

一般研究課題 レーザマイクロプローブ複合分析システムの開発と
その環境計測への応用に関する研究
助成研究者 中部大学 葛谷 幹夫



レーザーマイクロプローブ複合分析システムの開発と その環境計測への応用に関する研究

葛谷 幹夫
(中部大学)

1. はじめに

近年、環境汚染、特に産業廃棄物による土壌、大気、水系の汚染は深刻な問題となっており、環境法規制も厳しくなっている。このため、EUを中心としたヨーロッパではWEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment)やRoHS(Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment)の指令により、電気・電子機器における鉛、カドミウム等の特定有害6物質の使用規制をしている。現在、環境規制と対応する分析法は、対象汚染物質・媒体によって使い分けられている。例えば、RoHS対象物質は誘導結合プラズマ発光および質量分析装置や原子吸光分析装置が指定されている。しかし、これらの装置は試料の前処理に時間と労力を必要とし、精度の高い分析には高度の技術と装置の維持管理が要求される。これに対して、本研究で対象とするレーザーマイクロプローブ分析システムは、殆どすべての物質に対して前処理せずに適用でき、分析操作も簡単で、短時間に多元素の同時分析が可能である。本研究の目的は、レーザーマイクロプローブに発光分析法、質量分析法およびガスクロマトグラフィーを組み合わせた複合分析システムを開発し、その環境汚染計測への応用を図ることである。

本論文では、開発したレーザーマイクロプローブ分析システムの概要と分析結果について述べる。また、環境計測への応用例として、最近注目されている電化製品等に広く使用されているプラスチック中に含まれる微量有害重金属の鉛の分析結果について紹介する。

2. レーザマイクロプローブ分析システムと分析結果

開発したレーザーマイクロプローブ分析システムはレーザー発光分析装置¹⁾⁻¹⁰⁾、レーザーイオン化分析装置¹¹⁾⁻¹⁴⁾およびレーザー熱分解ガスクロマトグラフ¹⁵⁾⁻¹⁷⁾から構成される。以下に、各装置の概要とそれらを用いた分析結果について述べる。

2.1 レーザ発光分析装置

レーザー発光分析装置(LMA)はFig.1に示すように、基本的にはレーザー装置、試料室、スペクト

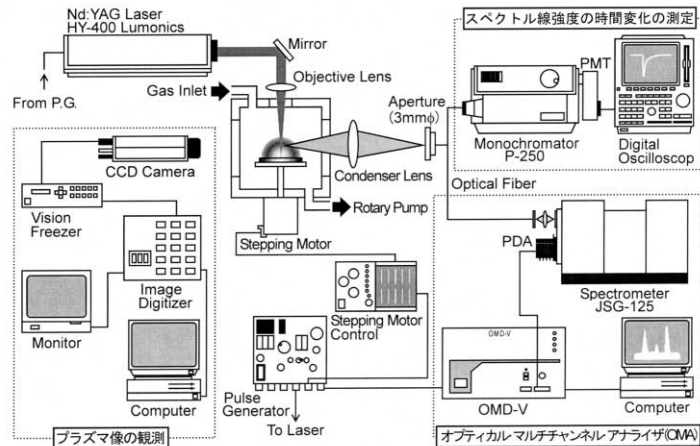


Fig.1 Schematic diagram of the laser microprobe analyzer system.

ル検出装置および各装置のタイミングを制御するためのパルスジェネレータから構成される。

レーザはQスイッチNd:YAGレーザ(Lumonics, HY-400)を使用し、発振波長1064nm、パルス幅10ns、繰り返し周波数は最大10Hzである。レーザエネルギーは最大400mJ/パルスである。レーザは対物レンズ($f=50\text{mm}$)で試料上に集光照射し、レーザ生成プラズマは集光レンズ($f=50\text{mm}$)により1:1で光ファイバ前面に置かれたアパーチャ上に結像される。光ファイバの出力は2分岐となっており、一方は焦点距離1.25mの分光器(JEOL, JSG-125、ツェルニターナ型、逆線分散度:0.62nm/mm)に接続されている。検出器にはイメージンテンシファイア付きフォトダイオードアレイ(PDA: Tracor Northern TN-6144)を使用した。発光スペクトルの測定はこの検出システムで行う。なお、PDA検出器はゲート機能付きで、ゲートパルスジェネレータ(最小設定時間:50ns)を用いてスペクトル測定開始時間(Delay time: T_d)と測定時間幅(Gate width: T_g)を調節することによりスペクトルの時間分解測定が可能である。光ファイバのもう一方は、焦点距離0.25mのモノクロメータ(Nikon, P-250)へ接続されている。検出器には光電子増倍管(PMT:浜松フォトリクス,R306)を用い、その出力をデジタルオシロスコープで観測することにより、スペクトル線強度の時間変化の測定および時間分解測光用ゲートパルスの設定に利用する。

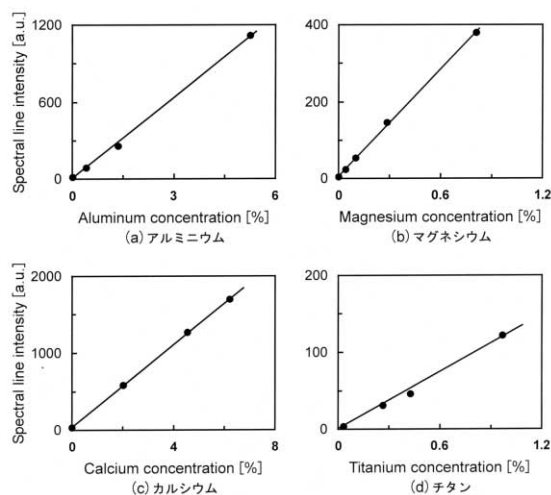


Fig.2 Calibration curves for the analysis of (a) aluminum (b) magnesium (c) calcium, and (d) titanium in rock samples.

試料室は、大きさ8cm × 8cm × 8cmの真ちゅう製真空容器で、上部にレーザ入射用ガラス窓(20mm)、4つの側面には発光スペクトル測定およびプラズマ観測用のガラス窓(40mm)を設けてある。試料ステージはステッピングモータにより回転でき、レーザショット毎に新しい試料表面が分析できる。試料室はガスの導入・排気システムが接続されており、種々の雰囲気条件で分析可能である。なお、レーザ発振および周辺装置のタイミングは当研究室で開発したパルスジェネレータにより制御されている。また、分析中の発光プラズマの様子は、ビデオカメラを利用したプラズマモニタ装置で観測できる。

開発したLMAを用いて岩石中に含まれるの金属元素の定量分析を行った。Fig.2に得られた各元素の検量線を示す。岩石試料はBrammer社の標準試料を用い、成分元素のアルミニウム(分析線:Al I 309.27nm)、カルシウム(分析線:Ca I 431.86nm)、マグネシウム(分析線:Mg I 581.36nm)およびチタン(分析線:Ti I 365.35nm)の分析を行った。分析条件は、レーザエネルギー90mJ/パルスで、雰囲気ガスにアルゴン(圧力60Torr)を使用した。時間分解測光パラメータは、 $T_d=0.4\mu s$ 、 $T_g=0.6\mu s$ に設定した。ただし、チタンの場合は、他の成分元素に比べて濃度が低いため $T_g=10\mu s$ に設定した。この結果から、いずれの場合も検量線は直線となり、スペクトル線強度と元素濃度の間に比例関係が成立することが分かる。

2.2 レーザイオン化質量分析装置

Fig.3に、開発したレーザイオン化質量分析装置(LIMS)を示す。本装置の特徴は質量分析器に小型で低価格な四重極型質量分析器を採用している点で、分析操作も極めて簡便である。

レーザはQスイッチNd:YAGレーザ(Lotis, LS-2135)を使用し、発振波長1064nm、パルス幅10ns、繰り返し周波数は最大10Hzである。レーザエネルギーは最大340mJ/パルスである。レーザ集光用対物レンズ($f=150\text{mm}$)はZ軸微動装置に取り付けられ、レーザの試料への集光状態を可変できる。四重極型質量分析器には日電アネルパ製のQマスフィルタ(AQA-100MPX)を使用し、イオン検出器は2次電子増倍管を用いた。Qマスフィルタで質量分析されたイオン信号は、マスコントロールユニットを介してデジタルオシロスコープで記録された後、GP-IBによりコンピュータに転送され、当研究室で開発したデータ処理ソフト(Lab VIEW Ver.5.01で作成)によりオンラインで質量スペクトルに変換される。Fig.4にデータ処理ソフトの実効画面を示す。Qマスフィルタでレーザ生成イオンを再現性良く検出するには、質量掃引とレーザ発進の同期させる必要があり、そのためのタイミングコントローラを製作した。本コントローラは、質量スペクトル測定用

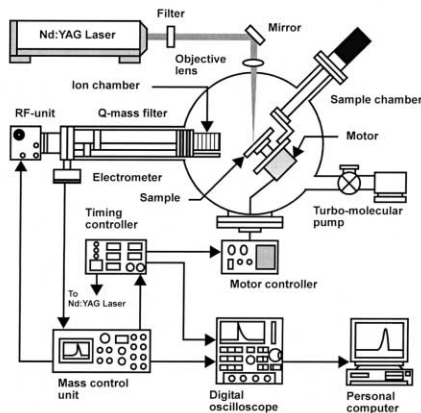


Fig.3 Schematic diagram of the quadrupole-based laser ionization mass spectrometry system.

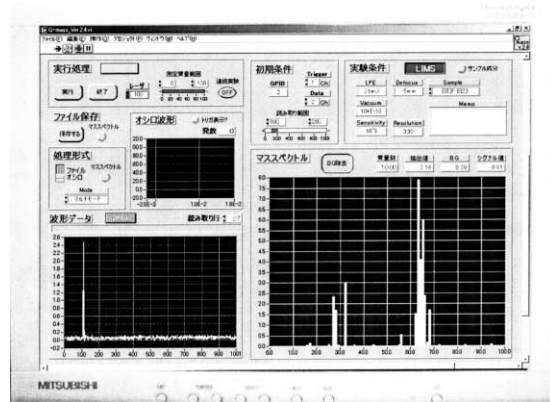


Fig.4 Photograph of computer screen showing a mass spectrum.

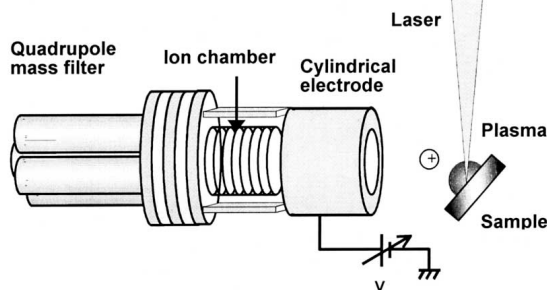


Fig.5 Schematic diagram of the ion extraction system.

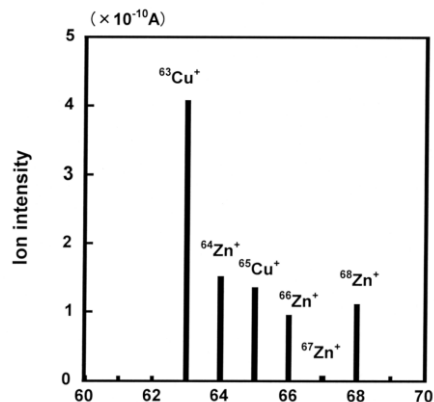


Fig.6 Laser ionization mass spectrum of a copper alloy sample.

のマルチモードと特定イオンのみを検出するシングルモードの2つの分析モードが利用できるよ
うになっている。

試料室は外径 154mm，内径 150mm，幅 100mm のステンレス製の円筒容器で，ターボ分子ポン
プにより $\sim 10^{-7}$ Torr まで排気できる．試料はFig.5に示すように，レーザに対して斜め 45° にセ
ットし，Q マスフィルタはレーザ光軸に対して直角に配置した．なお，イオン取り込み効率の向
上のため，Q マスフィルタのイオンチャンバの前方にはイオン収束用円筒電極が取り付けてあ
り，必要に応じて利用できるようになっている．また，試料ステージはステッピングモータに取
り付けられ，微動装置との組み合わせにより，試料の任意の箇所を分析できる．

Fig.6 はLIMS による分析結果の一例で，銅-亜鉛合金試料の質量スペクトルである．この結果
から，各成分元素とその同位体のイオンが検出されていることが分かる．なお，各種元素の同位
体比を測定した結果，天然の存在比と良い一致が得られた．以上の結果，開発したLIMS は正常
に動作し，各種試料の組成分析に利用できることが確認できた．

2.3 レーザ熱分解ガスクロマトグラフ

レーザ熱分解ガスクロマトグラフ(LPGC)装置は，Fig.7 に示すように，レーザ装置，ガスクロ
マトグラフ，試料室および信号処理システムから構成される．

使用したレーザはNd:YAG パルスレーザ(Lotis, LS-2123)で，Q スイッチモード(発振波長
1064nm，パルス幅 10ns)で動作させた．レーザパルスエネルギーは 0 ~ 230mJ，発振繰り返し周

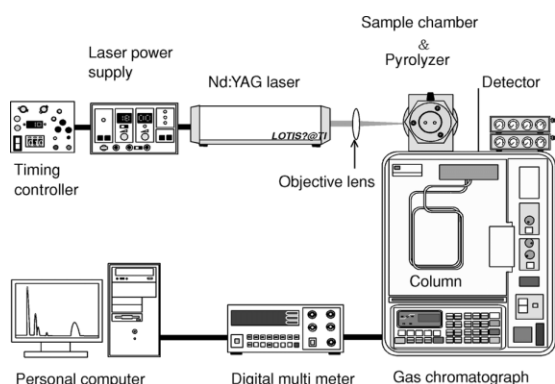


Fig.7 Schematic diagram of the laser pyrolysis gas chromatograph system.

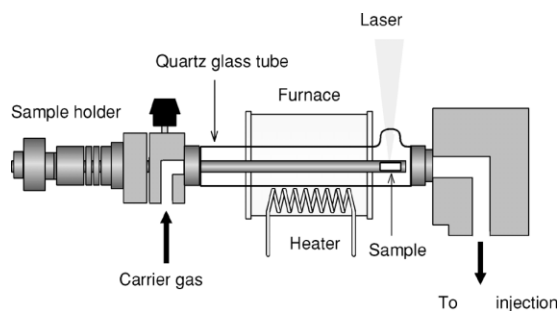


Fig.8 Schematic diagram of the laser fragmentation cell using a furnace pyrolyzer.

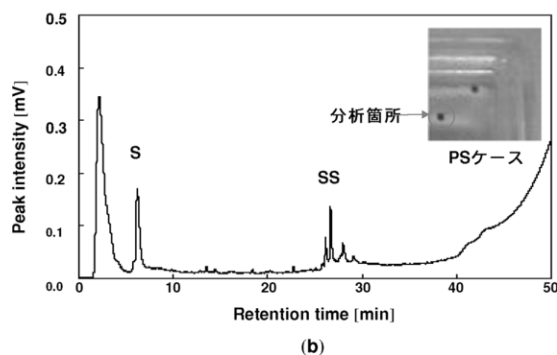
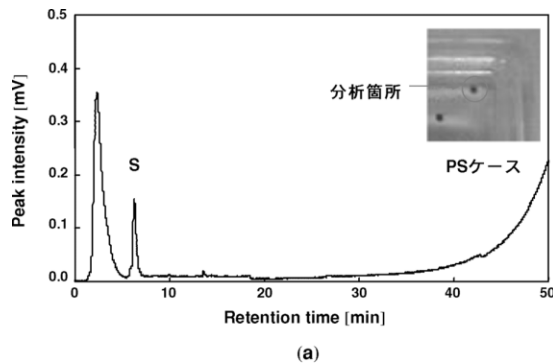


Fig.9 Chromatograms of polystyrene products obtained at two different localized areas.

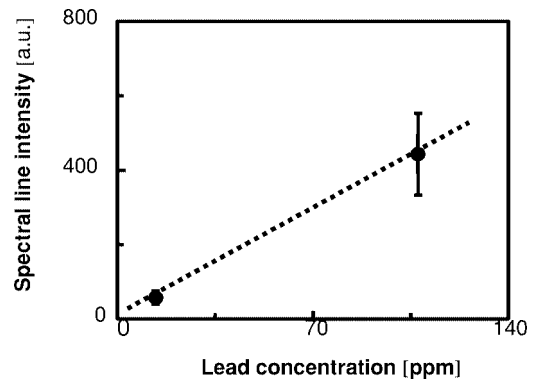


Fig.10 Calibration curve obtained for the analysis of the samples of BCR-680(Pb content 107.6ppm) and BCR-681 (Pb content 13.8ppm).

波数は1 ~ 15Hzの範囲で可変できる。レーザービームは焦点距離100mmの対物レンズで試料に集照射する。レーザー発振のタイミングとショット数は当研究室で製作したパルスジェネレータにより制御する。

ガスクロマトグラフは島津製のGC-14Bを使用した。ガスクロマトグラフの出力電圧はデ

ジタルボルトメータ(DVM)で測定し、GP-IBを介してコンピュータに転送して処理される。信号処理ソフトはMicrosoft社のVisualC++(Ver.6.0)で作成し、クロマトグラフのリアルタイム表示に加え、ノイズ処理成分ピークの検出・解析および分析条件の保存等が行える。

試料室は島津製の熱分解装置(PYR-2A)を利用し、ガスクロマトグラフのインジェクションポートに取り付けた。試料は熱分解装置の試料ホルダー先端のポート部にセットして石英管内に挿入し、Fig.8に示すようにヒータブロックの手前で保持し、レーザーを照射する。熱分解装置の試料導入部はOリングシールされているため、キャリアガスラインに影響を与えることなく試料交換ができる。また、熱分解装置の炉とヒータブロックを利用して石英管を加熱することにより、レーザー生成ガスが凝縮しないようにした。

なお、本装置の操作は極めて簡単で、レーザー動作条件(エネルギー、繰り返し周波数、ショット数)設定後に試料を挿入し、パルスジェネレータのスタートボタンを押せば分析が開始される。

LPGCを用いて市販のポリスチレン製プラスチックケースの分析を行った。Fig.9はその結果で、(a)と(b)は試料の異なる箇所を分析して得られたクロマトグラムである。カラムにはキャピラリーカラム(J&W社、DB-1)を、検出器にはFID検出器を用い、キャリアガスはヘリウム(流量:5ml/min)を使用した。Fig.9(a)ではエチレンピークの後にスチレンモノマー(S)のピークのみが、(b)ではスチレンモノマーに加えて、ダイマー(SS)のピークが観測されている。分析箇所を変えて多数回分析したところ同様な結果が得られ、これよりLPGCの局所熱分解分析への利用の可能性が示された。また、従来の熱分解装置の一つである加熱炉型(炉の温度:600)のクロマトグラムと比較した結果、LPGCは極めてシンプルなクロマトグラムを示すことが分かった。

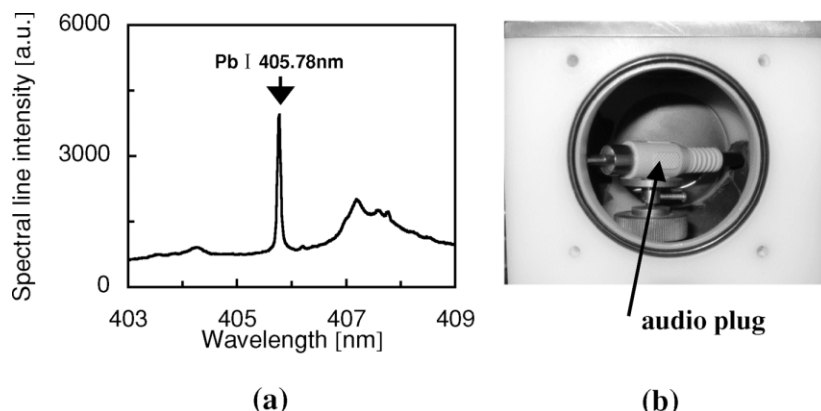


Fig.11 (a) Emission spectrum of Pb I 405.78-nm line obtained for the analysis of (b) an audio plug.

3.環境計測への応用

既に述べたように、産業廃棄物による環境汚染は深刻化しており、EUを中心としたヨーロッパではRoHSにより電気・電子機器における特定有害6物質(鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、PBB、PBDE)の使用を制限している。このため電化製品等に用いられるプラスチック中の有害重金属の分析は必要不可欠となってきている。そこで、レーザマイクロプローブ分析システムの環境計測への応用として、LMAによるプラスチックに含まれる微量重金属の分析の可能性について検討した。

プラスチック試料にヨーロッパ標準物質のポリエチレン(BCR-680, BCR-681)を用い、含有元素の鉛(分析線:Pb I 405.78nm)を分析した。なお、BCR-680とBCR-681の鉛の濃度は、それぞれ107.6ppm, 13.8ppmと低濃度のため、時間分解測定パラメータは遅延時間 $T_d=0\mu\text{s}$ 、ゲート幅 $T_g=10\mu\text{s}$ に設定し、スペクトルの発光開始から終了までの全発光強度を測定した。レーザエネルギーは90mJ/パルスで、雰囲気には10Torrのアルゴンガスを使用した。

Fig.10にポリエチレンBCR-680(Pb:107.6ppm)とBCR-681(Pb:13.8ppm)を分析して得られた鉛の検量線を示す。この結果から、スペクトル線強度は元素濃度に比例し、検量線は原点を通る直線となることが分かる。そこで、電化製品のひとつであるオーディオプラグの分析を行った。Fig.11(a)は、映像プラグ(b)を分析して得られた鉛のスペクトルである。スペクトル線強度を測定した結果、プラグ中には約800ppmの鉛が含まれていることが分かった。現在、鉛以外の元素の分析実験が進行中である。

4.まとめ

本研究では、レーザ発光分析装置(LMA)、レーザイオン化質量分析装置(LIMS)およびレーザ熱分解ガスクロマトグラフ(LPGC)から成るレーザマイクロプローブ複合分析システムを開発した。そして、各装置の基礎特性を調べた結果、いずれも正常に動作することを確認した。

そこで、本分析システムを用いて各種試料を分析し、分析性能について調べた。その結果、LMAでは岩石中の微量金属元素の定量分析が可能であることを確認した。また、LIMSでは各種元素とその同位体の分析が可能であることを確認した。更に、LPGCはプラスチックの直接分析が可能で、従来の熱分解法に比べてシンプルなクロマトグラフが得られることが確認できた。

最後に、環境計測への応用として、LMAによる市販のオーディオプラグの分析を行った。その結

果，有害重金属の一つである鉛の分析が可能なことを示した。

今後は，開発したレーザマイクロプローブ複合分析システムを用いて各種試料を分析し，環境計測への応用を図る予定である。

参考文献

- 1) M. Kuzuya, T. Mikami, and O. Mikami: J. Spectrosc. Soc. Jpn., 36, 123(1987).
- 2) M. Kuzuya and O. Mikami: Jpn. J. Appl. Phys., 29, 1568(1990).
- 3) M. Kuzuya and O. Mikami: J. Anal. Atom. Spectrom., 7, 493(1992).
- 4) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi and O. Mikami: J. Spectrosc. Soc. Jpn., 41, 327(1992).
- 5) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi and O. Mikami: Appl. Spectrosc., 47, 1659(1993).
- 6) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Sakanashi, T. Takemoto and O. Mikami: J. Spectrosc. Soc. Jpn., 43, 80(1995).
- 7) M. Kuzuya, T. Takemoto, H. Sakanashi and O. Mikami: J. Spectrosc. Soc. Jpn., 44, 17 (1995).
- 8) M. Kuzuya, J. Tanabe, and K. Suzuki: J. Spectrosc. Soc. Jpn. 46, 293(1999).
- 9) M. Kuzuya and H. Aranami: Spectrochim. Acta Part B, 55, 1423 (2000).
- 10) M. Kuzuya, M. Murakami and N. Maruyama: Spectrochim. Acta Part B, 58, 957(2003).
- 11) M. Kuzuya, Y. Ohoka, H. Katoh, H. Sakanashi: Spectrochim. Acta part B, 53, 123 (1998).
- 12) M. Kuzuya, H. Katoh, and T. Funahashi : J. Spectrosc. Soc. Jpn., 46, 309 (1999).
- 13) 高津，宮原，葛谷：中部大学工学部紀要 38, 65 (2002).
- 14) 草薙，宮原，葛谷：中部大学工学部紀要 39, 57 (2003).
- 15) 葛谷，廣瀬，松岡：分析化学, 51, 41 (2002).
- 16) 村上，倉田，葛谷：分析化学, 52, 891 (2003).
- 17) 倉田，村上，葛谷：中部大学工学部紀要, 39, 61 (2003).