

## 報 文

# フラボノール蛍光フローインジェクション法による 窒化アルミニウム中の微量トリウムの定量

三笠 博司<sup>®</sup>, 堀 良万\*

(1991年7月8日受理)

窒化アルミニウム中の微量(数十 ng/g) トリウムをフローインジェクション法(FIA)により定量する方法を検討した。試料の溶液化では、硫酸を使用した加圧分解によりトリウムを定量的に回収することができた。又、フラボノール蛍光法において、従来より問題となっていた 30 ng/ml 以下で検量線が直線とならない現象は、 $\beta$ -シクロデキストリンを反応液に添加することにより改良された。諸条件検討の結果、定量下限( $S/N=6$ ) 3 ng/ml が得られ、実試料の微量(24 ng/g) トリウムを定量することができた。なお、本 FIA システムの試料処理速度は毎時 20 試料である。

## 1 緒 言

最近、ニューセラミックスの一つである窒化アルミニウム(AlN)が新素材として注目され、電子材料としての応用が有望視されている。この際、問題となるのが、 $\alpha$ 放射体としてソフトエラーの原因となる<sup>1)</sup>ウラン、トリウムの含有量であり、これを極微量に抑えるため、正確な定量法が必要とされる。

ウランの定量法としては固体蛍光法<sup>2)3)</sup>がよく用いられ、各種電子材料中の定量に応用されている<sup>4)5)</sup>。一方、微量トリウムの定量法としては ICP-MS<sup>6)</sup>、機器中性子放射化分析法<sup>7)</sup>、加熱気化導入 ICP-AES<sup>8)</sup>などがあるが、装置が高価などの難点がある。その点、FIA 法は比較的安価な装置で高感度な分析ができる方法であり、微量トリウムの定量においても鳥居らによりフラボノール蛍光法を応用した方法<sup>9)10)</sup>が発表されている。しかし、この方法では、30 ng/ml 以下の低濃度域では検量線が直線とならないため、微量トリウムの定量には不向きである。そこで、この方法の改良を検討した結果、 $\beta$ -シクロデキストリン( $\beta$ -CD)を添加することによって良好な検量線が得られた。併せて前処理の検討も行い、AlN 中の微量トリウムを簡易に定量できるようになったので報告する。

## 2 実 験

## 2・1 装 置

試料の分解にはテフロン製加圧分解容器(Uniseal 製、100 ml)を用いた。

FIA の流路系を Fig. 1 に示す。ポンプはサヌキ工業製 FIA 300 を用い、送液は両液とも 0.6 ml/min で行った。蛍光検出には 18  $\mu$ l フローセル付き日立 650-60 型分光蛍光光度計を用いた。

## 2・2 試 薬

フラボノール溶液：フラボノール(化学用)0.10 g をエタノールで溶かしエタノールで 100 ml 定容とした。これを黒色試薬瓶にいれ冷蔵庫に保存した。

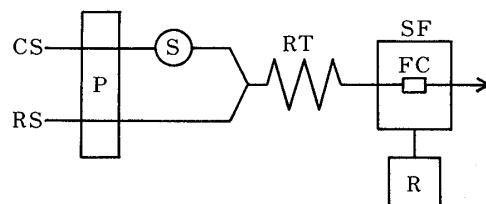


Fig. 1 Schematic diagram of flow system

CS: carrier solution (0.01 M HCl); RS: reagent solution (flavonol); P: pump (0.6 ml/min); S: sample injection valve; RT: reaction tubing (i.d. 0.5 mm  $\times$  50 cm); SF: spectrofluorometer (Hitachi 650-60); FC: flow cell; R: recorder

\* 徳山曹達(株)分析・解析センター: 745 山口県徳山市御影町 1-1

反応試薬溶液:  $\beta$ -CD 5 g を超純水 250 ml で溶解し、  
フラボノール溶液 10 ml, エタノール 240 ml を加えたもの  
の用いた。この溶液は測定ごとに調製した。

トリウム標準液: 特級硝酸トリウム四水和物を 70°C,  
1 時間加熱後、デシケーターで放冷したものを 2.38 g  
ばかりとり、4 M 塩酸 25 ml で溶解させ超純水で 1000  
ml 定容とした。これを  $10^{-2}$  M EDTA で滴定してファ  
クターを求め<sup>11)</sup>、使用時に適宜希釈して用いた。

### 2・3 操作

試料をテフロン製加圧分解容器に 0.5 g 精ひょうす  
る。これに 9 M 硫酸 20 ml を加え、蒸気が漏れないよ  
うかたくふたをしめ、電気炉で加熱 (160°C, 6 時間)  
する。放冷後 0.1 M 塩酸 10 ml を加え、アンモニア水  
で pH を 1.0±0.2 に調整し、分液漏斗に移す。

更に 0.1 M 塩酸 10 ml で洗い移す (トリウムの試料  
中濃度が 60 ng/g 以下の場合は以上の溶液を四つ用意  
し、合わせる)。これに 3.3% テノイルトリフルオロア  
セトン-ベンゼン溶液 10 ml を加え 10 分間振り混ぜ、  
10 分間放置後水相を分離する。残ったベンゼン相に 3  
M 塩酸 10 ml を加え 10 分間振り混ぜ、5 分間放置後水  
相を白金るつぼに移す。更にベンゼン相に 3 M 塩酸 5  
ml を加え 5 分間振り混ぜ、5 分間放置後水相を先の白  
金るつぼに合わせる。白金るつぼをホットプレートに置  
き、乾固直前まで濃縮する (80°C, 約 1 時間)。このる  
つぼに 0.01 M 塩酸 5 ml を加え、ふたをして加熱  
(80°C, 30 分) する。これを 10 ml メスフラスコに洗い  
移し 0.01 M 塩酸で定容とする。この溶液を試料として  
2・1 の装置で得られる蛍光強度 (ピーク高さ) からトリ  
ウム濃度を求める (抽出操作は大西らの方法<sup>12)</sup>を参考  
とした)。

## 3 結果及び考察

### 3・1 AlN 分解条件の検討

一般にセラミックスの分解にはアルカリ溶融が用いられ  
ているが、溶融剤からの汚染により、から試験値が高  
くなるため、その低減が問題となる。そのため、近年では  
酸による加圧分解がよく用いられており<sup>13)</sup>、AlN に  
ついても応用されている<sup>5)</sup>。しかし、AlN 中のトリウム  
は酸に対して難溶性の酸化トリウムとなっていると思  
われるため、定量的に回収できるように酸の種類について  
検討した。その結果、9 M 硫酸での分解で、酸化トリ  
ウムを定量的に分解できるアルカリ溶融とほぼ一致した  
トリウムの分析値が得られた (Table 1)。そこで加圧分  
解は 9 M 硫酸を用いることにした。

Table 1 Effect of dissolution method

Acid	Sample	Th found
8 M HNO <sub>3</sub> 10 ml <sup>a)</sup>	AlN	200 ng/g
8 M HCl 10 ml <sup>a)</sup>	AlN	230 ng/g
9 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 ml <sup>a)</sup>	AlN	390 ng/g
Alkali fusion <sup>b)</sup>	AlN	400 ng/g
	ThO <sub>2</sub> 1 mg	0.98 mg (as ThO <sub>2</sub> )

a) dissolved in a sealed vessel at 150°C for 6 h; b) sodium carbonate and sodium tetraborate were used.

### 3・2 励起及び蛍光波長

励起及び蛍光波長はそれぞれ極大波長である 394 nm  
及び 462 nm を用いた。

### 3・3 添加剤及び試薬濃度の影響

Th-フラボノール錯体の蛍光を利用した FIA において、  
検量線が直線とならない現象は従来より問題となっ  
ており、ポリエチレングリコールジラウリルエーテル  
(PEGL) を添加すると改良されることが知られている  
が<sup>10)</sup>、30 ng/ml 以下では十分でなかった (Fig. 2, 3)。  
そこで種々の化合物を試薬溶液に添加して検量線を検討  
したところ、 $\beta$ -CD で直線性が改良されることが分かり  
(Fig. 2, 3)，更にその添加濃度を検討した結果、0.1%  
で 30 ng/ml 以下の直線性も改良された (Fig. 4)。そこで  
試薬溶液に  $\beta$ -CD 0.1% を添加した。同様な検討を  
 $\alpha$ -、 $\gamma$ -CD についても行ったが効果は認められなかっ

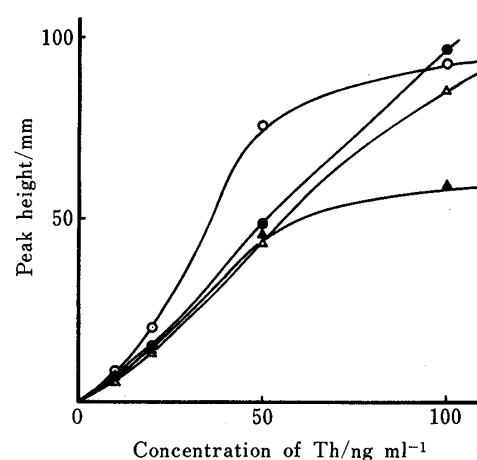


Fig. 2 Effect of added reagent on calibration curves  
○: none added; ●: 0.05% PEGL; △: 0.05%  $\beta$ -CD; ▲: 0.05% polyvinyl alcohol

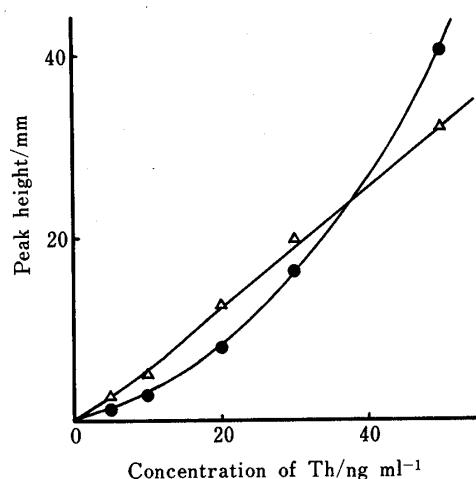


Fig. 3 Effect of added reagent on calibration curves

●: 0.05% PEGL; △: 0.05%  $\beta$ -CD

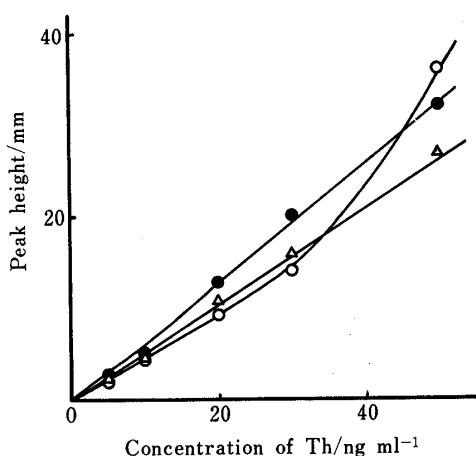


Fig. 4 Effect of  $\beta$ -CD on calibration curves  
○: 0.005%  $\beta$ -CD; ●: 0.05%  $\beta$ -CD; △: 0.1%  $\beta$ -CD

た。この  $\beta$ -CD 添加による直線性向上の効果については、同じ CD でもサイズが異なると効果がないことから、発蛍光性の Th-フラボノール錯体の生成を包接作用により促進することによるものと思われるが、詳細については不明である。

次に、フラボノール濃度の影響を 0.0002~0.05% の間で検討したところ、濃度が高いほどピークが高くなるが、ベースラインの変動が大きくなるため、0.02% を用いることにした。

### 3・4 流路系

流量及び反応管長さについて検討した。まず流量の影響について 0.5~0.9 ml/min の間で検討したところ、流量が大きいほどピークは高くなつた。しかし、0.7 ml/min 以上では試料注入時にノイズが入りやすくなるため、0.6 ml/min を用いた。反応管長さについて 50~200 cm の間で検討したところ、短いほどピークが高かつたので、50 cm を用いることにした。

又、試料注入量について 140~360  $\mu$ l まで変えて検討したところ、注入量が多いほどピークが高くなつたが、分析速度も考えて 300  $\mu$ l を用いた。これらの条件下では 1 時間当たり 20 試料の分析が可能であった。

### 3・5 検量線

本 FIA 法で用いた条件下ではトリウム 0~200 ng/ml の範囲で検量線は良好な直線性を示し、3 ng/ml の試料溶液（試料中濃度で 15 ng/g に相当）のピーク高さが  $S/N=6$  に相当した。10 ng/ml のトリウム標準液を 10 回繰り返し注入したときの相対標準偏差は 1.4% であった。

### 3・6 共存物の影響

AlN 中のトリウムを定量する際に問題となると思われる元素の影響について検討した結果を Table 2 に示す。実験はトリウム 500 ng に各元素を Table 2 に示す量添加して、抽出以降の操作を行つた。これより、検討した元素は通常共存する量では妨害とはならなかつた。

本 FIA 法に対するベンゼンの影響を、ベンゼンを飽和したトリウム 100 ng/ml を注入することにより検討した。その結果 97 ng/ml 相当のピークが得られ、妨害とはならなかつた。

Table 2 Effect of coexisting elements on determination of thorium

Element (added as)		Recovery of Th, %	
Zr	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1 $\mu$ g	99
		10 $\mu$ g	103
Al	AlCl <sub>3</sub>	100 $\mu$ g	101
		1000 $\mu$ g	99
Na, B	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	100 $\mu$ g	98
		1000 $\mu$ g	96
Fe	FeCl <sub>3</sub>	10 $\mu$ g	97
		100 $\mu$ g	95
S	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 $\mu$ g	97
		1000 $\mu$ g	96

Table 3 Determination of thorium in aluminium nitride

Sample	Th added/ ng	Th found/ ng	Recovery	
			ng	%
AlN <sup>†</sup> 2.0 g	0	45	—	—
	0	55	—	—
	0	45	—	—
	av. 48			
	50	100	52	104
	50	90	42	84

† High-purity aluminium nitride powder by Tokuyama Soda Co., Ltd. Concentration of Th by ICP-MS is  $40 \pm 8 \text{ ng Th}/2.0 \text{ g}$ .

### 3・7 実試料への応用

2・2 の定量操作に従い、AlN 粉末中のトリウムを定量した結果を Table 3 に示す。再現性、回収率ともほぼ満足できる値である。又、参考として行った ICP-MS の値とも一致している。

以上より、本法は試料の分解に時間がかかるが、安価な装置での AlN 中の数十 ng/g レベルの微量トリウムの簡易定量法として十分使用できるものと思われる。

本研究において ICP-MS での測定で御協力をいただいたセイコー電子工業株式会社の江藤 徹氏に感謝いたします。

(1989年5月、第50回分析化学  
(討論会において一部発表)

### 文 献

- 1) T. C. May, M. H. Woods: *Annu. Proc. Reliab. Phys.*, **33**, 16 (1978).
- 2) F. A. Centani, A. M. Ross, N. A. Desesa: *Anal. Chem.*, **28**, 1651 (1956).
- 3) S. Gohda: *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **28**, 334 (1975).
- 4) 川島 敏, 川久保千吉, 嶺岸久子: 日本化学会第49春季年会講演要旨集, 4N28 (1984).
- 5) 三笠博司, 堀 良万: 分析化学, **39**, 189 (1990).
- 6) 松永秀樹, 平手直之, 錦田晃一: 分析化学, **38**, T21 (1989).
- 7) 平井昭司, 早川泰弘: 分析化学, **36**, 282 (1987).
- 8) 岡田 章, 平手直之: 分析化学, **37**, T205 (1988).
- 9) 日立テクニカルデータ, No. 20.
- 10) 鳥居一義, 打木英夫: *The Hitachi Scientific Instrument News*, 2645 (1986).
- 11) 上野景平: “キレート滴定法”, 第15版, p. 390 (1974), (南江堂).
- 12) 大西 寛, 関根敬一: 分析化学, **19**, 547 (1970).
- 13) 森川 久, 飯田康夫, 横田文昭, 石塚紀夫: 分析化学, **35**, 636 (1986).



### Determination of trace amounts of thorium in aluminium nitride by fluorometric FIA using flavonol.

Hiroshi MIKASA and Yoshikazu HORI (Analytical Science Center, Tokuyama Soda Co., Ltd., 1-1, Mikage-cho, Tokuyama-shi, Yamaguchi 745)

Flow injection analysis and sample decomposition method were examined for the determination of trace amounts of thorium in aluminium nitride. Aluminium nitride was dissolved by heating in a sealed Teflon vessel with 9 M sulfuric acid to obtain high recovery (98%) of thorium. Thorium was extracted with thenoyltrifluoroacetone into benzene from aqueous solution adjusted to pH=1±0.2, and back-extracted into 3 M hydrochloric acid from the benzene solution. A fluorescent complex was formed between flavonol and the thorium(IV) ion, and the fluorescence was detected ( $\lambda_{\text{ex}}=394 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=462 \text{ nm}$ ) in the flow injection system. A straight calibration curve was obtained below 30 ng/ml by adding 0.1% (w/v)  $\beta$ -cyclodextrin into the reagent solution of the flow system. The detection limit of thorium was 3 ng/ml. The sample throughput was  $20 \text{ h}^{-1}$ . Most of the elements tested produced little or no interference. Trace thorium as low as 24 ng/g in aluminium nitride was determined.

(Received July 8, 1991)

### Keyword phrases

determination of thorium in aluminium nitride; fluorometric flow injection analysis; flavonol; sealed Teflon vessel.