

氏 名	小 西 文 弥 こ にし ふみ や
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 390 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	スパークイオン源形固体質量分析装置による定量分析法に 関する基礎的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 小寺熊三郎 教 授 藤永太一郎 教 授 辻 川 郁 二

論 文 内 容 の 要 旨

固体試料を電極として真空中で高周波スパークによって生じる元素イオンによって元素を同定、定量する質量分析法である。この方法が開発された当初には発光分光分析法とちがってすべての元素に対してほぼ同一の感度を有するものと考えられていたが、その後、元素によってかなり相対感度が異なることが分り、またその他にも分析値の再現性に影響を与える要因が多く見出された。この論文はこれらの点を検討し、特に絶縁性の固体および金属中の微量不純物に重点をおいて定量分析値の再現精度と確度の向上をはかったものである。

主論文は4部から成り、第1部は電気的不導体または電導性の低い粉末試料をグラファイト粉末と共に成形して分析する方法、第2部はこの方法における元素の相対感度、第3部は金属中の不純物の定量分析法の精度の向上、第4部は金属中の酸素、炭素、窒素の定量に関するものである。これらを総括すると、(1) 再現精度の向上に関する部分、(2) 正確度の向上に関する部分および (3) 従来この方法では分析困難であった金属中の非金属元素、特に酸素の分析法に関する部分とすることができる。以下この順序に従って述べる。

(1) スパーク源に関する実験条件として、グラファイトの混合比、スパーク中のパルス電圧および繰返し数の最適条件を見出し、スパーク間隙の大小がイオン種の相対強度に影響することを見出している。また乾板に撮影されたスペクトルの処理に必要な露出量対黒度曲線の作成に、従来はモニター電極に到達したイオン量 E と同位体存在比 I の積 $E \cdot I$ を用いていたが、スペクトル線の半値幅 W を考慮して $E \cdot I/W$ を用いることによって精度を向上し得ることを見出している。

(2) 標準試料が得られる場合にはこれを用いて分析元素の相対感度係数を求めて正確な定量分析が行なえるが、一般には適当な標準試料がない場合が多い。従って予め元素の相対感度係数を知っておく必要がある。申請者は主として酸化物から成る47種の元素を含む標準試料を用いて相対感度係数を求め、その結果化合物試料に対しては元素の相対感度係数は元素のイオン化電圧の2乗と解離エネルギーの積に逆比例す

ると言う実験式を得た。

金属中の微量不純物の定量に関しても相対感度係数を実験的に測定し、これが従来認められている元素のイオン化電圧と昇華熱の積に逆比例すると言う法則によく合い、(1)で検討した諸条件を充たすことによって、繰返し分析において分析値の再現性が従来の20~30%から5~15%に向上したとしている。また、以上の実験式または法則を用いれば、標準試料なしに通常の元素の定量分析を±30%以内の確度で行なうことができる。

(3)金属中の非金属元素の分析では、酸素は他の方法に較べて著しく高い値を与え、定量不可能とされていたが、スパーク電極の一方に高純度ヒ化ガリウム結晶を用いることによって3~1000 ppmの酸素の定量を可能とした。窒素に関してはヒ化ガリウムの使用の有無にかかわらず4~900 ppmの濃度範囲で相対感度係数0.5で分析できることを示している。

参考論文はすべて主論文と関連のある研究であって、主論文の先駆をなすものである。

論文審査の結果の要旨

スパークイオン源形固体質量分析装置は固体試料の定量分析をあらゆる元素にわたって高い感度で行ない得る優れた分析機器である。しかし、元素の感度は当初に考えられたようにすべての元素にわたってほぼ等しいとは言い得ない。また、試料の状態、実験条件によっても測定値の変動があり、定量分析上多くの問題点を持っている。申請論文は以上の諸点を基礎的に研究して測定精度および確度の向上を計ると共に、従来この装置によっては分析困難とされていた元素についての分析法を確立したものである。

この分析法は質量スペクトルを写真乾板にとり、その黒化度より定量するものであるから、乾板の検量線の作成が最も重要な手続きになっている。検量線を求めるためのイオンに対する露出量としては従来モニター電極で受けた総イオン量 E と当該元素の同位体存在比 I との積 $E \cdot I$ を用いていたが、スペクトル線の半値幅 W を考慮し、 $E \cdot I / W$ を用いる必要があることを明らかにしている。また、試料に放電する際のスパーク間隙がイオン強度に著しい影響のあることを見出し、最適間隙を用いることによって分析精度を向上している。これらの手段により分析値の再現精度は変動係数で従来の20~30%から5~15%に向上した。

化合物試料は一般に電気的に不導体のものが多く、これを分析するには試料粉末を電導性の粉末と混合して成形して用いる。本論文ではグラファイト粉末を用い最適の試料作成条件を見出し、標準試料を用いて元素の相対感度係数を求めた。その結果元素の相対感度係数は、元素のイオン化電圧の2乗と解離エネルギーの積に逆比例することを見出している。また、金属試料に対しても標準試料を用いて相対感度係数を求めた結果、従来から用いられている金属の昇華熱とイオン化電圧の積に逆比例すると言う法則に、従来の測定結果より一層よく一致する結果を得ている。

さらに、従来の方法で定量すると過大な値を与える金属中の酸素の定量を、電極の一方に高純度のヒ化ガリウム結晶を用いることによって可能にした。この方法は一旦金属中から放電によって放出された酸素が放電によってスパッターされたヒ化ガリウムに捕えられ、繰返してスパーク中に戻らないためであると解釈している。この方法はその独創性を高く評価し得る。

以上の結果および参考論文の結果は、この分析法の精度および確度を著しく向上し、半導体材料や高純度電子材料などの定量分析に適用し、微量試料や極微量不純物の定量分析を従来不可能であった元素に対しても可能にし、また、元素一般に対しては精度および確度を向上したものであって、この分野への寄与が高く評価される。

従って、申請者は固体試料の定量分析の分野において寄与し、また、豊富な知識と十分な研究能力をもっているものと認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。