

高純度材料分析のための分離化学

Separation Chemistry for the Analysis of High-Purity Materials

平出正孝 名古屋大学 大学院工学研究科 教授
Masataka Hiraide

1 はじめに

今日、科学技術の進展とともに分析対象物質はより複雑化し、定量目的元素の濃度は益々低下する傾向にある。このような分析への要求に応えるべく、計測機器の改良・開発が絶え間なく続けられている。例えば、かつて発光分光分析は原子吸光分析の台頭によりその地位が著しく後退したが、新しい光源である誘導結合プラズマ (ICP) の出現により、多元素同時定量法としての地歩を再び占めることになった。更に、ICPをイオン源として利用することにより、定量下限がppt (pg/g) ~ ppq (fg/g) レベルにも及ぶICP-質量分析 (ICP-MS) が出現した。

しかし、これらの高感度分析法がその優れた性能を十分に発揮するには、一般に定量に先立つ試料の化学的前処理が極めて重要である。すなわち、計測を妨害したり、装置内部を汚染し性能を低下させる共存元素 (特に試料の主成分であるマトリックス元素) を高度に除去し、必要ならば目的微量元素を更に濃縮する。こうすることにより、精度・正確さとともに優れた信頼性の高い分析値を得ることができる。材料分析の成否は、目的微量元素をマトリックス元素からいかに良好に分離できるかにかかっているのである。

固体試料の直接分析法の進歩も著しい¹⁾が、更に低濃度の不純物元素の正確な定量には、化学的分離法の併用が必須である。このような観点に立ち、本稿では分離法を設計し使用する際の検討項目をまず解説したのち、高純度材料分析における主な化学的分離法について、その基礎及び応用を概説する。

2 分離方法の検討項目

2.1 目的微量元素の回収率

試料中に存在する目的微量元素の量を Q_T 、分離後の目的

微量元素の量を Q_T とすると、回収率 (R_T) は $R_T (\%) = (Q_T/Q_T^0) \times 100$ と表される。試料の分解過程や分離操作中の損失により、100%の回収率を得ることは難しいが、微量成分分析では95% (場合によっては90%) 以上で定量的に回収されたとしている。元素によっては、保存中に容器壁に付着したり、液性調節中にpH電極に吸着するものもあり、元素濃度が低くなるほどその傾向が大きくなる。

回収率の測定は、目的微量元素の濃度既知の合成試料溶液を用いて行うことができるが、環境に普遍的に存在する元素 (例えばFeやZn) については特に注意を要する。これらの元素は、実験室の空気や実験者を介して試料中に混入し、たとえ回収率が悪くても見掛け上100%の回収率が得られるからである。このような場合、放射性同位元素 (半減期44.6日の ^{59}Fe や244日の ^{65}Zn) を用いたトレーサー実験は極めて有力な回収率測定法であり、分離過程における損失を放射能測定により高感度に検出することができる。

2.2 マトリックス元素の分離係数

分離前後のマトリックス元素の量を Q_M^0 及び Q_M とすると、分離係数 (S) は $S = (Q_M/Q_T) / (Q_M^0/Q_T^0) = R_M/R_T$ と表される (但し R_M はマトリックス元素の回収率)。分離係数は、共存するマトリックス元素をいかに良好に分離できたかを示す尺度である。理想的には0であるが、今日の分析機器の優れた選択性を考えると、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ で十分な場合が多い。ICP-MSにおいては、マトリックス元素による装置の汚染 (サンプリングコーン、スキマーコーン、イオンレンズ系などの汚染) を避けるためにも、マトリックス元素を十分に除去しておくことが望ましい。

2.3 コンタミネーション

分離濃縮操作と高感度機器を単に組み合わせれば、どんなに低い濃度の元素でも定量できるのであろうか。否である。

操作中に外部から分析系に混入するコンタミネーションにより、分析値の信頼性は著しく損なわれてしまうからである。コンタミネーションは、使用する試薬・器具・容器、実験室雰囲気、実験者自身などに起因する。試薬は高純度品を入手するか、実験者自らが調製・精製を行う。試薬の保存容器材質や保存場所にも注意を払う。器具や容器の洗浄には、洗剤成分が残らない方法を用いる。硝酸や塩酸の加熱蒸気は、テフロン製容器や石英ガラス製容器の洗浄に効果的である。

コンタミネーションは、全操作のブランク試験により評価するが、分離の各ステップごとに見積ることが望ましい。実験室雰囲気や実験者自身に起因するコンタミネーションは、再現性がなく見積りも困難であるので、極力小さくしなければならない。クリーンベンチの使用は必至であるが、可能ならばクリーンルームの中に更にクリーンベンチを置いて操作を行うことが望ましい。

2.4 適用元素数

多種類の微量元素を、マトリックス元素から一斉に分離できることが望ましい。若干の分析方法、例えば吸光光度法においては、一般に発色試薬が複数の微量元素と反応するため、微量元素をあらかじめ相互に分離しておく必要がある。しかし、原子スペクトル分析を代表とする今日の高選択性機器の普及を考えると、多元素同時分離・同時定量が最も望ましく、これにより得られる豊富な情報は、材料の詳細な純度評価に大きく貢献するであろう。

2.5 試料の必要量

絶対検出下限の優れた分析機器の出現により、ミリグラム量あるいはそれ以下の試料量を対象とした分離法に大きな関心が集っている。このマイクロ化の特長は、貴重な試料や毒性の強い試料も処理できる、微量元素の偏析に関する情報が得られる、分解や分離に使う超高純度試薬量が少なくすむ、実験廃液が著しく少なくなる、等々である。また、実験に要するスペースも一般に小さくてよいので、コンタミネーション管理が容易となり、分離のマイクロ化は今後益々進むと考えられる。

2.6 操作性

固体試料の分解・溶解や分離操作はしばしば煩雑で長時間を要するため、目的微量元素の損失が起きたり、コンタミネーションが深刻化する。従って、操作手順を十分に検討し、迅速・簡便化をはかる必要がある。試料の秤量・分解・分離を単一容器ですませることも有効である。また、容器外部からの超音波照射も、吸着・脱着等の迅速化に効果的である。

最近のマイクロ波加熱分解装置は反応時の温度や圧力が精

密に制御できるため、操作の再現性に優れ、対象試料に適した反応条件を詳細に設定することができる²⁾。分解容器の材質・形状も格段に進歩しており、コンタミネーションの極めて少ない迅速な試料の分解が可能である。

3 主な化学的分離法

3.1 沈殿分離

試料溶液中のマトリックス元素が直ちに沈殿除去できれば好都合であるが、実際には多量の沈殿剤によるコンタミネーションや目的微量元素の共沈損失により、応用範囲はかなり限られる。例えば、高純度鉛を溶解後、鉛を硝酸塩（濃硝酸溶液中で沈殿）、塩化物または硫酸塩として沈殿分離することにより、上澄み液中の微量不純物元素（Al、Mn、Co、Ni、Cu、Ga、Cd、Inなど）が定量できる。同様に、銅は硫化物として、タリウムはヨウ化物として沈殿除去できる。

後述する液-液抽出分離と沈殿分離を組み合わせると、応用範囲は拡大する。例えば、アルミナ試料を4M硫酸に溶解後pH3に調節し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（DDTC）とクロロホルムを添加する。かき混ぜながらpH7に調節すると、アルミニウムは水酸化物として沈殿し、一方微量不純物元素は、共沈損失もなく定量的にクロロホルム相に移行する。遠心分離により沈殿は二相界面に凝集するため、有機相を黒鉛炉原子吸光法（GFAAS）により分析することができる³⁾。

共沈現象をむしろ積極的に分離に利用することもできる。すなわち、試料溶液にミリグラム量の担体元素を添加し、これを沈殿させて種々の目的微量元素を捕集する。共沈機構は、イオン交換、混晶生成、吸着、吸蔵等をあげることができるが、明確でない場合も多い。担体元素は、回収率、分離係数、分析機器への影響などを考慮して選択する。高純度の担体元素が入手できない場合は、あらかじめ精製する。捕集沈殿は普通濾過や遠心分離により溶液から分離するが、界面活性剤で沈殿表面を疎水化し、気泡で迅速に浮上分離する浮選法⁴⁾も有用である。

捕集沈殿としては、水酸化物や硫化物が一般に用いられる。例えば、アルミニウム中の微量不純物元素（Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Znなど）は水酸化ニッケル（II）や水酸化ジルコニウム（IV）により、インジウム中の不純物元素（Mo、Pd、Cd、Sb、Au、Hg、Biなど）は硫化銅（II）により共沈捕集することができる。捕集沈殿として、水酸化スズ（IV）は興味深い性質を持っている。この沈殿は弱酸性溶液中でも生成し、同時に微量元素（Fe、Co、Ni、Cu、Cd、Pbなど）を共沈捕集するが、希硝酸に溶解してしばらく放置すると、担体元素のスズはスズ酸となって沈殿する。この際、目的微量

元素の沈殿中への損失は全くなく、上澄み液を直ちに定量に供することができる⁵⁾。そのほか還元析出する金属を捕集に用いることもできる。例えば、高純度鉄中のSe、Ag、Te、Auなどは、アスコルビン酸により析出するパラジウムに定量的に捕集でき、鉄マトリックスから分離できる^{6,7)}。

無機沈殿ばかりでなく有機試薬沈殿も有用な捕集沈殿である。ジチゾン、2-メルカプトベンゾチアゾール、*p*-ジメチルアミノベンジリデンロダニンなどの有機試薬沈殿は、高純度銅や鉛中の微量貴金属元素を弱酸性溶液から捕集できる。硫化水素を用いる硫化物共沈よりも取り扱いが容易である。

3.2 イオン交換分離

陽イオン交換樹脂または陰イオン交換樹脂を充填したカラムに試料溶液を通し、目的微量元素またはマトリックス元素を選択的に捕集する（または両者を一括して捕集後、クロマト的に溶出分離する）方法で、基礎及び応用の両方面から活発に研究された典型的な分離法である。例えば、マグネシウム、アルミニウム、クロム中の不純物元素（Fe、Co、Cu、Zn、Cdなど）を塩酸溶液から陰イオン交換樹脂に、鉄中のZr、Nb、Mo、Sn、Ta、Wをフッ化水素酸溶液から陰イオン交換樹脂に⁸⁾、ジルコニウム中の希土類元素をフッ化水素酸溶液から陽イオン交換樹脂に、モリブデンやタングステン中のFe、Co、Ni、Cu、Znなどをフッ化水素酸一過酸化水素溶液から陽イオン交換樹脂に捕集できる。陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を同一カラムに層別に充填すると、捕集元素数を著しく増加することができる。例えば、高純度鉄中の20種類以上の微量不純物元素は、1～2M フッ化水素酸の試料溶液をカラムに通すことにより同時分離でき、硝酸一過酸化水素水で溶離後ICP-MSで定量できる⁹⁾。

マトリックス元素をイオン交換樹脂に捕集することは、使用するカラムも極めて大きくなり、目的微量元素（カラム流出液中に残存）の濃縮効果もないことから一般には不利である。しかし、塩酸または硝酸一フッ化水素酸溶液からウランやタンタルマトリックスを陰イオン交換樹脂に吸着除去するなど、若干の応用例が報告されている。

イオン交換反応に基づくだけでなく、広義の化学的吸着並びに物理的吸着により、微量元素を固相に捕集する試みは多い。各種吸着剤を充填したカートリッジも市販され、固相抽出法と呼ばれて汎用性の高い分離法となっている。最近提案されたアドミセル分離媒体は、調製が迅速容易であり、目的に合った分離機能を自由に付与することができる。例えば、アルミナ粒子は弱酸性溶液中で正電荷を帯びているため、陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を強く吸着する。この際、SDSとともに機能性試薬（例えばジチゾンなどのキレート試薬）を添加すれば、これらを含

たアドミセルが調製できる¹⁰⁾。図1に示すように、(a) 機能性試薬をアドミセルの疎水性領域にあらかじめ含有させ、これとの反応により目的微量元素を捕集する方法と、(b) 目的微量元素をピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム（APDC）やDDTCであらかじめ疎水性キレートに変換し、これをアドミセルの疎水性領域に捕集する方法とがある。いずれの場合も微量元素はアドミセルから希硝酸で容易に脱着でき、ICP-MSやGFAASにより直ちに定量できる。例えば、APDCがアルミニウムと反応しないことを利用し、高純度アルミナ中の不純物元素（Fe、Co、Ni、Cu、Cd、Pb等）が分離定量できる¹¹⁾。なお、アドミセルの疎水的環境の程度を蛍光分子プローブで調べたところ、通常ミセルと比べて疎水性は著しく高く、その溶媒特性は酢酸エチルに相当していた¹²⁾。

3.3 電解分離

各種固体電極（白金、白金イリジウム合金、銀、タングステン、グラシーカーボンなど）上に微量元素を定量的に電解析出させるため、電解セルや電極の形状に種々の工夫が凝らされている。電解後、電極を直ちに原子吸光分析や発光分光分析に供する試みは多い¹³⁾。

しかし、分離特性と応用の広さから特に優れているのが水銀電極である。水素過電圧が極めて大きいため、白金電極よりも更に多種類の元素が水銀陰極に析出捕集でき、電位設定にはポーラログラフィーの従来の豊富なデータが参考になる。また、水銀は精製が容易で、定量に先立ち蒸発除去する

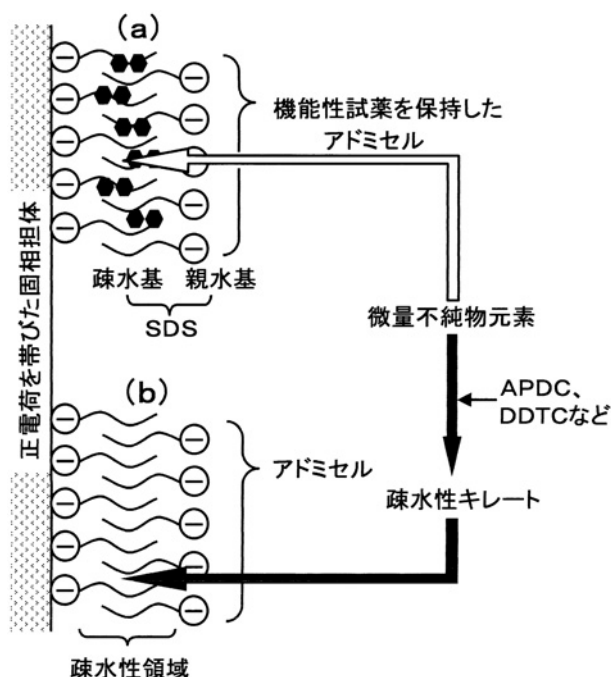


図1 アドミセル分離媒体による微量不純物元素の捕集

こともできる。このようにして、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ホウ素、アルミニウム、リン、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ウラン中の微量不純物元素が電解分離できる。

水銀陰極電解は、マトリックス元素の除去にも威力を発揮する。例えば、銅試料を分解後0.3M硫酸溶液中で鉄マトリックスを電解除去することにより、溶液中に残留したY、Zr、Hf、ランタノイドがフローインジェクション/ICP-MSにより定量できる¹⁴⁾。図2に示すフローシステム電解法は、高純度の鉄線試料を陽極とし、ゆっくり流れる水銀を陰極としている。試料は電解と同時に電解液（塩化カリウムを含む酢酸緩衝液）中で徐々に溶解し、直ちに水銀上に析出する。常に清浄な水銀表面で電解することができ、残留した不純物元素（Be、B、Mg、Al、P、Zr、Nb、Ta、Wなど）はGFAASなどで定量できる¹⁵⁾。

ストリッピング・ボルタンメトリーは、微量元素を微小電極上に電解析出後、再び電極から電解溶出させ、その際の電流-電位曲線を記録する方法で、分離濃縮と測定が一体化した極めて高感度な分析方法である。最近、ブロック状の銅試料表面を電解セル底部に装着し、試料の電解溶解、次いで微量Cuの電解析出・溶出を同一電解セル中で迅速簡易に行う分析装置が開発されている¹⁶⁾。

3.4 液-液抽出分離

試料水溶液に、これと混和しない有機溶媒（ジエチルエーテル、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼン、4-メチル-2-ペンタノンなど）を添加し、振り混ぜることにより目的微量元素またはマトリックス元素を有機相に移行させる方法である。有害性や環境保全の観点から有機溶媒の使用を避ける傾向もみられるが、液-液抽出はその分離能力と広い応用性に

おいて最も優れた分離法の一つであり、適切な操作管理下での活用が望まれる。

高濃度の塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等の溶液から目的成分を有機相に抽出するイオン対抽出法は、多量共存イオンの加水分解の心配がなく、鉄、ガリウム、カドミウム、インジウム、金、水銀、ビスマスなどのマトリックス元素の除去に有用である。例えば、高純度鉄は溶解後塩酸溶液から無電荷のイオン対（ H^+ 、 FeCl_4^- ）としてジエチルエーテル、イソプロピルエーテルまたは4-メチル-2-ペンタノンに抽出され、水相に残存する微量不純物元素（Al、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、As、Zr、Ag、Pb、Biなど）が多元素同時定量できる。

各種キレート試薬（ジチゾン、オキシシン、DDTC、APDCなど）を用いて目的微量元素を疎水性化合物に変換し、有機相に抽出することもできる。中性領域からの抽出は、マトリックス元素の加水分解を防ぐため多量のマスキング剤が必要となり、コンタミネーションの原因となるから注意を要する。

液-液抽出の変法として、液-液界面を巧みに利用したw/oエマルション分離がある。これは、油相（機能性試薬を含有）に微細な水相（酸）が分散した分離媒体で、試料水溶液中の目的物質はまず油相に取り込まれ、次いで直ちに内水相に輸送される。抽出と逆抽出が速やかに行える特徴を持つが、最近、エマルションに存在形態識別能力が有ることが見出された¹⁷⁾。例えば、水中のCu(II)イオンはオキシシンとキレートを生じ、トルエン相を経由して内部塩酸相に速やかに移行するが、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子や懸濁物質は、トルエン-水界面に存在する界面活性剤分子の層により有機相に捕集されない¹⁸⁾。従って、図3のように鉄マトリックスを含む酸化鉄(III)粒子に変換しておけば、微量Cu(II)を95%以上の回

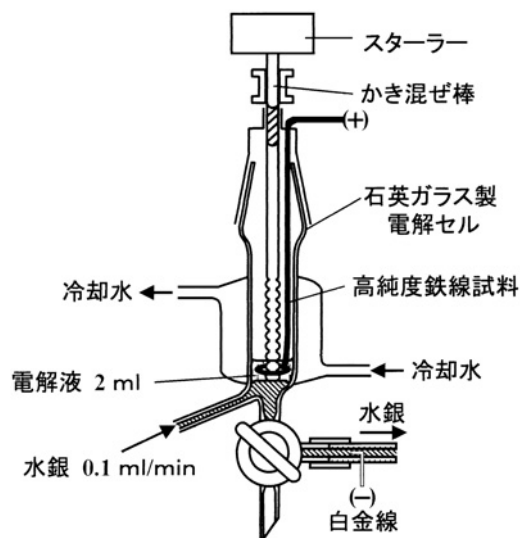


図2 フローシステム水銀陰極電解による鉄マトリックスの分離除去

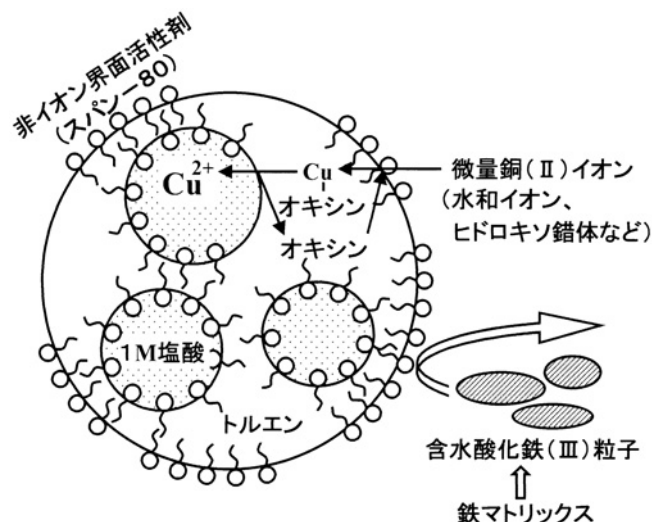


図3 w/o エマルションによる存在形態別分離

収率で鉄から分離できる。なお、鉄についての分離係数は 10^{-2} である¹⁹⁾。

3.5 固一液抽出分離

固体試料中の目的微量元素を、適切な溶媒と接触させて選択的に溶解抽出する方法である。試料を酸などで溶解後蒸発乾固すると、マトリックス元素の微小結晶粒子表面に目的微量元素が再分布する。従って、少量の溶媒を加え、超音波照射下で目的微量元素を溶解回収する。抽出溶媒としては、目的微量元素の溶解度は十分に大きく、一方マトリックス元素の溶解度は無視できるほど小さく、かつ機器による定量を妨害しないものを選ぶ。

例えば、高純度鉛中の不純物元素は、鉛を硝酸塩に変換後塩酸（またはアンモニア水）を少量含むエタノールに²⁰⁾、また銀中の不純物元素は、銀を塩化物に変換後0.1M 硝酸に抽出できる²¹⁾。いずれの場合もマトリックス元素についての分離係数は $10^{-4} \sim 10^{-3}$ と良好である。なお、超臨界流体（例えば超臨界二酸化炭素）を用いての固一液抽出は、その分離媒体の持つ興味深い特性から今後の発展が期待される。

3.6 蒸発分離

固体試料（または分解後の溶液試料）中の目的微量元素またはマトリックス元素のいずれかの蒸気圧を十分に大きくし、気相に分離する方法である。酸素気流中で試料を高温に加熱し、CやSをCO₂やSO₂として分離する手法はよく知られている。るつぼを使用せず、非接触で試料の加熱融解ができるレビテーション（浮揚）融解—微量ガス抽出²²⁾は、コンタミネーション防止の観点から魅力的な方法である。

一方、目的元素を揮発性の高い低沸点化合物にあらかじめ変換しておくこともできる。例えば、高純度鉄中の微量Bは、試料をリン酸—硫酸に溶解後蒸発乾固し、メタノールでホウ酸トリメチルB (OCH₃)₃として蒸発分離する²³⁾。そのほか、AsやGeは塩化物、Siはフッ化物、Seは臭化物、Crは塩化クロミルCrCl₂O₂として蒸発分離できる。

マトリックス元素の蒸発除去は、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素などに含有される微量不純物元素の有力な多元素同時分離法となる。例えば、シリコンウェハーの評価箇所を硝酸—フッ化水素酸でエッチングし、この溶液に硫酸を添加後加熱する。ケイ素はフッ化物としてほぼ完全に蒸発し、一方不純物元素 (Mg、Al、Cr、Fe、Ni、Cu など) は残留するため、ICP-MSやGFAASにより定量できる²⁴⁾。

4 おわりに

微量成分分析が著しく要望されるようになった1960年代、

数々の興味深い化学的分離法が提案され、分離媒体に関する系統的实验が活発に行われた。これらの分離法のいくつかは、更に改良を重ねて今日も主力な分離法として盛んに利用されている。各種分離法の原理、特徴、応用の詳細は、優れた成書²⁵⁻²⁸⁾を参照にされたい。また、吸光光度法も分析系によっては広く用いられているため、B、N、Si、Pの分離濃縮をまとめた特集論文²⁹⁾も有用である。

分析機器の高選択・高感度化が進んでも、その計測法に調和した分離法がいつの時代も求められている。今後微量元素濃度が益々低下することを考えると、コンタミネーションのより一層の管理が要求される。また、マイクロスケール分離の占める地位は今後格段に高まり、分離から検出までの一連の操作を集積したマイクロチップも活用されるようになるだろう。従来と全く違った新しい概念に基づく分離の方法論及び優れた分離媒体の出現を強く期待する。

引用文献

- 1) 我妻和明：ふえらむ，6 (2001)，523.
- 2) R. C. Richter, D. Link and H. M. Kingston : Anal. Chem., 73 (2001), 30A.
- 3) M. Hiraide, T. Uchida and H. Kawaguchi : Analyst, 118 (1993), 537.
- 4) M. Hiraide : Encyclopedia of Analytical Science, Foam Fractionation and Flotation, ed. by A. Townshend, Academic Press, New York, (1995), 1453.
- 5) M. Hiraide, Z. Chen, K. Sugimoto and H. Kawaguchi : Anal. Chim. Acta, 302 (1995), 103.
- 6) K. Takada : Phys. Stat. Sol. (A), 160 (1997), 561.
- 7) 芦野哲也：ふえらむ，6 (2001)，402.
- 8) K. Yamada, O. Kujirai and R. Hasegawa : Anal. Sci., 9 (1993), 385.
- 9) 藤本京子, 志村 眞：分析化学, 50 (2001), 175.
- 10) M. Hiraide and W. Shibata : Anal. Sci., 14 (1998), 1085.
- 11) M. Hiraide, J. Iwasawa and H. Kawaguchi : Talanta, 44 (1997), 231.
- 12) T. Saitoh, K. Taguchi and M. Hiraide : Anal. Chim. Acta, 454 (2002), 203.
- 13) E. Beinrohr : Mikrochim. Acta, 120 (1995), 39.
- 14) A. G. Coedo, I. Padilla, T. Dorado and F. J. Alguacil : Anal. Chim. Acta, 389 (1999), 247.
- 15) M. Hiraide, P. Tschöpel and G. Tölg : Anal. Chim. Acta, 186 (1986), 261.
- 16) 田中龍彦, 土坂慶介, 近藤裕之：分析化学, 50 (2001), 855.

- 17) M. Hiraide and K. Hasegawa : Fresenius' J. Anal. Chem., 363 (1999), 261.
- 18) M. Hiraide, M. Ogoh, S. Itoh and T. Kageyama : Talanta, in press.
- 19) 景山知洋, 平出正孝 : 第50回日本分析化学会講演要旨集, (2001), 76.
- 20) M. Hiraide, Y. Mikuni and H. Kawaguchi : Analyst, 119 (1994), 1451.
- 21) M. Hiraide, Y. Mikuni and H. Kawaguchi : Fresenius' J. Anal. Chem., 354 (1996), 212.
- 22) 西藤将之 : ふえらむ, 6 (2001), 407.
- 23) I. Takahashi, M. Ishikuro, K. Takada, K. Abiko and K. Tsunoyama : Materials Transactions, JIM, 41 (2000), 57.
- 24) 竹中みゆき, 山田裕司, 矢吹元央, 中村新一, 小塚祥二 : 分析化学, 50 (2001), 399.
- 25) A. Mizuike : Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer, Berlin (1983).
- 26) Yu. A. Zolotov and N. M. Kuz' min : Preconcentration of Trace Elements, Elsevier, Amsterdam, (1990)
- 27) 日本化学会編, 分離精製技術ハンドブック, 丸善, (1993)
- 28) 日本分析化学会編, 分離分析, 朝倉書店, (1998)
- 29) 高田九二雄 : まてりあ, 33 (1994), 307.

(2002年2月4日受付)