

タングステン炉原子吸光法によるガリウム中の 微量不純物の定量

中村 靖, 小林 義男[Ⓞ], 安部かずみ*

(1986年3月19日受理)

高純度ガリウム中の銀, アルミニウム, 銅など 14 元素の分析をタングステン炉 AAS で定量した。ガリウムは, 白金を触媒として用いると塩酸中で容易に分解できること, タングステン炉 AAS では塩酸濃度が 3~6 M の間で吸光度に対する影響がないことを明らかにし, これらの知見を基礎として, 汚染の機会が少ない感度の良い分析方法を開発した。すなわち, 白金線と塩酸で試料を分解後, 塩酸濃度 7 M でジイソプロピルエーテルを用いてガリウムを抽出分離した水相からタングステン炉 AAS で定量する。本法は, 試料 0.5 g を用いてアルミニウム, ビスマス, ニッケル及び鉛は 10 ppb レベルまで, その他の元素は 1 ppb レベルまで定量することができる。

1 緒 言

ガリウムは, 化合物半導体, ヒ化ガリウムの原料として用いられ, ppb レベルの不純物の定量が要請されている。ガリウム中の ppb レベルの不純物の分析には, 溶媒抽出分離-発光分析法¹⁾, 溶媒抽出分離-炭素炉 AAS²⁾³⁾, 活性炭分離-AAS⁴⁾ などが報告されている。これらの報告によると, 試料の分解時間が長く, 加熱濃縮や蒸発乾固の操作を繰り返す必要があるなど, 分析操作中に汚染を受けるおそれがある。

ppb レベルの不純物を分析する場合, 汚染を最小にするため, 分析操作が簡単で分析時間が短いこと, 加熱濃縮や蒸発乾固の操作は避けることが望ましい。著者らは, 操作が簡単でかつ汚染の機会が少ない分析法を確立するため, 試料の分解法などについて検討した。この結果, ガリウムは白金と接触させれば塩酸中で容易に分解すること及びタングステン炉 AAS では測定時の塩酸濃度の影響が極めて小さいことを確認した。この実験結果に基づき加熱濃縮や蒸発乾固などの操作のない迅速な定量法を確立し, 銀, アルミニウム, 銅など 14 元素を ppb レベルまで定量した。

2 試薬及び装置

試薬は, 特級品を精製して使用した。塩酸 (12 M) は, 塩酸 (1+1) を石英製蒸留器で再蒸留して得られた

ものに, 塩酸を加熱して発生させた塩化水素を吸収させて調製し, 必要に応じて非沸騰蒸留水で希釈した。ジイソプロピルエーテルは, テフロン製分液漏斗中で塩酸 (7 M) と振り混ぜて洗浄して用いた。各金属の標準溶液は, 純金属を塩酸又は硝酸で分解して, ナトリウム, カリウム及びカルシウムは, 塩化物を水に溶解して調製した。

AAS 装置は, セイコー電子工業製 SAS 727 型に SAS 705V 型を接続して用い, 原子化炉には同社製タングステンボートを使用した。シースガスは, アルゴン (6 l/min) 及び水素 (1 l/min) を用いた。実験はすべてクリーンルーム (クラス 10.000) で行った。

3 定量方法

試料 0.5 g を石英製試料管 (24 mmφ×110 mm) に量り取り, 塩酸 3 ml を加え白金線を試料に接触させながら少し加熱して分解する。このとき白金線に黒色物質が析出するが, この析出物は, 4.1 に述べる方法ではなく離させ, 過酸化水素水 5 μl を加えて分解する。次いで塩酸 2 ml を加え塩酸濃度を 7 M とした後, ジイソプロピルエーテル 5 ml を加え 30 秒間振り混ぜてガリウムを抽出する。静置後有機相を石英製キャピラリーを付けた注射器を用いて取り除き, この抽出分離操作を更に 2 回繰り返す。水相は, エーテル臭のなくなるまで加熱した後, 水を加えて液量を 5 ml とする。この溶液から 20 μl を取り, Table 1 の条件を用いタングステン炉 AAS で定量する。カルシウム, ナトリウム及びカリウム以外は, すべて重水素ランプによるバックグラウンド補正モードで測定した。

* 日本鉱業(株)総合研究所 : 335 埼玉県戸田市新南 3-17-35

Table 1 Operating conditions

	Wave-length/nm	Lamp current /mA		Wave-length/nm	Lamp current /mA
Bi	223.1	10	Ag	328.1	5
Ni	232.0	"	Cr	357.9	6
Mn	279.5	7	Ca	422.7	10
Pb	283.3	6	Na	589.0	"
Mg	285.2	8	K	766.5	"
Al	309.3	7	Zn	213.9	7
Cu	324.8	4	Cd	228.8	10

Drying : 130°C-30 s; Ashing : 600°C-15 s, except for Zn and Cd (200°C-15 s); Atomizing : 2300°C-2 s

4 実験結果及び考察

4.1 サンプルングと分解法

ガリウムの融点 (29°C) が低いことを利用し、水浴上で加熱して液状とした試料から、マイクロピペット (100 μ l) を用いて質量既知の試験管に移し入れひょう量した。この操作で約 0.5 g のガリウムを量り取ることができる。

ガリウムの王水による分解は、分解時間が長く、又ガリウムをエーテルで抽出する前に蒸発乾固の操作を繰り返し硝酸を除く必要がある。著者らは、ジイソプロピルエーテルでガリウムを抽出するときの液性、すなわち塩酸でガリウムを分解することについて検討した。ガリウムは塩酸のみでは容易に分解できないが、過酸化水素水を 1~1.5 ml 加えると激しく反応して分解する。しかしこの分解法で得られた溶液をエーテルで抽出操作をすると分層性が著しく悪く、分層性を良くするためには試料溶液をシロップ状まで濃縮することが必要であった。種々検討した結果、試料に白金線を接触させると塩酸のみでも容易に分解できることが分かった。この分解法は、0.5 g のガリウムを約 20 分で分解することができ、塩酸濃度を調節するだけでジイソプロピルエーテルによるガリウムの抽出操作を行うことができる。

白金線は、JIS H 1101 に規定された銅の電解分析用陽極を使用した。分解終了時の白金線の表面に黒色の析出物が認められたが、この黒色物質中には銀 (試料中の 92%)、ビスマス (同 28%)、銅 (同 48%)、ニッケル (同 40%) 及び鉛 (同 12%) が含まれていた。この黒色物質は試料溶液中で黒色物の析出した白金線を陽極とし別の白金線を陰極として数秒間電解することによって容易にはく離することができ、はく離物は過酸化水素水 5 μ l を加えて少し加熱すれば分解できる。ただし多量の過酸化水素水の使用は、抽出時の分層性を悪くするので避けなくてはならない。

4.2 ガリウムの影響及びその分離

Table 1 に示した条件で測定する場合に共存するガリウムの影響について実験した結果を、Fig. 1~3 に示す。±10% の誤差を許容するとすれば、原子化炉に注入する試料溶液中に共存を許されるガリウム量は、銀、銅、マンガン及びニッケルに対しては 1800 ng まで、クロム、ナトリウム及び鉛に対しては約 1000 ng まで、カルシウム、マグネシウム、及びカドミウムに対しては約 400 ng まで、ビスマスについては約 300 ng まで、カリウムについては約 200 ng までであった。しかしアルミニウムと亜鉛に対しては、ガリウムの共存は大きな影響を与え、わずか 25 ng しか許容されなかった。すなわち、最終試料液量を 5 ml、原子化炉への注入量を 20 μ l とすると、アルミニウム及び亜鉛を定量する場合、

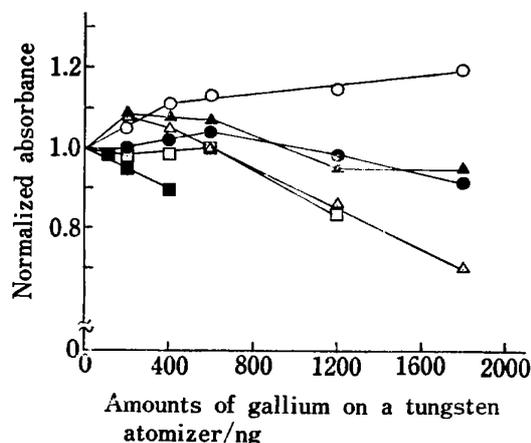


Fig. 1 Influence of gallium on the absorbance of some elements

○ Bi, □ Na, △ Cr, ● Ag, ■ Ca, ▲ Mn

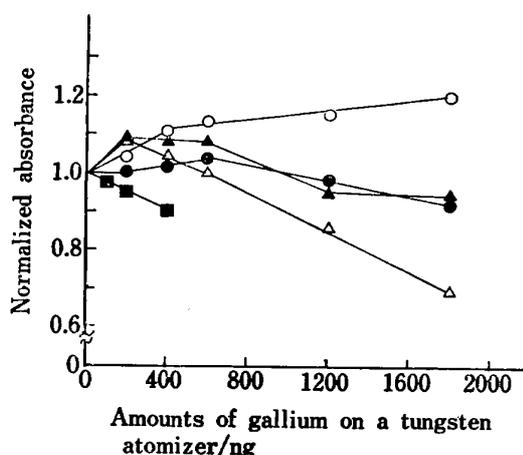


Fig. 2 Influence of gallium on the absorbance of some elements

○ Ni, □ Pb, △ Cd, ● Mg, ■ Cu, ▲ K

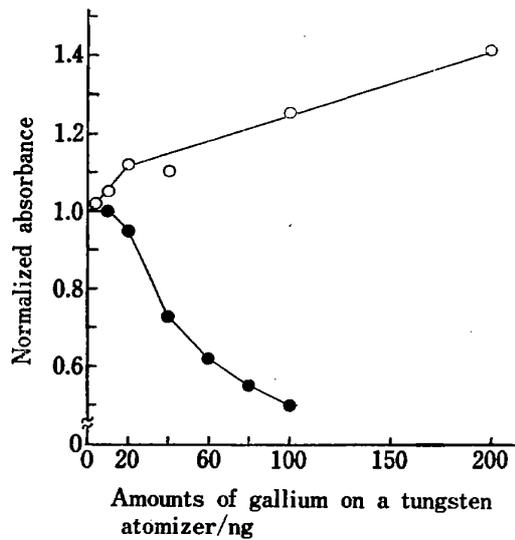


Fig. 3 Influence of gallium on the absorbance of some elements

○ Al, ● Zn

最終試料液中のガリウム量は $6 \mu\text{g}$ 以下にする必要がある。ガリウムと定量目的元素の分離は、原子化炉中でガリウムを選択的に蒸発させることによっても行うことができる⁵⁾。しかしこの方法は測定時間が長く、又カドミウム、亜鉛などを分析することができない。今回は、ガリウムの分離を 7 M 塩酸溶液中からジイソプロピルエーテルで抽出して行うこととした。3に従ってガリウムを抽出したときの、抽出回数と水相に残るガリウム量の関係を知るため、8回の繰り返し実験を行った結果、抽出操作1回では約 10 mg 、2回では $60 \sim 110 \mu\text{g}$ 、3回では $0.5 \sim 5 \mu\text{g}$ (平均 $1.8 \mu\text{g}$) のガリウムが水溶液中に残留す

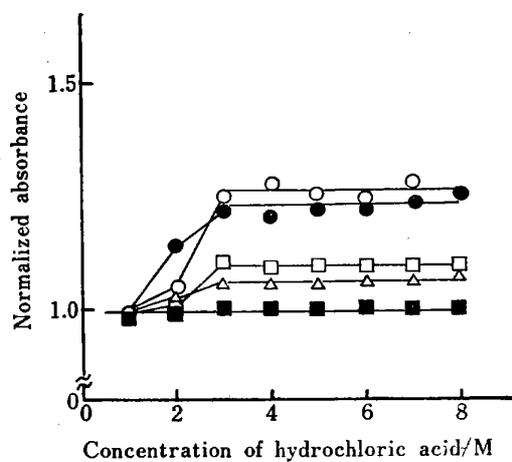


Fig. 4 Influence of hydrochloric acid on the absorbance of some elements

○ Mn, □ Cr(Ni), △ Cu, ● Cd, ■ Ag (Bi, Pb)

ることが分かった。従ってアルミニウム及び亜鉛以外の元素を定量する場合は2回の抽出操作でよいが、アルミニウム及び亜鉛を定量するためには3回の抽出操作が必要であった。

4.3 塩酸濃度の影響

3に従って操作すると、最終試料液中の塩酸濃度は、 $3.5 \sim 4.5 \text{ M}$ である。タングステン炉 AAS で測定する

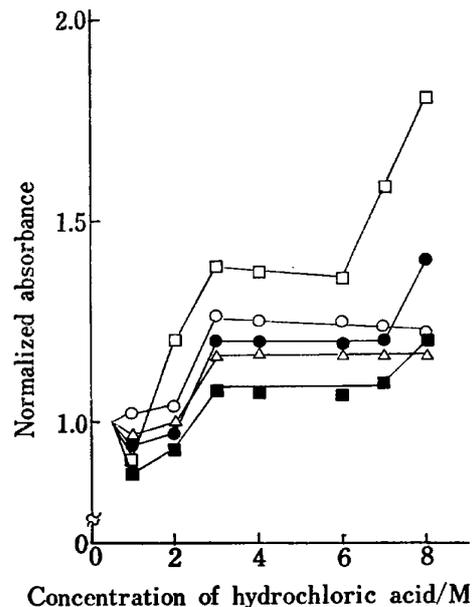


Fig. 5 Influence of hydrochloric acid on the absorbance of some elements

○ Al, □ Ca, △ Na(K), ● Zn, ■ Mg

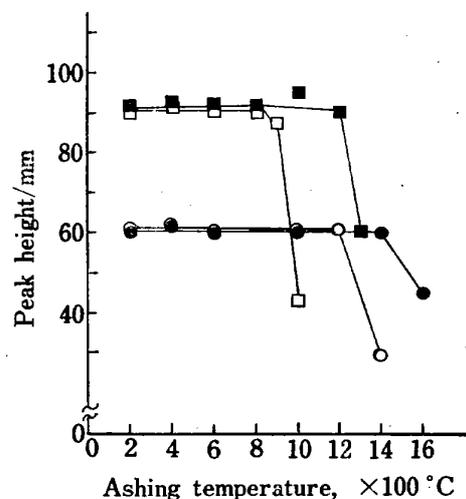


Fig. 6 Effect of ashing temperature on the peak height

● Ni(0.5 ng), ○ Ni(0.5 ng) + Ga(380 ng),
■ Na(0.05 ng), □ Na(0.05 ng) + Ga(200 ng)

Table 2 Analytical results of impurities in gallium

	Sample A, ppm				Sample B, ppm				Blank test /ng
	Found			Av.	Found			Av.	
Ag	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.5
Al	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	50
Bi	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<5
Ca	0.024	0.022	0.023	0.023	0.016	0.017	0.014	0.016	7.0
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.25
Cr	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.13
Cu	0.16	0.16	0.14	0.15	0.007	0.006	0.005	0.006	<0.2
K	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	3.5
Mg	0.007	0.006	0.004	0.006	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	1.0
Mn	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.12
Na	0.028	0.026	0.024	0.026	0.026	0.026	0.023	0.025	<0.6
Ni	0.48	0.48	0.42	0.46	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<7
Pb	0.19	0.19	0.18	0.19	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<10
Zn	0.20	0.19	0.14	0.18	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.5

Sample A : 4 nine gallium, sample B : 6 nine gallium

場合の塩酸濃度の影響を調べた結果を Fig. 4 及び Fig. 5 に示すが、塩酸濃度 3~6 M の範囲ではその影響は認められなかった。従って抽出後水で定容とした後直ちに AAS で測定することが可能である。

4.4 灰化条件の検討

灰化温度を 200°C から 1800°C まで変化させて、灰化温度の吸光度に与える影響について検討した。その結果カルシウムは 1700°C、アルミニウムは 1400°C、クロ

ムは 1300°C、ビスマス、銅、マグネシウム、マンガンは 1200°C、銀は 1000°C、カドミウムは 400°C までは、ガリウムの共存の有無に関係なく一定の吸光度が得られたがこれらの温度を越えると吸光度は急激に低下した。しかし、ガリウムが共存しない場合ニッケルは灰化温度 1400°C、ナトリウム、カリウム、鉛は 1200°C、亜鉛は 600°C まで一定の吸光度を与えたが、ガリウムが共存すると上記の温度より約 200°C 低い灰化温度で吸光度は急激に低下する現象が認められた。一例を Fig. 6 及び 7 に示す。これらのことから Table 1 に示す灰化条件を設定した。

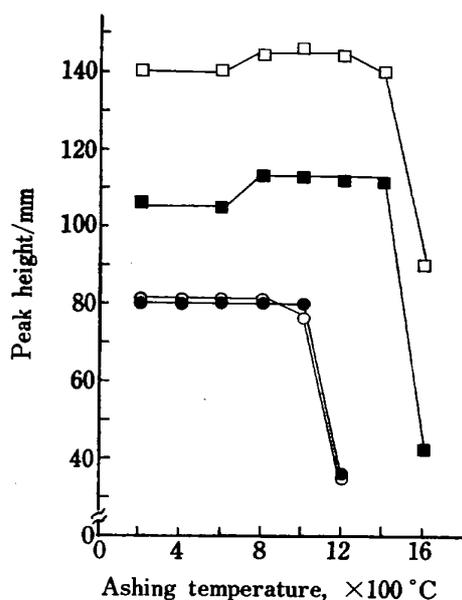


Fig. 7 Effect of ashing temperature on the peak height

● Ag(0.1 ng), ○ Ag(0.1 ng)+Ga(380 ng),
■ Al(1 ng), □ Al(1 ng)+Ga(400 ng)

Table 3 Results of recovery test

	Added/ μ g	Found/ μ g			Av. Recovery, %	
Ag	0.1	0.095	0.103	0.093	0.097	97.0
Al	0.5	0.483	0.423	0.404	0.437	87.0
Bi	"	0.480	0.480	0.450	0.470	94.0
Ca	0.1	0.087	0.083	0.098	0.089	89.0
Cd	"	0.108	0.106	0.102	0.105	95.0
Cr	"	0.093	0.098	0.094	0.095	95.0
Cu	0.5	0.480	0.568	0.518	0.522	104.4
K	0.1	0.098	0.096	0.109	0.101	101.0
Mg	"	0.088	0.083	0.089	0.087	87.0
Mn	"	0.087	0.098	0.087	0.091	91.0
Na	"	0.095	0.094	0.117	0.102	102.0
Ni	0.5	0.457	0.500	0.455	0.471	94.2
Pb	"	0.546	0.514	0.499	0.520	104.0
Zn	0.1	0.095	0.096	0.094	0.095	95.0

Mass found was corrected by subtracting mass of impurity in sample.

5 分析結果

Table 2 に 3 回の繰り返し分析の結果及びから試験値を, Table 3 に試料に一定量の定量目的元素を添加して求めた回収率を示す. 繰り返し分析の結果は良い一致を示し, 回収率は 87~104% で ppb レベルの分析としては満足すべきものであった. から試験値は, アルミニウム, カリウム, カルシウム及びマグネシウムに認められたが, その他の元素はすべて検出下限以下であった. 定量下限はタングステン炉 AAS の感度の関係でアルミニウム, ビスマス, ニッケル及び鉛は 10 ppb レベルであったが, その他の元素は 1 ppb レベルである.

(1984 年 10 月, 日本分析化学会)
第 33 年会において一部発表)

文 献

- 1) J. H. Oldfield, E. P. Bridge : *Analyst* (London), **85**, 267 (1961).
- 2) I. G. Yudelerich, L. V. Zalemstova, N. F. Beisel, T. A. Chanysheva : *Anal. Chim. Acta*, **108**, 45 (1979).
- 3) C. K. Ramamurty, G. Kaiser, G. Tölg : *Mikrochim. Acta*, **1980**, 79.
- 4) H. Berndt, J. Messerschmidt : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **308**, 104 (1981).
- 5) 中村 靖, 小林義男, 安部かずみ : 日本分析化学

会第 33 年会講演要旨集, p. 416 (1984).

☆

Determination of trace impurities in gallium by tungsten furnace AAS. Yasushi NAKAMURA, Yoshio KOBAYASHI and Kazumi ABE (Nippon Mining Co., Ltd., Central Research Laboratories, 3-17-35, Niizo Minami, Toda-shi, Saitama 335)

A method has been developed for the determination of trace impurities (silver, copper, nickel, sodium, aluminium and *etc.*) in high-purity gallium, using tungsten furnace AAS. A 0.5 g of sample was decomposed with 3 ml of hydrochloric acid contacting with a platinum wire. Gallium was separated by solvent extraction using di-isopropyl ether from hydrochloric acid (7 M) solution. After removal of ether, the aqueous solution was made up to 5 ml with water and then analyzed by tungsten furnace AAS. The limits of determination for the impurities were in the range of 10 ppb to ppb level. An advantage of this method is that the risk of contamination from reagents and atmosphere can be reduced compared with a conventional method.

(Received March 19, 1986)

Keyword phrases

determination of impurities in gallium; tungsten furnace AAS; sample decomposition in contact with platinum wire.