

高純度試薬中の微量不純物分析

高 田 智 明*1

Determination of Trace Impurities in Highly Purified Reagent

Tomoaki TAKATA

The determination of trace impurities in a highly purified reagent. Ultra pure water, hydrochloric acid and hydrofluoric acid : the sample was evaporated to dryness on a heater. The residue was dissolved by nitric acid. The trace elements (Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb and Zn) of pg mL^{-1} level were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The recovery of each element was greater than about 80%. Aqueous sodium hydroxide : the removal of major element (Na) could be carried out by chelating resin which has an iminodiacetic acid group. After conditioning, the chelating resin was run through with sample and an ammonium acetate buffer and water to remove the major element, such as Na, and was then eluted with 3M nitric acid. Cr(VI) was determined by the anion-exchange method. Cr(VI) was adsorbed on an anion-exchange resin disk. The anion-exchange resin was washed with ultra pure water to remove the major element, and was then eluted with 20% nitric acid. The trace elements (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) of ng g^{-1} level were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) or ICP-MS. The recovery of each element was greater than about 80%, and Na concentration was decreased to $\mu\text{g g}^{-1}$ level in the final solution.

1. はじめに

半導体分野ではデバイスの高集積化・微細化に伴い、製品の歩留まりや信頼性向上のために微量不純物を極限まで制御する取組みが行われている。それに伴い半導体関連の試薬に対してもクリーン化の要求が著しく高まってきている。特に金属はたとえ微量であっても素子の電気的特性に悪影響を及ぼすことから、如何に低く制御するかが重要なポイントとなっており、そのためには高感度・高精度な分析評価技術が必要不可欠である。

誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) は、試料溶液中の無機元素を高温のアルゴンプラズマへ導入することによりほとんどの元素をイオン化し、インターフェースを経てイオンレンズでイオンを収束した後、質量分析計で質量ごとにその強度を測定する装置

である。ICP-MSの主な特徴として高感度、広いダイナミックレンジ、多元素同時分析があげられ元素分析の強力なツールとして利用されている。イオン化率の低いハロゲンやSi、Pなどの一部の元素を除いたほとんどの元素で ng g^{-1} ~ pg g^{-1} レベルの検出下限が得られる。問題点としては、主成分による干渉の影響が大きいことがあげられる¹⁾。

高純度試薬は極めて広範囲の物質で構成されており、微量金属分析において、それぞれの試薬の性質に適した取り扱いと前処理が必要となる。超純水のように主成分となる共存成分がない場合、蒸発濃縮により分析感度を向上することが可能である。高純度酸を直接ICP-MSで分析する場合、酸による装置の腐食に加え、試料液性が影響する物理干渉、無機イオン (Cl^- 、 SO_4^{2-} など) に起因した多原子分子による同重体のスペクトル干渉²⁾、非スペクトル干渉^{3, 4)} などにより目的元素の定量を妨害するため主成分の除去が必要で

*1 (株)東ソー分析センター南陽事業部

ある。蒸発乾固による濃縮操作で検出感度の増大、ならびに主成分の除去が可能であるが、目的成分が超微量であるため前処理時の汚染を回避するなど前処理技術が重要である。

シリコンウェーハのエッチング用途に利用される水酸化ナトリウム水溶液のような金属主成分を含む高純度試薬をICP-MSで分析する場合、前述の干渉に加え、イオン化ポテンシャルの低い金属元素の多量共存によるイオン化干渉⁵⁾を引き起こす可能性がある。さらに、高濃度の金属成分を含む試料を装置に導入することにより装置内にメモリーとして残りブランクの増大を引き起こすなど、分析に支障をきたす恐れがあるため、金属主成分であるNaの除去が必要である。アルカリ金属主成分を除去する手段の一つとしてイミノ二酢酸官能基を有するキレート樹脂を利用した固相抽出法があげられる。キレート官能基を有する共重合体の多孔質体をミニカラムに充填して用いるカラム法^{6~11)}、試料に直接キレート樹脂を添加し平衡吸着後に樹脂をろ過して分離するバッチ法^{12, 13)}が一般的である。さらに、キレート樹脂をPTFEの繊維中に密充填した多孔性のディスクが開発され、迅速、簡便な重金属元素の前処理法として利用されている^{14~16)}。

本研究では金属主成分を含有しない高純度試薬として超純水、塩酸、フッ化水素酸を対象とした。前処理環境の評価、使用器具の洗浄、蒸発乾固による目的元素の濃縮を行うことにより、 pg mL^{-1} レベルの超微量不純物の分析法を確立した。また、金属主成分を含有する高純度試薬として水酸化ナトリウム水溶液を対象とし、キレート樹脂、または陰イオン交換樹脂を利用してNa主成分を分離除去することにより ng g^{-1} レベルの微量不純物の分析法を確立した。

2. 実 験

[1] 装 置

目的成分の測定には誘導結合プラズマ質量分析装置

(ICP-MS：パーキンエルマー製ELAN DRC II) または誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES：パーキンエルマー製Optima5300DV) を使用した。各装置の主要測定条件をTable 1 に示す。pH測定には堀場製作所製Twin pHメーターを使用し、パーティクルカウンターは、リオン製のKR-12Aを使用した。

[2] 試 薬

超純水はクリーンルーム設置のオルガノ製超純水製造装置PURELAB Ultraにて精製したもの (比抵抗値 $18.2\text{M}\Omega\text{ cm}$) を使用した。塩酸 (20%)、フッ化水素酸 (38%) はいずれも多摩化学製TAMAPURE-AA-10クラス (金属不純物が 10ppt 未満) を使用した。硝酸 (60%)、水酸化ナトリウム水溶液 (11%) は関東化学製Ultrapurを使用し、酢酸アンモニウム (10M) はニッポンジーン製を使用した。検量線用の標準液及び添加回収実験用の標準液はSPEX製の混合標準溶液XSTC-13 (31 元素、 10mg L^{-1}) を使用した。Cr(VI)の添加回収実験用の標準液は関東化学製のニクロム酸カリウム標準液 (1000ppm) を使用した。

水酸化ナトリウム水溶液中の金属の抽出には3M製Emporeキレートディスクカートリッジ (直径 10mm 、イミノ二酢酸基導入SDB樹脂) を使用した。固相抽出操作にはジーエルサイエンス製GL-SPE吸引マニホールドキットを使用した。Cr(VI)の抽出には3M製EmporeディスクAnion-SR (直径 47mm 、4級アンモニウム型SDB樹脂) を使用した。

[3] 容器の選択及び洗浄

試料の蒸発濃縮操作に用いられる容器として耐化学薬品性、耐熱性に加え金属成分の溶出が少ない材質であることが要求される。一般的には使い易く、安価なプラスチック容器が利用されており、その中でもフッ素樹脂が優れた材質として利用されている。また、金属成分の溶出が極めて少ない材質として合成石英ガラスの利用も考えられるが、一般に高価であり、滑りやすく割れやすい、フッ化水素酸が使用できない、水に対する接触角が小さく試料溶液を注ぐときなど器壁の

Table 1 Operating conditions for ICP-MS and ICP-AES

ICP-MS : Perkin Elmer ELAN DRC II		ICP-AES : Perkin Elmer Optima5300DV	
Plasma conditions :		Plasma conditions :	
RF power	1500W	RF power	1300W
Plasma gas flow rate	18.5L min^{-1} Ar	Plasma gas flow rate	15.0L min^{-1} Ar
Auxiliary gas flow rate	1.35L min^{-1} Ar	Auxiliary gas flow rate	0.20L min^{-1} Ar
Nebuliser gas flow rate	1.00L min^{-1} Ar	Carrier gas flow rate	0.70L min^{-1} Ar
Data acquisition :		Data acquisition :	
Dwell time	50ms	Integration	1~5s
Number of readings	20points	Repetition	3times
Repetition	3times		

汚れが伝わり汚染の原因になるなどの理由で本分析の使用用途としては不適であると考えられる。そこで、本研究では容器の材質としてフッ素樹脂、特に高純度試薬の保管などに利用される PFA を選択した。ただし、PFA 容器は製造装置材質、製造環境に起因する金属不純物が含まれており、洗浄して除去する必要がある。容器の洗浄方法についていくつか提案されているが¹⁷⁻¹⁹⁾、本研究では塩酸、フッ化水素酸、硝酸の単独または混酸による加熱洗浄を充分行い、蒸発乾固操作に伴う金属成分の溶出が pg レベルに低減した PFA 容器を使用した。

[4] 分析操作

[4-1] 超純水の不純物分析

クラス1000のクリーンルーム内で試料100mLをPFA製の容器に採取後、ヒーター上で蒸発乾固した。0.6%硝酸1mLを加えて溶解後、マイクロフローネブライザー (0.1 mL min^{-1}) を接続したICP-MSで15元素を測定した。添加回収実験は試料100mLに混合標準溶液を100pg (Znは500pg) 添加したものをを用いて上記と同様の操作を行った。

[4-2] 高純度酸の不純物分析

クラス100のクリーンドラフト内で高純度酸20mLを採取する他は [4-1] と同様の操作を行った。添加回収実験は混合標準液を200pg添加したものをを用いて [4-1] と同様に行った。

[4-3] 高純度水酸化ナトリウム水溶液の不純物分析

水酸化ナトリウム水溶液 (Ultrapur, 11%) 25gをポリプロピレン製容器に秤量後、試料の中和を氷浴上で行った。10M酢酸アンモニウム0.5mL添加後pHを調整し、超純水で50mLに定容した。試料の中和及びpH調整には硝酸または塩酸を用いた。目的元素の抽出はEmporeキレートディスクカートリッジを用いて行った。操作フローをFig. 1に示す。キレート樹脂のコンディショニングは3 M硝酸5mL、超純水12mL、0.1M酢酸アンモニウム6mLを通過することにより行った。次に、調製試料 (5.5%) 24mLをキレート樹脂に通液後、0.1M酢酸アンモニウム30mL、超純水6mLを通過しNaを除去した。その後、3M硝酸1.5mLを2回通過し吸着成分を回収後、超純水を用いてそれぞれ5mLに定容した。分析対象元素またはNaの測定はICP-MSまたはICP-AESを使用した。添加回収実験は、試料に混合標準液を添加したものをを用いて上記と同様の操作を行った。

Cr (VI) の抽出操作は陰イオン交換ディスク (Anion-SR) を用いて行った。操作フローをFig. 2に示す。コンディショニングは20%硝酸10mL、超純水

50mLを通過することにより行った。調製試料 (5.5%) 20mL、超純水100mLを通過しNaを除去した。20%硝酸20mLでCr (VI) を溶離後、ヒーター上で蒸発濃縮し最終的に10mLに定容した。Cr (VI) の測定はICP-AESまたはICP-MSを使用した。

3. 結果と考察

3-1. 超純水、高純度酸の不純物分析

[1] 分析環境評価

分析環境の状態を把握するため、前処理操作を行うクリーンルーム (クラス1000) 及びクリーンドラフト (クラス100) の作業高さにおけるパーティクル測定を行った。無人状態で1cf (cubic feet) 中のパーティク

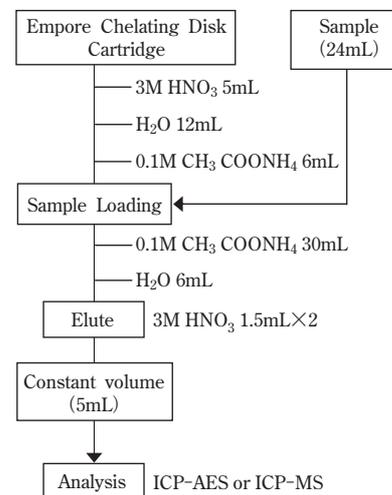


Fig. 1 Separation procedure for the impurities in aqueous sodium hydroxide

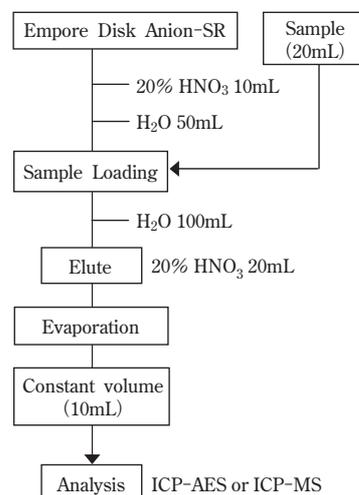


Fig. 2 Separation procedure for Cr (VI) in aqueous sodium hydroxide

ル数を5回計測した。その結果、いずれの測定場所においても0.5 μm 以上の微粒子は最大5counts cf^{-1} 以下であり、0.3 μm 以上の微粒子は最大40counts cf^{-1} 以下であった。

次に、口径71mmのPFA容器に超純水を50g添加後、クリーンルーム及びクリーンドラフト内に開放状態で1日放置し、捕集された金属成分を分析した。クリーンルームは5箇所、クリーンドラフトは2箇所それぞれ測定し、その平均を分析値とした。分析結果をTable 2に示す。いずれの金属成分も非検出 (<50pg)であった。

[2] 添加回収実験

超純水製造装置で製造した超純水、市販の超高純度塩酸 (20%) またはフッ化水素酸 (38%) に混合標準液を適宜添加したものをを用いて添加回収実験を行った。標準添加した試料の定量値及び回収率をTable 3

Table 2 Amounts of analytical element in clean draft or room

Element	Clean draft [pg]	Clean room [pg]
Al	<50	<50
Ca	<50	<50
Cr	<50	<50
Cu	<50	<50
Fe	<50	<50
K	<50	<50
Mg	<50	<50
Na	<50	<50

Table 3 Recovery of the impurities in ultra pure water ^a

Element	Added [pg mL ⁻¹]	Found ^b [pg mL ⁻¹]	Recovery [%]
Al	1.0	0.93±0.05	93
Ca	1.0	1.00±0.04	100
Cd	1.0	0.97±0.04	97
Co	1.0	0.94±0.01	94
Cr	1.0	0.90±0.01	90
Cu	1.0	0.83±0.03	83
Fe	1.0	1.08±0.05	108
K	1.0	0.92±0.02	92
Li	1.0	0.97±0.05	97
Mg	1.0	1.12±0.02	112
Mn	1.0	0.93±0.03	93
Na	1.0	1.03±0.02	103
Ni	1.0	0.92±0.02	92
Pb	1.0	0.94±0.03	94
Zn	5.0	4.52±0.19	90

a. Sample volume 100mL

b. Values are the mean of three measurements ± standard deviation.

~5に示す。繰り返し再現性については各試料とも3回以上実施した。いずれの試料、元素についても80%以上の回収率が得られた。

[3] 分析結果

実試料として超純水製造装置で製造した超純水、市販の超高純度塩酸 (20%) またはフッ化水素酸 (38%) について本法を用いた不純物分析結果をTable 6に示す。各元素の検出限界 (空試験値の3 σ) は超純水分析の場合0.2pg mL⁻¹、塩酸及びフッ化水素酸分析の場合1pg mL⁻¹であった。

Table 6に示すように超純水中のZn分析値が約0.7pg mL⁻¹検出されたが、標準偏差が比較的小さいた

Table 4 Recovery of the impurities in hydrochloric acid ^a

Element	Added [pg mL ⁻¹]	Found ^b [pg mL ⁻¹]	Recovery [%]
Al	10	10.2±0.3	102
Ca	10	10.5±0.7	105
Cd	10	9.7±0.3	96
Cr	10	10.9±0.3	108
Cu	10	9.6±0.6	95
Fe	10	11.3±0.5	113
K	10	10.4±0.7	103
Mg	10	9.6±0.6	96
Mn	10	10.1±0.5	100
Na	10	10.3±0.2	102
Ni	10	10.2±1.2	102
Pb	10	9.8±0.8	99
Zn	10	9.3±0.3	93

a. Sample volume 20mL

b. Values are the mean of four measurements ± standard deviation.

Table 5 Recovery of the impurities in hydrofluoric acid ^a

Element	Added [pg mL ⁻¹]	Found ^b [pg mL ⁻¹]	Recovery [%]
Al	4.5	4.8±0.2	107
Ca	10	10.2±0.2	102
Cd	10	10.1±0.1	101
Cr	10	9.3±0.2	93
Cu	10	9.1±0.5	91
Fe	4.5	4.3±0.1	96
K	10	10.7±0.5	107
Mg	4.5	4.4±0.1	98
Mn	10	10.2±0.0	102
Na	10	9.9±0.4	99
Ni	10	10.4±0.4	104
Pb	10	9.9±0.3	99
Zn	10	9.8±0.3	98

a. Sample volume 20mL

b. Values are the mean of three measurements ± standard deviation.

め試料中の不純物由来と考えられる。そこで、試料量を変化させたときのZn検出量を測定した。Fig. 3に示すように、試料量とZn検出量が比例する結果が得られた。また、各試料量におけるZn分析値の平均は 0.7pg mL^{-1} であった。以上の結果より、検出されたZnは試料由来であることが判明した。塩酸の不純物分析で検出されたCa、Mgについても標準偏差が小さいため、試料の不純物由来と考えられる。Feは 10pg mL^{-1} 以上検出し標準偏差が大きいため、蒸発乾固に使用した容器から溶出した可能性が高く、さらなる洗浄が必要である。フッ化水素酸の不純物分析で検出されたAl、Feについても標準偏差が比較的小さいため、試料の不純物由来と考えられる。また、市販の超高純度フッ化水素酸(38%)を製造ロット別に分析した結果をTable 7に示す。ロット間でAl、Ca、Feが検出され、 pg mL^{-1} レベルの分析が可能であった。

3-2. 高純度水酸化ナトリウム水溶液の不純物分析

3-2-1. キレートディスクカートリッジを利用した不純物分析

[1] キレート樹脂の予備洗浄

未使用のキレート樹脂に吸着した金属成分を除去するため、キレートディスクカートリッジに3M硝酸を3mLずつ4回通液し、通過液を随時回収して金属分量をICP-AESにて定量した。結果をFig. 4に示す。未洗浄のキレート樹脂からAl、Ca、Cu、Fe、Mg、Znの溶出が確認されたが、3M硝酸を12mL通液することにより各成分の溶出量が10ng以下を示した。以降の検討では3M硝酸で予め洗浄したカートリッジを使用した。

[2] 試料pHの影響

標準液を用いてキレート樹脂に吸着する成分のpHの影響を検討した。結果をFig. 5に示す。Crを除く元

Table 6 Determination of the impurities in highly purified reagents

Element	Ultra pure water ^a	Hydrochloric acid ^b	Hydrofluoric acid ^b
	Found ^c [pg mL^{-1}]	Found ^c [pg mL^{-1}]	Found ^c [pg mL^{-1}]
Al	<0.2	<1	1.8 ± 0.3
Ca	<0.2	5.8 ± 0.3	<1
Cd	<0.2	<1	<1
Co	<0.2	<1	<1
Cr	<0.2	<1	<1
Cu	<0.2	<1	<1
Fe	<0.2	13.0 ± 5.4	4.7 ± 0.2
K	<0.2	<1	<1
Li	<0.2	<1	<1
Mg	<0.2	2.1 ± 0.2	<1
Mn	<0.2	<1	<1
Na	<0.2	<1	<1
Ni	<0.2	<1	<1
Pb	<0.2	<1	<1
Zn	0.65 ± 0.07	<1	<1

a. Sample volume 100mL

b. Sample volume 20mL

c. Values are the mean of five measurements \pm standard deviation.

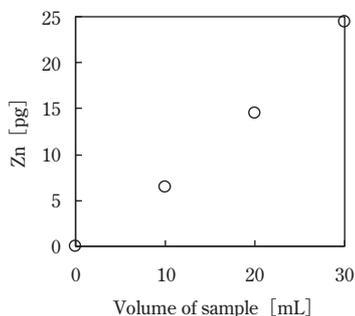


Fig. 3 Amount of Zn in ultra pure water

Table 7 Determination of the impurities in hydrofluoric acid^a

Element	Found [pg mL^{-1}]				
	Lot. 1	Lot. 2	Lot. 3	Lot. 4	Lot. 5
Al	2	1	1	<1	3
Ca	2	<1	<1	<1	6
Cr	<1	<1	<1	<1	<1
Cu	<1	<1	<1	<1	<1
Fe	<1	<1	3	<1	3
K	<1	<1	<1	<1	<1
Li	<1	<1	<1	<1	<1
Mg	<1	<1	<1	<1	<1
Na	<1	<1	<1	<1	<1

a. Sample volume 20mL, n=2

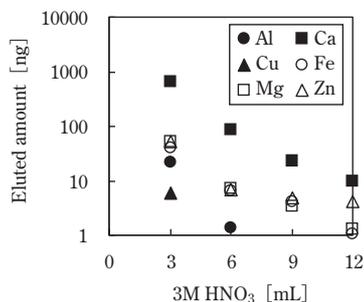


Fig. 4 Amount of eluted elements from chelating resin by 3M nitric acid

素についてpH5以上で80%以上の回収率が得られた。CrはpH8で80%以上の回収率を示した。添加に使用した標準液中のCrの形態は3価（硝酸クロム）である。一般に、水中におけるCr(Ⅲ)はpH8付近で水酸化クロム $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を形成すると考えられる。pH8で良好な回収率が得られた原因については酢酸アンモニウムの共存により $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ を生成したことなどが考えられるが詳細は不明である。また、Cr(Ⅵ)についても同様の検討を行ったが、回収率は10%以下であった。水中でのクロムの存在形態はCr(Ⅲ)では Cr^{3+} 、 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ などの陽イオン、Cr(Ⅵ)では CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ などの陰イオンが主体であることが知られている^{20~25}。キレートディスク中の官能基はイミノ二酢酸基で陽イオン交換体であるため、陰イオンであるCr(Ⅵ)の回収率が低い結果が得られたと考えられる。以降の検討では、Cr(Ⅲ)についてはpH8、その他の元素はpH5~6に調整したサンプルを使用した。

[3] 洗浄液の検討

コンディショニングを施したキレート樹脂に5.5%試料を通液し、超純水で洗浄後、3M硝酸で成分を回収しICP-AESでNaを定量した。その結果、回収液中のNa濃度が $100 \mu\text{g g}^{-1}$ 以上検出された。そこで、洗浄液として0.1M酢酸アンモニウムを使用した場合のNa除去量について検討した。pH調整済の5.5%試料24mLをキレート樹脂に通液後、0.1M酢酸アンモニウム(pH6.6)を5mLずつ6回通液し、各通過液に含まれるNa濃度を測定した。結果をFig. 6に示す。0.1M酢酸アンモニウムを25mL以上通液することによりNa濃度が $1 \mu\text{g g}^{-1}$ 以下を示した。以降の検討では酢酸アンモニウムの通液量を30mLに設定した。既報^{26, 27}では通液する酢酸アンモニウム濃度を大きくすることによりCa、Mgを除去しており、これらの金属を高濃度に含む試料についても応用可能であると考えられる。

[4] 酢酸アンモニウムの精製

試料中の不純物と同様、試薬中の不純物もキレート

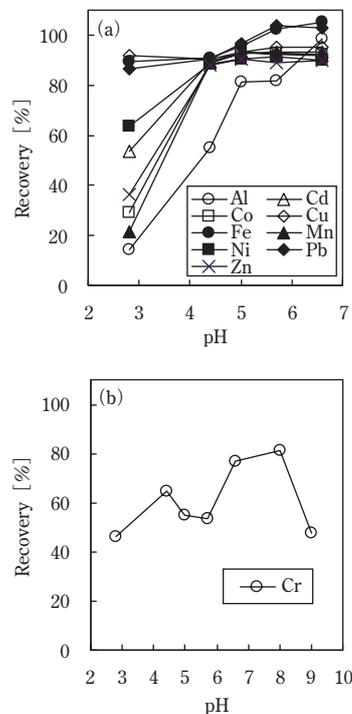


Fig. 5 The effect of pH on recovery of (a) 9 elements and (b) Cr with Empore chelating resin disk pretreatment

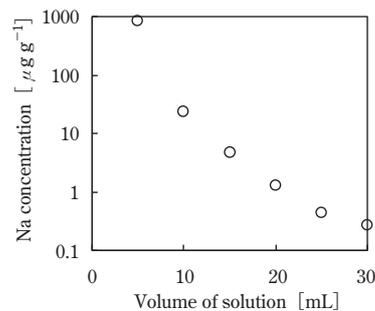


Fig. 6 Washing volumes dependencies for concentration of Na

樹脂に吸着されるため、清浄な酢酸アンモニウムを使用することが必要である。そこで、10M酢酸アンモニウム中の不純物を分析したところAlが 11ng g^{-1} 、Feが 12ng g^{-1} 検出された。10M酢酸アンモニウムをキレートディスクカートリッジに1回通液後、試薬中の不純物を測定した。その結果、Al、Feの不純物がそれぞれ3.5、 1.8ng g^{-1} に低減した。以降の検討では酢酸アンモニウムをキレート樹脂で1回精製したものを使用した。

[5] 実試料の分析

市販の超高純度水酸化ナトリウム水溶液(11%)の不純物の定量を行った。試料に目的元素の混合標準液

を添加することによって回収実験を行い、各元素の回収率を求めた。結果をTable 8に示す。いずれの元素も80%以上の回収率が得られた。本法による試料の定量結果をTable 9に示す。この場合、各元素の検出限界(空試験値の3σ)はAl 0.2ng g⁻¹、Cr(Ⅲ) 0.5ng g⁻¹、Fe 0.3ng g⁻¹、その他の元素は0.1ng g⁻¹であった。Table 9に示すようにAl、Fe、Znがサブng g⁻¹レベルで検出されたが、いずれも標準偏差が小さいため試料の不純物由来と推定される。

3-2-2. 陰イオン交換ディスクを利用したCr(VI)分析

[1] 試料pHの影響

水酸化ナトリウム水溶液中のCr(VI)を定量するため、陰イオン交換ディスクを利用したNa主成分の分離検討を行った。pH12のアルカリ性条件下では、Cr(Ⅲ)はCr(OH)₄⁻、Cr(VI)はCrO₄²⁻として存在するこ

とが知られており²⁸⁾、陰イオン交換による相互分離は困難と考えられた。そこで、酸性条件下のpH4~6の範囲で検討した。このpHでは、Cr(VI)はクロム酸水素イオン(HCrO₄⁻)の形態で存在することが知られている^{29~31)}。

[2] 溶離液の検討

溶離液はメーカー推奨の20%硝酸を使用した。陰イオン交換樹脂に吸着させたCr(VI)10μgの溶離に必要な20%硝酸液量を調べるため、20%硝酸を3mLずつ7回、計21mL通じて通過液中のCrを測定した。結果をFig. 7に示す。20%硝酸を20mL通じた段階で90%以上溶離できることが判明したため、溶離液の量を20mLに設定した。

[3] 共存イオンの影響

本法では試料の調製に酸を使用するため、酸由来の共存イオンが陰イオン交換樹脂へのCr(VI)イオンの吸着を妨害し、Cr(VI)の回収率が低下する可能性がある。そこで、市販の超高純度水酸化ナトリウム水溶液(11%)を用いて、試料の調製に硝酸または塩酸を使用した場合の回収率について検討した。結果をTable10に示す。硝酸を使用した場合、回収率が33%と低いのに対し、塩酸を使用した場合は90%以上を示した。強塩基性陰イオン交換樹脂への無機イオンの選択性は一般にSO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > OH⁻の傾向があり³²⁾、NO₃⁻に比べCl⁻の方が陰イオン交換樹脂への吸着能が小さいため、塩酸を使用した方がCr(VI)イオンの吸着に対する影響が小さく良好な回収率が得られたと考えられる。

Table 8 Recovery of the impurities added into aqueous sodium hydroxide

Element	Added [μg]	Recovery [%]	Added [μg]	Recovery [%]
Al	0.38	119 ^a	8.0	83 ^b
Cd	0.38	105 ^a	8.0	98 ^b
Co	—	—	8.0	88 ^b
Cr(Ⅲ)	—	—	2.1	89 ^c
Cu	0.38	102 ^a	8.0	98 ^b
Fe	0.38	112 ^a	8.0	93 ^b
Mn	0.38	98 ^a	8.0	84 ^b
Ni	0.38	107 ^a	8.0	97 ^b
Pb	—	—	8.0	95 ^b
Zn	0.38	110 ^a	8.0	94 ^b

- a. Sample pH 5.5
- b. Sample pH 5.1
- c. Sample pH 8.2

Table 9 Determination of the impurities in aqueous sodium hydroxide

Element	Found ^a [ng g ⁻¹]
Al	0.76±0.04 ^b
Cd	<0.1 ^b
Co	<0.1 ^b
Cr(Ⅲ)	<0.5 ^c
Cu	<0.1 ^b
Fe	0.88±0.08 ^b
Mn	<0.1 ^b
Ni	<0.1 ^b
Pb	<0.1 ^b
Zn	0.53±0.01 ^b

- a. Values are the mean of three measurements ± standard deviation
- b. Sample pH 5.1-5.7
- c. Sample pH 8.1-8.4

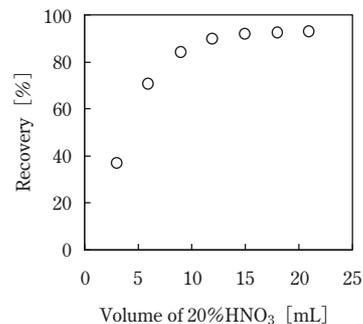


Fig. 7 Elution volumes dependence of recoveries for Cr(VI)

Table10 Recovery of Cr(VI) in the presence of other anions

Element	Recovery [%]	
	HCl ^a	HNO ₃ ^b
Cr(VI)	93	33

- a. Sample pH 5.3, b. Sample pH 5.6

[4] 実試料の分析

本法を用いて市販の超高純度水酸化ナトリウム水溶液中のCr(VI)を定量した。試料の中和及びpH調整には塩酸を使用した。その結果、Cr(VI)濃度は検出限界 (0.3ng g^{-1}) 未満であった。また、測定液中のNa濃度は $10\ \mu\text{g g}^{-1}$ 以下であった。陰イオン交換ディスクを利用することにより試料に含まれるNa主成分を除去し、 ng g^{-1} レベルのCr(VI)を分析することが可能となった。

4. まとめ

超純水、高純度酸の分析において、蒸発乾固を利用した主成分の除去、ならびに目的元素の濃縮を行った。その結果、Al、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb及びZnの15元素について pg mL^{-1} レベルの超微量不純物分析が可能となった。高純度水酸化ナトリウム水溶液の分析において、キレート樹脂または陰イオン交換樹脂を利用してNa主成分を分離することにより、測定液中のNa濃度を $\mu\text{g g}^{-1}$ レベルに低減することができた。その結果、Al、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb及びZnの10元素について ng g^{-1} レベルの微量不純物分析が可能となった。Crについてはキレート樹脂によりCr(III)、陰イオン交換樹脂によりCr(VI)を分別定量することが可能となった。

5. 引用文献

- 1) H. Kawaguchi, T. Tanaka, T. Nakamura, M. Morishita, A. Mizuike, *Anal. Sci.*, **3**, 305-308 (1987)
- 2) C. K. Sekhar, S. N. Chary, K. C. Tirumala, V. Aparna, *Acta. Chim. Slov.*, **50**, 409-418 (2003)
- 3) G. R. Gilson, D. J. Douglas, J. F. Fulford, K. W. Halligan, S. D. Tanner, *Anal. Chem.*, **60**, 1472-1474 (1988)
- 4) J. A. Olivares, R. S. Houk, *Anal. Chem.*, **58** (1), 20-25 (1986)
- 5) 森重、木村、SEIテクニカルレビュー、**172**、100 (2008)
- 6) M. Nicolai, C. Rosin, N. Tousset, Y. Nicolai, *Talanta*, **50**, 433-444 (1999)
- 7) S. Zhang, A. Lu, F. Han, X. Shan, *Anal. Sci.*, **21**, 651-654 (2005)
- 8) T. Sumida, T. Nakazato, H. Tao, M. Oshima, S. Motomizu, *Anal. Sci.*, **22**, 1163-1168 (2006)
- 9) T. Sumida, T. Nakazato, H. Tao, *BUNSEKI KAGAKU*, **52** (8), 619-626 (2003)
- 10) S. Hirata, T. Kajiya, M. Aihara, K. Honda, O. Shikino, *BUNSEKI KAGAKU*, **52** (12), 1091-1104 (2003)
- 11) H. Sakamoto, K. Yamamoto, T. Shirasaki, Y. Inoue, *BUNSEKI KAGAKU*, **55** (2), 133-139 (2006)
- 12) S. D. Lofthouse, G. M. Greenway, S. C. Stephen, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1839-1842 (1999)
- 13) T. Yabutani, S. Ji, F. Mouri, H. Sawatari, A. Itoh, K. Chiba, H. Haraguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2253 (1999)
- 14) T. Yamamoto, A. Sabarudin, O. Noguchi, T. Takayanagi, M. Oshima, S. Motomizu, *BUNSEKI KAGAKU*, **55** (9), 715-720 (2006)
- 15) Y. Furusho, M. Ono, M. Yamada, K. Ohashi, T. Kitade, K. Kuriyama, S. Ohta, Y. Inoue, S. Motomizu, *BUNSEKI KAGAKU*, **57** (12), 969-989 (2008)
- 16) T. Arakaki, T. Ishigaki, M. Yamaguchi, A. Itoh, *BUNSEKI KAGAKU*, **58** (8), 707-714 (2009)
- 17) J. R. Moody, R. M. Lindstrom, *Anal. Chem.*, **49** (14), 2264-2267 (1977)
- 18) P. J. Paulsen, E. S. Beary, D. S. Bushee, J. R. Moody, *Anal. Chem.*, **60**, 971-975 (1988)
- 19) P. J. Paulsen, E. S. Beary, D. S. Bushee, J. R. Moody, *Anal. Chem.*, **61**, 827-830 (1989)
- 20) A. Girirajanna, D. Prasad, M. A. Abdulah, *Bioresour. Technol.*, **5** (2), 838-853 (2010)
- 21) S. A. Steiner, M. D. Porter, J. S. Fritz, *J. Chromatogr. A*, **1118**, 62-67 (2006)
- 22) Y. Furusho, A. Sabarudin, L. Hakim, K. Sshita, M. Oshima, S. Motomizu, *Anal. Sci.*, **25**, 51-56 (2009)
- 23) S. Hirata, D. Kozaki, K. Sakanishi, N. Nakagoshi, K. Tanaka, *Anal. Sci.*, **26**, 387-390 (2010)
- 24) Y. Iwasaki, N. Kano, K. Omori, H. Imaizumi, T. Ishizuka, *BUNSEKI KAGAKU*, **53** (9), 1015-1019 (2004)
- 25) Y. Furusho, M. Ono, M. Yamada, T. Kitade, S. Motomizu, *BUNSEKI KAGAKU*, **58** (3), 147-152 (2009)
- 26) O. Keil, J. Dahmen, D. A. Volmer, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **364**, 694-699 (1999)
- 27) A. Itoh, T. Ishigaki, T. Arakaki, A. Yamada, M. Yamaguchi, N. Kabe, *BUNSEKI KAGAKU*, **58** (4), 257-263 (2009)

-
- 28) Y. Myoga, T. Akutsu, T. Shimizu, N. Uehara, *BUNSEKI KAGAKU*, **58** (10) , 859-864 (2009)
 - 29) F. Kong, Y. Ni, *Bioresour. Technol.*, **4** (3) , 1088-1097 (2009)
 - 30) K. Ishida, M. Harada, *BUNSEKI KAGAKU*, **53** (10) , 1061-1065 (2004)
 - 31) M. Aoyama, *J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst.*, **15** (2) , 9-13 (2001)
 - 32) 和田、黒田、三田、岸田、化学工学論文集、 **31**、365 (2005)