

小特集 大気圧プラズマ-液相反応プロセスにおける診断技術の進展

3. 質量分析法による大気圧プラズマ中のイオン計測

3. Measurement of Ionic Species in Atmospheric Pressure Plasma by Mass Spectrometry

長門 研吉

NAGATO Kenkichi

高知工業高等専門学校

(原稿受付: 2017年2月3日)

大気圧プラズマ中で生成したイオンは周辺空気中の成分や放電による生成物との間で複雑なイオン分子反応を起こす。質量分析法はこのような大気圧中での気相イオンの化学反応を調べるのに有効な分析手法である。本章では大気圧ヘリウムプラズマ中の正・負イオンの質量スペクトルの測定例と関連するイオン反応過程について紹介する。

Keywords:

atmospheric pressure plasma, mass spectrometry, ionic species, mass spectrum, ion-molecule reaction

3.1 はじめに

気相イオンの組成と化学反応を調べるには質量分析法是最も適した分析方法である。質量分析法は大気圧中で生成した気相イオンの分析に以前より用いられてきた。特に空気中のコロナ放電で生成するイオンの質量分析に関しては多くの報告がある[1-9]。これらの研究を通じて、空気の電離によって生成した1次イオンが、空気中の微量成分や放電による生成物との電荷移動反応やクラスターリング反応などの様々なイオン分子反応によって、安定なイオンへと変化していく化学過程が明らかにされてきた[10]。

近年大気圧プラズマを殺菌や創傷治癒、さらに癌治療などの医療に応用しようとするプラズマ医療の研究が加速している[11, 12]。それに伴い、質量分析法による大気圧プラズマの診断も行われるようになってきた[13-21]。質量分析法を用いることによってプラズマ中のイオン組成を明らかにすることができます。プラズマ中で生成するイオンの中には O_2^- のように大気圧プラズマの応用にとって重要な反応活性を持つものも含まれている。

プラズマ医療にとって重要な役割を果たしているのは、ROS (reactive oxygen species) やRNS (reactive nitrogen species) と呼ばれる各種の生成物質である[22]。これらの反応活性種は、ヘリウムやアルゴンなどのプラズマ中で生成した化学種とプラズマ周辺の空気中の成分との反応によって生成する[23]。ROS やRNS の多くは気相中では中性であるが、一部はイオン分子反応によってイオン化されて検出可能である。また直接イオン化されなくても他のイオンに付加したクラスターイオンとして検出される活性種もある。

質量分析法によって得られた結果を、他の分析方法の結

果や反応シミュレーションの結果と結びつけることによって、大気圧プラズマの気相反応についてより詳しい知見が得られることが期待できる。本章では、著者が行っている質量分析法による大気圧ヘリウムプラズマ中の正・負イオンの分析例について簡単に紹介する。

3.2 質量分析装置

質量分析装置は通常高真空中で動作するため、大気圧中のイオンを計測するためにはイオンを大気圧中から高真空中領域に取り込む必要がある。そのため、差動排気システムを備えた質量分析装置が用いられる。図1に筆者らが用いている測定システムの概略図を示す。この質量分析装置では大気圧から質量分析部の間に2段階の排気を行っている。オリフィス1とスキマー間はメカニカルブースターポンプ（排気速度 1,900 L/min）を用いて排気し、圧力は約45 Paである。スキマーからオリフィス2の間の2段目は2台のターボ分子ポンプ（排気速度 230 L/s）で排気して 5.5×10^{-1} Paまで圧力を下げている。この間にはイオンビームを収束させるためのレンズ電極を配置してある。最終段の質量分析部はターボ分子ポンプ（排気速度 1,500 L/s）によって 6×10^{-4} Pa程度の圧力に保たれている。分析部には前段にアインツェルレンズを取り付けた四重極型質量分析計 (Exrel, MEXM-1000) を用いており、質量数1,000までのイオンが測定可能である。四重極を通過したイオンはコンバージョンダイノードに衝突し、発生した電子を電子増倍管で検出している。

大気圧プラズマ発生装置は、石英ガラス管（内径 1.6 mm, 外径 3.0 mm, 長さ 100 mm）の内部に直径 0.8 mm のステンレス棒を通して、ガラス管の先端部の外側に幅

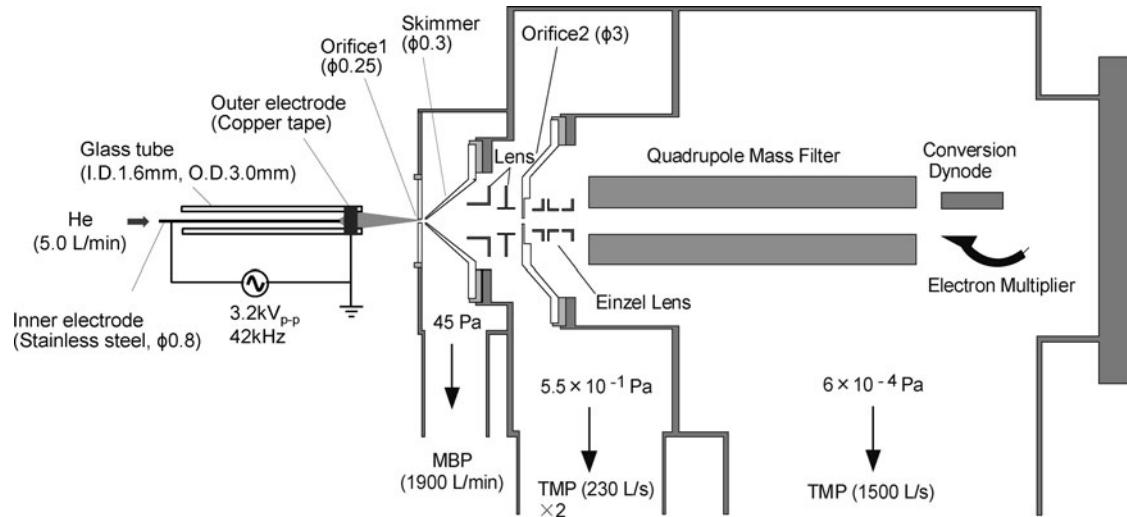


図1 大気圧イオン化質量分析計を用いた大気圧プラズマイオンの測定システム。

5 mm の銅テープ巻いたものを使用した。ガラス管にヘリウムを 5.0 L/min の流量で流しながら、ステンレス棒と銅テープの間に交流の高電圧を加えることにより誘電体バリア放電を起こしてプラズマジェットを発生させた。印加した交流電圧の振幅は peak to peak で 3.2 kV, 周波数は 42 kHz である。このような条件で、ガラス管の先端から 6–8 mm の距離までプラズマジェットが観測された。このプラズマ発生装置を小型の 3 次元ステージに固定してガラス管の先端が質量分析装置のオリフィスの正面になるように配置した。3 次元ステージを用いてガラス管先端とオリフィスの間の距離、およびプラズマジェットの中心軸とオリフィスの中心との位置関係を細かく調整することが可能になっている。

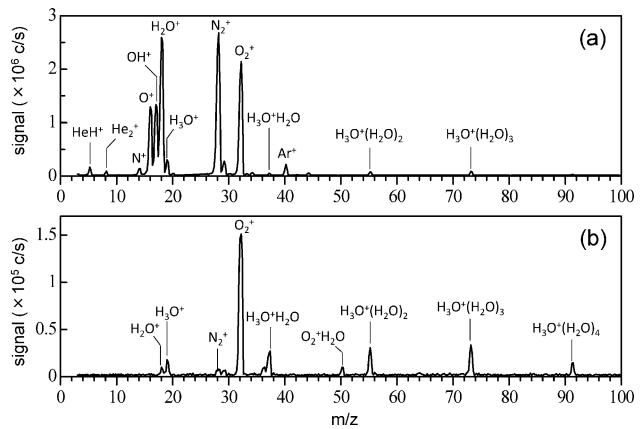
3.3 測定結果

3.3.1 正イオン

正イオン質量スペクトルの測定例を図2に示す。ガラス管先端とオリフィスの距離は 2 mm, オリフィス電極上でのプラズマジェット照射領域は直径約 1.5 mm の円形であった。図2 (a) はプラズマジェットの中心をオリフィスの中心に合わせた場合の質量スペクトルである。イオン強度の大きなピークとして H_2O^+ , N_2^+ および O_2^+ が現れている。これらイオンはヘリウム中の放電によって生成した準安定状態のヘリウム原子 He^* によるペニングイオン化

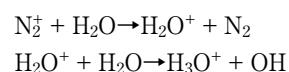


によって生成したイオンである。 He^* のエネルギーが 19.8 eV であるのに対して、 H_2O , N_2 および O_2 のイオン化エネルギーは 12–16 eV の範囲にある。空気中の成分である N_2 および O_2 のイオンが見られることから、プラズマジェットの中心部にも周辺の空気の影響が及んでいることがわかる。 H_2O は周辺空気からだけではなく、ヘリウムを供給する配管に吸着していたものが影響した可能性も考えられる[24]。スペクトルには O^+ および OH^+ も比較的強く検出された。これらのイオンも O および OH が He^* によっ

図2 大気圧ヘリウムプラズマ中の正イオン質量スペクトル。
(a) プラズマジェット中心部 (b) プラズマジェットの中心と境界の中間部。

てペニングイオン化されたものと考えられる。 O および OH のイオン化エネルギーはそれぞれ、13.6 eV, 13.0 eV である。このように、大気圧ヘリウムプラズマ中ではペニングイオン化が主要な正イオンの生成メカニズムであることがわかる。またわずかではあるが H_3O^+ およびその水和クラスターイオン $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ も確認できる。

図2 (b) はプラズマジェットの中心をオリフィスの中心から 0.3 mm 程度ずらしたときの正イオン質量スペクトルである。オリフィスの中心はプラズマジェットの中心と境界のほぼ中間に位置していた。図2 (a) と比較するとプラズマ中心部での主要なイオンのうち O_2^+ 以外の H_2O^+ , N_2^+ , O^+ および OH^+ が大きく減少し、代わりに $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ が増加していることがわかる。これはプラズマジェットの中心から境界方向に向かって周囲の空気の侵入が多くなり、空気中の水蒸気との反応

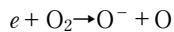


によって、 N_2^+ や H_2O^+ が H_3O^+ へと変化していくためである。

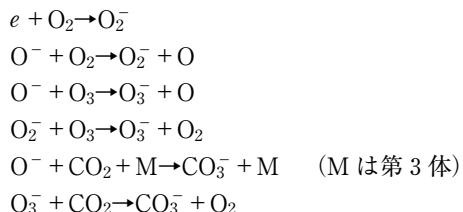
3.3.2 負イオン

負イオンの質量スペクトル測定例を図3に示す。プラズマ発生器のガラス管の先端と質量分析装置のオリフィスの間の距離は3 mmとした。プラズマジェットのオリフィス電極上の照射部分は直径約1.2 mmの円形であった。

図3 (a) はプラズマジェットの中心とオリフィスの中心を一致させた場合の質量スペクトルを示す。観測されたイオンはほぼ O^- のみで、電子による O_2 の衝突解離イオン化によって生成したと考えられる。



プラズマジェットの中心をオリフィスの中心からずらして、オリフィスの中心がジェットの中心と境界の中間に位置するようにした場合の質量スペクトルを図3 (b) に示す。プラズマジェットの中心部とは異なりスペクトルには非常に多くのイオンピークが現れた。ほとんどが水分子が結合した水和クラスターイオンで、相対的なイオン量では $O_2^- (H_2O)_n$ が最も多く、 $O_3^- (H_2O)_n$ 、 $HCO_4^- (H_2O)_n$ が続いている。またこれらのイオン種に比べると微量ではあるが、 $HO_2^- (H_2O)_n$ 、 $CO_3^- (H_2O)_n$ 、 $HCO_3^- (H_2O)_n$ 、 $OH^- (H_2O)_n$ などのイオンが存在していることが確認できる。 O_2^- 、 O_3^- および CO_3^- は、



などの反応によって生成したものである。 OH^- および HCO_3^- は、

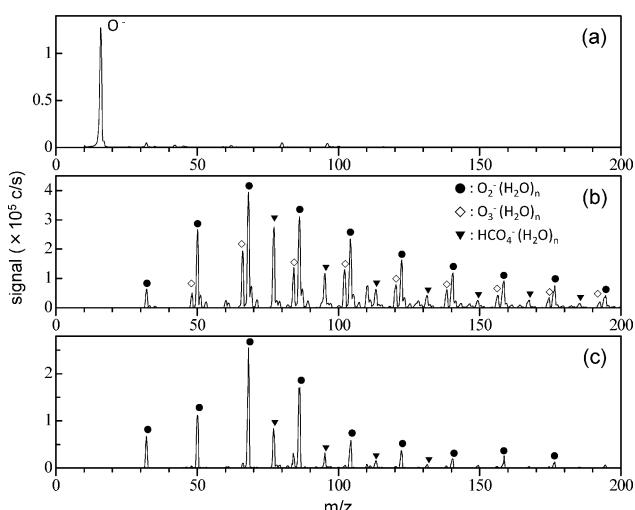
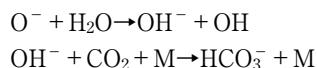
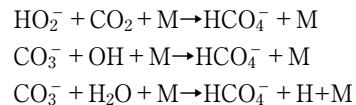


図3 大気圧ヘリウムプラズマ中の負イオン質量スペクトル。
(a) プラズマジェット中心部 (b) プラズマジェットの中心と境界の中間部 (c) プラズマジェット境界部。

によると考えられる。 HCO_4^- の生成反応としては、



などの可能性が考えられる。プラズマジェットの中心と境界の間では、空気の侵入が増えて OH や O_3 などの放電による生成物が増加するため、複雑なイオン分子反応が進行していることがわかる。

図3 (c) はオリフィスの位置をプラズマジェットの境界の外端に合わせた場合の質量スペクトルである。スペクトルは一転して単純になり $O_2^- (H_2O)_n$ が大部分を占め、その他には $HCO_4^- (H_2O)_n$ が見られる程度である。 $O_3^- (H_2O)_n$ や他のイオン種はほとんど見られない。

プラズマジェットの中心から境界方向に行くにしたがって質量スペクトルに現れるイオン種は大きく変化した。このような変化はプラズマジェット中の O 、 OH 、 O_3 などの放電による生成物の分布に強く依存していると推測される。

また、図3のスペクトルには NO_2^- 、 NO_3^- 、 $NO_3^- HNO_3$ などの NO_x 系の放電生成物に由来したイオンのピークは見られなかった。これは印加した電圧の振幅が比較的小さかったためであると考えられる。

3.4 おわりに

質量分析装置を用いて大気圧ヘリウムプラズマジェット中の正イオンおよび負イオンの質量スペクトルを測定した。正、負のどちらのイオン組成分布もプラズマの中心から境界方向に大きく変化することが明らかになった。正イオンの場合、プラズマジェットの中心部ではヘリウムの準安定状態原子によるペニングイオン化によりイオンが生成し、境界に近づくにしたがって周辺空気中の水蒸気がイオン反応に大きく影響していくことがわかった。負イオンの場合は、プラズマジェットの中心と境界の中間部分で、複雑なイオン分子反応により多種のイオンが生成していることが観測された。このようなイオン組成の空間分布を詳しく調べることによって、プラズマジェット中の気相化学反応に対する周辺空気の影響や、中性の反応活性種の生成と挙動についての情報を得ることができる。

質量分析法による大気圧プラズマ診断の報告例も増えつつある。しかしながら検出されるイオンの種類や分布は測定例ごとに異なる部分もある。大気圧プラズマ中の気相反応は、放電ガスの種類や流量、添加ガスの種類や濃度、放電電圧の波形や振幅、放電電極の形状や大きさ、周辺空気の状態などのプラズマの生成条件によって少なからず変化する。このような様々な要因によって大気圧プラズマ中の気相反応がどのような変化をするのか、質量分析法による広範囲なプラズマ生成条件での分析が求められている。

参考文献

- [1] P.S. Gardiner and J.D. Craggs, J. Phys. D: Appl. Phys. **10**, 1003 (1977).

- [2] B. Gravendeel and F.J. de Hoog, *J. Phys. B: Mol. Phys.* **20**, 6337 (1987).
- [3] S. Sakata and T. Okada, *J. Aerosol Sci.* **25**, 879 (1994).
- [4] S.K. Ross and A.J. Bell, *Int. J. Mass Spectrom.* **218**, L1 (2002).
- [5] J.D. Skalny *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.* **233**, 317 (2004).
- [6] K. Nagato *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.* **248**, 142 (2006).
- [7] K. Sekimoto and M. Takayama, *Int. J. Mass Spectrom.* **261**, 38 (2007).
- [8] J.D. Skalny *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.* **272**, 12 (2008).
- [9] K. Sekimoto and M. Takayama, *J. Mass Spectrom.* **46**, 50 (2010).
- [10] 長門研吉：静電気学会誌 **35**, 102 (2011).
- [11] 小野 亮：静電気学会誌 **38**, 156 (2014).
- [12] K-D Weltmann and T. von Woedtke, *Plasma Phys. Control. Fusion* **59**, 014131 (2017).
- [13] J-S. Oh *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 365202 (2011).
- [14] K. McKay *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22**, 035005 (2013).
- [15] K. McKay *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 464018 (2013).
- [16] K. McKay *et al.*, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **25**, 1528 (2014).
- [17] Z. Abd-Allah *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 085202 (2015).
- [18] S. Große-Kreul *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 044008 (2015).
- [19] T. Ito *et al.*, *Plasma Medicine* **5**, 283 (2015).
- [20] J-S. Oh *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 01AA03 (2015).
- [21] S. Große-Kreul *et al.*, *EPJ Techniques and Instrumentation* **3.1** (2016): 6.
- [22] D.B. Grave, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 263001 (2012).
- [23] X. Lu *et al.*, *Phys. Rep.* **630**, 1 (2016).
- [24] S. Yonemori and R. Ono, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 125401 (2014).