

- Chem.*, **43**, 347 (1978).
- 11) 久我 和夫, 菅谷 功, 辻井 完次: 分化, **28**, 201 (1979).
 - 12) 河島 達郎, 甲田 善生, 山本 俊夫: 第 22 回放射化学討論会, p. 226 (1978).
 - 13) D. Behne, P. Brätter, H. Gebner, G. Hube, W. Mertz, U. Rösick: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **278**, 269 (1976).
 - 14) 札川 紀子, 川瀬 晃: 分化, **27**, 353 (1978).

☆

Losses of the elements during dry ashing of plant materials. Nobuhiro NONAKA, Hideo HIGUCHI, Hiroshi HAMAGUCHI* and Kenji TOMURA** (*Japan Chemical Analysis Center, 295-3, Sannocho, Chiba-shi, Chiba; ** The Institute for Atomic Energy, Rikkyo University, 2-5-1, Nagasaka, Yokosuka-shi, Kanagawa)

Dry ashing technique has been considered to cause potential errors due to loss of elements by volatilisation or by reaction with the vessel. To obtain an overall view of elemental loss, the dry ashing was applied to the standard reference materials such as Orchard leaves(NBS) and Bamboo leaves. The ashing condition was as follows; The temperature varied from 200 °C to 800 °C by stepwise heating and the duration of heating at each temperature was 24 h. Concen-

trations of 25 elements in a sample were determined by means of atomic absorption spectrometry and neutron activation analysis using a Ge(Li) detector. The results obtained were as follows; (1) The losses for alkali elements were dependent on crucible materials and sample species. The losses increased with temperature and they were serious when a silica dish was used. (2) The loss for mercury was found above 110 °C and simply increased with temperature. On the other hand, chlorine, bromine, selenium and chromium showed complicated patterns in which the first losses occurred at 200 °C, no additional losses being observed at each following step of heating between 200 °C and 450 °C, and they increased again above 500 °C. (3) The losses for arsenic and antimony occurred at 200 °C, but any losses could not be observed above 200 °C. (4) No losses were detected over the temperature range studied for alkaline earths, rare earths, vanadium, manganese, iron, cobalt, zinc and aluminum.

(Received Mar. 26, 1981)

Keyword phrases

loss of element; dry ashing; orchard leaves(NBS); neutron activation analysis.

熱加水分解-イオンクロマトグラフィーによる タンタル中の塩素、フッ素の同時定量

石橋 済[®], 菊池 良次, 山本 浩三*

(1981 年 3 月 3 日受理)

約 90 °C の水中を通して水蒸気を含ませた窒素をキャリアーガスとして流しながら, タンタル金属の粉末を 800 °C 付近で熱加水分解し, 塩素及びフッ素をタンタル金属から抽出してアルカリ性溶液に捕集した後, 塩化物イオン及びフッ化物イオンのイオンクロマトグラムを測定して塩素及びフッ素を同時に定量する迅速簡便な方法を確立した. 定量下限は 1 ppm, 定量下限の約 10 倍濃度の塩素及びフッ素を含む試料の分析における変動係数は塩素で 6%, フッ素で 2%, 分析所要時間は約 30 分であった.

1 緒 言

タンタル金属に含まれる塩素とフッ素の定量方法は, 新金属協会タンタル分析委員会編「タンタルの金属及び

鉱石の分析」¹⁾に詳細な記述があり, 特にタンタル中のフッ素の定量方法は, 日本工業規格 JIS H 1698 (1976) に制定されている. すなわちフッ素の定量方法には, 熱加水分解^{2)~5)}-ランタンアリザリンコンプレクソン吸光度法³⁾⁴⁾⁶⁾⁷⁾が用いられている. 塩素の定量方法には, タンタルをフッ化水素酸と硝酸で分解した後, 塩化銀

* 昭和電工(株)総合技術研究所: 東京都大田区多摩川 2-24-25

として沈殿させる重量法, ジエチルジチオカルバミン酸銅による吸光光度法又はカソーディック・ストリッピング・ボルタンメトリーなどがある。しかし, これらの方法は塩素及びフッ素を別々に定量する方法であり, 塩素の定量では試料の量り取り量が約 5 g も必要である。

そこで, タンタル金属を熱加水分解法により分解し, 塩素及びフッ素を同時に抽出してアルカリ性溶液に捕集した後, その捕集液についてイオンクロマトグラムを測定し, 塩素及びフッ素の同時定量を試みた。

2 実験方法

2.1 装置と試薬

2.1.1 イオンクロマトグラフ イオンクロマトグラフは, Dionex 社製 Model 14 を使用し, 陰イオン分離カラム及び陽イオン除去カラムも同社製のものを用いた。

2.1.2 熱加水分解装置 JIS H 1698 (1976) の熱加水分解装置 付図 1 に倣った。石英燃焼管 (内径 30 mm, 長さ 600 mm), 吸収びん (25 ml), 水蒸気発生フラスコ (500 ml), 開閉形管状電気炉 (最高温度 1500 °C, 内径 40 mm, 加熱部長さ 300 mm), 熱電対形温度計, 変圧器, 流量計 (最高 0.5 l/min), 白金燃焼ポート (12 mm × 10 mm × 60 mm) で構成される。キャリアガスには窒素を用いた。

2.1.3 試薬 標準塩素及びフッ素溶液の調製に用いた塩化ナトリウムとフッ化ナトリウムの乾燥条件は, JIS K 8005 に準じ, それら標準溶液の調製は, JIS K 8003 試薬試験用基準原液及び限度基準溶液の調製法に従った。炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムは特級品 (和光純薬) を用い, 水はイオン交換水を石英製の蒸留器で精製したものを用いた。他の試薬も市販特級品を使用した。

2.2 実験操作

イオンクロマトグラムの条件は次のとおりである。

(1) 溶離液: 3 mM 炭酸水素ナトリウム-2.4 mM 炭酸ナトリウム混合溶液

(2) カラム: 陰イオン分離カラムは Dionex 社製 SA-Dowex 2 樹脂, カラム直径 3 mm, 長さ 500 mm; 陽イオン除去カラムは, Dowex 50 W-X8 樹脂, 粒径 (0.037~0.074) mm, カラム直径 9 mm, 長さ 250 mm

(3) 溶離液の流量: 150 ml h⁻¹

(4) 電気伝導度の測定範囲: フルスケールで 3 µmho cm⁻¹

(5) 検液量: 100 µl (ただし注入する検液量は約 2 ml であり, 過剰の液は導管やマイクロループの洗浄に使用した)

熱加水分解は次のように実施した。タンタルの金属粉末 {コンデンサー級, 粒径 (0.07~0.15) mm} 試料を, 白金燃焼ポートに約 0.5 g 精ひょう後, あらかじめ 800 °C に加熱されている開閉形管状電気炉の石英製燃焼管の中心部にそう入する。キャリアガスとして, 約 90 °C の水中を通して水蒸気を含ませた窒素を流量約 350 ml min⁻¹ で約 15 分間流し, 連結されている吸収びんに通じて塩素及びフッ素の化合物を捕集する (捕集液として 6 mM 炭酸ナトリウム溶液 20 ml を用いる)。熱加水分解終了後, キャリヤガスを止め, 吸収びんを取り外し, 溶液を 50 ml のメスフラスコに移し入れ, 7.5 mM 炭酸水素ナトリウム溶液 20 ml を加えて水で正確に 50 ml とし検液とする。

3 結果及び考察

3.1 熱加水分解での加熱温度の影響

金属タンタルを熱加水分解するときの加熱温度は, 塩素及びフッ素の抽出量に影響を及ぼすと考えられるので, 加熱温度の影響を 400 °C から 1000 °C まで変化させて調べた。他の条件は 2.2 の実験操作に従った。結果を Fig. 1 に示す。抽出量は加熱温度 700 °C 以上で一定値となるので加熱温度は約 800 °C で十分である。

3.2 キャリヤガス流量の影響

金属タンタルを熱加水分解した際に生ずる塩化物及び

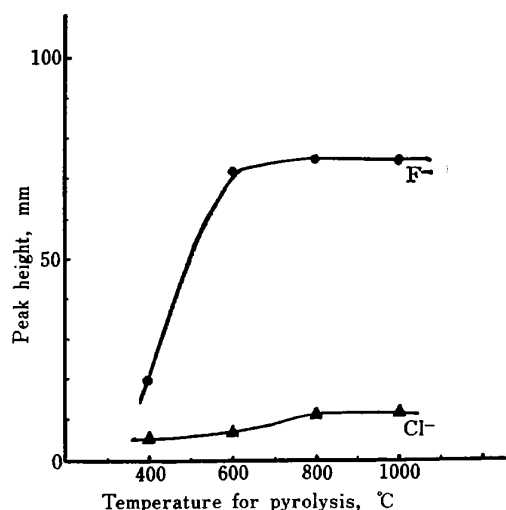


Fig. 1 Relationship between peak height of chromatogram (Cl⁻, F⁻) and heating temperature for pyrolysis

Eluent: 2.4 mM Na₂CO₃-3 mM NaHCO₃ solution; Meter full scale setting: 3 µmho cm⁻¹; Flow rate: 150 ml h⁻¹ (pressure gauge: 300 psi); Recorder range: 1 V; Chart speed: 5 mm min⁻¹; Amount of sample (tantalum metal): 0.5 g (Cl 14 ppm, F 38 ppm)

フッ化物を吸収びんまで運ぶキャリアガス流量が、吸収びんで捕集される塩化物及びフッ化物の量にどのような影響を与えるかを調べた。キャリアガスには約 90 °C の水中を通して水蒸気を含ませた窒素を用い、流量を (100~500) ml min⁻¹ の範囲で変化させた。その他の条件は 2.2 の実験操作に従った。結果を Fig. 2 に示す。塩化物及びフッ化物の捕集量はいずれもキャリアガス流量 300 ml min⁻¹ 以上で一定値を示した。この結果から、通常の実験では流量変化の影響の少ない 350 ml min⁻¹ のキャリアガス流量で熱加水分解することとした。

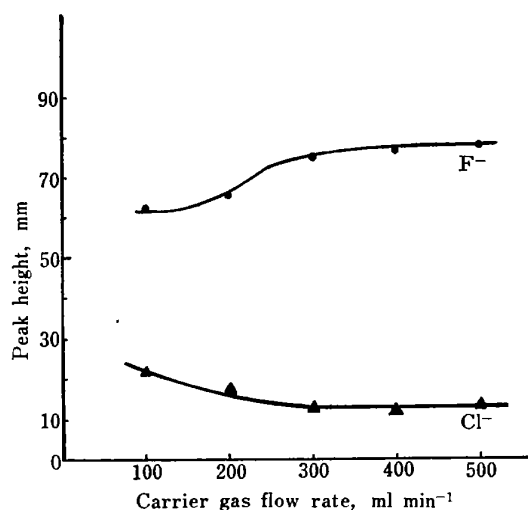


Fig. 2 Effect of carrier gas flow rate in pyrolysis on peak heights of chromatograms of chloride and fluoride

Carrier gas (nitrogen) was saturated with water vapor. Conditions and amount of sample are the same as in Fig. 1.

3.3 吸収液の水素イオン濃度によるイオンクロマトグラム波高値の変化

吸収液の組成を最終的に溶離液と同じにするため、通常の場合、吸収液として 6 mM 炭酸ナトリウム溶液を用いたが、検液の水素イオン濃度が変化する場合もあるので、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムにより、種々の水素イオン濃度溶液を調製し、これら溶液に塩化物イオンとフッ化物イオンをそれぞれ 0.5 µg ml⁻¹ になるように加えて検液とし、イオンクロマトグラムの波高値に及ぼす水素イオン濃度の影響を調べた。なお水に塩化物イオンとフッ化物イオンを、それらの濃度がそれぞれ 0.5 µg ml⁻¹ になるように添加した検液についても検討した。測定条件は 2.2 の実験操作に準じた。この結果を Fig. 3 に示す。水素イオン濃度の異なる検液をイオンクロマトグラフに注入しても、塩化物イオンとフッ化物

イオンの各クロマトグラム波高値は変化しないことが明らかとなった。しかし、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムで調製された検液の組成が溶離液のそれと異なると、塩化物イオンとフッ化物イオンのクロマトグラムピークの間に、1 種類又は 2 種類の別のピークが現れ、そのピークは検液の化学的組成により、保持時間は同じでも、その方向が正から負に変化したり、消滅したりすることが観察された。この現象の詳細については別に報告するが、吸収液の組成を調整して溶離液と同じ組成の検液とすれば、このような現象は観察されなかった。

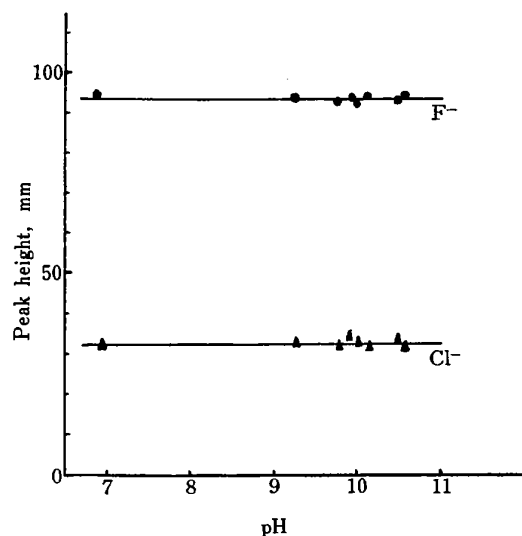


Fig. 3 Effect of hydrogen ion concentration on peak heights of chromatograms of chloride and fluoride

Conditions are the same as in Fig. 1. Fluoride or chloride concentration in sample solution, 0.5 µg ml⁻¹

3.4 回収率の検討と再現性

金属タンタルを熱加水分解して塩化物及びフッ化物を吸収液に捕集する場合の回収率を調べた。タンタル中の塩素及びフッ素を熱加水分解法により完全に除去して得た酸化タンタル粉末 0.5 g に、塩素及びフッ素の各 25 µg を標準溶液で添加して混合した試料を、白金ボートに入れ、2.2 の実験操作に従って塩素及びフッ素を定量し回収率を求めた。又、比較のため塩素及びフッ素の 25 µg ml⁻¹ 標準溶液 1 ml を白金ボートに入れて 110 °C で 1 回乾固後、同じように回収率を測定した。結果を Table 1 に示す。塩素及びフッ素ともに回収率は 96% 以上であった。

金属タンタルは熱加水分解すると白色の酸化タンタル粉末となるが、試料採取量によって熱加水分解の程度が異なるかどうかを知るため、同一試料で採取量を変えて塩素及びフッ素の含有率の測定を繰り返し、定量値と再

Table 1 Reproducibilities and recovery efficiencies of chlorine and fluorine in the process of pyrolysis

Sample	Added (μg)††		Found (μg)		Recovery (%)	
	F ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Cl ⁻
Standard solution†	—	—	23.7	25.0	94.8	100
"	—	—	24.0	25.0	96.0	100
"	—	—	24.7	25.7	98.8	103
"	—	—	24.7	26.0	98.8	104
"	—	—	24.7	26.0	98.8	104
Average			24.4	25.5	97.4	102
Coefficient of variation (%)			1.75	1.78	1.75	1.79
T ₂ O ₂ 0.5†††	25.0	25.0	24.0	25.0	96.0	100
"	"	"	24.5	23.7	98.0	94.8
"	"	"	24.0	24.5	96.0	98.0
"	"	"	24.7	24.5	98.8	98.0
"	"	"	23.5	24.0	94.0	96.0
Average			24.1	24.3	96.6	97.4
Coefficient of variation (%)			1.75	1.85	1.75	1.85

† 1 ml of standard chlorine and fluorine solution (containing 25.0 μg of Cl and F) was taken. †† Chloride and fluoride, in the form of aliquot of standard chlorine and fluorine solution, were added. ††† Appreciable amounts of Cl and F were not contained.

現性を比較した。結果を Table 2 に示す。試料採取量が異なっても定量値, 再現性ともほぼ満足できる結果が得られた。塩素及びフッ素の標準溶液を段階的に採り, 2.2 の実験操作に従って熱加水分解-イオンクロマトグラフ測定を行って得られる塩素及びフッ素の検量線を Fig. 4 に示す。

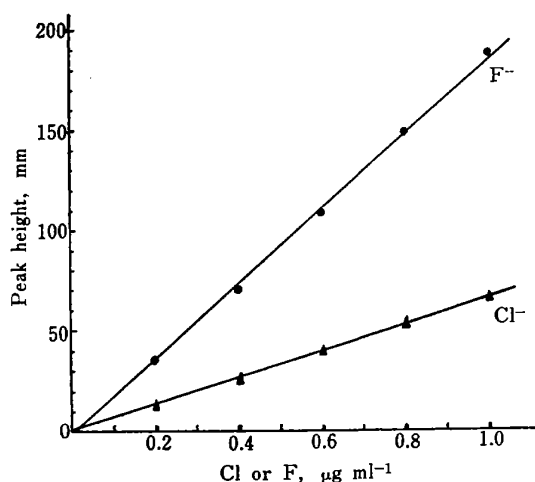


Fig. 4 Calibration curves for fluorine and chlorine

Eluent: 2.4 mM Na₂CO₃-3 mM NaHCO₃ solution;
Meter full scale setting: 3 $\mu\text{mho cm}^{-1}$; Flow rate:
150 ml h⁻¹ (pressure gauge: 300 psi); Recorder
range: 1 V; Chart speed: 5 mm min⁻¹

Table 2 Effect of sample mass

Sample taken (g)	Found (ppm)		Average (ppm)		Coefficient of variation (%)	
	Cl	F	Cl	F	Cl	F
0.5	12.0	12.5				
"	11.5	13.0	11.7	12.8	2.02	1.83
"	11.5	13.0				
1.0	10.5	13.0				
"	11.5	12.5				
"	10.5	12.5	10.4	12.6	6.38	1.59
"	10.0	12.5				
"	9.5	12.5				

4 ま と め

熱加水分解-イオンクロマトグラフィーにより金属タンタル中の塩素及びフッ素を迅速簡便に定量することができた。JIS H 1698 での水蒸気発生フラスコの温度は(95~99)°C であるが, それを約 90°C で, 又燃焼管の温度は(1000~1050)°C であるが普通の管状炉でも短時間に昇温可能な 800°C で十分に熱加水分解が行われた。吸収液は 0.01% 水酸化ナトリウム溶液が JIS では用いられているが, 溶離液の組成と簡単に同じにできる 6mM 炭酸ナトリウム溶液を用いても塩素及びフッ素の回収率は塩素で 96% 以上, フッ素で 97% 以上であった。分析所要時間は約 30 分間である。又試料量を約 1g とし, イオンクロマトグラム測定条件を meter full scale 3 $\mu\text{mho cm}^{-1}$, recorder range 0.1V とすれば, 塩素及びフッ素の定量下限は約 1 ppm であり, 定量下限の約 10 倍濃度の塩素及びフッ素を含む試料の分析における変動係数は塩素が約 6%, フッ素が約 2% であった。

文 献

- 1) 新金属協会タンタル分析委員会: "タンタルの金属および鉱石の分析", p. 6 (1970), (新金属協会).
- 2) R. H. Powell, O. Menis: *Anal. Chem.*, **30**, 1546 (1958).
- 3) 橋谷 博, 武藤 博: 分化, **14**, 1114 (1965).
- 4) 平野四蔵, 藤沼 弘, 吉田吉彦, 牧田行敏: 分化, **18**, 516 (1969).
- 5) 川村和郎, 渡辺四郎, 佐々木 一: 金属誌, **34**, 656 (1970).
- 6) 橋谷 博, 吉田秀世, 武藤 博: 分化, **16**, 44 (1967).
- 7) 平野四蔵, 藤沼 弘, 笠井寿二: 分化, **15**, 1339 (1966).

☆

Simultaneous determination of chlorine and fluorine in tantalum metal by pyrolysis-ion chromatography. Wataru ISHIBASHI, Ryoji KIKUCHI and Kozo YAMAMOTO (Showa Denko K.K., Central

Research Lab., 2-24-25, Tamagawa, Ota-ku, Tokyo)

A method for the simultaneous determination of chlorine and fluorine in tantalum powder {condenser grade; particle size (0.07~0.15) mm} by ion chromatography combined with pyrolysis was investigated. A Dionex Model 14 Ion Chromatograph with a Dionex 030170 anion separator column and 030015 cation suppressor column was used. The apparatus for the pyrolysis consists of a fused silica reaction tube (diameter 30 mm, length 600 mm), a bubbler (volume 25 ml), a opening type electrical furnace (max. 1500 °C), and a platinum boat (12 mm×10 mm×60 mm). Conditions for the pyrolysis and the ion chromatography have been investigated, and the optimum conditions were established. The recommended procedure is as follows. Set the bubbler containing 20 ml of 6 mM Na₂CO₃ solution to the apparatus for the pyrolysis and flow the carrier gas (nitrogen) first through the water heated at 90 °C to saturate with water vapor and then through the reaction tube at 350 ml min⁻¹. Put 0.5 g of sample powder into the platinum boat,

and insert it into the reaction tube electrically heated at 800 °C (chlorine and fluorine are extracted from sample, led to the bubbler with carrier gas, and absorbed in the absorbent, 6 mM Na₂CO₃ solution). After 15 min, transfer the absorbent to a 50 ml volumetric flask, add 20 ml of 7.5 mM NaHCO₃ solution to the solution, and dilute to the mark with water. Introduce a 100 μl portion of the solution into the chromatograph (2.4 mM Na₂CO₃-3.0 mM NaHCO₃ solution is used as eluent), and record the ion chromatogram. In the case of sample size of 1.0 g, the detection limit was 1 ppm both for chlorine and for fluorine, and the coefficient of variation was 6 % for chlorine and 2 % for fluorine.

(Received Mar. 3, 1981)

Keyword phrases

simultaneous determination of chlorine and fluorine in tantalum metal; ion chromatography combined with pyrolysis; pyrolysis.

ヒ素-アンチモン-モリブデン系三元錯体を用いる吸光光度法 による半導体用二酸化ケイ素薄膜中のヒ素の定量

北爪 英一[®], 矢木 邦博*

(1981 年 4 月 30 日受理)

ヒ素-アンチモン-モリブデン系三元錯体の生成を利用したヒ素の吸光光度法について検討した。錯体は $[H^+]/[MoO_4^{2-}] = 90 \pm 10$, モリブデン酸塩濃度 (0.001~0.003) M の範囲で常温で安定に生成することが分かった。連続変化法と元素分析による検討結果から、ヒ素、アンチモン、モリブデンのモル比は 1:2:8 と推定された。精度は 2 μg の測定で 2.5 %, 定量下限は最終液量 5 ml とした場合 0.2 μg であった。リンは微量の存在がヒ素(V) の定量に影響を与えるが、ヒ素(III), ゲルマニウムは同量まで、ケイ素は 100 倍量共存しても定量に影響を与えなかった。本法を半導体用二酸化ケイ素薄膜中の μg レベルのヒ素の定量に応用し、良好な結果を得た。

1 緒 言

ヒ素の吸光光度法は、ヘテロポリ錯体の生成に基づくモリブデンブルー吸光光度法が広く研究、実用化されている^{1)~6)}。還元剤としては、塩化スズ(II)¹⁾²⁾、ヒドロキノン³⁾、硫酸ヒドラジン⁴⁾などが用いられているが、そのうち生成したモリブデンブルーの呈色が安定である

ところから、硫酸ヒドラジンが最も一般的に用いられている。しかし、完全に発色させるためには時間をかけるか、あるいは加熱する必要がある。アスコルビン酸⁵⁾もよく用いられるが、完全に発色させるためには同様に加熱を必要とする。一方、1962 年に Murphy⁶⁾ らはモリブデンブルー法によるリンの定量的の場合に、還元速度を増すためにアンチモン(III) の導入を提案し、以来 U. S. Environmental Protection Agency の排水中のリンの標準分析法として広く用いられるに至っている。

* 日立製作所中央研究所 : 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280