

## レーザーパラメータがLA-ICP-MS分析結果に及ぼす影響

伊藤陽平\*・田村明弘\*・長谷部徳子\*

Effect of laser parameters on LA-ICP-MS analysis

Yohei Ito\*, Akihiro Tamura\* and Noriko Hasebe\*

\* 金沢大学, Kanazawa University

### はじめに

一般的にLA-ICP-MS分析では、(1) 試料エアロゾル生成のためのレーザーアブレーション、(2) エアロゾルの輸送、(3) ICPトーチ内のエアロゾルのイオン化の3つの段階を経て同位体が測定される。試料の分析結果の確度および精度は、それらの各段階プロセスの最適化、および粒径や調製方法などによる試料の状態に依存している。金沢大学ではこれまでエキシマレーザー（波長193 nm）(Morishita et al., 2005)を利用していたが、装置の老朽化に伴いYAGレーザー (New Wave Research社, UP-213) を導入した。本研究ではYAGレーザー（波長213 nm）への変更に伴い、LA-ICP-MS測定結果がどのように影響を受けるか評価するために、レーザーアブレーション段階でのレーザーパラメータの影響の理解に焦点を置き、単一結晶試料および粉末試料ペレットのそれぞれでレーザースポットサイズ、フルエンス、照射速度を変更したLA-ICP-MS分析を行なった。ICP-MS分析はAgilent 7500sで行なった。また粉末試料のLA-ICP-MS分析に圧縮ペレットを利用した場合、広いスポットサイズや高い照射速度などのペレットへの衝撃が大きいレーザー設定では3回程度の分析でペレットの破損が確認された。そこで、先行研究の報告例は少ないが、複数回の分析が可能な強度を保有するLA-ICP-MS分析用の樹脂タブレットが、粉末試料の分析に利用可能かの調査を行った。

### 実験

LA-ICP-MS分析で得られた各同位体のカウン

トは外部標準・内部標準を用いてキャリブレーションを行い濃度に換算した。外部標準は目的元素の濃度が既知の参照物質を未知試料と共に分析しカウントの比から濃度を求めるために用い、内部標準は外部標準および未知試料の両方で既知量の同位体または元素を使用し質量分析系への試料の輸送量の違いを校正するために用いる。単一粒子試料のDurangoアパタイトと3Fジルコン (Hasebe et al., 2009), 粉末試料のBCR-2とJA-2を分析試料として使用した (Imai et al. 1995; Jochum and Nohl, 2008)。ウラン濃度を調整したシリカゲルペレットの分析からペレット分析確度を確認した。粉末試料ペレットの調製方法は以下である。粉末試料をメノウ乳鉢で入念に粉碎した後、アルミニウムリングの中央の穴に入れる。その後タングステンカーバイドで挟み、このブロックを300 kNで60秒間加圧し潰してペレットを作成した (Ito et al., 2009)。またタブレットの調製方法は以下の通りである。粉末試料をシリコンケースに満たし真空下にて室温で固まる樹脂 (Struers社, EpoFix) を垂らし固める。真空下で樹脂を垂らすと質の良いタブレットができることが報告されている (Shaheen et al., 2017)。

レーザーの設定は、単一結晶試料ではスポットサイズ 15 ~ 30  $\mu\text{m}$ , 照射速度 3 ~ 8 Hz, フルエンス 4 ~ 12  $\text{J}/\text{cm}^2$ で変更した値で7つの設定を準備し、粉末試料ペレットではフルエンス 6 ~ 8  $\text{J}/\text{cm}^2$ で一定としてスポットサイズ 100 ~ 200  $\mu\text{m}$ , 照射速度 5または10 Hzで変更した4つの設定を適用し分析を行った(表1)。

## 結果と考察

分析誤差の相対値に基づき分析の精度を見積もったところ、単一結晶試料では広いスポットサイズと高いレーザー照射速度が、 $8 \text{ J/cm}^2$  程度のフルエンスのレーザー設定において、比較的精度が高い分析に繋がった(図1)。粉末試料ペレットでは推奨値との比較から評価すると、スポットサイズは $175 \mu\text{m}$ 程度であること、また強度を考慮してレペティーションレートを設定することが質の高い分析に繋がった(図2)。エキシマレーザーを用いた実験(Ito et al., 2009)よりマトリックス効果の影響を受けやすく、同じペレットを外部試料とすることが推奨された。樹脂タブレットでは、樹脂からの干渉の影響は誤差の範囲内ほどの小ささであったためカウントの点からペレットに代わる試料準備法としての可能性が認められた(図3)。

## 文献

- Noriko Hasebe, Andrew Carter, Anthony J. Hurford, and Shoji Arai, The effect of chemical etching on LA-ICP-MS analysis in determining uranium concentration for fission-track chronometry. Geological Society Special Publication “Thermochronological methods: from palaeotemperature constraints to landscape evolution models” 324, 37-46, 2009
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. 1994 compilation values for GSJ

reference samples, “Igneous rock series”. Geochemical Journal, 91, 91-95, 1995

Ito, K., Hasebe, N., Sumita, R., Arai, S., Yamamoto, M., Kashiwaya, K. and Ganzawa, Y. LA-ICP-MS analysis of pressed powder pellets to luminescence geochronology. Chemical Geology, 262, 131-137, 2009

Jochum, K.P. and Nohl, U. Reference materials in geochemistry and environmental research and the GeoReM database. Chemical Geology, 253, 50-53, 2008

Morishita, T., Ishida, Y. and Arai, S. Simultaneous determination of multiple trace element compositions in thin ( $<30\mu\text{m}$ ) layers of BCR-2G by 193 nm ArF excimer laser ablation-ICP-MS: implications for matrix effect and elemental fractionation on quantitative analysis. Geochemical Journal, 39, 327-340, 2005

Shaheen, M.E., Gagnon, J.E., Fryer, B.J. and Polat, A. A simple and rapid method for preparing a diversity of powdered materials for analysis by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. International Journal of Mass Spectrometry, 421, 104-115, 2017

表1. レーザーパラメータの設定

設定	Durangoアパタイト 3Fジルコン							BCR-2 JA-2 (ペレット)			
	A	B	C	D	E	F	G	a	b	c	d
Repetition rate(Hz)	5	5	5	3	8	5	5	5	5	5	10
フルエンス( $\text{J/cm}^2$ )	8	8	8	8	8	4	12	6	8	6.5	7.3
レーザー直径( $\mu\text{m}$ )	15	25	30	25	25	25	25	100	175	200	175

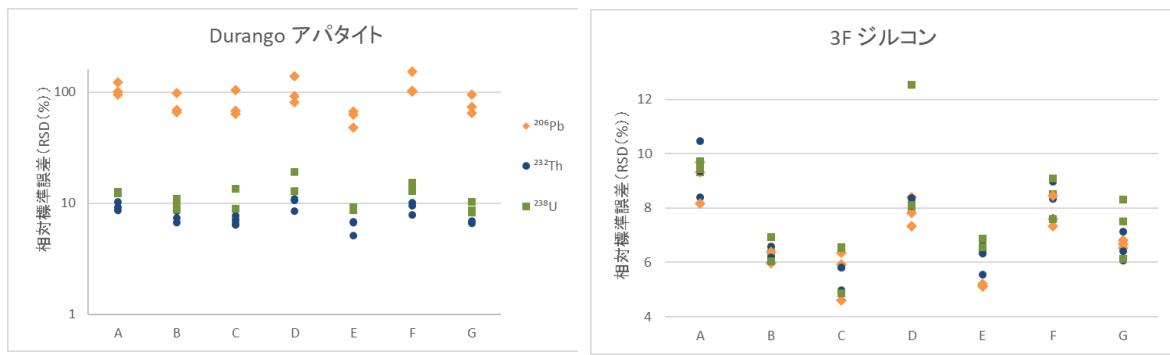


図1. 7つのレーザー設定での Durango アパタイト, 3F ジルコンの内部標準とのカウント比の RSD.

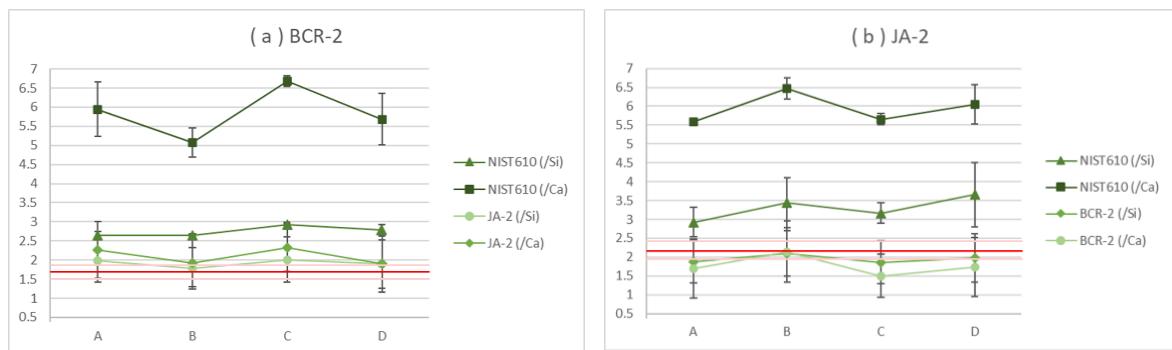


図2. 4つのレーザー設定での BCR-2 と JA-2 ペレットの $^{238}\text{U}$ 濃度. 凡例は外部・内部標準を表している.

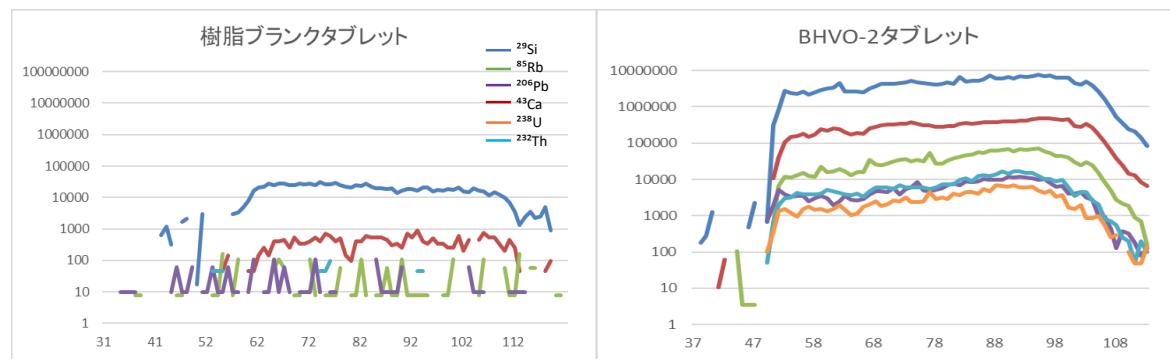


図3. 試料を入れない樹脂タブレットのカウントと試料入りタブレットのカウントの比較.