

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560513

研究課題名(和文)非平衡大気圧プラズマを用いた懸濁態金属の原子発光メカニズムの解明

研究課題名(英文)Clarification of atomic-emission mechanisms of suspended samples including metallic particles using non-equilibrium atmospheric-pressure plasma

研究代表者

伊藤 昌文(ITO, MASAFUMI)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：10232472

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：我々が開発した非平衡大気圧プラズマによりどのように懸濁体試料が原子化しているか、各種発光分光法を用いてプラズマの電子密度、ガス温度、試料から生成される原子密度と温度分布などの分布計測を行い、それらのメカニズムを明らかにした。

主な成果を以下に示す。プラズマ中のイオンが金属含有懸濁体試料に照射されることで金属元素の発光が促進される。発光の分布は主に金属原子密度の分布を反映し、試料電極近傍での密度が高く、試料電極から離れると急激に密度が低下する。懸濁体試料の水分の含有量が高いほど水分の蒸発にエネルギーが使われるため、水分含有量が低い試料ほど原子化効率が高くなることなどが判明した。

研究成果の概要(英文)：We investigated and clarified mechanisms of atomic emissions of suspended samples including metallic particles using non-equilibrium atmospheric-pressure plasma by systematically measuring spatial profiles of densities of electrons and metallic atoms, and gas temperatures and so on.

Main results are as follows. 1. Atomic emission is enhanced by atomic ions irradiation to the sample. 2. A tomic emission profiles correspond to the metallic atom densities. Especially, the density is highest near the sample electrode and rapidly decreases as the distance from the electrode increases. 3. Atomic emission intensity depends on the ratio of water included in the samples and the efficiency of atomic emission increases as the water ratio of samples decreases.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：大気圧プラズマ 元素分析 発光分析 金属原子 懸濁体

1. 研究の背景

近年、水資源の重要性から、下水道排水の管理のさらなる高信頼性が求められている。特に工場などの事業所で処理された排水を下水道に放出する手前で検査、モニターをおこなうオンサイト検査には簡便な比色法という手法が用いられている。下水中には金属が液中に溶け込んでいる溶解性のものと溶け込まずに残る懸濁態金属が並存しており、比色法ではこの懸濁態金属を測定できないという問題がある。この比色法の問題点を補う目的で下水サンプルを採取して前処理を施した後検査するオフサイト手法が存在する。このオフサイト手法として誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法が主に用いられるが、前処理として懸濁態金属を溶解する前処理が必要不可欠であり、検査に時間がかかり処置が遅れることが問題となっている。また近年研究がされつつある液中プラズマは液中でプラズマを発生させるため非常に大きな電源が必要であったり電極汚染が問題となったりして、懸濁態金属を原子発光させるまで励起させることは非常に困難である。このように、未だ懸濁態試料を前処理なしに迅速に定量できる有効な手法は皆無であった。

2. 研究の目的

本研究では、非平衡大気圧プラズマ源を用いて不溶性の金属微粒子を含む溶液 (懸濁体試料) 中の微量金属元素の発光メカニズムを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

図 1 に本研究で用いた実験系の概略図を示す。

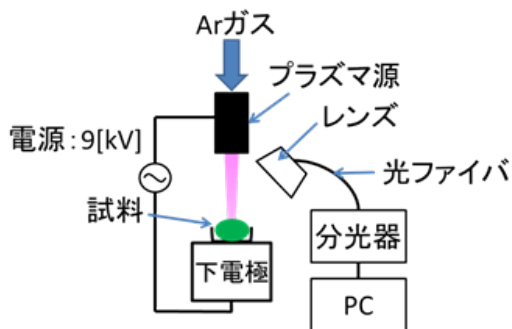


図 1 実験系の概略図

本研究の実験装置は原子化部に非平衡大気圧プラズマ源を、原子化部で発生した光を捉えるための光学系として集光レンズと分光器を用いた。具体的には一定量の Ar ガスを供給し、その状態で測定対象となる元素のサンプルを誘導電極に適量のせる。その後、電極間に交流電圧を印加し非平衡大気圧プラズマを発生させ試料を原子化させる。発光した試料の光を光学系により捉え、コンピュータ上でスペクトルを解析した。

4. 研究成果

(1) プラズマパラメータの Ar 流量依存性
アルゴン流量を変化させ、金属原子の発光強度の振る舞いを調査した。金属試料には銅イオンを含んだ水溶液を用いた。銅原子の発光強度はガス流量 400sccm で最大値をとり、ガス流量に最適値があることが判明した。図 1 に H の発光ラインを示す。

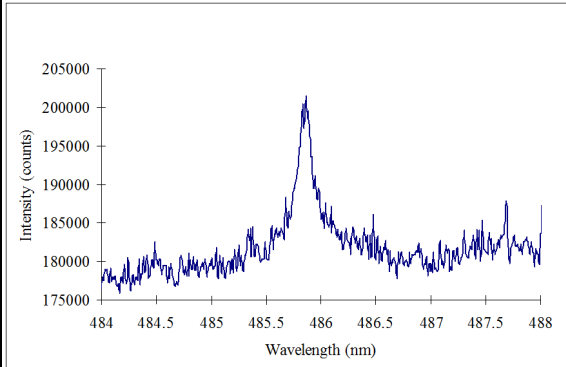


図 1 プラズマからの H 発光スペクトル

このスペクトルからシュタルク広がりを出し、プラズマの電子密度を見積もった。その結果、約 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であり、アルゴンガスの流量の増加とともに大きくなることが分かった。また図 2 に窒素分子の発光スペクトルを示す。

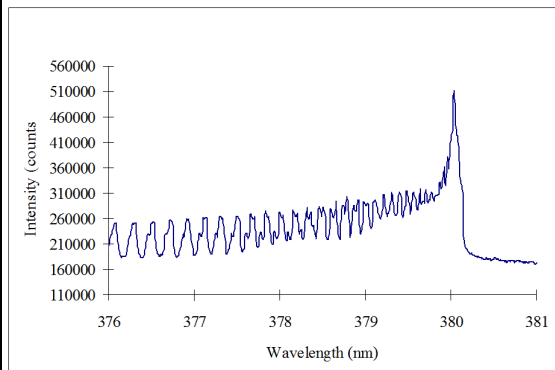


図 2 窒素分子の発光スペクトル

この窒素分子の発光スペクトルから回転温度を計測した結果、1000-1500K でありアルゴンガス流量の増加に伴い、温度が減少することが分かった。これらの結果とアルゴンガスの発光強度の結果などにより、銅原子の生成レートを見積もったところ、電子密度と電子温度とがバランスする条件、すなわち銅原子の生成レートが最も効率が良いアルゴン流量 (400sccm) が存在することが示唆された。

(2) 窒素添加によるプラズマパラメータの変化

図 3 に Ar に微量な窒素を添加したときの銅発光強度の変化の様子を示す。この図から下部電極近傍で銅の発光強度は大きくなり、窒素を 2~3% 添加したときに銅の発光強度が最大になることが分かった。

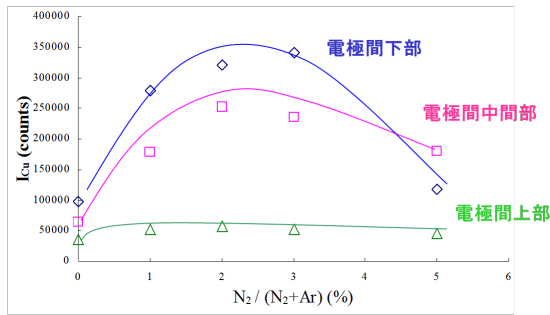


図3 銅発光強度の窒素添加効果

このメカニズムを調査するためにプラズマ中の電子密度とガス温度の変化を測定した。図4に電子密度，図5にガス温度の変化を示す。

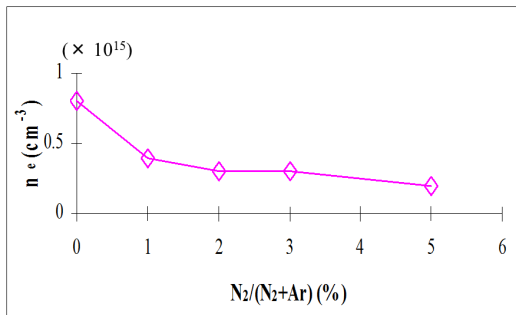


図4 電子密度の窒素添加効果

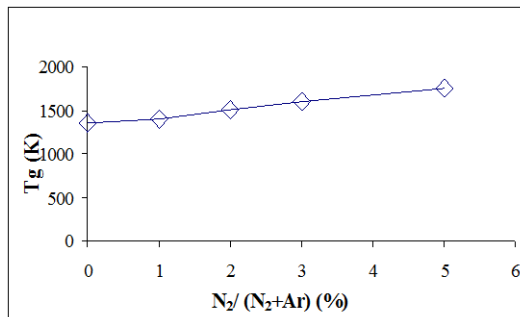


図5 ガス温度の窒素添加効果

これらの結果から電子密度は窒素の添加により減少するが、ガス温度は1400Kから1800Kまで上昇することがわかった。これらの結果からガス温度上昇により試料の気化が進むが電子密度が減少することにより、銅の原子発光が最大値を取ることが分かった。

以上のように雰囲気中の窒素のプラズマに対して混入する割合が銅の原子発光強度に大きく寄与することが示された。

また、濃度の異なる標準溶液と銅の吸収分光による原子密度測定により、発光による銅濃度の分析の評価を行った。図6にプラズマ中のCu原子密度の濃度依存性を示す。この結果から、濃度が2~50ppmの間で相関係数0.999と高い精度が得られた。

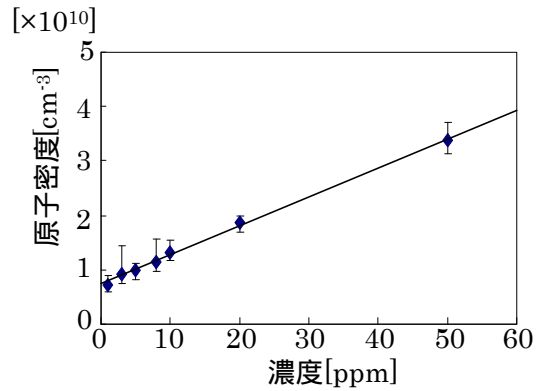


図6 プラズマ中のCu原子密度の濃度依存性

(3) 原子発光の時間分解測定

本研究では約30Hzで振幅変調された最大振幅9kV、周波数約2kHzのバイポーラ正弦波電圧を上下電極に印加し、プラズマを生成した。サンプルには銅含有溶液を使用した。

図7にCuの発光強度と入力電圧と電流の時間分解測定結果を示す。

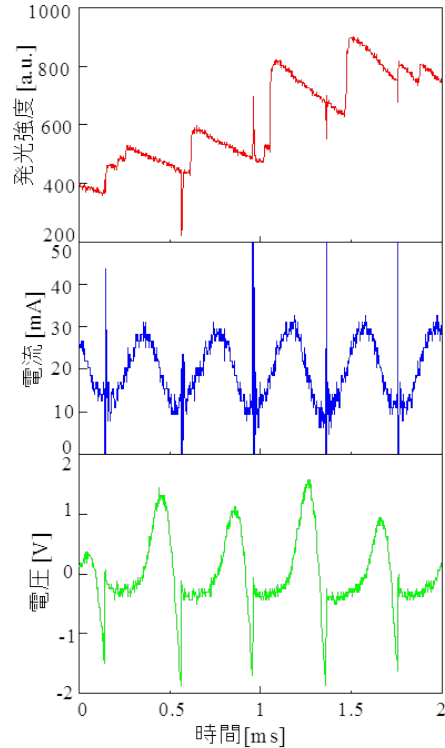


図7 Cuの発光強度と入力電流・電圧の時間分解測定

これらの測定結果から、プラズマが生成されると電極間の電圧降下が起こり、電流は電源電圧と同期した振る舞いを行った。溶液に含まれる銅原子の発光強度は、電流の増加とともに大きくなり、プラズマ中の電子密度と相関があることが示唆された。また希ガスであるアルゴン原子と銅原子との発光はともに誘導(試料)電極側に電流が流れている時に強い発光が同期して観測されている。これらの結果から、金属を原子化して発光させる際、多くの発光に関してイオンが寄与してい

ることが示唆された。

(4) トマト中元素分析への適用

トマト中の多量元素であるマグネシウム、カルシウム、カリウムの定量分析への適用可能性を調査した。

図8にマグネシウムの標準液試料を用いた場合の試料濃度に対する原子発光強度の関係を示す。

グラフには100ppmの標準溶液でのMgの発光強度を1とした発光強度の変化とプラズマ生成に用いているArの発光強度で規格化し、補正した発光強度が示されている。Arで規格化した場合、濃度に対する発光強度の傾きが急になっており、試料濃度の分解能が向上する可能性を示している。

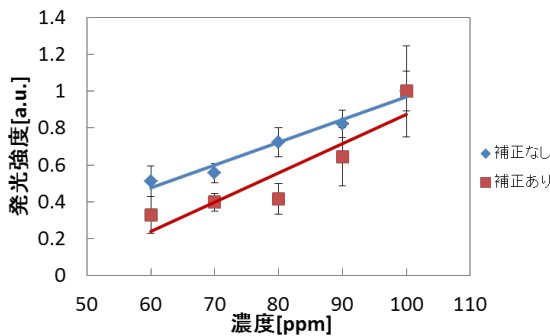


図8 マグネシウム標準液濃度に対する原子発光強度の変化

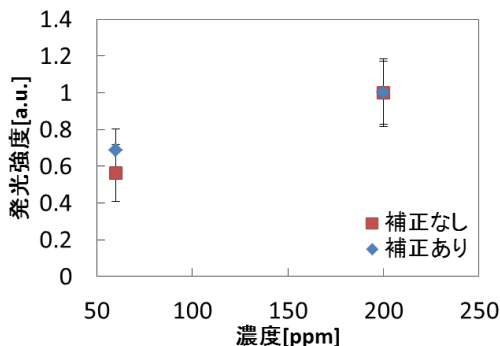


図9 トマト中のMg濃度（ICPにより定量）による発光強度の変化

図9に上記と同じ手法で、トマトをすり潰した状態での懸濁体試料に対して発光分析した結果を示す。横軸の濃度はICP発光分光法により定量したMgの濃度である。濃度が高くなると発光強度は大きくなっていることが分かる。しかしながら標準試料との発光強度の差が大きく、ばらつきも大きい結果となり、そのままの適用には課題が残った。

(5) 魚の内臓中元素分析への適用

近年、急速に工業化が進んでいる中国などでは、工場廃液による水産物資源への汚染が大きな問題となり、日本でも簡易に汚染を検査できる装置の開発が望まれている。

そこで魚の肝臓中の銅の分析の定量可能性を調査した。

図10にアジ、イシモチ、カレイの肝臓に

含まれるMg, Cu, Feの発光分析を行った結果を示す。

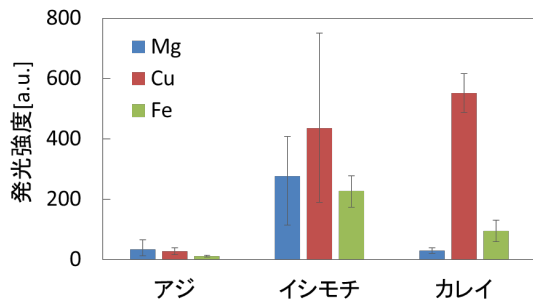


図10 魚の種類による肝臓中の原子発光強度の違い

これらの結果から種類による生育環境の違いにより元素の含有量の違いがあることが示唆された。

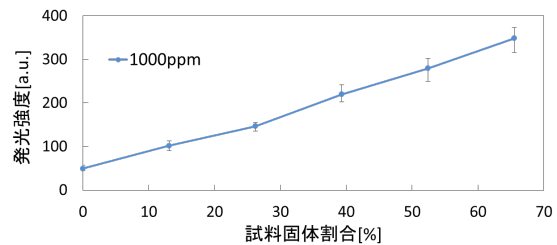


図11 固体試料割合による原子発光強度の変化

図11にアジの肝臓内の水分量を変化させ、固体試料割合に対する銅の原子発光強度の変化を調査した結果を示す。試料内の銅原子の含有量は1000ppm一定となるように試料を調整した。

これらの結果から水分が多くなると原子発光強度が下がることが分かる。これは水分を水蒸気化するためにもエネルギーが使われるためであると考えられる。このため水分割合（固体割合）を考慮して濃度推定をする手法を提案したが、今後この手法の有効性について検証することが課題として残った。

また、プラズマでは気化が困難な1 μ m以上の粒子径の微粒子が含まれている場合は、その粉砕化技術が必要であることが判明し、今後の課題として残った。

これらの課題が解決されれば、野菜や水産物中の金属元素分析にも有効であり、今後環境汚染だけでなく農水産物の成分モニタリング装置としての応用も期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

Mari Inoue, Takayuki Ohta, Naoki Takota, Shigeki Tsuchitani, Masafumi Ito, Seigo Takashima, Koji Yamakawa, Hiroyuki Kano, Keigo Takeda, and Masaru Hori, Properties of indium-zinc-oxide films synthesized by

radio frequency magnetron sputtering based on gas phase monitoring with multi-micro hollow cathode lamp, Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 116202 査読有

Mari Inoue, Takayuki Ohta, Naoki Takota, Shigeki Tsuchitani, Masafumi Ito, Seigo Takashima, Koji Yamakawa, Hiroyuki Kano, Keigo Takeda, and Masaru Hori, Line-Profiles and Translational Temperatures of Pb Atoms in Multi-Micro Hollow Cathode Lamp Measured by Diode Laser Absorption Spectroscopy, Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 086301 査読有

〔学会発表〕(計 10 件)

H. Takemura, T. Ohta, M. Ito, H. Kano, Y. Higashijima, G. Piao, O. Oda, M. Hori, Detection Method for Metallic Elements in Fishes using Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Microplasma, 061P26, ISPlasma 2014/7th IC-PLANTS, March 2-6, 2014, Nagoya
J. Kularatne, J. Jolibois, T. Ohta, M. Ito, H. Kano, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine and M. Hori, Effect of power sully on metal emission intensity induced by non-equilibrium atmospheric pressure plasma, 8th International Conference on Reactive Plasma/31st Symposium on Plasma Processing, Feb. 4-7, 2014, Fukuoka

J. Kularatne, J. Jolibois, T. Ohta, M. Ito, H. Kano, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine and M. Hori, Detection of metal elements in soil using atmospheric pressure plasma, 12th Asia Pacific Physics Conference of AAPPS and the third Asia-Europe Physics Summit, International Conference, July 14-19, 2013, Chiba

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：発光分析装置およびアトマイザー
発明者：伊藤昌文，太田貴之，堀勝，加納浩之

権利者：名古屋大学，NU エコ・エンジニアリング，名城大学

種類：出願

番号：2012-077968

出願年月日：平成 24 年 3 月 29 日

国内外の別：国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.re.meijo-u.ac.jp/labo/ito/index.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 昌文 (Ito Masafumi)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：10232472

(2) 研究分担者

太田 貴之 (Ohta Takayuki)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：10379612