

# レーザーアブレーション ICP-MS 分析法による ガラスビード試料定量分析条件の再検討

川野良信\* 清水隆一\*\*

キーワード：レーザーアブレーション、ICP-MS 法、希土類元素、ガラスビード試料、定量分析

## 1. はじめに

岩石中に存在する極微量の化学成分を測定する手法として、現在多くの研究機関で誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 法が用いられている (Hirata et al., 1988; 木村ほか, 1996; 山崎, 2000; Orihashi and Hirata, 2003; 大野・平田, 2004; 平田ほか, 2004; 新藤ほか, 2009; 中野ほか, 2012)。その中でも、ガラスビード試料に直接レーザーを照射し、微粒子化した試料をキャリアーガスによって分析装置に導入する LA-ICP-MS 法 (LA; レーザーアブレーション) は、短期間で多くの固体試料分析を行うことができる (新藤ほか, 2009; 中野ほか, 2012)。立正大学 (以下, 本学) には四重極型の ICP-MS 装置 (SII 社製, SPQ9000) に LA 装置 (CETAC 社製の Nd-YAG レーザー装置, LSX-200) を組み合わせたガラスビード試料の化学分析ラインが構築され (新藤ほか, 2009)、数多くのガラスビード試料の分析が行われてきた。しかしながら、老朽化によって LA 装置に不具合が生じ、ガラスビード試料を用いた分析を行うことができない状況が生じた。そこで、極微量成分の分析用として使用していた LA 装置 (New Wave Research 社製 (以下, NW 社製) の Nd-YAG レーザー装置, UP-213) をガラスビード試料の分析に用いることにした。

従来使用していた CETAC 社製の Nd-YAG レーザー装置は、SII 社製 ICP-MS 装置のパソコンによって操作でき、分析条件も確立されていたが (新藤ほか, 2009)、NW 社製の Nd-YAG レーザー装置は、旧式のパソコンでは操作できず、分析条件の確立も改めて行う必要があった。そこで、本論では NW 社製の Nd-YAG レーザー装置を用いてガラスビード試料の定量分析を行うため、標準岩石試料の測定を通して適切な分析条件を決定する。さらに、標準岩石試料の分析結果を推奨値と比較し、再現性と分析精度について論じる。

## 2. ICP-MS 装置について

前述のように本学には ICP-MS 装置が既に設置されており、その詳細については新藤ほか (2009) に述べられている。そのため、ここでは新藤ほか (2009) に基づき ICP-MS 装置の概要を述べる。ICP-MS 装置は、地球環境科学部棟 2 階の温度と湿度をコントロール (温度: 20~25°C, 湿度: 50% 以下) したクリーンルームに設置されている。なお、ICP-MS 装置を起動すると冷却装置からの放熱によって室温が若干上昇してしまうが、冷却装置の廃熱はダクトを介して排気できるように整備されている。

本学の ICP-MS 装置における質量分離部の形式は四重極型であり、高感度・高精度の分析が可能である。装置構成は試料導入部、イオン化部、インターフェイス部、イオンレンズ部、質量分離部、検出部に分かれている。試料導入部にはネブライザーとスプレーチャンバーを備えており、溶液試料はそれらを通して、1~10 $\mu$ m 程度のエアロゾル試料となり、キャリアーガスによってイオン化部に運ばれる。実際、ICP-MS 装置のメンテナンスを行う際は、溶液試料を用いて測定元素の質量軸を調整している。イオン化部は石英製の三重構造をもつトーチと高周波を発生させるコイルから構成される。ここで形成されるアルゴンのプラズマ内で、エアロゾル試料はイオン化される。インターフェイス部は差動排気を行う銅製のサンプリングコーンとスキマーコーンから構成され、サンプリングコーンを通して 100Pa 程度の真空中に引き込まれ、スキマーコーンによって更に低真空中に引き込まれる。本学の ICP-MS 装置のイオンレンズ部は導入したイオンを 90 度曲げ、ノイズとなる分子を直進させ除去する仕組みを有している。質量分析部では振幅をコントロールし、共振する質量をもったイオンのみ検出部に導入することで、質量分離を行っている。検出部はチャ

\* 立正大学地球環境科学部

\*\* 立正大学地球環境科学研究科

ンネルトロン型の二次電子増倍管からなり、目的元素のイオンを検出している。

### 3. LA 装置について

NW 社製の LA 装置は、湿度が高くなると内部にあるレーザー反射ミラーが結露し、故障の原因となる。それを防ぐため、クリーンルーム内の湿度は常に低くなるように設定し、装置は常時電源を入れるようにしている。装置にはレーザー発振による機器温度の上昇を防ぐため、冷却水の循環装置が付随している。新藤ほか (2009) は、CETAC 社製 LA 装置の冷却水が劣化した際、レーザー照射痕が曲がり、計数値が減少することを指摘している。同様の現象は NW 社製の LA 装置にも発生する可能性があることから、使用の有無にかかわらず、1 ヶ月毎に冷却水を交換するようにしている。なお、冷却水はクリーンルーム内に設置されたミリポア社製 Elix 純水製造装置による純水を使用している。一方、LA 装置で発生させた微粒子を ICP-MS 装置に導入するためのチューブは直線になるように配置し (新藤ほか, 2009)、チューブの途中には微粒子の均一化を図るため、スタビライザー (平田ほか, 2004) を挿入している。

試料は、装置全面から引き出すサンプルホルダー (第 1 図) にセットする。セットされた試料の画像はデジタルビデオカメラによって撮影され、パソコンの液晶モニターに表示される。このモニター画像によって分析する場所を決定する。装置の操作はすべてパソコンから行われ、レーザー照射痕が形成される様子も確認できる。分

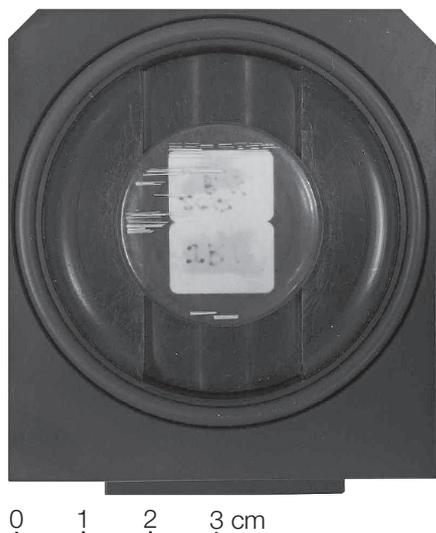
析は点分析、ライン分析、曲線分析などが可能となっており、レーザーの移動方向も自由に変えることができる。レーザー径や移動スピード、レーザー反復率は細かく段階的に変更できる。エネルギー出力は 0~100% の範囲内で 1% 刻みの変更ができ、これによって試料表面のエネルギー密度を調整する。

## 4. 測定条件の検討と設定

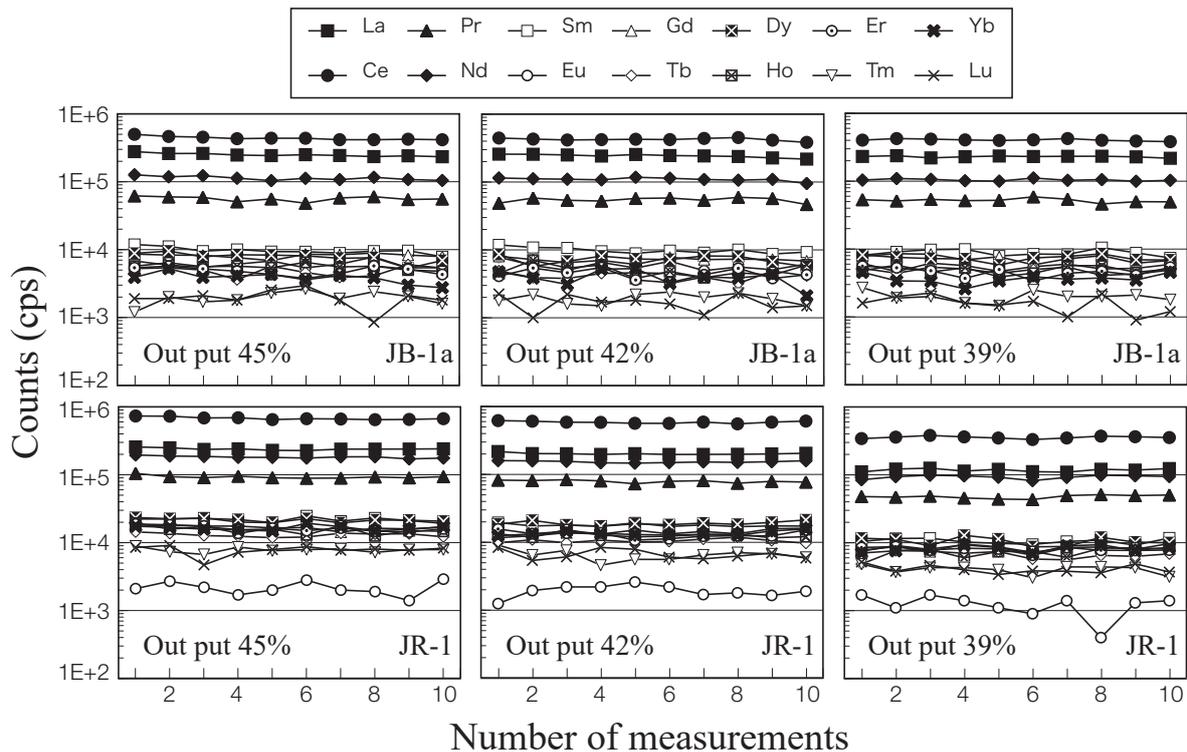
### 4.1 ICP-MS 装置

分析時における ICP-MS 装置の設定条件は、基本的に新藤ほか (2009) を踏襲している。以下に、その概略を示す。ICP-MS 装置は、プラズマ点灯後 1 時間以上は安定化が必要である。その後、National Institute of Standard and Technology の標準試料 NIST 612 ガラスを用いて、調整を行う。調整に用いる元素は、Ce、Eu、La、Lu、Yb である。ICP-MS 装置の検出器電圧は -2200V で、サンプリングコーンとトーチの距離は 10mm に固定されている (新藤ほか, 2009)。NIST 612 ガラスにレーザーを照射し、その計数値が最大になるようにコーン位置の微調整やキャリアーガス流量を手動で調整する。最後にイオンレンズ調整を自動で行う。

LA-ICP-MS 分析では、各元素濃度が既知の標準試料と、未知試料の計数値を比較して元素濃度を求めている。しかしながら、ガラスビード試料の表面は均一ではなく試料毎に若干の凹凸が認められる。また、ガラスビードの硬さや色調も一定ではなく、酸性岩ではやや硬く透明度が高い。このような場合は、標準試料との比較に加え、各ガラスビード中の特定の元素濃度 (内標準元素) を蛍光 X 線分析などで求め、それを用いた内標準補正を行う必要がある。SII 社製 ICP-MS 装置の制御は旧式のパソコンで行われており、その処理能力の限界から同時測定できる元素の最大数は 19 に制限されている (新藤ほか, 2009)。そのため、今回は希土類元素に内標準元素として Y を加えた 15 元素を基本とし、必要に応じて Sn、Hf、Ta、U などを測定している。測定元素数を少なくすると、小さい桁数まで正確に計数値を測定でき、分析精度の向上を図れる。しかしながら、本研究では多元素を同じ条件下で同時測定することを重視しており、最大数である 19 元素の分析を行うこととした。なお、蛍光 X 線分析装置 (川野, 2010) で求められた分析値とクロスチェックするときは、Sr や Th を測定する場合もある。元素数に制限があることと同様に、測定時間にも限界がある。後述するように NW 社製 LA 装置ではレーザー径 100  $\mu$ m



第 1 図 LA 装置のサンプルホルダーに置かれたガラスビード試料  
試料中にみられる白線はレーザーの照射痕



第2図 エネルギー出力45%、42%、39%における標準岩石試料の計数値変化

で測定するため、従来使用していた CETAC 社製 LA 装置（レーザー径 $260\mu\text{m}$ ；新藤ほか，2009）に比して計数値が低くなり、値が安定しない。そこで、計数値を安定させるために測定時間を90秒、50秒、30秒と変えて検討を行った。その結果、19元素を同時に測定した場合、90秒間測定するとパソコンの性能上計数値が得られない現象が認められ、50秒間測定で全ての計数値が得られることがわかった。また、測定時間を50秒と30秒にした場合の計数値を比較したところ、大きな差異は認められなかったため、測定時間を30秒に設定した。なお、測定時間50秒と30秒のブランクテストでは30秒間測定の方がブランクの値が低くなることを確認している。

#### 4.2 LA 装置

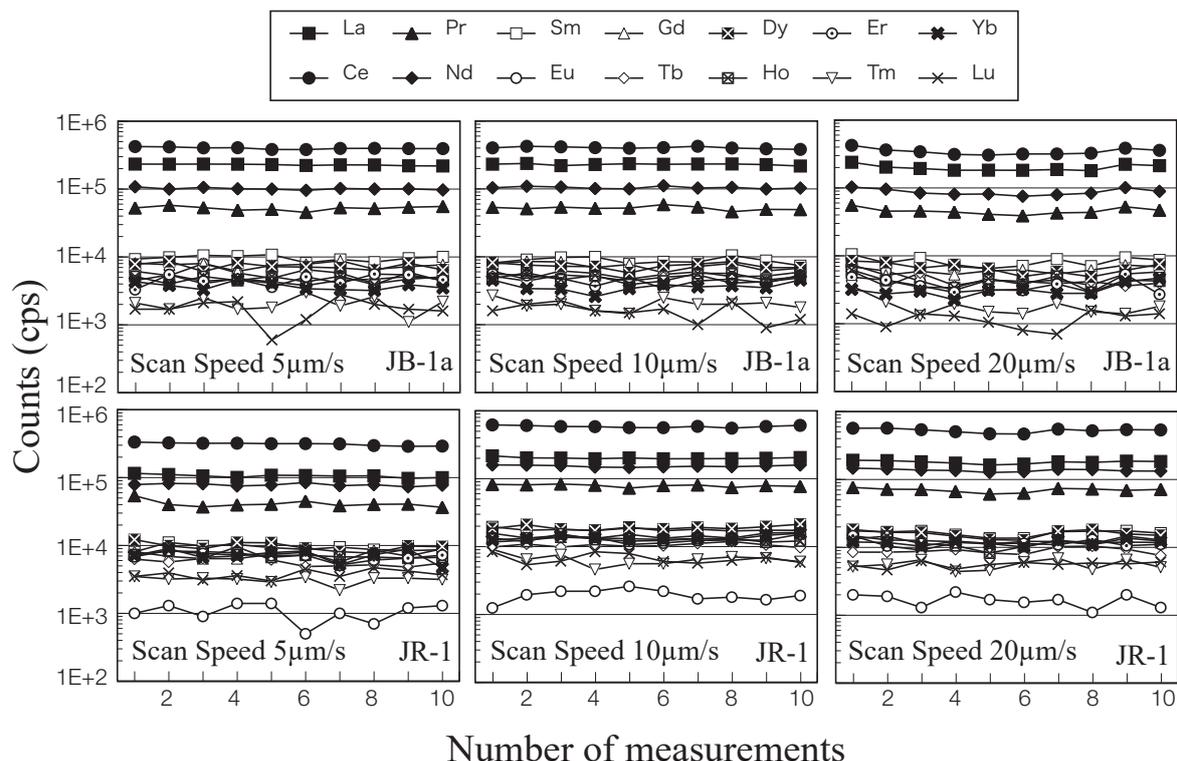
本学に設置している NW 社製 LA 装置では照射モード、レーザー径、走査スピード、エネルギー出力、レーザー反復率を変更することが可能である。CETAC 社製 LA 装置ではレーザー径 $260\mu\text{m}$ 、レーザー反復率10Hz、走査スピード $10\mu\text{m/s}$ 、照射モードはライン分析の条件下で測定を行っていた（新藤ほか，2009）。ここでは、各測定条件について行った検討結果について説明する。

NW 社製 LA 装置では様々な照射モードを用いた分析が可能であるが、本研究では高い感度で安定した計数値を得るために、連続的にレーザーを照射しながら試料ス

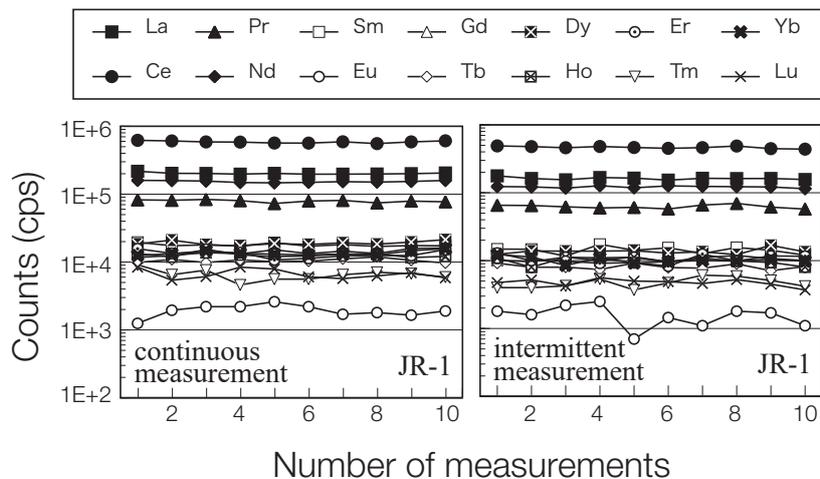
テージを動かすことで、走査しながら計測している（ライン分析）。走査する箇所はガラスビード試料のどの部分に設定しても構わないが、縁の部分から中心部に向けてレーザーを照射した場合、計数値が徐々に減少する傾向が認められた。これは、NW 社製 LA 装置の試料室が比較的狭いのに対して、ガラスビード試料が大きすぎるため、キャリアガスの流動に影響を及ぼしている可能性が考えられる。そこで、本研究では標準岩石試料と未知試料共にガラスビード試料の手前部分の縁に走査範囲（第1図）を設定して新藤ほか（2009）と同様にライン分析を行うこととし、場所の違いによる計数値の変動を極力抑えるようにしている。

新藤ほか（2009）は、高い計数値を得るためレーザー径を $260\mu\text{m}$ と大きくしていた。今回用いた NW 社製 LA 装置ではレーザー径の最大値は $110\mu\text{m}$ であるが、他の研究機関でも用いられている $100\mu\text{m}$ に設定して測定することとした（中野ほか，2012）。また、レーザー反復率は一般的に用いられている10Hzに設定し（新藤ほか，2009；Orihashi et al., 2003；Orihashi and Hirata, 2003；中野ほか，2012）、産総研地質調査総合センターの標準岩石試料 JB-1a と JR-1 を用いてエネルギー出力と走査スピードの条件を検討することとした。

第2図にエネルギー出力45%、42%、39%における標準岩石試料 JB-1a と JR-1 の計数値を希土類元素毎に示し



第3図 走査スピード 5 μm/s、10 μm/s、20 μm/s における標準岩石試料の計数值変化



第4図 JR-1の連続測定(左)と断続測定(右)における計数值変化

た。図をみると La、Ce、Pr、Nd など高濃度の元素は比較的安定した計数值が得られるが、その他の希土類元素は計数值が低く、特に JB-1a の Lu と JR-1 の Eu は計数值が低く変動が著しい。これら低濃度の希土類元素を除けば、JB-1a では出力45%、42%、39%に大きな差は認められず、JR-1では出力45%と42%で変化は見られないものの出力39%では計数值がやや低くなっている。また、JB-1aで出力を39%未満にした場合では、試料のアブレーションがうまく行えず計数值は低くなった。測定に十分な計数值が得られるのであれば、LA装置の負荷軽減の

ためより低い出力での分析が望ましいと判断されるため、JR-1のような酸性岩では42%、JB-1aやJA-3のような塩基性から中性岩では39%の出力で分析を行う。NW社製LA装置UP-213では試料表面のエネルギーを固定することができないため、前者では試料表面のエネルギーが2.0~2.2J/cm<sup>2</sup>、後者では1.2~1.4J/cm<sup>2</sup>となっている。一般に、JB-1aのような塩基性岩ではFeOが多く含まれ、試料表面でのレーザー吸収率が大きくなり、掘削される量は増加するが、JR-1のような酸性岩ではレーザー吸収率が小さく、掘削される量が少なくなると考えられている

第1表 ガラスビード試料の分析条件

【ICP-MS条件】 ICP-MS : SII社製 SPQ9000四重極型	
分析元素	希土類元素(REE), Y, (Hf, Ta, U, Sn, Sr, Th)
定量時間	30秒
標準試料	JB-1a(中性～塩基性岩) JR-1(酸性岩)
【LA条件】 LA装置 : New Wave社製 UP-213 Nd-YAG Laser	
照射モード	ライン
レーザー径	100 $\mu\text{m}$
レーザー反復率	10 Hz
エネルギー出力	酸性岩 42%      中性～塩基性岩 39%
走査スピード	10 $\mu\text{m/s}$
測定様式	連続的

(新藤ほか, 2009)。そのため、先に述べたように本研究では岩石の主成分組成によってエネルギー出力を変え、より安定した計測数を得られるように設定した。ただし、LA装置の経年劣化に伴い、同じエネルギー出力であっても試料表面のエネルギーが十分に得られなくなる場合も考えられるため、標準岩石試料を用いた定期的なチェック作業が必要と考えられる。

第3図に走査スピードを5, 10, 20  $\mu\text{m/s}$ と変化させた際の標準岩石試料JB-1aとJR-1の計数値変化を示した。JB-1aでは、5  $\mu\text{m/s}$ と10  $\mu\text{m/s}$ では大きな差は認められないが、20  $\mu\text{m/s}$ にすると高濃度の元素に変動が現れ、低濃度元素でも分散が目立つようになった。一方、JR-1では、10  $\mu\text{m/s}$ と20  $\mu\text{m/s}$ では大きな差は認められないが、5  $\mu\text{m/s}$ にすると明らかに計数値が低くなった。ここでは、高い計数値が得られる高速の走査スピードを採用すべきであるが、同じ測定時間の場合、より長い走査範囲を必要とするため、中間値である10  $\mu\text{m/s}$ を設定値とした。

新藤ほか(2009)は、測定時間を15秒として、断続的な測定を10回行い、その平均値を用いて元素濃度を算出している。本研究では、インターバルを挟まず連続的に測定することによって測定時間の短縮を目指しているが、安定した計数値が得られるとは限らない。そこで、連続測定と断続測定の計数値を比較するため、JR-1を用いてそれぞれ10回測定した結果を第4図に示した。測定条件は、レーザー径100  $\mu\text{m}$ 、レーザー反復率10Hz、走査スピード10  $\mu\text{m/s}$ 、照射モードはライン分析、エネルギー出力42%である。連続測定と断続測定を比較した場合、計数値に大きな差は見られないが、断続測定では僅かに変動が認められる。そこで、本研究では測定時間を短くするために、インターバルを挟まず、レーザーを発振し

たまま30秒の測定を10回連続的に行うこととした。以上説明した測定条件を第1表に示す。

## 5. 測定結果および考察

前述のLA装置の測定条件および新藤ほか(2009)に基づいたICP-MS設定条件に基づき、産総研地質調査総合センターの標準岩石試料JB-2、JA-1、JR-2、JG-1aの定量分析を行った(第2表)。測定の際に用いる標準試料は、塩基性岩～中性岩の場合JB-1a、酸性岩の場合JR-1を用いた。

JB-2の結果について、相対標準偏差(RSD)が5%を越える元素はTm、Yb、Hf、Ta、U、Snの6元素であり、他の12元素のそれは値が小さく再現性が良いと考えられる。相対標準偏差が大きい元素のうちTm、Yb、Hfは推奨値との差が比較的小さく、再現性に問題はあるものの分析精度は低くないと推定される。一方、Ta、U、Snの相対標準偏差は、9.5%、31.6%、7.0%を示している。いずれも含有量が少ないことから見かけ上値が大きくなった可能性はあるが、同様に含有量の少ないEu、Ho、Luでは相対標準偏差が小さいので、塩基性岩のTa、U、Snの測定においては他の元素からの干渉の可能性が考えられる。推奨値との差を%で表すと、Pr、Ta、U、Snはいずれも10%を越えており、特に相対標準偏差の大きかった後者3つの差は-64.1%、-40.6%、-19.0%を示している。既に述べたように、これら3元素は計数値が安定していないため、推奨値との差も大きくなったのであろう。ただし、JB-2のTa、U、Sn推奨値(XRFでの分析結果を除く、以下同様)は、0.03~1.82ppm、0.03~0.44ppm、0.5~3ppmの組成幅を有しており(産総研HP, <https://gbank.gsj.jp/geostandards/welcomej>。

第2表 標準岩石試料 JB-2、JA-1、JR-2、JG-1a の測定値と推奨値の比較

JB-2	平均 ppm (n=5)	SD ±	RSD %	推奨値 ppm	推奨値との差 %
La	2.34	0.03	1.5	2.35	-0.3
Ce	6.24	0.04	0.7	6.76	-7.7
Pr	1.14	0.03	2.6	1.01	12.8
Nd	6.16	0.16	2.5	6.63	-7.2
Sm	2.18	0.03	1.3	2.31	-5.8
Eu	0.79	0.03	3.2	0.86	-8.6
Gd	3.08	0.14	4.6	3.28	-6.2
Tb	0.56	0.02	3.5	0.60	-7.5
Dy	3.72	0.07	1.9	3.73	-0.4
Ho	0.74	0.02	3.1	0.75	-1.7
Er	2.44	0.09	3.8	2.60	-6.2
Tm	0.39	0.02	6.2	0.41	-5.9
Yb	2.53	0.14	5.7	2.62	-3.3
Lu	0.41	0.01	3.4	0.40	2.8
Hf	1.42	0.08	5.8	1.49	-4.8
Ta	0.05	0.00	9.5	0.13	-64.1
U	0.11	0.03	31.6	0.18	-40.6
Sn	0.77	0.05	7.0	0.95	-19.0

JA-1	平均 ppm (n=5)	SD ±	RSD %	推奨値 ppm	推奨値との差 %
La	5.38	0.09	1.6	5.24	2.7
Ce	13.37	0.20	1.5	13.30	0.5
Pr	2.23	0.05	2.4	1.71	30.2
Nd	10.98	0.26	2.3	10.90	0.7
Sm	3.41	0.10	2.8	3.52	-3.1
Eu	1.10	0.03	3.1	1.20	-8.1
Gd	4.23	0.12	2.9	4.36	-3.0
Tb	0.70	0.02	2.2	0.75	-6.1
Dy	4.63	0.13	2.9	4.55	1.7
Ho	0.88	0.04	4.3	0.95	-7.4
Er	2.90	0.10	3.6	3.04	-4.4
Tm	0.48	0.01	2.6	0.47	1.5
Yb	2.99	0.16	5.5	3.03	-1.2
Lu	0.48	0.03	6.2	0.47	2.2
Hf	2.45	0.10	4.1	2.42	1.1
Ta	0.14	0.01	5.4	0.13	3.9
U	0.38	0.04	9.8	0.34	11.3
Sn	0.94	0.06	6.5	1.16	-18.9

JR-2	平均 ppm (n=7)	SD ±	RSD %	推奨値 ppm	推奨値との差 %
La	15.42	0.22	1.5	16.30	-5.4
Ce	38.77	0.90	2.3	38.80	-0.1
Pr	4.62	0.12	2.5	4.75	-2.8
Nd	19.42	0.56	2.9	20.40	-4.8
Sm	5.63	0.19	3.3	5.63	0.0
Eu	0.11	0.02	17.1	0.14	-22.5
Gd	5.11	0.11	2.2	5.83	-12.3
Tb	1.08	0.05	4.5	1.10	-1.7
Dy	6.28	0.26	4.1	6.63	-5.3
Ho	1.24	0.06	5.1	1.39	-10.8
Er	4.06	0.16	4.1	4.36	-6.9
Tm	0.78	0.03	4.1	0.74	5.0
Yb	5.31	0.24	4.6	5.33	-0.4
Lu	0.84	0.04	5.1	0.88	-4.3
Hf	5.08	0.22	4.3	5.14	-1.1
Ta	2.40	0.11	4.5	2.29	5.0
U	11.59	0.93	8.0	10.90	6.4
Sn	3.56	0.15	4.1	3.51	1.5

JG-1a	平均 ppm (n=6)	SD ±	RSD %	推奨値 ppm	推奨値との差 %
La	22.10	0.43	2.0	21.30	3.8
Ce	44.26	1.02	2.3	45.00	-1.7
Pr	4.83	0.10	2.0	5.63	-14.2
Nd	19.40	0.48	2.5	20.40	-4.9
Sm	4.70	0.14	3.0	4.53	3.7
Eu	0.72	0.03	3.6	0.70	2.7
Gd	3.90	0.10	2.4	4.08	-4.3
Tb	0.78	0.02	3.0	0.81	-4.3
Dy	4.35	0.14	3.2	4.44	-2.0
Ho	0.82	0.02	2.9	0.82	0.4
Er	2.56	0.05	2.0	2.57	-0.4
Tm	0.45	0.01	3.3	0.38	18.7
Yb	2.88	0.09	3.2	2.70	6.8
Lu	0.44	0.01	2.7	0.44	-0.6
Hf	3.35	0.11	3.3	3.59	-6.8
Ta	1.64	0.04	2.3	1.90	-13.4
U	3.62	0.13	3.5	4.69	-22.8
Sn	2.81	0.05	1.9	4.47	-37.2

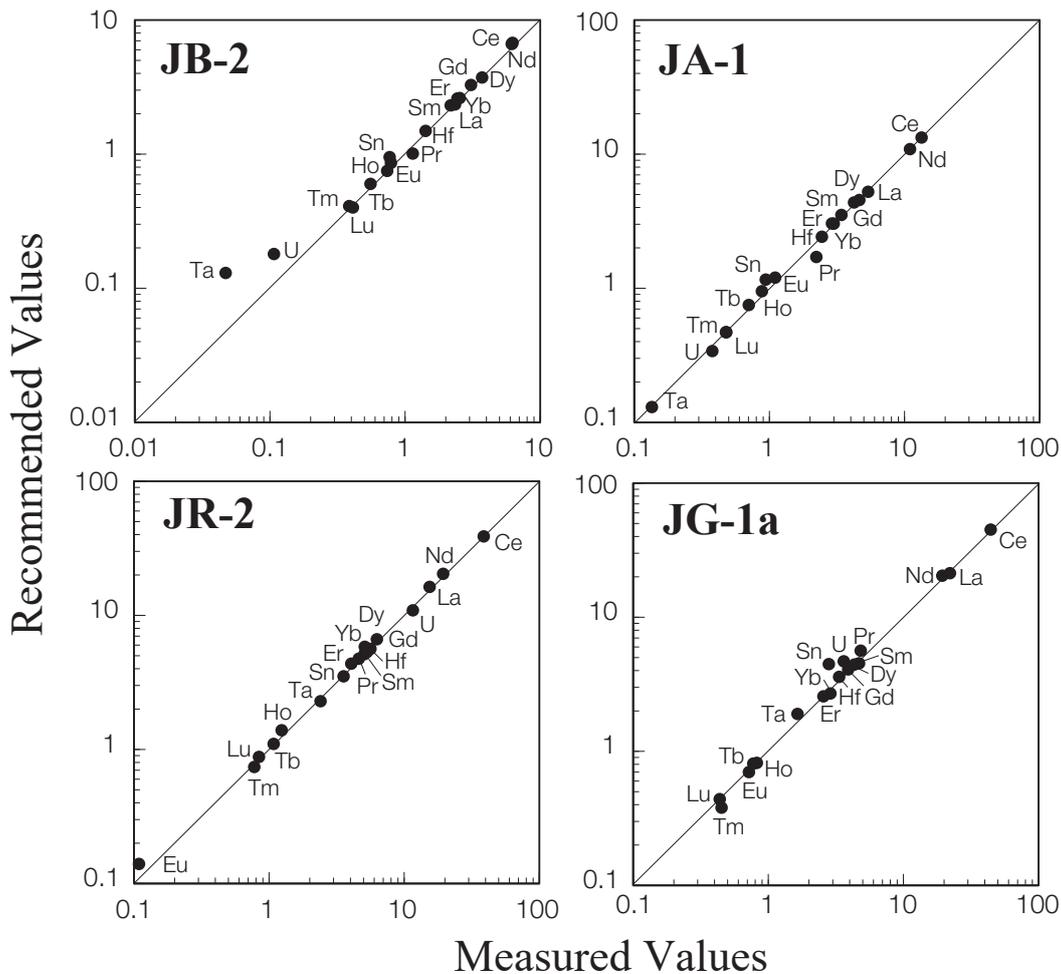
※JB-2とJA-1はJB-1aを標準試料とし、JR-2とJG-1aはJR-1を標準試料として測定した。

html)、その範囲内に含まれている。一方、既報の研究に依ればPrの推奨値との差は、14.1% (Orihashi and Hirata, 2003) と13.0% (新藤ほか, 2009) と報告されており、本研究の12.8%はそれらと同程度である。なお、JB-2のPr推奨値は0.6~1.4ppmの組成幅を有しており(産総研HP, 既出)、今回の測定値はその組成範囲にある。

JA-1において、相対標準偏差が5%を越える元素はYb、Lu、Ta、U、Snであり、他の元素の再現性は比較的良いといえる。相対標準偏差が大きな元素のうち、Yb、Luにおける推奨値との差は相対的に小さく、分析精度は比較的高いと考えられる。また、相対標準偏差が大きなTa、U、Snの中でTaの推奨値との差は3.9%と低かったものの、これらの元素の計測値は中性岩におい

ても不安定であると考えられる。Pr、U、Snの推奨値との差は大きく、それぞれ30.2%、11.3%、-18.9%であった。既報の研究結果では、Prの推奨値との差は、27% (Orihashi and Hirata, 2003) と26.5% (新藤ほか, 2009) と報告されており、本研究はやや大きいものの同程度であった。なお、JA-1のPr、U、Sn推奨値は0.4~2.7ppm、0.2~0.51ppm、0.77~4ppmの組成幅を有しており(産総研HP, 既出)、今回の測定値はこれらの組成範囲に納まっている。

JR-2で、相対標準偏差が5%を越える元素は、Eu、Ho、Lu、Uの4元素であり、それぞれ17.1%、5.1%、5.1%、8.0%であった。Euについては推奨値含有量が0.14ppmと測定対象とした元素の中で最も低濃度である



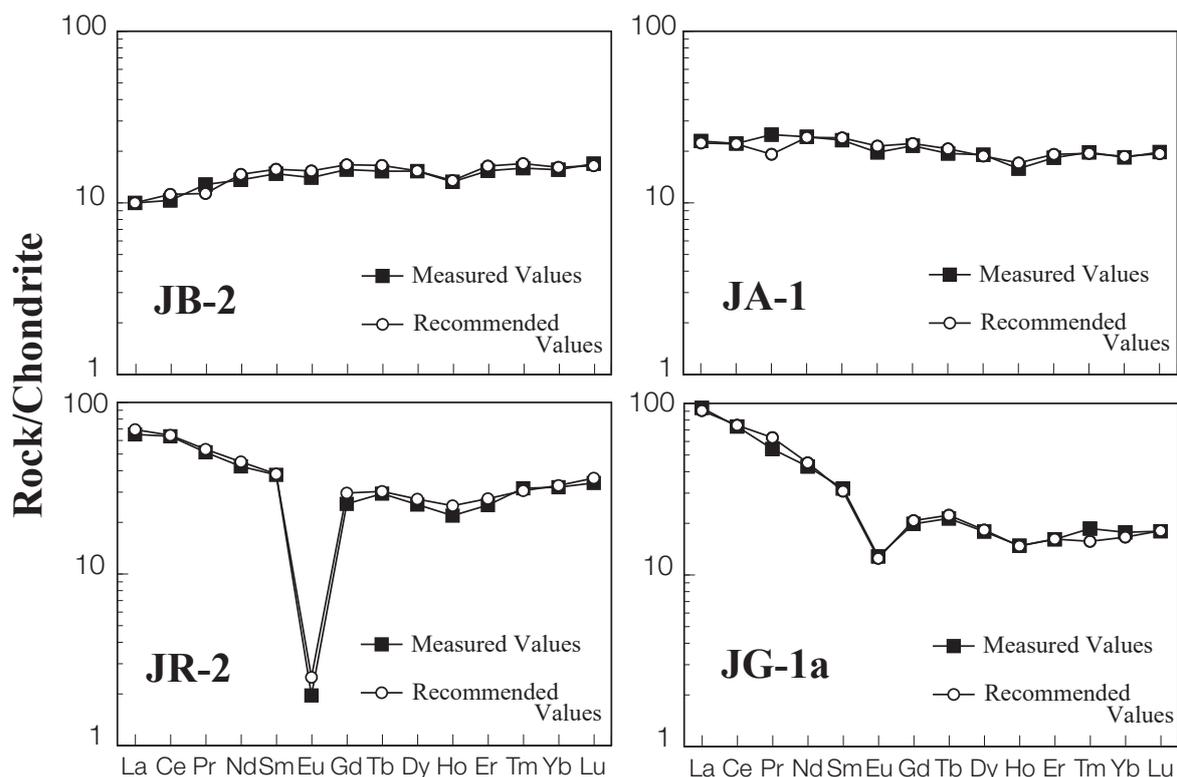
第5図 標準岩石試料 JB-2、JA-1、JR-2、JG-1a の測定値と推奨値の関係

ことから、見かけ上大きな値を示したのであろう。なお、Orihashi and Hirata (2003) は、JR-2の Eu の相対標準偏差を26%と報告しており、本報告の値はそれよりも低くなっている。Ho と Lu の相対標準偏差は5%を越えているとはいえ、両者とも5.1%であることから再現性は悪くはない。U は酸性岩の測定においても大きな変動が認められる。本報告において Eu の推奨値との差は -22.5%と比較的大きくなっているが、測定値と推奨値の含有量はそれぞれ0.11ppm と0.14ppm (組成幅は0.06~0.32; 産総研 HP, 既出) となっており、その差は極めて小さい。このほか、Gd と Ho も推奨値との差が10%を越えているが、JR-2の Gd と Ho 推奨値はそれぞれ4.95~7.8ppm と0.9~1.7ppm の組成幅を有しており (産総研 HP, 既出)、今回の測定値はその組成幅内に含まれる。

JG-1a で、相対標準偏差が5%を越える元素はなく、再現性が良いことを示している。新藤ほか (2009) では Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Lu の相対標準偏差は10%を越えており、測定方法が改善できたことを意味している。これは新藤ほか (2009) の標準試料が JB-1a であっ

たのに対し、本研究では JG-1a と同じ酸性岩である JR-1 を用いたため、変動が小さくなったと推定される。ただし、推奨値との差をみると、Pr、Tm、Ta、U、Sn で10%を越える値となっている。言い換えるならば、再現性は高いものの、推奨値とは値が異なることを意味している。JG-1a の Pr、Tm、Ta、U、Sn の推奨値はそれぞれ2.0~7ppm、0.15~2.0ppm、1.5~2.63ppm、2.8~9.6ppm、3.6~6ppm となっており (産総研 HP, 既出)、Sn 以外はすべて組成幅の中にある。Sn は推奨値の組成幅よりも低い値を示しており、JB-2や JA-1と同様に他の元素からの干渉を受けているのかも知れない。

これら4つの標準岩石試料について、推奨値と測定値の関係を第5図に示した。先に述べたように、JB-2は低濃度である U と Ta で、測定値が推奨値よりも低い値を示している。他の元素に関しては極端に大きな差は認められない。JA-1の Sn 測定値は推奨値よりも僅かに低く、逆に Pr 測定値は推奨値よりもやや高い値を示している。その他の元素においては、ほぼ1:1の直線上にプロットされている。JR-2では他の標準岩石試料に比べて測定



第 6 図 標準岩石試料 JB-2、JA-1、JR-2、JG-1a の希土類元素パターン

値と推奨値が一致している。しかしながら、Eu の測定値が推奨値よりも低くなっている。JG-1a では、U と Sn の測定値が推奨値よりも低くなっているものの、他の元素はほぼ推奨値と一致している。

第 6 図に測定した標準岩石試料を CI コンドライト (Anders and Grevesse, 1989) で規格化したパターン図を示す。比較のために、推奨値も示した。JR-2を除く 3 つの標準岩石試料では、いずれも Pr において推奨値と測定値に差が認められる。新藤ほか (2009) でも、JR-1を除いた JB-2、JA-1、JG-1a において Pr の推奨値と測定値に差が認められていることから ICP-MS 装置本体に依存する原因があるのかも知れない。一方、JR-2では、Eu、Gd、Ho で測定値が推奨値よりも低い値を示す傾向が認められる。Eu や Ho は含有量が少ないために相対的に精度が低くなったのであろう。JG-1a では、Tm の測定値が推奨値よりも大きくなっている。これも Tm の含有量が 0.45ppm と少ないために精度が低くなったと推定される。

## 6. まとめ

本論では、立正大学地球環境科学部環境システム学科に設置されている四重極型の ICP-MS 装置 (SII 社製, SPQ9000) と LA 装置 (New Wave Research 社製

Nd-YAG レーザー装置, UP-213) を用いて、ガラスビード試料中の希土類元素と Sn、Hf、Ta、U などの微量元素を測定する条件を検討した。ICP-MS 装置の条件は基本的に新藤ほか (2009) に従ったが、定量時間のみ 30 秒に変更した。また、測定時に比較する標準試料は塩基性から中性岩を測定する際は JB-1a を、酸性岩を測定する場合は JR-1 を用いることとした。LA 装置の条件では、照射モードをライン分析、レーザー径を 100  $\mu\text{m}$ 、レーザー反復率を 10Hz、エネルギー出力は JB-1a や JA-3 のような塩基性から中性岩で 39%、酸性岩で 42%、走査スピードを 10  $\mu\text{m}/\text{s}$  と定め、繰り返し測定の際にインターバルをおかず連続測定で行うこととした。決定した測定条件を用いて、標準岩石試料を定量した結果、低濃度の元素で分析精度が低くなるものの概ね良好な結果を得ることができた。

## 謝 辞

立正大学地球環境科学部環境システム学科に設置の ICP-MS 装置と LA 装置の保守・管理においては、学科を構成する諸先生の理解と協力なくしては行うことができなかった。また、本学科の平井壽子教授には ICP-MS 装置・LA 装置の使用にあたって日頃より便宜を図って頂いている。匿名の査読者からは本論の改善に資する建設

的なご意見を賜った。以上の方々に謹んで厚くお礼申し上げます。

## 引用文献

- Anders, E. and Grevesse, N. (1989) Abundances of the elements: meteoric and solar. *Geochim Cosmochim Acta*, 53, 197-214.
- 平田岳史・浅田陽一・Apinya Tunheng・大野 剛・飯塚 毅・早野由美子・谷水雅治・折橋裕二 (2004) レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法による地球化学試料の微量元素分析. *分析化学*, 53, 491-501.
- Hirata, T., Shimizu, H., Akagi, T., Sawatari, H. and Masuda, A. (1988) Precise determination of rare earth elements in geological standard rocks by inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 4, 637-643.
- 川野良信 (2010) 蛍光X線分析装置による珪酸塩岩石および堆積物の定量化学分析. *地球環境研究*, 12, 85-97.
- 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.
- 中野伸彦・小山内康人・足立達郎・米村和紘・吉本 紋 (2012) 蛍光X線分析装置・レーザー溶出型誘導結合プラズマ質量分析計を用いた低希釈率ガラスビードの主成分・微量・希土類元素の迅速定量分析. *九州大学大学院比較社会文化学術紀要*, 18, 81-94.
- 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.
- Orihashi, Y., Hirata, T., Tani, K. and Yoshida, H. (2003) Rapid and simultaneous determination of multi-element abundances and U-Pb age for zircon crystal using UV laser ablation ICP-MS technique: critical evaluation of the technique with 91500 zircon standard. *Jour. Mineral. Petrol. Sci.*, 98, 109-117.
- 新藤智子・杉内由佳・嶋田有里奈・福岡孝昭 (2009) 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. *地球環境研究*, 11, 103-119.
- 山崎慎一 (2000) 誘導結合プラズマ質量分析法による土壌分析. *分析化学*, 49, 217-224.

# Re-examination of operation conditions for quantitative analysis of glass bead samples using LA-ICP-MS spectrometry

KAWANO Yoshinobu\* and SHIMIZU Ryuichi\*\*

\* Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University

\*\* Graduate School of Geo-environmental Science, Rissho University

## Abstract:

We discuss the operation conditions to measure rare earth elements and trace elements such as Ta, Sn, U in the glass bead sample using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with Nd-YAG laser equipment in Rissho University. We decided 100  $\mu$  m, 10 Hz, 10  $\mu$  m/s and line analysis to laser diameter, laser repetition rate, irradiation speed and irradiation mode, respectively. Furthermore, laser output was 39 % for intermediate to basic rocks such as JB-1a and JA-3, and 42 % for acidic one.

Standard rock samples were measured using the developed conditions. Excepted elements of the infinitesimal, the results agree well with recommended values.

**Key words:** Laser ablation, ICP-MS analytical method, rare earth element, glass bead, quantitative analysis

