

## 四重極型レーザーイオン化質量分析装置の分析感度の改善 II

草薙 裕也\* , 宮原 悠輔\* , 葛谷 幹夫\*\*

### Improvement of Analytical Sensitivity of a Quadrupole-based Laser Ionization Mass Spectrometer II

Hiroya KUSANAGI\*, Yusuke MIYAHARA\*, and Mikio KUZUYA\*\*

(Received November 25, 2003)

This paper describes the preliminary experiments on improvement of the analytical sensitivity of a quadrupole-based laser ionization mass spectrometer. The effect of the incident angle of the laser beam to the sample surface on the ion intensity was investigated. The experimental result showed that the ion intensity obtained at incident angle of  $45^\circ$  was tenfold higher compared with that obtained at  $90^\circ$ . Next, the ion intensity was measured by varying the laser energy from 3 to 10.5 mJ at various entrance aperture diameters of the ion chamber (1.5, 3, 6, and 12 mm $\phi$ ). The results showed that the ion intensity increased with increasing both the laser energy and the aperture diameter, but too much increased in the laser energy caused a strong background at an aperture diameter of 12 mm $\phi$ . Finally, in order to bring more ions into the ion chamber, a cylindrical electrode was placed between the ion chamber and the sample and its effect on the ion intensity was investigated. The result indicated that the retarding electric field produced by applying a positive voltage to the electrode was effective to increase the ion intensity.

**Keywords:** Laser ionization mass spectrometer, Quadrupole mass filter, Ion intensity, Laser energy, Retarding electric field

#### 1. 緒言

レーザーイオン化質量分析法 (LIMS: Laser Ionization Mass Spectrometry) は, 高出力パルスレーザーで試料をイオン化して質量分析することにより, 試料の組成, 構造分析を行う方法である<sup>1-3)</sup>. LIMSではレーザー生成イオンはパルス信号となるため, 一般に飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) が用いられる. しかし, TOF-MSは装置が大型

で高価なため, 著者らは小型・安価で取り扱いが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 LIMSの実用化を目的として, その性能向上のための研究を行っている<sup>4-11)</sup>. これまで質量掃引型のQマスフィルタを LIMSに用いる際に問題となる質量スペクトルの再現性の低下については, レーザ発振と質量掃引の同期を取ることで改善できることを明らかにした. また, Qマスフィルタの前方にイオン減速電界を利用したイオン引出し装置を取り

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

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

付けることによりイオン信号強度が増大することを示した.

今回著者は, 四重極型LIMSの分析感度の更なる向上を目的として, イオン引出しシステムの改良を行った. まず, イオン取り込み効率を改善するために, Qマスフィルタの配置を従来の横方向(試料面と平行)から斜め $45^\circ$ に変更した. そして, 試料へのレーザの入射角度とイオン信号強度の関係を調べた結果, 斜め $45^\circ$ 入射の場合のイオン強度は, 垂直入射の場合に比べて約1桁増大することがわかった. 更に, Qマスフィルタと試料の間に円筒電極を挿入してイオン収束用減速電界をかけることにより, 約40%のイオン信号の増大が得られることがわかった.

## 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LIMSシステム(Fig.1)を用いた. レーザは, Nd:YAGレーザ(LOTIS LS-2135)をQスイッチモード(発振波長:1064nm, パルス幅:10ns, 繰り返し周波数:10Hz)で使用し, 対物レンズ( $f=150\text{mm}$ )で試料表面に集光照射する. 試料は, 試料台をモータによって回転させ, 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

料表面を分析できる. Qマスフィルタは日電アネルバ製AQA-100MPX(質量範囲:1~100amu)を用い, Qマスフィルタ入射部のイオンチャンバー前面には, レーザ生成イオンを取り込むために, 入射窓を設けた. また, イオン検出器にはファラデーカップを使用した.

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で記録された後, GB-IBによりパソコンに転送され, 当研究室で開発したデータ処理ソフト(Lab VIEW Ver.5.01で作成)によりオンラインで質量スペクトルに変換される. Qマスフィルタの質量掃引とレーザ発振の同期及び試料回転用モータの制御は, 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. 今回の実験ではレーザのショット間隔(0.1s)が $0.5\text{amu}$ に相当するタイミングに設定した.

なお, 分析用試料には純アルミニウム(純度:99.2%)を用い, 試料室の真空度は $10^{-6}$  Torrである.

## 3. 実験結果

まず, Fig.2に示すように, レーザを試料表面に対して(a)垂直及び(b)斜め $45^\circ$ に入射したときのイオン強度の比較を行った.

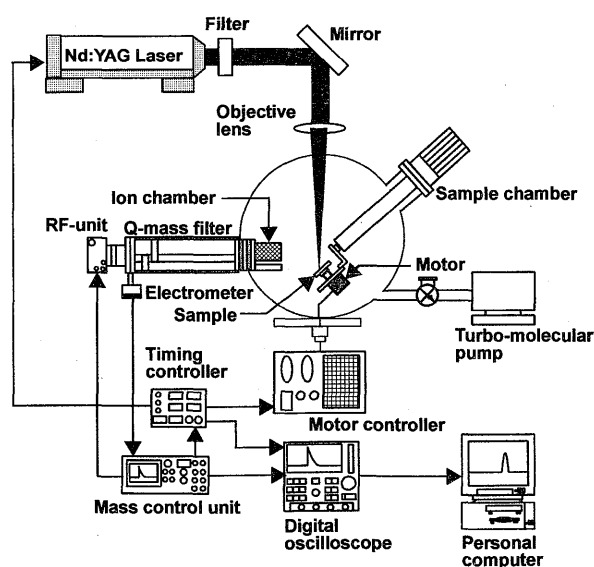


Fig.1 Schematic diagram of the quadrupole-based laser ionization mass spectrometry (LIMS) system.

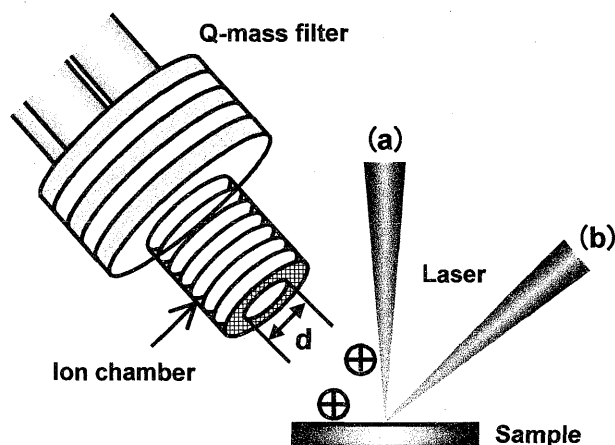


Fig.2 Arrangement of the quadrupole mass filter with ion chamber and the sample. The incident direction of the laser beam is (a) perpendicular and (b) at  $45^\circ$  to the sample surface.

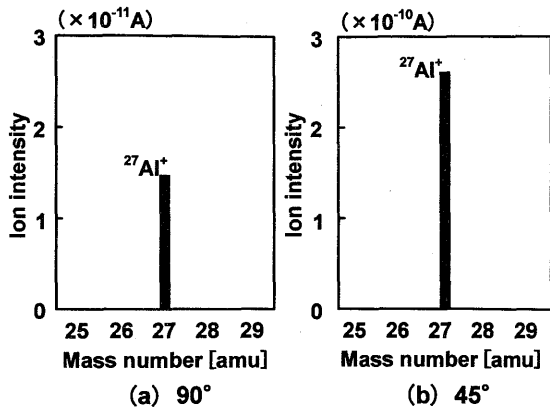


Fig.3 Mass spectra of an aluminum sample (99.2% pure) obtained for the incident angles of the laser beam of (a) 90° and (b) 45°.

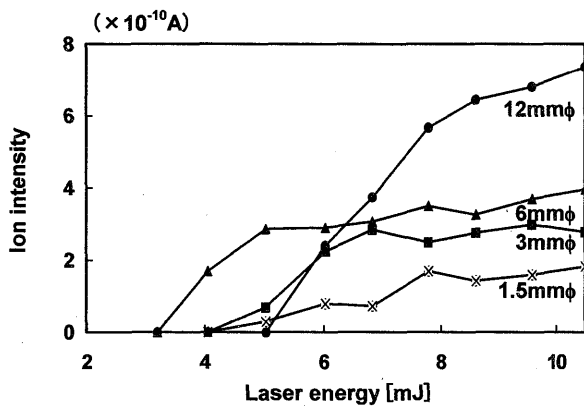


Fig.4 Effect of laser energy on intensities of the ion signal ( $^{27}\text{Al}^+$ ) for different window diameters of 1.5, 3, 6, and 12mmφ.

Fig.3はその結果で、レーザエネルギー4mJのとき得られたアルミニウムイオン( $^{27}\text{Al}^+$ )の質量スペクトルである。両者の比較から(b)斜め入射の場合は(a)垂直入射に比べて、イオン信号は約1桁大きくなっている。

ところで、イオン信号強度はレーザエネルギー及びイオン入射窓の穴径によって影響を受ける。そこで、この斜め入射において、イオン入射窓の穴径dが1.5, 3, 6及び12mmφの各場合について、レーザエネルギーを3mJから10.5mJまで変化させてアルミニウムイオン強度を測定した。測定結果をFig.4に示す。この結果からイオン入射窓の穴径を大きくするほどイオン信号強度は大きくなることがわかる。また、レーザエネルギーの増大とともにイ

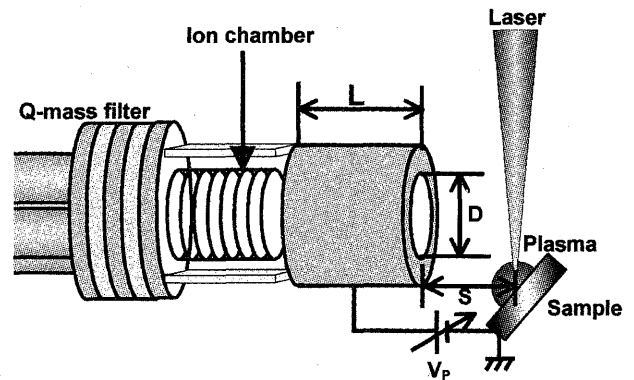


Fig.5 Schematic diagram of the ion extraction system.

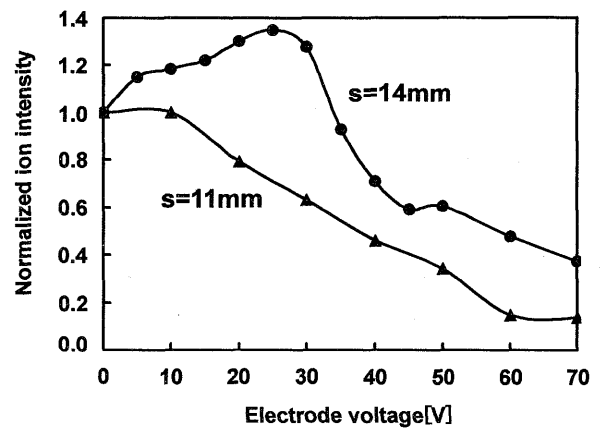


Fig.6 Effect of electrode voltage on intensities of the ion signal ( $^{27}\text{Al}^+$ ) obtained at different electrode to sample distances of 11mm and 14mm.

オン強度は上昇するが、この傾向はイオン入射窓の穴径d=12mmφの場合に顕著である。しかしd=12mmφのとき、レーザエネルギーが8mJ以上になるとバックグラウンドの急激な増大が観測された。したがって、S/N比を考慮すれば、イオン入射窓の穴径d=12mmφ、レーザエネルギー8mJ付近で分析することが望ましいと考えられる。

次にイオン取り込み効率の向上を目的として、イオンチャンバー前方にイオン収束用円筒電極を設置し、その効果について調べた。実験に用いた電極は、Fig.5に示すように、レーザ光軸に対して試料を斜め45°にセットし、Qマスフィルタは水平に配置した。なお、試料の高さは、バックグラウンドの影響を小さくするために、Qマスフ

フィルタの中心軸より若干下側にセットした。図中のDとLは円筒電極の穴径と長さで、Sは試料との距離である。今回の実験では、Fig.4の結果から、イオンチャンバーのイオン入射窓の穴径は12mm $\phi$ とした。このため、円筒電極は穴径D=12mm $\phi$ のものを用了。なお円筒電極の長さLは18mmである。

Fig.6は、レーザエネルギー6mJ一定とし、円筒電極と試料の距離Sが11mmと14mmの場合について、電極電圧 $V_p$ を0~70Vまで変化させたときのイオン強度を測定した結果である。縦軸のイオン強度は $V_p=0V$ のときの値で規格化してある。S=11mmの場合、電極電圧を増加させるとイオン強度は減少するが、S=14mmの場合は、イオン強度は電極電圧の増大とともに上昇し、 $V_p=25V$ のとき電圧を印加しない場合に比べて、約40%大きくなっている。

#### 4. 結 言

以上の予備実験の結果から、四重極型LIMSの分析感度の向上にはQマスフィルタを試料表面に対して斜め45°に配置し、その反対側斜め45°からレーザを入射させることが有効なことがわかった。そして、イオンチャンバーのイオン入射窓の穴径を大きくし、試料との間にイオン収束用電界を導入することにより、さらなるイオン信号強度の増大が得られることがわかった。今後は、イオンチャンバーとイオン収束用電極の形状及び配置について詳細に検討し、最適なイオン引出しシステムを構築する予定である。

#### 謝 辞

本研究の一部は、日比科学技術振興財団の研究助成金を受けて実施した。ここに、記して謝意を表わす。

#### 参 考 文 献

- 1) R. S. Houk: *Analytical Applications of Lasers*, E.H. Piepmeier (Ed) (Wiley, New York, 1986).
- 2) D. Mubman (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. Fnanashi : *J. Spectrosc. Soc. Japan* **48**, 15 (1999).
- 10) 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).
- 11) 高津泰治, 宮原悠輔, 葛谷幹夫 : 中部大学工学部紀要 **38**, 65 (2002).