

[原著論文]

## オンライン分離前濃縮を用いるタングステン中の 微量鉄のフローインジェクション原子吸光分析

<sup>1</sup>浅野 比 <sup>2</sup>白石幸英

<sup>1</sup>山陽小野田市立山口東京理科大学共通教育センター <sup>2</sup>工学部 応用化学科

### Flow injection analysis absorption spectrometry for determination of trace iron in tungsten with on-line separation and preconcentration

<sup>1</sup>Hitoshi ASANO, <sup>2</sup>Yukihide SHIRAISHI

<sup>1</sup>Center for Liberal Arts and Sciences, <sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, Faculty of  
Engineering, Sanyo-Onoda City University

#### Abstract

Tungsten has a high melting point, low resistance, and excellent chemical resistance, and is used as an industrial material for lamp electrodes (filaments) and electrodes for large-scale integrated circuits. Since trace components in the material have a significant effect on the performance and reliability of the device, it is extremely important to determine the concentration of the components in order to evaluate the material properties. In this study, a separation and preconcentration method using a flow injection (FI) system has been developed for the analysis of trace elements in tungsten by AAS. A cation exchange resin column was used for separation and preconcentration. The spike and recovery tests of trace amounts of iron in tungsten were performed by the proposed FI system, and good recoveries were obtained without interference from the tungsten matrix. The proposed system has a 7-fold higher enrichment factor with a sample volume of 3.7 mL and a detection limit of 9 ppb (equivalent to  $3.7 \mu\text{g g}^{-1}$  in a solid sample), which enables highly sensitive analysis. The amount of waste fluid per sample analysis is extremely small (27 mL), and the relative standard deviation of 50 ppb iron solution measured five times repeatedly is 2.7 %, which enables accurate analysis. The system is capable of rapid analysis, taking only 6 minutes per sample, and the amount of liquid waste is less than one-tenth that of conventional method, thus reducing the burden on the environment. In this report, iron was selected as the target analyte, but this system is also expected to be applied to highly sensitive analysis of components that can be adsorbed on cation exchange resin.

**KEY WORDS:** Flow injection analysis, Tungsten, Iron, Cation exchange resin, Atomic absorption spectrometry

キーワード: フローインジェクション分析法, タングステン, 鉄, 陽イオン交換樹脂, 原子吸光分析

## 1. 緒言

タングステンは、高融点、低抵抗、耐薬品性に優れており、産業用材料としてランプの電極(フィラメント)などに広く使用されている。また、タングステンのケイ化合物は、物理的及び化学的性質がポリシリコンに類似していることから、大規模集積回路の電極材料としても利用されている。材料中の微量成分は素子の性能と信頼性に著しい影響を与えるため<sup>1)</sup>、成分濃度を把握することは材料特性を評価する上で極めて重要である。その中でも鉄は、電極の抵抗率に影響を与え、界面準位の発生、接合リークをもたらすため<sup>2)</sup>、分析が必要である成分の一つである。

タングステン中の成分分析は、イオン交換分離後に誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)を用いた方法が報告されているが<sup>3)</sup>、大量の溶液(数100 mL)が必要であり、測定前に回収した溶離液を一定量に希釈する煩雑な操作が必要である。また、ICP-AESは多元素を高感度で同時に分析することが可能であるが、装置が高価でランニングコストが高いというデメリットがある。一方、原子吸光分光分析法(AAS)はICP-AESと比較して装置や維持に要するコストを抑えることが可能であり、広く普及している装置の一つである。AASはICP-AESに比べて感度の面で劣るが、分析対象成分を濃縮することができれば、AAS測定における感度の改善が可能となる<sup>4)~7)</sup>。そこで、本研究では、AASによるタングステン中の微量成分分析のために、フローインジェクション(FI)システムを用いた分離・前濃縮法を開発した。また、提案したシステムを用いたタングステン中の微量鉄の分析結果について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

タングステンマトリックス試料として、日本新金属株式会社製三酸化タングステンをを用いた。分析目的成分である鉄には、Fe(III)標準液(1000 mg/L, 和光純薬工業製)を適宜希釈したものを用いた。試料の分解には、多摩化学工業製の過酸化水素水、FIシステムのキャリア溶液及び溶離液には、塩酸を使用した。陽イオン交換樹脂には、オルガノ製強酸性陽イオン交換樹脂IR-120B(100~200メッシュ)を用いた。

### 2.2 試料の分解

試料0.2524 gをピーカーに量り取り、過酸化水素水5 mLを加え、試料を分解した。発泡終了後、50 mLに定容

したものを適宜希釈し、試料溶液とした。

### 2.3 装置

タングステン中の鉄の定量のためのFIシステムは、送液用ペリスタルティックポンプ(Eyela製MP-3)、ポンプチューブとして内径1.15 mm及び2.15 mmのタイゴンチューブ、流路を切り替えるための6方切り替えバルブ(サヌキ工業製SVM-6M2)から構成されている。マイクロピペットチップに約500  $\mu$ Lの陽イオン交換樹脂を充填し、両端にPTFEウールを充填したものを分離濃縮用カラムとした。サンプルループ以外は、全て内径0.5 mmのPTFEチューブで接続した。検出器として原子吸光光度計(日立製作所製Z-6100)を接続し、分離から測定までをオンラインで行えるようにした。

### 2.4 FIシステムによる分析手順

Fig.1に示すシステムの六方バルブ1(V1)及び六方バルブ2(V2)の実線のポジションで、ポンプ(P)のCからキャリア溶液として0.24 mol/Lの塩酸及びEから溶離液として3.0 mol/Lの塩酸を、それぞれ流速1.5 mL/min及び3.1 mL/minで送液した。Sからは試料溶液をシリンジにより注入し、サンプルループ(SL)に充填した。次に、V1を点線のポジションに切り替え、充填した試料溶液をキャリア溶液(C)で押し流し、分離濃縮カラム(SCC)でタングステンと鉄をそれぞれ分離濃縮した。その後、V2を点線のポジションに切り替え、SCCに溶離液を送液し、吸着した鉄を溶離し、下流に設置した原子吸光光度計(AAS)により248.3 nmにおける鉄の吸光度を測定した。

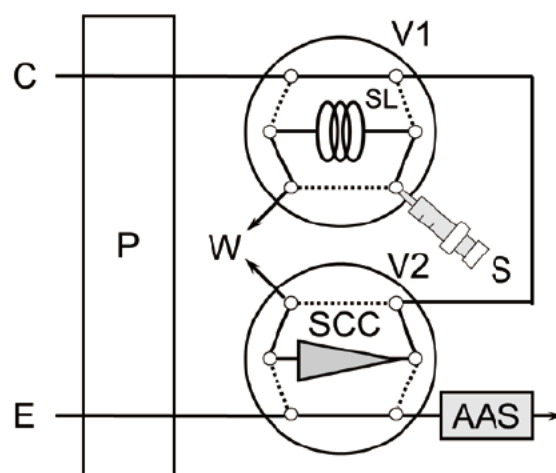


Fig. 1 Flow injection system.

C: carrier solution, P: peristaltic pump, E: eluent, V1 and V2: 6-way rotary valves, SL: sample loop, W: waste, S: sample solution, SCC: separation and concentration column, AAS: atomic absorption spectrometer.

### 3. 結果

#### 3.1 鉄の定量に及ぼすタングステンマトリックスの影響

鉄の原子吸光法分析に及ぼすタングステンマトリックスの影響について検討するため、2000 ppmのタングステン存在下におけるサブ〜シングルppmレベルの鉄の吸光度への影響について調べた。結果をFig.2に示す。これよりタングステンを含む鉄の吸光度はタングステンマトリックスの影響を受け、低下することが明らかとなった。したがって、高濃度のタングステンマトリックス存在下でサブ〜シングルppmレベルの鉄の定量は困難であり、さらに低濃度であるppbレベルの微量の鉄の定量も困難であることが予想される。したがって、高感度で鉄を定量するためには、タングステンマトリックスの分離と微量鉄の濃縮が必要不可欠である。

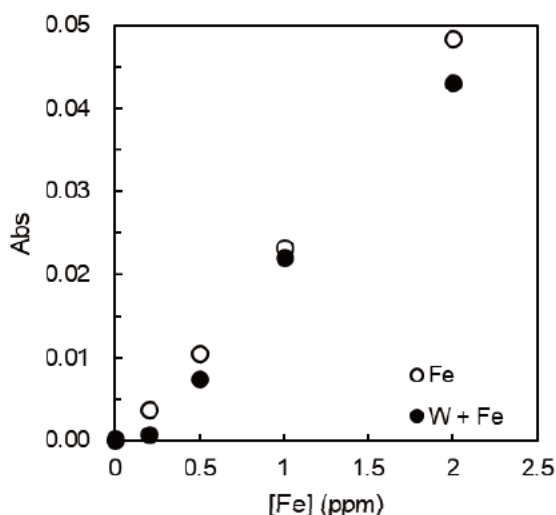


Fig. 2 Effect of tungsten matrix on absorbance of iron (off line).  
[W]: 2000 ppm.

タングステンは、溶液において陰イオンであるタングステン酸 ( $WO_4^-$ ) として存在している。そこで本法では、マトリックスである  $WO_4^-$  が陽イオン交換樹脂に吸着されず、なおかつ陽イオンで存在する微量鉄が陽イオン交換樹脂に吸着される特性を利用した分離濃縮法を選択した。

#### 3.2 キャリア溶液の流速の検討

分離濃縮カラムへの鉄の吸着は、キャリア溶液の流速に依存する。一方、AASの吸引速度を変更することは困難なため、溶離液の送液速度はAASの吸引速度である 3.0 mL/min に固定し、キャリア溶液の流速を 1.5 mL/min ~ 5.4 mL/min の範囲で変化させ、鉄の吸光度

を測定した。Fig. 3に示すように、流速の増加に伴い、鉄の吸光度は減少する結果となった。流速が早い場合、試料溶液と樹脂との接触時間が短くなるため、吸光度が減少したものと考えられる。本システムでは、キャリア溶液の流速は、最も高い吸光度が得られた 1.5 mL/min とした。

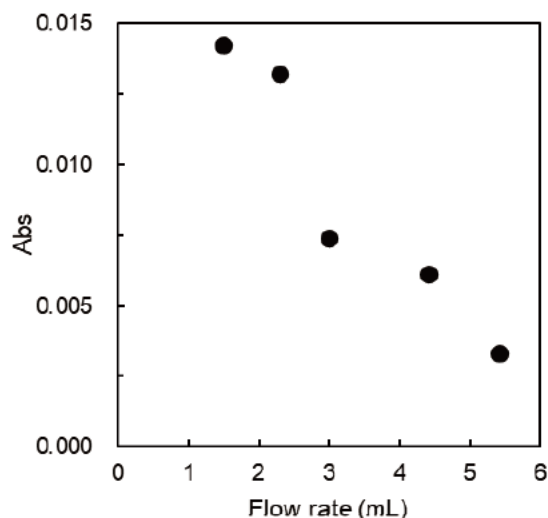


Fig. 3 Effect of flow rate of carrier solution on absorbance.  
Sample volume: 3.7 mL, Eluent of flow rate: 3.0 mL min<sup>-1</sup>, Fe: 100 ppb

#### 3.3 試料体積の検討

試料体積はサンプルループの長さを変えることにより調整した。結果をFig. 4に示す。これより、試料体積の増加に伴い、鉄の吸光度も直線的に増加していることがわかる。また、第2縦軸には、オンラインFIシステム使用時

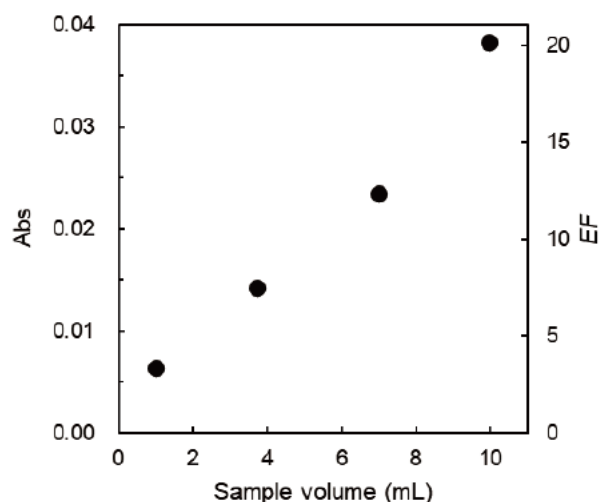


Fig. 4 Effect of sample volume on absorbance and enrichment factor (EF).  
Flow rate of carrier solution: 1.5 mL min<sup>-1</sup>, flow rate of eluent : 3.0 mL min<sup>-1</sup>

(濃縮時)にAASで測定された鉄の吸光度を、オフラインによる通常の連続噴霧で測定された鉄の吸光度で除した、濃縮係数(enrichment factor,  $EF$ )も示した。試料体積を10 mLとしたFIシステムの樹脂カラムの濃縮効果により、通常のAASによる鉄の測定と比較して、20倍の濃縮が可能である。しかしながら、試料量の増加は分析時間の増加をもたらすため、分析時間を考慮し、試料体積は3.7 mL( $EF = 7$ )とした。

### 3.4 実試料分析

本法をタングステン中の鉄の定量に応用した結果をTable 1に示す。試料溶液に既知の鉄溶液を段階的に加えた添加回収実験を含め、再現性良く良好な回収率を示した。また、本システムの特徴をTable 2にまとめる。試料体積を3.7 mLとすることで、7倍の濃縮効率を得られ、検出限界も9 ppb(固体試料中3.7  $\mu\text{g/g}$ に相当)と高感度な分析が可能である。また、1時間に10試料の分析が可能であり、1試料分析あたりの排液量は27 mLと極めて少量である。50 ppbの鉄溶液を5回繰り返し測定した際の相対標準偏差は2.7%と精度の良い分析が可能である。

Table 1 Results of recovery test for iron in a sample

	Fe added / $\mu\text{g g}^{-1}$	Fe found / $\mu\text{g g}^{-1}$	Recovery /%
Sample A	0	49 $\pm$ 1	-
	50	100 $\pm$ 2	102
	100	151 $\pm$ 4	102

Table 2 Performance data for the proposed FI system

Sample volume/mL	3.7
Enrichment factor	7
LOD <sup>a)</sup> /ppb	9
Sampling frequency/h <sup>-1</sup>	10
Waste <sup>b)</sup> /mL	27
RSD <sup>c)</sup> /%	2.7

a)  $3\sigma$  for blank, b) per one sample, c) 50 ppb Fe ( $n = 5$ ).

## 4. 結論

本研究では、オンライン分離濃縮を組み込んだ、タングステン中の微量鉄分析のためのFIシステムを開発した。

本システムは1試料6分と迅速な分析が可能であり、廃液量も従来の10分の1以下と、環境への負荷を軽減することができる。本報告では分析目的成分として鉄を選択したが、本システムを用いれば、陽イオン交換樹脂に吸着される成分の高感度分析への応用も期待される。

### 参考文献

- 1) 澤田 進: VLSI用高融点金属およびそのシリサイドの高純度化, *応用物理*, **57**, 1883-1889, 1988.
- 2) N. Lifshitz, S. Luryi: Influence of a resistive sublayer at the polysilicon/silicon dioxide interface on MOS properties, *IEEE Trans. Electron Devices*, **30**, 833-836, 1983.
- 3) H. Yamaguchi, K. Yamada, O. Kujirai, R. Hasegawa: Determination of trace impurities in tungsten disilicide by graphite furnace AAS and ICP-AES, *Bunseki Kagaku*, **42**, 145-150, 1993.
- 4) T. Seki, H. Takigawa, Y. Hirano, Y. Ishibashi, K. Oguma: On-line Preconcentration and Determination of Lead in Iron and Steel by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Sci.*, **16**, 513-516, 2000.
- 5) H. Asano, Y. Inoue, H. Itabashi: Flow Injection On-line Column Separation for the Determination of Zinc in Steel by Atomic Absorption Spectrometry, *ISIJ Int.*, **43**, 1863-1865, 2003.
- 6) E. G. Sepúlveda, A. A. Fuentes, J. N. Hinojosa: On-Line Preconcentration System Coupled to Thermospray Flame Furnace-AAS for Cadmium Determination at Sub mg L<sup>-1</sup> Levels in Seawater, *Quím. Nova*, **34**, 700-703, 2011.
- 7) S. Sahan and U. Sahin: An Automated Solid Phase Extraction Coupled with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Pb(II) in High Salt Content Samples, *Talanta*, **86**, 128-132, 2011.