

## 論文

## フェムト秒LA-ICPTOFMSによる微小試料の分析

林 英男<sup>\*1)</sup> 清水 綾<sup>\*2)</sup>

## Simultaneous determination of elemental composition in small solid samples by femtosecond LA-ICPTOFMS

Hideo Hayashi<sup>\*1)</sup>, Aya Shimizu<sup>\*2)</sup>

The femtosecond-pulsed laser beam (Ti:Sapphire, wavelength 263 nm, pulse width *ca.* 180 fs, pulse energy 0.50 mJ/pulse) was focused into a solid sample surface, and then small particles were removed. These particles were transported to the ICP-TOFMS (Inductively Coupled Plasma Time-of-Flight Mass Spectrometer) with a stream of helium gas for elemental analysis. Calibration curves for glass samples were prepared from standard reference materials (NIST SRM 93a, 610, 612, 614, 620 and 621). The signal intensities for glass samples were increased with increasing the laser spot diameter from 1 to 65  $\mu\text{m}$ . The maximum signal intensities were obtained at the 65  $\mu\text{m}$  diameter. The detection limits for B and Pb were approached the fractional ppm levels. Compared with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (XRF-EDX) and scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX), the proposed method was successfully applied to the analysis of small solid samples.

キーワード：微小試料分析, 微量分析, ICP-MS, レーザーアブレーション

Keywords : Small sample analysis, Trace analysis, ICP-MS, Laser ablation

## 1. はじめに

工業製品や食品等に混入した微小異物の分析は、異物の発生・混入の経路特定による再発防止に活用されている。微小異物の元素組成分析は、一般的にエネルギー分散型蛍光エックス線分析装置 (XRF-EDX) や分析機能を有する走査電子顕微鏡 (SEM-EDX) などが用いられる。しかしながら、検出感度が十分でない事、リチウムやベリリウムなどの軽元素の検出が困難である事が問題となる。また、得られる分析値についてもファンダメンタルパラメータ法 (FP法) やZAF補正法による簡易定量値であり、分析値の信頼性が低い事も問題の一つとなっている。

XRF-EDXやSEM-EDXの欠点を克服した固体試料の分析法として、レーザー光を固体試料に照射し、試料の一部を爆発的に剥離させて生じた微粒子を、ICP-MSへ導入して測定を行うLA-ICPMS (レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ質量分析法) がある<sup>(1)</sup>。LA-ICPMSは、固体試料を最小限の前処理 (洗浄, 研磨など) で分析できる事に加え、リチウムやホウ素などの軽元素も高感度な測定が可能である。そのため、LA-ICPMSは工業や地球科学など、幅広い分野で固体試料の迅速分析法として活用されている<sup>(2)(3)</sup>。しかし、微小異物の様に試料サイズが小さな試料を分析対象とした

場合、レーザー光を照射可能な箇所が限定されるため、短時間で信号強度が増減する過渡的な信号が得られる。一般的なLA-ICP-MS装置では、四重極型の質量分析計を備えているため、過渡的信号の多元素同時分析には適していない<sup>(4)</sup>。一方、質量分析計に飛行時間型 (TOF) を採用したICP-TOFMSを用いれば、原理的には過渡的な試料導入でも多元素の同時分析が可能となる。

そこで、本研究では元素検出にICP-TOFMSを採用し、フェムト秒パルスレーザー光を試料サンプリングに用いた「フェムト秒LA-ICPTOFMS装置」による微小試料分析を試みた。更に、従来の分析手法であるSEM-EDXと分析能力の比較を行った。

## 2. 実験方法

2.1 装置 フェムト秒LA装置には、ESI社製NWR-FEMTOを用いた。LA装置の試料セル内寸は、幅100 mm×奥行100 mm×高さ40 mmで、高さについては任意で変更可能である。また、試料セルにはフェムト秒レーザー光が透過可能な窓と、微粒子搬送用のヘリウムガスの供給、ICP-MSへの搬送チューブ接続口が備え付けられている。また、ICP-TOFMS装置にはGBC Scientific社製OptiMass 9500を用い、LA装置とICP-TOFMS装置との間は長さ約1 m×内径4 mmのナイロンチューブで接合した。装置の概略を図1に示す。

事業名 平成24年度 基盤研究

\*1) 高度分析開発セクター

\*2) 材料技術グループ

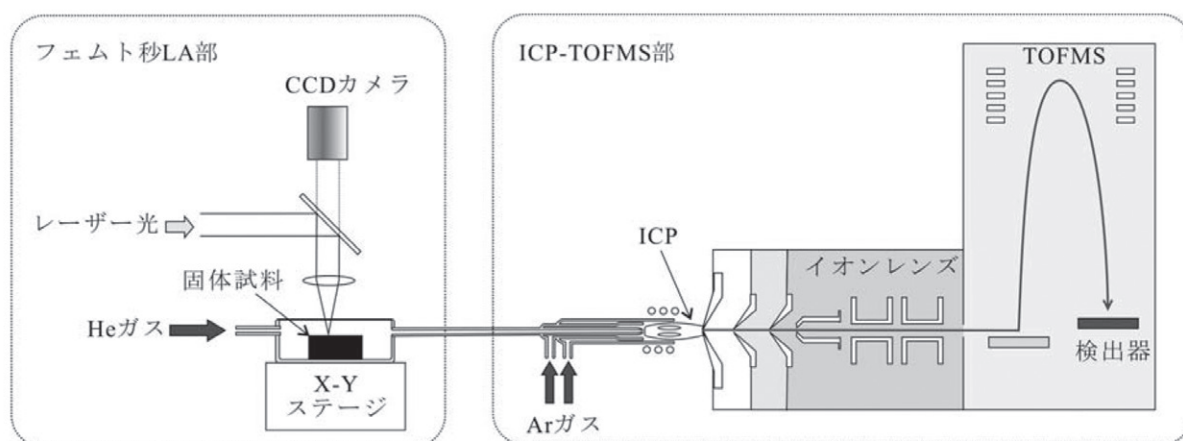


図1. LA-ICP-TOFMS装置概略図

2. 2 標準試料の調整方法 ガラス標準物質として、National Institute of Standard and Technology (NIST) 製 SRM 93a, 610, 612, 614, 620, 621, 1411, 1412, 1831 の9種類を用いた。各標準物質は、使用前に超純水（比抵抗 18.2 M $\Omega$ ）中で超音波洗浄した後、クリーンルーム（清浄度クラス 6）中で乾燥させた。

2. 3 測定手順 フェムト秒LA装置の試料セルに固体試料を入れ、試料表面にレーザー光を照射した。レーザー光照射によって生じた試料微粒子は、ヘリウムガスにより ICP-TOFMS 装置に搬送し、質量スペクトルを測定した。表1に装置の操作条件を示す。

表1. 装置操作条件

フェムト秒 LA 装置	
レーザー媒質	: Ti:Sapphire
波長	: 263 nm
パルス幅	: 約 180 fs
パルス周波数	: 250 Hz
エネルギー	: 0.5 mJ/pulsc
ヘリウムガス	: 0.85 L/min
ICP-TOFMS 装置	
RF 出力	: 1.2 kW
プラズマガス	: 10 L/min
中間ガス	: 0.5 L/min
キャリアガス	: 0.8 L/min

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 レーザ光の操作条件が及ぼす信号強度への影響

試料セルに、ガラス標準物質 NIST SRM 612 を入れ、レーザー光を照射径と出力を変化させながら照射し、レーザーの照射条件が及ぼす信号強度 ( $\text{Si}^+$ ) への影響について検討を行った。その結果、レーザー光の照射径が大きくなるにつれて信号強度の増大が観測され、照射径が 30  $\mu\text{m}$  の結果を境にして信号の増大率が大きく異なった (図2)。30  $\mu\text{m}$  以上の領域での増加率は、半径の二乗に比例しているが、30  $\mu\text{m}$  以下の領域では半径の二乗以上の増加率を示した。

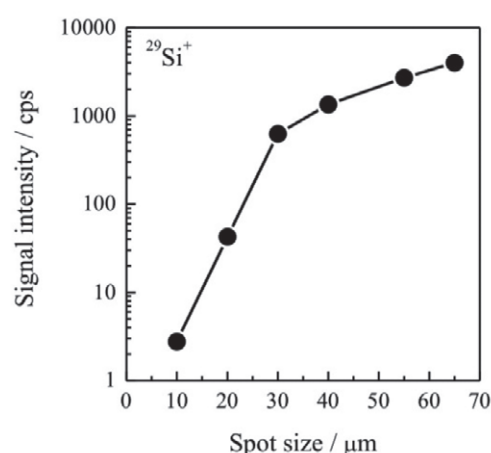


図2. 照射径と信号強度の関係

一方、レーザー光の出力を変化させ、信号強度を測定したところ、40%以上の出力では、レーザー光の出力と信号強度には直線関係があり、出力が増すと微粒子化する試料が単調増加する事が判明した。一方、40%以下の領域では著しく信号強度の低下が観察された。なお、照射径 65  $\mu\text{m}$  で出力 100% の条件で照射した場合、そのフルエンスは 15 J/cm<sup>2</sup> である。以上の結果より、操作条件の変化によって著しく信号強度変化を引き起こした条件を避け、今後の測定ではレーザー光の照射径は 30  $\mu\text{m}$  以上、出力は 40% 以上を用いる事とした。

#### 3. 2 一点照射による多元素同時分析の検討

試料セルに、ガラス標準物質 NIST SRM 612 を入れ、一点照射による多元素同時分析の可能性について評価を行った。まず初めに、照射するレーザー光のパルス数と信号強度の関係を調査した。その結果、少なくとも 10 パルスのレーザー光を照射すれば、ppm レベルで含まれる元素の検出が可能である事が判明した。図3に 10 パルス照射によって得られた信号の一例を示す。レーザー光を試料に照射してから約 2 秒後にいずれの元素とも信号が検出され、半値幅として約 1 秒の信号が検出された。また、NIST SRM 612 中に含まれるホウ素濃度は、32  $\mu\text{g/g}$  と微量であるにもかかわらず、主要構成元素であるケイ素やナトリウム、アルミニウムと同様の S/N

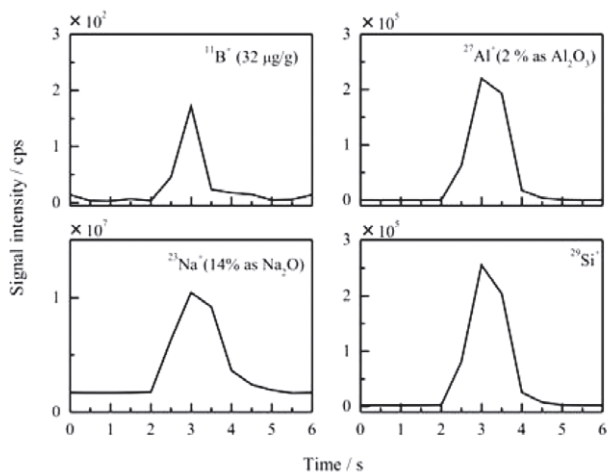


図3. 10パルス照射によって得られた信号

また、一点照射によって検出した全元素のマススペクトルを図4に示す。図4の上部は全スペクトルで、主成分であるナトリウムやケイ素のスペクトルが得られている。なお、質量電荷比40に観測されるピークは、イオン化源であるICPに由来するアルゴンである。一方、下段は質量スペクトルの一部を拡大した結果である。図4下部左は軽元素のスペクトルで、微量のリチウム、ベリリウム、ホウ素が検出可能である事を示している。図4下部右は、希土類元素のスペクトルでXRF-EDXやSEM-EDXではスペクトル分離が難しい希土類の元素についても、容易に分析が可能である事がわかる。

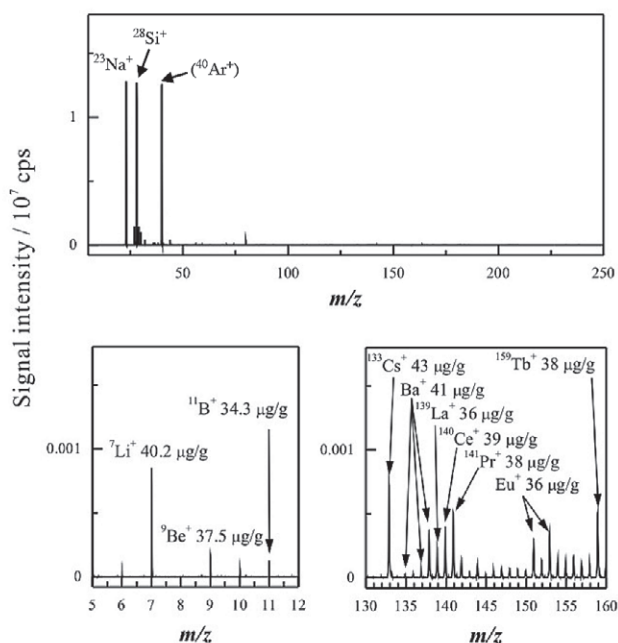


図4. 一点照射によって得られた質量スペクトル

また、試料に場所を変えながらレーザー光を照射し、信号の繰り返し再現性の評価を行った。その結果、主成分であるアルミニウム(含有量2%)については相対標準偏差1.0%と優れた信号再現性が得られた。

ガラスの固体標準物質(NIST SRM 93a, 610, 612, 614, 620, 621, 1412)を測定し、各元素の含有量と信号強度の関係をプロットした。その結果、いずれの元素についても、含有量と信号強度との間には直線関係が得られた。なお、カルシウムの測定において、NIST SRM 1412の結果のみ検量線から逸脱する結果が得られた。これは、SRM 1412に含まれる高濃度のストロンチウム(SrOとして4.55%)に由来する $^{88}\text{Sr}^{2+}$ イオンが $^{44}\text{Ca}^{+}$ イオンの分析に干渉する事が原因であった。シリコンウエハ(純度11N)をブランク試料として用い、各元素の検出限界を求めたところ、ホウ素については $0.1 \mu\text{g/g}$ 、鉛については $0.8 \mu\text{g/g}$ の値が得られた。

ガラス試料として、NIST SRM 1831(Soda Lime Sheet Glass)とNIST SRM 1411(Soft Borosilicate Glass)を選択し、本分析手法によって得られた分析値と認証値の比較を行った(表2及び表3)。なお、分析値はレーザー光を9か所に照射して得られた値の平均値と標準偏差を示しており、分析に要した試料面積は $500 \mu\text{m}$ 角であった。いずれの試料についても、分析値と認証値はよく一致した結果が得られており、本分析手法における微小ガラス試料分析の有用性を示す事ができた。

表2. NIST SRM 1831の分析結果

	濃度,%	
	分析値	認証値
SiO <sub>2</sub>	(71.7)	73.08 ± 0.08
Na <sub>2</sub> O	14.6 ± 1	13.32 ± 0.05
CaO	8.73 ± 0.2	8.20 ± 0.05
MgO	3.45 ± 0.01	3.51 ± 0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.11 ± 0.01	1.21 ± 0.04
K <sub>2</sub> O	0.34 ± 0.01	0.33 ± 0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09 ± 0.01	0.087 ± 0.003
TiO <sub>2</sub>	0.01 ± 0.01	0.019 ± 0.002

表3. NIST SRM 1411の分析結果

	濃度,%	
	分析値	認証値
SiO <sub>2</sub>	(57.8)	58.04 ± 0.16
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.1 ± 0.12	10.94 ± 0.23
Na <sub>2</sub> O	10.4 ± 0.10	10.14 ± 0.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.59 ± 0.05	5.68 ± 0.11
BaO	4.84 ± 0.16	5.00 ± 0.14
ZnO	3.87 ± 0.30	3.85 ± 0.19
K <sub>2</sub> O	2.99 ± 0.03	2.97 ± 0.10
CaO	2.08 ± 0.17	2.18 ± 0.05
MgO	0.20 ± 0.01	0.33 ± 0.04
SrO	0.09 ± 0.01	0.09 ± 0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05 ± 0.01	0.050 ± 0.008
TiO <sub>2</sub>	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01

3. 3 実試料分析への応用 ガラス破片の分析に本分析法を適用した。分析前のガラス破片のSEM像を図5に示す。また、ガラス破片にレーザー光を照射し、得られた質量スペクトルを図6に示す。質量スペクトルより、今回分析を行ったガラス破片は、ケイ素を主成分とし、ホウ素、ナトリウム及びアルミニウムを含むガラスである事がわかる。更に、ガラス標準試料を用いて作成した検量線から、ホウ素の含有率は13.2% ( $B_2O_3$ として)、ナトリウムの含有率は3.85% ( $Na_2O$ として)、アルミニウムの含有率は1.95% ( $Al_2O_3$ として)である事が判明した。

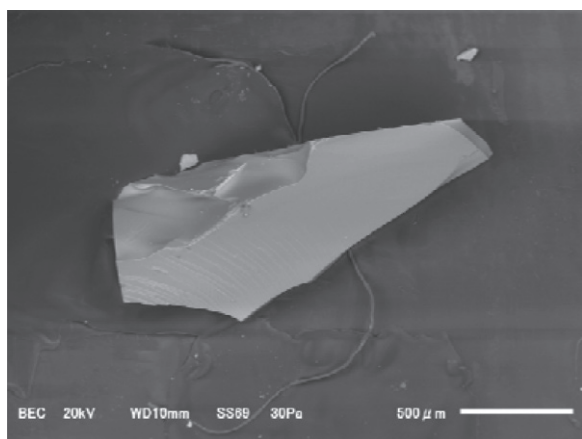


図5. 分析前のガラス破片(反射電子像)

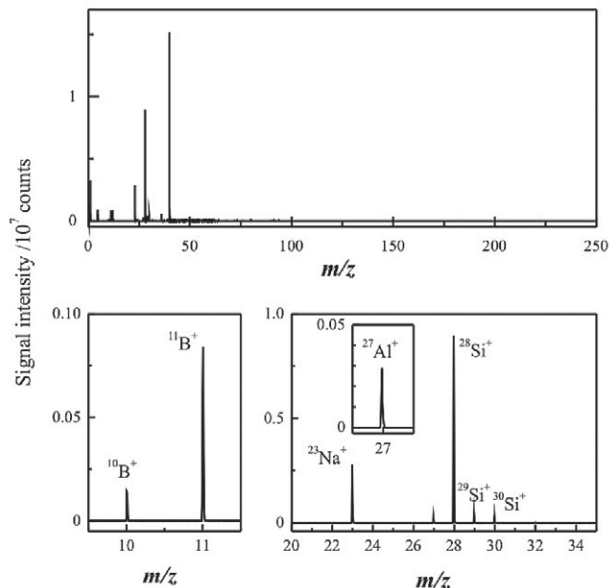


図6. ガラス破片の質量スペクトル

一方、従来の分析手法であるSEM-EDXを用いてガラス破片を分析したところ、ケイ素、ナトリウム、アルミニウムについては検出できた(図7)。しかしながら、SEM-EDXは軽元素の感度が低いため、 $B_2O_3$ として10%以上含まれているホウ素を検出できなかった。なお、SEM-EDXで検出された炭素は、試料表面に付着した有機物汚れに起因するものと考えられる。

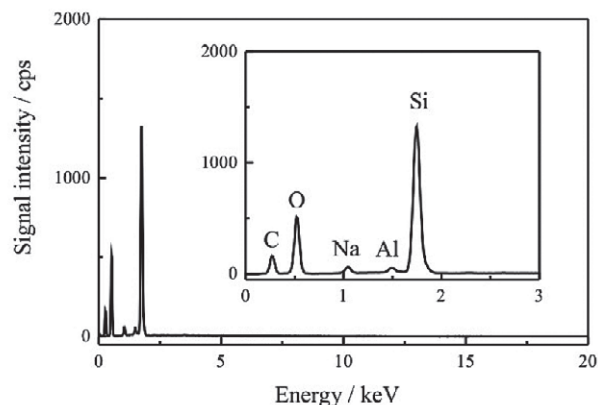


図7. SEM-EDXによる分析結果

#### 4. まとめ

フェムト秒LA-ICPTOFMSを用いれば、従来の分析法では見落としていた軽元素についても高感度に分析する事が可能であった。更に、固体標準試料を用いて検量線を作成すれば、定量分析も可能である。そのため本分析法は、従来の微小試料分析方法であるXRF-EDXやSEM-EDXに比べ、優れた微小試料の分析手法であると言える。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月15日再受付)

#### 文 献

- (1) A. L. Gray : "Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry", Analyst [London], Vol.110, pp.551-556 (1985)
- (2) S. Carter, A. S. Fisher, M. W. Hinds and S. Lancaster : "Atomic spectrometry update. Industrial analysis : metals, chemicals and advanced materials", J. Anal. At. Spectrom., Vol.27, pp.2003-2053 (2012)
- (3) O. T. Butler, W. R. L. Cairns, J. M. Cook and C. M. Davidson : "Atomic spectrometry update. Environmental analysis", J. Anal. At. Spectrom., Vol.28, pp.177-216 (2013)
- (4) M. Resano, M. Verstraete, F. Vanhaecke and L. Moens : "Evaluation of the multi-element capabilities of electrothermal vaporization quadrupole-based ICP mass spectrometry", J. Anal. At. Spectrom., Vol.16, pp.1018-1027 (2001)