

# イオン交換分離/誘導結合プラズマ質量分析法による鉄鋼およびシリコン材料中極微量ホウ素の定量

藤本 京子\*・志村 眞\*・吉岡 啓一\*

Determination of Trace Amounts of Boron in Steel and Silicon by Anion Exchange Chromatography/ICP Mass Spectrometry

Kyoko FUJIMOTO, Makoto SHIMURA and Keiichi YOSHIOKA

**Synopsis :** A rapid and high sensitive analytical method for the trace amounts of boron in high-purity steel and silicon material has been investigated.

Steel sample was dissolved in HCl-HNO<sub>3</sub> mixture, and boron nitride in the sample was decomposed completely by treatment of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fuming at 290°C for over 30 min. After masking of Fe by the addition of CyDTA, the pH value of the sample solution was adjusted at 8 by aqueous ammonia. The sample solution was passed through the column of anion exchange resin (Amberlite<sup>®</sup> IRA-743), and B was adsorbed selectively as boric acid on the resin. After washing the column for the removal of Fe and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, B was eluted by small amount of 2M HCl, and was determined by ICP-MS.

The limit of detection (estimated by the 3σ of blank values) was 0.016 μg/g for steel, and 0.006 μg/g for silicon material.

**Key words:** trace analysis; boron; high-purity steel; high-purity silicon; anion exchange chromatography; ICP mass spectrometry; single test tube method.

## 1. 緒 言

鉄鋼材料の高純度化に関する研究が進み、高純度鉄および高純度ステンレス鋼の新たな特性が見いだされるに連れて、そこに存在する不純物の真の効果を明らかにすることが必要とされ、そのため鋼中の個々の極微量不純物を正確に定量することが重要となってきている。高純度鋼中微量不純物分析法としては、少量の試料を試験管内で混酸分解して4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)で鉄を抽出・除去した後、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)あるいは金属フィラメント抵抗加熱気化誘導結合プラズマ発光分析装置(FA/ICP-AES)で多元素を同時に定量する方法<sup>1)</sup>により、マンガン、クロム、銅等のμg/gレベル以下の金属不純物分析に適用できるようになった。しかしホウ素については混酸(塩酸+硝酸)のみでは析出物型ホウ素(BN)の分解が不十分<sup>2)</sup>で、しかも対象がステンレス鋼の場合にはクロム除去のために行う過塩素酸白煙処理中に一部が揮散するという問題がある。ホウ素は鋼中に極微量存在しても鋼の焼入れ性や脆性に大きな影響を与える元素である。そこで高純度鋼中極微量ホウ素を簡便に精度よく定量する方法について検討した。

鋼中微量ホウ素の定量方法としては、JIS<sup>3)</sup>に蒸留分離クルクミン吸光光度法(定量範囲0.0001~0.10 mass%)、メチ

レン青抽出吸光光度法(定量範囲0.0002~0.015 mass%)が規定されているが、ともにサブμg/gレベル以下の定量には適用できない。蒸留分離後クルクミン錯体<sup>4)</sup>あるいはアゾメチンH錯体の吸光度を測定する方法<sup>5)</sup>では0.05 μg/gまでの定量が可能と報告されているが、蒸留分離のための専用器具の作成が必要で、分析に熟練と長時間を要するという問題がある。

そこで検出器として高感度なICP-MSを用い、試験管分解法と、イオン交換によるマトリックス除去法を組合わせた簡単な前処理によりサブμg/g以下の極微量ホウ素を定量する方法を検討、確立した。また本法を高純度シリコン材料中ホウ素の定量にも応用し、両者ともに良好な結果が得られたので以下に報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 試 薬

#### (1) ホウ素スパイク溶液

CEA(フランス原子力庁)製の<sup>10</sup>B濃縮同位体(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, <sup>10</sup>B=87.9597 mass%) 32 mgを水で溶解後、100 mlに希釈して調整した。スパイク溶液の正確な濃度は、ホウ素標準溶液を用いて同位体希釈/ICP-MSにより決定した。

## (2) ホウ素標準溶液

Merck社製標準原液( $B_2O_3$  in  $H_2O$ )を水で1000 mlに希釈して、1000  $\mu\text{g/ml}$ 溶液を調製し、この溶液を適宜希釈して用いた。

## (3) イオン交換樹脂とカラム

イオン交換樹脂はホウ素選択性弱塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite® IRA-743を用い、1 mlをポリプロピレン製ミニカラム(室町化学製ムロマックカラムM, カラム容量2.5 ml)に充填して使用した。

その他の塩酸、硝酸およびアンモニア水は関東化学社製電子工業用(ELおよびEL-UM)を、またリン酸は和光純薬製ホウ素分析用、シクロエチレンジアミン四酢酸(CyDTA)は同仁化学研究所製を使用した。

## 2.2 試料分解方法

### (1) 鉄鋼試料

試料0.1 gを石英試験管に秤採り、塩酸、硫酸、リン酸をそれぞれ1 ml、硝酸を0.5 ml加えてアルミブロックヒーターで加熱分解した。さらに加熱して $290 \pm 10^\circ\text{C}$ で30分間硫-リン酸白煙処理して鋼中の窒化ホウ素を完全に分解した。白煙処理時間は10分程度では分解が不充分との報告<sup>6)</sup>もあるので、JISに従い、 $290^\circ\text{C}$ で30分間としたが、本実験に用いた石英製試験管は底部が肉厚なため、通常石英ピーカー使用時に問題となる容器の損傷はほとんど見られなかった。

### (2) シリコン材料

分解操作および容器は既報<sup>7)</sup>の通りである。シリコン試料(1 g)を入れたテフロン製ミニカップ(容量5 ml)にリン酸0.15 mlおよび過塩素酸0.05 mlを加えて市販の加圧分解容器(日本フロロ製, 容量100 ml)に2個ずつ入れた。ミニカップの外側のテフロン容器に分解酸(フッ化水素酸20 ml+硝酸6 ml)を入れて密封した。これをステンレス鋼製外筒容器内に保持し、 $150^\circ\text{C}$ で11時間加熱して、酸の蒸気で試料を分解した。得られた試料溶液を白煙の発生が終了するまで加熱して過塩素酸を除去した。

## 2.3 試料溶液調整方法

2.2で得られた試料溶液に0.2 M CyDTA(5 mass%  $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液)を鉄鋼試料の場合は9 ml、シリコン試料の場合は1 ml加えて鉄をマスクングした。この溶液に $\text{NH}_4\text{OH}$ を4 ml添加してpHを8.2に調整した。樹脂1 mlを充填したカラムに注入し、ホウ素を樹脂に吸着させた。0.02 M CyDTA(5 mass%  $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液)および純水で洗浄後、5 mlの2 M塩酸を2回流してホウ素を溶出させた。

## 2.4 装置および測定条件

ICP-MSはVG Elemental社製Plasma Quad II Plusを用いた。また測定には同位体希釈法<sup>8,9)</sup>を用いた。実験に用いたICP-MSのプラズマ条件および質量分析条件をTable 1に示す。

同位体希釈分析時のスパイクは $^{10}\text{B}$ を用い、室住らの方

Table 1. Operating parameters of ICP-MS.

ICP condition	
RF power	1.35 kW
Coolant gas flow rate	14.0 l/min
Auxiliary gas flow rate	0.4 l/min
Nebulizer gas flow rate	0.8 l/min
Mass condition	
Mass range	9.01 - 11.34 a.m.u.
Number of channels	512
Number of scan sweep	1500 times
Dwell time	80 $\mu\text{sec}$ / channel

法<sup>10)</sup>により最適添加量を検討した。試料中ホウ素量の変化を最も精度よく測定しうる $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ は1.258となることから、スパイクは試料中ホウ素の(予想)含有量とほぼ等量添加することにした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 マトリックス(鉄・酸)除去方法の検討

鋼中微量ホウ素をICP-MSで高感度に測定するには、測定を妨害する試料溶液中の多量の鉄や酸を除去し、濃縮率を向上させる必要がある。鉄鋼試料の分解には析出物型ホウ素の分解も可能な硫酸-リン酸<sup>2,6)</sup>を用い、この液性での鉄および酸の除去方法を検討した。

硫-リン酸溶液からの鉄の分離方法としては、MIBK抽出法や陽イオン交換による鉄捕集法の適用も可能であるが、前者では除鉄後の溶液に硫-リン酸がそのまま残存するためICP-MSの測定感度が低下し、装置汚染も甚だしい。また後者では酸が残存するのに加え、多量のマトリックスを捕集して目的元素を溶出させるために洗浄等により溶液量が增大して測定感度が低下する。そこでホウ素をイオン交換樹脂に選択的に捕集して、鉄や酸を除去後、少量の酸で回収する方法を選択した。

用いたイオン交換樹脂はAmberlite® IRA-743<sup>11,12)</sup>で、スチレン-ジビニルベンゼン重合体に官能基として1-デオキシ-1-(メチルアミノ)-D-グルシトール基を付加した構造を持ち、ホウ素はホウ酸としてこの多価アルコール基と錯体を形成して吸着されると考えられている<sup>13)</sup>。これまでこの樹脂を河川水<sup>14,15)</sup>や鉄鋼標準試料<sup>16)</sup>中ホウ素の分析に応用した例が報告されているが、鉄鋼中で $\mu\text{g/g}$ レベル以下の微量域へ適用した例は見られない。そこでこの樹脂を用いて硫-リン酸共存下でのマトリックス除去条件を最適化し、鋼中 $\mu\text{g/g}$ ~サブ $\mu\text{g/g}$ の分析に対応可能な方法を検討した。

#### 3.1.1 イオン交換条件の検討

Amberlite® IRA-743の特性を把握するために、ホウ素を吸着する際のpH依存性と樹脂への通液速度、および溶離

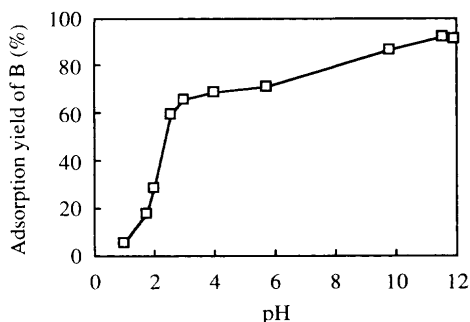


Fig. 1. Effect of pH on the adsorption yield of B.  
Amount of B: 1  $\mu$ g, Amount of ion exchange resin: 1 ml

液濃度について最適条件を検討した。

ホウ素標準溶液のpHを1~12まで変化させて捕集率を調べた結果をFig. 1に示す。pHの調整には高純度品が容易に入手可能なアンモニア水を用いた。pH 2以下ではホウ素はほとんど吸着されないが、3~4以上になると70%以上が捕集され、pHの増大とともに捕集率も向上した。しかしpH 8以上のアルカリ域でも全量は捕集できなかった。今回のように、測定に同位体希釈/ICP-MSを用いる場合には、回収率は必ずしも100%である必要はないが、定量下限向上のためにはできるだけ高い回収率が得られることが望ましい。一方、鉄が共存する場合には、鉄の加水分解を避けるためにもできるだけ低いpH域で処理できるほうがよい。

そこで、酸性領域でもより高い回収率を得るために、ホウ素吸着時の樹脂への通液速度を変化させ、ホウ素捕集率への影響を調べたところ、pH 3および4でも通液速度を小さくすることによって捕集率は向上し、1 ml/minで98%とほぼ全量捕集できることがわかった。そこで吸着時の通液速度は1 ml/min以下になるように調整した。

ホウ素の溶離液には、粘性が小さく、ICP-MSでの測定に比較的影響の小さい塩酸を選択した。塩酸濃度のホウ素回収率への影響を調べたところ、塩酸1M以上で全量回収できたので、2Mを選択した。

### 3.1.2 共存元素の影響

#### (1) 分解酸の影響

前述のように、析出型ホウ素を完全に分解して鋼中の全ホウ素量を求めるには硫-リン酸による分解が必要である。そこでこれらの酸のホウ素捕集率への影響を調べた。樹脂通液時の溶液のpHは先の検討結果より3に調整した。結果をFig. 2に示す。硫-リン酸の共存はホウ素の捕集率を大きく低下させ、特に硫酸の干渉が大きい。IRA-743はその構造からわかるように、第3級アミン基を持つので、弱塩基性陰イオン交換樹脂としても作用する。そのため共存する硫酸やリン酸を吸着して、その立体障害によりホウ素の吸着が阻害されたものと推定される。弱塩基性陰イオン交換樹脂に対しては、リン酸よりも硫酸の方が選択性が

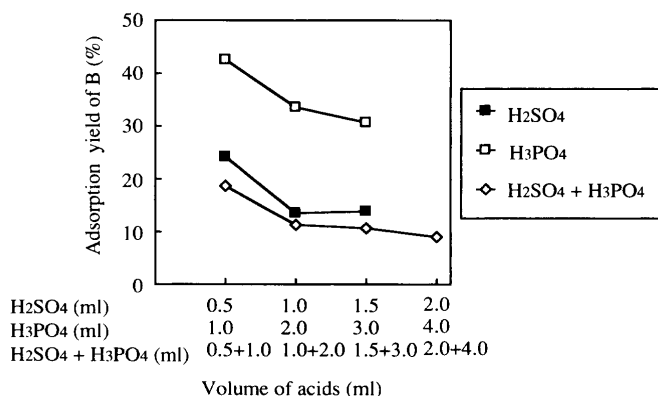


Fig. 2. Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> on the adsorption yield of B.  
Amount of B: 1  $\mu$ g, Amount of ion exchange resin: 1 ml, pH: 3

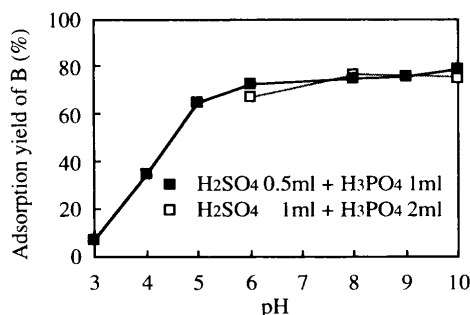


Fig. 3. Effect of pH on the adsorption yield of B with presence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution.  
Amount of B: 1  $\mu$ g, Amount of ion exchange resin: 1 ml

大きい吸着されやすく、これは硫酸の方が干渉が大きい事実とも合致する。

一般に弱塩基性陰イオン交換樹脂は中性からアルカリ性領域では硫酸イオンやリン酸イオンを吸着しない。そこで、ホウ素吸着時の溶液のpHを上げていけばこれらの酸の干渉を低減できると考え、酸共存下で再度ホウ素捕集率のpH依存性を調査した。結果をFig. 3に示す。ホウ素捕集率はpH 6で約70%、pH 10で80%以上と向上した。しかしpHが10を越えるとリン酸水素アンモニウム[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> or NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]と推定される白色結晶が析出したため、溶液のpHは8~10とした。

#### (2) 鉄の影響

ホウ素を硫酸・リン酸存在下でイオン交換樹脂に選択的に吸着するには、試料溶液をpH 8以上のアルカリ性に調整する必要があるが、鉄鋼試料に適用する場合には共存する多量の鉄が加水分解して均一な溶液を調製できない。そこで、アルカリ性で鉄と安定な錯体を形成する錯形成剤を添加して、鉄のマスクングを試みた。マスクング剤としてはしゅう酸、EDTA、CyDTA等が考えられるが、鉄との錯形成定数が最も大きいCyDTAを選択し、添加量とそのマスクング効果を検討した。鉄量は試験管分解法での試料調

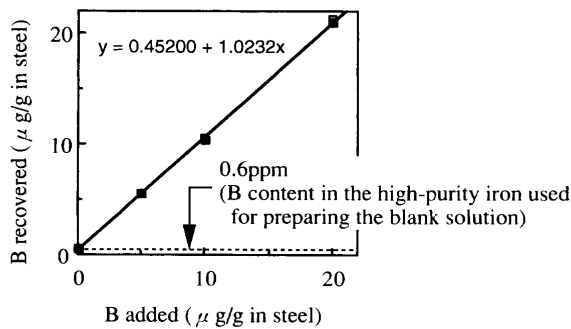


Fig. 4. Calibration curve of B by this method.

Table 2. Analytical precision and the lower limit of detection (LLD) of the present method.

	( $\mu\text{g/g}$ , $n=10$ )	
	without Fe	with Fe* (0.1g)
Blank value	0.005	0.59
Precision ( $\sigma$ )	0.005	0.008
LLD (3 $\sigma$ of blank values)	0.016	0.024

\*) High-purity sponge iron by Mitsuwa-Chemical Co.Ltd

製を想定して0.1gとし、混酸（塩酸+硝酸）分解、硫-リン酸白煙処理後、0.2M CyDTA (0.5 mass%  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 溶液を一定量(8~10ml: 鉄とのモル比0.9~1.1)添加し、これにアンモニア水を段階的に添加して溶液のpHおよび鉄のマスク状態を調べた。CyDTAを添加すると一時的に水酸化鉄およびCyDTAが析出するが、 $\text{NH}_4\text{OH}$  3ml以上の添加で完全に溶解し、均一な溶液となった。さらに $\text{NH}_4\text{OH}$ 量を増大していくとpH 9.8程度までは鉄の加水分解もなく安定であるが、pHが10を越えると鉄が共存しない場合と同様、白色結晶が析出した。そこで添加量が多少変動しても溶液の安定性には影響のない0.2M CyDTA 9mlを選択し、これに $\text{NH}_4\text{OH}$  4mlを加えてpHを調整することにした。なおこの時の溶液のpHは約8.2で、 $\pm 0.1$ 程度のばらつきで調整できた。

この条件で鉄共存量を0.08~0.12gまで変化させ、溶液の安定性とホウ素定量値への影響を調べたところ、pH調整時の鉄の加水分解はなく、鉄量0.12gでも均一な溶液が調製できた。最終溶液中の鉄残存量は鉄0.08gで0.15mg、0.12gで0.34mgと増大したが、ホウ素定量値への影響は全くないことが確認できた。

### 3.3 定量性と検出下限

本法の正確さを確認するために、高純度鉄（三津和化学製高純度スポンジ鉄：99.999 mass%）にホウ素標準溶液を段階的に添加し、2.2(1)に従って溶解した溶液を分析した。結果をFig. 4に示す。ホウ素添加量5から20  $\mu\text{g/g}$ まで定量値との良好な対応が得られ、ホウ素5  $\mu\text{g/g}$ で $\sigma$  0.038  $\mu\text{g/g}$ と精度も良好であった。

Table 3. Analytical results of B in certified reference materials (high-purity iron).

	( $\mu\text{g/g}$ , $n=6$ )		
Sample	Found	Precision ( $\sigma_w$ )	Certified value ( $\sigma_b$ )
JSS 002-2	0.57	0.006	0.5 (0.16)
JSS 003-3	0.24	0.009	0.3* (0.18)
NIST 365	1.43	0.014	1.2

\*) Reference value

Table 4. Analytical results of B in steel samples containing boron nitride.

	( $\mu\text{g/g}$ , $n=5$ )		
Sample	Found	Precision ( $\sigma_w$ )	Reference value* (B as BN)
A	56.2	0.58	55 (24)
B	49.7	0.41	47 (11)

\*) Determined by curcumin complex spectrophotometric method after chloroform extraction

また、試薬ブランク、鉄ブランクの繰返し分析結果より求めた本法の検出下限をTable 2に示す。試薬ブランクは鋼中換算で0.005  $\mu\text{g/g}$ とかなり小さく、検出下限（ブランクの3 $\sigma$ ）0.016  $\mu\text{g/g}$ とサブ $\mu\text{g/g}$ 以下まで適用可能なことがわかった。なお鉄を0.1g共存させた場合には定量値が0.59  $\mu\text{g/g}$ となり、これは添加した高純度鉄中の不純物ホウ素に相当するものと推測される。

### 3.4 実試料（鉄鋼）への適用

本法を鉄鋼（高純度鉄）標準試料分析に適用した。結果をTable 3に示す。1  $\mu\text{g/g}$ 以下の極微量ホウ素が相対標準偏差3%以下で定量でき、標準値との良い一致が得られた。

また析出型ホウ素の分解が完全に行われていることを確かめるために、低温熱処理により故意に多量のBNを析出させた試料を同様の方法により分析した。なお、これらの試料ではホウ素含有率が高すぎて装置を汚染するため、最終液量をさらに10倍希釈して測定した。結果をTable 4に示す。硫-リン酸処理後、溶媒抽出クルクミン吸光光度法により求めた分析値ともよく一致し、BNの分解も完全であることが確認できた。

### 3.5 高純度シリコン材料への応用

シリコン材料中の鉄、アルミニウム等の金属不純物<sup>6)</sup>およびリン<sup>17)</sup>の分析についてはすでに報告したが、ホウ素について上記分析法の高純度シリコン材料への適用を検討した。電子材料に使用されるシリコン材料は最終製品では、ほとんどの不純物元素は $\mu\text{g/g}$ 以下になるが、中間製品では最高で0.3 wt%程度までの鉄およびアルミニウムが混入する場合があるので、2.2(2)の方法によって試料を溶液化した後、鉄鋼試料と同様、CyDTAを少量（0.1M溶液

Table 5. Analytical results of B in high-purity silicon.

( $\mu\text{g/g}$ ,  $n=5$ )

Sample	Found	Precision ( $\sigma w$ )	Reference value*
C	0.015	0.002	< 0.1
D	0.515	0.005	0.5

\*) Determined by curcumin complex spectrophotometric method after chloroform extraction

1 ml) 添加してこれをマスクングした。

本法での検出下限は  $0.006 \mu\text{g/g}$ 、ホウ素  $0.5 \mu\text{g/g}$  添加時の  $\sigma$  は  $0.004 \mu\text{g/g}$  とサブ  $\mu\text{g/g}$  レベルでも相対標準偏差 1% 以下の良好な精度で分析できた。本法による電子材料用高純度シリコンの定量結果を Table 5 に示す。この方法は、分解後の試料溶液を加熱して過塩素酸を除去後、ミニカップに CyDTA、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を一定量ずつ添加するという簡便な方法であり、試料溶液から粘性の大きなリン酸を除去できることから、ICP-MS 測定時の感度および精度向上が可能になった。

#### 4. 結 言

以上、高純度鋼中極微量ホウ素分析法として、試験管分解/イオン交換分離/同位体希釈/ICP-MS を検討、確立した。イオン交換条件やマトリックス干渉の抑制方法を最適化し、簡便で汚染の少ない試験管分解法および高精度な絶対定量法である同位体希釈法と組み合わせることにより、

高純度鋼中サブ  $\mu\text{g/g}$  以下の極微量域まで対応可能な方法が確立できた。この方法では試料の分解からマスクング、pH 調整まですべて 1 本の試験管内で行なうので、操作が簡便で汚染が少ない。試料調製時間は、試料数 20 本程度で約半日である。

また同法をシリコン材料分析にも応用し、加圧酸蒸気分解と組み合わせることによってでは  $0.01 \mu\text{g/g}$  レベルの簡便な定量が可能になった。

#### 文 献

- 1) T.Okano, K.Fujimoto and Y.Matsumura: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 414.
- 2) K.Kawamura, T.Ohtsubo and H.Furukawa: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 1944.
- 3) JIS G 1227: 鉄及び鋼中のホウ素定量方法、日本規格協会、東京、(1993).
- 4) M.Hosoya and M.Takeuchi: *Bunseki Kagaku*, **35** (1986), 854.
- 5) M.Takeuchi and M.Hosoya: *Bunseki Kagaku*, **37** (1988), T92.
- 6) H.Kurayasu, Y.Inokuma and T.Nakayama: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 2353.
- 7) K.Fujimoto and T.Okano: *Bunseki Kagaku*, **42** (1993), T135.
- 8) J.W.Mckaren, D.Beauchemin and S.S.Berman: *Anal. Chem.*, **59** (1987), 610.
- 9) P.J.Paulsen, E.S.Beary, D.S.Bush and J.R.Moody: *Anal. Chem.*, **60** (1988), 971.
- 10) M.Murozumi, S.Nakamura and R.Igarashi: *Nippon Kagaku Kaishi*, **11** (1978), 1515.
- 11) W.Lyman and A.Preuss: U.S. Patent, 2813838 (1957. 11. 19).
- 12) R.Kunin and A.Preuss: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **3** (1964), 304.
- 13) Y.Endo, T.Hata and N.Sakao: *Bunseki Kagaku*, **32** (1983), T50.
- 14) R.M.Carlson and J.L.Paul: *Anal. Chem.*, **40** (1968), 1292.
- 15) C.J.Hill and R.P.Lash: *Anal. Chem.*, **52** (1980), 24.
- 16) Y.Takahashi: *Bunseki Kagaku*, **36** (1987), 693.
- 17) K.Fujimoto, M.Ito, M.Shimura and K.Yoshioka: *Bunseki Kagaku*, **47** (1998), 187.