

討41 B, Siのガス化蒸留分離 - 高感度吸光光度法

東北大 金研 細谷稔、○高田九二雄、広川吉之助

1. 緒 言

鉄鋼及び半導体などの中のものBおよびSiの高感度分析法が必要とされており、両元素の高感度定量には発光分光分析、特にICP法の応用が多い。しかし、Bはほう酸メチル、Siはフッ化ケイ素としてガス化蒸留分離により他元素からほとんど単離できるため、それら元素の単離後の定量法は再現性良くかつ高感度のものが応用し易くなる。定量法としては発光分光法、原子吸光法及び吸光光度法が考えられるが、原子吸光法はフレイム及びフレイムレスともB及びSiには応用し難い。ICP法による鉄鋼の分析の場合、B及びSiのスペクトル線に対する鉄のスペクトル線の妨害が大きい、ガス化蒸留分離による両元素の鉄などからの単離によりICP法が容易に応用できる。一方、ガス化蒸留分離法の採用により定量に際して他の元素が共存する恐れが少ないことから分析の再現性及び操作性を考えると吸光光度法の適用も実用的には有効と考えられる。ここでは、鉄中のB及びSiのガス化蒸留迅速分離-吸光光度法（吸光光度法の高感度化）を中心に述べる。

2. 実 験

2. 1 装置

Bをほう酸メチルとして分離するために使用した迅速蒸留分離装置^{1,2)}をFig. 1に、Siをフッ化ケイ素として分離するために使用した装置³⁾をFig. 2に示した。吸光度の測定には島津ダブルモノクロメーター自記分光光度計UV-360及び10 mmの石英セルを用いた。BのICP測定にはICP電源として島津ICPS-2Hを、分光器として島津GE-340を、検出器は浜松ホトニクスR955光電子増倍管を使用して行なった。

2. 2 Bのガス化蒸留分離及び発色操作

鉄鋼試料0.5 gを計り取り、Fig. 1に示した石英フラスコ(5)に入れ、硫酸(1+1) 5 mlとリン酸(1+1)15 mlで加熱溶解する。硝酸2 mlを添加後、引き続き加熱し硫酸の白煙を発生させる。放冷後磁性攪はん棒(6)を入れ、石英フラスコをFig. 1の様にセットする。この時にホットプレート(7)の温度は約160 °Cとしておく。溶液を400 rpmの速度で攪はんしておき、ポリプロピレン製分液ロート(2)からメタノール35 mlを10 ml/minの流速で注入する。タイゴンチューブ(1)からキャリアーガスとしてアルゴンを50 ml/minの流速で流し、発生するほう酸メチルを石英管(8及び9)を通して吸収液(10)の中に搬送する。吸収液は4 w/v%の水酸化ナトリウム溶液4 mlであり、水浴(11)中で90 °Cに加熱しておく。20分間の蒸留後石英フラスコを空のフラスコと取り換え、キャリアーガス流量を300 ml/minに増やし、5分間通気を続ける。これらの操作で得られた試験管(10)中の乾固状態のBを発色操作に供する。

石英管(9)の先端を少量の水で洗い、洗液を試験管に受ける。アゾメチンH-緩衝溶液(酢酸-酢酸アンモニウム溶液、pH 5) 2 mlを加え、水で正確に10 mlとする。90分間放置後、415 nmの波長で吸光度を測定する。検量線は純鉄(99.99 %) 0.5 gに標準ほう素溶

液（Bとして0-10 μg ）を段階的に加え、上記の全操作に従って作る。

2. 3 Siのガス化蒸留分離及び発色操作

鉄鋼試料0.5-1.0 gを白金皿に計り採り、テフロン製時計皿で覆い、硫酸（1+4）20 mlで加熱溶解する。過酸化水素水（30 wt%）5 ml加え鉄を酸化する。加熱して過剰の過酸化水素水を分解後冷却し、水で正確に50 mlとする。これより10 mlを分取し、Fig. 2に示した発生シリンダー（D）に入れる。シリンダーを回転させながら内壁に沿って硫酸20 mlを添加する（発生したフッ化ケイ素がシリンダー内壁に付着した水滴によって吸収されること防ぐ）。水冷後ゴム栓（B及びE）を付け、吸収液（ほう酸溶液、0.05 w/v%）10 mlの入った吸尿管（F）と連結する。注射筒（A）からフッ化水素酸（0.05 v/v%）0.5 mlをシリンダー内に注入し、キャリアーガスとして酸素を1000 ml/minの流速で20分間流す。

吸尿管（F）を外し、塩酸（1+1）0.5 mlを、次にモリブデン酸アンモニウム溶液（10 w/v%）1.5 mlを加えて攪はんし、5分間放置する。シュウ酸溶液（10 w/v%）2.0 mlを添加後30秒以内にアスコルビン酸溶液（3 w/v%）2.0 mlを加えて攪はん後水で正確に20 mlとする。から試験溶液を対照として波長810 nmの吸光度を測定する。検量線は、標準ケイ素溶液0-2.5 ml（Si 0-10 μg ）を発生シリンダーに採り、水を加えて10 mlとした後硫酸20 mlを添加し、以降は上記の手順に従って操作し、Siの量と吸光度の関係を求め作成した。

3. 結果と考察

3. 1 ほう酸メチルの分離回収

Bの分離回収の測定は、2. 2の操作に従い分離し、試験管（10）中乾固状態のBを水で溶解した後ICP法で行なった。測定スペクトルはBI 249.773 nmである。

メタノールの添加量を変化させ、それがほとんど石英フラスコ（5）内から無くなる迄蒸留を行なった時のBの回収率をTable 1に示した。Table 1によると、メタノール30 ml以上の添加でBが定量的に回収されることがわかる。従って、本実験ではメタノール35 mlを使用することとした。

メタノール35 ml添加した時の蒸留時間とBの回収率の関係をTable 2に示した。10分以上の蒸留でBがほう酸メチルとして定量的に蒸留されることがわかる。蒸留時間は、ほう酸メチルと共に蒸留される過剰のメタノールが吸収液の蒸発乾固を促進する働きがあることを考慮し、20分とした。

吸収液の量とほう酸メチルの回収率の関係を検討した結果、Table 3に示した様に、3 ml以上でほぼ定量的にBが回収できた。ここでは、安全を見込んで吸収液は4 mlを使用した。

蒸留時に共存する鉄量を0.1-0.5 gと変化させた場合、鉄量に関係なくBは定量的に回収された。

Fig. 1に示した装置を使用しBをほう酸メチルとして蒸留する方法は、蒸留及び留出液の蒸発乾固に要する時間を現行のJIS法⁴⁾に比較し約100-140分が25分へと極端に短縮できる利点及びBの回収率が定量的である長所を持っていることが認められた。

3. 2 鉄鋼中のほう素の定量

2. 2に従って操作した時の鉄鋼中のBの定量結果をTable 4に示した。定量値は標準値及び他法による分析結果と良い一致を示しており、1 ppm以下のBの定量が可能であることがわかる。アゾメチンHを使用したBの分子吸光係数は $9.4 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるが、現在、さらに高感度測定を目的とし、蒸留分離後クルクミン抽出吸光光度定量法を検討中である。

3. 3 フッ化ケイ素の発生条件

フッ化水素酸の添加でヘキサフルオロケイ酸として存在($\text{H}_2\text{SiO}_3 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$)するSiをフッ化ケイ素として発生($\text{H}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{HF}$)させるに必要な濃硫酸の添加量を検討し、その結果をFig. 3に示した。これは、Si 20 μg を含む溶液5 mlに対して行なった実験である。この結果、濃硫酸8 ml以上、すなわち試料液量の1.6倍以上の硫酸を加える必要があった。従って、本実験では試料溶液の2倍量の濃硫酸を加えることとした。

フッ化ケイ素の生成反応は可逆的であるため、生成したフッ化ケイ素は速やかに反応系外に搬送する必要がある。キャリアーガスとして酸素を用い、Si 20 μg を含む溶液10 mlに濃硫酸20 ml及びフッ化水素酸(0.05 v/v%) 0.5 ml加え実験した時の酸素流量と通気時間とSiの回収率の関係を検討し、結果をFig. 4に示した。この結果、1000 ml/minの流量で20分間通気することにより96%以上のSiが回収された。

3. 4 ケイ素定量に及ぼす共存元素の影響

試料溶液10 ml中にFe及びNiは200 mg、Cr及びGaは100 mgまで、As(III)は100 mg共存しても妨害しなかった。しかし、Geは50 μg 以上共存するとSiと共に吸収液中に搬送吸収されてモリブデン青を生成し、Siの定量を妨害した。鉄試料以外の試料を溶解する場合、硝酸または塩酸を使用するが、これらの酸はそれぞれ、試料溶液10 ml中2 ml以下であればフッ化ケイ素の発生及びモリブデン青の発色に影響を与えなかった。吸収液中のほう酸は吸収液10 ml中0.4 g(飽和)まで、フッ化水素酸は10 v/v%溶液0.5 mlまで添加してもモリブデン青の生成に影響しなかった。

3. 5 ケイ素の定量

2. 3に従って操作した時の各種試料中のケイ素の定量値をTable 5に示した。鉄試料JSS 001-1からわかる様に、定量値は標準値と良い一致を示した。さらに、他の鉄試料からわかる様に、フッ化ケイ素分離法でSiを分離することで定量値が特定できた。この事はSiをガス化蒸留分離することで定量の高感度化がはかれた事を示している。

空試験液の吸光度の標準偏差の3倍に相当する値をもってケイ素量の検出限界とするとSi 0.18 μg であり、これは試料0.2 gを分析する場合Si含有率0.9 ppmに相当した。Siの吸光光度法による高感度測定法も検討中である。

(参考文献)

- 1) M. Hosoyo, K. Tozawa, K. Takada; Talanta, 33(1986)691
- 2) 細谷 稔、竹内正邦; 分析化学、35(1986)854
- 3) 武山 主 郎、細谷 稔; 分析化学、33(1984)80
- 4) JSS G1227-1980; 鉄及び鋼中のほう素定量方法

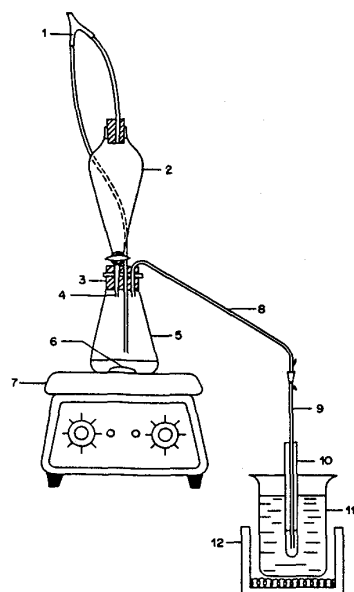


Fig. 1 Schematic diagram of the distillation apparatus for boron

1, Tygon tube; 2, polypropylene separatory funnel (100 ml); 3, silicone rubber plug; 4, polypropylene tube; 5, fused silica distillation flask (200 ml); 6, stirrer bar; 7, magnetic stirrer and hot-plate; 8, fused silica tubes (~200 mm long, 4 mm bore); 9, fused silica test-tube (180 mm long, 16 mm bore); 10, fused silica test-tube (180 mm long, 16 mm bore); 11, water-bath; 12, heater.

Table 1. The correlation between the volume of methanol and recovery of boron (5 μ g)

Methanol, ml	Distillation time*, min	Recovery, %
10	5	25.2
15	10	80.8
20	15	90.9
25	20	96.9
30	25	99.3
35	30	99.9
40	35	100.3

*Distillation was continued until most of the methanol was removed.

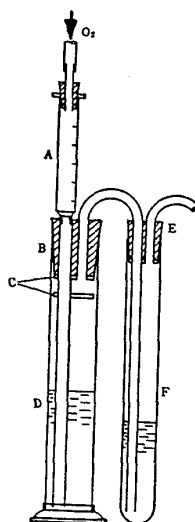


Fig. 2 Generation apparatus for silicon

A: PTFE injector, B: Rubber stopper, C: PTFE sputter guard, D: PTFE generation cylinder, E: Rubber stopper, F: PTFE absorption tube

Table 2. The correlation between the distillation time and recovery of boron (5 μ g of B, 35 ml of methanol)

Distillation time, min	Recovery, %
5	84.6
7	97.2
10	99.2
15	100.0
20	99.8
25	100.1
30	100.1

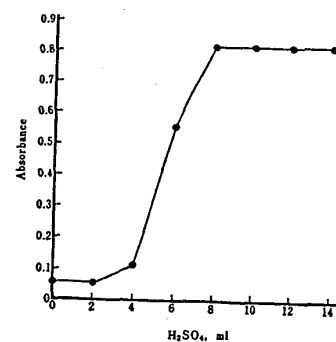


Fig. 3 Effect of sulfuric acid concentration on silicon tetrafluoride generation

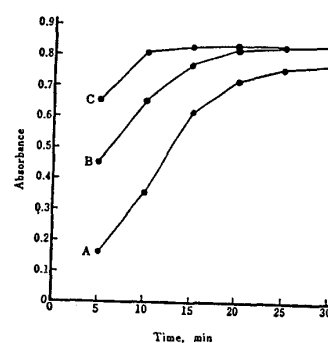


Fig. 4 Effect of oxygen flow rate on silicon tetrafluoride evolution

A: 500 ml/min, B: 700 ml/min, C: 1000 ml/min

Table 3. The correlation between the volume of absorbing solution (4% NaOH) and recovery of boron (5 μ g)

Volume, ml	Recovery, %
2	96.1
3	99.2
4	99.8
6	99.7
8	100.1

Table 4. Determination of boron in several samples

Sample	Proposed method, Other method, Certified value,	
	%	%
JSS 002-1 (High purity iron)	0.00007 0.00006 0.00008	0.00005 a) 0.00008
JSS 159-3 (Low alloy steel)	0.00128 0.00126 0.00126	0.0013 a) 0.0013
JSS 165-4 (Low alloy steel)	0.00080 0.00080 0.00081	0.0009 a) 0.0009
Fe-Ni-P-Si-B	0.00050 0.00046	0.0005 b)
Fe-Si-S-Sb-B	0.00040 0.00040	0.0004 b)
Mo-single crystal	0.00008 0.00009	0.0001 a)

a) ICP-AES after distillation; b) Spectrophotometry with Methylene Blue.

Table 5. Determination of silicon in several samples

Sample	Si (ppm)	
	Proposed method	Reference value
High purity iron		
JSS 001-1	39.8, 39.0	40.2 ¹⁾
JSS 002-1 ³⁾	6.0, 6.8	<10
Spectrographically standard	1.5, 1.5	
Electrolytic {A B}	5.7, 7.6 2.1, 2.1	<10 <10
Ga-As		
Polycrystal ⁵⁾ (Si 2 μ g added ³⁾)	1.8 μ g, 1.8 μ g	
Single crystal {A ³⁾ B ³⁾ C ³⁾	5.0, 5.0 24.6, 25.2 96.6, 101.1	5.0 ²⁾ 17 ²⁾ 61 ²⁾
Mond Nickel (refined by double vacuum fusion) ³⁾	4.5, 4.2	
Fe-30Cr ⁴⁾	32.5, 31.0	30

1) Certified value; 2) Estimated value by Hall Coefficient; 3) Dissolved with HNO₃ (1+1) 20 ml; 4) Dissolved with HCl (1+3) 20 ml; 5) Sample taken: 0.2 g; 6) Sample intended for JSS 002-1