

技術報告

誘導結合プラズマ質量分析法による高純度黒鉛中の微量
ホウ素の定量宮谷 俊行[®], 鈴木 均, 吉本 修*

(1993年10月7日受理)

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用い、高純度黒鉛中に微量存在するホウ素の定量分析について、定量下限値及び定量値の再現性などを検討した。ホウ素含有量の異なる数種類の黒鉛試料を分析した結果、JIS に示されたクルクミン吸光光度法と本法により求めた定量結果とは良い一致を示した。又、試料 10 g に対する定量下限値は 0.004 ppm となり、クルクミン吸光光度法又は ICP-AES 法に比べ本法を用いた場合その値が 1~2 けた向上することが判明した。本法によるホウ素濃度 0.05, 0.02, 0.008 ppm の試料での再現性試験結果は、RSD 2.6~9.5% と良好であった。

1 緒 言

近年、半導体並びに原子力分野において高純度黒鉛の需要が多くなっており、その純度規制もしだいに厳しくなっている。高純度黒鉛中の微量不純物のうちホウ素は、半導体分野において最も問題となる元素の一つに挙げられ、原子力分野においても高温ガス炉の炉心材、反射材として用いられる黒鉛に対し、熱中性子吸収断面積の大きいホウ素は他の元素より厳しい制限がある。このような理由で、高純度黒鉛中のホウ素については可能な限り微量域まで定量可能な分析方法が要求されている。ホウ素の分析は JIS¹⁾ に規定されているクルクミン吸光光度法 (JIS クルクミン法) のほかにその改良法²⁾、更に ICP-AES を用いた方法³⁾などが報告されており、これらの定量下限値は 0.1~0.03 ppm である。一方、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いて黒鉛中に含まれる金属不純物元素及び微量ホウ素の定量方法を既報で報告した⁴⁾。この方法を用い特別に精製した高純度黒鉛中の超微量ホウ素の分析を系統的に検討したところ、従来法 (クルクミン吸光光度法又は ICP-AES 法) に比べて定量下限値の向上と定量値の良好な再現性が得られたのでここに報告する。

2 実 験

2・1 装置及び器具

分析装置は、セイコー電子工業製 ICP-MS SPQ-6500 型を用いた。試料の灰化には本山製石英管状炉を使用した。試料容器の白金皿 (容量 25 ml) は、二硫酸カリウムで溶融処理を行い表面の不純物を取り除き、その後 1 M 塩酸に一昼夜浸し更に使用時には超純水で洗浄した。その他の器具についても 1 M 塩酸に浸し、超純水洗浄を行った。又、JIS クルクミン法を行う際には島津製作所製分光光度計 UV-1200 型 (光路長 10 mm の吸収セル) を用いた。

2・2 試 薬

炭酸カルシウム (純度 99.99%) 及び塩酸はそれぞれ和光純薬工業製及び多摩化学工業製 TAMAPURE-AA-SUPER を使用した。検量線作成用の標準溶液は原子吸光分析用標準液 (1000 ppm) を、希釈用には日本ミリポア製 Milli-Q によって精製した比抵抗 170 K Ω -m 以上の超純水を用いた。

2・3 分析操作

特別に精製した黒鉛試料ブロック (70 mm 角) を超硬ドリル (タングステンカーバイド製, 13 mm ϕ , 刃長 94 mm) で万遍なく穴をあけ、その工程で生じる粉末を試料とした。但し、試料ブロックの表層約 5 mm 部分

* 東洋炭素(株)大野原工場: 769-16 香川県三豊郡大野原町中姫 2181-2

Table 1 Preparation of sample for the determination of boron in graphite by ICP-MS

mixing well with 10 g of graphite powder and 5 ml of 0.5% CaCO ₃ suspension
↓
drying at 105°C for 2 h
↓
ashing at 880°C for 4 h in O ₂ (flow rate 500 ml/min)
↓
cooling to room temperature
↓
dissolution in 100 ml of 0.1 M-HCl

は除外し中心部粉末のみを採取した。

得られた試料を約 10 g 白金皿 (25 ml) に量り取り、所定量の炭酸カルシウム懸濁液を加えてテフロン製スパーテルでよく混合後、105°C のホットプレート上で乾燥し、石英管状炉中 880°C で灰化した。放冷後 0.1 M 塩酸で内容物を溶解し分析試料とした。そのフローシートを Table 1 に示す⁴⁾。

2・4 検量線の作成

ホウ素の標準液の酸濃度は試料溶液と同一に調製することにより、0~30 ppb の範囲で標準点を 4 点とり検量線を作成し、試料中のホウ素濃度が 30 ppb を超える場合は希釈を行い、この検量線レンジ内で測定を行った。なお、検量線は相関係数 1.000 の一次回帰線であった。

3 結果と考察

3・1 カルシウム添加試験

既報⁴⁾において黒鉛試料 10 g に対しホウ素捕そく剤として純度的に問題のない炭酸カルシウム⁵⁾を用い、その添加量を 25 mg (0.5%, CaCO₃ 懸濁液 5 ml) とした。これは ICP-MS のマトリックス効果を考慮し定容時のカルシウム濃度が 100 ppm になる量である (測定時希釈を要する場合は希積分、最終定容液中のカルシウム濃度は低くなる)。この添加量が高純度黒鉛中のホウ素分析においても適応するかどうかを確認するため、高純度黒鉛試料 10 g に対し炭酸カルシウムを 5 mg ずつ 35 mg まで段階的に添加し、Table 1 に示した方法で試料溶液を調製しホウ素の定量分析を行った。試料はホウ素含有量が 0.19 及び 0.05 ppm の 2 種類の高純度黒鉛材を用いた。得られた結果を Fig. 1 に示す。図から明らかのようにいずれの試料においても炭酸カルシウム 5 mg の添加量から分析値は一定となり、25 mg の炭酸カ

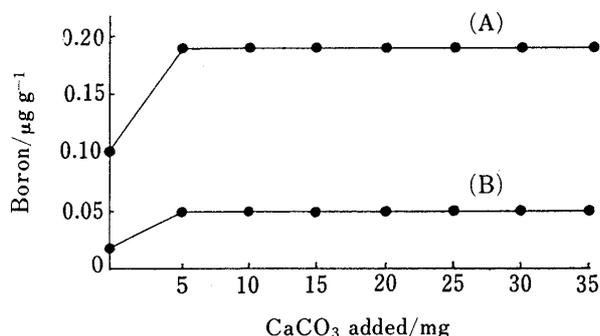


Fig. 1 The effect of the addition of calcium carbonate to the sample for the determined concentration of boron that is about 0.19 μg/g (A) and about 0.05 μg/g (B) with ICP-MS method

ルシウム添加量は高純度黒鉛中のホウ素分析においても十分適応できることを確認した。又、25 mg の炭酸カルシウムを添加し、試料と同一操作を行ったから試験のホウ素濃度は、液中濃度で 0.1~0.3 ppb 程度 (平均値=0.17 ppb, $\sigma=0.06$ ppb, $n=10$) であった。

3・2 バックグラウンドの安定化

ICP-MS の硬質ガラス製スプレーチャンバーは、ホウ素のメモリー効果を生じやすく、ホウ素濃度が所定値を超えるとバックグラウンドが一定の状態になるまで時間がかかるようになる。10, 30, 50, 100 ppb ホウ素溶液を調製 (0.1 M 塩酸) し、メモリー効果が消えてバックグラウンドが一定の状態に戻るまでの時間を調べた。10, 30 ppb 溶液は測定後 1 分間以内に戻ったのに対し、50 ppb 溶液で 2 分間、100 ppb 溶液では 3 分間要する結果となった。従って本法ではバックグラウンドをできるだけ短時間に安定化させる目的で、標準溶液及び試料溶液ともホウ素濃度を 30 ppb 以下と規定した。なお、ホウ素の定容容器壁への吸着による分析値の変動は、本実験においては測定誤差範囲であった。

3・3 本法による定量値の正確さ

Table 1 に示した手法と JIS クルクミン法により得られた定量値を比較し、本法の正確さを検討した。この検討に使用した試料はホウ素含有量の異なる 10 種類 (灰分量 100 ppm 以上の黒鉛材を含む、ホウ素 0.005~2.2 ppm) の黒鉛材である。両法により得られた結果を Table 2 に示す。両法の分析値はよく一致しており、0.1 ppm 以上の 5 試料について相関係数は 0.998 であった。又、JIS クルクミン法の定量下限 0.1 ppm 以下の試料についても本法では Table 2 の F~J に示したように

Table 2 Analytical result of boron in graphite ($\mu\text{g/g}$)

Sample ^{a)}	ICP-MS ^{b)} *	Curcumin spectrophotometry ^{c)} **
A	2.2 \pm 0.1	2.2
B	1.4 \pm 0.1	1.5
C	0.40 \pm 0.02	0.4
D	0.22 \pm 0.00	0.2
E	0.11 \pm 0.01	0.1
F	0.079 \pm 0.003	<0.1
G	0.041 \pm 0.001	<0.1
H	0.024 \pm 0.000	<0.1
I	0.010 \pm 0.002	<0.1
J	0.005 \pm 0.001	<0.1

* Mean values \pm SD of two analytical result;

** One analytical result. a) A, B: control graphite, C~J: purified graphite; b) see Table 1; c) JIS R 7223

Table 3 Reproducibility for analytical result boron in purified graphite by ICP-MS ($\mu\text{g/g}$)

No.	Sample I	Sample II	Sample III
1	0.048	0.020	0.008
2	0.051	0.021	0.009
3	0.049	0.021	0.008
4	0.048	0.018	0.007
5	0.047	0.020	0.009
6	0.050	0.019	0.010
7	0.049	0.018	0.008
8	0.048	0.020	0.008
9	0.051	0.020	0.009
10	0.049	0.018	0.008
Average	0.049	0.020	0.008
SD	0.001	0.001	0.001
RSD (%)	2.581	5.734	9.524

Method: See Table 1 for the chemical procedure

定量可能であった。本法の定量下限値は検出限界 (3σ) の 20 倍とし、試料濃度に換算して得た。なお、本法の検出限界は 20 ± 10 ppt ($n=50$)、定量下限値は 0.004 ± 0.002 ppm ($n=50$) であった。この定量下限値はホウ素濃度 30 ppb 程度までの試料におけるものであり、それ以上のホウ素を含む試料については、30 ppb 以内に入るように希釈を行うため、その希釈倍率分、定量下限値は劣化する。

3・4 繰り返し測定精度

Table 1 の工程を個々に経た 10 回の繰り返し測定試験をホウ素含有量の異なる 3 種類 (ホウ素 0.05, 0.02, 0.008 ppm) の黒鉛材を用いて行った。その結果を Table 3 に示す。黒鉛中に含まれるホウ素量の多い順に RSD は 2.6, 5.7, 9.5% となり微量元素の定量分析としては良好な再現性が得られることが判明した。なお、繰り返し精度 (ばらつき) に影響する要因として分析操作以外に試料の採取方法も挙げられる。それを調べるために黒鉛ブロック (ホウ素含有量 0.39 ppm, 70 mm 角) の中心から表面にかけて 8 か所から分析試料を採取し、ホウ素濃度を調査した。分析結果より、RSD は 3.1% と大きなばらつきは認められなかったことから、本法による試料採取方法は妥当なものと判断される。なお、本法では、70 mm 角の黒鉛材中のホウ素分析を議論しているが、一般大型材からの試料の採取方法については橋谷ら⁶⁾の報文に詳しい。

以上の結果から Table 1 に示した手法による ICP-MS を用いた分析法が、高純度黒鉛中の微量ホウ素分析に適応することが確認でき、定量下限値も従来法より 1~2 けた向上し、分析値の良好な再現性が得られた。本法は、操作も簡単で黒鉛灰化後の所要時間も 2 時間弱と迅速に分析を行えることから、実用的な高感度分析法であると考えられる。

(1991 年 11 月, 日本分析化学会)
第 40 年会において一部発表)

文 献

- 1) JIS R 7223, 高純度黒鉛素材の化学分析方法 (1979).
- 2) 樋田行雄, 渡部和男: 分析化学, **42**, T65 (1993).
- 3) 加藤篤志, 菅 徳次郎, 神野恒信: 日本分析化学会第 41 年会講演要旨集, p. 277 (1992).
- 4) 鈴木 均, 宮谷俊行, 吉本 修: 分析化学, **42**, 485 (1993).
- 5) 有賀昌三, 高橋真人: 日本分析化学会第 39 年会講演要旨集, p. 213 (1990).
- 6) 橋谷 博, 吉田秀世, 井澤君江, 安達武雄: 分析化学, **35**, 920 (1986).



Determination of trace amounts of boron in high purity graphite by ICP-MS.

Toshiyuki MIYATANI, Hitoshi SUZUKI and Osamu YOSIMOTO (Ohonohara Plant, Toyo Tanso Co., Ltd., 2181-2, Nakahime, Ohnohara-cho, Mitoyo-gun, Kagawa 769-16)

A graphite sample (10 g) was mixed with proper amounts of calcium carbonate (25 mg) and was ashed at 880°C under an oxygen stream. The ash was dissolved with hydrochloric acid for the determination of boron by ICP-MS. The analytical results of various graphite samples by the proposed method were in good agreement with those of the curcumin spectrophotometric method. The relative standard deviations were 2.6~9.5% for samples which contained 0.05~0.008 $\mu\text{g g}^{-1}$ levels of boron. The determination limit of boron was improved by this method in comparison with the curcumin method from 0.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ to 0.004 $\mu\text{g g}^{-1}$ in the case of 10 g graphite samples.

(Received October 7, 1993)

Keyword phrases

determination of boron; high purity graphite; ICP-MS; determination limit.
