The Japan Society for Analytical Chemistry

BUNSEKI KAGAKU Vol. 51, No. 8, pp. 613–617 (2002)
© 2002 The Japan Society for Analytical Chemistry


テクニカルレター*

# 逐次補正法を用いる銀-インジウム-スズ合金等の硝酸-フッ化水素酸溶解/誘導結合プラズマ発光分析法

檀崎 祐悦**

# Dissolution with $HNO_3$-HF/ICP-OES for an analysis of Ag-In-Sn alloys and others by using the sequential correction method

Yûetsu DANZAKI**

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

(Received 29 November 2001, Accepted 27 May 2002)

Tin alloys have generally been dissolved in $HNO_3$-HCl-tartaric acid and measured by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). However, alloys containing Ag are precipitated as AgCl by dissolution with a mixed acid containing HCl. Therefore, as a method for not precipitating Ag and Sn it was performed by $HNO_3$-HF dissolution. By using the dissolution method, Ag-In-Sn alloys could be measured by ICP-OES. Moreover, the dissolution method was applied to Cu-In-Sn alloys and Ag-In-Sb mixed samples. After measuring by ICP-OES, it was calculated by the sequential correction method, which involver correcting the fluctuations in the emission intensities, the impurities in standard reagents, any spectral interferences or non-spectral interferences, and the blank values.

*Keywords* : $HNO_3$-HF dissolution; sequential correction method; Ag-In-Sn alloys; Cu-In-Sn alloys; Ag-In-Sb mixed samples; ICP-OES.

## 1 緒　　言

誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-OES）で試料の組成分析をする場合，適切な溶液化をしなければならない．試料の溶液化は古来の化学分析法が参考となるときもある．本報告では，Ag-In-Sn 合金等の酸による溶液化について検討した．$H_2SO_4$-$HNO_3$ で Ag-In-Sn 合金を溶液化し5% 酒石酸で希釈している[1]が，この溶液は酒石酸の量が多いのでネブライザーがつまり，ICP-OES では測定できない．$HNO_3$ で Ag-Cu 合金[2]を溶液化しているが，しかし Sn と Sb は沈殿する[3)4)]．HCl-$HNO_3$ で溶液化した場合，Sn と Sb が沈殿しないように，KCl[5] や HCl[6] を，あるいは $NH_4F$ や酒石酸[7]を加えている．しかし，Ag 合金は，$Cl^-$ により AgCl となって沈殿する．$HNO_3$-クエン酸-乳酸あるいは $HNO_3$-酒石酸で Pb-Sb 合金[8]あるいは Sb[9] をそれぞれ溶液化しているが，Sn 合金は溶解しない．$HNO_3$-NaF あるいは $HNO_3$-HF で Sn-Pb-Bi[10] あるいは Pb-Sn[11] 合金をそれぞれ溶液化しているが，$F^-$ により Ag, In, Sn, Cu, Sb や Si などは沈殿しないことが分かった．

以上の検討から，Ag-In-Sn と Cu-In-Sn 合金及び Ag-In-Sb 混合試料を $HNO_3$-HF で溶液化して ICP-OES で測定した．測定後逐次補正法[12]により定量計算した．逐次補正法では，測定値の経時変化，標準試薬中の不純物，分光干渉，非分光干渉及び空試験値の補正を順次行っている．分光干渉は，連続発光・迷光・スペクトル線のすその重なり及びスペクトル線あるいは分子バンドの重なりによる[13]．そのために，実験で求めた分光干渉率[14)15)]から適切な測定線を選択すべきである．しかし，分光干渉率は測定ごとに若干変化する．非分光干渉は，物理干渉（噴霧効率の変化）・化学干渉（溶質の蒸発と解離干渉による測定原子濃度の変化）・イオン化干渉及び励起干渉（励起原子数

* 東北支部創立 50 周年記念
** 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

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry



Table 1 Instruments 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 | |
| Carrier gas | | 0.5 l/min | |
| **Spectrometer** | | | |
| 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 |
| Observation height | | 15 mm above load coil | |
| Optical path | | in air | |
| Photomultiplier voltage | | 350～750 V | |
| fixed-wavelength mode | | integration time: 3 s × 3 times | |
| **Spectral line used/nm** | | | |
| (Spectrometer 1: measured element lines; Spectrometer 2: internal standard line) | | | |
| Si I 288.158 | Cu I 324.754 | Ag I 338.289 | In I 303.936 |
| Sn I 283.999 | Sb I 217.581 | Zn II 206.200 (internal standard line) | |

の変化）に，分けられている[16]．そのため，試料溶液とほぼ同じ混合溶液により非分光干渉率を求めるべきである．

## 2 実　　験

### 2・1 装置，試薬及び標準溶液

分光器 1 と分光器 2 を搭載している日立 P-5200 ICP 発光分光分析装置を使用した．その装置と操作条件を Table 1 に示す．そして，耐 HF 用のネブライザーやトーチを使用した．

市販の純度 99.99～99.999% の標準試薬，及び分析用試薬を使用した．

混酸（$HNO_3$ : HF : $H_2O$ = 10 : 2 : 13）: $HNO_3$ 800 ml, HF 160 ml と水 1040 ml を混合した．

Zn 内標準溶液（10 mg/ml）: Zn 10 g を $HNO_3$（1 + 1）100 ml で溶解し，水で 1000 ml に希釈した．

### 2・2 定量法と逐次補正法

試料（ブロック）100 mg を 100 ml ポリプロピレンフラスコに採り，混酸 25 ml をポリプロピレンホールピペットで入れ，軽く栓をして室温で溶解する．それに，Zn 内標準溶液 10 ml を分取して加え，水で 100 ml に希釈した後，ICP-OES で測定する．測定において，洗浄液は試料溶液と同じ酸濃度とし，洗浄時間は 60 秒（Si の場合は 90 秒）及び予備噴霧は 30 秒（Si の場合は 60 秒）とする．単一元素の検量線用溶液，混合試料溶液及び分光干渉率と非分光干渉率の測定用溶液は，各金属及び非金属 Si を量り取り，試料と同様に溶解し調製した．

計算は次に示したように Fig. 1 の逐次補正法で行った．単一元素の検量線用溶液と分光干渉率の測定用溶液，試料の組成にマトリックスマッチングした非分光干渉率の測定用溶液，空試験溶液及び試料溶液の測定元素と内標準元素の発光強度を測定する．検量線用溶液から検量線を作成して他の溶液の測定元素量（mg）を計算する．測定元素量（mg）の経時変化を補正する．標準試薬に測定元素の不純物があったときは分光干渉率と非分光干渉率の測定用溶液の測定元素量を補正する．単一元素の溶液を用いて分光干渉率を求め，分光干渉があるときは非分光干渉率の測定用溶液，空試験溶液及び試料溶液の測定元素量（mg）を補正する．非分光干渉率の測定用溶液の測定元素量（mg）を加えた元素量（mg）で割って非分光干渉率を求める．空試験溶液及び試料溶液の測定元素（mg）の非分光干渉率を補正する．試料溶液の測定元素（mg）を空試験値で補正する．試料溶液の測定元素（mg）を試料量で割って分析値（%）を求める．

## 3 結果と考察

金属 Cu，Ag 及び In は $HNO_3$（1 + 1）あるいは混酸（$HNO_3$ : HF : $H_2O$ = 10 : 2 : 13）で室温溶解できた．非金属 Si 及び金属 Sn，Sb は $HNO_3$（1 + 1）で加熱しても溶解しないが，混酸で室温溶解できた．但し，Si は混酸で加熱溶解すると $SiF_4$ となって揮散するが，室温溶解では揮散しなかった．そのために Si も定量できるので，試

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry



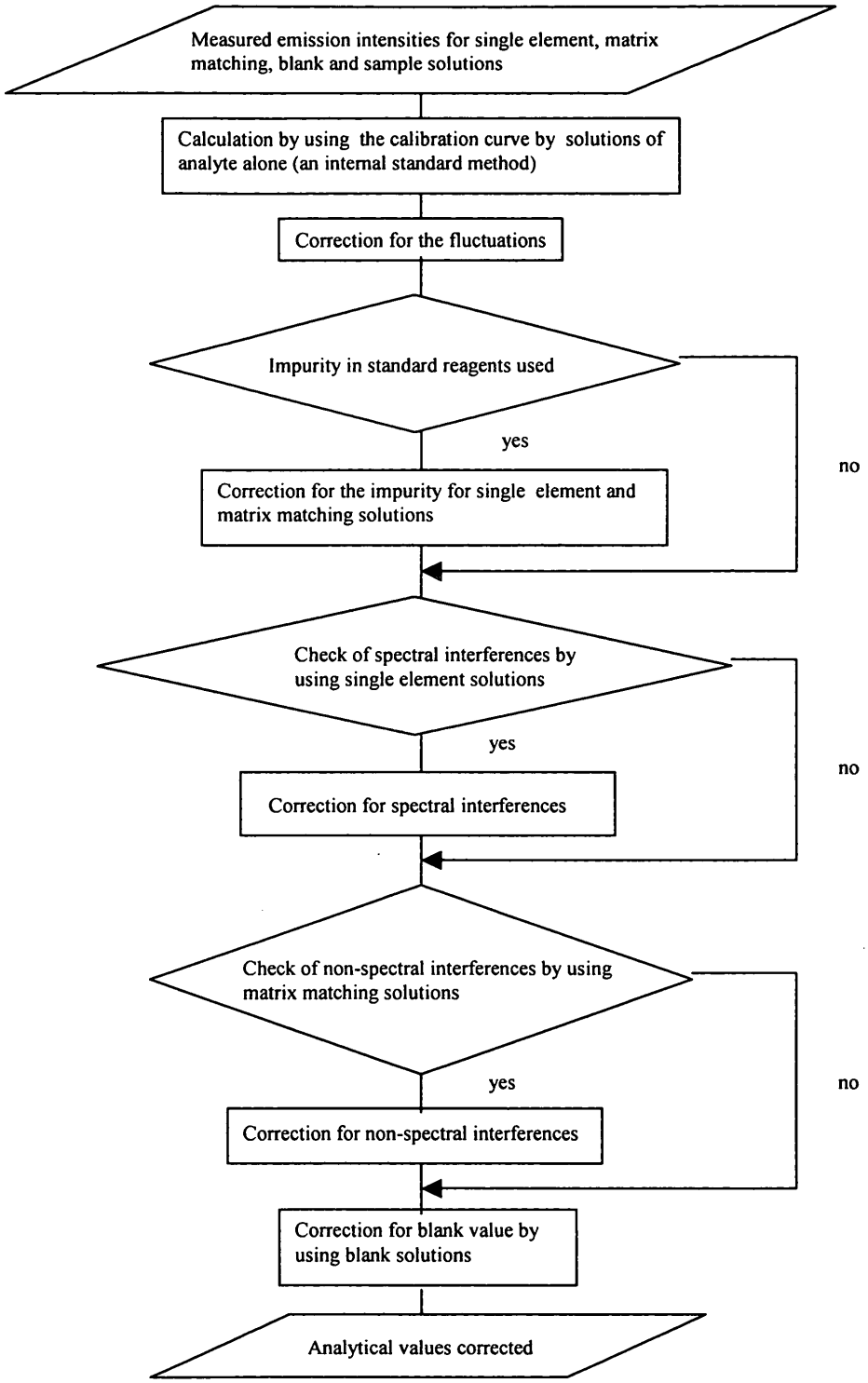


**Fig. 1**　Flow chart of the sequential correction method

料を室温溶解した．酸の量は試料溶液100 ml中に$HNO_3$ 10～20 mlでよいが，HFは2 mlにした．HFを2 mlにした理由は，耐HFトーチに石英があるため，HFの量を多くしたとき石英によるSiの発光強度が高くなりSiの検出限界が悪くなったためである．

Ag，Sn及びSbを$HNO_3$-HFで溶解した場合，それらが沈殿するかどうかについて調べた．それぞれの金属500 mgを混酸25 mlで溶解し，100 mlに希釈して，8か月間放置しても沈殿しなかった．したがって，$HNO_3$-HFによる室温溶解はAg-In-SnやAg-In-Sb合金に対して，Siも測定できるので有効である．

Ag-In-SnとCu-In-Sn合金及びAg-In-Sb等の各種

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 2 Analytical results for Ag-In-Sn and Cu-In-Sn alloys and mixed samples

| Sample | | Analytical results: wt-% for alloys ($n$ = 4, average value ± standard deviation), and mg for mixed samples ($n$ = 1)[a)] | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ag | In | Sn | Cu | Sb | Si | total |
| Ag-In-Sn alloy A | No correctin | 91.17 ± 0.31 | 4.93 ± 0.01 | 5.11 ± 0.02 | | | 0.16 ± 0.02 | 101.37 ± 0.35 |
| | Fluctuation correction | 90.65 ± 0.07 | 5.01 ± 0.04 | 5.04 ± 0.01 | | | 0.15 ± 0.02 | 100.85 ± 0.12 |
| | Sequential correction method | 89.67 ± 0.09 | 5.10 ± 0.03 | 5.10 ± 0.01 | | | <0.09 | 99.87 ± 0.10 |
| Ag-In-Sn alloy B | No correctin | 74.44 ± 0.72 | 14.77 ± 0.13 | 10.00 ± 0.07 | | | 0.16 ± 0.03 | 99.38 ± 0.75 |
| | Fluctuation correction | 75.84 ± 0.18 | 14.72 ± 0.15 | 9.88 ± 0.06 | | | 0.16 ± 0.04 | 100.59 ± 0.27 |
| | Sequential correction method | 74.98 ± 0.19 | 15.09 ± 0.12 | 10.02 ± 0.06 | | | <0.09 | 100.08 ± 0.27 |
| Cu-In-Sn alloy | No correctin | | 5.71 ± 0.04 | 24.07 ± 0.08 | 73.21 ± 0.96 | | 0.15 ± 0.01 | 103.13 ± 0.89 |
| | Fluctuation correction | | 5.75 ± 0.03 | 23.56 ± 0.06 | 70.57 ± 0.35 | | 0.15 ± 0.01 | 100.02 ± 0.31 |
| | Sequential correction method | | 5.97 ± 0.04 | 23.93 ± 0.07 | 70.04 ± 0.34 | | <0.09 | 99.94 ± 0.29 |
| Mixed sample A | No correctin | 78.33 | 14.31 | 8.99 | | | 9.77 | 111.4 |
| | Fluctuation correction | 78.96 | 14.14 | 8.88 | | | 9.05 | 111.03 |
| | Sequential correction method | 78.14 | 14.33 | 8.96 | | | 9.65 | 111.08 |
| | | [78.12] | [14.48] | [9.00] | | | [9.62] | [111.22] |
| Mixed sample B | No correctin | 56.36 | 20.00 | 19.04 | | | 10.51 | 105.91 |
| | Fluctuation correction | 56.33 | 19.94 | 18.78 | | | 9.67 | 104.72 |
| | Sequential correction method | 55.74 | 20.21 | 18.97 | | | 10.30 | 105.22 |
| | | [55.37] | [20.01] | [18.88] | | | [10.21] | [104.47] |
| Mixed sample C | No correctin | | 9.59 | 14.20 | 73.75 | | 8.50 | 106.04 |
| | Fluctuation correction | | 9.47 | 13.88 | 72.37 | | 7.88 | 103.6 |
| | Sequential correction method | | 9.79 | 14.07 | 71.95 | | 7.91 | 103.72 |
| | | | [9.87] | [14.10] | [71.75] | | [7.73] | [103.45] |
| Mixed sample D | No correctin | | 19.16 | 18.20 | 61.84 | | 10.44 | 109.64 |
| | Fluctuation correction | | 19.03 | 17.78 | 60.95 | | 9.72 | 107.48 |
| | Sequential correction method | | 19.70 | 18.04 | 60.57 | | 9.85 | 108.16 |
| | | | [19.69] | [18.04] | [60.59] | | [10.00] | [108.32] |
| Mixed sample E | No correctin | 80.56 | 13.36 | | | 9.93 | 4.80 | 108.65 |
| | Fluctuation correction | 77.01 | 13.47 | | | 9.98 | 4.22 | 104.68 |
| | Sequential correction method | 76.39 | 13.66 | | | 9.80 | 4.32 | 104.17 |
| | | [76.34] | [13.86] | | | [9.73] | [4.35] | [104.28] |
| Mixed sample F | No correctin | 59.86 | 17.90 | | | 19.35 | 6.31 | 103.42 |
| | Fluctuation correction | 57.05 | 18.08 | | | 19.32 | 5.57 | 100.02 |
| | Sequential correction method | 56.70 | 18.31 | | | 19.00 | 5.71 | 99.72 |
| | | [56.28] | [18.22] | | | [19.09] | [5.80] | [99.39] |

a) The numerical values in square brackets: quantities of elements taken in mixed samples

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry



混合試料の分析結果をTable 2に示した．合金試料の配合値はそれぞれAg-In-Sn合金*A*: Ag 90，In 5，Sn 5；Ag-In-Sn合金*B*: Ag 75，In 15，Sn 10；Cu-In-Sn合金: Cu 70，In 6，Sn 24%であった．混合試料は各金属及び非金属Siを量り取り，混酸による室温溶解により試料と同様に溶解した．混酸による室温溶解であるため，Si（ブロック）は約30 mgでは1日で，約100 mgでは2～3日で溶解したが，$SiF_4$としての揮散の影響はなかった．測定線は，実験により求めた各元素の分光干渉率のデータ[14)15)]から最適の線を選んだ．そして，無補正，測定値の経時変化の補正及び逐次補正法[12)]により計算した．計算の結果，無補正及び測定値の経時変化の補正よりも逐次補正法の適用により，合金試料，混合試料共に配合値とほぼ同じ分析値が得られた．

結論として，Ag-In-SnとCu-In-Sn合金及びAg-In-Sb混合試料を$HNO_3$-HFにより溶解してICP-OESでSiも含めて定量することができ，更に逐次補正法により良好な分析結果が得られた．

## 文　献


1) L. Huang, W. Sang, S. Lu, H. Wu: *Fenxi Huaxue*, **12**, 556 (1984).
2) J. Chwastowska, J. Braginska: *Chem. Anal.* (Warsaw), **11**, 169 (1966).
3) K. P. Ivanova, A. A. Nadezhda, A. A. Demko, Z. B. Zerkalenkova: *Kim. Prom-st., Ser.: Metody Anal. Kontrolya Kach. Prod. Khim. Prom-sti.*, (10), 27 (1980).
4) A. Bermejo-Barrera, M. M. Guisasola-Escudero, F. Bermejo-Martinez: *Microchem. J.*, **33**, 52 (1986).
5) L. J. Ottendorfer: *Chemist-Analyst*, **47**, 96 (1958).
6) I. M. Gibalo, N. A. Pasekova, A. Yu. Chernyshova, S. G. Dmitrienko: *Vestn. Mosk. Univ., Khim.*, **19**, 488 (1978).
7) C. G. Nyagah, S. O. Wandiga: *Talanta*, **26**, 333 (1979).
8) K. Vasadi: *Magy. Kem. Lap.*, **23**, 344 (1968).
9) I. S. Presnyak, V. P. Antonovich, V. A. Nazarenko: *Zavod. Lab.*, **53** (1), 13 (1987).
10) E. A. Shteiman, Z. G. Dobrynina, E. A. Mordovskaya: *Zavod. Lab.*, **30**, 1200 (1964).
11) M. Briska: *Z. Anal. Chem.*, **273**, 283 (1975).
12) Y. Danzaki, K. Wagatsuma, T. Syoji, K. Yoshimi: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **369**, 184 (2001).
13) P. W. J. N. Boumans: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **324**, 397 (1986).
14) Y. Danzaki, K. Takada, K. Wagatsuma, M. Oku: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **361**, 410 (1998).
15) Y. Danzaki, K. Takada, K. Wagatsuma, M. Oku: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **364**, 549 (1999).
16) H. Shao, M. Shou: *Yankuang Ceshi*, **6** (3), 163 (1987).


NII-Electronic Library Service