

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

 AUTUMN 1986
VOL.29 NO.3

U.D.C. 543. 423. 25 : (546. 11 + 546. 21) 064

● 目 次 ●

超微量分析特集 I 報 文

マイクロウェーブ プラズマ発光法
による微量非金属元素の分析法
と、その酸素、水素の分析への
応用……………花村茂樹… 1

光音響分光法による液体試料の超
高感度比色分析……………北森武彦
鈴木一道 沢田嗣郎 合志陽一…10

ミニチュアカップによる粉末試料
の原子吸光分析……………厚谷郁夫…14

解 説

日立超高分解能走査電子顕微鏡
S-900形の開発とその応用 ……
……………永谷 隆 斎藤尚武…18

P-5200形日立デュアルモノクロICP
発光分析装置……………
古賀正太佳 石田浩康 上武成吾…25

トピックス

昭和61年度質量分析連合討論会開
催さる……………17

第47回分析化学討論会開催さる………… 9

第3回イオンクロマトグラフィー
討論会開催さる……………17

第10回アナリティカ展示会開催
さる……………13

環境標準試料の頒布について
……………24

超微量分析特集 I

報 文

マイクロウェーブ プラズマ発光法による 微量非金属元素の分析法とその酸素、水素の 分析への応用

Analysis of Trace Non-metal Elements with Atmospheric Pressure Helium Microwave Induced Plasma Emission Spectrometry and It's Application to Analysis of Oxygen and Hydrogen

花村 茂樹*

(昭和61年6月17日受理)

1. まえがき

本文では過去十数年間筆者が携わってきたマイクロウェーブプラズマ発光分光分析法のうち、特にヘリウムをプラズマガスとして使った、大気圧マイクロウェーブ誘導プラズマ発光分光分析法 (Atmospheric Pressure Helium Microwave Induced Plasma Emission Spectrometry, MIP) の概略を述べ、又この方法の実際分析への応用例と、本法による分析の将来性について述べる。

最近ヘリウムプラズマ法が注目されている理由は、ヘリウムプラズマ中では、非金属元素を容易に励起することができる特長をもっているためで、そのうえ従来の発光分析の検出法がそのまま適用できることも又実用分析上有利な点である。これまでの非金属元素の分析法としては、湿式分析法、赤外線吸収法、ガスクロマトグラフ法などが主な方法であったが、感度、便利さなどの点から新しい方法の開発が望まれていた。

ヘリウムを使ってプラズマを形成するには、誘導結合プラズマ法 (Inductively Coupled Plasma, ICP) とマイクロウェーブ誘導プラズマ法 (Microwave Induced Plasma, MIP) とがあるが、ヘリウムICP法では、ヘリウムのイオン化電圧が24.6eVとアルゴンの15.8eVと比較しても判る通りイオン化しにくく、点灯に当たっては、先ずアルゴンプラズマを形成してからヘリウムに切り替えるなどの手段を必要とする。また点灯してもトーチ部が加熱してしまい長時間の使用は不可能であり、ヘリウムの消費量が多いことも実用面からみると大きな問題である。ヘリウムMIP法では2,450MHzのマイクロ波を使用するが、ヘリウムとの結合法に二つの方法があり、

* The Pacific International Center for High Technology Research 工博
2540 DoLe Street, Holmes 240C Honolulu, HAWAII, 96822

一つはBeenakker型の共振器を介してヘリウムをプラズマ化する方法^{1),2)}と、他の方法は単電極を受信アンテナとし、電極周辺に強い電界を形成して、電極を中心として流れているヘリウムをイオン化して電極先端部にプラズマを形成する大気圧単電極ヘリウムプラズマ法である^{3),4),5),6)}。Beenakker法ではプラズマが内径2-3mmの石英管の中で形成され試料の導入に制限がある。現在はガス状試料の分析に限られていて、ガスクロマトグラフィーの検出器として実用に供されている。溶液試料の導入についても種々の試みが行われているが^{7),8)}、試料が導入された時のインピーダンスの変化が大きく影響して、インピーダンス不整合を起して消灯してしまうなどのこともあって実用分析機器とはなっていない。

大気圧単電極MIPの基礎的研究は、日立製作所中央研究所の村山、山本らによって始められ、この分野のパイオニアとしての業績をあげた^{3),4),5)}。一時期日立製作所からこのMIPを光源とした「高周波プラズマスペクトル分析装置」が市販されたが、この装置にはアルミニウム電極が使用しており、水分を含ませたアルゴンをプラズマガスとして使用し、アルゴンを単独にプラズマガスとして使用した時に起るトーチ内の異常放電を防ぐようにしてあった。またこの装置では、アルゴン以外のガス、例えば空気、窒素、ヘリウムなどをプラズマガスとして使用すると、電極が過熱して実用にはならなかった。

筆者は大気圧単電極MIPの電極材料がプラズマへ及ぼす影響の検討からタングステンを芯として白金で包んだ白金電極が実際分析に則していることを見出した⁹⁾。白金電極を使用したMIPは空気、ヘリウム、アルゴン、窒素をプラズマガスとして実際分析を始めた^{9),10),11),12),13)}。又、水素、酸素、炭素、窒素の分析には二次空気が大きく影響することも見出し、これを防ぐ方法を講じ、非金属元素の分析を微量の領域まで高い精度で行えるようにした¹²⁾。

2. ヘリウムプラズマによる非金属元素の励起

非金属元素の励起機構に関する検討は、Beenakker¹⁾ら数人の研究者の報告があるが^{14),15),16)}、現在は電子の衝突による励起ではなく、プラズマ中に生成された準安定状態の原子、分子の衝突によって励起されるとの説が一般に認められている。

ヘリウムのイオン化エネルギー(24.6eV)と準安定状態のエネルギー(15.7eV, 20.5eV)をアルゴンのイオン化エネルギー(15.8eV)準安定状態のエネルギー(11.5eV, 11.7eV)と比較してみると、ヘリウムは高いイオン化エネルギーと準安定状態の原子、分子を持っていることが判る。

以上の事実は、ヘリウムプラズマの発生はアルゴンに比較して困難であるが、高いエネルギーを持った準安定状態の存在によって、非金属元素の励起が可能であることを示している。例えば、酸素、水素分子の解離と励起に要するエネルギーは、18.7eV, 18.1eVと相当に高いが、ヘリウムプラズマ中では励起が可能である。

3. プラズマトーチ

前述の村山らの設計によるトーチは、電子レンジに使用している2450MHzの発振周波数をもつマグネトロンを発振器とし、プラズマを形成させる電極を受信アンテナとして

電極先端部に高い電界ができるような構造を持っていて、大気圧のプラズマガスは電極と、これと同心円筒の石英管との間を通り、電極先端でイオン化されプラズマを形成する。試料はプラズマガスとともに先端部に運ばれる構造となっているので、発振器から見た負荷インピーダンスは試料の種類、有無による影響を受けにくい。従って実験中に調整する必要がない。又、大気圧下で動作しているので、試料の導入に関する自由度が大きいなどの特長をもっている。この設計では、発光分光分析用光源として、アルゴンをプラズマガスとして使うことを前提としていたので、放電中に電極先端の消耗の少ないアルミニウムを使った。アルミニウムは熱伝導が良いので、アルゴンをプラズマガスとし、多量のアルゴンを流し使用すれば、アルミニウム先端は過熱しないが、ヘリウムをプラズマガスとして使用することはできなかった。

筆者は、単電極マイクロウェーブ誘導プラズマの電極材料に関する検討をし⁹⁾電極は適当な温度に保ち、電極からの熱電子放射によって、プラズマ中に電子の供給を行う方が、イオン化電圧の高いヘリウム、窒素、空気などを安定にイオン化し、放電を持続することができるとの結論に達した。

単電極マイクロウェーブプラズマの電極の温度は、プラズマからの熱輻射と、電極からの熱伝導による熱の発散(電極材料によって異なる)と、プラズマガスの冷却効果などが平衡した状態の温度を保つ。この温度は通常の使用条件で1000°C-1500°C⁹⁾となる。この温度範囲に加熱された金属からは相当量の熱電子を放出する。単電極マイクロウェーブプラズマの電極の先端部には2450MHzのしかも高い電界が掛っているため、放出された熱電子は電極先端部で電子雲を形成し、この高密度の電子がプラズマガスのイオン化を助ける。実際に放電中電極先端部が白色に輝いているのを見ることができる。

この研究におけるトーチの電極先端部(図1)は直径3mmのタングステン線を厚さ0.15mmの白金で包み、先端を半球状としたものを使用した。ヘリウムプラズマを形成した時に白金電極は約1300°Cに自己加熱し、白金の融点1773°Cに近いが、タングステンの芯があるので変形しない。白金の蒸発速度は1480°Cにおいて $2.5 \times 10^{-8} \text{gcm}^{-2}\text{s}$ であるが分析上での妨害とはならない。また直流放電の場合と異なり、イオン又は電子の衝突によるスパッタリングは非常に僅かである。

このプラズマトーチを使用して、酸素、水素、炭素、窒素などの分析を行う場合、二次空気の混入を防ぐ方法を構じないと、バックグラウンドの発光が強くなり、微量分析には適しなくなる。二次空気の拡散を少なくし、同時にプラズマのゆらぎを安定化するために、石英の窓を付けたガラス筒をプラズマ部にかぶせた¹²⁾(図1)。プラズマガスの排気速度を速くするために、排出口断面積を小さくした。図2にその実測例を示した。図中の酸素、水素、窒素、炭素のピークはヘリウム中に含まれている不純物としてのこれらの元素と外部の空気から入ったものの含量によるもので、排気速度を速くするとピークが減少し、拡散して入る空気も減少していることが判る。ヘリウムプラズマは、非金属分析の分野で重要な方法であると認められているが、

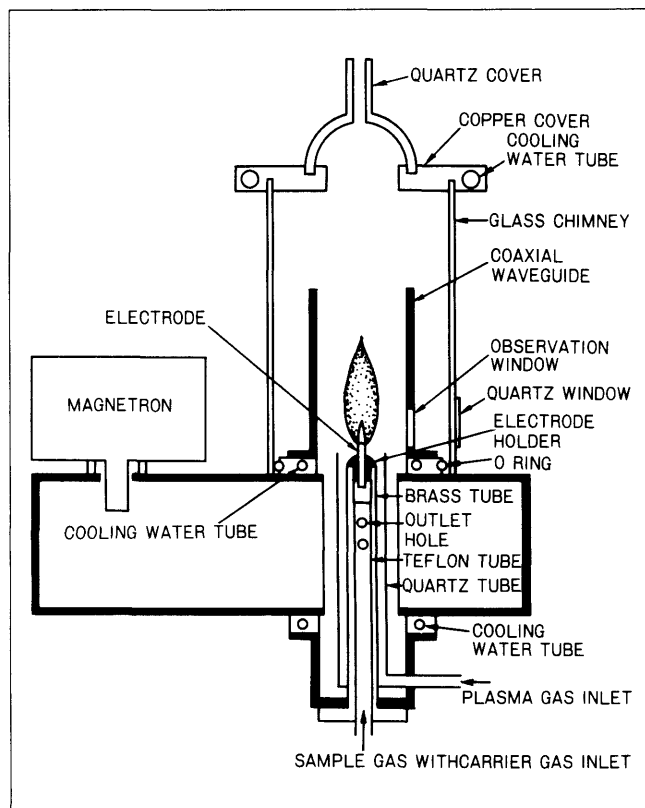


図1 大気圧電極マイクロウェーブ誘導プラズマトーチ¹²⁾

一般にヘリウムは高価なものという先入感があるが、米国ではアルゴンとほぼ同じで8.10m³、純度99.995%のものが50ドルである。現在筆者の使用しているトーチでは約4 l/min、アルゴンICPに比較して、時間当たりのコストはむしろ安い。

4. 高出力マイクロウェーブプラズマトーチ

現在筆者が使用しているマイクロウェーブプラズマトーチは、マグネトロンの最高入力600W程度で、中出力に相当するが、重金属、アルカリ金属、アルカリ土金属を検出し、定量するときには、マグネトロンの入力を増加すると感度も上昇する^{6),11)}。しかし、旧型⁶⁾のトーチで酸素、水素など非金属元素を励起するときには、出力の増加は逆に感度を低下させる現象が見られた⁶⁾。しかし、新型のトーチ¹²⁾では感度の低下は起らなくなった。新型と旧型の相違は、二次空気量の量で、多分プラズマ中に多量に入った空気中の窒素が、電力の増加によって準安定状態のヘリウムを減少する方向に作用したと思われる。

結論として、新型のトーチを高出力(1.2~1.6kW程度)とすれば、重金属から非金属に至るまで高感度で検出できる。しかし、高出力化には設計の大きな変更を要する。

5. 測定

図3に2チャンネルの測定回路を示した。1回の測定時間が15分~2時間で、試料によっては数時間の連続測定ともなるので、長期間の測定値のドリフトを測定回路からなくすために交流増幅方式をとった。同図中のFurnaceの部分

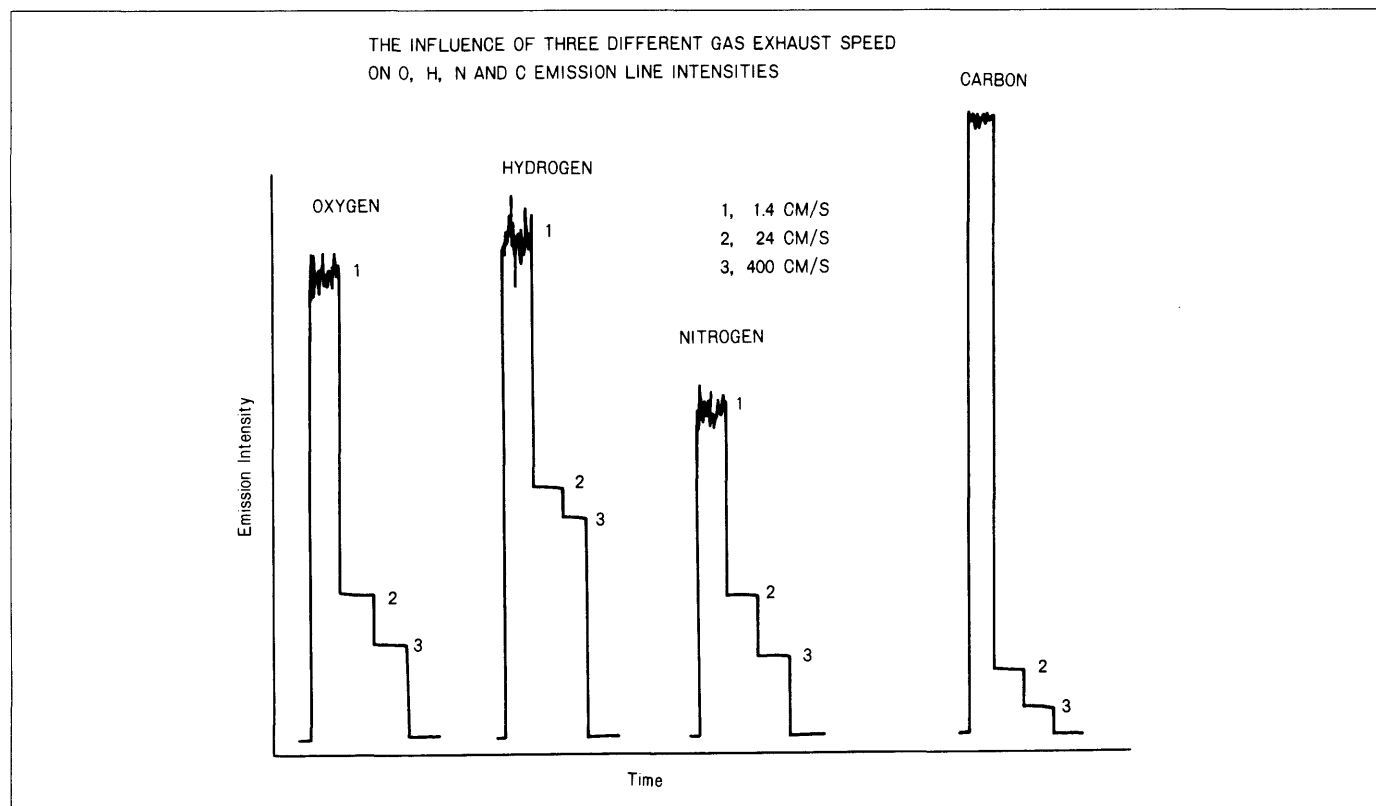


図2 プラズマトーチからのヘリウムの排出速度と外部空気がプラズマ中に拡散することによって起こる酸素、水素、窒素、炭素のバックグラウンド発光強度の変化¹²⁾

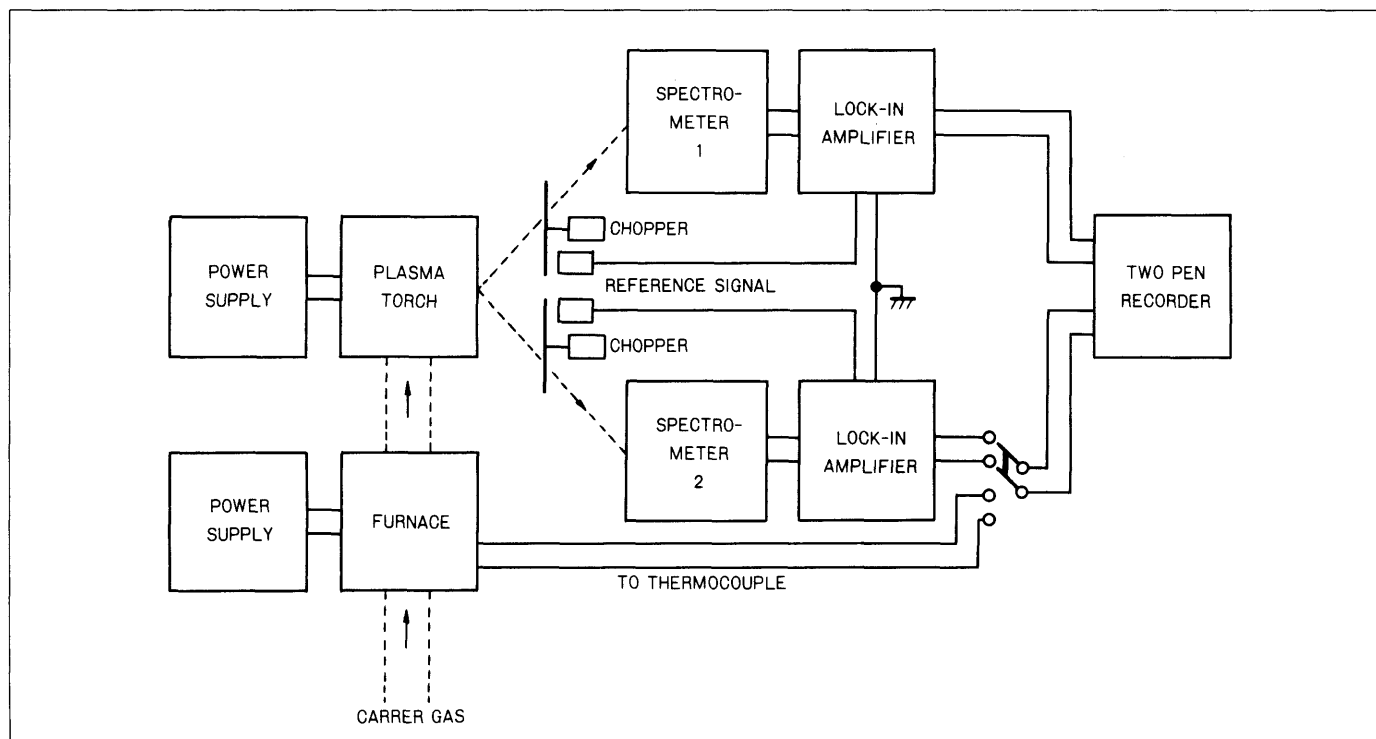
図3 ヘリウム大気圧単電極マイクロウェーブ誘導プラズマ発光分光分析法の概念図¹⁰⁾

表1 ヘリウム大気圧単電極マイクロウェーブ誘導プラズマ中で発生する酸素、水素、窒素の比較的強くしかも実用になる輝線の波長とその相対強度

Element	Wavelength (nm)	Intensity Ratio
Hydrogen	486.133	14
	656.279	100
Oxygen	436.83	10
	777.19	100
	777.42	66
	777.54	24
	844.60	12
Nitrogen	742.36	33
	744.23	64
	746.53	100

表2 ヘリウム大気圧単電極マイクロウェーブ誘導プラズマ発光分光分析法における酸素と水素の検出限界

Elements	Wavelength (nm)	Detection Limits ng/s
Hydrogen	656.279	2.5
Oxygen	777.193	11

はガス状試料の発生部で、図4、5、6、7、8のいずれかの装置を対象試料によって選んで接続する。

表1にヘリウムマイクロウェーブ誘導プラズマを発光光源としたとき、比較的発光強度が強く実用性のある輝線の波長と相対強度を示した。表2には酸素、水素の検出限界を示した。

図1にプラズマトーチの構造を示したが、同図中のglass chimney一式はトーチの性能向上に役立っている。特に酸素、水素、窒素、炭素など大気中に多量に存在する元素の分析においては、不可欠である。図2によって、その効用的一端を知ることができる。ヘリウムの排気速度を4 m/sとすると、外部の空気のヘリウム中への拡散が大きく減少している。また、glass chimneyのないとき（排気速度1.4 cm/s）はプラズマのゆらぎによる測定信号の変動が大きいことも記録されている。

6. 試料気化装置

図4の気化炉は、約250Wの容量を持っていて、制御装置によって、4～15°C/minの昇温速度で、最高450°Cまで一定の温度・時間比で試料を加熱することができる。試料は石英製のつば（25mm×25mm、厚さ2 mm）に入れる。生物試料の分析に適している⁹⁾。

図5は気化に高温を要する試料の加熱に使用する。電源は出力可変型で10V、250Aのものを使用した。短時間であれば2700°Cまで、30分間くらいまでの連続加熱では2200°Cくらいまで実用になる。

図6は液体試料の気化に使う。酸素、水素の検量線の作成には水を標準として使用するが、10～30μlの水を入れ、適当な流速に調整したヘリウムで水の表面を吹くと水は少

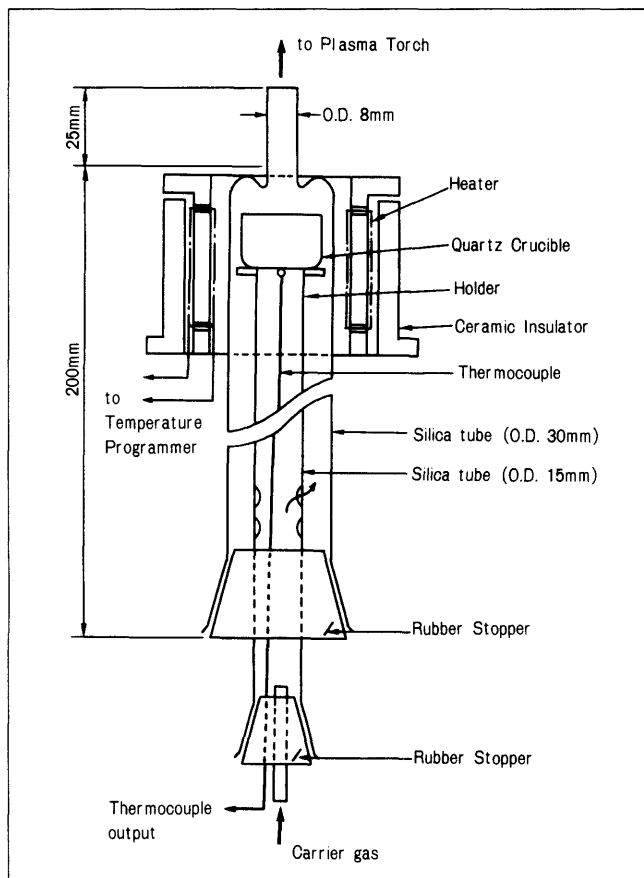


図4 試料酸化炉⁹⁾

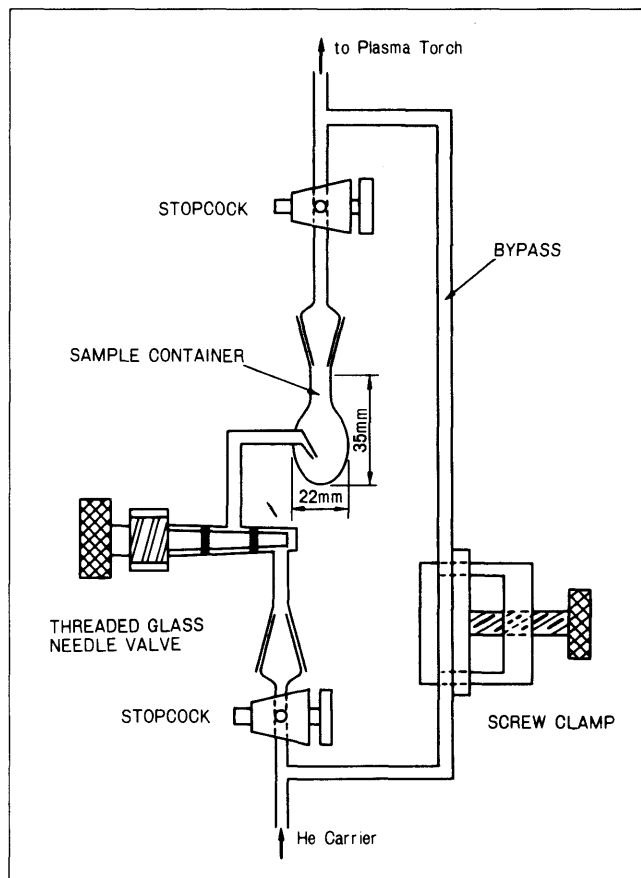


図6 溶液試料酸化装置¹⁰⁾

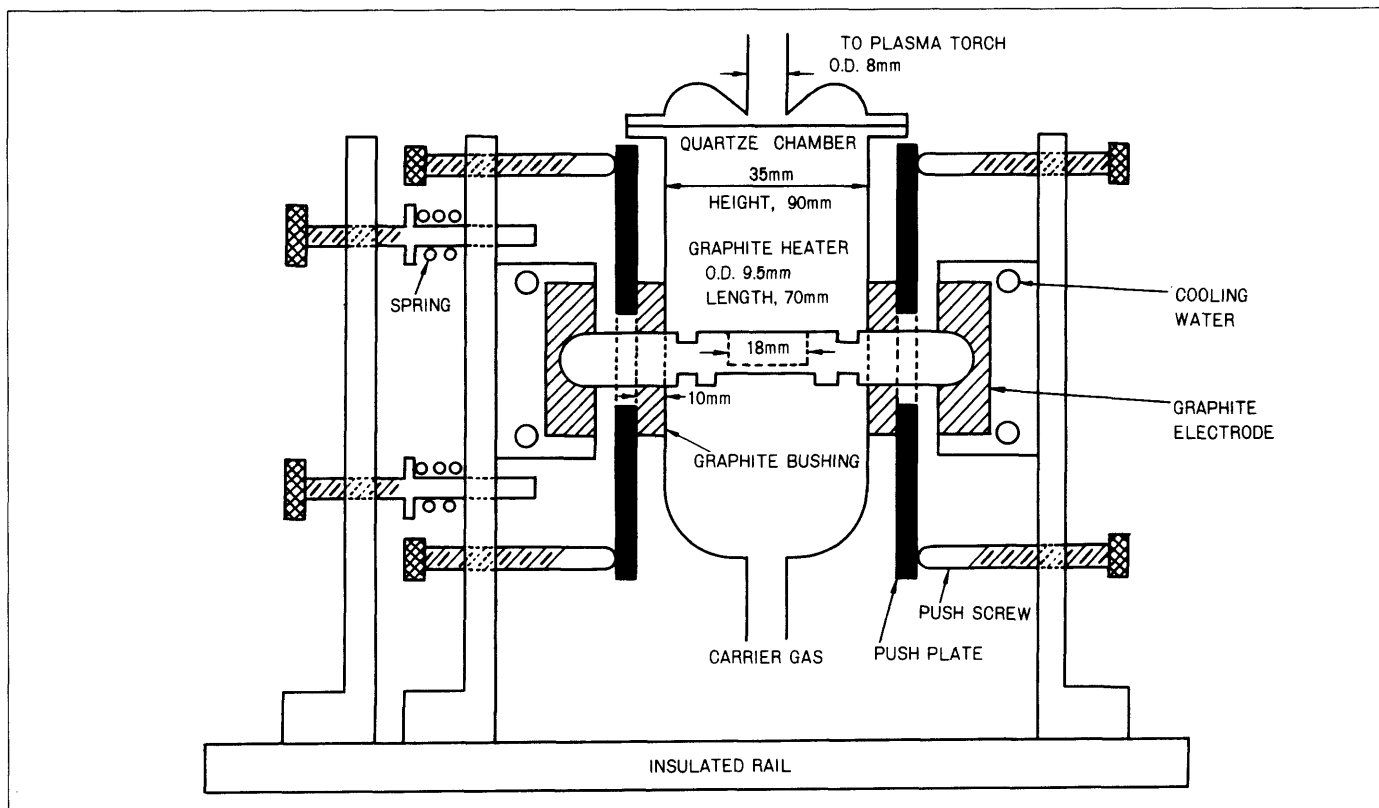
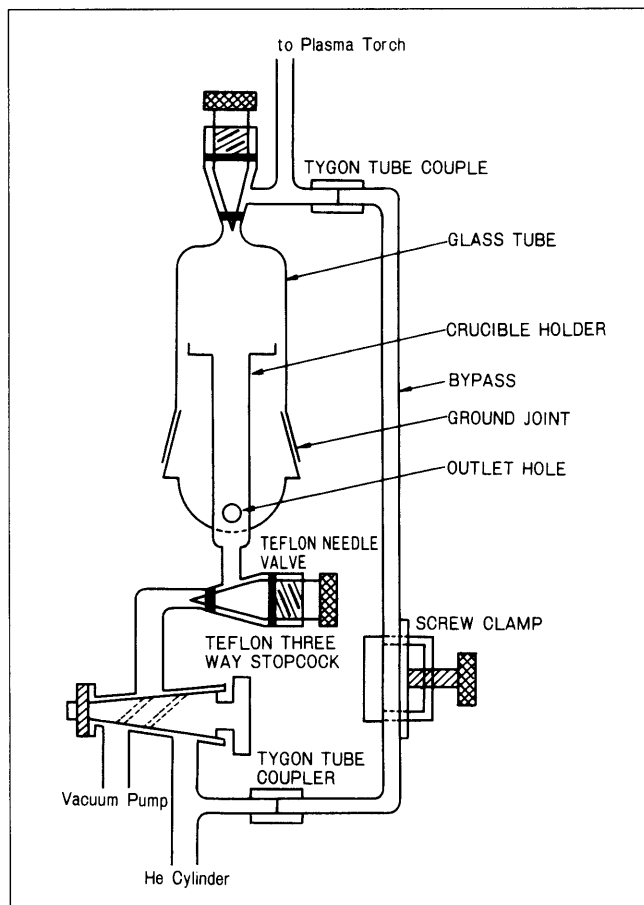


図5 試料高温酸化炉

図7 ガス状試料サンプラー¹⁰⁾

量ずつ気化しプラズマに導入される。プラズマの温度は約7000°Cで100%近い効率で水は酸素と水素に解離する。標準用の水は15分間程度の時間で完全に気化し、ピーク面積から定量を行う¹⁰⁾。

図7はガス状試料のサンプリングに使用する。容積は約100mlで、サンプリングの時に、空気が試料ガス中に混入しないことと、システムに取り付け、試料をプラズマへ供給する前に、サンプリング管の枝管に残っている空気を除くことのできる構造となっている¹⁰⁾。

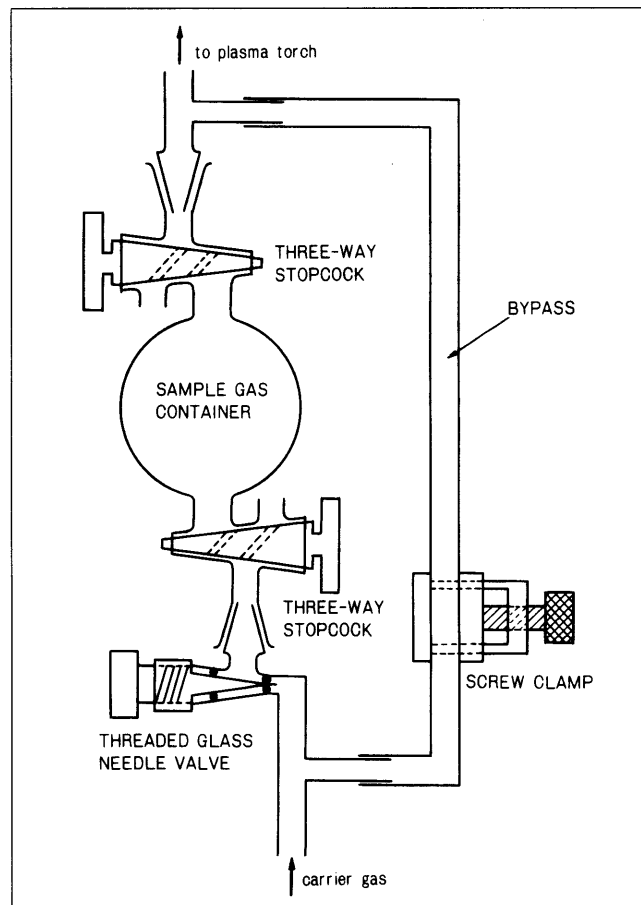
図8は不活性ガス抽出法によって、金属中のガスを定量する時に使用する。抽出管の外径は約3cmで、高周波炉又は電気炉を使用し、減圧状態のヘリウム中に被測定ガスを加熱抽出し、この混合ガスをヘリウムプラズマ中に導入し測定する¹²⁾。

7. 実際分析への応用例

本文では紙数の関係で、説明不足の所が多々あるが、実験例を示すことで効用を理解していただくことにする。

ヘリウムプラズマによって、微量の酸素、水素の検出ができるようになってきたことで、分析上での新しい分野が開けてきた。金属中のガス分析、酸素と水素を同時に測定することから微量の水の分析、しかも結合の異なる水に分けて測ることも可能になった。

重金属とC, H, O, Nの同時測定からspecies analysisも

図8 ガス抽出装置¹²⁾

行えるが、本文では略したので筆者の発表した原文⁹⁾を参照されたい。

7.1 石炭(NBS-SRM-1635)中の酸素と水素の同時測定(図9)

図4に示す電気炉中に、石炭標準試料258mgを入れた石英製のつぼを入れ、4°C/minの昇温速度で加熱し発生してくる水素と酸素をヘリウムをキャリアガスとしてプラズマに導入し、水素656.3nm、酸素777.2nmの輝線の強度を同時に測定した時の実例を図9に示した。プラズマガスとしてのヘリウムの流量は3.6 l/min、キャリアガスとしてのヘリウムの流量は0.4 l/minとした。

図9中、試料加熱開始前に水素と酸素のピークが現われているが、これらのピークは試料の入ったつぼを電気炉中に入れる際、システム中に空気と大気中の水分が混入したために生じたものである。加熱を開始すると水素と酸素のピークが同時に現われる。これらの面積比から水によるピークであることが同定でき、定量も可能である。加熱温度が250°Cを超すと石炭の分解が始まり水素のみのピークが観測されている。

7.2 果樹の葉(NBS-SRM-1571)中の酸素と水素の同時測定(図10)

図4の電気炉を使用し、前述の石炭の場合と同様の測定を行った。最初のピークは試料をシステム内にセットした

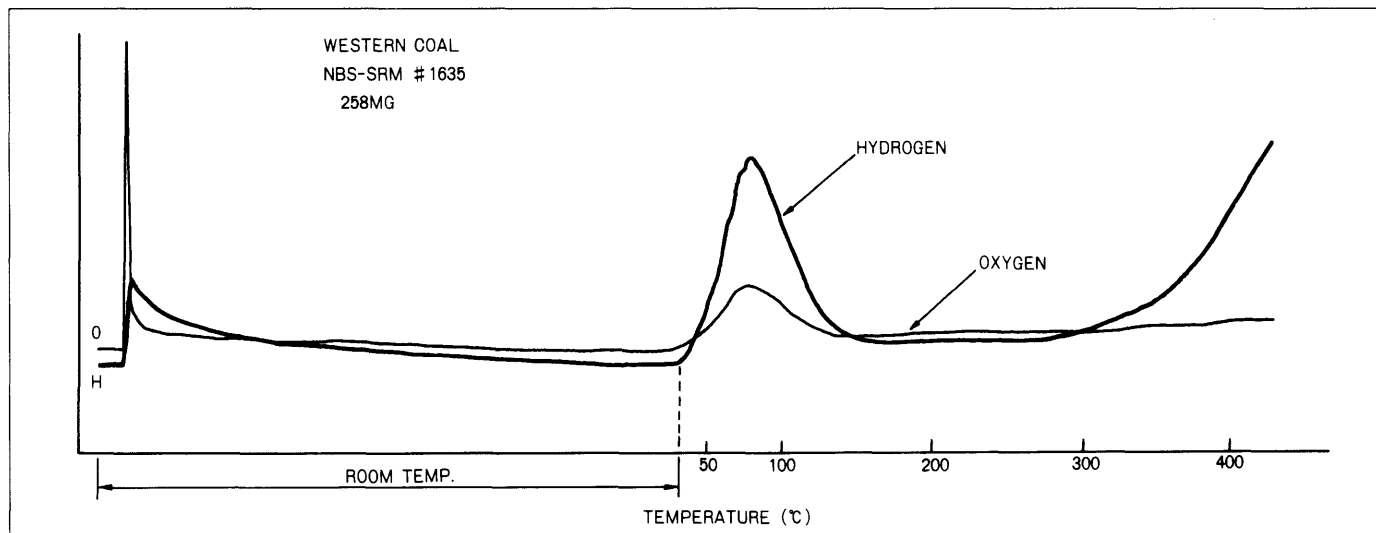


図9 石炭中の酸素と水素の同時測定

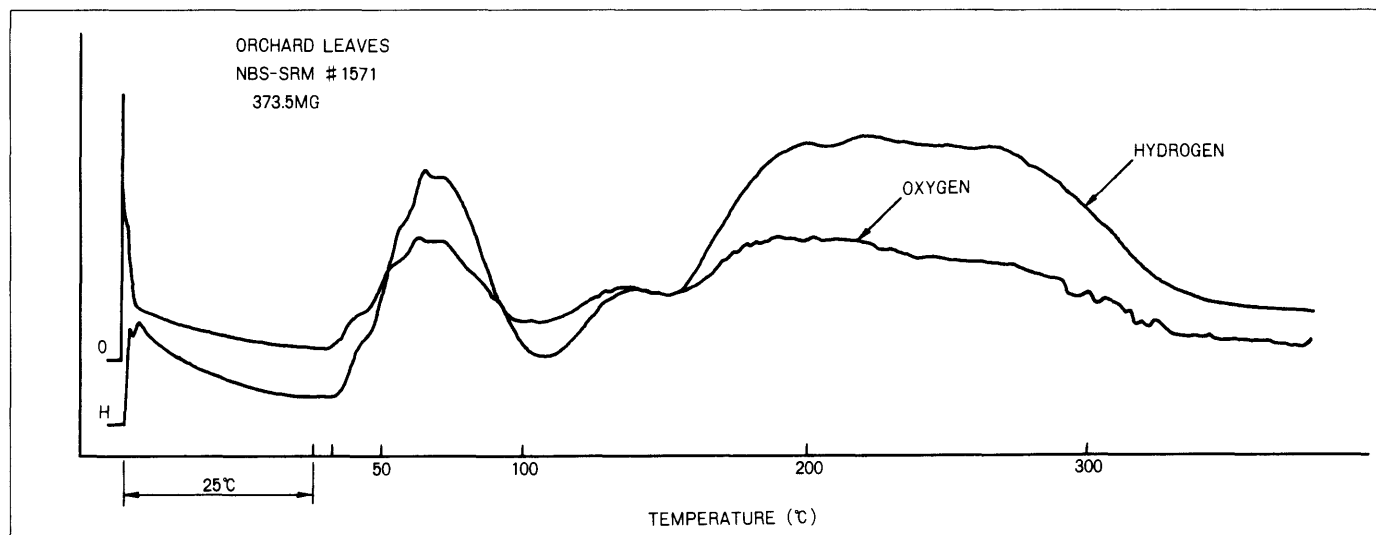


図10 果樹の葉中の酸素と水素の同時測定

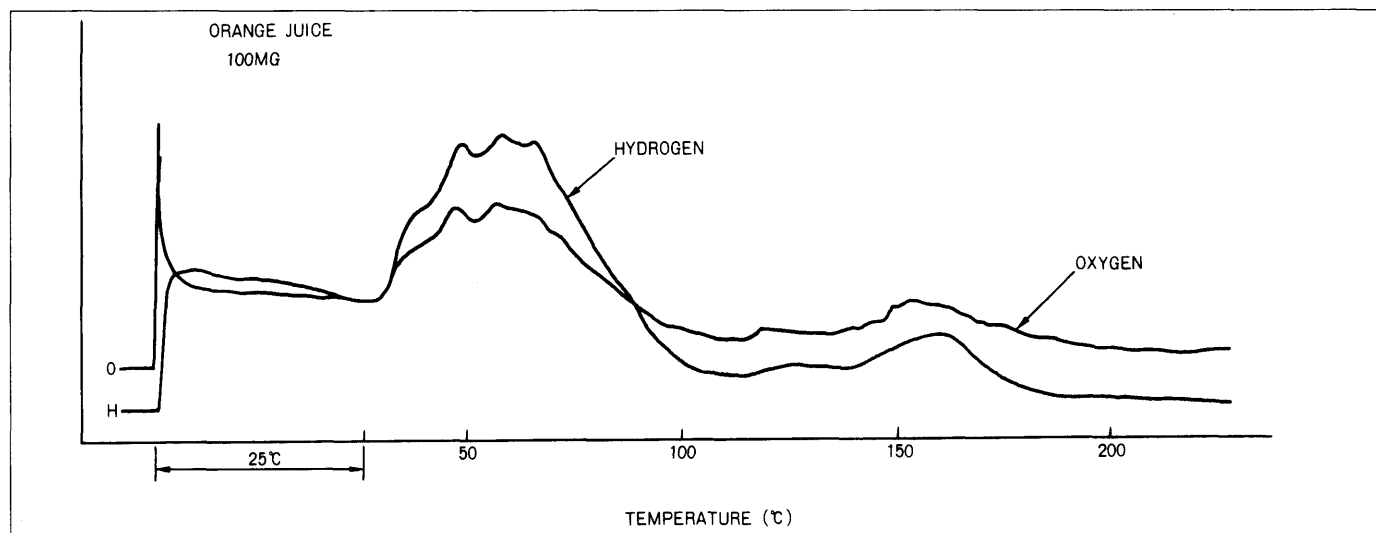
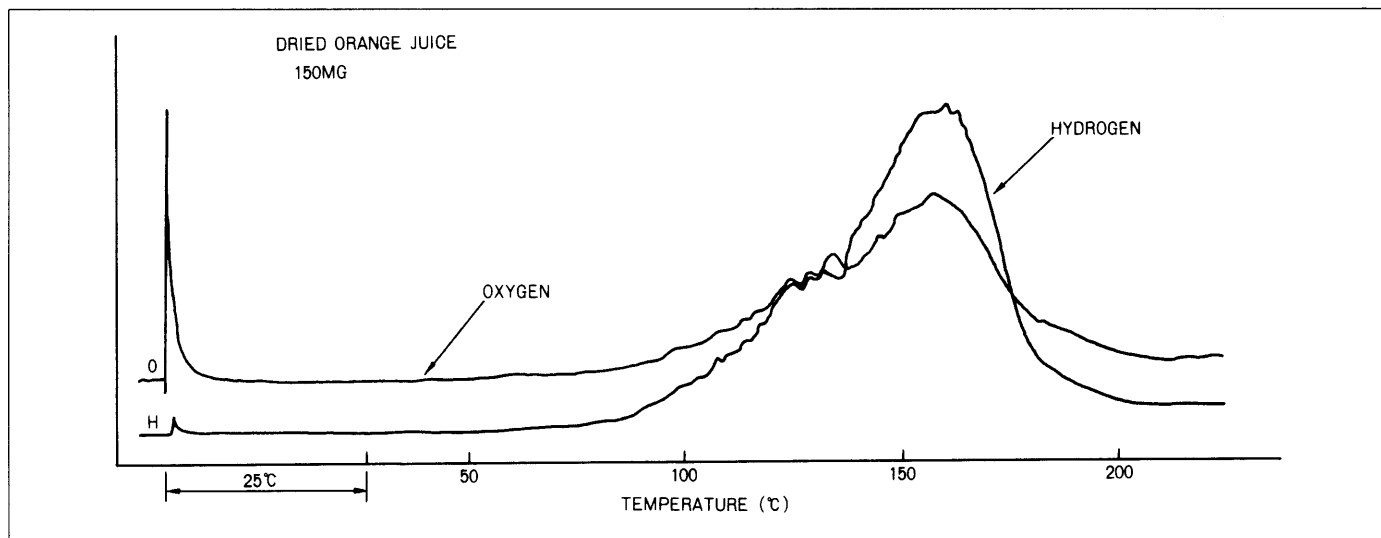


図11 オレンジジュース中の水の分析¹⁰⁾

図12 デシケータ中で乾燥したオレンジジュース中の水の分析¹⁰⁾

時に外部から入った空気と水分によるもの、室温から100°C附近にあるピークは附着水、150°C-350°Cの水は結合水で、図11、12のオレンジジュースの結合水よりも高い温度で水の離脱が行われていて、オレンジジュースよりも高い結合エネルギー状態にあることが判る。

7.3 オレンジジュース中の水の分析 (図11, 図12)

図11、12にオレンジジュースとそのオレンジジュースをデシケータの中で乾燥したものの酸素と水素の測定から水の分析を行った。図11の25°C-100°C附近にあるピークは附着水で、150°C前後のピークは結合水であるが、このオレンジジュースを通常の方法に従ってデシケータの中で乾燥すると、附着水は除かれるが、結合水は離脱しないことが判る (図12)。

7.4 硫酸銅の結晶水の分析 (図13)

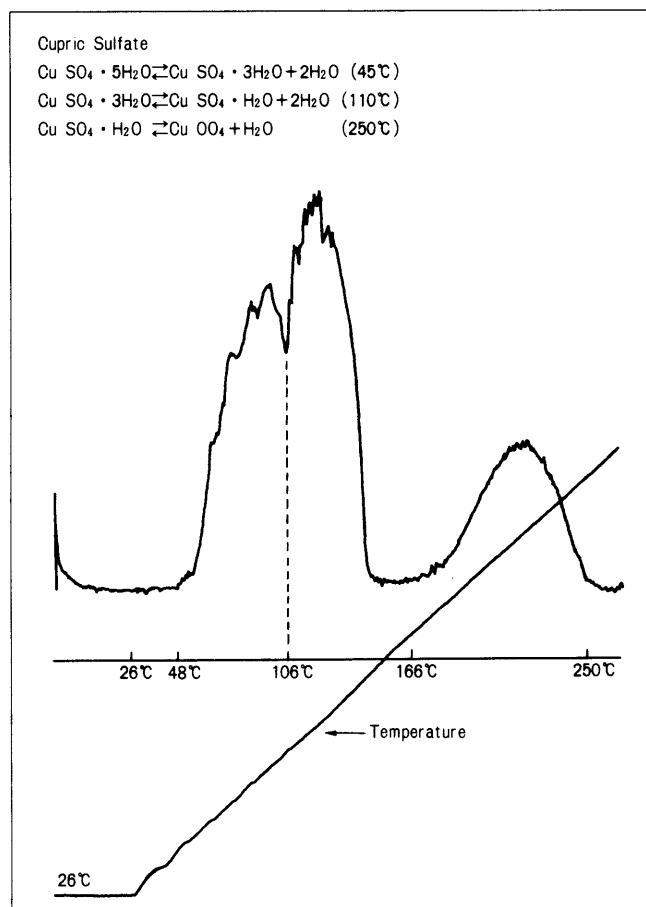
硫酸銅の結晶水は加熱によって段階的に失なわれることは、熱分析の手法によって知られているが、加熱によって失なわれていく水の中の水素を連続測定すると、熱分析と同様な結果が得られる。

7.5 チタン中の水素の分析 (図4)

NBSの金属チタンの標準試料 (SRM-354) を図5に示す炉に入れ、1100°Cに保った時に放出された水素を連続的に測定した結果を図14に示した。ピークAは附着水によるピークで、B、Cはチタン内部から放出された水素のピークである。金属中のガス分析には、図8に示した装置を使った。不活性ガス抽出法を使えば正確な分析が行えるが、分析前の試料の表面の清浄法に関する評価はここに示した方法で行える。

7.6 今後の課題

これまでに述べた通り、大気圧単電極マイクロウェーブ誘導プラズマ発光分光分析法は多くの特長をもっているが、溶液試料を直接導入した時の感度が中電力程度では、ICPと比較して劣る。しかし、ICPと同程度 (1.5kW程度) の大出力のトーチを作れば感度の問題は解決できると思う。大電力トーチは設計上困難な問題があるが解決できると考えて

図13 硫酸銅の結晶水の分析¹⁰⁾

いる。

大電力トーチを使用すれば、溶液試料中の非金属元素、F, Cl, Br, I, P, Sなども微量まで容易に定量できるようになる。

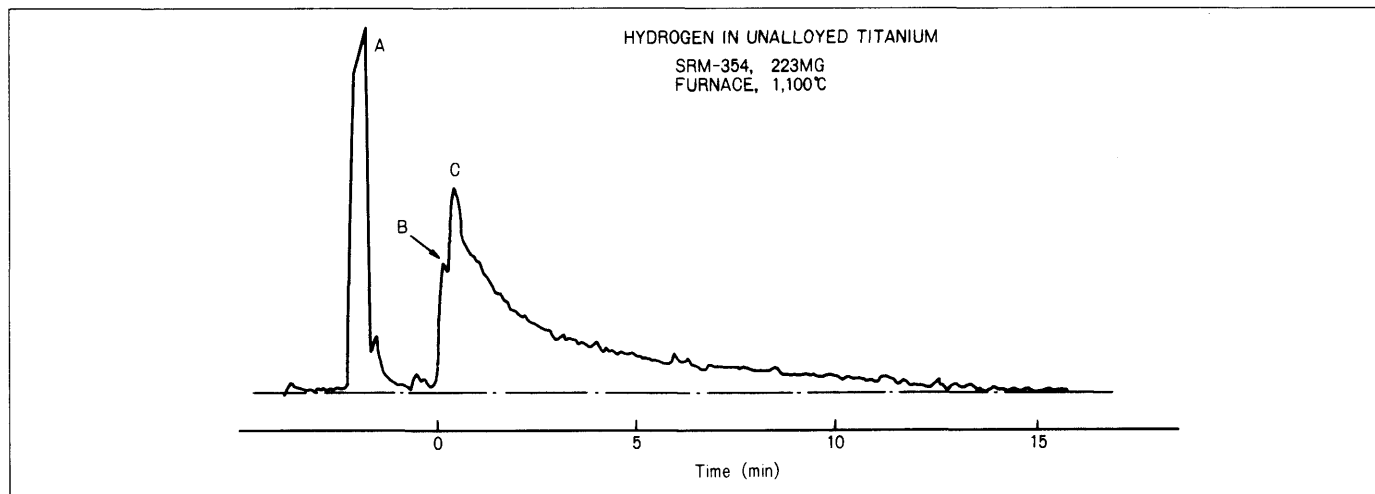


図14 チタン中の水素の分析

参考文献

- 1) C.I.M. Beenakker, Spectrochim. Acta **32B**, 173-187 (1977)
- 2) C.I.M. Beenakker, Spectrochim. Acta **31B**, 483-486 (1976)
- 3) M. Yamamoto and S. Murayama, Spectrochim. Acta **23A**, 773-776 (1967)
- 4) S. Murayama, H. Matsuno and M. Yamamoto, Spectrochim. Acta **23B**, 513-520 (1968)
- 5) S. Murayama, J. Appl. Phys. **39**, 5478-5484 (1968)
- 6) S. Hanamura, B.W. Smith, and J.D. Winefordner, Can. J. Spectrosc., **29**, 13-18 (1984)
- 7) C.I.M. Beenakker, B. Bosman, and P.W.J.M. Boumans, Spectrochim. Acta **33B**, 373-381 (1978)
- 8) C.I.M. Beenakker and P.W.J.M. Boumans, Spectrochim. Acta, **33B**, 53-54 (1978)
- 9) S. Hanamura, B.W. Smith, and J.D. Winefordner, Anal. Chem. **55**, 2026-2032 (1983)
- 10) S. Hanamura, B. Kirsch, and J.D. Winefordner, Anal. Chem. **57**, 9-13 (1985)
- 11) Y.K. Zhang, S. Hanamura, and J.D. Winefordner, Appl. Spectroscopy, **39**, 226-230 (1985)
- 12) S. Hanamura, Weng-Jang Wang, and J.D. Winefordner, Can. J. Spectrosc. **30**, 46-49 (1985)
- 13) S. Hanamura, Weng-Jang Wang, and J.D. Winefordner, "Determination of Oxygen and Hydrogen in Nitrogen Gas by Microwave Induced Plasma Emission Spectrometry" in preparation
- 14) C.F. Bauer, and R.K. Skogerboe, Spectrochim. Acta **38B**, 1125-1134 (1983)
- 15) A.T. Zander, and G.M. Hieftje, Appl. Spectroscopy, 357-371 (1981)
- 16) M. Houpt, Anal. Chim. Acta, **86**, 129-138 (1976)

Topics

第47回分析化学討論会 開催さる

掲題の討論会が6月6日から7日まで群馬大学教育学部において開催され、全国から約400人が参集して181件の研究発表に対し熱心な討論がなされた。本年の討論主題は流れを利用する分析化学の新手法、ライフサイエンス

を指向する分析化学および分析化学における計測手法であった。主題討論に先だって展望講演（山梨大学 鈴木義仁先生）があり、各セッションごとに総括講演（山梨大学 鈴木先生、東京大学 中村 洋先生）を行うという総合的な討論運営が今回の討論会の特徴の一つであった。討論会の主旨、あるいは分析化学界の動向などに関して参加者の理解が行きとどいたため活発な討論がなされ、大きな盛り上がりを見せた。

主題を反映して液体クロマトグラフおよびフローインジェクション法に関

するテーマが多数あった。フローインジェクション法は従来、紫外可視分光法との組合せが主体であったが、原子吸光法、蛍光法などに拡大された。また、液クロ/質量分析、FIA/質量分析、液クロ/原子吸光など二つの分析法の組合せによる新成果追求が増加傾向にある。研究発表の大多数は大学・官公立研究所や民間ユーザーによるものであるが、分析メーカーによるものが25件あった。当社は10件の分析ソフト開発の成果を発表して最新の分析技術に関する討論に参加し、大きな反響を呼んだ。（内野興一 記）

光音響分光法による液体試料の超高感度比色分析

Ultrasensitive Colorimetric Analysis for Liquid Samples with Photoacoustic Spectroscopy

北森 武彦* 鈴木 一道** 沢田 嗣郎*** 合志 陽一****

(昭和61年6月30日受理)

1. はじめに

ほとんど全ての物質は、無輻射緩和により吸収した光エネルギーの一部を熱エネルギーに変換する。この熱エネルギーにより、試料や試料に接する媒質に密度変化が生じ、その結果、圧力や屈折率などの力学的・光学的諸量が変化する。光音響分光法(PAS)では、励起光を断続することにより、このような変化を音響波や弾性波、あるいは熱波(Thermal wave)などの光音響(PA)信号として、マイクロホンや圧電素子、あるいはプローブ光の偏向(Deflection)検出器などにより検出する。PASは高感度分光法であるばかりでなく、不透明な試料にも適用でき、試料形態を問わないなどの利点があり、半導体や生体試料など、固体試料への応用を中心に近年急速に発展してきた^{1),2)}。

一方、マイクロホンが液体試料へ不向きなこともあり、PASの液体試料への応用は気体や固体試料に比較して遅れていた。しかし、Lahman³⁾、Oda⁴⁾、Patel⁵⁾らにより液体試料に検出器の圧電素子を直接接触させる方法(Direct coupling method)が開拓され、液体中に発生した光音響(PA)信号を効率良く検出できるようになり、PASの液体試料への応用が研究されるようになった。特に、Oda^{4),6)-8)}、Sawada⁹⁾、Voigtman¹⁰⁾らは、PASは比色分析や濁度計測、液体クロマトグラフの検出器など従来の吸光光度法と同様に分析化学的应用が可能であり、定量限界をpptレベルまで飛躍的に向上し得ることを示した。しかし、PASの分析的应用に関する理論的な検討は必ずしも十分ではない。例えば、液体中でのPA信号の発生検出過程には、無輻射緩和による励起光の光エネルギーから熱エネルギーへの変換、媒質の熱膨張振動による熱エネルギーから音響波の力学的エネルギーへの変換、さらに信号検出器の圧電素子による力学的エネルギーから電気的エネルギーへの変換と、複雑なエネルギー変換が含まれるが、こうしたエネルギー変換を考慮した上での吸光度とPA信号強度との関係は明確にされていない。そこで本報では、これまでにセルの最適設計などの応用のために展開した液体におけるPASの理論をもとに¹¹⁾⁻¹³⁾、PASによる比色定量の理論の確立を試み、感度や定量限界、溶媒の選択法などの諸問題を検討する。また、超高感度比色定量の実例についても述べる。

2. 光音響分光法による比色定量の理論

図1に液体用光音響セルの一例を示す。この例では、円筒状のセルの内部に液体試料を充填し、中心軸に沿って励

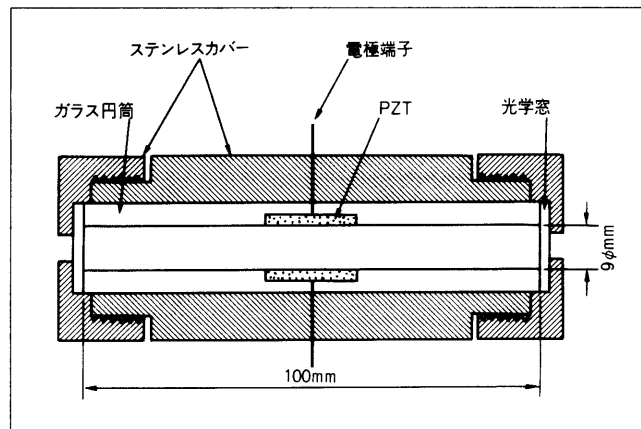


図1 液体用PAセルの構造 (円筒形セルの縦断面)

起光を入射する。励起光の通過領域では、試料は吸光により励起され、無輻射緩和により媒質中に放熱する。この熱により媒質は熱膨張し、励起光強度の変調に伴う媒質の熱膨張振動により音響波、即ち、PA信号が発生する。以上の過程から発生したPA信号 $P(\vec{r}, t)$ を、媒質の熱膨張振動を音源とする波動方程式で記述すると、

$$(\nabla^2 - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}) P(\vec{r}, t) = -\frac{\beta}{C_p} \frac{\partial}{\partial t} H(\vec{r}, t) \quad \cdots(1)$$

となる¹³⁾。ここに、 v は音速、 β は熱膨張率、 C_p は比熱であり、 $H(\vec{r}, t)$ は媒質中の熱分布を表わす関数である。(1)式の一般解はセルの形状や材質などによる境界条件を満たすグリーン関数、即ち伝播子 $G_\omega(\vec{r}|\vec{r}')$ を導入することにより、

$$P(\vec{r}, t) = F^{-1} \left[\int_{\vec{r}'} \frac{\beta}{C_p} i\omega \hat{H}(\vec{r}', \omega) G_\omega(\vec{r}|\vec{r}') d\vec{r}' \right] \quad \cdots(2)$$

と表現することができる¹³⁾。ここに、 F はフーリエ変換の演算子で、 $\hat{H}(\vec{r}, \omega)$ などは $H(\vec{r}, t)$ などのフーリエ像を表わす。(2)式は適切な伝播子を導入することにより、円筒以外のセルにも適用できる。一般に液体のPASは微弱吸収の測定に適用することと、Lambert-Beer則から、単位光路長の試料により吸収される励起光量は試料の吸光係数 α に比例する。また、吸収された励起光は速やかに熱エネルギーに変換され、液体の熱拡散長が励起光の空間分布に比較して十分に短いと仮定すると、 $H(\vec{r}, t)$ は次式となる。

$$H(\vec{r}, t) = \alpha I_0 R(\vec{r}) M(t) \quad \cdots(3)$$

ここに、 I_0 、 $R(\vec{r})$ 、 $M(t)$ は各々励起光のピーク強度、強度分布及び強度変調関数を示す。したがって、(2)式及び(3)式から、液体中のPA信号は、

$$P(\vec{r}, t) = \eta \alpha I_0 Q(\vec{r}, t) \quad \cdots(4)$$

* 日立製作所 エネルギー研究所 第3部

** 日立製作所 エネルギー研究所 第3部 主任研究員 理博

*** 東京大学 工学部 工業化学科 助教授 工博

**** 東京大学 工学部 工業化学科 教授 工博

$$\eta = \frac{\beta}{C_p} \dots\dots\dots (5)$$

$$Q(\vec{r}, t) = F^{-1} \{ i\omega \tilde{M}(\omega) \int \vec{r}' R(\vec{r}') G_\omega(\vec{r} | \vec{r}') d\vec{r}' \} \dots\dots\dots (6)$$

と求めることができる。

次に、形状依存性を考慮した圧電素子の応答を $R_s(\vec{r})$ とすると、検出されたPA信号 $S(\vec{r}, t)$ は、

$$S(\vec{r}, t) = R_s(\vec{r}) P(\vec{r}, t) \dots\dots\dots (7)$$

となる。さらに、ロックインアンプにより増幅された信号、即ち実験上では最終的に記録される信号 S_L は、

$$S_L = S \cos(\theta - \phi) \dots\dots\dots (8)$$

となり、ここに、 S 及び ϕ は、

$$S = |S(\vec{r}, t)| = \eta \alpha I_0 R_s(\vec{r}) |Q(\vec{r}, t)| \dots\dots\dots (9)$$

$$\phi = \arg S(\vec{r}, t) = \arg Q(\vec{r}, t) \dots\dots\dots (10)$$

と書くことができ、各々PA信号の強度と位相である。

以上により測定したPA信号の一般解(8)~(10)式を求めることができた。この一般解をもとに、PASによる比色定量について理論的に検討する。

2.1 定量性

PA信号の発生検出過程で複雑なエネルギー変換を経ても、(9)式で示すように、測定したPA信号の強度は吸光係数に比例する。また、(9)式の $R_s(\vec{r})$ や $Q(\vec{r}, t)$ が吸光係数 α を明に変数として持たないことから、信号強度と吸光係数の比例関係はセルや圧電素子の形状、励起光の強度分布や変調関数に依らず成立する。即ち、(9)式はPASによる比色定量を理論的に保証している。

(9)式の S と α の比例関係の前提は、(3)式の導入時に仮定した Lambert-Beer 則の低吸収領域における近似、即ち単位光路長当たりの吸光量 ΔI に対し、

$$\Delta I = (1 - e^{-\alpha}) I_0 \approx \alpha I_0 \dots\dots\dots (10)$$

なる関係が成立することである。したがって、PASによる比色定量が保証される範囲は低吸収領域に限られる。測定精度にも依るが、有効数字3桁までの精度で(10)式の関係が成立するのは吸光係数 α が 10^{-3}cm^{-1} 以下の領域となる。一方、後に詳細を検討するが、PASの検出限界の吸光係数は 10^{-8}cm^{-1} と極めて低く、PASによる比色定量のダイナミックレンジは約5桁となる。

2.2 感度

PASによる比色定量の感度、即ち検量線の傾き $dS/d\alpha$ は、(9)式から、

$$\frac{d}{d\alpha} S = \eta I_0 R_s(\vec{r}) |Q(\vec{r}, t)| \dots\dots\dots (11)$$

となる。従って、感度は励起光強度 I_0 、媒質の物性 η 及び圧電素子とセルの形状と材質 $R_s(\vec{r}) |Q(\vec{r}, t)|$ に依存する。特に、入射光と透過光との比を測定する従来の吸光光度法による比色定量と異なり、PASでは吸光量そのものに比例する信号が得られるため、(11)式で示すように、励起光の強度 I_0 を強くする程PASの感度は向上する。従って、レーザのような高出力な単色光源を用いることにより、PASの感度は飛躍的に向上する。

一方、(11)式の $R_s(\vec{r}) |Q(\vec{r}, t)|$ の値が最大となるようにセルや圧電素子の形状を設計することにより、高感度なPAセルを製作することができる¹²⁾。図1に示したセルの内径と長さ、円筒形セルに関する境界条件から $R_s(\vec{r}) |Q(\vec{r}, t)|$ を

具体的に求め、キシレンに対して感度が最大となるように設計した例である^{12),14)}。最適設計の結果、波長488nm、強度1.6Wの励起光を用いるとPASの感度はキシレンに対して $1.0 \times 10^5 \mu\text{V} \cdot \text{cm}$ となった¹⁴⁾。この値は、吸光係数の α の変化 $1.0 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ に対して、PA信号強度が $1.0 \mu\text{V}$ 変化することを示している。この例では装置の雑音レベルは約4nVであり、 $1.0 \mu\text{V}$ の変化は十分良いS/Nで測定することができる。

さらに、PASの感度は溶媒の物性 η にも比例する。(5)式から η は熱エネルギーから音響波の力学的エネルギーへの変換定数を意味している。(5)式から、PASの感度を上げるためには比熱が小さく、熱膨張係数の大きい媒質を選択することが望まれる。溶媒に水を使用するよりも、クロロホルムや四塩化炭素を使用する方が高感度となることが報告されている¹⁵⁾。

2.3 検出限界及び定量限界

PASのように超高感度分光法を検出器とする比色定量では、装置の検出限界と、分析対象の溶質の定量限界を厳密に区別する必要がある。その理由は、装置のS/Nで決まる検出限界 (S/N=2で定義) の吸光係数が比色定量すべき試料の溶媒の吸光係数を数桁下まわるためである。

前節で述べたように、光源にレーザを用いることやセルなどの最適設計によりPASを超高感度化することが可能であり、図1のセルを用いた例では、検出限界の吸光係数は 10^{-8}cm^{-1} の領域に達する。この値は吸光光度法に比較して3~4桁低い値である。したがって、通常の比色定量に利用される吸光係数と濃度との関係

$$\alpha = \epsilon C \dots\dots\dots (12)$$

は溶媒の吸光のためPASでは適用できず、

$$\alpha = \epsilon C + \alpha_b \dots\dots\dots (13)$$

となる。ここに、 ϵ はモル吸光係数、 C はモル濃度、 α_b は溶媒の吸光係数である。図2に一例として、図1のセルを用いて測定した m -キシレン中のCo-ニトロソナフトール錯体の検量線を示す。励起光波長は488nm、強度は1.6W、変調周波数は181Hzとした。この例では、 m -キシレンの吸収 α_b によるバックグラウンドは $20 \mu\text{V}$ であり、 α_b の値に換算すると $2.1 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ である。したがって、装置の検出限界の吸光係数が 10^{-8}cm^{-1} であるにもかかわらず、(13)式からキシレンのバックグラウンド α_b のため、試料濃度に依る吸光 ϵC のわずかな変化が判定困難となる。

溶媒抽出等の試料の前処理に起因する測定値の分散が無視し得る理想的な場合、PASの測定精度を n 桁とすると、試料の濃度による信号の変化分から有意に識別し得る吸光量 $\Delta \alpha$ は(13)式により、たかだか

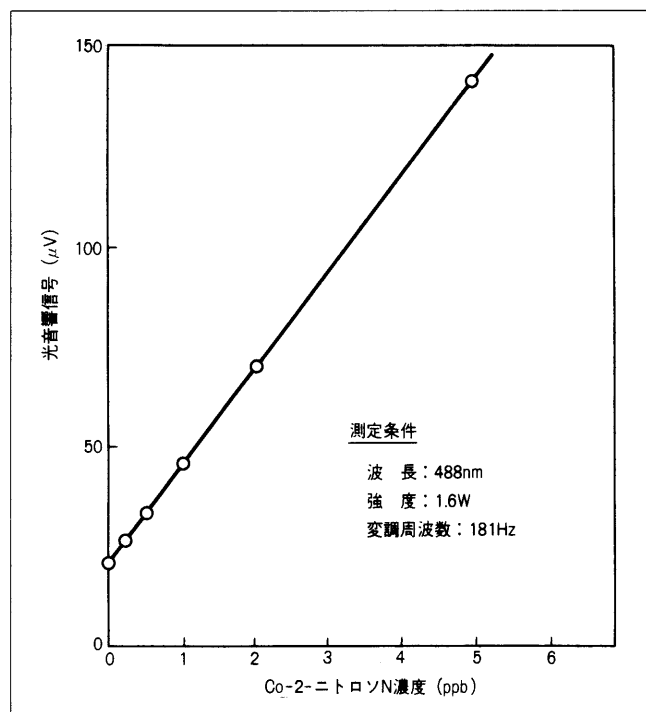
$$\Delta \alpha = \Delta \epsilon C = \alpha_b 10^{-(n-1)} \dots\dots\dots (14)$$

となる。(14)式から、定量しようとする試料の理想的な場合における定量限界 C_{det} を見積ることができる、

$$C_{det} = \frac{\alpha_b}{\epsilon} 10^{-(n-1)} \dots\dots\dots (15)$$

程度となる。

以上のように、PASによる比色定量の限界を決定する要因は、溶媒自身の吸光が支配的であり、比色分析法そのものの限界に達しているとしても過言でない。実際の分析操

図2 *m*-キシレン中のCo-2-ニトロソN錯体の検量線

作では、溶媒抽出などの前処理や溶媒の純度などに起因する測定値の検量線に対する分散 σ が、(14)式で示される最小読取り量を超えることが多く、この場合には定量限界を 2σ と定義することが多い。また、溶媒のバックグラウンドを差し引くことにより定量限界を向上する二光束方式が有効となる場合もある⁹⁾。

2.4 溶媒の選択

2.2節及び2.3節で検討したように、PASの感度は溶媒の比熱と熱膨張率に、また、定量限界は溶媒の吸光係数に依存する。したがって、実際には溶媒抽出などの諸条件で溶媒は選択されるが、PASにより極低濃度試料を精度良く定量するためには、比熱が小さく、熱膨張率が大きく、かつ吸光係数の小さい溶媒を選択することが望まれる。

以上、PASによる比色定量の理論的検討を試みた。この他、PA信号の位相とロックインアンプの位相との関係や、熱レンズ効果のPASに与える影響などに関しては、既に詳細を報告したので文献を参照されたい^{12),14)}。

3. 光音響分光法による超微量分析の例

水中の超微量Coを2-ニトロソ-1-ナフトール(2-ニトロソN)を試薬とし、*m*-キシレン中に抽出した後、抽出相をPASで比色定量する。図3にPASの装置構成を示す。光源はArレーザ、励起光は波長488nm、強度1.6W、変調周波数181Hzとし、セルは図1に示した円筒状セルを用いる。この場合、Co-2-ニトロソN錯体の励起光波長におけるモル吸光係数は $1.4 \times 10^4 \text{ l/cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、*m*-キシレンの吸光係数は $2.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ であるため、有効数字3桁の測定では(15)式より、*m*-キシレン中のCo-ニトロソN錯体の定量限界は、 $1.7 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$ 、Co濃度に換算して $1.0 \times 10^{-11} \text{ g/ml}$ と予想される。したがって、試料水1lから*m*-キシレン10mlへ抽出す

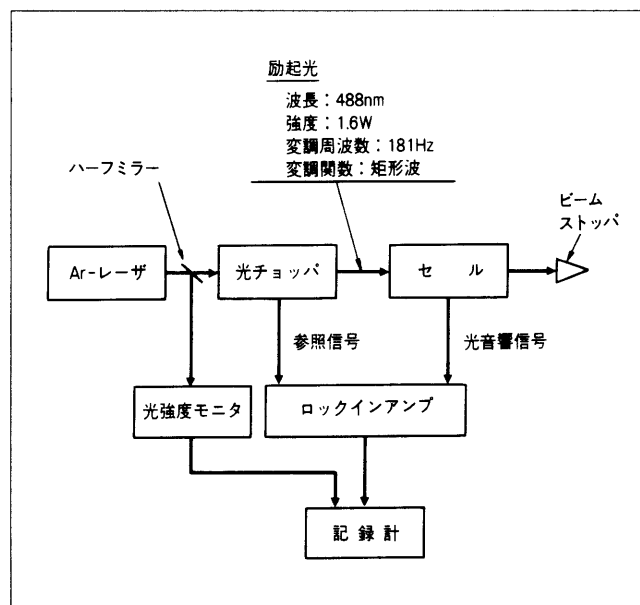


図3 液体用PASの構成

ることにより、0.10ppt (pg/ml) レベルのCoの定量が期待できる。また、抽出相の吸光係数は 10^{-4} cm^{-1} となるため、2.1節で検討した有効数字3桁の精度におけるPASの定量範囲内にあると考えられる。

2.3節における検討結果から、抽出相に微量の不純物が残存しても、PASの比色定量の妨害となる。したがって、抽出相に共存元素と2-ニトロソNの錯体や過剰試薬が残らないように、抽出相の酸及びアルカリによる洗浄や試薬添加量などの条件を検討し、0.5% 2-ニトロソN水酸化ナトリウム溶液の添加量を2ml、濃塩酸による洗浄条件を15ml/3回、0.2M水酸化ナトリウム溶液による洗浄条件を40ml/4回とした¹⁷⁾。以上の抽出条件のもとで、1~10pptのCo水溶液を試料として検量線を得た。その結果を図4に示す。測定値の分散は0.32pptであり、定量限界は0.64pptであった。本例では溶媒抽出に起因する測定値の分散が、測定精度0.10pptを超えたため、定量限界は 2σ の定義により決定したが、理論的予測に近い定量限界を得ることができた。

4. おわりに

PASによる比色定量を理論的に保証し、定量範囲、感度、定量限界などに関し検討した。水中のサブ-pptレベルのCoを定量することにより、定量限界の理論的予測法に関して実験的な裏付けを得ることができた。PASによる超高感度比色定量は、従来の吸光光度法による比色定量に置き換えることができ、バックグラウンドに対して細心の注意を払う必要はあるが、汎用性のある超微量分析手法として期待される。超純水の分析や原子力や半導体分野における水や薬品の管理など、サブ-pptレベルからpptレベルの分析の要求に応え得るものと考えられる。

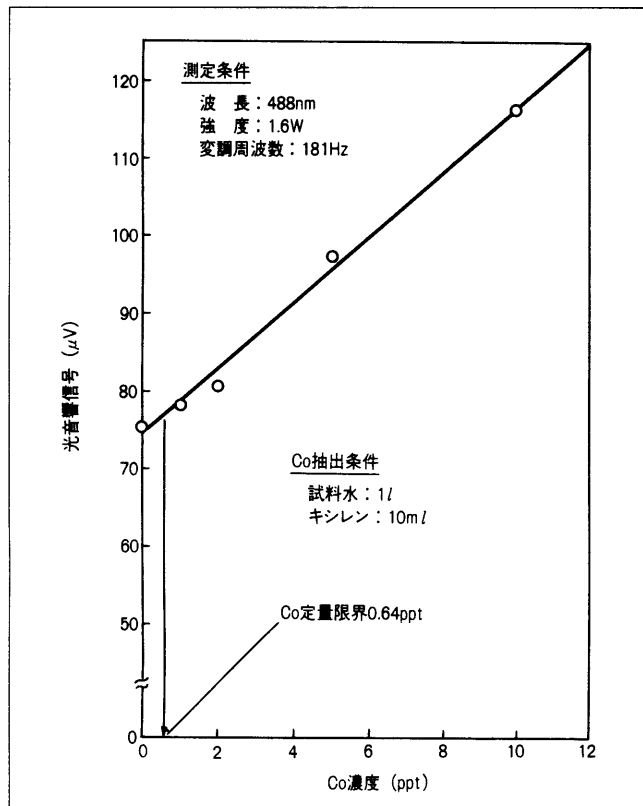


図4 試料水中のCoの検量線

参考文献

- 1) Y.H. Pao, ed. "Optacoustic Spectroscopy and Detection, Academic (New York), 1977"
- 2) 沢田, 編, 「光音響分光法とその応用-PAS, 学会出版センタ, 1982」
- 3) W. Lahman, et al., Anal. Chem., 49, 549, (1977)
- 4) S. Oda, et al., Anal. Chem., 50, 865 (1978)
- 5) C.K.N. Patel, et al., Appl. Phys. Lett., 34, 467 (1979)
- 6) S. Oda, et al., Anal. Chem., 51, 686 (1980)
- 7) S. Oda, et al., Anal. Chem., 52, 650 (1980)
- 8) S. Oda, et al., Anal. Chem., 53, 471 (1981)
- 9) T. Sawada, et al., Anal. Chem., 53, 539 (1981)
- 10) E. Voigtman, et al., Anal. Chem., 53, 1442 (1981)
- 11) T. Kitamori, et al., J. Appl. Phys., 55, 4005 (1984)
- 12) T. Kitamori, et al., J. Appl. Phys., 58, 268 (1985)
- 13) T. Kitamori, et al., J. Appl. Phys., 58, 1456 (1985)
- 14) T. Kitamori, et al., J. Spectrosc. Soc. Jpn., 34, 359 (1985)
- 15) T. Sawada, et al., Proc. Jpn. Acad., 54 B, 184 (1978)
- 16) K. Motojima, Hitachi Inst. News, 16, 10 (1985)
- 17) T. Kitamori, et al., Anal. Chem., (Accepted)

Topics

第10回アナリティカ展示会 開催さる

生化学・分析機器の専門展として、ヨーロッパのトップイベントであるアナリティカ展が、去る6月3日から6月6日の4日間、西独・ミュンヘン市の国際見本市会場で開催された。同展は2年に1回開催され、セールスプロモーションあるいはマーケット・リサーチの手段として、また産学両面の出会いの場として、近年欠くことのできない催し物となり、この分野における最大の、そして最も重要な展示会としての地位が定着してきた。今回も国際色豊かに18ヶ国510社が最新の機器を出展し、約60ヶ国2万5,000人が入場して賑わった。9つのホールに分かれて、生化学・分析機器、器具、付属品、材

料、部品、設備などの最新の関連製品・情報が出展され、また歴史展示館では、アナリティカ展誕生の1968年以前からの技術の進歩を物語る機器の陳列やパネル展示が、老舗のメーカーなどの協力のもとに行なわれて注目された。出展物では、特に機器への最新エレクトロニクスの応用の高度化が顕著であり、ロボティクスを中心とする前処理の自動化から、分析機器の自動化、コンピュータによるデータ処理の自動化など、自動化システムが更に増大傾向を示している。またラボラトリーインフォメーションマネジメントシステム(LIMS)に代表される中規模コンピュータシステムのほかに、OA(オフィスオートメーション)の世界では既に常識化しているパーソナルコンピュータとそのソフトウェアが、分析の分野においても日常業務に不可欠な道具として利用される傾向になってきた。コンピュータソフトウェアとともに、分析ソフトウェアを中心とする展示が増加しているのも、1つの特徴であろう。

日立製作所からは、提携先のメルク社とベーリンガ・マンハイム社から、それぞれ655形など高速液体クロマトグラフとその周辺装置、704形・737形など生化学自動分析装置が展示され、日立のハード技術と両社の充填剤・試薬を中心としたソフト技術とが、お互いの特長を生かして組み合わせられ、会場内の人気を集めた。また、270形赤外分光光度計、Uシリーズ及び150形など、紫外・可視分光光度計、Fシリーズ分光蛍光光度計、Zシリーズ原子吸光光度計が、欧州各代理店の手で出展されるとともに、各種コンピュータハウスにも日立科学機器とその応用システムが展示されて、好評を博した。

次回アナリティカ展は、1988年4月19～22日に予定されており、更に革新的な技術とその最新動向へのコンタクトを求めて、世界中の科学・産業界の人々が再びミュンヘンの地を賑わすことであろう。

(前田芳夫 記)

ミニチュアカップによる粉末試料の原子吸光分析

Atomic Absorption Analysis of Powder Samples with Miniature Cup Graphite Atomizer

厚谷 郁夫*

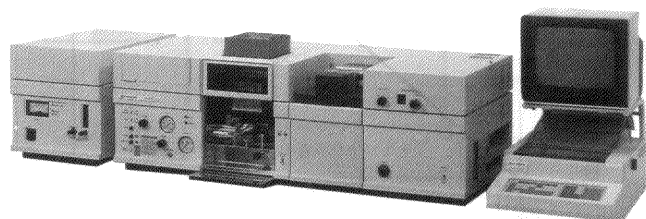
(昭和61年6月26日受理)

1. はじめに

ミニチュアカップ（以下ミニカップと略す。）は原子吸光分析法によって粉末試料の直接定量を試みるために、著者によって考案された最も単純な容器である¹⁾。しかし、この簡便な容器ミニカップを用いることによって溶液を測定した場合に増減効果が見られるほか、黒鉛加熱炉を用いる原子吸光分析法の多くの問題が解決されることが明らかになってきた。黒鉛加熱炉-原子吸光分析法で最も問題となるのは溶液試料を測定するとき、(1)測定回数に比例して黒鉛加熱炉が消耗し、それとともなって感度、精度が経時変化すること、(2)この現象は酸や鉄などのマトリックス元素が共存するとき促進されること、(3)原子化の過程が溶液-固体塩の生成-気化-原子化となるため酸の影響を受けやすいこと、(4)黒鉛炉への溶液試料の浸みこみ度合が経時変化することなどが挙げられるが、ミニカップを使用することによってこれらの問題は無視しうる程度に軽減しうるメリットを持つ。その理由は加熱体であるカップ型キューベットには溶液試料は直接的に接触しないため(1)(2)(4)の経時変化を軽減できるのに加え、(3)はいわゆるplatform²⁾効果によって軽減され、ほとんど影響を受けなくなるからである。更に有機溶媒の測定に対しても乾燥過程での拡散を防ぎplatform効果が加わるため、精度よく測定できる利点を持つ。

さて、原子吸光分析法による粉末試料を直接定量を試みる場合、粉末試料の秤取、原子化部への導入、測定後の残渣の除去をいかに行うかが最大の問題であったが、これに対してはL'vov³⁾はplatform、Price⁴⁾は皿型カップをそれぞれtube型炉へ挿入する方法を提案し、Voellkopf⁵⁾はCup-in-tube方式を報告している。しかし、これらの方法は市販されている原子吸光分析装置で行うには試料秤取、原子化部への導入に困難が予想されるほか入射光をさえぎる構造になっている。これに対して著者らの考案したミニカップは上記の問題点を解決したほか、ミニカップの固体間差がほとんど見られず同時に数個の試料秤取を行い得るので連続測定が可能であるなど多くの利点を有し、原子吸光分析法による粉末試料中の微量元素の直接定量が可能になった。勿論直接定量が困難な試料も多々あるが、試料の溶解が比較的困難であるが粉末試料として得やすく、灰化の容易な生物試料（海草、茶葉、頭髮など）などは直接定量に適しており著者らはこれに関していくつかの論文⁶⁾⁻¹⁰⁾を報告してきた。

一方、粉末試料の直接定量が可能であるということは、溶液試料中の超微量元素の定量も可能になることを意味している。すなわち著者らが既に報告^{11),12)}してきたように、オ



Z-8000形日立偏光ゼーマン原子吸光分光光度計

キシンのなどのキレート剤を用いて超微量元素を溶液中から共沈分離し、これを直接定量するならば濃縮効率は $10^3 \sim 10^4$ となり、海水中のsup-ppbオーダーの銅、マンガンなどの定量が可能となるわけである。

本稿ではミニカップ特性、直接定量の応用例、溶液試料の固相濃縮-直接定量などについて述べる。

2. 装置および器具

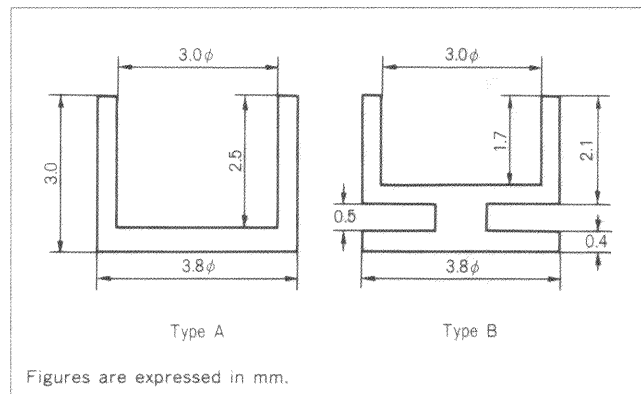
使用した装置は日立偏光ゼーマン原子吸光分光光度計Z-8000形である。

固体試料秤取の天秤はMettler M-3型（最大秤量値2.9g 最小秤量値1 μ g）を用いた。

ミニカップおよびピンセットについては既にその形状について報告してきたが、典型例を図1および図2に示す。ミニカップへの試料の導入にはタンタル製スプーンを、またカップ型加熱炉（graphite cup cuvette）へのミニカップ導入および測定後の取り出し（図3）には、我々の試作した先端部を外側に折り曲げたタンタル製のピンセットを用いて行った。

3. 粉末試料および試薬

NBS (National Bureau of Standard, USA), NIES (National Institute for Environmental Studies,



Figures are expressed in mm.

図1 Design details of graphite miniature cup

* 北見工業大学 教授 理博

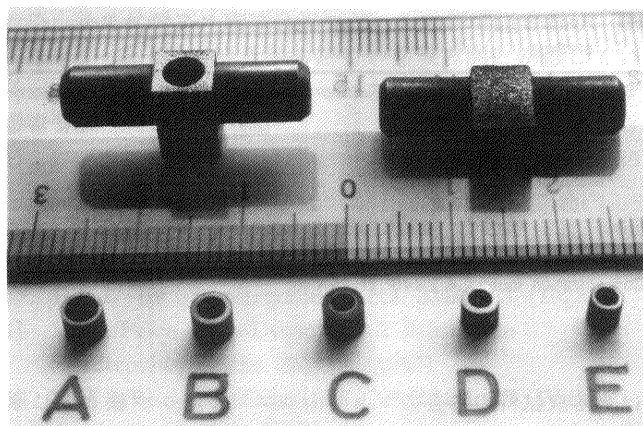


図2 いろいろのタイプのミニカップ

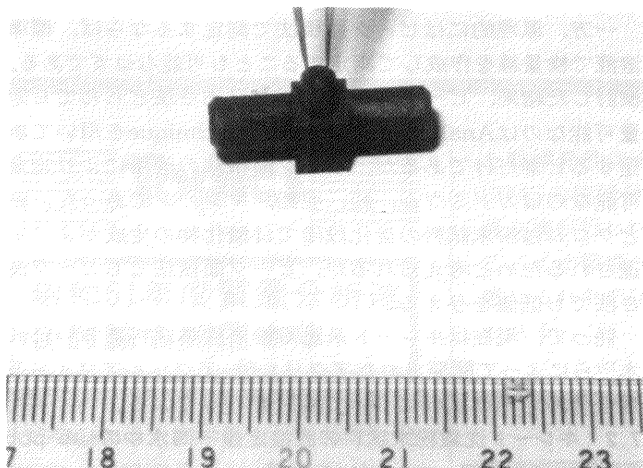


図3 測定後ピンセットでミニカップを取り出しているところ

JAPAN) および自製の粉末試料は85°C、4時間乾燥後、デジケータ中(過塩素酸マグネシウム, 100mmHg)に保存した。

ヒ素¹⁰⁾、カドミウム⁷⁾の測定に必要とした安定化剤(analyte modifier)などの試薬類は全て和光純薬工業の試薬特級または精密分析用を使用した。純水はMilli-RO/Qシステムにより製造したイオン交換水を用いた。

4. 分析操作

ミニカップを使用前に2500°C(装置上は3000°Cに指定してもカップキュベットの实测温度は約2500°C程度であり、以後の温度表示も实测値である。)、10秒間から測定し、汚染のないことを確かめた後、1個ずつプラスチック製シャーレに保存しておく。このミニカップを正確に秤量した後、粉末試料約0.1~2mgを自作のタンタルスプーンを用いてミニカップに採取し再度精秤する。このときの重量差が試料重量である。これを自作のタンタルピンセットを用いて、カップ型黒鉛炉に装填する。ここで必要ならば安定剤をマイクロピペットで10μl添加する。次に各々の試料について検討した結果に基づいて確立した最適加熱プログラムに従って測定する。

この方法では粉末試料の損失はなく、下記に述べるようにミニカップ間の差による感度、精度の差はほとんど見られないので試料を同時に6~10個程度秤取し、連続的に測定することが可能であり、分析時間が著しく短縮される。

5. ミニカップの形状について

ミニカップの外径はカップ型キュベットの内经によって決定されるが、ミニカップの内经はいろいろ変化させることができる。粉末試料の測定のためには内经は大きいほど試料を多く取れるし、精度も良好である。しかし、溶液とくに有機溶媒を測定するためには増減効果は多少小さくなるが内经を小さくした方が良好な精度が得られる。溶液試料の測定には図1のBのようなplatform効果の良好なブランドグラス型ミニカップを使用するとよい。

6. ミニカップ特性について

ミニカップを使用して水溶液試料を測定した場合の特性については既に報告¹³⁾してきた。それらを要約すると、(1)増減効果が見られること、(2)測定精度が向上すること、(3)酸の影響を除去できることなどが挙げられる。粉末試料の直接定量的場合でもヒ素、カドミウムなどは試料の灰化段階でこれらの元素が揮散しないようにするため安定化剤を添加する必要がある(Aalyte modification technique)、ミニカップは重要な役割を果たす。このように溶液を取扱うときは当然黒鉛の材質、形状も重要となるが、これについても既に報告¹⁴⁾してきたのでここでは要点のみを述べる。

黒鉛の材質特性因子はいろいろあるが、原子化の加熱炉として使用することを目的とした場合、最も重要であると考えられる条件は熱伝導率が高く、開気孔率の小さいことであろう。また加工性を考えるならば硬度は余り大きくない方がよく、測定上は灰分が低くなければならない。

7. 粉末試料の直接定量への応用例

試料の溶解は比較的煩雑であるが、加熱によって灰化しやすい生物試料、例えば茶葉、頭髮、海草などは直接定量を試みるのに最適試料といえる。我々はNBS Bovine liver, Oyster tissue, Orchard leaves, Tomato leavesなどのほか国立公害研のNIES Tea leaves, Mussel, Hairなどの試料中のヒ素、カドミウム、銅マンガン、クロム、亜鉛、鉛などの直接定量を報告してきたが、その一例を次に述べる。

7.1 生物試料中のマンガンの直接定量

直接定量で最も重要なことは、最適灰化条件を決定する事であるといっても過言ではない。従って、各試料ごとに灰化温度と吸光度の関係(以下灰化曲線と呼ぶ。)を検討する必要がある。検討結果の一例を図4に示す。この図の一点を得る方法は、例えば灰化温度600°Cに設定して、この温度で試料量と吸光度の関係(検量線)を得て粉末試料1mg当たりの吸光度を求めてプロットすると同時に変動係数も求める。このようにして得られた灰化曲線および変動係数に関する検討結果に基づいて灰化条件を決定する。マンガンの場合、灰化条件は500°C、120秒とした。乾燥過程は、乾燥した粉末試料を用いているので省略してもよいが、灰化過程への移行を穏やかにするために乾燥温度100°C、60秒とした。また原子化温度は高いほどマンガンの吸光度は大きいため本装置の最高温度2500°C、10秒間とした。このように

して加熱プログラムを決定したのち、どれか一つの標準試料を用いて検量線を作成し、そのマンガン保証値から他の試料を測定して直接定量を行った(図5)。

さて、ここでNBSあるいはNIES標準試料の一つを用いて検量線を作成し、この検量線から未知の試料を測定するの

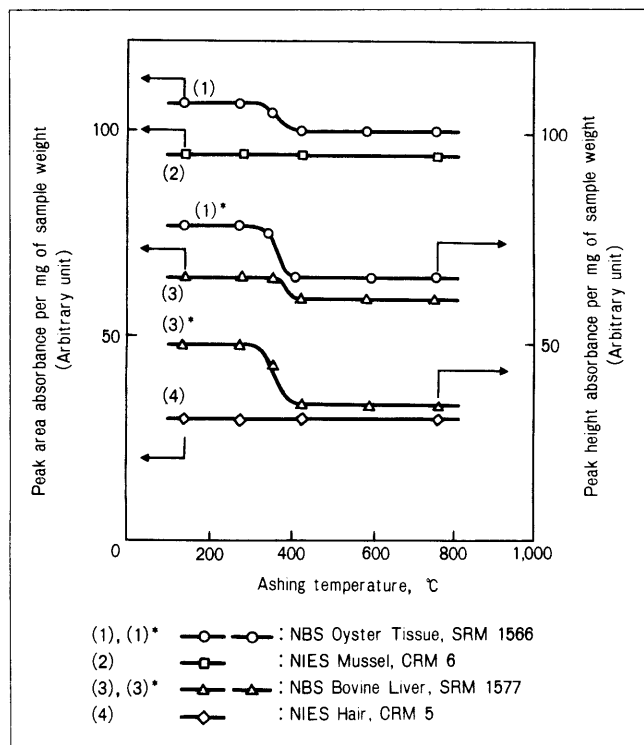


図4 Relationship between ashing temperature and manganese absorbance

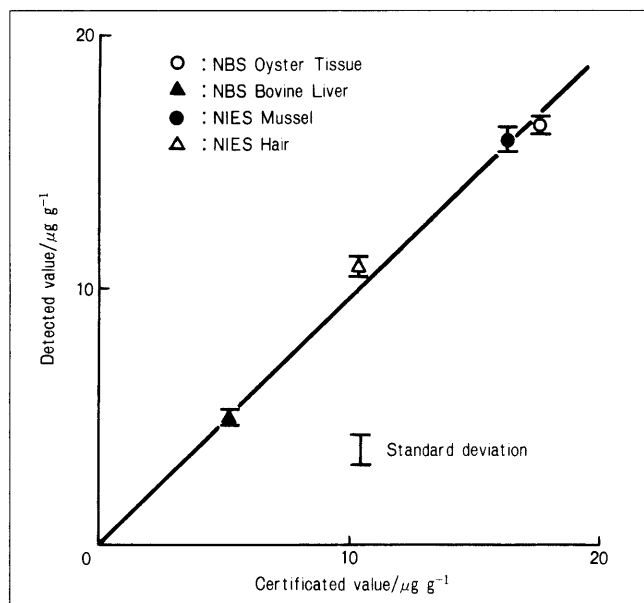


図5 Relationship between the certificated values and the detected values for manganese

表1 Recovery of copper by dimethylglyoxime-Ni-PAN coprecipitation method

Sample (Mili-Q water)	Cu added (g)	Total precipitation (mg)	Cu found (ng)	Recovery (%)
100	500	24 ^a	500 ± 25	100
300	500	24 ^b	500 ± 25	100

Concentration factor: 4.2×10^3 1. 25×10^4

は水溶液試料の場合のマトリックスマッチング法と同じ原理になり、最も正確度の高い結果が得られることになる。そのうえいろいろの種類の試料も同一の検量線から測定できる例を図5に示した。これはマンガンのほかクロム、銅、鉛、亜鉛など全て同様である。

一方、原理的にはピーク面積法で測定するならば、標準溶液で検量線を作成して測定することも可能ではある。検討した結果、ピーク面積法、ピーク高さ法どちらも定量可能なのはAnalyte modification techniqueを用いて測定するヒ素だけであるが、ピーク面積法の適用により定量可能なのはカドミウム、鉛、亜鉛、マンガンであった。銅とクロムは粉末試料の炭化段階では酸化物の生成がより促進されるためと考えられるが、ピーク面積法でもピーク高さ法でも低値を与える。

従って、現在はキレート系沈澱粉末標準試料あるいは鈴木¹⁵⁾らによって開発されたアクリル酸-アクリルアミド系重合体粉末標準試料について検討を行っている。

7.2 キレート沈澱粉末試料の直接定量—海水中のsub-ppbレベルの銅、マンガンの定量—

原子吸光分析法で粉末試料を直接定量できることのメリットは、濃縮効率を著しく高めることを可能としたことである。著者らの検討によればオキシニ-マグネシウム共沈系粉末試料¹¹⁾では海水にたいしてpHを調節してオキシニを添加し、ろ過するだけで銅、マンガンなどは 5×10^3 の濃縮倍率を示し、ジメチルグリオキシム-ニッケル-PAN系¹²⁾では 10^4 以上の濃縮倍率を示すことが明らかとなった。従って、海水中の超微量の銅、マンガンなどの定量も従来のイオン交換濃縮法、抽出分離濃縮法などと比較するならば濃縮倍率、分析時間、測定精度、正確度の観点からも優れていると考えられる。例えば、100~300mlの溶液試料から沈澱10~50mgを得てこれを粉末試料として直接原子吸光測定するので、その他の共沈濃縮法のように沈澱の溶解希釈を全く伴わないため、この高い濃縮倍率が得られるわけである。

純水に銅を500ng添加し、ジメチルグリオキシム-Ni-PAN系で共沈した場合の回収率、濃縮係数の一例を表1に示した。

8. 結 言

以上述べてきたように、原子吸光分析法による粉末試料の直接定量は、医、薬、生物などの分野では非常に有用であると考えられるし、キレート共沈法の併用は自然水、水道水中の超微量分析を可能にするほか、溶解の容易な工業試料、金属材料中の超微量成分の定量にも役立つと考えら

れる。その他岩石、底質分析などへも応用可能であり、黒鉛加熱炉-原子吸光分析法の新しい発展方向と確信している。

参考文献

- 1) I. Atsuya, K. Itho : Spectrochim. Acta. 38B, 1259 (1983)
- 2) U. Kurfürst : Fresenius Z. Anal. Chem. 322, 660 (1985)
- 3) B.V.L'vov : Spectrochim. Acta. 33B, 153 (1978)
- 4) W.T. Price, T.C. Dymott, P.T. Whiteside : Spectrochim. Acta. 35B, 3 (1980)
- 5) U. Voellkopf, Z. Grobelsky, R. Tamm, B. Walz : Analyst 110, 573 (1985)
- 6) 厚谷郁夫, 伊藤好二 : 分析化学 31, 708 (1982)
- 7) 厚谷郁夫, 伊藤好二 : 分析化学 31, 713 (1982)
- 8) 伊藤好二, 赤塚邦彦, 厚谷郁夫 : 分析化学 31, 713 (1982)
- 9) 伊藤好二, 伊藤毅人, 赤塚邦彦, 厚谷郁夫 : 分析化学 35, 122 (1986)
- 10) I. Atsuya, K. Itho, K. Akatsuka, K. Jin. : Fresenius Z. Anal. chem. (in press)
- 11) 赤塚邦彦, 伊藤毅人, 厚谷郁夫 : 分析化学第34回講演要旨集, p.764
- 12) 伊藤好二, 伊藤毅人, 赤塚邦彦, 厚谷郁夫 : 分析化学第47回分析化学討論会講演要旨集, p.277~278
- 13) 伊藤好二, 厚谷郁夫 : 分析化学 35, 530 (1986)
- 14) 厚谷郁夫 : 公害と対策 19, 939 (1983)
- 15) K. Masumoto, N. Suzuki : Radiochem. Radioanal. Letters 42, 99 (1980)

Topics

昭和61年度質量分析連 合討論会開催さる

昭和61年5月15日から17日の3日間にわたり、東京農工大学工学部において上記学会が開催され、約300名の参加者があった。発表は、一般講演77件、奨励賞受賞講演2件、特別講演2件で、内容は装置関連技術からバイオ関連アプリケーションまで多岐にわたっていた。ポスタ講演は33件と発表件数も多く、発表者と聴講者の間で活発な討論が行われた。ポスタ発表は発表者と聴講者間での直接の対話が行えるため好評で、年々内容、発表件数が多くなってきた。

特別講演は大阪大学松田教授の「最近の質量分析装置」と東京医科歯科大学飯田教授の「糖脂質をめぐる構造解析」の2件であり、両教授の研究成果を踏まえたもので質量分析装置の将来への発展とバイオ関連への応用を述べ、多くの聴講者に大きな示唆を与えた。

日立製作所からは、IMA関連で2件、LC/MS 2件、TLC/SIMS、SIMSで3件計7件の発表を行った。特にLC/MSにおけるアプリケーションデータの発表については多くの討論があった。ま

た難揮発性化合物の分析としてTLC/SIMSの位置付けについても活発な意見交換が行われた。MSの応用分野としてバイオ領域へのシフトが本大会から感じられたのは筆者だけではないと思われる。

(加藤義昭 記)

第3回イオンクロマト グラフィー討論会 開催さる

イオンクロマトグラフィーは流体クロマトグラフィーのうち、とくにイオンを分析対象とするクロマトグラフィーに対して付けられた名称である。1975年にSmallらによって電導度モニタを検出器として用いる方法が発表されて以来、急速に発展した。わが国においても、昭和58年10月に武藤義一教授を会長に戴いてイオンクロマトグラフィー研究会が発足し、以後、毎年各1回の討論会とフォーラムが開催されている。金沢大学医学部において去る6月26日・27日の両日に開催された本討論会も第3回をむかえることとなったが、一般発表16件、特別講演2件と前回(第2回)の22件にくらべ減少している。また参加者も第1回(於理化学研究所)120名、第2回(広島大)90名、今回65

名と減少傾向にある。しかし、これは6月6日、7日と群馬大学で分析化学討論会が開催されて間もないこと及び金沢の地が交通の便に良くなり、参加しにくかったことによるものと考えられ、イオンクロマトグラフィーの研究が衰退していることを示すものではない。

発表は吸光光度検出法とその応用に関するもの7件と比較的多く、今後電導度モニター以外の検出器も多く利用されるようになることを示唆していた。内容は応用に関するものが多く、食品、医薬品、工業用材料、環境、医用など幅広い。ハロゲン化銀中の微量の NO_3^- 、 SO_4^{2-} の分析、NaOHやKOH試薬中の微量 Cl^- 、 SO_4^{2-} の定量など前処理に関する発表もあったが、この試料前処理に関しては今後の課題も多い。

発表者は大学関係10件、メーカー6件、その他2件であった。大学の発表に応用例が多く、一方装置メーカーの発表はそのほとんどが分析方法に関するものであったが、これが最近の傾向であろうか。

第4回62年6月頃に共立薬大(東京、交渉中)を予定。また、本年11月13日、14日には山梨においてフォーラムも開催される。世界的にもイオンクロマトグラフィーの研究は増加傾向にあり、今後ますます盛会になることが予想される。

(高田芳矩 記)

解 説

日立超高分解能走査電子顕微鏡S-900形の開発とその応用

Development of Ultra High Resolution Scanning Electron Microscope, Hitachi model S-900, and its Applications

永谷 隆* 斎藤 尚武**

(昭和61年7月9日受理)

1. はじめに

走査電子顕微鏡(以下、SEMと略す。)が最初に製品化された1965年以降、その高分解能化は常に大きな課題であった。しかし、SEM一般の応用面からみると、広い分野の産業界への対応のため、むしろ元素分析その他の多機能化がまず優先した。

当初250 Åから出発したSEM分解能は基本的に大きな向上は見られなかったが、高分解能化への一つの大きなブレークスルーは、1960年後半のシカゴ大学のCrewe教授が開発した電界放射形電子源(FEと略す。)を用いた走査透過電顕(以下、STEMと略す。)であった。このFE電子源の優れた特長は、細く強い走査電子ビームを作るのが容易であり、1970年当初、日立のみならず、Coates & Welter社(米国)、日本電子株などのSEMメーカーによって取り入れられ、いわゆるFESEMが製品化された。しかし、通常の熱電子陰極を持つSEMが当時100 Åの分解能を持ったのに対して、FESEMが20~30 Åの高分解能化を実現したにも拘らず、この性能を生かした研究開発は、ほぼ10年間あまり活発とはいえず、高価格というハンディキャップのため、一般にあまり普及しなかった。

1980年代になって、エレクトロニクス・バイオ・新素材開発といった、世を挙げてのハイテク志向が強まると、それらの研究開発への第一歩というべき高分解能SEMに対するニーズが急増し、特に半導体集積回路の高集積化のための研究開発、微細加工プロセスにおいて、試料に何らの処理を加えず直接SEM観察を行う必要があるため、低加速性能が強く要求されるようになった。このためFESEMでなければ大きなサンプルを低加速・高分解を実現できないという特長が生かされることになった。

日立が最初にFESEMを開発し、HFS-2形として製品化したのは1972年のことであったが¹⁾、その後HFS-2S形、S-700形、そして現在のS-800形に至るまで、また、時に普及タイプとしてぎりぎりの高分解能化を図るため、ワーキングディスタンス(WD)をゼロにして15 Åまで性能向上を実現したこともあったが²⁾、一部の先端的な研究者の間には更にもっと高分解能化は図れないものかという要求が続いていた。

一方で、FE電子源に依らないでSEMの高分解能化を図る

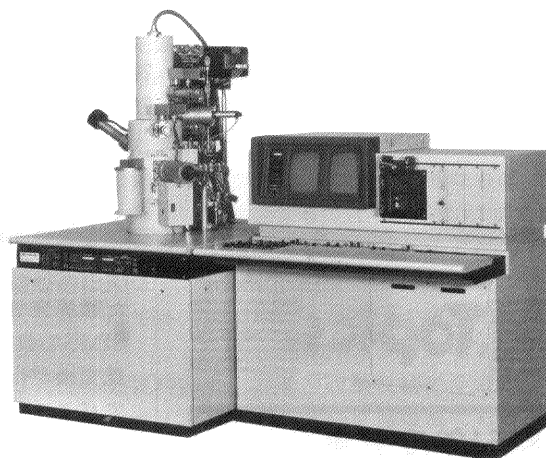


図1 日立S-900形、インレンズFESEM

方法は、透過電顕で用いているような極めて収差の少ないレンズを対物レンズとして利用するもので、これはかなり古くから行われていた³⁾。強励対物レンズでは、焦点距離2~3 mmの位置に試料を持ち込まざるを得ず、観察対象の試料の大きさ制限があるが、ただ分解能だけのことであれば、比較的価格の安い高分解能SEMが実現できる。更に電子源にLab₆陰極が実用化され、これを前述のインレンズ方式(試料を対物レンズの中に持ち込むことから、一般にこのように呼ばれている。)に導入すれば、ほぼFESEMの分解能と同じ20~30 Åを実現できる。

しかし、一方で発生する二次電子源の大きさ(10~20 Å)の大きさから考えて、いくら走査電子ビームを細く絞ってもSEMの分解能の限界は10~20 Åであろうと予測する研究者も多かったことも事実である。しかし、その否定的な推定に対して厳密な検討がなされている訳ではなかった。

著者らは、普及形のSEMであるS-570形にインレンズ方式を採用した機会に、SEMの超高分解能化が一体どこまで可能であるかを検討するため、シカゴ大学のCrewe教授にその理論的な検討をお願いする一方、S-570形SEMにFE電子銃を装着する実験を行った。1983年秋、このインレンズFESEMの実験結果を発表したが⁴⁾、同時にCrewe教授のSEM分解能限界の検討も行われ⁵⁾、少なくとも10 Åの壁を切り5 Å程度までは可能ではないかと推測できるようになった⁶⁾。その後、鳥取大学の田中敬一教授によるインレンズFESEM開発の要求があり、一方で日立中央研究所によるグループの同種の実験⁷⁾にもサポートされて、とりあえず鳥取大学向けに

* 日立製作所 那珂工場 副技師長 理博

** 日立製作所 那珂工場 電子装置設計部長

5 Åの電子プローブを持つインレンズFESEM, UHS-T 1形が設置され⁸⁾, 別途S-900形(8 Å)を開発・製品化した(図1)。通常のFESEM, S-800形(現在では, 試料室の大きさや, 半導体集積回路向けの電子線測長専用機S-6000形なども同様であるが)でも, 前述のように, 特に低加速電圧性能に期待する向きが多いが, インレンズ形FESEM, S-900形でも同様であり, 後述の応用例もそのほとんどが低加速電圧性能を利用している。

2. 装置の構成

インレンズ形FESEM, S-900形の電子光学系を図2に示す。電子源は, 既に日立FESEMシリーズに採用しているタングステン単結晶〈310〉による電界放出エミッターを用い, 常温使用, 長寿命を特長とする。電子銃も同様, 電子引出し電極(第1アノード)と加速電極(第2アノード)からなるButler形を採用している。FE放出電流は5~10 μ A, 加速電圧は1~30kVの範囲が可能である。

集束レンズは3段で構成した。第一集束レンズは, 電子ビームの集束と電流制御に, 第二集束レンズ(中間レンズ)は, 主にビーム開き角の制御を重点に, 第三集束レンズ(対物レンズ)が高倍率性能を決める。対物レンズの球面収差係数Csは1.9mm, 色収差係数Ccは2.6mmである。この値から, TEMの対物レンズに近いことが分かるように, 試料挿入もいわゆるサイドエントリー形(図3)になっている。従って, マウント可能な試料の大きさも制限され, 最大6mmW×2.4mmH×20mmLであり, 試料微動範囲もX=±3.5mm, Y=±2mmとなっている。試料傾斜は±40°が可能である。二次電子検出器は, シンチレーター・ホルマル形といわれるEvarhart Thornley形を基本形にしているが, その取付位置は対物レンズの上部にあり, 従って二次電子は, 対物レンズの軸方向に巻き上げられて検出される。低

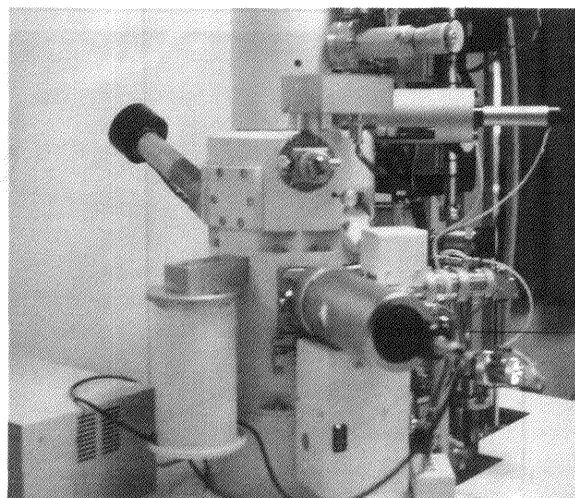


図3 インレンズ形FESEM, S-900形の対物レンズ部分(試料ホルダーはサイドエントリー方式)

加速電圧性能を維持するため, 二次電子検出器はretractableになっている。SEM観察時の試料の電子線汚染(コンタミネーション)を軽減するため, TEMと同様液体N₂によるコードラップが対物レンズポールピース部に装着してある。観察中, 試料のコンタミネーションを軽減するため, 常温から300°C程度試料を加熱するホルダーもオプションとして用意されている。

試料交換は, TEMと同様, 予備排気室を介して1~2分で行える。

SEMの分解能を決める第一の要素は, 走査電子ビームのスポット径であるが, その計算結果を図4に示した。単にスポット径だけの計算であれば, 原理的にFESEMにおける計算と同じように推定できるが, SEMの場合, 二次電子源の大きさから分解能はSTEMを上回ることはできない。比較のためLab.電子銃を用いたS-570形インレンズ形SEMの場合も示した。30kVで8 Å, 1kVでも40 Åのビーム径が得られる。SEMで得られる分解能はコントラストによって大きく左右されるため(試料に大きく依存), すべての試料でこの値が実現される訳ではないが, 後述の応用例のPt粒子では, ほぼビーム径までの分解能が得られている。

排気系を図5に示した。電子銃室, 電子光学系は3段のイオンポンプ(60 ℓ /s, 20 ℓ /s, 20 ℓ /s)による差動排気系を用い, また試料室は, 340 ℓ /sの分子流ポンプを採用して, オイルフリーとしている。電子銃室は1×10⁻⁷pa, 試料室で10⁻⁵pa以下としている。対物レンズのポールピース部に, コードトラップを常備している。また, 試料ステージの可動部や可動絞り(集束, 対物)部にはベローズを使用し, 固定部の真空シールは可能な限りメタルシーリングを採用した。分子流ポンプ(T.M.P.)は磁気浮上形であるが, 更に除振ダンパーを設けているため, T.M.P.からの振動障害は, 最大倍率時(800,000倍)においてもほとんど認められない。

像観察, 像記録のディスプレイ部は, 安定度の高いレンズ制御系の採用の他は従来のFESEM, S-800形とほぼ同じであり, 従って, SEMとしての操作面に特別変わった点はない。

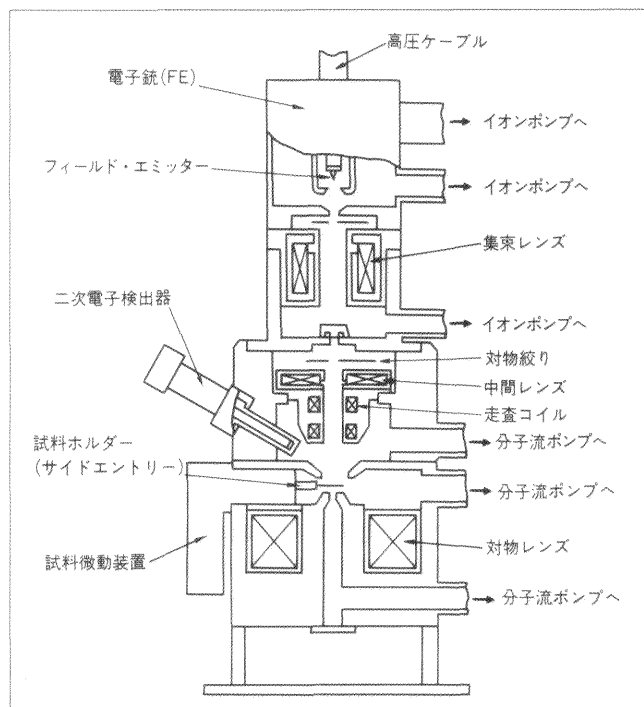


図2 インレンズ形FESEM, S-900形の鏡体断面図

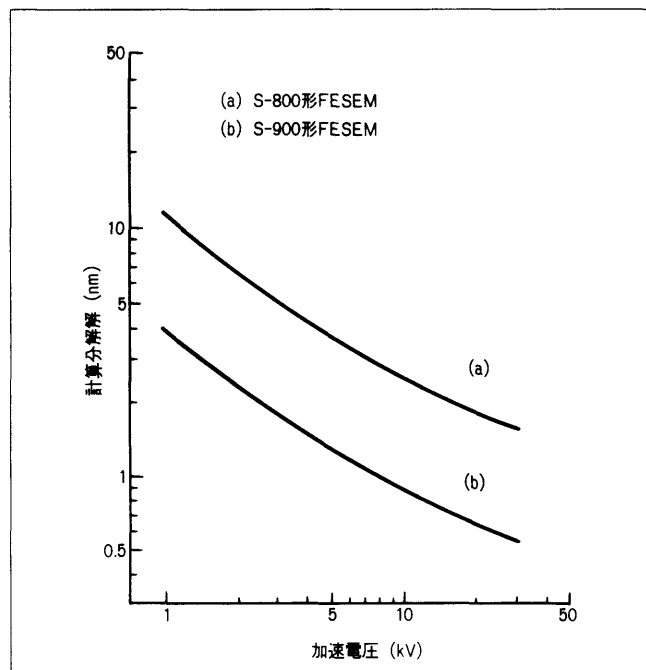


図4 各加速電圧における計算分解能

3. 応 用

インレンス形FESEM, S-900形の特長は、何といても、10 Å以下 (30kV時) の電子ビーム径で、径と同程度の高分解像を高倍率で観察するところにあるが、現在ではその電子線径を有効に生かすための金属蒸着膜の作成について決定的な方法がまだない。また、30kVのエネルギーの電子は試料内に数 μm ～数十 μm も浸入し、従って試料最表面の凹凸コントラストは低下する。S-900形のもう一つの魅力は、同じSEMの倍率 (例えば10万倍程度) でも1kV前後の低加速電圧で観察できるところにある。まだ、多くの応用例はないが、以下にいくつかの例を上げる。

(1) カーボン膜上の白金 (Pt) 及び金パラジウム粒子

図6はカーボン膜上にスパッタ蒸着した白金粒子を観察した例である。図7は、金パラジウム粒子の試料を1kVで観察したものである。軽元素材料上の重金属粒子といった試料自体が極めてコントラストの高いものは、電子ビーム径の大きさそのものが分解能限界を示すもので、ほぼ電子ビームのスポット径の計算結果と一致する。

(2) 酸化鉄の微粉

図8は、酸化鉄の微粉の直接観察例である。試料には何らの処理をしていないため、試料表面の微細コントラストは加速電圧に大きく依存することが分かる。ここでは少なくとも2kV以下の加速電圧を採用せねばならない。また、この2kVにおいてS-900の性能を明らかにするため、S-570形インレンス方式、S-800形通常FESEMとの比較を行ったものが図9である。S-900では、他のSEMでは得られない微細構造が観察されている。

(3) 酸化マグネシウム (MgO) の直接観察⁹⁾

マグネシウム・リボンを燃やす時の煙 (MgO) は手軽にサンプリングでき、またそのCubic構造と、その表面に表われる結晶ステップは明確で、昔からTEMの評価 (あるいは

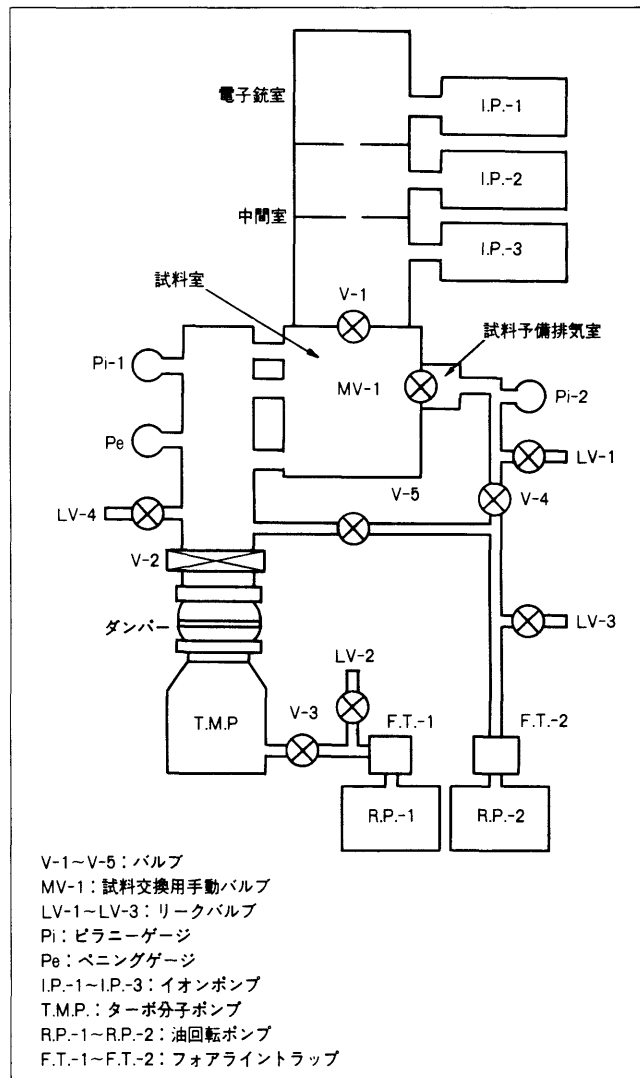


図5 排気系統図

レプリカ膜の評価) に用いられている¹⁰⁾。S-900で観察した例を図10に上げる。

本実験例では10kVの加速電圧で最も安定して観察されたが (その理由ははっきりしていないが)、小さいCubicで約20nm程度のものまで明確にCubicと認識できている (図10)。このCubicの頂点の鈍化は、他に何らの影響 (例えばコンタミネーション) がないならば、走査電子ビーム径の太さに依存するから、これをSEM像の上から推定すると2～1nmとなり、これも10kVにおける電子ビーム径～1nmとほぼ一致する。この値は、レプリカ-TEM法における分解能の推定値 (～2.5nm) を上回っており、今まで試料表面の微細構造を観察するため止むを得ず行われている複雑な (しかも、何らかの変態を伴うため信頼性に問題のある。) レプリカ-TEM法が、今後大部分SEM直接観察に変わり得ることを示唆している。

4. ま と め

今回、日立が新しく開発したインレンス形FESEM, S-900形に至るまでのおよその経過、その装置構成の概略および若干の応用例を紹介した。S-900形は、今回の応用例では触

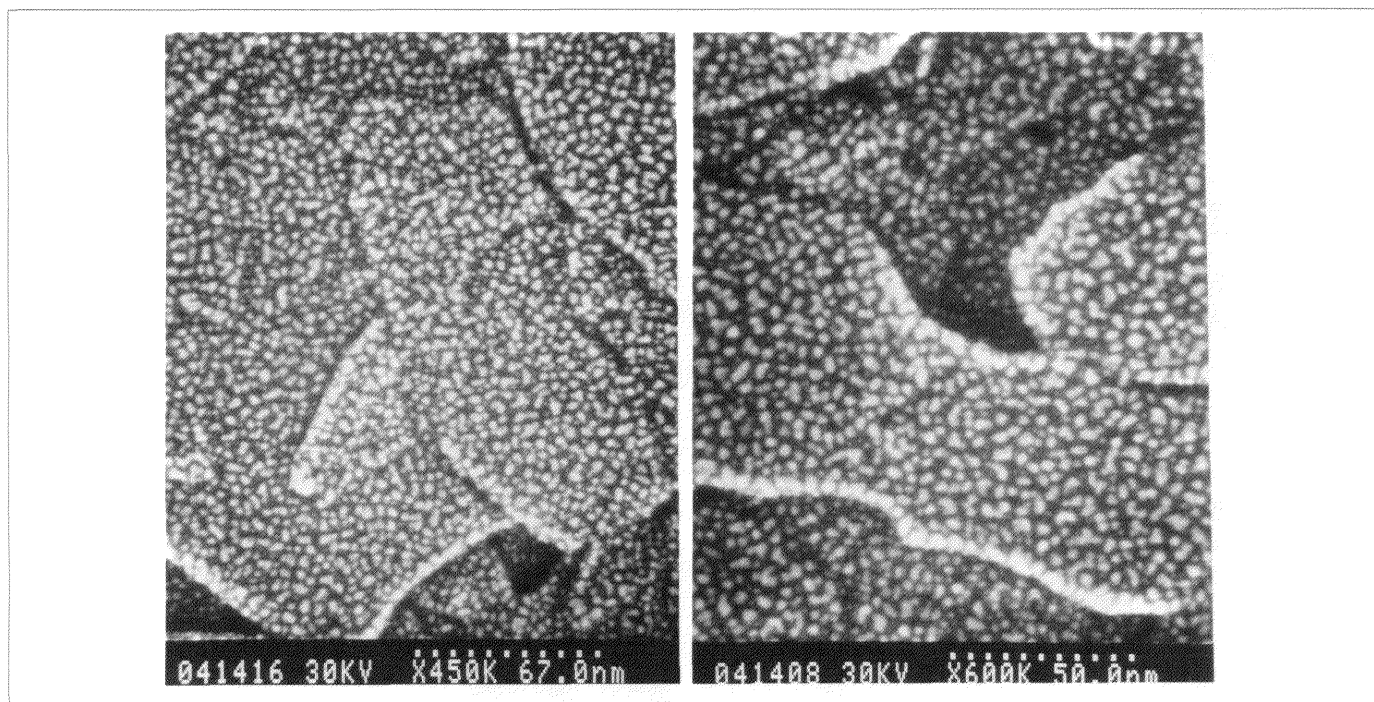


図6 Pt on Carbon (30kV)

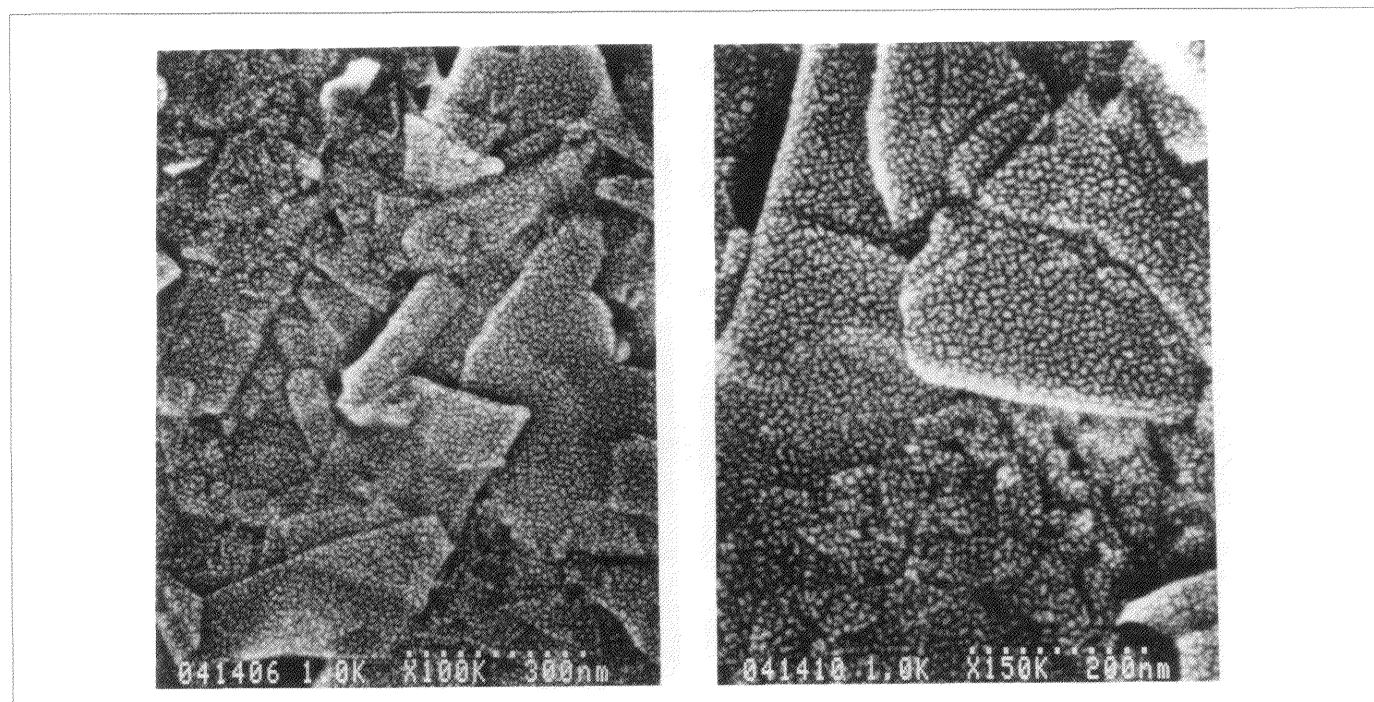


図7 Au-Pd on Carbon (1kV)

れなかったが、試料に対する微小部元素分析あるいは反射電子による試料内部の観察の可能性を持たせるため通常のSEMと同様30kVの加速電圧まで使用できるが、最も一般的な応用はほとんどサンプリングを要しない低加速電圧による試料の直接高倍観察にあるように思われる。しかし、高電圧・高分解にも大きな魅力があり、このために前述のように試料表面処理技術を伴ったサンプリング技術が開発さ

れねばならない。今回は、取り上げなかったが、かつてFESEMの黎明期がそうであったようにサンプリング技術に不可欠な医学・生物などバイオ方面のサンプリング技術が、そのブレークスルーとなるかもしれない。いずれにしても、10Åの分解能を切り、TEMの観察領域の限界に迫りつつあるSEMが可能となった現在、いずれの分野でもTEMとの相補的な研究ないし評価がますます重要になってきたと思わ

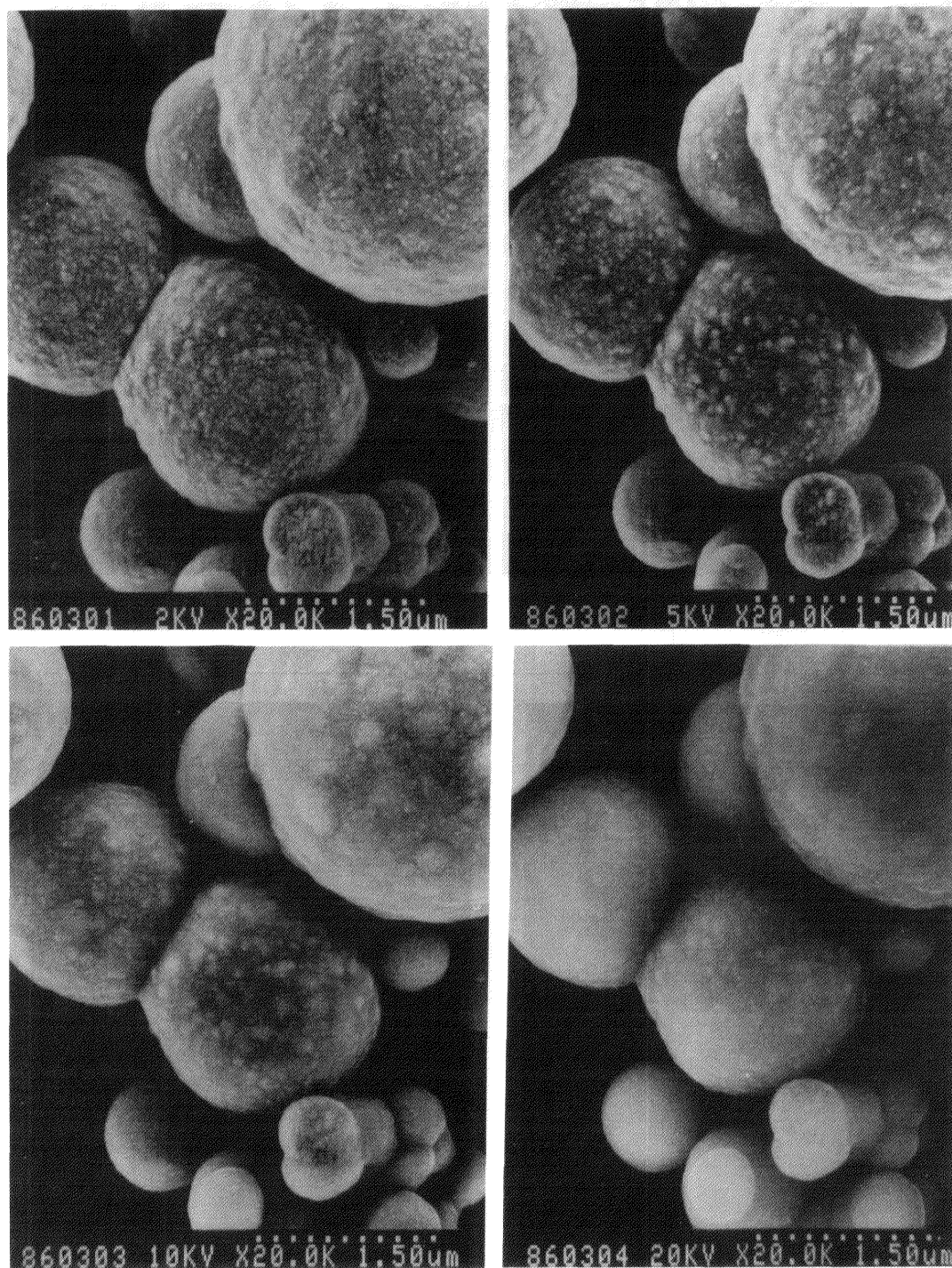


図8 酸化鉄微粉に対する加速電圧効果 (S-800形)

れる。

終りに、日立がFESEMを1972年に開発して以来、数多くのユーザーの各位の御鞭撻があり、超高分解能化の原動力はその声の中にあったのである。また社内においても中央研究所の方々はじめ他事業所からの御援助を受けた。また工場におけるFESEM開発・応用に従事した方々も数多い。あまりにも数多く、一人一人お名前を上げ得ないが、本稿

の発表を機会にそれらの方々に対し著者から真摯な感謝の意を表わしたい。

参考文献

- 1) Crewe A.V. and Nagatani T. : Hitachi Instrument News No.17 (EM edition) 8-10 (1985)
- 2) Komada T. and Saito S. : SEM/1972 (part 1) IITRI Chicago, 129-136 (1972)

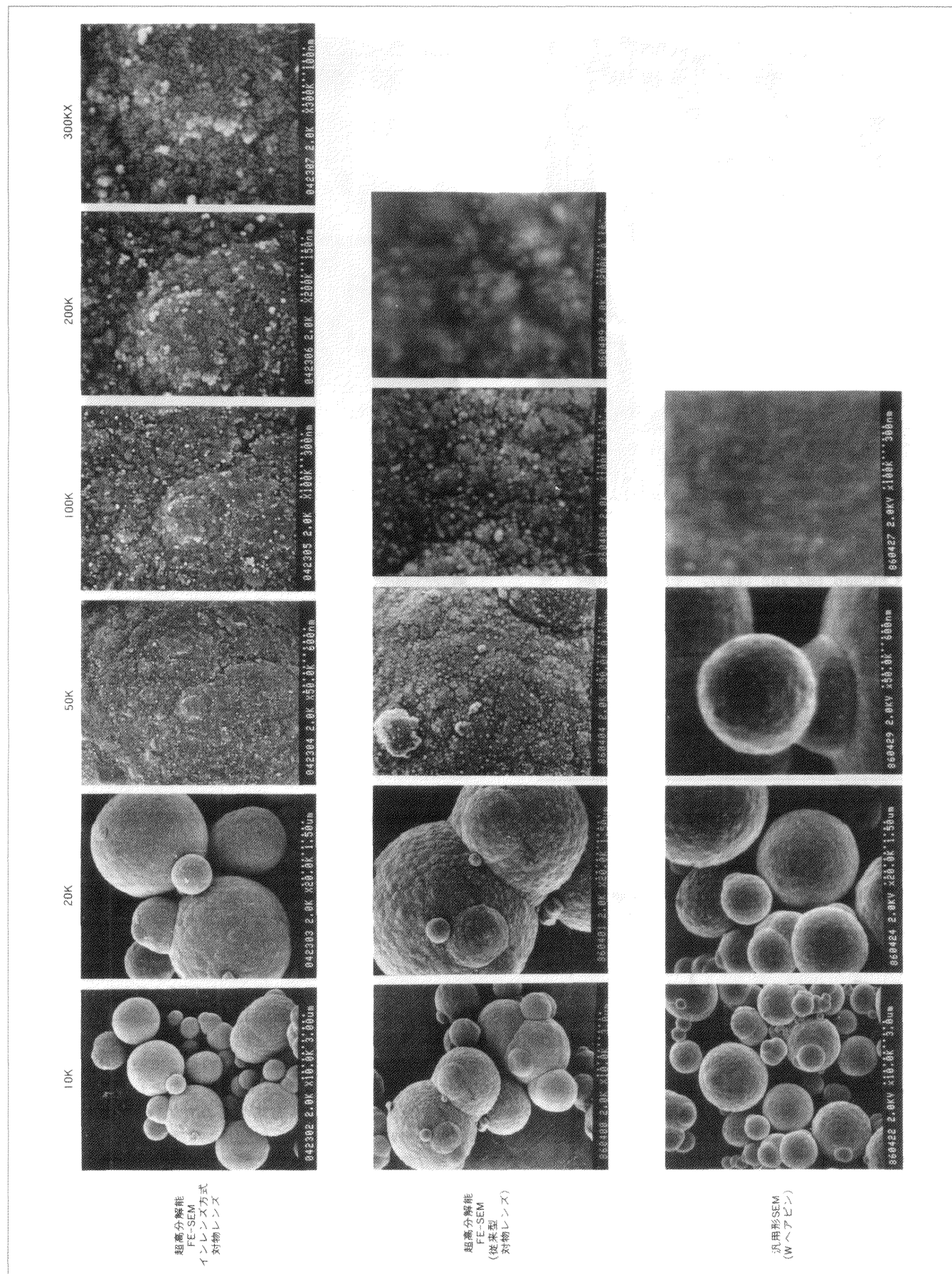
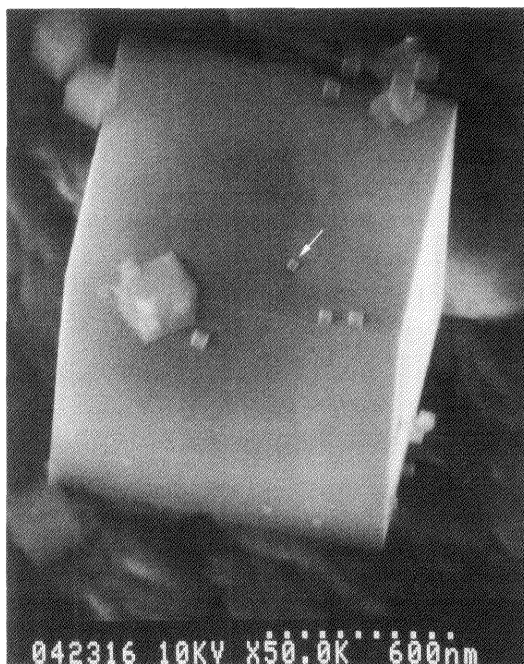
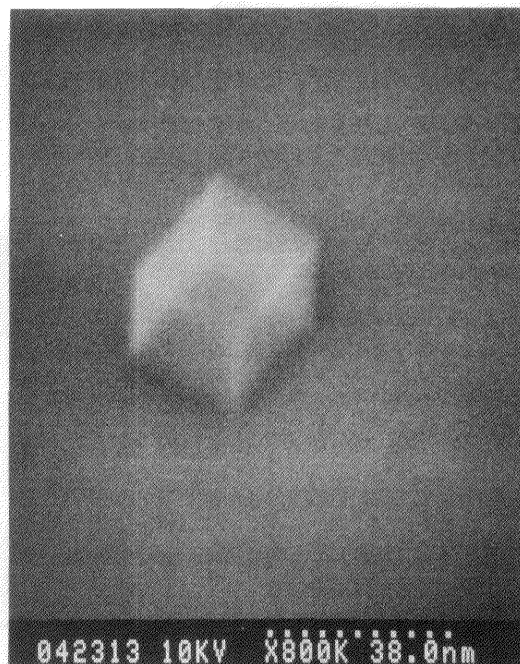


図9 酸化鉄微分の表面微細構造の観察（2 kVにおける各種SEMの分解能比較）



(a) 酸化マグネシウム (MgO) 結晶の直接観察



(b) 微小MgO (a)中に矢印したもの)の直接高倍観察

- 3) Nagatani T. and Okura M. : SEM/1977 (vol.1)
IITRI Chicago, 692-702 (1977)
- 4) Tanaka K. : SEM/1981 (vol.1) 1 (1981)
- 5) 永谷 隆, 山田満彦, 斎藤尚武, 中泉 泰 : 第12回医
学生物SEMシンポジウム記録 p.8-9 (1983)
- 6) 永谷 隆, 斎藤尚武, 山田満彦 : 第11回医学生物
SEMシンポジウム記録 p.3-4 (1982)
- 7) Crewe A.V. : 第12回医学生物SEMシンポジウム記録
p.10-11 (1983)
- 8) Crewe A.V. : SEM/1985/II SEM Inc. 467 (1985)
- 9) Kuroda K. and Komada T. : J. Electron
Microscopy 34 179 (1985)
- 10) 田中敬一, 松井 功, 黒田勝弘, 満島 明 : 第14回医
学生物シンポジウム記録 p.23-25 (1985)
- 11) Nagatani T., Suzuki T. and Yamada M. : J.
Electron Microscopy (in press)

Topics

環境標準試料の頒布 について

環境標準試料につきましては、NBS (米国標準局) が早くから開発を進めてきましたが、わが国でも環境庁国立公害研究所 (NIES) がかねてより研究・開発に着手し、逐次その成果が発表されています。現在、国立公害研究所で作成している標準試料は、天然の環境試料 (植物、底質、藻類、頭髮、貝など) を均一な粉末に調製したものであり、その中の元素含有量について保証



値および参考値が定められています。

環境試料は化学組成が極めて複雑なため、試料の前処理や測定が難しく、単純な標準溶液を用いたのではなかなか正しい分析値を求めることが出来ません。このような場合には、分析試料と化学組成が似た標準試料を用いることにより、分析値の正確さを向上させることが出来ます。標準試料はこの他に、①新しい分析技術を開発する際に正確さ、精度を評価するため、②近年、主流となった機器分析の比較標準として、③分析の現場における精度管理の

現在頒布中の試料名

品 名	内容量
NIES No.1 リヨウブ	14g
2 池底質	20g
3 クロレラ	36g
5 頭髮	2g
6 ムラサキガイ	10g
7 茶 葉	22g

ため、などの目的で使われ、化学分析における基準物質として極めて重要かつ有用なものです。

当財団は昭和55年度から、国立公害研究所調製の環境標準試料の実費頒布をお引き受けしています。

ご希望の方は当財団にお申込み下さい。
財団法人 環境調査センター
東京都千代田区丸の内1丁目5番1号
新丸ビル8F 電話03(212)2747

P-5200形日立デュアルモノクロICP発光分析装置

HITACHI Model P-5200 Inductively Coupled Plasma Emission Analysis System

古賀 正太佳* 石田 浩康** 上武 成吾***

(昭和61年7月10日受理)

1. はじめに

ICPとは、高周波誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma) の略称であり、高周波電力で大気中に形成される。ICPの特長は、試料が導入される中心部よりも、周辺部の方の温度が高いドーナツ状の構造にある。このため、試料導入の際にも、プラズマの安定性が失なわれず、シーケンシャル・スキャンによる測定に適する。また、中心部からの元素固有の波長の発光が、プラズマの周辺部で自己吸収されることも少なく、広い濃度範囲に及ぶ測定が可能である。これは短時間の内に、多元素の分析を行う上で不可欠の特長である。さらに、プラズマの温度が高いため、化学干渉を受けることが比較的少ない特長を持っており、多元素分析に適している。

以上の特長を生かし、鉄鋼、非鉄金属、半導体、窯業、肥料、化学工業等の幅広い分野において、微量成分および不純物の管理に広く用いられている。さらに生体中の金属分析は、健康管理、公衆衛生、臨床の分野で重要な意味を持つ。植物や土壌中の金属分析においても、従来の分析法では時間がかかるため断念していた場合も、ICPを用いて多元素分析が実現した例も少なくない。

2. 構成

図1に本装置の外観を示す。本装置は、2台のシーケンシャル・スキャン式分光器を標準機能として内蔵している。表1に示す3種類の回折格子が準備されていて、目的に応じた選択ができる。ツェルニターナマウントの分光器は頑丈な箱形容器に収納され、かつ垂直懸架されている。そのため、温度変化に強く、設置する部屋の特別な温度管理が不要であるばかりでなく、分光器自体の内部での温度調節も不要である。ICP光源には、Fassel形の石英三重管トーチを用い、27.12MHz、最大2.3kWのプラズマが形成される。データ処理には、日立RT-100コンピュータを用いている。マイクロプロセッサとして68010を用い、表示部に12インチのカラーCRT、外部メモリ媒体として5インチフロッピーディスクドライブ2基、内部メモリとしては1.5MバイトのRAMを有する。スキャンプログラムは、RT-100から分光器に内蔵した6809コンピュータに送られ、分光器が制御される。

3. 内標準測定

試料の中に、内標準とする元素を一定量添加しておく。2台の分光器が、測定元素と内標準元素の両者の発光信号を同時に取り込み、両者の強度比を用いて定量する。通常の検量線法では、酸濃度、主成分濃度等が変化した場合生

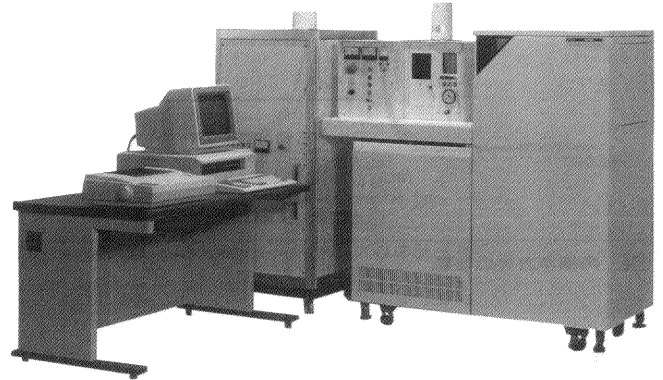


図1 P-5200形日立デュアルモノクロICP発光分析装置

表1 3種類の回折格子

	3,600本/mm	2,400本/mm	1,200本/mm
目的	高分解能	標準	広波長域
波長範囲*	175~440nm	175~570nm	175~900nm
ブレイズ波長	200nm	200nm	250nm
ステップサイズ	0.00032nm	0.00105nm	0.00105nm
逆線分散(於300nm)	0.29nm/mm	0.49nm/mm	1.06nm/mm
分解能(スリット10μ)	0.007nm	0.01nm	0.02nm

注：*175~190nmはエアーパージシステムが別途必要である。

ずる干渉を補正することはできない。図2に内標準測定の効果の一例を示す。NiとVを例に取り、横軸として塩酸、硝酸および硫酸の濃度の変化を取り、定量値の変化を縦軸に示す。酸が濃くなるに従い、20~30%あった定量値の低下が内標準法で補正されていることがわかる。酸の濃度が高くなり、試料の粘性が高くなると、試料の吸込み速度が低下し、プラズマに到達する試料量が低下するため、通常の検量線法では誤差を生じたわけである。実際の分析においても、固体試料を溶解する場合、複数の試料の酸濃度を一致させることは非常に面倒である。このような時に内標準測定が威力を発揮する。

シーケンシャル・スキャン式分光器を用いての内標準測定は、波長固定の多チャンネル分光器の場合と少し異なる。2台の分光器が、各々測定波長と内標準波長をとらえるのは、一般に同時刻ではない。本装置では、先にとらえた方の分光器が、もう1台の分光器が指定波長をとらえるのを待っていて、同時に信号を取り込むようコンピュータ制御されている(特許出願中)。

* 日立製作所 那珂工場 光学装置設計部
 ** 日立計測エンジニアリング株式会社 設計部
 *** 日立製作所 那珂工場 ソフトウェア設計部

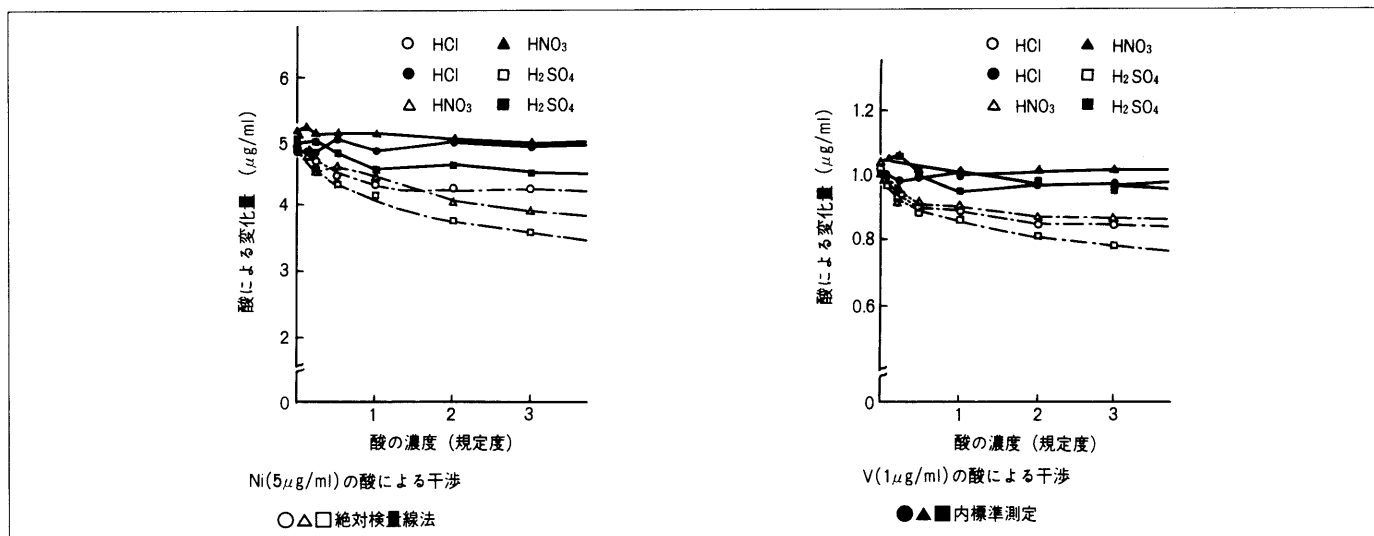


図2 内標準測定の効果

4. 高分解能測定

表1に示した回折格子の中で、3600本/mmを用いると、高分解能測定ができる。図3と図4にその一例を示す。図3では、Luの350.739nmを含む3重線のスペクトルを示す。3本のラインは、お互いに0.008nmしか離れていないが、十分分離できていることがわかる。図4では、同様にFeの発光スペクトルを示す。短波長側の2本のラインは、0.007nmしか離れていないが、やはりよく分離できていることがわかる。ICPのような高温プラズマからの発光分析においては、目的とするラインと近接する力のラインを分離することが、分光器に課せられた重要な役割であり、3600本/mmの回折格子を用いることによりその役割を果たしている。

5. 長波長域の測定

一般に分光器の特性として、高分解能と広い波長範囲の両方を達成することはできない。前述の3600本/mm回折格

子を用いた場合、どうしても波長範囲は制限されてしまう。ほとんどの元素は短波長域に高感度のラインを有するが、アルカリ金属は、表2に示すような長波長域に高感度のラインを持つ。表1に示した回折格子の中で、1200本/mmを用いると、900nmまで波長域が広がり、アルカリ金属の高感度分析が可能になる。本装置では、3600本/mmと1200本/mmの回折格子を組合わせた場合、1台の装置で、しかも一度の測定で、高分解能と長波長域測定の両者が達成される。

6. 波長精度

図3および図4に示したように、近接線を分離できた場合、複数本のラインの中から目的とするラインを識別することは簡単ではない。両者の場合、近接線は同じ元素から発せられたものであり、間違えて隣のラインをとらえても、実害はないかもしれない。図5にCdの228.802nm付近の発光スペクトルを示す。この試料中には、Cd以外にAsも含ま

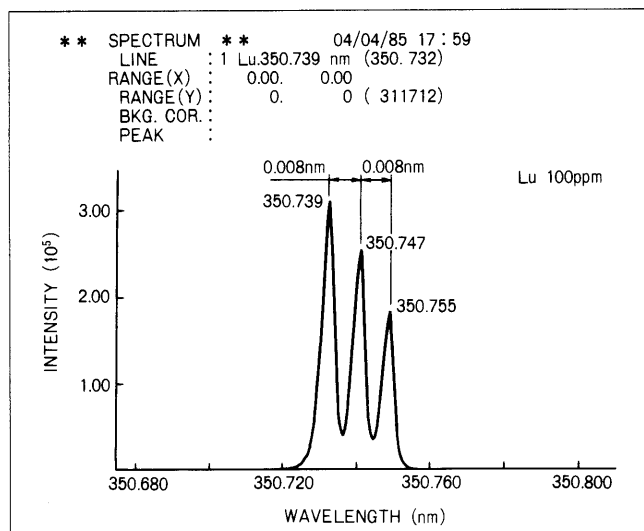


図3 Lu 350.739nm付近のスペクトルプロファイル

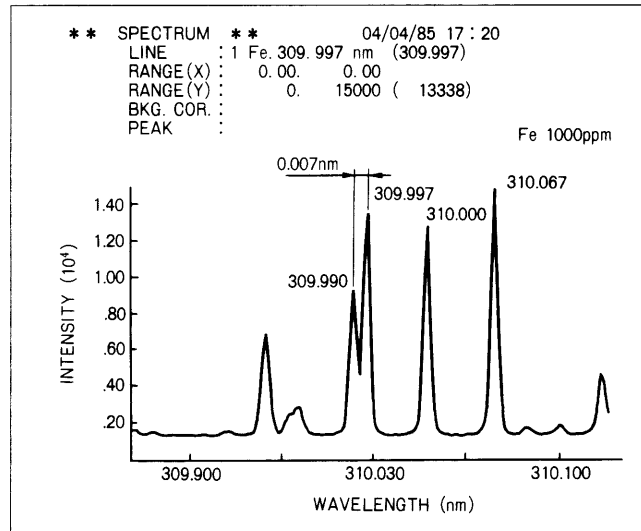


図4 Fe 309.997nm付近のスペクトルプロファイル

表2 長波長域測定の効果 No.1

1. アルカリ金属

元 素	波 長	検出限界*	比
Li	670.784nm	0.0018mg/L	100
	610.362	0.038	21
	460.286	0.857	0.21
	323.263	1.071	0.17
Na	588.995	0.029	100
	589.592	0.069	42
	330.237	1.875	1.5
K	766.490	0.060	100
	769.896	0.080	75
	404.414	30.000	0.20
Rb	780.023	0.150	100
	794.760	15.000	1.0
	420.185	25.000	0.60
Cs	455.531	50.000	100
	459.320	150.000	33

*R.K.Winge, V.A.Fassel, V.J.Peterson and M.A.Floyd, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, Elsevier(1985)より

れており、わずか0.010nm長波長側にAsのラインが存在する。228.802nmの波長を用いてCdの定量をする場合、試料の中にAsが混在することが予め分かっているならば、コンピュータにその情報を提供することにより、短い方の波長を取るようにすればよい。しかし、試料のマトリックスが不明の場合には、分光器が持つ波長目盛の精度が唯一の識別の根拠となる。本装置は、波長精度が高いことも特長であり、Cdのピークの方が弱い場合にも、間違えずに指定した波長をとらえることができる。

図6に、Al309.271nm付近の発光スペクトルを示す。この波長域は、H₂Oが分解してできたOHの発光線が集中している、いわゆるOHバンドの中にある。図6からも明らかに、Alのラインは両側にOHのラインで挟まれている。特に、長波長側のOHラインは0.012nmしか離れていない。図7には、Al309.271nmを用いて作成した検量線を示す。

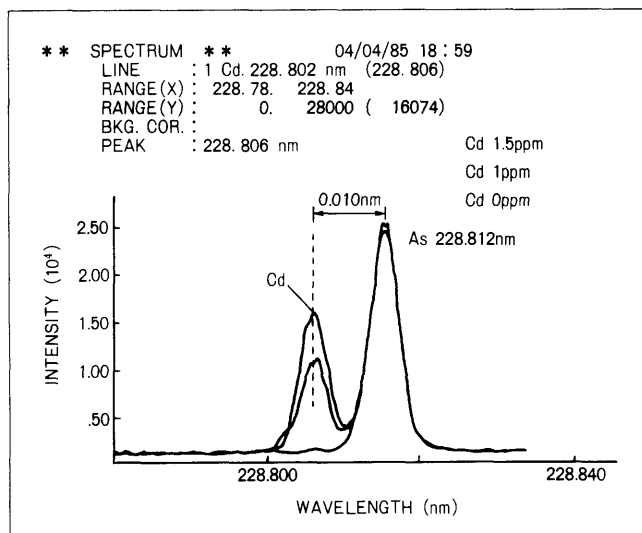


図5 Cd 228.802nm付近のスペクトルプロファイル

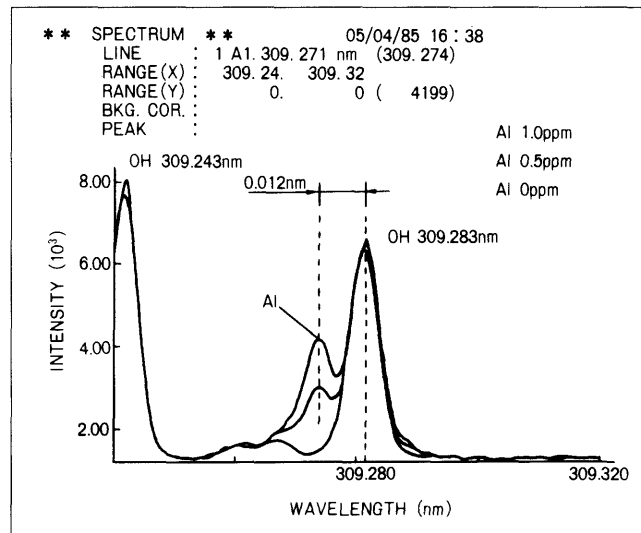


図6 Al 309.271nm付近のスペクトルプロファイル

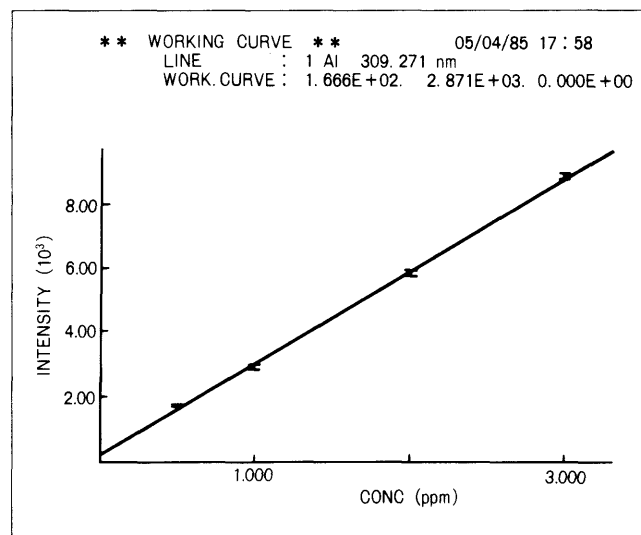


図7 Al 309.271nmの検量線

約2 ppmのAl濃度でOHピークと同じ強度になるが、2 ppm以下の濃度域においても、良好な直線性が得られている。すなわち、波長精度が高いことがわかる。

7. プラズマ観測位置

ICPのプラズマは、誘導コイルから離れるに従い温度が下がる。各波長のピーク強度および、その波長での連続スペクトルの強度、すなわちバックグラウンド強度は、温度と密接に関連するためプラズマ観測位置に依存する。ピーク強度のシグナル (S) と、バックグラウンド強度 (B) との比S/Bも、当然のことながらプラズマ観測位置に依存する。原子吸光度計において、原子ごとに最適のバーナ高さがあるように、ICPにおいても波長ごとにS/Bが最大となるプラズマ観測位置がある。図8に2本の波長について、S/Bのプラズマ観測位置依存性を示す。図8の例が示すように、短波長の場合には比較的低い観測位置が、長波長の場合には高い観測位置が適している。本装置では、測定元素を短

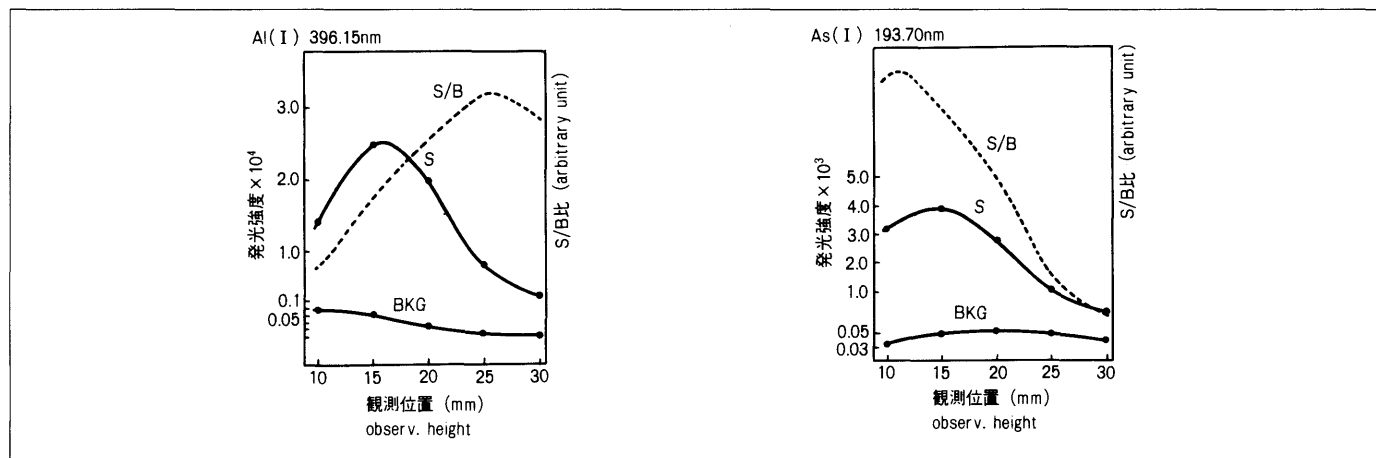


図8 S/Bのプラズマ観測位置依存性

波長と長波長に2分して、2台の分光器に振り分けて測定することができる。2台の分光器は、プラズマ観測位置を独立に設定できるため、一度の測定でほぼ最適条件のデータが得られ、かつ測定所要時間も大幅に短くなる。

8. おわりに

以上、P-5200形デュアルモノクロICP発光分析装置の概要を述べた。本装置は、シーケンシャル・スキャン式の分光器を採用しているが、波長固定のポリクロメータの持つ長所を取り入れており、一歩進んだシーケンシャルICPと言える。

最後に、本装置の設計に御協力くださった森谷一夫、岩田浩二、瀬谷徳寿、河内勝男、福田真人、沢株均の諸氏に厚く御礼申し上げる。

訂正

前回お送り致しました本ニュース、Vol.29 No.2 (61年7月号)に、下記のような誤りがありました。謹んでお詫の上、訂正させていただきます。

位置 P.26, 下段 トビックスの欄
右列, 上から12行目

訂正前 参加者 (約12人)

訂正後 参加者 (約120人)

日製産業株式会社

本社 電話 東京(03) 504-7 2 1 1
水戸営業所 電話 水戸(0292) 32-0 1 1 2
新潟営業所 電話 新潟(0252) 41-3 0 1 1
名古屋支店 電話 名古屋(052) 583-5 8 4 1
四国営業所 電話 高松(0878) 62-3 3 9 1
九州支店 電話 福岡(092) 721-3 5 0 1

札幌支店 電話 札幌(011) 221-7 2 4 1
筑波営業所 電話 土浦(0298) 23-7 3 9 1
北陸営業所 電話 富山(0764) 24-3 3 8 6
京都営業所 電話 京都(075) 241-1 5 9 1
岡山営業所 電話 倉敷(0864) 25-1 3 1 6
沖縄出張所 電話 那覇(0988) 78-1 3 1 1

仙台支店 電話 仙台(022) 264-2 2 1 1
横浜営業所 電話 横浜(045) 671-5 4 2 1
豊田営業所 電話 豊田(0565) 28-5 1 9 1
大阪支店 電話 大阪(06) 366-2 5 5 1
広島支店 電話 広島(082) 221-4 5 1 4

<編集後記>

- 本号は、多様な分析法による超微量分析の応用例の内、第1回の特集として、MIP, PAS, AAを取上げました。
- 花村先生には、MIP発光分析法による非金属元素の超微量分析の応用例と、今後の課題について報告して頂きました。
- 「PASによる液体試料の超高感度比色分析」の報文では、PASによる比色定量の理論と、実験装置による性能の裏付け、分析例について報告しました。
- 厚谷先生には、著者ご考案のミニチュアカップをグラファイトアトマイザに併用し、市販の装置を用いて、粉末試料を直接定量した例について報告して頂きました。

- 日立科学機器による報文のご投稿を歓迎致します。

- 本ニュースに関するお問合せは、下記へ、または、日製産業株式会社の上記各事業所へご連絡ください。

- 株式会社 日立製作所 那珂工場 応用技術センタ

茨城県勝田市市毛882番地
〒312 電話 勝田(0292) 73-2111(代)

- 日製産業株式会社

科学機器営業本部 企画開発部
東京都港区西新橋 1-24-14
〒105 電話 東京(03) 504-7187(ダイヤルイン)

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
AUTUMN 1986 Vol.29 No.3

発行 昭和61年10月1日(年4回発行)
発行人 岡本匡史
編集人 永谷 隆 岩井孝之
発行所 株式会社 日立製作所 計測器事業部 科学機器部
〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル
電話 東京(03) 214-3123(直通)
印刷所 日立印刷株式会社