

ICP発光分析装置(ICP-OES) ULTIMA2

大道寺英弘

要旨

高周波誘導結合プラズマを励起源とした発光分析装置(ICP-OES)は無機物 ,有機物中の75元素を同時に測定できる超高感度元素分析装置である。ジョバンイボン社(JY)は ,1977年世界で初めてシ - ケンシャルICP発光分析装置を販売して以来 ,世界で3600台以上の販売台数を有している。本稿ではICP-OESの測定原理 特にICP光源 試料導入システム ,分光器などについて解説する。またJYとHORIBAが総力を結集して開発した ,シ - ケンシャルICP発光分析装置ULTIMA2を紹介する。

1 はじめに

高周波誘導結合プラズマを光源とした発光分析装置は ,Arプラズマ中に試料を導入することで分析対象の原子やイオンの発光スペクトルを測定し ,それにより元素の同定 ,定量を行う。プラズマ温度は8000 ~ 10000 Kと非常に高温のため原子吸光分析法(AAS)で使われるような低温炎(2400 ~ 3000 K)に比べ原子化効率が高く ,解離エネルギーの高いZr ,Ta , Uなどの酸化物でさえも化学干渉影響がなく高感度で測定できる。また ,ICP発光分析法は発光強度と原子密度に比例関係が成り立つ上 ,自己吸収がほとんどないのでダイナミックレンジが 10^6 と広く ,試料中の主成分から微量 ,極微量まで分析することができる。使用する試料量も少なく ,1分間あたり1 mlの使用量にて2分程度でどのような元素がどの程度含まれているかがわかる。また ,他の測定法に比べ干渉影響が少なく ,測定精度が高い。ICP発光分析法は溶液化すればどのような試料にも対応できるので化学 ,生物 ,食品 ,薬学 ,農林業 ,地質 ,鉱業 ,環境 ,金属 ,セラミックス ,硝子 ,機械 ,電気 ,材料 ,石油化学 ,原子力など広く使われている。

2 ICP光源

プラズマとは 狭い空間にイオンと電子が同じ密度で存在している状態(全体として電氣的に中性)と定義している。ICP発光分析装置は ,石英製ト - チの周囲に巻いてあるコイル(銅製)によって誘導される高周波 RF 電磁場によって ,プラズマを発生させる。

図1に 試料導入システムの概要を示す。溶液化した試料をネブライザを通してチャンバに吹き込む。この時 ,溶液はネブライザで霧化されその一部がプラズマに送られる。

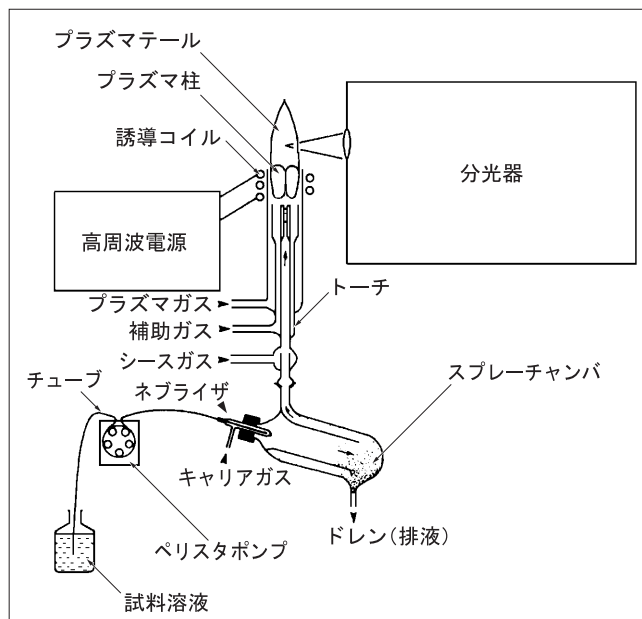


図1 ICP-OESの試料導入システム

その霧(試料ミスト)はプラズマ中で急速に脱溶媒し、生成した塩は気化して分子レベルになる。その分子は更に解離して原子状態からその一部が更にイオン状態になる。これらの原子とイオンは励起され、ある短い時間で基底状態に戻る。この時励起エネルギーに相当する光を放出する。ICP発光分析法は、プラズマから得られたこの光を分光器に通すことでそれぞれのスペクトル線に分け、そのスペクトル線の波長から元素を同定し、その強度から定量を行っている。

2.1 ト - チ

ICP発光装置で使われるト - チは石英で作られた同心円状の内管と外管、及びアルミナ製のインジェクタチューブで構成されている。インジェクタチューブは内径3 mmと大きいため、試料ミストが付着しにくいので塩の析出がなくコンタミやメモリがほとんど見られない。また試料ミストの移動速度が内径の小さな物に比べ遅くなるので、プラズマ中の原子の滞留時間を増加させることになる。これにより、測定部分の原子密度(イオン密度)が高まり結果的に感度が高くなる。

2.2 プラズマ形成

ト - チに巻いてあるコイル(水冷)には40.68 MHzのRF電源が接続され、これによってト - チに流れるArに高周波電磁場が形成される。この状態で外部から電子を与えるとArはイオン化すると共に電子を放出することで渦電流が流れ、プラズマが発生する。

この中に試料ミストを入れると、プラズマのインピ - ダンスが変化する。この状態ではいろいろな種類の試料に対してプラズマの安定度が保てないので、インピ - ダンスの微小な変化は自動的に補償するようになっている。

プラズマの電子温度と励起温度は周波数が高くなるほど低下する。Arバックグラウンドは周波数の2乗に比例して減少するので、その結果27 MHzよりも40 MHzを使った方が測定の信号対バックグラウンド比(Signal/Background ratio : S/B)が向上し検出下限が良くなる。各元素の検出下限(3 μg/L)の例を挙げるとAs: 1.5, Ca: 0.03, Cd: 0.1, Cr: 0.2, Cu: 0.18, Fe: 0.2, Hg: 0.4, K: 1.5, Na: 0.6, P: 1.5, Pb: 1.5, Sb: 1.5, Se: 1.5, Sn: 1.3, Tl: 1.0となる。

これらの検出下限は多くのICP発光分析装置の中で最も高感度だと言える。また、40 MHzと27 MHzを比べてのもう一つの特徴は、Arガスに対する誘導結

合効率の高さであり、Ar流量を低く抑えることができる。流量が少ないと維持費が安くなるだけでなく、プラズマを形成するArの流れに乱流がでにくいのでバックグラウンド信号にノイズ成分が少なく、測定成分も安定状態で測定できるので精度の高い分析結果を得ることができる。プラズマ点灯、RF出力、ガス流量、プラズマ停止などはコンピュータで制御されており、あらかじめプログラムすることも可能である。また、装置内には冷却水、Arガス圧、排気、ドアロックなどの安全機構が装備されているので安心して使用できる。

2.3 プラズマガス

Arがプラズマガスとして使われる理由は、次の通りである。

- (1)不活性ガスのため、試料と化学反応しない。
- (2)イオン化エネルギーが15.75 eVと高く、ほとんどの元素をイオン化すると共にほとんどの原子、あるいはイオンを励起する。
- (3)透明である。
- (4)熱伝導が適度に低いため熱がプラズマ柱内に保持され、そのため少ないパワーで安定なプラズマが維持できる。
- (5)大気中に比較的多く存在するので、液体空気の副産物として安い価格で使うことができる。

試料はプラズマ中心の比較的温度の低い部分に導入されるが、周りは6000 ~ 10000 Kの超高温のため、高温の筒の中を通ることになる。この間に試料は熱伝導、対流、熱輻射により急速に加熱され、脱溶媒から原子化、イオン化、励起、スペクトルの放出と瞬間的に連続して起こる。高温のプラズマにより化合物は解離し、再結合も起こらないため化学干渉は見られない*1。

*1 近年、ICP発光法の測光方式は2通り見られる。一つは図1のような横からの測光(ラジアル測光)で、この方式だと高温部分を測るため、先に挙げたように化学干渉は見られない。また、自己吸収による検量線の曲がりも見られない。更にプラズマの高温部分の縦方向の6 mm幅を測定することで観測する原子密度を増加させ高感度化を図っている。もう一つは、プラズマを上部から観測する方式でアクシャルプラズマと言う。この方式は厚い層を観測できるので、観測位置から見て原子密度が増えることになり感度が増す。しかしながら、観測方向から見て奥(ト - チに近い方)が高温であり、手前(観測位置に近い方)が低温(1000 K程度)であるから、ここでは自己吸収現象が起きるので検量線が曲がる可能性がある。また、マトリックス成分がある時には低温部で原子の再結

合により分子発光が起こると共に、マトリックスによりバックグラウンドが増加する。そのためマトリックス成分によっては目的元素の感度が更に悪くなる。

2.4 シ - スガス

シースガスは、ジヨバンイボン社 (JY) だけのシステム (特許) である。

スプレーチャンバとインジェクタチューブの間に設けられたシ - スガスシステムは、ネブライザで発生させた試料ミストを包むように渦巻き状に Ar ガスを流し、試料ミストをインジェクタチューブに付着させないことで長時間安定な測定を保っている。例えば NaCl が 30 % と塩濃度の高い試料をプラズマに導入すれば、通常短時間で NaCl がインジェクタチューブ上部に付着し、結晶化し試料ミストがプラズマに入らなくなる。シ - スガスを使うことでインジェクタチューブの壁付近は Ar ガスの壁で覆われるため、NaCl は結晶化しない。

もう一つのシースガスの効用は、アルカリ金属の高感度化にある。通常 0.2 L/min のシ - スガスを流しているが、アルカリ金属の測定時には自動的に 0.8 L/min のシ - スガスが流れる。これによりプラズマ中心付近の温度が低下しアルカリ金属のイオン化が抑えられ、中性原子密度が増加するためアルカリ金属の感度が 5 ~ 10 倍増加する*2。

*2 アルカリ金属は、測定波長領域に中性原子線しか存在せず、中性原子を測定する。アルカリ金属はイオン化しやすくほとんどがイオン化しているため、温度を下げプラズマ中の中性原子密度を増やすと感度が上がることになる。

3 試料導入

試料導入システムの基本的な構成要素はネブライザ、チャンバ、トーチ、シースガスシステムで、いずれも測定の質を決定する上で重要な役割をになっている。ICP 発光分光法は、試料を霧状にしてプラズマに導入する。試料溶液はネブライザで自然吸引し、あるいはポンプでネブライザに圧入することで霧を発生させる。この霧をチャンバに吹き付けることで 10 μm 以下の細かい粒子のみをプラズマに送り、それよりも大きな霧の粒子はドレンを使って排出する。プラズマに送られる霧は少なく、ネブライザに送った試料量の 5 % 程度である。

通常の標準システムは同軸ネブライザとサイクロンチャンバの組み合わせであるが、試料によっては、あるいは用途によってはそれに対応したシステムに交換して使うことになる。JY の試料導入装置はワンタッチ方式で、いずれも 1 ~ 2 分以内に交換が可能であり、次のような用途に対応できる。

- (1) 同軸ネブライザとサイクロンチャンバ (標準)
- (2) 高塩濃度、固体粒子が交じった懸濁液用
- (3) HF を含んだ溶液
- (4) 超音波ネブライザ (5 ~ 10 倍感度アップ)
- (5) 水素化物発生装置 (As, Se, Sb, Bi, Sn, Te, Hg などの感度アップ)
- (6) スパークアブレーション (固体分析用)

4 分光器

試料をプラズマに導入した時、試料に含まれるすべての元素が原子化し、あるいはイオンの状態で励起されるので、すべての元素の非常に多くのスペクトルがプラズマから光として放射される。Fe 元素を取っても 160 ~ 800 nm の範囲で 7000 本もの原子線やイオン線が観察される。このことから見ても試料中に 20 ~ 30 元素含まれているとすると、強度の弱いものもあるがプラズマから 10 万本以上のスペクトルが出ていることになる。

これらの光の束を分光し特定のスペクトル線を選別するのが分光器であり、これらのスペクトル線を分離する能力が発光分析では最も重要となる。分光干渉は、この近接スペクトルのみではなく、Ar プラズマから放出される Ar 多価イオンに起因すると考えられる連続スペクトル、分光器の迷光、再結合による分子の発光スペクトルも原因となる。発光分析で良い結果を出せるかどうかはこのような分光干渉が除けるかどうかにかかっているとんでも過言ではない。

分光器の種類はいくつかあるが、平面グレーティングを使ったツェルニターナ型の分光器は迷光が少なく、明るくかつ高分解能が得られやすい。

ツェルニターナ分光器を 図2に示す。スリットを通して入ってきたプラズマからの光束を、背面の凹面鏡で平行光線にしグレーティングに投射する。ここで光はそれぞれの波長の光に分かれ、面のミラーにより出射スリットに集光する。ここで選ばれた光が 検出器に入って電流に変換され増幅されてデータ処理される。検出器は感度の高い光電子増倍管を、波長範囲を変えて2本使用する。この方式は波長を変えるのにグレーティングを回転させるのでシーケンシャル型と言う。

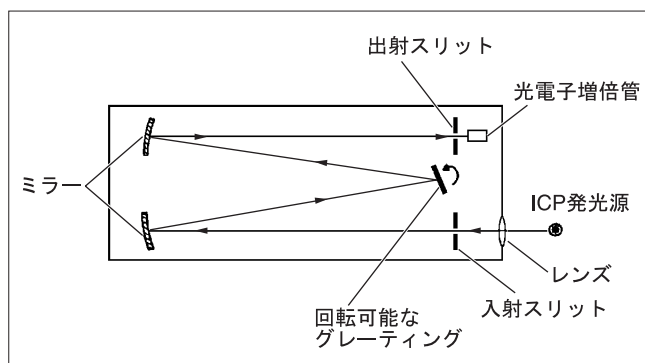


図2 ツェルニターナ分光器

2400本/mmのグレーティングが、1次光、2次光(4800本/mm相当の分解能)の分光に使用され、更に平面グレーティングは加工しやすいため、4320本/mmと溝数の大きなものを使用することもできる。このことにより1mの分光器では分解能がそれぞれ0.005nm、0.006nmと高く、先に述べた分光干渉の多くを除くことができる。また、面積の大きなグレーティング(110×110mm²)は分光器を明るくするので微小な光も捉えることができ、S/Bも上がるので検出下限を良くする。

この分光器は短波長域でも明るいいためレンズなどの光学系をMgF₂にすることで、120nmからの遠紫外線域も測定できるので、従来できなかった134nmでのCl分析、154nmでのBr分析も可能である。

5 ULTIMA2

ULTIMA χ (図3)の最大の特徴は、分解能が0.005nmと高く近接スペクトルの多くが分離できることである。これにより、発光分析で最も重要な因子である分光干渉による分析誤差から逃れることができる。また、高い分解能はS/Bを向上させ感度増加にもつながっている。この装置の感度はラジアル測光によるものであるが、世の中にある多くのアクシャルプラズマによる感度をしのいでいる。ラジアル測光であるからマトリックスの種類が何であろうと干渉されにくく、普通の試料はもとより高塩濃度試料に対し

ても正確な測定が可能である。



図3 ICP発光分析装置 ULTIMA 2

ULTIMA2の特徴をまとめると、以下の通りである。

- (1)実質分解能0.005 nm
- (2)測定波長範囲 160~800nm(オプションで120nm~)
- (3)Cl, Brの分析も可能
- (4)ラジアル測光でアクシャル測光でも得られない最高の検出下限
- (5)シーガスシステムによる高塩濃度試料の安定分析, アルカリ金属の高感度分析
- (6)HDD検出システムによる広いダイナミックレンジ^{*3}
- (7)Windows[®]で動作する豊富なソフトウェア

*3 通常の演算回路では、ある一定強度になるとそれ以上の信号が入ってもその値で一定になるが、このシステムではそれぞれのデジタル信号を検量線の直線範囲で計算するので、10¹⁰のダイナミックレンジが得られ、特に主成分も測定する定性半定量分析に有効である。

6 おわりに

現在、世の中では更なる高感度と測定の迅速性が要望されている。JYとHORIBAは更に開発を進め、今後も使って良かったといわれる最高のICP発光分析装置を提供していきたいと考えている。



大道寺英弘

Hidehiro Daidoji

JY・オプティカルインスツルメンツ営業部