

四重極マスフィルタのレーザアブレーション質量分析法への応用

高津 泰治*, 宮原 悠輔*, 葛谷 幹夫**

Application of Quadrupole Mass Filter to Laser Ablation Mass Spectrometry

Taiji TAKATSU*, Yuhsuke MIYAHARA*, and Mikio KUZUYA**

(Received October 15, 2002)

A quadrupole mass filter was applied to laser ablation mass spectrometry, and its analytical performance was investigated. A quadrupole mass filter was set at 45° to the sample surface and electron impact ionization method was used. The experimental results showed that the ion signals of the sample species ablated by laser irradiation show pulse-like profiles, and those of residual gases in a sample chamber are continuous signals. By detecting the pulsed ion signals generated at laser shots, mass spectra of the samples were obtained without being affected by residual gases. It was shown that the present laser ablation mass spectrometry system is more advantageous in terms of analytical sensitivity than laser ionization mass spectrometry.

Keywords : Laser ablation mass spectrometry, Laser ionization mass spectrometry
Quadrupole mass filter, Boron nitride

1. 緒 言

レーザを利用した局所元素分析法であるレーザマイクロプローブ質量分析法(LMMS: Laser Microprobe Mass Spectrometry)には、レーザで試料の原子・分子化を行い、イオン化には電子衝撃などの別のイオン源を利用して質量分析をするレーザアブレーション質量分析法(LAMS: Laser Ablation MS)と、レーザで試料を直接イオン化し、質量分析を行うレーザイオン化質量分析法(LIMS: Laser Ionization MS)の二つの分析法がある。¹⁻³⁾

我々は、質量分析器に小型、安価で取り扱いの容易な四重極型質量分析器(Qマスフィルタ)を用いた四重極型LMMSシステムを開発し、その実用化のための研究を行っている。これまでに、Qマスレーザ生成イオンを再現性良く検出するには、レーザ発振とQマスフィルタの質量掃引の同期を取ることが必要なことを明らかにし、そのためのタイミングコントローラを開発した。そして、LIMS方式でQマスフィルタの入口に減速電界を利用したイオン引出し装置を取り付けることによりイオン強度が増大することを示すとともに、真鍮中に含まれる不純物元素のアルミニウムを分析し、数十ppm程度までの検

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

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

出が可能であることを明らかにした。⁴⁻¹¹⁾

一方、LAMS方式では質量分析は可能であるが信号強度が小さく、その原因としてアブレーション粒子のQマスフィルタへの取り込み法に問題があることがわかった。

そこで今回、LAMSにおける信号強度および性能向上を目的として、Qマスフィルタを試料面に対して斜め45°に配置し、実験を行った。その結果、信号強度の増大とともに、従来法では分析できなかった金属元素の検出が可能になったことが確認できた。また、LIMSとの比較から、LAMSはより高感度の分析が期待できることが示された。

2. 実験装置と方法

実験には当研究室で開発した四重極型LMMSシステム (Fig.1) を用いた。レーザは、Nd:YAGレーザ (LOTIS LS-2123) をQスイッチモード (発振波長:1064nm, パルス幅:10ns) で使用し、対物レンズ (f=100mm) で試料表面に集光照射する。試料は、試料台をモータで回転させ、モータの回転軸とレーザ光軸をずらすことにより、レーザショット毎に新しい試料表面を提供する。Qマスフィルタ (ANELVA AQA-100MPX) は、試料面に対して斜め45°に設置している。アブレーション粒子のイオン化には Fig.2に示すように、Qマスフィルタの入射部に取り付けられている電子衝撃イオンソースを利用した。このイオンソースはフィラメント、イオンチャンバ、リペラーから構成されており、イオンチャンバの前面にはアブレーション

ション粒子を取り込むために3mmφの穴をあけてある。イオン化電子エネルギーは70eVで、イオン検出器にはファラデーカップを使用した。なお、分析用試料には窒化ホウ素 (BN) と純アルミニウム (純度99.2%) を用いた。

Qマスフィルタで質量分析されたイオン信号はマスコントロールユニットを介してデジタルオシロスコープに記録・表示される。オシロスコープの出力はGP-IBでパソコンに転送され、当研究室で作成したデータ処理ソフトによってリアルタイムで質量スペクトルに変換される。ソフト開発にはLabVIEW Ver.5.0.1を用いた。Qマスフィルタの質量掃引、レーザ発振、およびオシロスコープの同期の制御は当研究室で製作したタイミングコントローラで行っている。¹¹⁾ タイミングコントローラの分析モードは質量スペクトル測定用のマルチモードを用い、Qマスフィルタの質量掃引時間10s、レーザのショット間隔0.1sで行った。このときのレーザショットと質量掃引のタイミングをFig.3に示す。質量測定範囲1~100amuに対してレーザを100ショット照射し、レーザショット数が質量数に相当するタイミングとなっている。

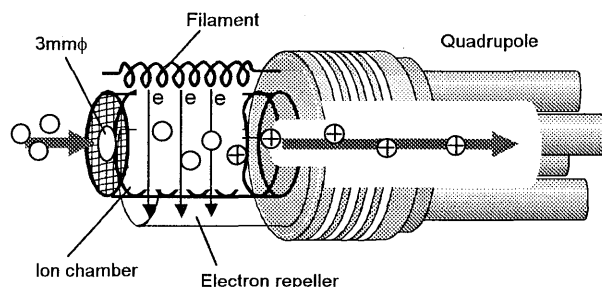


Fig.2 Ion source (electron impact type).

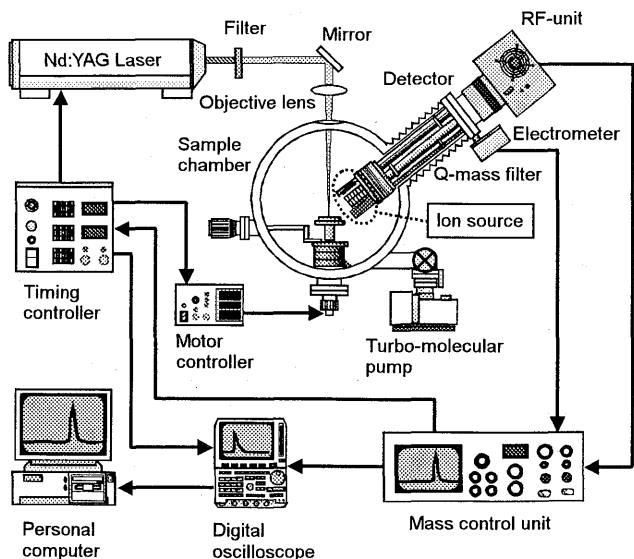


Fig.1 Schematic diagram of the quadrupole-based laser microprobe mass spectrometry (LMMS) system.

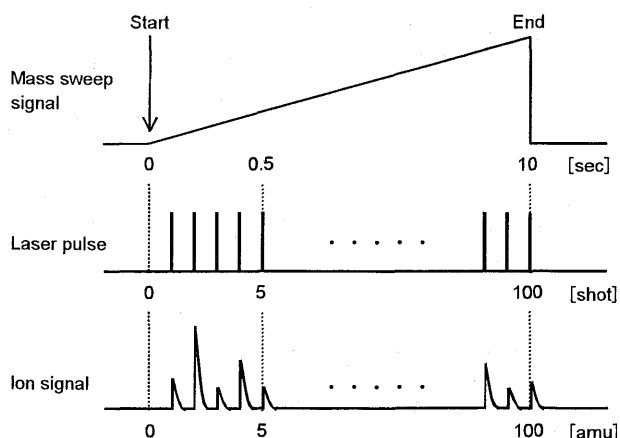


Fig.3 Timing diagram of mass sweep signal, laser pulse, and ion signal.

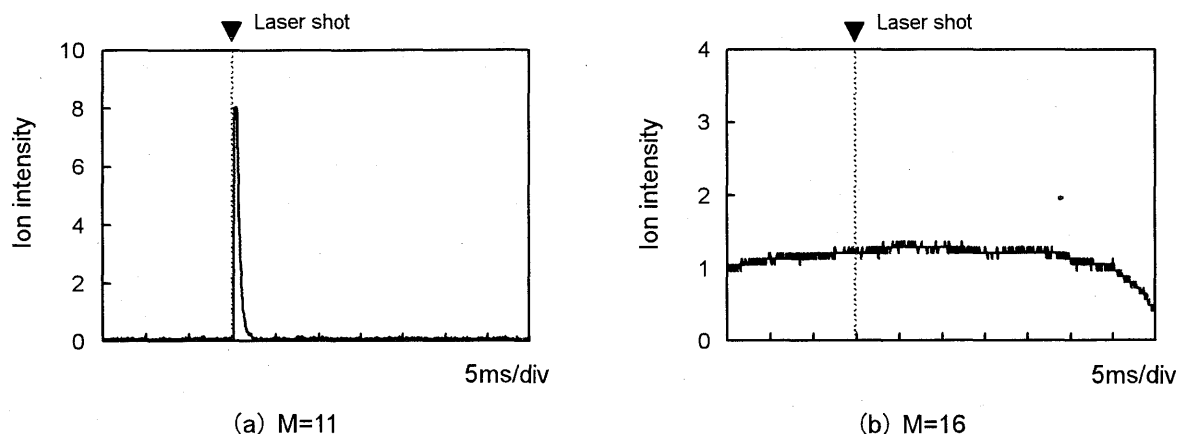


Fig.5 Oscillograms of ion signals obtained at each laser shot corresponding to mass number(M) of (a) M=11 and (b) M=16.

3. 結果と考察

LAMSによる質量スペクトルの測定 まず、窒化ホウ素を分析し、イオン信号の様子について調べた。Fig.5は各質量数(M)に対応する出力信号のオシロスコープ波形の一例で、(a) M=11、(b) M=16の時の信号である。なお、波形上部の▼印はレーザ照射のタイミングを示す。(a)では、レーザ照射時にパルス状のイオン信号が観測され、ホウ素イオン($^{11}\text{B}^+$)が検出されていることがわかる。一方、(b)ではレーザ照射に関係なく連続的なイオン信号が検出されている。これは、イオンソースをつけたQマスフィルタは、レーザ照射に関係なく試料室内の残留ガス成分のイオンを検出するため、(b)の連続信号は酸素イオン($^{16}\text{O}^+$)の信号である。つまり、レーザ照射時のパルス信号がレーザアブレーションによる試料成分のイオン信号であり、連続信号は試料室内の残留ガス成分である。Fig.6はパルス信号のみを用いて得られた質量スペクトルで、(a)は窒化ホウ素、(b)は純アルミニウムの結果である。(a)では質量数M=11, 10にホウ素(^{11}B)とその同位体(^{10}B)、M=14に窒素(^{14}N)のマスピークが検出されている。(b)では質量数M=27にアルミニウム(^{27}Al)のピークが検出されている。以上の結果から、レーザ照射時のパルス信号を検出することによってLAMSによる分析が可能であることがわかる。なお、今回のLAMSシステムで得られるイオン信号は従来の結果⁴⁾と比べて、約1桁大きく、また、金属元素のアルミニウムの検出が可能であることが確認できた。

LAMSとLIMSのイオン強度の比較 今回採用したLAMSシステムでは、イオンソースを動作させずにレー

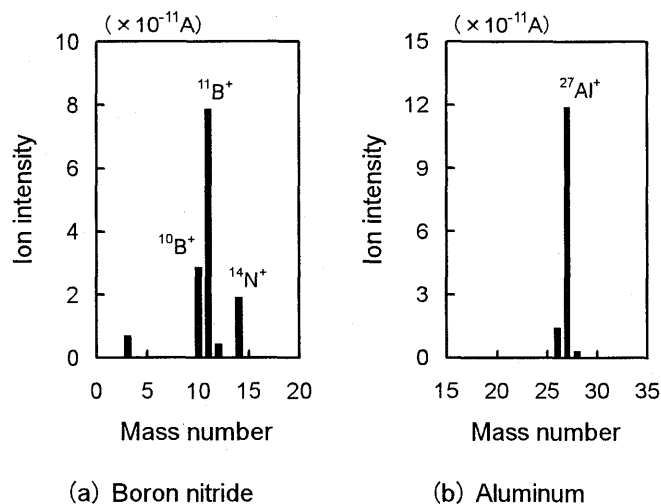


Fig.6 Laser ablation mass spectra of (a) a boron nitride sample and (b) an aluminum sample (99.2% pure).

ザ生成イオンを直接Qマスフィルタに導くことにより、LIMSによる分析が可能である。そこで、イオンソースを動作させた場合とさせない場合の質量スペクトルを測定し、LAMSとLIMSの比較を行った。実験は一定のレーザエネルギー(3mJ)でアルミニウムのイオン($^{27}\text{Al}^+$)を測定した。Fig.7はその結果で、LAMSではLIMSに比べて約5倍のイオン強度が得られた。

LAMSとLIMSではイオン化方式が異なること、また分析に最適なレーザ動作条件も異なるため、単純に比較することは困難であるが、上記の結果から、現段階ではLAMSの方が分析感度の点で有利と考えられる。

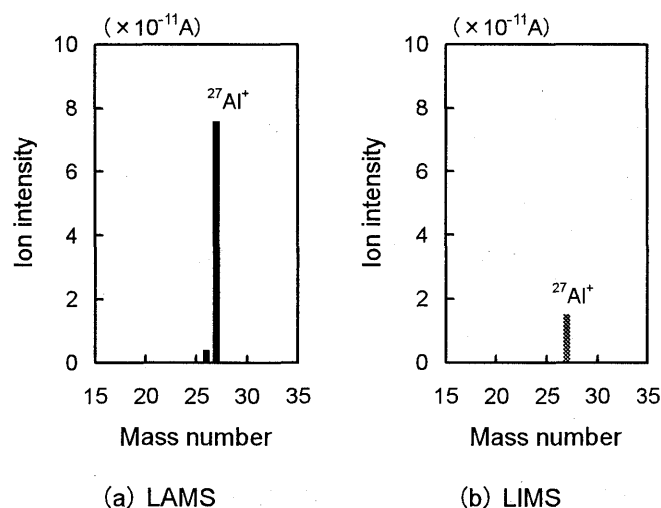


Fig.7 Mass spectra of an aluminum sample (99.2% pure) obtained with (a) LAMS and (b) LIMS

4. 結 言

四重極型LAMSシステムの性能向上を目的として、Qマスフィルタを試料面に対して斜め45°に設置し、LAMSの基礎特性を調べた。その結果、試料室内のガス成分のイオン信号は連続信号となるのに対して、試料成分のイオン信号はレーザ照射時にパルス信号となることがわかった。そして、このパルス信号のみを用いることにより残留ガスの影響を受けずに、試料成分の質量スペクトルの測定が可能となった。さらに、今回のLAMSシステムは従来測定が困難であった金属元素の分析が可能となった。

参 考 文 献

- 1) R.S.Houk : Analytical Applications of Lasers, E.H.Piepmeyer (Ed) (Wiley, New York, 1986).
- 2) D.M.Lubman (Ed) : *Laser and Mass Spectrometry* (Oxford University Press, New York, 1990).
- 3) A.Vertes, R.Gijbels, and F.Adams (Eds) : *Laser Ionization Mass Analysis*, (Wiley, New York, 1993).
- 4) 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).
- 5) 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).
- 6) 大岡泰, 加藤裕美, 田辺淳一, 葛谷幹夫 : 中部大学工学部紀要 **33**, 49 (1997).
- 7) 加藤裕美, 舟橋徹, 荒浪久登, 松岡拓也, 葛谷幹夫 : 中部大学工学部紀要 **34**, 37 (1998).
- 8) M.Kuzuya, Y.Ohka, H.Katoh, and H.Sakanashi : *Spectrochim. Acta Part B* **53**, 123 (1998).
- 9) M.Kuzuya, H.Katoh, and T.Funahashi : *J.Spectrosc. Soc. Japan* **48**, 15 (1999).
- 10) 舟橋徹, 大塚智也, 荒浪久登, 松岡拓也, 葛谷幹夫 : 中部大学工学部紀要 **35**, 15 (1999).
- 11) 大塚智也, 広瀬和志, 丸山憲和, 葛谷幹夫 : 中部大学工学部紀要 **36**, 1 (2000).