

© 1991 ISIJ

論 文

黒鉛炉原子吸光法による窒化アルミニウム中の微量 Fe, Cr の定量

島田 靖*・大橋 裕子*²・針間矢宣一*

Determination of Trace Amounts of Iron and Chromium in Aluminium Nitride by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Yasushi SHIMADA, Hiroko OHASHI and Senichi HARIMAYA

Synopsis :

Determination of trace amounts of iron and chromium in aluminium nitride was investigated using acid pressure decomposition method with a teflon pressure vessel and graphite-furnace atomic absorption spectrometry. The sample (0.5 g) was decomposed with 6 ml of sulfuric acid (1+1) and 2 ml of nitric acid (1+1) in the vessel at 160°C for 5 h. The sample solution was diluted to 50 ml with water, and determined directly with graphite-furnace atomic absorption spectrometry. Background of molecular absorption of aluminium oxide (AlO) interfered in determination of iron with wavelength 248.3 nm. But iron was determined by selecting wavelength of 372.0 nm. The limits (10 σ) of determination of in the present method were 0.8 and 0.1 ppm for Fe and Cr, respectively.

Key words : graphite-furnace atomic absorption spectrometry; teflon vessel decomposition; aluminium nitride; elemental analysis; Fe; Cr.

1. 緒 言

ファインセラミックスは高強度、耐熱性、耐食性等の優れた材料特性から各技術分野において注目を集めている。そのため、構造物材料、電子材料等の種々のセラミックス材料の開発が行われているが、これら材料の高純度化や組成の精密な制御を行ううえで、原料の純度や不純物量の分析が非常に重要視されている。

窒化アルミニウムは特に高熱伝導性、高電気絶縁性等の特性を有し、その実用化に向けた研究開発が進められているが、その性能は微量不純物によって熱伝導率を大きく低下させることが知られていて、高精度、高感度な定量法の開発が望まれている。

窒化アルミニウムは一般に難分解性なため、試料の分解法としてアルカリ塩を用いた融解法が主流であったが、融剤中に含まれる不純物量が多く、極微量成分の定量には難点があった。近年、テフロン製加圧分解容器を使用して試料を分解し、ICP 発光分光分析法 (ICP-AES 法) で定量する方法¹⁾²⁾が報告されている。しかし

ICP-AES 法では定量感度が不十分なため、ppm レベルの微量不純物を精度良く定量することが困難であった。

本報では、窒化アルミニウムをテフロン製加圧分解容器を用いた硫酸-硝酸加圧分解法で分解し、高感度、高精度である黒鉛炉原子吸光法で ppm レベルの Fe, Cr を定量する方法について検討を行ったので、以下に結果を報告する。

2. 実 験

2.1 装置および器具

分析装置はパーキンエルマー社製ゼーマン 5100 型黒鉛炉原子吸光分析装置に同社製 HGA-600 型グラファイトアトマイザーおよび AS-60 型オートサンプラーを取り付けて使用した。また、原子化部には、原子化効率の良いプラットフォームを挿入したパイロコーティングチューブを使用した。光源は同社製中空陰極ランプを用いた。また、バックグラウンド補正は交流ゼーマン法を採用した。

また、酸化アルミニウムのバックグラウンド吸収測定

平成 2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 12 日受付 (Received Mar. 12, 1991)

* 川鉄テクノリサーチ(株)総合検査・分析センター (Chemical Analysis and Physical Testing Center, Kawasaki Steel Techno-research Corporation, 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*2 川鉄テクノリサーチ(株)技術情報センター (Technical Information Center, Kawasaki Steel Techno-research Corporation)

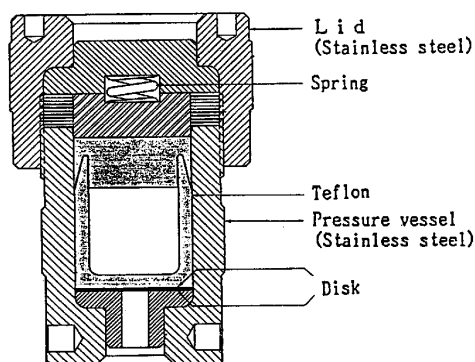


Fig. 1. Sample decomposition vessel (Parr pressure bomb).

には、同社製 4000 型黒鉛炉原子吸光分析装置に、光源として、短波長側 (300 nm 以下) は重水素放電管、長波長側 (300 nm 以上) はタングステンランプを装着して用いた。

試料の分解は、Fig. 1 に示すような、パール社製 4746 型 (内容積 23 ml, 耐熱温度 275°C) の加圧分解容器を使用した。

2.2 試薬

Fe, Cr 標準溶液はメルク社製原子吸光分析用標準溶液 1000 µg/ml (塩酸 40 ml/l) を原液として、使用の都度、各測定濃度に希釈して調製した。

高純度アルミニウムおよび硫酸、硝酸等の試薬類は和光純薬製高純度金属および精密分析用を使用した。

2.3 実験方法

窒化アルミニウムの分解条件は、試料 0.5 g を分解し、分解液中のアルミニウムを定量することによって、決定した。アルミニウムの定量法はクペロン抽出分離 CyDTA 亜鉛逆滴定法³⁾で行った。

また、分析条件の検討実験は、以下のように行った。

高純度アルミニウム溶液 (6.5 mg Al/ml) に Fe, Cr 標準溶液を添加したものを実験溶液とし、これをオート

サンプラーを用いて、グラファイトチューブに注入した後、乾燥、灰化、原子化と三段階に温度を上昇させて、原子化段階において、吸光度を測定した。測定は 3 回行い、ピーク面積の平均値をとった。

3. 結果および考察

3.1 試料分解条件の検討

市販の窒化アルミニウム (中心粒径 5.0 µm) を、加熱温度 200°C, 加熱時間 15 h の条件下で、5 種類の分解酸を用いて、それぞれ分解し、アルミニウムを定量することによって、最適分解酸を選択する検討を行った。その結果を Table 1 に示す。

分解酸として、硫酸 (1+1), 硫酸 (1+3) では試料の残渣がみられ、分解率 85% 未満、また塩酸 (6+1) では約 97% の分解率であった。しかし、硫酸 (1+1)+硝酸 (1+1) では分解率 99% 以上であった。硝酸を減らすことにより、ステンレス容器内部に生ずる錆を防ぐため最終的に、硫酸 (1+1) 6 ml+硝酸 (1+1) 2 ml の混酸に決定した。

次にこの混酸を使って加熱時間と温度を検討した。加熱温度は 160°C, 200°C, 加熱時間は 1 h から 16 h の間に変化させて実験した。結果を Fig. 2 に示した。加熱温度 160°C と 200°C ではほぼ同程度の分解率であった。また、5 h 以上加熱することによって、分解率がほ

Table 1. Effect of decomposition acid on the decomposition rate of AlN.

Kind of acid	Decomposition rate (%)	
	$\bar{x}$	σ
H ₂ SO ₄ (1+1)8 ml	65.7	3.23
H ₂ SO ₄ (1+1)8 ml	84.6	0.40
HCl(6+1)7 ml	97.3	0.73
H ₂ SO ₄ (1+1)4 ml+HNO ₃ (1+1)4 ml	99.0	0.76
H ₂ SO ₄ (1+1)6 ml+HNO ₃ (1+1)2 ml	99.5	0.29

n=4

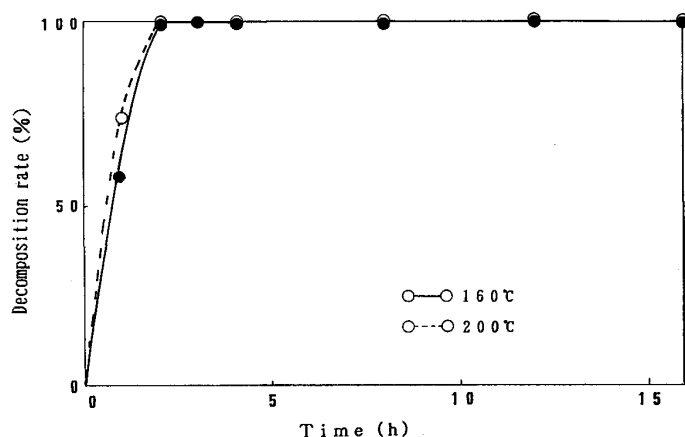


Fig. 2. Effect of decomposition temperature and time on the decomposition rate of AlN.

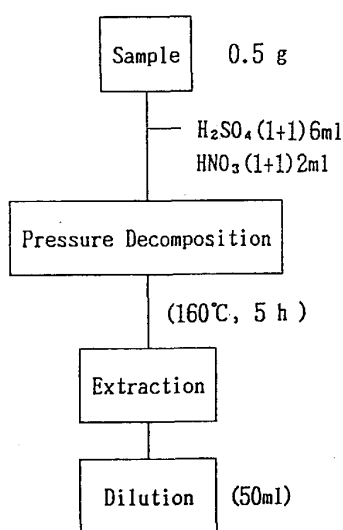


Fig. 3. Flow chart of decomposition.

は 100% 近くを示したので、分解条件は加熱温度 160°C 加熱時間 5 h に決定した。分解法のフローチャートを Fig. 3 に示す。

3・2 原子吸光測定条件の検討

3・2・1 灰化温度の検討

原子化温度を 2500°C に統一して、灰化温度の検討を行った。Fig. 4 に Fe の灰化温度曲線（灰化温度と吸光度の関係、測定波長 372.0 nm）、Fig. 5 に Cr の灰化温度曲線（測定波長 357.9 nm）を示す。Fe は 1600°C、Cr は 1700°C まで安定した高い吸光度が得られたが、バックグラウンドの吸光度は Fe、Cr とも 800~1000°C 付近で激減し、1300°C 以上で安定した。これは硫酸アルミニウムが 770°C 付近で分解し、 SO_3 、 SO_2 が発生するためと考えられる。よって灰化温度は、Fe 1400°C、Cr 1500°C に決定した。

3・2・2 原子化温度の検討

Fig. 6 に Fe、Cr の原子化温度曲線を示す。Fe、Cr

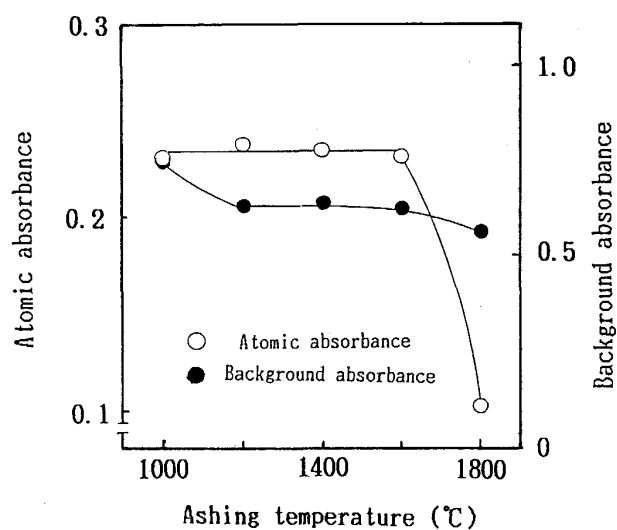


Fig. 4. Relation between ashing temperature and absorbance of iron.

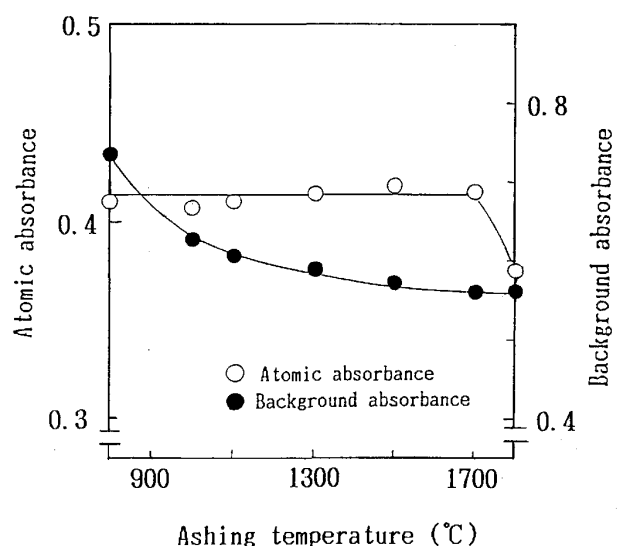


Fig. 5. Relation between ashing temperature and absorbance of chromium.

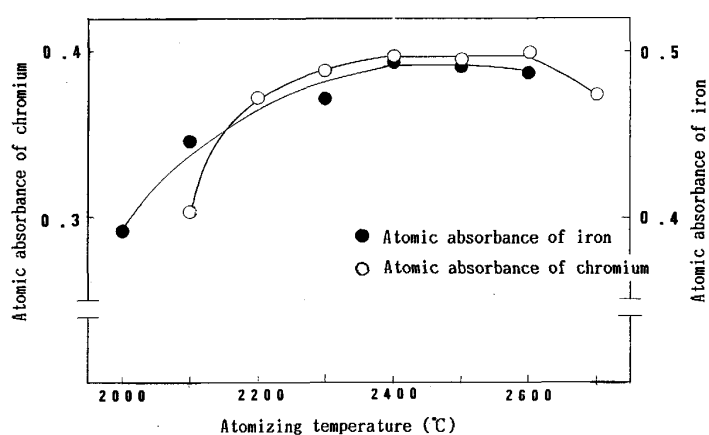


Fig. 6. Relation between atomizing temperature and absorbance of iron and chromium.

Table 2. Temperature program.

Step	Temp. (°C)	R. T.-H. T. (s)
Drying	120	10-20
Ashing	(Fe) 1400 (Cr) 1500	20-20 20-20
Atomizing	2500	0-7
Cleaning	2650	1-2
Cooling	1300	1-2
	20	1-14

R. T.-H. T. : Ramp Time-Hold Time
Gas flow : 300 ml Ar/min
(Atomizing : gas stop)

ともに 2400~2600°C 付近で安定した高い吸光度が得られた。よって、原子化温度を 2500°C に決定した。

最終的に決定した温度プログラムを Table 2 に示す。

3・2・3 測定波長の検討

原子吸光法で Fe を測定する場合、測定感度の高い 248.3 nm の波長が多用されている。波長 248.3 nm における Fe の吸光プロファイルを、アルミニウム濃度別に、Fig. 7 に示す。アルミニウムの濃度が増加するにしたがって、プロファイルが変形する傾向がみられ、3.5 mg Al/ml 共存ではバックグラウンドの吸光度(ピーク高さ)

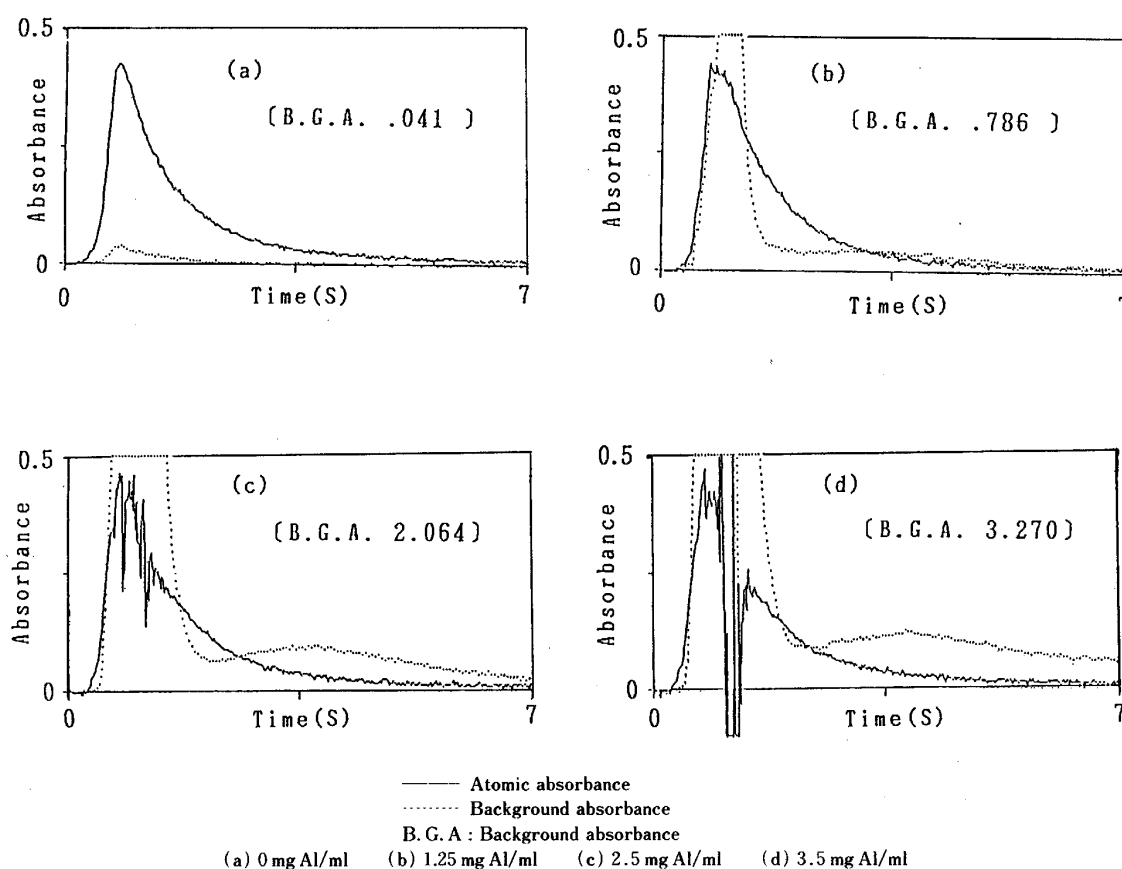


Fig. 7. Absorbance profiles of Fe of four kinds of the concentration of Al (Wavelength : 248.3 nm).

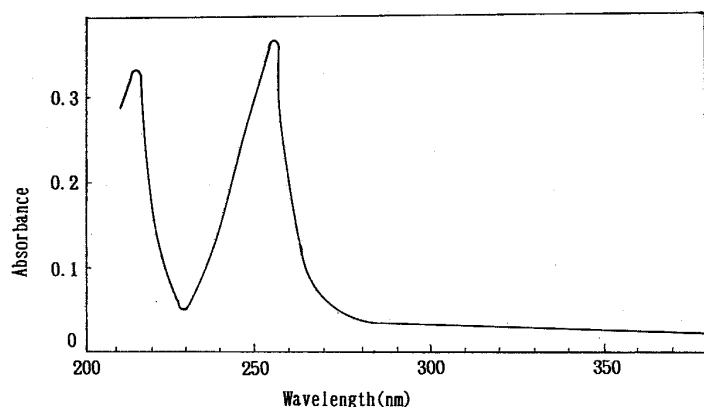


Fig. 8. Absorption of molecular of AlO (2 mg Al/ml).

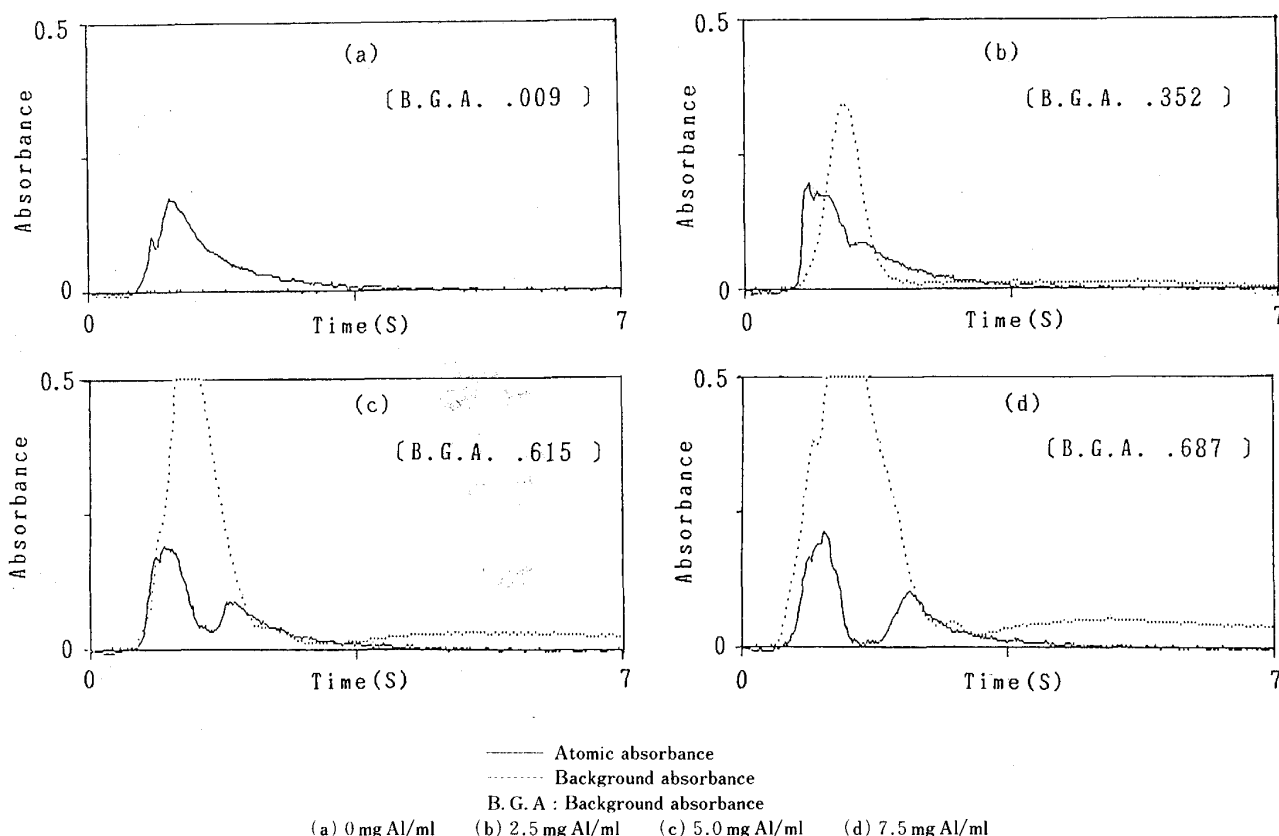


Fig. 9. Absorbance profiles of Fe of four kinds of the concentration of Al (Wavelength : 372.0 nm).

が3を超え、定量不可能であった。次に連続光光源を用いて、波長を変化させながら、バックグラウンド吸収の吸光度を測定した。Fig. 8 に連続光光源による、波長-バックグラウンド強度曲線を示す。酸化アルミニウム (Al_2O_3) の分子吸収は 200~280 nm の範囲に吸収があり、特に 214 および 254 nm に大きな吸収があることが過去の文献⁴⁾等で報告されており、この結果と良く一致している。Fe の吸収波長である 248.3 nm においてもかなり大きなバックグラウンド吸収が見られる。しかし、300 nm 以上では徐々に吸収が減少しはじめ、350 nm 以上ではかなり小さくなる。このことから、372.0 nm の Fe の吸収波長を用いて、同様にアルミニウム濃度別の吸収プロファイルを測定した (Fig. 9)。

372.0 nm の波長を用いると、アルミニウム濃度が増加するにしたがって、Fe の吸収ピークが二つに分れてくるが、バックグラウンドの吸光度 (ピーク高さ) は 7.5 mg Al/ml 共存でも 0.7 程度であった。248.3 および 372.0 nm の二つの波長におけるアルミニウム濃度と Fe の吸光度の関係を Fig. 10 に示す。248.3 nm の波長では、2~3 mg Al/ml 共存で 10~20% の感度減少がみられたが、372.0 nm の波長を用いると、10 mg Al/ml 共存でも 5% 程度の感度減少に抑制することができた。

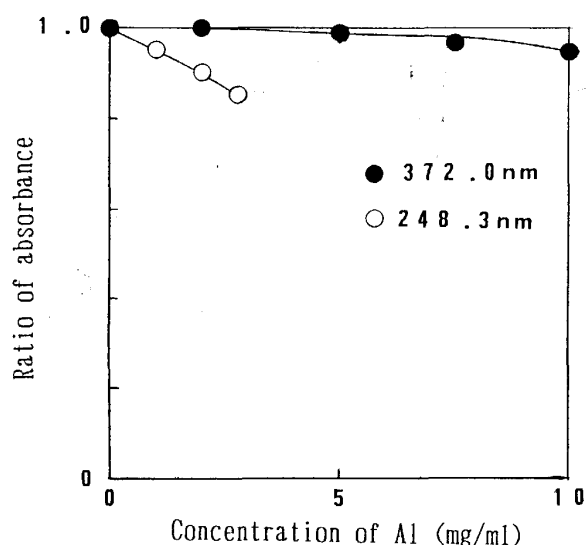


Fig. 10. Influence of the concentration of Al on the ratio of atomic absorbance of Fe.

すなわち、372.0 nm の波長を用いることによって、0.5 g AlN/50 ml (6.5 mg Al/ml) 共存でも測定可能と考えられる。測定波長とした 372.0 nm と、他の Fe の測定波長である 271.9, 302.1 nm の各波長における Fe およびバックグラウンドの吸光プロファイルを測定 (Fig. 11),

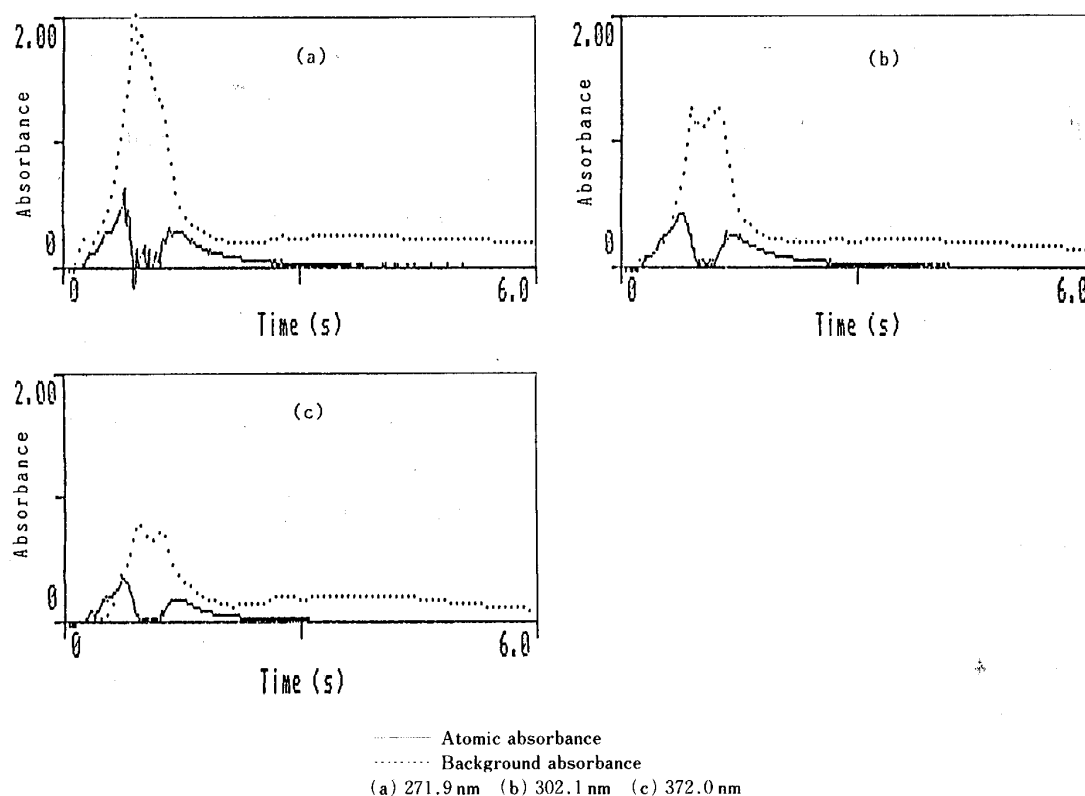


Fig. 11. Absorbance profiles of Fe of three kinds of wavelength 100 ng Fe/ml.

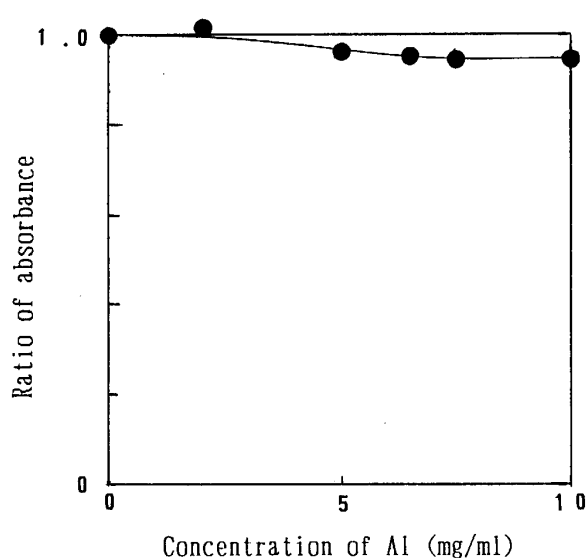


Fig. 12. Influence of the concentration of Al on the ratio of atomic absorbance of Cr.

比較した結果、372.0 nm の波長が最も適していることが確認された。

Cr については、吸収波長 357.9 nm が長波長側のため、酸化アルミニウムの分子吸収の妨害が少なく、定量可能であった。Fig. 12 にアルミニウム濃度と Cr の吸光度の関係を示す。

Table 3. Sensitivities, limits of determination and absorbances of background for determination of Fe and Cr in AlN.

Element	Wavelength (nm)	Sensitivities (pg)	Limit of determination (ppm)	Background (Abs.)
Fe	248.3	---	---	3.270
	271.9	35	1.9	2.003
	302.1	57	1.1	1.237
	372.0	63	0.8	0.603
Cr	357.9	5.3	0.1	0.909

Sensitivities: Concentration giving 1% absorption (0.0044 absorbance unit)

また、溶液注入量を Fe を測定する場合 30 μ l, Cr を測定する場合 20 μ l にして、感度および定量下限を求めた。Fe については 372.0 および 248.3 nm の波長のほか、271.9 および 302.1 nm についても調査した。感度は検量線の傾きから 1% 吸収 (吸光度 0.0044) 相当の濃度より換算した。定量下限は検量線のブランク溶液を 10 回測定し、標準偏差の 10 倍に相当する窒化アルミニウム中の含有率を求めた。結果を Table 3 に示す。併せて、バックグラウンド吸収のピーク高さを示した。271.9 及び 302.1 nm の波長は 372.0 nm より感度は良いが、バックグラウンドの吸収ピークが高く、精度が悪い。そのため、372.0 nm を用いた場合に低い定量下限を得た。最終的に決定した光源部条件を Table 4 に示

Table 4. Operating conditions of spectrophotometer.

Element	Fe	Cr
Light source (mA)	30	20
Wavelength (nm)	372.0	357.9
Spectral band-width (nm)	0.2	0.7

Table 5. Determination of Fe and Cr in practical Samples.

Sample		Fe (ppm)	Cr (ppm)
A	$\bar{x}$ σ	8.0 0.3	0.6 0.2
B	$\bar{x}$ σ	1.0 0.2	0.6 0.1
C	$\bar{x}$ σ	— —	4.3 0.2

(n = 5)

C: B added 4 ppm of Cr

す。

3.3 実際試料の分析

市販の実際試料を Fig. 3 で示した方法で分解し、分析した。検量線は高純度アルミニウム溶液 [6.5 mg Al/ml, 硫酸 (1+1) 6 ml+硝酸 (1+1) 2 ml/50 ml] に Fe, Cr 標準溶液を段階的に添加して調製した。定量結果を Table 5 に示す。Fe, Cr とともに ppm レベルの定量が可能となり、標準偏差も良好な値を得た。また、試料 B に Cr を 4 ppm 添加したものを定量した結果も良好な値であった。

4. 結 言

難溶性ファインセラミックスである窒化アルミニウムの加圧分解容器を用いた酸分解法と、黒鉛炉原子吸光法による微量 Fe, Cr の定量法を確立した。

窒化アルミニウムは加圧分解容器で硫酸 (1+1) 6 ml と硝酸 (1+1) 2 ml の混酸を用いれば、加熱温度 160°C, 加熱時間 5 h で分解することが可能であった。

また、黒鉛炉原子吸光分析法で窒化アルミニウム中の Fe を測定する場合、248.3 nm の波長を用いると、酸化アルミニウム (AlO) の分子吸収が大きく測定を妨害するが、372.0 nm の波長を用いることによって、その影響を除去することが可能であった。本法による定量下限 (10 σ) は、Fe 0.8 ppm, Cr 0.1 ppm であった。よって、窒化アルミニウム中の ppm レベルの Fe, Cr の定量が可能になった。

最後に本研究を進めるにあたって、御指導していただいた科学技術庁金属材料技術研究所の大河内春乃博士および小林 剛氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 林 勝, 遠藤 博: 分析化学, **37** (1988), T202
- 2) 岡野輝雄, 藤本京子, 松村泰治, 針間矢寛一: 川崎製鉄技報, **21** (1989), p. 113
- 3) 窯業協会規格 JCRS-103 (1984)
- 4) 高橋 務, 大道寺英弘: ファーネス原子吸光分析 (1984), p. 68 [学会出版センター]