技術論文

2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(*N*-プロピル-*N*-スルホプロピルアミノ)アニリンを用いる吸光光度法による高純度アルミニウム中の微量鉄の定量北村 照夫^{®*}, 渡辺 潔^{*}, 吉本 栄治^{*}Spectrophotometric determination of iron in high-purity aluminium with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino)anilineTeruo KITAMURA, Kiyoshi WATANABE and Eiji YOSHIMOTO^{*}^{*}Shouwa Aluminum Corp., Research & Development Dept., 6-224, Kaisan-chou, Sakai-shi, Osaka 590

(Received 30 September 1996, Accepted 19 November 1996)

A spectrophotometric method has been developed for the determination of ppm or sub-ppm levels of Fe in high-purity aluminium with a coexisting Al (5 mg/ml) matrix at pH 5.0~5.5 by an iron(II)-2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino) aniline (5-Br-PSAA) complex. The interference of the matrix aluminium (5 mg/ml) for the absorbance could be depressed by the addition of 5-Br-PSAA by more than a 6 fold molar amount of iron(II). The absorption maxima of the complex at pH 5 with the coexisting matrix Al were at 558 nm ($\epsilon=8.7\times 10^4$) and 714 nm ($\epsilon=4.0\times 10^4$). Sodium acetate is useful for masking Al (5 mg/ml) at room temperature. Tartaric acid and citric acid, which are generally used to mask aluminium, are not useful. Most metals such as Si, Mn, Mg, Cr, Zn, Ti, V, Zr, Ga, Ni, B, Pb, Ca, Co do not interfere in the determination. Although, interference from Cu could not be eliminated by the addition of 0.2 M EDTA, it could be eliminated by using 0.1 M thiourea. The relative standard deviation in the analysis of 0.7 ppm Fe in 99.99% commercial base aluminium was 4.5% ($n=10$).

Keywords : spectrophotometry; trace iron determination; high purity aluminium; 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino)aniline.

1 緒 言

工業用高純度アルミニウムの大部分は電解コンデンサー用はくに利用されているが、近年半導体のターゲット材としての用途も拡大し、より高純度化が要求されている。FeはSiと共に高純度アルミニウムに含まれる不純物では量の最も多い成分の一つであるにもかかわらず、sub ppm レベルの分析精度の良い簡便な方法はほ

とんどない。

高純度アルミニウム中の微量 Fe の定量は、JIS に採用されている 1,10-フェナントロリン吸光光度法¹⁾、原子吸光光度法²⁾、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法³⁾等が一般的に用いられ、バソフェナントロリン吸光光度法⁴⁾も応用されているようである。又、近年、高感度の ICP-質量分析法やグロー放電質量分析法 (GD-MS 法) 等の応用も試みられているようであるが、詳しい報告例は見当たらない。しかし、上記の方法は、いずれも感度、精度、操作性、迅速性、装置の価格、標準化等の

^{*} 昭和アルミニウム(株)研究開発部技術研究所: 590 大阪府堺市海山町 6-224

いずれかの面において実用上では問題点を抱えている。高感度で選択性に優れた水溶性の発色試薬を用いた吸光度法は、上記の問題点を解決する有力な手段と思われる。アルミニウム中の微量 Fe の吸光度法は、上記以外にも Yamaguchi ら⁵⁾, Nagashiro ら⁶⁾, Li ら⁷⁾, Zhu ら⁸⁾, Wang ら⁹⁾の報告があるが、いずれも感度が乏しいとか抽出操作を必要とするなど、必ずしも簡便で実用的な方法とは言にくい。

ヘテロ環状アゾ化合物は 10^5 台のモル吸光係数を与えるところから高感度の発色試薬としての開発が進み¹⁰⁾, アルミニウム中の Fe の定量に応用されてきた^{11)~14)}。Katami ら¹¹⁾は、2-(3,5-ジプロモ-2-ピリジルアゾ)-5-ジメチル安息香酸錯体をクロロホルムへ抽出し、Wei ら¹²⁾は、2-(5-プロモ-2-ピリジルアゾ)-5-ジエチルアミノフェノール(5-Br-PADAB)を、Zhu ら¹³⁾は、2-(2-チアゾリルアゾ)-5-ジメチルアミノ安息香酸錯体を、それぞれエタノール水溶液中で、Yan ら¹⁴⁾は 2-((8-ヒドロキシ-5-スルホ-7-キノリン)アゾ)-1-ヒドロキシ-8-アミノ-3,6-ナフタレンジスルホン酸(HQSAH)を応用したが、いずれもアルミニウムの許容限界が少なく、アルミニウム共存のままで sub ppm~ppm レベルの極微量の Fe の定量に直接応用することができない。

そこで著者らは、Horiguchi ら¹⁵⁾が開発した水溶性の高感度発色試薬の 2-(5-プロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(*N*-プロピル-*N*-スルホプロピルアミノ)アニリン(5-Br-PSAA)に着目し、Fe(II) とのキレート生成条件、及び Fe(II) 以外に 5-Br-PSAA と錯体を形成する Cu(II), Ni(II), Co(II) 等共存元素の影響を検討し、マトリックスのアルミニウムを分離することなく、高純度アルミニウム中の sub ppm~ppm レベルの極微量の Fe の定量に応用できることが分かったので報告する。

本法は試料を溶解して pH を調製するだけの簡便な操作で、高純度アルミニウム中の sub ppm レベルの Fe を相対標準偏差 (RSD) $\leq 5\%$ の高精度で分析できる。

2 実 験

2・1 器 具

吸光度測定には島津製作所製の UV-160 型自記分光光度計を用いて、10 mm セルを使用した。pH 測定には堀場製作所製の F-1 型 pH メーターを使用した。

2・2 試 薬

特に断らない限り、本報ではすべて特級試薬を用いた。Fe の標準液は和光純薬製で化学品検査協会の検定品 (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$) を適宜希釈して使用した。5-Br-PSAA

(1×10^{-3} M) は同仁化学研究所製の試薬を純水に溶解して調製した。6 M HCl は特級試薬をテフロン製のフラスコで蒸留してから調製した。

2・3 分析操作

高純度アルミニウム 0.5 g をテフロンビーカーに量り取り、6 M HCl 13 ml 及び 14 M HNO₃ 3 ml を加えて緩やかに加熱する。試料が完全に溶解した後、シロップ状になるまで加熱を続ける。冷却後、水を約 15 ml 加えて緩やかに加熱して残留物を溶解する。次に、塩酸ヒドロキシルアミン (0.15 M) 1 ml, チオ尿素 (2 M) 5 ml を加え、更に酢酸ナトリウム (3.6 M) を加えて pH を 5.0~5.1 に調整し、冷却後試料溶液を少量の水で 100 ml メスフラスコに移す。次に 5-Br-PSAA (1×10^{-3} M) 5.0 ml を正しく加えて水で標線まで薄めてよく振り混ぜる。約 15 分後、試料溶液の一部を吸光度計のセルに移し、5-Br-PSAA (5×10^{-5} M) 溶液を対照にして 558, 714 nm の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線から Fe 量を求める。全操作にわたって空試験を行い補正する。

なお、検量線は次のように作成する。数個のテフロンビーカーに Fe の標準液を Fe 量として 0~15 μg を段階的に加えて、塩酸ヒドロキシルアミン (0.15 M) 1 ml を加え、水で 80 ml にする。酢酸ナトリウム (0.5 M) を加えて pH を 5.0~5.1 に調整し 100 ml メスフラスコに移した後、5-Br-PSAA (1×10^{-3} M) 5.0 ml を正しく加えて水で標線まで薄めてよく振り混ぜる。以下、上記のように吸光度を測定し Fe 量と吸光度の関係線を作成し、この関係線を原点を通るように平行移動して検量線とする。

3 実験結果

3・1 発色条件の検討

3・1・1 pH の影響 5-Br-PSAA は Fe(II) と中性から弱酸性領域で、558 と 714 nm に吸収極大を示す錯体を形成することが報告されている¹⁵⁾。この反応をアルミニウム共存のままで微量の Fe の定量に適用するために、まず pH と吸光度の関係について検討を行った。結果を Fig. 1 に示す。Fe(II) 標準液単独では pH 5.0~5.5 の範囲で最大の吸光度を示すことが分かった。モル吸光係数は 558 nm では $8.7 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 714 nm では $4.0 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、Horiguchi らの値とほぼ一致していた。この pH 領域では多量のアルミニウムが共存すると水酸化アルミニウムの沈殿が生成するのでこれを抑制する必要がある。そこで一般的

Fig. 1 Effect of pH on the absorbance for Fe at room temperature

○: Fe 0.1 µg/ml, 5.0×10^{-5} M 5-Br-PSAA, 558 nm; ●: Fe 0.1 µg/ml, 5.0×10^{-5} M 5-Br-PSAA, 714 nm; □: Fe 0.1 µg/ml, 5.0×10^{-5} M 5-Br-PSAA, Al 5 mg/ml, 2.0 M CH_3COONa , 558 nm; ■: Fe 0.1 µg/ml, 5.0×10^{-5} M 5-Br-PSAA, Al 5 mg/ml, 2.0 M CH_3COONa , 714 nm

に行われている酒石酸やクエン酸, 及び酢酸ナトリウムの添加効果について pH 3~5.5 の範囲で検討を行った。酒石酸, クエン酸は 0.2 M の添加でマスキング効果は認められたものの, 5-Br-PSAA と Fe(II) の反応は全く起こらなかった。これに対して酢酸ナトリウムを添加したときは, pH 4.0 以上でも水酸化アルミニウムの沈殿生成はなく, Fe 標準液のみで得られた場合と同様の吸光度を示すことが分かった。又, 吸収スペクトルも Fig. 2 の 2 と 4, 及び 3 と 5 を比較すれば分かるように, Al が共存することで紫外域でアルミニウムや酢酸ナトリウム等のマトリックスによるスペクトルが観察されるものの, 可視域では Fe 標準液だけの場合のスペクトルと全く変わらないことが分かった。なお, 5-Br-PSAA の 460 nm 付近の吸収ピークが Fe 発色溶液の場合吸光度で約 0.07 低くなっているのは, Fe(II) との錯体生成に消費されたためと思われる。又, pH 5.5 以上にするためには酢酸ナトリウム添加量が多くなり, 発色液量を 100 ml 以内にできなかったため, pH 5.5 以上の検討は行わなかった。以後の検討は酢酸ナトリウムで pH 5.0~5.1 に調整して行うことにした。なお, pH が低い場合の 5-Br-PSAA と Fe(II) の錯形成反応速度は小さいので, 温度を上げることによって反応を促進し, より低い pH 域でも高感度化が図れるかどうか検討したと

Fig. 2 Absorption spectra of 5-Br-PSAA and Fe-5-Br-PSAA complex

1: -----, 5-Br-PSAA (ref.: H_2O); 2: ----, Fe-5-Br-PSAA complex (ref.: H_2O); 3: —, Fe-5-Br-PSAA complex (ref.: 5-Br-PSAA); 4: - · - · - ·, Fe-5-Br-PSAA complex with coexisting aluminum (ref.: H_2O); 5: — — —, Fe-5-Br-PSAA complex with coexisting aluminum (ref.: 5-Br-PSAA); Fe: 0.02 µg/ml; Al: 5 mg/ml (with 2.0 M CH_3COONa); 5-Br-PSAA: 5.0×10^{-5} M; pH: 5.0 (CH_3COONa buffer)

ころ, 以下のとおりであった。アルミニウムが共存しない場合は反応温度を 75°C 以上にするすることで, pH 3.5 付近以上で最高の吸光度が得られ, 常温よりも低 pH 側で反応が進み反応温度を高める効果が認められた。アルミニウム共存の場合は pH 3.8~4 以上になると白色の沈殿が生じ, 吸光度測定は不可能となり, 又 pH 4 未満では反応は常温の場合とほとんど変わらず, 1,10-フェナントロリンと同様の感度しか得られなかった。又, 酒石酸, クエン酸等のマスキング剤の添加効果も常温の場合と同様で反応は進まなかった。以上のように, Fe(II) 標準溶液だけの場合は反応温度上昇の効果は認められたが, アルミニウム共存では効果はなかった。

3・1・2 5-Br-PSAA 添加量 Fe(II) と 5-Br-PSAA の錯体生成の反応モル比は 1:2 である¹⁵⁾。しかし, その比率ではアルミニウムの共存量が増えるに従って吸光度が徐々に減少し, 反応が十分に進まず, アルミニウム共存量が 0.5~1.0 g/100 ml になると吸光度は Fe 標準溶液だけのときの 50% 以下になった。このときの発色溶液の 200~800 nm の範囲の吸収スペクトルを詳細に観察すると, 3・1・1 で述べたように, Fe(II)-5-Br-PSAA 錯体以外の特異的な吸収ピークは認められなかった。従

Fig. 3 Effect of 5-Br-PSAA concentration on the formation of Fe-5-Br-PSAA complex

○: 558 nm; ●: 714 nm; Fe 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Al 5 mg/ml, 2.0 M CH_3COONa ; pH: 5.0; Ref.: 5×10^{-5} M 5-Br-PSAA

Fig. 4 Calibration curves for Fe

○: 558 nm; ●: 714 nm; 5-Br-PSAA: 5×10^{-5} M; pH: 5.0; Ref.: 5-Br-PSAA

ってアルミニウムが共存することによる吸光度低下は、アルミニウムと 5-Br-PSAA が反応したことよりもマトリックス濃度が高くなることなどで、Fe(II) と 5-Br-PSAA の錯体形成反応そのものが阻害されている可能性のほうが高いものと考えた。そこでアルミニウム 0.5 g/100 ml の共存下で 5-Br-PSAA の添加量の影響について検討を行ったところ、Fig. 3 に示すように Fe の 6 倍モル量以上 200 倍モル量の範囲で Fe 標準溶液のみの場合と同様の吸光度が得られることが分かった。又、発色は少なくとも数時間は安定であった。Fe(II) と 5-Br-PSAA の錯体は前述したように、558 と 714 nm の二つの吸収極大ピークを持ち、Ni, Cu, Co に対する選択性を感度より優先すれば、714 nm のほうが好ましい¹⁵⁾。しかし、本研究では高感度分析を行うため 558 nm のほうが望ましいので、試薬による吸収を少なくするために、5-Br-PSAA (1×10^{-3} M) の添加量は 5 ml とした(最終液濃度で 5.0×10^{-5} M; 本法の操作において高純度アルミニウム中の 30 ppm の鉄に対して約 20 倍モル量である)。このときの試薬空試験液の吸光度はおおよそ 0.22 であった。

3・1・3 還元剤の検討 Fe(II) への還元にはアスコルビン酸や塩酸ヒドロキシルアミンが一般的に広く用いられているが、本研究では塩酸ヒドロキシルアミンのほうが約 30% 程度感度が高かった。塩酸ヒドロキシルアミンの添加量は 0.15 M 溶液 1 ml で十分であった。

3・1・4 検量線 Fe(II) と吸光度の関係は Fig. 4 に示すように 558 及び 714 nm の両波長共 Fe(II) 0～

Table 1 Influence of diverse elements

Element	Element added/ μg	Fe found/ μg	
		at 558 nm	at 714 nm
None	—	5.0	5.0
Si	100	5.0	5.0
Cu	100	6.4	6.0
	20	5.8	5.8
Mn	50	5.0	5.0
Mg	50	5.1	5.0
Cr	50	4.9	5.0
Zn	50	5.2	5.1
Ti	50	5.1	4.9
V	50	5.1	4.9
Zr	50	3.4	2.7
	5	4.9	5.0
Ni	50	3.9	3.4
	5	4.8	4.9
Ga	50	3.3	2.8
	30	4.9	5.0
Pb	10	5.6	4.9
	2	5.1	5.0
Bi	10	3.9	4.9
	2	4.8	4.9
B	50	4.9	4.9
P	10	4.9	4.9
Ca	10	4.9	5.0
Co	5	4.9	5.0

Fe added was 5 μg which corresponds to 0.05 $\mu\text{g}/100$ ml (9.0×10^{-7} M) in the sample solution. Al added: 5 mg/ml (0.185 M)

Table 2 Results of the determination of Fe in high purity Al

Sample taken/g	Fe found/ $\mu\text{g g}^{-1}$	
	This method	Other method
JIS 1N99 (No. 1) 0.500	0.71 ($n=10$, RSD=4.5%)	0.7 ^{a)}
JIS 1N99 (No. 2) 0.500	8.4 ($n=5$, RSD=3.7%)	9.0 ^{b)}
JIS 1N99 (No. 3) 0.500	28.5 ($n=4$, RSD=2.8%)	28.1 ^{b)}
JIS 1N99 (No. 4) 0.500	6.5 ($n=4$, RSD=4.3%)	6.9 ^{b)}

a) Extraction, 1-10-phenanthroline spectrophotometry. b) 1-10-phenanthroline spectrophotometry (JIS H 1353)

15 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ の間で良好な直線性を示した。

3・2 共存元素の影響

工業用高純度アルミニウム (99.9% 以上) に通常含まれる他成分の影響について検討した結果を Table 1 に示す。検討はアルミニウム中の 10 ppm の Fe 量を想定したアルミニウム溶液を調製し、これに他成分の一定量を添加して吸光度の変化を調べた。5-Br-PSAA と安定な錯体を生成する Cu(II), Ni(II), Co(II) は Fe の数倍で影響が認められた。又, Zr, Ga, Bi, Pb 等はアルミニウム試料中に換算すると 100, 20 ppm に相当する量が共存した場合は影響が認められたが, 10 や 4 ppm では影響しないことが分かり, 実際試料ではいずれも ppm, 又は ppm 以下なので, 問題のないことが分かった。Cu(II) については, Horiguchi ら¹⁷⁾は, Cu(II)-5-Br-PSAA 錯体が 714 nm では吸収ピークがなく, 714 nm で吸光度測定をすることで影響が除け, 又 558 nm での測定に対しても EDTA でマスクングすることで影響が除けるとしている。しかし, 本法の条件では, 714 nm でも吸収ピークが存在し高値を与え, EDTA は試料マトリックスのアルミニウムの等モル以上 (0.2 M) 加えてもマスクング効果は認められなかった。そこで, チオ尿素によるマスクングを検討したところ, 0.1 M 添加することで影響をなくすことができた。Ni(II) は高純度アルミニウムの分析を行う場合, 試料の分解助剤 (Ni として約 1 mg) に使用することが多いので, 多量に存在する場合を含めて検討を行ったところ, 50 μg では低値を与えたが, 5 μg では影響しないことが分かった。従って, 分解助剤には使用できないものの, 実際試料ではニッケルは ppm レベル, 又はそれ以下なので本法への影響はないものと考え, 詳細の検討はしなかった。Co(II) も工業用高純度アルミニウムには ppm 以上含まれることがないので, 実用上は問題はないと考えた。

3・3 実際試料の分析結果

以上の検討結果から高純度アルミニウム中の鉄を定量するための分析操作を 2・3 のように定めた。測定波長はより高感度分析を行うために 558 nm で行った。分析に供した試料は厚さ 100 μm の工業用高純度アルミニウムはくである。結果は Table 2 に示すように従来法, 又は抽出法とよく一致した。空試験値は 0.1 ppm 以下であった。又, 繰り返し再現性も RSD $\leq$ 5% と良好であった。本法の検出下限 (空試験値の標準偏差の 10 倍) は 0.3 ppm であった。

終わりに, 本研究を行うに当たり有益なご助言とご指導をいただきました山梨大学教育学部山根 兵教授に感謝します。

(1996 年 9 月, 日本分析化学会)
第 41 年会において一部発表)

文 献

- 1) JIS H 1353, アルミニウム及びアルミニウム合金中の鉄の定量方法 (1994).
- 2) JIS H 1306, アルミニウム及びアルミニウム合金の原子吸光分析法 (1992).
- 3) JIS H 1307, アルミニウム及びアルミニウム合金の誘導結合プラズマ発光分光分析法 (1993).
- 4) G. F. Smith, W. H. McCurdy, Jr., H. Diehl: *Analyst* (London), **77**, 4181 (1952).
- 5) S. Yamaguchi, K. Uesugi: *Analyst* (London), **109**, 1393 (1984).
- 6) T. Nagashiro, K. Uesugi, M. Satake: *Anal. Sci.*, **1**, 359 (1985).
- 7) Z. B. Li, Q. H. Xu: *Fenxi Huaxue*, **17**, 452 (1989).
- 8) Y. Zhu, Q. Xie, S. He: *Fenxi Huaxue*, **20**, 881 (1992).
- 9) J. Wang, R. He: *Fenxi Huaxue*, **21**, 1289 (1993).
- 10) 柴田正三, 古川正道: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **23**, 1412 (1974).
- 11) T. Katami, T. Hayakawa, M. Furukawa, S. Shibata: *Analyst* (London), **109**, 159 (1984).
- 12) F. Wei, Q. Song, F. Yin, N. Shen: *Mikrochim. Acta* (Wien), **1983 II**, 17 (1983).

- 13) Y. Zhu, Q. Chen: *Fenxi Huaxue*, **21**, 815 (1993). *Anal. Chim. Acta*, **15**, 457 (1983).
14) Y. Yan, Z. Ji, J. Huang: *Fenxi Huaxue*, **21**, 49 (1993). 16) 大野典子, 酒井忠雄, 中林正行, 佐々木英人: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 399 (1990).
15) D. Horiguchi, M. Saito, T. Imamura, K. Kina:

要 旨

2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(*N*-プロピル-*N*-スルホプロピルアミノ)アニリン(5-Br-PSAA)とFe(II)の錯体反応を利用して高純度アルミニウム中の sub ppm レベルの極微量鉄の定量方法を確立した。5-Br-PSAA 濃度を Fe の 6 倍モル以上添加し錯体形成することで, Al が高濃度 (5 mg/ml) に存在しても影響なく, 5-Br-PSAA の Fe(II) 錯体の ϵ は $8.7 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 558 \text{ nm}$) と大きく, 高感度定量が図られた。Al のマスティング剤を種々検討した結果, pH 4~5.5 の範囲で酢酸ナトリウムが最適であることが分かった。5-Br-PSAA と Fe(II) 以外に錯体を形成する Cu(II), Ni(II), Co(II) については, Cu(II) の影響はチオ尿素の添加で除け, Ni(II) は 50, Co(II) は 5 ppm といった一般的な工業用高純度アルミニウム製品に含まれない量だと妨害する可能性があるものの, 実際には ppm, 及び ppm 以下なので, 実用上は問題ないことなどが分かった。Fe 濃度が 0~15 $\mu\text{g}/100 \text{ ml}$ の範囲で 558, 及び 714 nm における測定の際の場合ともベールの法則が成立し, 検量線は良好な直線を示した。実際試料に適用したところ $x = 0.71 \text{ ppm}$ の試料で $\text{RSD} = 4.5\%$ であり, Fe を抽出した後, 1,10-フェナントロリン吸光光度法で定量した値とよく一致していた。