

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 16 日現在

機関番号：33401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620118

研究課題名(和文) ICP発光分光分析法のための環境にやさしい高感度化技術の開発と応用

研究課題名(英文) Development and application of environmental-friendly technique for increasing the sensitivity of ICP atomic emission spectrometry

研究代表者

田中 智一 (TANAKA, Tomokazu)

福井工業大学・工学部・教授

研究者番号：40236609

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：ICP発光分光分析法の高感度化を目的として、静電シールド法を適用した。シールドの接地とプラズマ操作条件の最適化によって、いくつかの元素のバックグラウンド等価濃度(BEC)を約4～10倍向上させることができた。発光スペクトルやプラズマの半径方向における発光強度分布を精査し、BECの向上がバックグラウンドの著しい低下によるものであることを突き止めた。異なる素材のシールドをICP質量分析法に適用し、シールド素材の影響を系統的に調べた。その結果、SUS304が感度、耐久性、コストの点で優れていることを見出した。

研究成果の概要(英文)：In order to increase the sensitivity of ICP atomic emission spectrometry, an electrostatic shield was applied. By grounding the shield and optimizing plasma operating parameters, background equivalent concentration (BEC) of several elements was improved approximately 4 to 10 times compared to that obtained with a conventional method. The close examinations of intensity distribution along a plasma radius and emission spectra showed that the improvement of BEC was found to be brought by remarkable decrease of background intensities. Electrostatic shields made of different materials were applied to ICP mass spectrometry and the effects of the materials were systematically investigated. As a result, SUS304 was found to be superior in sensitivity, durability and cost.

研究分野：材料分析化学 環境分析化学

キーワード：誘導結合プラズマ ICP ICP発光分光分析法 ICP質量分析法 静電シールド 高感度化 材料分析 環境分析

### 1. 研究開始当初の背景

誘導結合プラズマ (ICP) は、石英ガラス製放電管 (以下、トーチ) を用いて発生させた 10,000 K に達する高温のアルゴンプラズマであり、ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) や ICP 質量分析法 (ICP-MS) の光源・イオン源として利用されている<sup>1)</sup>。ICP-AES は、ICP 内に試料溶液を導入し、元素を励起・発光させて定性・定量分析を行う方法であり、高感度な多元素同時定量や 6 桁に及ぶダイナミックレンジ (検量線の直線範囲) などを大きな特長としている。ICP-AES は、無機分析や環境分析をはじめとする様々な分野において日常的に活用されているが、材料の高純度化や高機能化、環境汚染の深刻化に伴ってより低レベルの不純物や汚染物質が問題視されるようになってきており、ICP-AES にも高感度化などさらなる特性向上が求められている。しかしながら、ICP-AES は開発から既に半世紀が経過しており、感度向上に関しては低迷状態にある。このため、ICP-AES の感度を向上させることができれば、材料分析や環境分析など様々な微量成分分析の分野に大きく貢献できることになる。

### 2. 研究の目的

ICP-AES と ICP-MS は、同じ ICP を用いているものの、測定対象が ICP-AES は発光、ICP-MS はイオンであるため、両者の装置構成は大きく異なっている。その相違点の一つは、耐熱性金属で作られた円筒状の静電シールド (以下、シールド) の有無である。プラズマは本来電氣的に中性であるが、ICP は誘導コイルとプラズマとが容量的に結合し、電位をもつことが知られている<sup>2)</sup>。ICP-MS では、このプラズマの電位によって、ICP と ICP から質量分析計にイオンを取り込むための金属製のサンプリングコーンとの間で 2 次放電が生じ、種々の特性を劣化させるため、この放電を抑制する目的でシールドが挿入される。一方、ICP-AES では装置の構造上 2 次放電が発生しないため、元々シールドは不要であり、ICP-AES においてシールドを装着した例はこれまで報告されていない。本研究代表者は、ICP-MS においてシールドを装着した際に、2 次放電抑制効果だけでなく、信号強度がわずかに増大することを見出したことから、本研究では ICP-AES においてもシールドの装着を試み、ICP-AES の感度向上を図った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 接地型シールドの適用

申請前に実施した研究において、ICP-AES にスリットの入ったシールドを適用することにより、従来に比べて約 3 倍優れた検出下限 (DL) を得ることができた。通常、ICP-MS のシールドは接地して使用されていることから、ICP-AES においてもシールドを接地できるように改良を加え、シールドの接地によ

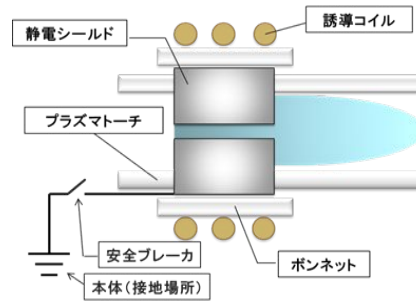


図 1-1 接地型シールド

る感度等への影響を検討した。シールドの素材として、厚さ 0.1 mm のステンレス鋼板 (SUS304) を用いた。この鋼板をシールド部分の大きさが高さ 14.0 mm × 幅 64 mm、リード線部分の大きさが幅 3 mm × 長さ 60 mm になるように加工し、さらにシールド部分に 3 本のスリット (幅 3 mm × 切り込み深さ 11 mm) を入れて接地用のシールドを作製

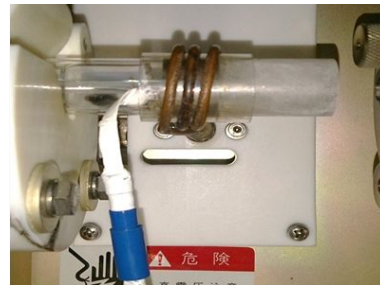


図 1-2 接地型シールドの装着

した。リード線部分にはテフロンテープを巻き付け絶縁した。作製したシールド (以下、接地型シールド) を図 1-1 に示す。また、接地型シールドをトーチに装着した様子を図 1-2 に示す。シールド部分の両端が接触しないように約 2 mm の間隔を空けて円筒状にしてトーチに装着し、シールド部分全体をクォーツボンネット (Quartz bonnet) で覆って誘導コイルと絶縁した。リード線と装置本体との間にスイッチ (安全ブレーカー) を装着し、このブレーカーのスイッチを切り替えることでシールドを接地した。ICP-AES 装置は、SII ナノテクノロジー製 SPS 5100 を使用した。測定用の試料溶液として、ICP 用標準溶液である Plasma CAL-Q.C. Standard 3 (SCP Science 製、各元素 100 mg/L 含有) を目的元素の濃

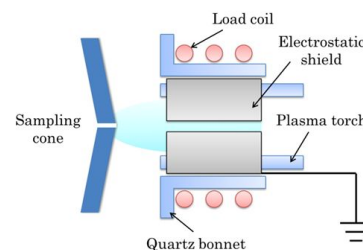


図 2-1 ICP-MS 用シールド

度が 5 mg/L になるまで水で適宜希釈して使用した。水はミリポア製 Milli-Q 純水製造装置により精製したものをを用いた。

(2) シールド素材の最適化

シールドの本来の役目は、プラズマと誘導コイルとの容量的な結合の遮断であるため、シールドは高い高周波電圧と電流によってかなり高温になる。このため、一般的にシールドには耐熱性と電気伝導率を考慮した素材が専ら用いられており、素材による影響についてはこれまでほとんど検討されていない。そこで本研究では、感度等に及ぼすシールド素材の影響について調べた。シールドの効果に関しては、ICP-AES よりも ICP-MS のほうが確立されていることから、本研究では ICP-MS を用いて検討を行った。シールド素材として、市販のもの(白金-ロジウム合金製)に加え、市販と同じ厚さ(0.05 mm)のニッケル箔ならびにステンレス鋼箔(SUS301, SUS304, SUS316L)を使用した。いずれの素材も、リード線の部分を除いて市販のシールドと同じ大きさ(高さ 20 mm × 幅 64 mm)に加工した。シールドは両端が接触しないように約 2 mm の間隔を空けて円筒状とした。図 2-1 に示すように、試作したシールドを市販のシールドと同じ位置に取り付けた後、シールドと誘導コイルとを絶縁するため、市販のクォーツボンネットをシールドに被せるようにして装着した。いずれのシールドも約 3 mm 幅のリード線を取り付け、プラズマ点灯後に接地して使用した。ICP-MS 装置は、SII ナノテクノロジー製 SPQ 9000 を使用した。測定用の試料溶液として、上述の Plasma CAL-Q.C. Standard 3 を用い、各目的元素の濃度が 10 µg/L になるまで水で適宜希釈して使用した。水は、ミリポア製 Milli-Q 純水製造装置により精製したものをを用いた。

4. 研究成果

(1) 接地型シールドの適用

測定条件の最適化 ICP-AES では、高周波(RF)電力、キャリアーガス(CG)流量、観測位置などのプラズマ操作条件が重要であるが、中でも RF 電力と CG 流量が発光強度に大きな影響を及ぼすため、接地型シールド適用時において目的元素の信号対バックグラウンド(BG)の強度比(SB比)が最大となるように両パラメータの最適化を試みた。接地型シールドにおける最適条件は、Cd, Be, Ni など多くの元素で RF 電力 1.3 kW, CG 流量 0.7 L/min であり、非接地型シールドに比べて RF 電力が高く、CG 流量が小さくなった。一方、Tl, Li, Se などいくつかの元素では、RF 電力が 0.8 kW, CG 流量が 1.1 L/min のときに SB 比が最大となり、非接地型シールドに比べて RF 電力が低く、CG 流量が大きくなった。前者(以下、条件 )および後者(以下、条件 )の条件で測定した

表 1-1 BEC (ppb) の比較

元素	波長 (nm)	接地型	非接地型	通常
As	188.980	60.3	75.1	56.5
Be	313.042	10.1	1.2	0.8
Ca	396.847	4.3	1.4	0.8
Cd	214.439	203.3	10.4	9.8
Co	238.892	91.5	20.5	18.0
Cr	267.716	17.0	4.3	9.3
Cu	327.395	4.5	2.9	2.8
Fe	238.204	90.0	6.3	5.4
Li	670.783	9.6	34.8	48.8
Mg	279.553	4.1	1.2	0.6
Mn	257.610	4.6	2.2	1.5
Mo	202.032	3.4	11.0	12.8
Ni	231.604	240.7	35.6	35.1
Pb	220.353	366.9	56.1	51.2
Sb	206.834	2.0	58.7	45.7
Se	196.026	10.1	98.6	65.4
Sr	407.771	2.5	1.3	0.7
Ti	336.122	5.1	2.7	2.2
Tl	190.794	5.0	46.5	56.6
V	292.401	22.1	3.5	2.8
Zn	213.857	52.1	3.6	2.7

※測定条件 接地型(RF 0.8 kw・CG流量 1.1 L/分)  
非接地型・標準型(RF 1.0 kw・CG流量 0.9 L/分)

各目的元素の DL (BG 強度の標準偏差の 3 倍の信号を与える濃度として定義)を比較すると、条件 における接地型シールドの DL は通常のトーチの場合とほぼ同じであった。これは RF 電力を高くしたことによって発光強度は増大したものの、それ以上に BG 強度が増大したためと言える。

バックグラウンド等価濃度の比較 条件 による測定では、ほとんどの元素において発光および BG のいずれも強度が低下した。DL は BG の安定性、すなわち標準偏差に依存しており、BG 強度が著しく低い場合にはわずかなノイズによって標準偏差が大きな影響を受けるため、条件 の測定において DL による特性評価はあまり適当と言えない。そこで、バックグラウンド等価濃度(BEC)を用いることにした。条件 で測定した各目的元素の BEC の比較を表 1-3 に示す。この表から分かるように、接地型シールドの適用により Li, Mo, Sb, Se, Tl の 5 元素の BEC が著しく向上した。これら 5 元素における BG 強度の著しい低下は、BG の主因となる分子バンドの発光が抑制されたことによると考えられる。接地型シールドの適用によって、ICP 内で磁力線の分布が変わり、再結合放射や制動放射が変化して感度が向上した

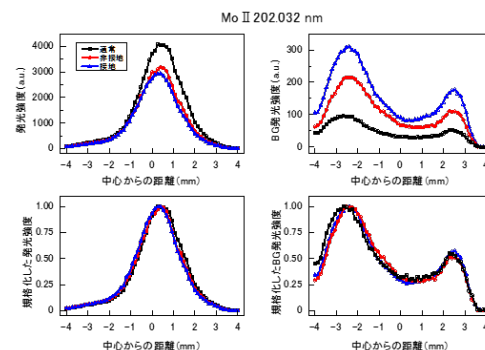


図 1-3 プラズマ半径方向の発光強度



可能性があるだけでなく、ICP-AESの大きな問題点の一つである分光干渉が抑制される効果も期待できる。

プラズマ内の発光強度分布 BECの向上がプラズマの形状の変化によってもたらされた可能性があることから、上述の5元素とそれぞれのBGのプラズマ半径方向における発光強度を測定した。本研究で使用した装置には、分光器の手前に置かれた光学系調整ユニットによって上下左右8mmの範囲でICPからの発光強度を測定し、最適な測光位置に設定するためのトーチ調整機能が備わっており、本測定ではこの機能を利用した。5元素及びBGのスペクトル線強度分布を測定した結果を、Moを例に図1-3に示す。なお、横軸は0を中心に正がプラズマの上方、負が下方を表している。Mo以外の元素についても、Moと同様に、通常、非接地、接地の順で発光強度が低下した。BGに関しては、シールドを接地すると通常のトーチに比べて発光強度が大きく減少し、これによってSB比が増大した。通常、非接地、接地の発光強度を、それぞれのピーク強度で規格化して得られた発光強度分布は、通常、非接地、接地でほとんど差がなかった。これらの結果から、シールドの有無及び接地によるプラズマの形状の変化は特になく、BG強度の著しい低下にはプラズマの形状以外の要因が関係していることが示唆された。

規格化したスペクトル線強度の比較 Li, Mo, Sb, Se, Tlの5元素のBECが通常のトーチに比べて著しく向上したことから、これら5元素の発光とBGについてそれぞれスペクトルを比較した。規格化したスペクトルを、Sbを例に図1-3に示す。Sbの発光スペクトル(図1-3上)にはトーチや操作条件による差はあまりなかったが、BGの発光スペ

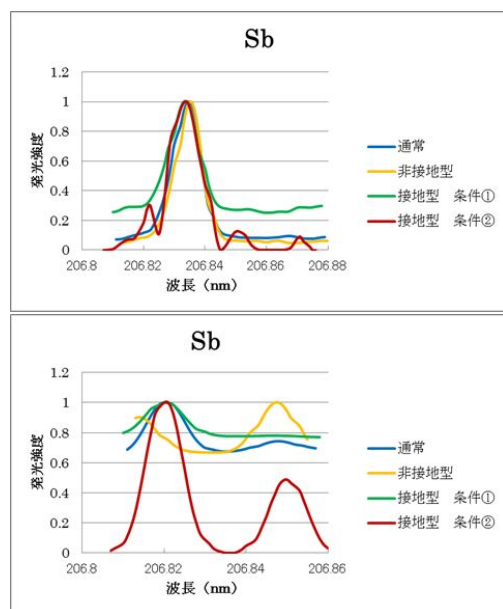


図1-3 規格化したスペクトル線強度 (上: 元素, 下: BG)

クトル(図1-3下)には明らかな違いが認められた。これは、水や空気由来の分子バンド(例えば、OH, NH, CN, NO, CO等)などに起因していると考えられるが、現時点では分子バンドの特定はまだできていない。

まとめ 安全プレーカーを装着することにより、接地型シールドをICP-AES装置に適用させることができた。条件の測定では、通常のトーチとシールド非接地のトーチを装着した状態でのBECがほぼ同程度となったことから、常時、シールドを装着していても測定には問題がないと言える。また、シールドの接地・非接地はICPを点灯させたままスイッチで切り替えられるため、シールドを取り外したり、ICPを消灯したりすることなく目的に合わせた測定が可能である。接地型シールドを適用することによって、Li, Mo, Sb, Se, Tlの5元素のBECが通常のトーチに比べて著しく向上した。これら5元素のBECが向上した要因については、分光干渉の抑制やICP内における再結合放射や制動放射の変化などが考えられる。今後は、ICP-AESのさらなる感度向上を目指して、接地型シールドの適用によるBGの低下のメカニズムをさらに追及していく必要がある。

## (2) シールド素材の最適化

シールド素材の影響 ニッケル製、SUS304製および市販のシールドを用いて、RF電力1.0kWで各目的元素の信号とBGの強度を測定した。多くの元素において、SB比はSUS304製シールドのときに最も高くなり、次いでニッケル製、市販の順になった。このことから、シールド素材によるSB比の変化は、シールド素材の磁化率もしくは素材におけるニッケルの含有量が関係していることが示唆された。

RF電力の影響 ICP-MSにおけるシールドの効果は、RF電力を下げた、いわゆるクールプラズマ状態のほうがより顕著であることから、本研究においても目的元素のSB比に及ぼすRF電力の影響を調べた。RF電力を0.7~1.0kWの範囲で変化させて測定した結果を、目的元素としてNiを例に図2-2

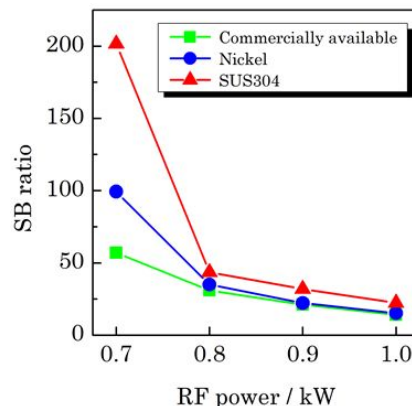


図2-2 RF電力による影響

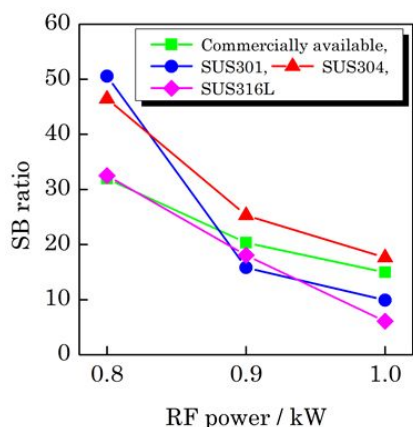


図 2-3 鋼種による影響

に示す。いずれのシールド素材においても、RF 電力を低くすると SB 比が大きくなり、0.7 kW のときに最大となった。1.0 kW を基準とした SB 比の増大率は、SUS304 製シールドを用いたときに最も高くなることが分かった。

鋼種による SB 比の変化 シールド素材として SUS が有効であることが分かったため、代表的な 3 種類の SUS (SUS301, SUS316L, SUS304) を用いて鋼種の違いによる影響を検討した。3 種類の SUS の組成について、Fe 以外の主成分の一般的な含有率を表 2-1 に示す<sup>3)</sup>。なお、3 種類の中で SUS301 は、RF 電力を 0.7 kW まで下げるとプラズマが不安定になったため、測定は 0.8 ~ 1.0 kW の範囲で行った。その結果を、目的元素として Ni を例に図 2-3 に示す。SB 比の増大は、測定した範囲内において SUS301 が最も高く、次いで SUS304, SUS316L の順になった。表 2-1 に示した各素材の組成からも分かるように、ニッケルの含有率は SUS301 が最も小さく、次いで SUS304, SUS316L の順になっていることから、SB 比の変化にはシールド素材におけるニッケルの含有率が関係していると考えられる。そこで、Ni の含有率が 10 ~ 70% の範囲で異なる種々の合金 (SUS304, 洋白, コパール, コンスタンタン, ハステロイ C276, ニクロム, インコネル 600) を用いてシールドを作製し、目的元素 (Fe および Cr) とそれぞれの BG 分子イオンの強度を測定した。使用した素材の中では、ニクロム (Ni 含有率約 60%) のみがプラズマ点灯時の異常な放電によって測定が困難であった。目的元素の信号強度は Ni の含有率が 40% のコンスタンタンを用いたときに最大になったものの、BG も増大したため、SB 比は Ni の含有率が 10% の SUS304

表 2-1 主成分の含有率 (%)

鋼種	Cr	Ni	Mo
SUS301	16 - 18	6 - 8	-
SUS304	18 - 20	8 - 11	-
SUS316L	16 - 18	12 - 15	2 - 3

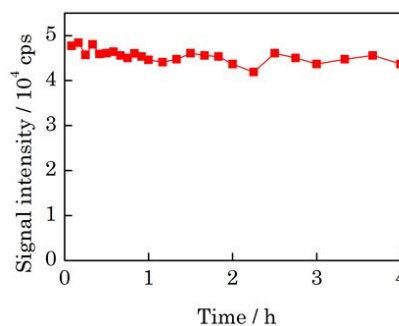


図 2-4 長時間測定における安定性

を用いたときに最も高くなった。この結果からも、ICP-MS のシールド素材としては Ni の含有率が低い合金が適していることが確かめられた。なお、SUS301 は数回のプラズマ点灯で損傷してしまうため、実用性の点からは SUS304 が適していると言える。

SUS304 製シールドの実用性 SUS304 製シールドを用いて、長時間測定における測定精度ならびにシールドの耐久性を調べた。4 時間にわたってプラズマを点灯し、信号強度を測定した結果を、目的元素として Ni を例に図 2-4 に示す。測定は、1 時間経過するごとに、測定間隔を 5 分、10 分、15 分、20 分に变化させて行った。この図からも分かるように信号強度のばらつきは比較的少なく、相対標準偏差で 3.2% であった。また、シールドの表面は変色するものの、ひび割れなどの損傷はまったく見られず、100 時間以上使用することができた。

まとめ ICP-MS のシールド素材として SUS304 を用いることにより、市販のシールドに比べて多くの元素で SB 比が 2~4 倍向上することを見出した。また、純ニッケルよりもステンレス鋼を用いたときに SB 比が増大したことに加え、種々の Ni 合金の中でもニッケルの含有率が 10% 前後の SUS304 で最も優れた SB 比が得られたことから、シールド素材による感度の向上にはニッケルの含有率が関係していることが分かった。特に SUS304 は、長時間使用しても損傷が見られず、測定精度も比較的良好であった。さらに SUS304 製のシールドは、白金 - ロジウム製の市販品に比べてコストを 200 分の 1 以下に抑えることができるため、シールド素材として有用であると言える。

<引用文献>

- 1) 上野道久 [監修]: "ICP 発光分光分析法・ICP 質量分析の基礎と実際", 2008, オーム社。
- 2) 久保田正明 [監訳]: 誘導結合プラズマ質量分析法, 2000, 化学工業日報社。
- 3) 日本工業規格: JIS G 4303, 2012。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

- 1) 田中智一, 天池智恵: ICP 質量分析法によるリン分析のためのタンゲステンフィラメント電熱気化法の適用, 福井工業大学研究紀要, 査読無, 第44号, 2014, pp. 190~194.
- 2) 田中智一, 牛田陽平, 野本大樹: ICP 質量分析法の感度に及ぼす静電シールド素材の影響, 福井工業大学研究紀要, 査読無, 第43号, 2013, pp. 280~283.

〔学会発表〕(計4件)

- 1) 高山光貴, 五十嵐雅明, 田中智一: ICP-AES のプラズマ内スペクトル線強度分布に及ぼす接地型シールドの影響, 平成26年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 平成26年11月21日, 富山大学(富山県富山市).
- 2) 渡邊博之, 田中智一: ICP-AES への接地型シールドトーチの適用と特性評価, 平成25年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 平成25年11月22日, 石川県ハイテク交流センター(石川県能美市).
- 3) 野本大樹, 田中智一: 各種シールド素材を用いたICP-MSにおける多元素の感度の比較, 平成25年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 平成25年11月22日, 石川県ハイテク交流センター(石川県能美市).
- 4) 天池智恵, 田中智一: タングステンフィラメント ETV / ICP-MS による極微量リンの定量, 平成25年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 平成25年11月22日, 石川県ハイテク交流センター(石川県能美市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 智一 (TANAKA, Tomokazu)  
福井工業大学・工学部・教授  
研究者番号: 40236609