

レーザ ICP 質量分析法を用いた微小試料分析

Analysis of Tiny Sample Using LA-ICP-MS

1. はじめに

近年、小型電子部品の異常部分分析や、電池材料表面の元素分布など、さまざまな分野で微小領域における元素の定量やマッピング分析のニーズが高まっている。材料や製品によっては、僅かな量の元素の存在や分布状況の違いを明らかにする必要があるので、微小領域に対して高い感度で定量を行なうことが求められる。

このようなニーズを満足できる方法の一つとして、レーザアブレーション (LA) 技術と誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を組み合わせた LA-ICP-MS 法が注目されている^{1,2)}。

LA は、固体試料表面に高出力のレーザ光を照射し、そのエネルギーで試料を蒸発・微粒子化する技術である。レーザ照射方法の制御により、微小領域や極表面のみの微粒子化が可能である。一方、ICP-MS は電子温度約 9 000 K のプラズマを励起・イオン化源とした質量分析法であり、溶液濃度で ppb~ppt オーダーの定量を行なえる極めて高感度な分析手法の一つである。LA で生成させた微粒子をそのまま ICP-MS に導入することで、微小領域に対する高感度分析を実現できる。JFE テクノリサーチでは、この技術に独自に開発したソフトウェアを組み合わせ、試料に合わせて分析条件を最適化することで、さまざまな種類の微小試料や試料微小部に対し、定性・定量・マッピング分析を行なっている。

本報では、LA-ICP-MS の適用事例について紹介する。

2. 装置の構成

LA-ICP-MS 装置は、**図 1** に示すように、微粒子生成部、搬送部、分析部から構成される。レーザアブレーション装置として、Electro Scientific Industries, Inc. 製 UP213 および NWR213 を使用している。試料をアブレーションセルにセットし、分析箇所を CCD カメラにより観察しながら、照射位置を決定する。次に、目的に応じたレーザ照射条件 (スポットサイズ、繰り返し周波数、レーザ出力、走査法) で、キャリアガス (Ar または He) 内で試料を蒸発・微粒子化させる。

生成した微粒子は、キャリアガスとともに ICP 質量分析計に導入し、高温プラズマでの二次励起によりイオン化して、四重極質量分析計で質量分析を行なう。

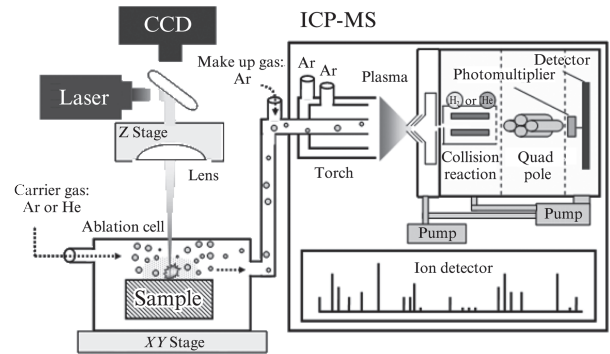


図 1 レーザ誘導供給プラズマ (ICP) 質量分析法の装置概要

Fig. 1 LA-ICP-MS Instrument

3. アプリケーション例

3.1 古鉄釘試料の成分分析

LA-ICP-MS の微小領域における高感度分析能力を活かした分析実施例として、古鉄釘試料 (**写真 1**) の事例を挙げる。この古鉄釘は、京都府下京区 西本願寺にある門および塀を改修する際に採取されたもので、今からおよそ 400 年前、江戸時代前期に作られたものと考えられている³⁾。

西本願寺の門や塀は建立以降、複数回改修されたが、改修時に用いられた鉄釘は、その鉄原料の産地によって成分組成が異なっている。したがって、さまざまな場所の鉄釘の成分を分析、比較することで、個々の場所で使用された鉄釘が、どこの産地の鉄原料であるかを推定する指標となる³⁾。この指標として As と Sb の比に着目し、分析を行なった。

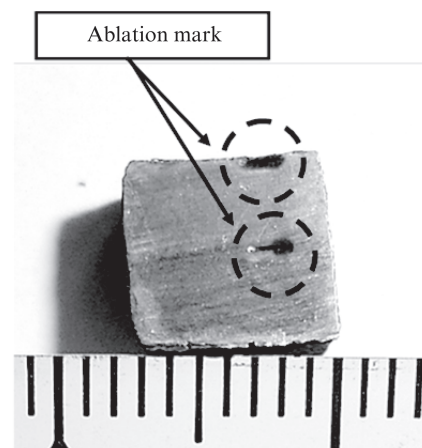


写真 1 古鉄釘試料とアブレーション痕

Photo 1 Old nail sample and Ablation mark

古鉄釘中における As と Sb の濃度について、(1) LA-ICP-MS 法、(2) 機器中性子放射化分析法 (INAA)、(3) 原子吸光分析法 (AAS) の 3 とおりの手法で定量分析を実施した結果、LA-ICP-MS の定量結果は、INAA および AAS による結果とおおむね一致した³⁾。これより、LA-ICP-MS は、定量分析において十分な精度を有することがわかる。

LA-ICP-MS と INAA それぞれの手法でさまざまな採取場所の古鉄釘試料中の As/Sb 比を求め、比較した図を **図 2** に示す。分析した試料のうち約 80% の試料が、As/Sb 比 10 程度であり、奥出雲地方 (島根県) の砂鉄を原料としていることが明らかになった。また、一部の試料で As/Sb 比が大きくなったのは、当該する鉄釘は建立当時に使用された鉄釘と異なる鉄原材料に作製されたことを示すもので、この鉄釘を使用した部分は、建立とは別の時期に改修された可能性

がある。なお、いくつかの試料で、INAA の結果と大きく異なる As/Sb 比が得られたが、これは試料中の偏析によるものと考えられる。LA-ICP-MS は微小領域を対象として定量が行なえる反面、偏析の影響を受けやすい。分析回数を増やすことで、この影響を小さくすることができる。

LA-ICP-MS は、レーザーを試料に照射するだけで測定が可能な分析法であり、分析に際して酸分解や放射化などの前処理を必要としないため、1 試料あたり数分で分析できる、迅速かつ簡便な分析法であるといえる。また、試料をごくわずかしか使用しないため、古鉄釘のような貴重な試料の分析に適している。

3.2 植物体・生体試料のマッピング分析

植物体試料のマッピング分析例として、ツバキの葉をプ

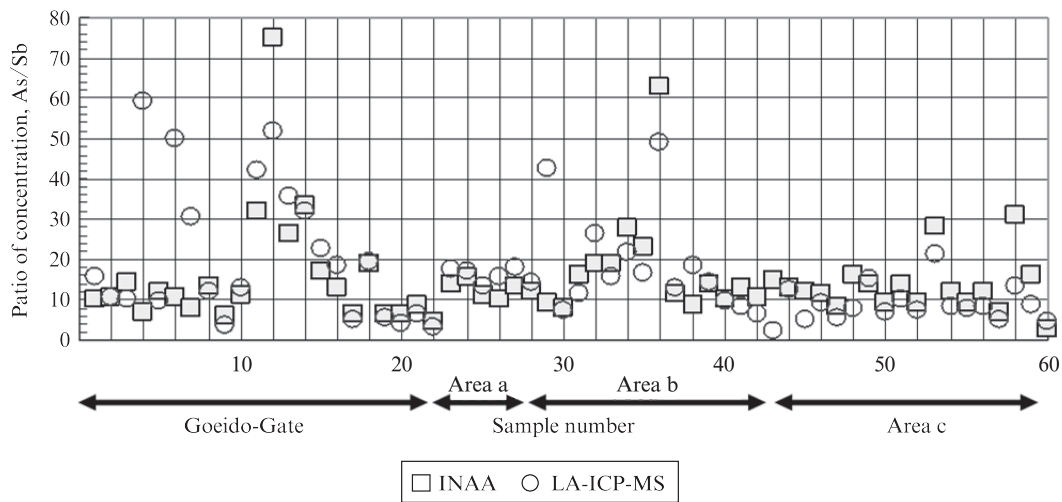


図 2 レーザアブレーション-誘導結合プラズマ-質量分析法 (LA-ICP-MS) と機器中性子放射化分析法 (INAA) における鉄釘中の As/Sb 比の比較

Fig. 2 Concentration ratio of As/Sb using each method INAA and LA-ICP-MS

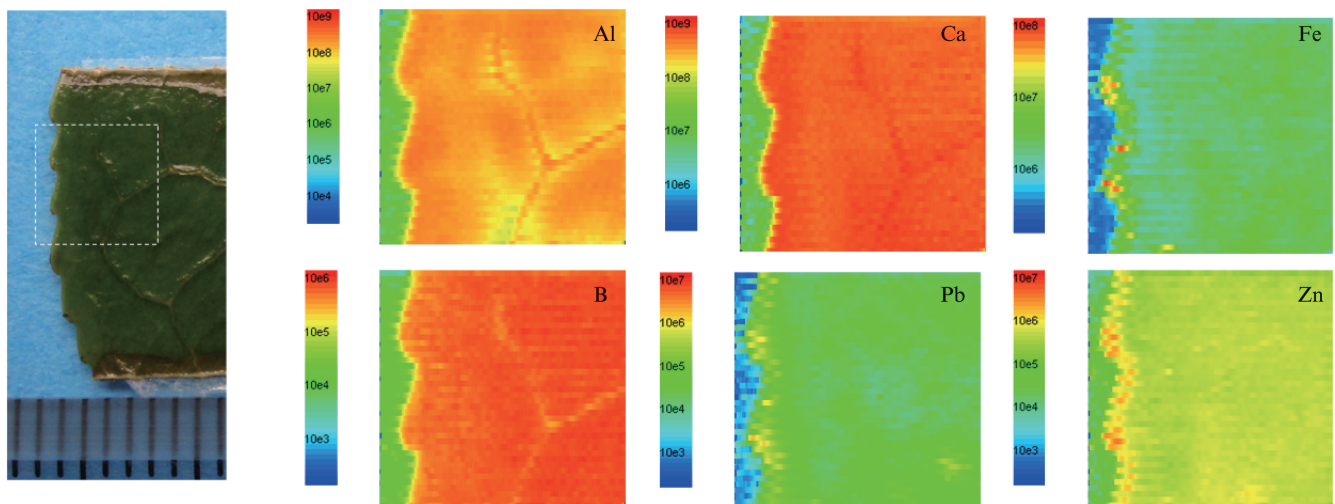


図 3 レーザアブレーション-誘導結合プラズマ-質量分析法 (LA-ICP-MS) を用いた葉のマッピング分析

Fig. 3 Mapping analysis of leaves using LA-ICP-MS

レパラート上に両面テープで固定し、5 mm 角の範囲にレーザーを照射し分析した結果を図 3 に示した。

Al, Ca が、葉脈に沿って多く分布しており、逆に B は葉脈部に少ないことが明らかになった。また、Fe, Zn, Pb が、葉の縁辺部に集積していることも明らかになった。マッピング分析は、通常の分析と比較するとレーザー照射範囲が広いので、若干測定完了まで時間がかかるが、5 mm 角の範囲であれば数十分のうちに測定が完了する。また、ICP-MS を用いて元素分析を行なうため、電子線マイクロアナライザ (EPMA) や走査電子顕微鏡 (SEM)-エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) と比較して、高感度なマッピング分析を実施できる。さらに、本法は EPMA のような高真空環境が不要なことから、植物体試料のような水分を含む試料の分析に対しても有効である。

JFE テクノリサーチでは植物体試料の他にも、マウスの臓器薄片試料をはじめとした、生体試料の元素分布測定も検討している。

4. おわりに

本稿では、LA-ICP-MS を用いた、微小領域の元素分析や水分を含む試料のマッピング分析について報告した。

LA-ICP-MS は、INAA や原子吸光法と同等の分析結果を、

迅速かつ簡便に得られる手法である。また、植物体や生体試料のような、柔らかい含水試料に対しても測定が可能で、多様な試料の分析に有効といえる。

JFE テクノリサーチが独自に開発したマッピング分析ソフトウェアを用い、5 mm 角範囲であれば数十分間で、EPMA や SEM-EDS 以上の感度でマッピング分析を実施できる。今後も多様な試料への LA-ICP-MS の適用をめざし、検討をすすめていく。

西本願寺の古鉄釘分析にあたりご指導、ご協力をいただきました東京都市大学の平井昭司名誉教授に、心より御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 平田岳史, 横山隆臣, 牧賢志, 岡林識起, 鈴木敏弘, 昆慶明. フィッショントラックニュースレター. 2011, no. 24, p. 79-87.
- 2) 石田智治, 秋吉孝則, 坂下明子, 城代哲史, 藤本京子, 千野淳. 分析化学. 2006, vol. 55, no. 4, p. 229.
- 3) 平井昭司, 渡辺嘉, 加藤将彦, 坂下明子, 磯部健. 日本文化財科学会第 26 回大会. 2009.

〈問い合わせ先〉

JFE テクノリサーチ 営業本部
TEL : 0120-643-777
ホームページ : <http://www.jfe-tec.co.jp/>