固相抽出/ICP-MS による高純度モリブデン中の微量元素の定量*

長谷川信一 山口仁志 山田 圭 小林 剛

物質・材料研究機構

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 127-131
© 2005 The Japan Institute of Metals

Determination of Trace Elements in High-Purity Molybdenum by Solid-Phase Extraction/ICP-MS*

Shin-ichi Hasegawa, Hitoshi Yamaguchi, Katsura Yamada and Takeshi Kobayashi

National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

We attempted a simple pretreating method consisting of solid-phase extraction using bonded silica gel with benzenesulfonic acid (SCX) as the solid-phase sorbent to determine trace elements in pure molybdenum samples by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Molybdenum was anionized by adding hydrogen peroxide solution to a sample decomposed with acid, and separated from cation trace impurities that had been kept in the chemically bonded silica gel of the ion-exchange type. The target elements retained in the solid phase were eluted with a small amount of dilute nitric acid. In this method, some trace elements, such as Be, Al, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Tl, Pb and Bi were determined by ICP-MS using the eluate. The detection limit (3σ), as follows: Be : 0.028, Al : 2.64, Mg : 1.99, Cr : 0.20, Mn : 0.13, Fe : 3.85, Co : 0.019, Ni : 0.48, Cu : 0.084, Zn : 0.25, Ga : 0.092, Cd : 0.014, In : 0.059, Tl : 0.027, Pb : 0.044 and Bi : 0.012 ng/g (ppb).

(Received July 30, 2004; Accepted November 22, 2004)

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry, solid-phase extraction, bonded silica as a solid-phase sorbent, beryllium, aluminum, magnesium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, gallium, cadmium, indium, thallium, lead and bismuth, trace analysis, pure molybdenum

1. 緒 言

モリブデンは電子材料等の機能性材料に用いられていることから、含有する不純物元素の影響を除去するため高純度化が進められている。それに伴い微量不純物元素の分析法の確立が強く望まれている。高純度モリブデン中の微量元素の定量についてはグロー放電質量分析法(GD-MS)^{1,2)}、黒鉛炉原子吸光法(GF-AAS)³⁻⁵⁾、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)などの報告がある。GD-MSは原理的にはほとんどすべての元素について主成分元素から超微量不純物元素までの定量が可能である。しかし、固体分析であることからピン状あるいはディスク状に加工した試料が用いられているが、正確な定量分析のためにはマトリックスに対する各分析対象元素の相対感度係数(RSF)をあらかじめ求める必要がある。しかし、全ての分析対象元素に対して濃度既知な固体標準試料を入手することは難しい。他方、GF-AAS、ICP-AESおよびICP-MSは通常、試料を酸やアルカリで分解した溶液を測定する。定量には標準溶液から任意に調製した標準物質を用いることができる。GF-AASは高感度であり、一般に広く普及

している。しかし、この方法は単元素定量法であることから、多元素定量には長時間を要し、一部の高融点元素や希土類元素の定量には適用できない。他方、ICP-AESは多元素同時定量法であり、分析適応元素数も多いが、試料溶液中にマトリックスであるモリブデンが共存した場合、分光干渉、物理干渉などが存在し、分析感度、精度を劣化させる。そのため共沈分離^{6,7)}、イオン交換分離^{4,5)}などによりモリブデンの分離を行っている。また、GF-AASやICP-MSに比べ検出感度が劣る。ICP-MSも多元素同時定量法であり、検出感度に優れている。マトリックス共存試料にも適用できるが、その場合イオン散乱や空間電荷により感度が低下する。また、マトリックスが高濃度の場合、スキマーコーンの目詰まりやメモリー効果により、その後の分析に悪影響を与える。そのため通常はICP-AES同様にイオン交換分離⁸⁾等の前処理を必要とする。

著者らは既に、ICP-MSに導入する前処理法として化学結合型シリカゲルを固相剤に用いた固相抽出分離法を高純度鉄^{9,10)}および高純度アルミニウム^{11,12)}中の微量元素定量法に適用し、良好な結果を得ている。そこで、本研究でも環境や人体に有害な有機溶媒を用いない極めて簡単な分離法として化学結合型シリカゲルを固相剤に用いる定量分析法の適用を検討した。

固相抽出法は広義にはイオン交換樹脂を用いた分離も含ま

* Mater. Trans. 45(2004) 925-929 に掲載

れるが、本研究では樹脂ではなく化学結合型シリカゲル¹³⁾を固相剤に用いた。その特徴として、イオン交換樹脂に比べ粒径が小さく(約 15~100 μm)、表面積が大きいことから少ない固相剤(0.25~1 g 程度)で多量の試料溶液も迅速に分離できる。また、イオン交換樹脂に比べ吸着した目的元素の溶出が困難になる異常吸着が少ない。従って少量の溶離液で溶出できることからかなりの濃縮が可能である。従来、化学結合型シリカゲルは臨床医学¹⁴⁾、生化学¹⁵⁾、食品分析¹⁶⁾、環境分析^{17,18)}等様々な分野で有機化合物の分離、濃縮に用いられている。しかし、金属分析における微量成分定量に用いた報告は著者らの報告以外見当たらない。

今回は酸分解した試料に過酸化水素水を添加してモリブデンを陰イオンとした。陽イオンである微量不純物元素のみを陽イオン交換型の化学結合型シリカゲルに保持させてモリブデンと分離し、固相に保持された目的元素を少量の希硝酸で溶出する方法を試みた。この方法を ICP-MS の前処理法として用いた高感度な迅速定量法を確立したので報告する。

2. 実 験

2.1 装 置

装置はパーキンエルマー製 ELAN 6000 型 ICP-MS 分析装置を用いた。分離条件の検討や測定溶液に残留したモリブデンの定量には同社製 5100PC 型原子吸光(AAS)分析装置および OPTIMA 3300DV 型 ICP-AES 分析装置を用いた。固相抽出操作はジーエルサイエンス製 GL-SPE 吸引マニホールドシステムを用いた。

2.2 試 薬

モリブデン溶液(濃度: 50 kg/m³(50 mg/ml))は高純度モリブデン粉末(99.99% Spex 製またはレアメタリック製)25 g を 4 フッ化エチレン樹脂(PTFE)製 500 cm³ ビーカーに秤取り取り、硝酸 5 cm³ および過酸化水素水 20 cm³ で分解した。冷却後、この溶液を 500 cm³ ポリエチレン製メスフラスコに移し入れ、水で希釈し定容とした。標準溶液は Spex 製多元素混合標準溶液 Custom Multi-element Standard XSTC-13 (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Th, Tl, V, Zn, U: 各元素 0.01 kg/m³(10 $\mu\text{g}/\text{ml}$))を使用の都度水で各元素 0.005 kg/m³ に希釈したもの(31 元素混合溶液)、または関東化学製原子吸光用標準溶液(Be, Al, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Tl, Pb および Bi: 各元素 1 kg/m³)を混合、希釈し、各元素 0.005 kg/m³ の濃度に調整したもの(16 元素混合溶液)を用いた。測定溶液中に残留したモリブデンの定量には関東化学製原子吸光用標準溶液の Mo(1 kg/m³)溶液を用いた。固相剤は VARIAN 製 Bond Elut SCX(粒径: 40 μm)を同社製の 10 cm³ ボンドエリユートリザーバーに適量を充填して用いた。固相剤の上下にはポリエチレン製のフリットを取り付けた。カラムのコンディショニングには Merck 製の水酸化ナトリウム(pro analysi, GR for analysis), 関東化学製試薬特級のアセトニトリルおよび多摩化学製 TAMAPURE-AA100 塩酸を用いた。過酸化水素

水(35%), 硝酸(68%)およびアンモニア水(20%)も同社製 TAMAPURE-AA100 を用いた。水はミリポア社製 MILLI-Q SP TOC 形超純水製造装置で精製したものを藤原製作所製非沸騰式蒸留水製造装置で更に精製したものをを用いた。

2.3 実験操作

2.2 により調製したモリブデン溶液(50 kg/m³) 2 cm³ を 100 cm³ PTFE ビーカーに移し入れ、2.2 の 31 元素混合溶液または 16 元素混合溶液を添加した。水で希釈して液量を約 50 cm³ とし、アンモニア水を用いて pH を調整した。この溶液をコンディショニングの完了した固相抽出カラム(SCX)に通し、目的元素を固相に保持させた。水で数回洗浄後、溶出液として希硝酸を固相に通過させ目的元素を溶出し、水で数回洗浄した。溶出液および洗液はメスフラスコに移し入れ 100 cm³ 定容とした。この溶液を ICP-AES または ICP-MS により Table 1 に示した測定条件で測定した。また、この溶液から残留したモリブデン濃度も測定した。残留モリブデン濃度は目的元素に比べ 100 倍以上の高濃度になる可能性もあることから、測定は目的元素とは別に単元素分析法の AAS を用いて、検量線法により濃度を算出した。なお、Table 1 の ICP-AES 測定波長は発光強度と測定精度から選定した。また、ICP-MS 測定で用いた m/z は ⁴⁰Ar⁺ や ¹⁶O⁺ 等に起因する分子スペクトル、例えば Ar₂⁺, ArO⁺ 等の干渉を考慮して選定した。検量線の作成には全操作を通して得られたブランク溶液を数個用意し、各溶液に 16 元素混合溶液(各元素 0.005 kg/m³)を 0~1 cm³ 段階的に添加し、それぞれ 100 cm³ メスフラスコに移し入れ定容としたものをを用いた。

固相のコンディショニングは初めアセトニトリル 5 cm³ を流し、次に水 10 cm³ を流した。この操作を 3 回繰り返した後、0.1 kmol/m³ 水酸化ナトリウム溶液 15 cm³ および水 10 cm³ を流し、更に、0.1 kmol/m³ 塩酸 15 cm³, 水 10 cm³ を順次流した。以上の実験操作を Fig. 1 に示した。

Table 1 Operating conditions of AAS, ICP-AES and ICP-MS.

AAS conditions	
Wavelength (nm)	Mo(313.3)
Light source	30 mA (Hollow cathode lamp)
Spectral band-width	0.7 nm
Oxidant gas (N ₂ O)	6.01 min ⁻¹
Fuel gas (C ₂ H ₂)	7.81 min ⁻¹
ICP-AES conditions	
RF Power	1.3 kW
Plasma gas (Ar)	15.01 min ⁻¹
Auxiliary gas (Ar)	0.51 min ⁻¹
Carrier gas (Ar)	0.81 min ⁻¹
Wavelength (nm)	Be(313.07), Mg(279.077), Al(308.215), Cr(283.563), Mn(257.610), Fe(238.204), Co(228.616), Ni(221.648), Cu(324.752), Zn(213.857), Ga(294.364), Cd(214.440), In(230.606), Tl(190.801), Pb(220.353), Bi(223.061)
ICP-MS conditions	
RF Power	1.0 kW
Plasma gas (Ar)	15.01 min ⁻¹
Auxiliary gas (Ar)	1.21 min ⁻¹
Carrier gas (Ar)	0.681 min ⁻¹
m/z	Be(9), Mg(24), Al(27), Cr(52), Mn(55), Fe(57), Co(59), Ni(60), Cu(63), Zn(66), Ga(69), Cd(111), In(115), Tl(205), Pb(208), Bi(209)

Fig. 1 Experimental procedures.

Fig. 2 Effect of pH on the recovery of analytes.

3. 結果と考察

3.1 分離における pH の影響

試料を塩酸および硝酸で分解し、過酸化水素水を添加したことからモリブデンは陰イオンとなり、陽イオン交換型の固相剤には保持されない。一方、試料に含有する不純物元素はほとんどが陽イオンであり、固相剤に保持される。そこで、2.2 の 31 元素混合溶液を用いて後述の条件により分離を行い、ICP-MS で測定した。その際、目的元素として Ag, Be, Al, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Tl, Pb, V および Bi の 18 元素について回収率を求めた。しかし、90% 以上の回収率が得られたのは Be, Al, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Tl, Pb および Bi の 16 元素であった。そこで以後、上記 16 元素を目的元素として行った分離条件の検討について述べる。

8 個の 100 cm³ PTFE ビーカーを用意し、それぞれに 2.2 により調製したモリブデン溶液 (50 kg/m³) 2 cm³ と 16 元素混合溶液 10 cm³ を移し入れた (A)。別の 8 個のビーカーにはモリブデン溶液のみを移し入れた (B)。これらの溶液を硝酸またはアンモニア水を用いてそれぞれ順番に pH 0.01, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 と段階的に変化させ調整した。これらの溶液をコンディショニングの完了した固相抽出カラムに通して、目的元素を保持させ、水で数回洗浄した。次に、溶出液を通して水で数回洗浄した。固相剤は陽イオン交換系の SCX 0.5 g を 10 cm³ ポンドエリュートリザーバーに充填して用いた。溶出には 2 kmol/m³ 硝酸 10 cm³ を用いた。溶出液および洗液をメスフラスコに移して 100 cm³ 定容とした (A') (B')。一方、モリブデン溶液を添加せず、酸および過酸化水素水のみをビーカーに入れてアンモニア水を用いて pH を 2.0 に調整した溶液も 2.3 の操作に従って抽出を行った。得られた溶出液および洗液に 16 元素混合溶液 10 cm³ を添加し、水で希釈して 100 cm³ とした (C)。これらの溶液を ICP-AES により測定し、その結果から各 pH 域における回収率を調べた ((A'-B')/C×100)。結果を Fig. 2 に示す。Cr は pH 1.0~3.5 において 94% の回収率に留まったが、その他の元素については pH 1.5~2.0 の範囲ではほぼ 100% の回収率を示した。そこで、これらの結果から分離時の pH は 2.0 に定めた。また、これらの溶液から各 pH 域における

Mo の残留量についても AAS により定量した。その結果、図中に示したとおり、モリブデンは全域で約 0.0001 kg/m³ 存在したが、この程度の量であれば ICP-MS の測定に影響を与えないものと考えられる。

3.2 溶出液の濃度

固相剤に保持された目的元素を溶離する溶出液について検討した。溶出液には ICP-MS 測定への影響を考慮して、硝酸を用いることとし、その最適濃度および使用量を求めた。3.1 同様に 100 cm³ PTFE ビーカーに移し入れたモリブデン溶液に 16 元素混合溶液を添加してアンモニア水を用いて pH 2.0 に調整した溶液を 6 個調製した。これらの溶液を固相抽出カラム (SCX 0.5 g) に通し、目的元素を固相に保持した。水で数回洗浄後それぞれのカラムに 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 および 4.0 kmol/m³ に調製した硝酸溶液 10 cm³ を通過させて目的元素を溶出した。水で数回洗浄して溶出液および洗液を 100 cm³ メスフラスコに移し入れ、定容にした。3.1 同様にモリブデンのブランク溶液と試薬ブランクに 16 元素混合溶液を添加した溶液も同時に調製した。これらの溶液を ICP-AES で測定し、溶出液の濃度と回収率の関係を求めた。結果を Fig. 3 に示す。全ての元素において、1.5~4.0 kmol/m³ の溶出液で溶出することにより 94~106% の回収率が得られた。この結果から溶出液は 2.0 kmol/m³ 硝酸 10 cm³ を用いることにした。

3.3 固相剤の選定と使用量

固相剤として用いた化学結合型シリカゲルは官能基により次の 3 種類に分類される。オクタデシル、オクチルなどの官能基を持つ逆相系、シアノプロピル、ジオールなどの順相系、ベンゼンスルホン酸、トリメチルアミノプロピルなどのイオン交換系である。本研究では過酸化水素存在下におけるモリブデンがオキソ酸を形成し、陰イオンになることから陽イオン交換系のベンゼンスルホン酸を官能基に持つ化学結合型シリカゲル Bond Elut SCX を用いて、陽イオンである目的元素のみを固相剤に保持させることにした。また、固相剤の使用量は保持能力と処理時間に関係する。そこで、抽出時における固相剤の最適使用量を 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 g の 4 段

Fig. 3 Effect of eluate concentration on the recovery of analytes.

Table 2 Results of the recovery of analytes in high purity molybdenum*1 by ICP-MS.

Analyte	Found		Other method*4 ($\mu\text{g/g}$)
	Not added ($\mu\text{g/g}$)	Added ($\mu\text{g/g}$)	
Be	0.0046	0.102*2	<0.1
Mg	2.00	3.02*3	2.2
Al	3.28	4.25*3	3.9
Cr	2.03	3.13*3	—
Mn	1.15	2.35*3	1.4
Fe	0.114	0.216*2	<0.1
Co	0.362	0.465*2	0.5
Ni	4.42	5.61*3	4.5
Cu	4.69	5.82*3	4.5
Zn	0.58	1.56*3	0.54
Ga	0.0113	0.103*2	<0.1
Cd	0.0092	0.103*2	<0.1
In	0.0097	0.104*2	<0.1
Tl	0.0094	0.100*2	<0.1
Pb	0.34	0.46*2	0.4*5
Bi	0.0063	0.100*2	<0.1

$n=3$

*1 Spex molybdenum powder

*2 analytes added 0.01 μg (equivalent to the 0.1 $\mu\text{g/g}$ in a sample)

*3 analytes added 0.1 μg (equivalent to the 1 $\mu\text{g/g}$ in a sample)

*4 Ref. 5) determined by ICP-AES or GF-AAS

*5 Ref. 3) determined by GF-AAS

階に分けて調べた。その結果、試料秤取り量 0.100 g で目的元素含有量が微量である今回の場合、使用量は 0.25 g で目的を達成することが分かった。しかし、試料により目的元素含有量の高い場合も想定し、以後の固相剤使用量は 0.5 g とした。

3.4 検出限界

本法における各測定元素の検出限界を Table 2 に示す。ブランク溶液に 16 元素混合溶液 10 cm^3 添加し、抽出を行った。検出限界はバックグラウンドの各元素の質量数におけるイオン強度 ($n=10$) の標準偏差 (σ) の 3 倍を濃度換算して求めた。なお、3.2 の結果から溶出液の使用量が 2 kmol/m^3 硝酸 10 cm^3 であることから、測定溶液の濃縮が可能であり、定量下限の改善が期待できる。

4. 実際試料の定量結果

4.1 分析方法

試料 0.100 g を 100 cm^3 の PTFE 製ビーカーに秤り取り、少量の水と塩酸 5 cm^3 および硝酸 5 cm^3 を加え加熱して分解する。更に加熱を続けて酸および水分を蒸発させ、完全に乾固する。放冷後、過酸化水素水 10 cm^3 を加えて加熱し、塩類を溶解する。冷却後、水を加えて 50 cm^3 とし、アンモニア水を用いて pH 2.0 に調整する。この溶液をコンデューショニングの完了した固相抽出カラムに通過させ目的元素のみを固相剤に保持させる。固相剤を水で数回洗浄後、洗液は捨てる。次に、溶出液として 2.0 kmol/m^3 硝酸 10 cm^3 を固相抽出カラムに通過させ目的元素を溶出する。水で数回洗浄後、溶出液および洗液をメスフラスコに移し入れ 100 cm^3 定容とする。この溶液を ICP-MS に導入し、Table 1 に示した測定条件で測定する。検量線から目的元素濃度を算出する。検量線は試料を用いず、全操作を行って得られたブランク溶液に 16 元素混合標準溶液 0~10 cm^3 を段階的に添加し、100 cm^3 定容とした溶液を用いて作製する。

4.2 分析結果

本法により Spex 製高純度モリブデン(純度 99.999%)を定量した。この試料は今回定量した元素についての認証値がないので、定量値と各元素 1 ppm または 0.1 ppm 相当量を添加したものについて同様に定量して比較した。結果は同試料を別の方法(GF-AAS³⁾ および ICP-AES⁵⁾)により得られた値とともに Table 2 に示した。定量値に対し分析元素を添加したものについても良好な結果を得た。

5. 結 言

高純度モリブデン中の微量元素定量について、ベンゼンスルホン酸を官能基に持つ化学結合型シリカゲルを固相剤に用いた固相抽出分離を ICP-MS の前処理法とした迅速定量方法の確立を目的として、最適分離条件等の検討を行った。固相に保持した目的元素は 2.0 kmol/m^3 硝酸 10 cm^3 により溶出できた。得られた溶液から目的元素を ICP-MS で定量した。その結果、高純度モリブデン中に含有する微量 Be, Al, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Tl, Pb および Bi の 16 元素について検出限界 (3σ) Be: 0.028, Al: 2.64, Mg: 1.99, Cr: 0.20, Mn: 0.13, Fe: 3.85, Co: 0.019, Ni: 0.48, Cu: 0.084, Zn: 0.25, Ga: 0.092, Cd: 0.014, In: 0.059, Tl: 0.027, Pb: 0.044 および Bi: 0.012 ppb の高感度定量法を確立した。

文 献

- 1) T. Mizota, T. Nakamura and K. Iwasaki: BUNSEKI KAGAKU **41**(1992) 425-431.
- 2) M. Saito, F. Hirose and H. Okochi: Anal. Sci. **11**(1995) 695-697.
- 3) S. Hasegawa, T. Kobayashi, K. Ide, H. Okochi and R. Hasegawa: J. Japan Inst. Metals **58**(1994) 23-29.
- 4) H. Yamaguchi, T. Kobayashi, K. Yamada and H. Okochi: BUN-

- SEKI KAGAKU **39**(1990) 19-24.
- 5) F. Mogi, K. Itoh, N. Okamoto, M. Narita and M. Fujine: *Denki Seiko* **59**(1988) 263-270.
- 6) O. Kujirai, M. Kori, K. Yamada and H. Okochi: *Anal. Sci.* **6**(1990) 379-383.
- 7) O. Kujirai, K. Yamada, M. Kori and H. Okochi: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **339**(1991) 133-136.
- 8) T. Kawamura: *BUNSEKI KAGAKU* **37**(1988) 585-588.
- 9) S. Hasegawa, T. Kobayashi, K. Sato, S. Igarashi and K. Naito: *J. Japan Inst. Metals* **63**(1999) 1497-1502.
- 10) S. Hasegawa, K. Ide, T. Kobayashi, K. Sato, S. Igarashi and K. Naito: *Tetsu-to-Hagane* **89**(2003) 958-961.
- 11) S. Hasegawa, K. Sato, K. Ide, T. Kobayashi, S. Igarashi and K. Naito: *J. Japan Inst. Metals* **64**(2000) 1212-1217.
- 12) S. Hasegawa, H. Yamaguchi, S. Itoh, K. Ide and T. Kobayashi: *BUNSEKI KAGAKU* **52**(2003) 533-537.
- 13) K. C. Van Horne: *Sorbent extraction technology*, Analytichem International, Inc., Harbor City (1985).
- 14) G. Lensmeyer: *Clin. Chem.* **31**(1985) 196-201.
- 15) P. Kao: *Clin. Chem.* **30**(1984) 56-61.
- 16) G. Schieffer, G. Wheeler and C. Cimino: *J. Liquid Chromato.* **7**(1984) 2659-2669.
- 17) M. D. Müller: *Anal. Chem.* **59**(1987) 617-623.
- 18) J. Szpunar-Lobińska, M. Ceulemans, R. Lobiński and F. C. Adams: *Anal. Chim. Acta* **278**(1993) 99-113.