

氏名	李 貞海
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学術
学位授与番号	博甲第2907号
学位授与の日付	平成17年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	高感度液体流れ分析システム構築と非金属元素の超微量化学分析に関する研究
論文審査委員	教授 本水 昌二    教授 山本 俊三    助教授 大島 光子

#### 学位論文内容の要旨

現在、半導体産業で用いられる高純度試薬には、厳しい管理基準が設けられているにも関わらず、高純度試薬中の非金属元素の高感度定量法はほとんど未開発の状態である。

本研究では、この問題に対して、極めて困難と言われた超微量非金属の ppt (1 兆分の 1) 分析にチャレンジした。分析目的成分としては、主にホウ素(B)、リン (P)、ケイ素(Si)に着目した。また対象とする分析試料は、半導体産業で最も幅広く、しかも多量に使用されている超純水、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)水とした。これらの中に含まれる極微量非金属元素の簡便、迅速、高感度な定量を実現するのが本研究の主要な目的の一つである。

一方、排水中の過酸化水素が限度を超えると生態系に悪影響を及ぼすなどの理由から、半導体部門でも、常に資材の漏出や廃棄物の放出による環境汚染に関する厳しい管理基準を設けており、微量過酸化水素の定量が必要とされている。そこで、簡便、迅速、高感度な新規過酸化水素の定量法を開発することが本研究のもう一つの目的である。

以上二つの大きな目的を実現するために、本研究では、新しい検出反応及び検出装置の開発を行った。高感度化が期待できる機能性試薬を見出し、また、簡便、迅速、高感度測定のためにフローインジェクション検出法 (FIA) を用いた。即ち、流れに試料液を導入後、分析対象物質の検出に必要なすべての操作をオンラインで行い、検出する化学分析法・装置を採用した。流れ系が極めて単純で、自動化が容易な FIA の特徴を生かすことにより、種々の流路の組み立てを自在に行い、加熱、冷却、恒温、濾過などの複数の前処理操作を流路の中で短時間に、容易に、再現性良く行うことができた。更に、FIA で用いられるテフロン細管中での反応を特異的にデザインすることにより、キャリアー流れの中の成分を選択的に検出することに成功した。

1. 実験条件の最適化を行った結果、検出限界を S/N=3 でホウ素は  $5 \times 10^{-10}$  M に、リンは  $1 \times 10^{-9}$  M に、ケイ素は  $5 \times 10^{-9}$  M に下げることが成功し、従来法に比べ、10~100 倍以上の高感度な定量が可能となった。これを、過酸化水素水中微量非金属の定量に応用した。過酸化水素が関係する FIA においては、気泡発生や発色剤の酸化による退色などの影響を受け、ピークが低くなり、ダブルピークが生じることなどが特有の問題点として現れた。この問題は、過酸化水素の新しい分解法を開発することにより解決した。過酸化水素の分解/FIA を併用することにより過酸化水素中微量非金属元素の定量に成功した。

2. 過酸化水素の新規吸光光度法と蛍光光度法を開発した。吸光光度法では、非常に簡単な二流路を用いて前処理なしで、検出限界を  $10^{-8}$  M (S/N=3) まで下げることができた。しかし、実際の環境分析では  $10^{-8}$  M 以下の過酸化水素の定量が必要とされており、過酸化水素の定量法はより高い感度が望まれている。そこで、さらに高感度な蛍光光度法を開発した結果、検出限界を  $5 \times 10^{-9}$  M (S/N=3) に下げることが成功した。

本研究で開発した超純水、高純度試薬 (過酸化水素) 中微量非金属元素、微量過酸化水素の定量法は、最も簡便、迅速、高感度な定量法で、先端産業分野への応用が期待できる。

## 論文審査結果の要旨

本研究では、超微量化学分析を志向し、通常の方法では極めて困難と言われてきた超微量非金属の ppt (1 兆分の 1) 分析にチャレンジし、ホウ素、リン、ケイ素の定量法開発に初めて成功した。これらの非金属を主な分析目的成分とし、分析試料としては、半導体産業で最も幅広く、しかも多量に使用されている超純水、過酸化水素( $H_2O_2$ )水を対象とした。これらに含まれる極微量非金属元素の簡便、迅速、高感度な定量を実現するのが本研究の主要な目的の一つである。

一方、排水中の過酸化水素は生態系に悪影響を及ぼすので、半導体部門では、常に資材の漏出や廃棄物の放出による環境汚染に関する厳しい管理基準を設けており、微量過酸化水素の定量が必要とされる。そこで、簡便、迅速、高感度な新規過酸化水素の定量法を開発することが本研究のもう一つの目的である。

以上二つの主要な目的を実現するために、本研究では、新しい検出反応及び検出装置の開発を行った。高感度化が期待できる蛍光検出用反応試薬系を見出し、また、簡便、迅速、高感度測定のために、流れに試料液を導入後、分析対象物質の検出に必要なすべての操作をオンラインで行い、検出する化学分析法・装置であるフローインジェクション法 (FIA) を開発した。

1. 蛍光検出法の実験条件の最適化を行ない検出限界として、ホウ素  $5 \times 10^{-10}$  M, リン  $2 \times 10^{-9}$  M, ケイ素  $5 \times 10^{-9}$  M を達成することに成功し、従来法に比べ、10-100 倍以上の高感度な定量が可能となった。これらを、超純水及び高純度過酸化水素水中の微量非金属の定量に応用した。過酸化水素が関係する FIA においては、気泡発生や発色剤の酸化による退色などの特有の問題点が現れた。この問題は、白金チューブを用いる過酸化水素の新しい分解法開発により解決した。過酸化水素の分解/FIA を併用することにより過酸化水素中微量非金属元素の定量に成功した。

2. 過酸化水素の新規吸光光度法と蛍光光度法を開発した。吸光光度法では、非常に簡単な二流路を用いて前処理なしで、検出限界を  $10^{-8}$  M (S/N=3) に下げることができた。しかし、実際の環境分析ではこの検出限界以下の定量が必要とされ、より高い感度が要求される。そこで、さらに高感度な蛍光光度法を開発した結果、検出限界を  $5 \times 10^{-9}$  M (S/N=3) に下げることができた。

本研究で開発した超純水、高純度試薬 (過酸化水素) 中微量非金属元素、微量過酸化水素の定量法は、極めて簡便、迅速、高感度な定量法で、先端産業分野への応用が期待できる。

本論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文は博士学位論文に値するものと認定する。