

ICP-MS Application News No. 11

レーザーアブレーションICP-MSによるガラスの半定量分析

はじめに

HP 4500 ICP-MSにレーザーアブレーションシステムを組み合わせることで、固体の直接分析が可能となります。

このアプリケーションニュースでは、HP 4500にレーザーアブレーションシステムを接続し、固体試料としてガラスの標準試料の半定量分析を行った結果を報告します。

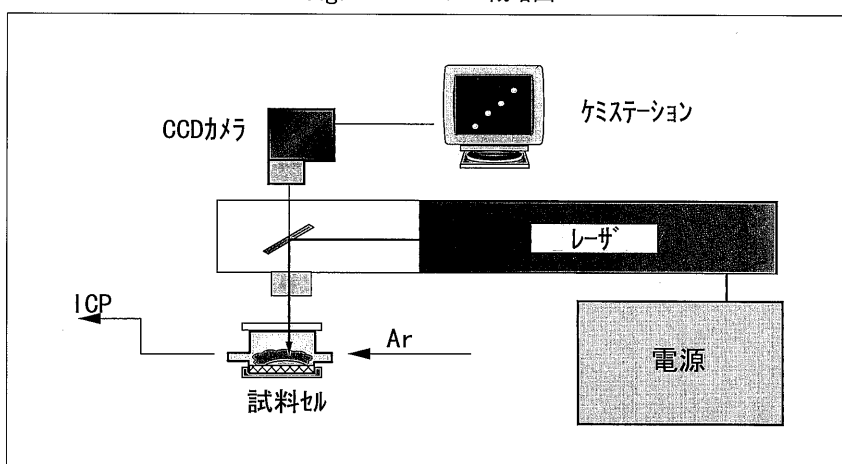
装置構成

CETAC製LSX100を用いました。LSX100はNd:YAGレーザーですが、従来よく使用されているIR波長(1064 nm)ではなく、UV波長(266 nm)が用いられています。また、QスイッチのTM₀₀モードを用いているため、平行度が非常に高く(0.8 mrad以下の発散)、レーザービームのエネルギーは理想的なガウス分布を示しています。その結果として、ルーチ的に10 μ m程度のクレータサイズを得ることができます。

レーザーアブレーションシステムの概略図をFig. 1に示します。

レーザーで試料を測定する場合、通常、試料の前処理は必要ありません。試料はアルゴンガスでパージすることのできる試料セルに置かれます。試料セルは高密度のポリマでできており、上部には取り外し可能な石英製の窓が付いています。試料観測にはレーザーをフォーカスするのと同じ対物レンズが用いられ、そのイメージはカラーのCCDカメラで捉えられてHP 4500のケミステーション上に

Fig. 1 システム概略図



表示されます。試料は、環状ライトで上から、あるいは偏光ライトで下から照らされます。偏光ライトを用いれば薄く切った鉱物の個々の粒子を簡単に識別することができます。試料セルの位置調整は、画面を見ながらケミステーションで行うことができます。ズームレンズの倍率は30~200倍まで変更可能なので、目的の部分を簡単に探し出すことができます。画面上にはスケールが表示されているので、鉱物中の含有物のサイズなど簡単に推測することができます。このスケールはズームレンズの倍率を変更すると自動的に変わります。また、画面上には照射位置を示すポインタが表示されるので、レーザー照射前に正確な位置設定を行うことができます。

レーザーの照射モードは1回、あるいは連続の選択ができます。また、1ポイントあるいはマッピング(面照射)など任意に選択することができます。レーザーシステムには、システムのドアが開いているときな

ど、装置がスタンバイ状態にないときは、レーザーは照射されないように安全装置がついています。

レーザーを照射された試料は微粒子を形成し、アルゴンガス気流によって直接プラズマへと導入されます。

試料の交換からレーザーの照射までは、試料セル内のパージなども含めて2分以内で行えます。

HPのLSX100用ソフトウェアは完全にHP 4500のケミステーション中に取り入れられています。レーザーの全ての条件設定、操作はケミステーション上から行えます。また、ICP-MS側のデータ採取とレーザー照射は同期して行えます。また、試料表面の状況もカラー・高解像度で同一画面に表示されるため、別のCRTは必要ありません。

UVレーザの特長

従来、ICP-MS用レーザとしてはIR波長(1064 nm)を用いるものが一般的でした。LSX100のようにUV波長を用いた場合、いくつかの利点があります。

UV波長の光はIR波長の光より固体に効率よく吸収されます。したがって、ガラスのような透明な試料なども効果的に照射できます。レーザ光が効率的に試料と結合するので、低パワーでも高感度を得ることができます。また、20~100 μm 程度と大変細かい粒子が生成されます。大きな粒子が含まれないので、プラズマへの導入ラインやバルブなどでの残留も最小限に抑えることができます。このため、システム内でのキャリーオーバーも低くなります。IR波長のレーザを用いた場合には大きな粒子が生成されるため、プラズマ中での分解効率も悪くなる傾向があります。その結果として、最悪の場合にはインタフェースのオリフィスを詰まらせてしまいます。この傾向は低圧でしか固められていない粉末状試料に多く見られます。HP 4500 + LSX 100では、低圧で固められた粉末状試料を2時間続けて導入しても、インタフェースのオリフィスには何も変化は起こりませんでした。

チューニング

HP 4500のチューニングは、ガラスの標準試料(NIST612)に連続してレーザを照射しながら、mg/kg(ppm)レベルの不純物をモニタして行いました。安定した連続信号が得られるので、チューニングは早く簡単にできます。得られる信号の例をFig.2に示します。チューニングパラメータは、レンズ電圧を若干変えるだけで、溶液導入と基本的には似ています。チューニングパラメータは測定日時などがわかるようにレーザ用チューニングファイルとして保存できます。ケミステーションに登録されている半定量の感度係数補正にも、NIST612を用いました。

HP 4500及びLSX100の測定条件を以下に示します。

<HP 4500>

RFパワー : 1.4 kW
 サンプル位置 : 6 mm
 プラズマガス : 16 L/min
 補助ガス : 1.0 L/min
 キャリアガス : 1.5 L/min

Fig. 2 連続照射での信号(NIST612)

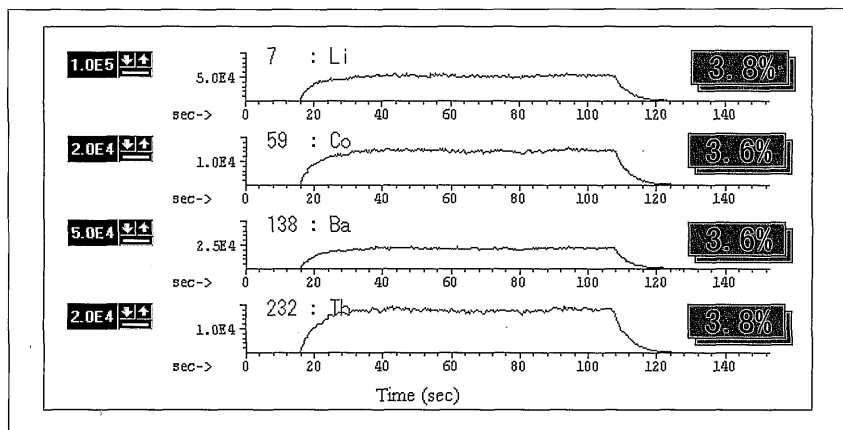


Fig. 3 NIST612を用いた検出限界

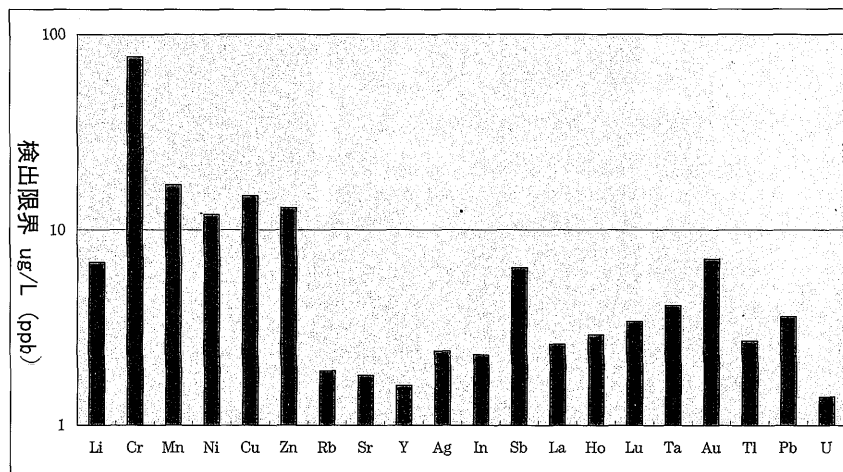
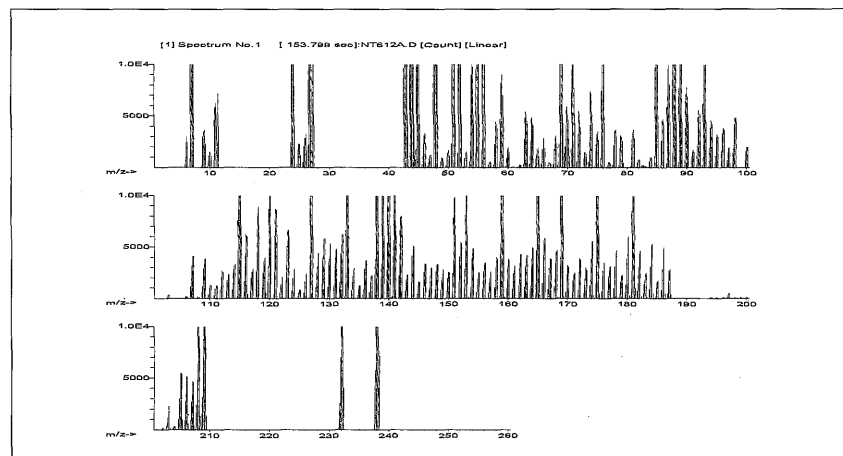


Fig. 4 NIST612スペクトル



積分時間 : 0.1秒/マス
 測定ポイント : 6ポイント/マス

<LSX100>

モード : Qスイッチ
 レーザ出力 : 1.2 mJ
 照射頻度 : 20 Hz
 デフォーカス : 0.1 mm

試料分析

NIST612を全質量範囲にわたって測定しました。高感度で安定した信号を得るため、レーザは焦点を0.1 mmずらしました。このガラス標準試料は比較的均一なので、広範囲にわたって連続的に表面を照射しました。クレータサイズはおよそ30 μm でした。

半定量だけでなく、定性的なスペクトル情報を得るために、測定ポイントは6ポイント/マスで測定しました。

HP 4500は優れたシグナル/ノイズ比を持っており、安定した信号が得られるため、検出限界は $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb)レベルの濃度になります。NIST612の信号を用いて計算した検出限界をFig.3に示します。

検出限界はバックグラウンドとしてガス(アルゴン)ブランクを測定して得られた変動(σ)の3倍の値が得られる濃度として計算しました。HP 4500は全質量範囲にわたってフラットな感度を持っているので、LiからUまでほぼ同レベルの検出限界が得られています。中心の1あるいは3ポイント/マスを用いれば、同様の測定時間でさらに検出限界はよくなると思われます。

NIST612の測定で得られたスペクトルをFig.4に示します。低質量数のLiから高質量数のUまで30元素以上が検出されています。測定の際の検出器は自動分析モードで行われているので、検出器を保護するために主成分のSiやNaは自動的に測定がスキップされています。保証値を持つ元素について半定量を行った結果をFig.5に示します。内標準としてはSrを用いました。本例では濃度がわかっているのでSrを用いましたが、未知試料の場合には、ポリマの分析での ^{13}C など、マトリックス成分のマイナーな同位体を用いることができます。

Fig. 5 NIST612の半定量結果

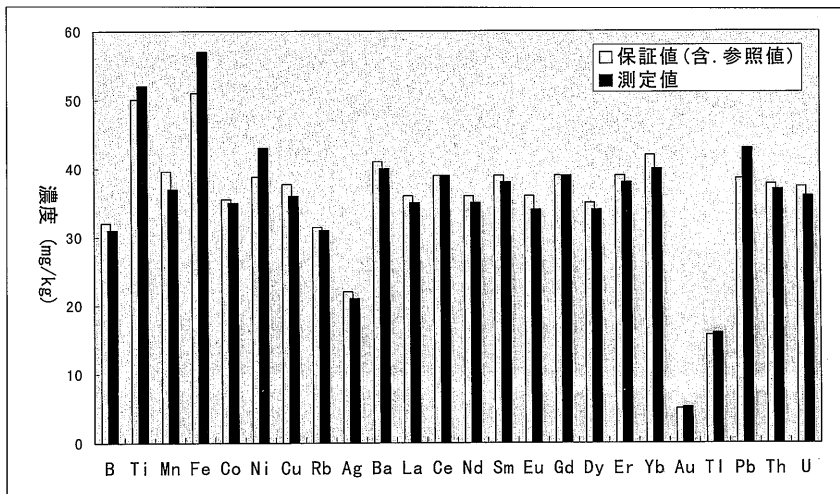


Fig. 6 NIST614のスペクトル

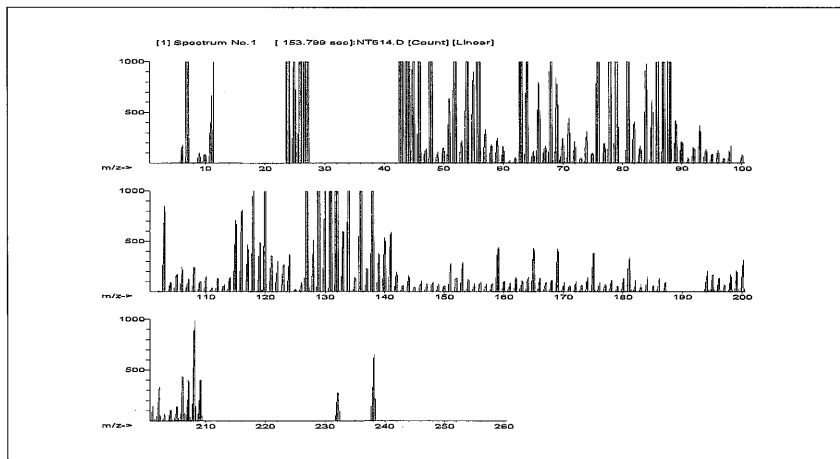
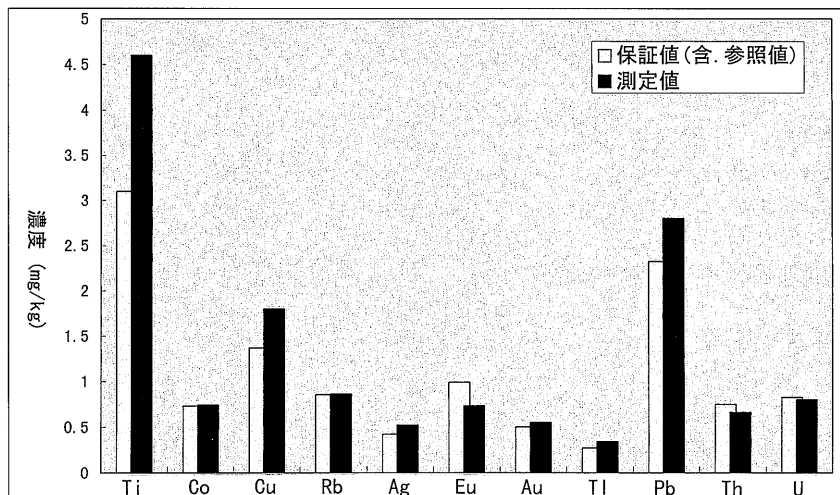


Fig. 7 NIST614の半定量結果



NIST612と同じシリーズのガラス標準試料 NIST614を測定して得られたスペクトルをFig. 6に示します。NIST 614はNIST612と比べて各元素濃度が1桁以上低く、質量数140～175付近に見える一連の希土類濃度はmg/kg (ppm) レベル以下の濃度と思われませんが、はっきり検出されています。Srを内標準として用いた半定量の結果をFig. 7に示します。濃度が低いため、濃度が保証されている元素数は少ないですが、あるものに関しては保証値と測定値がよく一致していることがわかります。

まとめ

HP 4500にLSX100を結合することにより、非導電性の試料や透明な試料なども含めた固体試料を、ほとんど前処理なしで測定することができます。LSX100はUV波長を用いているため、生成される試料粒子は非常に細かく、プラズマ中での分解が促進されます。その結果、高感度で安定した信号が得られます。また、HP 4500は全質量範囲にわたってフラットな感度係数を持っているので、全質量範囲にわたり、ほぼ同様に $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) レベルの検出限界が得られます。