超微量分析の現状と問題点

広 川 吉之助*

1. 超微量分析としての高純度金属の分析

金属の高純度化は金属固有の特性を出現させるために行われるという。しかし金属固有の特性はどの程度に高純度化されれば出現するのか、必ずしも明確でないため、常に高純度化と微量分析法の開発は競り合う。そして高純度化された金属は、そのもの自身の特性を生かした材料として、または高純度の合金原料として応用される。高純度金属を取り扱う場合、その環境に注意しないと融解、加工などの取扱い中に周辺の器材、環境から不純物が吸着、拡散、侵入する。特にガス成分やSiのような環境構成または環境中の多量成分が材料に入り込んで、その特性が変化することを考慮しなければならない。元素によっては、その超微量分析が困難な場合、逆に高純度化した金属にその影響を調べたい元素を添加して影響をみることも、行われている。また逆に分析における分離法として開発されたイオン交換法などは高純度金属精製の手法としても応用される。

(1) 超微量と感度、検出限界

では超微量と言われている量はどの程度であろうか、表1にその表示例を示す。

濃度表示は材料の分野によっては質量%でなく、原子%または単位体積中の原子数などで表示することもある。

超微量分析となると感度、検出限界が必ず取りさたされる。

感度 S は dx/dc すなわち検量線の傾きで物質の濃度 c に対する測定値の変化の割合であり、検出限界は検出できる物

表1 微量の表示⁽¹⁾。

分	厘	毫	絲	忽	微	纖
10^{-1}	10^{-2} 1 %	10^{-3} 0.1 % mg/g	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6} ppm (-illion) μ g/g	10^{-7}
沙	塵	埃	渺	漠	模糊	逡巡
10^{-8}	10^{-9} ppb (-illion) ng/g	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12} ppt (-rillion) pg/g	10^{-13}	10^{-14}
須臾	瞬息	彈指	刹那	六德	空虚	清淨
10^{-15} ppqaud (-rillion) fg/g	10^{-16}	10^{-17}	10^{-18} ppquin (-tillion) ag/g	10^{-19}	10^{-20}	10^{-21} ppsex (-tillion) zg/g

質の最少量 c_D である。その値は用いた分析法で確実に測定できる x の最小値 x_D で示される。 x_D は

$$x_D = \hat{x}_b + k s_b$$

で示される。 $\hat{x}_b$ は空実験値 x_b の平均値、 s_b は x_b の標準偏差であり、 k は信頼係数で2~3の値を用いることが多い。そして

$$c_D = (x_D - \hat{x}_b) / S = k \cdot s_b / S$$

関係がある。この検出限界表示は各種の分析方法の感度を比較するのに便利のためよく使用されている。しかし測定装置の特性、マトリックス元素の種類と量およびその状態などで、その値は異なるため分析方法間の比較には注意が必要である。すなわち目安のデーターとして眺めるべきである。

* 東北大学教授；金属材料研究所(〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)

Ultra Trace Analysis; Kichinosuke Hirokawa (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: ultra trace analysis, high purity metals, limit of detection

1993年11月4日受理

(2) どんな方法が実際に使われているか

超微量分析は重量分析、容量分析のように結果が kg 原器に直結できる絶対測定ではなく、機器による分析をせざるを得ない。しかも分析化学の研究者が超微量分析法を創案しても、すぐ材料、素材の分析に実用化される方法もあれば、ある時期のみ実用化される方法もある。ある期間でも応用され得る条件として主なものは次のようなものが考えられる。(1) 取扱いやすいこと、すなわち殆どの元素と、いろいろの試料に対して、あまり特殊な操作をせずに応用できること。(2) 基本的操作において普遍性があること、すなわち特定単一元素、または単一情報だけを高価な大型設備で測定する必要が無いこと。(3) 正確、再現性がよく迅速かつ高感度であること。(4) 定量性があることなどであるが、これらの条件をすべて満たすことは、まず無い。現在、使用されている各種微量分析法の中でも以下に簡単に述べる分光学的手法は原理上、各元素ごとの情報を提供し、これらの条件をある程度満たす場合が多いためよく用いられている。

(i) 吸光光度法

吸光光度法の感度は分子吸光係数 ϵ ($1 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) で示される。現時点ではキレート生成反応などにより溶液に吸収が生じる場合は ϵ が約 10^5 すなわち 10^{-4} mol/m^3 の濃度の微量までが測定できる。実用面における吸光光度法の一つの欠点は比較的選択性に乏しいことである。そのため masking や溶媒抽出、イオン交換クロマトなどの分離操作が併用されることが多い。ただこの吸光光度法は再現性がよく感度表示が明確で装置による検出限界の差は無視できる。

(ii) 発光分光分析

現在、発光分光分析による微量分析は ICP (inductively coupled plasma: 誘導結合プラズマ) による分析を代表として差しつかえない。そのため、かなり多数の論文で“分析は ICP で行った”の一行で報告されていることが、しばしば見られるが、測定条件が明示されない限り、その結果は信憑性に乏しい。しかも主として液状試料を希ガスで搬送するプラズマ法の欠点は励起状態がプラズマガスの種類と励起方法に支配され、ガスによる希釈やガス自身のスペクトル線の出現で必ずしも常に高感度測定ができるとは限らない。そのため水素化物によるガス化で試料導入を試みたり、微量試料を短時間、高濃度でプラズマ中に滞留するように、炭素炉加熱、フィラメント加熱導入あるいはスパーク、レーザー・アレーションによる試料導入が高感度励起を目的として行われている。また ICP の場合は試料が溶液状態の場合が多く、容易に分離濃縮法を加えて感度上昇を試みることができる。

(iii) 原子吸光分析 (atomic absorption spectrometry: AAS)

ICP の出現により微量分析法として flame-less AAS が ICP では感度が不十分な元素に应用されているのが現状である。原子吸光法は原理的には高い原子密度の発生が高感度

化の一つの条件となる。そのため分離操作無しで固体試料の直接原子化やマトリックスの規制が行われている。

(iv) 質量分析法

質量分析法は微量分析の良い方法である。質量分析法として高純度試料の分析に応用されてきた方法として SSMS (スパークイオン源質量分析)、SIMS (2 次イオン質量分析)、ICP-MS (ICP 質量分析)、GD-MS (グロー放電質量分析) などである。SSMS の歴史は他の 3 つ比較して古いが定量性に難点があった。近年は安定な放電が持続できるグロー放電による試料励起が応用され GD-MS として微量分析に成果を上げつつある。SIMS は既に半導体分野で有効に応用されており、より定量性の向上を目指して post ionized sputtered neutrals などの技術が導入されている。ICP-MS は ICP-OES より高感度測定が可能であり、後の項でも述べられように溶液試料のために容易に同位体希釈法が応用できる。しかし background スペクトルの出現、重元素によるマトリックスの影響などがあり、マトリックスの分離を併用した方がよいようである。そのため試料導入法として炭素炉加熱、レーザーアブレーションなど ICP 発光で試みられた方法と同じ手法が試みられている。また microwave induced plasma すなわち MIP-MS も応用され、高イオン化エネルギー元素の励起、イオン化促進、低 background に役立っている。

(v) その他

(iv) までに述べた微量分析法は前に述べた実用条件を、かなり満たしているが、その他の微量分析法として中性子放射化分析、荷電粒子放射化分析がある。前者はある限られたマトリックス試料には有効であり、後者は Si 中の酸素分析に応用されたりしているが、原子炉、加速器、放射線管理と前に示した実用化条件を満たす度合いが少なくなる。

X 線応用分析として蛍光 X 線分析がある。ppm レベルの検出限界が非破壊法で得られているが、分離操作を組み入れることにより W, Ta などは他の方法より高感度で測定が可能である。現在、半導体分野では有効に応用されている全反射蛍光 X 線法は光学的平坦な試料表面または、それに相当する平面が試料に必要であり、PIXE 法は加速器の必要性などから広い実用化にはやや遠い。

共鳴イオン化分光法として原子化された元素をレーザーで特定エネルギーまでイオン化を図り 2, 3 の元素を除いてガス成分も含め各元素の超微量分析が可能である、とされている。しかしレーザーの価格、維持管理などの関係から前の条件を満たす割合が少ないためか本邦では、あまり応用されていない。

これら微量分析に加えて微小領域の分析として AES, XPS, SIMS, EPMA など高純度金属の表面、結晶粒界などに元素が濃縮、析出している状態の測定に応用されている。

2. 分離と標準試料, 基準物質

すべての機器分析とくに超微量分析の場合には, マトリックスの無い(ある意味では真空, 水, Ar などの単一マトリックス)場合に, その装置の性能を最大限に発揮できる. そのため試料を溶液化しマトリックス元素から定量目的元素を分離する操作を途中で汚染を受けないように行う場合が多い. 特に金属試料の場合には $10^4 \sim 10^8$ 程度のマトリックスからの分離が必要である. 汚染は試料を取り扱うすべての段階, 人体, 分囲気, 水, 試薬類, 取扱い器具, 測定装置などから生じ, クリーンルームの使用, 試薬類の精製, 使用する試薬, 水などの少量化, 操作の単純化などが必須条件となる. 分離方法は目的元素に対して選択的な方法が望まれる. 金属などのガス化反応, イオン交換など現在まで多くの分離法が検討され, 採用されている. 勿論高純度金属中のガス分析では試料や器具への表面付着汚染物質や吸着元素が大きな問題となる.

機器分析を実行するためには機器の検定, 方法の基準化, 測定値の再現性などを確実にするために標準試料, 基準物質が不可欠である. しかし, それら標準試料, 基準物質の作製, 調製が困難なことが多く, 特にガス成分の分析を含めて, それら基準物質の確認, 決定がなされなければならない. 勿論, 表面分析にとっても, それが機器分析である以上, 標準試料や基準物質が必要である.

以上, 超微量分析ならびに高純度金属の分析では次以降の項でも述べられるように分析を実行するに, あたっての共通の問題点として環境構成元素の微量定量がある. とくに酸素, 炭素, 窒素, 水素, 硫黄などの定量は空気中の水との関連において, 試料調製段階から, それらガス自身ならびに, それらを含む化合物の挙動に注意しなければならない. 真空機器を扱われた人達が殆ど経験する金属に対する水を始めとするガス吸着が高純度金属の分析でも大きな問題となっている. またクリーンルーム中での操作が行われない限り空気中のダストから入り込む汚染元素としては表 2 にその例を示す

表 2 大気中の微量元素 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) *.

元素	濃 度	元素	濃 度
Na	1.4~7.5	Ag	0.0015~0.0060
Al	1.6~6.2	Cd	0.015~0.036
Cl	0.48~12	In	0.00027~0.00072
K	0.36~26	Sb	0.019~0.063
Ca	1.4~2.3	Cs	0.00076~0.0020
Sc	0.00039~0.011	Ba	0.054~0.60
Ti	0.027 (1 回測定)	La	0.0013~0.0091
V	0.061~0.31	Ce	0.0033~0.018
Cr	0.0049~0.096	Sm	0.00025~0.0014
Mn	0.31~0.91	Eu	0.000049~0.00081
Fe	3.9~12.9	Yb	0.000084 (1 回測定)
Co	0.0020~0.0059	Lu	0.000018~0.000051
Ni	0.029~0.065	Hf	0.00034~0.0017
Zn	1.1~5.8	Ta	0.00011~0.00047
As	0.025~0.19	W	0.0046~0.018
Se	0.0037~0.057	Hg	0.0011~0.0022
Br	0.062~0.61	Th	0.00088~0.0040
Rb	0.0089~0.024	Au	0.0000098~0.000085

* 1970年(昭和45年)大阪にて.

ように珪素は勿論, 鉄, ナトリウム, カルシウム, 更に亜鉛やアルミニウムなどがあり, これらの超微量測定にも注意が必要である⁽²⁾.

質量基準の kg 原器の表面も汚染されて, 基準が怪しくなりそうな気配がある現在, 高純度金属の分析は以上のような諸点を考慮しながら, 以下に述べられる実際の定量例などを読んでいただけたらと思う.

文 献

- (1) 新村 出編: 広辞苑, 岩波書店, (1965).
足田輝一: 暮らしの手帖(春), (1972), 159.
日本科学技術英語研究会編: 実用科学英語ハンドブックシリーズ, No. 1(1962).
その他, 江戸時代に出版された吉田光由著: 塵劫記や大きな漢和辞典など.
- (2) 化学の領域(特集号) 37, No. 8(1983), 11.