

誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) バリアン Liberty Series II-YA

村上良子*

Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Yoshiko Murakami*

1. はじめに

ICP-AES法は現在、地球環境試料・水試料・生体試料・鉄鋼・セラミックス・石油化学など多方面にわたる試料の主成分から微量成分までの化学分析に欠くことのできない分析法の一つである。山口大学機器分析センターにも既設のセイコー製SPS1200VRに加え、1997年度教育研究特別経費（代表者田頭昭二）を主体にバリアン製ICP-AES（Liberty Series II-YA・図1）を導入し、さらに1998年度同経費により超音波ネブライザー（Cetac U-5000AT）を取り付けることができた。ICP-AESの原理は同一であるが、今回導入されたバリアン製 ICP-AESの特徴をセイコー製との相違などを含めて以下に紹介する。なお、今回記した特徴は当センターに設置している装置に固有のものであることをお断りしておく。

2. ICP-AESとは

石英製の三重管トーチを流れてきた不活性気体であるアルゴンガスは、トーチの外側の誘導コイ

ルに流れる高周波により加速された電子によって電離しアルゴン陽イオンと電子を生成する。生じた電子が更にアルゴンに衝突し電離を増殖させ、安定な電離気体、すなわちプラズマ状態となる。コイルの電場により磁力が働き電子はプラズマの外側に沿って流れるため、プラズマの外側ではその温度が10000℃近くにも達し、電子密度も大きい。しかし、中央付近では6000～8000℃程度で電子密度も小さい。高温部では輝度が高いためトーチの上部からみるとプラズマはドーナツのように見えるのがICPの特徴である。

プラズマ中に導入されたすべての元素は溶媒の蒸発の後原子化・イオン化・励起し、元素とその状態に特有の光を放出する。ICP-AES法はこの光を分光し、その波長と強度から元素の存在と濃度を測定するものである。プラズマのドーナツ構造は、トーチ中央から冷たい試料ミストが効率よくプラズマの中に導入され、プラズマ中で生成した原子やイオンが横に拡散することなく、且つ自己吸収が起こらないなどの理由により、光の強度が

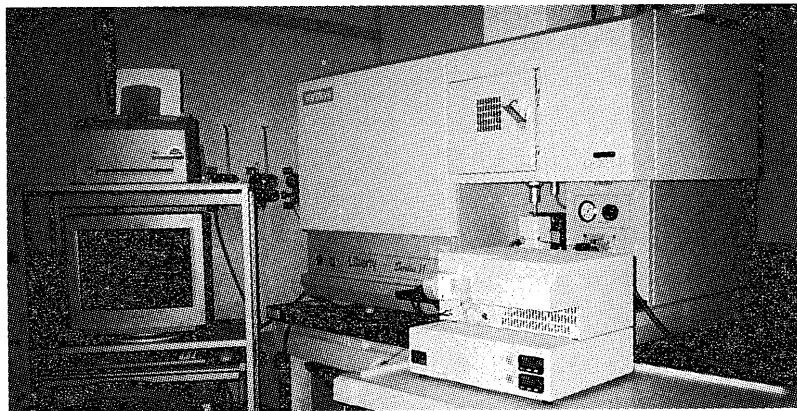


図1. バリアン製ICP-AES

溶液の幅広い濃度範囲に比例するという特徴を与える。

3. 構造

装置は試料導入部、プラズマ発生部、及び、分光・検出部から構成される(図2)。SPS1200VRとLiberty Series II-YAの相違点を表1にまとめた。

1) プラズマ発生部(図3)

Fig.3にあるように三重管石英トーチと銅製誘導コイルからなる。トーチのそれぞれの管にはアルゴンガスが流れ、最も外側はトーチの冷却とプラズマ中心部への空気の遮蔽を行う。二番目の管はプラズマを浮かせる役割をもつ。中心の管からのアルゴンガスは試料ミストをプラズマ中に導入している。

表1にあるように2種のICP-AESの最も大きな相違点は高周波の発振周波数にある。今回新設されたバリアン製は発振周波数が40MHzであるが、27MHzのセイコー製のプラズマに比べドーナツ

構造がより顕著で、先に述べたように試料が温度の高い表皮に導入されやすいというメリットを持つ。また、Liberty Series II-YAは誘導コイルに直接連結する制御システムを用いた自動継続RFジェネレーターを備えており、プラズマインピーダンスの変更を迅速に調整することができる。さらに、誘導コイルにRFジェネレータのダイレクトシリアルカップリングを用いて非能率的な2次マッチングネットワークを取り除くことにより、プラズマへのRFエネルギーの移動効率を向上させている。その結果、プラズマの安定性に優れ、従来は導入不可能であったメタノールなどの有機溶媒試料の分析が可能となっている。

2) 試料導入部(図4)

プラズマへの試料の導入には、現在主流となっているペリスタリックポンプを使用している。SPS1200VRではキャリアガスの流れを利用した吸入法をとっているため、溶液の粘性や比重など

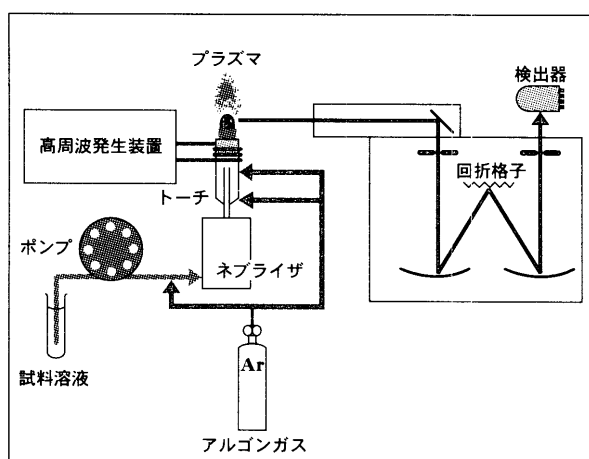


図2. ICP-AESの概略図

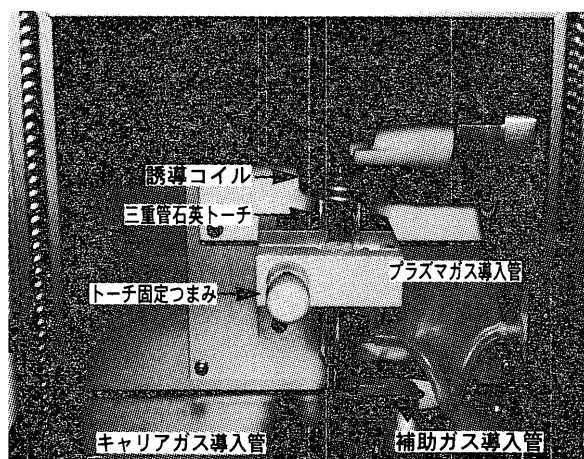


図3. プラズマ発生部

表1. ICP-AESの比較

機種名	SPS 1200 VR (Seiko)	Liberty Series II-YA (Varian)
プラズマ発生周波数	27.12MHz	40.68MHz
分解能	0.007nm	4次0.006nm
ネブライザ	高塩用コンセントリック ネブライザ	V字型ネブライザ
検出器の数	2	1
測定波長	160nm以上	180nm以上
制御システム	MS-DOS	Windows95
アルゴンガス使用量	約2 m ³ /h	約1 m ³ /h

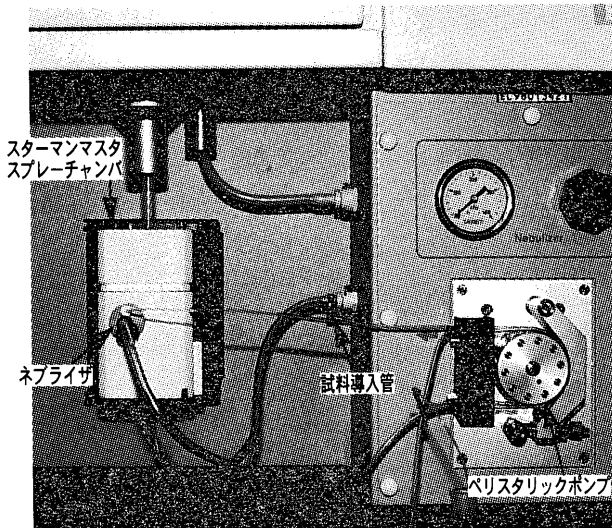


図4. 試料導入部

により試料吸入量の変化が無視できない。これは物理干渉といわれICPにおいては大きな問題であるが、ペリスタリックポンプによる強制注入では比較的試料導入量の変化が小さい。このポンプ送液により試料はV字型ネブライザに入ってミスト状となり、その後スターマンマスタスプレーチャンバに送られ、更に小さい粒子のみがプラズマに導入される。

アルゴンガスの使用量はLiberty Series II-YAでは1時間あたり1m³強程度と比較的少ないが、SPS1200VRでは2m³強である。

感度が不足する場合にはネブライザーを超音波ネブライザー (USN) (図5) に交換することにより改善できる。ペリスタリックポンプで送られた試料はまず超音波振動板にあたって超微粒子になる。通常のネブライザーによるミストが50μm程度であるのに対しUSNによると数μmと非常に小さくなる。そのミストはさらに脱溶媒装置を通過してプラズマに送られる。脱溶媒装置は140℃に保たれた約50cmの長さのガラス管と、その後続く4℃の冷却器から構成される。これによりプラズマへの導入量が約10倍増加し、感度も同程度向上するといわれている。USNを用いた分析例は後述する。

3) 分光・検出部

分光器は波長掃引型モノクロメーターでツェルニターナー型のマウンティングを採用している。分解能が4次光において0.006nmであり、近接す

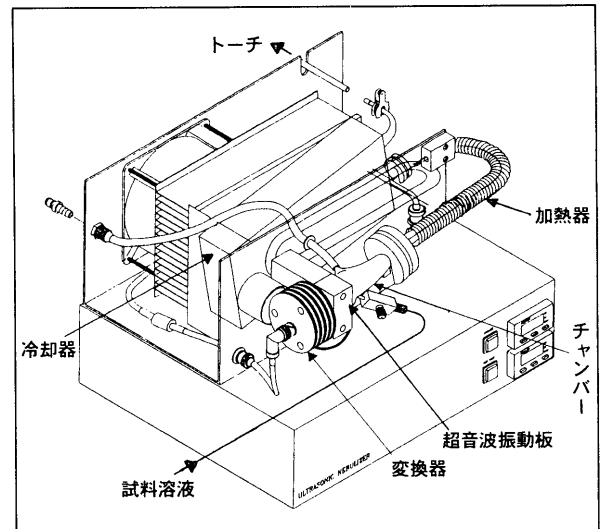


図5. 超音波ネブライザー

るスペクトル干渉の回避に威力を発する。波長校正はアルゴン輝線と内蔵の水銀ランプにより11波長を用いて行う。Liberty Series II-YAは真空装置を持たないので、測定波長が195nm以下にあるリンやイオウなどの分析には空気中の酸素が妨害する。この場合には補助ガス装置により光路を窒素パージして測定を行うが、180nm以下の測定は窒素置換を行っても不可能である。一方、SPS1200VRは真空装置を附属しているので測定波長下限は160nmにまで下がる。

さて、Liberty Series II-YAは検出器を1つしか持たない。試料導入はポンプによって制御されているものの、内標準法を適用するのは注意を要する。できればマトリックスマッチングによりサンプルと標準溶液の測定条件を同一にすることが望ましい。

4) データー処理部

Windows95上で動くバリアン社製ICP-AES用ソフトウェアPlasma96は、プラズマの点灯・消灯をはじめとしたほとんどの操作とデータ処理を行う。測定結果はPlasma96独自の形式で印刷される。また、実験条件を含めて結果をASCIIまたはPRN形式に変換することもできるので、Plasma96以外のソフトウェアでのデータ処理にも迅速に対応可能である。

4. 測定事例

生体サンプル中のセレンとカドミウムの濃度を

ICPで測定した例を使用して測定の特徴を説明する。

ICP-AES法はアルカリ土類元素やカドミウムなどに対して高感度で、カドミウムの検出限界は1.2ppb (1.1×10^{-8} mol/l) である。しかし、セレンについては30ppbと多少劣る。

図6に1.25ppmと0.125ppmのセレン標準液を測定したときのスペクトルを示した。ICP-AES法においてはスペクトルの形状、ベースラインの形状、バックグラウンドの強度などを確認しながら測定する。測定サンプルのスペクトル表示は測定中だけに限らずいつでも確認することができる。原子スペクトルやイオンスペクトルの半値幅は0.01nm以下と非常にシャープである。

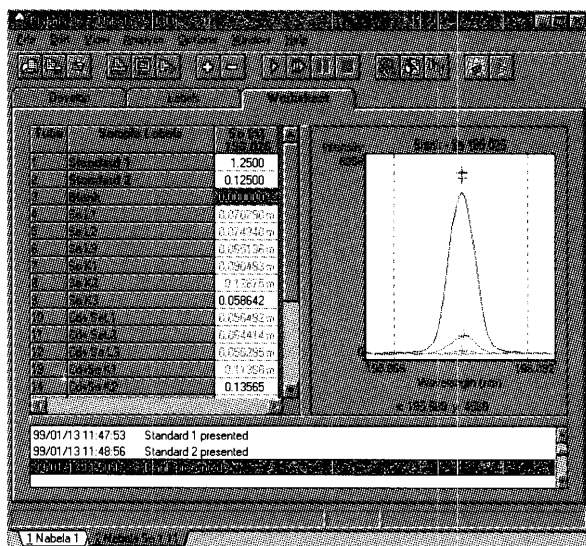


図6. 測定画面

直線を指定したときのカドミウムの3点検量線を図7に示した。直線性が悪いときは直線が表示されずサンプル測定に入る前でシステムは中断する。なお、検量線には直線と多項式を選択できる。検量線の結果も随時確認することができ、更に最終データの印刷には回帰式の情報も盛り込まれる。図8にはカドミウム測定の際のヒ素による干渉を回避した例を示した。このスペクトルはカドミウムの最もよく使用される228.802nmの発光線を3次光として測定したものである。ヒ素の発光が228.812nmにあり0.01nmの差となる。これを1次光で観測するとピークが重なりヒ素が干渉を起こす。しかし、3次光であればスペクトル分離が完全に行われ、ピーク位置における干渉がなくな

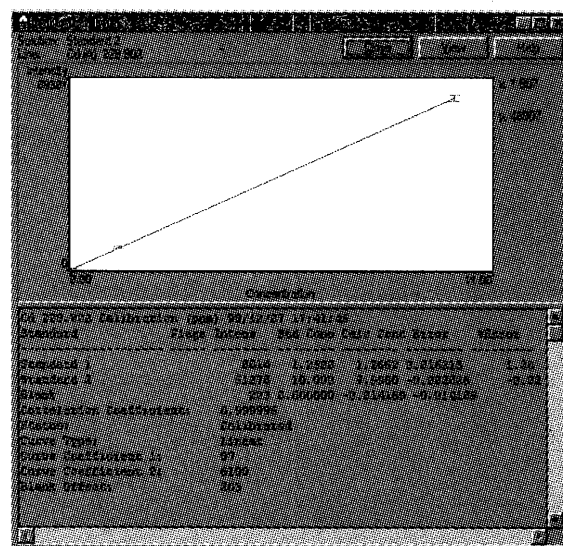


図7. 検量線

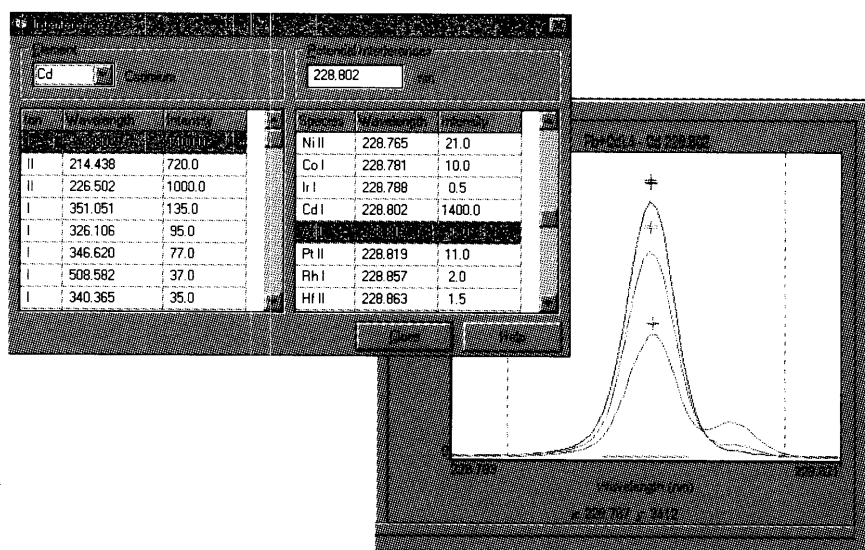


図8. 分光干渉の回避

っていることを示している。また、測定波長近傍の干渉元素の一覧表が表示でき、測定中にスペクトル異常のあるサンプルの原因究明に即座に対応できる。

セレンの検出限界は先に述べたように30ppbであるため、通常のネブライザーを用いて測定したところブランクと同じスペクトルとなり、定量不可能であった。ネブライザーをUSNに代えて測定すると図6に表示されているとおり数十ppbの定量値が得られた。超音波ネブライザーを用いた

ときの感度の一覧表は、利用の手引に掲載しているので参照していただきたい。

5. おわりに

バリアン製 Liberty Series II-YAはマニュアルで操作しなければならない部分も少く、Windows95上で動くことから、初心者でも簡単に操作することが可能である。しかし、SPS1200VRとは個性が異なるので、使用者はそれぞれの特性を熟知した上で最適な装置を使用していただきたい。