

プラズマイオン源質量分析装置を用いる気体試料直接分析法の開発

住友精化(株) 技術室
西 口 講 平
宇 谷 啓 介

Development of Direct Analytical Method for Gaseous Samples by Plasma Source Mass Spectrometer

Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.
Technical Office

Kohei NISHIGUCHI
Keisuke UTANI

In recent years the spread of ICP-MS has been remarkable because of high equipment sensitivity and progresses in collision / reaction cell technology. However, direct analysis of gaseous samples is not yet possible because of the difficulty of maintaining plasma during direct analysis. We have developed a gas converter which can move particulate matter included in gas samples to argon in order to now make direct analysis of gas samples possible.

Using this new technology, real-time multi-element monitoring of airborne particulate matter samples was continuously examined by directly introducing an outdoor air sample via a PFA tube, and the signal intensities of 20 elements (40 isotopes) were measured at every 8 minutes for 80 hours. As a result, the signal intensities of Be, Ag, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi, Th, and U were obtained at various instances.

はじめに

近年、ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometer) の普及は目覚しく、装置の高感度化やコリジョン・リアクションセル技術の進歩¹⁾によって、その利用範囲は急速に広がっている。また、オートチューニング機能やレーザーアブレーション技術の進歩²⁾によって有機試料や固体試料の直接分析が行われるようになり、分析の迅速性は飛躍的に向上した。しかしながら、環境大気、半導体材料ガス等の気体試料の分析は、試料ガス中の金属成分をフィルターに捕集し、それを溶解、水溶液として測定するのが一般的であり、操作中にコンタミネーションを生じ易く、分析に多大な労力と時間を必要としている。気体試料の直接分析が出来ないのは、気体試料をICP-MSに導入するとプラズマの維持が困難となるばかりか、試料ガス組成に起因して生成する多量の多原子イオンがスペクトル干渉を引き起こす、プラズマの状態が変わってイオン化率が変化し正確な測定が出来ない、等による。

筆者らは、試料ガス中の微粒子をアルゴンガス中

に移動するガス交換器を開発し、気体試料の直接分析を可能とした。本装置を用いれば、試料ガス組成とは無関係に、より純粋なアルゴンプラズマで測定することが出来る。

一方、エアロゾルは地域的なレベルから世界的なレベルまで様々なスケールでその重要性が認識されている。世界的なレベルではエアロゾルが地球温暖化や降水量の変化に重要な役割を果たしていると考えられ、地域的な問題では自動車排ガスや工場排ガスとして放出されるが大気中で2次的に生成したエアロゾルが大気汚染を引き起こし、健康に悪影響を及ぼすと言われている。また、ナノテクノロジーが今までにない機能をもたらすのではないかという期待が膨らむ一方で、人の健康や自然環境にリスクを与えるとの意見も広がっている。最近の疫学的な調査結果によれば、粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子は有害成分を多く含有すると共に、気管を通りやすく肺の奥まで到達して肺疾患を引き起こすと考えられている³⁾。

そのような背景から、わが国では先に述べたフィルター捕集・ICP-MS法による測定に加えて各研究機関を中心にEDX (Energy Dispersive X-ray Fluores-

cence Spectrometer)⁵⁾、INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis)⁶⁾、PIXE (Particle Induced X-ray Emission)⁷⁾等を用いて、より時間分解能の高い(1時間レベル)測定が行われつつある。しかしながら、これらの方法は測定の前段で金属成分をフィルターに捕集するため、分析方法に合ったフィルター材質の最適化やバックグラウンドの改善など信頼性の面でまだまだ改善すべき点が多い。

また最近では、個別粒子レーザーイオン化質量分析装置を用いて粒子の組成を測定したり⁸⁾、微小型電気移動度粒子分級器により微粒子を分級した後、ICP-MSで測定する等の研究⁹⁾が行われている。しかし、測定可能な最小粒子径が大きい、超微粒子の荷電率が低い等、実用化に向けて解決すべき課題も多い。

筆者らは、開発したガス交換器を用いて環境大気中に浮遊するエアロゾルを直接ICP-MSに導入し、リアルタイム多元素同時モニタリングの可能性を調査した。

ガス交換器¹⁰⁾

1. 構造と原理

試料ガスの除去に用いるガス分離膜には気体の拡散を推進力とする多孔質膜と膜と気体の親和力を利用する非多孔質膜とがある。後者は膜材質によって除去出来る成分が限定されることから、筆者らは多孔質膜を用いてガス交換器を試作した。開発したガス交換器の構造(写真)をFig. 1に示す。

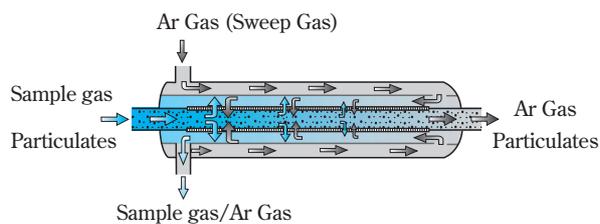


Fig. 1 Structure and a Photograph of a gas converter Apparatus

ガス交換器に導入された試料ガスは、膜内外の分圧差が推進力となって膜外側を向流方向に流れるアルゴンガス(Sweep gasという)中に拡散する。アルゴンガスは同じ原理によって膜内側に拡散し、その結果、ガス交換器出口からはアルゴンガスが流出す

る。試料ガス中に含まれる微粒子は拡散速度が遅いためガス交換器出口からアルゴンガスと共に流出する。結果的に、試料ガス中の微粒子をアルゴンガス中に移動させることが出来る。

ガス交換器の性能は膜の内径、肉厚、孔径、気孔率等に左右され、例えば内径が小さいと滞留時間が短くなり、大きすぎると流れ方向の拡散が悪影響して性能が低下する。また、多孔質膜の孔径は後述する理由から気体の拡散速度に影響しない範囲において細かい方が良く、気孔率は高いほど性能が向上する。ガス交換器の設計にあたっては、これらの条件を最適化することが必要である。

2. 性能

(1) ガス置換効率

試作したガス交換器の置換効率を求めため、試料ガスとして空気、Sweep gasとしてアルゴンガスを導入し、出口ガス中の窒素濃度をガスクロマトグラフにより測定した。Fig. 2は、Sweep gas流量を2L/minとして外径10mm、肉厚0.7mm、長さ450mmおよび600mmの多孔質膜を用いた時の結果である。

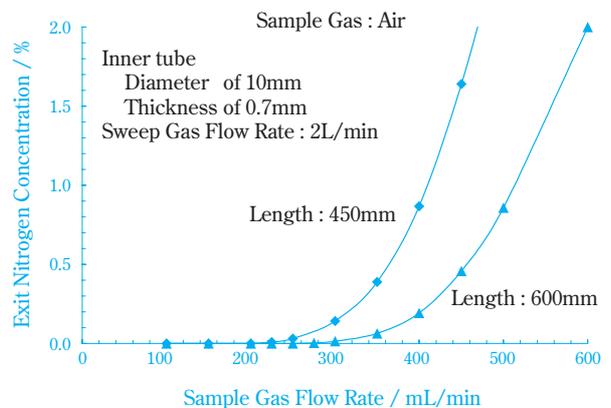


Fig. 2 The Influence of the Quantity of Sample Gas Introduction to give to Gas Exchange Efficiency

測定結果から、出口ガス中の窒素濃度は試料ガス流量に大きく影響され、長さが450mmの場合は200mL/min、600mmの場合には260mL/minで0.01%以下となり、多孔質膜の長さが長いほど試料ガス流量を大きくすることが出来る。

(2) ICP-MSによる評価

気体試料をICP-MSに導入するとプラズマの維持が困難となり、RF-Powerが低ければそれはより顕著となる。また前述した理由から、極端な感度低下を引き起こす。

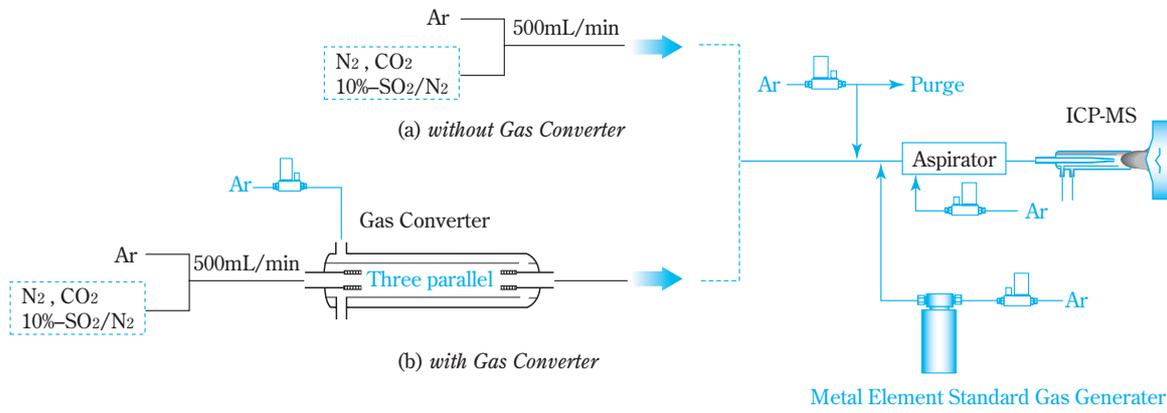


Fig. 3 An Example of Device which Used for Effect of Different Kinds Gas Introduction

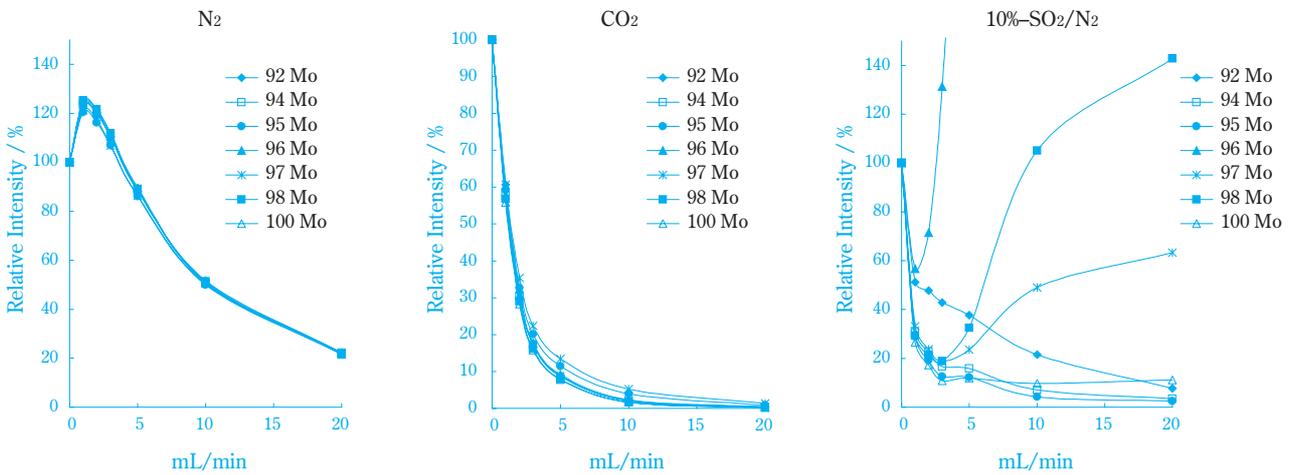


Fig. 4 Interference of Different kinds Gas Introduction

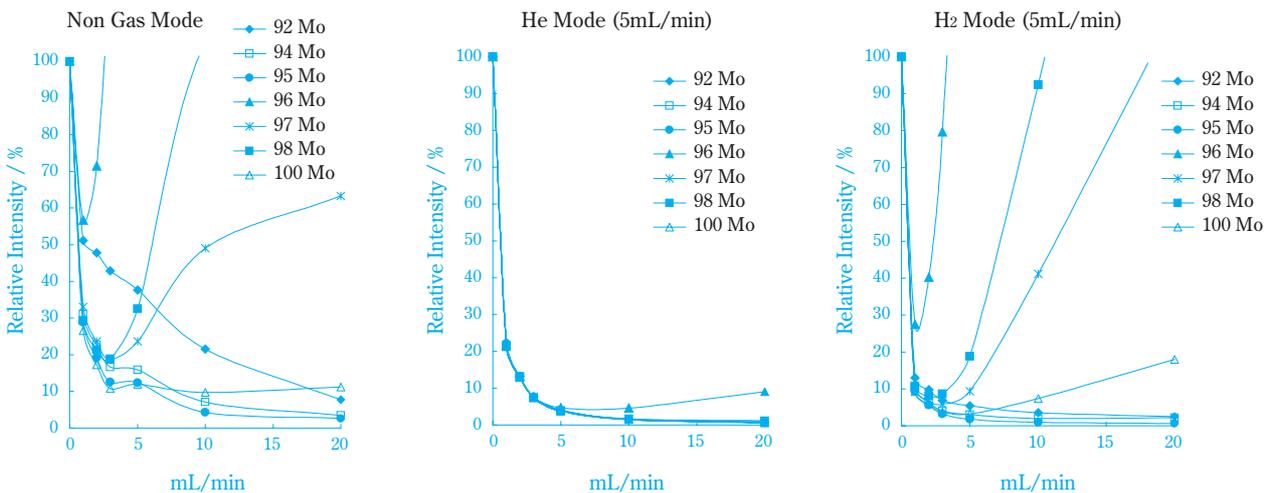


Fig. 5 Effect of Cell Gas (For Spectrum Interference)

一例として、窒素、炭酸ガス、10%二酸化硫黄（N₂バランス）を導入した時の実験結果を紹介する。実験は後述する金属元素標準ガス発生装置を用いて一定量のMoをICP-MSに導入しながら、RF-Power1600Wで

試料ガス流量を変化させて行った。実験装置図をFig. 3に、その結果をFig. 4に示す。

実験結果から、いずれのガスを導入した場合においても試料ガス流量の増加によってMoのイオン強度は

急激に減少する。これは、試料ガスの導入によってプラズマの状態が変化し、装置の最適条件がずれたり電荷移動を起こしてアルゴンのイオン密度が減少するためだと考えられる。また、二酸化硫黄はプラズマ内で多量の硫酸化物イオンを生成し、それがMoの各同位体と重なって観測される。即ち、測定されるイオン強度はMo同位体のイオンと硫酸化物イオンの和となり、その大きさはSとOの同位体存在率に比例するため $m/z : 96 > 98 > 97 > 100$ となっている。

Fig. 5は、二酸化硫黄のスペクトル干渉（イオウ酸化物イオンの妨害）を除去する目的でコリジョン・リアクションセルに水素およびヘリウムを導入した時の結果である。ヘリウムの導入によって硫酸化物イオンの干渉は除去出来るが、イオン強度の急激な減少は避けられない。

Fig. 4と Fig. 5から、イオン強度の減少する割合は窒素 < 炭酸ガス < 二酸化硫黄の順で大きくなり、二酸化硫黄では僅か0.1mL/minの導入量でも急激に減少することが分かる。

Fig. 6はガス交換器の効果を示すもので、ガス交換器3本を並列に設置し、試料ガス流量を500mL/minまで変化させて得られた結果である。試料ガスはガス交換器によって完全にアルゴンガスに置換されるため、試料ガスに起因するイオン強度の減少は無くなり、硫酸化物によるスペクトル干渉も認められない。

この結果から、プラズマに導入される前に試料ガスを除去するのが最も効果的であると言える。

試料導入システム¹¹⁾

ガス交換器に多孔質膜を用いるため、チューブの内と外に差圧がかかると膜の細孔を通して流れを生ずる。また試料ガスとアルゴンガスの相互拡散速度に違いがあると、ガス交換器の出口流量は変化する。

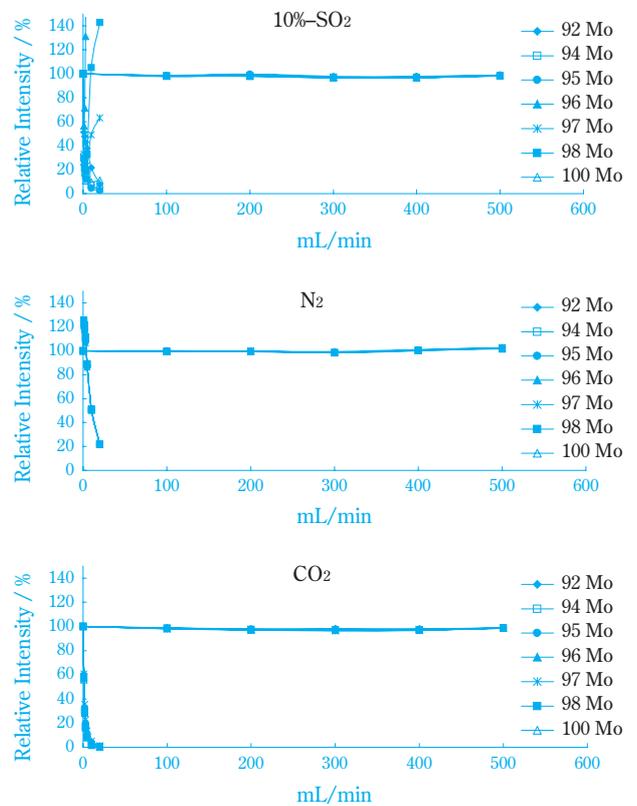


Fig. 6 Effect of A Gas Converter (For Interference of the Different Kind Gas)

このうち前者は、前述したように多孔質膜の孔径を小さくすることで改善することが可能である。これら2つの問題を解決する目的で考案した試料導入システムは、Fig. 7に示すようにアスピレータと均圧ラインとで構成する。

ICP-MSとガス交換器を接続すれば、トーチのセンターチューブで生ずる圧力上昇は多孔質チューブ内に伝わるが本システムを用いることによってそれを防ぐことが出来る。また、遠く離れた測定点から試

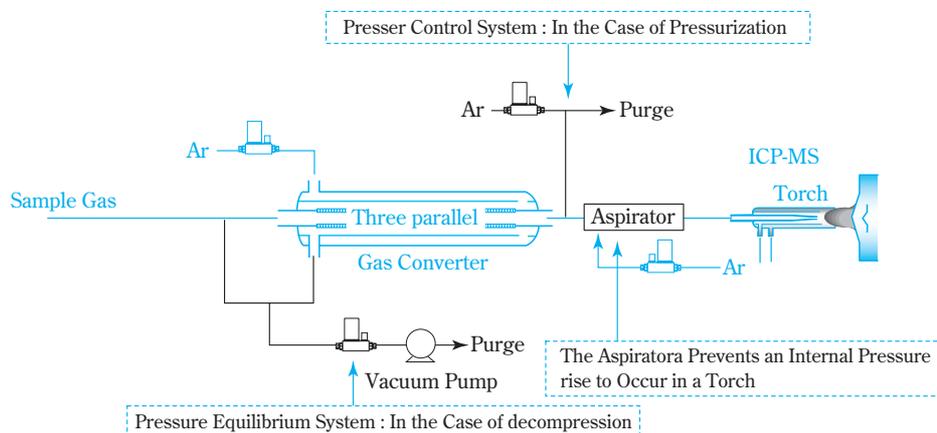


Fig. 7 A Figure of Constitution of the Sample Introduction System

料ガスを吸引する場合等、サンプリングラインが負圧となる時には多孔質チューブの内と外を均圧化させる。

金属元素標準ガス発生装置¹²⁾

一般に、ICP-MSの測定条件の最適化は標準溶液を用いて行われるため、通常の方法によって気体試料直接分析法の条件設定を行うのは困難である。筆者らは、装置のチューニングや精度管理を目的に金属元素標準ガス発生装置を開発した。

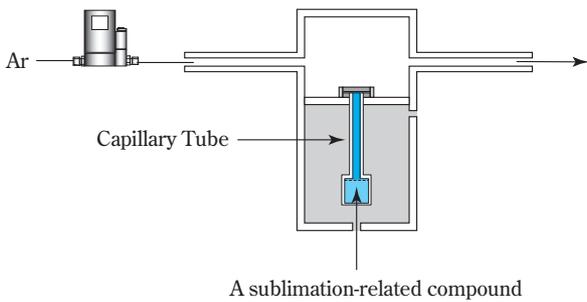


Fig. 8 The Structure of the Metallic Element Standard Gas Generator

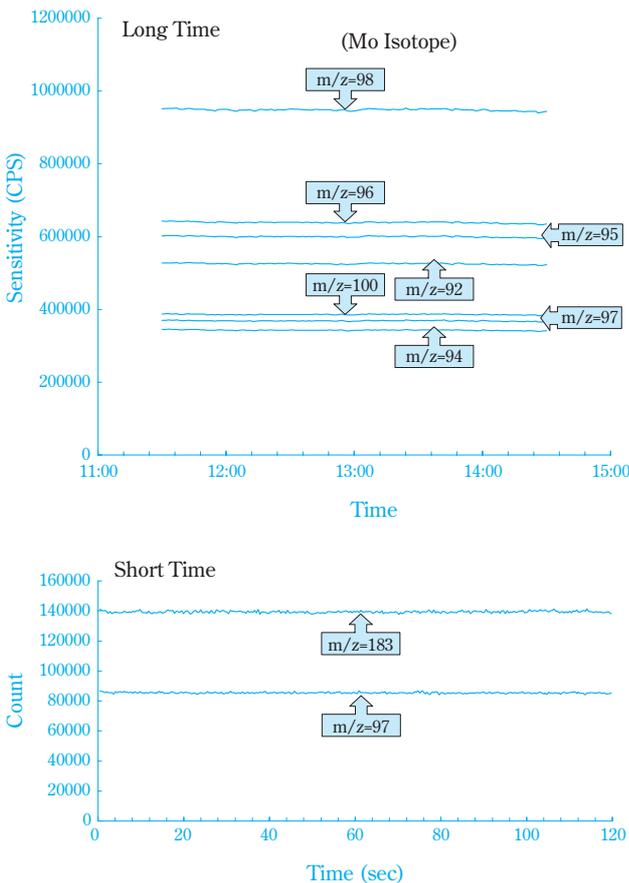


Fig. 9 Stability of the Standard Gas Concentration

発生装置の構造はFig. 8に示すように、常温で僅かに昇華圧を有する固体を封入したセルとアルゴンガスの流路とをキャピラリーで連通させ、キャピラリー内の気流を防止するための機構を付加したものである。原理は極めて簡単で、発生量はキャピラリー内での拡散が律速となり、濃度は温度とアルゴンガス流量によって決まる。発生する金属成分量は数百pg/minであることから理論的には数十年にわたって使用出来る。

Fig. 9は、標準ガスをICP-MSに連続導入して得られた結果で、長時間安定性と短時間安定性を示しており濃度が非常に安定していることが分かる。

分析の高感度化¹³⁾

気体試料直接分析法の課題は、試料中の共存成分によるスペクトル干渉の除去と高感度化の2つで、特に、濃縮操作が無いため高感度化は極めて重要である。前者には、ガス交換器による気体成分の除去、コリジョン・リアクションセル技術の利用、高分解能ICP-MSの使用等が効果的であるが、後者には、装置の高性能化と測定条件の最適化以外に有効な手段は見当たらない。

1. 窒素の導入効果

本法で生成するプラズマはドライプラズマであるためプラズマの温度は通常の溶液導入法と比べて高く、少量の窒素を導入することでプラズマのイオン密度が上がり、結果として高感度化が期待出来る。

一定量のMoを導入しながら、RF-Power1600Wにおける窒素導入量の影響について調べた結果をFig. 10に示す。Moのイオン強度は窒素導入量とサンプリン

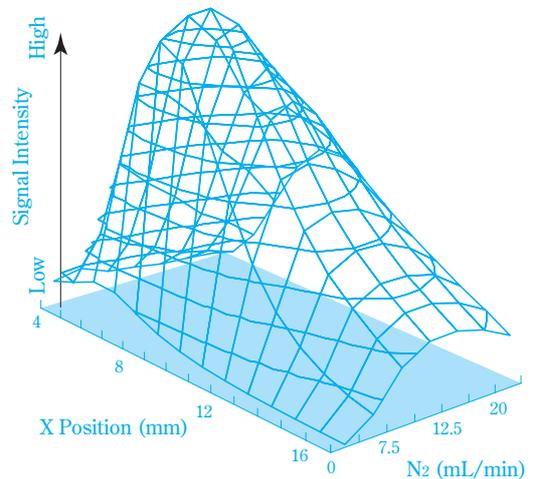


Fig. 10 Effect of Sampling Depth and Nitrogen Introduction

グ深さに大きく影響され、窒素を導入しない場合と比較して窒素導入量を最適化することで7~8倍の高感度化が認められる。実験結果を基にサンプリング深さと窒素導入量は8.5mm、7.0mL/minに決定した。

2. クールプラズマとセルガスの併用

ArO⁺のスペクトル干渉を受けるFeの測定条件を最適化するために、RF-Power600Wにおける最適条件を検討した結果、サンプリング深さと窒素導入量は21.5mm、22.5mL/minとした。また、セルガスの最適流量についてはFig. 11に示すデータからヘリウム導入量を3.5mL/minとした。

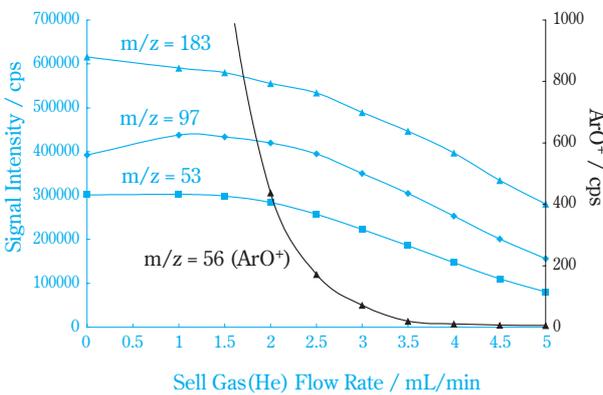


Fig. 11 Effect of A Cell Gas (Comparison with ArO)

3. 時間分析の効果

プラズマ条件の最適化による高感度化に加え、時間分析では粒子個々がスパイク状の信号として捕らえられることから、それによる高感度化が期待出来る。後述する時間分析の結果から、ICP-MSでの粒子1個の検出(滞在)時間は概ね10ms程度であると考えられる。粒子の個数濃度が1個/Lである試料ガスを積分時間10msで時間分析すると仮定すれば、溶液導入法で同じ信号高さを得るために必要な試料ガス量は12000m³となる(但し、試料溶液量を50mL、試料導入流量を0.5mL/min、噴霧効率を5%として計算)。従って、クリーンルームの環境空気のように粒子の個数濃度が非常に小さい試料では直接分析法(時間分析)が圧倒的に有利である。

環境大気中エアロゾルの測定¹³⁾⁻¹⁵⁾

これまでの検討結果を検証する目的で、Fig. 12に示すシステムを用いて環境大気中エアロゾルの測定を行った。

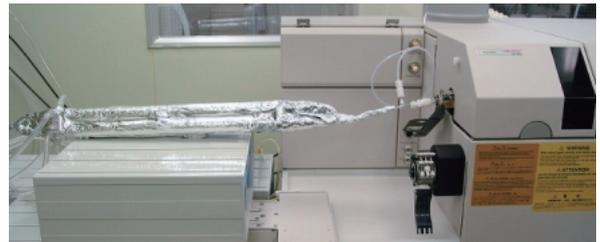
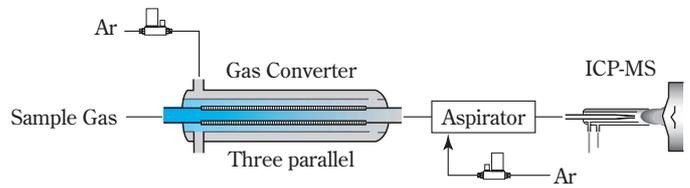


Fig. 12 Schematic Diagram and a photograph of Sample Introduction System

ICP-MSの測定条件は、試料導入流量を600mL/minとし、
 ①RF-Power1600W (Hot Plasma)
 ②RF-Power600W (Cool Plasma) の2条件とした。

1. 時間分析の実例

(1) Feの測定

セルガスとしてヘリウム3.5mL/minを導入し、積分時間10msで測定条件②を用いて行った環境大気中Feの時間分析結果をFig. 13に示す。

測定は、クリーンルーム内の空気と屋外大気を交互に繰り返し導入した。2つのグラフは同一の測定結果を縦軸のスケールを変えて表わしたもので、下図は上のグラフを4000倍に拡大したものである。僅か

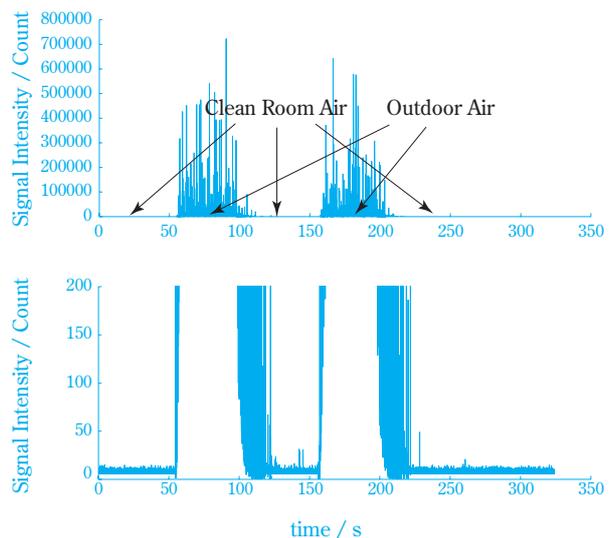


Fig. 13 Signal Intensity of ⁵⁶Fe in Clean Room Air and Outdoor Air

な酸素の混入によっても ArO^+ を生成して分析が困難となるFeの測定が、大量の空気導入によっても極めて高感度に測定出来ることが分かる。

(2) Sn、Pbの測定

積分時間10msで測定条件①を用いて行った環境大気中のSnとPbの時間分析結果をFig. 14に示す。

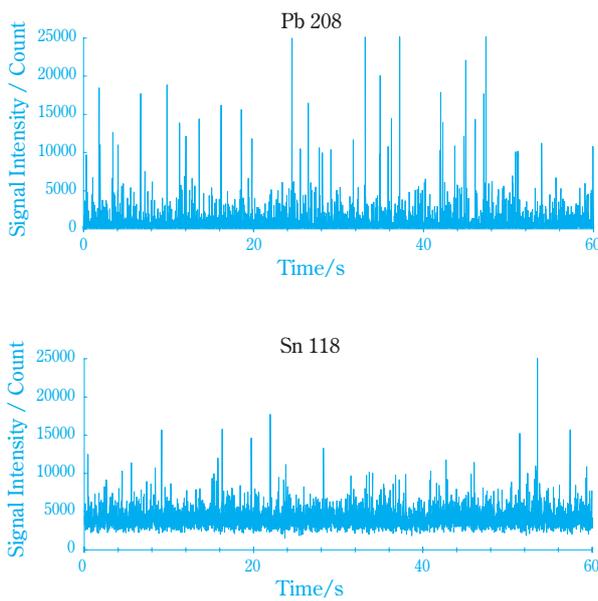


Fig. 14 A Measurement Result in Time Analysis of Sn and the Pb

SnとPb、2つの測定結果を比較すると、Snの結果ではベースが浮き上がっているように見える。これは、極めて微細な粒子が数多く存在しているためだと考えられる。そこで、超微粒子の存在を確認するために、環境大気をクリーンな空気をういて10、100、1000、10000倍と段階的に希釈して時間分析を行った。その結果、10ms当りのイオン強度は100倍希釈までは全体のベースが比例的に減少し、その後はイオン強度100程度のピークの数が増加して減少した。この結果から、イオン強度100程度のSnを含む微細な粒子が1mL当り1000個程度存在しているものと見積もられた。

このように、直接分析方法は金属元素の質量濃度に加え定性的ではあるが微粒子の大きさや個数濃度についての情報も得ることが出来る。

2. モニタリングの実例

測定条件①を用いて、環境大気中20元素を約80時間連続モニタリングした結果の一例をFig. 15に示す(測定は約8分間隔で実施した)。

測定結果から、U、Th、Beなどの微量元素についても十分に測定可能であることが分かった。また、Sb、Sn、Pb、Tl、Cd、Bi、Ag、などの人為起源によると思われる元素がそれぞれのパターンでモニタリングされ、これらのパターンから様々な情報が読み取れた。

例えば、

- i) 全ての元素濃度は刻々と変化しており、Tlの濃度変動が2000倍以上になる等、時間的な変動は極めて大きい
- ii) Pb、Cd、Tlなどのように、パターンが非常に良く一致している元素は発生源が同一であると推測される
- iii) ThとUの濃度を地殻における存在率と比較するとUの濃度比が高いことから、生産活動などの人為的な要因が考えられる
- iv) Beのデータを解析して得られた濃度分布曲線は¹³⁾、明らかに2つの分布の重なりを示し、複数の発生源の存在を示唆している、など。

また、得られた元素毎の同位体パターンは良く一致しており、モニタリング前後のメモリー効果も無いことから分析の信頼性が高いことが分かる。

今回の測定結果が示すように、大気中のエアロゾルは時間的・空間的に濃度が大きく変動しており、その動態解明には時間分解能の高い測定方法が不可欠で、本法の有効性が検証された。

おわりに

これまで述べたように、

- i) 気体試料の直接分析が可能となった。(あらゆる気体成分を除去することで、プラズマが安定し、試料ガスによるスペクトル干渉を防止出来た)
- ii) 少量の窒素導入により、7~8倍の高感度化が図れた。
- iii) リアルタイム多元素同時モニタリングが可能となった。
- iv) 環境大気中エアロゾルの動態解明に極めて有効であることを検証することが出来た。

本技術は、ガス交換器を用いることで初めて可能になったものであり、環境大気のみならず様々な試料に用いることが出来る。また、ICP-TOFMSやMC-ICP-MSを用いれば、気体試料中微粒子の組成や同位体の直接分析も可能になるものと思われる。

本稿で紹介した技術は、日本化学会において評価され、平成19年度の日本化学会 化学技術有功賞を受賞した。今後、本技術がプラズマ質量分析装置のさ

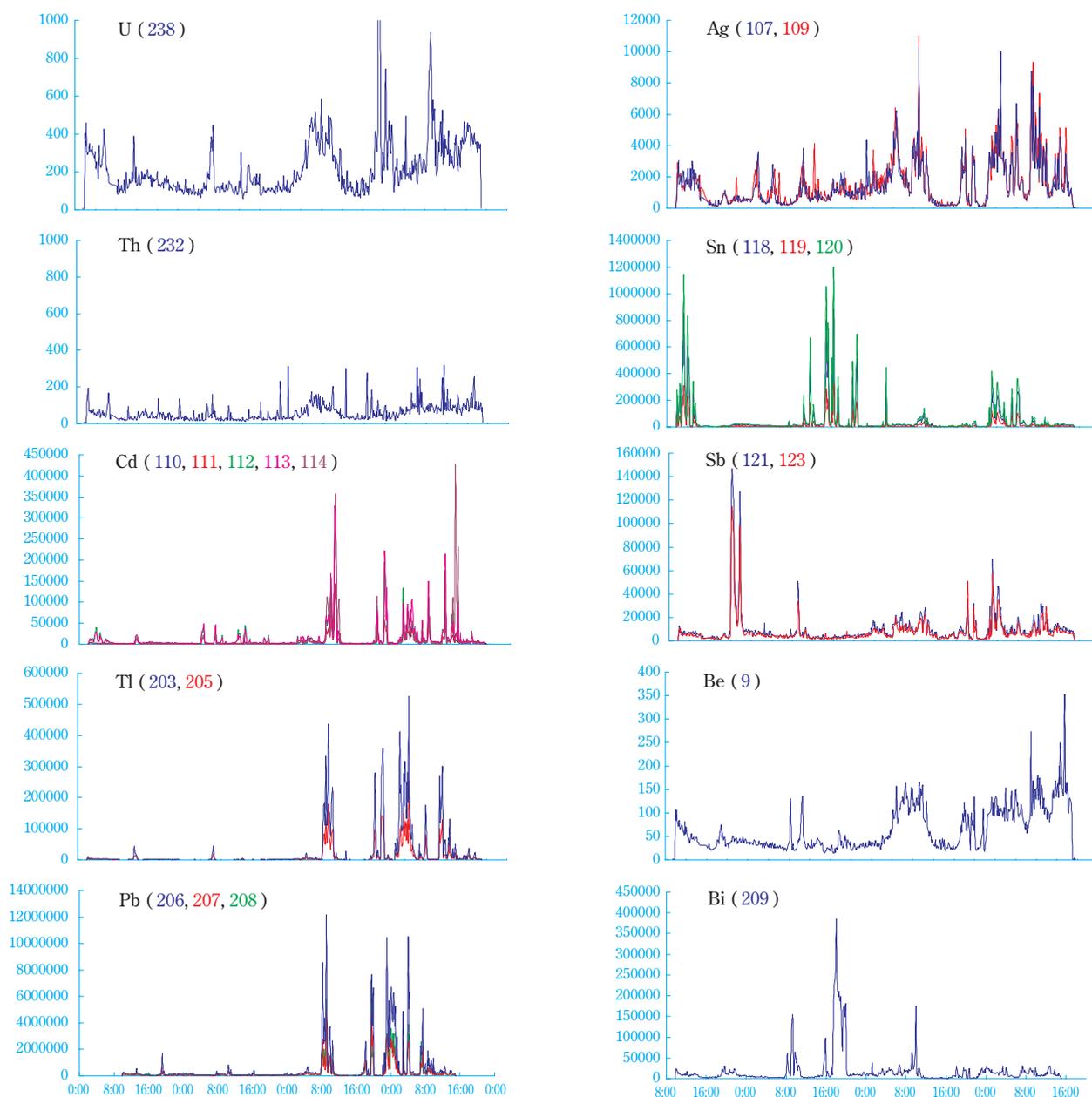


Fig. 15 Continuous Multielement Monitoring of Environmental for 80 Hours

らなる発展に寄与し、大気環境の動態解明などを通じて社会貢献に繋がれば幸いです。

謝辞

本研究を進めるに当たり、ご助言を請け賜った名古屋大学の原口 紘丞名誉教授と、ご指導頂いた環境省環境調査研修所の藤森 英治博士に感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 高橋 純一, 山田 憲幸, 分析化学, 53, 1257 (2004).
- 2) 平田 岳史, 浅田 陽一, A. Tunheng, 大野 剛, 飯

塚 毅, 早野 由美子, 谷水 雅治, 折橋 祐二, 分析化学, 53, 491 (2004).

- 3) 酒井 俊史, 野島 雅, 二瓶 好正, 分析化学, 56, 631 (2007).
- 4) 河合 潤, HORIBA Technical Reports, 33, 46 (2007).
- 5) 鎌滝 裕輝, “東京都環境科学研究所年報, 2003”, p.40.
- 6) 鈴木 章悟, 岡田 往子, 平井 昭司, 分析化学, 52, 325 (2003).
- 7) 斉藤 勝美, NMCC 共同利用研究成果報文集, 13, 381 (2005).
- 8) 松見 豊, 高橋 けんし, 竹川 暢之, 近藤 豊, 駒崎

- 雄一, 宮崎 雄三, 気象研究ノート, 209, 81 (2005).
- 9) 労働省産業医学総合研究所長, 特開2001-239181 (2001).
- 10) 住友精化(株), 特開2006-170659 (2006).
- 11) 住友精化(株), WO 2007/129513 (2007).
- 12) 住友精化(株), 特許3672267 (2005).

- 13) 西口 講平, 宇谷 啓介, プラズマ分光分析研究会講演要旨集, 70, 33 (2007).
- 14) K. Nishiguchi, K. Utani, Agilent ICP-MS Journal, 28, 2 (2006).
- 15) K. Nishiguchi, K. Utani, E. Fujimori, "International Symposium on Metallomics 2007", p.142.

PROFILE



西口 講平
Kohei NISHIGUCHI
住友精化株式会社
技術室
研究員



宇谷 啓介
Keisuke UTANI
住友精化株式会社
技術室
専任リーダー