

レーザー及び溶液法を用いた ICP 質量分析法による岩石の分析

今井 登¹⁾

1. 装置及び原理

誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)は1)高感度である, 2)多元素を迅速に分析できる, 3)干渉が少ない, という特徴を有し, ppb (10^{-9} g/ml)~ppt (10^{-12} g/ml)レベルの数十元素を数分で測定することができる優れた分析法である(Date and Gray, 1989; Riddle et al., 1988).

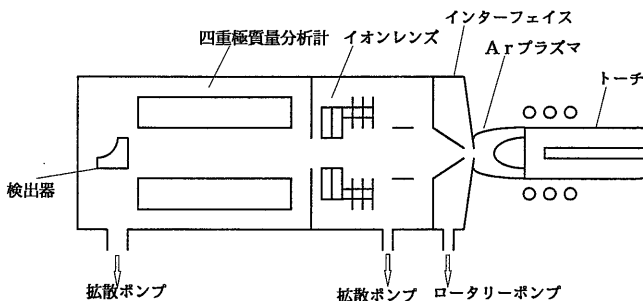
第1図に ICP-MS の装置の概略を示す. 試料はアルゴンのプラズマ(5000°C以上)中でイオン化されインターフェイスを通して四重極質量分析計に導入され分析が行われる.

導入法には大きく分けて溶液法とレーザー法があり, 溶液法は試料溶液をネブライザー(霧吹き)で細かな霧にしてプラズマに導入する方法で, 安定した信号が得られ精度よく(数%以内)分析することがで

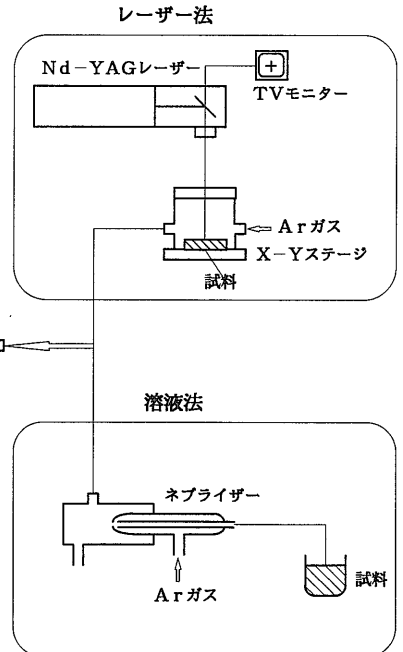
きる(Imai, 1990a). レーザー法ではNd-YAGのバルスレーザーを試料に照射することにより蒸発気化して導入する方法で複雑な前処理なしに固体のまま直接分析することができ, またレーザービームを絞ることにより局所分析や2次元のマッピングを行うことができる(Imai, 1990b, 1992, 1993; Denoyer et al., 1991).

2. 感度及び干渉

第2図に ICP-MS 法と従来の測定法との感度の比較を行った. フレーム原子吸光法(Frame-AAS), ICP 発光法(ICP-AES), フレームレス原子吸光法(Fur-

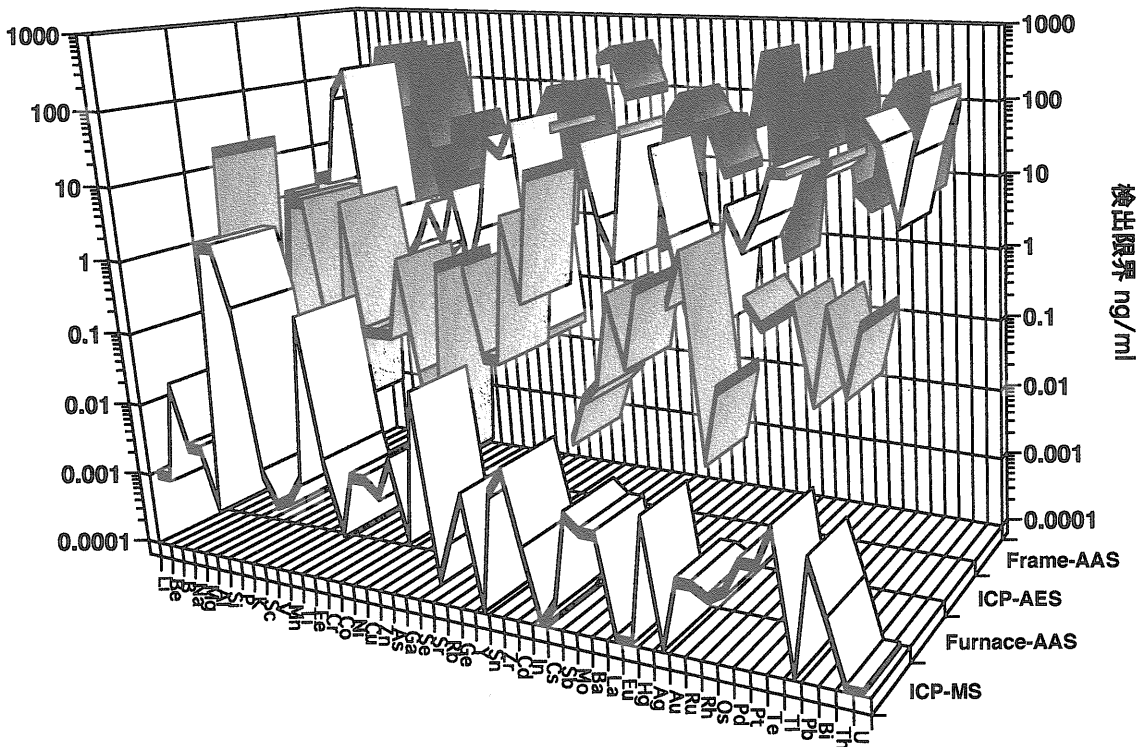


第1図 ICP-MS 装置の概略図



1) 地質調査所 地殻化学部

ICP-MS, ICP, 原子吸光の検出下限の比較



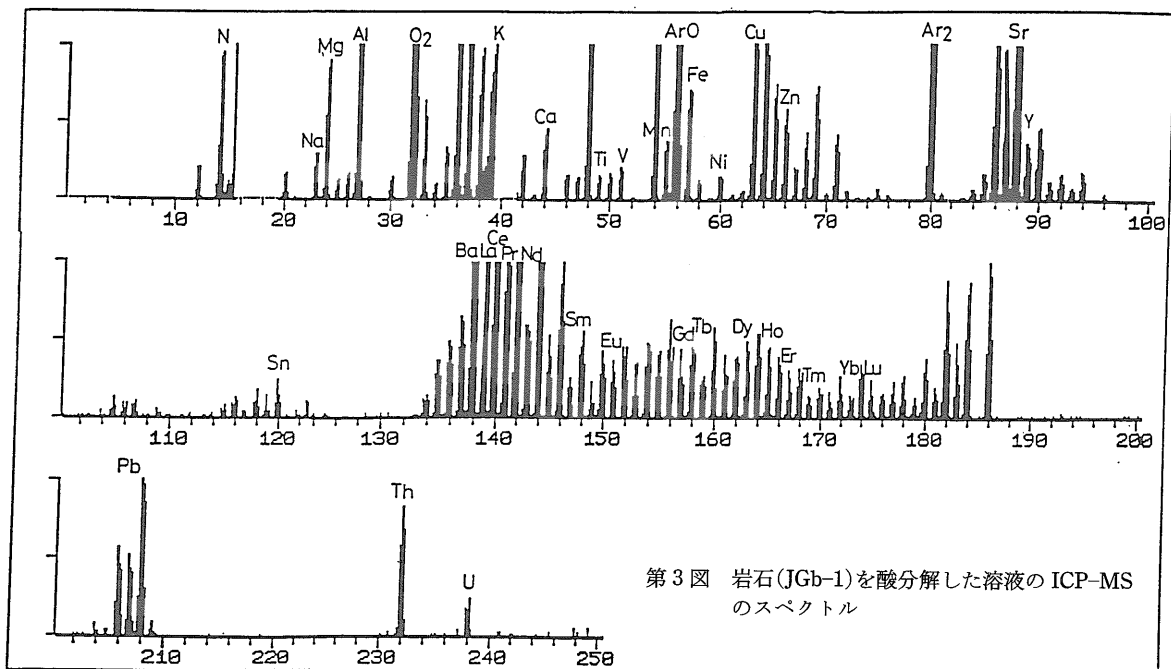
第2図 フレーム及びフレームレス原子吸光法, ICP 発光分析法, ICP 質量分析法における検出下限の比較

nace-AAS), ICP-MS 法の四つの方法について Li から U までの元素を質量数の順に検出限界を ng/ml で示した. この図から ICP 発光法はフレーム原子吸光法と比べてやや感度が高く, フレームレス原子吸光法はそれより10倍以上高感度であり, ICP-MS 法は更に10倍以上感度が高いことがわかる. ICP-MS 法で顕著なことは Li から Ge までの質量数が80以下の元素では比較的感度が低いのに対して, それより質量数が大きな元素では非常に高い感度が得られていることである. このことはイオン化率の違いなどの原理的なこともあるが ICP-MS では低質量側でバックグラウンドが高いということが大きな要因である. ICP-MS における干渉は1)バックグラウンド, 2)同位体の重なり, 3)分子イオン, 4)多価イオン, 5)物理干渉がある. ICP-MS では大気圧下のプラズマから真空下(10^{-6} Torr)の質量分析計までインターフェイスの細い穴(0.5 mm)により通じた状態になっており3台の真空ポンプによる差動排気により真空を保っている. 従っ

て測定すべきイオンとともに多量の空気, 水, アルゴンが質量分析計に直接導入されるため, これらによる ArO, CO₂, ArAr などの信号がバックグラウンドとして観測される. また, 酸化物, 水素化物などの分子イオン(MH⁺, MO⁺, MOH⁺)や2価, 3価のイオン(M²⁺, M³⁺)による干渉がある. また共存する他のイオンが多量に存在すると測定元素のイオン化率が変動して信号強度が変化したり, 溶液の粘性の変化による強度変化などが考えられる.

3. 溶液法

溶液法で測定を行うには試料を単独かまたは複数の酸で分解する方法と融解剤を用いて分解する方法がある. ICP-MS 法における試料処理で注意する点はネプライザーやインターフェイスの目詰まりを避けるために溶液の全体の塩濃度を0.1%以下に抑えることと, 最終の溶液は硝酸酸性溶液とすることである. 硝酸(HNO₃)はプラズマ中で H, N, O に分



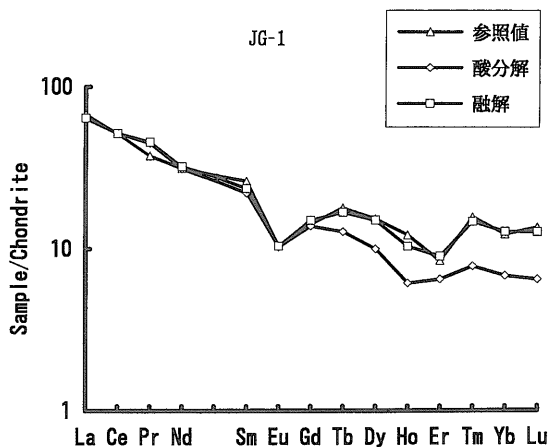
第3図 岩石(JGb-1)を酸分解した溶液のICP-MSのスペクトル

第1表 溶液法による岩石(JB-3)の分析結果

元素	実験	参照値	元素	実験	参照値
Na ₂ O%	2.84±0.11	2.82	Mo	1.2 ±0.1	1.1
MgO	5.12±0.22	5.20	Sn	0.88±0.04	0.86
Al ₂ O ₃	16.98±0.37	16.89	Sb	0.13±0.02	0.15
P ₂ O ₅	0.29±0.01	0.29	Ba	244 ±3.6	251
K ₂ O	0.81±0.07	0.78	La	8.6 ±0.1	9.1
CaO	9.88±0.10	9.86	Ce	21.3 ±0.5	20.5
TiO ₂	1.47±0.02	1.45	Pr	3.5 ±0.1	3.2
MnO	0.18±0.01	0.16	Nd	16.3 ±0.2	16.6
Fe ₂ O ₃	12.00±0.13	11.88	Sm	4.2 ±0.1	4.3
Li ppm	7.1 ±0.2	7.2	Eu	1.3 ±0.1	1.3
Be	0.7 ±0.07	0.74	Gd	3.9 ±0.3	4.6
Sc	33.7 ±0.9	35	Tb	0.75±0.03	0.82
V	373 ±4.5	383	Dy	4.3 ±0.1	4.4
Cr	64.1 ±3.5	60.4	Ho	0.78±0.04	0.84
Co	37.5 ±2.9	36.3	Er	2.5 ±0.1	2.5
Ni	38.9 ±1.5	38.8	Tm	0.4 ±0.02	0.50
Cu	199 ±2.5	198	Yb	2.5 ±0.1	2.4
Zn	104 ±1.5	106	Lu	0.37±0.02	0.38
Ga	20.7 ±0.8	20.7	Hf	2.6 ±0.1	2.7
Rb	14.8 ±0.4	13	Tl	0.05±0.01	0.05
Sr	395 ±3.8	395	Pb	5.4 ±0.3	5.5
Y	26.9 ±0.3	28	Th	1.3 ±0.1	1.3
Zr	97.9 ±0.9	99.4	U	0.4 ±0.02	0.46

解するがこれは一緒に導入される水、空気の成分と同じなので新たな干渉が生じないためである。第3図は岩石(JGb-1)を酸で分解した溶液を測定したICP-MSのスペクトルを示した。Na, Mg, Alから希土類, Pb, Th, Uの信号が観測されている。低質量側でN, O₂, ArOなどのバックグラウンドの信号も同時に観測されていることが分かる。

酸で分解する方法は余計な塩が共存しないため簡単な操作で精度の高い値を容易に得ることが出来る。第1表は岩石(JB-3)を硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸に分解して蒸発乾固し、残渣を硝酸に溶解して分析した結果である(Imai, 1990a)。約50元素を数%以下の精度で分析することができる。酸では分解できない鉱物を含む試料は融解法による。この場合融解剤が溶液中に多量に共存し、またゲル状のSiが溶液中に存在するためネブライザーが目詰まりを起こし易い。従って岩石をそのまま融解するよりはあらかじめ酸処理をしてSiを除いた後、酸に不溶解の残渣を少量の融解剤で分解する方が精度よく分析することができる。第4図に花崗岩(JG-1)中の希土類元素を分析した結果を示す。酸分解では重希土類元素は低値を示すが、融解すると参照値とよく一致する値を得ることができた。

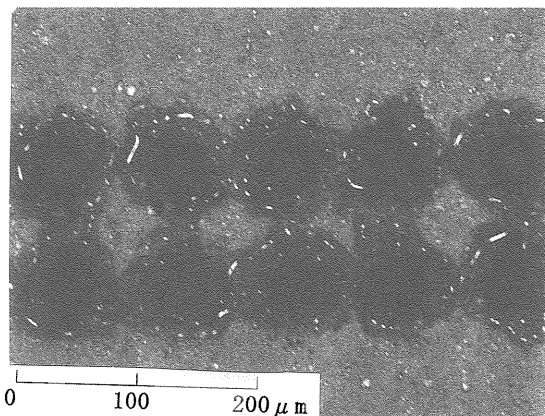


第4図 融解法による花崗岩(JG-1)中の希土類元素の分析

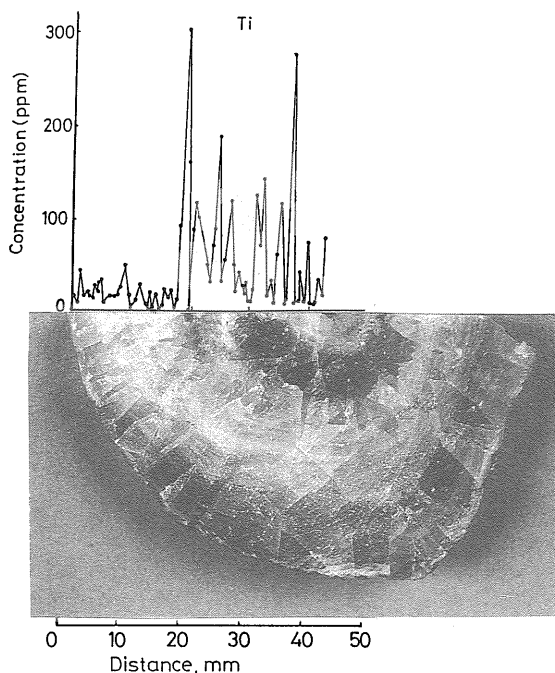
4. レーザー法

レーザー法による ICP-MS の分析は固体試料を前処理なしで直接分析することができるという大きな利点がある。また溶液法と異なり水を用いないので、これによる酸化物などの干渉が少ない。しかしながら高エネルギーのレーザーパルスで試料を瞬間的に気化するため得られるデータの再現性が低いという問題がある。単にバルクの分析を行う場合にはより高エネルギーの Q-スイッチモードと呼ばれるレーザーパルスを断続的に試料に照射し積算する方法がよく行われる。この方が通常のフリーランニングと呼ばれるパルスよりもマトリックスによる影響が小さいといわれている。しかしながら Q-スイッチモードパルスによる分析値の変動は一般に30~50%と大きく(フリーランニングモードでは10%以下)また照射によってできる穴(クレーター)もフリーランニングモードのパルスよりずっと大きく空間分解能の面で局所分析には不利である。本研究では主に局所分析を目的とするためフリーランニングモードのパルスを用いた。

レーザー法における分析値の変動を補正するには1)重量(蒸発量)による補正, 2)類似のマトリックスの標準試料を用いる方法, 3)内部標準法, 4)感度係数による補正がある。レーザーを照射したときの試料の重量の減量を直接測定する方法は操作が煩雑であり, 2)のできるだけマトリックスの類似した標準試料を用いる方法や, 内部標準として試料中のある元素を用いて補正する方法が一般的に用いら



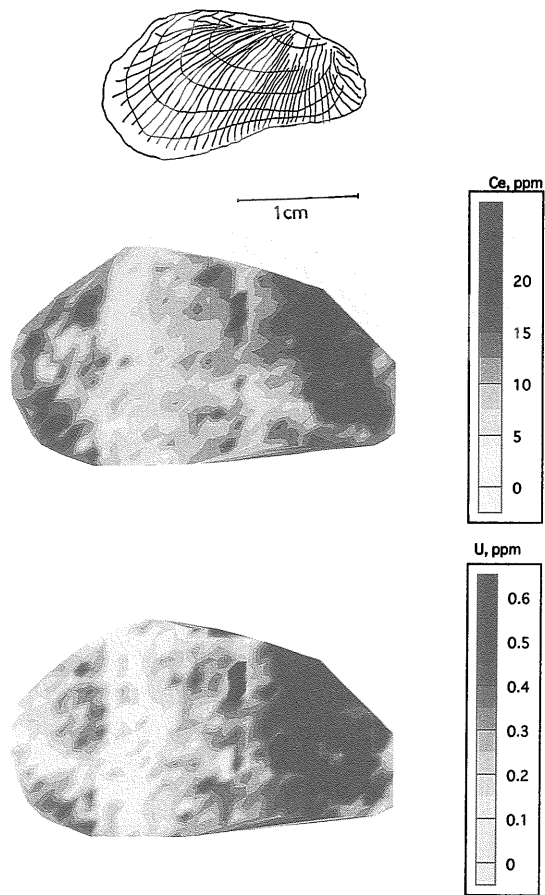
第5図 レーザーを照射した時の粉末岩石試料(JA-1)ペレットの表面



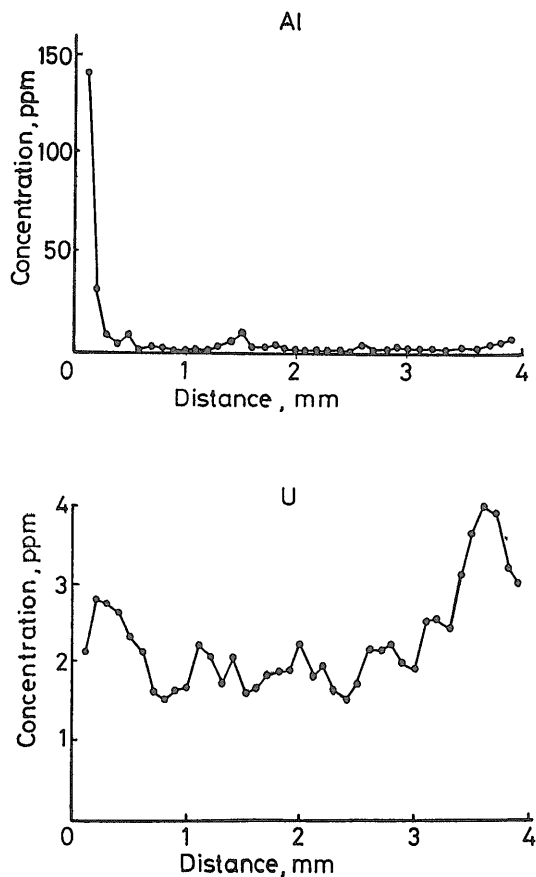
第6図 レーザー法による鍾乳石の断面に沿った Ti の分析結果

れる。装置の持つ固有の感度係数を用いて補正する方法も試みられており標準試料なしで分析が行われているが精度に問題がある場合がある。われわれの研究室ではマトリックスの類似した標準試料として分析試料の一部を粉末化し加圧成型したペレットを用いた。この標準試料中の元素の濃度は溶液法で別に測定して用いた。

第5図にレーザーパルスを照射したときの粉末



第7図 レーザー法によって求めた貝化石表面のCeとUの2次元の分布

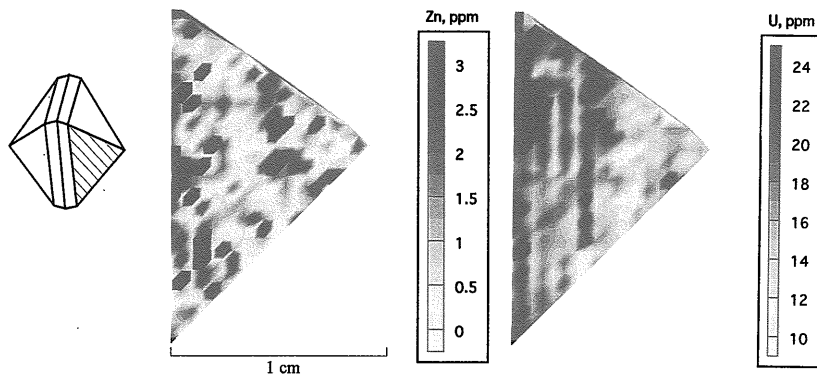


第8図 貝化石の厚さ方向の断面に沿ったAlとUの分析結果

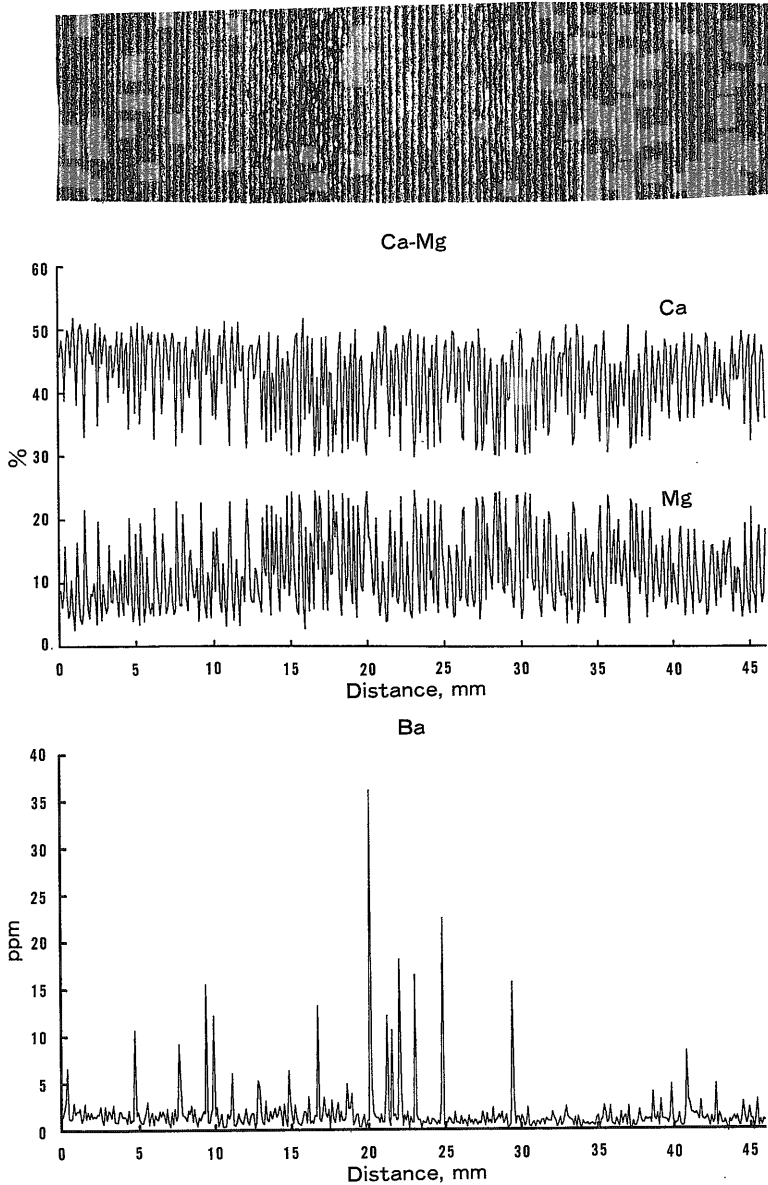
岩石試料ペレット(JA-1)の表面を示す。クレーターの大きさはレンズの光学系、レーザーのエネルギーによって変化し本研究では50~500ミクロンの間で変化させて用いた。

第6図は秋吉台の鍾乳石の断面である。結晶質

で透明な外側と非晶質で濃褐色の内側に同心円状の構造がある。ここでは外側から中心に向かって0.5 mm 間隔でレーザーを照射し、Ca(43)の信号を内部標準として補正し25元素を分析した。標準試料は鍾乳石の一部を粉末化してペレットにして用い



第9図 レーザー法によって求めたジルコンの一つの面内のZnとUの分布



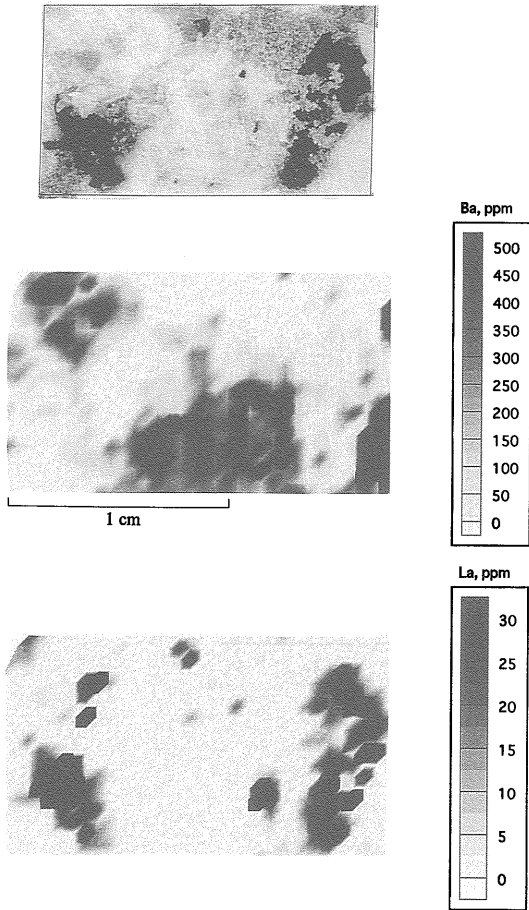
第10図 ドロマイトのラミナ構造に沿った Ca, Mg, Ba の分析結果

た. 図に Ti の分布を示したが, 外側の結晶質の部分では非常に濃度が低く内側で同心円の構造に対応したスパイク状のピークが観測された.

第7図は貝化石(カリガネエガイ)を分析した結果である. ここでは0.5 mm 間隔で2次元にレーザーを掃引して25元素の分布を求めた. 標準試料としては類似の別の貝を粉末化して用いた. 内部標準元素として鍾乳石の場合と同様に Ca の信号を用いた. 図には Ce と U の分布を示したが, 貝化石に

おいては多くの元素が周辺部とちょうつがいの部分で濃度が高いことが分かった. ここで注目すべきことはウランの濃度が0.1 ppm~0.6 ppm であることで ICP-MS によりサブ ppm オーダーの高感度の分析ができることが示されている.

第8図は別の貝化石(オオノガイ)の断面に沿った方向(厚さ方向)の分析結果である. 貝の表面から内側に向かって0.1 mm 間隔でレーザーを照射した. Al や希土類元素などの多くの元素は貝の表面の



第11図 レーザー法により求めた花崗岩(JG-2)のBaとLaの分布

0.2~0.3 mm 以下で非常に高い濃度を示すが、内部ではずっと低い濃度を示し、これらの元素は貝の表面にのみ吸着、浸透していることが分かった。Uも同様に通常は外側でのみ高い濃度を示すが、この貝のように砂質の堆積層にあった場合にはしばしば内部までUが高い濃度を示すことが明らかになった。

第9図はジルコンの結晶の一つの面におけるUとThの分析結果である。この場合も0.1 mm 間隔でレーザーを照射し分析した。標準試料は別にジルコンサンドを粉碎して粉末にしたものを用い内部標準元素としてはZrの信号を用いた。ZnとUの両者の不均質な分布が明瞭に示されている。

第10図は季節変動によりラミナ状になったドロマイトのCa, Mg, Baの分析結果である。やはり

0.1 mm 間隔でレーザーを照射し17元素の分析を行った。ドロマイトはCaとMgの2成分系であるので補正はCaとMgの信号を加えたものが一定と仮定して行った。CaとMgの濃度は縞模様に対応して変動し、当然のことながら両者は全く逆の濃度変化をしていることが分かる。Baについてはいくつかの部分でスパイク状の高濃度のピークが得られた。

第11図は花崗岩(JG-2)の分析結果である。ここではレーザーを0.5 mm 間隔に2次元に掃引して43元素の分析を行った。花崗岩は石英、長石、雲母の各領域で組成が極端に異なるので本研究ではそれぞれに対して別の標準試料を用いて分析した。内標準元素としてはSiの信号を用いた。図にはBaとLaの分析結果を示すがLaは雲母の部分で濃度が高く、Baは長石の部分で濃度が高いことが分かる。

以上のようにICP-MS法は様々な応用が考えられ今後の発展が大いに期待される。

文 献

Date, A. R. and Gray, A. L. (1989): Applications of Inductively coupled plasma mass spectrometry. Blackie & Son, London, 254p.
 Denoyer, E. R., Fredeen, K. J. and Hager J. W. (1991): Laser solid sampling for inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytical Chemistry, 63, 445A-457A.
 Imai, N. (1990a): Multielement analysis of rocks with the use of Geological certified reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytical Science, 6, 389-395.
 Imai, N. (1990b): Quantitative analysis of original and powdered rocks and mineral inclusions by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytica Chimica Acta, 235, 381-391.
 Imai, N. (1992): Microprobe analysis of geological materials by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytica Chimica Acta, 269, 263-268.
 Imai, N. (1993): ESR ages and trace elements in a fossil mollusc shell. Applied Radiation and Isotopes, 44, 161-165.
 Riddle, R., Voet, A. V. and Doherty W. (1988): Rock analysis using inductively coupled plasma mass spectrometry. Geostandards Newsletter, 12, 203-234.

IMAI Noboru (1993): The laser microprobe and conventional solution analyses on rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry.

〈受付：1993年6月2日〉