

<特別講演>

## レーザーアブレーション-ICP質量分析法によるジルコン年代測定 The most user friendly and versatile analytical tool for the U-Pb dating

平田岳史<sup>1</sup>、横山隆臣<sup>1</sup>、牧 賢志<sup>1</sup>、岡林識起<sup>1</sup>、鈴木敏弘<sup>2</sup>、昆 慶明<sup>3</sup>

1. 京都大学大学院理学研究科、
2. 海洋研究開発機構、
3. 産業技術総合研究所

### 1. プラズマ質量分析法

私たちは様々な試料を分析対象とします。岩石試料、鉱物試料、隕石、海水、河川水、海水といった地球化学試料から、半導体、セラミック、新機能材料、さらには耳石、骨、血液などの生体試料まで、研究の目的に応じて様々な試料を取り扱います。私たちが引き出す分析データは微量元素の存在度（化学組成）と同位体組成情報です。前者は、試料が形成された物質化学的進化過程の情報を有しており、また後者は試料の起源や物理化学的反応条件、さらには年代学的な情報を保持しています。最近の10年間の分析技術の進歩は、試料から低濃度の元素情報を引き出す技術が飛躍的に向上した10年であり、また分析時間が大幅に短縮化した10年でもありました。これにより、試料から短時間に大量の微量元素成分に関する情報を得ることができるようになりました。数年前には分析化学者のみが手に入れることができたデータを、今では専門外の研究者も手軽に容易に手に入れることが可能となりました。試料の微量元素分析や同位体分析において重要な役割を演じるのが、質量分析法（Mass Spectrometry）です。質量分析計では、分析元素あるいは分子をイオン化し、電場あるいは磁場を用いて、その重さごとに分離します。検出器では、イオンを数えて検出するため原子を個数単位で超高感度で検出・計測することができます。質量

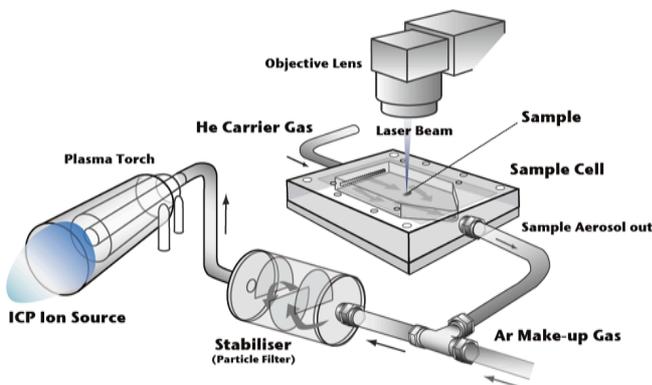


図1. レーザー試料導入法の概念図

分析計では、分析元素あるいは分子をイオン化し、電場あるいは磁場を用いて、その重さごとに分離します。検出器では、イオンを数えて検出するため原子を個数単位で超高感度で検出・計測することができます。質量

ICP質量分析計はイオン源に大気圧高温プラズマをイオン源として用いているため、様々な試料導入法が適用できます。レーザーアブレーション試料導入法（LA法）では、レーザーにより固体試料の局所部分を加熱・気化させ、生成した分析元素蒸気や試料エアロゾルをアルゴンまたはヘリウムガスを用いてイオン源まで送り込みます。これにより、固体試料の直接化学分析が可能となります。レーザー光を絞り込むことにより固体試料の局所分析が可能となります。

分析計では分析元素あるいは分子をイオン化する必要があります。これまでに様々なイオン化方式が実用化されていますが、最近注目されているイオン化方式が、ICP（高周波誘導結合プラズマ）に代表される大気圧高温プラズマを用いた強力なイオン化方式です（図1）。大気圧

プラズマを用いる利点は様々ですが、（1）複数の元素を同時に一気にイオン化できる（多元素同時分析に適する）、（2）試料構成成分の違いによるイオン化効率の変化が小さい（マトリックス効果が小さい）、（3）イオン源が大気圧であることから様々な試料導入法が適用できる、という3つに要約することができます。本稿で紹介するレーザーアブレーション法は、これらの利点を全て利用した試料導入法といえます。

## 2. レーザーアブレーション試料導入法

レーザーアブレーション試料導入法（**Laser Ablation Technique**、以下**LA法**と略記）では、高エネルギーレーザーを用いて固体試料を加熱蒸発（**ablate**）し、試料を気化あるいはエアロゾル化します。これらを、プラズマイオン源に導入し分析元素をイオン化します。レーザー光を絞り込むことにより、固体試料の局所部分の化学・同位体組成分析が可能となります。照射するのがレーザー光であることから、試料を研磨処理したり伝導性膜をコーティングする必要がありません。さらに試料を真空装置内に設置する必要がないため試料交換も迅速かつ簡便であり、大量の試料の高感度元素分析に適した分析手法といえます。最近**10**年間に、レーザー波長の紫外線化技術の向上や光学レンズの性能向上、発生した試料蒸気あるいはエアロゾルのプラズマへの輸送効率の改善、さらにはレーザー照射時のアブレーション機構やレーザーエネルギーの伝達機構などに対する理解が進み、分析データの信頼性は大幅に改善されました。また分析感度の向上により、分析領域を**10~30 $\mu\text{m}$** 程度にまで絞り込むことが可能になり、分析の空間分解能も向上しました。この進歩は、ジルコンの**U-Pb**年代測定技術に活用され、得られる年代データの質と量は飛躍的に向上されています。

**LA法**を組み合わせたプラズマ質量分析法を用いて微量元素分析を行う場合、正確な分析結果を得るためには以下の**2**つの点に注意を払う必要があります。

(a) 分析感度の向上

(b) レーザーアブレーション時の元素分別の低減

まず分析感度の向上に対しては、レーザー照射により気化あるいはエアロゾル化した試料をいかに効率よくプラズマイオン源まで輸送するかが重要となります。**Eggins**らや、**Gunther**らの研究グループは、**He**雰囲気レーザーアブレーションを行うことにより、試料のクレーター周辺部への再沈着を押さえることに成功しています。これにより、試料輸送効率は大きく改善されました。私たちの研究グループでもヘリウム雰囲気でのレーザー照射を採用しています（図 1）。ヘリウムはアルゴンに比べ熱伝導性が高いため、レーザー照射による高温領域が広がると考えられています。高温領域が広がることにより、試料エアロゾルの凝縮・付着成

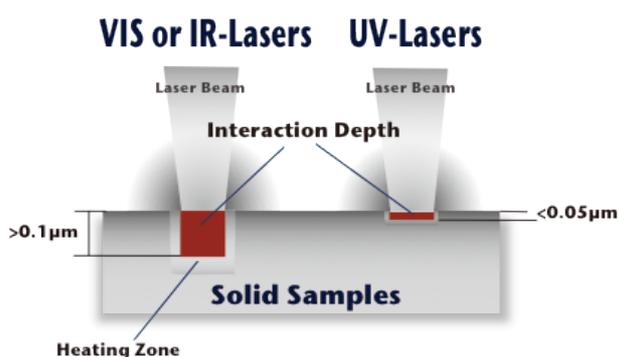


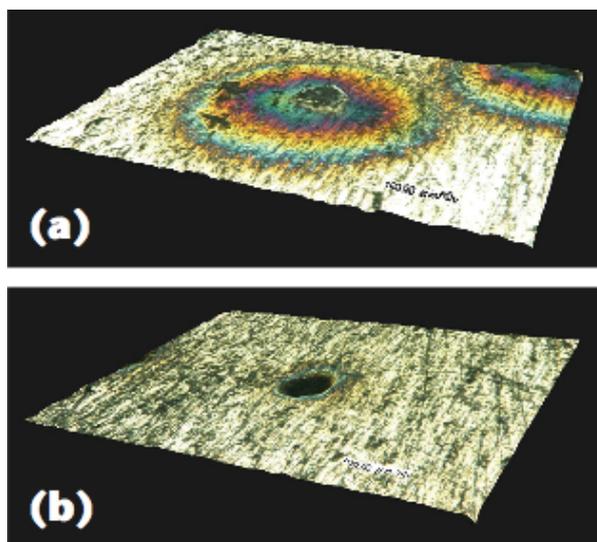
図2. レーザー光と固体試料の相互作用

可視光線（**VIS**）や赤外線（**UR**）といった波長の長いレーザーは固体試料での吸収効率が低いため、試料の深い部分まで入り込む（**Interaction Depth**が長い）。一方、紫外線（**UV**）レーザーでは試料の浅い部分で光が吸収される。もし同じエネルギーのレーザーを試料に照射した場合、紫外線レーザーの方が、試料の小さな領域にエネルギーを伝達することができ、より高い加熱効率を得られる。**LA法**で紫外線レーザーが広く使われるのはこのためである。

長が抑制でき、より小さな試料エアロゾルが生成されます。粒径の小さなエアロゾルはクレーター周辺や輸送管内に付着・損失することなくプラズマまで運ばれるため、試料の輸送効率が増え、結果的に分析感度が高くなると説明されています。

試料エアロゾルサイズを小さくすることは、イオン化効率の改善にも重要です。プラズマ質量分析法に用いられているアルゴンプラズマでは、完全に蒸発・原子化・イオン化できるエアロゾルサイズには上限があり、およそ**0.1~0.4**ミクロン程度だと考えられています。このサイズを限界サイズ (**Critical Size**) といいます。プラズマイオン源に導入される試料エアロゾルサイズが限界サイズ以上になると、分析元素は完全にはイオン化されず、試料は固体のままプラズマを通過してしまいます。これでは、プラズマに導入されても分析できないこととなります。エアロゾルのサイズ分布を小さくするためには、二つの手法がとられています。一つ目は、ヘリウム雰囲気化でレーザーアブレーションを行うことです。そして二つ目の方法は、レーザー波長を短くすることです。レーザー波長を短くすることにより、レーザー光と固体試料の相互作用 (カップリングといいます) が強くなり、レーザー光に固体試料により吸収されやすくなります。例えば、可視光線で見えて透明な鉱物、結晶でも、多くの場合、短波長の光で観察すると不透明 (**opaque**) になります。私たちがかけているメガネのレンズは、可視光線は良く通しますが、波長の短い光を殆ど透過させません。これはガラスが短波長の光を吸収するためです。吸収効率があがると、レーザー光が試料の深い部分まで入り込むことができなくなり、表面の浅い部分でレーザーエネルギーが解放されます。小さな部分にエネルギーを投与することで、より試料を効果的に加熱・蒸発させることが可能となり、生成するエアロゾルサイズも小さくなります。最近**10**年間のLA法の進歩は、レーザー光の短波長化の歴史でした。これは、粒子サイズを小さくするための有効な手法だからです。私たちは超高速カメラ (**1**秒間に**100**万コマを撮影することができます) を用いてレーザーアブレーション時に何が起きているかを撮影することに成功し、試料エアロゾルの生成過程とクレーター周辺への再沈着機構を明らかにすることができました。

レーザー波長の紫外線化により、分析精度の向上と高感度化が達成できましたが、まだ問題は残っています。それはレーザーアブレーション時における元素分別現象であり、現時点においてデータの信頼性を低下させる最も大きな要因と考えられています。LA法では、主として元素の揮発性の違いにより分析元素間で蒸発効率に違いが生じます。これはプラズマに導入される試料エアロゾルの化学組成が、必ずしも固体試料の化学組成と同じではないことを意味し、分析結果の正確さを低



**図3. レーザー照射によるクレーター形状の比較**  
金属試料をレーザーアブレーションして得られたクレーター形状。**(a)**は紫外線レーザー (発振時間**10**nsec) を用いて得られたもの、**(b)**はフェムト秒レーザー (発振時間**200**fsec) を用いて得られたもの。パルス長さを短くすることにより、クレーターの形状が改善されるとともに、クレーター周辺への試料の再沈着が低減できているのがわかります。

下させる主な理由になっています。このアブレーション時の元素分別は、レーザービーム径（つまりクレーター径）を絞り込むほど顕著となります。私たちの研究グループでは、この元素分別現象に対して、レーザーエネルギーを段階的に強くするソフトアブレーション法（**Soft Ablation Technique**）、化学反応を利用して分析元素の揮発性を高めるレーザーアブレーション法（**Chemically Assisted-Laser Ablation Technique**）、減圧条件下でレーザーアブレーションを行う方法（**Low Pressure Laser Ablation Technique**）などを開発しましたが、元素分別現象は改善されるものの完全に除去するには至っておらず、広く実用化はされませんでした。こうした状況で最近になって全く新しいレーザーアブレーション法が開発されました。

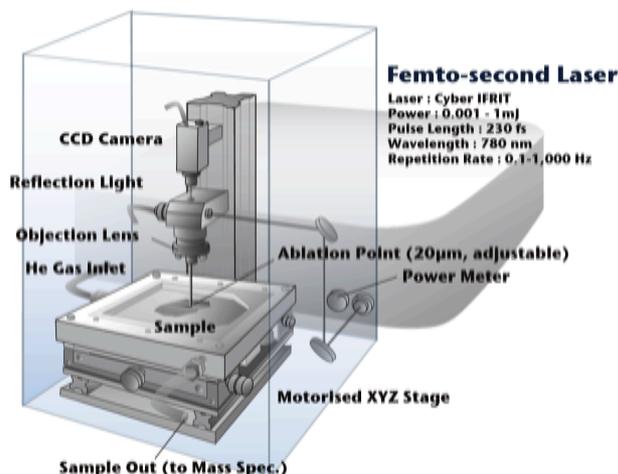


図4. フェムト秒レーザーを用いたLA装置

通常のレーザーに比べ、レーザーパルス時間（発振時間）を200フェムト秒にまで短くしエネルギー密度を高めたレーザーアブレーション装置。超短時間パルスを用いることにより、熱伝導率の高い試料（金属や半導体など）に対しても効率よくアブレーションすることが可能となりました。現在、私たちの研究室では、硫化鉄鉱物や、金属銅、半導体試料中の微量元素分析に応用しています。

### 3. 試料加熱効率の向上

アブレーション時の元素分別は、レーザー照射による試料への熱的效果（加熱効果）が主たる原因です。レーザーアブレーションはレーザーを使った試料の加熱です。レーザー光を小さな領域に集中させることで、試料は10,000K以上にまで加熱されます。この温度になると試料構成元素の殆どは気化・原子化し、一部はイオン化されます。しかし、一方で固体物質の熱伝導現象によりレーザーのエネルギーの一部が拡散・損失します。これによりレーザー光のエネルギー「密度」が低下し、試料の一部が不完全な加熱を受けます。熱拡散による加熱では、試料は十分には加熱されないため、試料が蒸発できず、溶融あるいは温度上昇にとどまります。そして加熱された部分から揮発性の高い元素が選択的に蒸発し、揮発性の低い元素（難揮発性元素といいます）は固体に残ります。これが、レーザーアブレーション時の元素分別現象です。実際には、元素分別機構は選択的蒸発によるものだけではなく、蒸発した元素が選択的にクレーター周辺に再沈着する、あるいは揮発性の違いにより生成されるエアロゾルサイズごとに化学組成が異なり、それによりプラズマ内でのイオン化効率が変化するなどの効果も指摘されています。いずれの現象も元素の揮発性の違いに由来するものです。したがってアブレーション時の元素分別を低減するには、試料の加熱効率を高めることが有効であるといえます。レーザー照射部分は完全に蒸発させ、レーザー光の直接照射を受けていない部分は加熱を受けない、これが元素分析を行う場合の理想のレーザーアブレーションです。私たちは経験的にはこのことに気が付いていました。加熱の効率を改善するために私たちが行ったのは、まず加熱領域を小さくすることでした。ここでも、レーザー光の短波長化が有効です。

レーザー光を短波長化することにより、加熱効率を高めることができます（図2）。私たちの研究室では2001年に真空紫外線波長（波長193nm）のレーザーアブレーションシステムを導入し、元素分別の大幅な低減と、分析感度、測定の繰り返し再現性を飛躍的に向上することができました。この紫外線レーザーにより、岩石やガラス、セラミックの化学分析においては高い分析性能が得られ、これまでに4000以上の試料を分析する主力試料導入法となっています。さらにLA法におけるレーザーの紫外線化により、操作者によるデータの質の違いがほとんど無くなり、はじめて誰でも使えるルーチン分析手法になりました。紫外線レーザーの採用により元素分別は大幅に低減できましたが、すべての試料に対して有効だったわけではありません。ある種の試料に対しては、紫外線レーザーでも分析を行ううえで問題が残っていました。それは、金属や半導体試料の分析が難しいことです。レーザー光のエネルギーは、まず固体試料にある電子に吸収されます。金属の場合は、自由電子がレーザーエネルギーを受け取ります。この自由電子は、その言葉通り”自由”な電子であり、特定の原子に帰属しているわけではありません。固体試料内を”自由”に動き回り、受け取ったエネルギーを高速で拡散させます。金属の種類によって異なりますが、その熱拡散の早さは10ピコ秒（1ピコ秒は $10^{-12}$ 秒）程度といわれています。通常のレーザーの発振時間は10ナノ秒（1ナノ秒は $10^{-9}$ 秒）程度ですから、レーザーが発振している時間よりも早く、レーザーエネルギーは拡散により失われることとなります。レーザーを照射している時間（10ナノ秒）の間にも、どんどんエネルギーは拡散で持ち去られるのです。その結果、レーザー照射ポイントでの温度が十分に上がらず、試料が完全に蒸発できなくなります。金属試料の不十分な加熱の結果、試料が蒸発せずに溶融してしまいます。その溶融した金属はクレーター周辺部に再沈着してしまい、プラズマまで輸送されません（図3(a)）。これにより分析感度が著しく低下します。図3(a)では、クレーターから放出した試料がクレーター周辺に再沈着し、干渉縞を作っています。この再沈着現象により、感度の低下や元素分別現象が顕著となり、化学分析データの信頼性が低くなります。熱伝導（熱拡散）によるレーザーエネルギーの損失を最小限に抑えることができれば試料を効率よく蒸発でき、分析感度の向上が期待できます。では、どのようにすれば熱拡散の早い金属試料を効率よく加熱できるのでしょうか。このためには熱拡散よりも早い時間内にレーザーのエネルギーを試料に印加すればよいこととなります。そこで登場したのがフェムト秒レーザーです。

#### 4. フェムト秒レーザーを用いたレーザーアブレーション法

フェムト秒レーザー（fs-Laser）の特徴はその短い発振時間です。fs-Laserは、レーザーの発振時間が150～250フェムト秒（1フェムト秒は $10^{-15}$ 秒）程度であり、金属の熱拡散のタイムスケールよりも短い間にエネルギーを固体試料に投与することができます（図4）。超短パルスレーザーを用いることにより、金属試料に対しても効率よく試料を蒸発することが可能となりました。金属試料に対してレーザー照射し、得られたクレーター形状を比較したものを図3に示します。従来のナノ秒レーザーでは、クレーターが盛り上がり、溶融した試料がクレーター周辺に集積していたのですが（図3(a)）、フェムト秒レーザーでは、クレーター周辺のもり上がりや再沈着が殆ど見られず、効果的に試料の蒸発が実現できていることがわかります（図3(b)）。フェムト秒レーザーの採用により、プラズマへの導入効率が飛躍的に

向上し、これまで難しかった金属試料に対しても微量元素分析ができるようになりました。現在、金属質試料に対して微量元素データの蓄積を進めています。私たちの研究室では、地球や隕石母天体内部にある金属核の化学組成や、堆積物に含まれる硫化鉄の鉄同位体分析を試みています。

フェムト秒レーザーを用いた**LA**法の特長は、これまで紫外線レーザーを用いて分析を行ってきた鉱物、ガラス、セラミック等の試料に対しても分析性能が向上したことです。分析性能が向上した理由はまだ完全に理解できたわけではありませんが、短パルスレーザーにより岩石・鉱物試料に対してもさらに加熱効率が向上し、生成した試料エアロゾルのサイズ分布が小さくなったためだと考えています。プラズマに導入される試料エアロゾルサイズは、小さければ小さいほどプラズマへの負荷が小さくなるためイオン化効率の向上や分析の繰り返し再現性の向上が期待できます。金属以外の試料に対しても分析性能が向上したことから、フェムト秒レーザーを用いた**LA**法は、プラズマ質量分析計の固体試料導入法の“標準的”な方法になると期待しています。

## 5. LA-ICP質量分析計でしかできない分析を目指して

レーザー技術の向上と**ICP**質量分析計の進歩により、固体地球化学試料の局所分析、微量元素分析において**LA-ICP**質量分析法はなくてはならない分析法の一つになりました。**LA-ICP**質量分析計では、試料サンプリングと分析元素のイオン化が独立に行われる「ポストイオン化」方式を採用しています。これにより、マトリックス組成の異なる標準物質を用いた定量分析でも系統誤差を小さく抑えることが可能となります。例えばジルコンの年代測定においてガラス標準物質を用いることの有用性が今も議論されています。一方で、問題点も残されています。ジルコンの**U-Pb**年代測定に関して言えば、現時点ではレーザークレーター径**20~30 $\mu$ m**程度が主流であり、これは**SHRIMP**に代表される二次イオン質量分析法と同等の水平方向分析空間分解能が得られています。しかし**LA**法では、分析後のクレーター深さが**2~10 $\mu$ m**であり、二次イオン質量分析法に比べ深くまで掘れてしまいます。このため**LA-ICP**質量分析計では、年代の異なる部分や、非放射性起源の鉛を含んだ包有物（例えばアパタイト）などを同時にアブレーションすることがしばしばあり、得られる年代データの質を低下させる原因となっています。こうした問題に対して私たちの研究室では、汚染鉛の低減や、試料セル内でのメモリー効果の低減、イオン検出器のダイナミックレンジの拡大、さらには**ICP**質量分析計の鉛バックグラウンド信号の低減と安定化を試みています。こうした装置改良がどれだけ分析性能向上に貢献しているかをはかる一つの指標に「どこまで若いジルコンの年代測定ができるか」があります。詳細については本号の横山らの論文を参考いただければと思います。こうした装置改良と並行して、私たちは更なる分析空間分解能の改善と年代データの高精度化も進めています。まず一つ目が、複数の固体試料を同時にレーザーアブレーションする「多点同時アブレーション法」の実用化です。この多点同時アブレーションは、ガルバノ光学系（直交する二枚の可動レンズの角度を変えることで、レーザー照射位置を高速で移動させる光学系。厳密には同時アブレーションではないが、レーザー照射点の移動は**10**ミリ秒程度です）を用いて行います。複数の固体試料を同時にアブレーションすることで、分析元素を“希釈”したり、あるいは内標準元素を添加することが可能です。つまり、固体試料を水溶液試料と同様に混ぜたり、希釈した

り、ある元素を添加したりすることが可能となり、定量分析の汎用性が高まりました。多点同時アブレーション法を用いることにより、試料を”積分”することも可能となります。例えば、**10**ミクロンに満たない小さなジルコンはこれまで**U-Pb**年代測定することが難しかったのですが、**10**~**20**個程度のジルコンを同時にアブレーションすることで、一つ一つのクレーター系を絞り込みつつ正確な年代測定を行うことが可能となりました。

年代データの高精度化を進める二つ目の方法が、短パルス真空紫外線レーザー（**ArF**エキシマレーザー）と高感度磁場型質量分析計を備えた次世代**ICP**質量分析法の結合です。次世代**ICP**質量分析計は、従来の**10**倍以上の高感度が得られる上、四重極質量分析計を上回る高速質量走査が可能であり、同位体分析精度の改善と試料のダウンサイジング化が同時に図れます。これにより、単パルス真空紫外線レーザーを**10 $\mu$ m**にまで絞り込みジルコンの年代測定を行うことが可能となりました。先に述べた試料表面の鉛汚染や装置内でのメモリー効果の低減、さらには**U-Pb**放射壊変系における非平衡問題の補正法の確立により、近い将来**2**~**5 $\mu$ m**クレーターからの年代測定が視野に入ると期待しています。

私たちが開発した分析法は、基本的には地球科学試料のために開発したものでした。しかし今後は半導体、新機能材料、原子力分野、生体分野など広い分野で活用されることになると思います。こうした分析では、より高空間分解能が重要となります。私たちは**3**年以内にレーザービーム径を**1**ミクロン程度にまで絞り込み、**10**年以内に**0.1 $\mu$ m**以下にまで絞り込むことを目標に掲げています。**1 $\mu$ m**以下の空間分解能で元素分析が可能になると、細胞中の元素の存在分布や半導体、量子デバイス中の元素移動に関する分析が可能となります。レーザーアブレーション法では、試料は大気圧条件下で分析されます。この利点は、細胞の分析や半導体・新機能材料の分析に要請の高い大型試料の分析に有利となります。今後**10**年間は、これまでの**10**年間をはるかにこえるレベルで分析性能が向上することになると思います。

## 6. 謝辞

本発表をさせていただく機会を与えて頂いた岩野 英樹博士、檀原 徹博士（京都フィッシュントラック）ならびにフィッシュントラック研究会世話人の皆様に感謝いたします。また研究の発案から実行に至るまで、多くの助言や技術的支援をしてくれた大野 剛博士（東京工業大学、現：学習院大学）、飯塚 毅博士（東京工業大学、現：東京大学）、李野修士君（東京工業大学）、入澤啓太君（東京工業大学、現：日本原子力研究開発機構）に感謝します。また、ICP質量分析計との出会いのきっかけを作ってくださった故増田彰正博士（東京大学名誉教授）、レーザーアブレーション法の有用性を知るきっかけを作ったRobert W. Nesbitt教授（英国サウザンプトン大学）、ジルコン年代学の応用に関して方向性を指示してくださった丸山茂徳博士（東京工業大学）、小宮 剛博士（東京工業大学、現：東京大学）にも感謝します。その他、全員の名前を挙げることはできませんが、研究室の学生の皆さんにも様々な技術的支援や学術的刺激をいただきました。ここで感謝したいと思います。

## 7. 参考文献

### 7.1. ICP質量分析計に関する論文、教科書、総説

Akbar Montaser編集、久保田正明監訳、誘導結合プラズマ質量分析法、化学工業日報社 (2000) .

Hergenroder, R., Samek, O., Hommes, V., Femtosecond Laser Ablation Elemental Mass Spectrometry, *Mass Spectrometry Rev.*, 25, 551-572 (2006).

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、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*、6、491-501 (2004) .

Günther, D., Hattendorf, B., Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Trends in Anal. Chem.*, 24, 255-265 (2005).

### 7.2. LA-ICP質量分析法によるジルコンのU-Pb年代測定法に関する論文

Iizuka and Hirata, *Geochem. J.*, 38, 241-229 (2004).

Hirata, T., Nesbitt, R.W., *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2491-2500 (1995).

Tunheng, A., Hirata, T., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 19, 932-934 (2004).

### 7.3. Femtosecond-LA-ICP質量分析法に関する論文、総説

Hirata, T., Kon, Y., *Anal. Sci. fs-LA-ICPMS*, *Anal. Sci.*, 24, 345-353 (2008).

Pisonero, J., Günther, D., *Mass Spectrometry Reviews*, 27, 609-623 (2008).

Russo, R. E., Mao, X. L., Gonzalez, J., Mao, S. S., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 17, 1072-1075 (2002).

Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., von Alvensleben, F., Tunnermann, A., *Appl. Phys. A63*, 109-115 (1996).

Hergenroder, R., Samek, O., Hommes, V., *Mass Spect. Rev.*, 25, 551-572 (2006).

### 7.4. ジルコン標準物質に関する論文

Wiedenbeck et al., *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 9-39 (2004).

Slama et al., *Chem. Geol.*, 249, 1-35 (2008).

Sano et al., *Chem. Geol.* 184, 217-230 (2002).

### 7.5. レーザーアブレーションにより生成した粒子サイズと分析性能に関する論文

Koch, J., Bohlen, A., Hergenroder, R., Niemax, K., *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 267-272 (2004).

Kuhn, H., Günther, D., *Laser ablation-ICP-MS*, *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 1158-1164 (2004).

### 7.6. ジルコンU-Pb年代測定におけるガラス標準試料の有用性・問題点に関する論文

Kuhn et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 25, 21-27 (2010).

Orihashi et al., *Jour. Miner. Petrol. Sci.*, 98, 109-117 (2003).