

# 非金属元素分析のためのヘリウム大気圧マイクロ波プラズマ発光分光分析法

岡本 哲\*・岡本 幸雄\*<sup>2</sup>

Helium Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry at Atmospheric Pressure for Nonmetal Element Analysis

Tetsu OKAMOTO and Yukio OKAMOTO

**Synopsis :** The accurate determination of trace elements in steel is an important and challenging task in analytical chemistry. The variation of the contents of nonmetal elements such as C, P and S in steel can have a significant influence on the mechanical and physical properties. A sensitive and accurate method for the determination of these elements in steels is therefore required.

The aim of the present work is to develop an accurate method using He-MIP AES (Helium Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry) to determine the trace amounts of these elements in the gas, liquid and solid samples. The optimization of the He-MIP AES technique and its analytical figures of merit, as well as its application to the determination of these elements in the samples, were described. The samples were transported and excited in a microwave induced helium plasma operated at atmospheric pressure.

A high-power (~1000 watt CW, 2.45 GHz) annular-shaped microwave-induced helium plasma (He-MIP) was developed for the determination of nonmetals in the aqueous solutions, and the characteristics were presented. The plasma was generated at atmospheric pressure by an Okamoto cavity of the surface wave mode. No external cooling was used to stabilize the plasma. The electron density and iron-excitation temperature were on the order of  $10^{14}/\text{cm}^3$  and 6500K, respectively. An air for gas sample was aspirated with an aspirator and introduced directly into the He-MIP. Carbon (247.9 nm) in the air was detected. An aqueous solution was injected into the plasma by an ultrasonic system with desolvation and condensation. Introduction of aqueous fluoride in the form of NaF, chloride in the form of NaCl and bromide in the form of KBr produced intense emission and detection limits of 100 ppb for F I (685.6 nm), Cl II (479.5 nm) and 150 ppb for Br II (470.5 nm) were obtained. Detection limits of the carbon and phosphorous in the aqueous solution were 1 ppb and 2 ppb, respectively.

**Key words:** helium plasma; atmospheric pressure plasma; Okamoto cavity; microwave plasma; nonmetal element analysis; atomic emission spectrometry.

## 1. はじめに

わが国の基幹産業である鉄鋼分野では、鉄鋼プロセスで混入する極微量 ( $10^{-6}$  g/g~ $10^{-15}$  g/g: part per mirion; ppm-part per quodrion; ppq)の炭素(C), リン(P), イオウ(S)などの非金属元素(微粒子)が鋼材の特性を劣化させることから、鋼材などの中のこれら元素を高感度で直接分析(検出)できる技術の研究開発が不可欠となっている<sup>1)</sup>。

現在、これらの分野などでは主に、高周波(27 MHz)電力を用いて生成した大気圧アルゴンプラズマ(Ar ICP)を試料の励起・イオン化源とする Ar ICP-AES (Atomic Emission Spectrometry: 原子発光分析法) や Ar ICP-MS (Mass Spectrometry: 質量分析法) が用いられている<sup>2,3)</sup>。しかしながら、上記分野で重要なこれらイオン化電圧の高い非金属元素(F, Cl, C, P, etc.)は、直接高感度で分析できないなどの問題がある<sup>1-3)</sup>。

ヘリウム(He)プラズマは、イオン化電圧が最も高いこと

から、非金属元素などイオン化電圧の高い元素の高感度分析にとって、理想的なプラズマと考えられる<sup>3-6)</sup>。

そこでここでは、この問題を解決するための基礎となる、表面波モードのOkamoto cavity<sup>4)</sup>を用いて生成したHe大気圧ドーナツ状プラズマの基本的な物理的特性と大気及び溶液中の非金属元素の発光分光分析特性について述べる<sup>5,6)</sup>。

## 2. 表面波モードプラズマ

分析に最適なドーナツ状プラズマを生成するためのOkamoto cavityの動作原理である表面波モードプラズマについて述べる。プラズマの等価誘電率 $\epsilon$ は、イオンの運動と電子の衝突を無視すると、次式で与えられる<sup>7)</sup>。

$$\bar{\epsilon}(k, \omega) = \begin{bmatrix} S & -iD & 0 \\ iD & S & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix} \dots\dots\dots(1)$$

平成18年5月31日受付 平成18年8月11日受理 (Received on May 31, 2006; Accepted on Aug. 11, 2006)

\* ウシオ電機(株) NSHビジネスユニット技術開発課 (Technical & Engineering Department, NHS/Business Unit, Ushio INC., 1194 Sazuchi Bessho-cho Himeji 671-0224)

\*<sup>2</sup> 東洋大学工学部電子情報工学科 (Department of Electronics & Communications Engineering, Faculty of Engineering, Toyo University)

ここで、

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \quad (\text{波数})$$

$c$  : 光速,  $\omega$  : 波の角周波数

$$\omega_p = \left\{ \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right\}^{1/2} \quad (\text{プラズマ振動数}) \dots\dots\dots(2)$$

$n$  : 電子密度,  $\epsilon_0$  : 真空の誘電率  
 $m$  : 電子の質量,  $e$  : 電荷

$$S = \frac{R+L}{2}, \quad D = \frac{S-L}{2}, \quad P = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2$$

$$L = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{\omega}{\omega - \omega_c}, \quad R = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{\omega}{\omega + \omega_c}$$

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (\text{サイクロトロン振動数}), \quad B : \text{磁場}$$

一方、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  と磁場  $\mathbf{B}$  とのなす角を  $\theta$ 、波の屈折率を  $N = ck/\omega$ 、光速を  $c$  とすると、波の分散関係は次式で与えられる<sup>7)</sup>。

$$\tan^2 \theta = \frac{-P(N^2 - R)(N^2 - L)}{(SN^2 - RL)(N^2 - P)} \dots\dots\dots(3)$$

上式で  $\theta = 0$  とおけば (磁場に平行に伝搬), ①  $P = 0$ , ②  $N^2 = R$ , ③  $N^2 = L$  の3つの解が得られる。①は  $\omega = \omega_p$  でプラズマ振動を, ②は波の電場  $E$  が電子のサイクロトロン運動の向きに回転する右回りの円偏波 (R波: 電子と強く作用) を, ③はそれと反対に回転する左回りの円偏波 (L波: イオンと強く作用) を示している。 $c = \omega/k$  は真空中を伝わる電磁波を示す。

プラズマと石英ガラス (誘電率:  $\epsilon_d$ ) が接する面を Fig. 1 に示すように、 $z = 0$  とし、波数  $k$  を界面に沿う成分  $k_x$  と垂直成分  $k_z$  に分解し ( $k^2 = k_x^2 + k_z^2$ )、プラズマの分散式を式 (3) から求めると ( $z < 0$ ),  $N^2 = R$  と  $B = 0$  より、次のようになる。

$$k^2 = k_x^2 + k_z^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \dots\dots\dots(4)$$

上式において、 $\omega < \omega_p$  の高密度プラズマのとき、右辺は負となるので、左辺が負となるためには、プラズマの表面に沿って伝播する波のとき ( $k_x > 0$ ),  $k_z^2 < 0$  になることが必要になり ( $k_z = i\alpha$  とする), 波の振幅は指数関数的に急激に減衰することになる<sup>8)</sup>。なお、石英ガラスの中では、 $k_z = i\beta$  とすると、分散式は次のようになる。

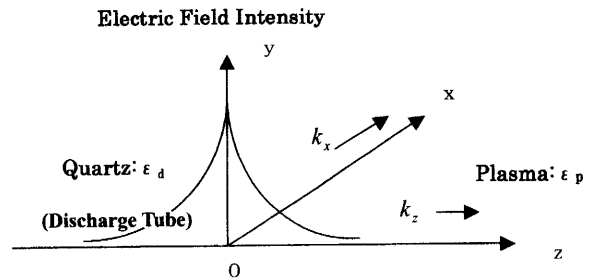


Fig. 1. Propagation of surface wave.

$$k_x^2 - \beta^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_d \dots\dots\dots(5)$$

一方、 $y$  方向の磁界強度  $H_y$  は  $x = 0$  の界面で連続であることから、 $\alpha/\beta = \epsilon_p/\epsilon_d$  となり、次の関係式が得られる。

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d(\omega_p^2 - \omega^2)}{\omega_p^2 - (1 + \epsilon_d)\omega^2}} \dots\dots\dots(6)$$

上の式において、右辺の分母が0のとき、すなわち、

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}} = \omega_c \dots\dots\dots(7)$$

のとき、 $k_x$  は  $\infty$  になり (共鳴),  $\omega_c$  を表面波の遮断周波数という。2.45 GHz で  $\epsilon_d = 4$  (石英ガラス) のとき、プラズマ密度は式 (2) から  $3.7 \times 10^{11} / \text{cm}^3$  となり、このとき共鳴が生じ、これ以上の高密度プラズマ領域を表面波が伝播することになる。なお、2.45 GHz のカットオフ密度は  $7 \times 10^{10} / \text{cm}^3$  であるので、表面波を用いることにより、高密度のプラズマが外部磁場を用いなくて生成できることになる。さらに、セラミックスなど誘電率の大きな材料を用いれば式 (7) から、より高密度のプラズマが得られることになる。

このように、石英ガラスとプラズマとの境界に沿って伝搬する波 (表面波 Surface Wave) の電界によって (電界強度は境界で最大になる: Fig. 1), 分析に最適なドーナツ状のプラズマが生成・維持できることになる。

### 3. 実験装置と方法

Fig. 2 に実験装置の概略を示す<sup>4-6)</sup>。表面波励起型 Okamoto cavity は扁平導波管 (5 mm  $\times$  109.2 mm) の中心部に円錐状の内導体と円筒状の外導体の先端に設けた front plate からなるモード変換器と二重管構造の放電管 (内径: 8 mm, 石英ガラス) で構成した。このように構成すると、内導体の先端と front plate との間 (3 mm) に前記の表面波が励起され、電界強度は周辺部より中心部が弱くなるのでドーナツ状のプラズマが生成し易くなる<sup>4)</sup>。このように構成したことにより、大電力 (1 kW 以上) も供給でき、これまで不可能であった溶液試料の直接高感度分析ができ

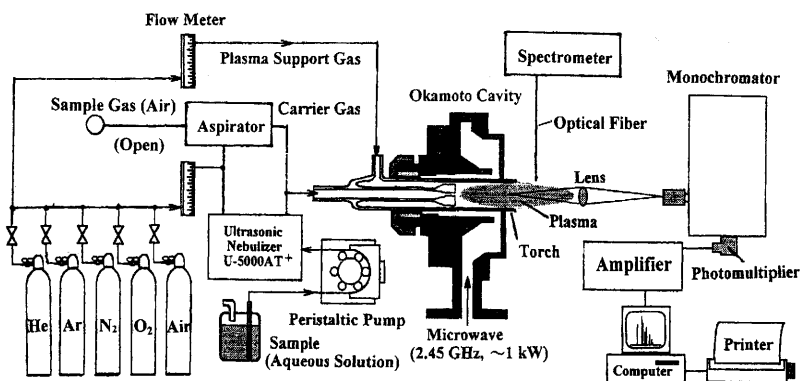


Fig. 2. Schematic diagram of atmospheric pressure microwave-induced plasma atomic emission spectrometry (MIP-AES).

るようになった<sup>4,6)</sup>。

試料の導入系は、Fig. 2に示したように、気体と液体が直接導入できるように構成した。気体試料としては、大気（クリーンルームなど）を直接吸引してHe-MIPに導入することを念頭において、導入系にアスピレータとして溶液試料の霧化に広く用いられているニューマティックネブライザーを用いた。一方、溶液試料導入系はICP-AESなどで用いられているものと同じような構成とした。すなわち、超音波ネブライザー(Cetac; U-5000AT)を用いて溶液試料を霧化してHe-MIPに導入した。このとき、キャリアガスとしてはプラズマガスと同じHe（純度：99.995%）を用いた。溶液試料としては、原子吸光分析用の標準溶液試薬（関東化学；Fe・HNO<sub>3</sub>, NaF, NaCl, KBr, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Mg・HNO<sub>3</sub>とSPEX CERTIPREP Inc.; Corbon, 1000 ppm）を希釈して用いた。

#### 4. ヘリウム大気圧プラズマの生成

Fig. 3は、Okamoto cavityを用いて大気圧中で生成したHe-MIPの中にNaF水溶液を霧化して導入したときのプラズマの形状とマイクロ波回路などを示す。Fig. 4はHe, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>およびArプラズマ(He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar-MIP)を大気圧で生成したとき、安定したドーナツ状のプラズマの生成できる領域をマイクロ波電力とプラズマガス流量の関数として示す。He-MIPでは、熱伝導率が極端に大きいので、プラズマガス流量は800 Wのときトーチの冷却のために10 L/min以上必要になった。また、Ar-MIPでは、ガス流量が多くなるとプラズマが不安定になるとともに、大きな電力を印加するとトーチの冷却が不足することから、大電力領域でのプラズマ生成ができなくなった。これらガスによる特性の違いは、ガス温度と電子密度の積の大小によるものと考えられるが詳細はまだ明らかでない。

#### 5. プラズマの物理的特性

Table 1にOkamoto cavityを用いて生成したHeはじめAr

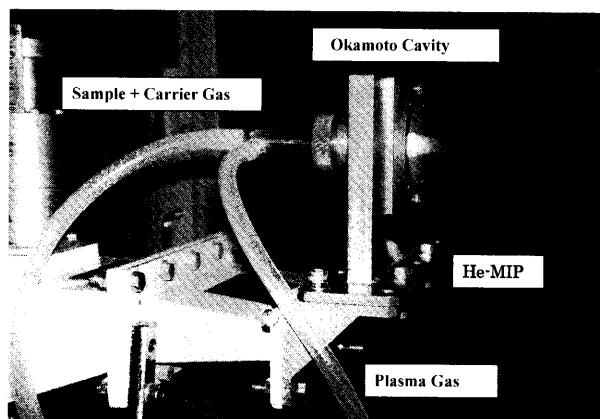


Fig. 3. Photograph of the He-MIP at atmospheric pressure generated by the Okamoto cavity with aqueous fluoride NaF nebulization. Microwave power  $W=600$  watt, plasma and carrier gas flow rate  $G_p=10.5$  L/min and  $G_c=0.3$  L/min, respectively.

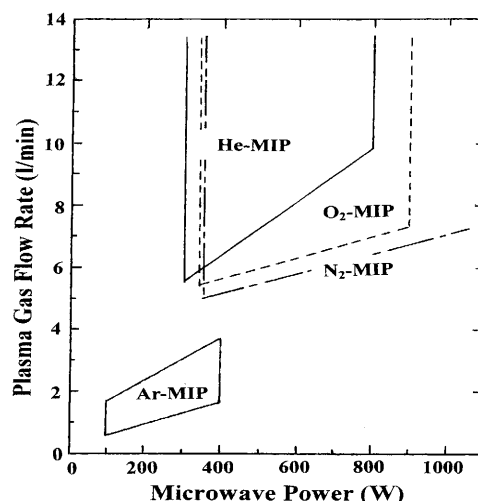


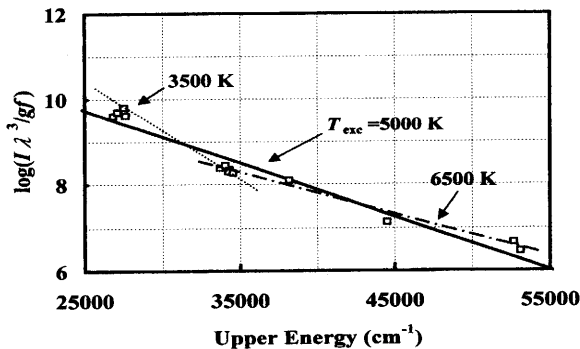
Fig. 4. Stable region of He, N<sub>2</sub> and Ar annular-shaped microwave-induced plasmas.

およびN<sub>2</sub>-MIPの電子密度と励起温度をHeおよびAr-ICPのそれらと比較して示す。ここで、電子密度はH $\beta$  (486.1 nm)線の Stark 幅から、励起温度はFeIの発光強度の Boltzmann plotから求めたものである<sup>3)</sup>。Fig. 5はHe-MIPにFeの水溶液を霧化して導入したときのFeI (372.0, 372.3, 372.7,

Table 1. Comparison of electron density and excitation temperature (Fe).

	He-MIP*	Ar-MIP[9]*	N <sub>2</sub> -MIP[10]*	He-ICP[11]	Ar-ICP[12]
Electron Density (cm <sup>-3</sup> )	2.1x10 <sup>14</sup>	5x10 <sup>14</sup>	3x10 <sup>13</sup>	1.2x10 <sup>14</sup>	1x10 <sup>15</sup>
Excitation Temperature (K)	6500	5500	5500	4300	7500
Power (W)	600	250	1000	800	1100
Gas Flow Rate (l/min)					
Plasma Gas	9	1.2	10.5	7	20
Carrier Gas	0.2	0.4	0.6	1	1
Viewing	end-on	end-on	end-on	side-on	side-on

\* used Okamoto cavity


 Fig. 5. Boltzmann plot for FeI upper levels with He MIP.  $W=600$  watt,  $G_p=9$  L/min and  $G_c=0.2$  L/min.

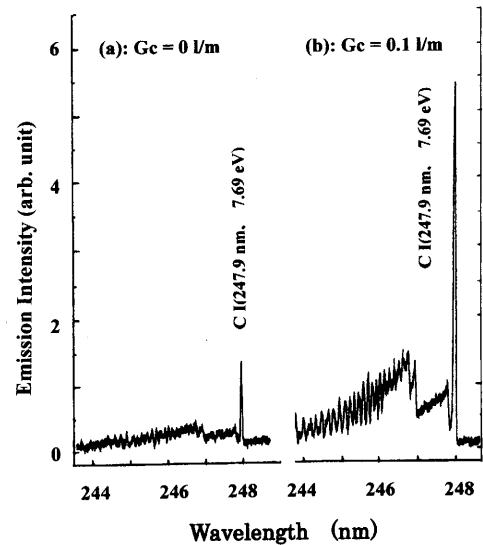
373.5, 373.7, 374.6, 375.0, 375.8, 及び 381.6 nm) の発光強度の Boltzmann plot を示す。平均温度は 5000K であるが、詳細を見ると、高温成分(6500K)と低温成分(3200K)の 2 成分から構成されている。ガスの特性からも明らかなように、Ar プラズマは生成し易く、しかも高密度で高温である。一方、He プラズマは熱拡散係数が大きいので、高密度で高温のプラズマは得にくい、MIP の方が ICP よりプラズマがコンパクト (プラズマの直径は約 7mm で ICP のその約 1/2 以下) であるので低電力で高温・高密度が得られ易くなっている。N<sub>2</sub> は分子ガスのため、解離にエネルギーを必要とし、その分プラズマの生成効率は低下することになる。

## 6. 発光分光分析特性

### 6.1 大気中の非金属元素の直接検出

鉄鋼プロセスやクリンルームはじめ自動車の排気ガスなどによる大気汚染など、大気環境に浮遊する微粒子を直接分析する技術を構築するために、大気(空気)を直接アスピレータを用いて吸引して He-MIP に導入し、大気中のカーボン(C)の検出を試みた。大気中には CO<sub>2</sub> として 314 ppm 含まれているので<sup>13)</sup>、カーボンとしては約 86 ppm が含まれていることになる。

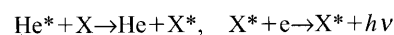
Fig. 6 は He-MIP に大気を直接導入しないとき(a)と導入したとき(b)のカーボン(C)の発光スペクトルを示す。このときの実験条件はマイクロ波電力 500 watt、プラズマガス流量 10 L/min、アスピレータの流量は 0.1 L/min である。大気を導入しなくてもカーボンが検出されたが、導入すると


 Fig. 6. Carbon spectra (a) without air (b) with air introduced into the He-MIP.  $W=500$  watt,  $G_p=10$  L/min.

カーボンの信号強度は大きくなった。なお、大気を導入しなくてもカーボンが検出されたのは、主に使用した He ガスに混入していた不純ガスによるものと考えられる。また、大気を導入すると NO などのバンドスペクトルの発光強度も Fig. 6 に示したように大きくなった。検出限界としては、約 80 ppb が得られた。なお、空気中に含まれている微量のクリプトン (Kr, 含有量: 1.1 ppm) やゼノン (Xe, 0.1 ppm) もスペクトル KrI (877.7 nm), XeI (823.2 nm) として検出することができた。

### 6.2 溶液中の非金属元素の直接検出

非金属元素の中で最もイオン化電圧の高いフッ素(F)の検出を、He, Ar および N<sub>2</sub>-MIP を用いて試みた。環境関係などで重要な水溶液中の F 元素の検出のために、NaF の水溶液(2000 ppm)を超音波ネブライザーで霧化してこれらのプラズマに導入した。その結果、He-MIP でのみ信号を検出することができた。これは、Table 1 に示したように、He-MIP は Ar-MIP より低密度で平均励起温度も低いにもかかわらず、He-MIP には高エネルギー電子が含まれていたためと思われる(2成分)。さらに、励起機構として、熱的な励起機構のほかに、次の非熱的な、大きなエネルギーを有する He の準安定状態の原子(He\*)との衝突による励起機構が重要と考えられる。すなわち、



が考えられる。

Fig. 7 は代表的な FI (683.4 nm, 685.6 nm, 690.3 nm など:

upper level energy:  $E_u=15.5$  eV) のスペクトルを示す。ここで、マイクロ波電力  $W$  は 500 watt, プラズマおよびキャリアガスの流量  $G_p, G_c$  はそれぞれ 10 L/min と 0.2 L/min である。FI (685.6 nm) の検出限界 ( $3\sigma, \sigma$ : 標準偏差) は、

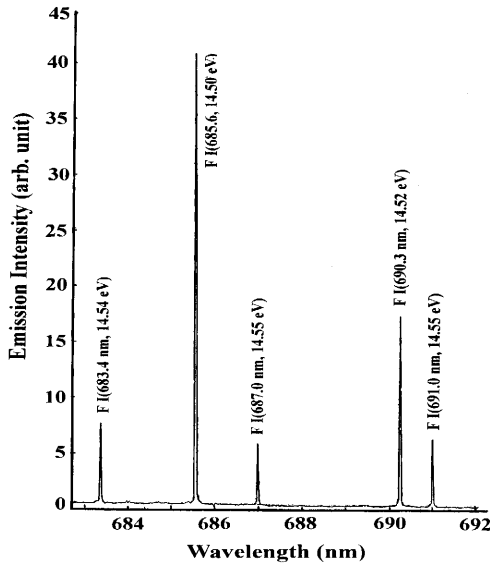


Fig. 7. Spectrum obtained nebulizing a NaF into the He-MIP.  $W=500$  watt,  $G_p=10$  L/min,  $G_c=0.2$  L/min.

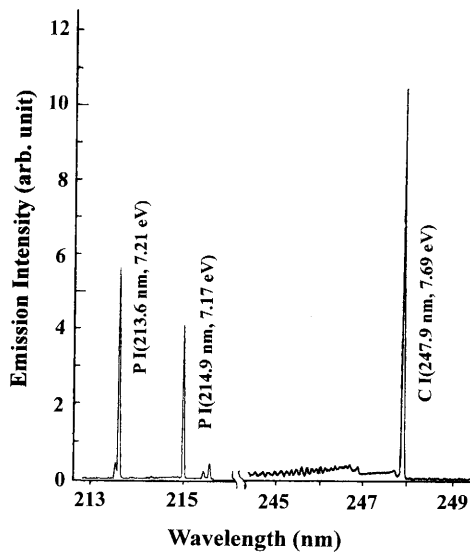


Fig. 8. Spectra obtained by nebulizing a phosphorous and carbon mixed solution (100 ppm) into the He-MIP.  $W=550$  watt,  $G_p=10.5$  L/min, and  $G_c=0.2$  L/min.

100 ppb であった。また、Fig. 8 にリン (P) とカーボン (C) の混合水溶液 (100 ppm) のスペクトル PI (213.6 nm,  $E_u=7.21$  eV, 214.9 nm, 7.17 eV) と CI (247.9 nm, 7.7 eV) を示す。Table 2 にその他のハロゲン元素などの検出限界を他のプラズマとともに示す。He-MIP は非金属元素の検出に大変有効であることが分かる。なお、Ar-ICP や He-ICP を用いた F 元素の検出に関する報告は現在のところ見当たらない。

### 7. おわりに

表面波励起型の Okamoto cavity を用いて大気圧でドーナツ状の He, Ar および  $N_2$ -MIP を生成し、その電子密度などの物理的な特性とその中に大気とハロゲン元素などを含んだ溶液試料を霧化して導入したときの発光分析特性を調べた。その結果、イオン化電圧の高い非金属などの元素の分析には、He-MIP が大変有効であることが明らかになった。

今後は、この He-MIP を試料の励起・イオン化源として、固体をレーザーでアブレートしたときに発生する微粒子などの組成はじめ気体や溶液中の微粒子の組成などを分析するための技術を研究開発していく。

最後に、本研究は日本鉄鋼協会からの奨学寄附金によるもので、ここに感謝する。

### 文 献

- 1) 石橋耀一：第1回次世代鉄鋼迅速オンサイト分析の実用化研究会，日本鉄鋼協会，(2003)，1.
- 2) Y. Ishibashi: *Anal. Sci.*, **17** (2001), i53.
- 3) Ed. A. Montaser: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VLH, New York, (1998).
- 4) Y. Okamoto: *Anal. Sci.*, **7** (1991), 283.
- 5) Y. Okamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999), L338.
- 6) H. Yamada and Y. Okamoto: *Appl. Spectrosc.*, **55** (2001), 114.
- 7) T. H. Stix: *The Theory of Plasma Waves*, McGraw-Hill Book Co., New York, (1962).
- 8) 菅井秀郎：プラズマエレクトロニクス，オーム社，(2000).
- 9) Y. Okamoto and H. Musa: *ESCAMPIG 16th-ICRP 5th*, Grenoble, France, (2002), 355.
- 10) K. Ogura, H. Yamada, Y. Sato and Y. Okamoto: *Appl. Spectrosc.*, **51** (1997), 1496.
- 11) L. A. Iacone, W. R. L. Masamba, A. Nam, H. Zhang, M. G. Minnich, A. Okino and A. Montaser: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 491.
- 12) M. Ohta and N. Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1997), 447.
- 13) 化学便覧改定第2版，基礎編，日本化学会編，丸善，東京，(1975)，139.
- 14) K. G. Michlewicz and J. W. Carnahan: *Anal. Chem.*, **58** (1986), 3122.
- 15) M. Wu and J. W. Carnahan: *Appl. Spectrosc.*, **46** (1992), 163.

Table 2. Comparison of detection limits for elements (ppb).

Element	Wavelength (nm)	Upper Level Energy (eV)	He-MIP			He-ICP [11]
			Okamoto	Beenakker[14]	Kip-MIP[15]	
F (I)	685.6	14.5	100	4,000		
Cl (II)	479.5	16.0	100	400	2,000	
Cl (I)	725.7	10.6			13,000	
Br (II)	470.5	14.4	150	3,000		
Br (I)	734.9	9.7			18,000	
C (I)	247.9	7.7	1			
P (I)	213.6	7.2	2			
Mg (II)	279.6	4.4	0.02			