

最近の分析機器による微小分析

A Microanalysis by Recent Analyzing Method

福田 実* 大沢 久男*
Minoru Fukuda Hisao Osawa

I. ま え が き

ここ数十年の科学技術の急速な進歩に伴い、従来用いられていた各種材料は大きな変革を余儀なくされている。一方新材料の開発が切に望まれているが、このためには材質のより純粋なものへの要望となり、これに伴って微量不純物の分析ということが非常に大切になってきた。今火力プラントにおける水を例にとれば、火力発電所においては円滑な運転を維持するため給水中のシリカ濃度は 0.02 ppm (0.000002%) 以下であることが要求される。

半導体素子を例にとればシリコン中の金はシリコン 1 g 中 10^{-8} g ないし 10^{-10} g 以上あると特性に大きく影響することが知られている。

また身近なものとして金属を例にとれば、純度によってその性質が著しく異なることは周知の事実で、純度が向上するにつれ次のような変化が起こってくる。

- 1) 硬度が減少する。
- 2) 抗張力が低下する。
- 3) 伸長率が増加する。
- 4) 展延性が向上する。
- 5) 耐食性が増加する。
- 6) 電気伝導度が増加する。
- 7) 単結晶が作りやすくなる。

この他特殊の金属では、半導性、Hall 効果、Peltier 効果、Seebeck 効果などが著しく向上することも知られている。近年分析技術も大きく飛躍し、各種の分析機器の使用により ppm^(注1)程度の分析は容易となり、場合

によっては ppb^(注2)程度の分析も可能となっている。以下にこれら分析法の概要を述べるとともに中研で検討した微量分析法とこの定量感度、精度の一例を述べる。

II. 各種分析法の概要

各種の分析方法を大別するとおよそ第1表のように分類することができる。

これら分析法の内、微量分析として多く用いられている方法(第1表中、かっこを付したもの)についてその概要を述べ、第2表にそのおおよその感度、適用例、特長などをあげる。

1. 一般分析

1) 一般ガス分析

試料ガスの一定量を吸収液に通じたのち、これに発色試薬を加えて呈色させ比色定量する方法である。また金属中に吸蔵されている H_2 , N_2 , O_2 などのガス分析には試料を真空中で高温加熱または融解して目的ガスを抽出し、これを真空計、たとえば微圧マクレオード真空計、ピラニゲージ、電離真空計その他によってガス圧を測定し、目的ガスの定量を行なう方法である。

2. 電気分析

1) ポーラログラフ分析

毛細管から徐々に滴下する水銀滴流を一極とし、対極には非分極性の水銀電極を用いて試料溶液を電解する。直流ポーラログラフ分析の場合、滴下水銀電極に直流加電圧を次第に増加してゆくと、第1図に示すように、その電圧が分解電圧(A)に達するまでは電流は小さい。しかし分解電圧に達すると滴下水銀電極の表面に、たとえば $Te^{4+} + 2e \rightarrow Te^{2+}$ の反応がおこり電流が急激に増大する。さらに電圧を加えてゆくと電流はますます増加するが、ある限度(B)まで達すると増加は止まり、それ以降は電圧を増していっても、定常電流すなわち限界電流のみしか流れなくなる。

この限界電流の波高は一定条件下では電解液中の反応物質の濃度に比例しているため、この波高から目的物質の定量を行なうことができる。

(注1) ppm: parts per million の略で $1/10^6$ のことである。ppmを%にかきかえると $x\text{ppm} = 0.000x\%$ となる。すなわちA物質 1gr 中、B物質を 0.001mg ($1\mu\text{g}$) を含んでいる時、B物質のA物質に対する濃度は 1ppm という。

(注2) ppb: parts per billion の略で $1/10^9$ のことである。(英国においては $1/10^{12}$) ppbを%にかきかえると、 $y\text{ppb} = 0.000000y\%$ となる。
1 ppm = 1,000 ppb

第1表 各種分析法一覧
Table 1. Diagram for various analysis methods

大分類		小分類						
A	一般分析	定性分析	重量分析	容量分析	[一般ガス分析]			
B	電気分析	電解分析	[ポーラログラフ分析]	電気滴定法				
C	光分析	[比色分析]	[発光分光分析]	[炎光光度分析]	赤外線分光分析	ラマン分光分析	旋光分析	[原子吸光分析]
D	電磁気分析	X線分析	[電子線分析]	[質量分析]	電子顕微鏡法	核磁気共鳴法	常磁性共鳴吸収	磁気分析
E	分離分析	カラムクロマトグラフィ	ペーパクロマトグラフィ	ガスクロマトグラフィ	電気泳動	イオン交換	精密分留	
F	特殊分析	[放射化分析]	バイオアッセイ	マイクロバイオアッセイ	熱分析	示差熱分析		

(注) カッコ内の分析法は微小分析として適用されているものである。

第2表 微量分析摘要一覧(1)
Table 2. Diagram for minute element analysis

分析方法	ポーラログラフ分析	比色分析	発光分光分析	炎光光度分析	原子吸光分析	放射化分析
目的元素	主に金属元素	ほとんどすべての金属	主に金属元素およびC.P.S.	主にアルカリ、アルカリ土類金属	主に金属元素	ほとんどすべての元素
化学処理その他	有	有	無または有	有	有	無または有
試料	金属類	金属類 非金属類 反応生成物 付着汚染物 水 大気汚染ガス その他各種材料全般	金属類 非金属類 反応生成物 付着汚染物 など	Na, K, Ca, Liなどを含む材料または生成物	金属類 非金属類 反応生成物 付着汚染物 など	金属類 非金属類 反応生成物 付着汚染物 など
適用の一例	Se中のTe 鉄鋼中のCo 鍍金浴の分析	黄銅中のAs タービン用純水中のSi 大気中のSO ₂	黒鉛中のB 半導体素子中のCu 重油灰中のV	鉱物中のK 珪砂中のNa	鉄鋼中のMg 潤滑油中のPb 水の分析	半導体素子中の不純物 原子炉材料中の不純物
利点など	じん速性に富み多成分の同時定量も可能	高感度で広い分野に適用できるが操作が一般にやや煩雑である	高感度で迅速性に富み多成分の同時定量も可能である	他の分析法に比しアルカリ、アルカリ土類金属には高感度であるが、他の金属にはあまり適用されない。じん速性に富む	高感度で迅速性に富み操作が簡単である	高感度他の分析法に比し汚染が少ない。非破壊測定が可能なものもある。特殊の装置を必要とする

(2)

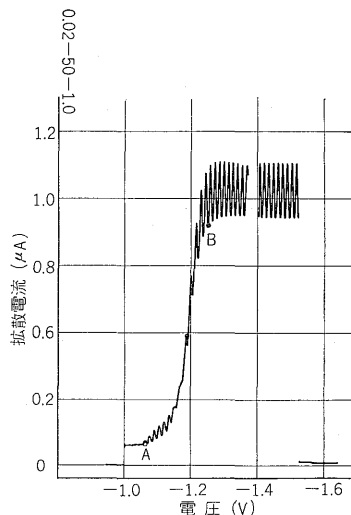
分析方法	一般ガス分析	電子線分析	質量分析
目的元素	O ₂ , N ₂ , H ₂ , Cl ₂ , SO ₂ などの一般ガス	—	一般にはガス体またはガス化しうる液体
試料量	金属…約1gr 気体…適宜	最低1μg	液体…… 1/300~1/400 ml 気体…… 0.1~0.5 ml (標準状態)
適用利点など	比較的手軽に操作が行なえる	腐食生成物の層の解析 化合物の形の判定 微小の試料での分析可能	高感度でかつじん速性に富む多成分の同時定量可能

3. 光分析

1) 比色分析

溶液内での反応によって生じる呈色はきわめて鋭敏なものも多く、その物質の検出法として広く利用される。

分析法自体としてはあまり適例ではないが、いま一例



第1図 水酸化ナトリウム溶液中のテルル四価のポーラログラフ

Fig. 1. Polarogram of Tellurium(IV) in sodium hydroxide electrolyte

第 3 表 各種微量分析法の感度
Table. 3. Detectability by various analysis methods
単位 ppm

元素	分析法 ポーラ ログラ フ分析 (1)	比色分析 (2)	発光分 光分析 (3)	炎光分 光分析 (4)	原子吸 光分析 (5)	放射化 分析 (6)
Ag	50	0.1 ~ 1	0.5	1.0	0.02	0.1
Al	—	0.05 ~ 0.5	2	20	0.3	0.001
As	330	0.3 ~ 3	100	—	0.5	0.002
B	—	0.01 ~ 0.1	10	—	15	—
Ca	200	2 ~ 8	2	0.01	0.01	—
Cl	200	0.04	0.01	—	—	0.03
Co	30	0.1 ~ 1	10	10	0.05	0.02
Cr	30	1 ~ 10	1	1	0.01	0.2
Cu	20	0.1 ~ 1	0.5	0.1	0.01	0.01
Fe	30	0.2 ~ 2.5	5	2	0.05	9
Hg	—	1 ~ 2	100	100	0.5	0.1
K	—	0.2 ~ 1	2	0.01	0.005	—
Mg	—	0.2 ~ 1.4	2	0.1	0.003	0.6
Mu	250	1 ~ 25	10	0.1	0.01	0.001
Na	—	1 ~ 10	0.5	0.002	0.005	0.007
Ni	30	0.1 ~ 5	5	10	0.01	0.03
P	—	0.1 ~ 1.2	100	—	—	0.02
Pb	80	0.04 ~ 4	5	20	0.05	2
Sb	50	0.1 ~ 1	20	—	0.2	0.004
Si	—	0.1 ~ 1.5	20	—	1	1
Sn	50	0.4 ~ 1.6	10	—	0.1	—
V	—	1 ~ 5	5	—	0.1	0.001
W	700	1 ~ 17	20	—	3	0.003
Zn	30	0.1 ~ 1	3	—	0.005	0.04

感度の数値はデーターの出所により異なる。したがって上記値は絶対値と考えるよりもむしろ目安と考えられる値である。

- (1) ポーラログラフの感度を $1 \times 10^{-8} M/l$ とし、この濃度を ppm に換算した。
- (2) 日本化学会編化学便覧による。発色試薬により感度は異なる上記値は比較的多く用いられる方法によった。
- (3) 日本化学会編化学便覧による。上記値は直流アーク法によるものである。装置操作条件により値は異なるが、およそ $3 \sim \frac{1}{2}$ の範囲にかなり一般的である。
- (4) 日本化学会編化学便覧による。
- (5) ジャーレルアッシュ (柳本商事扱) のカタログによる。
- (6) 放射化学ハンドブックによる。

として青色の硝酸銅溶液を考える。この溶液を次第に希釈してゆくと、ついには肉眼では無色としか認められなくなるが、この時この溶液にアンモニア水を加えると、深青色の銅アンモニウム化合物をつくり、銅の濃度として数 ppm の低濃度でも明瞭な色を認めうる。

いま定量しようとする元素を含む溶液に適当な試薬を加えると、その物質特有の着色化合物をつくり、しかもその呈色の強さと、目的元素の濃度との間には一定の関係が存在することが多い。

光が溶液層を透過する時は、これに一部吸収されるがその度合は溶液層の厚さおよび濃度に関係する。いま単

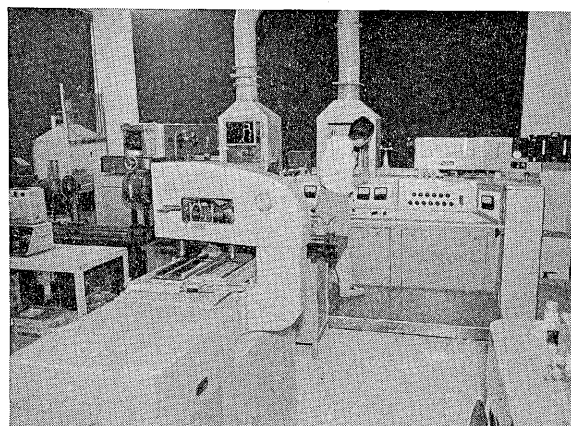
色光が均一な溶液層を透過する時、入射光の強さと透過光の強さの比の対数は溶液層の厚さに比例する。この関係は濃度にもあてはまる。これを Lambert-Beer の法則と呼ぶが、この法則を用いて溶液中の目的元素を定量する方法である。すなわち、単色光を得るためと、入射光、透過光の光度を測定するための分光光度計に、発色させた試料溶液をそうし光度定量するものである。現在微量化学分析として最も広く用いられている方法である。

2) 発光分光分析

一般には電極として黒鉛を用い、下部電極の凹部に試料を充てんする。上下電極間にアークをとばすと、陰極からでてくる密度の高い電子雲は陽極に衝突してその運動エネルギーを放出する。

このため試料中の原子は励起されて高いエネルギーに遷移し、そこからエネルギーを放出しながら基底状態にもどろうとする時にその原子特有な光を発する。

この光を分光器にみちびき、それぞれの元素の光線に分散させる。分散された光の位置により (波長に相当する) 元素の定性を行ない、また光の強さ (写真乾板では黒化度) をカントメータ (写真乾板ではマイクロホトメータ) で測光し定量を行なう方法である。



第 2 図 発光分光分析装置

Fig. 2. Apparatus for emission spectrographic analysis

3) 炎光光度分析

溶液状の試料を炎中に噴霧して目的元素を励起させ、これによって発する光を取り出してその強度を光電測光によって定量する方法である。

この方法では可燃性ガスの燃焼による熱的励起を用いるので、定量される元素の種類は励起エネルギーの低いアルカリ金属、アルカリ土類金属が主なものになっている。

4) 原子吸光分析

金属塩溶液を霧状にして炎中に噴霧すると、金属元素は高熱のため熱解離して炎中で原子状となる。ここに外部から被検元素と同じ元素から発する光を与えると、被

検元素はこのエネルギーを共鳴エネルギーとして吸収するので、吸収の前後のエネルギーを測定することによって金属の定量を行なう方法である。近年著しく発達してきた分析法で操作が簡単の上誤差が少ない。

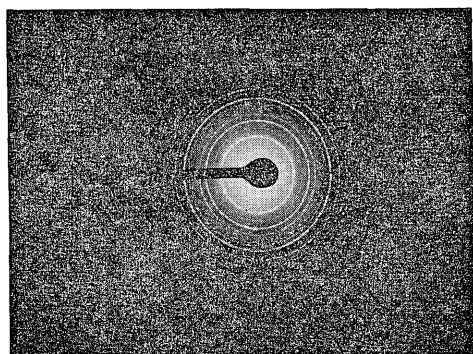
4. 電磁気分析

1) 電子線分析

高電圧により加速された電子線を物質に照射すると、この物質が結晶性のものであれば結晶内のいろいろな方向、いろいろな間隔の規則正しい原子の格子面で反射、干渉し合って強い反射線が起こってくる。この反射線を乾板またはフィルムにうけるとその物質の結晶構造に相当した回析像が得られる。

この回析は物質に特有である。したがってこれを解析することによって物質の判定をすることができる。

他の分析法とは異なり成分の分析ではなく、化合物の形がわかることが特長である。

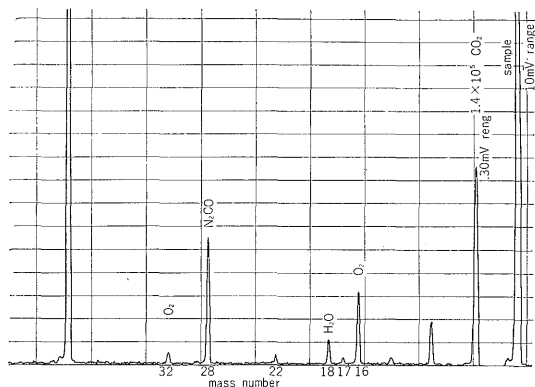


第3図 アルファ酸化鉄の電子線回析像

Fig. 3. A pattern of alpha ferric oxide by electron refraction method

2) 質量分析

Nier 形質量分析計の場合、気体またはガス化しうる液体の試料は装置内で電子衝撃によりイオン化される。たとえばメタン…… CH_4 を例にとると CH_4^+ (質量数 16), CH_3^+ (質量数 15) CH_2^+ (質量数 14) などにイオ



第4図 質量分析による各種ガスのスペクトル線

Fig. 4. Diagram for various gas peak intensity by mass spectrometric analyzer

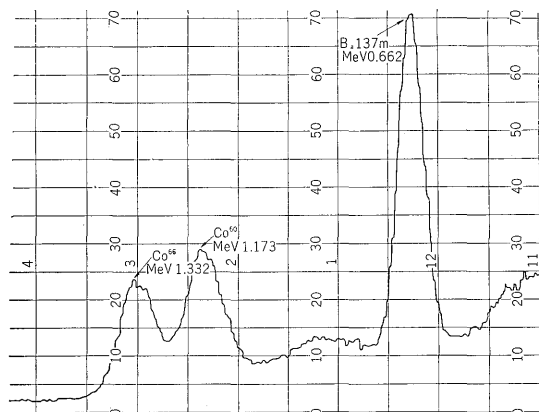
ン化される。

このイオンを数 100~数1,000V に加速したのち、磁界に入れると、磁界中では異なる運動量をもつイオンは、異なる円軌道を描き、運動量による分散を行なう。そこで一定の場所にイオン量をはかる電極(コレクタ)を置き、イオン加速電圧(ボルト)あるいは磁束密度(ガウス)を徐々にかえると質量/電荷の異なるイオンを次々とコレクタにとらえることができ、物質固有の質量スペクトルが得られる。この質量スペクトルの強度を測定して定量を行なう方法である。

5. 特殊分析

1) 放射化分析

元素を高エネルギーの核粒子すなわち中性子、陽子、重陽子、 α 粒子または γ 線などで衝撃すると、元素中の核種間で原子核反応が起こり、放射性核種を生成する。この核種から放出される、 β 線、 γ 線などの放射線はその核種に特有なもので、そのエネルギーと半減期によって元素の種別を判別することができ、また放射能は試料中の核種の量に正比例することから定量が可能となる。



第5図 256チャンネル波高分析器による標準元素のスペクトル線

Fig. 5. Diagram for Co^{60} (1.332 MeV), Co^{60} (1.173 MeV), and Ba^{137m} (0.662 MeV) peak intensity by 256 channel analyzer

III. 中研で確立した微量分析法

先のIIに掲げた各種微量分析法の内、中研で検討した微量分析の一例として、発光分光分析法による原子炉材料中の希土類元素の定量を行なったので、その分析条件、精度および感度などを述べる。

発光分光分析法による黒鉛中の希土類元素の定量。

原子炉材料用高純度黒鉛中で問題となる不純物としてはガドリニウム、サマリウム、ユーロピウムなどの希土類元素、およびほう素などが考えられる。これらの元素はいずれも熱中性子吸収断面積がきわめて大きいことに起因している。

第 4 表 発光分光分析による微量元素の定量
Table 4. Detectability by emission spectrographic analysis methods

元素	B	Gd	Sm	Eu	Te	Tl	Ge	Ir	Ag	Au
定量条件										
分光器	R. Fuess 110H	R. Fuess 110H	R. Fuess 110H	R. Fuess 110H	C. Zeiss QF24	C. Zeiss QF24	R. Fuess 110H	R. Fuess 110H	R. Fuess 110H	R. Fuess 110H
スリット幅 μ	30	30	30	30	20	20	30	30	30	30
波 長 \AA	2,497.93	3,100.50	3,306.35	2,813.94	2,385.76	3,519.24	3,039.06	2,502.98	3,280.68	2,675.95
乾 板	コダック SA No.1	フ ジ プロセス	フ ジ プロセス	コダック SA No.1	コダック SA No.1	フ ジ プロセス	フ ジ プロセス	コダック SA No.1	フ ジ プロセス	コダック SA No.1
放 電	DC-アーク	DC-アーク	DC-アーク	DC-アーク	DC-アーク	DC-アーク	DC-アーク	DC-アーク	DC-アーク	DC-アーク
アーク電流 Amp	14	21	21	21	10	5	21	14	21	21
露光時間 sec	90	60	60	90	60	60	60	90	60	90
電極間隙 mm	3	8	5	5	3	3	8	3	5	5
雰囲気	種 類	空气中	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	空气中	Ar
	流 量 ℓ/min	—	0.5	1.0	0.5	5.0	2.0	0.5	—	1.0
担 体	種 類	NaF	NaF	NaF	NaF	—	—	NaF	NaF	NaF
	添加量 %	4	2	2	2	—	—	2	4	2
定量下限 ppm	0.04	0.03	0.1	0.06	10	10	0.6	0.6	0.2	0.2
マトリクス	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	セレン	Sn-Cd 合金	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛

その許容含有量は、原子炉用黒鉛の熱中性子吸収断面積を 10^{-1}mb におさえるとすれば黒鉛に対して 0.1ppm 以下の含有量でなければならない。

(注 1)
希土類元素の発光法による報告には銅—スパーク法、
(注 2)
黒鉛—スパーク法がある。前者は化学的な前処理で希土類元素を抽出し、銅電極上に薄膜を形成させた試料を用いる方法でガドリニウム 0.08ppm を定量し、後者は黒鉛試料を加圧成形して試料自体を電極としスパークをとばす方法であるが、いずれも試料調整にかなりの時間を費す欠点がある。

そのため著者らは、黒鉛粉末をそのまま電極につめこみ

- 1) 混合する担体の種類
- 2) 電極近傍のふんい気

(注 1) 八木, 勝又, 向山, 平野, 工化 64, 972 (1961).

(注 2) L.W. Wrag, A.E. Canada Lid., ROC-742 (1958).

3) アーク電流

4) 電極間隔

5) 露光時間

などについて検討した結果、0.1ppm 以下まで定量できる条件を見出した。

結果を一括して第 4 表に示す。

IV. む す び

微小分析の概要と、発光分光分析法による「黒鉛中の希土類元素の定量」について説明した。

多少なりとも何かのお役にたてれば幸いと思う。

なお、最後に、本報告の執筆に際して、いろいろとご教示、ならびにデータの提供をいただいた電子線分析、質量分析、放射化分析などの関係各位に謝意を表す。



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。