

四重極型レーザーイオン化質量分析装置

大岡 泰* 加藤 裕美* 田辺 淳一* 葛谷 幹夫**

A Quadrupole-based Laser Ionization Mass Spectrometer

Yutaka OHOKA*, Hiromi KATO*, Junichi TANABE**
and Mikio KUZUYA**

(Received May 31, 1997)

A quadrupole-based laser ionization mass spectrometer was developed which employs a timing controller for synchronization of the laser pulse and the quadrupole mass scan to detect the pulsed ion signal generated by pulsed laser ionization. A Q-switched Nd:YAG laser was used for ionization of solid samples, and a commercial quadrupole mass filter was adopted as a mass spectrometer. By using this system, several samples of pure metals (Al, Cu), metal alloys (brass, Inconel 601), and ceramics (BN) were analyzed. The mass spectra obtained showed a good reproducibility with the standard deviations of ion signals less than 1%. Also, the measured isotope abundance ratios were in good agreement with the natural abundance ratios.

Keywords : Laser ionization mass spectrometry, Quadrupole mass filter,
Q-switched Nd:YAG laser, Isotope ratio, Solid sample

1. 緒 言

レーザーマイクロプローブ質量分析法(LMMS: Laser Microprobe Mass Spectrometry)は、高出力レーザーを試料に照射した際生成される原子やイオンを質量分析して、試料の組成分析をするものである。¹⁻⁷⁾ LMMSでは、一般に飛行時間型(TOF)質量分析器が用いられるが、我々は、装置の小型化および低価格化を図るために、レーザーマイクロプローブに商用の四重極質量分析器を組み込み、四重極型レーザーマイクロプローブ質量分析装置の開発を行っている。そして、これまでに、レーザーを原子化のみに利用するレーザーアブレーション質量分析法(LAMS: Laser Ablation Mass Spectrometry)と、レーザー生成イオンを直接質量分析するレーザーイオン化質

量分析法(LIMS: Laser Ionization Mass Spectrometry)について比較、検討し、分析可能元素や感度面でLIMSの方が有利なことを示してきた。⁸⁾ また、四重極質量分析器でパルスレーザー生成イオンを再現性良く検出するのに、質量掃引とレーザーパルスの同期を取ることが必要なことも明らかにした。⁹⁾ しかし、前報⁹⁾で用いた同期用パルスジェネレータは、一回の質量掃引中にレーザーを一発しか発射できず、また発射のタイミングも手動で設定していたため、質量スペクトル測定に時間を要し、スペクトルの再現性も必ずしも十分ではなかった。この点を改善するために、我々は、質量掃引とレーザーパルスの同期およびレーザーの発射のタイミングの自動設定が可能なタイミングコントローラを開発した。

本論文では、新たに開発したタイミングコントローラおよびそれを用いた四重極型LIMSの基礎実験の結果に

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

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

ついて述べる。そして、本コントローラを用いることにより、レーザ生成イオンが再現性良く検出できるとともに、同一スペクトルの多数回の測定が自動化されてS/N比の改善に資することができ、また、一回の質量掃引で広範囲の質量スペクトル測定が可能なことを示す。

2. 実験装置と方法

2.1 装置の概要

四重極LIMSシステムのブロック図をFig.1に、各装置の仕様をTable1に示す。本システムは、基本的にはレーザマイクロプローブ、四重極質量分析器 (Qマスフィルタ)、試料室および各装置のタイミングを制御するパルスジェネレータから構成されており、タイミングコントローラ以外は前報⁹⁾と同じである。そこで、ここではタイミングコントローラについて説明する。

今回製作したタイミングコントローラのブロック図をFig.2に示す。本コントローラは、Qマスフィルタの質量掃引波を基準信号にし、レーザの発振時刻と周波数の設定、イオン信号観測用デジタルオシロスコープおよび試料回転用ステッピングモータの制御を行う。まず、スタートSWを押すと、質量掃引開始と同期したスタートパルスを発生する。このスタートパルスは、Fig.3に示すように掃引波の終了を基準に、掃引開始までのインターバル時間 (16ms) だけ遅延させて発生させる。そして、このスタートパルスを基準にして、レーザ発振のタイミングを制御する。レーザ発振には、分析目的に応じて以下の二つの発振モードがある。

Table 1 Apparatus and specification

Q-switched Nd:YAG laser :

Supplier	LOTIS
Model	LS-2123
Energy	~230 mJ/pulse
Pulse width	10 ns
Repetition rate	~10 Hz
Wavelength	1064, 532nm
Beam divergence	2mrad

Quadrupole mass filter :

Supplier	ANELVA
Model	AQA-100MPX
Mass range	1~100 amu
Scan speed	0.5~2 s/amu
Mass resolution	$M/\Delta M \geq 2M$

Turbo-molecular pump :

Supplier	ANELVA
Model	TMP5150AUHV
Reach pressure	1.5×10^{-9} torr
Pumping speed	140 l/s
Rated rotation speed	27,000 rpm

Digital oscilloscope :

Supplier	YOKOGAWA
Model	DL1540
Sampling rate	100 MS/s

Personal computer

Supplier	COMPAQ
Model	DESKPRO5100
CPU	Pentium 100 MHz

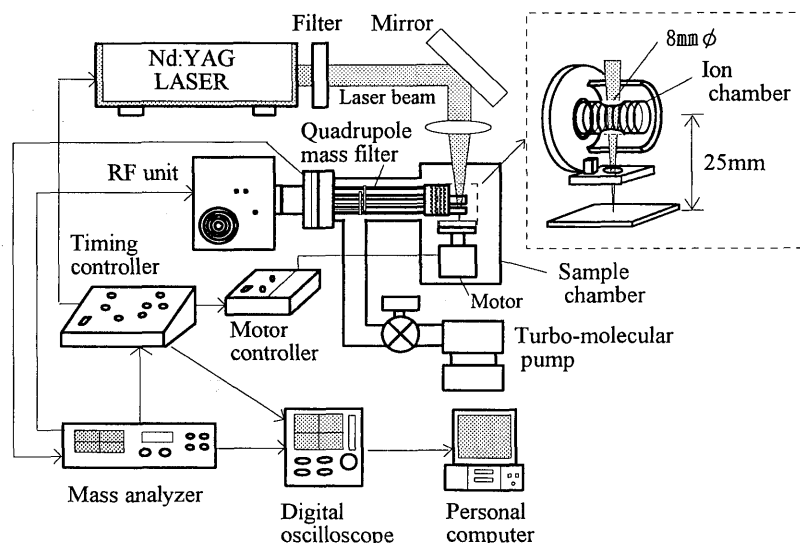


Fig. 1 Schematic diagram of the quadrupole-based laser ionization mass spectrometry (LIMS) system.

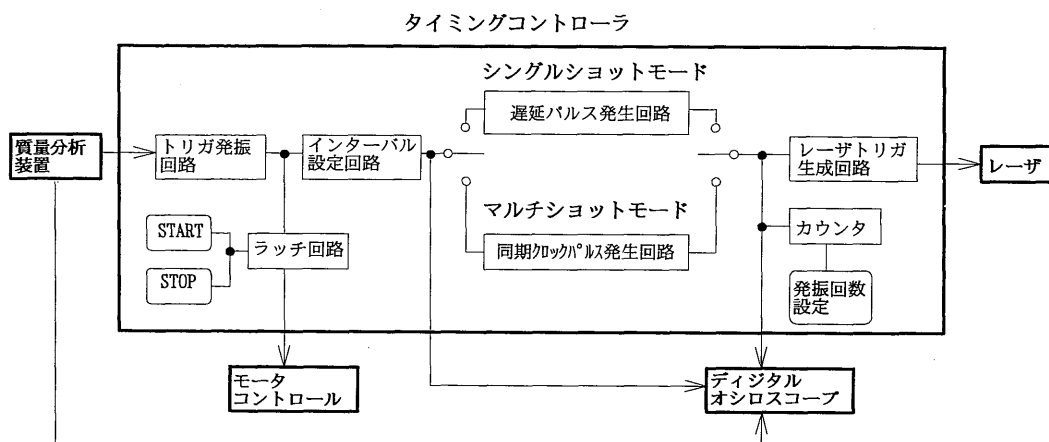


Fig. 2 Block diagram of timing controller.

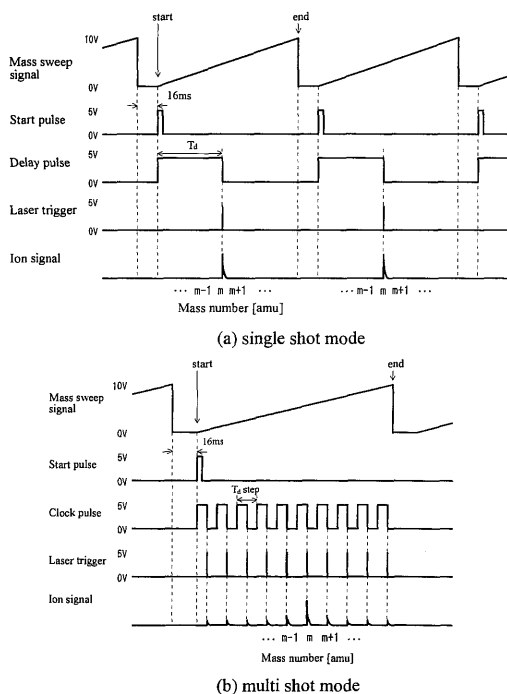


Fig. 3 Timing diagram of (a) single-shot mode and (b) multi-shot mode.

(a) シングルショットモード

これはFig.3(a)に示すように、質量掃引開始時刻に対して、分析対象とする質量数に相当する時間(図中の T_d)だけ遅延をかけてレーザー発振用のトリガを出力するもので、このモードにより特定の質量数のイオンを連続して分析することができる。

(b) マルチショットモード

これは一回の質量掃引で質量スペクトルを測定するモードである。Fig.3(b)に示すように、質量掃引開始と同期してクロックパルスが発生させ、各パルスの立ち下がり時にレーザー発振用トリガを出力する。レーザー発振の間隔はクロックパルスの周波数を変化させることにより可変でき、質量掃引時間との組合せにより任意の質量範囲の質量スペクトルが測定できる。

いずれのモードも、得られたイオン信号はデジタルオシロスコープで記録、保存され、その後GP-IBを介してコンピュータに送られ質量スペクトルに変換される。

2.2 実験方法

開発したLIMSシステムを用いて、質量スペクトル測定を行った。レーザーは焦点距離80mmのレンズで試料上に集光し、スポットサイズは0.2mm ϕ である。レーザーは発振波長1,064nm、最大繰り返し周波数は10Hz、パルス幅10nsである。レーザーエネルギーは7mJ/パルスで一定とし、このときの試料上でのパワー密度は 2.2×10^9 MW/cm 2 である。Qマスフィルタの質量掃引時間およびレーザーパルスのショット間隔は分析対象質量範囲に応じて、それぞれ0.5~2s/amu, 0.1~0.2sで変化させた。試料室の真空度は $\sim 10^{-6}$ Torrである。

試料には、純金属のアルミニウム (Al純度99.9%)、銅 (Cu純度99.9%)、Inconel 601合金、真鍮 (Zn濃度:4.93, 14.5, 24.5, 36.1, 46.5%) およびセラミックス材料の窒化硼素 (BN) を用いた。

3. 実験結果

Fig.4は、アルミニウムを質量分析して得られた質量スペクトルである。レーザー発振はマルチショットモードを

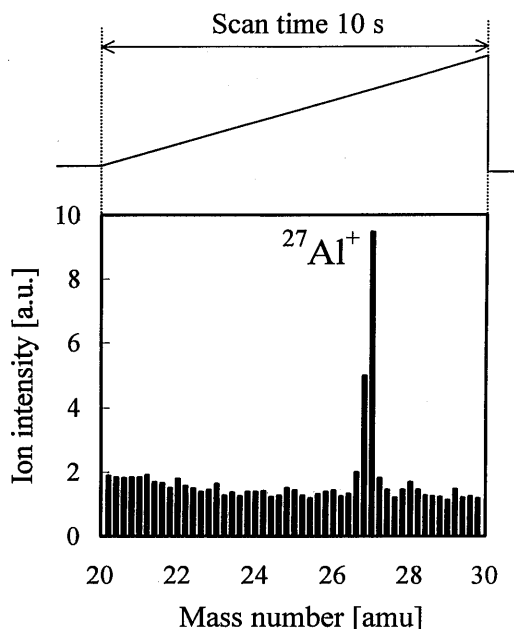


Fig. 4 Ion signal obtained for the analysis of aluminum metal sample.

使用し、レーザパルスのショット間隔は0.2s、Qマスフィルタは質量数範囲20~30amuを1s/amuで掃引した。質量数27のところに質量ピークが観測されておりアルミニウムイオン($^{27}\text{Al}^+$)が検出されていることが分かる。

次に、レーザ発振をシングルショットモードにし、レーザパルスのタイミングを質量数27に相当する時刻と同期させて、アルミニウムイオンの信号の変化を測定した。Fig.5は、レーザを連続して10回をショットしたときのイオン強度をプロットしたものである。各ショット毎のイオン強度の変化は小さく、変動率(相対標準偏差)は0.9%であった。

以上の結果から、レーザパルスと質量掃引の同期をとることにより、Qマスフィルタは、レーザ生成パルスイオンを再現性よく検出することが分かった。そこで、このシステムを用いて各種試料(銅、窒化硼素、Inconel 601合金、真鍮)のマススペクトルの測定を試みた。

Fig.6に質量スペクトルの測定結果を示す。レーザ発振はマルチショットモードを使用し、レーザショットの間隔は0.1sである。(a)はQマスフィルタの質量掃引速度2s/amuで純銅を分析した結果で、質量数63と65に銅($^{63}\text{Cu}^+$)とその同位体($^{65}\text{Cu}^+$)の質量ピークが観測されている。(b)は窒化硼素の質量スペクトルで、質量掃引速度は1s/amuである。ホウ素の同位体($^{10}\text{B}^+$, $^{11}\text{B}^+$)と窒素($^{14}\text{N}^+$)の質量ピークが得られている。(c)は質量数範囲48~62amuを0.5s/amuで掃引して得られたInconel

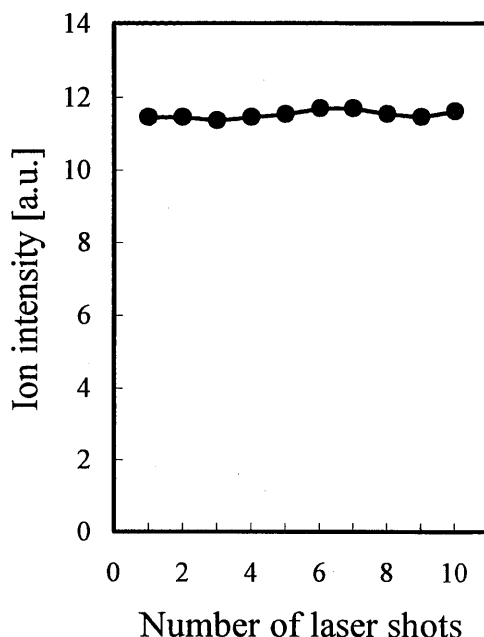


Fig. 5 Plot of aluminum ion signal obtained for consecutive 10 laser shots.

601合金の質量スペクトルである。主成分元素のニッケル、クロム、鉄およびそれらの同位体の質量ピークが得られている。(d)は真鍮(銅:53.5%, 亜鉛:46.5%)の分析結果で、質量掃引速度は1s/amuである。成分元素の銅と亜鉛およびそれらの同位体の質量ピークが観測されている。

Table2は、Fig.6の質量スペクトルの測定結果から各元素の同位体比を求め、天然の存在比と比較したものであるが、両者の間には、比較的良好一致が見られた。

Fig.7は、試料に亜鉛の濃度が異なる五種類の真鍮(Zn濃度:4.93, 14.5, 24.5, 36.1, 46.5%)を用いて、亜鉛濃度と質量ピーク強度の関係を調べた結果である。質量ピーク強度は $^{64}\text{Zn}^+$ と $^{66}\text{Zn}^+$ について測定したが、いずれも亜鉛濃度と強度の間に直線性が得られた。

4. 結言

レーザマイクロプローブに小型で取り扱いが容易な市販の四重極型質量分析器を適用し、四重極型レーザイオン化質量分析装置(LIMS)を開発した。そして、レーザ生成イオンを再現性よく検出するためにQマスフィルタの質量掃引とレーザパルスの同期をとる方法を採用し、そのためのタイミングコントローラを製作した。このコントローラにより、特定質量数のイオンの連続分析、および、任意質量数範囲の質量スペクトル測定が可能となった。

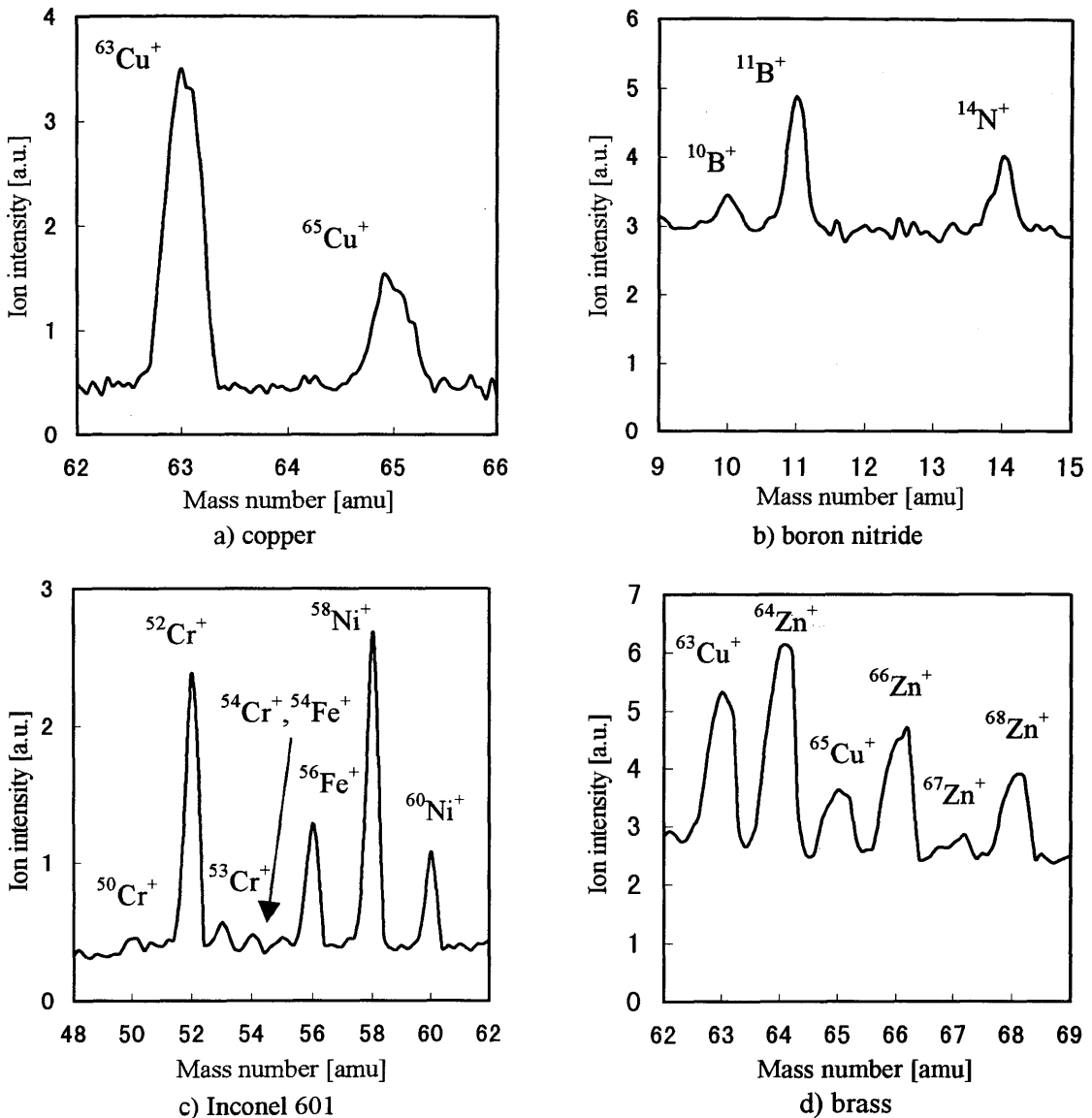


Fig. 6 Laser ionization mass spectra of (a) copper, (b) boron nitride, (c) Inconel 601, (d) brass (Cu: 53.5 %, Zn: 46.5 %).

Table 2 Isotopic abundance ratio

Sample	Isotope ratio	Experiment	Natural
Cu	$^{65}\text{Cu}^+ / ^{63}\text{Cu}^+$	0.36	0.45
BN	$^{10}\text{B}^+ / ^{11}\text{B}^+$	0.22	0.25
Inconel 601	$^{50}\text{Cr}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$	0.06	0.05
	$^{53}\text{Cr}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$	0.12	0.11
	$^{60}\text{Ni}^+ / ^{58}\text{Ni}^+$	0.32	0.38
Brass (Cu / Zn = 53.5 / 46.5)	$^{65}\text{Cu}^+ / ^{63}\text{Cu}^+$	0.38	0.45
	$^{66}\text{Zn}^+ / ^{64}\text{Zn}^+$	0.54	0.57
	$^{67}\text{Zn}^+ / ^{64}\text{Zn}^+$	0.04	0.08
	$^{68}\text{Zn}^+ / ^{64}\text{Zn}^+$	0.38	0.39

本システムを用いて、各種試料(純金属、合金、セラミックス)を質量分析した結果、各成分元素イオンの質量スペクトルが測定でき、イオン信号の再現性は相対標準偏差で1%以内であった。また、各成分元素の同位体比は、天然のものと近い値が得られた。さらに、真鍮中の亜鉛を分析した結果、元素濃度と質量ピーク強度に比例関係が見られ、定量分析への利用が可能なことも分かった。

以上の結果から、今回開発した四重極型LIMSは固体試料の直接分析に利用できることが確認できた。今後は、マスフィルタの配置、イオンの取り込み法、検出器等を改良し、検出感度の向上を図っていく予定である。

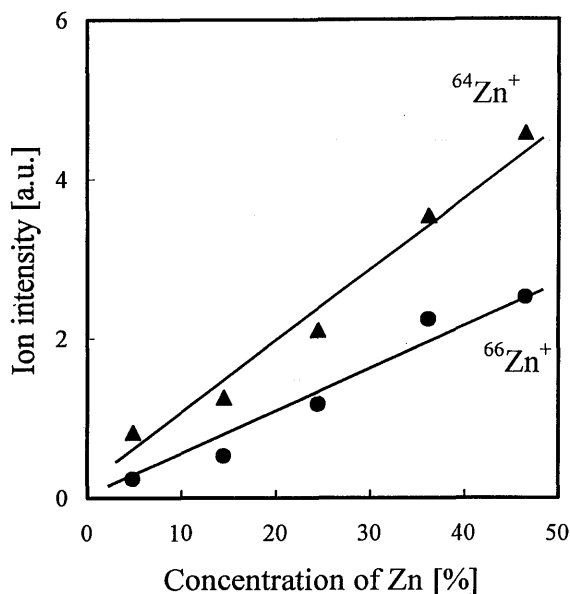


Fig. 7 Intensities of $^{64}\text{Zn}^+$ (▲) and $^{66}\text{Zn}^+$ (●) plotted against the zinc concentration.

参 考 文 献

- 1) R.W.Odom and B.Schueler : *Lasers and Mass Spectrometry* , ed. D.M.Lubman (Oxford University Press , New York , 1990) p.103.
- 2) L.van Vaeck , W.van Roy , R Gijbels , and F. Adams : *Laser Ionization Mass Analysis* , ed. A. Vertes, R.Gijbels , and F.Adams(Wiley,New York,1993) p.7.
- 3) J.A.J.Jansen and A.W.Witmer : *Spectrochim. Acta.***37B**,483 (1982).
- 4) L.A.Heimbrook : *Proc. SPIE-Int.Soc.Opt.Eng.* **1208**,52 (1990).
- 5) 横沢浩樹,菊地正,古谷圭一 : *分光研究* **36**,375 (1987).
- 6) C.M.Borshick and W.W.Harrison : *Mikrochim. Acta[Wien]*,III,169 (1989).
- 7) S.S.Alimpiev , M.E.Belov , and S.M.Nikitorov : *Anal. Chem.* **65**,3194 (1993).
- 8) 坂梨弘明,竹本友彦,鈴木和昭,葛谷幹夫,三上修 : *中部大学工学部紀要***31**,73 (1995)
- 9) 坂梨弘明,大岡泰,鈴木和昭,田辺淳一,葛谷幹夫 : *中部大学工学部紀要***32**,57 (1996)