

# 最新の無機分析手法について

セイコー電子工業株式会社

科学機器事業部 大橋和夫

無機分析の手法の代表的なものを図に示す。それぞれの分析法は操作性や感度、精度の面で近年急速な進歩を遂げているが、分析に対する要求もいわゆる産業のハイテク化にともなって高度になる一方である。このためこれまでになかった新しい手法が、つぎつぎに提案され、分析者にとってそれらの手法の選択を的確に行なうことがより重要となっている。そのためには各手法の利点欠点を十分に理解するとともに、開発途上にある手法の今後の展開を予想することも重要である。今回は原子スペクトル分析を中心として最新の分析手法についてまとめる。

## 原子スペクトル分析の歴史の変遷

原子スペクトル分析とは原子あるいはイオンの最外殻電子の基底状態と励起状態の間でのエネルギーの出入りに伴う各元素固有の波長の光の出入りを計測することにより元素の定性定量を行なう

分析手法である。歴史的には19世紀の炎光現象の発見に端を発しその後量子力学の進歩による理論的な裏づけとアーク、スパークの固体発光分析装置によって20世紀中頃には確立された分野である。しかしながらこの分野における爆発的な発展は1965年の原子吸光の提案によってもたらされた。原子吸光法は溶液分析手法である、共存元素の干渉が少ない、高感度である等の多くの利点を持ちわずか10年ほどで無機分析の主流となった。この成功は発光分析の分野でも新たな開発を呼び起こし1974年にはICP発光分析が発表されるに至った。ICP発光分析は原子吸光にはない特長を持ち現在ではこの二つの手法が並立状態となっている。また、より高まるニーズによりICP発光分析をヒントとしたICP質量分析が開発され分析感度はpptの時代となってきている。

## 1. 分析法の選択

原子吸光、ICP発光法、ICP質量分析法の三つが現在最も重要な微量元素分析のための機器分析法である。ここではこれらに加えて固体分析の代表である蛍光X線分析について詳述する。

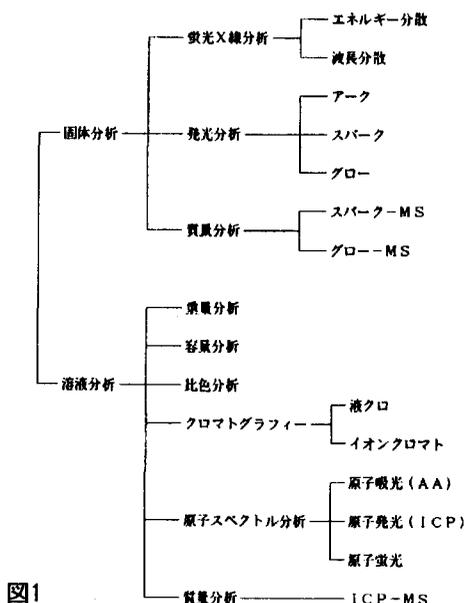


図1

図2. 各種無機分析法の比較

	蛍光X線	70-1 AA	70-1/1AA	ICP発光	ICPMS
感度	ppm - 1	ppb - ppm	ppt - ppb	ppb - ppm	ppt - ppb
精度	○	△	△	○	△
前処理	不要	要	要	要	要
標準試料	固体	溶液調製	溶液調製	溶液調製	溶液調製
分光干渉	○	◎	◎	△	○
化学干渉 イオン化	△	△	×	◎	○
物理干渉	○	○	○	△	△
操作性 分析速度 (EDS)	◎	○	×	◎	◎
多元素分析 同時、連続	可	不可	不可	可	可
一般性	○	◎	○	○	△
価格					

分析法の特長を示す尺度としては感度、精度、干渉があげられる。各分析法のこれらの各項についての能力と分析対象での要求とから分析手法を選択する必要がある。

## 2. 蛍光X線分析法

蛍光X線分析法の特長としては

- \* 固体分析である
- \* 多元素分析が可能
- \* 定性分析が可能
- \* 高精度である

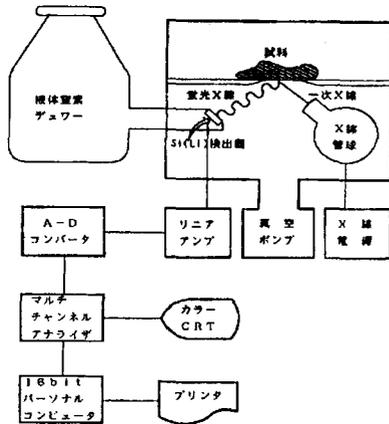
などが挙げられるが、反面

- ・定量には標準試料が必要となる
- ・他の手法と比較して感度が悪い

などが短所となっている

このためルーチンの成分分析や固体試料での全定性分析に利用されることが多く、高感度化の点

図3



SEA 2001 構成図

SEA 2001での定量結果 (%)

元素	分析方法	SUS	Cust	Invar
Fe	化学分析	67.9	74.6	62.0
	Non-Std.	68.77	75.78	63.18
Cr	化学分析	16.5	15.02	0.18
	Non-Std.	16.17	14.72	0.21
Ni	化学分析	10.45	6.5	36.1
	Non-Std.	10.41	6.16	34.85
Mn	化学分析	1.70	0.29	0.98
	Non-Std.	1.85	0.38	1.20
Mo	化学分析	2.15	0.81	0.008
	Non-Std.	2.39	0.91	0.006
Cu	化学分析	0.27	1.48	0.031
	Non-Std.	0.10	1.30	0.000

では全反射型の進歩に、定性分析と操作性の向上についてはエネルギー分散型の進歩に期待するところが大きい。とりわけエネルギー分散型は小型簡便な装置として固体試料をそのまま扱えるという蛍光X線分析装置の利点をより有効に発展させるものとして期待が高い。

図に示すのはセイコー電子工業製卓上型蛍光X線分析装置SEA2001のブロックダイアグラムと同装置による定量データである。この装置は、1. 小型計量である 2. Na~U間での同時測定が可能 3. ファンダメンタルパラメータ法によりノンスタンダードの定量が可能 等の特長を持ち今後の各種分野での応用が期待されている。

## 3. 原子吸光分析

原子吸光分析は装置が開発されてから30年以上が、日本国内で普及しだしてから20年以上が経過し、現在ではppmあるいはそれ以下の無機元素分析の手法としては公定法を含め中心的な手法となっている。その特長としては

- \* 感度が比較的良好である
- \* 装置の価格が他と比較して安い
- \* 設置に必要な付帯設備が簡単
- \* 操作が簡単
- \* 分光干渉が小さい

などが挙げられるがなんと言っても現段階で多くの公定法に採用されている点で重要である。

一方ICP発光分析と比較した場合には

- ・測定元素ごとに条件が異なり多元素分析が困難である。
- ・ダイナミックレンジが狭い
- ・化学干渉が大きく共存元素の影響を受けやすい。

などが見劣りする点となっている。このため最近ではSub-ppmからppmの領域では操作性の点でICP発光分析に譲ることが多く原子吸光独自の特長的应用はフレームレス原子吸光に重点が移行している。特に、新素材、電子材料のppbレベルの高感度測定は注目を集めている。図に示すのは試薬中の微量不純物の分析に威力を発揮しているメタルフレームレスアトマイザである。

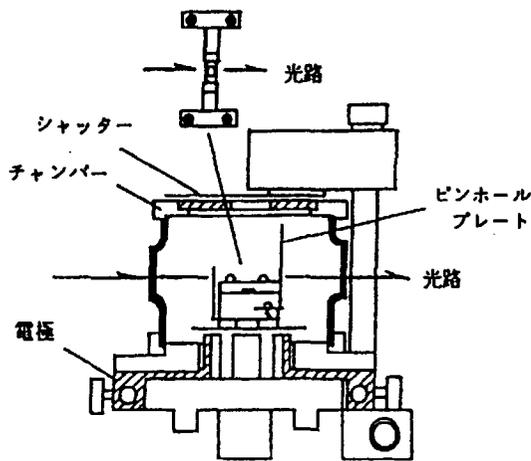


図4. メタルフレームレスアトマイザヘッド

#### 4. ICP発光分析

ICP発光分析は当初(約10年前)マルチチャンネル型から市場に導入されたが、その後のモノクロメータを使用した高速シーケンシャル型の発達により国内での全稼働台数は既に千台を優に超え無機分析の手法として確固たる地位を築くに至っている。この手法の主な特長としては

- \* ppbレベルの検出下限を持っている
- \* B, P, S, Ta, W, Zr, 希土類等原子吸光法で測定困難であった元素が容易に測定できる。
- \* 検量線の直線範囲が5~6桁と広い。
- \* 化学干渉、イオン化干渉が極めて少ない。

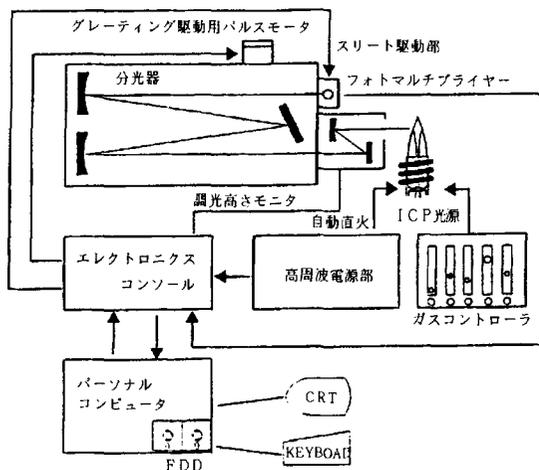


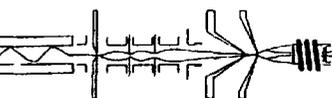
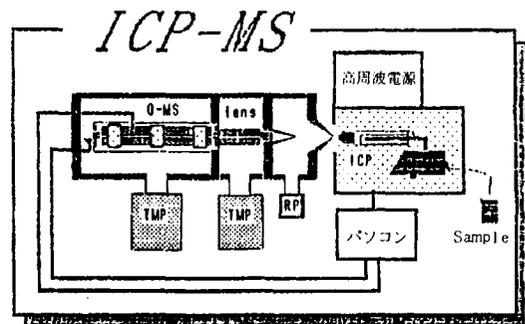
図5 ICP発光分析装置

等が挙げられる。この特長を有効に生かすアプリケーションは多元素の同一検液からの分析で、中でも主成分共存下での副成分から微量成分の測定等が必要となる各種の管理分析でその有用性を発揮している。今後もその基本性能の優秀さ、操作性の簡便さから使用される分野はより拡大すると予想される。

現在この手法で問題となっているのは検出限界が数ppbから数10ppbの元素が大半で超微量分析には対応が難しい点である。即ちこの検出感度では半導体関連を中心とした電子材料、新素材の分析に対処することが難しくこの分野では後述のICP-MSやフレームレスAAに譲る部分が多い。

#### 5. ICP質量分析法

ICP質量分析法はイオン化源としてICPを使用する無機質量分析である。無機質量分析のイオン化源には従来適当なものがなく感度、安定性の点で一般的に使用することは困難であった。ICP発光分析に使用されているアルゴンプラズマは電子密度が高くプラズマ中に導入された元素は高い割合でイオン化されていることが従来から知られていた。またプラズマの安定性は発光分析で実証済みで有り、これをイオン化源とした質量分析が感度精度の点ですぐれたものとなることが予想された。その特長としては



ICP質量分析装置

