

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 超小型元素分析装置の開発  |
| Author(s)    | 山本, 保; 高村, 禅  |
| Citation     | ぶんせき, 2009(1): 32-36  |
| Issue Date   | 2009-01   |
| Type         | Journal Article   |
| Text version | publisher   |
| URL          | <a href="http://hdl.handle.net/10119/8182">http://hdl.handle.net/10119/8182</a> |
| Rights       | Copyright (C) 2009 日本分析化学会. 山本 保, 高村 禅, ぶんせき, 2009(1), 2009, 32-36.             |
| Description  |   |

# ぶんせき

別刷

No. 1

2009

---

## 超小型元素分析装置の開発

山本保・高村 禅

社団法人 日本分析化学会

東京都品川区西五反田1丁目26番2号 五反田サンハイツ304号

# 超小型元素分析装置の開発

山本 保, 高村 禪

## 1 はじめに

プラズマ発光を利用して元素を定量する装置として、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES)、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)、スパーク放電発光分光分析装置などが一般的に知られている。しかし、プラズマガスや大容量の電源が必要であることなどが小型化への障害となっており、いずれの装置も可搬型、携帯型の装置は市販化までには至っていない。今回筆者らが開発した装置は、アルゴンガスや大容量電源を必要とせずに液体中のプラズマを利用するため、従来成し得なかった小型化が可能となった。液体電極プラズマ (LEP: liquid electrode plasma) と名付けたプラズマ発生手法を用いて、1 kg 程度の重さでありながらもプラズマ発光分光分析を可能とした装置を開発したので報告する。

## 2 液体電極プラズマ (LEP) の原理

LEP の原理<sup>1)</sup>を図1に示す。図のように中央を絞った微小流路中に測定したい溶液試料を導入し、両端に電圧を印加すると、断面積が最も小さい中央部に電流が集中し、ジュール熱によって中央部に水蒸気の泡が発生する。

この水蒸気の泡には溶液を通して電圧が印加されている。そのため、放電条件を満たす大きさに気泡が成長したとき、気泡の中にプラズマが発生する。このとき、両端の溶液は電極の役割をしており、液体が電極となるため、液体電極プラズマと呼んでいる。微小ギャップに発生する、ほぼ大気圧での短時間の放電である。通常この種のプラズマは電極をエロージョンさせ、耐久性と不純物の点でしばしば問題となる。しかし、本法における電極は測定したいサンプルそのものであり、電極の原子がプラズマ中に入ってきて発光することは好都合である。この発光を分光分析することにより、溶液の元素分析が容易に実現できる。

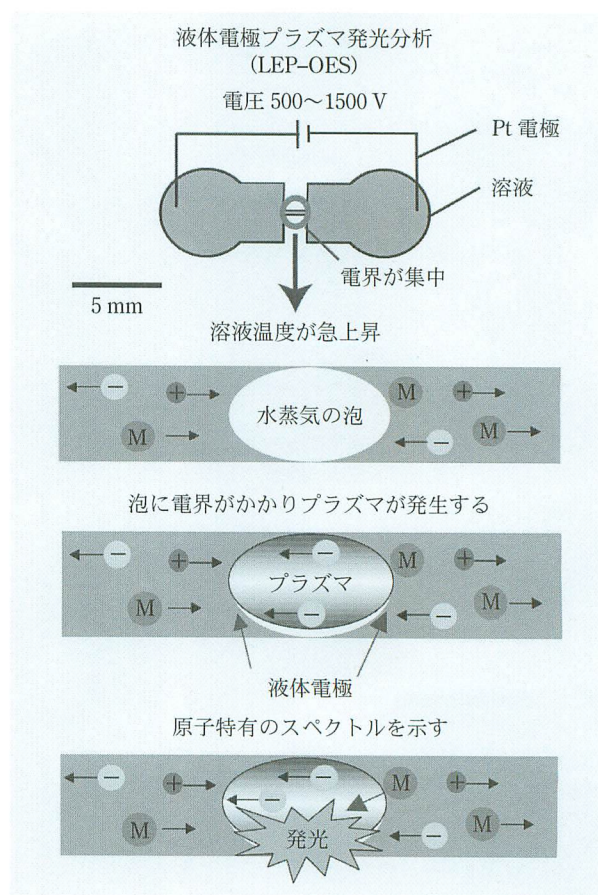


図1 液体電極プラズマの発生原理

## 3 原理発見の経緯

原理発見のきっかけは、別テーマの学生実験の不成功にあった。当時、電気浸透流を使ったチップ上での流体駆動の実験を行っていた。電気浸透流は流路の両端から電圧を印加するだけで、流路内の液が移動する現象であるが、流路の一部を細くすると性能が良くなる性質があり、そのような流路に電解質溶液を入れて性能を確かめていた。しかし思うように液が流れず、学生はどんどん電圧を上げていったところ、気泡が生じて放電が起こった。本来の目的から言えば、完全な失敗であるが、学生は何か感じたらしく報告してき

た。金属電極とプラズマが接しておらず電極からの不純物が入りにくい点、プラズマが完全に密閉されており高密度に実装できる点、ガスの供給が要らず排ガスも出ない点、小型化の障害となり保守の点でも問題の多いネブライザー（噴霧器）が要らない点、点光源で光学のカップリングが容易な点などから、液体の原子発光分析に適すると思ったが、この時点ではしばらく放置しておいた。

次の展開は、試みにスペクトルを取ってみてからである。図2に初期の実験装置を示す。図3に、この装置で得られた発光スペクトルを示す。通常はArやO、Hなどの強いプラズマガスのピークに埋もれるように添加元素のピークが見えるのに対して、図3はNaのピークしか見えない異常なものであり、最初は何が起きているのかわからなかった。このスペクトルであれば、強いプラズマガスのピークを除くことに注力しなくてもよいため、分光分析の際に分光素子側への負担はかなり軽くできると予想できた。また、以下のように希釈倍率の点でも有利である。ICPでは、大量のArガスで大きなプラズマを生成しておき、そこにプラズマを乱さない極少量の液体サンプルを導入する。

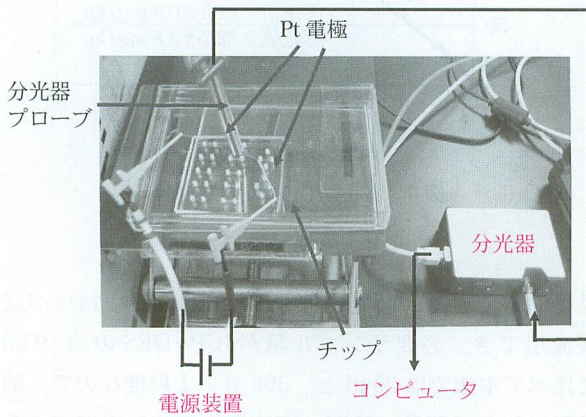


図2 初期の実験装置

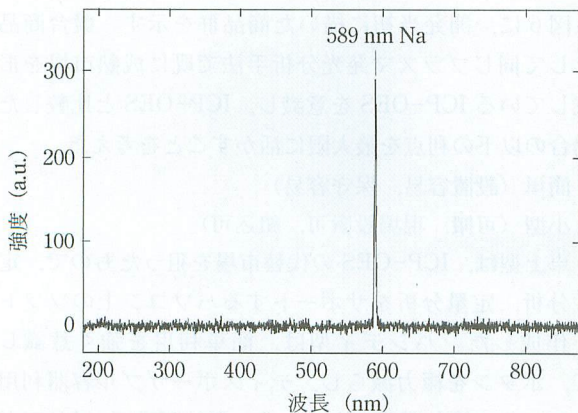


図3 Na 溶液 (230 ppm) の発光スペクトル

従って、プラズマ中のサンプルは相当希釈されている。本法ではArガスによる希釈がないためシグナル強度が強く、図3のようなスペクトルになるのであろうと想像された。であれば、高感度分析には有利である。非冷却のCCDを搭載した手のひらサイズの分光器との組み合わせで、当時Naでおおよそ300 ppbの検出限界が得られた。ICP-OESでのNaの検出限界が約30 ppb程度であり、非常に簡単な装置で初期のICP-OESと同等の感度が得られたことになる。もちろんICPは元素分析として理想的なプラズマであり、サンプルの密度は精度・再現性のために意味があつて決まっている。筆者らの方法は、この対極を行くような方法であり、精度・再現性等で相当な困難が予想された。また本法で、Naよりはるかに大量にあるはずのHやOがほとんど見えていないことは、測定可能な元素にかなり「くせ」があることを意味している。しかしそのような欠点があつても、小型、微量で簡便に高感度が得られることは、これまでにない魅力があると思えた。独立行政法人科学技術振興機構（JST）の平成16年度（2004年）の大学発ベンチャー創出推進に採択されたことを機会に本格的な研究がスタートすることになった。2007年3月までの期間に、基礎研究、実験装置開発、試作器開発、マーケティング、展示会出席、マスコミ発表、見込客訪問などの活動を行い、新装置に対する期待（分析機器開発者の夢と、現場分析の潜在ユーザーの声）を肌で感じる事ができたことが、後の事業展開に大きな収穫となった。

#### 4 製品開発における苦勞

測定器を名乗るには、同じ濃度では同じ強度で発光することが重要である。それには一定のプラズマ温度を保つことが望ましい。しかし、本法は広がりつつある気泡の中で発生するプラズマを用いているため、プラズマ温度を一定に保つことは本質的に困難である。アプローチとしては極力同様のプラズマを繰り返し発生させ、観測される発光量の総和を等しくすることである。研究に着手した頃は10倍や20倍の発光量の差が生じることが珍しくなかった。あまりに再現性がなく、実験が良い方向に進んでいるのか否か全く分からないということがしばしばあつた。文献1)は、電力をパルスで印加し気泡が広がりにすぎないようにする効果を記している。文献2)は、Cd及びCuを対象として、流路の狭小領域の長さ、印可電圧、試料中の電解質濃度をパラメーターとして、原子発光ピーク強度と安定性についての検討結果を記している。文献3)は、気泡発生前の流路中の水の温度上昇を計算機数値シミュレーションにより算出し、そこから気泡の核発生頻度分布を求め、気泡の発生位置に及ぼす流路形状の影響を記している。また、パルスを積算することも有

表1 主要元素の検出限界

|    |       | (ppm) |
|----|-------|-------|
| Na | ナトリウム | 0.05  |
| Li | リチウム  | 0.5   |
| K  | カリウム  | 5     |
| Cd | カドミウム | 1     |
| Pb | 鉛     | 1     |
| Cu | 銅     | 50    |

効であり、これらの改良により、再現性は徐々に上がってきた。現在最も大きなばらつきは、1パルスあたりの発光量のばらつきであるが、正規分布であると仮定すると、 $N$ 回積算することによりこのばらつきは、 $1/\sqrt{N}$ で抑えられる。100パルスの積算を標準的な測定条件にしているが、この条件での測定値のばらつきはCVで10%程度であり、内標準を用い、かつ、積算量を増やすことにより2%程度に抑えた事例もある。

本法による元素ごとの検出限界や検量線の傾きは、測定条件に強く依存する。印加電圧やパルス幅を変えることにより、ある程度の元素選択性を持たせることができる。標準的な条件(800V, 3ms ON, 2ms OFF×100パルス積算)で、手のひらサイズの小型分光器を用いた商用器の元素ごとの検出限界は弊社ホームページ<sup>4)</sup>に掲載されている。代表的なものを表1に掲げる。これらはあくまでも標準測定条件での値であり、サンプルの状態、測定条件により上にも下にも変動する。例えばCdについては、実験器を用いた実験では検出限界4ppbを達成している。また、検出限界は流路の形状にも強く依存するので、今後、流路形状のバリエーションも増やしていく予定である。

### 5 本法による実際の測定例

本法における、ある元素の発光強度はサンプルの状態に依存する。具体的には、ICP-OESと同様に共存する他の元素の量に依存する。また、導電率への依存性も大きい。従って、測定したい溶液で検量線を作成することが必須になる。何が入っているか分からない未知のサンプルにおいては、標準添加法が有効である。図4は、標準添加法で測定した市販ミネラル水の中のNaの濃度であるが、原子吸光で測定した値と一致している。絶対検量線法は、測定対象元素以外の溶液の状態があまり変わらない、または測定対象元素への影響が大きい場合に有効である。このような事例としては、工場における工程管理や、前処理を伴う測定が挙げられる。図5は、海底土中に添加した鉛を、固相抽出による分離・濃縮を行った上で測定したものであり、認証値の誤差範囲に含まれる値が得られている。固相抽出の溶出液のようにマトリックスの主成分の組成がほぼ一定のケースでは、絶対検量線法で比較的容

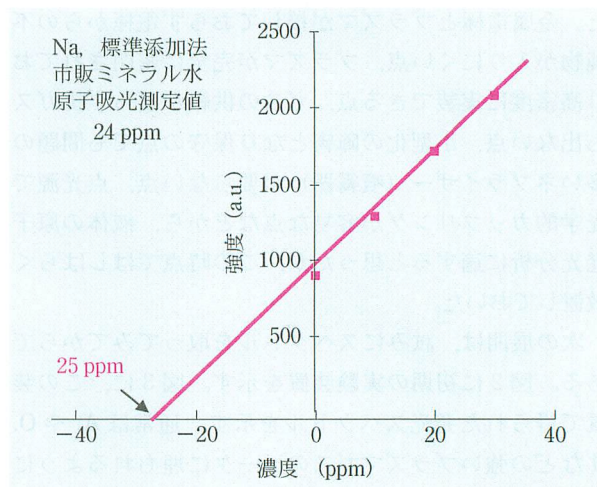


図4 標準添加法によるミネラル水中的Naの測定例

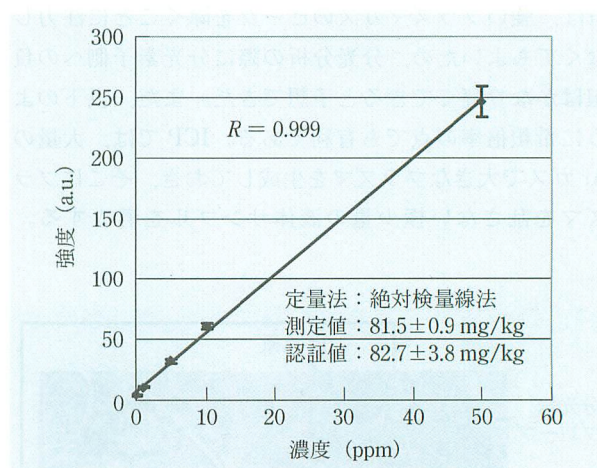


図5 海底質中のPbの測定例

易に測定できる。前処理はICP-OESのノウハウがほぼ流用でき、必要サンプル量がICP-OESの約10mlに比べて本法では35μlと、300分の1程度なので、前処理に伴う試薬量、時間、廃液量を劇的に圧縮できることは大きなメリットである。

### 6 商品化と市場の反応

図6に、開発当初に描いた商品群を示す。競合商品として同じプラズマ発光分析手法で既に成熟市場を形成しているICP-OESを意識し、ICP-OESと比較した場合の以下の利点を最大限に活かすことを考えた。

- 簡単 (設置容易, 保守容易)
- 小型 (可搬, 現場設置可, 組込可)

卓上型は、ICP-OESの代替市場を狙ったもので、定性分析、定量分析をサポートするパソコン上のソフトを作成した。ハンディ型は、簡単利用を強く意識して、ボタンを極力減らし、ディスプレイ容器利用とし、かつ持ち運びできるように、電池駆動可(ACアダプターも可)で約1kgと軽量化を優先した。組込型は

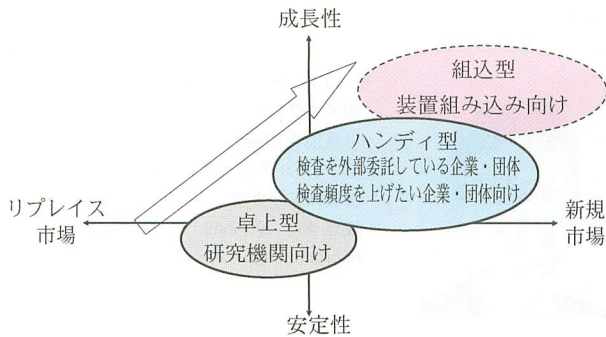


図6 開発当初に描いた商品群

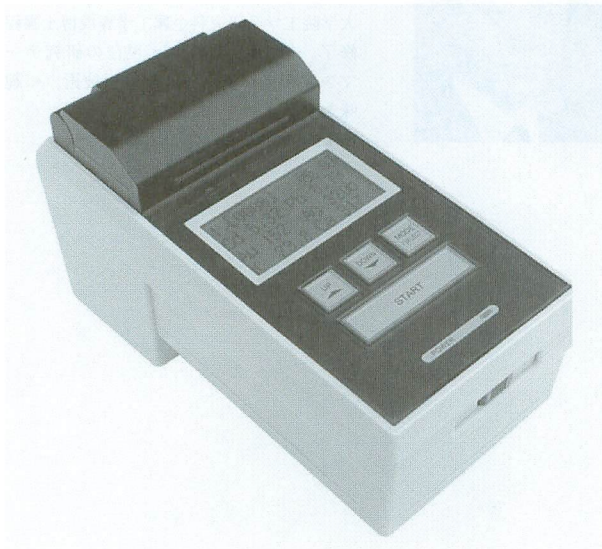


図7 ハンディ元素分析器外観

実需を掴んでから着手することとし、この時点での開発着手は見合わせた。

図7にハンディ元素分析器の外観を記す。内蔵する電気系は、高圧電源部、分光部、制御部（データ処理含む）であり、分光部は市販分光器（OceanOptics社USB4000）を組み込むこととした。

卓上はICP-OESの代替市場を確立できる性能に達していないが、逆にハンディ型は当初の想定よりも高い性能が得られた。現在は、卓上向けに製作したパソコン上の解析ソフトをハンディ型と接続して、ハンディ型を超小型卓上と位置づけている。

図8に開発時から掲げている応用分野を示す。このうち、製造業の工程管理での応用が先行しており、環境分野での応用が立ち上がりつつある状況である。家庭、医療での応用は将来的な課題と考えており、未着手である。

ハンディは展示会出展や雑誌掲載の度に、多数の問い合わせを受ける。発光原理がオリジナリティに富んでいるという点が最も関心を集めているが、応用としては以下のように分析機器を持ち込みにくい状況での測定ニーズを持つユーザーから多数の関心を頂いてい

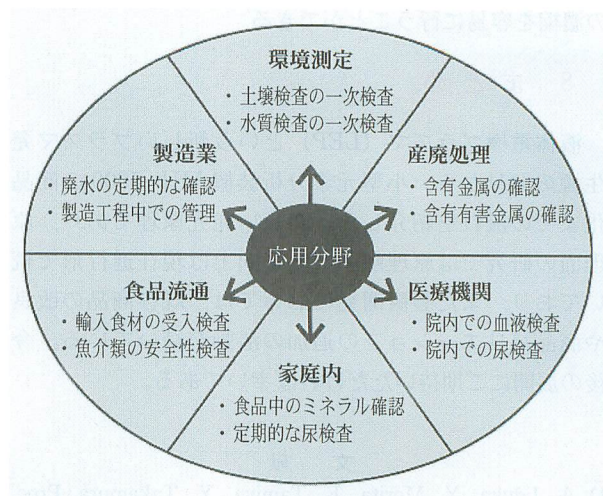


図8 応用分野

る。

- ・製造現場（特に液体槽を用いた加工工程を持つ現場）
- ・危険地域（立ち入り制限区域）
- ・ラボから離れた地域（僻地、海外、外洋など）

また、過去に測定を行った主な試料は以下のとおりである。

- ・環境系：海水、河川水、温泉水、土壤振とう液
- ・産業系：めっき液、エッチング液、塗料、洗浄液

## 7 今後の課題

今後の課題として重要視しているものに、前処理を含めたアプリケーション開発が挙げられる。これまでは、装置開発に主眼を置いてきたが、実際の試料を測定する場合、試料によっては分解・分離・濃縮・導電率付与などの前処理が必要になる。また、原液のまま測定できる試料であっても精度アップのために前処理を行ったほうがよい場合がある。前処理はICP-OESや原子吸光分析の前処理を利用できるが、以下に示す液体電極プラズマの特性を考慮した相性よい前処理方法を確立したい。

- ・ICP-OES と比べた長所

測定に必要な試料が少量（35 μL）であるため、前処理が容易であり、濃縮効果が得られる

高濃度の試料を直接測定しても装置本体が汚染が少ない試料の粘性の影響が少ない

- ・ICP-OES と比べた短所

試料の導電率の影響を受けやすい

ピークの近い未知元素については分離しにくい（発光原理上の問題ではなく、小型分光器を利用しているため）

前処理については固相抽出との相性が良い。固相抽出を用いると、濃縮と溶媒置換が一度に行えるし、一部の固相抽出では分離も一緒に行える。測定に必要な試料が少ないので、例えば10 mlの試料からでも20倍

の濃縮を容易に行うことができる。

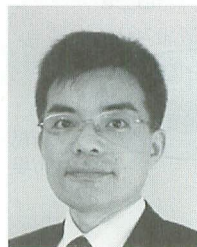
## 8 まとめ

液体電極プラズマ (LEP) という新しいプラズマ発生源の発見から、小型元素分析装置 MH-5000 の商品化までの流れを紹介した。新しい発光原理であり、原理面の研究では原理解明や性能向上は現在進行形で続いており、また装置開発においては、既存商品の改良や商品バリエーションの追加の活動が続いている。今後の展開にご期待いただければ幸いである。

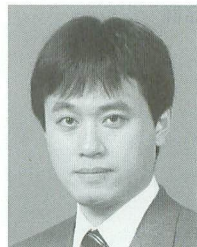
### 文 献

- 1) A. Iiduka, Y. Morita, E. Tamiya, Y. Takamura : Proc.  $\mu$ TAS2004, 1, pp. 423-425 (2004).
- 2) H. Matsumoto, A. Iiduka, T. Yamamoto, E. Tamiya, Y. Takamura : Proc.  $\mu$ TAS2005, 1, pp. 427-429 (2005).
- 3) I. Kumagai, H. Matsumoto, T. Yamamoto, E. Tamiya, Y. Takamura : Proc.  $\mu$ TAS2006, 1, pp. 497-499 (2006).

4) <http://www.microem.co.jp>



山本 保 (Tamotsu YAMAMOTO)  
㈱マイクロエミッション (〒923-1211 石川県能美市旭台2-13 いしかわクリエイトラボ)。東京大学大学院工学系研究科精密機械工学専攻修士課程修了。《趣味》地域活動。E-mail : tamotsu.yamamoto@microem.co.jp



高村 禪 (Yuzuru TAKAMURA)  
国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 (〒923-1292 石川県能美市旭台1-1)。東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻博士課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》微小流体デバイス, 分析技術。《趣味》家事。  
E-mail : takamura@jaist.ac.jp