



レーザーアブレーション ICP-MS による ニッケル合金の分析

はじめに

誘導結合プラズマ質量分析装置とレーザーアブレーションを組み合わせることにより、酸分解やその他のサンプル調製なしで固体サンプルの特性評価を行うことが可能です。この分析では金属合金中の微量元素濃度の特性評価に対するこの手法の適合性を評価しました。

キーワード

酸分解を行わないニッケル合金中の元素の直接分析

概要

レーザーアブレーションを接続した ICP-MS によりウェットとドライのプラズマ性能での比較

レーザーアブレーションによる金属合金の品質管理には、バルクサンプル中の平均微量元素濃度を定量するために大きなスポットサイズが必要です。この分析の目的はキャリブレーションに特に注目し、LA-ICP-MS を使用した合金中の微量元素濃度の特性評価のためのメソッドの開発を行うことです。

現時点で補完的な技術では保証できない、非常に低い検出限界を必要とする元素の分析に集中しました。Ca、Mg と同様に、As、Se、Ag、Sb、Te、Tl、Pb、Bi などの元素に特に注目しました。また、さらに元素を追加してより多くの元素を、同時に分析できることを示しました。

装置

すべての分析は、アナリティクイエナ PlasmaQuant MSと ICP-MS に接続した Teledyne CETAC LSX213 レーザーアブレーションシステムで行いました。PlasmaQuant MS ICP-MS は、レーザーで生成した粒子を完全にイオン化する、堅牢で強力なプラズマを作成する新しいソリッドステート RF ジェネレーターが装備されています。10 L/min 未満のプラズマガスフローで、安定したプラズマ条件が得られます。アルゴンガスは、レーザーアブレーションシステムで混合されていない場合、標準シースガスフローを使用してアルゴンをヘリウムキャリアガスに追加できます。

レーザーアブレーションシステムには、オープンサンプルホルダー付きの 2 ボリュームセルである HelEx アブレーションセルが搭載されています。したがって、5 ~ 6 個のサンプル、直径 3 cm の融合タブレットを一度に分析できます。分析条件を表 2 に示します。各アブレーションをプレアブレーションと組み合わせて、ポリッシュ / クリーニングし、さらに表面を研磨しました。これにより、均一なサンプルの除去と再現可能な信号が得られました。

表 1: PlasmaQuant MS 測定条件

パラメーター	設定
プラズマガス	9.0 L/min
補助ガス	1.35 L/min
ネブライザーガス	1.00 L/min
iCRCガス	H ₂
RF 出力	1.45 KW
デュエルタイム	20 ms
スキャン/ 繰り返し	10 (ピークホッピング, 1pt/peak)
繰り返し回数	4
イオン光学系	自動最適化

表 2: アブレーション条件

パラメーター	プレアブレーション	アブレーションとデータ収集
エネルギー密度	7 J/cm ² (80% Laser energy)	7 J/cm ² (80% Laser energy)
レーザー反射率	10 Hz	10 Hz
レーザー径 ϕ	180 μ m	150 μ m
照射長さ	2 mm	2 mm
照射スピード	180 μ m/sec	30 μ m/sec
He キャリアガス	0.7 L/min	0.7 L/min

サンプルと試薬

サンプル前処理

認証標準物質は、小片およびサイズの小さなブロックの形で入手できました。サンプルは小さめの溶融タブレットです。サイズの小さなサンプルは、特別な取り付け器具なしでレーザーシステムのアブレーションチャンバーに配置できます。チップは顕微鏡スライドにマウントしました。

表 3: 検量線と品質管理に使用した認証標準物質

物質名	概要	ニッケル濃度	形状
BAS 345 / 346	Nickel Alloy IN100	60%	小片とブロック
IARM 188A / 189A	High purity Nickel, low and medium levels added	99+%	小さいブロック
NIST 1249	Ni-Cr-Fe-Nb-Mo Alloy	53.29%	小さいブロック
NCS HC 11525 - 11529	Ni-Cr-Al-Mo-Nb-Ti Alloy	54%	小片

メソッド

PlasmaQuant MS は、レーザーアブレーションアプリケーションのための柔軟なサンプル導入を可能にします。レーザーアブレーションシステムから ICP-MS にサンプルを輸送するキャリアガス (通常はヘリウム) は、デフォルトのシースガスアダプターを使用してアルゴンと混合し、安定したイオン化条件を確保できます。

さらに、従来のネブライザーを使用して液体エアロゾルを追加できます。これにより、ICP のイオン化条件は液体サンプルと同様になり、さまざまな元素に対して均質化できます。さらに、多くの元素に対してさまざまな濃度の液体標準を追加できます。これは、固体サンプルのマトリックスに依存しない標準添加検量線法として使用できます。

レーザーアブレーションからの乾燥エアロゾルのイオン化、超純水のような液体エアロゾルの追加、液体検量線標準による異なる濃度レベルの標準添加の3つキャリブレーションについて実験しました。

レーザーアブレーションを使用した材料の除去は、レーザーと材料の相互作用に大きく依存します。そのためエネルギー密度やレーザーパルス周波数などのパラメーターを、慎重に最適化する必要があります。さらに、相互作用はサンプル材料自体の影響を受けます。その結果、サンプルの組成が異なると、サンプルのアブレーションと材料の除去も異なります。

異なるアブレーション条件その差を補正するためのパラメータとして、ニッケルを内部標準として使用しました。アブレーションと除去された材料の量の違いを確認し、較正標準に正規化できます。特に、サンプルの高さの違いが、レーザービームの異なる焦点/焦点外れによる、異なる焦点と信号の変化につながるため、チップのアブレーションを非常にうまく制御できます。液体エアロゾルの同時噴霧により、サンプルに依存しないキャリブレーションと、ICP-MSの安定性を制御するための外部標準の追加が可能になります。

3つの方法で検量線の作成を行いました:

1. 認証標準物質 (BAS345/346 と NIST1249)
2. 認証標準物質に同時に液体エアロゾル (H₂O)を添加
3. 多元素液体標準溶液と標準物質BAS346による標準添加(1/10/20 µm/L)

3つの異なる方法によるアンチモンの検量線の例を示します。

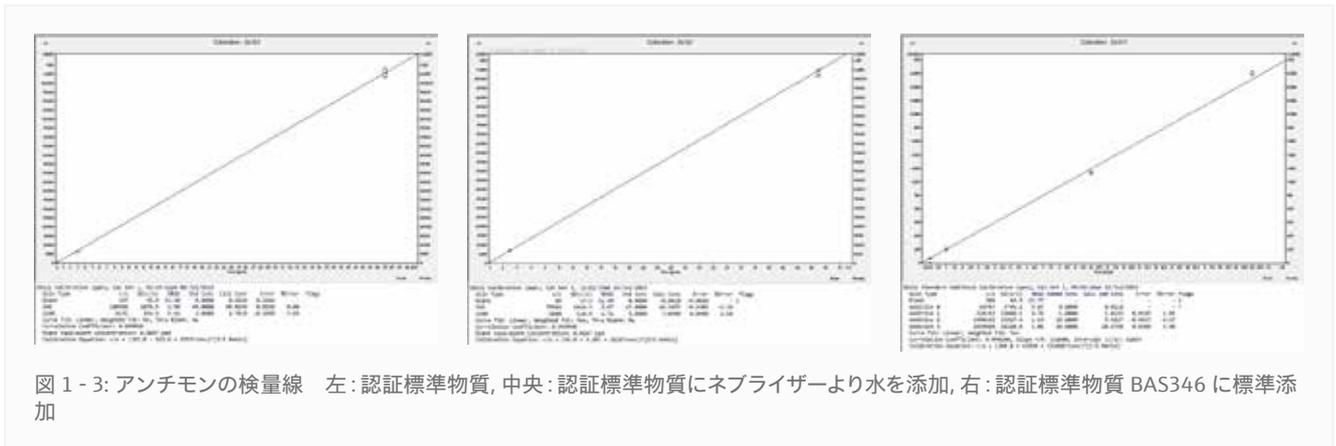


図 1 - 3: アンチモンの検量線 左: 認証標準物質, 中央: 認証標準物質にネブライザーより水を添加, 右: 認証標準物質 BAS346 に標準添加

1. レーザーアブレーションからのサンプルエアロゾルのみを使用したキャリブレーションの場合 - 安定したイオン化条を確保するために、プラズマの手前でキャリアガスのヘリウムにアルゴンを混合しました。
2. 2番目の方法 - アルゴンガスにネブライザーにより水を追加して、液体サンプルの分析と同様の条件 “ウェット” プラズマを生成しました。最近の研究発表からさまざまな元素のイオン化ゾーンが、ドライプラズマではるかに大きいことがわかっています。これは、元素がプラズマの異なる位置でイオン化されることを意味します。ネブライザーにより水を追加すると、この影響が大幅に軽減されます。さらに、このサンプル導入により、ICP-MSの安定性を制御するための外部標準の同時噴霧が可能になります。アブレーションプロセスは、メソッドの内部標準として例えばニッケルを使用して制御できます。
3. 標準物質の同時アブレーションを伴う多元素キャリブレーション標準の噴霧は、標準添加キャリブレーションとして使用できます。これにより、固体の標準物質で値が認証されていない元素の分析が可能になります。キャリブレーションは次の方法で行います:
 - I. ブランク - 水 + 1 %v/v HNO₃ アブレーションなし
 - II. 添加 0 - 水 + 1 %v/v HNO₃ と固体標準物質を同時アブレーション
 - III. 添加 1-x - 異なる濃度の多元素標準溶液を噴霧と同時に固体標準物質をアブレーション

結果と考察

エアロゾルを添加した場合と添加しない場合の固体認証標準物質による直接検量線作製と未知サンプル分析で、良好な結果が得られました。多元素標準溶液を使用した検量線はさらに検討する必要がありますが、結果は認証値とよく一致しており、認証されていない元素も定量化できました。

表 4: 20サンプル測定後の認証標準物質の結果 固体標準で検量線を作成 (方法 1)

μg/g	As	Se	Ag	Sb	Te	Tl	Pb	Bi	Ga	Sn
IARM 188A	<0.2	1.08	0.79	1.3	1.07	1.2	2.01	1.25	0.3	0.8
IARM 189A	<0.2	1.27	1.19	1.8	1.6	1.8	3.6	3.08	0.47	1.7
BAS 345	0.29	1.33	0.38	0.94	<0.1	<0.1	0.23	<0.1	-	-
BAS 346	42.8	2.6	53.1	35.1	2.61	1.8	20.2	8.5	-	-

表 4 は、固体標準物質での較正による 20 個の実のサンプル後の認証標準物質測定の結果をまとめたものです。ニッケルは、アブレーション動作の違いを修正するための内部標準として使用しました。

ほとんどの元素は、認証値の 10% 以内で良好な一致を示しています。Ag、Se、Sb のみが 10% を超える差異を示しています。特に IARM 標準物質では、認証値からの逸脱が大きくなっています。これは、マトリックスの違いによるものです。IARM 標準物質は純ニッケルで作られています。キャリブレーションは、54 ~ 60% のニッケルを含む材料で行われました。ここでは、内部標準としてニッケルを使用した補正は限定的でした。

表 5: 3シリーズのCRM分析結果 固体にネプライザーで水を添加した検量線 (方法 2)

μg/g	As	Se	Ag	Sb	Te	Tl	Pb	Bi
IARM 188A	<0.1	<0.5	0.8 ± 0.36	0.7 ± 0.07	0.2 ± 0.1	0.5 ± 0.09	1.6 ± 0.09	0.3 ± 0.02
IARM 189A	<0.1	<0.5	2.0 ± 0.64	2.3 ± 0.26	0.9 ± 0.53	1.5 ± 0.53	2.3 ± 0.7	0.9 ± 0.16
BAS 345	3.5 ± 0.18	3.4 ± 0.45	0.2 ± 0.03	2.3 ± 0.53	0.2 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.3 ± 0.02	< 0.1
BAS 346	52.3 ± 2.66	13.2 ± 2.1	37.3 ± 1.69	52.6 ± 1.14	14.1 ± 0.73	1.8 ± 0.7	26.6 ± 3.53	11.9 ± 0.78
NIST 1249	15.5 ± 0.22	0.4 ± 0.1	0.2 ± 0.02	3.3 ± 0.18	0.2 ± 0.04	<0.1	0.2 ± 0.01	<0.1

μg/g	Ga	Sn
IARM 188A	<0.1	0.6 ± 0.29
IARM 189A	<0.1	1.4 ± 0.52
BAS 345	7.8 ± 0.44	6.1 ± 1.23
BAS 346	53.2 ± 1.75	95.2 ± 3.43
NIST 1249	23.9 ± 0.45	26.7 ± 0.4

固体標準物質と同時に水を噴霧した検量線の作成後、3種類の認証標準物質を3回分析しました。結果を表5にまとめます。IARM標準物質は、認定値よりも40%低い定量結果を示しています。BAS 345/346とNIST1249は、認定範囲の10%以内で良好な一致を示しています。

サンプルの2番目のセットとして、NCS CRMを3回分析しました。表6の結果は、認証値によく一致していることを示しています。標準偏差は通常、認定された範囲を反映しています。同じサンプルの異なるチップ間での濃度の偏りは、特にセレンとアンチモンで見つかりました。

表 6: NCSの認証標準物質の結果,3シリーズ測定の平均値, 固体にネブライザーで水を添加した検量線 (方法 2)

µg/g	As	Se	Ag	Sb	Te	Tl	Pb	Bi
NCS HC 11525	6.4 ± 0.4	18.9 ± 4.9	0.7 ± 0.1	1.2 ± 0.03	21.5 ± 0.4	<0.1	4.9 ± 0.5	0.1 ± 0.02
NCS HC 11526	14.9 ± 1.3	21.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1	3.4 ± 0.4	30.9 ± 5.7	0.15 ± 0.02	6.7 ± 1.0	0.2 ± 0.01
NCS HC 11527	96.2 ± 2.5	6.0 ± 2.3	2.4 ± 0.2	15.1 ± 3.3	5.8 ± 1.2	4.3 ± 0.3	7.1 ± 1.6	1.1 ± 0.4
NCS HC 11528	43.5 ± 3.4	3.5 ± 1.1	3.8 ± 0.5	44.2 ± 10.7	2.3 ± 0.6	4.6 ± 0.8	12.4 ± 2.7	1.6 ± 0.4
NCS HC 11529	27.7 ± 2.1	2.9 ± 0.8	5.2 ± 0.4	32.8 ± 4.7	1.6 ± 0.2	1.4 ± 0.4	21.9 ± 6.7	1.6 ± 0.5

µg/g	Ga	Sn
NCS HC 11525	33.6 ± 2.4	4.4 ± 1.0
NCS HC 11526	36.6 ± 0.7	9.5 ± 0.9
NCS HC 11527	40.0 ± 1.5	18.6 ± 3.3
NCS HC 11528	57.6 ± 1.6	39.7 ± 9.7
NCS HC 11529	55.5 ± 1.0	42.4 ± 5.0

3番目の検量線作成方法として、液体標準噴霧と同時に固体標準をアブレーションしました。応答係数を計算して、液体キャリブレーションを固体標準物質に正規化しました。合金では、安定した一定のプラズマ性能を確保するために水を追加しました。

25のサンプル分析後のCRMの結果を表7にまとめます。液体キャリブレーションは柔軟性が高く、CRMで認証された元素に制限されないため、インジウム、ハフニウム、ウランなどの元素を追加測定できます。

表 7: 認証標準物質の測定値 固体に標準添加した検量線 (方法 3)

µg/g	As	Se	Ag	Sb	Te	Tl	Pb	Bi
BAS 346	46.2 ± 1.4	10.3 ± 0.8	31.5 ± 1	46.8 ± 0.7	11.2 ± 0.8	2.2 ± 0.18	23.3 ± 1	9.9 ± 1
NIST 1249	10.4 ± 0.3	< 0.5	3.6 ± 0.2	2.5 ± 0.3	<0.1	0.24 ± 0.03	0.3 ± 0.1	0.12 ± 0.01

µg/g	Ga	Sn	Mg	Zn	In	Hf	U
BAS 346	48.3 ± 0.4	93.4 ± 0.3	139 ± 6	26 ± 1	18 ± 0.2	1.9 ± 0.1	0.24 ± 0.01
NIST 1249	22 ± 0.2	25.8 ± 1	15 ± 2	3.9 ± 0.7	<0.1	0.59 ± 0.1	<0.1

認証値のある元素の結果は、認証範囲とよく一致しています。インジウムとウランの結果は定量範囲にあり、ハフニウムの濃度は µg/kg (ppb) の範囲です。

シーケンスの最後での参照物質の分析は、サンプルの置換とその後の排気、ヘリウムによるサンプルチャンバーの調整が、質量分析計の安定性に影響を及ぼさなかったことを示しています。これは、ICP-MSの長期安定性がさらに向上します。多くのサンプルは、不均一な元素分布による結果の誤差を避けるために、サンプルの異なる位置で複数回分析しました。結果は、実際のサンプルと参照物質が非常に均質であることを示しています。

結論

ICP-MS へのレーザーアブレーションの結合は、合金中の微量元素汚染の特性評価のための感度が高く時間を節約するアプローチです。

高感度で柔軟なイオン光学システムにより、このアプリケーションに対して PlasmaQuant MS は最適な設定が可能になりました。最適な分析方法作成のために、さまざまなキャリブレーションの評価を行いました。評価した 3 つの方法は、すべて認証標準物質の認定値と一致し、良好なパフォーマンスと正しい結果をもたらしました。さらに、正しい結果を得るためには、マトリックスマッチングのキャリブレーションが重要であることを示しました。検量線用標準とサンプルには、53 ~ 60%のニッケルが含まれていました。99%のニッケルを含む認証標準物質 (IARM188A、189A) は、定量結果に系統的差異を示しました。

数時間のサンプル分析後の CRM の優れた回収率は、PlasmaQuant MS の卓越したプラズマのロバスト性と安定した性能を強調しています。

実験は、より多くの元素と異なる濃度範囲を含む参照物質の必要性を示しています。これにより、データ品質とメソッドの検証がさらに向上します。

この資料に記載している内容は、発行時点の内容であり、情報は変更される場合があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書に優先する場合があります。