

# 誘導結合プラズマ発光分析法による 高純度スズ中の微量のビスマスおよび アンチモンの同時定量

川又勇司<sup>†</sup> 清水得夫 四條好雄

宇都宮大学工学部応用化学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 10 (1995), pp. 1024-1029

## Simultaneous Determination of Trace Amounts of Bismuth and Antimony in High-Purity Tin by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

Yuji Kawamata, Tokuo Shimizu and Yoshio Shijo

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya

The separation and determination of trace amounts of Bi and Sb in high-purity Sn were studied. After the sample was dissolved with mixture of phosphoric acid and sulfuric acid, Bi and Sb were separated from Sn by extracting into xylene with diethylammonium diethyldithiocarbamate (DDDC) and subsequently back-extracted into nitric acid for the determination by ICP-AES. Sn are little extracted from phosphoric acid solution, so it is possible to separate Bi and Sb from Sn. The apparent distribution ratios ( $D$ ) of Bi, Sb and Sn between  $5 \times 10^{-2}$  mol/l DDDC-xylene and 4 mol/l phosphoric acid-0.5 mol/l sulfuric acid were found to be  $1.7 \times 10^3$  for Bi,  $2.5 \times 10^3$  for Sb and  $5.5 \times 10^{-3}$  for Sn. Therefore, the separation factors ( $S = D_M/D_{Sn}$ ) of Bi and Sb from Sn are calculated to be  $10^5$  level, respectively. The recoveries of Bi and Sb were satisfactory throughout the extraction with  $5 \times 10^{-2}$  mol/l DDDC in xylene from 4 mol/l phosphoric acid-0.5 mol/l sulfuric acid solution and the back-extraction with 60% nitric acid. Y was used as an internal standard for ICP-AES measurements. The diverse elements which are contained in Sn caused no interference for the determination of Bi and Sb. The detection limits were found to be 41 ng/g for Bi and 84 ng/g for Sb using 1 g of Sn sample. The proposed method was applied to analysis of the real samples and a reference material with good results.

(Received May 23, 1995)

**Keywords:** separation and determination of antimony and bismuth in tin, extraction and back-extraction, diethylammonium diethyldithiocarbamate, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry

## I. 緒 言

高純度の Sn は、ある種の半導体や超電導体および半導体用のはんだ等の出発物質として使用されており、先端技術の進歩とともに、ますます高純度なものが必要になり、不純物の含有量も一般に  $\mu\text{g/g}$  レベルまたはそれ以下が要求されるようになってきている。したがって、高純度 Sn 中の微量元素の分析は重要な問題であるが、その研究はまだ十分とはいえない。金属 Sn 中の微量元素の定量については様々な方法が適用されており、これまでに、吸光光度法による Bi<sup>(1)</sup>、蛍光光度法による In<sup>(2)</sup> 電熱加熱炉原子吸光法による Sb, Bi と Cu<sup>(3)</sup>、固体直接原子化原子吸光法によると Zn と Bi<sup>(4)</sup>、Pb と Cd<sup>(5)</sup>、Cd と Zn<sup>(6)</sup>、Pb<sup>(7)</sup>、中性子放射化分析法による不純物<sup>(8)</sup>、Sb<sup>(9)</sup>、レーザー原子蛍光分析法による Co<sup>(10)</sup>、不純物<sup>(11)</sup>、発光分光法による

不純物<sup>(12)</sup>等の定量に関する報告がある。これらのうち中性子放射化分析法とレーザー原子蛍光分析法は高感度な方法であるが、日常分析への普遍性に乏しく、また、固体直接原子化原子吸光法は簡易迅速な方法であるが分析対象元素が限定される欠点がある。

ICP-AES は電熱加熱炉原子吸光法よりやや感度は低いが、多元素同時分析が可能で日常分析法としては優れた方法である。しかし、ICP-AES による金属 Sn 中の微量元素の分析に関する報告はあまりない。そこで ICP-AES による金属 Sn 中の Bi, Sb の同時定量について検討することにした。Bi, Sb は Sn に随伴し易く、最終製品の物性に影響を与えるのでしばしば問題になる元素である。しかし、Sn 中の Bi, Sb を ICP-AES で定量する場合、Sn を酸に溶解して直接定量する方法では、多量の Sn の影響で感度が悪く、 $\mu\text{g/g}$  レベルの分析は困難である。したがって、あらかじめ微量の Bi, Sb を Sn から分離濃縮する必要がある。Bi, Sb, Sn は周期表で隣接する位置にあり、化学的性質が類似しているため、それらの分離はかなり

<sup>†</sup> 宇都宮大学大学院生

困難である。Sn と Bi, Sb 等との分離については、フィチンにより Sn を沈殿分離する方法<sup>(13)</sup>、陰イオン交換樹脂で分離する方法<sup>(14)</sup>、Sn をハロゲン化物として蒸留して除去する方法<sup>(15)(16)</sup>、Sn をチオシアナト錯体として抽出分離する方法<sup>(17)</sup>等があるがいずれも一長一短がある。著者らはいろいろな抽出試薬やマスクング剤について予備実験したところ、リン酸をマスクング剤として、ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウム (DDDC)<sup>(18)</sup> のキシレン溶液で抽出すれば、Sn はほとんど抽出されず、Bi, Sb は定量的に抽出されることを見いだした。その際、Bi, Sb と Sn の分配比から求めた分離係数は良好な値を示した。しかし、DDDC のキシレン溶液を ICP-AES に直接導入することは困難であるから、抽出後、有機相中の Bi, Sb を硝酸で逆抽出し、これに塩酸を加えて ICP-AES で定量すれば、Sn の影響を除去でき、目的元素を定量的に回収できることがわかった。この方法はリン酸がマスクング剤として作用するばかりでなく、Sn の溶解に効果的であるため好都合である。そこで、この方法の基礎的諸条件について検討し、実際試料の分析に適用したところ、優れた方法であることが明らかになったので報告する。

## II. 実 験

### 1. 装 置

ICP 発光分析装置は、セイコー電子工業製 SPS1200VR 型を用いた。測定条件を Table 1 に示す。内標準元素としてイットリウムを使用した。Bi, Sb, Sn の分配比の測定の際は、日立製 170-50 型原子吸光度計に、日立製 GA-2B 型黒鉛炉原子化装置を取り付けて使用した。溶媒抽出および逆抽出の際の振り混ぜにはイワキ製 V-D 型振盪機を使用した。pH の測定には日立-堀場製 F-7ss 型 pH メーターを使用した。

### 2. 試 薬

Bi, Sb, Y の標準溶液は、いずれも関東化学製の原子吸光分析用標準溶液 (1000 mg/l) を用いこれらを適宜希釈して使用した。

Sn 標準溶液は、三菱金属製純度 99.999% の金属 Sn 1 g に濃リン酸 (85%) 46.2 g と濃硫酸 (96%) 5 g を加えて加熱溶解後、純水で希釈し 100 ml とした。

硫酸、硝酸、塩酸、キシレンは関東化学製の原子吸光分析用

を用い、リン酸は、特級品を用いた。

ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウム ( $5 \times 10^{-2}$  mol/l) は、東京化成製試薬 1 級品 1.112 g をキシレンに溶解し、100 ml にして用いた。

純水は、蒸留・イオン交換水をさらに、ミリポア社製超純水製造装置で精製したものをを用いた。

### 3. 分析操作

金属 Sn 1 g に濃リン酸 (85%) 46.2 g と濃硫酸 (96%) 5 g を加え 230°C のホットプレート上で約 2 h 加熱溶解し、放冷後、純水で 100 ml にする。これを 200 ml 分液ロートに採り、 $5 \times 10^{-2}$  mol/l DDC キシレン溶液を 10 ml 加える。5 min 間振り混ぜ金属錯体を抽出し、水相を分離し、容器内を純水で 2 度洗浄した後、有機相に濃硝酸 (60%) 10 ml を加え 8 min 間振り混ぜて、逆抽出を行う。この水相を分取し、濃塩酸 (35%) 5 ml を加える。内標準として 100  $\mu$ g/ml の Y を 4 ml 加え、純水で全容 20 ml として、Table 1 の条件で ICP-AES 測定を行う。なお検量線は Sn を含まず、上述と同じ酸濃度の溶液に異なる量の Bi, Sb を添加し同様に操作して作成する。

## III. 実験結果および考察

### 1. 抽出試薬、抽出溶媒およびマスクング剤

#### (1) 抽出試薬

Sn を溶解する際リン酸-硫酸系を使用するので、Bi, Sb の抽出試薬としては強酸性で抽出できるとともに、有機相に抽出された錯体が、硝酸等によって容易に水相に逆抽出されることが望ましい。これらの条件を満たす抽出試薬を探索するために、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDC), DDDC, ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC), ジチオリン酸ジエチル (DDTP) について比較検討した。4 mol/l リン酸-0.5 mol/l 硫酸水溶液に Sb 200  $\mu$ g, Bi 200  $\mu$ g, Sn 20 mg を加え、上述の抽出試薬を使用し、抽出溶媒にキシレンを使用して抽出した。逆抽出以後は、II-3 の分析操作と同様に操作した。結果を Table 2 に示す。これらのうち、DDDC は、Sn はほとんど抽出されず、Bi, Sb の回収率が最も良好であり、また、キシレン等の有機溶媒に溶かして使用できるので、強酸性の水溶液と振り混ぜても安定な利点がある。これらの点を総合して抽出試薬として DDDC を使用することにした。

Table 1 Operating conditions and analytical lines.

Output power (kW)	1.2
Reflected power (W)	<1
Coolant gas (Ar l/min)	15
Plasma gas (Ar l/min)	1.2
Carrier gas (Ar l/min)	1.0
Purge gas (Ar l/min)	3.5
Observation height above load coil (mm)	11.0
Sample solution uptake rate (ml/min)	2.6
Integration time (s)	20
Wavelength used (nm)	
Bi (I)	223.6
Sn (II)	189.9
	Sb (I) 231.1
	Y (II)* 371.0

\* Internal standard

Table 2 Effect of various extracting reagents on the extraction of Bi, Sb and Sn.

Extracting reagent	Recovery (%)		
	Bi	Sb	Sn
DDDC	100.0	100.2	0.007
APDC	68.5	83.4	0.008
DDC	3.6	0.2	0.006
DDTP	88.3	95.2	0.034

DDDC: Diethylammonium diethyldithiocarbamate

APDC: Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate

DDC: Sodium diethyldithiocarbamate

DDTP: Diethyldithiophosphate

## (2) 抽出溶媒

抽出試薬として DDDC を使用し、前述の(1)の条件で、抽出溶媒にキシレン、ベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、酢酸ブチル、ジイソブチルケトンを使用して操作し、回収率を比較した。抽出溶媒の条件としては、Bi, Sb の回収率が良好で Sn がほとんど抽出されないことが望ましい。検討した溶媒の中ではキシレンが最もこの条件に近いことがわかった。また、キシレンは水に対する溶解度が低いこと、蒸気圧が低く人体に与える影響が少ないことから、抽出溶媒としてキシレンを選んだ。

## (3) マスキング剤

DDDC は多くの金属イオンと反応して錯体を生成し、強酸性においても20種近い金属イオンが抽出される<sup>(18)</sup>。Bi, Sb, Sn を含む硫酸溶液に DDDC のキシレン溶液を加えて振り混ぜると、Bi, Sb とともに Sn もかなり抽出される。したがって、DDDC を使用して Bi, Sb を Sn から抽出分離するためには Sn をマスキングする必要がある。そこで、Sn のマスキング剤として、クエン酸、EDTA、リン酸を別々に水相に加えて操作し回収率を比較したところ、クエン酸ではマスキングが不十分で Sn がかなり抽出され、EDTA では Bi, Sb までマスキングされ、その抽出が阻害された。しかし、リン酸を使用すると、Sn はほとんど抽出されず、Bi, Sb はほぼ完全に抽出されることがわかったので、マスキング剤としてリン酸を選択した。

## 2. Sn の溶解におけるリン酸と硫酸の混合比の検討

Sn 試料を溶解する場合、リン酸のみあるいは硫酸のみに加熱溶解し、あとから硫酸やリン酸を添加混合したのでは Sb の回収率が低下することがわかった。そこで、リン酸-硫酸の混合比を変化させて Sn 試料を加熱溶解し、Bi, Sb の回収率を比較した。結果を Table 3 に示す。Bi は硫酸を添加しなくても良い回収率を示したが、Sb は濃リン酸(85%)46.2 g に対して濃硫酸(96%)2.5 g 以上の添加で良好な回収率を示した。このような現象は溶液中における Sn, Bi, Sb の溶存状態に関係があると思われるが、詳細は明らかでない。なお、濃リン酸(85%)、濃硫酸(96%)はともに粘稠なので、上皿電子天秤上にビーカーを置き、直接重量で計りとった。

## 3. 抽出および逆抽出における諸条件の検討

### (1) 抽出におけるリン酸濃度の影響

Sn は、塩酸や硫酸溶液からは DDDC により抽出され、Bi, Sb との分離は困難である。しかし、リン酸を加えると、リン

Table 3 Effect of addition of various amount of sulfuric acid into phosphoric acid on the extraction of Bi and Sb.

Sulfuric acid added amount (g)	Recovery (%)	
	Bi	Sb
0	99.3	65.2
2.5	99.5	98.0
5	99.5	99.3
10	100.2	99.8
20	99.4	100.5

Phosphoric acid : 46.2 g

酸が Sn のマスキング剤として作用するため Sn の抽出は抑制され、一方 Bi, Sb は定量的に抽出されるので、Sn から Bi, Sb の分離が可能になる。そこで、0.5 mol/l の硫酸水溶液に各 200  $\mu$ g の Bi, Sb と 20 mg の Sn を加えリン酸濃度を変化させて、これら元素の DDDC キシレン溶液による抽出挙動を検討した。結果を Fig. 1 に示す。リン酸濃度が 2 mol/l から 8 mol/l の範囲においては、Sn はほとんど抽出されない。一方、Bi, Sb はリン酸濃度 6 mol/l 以下において、ほぼ定量的に回収されている。しかし、8 mol/l においては、水相の粘度が高くなり抽出操作が困難になると同時に、目的元素の回収率も低下した。以後水相のリン酸濃度は、Sn がマスキングされ、目的元素がほぼ定量的に回収される 4 mol/l とした。なお、Bi, Sb, Sn の抽出に対する硫酸濃度の影響は、すでに検討<sup>(13)</sup>されており、これら元素のうち Bi, Sb は硫酸溶液から DDDC により定量的に抽出され、Sn も一部抽出されることが知られているので本研究では省略した。

### (2) 抽出試薬濃度の影響

ジエチルジチオカルバミン酸は酸性の水溶液中では急速に分解することが知られている。しかし DDDC は、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムと異なり、キシレン等の有機溶媒に溶解して使用できるので、0.5 mol/l 硫酸や 4 mol/l リン酸水溶液等の比較的強酸性の溶液においても使用することが可能であり Bi, Sb と錯体を生成し有機相に抽出することができる。

DDDC 濃度による目的元素の抽出挙動を調べるため、キシレン中の DDDC 濃度を変化させその影響を検討した。結果を Fig. 2 に示す。DDDC の濃度  $1 \times 10^{-2}$  mol/l 以上において目的元素はほぼ定量的に抽出される。そこでキシレン中の DDDC 濃度は、 $5 \times 10^{-2}$  mol/l で抽出することにした。

また、抽出のための振り混ぜ時間は、2 min 間以上で目的元

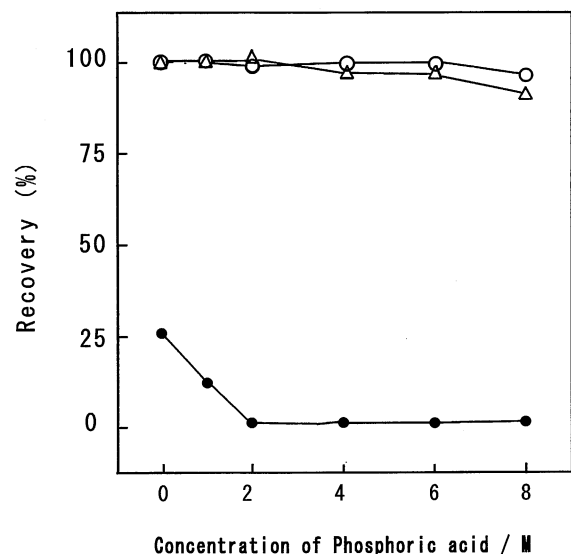


Fig. 1 Effect of phosphoric acid concentration on the extraction of Bi, Sb and Sn.

○: Bi (200  $\mu$ g), △: Sb (200  $\mu$ g), ●: Sn (20 mg), Sulfuric acid: 0.5 mol/l, DDDC (in Xylen):  $5 \times 10^{-2}$  mol/l 10 ml, Aqueous phase: 100 ml, Back-extracting reagent: 60% Nitric acid 10 ml.

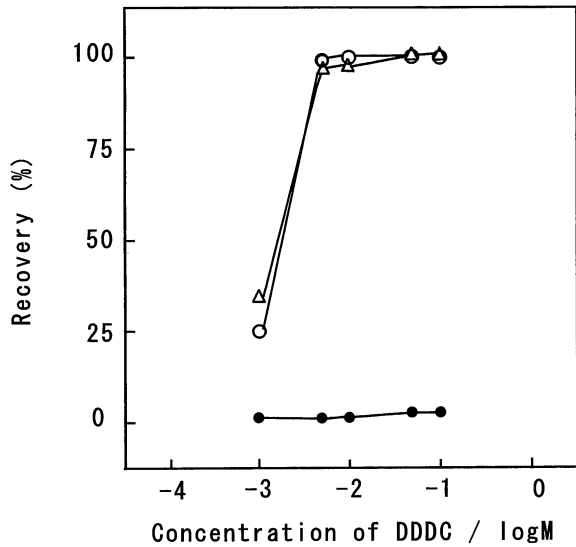


Fig. 2 Effect of DDDC concentration on the extraction of Bi, Sb and Sn. ○: Bi (200 µg), △: Sb (200 µg), ●: Sn (20 mg), Phosphoric acid: 4 mol/l, See Fig. 1 for other conditions.

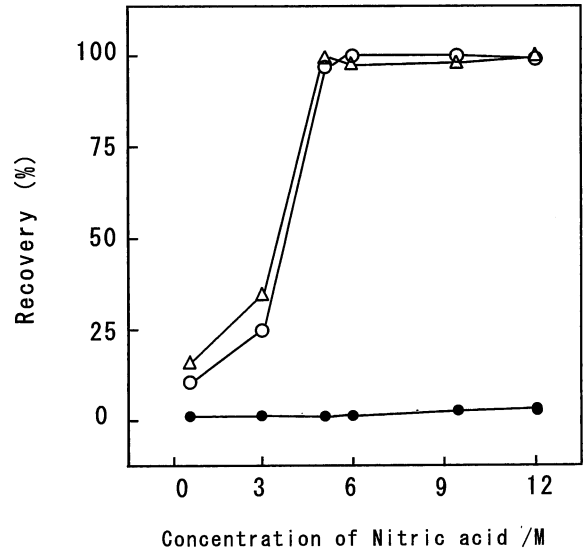


Fig. 3 Effect of nitric acid concentration on the back-extraction of Bi, Sb and Sn. ○: Bi (200 µg), △: Sb (200 µg), ●: Sn (20 mg), Phosphoric acid: 4 mol/l, DDDC (in Xylene):  $5 \times 10^{-2}$  mol/l. See Fig. 1 for other conditions except back-extracting reagent.

素の回収率が一定最大を示したので、抽出を 5 min 間で行うことにした。

抽出後の放置時間の影響は 1 h までは変化が認められなかった。

(3) 逆抽出における硝酸濃度の影響

有機相中の Bi, Sb の DDDC 錯体は安定で塩酸や硫酸と振り混ぜても逆抽出は困難であるが、硝酸と振り混ぜると容易に分解され、有機相から水相へ逆抽出することが可能である。逆抽出における硝酸濃度の影響を検討したところ Fig. 3 に示す結果を得た。硝酸濃度 5 mol/l 以上で目的元素は定量的に回収されており、それ以下の濃度では回収率が低下している。硝酸濃度としては、少量随伴する Sn の加水分解等による沈殿等の可能性もあるため、濃硝酸(60%)をそのまま使用することにした。

逆抽出時間は、6 min 間以上で目的元素の回収率が一定最大となったので、8 min 間で行った。

硝酸で逆抽出した溶液はそのままでは不安定なため濃塩酸(35%)を 5 ml 添加した。この溶液は安定で、7 d 後でも変化は認められなかった。

(4) 抽出および逆抽出における容量比の影響

水相を 200 ml として有機相の容量を変化させ、抽出時の容量比の影響を調べた。Fig. 4 から明らかなように、水相と有機相の容量比が 50 倍までは一定の回収率を示したが、それ以上では回収率が低下した。逆抽出においては、逆抽出液を 10 ml 一定として有機相の量を変化させて容量比の影響を調べた。結果を Fig. 5 に示す。有機相と水相の容量比が 20 倍まではほぼ定量的に回収されたが、それ以上では回収率が低下した。ICP-AES 測定では、最終の試料容量として 20 ml 程度を必要とするため、大きな濃縮比を達成するには最初多量の試料溶液を必要とするのであまり実用上の意味はないが、計算上は 1000 倍まで濃縮できることになる。

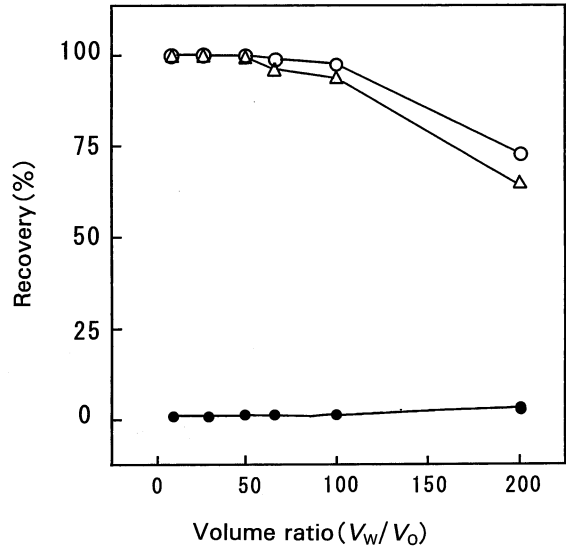


Fig. 4 Effect of volume ratio of aqueous to organic phase on the extraction of Bi, Sb and Sn. ○: Bi (200 µg), △: Sb (200 µg), ●: Sn (20 mg), Phosphoric acid: 4 mol/l, DDDC (in Xylene):  $5 \times 10^{-2}$  mol/l. See Fig. 1 for other conditions except volume of aqueous and organic phase.

4. その他の基礎的検討

(1) Sn 共存量の影響

Bi, Sb に対する Sn 共存量の影響は、最初に採取できる Sn 試料の量に関係するので重要である。そこで水相への Sn の添加量を変化させ、Bi, Sb の抽出挙動を検討した。結果を Fig.

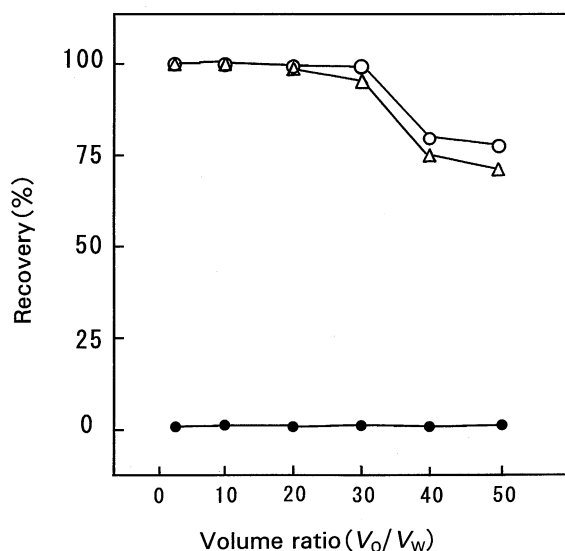


Fig. 5 Effect of volume ratio of organic to aqueous phase on the back-extraction of Bi, Sb and Sn.  
○: Bi (200  $\mu\text{g}$ ),  $\Delta$ : Sb (200  $\mu\text{g}$ ), ●: Sn (20 mg), Phosphoric acid: 4 mol/l, DDDC (in Xylene):  $5 \times 10^{-2}$  mol/l. See Fig. 1 for other conditions except volume of aqueous and organic phase.

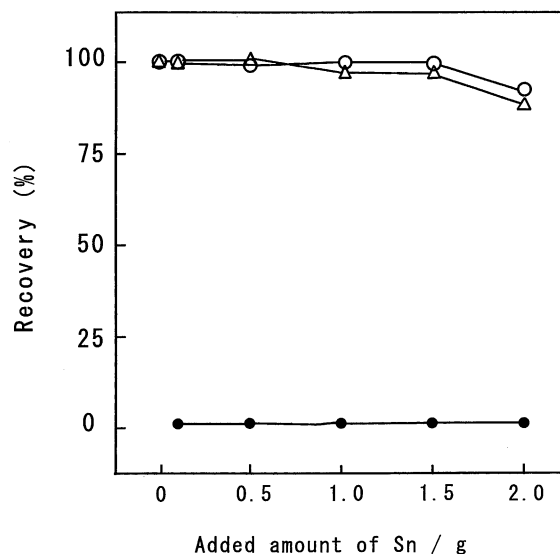


Fig. 6 Effect of added amount of Sn on the extraction of Bi, Sb and Sn.  
○: Bi (200  $\mu\text{g}$ ),  $\Delta$ : Sb (200  $\mu\text{g}$ ), Phosphoric acid: 4 mol/l, DDDC (in Xylene):  $5 \times 10^{-2}$  mol/l. See Fig. 1 for other conditions except added amount of Sn.

6に示す。Snの添加量1.5 g/100 mlまで目的元素の回収率はほぼ良好であるが、2.0 g/100 mlでは回収率の低下が見られた。したがって、実際試料の分析の際は、Sn試料の採取量を1.5 g/100 ml以下にする必要がある。

### (2) 共存他元素の影響

一般に金属Sn中に含まれている、Al, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Znを添加してBi, Sbの定量に対する影響を検討した。結果をTable 4に示す。各100  $\mu\text{g}$ のBi, Sbに対して上記各金属の添加量を1/10量, 同量, 2倍量とした場合, Biは同量以上の添加でSbは2倍量の添加で回収率が若干低下した。回収率の低下は抽出-逆抽出過程における影響と考えられる。しかし金属Sn中に含まれるこれら他元素の量は、Pb以外はほぼSb, Biと同量以下であり、実際分析においては問題ないと考えられる。

### (3) 分配比および分離係数

溶媒抽出によって2つの金属イオン( $M_1, M_2$ )を分離する場合, これらの分離の程度を表す分離係数Sは, 2つの金属イオンの分配比(D)の比で示される。すなわち,  $S = D_{M1}/D_{M2}$ となる。Bi, Sb, Snをリン酸-硫酸水溶液から, DDDCのキシレン溶液で抽出する場合のBi, Sbの分離係数を求めるためには, Bi, Sb, Snの分配比を測定する必要がある。分配比を求める場合, 抽出平衡における有機相と水相のうち, 濃度の低い相中の目的金属を定量した方が正確な値が得られる。BiとSbの分配比は, これらの金属がほとんど有機相に分配するので, 次のように, 抽出後の水相中のBiとSb濃度を測定して求めた。Bi, Sb各200  $\mu\text{g}$ を含む4 mol/lリン酸-0.5 mol/l硫酸水溶液20 mlに $5 \times 10^{-2}$  mol/l DDDCのキシレン溶液20 mlを加えて5 min間振り混ぜ, 水相を遠心管にとり, 2000回転で3 min遠心分離する。この水相から10 mlを別の分液ロートにとり,

Table 4 Effect of foreign ions on the determination of Bi and Sb.

Ion	Amount added ( $\mu\text{g}$ )			
	10	100	200	
Al(III)	10	100	200	
Cd(II)	"	"	"	
Cu(II)	"	"	"	
Fe(III)	"	"	"	
Ni(II)	"	"	"	
Pb(II)	"	"	"	
Zn(II)	"	"	"	
Recovery (%)	Bi	99.8	98.8	97.3
	Sb	99.5	99.1	98.2

Bi : 100  $\mu\text{g}$ , Sb : 100  $\mu\text{g}$

$5 \times 10^{-2}$  mol/l DDDCのキシレン溶液5 mlで, 5 min間ずつ2回抽出し, 有機相を合わせてさらに別の分液ロートにとり, これに濃硝酸(60%)1 mlを加えて5 min間振り混ぜて逆抽出し, 逆抽出液中のBiとSbを黒鉛炉原子吸光法で測定した。Snの分配比は, Snがほとんど水相中に残留するので, 次のように, 抽出後の有機相中のSnの濃度を測定して求めた。

Sn 200  $\mu\text{g}$ を含む4 mol/lリン酸-0.5 mol/l硫酸水溶液に $5 \times 10^{-2}$  mol/l DDDCのキシレン溶液20 mlを加えて5 min間振り混ぜ, 有機相を遠心管にとり, 2000回転で3 min遠心分離する。この有機相から10 mlを別の分液ロートにとり, これに濃硝酸(60%)1 mlを加えて5 min間振り混ぜて逆抽出し, 水相を分取後, これに濃塩酸(35%)1 mlを加え, Snを黒鉛炉原子吸光法で測定した。得られた分配比はBiが $D_{Bi}=1.7 \times 10^3$ , Sbが $D_{Sb}=2.5 \times 10^3$ , Snが $D_{Sn}=5.5 \times 10^{-3}$ であった。これらの値から求めた分離係数はBiは $S_{Bi}=D_{Bi}/D_{Sn}=3.1 \times 10^5$ であり, Sbが $S_{Sb}=D_{Sb}/D_{Sn}=4.5 \times 10^5$ であった。分離係

数  $10^4$  で、2つの金属のうち一方が99%抽出され、他方が1%しか抽出されない場合に相当するので、Bi と Sb の分離係数は良好な値を示していると考えられる。

### 5. 検出限界, 精度

本法により Bi および Sb を定量する場合の検出限界, 精度を測定した。10個のブランク試料を調整して測定したブランクの標準偏差より求めた検出限界 ( $3\sigma$ ) は、それぞれ Bi 41 ng/g, Sb 85 ng/g であった。また本法の10回繰り返し測定での精度は、それぞれ 2 mg/l の水溶液 100 ml を使用した場合、Bi 4.6%, Sb 5.4% であった。

### 6. 実際試料の分析

Sn の認証標準物質である BCS-RM 192 g およびはんだ材料として用いられる代表的な金属 Sn として、中国産とマレーシア産の試料について、本法を適用して、標準添加法により Bi と Sb の定量を行った。結果を Table 5 に示す。認証標準物質の分析値は認証値に近い値であり、本法が信頼できる方法であることを示している。

金属 Sn 中の微量元素を分離する方法として、微量元素から

Table 5 Determination of Bi and Sb in various tin samples.

Sample	Bi		Sb	
	Found <sup>a</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )	Certified value ( $\mu\text{g/g}$ )	Found <sup>a</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )	Certified value ( $\mu\text{g/g}$ )
BCS-RM 192 g <sup>b</sup>	$0.35 \pm 0.11$	0.3	$7.8 \pm 0.49$	7
China				
A	$14.6 \pm 0.38$		$31.0 \pm 0.65$	
B	$1.3 \pm 0.36$		$23.4 \pm 0.54$	
C	$13.5 \pm 0.57$		$76.8 \pm 1.3$	
D	$0.2 \pm 0.072$		$8.1 \pm 0.61$	
Malaysia				
E	$40.2 \pm 0.48$		$20.1 \pm 0.56$	
F	$23.6 \pm 0.68$		$26.6 \pm 0.67$	

<sup>a</sup> Mean  $\pm$  standard deviation ( $n=6$ )

<sup>b</sup> BCS : British Chemical Standard

マトリックスである Sn を分離するために、一般に Sn を臭化物等にして蒸留除去する方法が行われている。これに対して本法では、多量の Sn の共存において微量の Bi, Sb を溶媒抽出した後、硝酸で逆抽出して直ちに ICP-AES で測定できるので操作が簡易迅速であり、Bi, Sb 以外の、高純度 Sn 中の微量元素の分析にも応用できると考えられる。

### 文 献

- (1) S.-Y. Li, H.-S. Zhang and Z.-P. Gu: Fenxi Shiyanshi, **10**(1991), 29; {Chem. Abstr., **116**(1991), 187011h}.
- (2) J.-Z. Lu, S.-L. Wei and H.-G. Wang: Fenxi Shiyanshi, **11**(1992), 42; {Chem. Abstr., **118**(1992), 204335c}.
- (3) N. L. Petrova, I. G. Yudelevich and L. M. Buyanova: Vesochist. Veshchestva **1991**(1991), 161; {Chem. Abstr., **115**(1991), 293931x}.
- (4) K. Takada and T. Shoji: Fresenius Z. Anal. Chem., **315**(1983), 34.
- (5) K. Takada and K. Hirokawa: Talanta, **30**(1983), 329.
- (6) K. Takada and K. Hirokawa: Spectrochim. Acta, Part B, **39B**(1984), 1113.
- (7) T. M. Rettberg and J. A. Holcombe: Anal. Chem., **60**(1988), 600.
- (8) E. N. Gilbert, G. V. Veriovkin, V. I. Volegzhanin and V. A. Mikhailov: J. Radioanal. Chem., **59**(1980), 381.
- (9) T. Kambara, J. Suzuki and H. Yoshioka: Radio Isotopes, **29**(1980), 590.
- (10) M. A. Bolshov, S. A. Dashin, A. V. Zybin, V. G. Koloshnikov, I. A. Maiorov and I. I. Smirenkina: Zh. Anal. Khim., **41**(1986), 1862.
- (11) M. A. Bolshov, A. V. Zybin, V. G. Koloshnikov and I. I. Smirenkina: Spectrochim. Acta, Part B, **43B**(1987), 519.
- (12) A. E. Rossin, T. A. Chanysheva and I. R. Shelpakova: Vysokochist. Veshchestva, **1990**(1990), 213; {Chem. Abstr. **114**(1990), 74345k}.
- (13) 二村英治, 黒木 弘: 分析化学, **17**(1968), 569.
- (14) 河淵計明, 賀谷美沙子, 大内慶和: 分析化学, **15**(1966), 543.
- (15) M. Farnsworth and J. Pekola: Anal. Chem., **26**(1954), 735.
- (16) N. H. Law: Analyst, **67**(1942), 283.
- (17) 石原義博, 小室秀夫: 分析化学, **12**(1963), 380.
- (18) H. Bode and F. Neuman: Z. Anal. Chem., **172**(1960), 1.