



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105784675 B

(45)授权公告日 2020.01.07

(21)申请号 201610022123.4

(22)申请日 2016.01.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105784675 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(30)优先权数据
2015-003795 2015.01.13 JP
2016-003555 2016.01.12 JP

(73)专利权人 爱科来株式会社
地址 日本京都府

(72)发明人 白木裕章 冈井均

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 庞东成 褚瑶杨

(51)Int.Cl.
G01N 21/66(2006.01)

(56)对比文件
EP 2401288 A1,2012.01.04,

CN 103969244 A,2014.08.06,
CN 103149271 A,2013.06.12,
AU 2002353778 A8,2008.01.03,
JP 2003337113 A,2003.11.28,
JP 2015506484 A,2015.03.02,
US 2013265574 A1,2013.10.10,
US 3144551 A,1964.08.11,
US 2013148117 A1,2013.06.13,
JP 2012185064 A,2012.09.27,
CN 1648640 A,2005.08.03,
CN 102066910 B,2013.01.09,
CN 103969244 A,2014.08.06,
Do Van Khoai.etal.Development of high sensitive liquid electrode plasma - Atomic emission spectrometry (LEP-AES) integrated with solid phase pre-concentration.《Microelectronic Engineering》.2013,第343-347页.

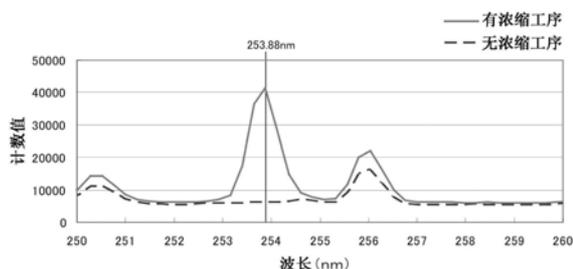
审查员 刘俊

权利要求书1页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称
等离子体分光分析方法和等离子体分光分析装置

(57)摘要

本发明提供简便且分析灵敏度高的等离子体分光分析方法和等离子体分光分析装置。本发明的等离子体分光分析方法的特征在于,包括下述工序:浓缩工序,在试样的存在下,通过向一对电极施加电压,在至少一个电极的附近将所述试样中的分析对象物进行浓缩;以及检测工序,通过对所述一对电极施加电压而产生等离子体,对在所述等离子体的作用下产生的所述分析对象物的发光进行检测。



等离子体分光分析方法和等离子体分光分析装置

【技术领域】

[0001] 本发明涉及等离子体分光分析方法和等离子体分光分析装置。

【背景技术】

[0002] 作为对试样中的分析对象物进行分析的方法,已知有利用等离子体发光的分析方法。关于上述分析方法,在专利文献1中公开了使用高频等离子体质量分析装置对试样进行分析的方法。另外,在专利文献2和3中公开了使用具有狭小部的等离子体发生装置使试样中产生等离子体、通过分析等离子体发光而对试样进行分析的方法。此外,在专利文献4和5中公开了使液体试样中产生等离子体、通过分析等离子体发光而对试样进行分析的方法。

[0003] 但是,在专利文献1的方法中,存在如下问题:若不进行适当的预处理,则会由于其他物质的混入而使分析结果发生改变。另外,在专利文献2和3的方法中,在使用具有夹杂物的试样的情况下、以及在使试样的液量减少的预处理时混入了异物等的情况下,存在上述夹杂物和上述异物堵塞于上述狭小部而无法进行测定的问题。此外,在专利文献4和5的方法中还存在分析灵敏度低的问题。

[0004] 【现有技术文献】

[0005] 【专利文献】

[0006] 专利文献1:日本特开2009-128315号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2011-180045号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2012-185064号公报

[0009] 专利文献4:国际公开第2006/059808号

[0010] 专利文献5:国际公开第2011/099247号

【发明内容】

[0011] 【发明所要解决的课题】

[0012] 因此,本发明的目的在于提供一种简便且分析灵敏度高的等离子体分光分析方法。

[0013] 【用于解决课题的手段】

[0014] 为了解决上述本发明的课题,本发明的等离子体分光分析方法(以下也称为“分析方法”)的特征在于,包括下述工序:

[0015] 浓缩工序,在试样的存在下,通过向一对电极施加电压,在至少一个电极的附近将上述试样中的分析对象物进行浓缩;以及

[0016] 检测工序,通过对上述一对电极施加电压而产生等离子体,对在上述等离子体的作用下产生的上述分析对象物的发光进行检测。

[0017] 本发明的等离子体分光分析装置(以下也称为“分析装置”)的特征在于,

[0018] 其包含一对电极、容器和受光部;

[0019] 上述容器包含透光部;

[0020] 上述一对电极配置在上述容器内；

[0021] 在上述容器的外部配置能够透过上述透光部接受上述分析对象物的发光的受光部，该发光是通过对上述一对电极施加电压而产生的发光；

[0022] 该等离子体分光分析装置用于上述本发明的等离子体分光分析方法。

[0023] 【发明的效果】

[0024] 本发明的等离子体分光分析方法简便且分析灵敏度高。因此，根据本发明的等离子体分光分析方法，例如能够在不对试样进行预处理的情况下简便且高灵敏度地对试样进行分析。

【附图说明】

[0025] 图1中，图1(A)示出本发明的分析装置的实施方式中的分析装置的示意性透视立体图，图1(B)是从图1(A)的I-I方向观察的示意性截面图。

[0026] 图2是示出本发明的实施例1中的汞峰附近的光谱的曲线图。

[0027] 图3是表示本发明的实施例1中的汞浓度与汞峰的计数值的相关性的曲线图。

[0028] 图4是表示本发明的实施例2中的铅峰附近的光谱的曲线图。

[0029] 图5是表示本发明的实施例2中的铅浓度与铅峰的计数值的相关性的曲线图。

[0030] 图6是表示本发明的实施例3中的镉峰附近的光谱的曲线图。

[0031] 图7中，图7(A)是表示本发明的实施例4中对10ppb的汞溶液进行分析时的光谱的曲线图，图7(B)是表示在具有狭小部的分析装置中对5ppm的汞溶液进行分析时的光谱的曲线图。

【具体实施方式】

[0032] <等离子体分光分析方法>

[0033] 如上所述，本发明的等离子体分光分析方法的特征在于，包括下述工序：浓缩工序，在试样的存在下，通过向一对电极施加电压，在至少一个电极的附近将上述试样中的分析对象物进行浓缩；以及检测工序，通过对上述一对电极施加电压而产生等离子体，对在上述等离子体的作用下产生的上述分析对象物的发光进行检测。本发明的分析方法以包括上述浓缩工序和上述检测工序为特征，对其他工序和条件没有特别限制。

[0034] 通常，为了高效地对试样中的分析对象物进行分析，例如，对上述试样实施通过浓缩使上述试样的总体积（总液量）减小的预处理，由此来增加上述试样的总体积中每单位体积的分析对象物量。但是，根据本发明，出于下述原因，不需要进行使上述试样的总体积减小的预处理。即，根据本发明的分析方法，即使不减小上述试样的总体积，在上述浓缩工序中，通过对上述一对电极施加电压，也能够至少在至少一个电极的附近将上述试样中的分析对象物进行浓缩，即能够将上述分析对象物局部地集聚在上述电极的附近。因此，在后续的上述检测工序中，通过在集聚有上述分析对象物的电极侧产生等离子体，能够高效地对局部呈高浓度的分析对象物进行分析。因此，根据本发明的分析方法，即使在例如所使用的试样中的上述分析对象物为低浓度的情况下，也无需例如在分析之前对上述试样进行上述预处理，能够简便且高灵敏度地对上述试样进行分析。此外，本发明的分析方法中，通过在至少一个电极的附近使分析对象物集聚并在上述电极侧产生等离子体，能够高效地进行分析，

因而例如像上述现有技术文献中记载的那样具备狭小部的分析装置并不是必须的。因此，能够避免例如上述那样的、由上述试样中的夹杂物导致的分析装置的堵塞等，分析不易受到夹杂物的影响，因而即使是例如含有上述夹杂物的试样，也不需要进行除去上述夹杂物的预处理等。

[0035] 在本发明的分析方法中，上述试样例如为样本。上述样本可以为液体样本、也可以为固体样本。上述样本例如可以将上述样本的未稀释液直接作为液体样本使用，也可以将上述样本悬浮、分散或溶解于介质中而成的稀释液作为液体样本使用。在上述样本为固体的情况下，例如优选将上述样本悬浮、分散或溶解于上述介质中而成的稀释液作为液体样本使用。上述介质没有特别限制，例如可以举出水、缓冲液等。上述样本例如可以举出生物体来源的样本(试样)、环境来源的样本(试样)、金属、化学物质、药品等。上述生物体来源的样本没有特别限制，可以举出尿、血液、毛发、唾液、汗、指甲等。上述血液样本例如可以举出红细胞、全血、血清、血浆等。上述生物体例如可以举出人、非人动物、植物等，上述非人动物例如可以举出除人以外的哺乳类、鱼贝类等。上述环境来源的样本没有特别限制，例如可以举出食品、水、土壤、大气、空气等。上述食品例如可以举出生鲜食品或加工食品等。上述水例如可以举出饮料水、地下水、河川水、海水、生活排水等。

[0036] 上述分析对象物没有特别限制，例如可以举出金属、化学物质等。上述金属没有特别限制，例如可以举出铝(Al)、锑(Sb)、砷(As)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、镉(Cd)、铯(Cs)、钆(Gd)、铅(Pb)、汞(Hg)、镍(Ni)、钯(Pd)、铂(Pt)、碲(Te)、铊(Tl)、钍(Th)、锡(Sn)、钨(W)、铀(U)等金属。上述化学物质例如可以举出试剂、农药、化妆品等。上述分析对象物例如可以为一种，也可以为两种以上。

[0037] 在上述分析对象物为金属的情况下，上述试样例如可以包含用于对上述样本中的金属进行分离的试剂。上述试剂例如可以举出螯合剂、掩蔽剂等。上述螯合剂例如可以举出双硫脲、硫普罗宁、内消旋-2,3-二巯基琥珀酸(DMSA)、2,3-二巯基-1-丙烷磺酸钠(DMPS)、乙二胺四乙酸(EDTA)、次氨基三乙酸(NTA)、乙二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)、 α -硫辛酸等。在本发明中，“掩蔽”是指使SH基的反应性失活，例如可通过SH基的化学修饰来进行。上述掩蔽剂例如可以举出马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、马来酰亚胺丙酸、碘乙酰胺、碘乙酸等。

[0038] 上述试样例如可以为进行了pH调节的试样(以下也称为“pH调节试样”)。上述pH调节试样的pH没有特别限制。上述试样的pH的调节方法没有特别限制，例如可以使用碱性试剂、酸性试剂等pH调节试剂。

[0039] 上述碱性试剂例如可以举出碱及其水溶液等。上述碱没有特别限制，例如可以举出氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾、氨等。上述碱的水溶液例如可以举出将碱用水或缓冲液稀释而得到的溶液。上述碱的水溶液中上述碱的浓度没有特别限制，例如为0.01mol/L~5mol/L。

[0040] 上述酸性试剂例如可以举出酸及其水溶液等。上述酸没有特别限制，例如可以举出盐酸、硫酸、乙酸、硼酸、磷酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、硝酸等。上述酸的水溶液例如可以举出将酸用水或缓冲液稀释而得到的溶液。上述酸的水溶液中上述酸的浓度没有特别限制，例如为0.01mol/L~5mol/L。

[0041] 上述电极没有特别限制，例如可以举出固体电极，作为具体例，可以举出棒电极

等。上述电极的材料没有特别限制,只要是固体导电材料即可,例如可以根据上述分析对象物的种类适当地确定。上述电极的材料例如可以为非金属,可以为金属,也可以为它们的混合物。在上述电极的材料包含非金属的情况下,上述电极的材料例如可以包含一种非金属,也可以包含两种以上的非金属。上述非金属例如可以举出碳等。在上述电极的材料包含金属的情况下,上述电极的材料例如可以包含一种金属,也可以包含两种以上的金属。上述金属例如可以举出金、铂、铜、锌、锡、镍、钨、钛、钼、铬、铁等。在上述电极的材料包含两种以上的金属的情况下,上述电极的材料可以为合金。上述合金例如可以举出黄铜、钢、INCONEL (注册商标) 镍铬铁耐热耐蚀合金、尼克洛姆镍铬耐热合金、不锈钢等。上述一对电极例如可以为相同的材料,也可以为不同的材料。

[0042] 上述电极的尺寸没有特别限制,例如只要是能够与上述试样液体进行接触的尺寸即可。在上述电极为棒电极的情况下,上述电极的直径例如为0.02mm~50mm、0.05mm~5mm,上述电极的长度例如为0.1mm~200mm、0.3mm~50mm。上述一对电极的尺寸可以相同,也可以不同。

[0043] 如上所述,上述浓缩工序是在试样的存在下通过向一对电极施加电压而在至少一个电极的附近将上述试样中的分析对象物进行浓缩的工序。上述一对电极例如与上述试样接触(液体接触)。上述浓缩工序中的上述电极的附近没有特别限制,例如,可以举出在后述的检测工序中产生等离子体的范围。在本发明中,上述电极的附近例如也包括电极上。

[0044] 在上述浓缩工序中,例如可以将上述分析对象物的一部分在上述电极的附近进行浓缩,也可以将上述分析对象物的全部在上述电极的附近进行浓缩。

[0045] 在上述浓缩工序中,优选对上述电极的电荷条件进行设定,以使得上述分析对象物在后述的检测工序中用于上述分析对象物的检测的电极、即产生等离子体的电极处浓缩。上述电荷条件没有特别限制,例如在上述分析对象物具有正电荷的情况下,按照上述产生等离子体的电极具有负电荷的方式设定电荷条件即可。另外,例如在上述分析对象物具有负电荷的情况下,按照上述产生等离子体的电极具有正电荷的方式设定电荷条件即可。

[0046] 上述分析对象物的浓缩例如可以通过电压来进行调节。因此,本领域技术人员可以适当地设定产生上述浓缩的电压(以下也称为“浓缩电压”)。上述浓缩电压例如为1mV以上、400mV以上,其上限没有特别限制。上述浓缩电压例如可以是恒定的,也可以是变动的。另外,上述浓缩电压例如也可以是不产生等离子体的电压。

[0047] 施加上述浓缩电压的时间没有特别限制,可以根据上述浓缩电压适当地设定。施加上述浓缩电压的时间例如为0.2分钟~40分钟、1分钟~5分钟。向上述一对电极施加电压例如可以连续地施加,也可以不连续地施加。上述不连续的施加例如可以举出脉冲施加。在上述电压施加为不连续的施加的情况下,施加上述浓缩电压的时间例如可以为施加上述浓缩电压的时间的合计时间,也可以为施加上述浓缩电压的时间与未施加上述浓缩电压的时间的合计时间。

[0048] 向上述电极施加电压可以利用电压施加手段来进行。电压施加手段没有特别限制,例如只要能够在上述电极间施加电压即可,可以使用作为公知手段的电压器等。在上述浓缩工序中,上述电极间的电流例如可以设定为0.01mA~200mA、10mA~40mA。

[0049] 上述检测工序中,如上所述,通过对上述一对电极施加电压而产生等离子体,对在上述等离子体作用下产生的上述分析对象物的发光进行检测。

[0050] 上述检测工序与上述浓缩工序可以连续地进行,也可以不连续地进行。在前者的情况下,关于上述检测工序,在上述浓缩工序终止的同时进行上述检测工序。在后者的情况下,关于上述检测工序,在上述浓缩工序终止后的规定时间内进行检测工序。上述规定时间例如为上述浓缩工序后的0.001秒~1000秒、1秒~10秒。

[0051] 在上述检测工序中,“产生等离子体”是指实质上产生等离子体,具体地说,是指在等离子体发光的检测中显示出实质上能够检测的发光的等离子体的产生。作为具体例,可以说能够利用等离子体发光的检测器检测出等离子体发光。

[0052] 实质上的等离子体的产生例如可以通过电压来进行调节。因此,本领域技术人员可以适当地设定用于产生显示出实质上能够检测的发光的等离子体的电压(以下也称为“等离子体电压”)。上述等离子体电压例如为10V以上、100V以上,其上限没有特别限制。上述产生等离子体的电压例如相对于上述产生浓缩的电压而言为相对高的电压。因此,上述等离子体电压相对于上述浓缩电压优选为高电压。上述等离子体电压例如可以是恒定的,也可以是变动的。

[0053] 施加上述等离子体电压的时间没有特别限制,可以根据上述等离子体电压适当地设定。施加上述等离子体电压的时间例如为0.001秒~0.02秒、0.001秒~0.01秒。上述向一对电极施加电压例如可以连续地施加,也可以不连续地施加。上述不连续的施加例如可以举出脉冲施加。在上述电压施加为不连续的施加的情况下,施加上述等离子体电压的时间例如可以为施加1次上述等离子体电压的时间,也可以为施加上述等离子体电压的时间的合计时间,还可以为施加上述等离子体电压的时间与未施加上述等离子体电压的时间的合计时间。

[0054] 在上述检测工序中,上述产生等离子体的电极例如可以通过使上述一对电极的液体接触面积为不同的液体接触面积来进行调节。具体地说,通过使一个电极的液体接触面积小于另一个电极的液体接触面积,能够使前者产生等离子体。因此,在本发明中,优选的是,上述一对电极是与上述试样的液体接触面积不同的一对电极,上述一对电极之中,与上述试样的液体接触面积小的电极是利用等离子体的产生对上述分析对象物进行分析的电极。在上述一对电极的液体接触面积不同的情况下,上述一对电极的液体接触面积之差例如为 $0.001\text{cm}^2\sim 300\text{cm}^2$ 、 $1\text{cm}^2\sim 10\text{cm}^2$ 。在本发明中,“液体接触面积”是指与上述试样接触的面积。上述液体接触面积的调节方法没有特别限制,例如可以举出使浸渍在上述试样中的上述电极的长度为不同长度的方法、将与上述试样接触的电极的一部分利用绝缘性材料进行覆盖的方法等。上述绝缘性材料没有特别限制,例如可以举出树脂、有机硅、玻璃、纸、陶瓷、橡胶等。上述树脂例如可以举出聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酰胺、饱和聚酯树脂、丙烯酸类树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚醚醚酮(PEEK)、聚甲基戊烯(例如注册商标TPX)等热塑性树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、酚树脂、氟树脂、玻璃环氧树脂等环氧树脂、不饱和聚酯树脂等热固性树脂等。上述有机硅例如可以举出聚二甲基硅氧烷等。

[0055] 在上述检测工序中,上述所产生的等离子体的发光例如可以连续地检测,也可以不连续地检测。上述发光的检测例如可以举出有无发光的检测、发光强度的检测、特定波长的检测、光谱的检测等。上述特定波长的检测例如可以举出上述分析对象物在等离子体发光时所发出的特有的波长的检测。上述发光的检测方法没有特别限制,例如可以利用CCD

(电荷耦合装置, Charge Coupled Device)、分光器等公知的光学测定设备。

[0056] 对上述电极施加电压可以利用电压施加手段来进行。电压施加手段例如可以援引上述的说明。在上述检测工序中,上述电极间的电流例如可以设定为0.01mA~100000mA、50mA~2000mA。

[0057] 本发明的分析方法可以进一步包括由检测工序中的检测结果计算出上述试样中的上述分析对象物的浓度的计算工序。上述检测结果例如可以举出上述的发光强度等。在上述计算工序中,上述分析对象物的浓度例如可以基于检测结果、以及检测结果与试样中的上述分析对象物的浓度的相关关系进行计算。上述相关关系例如可以通过对利用上述本发明的分析方法针对上述分析对象物的浓度已知的标准试样所得到的检测结果与上述标准试样的上述分析对象物的浓度进行作图来求出。上述标准试样优选为上述分析对象物的稀释系列。通过如此进行计算,能够进行可靠性高的定量。

[0058] 在本发明的分析方法中,上述一对电极可以配置在包含透光部的容器内。在这种情况下,在上述检测工序中,利用以能够透过上述透光部接受上述分析对象物的发光的方式配置的受光部来检测上述发光。上述容器、上述透光部、上述受光部等的说明例如可以援引后述的本发明的分析装置的说明。

[0059] <等离子体分光分析装置>

[0060] 如上所述,本发明的等离子体分光分析装置的特征在于,包含一对电极、容器和受光部;上述容器包含透光部;上述一对电极配置在上述容器内;在上述容器的外部配置能够透过上述透光部接受上述分析对象物的发光的受光部,上述发光是通过对上述一对电极施加电压而产生的发光;该等离子体分光分析装置用于上述本发明的等离子体分光分析方法。本发明的分析装置以用于上述本发明的分析方法为特征,其他构成和条件没有特别限制。根据本发明的分析装置,能够简便地实施上述本发明的分析方法。本发明的分析装置的说明例如可以与上述本发明的分析方法的说明相互援引。

[0061] 参照附图对本发明分析装置的一例进行说明。另外,在附图中,为了便于说明,有时将各部的结构适当简化来表示,各部的尺寸比等有时与实际不同而为示意性表示。

[0062] 在图1中,图1(A)是本实施方式的分析装置的示意性透视立体图,图1(B)是从(A)中的I-I方向观察的示意性截面图。如图1(A)和(B)所示,本实施方式的分析装置10包含一对电极1、2、容器4和受光部5,容器4包含透光部3,在容器4的外部配置有以能够透过透光部3接受上述分析对象物的发光的方式配置的受光部5,该发光是通过向一对电极1、2施加电压而产生的发光。另外,电极1在垂直于容器4的底面的方向上配置,其前端以与透光部3抵接的方式配置。电极2从容器4的侧面朝向内部进行配置。电极1被绝缘性材料6覆盖。在本实施方式的分析装置10中,含有上述分析对象物的试样例如可以按照与电极1、2接触的方式导入到容器4的筒内。在本实施方式中,分析装置10为立式分析装置,但分析装置10并不限定于该实施方式,例如也可以为卧式分析装置。

[0063] 在本实施方式中,电极1的表面的一部分被绝缘性材料6覆盖,但绝缘性材料6为任选的构成,可以具有也可以不具有该绝缘性材料6。另外,在本实施方式中,电极1、2配置在容器4的不同的面上,但电极1、2的配置位置没有特别限制,例如可以配置在任意的位置。

[0064] 在本实施方式中,电极1与透光部3接触,但本发明并不限定于此,例如,电极1可以与透光部3分开地配置。电极1与容器4的底面的距离没有特别限制,例如为0~2cm、0~

0.5cm。

[0065] 透光部3的材料没有特别限制,例如只要是可使通过向一对电极1、2施加电压而产生的发光透过的材料即可,可以根据上述发光的波长适当地设定。透光部3的材料例如可以举出石英玻璃、丙烯酸类树脂(PMMA)、硼硅酸玻璃、聚碳酸酯(PC)、环烯烃聚合物(COP)、甲基戊烯聚合物(TPX(注册商标))等。透光部3的尺寸没有特别限制,例如只要是能够使通过向一对电极1、2施加电压而产生的发光透过的尺寸即可。

[0066] 在本实施方式中,容器4为有底筒状,但容器4的形状并不限于此,可以为任意的形状。容器4的材料没有特别限制,例如可以举出丙烯酸类树脂(PMMA)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯(PS)等。容器4的容积例如为 $0.3\text{cm}^3\sim 0.5\text{cm}^3$ 。在容器4为有底筒状的情况下,容器4的直径例如为 $0.4\text{cm}\sim 50\text{cm}$ 、 $1\text{cm}\sim 5\text{cm}$,其高度例如为 $0.3\text{cm}\sim 50\text{cm}$ 、 $0.7\text{cm}\sim 2\text{cm}$ 。

[0067] 受光部5没有特别限制,例如可以举出CCD、分光器等公知的光学测定设备。受光部5例如可以为配置在分析装置10的外部的将上述发光传送到上述光学测定设备的传送手段。上述传送手段例如可以举出光纤等传送路。

[0068] 容器4的制造方法没有特别限制,例如,可以通过注射成型等制造成型体,也可以通过在板等基材上形成凹部来制造。此外,容器4等的制造方法没有特别限制,例如可以举出光刻法、切削加工等。

[0069] **【实施例】**

[0070] 下面对本发明的实施例进行说明。需要说明的是,本发明不受下述实施例的限制。

[0071] (实施例1)

[0072] 确认了利用本发明的分析方法能够灵敏度良好地对汞进行分析。

[0073] (1) 等离子体分光分析装置

[0074] 准备上述实施方式的分析装置。具体地说,准备有底筒状的透明PMMA制容器(高度 $15\text{mm}\times$ 直径 $\phi 10\text{mm}$)。在上述容器的底部的中央配置石英玻璃。在上述容器内配置电极1和电极2。上述电极1配置在垂直于上述容器底面的方向上。并且,电极1的前端以与上述容器的底部的石英玻璃抵接的方式配置。电极1使用直径为 0.12mm 的黄铜棒。电极1使用自前端起到 0.3mm 露出、其他区域绝缘的电极。电极2在垂直于电极1的方向上从上述容器的侧面朝向内部配置。电极2使用直径为 2.5mm 的碳电极棒。另外,隔着上述石英玻璃以与电极1的前端面对的方式配置光纤。上述光纤使用直径为 $400\mu\text{m}$ 的单芯光纤。另外,上述光纤与凹面衍射光栅方式的分光器(自制)连接。

[0075] (2) 等离子体分光分析

[0076] 在 0.3mL 的 0.1mol/L 硝酸水溶液中溶解氯化汞使其为 100ppb ,将其作为汞试样。接着,在上述分析装置的上述容器的内部导入上述汞试样。然后,在电极1与电极2之间,按照电极1为阴极、电极2为阳极的方式以下述浓缩条件施加电压,在电极1的附近对上述汞进行浓缩。

[0077] (浓缩条件)

[0078] 施加电压:反复施加 30V 与 0V

[0079] 脉冲宽度: $50\mu\text{s}$

[0080] 占空比: 99%

[0081] 施加时间:500毫秒

[0082] 施加次数:以1秒为间隔、施加250次

[0083] 在上述浓缩后,立即在电极1与电极2之间按照电极1为阳极、电极2为阴极的方式以下述等离子体产生条件进一步施加电压和电流,测定所产生的等离子体发光的各波长的发光强度(计数值)。另外,在对照(比较例)中,除了不进行上述浓缩以外同样地操作,测定了所产生的等离子体发光的光谱。

[0084] (等离子体产生条件)

[0085] 施加电压:反复施加150V与0V

[0086] 脉冲宽度:50微秒

[0087] 占空比:80%

[0088] 施加时间:100毫秒

[0089] 其结果示于图2。图2是示出汞峰附近的光谱的曲线图。在图2中,横轴表示波长、纵轴表示发光强度(计数值)。另外,在图2中,实线表示实施例的结果、虚线表示比较例的结果。如图2所示,与比较例相比,实施例在作为汞特有的等离子体发光波长的253.65nm附近的计数值增加。需要说明的是,在图2中,在253.88nm观察到峰(汞峰),这是因为包含了上述分光器的测定误差。由这些结果可知,与未进行上述浓缩的上述专利文献4和5的分析方法相比,本发明的分析方法的分析灵敏度高。

[0090] (3)在不同的分析对象物浓度下的等离子体分光分析

[0091] 除了在0.3mL的0.1mol/L硝酸水溶液中溶解氯化汞使其为规定浓度(10ppb、50ppb、100ppb)以外,与上述实施例1(2)同样地操作,测定了汞峰的计数值。

[0092] 其结果示于图3。图3是示出汞浓度与汞峰的计数值的相关性的曲线图。在图3中,横轴表示汞的浓度、纵轴表示发光强度(计数值)。如图3所示,计数值以汞浓度依赖性的方式增加。由这些结果可知,根据本发明的分析方法,能够在宽范围的浓度下对分析对象物进行分析。

[0093] (实施例2)

[0094] 确认了利用本发明的分析方法能够灵敏度良好地对尿样本中的铅进行分析。

[0095] (1)等离子体分光分析

[0096] 在尿样本中溶解铅使其为100ppb。接着,添加氢氧化锂的粉末使氢氧化锂为0.2mol/L。然后,除了使用上述铅试样代替上述汞试样以外,与上述实施例1(2)同样地操作,测定了所产生的等离子体发光的光谱。另外,在对照(比较例)中,除了不进行上述浓缩以外同样地操作,测定了所产生的等离子体发光的光谱。

[0097] 其结果示于图4。图4是示出铅峰附近的光谱的曲线图。在图4中,横轴表示波长、纵轴表示发光强度(计数值)。另外,在图4中,实线表示实施例的结果、虚线表示比较例的结果。如图4所示,与比较例相比,实施例在作为铅特有的等离子体发光波长的368.34nm附近的计数值增加。需要说明的是,在图4中,在368.52nm观察到峰(铅峰),这是因为包含了上述分光器的测定误差。由这些结果可知,与未进行上述浓缩的上述专利文献4和5的分析方法相比,本发明的分析方法的分析灵敏度高。

[0098] (2)在不同的分析对象物浓度下的等离子体分光分析

[0099] 在尿样本中溶解硝酸铅使其为规定浓度(10ppb、50ppb、100ppb)。接着,添加氢氧

化锂的粉末使氢氧化锂为0.2mol/L,使用所得到的铅试样代替上述汞试样,除此以外,与上述实施例1(2)同样地操作,测定了铅峰的计数值。

[0100] 其结果示于图5。图5是示出铅浓度与铅峰的计数值的相关性的曲线图。在图5中,横轴表示铅的浓度、纵轴表示发光强度(计数值)。如图5所示,计数值以铅浓度依赖性的方式增加。由这些结果可知,根据本发明的分析方法,能够在宽范围的浓度下对分析对象物进行分析。另外可知,本发明的分析方法即使在作为含有夹杂物的试样的尿样本中也能够对上述分析对象物进行分析。

[0101] (实施例3)

[0102] 确认了利用本发明的分析方法能够灵敏度良好地对镉进行分析。

[0103] 除了使用在0.2mol/L氢氧化锂溶液中溶解镉使其为1ppm而得到的镉试样来代替上述铅试样以外,与上述实施例2(1)同样地操作,测定了所产生的等离子体发光的光谱。另外,在对照(比较例)中,除了不进行上述浓缩以外同样地操作,测定了所产生的等离子体发光的光谱。

[0104] 其结果示于图6。图6是示出镉峰附近的光谱的曲线图。在图6中,横轴表示波长、纵轴表示发光强度(计数值)。另外,在图6中,实线表示实施例的结果、虚线表示比较例的结果。如图6所示,与比较例相比,实施例在作为镉的等离子体发光波长的228.80nm附近的计数值增加。需要说明的是,在图6中,在228.9nm观察到峰,这是因为包含了上述分光器测定误差。由这些结果可知,与未进行上述浓缩的上述专利文献4和5的分析方法相比,本发明的分析方法的分析灵敏度高。

[0105] (实施例4)

[0106] 确认了利用本发明的分析方法能够灵敏度良好地对汞进行分析。

[0107] 在0.3mL的0.1mol/L硝酸水溶液中溶解氯化汞使其为10ppb,制成汞试样,除此以外,与上述实施例1(2)同样地操作,测定了所产生的等离子体发光的光谱。另外,在对照1(比较例1)中,除了未进行上述浓缩以外同样地操作,测定了所产生的等离子体发光的光谱。

[0108] 对照2(比较例2)中,在0.3mL的0.1mol/L硝酸水溶液中溶解汞使其为5ppm,将所得物作为上述汞试样。另外,对照2中,代替上述等离子体分光分析装置,使用具有狭小部的树脂制皿(LepiCuve、Micro Emission株式会社制造)和上述树脂制皿测定用的等离子体分光分析装置(手持式元素分析仪MH-500、Micro Emission株式会社制造),按照所附的操作规程测定了上述汞试样中产生的等离子体发光的光谱。对照3(比较例3)中,使用0.1mol/L硝酸水溶液代替上述汞试样,并使用上述树脂制皿和对应的等离子体分光分析装置,除此以外,与对照2同样地操作,测定了所产生的等离子体发光的光谱。

[0109] 其结果示于图7。图7(A)是示出对10ppb的汞溶液进行分析时的光谱的曲线图,图7(B)是示出在具有狭小部的分析装置中对5ppm的汞溶液进行分析时的光谱的曲线图。在图7(A)和(B)中,横轴表示波长、纵轴表示发光强度(计数值)。另外,在图7(A)中,实线表示实施例的结果、虚线表示比较例1的结果。在图7(B)中,实线表示比较例2的结果、虚线表示比较例3的结果。如图7(A)所示,与比较例1相比,实施例的汞峰的计数值增加了约900计数。另外,如图7(B)所示,与比较例3相比,比较例2在253.00nm、即作为汞特有的等离子体发光波长的253.65nm附近的计数值增加了约500计数。需要说明的是,在图7(B)中,在253.00nm观

察到峰,这是因为包含了上述树脂制皿测定用的等离子体分光分析装置的测定误差。由这些结果可知,与使用具有狭小部的树脂制皿的方法相比,本发明的分析方法即使在1/500的汞浓度下也可得到约2倍的计数值。即可知,与专利文献2和3的分析方法相比,本发明的分析方法的分析灵敏度高。

[0110] 以上参照实施方式和实施例对本发明进行了说明,但本发明并不限于上述实施方式和实施例。可以在本发明的范围内对本发明的构成和细节进行本领域技术人员可以理解的各种变更。

[0111] 本申请要求以2015年1月13日提出的日本申请特愿2015-003795为基础的优先权,将其全部公开内容并入本发明中。

[0112] **【工业实用性】**

[0113] 本发明的等离子体分光分析方法简便且分析灵敏度高。因此,根据本发明的等离子体分光分析方法,例如能够在不对试样进行预处理的情况下简便且高灵敏度地对试样进行分析。因此,本发明在例如利用等离子体发生的元素等的分析中极为有用。

[0114] **【符号的说明】**

- [0115] 1、2 电极
- [0116] 3 透光部
- [0117] 4 容器
- [0118] 5 受光部
- [0119] 6 绝缘性材料
- [0120] 10 分析装置

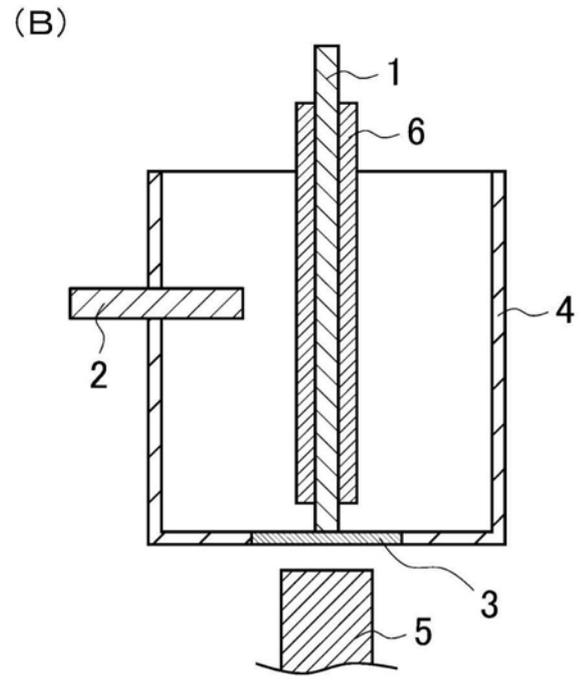
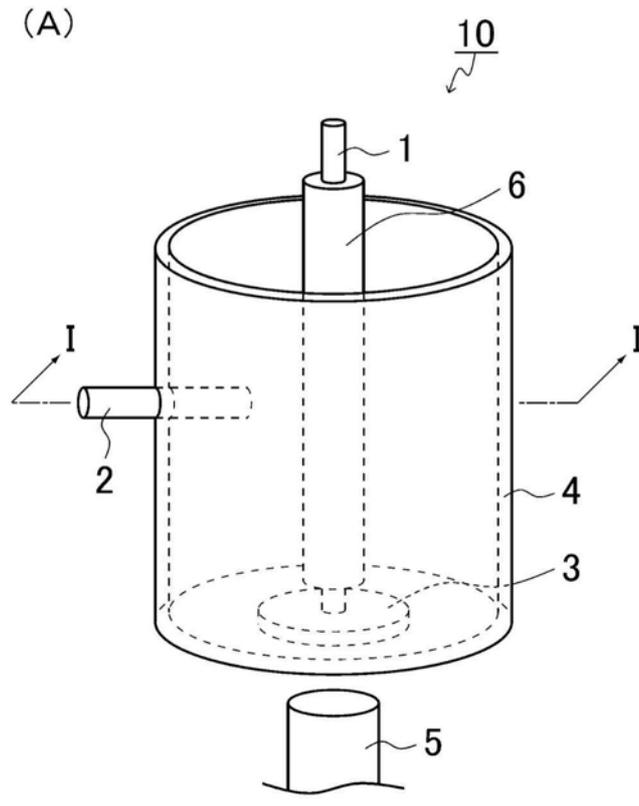


图1

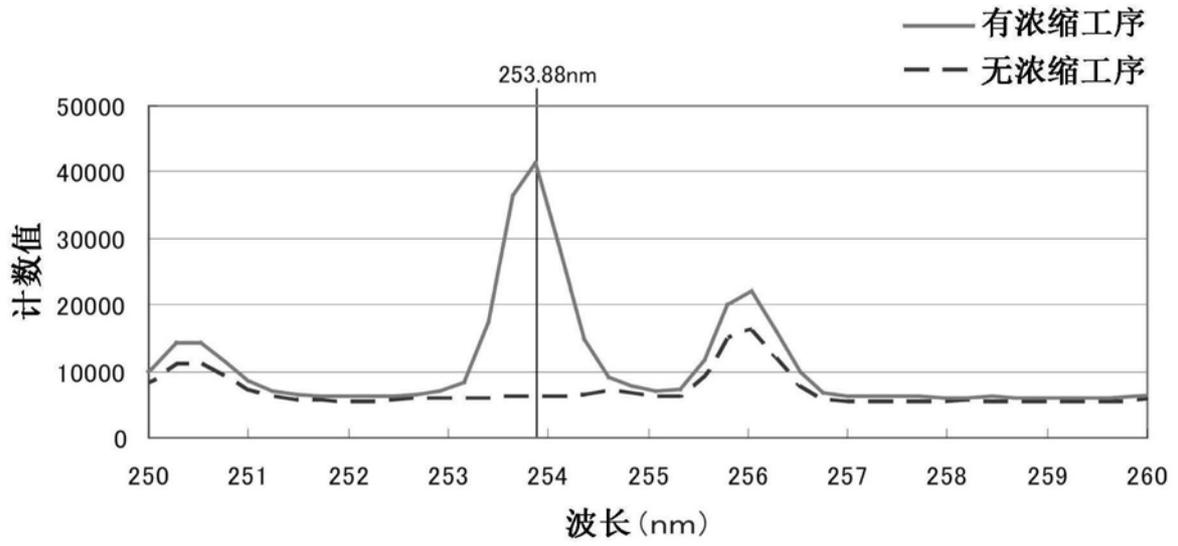


图2

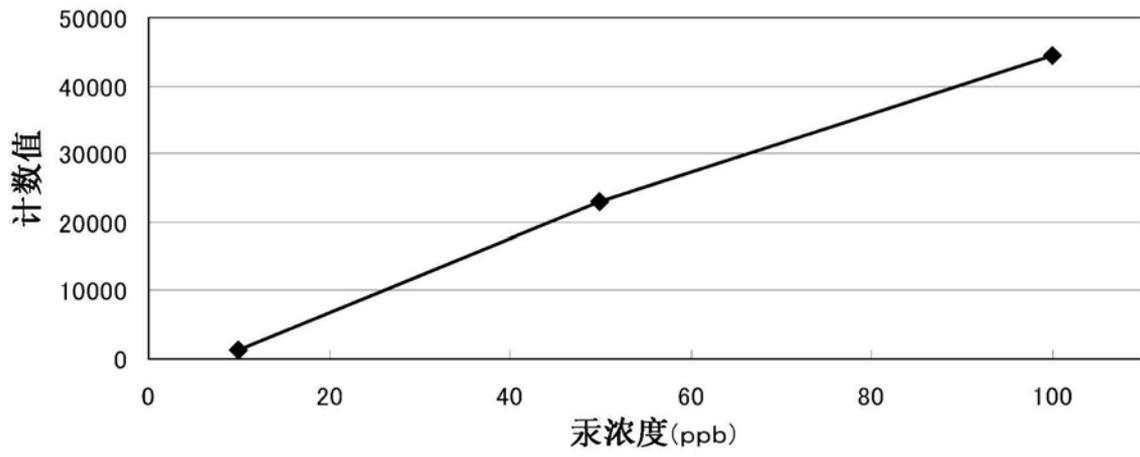


图3

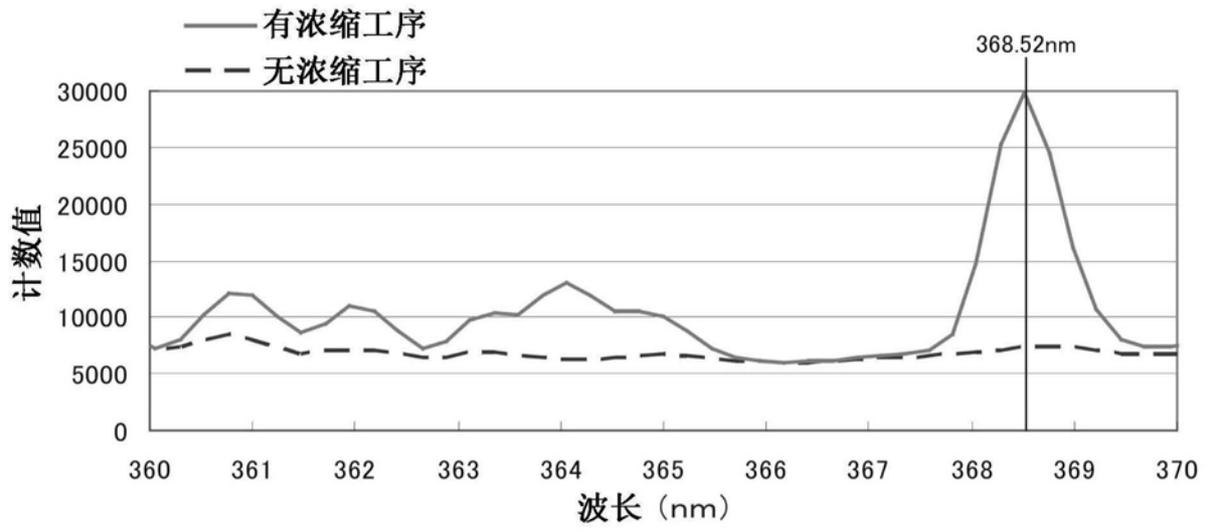


图4

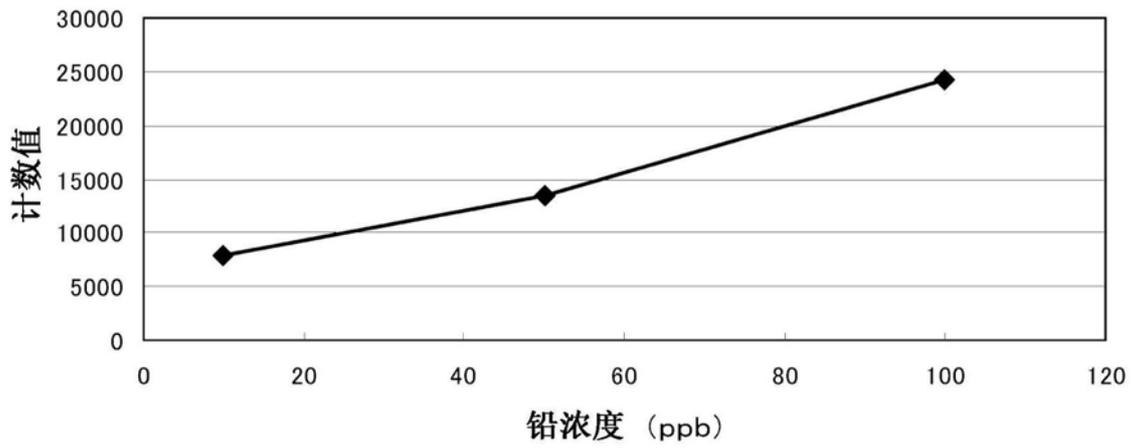


图5

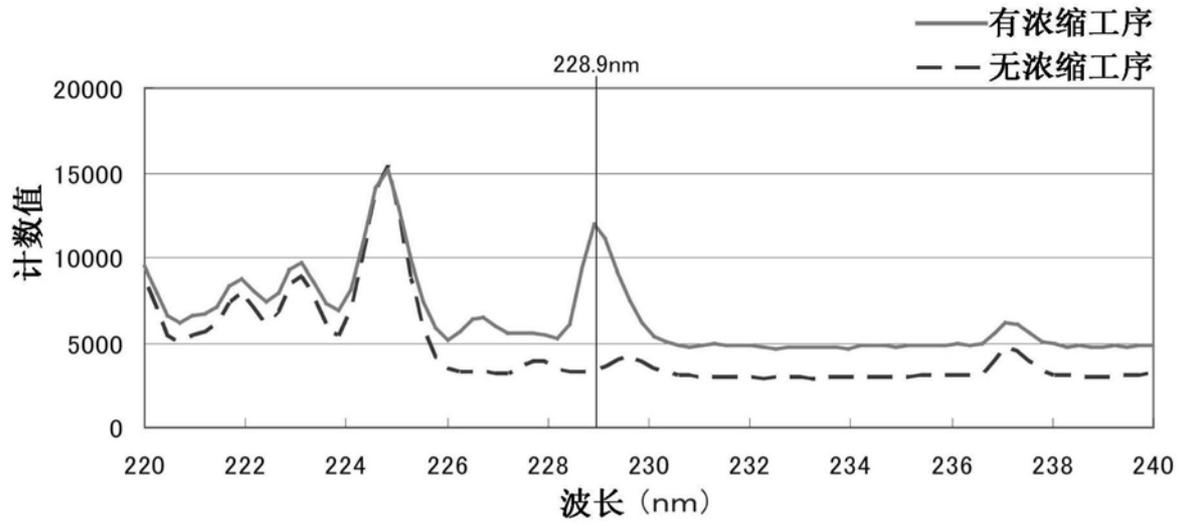


图6

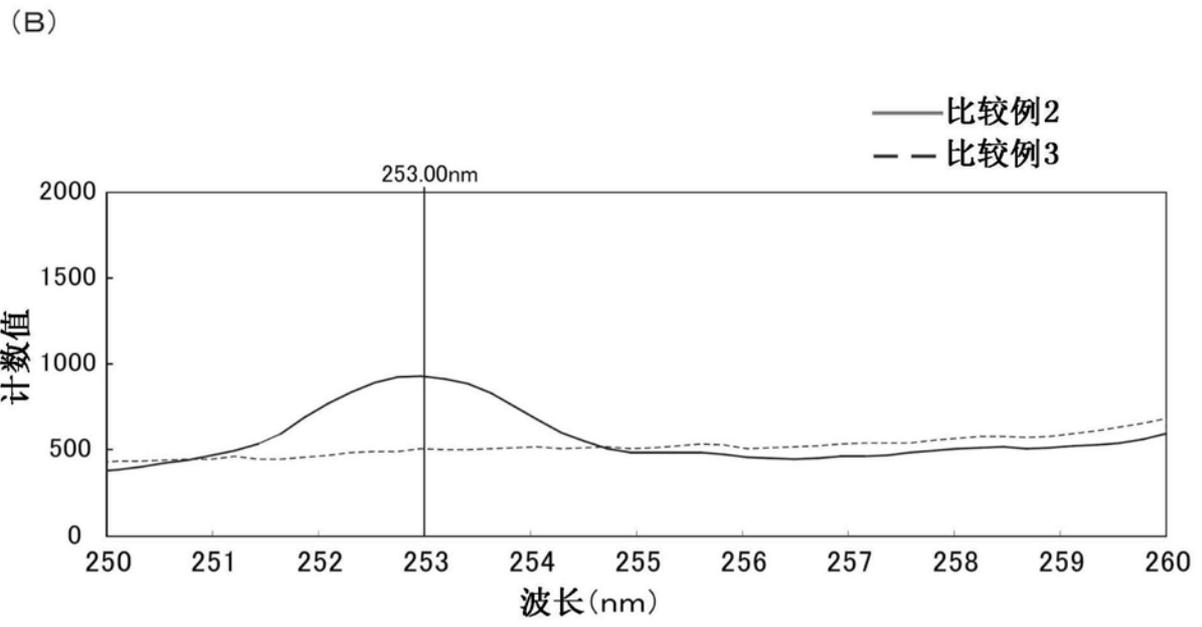
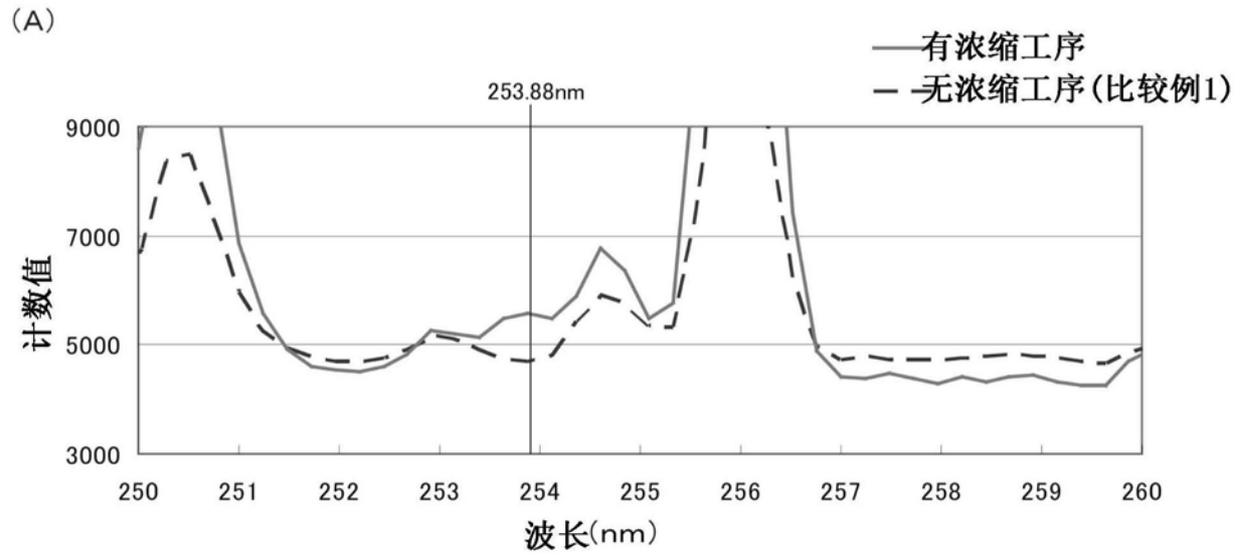


图7