

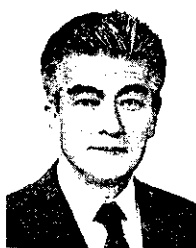
イオン交換分離-誘導結合プラズマ発光分光分析法による 高純度タンタル中の不純物の定量*

川崎製鉄技報
21 (1989) 2, 119-123

Determination of Impurities in High Purity Tantalum by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Ion Exchange Method



高橋 弘幸
Hiroyuki Takahashi
川鉄テクノリサーチ
(株) 総合検査・分析セ
ンター 総括技術室



針間矢 宣一
Sen-ichi Harimaya
川鉄テクノリサーチ
(株) 総合検査・分析セ
ンター 技術部長

1 緒 言

Ta は、金属中で最も安定した陽極酸化皮膜を形成することから電解コンデンサー材料として使用されているが、高性能化、新機能発現のためますます高純度化が要求され、それにともない微量不純物の簡便迅速な分析方法が必要となってきた。

従来、高純度 Ta 中の不純物は、単元素ごとに溶媒抽出¹⁾あるいはイオン交換分離²⁻⁶⁾をした後、吸光度法や原子吸光法により定量する方法 (JIS H1680~1698, 1976) が用いられているが、多元素を定量するのに時間を要し、定量下限も約 10 wt.ppm と現状の製品評価に適さない。また、蛍光 X 線法⁷⁾、スパーク質量分析法⁸⁾、放射化分析法⁹⁾ 等を用いた分析例もあるが、感度や精度の不足、適切な標準試料が得がたく、設備コストがかかり、分析に時間を要する等の問題があるため実分析への適用は困難である。近年、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES 法) が感度、精度に優れ、ダイナミックレンジが広いなどの利点から極微量元素分析法として各分野¹⁰⁻¹⁵⁾ で広く用いられている。しかし、高純度 Ta 中の不純物の分析に適用すると、マトリックスである Ta の分光干渉や物理干渉によって感度、精度が低下するため、微量成分の定量は困難である¹⁶⁾。そこで、陰イオン交換分離法を用いて Ta を除去した後、多元素同時定量が可能なマルチ型 ICP-AES 装置および逐次分析波長が選定できるシーケンシャル型 ICP-AES 装置を使用し、マトリックスの影響を受けずに、高感度で精度のよい測定ができる迅速な定量法を確立したので報告する。

要旨

イオン交換分離-誘導結合プラズマ発光分光分析法による Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Nb, Al, Ti の多元素同時定量法について検討した。試料はフッ化水素酸と硝酸で分解し、陰イオン交換法により目的元素をマトリックスから分離した後、全量を 5 ml とし、マルチ型およびシーケンシャル型 ICP 装置を測定に用い、最適測定条件を選定することにより高感度、高精度な迅速定量が可能となった。実試料として高純度 Ta 線材および Ta 粉末試薬に適用し、さらに、高純度 Ta₂O₅ へも応用し良好な結果が得られた。イオン交換法による各元素の回収率は 97~100% であり、本法による Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Nb, Al, Ti の定量下限 ($3\sigma \times 5$) は、それぞれ 30, 70, 10, 30, 10, 130, 50, 10 wt. ppb であった。

Synopsis:

Simultaneous determination of Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Nb, Al, and Ti in high purity tantalum has been investigated by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) with ion exchange method. The sample was dissolved in a nitric acid and hydrofluoric acid mixture and measured by both sequential and multiple type ICP-AES after matrix was removed by anion exchange resin. Recovery of each element was 97 to 100 % for the ion exchange method. It was possible to determine trace elements in tantalum accurately with high reproducibility in consequence of optimization of operating conditions. This method was applied to the determination of two commercial high purity tantalums and high purity tantalum oxide, and all results were satisfactory. The determination limits ($3\sigma \times 5$) in the present method were 30, 70, 10, 30, 10, 130, 50, and 10 wt. ppb for Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Nb, Al, and Ti, respectively.

2 実験方法

2.1 装置および器具

ICP-AES 装置は、島津製作所製 ICPV-1012 W マルチ型および ICPS-100 V シーケンシャル型を用いた。両装置の機能を Table 1 に示す。

イオン交換カラムは、ポリエチレン製ビュレット (内径 8 mm × 長さ 600 mm) に陰イオン交換樹脂 DOWEX 1-X8 (粒径 74~149 μ m, 交換容量 1.4 meq/ml) 10 ml をスラリー状にして流し入れたものを用い、流速は 1.0~1.5 ml/min とした。加圧分解器は柳本

* 平成元年 1 月 10 日原稿受付

Table 1 Operating conditions of ICP-AES

	Shimadzu ICPV-1012 W multi type	Shimadzu ICPS 100 V scanning type ^{a)}
Mounting	Paschen-Runge	Czerny-Turner
Focal length (m)	1 m	1 m
Grating (grooves/mm)	2 160	3 600
Reciprocal linear dispersion (nm/mm)	0.47, first order	0.22, first order
Slit-widths (μm)		
• Entrance	30	30
• Exit	50	45
RF power (kW)	1.0	1.2
Plasma gas flow (l/min)	1.2	1.5
Coolant gas flow (l/min)	15	15
Carrier gas flow (l/min)	1.0	1.0
Observation height above coil (mm)	18	18
Integration time (s)	20	30

^{a)} A micro-injection method was used for measurement with Shimadzu ICPS 100 V scanning type

製作所製 AD-70 型 (内容積 70 ml, 耐熱温度 200°C) のテフロン製密閉式分解容器を用いた。

2.2 試 薬

Cu, Fe, Mn, Ni 標準溶液 (1 mg/ml) は, 各金属 (99.9%以上) 0.5 g を HNO₃ (1+1) 15 ml で加熱分解し, 水で 500 ml に希釈し調製した。Ta, Nb 標準溶液 (1 mg/ml) は, 各金属 (99.9%以上) 0.5 g を HF (1+1) 20 ml と HNO₃ (1+1) 5 ml で加熱分解し, 水で 500 ml に希釈し調整した。Al, Cr, Ti 標準溶液 (0.1 mg/ml) は, 各金属 (99.9%以上) 0.1 g を HF (1+1) 10 ml と HNO₃ (1+1) 3 ml で加圧分解法により分解し, 水で 100 ml に希釈し調整した。各標準溶液は, ポリエチレン容器に密栓して保存した。

マトリックスとして実験に供した Ta は, 高純度 Ta 線材 (0.5 mmφ) を長さ 10 mm にセラミックバサミで切断後, HCl (1+3), 水, エタノール (99.5%) で順次洗浄し, デシケーター中で 12 h 以上放置したものを用いた。

溶離液 A は, HF および HNO₃ を用いてそれぞれの濃度が 5 N および 1 N になるように調製した。溶離液 B は, HF および HNO₃ を用いてそれぞれの濃度が 0.2 N および 5 N になるように調製した。HF は, 半導体用を用い, その他試薬はすべて精密分析用を使用した。

2.3 定量方法

2.3.1 ICP による測定条件の検討

発光強度測定時の酸濃度 (H₂SO₄ 10%+HCl 4%) に調製した各元素 4 μg/ml 溶液を用いて高周波出力を 1.0~1.4 kW, キャリアガス流量 0.8~1.2 l/min, 測光高さを 9~21 mm に変化させて測定し, 測定条件を調べた。なお, 測定した元素および使用した波長を Table 2 に示す。

2.3.2 イオン交換による分離条件の検討

JIS 法 (JIS H1680~1698, 1976) を参考にして, 試料の分解およびイオン交換による分離条件を決め, 分離の状況を調べた。

(1) 実験溶液の調製

試料 (Ta) 1 g をテフロン製ビーカー (100 ml) にはかり取り, HF (1+1) 8 ml および HNO₃ (1+1) 2 ml を加え, 40~

Table 2 Analytical elements and wavelengths

Apparatus	Element	Wavelength (nm)	DL (3 σ _B) (ng/ml)
Multi type	Al	396.15	2
	Cr	425.44	1
	Cu	324.75	0.4
	Fe	259.94	1
	Mn	257.61	0.5
	Ni	341.48	3
Scanning type	Ti	334.94	0.5
	Nb	295.09	5
	Ti	336.12	4

60°C で加熱分解する。この溶液に Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti の各標準溶液 50 μg および Nb 標準溶液 100 μg を添加する。

(2) イオン交換分離

実験溶液に溶離液 A 15 ml を加えて攪拌後, イオン交換カラムに通す。この操作を 2 回繰り返す, 流出液を各 5 ml ずつテフロン製容器 (30 ml) に取り, HClO₄ 1 ml と H₂SO₄ (1+1) 1 ml を加え, 加熱して HClO₄ 白煙を 2~3 分発生させる。冷却後, HCl (1+9) で溶解し, 5 ml 全量 フラスコに移し定容とする。ICP-AES 装置を用いて, 目的元素と Ta を定量し, イオン交換による分離状況, 回収率を調べる。次に, 溶離液 B 100 ml をカラムに通し, Nb を溶出させ溶出液を各 10 ml ずつテフロン製容器 (30 ml) に受け, 以下同様にして分離状況, 回収率を調べる。

3 実験結果および考察

3.1 ICP-AES による最適測定条件の選定

最適測定条件を選定することは, 定量下限, 分析精度の向上のための重要な要素である。特に, プラズマ特性に大きな影響を与える高周波出力, キャリアガス流量, 測光高さに注目し, それぞれを変化させたときの各スペクトル線強度の測定から BEC (background equivalent concentration) 値を求めた。BEC 値は, バックグラウンド強度に等しい試料濃度のことであるから,

$$BEC = I_B / S$$

で表される。ここで, I_B はバックグラウンド強度, S は感度すなわち検量線の勾配である。また, 検出限界 (DL) は,

$$DL = 3 \sigma_B / S$$

で表される。ここで, σ_B はブランク試料強度の標準偏差である。したがって, 検出限界と BEC 値には,

$$DL = \frac{3 \sigma_B}{I_B} \times BEC$$

の関係がある。ここでは, 検出限界すなわち BEC 値が最少となる条件を最適測定条件とした。

Fig. 1 に Fe 溶液について高周波出力, キャリアガス流量, 測光高さを変化させて測定した例を示す。高周波出力の増加にともない Fe のスペクトル線強度は増加するが, バックグラウンド強度も同時に増加するため, BEC 値は増加した。また, キャリアガス流量は 1.0 l/min で BEC が低値を示すが, これはキャリアガス流量の増加がプラズマ温度を低下させるためと思われる。測光高さは, 使

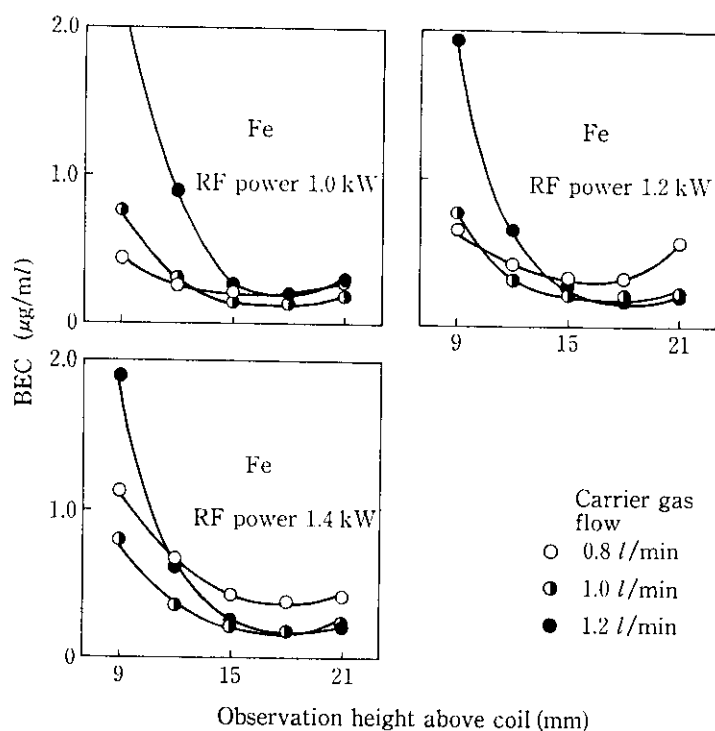


Fig. 1 Effect of RF power, observation height above coil, and carrier gas flow rate on Fe BEC (background equivalent concentration) value

用した Fe II 259.94 nm がイオン線で励起エネルギーが高いため、プラズマ温度の高いコイル上 15~18 mm で BEC が低値を示した。この結果、Fe では高周波出力 1.0 kW, キャリアガス流量 1.0 l/min, 測光高さ 18 mm で BEC 値が 0.15 $\mu\text{g}/\text{ml}$ と最小となった。

同様に他の元素についても測定し、各元素の最適測定条件を選定した。マルチ型 ICP-AES 装置では、元素によって最適測定条件が異なるため、平均的に BEC 値が小さくなる条件を、最適測定条件とした。決定した両装置の最適測定条件を Table 1 に示す。

なお、高純度 Ta 中に含有されていると思われる Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Nb, Al, Ti, Ca, Co, Mg, Mo, Pb, Si 各 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 溶液を用いて、Table 2 に示した測定波長での元素相互間の分光干渉を調べた結果、Nb の Fe, Cu への分光干渉以外は認められなかった。そこで、Nb は他の測定元素と分離し、シーケンシャル型 ICP-AES 装置を用い、分光干渉なく最適測定条件で測定することにより高感度、高精度な定量が可能と考えた。

3.2 イオン交換分離によるマトリックスの除去

高純度 Ta を ICP-AES 法によりマトリックス共存のまま定量した場合、シーケンシャル型 ICP-AES 装置による逐次元素測定では、マトリックスの影響により誤った波長を選定する恐れがあるため、測定元素ごとに分析線の確認が必要になり迅速性に劣る。また、マルチ型 ICP-AES 装置による測定でもマトリックスによる分光干渉や物理干渉のため干渉補正が必要であるが、微量成分の定量では干渉補正にも限界があるため高精度が要求される分析においては、影響を及ぼすマトリックスから目的元素を分離することが必要と考えた。

Ta は、HF-HNO₃ 溶液中でフルオロ錯体を形成し、陰イオン交換樹脂に吸着されることを利用して、イオン交換分離法によるマトリックス除去について検討した。

Nb も Ta と同様フルオロ錯体を形成し、アニオン種として樹脂に吸着されるが、F⁻ の Ta, Nb への配位結合力の差および HF の

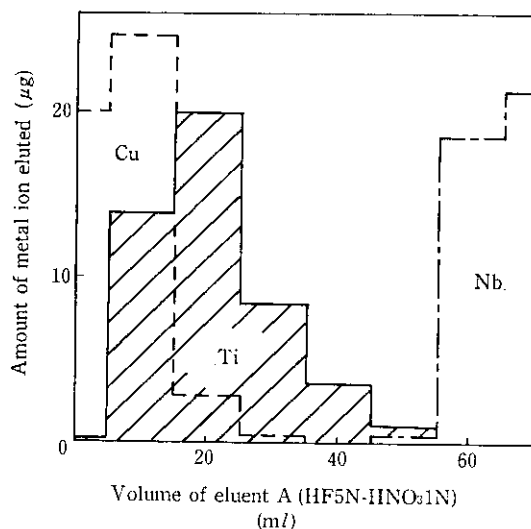


Fig. 2 Column elution behavior of Cu, Ti (DOWEX 1-X8, 10 ml; flow rate, 1.0~1.5 ml/min; total amount of element, 50 μg for Cu, Ti and 100 μg for Nb)

溶存状態の違い、すなわち溶離液組成を変えることにより Ta と Nb を分離することが可能である。

2.3.2 の操作にしたがい、溶離液 A での溶離状態を調べた結果を Cu, Ti を例に Fig. 2 示す。第 1 フラクシオンに流出させる元素のうち、Ti 以外の元素の流出の完了には溶離液 A 35 ml を要し、Ti には 55 ml を要する。ここで溶離液 A の必要量を 55 ml とすると Nb が混入し、Cu や Fe への分光干渉のため多元素同時定量が困難となる。そこで、溶離液 A の必要量は 35 ml とし、未回収の Ti については溶離液 B で第 2 フラクシオンに流出させ、第 1 フラクシオンとの合量を Ti の定量値とした。

また、溶離液 B による Nb の溶離には 100 ml を要した。このとき Ta が 0~0.2% 程度溶出するが、シーケンシャル型 ICP 装置により分光干渉のない分析線 Nb II 295.09 nm で測定することにより定量が可能であった（この分析線による Ta の許容共存量は 2 mg/ml, 1% である）。第 2 フラクシオンの Ti についても同様に、Ta, Nb の分光干渉のない分析線 Ti II 336.12 nm で測定した。なお、第 2 フラクシオンの測定では、Nb, Ti を定量するため連続霧法では液量が不足するため一滴法¹⁰⁾を用いた。

3.3 確立した分析方法

上記実験により確立した Ta 分析法の概略を Fig. 3 に示す。分析操作方は次のとおりである。試料 1 g をテフロン製ビーカー (100 ml) にはかりとり、HF (1+1) 8 ml および HNO₃ (1+1) 2 ml を加え、低温加温分解した後、陰イオン交換カラムに通す。次に、溶離液 A (HF 5N-HNO₃ 1N) 35 ml をカラムに通し、流出液をテフロン製ビーカー (100 ml) に受け、続いて溶離液 B (HF 0.2N-HNO₃ 5N) 100 ml をカラムに通し、流出液をテフロン製ビーカー (200 ml) に受ける。それぞれの溶液に HClO₄ 1 ml および H₂SO₄ (1+1) ml を加え、硫酸白煙処理して放冷後 HCl (1+9) で溶解し、5 ml 全量フラスコに移し定容とする。第 1 フラクシオンの Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti についてはマルチ型 ICP-AES 装置で、第 2 フラクシオンの Nb, Ti についてはシーケンシャル型 ICP-AES 装置でそれぞれ測定する。

なお、所要時間は約 8 時間であった。

3.4 回収率

決定した定量法にしたがい、Ta を溶解した後、Fe, Ni, Cu, Cr,

Table 3 Recovery of analytical elements (%)

	Fe	Ni	Cu	Cr	Mn	Nb	Al	Ti
$\bar{x}$	97.2	97.1	98.1	98.3	100.7	98.3	97.2	97.6
σ	0.5	1.3	0.5	0.7	2.8	0.2	1.2	2.1

Note (1) Solution is added 50 μ g of Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Al, Ti, and 100 μ g of Nb.

(2) $n=3$.

Mn, Al, Ti は 50 μ g, Nb は 100 μ g を添加し、それぞれの回収率を調べた。各測定元素の回収率を Table 3 に示す。各測定元素とも 97% 以上の回収率を示し、十分満足できる値であった。

3.5 検出限界

ICP-AES 法で得られる検出限界は、装置や測定条件などによってかなり異なる。そこで、本法における検出限界を調べた。検出限界は、全操作を 10 回行い、そのブランク溶液の測定強度の標準偏差の 3 倍に相当する各元素濃度とした。各測定元素の検出限界を Table 2 に併記する。一般に ICP-AES 法で感度のよい Cu, Mn, Ti は 0.4~0.5 ng/ml であり、やや感度の悪い Al, Cr, Ni では 1~3 ng/ml であった。また、シーケンシャル型 ICP-AES 装置で測定した Nb, Ti については、分光干渉を避けるためにやや感度の悪い分析線で測定したため 4~5 ng/ml であった。

3.6 実際試料の分析

3.6.1 高純度 Ta の分析

本法により、市販の高純度 Ta 線材および Ta 粉末を分析した結

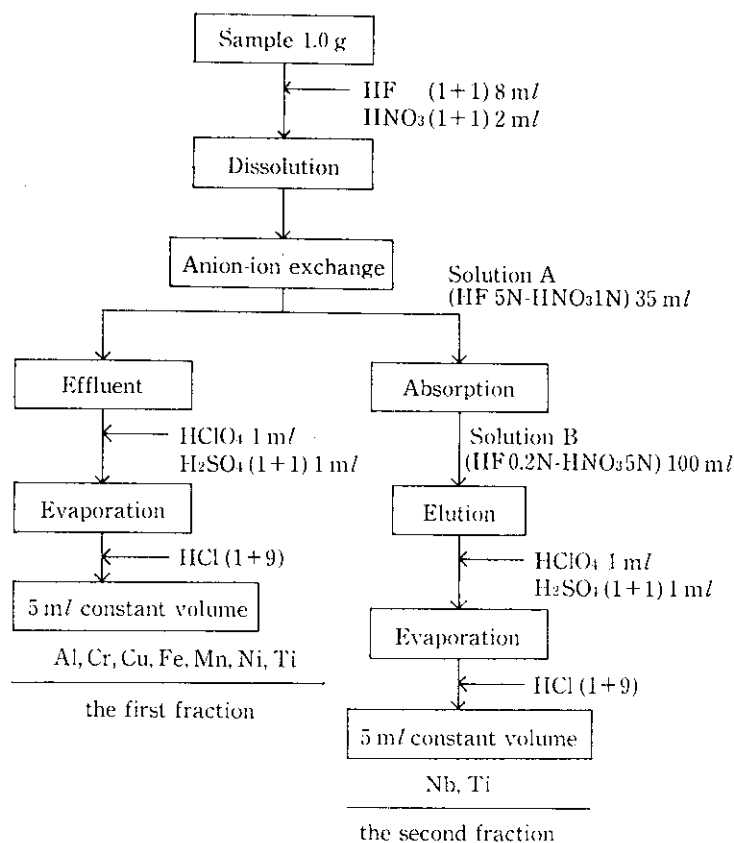


Fig. 3 Flow diagram for the determination of tantalums

Table 4 Analytical results of impurity in high-purity tantalums

Sample		Fe	Ni	Cu	Cr	Mn	Nb	Al	Ti
Tantalum wire	$\bar{x}$ (wt. ppm)	0.6	ND	ND	ND	ND	74	2.1	ND
	σ (wt. ppm)	0.1					1	0.1	
	R.S.D (%)	17					1	5	
Tantalum powder (99.96%)	$\bar{x}$ (wt. ppm)	269	37	5.3	75	4.3	41	ND	ND
	σ (wt. ppm)	2	1	0.2	1	0.2	1		
	R.S.D (%)	1	3	4	1	5	2		

Note (1) ND: Not detected.

(2) $n=7$.

果を Table 4 に示す。Ta 線材では、Ni, Cu, Cr, Mn, Ti は検出されず、Nb が多く含まれていた。これは、Ta と Nb の特性が類似しているために、精製過程で分離が不十分だったものと思われる。相対標準偏差は Fe, Nb, Al に対してそれぞれ 17, 1, 5% であった。Ta 粉末試料では、Al, Ti は検出されず、Fe, Ni, Cr がそれぞれ 269, 37, 75 wt. ppm の含有量であった。これは、 Ta_2O_5 から Ta を製造する還元反応過程あるいは Ta を粉砕し、粉末にする過程での汚染と推定される。相対標準偏差は Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Nb に対してそれぞれ 1, 3, 4, 1, 5, 2% であった。

3.6.2 高純度 Ta_2O_5 の分析

本法を高純度 Ta_2O_5 中の不純物元素定量へ応用した。 Ta_2O_5 は、HF-HNO₃ による低温加熱では分解が不十分なため、加圧分解法を用いた。試料 1.2 g をテフロン製試料容器（内容量 70 ml）にはかり取り、HF (1+1) 8 ml と HNO₃ (1+1) 2 ml を加え、耐圧ステンレス外筒に納め、乾燥器中 150°C で 11 h 加熱し分解した。以下 3.3 の操作により、Ta を定量した。

市販の高純度 Ta_2O_5 試薬を分析した結果を Table 5 に示す。Cu,

Table 5 Analytical results of impurity in high-purity tantalum oxide

Sample		Fe	Ni	Cu	Cr	Mn	Nb	Al	Ti
Tantalum oxide (99.99%)	$\bar{x}$ (wt. ppm)	0.19	0.34	ND	0.13	ND	0.82	0.41	ND
	σ (wt. ppm)	0.01	0.01		0.04		0.01	0.02	
	R.S.D (%)	6	3		31		1	5	

Note (1) $n=5$.

Mn, Ti は検出されず、他の測定元素も wt. ppm 以下の含有量であった。また、相対標準偏差は Fe, Ni, Cr, Nb, Al に対してそれぞれ 6, 3, 31, 1, 5% であった。

4 結 言

高純度 Ta 中の不純物 (Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Nb, Al, Ti) の定量法を確立した。その結果は以下のとおりである。

- (1) マルチ型およびシーケンシャル型 ICP-AES 装置を用い、最適測定条件を選定することにより高感度、高精度な迅速定量が可能となった。
- (2) イオン交換分離法を用いることにより、マトリックスである Ta の分光干渉や物理干渉を避けることができた。
- (3) 本法の定量下限は Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Nb, Al, Ti に対してそれぞれ 30, 70, 10, 30, 10, 130, 50, 10 wt. ppb であった。
- (4) 実際試料として高純度 Ta 線材, Ta 粉末および高純度 Ta_2O_5 粉末に適用し、sub-ppm 以下での定量が可能であった。

本法は、簡便迅速な分析法として日常分析に使用可能である。

参 考 文 献

- 1) 大森浩志, 芝田準次, 佐野 誠, 西村山治: 日本金属学会誌, **50** (1986) 4, 410
- 2) Edmund A. Huff: *Analytical Chemistry*, **36** (1964) 10, 1921
- 3) J. P. Faris: *Analytical Chemistry*, **32** (1960) 4, 520
- 4) R. Caletka and V. Krivan: *Talanta*, **30** (1983) 7, 465
- 5) 深沢 力, 山根 兵: 分析化学, **24** (1975) 2, 120
- 6) 北爪英一, 坂本武志, 河口広司, 水池 敦: 分析化学, **27** (1978) 9, 566
- 7) H. Knot and V. Krivan: *Analytical Chemistry*, **54** (1982) 11, 1858
- 8) 石橋 清, 佐藤正二: 分析化学, **31** (1982) 10, 607
- 9) 石橋 清, 斎藤真一, 平山 達: *RADIOISOTOPES*, **24** (1975) 9, 601
- 10) 藤本京子, 岡野輝雄, 松村泰治, 針間矢宣一: 分析化学, **35** (1986) 8, 651
- 11) 高橋保夫: 分析化学, **34** (1985) 12, 791
- 12) 木村 仁, 真壁完一: 分析化学, **34** (1985) 7, T77
- 13) 長島弘三, 矢野良子, 浜田美穂: 分析化学, **33** (1984) 9, T91
- 14) 岡野輝雄, 藤本京子, 松村泰治: 鉄と鋼, **75** (1987) 2, A163
- 15) K. Yoshida and H. Haraguchi: *Analytical Chemistry*, **56** (1984) 13, 2580
- 16) 大森良久, 増田謙次, 舩田哲也: 日本分析化学会第 35 年回講演要旨集, (1986)