

フッ化物分離/モリブドケイ酸青吸光光度法による 高純度鉄中の微量ケイ素の定量

清川 政義[®], 山口 仁志, 長谷川良佑*

(1992年11月9日受理)

近年、高純度鉄の物性研究が盛んに行われるようになり、高純度鉄の純度評価技術の確立が望まれている。高純度鉄中の微量ケイ素定量法として従来から用いられているフッ化物分離法では、マトリックスの鉄量が増えると硫酸鉄の沈殿が生じ、ケイ素の揮発分離が阻害される。そのため、用いる試料量に上限があり、ppm オーダーまでのケイ素の定量しかできない。そこでリン酸を用いて鉄をマスクングすることとし、微量ケイ素の定量に必要な諸条件を検討した。本法では試料量を1gまで増やすことが可能となり、その場合のケイ素の検出限界 (3σ) は0.06 ppm、回収率は約96%であった。更に、数種類の高純度鉄について本法を適用したところ良好な結果が得られ、ケイ素1 ppm以下の試料についても十分定量可能であることが分かった。

1 緒 言

高純度鉄の基礎研究の発展とともに、陰イオン交換法や真空融解法を利用して高純度鉄をある程度多量に作る事が可能になってきた¹⁾。そのため、高純度鉄の純度評価が重要になりつつある。従来、高純度鉄の純度評価には残留抵抗比 (RRR_H) が用いられてきたが、この方法では個々の微量元素の含有率については判断できない。そのため、化学分析による高純度鉄の純度評価法の確立が望まれている。一般に鉄鋼中の不純物元素の定量には ICP-AES や黒鉛炉 AAS 等が用いられているが、ケイ素についてはこれらの分析法では感度的に不十分であり、吸光光度法²⁾³⁾が多く用いられている。著者らは先にモリブドケイ酸青吸光光度法による黒鉛中の微量ケイ素の定量⁴⁾について報告したが、本報では、更に高純度鉄中の極微量ケイ素の定量について検討した結果を述べる。従来法によるケイ素の定量法は、ケイ素を選択的にフッ化物として分離した後、モリブドケイ酸青吸光光度法^{5)~8)}あるいは間接吸光光度法⁹⁾によりフッ化物中のケイ素量を求める方法である。これらの方法では、ケイ素をフッ化物として分離する際にマトリックスの鉄の一部が硫酸鉄として沈殿し、ケイ素の揮発分離が阻害される可能性がある。そのため、用いる試料量に上限があり、ppm オーダーまでのケイ素しか定量できない。そ

こで、リン酸を用いてマトリックスの鉄をマスクングすることとし、その場合のケイ素の定量に必要な各種条件について検討を行った。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

硫酸及びリン酸は市販の特級試薬をポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製ビーカーに入れ、フッ化水素酸を加え加熱して精製した。硝酸及び塩酸は多摩化学工業製超高純度試薬 TAMAPURE-100 を用いた。試料の分解には同社製超高純度試薬 TAMAPURE-1000 の硫酸を用いた (分解の場合に上記の精製硫酸ではなく高純度試薬を用いた理由は精製硫酸中に残留する微量のフッ化水素酸によって試料中のケイ素が揮散する可能性があるためである)。その他の試薬は市販の特級試薬をそのまま用いた。

紫外可視分光光度計は島津製作所製 UV-160A 型を用いた。セルはガラス製 2 cm セルを用いた。

2.2 分析操作

試料 1.0 g を PTFE 製ビーカーに量り取り水を加えた後、硫酸 2 ml を加え加熱分解する。冷却後、硝酸 0.5 ml を加え鉄を酸化した後、液量が 10 ml 程度になるまで濃縮する。次いで、濃縮した液を PTFE 製分離管に移し替え、更にリン酸 5 ml、フッ化水素酸 (1%) 0.5 ml 及び硫酸 20 ml を加える。分離装置⁷⁾の吸尿管にホウ酸

* 科学技術庁金属材料技術研究所: 153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

(0.05%) 10 ml を入れた後、分離管を接続して約 10 分間水冷する。次に分離管中に窒素ガス (1000 ml/min) を 20 分間通し、四フッ化ケイ素を気化させ、吸収液に吸収させる。吸収液を 25 ml ポリエチレン製全量フラスコに移し入れ、塩酸 (1+1) 0.5 ml 及びモリブデン酸アンモニウム (10%) 1.5 ml を加え、約 5 分間放置する。次にシュウ酸 (10%) 2 ml 及びアスコルビン酸 (3%) 2 ml を加え発色させた後、水で 25 ml に定容として波長 810 nm における吸光度を測定する。

検量線は、標準ケイ素溶液を分離管に採り水を加えて 10 ml とする。リン酸 5 ml, フッ化水素酸 (1%) 0.5 ml 及び硫酸 20 ml を加えた後、同一操作により吸光度を測定し、ケイ素量との関係を求めて検量線とする。

3 結果と考察

以上の分析操作を確立するに当たって、次のような検討を行った。

3.1 リン酸添加量の検討

ケイ素を分離する際にマトリックスとしての鉄 1 g をリン酸鉄としてマスクングするためのリン酸の添加量について検討を行った。Fig. 1 にリン酸添加量とケイ素の回収率との関係を示す。リン酸量 3 ml までは硫酸鉄の沈殿が生じ、ケイ素の回収率は低値となるが、4 ml 以上ではマスクングの効果が十分に働きケイ素の回収率がほぼ 100% 近くで一定となることが分かった。以上のことから本法ではリン酸の添加量を 5 ml とした。

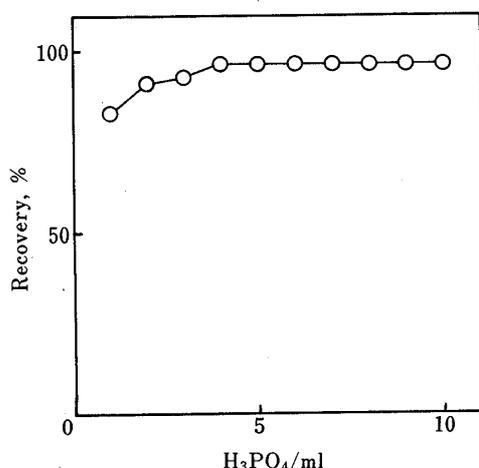


Fig. 1 Effect of phosphoric acid concentration on the generation of silicon tetrafluoride

○: Si (10 μg)

3.2 硝酸添加量

リン酸で鉄をマスクングする場合、試料溶液中の鉄を完全に酸化しておかないと、リン酸を加えたときに酸可溶性のリン酸鉄の二水和物 ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) とならずに八水和物 $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ となる可能性がある。八水和物は硫酸に溶解せず析出してしまうので、マスクングの役目をしない。従来法では一般に試料を硫酸で分解した後、過酸化水素を用いて鉄を酸化しているが、過酸化水素の場合は、鉄が完全に酸化される前に、過酸化水素が分解してしまい酸化が不十分となることがある。そこで、本法では硝酸を用いて鉄を酸化することとし、鉄 1 g に対する硝酸添加量を 0~2 ml の範囲で検討した。その結果、添加量が 0.3 ml まではケイ素分離時に鉄の沈殿を生じたが、0.4 ml 以上加えると沈殿を生じなくなることが分かった。以上のことから、本法では鉄を酸化させるために用いる硝酸量を 0.5 ml とした。なお、硝酸添加量 0.4~2 ml の範囲ではケイ素の分離に対する硝酸の影響は認められなかった。

3.3 硫酸添加量

硫酸分解により生成した二酸化ケイ素をフッ化水素酸添加によって四フッ化ケイ素にする際に用いる硫酸の添加量について検討した。試料液量 10 ml (試料分解時に用いた硫酸 2 ml を含む) で一定としたときの硫酸添加量とケイ素の回収率との関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の実験結果から硫酸 15 ml 以上でケイ素について一定の回収率が得られることが分かった。以上のことから本法では硫酸の添加量を 20 ml とした。

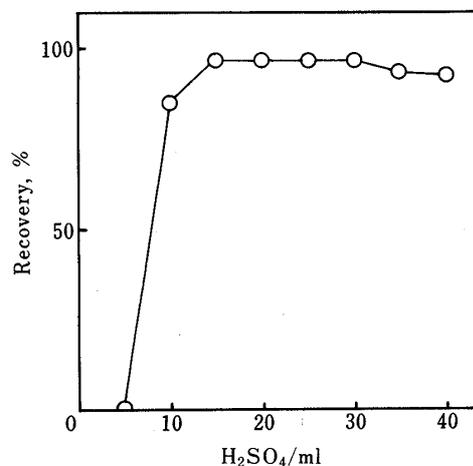


Fig. 2 Effect of sulfuric acid concentration on the generation of silicon tetrafluoride

○: Si (10 μg)

3.4 窒素ガスの通気時間の検討

揮発性の四フッ化ケイ素を搬送するために酸素、窒素あるいは乾燥した空気等が用いられているが、過去の経験から酸素あるいは窒素のどちらを用いた場合も回収率に変化は見られなかった。そのため、本法では窒素ガスをキャリアーガスとして用いることとし、四フッ化ケイ素を搬送する際に必要な窒素ガスの通気時間について検討した。流量を 1000 ml/min で一定としたときの通気時間と回収率との関係を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の結果から通気時間 20 分以上で一定の回収率が得られることが分かった。以上のことから本法では窒素ガスの通気時間を 20 分とした。

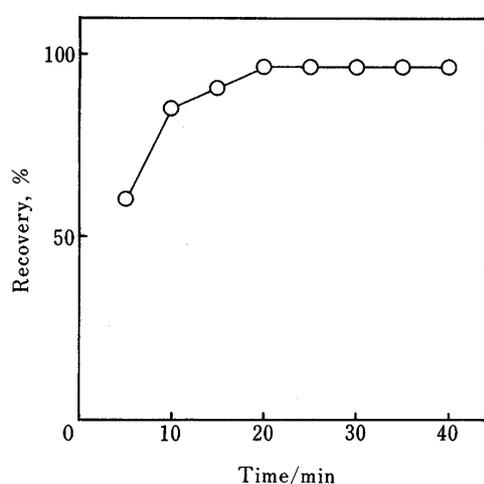


Fig. 3 Effect of nitrogen flow rate on silicon tetrafluoride evolution

○: Si(10 μg)

Table 1 Recovery of silicon

Element	Added/ μg	Found/ μg	Recovery, %	RSD, %	Detection limit [†] , ppm
Si	10.00	9.62	96	2.99	0.06

$n=10$. † Concentration giving 3σ of blank value

3.5 回収率及び検出限界

本法によるケイ素の回収率及び検出限界を Table 1 に示す。四フッ化ケイ素の生成反応は可逆反応であるため 100% の回収率を得ることは困難であるが、本法におけるケイ素 10 μg を用いたときの回収率は約 96%、RSD は約 3% と良い結果が得られた。又、から試験値の平均 ($n=10$) は 0.34 μg、検出限界 (から試験値の 3σ) は試料 1 g で 0.06 ppm であった。ケイ素定量の場合、用いる試薬によりから試験値が増加することがあるので、本法では多量に用いる硫酸及びリン酸については加熱精製することで、かなりから試験値を下げるができた。

3.6 実際試料

本法により市販の 4N (99.99%) 及び 5N (99.999%) の高純度鉄及び日本鉄鋼協会標準試料の高純度鉄標準試料 001-3 (予定) 中の数 ppm レベル以下のケイ素を定量した結果を Table 2 に示す。得られた定量値から分かるように、用いられた試料の公称純度の高低とケイ素含有量の大小との間に特に相関は見られない。又、JSS003-1 の結果から、従来法では定量が困難である 1 ppm 以下のケイ素についても、本法では十分定量が可能であることが分かった。

4 結 論

純鉄中の微量ケイ素の定量法として従来から用いられているフッ化物分離法では、試料量が多くなると、四フッ化ケイ素の気化分離の際に加える硫酸の作用によって、主成分である鉄が硫酸鉄の沈殿を形成して分離を妨げる。そのため、試料量は 200 mg 程度が上限であり、検出限界も 1 ppm のレベルであった。従って最近の高純度鉄や超高純度鉄中のケイ素の定量に対応するのは困難である。本法では試料からのケイ素分離時にリン酸を添加することにより、マトリックスである鉄をリン酸鉄としてマスキングし、硫酸鉄の沈殿生成を抑制した。その結果、試料量を従来法の 5 倍の 1 g まで取ることが

Table 2 Analytical results for silicon in high purity iron

Element	Sample				
	A ^{a)}	B ^{a)}	C ^{b)}	D ^{b)}	JSS 001-3
Si	1.32 ± 0.11	2.31 ± 0.08	1.72 ± 0.07	1.53 ± 0.10	0.090 ± 0.049

Unit: ppm, $n=4$. a): 99.999% iron; b): 99.99% iron; A, B, C, D: the products of different companies.

可能となり、従来法で試料量が多い場合に見られた回収率の低下やばらつきの問題を解消することができた。本法では超高純度鉄中のサブ ppm のケイ素の定量が十分可能である。

(1992年10月、第111回日本金属学会)
(秋期大会において一部発表)

文 献

- 1) 一色 実: “新素材プロセス総合技術”, 山本良一, 田中一宣, 堀江一元, 牧島亮男編, p. 642 (1987), (R&D プランニング社).
- 2) JIS G 1212, 鉄鋼中のけい素の定量方法 (1981).
- 3) 今北 毅, 松原一夫, 谷口政行, 成田貴一: 鉄鋼, **77**, 1902 (1991).
- 4) 山口仁志, 山田 圭, 大河内春乃, 長谷川良佑: 分析化学, **42**, 141 (1993).
- 5) 稲本 勇, 鶴原一馬, 上杉義雄: 分析化学, **35**, T67 (1986).
- 6) H. Yamaguchi, T. Kobayashi, Y. Nakamura, H. Okochi: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **326**, 562 (1987).
- 7) 武山主郎, 細谷 稔: 分析化学, **33**, 80 (1984).
- 8) 庄子 勉, 細谷 稔, 高田九二雄: 東北大学金属材料研究所共通施設技術研究報告, **14**, 80 (1991).
- 9) 磯部 健, 吉川裕泰, 石橋耀一, 岩田英夫: 分析化学, **38**, 373 (1989).



Determination of trace silicon in high purity iron by molybdosilicic acid blue spectrophotometry following fluoride separation. Masayoshi KIYOKAWA, Hitoshi YAMAGUCHI and Ryosuke HASEGAWA (National Research Institute for Metals, 2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo 153)

A modified fluoride separation-molybdosilicic acid blue spectrophotometry using masking reagent of iron was applied to determine trace silicon in high purity iron samples. The analytical procedure used is as follows; decompose 1.0 g of sample with a solution of sulfuric acid 2 ml and nitric acid 0.5 ml. After cooling the solution, add phosphoric acid 5 ml as masking reagent and hydrofluoric acid (1%) 0.5 ml and then sulfuric acid 20 ml, to yield volatile silicon tetrafluoride. Transfer the fluoride completely into a boric acid solution by purging it with nitrogen. Then, move the solution into a 25 ml flask, and add hydrochloric acid and ammonium molybdate to form molybdosilicate. After adding oxalic acid and ascorbic acid, measure the light absorbance of the solution at 810 nm. By this method, ppm level silicon in commercial high purity irons (4N and 5N) and sub-ppm level silicon in JSS standard high purity iron sample were successfully determined. Recovery ($n=10$) was 96% for 10 μg of silicon and the detection limit given by 3σ of blank value was 0.06 ppm.

(Received November 9, 1992)

Keyword phrases

determination of trace silicon; high purity iron; silicon tetrafluoride separation; masking of iron; molybdosilicic acid blue spectrophotometry.