

## 技術報告

イオン交換分離/誘導結合プラズマ質量分析法による  
高純度チタン中のウラン及びトリウムの定量小塚祥二<sup>®\*</sup>, 今 雅夫<sup>\*\*</sup>, 林 勝, 松永秀樹<sup>\*</sup>

(1992年6月11日受理)

高純度 Ti 中の極微量 U 及び Th を高感度, かつ高精度に分析するため, イオン交換分離と ICP-MS を組み合わせる定量法を検討した. 試料をテフロン製密閉容器中, 9 M 塩酸により 150°C, 4 時間で分解した後, 過酸化水素水を加えた. 定量の際, 感度低下の原因となるマトリックスの Ti を分離するために, U は 9 M 塩酸の陰イオン交換分離を, Th は 1.5 M 塩酸の陽イオン交換分離を適用した. 定量には ICP-MS を用いることで 0.1 ppb レベルの高純度 Ti 中の U 及び Th の定量が可能となった.

## 1 緒 言

近年, 半導体集積回路技術の進歩に伴い, 超 LSI 用素子の高集積化, 微細化が進んでいるが, その中で Ti はメモリー電極膜, 配線材や拡散防止膜用のスパッタターゲット材などとして広く使用されている. しかし, 含有する微量元素が電気的特性に影響を与え, 特に U, Th については  $\alpha$  線を放出し, メモリーソフトウェアの原因となるため, 極微量濃度域の分析が必要である<sup>1)</sup>.

従来, U, Th の定量法としては吸光光度法<sup>2)</sup>, 蛍光光度法<sup>3)</sup>, 放射化分析法<sup>4)</sup>, 加熱気化/ICP-AES<sup>5)</sup>などがあり, 又最近では ICP-MS による報告もなされている<sup>6)7)</sup>.

一方, Ti 中の微量分析では ICP-AES による遷移金属<sup>8)</sup>や ICP-MS によるホウ素の分析<sup>9)</sup>が報告されているが, U, Th の分析は報告されていない.

そこで著者らは, ICP-MS による定量の際, 主成分の Ti が測定感度の低下原因となるため, あらかじめイオン交換分離でこれを除去し, U, Th の定量を検討した.

## 2 実 験

## 2.1 試 薬

Th 標準溶液: 硝酸トリウム 2.379 g を硝酸 (1+1) で加熱溶解後, 1 l に希釈し, EDTA 滴定法により濃度を求めた.

U 標準溶液: 酸化ウラン 1.179 g を硝酸 (1+1) で加熱溶解後, 1 l に希釈し, Th 標準溶液により滴定し濃度を求めた.

塩酸, 硝酸, 硫酸は多摩化学工業製超高純度試薬, 過酸化水素水は和光純薬工業製電子工業用を使用した.

## 2.2 装置及び器具

陰イオン交換樹脂カラムは, 室町化学工業製ポリプロピレンカラム (内径 10 mm) に, 水で膨潤させた三菱化成 GEL, CA08P (75~150  $\mu$ m) 5 ml を充てんした後, 流量 1.0~1.5 ml/min で 6 M 塩酸 40 ml を流したものを使用した.

陽イオン交換樹脂カラムは, 陰イオン交換樹脂カラムと同様にして作製した. ただし, 樹脂は GEL, CK08P (75~150  $\mu$ m) 5 ml を充てんし, 流量 1.0~1.5 ml/min で 6 M 塩酸 40 ml を流した後, 水 40 ml を流して使用した.

テフロン製密閉容器は, 内径 23 mm, 内容量 30 ml を使用した.

ICP-MS 装置はセイコー電子工業製 SPQ6500 を用いた. 装置構成及び測定条件を Table 1 に示す. 高周波出力, サンプルング深さはプラズマ安定性, イオンカウ

\* (株)東芝総合研究所: 210 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1

\*\* (株)東芝横浜事業所: 235 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8

Table 1 Operating conditions

Plasma conditions	
PF power	1.2 kW
Reflected power	<5 W
Nebulizer gas	0.4 l min <sup>-1</sup>
Nebulizer pressure	2.4 kgf cm <sup>-2</sup>
Auxiliary gas	1.0 l min <sup>-1</sup>
Cooling gas	16 l min
Sampling depth	13 mm
Pressure in spectrometer	
Vacuum stage 1	250 Pa
Vacuum stage 2	10 <sup>-3</sup> Pa
Vacuum stage 3	10 <sup>-4</sup> Pa
Mass spectrometer conditions	
Accumulation time	50 times
Dwell time	3
Repetition	3 times

ント数を考慮して決定した。

### 2・3 試料分解

試料 1.0 g をテフロン製密閉容器に量りとり、9 M 塩酸 20 ml を加えた後、150°C で 4 時間加熱し、分解を行った。

### 2・4 U の分離・定量

2・3 の分解溶液に過酸化水素水 1 ml を加え、陰イオン交換樹脂カラム（以下カラムと略記）に流量 1.0~1.5 ml/min で流す。更に 6 M 塩酸（0.25% 過酸化水素水を含む）30 ml をカラムに流量 1.0~1.5 ml/min で流し Ti を流出させる。次に 1 M 塩酸 40 ml をカラムに流量 1.0~1.5 ml/min で流し U をテフロンビーカーに溶出させる。1.5 M 硫酸 1 ml を加え硫酸の白煙が発生するまで濃縮する。放冷後、1 M 硝酸 1 ml を加え、水で 5 ml 定容とし、ICP-MS 装置により検量線法にて定量する。

### 2・5 Th の分離・定量

2・3 の分解溶液に過酸化水素水 1 ml を加え、水を加えて 120 ml にする。陽イオン交換樹脂カラム（以下カラムと略記）に流量 1.0~1.5 ml/min で流す。更に 1.5 M 塩酸（0.25% 過酸化水素水を含む）40 ml をカラムに流量 1.0~1.5 ml/min で流し Ti を流出させる。次に 1.5 M 硫酸 50 ml をカラムに流量 1.0~1.5 ml/min で流し Th をテフロンビーカーに溶出させ、硫酸の白煙が発生するまで濃縮する。放冷後、1 M 硝酸 1 ml を加え、水で 5 ml 定容とし、U と同様な方法で定量する。

## 3 結果及び考察

### 3・1 試料分解

一般に、Ti の分解には塩酸、硝酸、硫酸、フッ化水素酸及びこれらの混合液が用いられる。しかし、イオン交換による Ti と U、Th の分離を考慮した場合、塩酸、フッ化水素酸及びこれらの混合液が好ましいが、フッ化水素酸を用いると微量であってもフッ化トリウムの沈殿を生成する可能性がある。そこでフッ化水素酸に比べて分解には時間を要するが、塩酸による試料分解法を検討した。スポンジ Ti を試料とし、現在購入可能な純度の最も高い 9 M 塩酸を用い、テフロン製密閉容器で分解した結果、150°C、3 時間で完全に分解することが分かった。本法では切り粉状や高純度品など分解が困難な試料にも適用できるように、9 M 塩酸、150°C、4 時間の条件を試料分解に採用した。

### 3・2 イオン交換分離の検討

Ti 中の微量 U、Th を ICP-MS で定量する場合、主成分の Ti を分離除去する必要がある。なぜならば、主成分の影響で定量時に目的元素のイオンカウント数が抑制されるからである<sup>10)</sup>。一般に分離操作としては溶媒抽出、共沈分離があるが今回はイオン交換分離を行った。

U、Th は塩酸系で陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂にそれぞれ吸着するが、Ti は両樹脂にほとんど吸着されない<sup>11)12)</sup>。イオン交換樹脂に吸着した U、Th は塩酸、硫酸によりそれぞれ溶離することができる<sup>11)13)</sup>。

Fig. 1, Fig. 2 の溶離曲線に示すように、試料溶液を流した後、樹脂に吸着している Ti を溶離するために、陰イオン交換では 6 M 塩酸 30 ml、陽イオン交換では 1.5 M 塩酸 40 ml の溶離液が必要であった。U、Th の溶離液はそれぞれ 1 M 塩酸 40 ml、1.5 M 硫酸 50 ml で十分であった。

又、塩酸で分解した際、Ti は三価で存在しているが、イオン交換分離を四価で行い、更に試料溶液を安定化させるため、過酸化水素水を添加した。添加量は陰イオン交換樹脂カラムに試料溶液を流す際、試料 1 g に対して Ti を四価に酸化でき、過酸化水素水の分解で発生する酸素によって、カラム状態が変化しない 1 ml を添加量とした。同様に陽イオン交換分離用試料にも分解後、過酸化水素水 1 ml を添加した。

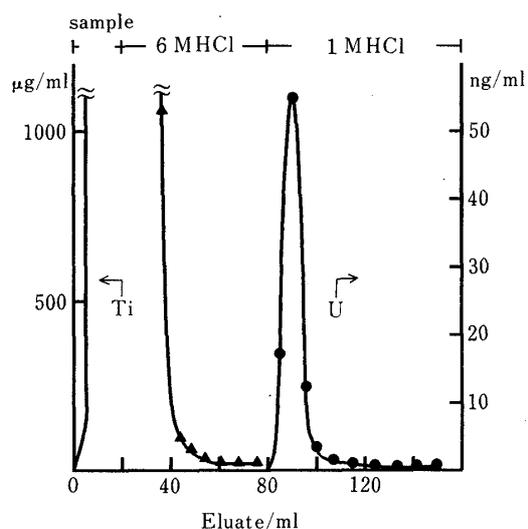


Fig. 1 Elution curves for titanium and uranium

▲: Ti (1 g); ●: U (100 ng)

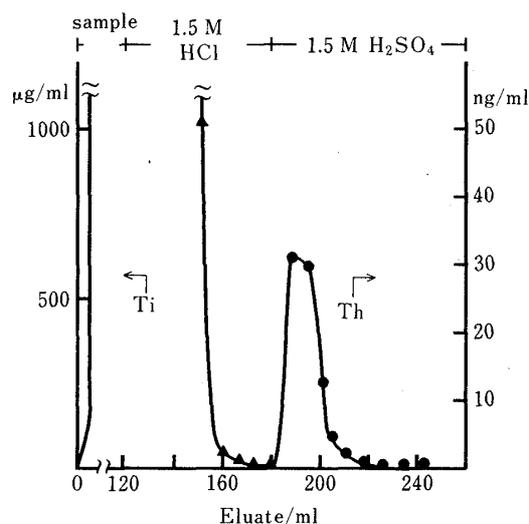


Fig. 2 Elution curves for titanium and thorium

▲: Ti (1 g); ●: Th (100 ng)

### 3.3 U 及び Th の回収率

U 及び Th がそれぞれ 5 ng となるように両元素の標準溶液を Ti に添加し, 本法により定量した結果を Table 2 に示す. 両元素とも数 ng での回収率としてはほぼ満足のいくものであった.

### 3.4 実試料中の U 及び Th の定量

純度 99.999% (5N) の高純度 Ti 試料中の U 及び Th を分析した結果を Table 3 に示す. 3 回の繰り返し

Table 2 Analytical results of recovery test/ng

Added		Found		
U	Th	U	Th	
5	5	$X_1$	5.9	4.6
		$X_2$	6.5	6.2
		$X_3$	6.1	6.1
		Av.	6.2	5.6

Table 3 Analysis of U and Th in Ti metal (ng/g)

Sample		U	Th
A	$X_1$	0.27	8.9
	$X_2$	0.25	8.5
	$X_3$	0.24	7.2
	Av.	0.25	8.2
B	$X_1$	0.05	6.1
	$X_2$	0.05	6.9
	$X_3$	0.05	6.5
	Av.	0.05	6.5
C	$X_1$	0.28	0.19
	$X_2$	0.26	0.21
	$X_3$	0.28	0.18
	Av.	0.27	0.19

の定量値の再現性も RSD 4~11% と, 超微量の定量としては満足のできる値であった. 又, 試料 1 g を最終的に 5 ml としたときの検出限界は U, Th とも, 0.05 ng/g であった. イオン交換分離を前処理として用いる ICP-MS 法は, 本法以外にも他の高純度金属中の微量元素定量に十分有効であると言える.

## 文 献

- 1) T. C. May, M. H. Woods: 16th Proceedings of 1978 International Reliability Physics Symposium, p. 33 (1978).
- 2) 大西 寛, 樋田行雄: 分析化学, **14**, 1141 (1965).
- 3) 土井 紘, 大野 稔, 樋木道子: 電化, **53**, 282 (1985).
- 4) 平井昭司, 早川泰弘: 分析化学, **36**, 284 (1987).
- 5) 岡田 章, 平手直之: 分析化学, **37**, T205 (1988).
- 6) 伊藤浩一, 久保山繁, 大黒 紘, 加賀谷隆子, 島村 匡: 分析化学, **37**, 25 (1988).
- 7) 松永秀樹, 平手直之, 錦田晃一: 分析化学, **38**, T21 (1989).
- 8) 吉川裕泰, 石橋耀一, 郡司直樹, 三角 武: 分析化学, **39**, 829 (1990).
- 9) F. Vanhaecke, H. Vanhoe, C. Vandecasteele, R. Dams: *Anal. Chim. Acta*, **244**, 115 (1991).
- 10) H. Kawaguchi, T. Tanaka, T. Nakamura, M. Morishita, A. Mizuike: *Anal. Sci.*, **3**, 305 (1987).

- 11) K. A. Kraus, F. Nelson: *Proc. Int. Conf. Peaceful Uses At Energy, Geneva*, **7**, 113 (1956).  
12) F. W. E. Strelow: *Anal. Chem.*, **32**, 1185 (1960).

- 13) F. W. E. Strelow, R. Rethemeyer, C. J. C. Bothma: *Anal. Chem.*, **37**, 106 (1965).



**Determination of uranium and thorium in high purity titanium by ICP-MS after ion exchange separation.** Shoji KOZUKA\*, Masao KON\*\*, Masaru HAYASHI and Hideki MATSUNAGA\* (\*Research and Development Center, Toshiba Corporation, 1, Komukai-toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210; \*\*Yokohama Works, Toshiba Corporation, 8, Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 235)

The determination of trace amounts of U and Th in Ti by ICP-MS has been investigated. Sample was decomposed with hydrochloric acid in a Teflon pressure vessel, and subsequently added hydrogen peroxide solution. In order to reject matrix effect in the measurement, U was separated from Ti by anion exchange using 9 M hydrochloric acid and Th was separated from Ti by cation exchange using 1.5 M hydrochloric acid. Quantitative recoveries were obtained for U and Th. The present method effectively determined U and Th of sub ppb level in Ti.

(Received June 11, 1992)

**Keyword phrases**

determination of uranium and thorium; titanium; ion exchange separation; ICP-MS.