

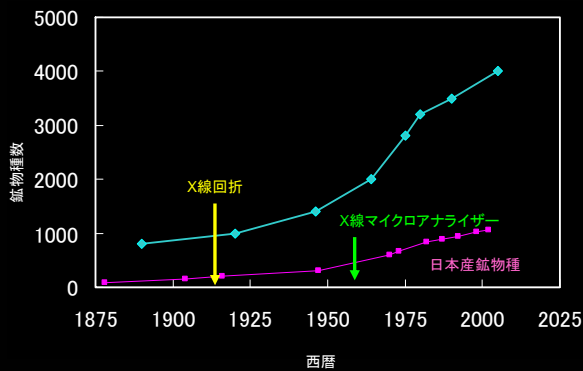
地球科学
特別講義A
6

宮脇 律郎
国立科学博物館
地学研究部



分析・解析 (評価)

- 湿式分析
重量分析、滴定分析・・・
 - 機器分析
分光法、質量分析法、回折法・・・
- 熟練を要する化学処理を(部分的に)省略することができる
→ 迅速測定



入力 → 試料 → 出力

作用

赤外線	吸収	赤外線
可視光	励起	可視光
紫外線	共鳴	紫外線
X線	反射	X線
中性子線	回折	中性子線
電子線	.	電子線
熱	.	熱
マイクロ波	.	マイクロ波
音波	.	音波
.	.	.
.	.	.

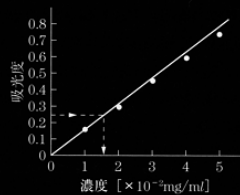
機器分析の基本原理

- 含有量と出力信号の1対1の対応性
相関関数 1次関数 → 検量線

直線性
ダイナミックレンジ
応答性
再現性

データ

[mg/ml]	吸光度
0.01	0.158
0.02	0.297
0.03	0.443
0.04	0.601
0.05	0.734
未知	0.250

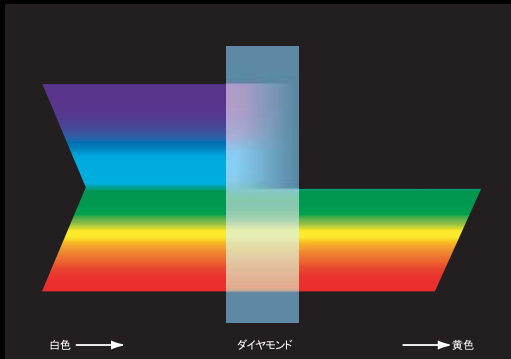


電磁波と分析法

波長	電波(ラジオ波)	核磁気共鳴	熱
50 m	長波		
10 m	短波		
1 m	超短波		
4 mm	マイクロ波		
25 μm	遠赤外		
750 nm	赤外	吸収, ラマン	
400 nm	可視光	発光, 吸収	レーザー
200 nm	紫外	吸収	
50 nm	真空紫外	光電子	
0.005 nm	X線	回折, 蛍光, 吸収, 光電子	中性子, 電子線
	γ線		イオン線

• 量子力学・・・電子準位間のエネルギー差
 $E = h\nu = hc/\lambda$, E:エネルギー h:プランク定数 ν :振動数 c:光速 λ :波長

吸収

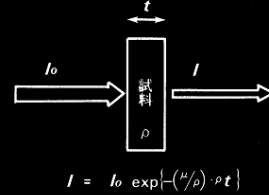


Lambert-Beerの法則

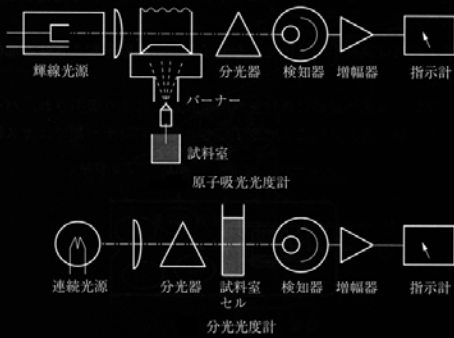
溶質の吸光度(Abs)は、溶液の濃度(C)と、液層の厚さ(L)に比例する。物質特有の吸収定数をモル吸収定数(ε)という。

$$T = (I/I_0) = 10^{-\epsilon CL}$$

$$\text{Abs} = \log(I/T) = \log(I_0/I) = \epsilon CL$$



原子吸光光度計と分光光度計

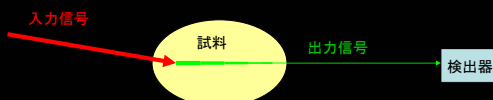


原子吸光分光光度計の測定対象元素

H																	He																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra																																														
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

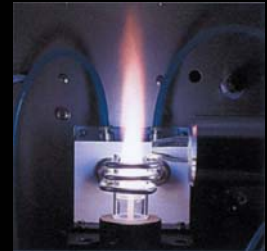
発光、蛍光

- ① 発光の度合いと濃度の関係
- ② 検出器に到達するまでの経過(吸収)
- ③ 他の発光要因
- ④ 検出器の性能など、機器自体の特性

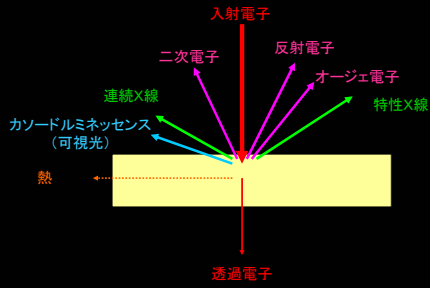


ICP

- ICP-AESは誘導結合プラズマ(ICP)と原子発光分光法(AES)の組み合わせ。プラズマは気体、固体、液体の三態とは違い、原子に高いエネルギーを加えることにより、原子から電子を離れた状態になったもの。
- 溶液試料をキャリアーガス(アルゴン)に噴霧し、プラズマ化した炎中に混ぜこむと、試料中の分析対象元素もプラズマ化される。不安定なプラズマ状態から基底状態までのエネルギー放出に伴う発光の波長と強度を測ることにより試料中の元素の種類と量を知ることができる。
- 多くの元素に対応でき、ダイナミックレンジが広く、同時分析も可能

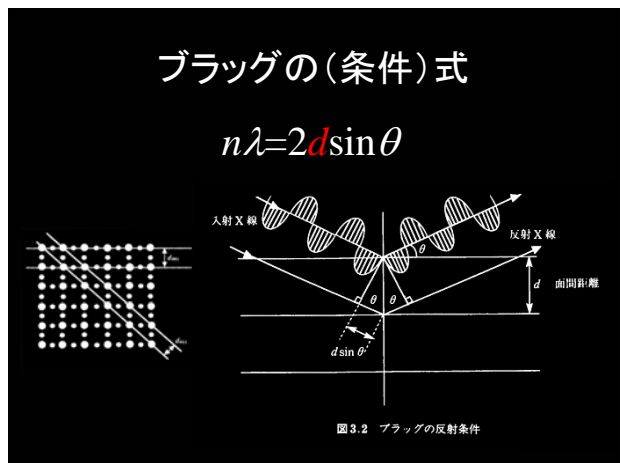
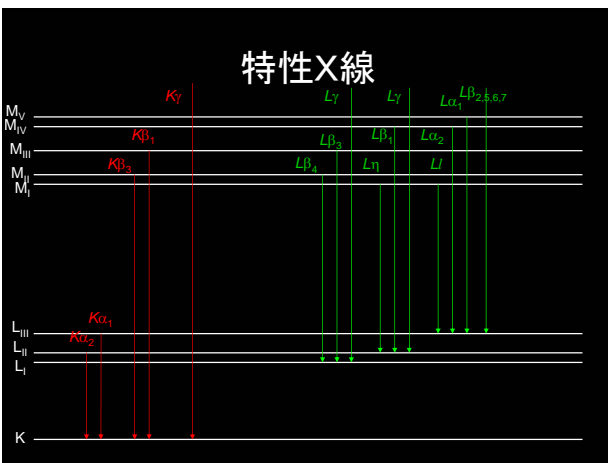
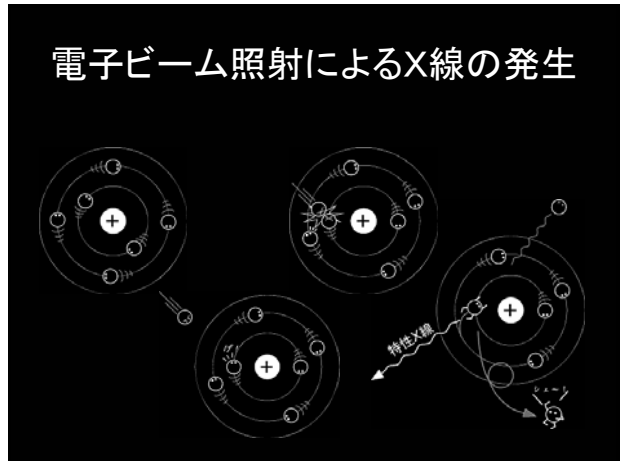
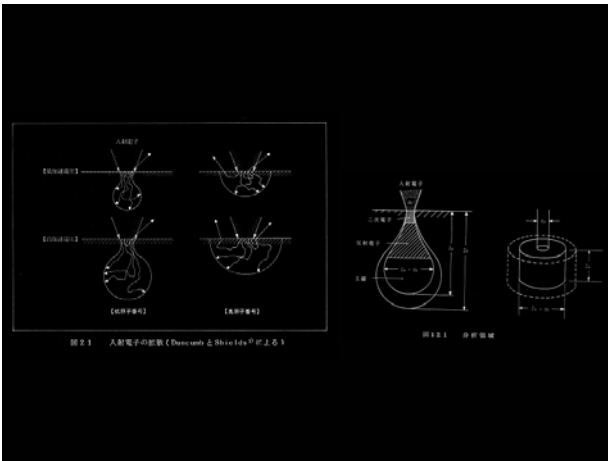


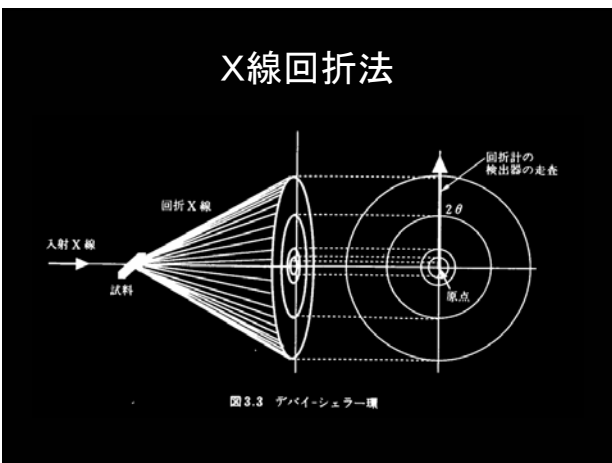
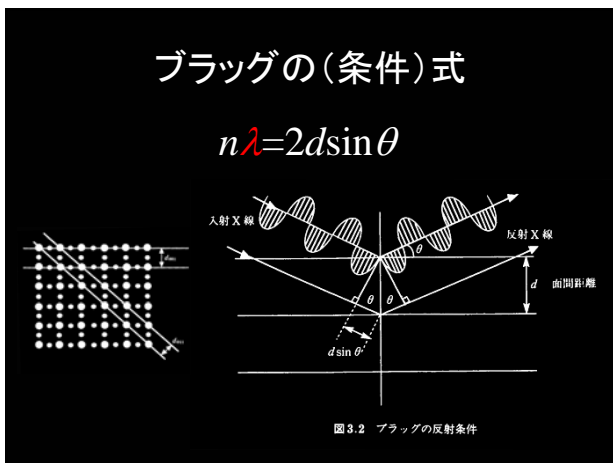
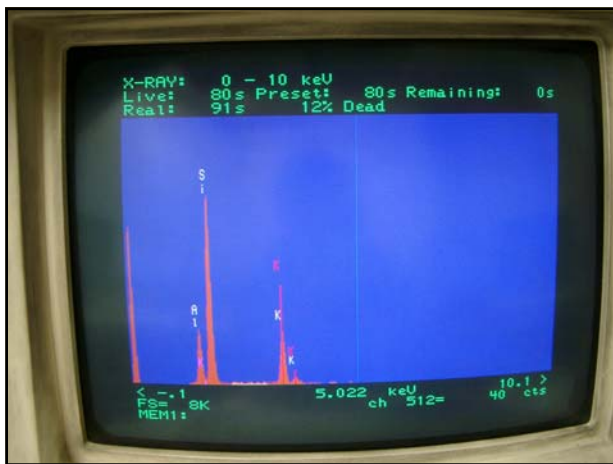
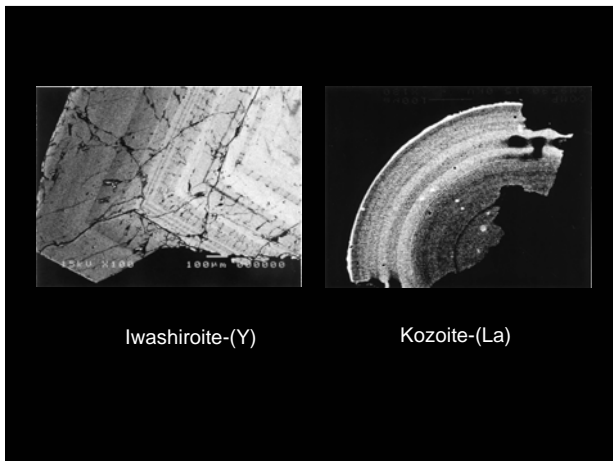
電子ビーム照射によるX線の発生



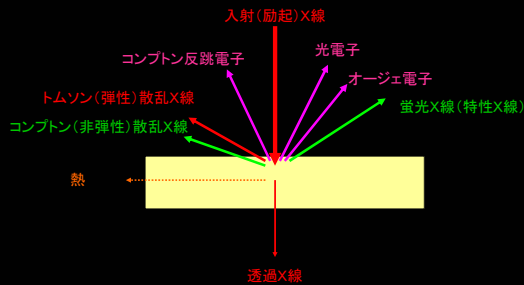
電子の恵み

日本電子パンフレットより



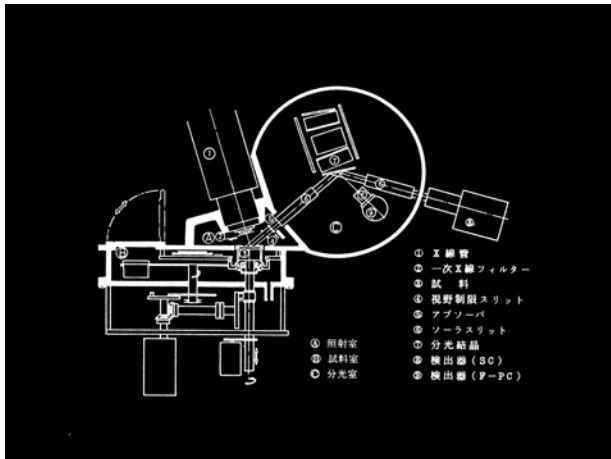


X線照射によるX線の発生

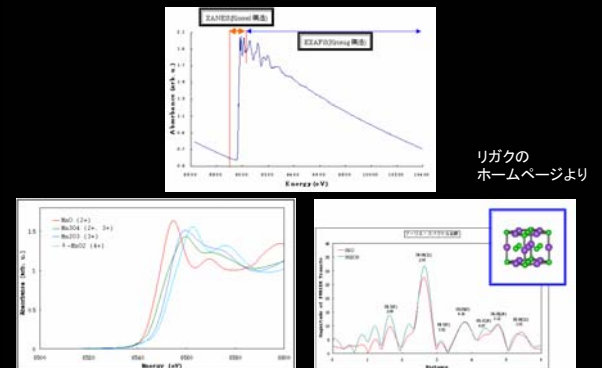


蛍光X線分析

- 電子ビームに替わりエネルギーの高い1次X線(励起X線)で原子を励起し内殻電子をはじき飛ばす。
- 試料は固体に限らず、液体や気体にも応用できる
- 2次X線(特性X線)の分光法はEPMAと同じ
- 可搬型の装置もあり、野外調査、文化財の分析に応用される
- 励起X線源に放射光→選択励起、微量分析

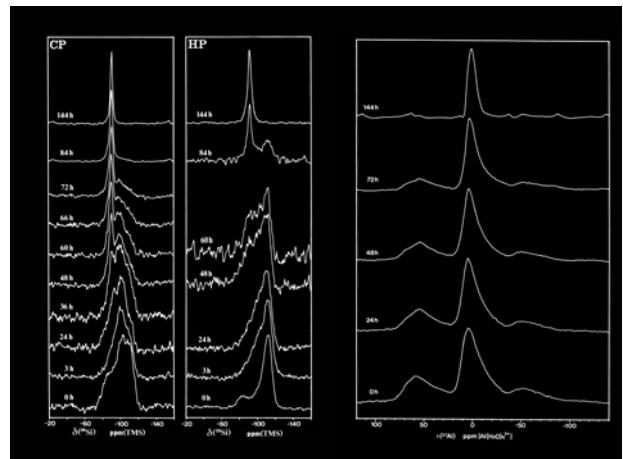


X線吸収分光法 (EXAFS, XANES)

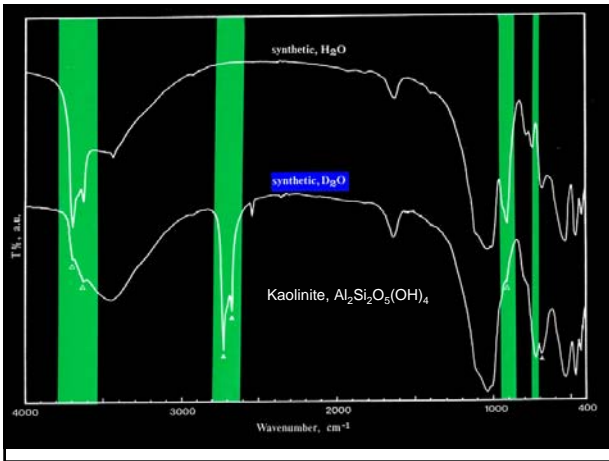
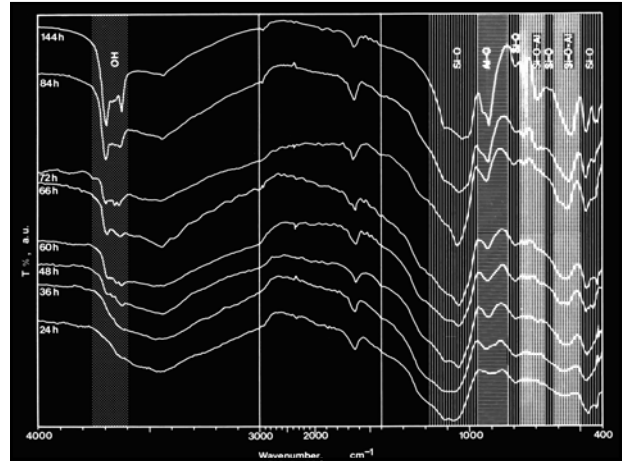
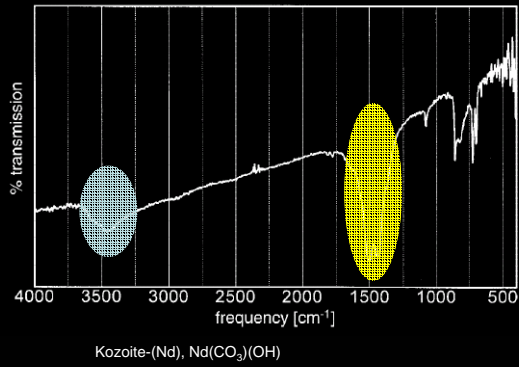


核磁気共鳴分光法 (NMR spectroscopy)

- 固体高分解能NMR
- ^{29}Si 化学シフトの構造依存性
配位数 4: -100ppm 6: -200ppm
縮合度 Qⁱ i=0,1,2,3,4
隣接 AlO_4 の効果
- ^{27}Al 化学シフトの構造依存性
配位数 4: +60 ppm 6: 0 ppm



赤外吸収



示差熱分析

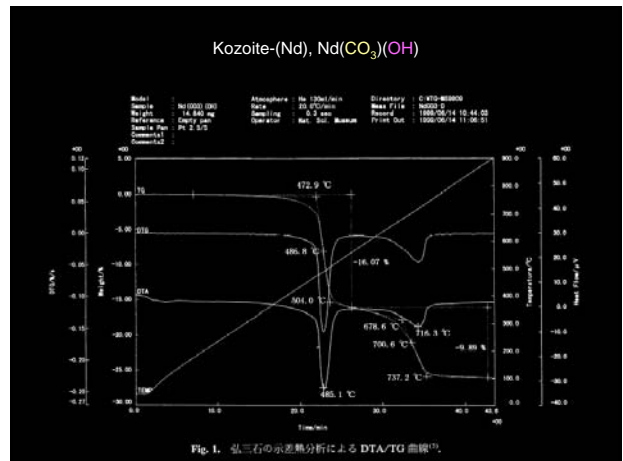
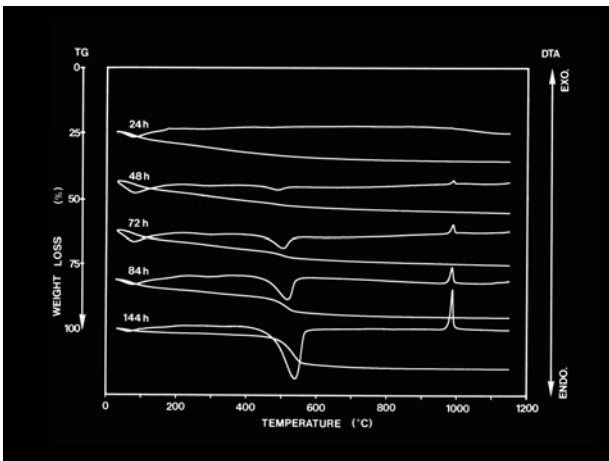
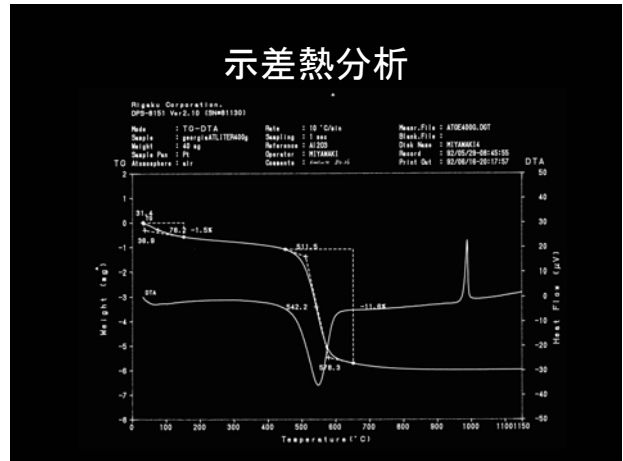


Fig. 1. 弘三石の示差熱分析による DTA/TG 曲線¹⁾.

