

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K13590

研究課題名(和文) LA-ICP-MSを用いた微量元素三次元分析による超高压試料の精密解析

研究課題名(英文) Precise analysis of high-pressure samples by 3D-trace element LA-ICP-MS analysis

研究代表者

鈴木 敏弘 (Suzuki, Toshihiro)

東京工業大学・理工学研究科・流動研究員

研究者番号：40235974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：超高压で合成した試料を、LA-ICP-MSを用いて2次元分析を繰り返し行う事により、三次元微量元素分析を行った。本研究で開発したソフトウェアを用いる事により、三次元分析結果から均一と判断出来る部分を切り出し、定量分析計算を行った。得られた分析結果を基にメルトと鉱物間の元素分配係数を計算し、従来法により求められた結果と比較したところ、良い一致を示していた。本研究では従来と同じ面分析を用いたため、試料表面状態の影響で切削量が変化するなどの問題があったが、将来は定量分析に適したレーザー照射法を開発する事により、より精密な定量分析が実現できると期待される。

研究成果の概要(英文)：3D-chemical analyses of trace elements were performed on high pressure synthesized samples by applying the conventional 2D-LA-ICP-MS measurements repeatedly on the same sample area. We developed the software to construct the 3D-data field and to calculate the quantitative chemical data from the selected 3D-region. These acquired quantitative data were used to calculate the partition coefficients between melt and minerals. Thus calculated partition coefficients are generally in agreement with that acquired from conventional spot LA-ICP-MS analyses. In the present study, it was found that ablation rate depends on surface condition of the sample when we adopt conventional scanning 2D-measurements. It is expected that more precise quantitative 3D-analyses of trace elements will be achieved by developing a new laser ablation method using Galvano-optical system.

研究分野：超高压地球化学

キーワード：微量元素分析 三次元測定 元素分配

1. 研究開始当初の背景

地球深部における現象を解明するためには、超高压実験で得られる試料を詳しく解析する必要がある。超高压実験で得られる試料の大きさは、大きくても数 mm 程度しかないため、解析には高い空間分解能を持つ分析装置が必要である。主成分元素組成は数 μm 程度の分解能を持つ EPMA で測定できるが、濃度が 0.1wt% 以下の微量元素の場合はレーザー・アブレーション誘導結合プラズマ質量分析計 (LA-ICP-MS) 等の分析装置を用いる必要がある。ただし、この場合には数十ミクロン程度の範囲を「掘り進めて」測定するため、十分な分析精度を得るためには 100 μm 以上の均一な結晶が必要である。超高压実験では圧力の増加に伴い大きな結晶を得る事が困難となり、より高い空間分解能を持った分析方法が必要であった。また合成した結晶の大きさが十分であったとしても、内部に微少な異物が混入している可能性がある。しかし、従来の分析法ではこのような異物の影響を排除する事は困難であり、三次元的に試料を解析する手法の開発が望まれていた。

LA-ICP-MS 分析では、レーザーを試料に照射して試料を切削し、生成した試料のエアロゾルを質量分析計に導入する事により分析を行う。このため、同じ位置を繰り返し分析すれば、その都度試料が切削されるため、より深い位置の分析を行う事になる。このように、LA-ICP-MS 分析による二次元分析を繰り返し行えば、必然的に 3 次元分析データを得る事が出来る。しかし、データ量が膨大となる等の理由により、LA-ICP-MS を用いた 3 次元分析はこれまで積極的には行われてこなかった。

2. 研究の目的

上に述べたように、LA-ICP-MS を用いて面分析を繰り返し行う事により、試料を三次元的に分析する事が可能であり、結晶中に存在する異物等の検出も容易になる。また、従来行われていた面分析では、定性的に組成分布状態図を作成するだけで、得られた二次元データを用いて定量的な解析を行う事は殆ど無かった。しかし、LA-ICP-MS 分析では試料を切削して分析するため、同じ部分を再度分析する事は不可能であり、測定データからより多くの情報を取り出す事が望まれる。本研究では、LA-ICP-MS を用いた面分析法を三次元に拡張すると同時に、得られた分析データを用いて定量分析を行う解析法を開発する事が目的である。そして開発した三次元分析法を用いて超高压実験で合成した試料を解析する事により、大きな結晶が得られない場合でも、微量元素濃度を求める事を目標とした。

3. 研究の方法

(1) LA-ICP-MS 分析法

当初の計画では、レーザー照射位置をパル

ス毎に自由に調節できる、最新技術のガルバノ光学系を導入した LA-ICP-MS 装置を用いて、定量分析に適したレーザー照射法の探索を行い、その上で三次元分析を行う計画であった。しかし、このレーザーが故障して本年度中は使用できなかったため、やむなく従来法を用いて面分析を繰り返し行い、三次元データの収集を行った。

レーザーには結像光学系の ArF-エキシマ・レーザー (New Wave Research 製、NWR193) を用いた。アブレーションに用いたビーム径は 10 ~ 20 μm 、エネルギー密度は 2.5 ~ 3.0 J/cm^2 、周波数 10 ~ 20 Hz で 5 ~ 10 $\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で走査した。試料セルにヘリウムを流す事により、アブレーションで生成した試料エアロゾルを ICP-MS へ導入した。ICP-MS には ThermoFisher Scientific 製の四重極型質量分析計 (iCAP-Q) を用いた。分析データは信号の時間変化を計測する TRF モードで測定した。

得られたデータを解析するソフトウェアは Microsoft Visual Basic Express Edition を用いて開発した。本研究で開発したソフトウェアは、測定データを従来通りの二次元分析法を三次元へ拡張するだけでなく、可視化したデータから目的とする領域だけを取り出し、その領域の定量分析値を求める事が可能である。

本研究では 2 次元分析を繰り返し行う事により 3 次元データを取得した。各二次元分析の前後に、標準物質 (NIST610) を試料と同一の走査条件で 30 ~ 40 秒測定し、定量分析用標準データに用いた。3 次元データから切り出した目的部分の平均値と標準データを用いて、測定全元素の合計値が 100% となるように補正を加えて、定量値を求めた。また、従来の ICP-MS による定量分析法と同じように、EPMA 分析により求めた内標準元素 (本研究では Fe または Ca を使用) 濃度を基準として定量値を補正する方法も併用した。

信頼性の高い定量分析値を得るためには、信号のバックグラウンドを正確に求める必要がある。LA-ICP-MS 分析の場合、バックグラウンドは基本的には ICP-MS の特性などに依存しており、レーザー照射条件等には依存しない。そこで本研究では、1 列ごとのレーザー走査の間隔を 30 秒以上とし、レーザーを照射していない時間帯の信号レベルを、ソフトウェアで分離してバックグラウンドとして用いた。

(2) 超高压試料合成

本研究で三次元分析を行った試料は、川井型マルチアンビル装置を用いて合成した。試料カプセルには Graphite を用い、円筒状の LaCrO_3 を用いて加熱した。16.5 から 25 万気圧の圧力で試料を 2000 ~ 2400 に加熱し、30 ~ 60 分間高温高压状態を保持した後に急冷、圧力を開放して回収した。

高压試料合成の出発物質には、天然のカン

ラン岩 (KLB1) の粉末に 26 元素 (Ga, In, Co, Sr, Li, Rb, Cs, Ge, Zr, Hf, および希土類元素) をそれぞれ 100 ~ 200ppm 加えた物質を用いた。

4. 研究成果

(1) 三次元分析の実際

本研究では、従来法を用いて面分析を繰り返し行う事により三次元分析データを収集したので、分析技術的に特に問題は生じなかった。しかし、実際に試料を「繰り返し」アプリケーション分析する、と言う操作を行った結果、この「繰り返し」操作特有の問題点が明らかになった。

図 1 に LA-ICP-MS を用いて面分析を行った後の試料の SEM 像を示す。通常のレーザー走査を行った場合、この図に示されているように、レーザービームの中心部が深く、周辺部が浅い線状に試料が切削されるため、走査線に対して垂直方向に波状の痕跡が残る。試料の切削が均一に行われないと、三次元分析の深さ方向の誤差となり得る。このため本研究では実行できなかったが、将来の三次元測定ではガルバノ光学系を採用したレーザーを用いる等して、試料を均一に切削するレーザー照射方を探索し、測定を行う必要がある。

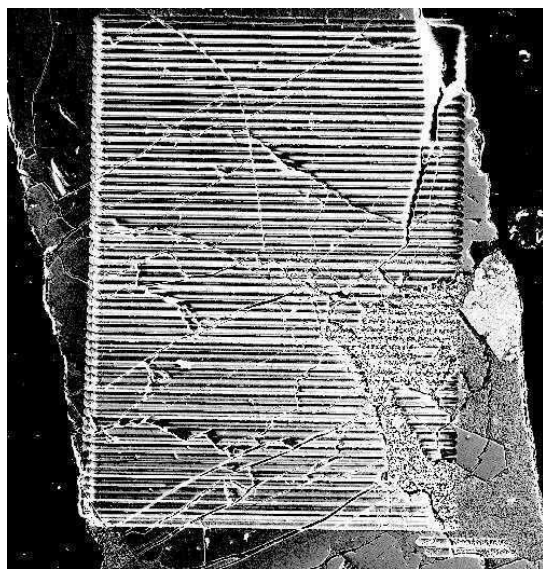


図 1 LA-ICP-MS による面分析後の試料表面状態 (SEM 像)。

また、本研究により明らかになったのは、試料表面状態の変化による、レーザー切削量への影響である。通常、分析前の試料は鏡面研磨された状態であるが、レーザーを照射すると図 1 のように表面はかなり荒れた状態となる。この試料表面状態の違いにより、レーザー照射による試料切削量も変化する事が明らかになった。

試料表面状態の違いによるレーザー切削量の変化を確認するため、単結晶斜長石の三次元分析を行った結果を図 2 に示す。この図

では分析を行った各層毎に、測定された Ca カウント数の頻度分布を比較してある。単結晶斜長石を分析しているので、Ca の濃度分布は各層ではほぼ一定であり、レーザー切削量が同じであれば、どの層でもほぼ同一のパターンを示すはずである。しかしながら、図 2 に示されているように、第一層目の頻度分布は二層目以降と比較して全体的にカウント数が低くなっている。この結果は、試料切削量が鏡面状態よりも荒れた状態の方が多し事を示している。

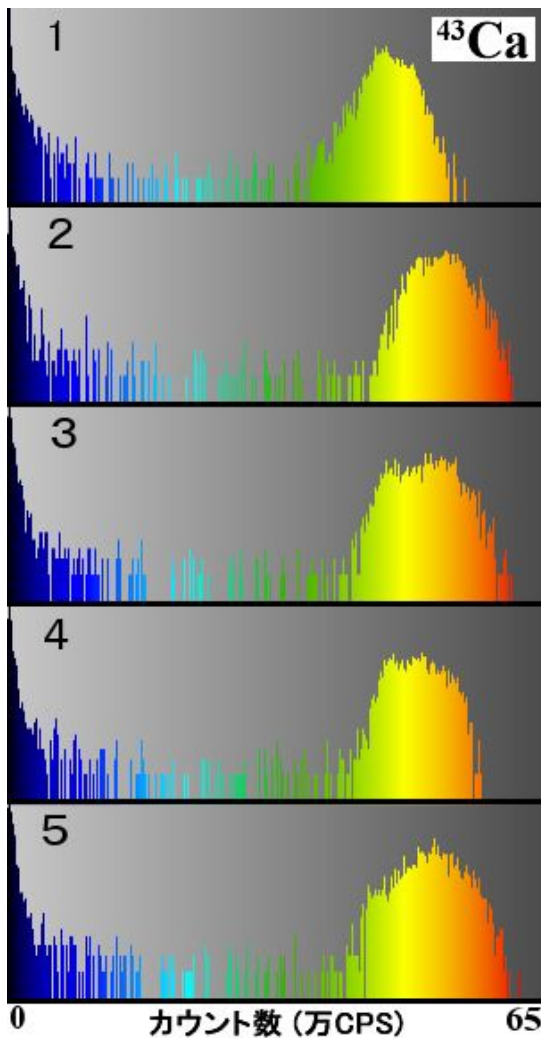


図 2 単結晶斜長石の LA-ICP-MS 三次元分析を行い、得られた Ca のカウント数を各層毎にヒストグラムにして比較。図の上から、1 層目から 5 層目までの測定結果を示している。

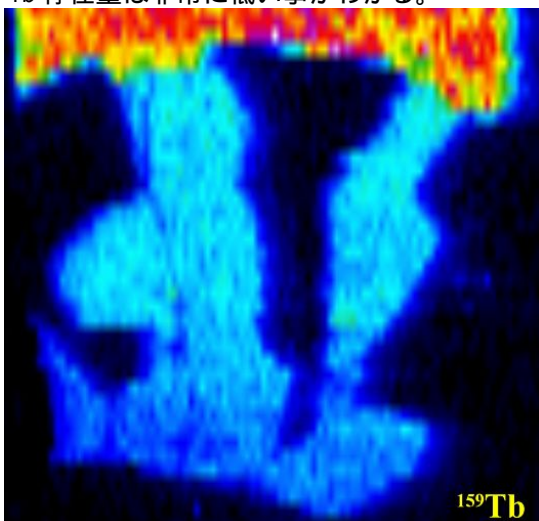
さらに、この第一層目と二層目以降での切削量差は、常に第一層目が少ないとは限らなかった。高圧実験により得られた試料を三次元測定した場合は、二層目以降よりも第一層目においてカウント数が多く出る場合が多かった。この事実は、試料切削量は試料の表面状態だけではなく、試料そのものの物性にも依存している事を示している。このため、深さ方向の測定位置を正確に求めるには、各層の測定毎に切削量を正確に求める必要が

ある。しかし、精密測定顕微鏡等により切削量を求めるためには、試料をレーザー照射台から面分析を行う毎に取り外す必要がある。しかし一度取り外すと試料を正確に元の位置へ戻す事は困難であるため、各層毎の横方向位置にズレが生じてしまう。

図2を見ると、1層目だけではなく、4層目も他の層と比べてやや切削量が少なかった可能性がある。この原因は明らかではないが、レーザー出力の不安定性に起因している可能性が考えられる。このように、三次元測定中に各層毎に切削量を完全に一致させる事は困難と考えられ、三次元分析の深さ方向の精度を確保するためには、何らかの補正方法を開発する必要がある。

(2) 3次元分析を用いた定量分析

図3に、16.5万気圧、約2200において1時間保持して合成した試料の分析から得られたTbの二次元分布状態を、疑似カラーで表示した図を示す。この図で上部の赤い部分は高温高压状態ではメルトであった部分で、Tbが濃集している事がわかる。水色～青で示されているのはGarnet結晶であり、メルトとの境界部分は水色で表示されているが、メルトから離れるとともに、徐々に表示色が青に変化しており、メルトからの距離の増加とともにTb濃度が減少している事が分かる。黒で示されているのはWadsleyite結晶で、Tb存在量は非常に低い事がわかる。



300 μm

図3 16.5万気圧で合成した試料のTb分布状態の疑似カラー表示図。

このような疑似カラー表示では、どの部分に目的元素が濃集しているか等、定性的な分布状態を表示する事には適している。しかし、各相間の分配係数を議論する場合など、定量的な議論を行う場合には、色と信号強度の関係が曖昧であるために、あまり適していない。例えば図3を見た場合、メルト部分とGarnet、WadsleyiteではTb濃度が異なる事は明白だが、実際にどの程度の濃度差があるのかを見積もる事は、図3からは不可能である。こ

のため、本研究で開発したソフトウェアでは、通常行われている疑似カラー表示だけではなく、測定したカウント数を「高さ」として表現し、濃度分布をポリゴンで表示する機能を加えた。図3に示したTb分布図を、ポリゴンで表示したのが図4である。この図ではメルトとGarnetのTb濃度差が高さとして表現されているので、この図を見ただけでもGarnet - メルト間のTbの分配係数を、大まかに推定する事が可能になる。

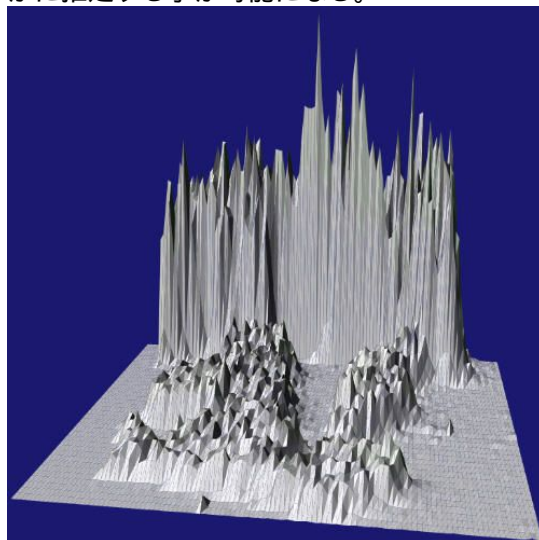


図4 図3に示したTbの分布状態を、各点のカウント数を高さ方向とし、ポリゴン表示した図。

本研究では、通常のレーザー走査方法を用いて二次元分析を行っているため、走査方向に測定データの「にじみ」が出てしまうため、二次元面内での空間分解能は、レーザーのビーム径よりも更に悪くなっている。このため定量分析計算を行う範囲を切り出す場合には、この「にじみ」の影響を極力減らすように注意が必要である。図3から明らかのように、16.5万気圧で合成した試料の場合、100 μm以上の大きな結晶が得られているので、その中心部分を用いれば比較的良好な定量分析値を得られる事が期待される。

そこで、本研究で開発したソフトウェアを用いて、メルト部分とGarnet部分の定量分析値を求め、分配係数の計算を行った。定量分析の際には、EPMAで測定したFe濃度を内標準値として補正を行った。この試料の場合、大きな結晶が得られているので、同じ部分について通常の点分析による定量分析も行う事が出来たので、二つの方法で求めた分配係数を図5に比較して示す。三次元分析から求めた分配係数は、Feを内標準元素として用いているが、他の元素は全てLA-ICP-MS分析から求めた結果である。一方、点分析の場合は、主成分元素(Mg, Al, Ca, Mn, Fe)はEPMAを用いて分析した結果を用いており、他の微量元素についてLA-ICP-MSを用いて分析している。

図5を見ると、Baの分配係数以外は、二つ

の方法で求めた分配係数に大きな差が無い事がわかる。特に、Mg, Al 等の主成分元素については、EPMA と LA-ICP-MS とする異なる分析方法を用いているにもかかわらず、良い一致を示している。しかし、Ba の分配係数では大きな差が認められる。小さな分配係数を求めるためには、Garnet 中の濃度測定検出限界が問題となる。点分析の場合には、検出限界は 0.1ppm 以下まで低下できるが、今回の三次元分析データから行う定量分析の場合、前にも述べたように周囲からの濃度の「にじみ」効果等の影響で、検出限界が 1ppm を少し下回る程度であった。このため、Ba のように分配係数が小さな場合には、分配係数の誤差が大きくなったと考えられる。

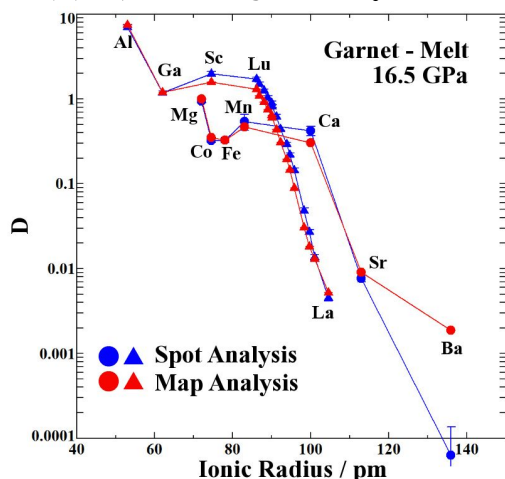


図5 16.5 万気圧で合成した試料のメルト - Garnet 間分配係数。Spot は通常の点分析、Map は本研究の三次元分析データ解析から求めた分配係数。

16.5 万気圧の実験では 100 μm を超える大きな結晶が回収できたので、比較的容易に定量分析値を得る事が出来た。しかし、得られる結晶が小さな場合には、点分析を用いる場合でも、定量分析が難しくなる。

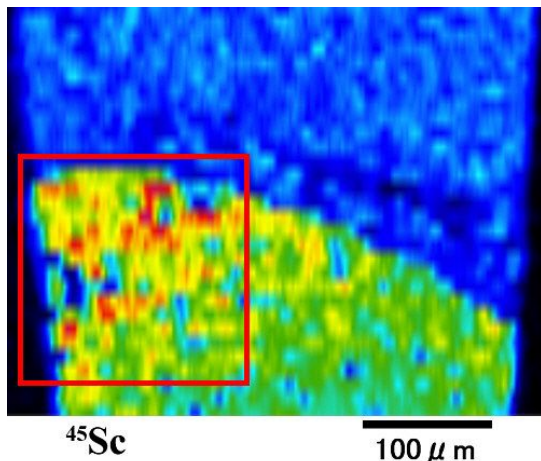


図6 25 万気圧で合成した試料の Sc 分布状態の疑似カラー表示図。赤枠で示した範囲の各層ごとの分布変化を図7 に示している。

図6には25万気圧、約2400 Kで30分間保持して合成した試料の、Sc分布図を示す。この図で、上部の青～水色で示される範囲が高温高压状態でメルトであった部分で、Sc濃度は比較的低いことがわかる。一方、図の下方は濃度変化が大きく、高濃度を示す赤い部分から、低濃度を示す青い部分まで存在している。この領域は Bridgmanite 結晶の間に、最大で数十 μm 程度の Ferropericlasite 結晶が混在している領域であり、Scは Bridgmanite に濃集するが、Ferropericlasite 中の濃度は非常に低いため、このように濃度差の大きな領域として現れている。Ferropericlasite 結晶が比較的大きな場合には、青い点として表示されているが、小さな場合には周囲の Bridgmanite と分離して観測する事が困難なため、両者の混合した状態として緑色で表示されていると考えられる。Bridgmanite が単独で存在している場合には、赤から黄色で示されている。

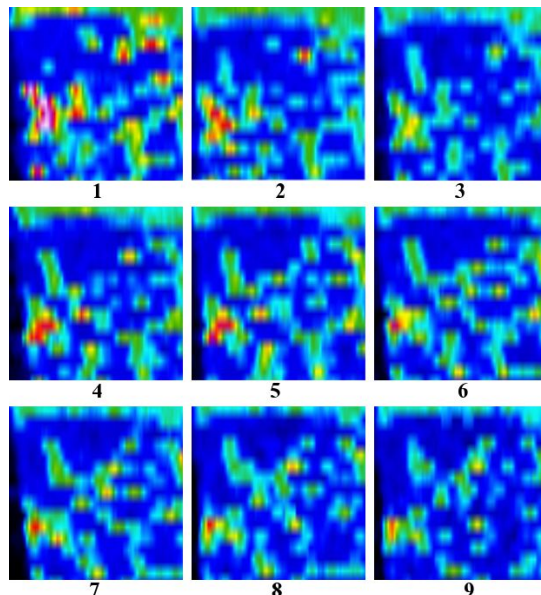


図7 図6において赤枠で示した範囲の Co 分布図。第1層から第9層までの分布状態変化を示している。第9層の測定後に光学顕微鏡を用いて切削深度を測定したところ、6～7 μm 切削されていた。このため、各層ごとの切削深度は、およそ 1 μm 弱と推定される。

Bridgmanite と Ferropericlasite 結晶の大きさが比較的大きな範囲 (図6の赤枠内) について、三次元分析により得られた組成分布の深さ方向の変化を図7に示す。この図では Co の分布状態変化を示しているが、Coは Ferropericlasite に濃集し、Bridgmanite 中の存在量は非常に低いので、この図で水色から赤で示された部分には Ferropericlasite が存在し、青の部分は Bridgmanite の領域を示している。また、赤い部分には大きな Ferropericlasite が存在し、小さな結晶の場合には緑から水色で表示されている、と判断出来る。図7から明らかなように、Ferropericlasite の分布状態

は深さ方向にも複雑に変化している。定量分析を行うためには、異物が存在しない均一な部分进行分析する必要はあるが、この試料の場合には、定量分析に適した部分を探し出す事自体が難しい事が明らかである。特に通常の点分析では、試料表面の観察により、均一に見える部分の分析を行うが、実際には図7に示されているように、表面下 Ferropericlae 等の異物が存在している事も十分にあり得る。このため、25 万気圧で得られた試料のように結晶が混在している場合には、三次元分析により各相の分布状態を確認して定量分析を行う事が望ましい。そこで、本研究で得られた三次元分析データから、Bridgmanite が単独で存在すると判断出来る部分を取り出し、メルトとの間の分配係数を計算した結果を図8に示す。

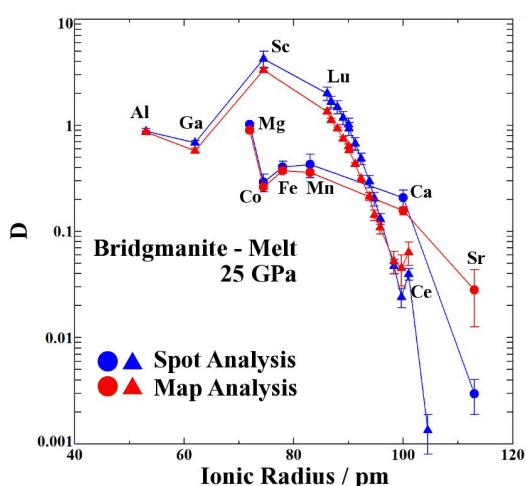


図8 25 万気圧で合成した試料のメルト - Bridgmanite 間分配係数。Spot は通常の点分析、Map は本研究の三次元分析データ解析から求めた分配係数。

この試料の場合、Bridgmanite 結晶の大きさが小さいため、同一試料で通常の点分析と三次元分析を行う事は困難であった。このため、同じ温度圧力条件で合成した二つの試料を用いて、それぞれ点分析と三次元分析を行い、結果を比較している。この分析の場合も Fe を内標準元素として用い、補正を行った。この場合にも、殆どの場合で比較的良く一致した分配係数が得られている事がわかる。ただし、16.5 万気圧で求めた分配係数と同様に、分配係数が小さい場合には点分析とは大きく異なる値が出ており、周囲の結晶からの干渉を排除できていない事が分かる。

(3) 将来の改善点

数種類の相が混在し、図6および7に示されているような複雑な組織を示す場合でも、三次元分析を用いる事により、各相の定量分析を可能とする事が、本研究の目標の一つであった。実際に三次元分析を行う事により異物の存在状態が把握できるため、分析可能領域を識別する事は容易になった。しかしながら現段階では従来通りのレーザー走査法に

より分析を行ったため、周囲に存在する結晶からの干渉を完全に除去する事が困難であった。このため、元素濃度が低くなるほど定量分析値の信頼度が低下してしまう結果となった。ただし、問題点はこのレーザー走査法である事が明らかであるため、将来的には定量分析に適したレーザー照射法を開発する事により、低濃度の元素についても高い精度で分析可能となると期待できる。

また、よりエネルギー密度の高いレーザーを用いる事により、試料の物性等による切削量の変化も低減できる可能性がある。本研究で用いたエキシマ・レーザーのパルス幅は数十ナノ秒程度であるが、フェムト・レーザーではこれよりも5桁短い数百フェムト秒のパルスを用いる事が出来る。1パルスのエネルギーが同じであれば、単位時間あたりのエネルギー密度は、フェムト・レーザーはエキシマ・レーザーよりも5桁高くなり、非常に効率よく試料を加熱・蒸発させる事が可能である。このため、試料ごとの物性に依存せず、切削量をほぼ一定に保つ事が可能となり得る。将来的には、始めに述べたガルバノ光学系をフェムト・レーザーに組み込む事により、高精度での三次元定量分析が可能になると期待される。

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 1件)

鈴木敏弘、平田岳史、高橋栄一、LA-ICP-MSを用いた高圧鉱物の微量元素二次元分析。日本地球惑星科学連合2016年大会、2016年5月25日、幕張。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 敏弘 (SUZUKI Toshihiro)
東京工業大学・理工学研究科・流動研究員
研究者番号：40235974

(2) 研究分担者

平田 岳史 (HIRATA Takafumi)
東京大学・理学系研究科・教授
研究者番号：10251612