

レーザーアブレーション ICP-MS

林 英 男

1 はじめに

固体試料の表面にパルスレーザー光を照射し、生じた固体試料由来の微粒子を ICP-MS で測定する分析法は、レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ質量分析法 (laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS) と呼ばれる。LA-ICP-MS では、酸分解等の試料前処理が不要で、固体試料の直接分析ができる。そのため、岩石やガラス試料等の難分解性試料を含む固体試料の迅速・高感度分析が可能である。本記事では LA-ICP-MS の測定原理に加え、定性分析、定量分析や実試料分析への応用例について紹介する。

2 測定原理

2.1 ICP-MS の装置構成と測定原理

LA-ICP-MS は、LA が試料の導入、ICP-MS が元素の分析を担っている分析法である。そのため、LA-ICP-MS の測定原理を理解するには、まず ICP-MS の測定原理を知る必要がある。図 1 に四重極型 ICP-MS (ICP-QMS) の装置構成図を示す。質量分析計に四重極型質

量分析計を用いる ICP-QMS は、ICP-MS の中で最も数多く利用されている。なお、四重極型質量分析計のほかに、二重収束型質量分析計や飛行時間型質量分析計を用いた ICP-MS も市販されている。

ICP-MS による測定は、まず水溶液試料をネブライザーで微細な液滴に変換することから始まる。生じた微細液滴試料は、アルゴンガスによって運ばれ ICP に導入される。ICP は、アルゴンガス流に高周波を印加して点灯・維持したプラズマであり、その温度は 6000~10000 K に達する。ICP に導入された微細液滴試料は、乾燥・気化・原子化の過程を経て、最終的にイオン化される。ICP 中でイオン化した試料は、サンプリングコーンとスキマーコーンを経て真空状態にある質量分析計内部に引き込まれる。質量分離部は、特定の質量電荷比を持ったイオンのみが通過でき、検出器にて電気信号に変換される。なお、質量分離部を通過可能な質量電荷比を変えることによって、複数の元素を逐次測定することができる。また、測定可能な濃度域は、極低濃度 (ng/L レベル) から % レベルまで非常に幅広い。なお、イオンレンズはイオンビームの収束や ICP の光が検出器に

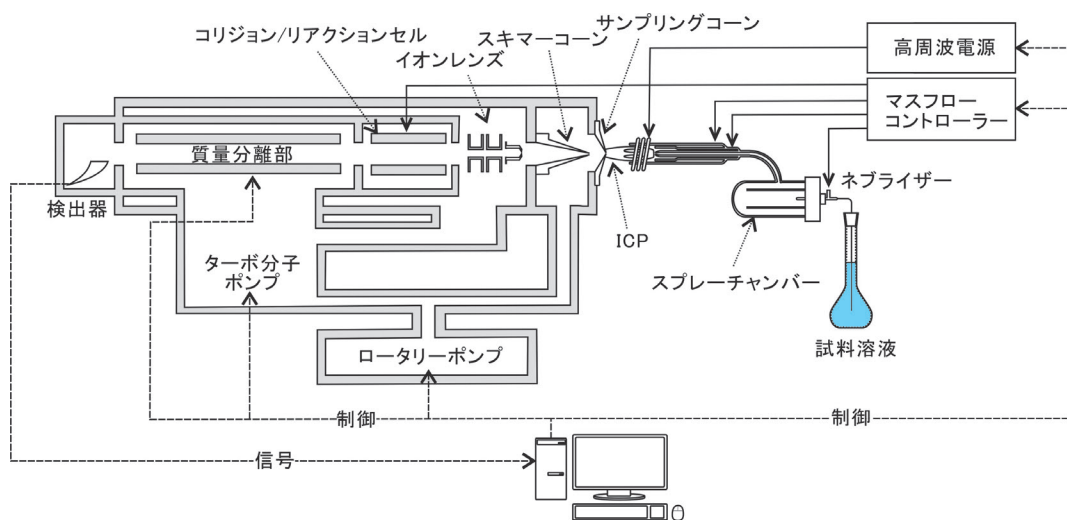


図 1 ICP-MS (四重極型) の装置概要

届かないように遮蔽する役目を持ち、コリジョン/リアクションセルは、ICP-MS で問題となる分子イオン干渉を抑制するために用いられる¹⁾。

2・2 LA-ICP-MS の装置構成と測定原理

前節で述べたように、通常の ICP-MS で測定対象とする試料は水溶液試料である。そのため、固体試料に含まれる元素を測定する場合、酸分解等の前処理により試料を水溶液化する必要がある。しかし、試料によっては酸分解が困難であったり、可能であっても非常に手間と時間を要したりするケースがある。そこで固体試料の直接分析を可能とするための手法として「LA-ICP-MS」が考案された²⁾。

図 2 に LA 装置の概略を示す。LA-ICP-MS では、通常の ICP-MS の試料導入部（ネブライザーやスプレーチャンバー）の代わりに LA 装置を用いる。LA 装置は主にレーザー光源、試料観察用カメラ、試料セルや試料ステージで構成されている。レーザー光の光源としては、主に Nd:YAG レーザーやエキシマレーザーが利用されている。なお Nd:YAG レーザーを採用する装置では、連続発振に比べ高いピーク出力が得られる Q スイッチモードでパルス発振した第 5 高調波（波長 213 nm）が用いられることが多い。上記以外のレーザー光源として、チタンサファイヤ等の超短パルスレーザー光源を用いる装置も市販されている。試料観察用カメラは、ハーフミラーを利用してレーザー光と同軸化されている。試料セルには、使用するレーザー光を透過する材質で作られた窓があり、その窓を介して試料の観察とレーザー光の照射が可能である。一例として、筆者が使用している

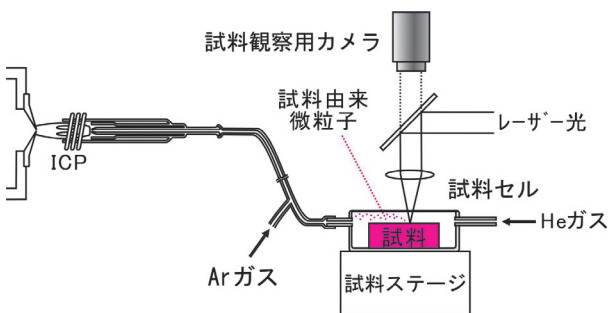


図 2 LA 装置部概要

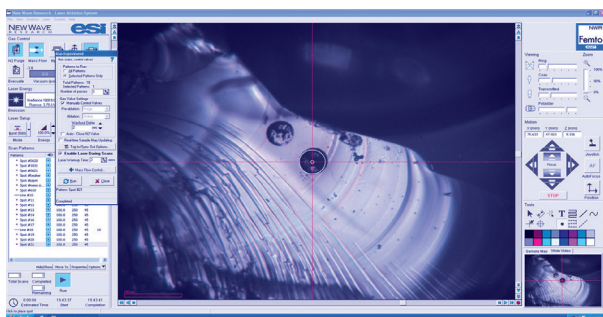


図 3 LA 操作画面の一例

LA 装置の操作画面を図 3 に示す。図の中心部の円の直径が 45 μm であり、小さな試料（図中はガラスの破片）でも試料観察用カメラで拡大観察しながら狙った場所にレーザー光を照射できる。レーザー光の照射によって生じた試料由来の微粒子は、セルガス（通常ヘリウムガス）によって搬送され、ICP に導入される。ICP 中に導入された試料微粒子は、プラズマの熱によって気化・原子化・イオン化し、構成元素が質量分析計で測定される。このように LA-ICP-MS は、一般的な ICP-MS による固体試料分析とは異なり、試料を酸分解等で水溶液化する前処理が不要である。さらに、元素の検出に ICP-MS を用いるため、非常に高感度な元素分析が可能であることが利点である。

3 測定

3・1 定性分析

定性分析を行う場合、使用する装置の質量分離部の種類が重要な要素となる。特に未知試料の定性分析では、ICP-MS で検出可能な全元素の情報を取得したい場合、質量分離部の違いによる影響は無視できない要素となる。二重収束型や四重極型の質量分離部を備えた装置では、質量分離部が特定の質量電荷比のイオン以外を通過させないフィルターのような働きをする（図 4）。そのため、複数の元素について情報を得るには、通過可能なイオンの質量電荷比を変更する必要がある。なお、測定可能な元素すべての質量スペクトルを得ようとした場合、その取得するに要する時間は一般的に二重収束型 > 四重極型の関係となる。質量スペクトルの測定中は、LA で発生する試料微粒子を ICP-MS に供給し続ける必

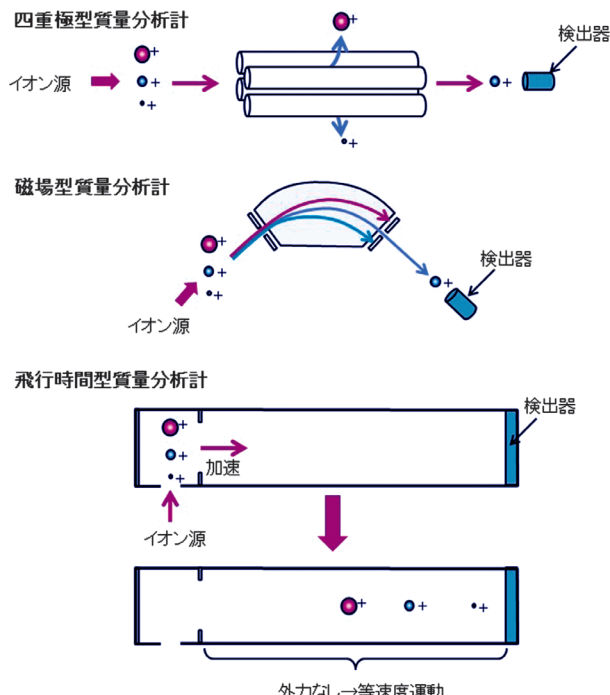


図 4 各種質量分析計の概要

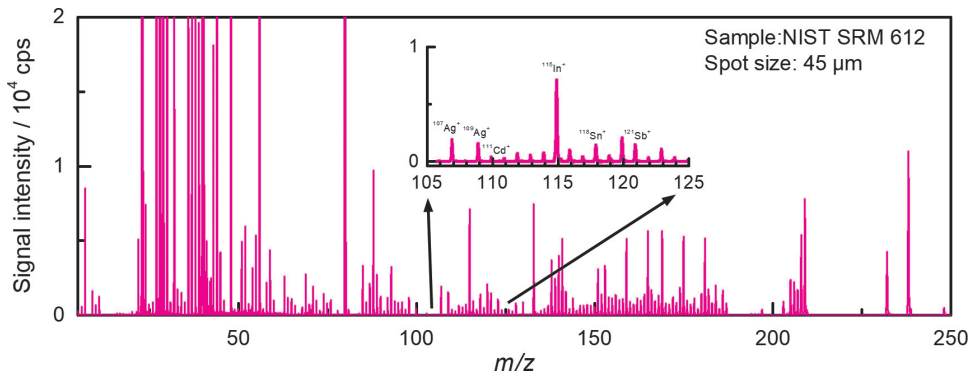


図5 1秒のレーザー光照射によって得られた質量スペクトルの例

要があるため、測定する元素数が多いほど、試料に長時間レーザー光を照射し続けることになる。例えば、筆者が所有する ICP-QMS で、全質量スペクトルを取得しようとすると、1回の測定に40秒程度の時間が必要である。レーザー光照射によって生じた試料微粒子が ICP に搬送されるのに要する時間等も考慮すると、定性的な情報を得るには少なくとも50秒程度のレーザー光照射が必要となる。なお、一般的な LA 装置では、レーザー光を1点に照射し続けると、徐々に穴が深くなることでレーザー光のフォーカスがずれ、試料微粒子の発生量が変動する。そのため、安定した信号を得るためには、レーザー光を照射する場所を変えながら測定することになる。例えば、レーザー光照射径（スポットサイズともいう）20 μm で、試料を毎秒10 μm の速度で移動させながら測定する場合、試料は平滑面として長さ520 μm、幅20 μm 以上の領域が必要となる。また、レーザー光のスポットサイズは感度に直結するため、大きなスポットサイズを用いれば感度は向上する。しかし、測定に要するレーザー光照射領域も広がるので、測定する試料の形状や達成したい空間分解能に応じてスポットサイズを選ぶ必要がある。スポットサイズの最大サイズは装置によって異なるが、一般的に100~300 μm 程度である。近年では、円形ではなく矩形のスポット形状を選択可能な装置や、感度を重視するため1 mm 径のスポットサイズを利用可能な機器も市販されている。また、質量分析計に飛行時間型を採用した ICP-TOFMS は、真の多元素同時測定が可能の特徴を持つ（図4）。そのため、LA-ICP-TOFMS は、試料に1秒でもレーザー光照射が可能であれば、試料に含まれる元素の情報を得ることが可能である（図5）。

LA-ICP-MS による定性分析で検出可能な元素濃度については、使用する装置に大きく依存する。一般的な傾向として、感度は二重収束型 > 四重極型 > 飛行時間型の順であり、最も感度が得にくい飛行時間型の装置でも ppm レベルで存在する元素の情報が得られる。LA-ICP-TOFMS による ppm レベルの測定例として、筆者がガラス標準物質（NIST SRM 614）を測定した際に得られ

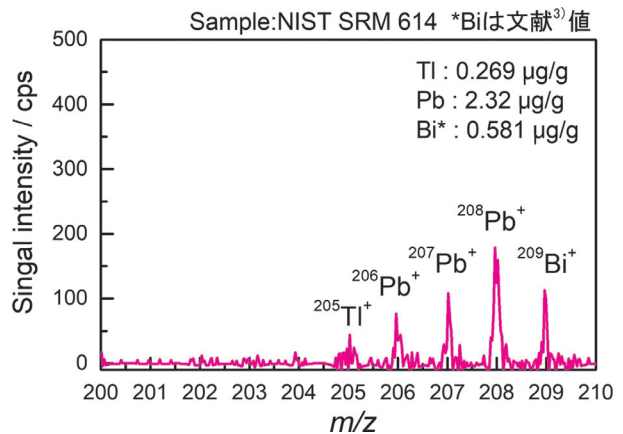


図6 ppm レベルで含まれる元素の検出例

た質量スペクトルの一例を図6に示す。

3.2 定量分析

LA-ICP-MS による定量分析は、通常濃度が既知の固体標準物質を用いて検量線を作成することで行う。なお、正確な定量値を求めようとする場合、レーザー光照射によって生じる試料微粒子の元素組成が元の固体試料から変化する現象について考慮する必要がある。この現象は元素分別効果と呼ばれ、測定試料に含まれる元素の沸点や融点の違いなどによって生じる。さらに、元素分別効果の程度は、試料微粒子の粒子径等にも依存して変動する。そのため、LA-ICP-MS による定量を行うには、測定対象となる試料と化学組成や密度、含水率等が良く一致した固体標準物質を用いて検量線を作成し、元素分別効果による影響を避ける必要がある。良く用いられる標準物質として、NIST のガラス標準物質（NIST SRM610~614 等）があり、岩石やガラス試料の定量に用いられる。特に、NIST SRM610 から 617 については、認証値の他に多種類の金属元素について、濃度を共同分析によって求めた文献³⁾がある。そのため、様々な元素の濃度が既知であり、標準物質として非常に使い勝手が良い。鉄鋼や銅合金のような金属試料については、様々な合金種の標準試料が市販されており、測定したい試料に適した標準が手に入りやすい。また、プラス

チック中に含有される Cr, Cd, Hg, Pb の測定には, 分析化学会が頒布している有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質が利用できる. なお固体の標準試料は, 「固体」ゆえに偏析による影響が避けられない. そのため, 検量線を作成する際には, レーザー光の照射領域を広めにする等, 測定条件の最適化を行い, 偏析の影響を最小限にする必要がある.

3.3 元素イメージング

近年, LA-ICP-MS は, 元素イメージングの分野においても活用され始めている. LA-ICP-MS による元素イメージング測定の概略図を図 7 に示す. 元素イメージングは, レーザー光を走査して得られたデータを解析し, 信号強度や濃度の違いを「画像」として視覚的に明らかにする手法である. データの取得法には, 図 7 に示す線分析を積層して画像化する方法と, 点分析を繰り返して画像化する方法の 2 種類に分けられる. 等間隔に点分析を繰り返してデータ取得を行う場合, 得られる画像の分解能は縦と横で同じになるが, 線分析を積層して画像化を行う場合, レーザー光の走査方向と積層方向で画像の分解能が異なる. これは, 積層方向については, レーザー光の照射径や照射間隔によって分解能が決まるが, 走査方向についてはレーザー光の移動速度や ICP-MS への試料微粒子搬送に要する時間, 搬送における各試料微粒子の移動速度分布等, 様々な要因が分解能に影響を与えるためである. なお, 点分析の繰り返しによる手法は, 各点間の信号の重複を避けるため, 各点の分析には時間的な間隔を空けて測定する. そのため, 線分析の積層に比べ測定に要する時間が長くなる傾向があるが, 各点に由来する信号をそれぞれデータ解析することができるため定量性に優れている.

3.4 実試料分析への応用例

LA-ICP-MS による実試料分析の一例として, ガラスの変色部の分析を紹介する. 本試料については, 最初に

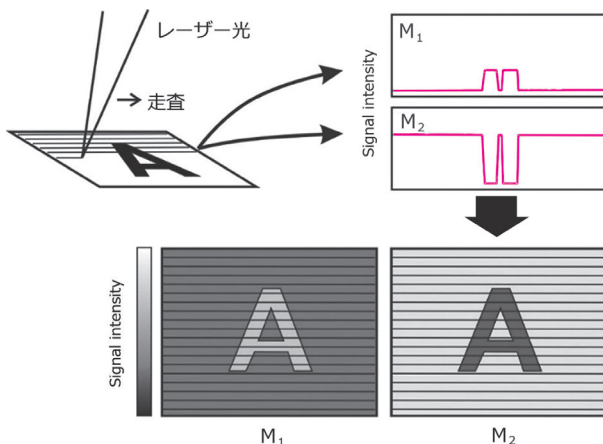


図 7 LA-ICP-MS による元素イメージングの概略図

微小部の元素分析法として代表的な手法であるエネルギー分散型分光器を備えた走査電子顕微鏡 (scanning electron microscopy - energy dispersive X-ray spectroscopy : SEM-EDS) による元素分析を行った. しかし, 正常部と変色部で明確な違いを見つけることができなかった. そこで, LA-ICP-MS による線分析を試みた. その結果, 図 8 に示すように正常部と変色部で Al と Pb の濃度に違いがあることが判明した. SEM-EDS は, 測定対象物質の形状と元素の情報が同時に得られる優れた元素分析手法であるが, 軽元素の検出感度が非常に低い. また, ppm レベルで存在する元素の情報を得るには感度が不足している. そのため, Al や Pb の濃度変化を検出することができなかったと考えられる.

続いてガラス破片の分析例を紹介する. このガラス破片は, 異物として製品に混入していたものであり, 混入の経路を明らかにするために組成情報が必要であった. この試料についても, まずは SEM-EDS による観察・分析を行った. その結果を図 9 に示す. 測定対象のガラス破片は, 約 1.5×0.5 mm 程度のサイズで, 特性 X 線スペクトルから Si を主体とし Na と Al を含む通常のガラスであることを示唆する結果が得られた. 一方, LA-ICP-MS による測定結果と測定後の試料 SEM 像を図 10 に示す. 測定後の試料に残る照射痕は直径 45 μm であり, この微小領域の測定で得られた結果からは, SEM-EDS では検出できなかったホウ素を含むガラスで

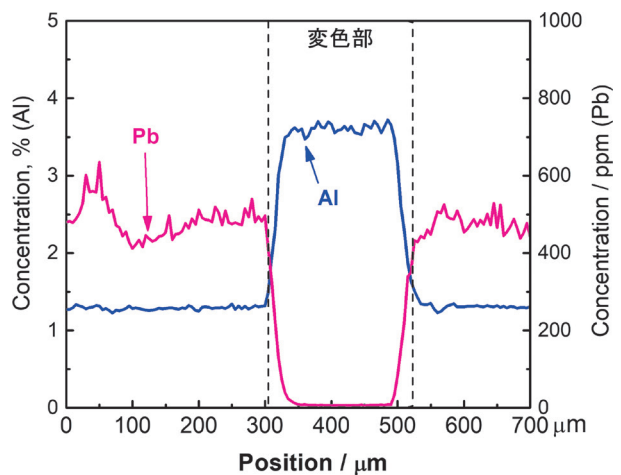


図 8 ガラス変色部の線分析結果

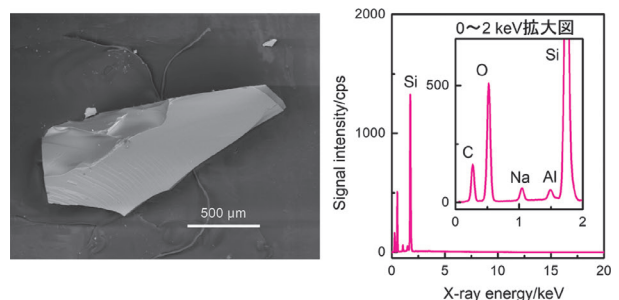


図 9 ガラス破片の SEM-EDS 分析結果

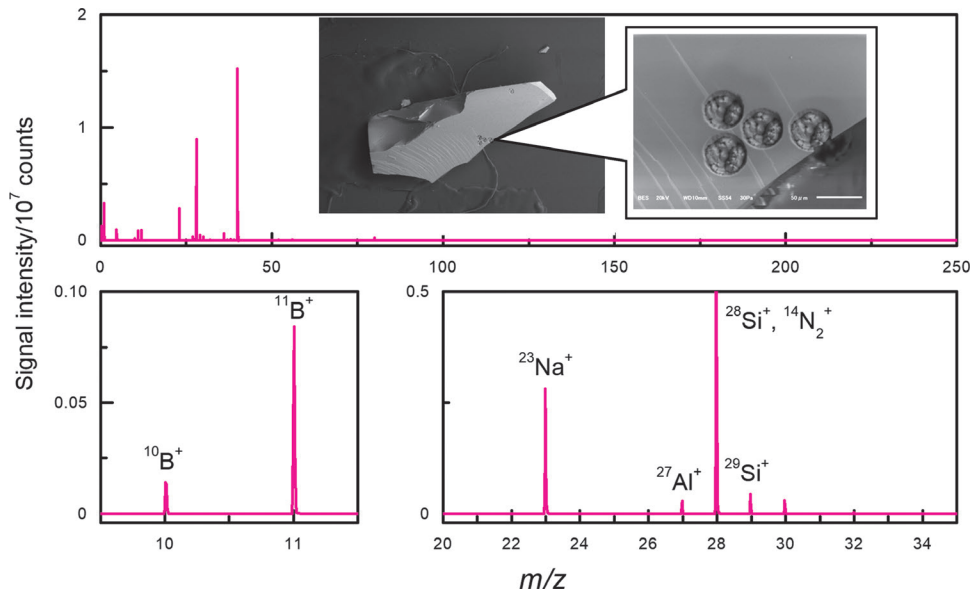


図 10 LA-ICP-MS によるガラス破片の分析結果

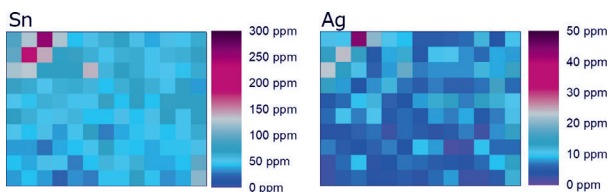


図 11 LA-ICP-MS による元素イメージングの一例

あることを示唆する情報が得られた。そこで標準物質を用いて定量値を求めたところ、ガラス破片は酸化物換算値で約 13% の B_2O_3 を含むホウケイ酸ガラスであることが判明した。

最後に LA-ICP-MS による元素イメージングの一例を図 11 に示す。この図は、鉄鋼試料を $50\ \mu\text{m}$ 間隔で点分析して得られたデータを解析し、各点の定量値を視覚化したものである。 13×10 点と画像としては粗いが、鉄鋼中に微量に存在する Sn や Ag の分布状況を明らかにすることができた。このように LA-ICP-MS による元素イメージングによれば、他の手法では検出が難しい低濃度域に存在する元素の分布を視覚的に明らかにできる。

今回紹介した測定例が示すように、LA-ICP-MS は、固体試料の高感度分析が可能であることに加え、他の固体試料分析手法が苦手とする軽元素 (B や Li 等) についても高感度検出が可能な点が利点といえる。また、今回は触れなかったが、試料を大気圧条件下で測定可能な点も利点の一つである。

4 おわりに

本記事では、LA-ICP-MS の原理から実試料分析への

応用例について解説した。本記事が LA-ICP-MS による分析に興味がある方々の一助になれば幸いである。なお、定量分析における LA-ICP-MS の問題点である「未知試料と組成が類似した固体標準試料が必須」については、現在様々な研究が行われているが、今回は割愛した。今後、研究が進展することによって、定量分析におけるこの問題が解決すれば、LA-ICP-MS の有用性は高まり、さらに幅広い分野での活用が進むと思われる。

文 献

- 1) 山田憲幸, 高橋純一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **67**, 249 (2018).
- 2) A. L. Gray: *Analyst*, **110**, 551 (1985).
- 3) K. P. Jochum, U. Weis, B. Stoll, D. Kuzmin, Q. Yang, I. Raczek, D. E. Jacob, A. Stracke, K. Birbaum, D. A. Frick, D. Günther, J. Enzweiler: *Geostand. Geoanal. Res.*, **35**, 397 (2011).



林 英男 (Hideo HAYASHI)

地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター 計測分析技術グループ (〒135-0064 東京都江東区青海 2-4-10)。名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻博士後期課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》材料分析に関する技術開発。《主な著書と出版社名》“これからの環境分析化学入門” (分担執筆) (講談社サイエンティフィック)。《趣味》スキー、釣り等。

E-mail : hayashi.hideo@iri-tokyo.jp