

## ノ ー ト

誘導結合プラズマ発光分析のための硝酸-塩酸-酒石酸による  
アンチモン合金, スズ合金及び金属ゲルマニウムの溶解庄子 勉\*, 檀崎 祐悦<sup>®</sup>\*, 芦野 哲也\*, 今野 栄行\*, 真壁 完一\*Dissolution of antimony alloy, tin alloy and metallic germanium  
using nitric - hydrochloric - tartaric acids for ICP-OES

Tsutomu SHOJI, Yûetsu DANZAKI, Tetsuya ASHINO, Hideyuki KONNO and Kan-ichi MAKABE\*

\*Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

(Received 1 May 2000, Accepted 29 June 2000)

In determining the constituent elements of various alloys by ICP-OES, complete dissolution of the samples is indispensable. It is effective to use a dissolvent containing complexing agents to dissolve samples in which the constituent elements are easily hydrolyzed, because the hydrolysis of antimony and tin could be prevented by using a  $\text{HNO}_3$ -HCl mixture containing tartaric acid in these elements. By a dissolution method using a  $\text{HNO}_3$ -HCl mixture containing tartaric acid, the constituent elements in antimony and tin alloys could be exactly determined without the hydrolysis of analytical elements. Furthermore, when a mixed dissolvent of 35 ml of  $\text{HNO}_3$  (diluted 1 + 1), 5 ml of HCl (diluted 1 + 1) and 1 g of tartaric acid was used, metallic germanium could be completely dissolved without volatilization as the chloride.

**Keywords :** dissolution with nitric-hydrochloric-tartaric acids; Sb alloy; Sn alloy; volatilization of Ge; ICP-OES.

## 1 緒 言

各種合金試料の構成元素を高精度で定量することは、その合金の性質を評価するために重要である。その場合、固体試料を直接測定する蛍光 X 線分析法 (XRF) やグロー放電発光分光分析法 (GD-OES) 等と、試料を溶液化して測定する誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-OES) 等が用いられている。前者は、測定試料の組成を反映した固体標準物質を多数取りそろえる必要があるため、様々な種類の試料を測定する場合非常に不便である。後者は、標準試薬により標準溶液を容易に調製でき、しかも、試料と検量線の溶液の液性を同じにできるため、固体標準物質は必要としないので便利である。

ICP-OES 測定を前提とした試料の溶液化としては、一般的に酸による溶解法が用いられている。溶剤としては、

硝酸、塩酸、硫酸やフッ化水素酸等が用いられている。しかし、酸溶解時に定量元素が沈殿あるいは揮散する場合がある。例えば、金属ゲルマニウムは硝酸のみでは一部酸化物となって沈殿するが、硝酸-酒石酸では完全に溶解する<sup>1)</sup>。ところが、それらに多量の塩酸を添加すると、塩化物となって揮散する。また、アンチモンやスズは、硝酸-塩酸では溶解するが、希釈すると時間の経過とともに徐々に加水分解する。したがって、アンチモンあるいはスズ合金を硝酸-塩酸溶解/ICP-OES で定量するときには<sup>2)</sup>、溶液調製後直ちに測定しなければならない。Nyagah らは、スズ-アンチモン-鉛-銅合金を硝酸-塩酸で溶解後、錯化剤として酒石酸やクエン酸などを加え、フレイム原子吸光法でスズとアンチモンを測定している<sup>3)</sup>。しかし、溶剤+錯化剤 (硝酸-塩酸-酒石酸) で溶解し、ICP-OES で測定している方法はほとんど報告されていない<sup>4)</sup>。

本報告では、ICP-OES 測定を前提に、溶剤+錯化剤として硝酸-塩酸-酒石酸を用いる溶解法を、スズあるいは

\* 東北大学金属材料研究所: 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

Table 1 Instrument and Operating conditions

ICP source	Hitachi P-5200 ICP emission analysis system			
	Plasma operating power		1.0 kW	
	Frequency		27.12 MHz	
	Argon flow rates			
	Outer gas		12 l/min	
	Intermediate gas		0.5 l/min	
Spectrometer	Carrier gas		0.5 l/min	
	Type		Vertical dualmonochromator	
	Mounting		Czerny-Turner type	
	Focal distance		750 mm	
			Spectrometer 1	Spectrometer 2
	Grating		3600 grooves/mm	1200 grooves/mm
	Slit width		30 μm	30 μm
	Slit height		10 mm	10 mm
	Reciprocal linear dispersion			
	(1-st order)		0.29 nm/mm	1.06 nm/mm
Spectral line used/nm	Observation height		15 mm above load coil	
	Optical path		in air	
	Photomultiplier voltage		350 ~ 750 V	
	PI 213.618	CuI 324.754	GaI 294.364	InI 303.936
	SnI 283.999	SbI 206.833	TeI 214.281	
	ZnII 206.200 (internal line)		YII 371.030 (internal line)	

アンチモン合金に適用するとともに、ゲルマニウムの揮散防止についても検討した。

## 2 実 験

### 2・1 装置、試薬及び内標準溶液

使用した日立 P-5200 ICP 発光分光分析装置及びその操作条件を Table 1 に示す。

純度 99.98 ~ 99.999% の金属、酸化イットリウム(III)及び分析用試薬を使用した。

イットリウム内標準溶液 (1 mg/ml): 酸化イットリウム(III) 1.27 g を硝酸 (1 + 9) 100 ml に溶解し、水で 1000 ml に希釈した。

亜鉛内標準溶液 (5 mg/ml, 10 mg/ml): 亜鉛 5 あるいは 10 g を、それぞれ硝酸 (1 + 1) 50 あるいは 100 ml に溶解し、水で 1000 ml に希釈した。

### 2・2 試料溶解及び測定法

アンチモン-テルル合金: 試料 50 mg を混酸 (酒石酸 40 g を水 300 ml に溶解し、それに硝酸 125 ml と塩酸 375 ml を加え 1000 ml に希釈する) 25 ml で加温溶解し、イットリウム内標準溶液 (1 mg/ml) 10 ml を正確に加え、水で 100 ml に希釈した後、ICP-OES で測定する。検量線作成用溶液 (単一元素分析用) は、定量する元素と同じ各金属を別個に必要量量り取り、試料と同様に操作して調製する。

銅-インジウム-スズ合金: 試料 100 mg を混酸 (酒石酸 40 g を水 300 ml に溶解し、それに硝酸 250 ml と塩酸 250

ml を加え 1000 ml に希釈する) 25 ml で加温溶解し、亜鉛内標準溶液 (10 mg/ml) 10 ml を正確に加え、水で 100 ml に希釈した後、ICP-OES で測定する。検量線作成用溶液 (単一元素分析用) は、定量する元素と同じ各金属を別個に必要量量り取り、試料と同様に操作して調製する。

アンチモン-ガリウム-リン合金: 試料 50 mg を混酸 (酒石酸 25 g を水 300 ml に溶解し、それに硝酸 375 ml と塩酸 125 ml を加え 1000 ml に希釈する) 40 ml で加温溶解し、イットリウム内標準溶液 (1 mg/ml) 10 ml を正確に加え、水で 100 ml に希釈した後、ICP-OES で測定する。検量線作成溶液 (単一元素分析用) は、次の標準溶液より調製する。アンチモン標準溶液 (5.00 mg/ml): アンチモン 500 mg を混酸 40 ml で溶解し、水で正確に 100 ml に希釈する。ガリウム標準溶液 (2.00 mg/ml): ガリウム 1000 mg を硝酸 (1 + 1) 45 ml で溶解後、塩酸 (1 + 1) 15 ml と酒石酸 1.5 g を加え、水で正確に 500 ml に希釈する。リン標準溶液 (0.470 mg/ml): リン酸二水素カリウムを 110℃ で恒量とし、デシケーター中で常温まで放冷後、206.5 mg をひょう量、水に溶解し、正確に 100 ml に希釈する。

金属ゲルマニウム: 金属ゲルマニウム 30 mg を酒石酸、硝酸、塩酸及び水の量を変化して溶解後、酸の量を硝酸 20 ml-塩酸 15 ml-酒石酸 1 g になるように調製し、亜鉛内標準溶液 (5 mg/ml) 10 ml を正確に加え、水で 100 ml に希釈した後、ICP-OES で測定する。

### 3 結果と考察

#### 3.1 アンチモン及びスズ合金の定量結果

スズやアンチモンは, 硝酸-塩酸で溶解しても希釈すると時間の経過とともに徐々に加水分解する. 特に, アンチモンは濃い塩酸中でも加水分解しやすい. 例えば, 鉄及び鋼中のアンチモンの定量において, プリリアントグリーン-トルエン抽出吸光光度法<sup>5)</sup>では, 0.02% 未満のアンチモンを含む試料を王水で分解し, 亜鉛で硝酸イオンを分解して, 硫酸白煙処理した後, 塩酸に溶解し, 亜硝酸でアンチモンを酸化して, プリリアントグリーンと反応させたアンチモン錯体をトルエンで抽出して吸光度を測定している. このとき, 塩酸で溶解後, 時間の経過とともにアンチモンの加水分解が進むので, それに応じて吸光度は減少する. したがって, 硫酸白煙した後は, 試料を 1 個ずつ操作して測定しなければならない. ICP-OES 測定のためにアンチモンの加水分解を防ぐためには, 当量以上の酒石酸があればよい. しかし, スズの場合は, 塩化物と酒石酸が併存しなければならない. 実験によれば, (アンチモンあるいはスズ 100 mg-硝酸 5 ml-塩酸 15 ml-酒石酸 1 g)/100 ml では 5 年間放置しても加水分解はしなかった.

アンチモン及びスズ合金を硝酸-塩酸-酒石酸溶解/ICP-OES で分析するとき, 以下の点に留意した.

1) 硝酸と塩酸の比は, 試料によって変えなければならない. 例えば, リンを含む合金の場合は, リン化水素となって揮散するのを防ぐために硝酸と塩酸の比が 1:1~3:1 であればよい.

2) ICP-OES 測定時の酸濃度は, (硝酸+塩酸) 10~20 ml+酒石酸 1 g/100 ml であればよい.

3) 測定波長は, 実験的に求めた元素相互の分光干渉率<sup>6)7)</sup>より選んだ.

4) ICP-OES による測定時の洗浄及び予備噴霧時間は, それぞれ, 60 及び 30 秒とした. 測定は波長を固定し, 3 秒間の積分測定を 3 回繰り返す, その平均値をとった. 装置からくるシグナル強度の変動を補正するために内標準法によって測定した.

5) 分光干渉は, 測定のつど確認し, 無視できないときは補正した.

6) 非分光干渉 (物理干渉, 化学干渉, イオン化干渉及び励起干渉)<sup>8)</sup> は, 内標準法により完全に補正できないので, 試料とほぼ同じ組成の混合溶液を測定して補正した.

その結果, Table 2 に示すように, 良好な結果が得られた.

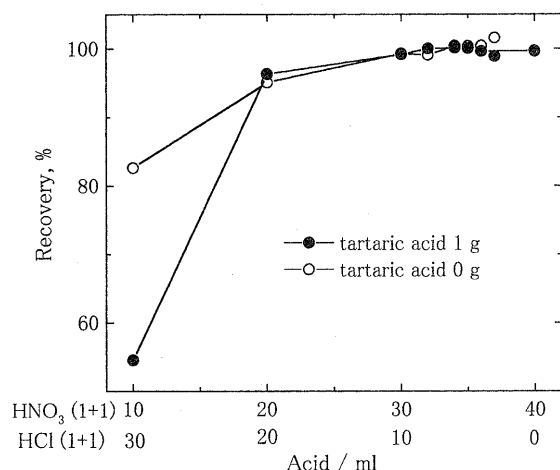
#### 3.2 硝酸-塩酸 (-酒石酸) 溶解時のゲルマニウムの揮散

Fig. 1 は, 酒石酸 1 g-硝酸 (1+1) 10~40 ml-塩酸 (1+1) 30~0 ml 及び酒石酸 0 g-硝酸 (1+1) 10~37

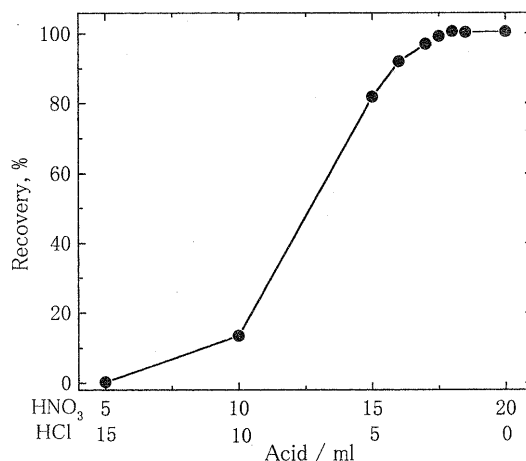
Table 2 Analytical results for alloys and mixed solutions

Sample	Analytical results (wt-% for alloys, and mg for mixed solutions) <sup>†</sup>						
	P	Cu	Ga	In	Sn	Sb	Te
Sb-Te alloy (n = 2)						34.95 ± 0.10	65.04 ± 0.30
Cu-In-Sn alloy (n = 4)				5.93 ± 0.02	24.02 ± 0.15		
Sb-Ga-P alloy (n = 2)		69.92 ± 0.27	10.18 ± 0.12			87.78 ± 0.17	
Mixed solution A (n = 1)	1.63 ± 0.06					14.25	40.59
Mixed solution B (n = 1)						[14.25]	[40.34]
Mixed solution C (n = 1)				15.99	27.97	19.15	33.82
Mixed solution D (n = 1)		66.01		[16.00]		[19.16]	[33.55]
Mixed solution E (n = 2)		[65.79]					
		67.99		21.60			
		[67.93]		[21.60]			
			13.44 ± 0.11				
			[13.40]				
	3.37 ± 0.01					35.92 ± 0.11	
	[3.34]					[35.95]	
							99.99 ± 0.20
							99.87 ± 0.36
							99.59 ± 0.23
							54.84
							[54.59]
							52.97
							[52.71]
							109.97
							[109.89]
							103.63
							[103.34]
							52.73 ± 0.23
							[52.69]

<sup>†</sup> the numerical values in brackets: quantities of elements taken in mixed solutions



**Fig. 1** Recovery of germanium at dissolving metallic germanium (30 mg) with a mixture of nitric (1 + 1)-hydrochloric (1 + 1)-tartaric acids



**Fig. 2** Recovery of germanium at dissolving metallic germanium (30 mg) with a mixture of nitric acid-hydrochloric acid-1 g of tartaric acid

ml-塩酸 (1 + 1) 30 ~ 3 ml で加熱溶解したときのゲルマニウムの揮散を調べた結果である。酒石酸が 1 g のときは硝酸 (1 + 1) 34 ~ 40 ml - 塩酸 (1 + 1) 6 ~ 0 ml で、そして、酒石酸が 0 g のときは硝酸 (1 + 1) 34 ~ 37 ml - 塩酸 (1 + 1) 6 ~ 3 ml で、ゲルマニウムは揮散しなかった。Fig. 2 は、酒石酸 1 g - 硝酸 5 ~ 20 ml - 塩酸 15 ~ 0 ml で加熱溶解したときのゲルマニウムの揮散を調べた結果である。酒石酸 1 g - 硝酸 18 ~ 20 ml - 塩酸 2 ~ 0 ml で、ゲルマニウムは揮散しなかった。しかし、Fig. 1 と比較すると、同量の酸を使用しても、水を加えていないとゲルマニウムがより揮散しやすいことが分かった。以上の結果は、ゲルマニウムの塩化物の生成効率は酸濃度に依存し、特に溶液中の塩化物イオンの量が重要な因子であることを示している。したがって、ゲルマニウム合金の溶解において、塩酸を必要としないときは酒石酸 1 g - 硝酸 (1 + 1) 20 ~ 40 ml を、塩酸を必要とするときは酒石酸 1 g - 硝酸 (1 + 1) 35 ml - 塩酸 (1 + 1) 5 ml を使用したほうが良いことが分かった。

スズ、アンチモンの加水分解及びゲルマニウムの酸化物

生成の抑制のために酒石酸添加が有効であることは一般に認められているが、本研究の結果より、溶解酸の種類/濃度にも留意して最適条件を決める必要があると考えられる。

本報告に対して御指導いただいた金属材料研究所我妻和明教授に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) Y. Danzaki: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **344**, 63 (1992).
- 2) E. Karuzic, M. Siroki, L. Maric, M. J. Herak: *Kem. Ind.*, **36**, 543 (1987); *Anal. Abstr.*, **50**, 4B34 (1988).
- 3) C. G. Nyagah, S. O. Wandiga: *Talanta*, **26**, 333 (1979).
- 4) 今野栄行, 木村 仁, 高田九二雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **35**, T57 (1986).
- 5) JIS G 1235, 鉄及び鋼中のアンチモン定量方法 (1981).
- 6) Y. Danzaki, K. Takada, K. Wagatsuma, M. Oku: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **361**, 410 (1998).
- 7) Y. Danzaki, K. Takada, K. Wagatsuma, M. Oku: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **364**, 549 (1999).
- 8) H. Shao, M. Shou: *Yankuang Ceshi*, **6**, 163 (1987).