

金沢大LA-ICP-MSによる同位体比測定の設定・計算法依存性評価

河原幸平*・長谷部徳子**・田村明弘***

Measurement and calculation of isotope ratio by LA-ICP-MS at Kanazawa University

Kohei Kawahara・Noriko Hasebe and Akihiro Tamura

* 金沢大学理工学域, College of Science and Engineering, Kanazawa University

** 金沢大学環日本海域環境研究センター, Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa Univ.

*** 金沢大学フロンティアサイエンス機構, Frontier Science Organization, Kanazawa Univ.

はじめに

レーザーアブレーション誘導プラズマ質量分析(LA-ICP-MS)は固体試料の化学分析法として多くの分野で利用され、年代測定にも用いられる。スポット分析でレーザー照射を続けた場合、照射面が深くなることで、レーザーの焦点が合わなくなるためシグナル強度は徐々に減少する特徴を持つ。また、レーザー照射を続けると元素の揮発性の違いにより分別を受ける。それにより観測される元素比が時間ごとに変化してしまう事があるため、どこからどこまでのデータを測定して比を計算するかによって値が変動する可能性がある。そこで本研究は、シグナルの計算方法によってどのように結果が影響を受けるかを調べた。またレーザー照射の設定がシグナル強度に影響を与えるかどうかを調べるために、レーザー径、表面エネルギーを変化させてシグナル比の変動を見た。金沢大学のLA-ICP-MSシステムでは193nm (Excimer ArF)のレーザーを使用している。

年代式に必要な同位体比

LA-ICP-MSの分析結果をFT年代測定やU-Pb年代測定に用いる際、標準試料の分析が不可欠である。本来、外部標準試料は測定試料と同じ物質を用いるのが理想的である。ジルコンの測定にはジルコンの外部標準試料、アパタイトの測定にはアパタイトの外部標準試料が望ましい。しかし、濃度が均質な天然の鉱物は少ない。一方、人工的に生成できる標準ガラスは品質をコントロールでき、定常的な測定には適しているため、本研究では、NIST SRM 610ガラスを外部標準に採用し、その挙動を見た。標準試料としてNISTガラスを利用する場合、以下のような、同位体比を測

定する必要がある。

$$\frac{{}^{238}\text{U}_{\text{sample}}}{{}^{29}\text{Si}_{\text{sample}}} / \frac{{}^{238}\text{U}_{\text{glass}}}{{}^{29}\text{Si}_{\text{glass}}}$$

(ただしアパタイトの場合は ${}^{29}\text{Si}$ の代わりに ${}^{43}\text{Ca}$)

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{sample}}}{{}^{238}\text{U}_{\text{sample}}} / \frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{glass}}}{{}^{238}\text{U}_{\text{glass}}}$$

実験

○計算法の依存性評価

OD-03(川本花崗閃緑岩ジルコン), GJ(U-Pb年代測定用標準試料ジルコン), DUR(FT年代測定用標準試料アパタイト)を試料とした。レーザー径を20 μm , エネルギー密度を8J/cm², レーザー照射速度を5Hzで分析した。得られたシグナル強度に対し、同位体比の計算法を以下の4通り試し比較を行った。

- 1.各元素シグナルの平均から平均シグナル比を求める方法
- 2.時間ごとの元素シグナル比から平均シグナルを求める方法
- 3.元素シグナル比の外挿から求める方法
- 4.各元素シグナルの外挿から求める方法

○測定時間に対する依存性の評価

同様の設定でGJを30秒間測定し、任意の期間のデータを抜き出すことで、測定時間についての評価を行った。

○レーザー径の依存性評価

GJとDURを使用した。計算法の吟味と同じ設定を使用し、レーザー径のみ4, 10, 20, 40, 80 μm に変化させ測定した。

○エネルギー依存性評価

試料はGJとDURを使用した。計算法の吟味と同じレーザー設定を使用し、エネルギー密度のみ4, 8, 12J/cm²に変化させ測定した。

結果

○計算法について

4つの計算法について大きく外れたものがなく(図1), 計算法による系統的な影響がないことが分かった。²³⁸U/²⁹Si比の標準誤差は1.平均の比に比べ、2.比の平均の方が小さい。ICP-MSの特徴として、シグナルの減少があるためである。実際に必要なのは比であり、比がどれだけばらつくかが誤差の評価に適していると思われる。1の方法は誤差を大きく取りすぎている可能性がある。そのため2の計算法がより適していると考えられる。

○レーザー径および測定時間について

径が4μmで大きく外れた値を示した。そのため4μmに関して安定したデータを得る事が出来ないことが示された(図2)。レーザー径が20μmより大きければ値のばらつきは小さく、ほぼ一定の値をとる。測定時間を変えた場合、特にFT法で利用される比については測定時間が短いほど外挿値に近い値となったが、値の差は小さく、ほぼ一定の値の中での僅差である。

○エネルギーについて

U/Si (Ca) 比はエネルギーが大きくなるにつれ値が大きくなる傾向が見られた。また、Pb/Uについてもエネルギーが大きくなるにつれて値が小さくなる傾向が見られた。しかしこれらの傾向は僅差であり分析誤差に比すればほぼ無視できる。また平均値の方が外挿値に比べばらつきが小さい。

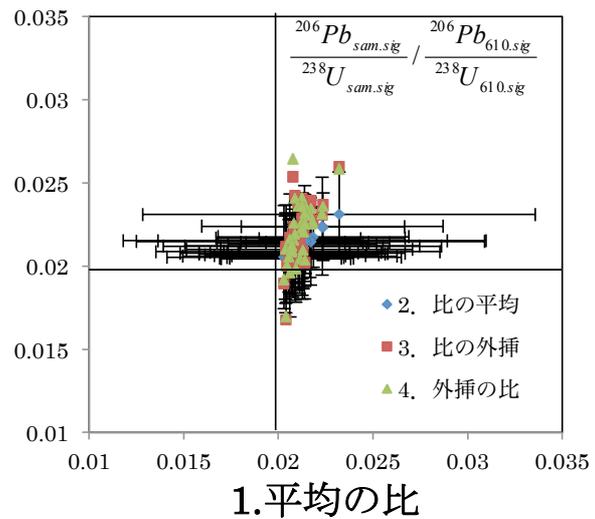
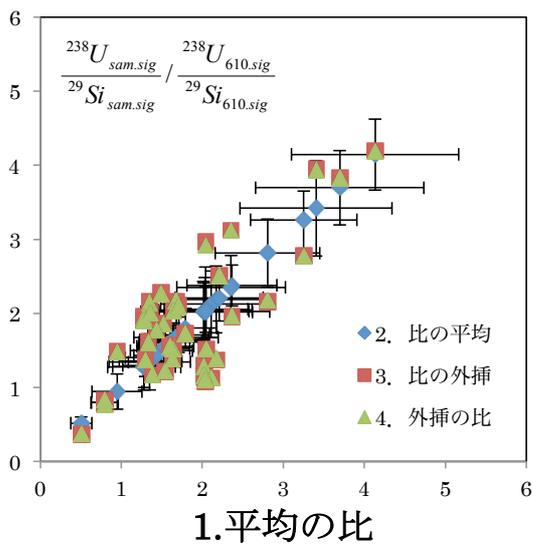


図1. OD03における4つの計算法の比較

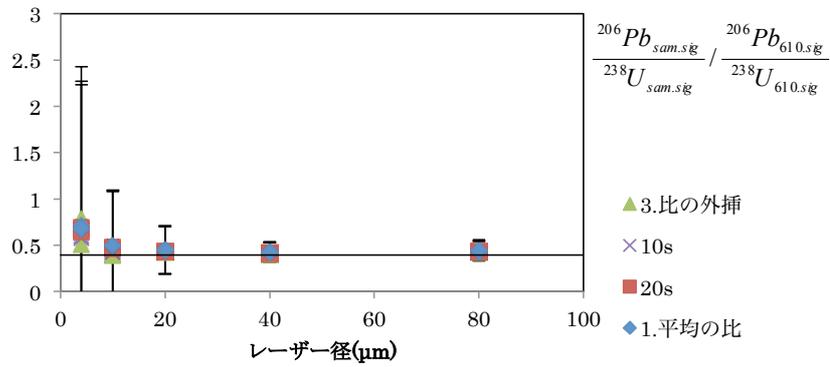
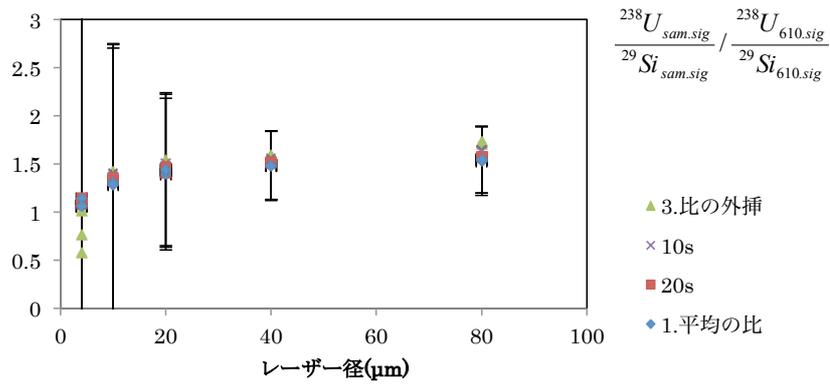


図2. GJにおけるレーザー径の評価

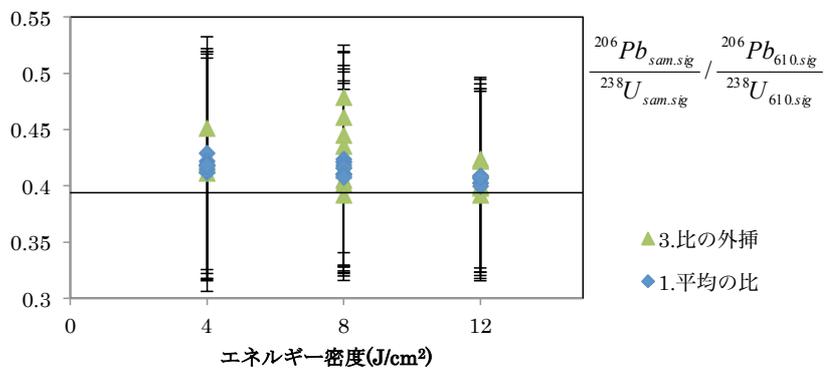
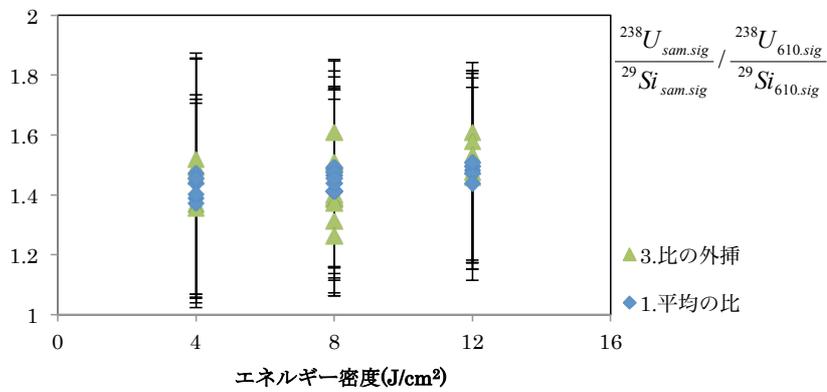


図3. GJにおけるエネルギー密度の評価