

フッ化物分離／モリブドケイ酸青吸光光度法による 高純度アルミニウム中の微量けい素の定量

山口 仁志*・伊藤 真二*・長谷川 良佑*・小林 剛*

Determination of Trace Silicon in High Purity Aluminium by Molybdosilicic Acid Blue Spectrophotometry
after Fluoride Separation

Hitoshi YAMAGUCHI, Shinji ITOH, Ryosuke HASEGAWA and Takeshi KOBAYASHI

Synopsis : The amount of impurity silicon in high-purity aluminium is far below the detection limit of the JIS analytical method. So, the possibility of the determination by molybdosilicic acid blue spectrophotometry after fluoride separation has been studied. Although the presence of matrix aluminium disturbs the quantitative formation of the silicon tetrafluoride to be analyzed, the optimization of analytical conditions such as concentration and amount of hydrofluoric acid enables the determination of sub-ppm level silicon with the detection limit of 0.17 ppm.

Key words : determination of trace silicon; high purity aluminium; silicon tetrafluoride separation; molybdosilicic acid blue spectrophotometry.

1. 緒言

アルミニウムは軽くてかつ強いため、電気材料、建築材料あるいは自動車用部品として幅広く用いられており、特に高純度アルミニウムは機能性材料として電気・電子部品関係で用いられることが多い。純度が4N(99.99%)程度のアルミニウムは非磁性を要するコンデンサなどに用いられ、さらに介在物、炭化物、ガス形成元素および特定金属元素(Fe, Si, Na, Ti, V, U, Th)を除去した純度5~6Nのアルミニウムがスパッタターゲット材などのハイテク機能材料として用いられている。従来は学術的な面から金属の高純度化が進められていたが、近年は実用面で高純度な材料が求められている。

高純度材料の純度の評価法として、残留抵抗比を測定する電気的純度評価法、変形応力を測定する機械的純度評価法があるが、これらの物理的方法では不純物元素の種類やその存在形態を確定することが困難である。そのため、不純物元素の種類や含有量を測定する化学分析法による純度評価法が重要であり、分析法の開発が望まれている。

一般に高純度金属中の微量けい素定量はICP発光分析法(ICP-AES)や原子吸光法(AAS)では感度が不十分であるため、吸光光度法を用いることが多い。しかし、公定法であるJIS法²⁾では微量けい素の定量は困難であり、近年製造されている高純度材料には対応できない。そこで、微量けい素の定量法として最近よく用いられているけい素を四フッ化けい素として気化分離する、フッ化物分離-モリブドケイ酸青吸光光度法³⁻⁸⁾を応用することとした。本研究

では、高純度アルミニウム中の極微量けい素定量に必要な各種条件について検討を行った。

2. 試薬および装置

気化分離に用いる硫酸は市販の特級試薬を白金製ビーカーに入れ、フッ化水素酸を加え、白煙が生じるまで加熱して精製した。試料溶解に用いた塩酸は超高純度試薬である。吸収液に用いるほう酸など、その他の試薬は市販の特級試薬をそのまま用いた。

吸光度の測定には紫外可視分光光度計を用いた。測定セルはガラス製2cmセルを用いた。測定波長は最大吸収を与える810nmを測定した。

3. 結果と討論

3.1 フッ化水素酸量の検討

これまでに報告されている金属材料中の微量けい素の定量において、四フッ化けい素の気化分離に用いられているフッ化水素酸の濃度(0.05%)と液量(0.5ml³⁾)を用いて、気化分離を行い、アルミニウム量とけい素の回収率との関係を調べた結果をFig. 1に示す。アルミニウム量が100μgを越えると回収率の低下やバラツキがみられ、5mgでは回収率が80%まで低下した。この原因は、けい素を四フッ化けい素とするために必要なフッ化水素酸の一部がアルミニウムと反応して、フッ化アルミニウムとなり、消費されるためと考えられる。一般に、定量分析では用いる試料量

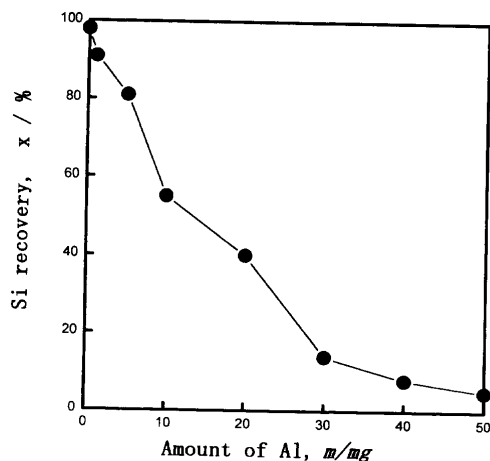


Fig. 1. Relation between amount of aluminium and the recovery of silicon. (0.05% HF; 0.5 ml)

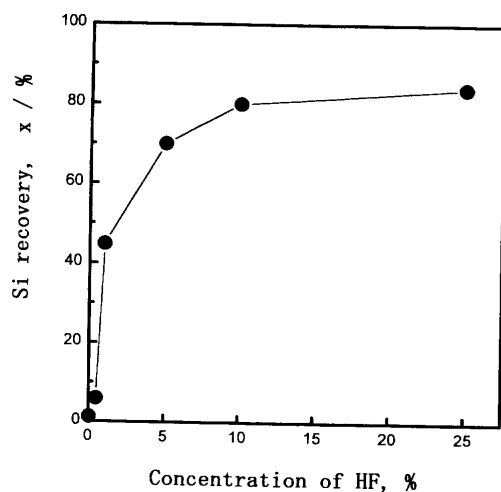


Fig. 2. Relation between the concentration of hydrofluoric acid and the recovery of silicon. (Al: 500 mg, HF: 0.5 ml)

が多いほど微量域の定量が可能となる。そこで、試料はかり取り量を0.50 gと想定して、マトリックスであるアルミニウム量を500 mgとして検討を行った。フッ化水素酸の添加量を0.5 ml/一定とした時の、フッ化水素酸濃度とけい素の回収率の関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から、フッ化水素酸濃度が高くなるにつれて回収率が高くなることがわかる。さらに、フッ化水素酸濃度を25%一定とした時のフッ化水素酸の添加量とけい素の回収率の関係を Fig. 3 に示す。Fig. 3の結果から、1.5 ml以上の添加で約96%の一定した回収率が得られることがわかった。なお、けい素を四フッ化けい素にする反応は可逆反応であることから、定量性のある回収率であると判断される。

3.2 硫酸添加量および窒素ガスの通気時間の検討

フッ化水素酸添加により、けい素を四フッ化けい素にする際に、脱水剤として硫酸を用いる。硫酸の最適添加量について検討を行った結果、従来法と同量の20 mlで一定の回収率が得られることがわかった。また、揮発性の四フッ化けい素を搬送するためにキャリアガスとして用いる窒素

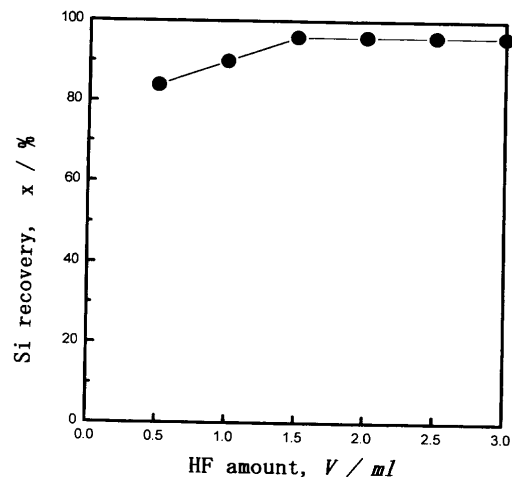


Fig. 3. Relation between the addition amount of hydrofluoric acid and the recovery of silicon. (Al: 500 mg, HF acid; 25%)

ガスの通気時間についての検討を行った。従来法に比べ、気化分離時の液量が多くなっているため、通気時間20分では不十分となることがあった。そこで本法では窒素ガス通気時間を30分とした。

3.3 分析操作

以上の検討結果から、分析操作を次のように定めた。試料0.5 gをPTFE製ビーカーにはかり取り、水酸化ナトリウム(20%) 5 mlを加え加熱分解する。冷却後、分離管に移し入れ、硫酸(1+1) 5 mlを加え酸性とした後、硫酸20 mlを加える。分離装置に接続して約10分間水冷する。分離装置の吸収管に吸収液であるほう酸(0.05%) 10 mlを入れ、分離管にフッ化水素酸(25%) 1.5 mlを加えてから窒素ガス(1000 ml/min)を30分間通気し、四フッ化けい素を気化させ、吸収液に吸収させる。吸収液を25 ml/ポリエチレン製メスフラスコに移し入れ、塩酸(1+1) 0.5 mlおよびモリブデン酸アンモニウム(10%) 1.5 mlを加え、約5分間放置する。次にシュウ酸(10%) 2 mlおよびアスコルビン酸(3%) 2 mlを加え、呈色後、25 ml/定容として波長810 nmの吸光度を測定する。同一操作により作成した検量線を用いて、けい素量を求める。

3.4 回収率および検出限界

本法によるアルミニウム中のけい素の回収率および検出限界を Table 1 に示す。四フッ化けい素の生成反応は可逆反応であるので、けい素について100%の回収率を得ることは困難である。本法におけるけい素10 μgでの回収率は96%、再現精度はRSDで約0.8%と良い結果が得られた。また、検出限界(ブランクの吸光度の3σを与える濃度)は試料量0.5 gで0.17 ppmであった。なお、この場合はアルミニウムを含まないためフッ化水素酸濃度が10%以上になると吸収液にフッ化水素酸が吸収され、吸収液のpH値が呈色に最適な範囲から外れるため、フッ化水素酸は濃度1%のものを用いて測定した。

Table 1. Recovery of silicon.

Element	Addition amount (μg)	Recovered silicon (μg)	Recovery (%)	Detection Limit* (ppm)
Si	10.00	9.62 \pm 0.09	96	0.17

n=3. *: Calculated from 3 σ of blank value, Al: 500mg.

Table 2. Analytical results of practical samples.

Sample	Determined (ppm)	Reference value (ppm)
Al 6N A	0.98 \pm 0.18	0.077* ¹
B	4.22 \pm 0.20	0.2* ²
4N	13.2 \pm 1.0	7

n=4, *1: Glow discharge Mass spectrometry, *2: Spark-source atomic emission spectrometry.

3.5 実際試料の分析

本法による市販の高純度アルミニウム中の微量けい素の定量結果を Table 2 に示す。本法による分析値と製品分析の表示値との間には相違が見られる。後者は機器分析による測定値であるが、信頼性が十分に確立されていない微量域の値であり、参考値として考えるべきである。一般に、電解アルミニウム地金（純度3N）に含まれる代表的な微量不純物は鉄とけい素である。Table 2 の結果から、さらに高純度化、超高純度化されたアルミニウムでも10数ppmから数ppmのけい素が残存していることが推察される。

4. 結論

アルミニウムはフッ化水素酸と反応してフッ化アルミニ

ウムを形成するため、フッ化物分離法によるアルミニウム中の微量けい素の定量は検討されていなかった。本研究では、アルミニウム量と用いるフッ化水素酸の濃度および量との関係など詳細に検討し、最適な条件を確立した。定量下限(10 σ)は0.56ppmであり、さらに高純度化されたアルミニウム中の極微量けい素の定量も十分可能なことを示した。

文 献

- 1) 新素材・新材料のすべて第2版, 工業材料編集部編, 日刊工業新聞社, 東京, (1989), 24.
- 2) JIS H 1353: アルミニウムおよびアルミニウム合金中のけい素の定量, 日本規格協会, 東京, (1997).
- 3) S. Takeyama and M. Hosoya: *Bunseki Kagaku*, **33** (1984), 80.
- 4) H. Yamaguchi, K. Yamada, H. Okochi and R. Hasegawa: *Bunseki Kagaku*, **42** (1993), 141.
- 5) H. Yamaguchi, T. Kobayashi, Y. Nakamura and H. Okochi: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **326** (1987), 562.
- 6) M. Kiyokawa, H. Yamaguchi and R. Hasegawa: *Bunseki Kagaku*, **42** (1993), 219.
- 7) M. Kiyokawa, H. Yamaguchi and R. Hasegawa: *Bunseki Kagaku*, **43** (1994), 289.
- 8) H. Yamaguchi, M. Kiyokawa and R. Hasegawa: *Bunseki Kagaku*, **44** (1995), 647.