

# 高純度燐酸中の微量硝酸イオンの分析

多 田 芳 光  
大 木 啓 三  
岡 田 忠 司

## Determination of Trace Nitrate Ion in High-purity Phosphoric Acid

Yoshimitsu TADA  
Keizo OHGI  
Tadashi OKADA

An automated column switching ion chromatograph (IC) system has been developed for the determination of trace nitrate ion in high-purity 85% phosphoric acid, which uses an Fe-type cation exchange column TSKgel SCX for the removal of phosphoric acid and two different anion exchange columns TSKgel IC-Conc-A and IC-Anion-PW for the concentration of nitrate ion in a given sample and the IC separation, respectively. This system is capable of lowering the detection limit of nitrate ion as low as 9.9 ppb ( $2\sigma$ ).

### 1. はじめに

近年、半導体産業の分野は IC (集積回路) から LSI (大型集積回路)、超 LSI へと技術革新がめざましく、急速な勢いで高集積化が進んでいる。高集積化、高性能化にともなって、製造過程で使用する種々の薬品類も高純度品が使用されており、塩酸や燐酸、硫酸といった無機酸もそのひとつである。

この内、燐酸中の硝酸イオンを分析する方法としては、インジゴカルミン溶液を用いる呈色試験 (JIS K9005) があり、検出限界は 5 ppm とされている。また一般的な微量硝酸イオンの分析法としては、FIA を含む吸光度法、イオン電極法、イオンクロマトグラフィー (IC) 測定法などが報告されている<sup>1)~10)</sup>。しかしながら、高濃度燐酸中の微量の硝酸イオンを直接分析することは困難であった。

この IC 測定法は、大気や水などの環境分析をはじめ、医薬、食品、工業化学などの様々な分野で用いられてい

る重要な分析法である。更に近年では環境庁、厚生省などの標準分析法として導入され、JIS の水質関係の分析法にも採用されている。この測定法は、試料溶液中の目的イオン種をイオン交換分離カラムで分離して、電気伝導度検出器や紫外線検出器で検出し、目的イオン種の濃度を量る方法であるが、高マトリックス中の微量成分に対しては、直接分析不可能な場合が多い。

本報告は、IC を応用した高純度燐酸中の微量硝酸イオン (ppb レベル) の分析法に関するものである。

今回我々が確立した分析法の特徴は、分離性能の異なる三種のイオン交換カラムと自動バルブ切り換え器を組み合わせたカラムスイッチング法を用いた IC システムにより、高純度燐酸 (85%) 中の微量の硝酸イオン (ppb レベル) を分析可能にしたことである。

### 2. 実 験

#### 〔1〕 試薬および器具

本実験には、市販試薬特級の他、液体クロマトグラフ

用アセトニトリル、容量分析用 1 N 塩酸、IC 用 1000 ppm 各種標準液を使用した。測定対象試料の磷酸は、電子材料向けの市販高純度磷酸 (85%品) を使用した。

また、メスフラスコやピペットなどの実験器具については、すべてポリプロピレン製を使用した。

## 〔2〕 装置およびカラム

本研究で使用した装置およびカラムはすべて東ソー製であり、フローダイアグラムを Fig. 1 に示す。送液ポンプには CCPM および CCPE を用い、CCPE 側はフローグラジエントで使用した。検出器には、紫外可視検出器 (UV-8000) を用い、設定波長を UV 210 nm とした。また、カラムスイッチング装置には試料前処理装置 (PT-8000) を 2 台使用し、一部配管系を改造して用いた。

Fe 型に置換して使用する陽イオン交換カラムには TSKgel SCX (6 mmI.D.×15 cm)、濃縮カラムには

TSKgel IC-Conc-A (3 mmI.D.×1 cm)、IC 用陰イオン交換カラムには TSKgel IC-Anion-PW (4.6 mmI.D.×5 cm) をそれぞれ用い、IC-Anion-PW はカラムオープン (CO-8011) で 40°C に温調した。また、最終的に TSKgel SCX と TSKgel IC-Conc-A を純水置換する純水ラインには、陰イオン交換カラムとして TSKgel SAX (6 mmI.D.×15 cm) を使用した。

## 3. 結果と考察

### 〔1〕 IC 測定条件

硝酸イオンを最終的に分離溶出する IC の測定条件として、IC 分離カラム (IC-Anion-PW) に、溶離液として 2 mM  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  にアセトニトリル 2% を添加したものを通液し、紫外可視検出器の波長 210 nm で検出した。この条件で測定した標準硝酸イオン 2 ppb のクロマトグラムおよび検量線を Fig. 2, Fig. 3 に示す。Fig. 3 の検量線においては、2~100 ppb の範囲で直線関係が得られた。

### 〔2〕 試料調製法

本分析法で用いるカラムスイッチング法の概要を以下に示す。第一段階としてマトリクス成分の磷酸を Fe 型の陽イオン交換カラムで  $\text{FePO}_4$  として沈澱除去する。次に第二段階として、微量の硝酸イオンを濃縮用陰イオン交換カラムで濃縮する。そして、最終段階で IC 用陰イオン交換カラムにより分離溶出する。

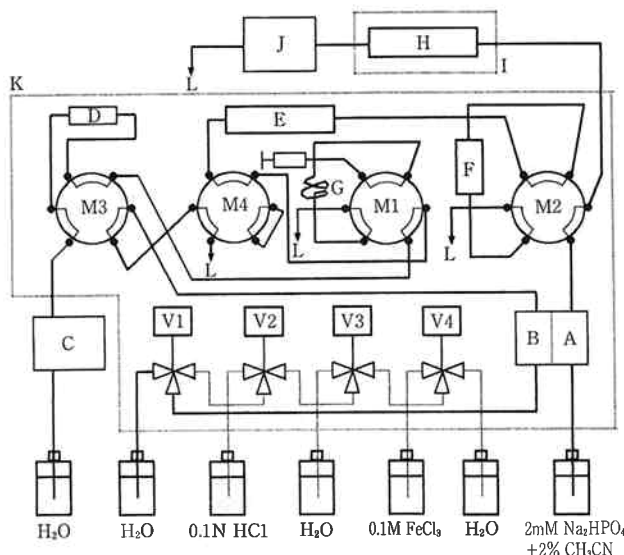


Fig. 1 Flow diagram of IC system.

A, B: Pump (CCPM); C: Pump (CCPE); D: Remover column (SAX); E: Remover column (SCX); F: Concentrator column (IC-Conc-A); G: Sample loop; H: Separator column (IC-Anion-PW); I: Column oven (CO-8011); J: Detector (UV-8000, UV210 nm); K: Two pretreatment apparatuses (PT-8000); L: Drain; M1~M4, V1~V4: Valve  
Flow rate: Pump A, 1.2 ml/min  
Pump B, 1.0 ml/min  
Pump C, Flow gradient, 0.5 ml/min (0~65 min), 1.0 ml/min (65~110 min), 0.5 ml/min (110~130 min)

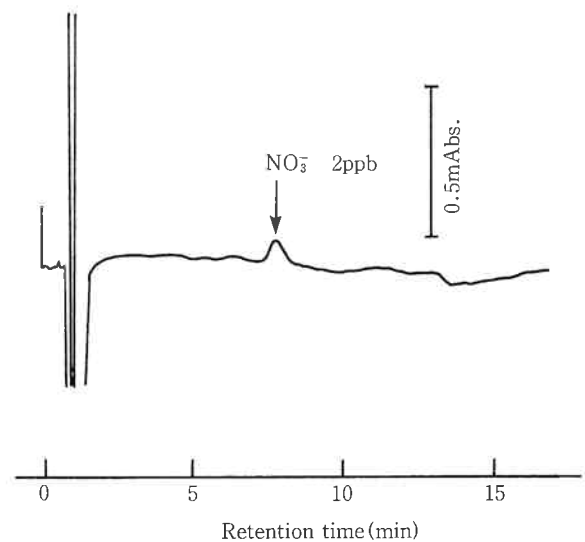


Fig. 2 Chromatogram of standard nitrate ion.  
Column: TSKgel IC-Anion-PW (4.6 mmI.D.×5 cm)  
Eluent: 2 mM  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 2%  $\text{CH}_3\text{CN}$   
Detector: UV (210 nm)  
Injection volume: 100  $\mu\text{l}$

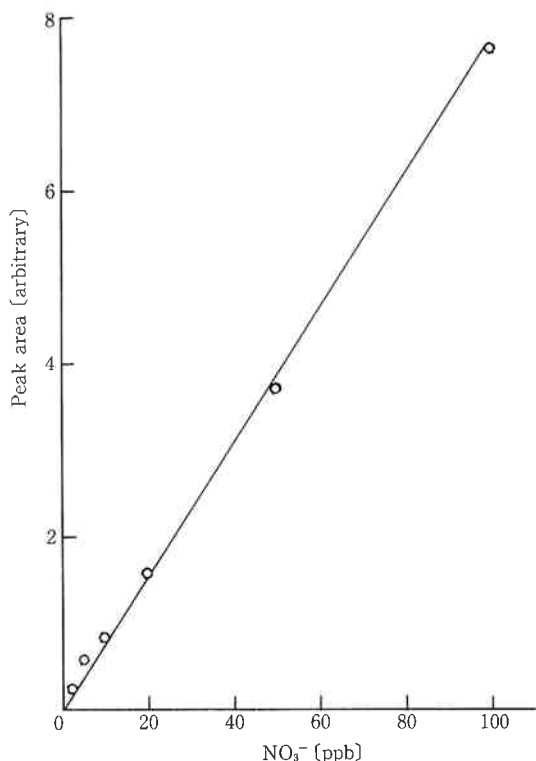


Fig. 3 Calibration curve of standard nitrate ions.

第一および第二段階をバッチ法により操作した場合には、ブランク値が大きくなり、微量の硝酸イオンを分析することはできなかった。これは、実験室雰囲気の影響が大きかったためと考えられる。Fig. 4 に純水 10 ml を Fe 置換陽イオン交換樹脂充填カートリッジ (東ソー製、試料前処理カートリッジ、TOYOPAK IC-SP M) に通液後、IC の試料注入ループにセットした濃縮カラム (TSKgel IC-Conc-A) に注入し、溶離液で分離溶出させたクロマトグラムを示す。

Fig. 4 から明らかなように硝酸イオンのブランク値が大きく検出された。従って、本分析法では実験室雰囲気にできるだけ接触しないように自動カラムスイッチング法による前処理法を検討し、最適条件が確立できた。

(3) 分析法

本分析法で使用した IC システムのフローダイアグラム (Fig. 1) において、注入された微量の硝酸イオンを含む燐酸試料は、バルブ M4 を経由してあらかじめ Fe 型に置換された陽イオン交換カラム (TSKgel SCX) で燐酸が沈澱除去される。Fig. 5 に TSKgel SCX の各経過時間における圧力変化を示すが、試料注入と同時に圧力上昇が認められた。これは、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> が Fe と反応して FePO<sub>4</sub> となり沈澱したためと考えられる。また上昇した圧力は、再生工程を経過して初期圧力に復帰した。

次に試料は、バルブ M2 を経由して濃縮カラム

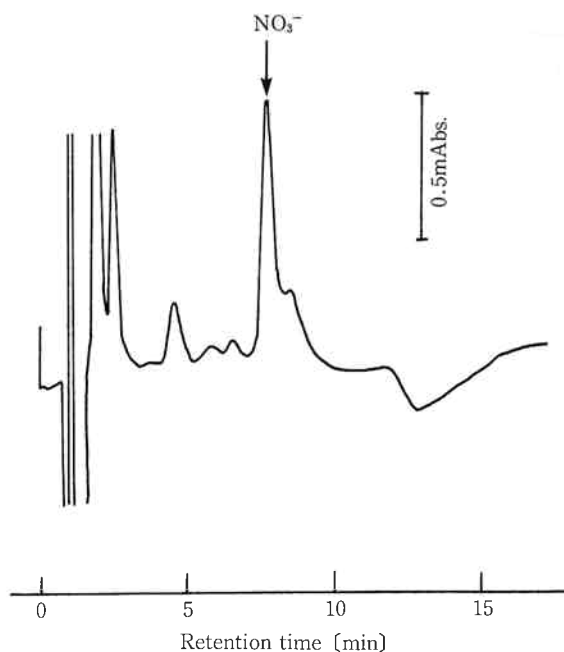


Fig. 4 Chromatogram of blank solution treated with remover cartridge and concentrator column.

Separator column: TSKgel IC-Anion-PW (4.6 mmI.D.×5 cm)

Concentrator column: TSKgel IC-Conc-A (3 mmI.D.×1 cm)

Remover cartridge: TOYOPAK IC-SP M

Eluent: 2 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>+2% CH<sub>3</sub>CN

Detector: UV (210 nm)

Blank solution: Pure water 10 ml

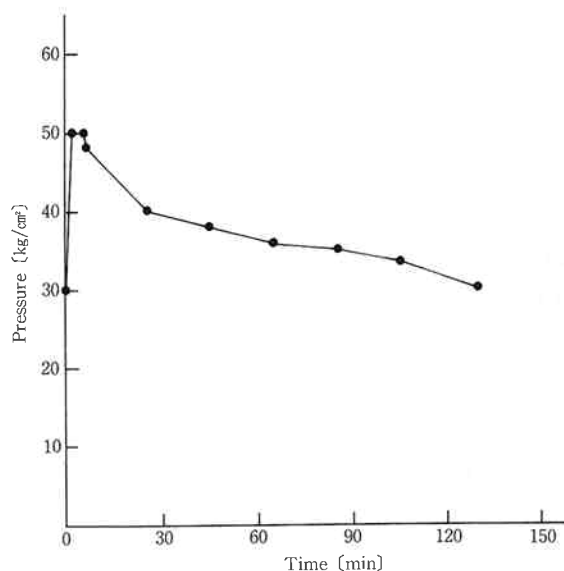


Fig. 5 Pressure variation in remover column.

Table 1 Valve change diagram of IC system

| Time (min) | Valve conditions (○:ON, ×:OFF) |    |    |    |    |    |    |    | Column conditions      |                  |  |  |
|------------|--------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|------------------------|------------------|--|--|
|            | M1                             | M2 | M3 | M4 | V1 | V2 | V3 | V4 | SCX                    | SAX              | IC-Conc-A  | IC-Anion-PW  |
| 0.0        | ×                              | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | H <sub>2</sub> O       | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O   | 2mM Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub><br>+2% CH <sub>3</sub> CN |
| 0.1        | ○                              | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ↑                      | ↑                | ↑  | ↑  |
| 5.0        | ○                              | ○  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ↑                      | ↑                | 2mM Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub><br>+2% CH <sub>3</sub> CN | ↑  |
| 5.1        | ×                              | ○  | ○  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | H <sub>2</sub> O       | —                | ↑  | ↑  |
| 5.2        | ×                              | ○  | ○  | ×  | ○  | ×  | ×  | ×  | 0.1N HCl               | —                | ↑  | ↑  |
| 25.0       | ×                              | ○  | ○  | ×  | ○  | ○  | ×  | ×  | H <sub>2</sub> O       | —                | ↑  | ↑  |
| 45.0       | ×                              | ○  | ○  | ×  | ○  | ○  | ○  | ×  | 0.1M FeCl <sub>3</sub> | —                | ↑  | ↑  |
| 65.0       | ×                              | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | H <sub>2</sub> O       | —                | ↑  | ↑  |
| 70.0       | ×                              | ○  | ○  | ○  | ×  | ×  | ×  | ×  | ↑                      | —                | ↑  | ↑  |
| 110.0      | ×                              | ○  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ↑                      | H <sub>2</sub> O | ↑  | ↑  |
| 130.0      | ×                              | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ↑                      | ↑                | H <sub>2</sub> O   | ↑  |

(TSKgel IC-Conc-A) に送られ、硝酸イオンが吸着される。吸着された硝酸イオンは、バルブ M2 の切り換えにより、溶離液で脱着され、あらかじめ溶離液でコンディショニングされている IC 分離カラム (TSKgel IC-Anion-PW) に送られた後、分離溶出し、紫外可視検出器で検出される。

試料が濃縮カラムに送られた後、TSKgel SCX は再生工程に移る。Fe 型に再置換する再生液には、0.1 N 塩酸および 0.1 M 塩化鉄を使用した。

また、本分析法の IC システムでは、純水ライン中への実験室雰囲気からの微量の硝酸イオンの混入を防止する目的で陰イオン交換カラム (TSKgel SAX) を使用した。

これら一連の操作は、試料前処理装置 (PT-8000) 二台を用いて自動化した。自動化により、バッチ法で問題となった実験室雰囲気の影響を低減することができた。磷酸の沈澱除去および硝酸イオンの濃縮時間や陽イオン交換カラムの再生時間などの諸条件を最適化したバルブ切り換え時間と各カラムの状態を Table 1 に示す。

#### 〔4〕 検出限界と定量性

本分析法を用いて測定した純水ブランク、高純度磷酸 20 g を純水で希釈した試料溶液および標準硝酸イオン 20 ppb 添加した試料溶液のクロマトグラムを Fig. 6 に示す。また、Table 2 には、それぞれ10日間で10回測定した日間変動を示す。Table 2 から純水ブランクと試料溶液の硝酸イオンのピーク面積はほとんど変わらない。また、Fig. 7 には純水ブランクを除く各試料のそれぞれ10回測定値の最小自乗法による検量線を示す。

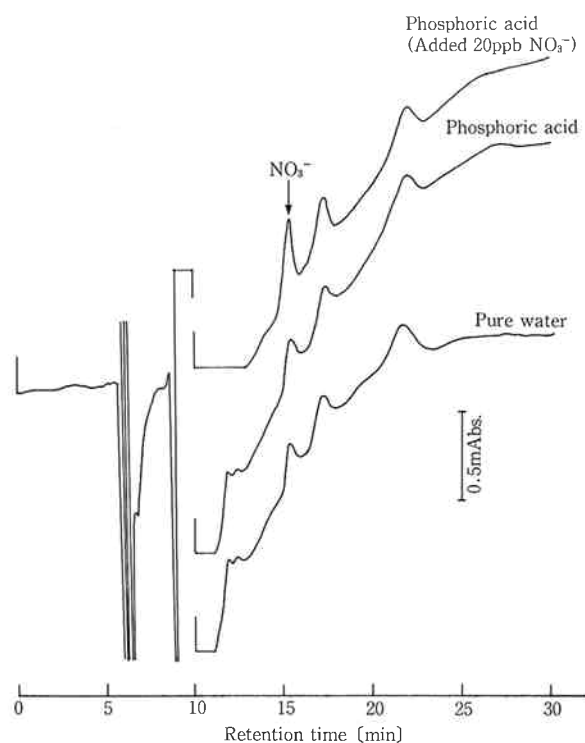


Fig. 6 Chromatograms of phosphoric acid (added 20 ppb NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), phosphoric acid and pure water.

Separator Column: TSKgel IC-Anion-PW (4.6 mmI.D.×5 cm)

Concentrator Column: TSKgel IC-Conc-A (3 mmI.D.×1 cm)

Remover Column: TSKgel SCX (6 mmI.D.×15 cm)

Eluent: 2 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>+2% CH<sub>3</sub>CN

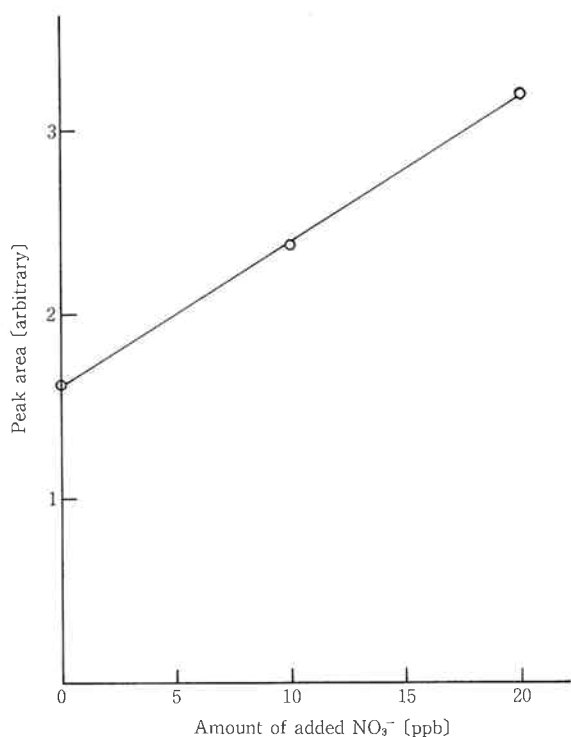
Detector: UV (210 nm)

Flow rate: 1.2 ml/min

Injection volume: 200 μl

Table 2 Dispersion in  $\text{NO}_3^-$  peak area

| Sample  | $\text{NO}_3^-$ peak area<br>(n=10; 10 days) |              |
|---|--|--------------|
|   | Ave.   | R. S. D. (%) |
| Pure water  | 1548   | 30           |
| (A) Phosphoric acid                                   | 1536   | 26           |
| (B) Phosphoric acid<br>(Added 20ppb $\text{NO}_3^-$ ) | 3152   | 15           |
| (B) - (A)   | 1617   | 11           |

Fig. 7 Calibration curve of  $\text{NO}_3^-$  in phosphoric acids.

マトリックス効果を考慮に入れ、試料溶液をブランクとして計算した検出限界は、9.9 ppb ( $2\sigma$ ) であった。

定量限界については、要求される精度により決まる値であるから一概に言えないが、実験室の環境を考慮に入れ、絶対検量線法あるいは標準品添加法を選択することにより、数 10 ppb が可能であると考えられる。

#### 4. 結 語

本研究では、分離性能の異なる三種のイオン交換カラムと自動カラムスイッチング法を用いた IC システムにより、実験室雰囲気の影響を低減化し、高純度磷酸 (85%) 中の微量硝酸イオン (ppb レベル) の分離分析を可能とした。

本分析法の分析時間は130分と長いですが、カラムを含めたシステムの効率化により、短縮は可能と思われる。

今後ますます高性能化、高集積化されるであろう半導体産業において、高純度薬品の要求が高まることは必至であり、その要求につれて極微量不純物の分析は必須である。

(1993年10月、日本分析化学会第42年会において発表)

#### 文 献

- 1) S. Matsushita, Y. Tada, N. Baba and K. Hosako, *J. Chro.*, **259**, 459 (1983).
- 2) P. R. Haddad, P. E. Jackson and A. L. Heckenberg, *J. Chro.*, **346**, 139 (1985).
- 3) 伊藤好二、厚谷郁夫、第2回イオンクロマトグラフィー討論会講演要旨集、26 (1985).
- 4) A. AL-Wehaid, A. Townshend, *Anal. Chim. Acta*, **186**, 289 (1986).
- 5) 石 成瑞、本水昌二、桐栄恭二、*分析化学*, **36**, 207 (1987).
- 6) 日本分析化学会編；“分析化学便覧” 269、(丸善)、(1991).
- 7) 本勝正信、西尾起久子、高畑善和、井上成人、第9回イオンクロマトグラフィー討論会講演要旨集、14 (1992).
- 8) 浜田尚樹、後藤 武、八木孝夫、第9回イオンクロマトグラフィー討論会講演要旨集、20 (1992).
- 9) 松本恭知、小野雅章、花岡 譲、第9回イオンクロマトグラフィー討論会講演要旨集、22 (1992).
- 10) 宮永明義、平林芳子、土橋 学、松下 駿、第9回イオンクロマトグラフィーフォーラム講演要旨集、2 (1992).



著 者  
氏名 多 田 芳 光  
Yoshimitsu TADA  
入社 昭和49年 3 月16日  
所属 南陽研究所  
解析研究室  
副主任研究員



著 者  
氏名 大 木 啓 三  
Keizo OHGI  
入社 昭和62年 3 月16日  
所属 南陽研究所  
解析研究室  
研究員



著 者  
氏名 岡 田 忠 司  
Tadashi OKADA  
入社 昭和46年 4 月16日  
所属 南陽研究所  
解析研究室  
室長