フローインジェクション分析法によるニッケル-鉄合金薄膜中のニッケルの定量

白土房男[®]， 岡島義昭*， 黒石忠文， 高田芳矩**

(1986 年 10 月 1 日受理)

相互に定量の妨害となる元素の混合系として、Ni-Fe 合金薄膜をモデルに選り Ni の高精度 FIA 定量法を検討した。発色剤には 4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノールを、Fe(III) のマスキング剤にはピロリン酸ナトリウムを、又、pH の緩衝剤にはホウ酸ナトリウムを用いた。16 方自動バルブを用いて、これらの試薬類を混合した混合反応試薬各 60 μ l で試料 40 μ l の前後を挟み、FIA 流路系に注入する。65 $^{\circ}$ C の反応コイル (0.5 mm i. d. $\times$ 10 m) 内で安定な錯体を生成させ、波長 520 nm の吸光度を測定して定量する。微量試料 (約 0.3 mg) に適用できる分析条件の定量精度は、15 回繰り返しの再現性が相対標準偏差で 0.09%，又検量線精度は $\pm 0.2\%$ であった。なお、測定時間は 1 検体当たり 2 分間であった。

1 緒 言

大規模集積回路 (LSI) や磁気ディスク用記録/再生ヘッドのように近年使われる材料は薄膜・多層化の一途をたどっている。こうした機能性薄膜デバイスでは薄膜中の不純物量のみならず、主成分の高精度定量に対する要望も極めて強い。例えば、前記の記録/再生ヘッド用の材料であるパーマロイは Ni と Fe の合金であり、その 10⁻¹% オーダーの組成変動が記録/再生機能を著しく左右する。高精度定量可能な湿式化学分析法を用いても、試料が薄膜微量であること及び定量に対する共存元素の相互妨害などにより、上記の組成変動を評価できる定量精度を得ることは容易でない。本報では Ni-Fe $\cong$ 80/20 なる合金薄膜をモデルとして、Fe 共存下での Ni 定量の精度向上法について検討した。定量手法には極力人手を介しない FIA 法を用いた。通常、Ni の定量にはジメチルグリオキシムとの錯体生成反応が用いられているが¹⁾、生成錯体が非水溶性であるため抽出操作を必要とする。又、水溶性の錯体を得るには強酸化剤の共存下で反応させる必要がある。従って、この反応を FIA に適用する場合、流路系が煩雑になり高精度な定量は期待できない。本報では Ni と水溶性錯体を生成する 4-(2-

ピリジルアゾ)レゾルシノール (PAR) を反応試薬に選り²⁾、共存 Fe と PAR との錯体生成反応を抑制するマスキング剤と PAR との混合併用により、FIA 流路系の単純化を図った。その結果、微量薄膜 (約 0.3 mg) 中の Ni の高精度定量に適用可能な手法を確立できたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

PAR 反応試薬：和光純薬工業製試薬 特級を用い、反応試薬は次のように調製した。3.3 に述べるように試料は酸に溶解する。一方、Ni(II)-PAR 錯体は酸性側で不安定なため、pH 9.4 となる緩衝液として 0.05M ホウ酸ナトリウム (Na₂B₄O₇) 水溶液を用い、これに PAR を溶解した。共存 Fe(III) のマスキング剤にはピロリン酸ナトリウム (Na₄P₂O₇) 又はフッ化カリウム (KF) を用いた。PAR 及びマスキング剤濃度は目的に応じ適宜変えて実験に供した。

Ni(II)、Fe(III) 標準原液 (1 mg/ml)：横沢化学及び三津和化学製の純度 99.99% 以上の Ni 及び Fe を次のように溶解した。Ni 又は Fe 100 mg を 6 M 塩酸 10 ml で加熱溶解し、硝酸 2 ml を加えて酸化し、水で希釈して 100 ml とする。Ni(II)-PAR 錯体の吸光度と濃度を対応させた検量線を作成する際には、パーマロイ薄膜 {Ni-Fe $\cong$ 80/20(%)、試料量：0.3 mg} の定量が可能となる濃度範囲に、上記標準原液を適宜混合、希釈して用いた。

2.2 装 置

Ni の定量に用いた日立 K-1000 型 FIA 装置の構成

* (株)日立製作所日立研究所：319-12 茨城県日立市久慈町 4026

** (株)日立製作所那珂工場：312 茨城県勝田市市毛 882

を Fig. 1 に示す。試料・試薬用ループインジェクターにはアルミナ製の 16 方自動切り換えバルブを使用した。反応コイルには内径 0.5 mm のテフロン管を用い、長さは予備検討時 5 m, 3.2 の検討後 10 m とした。このコイルを恒温槽に挿入し設定温度を $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に制御可能とした。検出器にはフローセル 18 μl の日立波長可変流動光度計を用いた。各機器間の接続配管にはテフロン管を、コネクターにはテフロン又はダイフロン製を用いた。なお、吸収スペクトルはユニオン技研の MCPD-350 型瞬間マルチ測光検出器で測定した。

Fig. 1 Schematic diagram of FIA system

(1) carrier (deionized water), (2) channel piston pump (flow rate: 1.0 ml/min), (3) pressure gauge, (4) damper, (5) back pressure coil (i. d. 0.25 mm $\times$ 5 m), (6) reagent solution, (7) sample solution, (8) peristaltic pump, (9) automatic 16-port injection valve, (10) thermostated bath, (11) reaction coil, (12) cooling bath (25°C), (13) spectrophotometer equipped with flow-through cell (18 μl), (14) recorder

2.3 FIA 定量操作

試料 40 μl の前後を PAP 反応試薬 60 μl で挟むように³⁾, Fig. 1 (9) の 16 方バルブを操作し反応コイルに送液する。キャリアー液にはイオン交換水を用いた。流量に関してはピーク形状が正規分布形を示した 1 ml/min とし、反応温度、時間などについては適宜設定値を変更して後述する最適条件を選択した。

3 結果と考察

3.1 FIA 測定波長の選択

0.5 mM PAR 溶液 (pH 9.4) のみと、この試薬と 5 ppm Ni との反応後の吸収スペクトルを水を対照として測定し、Fig. 2 の (A) と (B) に示した。なお、この際の反応温度は 30°C である。(B) には PAR の吸収である大きなピークが 410 nm に認められ、反応後も未反応の PAR が多量に残存していることが分かる。(B) と (A) との差スペクトルを Fig. 2 の (C) に示した。これが、Ni(II)-PAR 錯体の吸収であり、四條らの結

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the absorption spectra of Ni(II)-4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) complex

Ni(II): 5 ppm, PAR: 0.5 mM in pH 9.4; (A) reagent blank at 30°C (ref.: water), (B) Ni(II)-PAR complex at 30°C (ref.: water), (C) difference spectrum between (B) and (A), (D) same as (C) measured at 65°C

果と一致する²⁾。 65°C で反応させた場合の差スペクトルを Fig. 2 の (D) に示した。それは 30°C のスペクトルと一致する。錯体の吸収極大は 495 nm 付近にあるが、ここでは PAR の吸収のすそとの重なりが大きい。そこで、FIA の錯体測定波長としては PAR の吸収との重なり的小さい 520 nm を選ぶことにした。

3.2 反応温度と反応時間の最適化

Ni(II)-PAR 錯体生成反応の温度依存性について調べ Fig. 3(A) に示した。縦軸は Fig. 2 の (C) と同様に PAR と錯体との差スペクトルの 520 nm における吸光度である。 65°C 付近で錯体の生成量 (吸光度) は最大となり、それより高温 (80°C) になると多少減少する。従って、反応温度は 65°C に設定することにした。

次に反応時間依存性を調べた。流量を 1 ml/min とすると、試料・試薬が反応コイルを通過するのに要する時間、すなわち反応時間はコイル状から換算して約 1 分である。これより反応時間を長くする場合には、試料が反応コイル中央部に到達した時点で送液をいったん停止して一定時間滞留させ、その後再び送液した。このように

Fig. 3 Effect of reaction temperature and time on the absorbance of Ni(II)-PAR complex

PAR concentration: 0.5 mM in pH 9.4 buffer solution; (A) complex reacted by 5 ppm Ni and PAR, (B) complex reacted at 65°C by 2.5 ppm Ni and PAR

して反応時間を変化させ、上記と同様にして求めた錯体の吸光度との関係を Fig. 3(B) に示した。試料の反応コイル内滞留時間が2分以上で吸光度はほぼ飽和する。2・3 で述べたように流量は 1 ml/min が望ましい。いま反応コイルの内径が 0.5 mm であるから、反応時間を2分とするにはコイルの長さを 10 m にする必要がある。以後の実験ではこれを 10 m とした。

3.3 pH 調節用緩衝液

Ni-Fe $\approx$ 80/20 なるパーマロイ薄膜約 0.3 mg の定量をモデルとして考える。例えば 2 μ m 薄膜なら面積は 21 mm² である。この試料は混酸 (塩酸-硝酸-水=2:1:3) に比較的容易に溶解し、70°C 水浴中なら 1ml 混酸に3分で溶解する。FIA の測定に供する試料量は1回当たり 40 μ l であるが、流路系の洗浄及び再測定なども考慮して、試料溶液は溶解後水で希釈して 50ml とした。従って、この場合の Ni 濃度は約 5 ppm (pH $\approx$ 1.4) となる。

一方、Ni(II)-PAR 錯体の pH 安定領域は 8.5 < pH < 10 である²⁾。本報では 0.05 M Na₂B₄O₇ (pH 9.4) を緩衝液として、これに PAR を添加したものを反応試薬とした。その緩衝効果を 2・3 の試料量及び試薬量を用いて検討した。試料の酸濃度は混酸 2.5 ml/50 ml の溶液まで吸光度に影響はなく許容できるが、混酸 5 ml/50 ml の溶液を用いると吸光度はやや低下することが認められる。

3.4 妨害イオン Fe(III) のマスクング法

Fe(III) も又 PAR と 1:2 の錯体を生成するので⁴⁾, Ni の定量時には共存 Fe(III) をマスクングする必要がある。マスクング剤として Na₄P₂O₇ 及び KF²⁾ を用いてマスクング効果を検討した。Na₄P₂O₇ は従来 Co(II) のマスクング剤として使われている²⁾。この金属錯体の安定度定数は Fe(III) (log K=22.2)⁵⁾ のほうが Ni(II) (log K=5.8)⁵⁾ よりはるかに大きく、又 Ni(II)-PAR 錯体の安定度定数 (log K₁=13.2)²⁾ が両者の間にあることを考慮すると、これがマスクング剤として有望であることが分かる。そこで、Fe(III) のマスクング剤に Na₄P₂O₇ を選ぶことにした。2・1 で述べた PAR 反応試薬に Na₄P₂O₇ を濃度を変えて添加し、この混合溶液を反応試薬として 2・3 の操作で Fe(III) 共存中の Ni を定量した。その結果を Fig. 4 に示す。PAR 濃度は 3・3 で述べた Ni(5 ppm) との反応相当量を考え、小過剰の 0.25 mM とした。Na₄P₂O₇ 濃度が 0.04 M でも Fe(III) のマスクング効果は極めて大きい。0.22 M の場合、共存 Fe(III) 2 ppm まで錯体の吸光度変化は認められない。いま Ni-Fe $\approx$ 80/20 をモデルとして考えているから、試料中の Ni が 5 ppm の場合、Fe は 1.25 ppm である。従って、0.22 M Na₄P₂O₇ で Fe(III) を十分マスクングできることが分かった。

一方、KF のマスクング効果については、既知法²⁾を

Fig. 4 Masking ability of sodium pyrophosphate for Fe(III)

Ni(II): 5 ppm, PAR: 0.25 mM in pH 9.4; ●: without masking reagent; ⊙, △, ○: 0.04 M, 0.11 M and 0.22 M sodium pyrophosphate, respectively

踏襲して 0.1 M クエン酸ナトリウムと 0.8~1.7 M の KF とを混合マスク剤として、Fe(III) のマスク剤効果を調べた。1.7 M KF を用いても、Fig. 4 の 0.04 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ のマスク剤効果よりかなり劣っていた。

以上の諸実験から、FIA 法を用い Fe(III) 共存下で Ni を定量する条件をまとめると Table 1 のとおりである。

Table 1 Working conditions for the determination of nickel

Reaction coil	0.5 mm i. d. $\times$ 10 m
Temperature of thermostated bath	65 °C
Flow rate of carrier water	1.0 ml/min, deionized water
Back pressure coil	0.25 mm i. d. $\times$ 5 m
Reagent solution	0.25 mM PAR in 0.05 M sodium borate and 0.02 M sodium pyrophosphate
Sample volume	40 μ l
Reagent volume	60 μ l of both sides of sample
Measurement wavelength	520 nm

3.4 定量精度

2.1 の標準原液を用い、3.3 冒頭の薄膜への適用を考慮して Ni 5 ppm, Fe 1.25 ppm の混合試料について、Table 1 の条件で Ni を定量してみた。Fig. 5 は Ni (II)-PAR 錯体の FIA ピークを 15 回繰り返し測定し

Fig. 5 Reproducibility of FIA measurement
Sample : 5 ppm Ni solution

た結果である。5 ppm という低濃度の Ni を試料としても相対標準偏差が 0.09% であった。

次に検量線の定量精度について述べる。3.3 冒頭の薄膜を想定し、2.1 の標準原液を Ni-Fe=4:1 になるように混合し、Ni 濃度が 2~6 ppm の間で 1 ppm 刻みの試料を調製した。又、調製操作時の誤差も加味されるよう同一濃度の試料を各々 2 個調製した。各試料について、各々 3 回 Ni を定量し、吸光度の平均値と Ni 濃度との間の検量線を Fig. 6 に示す。5 ppm Ni を測定した 6 点の結果を拡大して Fig. 6 中に合わせて示した。30 点の測定結果を回帰直線式(1)で近似し⁶⁾、検量線の精度を式(2)で吟味した。

$$Y = (m \pm \Delta m)x - (a \pm \Delta a) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$A = \frac{|\Delta Y|}{y} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$|\Delta Y| \leq |\Delta m| \bar{x} + m |\Delta x| + |\Delta a|$$

$$y = mx - a$$

ここで、Y : ニッケル濃度 (ppm), A : 検量線精度 (%), $|\Delta Y|$: Y の最大誤差, m : 傾斜, Δm : t 分布の有意水準 5% で求めた m の誤差, x : 測定試料の吸光度, $\bar{x}$: x の平均値, Δx : x の標準偏差, a : 切片, Δa : t 分布の有意水準 5% で求めた a の誤差である。

求めた回帰直線式を式(3)に示す。相関係数は 0.9999 で

$$Y = (28.633 \pm 0.015)x - (1.127 \pm 0.003) \quad \dots\dots (3)$$

であり、検量線精度は 5 ppm において $\pm 0.2\%$ であ

Fig. 6 Calibration curve for determination of Ni
●, ○ : standard samples prepared individually

る。これらは従来法¹⁾に比べ約一けたの精度向上に当たる。

以上述べたように、微量試料でかつ定量において相互妨害を起こす混合試料であっても、定量精度を従来法より一けた向上させうることに成功した。それは逐次的でなく、一括して試料に緩衝剤、マスキング剤及び発色剤を添加することにより、逐次添加時に生ずる混合誤差を防止できた結果である。又、一括添加により FIA 流路系の単純化を図り得た。こうしたことは、単に Ni-Fe 混合系のみならず、他の相互妨害の混合系にも演えきできる可能性を示唆している。各々の混合系定量に最適な試薬類の選択など、分析ソフト技術の改良検討によって、従来の定量精度を上回ることができることを本報で示し得た。

終わりに、本研究に当たり終始御指導を賜った日立製作所日立研究所の宮田健治、亀沢範正、成重真治各氏及び同那珂工場の遠山恵夫、鴈野重威両氏に厚く感謝します。

(昭和 60 年 10 月, 日本分析化学)
(会第 34 年会において一部発表)

文 献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1986).
- 2) 四條好雄, 武内次夫: 分析化学, **14**, 511 (1965).
- 3) 黒石忠文, 打木英夫, 合田淳子, 杉浦良夫: 第 19 回応用スペクトロメトリー 東京討論会講演要旨集, p. 150 (1983).
- 4) 柴田正三: 分析化学, **21**, 551 (1972).
- 5) 田中信行, 杉 晴子訳: “錯形成反応”, p. 287 (1965), (産業図書).
- 6) 日本分析化学会北海道支部編: “分析化学実験”, p. 81 (1971), (化学同人).

☆

Determination of Ni in Ni-Fe alloy thin films by FIA. Fusao SHIRATO, Yoshiaki OKAJIMA*, Tadafumi KUROISHI and Yoshinori TAKATA** (*Hitachi Reserch Laboratory, Hitachi Ltd., 4026, Kuji-machi, Hitachi-shi, Ibaraki 319-12; **Naka Work, Hitachi Ltd., 882, Ichige, Katsuta-shi, Ibaraki 312)

A highly accurate method for the determination of Ni in Ni-Fe alloy thin films has been developed by applying the spectrophotometric detection of FIA. The method was based on the injection method of reagent/sample/reagent into carrier water and the reaction at high temperature. Carrier solution (deionized water) was propelled by 2 channel piston pump (flow rate : 1.0 ml/min), the reagent and the sample solution were injected in the order of reagent(60 μ l), sample(40 μ l) and reagent(60 μ l) by a 16-port injection valve. The reagent solution was a 0.25 mM 4-(2-pyridylazo)-resorcinol(PAR) sodium borate buffer solution(pH 9.4) containing 0.22 mM sodium pyrophosphate as a masking agent for Fe(III). Ten meters long teflon tubing (0.5 mm i.d.) was used as a reaction coil and maintained at 65 °C. The absorbance of Ni-PAR complex was measured at 520 nm using a flow cell (18 μ l). At the sampling rate of 30 samples per hour, the relative standard deviation was 0.09% ($n=15$) for the determination of 5 ppm Ni. The precision of the calibration curve was $\pm 0.2\%$. Application of this method to a permalloy thin film, allowed Ni in minute amounts of sample(ca.0.3 mg) to be determined with high precision.

(Received October 1, 1986)

Keyword phrases

determination of Ni in permalloy thin films; highly accurate FIA; injection method of reagent/sample/reagent.