

称号及び氏名 博士（工学）内原 博

学位授与の日付 平成 17 年 2 月 28 日

論文名 「工業材料中の微量成分の高感度分光定量法の開発と応用」

論文審査委員 主査 教授 中原 武利

副査 教授 岩倉 千秋

副査 教授 坂東 博

副査 教授 尾崎 幸洋（関西学院大学大学院理工学研究科）

論文要旨

近年、工業材料は、高機能ナノ領域の材料なども加わり、非常に多岐にわたって種類も増加し、その特性と機能も著しく高まっている。これらの材料開発において、微量成分や不純物の評価は性能向上のために非常に重要である。また、最近では、有害元素の分析の必要性も増大し、材料の開発や製造の段階から廃棄に至るまで、材料分析の重要性が高まっている。さらに、分析の信頼性を確保するために標準物質の整備なども積極的に進められている。新しい要求に対応するには、既存装置の改良や分析方法の開発が強く望まれており、化学的手法による分離や濃縮および抽出などの前処理方法は、多くの分野で研究され、これらの前処理技術と分析装置を組み合わせることによって新たな情報が得られることが多い。このため、新たな高感度かつ高精度な分析方法の研究・開発の過程で、目的成分の化学的分離、化学修飾法の検討や迅速分析のために前処理装置の開発・改良などが重要な研究課題となっている。本論文は、装置化に先立ち、各種の分析の要求に対して、既存の分析装置を一部改良しながら、各種の物理・化学的手法との複合化によって、新しく、工業材料中の微量成分の迅速で高感度・高精度な分光定量法を確立することを目的として行った研究の成果をまとめたものであり、4つの章から構成されている。

第1章では、本研究において対象とした微量気体分析の高精度化や微量有機物分析の高感度化についての概要と背景を説明し、さらに本研究の目的および本研究の概要を述べた。

第2章では、工業材料中の微量気体成分を迅速かつ高感度・高精度に分析するための前処理技術と分析方法に関する研究の成果を述べた。

2.2節では、900～1500℃のヘリウム雰囲気中で、鉄鋼表面の酸化膜を不活性ガス融解炉の黒鉛ルツボ内で除去した後、内部酸素のみを赤外吸収法により迅速で高感度に分析する方法について検討した。炭素と反応して発生した一酸化炭素が炉壁に蒸着された不純物金属の膜表面に吸着されることを抑制するためにスズをフラックスとして用いる方法について検討

し、鉄鋼中の微量内部酸素を3分間で分析可能な高感度で迅速な定量方法を確立した。

2.3節では、微量酸素を定量する際のブランク値変動の低減および表面酸化膜除去法の改良を行い、赤外吸収法により極微量酸素を高精度に定量する方法を検討した。本法では、表面酸化膜を除去した鉄鋼試料をサマリウム-コバルト磁石を用い、大気に曝すことなく、黒鉛ルツボ内より引き上げて保持する機構に装置を改良し、表面の再酸化防止とブランク値の安定化を図った。その検討の結果、 $3\mu\text{g/g}$ の微量酸素を相対標準偏差1.7%、検出限界 $0.03\mu\text{g/g}$ の高精度な定量方法を確立した。

2.4節では、高純度シリコン中の微量酸素を定量するために、不活性ガス融解-赤外吸収法を用いて、フッ化水素酸による酸処理工程を行わずに、炭素還元による表面酸化膜の除去法について検討した。シリコンが融解しない 1300°C のヘリウム雰囲気中で、表面酸化膜を除去後、微量酸素を定量した。本法により、約 $11\mu\text{g/g}$ の酸素含有シリコンを相対標準偏差0.8%、検出限界 $0.23\mu\text{g/g}$ で定量する新しい前処理法と高精度な分析法を確立した。2.5節では、不活性ガス融解炉を誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)と組み合わせ、鉄鋼中の硫黄を、直接定量する方法を研究した。アルゴン雰囲気中で 2600°C に加熱した黒鉛ルツボ内のスズ浴中に試料を投下し、鉄鋼中の硫黄を還元気化させ、生成した二硫化炭素をプラズマ中に導入してICP-AESで定量した。標準鉄鋼試料を用いて、微量の硫黄を定量できることを実証した。本研究により、試料量が $0.2\sim 1\text{g}$ と多く使用できる、固体試料の加熱気化/ICP-AESによる高感度な直接定量方法を確立した。

2.6節では、不活性ガス融解炉を用いたハロゲン化物生成気化(halide vaporgeneration, HVG)による亜鉛の高感度定量法について検討した。本法では、化学修飾剤として塩化アンモニウムを添加し、亜鉛を塩化亜鉛に変換させるハロゲン化物生成反応を利用するHVG/ICP-AES法を開発した。硝酸亜鉛と硫酸亜鉛の水溶液に、塩化アンモニウムを添加すると、亜鉛発光強度は無添加の場合と比較して約100倍となり、その相対標準偏差は1.4~4.3%、検出限界は約60pgであった。共存元素(アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム)について検討した結果、亜鉛濃度に対して50倍量までは、亜鉛の発光強度に影響を与えなかった。本法により、環境標準試料NIES No.8(自動車排出粒子)を分析した結果は $0.103\pm 0.005\%$ であり、保証値($0.104\pm 0.005\%$)と良く一致した。

2.7節では、セラミックス(窒化ケイ素)粉末中の不純物元素である酸素および主成分元素の窒素を不活性ガス融解-赤外吸収法を用いて、迅速で高精度に同時定量するための粉末試料封入装置の開発を行った。粉末試料中の酸素や窒素を精度良く分析するためには、大気の混入を防止し、迅速に試料を封入する必要がある。本研究では、従来の手作業による前処理操作を自動化することによって成型時間が約1/10の15秒に短縮でき、非熟練者でも迅速に試料を分析カプセル内に封入・成型が可能となった。また、成型治具内をヘリウムパージし、大気を除去することによって、微量濃度域の分析精度を向上することができた。本法により、繰り返し再現性も熟練者と同等の相対標準偏差(酸素分析:0.43%、窒素分析:0.28%)が

得られた。

第3章は、工業材料中の微量有機物成分を赤外吸収法により高感度に定量する分析方法に関する研究の成果を述べた。

3.2節では、機械部品の洗浄工程で、部品表面に付着している微量の油分を、ヘキサン抽出を用いた、迅速かつ高感度な油分定量装置の開発を行った。ヘキサンで抽出した微量付着油分を酸素気流中の石英ボート上に注入し、ヘキサン蒸発後、燃焼させ、発生した二酸化炭素を赤外吸収法で測定し、油分量を求めた。従来のJIS法（重量法）と比較して2000倍高感度な分析方法を開発した。本法により、検出限界 $0.1\mu\text{g}$ 、相対標準偏差1.8%で定量することが可能な、新しい油分定量装置の開発に成功した。本法を、洗浄後の機械部品表面に付着している微量の油分の定量に適用し、その有効性を確認した。

3.3節では、自動車排ガス中の微量粒子状物質の高感度・迅速分析法の開発を行った。本研究では、フィルタ上に捕集した微量粒子状物質を 980°C で窒素雰囲気と酸素雰囲気に切替えて測定することによって、有機物成分、硫黄を含む硫酸塩成分およびすす成分を短時間で分離定量が可能な分析方法を開発した。硫酸塩成分は、窒素中で還元し、二酸化硫黄として気化し、有機物成分は窒素中で熱分解後、酸素雰囲気の炉で燃焼させ、すす成分は酸素中で燃焼させ、二酸化炭素として、それぞれ赤外吸収法で定量した。本法により、検出限界が数 μg の定量が可能となり、重量法では計測が困難であった極微量粒子状物質を4分間で分離定量が可能な分析方法を確立した。

3.4節および3.5節では、銀薄膜の表面増強赤外吸収(surface enhanced infrared absorption, SEIRA)の機構についての考察とそれを微量有機成分の定量に応用するための検討を行った。その検討結果、フッ化カルシウム基板上に蒸着した銀の平均膜厚が10nm前後で赤外吸収強度が最大となり、増強率が100倍になることを確認した。このSEIRAは、“電磁気学的機構”と“化学的機構”の2種類の増強機構が重畳していることを明らかにした。本法により、数pg量で有機分子の赤外吸収スペクトルを得ることができた。

3.6節では、フッ素樹脂の撥水性を利用した赤外吸収法によるpgレベルの微量有機物成分の高感度分析法の開発を行った。フッ素樹脂フィルム上に滴下した液滴の直径が、溶媒の蒸発に伴って小さくなり、室温で数分後にはその残渣が $100\mu\text{m}$ 以下の大きさになることに着目し、この濃縮技術を顕微FT-IR(Fourier transform infrared spectrometry)に応用し、液体中の微量溶解成分の高感度分析法を確立した。本法を「ピンポイント濃縮法」と名付けた。本研究では、フッ素樹脂の赤外吸収を小さくするため、ステンレス基板上に極薄膜(100nm)のフッ素樹脂を塗布する方法を確立し、 $700\sim 4000\text{cm}^{-1}$ の赤外波数領域のスペクトル測定を可能にした。本法により、迅速に微量の有機物質の分析が可能となり、従来の臭化カリウム錠剤法と比較して1000倍以上の高感度な分析法を確立した。

3.7節および3.8節では、ピンポイント濃縮／顕微FT-IRでの迅速・高感度分析法の実試料への応用について検討した。3.7節では、半導体部品の洗浄液である非イオン界面活性剤のアルキルエーテル型とアルキルフェニルエーテル型の識別方法を検討した。本法により、

顕微 FT-IR で $1 \mu \text{g/g}$ レベルでの分離定量が可能となり、従来の紫外検出器や示差屈折率検出器と比較して、5~100 倍と高感度な同定法を確立した。3.8 節では、大麻中の幻覚成分であるテトラヒドロカンナビノール (THC) の迅速かつ高感度検出法への適用性について検討した。薄層クロマトグラフィーで分離した THC をピンポイント濃縮法により、検出限界 500pg で定量することに成功し、法科学分野における日常分析として迅速かつ高感度な分析方法であることを実証した。

最後に、第 4 章において、本研究で得られた成果を総括した。

本論分の基礎となる発表論文

No.	論文題目	著者名	発表誌名	本論文との対応
1	予備加熱表面酸化膜除去／スズ添加法による鋼中微量酸素の定量	内原 博 坂東 篤 吉田智至 池田昌彦 中原武利	分析化学,52, 27-33 (2003).	第 2 章 第 2 節
2	密閉系・表面酸化物除去／スズ浴による鋼中の微量酸素定量法の開発	内原 博 坂東 篤 池田昌彦 中原武利	鉄と鋼,89, 108-113 (2003).	第 2 章 第 3 節
3	Quantitative Analysis of Trace Bulk Oxygen in Silicon Wafers Using an Inert Gas Fusion Method	H.Uchihara M.Ikeda T.Nakahara	Anal.Sci.,19, 1545-1547 (2003).	第 2 章 第 4 節
4	Direct Solid Sampling Conductive Heating Vaporisation System for the Determination of Sulfur in Steel w w without Chemical Treatment by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)	H.Uchihara M.Ikeda T.Nakahara	J.Anal.At. Spectrom.,19, 654-655(2004).	第 2 章 第 5 節
5	ハロゲン化物生成気化／ICP-AESによる自動車排出粒子中の亜鉛の分析法	内原 博 池田昌彦 中原武利	分析化学, 印刷中.	第 2 章 第 6 節
6	Improvement of Precision in Oxygen and Nitrogen Analysis of Raw Ceramic Powders	S.Tanaka J.Okayama H.Uchihara M.Ikeda	J.Ceram.Soc.Jan ,,106, 1031-1033 (1998).	第 2 章 第 7 節

7	燃焼－赤外線吸収法による機械部品表面に付着したサブ μg の油分定量の検討	内原 博 吉田智至 池田昌彦 中原武利	環境科学,12, 361-365 (2002).	第3章 第2節
8	An Alternative Technique for Low Particulate Measurement	H.Fukushima H.Uchihara I.Asano M.Adachi S.Nakamura M.Ikeda K.Isida	Proceedings of Society of Automotive Engineers 2001 World Congress, pp.1-8 (Detroit,U.S.A.,2001).	第3章 第3節
9	Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy :Mechanism and Application to Trace Analysis	M.Osawa K.Ataka M.Ikeda H.Uchihara R.Nanba	Anal. Sci.,7 (suppl.), 503-506 (1991).	第3章 第4節
10	蒸着銀薄膜を用いた高感度赤外透過スペクトルの測定と微量分析への応用	池田昌彦 内原 博 大澤雅俊	分析化学,40, 187-191 (1991).	第3章 第5節
11	Liquid Sample Condensation Technique Using Perfluorated Polymer Film for Picogram Analysis by FT-IR	M.Ikeda H.Uchihara	Appl. Spectrosc., 46,1431-1434 (1992).	第3章 第6節
12	ピンポイント濃縮／顕微 FT-IR を HPLC の検出器とした微量非イオン系界面活性剤の同定法	磯 節子 中村 忠 内原 博 池田昌彦	環境科学,3, 231-237 (1993).	第3章 第7節
13	フッ素樹脂薄膜を用いたピンポイント濃縮／顕微赤外分光法によるテトラヒドロカンナビノールの検出同定	宮沢 正 中島邦生 南 幸男 内原 博 池田昌彦	分析化学,44, 217-219 (1995).	第3章 第8節

本論分に関するその他の発表

No.	論文題目	著者名	発表誌名
1	顕微 FT-IR の最新応用技術	池田昌彦, 内原 博	ぶんせき,268-275

			(1995).
2	赤外分光	大勝靖一, 春名 徹 鈴木 茂, 安居嘉秀 渡部悦幸, 濱田尚樹 池田昌彦, 内原 博 貝沼数敏, 江崎義博 江海康一, 合屋文明 加地 篤, 大谷 肇 石田康行, 柘植 新	チャートでみる高分子添 加剤の分離・分析技術,第 3 章 2 節, pp. 66-97 (1999).
3	ガス分析を用いた微量粒子状物質 の測定	福島宏和, 内原 博 浅野一郎, 足立正之 中村成男, 池田昌彦 石田耕三	自動車技術会論文集,33, 57-61 (2002).

審査結果の要旨

本論文は、装置化に先立ち、各種の分析の要求に対して、既存の分析装置を改良しながら、各種の物理・化学的手法との複合化によって、新しく、工業材料中の微量成分の迅速で高感度・高精度な分光定量法を開発したものであり、次のような成果を得ている。

- (1) 微量気体成分定量の高精度化に関しては、鉄鋼、高純度シリコン、窒化ケイ素、自動車排出粒子中の微量元素を対象に不活性ガス融解炉と赤外吸収法（IR）や誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-AES）と組み合わせて、以下の成果を得た。

鉄鋼および高純度シリコン中の微量酸素分析では、炭素還元により表面酸化膜を除去後、内部酸素のみを迅速・高精度に定量する高精度な分析法を確立した。また、窒化ケイ素中の酸素と窒素を迅速で高精度に同時定量するための自動試料成型機を開発し、再現精度を向上した。

自動車排出粒子中の微量元素では、ハロゲン化物生成気化（halide vapor generation, HVG）導入による HVG/ICP-AES 法を開発し、その有用性を実際試料の分析で実証した。

- (2) 微量有機物分析の高感度化に関しては、機械部品表面の微量油分、微量粒子状物質を対象に燃焼炉と赤外吸収法を組み合わせた高感度分析法および赤外吸収法の高感度化について、以下の成果を得た。

微量油分の定量では、気相検出法により、高感度化を図り、従来法と比較して約 2000 倍高感度な新しい油分定量法を開発した。

大気中の微量粒子状物質の分析では、窒素と酸素に切換え、加熱・燃焼することにより、有機物、硫黄およびグラファイト成分を迅速に分離定量する分析法を確立した。

赤外吸収法の高感度では、金属薄膜の表面増強赤外吸収機構について検討し、増強機構を明らかにし、検出限界 5 pg で微量有機物成分を検出する高感度な分析法を研究し、本法が有用であることを実証した。

また、フッ素樹脂薄膜を用いた濃縮技術（「ピンポイント濃縮法」）を開発し、顕微 FT-IR と組み合わせ、液体中の極微量の有機物成分の高感度分析法を確立した。

以上の諸成果は、微量分析において、既存装置の改良により、工業材料中の気体成分や有機物成分の迅速・簡便で高感度、高精度な分析技術を開発できたことを示した

もので、多様化、高品質化が進む機能性材料の研究・開発および生産に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。

3. 審査委員会の所見

本委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。