



金属中の極微量成分元素の 分離と定量

水 池 敦*

Separation and Determination of Trace Elements in Metals

Atsushi MIZUIKE

1. は じ め に

工業材料という見地から、また基礎科学研究において、金属中の極微量成分元素の種類や含有率が固体物性に及ぼす影響について、大きな関心が持たれるようになってすでに久しいが、科学技術のますますの高度化に伴ってその重要性はさらに増大しつつある。この分野では物理的な物性の測定とともに化学組成の分析が必要不可欠である。

かつては 10 $\mu\text{g/g}$ (ppm) レベルですら問題にされていなかったのに、現在では ng/g (米 part per billion, ppb, 英 part per milliard, ppM) レベル、場合によってはそれ以下のものの定量が要求されるようになった。このような極微量成分元素を正確に定量することは、特に好都合な場合を除き、決して簡単ではない。物理的測定に比べると、一般に化学分析はさらに複雑で難しい問題を含んでいるので、満足できる定量下限、精度、正確さをうることはなかなか容易ではない。

本講演では、金属中の低 $\mu\text{g/g}$ レベル～ng/g レベルの極微量成分元素の分離と定量の現状、考え方、問題点、将来の展望などを、私どもの研究を例に挙げつつ、分析化学の専門外の方々にもご理解いただけるようにお話し申し上げたい。

2. 直接定量か分離定量か

金属中の極微量成分元素の定量には大別して二つのやり方がある。その一つは直接定量であってマトリックス、すなわち主成分の共存のままで分析を行うものであり、他の一つは定量に先立って目的極微量成分元素をマトリックスからあらかじめ分離濃縮するものである。

2.1 直接定量

直接定量をさらに三つに分類することができる。

(1) 試料そのままの形で分析を行い、しかも分析後に試料がもとのままの形で残るもので、一般に非破壊分析といわれる。たとえば蛍光 X 線分析では、試料に X 線を照射し、試料中の目的極微量成分元素から発生する特性 X 線(蛍光 X 線)を測定するので、分析後でも試料はなんら変化していない。また中性子放射化- γ 線スペクトロメトリーは、試料を原子炉の中に挿入し、試料中の目的極微量成分元素の一部を熱中性子による原子核反応によって放射性核種に変換し、これから放射される γ 線を測定するものであって、短時間の中性子照射の場合には、適当時間放置後に放射能は完全になくなり、また核反応によるその他の変化も全く無視できる程度である。

(2) 試料そのままの形で分析を行うが、分析の際試料が損傷する場合であって、たとえばスパーク放電やアーク放電を用いる発光分光分析、スパーク放電やイオン衝撃によって試料から放出される極微量成分元素のイオンを測定するスパークソース質量分析や二次イオン質量分析がこれに当たる。

(3) 試料を酸などによって完全に分解して溶液としたのち、誘導結合高周波プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) 発光分光分析、原子吸光分析のような方法でこの中の目的極微量成分元素を定量するものである。試料の分解に融解法を用い生成した固体を分析する方法もある。

以上三つのうち分析方法としては (1) がもっとも理想的なものであり、(3) がもっとも劣るものであることはいうまでもない。一般にいずれの直接定量法も、後述

平成 2 年 9 月本会講演大会における浅田賞受賞記念特別講演 平成 2 年 10 月 22 日受付 (Received Oct. 22, 1990)

* 東京理科大学工学部教授・名古屋大学名誉教授 工博 (Professor, Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, Professor Emeritus, Nagoya University, 1-3 Kagurazaka Shinjuku-ku, Tokyo 162)

Key words : metals; high-purity metals; trace elements; impurities; instrumental determination; preconcentration; separation.

する分離定量法に比べて、操作が簡単迅速である点ですぐれている。しかし極微量成分元素がマトリックスによって希釈されているため、定量下限をあまり下げることとはできない。さらに直接定量法はいずれもマトリックスの影響を非常に受ける。たとえば発光分光分析、質量分析など各種のスペクトロメトリーにおいて、マトリックスの強いスペクトル線が弱い極微量成分元素の線に重複するといった単純な妨害から、機構がいまだ十分に明らかにされていないような複雑なものまで、マトリックスの影響は各種存在する。たとえ同一含有率で極微量成分元素が存在していてもマトリックスが異なれば信号強度は一般に異なるので、定量にあたっては未知試料とほとんど同じ組成の既知組成の標準試料を必要とする。低 $\mu\text{g/g}$ レベル以下の領域で信頼度の高い標準試料を入手することはしばしばきわめて困難である。

このような理由で、直接定量法は一般に、定量下限、定量値の精度、正確さなどの点で十分に満足できるものではない。

2.2 分離定量

マトリックスを定量に先立って分離除去し、目的極微量成分元素を濃縮することによって、上記の問題を解決することができる。この方法によれば、理論的には、試料採取量を増大させることによって無限に低含有率の極微量成分元素の定量ができるはずである。しかし実際には次のような諸原因によって、ある程度以下の定量下限はえられない。

(1) マトリックスから分離濃縮するときに目的極微量成分元素の損失が起こる。分離方法には理論的にも回収率を 100% にできないものがある。また分離を行うに当たって使用する容器壁への吸着、試料分解時の蒸発、不適当な操作などによっても損失が起こる。超低濃度溶液については放射性核種を用いていろいろ調べられているが、各種の異常挙動が見られ、いまだ十分明らかでない点が多い。損失の危険性は極微量成分元素の含有率が低くなればなるほど大きくなる。

(2) 実験室のふん囲気中の蒸気、エアロゾル、ほこり、分離濃縮に使用する高純度試薬中の極微量不純物、容器器具表面の侵食などが原因で、分析系に目的極微量成分元素と同じ元素が混入して正の誤差が生ずる。このほか目的極微量元素を吸着する微粒子や定量を妨害する他物質が外部から混入し、負または正の誤差を生ずることもある。このような現象はコンタミネーション (Contamination) と呼ばれ、極微量成分元素の含有率が低くなるほどその影響は大きくなる。

(3) 存在が全く予想されていなかった共存物質が各種の干渉をする。一般に目的極微量元素の含有率が低くなるほど、干渉する共存物質の種類が増加する可能性がある。

(4) 試料採取量の増大に伴い、試料の分解や分離濃縮

に要する時間や労力が増し、操作が困難になる。

以上のような諸問題があるにもかかわらず、極微量成分元素の分離濃縮は、定量下限、定量値の精度や正確さの向上にきわめて有効である。したがって現在 ng/g レベル以下の極微量成分元素の定量の主流はこのやり方である。特に標準試料の保証値の値付けに不可欠の手段である。

3. 極微量成分元素の定量の諸方法

Fig. 1 に現在よく使われている各種の方法の定量下限を示す¹⁾。ここで定量下限とは、空試験値の標準偏差の 10 倍の正味の信号を与える元素の質量と定義したもので、約 10% の精度で定量できる質量下限に相当する。図中線の太さは、それぞれの定量下限を持つ元素の数に比例して描いてある。これは 1982 年、当時私も正委員の一人であった国際純正応用化学連合 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) の微量分析およびトレースアナリシス委員会できりまとめたデータに基づいて作製したものであるが、同一元素についても装置、試薬、各種実験条件によってプラス・マイナス 1 けた以上も変わるので、およその目安を与えるものとご承知いただきたい。定量下限は一般にピコグラム (pg) レベル、特殊な場合でもフェムトグラム (fg , 10^{-15} g) レベル止まりである。ここに示す方法のほか、レーザーを用いる蛍光分析、光音響分析、熱レンズ吸光分析、イオン化分析や ICP 質量分析など新しい分析技術もいろいろ開発されているが、定量下限をこれ以下にすることは難しい。

現在の測定技術では、光子や電子やイオンの 1 個 1 個を計数することができるので、計数効率、雑音、バックグラウンド計数、統計的ゆらぎなどを考慮しても、これよりはるかに微量まで定量できそうに思われる。これが実現しないのは、試料の検出系への導入、励起から信号の検出に至るすべての過程において効率が現在非常に低いからである。もちろん特殊な場合には、たとえば透過型走査電子顕微鏡を用いる電子エネルギー損失分析や短半減期放射性核種の放射能測定によって、数十～数百個の原子 ($10^{-20} \sim 10^{-19} \text{ g}$) を検出することも不可能ではない。

金属中の極微量成分元素の定量に適した方法として、私どもの研究した二三のものについて述べよう。

3.1 ストリッピングボルタンメトリー

溶液中の極微量元素を電極上に析出濃縮したのち、これを電気化学的に溶出させ、その際えられる電極電位-電流曲線 (ストリッピング曲線) を利用する方法である。金属を酸などに溶解したのち、ただちに適用でき、また分離濃縮と定量とがうまく結合されており高感度がえられるので、私どもは 1960 年代半ばごろからこの研究を開始した。

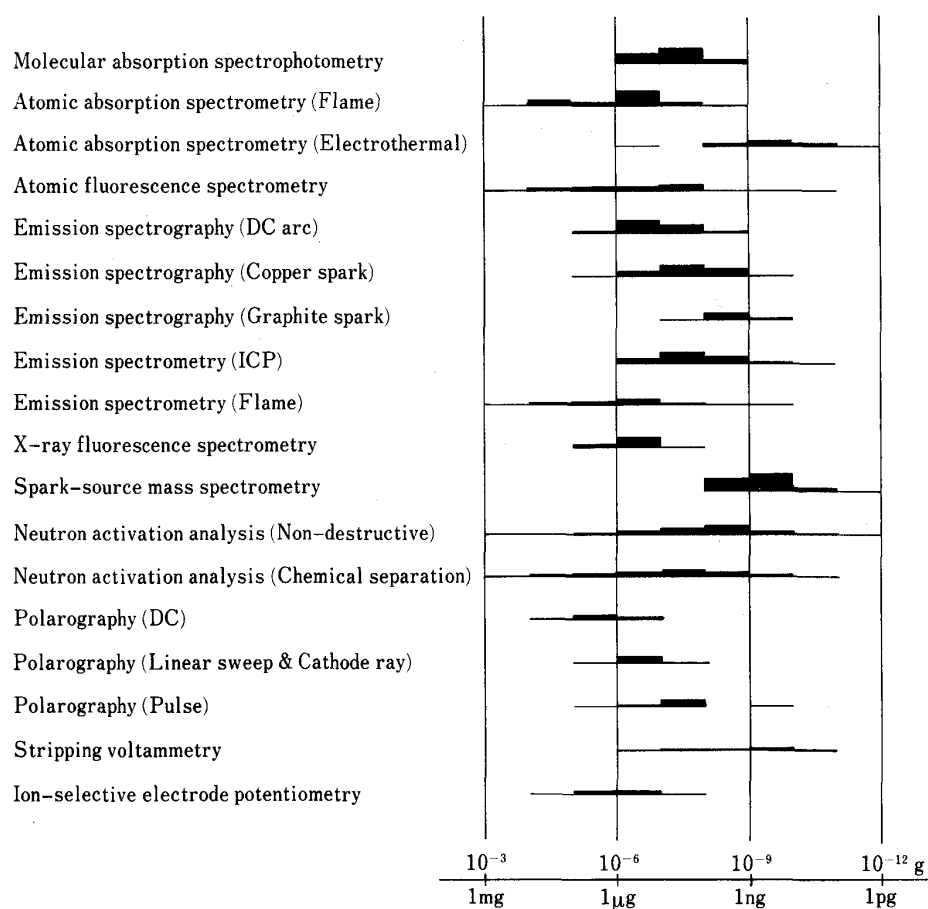
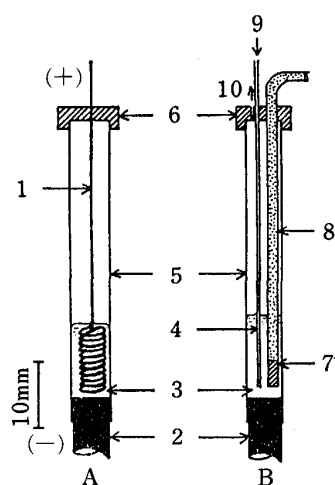


Fig. 1. Limits of determination¹⁾.

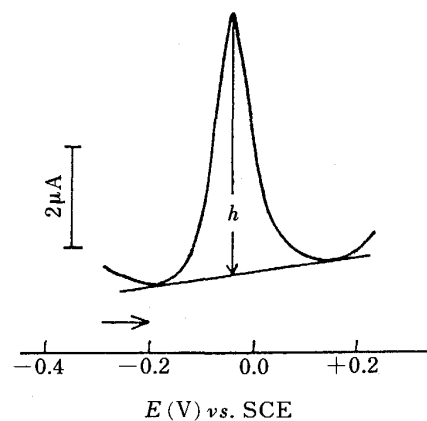
高純度タンタル線中の銅の定量を例として示す²⁾。まず Fig. 2 A のようにして、5 M ふっ化水素酸-1 M 硝酸- 1.75×10^{-4} M 水銀 (II) を電解液、試料タンタル線を陽極、グラシーカーボン電極を陰極として、電流密

度約 8 mA/cm^2 で 5~10 min 定電流電解し、約 3~6 mg のタンタルを溶解した。つぎに Fig. 2 B のように陽極を白金に取り替え、電解液中の銅の 95% 以上を水銀とともに -0.7 V (対飽和カロメル電極) に保ったグラシーカーボン電極上に 10 min かけて電着させた。この際マトリックスのタンタルは電解液中に残留する。つぎにグラシーカーボン電極の電位を正の方向に 20 mV/s の速度で走査し、銅を溶出させ、Fig. 3 に示すような微分パルス・ストリッピング曲線を記録した。ピーク高さ



A: Anodic dissolution of sample B: Stripping voltammetry
1: Tantalum wire sample 2: Glassy carbon electrode
3: 200- μl electrolyte 4: Platinum tube electrode 5: Teflon tubing 6: Teflon lid 7: Sintered polyethylene 8: Salt bridge
9: Nitrogen gas inlet 10: Nitrogen gas outlet

Fig. 2. Microelectrolysis cell²⁾.



Cu: 2.7 ng Ta: 5.5 mg Hg(II): 7 μg
Fig. 3. Stripping curve of copper²⁾.

h は銅の量に比例した。この方法によってタンタル線中の $0.3 \sim 0.5 \mu\text{g/g}$ の銅が相対標準偏差数 % で 1 h 以内で定量できた。分析のはじめから終わりまで単一容器を使用するので、操作が簡単で、損失やコンタミネーションのおそれが少ない。またさわめて少量の電解液を用いるので、短時間ではほぼ完全に銅を析出させることができ、高感度と高精度をうることができる。

適当な電解液と電極を用いることによって、この方法は各種金属中の極微量成分元素の定量に応用することができた。

3.2 ICP 発光分光分析

発光分光分析法は高感度で多元素同時定量に適した方法であるので、古くから極微量元素の検出、定量に用いられてきた。この方法では、試料の蒸発気化、原子状態への解離および原子の励起の三つの作用をする光源がきわめて大切であり、感度、精度、ダイナミックレンジなどがこれによって支配される。ICP は Fig. 4 に示すような石英ガラス製 3 重管構造を持つトーチと呼ばれる放電管の上部外側に高周波 (6~50 MHz) 誘導コイルを置き、生ずるアルゴンプラズマで、試料 (ふつう溶液) をこの中に導入して発光させるものであって、比較的最近開発されたすぐれた光源である。私どもも 1970 年代半ばにこの研究を開始し、各種装置を試作し、プラズマ中の温度分布やスペクトル線の発光強度分布、スペクトル線幅、プラズマのインピーダンスなどを測定し、共存物質や各種実験条件などの影響を詳細に研究した。これら

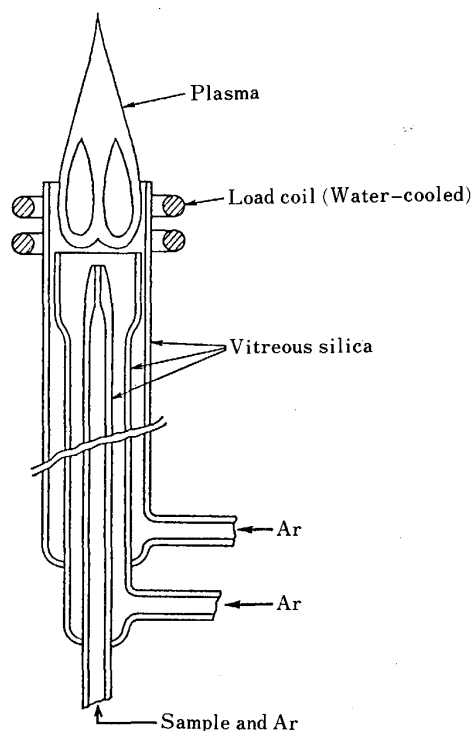


Fig. 4. Inductively coupled plasma torch (conventional).

の成果はプラズマの操作条件の最適化に重要な指針を与えるとともに、ICP の励起機構や共存物質の干渉機構の解明に役立つものである。この他プラズマ中へ効果的に試料を導入する方法についても多くの研究を行った。

ICP ではふつうアルゴンを $15 \sim 20 \text{ l/min}$ も消費するので、私どもは Fig. 5 に示すような水冷トーチを開発して、性能を低下させることなくアルゴン消費量を従来の 3 分の 1 以下にすることに成功した³⁾⁴⁾。

多元素同時定量に用いる分光器としては、ふつう多数のスリットと検出器をスペクトルの焦点面に並べて、それぞれ特定のスペクトル線だけを検出するようにしたポリクロメーター (Polychromator) が用いられるが、これは高価である。私どもは高周波プラズマがきわめて安定な光源であることに着目して、Fig. 6 に示すようなコンピューター制御モノクロメーターを世界ではじめて試作して⁵⁾、これを用いて迅速な多元素逐次定量を行った。この装置はモノクロメーター内に挿入された石英振動板による波長変調とこの振動に同期した高速データ取得を利用したもので、安価なばかりでなく、スペクトルプロファイルが正確に測定され、妨害スペクトル線の干渉の補正およびバックグラウンドの補正が可能であるという特長を持つ。このような考え方に基づくシステムはその

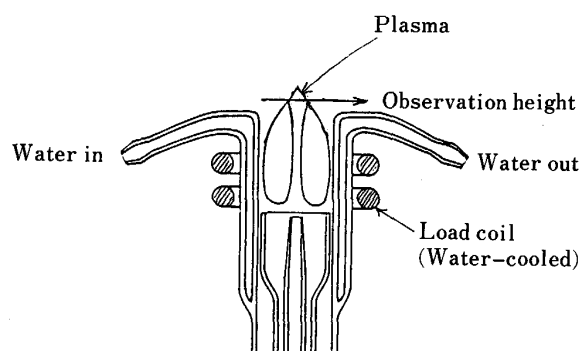


Fig. 5. Inductively coupled plasma torch (water-cooled).

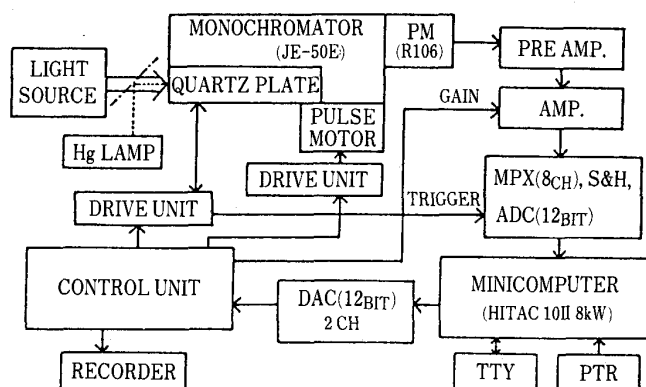
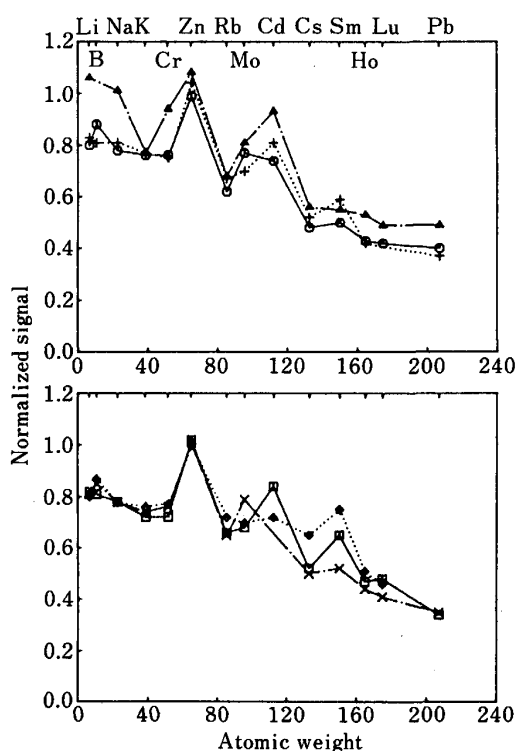


Fig. 6. Block diagram for computer-controlled programmable monochromator⁵⁾.



Analyte $\triangle$: Al $\circ$: Co $+$: Y $\times$: In $\square$: La $\diamond$: Tl
 Analyte concentration Al: 5×10^{-6} M Others: 1×10^{-6} M
 Matrix element 0.01 M

Fig. 7. Mass dependence of the matrix effect⁶⁾.

後市販され、広く普及している。

3.3 ICP 質量分析

ICP を発光分光分析用の光源としてではなく、質量分析計のイオン源として使用するという考え方は 10 年ほど前にはじめて提案されたが、この方法は ICP 発光分析に比べ定量下限を 2~3 けた低下させることができ、また同位体比測定もでき同位体希釈法の適用が可能なので、極微量元素の定量方法として大いに注目されるようになった。私どもも 1983 年から独自にこの装置を試作し、各種の特性を調べ、特にマトリックス効果について研究を行い、その原子量依存性を明らかにした。Fig. 7 にその例を示す⁶⁾。縦軸の値 1.0 はマトリックス効果のないことを示す。マトリックス効果は複雑であって、極微量元素のイオンとマトリックスのイオンの超音速膨張領域における衝突、イオン光学系内での空間電荷の効果、プラズマ中でのイオン化平衡のずれなどといった単一の機構では説明できず、おそらくいくつかの機構が複合して起こっているものと考えられる。

ICP 質量分析は今後ますますの発展が期待できる方法である。

4. 極微量成分元素の分離濃縮の諸方法

金属中の極微量成分元素をマトリックスから分離濃縮する方法としては

- (1) 蒸発分離
- (2) 液液抽出分離
- (3) 選択溶解分離
- (4) 沈殿分離
- (5) 電気化学的析出分離
- (6) 吸着分離
- (7) 帯域融解

などの諸方法が用いられる⁷⁾。一般に気-液、気-固、液-液、液-固など 2 相間に極微量成分元素とマトリックス元素が異なった割合で分配される現象に基づくもので、定量方法とは反対に各種の化学反応を利用したものが多いい。

これら諸方法の評価に当たっては次のような点を考慮する必要がある。

- (1) 目的極微量成分元素の回収率 (R_T)

$$R_T = Q_T / Q_T^0 \times 100 (\%)$$

ここで Q_T^0 と Q_T はそれぞれ目的極微量成分元素の分離前および分離後の質量である。ただし後者はコンタミネーションの補正をした値を用いる。これは放射性トレーサーを用いて簡単に測定できる。

- (2) コンタミネーションの度合い

- (3) 濃縮係数 (F)

$$F = \frac{Q_T / Q_M}{Q_T^0 / Q_M^0} = \frac{R_T}{R_M}$$

ここで Q_M^0 と Q_M はそれぞれマトリックス元素の分離前および分離後の質量、 R_M はマトリックス元素の回収率である。

- (4) 簡易迅速性

- (5) 単元素濃縮か多元素同時濃縮か

- (6) ふつうの分離操作かマイクロスケールの操作か

これらのうち (3)~(6) は組み合わせる定量方法と関連させて考えるべきものである。

以下私どもが開発した分離濃縮方法のいくつかについて述べる。

4.1 選択溶解分離

金属試料を酸で分解したのち溶液を蒸発乾固すれば、各種の極微量成分元素はマトリックス微結晶 (マトリックス元素の酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、塩基性硝酸塩など) の表面に濃縮される。これを塩酸、硝酸、りん酸などの無機酸、水、エタノール、アセトン、1-ブタノールなどの有機溶媒、あるいはこれらの混合溶液の中で超音波照射して、極微量成分元素をマトリックスのごく少量といっしょに溶出させる。この方法によって、適当な条件を選べば、満足すべき回収率とかなり高い濃縮係数で多元素同時濃縮ができる。たとえばビスマス (硝酸に溶解してこれを蒸発乾固したのちさらに加熱すると、各種塩基性硝酸ビスマス ($3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$) を経て、約 450°C で酸化ビスマスに変化する。これに従って目的微量成分

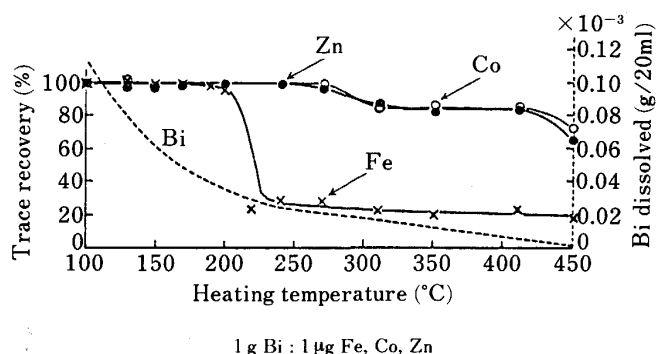
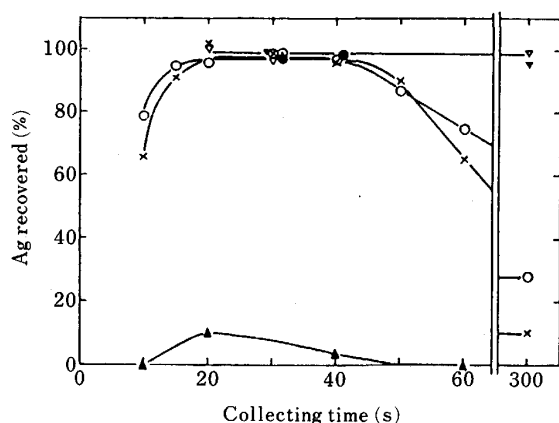


Fig. 8. Extraction of trace elements with 0.07 M H_3PO_4 -0.12 M HCl (20 ml) from basic bismuth nitrate.

元素の回収率とマトリックス溶解度は Fig. 8 のように変化する⁸⁾。これより最適固相加熱温度は約 200°C であることが分かる。

4.2 電気化学的析出分離法

マトリックス元素を溶液中に残し、目的極微量成分元素だけを、グラシーカーボン電極に定量的に電着させ、これをそのまま発光分光分析や中性子放射化分析の試料として用いる。また水銀陰極に極微量元素を電着析出させたのち水銀を蒸発除去する方法もある。極微量の銀、金、白金族元素などは、大量の銅、鉄、鉛などを含む溶液から、外部電源を用いなくても、選択的かつ定量的に水銀小滴またはエマルションによって捕集することができる。たとえば 50 ml の溶液から超音波照射下で水銀エマルション (径 1~4 μm) に銀を迅速に捕集した例を Fig. 9 に示す⁹⁾。硝酸溶液を用いる場合には、時間とともに水銀が溶解し電位がしだいに貴になるので銀回収率に極大が生ずる。銀捕集後、水銀エマルションは遠心分



Hg in emulsion (mg) Sample solution
 ○ : 150 0.2 M nitric acid
 ● : 150 0.2 M nitric acid solution containing 1 g of Pb
 ⊙ : 150 0.2 M nitric acid solution containing 1 g of Cu
 × : 125 0.2 M nitric acid
 ▲ : 20 0.2 M nitric acid
 ▽ : 150 Ammoniacal solution
 ▼ : 150 Ammoniacal solution containing 0.5 g of Cu

Fig. 9. Collection of silver with mercury⁹⁾.

離とアセトン洗浄によって 1 滴の水銀に変えさらに蒸発除去して、銀を単離することができる。この方法によって 96% 以上の回収率、 10^6 以上の濃縮係数をうることができる。

4.3 共沈浮選分離法

試料溶液中に少量の無機沈殿 (水酸化物、硫化物など) や有機沈殿 (ジチゾン、1-ニトロソ-2-ナフトール、*p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニンなど) を生成させ、これによって目的極微量成分元素を選択的に捕集する共沈分離法では、たとえ捕集が定量的に迅速に行われても、その後で沈殿を溶液からろ過や遠心分離で分離することが困難で長時間を要することが多い。私どもはこの問題を解決するために界面化学的方法である浮選法を利用した¹⁰⁾。共沈捕集後、無機沈殿の場合には少量の界面活性剤を加え、有機沈殿の場合にはそのまま、いずれも 1% 程度の、水とよく混ざる有機溶媒 (メタノール、エタノール、アセトン、メチルセロソルブなど) の存在下で、たとえば Fig. 10 に示すような浮選セル中で浮選を行う。窒素または空気の送入によって生じた多数の小気泡が疎水性の綿状沈殿の表面や間隙に多数付着し、沈殿はすみやかに液面にまで浮上し、泡沫層によって支持される。連続フローシステムを用いれば共沈浮選法は 100 l の溶液にも適用できる。

4.4 吸着分離法

吸着体としてはイオン交換樹脂をはじめ、多くの無機有機物質が用いられる。Fig. 11 に陽イオン交換樹脂によるタンタル中の銅の分離濃縮の例を示す¹¹⁾。タンタルをふっ化水素酸と硝酸で加熱分解し、これを陽イオン

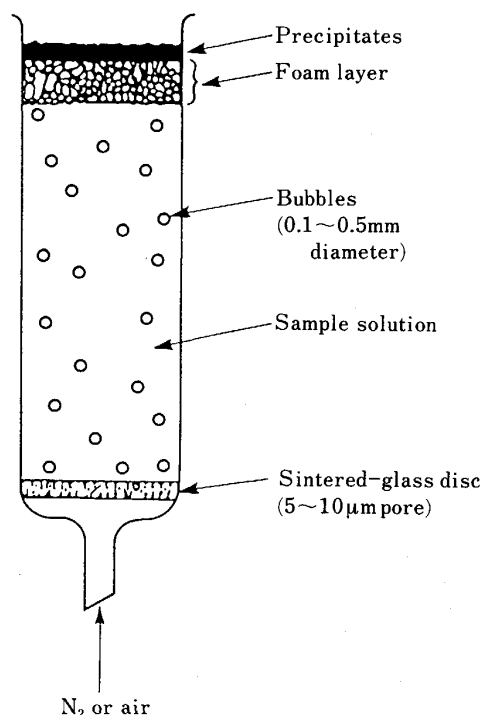


Fig. 10. Glass flotation cell.

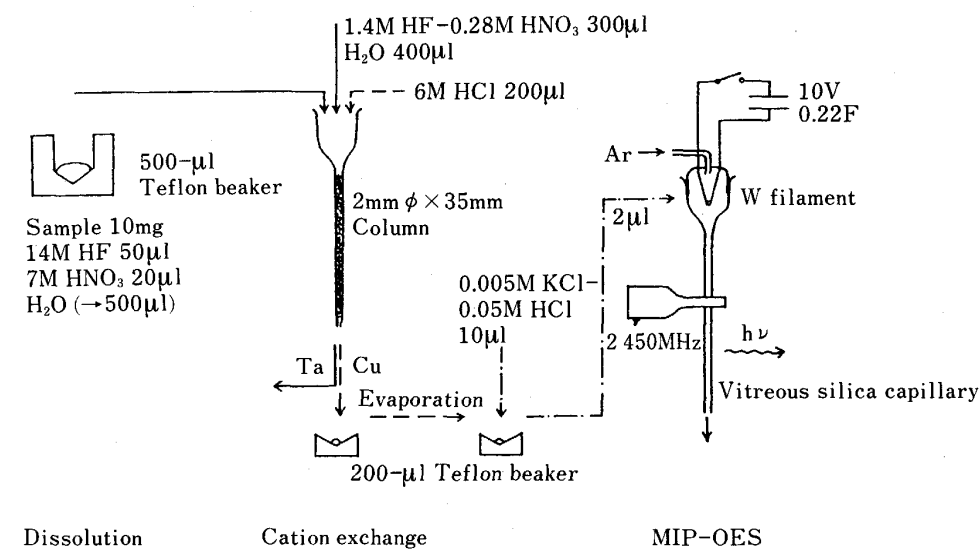


Fig. 11. Determination of Cu in high-purity tantalum powder.

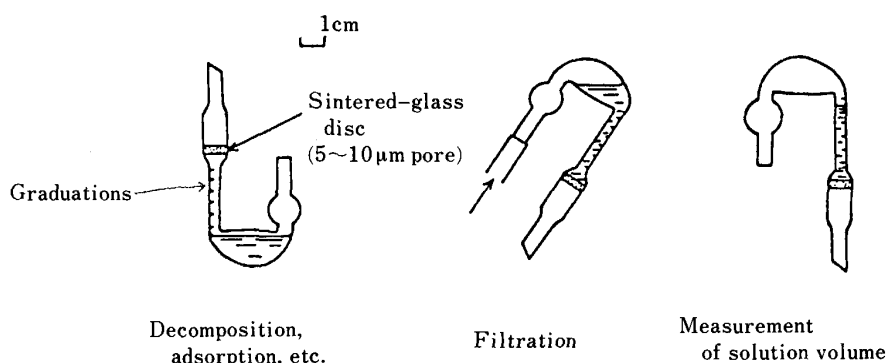


Fig. 12. Decomposition/separation vessel.

交換樹脂カラムに通すと、銅は完全に吸着されるが、タンタルはフルオロ錯陰イオンとしてカラムを素通りする。吸着した銅は塩酸で溶離し、0.005 M 塩化カリウム-0.05 M 塩酸溶液に変換したのち、タングステン・フィラメントにつけて、これを大容量コンデンサーの放電によって大電流で急速加熱し、マイクロ波アルゴンプラズマ中に導入して発光分光分析で定量する。もう一つの例として鉛中の銀のジチゾンによる吸着分離をあげよう¹²⁾。この方法では試料 2~5 mg を硝酸に溶解し、中和後、銀をジチゾン粉末 (径約 5 μm) 0.5 mg に選択的に吸着させる。これを硝酸とアセトンに溶解したのち黒鉛炉原子吸光分析法で銀を定量する。Fig. 12 に示すように、たった一つの容器で試料の分解、吸着、ろ過、測容などすべての分析操作を行うため、簡単迅速で、また極微量成分元素の損失やコンタミネーションのおそれが少ない。

以上二つの例では、いずれも 10 mg 以下の試料を用い、1 ml 程度以下の液量で分離濃縮を行っている。すなわち 1 g 程度の試料と数十 ml 程度の液量を用いるふ

つうの操作に比べるとかなりマイクロ化されている。マイクロスケールの分離濃縮操作には次のような特長がある。

- (1) 貴重試料の分析や局所分析に有用である。
- (2) 高価な高純度試薬が節約できる。
- (3) 廃液が少ない。
- (4) 分析操作に必要なスペースが少なくすむ。
- (5) しばしば迅速に行うことができる。

すでに述べたように、現在多くの場合ナノグラムからピコグラムレベルの定量下限が得られるので、ミリグラム量の試料採取量で、μg/g~高 ng/g レベルの極微量成分元素の定量が可能である。多くの分析機器における試料導入量はマイクロリッターレベルであるので、分離濃縮の操作をマイクロスケールで行うことは無駄が少なく合理的であろう。

4.5 コンタミネーションの防止対策

いかに分離濃縮方法が、回収率や濃縮係数などの点ですぐれていても、コンタミネーションが起こればこれは全く無意味になる。コンタミネーションのうち、ふん囲

気や容器に起因するものは特に再現性が悪いので、空試験などによってこれを正確に補正することはほとんど不可能である。従ってコンタミネーションを極力減少させることが、極微量成分元素の定量、とくに分離濃縮を併用する場合に重要になってくる。

ふん囲気からのコンタミネーションを減少させるためには、いわゆるクリーンルームの使用が望ましい。しかし高纯净度のクリーンルームは建設、保守に多額の費用がかかるうえ、分析者にとっても使用しにくい。従って清浄度はやや劣るクリーンルームの中で、クリーンフードやグローブボックスや各種の密閉容器など、局所清浄空間や閉鎖系を巧みに活用するほうがより实际的であろう。

容器材質としては、石英ガラス、テフロン、白金、グラシーカーボンなどがあるが、対化学薬品性、耐熱性、価格その他の点で理想的なものは存在しない。表面処理はコンタミネーション防止にきわめて有効で、たとえば安価なパイレックスガラス ($81\text{SiO}_2\text{-}13\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Na}_2\text{O-}2\text{Al}_2\text{O}_3$, 重量%) でも、アルコキシドを用いる $78\text{SiO}_2\text{-}21\text{ZrO}_2\text{-}1\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) ガラス薄膜 (50 nm 厚) の生成によって、ほう素やアルミニウムによるコンタミネーションを¹³⁾、また硝酸カリウム-硝酸カルシウム混合溶融塩処理による表面層の改質によって、ナトリウムのコンタミネーションを¹⁴⁾防止することができた。

高純度試薬についても、市販品は高価でまた不十分な純度のものも多いので、分析者自らが精製する必要がある。

5. お わ り に

以上金属中の極微量成分元素の分離と定量についてお話ししたが、今後の問題としてつぎのようなことがある。

(1) ng/g 以下の極微量成分元素の定量に適するような新しい高感度、高精度、高選択性の機器分析方法の開発。最近 20 年間の進歩を顧みても、新しい原理に基づく方法が将来現れるであろうことは疑いのないところである。また機器分析においては原理は同じでも機器の改良によってその能力が著しく向上するので、この面でも行うべきことが多々ある。

(2) 損失やコンタミネーションが少なく、簡単迅速な新しい分離濃縮方法の開発。いかに機器的な定量方法が進歩しても、分離濃縮が不必要になることはなさそうに思われる。

(3) 分離濃縮と定量を合理的に組み合わせること。このためには、一つの研究グループで、化学的な分離濃縮技術の研究と分析機器の試作ならびにこれについての基礎的研究の両者が行われ、相互が密接な協力をすることが大切であろう。

(4) 現在のところ、極微量成分元素の存在状態 (分布、固溶、析出など) についての情報をうることはむずかしいので、この方面の研究をする必要がある。

今後これらの方面においてますますの研究が期待されるゆえんである。

文 献

- 1) 水池 敦: 化学と工業, **36** (1983), p. 782
- 2) 三輪智夫, 於 新根, 水池 敦: 分析化学, **37** (1988), p. 128
- 3) H. KAWAGUCHI, T. ITO, R. SHUE and A. MIZUIKE: Anal. Chem., **52** (1980), p. 2440
- 4) H. KAWAGUCHI, T. TANAKA, S. MIURA, J. XU and A. MIZUIKE: Spectrochim. Acta, **38B** (1983), p. 1319
- 5) H. KAWAGUCHI, M. OKADA, T. ITO and A. MIZUIKE: Anal. Chim. Acta, **95** (1977), p. 145
- 6) Y. KIM, H. KAWAGUCHI, T. TANAKA and A. MIZUIKE: Spectrochim. Acta, **45B** (1990), p. 333
- 7) A. MIZUIKE: Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis (1983) [Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York]
- 8) A. MIZUIKE and K. FUKUDA: Mikrochim. Acta, **1972** (1972), p. 257
- 9) A. MIZUIKE, K. FUKUDA and T. SAKAMOTO: Bull. Chem. Soc. Jpn., **46** (1973), p. 3596
- 10) A. MIZUIKE and M. HIRAIDE: Pure & Appl. Chem., **54** (1982), p. 1555
- 11) 北爪英一, 坂本武志, 河田広司, 水池 敦: 分析化学, **27** (1978), p. 566
- 12) A. MIZUIKE, M. HIRAIDE and S. KAWAKUBO: Mikrochim. Acta, **1979 II** (1979), p. 487
- 13) A. MIZUIKE and A. IINO: Anal. Chim. Acta, **111** (1979), p. 251
- 14) A. MIZUIKE and A. IINO: Anal. Chim. Acta, **124** (1981), p. 427