

フェムト秒レーザーアブレーション（LA-） ICP-MS による純金属および合金中の 元素分析

100 % 規格化法がマトリックスマッチング標準なしでの高精度な
定量を実現



著者

Naoki Sugiyama
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

多くの ICP-MS アプリケーションは、液体サンプルの分析に関するものですが、適切なアクセサリを用いることによって ICP-MS で固体や気体も直接測定できます。ICP-MS が登場した当初から、固体サンプリングアクセサリとして、レーザーアブレーション（LA）が使用されてきました。LA-ICP-MS では、パルスレーザービームを使用して、密閉されたチャンバまたはセル内に配置されたサンプルの表面から粒子および蒸気をアブレーションします。レーザーパルス、いわゆる「ショット」の度に生成されるアブレーションされた物質が、キャリアガスによって ICP-MS のプラズマに導入されます。サンプル物質は、液体サンプルと同様にプラズマ内で分解され、原子化され、イオン化されます。その後、イオンは質量分析計で分析されます。

LA-ICP-MS は現在、広い分野において固体サンプルの元素含有量を直接分析するために確立した技法です (1 ~ 4)。LA-ICP-MS は、伝導性および非伝導性の物質の分析に使用でき、また、耐酸性のセラミックや合金などの溶解や分解が困難なサンプルに対しても実用的な選択肢です。サンプル分解ステップが不要となることで時間と試薬を節約でき、汚染による誤差の可能性が低減し、揮発性元素や化学的に不安定な元素の損失を回避できます。LA はサンプル上の小さい領域や特長をサンプリングして元素分布情報を得ることができ、マッピングおよびイメージングアプリケーションに応用できます。さらに、サンプルの広い範囲にアブレーションサイトを移動しながらデータ採取することで、バルクサンプルの分析にも利用できます。

ルーチン定量分析への LA-ICP-MS の普及を制限してきた主な要因の 1 つに、目的のサンプルに対して、信頼でき、トレーサブルな多元素が認証された固体キャリブレーション標準を製造することの困難さがあります。多くのアプリケーションでは、サンプルとほぼ合致するマトリックスで、すべてのターゲット元素を既知の濃度で含む、適切に特性解析された標準や認証物質は存在しません。そのため、LA-ICP-MS 分析は多くの場合、マトリックス不適合のキャリブレーション標準を使用する必要があり、標準とサンプルのアブレーション特性の大きな相違が原因となって誤差が生じる可能性があります。

レーザーサンプリング中にアブレーションされるサンプルの量、および粒子のサイズ分布や組成は、レーザービームとサンプル表面の相互作用によって制御されます。この相互作用は、サンプルの組成、表面の形態 (例えば反射性)、およびアブレーションチャンバ内に存在するガスの影響を強く受けます。レーザー波長、ビームプロファイル、およびパルス幅によってアブレーションプロセスが変わるため、サンプルの種類に合わせて特定の種類のレーザーを選択することがよくあります。例えば、歯、骨、貝殻、サンゴ、プラスチック、セラミックスなどの不透明な物質の分析には、266 または 213 nm のソリッドステート Nd:YAG レーザーがよく使用されます。一方、透明なガラスや石英などの鉱物は、193 nm エクシマーレーザーなどのより低い UV 波長のレーザーを使用することで、より適切に分析されます。

いくつかのアプリケーションでは、ナノ秒 (ns) パルス幅レーザーよりも短いフェムト秒 (fs) パルス幅のレーザーの方が、潜在的利点があることが示されています (5)。fs パルスではサンプルを加熱および融解せずにレーザーエネルギーを移送し、より長い (ns) パルスで生じる元素分別や同位体分別を防止できます。このため、フェムト秒アブレーションは特に金属や合金などの融点が低く、伝導性のある物質では、バルク物質の元素組成をより正しく反映した粒子を得ることができます。フェムト秒アブレーションは、異なる物質でも安定したアブレーション量が得られるため、マトリックスが一致しないキャリブレーション物質の使用が可能になります。

LA-ICP-MS の普及を促進するには、標準とサンプルとのアブレーション効率の違いを補正するシンプルな自動データ解析方法も有益です。Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェア (バージョン 5.2 以降) にはデータ補正機能が含まれており、LA-ICP-MS キャリブレーションの補正に対応しています。LA-ICP-MS を含む、直接固体サンプリングを使用するアプリケーションでは、多くの場合、マトリックス元素を含むサンプル中のすべての元素を測定します。全元素を測定しているため、全元素濃度の合計を 100 % に補正することができ、アブレーション量の変動を補正するサンプルで信頼できる方法を提供できます。ICP-MS MassHunter ソフトウェアの規格化機能では、測定したすべての濃度の合計値に対する相対値が自動的に補正されます。したがって、この新機能は、標準とサンプルとの間のアブレーション効率のあらゆる違いを自動的に補正し、組成が変化する物質のルーチン分析を簡素化します。

フェムト秒 LA システムを Agilent ICP-MS と組み合わせて使用し、さまざまな金属標準物質を分析することによって、ICP-MS MassHunter の 100 % 規格化法の分析性能を評価しました。ガラス標準物質 (SRM) NIST 612 (ガラス標準物質) (米国、ゲイザースバーグ、NIST) を検量線に使用して合金サンプルと純金属サンプルを測定しました。異なるサンプルマトリックス間、例えば、今回のケースではガラス標準と金属サンプルとの間のアブレーション量の違いを補正するために、100 % 規格化法を使用しました。100 % 規格化法により検量線法の柔軟性が高まり、主要元素を内部標準に使用してアブレーション量の補正を行っていた従来の手法と比べて、精度を大幅に向上させます。

実験方法

装置構成

分析には、Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS（ICP-QQQ）アドバンス仕様（#100）を、フェムト秒 LA システム（日本、神戸、西進商事株式会社が提供する雷神α）と組み合わせて使用しました。

LA-ICP-MS 用フェムト秒レーザーアブレーション

フェムト秒レーザーアブレーションには、ナノ秒パルス幅の従来の LA システムと比べると、複数の重要な利点があります。fs レーザーは 290 fs 未満の短いパルス幅を使用して動作するため、レーザービームからサンプルへの熱伝導の時間スケールより短くなります。アブレーション時の熱影響を除去することで、サンプルの加熱や溶解を防止し、元素分別および同位体分別を低減または除去することができます（6～8）。

また、fs パルスによるアブレーションでは、発生する粒子径がより小さく、均一になるため、効率的に ICP に運ばれます。より多くの粒子がプラズマに導入されるため、再付着率が低く、感度が高くなります。小さく、均一な粒子は、プラズマで完全に分解されやすくなるため、ICP での分別効果も低減し、信号の安定性が向上します。より安定したアブレーションと効率的な粒子の導入、分解により、今回の分析のようにマトリックスの異なるキャリブレーション標準を使用した場合の分析の精度が向上します。

フェムト秒レーザーは、サンプル表面で、安定したエネルギー密度つまりフルエンスを維持しながら、非常に高いパルス繰り返し周波数（kHz）で動作することも可能です。高いパルス繰り返し周波数は、信号の安定性が高く、アブレーションされる物質の量が増えるため非常に高い感度を得ることができます。

LA 分析メソッド

多くの LA-ICP-MS アプリケーションは、サンプル中の小さな領域または含有物の分析や、イメージングのようなサンプル全体にわたっての元素分布を調べるものです。これらの対象物およびイメージングアプリケーションは、ビームを直径数 μm ほどの小さなスポットに集束できるレーザー光学系によって実現できます。しかし、LA-ICP-MS は「バルク」分析にも使用でき、この場合は、レーザーはラインまたはラスターパターンで移動してより大きなサンプル領域をサンプリングします。小さなレーザースポットサイズでバルク分析を行う場合、サンプルの不均一性を原因とする誤差を防ぐために、通常、数 mm² の面積をサンプリングします。今回の分析では、fs LA システムを使用し、1.5 x 1.5 mm の面積を 8 μm の線間隔のラスターパターンでアブレーションしました。

ICP-MS のデータ採取の間、レーザーは連続して同じラスターパターンでアブレーションされます。3 回繰り返し測定のためにレーザーは約 10 往復アブレーションされました。すべての分析対象物で積分時間は 0.6 s（Be は 1 s）に設定しました。各サンプルについて、同じ場所で 4 回繰り返し分析しました。1 回目はプレアブレーションとし、データ解析には使用せず、その後の 3 回の測定(n=3)のデータを解析に使用しました。サンプル採取と同じメソッドで LA エネルギーを 0 % に設定してサンプルをアブレーションしない状態で「ガスブランク」も測定しました。

LA セルからアブレーションされた物質を運ぶキャリアガスは、Y 字コネクタを使用して 8900 ICP-QQQ のメークアップガスと混合された後、ICP のトーチに導入しました。熱影響を減らし、効率よく粒子を移送できるため、通常、LA キャリアガスとしてヘリウム（He）が使用されます。しかし、fs LA を使用する場合は He の使用はそれほど重要でないかもしれません。今回の分析では、LA の キャリアガスに使う He が入手できなかったため、キャリアガスとしてアルゴン（Ar）を使用しました。LA のキャリアガスに Ar を使うことでHe を使用した場合よりも感度が約半分に下がる可能性があります。

8900 ICP-QQQ は、すべての元素を He コリジョンモードで測定したため、この測定メソッドは Agilent シングル四重極 ICP-MS にも適用できます。He コリジョンモードでは、運動エネルギー弁別（KED）を使用して多原子イオンを選択的に除去することによって、干渉が低下します。表 1 および 2 にそれぞれ、LA と ICP-QQQ の条件を示します。

表 1. レーザーアブレーションのアブレーション条件

パラメータ	設定値
パルス幅（fs）	290
波長（nm）	257
スポットサイズ（μm）	10
繰り返し周波数（kHz）	20
スキャンスピード（mm/s）	30*
フルエンス（J/cm ² ）	5（金属）または 7（NIST ガラス）
スキャンパターン/線間隔（μm）	ラスター /8
レーザーキャリアガス流量（L/min）	1.0

* 高速スキャンは、西進商事製レーザーのガルバノ光学機構によって可能になりました。

表 2. Agilent 8900 ICP-QQQ の測定パラメータ

パラメータ	設定値
RF パワー (W)	1550
サンプリング位置 (mm)	8.0
メークアップガス (L/min)	0.25
引き出し電極 1 (V)	-10
引き出し電極 2 (V)	-180
オメガバイアス (V)	-80
オメガレンズ (V) *	8.0
ヘリウムセルガス流量 (mL/min)	3.0
エネルギーディスクリミネーション (V)	3.0

* EB385 の Cu は通常のチューニング条件下でオーバーレンジしました。このため、Cu の信号を 100 分の 1 になるようにオメガレンズを調整したチューニングのマルチチューンメソッドを使用しました。

標準およびサンプル

NIST 612 (ガラス標準物質) を標準として使用し、目的の元素の信号をキャリブレーションしました。NIST 612 ガラスには 40 ppm 前後の複数の微量元素の認証値があります。さらに NIST 600 シリーズのガラス標準物質は広く研究されているため、認証値のある元素以外に多くの微量元素について最新のコンセンサス値が発表されています。今回の分析では、NIST 612 の各元素の濃度として、Jochum et al (9) が発表した値を使用しました。

100 % 規格化法の精度を評価するために、マトリクスマッチング標準を使わずに 3 つの合金と純金属の認証標準物質 (CRM) を測定しました。NIST ガラスを標準として得られた検量線で、異なる金属マトリックスを未知サンプルとして測定しました。3 つの金属 CRM ; BAM 310 Al/Mg 合金 (ドイツ、ベルリン)、NIST 1249 ニッケル合金、ERM-EB385 純銅 (Sigma Aldrich, Merck) 必要に応じて、サンプルを LA セルに合わせてカットしました。サンプルは、1 % 硝酸を使用して事前洗浄し、表面の汚染を除去した後、fs LA-ICP-MS で分析しました。

3 種類の CRM それぞれの認証値と参考値(C を除く)を表 3 にまとめました。

表 3. 3 種類の金属 CRM のすべての元素の認証値と参考値 (括弧内) (NIST 1249 中の炭素は除く)。単位は mg/kg。空欄セルは、該当する CRM の参照値が提供されていないことを示しています。

元素	BAM 310 Al/Mg 合金	NIST 1249 ニッケル合金	ERM-EB385 純銅
Li	3.66		
Be	1.28		
B		23	
Na	3		
Mg	9940	12	29.1
Al	988,000	5,682	28.6
Si	797	1,200	(7.2)
P		134	12.9
S		6.4	31.3
Ca	7.3		
Ti	30.1	9,590	3.83
V	44.4	338	
Cr	9	184,720	9.81
Mn	30.7	1,080	10.1
Fe	705	176,930	45.4
Co		3,371	6.93
Ni	24.4	532,900	11.9
Cu	16.9	1,402	999,000
Zn	86		57.9
Ga	115.2	19	
As		13	11.4
Se			7.2
Zr	13.5	29	(<7)
Nb		51,960	
Mo		31,120	
Ag			28.6
Cd	23.7		5.8
Sn	23.8	24	18.0
Sb		3.0	19.1
Te			10.0
Ta		27	
W		846	
Pb	34.7		11.3
Bi			5.81

キャリブレーションとデータ解析

金属 CRM中の微量元素の定量分析にガラス標準の使用を可能にするため、100 % 規格化機能 (ICP-MS MassHunter バージョン 5.2 以降搭載) を使用しました。100 % 規格化機能はキャリブレーション標準とサンプルとの間のアブレーションされた物質の質量の違い、およびサンプル間のアブレーション量の変化を補正します。この規格化機能では、まず標準 (今回の場合は NIST 612 ガラス) のキャリブレーションで各サンプル中の測定された元素すべての生の濃度を算出します。その後、測定したすべての元素の合計が 100 % と等しくなるように測定した濃度が規格化され、サンプルとキャリブレーション標準のマトリックス間のアブレーション効率の違いが補正されます。より精度の高い定量値を得るためには、サンプル中の主要な元素がすべて分析対象成分リストに含まれていることが必要です。

多くのサンプルにおいて、元素は元素形態で存在するため、デフォルトでは各元素の規格化濃度の計算に生の測定濃度が使用されます。しかし、酸化物やフッ化物などの特別な化合物として元素が存在する場合は、化合物固有の補正係数を計算可能で、ICP-MS MassHunter で自動的に適用されます。例えば、Ca が CaO として存在することが分かっている場合、元素 Ca の測定濃度は存在する CaO の実際の濃度に変換できます。その後、この化合物の濃度が 100 % 規格化で使用され、分析されたすべての元素の合計量からより高い精度の計算を提供します。濃度が 100 % に規格化されると、補正された濃度が元素濃度に変換され、ICP-MSの結果のレポート作成に使用されます。化合物補正係数の設定は、ユーザーが ICP-MS MassHunter の 100 % 規格化キャリブレーション表に実際の化合物を入力するだけで、変換は規格化中に適用されます。

結果と考察

この分析では、NIST 612 ガラスを使用してキャリブレーションされた 3 種類の金属合金および純金属 CRM の分析に、LA-ICP-MS 用 100 % 規格化機能を使用しました。ガスブランク (バックグラウンド) 信号は、すべてのサンプルデータから減算しました。図 1 に、100 % 規格化後の各 CRM の測定濃度と認証値を比較した回収率を示します。それぞれの CRM で認証されている元素は異なります。

ほぼすべての元素の回収率が認証値の 80 ~ 120 % の範囲にあって、マトリックスマッチング標準を使用しない場合であっても、LA-ICP-MS と 100 % 規格化機能を使用して優れた精度を達成できることが示されています。各グラフのエラーバーは、各サンプルの 1 つのエリアで繰り返し測定された 3 箇所、各 3 回繰り返し分析の ± 標準偏差 (SD) です。繰り返し精度は良好で、BAM 310 Al/Mg 合金中のほとんどの分析対象物で SD は 2 % 未満、NIST 1249 ニッケル合金中のほとんどの分析対象物で SD は 1 % 未満でした。ERM-EB385 Cu CRM では、ppm オーダーの微量成分については 5 % 前後の他と比べて若干高い SD が見られました。

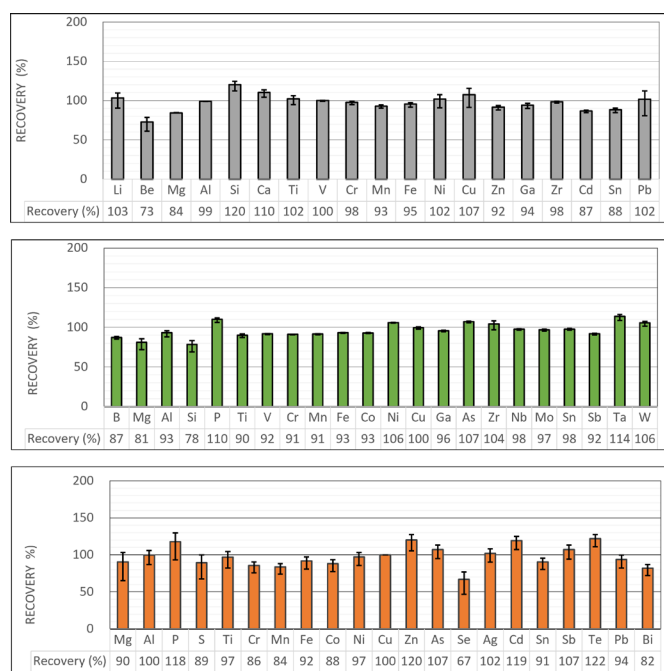


図 1. NIST612 を標準とした 100 % 規格化法による金属 CRM 中の認証元素の定量分析リカバリー。BAM 310 Al/Mg 合金 (上段)、NIST 1249 ニッケル合金 (中段)、ERM-EB385 純銅 (下段) S/N 比が低いために、NIST 1249 中の S および ERM-EB385 中の Si はデータが示されていません。

NIST 1249 Ni 合金 SRM には、Ti の濃度が 1 % 近く、Mg の濃度はわずか 12 ppm です。Ti は第二イオン化ポテンシャルが比較的低く、13.557 eVで、わずかに二価イオン (M^{++}) を生成します。四重極マスフィルタが質量電荷比 (m/z) に基づいてイオンを分離するため、二価イオンは実際の半分の質量で四重極質量分析に検出されます。つまり、主な Ti 同位体である $^{48}Ti^{++}$ の二価イオンが m/z 24 で現れ、マグネシウムの主な同位体の $^{24}Mg^+$ に干渉します。He KED モードでは M^{++} 干渉を効果的に解決できませんが、Agilent ICP-MS システムでは高性能な双曲型四重極を使用して、高分解能設定 (ピーク幅 <0.5 u) で高いイオン透過率を維持できます。この四重極性能では自動ナローピークモードの使用を可能にし、ハーフマス補正機能を ICP-MS MassHunter 内で適用して M^{++} 干渉を補正できます。 M^{++} 補正は、Zn、As、Se に対して、混合希土類元素およびバリウムの二価イオン干渉を補正するためによく使用されます (10)。しかし、この補正アルゴリズムは、式 1 に示される補正を用いて、他の M^{++} 干渉、例えば $^{48}Ti^{++}$ の $^{24}Mg^+$ への干渉にも適用できます。

$$Mc(24) = M(24) - M(24.5) \times 13.6 \quad \text{式 1}$$

ここで、Mc は補正された Mg 信号 (カウント数)、M は測定された信号、括弧内の数は質量数、13.6 は ^{49}Ti に対する ^{48}Ti の同位体存在比です。ハーフマス (m/z 24.5) で $^{49}Ti^{++}$ の信号を測定することによって、既知の同位体存在比から m/z 24 への $^{48}Ti^{++}$ からの干渉を計算できます。

$^{24}Mg^+$ への $^{48}Ti^{++}$ からの干渉を計算して差し引く干渉補正を適用することで、図 1 (中段のプロット) に示すように、NIST 1249 Ni 合金中の Mg で良好な回収率が得られました。

結論

LA-ICP-MS で固体サンプルを正確に定量分析するためには多元素の検量線を作成することが大きな課題の一つです。今回の分析では、100 % 規格化を使用する新しいキャリブレーション手法 (ICP-MS MassHunter バージョン 5.2 以降搭載) を、合金および純金属 CRM 中の認証元素の高精度な分析に使用しました。金属 CRM は、マトリックスマッチングされていないものの適切に認証されている標準、NIST 612 (ガラス標準物質) でキャリブレーションしました。すべての元素が Agilent 8900 ICP-QQQ のヘリウムコリジョンモードを使用して分析したため、このメソッドは Agilent シングル四重極 ICP-MS にも適用可能です。ICP-QQQ をフェムト秒レーザーアブレーションシステムと連携させて使用しました。fs アブレーションは、サンプル間のアブレーション効率の違いの軽減にも寄与しました。

LA-ICP-MS メソッドと 100 % 規格化を組み合わせ、3 種類の金属 CRM 中のすべての認証元素 (炭素を除く) を適切に定量できました。高い精度が達成され、微量 (一桁の ppm) レベルから % レベルの広い濃度範囲にわたって主な元素が回収率 80 ~ 120 % で得られました。新しい 100 % 規格化機能は、LA-ICP-MS アプリケーションのキャリブレーション作成を大幅に簡素化し、入手困難なマトリックスマッチング標準の問題にも対応しています。

今回の分析で概要を示したメソッドは、金属など固体サンプルの直接的な元素分析のための新しく、シンプルで、効果的な手法を示しています。規格化キャリブレーションメソッドは、LA-ICP-MS の標準手法となる可能性があります。

参考文献

1. Gonzalez, J. J., Laser Ablation-Based Chemical Analysis Techniques: A Short Review, *Spectroscopy*, **2017**, 32, 28–34
2. Liu, Y., Hu, Z., Li, M. et al., Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples, *Chin.Sci.Bull.*, **2013**, 58, 3863–3878
3. Pozebon, D. et al, Recent applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for biological sample analysis: a follow-up review, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2017**, 32, 890–919
4. Harte, P. et al, Adaptation and improvement of an elemental mapping method for lithium ion battery electrodes and separators by means of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem*, **2019**, 411, 581–589
5. Pisonero, J., Günther, D., *Mass Spectrometry Reviews*, **2008**, 27, 609–623
6. Koch, J. et al, Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2004**, 19, 267–272
7. Gonzalez, J. J. et al, Assessment of the precision and accuracy of thorium (^{232}Th) and uranium (^{238}U) measured by quadrupole based inductively coupled plasma-mass spectrometry using liquid nebulization, nanosecond and femtosecond laser ablation, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2008**, 23, 229–234
8. Možná, V. et al, Quantitative analysis of Fe-based samples using ultraviolet nanosecond and femtosecond laser ablation-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2006**, 21, 1194–1201

9. Jochum, K. P. et al, Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO Guidelines, Geostand Geoanal Res, **2011**, 35, 397–429
10. Kubota, T., Agilent ICP-MS MassHunter による二価イオン干渉補正の簡素化, Agilent publication [5994-1435JAJP](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE41847678

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, December 8, 2022

5994-5540JAJP

