

2021/5/28 材料計測学6のやり方と課題

(1) 10:20-30にWebexに入ってください。

<https://iwate-univ.webex.com/iwate-univ/j.php?MTID=mc37346c1ec32d5243be433690b9e8e83>

ミーティング番号 (アクセスコード): 165 099 2519

ミーティングパスワード: SkyTfPRS542

(2) **出欠確認**: 講義の中ほどで問題を出し、**WebClassで答えを入力**してもらいます。

(3) **参考文献** (資料その2)を読み、**課題動画**を視聴してください。

課題動画(28:58)

https://www.youtube.com/watch?v=fr88_rGNcsY

特に11:10-21:30を視聴してください。

(光)ICP-AES 11:10-15:55

(質量)ICP-MS 15:55-21:30

(X線)XRF 21:40-22:10

(4) **課題: 今回の講義・参考文献・動画で学んだ内容を1-2枚程度**でまとめてください。

5/21の課題とまとめて、**6/3(木)23:59までに** WebClassから提出してください。

復習動画(11:35)

今回の説明 : <https://youtu.be/ZAQiuLjEnhg>

材料計測学

①②③: 組織・構造 (光顕・電顕、回折、原子の観察)

④⑤⑥: 化学組成・結合状態

ICP-AES, ICP-MS, 固体AES, AAS, ガス分析法

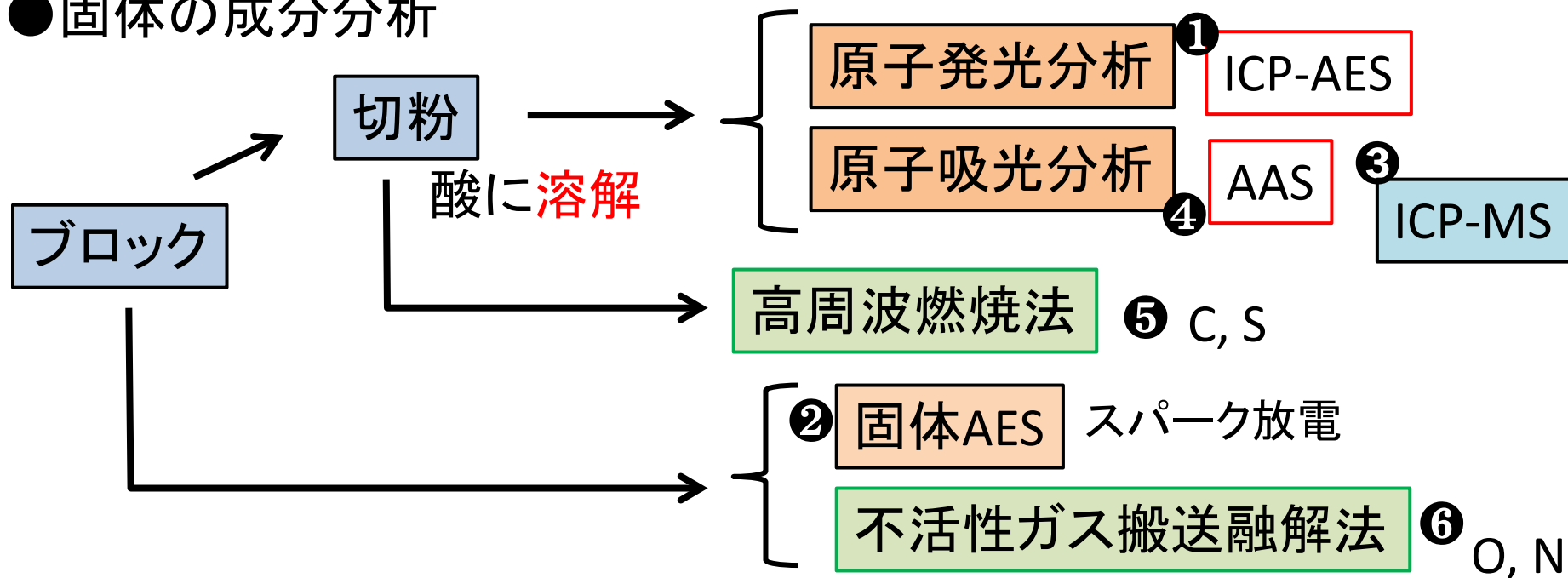


動画6

担当: 鎌田

前回まで: 表面、非破壊、局所 → バルク(塊)、破壊、全体の平均

● 固体の成分分析

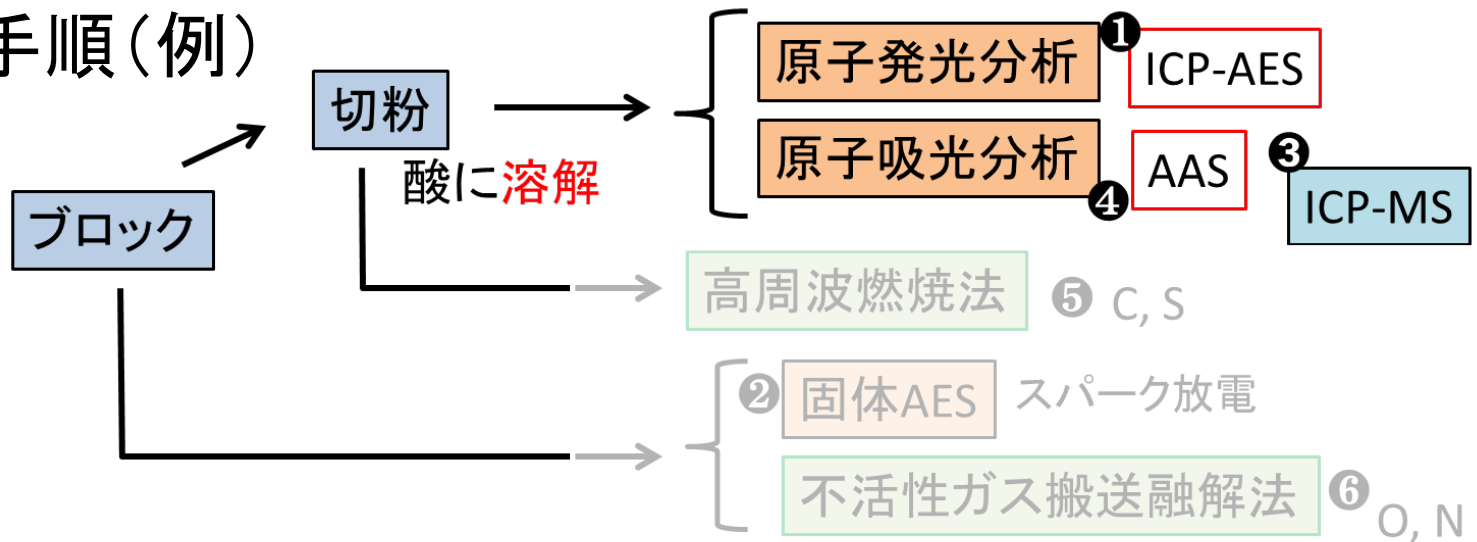


参考: 現場で役立つ金属分析の基礎 日本分析化学会 オーム社
すべて分析化学者がお見通しです! 津村ほか 技術評論社

XRF



●分析手順(例)



- ・ **ブロック**試料を切粉(削りかす) → **酸等に溶解** → 溶液
 - ・ **ICP-AES**で構成元素の分析
 - ・ NaやK等は**フレイムAAS**を実施(ICP-AESでは感度: 低)
 - ・ 極微量の元素分析: **フレイムレスAAS**や**ICP-MS**を実施
- ・ CやS: **高周波燃焼法**
酸素気流中で高周波加熱して燃焼、発生した CO_2 、 SO_2 を検出
- ・ OやN: **不活性ガス搬送融解法**
黒鉛るつぼに入れ、He中で加熱融解で発生したCOや N_2 を検出して分析。HもAr気流中で加熱融解し発生した H_2 を検出

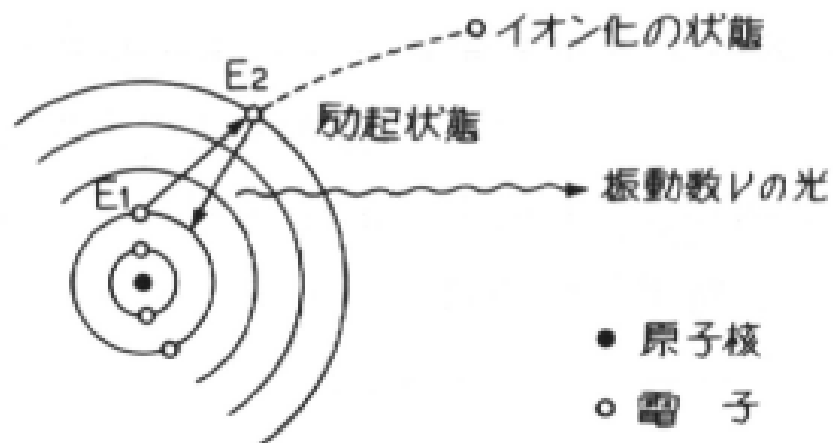


●発光分析法 AES (Atomic Emission Spectroscopy)

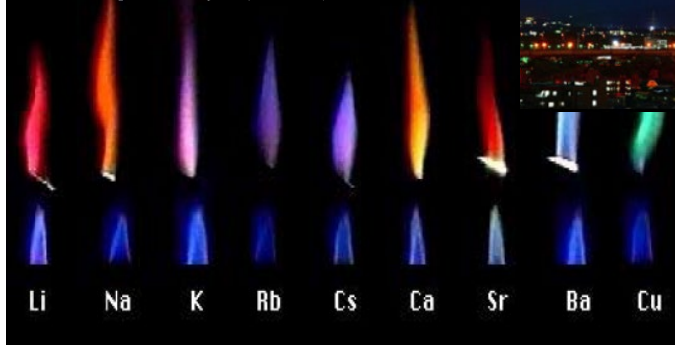
【原理】

高エネルギー光源部に試料を導入
最外殻電子が軌道遷移し**励起状態**に
基底状態に戻る際に**エネルギー放出**
(固有波長の光)

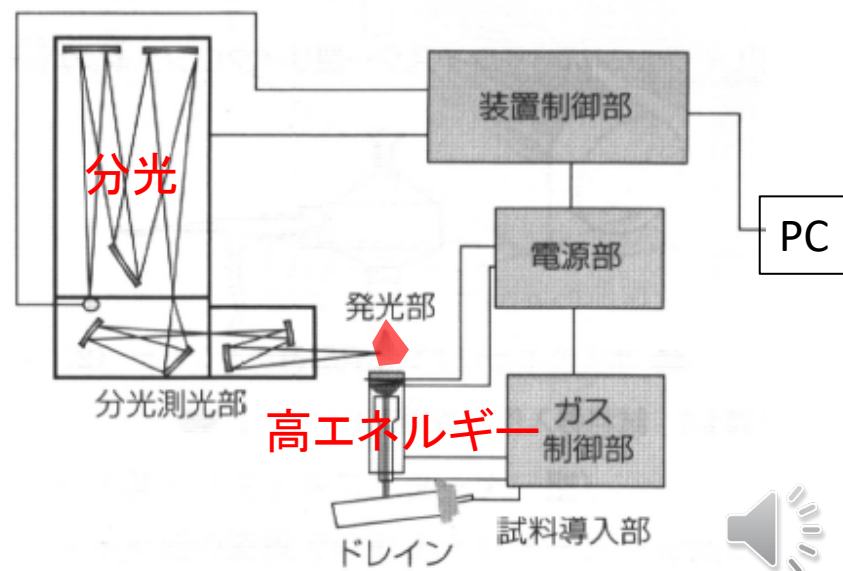
分光して**強度を測定**、各元素の濃度を決定



元素の炎色反応



花火



○誘導結合プラズマ発光分析法

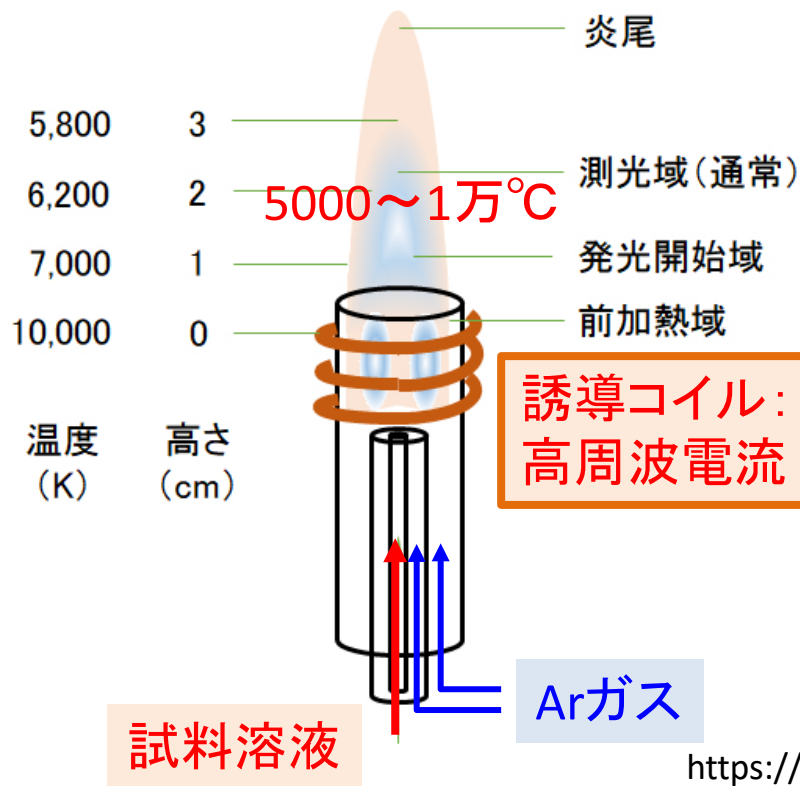
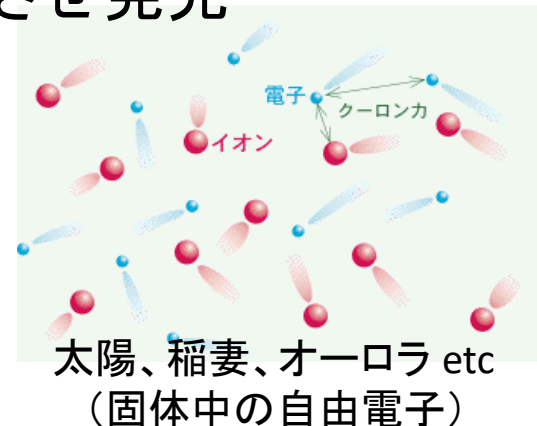
ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)

ICP-OES (Optical Emission Spectroscopy)

バーナー → ICプラズマ

Arプラズマ中に試料溶液を噴霧、各元素を励起させ発光

高温で電離した陽イオンとそれとほぼ同数の電子
中性分子および原子からなるほぼ中性の粒子集団

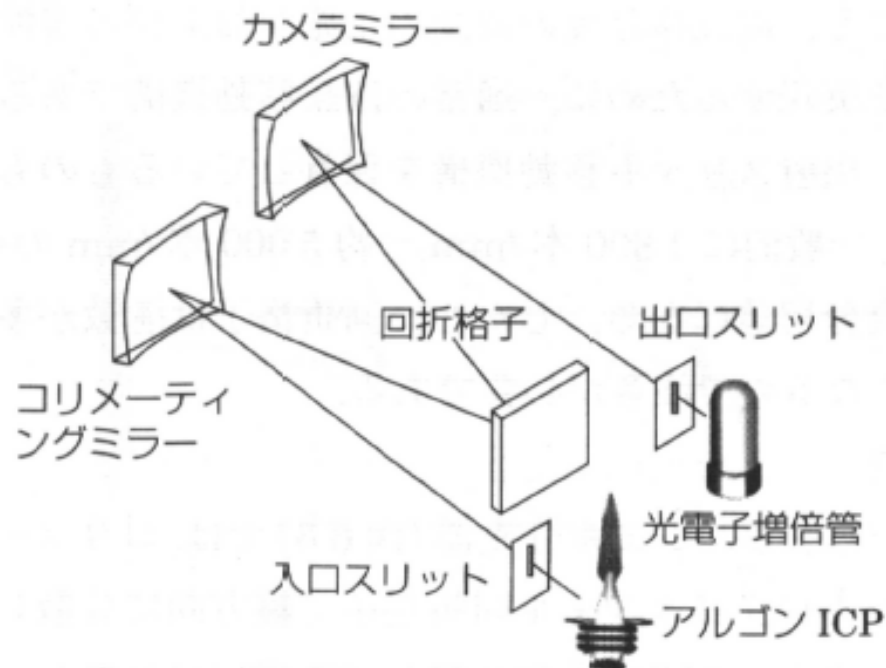


【装置】

●シーケンシャル型:

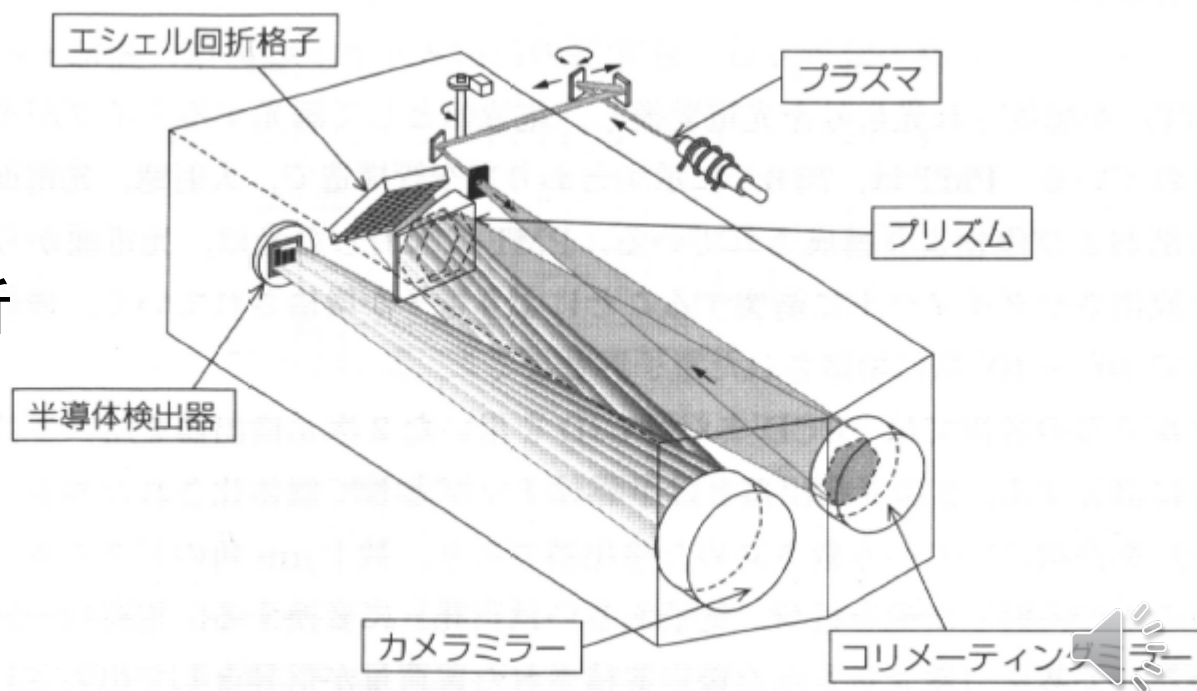
モノクロメータ(分光波長
を選択)と検出器を搭載

1元素ずつ測定



●マルチ型:

エシェル分光器を用い、
半導体検出器で多元素
を同時に定性・定量分析



【特徴】

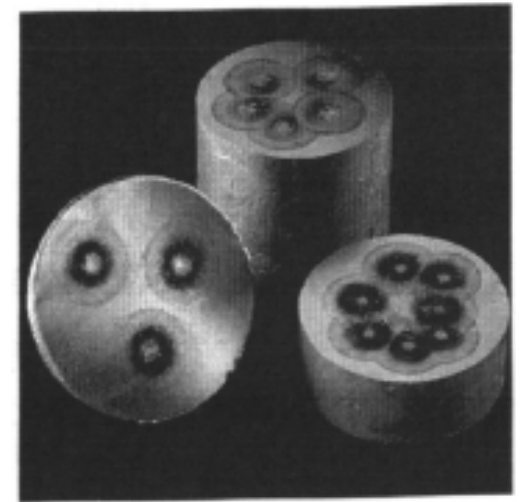
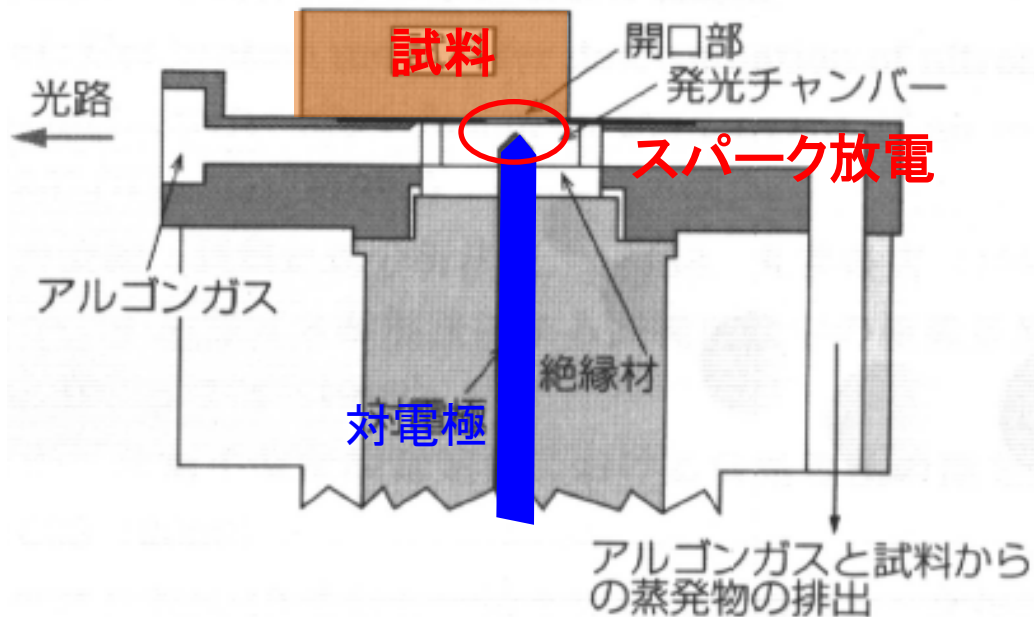
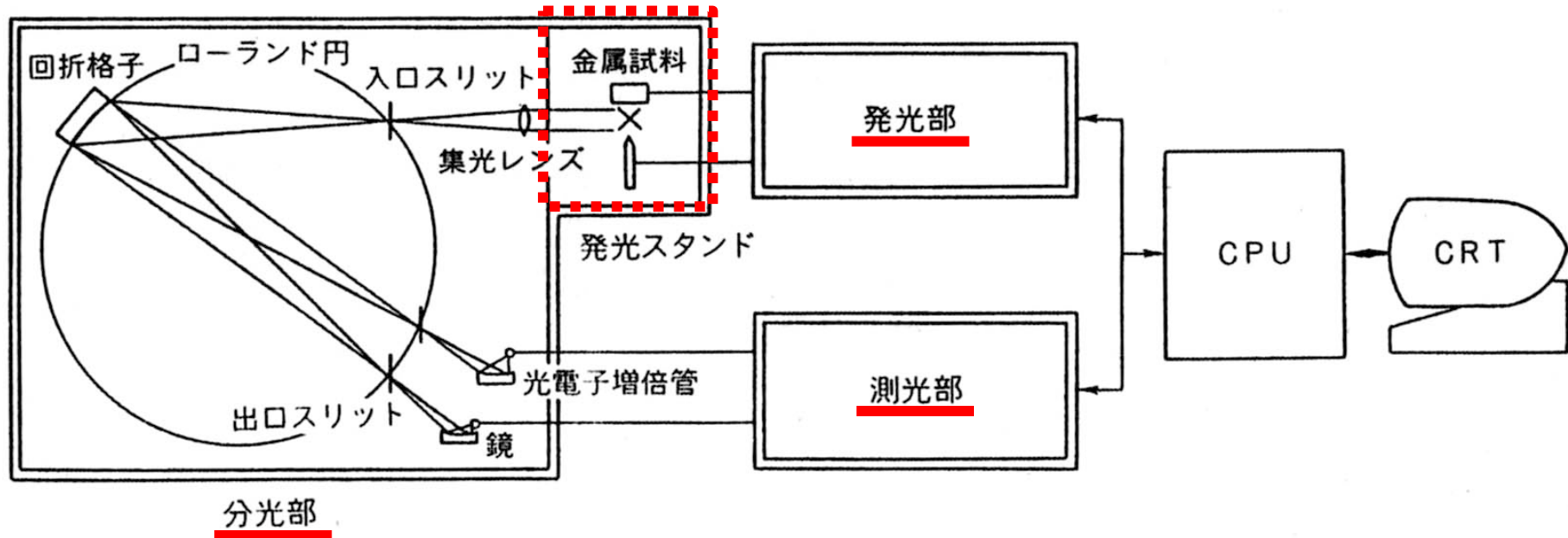
- ・高感度分析、微量から主成分分析：可能
- ・検量線のダイナミックレンジが広い（5桁）
- ・共存元素の影響が少ない（化学干渉が少ない）
- ・安定性が良く、測定値の繰り返し性も高い
- ・多元素迅速測定が可能

【適用例】

- ・鉄鋼材料、非鉄材料、酸化物（スラグ、鉱石、セラミックス、etc）
- ・非金属介在物、析出物（抽出残渣）
- ・排水、廃水、溶出液



○固体発光分析(スパーク放電)



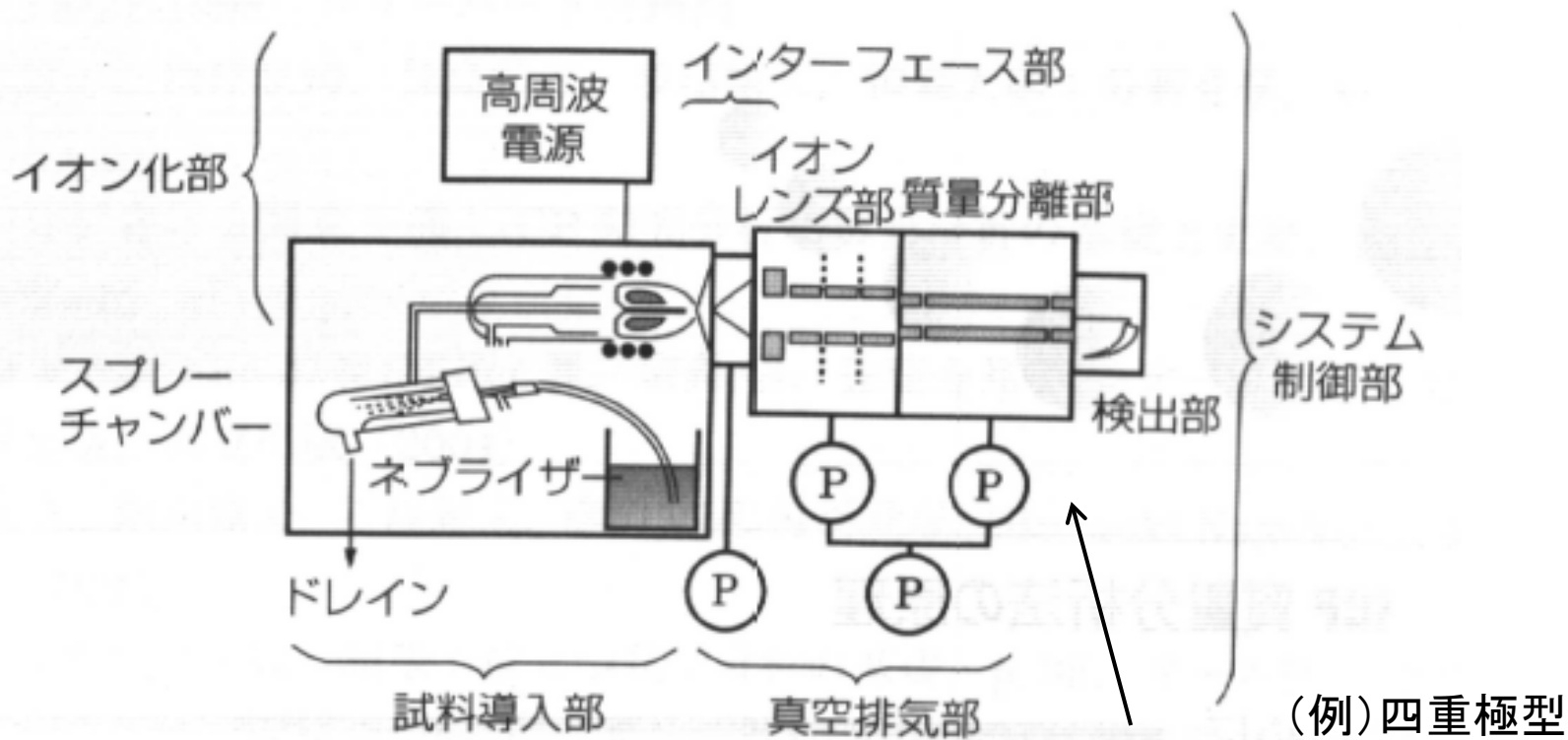
アルミニウム合金の放電痕

○誘導結合プラズマ質量分析法

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy)

ICP→イオン化 MS→質量分析法で元素の量を調べる

質量/電荷比(m/z)により、イオンの運動特性が異なる



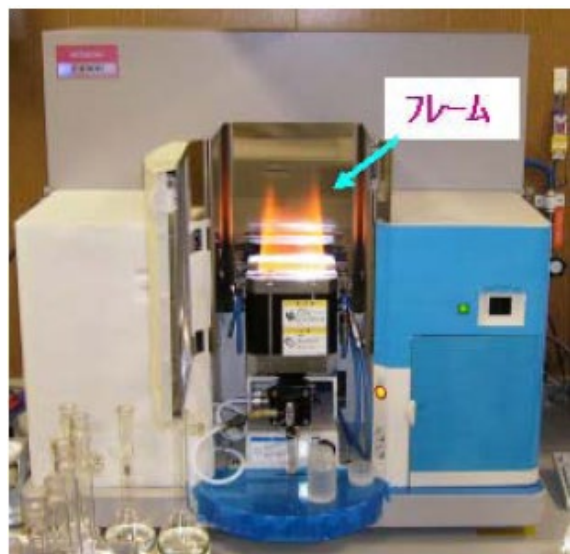
4本の電極で高周波四重極電場を作る。
ある電圧で、特定の m/z 値のイオンのみ通過

●原子吸光分析法

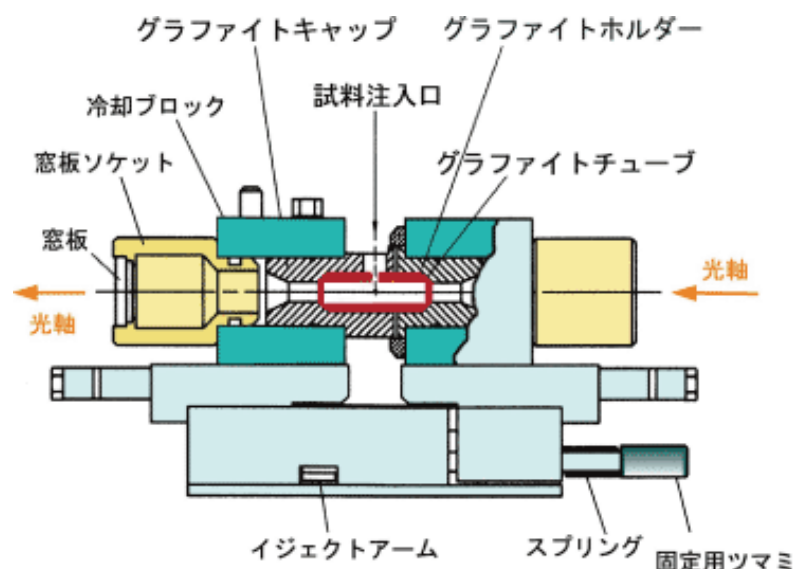
AAS (Atomic Absorption Spectroscopy)

【原理】試料溶液を噴霧し、分析対象元素を加熱によって**基底状態原子蒸気**とし、それに**分析対象元素と同じ種類の元素から発光する光**を入射し、吸収させる

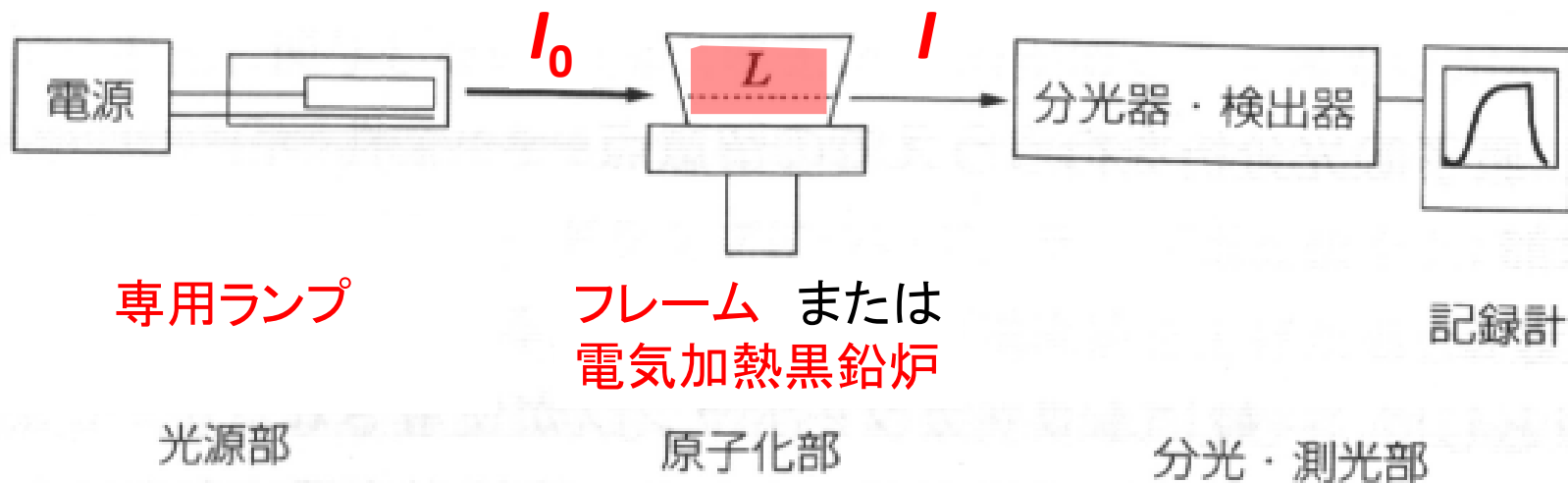
吸収量は原子数に比例→目的元素の濃度を決定



フレイムAAS:
炎(フレイム)の中に試料溶液を噴霧



フレイムレスAAS(ファーンズ法)
グラファイトチューブに試料を注入、**電流**
を流して発熱(試料の原子化効率:高)



吸光度: $\log(I_0 / I) = K_\lambda Lc$

I_0 : 光源からの光強度

I : 基底状態原子により吸収された後の光強度

K_λ : 波長 λ の光(原子線)による吸収係数

L : 基底状態原子の存在範囲(距離)

c : 試料溶液中の分析対象元素濃度



1955年開発、微量元素分析法のブレークスルー

1970年代に品質管理分析法として鉄鋼等のJIS規格に採用

1980年代～ ICP-AES、1990年代～ ICP-MS

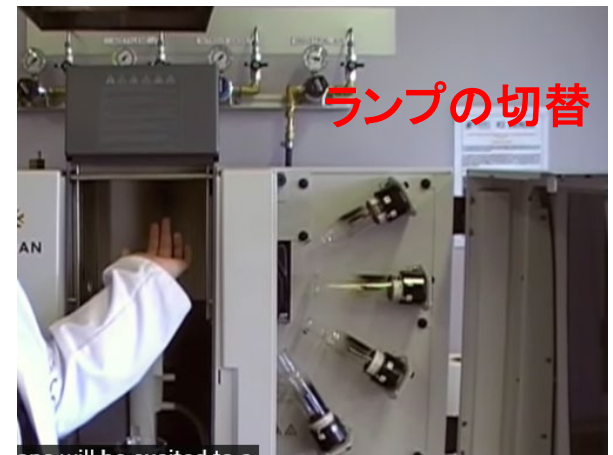
利用範囲が狭くなっているが、無機材料の分析法で現在も有用

【特徴】

- ・装置メンテナンスが容易、低ランニングコスト
- ・元素によっては、ICP-AESより低濃度測定：可
- ・ICP-MSに比べて他元素の大量共存でも分析可（定量元素の10～1000万倍）
- ・黒鉛炉で原子化の場合：試料溶液が少量で可（数 μ L～数百 μ L）

欠点：単元素測定

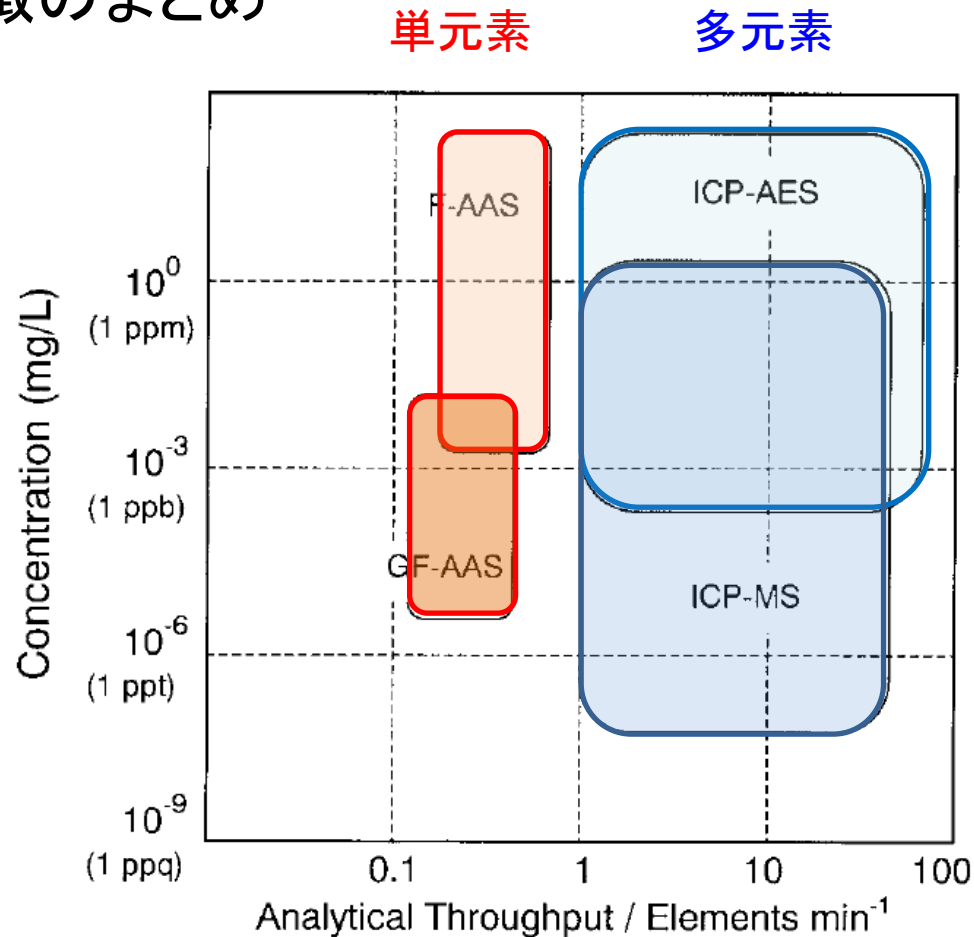
- ・目的とする元素数だけ専用ランプが必要



→ 存在する元素が既知の試料の定量分析で有用



●特徴のまとめ



1ppm (100万分の1, 10^{-6}) = 0.0001%
1ppb (10^{-9})、1ppt (10^{-12})

AAS: 数百万～1000万円

ICP-AES: 1000～3000万円

ICP-MS: 3000万～1億円

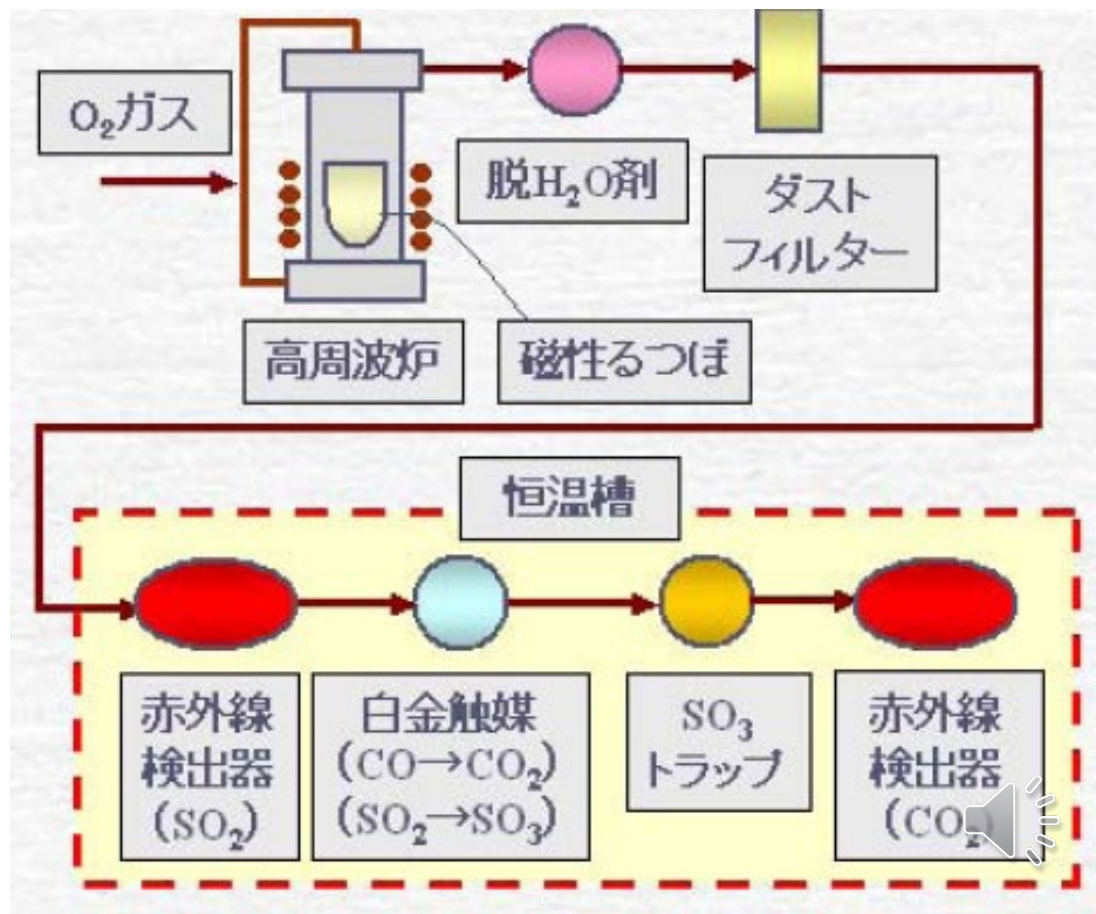
(初期コスト、ランニングコスト: 大)

Fig. 3 Typical detection range and analytical throughput for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS), Flame Atomic Absorption Spectrometry (F-AAS), Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).



●炭素・硫黄分析計(高周波燃焼法)

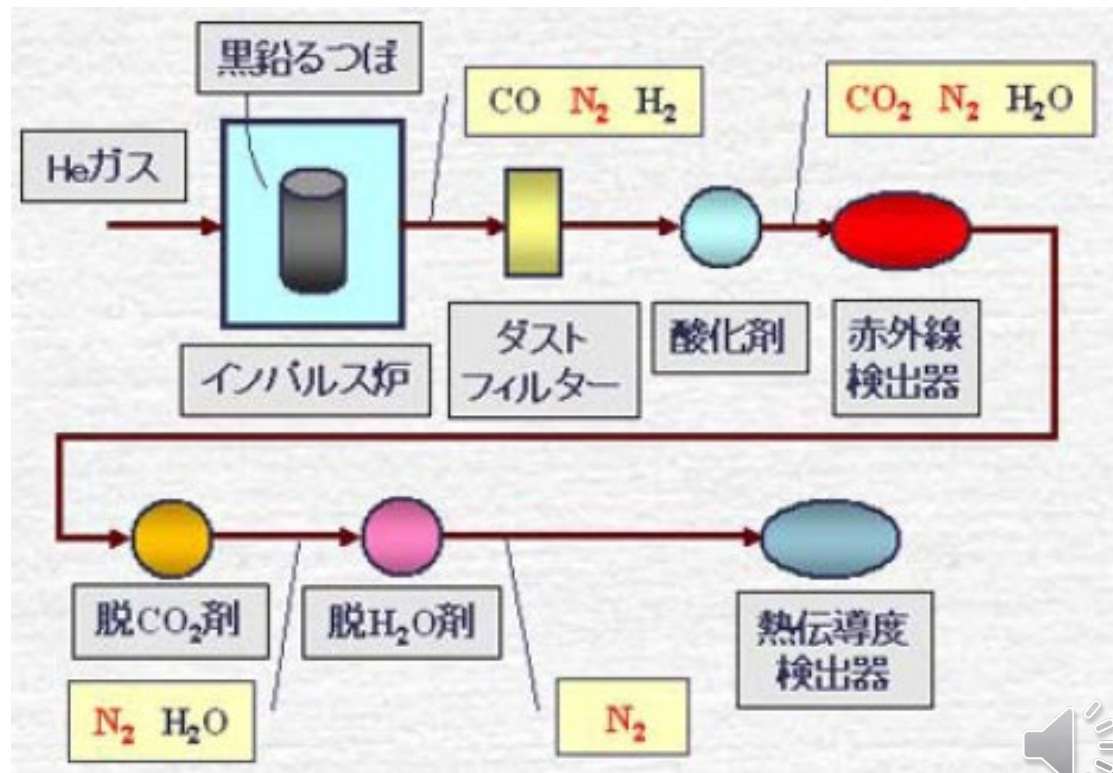
【原理】試料をるつぼに入れ、酸素気流中、高周波加熱炉で溶解
試料中の炭素(C)は二酸化炭素(CO_2)に変換、
硫黄(S)は二酸化硫黄(SO_2)に変換し、
赤外線検出器で量を測定



●酸素・窒素分析計(不活性ガス搬送融解法)

【原理】試料を黒鉛るつぼに入れ、He雰囲気中で加熱融解

- ・試料中の酸素はるつぼと反応し、一酸化炭素(CO)を発生、二酸化炭素(CO₂)にまで酸化し、赤外線検出器で濃度を分析
- ・二酸化炭素や水分を吸収分離し、残った窒素を熱伝導度検出器



④⑤⑥: 化学組成・結合状態

原子発光分析・吸光分析, ガス分析法

次回⑦は熱分析

