

レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析 (LA-ICP-MS) 法によるガラスビード試料の定量分析*

新藤 智子* 杉内 由佳*
嶋田 有里奈* 福岡 孝昭*

キーワード：レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析、岩石試料、ガラスビード、定量分析

1. はじめに

誘導結合プラズマ質量分析 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : ICP-MS) 法は微量・超微量元素の高感度で多元素同時定量分析が可能な分析法である。試料を大気圧下でプラズマに通してイオン化し、そのイオンを質量と電荷の比により選別してイオン一つ一つを検出する。今日まで液体・固体・気体試料の導入法が開発され、様々な分野において ICP-MS 法は活用されている (例えば地球化学の分野で、Perkins et al. 1993, 矢嶋・藤巻2002)。最近では固体試料を直接局所的に分析できるレーザーアブレーション (Laser Ablation : LA) 法において、レーザーの発信パルスをフェムト (10^{-15}) 秒にしたものが登場し、それまで困難であった金属の局所分析が可能になりつつある (平田2006)。ICP-MS の質量分離部の形式として一般的なのは四重極型であるが、それより高分解能な電場と磁場を利用した二重収束型質量分析計は同位体の分析が可能である。これに多重検出器 (Multiple collector) を組み合わせることで、複数の元素の同位体を同時に測定することも可能になっている (平田1997、Ohno et al.2004、大野・平田2004)。

立正大学には質量分離部が四重極型の ICP-MS 装置 (SII 社製、SPQ9000) と、固体試料の分析が可能な LA 装置 (CETAC 社製の Nd-YAG レーザー (波長266nm) 装置 LSX-200) が備わっている。LA 法を用いた分析の利点は、前処理が比較的簡便、局所分析が可能、溶液試料分析において生じる溶媒による目的元素への干渉が少ない (酸化イオンが発生しにくい) などが上げられる。これまで LA-ICP-MS を分析手法として河川堆積物、岩石、火山灰、黒曜石、土器を試料とした研究が行われてきた。LA-ICP-MS 法は先に述べたように微量元素分

析において非常に高感度で高精度の分析が可能な分析法であるが、データを取るまでには装置の十分な理解と、まめな日々のメンテナンス、細かい装置の調整が必要である。本論は立正大学の LA-ICP-MS 利用者を対象に、高精度のデータを出すための原理の説明及び分析を行う上で問題となる ICP-MS 装置の特性と対応策を示す。さらに現時点で最良と考えられる条件でのガラスビード試料の希土類元素を中心とした分析結果を示し考察する。また、付録には立正大 LA-ICP-MS 装置の実際の使用マニュアルを示した。

2. 四重極型誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) の原理

ICP-MS の装置構成は大きく分けて試料導入部、イオン化部 (ICP トーチ部)、インターフェイス部、イオンレンズ部、質量分離部、検出部に分かれる (図1)。試料導入部で溶液試料なら噴霧により、固体試料ならレーザー照射による蒸発によってエアロゾル化した試料が、イオン化部でアルゴンプラズマを通ることで電子をはが

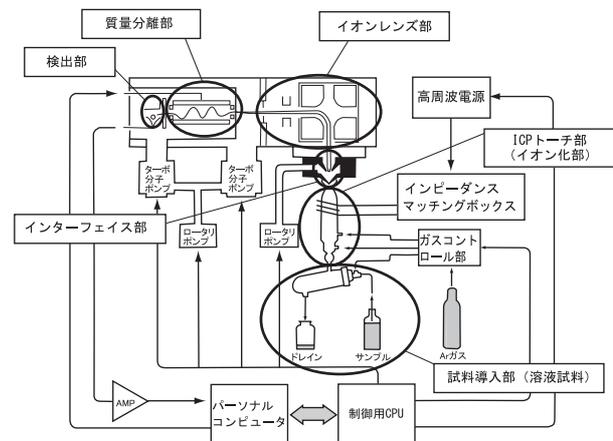


図1. ICP-MS 装置 (SII 社製 SPQ9000) 構造図

* 立正大学地球環境科学部

平成17～19年度立正大学大学院地球環境科学研究科オープンリサーチセンター業績

され1価の陽イオンになる。イオンはサンプリングコーンとスキマーコーンからなるインターフェイス部を通り、ここで大気圧下から真空域に入る。スキマーコーンを通ったイオンはイオンレンズ部で軌道を整形されて、質量分離部の四重極質量フィルターで質量分離される。四重極を通過したイオンを検出器で計数し、付属のパーソナルコンピュータ (PC) にデータを送る。

装置の原理については様々な教科書で説明されている (河口ほか2001, 木村ほか1996, 木村ほか1997, Montaser 2000, Thomas and McDwall 2001-2003)。したがって詳しい原理の説明はこれらの教科書に委ねて本論では原理の大略を述べる。

2. 1 試料導入部の原理の大略

2. 1. 1 液体試料導入装置

溶液試料導入装置はネブライザーと、スプレーチャンパーからなる。イオン化部で効率よくイオン化されるための霧状試料の大きさは、約1~10 μ mくらいの大きさとされている。そのため、溶液試料はネブライザーで噴霧し、スプレーチャンパーで大きい水滴を除き、細かな霧だけをイオン化部に運びにくみにしている。

2. 1. 2 固体試料導入装置 (LA 装置)

LA 装置の概略を図2に示す。LA 装置はレーザー光をレンズで固体試料表面に集光させる。レーザーエネルギーが吸収されて、その微小部分が高温に加熱されることで蒸発が起こり、試料はエアロゾル化する。エアロゾル試料は、アルゴンガス流に浮遊しイオン化部に運ばれる。立正大の LA 装置は Nd-YAG レーザーの波長266 nm、CETAC 社製 LSX-200である。

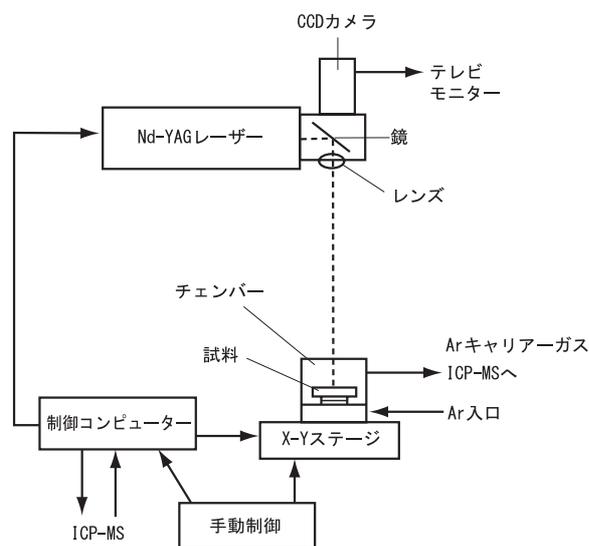


図2. Laser ablation (LA) 装置概念図

2. 2 ICP-MS 装置の原理の大略

2. 2. 1 イオン化部

イオン化部はトーチと呼ばれる石英でできた三重構造の器具と、高周波を発生させるコイルからなる。試料はプラズマに導入されると1価の陽イオンになる。プラズマを発生させるにはコイルに電流を流し誘導電場を発生させる。トーチ内にアルゴンガス (比較的安価で安定性が高いためアルゴンガスが一般的に使われている) を導入するとアルゴン原子は誘導電場内で加速され、衝突を繰り返して電子とイオンに分かれる。単位時間当たりの電子の発生量が消滅量より多くなるとアルゴンのプラズマが形成される。その後プラズマはイオンや電子の生成と消滅がつりあった状態で維持される。このプラズマ内をエアロゾル試料が通過することでイオン化される。

2. 2. 2 インターフェイス部

インターフェイス部はサンプリングコーンとスキマーコーンからなり、プラズマからイオンを効率よく引き込むために差動排気を行っている。試料イオンはサンプリングコーンの穴に入ると大気圧 (標準大気圧1013hPa) から約100Pa 程度の真空中に引き込まれるために、超音速分子ジェットとなり、このジェットイオンがスキマーコーンにより更に低圧部へ引き込まれる。

2. 2. 3 イオンレンズ部

イオンレンズ部では後の検出器にノイズの原因となるプラズマの強力な光が入らないようにするためにイオンと光を分けることと、次の質量分離部に効率よくイオンを運ぶためにイオンの流れを電場で収束させる (レンズで光を収束させるように) 役割がある。SII 社の SPQ 9000は試料であるイオンだけを次の質量分離部に運ぶために、4つの電極で電場を作りイオンを90°曲げるといふ他社の装置にはない工夫が施されている。この効果でノイズになる光やイオンになりきれない分子は曲がらずに直進し除去される。これはバックグラウンドを低くする効果がある。

2. 2. 4 質量分離部

四重極型の質量分離部は、平行に置かれた4本の金属電極の向かい合った対ごとに正負の直流電圧 (U) と交流電圧 (V) を印加し、双方の印加電圧を変化させることにより電極中心部を通るイオン束に振幅を与え、振幅に共振する質量を持ったイオンのみを検出部へ導き質量分離を行う。このように印加電圧の変更だけで瞬時に透過質量数を切り替えることができ、0~250amuの質量範囲を走査するのに要する時間は100ミリ秒程度とされる (木村ほか1997)。

2. 2. 5 検出部

イオンの検出はチャンネルトロン型の二次電子増倍管である。入射したイオンが検出器の壁に当たり二次電子が放出されると、これが次々と壁に当たり二次電子を増倍し、計数できる電流まで増幅させる。チャンネルトロン型ではイオンの入り口はラッパ状になっており、鉛を多く含むガラスでできていて、電圧を加えるために表面に金属がコーティングされている。

3. 微量元素定量分析における注意点

ICP-MS の装置の特性から測定をする上での注意点として、(1)感度が時間と共に変化するドリフト、(2)測定イオンの選別はイオンの質量と電荷の比によるために問題となる質量スペクトル干渉、(3)試料の化学組成によるマトリックス効果がある。以下に岩石標準試料 JB-1a のガラスピードを用いて行った実験結果をもとに考察する。

3. 1 ドリフト

ICP-MS の計数値は時間と共に変化する現象が起きる。これをドリフトという。その計数値のドリフトはサンプリングコーン、スキマーコーンの汚れによる穴の閉塞や、室温の変化による装置の熱的要因、高周波発信装置やイオンレンズなどの電気系統のドリフトなどがあり、それらが相互に関係して起こると考えられる (木村ほか1996)。立正大学の ICP-MS 装置により2008年3月に岩石標準試料 JB-1a を測定した時の計数値 (強度) の時間的变化は、図3のように測定開始から3時間後には感度が1/3程度に減少した。この時は JB-1a の測定の間他の試料の測定も行った。また別の日に1時間ごとに同じ試料を測定し、長時間 (10時間) のドリフトを観察したところ、全体に徐々に感度が上がる傾向を示した (図4)。この長時間の計数値変化を見たときは、試料 JB-1a の測定の間他の試料の測定は行わなかった。このことから3時間測定 (図3) の方ではコーンの汚れの影響が感度低減として表れたと考えられる。

このようなドリフトがあることから分析試料の測定順は、標準試料と未知試料とを交互に測定する (例: 標準試料 未知試料 標準試料 未知試料...) ことで短時間 (30分程度) のドリフトは補正できると考えられる。

3. 2 質量スペクトル干渉

ICP-MS は質量 (m) と電荷 (q) の比 (m/q) によりイオンを質量分離部で選別するため、目的元素イオン

とは元素が異なるイオンでも同じ質量数の場合、一緒に検出されてしまう ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ と ^{56}Fe など)。したがって目的元素イオンの強度に他のイオン (干渉イオン) が干渉していないことが必要である。干渉イオンとしては、目的元素と同じ質量の同重体イオン、2価イオン (M^{2+})、多原子イオン (例えば酸化物イオン (MO^+)、 ArX^+ 、 Ar^{2+} など) がある。中でも一番生成率の高いとされる酸化物イオンは、主にプラズマ内の、完全にイオン化がなされる以前の初期放射帯で生成される。そのため酸化物イオンの生成率はキャリアガス流量や高周波出力の変化によるプラズマ内の温度構造の変化、トーチとサンプリングコーン間の距離によって相対的に変化する (木村ほか1996)。一般に水溶液試料の場合、干渉イオンによる妨害を補正する必要がある。しかし LA-ICP-MS 法では溶媒となる酸や溶液がないため、溶液法に比べて酸化物イオンの生成率はおよそ10分の1程度となり通常は補正しないで定量値が得られる (木村ほか1996)。Orihashi and Hirata (2003) は LA 法による岩石の定量分析を提案し、酸化物イオンの生成率をチェックしている。これに習って、立正大学の ICP-MS 装置での酸化物イオンの生成率を知るために、希土類元素の中で最も強度が大きい元素 (Ce) の $^{140}\text{Ce}^+$ と $^{156}\text{CeO}^+$ の強度比を測定した。高周波出力等の条件は一定にし、サンプリングコーンとトーチの距離 (デプス) のみを変化させた (図5)。本図から CeO^+/Ce^+ 比はデプスを10~14mm にすることで CeO^+ の生成率を抑えられることが分かった。デプスを10~14mm とサンプリングコーンとトーチの間を離すほど、プラズマ中に試料エアロゾルが滞在する時間が長くなりイオン化されやすくなると考えられる。また、一番大きい強度が得られるのはデプスを10mm にした時であったため、立正大学の ICP-MS ではデプスを10mm に調整している。

3. 3 非スペクトル干渉 (マトリックス効果)

マトリックス効果とは、測定において試料の主成分化学組成により目的元素の感度が変わることなどをいう。LA 法による岩石試料の分析の場合、目的の微量元素イオンのほかに、多量に主成分元素イオンも ICP-MS に導入されることで、マトリックス効果は溶液法より大きくなる。マトリックス効果はイオン化部のプラズマ中で、イオン化されやすいマトリックス元素によってプラズマ中の電子密度が増加するため、他の元素のイオン化が抑制されることが第1に上げられる。第2にインターフェイス部及びイオンレンズ部で特定の元素がイオン束から

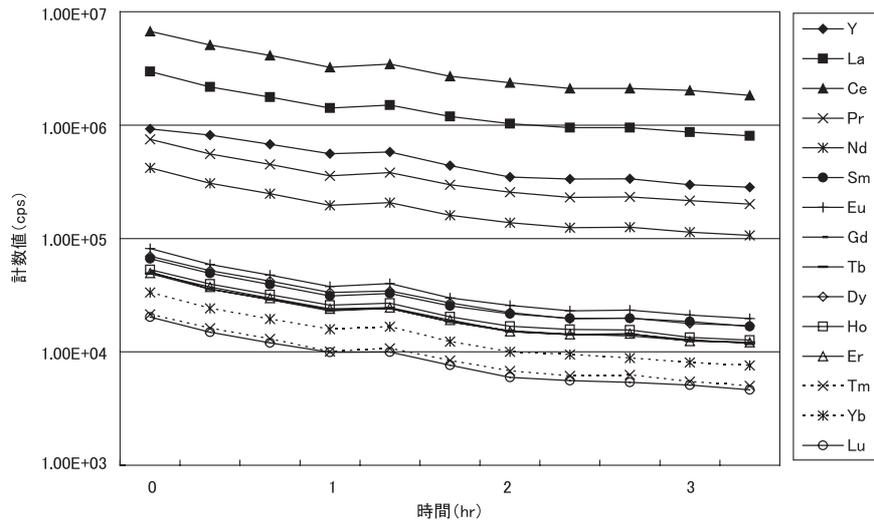


図3. 測定継続時間による強度 (計数值) 変化 (ドリフト)

試料 JB-1a の15元素 (Y ~ Lu) を20分ごとに測定した時の強度 (計数值、cps) を示した。全体に最初の測定値から最後は1/3程度、強度が落ちている。JB-1a を測定していない時間も他の試料を測定している。長時間の測定でコーンが汚れて穴がふさがってきたため感度が落ちたと考えられる。

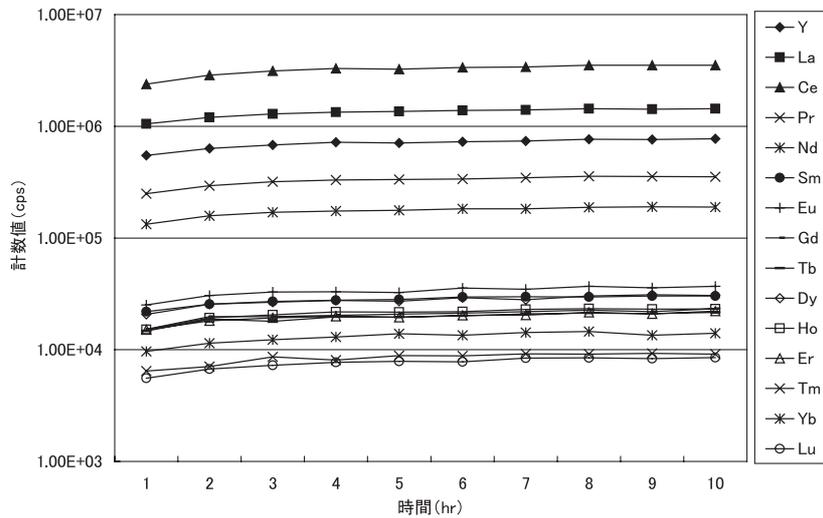


図4. 長時間測定による強度 (計数值) 変化 (ドリフト)

試料 JB-1a の15元素を1時間ごとに測定し、強度変化を見た。全体に徐々に強度が大きくなっている。

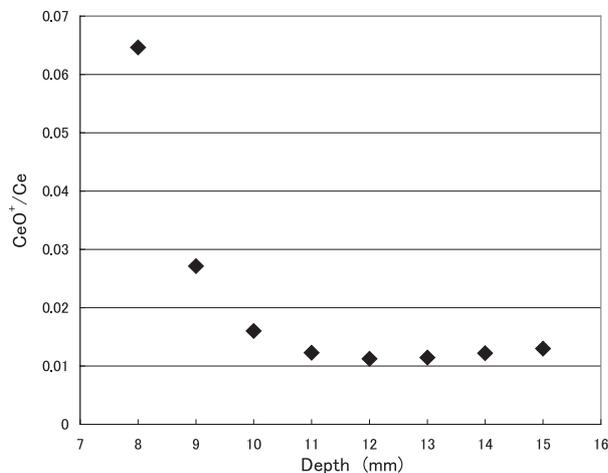


図5. トーチとサンプリングコーン間の距離 (デプス) による酸化物イオンの生成率変化

外にはじき出される (比較的軽い元素など) 質量差別効果によるものがある (木村ほか1996)。このマトリックス効果の補正には内標準元素補正が有効である。内標準元素補正とは測定する試料中のある元素 (内標準元素) の定量値を別の分析法で求め、その内標準元素の値でICP-MSにより得られた分析値を規格化し、定量値を求める方法である。溶液法の場合は試料に既知量の内標準元素を添加することができるが、LA法の場合は内標準元素を分析試料中に存在している元素を利用することになるので、その濃度は他の分析法で求める必要がある。内標準元素の選択は目的元素と同じようなイオン化効率、質量を持つ元素が有効である (木村ほか1996)。

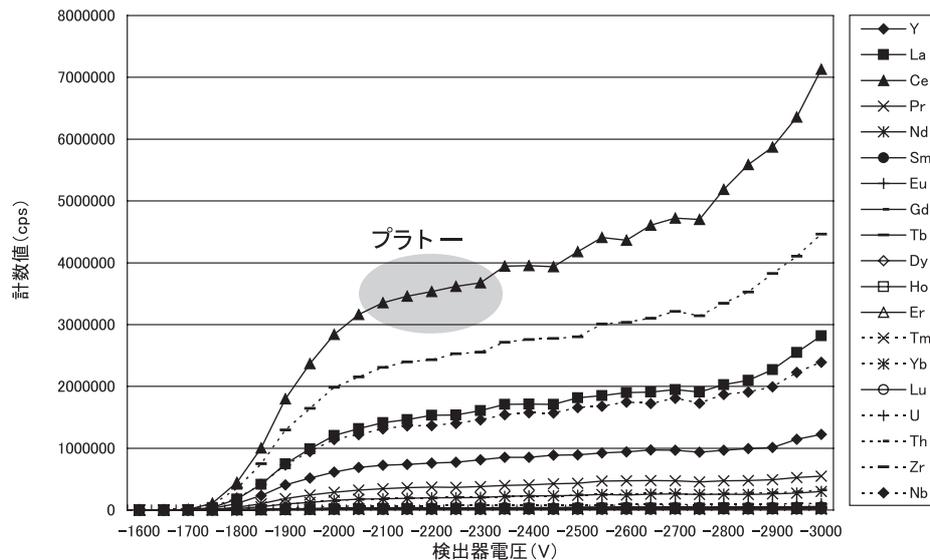


図6. 検出器電圧の変化と強度 (計数値) の関係

試料 JB-1a の場合

4. LA-ICP-MS 装置の調整

4. 1 ICP-MS 装置の調整

4. 1. 1 検出器電圧による感度変化

ICP-MS の検出イオン強度は検出器の電圧により変化する。ある電圧以上になると計数値が平衡になる。この平衡になる電圧をプラトー電圧という (Knoll 1991)。測定を行う際は検出器電圧をこのプラトー電圧の値にすると、多少の電圧の変化があっても計数値への影響が少ないため、安定した計数値が得られる。検出器は使用頻度と共に劣化するため、プラトー電圧の値は毎回の調整が必要である。プラトー電圧の値を決めるためには、電圧を高い値から徐々に下げていき、ひとつでもイオンを検出した値から -500V を加えた電圧とされている (エポリード社市ノ澤、私信)。図6から -1700V で感度が得られた。この電圧から -500V 下げた -2200V あたりがプラトーになっているのが分かる。

4. 1. 2 高周波出力とキャリアーガス流量の相関関係

高周波出力とキャリアーガスの流量は測定の際、感度を高くするのに大事な調整項目の一つである。高周波出力を一定の値にして、一番良い感度になるようにキャリアーガス流量を調整した。そして高周波出力の値も変化させ、一番良い感度になるようにキャリアーガス流量を変化させることを繰り返した。その結果図7のように相関を持って変化することが分かった。

高周波出力とはイオン化部のコイルにかけられる高周波出力のことで、キャリアーガス流量とはトーチに流すアルゴンガス流量のことである。高周波出力を上げると

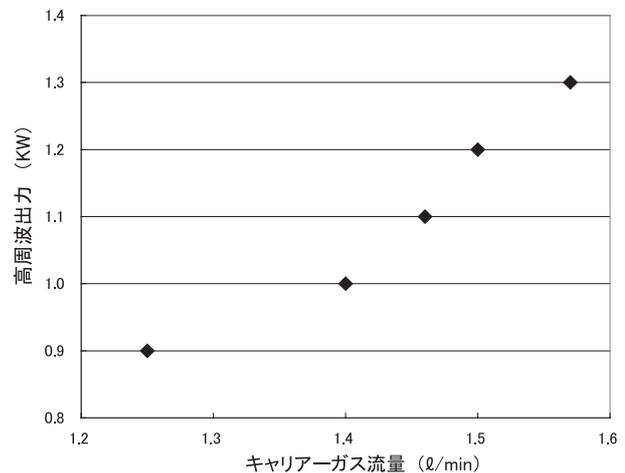


図7. 高周波出力とキャリアーガス流量の相関関係

高周波出力を変えて感度が高くなるようにキャリアーガス流量を調整した時、図のような相関が見られる。

原子から電子をはがしイオン化しやすくなる。また、高周波出力やその他の条件を一定にしてキャリアーガス流量のみを変化させた場合にイオンの強度比が変化する。キャリアーガス流量を上げていくと試料中の Lu (ルテチウム) の感度が上がり、La (ランタン) の感度が下がることが観察された。

4. 1. 3 コーンによる感度変化

サンプリングコーン、スキマーコーンは汚れが付着し穴が詰まると、洗浄を行い繰り返して使用する。どちらも使用と洗浄を繰り返すうちに穴が広がり、劣化する。穴が広がると真空度が落ちるために感度が低下し、計数値のばらつきも大きくなる。図8から状態の良いコーンを使用した場合の方が高い感度が得られ、計数値のばら

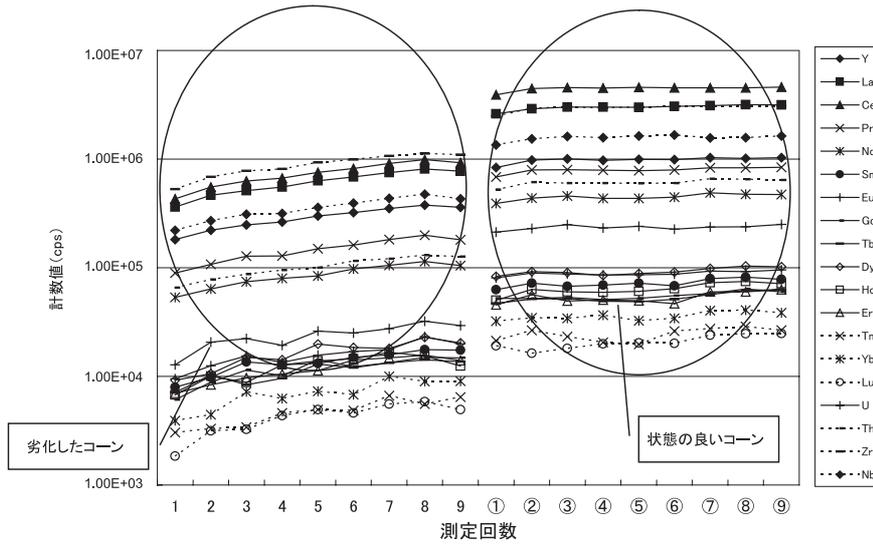


図8. 使用コーンによる強度 (計数值) の差 (JB-1a の場合)

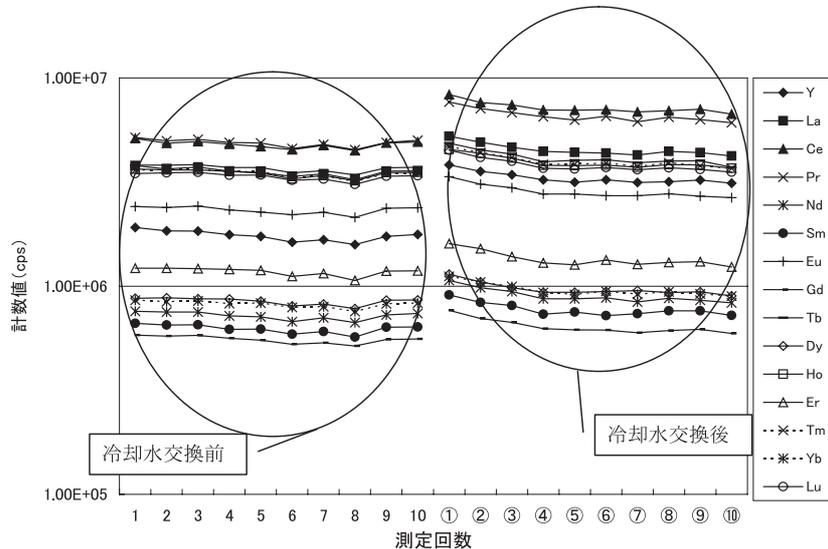


図9. LA 装置の冷却水交換前後の強度 (計数值) 変化 (JB-1a の場合)

つきも少ないことが分かる。

4. 2 レーザーアブレーション装置の調整

4. 2. 1 レーザーアブレーション装置の冷却システムの調整

LA 装置はレーザーを発振するとレーザーの熱で周りが高温になるため、レーザーの発振源周辺には水を循環させ冷却している。この冷却水の交換は感度を定常的に高く保つために有効であることがわかった (図9)。3ヶ月以上冷却水の交換を怠るとレーザーのエネルギーが落ちてくる他、レーザーの照射痕が直線で打つ設定でも曲がる現象が起こる。冷却水の交換時期は3ヶ月に1度がよい。

4. 2. 2 ICP-MS 装置と LA 装置をつなぐチューブの形状

ビード試料にレーザーを当てた時、試料から微細な粒子が生じ、チューブを通じて ICP-MS 装置本体に導入される。この時、大小様々なサイズの粒子が生じる。測定精度を上げるためには、細かな粒子のみをトーチに運ぶ必要がある。そこで、ICP-MS 装置と LA 装置をつなぐチューブの途中を螺旋状に巻いて、大きい粒子をこの巻いたチューブの途中で落とすことを考えた。しかし、チューブを巻いた場合と巻かない場合 (チューブをまっすぐつなぐ) では感度が1ケタ違う (図10)。チューブをまっすぐつなぐ場合に、強度がスパイク状になる場合があるが、計算作業でその計数值は除外できる。高い感度を得るために、チューブはまっすぐつないだほうが安

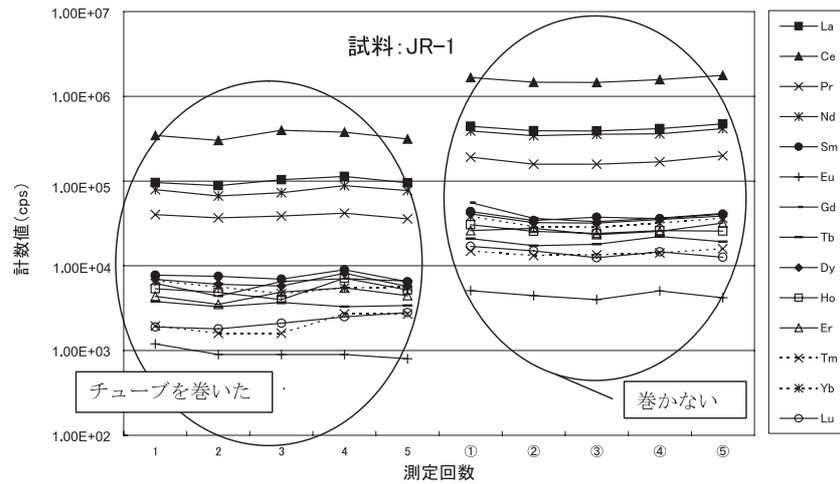


図10. LA装置とICP-MS装置間のアロゾル導入法による強度(計数値)変化
チューブを巻いたときと巻かないときの強度(計数値)変化

定かつ高感度の分析ができる。

4.3 クリーンルームの温度管理

クリーンルームは常に温度と湿度が設定値(温度:20、湿度:40%)になるように調整されている。しかし、ICP-MSのプラズマをつけるとICP-MS自体の熱と冷却装置の放熱のために室温が上昇し、夏の気温30以上の日には調整能力を超え、室温は35以上になる。このような時は測定強度が著しく落ちて、分析不可能になるので注意が必要である。

5. LA-ICP-MSによるガラスビード試料の定量分析

ガラスビード試料は蛍光X線分析(X-ray Fluorescence Spectrometer: XRF)の測定の際に作成する直径3cmの円盤型のガラスである(佐野2002)。ICP-MSで得られた計数値の定量化にはXRFで得られた値(例: Y(イットリウム))で内標準補正する。そのためXRFで測定した同一のガラスビード試料を用いてLA-ICP-MSで再び希土類元素をはじめとする微量元素分析を行っている。ガラスビードをLA-ICP-MSで分析する利点は、試料表面が平らなためレーザーの照射による掘削体積がどの試料も同じ条件にできる、高周波炉で融かされ試料が均質である、試料が直径3cmとレーザーの照射径より大きいため(測定に必要な試料の大きさは1mm²以上)、何度も測定が可能なが上げられる。しかし、ガラスビードの作製時に融剤として四ホウ酸リチウムを混ぜるため、ホウ素やリチウムの測定はICP-MS装置内部(試料が通過する箇所)を丹念に洗浄しな

いとメモリー効果でバックグラウンドが高く、測定は困難である。

5.1 ICP-MS測定条件

5.1.1 測定元素数と精度の関係

測定元素数を19元素の場合と、2元素の場合とに分けて測定した結果を表1に示した。表1から元素数19元素より2元素の方が精度が高い(標準偏差(SD)が小さい)ことが分かる。ICP-MSの計数値は1秒間あたりのイオンの計数値(cps: count per second)で出力される。計数値を算出するには、設定した測定時間中に質量分離部で測定元素のみを通すように走査(測定元素だけが通れるような電圧にする)し、その時検出部でカウントされたイオン数をその単位時間で積分するという経過を経る。測定中に質量分離部では測定元素だけを走査しているので、元素数が少ないほどその測定元素に対しての走査時間が増えるため、元素数が少ないほど測定の精度がよくなる。

5.2 レーザーの照射条件

LA装置の照射条件として、照射方法、照射径、照射スピード、エネルギーレベル、反復率の照射条件項目があり、目的に応じて条件設定ができる。ガラスビード試料を分析する上での精度のよい条件を検討した。

5.2.1 照射モード: Scan(表面を線のように照射)とDepth(同じ場所を深さ方向に照射)

レーザーの照射モードによって感度が変わる。Scanモード(図11)は定常的な感度が得られる。Depthモー

表 1. 同時測定元素数の違いによる精度の違い

測定元素数 19元素			測定元素数 2元素		
測定元素	Y	Eu	測定元素	Y	Eu
質量	89	153	質量	89	153
JR-2 (1回)	736300 cps	9950 cps	JR-2 (1回)	399779 cps	4310 cps
JR-2 (2回)	616050 cps	4500 cps	JR-2 (2回)	419990 cps	4660 cps
JR-2 (3回)	650750 cps	6750 cps	JR-2 (3回)	479398 cps	5407 cps
JR-2 (4回)	658950 cps	6000 cps	JR-2 (4回)	515236 cps	5119 cps
JR-2 (5回)	650000 cps	5900 cps			
平均値	662410 cps	6620 cps	平均値	453601 cps	4874 cps
SD	44472	2031	SD	53200	48
%	7	31	%	12	10

測定元素数 19元素			測定元素数 2元素		
測定元素	Y	Eu	測定元素	Y	Eu
質量	89	153	質量	89	153
JR-1 (1回)	402900 cps	6000 cps	JR-1 (1回)	451767 cps	7714 cps
JR-1 (2回)	437750 cps	8000 cps	JR-1 (2回)	473871 cps	7524 cps
JR-1 (3回)	419250 cps	7700 cps	JR-1 (3回)	487676 cps	7974 cps
JR-1 (4回)	501050 cps	6100 cps	JR-1 (4回)	487693 cps	7962 cps
平均値	440238 cps	6950 cps	平均値	475252 cps	7793 cps
SD	42969	1047	SD	16957	216
%	10	15	%	4	3

測定元素数 19元素			測定元素数 2元素		
測定元素	Y	Eu	測定元素	Y	Eu
質量	89	153	質量	89	153
JB-1 (1回)	828550 cps	122450 cps	JB-1 (1回)	697395 cps	114874 cps
JB-1 (2回)	779350 cps	113650 cps	JB-1 (2回)	693326 cps	114369 cps
JB-1 (3回)	794000 cps	116600 cps	JB-1 (3回)	716129 cps	116833 cps
JB-1 (4回)	548100 cps	79350 cps	JB-1 (4回)	661600 cps	106848 cps
JB-1 (5回)	860700 cps	127000 cps	JB-1 (5回)	690131 cps	110819 cps
平均値	762140 cps	111810 cps	平均値	691716 cps	112749 cps
SD	123742	18867	SD	19623	3949
%	16	17	%	3	4

JR-1, JR-2, JB-1いずれの試料も測定元素を19元素同時に測定した場合と2元素のみを同時に測定した場合とで、2元素のみ測定した場合の方が精度が良いことが分かる。

SD : 標準偏差

% : 平均値に対する標準偏差値をパーセント表示したもの

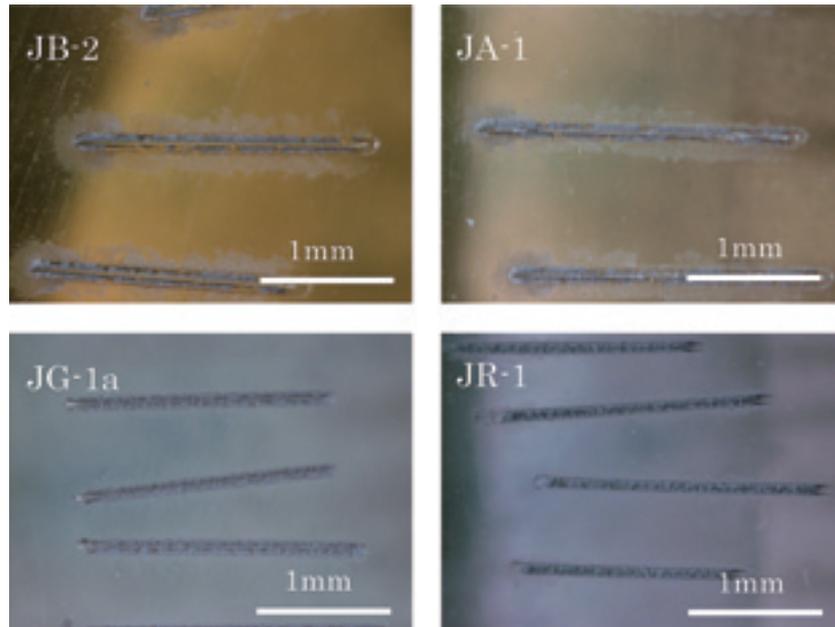


図11. レーザー照射条件を Scan にしたときの照射痕の顕微鏡写真

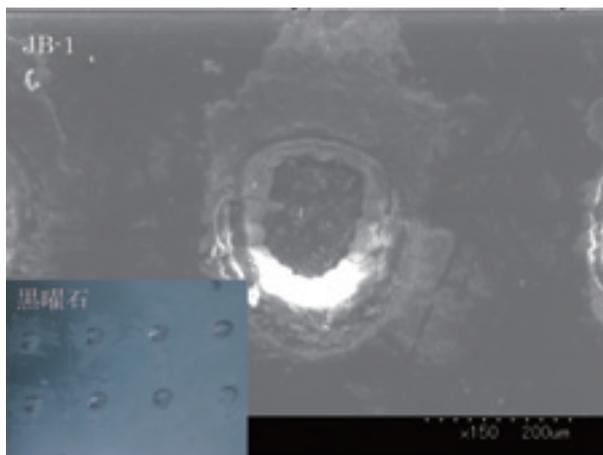


図12. レーザー照射条件を Depth にしたときの照射痕のSEM像

ド (図12) は深さ方向に照射するため、照射痕はすり鉢状で深くなるほど蒸発体積が減る。したがって Scan モードで照射したほうが高い感度で安定性のよい計数値が得られる (図13)。

5. 2. 2 照射径

レーザーの照射径を変化させると蒸発する体積が変わるので感度に影響する。図14は黒曜石原石の照射径による感度変化を示したもので、照射径が大きいほど掘削される体積が増えるため感度が高くなる。図14から全体に精度20～30%で定量化の可能な感度が得られるレーザー径の最小値は100 μm がギリギリである。

5. 2. 3 焦点調整

レーザーの焦点は試料表面を映し出すモニターで試料表面にピントを合わせたところである。焦点を合わせる

ことはレーザーを試料表面に絞っているということで、それよりも試料台を上げて (試料を近づけて) 焦点からずらすことは、レーザー径が広がり掘削量が増えて感度が上がることが考えられる (SII 社 土屋、私信)。図15から感度を一番高くするには、試料表面にモニター上でピントを合わせた位置から試料台を4000 μm 上げるのが良いことが分かる。この条件は試料表面が平らで、大きい試料であるガラスビードには適している。しかし、微小な試料を測定する場合には Defocus することで試料表面が LA 装置のモニターでは見えなくなり、照射位置の確認が困難なことから、レーザー径が設定した値より大きくなることは試料以外の箇所を照射する可能性があるために条件としては適さない。

5. 3 分析値の算出

分析元素の定量化には、元素濃度のわかっている標準試料と未知試料の計数値を対比して未知試料の濃度を求める。溶液法の場合は安定した計数値が得られるので、標準試料の計数値で検量線を作成し、未知試料の濃度をその検量線から求めることができるが、溶液法に比べて LA 法は計数値のばらつきが大きいため、標準元素と未知試料の計数値と標準試料の濃度の比例式で未知試料の濃度を求め、内標準補正をするのが良い。

未知試料の元素濃度を出すためには、標準試料と未知試料の計数値の比と、濃度の比が同じであるとして比例式に当てはめて算出する (中井2002)。これは C を元素濃度、Cnt を計数値、std を標準試料、unk を未知試料

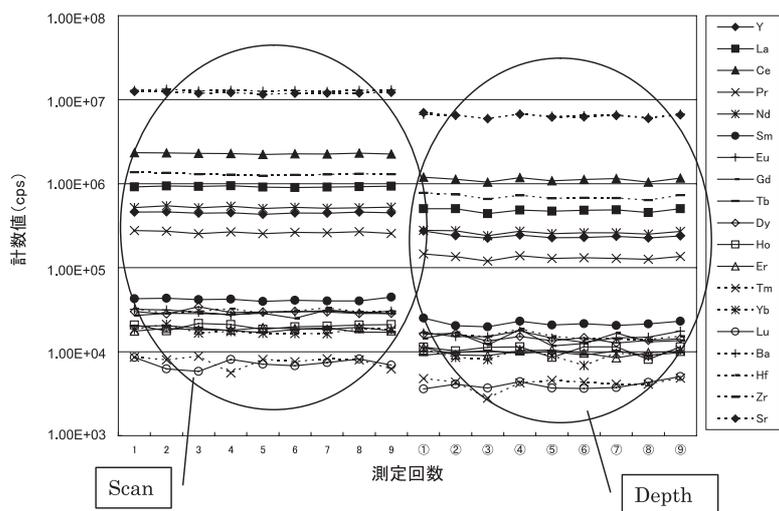


図13. 照射方法 (Scan モードと Depth モード) による計数値の差 (JB-1a の場合)

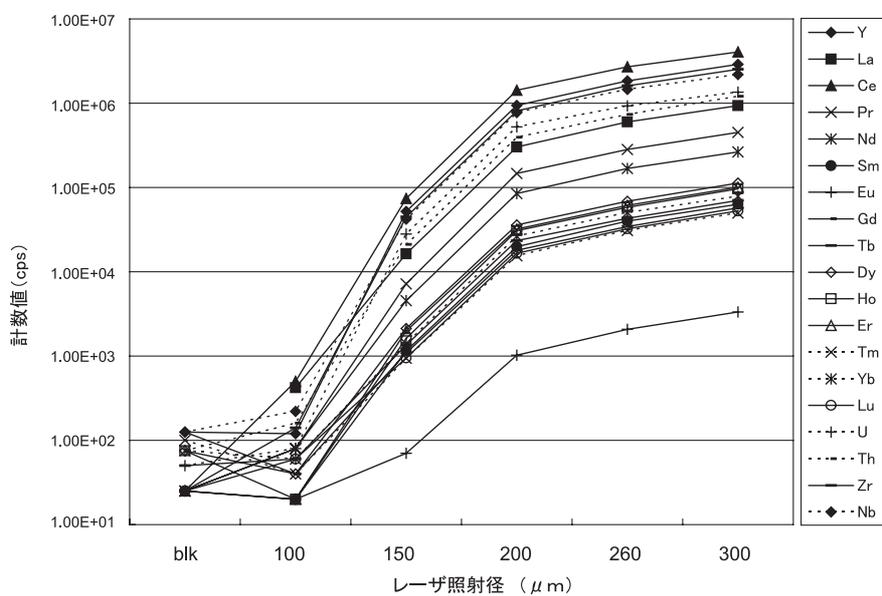


図14. レーザー照射径による計数値変化 (JB-1a の場合)

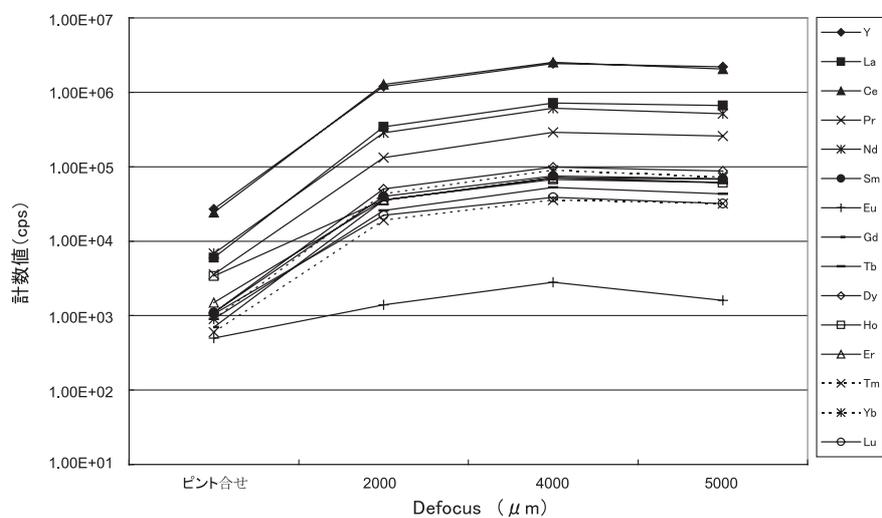


図15. Defocus (脱焦点) した場合の強度変化 (JB-1a の場合)

としたとき次の式で表される。

$$C_{std} : C_{unk} = Cnt_{std} : Cnt_{unk}$$

$$C_{unk} = C_{std} \cdot Cnt_{unk} / Cnt_{std}$$

この式で ICP-MS で得られた計数値のみで未知試料の濃度が一応出るが、前述した試料の主成分化学組成の違いによるマトリックス効果の影響が考えられる場合、内標準補正が必要になる。内標準補正は測定する試料中に存在する元素（内標準元素という）を、ICP-MS 以外の分析法で求め、その値を“既知の値”としてこの式で得られた内標準元素の濃度との比（この比を補正係数としてこの式で表される）を算出し、その補正係数をその時同時に測定したほかの元素にかける（式）ことでこの式で得られた値を補正する。

$$\text{補正係数} = \text{既知の値} / C_{\text{内標準元素}}$$

$$\text{定量値}_{unk} = \text{補正係数} \cdot C_{unk}$$

このようにして、未知試料の元素濃度（定量値）が得られる。

5. 4 測定例：岩石標準試料

ここでは、前述した条件での分析結果を示す。表 2 に示す条件で岩石標準試料 JB-1a、JA-1、JG-1a、JR-1 を分析し、JB-1a を標準試料、他の岩石標準試料を未知試料として元素濃度を算出した。その結果を表 3 に示した。結果から JB-1a と化学組成のよく似た JB-2 が精度・

表 2 . 岩石標準試料の LA-ICP-MS の測定条件

ICP-MS : SII 社製 SPQ9000 四重極型

LA 装置 : CETAC 社製 LSX-200 Nd-YAG Laser 266nm

【ICP-MS 条件】

分析元素	希土類元素 (REE)、Sr、Zr
測定時間	15秒
定量時間	7.5秒 - 15秒

【LA 条件】

脱焦点	Defocus	4000up
レーザー径	Spot	6 (260 μm)
照射スピード	Scan Speed	10 μm/s
エネルギーレベル	Energy level	20
レーザー反復率	Repetition rate	10Hz

照射時に実際出ているエネルギー：約 1 mJ

試料の測定順：標準試料 未知試料 標準試料 未知試料

定量時間：測定時間内で検出器がイオンを検知する時間

表 3 . 岩石標準試料 (JB-2, JR-1, JA-1, JG-1a) の分析値と推奨値の比較 (JB-1a を標準試料とした場合)

JB-2	分析値(ppm) N=5(分析回数)	SD ±	RSD %	推奨値 ppm	推奨値との差 %
La	2.36	0.08	3.6	2.35	0.4
Ce	6.32	0.16	2.6	6.76	- 6.5
Pr	1.14	0.04	3.5	1.01	13.0
Nd	6.16	0.24	3.9	6.63	- 7.1
Sm	2.22	0.14	6.4	2.31	- 3.7
Eu	0.78	0.04	5.2	0.86	- 9.8
Gd	3.17	0.22	6.9	3.28	- 3.4
Tb	0.56	0.03	6.1	0.60	- 6.4
Dy	3.74	0.24	6.4	3.73	0.4
Ho	0.73	0.04	5.4	0.75	- 2.8
Er	2.43	0.13	5.5	2.60	- 6.4
Tm	0.39	0.03	8.2	0.41	- 4.9
Yb	2.53	0.18	7.0	2.62	- 3.4
Lu	0.41	0.04	9.4	0.40	2.2
Sr	177	2.92	1.7	178	- 0.8
Zr	49.0	0.84	1.7	51.2	- 4.4

JA-1	分析値(ppm) N=5(分析回数)	SD ±	RSD %	推奨値 ppm	推奨値との差 %
La	5.18	0.20	3.9	5.24	- 1.1
Ce	13.01	0.40	3.1	13.30	- 2.2
Pr	2.16	0.10	4.4	1.71	26.5
Nd	10.7	0.55	5.1	10.90	- 2.0
Sm	3.34	0.25	7.5	3.52	- 5.1
Eu	1.07	0.08	7.4	1.20	- 10.9
Gd	4.14	0.38	9.1	4.36	- 5.0
Tb	0.71	0.06	8.9	0.75	- 5.3
Dy	4.66	0.33	7.1	4.55	2.5
Ho	0.90	0.07	7.4	0.95	- 5.7
Er	2.93	0.25	8.7	3.04	- 3.7
Tm	0.46	0.05	11.0	0.47	- 2.8
Yb	3.09	0.35	11.3	3.03	1.9
Lu	0.50	0.06	11.4	0.47	5.5
Sr	255	5.18	2.0	263	- 3.2
Zr	87.6	1.93	2.2	88.3	- 0.8

JR-1	分析値 (ppm) N=5(分析回数)	SD ±	RSD %	推奨値 ppm	推奨値との差 %
La	17.7	0.54	3.0	19.7	- 10.1
Ce	44.1	1.32	3.0	47.2	- 6.5
Pr	5.53	0.23	4.2	5.58	- 1.0
Nd	21.4	0.86	4.0	23.3	- 8.4
Sm	5.35	0.42	7.8	6.03	- 11.2
Eu	0.26	0.05	18.0	0.30	- 12.4
Gd	5.13	0.42	8.2	5.06	1.4
Tb	0.91	0.08	9.0	1.01	- 9.5
Dy	6.34	0.67	10.6	5.69	11.3
Ho	1.24	0.14	11.1	1.11	11.7
Er	3.94	0.33	8.4	3.61	9.2
Tm	0.67	0.07	10.7	0.67	0.4
Yb	4.73	0.43	9.2	4.55	4.0
Lu	0.78	0.10	12.3	0.71	9.2
Sr	27.5	0.73	2.7	29.1	- 5.7
Zr	104	2.08	2.0	100	4.2

JG-1a	分析値 (ppm) N=5(分析回数)	SD ±	RSD %	推奨値 ppm	推奨値との差 %
La	20.2	0.57	2.8	21.3	- 5.0
Ce	47.0	1.56	3.3	45.0	4.5
Pr	5.12	0.23	4.4	5.63	- 9.1
Nd	18.5	0.93	5.0	20.4	- 9.5
Sm	4.29	0.40	9.2	4.53	- 5.2
Eu	0.68	0.07	10.8	0.70	- 2.2
Gd	4.22	0.45	10.7	4.08	3.5
Tb	0.73	0.08	10.5	0.81	- 10.4
Dy	4.49	0.59	13.0	4.44	1.1
Ho	0.87	0.13	15.3	0.82	6.5
Er	2.80	0.25	9.1	2.57	8.9
Tm	0.43	0.05	12.4	0.38	12.6
Yb	3.12	0.29	9.3	2.70	15.5
Lu	0.50	0.06	11.6	0.44	13.4
Sr	190	5.14	2.7	187	1.7
Zr	131	3.22	2.5	118	11.1

SD : 標準偏差

RSD% : 平均値に対する標準偏差値をパーセント表示したもの

確度ともに他の標準岩石試料より全体に良いことが分かる。すなわち推奨値 (今井2000) とよく一致する。それでも JB-2の Pr の値は、計数值が十分得られている (精度が良い) のに確度が悪い。これはマトリクス効果による影響が出た可能性がある。他の試料でも JA-1 は Pr、JR-1では La、JG-1a は Zr が精度は良いが確度は悪い。このことから未知試料を測定する際にはマトリクス効果を考慮し、標準試料には未知試料と主成分化学組成の似た試料を選ぶ必要がある。また、図16は内標準元素を Y として内標準補正をした場合としていない場合について Ce の値を例に示した。図16中の“分析値”は補正をしていない ICP-MS で得られた値のみの分析値で、“補正值”は蛍光 X 線分析で求めた Y の値で規格化 (内標準補正) したものである。図中の太線が推奨値を示す。内標準補正後の“補正值”は、補正をする前の“分析値”に比べ、いずれの試料も推奨値の値に近くなることが分かる。この図16から JB-2が一番“分析値”と“補正值”との差が少なく、JR-1や JG-1a は“分析値”のほうが低い傾向がある。これは試料の主成分化学組成 (特に Fe) により試料表面でのレーザー吸収率が異なるため、レーザーで照射されて掘削される量が異なることによると考えられる。つまり、JB-2、JA-1に比べ JG-1a と JR-1は掘削される量が少ないため、補正をしていない“分析値”は実際の濃度より低くなってしまふ。図11のレーザー照射痕の写真からも JB-2と JA-1の照射痕に比べ JR-1と JG-1a は線が細く、掘削量が少ないことが分かる。このことから、レーザーによる掘削量 (ICP-MS へ運ばれる試料の量) の差を補正するために内標準補正は必要となる。

6. おわりに

立正大学の LA-ICP-MS 装置を使って測定をする上での注意点と測定例を述べた。その注意点はやはり装置そのものの仕組み・原理をよく知らないと把握できないことがお分かりだろうか。今回示した測定例はガラスビード試料によるもので、数 μm の大きさのテフラなどの微小な試料の定量法はまだ、確立していない。今の装置の状態では能力不足は否めないため感度向上に向けた装置の改造 (例えば LA 装置の試料台の改造) が必要になるかもしれない。また微小で微量の試料についての測定は原石そのものの分析を内標準補正なしで行えるかどうか、これからの課題は山積している。

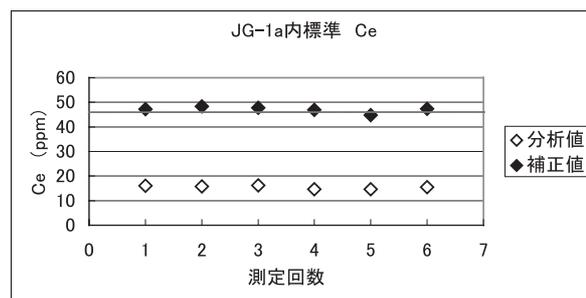
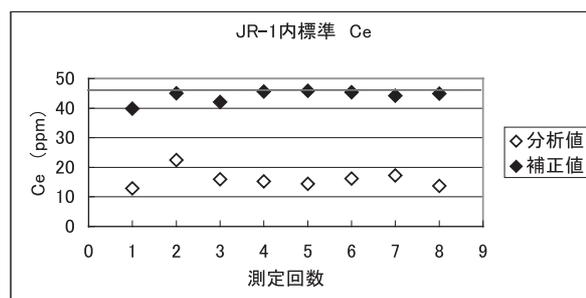
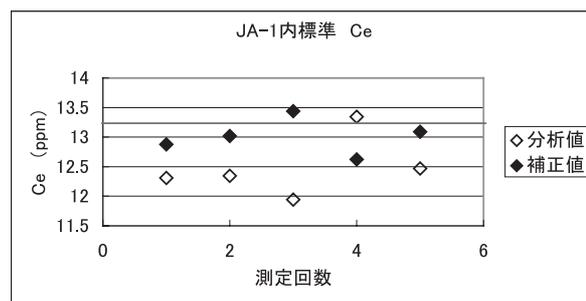
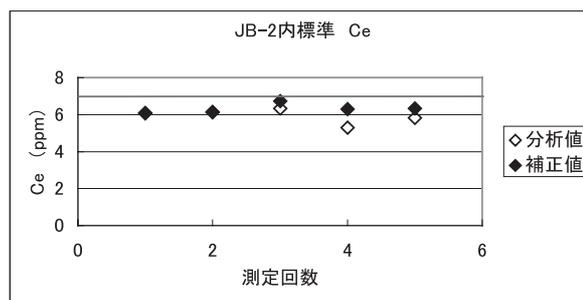


図16. 内標準補正による分析値の変化
太線は推奨値を示す。標準試料は JB-1a.

謝 辞

この論文の作成にあたっては LA-ICP-MS の測定条件を決定するまでに、エポリードサービス社の光部さん、市ノ澤さん、他にもたくさんの方々のご助言を頂きました。皆様有難うございました。また、匿名の査読者のコメントは論文の改善に役立ちました。記して感謝します。

引用文献

- 平田岳史 (1997) ICP 質量分析計による微量元素同位体分析. 地球化学, 31, 35 - 51.
- 平田岳史 (2006) 金属試料の微量成分分析に有力なレーザーアブレーション技術. ぶんせき, 374, 83.
- 今井 登 (2000) 標準試料 地球科学標準試料 . 地球化学, 34, 1 - 10.
- 河口広司・野々瀬菜穂子・川端克彦・岩崎 廉 (2001) 14章 ICP 質量分析法. 「普及版高純度化技術」, 第 1 巻分析技術. フジ・テクノシステム, pp.535 - 585.
- 木村純一・高久雄一・吉田武義 (1996) 誘導結合プラズマ質量分析法の発展と岩石学への応用. 地球科学, 50, 277 - 302.
- 木村純一・土谷信高・佐野 栄・中馬教允・吉田武義 (1997) ICP 質量分析法による微量元素定量分析. 地球化学, 31, 133 - 151.
- Knoll, G. F. 著, 木村逸郎・阪井英次訳 (1991) 「放射線計測ハンドブック第 2 版」. 日刊工業新聞社, pp.195 - 197.
- Montaser, A. 編, 久保田正明監訳 (2000) 「誘導結合プラズマ質量分析法」, 化学工業日報社.
- 中井弥生 (2002) LA-ICP-MS による黒耀石原石の微量元素組成の地域的特徴. 平成14年度立正大学学位請求修士論文, 20.
- Ohno, T., Shinohara, A., Kohge, I., Chiba, M., and Hirata, T. (2004) Isotopic Analysis of Fe in Human Red Blood Cells by Multiple Collector-ICP-Mass Spectrometry. *Anal. Sciences.*, 20, 617-621.
- 大野 剛・平田岳史 (2004) 誘導結合プラズマ質量分析法における元素定量及び同位体分析技術の進歩とその地球化学への応用. 分析化学, 53, 631 - 644.
- Orihashi, Y. and Hirata, T. (2003) Rapid quantitative analysis of Y and REE abundances in XRF glass bead for selected GSJ reference rock standards using Nd-YAG 266nm UV laser ablation ICP-MS. *Geochem. J.*, 37, 3, 401-412.
- Perkins, W. T., Pearce, N. J. G. and Jeffries, T. E. (1993) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: A new technique for the determination of trace and ultra-trace elements in silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 475-482.
- 佐野貴司 (2002) 蛍光 X 線分析装置を用いた火成岩中の主成分および微量元素の定量. 富士常葉大学研究紀要, 2, 43 - 59.
- Thomas, R., and McDowall. (2001-2003) A Beginner's Guide to ICP-MS. Spectroscopy, www.Spectroscopyonline.com
- 矢嶋一仁・藤巻宏和 (2002) 誘導結合プラズマ質量分析法による岩石試料の微量元素の定量分析. 岩石鉱物科学, 31, 249 - 260.

Quantitative Analyses of Glass Bead Samples Using Laser Ablation-inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry (LA-ICP-MS)

SHINDO Tomoko*, SUGIUCHI Yuka*, SHIMADA Yurina*, FUKUOKA Takaaki*

*Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University

Abstract:

Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) is suitable analytical method for quantitative analysis of multi trace elements in solid samples, such as rock samples. In this study, we discussed the operation conditions of LA-ICP-MS in Rissho University for glass beads samples made from geological rock samples.

14 rare earth elements, Sr and Zr in standard rock samples of geological survey of Japan were analyzed by the developed conditions. The results agree well with reference values for the standard rock samples.

keywords: laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, glass bead, quantitative analyses, rock sample

付 録

立正大学地球環境科学部に設置されているレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析装置 (LA-ICP-MS) の使用マニュアル

立正大学の LA-ICP-MS は卒業論文、修士論文、博士論文等の作成のために教員や多数の学生が使用するものである。装置の操作が不慣れな学生であっても分析を行う場合装置を壊さないように正確な操作をしなければならない。このためにはマニュアルを読みながら装置を使用すべきである。以下に学生のための装置マニュアルを作成した。

1. Ar ガスの供給

ポンベ室に行く前に、クリーンルーム(1)に行く。ICP-MS 前面のスイッチボタンが VACUUM ON、RF OFF になっていることを確認する。

3号館外の「特殊ガスポンベ室」へ行く。

ポンベ室での作業中は酸欠防止のためポンベ室のドアを開放して行く。

液体 Ar エルフ内の Ar 残量を確認する。

各弁が閉じていることを確認

液体 Ar がない時には気体 Ar (Ar ポンベ) を使う。

ポンベ室壁のラインのコックを横にし、コックとラインを平行にする (コックを開ける)。

圧力ゲージが 0 であることを確認する。この緑色の弁が開いていることを確認する。

二連の弁、正面から見て右側の (ホースがつながっていない) 弁が開まっていることを確認し、左側の (ホースがつながっている) 弁を全開にする。

液体 Ar エルフの液充填放出弁を全開にする。

緑色 (加圧) 弁で圧力を調整する。圧力ゲージを見ながら 0.65MPa になるように、ゆっくり圧力を加える。

以上 ~ は液体 Ar を使う時の操作

2. クリーンルーム前室での操作

クリーンルーム(1)前の青いスノコは土足禁止。脱いだ靴は下駄箱に入れる。

鍵を開け、「現在使用中」の看板をドア外に表示する。

「1人で実験中」もしくは「複数で実験中」を表示する。

3. クリーンルームの排気と室温のチェック

GIS 排気スイッチは常に ON にしておく。

クリーンルーム内の空気を排気しているお碗型の排気穴が、クリーンルームから前室側に向かって動いているか確認する (クリーンルーム内の圧力が陽圧の状態であるか確認)。

「電灯動力分電盤」を確認する。全て運転 (赤ランプ) になっていれば問題なし。

「センサー切り替えスイッチ」は、B になっていることを確認 (A になっていたら B にする)。A : ドラフト側の温度・湿度センサー、B : ICP-MS 側の温度・湿度センサー。

温度・湿度に異常があったらすぐに管理者に報告すること (停電復帰後、クリーンルーム内が異常に高い湿度になる場

合があるが、1日経てば自然に直る)。

試料など、必要最低限の物をパスボックスに入れる。

4. 無塵衣着用

ロッカーの中の無塵衣、上履き、帽子を着用する。髪の長い人はゴムなどで髪をまとめてからネットをかぶり帽子をかぶると良い。

緑色の粘着マットの上を数回足踏し、上履きについた塵を落とす。マットが汚れていたら一枚はがして新しい面を出す。エア室のドアを開けて一人ずつ中に入る。エア吹き出し中は、なるべく塵をクリーンルームに持ち込まないようにするため、体を回転させたりして塵を落とす。エアの吹き出しが止まったら、クリーンルーム側のドアを開け入室。

前室側のドアと、クリーンルーム側ドアが同時に開くことのないように注意する。

5. クリーンルーム内の温度・湿度等の記録・確認

「クリーンルーム利用記録」に必要事項を記入。

温度・湿度は前室の「電灯動力分電盤」の値を記入。

ドラフトが作動しているか確認する。

6. Ar コックの開放

ICP-MS の左側の壁にある Ar のコックを開放 (バーをラインと平行に) する。

Air のコックは常時開放 (ICP-MS 内の真空を保つため)。

7. パソコンデスクトップの ON

パソコンのモニター電源を ON (コンピューター本体の電源は常に ON にしてある)。

パソコンのデスクトップにあるショートカットから、ICP-MS ソフト「SPQ9010」を立ち上げる。装置操作をクリック (常時立ち上げた状態なので省略可)。

8. ICP-MS 照明、排気等の確認

ICP-MS のテント内にあるファンとライトの電源を ON する。

ICP-MS 前面のスイッチボタンが VACUUM ON、RF OFF であることを確認。

ICP-MS の循環冷却水装置の電源を ON にする。

ICP-MS 本体のトーチボックスのふたを上へ上げ、GIS 排気が作動しているかどうか手を入れて確認する。このふたの内部のものは素手では触らない。触れる必要のある際は手袋を使用する。

ICP-MS 本体のロックが引っ込んでいた場合は、手で引き出しておく (本来、ふたが閉まった状態でないと装置操作はできないが、このようにロックを引き出し、フリーにしておくことで必要な装置操作を行える)。

器具のチェックを行うためにトーチ位置をずらす。パソコン画面上から操作する。ICP-MS のソフト上にある、トーチ位置の「待避」をクリック (トーチが奥へ移動する)。

クオーツボンネットの位置を確認する。このとき手袋を必ず着用すること。

ネジを緩めてからクオーツボンネットを右側に引っ込めて、ネジを締める。

ファラデーシールド板が曲がっていたら直す。このときも手

袋を必ず着用のこと。

この周辺が結露していないか確認する。

サンプリングコーン、スキマーコーンが汚れていたら新しいものと交換する。サンプリングコーンとスキマーコーンの相性の良い組み合わせを崩さないように交換時には注意する。外したコーンは後で速やかに洗っておく。コーンの交換に治具を使用して新しいものを取り付けたらきつく回し締める(緩いと真空を保つことが出来ずプラズマが消える)。

その他、トーチ周辺のタイゴンチューブ等、接続状態に不備がないか確認する。

トーチ位置を元の場所に戻す。トーチ位置の「復帰」をクリック。

9. レーザー装置の立ち上げ

レーザー本体 (LSX-200) の裏にある電源を ON。

レーザー用の冷却水の電源を ON。

テレビモニターの電源を ON。

モニターの照明を明るくする (コンセントを差し込み、ダイヤルをゆっくり回して適当な明るさにする)。

パソコンのデスクトップにあるショートカットから、Laser (レーザー制御) をクリックし、「CETAC Laser System」を立ち上げる。パソコン上の画面には ICP-MS ソフト「SPQ9010」とレーザーソフト「CETAC Laser System」が立ち上がっている状態。

準備が終わったら、ICP-MS ソフト「SPQ9010」の装置操作画面を表示する。

「ICP-MS 分析条件チェック表」に点灯前の真空状態の値を記入する。

10. プラズマの点灯

ICP-MS ソフト「SPQ9010」装置操作画面から「点灯」をクリック。

プラズマが点灯するまでの間に、ICP-MS 本体のトーチボックスの下方にある AUX (補助ガス)、PLASMA (プラズマガス) の目盛りを見て、それぞれ 1 ℓ/min, 16 ℓ/min 値で流れているかを確認。

プラズマ点灯時に異常がないか確認。異常が出たら装置操作の画面右下にある「異常履歴」ボタンをクリックして異常内容を必ず確認する。

その際「高周波反射波異常」であれば、再度 点灯を行う。

11. プラズマの安定化

以後、30～60分プラズマが安定するまで待つ。

12. 試料をセットする (調整用試料: NIST612)

レーザー本体の扉を開く。試料台を引き出す (ゆっくりと引き出す)。

試料台のふたの銀色ストッパーを手前に引き、外す。

試料台のふたを開けて、調整用試料 (NIST612) を試料台にのせる。

試料は素手で触れないように注意する。

試料台のふたを閉める。このとき、試料台の中に入る Ar と出る Ar のラインが一直線になるように注意してふたを閉める。銀色ストッパーをはめる。

試料台を奥まで下げる (ゆっくりと戻す)。

レーザー装置の試料モニタ TV の画面を見ながら、試料台の右奥にあるピント調整ねじを回して、手でピントを試料表面にあわせる。

レーザー本体の扉を閉じる。閉じると同時に Purge (空気を抜いて Ar ガスに交換) が始まる。Purge の残り時間は、パソコンのレーザーソフト「CETAC」画面の左下に表示されるので Purge が終わるまで待つ。Purge の間、パソコン上では何も操作を行わないこと (パソコンがフリーズしてしまう可能性がある)。

13. LA 条件の設定

レーザーソフト「CETAC」画面をアクティブにする。

「Method」をクリック 「Load Parameters」 Load Method 画面が開く。

ファイルの種類 「Scan Method」 ファイル名「***.scn」 「OK」をクリック Load Method 画面が閉じる。

パソコン上で以下の項目を確認。なっていないかったら以下のようにする。

Auto Laser Fire にチェックが入っている。

Spot size 6

Laser Energy Level 20

Pulse Repetition Rate 10 Hz

Scan Speed 10 μm/s 「Enter」をクリック

14. レーザー照射位置を確認

照射位置を決める。レーザーの試料モニタ画面を見ながら、レーザーソフト「CETAC」上の矢印ボタン (X - Y Table) をクリックしながら、試料の位置を水平方向に移動させる。モニタの十字が交差している点の試料が照射されるので、照射跡などのない面が照射位置になるように移動させる。

照射位置を決めたら、Focus の矢印ボタン (上向き) を 1 回クリック。Z 方向に 4000 上げる。Z の値が 13000 (初期値) から 17000 になっていればよい。

「set start」をクリック。

以後各操作のまえに「14」の操作をかならず行う (但し「17」を除く)。

15. 装置の調整 (調整用試料: NIST612)

装置調整は、トーチ位置 キャリヤーガス イオンレンズの順で行う

レーザーソフト「CETAC」は立ち上げたまま、ICP-MS ソフト「SPQ9010」画面をアクティブにする。

ICP-MS ソフト「SPQ9010」画面上方の装置調整アイコンをクリック。装置調整ウィンドウが開く。

調整条件名を分析する試料に合わせて設定する。例えば地球化学図作成用試料の場合、「LA 調整」になっているか確認。チャート表示は Ce, Eu, La, Lu, Yb に丸表示がついているか確認。

「チャート表示」をクリックすると装置調整レコーダーウィンドウが開く。

このウィンドウが装置操作ウィンドウの右側にくるように調

節すると操作が行いやすい。

15. 1 トーチ位置の調整

レーザーソフト「CETAC」画面をアクティブにし、「Start Auto」を1回クリック。

レーザーが発振する。

ICP-MSソフト「SPQ9010」画面をアクティブにする。

装置調整レコーダーウィンドウの「自動スケール」をチェックして「レコーダー ON」をクリック。

レコーダーを見ながらトーチ位置の前後と上下を調整。

前後で一番感度のよい(レコーダーの計数率が大きい)場所を決めてから、上下で一番感度のよい場所を決める。計数率がE5~E6くらいになればよい。

トーチ位置の前後、上下が定まったら「レコーダー OFF」をクリック。

レーザーソフト「CETAC」画面をアクティブにする。

「STOP」をクリック。レーザーが止まる。

ウィンドウが出てきて、scan Aborted! Return to Origin? と表示されるので、「NO」をクリックする。

「ICP-MS 分析条件チェック表」にトーチ位置デプス、前後、上下の値を書き入れる。デプスは通常10.0(一定)である。

Focusの矢印ボタン(下向き)を1回クリックし、Z方向に4000下げる。Zの値が、17000から13000(初期値)になればよい。レーザーの照射跡を確認する。次の照射位置に試料の位置を決める。

15. 2 キャリヤーガス流量調整

レーザーソフト「CETAC」画面をアクティブにする。

「Start Auto」を1回クリック。レーザー発振。

ICP-MSソフト「SPQ9010」画面をアクティブにする。装置調整レコーダーウィンドウの「レコーダー ON」をクリック。レコーダーの「凡例」をクリックし、凡例を出す。凡例の色を見ながら、装置操作ウィンドウのプラズマ関連のキャリアーガスの値を変化させる。LaとLuの計数率が同じになるようなキャリアーガスの値にする。

キャリアーガスの流量が定まったら、「レコーダー OFF」をクリック。レコーダーウィンドウを閉じる。レーザーソフト「CETAC」ソフト画面をアクティブにする。「STOP」をクリック。レーザーを止める。キャリアーガスの流量の値を「ICP-MS 分析条件チェック表」に記入。

15. 3 イオンレンズの調整

ICP-MSソフト「SPQ9010」画面をアクティブにし、装置調整アイコンをクリック。

イオンレンズ調整の項目に、Ceのみ丸がついていることを確認し(「LA調整」を選んでいる場合)、「イオンレンズ調整」をクリック。イオンレンズ調整ウィンドウが開く。

レーザーソフト「CETAC」画面をアクティブにする。

「Start Auto」をクリック。レーザー発振。

ICP-MSソフト「SPQ9010」画面をアクティブにする。イオンレンズ調整のウィンドウの「調整開始」をクリック。予備噴霧モニターウィンドウが開くので、「自動スケール」をチェックして、計数率が一定になることを確認してから、

「OK」をクリック。予備噴霧モニターウィンドウが閉じる。イオンレンズの調整が始まる(4~5分かかるので待っている)。

イオンレンズの調整が終わったら、試料の照射位置を確認する(「14」を参照)。

ICP-MSソフト「SPQ9010」画面をアクティブにする。イオンレンズ調整後の各レンズの値を「ICP-MS 分析条件チェック表」に記入。「OK」をクリック。イオンレンズ調整ウィンドウが閉じる。

②装置調整ウィンドウを閉じる。

②高周波出力、検出器電圧、ポールバイアスの値を「ICP-MS 分析条件チェック表」に記入。通常、高周波出力は1.3kw(一定)である。検出器電圧とポールバイアスは装置操作ウィンドウ右側のQ-MS関連の「操作」をクリックすると表示される。

16. 感度と測定のばらつきをチェック(調整用試料: NIST612)

ICP-MSソフト「SPQ9010」画面上方の分析アイコンをクリック。分析ウィンドウが開く。

「ファイル」をクリック 「分析条件」 「開く」を順にクリック。

調整用分析条件のファイル「* * *.cnd」を選択 「OK」をクリック。分析条件が読み込まれる。

「逐次測定」をクリック。サンプル名を入力。「測定」をクリック。「OK」をクリック。

レーザーソフト「CETAC」画面をアクティブにする。「Start Auto」を1回クリック。レーザーが発振され測定が始まる。

このとき、「Start Auto」を2回以上(ダブルクリックなど)してしまうと、エラー発生の原因となるので注意。Timer Busyが表示された場合は、再度「Start Auto」を1度クリック。

「測定中です。しばらくおまちください」の表示が消えたら、レーザーソフト「CETAC」画面をアクティブにし、「STOP」をクリック(レーザーが止まる)。ウィンドウが出てきてScan Aborted! Return to Origin? と表示されるので、「NO」をクリック。

~ を繰り返し10回測定を行う。

17. ブランク測定

条件設定と分析までの流れは「16. 感度と測定のばらつきをチェック」 ~ と同じ操作をする。

レーザーソフト「CETAC」画面をアクティブにする。

「Trigger Relay」 「Relay Close」をクリック。ブランク測定が始まる。

「測定中です。しばらくおまちください」の表示が消えたら、レーザーソフト「CETAC」画面をアクティブにし、「Trigger Relay」 「Relay Open」をクリック。

~ を繰り返し5回測定を行う。

18. 未知試料の測定

あらかじめ測定したい元素や条件を決定し、ファイルに保存する。分析条件を変更した場合は「16」、「17」の作業を行っ

たのちに から始める。

ICP-MS ソフト「SPQ9010」画面上方の分析アイコンをクリック。分析ウィンドウが開く。

ファイルをクリック 「分析条件」 「開く」をクリック。

で作成した条件ファイルを選択 「OK」をクリック。分析条件が読み込まれる。

分析する試料を入れる（「12」、「14」参照）。「逐次測定」をクリック。サンプル名を入力。「測定」をクリック。「OK」をクリック。

レーザーソフト「CETAC」画面をアクティブにする。「Set start」をクリック。「Start Auto」を1回クリック。レーザーが発振され測定が始まる。

このとき、「Start Auto」を2回以上（ダブルクリックなど）してしまうと、エラー発生の原因となるので注意。Timer Busyが表示された場合は、再度「Start Auto」を1度クリック。

「測定中です。しばらくおまちください」の表示が消えたら、レーザーソフト「CETAC」画面をアクティブにし、「STOP」をクリック（レーザーが止まる）。ウィンドウが出てきて「Scan Aborted! Return to Origin?」と表示されるので、「NO」をクリック。

測定回数は試料ごとに決める。最低10回以上行うとよい。

計数値（強度）の時間的変化の補正（ドリフト補正）のため標準試料と未知試料を交互に測定する。

《終了作業》

19. 試料を取り出す

「CETAC」画面でZ方向に4000下げてからレーザー本体の扉を開く。試料台を引き出す（ゆっくりと引き出す）。

試料台のふたの銀色ストッパーを手前に引き、外す。

試料のふたを開けて、試料を取り出す。

試料は素手で触れないように注意する。

20. ICP-MS 終了作業

ICP-MS ソフト「SPQ9010」装置操作画面の「消灯」をクリック。装置本体の VACUUM ON, RF OFF になっていることを確認。

レーザーソフト「CETAC」を閉じる。

ICP-MS ソフト「SPQ9010」装置操作画面を立ち上げた状態でパソコンのモニター電源を OFF にする。

（コンピュータ本体の電源は常に ON）。

ICP-MS の循環冷却水装置の電源を OFF。

レーザー本体（LSX-200）の裏にある電源を OFF。

レーザー用の冷却水の電源を OFF。

テレビモニターの電源を OFF。

モニターの照明を消す。

ICP-MS の左側の壁にある Ar のコックを閉鎖（バーをラインと垂直に）する。

ICP-MS のテント内にあるファンとライトの電源を OFF にする。

「クリーンルーム利用記録」に必要事項を記入。

21. Ar ガスの閉鎖

3号館外の「特殊ガスボンベ室」へ行く。ボンベ室での作業

は、酸欠防止のためボンベ室のドアを開放して行う。

液体 Ar エルフの液充填放出弁を閉じる。

二連の弁、正面から見て左側の（ホースがつながっている）弁を閉じる。

右側の（ホースがつながっていない）弁を開け、ホース内のガスを抜いて弁を閉じる。

緑色（加圧）弁を軽くなるまで回す。

コックを縦にし、コックとラインを垂直にする。

各弁が閉じていることを確認。

《停電時の対策》

立正大学では通常年2回停電がある他、主に夏期に落雷による停電が起こる。ICP-MS の真空系は常時真空に保つことが精度の高い分析には必要である。以下に停電に対応したマニュアルを示す。

1. 停電前対策作業

常時立ち上げた状態である ICP-MS ソフト「SPQ9010」を閉じ、パソコンの電源を切る。

ICP-MS 本体の前面にあるカバーを外す。

配電盤にある「AC100V」と「AC200V」のスイッチを OFF、ランプが消えたことを確認する。

同様に配電盤にある「POWER」のスイッチを OFF、ランプが消えたことを確認する。

常時開放してある Air ラインのコックを閉じる。

その他、ICP-MS の循環冷却水装置、レーザー本体（LSX-200）、レーザー用の冷却水、テレビモニター、モニターの照明等の電源が切れていることを確認する。

2. 停電後復帰作業

Air ラインのコックを開ける。Air のゲージが0.5MPa になっているか確認する（赤いシールが貼ってある所になっていればよい）。

ICP-MS 本体の前面にあるカバーを外す。

配電盤にある「POWER」のスイッチを ON、ランプが点灯したか確認する。

同様に配電盤にある「AC100V」と「AC200V」のスイッチを ON、ランプが点灯したか確認する。

パソコンを立ち上げ、ICP-MS ソフト「SPQ9010」を開き、装置操作の画面にある真空「ON」を押す。

「真空排気系」の状態が準備になり、「真空排気を行います」というコマンドが出てくる。

この時、ICP-MS 本体の前面スイッチボタンの VACUUM ON 緑色に点滅。

RF OFF がオレンジ色に点灯する。

排気が完了すると VACUUM ON の点滅から点灯になる。

真空系の排気完了までの時間は、数十分から最大一昼夜かかる。