

報 文

炎光分光分析法による極微量ナトリウムの定量

本間 中八郎, 川島 泉*

(1976年10月22日受理)

本報告は、サブナノグラムオーダーのナトリウムを定量するために、炎光分析法により、感度向上を中心に検討したものである。このため、機器を改良してから分析条件を決定した。これと並行して、分析操作中にまぎれ込むじんあい中のナトリウムを除去するために、測定系をクリーンルーム内へ入れて測定した。更に、燃焼室の空気をクリーンルーム内に設置したクリーンベンチから導入することにより大幅にノイズとなるバックグラウンドを低減させた。その結果、0~1 ppb の低濃度におけるナトリウムの検量線を作成することができ、装置だけの検出限界として、3 ppt という値を得た。又、実質的な検出限界は、ベースとなる水及び薬品中に含まれるナトリウムの量に左右されるので、ナトリウムの分析のベースとなる水を可能な限り精製して、分析操作上のバックグラウンドを低減させた。この高純度水は、測定途上入り込む汚染ナトリウムの量を含めても、ナトリウム濃度で 0.06 ppb という値であった。

1 緒 言

半導体部品の製造工程中¹⁾²⁾ に入り込む Na^+ の汚染源を突き止める手段として、サブナノグラムオーダーのナトリウムを定量する必要があった。極微量ナトリウムの分析法としては、放射化分析法³⁾、質量分析法、原子吸光法、炎光分析法が考えられるが、従来方法では、感度、精度、工程チェックの容易さ、迅速性が不十分である。そこで、比較的取り扱いが簡便で感度、精度の良い炎光分析法⁴⁾⁵⁾を改善すればこの要求に沿えると考え、特に感度を良くすることに重点をおき検討を行った。その中で、機器の改良、測定法の検討、実験室、燃焼室の無じん化を行い、大幅に S/N を向上させた。その結果、3 ppt という検出限界を得たので報告する。

2 分析の準備

2.1 分析装置

分析装置は、島津製作所製の MAF 形原子吸光フレイム分光光度計をナトリウムの炎光分析用に改良したものである。本装置は、主にアセチレン-酸素炎用の予混合ガスバーナーと、主に水素-酸素炎用の全噴霧式ガスバーナーのどちらも使用できる。ナトリウムのスペクトル波長のところで感度が高くなるよう分光器のプレース

波長が 500nm のものを使用した。装置の感度向上には、バーナー、光学系、電気系など全体の S/N を改善しなければならないが、電気系のノイズの内光電子増倍管によるものがかなり大きく、S/N の劣化の原因となっている。従って、光電子増倍管の暗電流を減少させるために、電子冷凍装置により -25°C にまで冷却した。

2.2 実験設備

空気中の浮遊じんあいは、数%前後のナトリウムを含有するので、ナトリウムの極微量分析を行うには、汚染源となるじんあいを十分に除去した部屋において化学操作や測定をするのでなければ分析感度を向上させても意味がない。従って、分析操作過程でのナトリウムの汚染を極力防止するため分析操作及び測定は、すべてクリーンルーム内で行った。クリーンルームは、約 13 m^2 のスペースに、じんあいに対するろ過効率 80% ($0.5\ \mu\text{m}\phi$ 以上の粒径に対して)、空気取り入れ能力 $10\ \text{m}^3/\text{min}$ を持つセルロースエアフィルターを 5 個取り付け付けた。その中に化学操作用のクリーンベンチを取り付けた。クリーンベンチ内の空気は、クリーンベンチ自体の空気ろ過装置により、クリーンルーム内より更に清浄になっており、この空気を燃焼室内部へ導入することにより、後述するように S/N 改善に役立った。排気は、クリーンベンチと炎光装置のバーナー部の上に付けたフードとをつないだ排気管によってクリーンルームの外へ導いて化学実験

* 日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所：東京都武蔵野市緑町 3-9-11

室のダクトに接続した。又、極微量物質を分析するためには、溶媒となる水が高純度でなければならない。この高純度水は、イオン交換水をクリーンルームへ配管するようにして、その中でステンレス製の多段蒸留器で蒸留して精製した。

3 分析条件の検討

ここではナトリウムのみを対象とした極微量分析法の確立が目的であるから感度の向上を第一義的に考え、その他は第二義的に取り扱うことにした。分析の感度向上とは、結局目的とする元素からの信号強度—信号 (S) と信号を妨害する原因—ノイズ (N) との比、すなわち、 S/N を大きくすることに帰着する。化学分析における S/N は、分析機器より生ずるノイズと操作過程などにおける汚染 (ノイズ) の程度に左右される。従って、まず、機器の S/N を最良の状態にした後に操作過程での汚染の問題を解決するのが順序である。ここで、ノイズについて定義しておく。理想的には、ナトリウムを全く含まない試料溶液を用いたときのナトリウムスペクトル線位置でのバックグラウンドのゆらぎの幅でノイズを規定するのが良いが、このような試料溶液及び環境を作ることには困難であるから、実際的な方法として、分光器の波長を少しずらしたところのゆらぎの幅で定義する。

3.1 機器の S/N 向上対策

3.1.1 電気系の S/N 電気系のノイズの大半は受光部 (光電子増倍管) の暗電流によるものと考えられるのでこれを減少させる対策として、光電子増倍管の周囲を冷却することにした。Fig. 1 がその結果である。冷却を行うと信号に関してはほとんど影響しないが、ノイズについては効果がある。しかも Fig. 1 はノイズの大部分が電気系からのものであることを示しており、冷却効果は顕著である。燃焼系を最良状態にしたときは光電子増倍管を冷却することによって、機器全体のノイズを冷却しない場合の $1/3 \sim 1/4$ に減少させることができ、検出限界の向上に役立った。

3.1.2 燃焼系の S/N 燃焼系の良否も S/N に大きく影響するので、バーナーと燃料の組み合わせを互いに変えて実験し、 S/N の最良の組み合わせを求めた。バーナーには、予混合型と全噴霧型、燃料には、アセチレン-酸素と水素-酸素を選んだ。そして、(i) 予混合型とアセチレン-酸素系、(ii) 予混合型と水素-酸素系、(iii) 全噴霧型と水素-酸素系について検討した。各組み合わせの比較は、それぞれ、その方法に最も良い条件で行う必要がある。そこで、スリット幅、バーナー高さ、

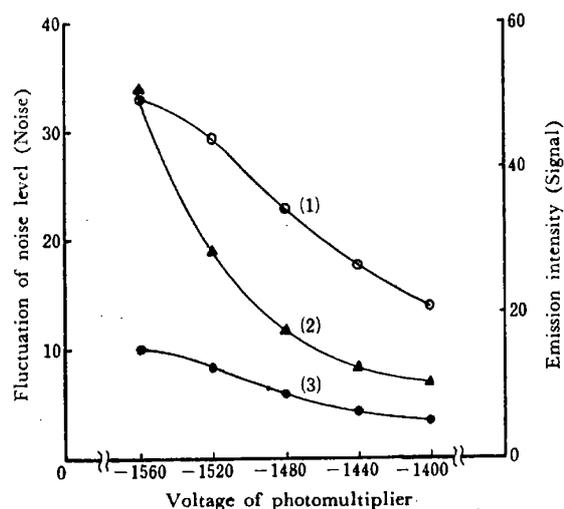


Fig. 1 Fluctuation of noise level vs. voltage of photomultiplier

(1) Signal; (2) Noise (without cooling); (3) Noise (with cooling)

燃焼ガスの流量 (圧力) について、燃焼系としての S/N が最も良い条件を検討した。バーナーの高さは、炎の中央部分を受光するような位置 (4cm) が最適であった。ガス混合比、ガス流量 (圧力) については、正常炎でかつ、炎光強度が最大になる条件で測定した。

次に、燃焼系を上記の条件に固定しておきスリット幅について検討した。スリット幅は、 S/N の外に、分解能と関係があるので、波長 (588.3~590.1) nm の間の妨害線を調べたが、試料から想定される共存元素の妨害線はないことが分かった。

各燃焼系 (i), (ii), (iii) について S/N とスリット幅との関係を示したのが Fig. 2 である。(i) の予混合型とアセチレン-酸素系では、スリット幅 $0 \sim 100 \mu\text{m}$ ぐらいでは電気的ノイズが大部分であるが、 $200 \mu\text{m}$ 以上になるとバックグラウンドの上昇、炎のゆらぎなどが大きくなり、 S/N として悪くなっている。スリット幅 $165 \mu\text{m}$ のとき最高値を示した。(ii) の予混合型と水素-酸素系では、信号は弱いけどノイズもかなり弱くなっており、水素-酸素炎が安定していることが分かる。スリット幅 $500 \mu\text{m}$ のとき最高値を示した。(iii) の全噴霧型と水素-酸素系では、スリット幅と信号とが比例関係にある。スリットを大幅に広げても直線性が良く、飽和状態にならないのは、スリット幅を広げるに従って分解能が悪くなり、2本のナトリウムの輝線、 589.0 nm と 589.6 nm を同時に測ることになるからである。

又、ノイズに関しては、炎が安定していて、ゆらぎが非常に少ないため、スリットを全開したときに最も高い S/N 値を示した。

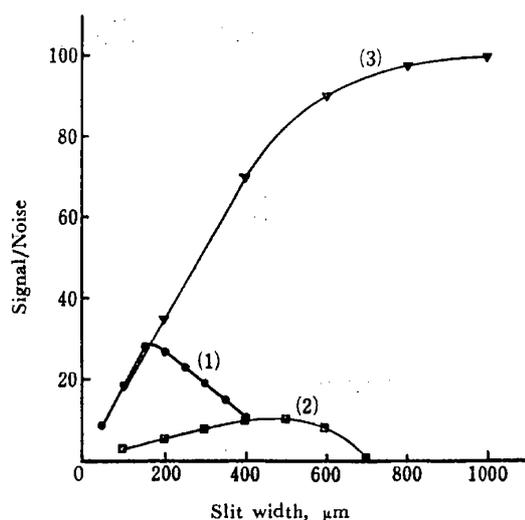


Fig. 2 Signal/noise vs. slit width

(1) By the premix burner- $C_2H_2-O_2$ flame; (2) By the premix burner- H_2-O_2 flame; (3) By the total consumption burner- H_2-O_2 flame

3.2 分析最良条件の決定

今まで述べてきた各組み合わせについて総合比較しながら, S/N が最大になる組み合わせを選定した. 実験結果は, 約 0.2 ppb ナトリウム濃度のもので, 予混合型とアセチレン-酸素系の S/N は 30, 予混合型と水素-酸素系の S/N は 10, 全噴霧型と水素-酸素系の S/N は 100 であった. 全噴霧型と水素-酸素系が最も良い S/N を示した. このことをノイズの面から考えてみると, アセチレン-酸素炎は OH, CH, C_2 などの分子スペクトルが (200~600) nm にかけて多く現れ, 全体のバックグラウンドを上げるためノイズとなる変動を大きくしているものと思われる. 一方, 水素-酸素炎は, ゆらぎもなく分子スペクトルも少ない. 従って, 炎が安定しておりバックグラウンドも少ない. 又, 信号の面から考えると一般に, ナトリウムのようなイオン化電圧の低い元素は, 高温フレーム中でイオン化反応が起こり, 中性原子の数が減少するため, スペクトル線の強度は低下する. このように考えるとアセチレン-酸素のような高温フレームより, 水素-酸素のような低温フレームのほうが有利であるから, S/N の向上に対して水素-酸素炎が良い結果を与えたものと考えられる. 以後の実験では全噴霧型と水素-酸素炎系を使用した.

3.3 有機溶媒添加の検討

有機溶媒のうち, メタノール, エタノール, アセトンについて実験したところ, 信号は同程度か若干増加するが, それにも増してノイズが増加して, S/N の改善は認められなかった.

3.4 じんあいの影響

2.2 項で述べたとおり, 浮遊じんあいはナトリウムを含んでおり, これが炎光分析燃焼系に取り込まれると, 著しい誤差を引き起こす. Fig. 3 (2) にその実例を示す. Fig. 3 はクリーンルーム内で, 高純度水について試験したものである. 時折高いピークを示すが, これは, かなり大きなじんあいが炎の中に飛び込むためであり, 肉眼でも明らかにナトリウムの輝きを認めることができた. このピークが連続すればバックグラウンドが高くなり, 検出限界は悪化する. 又, Fig. 3 (1) は更にじんあいの影響を少なくするために, 燃焼室の空気をクリーンドラフトから導入して得たスペクトル強度である. Fig. 3 (1) は, じんあいの影響が大幅に少なくなっていることが分かる. Fig. 3 (2) では, 細かいじんあいが影響して, 見掛け上高い信号を示していたものであり, Fig. 3 (1) との差は, じんあいによるものである. このように

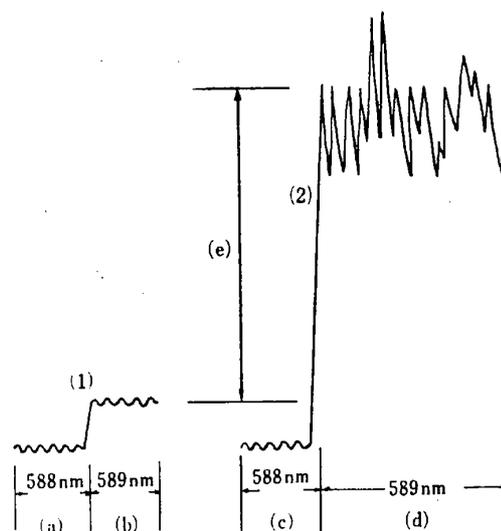


Fig. 3 Emission intensity of sodium in ultra pure water

(1) Measured in clean bench atmosphere; (2) Measured in clean room; (a), (c) Background; (b), (d) Emission intensity; (e) Noise

Table 1 Particle numbers of dust in various atmospheres (number of particles/l)

Diameter of dust	Atmosphere		
	Chemical laboratory	Clean room	Clean bench in clean room
> 10.0 μm	0	0	0
> 5.0 "	0	0	0
> 3.0 "	110	0	0
> 2.0 "	260	1	0
> 1.0 "	13700	70	1
> 0.5 "	29800	210	5
> 0.3 "	89200	2170	70

クリーンドラフトからの空気の導入により、大幅に S/N を改善することができた。なお、参考までに、種々の実験場所におけるじんあいの数について測定した値を Table 1 に示す。

4 検量線の作成

高純度水中のナトリウムの濃度を 0 と仮定して、この水をベースに既知濃度ナトリウムを添加し、ナトリウム 0~1 ppb 濃度の溶液を作り、検量線を作成した。これを Fig. 4 の破線で示す。しかし、この検量線は、厳密には、高純度水に最初から含まれているナトリウムの分だけ高い値となっている。高純度水中のナトリウムの量は、検量線を延長して濃度軸と交わるころの値（符号は + とする）より少ない。それは、Fig. 3 (1) での高純度水のナトリウムの輝線の強度は、高純度水中に含まれるナトリウムと燃焼に伴ってまぎれ込むじんあい中のナトリウムの和だからである。しかし、それぞれの値を分離して検量線に表すことは困難なので、今回はこれを含めて表すことにし、Fig. 4 の実線で定量することにした。

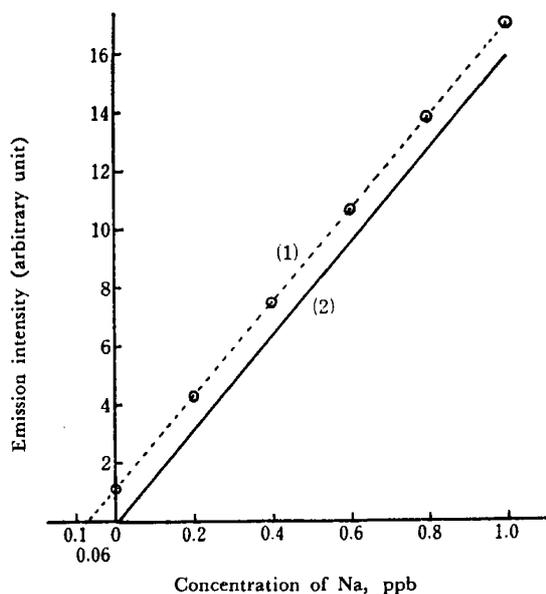


Fig. 4 Calibration curves of sodium in ultra pure water

(1) By the method of standard addition; (2) Sodium aqueous standard

5 検出限界

Fig. 3 (1) を模形的に書き、Fig. 4 の値を入れて表したのが Fig. 5 である。Fig. 5 より、理想的な場合の検出限界を求めてみる。Fig. 5 でナトリウム 0.11 ppb の信号に相当する高さが 15 目盛であり、ノイズに相当す

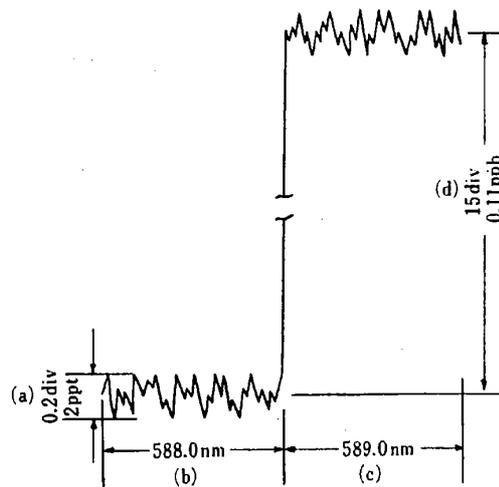


Fig. 5 Schematic illustration of noise and signal

(a) Fluctuations of background; (b) Background; (c) Emission spectrum; (d) Signal

るバックグラウンドの変動分の高さが 0.2 目盛である。そこで、単純にノイズの幅に相当するナトリウムの濃度を計算すると 2 ppt となる。この値から 2σ 値を推定すると 3 ppt に相当するものであり、十分検出できるところなので、本法における装置だけの検出限界を 3 ppt と定めた。又、検出限界を絶対量で表すと次のようになる。分析所要時間は、(40~60)s でその間の溶液の使用量は (3~5)ml なので、実質的な絶対量は、15 pico gram 程度である。

6 結 語

以上、一連の実験によって、この改良装置の感度あるいは S/N は非常に優れており、その検出限界は当所において可能な限り注意を払って製造した高純度水中のナトリウム量よりはるかに低く、周囲からの汚染により制約されていることが分かった。従って本装置を十分に駆使するためには、ナトリウム汚染源を徹底的に排除することが最も重要で、今後の課題は、よりナトリウムの少ない高純度水、溶媒、試薬及び燃料ガスを精製することと浮遊じんあいを除去することである。

終わりに、本実験を行うに当たり、御指導いただいた井田一郎前工務部長、先崎茂夫元材料試験研究室長に深謝します。

文 献

- 1) B. Yurash : *J. Electrochem. Soc.* **115**, 1191 (1968).
- 2) G. P. Simon : *Solid-State Tech.*, **11-2**, 21 (1968).
- 3) J. F. Osborne : *Anal. Chem.*, **39**, 1144 (1967).
- 4) 安藤 厚 : 本誌, **20**, 112 (1971).
- 5) 久我和夫 : 第 6 回応用スペクトロメトリー講演要旨集, p. 59 (1970).

☆

Flame emission spectrometric determination of micro amount sodium. Nakahachiro HONMA and Izumi KAWASHIMA (The Musashino Electrical Communication Laboratories, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, 3-9-11, Midori-chō, Musashino-shi, Tokyo)

Less than 1 ng pollutant sodium which diffuses in semiconductor parts during its manufacturing process was determined flame spectrometrically using an improved equipment to provide optimum analytical conditions for the purpose; electrical noise was reduced to 1/4 by cooling a photomultiplier in an electronic freezer. Optimum analytical conditions were sought for the following cases; (1) C₂H₂-O₂ fuel by premix type burner, (2) H₂-O₂ fuel by premix type burner, (3) H₂-O₂ fuel by total consumption type burner. Case (3) was best about its signal-to-noise ratio. The measurement equipment was placed in a completely clean room to reduce the interference by dust and dirt during the analytical process, and purified

air from the clean bench installed in the clean room was introduced into the combustion chamber. When the above precaution were taken, liner relation was obtained between the emission intensity and the sodium content in a range of 0.0 to 1.0 ppb and the detection limit extended to 3 ppt; this value was obtained by determining the sodium concentration corresponding to noise level fluctuation. For the sodium analysis, the water as the sodium solvent used in the above procedures had to be highly purified. The sodium concentration in it was at most 0.06 ppb take into account the pollutant sodium during the measuring process.

(Received Oct. 22, 1976)

Keywords

Flame spectrometry

Sodium

レーザーラマンスペクトル法による液体洗剤の分析

橋本 茂*, 柳生不二子, 樋口精一郎, 田中誠之**

(1976年12月24日受理)

ラマンスペクトルを用いて, 台所用液体洗剤の迅速分析法について検討した. 種々の代表的活性剤及びエタノール, 尿素などの可溶化剤などの水溶液におけるラマンスペクトルを測定したところ, いずれも特長のあるスペクトルを示し, 定性分析に十分利用できることが分かった. 市販台所用液体洗剤の分析に適用したところ, 原液のスペクトルから容易に主成分を定性分析することができた. 又, 従来, 分析に時間を要したエタノール及び尿素は, 882 cm⁻¹ と 1005 cm⁻¹ に鋭く強いピークを持ち, 容易に定性分析をすることができた.

内部標準物質として過塩素酸カリウムを用いて, 液体洗剤中のエタノール及び尿素の定量分析法を検討したところ, 検量線は原点を通る良好な直線関係を示した. 市販液体洗剤に適用した結果, 変動係数はエタノールで 1.9%, 尿素では 3.8% であった.

1 緒 言

台所用液体洗剤は, その目的に応じて種々の界面活性剤が使用されるのみならず, 水に対する溶解性の増加, 溶液安定性を改善させるためにエタノール及び尿素などが配合された複雑な組成物である¹⁾. これらの分析に

は, 赤外吸収スペクトル法²⁾³⁾ 及びガスクロマトグラフ⁴⁾ などが広く用いられていたが, 試料調製に時間を要し必ずしも簡便な方法とは言い難かった.

著者らは, 液体洗剤に使用される代表的な界面活性剤, エタノール, 尿素及び硫酸ナトリウムの水溶液のレーザーラマンスペクトルを測定し, 市販台所用液体洗剤の分析に利用できることを認めた. 又, 尿素及びエタノールの定量分析法についても検討したところ, 良好な結果を得, 迅速定量法として利用できることが分かった.

* ライオン油脂(株)中央研究所: 東京都江戸川区平井 7-13-12

** 東京大学工学部: 東京都文京区本郷 7-3-1