最近の金属微量分析

広 川 吉 之 助*

1. は じ め に

金属学会会員のなかで金属分析を専門としている人の割合は比較的少ない。しかし研究手段や測定上の必要性からすでに確立された分析法を応用している人達、あるいはまだ確立されていない分析法を自分の研究目的に合致させながら応用している人達は多い。本会報の読者分布より考えて微量分析法はどのような操作で、どう行なうかと言った話題より、主として金属がマトリックスの場合、その中の微量元素はどの程度まで分析できるかを、主としてこの10年ほど応用されている各種分析方法全般について説明する。

では微量としてはどのような濃度範囲を言うのであろうか、半導体の場合、鉄鋼の場合、非鉄地金の場合、そして環境試料の場合でおのずから異なってくる。例えばLSI材料中のU、Thなど α 線放射体、環境試料中のHgなどはppbレベルの分析が要求されるし、鉄を始め各種地金類中の不純物としてはppmレベルの分析要求が多い。そして現在はある分析法の一部はpptレベル(表1参照)までの分析が可能となっている。ここでマトリックスが金属の場合を主として考えるとしたのはマトリックスが生物体など有機物の場合や水などの場合と比較して実用的な検出限界が、しばしば数オーダー異なる場合

表1 微量成分、分析で用いられる単位の例。

単 位	記 号	換 算
microgram	μg	$1\mu\text{g} = 10^{-6}\text{g}$
nanogram	ng	$1\text{ng} = 10^{-9}\text{g}$
picogram	pg	$1\text{pg} = 10^{-12}\text{g}$
part per million	ppm	$1\text{ppm} = 10^{-4}\%$
part per billion	ppb	$1\text{ppb} = 10^{-7}\%$ (米国) $= 10^{-10}\%$ (欧州)
part per Millirad	ppM	$1\text{ppM} = 10^{-7}\%$
part per trillion	ppt	$1\text{ppt} = 10^{-10}\%$ (米国) $= 10^{-13}\%$ (欧州)

* 東北大学教授；金属材料研究所
Recent Trace Analysis of Metals; Kichinosuke Hirokawa
(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Univ. Sendai)
1981年12月17日受理

があるからである。また微量分析としては主として痕跡分析(trace analysis)を重点にし微量分析法(micro analysis)については簡単に触れるにとどめる。

2. 微量分析法として実用化されるためには

分析化学の研究者が微量分析法の操作を作りあげても、すぐそれが各分野で実用化されるとはかぎらない。事実化学関係の雑誌には年々数多くの微量分析法が報告されるが、金属分析として実用化される方法は多くはない。しかもある期間でも応用され得る条件として、おおよそつぎのことが考えられる。

(1) 取り扱いやすい方法である事。すなわち、いろいろの種類の試料に対しても、あまり特殊な操作をせずに応用できる事。

(2) 正確かつ再現性よく迅速に、もちろん高感度な方法である事。

(3) 方法として普遍性がある事、すなわち特定の単一元素にだけ、大きな設備をととのえて分析を行なうような必要がない事。もっとも研究目的によっては、このかぎりではない。

(4) 定量測定が可能である事、これは何か新しい分析方法が出現し、新しい情報を得ることができるようになると、最初は定性的情報でも十分と言われながら次には必ず定量的なデータを要求されるのが分析法の常であるからである。

以上のような条件を一部ずつ満たしながら現在は図1に示すような分析法が、そこに示すような定量下限(一応の目安)で応用されている。

一方試料をとりまく環境中には図2に示すような割合で各種元素が存在している。常識的には存在割合の少ない元素中に存在する存在割合の多い元素の微量分析は困難となる。すなわち金属中の微量元素、酸素、窒素といった元素は分析困難な元素となる。しかも最近は精製法の進歩により金属中のこれら軽元素の濃度は低くなっている。

しかし分析を行なう側に立ってこれら金属中の微量元

素の分析の必要性を直観的に考える場合、分析分野で通常使われている質量パーセントの濃度表現よりも原子パーセントで考えた方が何故分析要求があるかがわかる。

図1 各種微量分析法の定量下限の比較(この値は単なる目安にしか過ぎない)。

図3 Fe 中 100 ppm (ppm w $\Rightarrow$ ppm a) 換算した各元素の量。

図2 宇宙における元素の存在比。
(H.E.Suess and H.C.Urey: Rev. Modern Phys., 28(1956), 53)

図3に例を鉄中の微量成分として仮りに100 ppm w (mass ppm) 相当の軽元素の ppm a (atomic ppm) と100 ppm a 相当の ppm w との関係を示す。すなわち100 ppm a を ppm w に換算すると、硫黄は約50 ppm w、炭素、窒素、酸素は約20 ppm w、硼素や水素は数 ppm w となり現実の問題とされる微量範囲を適確に示してくれる。しかし分析するには現在はかなり困難な濃度範囲である。ちなみに鉄鋼中の元素分析でJISに示されている最低定量範囲は炭素は0.005%, 窒素は0.0006%, 硫黄は0.0003%, 硼素は0.0008%, 磷は0.004%と表2のように示されている。これらのうち炭素以外は吸光光度法である。図1に示すように吸光光度法以外にも微量分析に応用される

分析法は数多くあり、それらの特質と最近の様子をつぎに述べる。

3. 実用化されている各種微量分析法の特質

(1) 吸光光度法

吸光光度法の歴史は古く、しかも重量法、容量法とならんで微量元素の定量では基準となる方法として将来も存在するはずである。

吸光光度法は図4に示すような装置配置により、溶液中に含まれる物質(光吸収に関与し、理想的には Lambert-Beer の法則にしたがう)の量を決定するわけである。この方法の特長は光吸収のセルは均一、一定厚

表2 鉄鋼中の各種成分の JIS 分析法とその適用範囲.

元 素	定 量 方 法	範 囲(%)	元 素	定 量 方 法	範 囲(%)
C	重量法 容量法 電量法 赤外線吸収法	0.05 ~4.24 0.05 ~4.46 0.014 ~4.38 0.05 ~4.44 0.005 ~4.80	V	硫酸第一鉄アンモニウム滴定法 N-BPHA 抽出吸光光度法	0.1 ~3.2 0.01 ~0.1 0.1 ~0.5
Si	二酸化けい素重量法 モリブデン青吸光光度法	0.1 ~3.30 0.011 ~0.10 0.10 ~1.0	Co	四三酸化コバルト重量法 ニトロソ R 塩吸光光度法 2-ニトロソ-1-ナフトール抽出吸光光度法	0.5 ~11.68 0.1 ~2.0 2.0 ~16.91 0.0147
Mn	過硫酸塩酸化過マンガン酸カリウム滴定法 過よう素酸ナトリウム酸化吸光光度法	0.71 ~20.0 0.022 ~2.0 2.0 ~20.0	Ti	亜鉛アマルガム還元硫酸第二鉄滴定法 チオシアン酸塩-TOPO 抽出吸光光度法 ジアンチピリルメタン吸光光度法	0.05 ~2.24 0.009 ~0.10 0.005 ~2.0
P	中和滴定法 モリブデン青吸光光度法 燐バナドモリブデン酸 MIBK 抽出吸光光度法	0.01 ~0.130 0.004 ~0.092 0.005 ~0.100	Al	水銀陰極電解分離 EDTA 滴定法	0.01 ~0.052
S	MIBK 抽出-硫酸バリウム重量法 活性アルミナ分離-硫酸バリウム重量法 燃焼-中和滴定法 燃焼-よう素酸カリウム滴定法 燃焼-赤外線吸収法 還元蒸留-メチレン青吸光光度法	0.005 ~0.028 0.03 ~0.25 0.007 ~0.051 0.003 ~0.039 0.009 ~0.23 0.005 ~0.053 0.0003~0.06	As	金属ひ素分離亜ひ酸滴定法 よう化ひ素抽出モリブデン青吸光光度法	0.018 ~0.035 0.005 ~0.1
Ni	ジメチルグリオキシム分離-EDTA 滴定法 ジメチルグリオキシム分離-重量法 水酸化鉄分離吸光光度法 くえん酸添加吸光光度法	0.1 ~5.0 5.0 ~19.6 0.1 ~19.6 0.017 ~0.2 0.2 ~1.0 1.0 ~5.0	Sn	二酸化マンガン吸着分離よう素滴定法 よう化すず抽出フェニルフロロン吸光光度法	0.01 ~0.020 0.007 ~0.10
Cr	過マンガン酸塩酸化過マンガン酸カリウム滴定法 過硫酸塩酸化過マンガン酸カリウム滴定法 過塩素酸酸化過マンガン酸カリウム滴定法 ジフニルカルバジト吸光光度法	0.1 ~18.56 0.1 ~24.85 1.0 ~4.22 0.019 ~0.50 0.50 ~2.0	B	メチレン青抽出吸光光度法	0.0008~0.015
Mo	α -ベンゾインオキシム分離-重量法 α -ベンゾインオキシム分離-吸光光度法 ネオシアン酸ナトリウム吸光光度法 チオシアン酸ナトリウム抽出吸光光度法	0.03 ~8.85 0.03 ~8.85 0.18 ~9.0 0.002 ~0.03	N	蒸留-中和滴定法 蒸留-ビスピラゾロン吸光光度法 蒸留-インドフェノール吸光光度法 不活性ガス融解-熱伝導度法	0.0047~0.042 0.0006~0.0170 0.0005~0.0170 0.0009~0.0100
Cu	チオ硫酸ナトリウム滴定法 ネオクプロイン抽出吸光光度法	0.05 ~0.20 0.002 ~1.0	Pb	モリブデン酸鉛重量法 ジチゾン抽出吸光光度法 鉄分離ジチゾン抽出吸光光度法	0.05 ~0.22 0.01 ~0.23 0.0005~0.0062
W	三酸化タングステン重量法 ハイドロキノン吸光光度法 チオシアン酸アンモニウム吸光光度法 TPAC-チオシアン酸カリウムクロロホルム抽出吸光光度法	0.5 ~6.0 6.0 ~17.1 0.5 ~7.0 0.05 ~1.0 1.0 ~7.0 0.01 ~1.0 1.0 ~7.0	Nb	ピロガロール吸光光度法 スルホクロロフェノール S 吸光光度法 スルホクロロフェノール S 抽出吸光光度法	0.058 ~1.0 0.63 ~2.5 0.04 ~0.5
			Zr	キシレノールオレンジ吸光光度法 ふっ化物共沈分離キシレノールオレンジ吸光光度法	0.067 ~0.60 0.008 ~0.60
			Se	2,3-ジアミノナフタリン抽出吸光光度法	0.105 ~0.312
			Sb	塩化アンチモン分離ローダミン B 吸光光度法 ブリアントグリーン抽出吸光光度法	0.0012~0.02 0.0012~0.02
			Te	塩化第一すず還元吸光光度法 ビスムチオール II 抽出吸光光度法	0.005 ~0.3 0.001 ~0.06

図4 各種光分析法の装置配置例。

と見ることができるところにある。そのためこの方法の感度はモル吸光係数 ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ [$0.1 m^2/mol$]) で示すことができる。それが基準的分析法として使用できる原因の1つである。そして現時点では金属イオンと結合するリガンド(キレート生成反応により吸収(発色)が生ずる場合を考える)の大きさ、光の計数効率などから考えると、この方法の最高感度はモル吸光係数 $= 10^6$ 程度と見つめられる。すなわち $10^{-9} g$ 前後の金属元素の定量が可能となる。この吸光光度法の欠点は比較的選択性に乏しいことである。複数の元素が1つの試薬でかつ似かよった反応条件で似た吸収波長の錯化合物を形成することが多い。そのためマスキングや溶媒抽出などの分離操作が入ってくることが多い。表2に示されているJIS法をよく眺めると方法として必ずしも新しいもの、非常に高感度のものが最近になってとり入れられているわけではない。例えば、モリブデンやタングステンのロダン塩抽出法などはそのよい例である。これは金属中の微量元素の分析の場合には共存元素として多種、多量のマトリックス元素例えば鋼の場合には鉄が共存するため、その妨害の程度とそれにとまうマスキングや他の分離操作の必要性、それに加えて分析操作の能率や再現性が考慮されるからである。そのため年々発表される高感度試薬も検討の結果、あるいは検討する必要もなく、応用されないままうずもれてしまう場合が多い。このような点が金属中の微量成分分析を創案するにあたり、水や生物体中の微量金属元素を分析する場合と大きく異なってくる点である。

これに対し原子スペクトルを利用する分析法はその方法の検出限界以上の量で元素が存在すればその元素固有のシグナルを直接与えてくれる。そのため、より直接的に元素の存在を知り得る方法である。それが近年原子スペクトルを応用した分析法の研究開発が活発である理由の1つである。

(2) 発光分光分析法

発光分光分析法は原子スペクトルによる微量分析法として Bunsen-Kirchhoff 以来の長い歴史がある。それは(1)元素は特有のスペクトル線を放射し、またそれと同

一周波数の放射を吸収すると言う Bunsen-Kirchhoff の法則、(2)ある混合物中の成分元素の含有率は小さくなるにしたがって、その成分のスペクトル線はスペクトラムから消失すると言う Lockyer の法則に定性的に示される原理から出発している。その光強度は生成されたプラズマが熱平衡状態にあるとして、よく知られている Boltzmann の式で表現される。そして内標準法の妥当性や、プラズマ中の現象のある部分とくに温度などはこの Boltzmann の式で説明される。しかし分析しようとする試料中の成分量が光の強度に比例すると言う関係は Boltzmann の式からは示されない。またプラズマ中でのイオン化に対しては Saha の式がよく説明に用いられている。

発光分光分析用光源としては化学炎や d.c. アークが古くから使用されてきた。感度の点ではともかく定量性や測定精度、操作性などの点から鉄鋼を始め多くの金属試料に対してはスパーク放電による直接励起法が多数応用されてきた。スパーク放電にもいわゆるマトリックス効果と言われている共存元素、試料の表面状態、雰囲気ガスなどの影響が認められており、近年はこれらの欠点を補うため物理プラズマ炎の応用が活発になってきた。なかでも溶液試料が多く用いられているが誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma; I.C.P.)は広い濃度範囲の成分に対し、比較的共存元素の影響が少ない励起源として微量分析にも応用がさかんである。とくに

表3 発光分光分析における検出限界の例。

元 素	分 析 線 (nm)	定量下限 JIS(%)	検出限界 (3 σ %)
C	193.09	0.005	0.0026
Si	251.61	0.005	0.0028
Si	212.42	0.005	0.0017
Mn	293.31	0.01	0.002
P	178.29	0.001	0.0005
P	177.50	0.001	0.0007
S	180.73	0.003	0.0015
Ni	231.60	0.005	0.0012
Ni	225.39	0.01	0.0031
Cr	267.72	0.005	0.0014
Cr	298.92	0.01	0.0075
Mo	202.03	0.005	0.001
Mo	277.54	0.005	0.001
Cu	327.40	0.01	0.0007
V	311.07	0.001	0.0006
Co	258.03	0.002	0.0029
Co	228.62	0.002	0.0004
Ti	337.28	0.002	0.0004
Ti	324.20	0.002	0.0011
Al	308.22	0.005	0.0025
As	197.26	0.005	0.0018
Sn	189.99	0.001	0.0014
B	182.64	0.001	0.00014
Zr	339.20	0.005	0.0013
Nb	319.50	0.005	0.003

後で述べる原子吸光分析法で、その微量分析が困難なモリブデン、ジルコニウム、ハフニウムなどの微量分析に有効である。

発光分光分析の感度はスペクトル線の遷移確率、励起エネルギー、プラズマの温度などが関与してくる。実際はこれらに共存元素の効果、使用する分光器や検出器の明るさ、そして光源からのバックグラウンドが大きく影響してくる。実用的には発光分光分析(原子吸光分析・蛍光X線分析も発光にならっている)での感度の表現は検出限界で示される。それはバックグラウンド(場合によっては空実験値)の3倍(場合によっては2倍)の値で示されることが多い。表3にはほとんど同様な装置ならびに放電条件で共同実験の結果求められた鉄鋼中各種元素の検出限界(JIS)を示す。この検出限界については例えば表4のように多くの書物に測定系が全く異なる各種分光分析法の感度比較が示されている場合が多い。しかし、同一測定系を使用し、試料の励起条件、マトリックスとそ

の状態が示されていないかぎり、単なる目安の値に過ぎないことに注意しておく必要がある。

(3) 原子吸光分析

原子吸光分析は1953年 A. Walsh により実用化されて以来、環境問題が世界的に持ちあがったことと、そこで問題となる元素は原子吸光法で比較的高感度かつ安定に測定できることもあって広くゆきわたった。

原子吸光法における装置配置の原理図は図4(b)のようであり、吸光光度法の光源を中空陰極放電管など適当な光源に、吸収セルを原子化セル(炎または加熱炉など)に置き換えたものと見てよい。ただ吸光光度法の場合には吸収セルは均一と見られるのに対し、原子吸光分析の場合は特殊の場合以外は均一と見るができない。すなわち化学炎の場合には例えば図5のような原子蒸気分布を示すわけである。そして原子吸光分析の場合の感度は発光の場合と同じく、検出限界で表現される場合が多い。

表4 各種分光分析法の感度(検出限界)の比較例($\mu\text{g/mL}$ [g/m^3], バックグラウンド標準偏差の2倍)。

元 素	波 長 (nm)	炎 光 発 光	スパーク (ポーラス カップ)	高周波プラズマ	グロー放電	炎原子吸光	フレイムレス 原 子 吸 光
Ag	328.068	0.02	0.02	3×10^{-2}		0.005	4×10^{-7}
Al	309.28					0.1	5.4×10^{-4}
	396.153	0.01	0.3	2×10^{-4}	100.0		
As	189.04						3×10^{-4}
	234.984	50.	3.				
	278.022		10.	0.36			
Au	242.795		30.			0.002	
	267.595	0.5	20.	7×10^{-2}		6.	
B	249.678	30.	0.5	8×10^{-2}			
Ba	455.403	0.03	0.1	2×10^{-5}			
	553.548	0.001				0.05	
Be	234.861	4.	0.02	2×10^{-4}		0.002	
	249.4				2.0		
	313.042		0.02				
Bi	223.061	40.				0.05	
	306.772		1.				1×10^{-4}
Ca	393.367	0.005	0.01	2×10^{-5}			
	422.673	0.001		3×10^{-3}		0.002	5.3×10^{-4}
Cd	228.802	8.	0.2			0.005	1×10^{-5}
	326.106	2.		3×10^{-3}			
Ce	418.66		3.	2×10^{-3}			
Co	240.725					0.005	
	345.350	0.05	2.	0.02			
Cr	357.869	0.1		3×10^{-4}		0.005	
	425.44				20.	0.005	
Cs	852.11	0.008	15.	0.2		0.05	
Cu	324.754	0.1	0.2	1×10^{-4}	1.5×10^{-2}	0.005	3.2×10^{-4}
	327.396	0.01	0.05				
Dy	421.172	0.1		2.2×10^{-3}		0.4	
Er	400.797	0.3		3.7×10^{-3}		0.1	
Eu	459.403	0.003				0.2	
Fe	243.327					0.005	1×10^{-5}
	302.0				2.1		
	371.994	0.05		3×10^{-4}			
Gd	342.247		0.5	6×10^{-4}			
Ge	265.118	1.		4×10^{-3}		0.5

図5 炎(原子化セル)中における原子蒸気の分布例. 多:多燃料炎, 少:少燃料炎 (C.S.Rann and A.N.Hambly: Anal. Chem., **37**(1965), 879)

原子吸光法は一般に高感度であると言われている。その理由は Boltzmann の式より計算を行なうと、原子吸光に寄与する原子の数は基底状態の原子数に比例するため発光に寄与する原子数に比較して 10^{10} 程度のオーダーで多いからである。しかし原子吸光分析ですべての元素がそのような理想の高感度をもって分析ができるわけではない。発光分光分析に比較して確実に高感度で定量ができるのは発光分光分析では励起エネルギーが高く、励起しがたく、かつ蒸気圧が比較的高く、2原子分子や3原子分子の生成が行なわれず、かつ紫外から可視部に共鳴線を持つ鉛、亜鉛、カドミウムなどである。しかし全般的に発光分光分析より高感度であるし、溶液試料を取り扱う場合が多く、標準添加法の応用も可能で標準試料群を用意する必要がない。

原子化セルとしては化学炎(空気-アセチレン炎、亜酸化窒素-アセチレン炎)のほかにグラファイトや、タングステンなど高融点材料の加熱炉などが用いられている。炎を原子化セルとして用いない無炎原子吸光法の場合には主として水溶液を霧状にして原子化セル中に導入せず、数十マイクロリットル [$\mu\text{L}=10^{-21}\text{m}^3$] 以下の試料溶液を乾燥、灰化・原子化などの過程を経て瞬時に原子化する。そのため原子化効率がよく、かつ原子として原子化セル中での滞留時間も長いから、ppb w 領域の高感度分析が可能である。ただ化学炎の場合も同じく問題となるが、カルシウム、珪素、タングステン、モリブデンなどの元素は炭化物形成など化合物形成が吸光強度に大きく影響を及ぼすことが多く、しかも適当な原子化セルの作製が困難なことなどから、高感度分析とは言えない状態である。金属炉による原子化はその中の不純物元素による吸収出現、金属との合金化などに問題が残されており、グラファイト炉ほど一般化していない。無炎原子吸光における高バックグラウンドも問題となっていたが、 D_2 ランプによる補正や、Zeemann 効果を

応用した補正法により、現在はほとんど問題とならない。

(4) その他の光分析

現在金属元素の分析法として実用化されている発光分光や原子吸光のほかに原子蛍光分析や、共鳴前方散乱光法などが高感度分析法としてある。これらの方法は装置の点も含めて無炎原子吸光に匹敵する高感度の方法であり、比較的簡単な装置で行ない得る。また共鳴前方散乱法は多元素同時定量も可能である長所も持っているが、実用的に広く応用されるにいたっていない。その1

図6 グリム、グローランプによる表面分析の例 (鋼表面). 60 s の放電は約 $1\mu\text{m}$ のスパッタリングに相当.
a: 鋼中の濃度, b: 空値
(R. Berneron: Colloq. Spectrosc. Int. XVIII, Grenoble 1975 GAMS, Paris, Band I 263 (1973))

つの理由は高輝度の励起源が必要であることがある。また発光分光についても Grimm グロー放電が応用されている。この放電は異常グロー部における陰極スパッタリングが基本となっており、図 6 に示すように比較的厚い範囲の表面分析に有効である。ただし、スパッタリングされた粒子の大部分が励起されるほどプラズマのエネルギーが大きくなり、感度の点で他の励起法におとるが、共存元素の効果が比較的少ないと言う特長がある。

以上の光分析に加えて、ほとんどの元素に共通と言うことではないが、赤外線吸収法による BN(析出物)の微量定量など、興味のある方法もある。

(5) 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析はしばしば微量分析に応用できない機器

表 5 非破壊で行なわれた蛍光 X 線分析の検出限界例。

分析試料	分析元素	検出限界(%) ()内は測定濃度範囲
銑 鉄	Cr, Cu, Mn, P, S, Si, Ti	(0.00x~0.0x%)
鉄 鋼	Sn	0.0003
	Pb	0.0006
	Ti, Zr	0.001
	Sb	0.0016
	As, Ta	0.002
	Nb	0.0025
	Cu, Mo, S	0.004
	V	0.005
	Cr	0.008
	Mn	0.01
	W	0.013
	Co	0.014
	Ni	0.015
	Si	0.09
	Fe	0.1
	P	0.005
	Y	(0.0027~0.246%)
	La Ce	(0.005~0.726%) (0.008~0.34%)
チ タ ン	Mn	0.0007
	Fe	0.0026
ジルコニウムおよびジルコニウム合金	Co	0.0008
	Cu	0.001
	W	0.0015
	Hf	0.004
ニ オ ブ	Ta	0.02 以上
亜鉛およびスズ	As, Cd, Cu, Fe, Pb	(0.01% 以上)
シリカーアルミ触媒	Ni, V	0.002
	Fe	0.1
光学ガラス	Th	(0.009~0.09%)

分析の代表のように取り扱われる。たしかに非破壊分析の場合の検出限界は表 5 に示すように光を応用した各種分析法にはおよばない。蛍光 X 線法の検出限界は 1 次 X 線の波長分布、各元素の蛍光収率、質量吸収係数、装置の明るさ、すなわち分光系の反射能や検出系の量子計数効率などが問題となる。

しかし沈殿分離、イオン交換など分離濃縮操作を行なうと、Ca, Ta, W, U などは発光分光や原子吸光分析より、むしろ高感度で定量できる場合が多い。

この蛍光 X 線分析法の装置は波長分散型でも、装置としては安定、高強度の測定を念頭にしている場合が多い。これがエネルギー分散型(低分解能)でさらに微量(微小部)の分析も行なわれるようになった。そして電子線励起の X 線測定として EPMA はもちろん、SEM にもこのエネルギー分散型 X 線分析装置がとりつけられ、使用されている。

(6) 放射化分析(放射線応用分析)

微量成分の多元素同時定量が可能な分析法の 1 つに放射化分析がある。主として原子炉からの熱中性子を使用する放射化分析は金属元素の微量分析に、そして高速中性子や、van de Graff など加速器を利用した荷電粒子による放射化は酸素、炭素、窒素など非金属元素の分析に応用されてきた。とくに熱中性子による放射化分析は表 6 に示すように中性子照射後の放射能強度から検出限界の算出が可能であり、高感度分析法として一時期、脚光をあびたこともあった。しかし残存放射能に対する考慮を始め放射能対策が必要なこと、放射化のための原子炉・加速器ならびにその付帯設備などが必要なこと。しかも放射化分析は必ずしも全元素に対して期待したほど高感度でなかったことから、近年はごく微量のタングステンや試料として高純度珪素や鉄などのほか、非破壊多元素同時定量が必要な場合に應用されている。しかし近年荷電粒子による微量炭素、酸素の分析が $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$, $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$, $^{12}\text{C}(\alpha,n)^{11}\text{C}$ などの反応や $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$, $^{16}\text{O}(3\text{He}, X)^{18}\text{F}$, $^{16}\text{O}(t,n)^{18}\text{F}$ などの反応を應用して行なわれている。これら荷電粒子による放射化分析も一般の現場分析などより、高純度の金属に対する應用が多い。荷電粒子とくに陽子や α 粒子など重荷電粒子が試料中の原子をイオン化し、その時に発生する特性 X 線を測定する“particle induced x-ray emission” spectroscopy = PIXE が微量多元素の同時定量法としてとくに微量(1 mg 前後)中の多元素を短時間にできると言われているが金属や合金への應用例は少ない。

(7) 質量分析

金属試料、金属元素に應用されている質量分析法には IMMA(SIMS)のようにガス励起によるスパッタリング

表 6 中性子放射化分析の検出限界例*.

元 素	検出限界 (μg)	元 素	検出限界 (μg)
Al	0.001	Nd	0.02
Sb	0.0009	Ne	0.4
Ar	0.0001	Ni	0.004
As	0.0002	Nb	0.1
Ba	0.005	Os	0.004
Bi	0.05	Pd	0.0002
Br	0.0001	Pt	0.004
Cd	0.009	K	0.002
Ca	0.5	Pr	0.0001
Ce	0.02	Re	0.00004
Cs	0.0004	Rh	0.00002
Cl	0.002	Rb	0.04
Cr	0.2	Ru	0.002
Co	0.0009	Sm	0.00009
Cu	0.0002	Sc	0.002
Dy	0.00000004	Se	0.02
Er	0.0004	Si	0.009
Eu	0.0000009	Ag	0.0001
F	0.2	Na	0.0004
Gd	0.002	Sr	0.0009
Ga	0.0004	Ta	0.009
Ge	0.00005	Te	0.01
Au	0.0002	Tb	0.005
Hf	0.007	Tl	0.5
Ho	0.00004	Th	0.007
In	0.000005	Tm	0.002
I	0.001	Sn	0.02
Ir	0.00002	Ti	0.001
Fe	10.0	W	0.0002
K	0.001	U	0.0004
La	0.0004	V	0.0001
Lu	0.000009	Xe	0.01
Mg	0.05	Yb	0.0004
Mn	0.000005	Y	0.0002
Hg	0.002	Zn	0.02
Mo	0.01	Zr	0.2

* $1 \times 10^7 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の中性子束で 1 時間照射した場合で妨害元素がない場合.

をイオン源とする場合、スパーク・ソースでイオン化する場合、ならびにフィラメントまたはルツボ中加熱によりイオン化する場合がある。これらのなかでフィラメント加熱によるイオン化-同位体希釈法による質量分析は微量元素を再現性よく定量できる方法としてよく知られている。この方法は目的元素を含む試料を主としてタングステンフィラメントでイオン化できる状態に変換する必要がある、かつ主に同位体希釈法により定量するため鉛などの定量には有効であるが、ほとんどすべての元素に対して有効とは断言できない(表 7 参考)。これに対し IMMA やスパーク・ソース・マスは固体金属試料の直接励起が可能ならぬに全元素に対して比較的平均したスペクトル強度を与える。まず高周波スパーク・ソース・マスは、ほとんどの元素に対し比較的高感度の分析法であるが再現性のよい定量値を与えない欠点がある。一方 IMMA (Iron Microprobe Mass Analysis), SIMS (Sec-

表 7 同位体希釈法の範囲.

可 能 元 素				不可能元素
H	V	Pd	Gd	F
He	Cr	Ag	Dy	Na
Li	Fe	Cd	Er	Al
Be	Ni	In	Yb	P
B	Cu	Sn	Lu	Sc
C	Zn	Sb	Hf	Mn
N	Ga	Te	W	Co
O	Ge	I	Re	As
Ne	Se	Xe	Os	Y
Mg	Br	Cs	Ir	Cb
Si	Kr	Ba	Pt	Rh
S	Rb	La	Hg	Pr
Cl	Sr	Ce	Tl	Tb
A	Zr	Nd	Pb	Ho
Ca	Mo	Pm	Th	Tm
Ti	Tc	Sm	U	Ta
K	Ru	Eu	Pu	Au

dary Ion Mass Spectrometry) は励起されたガスによるスパッタリングをイオン化の基本としているため、スパッタリング現象に基づく問題点が残されている。しかし定量性については、indexed RSF 法(indexed Relative Sensitivity Factor 法)や熱力学的モデルによる局所熱平衡法およびその類似の方法などが提案されている。感度も元素によっては ppb a レベルまで容易に検出ができる。このように見ると質量分析法全体は高感度分析の代表的な方法ではあるが、その定量性についての検討は比較的歴史が浅く、とくに適当なイオンソース、励起源、イオン源、励起法の開発が定量性に大きくかわりあっている。

(8) その他の方法

電気的分析法として、もっとも高感度と言われている方法の 1 つにストリッピングボルタンメトリーがある。これはグラッシェー・カーボンや水銀電極(つり下げまたはプール)に目的元素を電解析出させた後、溶出せしめ、その溶出曲線より電解析出物を定量する方法で ppb a レベルの銅、亜鉛、鉛などが約 5% 前後の誤差で定量できる。しかし実用的な金属分析法としての応用は少ない。

4. 微量分析を行なう上での問題点

微量分析で問題となる事項として、まず一般的な(水)溶液試料の場合、溶液化にともなう汚染や揮散である。すなわち汚染は雰囲気中の不純物、反応容器壁、水試薬、そして反応過程に入り込む汚染物質や反応生成物、さらには反応生成物の揮散などを常に考えておく必要がある。すなわち十分注意して調製された再蒸留水の使用、使用する酸中の不純物確認、ならびに容器からの汚染または容器への吸着、低沸点ハロゲン化合物の生成揮散など

が常につきまとう問題である。そのため例えば無炎原子吸光法で、ある種の元素については溶液試料でなく、固体試料を直接原子化することにより、低い空実験値、水による希釈効果の軽減などより溶液試料より高感度定量が可能となる。

しかしもちろん溶液試料を取り扱うことの少ない金属中の非金属元素の分析では雰囲気からの酸素、窒素、水素、そして塵埃中の硼素や鉄、珪素、ナトリウムなどの存在についても考慮が払われなければならない。

いま、例として仮りに $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の純鉄の表面に酸素がくまなく 1 原子層吸着したとすると、その鉄の中には 0.00002% ほどの酸素が含まれ得ることになる。この程度の量が問題になる場合も十分あり得るが、現在の酸素分析法では非常に定量困難な量である。しかし酸素吸着は 1 原子層に限らず、しかも金属表面に吸着するのは酸素のみでなく最大の吸着物質は水と見られているため、金属中の非金属元素の分析では事態がさらに複雑となる。そのため分析室のクリーン・ルーム化などが必要となってくるわけである。

いま、鉄表面への酸素吸着を例にとりあげたが、近年の表面測定法では表面 1 nm ($10\text{ \AA}$) 前後の厚さに対して高感度測定が比較的容易となっている。そのため試料全体から見て微量でもそれが局在化している場合には、いわゆる微量分析となり得ない場合もある。ISS, SIMS, AES, XPS, レーザーラマン測定などでは、これらのことも念頭に置かなければならない。すなわち微量元素の存在状態である。

以上は試料とその調製より見た主な問題点である。しかし測定上の問題も考慮しておく必要がある。とくに近年、機器分析ではマイクロ・コンピューターが附属するようになり、push button で数字が印字されてくる場合には、数字化されるまでの途中の多くの過程が無視され、数字のみが“信用”され一人歩きを始める危険がある。この危険は化学分析の操作を作り上げることでできない“分析化学者”や機器に対し従来無関心であった“分

析化学者”が一旦便利な機器を使用し始めた場合に、とくに注意されなければならない。そして機器は本当に自分の目的とする元素や試料に対し、最良の条件で操作されているだろうか、と言うことも考えなければならない。

例を原子吸光や発光分析にとると容易に理解できるように、原子吸光用の原子化セルや、発光光源は均一ではない。各元素により最高感度の励起条件、原子化セルや光源中での原子分布などが明らかに異なる上に、機器の検出効率や、その特性などが十分考慮されなければならない。多くの場合には操作や汎用性に重点が置かれ、不十分な条件で測定が行なわれている場合が多いからである。それは第 2 項で述べた実用化への理想条件を完全に満足し得る方法がない以上、止むを得ない事項でもあるが、機器の性能を十分に生かし切れていない場合もかなり多いことも認められる。

5. お わ り に

微量分析に実際関係され、個々の問題に深い関心をお持ちの方には物足りない報告となり、その反面分析に関心の少ない人達にも興味のない報告となった可能性はまぬがれないと思う。個々の問題を取りあげて行くと、実に膨大な量になることは明らかであり、それは 1 つには微量金属分析法とその研究は、これからも続けて行かなければならない大きな命題の 1 つであることを明確に物語っているためと思う。関係各位の何らかの御意見をいただけたら幸いである。

文 献(参考まで)

- ・日本化学会編：化学総説 No.28, トレースキャラクターリゼーション, 学会出版センター, (1980)。
- ・J.H.Yoe, H.G.Koch: *Trace Analysis*, John Wiley and Sons, (1957)。
- ・鉄鋼基礎共同研究会, 固体質量分析部会：固体質量分析法の最近の進歩, (1976)。
- ・保田和雄, 広川吉之助：高感度原子吸光・発光分析, 講談社, (1976)。
- ・その他。