

連続流れシステムを用いた反応速度法による高純度アルミニウム中の極微量コバルトとマンガンの同時定量

北村 照夫^{Ⓔ*}, 山根 兵^{**}

(1988年3月5日受理)

FIA システムを導入した触媒検出反応により、高純度 Al 中の極微量 Co 及び Mn を連続的に同時定量した。フローシステムに陽イオン交換カラムを組み込み、溶離液（キャリアー）組成などを検討した結果、0.2 M 酒石酸塩溶液（pH 5.1）でマトリックスの大量の Al から極微量の Co, Mn をそれぞれ連続的に分離できたので、そのまま順次プロトカテキユ酸-過酸化水素系反応に導き、Co, Mn の触媒作用によって起こる 480 nm の吸光度変化を測定した。試料は塩酸と硝酸で分解した後、0.2 M 酒石酸ナトリウム溶液（pH 3）とし分析に供した。本法によると高純度 Al に含まれる通常の不純物成分は妨害せず、約 20 ppb の Co, Mn が検出できる。市販の高純度 Al を定量した結果、黒鉛炉 AAS とよく一致した。その他、試料分解法についても検討した。本法は、連続的にかつほとんど閉鎖系で定量するため、簡便、迅速に行えるだけでなく、高精度に定量できる。

1 緒 言

高純度 Al は電子部品材料として今まで以上に用途が拡大しつつあり、極微量不純物を定量するための高感度な迅速簡易分析法の開発が急がれている。最近、黒鉛炉 AAS を用いた濃縮や分離を伴わない Al 中の微量成分の定量法が報告されたが^{1)~3)}、検出下限のほとんどが ppm レベルで、決して満足すべき感度とは言えない。

感度のよい方法としてスパークイオン源質量分析法⁴⁾や放射化分析法⁵⁾も報告されているが、精度のよい比較標準試料が必要であり、装置も高価でかつ、迅速・簡易性という点でも不十分である。極微量成分分析では、不十分な感度や選択性の改善のため、溶媒抽出法やイオン交換などによる分離や濃縮を併用する 경우가多いが、これらはバッチシステムで行われるため操作が複雑になるだけでなく、汚染や損失の可能性も生じてくるので、より高感度な検出法と閉鎖系に近い分析システムの開発が望まれる。

分光光度計のような比較的安価な装置を用いて高感度を得る方法として触媒反応を利用する反応速度法⁶⁾⁷⁾があるが、最近では、これに連続流れシステム^{8)~10)}を導入

入することによって精度の向上や分析操作の簡易迅速化を図る努力がなされている。著者の一人はプロトカテキユ酸(PA)-過酸化水素系反応を用いた反応速度法による ppb レベルの Mn の定量法¹¹⁾¹²⁾を報告した。この PA-H₂O₂ 反応では Co も触媒活性を示し、Mn と同様に ppb レベルの高感度定量が可能である。そこで、本研究では、反応速度法による Al 中の極微量 Co 及び Mn の同時定量法を開発するため、陽イオン交換クロマトグラフィーによる目的成分と主成分の Al の相互分離及び PA-H₂O₂ 触媒検出反応とをオンラインで直結した連続流れシステムを検討した。その結果、酸で溶解した試料溶液を流れシステムに注入するだけという簡易な操作で 10 ppb までのこれらの成分を迅速、簡便に、かつ、精度よく定量することができた。本法は検出に触媒反応を用いるため、検出感度が高く、しかも閉鎖系に近いので、汚染の問題が少ないなどの極微量成分分析法として優れた特長を備えている。

2 実 験

2.1 試 薬

Mn 及び Co 標準液：和光純薬工業製の化学品検査所検定済の標準液（100 ppm）を用い、使用時に適宜希釈して実験に供した。

PA 溶液：和光純薬工業製プロトカテキユ酸 2.0 g を 30 ml のエタノールに溶かし、水で 100 ml とした（0.13 M）。使用時にこの溶液を水で 2.5 倍に希釈した。

* 昭和アルミニウム(株)研究開発部：590 大阪府堺市海山町 6-224

** 山梨大学教育学部：400 山梨県甲府市武田 4-3-11

炭酸ナトリウム溶液: 無水炭酸ナトリウムを水に溶かして調製した (1.0 M).

過酸化水素溶液: 30% 過酸化水素水を水で希釈した (1.5%).

溶離液: 1.0 M 酒石酸ナトリウム溶液 20 ml, 3.0 M 塩化ナトリウム溶液 3.3 ml, 及び, 3.0 M 酒石酸溶液 2.0 ml を混合し, 水で 100 ml に希釈した (pH: 5.1 ± 0.1).

試薬は特に断らないかぎり市販特級品を用いた. 特級酒石酸ナトリウムには Mn が微量不純物として無視できない程度に含まれる場合があり, 1.0 M 酒石酸ナトリウム溶液はキレート樹脂 (Chelex-100) を充てんしたカラム (2 cm i.d. × 10 cm) を通したものをを用いた.

2.2 装置及び分離カラム

用いたフローシステムの概略を Fig. 1 に示す. ポンプは協和精密 KHU-W-52 型及び日本精密 NSP-800-6U 型マイクロポンプを使用した. 分光光度計は日本分光 UVIDEC-100VI 型に耐薬品型フローセルを取り付けて使用した. 反応コイルはトソー RE-800 型恒温槽中で 25 ± 0.1 °C に保った. 記録計は理化電機 R-21 型を使用した. チューブ及びコネクターなどの配管にはすべてテフロンやダイフロン製のものをを用いた. イオン交換樹脂は日立カスタム陽イオン交換樹脂 (No. 2611, 15.5 µm) をハウケイ酸ガラスカラム (4 mm i.d. × 70 mm) に詰めて用いた.

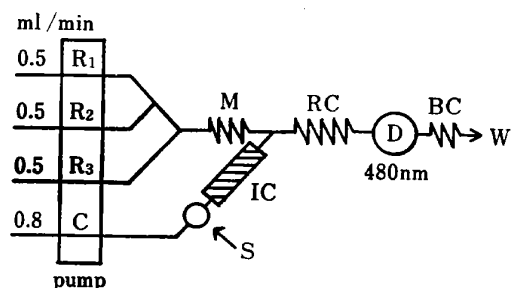


Fig. 1 Schematic diagram for on-line cation-exchange separation and catalytic detection of Co, Mn in continuous flow system

R1: protocatechuic acid (5.2×10^{-2} M); R2: hydrogen peroxide (1.5%); R3: sodium carbonate solution (1.0 M); C: carrier (eluent) (0.2 M sodium tartrate-0.006 M tartaric acid-0.1 M sodium chloride, pH 5.1); IC: separation column; S: sample injection; M: mixing coil (1.0 mm i.d., 1.5 m); RC: reaction coil (0.5 mm i.d., 3 m); BC: back-pressure coil (0.25 mm i.d., 3 m); D: spectrophotometer; W: waste

2.3 分析操作

アルミニウム試料 0.500 g をガラスビーカーに正確に量り取り, 6 M 塩酸 15 ml を加える. 高純度アルミニウムは塩酸だけでは容易には溶解し難いので, 14 M 硝

酸 3 ml, 又, 塩化ニッケル溶液 (Ni として 0.5 mg 相当量) を加えた後, 緩やかに加熱して試料を完全に分解する. 過剰の酸を除くためにシロップ状になるまで加熱を続ける. 冷却後, 水 50 ml を加え, 析出したアルミニウム塩などを加熱溶解する. 冷却後, 1 M 酒石酸ナトリウム溶液 20 ml を加え, 1 M 塩酸と 1 M 水酸化ナトリウム溶液を用いて pH を 3 に調節し, 水で正確に 100 ml とし, 試料溶液とする. この溶液の一部を Fig. 1 のシステムに注入し, 480 nm における吸光変化を測定記録する. 同時に作成した検量線を用いて Co 及び Mn 量を算出する. 全操作にわたって, から試験を行い補正する. から試験操作で過剰の酸を除く場合は, 液量が約 1 ml になるまで加熱を行う.

3 結果及び考察

3.1 分離システム

分離と検出をオンラインで直結するには, 分離で用いた試薬及び溶液組成が, 後の触媒検出反応に重大な影響を及ぼさないことが必要な条件である. 既報のように酒石酸塩は Mn の触媒活性に著しい影響を及ぼさないで, 酒石酸塩を溶離液とする陽イオン交換分離はこれに適している. 本研究で用いた触媒検出では Al や Fe(III) は多量に共存すると妨害し, 又 Co と Mn の識別ができないので相互分離が必要である. 従って, これらの成分の分離条件と検出感度との関連性を考慮しながら分離システムを検討した.

まず, 溶離液の pH を 5.1 に保ちながら酒石酸ナトリウム濃度を変えた場合の Co 及び Mn の保持時間とピーク高さの関係を Fig. 2 に示す. 酒石酸ナトリウム (NaT) 濃度の増加と共に保持時間は小さくなり, 0.3 M ではコバルトの溶出ピークの前端は負のピークと重なってしまう. しかし, 検討した NaT 濃度の範囲では, どの場合も良好な Co と Mn の相互分離が可能であった. 両者ともピーク高さは NaT 濃度の低下と共に小さくなったが, これは NaT が触媒活性に著しい影響を示すというよりも保持時間の増加に伴うピークの広がりが主要因と考えられる.

次に溶離液の pH と各成分の溶出挙動の関係を Fig. 3 に示す. NaT の添加量は 0.2 M と一定とし, これに 1 M 塩酸を加えて種々の pH に調節した. pH 5~7 の範囲では両成分ともほぼ一定の保持時間であったが, pH が更に低くなるに従って各ピークの保持時間は大きくなり, 特に Mn の場合に著しかった. これは Mn の分配係数 K_d が Co のそれよりも大きい¹³⁾ことと, pH の低下と共に酒石酸イオン濃度が減少するためと考えら

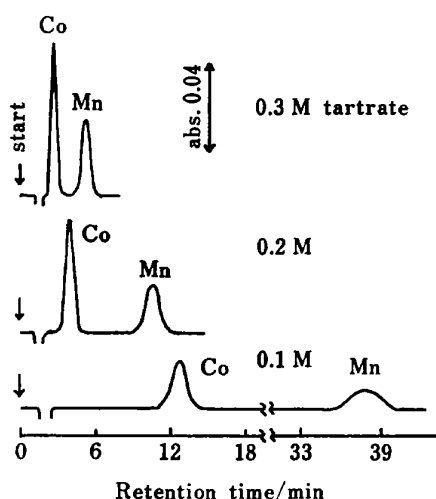


Fig. 2 Effect of tartrate concentration on elution of 10 ppb of Mn and Co

Eluent contains 0.1 M sodium chloride. The pH of eluent was kept 5.1 by adding 0.2 M tartaric acid solution to a required volume of 1 M sodium tartrate solution in a ratio of 1:10

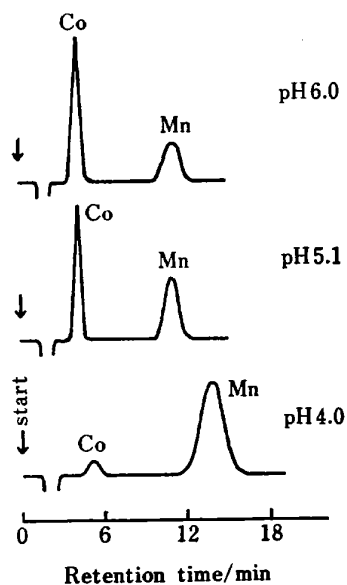


Fig. 3 Effect of pH on elution of 10 ppb of Mn and Co

Eluent contains 0.2 M sodium tartrate and 0.1 M sodium chloride. The eluent pH was adjusted to different values by addition of 1 M hydrochloric acid. Sample volume: 243 μ l

れる。更に注目すべきことは pH の低下はコバルトのピーク高さ（感度）を著しく低下させたことである。従って、溶離液の pH は検出感度や分離に要する時間を考慮して 5 以上が適当と考えられる。

酒石酸塩溶液中での Al の陽イオン交換樹脂に対する

K_d は Co 及び Mn よりも小さいため¹⁹⁾、これらより先に Al が溶出するはずであるが、主成分として大過剰に存在した場合の分離について検討する必要がある。Al の K_d を小さくするためには NaT 濃度を増し、pH は高いほうが望ましい。しかし、NaT 濃度と pH の値によっては水酸化物沈殿を生じる場合も考慮しなければならない。そこで 0.185 M の塩化アルミニウム溶液 (Al として 0.500 g/100 ml) に種々の濃度の NaT を加え、更に混合溶液の pH を変えて沈殿の生成状況を調べたところ、NaT を Al とほぼ同程度のモル濃度以上添加することにより、pH が 7 程度になっても沈殿が生成しないことが分かった。そこで、溶離液の NaT は 0.2 M、pH 5.1 とし多量の Al の溶離挙動について検討した。Fig. 4 に Al 溶液 (5000 ppm) 906 μ l を Fig. 1 のシステムに注入した場合の溶離曲線を示す。ただし、Al の連続的検出のために Fig. 1 における R1 を 0.025% クロムアズロール S 溶液に、R2 及び R3 は蒸留水に置きかえ、測定波長は 550 nm とした。Fig. 4 から分かるように Al の溶出は約 4 分で終了し、その直後に Co の溶出が始まることから、多量の Al から極微量の Co 及び Mn が良好に分離検出できることが分かる。これらのことを総合的に考慮して 0.2 M NaT-0.001 M 酒石酸-0.1 M NaCl を溶離液の基本組成とし、状況に応じて若干の変更を加えることとした。

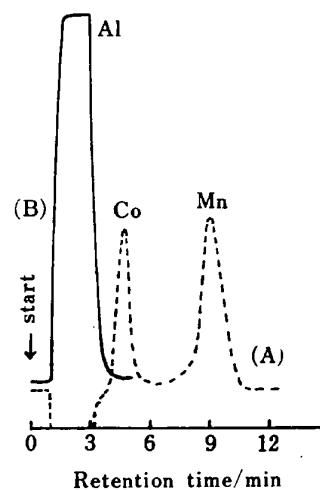


Fig. 4 Elution curves of Co, Mn and Al by the proposed continuous flow system

(A) was obtained by the catalytic detection system by introducing 3.0 ng ml⁻¹ Co and 3.0 ng ml⁻¹ Mn. (B) was obtained by the chromazurol-S detection system by introducing 5 mg ml⁻¹ Al. Sample volume: 906 μ l

3.2 触媒検出システム

既報の Mn の FIA ではキャリヤーとして蒸留水が用いられた。本研究では分離のための溶離液がキャリヤーとして働くわけで反応の条件が変わることにより感度の低下を来すおそれがある。しかし、検出反応に用いられる炭酸ナトリウム濃度を 1.0 M とすれば前述の溶離液が加わっても Co 及び Mn の検出感度にはそれほど大きな影響を与えないことが分かった。そのほか、反応コイルの内径を既報の場合の 1.0 mm から 0.5 mm に変えて感度の増加を図るなど部分的な改善を行った。Fig. 5 に実際の高純度 Al の分析シグナルの一例を示す。Co 及び Mn から良好に分離検出されている。Al 溶液に Co 及び Mn 標準液を添加して得られたピーク高さそれぞれの濃度との間には良好な直線関係が得られ、このときの直線の傾きは、Al が共存しない場合に得られた検量線の傾きとほぼ同じであり、多量の Al の影響は全く認められないことが確認された。

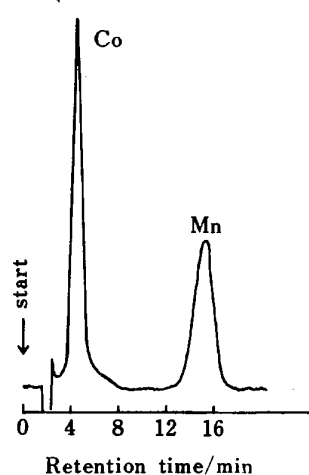


Fig. 5 Response of Co and Mn in high purity Al

Al sample contains 5.0 ppm Co and 3.0 ppm Mn. Sample volume: 243 μ l

本システムでの検出下限は試料注入量 243 μ l の場合で Al 中 0.02 ppm Co 及び 0.1 ppm Mn (ベースラインノイズの 2 倍のシグナル相当) であった。Mn の場合、試料注入量を 906 μ l にすることにより検出下限を 0.02 ppm まで下げることができた。記録計におけるベースラインのノイズの大部分は送液ポンプの脈動に起因しているため、この部分を改善することにより、検出下限は更に低くすることも可能と考えられる。

3.3 共存成分の影響

工業用高純度 Al (99.9% 以上) に通常含まれる他成分の影響について調べた。5 mg/ml の Al と、Co 及び Mn の各 10 ng/ml (Al 試料中に換算して 2.0 ppm に相当) が含まれる溶液に対して、Fe 3 μ g/ml (同 600 ppm 相当), Si 1.5 μ g/ml (300 ppm 相当), Cu, Mg, Zn, Cr, Ti, Zr, V, Ga の各 0.5 μ g/ml (100 ppm 相当) を添加しても Co 及び Mn の定量値にはほとんど影響しなかった。又、Ni も後述するように 5 μ g/ml (0.1% 相当) 添加しても影響しなかった。Co 又は Mn を 0.5 μ g/ml 添加しても相互の分離は良く、それぞれの定量値は全く影響されなかった。更に Fe, Cu, Mg, Zn は共存量を 25 μ g/ml (0.5% 相当) まで増加しても影響しなかったことから、Al 合金への本法の適用も可能と考えられる。

3.4 試料分解法

Al 試料の溶解には水酸化ナトリウム溶液が用いられることもあるが、溶解後の溶液の pH を調節するために酸を加えたりすると多量の塩類が共存することになる。本研究では溶解に用いた過剰の酸を加熱除去できるということから、Al 試料 0.5 g に対して 6 M 塩酸 15 ml だけの場合、6 M 塩酸 15 ml に分解助剤として Ni イオンを 0.5 mg 加えた場合、混酸 (6 M 塩酸 15 ml と

Table 1 The results of determinations of Co and Mn in high purity aluminum and pure aluminum samples

No.	Sample	Co, ppm ^{a)}		Mn, ppm ^{a)}		
		This method	ICP-AES ^{b)}	This method	GFAA ^{c)}	ICP-AES ^{b)}
1	99.99% Al ^{d)}	—	—	0.17 \pm 0.01	0.12	<0.2
2	99.99% Al ^{e)}	0.10 \pm 0.00	<0.2	4.2 \pm 0.0	4.4	4.4
3	99.90% Al ^{e)}	5.1 \pm 0.0	4.8	0.15 \pm 0.00	0.14	<0.2
4	99.9% Al ^{e)}	0.10 \pm 0.00	<0.2	4.4 \pm 0.0	4.2	4.4
5	99.9% Al ^{e)}	0.17 \pm 0.00	<0.2	5.5 \pm 0.0	5.1	5.0
6	99.9% Al ^{e)}	0.32 \pm 0.01	0.3	6.0 \pm 0.1	6.2	6.4
7	99.8% Al ^{e)}	5.0 \pm 0.0	5.1	11.1 \pm 0.01	—	12.0

a) average of 3 determination \pm R/2 (R: max-min); b) HCl dissolution ICP-AES method; c) graphite furnace AAS method with addition of sulfuric acid; d) sample volume 906 μ l; e) sample volume 243 μ l

14 M 硝酸 3 ml) を用いる場合の三つの溶解法について検討した。なお、99.99% Al は塩酸だけでは溶解しにくいので、99.9% Al で検討した。その結果、いずれの方法を用いても 2・3 の操作に従えば Co, Mn の定量値に差は認められなかった。フローシステムに注入する試料溶液は溶離液に近い溶液組成にすることが望ましいが、酸分解後の溶液の pH 調整を行う場合の水酸化ナトリウムの使用量をできるだけ少なくする意味で 0.2 M 相当の NaT を加えた後での pH は 3~3.5 にとどめることにした。

3・5 実際試料の分析

ppm 以下の極微量の Co 及び Mn を含んだ高精度の Al 標準試料がないので、市販の工業用高純度 Al、及び純 Al (99% 以上) の分析結果を Table 1 に示す。本法の結果は黒鉛炉 AAS 及び ICP-AES の結果とよく一致している。又、分析値の相対標準偏差は数 ppm から 0.1 ppm レベルの Co 及び Mn に対して 2% 程度以下で、繰り返し精度も良好であった。

文 献

- 1) K. Matsusaki, T. Yoshino, Y. Yamamoto : *Anal. Chim. Acta*, **144**, 189 (1982).
- 2) K. Matsusaki, T. Yoshino : *Anal. Chim. Acta*, **157**, 193 (1984).
- 3) 吉本栄治, 北村照夫, 長谷川実 : 分析化学, **36**, 490 (1987).
- 4) 藤本武利, 安部勝正 : 日本分析化学会第 29 年会講演要旨集, p. 615 (1980).
- 5) 早川泰弘, 鈴木章悟, 平井昭司 : 分析化学, **35**, 725 (1986).
- 6) H. A. Mottola, H. B. Mark, Jr. : *Anal. Chem.*, **56**, 96R (1984).
- 7) H. A. Mottola, H. B. Mark, Jr. : *Anal. Chem.*, **58**, 264R (1986).
- 8) T. Yamane : *Anal. Chim. Acta*, **130**, 65 (1981).
- 9) 山根 兵 : FIA 研究会誌, **3**, 77 (1986).
- 10) 前小屋千秋, 水庭文雄, 宇佐美勝久, 大角克巳 : 日化, **1983**, 1023.

- 11) 山根 兵, 野沢保彦 : 分析化学, **33**, 652 (1984).
- 12) T. Yamane : *Anal. Sci.*, **2**, 191 (1986).
- 13) A. Dadone, F. Baffi, R. Frache : *Talanta*, **23**, 593 (1976).

☆

Simultaneous determination of trace amounts of cobalt and manganese in high purity aluminium by FIA with catalytic method. TERUO KITAMURA* and TAKESHI YAMANE** (*Research and Development Department, Showa Aluminum Corp., 6-224, Kaisancho, Sakai-shi, Osaka 590; **Department of Chemistry, Faculty of Education, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400)

A sensitive catalytic method using FIA has been presented for simultaneous determinations of trace amounts of Co and Mn in high-purity Al. The cation-exchange separation of Co and Mn from matrix metals, which also serves for mutual separation of those metals, was directly on-line coupled with catalytic photometric detector in a continuous flow system. The catalytic detection is based on the measurements of the increase in the absorbance at 480 nm owing to the Co and Mn-catalyzed oxidation of protocatechuic acid by hydrogen peroxide in alkaline media. The sample was dissolved in hydrochloric and nitric acids. The solution was heated to remove acids and then adjusted to pH 3 by the addition of 0.2 M sodium tartrate solution, diluted to 100 ml with water. The detection limit of the proposed method using a 243 μ l sample solution is 0.02 and 0.1 μ g/g for Co and Mn, respectively, and 0.02 μ g/g for Mn with a 906 μ l sample solution. Metals such as Fe, Si, Cu, Mg, Zn, Cr, Ti, Zr, V, Ca do not interfere with the determination of Co and Mn in the Al sample. The analysis of high-purity Al metals by the proposed method showed good agreement in Co and Mn concentration with those obtained by graphite furnace AAS. Since the analysis is achieved in a continuous and nearly closed system, simple, rapid and accurate determination can be done.

(Received March 5, 1988)

Keyword phrases

catalytic detection in FIA; cation exchange separation; determination of trace Co and Mn; high purity Al.