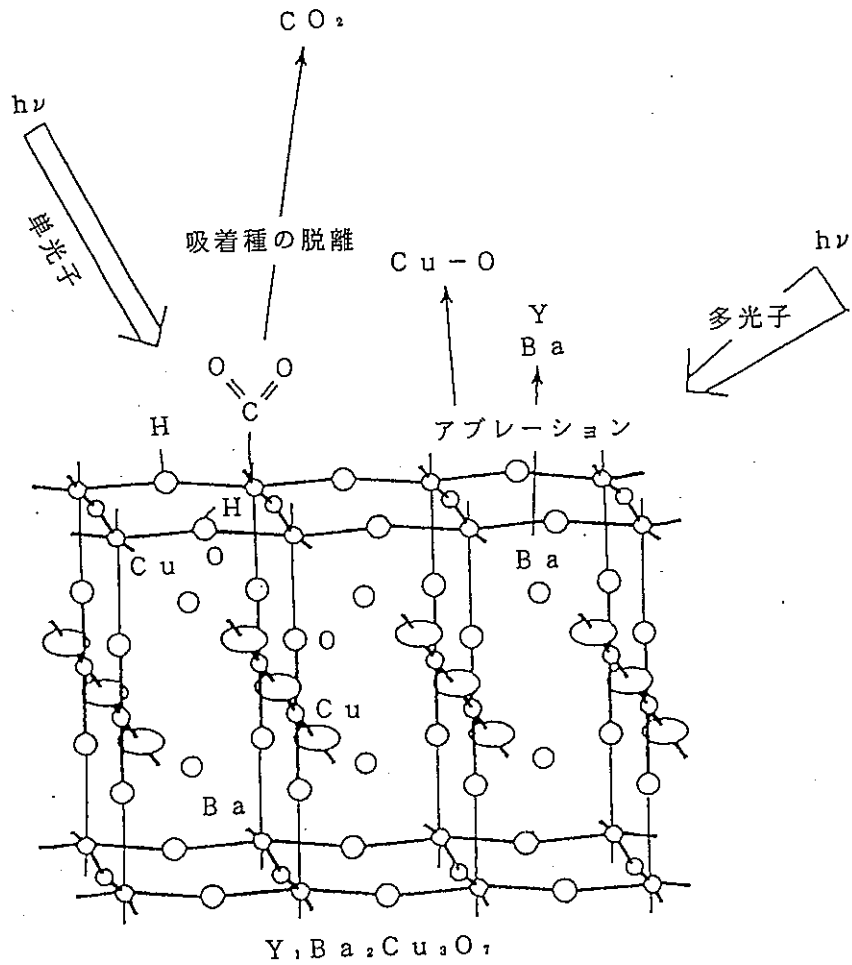


図1 レーザアブレーションの概念



レーザー強度

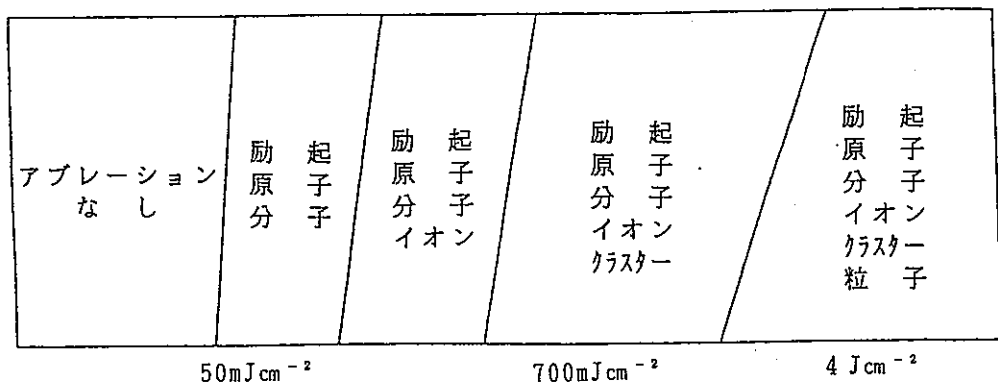


図2 レーザエネルギーと放出される化学種の関係

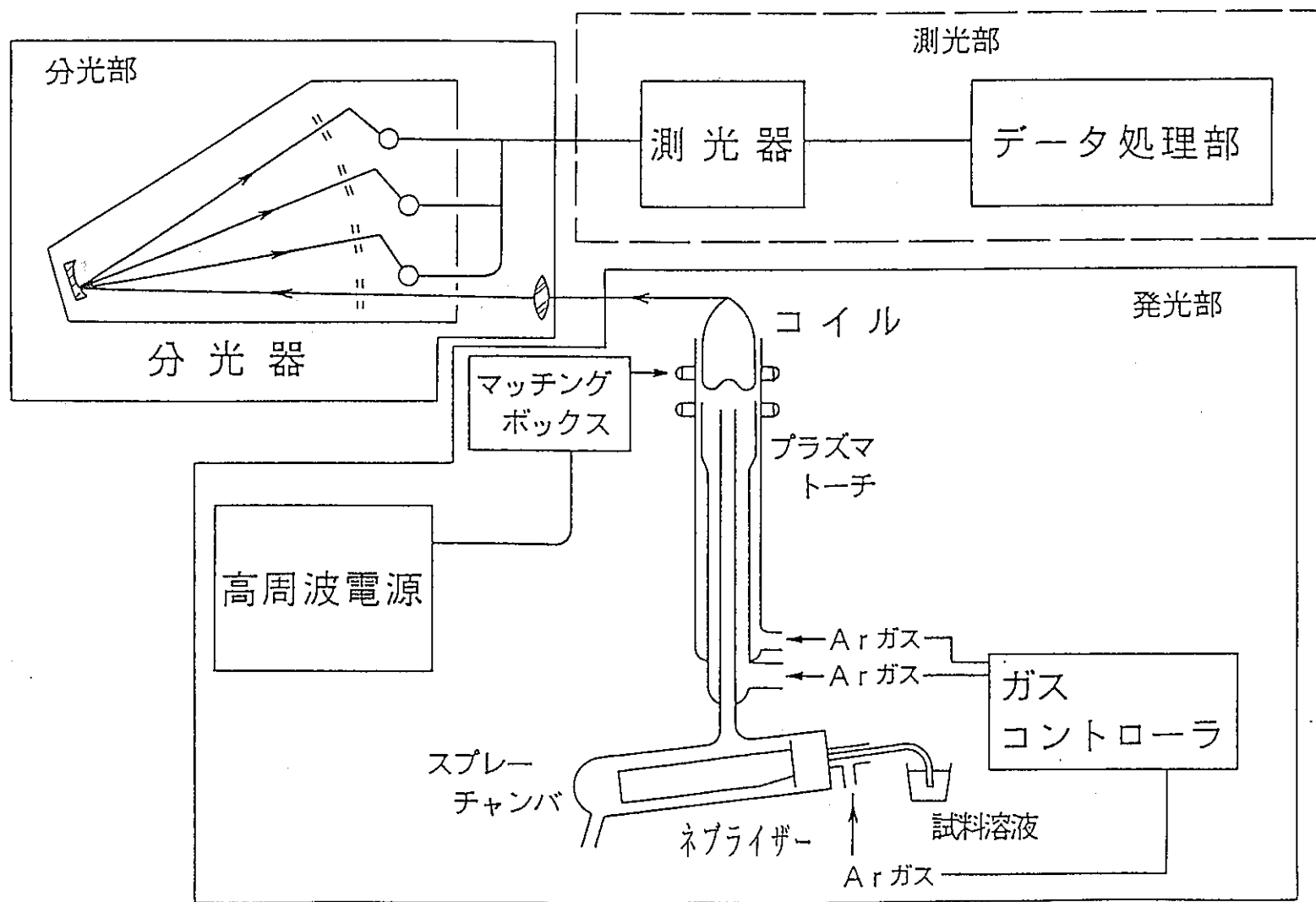


図4 ICP発光分析装置基本構成図

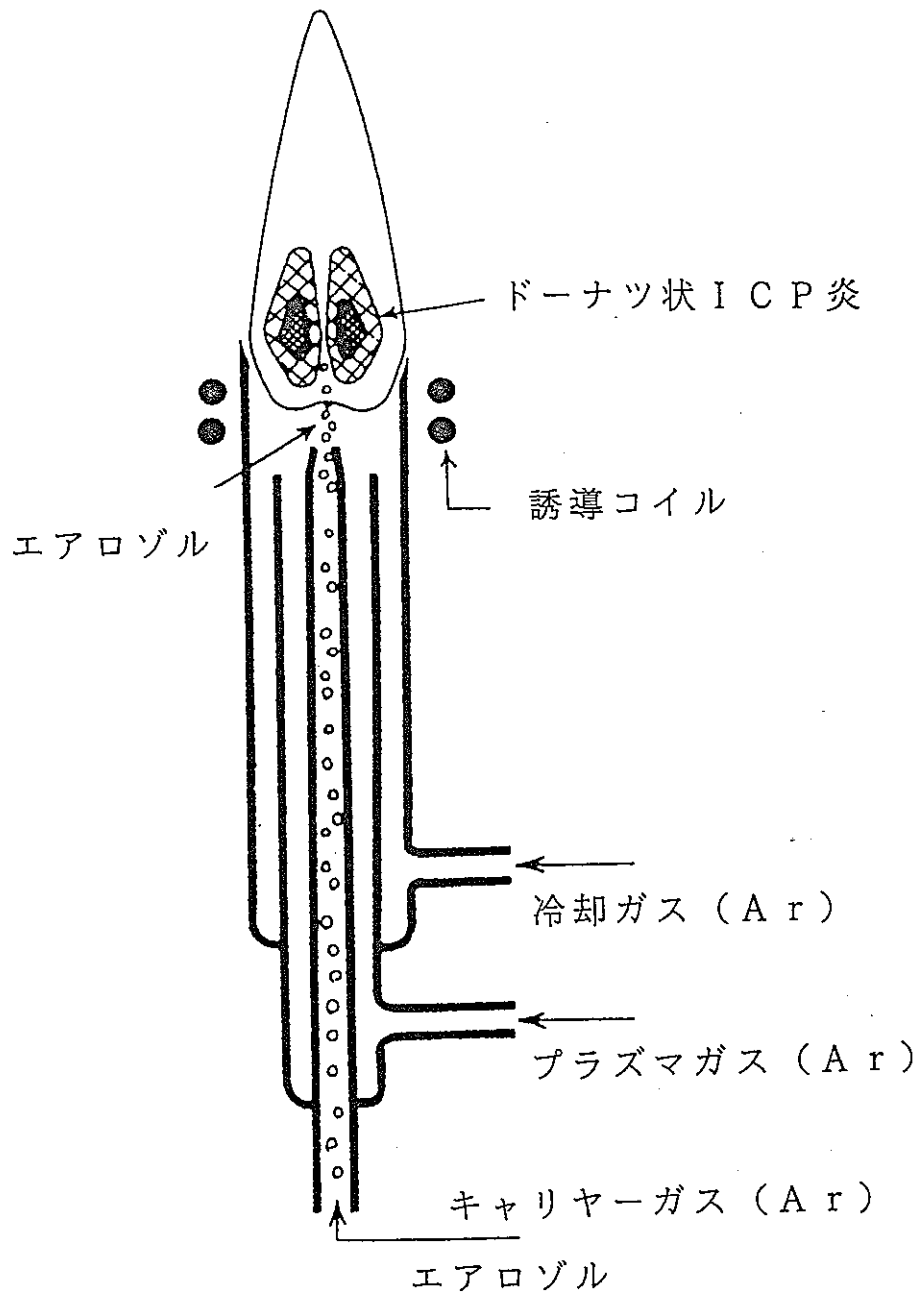


図5 ICPトーチとプラズマ炎

4. 装置構成及び分析条件

4.1 検出器の比較

レーザー光を試料導入系に利用する分析法には、原子吸光法、フレイム分光法、ICP-AES、ICP-MS法等があげられる。これらの中でも、ICP-AES及びICP-MSは同時に多元素を分析できる利点を有しており、分析の迅速化を図る観点から、望ましい分析法である。また、分析感度に関し、H. Pangらの実験⁽⁴⁾では、ICP-AESが、 $12\mu\text{g}$ 、ICP-MS法が 4ng と報告している通り、ICP-MSが優れた感度を有している。

したがって、レーザーアブレーションとICP-MSを組み合わせた分析方法が最も感度が優れていると考えられており、最近のレポートはこの方法を検討したものが多く見受けられる。

(表1参照)

しかし、我々が目的としているセル内またはグローブボックス内でのホット分析にICP-MSを適用することは、現時点においては不可能である。したがって、今回の固体試料直接分析法の開発には、ICP-AESの適用を中心に検討することとした。なお、レーザーアブレーションの条件については、ICP-AES、ICP-MSともに同じであるので両者とも同様に文献調査を行っている。

4.2 レーザの種類と出力形式

固体試料にレーザー光を照射し、アブレートさせるレーザー装置には、表2に示すようにルビーレーザーまたはNd-YAGレーザーが多くに用いられている。その他、エネルギーが小さく、かつ繰り返し速度の高いXeClエキシマレーザー(100Hz)を利用している例⁽⁴⁾も見受けられる。これらのレーザー出力エネルギーは、ほとんどが1J以下の低エネルギーである。

また、レーザーの出力形式については、ほとんどがパルス型であり、その出力方式には、Qスイッチを用いるモードとQスイッチを用いないモード(フリーランニングモード)の二種類がある。Qスイッチモードは励起された原子の集団を累積的に増加させ、原子エネルギーが最大になった時点で一気に放出する方式である。そのエネルギーは、10ns程度の短時間に高出力レーザーを放出するので、単位時間あたりのエネルギーは非常に大きい。(ピーク出力は GW/cm^2)一方、フリーランニングモード(以下Fモードと略す)では、パルス幅が数百 μs と比較的長くなるため、単位時間あたりのエネルギーは小さくなる。

Qスイッチモードでのレーザー照射で固体試料表面に生成するクレータは、比較的浅いのでアブレートされるエアロゾル量は少ない。これに対し、Fモードでのレーザー照射で生成するクレータは、奥深くまでえぐられており、アブレートされるエアロゾル量は多くなる。(文献(22)、図2参照:但し、レーザー出力や固体表面状態にも影響されるため、上記の考えはすべて

の場合に適用できない。)

試料の種類や表面状態にもよるが、一般的にQスイッチモードを用いた方が良好な分析精度が得られると報告している文献が多い。その要因の一つに、Fモードでレーザー照射した場合、成分元素によって、アブレート効率が異なり、Qスイッチモードに比べ、選択的な試料導入が生じることが指摘されている。これは、固体表面にレーザー光を照射したときのアブレート効率は、各成分元素の気化温度に依存し、低沸点元素ほど、効率的にアブレートされるためと考えられている。

これに対し、試料を移動させる等の機能を有する場合、cwYAG レーザを用いた方が良いと報告している文献⁽¹⁰⁾もある。

また、Qスイッチモードを用いた場合、アブレートされるエアロゾル量が少なく、固体試料の表層部のみをアブレートさせることができるので、深さ方向への定量分析を検討した文献⁽¹¹⁾もある。

〔Qスイッチの『Q』は空洞共振器の“quality factor”の略である。〕

4.3 照射セルの機能

(1) 形状及び材質

照射セルは、固体試料を一定位置に固定し、レーザー光を照射させてエアロゾルを生成させる部分である。この照射セルは、搬送チューブでICP光源部に接続されており、照射セル内をアルゴンガスでパージすることによって、エアロゾルをICPのプラズマ内に導入している。

照射セルは、石英またはパイレックスガラスで作られており、レーザー光が透過する上部面は、屈折や乱反射によるレーザー光の損失を低減させるために光学研磨を施している文献が多く見られる。照射セルの形状は、分析を行う試料の形状等にもよるが、その内容積は発光スペクトルに影響すると報告されている。シャープな発光ピークを得るためには、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と考えられている。しかし、照射セルを極端に小さくしすぎると、アブレートされたエアロゾルが照射セル壁に飛散または付着してしまう欠点が生じる。従って、レーザー出力や検出機器の感度等も考慮して照射セル形状を設定する必要がある。照射セルの形状について、表3に文献調査を行った結果を示したが、レーザー光を集光するレンズの焦点距離からの制約等により、なるべく小型化する傾向がみられる。(照射セルの内容積は、数 cm^3 程度のものが多い)

また、レーザー光透過面は、レーザー光による損傷やエアロゾル付着による汚れが生じるため、交換できる構造を有しているものが多い。

(2) レーザ光の照射角度

ほとんどの文献では、照射セルの上部に集光レンズおよび反射ミラーを設置し、真上から垂直に照射している。これは、焦点距離を正確に維持するためには、垂直方向が最適と考えられるためである。しかし、反射波によるレンズの損傷を防ぐために角度を若干ずらしている文献もある。また、P. Arrowsmith⁽¹⁹⁾らのようにレーザ照射時に生じるブルームによるレーザ光の吸収を低減させるために45度の角度で照射している例もある。

(3) 試料固定台の移動機能

レーザ光の照射をマルチパルスで行う場合、固体試料表面にクレータが生じ、それが照射ごとに深くなり、次第に焦点距離がずれてくる。このことによってアブレートされるエアロゾル量が変動するので、試料固定台を水平に保ったままで、照射位置を移動できる機能をもたせている例が多数ある。例えば、A. L. Grayらの実験⁽¹⁵⁾では、固体試料を回転移動させ、常に新しい固体表面をレーザ照射させている。また、T. Mochizukiらの実験⁽¹⁰⁾では、試料を35mm/minで移動させた場合が最適であったと報告している。(cwYAG レーザ使用)

(4) その他の機能

固体試料を交換する場合、アルゴン雰囲気は破れ照射セル内に大気が混入すると、それがICP発光部に搬送され、プラズマが消灯する現象が起こる。この問題の対策として、三方コックを用いる方法やバイパスラインを設置する方法⁽⁹⁾などが考案されている。

また、その他には、照射セルの内容積を極めて小さくすることによって、大気混入によるプラズマ消灯現象がなくなったと報告している文献⁽²¹⁾もある。その他に、照射セルを製作するにあたり、以下の点を考慮している。

- ・試料を迅速かつ簡便に交換できること。
- ・洗浄が容易であること。
- ・キャリアガスの流れがスムーズであること。(照射セル内に滞留しない)
- ・焦点距離を正確に微調整できること。

4.4 搬送チューブによる影響

レーザ照射セル部(サンプリング部)で生成したエアロゾルをICP発光部に導入するため、両者を連結する必要があるが、装置の構造上、十分に両者を近づけることができない。従って、多くの場合、フレキシブルチューブを用いて、両者を連結している。表3は、搬送チューブの長さ、内径及び材質について、文献調査した結果をまとめたものである。ほとんどの文献では、タイゴンチューブまたはPVCチューブを用いている。その他、この材質に関し、H. Kawaguti⁽²¹⁾らは、銅製のチューブを使用して、比較測定を行ったが、ほとんど変動はなかったと報告している。

一方、搬送チューブの長さ及び内径は、分析精度に大きく影響すると考えられている。一般に搬送チューブが長くなれば、照射セル大きさの場合と同様に、最大ピークが低下し、ブロードな発光ピークになると言われている。

したがって、搬送チューブの長さについて各文献で検討されているが、望月ら⁽⁶⁾の検討では、搬送チューブ内の付着による影響は少ないと述べている。〔チューブが長くなると、ピーク面積は同じであるが、発光ピークはブロードになる。チューブの長さを変化させて、固体試料を内標準法で測定した時の繰り返し精度は0.5%~1.5%であり、搬送チューブ長さによる影響はないと報告〕

これに対し、T. Ishizukaら⁽⁷⁾の行った実験では、フリーランニングモードを使用した場合、搬送チューブの長さにかかわらず、ピーク面積は一定であったが、Qスイッチモードで使用した場合、搬送チューブが長くなると、ピーク面積が減少すると報告している。従って、Qスイッチモードで使用する場合、照射セルとICPトーチをできる限り、近づけることが必要と述べている。(搬送チューブの長さは40cmと他に比べて短い)

表3に、搬送チューブの長さ及び内径についての文献調査結果を示したが、長さ40cm~250cm及び内径2mmφ~7mmφの範囲にあることがわかった。

また、P. Arrowsmith⁽⁸⁾らは、サンプルの搬送効率、約80%であると推定しており、残りの量は照射セル内または、搬送チューブ内に付着・脱落すると考えられる。従って、この付着・脱落したものによるメモリー効果が懸念されるが、連続してレーザ照射試験を行った場合に、バックグラウンドの上昇が見られないことから、各文献とも、メモリー効果はないとしている。

4.5 ICP発光条件

表4にICP発光条件(ICPパワー、ガス流量)の調査結果をまとめた。ICPパワーは、バックグラウンドの発光強度に影響するが、文献調査結果では、1.1kW~1.3kWであり、一般の溶液型ICPと同様な値であった。

次に、ガス流量について、文献調査した結果、冷却ガスは、10ℓ/min~17ℓ/minであった。トーチの形状にもよるが、14ℓ/min~16ℓ/minの例が多く、この付近が妥当と思われる。また、プラズマガス流量は、0.2ℓ/min~1.2ℓ/minであった。

キャリアガス流量は、分析精度を左右する大きな要因の一つであり、この件についての検討を行っている文献が多い。一般に、キャリアガス流量が少ないと、レーザ光照射で生成したエアロゾルは、照射セル内または、搬送チューブ内に付着・落下し、搬送効率が低下すると考えられる。逆に、キャリアガス流量が大きくなると、アルゴンガス量の増加によりエアロゾルが希釈され、発光スペクトルが低下する。(プラズマ中を通過する際の励起効率の低下も原因の一つ)

また、T. Mochizuki らの実験⁽⁶⁾によると、キャリアガス流量が過度に大きくなると、分析精度が低下する傾向があったと報告している。

キャリアガス流量について文献調査した結果、0.5 ~ 1.8 ℓ/minであり、0.8 ℓ/min 付近の例が最も多く見られた。しかし、キャリアガスの最適流量は、生成するエアロゾルの粒径、搬送チューブの長さ及び照射セルの形状等によって異なると考えられ、各装置ごとの検討が必要である。

4.6 レーザ照射条件

レーザの照射条件（出力、焦点スポットの大きさ、シングルorマルチパルス等）によっても、アブレートされるエアロゾル量は変動すると考えられている。従って、これらについては、様々な検討が行われている。以下にその例を示す。

(1) レーザ出力

固体試料をアブレートさせるためのレーザ出力は、パルス幅にも依存するが、文献調査した結果、約数百mJから数J程度の範囲にあり、3.1項で算出した値とほぼ同等であった。また、検出器にICP-AESを使用した場合、ICP-MSを使用する場合よりも比較的大きなレーザ出力を必要としている。

E. R. Denoyer⁽²²⁾らの実験（ICP-MSを使用）では、発光強度はレーザ出力に依存し、増加する傾向を示すものの、レーザ出力が200mJ/P以上になると、収束してくると報告している。この原因は、強いレーザ出力で照射した場合、生成するエアロゾルの粒径が大きくなり、搬送の途中で、落下・付着などを起こし易くなるためと考えられている。

なお、最適レーザ出力については、装置の構成等の要因（搬送チューブの長さや検出器の性能等）が影響するので、各装置ごとの検討が必要である。

(2) 焦点スポットの大きさ

レーザ照射によって固体表面に生じるクレータの大きさは、レーザ出力及び焦点距離の合わせ具合に依存する。すなわち、焦点距離の合わせ具合によって、アブレートされるエアロゾル量は変動し、発光強度にも影響すると考えられている。

E. R. Denoyer らの実験⁽²²⁾では、Fモード及びQスイッチモード条件でのクレータ径と発光強度との関連性を調査している。その結果、Fモード照射時の発光強度はクレータ径の3乗に比例し、Qスイッチモード照射時の信号強度は、クレータ径の2乗に比例すると報告している。

また、T. Ishizuka⁽⁷⁾らは、レーザの焦点スポットの大きさ（0.5 ~ 3mm）を変化させた場合の発光強度の影響を調べている。その結果、Qスイッチモード照射時の発光強度は焦点スポットの大きさに関係なしに一定に値を示したが、Fモードの場合は大きな変動があった

と報告している。

(3) 照射パルス条件 (シングルパルス or マルチパルス)

レーザーの照射パターンによって、検知条件は異なってくる。シングルパルス照射の場合は、ピーク面積処理または、ピーク高さ処理の2通りがあるが、ピーク面積処理の方が、再現性が良いと考えられ、多くの文献では、ピーク面積処理が適用されている。また、マルチパルスの場合は、平均ピーク高さを用いてデータ処理を行っている文献が多い。しかし、平均ピーク高さによるデータ処理では、同一位置のみを連続的に照射すると、発光ピークが急激に低下する現象がみられる。⁽¹⁹⁾

これは、レーザー照射によって、孔が掘り下げられ、焦点距離がしだいに、ずれてくるためと考えられる。したがって、試料を回転移動させる機能を設置している文献も見られる。

H. Kawagutiら⁽²¹⁾は、シングルパルス及びマルチパルスで照射した場合の分析値の変動係数を実測しているが、両者に明確な相違はなかったと報告している。また、この時の検出限界については、マルチパルス照射のほうが、良好と報告している。したがって、両モードの使い方として、シングルパルス照射は、局所分析用に適用することができ、固体試料を移動させながら、マルチパルス照射を行えば、試料の全体分析(平均分析)を行うことができる。

また、A. L. Grayらの実験⁽¹⁵⁾によれば、マルチパルスモードで照射した場合、反復パルス回数(繰り返し速度)を大きくしたほうが、より均一な発光強度が得られ、分析精度は向上したと報告している。

4.7 定量分析

レーザーアブレーション法を用いて、固体試料の定量分析を行う場合、分析値の信頼性を向上させるためには、ICP発光部への定量的なエアロゾルの導入が、絶対必要条件となる。しかし、レーザーアブレーションを試料導入系に用いて固体試料をICP発光部に導入する方法で得られる信号強度は、ネブライザーを用いて溶液試料をICP発光部に導入する方法と比較すると発光強度の安定性は劣っている。R. Wennrichらの実験⁽⁸⁾では、測定値の相対標準偏差は、20%~30%であったと報告している。

レーザー出力自体の変動は約2%以下と言われており、この大きな変動の原因は、レーザーの焦点距離のずれ、固体試料表面の状態によるものと考えられる。特に、固体試料表面の状態によって、レーザー光の吸収効率(表面で反射効率)が著しく変動し、アブレートされるエアロゾル量は大きく変化すると報告されている。したがって、この変動を補正するため、各文献とも、主要含有元素を基準に補正する内標準法の必要性を述べている。

また、レーザーアブレーションにおいては、成分元素の沸点の大小により、アブレートされる効率が異なると報告されている。特にFモード照射の場合、沸点の低い元素は選択的にアブ

レートされる傾向がみられる。このアブレーション過程でのマトリック効果を補正するために、幾つかの検討が成されているが、M. Thompson⁽⁹⁾らは、溶液試料前処理を行った場合のICP-AES測定結果と比較することで経験的に求めたマトリック係数で補正している。

レーザアブレーション法による固体試料分析時の検量線の直線性の範囲は、溶液試料に比べて、広いと報告されている。T. Ishizukaらの実験⁽⁷⁾では、Cr, Cu に対し、2～3桁まで直線性を示したと報告している。また、P. Arrowsmithらの実験⁽¹⁰⁾では、鉄鋼標準試料を定量しているが、主要元素について、4桁まで直線性を示したと報告している。

4.8 固体試料の前処理

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の変動することは、前述したが、固体表面の状態を均一にするために、アルミナペーパー等で研磨している例がある。T. Ishizukaら⁽¹⁶⁾は、試料表面を400meshシリコンカーバイド紙で研磨し、蒸留水及びエタノールで洗浄後、熱風で乾燥させる前処理を行っている。その効果については、明確になっていないが、再現性を向上させるためには、必要な操作だと述べている。

また、粉末試料については、ペレット状に加圧形成するか、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等と共に熔融させてガラスビードを生成させる方法が検討されている。⁽¹²⁾⁽¹⁰⁾いずれの場合も、試料を均一に混合させることが最も重要な課題であると述べている。

T. Mochizukiら⁽¹²⁾は、粉末試料の前処理法として、ペレット法とガラスビード法の比較検討を行っている。その結果、測定精度については、ペレット法が全成分とも、CV値3%以内と良好であったのに対し、ガラスビード法は、主成分分析ではペレット法より優れているものの、Si等の元素では、著しく劣っていたと報告している。

また、検量線の直線性については、ガラスビード法の方が良好であったと報告している。

表1 レーザアブレーションを用いた分析法

文献No	レーザアブレーションを用いた分析法			
	検出装置	分析試料	分析対象元素	備考
1	A E S , M S	鉄鋼試料	Cr, Fe, Mn, Ni, Co等	
2	M S	熔融シリカ	Si, Mn, Fe	
3	M S	硝酸シリカ粉末	Mg, Al, Mn, Fe 等	
4	A E S , M S	金属試料	Cu, Ti, Fe, V 等	
5	M S	金属試料	Cu, Al, Fe等	
6	A E S	金属試料	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
7	A E S	金属試料	Cr, Cu, 等	
8	原子吸光	粉末試料 * 金属	Al, Ni 等	* イオン交換樹脂等
9	A E S	液体・金属試料	Fe, Ni 等	
10	A E S	鉄鋼試料	Ni, Cr, Cu, Fe	
11	M S	金属・非電導性	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
12	A E S	粉末・金属試料	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
13	A E S	金属試料	Fe, Ni 等	
14	M S	金属試料	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
15	M S	岩石・金属	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
16	M I P - A E S	金属試料	Cr, Al, Fe, Ni, Cu等	
17	M S	岩石粉末試料	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
18	M S	金属・電導性試料	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
19	M S	鉄鋼試料	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
20	M S	有機物質	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
21	A E S	金属試料	Cr, Al, Fe, Ni, Cu等	
22	M S	金属試料	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
23	M S	セラミックス	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
24	M S	固体フッ化物	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
25	M S	固体窒化ケイ素	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
26	M S	金属試料	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
27	M S	希土類酸化物	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	
28	M S	鉍物	Cr, Mo, Mn, Ni, Co等	

表2 レーザ調査結果

文献No	レーザ形式及びレーザ出力
1	ルビーレーザ(0.1~1J), cwYAG(0.010~0.016J), pulseYAG(0.35~0.75J)
2	パルスYAG レーザ : Q スイッチモード (0.25 J)
3	ルビーレーザ : Q スイッチモード (1 J)
4	ルビーレーザ(1J), YAGレーザ(0.1J), XeClエキシマレーザ(70mJ)
5	パルスYAG レーザ : Q スイッチモード及びFモード (0.2 ~0.4J)
6	ルビーレーザ : Q スイッチモード (1 J)
7	ルビーレーザ : Q スイッチモード (2 J) , Fモード (18 J)
8	ルビーレーザ : Q スイッチモード
9	ルビーレーザ : Q スイッチモード (J) , Fモード (最大1 J)
10	ルビーレーザ : Q スイッチモード(1J), cwQ スイッチYAGレーザ(18W)
11	ルビーレーザ : Q スイッチモード (最大1 J)
12	ルビーレーザ : Q スイッチモード (1 J)
13	ルビーレーザ : Q スイッチモード (1 J)
14	YAGレーザ : Q スイッチモード (100mJ ~200mJ)
15	ルビーレーザ : Q スイッチモード (0.3~1 J)
16	ルビーレーザ : Q スイッチモード (1.2J)
17	YAGレーザ : Qモード (20mJ~120mJ), Fモード (20mJ~1 J)
18	アーク放電
19	YAGレーザ : Q スイッチモード (160mJ)
20	窒素レーザ 4mJ
21	YAGレーザ : Q スイッチモード (100mJ)
22	YAGレーザ : Q スイッチモード (200mJ)
23	YAGレーザ : Q スイッチモード (600mJ)
24	YAGレーザ : Q スイッチモード (80mJ)
25	YAGレーザ : Q スイッチモード (250mJ)
26	YAGレーザ : Q スイッチモード (600mJ)
27	YAGレーザ : Q スイッチモード
28	_____

表3 レーザ照射セル部の構成要素

文献No	レーザ照射セル部の構成					
	照射セル	搬送チューブ			焦点距離	その他
	形状・材質	長さ	径	材質		
1	—	100cm	4 mmφ	タイゴン	—	
2	内径54mm, 高さ60mm	250cm	4 mmφ	タイゴン	75mm	
3	—	—	—	—	—	
4	内容積20cm ³	130cm	4 mmφ	タイゴン	80mm	パイレックス
5	—	—	—	—	75mm	
6	内径15mm, 高さ13mm	80cm	4 mmφ	タイゴン	—	
7	内径13mm, 高さ35mm	40cm	4 mmφ	PVC	—	パイレックス
8	—	(20cm)	—	石英管	—	パイレックス
9	—	—	6 mmφ	ポリエチレン	—	
10	内径30mm, 高さ50mm	200cm	4 mmφ	タイゴン	100mm	
11	内径40mm, 高さ25mm	200cm	4 mmφ	タイゴン	20mm	
12	内径28mm, 高さ20mm	80cm	4 mmφ	タイゴン	—	
13	内容積5 cm ³ , 3 cm ³	92cm	6 mmφ	PVC	—	
14	—	250cm	3 mmφ	タイゴン	75mm	
15	内径65mm, 高さ50mm	150cm	4 mmφ	PVC	—	
16	—	—	7 mmφ	石英管	100mm	石英製
17	—	150cm	2 mmφ	PTFE	70mm	
18	—	200cm	3 mmφ	プラスチック	—	
19	内容積30cm ³	50cm	6.4mm	タイゴン	50mm	
20	—	—	—	—	—	
21	内径8mm	140cm	2 mmφ	PVC	—	
22	—	—	—	—	—	
23	—	100cm	6 mmφ	—	—	
24	—	—	—	—	—	
25	—	—	—	—	—	
26	—	—	—	—	—	
27	—	—	—	—	—	
28	—	—	—	—	—	

表4 高周波誘導プラズマ発光部の測定条件

文献No	ICP測定条件			
	冷却ガス流量	プラズマガス流量	キャリアガス流量	ICP パワー
1	—	—	0.8 ℓ/min	—
2	14 ℓ/min	1.0 ℓ/min	0.8 ℓ/min	—
3	14 ℓ/min	1.0 ℓ/min	0.8 ℓ/min	1.3 kW
4	16 ℓ/min	0.4 ℓ/min	1.0 or 3.0 ℓ/min	1.1 kW
5	12 ℓ/min	1.2 ℓ/min	1.8 ℓ/min	1.25kW
6	—	—	0.57 ℓ/min	1.2kW
7	14 ℓ/min	1.0 ℓ/min	1.1 ℓ/min	—
8	—	—	0.05~0.24 ℓ/min	—
9	12 ℓ/min	0.11 ℓ/min	1.1 ℓ/min	1.25kW
10	—	—	—	—
11	14 ℓ/min	1.0 ℓ/min	0.7 ℓ/min	1.3kW
12	16 ℓ/min	0.2 ℓ/min	0.57 ℓ/min	1.2kW
13	12 ℓ/min	0.8 ℓ/min	0.5 ℓ/min	1.25kW
14	14 ℓ/min	1.0 ℓ/min	1.0 ℓ/min	1.3kW
15	15 ℓ/min	0.5 ℓ/min	0.5~1 ℓ/min	—
16	—	—	0.1 ℓ/min	—
17	14 ℓ/min	0.8 ℓ/min	0.6 ℓ/min	1.2kW
18	17 ℓ/min	0.5 ℓ/min	0.6 ℓ/min	1.1kW
19	12 ℓ/min	2.0 ℓ/min	1.6 ℓ/min	1.25kW
20	—	—	—	—
21	10 ℓ/min	1.2 ℓ/min	0.8 ℓ/min	1.2kW
22	—	—	—	—
23	—	—	1.2 ℓ/min	—
24	16 ℓ/min	1.0 ℓ/min	1.4 ℓ/min	1.3kW
25	—	—	—	—
26	—	—	—	—
27	—	—	0.8 ℓ/min	—
28	—	—	—	—

5. まとめ

今回の文献調査によって、多くの知見を得ることができた。今後は、これらの結果を基に分析装置を試作し、基礎試験を実施する予定である。

なお、以下に文献調査で得られた主要な知見を示す。

- (1) レーザアブレーション法と組み合わせる分析装置は、分析精度・感度からすれば、ICP-MSが最も優れている。しかし、セル内における高レベルの放射性試料の定量分析を考慮した場合、光ファイバーを用いたセル内外の伝達ができ、かつ同時多元素分析が行えるICP-AES法が最適だと考えられる。
- (2) 固体試料をアブレートさせるレーザ出力は、約数百mJ～数Jであり、Nd-YAGレーザが多く用いられている。また、レーザ照射モードに関し、一般にQスイッチモードで照射した方が良好な分析精度及び感度が得られている。(特にICP-MS) 但し、ICP-AESに関しては、異説もあり、今後試験等による検討が必要である。
- (3) 搬送チューブの長さや照射セルの大きさは、分析精度・感度への影響を与える。したがって、装置を製作するに当たっては、これらを十分に考慮する必要がある。
〔例：搬送チューブが長くなれば、発光スペクトルはブロードなピークとなる。〕
- (4) マルチパルス照射を行う場合、穿孔による焦点距離のずれが生じ、発光強度が変動する傾向がある。したがって、固体試料を移動させ、常に新しい面を照射する方法等を検討する必要がある。
- (5) 定量分析を行う場合、各成分元素のアブレーション効率の違い等によるマトリック効果は避けられない。従って、内標準法や各元素の気化係数などによる補正が必要不可欠である。

6. 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
レーザーサンプリング/ 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
レーザープレシジョン/ 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 vaporizationmicrowave induced plasma system
Anal. Chem. 1980, vol52, pp125~129
- 17) N. Imai
Quantitative analysis of original and powdered rocks and mineral inclusions 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, vol136, 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. E185-191, 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熔融シリカの分析
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

レーザーアブレーション-ICP発光分光分析法 文献調査概要集

本資料は、参考文献(1)～(22)について、その概要を纏めたものである。

文献名	Selective vaporization in lazer ablation solid sampling for ICP-AES and MASS spectrometry of steels		
著者名	T. Mochizuki, A. Sakashita Y. Ishibashi, N. Gunnji	出典雑誌名	Anal. Sci., Vol. 7, 479, (1991)
内容	<p>ICP-AES, ICP-MASSを用いた固体試料の直接分析法の開発を行った。ここで、固体試料のアブレーション技術としてルビーレーザー、cwYAGレーザー、パルスYAGレーザーを比較検討した。また、アブレーション過程でおこる分別気化は、分析精度の大きな影響を与えるが、これは、レーザーの形式にも依存することが分かった。Qスイッチ形式を用いた場合、より均一なアブレーションが得られることがわかった。</p> <p>尚、本報では、気化した微粒子を図1に示すフィルタで回収し溶液型のICP-AESまたはICP-MSで測定したものである。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・操作法は、フィルター（硝酸セルロース、孔径0.2 μm）で回収後、硝酸に溶解し、25mlにメスアップした後、測定した。 ・アブレーションする際の温度は、試料の分別気化に大きな影響を与える。図2に示すように、ピークパワーが小さい場合、BPの小さな元素が気化し易い傾向を示す。 (Ex. Mnは、沸点が低いために、レーザー出力により、Mn/Feの比が変動する。これに対し、NiとFeは、沸点がほぼ同じであるためにNi/Feの比は、レーザー出力により変動しない。 ・図3に示すように、QスイッチなしのYAGレーザーで照射した場合、分別気化係数（Feに対して）は4.2~0.004まで変動した。 ・QスイッチYAGレーザーを最大出力で使用した場合、分別気化係数は小さくなることが、わかった。（マトリック効果が少なくなった。）従って、今後このレーザーを使用することとした。 ・分別気化係数（Feに対する割合）について、5種類のレーザー形式を比較した結果、以下の結果を得た。 <div style="text-align: center;">分別気化の生じやすいレーザー形式</div> ルビーレーザー、パルスYAG (Q) < cwYAG (Q) << パルスYAG (Qなし) ・分別気化は、パルスの発振周波数にも依存する。 		
備考	<p>レーザー：ルビーレーザー、パルスYAG (Q)、cwYAG (Q)、パルスYAG (Qなし) （なお、出力、パルス幅及びパルス頻度については、表1参照）</p> <p>冷却ガス _____ ℓ/min キャリアガス 0.8 ℓ/min プラズマガス _____ ℓ/min</p> <p>ICPパワー _____ KW 測光高さ _____ mm 搬送チューブ（タイゴン）4mmϕ 長さ 100cm</p> <p>サンプルチェンジャーは3次元移動型でサンプルは10mm/minで移動させた。 照射面は各試験ごとに新しい部位を使用した。</p>		

Table 1 Laser operating conditions

Properties of Q-switch	Ruby (Cyanine dye cell)		cw Nd:YAG (Acousto optic Q-switch device)		Pulse Nd:YAG (Pockels cell)	
	Low Q-switching	High Q-switching	Moderate Q-switching	High Q-switching	Free-running	Q-switching
Pulse repetition rate (Hz)	0.1	0.1	5000	1000	10	10
Maximum energy (J)	1	0.1	0.010	0.016	0.75	0.35
Half-width of pulses (ns)	1000 ^a	50	160	110	2000	15
Peak power (MW)	0.01	2	0.06	0.15	0.38	23
Ablation time (min)	5	12	2	2	2	3
Number of laser shots (time)	30	70	6.0×10^5	1.2×10^5	1200	1800
Maximum amount of particles ($\mu\text{g s}^{-1}$)	0.14	0.002	22	12	2.9	0.13

a. Half-width of spikes. Each pulse consists of about 250 spikes.

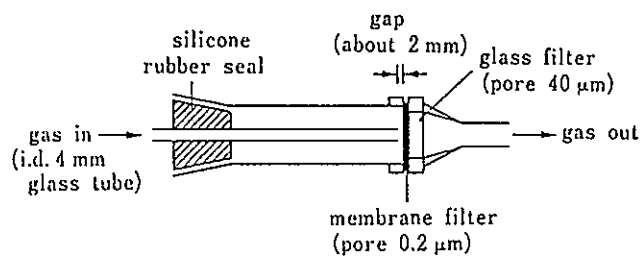
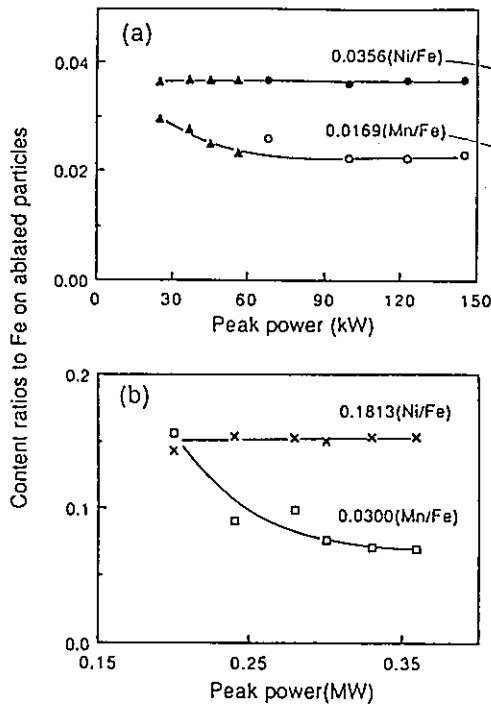


Fig. 1 Schematic diagram of a particle collector.



Ni/Feの比は実測値とほぼ一致している。
 Mn/Feの比は実測値が高くである。(真の値に対し)一定値になるためにはCWYAGで60KW以上パルスYAGで0.3MW以上が必要となる。

Fig. 2 Effect of the peak power of laser pulses on the selective vaporization of Mn and Ni. The cw YAG laser shots were fired at pulse repetition rates of 5 kHz (Δ, \blacktriangle) and 1 kHz (\circ, \bullet) on the JSS151 standard (a). The pulse YAG laser shots in the free-running mode were fired on the JSS652 standard (b). The value on each trace was the content ratio to Fe on the steel standard.

Ni/Feの比は各レーザ形式に対して一定である。
 →NiとFeのBPがほぼ同じであるため。
 低エネルギー側ではMnのBPが低いためMn/Feの比が大きくなる。(Mnが気化しやすい。)

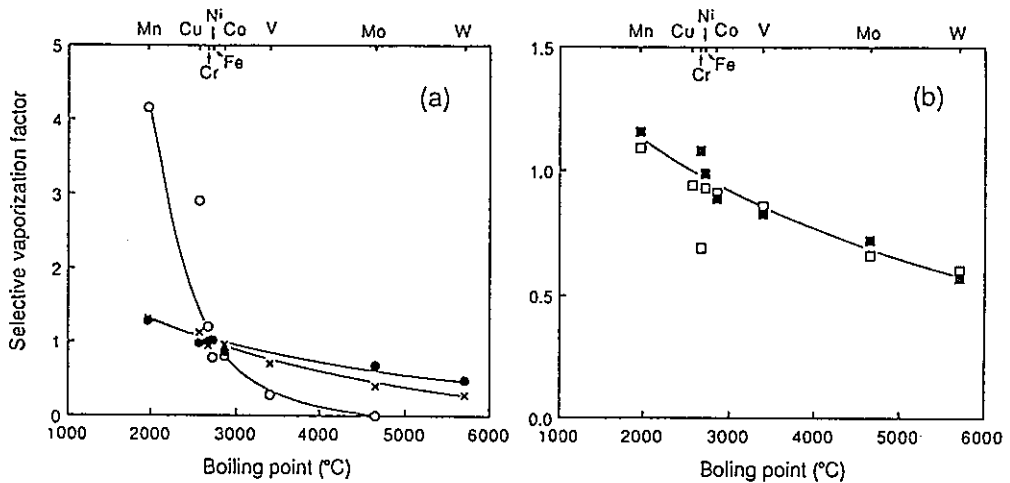


Fig. 3 Selective vaporization factors obtained with the cw YAG and pulse YAG lasers (a) and the ruby laser (b) as the function of boiling points. Laser: pulse YAG with (\bullet) and without (\circ) Q-switching, Q-switched cw YAG (\times), and ruby with lowest (\square) and highest (\blacksquare) Q-switching. The lasers were operated at the maximum output (see Table 1), except for the cw YAG laser. The cw YAG laser was operated at the peak power of 100 kW.

分別気化係数 (SVF)……BPが高い元素ほどSVFは小さくなる。
 パルスYAG (Qスイッチなし) では元素によりSVFが大きく異なる。(4~0.004)
 CWYAG とパルスYAG (Qスイッチあり) はほぼ一致

文献名	Analysis of black inclusions of fused silica by ICP-MASS spectrometry using laser ablation technique		
著者名	T. Mochizuki, A. Sakashita Y. Ishibashi, N. Gunnji	出典雑誌名	Anal. Sci., Vol. 7, 763, (1991)
内容	<p>溶融シリカに含まれる黒色不純物の分析にLA-ICP-MSを使用することを検討した。本分析法はスタンダードを用いない半微量分析として、期待されている方法である。この方法を用いて、シリカ中に存在する黒色不純物の定性・定量分析を行った。</p> <ul style="list-style-type: none"> Qスイッチ型パルスYAGレーザを用いて、固体試料を気化させた。なお、ここで用いた試料の大きさは10～40mmである。 目的元素のピーク強度は、溶液試料*との比較分析から得た気化係数（基準元素に対する目的元素の気化の割合）で補正することにより求めた。 （* 酸化水素に溶解したのち、ICP-AESで測定したもの） 1分間のプレアブレーションを行った結果を図1に示したが、Fe, Mn に対しては、そのコンタミを除去するのに有効であった。しかし、ケイ素については、有意な発光強度の変化はみられなかった。 低エネルギーのレーザ照射では、沸点の低い元素が選択的に気化することにより、発光強度の比に相異を生ずる。 基準元素との割合で比較することで、STD溶液を使用しない定量分析が可能と考える。 表3にレーザアブレーション-ICP-MSで測定した結果と、溶液前処理を行い、ICP-AESで測定した結果を示したが、両者はほぼ一致した。 図2に、黒色不純物部とそれを含まない部分をアブレートした結果を示したが、両者の差から、黒色不純物の主成分は、鉄酸化物であることがわかった。 このように、本分析法は試料の局所分析に活用できる。 		
備考	<p>レーザ YAGレーザ 出力 0.25 J パルス幅 15ns パルス頻度 10 PPS</p> <p>冷却ガス 1.4 l/min キャリアガス 0.8 l/min プラズマガス 1.0 l/min</p> <p>ICPパワー _____ 測光高さ _____ mm 搬送チューブ (タイゴン) 4mmφ 長さ 250 cm</p> <p>試料セル [内径 54mm 高さ 60mm] 焦点距離 75mm</p> <p>レーザ照射時間 50秒</p>		

Table 1 Operating conditions for the laser ablation solid sampling system

Laser operating conditions:	
Wavelength/ μm	1.06
Q-switch device	Pockels cell
Output energy/J	0.25
Pulse duration/ns	15
Peak power/MW	17
Pulse repetition rate/Hz	10
Focal length of objective lens/mm	75
Ablation chamber:	
Internal diameter/mm	54
Height/mm	60
Transporting tube (Tygon tubing):	
Internal diameter/mm	4
Length/m	about 2.5

Table 2 Operating conditions for the ICP-MS instrument

ICP plasma conditions:	
Plasma power/kW	1.3
Reflected power/W	<10
Plasma gas	argon
Gas flow rate/l min ⁻¹	14.0 (coolant) 1.0 (auxiliary) 0.8 (carrier)
Interface conditions:	
Distance from load coil to aperture/mm	12
Material of cones	nickel
Aperture diameter/mm	1.0 (sampling cone) 0.7 (skimmer cone)
Mass spectrometer operating conditions:	
Vacuum stage 1/kPa	0.2
Vacuum stage 2/kPa	<1 \times 10 ⁻⁵
Vacuum stage 3/kPa	2 \times 10 ⁻⁷
Lens tuning	²⁹ Si ⁺ during ablation of silica
Data acquisition:	
Mass range (skipped mass)/dalton	24 - 239 (28, 30 - 45 and 80)
Dwell time/ms channel ⁻¹	0.16
Number of channels/channels	2048
Number of sweeps/times	100
Total integrating time/s	about 35

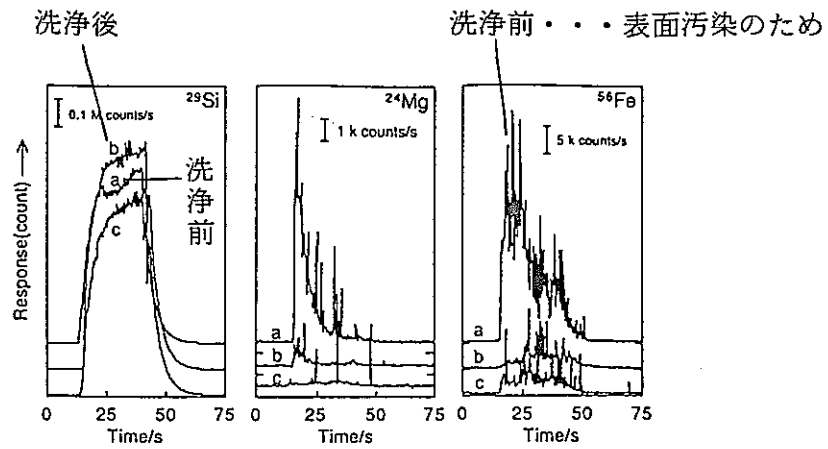


Fig. 1 Time-resolved signals of ^{24}Mg , ^{29}Si and ^{56}Fe obtained by ablating white fused silica for 1 min. Curves (a) and (b) were obtained by analyzing the silica both before and after cleaning the sample surface. Curves (c) were obtained after 1 min of preablation.

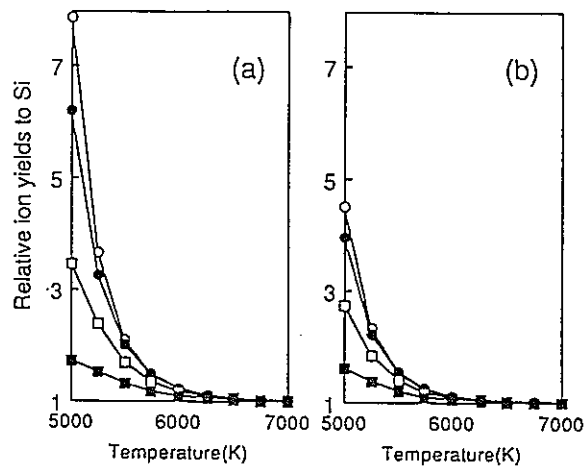


Fig. 3 Effects of the plasma temperature and electron density on the yields of singly charged ions. Electron density: $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (a) and $0.75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (b). Ion: Al (○), Ti (●), Mn (□) and Fe (■).

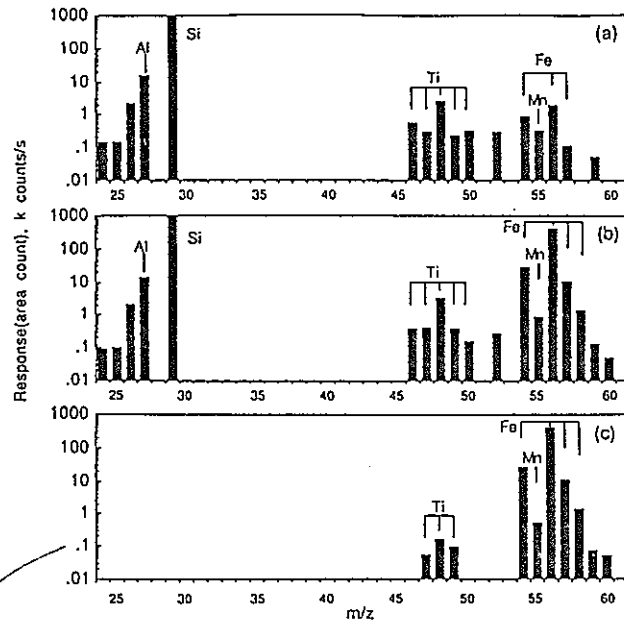


Fig. 2 Mass spectra of fused silica. Spectrum (b) and (a) were obtained by analyzing fused silica both with and without black inclusions, respectively. The subtracted spectrum (c) was obtained according to Eq. (2). Skipped mass: 28, 30-45.

図(c) は図(b) から図 (a)を差し引いたものでFeが含まれていることが分かる。

Table 3 Analytical results for fused silica with no inclusions obtained by laser ablation/ICP-MS and solution techniques

Isotope (Abundance, %)	R_k^a	Laser ^b ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Reference ^c ($\mu\text{g g}^{-1}$)
²⁷ Al(100)	1.84	120±19	95
⁴⁸ Ti(73.4)	2.58	32±12	20
⁵⁵ Mn(100)	2.37	2.1±0.5	0.7
⁵⁶ Fe(91.52)	2.34	35±16	15

- a. Elemental sensitivity ratio to Si.
- b. Averages for four determinations are given.
- c. Determined by ICP-AES.

文献名	Direct analysis of silicon nitride powders by ICP-MASS spectrometry with a laser ablation technique		
著者名	T. Mochizuki, N. Gunnji A. Sakashita, H. Iwata	出典雑誌名	Anal. Sci., Vol. 7, 151, (1991)
内容	<p>ICP-MSの測定において、けい素などのを含む水溶液はポリアトミック化のため、発光強度の低下及びネブライザーの効率低下が生ずることがある。その対策として、固体試料を、直接導入するレーザーアブレーション法を検討した。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・硝酸シリカの粉末試料（約1 g）をペレット状に圧力形成した。（厚さ2 mm, 径20 mm） ・照射は新しい面を使用し、10パルス/6秒で行った。 ・照射によって生じたクレータの大きさは150 μm であり、飛散した微粒子はほとんどが0.2 μm 以下であった。（但し、一部に1~3 μm のものがある。） ・レーザーアブレーションによるBGレベルは、溶液型のBGレベルに比べて低い。（表3） ・^{29}Siを内部標準として、用いることにより、分析精度は向上した。（表4） 		
備考	<p>レーザー <u>ルビーレーザー</u> 出力 <u>1</u> J パルス幅 <u> </u> パルス頻度 <u>10 P</u> / 6 秒 冷却ガス <u>14</u> ℓ / min キャリアガス <u>0.8</u> ℓ / min プラズマガス <u>1</u> ℓ / min ICPパワー <u>1.3 KW</u> 測光高さ <u> </u> mm 搬送チューブ ϕ 長さ <u> </u> cm</p>		

Table 1 Operating conditions for ICP-MS instrument

Plasma power	1.3 kW
Reflected power	<10 W
Coolant argon gas	14.0 l min ⁻¹
Auxiliary argon gas	1.0 l min ⁻¹
Carrier argon gas	0.8 l min ⁻¹
Ion extracted position	10 mm from the load coil
Pressure in spectrometer	
Vacuum stage 1	0.25 kPa
Vacuum stage 2	<2×10 ⁻⁵ kPa
Vacuum stage 3	2.0×10 ⁻⁷ kPa
Mass range	24 to 64 Daltons
Number of channels	1024
Number of scans	800
Dwell time/channel	80 μs
Measuring time	about 1 min
Effective integrating time	about 2 s isotope ⁻¹
Detection system	pulse counting mode
Measured isotopes (abundance, %)	
²⁴ Mg(78.60) ²⁷ Al(100) ²⁹ Si(4.71) ^a	
⁴⁸ Ti(73.45) ⁵⁵ Mn(100) ⁵⁶ Fe(91.52)	

a. ²⁹Si was used as internal standard.

レーザアブレーション型が溶液型に比べバックグラウンドが低い。



Table 2 Sensitivities obtained by analyzing the CSJ-R005 standard silicon nitride

	Isotope content, %	Integrated peak area, 10 ³ counts	Sensitivity, (counts s ⁻¹)/(μg g ⁻¹)
Mg	0.0032	14.8	232
Al	0.184	867	235
Si	2.78	5670	102
Ti	0.0060	20.5	171
Mn	0.0071	30.8	218
Fe	0.110	397	181

Table 3 Background equivalent concentrations (BEC) obtained by laser ablation and solution introduction methods

Element	BEC/μg g ⁻¹	
	Laser ablation	Solution method ^a
Mg	0.40	0.76
Al	4.4	8.2
Ti	0.12	0.56
Mn	1.2	2.6
Fe	2.3	120

a. Assuming a thousand-fold dilution made to give a solids concentration of 0.1% (m/v).

ケイ素を内部標準として算出したもの



Table 4 Analytical results of standard silicon nitrides by laser ablation/ICP-MS

Element	Sample	Certified ^a ,%	Found,%	
				With internal standard ^b
Mg	CSJ-R003	(<0.0001 - 0.0003)	0.00013±0.00002	0.00007±0.00001
	R004	0.0026±0.0002	0.0033 ±0.0007	0.0024 ±0.0001
	R005 ^c	0.0040±0.0002		
	ESPI-K4699D	<0.0007	0.00016±0.00004	0.00010±0.00002
Al	CSJ-R003	(<0.0001 - 0.0006)	0.0020 ±0.0003	0.0010 ±0.0001
	R004	0.035 ±0.002	0.05 ±0.01	0.034 ±0.002
	R005 ^c	0.184 ±0.004		
	ESPI- K4699D	<0.0020	0.014 ±0.002	0.008 ±0.001
Ti	CSJ-R003	(<0.0001 - 0.0001)	<0.0004	<0.0001
	R004	(<0.0005 - 0.0006)	0.0008 ±0.0002	0.0006 ±0.0001
	R005 ^c	(0.0081)		
	ESPI-K4699D	<0.0080	<0.0003	<0.0003
Mn	CSJ- R003	(<0.0001 - 0.0001)	<0.0003	0.00016±0.00003
	R004	(0.0002 - 0.0004)	0.0008 ±0.0002	0.0004 ±0.0001
	R005 ^c	(0.0071)		
	ESPI-K4699D	--	<0.0003	<0.0001
Fe	CSJ-R003	0.0042±0.0004	<0.02	<0.01
	R004	0.028 ±0.001	0.19 ±0.05	0.11 ±0.03
	R005 ^c	0.130 ±0.002		
	ESPI-K4699D ^c	0.0030		

a. Values in parentheses are range or average of individual determinations. b. ²⁹Si was used as internal standard.
c. Samples were used for calibration.

文献名	High repetition rate laser ablation for analysis in an ICP with acoustic wave normalization		
著者名	Homing Pang, R. S. Houk D. R. Wiederin, E. S. Yeung	出典雑誌名	Anal. Chem., Vol. 63, 390 (1991)
内容	<p>レーザアブレーション (100Hz)による固体試料の直接分析を行った。 検出限界 ICP-AES [$12 \mu\text{g}$] ICP-MS [4ng] → MSの感度が高い。 性能向上の要因は低エネルギーのレーザ照射が安定し、気化される量が均一化されたこと、及び音響波による発光強度の補正による。</p> <p>①レーザ照射条件の検討 ルビーレーザ (1 J シングルパルス), YAGレーザ (~100mJ 低反復パルス) を検討した。 ルビーレーザ → 各パルスのレーザパワーに変動があり、分析精度は良くない。また、エネルギーが大きいため、大きな粒子が飛散し、ICPに搬入する欠点がある。 YAGレーザ → ルビーレーザに比べ、精度の高い結果を得た。連続レーザ(CW)では照射密度が小さいため(10^4W/cm^2)、金属試料を気化させることはできなかった。 従って、高反復パルス(100Hz, 50mJ)のエキシマレーザを使用した。 ・低エネルギー照射では、より微小かつ均一な粒子が発生し、効率良くICPへ搬送される。</p> <p>②音響波による発光強度の補正 レーザ照射により音響波が生ずるが、この音響信号は気化した物質質量に比例する。従って、レーザパワーの変動、試料表面状態による気化量の変動を音響信号で補正した。 ・マイクログフォンはセルの側面に設置した。(図1参照)</p> <p>低エネルギーで高反復パルスのレーザを照射することで、固体試料の分析精度及び感度を向上させた。また、クレータ生成による焦点ずれ、レーザパワーの変動については、音響信号を用いてスペクトル強度の補正を行った。</p>		
備考 (ICP-AES測定条件)	<p>レーザ <u>XeClエキシマレーザ</u>(308nm) 出力 <u>70mJ/P</u> パルス幅 <u>25ns</u> パルス頻度 <u>100PPS</u> 冷却ガス <u>1.6 l/min</u> キャリアガス <u>1 l/min</u> 音響波時 <u>3 l/min</u> プラズマガス <u>0.4 l/min</u> ICPパワー <u>1100W</u> 測光高さ <u>15or20mm</u> 搬送チューブ (タイゴン) 4ϕ 長さ <u>130cm</u> 焦点距離 <u>8 cm</u> 照射スポット <u>1mm以下</u>, セルの容積 <u>20 cm³</u> 材質 <u>パイレックス</u> 試料 (5mm-5mm-1mm)は <u>1 rpm</u> で回転させた。</p>		

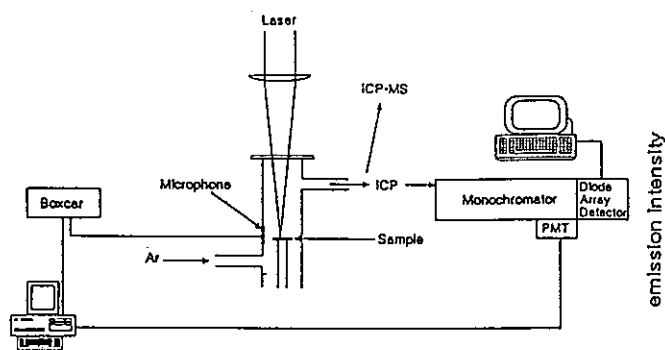


Figure 1. Schematic diagram of laser ICP systems.

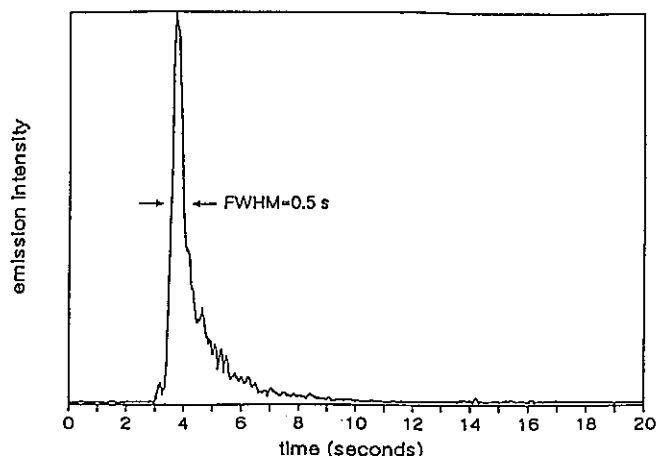


Figure 2. Transient signal response of Cu I emission (324.75 nm) after ablation of a NIST cast steel sample (C1150a) by a single laser pulse. The laser was fired at time zero.

Table I. Apparatus and Operating Conditions

ICP-AES	
monochromator (15)	McPherson M2051, 1-m focal length, holographic grating, 3600 grooves/mm, entrance slit width = 20 μ m
ICP generator	Plasma-Therm HFS 5000D, 27.12 MHz, 1100 W forward power
torch	Fassel type (16)
AR flow rate	
outer	16 L/min
auxiliary	0.4 L/min
aerosol carrier	(A) 1.0 L/min for photodiode array detection (B) 3.0 L/min for PMT detection with acoustic normalization
observation height	20 and 15 mm above load coil for emission spectroscopy and mass spectrometry, respectively
detector	(A) Princeton Applied Research, Model 1453 photodiode array, 1024 elements, unintensified, cooled to -15 $^{\circ}$ C; Model 1461 detector interface linked to DEC 11/34 computer; this covers approximately a 5.3-nm wavelength region; total signal accumulation time for each measurement, 3 s (B) ENI-Gencom PMT RPI/B-289F; Keithley 485 autoranging picoammeter
ICP-MS	
spectrometer	Perkin-Elmer Sciex Elan-500, 1250-W forward power
Ar flow rate	
outer	12 L/min
auxiliary	0.2 L/min
aerosol carrier	1.5 L/min
sampling position	20 mm above load coil
measurement	scanning mode; 0.1-s measurement time, 10 measurement/mass unit over m/z 4-240 range peak hopping mode; 0.2-s measurement time, 20-ms dwell time for m/z 58, 60, 61, 62

反応が3秒おきているのはセル+チューブの体積(約90cm³)のためである。

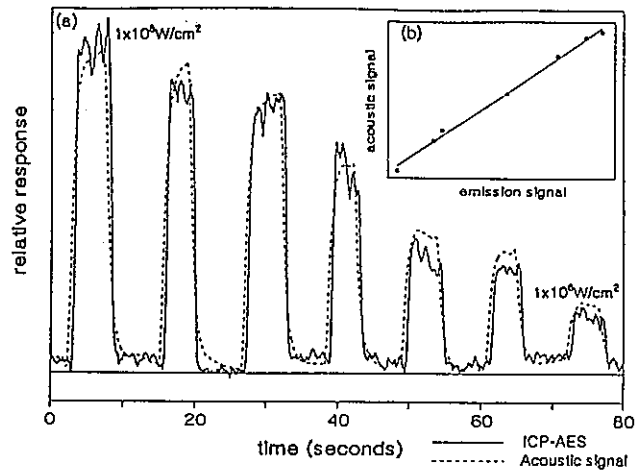


Figure 6. (a) Power dependence of Cu emission (324.75 nm) and acoustic signal obtained with the use of a 100-Hz repetition rate laser at power densities from 1×10^6 to 1×10^8 W/cm² with increments of 1.6×10^7 W/cm² per run. (b) Acoustic signal versus emission intensity plot with 3-s signal averaging at different laser power densities. The sample is the same as in Figure 5 except with a rotation speed of 1 rpm.

音響信号を発光強度はほぼ一致している。

文献名	Relative elemental responses for laser ablation-ICP-MASS spectrometry		
著者名	James W. Hager	出典雑誌名	Anal. Chem., Vol. 61, 1243 (1989)
内容	<p>微量の固体試料を対象とし、多元素を迅速にかつスタンダードなしに定量する分析法を開発することを目的とした。近年、レーザアブレーションと原子吸光法、ICP-ABS、ICP-MS等を組み合わせた分析法が開発されたが、ICP-MS法が最もすぐれている。</p> <p>レーザアブレーションは溶媒が不要でかつ試料が微量ですむ利点がある。しかし、発光部への定量的な試料の導入が必要条件となる。これはレーザの作動モード及び固体試料の物理的性質に影響される。また、レーザ照射による気化の割合は各元素によって異なり、測定結果は、必ずしも試料の組成を表すものではない。従って、各元素の相対的気化効率を溶液型の分析で得た結果と比較することで求めた。</p> <p>吸収されたエネルギーはすぐに熱エネルギーに変換され（赤外波長ではナノ秒程度）、その部分において熱力学が成立する。従って、試料の熱的性質〔気化エネルギー〕が問題となる。各元素の気化エネルギーにより、気化割合が異なるため、気化しICPに導入した成分と試料の成分とは一致しない。但し、試料の照射部位が非常に高温になった時のみ、固体試料中の成分に比例すると考えられる。</p> <p>これに関し、熱力学的計算式より算出した値と実測値〔Cu, Al, Feについて、Qスイッチとフリーランで各々測定した値〕を比較した結果、誤差は約50%であった。</p> <p>・照射密度 (Qスイッチ $8 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ フリーラン $4 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$)</p>		
備考	<p>レーザ <u>YAGレーザ</u> 出力 <u>0.4 J</u> パルス幅 <u>Q : 8ns F : 150 μs</u> パルス頻度 <u>2.0 PPS</u></p> <p>冷却ガス <u>1.2 l/min</u> キャリアガス <u>1.8 l/min</u> プラズマガス <u>1.2 l/min</u></p> <p>ICPパワー <u>1.25 KW</u> 測光高さ <u> mm</u> 搬送チューブ ϕ 長さ <u> cm</u></p> <p>焦点距離 75mm (但しサンプル面に生ずるプラズマをなくすため、若干焦点(70mm)をずらした) レーザの焦点距離は正確に維持されることが必要である。本試験では照射角度を90度としたが他の文献では、反射波によるレンズの損傷を防ぐため、角度を若干ずらしている場合もある。</p>		

Table I. Relative Elemental Responses for Standard Steels

element	IP, eV	L, eV	$R(E)/R(Ti)$			
			observed Q-switched	fit to eq 13 ($T = 26\,000\text{ K}$) Q-switched	observed free running	fit to eq 13 ($T = 9000\text{ K}$) free running
Mg	7.64	1.52	2.35	2.70	32.10	37.20
Ti	6.82	4.87	1.00	1.00	1.00	1.00
V	6.74	5.33	0.96	0.81	0.50	0.57
Cr	6.76	4.13	1.20	1.05	1.80	2.05
Mn	7.43	2.94	0.75	0.71	3.42	3.72
Co	7.86	4.44	0.25	0.37	0.50	0.56
Cu	7.72	3.50	0.62	0.55	1.47	1.80
Zn	9.39	1.35	0.12	0.29	4.29	5.89
As	9.81	3.14	0.06	0.07	0.21	0.30
Zr	6.84	6.31	0.84	0.78	0.20	0.24
Nb	6.88	7.48	0.45	0.47	0.10	0.06
Mo	7.10	6.82	0.32	0.51	0.08	0.18
Ag	7.57	2.95	0.67	0.70	3.10	3.72
Sn	7.34	3.13	0.90	0.99	3.90	4.46
Sb	8.64	2.74	0.72	0.63	4.15	3.94
Ce	5.60	4.38	5.30	5.60	10.40	4.41
Ta	7.88	8.10	0.10	0.14	0.007	0.009
W	7.98	8.81	0.10	0.10	0.005	0.003
Au	9.22	3.82	0.16	0.29	0.58	0.73
Pb	7.42	2.03	1.92	2.13	20.40	24.07
Bi	7.29	2.17	2.10	2.01	18.52	20.35

Table II. Relative Elemental Responses for Standard Coppers

element	$R(E)/R(Ag)$			
	observed Q-switched	fit to eq 13 ($T = 9000\text{ K}$) Q-switched	observed free running	fit to eq 13 ($T = 3750\text{ K}$) free running
Cr	0.47	0.55	0.05	0.03
Mn	0.94	1.00	0.56	0.45
Co	0.17	0.15	0.006	0.003
Fe	0.22	0.18	0.009	0.003
Ni	0.25	0.14	0.008	0.003
Zn	1.61	1.58	14.6	16.4
As	0.08	0.08	0.04	0.03
Ag	1.00	1.00	1.00	1.00
Sn	1.24	1.02	0.27	0.39
Sb	1.20	1.06	0.99	0.73
Au	0.15	0.20	0.03	0.02
Pb	4.95	6.47	18.4	17.3
Bi	5.12	5.47	10.2	11.3

Table III. Relative Elemental Responses for Standard Aluminum

element	$R(E)/R(Ti)$			
	observed Q-switched	fit to eq 13 ($T = 16\,500\text{ K}$) Q-switched	observed free running	fit to eq 13 ($T = 5900\text{ K}$) free running
Mg	9.45	11.36	412.20	352.00
Ti	1.00	1.00	1.00	1.00
V	0.82	0.71	0.46	0.39
Cr	1.26	1.28	3.17	3.26
Mn	0.85	1.18	11.70	13.32
Fe	0.61	0.45	1.13	0.93
Ni	0.56	0.40	0.71	0.66
Cu	0.82	0.79	3.87	4.36
Zn	0.56	0.73	58.40	64.30
Sn	1.43	1.56	16.30	14.16
Pb	4.12	4.49	196.00	162.30
Bi	3.84	4.09	163.00	125.40

文献名	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		
著者名	望月, 坂下, 岩田	出典雑誌名	分析化学 vol. 37, T109, 1988
内容	<p>鉄鋼試料中の微成分の迅速分析法として、ルビーレーザーによる固体試料の直接サンプリング/ICP-AES法が考案されているが、この測定条件を検討した。</p> <ul style="list-style-type: none"> ルビーレーザーによるアブレーション/ICP-AES分析でSi, Mn, Ni, Cr, Cu, B, Mo等について相関性の高い検量線が得られた。 分析精度は、スパーク発光分析に比べて、劣っている元素が多い。(表3参照) レーザー照射セルの窓に付着したエアロゾルは1M塩酸で拭き取り、アルコールで洗浄後、乾燥させた。 連続分析した場合、エアロゾルがセル窓に付着して、レーザー光の透過率が低下する。10回連続照射した場合、分析値は初期値の75%にまで低下する。しかし、上記の洗浄を行えばこの影響を低減できる。 1回の照射で生成するエアロゾル量→1.0 ~1.4 μg, 粒径 0.1 μm 搬送チューブ(タイゴンチューブ)内の付着による影響は少ない。但し、チューブが長くなれば、発光ピークは幅広いピークとなる。(ピーク面積は同じ)(図1参照) キャリアガスの流量は0.4 ~1.6 ℓ/minが最適であった。(図2参照) チューブ長さを変えて、繰り返し精度を測定した結果は、0.5 ~1.5%であり、搬送距離による影響は見られなかった。 		
備考	<p>レーザー ルビーレーザー 出力 1 J パルス幅 _____ パルス頻度 _____ PPS</p> <p>冷却ガス _____ ℓ/min キャリアガス 0.57 ℓ/min プラズマガス _____ ℓ/min</p> <p>ICPパワー 1.2KW 測光高さ 15 mm 搬送チューブ 4mmϕ 長さ 80 cm</p> <p>レーザーセル: 内径15mm 試料表面からの高さ 13mm</p>		

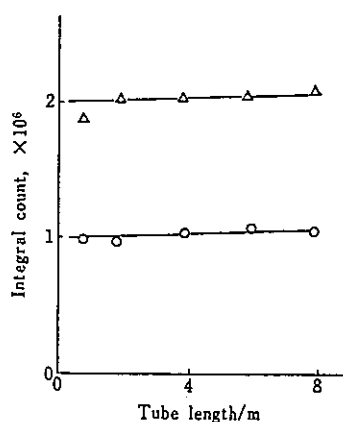


Fig. 1 Effect of transporting tube length on Ni emission intensity of steel standard NBS 1291 (Ni : 1.99%)
ICP power : 1.1kW; Observation height : 17 mm; Carrier flow rate : 0.5 l min⁻¹ (Δ), 1.0 l min⁻¹ (O)

Table 1 ICP operating conditions

Power/kW	1.2		
Ar flow rate/l min ⁻¹	16.0 (coolant) 0.80 (plasma) 0.57 (carrier)		
Observation height	15 mm above the load coil		
Analysis line/nm			
Si I 288.16	Mn II 257.61	P I 178.29	
S I 180.73	Al I 396.15	Ni II 231.60	
Cr II 267.72	Cu I 324.75	Mo II 202.03	
V II 292.40	Ti II 334.94	Co II 228.62	
Nb II 309.42	B I 182.64	As I 193.76	
Sn II 189.99	C I 165.70	Fe II 259.94	

Table 2 Comparison of precision for intensity and intensity ratio relative to Fe intensity

Element	Content, %	R. S. D., %	
		Intensity	Intensity ratio
Si	0.50	3.94	2.44
Mn	0.11	5.32	4.46
P	0.0010	8.52	6.96
S	0.056	5.30	5.12
Al	0.043	3.37	2.44
Ni	0.46	4.21	1.36
Cr	0.35	4.45	1.37
Cu	0.044	4.52	2.91

R.S.D. (relative standard deviation) is based on ten replicate analyses.

Table 3 Accuracies obtained by laser/ICP and spark emission spectrometry^{a)}

Element	Sample number	Range of content, %	Line-overlap element	Laser/ICP		Spark ^{c)} (wavelength/nm)
				Intensity	Ratio ^{b)}	
Si	9	0.60 ~0.029		0.0317	0.0090	0.0090 (212.41)
Mn	9	1.59 ~0.11		0.039	0.029	0.023 (293.31)
P	9	0.062 ~0.0010	Mo	0.0018	0.0014	0.0009 (178.29)
S	9	0.056 ~0.0036	Mn, Ni	0.0068	0.0058	0.0062 (180.73)
Al	14	0.054 ~0.015	Mo	0.0031	0.0031	0.0033 (396.15)
Ni	13	4.10 ~0.013	Mn	0.0560	0.0047	0.0147 (227.73)
Cr	13	3.08 ~0.012	Mn	0.0120	0.0059	0.0134 (298.92)
Cu	9	0.39 ~0.044		0.0075	0.0034	0.0138 (327.39)
Mo	13	1.25 ~0.011		0.0091	0.0077	0.0031 (202.03)
V	13	0.40 ~0.010	Cr	0.0057	0.0050	0.0034 (311.07)
Ti	7	0.32 ~0.013		0.0058	0.0056	0.0012 (337.28)
Co	7	0.096 ~0.010	Ni	0.0014	0.0008	—
Nb	7	0.21 ~0.011	V	0.0030	0.0033	0.0018 (319.49)
B	7	0.0116 ~0.0009	S	0.0002	0.0002	0.0003 (182.64)
As	7	0.13 ~0.005	Al, Cr, V, Nb	0.0026	0.0018	0.0012 (197.26)
Sn	7	0.12 ~0.005		0.0010	0.0012	0.0005 (189.99)
C	9	0.49 ~0.043		0.14	0.14	0.0075 (193.09)

a) accuracy calculated as standard deviation obtained for a series of differences between certified values and results for laser/ICP or spark emission spectrometry; b) intensity for each element relative to emission intensity of Fe II 259.44 nm; c) intensity for each element relative to emission intensity of Fe II 271.44 nm

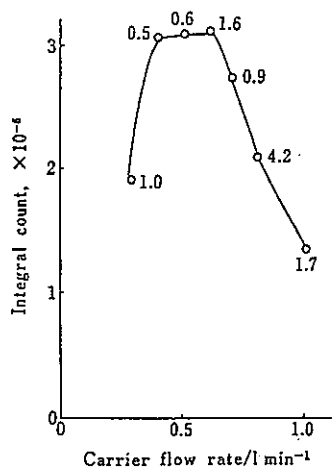


Fig. 2 Effect of Ar carrier flow rate on Ni emission intensity of steel standard NBS 1291 (Ni : 1.99%)

ICP power : 1.1 kW; Observation height : 17 mm; Transporting tube : 80 cm. The numerals at each point indicate the relative standard deviation of Ni response relative to Fe response.

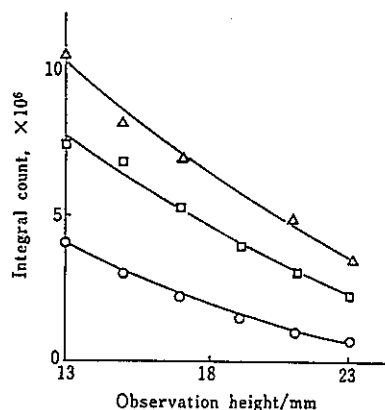


Fig. 3 Effects of observation height and ICP power on Ni emission intensity of steel standard NBS 1291 (Ni : 1.99%)

ICP power : 1.0 kW (O), 1.4 kW (□), 1.8 kW (Δ); Transporting tube : 80 cm; Carrier flow rate : 0.6 l min⁻¹

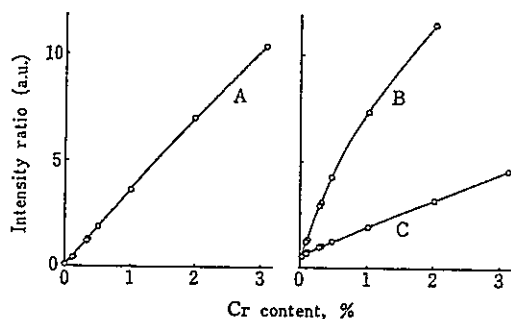


Fig. 4 Calibration curves for Cr in standard steel samples obtained by laser/ICP and spark emission spectrometry

A : laser/ICP (267.72 nm); B : spark (267.72 nm); C : spark (298.92 nm). Vertical axes show instrumental response for Cr relative to Fe response.

Table 4 Relative standard deviation (R.S.D., %) obtained by laser/ICP and spark emission spectrometry^{a)}

Element	Certified value, %	Laser/ICP		Spark ^{c)}
		Intensity	Ratio	
JSS 150, JSS 151, JSS 154 and JSS 155 ^{b)}				
Si	0.20	6.66	7.19	0.69
	0.51	2.32	2.55	0.39
Mn	0.23	6.71	3.69	0.46
	1.15	4.88	3.14	0.54
P	0.0045	28.1	26.2	6.89
	0.031	6.55	6.17	1.93
S	0.0052	50.5	60.2	8.24
	0.022	38.9	35.8	3.59
Cu	0.091	5.24	3.89	0.62
	0.20	3.93	3.26	0.65
JSS 168-JSS 171 ^{b)}				
Ni	0.038	8.66	3.51	0.90
	0.070	2.81	1.10	0.64
Cr	0.037	2.11	1.50	5.82
	0.067	4.35	2.11	4.53
Mo	0.038	6.95	2.69	0.79
	0.067	5.61	3.87	1.12
Ti	0.038	5.92	5.17	0.99
	0.065	9.34	8.02	0.82
As	0.010	31.3	19.2	9.25
	0.028	7.24	7.41	2.16
Sn	0.011	19.5	13.9	2.41
	0.032	5.94	4.67	0.81
JSS 172-JSS 175 ^{b)}				
Al	0.024	16.2	16.4	17.6
	0.032	6.76	3.04	2.39
V	0.035	3.87	2.31	1.07
	0.062	5.31	1.73	1.08
Co	0.020	6.82	3.76	—
	0.030	4.94	2.84	—
Nb	0.021	12.4	8.98	12.9
	0.032	7.22	7.10	11.4
B	0.0031	9.67	7.27	0.97
	0.0052	7.40	4.76	2.59

a) R. S. D. is based on eight replicate analyses. b) Four standards were analysed and the highest and the lowest concentration samples of them were used to correct intensities (or ratios) for instrumental drift. c) Emission intensity ratios were measured at the same wavelength shown in Table 3 except for Ni and Cr. More sensitive lines of Ni 231.60 nm and Cr 267.72 nm were used because of low content in Ni and Cr.

文献名	Inductively coupled plasma emission spectrometry of solid samples by laser ablation		
著者名	T. Ishizuka, Y. Uwamino	出典雑誌名	Spectrochimica Acta Vol. 38B, No. 3, 519 (1983)
<p>内容</p> <p>固体試料の直接分析のため、Qスイッチ/ノーマルのレーザとICP-AESを組み合わせた分析装置の開発を実施した。 本試験では、ルビーレーザを用いてチューブ長さ及びレーザの焦点距離の影響を調べた。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・シャープなピークを得るためには、照射セルを小さくした方がよい。しかし、セルを小さくしすぎると気化した試料がセル壁に付着する欠点がある。 ・チューブ長さを変化させた試験結果では、Qスイッチモードではチューブが長くなるとピーク面積が減少するが、ノーマルモードではほぼ一定であった。 従って、Qスイッチモードでは照射セルとICPトーチをできる限り近づけることが必要。 ・レーザの焦点距離は気化量に影響を与えるが、スポットの大きさを0.5～3mmに変化させた。 Qスイッチモードでは、スポットの大きさには関係なしに一定であった。(図2, 3参照) ノーマルモードでは、大きな変動あり。→比較的大きな微粒子がICPに搬送されるため。 従って、ノーマルモードではレーザの焦点距離を正確に調節することが必要である。 ・分析精度(CV値)はQスイッチで3～10%、ノーマルで3～11%であった。 ・Cr, Cu等の元素については3桁の広い濃度範囲で定量することができた。 ・検出限界はノーマルモードが、Qスイッチモードより低い値を示した。 (ノーマルモードにより気化した量が多いため) ・現状の分析法では、精度が不十分であり、定量分析を実施するためには、内部標準法または、レーザ出力の補正を行う必要がある。 			
<p>備考</p> <p>レーザ <u>ルビーレーザ</u> 出力 <u>2 J (Qスイッチ)</u>, <u>1.8 J (ノーマル)</u> 照射時間 <u>60 秒</u> 冷却ガス <u>1.4 l/min</u> キャリアガス <u>1.1 l/min</u> プラズマガス <u>1 l/min</u> ICPパワー _____ 測光高さ <u>3 mm</u> 搬送チューブ <u>4 mm φ (PVC)</u> 長さ <u>40 cm</u> 照射セル <u>ステンレス製</u>, 窓部は <u>パイレックスガラス</u>, 内径 <u>13mm</u> 高さ <u>35mm</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・サンプル表面を平坦かつ滑らかにするため、400meshのシリコンカーバイドで研磨した。その後、蒸留水及びエチルアルコールで洗浄し、熱風で乾燥させた。 			

Table 1. Instrumentation

Laser system	JEOL JLR-02A ruby laser: max. laser energy, about 3 J (Q-switched mode) and 30 J (normal mode).
ICP system	Nippon Jarrell-Ash ICP-1000S RF generator: frequency, 27 MHz; max. power output, 2 kW. ICP torch: all quartz. Spectrometer: Czerny-Turner 1-m mounting; 2400 lines/mm grating blazed at 240 nm; reciprocal dispersion, 0.4 nm; detector, HTV R-456.
Laser ablation cell	Stainless steel wall and Pyrex glass window; see Fig. 1.
Measuring system	Amplifier, Keithley 427 current amplifier; V/F converter, Teledyne-Philbrick 4709; multichannel analyzer, Cambera 3100; recorder, Hewlett Packard 7040A X-Y recorder.
Laser power measurement	Scientech 38-0101 laser power meter.

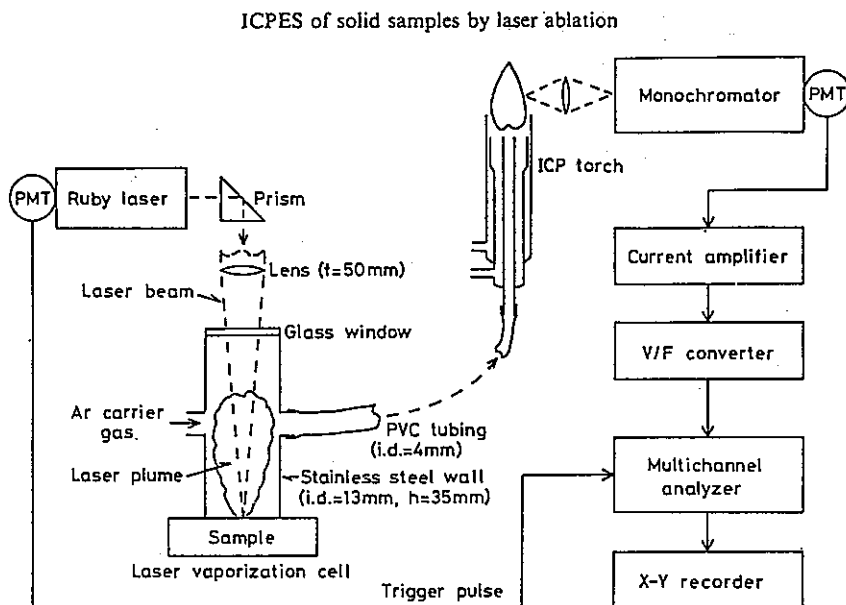


Fig. 1. Schematic diagram of laser-ICP system.

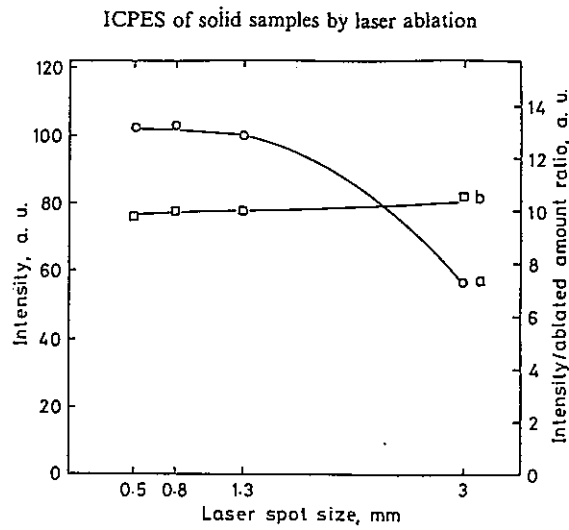


Fig. 2. Effect of laser focusing on the emission intensity of Mn (0.25%) in steel obtained by the Q-switched laser: (a) signal intensity; (b) corrected intensity divided by laser-ablated sample amount.

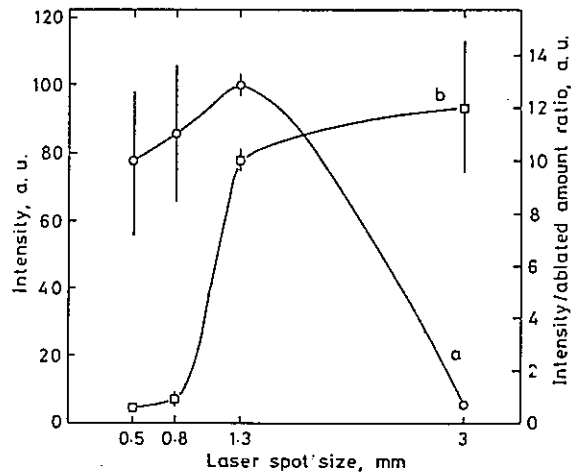
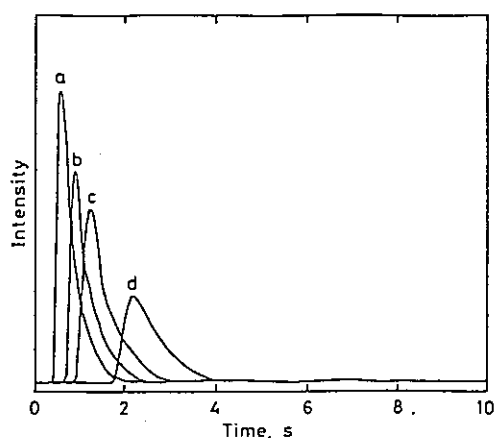


Fig. 3. Effect of laser focusing on the emission intensity of Mn (0.25%) in steel obtained by the normal laser: (a) signal intensity; (b) corrected intensity divided by laser-ablated sample amount. Vertical lines on each plot represent the standard deviations of the values obtained at five points.

レーザーの照射スポットの大きさ（焦点距離）は気化量に影響を与えると考えられるが、スポットの大きさを0.5～3mmまで変化させた試験を実施した。

- ・Qスイッチモードではスポットの大きさには関係なしにほぼ一定
- ・ノーマルモードでは大きな変動あり→飛散した大きな粒子がICPに搬送されるため
- ◎ノーマルモードではレーザーの焦点を合わせる事が重要



チューブが長くなると発光ピークは低く幅広くなる。

Fig. 4. Profiles of emission signals for Mn (0.27%) in steel obtained by varying the length of PVC tubing: (a) 40 cm; (b) 70 cm; (c) 100 cm; (d) 200 cm. The laser was used in the Q-switched mode.

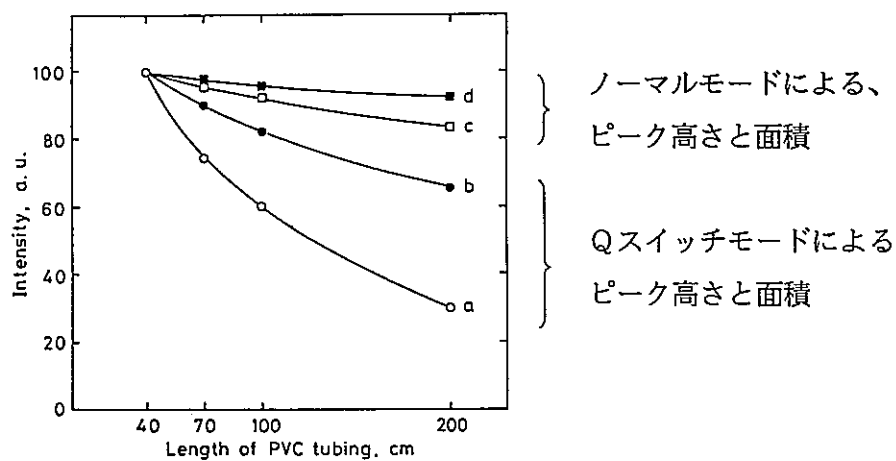
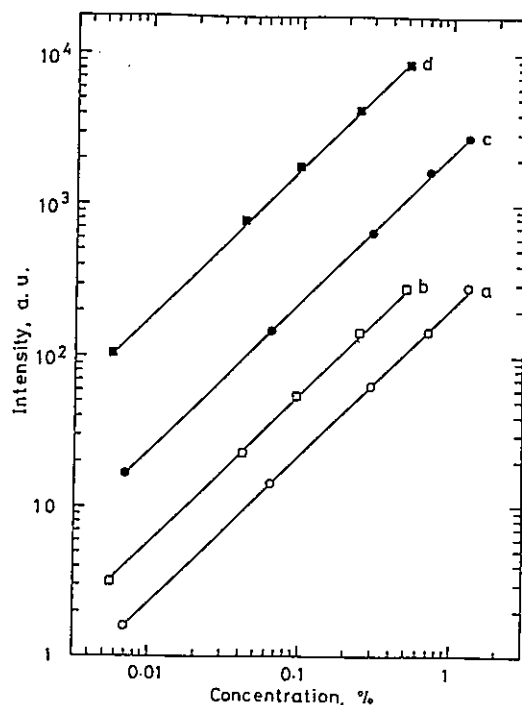


Fig. 5. Effect of length of PVC tubing on the emission intensity of Mn (0.27%) in steel (a) peak height and (b) peak area were obtained by the Q-switched laser; (c) peak height and (d) peak area were obtained by the normal laser.



Cr, Cuについては2-3桁
まで検量線がリニアである。

Fig. 6. Analytical curves for Cr and Cu in steel: (a) Cr and (b) Cu were obtained by the Q-switched laser; (c) Cr and (d) Cu were obtained by the normal laser.

Table 2. Operating conditions

Laser	
Laser energy	Q-switched mode, about 2 J; normal mode, about 18 J.
Laser shot interval	60 s.
ICP	
Plasma gas	Argon.
RF power	1.2 kW.
Observation height	15 mm above the load coil.
Carrier gas flow rate	1.1 l/min.
Coolant gas flow rate	14 l/min.
Plasma gas flow rate	1 l/min.
Spectrometer	
Slit width	Entrance slit, 25 μ m; exit slit, 50 μ m.
Slit height	3 mm.
Analytical line	Al, I 396.152 nm; Co, II 228.616 nm; Cr, II 267.716 nm; Cu, I 324.754 nm; Fe, II 239.562 nm; Mg, II 279.553 nm; Mn, II 257.610 nm; Mo, II 281.615 nm; Ni, II 231.604 nm; Sn, II 189.989 nm; V, II 310.230 nm; Zn, I 213.856 nm.

Table 3. Precision data for various elements obtained by the Q-switched and normal lasers. Precision (R.S.D.) was evaluated from the data obtained at six points on a sample.

Sample	Element (concn.)	R.S.D. (%)	
		Q-switched laser	Normal laser
Steel	Al (0.021%)	2.6	4.6
	Co (0.15%)	10	3.1
	Cr (0.69%)	6.8	3.8
	Cu (0.098%)	5.7	8.6
	Mn (0.25%)	3.7	4.6
	Ni (0.32%)	2.5	3.3
	V (0.31%)	8.3	11
Brass	Sn (0.43%)	3.2	4.7
Al alloy	Mg (0.95%)	6.1	7.9
	Zn (0.035%)	8.6	4.2
Ti-base alloy	Mo (1.11%)	6.6	9.9

Qスイッチモードの分析精度3~10%ノーマルモードの分析精度3~11%モードによる異差はない。

Table 4. Detection limits for various elements in steel obtained by the Q-switched and normal lasers

Element	Analytical line (nm)	Q-switched laser		Normal laser	
		Concn. (ppm)	Weight (pg)	Concn. (ppm)	Weight (pg)
Al	I 396.152	20	20	2	60
Co	II 228.616	8	8	0.6	20
Cr	II 267.716	10	10	1	30
Cu	I 324.754	9	9	0.3	9
Mn	II 257.610	3	3	0.3	9
Mo	II 281.615	20	20	2	60
Ni	II 231.604	20	20	1	30
V	II 310.230	20	20	1	30

ノーマルモードQスイッチよりも検出限界は小さい。原因はQスイッチで照射した方が照射セル、チューブの壁に付着する量が多いと考えられるため。

文献名	Simultaneous determination of traces in solid samples with laser-AAS		
著者名	R. Wennrich, K. Dittrich	出典雑誌名	Spectrochimica Acta Vol. 37B, No. 10, 913 (1982)
内容	<p>微量の固体試料をレーザーで気化させ、アルゴンガスでグラファイトチューブ内に搬送し、フレームレスAAS（原子吸光分析）を行った。測定はダブルチャンネルのAASを使用し、レーザー気化-AAS分析法の再現性を調査した。標準金属試料中（銅）及び有機粉末のペレット試料中のAg-Mn, Pb-Agを同時測定した結果、試料が均一に分布していないこと及びレーザー気化量が分析値に影響を与えることが分かった。また、各種固体試料中のAg, Al, Mn, Ni, Pb等の2元素同時測定を行い、溶液型のAAS分析結果と比較検討した。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 固体試料の気化には、アーク放電、スパーク放電、グロー放電及びレーザー照射があるが、レーザー照射法がAASと組み合わせに適しており、この装置の開発を行った。 ・ 試料は、粉末試料（イオン交換樹脂、ポリアミド等）をペレット化したもの及び標準金属試料を用いた。 ・ 2元素を繰り返し同時測定することで、レーザー気化量の再現性及び各元素の気化特性に関するデータを調べた。 ・ 図3にポリアミド粉末ペレットの分析結果を示したが、測定した2元素は同じ傾向を示した。AgとMnの最大値と最小値の場所が異なるのは、試料が均一に混合されていないためである。 ・ 図4にイオン交換樹脂ペレット中のAgとPbを分析した結果を示したが、定量値のばらつきが大きいことがわかる。 ・ 図5に金属試料中のAgとMnの分析結果を示した。 ・ レーザによって気化した量は固体試料の性質に依存する。従って、クレータの大きさをマイクロスコプで測定した結果、金属試料の場合、約0.4 μg であることがわかった。 ・ ガス流量の影響に関し、Niでは見られなかったが、Alでは依存することがわかる。（表3）また、他の元素では、Ca, Co, Pb, はガス流量が増加すると吸光度が低下することがわかった。 <p>結論 フレームレスAASの黒鉛炉に接続されたレーザー気化装置を用い、固体試料を前処理なしに分析することができた。その相対標準偏差は20%~30%であった。</p> <p>備考 レーザー <u>ルビーレーザー(Q型)</u> 出力 <u> </u> J パルス幅 <u> </u> パルス頻度 <u> </u> PPS ガス流量 <u>0.05~0.24</u> l/min 搬送チューブ（シリカ又はポリプロピレン）長さ <u>2.0</u> cm 照射セルはパイレックスガラス製</p>		

Table 1. Experimental conditions

Sources	Hollow Cathode Lamps																								
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Analytical Line (nm)</th> <th>Lamp Current (mA)</th> <th>Manufacturer</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ag</td> <td>328.1</td> <td>5</td> <td>Jarrell-Ash</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>309.3</td> <td>10</td> <td>VEB NARVA</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>279.5</td> <td>5</td> <td>VEB NARVA</td> </tr> <tr> <td>Ni</td> <td>232.0</td> <td>10</td> <td>VEB NARVA</td> </tr> <tr> <td>Pb</td> <td>283.3</td> <td>10</td> <td>VEB NARVA</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Analytical Line (nm)	Lamp Current (mA)	Manufacturer	Ag	328.1	5	Jarrell-Ash	Al	309.3	10	VEB NARVA	Mn	279.5	5	VEB NARVA	Ni	232.0	10	VEB NARVA	Pb	283.3	10	VEB NARVA
Element	Analytical Line (nm)	Lamp Current (mA)	Manufacturer																						
Ag	328.1	5	Jarrell-Ash																						
Al	309.3	10	VEB NARVA																						
Mn	279.5	5	VEB NARVA																						
Ni	232.0	10	VEB NARVA																						
Pb	283.3	10	VEB NARVA																						
Monochromators	mirror monochromator SPM 2 with quartz prism, VEB Carl-Zeiss Jena, GDR slit: 0.1 × 2 mm																								
Photomultipliers	M12 FVC 51, VEB WF Berlin, GDR																								
PM-supply	4213, VEB Statron Fürstenwalde, GDR voltage: 1.0 - 1.4 kV																								
Lock-in-amplifier	home-made																								
Registration	recorders; G1B1, VEB Carl-Zeiss Jena DVM: 4014a, VEB Funkwerk Erfurt, GDR																								
Ruby Laser	LMA - 1 with Q-switch, VEB Carl-Zeiss Jena flashlamp: V = 2.0 kV; C = 508 μF; L = 127 μH Q-switch: sector 3 lenses: reflecting objective 40x/0.5																								
Atomizer	1268, Beckman Instruments, modified 1-step: 10 s 1.0 V 2-step: 10 s 8.0 V 3-step: 9 s 8.0 V laser pulse in 3rd step in the 1st second																								
Ar flow rate	0.8 - 4.0 ml s ⁻¹																								

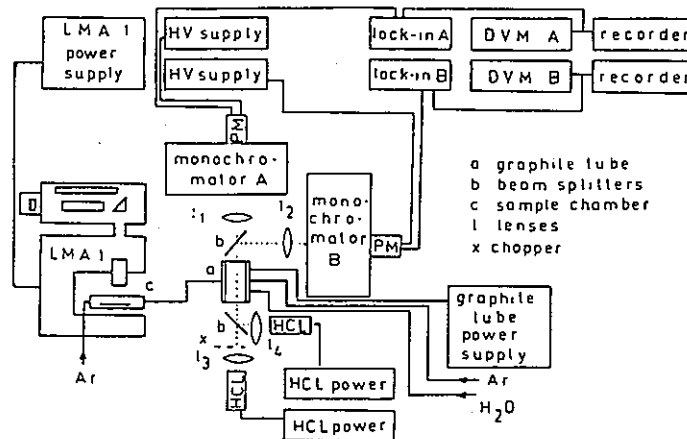


Fig. 1. Block diagram of laser atomic absorption spectrometer

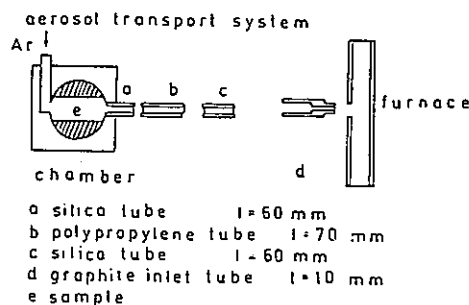
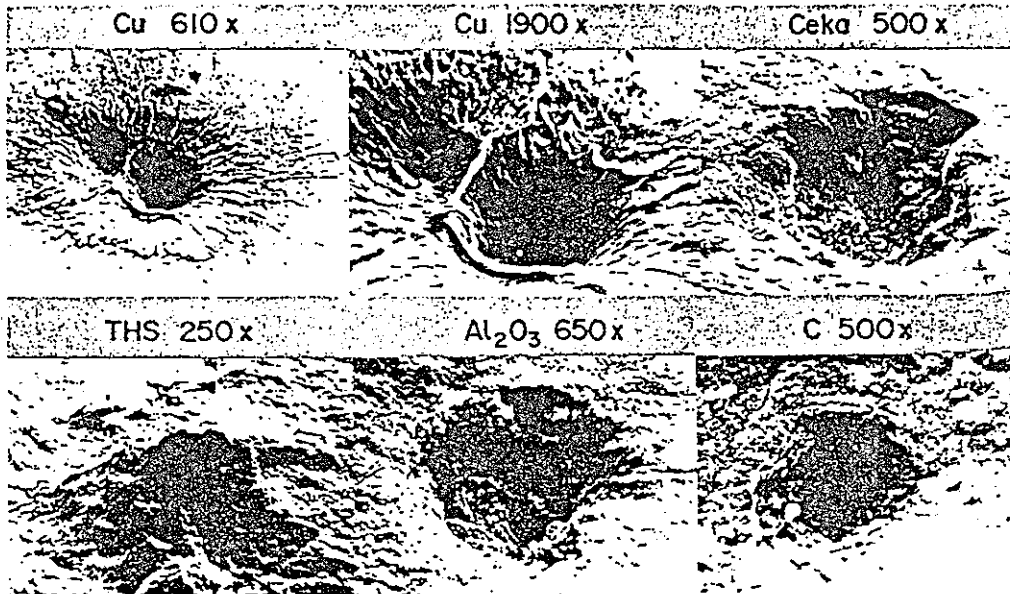


Fig. 2. Aerosol transport system

Table 2. Analytical results

Element	Matrix	Evaporated sample (μg)	Reciprocal sensitivity (Absorbance = 0.01)	
			(ppm)	(pg)
Ag*		—	—	9.1
Mn*	0.01 M HNO ₃	—	—	8.4
Pb*		—	—	36.4
Ag	polyamidet	n.m.	4.4	—
Mn			4.1	—
Ag	thioureat	n.m.	7.3	—
Mn		n.m.	2.1	—
Ag	Cekachrom†	ca. 3.7	3.3	12
Mn			2.3	8.5
Ag	Cekachrom†	ca. 3.7	4.4	16
Pb			22	83
Ag	Cu metal	ca. 0.4	36	14
Mn			12	4.6
Ag	Cu metal	ca. 0.4	46	18
Pb			110	44

*Conventional flameless AAS
†solid sample dosage



気化した量はクレータの大きさを測ることによって算出した。

Fig. 6. SEM records of laser craters in Cu metal (CU), and pellets of thiourea (THS), Cekachrom (Ceka), C powder and Al₂O₃ (enlargements 250 to 1900)

Table 3. Analytical results of the determination of Ni and Al in brass and in nitric acid solutions

Element	Ar flow rate [ml s ⁻¹]	Evaporated sample [μg]	Reciprocal sensitivity (absorbance = 0.01)	
			[ppm]	[pg]
Al	0.8	ca. 0.3	1000	300
	1.7		1200	260
	2.5		1400	420
	3.3		2100	630
Ni	0.8	ca. 0.3	1000	300
	1.7		800	240
	2.5		800	240
	3.3		900	270
Al*				105
Ni*				250

Niではガス流量の影響はほとんどなかったがAlでは明らかにガス流量に依存していることがわかる。

*Conventional flameless AAS

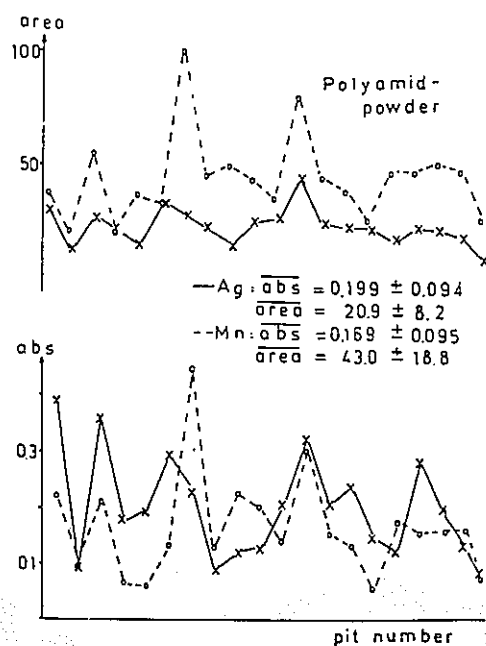


Fig. 3. Absorbance and peak area values for 20 laser pulses on a pellet of polyamide powder (Mn: 97 ppm, Ag: 74 ppm)

Determination of traces in solid samples

liquid dosage
ion exchange resin

100 ppm Pb:
 $\overline{abs} = 0.018 \pm 0.007$

50 ppm Ag:
 $\overline{abs} = 0.084 \pm 0.045$

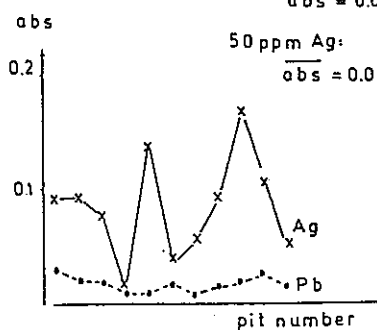
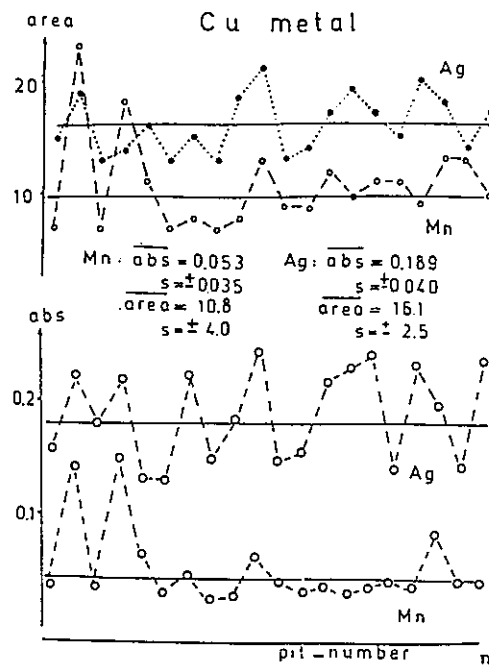


Fig. 4. Variation of absorbance for Pb (100 ppm) and Ag (50 ppm) for laser pulses on a pellet of ion exchange resin



変動係数は20~30%である。

Fig. 5. Variation of peak values for Ag (533 ppm) and Mn (50 ppm) for laser pulses on a Cu metal target

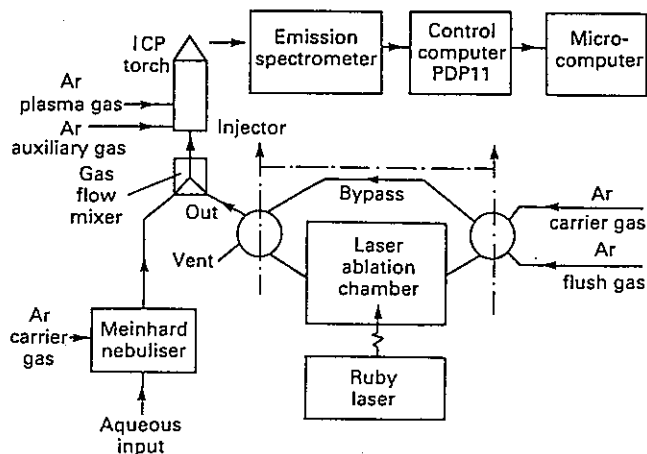
文献名	Calibration studies in laser ablation microprobe-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry		
著者名	M. Thompson, S. Chenery L. Brett	出典雑誌名	Journal of analytical atomic spectrometry Feb. 1989, Vol. 4
内容	<p>レーザアブレーションにおける各元素の相対的感度を溶液型 ICP と比較した。その結果アブレーションプロセスでマトリック効果があることがわかったため、溶液型 ICP から、経験的に求めたマトリック係数で補正することとした。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・比較のために、固体試料を塩酸等に溶解した水溶液試料を分析した。 ・実験装置としては、以下を満足する機能を持たせた。 <ul style="list-style-type: none"> ①固体試料及び液体試料を同一条件で測定できるシステム（並行分析） ②各元素の反応感度比を求めるための多元素同時分析システム ・図 4 に固体型と溶液型の発光スペクトルの相違を示す。 ・図 5 に Fe の反応度（発光強度）に対する Cr の反応度を示したが、プラズマ内に入る量に依存せず Fe と Cr の比は一定であることがわかる。 ・定量目的元素の感度比は、参照元素の発光強度で割ることで求めた。 ・Ni は液体型とほぼ同じ感度を示したが、Mn は液体型に比べて大きな強度を示した。（表 6）Cr, Cu も Mn と同様な傾向を示したが、Mo は逆の傾向を示した。 ・Ni はレーザの照射条件（Q スイッチの有無）に影響されないが、Mn の場合、Q スイッチを使用しないと感度比は大きくなった。（図 2 及び図 3） ・実験結果より、Q スイッチを使用すれば、液体型の発光強度と一致するが、Q スイッチを使用しない場合は、マトリック効果が大きくなる。→ Q スイッチを使用しないとパルス時間が長くなり、目的物質を気化させるエネルギー密度が小さくなり、また、加熱時間が長くなる。 		
備考	<p>レーザ <u>ルビーレーザ</u> 出力 <u>1</u> J パルス幅 <u> </u> パルス頻度 <u> </u> PPS</p> <p>冷却ガス <u>1.2</u> ℓ/min キャリアガス <u>1.1</u> ℓ/min プラズマガス <u>0.11</u> ℓ/min</p> <p>ICP パワー <u>1.25</u> KW 測光高さ <u>14</u> mm 搬送チューブ 6φ（ポリエチレン）長さ <u> </u> cm</p> <p>照射セルを開けた時にアルゴン雰囲気を破らないように、マルチポート弁を設置した。 照射セルのガス入口ガラスチューブ 4mmφ , 出口側ガラスチューブ 8mmφ 照射セルの必要条件は、①試料を迅速に交換できること ②洗浄が容易であること ③ガスの流れがスムーズであること</p>		

Table 1. Laser operating conditions

<i>Laser—</i>	
Instrument	Carl Zeiss Jena LMA10, ruby rod emitting at 694 nm
Maximum output energy	1 J
Range of flash-tube power	450–1200 W
Q-switching	Passive cyanine dye in 6 stages
<i>Number of spikes of laser energy—</i>	
No Q-switching	250
Maximum Q-switching	5
<i>Total irradiance time—</i>	
No Q-switching	500×10^{-6} s
Moderate Q-switching	50×10^{-6} s
Maximum Q-switching	5×10^{-6} s
<i>Microscope (binocular type)—</i>	
Objective powers	16× and 40×
Eyepiece powers	12.5×

Table 2. ICP-AES instrument and operating conditions

ICP-AES instrument	Applied Research Laboratories, ARL34000C, 1-m vacuum spectrometer with PDP11/04 computer
Forward power	1.25 kW at 27 MHz
Viewing height	4.0-mm square window centred 14 mm above the load coil
Torch	Fassel type
<i>Gas flow-rates .</i>	
Coolant	12.0 l min^{-1}
Auxiliary	0.1 l min^{-1}
Injector	1.1 l min^{-1}
<i>Pre-flush and integration times</i>	
	1 s and 1×5 s for laser ablation 20 s and 1×5 s for nebulisation



← アルゴン雰囲気は破れない工夫がされている。

Fig. 1. Block diagram showing the mixed gas flow system used for LAMP - ICP-AES

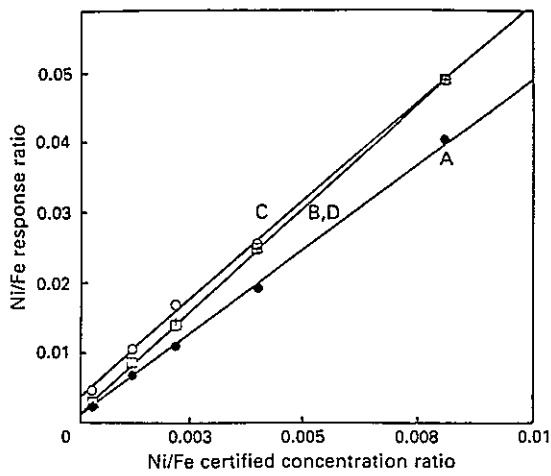


Fig. 3. Lack of significant change in the sensitivity of Ni with aqueous nebulisation and various Q-switching regimes. A, Q0; B, Q4; C, Q6 and D, liquid

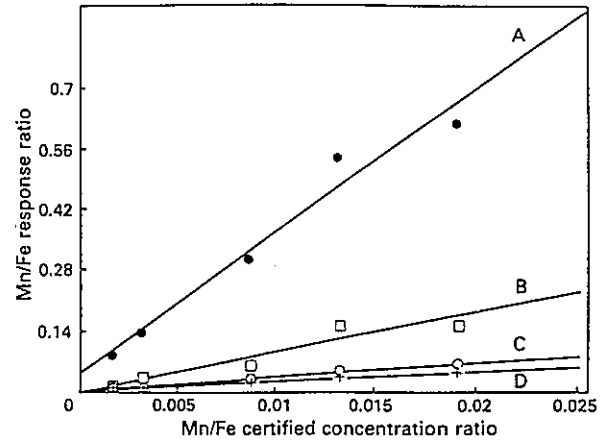


Fig. 2. The change in relative sensitivity of Mn with aqueous nebulisation and various Q-switching regimes. A, Q0; B, Q4; C, Q6; and D, liquid

Mnの場合水溶液に比べ感度が高くなっているが (Fig2) , Niではほとんど変わらない (Fig3) 原因は微量に混入している $MnSO_4$ によると考えられる。他にも CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{2-} 形がある。

溶液型の発光強度 A
 固体型の発光強度 B

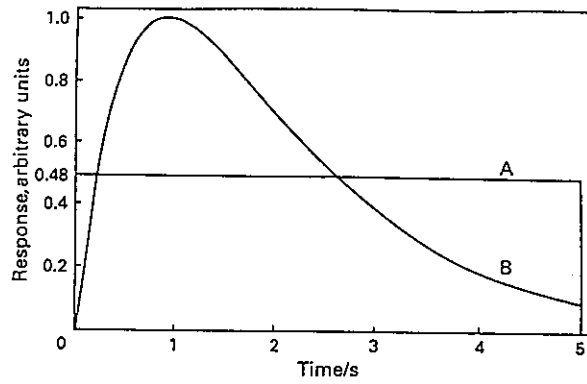


Fig. 4. Idealised response of an ICP atomic emission spectrometer channel to the introduction of equivalent amounts of test material by A, aqueous nebulisation and B, laser ablation

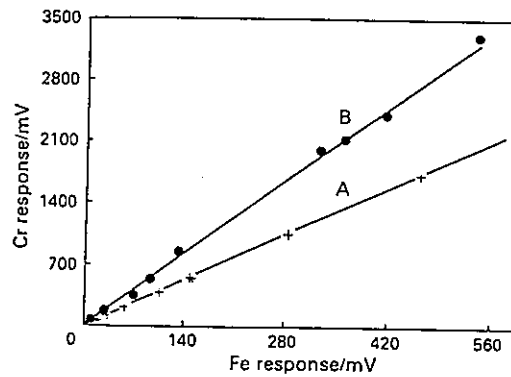


Fig. 5. Change in Cr response with increasing amounts of stainless steel introduced into the ICP (as shown by the Fe response) for A, aqueous nebulised material and B, laser ablated material

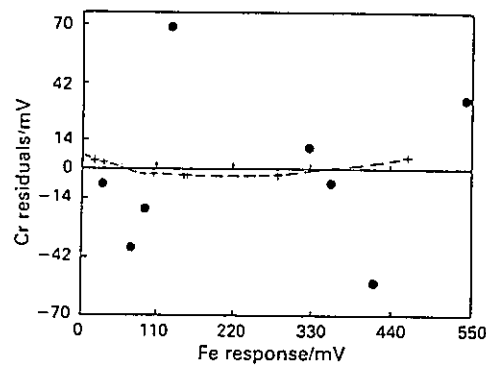


Fig. 6. Residuals from a regression of Cr response versus Fe response for a stainless steel showing the small curvature for aqueous nebulised material and a larger random distribution for laser ablated material

Table 3. Data for lines used in the comparison between relative element sensitivities using aqueous nebulisation and laser ablation

Element	Wavelength/nm	Atom/ion	Order
Al	308.22	I	2
As	193.76	I	3
B	249.68	I	2
Be	313.04	II	2
Ca	317.93	II	2
Cr	267.72	II	3
Cu	324.75	I	2
Fe	259.94	II	2
K	766.49	I	1
Mg	279.08	II	2
Mn	257.61	II	2
Mo	281.62	II	2
Na	588.99	I	1
Ni	231.6	II	2
Si	288.16	I	2
Te	214.28	I	3
Zn	202.55	II	2

Table 4. Line wavelengths used in the comparison of relative responses to various amounts of a single element introduced by aqueous nebulisation and laser ablation

Line	Line type	Wavelength/nm	Line	Line type	Wavelength/nm
Fe	Atom	259.54	Al	Atom	308.22
Fe I	Ion	220.84	Al I	Ion	281.62
Fe II	Ion	226.56	Al II	Ion	193.69
Fe III	Atom	249.53			
Fe IV	Atom	228.62			
Fe V	Ion	239.71			

定量目的元素の波長

Table 6. Comparison of the relative sensitivities of five minor elements in low-alloy steels by nebulisation of aqueous solutions and by laser ablation under various Q-switching regimes

Element	Mode of injection nebuliser (NEB)		Sensitivity (b_1)	Standard error of b_1	Sensitivity relative to nebulisation
	or laser Q-value				
Ni	NEB		6.08	1.60	—
	Q0		4.99	1.24	0.82
	Q4		6.08	1.52	1.00
Mn	Q6		5.72	1.54	0.94
	NEB		2.36	0.031	—
	Q0		33.10	5.19	14.03*
Mo	Q4		8.59	1.44	3.64*
	Q6		2.83	0.102	1.20*
	NEB		24.65	3.66	—
Cu	Q0		7.01	1.45	0.28
	Q4		30.40	0.668	1.23
	Q6		31.30	1.36	1.27*
Cr	NEB		13.50	0.187	—
	Q0		115.20	6.98	8.53*
	Q4		35.80	1.60	2.65*
Cr	Q6		14.38	1.14	1.07
	NEB		11.70	1.13	—
	Q0		16.81	1.82	1.44*
Cr	Q4		13.68	1.23	1.17*
	Q6		11.6	0.742	0.99

* Sensitivities significantly different to nebulisation.

- Q 0 Qスイッチなし
- Q 4 Qスイッチ中程度
- Q 6 Qスイッチフル

水溶液と比較した感度Niは水溶液と同程度であるがMnは非常に感度が高くなっている。Cr, Cuも同様な傾向を示しているがMoは逆である。

文献名	Direct analysis of steels by inductively coupled plasma emission spectrometry with a Q-switched neodymium : YAG laser		
著者名	T. Mochizuki, A. Sakashita T. Akiyosi, H. Iwata	出典雑誌名	Anal. Sci., Vol. 5, 535, (1989)
<p>内容</p> <p>cw Qスイッチ型YAGレーザを気化装置に、ICP-ABS を用いて鋼鉄の直接分析を行った。照射で生じた微粒子は0.2 μm 以下で、鋼鉄試料を20秒照射した時の全微粒子量は400 μg であった。</p> <p>レーザ照射中に試料を水平移動させることで、試料表面の変化による焦点距離のずれをなくし分析感度及び精度を高めることができた。</p> <p>各レーザ照射における気化量の変動により、分析精度が低下するが、これを防ぐため、鉄を内部標準試料とした。Ni, Cr, Cuの分析感度は2 ppm, Siは87ppm であり、変動係数は0.3 ~1.6% であった。</p> <p>試験条件は以下の通り。(分析条件及び装置は表1及び図1参照)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1 KHzの発振周波数で20秒間照射した。 • 試料はレーザ照射中に水平移動させた。 • 生成したクレータは、0.2 μm であった。 • 発光強度は50秒間を積分した。 • 試料は200mesh のアルミナで研磨したあと、アルコールで洗浄した。 <ul style="list-style-type: none"> • 比較検討するために、ルビーレーザ(1J)を用いた試験を行った結果、分析精度及び検出限界とも、YAGレーザが優れていることが分かった。(表2及び3参照) • 照射中に試料を移動させる実験を行った結果、35mm/minで移動させた場合が最も発光強度が大きくなった。(図2参照) • 多元素を同時に測定したときの発光強度-時間曲線は、いずれの元素もほぼ同形のシグナルを示し、元素による特異性は見られなかった。 <p>[結論]</p> <ul style="list-style-type: none"> • cw Qスイッチ型YAGレーザは固体試料の気化装置(ICP-ABS用)として最も適している。また、レーザは最大出力で使用したほうがより良好な感度が得られた。 			
<p>備考</p> <p>レーザ <u>cwYAG</u> レーザ 出力 <u>18W</u> パルス幅 _____ パルス頻度 _____ PPS</p> <p>冷却ガス _____ ℓ/min キャリアガス _____ ℓ/min プラズマガス _____ ℓ/min</p> <p>ICPパワー _____ 測光高さ _____ mm 搬送チューブ 4mmϕ (タイゴン) 長さ <u>200</u> cm</p> <p>レーザエネルギーの変動率 1.1%</p> <p>照射セルの形状 内径 30mm, 高さ 50mm</p>			

Table 1 Experimental facilities and operating conditions of the laser ablation/ICP-AES analytical system

Laser generator (NEC cw-Nd:YAG laser, SL115G)	
Wavelength	1.06 μm
Maximum output	85 W (cw mode)
Q-switching (NEC, SL231H)	
Mean output	18 W
Pulse repetition rate	1 kHz
Pulse duration (half-life time)	110 ns
Laser optics (NEC, SL213C)	
Focal length of objective lens	100 mm
Ablation chamber	
Upper window	1.0 mm thick, optical-grade silica
Internal diameter	30 mm
Height	50 mm
Transporting tube (Tygon tubing)	
Internal diameter	5/32 inch
Length	ca. 2 m
ICP-AES instrument (Seiko Instruments, JY-48P)	
Polychrometer	Paschen-Runge type vacuum (<2 Pa) 1.0 m focal length

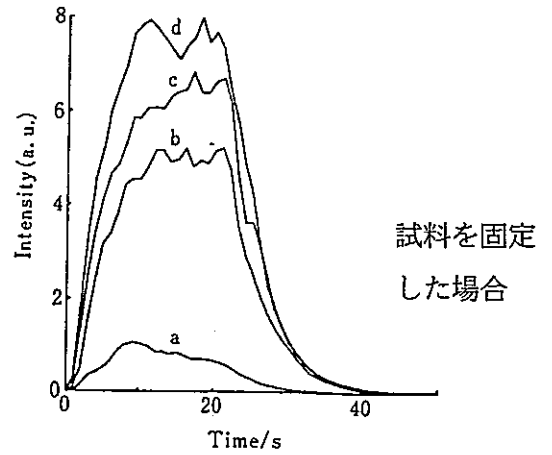


Fig. 2 Effect of the sample movement speed on time-resolved output of Mn in JSS163-4 standard steel (Mn content, 0.46%). The laser was fired for 20 s at the pulse repetition rate of 1 kHz. Sample movement speed (mm min^{-1}): 0 (a); 15 (b); 28 (c); 35 (d).

35mm/mim で移動させるのが適切

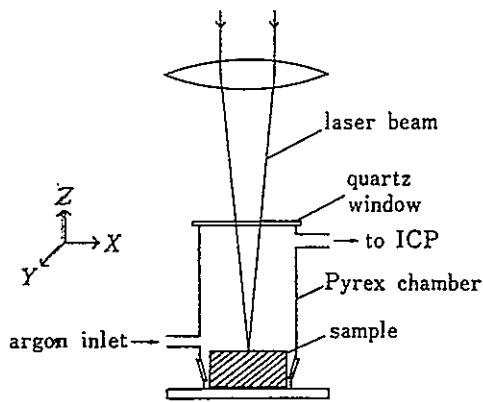


Fig. 1 Schematic diagram of the laser ablation device.

レーザ焦点は手動で調整した

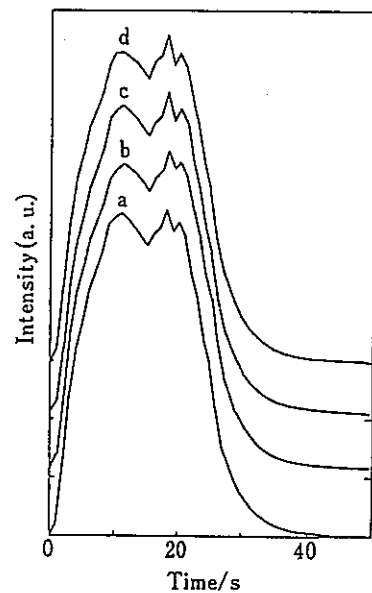


Fig. 3 Time-resolved outputs of Ni(a), Cr(b), Cu(c) and Fe(d) obtained by analyzing JSS163 standard steel. The laser was fired for 20 s at the pulse repetition rate of 1 kHz and the steel was horizontally moved at the speed of 35 mm min^{-1} during laser firing.

35mm/mim で移動させた場合の各元素の
発光強度

Table 2 Relative standard deviations (RSDs^a, %) of intensities or intensity ratios for the analysis of the JSS163-4 steel standard

Element	Content, %	YAG		Ruby
		Intensity	Intensity ratio ^b	Intensity ratio ^b
Si	0.22	6.7	1.6	6.6
Mn	0.46	6.1	0.6	4.4
P	0.020	6.2	0.8	11.5
S	0.024	4.2	1.5	9.3
Ni	0.12	5.8	0.4	1.0, 1.1(0.73%) ^c
Cr	0.10	5.8	0.3	1.2
Cu	0.10	6.2	0.7	1.5

a. The RSDs are based on six replicate measurements (except for c).

b. Emission intensity of Fe II 259.94 nm was used for the standardization of intensities measured.

c. The RSD based on ten replicate measurements was reported by Thompson *et al.*¹ The value in parentheses indicates the content in percent.

相対標準偏差はYAG レーザがRubyレーザに比べはるかに良い。

Table 3 Detection limits (3σ , ppm) for various elements in steel

	This work		Reported		
	YAG	Ruby	Ref. 1 ^a	Ref. 2 ^b	Ref. 3 ^c
Si	87	712			
Mn	6	4	80	470	0.3
P	10	20	10		
S	33	23	15		
Ni	2	8	70	40	1
Cr	2	30	15	40	1
Cu	2	12	20		0.3

a. The values were obtained with the system using the same ruby laser as used for this work. The laser was operated at the energy of 1 J and about 1 μ g of particles was ablated.

b. Pulse-YAG laser was used in multi-pulse mode (pulse repetition rate; 10 Hz). The laser energy was 70 mJ.

c. Ruby laser was operated at the energy of 18 J in normal mode and yielded about 30 μ g of particles.

検出感度もYAG レーザがまさっている。

文献名	Laser ablation for direct elemental analysis of solid samples by inductively coupled plasma MASS spectrometry		
著者名	T. Mochizuki, A. Sakashita H. Iwata, T. Kagaya	出典雑誌名	Anal. Sci., Vol. 4, 403, (1988)
内容	<p>ICP-MSによる金属試料及び非伝導性試料の直接分析法を検討した。ルビーレーザーを固体試料に照射することで生じたエアロゾルをICP-MSに導入して、測定する方法である。一般の溶液型ICP-MSでは、正確な測定が困難であった鉍物中のポリアトミック元素は、レーザー気化法を用いることで感度よく分析できるようになった。(溶液型よりBGが低減した。)各元素の相対感度係数は、一定でなくPbやBiのような揮発性の元素は高い感度を示した。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・けい酸塩中の希土類、U、Thの検出限界は1.4sの積分時間で0.02~0.9ppmであった。 ・鉍物中の成分分析を行う場合、試料溶液のコンタミによって、酸化物(MO⁺)や水酸化物(MOH⁺)を生成し、バックグラウンドピークとなってしまう欠点があった。これに対し、固体試料の直接導入法は、バックグラウンドピークを低減させることができる利点がある。(固体試料の直接導入法及び溶液導入法におけるバックグラウンドレベルを図3に示す。) ・Qスイッチモードを使用、反復パルス回数は4回/分とし、気化させるエアロゾル量はレーザー出力によって調整した。(最大1J) ・試料調整 粉末試料は、銅製の容器に入れ、20tの圧力でペレット形成した。(厚さ2.5mm 直径15mm) 金属試料は、100meshのアルミナペーパーで表面を研磨した。 ・照射で生成したクレータの大きさは粉末試料で0.4mm、金属試料で0.3mmであった。 ・図2に連続照射試験によるUの分析結果を示す。反応強度は急激に上昇したのち、徐々に減衰するが、減衰半減期はセル内容積及び搬送チューブの長さに依存する。 また、連続照射によるメモリー効果は見られず、BGは安定していた。 ・図2における分析値の変動係数は、15%であり、定量分析を行うには内標準法が不可欠である 		
備考	<p>レーザー <u>ルビーレーザー</u> 出力 <u>最大 1 J</u> パルス幅 <u> </u> パルス頻度 <u> </u> PPS</p> <p>冷却ガス <u>14.0</u> ℓ/min キャリアガス <u>0.7</u> ℓ/min プラズマガス <u>1.0</u> ℓ/min</p> <p>ICPパワー <u>1.3kW</u> 搬送チューブ <u>4mmφ</u> タイゴンーブ 長さ <u>200cm</u></p> <p>照射セルの形状〔ほうけい酸ガラスの円筒形 高さ25mm 内径40mm 但し上部の照射面は、 光学研磨した石英を使用〕</p> <p>試料の表面を観察するために照射セルにマイクロスコープを設置した。 レーザーの焦点距離 20mm</p>		

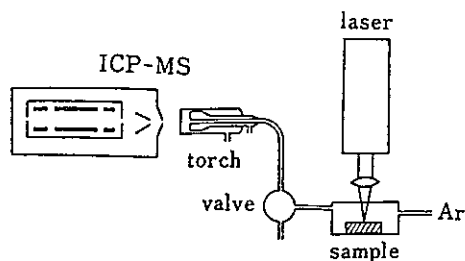


Fig. 1 Schematic diagram showing the laser ablation/ICP-MS analytical system.

Table 1 ICP-MS measurement conditions

RF output	1.3 kW
Coolant Ar gas	14.0 l min ⁻¹
Plasma Ar gas	1.0 l min ⁻¹
Carrier Ar gas	0.7 l min ⁻¹
Ion extracted position	10 mm from the load coil
Dwell time	200 μs channel ⁻¹
Number of channels	1024 channels
Scan period	0.2 s scan ⁻¹
Measuring time	about 2 min for 5 successive shots
Pressure in spectrometer	
1st stage	2.5 Torr
2nd stage	< 2 × 10 ⁻⁴ Torr
3rd stage	~ 5 × 10 ⁻⁶ Torr

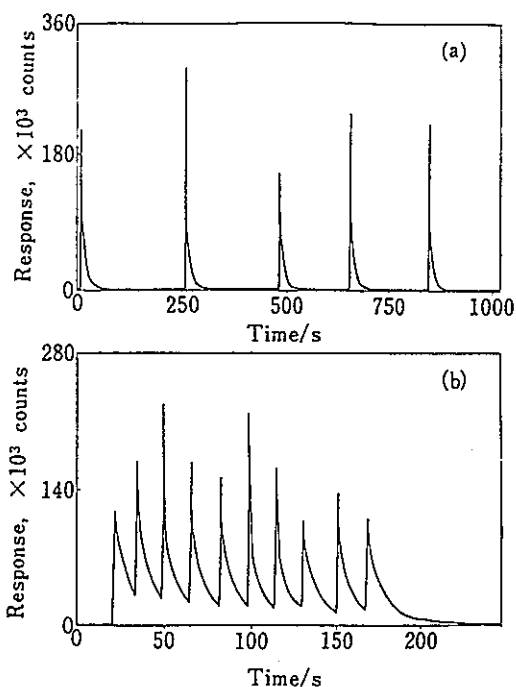


Fig. 2 Single ion response on ²³⁸U obtained by monitoring GSJ standard silicate JR-1 (U content; 9 ppm). The pulse repetition rates for (a) and (b) were about 0.3 and 4.0 pulses per min, respectively.

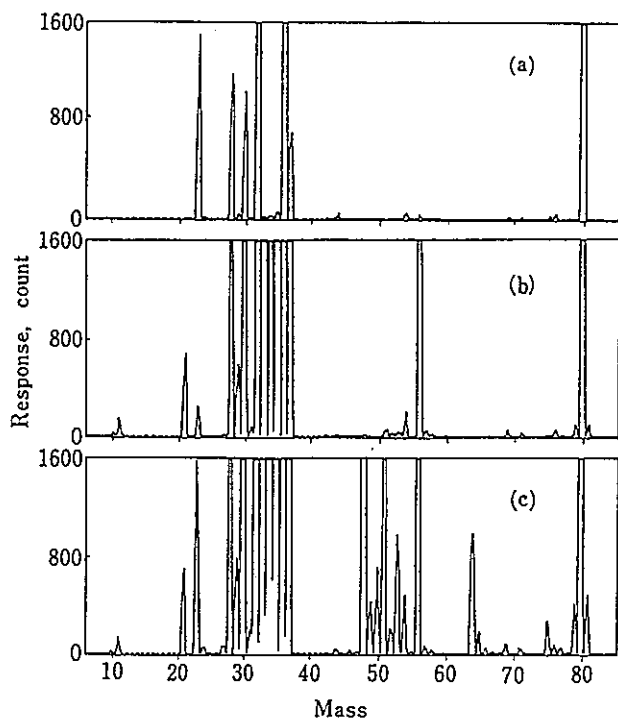


Fig. 3 Comparison of background mass spectra of low mass elements. Spectrum (a) was obtained by the laser ablation method. Spectra (b) and (c) were obtained by nebulizing water and 1% HCl+0.15% H₂SO₄ solution, respectively. The *m/z* ranges indicated by the dotted line were not measured because of high intensities.

文献名	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製鋼スラグの迅速分析		
著者名	望月 正, 坂下 明子 瀬野英夫, 岩田 英夫	出典雑誌名	分析化学 Vol. 37, 12 (1988)
内容	<p>粉体試料の迅速分析法として、ルビーレーザーによる固体試料の直接サンプリング/ICP-AES法を確立した。粉体試料は、加圧形成してペレット化するか、四ほう酸ナトリウムと溶解してガラスビードとした。鉄鋼スラグをペレット化した試料を測定した結果、Si, Al, Mn, Fe, Ti, P について良好な結果を得た。また、ガラスビード法は、ペレット法に比べて迅速性、適用性は劣っているが、主成分の分析では、良好な分析精度を得た。</p> <p>①ペレット法 (ブリケット法) スラグ試料及び酸化イットリウムをタングステンカーバイド製振動ミルに入れる。次にヘキサン20mlを添加後、振動ミルで4分間粉碎混合し、銅製のリングに入れ、負荷40tにて加圧形成し、直径15mm、厚さ2.5mmのペレットを製作した。</p> <p>②ガラスビード法 スラグ試料、酸化ニッケル、硝酸ナトリウムを四ほう酸ナトリウムで融解する。1000度で10分間融解後、放冷してガラスビードを製作する。なお、融解中にかき混ぜ試料の均一化を図る。</p> <ul style="list-style-type: none"> 測定は、ペレットまたはガラスビードを照射セルにセットし、その表面にレーザーを照射することで生成したエアロゾルをICPプラズマに導き、発光強度を測定した。(測定5秒) スラグの粒径を小さくし、より均一性の高いペレット試料を作製することが重要である。今回の試験結果においても、粒径が小さいほど、分析精度は向上している。 生成するエアロゾル量はレーザー照射条件(出力の変動、焦点合わせのずれ、長時間使用によるセルの汚れ等)によって変動するため、内標準法の使用は精度向上、不可欠である。 エアロゾル量や粒径は搬送チューブ内の付着等により分析精度に影響を与える。これらを調査した結果、エアロゾル量は2.5μg/パルス(ルビーク径は約4mm)、粒径は最大で4μmであった。また、繰り返し測定中のBG上昇等がないことより、チューブ内での付着や落下は無視できる。 測定精度に関し、ペレット法は全成分についてCV値3%以下と良好であったのに対し、ガラスビード法は主成分ではペレット法を上回るもののTi, P, SについてはCV値が著しく低下した。(表3) また、検量線の正確さに関し、主成分ではペレット法よりガラスビード法が直線性が良かった。これらは、スラグを四ほう酸ナトリウムで融解することにより、スラグの不均一性、粒径などの影響が除かれるためと考えられる。 レーザー照射時に、融点や沸点の違いによって、各元素の選択的蒸発が見られる。 		
備考	<p>レーザー <u>ルビーレーザー</u> (Qスイッチ) 出力 <u>1 J</u> パルス幅 <u> </u> パルス頻度 <u> </u> PPS</p> <p>冷却ガス <u>16.0 l/min</u> キャリアガス <u>0.57 l/min</u> プラズマガス <u>0.20 l/min</u></p> <p>ICPパワー <u>1.2kW</u> 測光高さ <u>15 mm</u> 搬送チューブ <u>4 mmϕ</u> (タイゴン) 長さ <u>80 cm</u></p> <p>照射セルの形状 [内径 <u>28 mm</u>, 高さ <u>20 mm</u>の円柱形]</p>		

Table 1 ICP operating conditions

Power/kW	1.2	
Ar gas flow rate/ l min ⁻¹	16.0 (coolant)	0.20 (plasma) 0.57 (carrier)
Observation height	15 mm above the load coil	
Analysis line/nm		
Si I 288.16	Ca II 393.37	
Al I 396.15	Mg II 280.27	
Fe II 259.94	Fe II 271.44	
Mn II 257.61	Ti II 334.94	
S I 180.73	P I 178.29	

Table 2 Effect of grinding time on the precision

Grinding time/ min	Precision ^{a)} , %		Mean of particle size/ μ m
	Intensity	Ratio ^{b)}	
0.5	3.46	2.92	61.9
1.0	2.54	2.56	46.1
3.0	2.63	1.56	6.7
5.0	2.85	1.64	7.1
10.0	3.02	1.65	10.3

a) The statistics is based on ten replicate measurements for nine elements and is calculated as root-mean-square of standard deviation for each measured element. b) The intensity for each element was ratioed to the yttrium emission intensity.

Table 3 Precision obtained by briquet and bead methods

Species	Content, %	R. S. D., %	
		Briquet	Bead
SiO ₂	23.73	1.33	0.65
CaO	39.22	2.89	1.20
Al ₂ O ₃	5.39	1.54	0.48
MgO	3.40	1.16	0.41
Total Fe	4.24	1.12	0.42
MnO	19.27	1.68	0.30
TiO ₂	0.96	0.99	3.90
S	0.019	0.94	3.90
P	0.101	1.17	9.13

R. S. D. (relative standard deviation) is based on ten replicate measurements.

Table 4 Accuracy in the analysis of slag sample^{a)}

Species	Range of content ^{b)} , %	Laser/ICP		XRF Briquet
		Briquet	Bead	
SiO ₂	6.21~26.83	0.26	0.16	0.64
CaO	36.69~56.93	3.37	1.58	0.63
Al ₂ O ₃	1.39~28.71	0.46	0.38	0.37
MgO	1.10~10.51	0.37	0.13	0.25
Total Fe	0.22~12.49	0.11	0.10	0.21
MnO	0.15~19.47	0.34	0.22	0.13
TiO ₂	0.15~ 1.00	0.013	0.015	0.034
S	0.011~ 0.107	0.018	0.031	0.003
P	0.004~ 0.601	0.009	0.090	0.001

a) Accuracy was calculated as standard deviation obtained for a series of differences between the certified values and the results by laser/ICP technique. b) Nine slag samples analyzed.

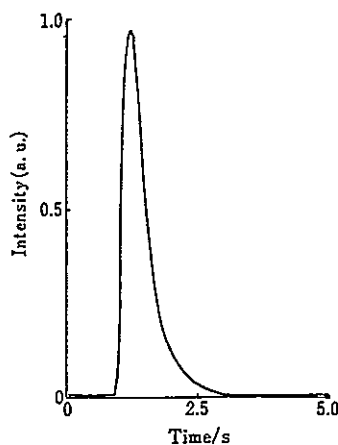


Fig. 1 Spectral response as a function of time on the iron channel

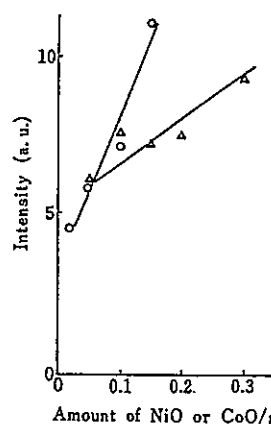


Fig. 3 Effects of NiO and CoO amounts on the Fe emission intensity

Weights of sample and reagents : sample 0.4 g, Na₂B₄O₇ 4.0 g, NaNO₃ 0.2 g; oxide : NiO (O), CoO (Δ)

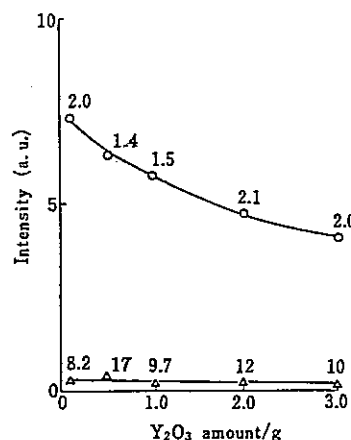


Fig. 2 Effect of Y₂O₃ amount on the Fe emission intensity

Sample : slag (O) (Fe content : 4.24%), CaO (Δ); Sample weight : 5.0 g; Grinding time : 4 min. The numerals at each point indicate the relative standard deviation.

文献名	Laser Ablation for the Introduction of Solid Samples into an Inductively Coupled Plasma for Atomic emission Spectrometry		
著者名	M. Thompson, J. E. Goulter	出典雑誌名	Analyst, January, 1981, Vol. 106, pp. 32
内容	<p>レーザ気化/ICP-AES分析で鉄鋼の標準試料を定量した結果、検出限界については、溶液型と同程度の感度が得られた。また、分析精度は、サンプル内に均一に分布する元素については、溶液型より良好な結果が得られた。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・レーザ照射で生じたクレータは最小10μm 最大 300μm ・Qスイッチを利用した場合、クレータは浅くなり、感度は低下した。(使用する利点なし) ・発光スペクトルは照射後2秒後に表れる。これは、セルの体積に影響される。また、体積が大きくなれば、発光ピークは幅広くなる。 ・表面を研磨した試料に、10回のパルス照射試験を行った。その結果、主成分であるFeについては、良い結果(CV値2%)が得られたが微量含有元素については分析精度は良くなかった。 ・鉄を内部スタンダードとして微量元素の定量値の補正を行えば、CV値はより小さくなる。(Niの検量線で、Ni/Fe比を利用した検量線がNiのみの検量線よりすぐれている。 ・けい素については、セル壁に付着し易いため、良好な検量線が得られなかった。 ・検出感度及び精度の比較について、表1, 2参照。 		
備考	<p>レーザ <u>ルビーレーザ</u> 出力 <u>1.0J</u> パルス幅 <u> </u> パルス頻度 <u> </u> PPS</p> <p>冷却ガス <u>12</u> ℓ/min キャリアガス <u>0.5</u> ℓ/min プラズマガス <u>0.8</u> ℓ/min</p> <p>ICPパワー <u>1250W</u> 測光高さ <u>14</u> mm 搬送チューブ(PVC) 6mmϕ 長さ <u>92</u> cm</p> <p>セルの形状 (容積 5 cm³, 3 cm³ 他, サンプルからセル上部まで17mm, セル径20~50mm)</p> <p>レーザの焦点はマイクروسコープで自動的に調節可能である。</p> <p>レーザ照射と分光器の積分機能を同時に作動させるため、セル-分光器間に光ファイバーを設置し、光作動スイッチで同調させた。</p>		

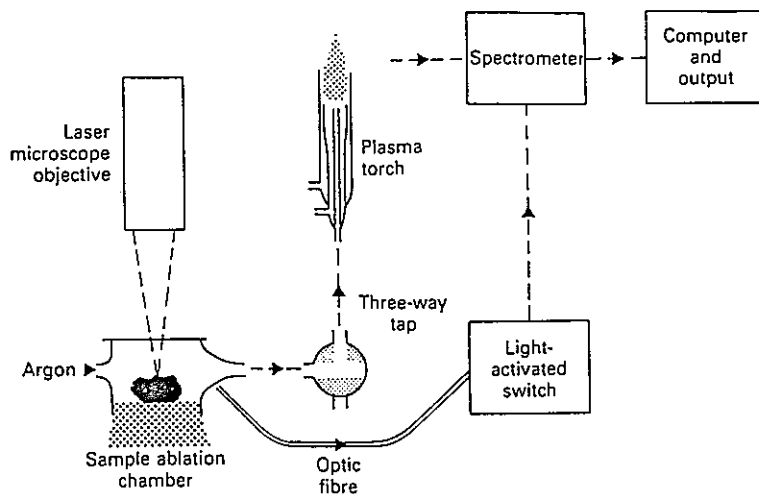


Fig. 1. Schematic diagram showing the laser - ICP microprobe system.

TABLE I
REPRODUCIBILITY OF THE LASER - ICP SYSTEM ON STEEL STANDARD BCS 402

The statistics are based on ten replicate single laser pulses, blank corrected.

Parameter	Element					
	Fe	Cu	Ni	Cr	Si	Ni/Fe
Concentration in BCS 402, %	96.3	0.23	0.73	0.55	0.27	
Mean response/mV	440.33	26.56	25.31	74.81	53.85	0.0573
Standard deviation/mV	8.07	1.26	0.39	7.00	13.26	6.4×10^{-4}
Coefficient of variation, %	1.8	4.7	1.5	9.0	24.6	1.1

新しい面に10回のばして照射。微量サンプルはCV値が大きい

文献名	レーザーアブレーション/誘導結合プラズマ質量分析法の深さ方向分析への応用		
著者名	望月 正, 坂下 明子 郡司直樹, 岩田 英夫	出典雑誌名	分析化学 vol. 40, pp875, 1991
内容	<p>レーザーアブレーション/ICP-MS法の深さ方向への分析特性を調査した。測定条件を設定するため、レーザーの焦点距離、レーザー出力及び発振周波数の影響を検討した。</p> <ul style="list-style-type: none"> • 一般にYAGを非Qスイッチモードで使用すると試料の蒸発量が多く得られ、生成するクレータは、円錐状で深いものとなる。これに対し、Qスイッチモードで使用すると蒸発量が少なく、試料の表層部のみを蒸発させることができる。 <p>Snをメッキした鉄鋼を用い、測定条件を検討した結果、以下が最適であることがわかった。</p> <ul style="list-style-type: none"> • レンズの焦点距離を0~20mmまで変動させた試験を行った結果、焦点距離を合わせた場合、SnとFeの発光強度は照射開始と共に増大し、両者の界面は明確にならなかった。これに対し、デフォーカスさせた場合、FeはSnよりも遅れて立ち上がり、プラトーを形成し、深さ方向への分布測定が可能となった。(図1参照)従って、レーザーの焦点距離は、焦点位置から10mmほどレンズ側に近づけることとした。 • レーザ出力を100mJ~250mJまで変化させた試験を行った。その結果、レーザー出力を大きくするとFe及びSnの発光強度は増加するが、両者とも、急激な立ち上がりを見せ、良好な分解能は見られなかった。(図2参照)従って、レーザーは比較的低出力(200mJ)で使用することとした。 • 発振周波数を3Hz~1/30Hzまで変化させた試験をおこなった。その結果、発振周波数を大きくするとサンプリング速度が大きくなるため、良好なパターンが得られなかった。(図3参照)周波数を小さくすると、各パルスごとのデータを蓄積することになり、深さ方向の分析が可能となる。従って、発振周波数は、1Hz以下とした。 • 写真1に各固体試料をレーザー照射した際のクレータを示した。各固体試料(Cu除く)のサンプリング量は、沸点と反比例の関係にあり、Qスイッチ型YAGレーザーによる物質の蒸発現象は熱的蒸発が支配的であることが分かった。 • 図4にTiNをメッキした鉄鋼を分析した結果を示したが、1μm程度の被覆についてもその深さ方向の分析が可能であることが分かった。また、図5に塗装鋼鉄の分析結果を示す。 		
備考	<p>レーザー YAGレーザー (Qスイッチ) 出力 100mJ~250mJ パルス頻度 1PPS</p> <p>冷却ガス 14.0 ℓ/min キャリアガス 1.0 ℓ/min プラズマガス 1.0 ℓ/min</p> <p>ICPパワー 1.3kW 搬送チューブ 3mmφ (タイゴンチューブ) 長さ 250 cm</p> <p>集光レンズの焦点距離 75mm</p>		

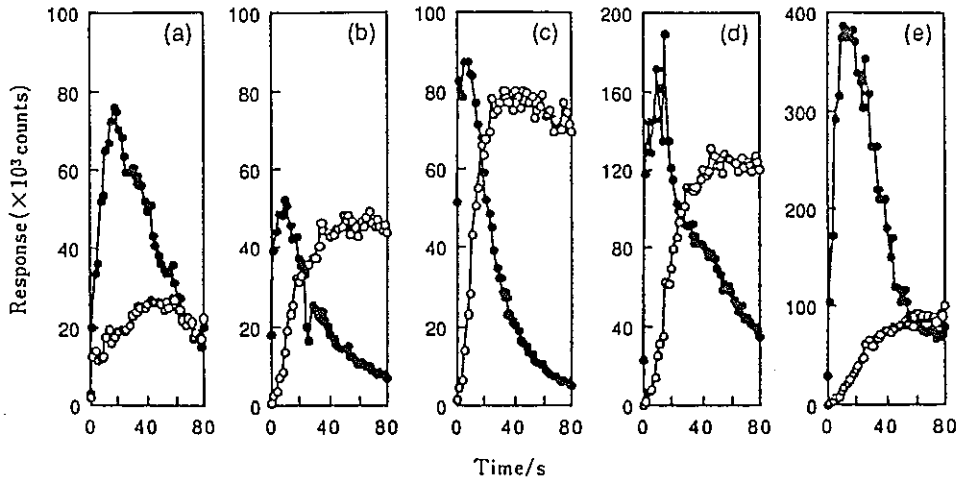


Fig. 1 Effect of the laser beam defocusing on depth profiles of Sn for tin-plated steel sheet

Sample position from focus: 0 mm(a), 5 mm(b), 10 mm(c), 15 mm(d), 20 mm(e); Laser power: 150 mJ; Pulse repetition rate: 1 Hz; Isotope: ^{120}Sn (●), ^{56}Fe (○)

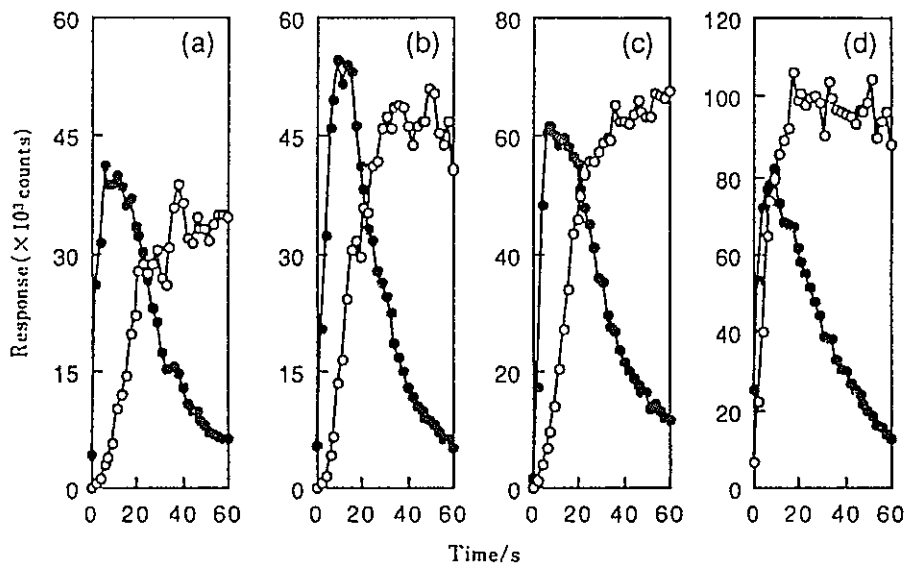


Fig. 2 Effect of laser power on depth profiles of Sn for tin-plated steel sheet

Sample position from focus: 10 mm; Laser power: 100 mJ(a), 150 mJ(b), 200 mJ(c), 250 mJ(d); Pulse repetition rate: 1 Hz; Isotope: ^{120}Sn (●), ^{56}Fe (○)

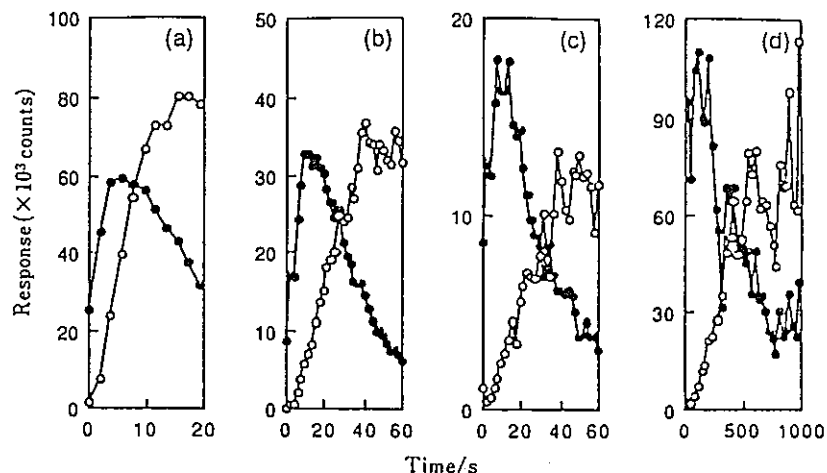


Fig. 3 Effect of pulse repetition rate on depth profiles of Sn for tin-plated steel sheet

Sample position from focus: 10 mm; Laser power: 150 mJ; Pulse repetition rate: 3 Hz(a), 1 Hz(b), 1/3 Hz(c), about 1/30 Hz(d); Isotope: ¹²⁰Sn(●), ⁵⁶Fe(○). In the case of (d), intensities for ¹²⁰Sn and ⁵⁶Fe could be accumulated for each laser shot.

Table 1 Operating conditions of ICP-MS instrument

— ICP plasma —	
Plasma power	1.3 kW
Reflected power	<10 W
Plasma gas	argon
Gas flow rate (coolant)	14.0 l min ⁻¹
(auxiliary)	1.0 l min ⁻¹
(carrier)	1.0 l min ⁻¹
— Sampling interface —	
Distance from load coil to aperture	12 mm
Material of cones	nickel
Aperture diameter	
sampling cone	1.0 mm
skimmer cone	0.7 mm
— Mass spectrometer —	
Vacuum stage 1/kPa	0.2 kPa
Vacuum stage 2/kPa	<1 × 10 ⁻⁵ kPa
Vacuum stage 3/kPa	2 × 10 ⁻⁷ kPa
Lens setting	tuned for each isotope

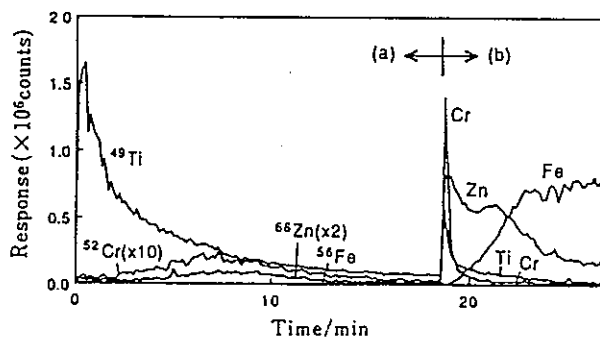


Fig. 5 Depth profiles for painted steel sheet
 Sample position from focus: 20 mm(a), 10 mm(b);
 Laser power: 50 mJ(a), 100 mJ(b); Pulse repetition rate: 1.5 Hz(a), 1 Hz(b)

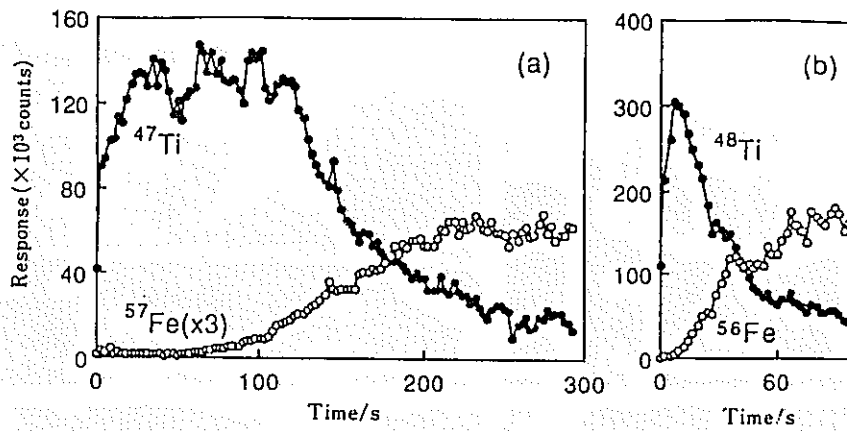


Fig. 4 Depth profiles of Ti and Fe for TiN-coated steel sheet. Profiles (a) and (b) were obtained for 5 μm TiN and 1 μm TiN, respectively. Sample position from focus: 10 mm; Laser power: 100 mJ; Pulse repetition rate: 2 Hz(a), 1 Hz(b).

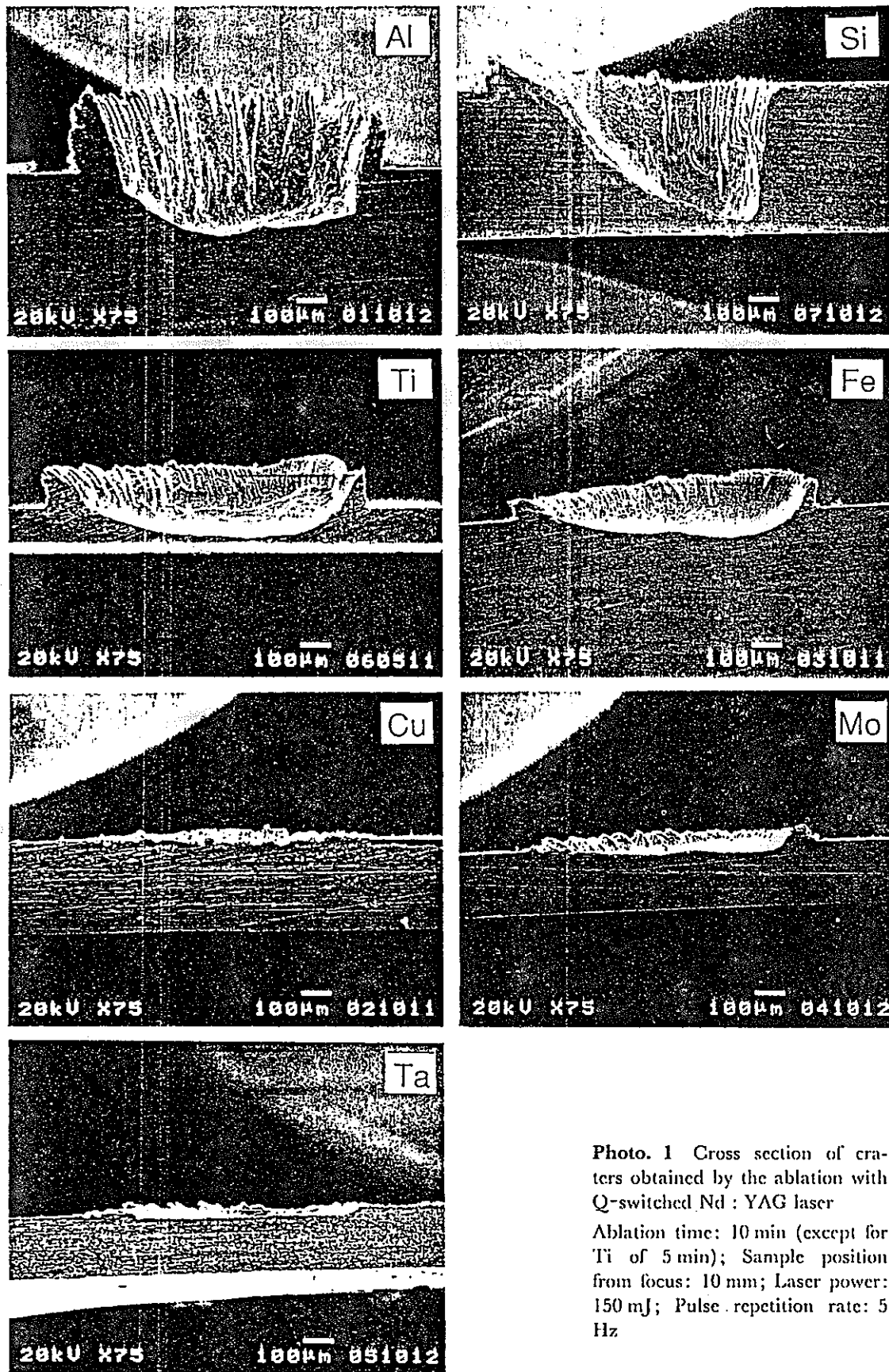


Photo. 1 Cross section of craters obtained by the ablation with Q-switched Nd : YAG laser
Ablation time: 10 min (except for Ti of 5 min); Sample position from focus: 10 mm; Laser power: 150 mJ; Pulse repetition rate: 5 Hz

文献名	Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry		
著者名	Alan L. Gray	出典雑誌名	Analyst, May, 1985 vol.110 pp.551
内容	<p>ルビーレーザーを固体試料に照射し、生成したエアロゾルをICP-MSのプラズマ内に導入する方法を検討した。粉末試料（標準岩石試料）をペレット状に成形したのち、レーザーを照射し、生成したエアロゾルをアルゴンガスでICP内に搬送し、質量スペクトルを測定した。主要元素について、主ピークが飽和しない条件で定量分析を試みた結果、7~238m/zの範囲で均一な測定感度が得られた。本法における検出限界は、10ng/gであった。</p> <ul style="list-style-type: none"> ICP-MS分析の試料導入法において、水溶液をネブライザーで導入する方法以外の検討はほとんど成されていない。しかし、ICP-AESで用いられる方法はMSでも同様に用いることができる。従って、レーザーを利用した固体試料の直接導入法を検討した。 レーザーは固定Qモードまたは、Qスイッチモードを使用した。出力は0.3~1J 300mesh以下の粉末試料を20%Elvesiteと混合し、アルミニウムカップに入れ、ペレット化した。(形状 厚さ3mm 直径32mm) アルゴンガス流路は、図1に示すような四方弁を用い、サンプル交換時にエアがプラズマ内に流入することを防いでいる。また、照射セルの構造上、ICP発光部に近づけることができないため、搬送チューブ（ポリ塩化ビニル）を使用した。 1Jのレーザーパルスでは、ペレット化した粉末試料及び金属試料ともに孔径0.7mm、深さ0.7mmの孔を形成した。ペレット化した粉末試料では、かなりの量の微粉末が照射セル内に飛散し、また、搬送チューブ内に堆積していることがわかった。従って試料からアブレートされた粒子が大きすぎてICPプラズマに到達していないと考えられる。これに対し、0.5Jの照射では、孔径0.5mm、深さ0.5mmの孔が形成した。なお、0.5Jで40shot照射した場合のエアロゾル量は約0.2mgであった。 図2に1Jで照射した時の反応強度を示した。また、図3に45秒ごとのインターバルで連続照射した時の分析結果を示したがその変動係数は6.3%であった。 図5に示すように反復パルスを大きくすると、均一な反応強度が得られ、分析精度は向上した。 主要な元素について、検量線を作成したが、良好な結果が得られなかった。しかし、これに対しては、内標準法で補正することがすでに検討されており、問題ないとする。 図9に連続照射した場合の反応強度を示した。U、Thは減少傾向を示しているが、Pb、Tlは一定の値を示した。これはPb、Tlが揮発性を有するためであり、表2に示すように他の元素に比べて、その再現性（変動係数）は良好である。 		
備考	<p>レーザー <u>ルビーレーザー</u> 出力 <u>0.3~1J</u> パルス幅 _____ パルス頻度 <u>1Hz以上</u></p> <p>冷却ガス <u>1.5 l/min</u> キャリアガス <u>0.5~1.0 l/min</u> プラズマガス <u>0.5 l/min</u></p> <p>ICPパワー _____ 搬送チューブ <u>4mmφ (PVC)</u> 長さ <u>150 cm</u></p> <p>照射セルの形状 内径65mm 高さ50mm レーザービームは出射端面の先で90度反射されて、試料に直角に照射できる構造を有する。また、照射セルにマイクロスコープを設置し焦点距離合わせ及び試料の表面観察ができるようにした。試料は回転台にのせ、回転移動させることで、新しい照射位置を使用できる。</p>		

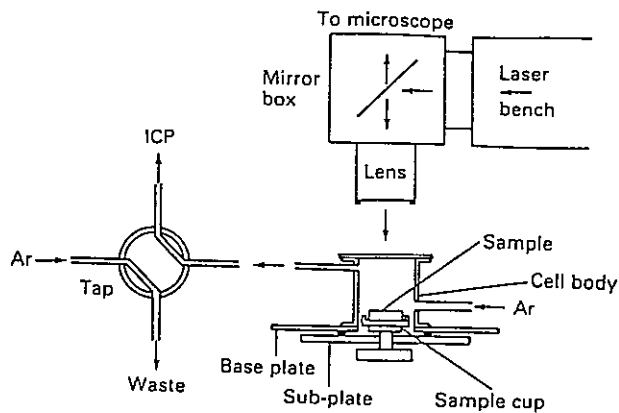


Fig. 1. Arrangement of laser, ablation cell and gas flow

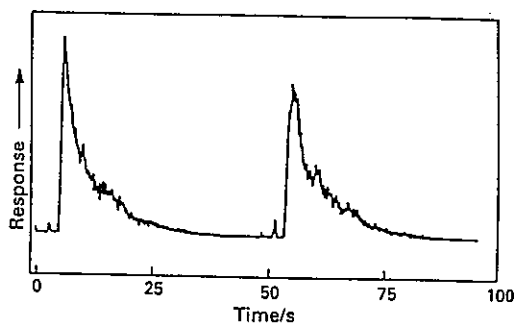
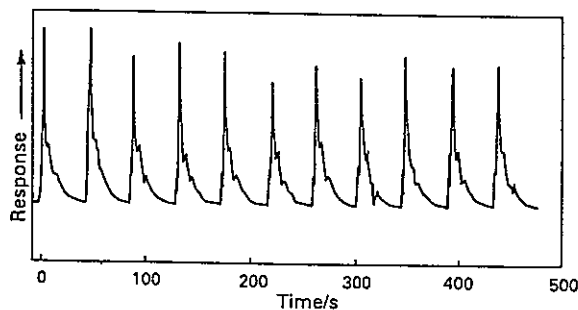


Fig. 2. ²⁴Mg response to successive 1-J laser pulses. Obtained by single ion monitoring on BGS standard AB1. Integrated peak areas for the two pulses are 61633 and 61309 counts. Mean current detection used

Table 1. Atomic composition of BGS in-house standards (% *m/m*). Median values for major elements only are given

Element	Standard			
	AB1	GN1	PD1	PN1
Si	26.61	33.66	18.81	26.33
Al	4.82	4.36	1.32	6.10
Fe	9.53	2.35	7.21	4.56
Ca	7.32	0.39	2.03	1.39
Mg	3.62	0.19	23.38	0.21
Na	1.80	2.25	0.27	5.16
K	0.37	4.00	0.062	5.26
Mn	0.15	0.077	0.11	0.15
Ti	0.65	0.14	0.090	0.18



3. ²⁴Mg response to extended train of laser pulses. Single ion monitoring and mean current detection, ²⁴Mg concentration in sample (BGS AB1) was 2.85%. Relative standard deviation on peak integral 6.3%

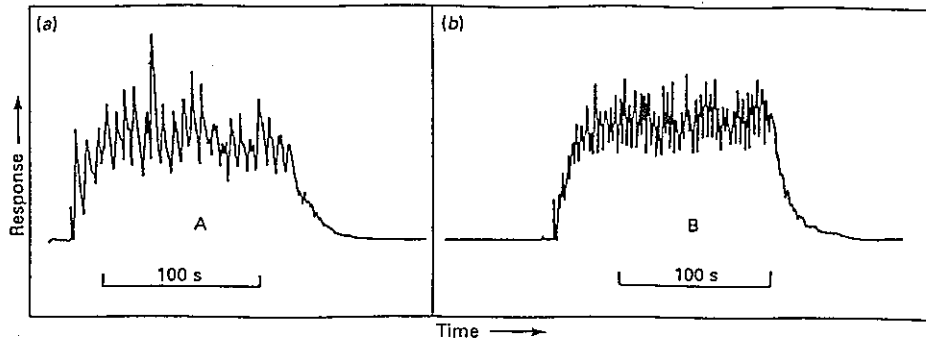


Fig. 5. Single ion response on ^{56}Fe from high repetition rate laser pulses on BGS standard AB1. (a) 10 pulses per min; (b) 20 pulses per min. Mean current detection

(a)は6秒に1回、(b)は3秒に1回レーザを照射した結果
 (b)の変動係数は約3%

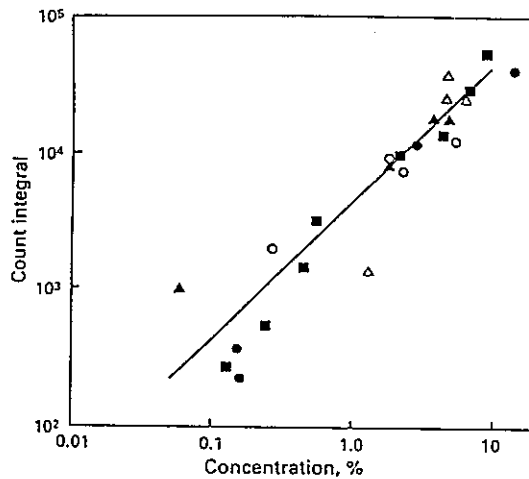


Fig. 6. Response versus concentration for four BGS mineral standards using a train of laser pulses at 10 per min. Major elements present: \circ , Na; \bullet , Mg; Δ , Al; \blacktriangle , K; and \blacksquare , Fe. Train of 20 laser pulses, 0.3 J each, used over a period of 2 min. Signal integration over final 10 pulses using mean current detection

各元素ともばらつきが大きい。
 Feに関しては ^{54}Fe と ^{56}Fe をプロットした。

主要な5元素について作成した検量線

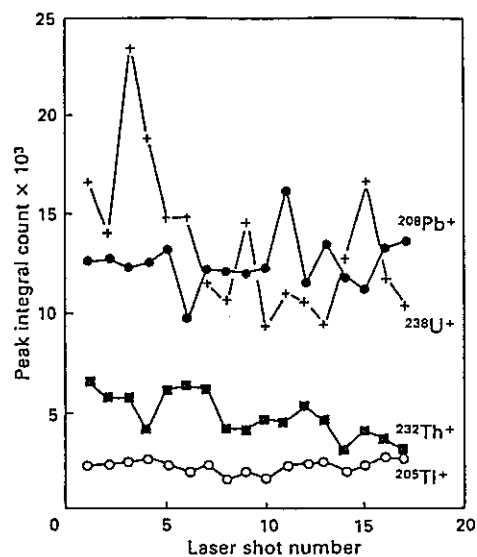


Fig. 9. Variation of response to four trace elements for successive 1-J laser shots on BGS standard GN1. Pulse counting detection. Approximate trace concentrations: Tl, 2.6; Pb, 14.6; Th, 9; and U, 26 $\mu\text{g g}^{-1}$

U, Thは減少傾向を示している。これは飛散した微粉末が搬送経路中に蓄積してくるためと考えられる。

比較的揮発性であるTl, Pbは一定の値を示している。

Table 2. Concentration and precision on heavy trace elements in BGS granite GN1

Isotope*	Isotope concentration/ $\mu\text{g g}^{-1}$		R.s.d., %	Confidence limit (95%), %	
	A†	B‡		A†	A†
²⁰⁰ Hg	0.29	0.31	49	23	
²⁰² Hg	0.40	0.38	51	24	
²⁰³ Tl	1.04	0.97	14	6.6	
²⁰⁵ Tl	2.6	2.6	14	6.6	
²⁰⁸ Pb	14.6	14.6	10	4.7	
Total Pb	29§	29§	—	—	
²⁰⁹ Bi	0.66	0.68	28	13	
²³² Th	9	10	24	11	
²³⁵ U	0.18	0.24	55	26	
²³⁸ U	26	26	28	12	
Total U	26§	26§	—	—	

* Values for Hg, Tl and Bi, based on Pb concentration. Values for Th and ²³⁵U based on U concentration.

† Column A from mean of 17 shots each recorded separately.

‡ Column B from 10 shots integrated together.

§ BGS reported value.

揮発しやすい性質を有するTl, Pbは他の元素に比べ良好な変動係数を有する。

Table 3. Lead and uranium isotope ratios in BGS granite GN1

Sample	Isotope ratio			
	Lead			Uranium 235:238
	206:204	206:207	206:208	
GN1, A*	20.58	1.344	0.5376	0.0080
GN1, B†	22.61	1.349	0.5481	0.0092
Missouri Pb‡	21.78	1.385	0.5342	
Natural U				0.0072

* A From mean of 17 shots.

† B From total of 10 shots.

‡ Missouri Pb values from Chow *et al.*⁸

文献名	Atomic emission spectrometry of solid samples with laser vaporization-microwave induced plasma system		
著者名	T. Ishizuka, Y. Uwamino	出典雑誌名	Anal. Chem. 1980, vol52, pp125~129
内容	<p>レーザ気化マイクロ波誘導プラズマ分析装置を用いて、固体試料中のAl, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, Znを分析した。各元素の発光スペクトルは、オシロスコープで測定し、その発光ピークまたは、発光面積から定量を行った。分析精度は、ピーク処理を行った場合は1.2%~13.8%で、面積処理を行った場合は、2.3%~12.1%であった。また、検出感度は、0.9ppm(Zn)~22ppm(Mo)であった。(本分析装置の概略図を図1, 2に示す)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・背景 レーザ照射で生じたブルーム(発煙)は発光源としても利用できるが、ブルーム中のスペクトルの測定には次の欠点がある。 ①BGレベルが高い。②ブロードなスペクトルになる。③自己吸収が大きい。 そこで、誘導プラズマを連結させ、そこでの発光スペクトルを測定することを検討した。 ・固体試料の前処理 固体試料の表面を平坦かつ滑らかにするために、400mesh シリコンカーバイド紙で磨いた。さらに、試料表面を蒸留水及びエタノールで洗浄した後、熱風で乾燥させた。 ・発光スペクトルに関し、以下の影響を調査した。 <ul style="list-style-type: none"> ①Arガス流量の影響 Arガス流量を20~500ml/minで変化させて試験した。その結果図5に示すように、流量が大きくなると発光強度は増加するが、200ml/min以上では、発光スペクトルが複雑な波形を示すことが分かった。従って、本装置では200ml/minを選定した。 ②レーザエネルギーの影響 レーザエネルギーを0.4J~1.3Jまで変化させて試験した。その結果図6に示すように、1.2J以上では、収束することが分かった。従って、レーザエネルギーは1.2Jを選定した。 ③マイクロ波パワーの影響 40W~100Wまで変化させた。図7及び8に示すように元素によって発光強度への影響は異なる。従って、中間の60Wを選定した。 <p>・表2に各元素のピーク処理及び面積処理における分析精度ならびに検出感度を示す。 ・図9に検量線を示したが各元素とも、2桁程度の範囲でリニアになった。</p>		
備考	<p>レーザ <u>ルビー</u>レーザ(Qスイッチ) 出力 <u>1.2 J</u> パルス幅 <u> </u> パルス頻度 <u> </u> PPS</p> <p>キャリアガス <u>0.1</u> l/min ICPパワー <u>60 W</u></p> <p>照射セルはパイレックスガラス製 側面はステンレス製 石英チューブは内径7mm</p> <p>レーザの焦点距離は10cm 照射面(クレータ)の大きさは1mm</p> <p>照射セル内は真空ポンプでひいている。</p>		

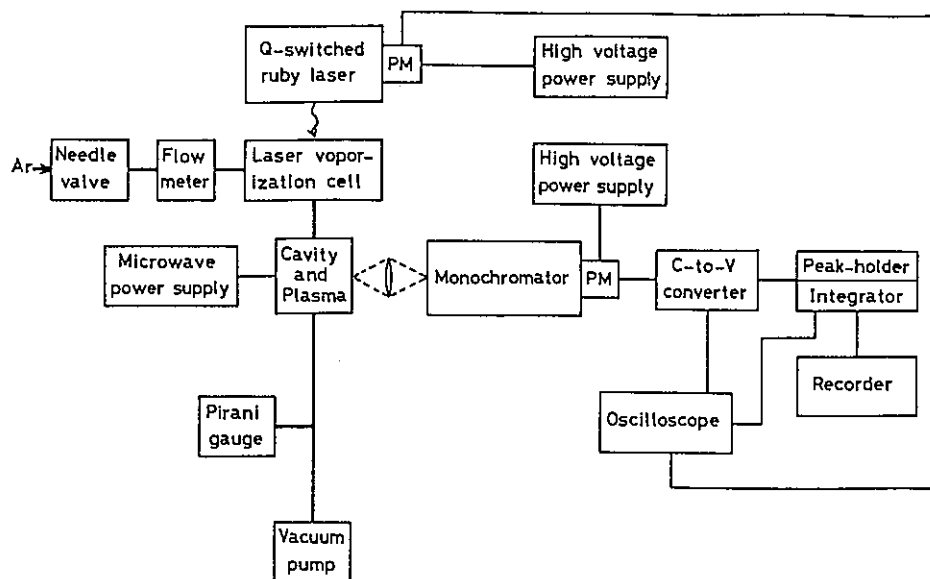


Figure 1. Block diagram of apparatus

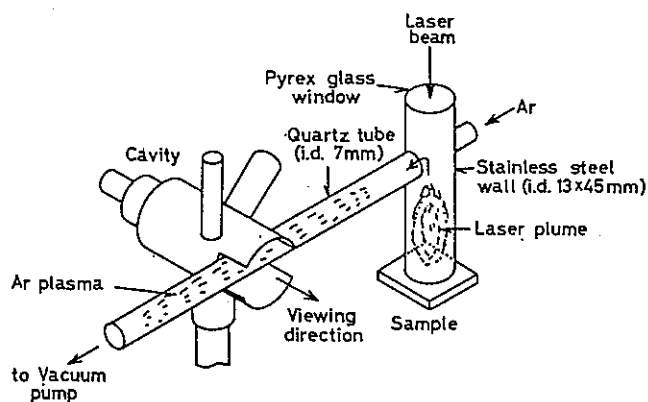


Figure 2. Schematic diagram of laser vaporization-microwave induced plasma cell system. The scheme is represented in inside dimensions.

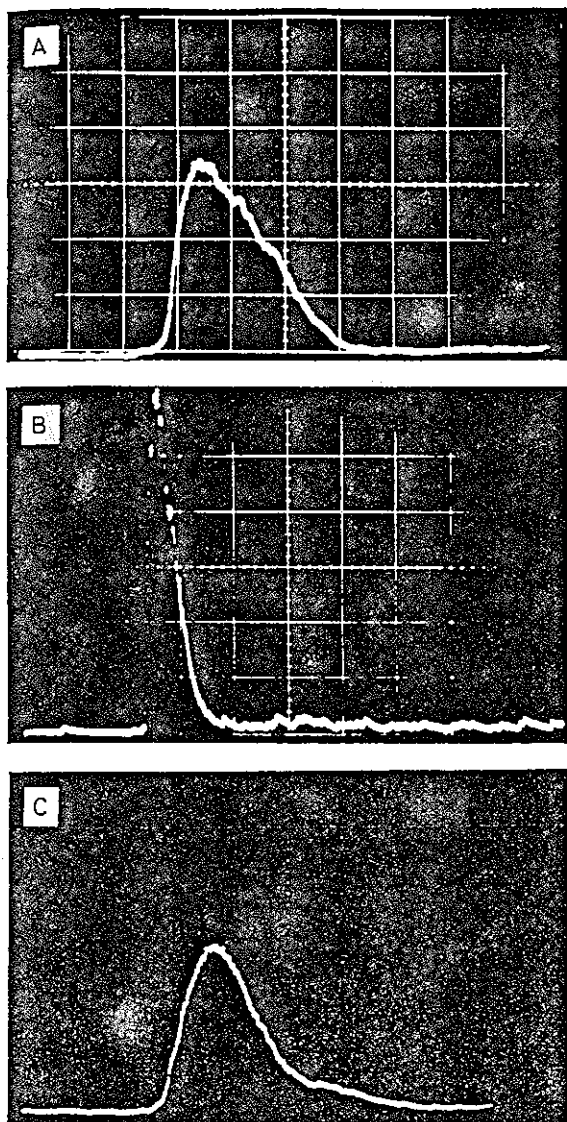


Figure 4. Oscillograms of emission signals for several elements. (A) Ni (0.16%) in brass; (B) Al (0.24%) in steel; (C) Cu (0.055%) in aluminum alloy. Signal, (A) 0.1 V/div; (B) 0.02 V/div; (C) 0.5 V/div. Time scale, 0.5 ms/div

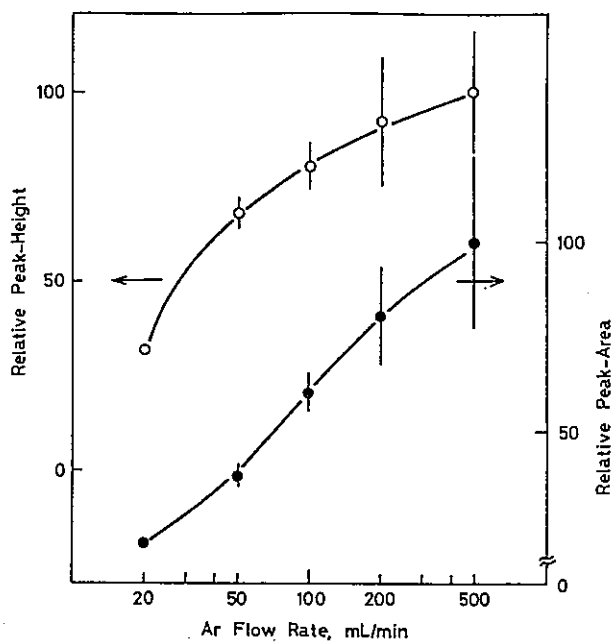


Figure 5. Effect of argon flow rate on the emission intensity for copper (0.04%) in aluminum alloy

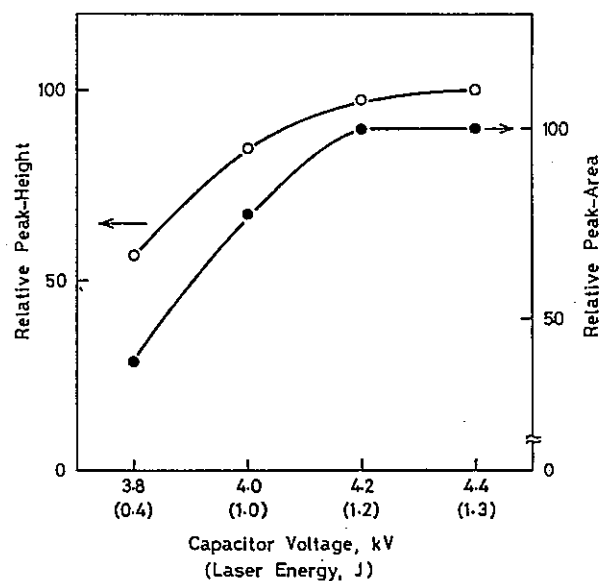


Figure 6. Effect of laser energy (capacitor voltage) on the emission intensity for iron (0.26%) in brass

上からNi, Al, Cuの発光スペクトル

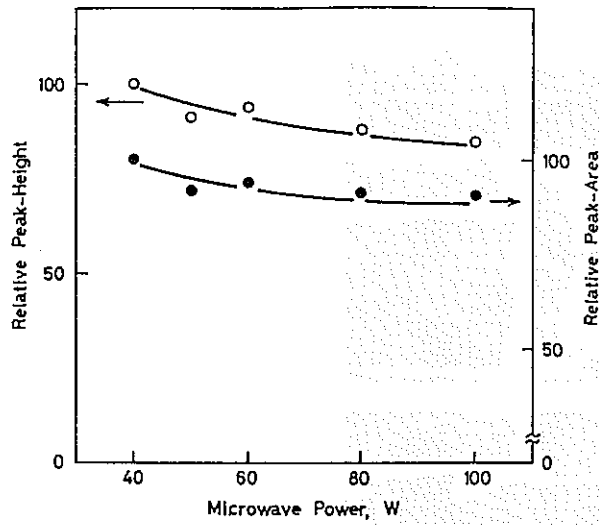


Figure 7. Effect of microwave power on the emission intensity for copper (0.055%) in aluminum alloy

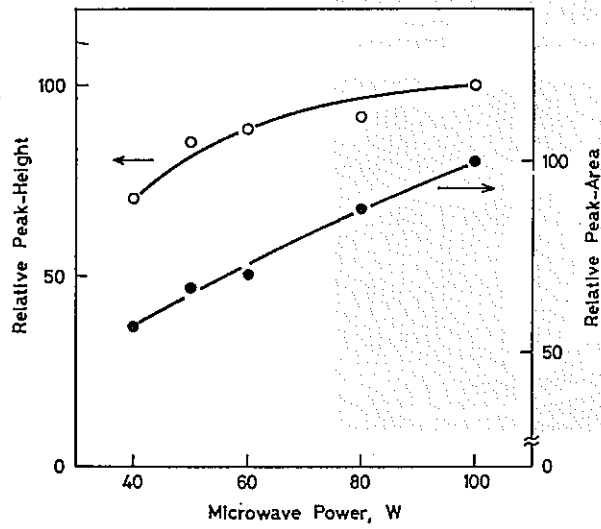


Figure 8. Effect of microwave power on the emission intensity for molybdenum (0.085%) in steel

Table II. Precision Data, Detection Limits, and Concentration Ranges in Working Curves for Various Elements

element	sample	analytical line, nm	precision ^a			detection limit				concn. range in working curve, %
			concn., %	rel. std. dev., %		peak height		peak area		
				peak height	peak area	concn., ppm	wt, pg	concn., ppm	wt, pg	
Al	steel	396.15	0.07	13.8	8.5	9.3	8.4	14	13	
Cr	Al alloy	367.87	0.031	7.2	8.0	13	10	17	14	
Cu	steel	324.75	0.16	4.3	2.3	2.4	2.2	4.2	3.8	0.017-0.16
Cu	Al alloy	324.75	0.20	10.4	4.2	2.1	1.7	2.3	1.8	0.04-1.01
Fe	brass	371.99	0.088	3.5	5.9	2.7	2.7	3.8	3.8	0.044-0.26
Fe	Al alloy	371.99	0.20	6.2	4.1	12	9.6	13	10	0.075-0.97
Mn	Al alloy	403.08	0.13	2.4	4.4	5.4	4.3	4.7	3.8	0.026-0.30
Mo	steel	386.41				22	20	25	23	
Ni	brass	352.45	0.07	1.2	2.9	3.8	3.8	3.9	3.9	0.043-0.16
Ni	steel	341.48	0.24	6.6	6.8	12	11	16	14	0.015-0.24
Ni	Al alloy	352.45	0.20	3.8	5.4	13	10	9.0	7.2	0.012-2.01
Pb	brass	283.31	2.0	5.5	4.5					
Pb	Al alloy	283.31				12	9.6	21	17	
Ti	Al alloy	365.35	0.15	8.4	12.1	22	18	15	12	
Zn	Al alloy	213.86	0.035	7.3	6.3	0.9	0.7	1.2	1.0	0.035-0.20

^a The precision was evaluated from the data obtained at the five points which were shot every five times with the laser beam.

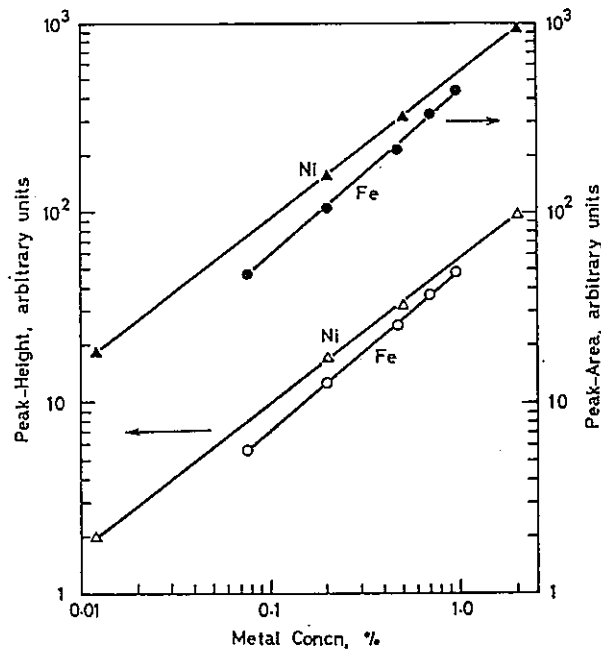


Figure 9. Working curves for iron and nickel in aluminum alloy

文献名	Quantitative analysis of original and powdered rocks and mineral inclusions by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry		
著者名	N. Imai	出典雑誌名	Analytica Chimica Acta, 1990 vol.235 pp381~391
内容	<p>標準岩石粉末試料と原石試料をレーザアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法で直接分析を行った。その結果、表面状態の相異にかかわらず、その定量値は一致した。また、標準花こう岩中の雲母をLA-ICP-MSで分析した結果は、同一試料を分離・溶解して行う通常の溶液型分析による値と近い値を得た。定量分析では、信号強度は、アブレートした全量または、バリウムの信号強度を用いて補正した。</p>		
備考	<p>レーザ <u>YAG</u>レーザ 出力 Qスイッチ0.02~0.12 J パルス幅 Q : 17 ns フリーラン0.02~1 J F : 130 μs 冷却ガス <u>14</u> ℓ/min キャリアガス <u>0.6</u> ℓ/min プラズマガス <u>0.8</u> ℓ/min パルス頻度 <u>10</u> PPS ICPパワー <u>1.2</u> kW 搬送チューブ 2 mm φ (PTFE) 長さ <u>150</u> cm 集光レンズの焦点距離 70mm</p>		

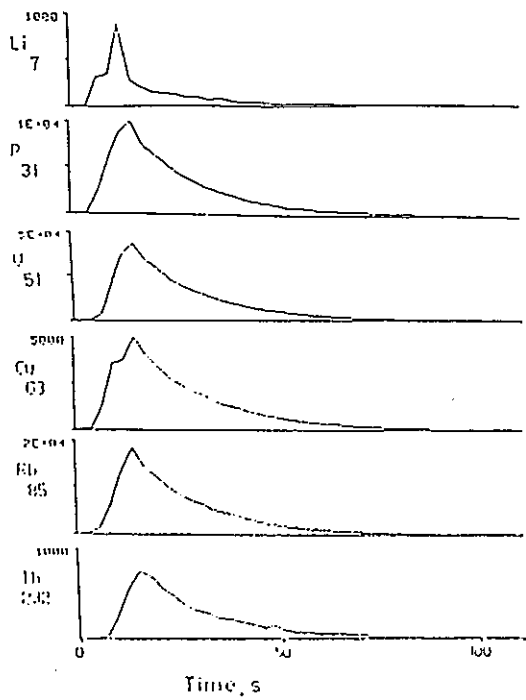


Fig. 1. Transient signals of Li, P, V, Cu, Rb and Th when five successive laser pulses were shot at a JBI powdered sample disc.

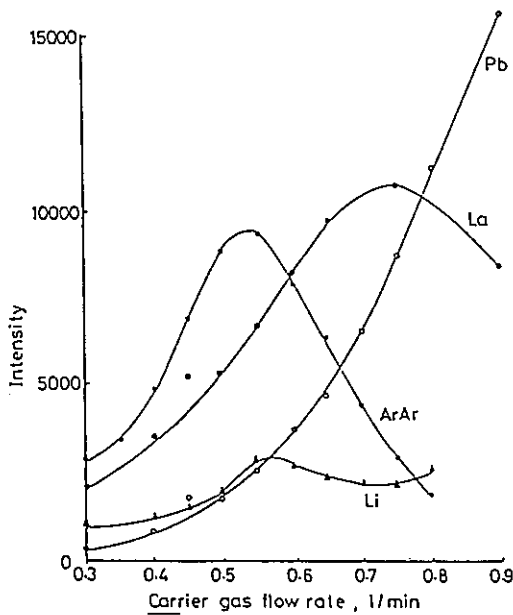


Fig. 4. Relationships between the signal intensities of (■) $^{40}\text{Ar}_2^+$, (▲) Li^+ , (●) La^+ and (○) Pb^+ and the carrier gas flow-rate.

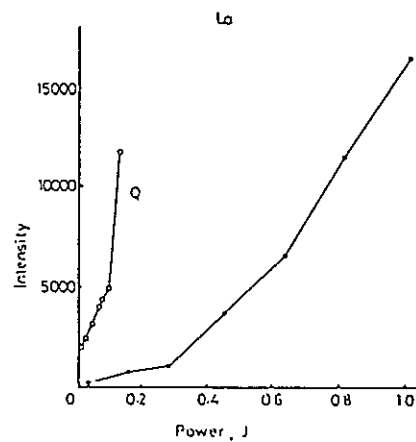


Fig. 3. Signal intensity change of La for JBI powdered sample with increasing laser power in (●) the free-running and (○) the Q-switched mode.

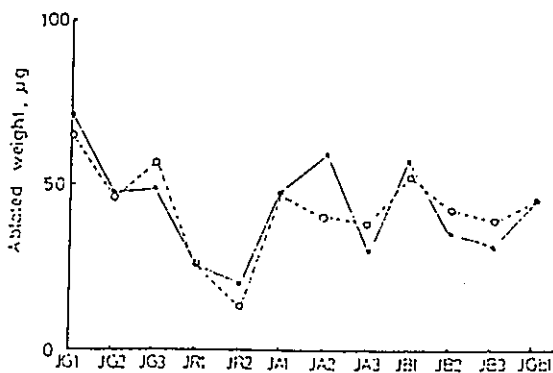


Fig. 5. (●) Ablated weights of twelve standard rocks for single laser pulse and (○) the normalized signal intensity of Ba.

TABLE 1

Operating conditions

RF power	1.2 kW
Argon gas flow-rate:	
Outer gas	14 l min ⁻¹
Auxiliary gas	0.8 l min ⁻¹
Carrier gas	0.6 l min ⁻¹
Load coil sampling aperture distance	4 mm
Sampling aperture diameter	0.5 mm
Skimmer aperture diameter	1.0 mm
Data acquisition	20 ms dwell time 100-250 sweeps

TABLE 2

Average and variation of signal intensity in five repeated measurements on JB1

Element	Free-running mode				Q-switched mode			
	Intensity (counts)	R.s.d. ^a (%)	Normalized (counts)	R.s.d. ^a (%)	Intensity (counts)	R.s.d. ^a (%)	Normalized (counts)	R.s.d. ^a (%)
Li	569	6.6	575	8.5	213	36	209	7.6
V	75963	4.7	76659	5.1	14678	29	14635	3.3
Cr	80244	12.5	79828	12.2	15945	50	15020	25
Co	7834	6.5	7917	7.0	2605	29	2598	5.1
Ni	6443	16	6513	14	1928	29	1925	2.5
Cu	11323	16	11477	13	5077	45	4882	17
Zn	8645	3.7	8744	4.5	1628	31	1617	6.5
Rb	17547	5.2	17685	3.5	8462	26	8498	4.7
Sr	59181	1.9	59350	3.3	41438	27	41534	1.7
Sn	756	8.9	761	11.3	243	37	237	17
Ba	80703	3.5	80703	-	58931	28	58931	-
La	11748	4.3	11822	4.2	8556	31	8497	2.8
Ce	29825	5.7	29967	5.4	23280	29	23197	2.8
Pr	2914	3.4	2930	3.9	2107	31	2094	2.7
Pb	3817	2.4	3846	3.1	1975	22	2006	7.6
Th	1848	1.7	1864	3.8	1482	28	1484	2.9
U	1093	6.3	1100	6.4	645	34	636	6.0

^a n = 5.

TABLE 3

Analysis of JB3 powdered and original rocks

Element	Powder (µg g ⁻¹)	R.s.d. ^a (%)	Rock (µg g ⁻¹)	R.s.d. ^a (%)	Reference (µg g ⁻¹)
Li	6.9	10	8.2	18	7.2
Sc	31.2	6.0	41.6	9.4	35
V	382	10	391	15	383
Cr	59.1	14	59.5	27	60.4
Co	35.6	8.9	36.0	5.3	36.3
Ni	38.3	11	38.8	13	38.8
Cu	208	10	152	15	198
Zn	99.7	9.6	98.2	7.5	106
Rb	12.0	8.7	11.7	9.5	13
Sr	350	4.1	288	11	395
Sn	0.94	13	0.94	8.1	0.86
Sb	0.16	13	0.12	16	0.15
Cs	1.1	8.5	1.1	9.0	1.1
Tl	0.06	6.7	0.04	20	0.05
Pb	5.7	11	4.8	9.9	5.5
Th	1.3	5.7	1.4	9.6	1.3
U	0.49	5.5	0.46	11	0.46

^a n = 5.

TABLE 4

Analysis of biotite in granite JG1 by laser method and conventional aqueous method^a

Compound of element	Laser method	Solution method	Element	Laser method	Solution method
Na ₂ O	0.11	0.13	Cu	3.9	10.3
MgO	8.73	8.02	Zn	284	405
Al ₂ O ₃	14.39	13.68	Rb	743	874
CaO	0.64	0.91	Sr	8.5	13.3
TiO ₂	2.20	3.18	Sn	35.1	38.1
MnO	0.77	0.73	Sb	0.23	0.20
Fe ₂ O ₃	22.93	23.31	Cs	63.0	58.5
Li	672	622	Ba	1572	1674
Sc	54.0	69.4	Tl	5.6	1.9
V	231	252	Pb	10.6	9.7
Cr	211	270	Th	11	18.6
Co	34.7	35.5	U	4.5	10.7
Ni	47.8	61.5			

^a Figures are expressed in % from Na₂O to Fe₂O₃ and in µg g⁻¹ from Li to U.

文献名	Arc nebulization for elemental analysis of conducting solids by inductively coupled plasma mass spectrometry		
著者名	S. J. Jiang, R. S. Houk	出典雑誌名	Anal. Chem. 1986, vol58, pp1739~1743
内容	<p>金属または他の電導性を有する固体試料の直接元素分析法を検討した。金属試料をアーク中の陰極として用い、気化した微粒子試料をICPのプラズマ中に導入し、生成したイオンを質量分析で検出する方法である。検出されるスペクトルはほとんどが、原子イオンからのものであり、酸化物イオンは、ほとんど検出されなかった。従って、この方法を用いれば、溶液法に見られる酸から生じた多原子イオンによる妨害は完全に避けられる。検出限界は$\mu\text{g/g}$であった。また、検量線は0.1%までは直線性を示した。(一部の元素では、高濃度部でわん曲した。)</p>		
備考	<p><u>アーク放電</u></p> <p>冷却ガス <u>17.0</u> l/min キャリアガス <u>0.6</u> l/min プラズマガス <u>0.5</u> l/min</p> <p>ICPパワー <u>1.1kW</u> 搬送チューブ 3mmϕ(プラスチック) 長さ<u>200</u> cm</p>		

Table I. Experimental Parameters

outer gas flow rate	17 L min ⁻¹
auxiliary gas flow rate	0.5 L min ⁻¹
aerosol gas flow rate	0.6 L min ⁻¹
forward power	1.1 kW
sampling position	10 mm from load coil on center
sampling orifice diameter	0.63 mm

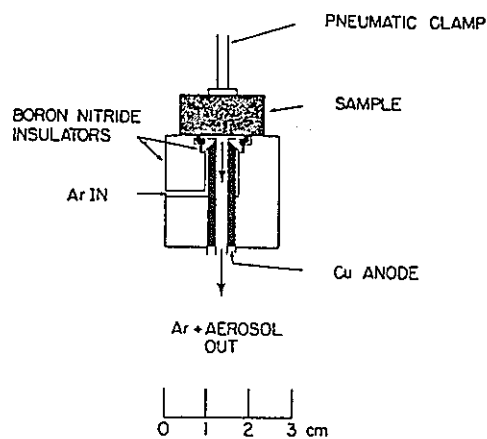
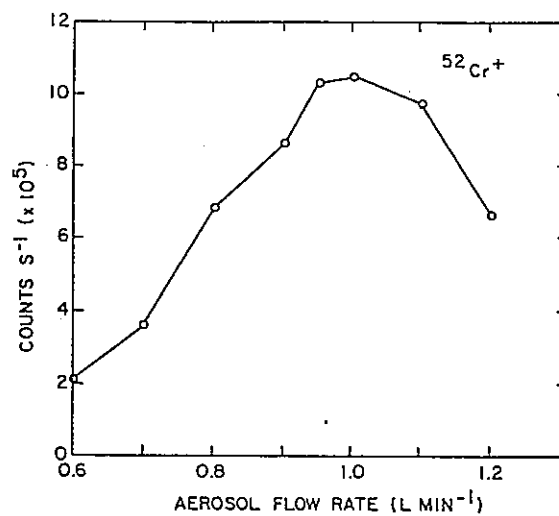


Figure 1. Scale diagram of arc nebulizer.

Figure 2. Dependence of net signal for ⁵²Cr⁺ on aerosol gas flow rate.

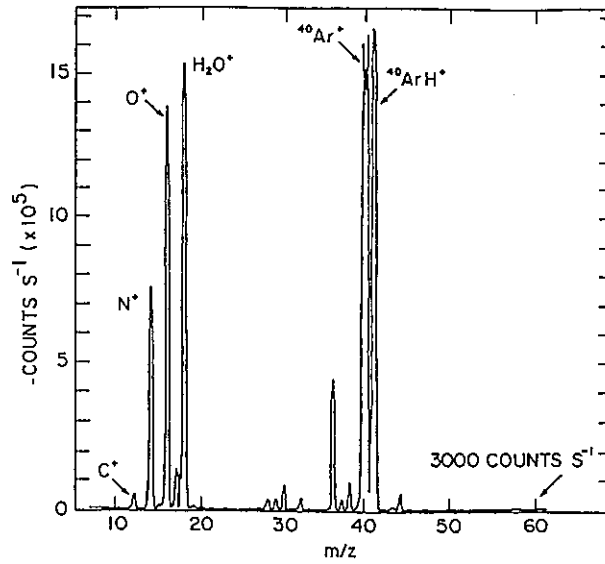


Figure 3. Background mass spectrum with arc off. This spectrum and subsequent ones were signal averaged for 256 sweeps.

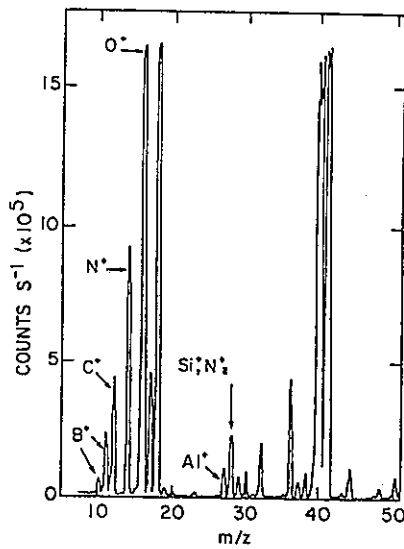


Figure 4. Spectrum of low-mass elements obtained during arcing of steel SRM 1468 (0.042% Al, 0.26% C, 0.009% B). The background count rate in this and subsequent figures is 3000 counts s⁻¹.

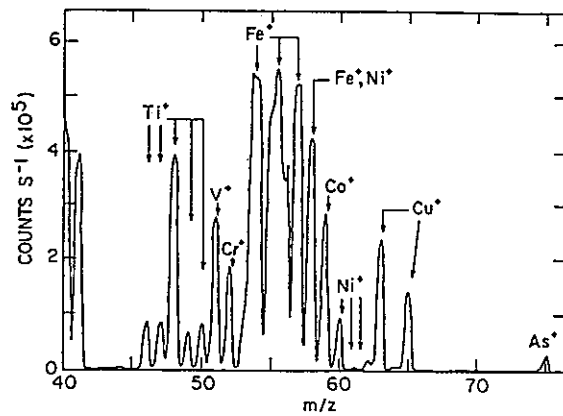


Figure 5. Spectrum of first-row transition elements obtained during arcing of SRM 1264 (0.052% As, 0.15% Co).

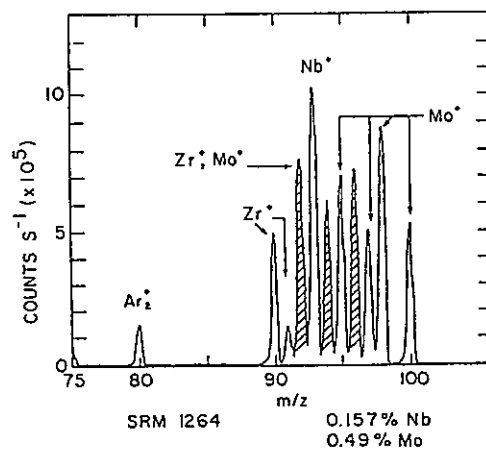


Figure 6. Spectrum of Zr, Nb, and Mo from SRM 1264 (0.157% Nb, 0.49% Mo).

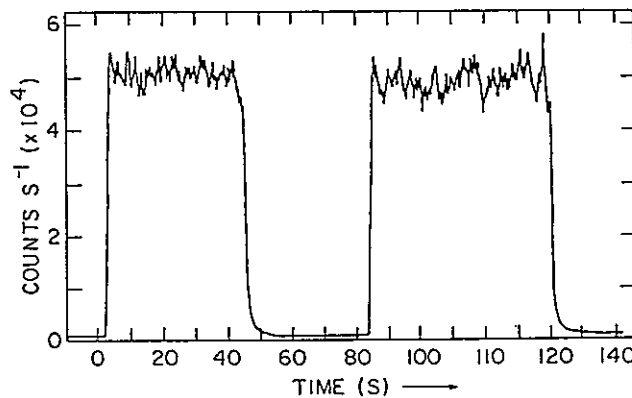


Figure 7. Count rate data for Cr^+ (SRM 1164, 0.078% Cr) as a function of time for two separate nebulization cycles, selected ion monitoring at m/z 52. The arc was turned on at 0 s, off at 45 s, on again at 80 s, and off at 118 s.

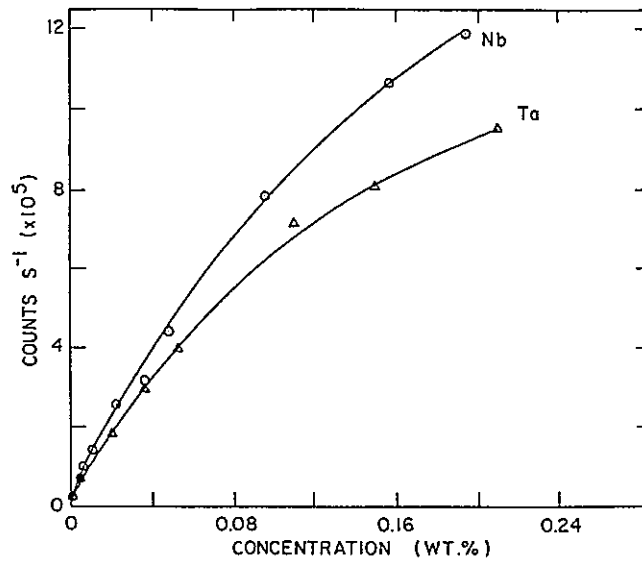


Figure 8. Calibration curves for ⁹³Nb and ¹⁸¹Ta; data were obtained by selected ion monitoring for the indicated element.

Table II. Sensitivities and Detection Limits

element	isotopic abundance, %	sensitivity, (counts s ⁻¹) (μg g ⁻¹) ⁻¹	detection limit, μg g ⁻¹
²⁷ Al	100	190	2
²⁸ Si	92.2	130	6
⁴⁸ Ti	74.0	130	2
⁶¹ V	99.7	240	1
⁸² Cr	83.8	220	1
⁸⁹ Co	100	200	2
⁶⁰ Ni ^a	26.2	21	10
⁷⁵ As	100	76	4
⁹⁰ Zr	51.5	370	0.8
⁹³ Nb	100	790	0.4
⁹⁸ Mo	23.7	83	4
¹²⁰ Sn	33.0	300	1
¹⁸¹ Ta	99.9	650	0.5
¹⁸⁴ W	30.6	160	2

^a ⁵⁸Ni overlaps ⁵⁸Fe.

文献名	laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry		
著者名	Peter Arrowsmith	出典雑誌名	Anal. Chem. 1987, vol59, pp1437~1444
内容	<p>固体にレーザを照射した時におこるアブレーション、気化、励起の各過程は、レーザビームの性質及び固体試料の物理学的性質に依存する。生成したエアロゾルは、微粒子、基底状態の原子励起状態の原子、イオン等からなり、AA, AES, MS等の分析機器に導入され検知される。近年、MIP-ABS, ICP-ABS, ICP-MS等と組み合わせて分析した報告が多数ある。これらの中でも、ICP-MSが多くの元素に対して良好な感度を有している。また、AESの発光スペクトルと比較すると、単純なスペクトルである。</p> <p>今回、YAGレーザを用いて生成させたエアロゾルをICP-MSに導入し、質量分析をおこなった。レーザ照射による定量分析は、シングルパルスを用いた瞬時的計測(図2参照)及びマルチパルス(10Hz)を用いた連続的計測(図5参照)の2方法で定量した。連続的計測の場合ある一定の時間、試料が連続的に供給され、一定の信号が持続するが、この方法を用いることで分析精度を改善することができた。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・NBSの鉄鋼標準試料を用いて作成した検量線は、4桁の範囲において、直線性を示した。固体試料における検出限界は0.2~2 µg/gであった。また、分析精度は約±5%であった ・今回の実験で設定したガス流量は他の文献値よりも大きい。これは、今回使用したチューブの径が大きいため、ガス流速が低下したためと考えられる。 ・サンプルの搬送効率は正確には、分からないが、80%と推定される。但し、これは生成したエアロゾルの粒径に依存する。 ・粉末試料の場合は、ペレット状に加圧形成(ポリビニルアルコール添加)するか、Li₂B₄O₇と共に溶解させた。この場合、試料を均一に混合させることが重要である。 ・表2に今回実施した各レーザ照射パターンをまとめた。(A)(C)の場合はシングルパルスであり図2の様なリスポンスを示した。(B)(D)のリスポンスは時間の経過と共に急激に減少する傾向を示した。これは、照射により孔が掘り下げられ、焦点距離がずれてくるためと考えられる。従って、(B)条件のように照射位置を移動させた場合、図3の様な一定した値が得られた。 ・図6, 7は内部標準元素を基準に検量線を作成したものである。図6はQスイッチを用いており、良好な直線性を示し、元素ごとのバラツキも小さい。これに対し、図7はFモードで直線性が乏しく、また各元素ごとのバラツキも大きい。これは、Fモードの照射では、比較的低温度領域でアプレートさせるために、揮発性の元素を選択的にサンプリングするためである。 		
備考	<p>レーザ YAGレーザ 出力 160 mJ パルス幅 Q:8n, F:180 µs パルス頻度 10 PPS</p> <p>冷却ガス 12.0 l/min キャリアガス 1.6 l/min プラズマガス 2.0 l/min</p> <p>ICPパワー 1.25kW 搬送チューブ 6.4mmφ タイゴンチューブ 長さ 50 cm</p> <ul style="list-style-type: none"> ・焦点距離50mm, 照射セル:パイレックス(内容積約30cm³)但しレーザ透過面は損傷をなくすために光学研磨している。(直径30mm, 洗浄のために取り外し可能) ・レーザビームはブルームによるレーザ光の吸収を低減させるため、45度の角度で照射した。 ・試料固定台はXYZの3次元の調整が可能である。 ・レーザ出力の再現性は、90%以上が平均エネルギーの0.5%以内に範囲に含まれる。 		

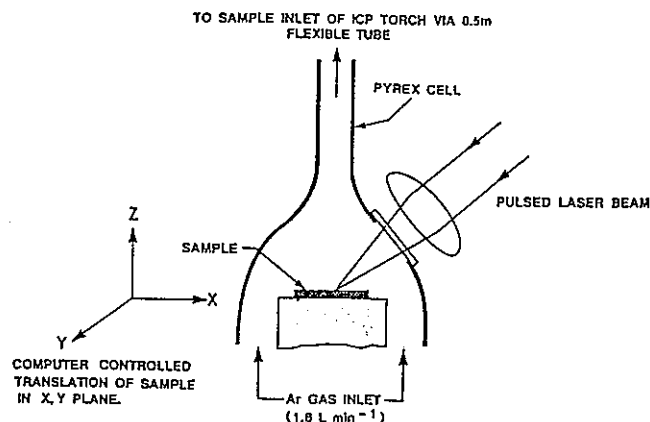


Figure 1. Schematic of the laser ablation housing for 45° laser beam angle of incidence.

Table I. Operating Conditions

coolant flow rate	12 L min ⁻¹ argon
auxiliary flow rate	2.0 L min ⁻¹ argon
aerosol (transport-gas) flow rate	1.6 L min ⁻¹ argon
transfer tube inside diameter	0.25 in. (6.4 mm)
forward power	1250 W
sampler orifice diameter	0.045 in. (1.1 mm)
skimmer orifice diameter	0.035 in. (0.9 mm)
standard torch sampling position	15 mm from load coil
extended torch sampling position	20 mm from load coil

Table II. Sample Translation and Analysis Modes

translation	laser pulse sequence ^a	ablation pattern	ICP-MS	form of signal	application
(A) none	single pulse, triggered by MS	○	peak hop	transient	single area analysis
(B) none	10 Hz, no trigger	⊙	peak hop	long transient	single area depth profile
(C) single axis or raster	single pulse, triggered by s-c	○→○→○	peak hop	multiple transients	low resolution spatial distribution
(D) single axis or raster	10 Hz bursts, triggered by s-c	⊙→⊙→⊙	peak hop	multiple long transients	spatial and depth profile analysis
(E) single axis repeat or raster	10 Hz, no trigger	⊙⊙⊙⊙⊙	peak hop	continuous and steady	signal maximization, high resolution spatial and quantitative analysis
(F) single axis repeat or raster	10 Hz, no trigger	⊙⊙⊙⊙⊙	mass scan	continuous mass spectrum	qualitative and semiquantitative analysis

^aTriggered by MS and s-c refers to external triggering of the laser by the mass spectrometer computer and by the stepper-controller, respectively.

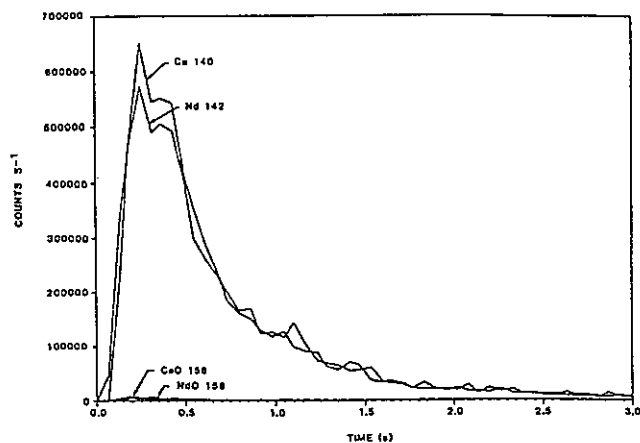


Figure 2. Single laser pulse ablation of a sample containing rare-earth elements. The indicated m/z values were sampled with a measurement time of 5 ms.

表 2 の(A) or (C) 条件で測定した結果

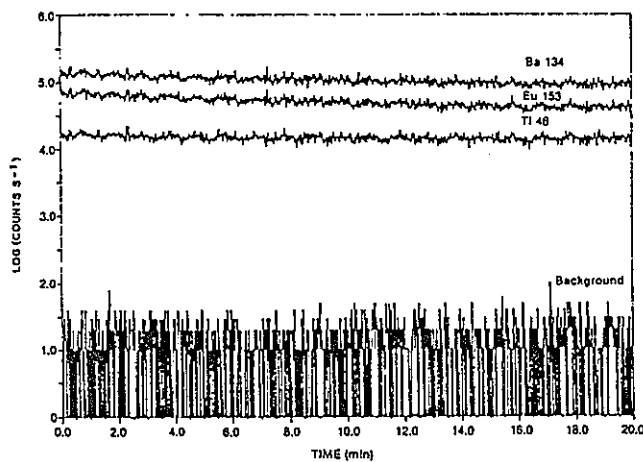


Figure 3. Continuous signals obtained by ablation of an NBS microprobe glass (SRM K963) with the 10 Hz Q-switched laser. Signals were observed at four m/z values with a measurement time of 100 ms. The sample was translated back and forth 40 times along a single axis. Isotopic compositions are ^{134}Ba 0.95%, ^{153}Eu 0.50%, and ^{48}Ti 0.24% by weight.

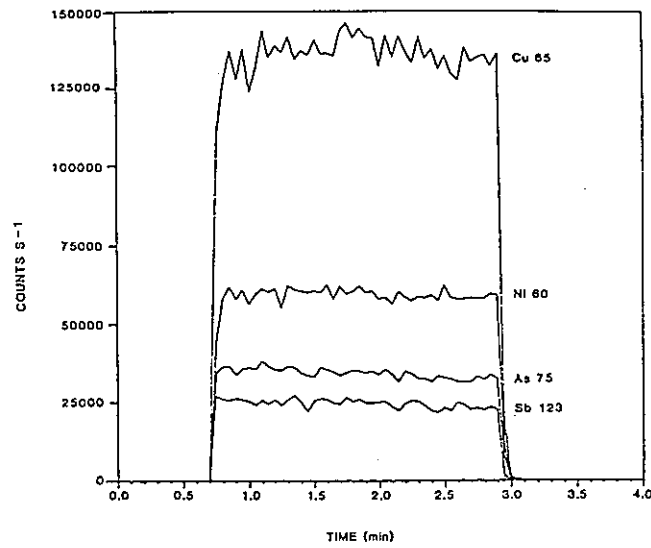


Figure 5. Signals observed for the determination of Cu, As, Sb, and Ni in NBS steel (SRM 664). The 10 Hz Q-switched laser was turned on at 0.7 min and off at 2.9 min. The measurement time was 100 ms.

Table V. Comparison of Solids Analysis Techniques

technique	form of signal	transport rate into ICP	sensitivity	detection limits, $\mu\text{g g}^{-1}$
this work (Q switched) arc nebulization	steady	0.1 ^c	20-200 ^b	0.2-2
ICP-MS ^c laser ablation	steady	8 ^{c,d}	100-800 ^b	0.4-4
ICP-MS ^c (free running) laser ablation	transient	100 ^{e,g}	2-40 ^h	0.01
ICP-AES ⁱ (free running)	transient	10 ^f	not reported	0.3-2

^c $\mu\text{g s}^{-1}$. ^bCounts s^{-1} per $\mu\text{g g}^{-1}$. ^cReference 21. ^dFrom the quoted rate of 1 mg min^{-1} , assuming 50% transport efficiency. ^eReference 10. ^f μg per pulse. ^gFrom the quoted rate of 0.2 mg per pulse , assuming 50% transport efficiency. ^hCounts per $\mu\text{g g}^{-1}$ per pulse. ⁱReference 8.

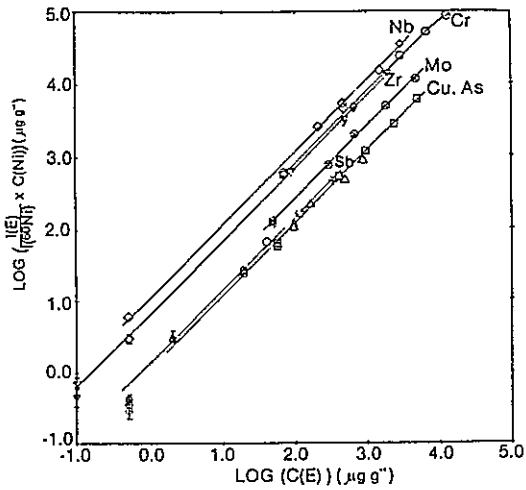


Figure 6. Analytical curves obtained for the NBS microprobe steels (SRMs 661-665) with internal standardization on ⁶⁰Ni. Precision of the data points was within the symbols except for those marked by error bars ($\pm 1\sigma$).

large scatter probably arises from the uncertainty in the concentrations of Nb, Zr, and Sb (which are not certified for

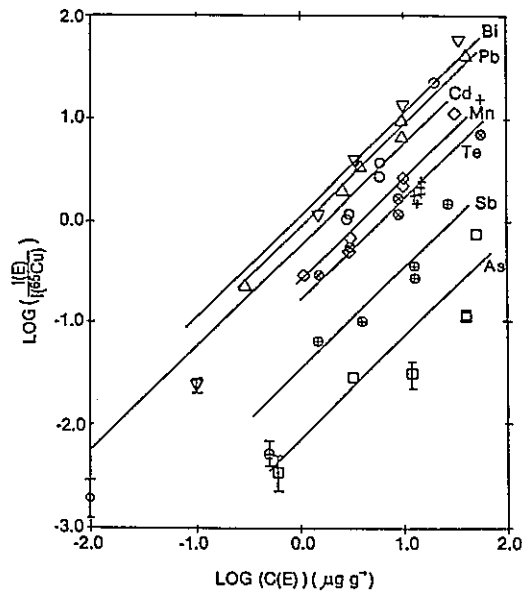


Figure 7. Analytical curves obtained for the copper standards with internal standardization on the attenuated ⁶⁵Cu signal. Ablation by free-running laser.

Table III. Detection Limits from Analysis of NBS Steel SRMs

isotope	% abund	detectn lim (3σ), $\mu\text{g g}^{-1}$	rel response $R(E)/R(^{60}\text{Ni})$	I P, eV
^{75}As	100	2	1.2	9.8
^{66}Cu	30.9	2	1.2	7.7
^{123}Sb	42.8	2	1.4	8.6
^{98}Mo	23.8	0.9	2.5	7.1
^{90}Zr	51.5	0.3	6.6	6.8
^{52}Cr	83.8	0.3	7.5	6.8
^{93}Nb	100	0.2	11.0	6.9

Table IV. Detection Limits from Analysis of Copper Standards

isotope	% abund	detectn lim (3σ), $\mu\text{g g}^{-1}$	rel response $R(E)/R(^{65}\text{Cu})$	I P, eV
^{75}As	100	6	0.007	9.8
^{121}Sb	57.3	4	0.034	8.6
^{130}Te	34.5	0.3	0.16	9.0
^{107}Ag	51.8	0.3	0.17	7.6
^{55}Mn	100	0.2	0.26	7.4
^{114}Cd	28.9	0.2	0.58	9.0
^{208}Pb	51.7	0.05	0.87	7.4
^{209}Bi	100	0.2	1.1	7.3

文献名	レーザー脱離TOF質量分析法による高質量分子イオンの検出		
著者名	吉田多見男, 田中耕一 井戸豊, 吉田佳一	出典雑誌名	質量分析, vol36, No.2 April 1988
内容	<p>レーザー脱離イオン化法を用いた高分子量の有機物質の質量分析装置の開発を行った。従来、無機固体試料を直接分析するためのLA-MS等の分析装置の開発が進められてきたが、高分子や有機物質を対象とした報告はほとんどない。今回、著者らは、高質量有機化合物の質量分析を目的に高質量領域での測定が可能なレーザー脱離飛行時間型質量分析装置の開発を行った。その結果、レーザー脱離飛行時間型質量分析装置は、高質量有機化合物の質量分析に非常に有効であることを明らかにした。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・レーザー脱離飛行時間型質量分析装置では、試料ホルダーに塗布した試料にレーザー光を照射し、イオン化させ、これを3 keV で加速させる。このイオンは、図1に示すような照射軸に対して45度の角度の配置された鏡の中心に開けられた直径2 mmの孔を通過したのち、イオン検出器で検出される。 ・本装置を用いて種々の有機化合物の質量分析を試みた結果、質量数10,000u 以上の擬分子イオンを検出することができた。 		
備考	<p>レーザー <u>窒素レーザー</u> 出力 <u>4 mJ</u> パルス幅 <u> </u> パルス頻度 <u> </u> PPS</p>		

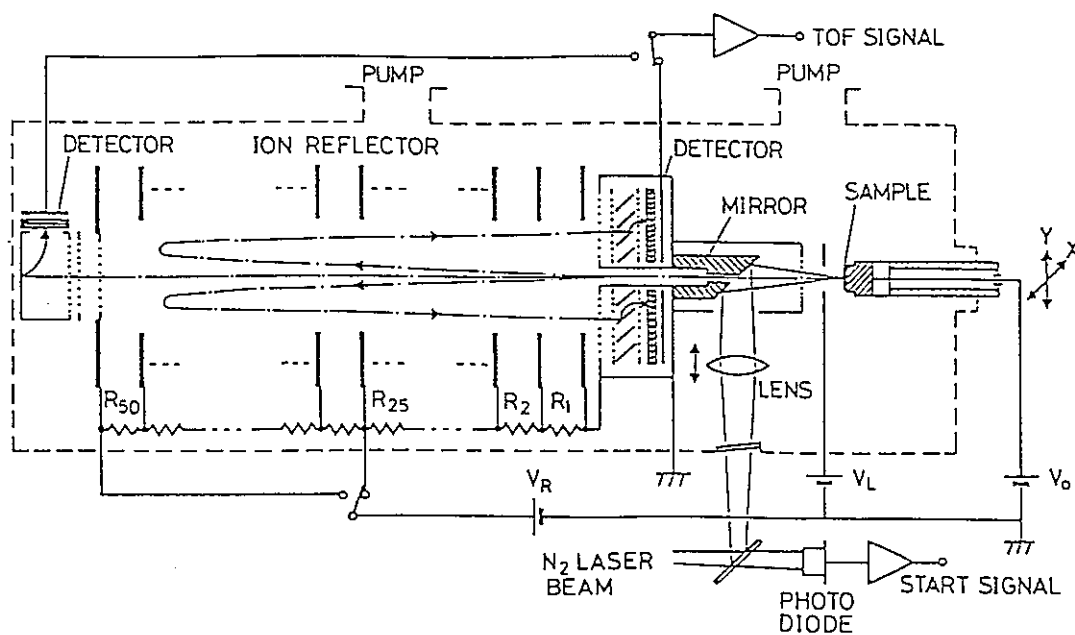


Fig. 1 Structure of laser desorption TOF mass spectrometer.

文献名	Inductively coupled plasma-emission spectrometry using direct vaporization of metal samples with a low-energy laser		
著者名	H. Kawaguti, Jinrui XU T. Tanaka, A. Mizuike	出典雑誌名	Bunseki Kagaku vol. 31 pp. E185-191, 1982
内容	<p>レーザを用いた固体試料の分析には、高出力のエネルギーを使用し生成するプラズマを発光源とする方法と、小出力のエネルギーでエアロゾルを生成させ、ICP等の分析機器に導入する方法がある。近年、高性能ICPの出現により微量のサンプリングで測定ができるようになった。今回、YAGレーザ（Fモード）とICP-AESを組み合わせた装置の開発を行った。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・試料セルはXYZ微調整機能を有し、TVモニターで覗きながら焦点距離を調節した。（図1） ・試料セルの上部面ガラスは、エアロゾルの付着等の汚れにより2000Pules ごとに取り替えた。 ・レーザ照射によって気化した量を求めるため、照射前後（各パルスとも新しい部分を使用）の重量測定を行った。その結果を表2に示したが、各金属試料により、大きく異なることがわかった。〔Ca, Pb が多量に気化しているのに対し、Cu, Au, Agはほとんど気化しない〕 なお、生成したクレータの大きさは50~200 μm であった。 ・気化するエアロゾル量は試料の成分のわずかな変化によっても大きく変動する。特にCu合金の場合、大きなマトリックス効果が見られた。（表3） ・搬送チューブのサイズは発光強度及び再現性に大きく影響するため、その検討を行った。銅製及びPVCのチューブとを比較したが、両者に明確な相違は見られなかった。従って、ここではPVCチューブを用いることとした。また、図2, 3に搬送チューブの長さ及び径による発光強度（反応曲線、ピーク）の変化を示した。 ・図4に各チューブ長さ、径による測定値の変動係数を示したが、長さ140cm, 内径 3mm ϕ の時が最も良好な結果を得た。 ・図5に70mJで10パルス照射した時の発光強度を示す。各元素により、発光強度の減衰時間が異なるのは、気化の過程が異なるためと考えられる。 ・表4にシングルパルス及びマルチパルスを使用して測定した値の変動係数を示した。両者に明確な相違は見られなかった。また、シングルパルスの場合、面積処理をした方が若干良い値が得られた。なお、各元素の検出限界は以下の通り。 シングルパルス [Cr:0.017% Mn:0.074% Ni:0.025%] マルチパルス [Cr:0.004% Mn:0.047% Ni:0.004%] 		
備考	<p>レーザ <u>YAGレーザ</u> 出力 <u>0.1 J</u> パルス幅 <u>100 μm</u> パルス頻度 <u>10 PPS</u></p> <p>冷却ガス <u>10 l/min</u> キャリアガス <u>0.8 l/min</u> プラズマガス <u>1.2 l/min</u></p> <p>ICP パワー <u>1.2kW</u> 測光高さ <u> mm</u> 搬送チューブ <u>2mm ϕ (PVC)</u> 長さ <u>140 cm</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・照射セルは非常に小さい（8mm ϕ の円筒形）ので、試料交換時の大気の影響によるプラズマ消灯現象は生じなかった。 		

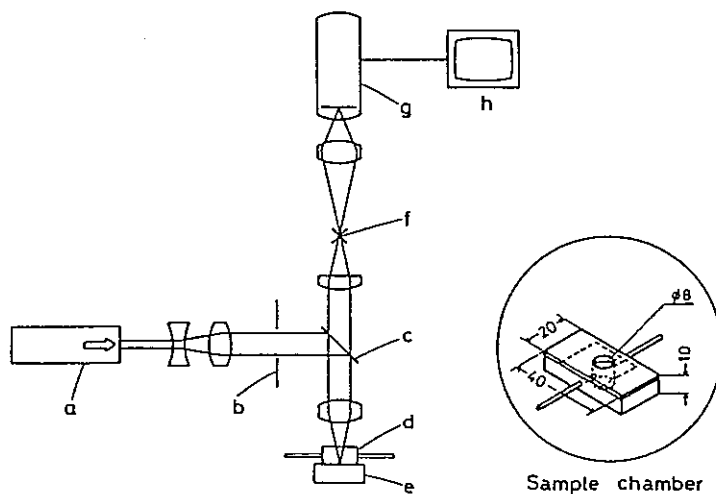


Fig. 1 Schematic diagram of laser optics.

a: Nd:YAG laser, b: diaphragm, c: dichroic mirror, d: sample chamber, e: sample, f: cross-mark plate, g: TV camera, h: TV monitor.

Table 1. Experimental facilities and operating conditions.

ICP generator	Shimadzu ICPS-2H, 27.12 MHz, Power 1.2 kW
Argon gas flows	Plasma 10, Auxiliary 1.2, Carrier 0.8 l min ⁻¹
Spectrometer	Shimadzu GE-100, 0.83 nm mm ⁻¹ , Slitwidth: entrance 20 μm, exit 40 μm, 3-channel detector
Wavelength, nm	Cu II 224.70, Cr II 205.55, Mn II 257.61 Ni II 221.65
Detector electronics	Laboratory-made 3-channel peak detector/integrator ⁶⁾ Pre-integration time 0.3 s, Integration time: 1.5 s at single-pulse, 6.0 s at 10 pps (pulse per second)
Laser generator	NEC Nd:YAG laser, SL129A, Wavelength 1.06 μm, Energy 100 mJ at single-pulse, 70 mJ at 10 pps, Pulse duration ca. 100 μs
Laser optics	NEC SL120, Focal length of objective lens 20 mm, Image magnification ca. 100 on TV screen

Table 2. Vaporized amounts of metals and alloys.

Metal	Weight loss/pulse (μg)		Metal	Weight loss/pulse (μg)	
	0.1 J	1.0 J ⁸⁾		0.1 J	1.0 J ⁸⁾
Aluminum	0.07	48.3	Silver	<0.01	
Cadmium	39.0		Tantalum	0.15	
Chromium	1.84	44.1	Tin	24.8	1020
Copper	0.03	1.36	Titanium	3.54	
Gold	<0.01	80.1	Tungsten	0.49	38.2
Lead	131	1350	Zinc	9.65	281
Manganese	11.8	77.0	Brass	0.38	
Molybdenum	0.40		Stainless		
Nickel	0.22	67.2	steel(304)	2.90	
Platinum	0.20				

注) 1 J の値は R. Ishida : J. Spectroscop. Japan, 21, 16(1972) から引用した値
 …同じ傾向を示している。

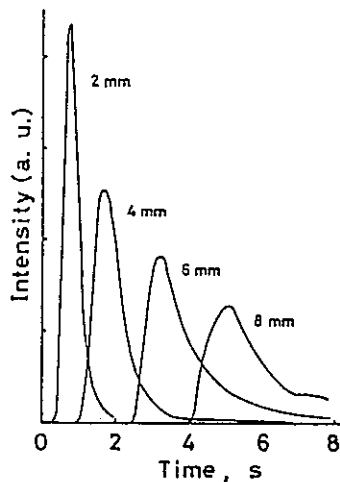


Fig. 2 Response of Ni II 221.65 nm as a function of time for various tube diameters. Tube length 170 cm.

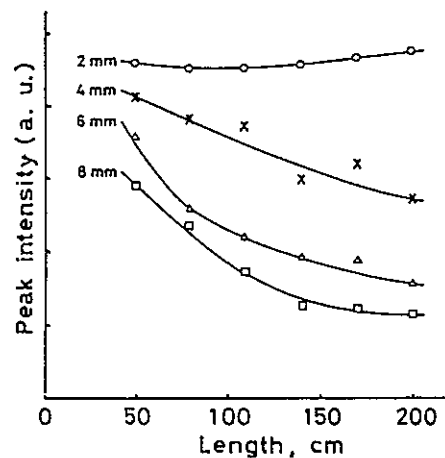


Fig. 3 Relations between peak intensities and the tube diameter and length.

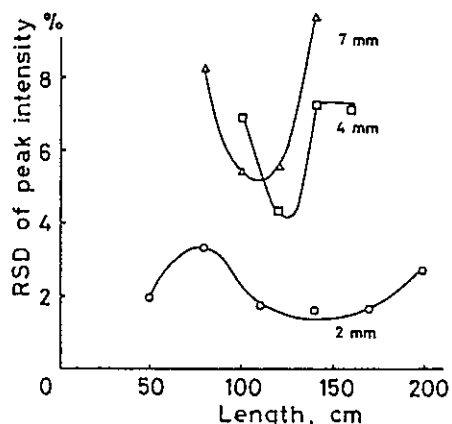


Fig. 4 Relations between relative standard deviations of peak intensities and the tube diameter and length.

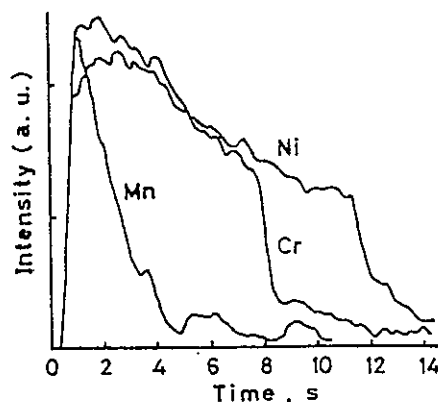


Fig. 5 Spectral responses as a function of time for the multi-pulse mode.

Table 3. Vaporized amounts of some copper alloys and intensities of Cu II 224.7 nm line

Sample No.	Composition (%)				Weight loss /pulse (µg)	Intensity Cu 224.7nm
	Cu	Zn	Pb	Sn		
CS-1	95.0	-	-	5.0	0.07	0.40
CS-2	89.0	-	-	11.0	0.15	0.84
CS-3	84.3	-	-	15.7	0.28	1.47
CS-4	78.4	-	-	21.6	0.65	1.51
CZ-3	63.5	33.2	3.3	-	3.79	2.11
CZ-5	58.9	37.7	3.4	-	4.04	2.17
CZ-7	56.6	40.4	3.0	-	5.53	2.23
CZ-15	47.1	50.4	2.5	-	4.39	2.16
CZ-17	52.3	44.9	2.8	-	2.74	2.06
ZB-1	85.6	10.5	3.9	-	0.19	0.28
303	76.0	21.0	3.0	-	1.37	0.96

Table 4. Relative standard deviations of intensities

Element	Content (%)	RSD (%, n=10)		
		Single-pulse		Multi-pulse
		Peak	Integrated	
Cr	0.36	6.9	6.0	1.7
Mn	1.07	3.4	2.3	5.9
Ni	0.19	2.2	1.8	2.6

面積処理を行った場合が若干良好

文献名	laser solid sampling for inductively coupled plasma- mass spectrometry		
著者名	E. R. Denoyer, K. J. Fredeen, J. W. Hager	出典雑誌名	Anal. Chem. 1991, vol63, pp445A ~457A
内容	<p>高出力のレーザーを用い固体を気化させ、質量分析を行う方法が検討されてきた。近年、ICPが開発され、これを連結させることで、サンプリング過程とイオン化過程を分けることができるようになった。このことによって、感度及び精度を著しく向上させることができた。また、大気圧状態で分析できるようになった。(真空の必要なし)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・搬送効率は、100%ではなく、照射セルや搬送チューブに付着する。しかし、このことによってメモリー効果が引き起こされることはなかった。 ・パルスモード及び反復率は信号強度や信号パターンにも影響するだけでなく、生成するクレータの大きさや形にも影響する。Fモードのシングルパルスは深くかつ狭い傾向を示すが、Qスイッチモードでは、より大きく、かつ浅い形状をしている。(図2参照) これは、Qスイッチモードにおいて、レーザーエネルギーは固体表面のレーザー誘導プラズマ生成に費やされ、このプラズマエネルギーが固体に与えられる。従って、この二次的なエネルギーで生成するクレータの大きさはレーザービームの焦点よりも大きくなる。逆にFモードではほとんどプラズマは発生しない。 ・もう一つの両モードの重要な相違点は、固体試料の気化効率である。Fモードでの気化効率は各成分元素の気化温度に大きく依存する。従って、FモードではQスイッチモードに比べて、選択的な気化を生じやすい。現在、ほとんどのLA-ICP-MS分析には、Qスイッチモードが使用されている。 ・レーザー出力(10~500mJ)による信号強度の変動を調査した結果、図3に示すように、信号強度はレーザー出力に依存するものの、200mJ以上になると収束してくることが分かった。原因としては、強いレーザーエネルギーで生成する微粒子は粒径が大きくなり、搬送の途中で付着等を起こすためと考えられる。 ・レーザー出力は、クレータの大きさにも影響する。図4にFモード条件でのクレータ径と信号強度を示したが、径の3乗に比例している。 ・表1に一般的な固体分析法との比較検討を行った。LA-ICP-MSは、シングルパルスを用いれば、局所分析に分類されるが、試料を動かしながらマルチパルスを用いれば、全体分析も行うことができる。他の局所分析では、試料を真空状態に保たなければならないのに対し、LA法では、大気圧状態で測定できること及び非電導性物質にも適用できる利点を有する。 		
備考	<p>レーザー YAGレーザー 出力 200 mJ パルス幅 _____ パルス頻度 10~20 PPS</p> <p>冷却ガス _____ l/min キャリアガス _____ l/min プラズマガス _____ l/min</p> <p>ICPパワー _____ 測光高さ _____ mm 搬送チューブ φ _____ 長さ _____ cm</p> <ul style="list-style-type: none"> ・試料固定台はXYZの三次元調整が可能であり、リモートコントロールで焦点距離を合わせることができる。また、照射窓は洗浄のために取り外せる構造である。 ・図1にLA-ICP-MSの概略図を示す。レーザービームは、レンズを用いて固体表面にフォーカスされる。また、ビデオカメラを設置して、照射状態をリアルタイムに観察できる。 		

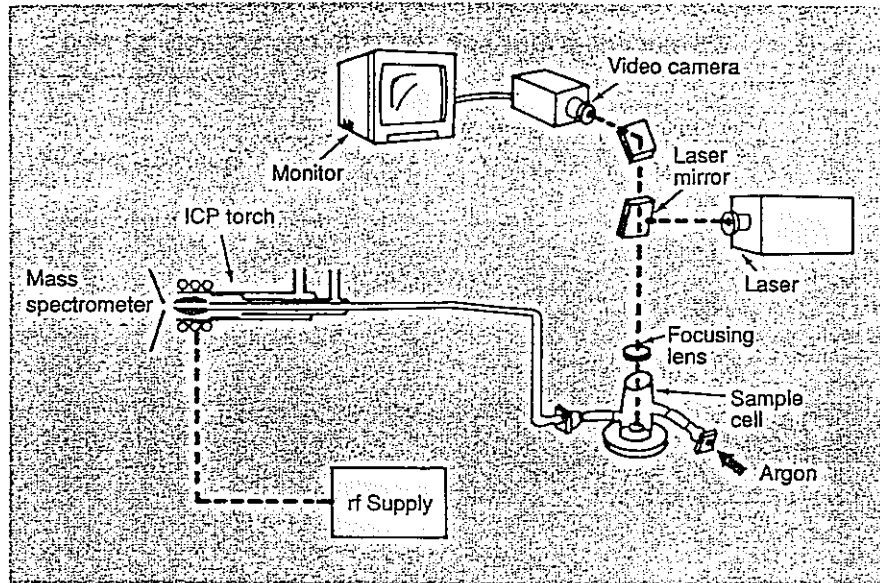


Figure 1. Schematic of instrumentation used in laser sampling for ICPMS.

Table 1. Comparison of solids analysis techniques^a

Technique	Excitation and/or sampling species	Measured species	Detection limit (µg/g)	Some key attributes commonly considered	
				Strengths	Limitations
Probing techniques					
LS-ICPMS	Photons	Ions	0.005-0.5	High sensitivity Semiquantitative screening Isotopic information	Moderate mapping/profiling Not fully characterized
EPMA	Electrons	X-rays	10-300	High spatial resolution Excellent imaging Excellent mapping	Moderate sensitivity Sample charging Sample in vacuum
SIMS	Ions	Ions	0.001-1000	High sensitivity Surface information Depth profiling	Variable sensitivity Sample charging Sample in vacuum
Auger electron spectroscopy	Electrons	Auger electrons	1000-10,000	Surface information Depth profiling Excellent mapping Good imaging Chemical speciation	Poor sensitivity Sample charging Sample in vacuum
LAMMA	Photons	Ions	0.2-20	Inorganic and organic information	Poor reproducibility
Bulk techniques					
XRF	X-rays	X-rays	0.1-100	Excellent precision Well characterized	Moderate sensitivity Poor lateral resolution
ESCA	X-rays	Photo-electrons	1000-10,000	Chemical information Surface information	Poor sensitivity Sample in vacuum
GDMS	Plasma	Ions	0.005-0.1	High sensitivity High precision	Conductive samples Complex spectra
Arc/Spark OES	Plasma	Photons	1-100	Qualitative screening	Quantification Complex spectra Conductive samples
SSMS	Spark	Ions	0.001-0.1	High sensitivity	Complex spectra Conductive samples

^a EPMA: electron probe microanalysis, SIMS: secondary ion mass spectrometry, LAMMA: laser microprobe mass spectrometry, XRF: X-ray fluorescence, ESCA: electron spectroscopy for chemical analysis, GDMS: glow discharge mass spectrometry, OES: optical emission spectroscopy, SSMS: spark source mass spectrometry.

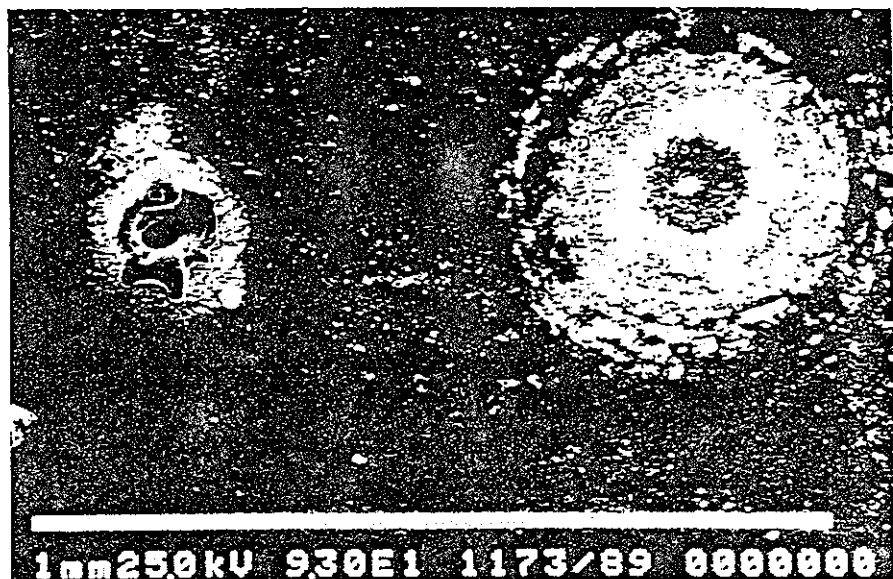


Figure 2. Photomicrographs of laser-induced craters for (left) free-running and (right) Q-switched laser pulses (Nd:YAG laser, 1064 nm).

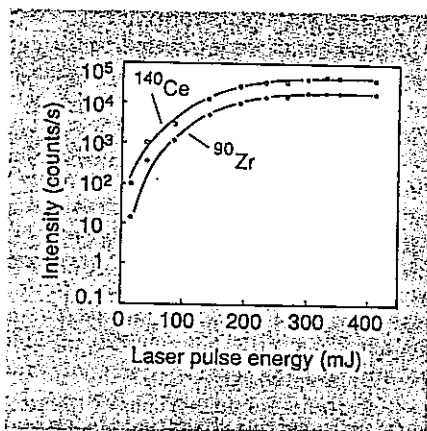


Figure 3. Dependence of LS-ICPMS signal of Ce and Zr in steel on laser energy (Nd:YAG laser, 1064 nm).

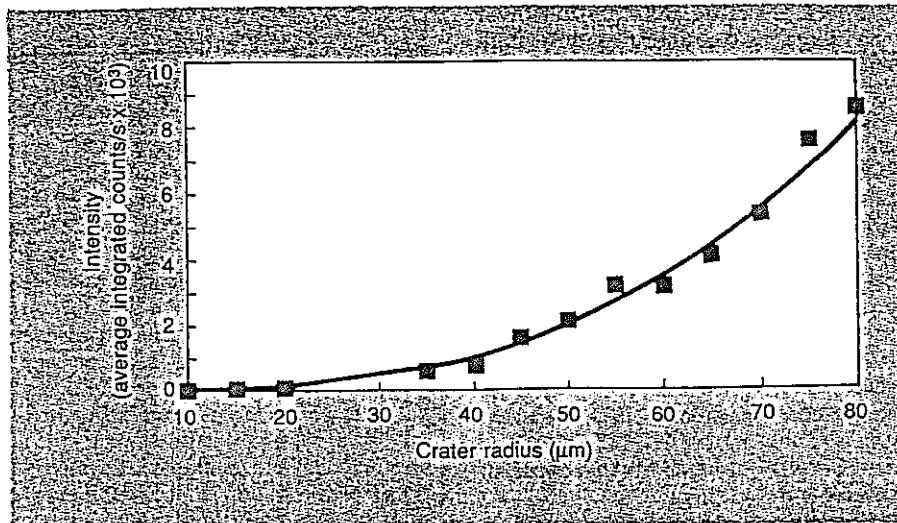


Figure 4. Dependence of ICPMS ion signal on laser crater radius (Co in NIST SRM 661 AISI 4340 steel; Nd:YAG laser, 1064 nm, free-running pulse mode).

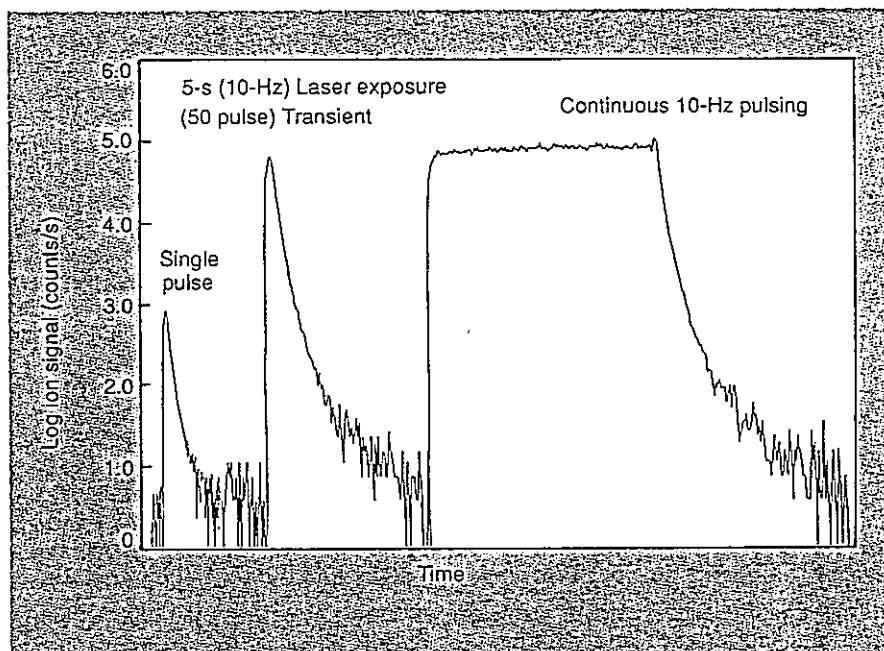


Figure 5. Comparison of signal profiles for various pulsing strategies for LS-ICPMS (Nd:YAG laser, 1064 nm).

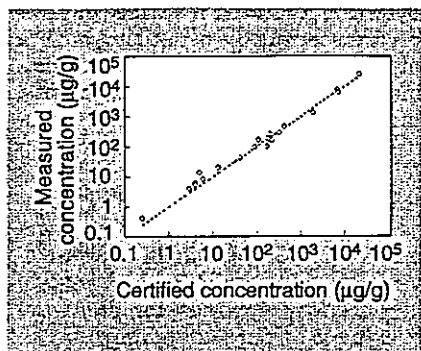


Figure 6. LS-ICPMS quantitative analysis of steel (NIST low-alloy SRM 661) using glass (NIST SRM 612) calibration standards (Nd:YAG laser, 1064 nm).

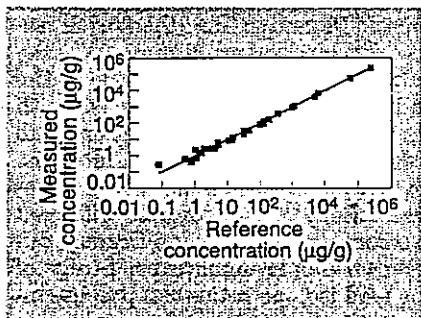


Figure 7. LS-ICPMS semiquantitative analysis of USGS GXR-6 soil reference material (Nd:YAG laser, 1064 nm).

Table III. LS-ICPMS quantitative analysis of NIST 612 glass using matrix-matched standards^a

Element	Measured (µg/g)	Certificate (µg/g)
B	25.8 ± 1.9	(32)
Co	33.8 ± 1.1	35.5 ± 1.2
Sr	74.1 ± 3.3	78.4 ± 0.2
Ce	35.4 ± 1.7	(39)
Nd	33.3 ± 1.5	(36)
Sm	35.8 ± 1.3	(39)
Eu	33.4 ± 1.4	(36)
Gd	37.0 ± 2	(39)
Dy	33.1 ± 1.2	(35)
Pb	42.8 ± 1.1	38.57 ± 0.2
Th	36.9 ± 2.1	37.79 ± 0.08
U	31.8 ± 4.1	37.38 ± 0.08

^a Values in parentheses are informational values only. Errors given for measured results are the standard deviation; errors given for certificate values are either the full range of values found or the standard deviation, whichever is larger.