プラズマと分光分析 Ⅵ. 分光分析用の新しいプラズマ源

宮原 秀一¹・沖野 晃俊²

¹東京工業大学原子炉工学研究所 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (〒152-8550)

²東京工業大学大学院総合理工学研究科創造エネルギー専攻
横浜市緑区長津田町4259-J2-32 (〒226-8502)

(2007年 8 月21日受付, 2007年 9 月25日受理)

Plasma and Spectroscopic Analysis VI. New Plasma Sources for Spectroscopic Analysis

Hidekazu MIYAHARA and Akitoshi OKINO

¹Research Laboratories for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology
2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550

²Department of Energy Sciences, Tokyo Institute of Technology
J2-32, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502

(Received August 21, 2007; Accepted September 25, 2007)

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and ICP atomic emission spectrometry (ICP-AES) using argon ICP as an ionization or an excitation source have been widely utilized for trace elemental analysis. To overcome some limitations of conventional argon ICP new plasma sources have been investigated. In order to utilize other gas plasma for spectroscopic analysis, multi-gas ICP source was developed. And to reduce consumption of the sample solutions, droplet direct injection nebulizer (D-DIN) and microplasma source was designed and tested. In this article, recent works of these inventions are described.

Keywords: inductively coupled plasma, multi gas plasma, droplet direct injection nebulizer, atomic emission spectrometry, mass spectrometry, microplasma

1. はじめに

誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) を用いた微量元素分析技術は、高感度かつ高精度であるため、幅広い分野で一般的に使用されている。特に ICP と質量分析装置と組み合わせた装置では、多くの元素について ppt ($10^{-12} = \text{pg/mL}$) オーダの極めて優れた検出限界が実現されている¹⁻³⁾。近年、環境、医療、半導体プロセスなどの分野では、ハロゲン元素の高感度分析や有機試料、生体試料の分析の要請が高まっている。市販されている ICP を用いた元素分析装置では、20年以上にわたってアルゴンプラズマのみが使用されてきた。これは、アルゴンが単原子分子の希ガスであり、比較的高い励起エネルギーを持つなどの長所を有するためである。しかし、アルゴンプラズマを使用しているため、アルゴンの準安定準位

(11.5, 11.7 eV) よりもイオン化エネルギーの高い非金属やハロゲン等の高感度分析は原理的に困難であった。また、アルゴン ICP-MS ではアルゴンガスに起因した $^{39}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}_2^+$ などの多数の妨害イオンが発生し、生体試料分析で重要な $^{39}\text{K}^+$, $^{40}\text{Ca}^+$, $^{52}\text{Cr}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$ や $^{80}\text{Se}^+$ などの金属イオンと質量スペクトル干渉を起こすため、これらの微量元素の直接高感度な検出を難しくしていた。

一方で、元素分析の対象は微量の試料へとシフトしてきている。例えば、平成16年に名古屋大学の原口紘名誉教授によって、生体中に存在する微量金属が生命活動の機能発現に関与していることを解明する生体金属総合科学としてメタロミクス (Metallomics) という学問領域が提唱され世界的に注目を集めているが、その重要な研究課題として「生物 (生体) 試料中の金属元素の濃度と分布の測定

～生物細胞一個の全元素分析」が示されている。しかし、従来の ICP 分析装置では、毎分 1 mL 程度の大量の試料が必要となるため、こういった微量試料分析への要求に応えるのは容易ではなかった。

本稿では、従来の ICP 分析法のこれらの限界もしくは問題点を克服するための、いくつかの新しい分光分析用のプラズマ源の開発現状を紹介する。

2. マルチガス誘導結合プラズマ源

アルゴン ICP の問題点であるイオン化能力の不足を改善するための研究は、長年にわたって行われてきた。例えば、全元素中で最も高いイオン化エネルギー (24.6 eV) を持つヘリウムを用いた分析用プラズマ源の開発がその一例である。ヘリウムプラズマでは、ヘリウムの準安定状態 (19.8, 21.0 eV) でも、フッ素 (イオン化エネルギー: 21.6 eV) を除く全ての元素をイオン化できるため、アルゴンに替わる理想的なプラズマ源として大きな期待を集め、これまでに執筆者や Akbar Montaser らによってヘリウム ICP^{2,4)} やヘリウム MIP (マイクロ波誘導プラズマ, Microwave Induced Plasma)^{5,6)} などが開発された。期待通り、ハロゲンや非金属元素では高感度分析を実現できたが、電子密度や温度が低い^{2,7)} ため、金属などの多くの元素ではアルゴン ICP を上回るような分析感度は得られなかった。ヘリウムプラズマの電子密度が低いのはイオン化エネルギーが高い事に起因する原理的な問題であるため、技術的に克服するのは容易ではない事が明らかになってきた。この他にも、ランニングコストの低い窒素を用いた MIP 質量分析装置が市販されたが、アルゴン ICP を上回るような分析感度を得るには至らなかった。このように、ヘリウムや窒素、またアルゴンに少量の他ガスを添加した混合ガスプラズマ^{2,8,9)} など、純粋なアルゴン以外のガスを用いた分析用プラズマ源の研究も行われてきたが、いずれのガスのプラズマにも一長一短があり、万能の分析用プラズマは存在しないようである。これは、プラズマのイオン化能力や解離能力、酸化・還元雰囲気などの要素が、プラズマを生成するガスの物性に大きく依存するためである。そこで筆者らの研究グループでは、一つの装置で様々なガスのプラズマを生成するため、マルチガス ICP の開発を行った。

2.1 プラズマトーチ

一般的なアルゴン ICP 用のトーチ (Fassel タイプトーチ) は Fig. 1 のような同軸の 3 重管構造となっており、外側から順にプラズマ (冷却) ガス、中間 (補助) ガス、キャリアガスとして、全てにアルゴンガスを流す。このうち、プラズマガスと中間ガスはトーチの接線方向から導入され、プラズマ生成部に旋回気流を発生させる。この旋回気流はドーナツ形状のプラズマを安定化し、かつプラズマによって加熱されるトーチを冷却する役割があると言われ

Fig. 1 一般的なアルゴン ICP トーチ

Fig. 2 各種ガスの (a) 動粘性係数と (b) 熱伝導度

ている。このトーチでは、もちろんアルゴンプラズマは安定に生成できるが、ヘリウムプラズマを生成するとプラズマはトーチの壁面に偏って発生し、安定なプラズマを得ることができなかった。火花追跡法を用いてプラズマ生成部における気流の旋回周波数を計測した結果、16 L/min のガスを流した場合、アルゴンでは 120 Hz でプラズマガスが旋回するが、ヘリウムでは 10 Hz にも満たないという結果が得られた^{4,10)}。これは、ヘリウムでは適切な旋回気流が生成できていない事を示唆している。Fig. 2(a) に示すように、ヘリウムの動粘性係数はアルゴンよりも約 9 倍大きいため、気流はトーチ壁面の影響を受けやすくなり、旋回気流が減衰されて軸方向の流れになったものである。

2.2 マルチガスプラズマトーチ

そこで、マルチガスプラズマトーチでは、同じガス流量でも速い旋回気流を生成できるよう、ガス導入口の径を小さくして初速度を大きくし、かつプラズマ生成部との距離を小さくして旋回流の減衰を低減する構造とした。この変更により、16 L/min のヘリウムガスを流した場合、約 90 Hz の旋回周波数が得られた。

安定な誘導結合プラズマを生成するための条件は、この旋回気流の他に、十分な高周波電力があげられる。

Fig. 2(a) の動粘性係数を見ると、窒素、酸素等の分子ガスのプラズマ生成には、アルゴンと同程度の設計で十分な旋回気流が得られる事がわかる。また、Fig. 2(b) より熱伝導度もそれほど高くないため、アルゴン ICP よりも低いパワーであればトーチ熔融の危険性も低いと推測できる。しかし、従来は分子ガスプラズマの生成は困難であった。この原因は分子ガスの解離にエネルギーが消費される事によるものであると考えられる。例えば、6000 K の窒素プラズマを生成するためには、アルゴンやヘリウムの 2 倍以上のエネルギーが必要である。さらに、3 原子分子の二酸化炭素プラズマの生成はさらに困難となる。このた

め、筆者の知る限り大気圧で二酸化炭素 ICP を安定に生成できた例はなかった。

そこで、ICP の高出力化を可能にするため、外部冷却が可能なプラズマトーチを製作した。このトーチは通常の ICP トーチの外側にもう一重のガラス管を持ち、その間に冷却ガスを流してトーチを冷却する。冷却ガスはプラズマと同方向に排出される。元素分析を考えた場合、冷却ガスがプラズマ中に混入する事が懸念されるが、適切な流量を選択すると冷却ガスがプラズマの周囲を鞘のように包囲する状態となり、冷却ガスの混入を防ぐだけでなく、大気の混入も低減できる事が確認できている⁷⁾。

その結果、従来のアルゴンのほか、ヘリウム、窒素、酸素、二酸化炭素、空気など、各種ガスプラズマの生成に成功した。マルチガスプラズマ源 (Multi-gas plasma source) の写真を Fig. 3 に示す。

2.3 マルチガスプラズマの諸特性

プラズマの巡回周波数はプラズマの発光のゆらぎを FFT (高速フーリエ変換) することで、リアルタイムに計測する事ができる¹²⁾。プラズマガスの発光スペクトルをプラズマトーチの側面から測定し、FFT 処理を行なうとノイズパワースペクトルが得られるが、このスペクトルのうち、基本波の周波数が高速度カメラで撮影したプラズマの巡回周波数と一致する。この方法を用いて、各種プラ

Fig. 3 マルチガス誘導結合プラズマ

ズマの巡回周波数を測定した。結果を Fig. 4 に示す。動粘性係数から推測される通り、ヘリウムプラズマ以外はプラズマガス流量に応じて、100~500 Hz の同程度の巡回周波数が得られた。ヘリウムについては、流量を他のガスの約 2 倍にする事で同程度の巡回周波数となった¹³⁾。

Table 1 に各種プラズマの特徴と、分光手法を用いて計測したプラズマ源の基本特性を示す。

マルチガス ICP では、プラズマガス種の変更のほか、使用するガス流量や印加する RF パワーによって導入口を選択する事も可能である。内径の小さいガス導入口を使用する事で、少ないガス流量でも適切な巡回気流を生成できるため、低流量トーチとしての可能性も有する。例えば、アルゴンガスでは約 3 L/min までの低流量化が可能となっている。

今後は、検出限界やスペクトル干渉への有効性を調査するほか、強い酸化雰囲気を生成できる酸素プラズマを用いた有機試料の直接酸化分解分析、あるいは、従来のクールアルゴンプラズマによるソフトイオン化よりもさらにソフ

Fig. 4 マルチガスプラズマの巡回周波数

Table 1 各種プラズマの特徴と基本特性

プラズマガス	イオン化エネルギー (eV)	特 徴	電子密度 (cm ⁻³)	ガス温度 (K)
Ar	Ar ⁺ 15.75	多くの金属元素の高感度分析が可能 熟成した市販装置と膨大な分析実績	2.6 × 10 ¹⁵	4000
He	He ⁺ 24.58 (全元素中最高)	イオン化エネルギーの高い元素の高感度分析が可能	8.3 × 10 ¹³	2100
N ₂	N ⁺ 14.53 N ₂ ⁺ 15.58	低ランニングコスト	1.4 × 10 ¹⁴	2800
O ₂	O ⁺ 13.62 O ₂ ⁺ 12.06	強力な酸化雰囲気 有機試料の直接分析に有利?	1.2 × 10 ¹⁴	3300
CO ₂	CO ⁺ 19.6 CO ₂ ⁺ 14.4	大気圧 ICP の安定生成に初めて成功	2.6 × 10 ¹⁴	3200
air	N.A.	無料	N.A.	3300

トなイオン化・オリゴマーイオンの生成が可能と考えられる、二酸化炭素 ICP による生体物質への分析応用適用性などの検証を行う予定である。

一方、このマルチガス誘導結合プラズマ源は、電極を用いないため高純度の大气圧プラズマを生成できる。このため、大气圧半導体プロセスをはじめとした、分析用途以外への応用が期待できる。

3. 液体試料直接導入誘導結合プラズマ

プラズマを分析用の励起・イオン源として用いる場合、一般に液体の形態で供給される分析試料を効率よくプラズマ中に導入する必要がある。アルゴン ICP 用の試料導入法には、ニューマティックネブライザとスプレーチャンバを組み合わせた試料導入系が広く用いられている。Fig. 5 にニューマティックネブライザとスプレーチャンバを組み合わせた試料導入系の一例を示す²⁾。

ネブライザで噴霧されたエアロゾルには比較的大きな液滴も含まれるが、このような液滴がプラズマに導入されると、プラズマの温度が下がったり放電が不安定になったりするため、大きな液滴はスプレーチャンバでドレインとして排除している。このため、ネブライザで噴霧された試料溶液のうち、ICP へと導入される割合、すなわち試料導入効率は数%程度であり、ICP を用いた微量元素分析には比較的多量の試料が必要であった。また、チャンバの容積が大きくエアロゾルの軌道も複雑で、試料滞留時間や洗浄時間が長いため、試料の供給を停止した後もしばらく信号が低下しない、メモリ効果も存在した。

溶液試料を直接噴霧導入するネブライザとしては、Akbar Montaser らが Direct Injection High Efficiency Nebulizer, DIHEN を開発し、すぐれた性能が報告されているが、3000ドル程度と大変高価であると同時に取り扱いには熟練を要するため、普及するには至っていない。そこで、筆者らは市販のニューマティックネブライザを用いて溶液試料をプラズマ中に直接噴霧導入するため、Fig. 6 に示すプラズマトーチを試作した。

プラズマトーチの全長を短くし、また、キャリアガスの内径を広げて市販のネブライザを直接挿入する形状としている。

ヘリウムを除くプラズマでは、試料の導入に伴ってプラズマが不安定となり、プラズマからの発光が激しく明滅し、あるいはプラズマが消滅した。これは、噴霧された溶液がプラズマ中に拡散している事が原因と考え、プラズマの中心軸上に試料が導入される設計を検討した。ネブライザ外周部に比較的速度い、新たなサポートガスの流れを設けることにより、噴霧試料の拡散を低減した。また、試料通路出口付近の口径を絞ることで、プラズマの中心軸上のみ試料が導入されるようにした。この効果を確認するため、エアロゾルに横から青色の光を当てて散乱光を観察す

Fig. 5 一般的な溶液試料導入系

Fig. 6 溶液試料直接導入型トーチ試作品

Fig. 8 溶液試料直接導入型マルチガス ICP トーチ

る事で可視化測定を行った。

Fig. 7 は(A)がネブライザのみ、すなわち、改良前の試料直接導入機構でプラズマに導入されるエアロゾルの様子を、(B)が今回開発した試料導入系、(C)がネブライザとスプレーチャンバを組み合わせた、一般的な ICP で用いられる試料導入系でプラズマに導入されるエアロゾルの様子を示している。

エアロゾルの拡がり角は(A)が25度、(B)が18度、(C)が12度であった。開発した溶液試料直接導入型マルチガス ICP トーチを Fig. 8 に示す。

このトーチでは、溶液試料を安定にプラズマ中に直接噴霧導入する事ができた。また、Fig. 9 に示すように、溶液試料導入時にも、分析用プラズマ源として有利と言われているドーナツ状のヘリウムおよびアルゴンプラズマを生成する事ができた。さらに、DIHEN では困難であった、水晶振動式他励発振器でも溶液の直接噴霧導入が可能となった。

これにより、溶液試料の導入効率は100%となり、また、メモリ効果も低減する事が可能となった。

Fig. 7 噴霧試料の可視化写真

Fig. 9 軸上正面から撮影したアルゴン ICP とヘリウム ICP

4. ドロプレットネブライザ

前述した溶液試料直接導入法は、直接導入ネブライザの外周部にサポートガス気流を設けたことで、効率のよい試料輸送とドーナツ状プラズマの生成が可能となった。しかし、この試料導入法においても、噴霧された試料は円錐状に広がった。ICP を用いた発光分析や質量分析では、プラズマの中心軸上の光を計測、またはイオンをサンプリングする。このため、導入された試料の多くの部分は分析感度に寄与しないことになる。また、霧吹き原理を使用した従来のネブライザでは、噴霧される液滴の粒径や飛翔速度は溶液試料の導入量や噴霧ガス流速に依存して、統計的に分布する。このため、これらの値を一意に決定することはできない。

そこで筆者らは、溶液試料を噴霧ではなく、一粒ずつ噴出する方式のドロプレットネブライザ (Droplet nebulizer) を考案した。Fig. 10 に従来の溶液試料導入法とドロプレット直接導入ネブライザ (Droplet Direct Injection Nebulizer, D-DIN) 法の概略を示す。

Fig. 10 従来の液体導入法とドロプレット直接導入ネブライザ法の比較

Fig. 11 ドロプレットネブライザの構成

一般的な溶液試料導入法ではキャリアガスを用いるため、試料エアゾルはプラズマ中に円錐状に拡散するドロプレットネブライザでは直径数 $10\mu\text{m}$ の溶液粒子を任意のタイミングで一粒ずつ噴出する。これをプラズマトーチの中心軸上に配置してプラズマ中に噴出させると、プラズマの中心軸上のみに溶液試料を導入することができる。もちろん試料の導入効率率は100%となり、さらにプラズマの中心軸上のみに試料を導入するため、試料の大部分を分析感度に寄与させられ、また周囲のプラズマ温度を低下させない。このため、使用試料量当たりの分析感度の大幅な向上が期待できる。

Fig. 11 にドロプレットネブライザの構成を示す。ドロプレットネブライザは、溶液試料の入ったシリンジ、試料の噴出を制御する電磁バルブ、噴出口となるネブライザノズルチップ、ネブライザノズルチップを固定するネブライザヘッドで構成される。シリンジ中の溶液試料はコンプレッサーからの圧縮空気によって押し出され、テフロンチューブを介して電磁バルブまで到達する。電磁バルブが閉じているとき溶液試料は噴出しないが、電磁バルブが開いている間だけネブライザノズルチップより噴出する。電磁バルブを開ける時間を短時間にすることで溶液試料をドロ

Fig. 12 飛翔するドロプレットの写真

Fig. 13 ドロプレットの体積と飛翔速度

プレット状に噴出することができる。

Fig. 12に、シャッタースピードを変えて撮影したドロプレットの飛翔の様子を示す。シャッタースピード1/640 sの写真では、1粒のドロプレットが飛翔している事が確認できる。また、シャッタースピード3 sの写真からは、噴出された試料が直線的に飛翔していることが確認できる。

噴出する液滴の体積、および飛翔速度の測定結果をFig. 13に示す。液滴の体積はノズルの内径と電磁パルプの開放時間により精度よく制御できる。また、液滴の飛翔速度は背圧で制御可能である。

背圧には最小となるしきい値が存在し、それ以下ではドロプレットは飛翔せず、ノズル先端部に滞留した。現状では、最小で700 pLのドロプレットを安定にプラズマ中に噴出する事に成功している。また、ドロプレットネブライザでは噴出圧力、噴出時間およびノズルの口径によってドロプレット体積を精度よく決定する事ができる。さらに、溶液試料の時間あたりの総導入量は噴出の繰り返し周波数で精密に制御可能である。

Fig. 14にアルゴン ICP に水ドロプレットを導入したときの H_{β} 線の発光強度の変化を示す。ドロプレットの噴出周期にあわせて H_{β} 線発光強度が増加した。

次に、試料溶液を用いて、ドロプレットネブライザの試料導入による試料の検出を行った。試料の検出測定条件をTable 2に、マグネシウムの発光スペクトルをFig. 15に示す。

図のように、ドロプレットの導入周期にあわせてマグネ

Fig. 14 H_{β} 線の発光強度変化

Table 2 ドロプレットネブライザの実験条件

Condition of plasma generation		Condition of droplet injection	
Plasma gas	Ar	Sample	Mg 10 ppm
RF power	100 W	Nozzle tip diameter	100 μm
Plasma gas flow rate	14 L/min	Back pressure	0.05 MPa
		Valve open time	1.5 ms
		Injection frequency	10 Hz

Fig. 15 マグネシウムの発光強度変化

シウムの発光強度が増加した。そこで、このドロプレット1粒子の発光による、マグネシウムの検出限界を求めた。検出限界を m_{DL} 、信号強度を x_L 、バックグラウンド信号強度を x_b 、バックグラウンド信号強度の平均値を $\bar{x}_b$ 、バックグラウンドの標準偏差を σ 、試料の導入量を m とすると、

$$m_{DL} = \frac{3\sigma \times m}{x_L - \bar{x}_b}$$

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{j=1}^n (x_j - x_b)^2}{n-1} \right]^{1/2}$$

となる。導入量にはドロプレット1粒あたりに含まれるマグネシウムの質量を用い、信号強度にはマグネシウムの発光強度の増加分を積算した値を用いて検出限界の絶対値を求めたところ、0.069 fg となった。比較のため、同じプラズマ源を用いて、スプレーチャンバーによる検出限界の絶対値を求めた。試料の噴霧量を1 mL/min、噴霧時間を1秒間とした場合、検出限界は3.3 pg となった。この値と比較すると、ドロプレットネブライザでは、従来の導入法と比較して1/10000以下の検出限界を実現できている。

5. パルス同期プラズマ分析システム

プラズマを元素分析用の励起源やイオン源として用いる場合、一般的にはプラズマの温度や密度が高いほど優れた励起・イオン源であるといえる。励起温度が約7000℃、電子密度が約 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と高温かつ高密度なプラズマを生成できるアルゴン ICP^{15,16)}が微量元素分析に広く用いられているのは、プラズマ中に分析対象を導入してもなお、励起・イオン化に十分な高温高密度を維持できるためである。すでに述べたとおり、筆者らはこれまでにマルチガス ICP の開発によって、さまざまなガスの ICP を生成することに成功している。しかし、Table 1 に示すように、アルゴン以外のガスでは高温かつ高密度なプラズマが得られていない。

5.1 パルス動作マルチガス ICP

高温・高密度化のためにはプラズマへの投入電力を増加させればよいが、電力を増加するとプラズマトーチへの熱負荷が大きくなり、トーチの溶融が生じる。そこで、プラズマを低い電力で維持し、AM 変調した高入力電力パルス、すなわちバースト波をプラズマに印加する、パルス動作マルチガス ICP を開発した。パルス状に ICP への投入電力を増大させることで、平均電力を大幅に増加させることなく最大電力を増加できるため、プラズマトーチへの熱負荷を抑えながら、高温高密度プラズマの生成が可能となる。

Fig. 16 にヘリウム ICP のパルス動作における発光強度の時間変化を示す。パルス変調の開始時刻を 0 ms とし、パルス幅を 1 ms として測定を行った。RF 高周波電力の増加に対応してヘリウムの発光強度も増加した。

5.2 ドロプレット導入とパルス動作の同期

Fig. 17 にパルス同期システムの構成を示す。まず、微量の溶液試料をドロプレットネブライザで一粒噴出させる。このドロプレットの飛来タイミングに同期させてプラズマを高出力パルス動作させる。さらに、信号検出のタイミングも同期させる事で S/N も改善する。これにより、

Fig. 16 ヘリウム ICP の発光強度の時間変化

Fig. 17 パルス同期プラズマ分析システム

微量の試料の高感度分析を実現するシステムとなっている。

ドロプレットネブライザの試料導入タイミングとパルス動作 ICP のパルスの印加タイミングが同期した場合には、同期しない場合に比べて約4.5倍の発光強度が得られた。非同期時と同期時の検出限界を求めると、それぞれ 0.076 fg と 0.030 fg となり、感度は約2.5倍上昇した。

6. 微量元素分析用マイクロプラズマ源

最初にも述べたが、近年、元素分析の要求は微小な細胞や粒子など、より微細な試料へと移行しつつある。しかし、ICP は低濃度の試料の分析には有効であるものの、プラズマの体積が数 mL と大型であるため、それに応じて毎分 1 mL 前後の大量の分析試料が必要となり、絶対量の限られた微量の試料の高感度分析という面では有利ではなかった。そこで、筆者らは微小体積のプラズマを大気圧中で安定に生成できる微量元素分析用のマイクロプラズマの開発を行なっている。

6.1 マイクロプラズマ源

開発した微量元素分析用マイクロプラズマ源の概略を Fig. 15 に示す。マイクロホローカソード方式の放電部は厚さ 300 μm の 2 枚の電極用モリブデンと厚さ 900 μm の絶縁用軟質ガラスにより構成され、中心部に直径 300 μm の小孔を持つ Mo-Glass-Mo の構造となっている。放電部の体積は約 $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ となるが、これは 1 kW 以上でプ

Fig. 18 微量元素分析用マイクロプラズマ源

ラズマを生成する約 3 cm^3 の ICP の約 $1/40000$ であるため、数 W で放電を生成しても電力密度は ICP の 100 倍以上の値となる。

スパッタリングや熱溶融による電極および軟質ガラスの損傷を低減するため、開発した装置では電極を両側から冷却する水冷機構を有している。これにより、電極等の寿命が延長するとともに高出力での連続運転が可能となり、それに伴って発光、質量スペクトルの干渉も低減される。また、プラズマに大気が入混入すると発光スペクトルや生成されるイオンが変化して分析に影響を与えるため、プラズマの排出側にも別系統のガスを流すことによって大気の入混入を防ぐ構造としている。このガスは分析試料の電極やガラスへの堆積を低減するガスカーテンの役割も有している。

プラズマの正面から 20 mm の位置に光ファイバーを配置し、厚さ $150 \mu\text{m}$ のガラス板を介してプラズマからの発光を測定した。分析試料としては、従来の ICP で分析が困難なハロゲン元素の分析を行うため、ハロン 1211 (CF_2BrCl) [ハロン 99%, 窒素 1%] を用いた。試料はシリンジに封入し、マイクロシリンジポンプを用いて毎分 $100 \mu\text{L}$ の流量でプラズマガス中に混合したのち、マイクロプラズマ中に導入した。

6.2 マイクロプラズマ源の基本特性

プラズマガスにアルゴンおよびヘリウムを用い、放電の生成条件を調べた。プラズマガス流量を $10 \sim 60 \text{ mL/min}$ としたときの電流電圧特性を Fig. 19 に示す。プラズマに流れる電流が安定した放電、電流が振動する不安定な放電、パルス状の放電の 3 つの放電形態が観測された。安定な放電はほぼ一定の電圧で生成され、電流を増加させることによって電圧の降下が観測された。これは、電子が増加することによりイオン化率の上昇が起きたためと考えられる。安定放電の電圧よりも高い電圧を印加した場合には、不安定な放電に移行した。また、電源の供給する電流が少ない場合には、パルス状の放電となった。製作したマイクロプラズマ源における最小安定放電電力はアルゴンでは 1.4 W 、ヘリウムでは 3.4 W であった。アルゴンとヘリウムともに 40 mA 以上の電流では熱によって電極が溶融し、安定した放電が得られなかった。

Fig. 19 マイクロプラズマの安定放電条件

Fig. 20 マイクロプラズマの励起温度

次に、分光測定により、プラズマの励起温度と電子密度を測定した。励起温度は He I 492.193 nm , 501.568 nm , 587.562 nm もしくは Ar I 641.63 nm , 667.73 nm , 675.28 nm , 687.13 nm のスペクトルからボルツマンプロット法を用いて測定した^{17,18)}。電子密度は水素の β 線 (486.1 nm) のシュタルク広がりを用いて測定した¹⁹⁾。結果をそれぞれ Fig. 20 および Fig. 21 に示す。

励起温度は入力電力やプラズマガス流量を変化させてもほとんど変化せず、アルゴンでは約 3200 K 、ヘリウムでは約 2800 K であった。これは 1100 W で生成されたアルゴン ICP の 7000 K ⁶⁾、およびヘリウム ICP の 3600 K ⁴⁾ と比較すると、アルゴンでは半分以下、ヘリウムでも約 800 K 低い値であった。電子密度は入力電力の増加に伴ってアルゴン、ヘリウムともに上昇した。アルゴンでは ICP²⁰⁾ の $0.5 \sim 3.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の半分以下であったが、ヘリウムでは ICP⁴⁾ の $4.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-3}$ の 4 倍以上の値であった。この電子密度より局所熱平衡状態 (Local Thermo-

Fig. 21 マイクロプラズマの電子密度

Fig. 23 ハロゲンの発光スペクトル

Fig. 22 マイクロプラズマの発光強度

dynamic Equilibrium, LTE) を仮定してイオン化温度を計算すると、アルゴンでは7300 K、ヘリウムでは10600 Kとなる。 $2.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のアルゴン ICP および $4.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ のヘリウム ICP のイオン化温度はそれぞれ8400 Kと9500 Kになるので、ICPと比較した場合、マイクロプラズマの方がアルゴンではLTEに近く、ヘリウムではLTEから外れる傾向にある。

励起温度、電子密度ともに入力電力に対する大きな変化は観測されなかったが、Fig. 22に示すように発光強度は入力電力の増加とともに上昇したため、増加した入力電力はプラズマ体積の増加に消費されたと考えられる。

6.3 ハロゲン元素の発光分光分析

試料にハロン1211 (CF_2BrCl) を用いて発光分光分析を行った。プラズマガスにはアルゴンもしくはヘリウムを用いた。まず、アルゴンプラズマでは従来のICPと同様にハロゲンのスペクトルは観測できなかった。これに対し、ヘリウムプラズマではFig. 23に示すようにフッ素、塩

素、臭素の強い発光が観測された。

ヘリウムガス流量30 mL/min、入力電力10 Wの実験条件でフッ素、塩素、臭素（第一イオン化エネルギー：17.4 eV, 13.0 eV, 11.8 eV）の発光分析による10秒積算の 3σ 検出下限値を求めたところ、それぞれ、8.9 pg, 15 pg, 9.1 pg という値を得た。ICP発光分析ではこれらのハロゲンを検出することは困難とされている。また、発光分析よりも3桁程度高感度な分析が可能なICP質量分析の検出限界²¹⁾は、フッ素：検出困難、塩素：1000 pg、臭素：0.8 pgと報告されているため、ヘリウムマイクロプラズマを用いた発光分光分析では、フッ素と塩素ではこれを遙かに上回る検出感度を実現できている。

6.4 マイクロプラズマ質量分析装置

ICPを光源ではなくイオン源として用いたものがICP質量分析装置(ICP Mass Spectrometer; ICP-MS)である。この微量元素分析装置は発光分光分析装置と比較して3桁以上の分析感度を持ち、また同位体の分析も可能であるため多くの装置が市販され、広い分野で使用されている。

ICP質量分析装置では大気圧下の高温・高密度プラズマ中でイオン化された分析試料を差動排気によって高真空中に導入し、質量分析器で特定質量のイオンをフィルタリングし、透過したイオン数がカウントされる。

分析試料をイオン化するプラズマ源をICPからマイクロプラズマに変更した場合、装置に変更が必要になるのは主に、インターフェイスと呼ばれる初段の差動排気部である。インターフェイスは1 mm程度の径を持つサンプラーとスキマーから構成される。大気圧プラズマ中でイオン化された試料はサンプラーを通して数 Torrの低気圧下に導入され、超音速流を形成する。この超音速流が音速以下に減速される、マッハディスクの直前にスキマー口を配置す

Fig. 24 マイクロプラズマ質量分析装置のインターフェイス部概略

Fig. 25 マイクロプラズマ質量分析装置

ることでイオン流は高真空の第2段以降へ導入される。ICP質量分析装置ではプラズマガスの流量が20 L/min程度と多いため、プラズマの中心軸付近の1~2 L/min程度をサンプラーを通して質量分析装置に導入しているが、マイクロプラズマではプラズマガス流量が小さいため、同様の構成ではプラズマガスの他、大気も導入されてしまい、質量干渉や分析感度低下の原因となる。そこで、筆者らの

Fig. 26 マイクロプラズマ質量分析装置のスペクトル

開発したマイクロプラズマ質量分析装置では、マイクロプラズマをサンプラーの位置に直接設置する構成としている。インターフェイス部の概略を Fig. 24に示す。

このマイクロプラズマ源を市販のICP質量分析装置 (Agilent HP 4500) のイオン源として使用する装置を試作した。プラズマ源およびインターフェイス周辺の写真を図. 25に示す。

分析試料にはハロン1211 (CF_2BrCl) を用い、プラズマガスは100 sccm のヘリウム、放電電力は9 W、インターフェイス内気圧は80 Pa で実験を行った。得られた質量スペクトルの一例を図. 26に示す。

塩素と臭素の強いスペクトルが観測された。しかし、フッ素のスペクトルの観測される質量数19は酸素等の干渉のために観測できなかったため、フッ素の分析には質量数20の $^{19}\text{F}^+\text{H}^+$ のスペクトルを用いた。その結果、フッ素、塩素、臭素の検出限界は4.1 ng, 0.4 ng, 1.2 ng という値を得た。この結果は発光分析よりも大きい値となっている。これは、マイクロプラズマ放電部の気圧が大気圧より下ってしまい、試料のイオン化率が低下している事が原因と考えられるため、現在装置を改良中である。

7. まとめと今後の展望

本稿では、プラズマを用いた新しい分光分析装置について紹介した。長年にわたって装置が改良されてきた結果、プラズマを用いた市販の分析装置の性能は大きく向上して

いる。例えば、ICP 質量分析装置ではハロゲンなどのごく一部の元素を除いて0.1 ppt 前後の分析下限が実現されている。その結果、市販装置は各種の研究所や工場などに広く普及し、使用されている。そして、例えばこれまでには計測できなかった極微量の元素が、環境や人体に与える影響などの研究が行えるようになっていく。しかし、逆に考えると、0.1 ppt とは1 cc の溶液中では 10^9 個以上の原子に相当する。つまり、それ以下の濃度の元素は検出が困難という意味である。そう考えると未知の領域はあまりにも広く、高感度化の要求は今後もまだまだ続くものと予想できる。

さらに、現在普及している装置の多くは希薄な試料の分析は得意であるが、微量の試料の分析には不向きである。今後は特定の細胞一個や大気粉塵一個といった個別分析への要求も高まると想像できるため、今回紹介したドロブレットネプライザやマイクロプラズマの他、集光したレーザーを用いた微小領域の元素分析法などへの期待が高まると予想できる。さらには、生体試料等の二次元（できれば三次元）マッピングの高速計測や実時間計測などへの要求も高まると考えられる。

本研究の一部は NEDO 平成17年度産業技術研究助成事業の補助を得て行われたものです。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) A. Montaser (ed.): "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Wiley-VCH, New York (1998).
- 2) A. Montaser 編: 誘導結合プラズマ質量分析法, 化学工業日報社 (2000).
- 3) C. Vandecasteele and C. B. Block: 微量元素分析の実際, 丸善 (1995).
- 4) 沖野晃俊, 石塚博明, 平山一成, 野村雄二, 嶋田隆一: 分析化学 **43**, 685 (1994). など
- 5) Y. Okamoto: Appl. Spectrosc. **52**, 114 (2001). など
- 6) 中原武利: プラズマ分光分析研究会第58講演会要旨集 **13** (2003). など
- 7) L. A. Iacone, A. Okino, A. Montaser et al.: J. Anal. At. Spectrometry **15**, 491 (2000).
- 8) M. Ohata, H. Ota, M. Fushimi, and N. Furuta: Spectrochim. Acta **55B**, 1551 (2000).
- 9) 宮原秀一, 藪田泰伸, 林 靖, 堀田栄喜, 沖野晃俊: 分析化学 **51**, 937 (2002).
- 10) 浅沼 強 編: "流れの可視化ハンドブック", 朝倉書店, 255 (1982).
- 11) 宮原秀一, 土肥隆行, 水澤陽一, 堀田栄喜, 沖野晃俊: 分析化学 **53**, 817 (2004).
- 12) H. Yabuta, H. Miyahara, A. Okino et al.: J. Anal. At. Spectrometry **17**, 1090 (2002).
- 13) Y. Mizusawa, T. Doi, H. Miyahara, E. Hotta, and A. Okino: PITTCO 2005, 490-16P (2005).
- 14) J. A. McLean, H. Zhang, and A. Montaser: Anal. Chem. **70**, 1012 (1998).
- 15) N. Furuta, Y. Nojiri, and K. Fuwa: Spectrochim. Acta **40B**, 423 (1985).
- 16) N. Furuta: Spectrochim. Acta **40B**, 1013 (1985).
- 17) Robert C. Weast: CRC Press, Inc., Florida (1989-1990).
- 18) W. L. Wiese, M. W. Smith, and B. M. Glannon: Atomic Transition Probabilities. Vol. 1 NSRDS-NBS, 4 (1966).
- 19) C. R. Vidal, J. Cooper, and E. W. Smith: Astrophys. J., Suppl. **214** **25**, 37 (1973).
- 20) N. Furuta, Y. Nojiri, and K. Fuwa: Spectrochim. Acta **40B**, 423 (1985).
- 21) エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 ICP 質量分析装置 SPQ9400 で得られる水質分析における検出限界の一例

PROFILE

宮原秀一 東京工業大学原子炉工学研究所・日本学術振興会特別研究員 博士 (工学)
[略歴] 2000年中央大学理工学部応用化学科卒業, 2005年東京工業大学大学院総合理工学研究科創造エネルギー専攻博士後期課程修了, 同年より現職。[専門] プラズマの生成と元素分析/材料合成への応用, 教育科学。

沖野晃俊 東京工業大学大学院総合理工学研究科創造エネルギー専攻 准教授 博士 (工学)
[略歴] 1989年大阪大学工学部応用物理学科卒業, 1994年東京工業大学大学院理工学研究科原子核工学専攻博士後期課程修了, 東京工業大学工学部電気電子工学科助手を経て2001年より現職。1998年～1999年ジョージワシントン大学客員研究員, 2006年～2007年 UCLA 客員教授。[専門] 大気圧プラズマの生成と産業応用, 分光分析用プラズマ源の開発, プラズマ分光計測。