

# フッ化物分離—モリブデン青吸光光度法による ニオブおよびタンタル中の微量ケイ素の定量

今北 毅\*・小縄 幸司\*・中原 武利\*<sup>2</sup>

Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Silicon in Niobium and  
Tantalum Metals after Fluoride Separation

Tsuyoshi IMAKITA, Koji ONAWA and Taketoshi NAKAHARA

**Synopsis :** Fluoride separation-molybdosilicic acid blue spectrophotometry was applied to the determination of trace amounts of silicon in niobium and tantalum samples. After the sample was dissolved in hydrofluoric acid and nitric acid, the silicon was evolved by heating to 300°C in the presence of sulfuric acid. The liberated silicon tetra-fluoride was absorbed into the solution containing boric acid by sucking the evolved gas at a flow rate of 300 ml/min. Then the silicon in the absorbent was determined by Molybdenum Blue spectrophotometry. By this method, silicon at ppm level in commercially available metals was successfully determined. Recovery was 105% for niobium sample and the detection limit given by 3 $\sigma$  of blank value was 0.6ppm silicon in the metal sample.

**Key words:** silicon tetrafluoride separation; determination of trace silicon; Molybdenum Blue spectrophotometry; niobium; tantalum.

## 1. 緒言

ニオブあるいはタンタルは、高融点金属である特性を利用して、半導体関連の材料として利用が進められている。その利用の用途から、微量不純物の評価が重要となっている。これらの金属中の微量不純物の分析には、誘導結合プラズマ発光分析法や原子吸光法が用いられているが、微量のケイ素の場合はこれらの方法では感度が十分ではない。金属材料中のケイ素定量法としては、一般にモリブデン青吸光光度法が用いられている<sup>1)</sup>が、微量ケイ素の定量では、フッ化物分離—吸光光度法が試みられている。鉄鋼やフェライト中のケイ素定量では、定量下限を向上させるために、ケイ素を試料マトリックスから分離定量する方法として酸素ガス搬送法が検討されている<sup>2,3,4)</sup>。また、チタンやニオブ中の微量ケイ素定量法としても酸素ガス搬送法が検討されている<sup>5,6)</sup>。フッ化物錯体を生成しやすいニオブやタンタルからの分離を常温で行うために、硫酸の添加量を多くする必要がある。そこで、本研究では四フッ化ケイ素の分離を加熱して行うことにより、試薬量が少なく簡便に行える方法として、分離容器に白金るつぼを使用し、これを加熱してケイフッ化物を回収し、モリブデン青吸光光度法によって定量する方法を検討したので、以下に報告する。

## 2. 試験方法

### 2.1 試薬および器具

試薬は、関東化学製高純度試薬‘ultrapure’級を使用し、水は蒸留水をミリポア製超純水製造装置で精製して用いた。

四フッ化ケイ素の発生はFig. 1に示す自家製の装置を用いた。発生容器には容量10 mlの揮発分定量用ふた付き白金るつぼ(JIS H6201石炭、コークスなど用白金るつぼ)を使用した。加熱によって揮散する四フッ化ケイ素を回収するために、ふたに2mm $\phi$ の孔をあけ、これに外径2mm、内径1mmのPTFEチューブを挿入し、このチューブを容量20mlのPTFE試験管に導入し、更に試験管からチューブを用いてガス洗浄びんを通してアスピレーターで吸引した。

吸光度の測定には、紫外可視分光光度計(島津製作所製UV-200型)を使用し、セルはガラス製1cmセルを用いた。

### 2.2 分析操作

試料0.2gを白金るつぼにとり、フッ化水素酸(1+1)2ml、硝酸1mlを加えて試料を室温で分解する。これに、水浴中で冷却しながら硫酸1.5mlを徐々に加えたのちFig. 1に示すようにセットする。PTFE試験管にホウ酸(4%)10mlをいれ、吸引ポンプで0.2~0.3l/minとなるように吸引しながら、白金るつぼを硫酸の白煙が発生するまで20分加熱した。吸収液をポリエチレン容器に移し、ホウ酸1.5g

平成10年6月30日受付 平成10年8月18日受理 (Received on June 30, 1998; Accepted on Aug. 18, 1998)

\* (株)コベルコ科研西神事業所 (Seishin Laboratories, Kobelco Research Institute, 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-2271)

\* 2 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture)

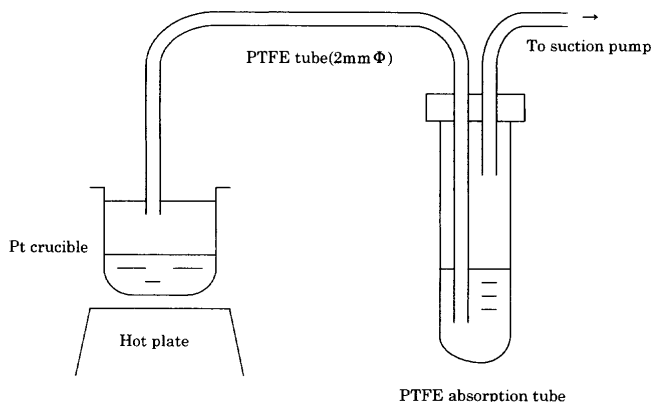


Fig. 1. SiF<sub>4</sub> generation apparatus.

Table 1. Effect of suction rate on recovery of silicon.

Sample	Si added / μg	Si found / μg		
		Suction rate / l/min		
		0.1	0.2	0.3
Blank	20	18.0	20.4	19.9
Nb 0.2g	20	19.9	20.6	20.2

を加え、ついで水浴中で加熱しながら過マンガン酸カリウム溶液 (1%) を微紅色になるまで加えたのち、アンモニア水 (1+1) で pH を 0.9~1.1 に調節する。これにモリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) 2ml を加えて 10 分間放置したのち、シュウ酸溶液 (20%) 1.5 ml, 還元混液 (亜硫酸ナトリウム 1.4 g, 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸 0.3 g の溶液 20 ml に亜硫酸水素ナトリウム 18 g を加えて 200 ml とする) 2ml を加えて発色させたのち、50 ml に定容として波長 810 nm における吸光度を測定する。四フッ化ケイ素の発生操作を除くその他の操作によって作成した検量線よりケイ素濃度を定量する。

### 3. 結果

#### 3.1 四フッ化ケイ素の分離条件の検討

試料の分解は、ニオブ、タンタルと同族金属であるジルコニウム中のケイ素定量方法 (JIS H 1660-1985) に準じて、フッ化水素酸と硝酸を用いて行った。

分解後の試料溶液を加熱して、四フッ化ケイ素を発生させるが、その際に発生する酸の蒸気や硫酸の白煙などとともに発生するフッ化ケイ素が容器外に漏れないで、かつ空試験値の増大を防ぐために外気の取り込みが少なくなるようにする必要がある。Table 1 に示すように、吸引ガス量 0.1 l/min では、回収率が低下する傾向が認められたので、吸引ガス量を 0.3 l/min とした。

硫酸の白煙が発生するまでの加熱温度、時間を検討して、次の条件で加熱した。はじめにホットプレート温度約

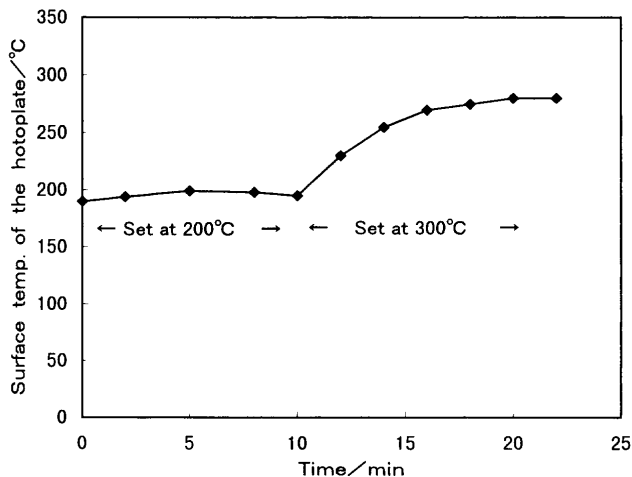


Fig. 2. Surface temperature of the hot plate during SiF<sub>4</sub> generation.

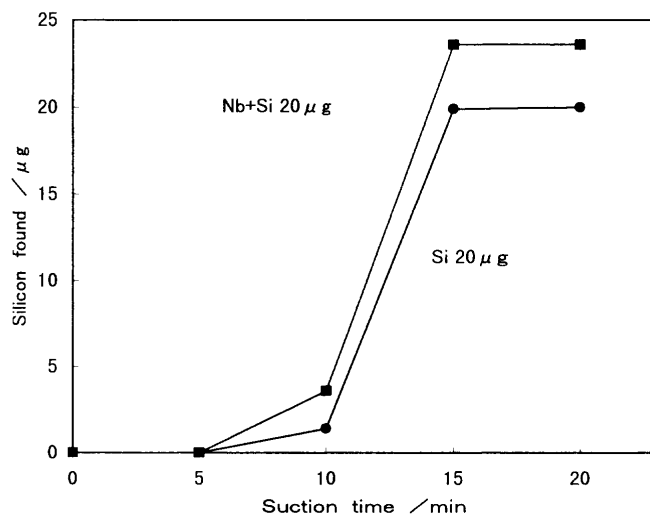


Fig. 3. Effect of suction time on silicon recovery. For heating condition, see Fig. 2.

200°C で 10 分間加熱して、過剰の酸、水分等を蒸発させる。その後、約 300°C で硫酸の白煙が発生する条件まで昇温して、更に 10 分間加熱した。加熱の過程でのホットプレート表面温度の測定結果を Fig. 2 に示す。

本加熱条件で、加熱開始から 5 分毎に吸収液をとり、吸収液中のケイ素含有量を定量した結果を Fig. 3 に示す。図から、適用した加熱条件では 15 分間吸引すればほぼ定量的にケイ素を回収できることが確認されたので、20 分間吸引することとした。加熱温度との関係から、ケイ素は 200°C までの低温加熱で一部が揮散し、300°C に昇温加熱した時の初期過程でほぼ定量的に揮散しており、硫酸の白煙が発生する前に全量が揮散していると考えられた。

四フッ化ケイ素を回収した溶液中のケイ素を、モリブデン青吸光度法で定量することとしたが、試料の酸分解時に生成した亜硝酸イオンも吸収液に含有されるので、亜硝酸イオンによる呈色妨害を避けるため、過マンガン酸カリウム溶液を添加して亜硝酸イオンを分解することとした。

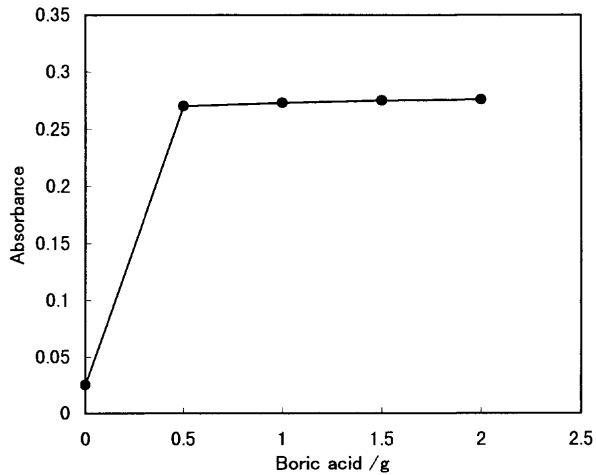


Fig. 4. Effect of boric acid amount on molybdenum blue formation.  
Si 20  $\mu$ g added.

また、試料分解に加えたフッ化水素酸が、吸収液に含有されるため、ホウ酸を添加してフッ素イオンをマスクすることとした。ホウ酸添加量と吸光度の関係を Fig. 4 に示す。用いた条件ではホウ酸添加量 0.5 g 以上でほぼ一定の吸光度が得られているので、余裕をみて 1.5 g 添加することとした。

### 3・2 回収率および検出限界

本法によるケイ素の回収率を Table 2 に示す。回収率は、ケイ素単独、ニオブ 0.2 g 共存のいずれの場合もほぼ 100% であった。また、空試験値の  $3\sigma$  相当として算出した検出限界は 0.6 ppm であった。

### 3・3 実試料の分析結果

ニオブおよびタンタル中のケイ素定量結果の一例を Table 3 に示す。タンタルについては、陰イオン交換分離モリブデン青吸光光度法 (JIS H 1682-1976) によりケイ素を定量した結果とよく一致した結果が得られた。

本法は、種々の金属試料に応用が可能で、現在、当社で

Table 2. Recovery tests for  $\text{SiF}_4$  separation.

Sample	Si added / $\mu$ g	Si found / $\mu$ g	RSD * / %	Recovery %
Blank	0	0.82 (n = 5)	4.9	—
	20	21.04 (n = 5)	4.9	101.1
Nb 0.2g	0	1.8 <sub>5</sub> (n = 2)	—	—
	20	22.7 (n = 2)	—	104.3

\* Relative standard deviation.

Table 3. Analytical results of Si in pure niobium and tantalum metals.

Sample	Silicon/ppm	RSD/%	Other method*
Nb	A 118 (n = 4)	1.6	— *
	B 38.8 (n = 4)	5.4	—
	C 25.0 (n = 2)	—	—
	D 13.5 (n = 2)	—	—
Ta	A 283 (n = 2)	—	271 (n = 2)
	B 4.6 (n = 2)	—	<20 (n = 2)

\* Other method: JIS H1682

\* Not available.

は高合金、銅、モリブデン合金などの微量ケイ素の定量にも適用している。

## 文 献

- 1) JIS G 1212: 鉄及び鋼中のけい素定量方法, 日本規格協会, 東京, (1981).
- 2) S.Takeyama and M.Hosotani: *Bunseki Kagaku*, **33** (1984), 80.
- 3) I.Inamoto, K.Tsuruhara and Y.Uesugi: *Bunseki Kagaku*, **35** (1986), T67.
- 4) M.Kiyokawa, H.Yamaguchi and R.Hasegawa: *Bunseki Kagaku*, **42** (1992), 219.
- 5) H.Yamaguchi, M.Kiyokawa and R.Hasegawa: *Bunseki Kagaku*, **44** (1995), 647.
- 6) K.Nakamura, S.Hasegawa and H.Okochi: *Bunseki Kagaku*, **41** (1992), 479.