

# レーザーアブレーションで生成されるエアロゾル中の 微量元素分析におけるフィルター捕集法の評価

## Evaluation of a filter sampling method for trace element analysis in aerosol produced by Laser Ablation

応用化学専攻 上曾山 毅  
KAMISOYAMA Takeshi

### 1. 緒言

レーザーアブレーション法 (Laser Ablation, LA) と誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICPMS) を組み合わせた LA-ICPMS は、固体試料中の元素を迅速かつ高感度に分析することが可能である<sup>1)</sup>。一方、この手法は元素分別効果により、固体標準物質の実験値と認証値が一致しない場合があり、定量性に欠ける<sup>2)</sup>。この元素分別効果は、LA によって生成した試料エアロゾルの粒径が主な原因であることが知られており<sup>3)</sup>、LA エアロゾルを溶液化することで元素分別効果の低減が期待される。そこで、ガラス標準物質 NIST 610 に LA を行ない、生成したエアロゾルをフィルターに捕集し、酸分解した溶液を ICPMS で定量するフィルター捕集法を考案した。また、LA-ガス交換器 (Gas Exchange Device, GED)-ICPMS により、GED でガス成分を Ar に置換することで、フィルターに捕集できなかった元素の形態を分析した。本研究では、フィルター捕集法の定量性の評価およびフィルター通過画分の形態を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験

NIST 610 を超純水 1130  $\mu\text{L}$  中に浸漬後、水を通してレーザーを照射し、生成した LA エアロゾルを超純水中に捕集した。レーザー照度 4, 6, 8, 10, 12  $\text{J cm}^{-2}$  で生成した各 LA エアロゾルの粒径分布を動的光散乱法 (Dynamic Light Scattering, DLS) で計測した。

He ガス中で NIST 610 に LA を行ない、生成したエアロゾルを孔径 0.1  $\mu\text{m}$ 、厚さ 90  $\mu\text{m}$  の PTFE 製フィルターまたは孔径 0.5  $\mu\text{m}$ 、120  $\mu\text{m}$  のサポート PTFE 製フィルターに捕集した。捕集後のフィルターを PFA バイアルに入れ、70%  $\text{HNO}_3$  0.6 mL, 50%  $\text{HF}$  0.3 mL を加え密封し、180°C のホットプレート上で 1 時間酸分解した。蓋を開放し、180°C でさらに 30 分加熱して、 $\text{HF}$  の除去を行なった。放冷後、内標準元素 Rh を添加し、2%  $\text{HNO}_3$

で 5 g に定容した溶液を ICPMS で定量した。また、この酸分解手法の妥当性を確認するため、NIST 610 粉末 2 mg を同様の手順でバルク酸分解し ICPMS で定量した。

LA エアロゾルを厚さ 90  $\mu\text{m}$  または 120  $\mu\text{m}$  のフィルターを通し、ガス成分を GED で Ar ガスに置換し ICPMS で分析した。この際、without GED または with GED で分析を行ない、金属標準ガス ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ) により ICPMS の感度を補正した。

### 3. 結果及び考察

#### 3-1. レーザー照度の最適化

各レーザー照度における LA エアロゾルの粒径分布を図 2 に示す。図 2 より 12  $\text{J cm}^{-2}$  および 10  $\text{J cm}^{-2}$  では、粒径 100 nm 付近および 1  $\mu\text{m}$  超の LA エアロゾルが生成されるが、8  $\text{J cm}^{-2}$  以下では 100 nm 付近の LA エアロゾルのみが生成された。本実験では、粒径が小さな粒子のみが生成し、アブレート量が多い 8  $\text{J cm}^{-2}$  のレーザー照度でフィルター捕集法を行なうこととした。

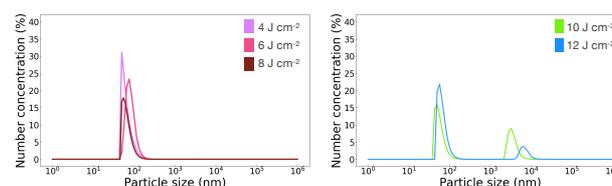


図 2 LA エアロゾルの粒径分布

#### 3-2. フィルター捕集法による定量分析

NIST 610 の認証値、フィルター捕集法およびバルク酸分解法による定量結果を表 1 に示す。表 1 よりフィルター捕集法において、As, Cd, Sb 以外の元素は認証値と不確かさの範囲内で一致しているため、フィルターに捕集できることおよび定量可能であることが明らかとなった。一方、As, Cd, Sb の回収率はそれぞれ約 50%, 70–90%, 80–90%であった。しかしバルク酸分解法において、全元素の回収率が約 100%であったため、これらの元素

が酸分解の過程で損失したのではなく、フィルターを通過したことが明らかとなった。また厚さ 90  $\mu\text{m}$  に比べ 120  $\mu\text{m}$  のフィルターを用いると Cd, Sb の回収率が向上したことから、厚さ 90  $\mu\text{m}$  のフィルターでは捕集できなかった LA エアロゾルが、厚さ 120  $\mu\text{m}$  のフィルターで捕集できることが示唆された。

表 1 NIST 610 の認証値、フィルター捕集法およびバルク酸分解法による定量結果

Element	NIST 610		90 $\mu\text{m}$ filter		120 $\mu\text{m}$ filter		Bulk digestion	
	Certified value (ppm)	Found (ppm)	Recovery (%)	Found (ppm)	Recovery (%)	Found (ppm)	Recovery (%)	
Li	488	482 $\pm$ 8	99	507 $\pm$ 44	104	479 $\pm$ 5	98	
Cr	415 $\pm$ 29	418 $\pm$ 10	101	456 $\pm$ 11	110	454 $\pm$ 1	109	
Mn	457 $\pm$ 55	484 $\pm$ 2	106	507 $\pm$ 31	111	490 $\pm$ 2	107	
Fe	458 $\pm$ 9	430 $\pm$ 49	94	441 $\pm$ 65	96	498 $\pm$ 5	109	
Ni	458.7 $\pm$ 4	443.2 $\pm$ 23	97	522.2 $\pm$ 63	114	497.5 $\pm$ 14	108	
Cu	444 $\pm$ 4	440 $\pm$ 14	99	495 $\pm$ 47	111	477 $\pm$ 2	107	
As	340 $\pm$ 20	184 $\pm$ 6	54	168 $\pm$ 50	49	360 $\pm$ 2	106	
Rb	425.7 $\pm$ 0.8	445.1 $\pm$ 3.2	105	477.8 $\pm$ 55.9	112	448.8 $\pm$ 1.4	105	
Sr	515.5 $\pm$ 0.5	552.8 $\pm$ 5.9	107	544.2 $\pm$ 4.1	106	549.7 $\pm$ 1.4	107	
Cd	244 $\pm$ 22	178 $\pm$ 7	73	212 $\pm$ 35	87	303 $\pm$ 2	124	
Sb	415.3 $\pm$ 3.7	333.2 $\pm$ 7.9	80	370.8 $\pm$ 43.0	89	458 $\pm$ 2	110	
Ba	453 $\pm$ 37	478 $\pm$ 6	105	486 $\pm$ 20	107	476 $\pm$ 3	105	
Tl	62 $\pm$ 3	58 $\pm$ 1	93	58 $\pm$ 8	94	60 $\pm$ 0	97	
Pb	426 $\pm$ 1	391 $\pm$ 8	92	398 $\pm$ 22	93	446 $\pm$ 2	105	

### 3-3. フィルター通過画分の形態分析

without GED 時および with GED 時の Na, Al, Ca の信号強度を図 3, 4 に示す。図 3, 4 より、Sample と Blank の信号強度が一致しているため、Na, Al, Ca はフィルターを通過していないことが明らかとなった。

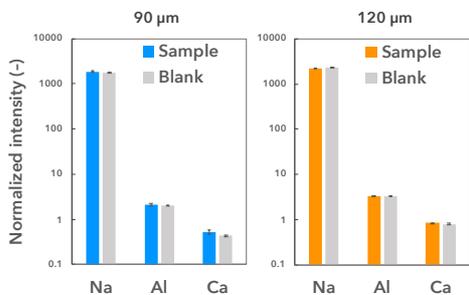


図 3 without GED 時の Na, Al, Ca の信号強度

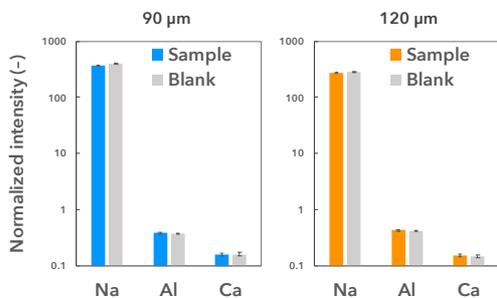


図 4 with GED 時の Na, Al, Ca の信号強度

Without GED 時および with GED 時の As, Cd, Sb の Blank を差し引いた信号強度を図 5 に示す。without GED 時では、フィルターを通過した LA エ

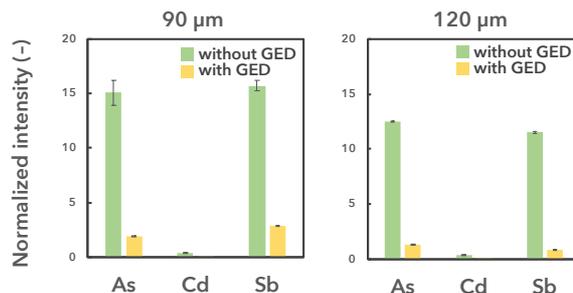


図 5 without GED および with GED 時の As, Cd, Sb の Blank を差し引いた信号強度

アロゾルのうち粒子成分とガス成分が検出され、with GED 時では、粒子成分のみが検出される。厚さ 90  $\mu\text{m}$ , 120  $\mu\text{m}$  両方のフィルターにおいて、without GED 時と比較して with GED 時に有意に低い信号強度が得られた。このことから、As, Cd, Sb は粒子とガス両方の形態でフィルターを通過していることが示唆された。また、フィルター通過画分中の各元素のガス形態の割合を算出した。厚さ 90  $\mu\text{m}$  のフィルターにおいて、As, Cd, Sb のフィルター通過画分はそれぞれ 87%, 98.7%, 82% がガス形態であり、厚さ 120  $\mu\text{m}$  のフィルターにおいては、90%, 99.1%, 93% がガス形態であることが示唆された。このことから、フィルターを通過した As, Cd, Sb は主にガス形態であると考えられる。また、フィルターを通過した粒子形態の As, Cd, Sb は単一粒子、もしくはフィルターを通過した微細 SiO<sub>2</sub> 表面に吸着した形態であると考えられる。

## 4. 結論

8 Jcm<sup>-2</sup> 以下のレーザー照度で LA を行なうことで、粒径 100 nm 付近の小さな LA エアロゾルを生成することができた。As, Cd, Sb 以外の元素はフィルター捕集法により定量可能であった。また、フィルター通過画分中の As, Cd, Sb は主にガス形態であることが明らかとなり、粒子形態の As, Cd, Sb は単一粒子、もしくはフィルターを通過した微細 SiO<sub>2</sub> 表面に吸着した形態であると考えられる。

## 引用文献

- (1) Russo, E. R. et al. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 6162–6177.
- (2) Guilong, M.; Günther, D. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 831–837.
- (3) Machida, R. et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, *30*, 2412–2419.

## 対外発表

上曾山毅, 池田智洋, 古田直紀: 日本分析化学会第 68 年会, 2019, 千葉, 口頭発表.