

## ICP 発光分光分析装置の最近の動向

### A Trend of ICPAES the Latest Information

日本電子データム(株) 岡田 幸治  
JEOL DATUM LTD.  
Koji OKADA

The Highest value ICPAES that summarizes the advantages of plasmas, spectrometers, detectors.

はじめに

ICP 発光分光分析装置は、プラズマの観察方向、分光器の高分解能化、検出器の多様化によって性能が大きく向上した。

高性能化された、最近の ICP 発光分光分析装置について紹介する。

#### 1. ICP 発光分光分析装置

高周波誘導結合プラズマを光源とする発光分光分析法で、ネブライザーにより霧化された試料を高温のアルゴンプラズマ中に導入し、励起された元素が発する光を分光器で分光し、その波長より定性、強度により定量を行う。

高周波誘導結合プラズマは、誘導コイルを流れる高周波電流によって磁界を発生させ、高周波磁界の時間変化に比例して電場が発生し、それによって電子イオンが加速され、電子消滅量より電子発生量が多くなることによりプラズマが形成され、イオンや電子の生成の消滅が釣り合った状態でプラズマが維持される。

#### 2. 装置の基本的な構成

装置構成は以下の部分より成っている。基本構成図を図 1 に示す。

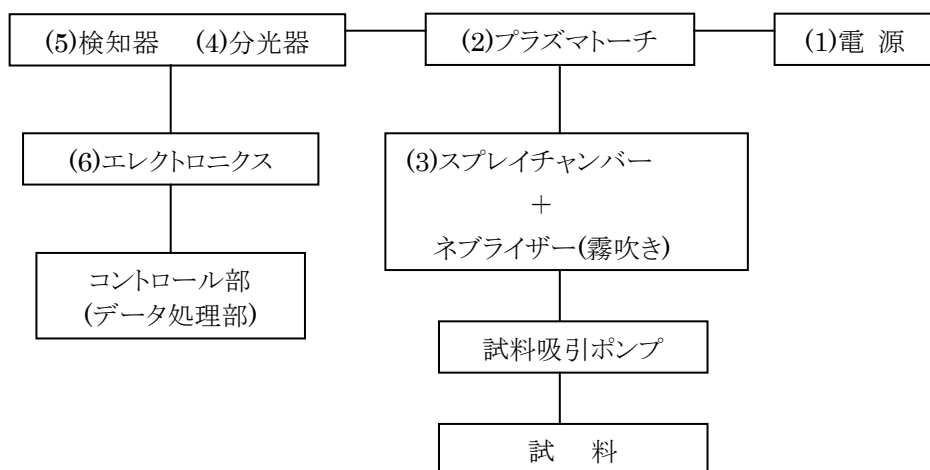


図 1 Basic Component

- (1) 高周波電源部
- (2) 発光部(通常, 負荷コイル, 石英トーチ管, 及びプラズマ発生用ガスの制御器からなっている)
- (3) 試料導入部(通常, ネブライザーと呼ばれる霧吹き器, スプレーチャンバー, 及び, 試料送液部からなっている)
- (4) 分光器
- (5) 検出器
- (6) エレクトロニクス, 及びコントロール部(データ処理部)

### 3. 装置構成に基づく最近の動向

#### (1) 高周波電源部

アルゴンプラズマを生成するために使用される高周波を発生させる部分で現在 27.12 MHz または 40.68 MHz が使用されているが, 最近の動向として 40.68 MHz が主流となりつつある. 40.68 MHz の特徴として, 高周波発振器の周波数が高くなるほど, 高周波の表皮効果が大きくなり, プラズマのドーナツ構造が顕著になる. このことは, プラズマの中心部の温度がより低くなり, 試料の導入効率が上がることを意味する. また, 試料の横拡散を抑えることができる.

27.12 MHz と比較してアルゴンの連続スペクトルが減少し, バックグラウンドが低くなり, 結果として, シグナル／バックグラウンドの比が大きくなり検出限界が向上する. また, プラズマがより安定し, インピーダンス変化の大きい有機溶解系の試料に対しても安定な分析を行うことができる.

#### (2)発光部通常

ファッセル型石英製 3 重管同軸プラズマトーチが用いられ, 生成されたプラズマ中にネブライザーにより霧化された試料を導入し, 励起発光させる.

最近の動向として, プラズマ観測位置が 3 通りとなった.

- i. ラジアル方向 :従来からの観測位置でプラズマトーチを縦方向に設置し, プラズマを横方向から観測する.
- ii. アキシャル方向:プラズマトーチを横に設置し, 軸方向観測を行う. ラジアル観測に比べ, 感度が 5 ～10 倍向上する.
- iii.両方向 :プラズマトーチを横に設置し, 測定元素によって, 横方向観察, 軸方向観測ができる.

両方向観測の発光部図を図 2 に示す. 表 1 にラジアル方向と, アキシャル方向観測での検出限界比較の表を示す.

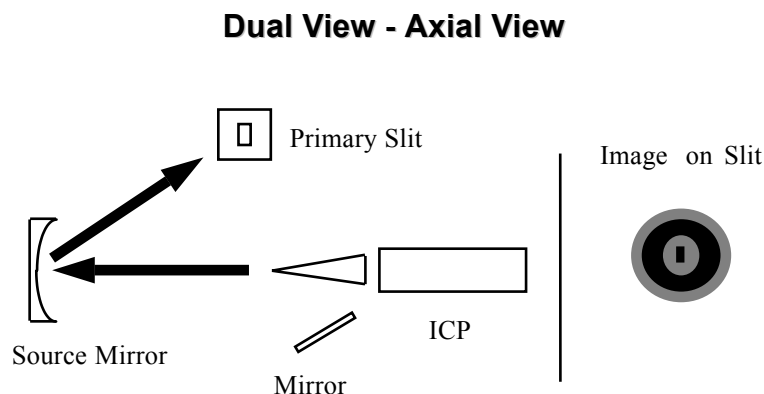


図 2 Dual View of Plasma

表 1 Typical LOD's

Elements	PROFILE RP (ppb)	PROFILE AP/DV (ppb)
Ag	2	0.4
Al	3	1
As	8	2
B	5	0.5
Ba	0.2	0.05
Be	0.2	0.09
Bi	3	1.5
Ca	0.1	0.05
Cd	0.3	0.1
Co	0.6	0.2
Cr	1	0.4
Cu	2	0.5
Fe	2	0.5
K	10	2
Li	0.5	0.2
Mg	0.1	0.03
Mn	0.1	0.07
Mo	1.5	0.8
Na	3	1
Ni	2	0.5
P	20	5
Pb	10	1
S	15	5
Sb	9	2
Se	8	2
Si	5	0.9
Sn	8	2
Sr	0.2	0.05
Ti	1	0.7
Tl	5	4
V	2	0.4
W	15	10
Zn	1	0.4
Zr	2	0.5

### (3) 試料導入部

ネブライザーは従来よりのものが用いられている。高感度化のために、超音波ネブライザーが一般化されつつある。従来プラズマへの導入が困難であった、有機溶媒について、最近 PTFE メンブランチューブを用いた脱溶媒用超音波ネブライザーが市販されるようになった。これを用いて、アセトン、THF の中の元素分析が可能となった。

スプレーチャンバーについては、スコット型スプレーチャンバーが主流であるが、最近の動向として、サイクロン型スプレーチャンバーが用いられている。サイクロン型スプレーチャンバーを用いることによって、プラズマへの導入効果が上がり、スコット型に比べ約 2 倍の感度向上が得られた。

### (4) 分光器

膨大な発光線の中から目的波長を選択し測定する ICP 発光分光分析において、高分散、高分解能、高安定性の分光器が要求される。

最近の動向としては、エッセル回析格子を用いた分光器が、数多く市販されるようになった。

エッセル分光器の代表的な構成図を図 3 に示す。

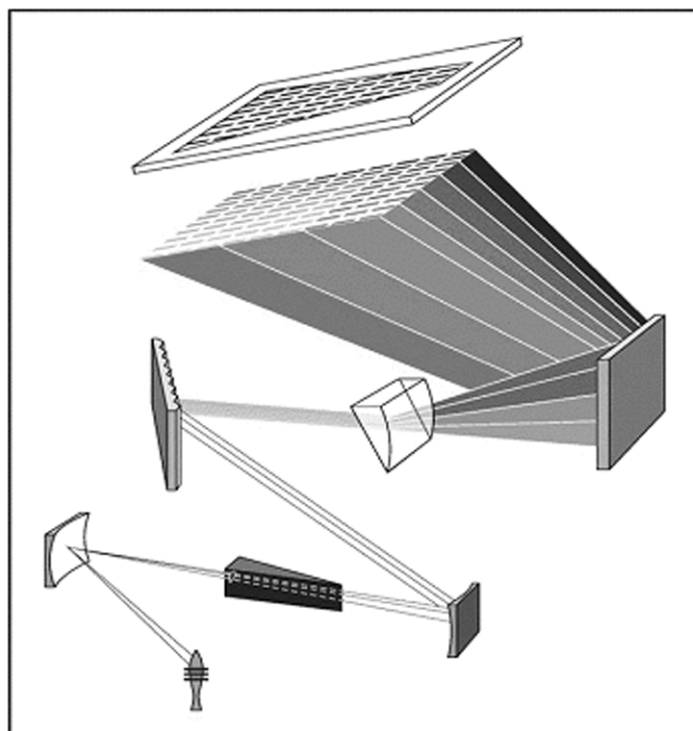


図 3 Echelle Optical System

エッシェル分光器は、ツェルニターナ型分光器の変形であるが、モノクロメータ用の回析格子と異なり、高次反射専用の回析格子を使用している。回析格子の溝数は 79 本 /mm であるが、高次反射次数及び光学系の長さで分解能が決まる。エッシェル回析格子の理論分解能は 1 mm 当たりの回析格子の本数と高次反射次数の積と入出射スリットの幅、及び分光器の長さによる。

エッシェル分光器の特徴は、小型でありながら、高分散、高分解、高安定性の分光器で、波長範囲が 180 ～ 800 nm まで可能で、従来の高分解能分光器では溝数の多い回析格子を使用しているため、測定波長範囲が限定され、長波長領域での分析には、回析格子の切り替えや、サブ分光器の仕様等の手法が用いられてきたが、これは分析精度の低下、分析速度の低下、装置の大幅なコストアップ、取扱の煩雑さを招いている。

高次回析を利用するエッシェルグレーティングと 1 ～ 3 次位までしか利用しないグレーティングとは、以下に説明するように分解能に大きな差がでる。

回析格子の線の間隔を格子定数と言う。回析格子に一定の方向から光が入射すると、一定方向に一定波長の光強度が増大し、全体としてスペクトルが生じる。

回析格子の垂線と入射光線とのなす角を $\alpha$ 、垂直と回析光線となす角を $\beta$ 、格子定数を  $a$ 、波長を $\lambda$ とすると、

$$m \lambda = a(\sin \alpha + \sin \beta) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $m$  は回析の次数、入射角が一定であるとする、(1)式から

$$\frac{d \beta}{d \lambda} = \frac{m}{a \cos \beta} \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2)が回析格子の角分散度で、角分散度は次数  $m$  に比例し、格子定数に反比例する。2つの極接近した波長が2本線として分解された能力、つまり分解能は分解可能なスペクトル線の波長を $\lambda$ 波長差を $d\lambda$ とすると、次の式で示される。

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = mN$$

$R$  :理論分解能  
 $N$  :回析格子の格子線の総数  
 $m$  :回析次数

従って、格子線の総数が多いほど、回析次数が大きいほど、小さい波長差の分離が可能になる。

## (5) 検出器

検出器は従来よりの光電子増倍管(PMT)と半導体検出器の2種が用いられている。最近では、エッセル分光器と半導体検出器とを組合せた装置が市販されるようになった。

ここでは、エッセル分光器と光電子増倍管との組合せ、エッセル分光器と半導体検出器との組合せについて、比較しながら、それぞれの長所・短所について述べる。

光電子増倍管は、従来より光分析装置に数多く使用されている。エッセル分光器と光電子増倍管との組合せにおける長所は、高分解能で高感度、そして測定時間が短いことが上げられる。短所としては、全波長の情報を同時に得ることができないことである。装置としては、シーケンシャル分析、多元素同時分析、シーケンシャルと多元素同時分析の組合せが可能である。多元素同時分析の場合は、従来のポリクトメーターと同様の考え方で作られており、最大45元素までの、特定波長での多元素同時分析が可能となるが、全波長の情報を得ることはできない。

エッセル分光器と半導体検出器の組合せにおける長所としては、同時に全波長の情報を得ることができ、最適測定波長を選定することが短時間でできる。また、バックグラウンド補正も同時にできる。短所としては、エッセル分光器で、高分解能にしても、半導体検出器のチップ面積が小さい(14 mm×14 mm)ために、分散した光を収縮して測定しているため、次数の重なりがある。このため、高濃度元素中の微量元素を測定するために、光学的干渉が発生しやすい。また、多数の素子を用いて検出しているが、となりどうしの素子間で、信号がオーバーフローする現象(Blooming)が発生しやすくなる。

1本の波長に対し、2～3個の素子を用いるため、素子と素子の間に波長のピークがある場合にピーク形状が変形し、測定できない場合がある。

終わりに

ICP発光分光分析装置は開発されてから、約25年の歴史を有している。基本的な部分でより速く、より多く、高感度・高精度で、正確な分析を要望される内での、装置の進展がなってきたと思われる。特に現在、エッセル分光器と半導体検出器との組合せによる装置が、多く市販されるようになったが、半導体検出器の大きさ等の問題により、エッセル分光器の特長を生かしきれていない面がある。今後の技術開発の中で、特長を生かしきれる検出器の開発を期待したいと思う。