

レーザマイクロプローブアナライザによる岩石の定量分析

村上 真浩*, 安田 剛大*, 葛谷 幹夫**

Quantitative Analysis of Silicate Rocks by Laser Microprobe Analyzer

Masahiro MURAKAMI*, Takahiro YASUDA* and Mikio KUZUYA**

(Received June 16, 2003)

A quantitative elemental analysis of silicate rocks was carried out with a laser microprobe analyzer. A Q-switched Nd:YAG laser (90mJ, 10ns) was focused on rock samples in an argon atmosphere at reduced pressure, and the emission spectra from laser-induced plasma were measured using time-resolved spectroscopy. The experimental results showed that the maximum spectral line intensity was obtained in argon at approximately 200Torr, whereas the spectral line-to-background ratio was maximized at around 60Torr, by observing the laser plasma with a time delay of 0.4 μ s. Furthermore, the results of time-resolved spectroscopy of the plasma produced in argon at 200Torr and 60Torr indicated that time-resolved measurement of a spectrum in the initial stage of plasma generation ($\sim 1\mu$ s) at a pressure of 60Torr was effective for improving the slope of the calibration curve. Based on the results, standard rock samples were analyzed for aluminum, magnesium and calcium, and linear calibration curves with a slope of unity were obtained by measuring spectra with a gate width of 0.6 μ s at a delay time of 0.4 μ s after the laser pulse in argon at 60Torr.

Keywords : Laser-induced plasma, Time-resolved spectroscopy, Argon at reduced pressure, Calibration curve, Analysis of rocks

1. 緒 言

レーザマイクロプローブアナライザ (LMA: Laser Microprobe Analyzer) は、レーザを利用した発光分析装置で、高出力レーザを試料の微小部分に集光照射して試料の一部を蒸発励起させ、その発光プラズマを分光分析することにより、試料の局所元素分析を行うものである¹⁻³⁾。

LMAは、レーザを励起・発光源に利用しているため、電子ビームやイオンビームを用いる他の元素分析法

(EPMA, SIMS) と比べて試料の制約が少なく、特に非伝導性物質の直接分析が可能という優れた特長を有している。このため、最近、LMAは鉱石、土壌、ガラス、紙、塗料などの非伝導性物質の分析に積極的に利用され始めている⁴⁻⁸⁾。しかし、LMAによる非伝導性物質の分析に関する報告はそれほど多くなく、分析条件についても十分検討されていないのが実情である。

そこで、筆者らは、当研究室で開発した高性能LMAシステム⁹⁻¹⁹⁾を用いて各種非伝導性物質を分析し、最適な分析条件の確立を目的として研究を行っている。そして、前報^{20, 21)}

*電気工学専攻大学院生 (Graduate Student, Electrical Engineering)

**電子工学科 (Department of Electronic Engineering)

ージはステッピングモータにより回転させ、レーザショット毎に新しい試料表面を分析することができる。また、試料室は雰囲気ガスの種類、圧力を調節することができるようになっている。なお、レーザ発振と周辺装置の動作タイミングは、当研究室で開発したパルスジェネレータにより制御される。

スペクトル線強度の測定方法には、Fig.2に示す時間分解測光法を用いた。これは、スペクトル線強度の測定開始時間(Delay time: T_d)と測定時間幅(Gate width: T_g)を変化させ、任意の時間領域のスペクトルを測定する方法である。雰囲気ガスには、スペクトル線強度の増感効果の大きいアルゴンを使用した。また、スペクトル測定用アパーチャは直径3mmで、その中心を試料上方1.5mmの高さに設定した。

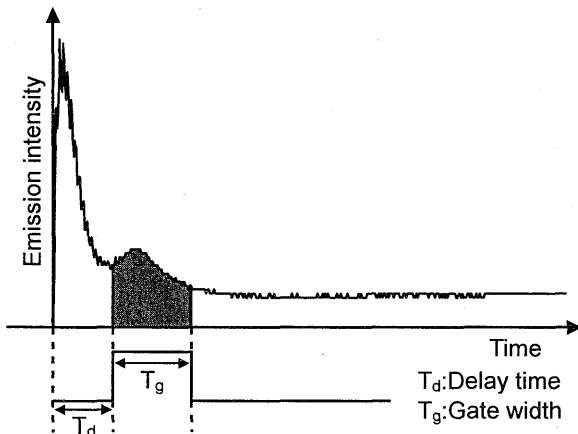


Fig.2 Temporal profiles of a spectral emission and gating pulses for time-resolved spectroscopy.

岩石試料には、Brammer社の標準岩石粉末試料(SARMシリーズ)を使用し、その組成をTable1示す。分析試料は、岩石粉末1gとポリビニルアルコールを混ぜ合わせ、58kNの圧力を加えてペレット状(直径13mm、厚さ4mm)に成形した後、乾燥させたものを使用した。

Table1 Composition of standard rock samples [%].

Sample	Al	Mg	Ca	Fe	Ti	Other
SARM39	1.14	15.82	6.93	3.25	0.947	71.913
SARM40	0.11	1.19	35.57	0.962	0.03	62.138
SARM45	6.938	2.04	0.56	4.406	1.09	84.966
SARM47	0.288	25.38	0.07	1.45	0.006	72.806
SARM48	2.974	0.11	6.39	0.20	0.06	90.266
SARM50	4.043	4.57	7.719	3.85	0.52	79.298

3. 結果と考察

スペクトル線強度のAr圧力依存性 まず、スペクトル線強度が強く、かつバックグラウンドの影響が少ないアルゴンガス圧力について調べた。Fig.3は、アルミニウムのスペクトル線($\text{Al I } 309.27\text{nm}$)とバックグラウンド(312.3nm)の発光強度の時間変化を測定した結果である。試料はSARM39(Al 濃度:1.14%)を用い、アルゴンガスの圧力は760Torrである。この結果から、バックグラウンドはプラズマ発光初期($\leq 0.4\mu\text{s}$)に集中して発生していることがわかる。

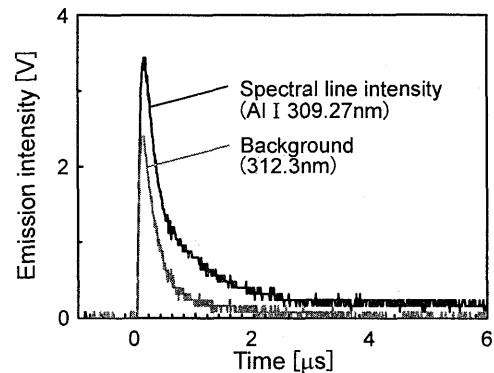


Fig.3 Temporal profiles of the emission from laser-induced plasma at 309.27nm [Al I line plus background] and at 312.3nm [background only].

そこで遅延時間 $T_d=0.4\mu\text{s}$ 、ゲート幅 $T_g=50\mu\text{s}$ として、アルゴンガスの圧力を大気圧から10Torrまで減圧し、アルミニウムのスペクトル線強度とそのバックグラウンドとの比(L/B比)を測定した。Fig.4はその結果で、スペクトル線強度は200Torr付近で最大となるのに対し、L/B比は60Torr付近で最大となることがわかる。そこで、以下の岩石の定量分析は、アルゴンガスの圧力をスペクトル線強度が最大となる200TorrとL/B比が最大となる60Torrに設定して行った。

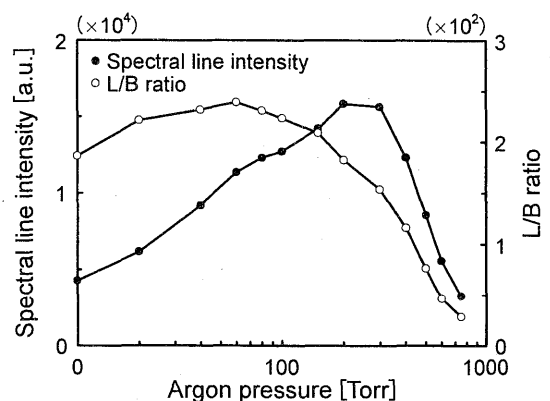


Fig.4 Effect of argon pressure on the spectral line intensity (Al I 309.27nm) and L/B ratio.

岩石の分析 まず、スペクトル線を全発光時間にわたって測定して、岩石中のアルミニウムを分析し、検量線を作成した。Fig.5に得られた結果を示す。

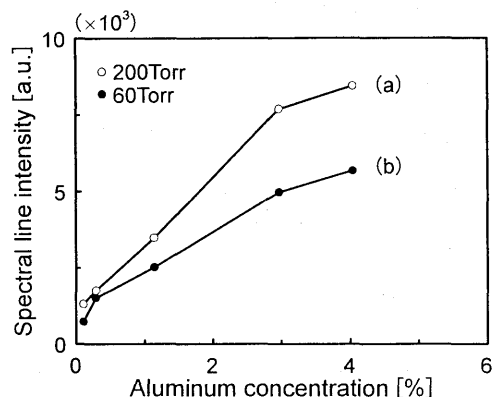


Fig.5 Calibration curves for the analysis of aluminum (Al I 309.27nm) in rock samples in argon at a pressure of (a) 200Torr, (b) 60Torr. The delay time (T_d) is $0.4\mu\text{s}$ and the gate width (T_g) is $50\mu\text{s}$.

(a)はアルゴンガス圧力が200Torr, (b)は60Torrの場合であるが、いずれの場合もスペクトル線の自己吸収の影響により検量線は湾曲している。

そこで、時間分解測光法を用いてスペクトル線強度を測定し、分析を行った。Fig.6は、遅延時間 $T_d=0.4\mu\text{s}$ 一定とし、ゲート幅 T_g を $0.4\sim 1.0\mu\text{s}$ まで変化させて得られた検量線で、(a)はアルゴンガスの圧力200Torr, (b)は60Torrのときの結果である。(a)200Torrの場合、いずれの検量線も湾曲しているのに対して、(b)60Torrの場合、 $T_g=0.6\mu\text{s}$ のときの検量線は直線となり、スペクトル線強度と元素濃度の間に比例関係が成立している。

他の成分元素のマグネシウム(分析線:Mg I 518.36nm), カルシウム(分析線:Ca I 431.86nm)についても分析を行った結果, Fig.7に示すように、アルミニウムの場合と同様、アルゴンガス圧力が60Torr, $T_d=0.4\mu\text{s}$, $T_g=0.6\mu\text{s}$ としたときに検量線は直線となった。

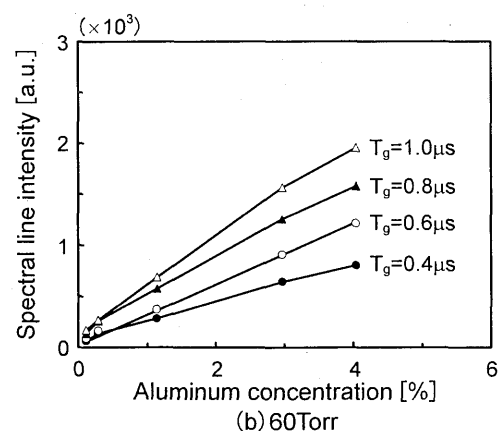
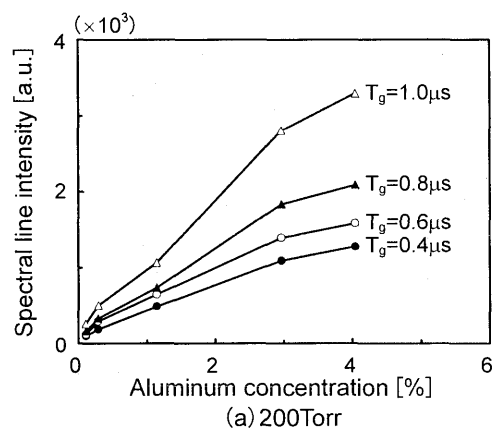


Fig.6 Calibration curves for the analysis of aluminum in rock samples obtained with a delay time (T_d) of $0.4\mu\text{s}$ and gate width (T_g) of 0.4 to $1.0\mu\text{s}$ with a step of $0.2\mu\text{s}$, in argon at (a) 200Torr and (b) 60Torr.

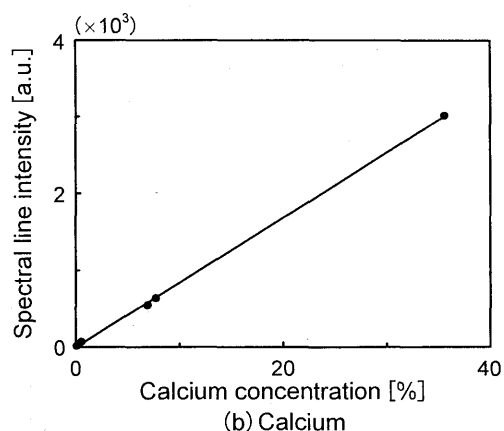
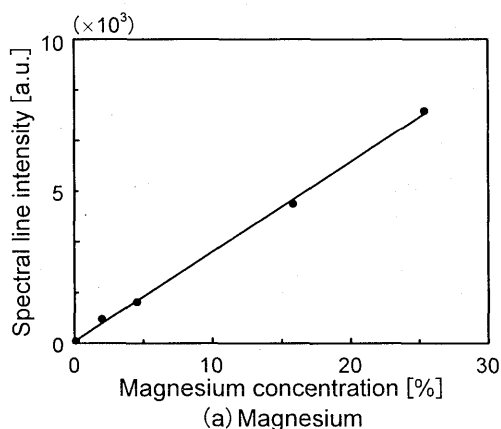
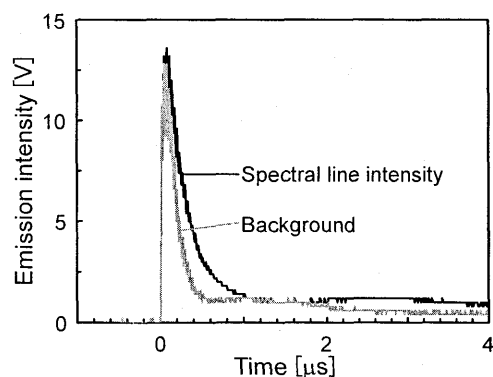


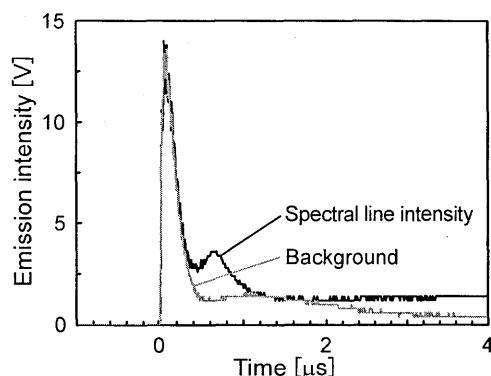
Fig.7 Calibration curves for the analysis of (a) Mg and (b) Ca in rock samples in argon at a pressure of 60Torr. $T_d=0.4\mu\text{s}$, $T_g=0.6\mu\text{s}$.

岩石とセラミックスの分析条件の比較 セラミックスの最適分析条件 (Ar:200Torr , $T_d=0.4\mu\text{s}$, $T_g=0.4\mu\text{s}$)²¹⁾ と今回得られた岩石の最適分析条件 (Ar:60Torr , $T_d=0.4\mu\text{s}$, $T_g=0.6\mu\text{s}$) の違いについて比較検討する。まず、アルゴンガス圧力については、セラミックスの場合の最適圧力は200Torrで、このときスペクトル線強度およびL/B比が最大となる。これに対して岩石の場合、スペクトル線強度は200Torrのとき、L/B比は60Torrのとき最大となり、最適圧力は60Torrとなる。この結果から、定量分析に最適な圧力として、L/B比が最大となる圧力を選ぶことが有効と考えられる。

次に、時間分解測定範囲の違いを調べるために、プラズマ発光強度の時間変化を測定した。Fig.8はその結果で、(a) はセラミックス試料GBW03117 (Al:1.36%) を圧力200Torrで、(b) は岩石試料SARM39 (Al:1.14%) を圧力60Torrで分析して得られたアルミニウムのスペクトル線 (Al I 309.27nm) 強度とバックグラウンド (312.3nm) の時間変化である。



(a) Ceramic sample [GBW03117 (Al content 1.36%)], Ar at 200 Torr.



(b) Rock sample [SARM39 (Al content 1.14%)], Ar at 60 Torr.

Fig.8 Temporal profiles of the emission from laser-induced plasma at 309.27nm [Al I line plus background] and at 312.3nm [background only].

Fig.8の結果を用いて、バックグラウンドを差し引き、アルミニウムのスペクトル線強度のみの時間変化を求めた結果をFig.9に示す。これより、岩石の場合の発光時間領域はセラミックスと比べて遅れており、このため時間分解測定範囲が異なっている。

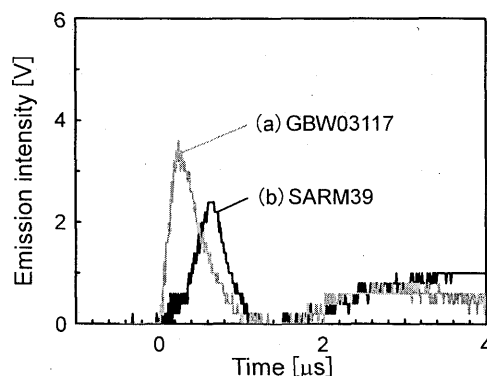


Fig.9 Temporal profiles of the spectra line intensities [Al I 309.27nm line only].

(a) Ceramic sample [GBW03117 (Al content 1.36%)], Ar at 200Torr.

(b) Rock sample [SARM39 (Al content 1.14%)], Ar at 60Torr.

4. 結 論

LMAによる非伝導性物質の分析条件を確立するため、岩石中の成分元素であるアルミニウム、マグネシウム、カルシウムの分析を行った。その結果、レーザエネルギーを90mJとし、60Torrのアルゴン雰囲気中でレーザ照射後0.4~1.0μsの時間領域のスペクトルを測定することにより、スペクトル線強度と元素濃度との間に比例関係が成立し、岩石中の成分元素の定量分析が可能であることがわかった。また、セラミックスの分析結果との比較から、定量分析に最適な雰囲気ガスの圧力は、L/B比が最大となる圧力を選ぶことが有効と考えられる。

5. 謝 辞

本研究の遂行に当たり、有益なご助言を頂いた三上修教授、ならびに試料の作成にご協力いただいた電気工学科の寺田弘助教授に心より感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) K. Laqua: *Analytical Laser Spectroscopy*, N. Omenetto, Ed. (Wiley, New York, 1973) p.47.

- 2) L. Moenke-Blankenburg: *Laser Microanalysis*, (Wiley, New York, 1989) p.1.
- 3) D.A. Cremers, L.J. Radziemski: *Laser-induced Plasmas and Applications*, L.J. Radziemski, R.W. Solarz and D.A. Cremers, Eds. (Marcel Dekker, New York, 1989) p.351.
- 4) K.J. Grant, G.L. Paul, J.A. O'Neill: *Appl. Spectrosc.* **45**, 701 (1991).
- 5) H. Kurniawan, K. Kagawa, M. Okamoto, M. Ueda, T. Kobayasi, S. Nakajima: *Appl. Spectrosc.* **50**, 299 (1996).
- 6) S. Rosenwasser, G. Asimellis, B. Bromley, R. Hazlett, J. Martin, T. Pearce, A. Zigler: *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 707 (2001).
- 7) V. Lazic, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci: *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 807 (2001).
- 8) H. Hakkanen, J. Houni, S. Kasai, J.E.I. Korppi-Tommola: *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 737 (2001).
- 9) M. Kuzuya and O. Mikami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1568 (1990).
- 10) M. Kuzuya and O. Mikami: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7**, 493 (1992).
- 11) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi, and O. Mikami: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **41**, 327 (1992).
- 12) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi, and O. Mikami: *Appl. Spectrosc.* **47**, 1659 (1993).
- 13) 松本齊, 葛谷幹夫, 三上修: 中部大学工学部紀要 **29**, 55 (1993).
- 14) 松本齊, 坂梨弘明, 竹本友彦, 葛谷幹夫, 三上修: 中部大学工学部紀要 **30**, 31 (1994).
- 15) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Sakanashi, T. Takemoto, and O. Mikami: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **43**, 80 (1995).
- 16) 鈴木和昭, 大岡泰, 田辺淳一, 葛谷幹夫: 中部大学工学部紀要 **32**, 63 (1996).
- 17) M. Kuzuya, J. Tanabe, and K. Suzuki: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **46**, 293 (1999).
- 18) 田辺淳一, 大岡泰, 加藤裕美, 葛谷幹夫: 中部大学工学部紀要 **33**, 43 (1997).
- 19) M. Kuzuya, and H. Aranami: *Spectrochim. Acta Part B* **55**, 1423 (2000).
- 20) 荒波久登, 舟橋徹, 松岡拓也, 大塚智也, 葛谷幹夫: 中部大学工学部紀要 **35**, 19 (1999).
- 21) 丸山憲和, 高津泰治, 廣瀬和志, 葛谷幹夫: 中部大学工学部紀要 **37**, 5 (2001).
- 22) M. Kuzuya, M. Murakami and N. Maruyama: *Spectrochim. Acta Part B* **58**, 957 (2003).