小玉泰聖さんが学生発表賞を受賞

2026年11月18日～20日にかけて，山形市で開催された日本質量分析学会同位体比部会2026で，小玉さんが学生発表賞（ポスター）を受賞しました。

ICP-MS測定時の^{151}Eu ^{153}Eu イオンカウントへのBa 酸化物・水酸化物イオンの同重体干渉

小玉泰聖*1、柴田知之*1、平山剛大*1、三木悠登*1、芳川雅子*1、秋澤紀克*1、Saka Tadala Dingase *1、馬場康太*1、川合陵介*1
*1広島大学大学院先進理工系科学研究科 先進理工系科学専攻地球惑星システム学プログラム

はじめに

ICP-MSでのケイ酸塩試料の微量元素測定において、Eu, GdとTbに対する酸化物・水酸化物の干渉の補正の必要性が示されている (e.g. Aries et al., 2000 , Yokoyama et al., 2016)。Fig. 1にAIST, GSJ提供の岩石標準試料であるJP-1 (かんらん岩)の先行研究による微量元素の測定結果を示す。これらの結果を見ると、とくにEuの測定結果に大きなバラツキが観察される。Fig. 2 に示す通り、Euイオン強度にはBa酸化物・水酸化物が干渉する。そこで本研究では、Euに対するBa酸化物・水酸化物の干渉について検証を行った。

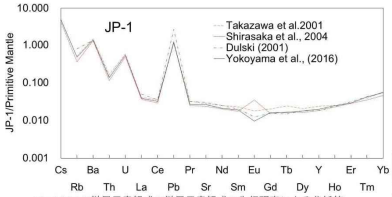


Fig. 1 JP-1の微量元素組成の微量元素組成の先行研究による分析値。測定結果は始原的マントルでの規格化図として示した。規格化に用いた始原的マントルの値は Sun and McDonough (1989)による。

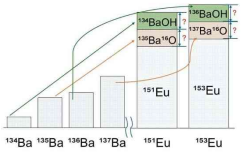


Fig. 2 Ba酸化物・水酸化物のEuに対する干渉

分析法

Table 1. ICP-MSの測定条件

Instrument	Agilent 7850 ICP-MS
Plasma power	1550 W
Nebuliser Ar gas flowrate	1.04 L/min
Nebuliser	Microflow nebulizer
Spray chamber temperature	2 ℃
Cell mode	No Gas
Measurement mode	Spectral
Peak pattern	1 point
Repeats	3
Sweeps per Repeats	100
Integration time	0.1000 s
Diffusion ratio	500

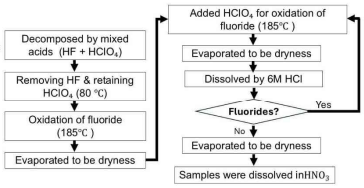


Fig. 3. 試料の分解方法

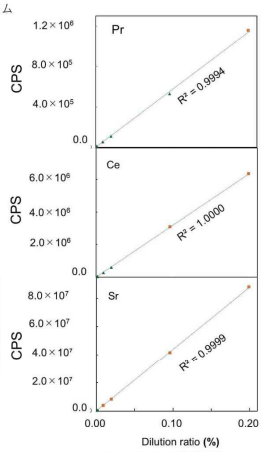


Fig. 4. カウント数/希釈率

分析には標準試料JP-1を用いた。試料準備方法は Fig 3 に示した。測定条件は Table 1. に示した。希釈率を決定するためにICP-MS Agilent 7850 での希釈率とイオン強度の関係を調べたところ、希釈率は試料濃度 0.0001% (100000倍) から0.20% (500倍) の間でイオン強度と良い直線的傾向を示した。JP-1の微量元素は低濃度であるため、今回は希釈率を500倍とした。試料は5つのアリコットをそれぞれ独立に秤量・酸分解・希釈を行った。酸化物・水酸化物補正のためにBaは質量数135と137を、Euは質量数151と153を測定した。

酸化物・水酸化物の補正

本研究では^{153}Euを対象として実験を行った。その^{153}Eu への^{137}Ba^{16}Oや^{137}Ba^{16}O ^{1}H の干渉補正には、標準溶液を用いた酸化物・水酸化物生成率を実測する必要がある。これに対し Aries et al. (2000) はCe酸化物の生成率の実測値だけで補正可能な方法を示した。Ce酸化物の生成比率は、ICP-MS の状態確認のため毎回モニターする値なので、追加の測定なしに補正計算に使用することができる。そこで本研究ではAries et al. (2000) の方法を用いたEuへのBa酸化物・水酸化物の干渉補正について検証した。

酸化物補正

^{153}Euには^{137}Ba^{16}Oが干渉する。 ^{137}Baのイオン強度 ($I^{^{137}Ba}$) に対する^{137}Ba^{16}Oのイオン強度 ($I^{^{137}Ba^{16}O}$)の比は $I^{^{137}Ba^{16}O}/I^{^{137}Ba} = I^{^{156}Ce^{16}O}/I^{^{140}Ce} \times \exp(E^{BaO} - E^{CeO})$

と表すことができる (Aries et al., 2000)

ここで $I^{^{156}Ce^{16}O}/I^{^{140}Ce}$ は測定前に標準溶液を用いた実測値を用いた。また、 E^{BaO} と E^{CeO}はBeOとCeOの結合解離エネルギーでありそれぞれ、5.82 eV (Rumble ed., 2022-2023), と8.22 eV (Dulick et al. 1986)である。

水酸化物補正

Aries et al.,(2000)では、Gd同位体 (^{156}Gd, ^{157}Gd, ^{158}Gd) への水酸化物の干渉を求める連立方程式が示された。本研究ではこれを ^{153}Euに対する^{137}Ba^{16}O ^{1}H干渉の補正に応用した。

ここでI^{M}は質量数Mのイオン強度を表す。質量数151, 153のイオン強度には式1, 2が成り立つ。

$$I^{151} = I^{^{151}Eu} + I^{^{135}Ba^{16}O} + I^{^{134}Ba^{16}O\ ^{1}H} \quad 式1$$
$$I^{153} = I^{^{153}Eu} + I^{^{137}Ba^{16}O} + I^{^{136}Ba^{16}O\ ^{1}H} \quad 式2$$

天然同位体比から以下の3つの式3, 4, 5が成り立つ。

$$^{153}Eu\ /^{151}Eu = 1.0931 \rightarrow I^{^{153}Eu} = 1.093 \times I^{^{151}Eu} \quad 式3$$
$$^{134}Ba\ /^{137}Ba = 0.2138 \rightarrow I^{^{134}Ba} = 0.2138 \times I^{^{137}Ba} \quad 式4$$
$$^{136}Ba\ /^{137}Ba = 0.6899 \rightarrow I^{^{136}Ba} = 0.6899 \times I^{^{137}Ba} \quad 式5$$

式3を式2に代入して

$$I^{153} = 1.093\, I^{^{151}Eu} + I^{^{137}Ba^{16}O} + I^{^{136}Ba^{16}O\ ^{1}H} \quad 式6$$

Ba水酸化物 ^{134}Ba^{16}O ^{1}H と^{136}Ba^{16}O ^{1}H の生成率BaOH/Baは厳密には異なるが、その差は極めて小さいため (Aries et al., 2000)、定数として扱える。ここでこの定数BaOH/BaをRとすると、

$$I^{^{134}Ba^{16}O\ ^{1}H} = I^{^{134}Ba} \times R \quad 式7$$
$$I^{^{136}Ba^{16}O\ ^{1}H} = I^{^{136}Ba} \times R \quad 式8$$

式4を式7に、式5を式8代入して

$$I^{^{134}Ba^{16}O\ ^{1}H} = 0.2138 \times I^{^{137}Ba} \times R \quad 式9$$
$$I^{^{136}Ba^{16}O\ ^{1}H} = 0.6899 \times I^{^{137}Ba} \times R \quad 式10$$

式9を式1に、式10を式6代入して

$$I^{151} = I^{^{151}Eu} + I^{^{135}Ba^{16}O} + 0.2138 \times I^{^{137}Ba} \times R \quad 式11$$
$$I^{153} = 1.093 \times I^{^{151}Eu} + I^{^{137}Ba^{16}O} + 0.6899 \times I^{^{137}Ba} \times R \quad 式12$$

I^{151}, I^{153}, $I^{^{137}Ba}$は測定値であり、$I^{^{135}Ba^{16}O}$と$I^{^{135}Ba^{16}O}$は$I^{^{135}Ba}$と$I^{^{137}Ba}$の測定値を使い酸化物補正で示した計算方法で求められるため既知の値となる。よって式11, 12 は$I^{^{151}Eu}$とRが未知数の連立方程式となる。この式をRに対して解くと式13となる。

$$\frac{BaOH}{Ba} = R = \frac{I^{153} - 1.093 \times I^{151} + 1.093 \times I^{^{135}Ba^{16}O} - I^{^{137}Ba^{16}O}}{(0.6899 \times I^{^{137}Ba} - 1.093 \times 0.2138 \times I^{^{137}Ba})} \quad 式13$$

結果と考察

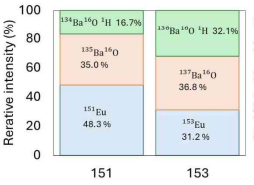


Fig 5. JP-1の 質量数151, 153の^{151}Eu, ^{153}Eu とBa酸化物・水酸化物の割合

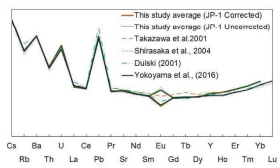


Fig 6. JP-1の微量元素組成の微量元素組成の先行研究による分析値と本研究の測定値。測定結果は始原的マントルでの規格化図として示した。規格化に用いた始原的マントルの値は Sun and McDonough (1989)による。

質量数151と153で観察されたイオン強度は、半分以上がEu由来のイオンではなくBa酸化物・水酸化物のイオンであることが分かった (Fig 5)

Fig 5 .にJP-1のEuに対するBa酸化物・水酸化物の補正前後の測定結果を、始原マントル規格化図として示した。また比較のため先行研究による測定結果も合わせて示した。Euの濃度は$I^{^{153}Eu}$を用いて求めた。Ba酸化物・水酸化物の干渉未補正の結果は、正のEuのアノマイクを示した。酸化物・水酸化物の補正を行っていないShirasaka et al., (2004)の結果も、同じく正のEuアノマイクを示す。本研究の未補正のEu濃度は Shirasaka et al., (2004)よりも低い。ICP-MSのチューニング時に測定するCe酸化物生成率を確認すると、 Shirasaka et al., (2004) は約3%、本研究では約1.3%であった。このことからShirasaka et al., (2004)は本研究よりも多くの酸化物が生成されていたため、本研究の未補正のEu正が大きい値になった可能性がある。

本研究の補正後のEu はYokoyama et al., (2016) とほぼ一致する。しかし、同じく酸化物・水酸化物補正をしたDulski (2001) の結果は、本研究より高いEu濃度を示す。この二つの酸化物・水酸化物補正方法を比較すると、Yokoyama et al., (2016) はその日の測定開始時と終了時に標準液の酸化物・水酸化物の生成率を測定していたが、Dulski (2001) は"periodically"に酸化物・水酸化物生成比を測定し補正したと述べている。Yokoyama et al., (2016)は、同じ装置、標準溶液を用いても、Ba酸化物の生成率は測定ごとに変化し その変動幅は最大約 28%、またBa水酸化物の生成率も最大約56%変動すると報告している。

このように同じ装置でも測定ごとに酸化物・水酸化物生成率は変化する可能性がある。Dulski (2001)の結果に対し Yokoyama et al., (2016) と本研究の結果に差がみられたことは、 Dulski (2001) が補正に用いた酸化物・水酸化物生成比がJP-1測定時とずれており、補正が不十分であったからかもしれない。

本研究はBa酸化物・水酸化物生成比を直接測定せず補正を行った。その結果が実際に酸化物・水酸化物生成比を毎日の測定前後で測り補正していたYokoyama et al., (2016) の結果と高い整合性を示したことは、今回の補正方法が高い正確性を持つことを示唆するのかもしれない。

まとめ

本研究は岩石標準試料 JP-1 の Eu の測定結果へのBa酸化物・水酸化物の干渉とその方法について検証を行った。まず酸化物・水酸化物生成率を検討した Aries et al. (2000) を参考に、Ba水酸化物の生成比R = BaOH/Baを実測せず計算で求める式を作成した (式13)。この Ba 水酸化物の生成比の求め方と、 Aries et al., (2000) が述べた酸化物生成比 BaO/Ba の求め方を用いて、Euに対する Ba 酸化物・水酸化物の同重体干渉を計算した。その結果 Eu* として測定されたイオン強度の半分以上がBa酸化物・水酸化物イオンに由来した。さらに測定結果を始原的マントルでの規格化図として示し、JP-1の微量元素を測定した先行研究の結果と比較したところ、酸化物・水酸化物を補正していない結果は、同じく補正していないShirasaka et al., (2004) と同様にEuの正の異常を示し、補正を行った結果は同じく補正したDulski (2001) やYokoyama et al., (2016) と同様の負のEu異常がみられた。また本研究の補正を行った結果はYokoyama et al., (2016)の結果とよく一致した。 Yokoyama et al., (2016) は測定の開始時と終了時に酸化物・水酸化物生成比を測定し補正しているため、より正確な酸化物・水酸化物生成率を用いて補正を行っていた。本研究のBa酸化物・水酸化物を補正した結果がYokoyama et al., (2016) とよく一致したことは、本研究で用いた酸化物・水酸化物生成率を直接測定しない補正方法でも、高い正確性を持つことを示唆するかもしれない。

References
Aries, S., Valladon, M., Polvé, M., and Dupré, B. (2000)A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples.Geostandards Newsletter, 24, 19–31.
Dulick, M., Murad, E., and Barrow, R.F. (1986)Thermochemical properties of the rare earth monoxides.Journal of Chemical Physics, 85, 385–390.
Dulski, P. (2001)Reference materials for geochemical studies:New analytical data by ICP-MS and critical discussion of reference values.Geostandards Newsletter, 25, 87–125.
Shirasaka, M., Arai, S., Ishimaru, S., Ishida, Y.,Shimizu, Y., and Morishita, T. (2004)The solution introduction ICP-MS technique to trace element analysis of rocks.Scientific Reports of Kanazawa University, 48, 43–71.
Sun, S.-s. and McDonough, W.F. (1989)Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts:Implications for mantle composition and processes.Geological Society Special Publication, 42, 313–345.
Takazawa, E., Okayasu, T., and Satoh, K. (2003)Geochemistry and origin of the basal lherzolites from the northern Oman ophiolite (northern Fizh block).Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 4, 1021.
Yokoyama, T., Nagai, Y., Hinohara, Y., and Mori, T. (2016)Investigating the influence of non-spectral matrix effects in the determination of twenty-two trace elements in rock samples by ICP-QMS.Geostandards and Geoanalytical Research, 41, 221–242.
Rumble, J.R. (Ed.) (2022)CRC Handbook of Chemistry and Physics,103rd Edition, CRC Press.



