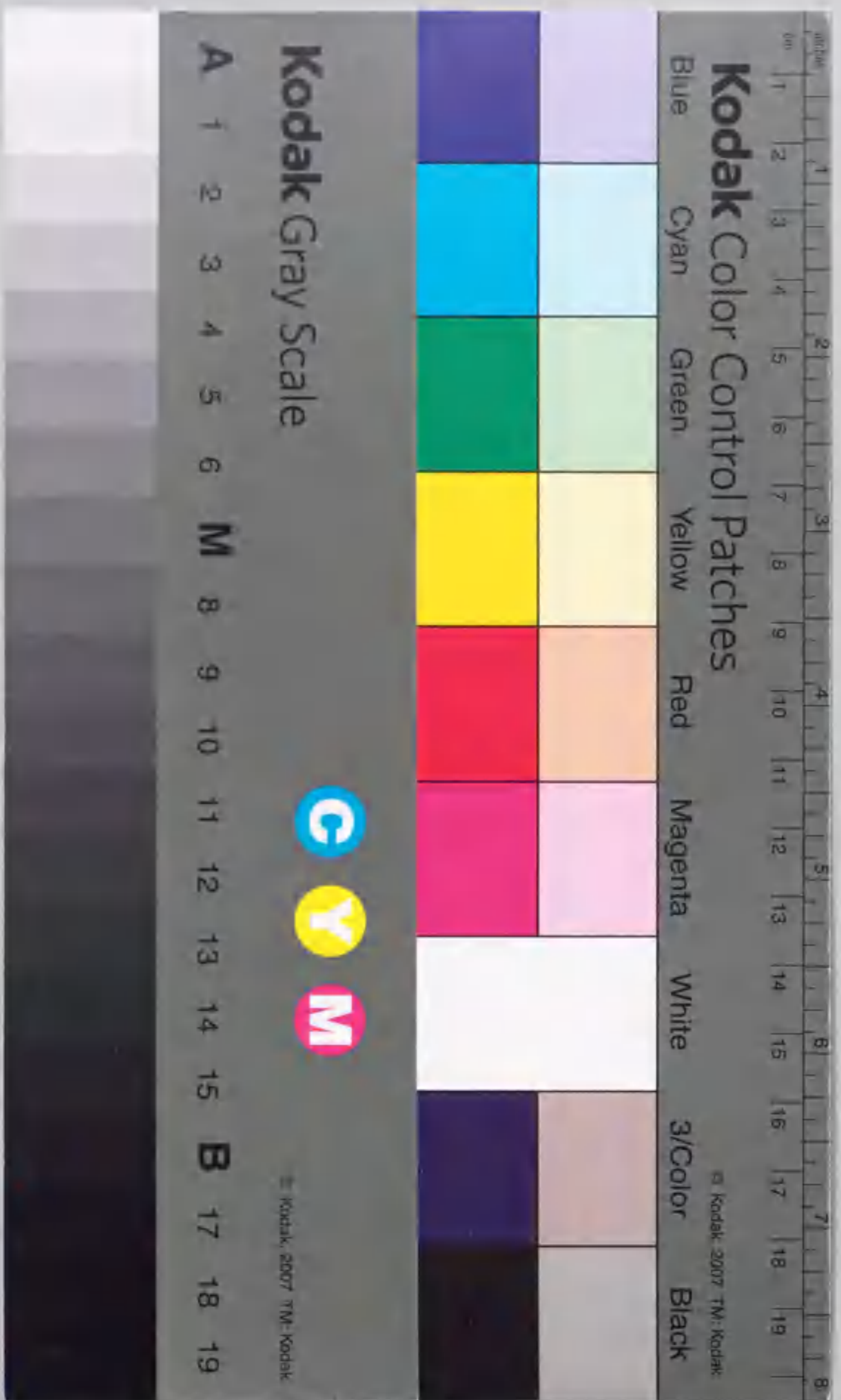


ICP発光分析法および二次イオン質量分析法  
によるセラミックスの分析に関する研究

森川 久





報告番号 乙第 4182 号



①

ICP発光分析法および二次イオン質量分析法  
によるセラミックスの分析に関する研究

森 川 久



## 序

人類の活動に有用な様々な科学技術は、それを支える種々の材料の研究・開発に依存している。また、新たな材料の開発は科学技術の発展を更に加速する要因ともなっている。材料が有している様々な特性を説明するために行われる種々の物性値の測定を狭義のキャラクタリゼーションと呼んでいるが、逆に、測定した物性値から期待される特性を推し測ろうという材料設計的な考え方が材料の研究・開発において重要性を増しつつある概念であり、広義のキャラクタリゼーションと呼んで差し支えないであろうと考えられる。材料科学におけるこのような状況の下で、キャラクタリゼーションの手段としての分析化学に寄せられる期待は益々大きくなってきている。

セラミックスは従来から広く用いられている金属材料あるいは有機材料にはない優れた数々の特性を備えており、構造的あるいは機能的な材料として注目を集めている新材料のひとつである。近年、材料の複合化や製造技術の進展などによって耐熱性や耐食性を強化し、現段階よりも更に化学的、電気的、機械的に優れたセラミックスの研究開発が急ピッチで進められており、この分野における進歩には目を見張るものがある。

著者は名古屋工業技術試験所において、ICP発光分析法および二次イオン質量分析法によるセラミックスの分析に関する研究を行ってきた。本論文はその成果をとりまとめたものである。

本研究をまとめるにあたり懇切なる御指導と御激励を賜った名古屋大学工学部教授 河口廣司先生に厚く御礼申し上げます。また、有益な御助言と御鞭撻を賜った名古屋大学工学部教授 長 隆郎先生、同 原口紘丞先生に深く謝意を表す。

本研究の遂行にあたって終始御指導いただくと共に御激励いただいた名古屋工業技術試験所化学部部長 石塚紀夫博士に深く感謝申し上げます。また、数多くの御助言と御鞭撻をいただいた同所化学部分析化学課課長 上 蓑義則博士をはじめ実験にご協力いただいた方々に厚く御礼申し上げます。

1992年1月

著者



# 目次

序論	1
1 本研究の意義	1
2 従来の研究	3
3 本研究の概要	4
文献	8
第1編 ICP発光分析法に関する研究	11
第1章 ICP発光分析法によるセラミックスの分析(総論)	13
1.1 緒言	13
1.2 装置	14
1.2.1 ICP光源	14
1.2.2 試料導入部	17
1.2.3 分光部	19
1.2.4 検出部	19
1.2.5 記録部	19
1.3 測定条件	20
1.4 試料分解	20
1.4.1 融解法	21
1.4.2 酸分解法	21
1.5 応用研究の現状	25
1.6 要約	26
第2章 装置および試料分解	27
2.1 緒言	27
2.2 装置および器具	27
2.3 試料分解操作	29
2.4 測定条件	29
2.5 要約	31
第3章 酸化アルミニウム中の不純物の定量	32
3.1 緒言	32



3. 2	試料および試薬	33
3. 3	測定波長	33
3. 4	試料分解条件	33
3. 5	共存物質の影響	35
3. 5. 1	バックグラウンド	35
3. 5. 2	発光強度	38
3. 6	検出限界	38
3. 7	検量線と精度	40
3. 8	実際試料の分析	40
3. 9	要約	40
第4章	酸化チタン中の不純物の定量	41
4. 1	緒言	41
4. 2	試料および試薬	42
4. 3	測定波長	42
4. 4	試料分解条件	42
4. 5	アルミナトーチの耐フッ化水素酸性	44
4. 6	共存物質の影響	44
4. 6. 1	バックグラウンド	44
4. 6. 2	発光強度	47
4. 7	検出限界	47
4. 8	検量線と精度	50
4. 9	実際試料の分析	50
4. 10	要約	52
第5章	チタン酸バリウム中の不純物の定量	53
5. 1	緒言	53
5. 2	試料および試薬	53
5. 3	測定波長	54
5. 4	試料分解条件	54
5. 5	共存物質の影響	54
5. 5. 1	バックグラウンド	54
5. 5. 2	発光強度	60
5. 6	検出限界	60
5. 7	検量線と精度	60
5. 8	実際試料の分析	61

5. 9	要約	61
第6章	窒化ホウ素中の不純物の定量	65
6. 1	緒言	65
6. 2	試料および試薬	66
6. 3	測定波長	66
6. 4	試料分解条件	67
6. 5	共存物質の影響	67
6. 5. 1	バックグラウンド	67
6. 5. 2	発光強度	67
6. 6	検出限界	70
6. 7	検量線と精度	70
6. 8	実際試料の分析	75
6. 9	要約	75
第7章	炭化チタンおよび窒化チタン中の不純物の定量	76
7. 1	緒言	76
7. 2	試料および試薬	76
7. 3	測定波長	78
7. 4	試料分解条件	78
7. 5	共存物質の影響	78
7. 5. 1	バックグラウンド	79
7. 5. 2	発光強度	82
7. 6	検出限界	82
7. 7	検量線と精度	84
7. 8	実際試料の分析	84
7. 9	要約	87
第8章	炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウム中の不純物の定量	88
8. 1	緒言	88
8. 2	試料および試薬	89
8. 3	測定波長	89
8. 4	試料分解条件	89
8. 5	共存物質の影響	91
8. 5. 1	バックグラウンド	91
8. 5. 2	発光強度	92



8. 6 検出限界 .....	92
8. 7 検量線と精度 .....	93
8. 8 実際試料の分析 .....	93
8. 9 要約 .....	93
第1編 総括 .....	97
第1編 文献 .....	99
第2編 二次イオン質量分析法に関する研究 .....	103
第1章 二次イオン質量分析法によるセラミックスの分析 (総論) .....	105
1. 1 緒言 .....	105
1. 2 装置 .....	106
1. 2. 1 一次イオン照射系 .....	106
1. 2. 2 二次イオン光学系 .....	109
1. 2. 3 検出系 .....	109
1. 3 応用研究の現状 .....	110
1. 4 セラミックスの分析に適用する際の問題点 .....	111
1. 4. 1 チャージアップ .....	111
1. 4. 2 スペクトル妨害 .....	113
1. 5 要約 .....	115
第2章 装置および測定条件 .....	116
2. 1 緒言 .....	116
2. 2 装置および器具 .....	117
2. 3 測定条件 .....	119
2. 3. 1 セラミックス粉末 .....	119
2. 3. 2 セラミックス焼結体 .....	120
2. 4 要約 .....	120
第3章 導電性粉末混合法によるセラミックス粉末の分析における問題点 .....	124
3. 1 緒言 .....	124
3. 2 試料 .....	125
3. 3 二次イオン強度の再現性 .....	125
3. 4 グラファイト粉末の混合割合 .....	127

3. 5 チャージアップの局在 .....	127
3. 6 グラファイト粉末中の不純物 .....	130
3. 7 要約 .....	133
第4章 導電性粉末混合法による酸化イットリウム中の希土類元素の定量 .....	136
4. 1 緒言 .....	136
4. 2 試薬および試料 .....	137
4. 3 試料表面の粗さ .....	138
4. 4 スペクトル妨害の低減 .....	138
4. 5 元素間の相対感度 .....	145
4. 6 検量線と精度 .....	145
4. 7 検出限界 .....	148
4. 8 合成試料の分析 .....	148
4. 9 要約 .....	148
第5章 導電性粉末混合法による酸化アルミニウム中の不純物の定量 .....	151
5. 1 緒言 .....	151
5. 2 試薬および試料 .....	152
5. 3 バックグラウンド .....	152
5. 4 標準試料の均質性 .....	153
5. 5 不純物元素の元素間の相対感度 .....	153
5. 6 検量線と精度 .....	156
5. 7 検出限界 .....	156
5. 8 実際試料の分析 .....	158
5. 9 要約 .....	158
第6章 導電処理不要のセラミックス粉末の分析 .....	162
6. 1 緒言 .....	162
6. 2 試料と試料保持具 .....	163
6. 3 測定パラメーター .....	163
6. 4 一次イオンビームの偏向と二次電子収率 .....	163
6. 5 二次イオン強度 .....	165
6. 6 二次イオンエネルギー分布 .....	165
6. 7 試料上空の電位勾配と二次電子の挙動 .....	171
6. 8 測定の最適条件 .....	172
6. 9 分子イオンの低減 .....	172



6. 10 定量分析の可能性	174
6. 11 要約	175
第7章 サンプルバイアスシフト法を用いるセラミックス焼結体の分析	176
7. 1 緒言	176
7. 2 試料	177
7. 3 チャージアップの安定性	177
7. 3. 1 酸素負イオン照射	179
7. 3. 2 酸素正イオン照射	179
7. 4 チャージングポテンシャル	179
7. 5 二次イオンの特性	181
7. 5. 1 二次イオン強度	181
7. 5. 2 二次イオンエネルギー分布	182
7. 5. 3 二次イオン強度比	182
7. 6 絶縁物試料上のポテンシャル井戸	187
7. 7 スペクトル妨害の低減	187
7. 8 要約	189
第8章 サンプルバイアスシフト法を用いる 酸化アルミニウムおよび窒化ケイ素焼結体の不純物分析	190
8. 1 緒言	190
8. 2 試料	191
8. 3 チャージアップ補正	191
8. 4 二次イオン信号強度の再現性	193
8. 5 スペクトル妨害の低減	196
8. 6 相対感度係数	198
8. 7 検出限界	198
8. 8 実際試料の分析	198
8. 9 要約	201
第2編 総括	203
第2編 文献	205
結論	211
関連論文	215

## 序 論

### 1 本研究の意義

近年の科学技術の飛躍的な発展と広がりの中で、様々な技術を支える材料に対する要求はより高度に、また、多様化してきている。それに伴い、従来の材料にはない新規なあるいは優れた特性を有するさらに洗練された材料の開発が鋭意続けられている。材料開発の進展は、原料物質の効果的な精製法の進歩と利用法の開発にかかっており、それらは、材料開発のあらゆる段階において、原料物質や中間製品あるいは最終的な製品に対しての分析化学的評価により支えられている。それゆえ、材料科学においては、製造過程の最適化、より望ましい特性の実現とその評価法の研究、構造や化学的組成についてのキャラクタリゼーションの3者が密接に関連しており、分析化学に寄せられる期待は大きい<sup>1)</sup>。

セラミックスは従来から広く用いられている金属材料あるいは有機材料にはない優れた数々の特性を備えており、構造的あるいは機能的材料として注目を集めている新材料のひとつである<sup>2, 10)</sup>。一口にセラミックスといっても、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物ならびにこれらの複合化合物や酸素酸塩など多種多様であり、それらの性質もまた多様である。一般に、ファインセラミックスと称されるセラミックスは高度に精製された天然原料あるいは人工的に合成された高純度の原料を用いて、精密に管理、制御された過程を経て製造される。原料中に含まれる不純物や製造過程において混入する不純物は熱力学的法則に従って移動し、最終製品の機械的強度や電気的特性等に著しく影響を及ぼす<sup>11)</sup>。そのため、キャラクタリゼーションとして不純物の分析が重要で、従来の原料に対する分析法では対応が困難な高感度な分析法が要求されると共に、その確立が待ち望まれている。

セラミックスの分析にあたっては、多種の元素が微量（不純物）からパーセントオーダーの少量（添加物）まで広範囲の濃度領域にわたって存在していることから、多元素を高感度で、且つ広いダイナミックレンジで測定できる手法を用いる必要がある<sup>12)</sup>。また、試料全体の平均組成を求めるバルク分析のみならず、粉末試料や焼結体試料をあ



るがままの姿（試料分解なし）で、その表面あるいは局所を分析することができる高度な手法の開発と発展に期待が寄せられている。

本研究ではICP発光分析法および二次イオン質量分析法をセラミックスの分析に応用した。いずれも多元素を高感度で、且つ広いダイナミックレンジで測定することができる方法である。

セラミックスに対する適用にあたって、ICP発光分析法においては、溶液試料を対象とするため、測定に先立つ試料分解（溶液化）が必要である。主に耐火物などに用いられてきた従来の分解法<sup>13)</sup>では汚染や高い試薬ブランクの点から高感度分析に対応できないため、汚染が少なく試薬ブランクの低い分解法の選択と難分解性のものが多いセラミックス試料を完全に分解するための分解条件を設定する必要がある。更に、測定における共存物質の影響を適確に評価して、ICP発光分析法が有する多元素を高感度に分析できるという特長を最大限に発揮した不純物定量法を確立することが主な検討課題である。

材料の複合化や製造技術の進展などによって更に耐熱性や耐食性を強化し、化学的、電氣的、機械的に優れたセラミックスの研究開発が急ピッチで進められている。更に進歩したこれらのセラミックスは実用的な条件で完全に分解することは極めて困難であろうと予想されるため、試料の分解処理なしで固体のまま分析できる手法の開発が望まれるところである。セラミックスは、現段階においても、特定の微小領域における化学組成が諸特性の発現に深く関与する場合が多く、各種のビームをプローブとして用いる表面、局所あるいは界面に関する分析の必要性が高まっている<sup>14)</sup>。二次イオン質量分析法は、固体試料を試料分解なしでそのまま測定できるという特筆すべき利点を有しており、バルク分析のみならず、表面、局所あるいは界面の微小領域の分析といった高度の分析にも対応する手法として期待が持たれている<sup>15)</sup>。しかしながら、現時点においては、絶縁性セラミックスに対するチャージアップ対策とスペクトル妨害の問題という解決すべき課題を抱えているのが現状で、セラミックスに限らず、絶縁物試料全般に対する応用研究の発展を阻害している大きな要因となっている。

以上のようにICP発光分析法および二次イオン質量分析法によるセラミックス分析にあたって幾つかの解決すべき課題がある。これらの課題を解決して、両分析法によるセラミックス分析法を確立することは、セラミックス分析の発展に大きく寄与するのみならず、方法的見地からみても応用研究の拡大という点において意義深いものといえ

よう。

## 2 従来の研究

一般に、材料を無機系あるいは有機系ならびに金属系あるいは非金属系に分類すると、セラミックスは耐熱性をもつ非金属無機材料に分類することができる。近年の高度に洗練されたいわゆるファインセラミックス材料は、ガラス、耐火物、セメントなどの従来のセラミックスに比べて格段に純度の高い原料を用いて製造されている。従来のセラミックスに関しては、JISやASTMなどの公定法<sup>13)</sup>にその分析方法が制定されているものが幾つかあるが、それらは多元素を対象とする不純物の高感度分析には対応していない。すなわち、アルカリ融解法による試料分解過程では、融剤の高い試薬ブランクと分解容器からの汚染のために、微量分析が著しく困難である。また、測定法に関しては重量法、容量法、電気化学的方法、吸光光度法、原子吸光法などが対象元素に応じて適宜使い分けされているが、多元素の高感度分析には大いに制約がある。他方、固体試料を煩雑な分解操作なしでそのまま分析できる手法として、中性子放射化分析法<sup>16-20)</sup>、蛍光X線分析法<sup>21-24)</sup>、X線微小領域分析法（EPMA）<sup>25)</sup>、オージェ電子分光法<sup>26, 27)</sup>などの機器分析手法が用いられているが、装置の使用上の大きな制約や多元素に対しての測定における感度や試料の取扱いの点などに問題を抱えている。他方、固体試料を対象とする質量分析手法<sup>28)</sup>として、スパークイオン源質量分析法やグロー放電質量分析法などがある。いずれも非常に高感度ではあるが、絶縁物測定に対しては二次イオン質量分析法と同様にチャージアップの問題がある。グロー放電質量分析法は感度のみならず、分析精度の点でも優れた手法で、セラミックスなどの非導電性物質への適用に関して、河口らにより基礎的な検討が加えられており、今後の発展が期待される手法のひとつである<sup>29)</sup>。

以上のように、現時点においては、セラミックスの分析に関して、多元素を高感度でしかも精度良く測定できる手法が確立されているとはいえない。近年、急速な勢いで普及しているICP発光分析法は、優れた数々の特長を有し、種々の工業材料の分析に威力を発揮している手法であり、セラミックスの分析のために最も有望な手法の一つである。しかしながら、難分解性である個々のセラミックス試料に適した効果的な分解法の確立と測定条件の最適化において未整備な点が多く、系統的な研究が必要とされている。



また、一方では、バルク分析のみならず、表面や局所分析が可能な固体試料を分解操作なしでそのまま分析する手法に対する要請も高まってきている。二次イオン質量分析法はこれに対応することのできる有力な手法のひとつであるが、絶縁性試料に対する測定上の限界を抱えているため、セラミックスに対して適用された例は極めて限られたものでしかない。

### 3 本研究の概要

本研究ではセラミックス中の不純物分析法を確立するために、ICP発光分析法および二次イオン質量分析法について検討した。ICP発光分析法においては、測定に先立つ試料の溶液化のための分解条件の設定と測定における共存物質の影響の評価が、また、二次イオン質量分析法においては、絶縁性試料に対するチャージアップ対策とスペクトル妨害の低減がそれぞれ主な検討課題となった。

本論文では、ICP発光分析法に関する研究を第1編に、二次イオン質量分析法に関する研究を第2編にそれぞれとりまとめた。ICP発光分析法では主に原料粉末の分析について、二次イオン質量分析法では原料粉末に加えて、焼結体の分析についてそれぞれ検討した。

第1編、第1章では、ICP発光分析法によるセラミックスの分析について概説した。第2章では、ICP発光分析法における装置及び試料分解について述べた。ICP発光分析法では、一般に溶液試料を対象とするため、試料の溶液化が必要である。セラミックスはその多くが難分解性であるので、溶液化のための試料分解に特に注意が必要である。従来から難分解性試料に対してはアルカリ融解が最も一般的に用いられてきたが、多量の融剤の使用による塩濃度の増加に伴うトーチの目詰まり、バックグラウンドの増加、スペクトル妨害の問題あるいは高い融剤試薬ブランク値による感度の低下、融解に用いる容器や雰囲気からの汚染等の高感度分析を阻害するいくつかの問題がある。高純度の酸とテフロン容器を用いる加圧酸分解法はこれらの問題から解放されるので、理想的な試料分解法と言える。ところが、用いることのできる酸の種類に限りがあり、また、分解温度にも制約があるため、試料に適した酸の種類と配合比率の最適化がポイントとなる。また、微量分析において問題となるスペクトル干渉については、試料毎に詳細な検討が必要であった。第3章から第8章では、個々のセラミックスに対し

てICP発光分析法を適用して、不純物の定量を行なった。いずれも難分解性の酸化物、炭化物及び窒化物セラミックスの原料粉末であり、本法によって各種セラミックスの高感度不純物分析法が確立された。第3章では、酸化アルミニウム（アルミナ）粉末の不純物分析について検討した。酸化アルミニウム粉末の分解のために、各種の酸とその濃度および分解条件について検討したところ、硫酸(1+3)が最適であった。アルミニウムによる各元素のバックグラウンドレベルおよび発光強度に及ぼすマトリックス効果について詳細に検討した。定量はマトリックスマッチングした溶液を用いて検量線を作成して行なった。本法によって高純度酸化アルミニウム粉末中の微量不純物の定量法が確立された。第4章では、酸化チタン粉末について不純物分析を行った。フッ化水素酸-硝酸の混酸による分解後の試料溶液にはトーチの腐食を防ぐためマスク剤としてホウ酸を添加する必要がある。ホウ酸の影響を調べるために、試料導入管部分をアルミナで製作したトーチを用いて試料溶液を直接導入して得られた結果と比較、検討した。第5章では、チタン酸バリウム粉末について検討した。試料の分解には濃塩酸が適していた。チタンおよびバリウムによるバックグラウンドレベルと発光強度に及ぼすマトリックス効果を詳細に検討し、微量不純物の高感度定量を行った。第6章では、窒化ホウ素粉末について不純物分析を行った。試料分解にはフッ化水素酸-塩酸の混酸が最適であった。ケイ素については定量値間のばらつきが大きく、融解法による試料分解についても検討を行なった。本法は窒化ホウ素の品質管理のための分析法として有用であることがわかった。第7章では、炭化チタンおよび窒化チタン粉末について不純物分析を検討した。試料分解条件を検討した結果、フッ化水素酸-硝酸の混酸が最適であった。チタンと窒素によるバックグラウンドレベルと発光強度に及ぼすマトリックス効果について詳細に検討し、測定条件の最適化を行なった。第8章では、炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウム粉末について不純物分析を行った。試料分解にはフッ化水素酸-硝酸の混酸が最適であった。ジルコニウムと窒素によるバックグラウンドレベルと発光強度に及ぼすマトリックス効果について検討した。

第2編、第1章では、二次イオン質量分析法によるセラミックスの分析について概説した。各種の材料分析に対する現状を述べた後、絶縁物試料に適用する場合のチャージアップと多元素を含む試料に適用する際のスペクトル妨害の問題点について解説した。第2章では、二次イオン質量分析法の装置および測定条件について述べた。用いた装置は走査型と投影型の2機種である。粉末試料の測定のための導電性粉末混合法と導電処



理不要の方法について検討した。焼結体試料の測定のために、チャージアップを電氣的に補正する方法を開発し、その特性の評価を行なった。第3章から第5章では、導電性粉末混合法によるセラミックス粉末試料の分析について、第6章から第8章では、導電性粉末と混合しない導電処理不要の分析法について検討した。第3章では、導電性粉末混合法による絶縁物粉末試料の測定の際の問題点について検討した。導電性粉末として純度と粒度の観点から発光分析用の高純度グラファイト粉末がしばしば用いられるが、その粉末中に偏在する不純物と機械的混合に基づく不完全な混合に起因する局所的なチャージアップによって引き起こされる二次イオンエネルギー分布の変化が分析に大きく影響することを示した。第4章では、導電性粉末混合法により酸化イットリウム中の希土類元素の定量を行った。定量は検量線法によって行い、標準試料は化学的調製法によって溶液から調製した。マトリックスに由来する分子イオンによるスペクトル妨害を低減するために、イオン種間のエネルギー分布の違いを利用して分離を行なう方法（エネルギーフィルタリング法）について検討した。第5章では、導電性粉末混合法による酸化アルミニウム中の不純物の定量について検討した。検量線法によって定量を行なう際には、いくつかの濃度の標準試料を必要とするが、酸化アルミニウムの場合入手不可能であった。そのため、均質な標準試料の調製法について検討した。得られた標準試料の均質性はNIST（旧称NBS）の標準試料と同程度であった。第6章では、導電処理不要のセラミックス粉末の分析について検討した。金属性ディスクの中央の穴に適切な深さで粉末試料を埋め込んで測定を行なうことにより、チャージアップを効果的に低減することができた。一次イオン衝撃によって生じる試料表面からの二次電子の流れに着目してチャージアップの補正機構について議論した。第7章では、絶縁物測定のための大幅なサンプルバイアスシフト法を提案した。本法は、試料に印加する電圧（サンプルバイアス電圧）を調整することによってチャージアップを補正する方法で、一次イオンとして酸素負イオンを用い、正の二次イオンを検出したときに、絶縁物試料を何等の導電処理なしにそのまま導電体並みの感度で分析することができた。試料表面における分析位置と二次イオンの特性の関係について詳細に検討した。試料の中心では、絶縁物表面に形成される急峻な電荷勾配が適切なサンプルバイアス電圧の印加によって消失し、絶縁物を導電体と同じ取扱いで分析できることを示した。また、絶縁物試料に対しての高質量分解能測定が可能となり、複雑なマトリックスにおけるスペクトル妨害の低減にしばしば用いられるエネルギーフィルタリング法の効果性を検証することができた。第8章で

は、前章で述べた大幅なサンプルバイアスシフト法をセラミックス焼結体の不純物分析に適用した。各元素の相対感度係数を求め、検出限界を算出したところ、代表的なセラミックスであるアルミナおよび窒化ケイ素焼結体中の不純物元素について、それぞれ5~24 ppb, 3~13 ppbであった。ICP発光分析法によるバルク分析値と比較したところ元素によって不一致がみられた。これは、試料中における元素の不均一分布や原料粉末及び製造方法等に起因する試料表面状態の違いに基づくものと推察された。

本研究によってICP発光分析法および二次イオン質量分析法によるセラミックスの分析法が確立された。ICP発光分析法においては、粉末試料をテフロン容器を用いる加圧酸分解によって溶液化し、マトリックスマッチングさせた検量線用標準溶液を用いることにより、不純物の多元素、高感度な定量が可能であることを示した。二次イオン質量分析法においては、粉末試料は導電性粉末混合法と導電処理不要の測定法により、また、焼結体試料は大幅なサンプルバイアスシフト法による分析について検討し、絶縁物であるセラミックスを高感度で分析できることを明らかにした。特に、二次イオン質量分析法では、試料を分解操作なしに固体のまま測定することができるので、分析能率の向上のみならず将来のさらに進んだ優れた特性を持つセラミックス複合材料などの高度の難分解性試料に対しての適用にも対応し得るものと大きな期待が寄せられる。



文 献

- 1) J. A. C. Broekaert, G. Tölg, *Microchim. Acta*, 1990 **II**, 173.
- 2) 柳田博明編著, “セラミックスの科学”, 第1章 (1981), (技報堂出版).
- 3) 曾我直弘著, “初級セラミックス学”, 第1章 (1981), (アグネ).
- 4) 柳田博明編著, “ファインセラミックス”, 第1章 (1982), (オーム社).
- 5) 名古屋通商産業局, 中部科学技術センター編, “第3の素材 ニューセラミックス”, 第1章 (1983), (通商産業調査会).
- 6) 小西良弘, 辻 俊郎共著, “エレクトロセラミックスの基礎と応用”, 第1章 (1983), (オーム社).
- 7) 山内俊吉監修, “ファインセラミックス新素材”, 無機材質研究所, 科学技術広報財団編, 第1章 (1985), (日刊工業新聞社).
- 8) 水田 進, “セラミック材料”, 材料テクノロジーシリーズ第13巻, 堂山昌男, 山本良一共編, 第4章 (1986), (東京大学出版会).
- 9) 古林俊樹, 山田興一, “先端材料の新技术—開発・製造・評価”, 化学増刊 112号, 足立吟也, 柴山恭一, 南 努共編, p. 35 (1987), (化学同人).
- 10) W. H. Gitzen, “Alumina As A Ceramic Material”, (1970), (The American Ceramic Society., Ohio).
- 11) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, 2nd edition, p. 18 (1976), (John Wiley and Sons Inc., New York).
- 12) 多田格三, “セラミックスのキャラクターゼーション技術”, セラミックス編集委員会講座小委員会編, 第2章 (1987), (日本セラミックス協会).
- 13) たとえば, JIS R 2212, 耐火れんが及び耐火モルタルの化学分析方法(1985)., JIS R 6123, アルミナ質研削材の化学分析方法(1987)., JIS 6124, 炭化ケイ素質研削材の化学分析方法(1987)., ASTM C 705-1984 (Chemical Analysis of Zirconia Refractories).
- 14) M. Grasserbauer, *Anal. Chim. Acta*, 195, 1 (1987).
- 15) M. Grasserbauer, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 324, 544 (1986).
- 16) H. A. Foner, *Analyst*, 109, 1469 (1984).
- 17) D. L. Massart, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, 41, 378 (1969).
- 18) R. Neirincks, F. Adams, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, 46, 165 (1969).
- 19) R. Neirincks, F. Adams, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, 47, 173 (1969).
- 20) R. Neirincks, F. Adams, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, 48, 1 (1969).
- 21) H. Bennet, G. J. Oliver, M. Holmes, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 76, 11 (1977).

- 22) C. L. Denton, G. Himsforth, J. Whitehead, *Analyst*, 97, 461(1972).
- 23) K. Ilsemann, R. Bock, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 274, 185(1975).
- 24) J. Karanatsios, C. Freiburg, W. Reichert, H. Barnert-Wiemer, *J. Anal. Atomic Spectrom.*, 3, 979 (1988).
- 25) J. A. C. Broekaert, F. Leis, B. Raeymaekers, G. Zaray, *Spectrochim. Acta*, 43B, 339 (1988).
- 26) B. P. Powell, P. Drew, *J. Mater. Sci.*, 9, 1867 (1974).
- 27) V. J. Yennery, C. L. White, R. A. Padgett, C. B. Finch, *Adv. Ceram.*, 6, 312 (1983).
- 28) F. Adams, A. Vertes, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 337, 638 (1990).
- 29) H. Kawaguchi, T. Tanaka, H. Fukaya, IUPAC ICAS'91, International Congress on Analytical Sciences 1991, 4BA4, Makuhari-Messe, Chiba, Japan.



第1編 ICP発光分析法に関する研究



## 第1章 ICP発光分析法によるセラミックスの分析(総論)

### 1.1 緒言

ICP(誘導結合プラズマ)発光分析法(ICP-AES)は光源に主として誘導結合高周波アルゴンプラズマを利用する発光分析法であり、従来から用いられているアークやスパークを光源とする発光分析法を凌ぐ数々の特長を有している。すなわち、ほとんどの元素について微量レベルの高感度分析が精度よくでき、また、広いダイナミックレンジで多元素同時または多元素迅速分析が可能である<sup>1-5)</sup>。

光源や分光・検出系などの装置の基礎的な諸特性に関する研究と共に多種多様な応用研究に力が注がれている。その優れた特長を活かして、1970年代の半ばに鉄鋼材料を皮切りに始まった工業材料への応用は、非鉄金属、エレクトロニクス材料、核・原子力材料などの各種材料にとその裾野を広げ、現在ではほとんどの材料分析に広範囲にわたっている<sup>1-5)</sup>。

セラミックスは少量の添加物から微量の不純物に至るまで広範囲の濃度領域にわたって存在する多数の元素を含む。セラミックスの数々の優れた特性はその中に含まれる不純物によって大きく影響されるため、その分析のためには高感度でダイナミックレンジが広く、高精度で且つ元素間の干渉が少ない分析法が求められる。ICP発光分析法は既存の重量分析法、吸光光度法、原子吸光分析法などの諸分析法と比較して、感度や多元素分析能など、多くの点において優れており、セラミックスの分析のために最も好適な分析法のひとつと言えよう<sup>6-7)</sup>。

本章では、これまでの研究報告を基にICP発光分析法の装置および測定条件について概説すると共に、試料をICP発光分析法における一般的な導入形態である溶液にするために必要な、試料分解法について概説する。次いで、各種の試料に対するICP発光分析法の応用研究の現状について述べ、セラミックスに対して適用する際の問題点を明らかにする。



## 1. 2 装置

図 1.1に ICP 発光分析装置の概略を示す。ICP 発光分析法は試料を高温のプラズマ中に導入し、励起、発光させて各元素の発光スペクトルを測定する方法であり、装置は試料導入部、ICP 光源、分光部、検出部および記録部（データ演算・処理部を含む）から構成されている。試料導入部を通して ICP 光源に導入された試料中の各元素は、高温のプラズマによって原子化されると同時に励起され、特有の波長の光を発する。この光を分光部によって分光し、検出部によってその光強度を電気信号に変換した後、記録部において記録する。個々の構成部について、以下に概説する。

1. 2. 1 ICP 光源 ICP 光源は高周波誘導結合によって放電管（トーチ）上にプラズマを点灯したものである。トーチの代表例を図 1.2に示す<sup>8)</sup>。トーチは通常、石英製の三重管で、外側より冷却ガス、補助ガス、キャリアーガスが流される。これらのガスとしては、現在のところアルゴンが一般的である。ヘリウムを用いるヘリウム ICP は、励起エネルギーがアルゴン ICP（約 11.7 eV）に比べて 19.8 eV と非常に大きく、アルゴン ICP では励起できない非金属元素（ハロゲン、窒素、イオウなど）の可視・紫外領域の発光線を測定できるという大きな特長があるが、わが国ではヘリウムの価格が高く、普及には疑問のあるところである<sup>9)</sup>。

冷却ガスはトーチの外側の管を冷却してプラズマによる損傷を防ぎ、且つプラズマを中心に閉じ込めて安定化させる役割をしている。補助ガスはプラズマが下がってトーチの中心および中間の管に接触して溶かすことを防ぐ役割をする。いずれも管の接続方向にそれぞれ、10~20 l/min, 0.2~1 l/min 流されている。大量の冷却ガス消費量を少なくするために、少ないガス流でも安定に作動するトーチについて幾つかの研究例がある。外側の管の外壁を水で冷却して、冷却ガスの消費量を低減し、従来のガス消費量の 1/3 で作動する水冷トーチが報告されている<sup>9)</sup>。キャリアーガスは 0.3~1 l/min の流量で、試料溶液のエアゾルはこの流れに乗って三重管の中心からプラズマ中に導入される。生成するプラズマは極めて高温で、ユニークなドーナツ構造をしており、試料は周囲に比べて比較的低温である穴の中を通過する。ICP 発光分析法を特徴づけている、化学干渉が少なく、ダイナミックレンジが大きいという優れた性質はこの光源の特性であるドーナツ構造に大いに関連している<sup>10)</sup>。すなわち、試料は、比較的低温であるプラズマの中心部に効率よく導入され、高温のトンネルを通る間に完全な原子化と励起発

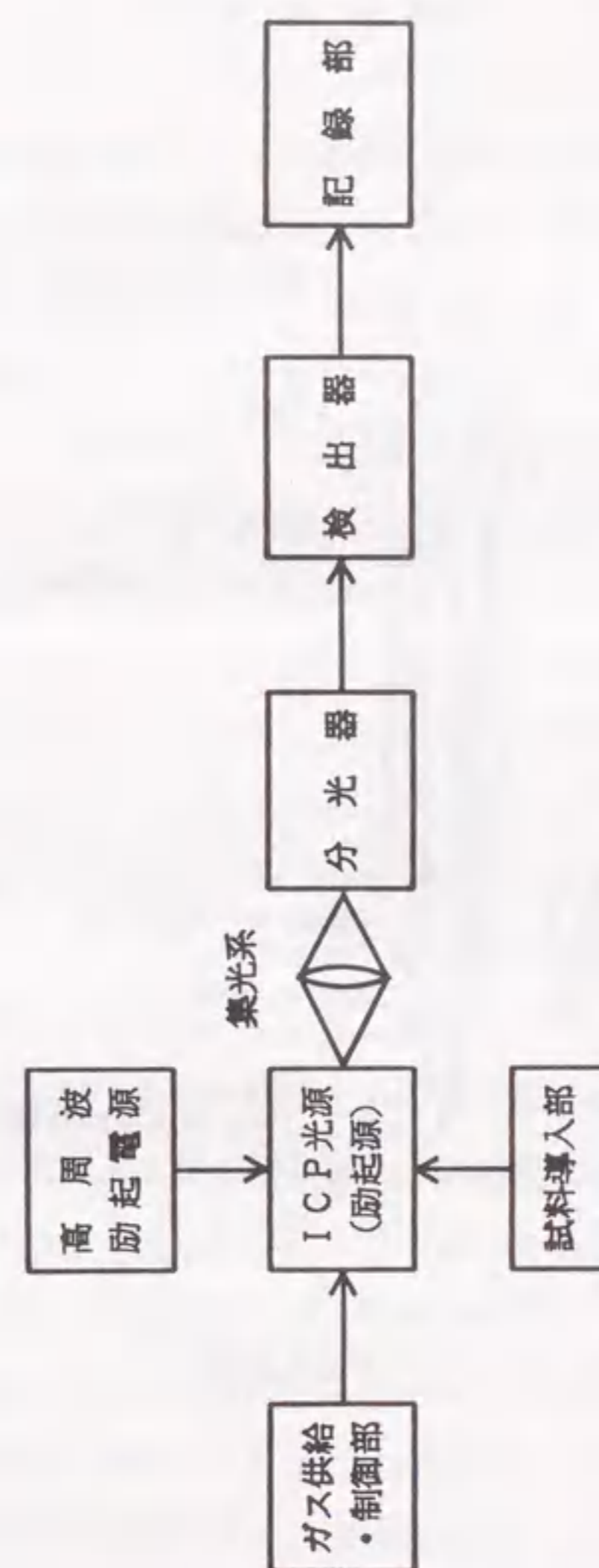


図 1.1 ICP 発光分析装置の概略<sup>4)</sup>



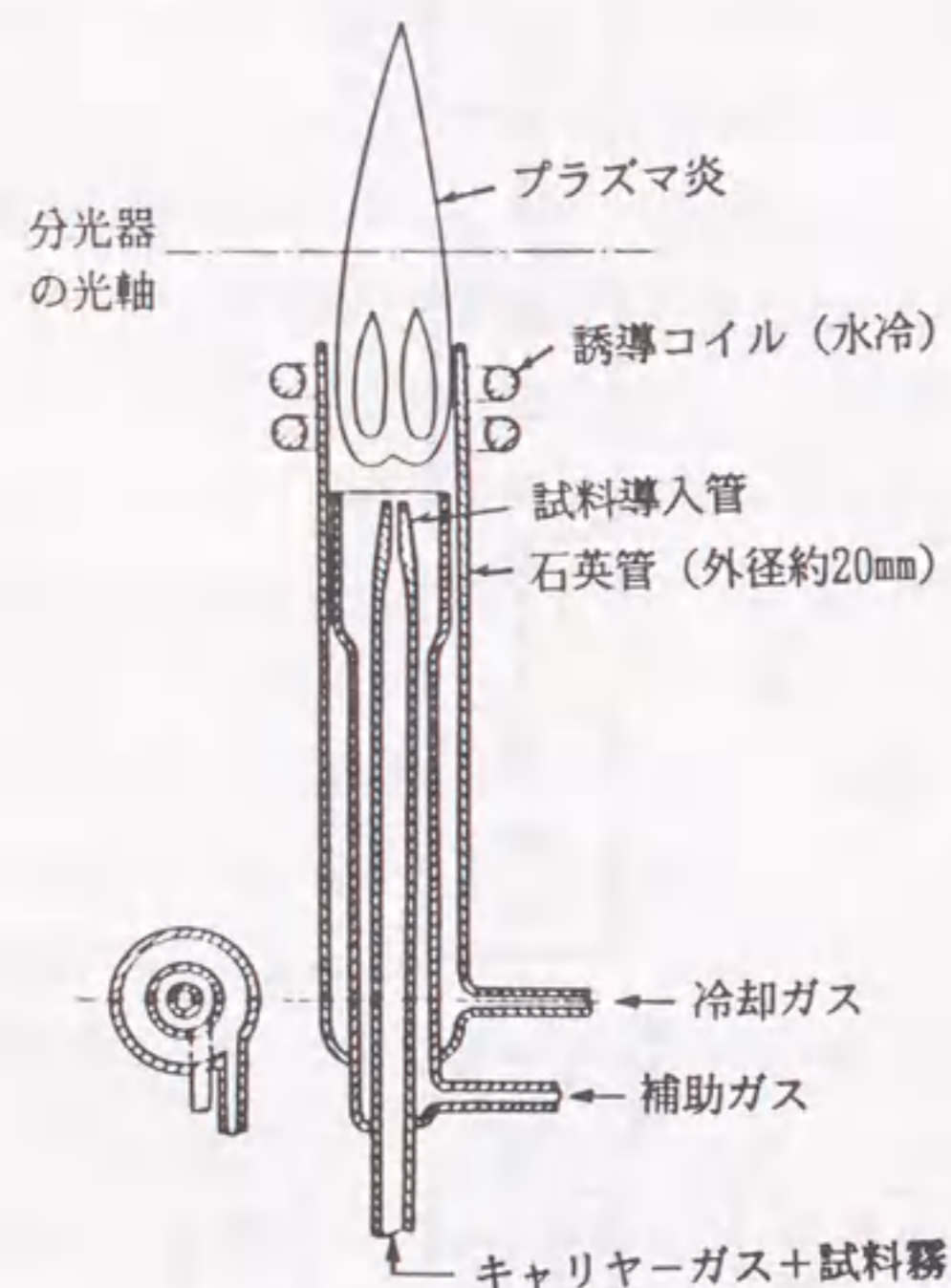


図 1.2 ICPトーチの代表例<sup>8)</sup>

光が起こるので、難解離性化合物といえどもほぼ完全に解離する。プラズマは中心より周囲の方が高温なので、中心で発光したスペクトル線はほとんど自己吸収を受けることなく観測され、広い濃度範囲にわたって発光強度と濃度との直線性が得られることになる。また、ICPにおける原子の滞留時間がフレイム、アーク、スパークなどの光源に比べて格段に長いこともICPの高感度および化学干渉の少なさに寄与していると考えられる<sup>10)</sup>。

1. 2. 2 試料導入部 ICP発光分析法が広範な分野の様々な試料の分析に応用されるようになり、分析方法に対する要求も多様化している。すなわち、溶液のみならず、固体あるいは粉体試料の直接分析や $\mu$ lオーダーの微量試料の分析などの実現に対する要求である。ICP発光分析法において、試料導入部は、このような要求に対応することのできる構成部分である。そのため、試料導入については、様々な形態の試料への応用に関連して活発な研究が行われてきている。ネブライザーを用いる通常の溶液試料導入法に加え、種々の試料導入法が試みられている。

固体試料に対しては、スパーク放電<sup>11)</sup>、アーク放電<sup>12)</sup>、レーザー照射<sup>13)</sup>あるいは電気的加熱<sup>14)</sup>によってアブレーション後、ガス流に乗せて導入する方法や粉体試料を直接<sup>15)</sup>あるいはスラリー状<sup>16)</sup>にして導入する方法について検討されている。また、微量試料に対してはサンプリングカップ法に代表される断続的な試料導入法ならびにマイクロ同軸ネブライザーを用いる連続的な直接試料導入法が検討され、成功を収めている。放電を用いるアブレーションでは、蒸発過程における共存元素、放電パラメーター、雰囲気ガスなどの影響、試料の構成元素の分別蒸発の影響、輸送過程および発光過程における試料粒子径と導入および発光効率との関係などについての知見の蓄積が続けられている。スパーク放電を用いる方法<sup>11)</sup>では、アルミニウム合金中の銅の定量の際に、高濃度の亜鉛の共存による信号強度の増大が観測されており、このマトリックス効果は輸送過程に原因があるものと報告されている。検出限界は、アルミニウム合金中における銅、マグネシウム、亜鉛でそれぞれ、3, 2, 150 ppm、信号の再現性は0.05~0.5%の濃度の銅で相対標準偏差4~6%であった。レーザー照射を用いる方法<sup>13)</sup>では、鉄鋼中の銅とマンガンを0.3 ppm、コバルトで0.6 ppm、クロム、ニッケル、バナジウムで1 ppm、アルミニウム、モリブデンで2 ppmの検出限界が報告されている。信号の再現性は、鉄鋼中の0.021%の濃度のアルミニウムで相対標準偏差2.6%、0.15%のコバルトで同10%であった。他方、粉体試料(66  $\mu$ m以下の粒径)をアルゴン流に乗せて



トーチに直接導入した場合<sup>15)</sup>の検出限界は、酸化マグネシウム中のベリリウムおよびホウ素について、それぞれ0.1および2.5 ppm、信号の再現性は、酸化マグネシウム中の10 ppmのベリリウムおよびホウ素に対して、それぞれ相対標準偏差6.5および10%であった。本法では、多数の試料を分析する際に試料導入経路の汚染の問題がある。また、粉体試料をスラリー状にして導入する方法<sup>16)</sup>では、信号強度と元素濃度の関係において溶液試料の場合とよい一致がみられたが、試料の粒子径をある程度以下にする必要がある。また、原子吸光分析法においてよく知られている電気的加熱導入法<sup>17)</sup>は、固体、液体を問わず微量試料導入に有効である。一方、水溶液中のイオンに還元剤を作用させて還元し、気体の水素化物を発生させてトーチに導入する水素化物発生法が、ヒ素、ビスマス、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、セレン、スズ、テルルの8元素について行われている。溶液の直接噴霧に比べて数倍から千数百倍もの検出限界の改善がみられ、これらの元素の測定に賞用されている。

以上のように、固体あるいは粉体試料を直接導入する方法では、溶液試料の場合に比べて感度、精度共に劣っており、定量のための標準試料の入手あるいは調製についても問題のあるところである。また、水素化物発生法では適用できる元素に制限があり、一般的とは言えない。このような制約のために、ICP発光分析法においては現在のところ溶液試料の導入が一般的である。それゆえ、固体試料を測定対象とする場合には、試料分解（試料の溶液化）が必要である。

一般的な試料導入部は、溶液をエアロゾルにするネブライザーと生成したエアロゾルの液滴の大きさを選別するスプレーチャンバーから構成されている。液体試料の送込に一般に用いられている、霧吹きを応用したニュマティックネブライザーには同軸型とクロスフロー型があり、溶液の噴霧量は0.5~2 ml/min程度である。微細な霧を発生させるために、毛细管の径およびガス噴出間隙は細くなっているため、塩濃度の高い溶液を長時間噴霧していると、ネブライザーの先端に塩が析出し、目詰まりを起してしまうことがある。キャリアガスを水蒸気で飽和させて使用したり、高塩濃度溶液用のBabington型ネブライザーを用いることによって改善することができるが、通常は0.5%以下の塩濃度の溶液を噴霧する。スプレーチャンバーに送られた試料溶液の霧のうち径の大きな粒子はドレインとして捨てられ、径の小さな液滴のみがキャリアガスに乗ってプラズマトーチに送られる。トーチに達する液量は噴霧量の約2~3%とされている。より高感度な分析を目指して、粒子径の小さい霧を大量に生成できる超音波

ネブライザーが実用に供されている。従来のニュマティックネブライザーに比べ、5~50倍程度の感度の向上が報告されているが<sup>17)</sup>、メモリー効果の低減が懸案となっている。

1. 2. 3 分光部 分光部は、多元素迅速分析用波長掃引システムと多元素同時分析用直読分光システムの2種に大別される。前者では、モノクロメーターを用いてコンピュータ制御による高速波長掃引により多元素のスペクトル線を逐一分光し、後者では、ポリクロメーターを用いて同時に分光する。いずれにしても、ICP光源からの発光線の線幅は0.001nmのオーダーであり、マトリックス成分や共存する諸元素による発光線の線幅は多くの近接線を与える可能性があるため、ICP発光分析装置では高分解能の分光器が要求される<sup>18)</sup>。

1. 2. 4 検出部 現在の装置では光電測光法が一般的であり、光電子増倍管が分光器の出口スリットの後、モノクロメーターでは1個、ポリクロメーターでは出口スリットの数（同時測定できる元素の数）だけ置かれている。最近では、ビジコン、フォトダイオードアレイ、SIT (silicon intensified target tube)などのマルチチャンネル固体素子測光法についても検討され<sup>19-22)</sup>、フォトダイオードアレイ検出器を用いて、カルシウムの中性原子線とイオン線について、高周波電力を変化させたときのプラズマの軸方向の強度分布等の興味ある測定例が報告されている<sup>20)</sup>。最近のフォトダイオードアレイやSIT検出器では、検出感度も光電子増倍管とほぼ同程度のものが市販されている。しかしながら、300nmより短波長領域の検出感度やスペクトル分解能などに改善の余地がある。これらの固体素子はコンパクトで多元素のスペクトルを同時に検出することができるので、多元素同時分析法として今後の進展に期待が寄せられている。

1. 2. 5 記録部 検出部より出力された微小電流をA/D変換の後カウント数として表示することが多い。さらに、S/N比の改善のために、信号の一定時間積分が一般に行われている。最新の装置では、装置の操作から信号の検出、データ処理まで一貫してコンピュータ制御されている。分析波長の選択、発光線プロファイルの測定、バックグラウンド補正、発光強度の測定などを内蔵プログラムによって自動で行い、検出限界、精度（相対標準偏差）などの基本的データを求め、検量線を作成して濃度換算した数値を出力できるようになっている。



### 1. 3 測定条件

ICP発光分析法は種々な測定条件の因子によって影響を受ける<sup>10)</sup>。河口らによるプラズマの特性に関する先駆的な研究<sup>20, 23-26)</sup>により、ICP特有の性質とその実用上の問題点が明らかにされ、プラズマの最適操作条件の選択に重要な指針が与えられている。各元素のスペクトル線の強度に影響を及ぼす種々な因子のうちで、ICPにかける高周波電力、キャリアーガス流量、プラズマの測光位置の3点が重要である。高周波電力を上げるとスペクトル線強度が増加するが、同時にバックグラウンドも増加する。最適条件としては、信号対バックグラウンド比が高い程よいので、必ずしも高い電力が有利とは言えない。キャリアーガスの流量は各元素のプラズマ中でのスペクトル線強度分布に影響し、また、プラズマ出力にも影響する。最適測光位置は元素の違いや測定する発光線が中性原子線かイオン線かによって異なるばかりではなく、プラズマ出力とキャリアーガス流量によってもまた変化する。カルシウムの中性原子線とイオン線について、高周波電力を変化させたときのプラズマの軸方向の強度分布測定によると、(1)中性原子線のピークはイオン線に比べて低い位置にあり、前者はトーチに巻かれている誘導コイルから8~10 mm、後者は15~20 mmの高さにあること、(2)中性原子線のピークは高周波電力が高いほど低い位置に移動するが、イオン線はほとんど移動しないこと、(3)一定の観測位置で強度を測ると、高周波電力の影響は中性原子線については観測位置によって異なった挙動を示すが、イオン線についてはほぼ単調に電力と共に強度が増加することなどが明らかにされた。イオン線のピークのある15~20 mmの位置は、他の元素についても励起エネルギーの比較的高い中性原子線やイオン線のピークが現れる位置であり、分析上最も重要な位置である<sup>20)</sup>。このように、高周波電力、キャリアーガス流量、プラズマの測光位置3つのパラメーターは互いに独立ではなく、相互依存性であって、最適条件は元素によって必ずしも厳密には同じではない。実際試料を正確に、且つ簡便、迅速に測定することが要求される工業分析化学的な見地に立つと、測定対象の大部分の元素に対しての標準的な最適条件で測定を行うことになる。

### 1. 4 試料分解

微量分析においては、測定法もさることながら試料の取扱いに特段の注意が要求され

る<sup>27)</sup>。1.2.2で述べたように、ICP発光分析法では一般に溶液試料を対象とするため、試料の分解が必要である。試料はその性質から有機物を主体とするものと無機物を主体とするものとに分類することができる。有機物は乾式灰化によってあらかじめ有機成分を除去した後、さらに無機成分の分解を行う。湿式酸化分解は有機成分の除去と対象とする無機成分の分解を同時に行うことができるのでしばしば用いられるが、酸化剤を併用するため爆発の危険性があり、細心の注意が必要である。一方、無機物の分解法は大別すると融解法と酸分解法に分けられる。ICP発光分析法の適用の成否は、試料分解にかかっているといっても過言ではない。両法について概説し、その特徴について述べる。

1. 4. 1 融解法 従来から難分解性試料に対しては融解法が最も一般的に用いられてきている<sup>7, 27-31)</sup>。試料を多量の融剤と共にるつぼ中で数百~千°Cに加熱して、可溶性塩に変換後、水または希酸に溶解する。表 1.1に代表的な融剤と融解温度および用いられる容器の材質を示す<sup>27)</sup>。多量の融剤の使用により最終測定溶液中の塩濃度が高くなって、ICP発光分析法においては、噴霧過程における物理干渉やネブライザーあるいはトーチの目詰まりなどを引き起こす懸念がある。また、高い試薬ブランク値による感度の低下、バックグラウンドの変動やスペクトル妨害などのマトリックス干渉に加えて、融解に用いるるつぼや雰囲気からの汚染あるいは操作中の一部元素の揮散等の高感度分析を阻害する幾つかの要因がある。また、当然のことながら、融剤の構成元素は定量できない。それゆえ、融解法は試料中の微量不純物の定量には適しているとはいえない。しかしながら、次に述べる酸分解法によっても容易には分解できない試料に対して、融解法は唯一、最後の分解法である。

1. 4. 2 酸分解法 各種の酸を単独あるいは組み合わせて用いる酸分解法は比較的高純度のものが入手できるので、試薬ブランクを低く抑えることができ、高感度分析の目的には好都合である。各種の試料に対して適用されており、その一例を表 1.2に示す。大気圧下、開放状態で行なう酸分解は長時間を要し、また、操作中の雰囲気からの汚染や一部元素の揮散等の懸念がある。酸分解操作を加圧下、密閉状態で行なえば、これらの問題から解放される。金属製ジャケットに収めた透光性シリカチューブを用いる加圧酸分解法が検討され、0.5 gの単結晶 $\alpha$ -酸化アルミニウムをも分解できる優れた成績を示したが、装置がやや複雑で、窒素ガスによる圧力補償が必要で操作性に欠ける<sup>32)</sup>。テフロン製の密閉容器を用いる加圧酸分解法は、簡単な構成で操作も簡便であ



表 1.1 無機物質の各種融解法<sup>27)</sup>

融剤	融解温度 (°C)	容器材質	揮散する微量元素
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850	白金	Se, Tl, Hgなど
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2:1)	720	白金	
NaOH	400	銀よりも ジルコニウム	Se, Hgなど
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	1000	白金	Se, Hgなど
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	420	石英, 白金	F
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + KHF <sub>2</sub>	700	白金	Zr
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+LiCO <sub>3</sub> )	1200	白金	Hg, Seなど
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	250~700	ジルコニウム, 白金, ニッケル	Hg, Se, Tl, Cr, As, Reなど
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>	390	白金	Se, Hg
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + ホウ砂 + PbO + デンプン	900	磁器	Ag, Rh, Ir, Ru, Osなど
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + S		磁器	Hg
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 5H <sub>2</sub> O		白金	Hg
LiBO <sub>2</sub>	800	白金	
LiF + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	800~850	白金	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + ZnO	800	白金, コランダム	Se, Hgなど
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + MgO		白金	
CaCO <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> Cl	1000	白金	Se

表 1.2 無機物質の各種酸分解法<sup>27)</sup>

酸	マトリックス成分		容器材質	揮発し易い微量元素
	不揮発性のもの	揮発性のもの		
HCl	Be, Al, Ga, In, Zn, Fe, U, Th, Cr	As, Sb, Sn	石英, テフロン	Hg, B, Si, Ge, Sn(IV), P(III), As, Sb, S(II), Se, Re
HBr	Tl, Cr	Ge, As, Sb, Sn, Se	石英, テフロン	Hg, B, In, Si, Ge, Sn, As, Sb, Se, Re
HI + HCl + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	種々の 元素		石英	S
HF + HClO <sub>4</sub>	Ti, Zr, Hf, Cr, Nb, Ta, W	B, Si, Ge	テフロン	B, Si, Ge, As, Sb, Mn, Re, Se, Cr
HF + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Nb, Ta, Mo, W		テフロン	
HF + HNO <sub>3</sub>	Nb, Ta, Mo, W, Ti		テフロン	Se, Cr
HNO <sub>3</sub>	Cu, Ag, Pb, Bi, Hg, Te, Ga, Tl, V, U, Cd		石英	Se, Hg, Ru
HNO <sub>3</sub> + HCl	金, 白金族, Mo	Ge	石英	Se, Hg
HClO <sub>4</sub>	U, V		石英	Se, Hg, Cr, Re, Ru, Os



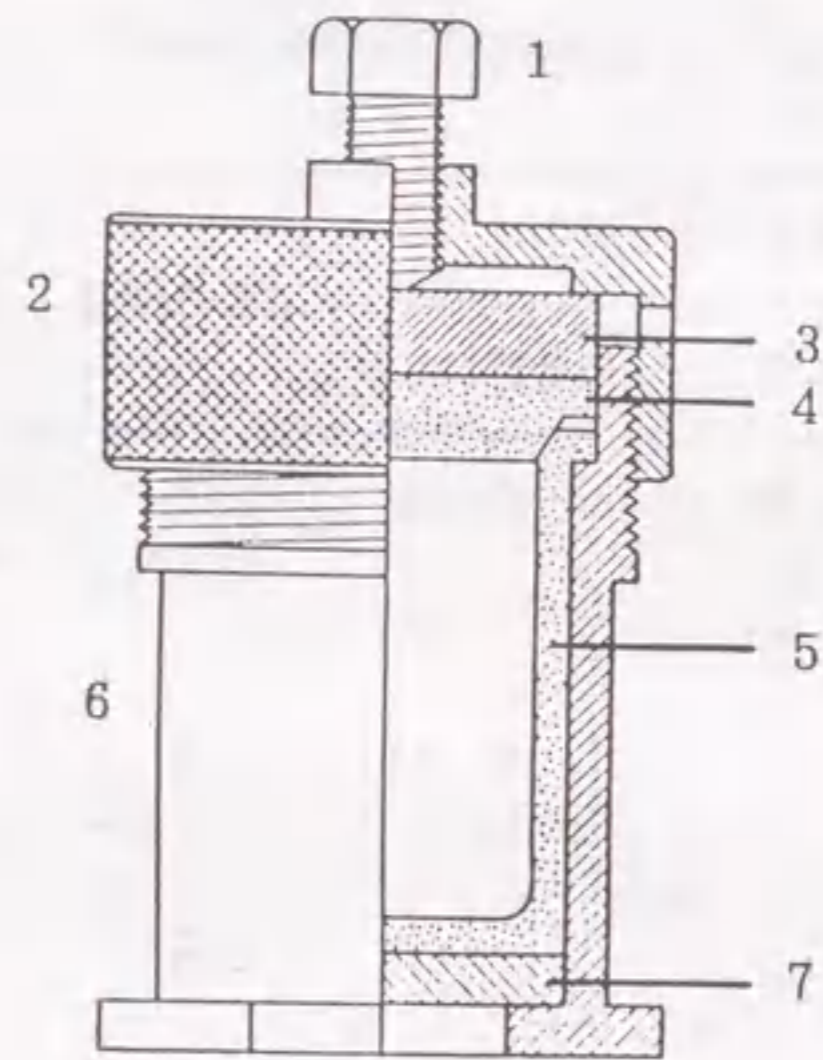


図 1.3 テフロン製加圧分解容器の一例 (三愛科学製 HU-25型)<sup>35)</sup>

- 1 : センター締め付けネジ
- 2 : 外筒ふた (ステンレス製)
- 3 : 均衡板 (ステンレス製)
- 4 : 内容器ふた (テフロン製)
- 5 : 内容器 (テフロン製, 内容量 25ml, 肉厚 3 mm)
- 6 : 外筒 (ステンレス製, 肉厚 4 mm)
- 7 : 外筒底板 (ステンレス製)

り, 理想的な試料分解法と言える。テフロン製の内容器中に試料と酸を入れ, ステンレス製外筒に収めて密閉し, 電気乾燥器中で加熱する。実用耐熱温度は250℃である。ケイ酸塩の分解に使用されて以来<sup>33)</sup>, 種々の型のものが試作され, 検討されてきた<sup>34)</sup>。現在では, 各種の容器が市販されており, 取扱い上の注意や応用例についての詳しい解説がある<sup>35)</sup>。テフロン製加圧分解容器の一例を図 1.3に示す。テフロン製加圧分解容器は, フッ化水素酸分解を行なっても, ケイ素の分析ができるため, 地球化学的試料などの無機試料をはじめとして有機試料の分解にも用いられている<sup>36-40)</sup>。

### 1. 5 セラミックスに対する応用研究の現状

ICP発光分析法は鉄鋼試料をはじめとする, 非鉄金属, エレクトロニクス材料, 核・原子力材料などの工業材料, 岩石や鉱物あるいは底質や土壌などの地球化学試料, 体液や尿あるいは毛髪や骨などの生体試料, 海水や雨水などの環境試料, 身の回りの食品など様々な分野の種々の形態の試料に対して適用されている。対象とする試料形態に関しては, 1. 2. 2で述べたように, 固体や粉体を直接プラズマに導入する方法や水素化物として気体として導入する方法についても鋭意研究されているが, 感度や精度の点に制約があり, 現状においては溶液導入が一般的である。それゆえ, ICP発光分析法では, 測定に先立って試料の溶液化が必要とされる<sup>1-5)</sup>。

固体試料の溶液化に関しては, 試料を如何に完全にしかも汚染なしに分解できるかと言うことが最終結果の成否を左右する。セラミックスは耐食性や耐熱性に優れたものが多く, 材料としての優秀さが試料分解の際には一転して難分解性という難点となる。前節1. 4で述べたように, 難分解性試料の分解には, これまで主に融解法が用いられてきたが<sup>7, 27-31)</sup>, 多量の融剤の使用による共存物質のスペクトル干渉の増大と高い試薬ブランク値による感度の低下, 融解に用いる容器や雰囲気からの汚染等の高感度分析を阻害するいくつかの問題を抱えている。地球化学試料の分解のために普及しているテフロン容器を用いる加圧酸分解法は, 高純度の酸と汚染の少ない容器を使用するため, 難分解性試料を対象とする微量分析に好都合な試料分解法と言えよう。しかしながら, このテフロン容器を用いる加圧酸分解法は, わずかに一部のセラミックス試料に対して適用されているに過ぎず<sup>41-44)</sup>, 広範囲にわたる各種の個々のセラミックスに対しての分解における最適な酸の種類や分解温度に関する知見は必ずしも充分ではない。また, 分解



後の試料溶液の ICP 発光分析における共存物質によるスペクトル干渉や発光強度に及ぼす影響などを考慮に入れた最適測定条件の設定に関しても、未だ十分な知見が得られていない。

以上のように、試料の溶液化と測定条件の最適化の 2 点について、セラミックス中の不純物の多元素の高感度分析の確立を目指す上で重要な要素であるにも拘らず未だ十分な研究がなされていないのが現状であり、早急な対応が望まれている。

## 1. 6 要約

ICP 発光分析法の装置および測定条件についてこれまでの研究報告を基にして概説した。続いて、ICP 発光分析法を用いる各種試料の分析において、試料を一般的な試料導入形態である溶液にするために必要な試料分解法について解説した。ICP 発光分析法は、ほとんどの元素について微量レベルの高感度分析が精度よくでき、また、広いダイナミックレンジで多元素同時または多元素迅速分析が可能である。このため、少量の添加物から微量の不純物に至るまで広範囲の濃度領域にわたって存在する多数の元素を含むセラミックス試料の分析に好適である。高感度分析のためには、試料の溶液化には融解法よりも酸分解法を用いるべきであるが、最適な酸の種類や分解温度に関する知見が広範囲にわたる各種セラミックス試料について現状では必ずしも充分とはいえない。また、分解後の試料溶液の ICP 発光分析における最適測定条件に関しても、未だ十分な知見が得られているとはいえず、試料分解条件と共に研究の進展が望まれている。以上の 2 点が、セラミックス中の不純物の多元素の高感度分析の確立を目的とする本研究の第 1 編の第 3 章から第 8 章において個々のセラミックスについて検討した要素である。

## 第 2 章 実験装置および試料分解・測定条件

### 2. 1 緒言

ICP 発光分析法は、微量レベルの元素の分析を高感度で精度よく行うことができ、また、広いダイナミックレンジで多元素を同時あるいは迅速に測定することができるという数々の優れた特長を有している。

セラミックスは微量の不純物から少量の添加物に至るまで広範囲の濃度領域にわたる数多くの種類の元素を含んでいる。そのため、セラミックスの分析にあたっては、高感度でダイナミックレンジが広く、多元素を高精度で測定できる ICP 発光分析法は最も好適な方法のひとつである。

前章において、ICP 発光分析法の装置および測定条件について概説した後、試料を一般的な測定形態である溶液に転換するための試料分解法について概説した。本研究で対象としたセラミックスはいずれも耐食性と耐熱性を有する難分解性試料である。不純物の高精度な高感度分析を行うためには、試料を溶液化して導入することが必要とされが、試料の溶液化に際しては、より汚染の少ない分解法を採用すべきである。本研究においては、試料分解法としてテフロン製容器を用いる加圧酸分解法を採用した。また、分解後の試料溶液の ICP 発光分析法による測定において、共存物質によるスペクトル線強度やバックグラウンドの変動などの影響について検討し、最適測定条件の設定を行い、実際試料の分析に適用した。

本章では、本研究において使用した ICP 発光分析法装置と実験に用いた器具類および対象とした各種セラミックス原料粉末の分解操作と測定条件について述べる。

### 2. 2 装置および器具

本研究で用いた ICP 発光分析装置は日本ジャーレル・アッシュ製 ICAP-1000S で、アルゴンプラズマ ICP 光源と焦点距離 1 m のツェルニー・ターナー型モノクロメータおよび光電子増倍管等から構成される。表 2.1 にその概要を示す。トーチに関しては、



表 2.1 実験に用いた ICP 発光分析装置  
(日本ジャーレル・アッシュ製 ICP-1000S) の概要

高周波電源	水晶制御式, 周波数 27.12 MHz, 最大出力 2 kW
プラズマトーチ	ファッセル型石英製三重管
プラズマガス	アルゴン
ネブライザー	クロスフロー型ニューマティックネブライザー
分光器	ツェルニー・ターナー型, 焦点距離 1 m, 回折格子の溝刻線 2400本 / mm
検出器	浜松ホトニクス製 R-456 光電子増倍管
信号出力	10秒間積分, デジタルメーター表示

通常の測定においては石英製のものを用いたが, 第4章では, フッ化水素酸を含む試料溶液の直接導入のため, 通常の石英トーチの試料導入管部分のみを純度 99.99% の酸化アルミニウム (アルミナ) を泥しょう鑄込成型, 焼結して作製したアルミナ焼結体に置き換えたトーチを自作して用いた。装置は温度変化  $\pm 1^\circ\text{C}$  以内の恒温室に設置されている。

試料の加圧酸分解に用いたテフロン製容器は, Parr Instrument 製 4749 型および三愛科学製 NT-25 型あるいは HU-25 型で, 内容量はそれぞれ 23 および 25 ml である。一例として HU-25 型分解容器を前章図 1.3 に示してある。また, 加圧の必要のないときには, 内容積 180 ml のふた付きのテフロン製ジャーを用いた。試料の加熱分解は, テフロン製容器を用いた場合にはヤマト科学製 DX-38 型恒温乾燥器中で, テフロン製ジャーを用いた場合には Corning 製 PC-100 型ホットプレート上で, それぞれ行った。

標準溶液の調製あるいは分解試料の希釈に用いた蒸留水は, イオン交換水を蒸留したもので, 比抵抗  $1\text{ M}\Omega\text{cm}$  以上のものを使用した。用いたビーカー, ピペット, メスフラスコなどの器具類は, すべてプラスチック製のものである。

### 2.3 試料分解操作

各種のセラミックス試料に対して酸分解法を適用するにあたっては, 用いることのできる酸の種類には限りがあり, また, 分解温度にも制約がある (約  $250^\circ\text{C}$ ) ため, 試料毎に適した酸の種類と配合比率の最適化がポイントとなる。酸としては, 塩酸, 硝酸, 硫酸, リン酸, フッ化水素酸, 過塩素酸などの単独あるいは 2 種の酸を混合した混酸について, 試料毎に検討を行った。また, 第3章においては, 試料粉末の粒度が分解性に及ぼす影響について検討を加えた。

試料の加熱分解は, テフロン製容器を用いた場合には恒温乾燥器中で, テフロン製ジャーを用いた場合にはホットプレート上で, それぞれ行った。

分解後の試料溶液は, 最終的に塩濃度が 0.5% になるように希釈した後, 測定に供した。但し, フッ化水素酸を用いた場合には, フッ化物イオンのマスクングのためにホウ酸を加えたので, 塩濃度は 0.5% よりも高くなっている。

### 2.4 測定条件

前章で述べたように, ICP 発光分析法における各元素のスペクトル線の強度に影響を及ぼす種々な因子のうちで, ICP にかける高周波電力, キャリヤーガス流量, プラズマの測光位置の 3 点が重要である。これら 3 つのパラメーターは互いに独立ではなく, 相互依存的であって, 最適条件は元素によって必ずしも厳密には同じではない。実際試料を正確に且つ簡便, 迅速に測定することが要求される工業分析化学的な見地に立つと, 測定対象の大部分の元素に対しての標準的な最適条件で測定を行うことになる。

本研究に用いた ICP 発光分析装置での標準的な測定条件を表 2.2 に示す。キャリヤーガスとして, 水蒸気を飽和させたアルゴンを用いた。各元素の測定波長は測定対象元素の分析線及びその波長近傍のスペクトルプロファイルを観測し, 感度や共存元素による分光干渉を考慮して, 波長表より選んだ<sup>45, 46)</sup>。同じ元素といえども共存物質 (マトリックスおよび酸) によってスペクトル干渉の程度が異なるため, 測定最適波長の選定に際しては, 試料毎にスペクトルプロファイルの注意深い検討が必要であった。測定最適波長については, 各章において表としてまとめてある。入口および出口スリット幅はマトリックス元素および共存元素によるスペクトル干渉の程度に応じて, その程度が大



表 2.2 測定条件

高周波出力	1.4 kW
ガス流量	
キャリアガス	0.5 l/min
補助ガス	1.0 l/min
冷却ガス	14.0 l/min
観測高さ	誘導コイル上15 mm
スリット幅	
入口	10 μm*, 30 μm**
出口	15 μm*, 50 μm**
スリット高さ	3 mm
信号強度測定	10秒積分

\*酸化アルミニウム, 酸化チタン, 窒化ホウ素  
の分析のとき

\*\*チタン酸バリウム, 炭化チタン, 窒化チタン,  
炭化ジルコニウム, 窒化ジルコニウムの分析のとき

きい場合には10μm-15μm (入口-出口), 小さい場合には30μm-50μmのスリット幅の組み合わせで, それぞれ測定を行った。

## 2.5 要約

本研究で用いた ICP 発光分析法における装置と器具および測定条件について述べた。用いた装置はアルゴンプラズマ ICP 光源と焦点距離 1 m のツェルニー・ターナー型モノクロメーターおよび光電子増倍管等から構成される市販の ICP 発光分析装置である。各種セラミックス試料の分解のためには, 酸分解法を採用した。テフロン製容器を用いる加圧酸分解法あるいはテフロン製ジャーを用いる酸分解法によって試料分解を行ない, 溶液として ICP 発光分析装置に導入した。高純度の酸と汚染の少ない容器の使用により, 融解法に比べてより微量の不純物の高感度分析が可能となった。本分解法は簡便で効果的であるが, 用いることのできる酸の種類には限りがあり, また, 分解温度にも制約がある。そのため, 試料に適した酸の種類組み合わせとその配合比率の最適化が重要な検討課題であった。また, ICP 発光分析法による測定にあたっては, 共存物質によるスペクトル線強度やバックグラウンドの変動などの影響について検討し, 最適測定条件の設定を行って, 実際試料の分析に適用した。



## 第3章 酸化アルミニウム中の不純物の定量

### 3.1 緒言

酸化アルミニウム（アルミナ）は機械的、熱的、化学的性質などに優れた特性を備えており、構造的あるいは機能性材料として最も普及しているファインセラミックスのひとつである<sup>17)</sup>。最近では透光性アルミナにその例がみられるように素材としての高性能化が図られており、それに伴って原料粉末の高純度化が指向されている。アルミナセラミックスの諸特性は原料粉末中の不純物の種類と含有量に影響されるため、キャラクターゼーションとして微量不純物の定量が重要である。

酸化アルミニウムは融解法<sup>7, 48-57)</sup>あるいは酸分解法<sup>32, 48, 58-64)</sup>によって分解される。融解法では不純物含有量が融剤および分解容器からのコンタミネーションが無視できないレベルにまで微量化していることが指摘されている。微量不純物の高感度分析のためには、より高純度な試薬が入手可能な酸分解法によるべきであろう。リン酸<sup>58, 60)</sup>あるいはリン酸-硫酸<sup>61, 62)</sup>により350℃、常圧で酸化アルミニウムを分解することができるものの、分解容器（石英ガラス、白金など）からのコンタミネーションの懸念がある。また、市販の高純度なリン酸の入手が困難である。Foner<sup>32, 48)</sup>は厳しい条件下で耐圧容器を用いる塩酸分解を行っているが、容器および装置が大がかりで簡便性に欠ける。Vasnevら<sup>63)</sup>は250℃の条件でテフロン加圧容器を用いる塩酸分解法を報告しているが、蒸気圧の高い塩酸ではテフロン加圧分解容器の使用許容温度および内圧から判断するとかなり厳しい分解条件である。酸化アルミニウムの加圧酸分解において、最適な酸の種類や分解温度に関する知見は得られていないのが実情と言えよう。また、酸化アルミニウム中の不純物元素の定量法として従来から種々の方法が報告されているが、感度、精度、定量濃度範囲、簡便性、迅速性などの点でそれぞれ一長一短を有している。

以上のように代表的なセラミックスのひとつである酸化アルミニウムに関して、不純物分析法が確立されていないのが現状である。本章ではまず、酸化アルミニウムの酸分解条件について検討し、次いで、ICP発光分析法による不純物の定量について検討を行った。

### 3.2 試料および試薬

実際試料として住友アルミニウム製錬製（A-HPS40）、住友化学工業製（AKP-30）、大明化学工業製（TM-100）の酸化アルミニウム粉末を用いた。

試料分解条件の検討には粒径0.2, 0.4, 0.8 $\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム粉末試料（それぞれ大明化学工業製TM-5、住友アルミニウム製錬製A-HPS40、岩谷化学工業製RA-40）を用いた。

測定元素（11元素、表3.1参照）の標準溶液はすべて和光純薬工業製原子吸光分析用金属標準液（いずれも1 mg/ml）から調製した。

酸分解条件の検討に用いた酸（塩酸、リン酸、硫酸およびフッ化水素酸）はMerck製超高純度試薬あるいは和光純薬工業製精密分析用試薬である。

Spex製高純度酸化アルミニウム AL-53（99.9998%）を後述の分解操作に従って溶解し、アルミニウムマトリックス溶液として用いた。

### 3.3 測定波長

DCアーク発光分析法と二次イオン質量分析法によって試料の定性分析を行い、測定対象元素として表3.1に示す11元素を選定した。各元素の測定波長は感度、共存元素によるスペクトル妨害を考慮して文献<sup>45, 46)</sup>より選んだ。表3.1に各元素の測定波長を示す。

### 3.4 試料分解条件

市販のファインセラミックス用酸化アルミニウム粉末の粒径はサブミクロンオーダーあるいはそれ以下であるので、本実験では粒径が0.2, 0.4および0.8 $\mu\text{m}$ のものを用いた。

塩酸、リン酸、硫酸およびフッ化水素酸の4種類の酸を用いて、粒径0.8 $\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム粉末試料0.5 gに対し酸添加量10 ml、分解温度200℃、分解時間16時間の一定条件で溶解の可否を調べたところ、硫酸以外の酸ではほとんど溶解しなかった。硫酸については、濃硫酸、(1+1) および(1+4) 硫酸では溶解が不完全であったものの、



表 3.1 測定波長と検出限界

元素	測定波長/nm	検出限界/ $\mu\text{g g}^{-1}$	
		本法	融解法*
B	I 249.77	0.9	—
Ca	II 393.37	0.07	0.1
Cr	II 267.72	1	—
Cu	II 324.75	1	2
Fe	II 238.20	0.9	2
Ga	I 294.36	7	—
Mg	II 279.55	0.03	0.08
Mn	II 259.37	0.2	0.2
Na	I 589.59	2	15
Si	I 251.61	3	3
Ti	II 334.94	0.4	—

\*  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$  融解<sup>7)</sup>

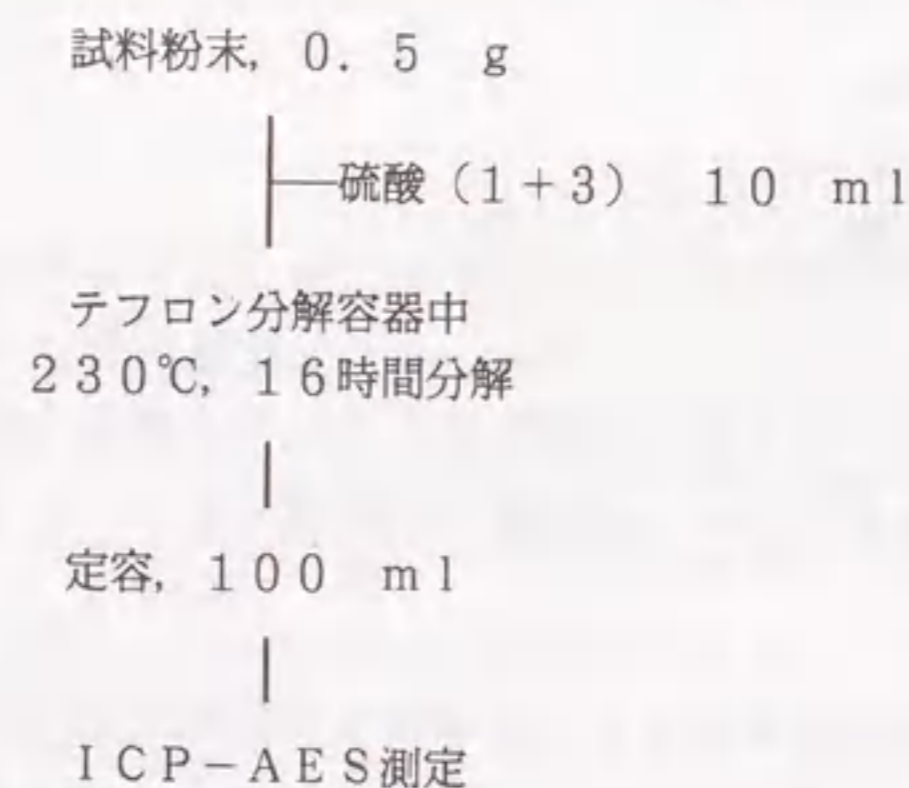


図 3.1 試料分解操作

(1+2)および(1+3)硫酸ではほぼ完全に溶解し、一部の未分解試料を残すのみであった。一方、粒径が0.2および0.4 $\mu\text{m}$ のものについては、共に(1+1)、(1+2)および(1+3)硫酸で完全に溶解し、未分解試料は認められなかった。それゆえ、4種類の酸のうちでは硫酸が最も適していると判断した。濃硫酸よりもある程度濃度の低い硫酸の方が酸化アルミニウムに対する溶解力が強かった。熱水が高温、加圧下でアルミナ焼結体との反応性を示すことが文献<sup>6)</sup>に記されている。これが濃硫酸よりも希硫酸のほうが酸化アルミニウムに対する溶解能力の強い理由であろう。

次に、他の条件を一定にしたまま、温度を変化させて210°Cおよび230°Cで分解を試みたところ、210°Cでは不完全であったが、230°Cでは(1+2)硫酸、(1+3)硫酸共に本実験で用いたすべての粒径の酸化アルミニウム粉末を完全に溶解することができた。図3.1にICP発光分析法(ICP-AES)による測定に至るまでの試料分解操作を示す。

分解の完全さを確認するために、従来より行われている融解法<sup>7)</sup>を同時に実施し、いくつかの元素(比較的高濃度存在するもの)の定量値の比較を行った。表3.2にその結果を示す。アルミニウムと同族のガリウムをはじめ他の元素についても本法と融解法によって得られた値とはよく一致しており、酸化アルミニウムの硫酸分解が完全に行われていることを支持している。

### 3.5 共存物質の影響

3.4の分解操作に従って酸化アルミニウムを分解した試料溶液中にはマトリックス成分として4.5% w/v硫酸と0.5% w/v酸化アルミニウムが含まれている。実際試料の分析に先立って、あらかじめこれら共存物質による各元素の測定波長域バックグラウンドおよび発光強度に及ぼす影響について検討した。

3.5.1 バックグラウンド 図3.2に3種類のマトリックス溶液中の鉄(0.1 $\mu\text{g/ml}$ )の238.20 nm付近のスペクトルを示す。硫酸のみのマトリックスにおけるバックグラウンドレベルは1% w/v塩酸溶液のそれにほぼ等しいが、酸化アルミニウムが共存することによりかなりの増加が認められた。これはマトリックスとして存在するアルミニウムの再結合放射( $\text{Al}^+ + e^- \rightarrow \text{Al}^0 + h\nu$ )によるもので、短波長領域ほどその放射強度が大きい<sup>6,5)</sup>。そのため、本実験では最も短波長域に測定波長を有する鉄で顕著であったが、他の元素の定量についてはほとんど無視できた。



表 3.2 融解法と酸分解法による分析結果の比較

元素	融解法* / $\mu\text{g g}^{-1}$	酸分解法(本法) / $\mu\text{g g}^{-1}$
Fe	55.7 $\pm$ 13.6**	9.4 $\pm$ 2.1**
Ga	17.3 $\pm$ 0.8	17.6 $\pm$ 0.7
Na	3.3 $\pm$ 0.8	<2
Si	41.0 $\pm$ 3.9	38.9 $\pm$ 3.3

試料: 大明化学 TM-100酸化アルミニウム

\*  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$  融解<sup>7)</sup>

\*\* 5回の測定の前平均値 $\pm$ 標準偏差

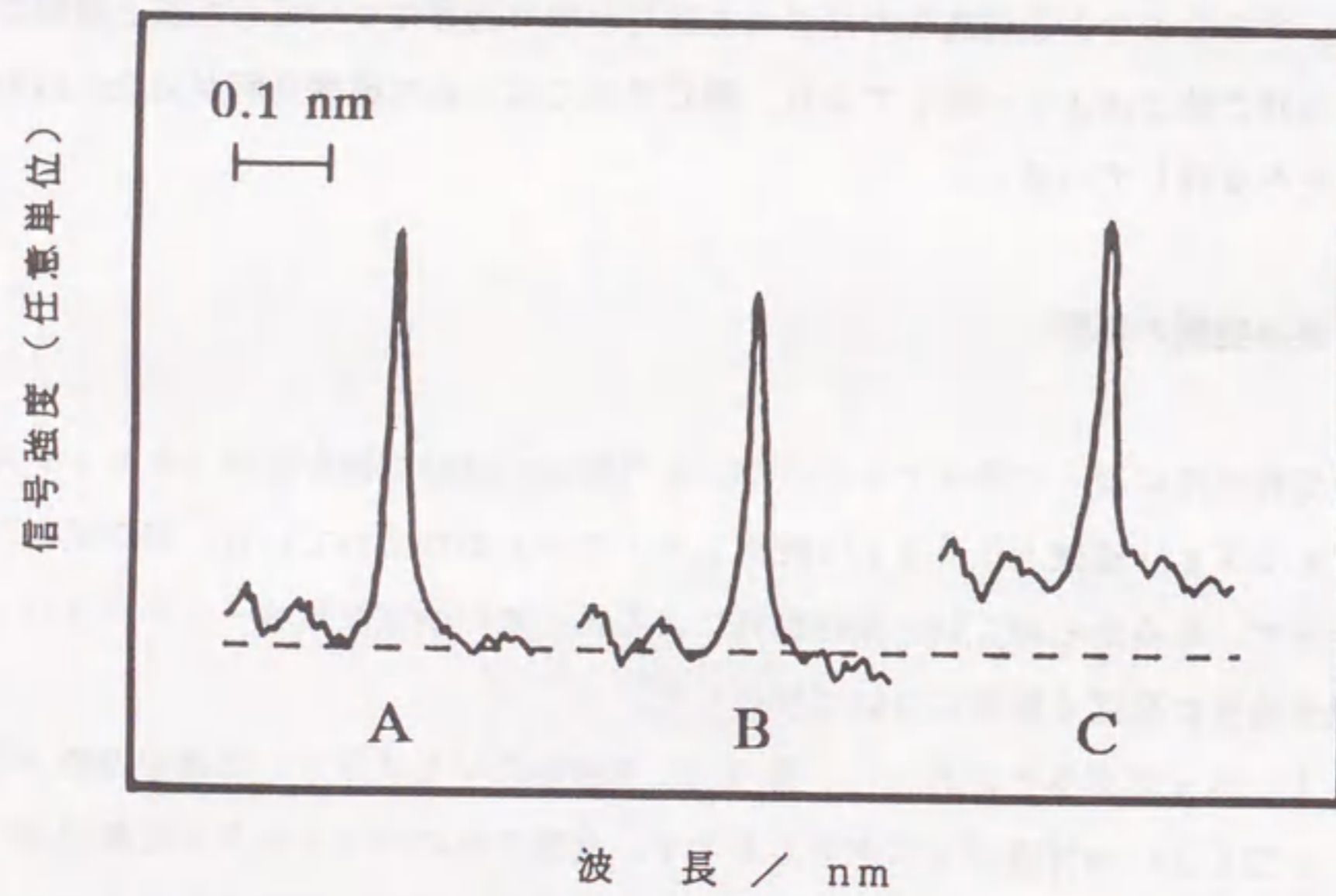


図 3.2 鉄II 238.20 nm近傍のスペクトルに及ぼすマトリックス効果  
鉄濃度, 0.1  $\mu\text{g/ml}$ ; マトリックス A: 1% W/V HCl;  
B: 4.5% w/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; C: 4.5% w/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.5% w/v  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

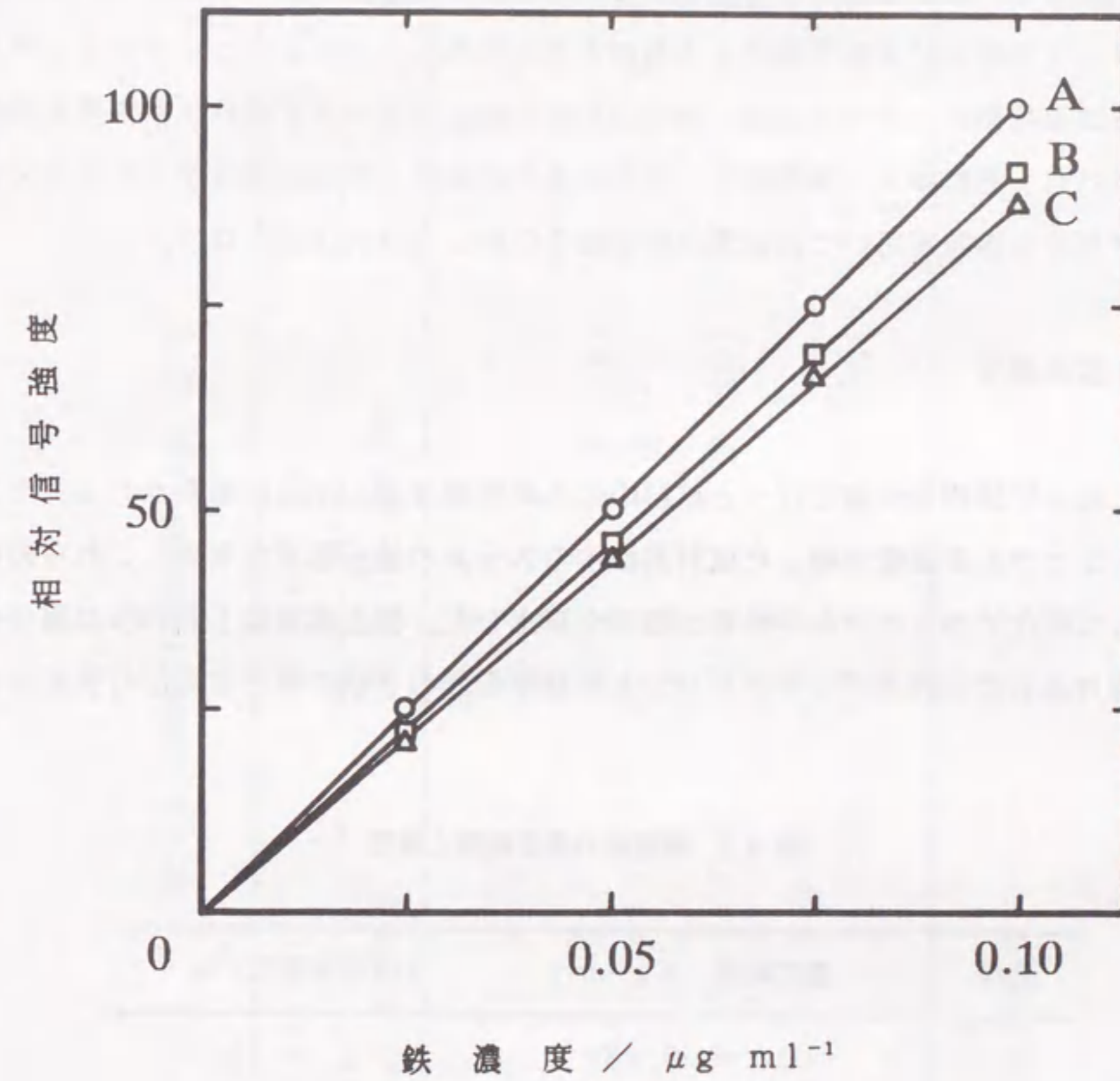


図 3.3 鉄の検量線に及ぼすマトリックス効果  
マトリックス A: 1% W/V HCl; B: 4.5% w/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
C: 4.5% w/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.5% w/v  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



3. 5. 2 発光強度 図 3.3に3種類のマトリックス溶液を用いて作成した鉄の検量線を示す。検量線の傾きが発光強度の変化と対比している。1% w/v塩酸マトリックス中での発光強度と比較して4.5% w/v硫酸マトリックス中では約10%、さらに0.5% w/v酸化アルミニウムが共存するマトリックス中では約12%の強度の減少がみられた。他の元素についても同様にそれぞれ6~16%、11~24%の発光強度の減少がみられた。溶液の粘性あるいは表面張力の増加による試料溶液の噴霧量の低下並びにプラズマ中のマトリックス成分による干渉によるものと考えられる。このように、マトリックスを構成する共存物質によって各元素の測定波長域におけるバックグラウンドや発光強度が影響を受けた。それゆえ、実際試料を分析するためには、試料溶液にマトリックスをマッチングさせた溶液を用いて各元素の検量線を作成しなければならない。

### 3. 6 検出限界

3. 4に従って試料の分解を行うと試料中の不純物濃度は1/200に希釈される。そこで、酸化アルミニウムを硫酸分解した試料溶液中の各元素の検出限界を求め、これらの値を200倍して酸化アルミニウム中の検出限界を算出した。検出限界は1回10秒の積分を連続5回繰り返したときのバックグラウンドの標準偏差の3倍に相当する信号強度を与え

表 3.3 検量線の濃度範囲と精度

元素	濃度範囲/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	相対標準偏差/%
B	0 ~ 0.3	0.2 ~ 0.7
Ca	0 ~ 3	0.7 ~ 0.9
Cr	0 ~ 0.1	2.0 ~ 5.9
Cu	0 ~ 0.1	0.8 ~ 1.9
Fe	0 ~ 3	0.5 ~ 1.4
Ga	0 ~ 1	0.9 ~ 4.8
Mg	0 ~ 0.1	2.3 ~ 4.5
Mn	0 ~ 0.1	0.7 ~ 5.2
Na	0 ~ 1	2.2 ~ 3.0
Si	0 ~ 3	0.8 ~ 2.0
Ti	0 ~ 0.3	0.6 ~ 1.3

表 3.4 実際試料の分析結果 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

元素	A-HPS 40		AKP-30		TM-100	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
B	<0.9		<0.9		<0.9	
Ca	2.4 ± 0.2 (6)		0.07		0.7 ± 0.5 (3)	
Cr	<1		1.8 ± 0.1		<1	<1
Cu	1.8 ± 0.6		4.1 ± 1.2 (10)		<1	
Fe	14.1 ± 2.4 (7)		12.5 ± 1.8 (20)		9.4 ± 2.1 (8)	
Ga	9.3 ± 0.4 (10)		<7		17.6 ± 0.7	
Mg	5.1 ± 0.1 (6)		2.2 ± 0.3 (10)		0.7 ± 0.1 (2)	
Mn	0.4 ± 0.1		<0.2		<0.2	<1
Na	16.0 ± 0.7 (15)		<2		<2	(8)
Si	<3		18.4 ± 1.6 (40)		38.9 ± 3.3 (15)	
Ti	0.5 ± 0.1		0.9 ± 0.1		<0.4	

それぞれ5個ずつ分析した値  
( )内はメーカーによる報告値



る各元素の濃度と定義した。表 3.1に各元素の酸化アルミニウム中の検出限界を示す。参考として炭酸リチウム-ホウ酸融解法<sup>7)</sup>で求めた検出限界値を併せて表 3.1に示す。本実験の硫酸分解法での試薬ブランク値が炭酸リチウム-ホウ酸融解法でのそれに比べてかなり低いため、検出限界値が低く出てきているのがわかる。

### 3.7 検量線と精度

酸化アルミニウムマトリックスを試料溶液にマッチングさせた溶液を用いて実際試料の分析のための検量線を作成した。この溶液はマトリックス成分として酸化アルミニウム0.5% w/vを含む4.5% w/v硫酸溶液である。各元素の濃度範囲は表 3.3に示す通りである。検量線の各点における測定は1回10秒の積分を5回ずつ行い、そのときの繰り返し精度(相対標準偏差)は表 3.3に示すように0.2~5.9%であった。

### 3.8 実際試料の分析

市販の酸化アルミニウム粉末試料を3.4の分解操作に従って分解し、3.7に述べた検量線を用いて微量不純物の定量を行った結果を表 3.4に示す。参考として各メーカーによって報告されている値を併せて示す。

### 3.9 要約

高純度酸化アルミニウム中の微量不純物定量のため、加圧酸分解-ICP発光分析法について検討した。テフロン加圧分解容器による酸化アルミニウムの分解には種々の無機酸(塩酸、リン酸、硫酸およびフッ化水素酸)のうち硫酸が最適であった。試料粉末0.5gに硫酸(1+3)10mlを加え、230℃、16時間の条件で分解後、一定量に希釈してICP発光分析に供した。試料溶液のマトリックス成分であるアルミニウムは一部測定対象元素の測定波長域のバックグラウンドを増加させ、すべての元素の発光強度を11~24%減少させた。そこで、試料溶液にマトリックスをマッチングさせた溶液を用いて各元素の検量線を作成し、微量不純物元素の定量分析を行った。本法により酸化アルミニウム中のppmレベルの微量不純物の定量法が確立された。

## 第4章 酸化チタン中の不純物の定量

### 4.1 緒言

酸化チタンはそれ自体では白色顔料としての用途が最も広いが、各種ファインセラミックスの主要な構成物質でもある<sup>6)</sup>。すなわち、電子材料として著名なチタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛、耐熱性低膨脹構造材であるチタン酸アルミニウム、耐熱繊維であるチタン酸カリウムなどの複合酸化物セラミックスの基礎原料として利用されている。これらのファインセラミックスに特有な機能を発揮させるために、酸化チタンは高純度のものが用いられる傾向にある。わずかな不純物の存在が機能発現に影響するため、微量不純物の定量が重要である。

従来から酸化チタン中の不純物の定量は吸光光度法<sup>67-70)</sup>、ボルタンメトリー<sup>70-72)</sup>、原子吸光分析法<sup>73-77)</sup>、蛍光X線分析法<sup>67,78)</sup>、中性子放射化分析法<sup>79-82)</sup>などによって行われている。いずれの方法も一長一短があり、それぞれの特長を生かして特定の不純物元素に対して適用されている。ICP発光分析法は多元素を迅速に、高感度、高精度、広いダイナミックレンジで定量できる手法であり、各種試料物質の不純物分析に非常に有用である。本章では酸化チタン中の不純物の定量法の確立のためにICP発光分析法の検討を行った。

高純度の酸化チタンに対しては、試料分解(溶液化)の際の汚染や不純物の揮散に注意を払わねばならない。テフロン容器とフッ化水素酸を用いる加圧酸分解法によればこれらの懸念はない。フッ化水素酸分解した試料をICP発光分析法で測定する際には、石英トーチの腐食を抑えるため、フッ化物イオンのマスク剤としてホウ酸を添加するのが一般的である。一方、ホウ酸を添加することなく、フッ化水素酸を含む試料溶液を直接測定できると好都合である。そこで、フッ化水素酸溶液の直接導入のために酸化アルミニウム(アルミナ)焼結体をその試料導入管部分に用いたトーチ(アルミナトーチ)を自作し、耐フッ化水素酸性の評価ならびに測定における諸条件について、従来の石英製トーチとの比較も行った。



#### 4. 2 試料および試薬

実際試料として分析に供した酸化チタン粉末試料は小名浜堺化学製 TK-1C, チタン工業製 KA-10, Spex製 TI90の3種類である。

ニオブの標準溶液 (1 mg/ml) は五塩化ニオブ (三津和化学薬品製) 0.291 g を濃塩酸 16.7 ml に溶解し, 蒸留水で 100 ml に希釈して調製した。その他の元素 (8 元素, 表 4.1 参照) については和光純薬工業製原子吸光分析用金属標準液 (いずれも 1 mg/ml) を用いた。

酸化チタン試料の分解にはフッ化水素酸 (Merck 製超高純度試薬) と塩酸 (和光純薬工業製精密分析用試薬) を用いた。また, フッ化物イオンのマスクング剤としてホウ酸 (Merck 製超高純度試薬) を用いた。

チタンマトリックス溶液は Spex 製酸化チタン TI75 を用いて後述の試料分解操作に従って調製した。

#### 4. 3 測定波長

測定対象とした元素は市販の酸化チタン粉末試料を DC アーク発光分光分析と二次イオン質量分析法により定性分析を行って存在を確認した。各元素の測定波長は感度や共存元素によるスペクトル妨害を考慮して文献<sup>45, 46)</sup> より選んだ。表 4.1 に測定波長を示す。

#### 4. 4 試料分解条件

酸化チタン粉末試料 0.5 g をテフロン容器に入れ, フッ化水素酸 2.5 ml と塩酸 2.5 ml を加え 150°C で 3 時間加圧分解した。石英トーチを用いて測定する場合には, 分解液にフッ化物イオンのマスクング剤としてホウ酸 1.6 g (モル比でフッ化水素酸の 1.8 倍) を加え, 2% w/v 塩酸で 100 ml に希釈した。アルミナトーチを用いて測定する場合には, 分解液を直接 2% w/v 塩酸で 100 ml に希釈した。試料分解から測定に至るまでの操作を図 4.1 に示す。

表 4.1 測定波長と検出限界

元素	測定波長/nm	検出限界/ $\mu\text{g g}^{-1}$	
		石英トーチ	アルミナトーチ
Al	I 394.40	6.0	5.8
Ca	II 393.37	0.33	0.31
Fe	II 238.20	1.7	1.2
K	I 766.49	30	32
Mg	II 279.55	0.11	0.10
Na	I 589.59	4.3	4.8
Nb	II 309.42	5.3	4.3
Si	I 251.61	8.5	4.9
Zr	II 343.82	1.2	0.84

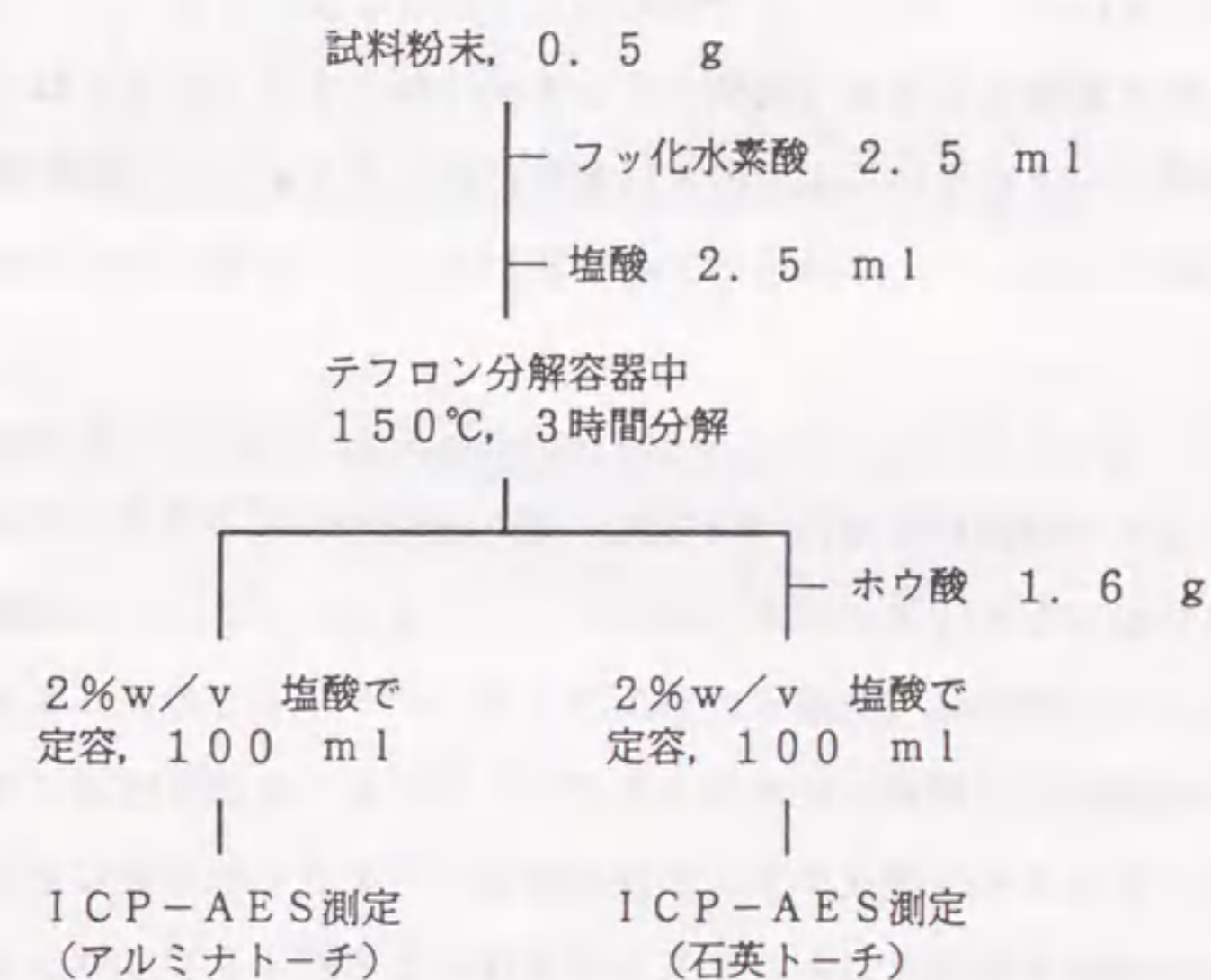


図 4.1 試料分解から測定に至る操作



#### 4. 5 アルミナトーチの耐フッ化水素酸性

フッ化水素酸溶液の直接導入のために作成したアルミナトーチの耐フッ化水素酸性について検討した。1.1% w/v フッ化水素酸 + 3% w/v 塩酸からなる試薬ブランク溶液と、これに1 µg/mlのアルミニウムおよびケイ素を添加した溶液のそれぞれの元素についてのスペクトルを図4.2に示す。試薬ブランク溶液中には約0.1 µg/mlに相当するケイ素が存在している。これはトーチの腐食による信号というよりは、用いたフッ化水素酸に含まれている不純物のケイ素によるものである。試薬ブランク溶液からアルミニウムの信号が検出されていないことから、アルミナ製試料導入管部の腐食は問題とならないくらいの程度であることを示唆している。以上の結果から、自作したアルミナトーチは本実験での濃度レベルのフッ化水素酸によってほとんど影響を受けないと言える。

#### 4. 6 共存物質の影響

酸化チタン試料を4.4に従って分解処理した溶液には、マトリックス成分として1.1% w/v フッ化水素酸 + 3% w/v 塩酸と0.5% w/v 酸化チタンが含まれている。これらに加えて、石英トーチを用いる場合の試料溶液には1.6% w/v ホウ酸が含まれている。実際試料の分析に先立って、これらの共存物質が各元素の測定に及ぼす影響について検討した。

4. 6. 1 バックグラウンド 図4.3は石英トーチとアルミナトーチを用いて数種のマトリックス溶液から得た Nb II 309.42 nm 付近のスペクトルを示したものである。石英トーチでの3% w/v 塩酸溶液（溶液A）、1.1% w/v フッ化水素酸 + 3% w/v 塩酸 + 1.6% w/v ホウ酸溶液（溶液B）およびアルミナトーチでの1.1% w/v フッ化水素酸 + 3% w/v 塩酸溶液（溶液D）のバックグラウンドレベルはほぼ同じであった。溶液Bと溶液Dに0.5% w/v 酸化チタンが共存すると（それぞれ溶液Cと溶液E）、バックグラウンドの増加が観測された。チタンの共存によるバックグラウンドの増加は他のすべての元素についても同様に認められた。この原因として主成分元素であるチタンの再結合放射による連続光および発光線による迷光によるすその広がりが考えられる。各元素の測定波長域のスペクトル走査を行ったところ、いずれも測定波長の0.05~0.5 nm内にチタンの強い発光線が存在していた。そのためにすその広がりがかなり大きく寄与し

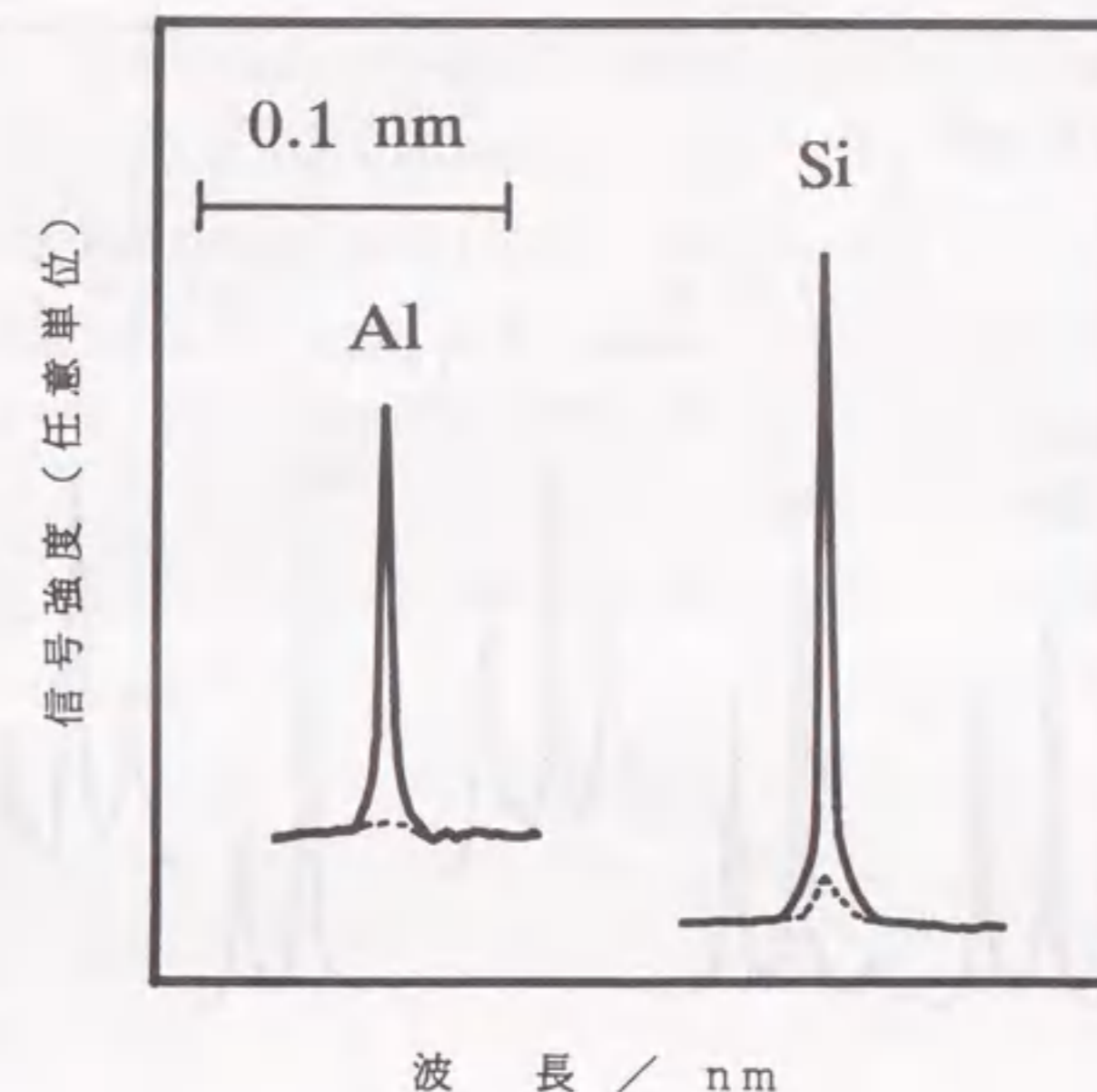


図4.2 アルミナトーチの耐フッ化水素酸性を示すスペクトル  
---- 試薬ブランク (1.1% w/v HF + 3% w/v HCl),  
— 試薬ブランクに1 µg/mlのAlとSiを加えた溶液.



信号強度 (任意単位)

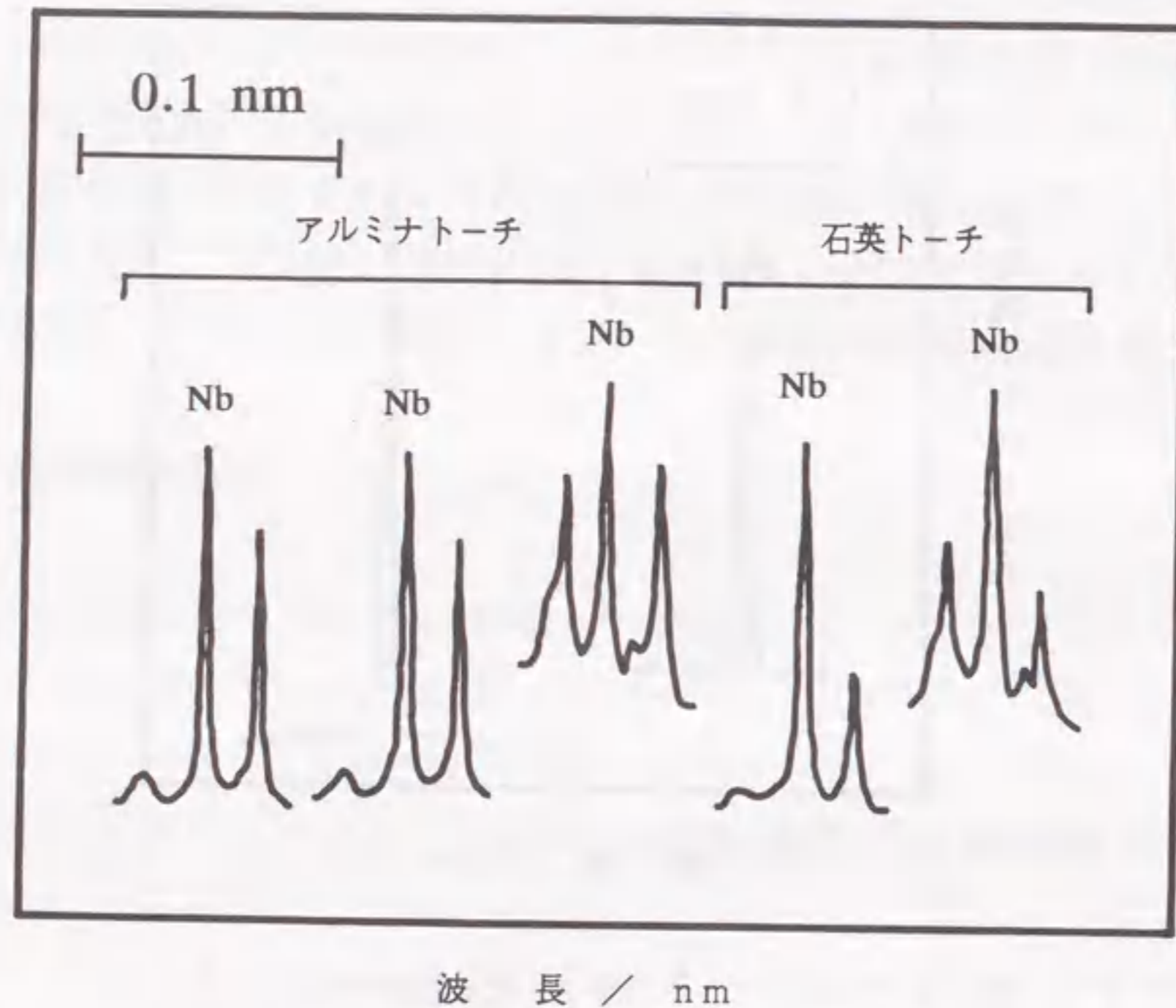


図 4.3 ニオブ II 309.42 nm 近傍のスペクトルに及ぼすマトリックス効果  
 ニオブ濃度: 1  $\mu\text{g/ml}$ ; マトリックス A: 3% w/v HCl; B: 1.1% w/v HF  
 + 3% w/v HCl + 1.6% w/v  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; C: B + 0.5% w/v  $\text{TiO}_2$ ;  
 D: 1.1% w/v HF + 3% w/v HCl; E: D + 0.5% w/v  $\text{TiO}_2$ .

ているようである。

4.6.2 発光強度 図 4.4は石英トーチとアルミナトーチを用いて図 4.3と同じマトリックスを含む溶液から作成したニオブの検量線である。検量線の傾きの違いはマトリックスによってニオブの発光強度が影響を受けていることを反映している。塩酸溶液でのニオブの発光強度を 100とすると、石英トーチでは溶液 B で 97, 溶液 C で 82であり、アルミナトーチでは溶液 D で 100, 溶液 E で 84であった。石英トーチでホウ酸の共存によりニオブの発光強度が若干減少した原因は、ネブライザーの試料溶液吸い上げ量の減少(物理的干渉)によるものであろう。石英トーチ、アルミナトーチ共にチタンが共存すると発光強度が顕著に減少するのは、理由ははっきりしないが、プラズマ中でチタンによる干渉が生じているためと考えられる。他の元素に関しても、チタンマトリックスの共存が各元素の発光強度の減少に大きく寄与している。減少の程度は10~25%であった。

以上のように、チタンマトリックスが測定対象としたすべての元素のバックグラウンドや発光強度にかなり影響を及ぼした。そのため、実際試料を分析するにあたっては、試料溶液とマトリックスをマッチングさせた標準溶液を用いて各元素の検量線を作成しなければならない。

#### 4.7 検出限界

4.4に従って実際試料の分解処理を行うと、試料中の不純物元素の濃度は 1/200に希釈される。そこで、試料をフッ化水素酸-塩酸で分解した溶液について、石英トーチとアルミナトーチでの各元素の検出限界を求め、次いでそれらの値を 200倍して酸化チタン中の検出限界を算出した。検出限界は 1回10秒の積分を連続5回繰り返したときのバックグラウンドの標準偏差の3倍に相当する信号強度を与える各元素の濃度と定義した。表 4.1に各元素の検出限界を示す。ケイ素以外の8元素の検出限界は2種類のトーチで大きな差はなかった。ケイ素に関しては、アルミナトーチでかなり低い値が得られた。石英トーチではホウ酸をマスキング剤として添加しても、フッ化物イオンの影響を完全には除去できず、ケイ素の信号のバックグラウンドレベルが高くなるためであらう<sup>43)</sup>。



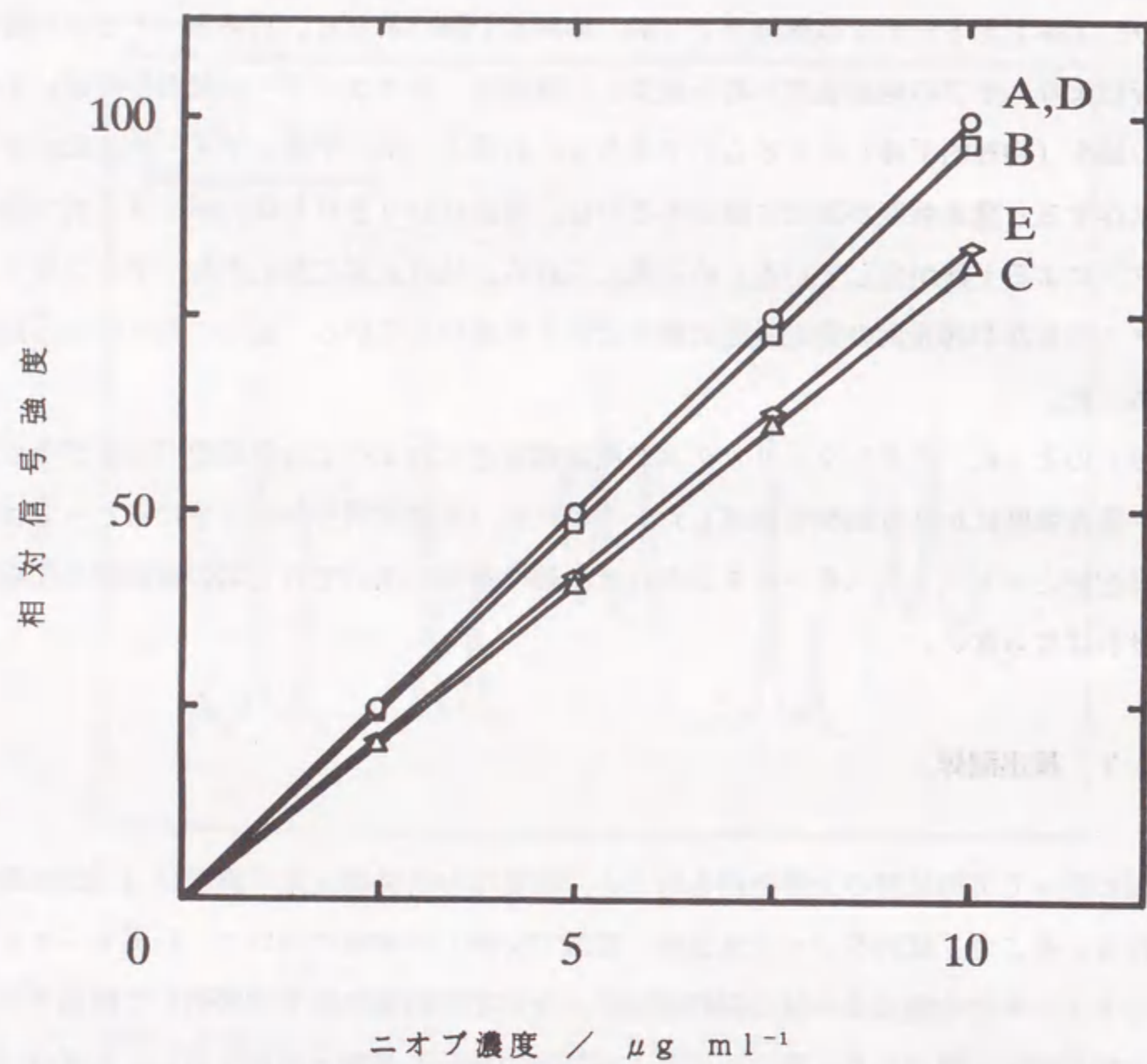


図 4.4 ニオブの検量線に及ぼすマトリックス効果  
 マトリックス A: 3% w/v HCl; B: 1.1% w/v HF + 3% w/v HCl  
 + 1.6% w/v  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; C: B + 0.5% w/v  $\text{TiO}_2$ ; D: 1.1% w/v HF  
 + 3% w/v HCl; E: D + 0.5% w/v  $\text{TiO}_2$ .

表 4.2 検量線作成用標準溶液

溶液 1	0.03 $\mu\text{g/ml}$ Mg, Zr; 0.3 $\mu\text{g/ml}$ K, Nb
溶液 2	0.1 $\mu\text{g/ml}$ Ca, Fe, Mg, Zr; 10 $\mu\text{g/ml}$ K, Nb
溶液 3	0.3 $\mu\text{g/ml}$ Al, Ca, Fe, Mg, Na, Zr; 30 $\mu\text{g/ml}$ K, Nb
溶液 4	1 $\mu\text{g/ml}$ Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, Nb, Zr
溶液 5	3 $\mu\text{g/ml}$ Al, Ca, K, Na, Nb
溶液 6	0.3 $\mu\text{g/ml}$ Si
溶液 7	1 $\mu\text{g/ml}$ Si
溶液 8	3 $\mu\text{g/ml}$ Si
溶液 9	10 $\mu\text{g/ml}$ Si

すべての標準溶液は試料溶液とマトリックスマッチングしてある



表 4.3 検量線の精度

元素	相対標準偏差/%	
	石英トーチ	アルミナトーチ
Al	0.9 ~ 4.1	1.7 ~ 2.1
Ca	0.3 ~ 1.8	0.8 ~ 1.6
Fe	1.5 ~ 2.9	1.4 ~ 2.3
K	3.3 ~ 11.4	1.2 ~ 4.0
Mg	1.4 ~ 1.7	0.9 ~ 1.9
Na	2.1 ~ 8.3	1.9 ~ 2.9
Nb	0.4 ~ 1.3	0.8 ~ 1.5
Si	1.1 ~ 3.6	0.6 ~ 3.1
Zr	1.4 ~ 1.9	1.0 ~ 1.9

## 4.8 検量線と精度

石英トーチとアルミナトーチを用いて実際試料を分析するために、表 4.2 に示す組成の標準溶液を調製して検量線を作成した。これらの標準溶液はいずれも試料溶液にマトリックスをマッチングさせてある。表 4.2 に示す濃度範囲では、9 元素とも濃度と信号強度との間に直線関係が成立した。検量線の各点の測定は1回の積分時間を10秒として5回ずつ行った。5回の測定での繰り返し精度（相対標準偏差）を表 4.3 に示す。精度は石英トーチを用いたとき0.3~11.4%，アルミナトーチを用いたとき0.6~4.0%であった。

## 4.9 実際試料の分析

市販の酸化チタン粉末試料を 4.4 に従って分解処理して分析を行った。各不純物元素の定量には 4.8 で述べた検量線を用いた。表 4.4 に分析結果を示す。定量値は各試料とも5個ずつ測定した値の平均値である。石英トーチとアルミナトーチでの定量値を比べると、各元素ともほぼ一致した値が得られている。表 4.4 には参考として、原子吸光法で測定できた元素の定量値も示してある。実際試料の分析を行った結果から判断すると、アルカリ元素の定量には原子吸光法の方が感度や精度面で優れているが、他の元素の定

表 4.4 実際試料の分析結果 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

元素	小名浜堺化学 TK-1C		
	石英トーチ	アルミナトーチ	原子吸光法
Al	15.2 ± 2.2*	19.4 ± 1.1*	-
Ca	14.6 ± 1.4	13.9 ± 0.5	11
Fe	12.9 ± 1.8	13.4 ± 1.9	13
K	<30	<32	1.5
Mg	0.7 ± 0.2	0.7 ± 0.1	-
Na	<4.3	<4.8	4.2
Nb	304 ± 3	308 ± 9	-
Si	24.8 ± 7.7	23.5 ± 2.0	-
Zr	2.0 ± 0.7	2.3 ± 0.2	-

元素	チタン工業 KA-10		
	石英トーチ	アルミナトーチ	原子吸光法
Al	183 ± 6*	192 ± 2*	170
Ca	302 ± 7	309 ± 10	305
Fe	59.9 ± 2.8	59.5 ± 2.6	63.8
K	1560 ± 50	1680 ± 20	1620
Mg	6.8 ± 0.1	6.3 ± 0.2	6.5
Na	38.6 ± 4.2	39.5 ± 2.3	44.6
Nb	2780 ± 50	2920 ± 10	-
Si	181 ± 10	154 ± 16	-
Zr	60.8 ± 0.7	61.6 ± 2.0	-

元素	Spex TI90		
	石英トーチ	アルミナトーチ	原子吸光法
Al	114 ± 36*	83.0 ± 6.0*	-
Ca	51.6 ± 1.2	51.3 ± 1.0	67.5
Fe	38.0 ± 3.7	35.7 ± 1.1	40.0
K	<30	<32	13.8
Mg	8.0 ± 0.4	8.3 ± 0.7	9.0
Na	22.1 ± 3.4	26.0 ± 1.3	23.1
Nb	70.2 ± 3.3	75.5 ± 0.7	-
Si	378 ± 73	293 ± 38	-
Zr	92.1 ± 0.9	89.9 ± 0.7	-

\*それぞれ5個ずつ測定したときの平均±標準偏差



量には ICP 発光分析法の方が感度面で優れている。

#### 4. 10 要 約

酸化チタン粉末試料中の不純物定量法を確立するため、フッ化水素酸-塩酸により試料を加圧酸分解した溶液を対象とした ICP 発光分析法について検討した。測定には市販の石英トーチと自作のアルミナトーチの 2 種類のトーチを用いた。石英トーチは試料溶液にフッ化物イオンのマスク剤としてホウ酸を添加した溶液の測定に用い、アルミナトーチは試料溶液を直接測定するのに用いた。試料溶液中のチタンは各元素の発光強度をかなり減少させ、また、バックグラウンドを増加させた。そのため、試料溶液とマトリックスをマッチングさせた標準溶液を用いて、各元素の検量線を作成する必要があった。実際試料の分析を行った結果、2 種類のトーチを用いて得られた値はほぼ一致した。原子吸光法によって得られた値ともよく一致し、本法が酸化チタン粉末試料の高感度で高精度な不純物定量法として極めて有効であることを明らかにした。

## 第5章 チタン酸バリウム中の不純物の定量

### 5. 1 緒 言

チタン酸バリウムは酸化バリウムと酸化チタンからなる複合酸化物セラミックスであり、エレクトロニクスデバイスや回路の保護や安定化の用途に重要な役割を果たすサーミスタやバリスタあるいはコンデンサやサージプロテクタの原料として有用である<sup>83)</sup>。

高純度のチタン酸バリウム原料粉末に各種の金属酸化物をよく制御された製造過程において添加することによって、数々の優れた電気的特性を有する製品が製造される。それゆえ、最終製品の性能は原料粉末中に含まれる不純物によって大きな影響を受けることになる。そのため、チタン酸バリウム原料粉末中の不純物の定量が大切である。

チタン酸バリウム中の不純物の定量は従来から吸光光度法<sup>84)</sup>、炎光光度法<sup>85)</sup>などによって行われてきたが、感度や多元素測定などに対して制約があり、試料処理を含めて微量不純物の多元素の高感度分析の要求を満足する分析法がなかった。本章では、これらの分析の要件を兼ね備えた ICP 発光分析法によるチタン酸バリウム中の不純物の定量について検討した。

### 5. 2 試料および試薬

実際試料として Spex 製 BA95、富士チタニウム工業製 HPBT-1、Aldrich 製 20,810-8 チタン酸バリウム粉末を用いた。

測定元素 (12 元素、表 5.1 参照) の標準溶液はハフニウムとニオブを除いてすべて和光純薬工業製原子吸光分析用金属標準液 (いずれも 1 mg/ml) から調製した。ハフニウムの標準溶液は Spex 製 HF50 オキシ塩化ハフニウム 8 水塩 0.230 g を塩酸 8.3 ml に、ニオブの標準溶液は三津和化学製五塩化ニオブ 0.291 g を塩酸 16.7 ml にそれぞれ溶解し、蒸留水で 100 ml に希釈して調製した (いずれも 1 mg/ml)。

試料分解および標準溶液の調製に用いた塩酸は和光純薬工業製精密分析用試薬である。



### 5.3 測定波長

DCアーク発光分析法と二次イオン質量分析法によって試料の定性分析を行い、測定対象元素として表 5.1に示す12元素を選定した。各元素の測定波長は感度、共存元素によるスペクトル妨害を考慮して文献<sup>45, 46)</sup>より選んだ。表 5.1に各元素の測定波長を示す。

### 5.4 試料分解条件

テフロン加圧分解容器を用いる塩酸分解によってチタン酸バリウム粉末試料を完全に分解することができた。0.5 gの試料に対して必要とされる塩酸の化学的当量は1.1mlであるが、より穏やかな条件下で短時間に分解を完了させるため、15 mlの塩酸を添加することにした。図 5.1に測定に至るまでの試料分解操作を示す。

### 5.5 共存物質の影響

5.4の分解操作に従ってチタン酸バリウムを分解した試料溶液中にはマトリックス成分として6.4% w/v塩酸と0.29% w/vバリウムおよび0.10% w/vチタンが含まれている。実際試料の分析に先立って、あらかじめこれら共存物質による各元素の測定波長域バックグラウンドおよび発光強度に及ぼす影響について検討した。

5.5.1 バックグラウンド 図 5.2と図 5.3に4種類のマトリックス溶液中の鉄(0.2 μg/ml)とジルコニウム(0.1 μg/ml)のスペクトルをそれぞれ示す。マトリックス成分であるバリウムあるいはチタンが共存すると鉄とジルコニウム以外にもすべての元素についてバックグラウンドの上昇が認められ、短波長域に分析線を有する元素ほどその程度は大きかった。これは、マトリックス元素による発光線のすその広がりや再結合放射過程によるものと考えられる<sup>65)</sup>。アルミニウム、鉄、ニッケルの3元素については、それらの分析波長の近傍に発光線が存在するバリウムがチタンと同程度の寄与をしたが、その他の元素についてはバリウムよりもチタンによる寄与のほうが大きかった。いずれにしても、バリウムあるいはチタン単独よりも両者が共存すると寄与の程度は大きくなった。

表 5.1 測定波長と検出限界

元素	測定波長/nm	検出限界/μg g <sup>-1</sup>
Al	I 394.40	3.1
Ca	II 393.37	1.1
Cu	I 324.75	1.7
Fe	II 238.20	0.70
Hf	II 277.34	1.4
Mg	II 279.55	0.13
Na	I 589.59	4.2
Nb	II 309.42	2.2
Ni	II 221.65	2.1
Si	I 251.61	1.6
Sr	II 407.77	0.022
Zr	II 343.82	0.56

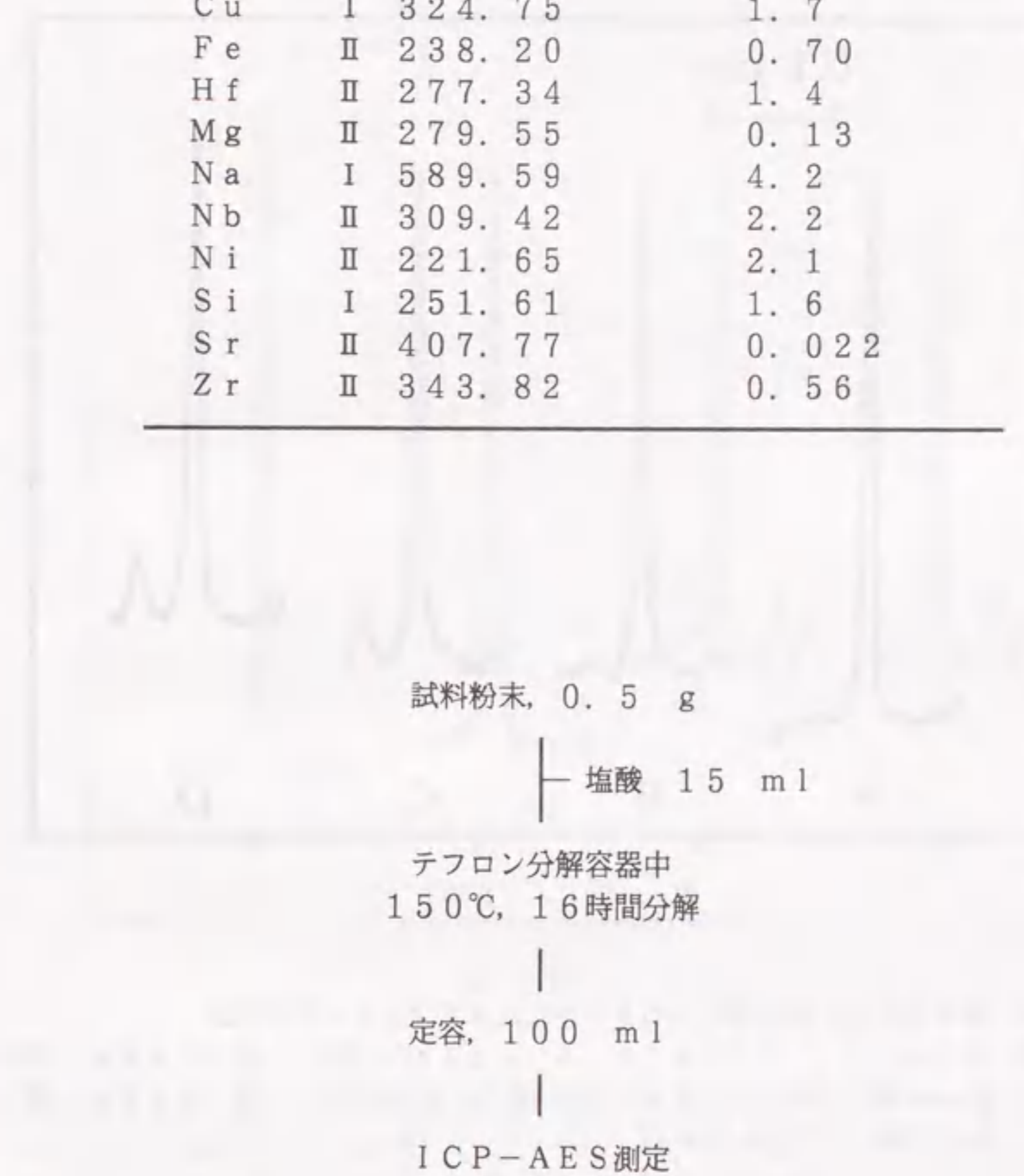


図 5.1 試料分解操作



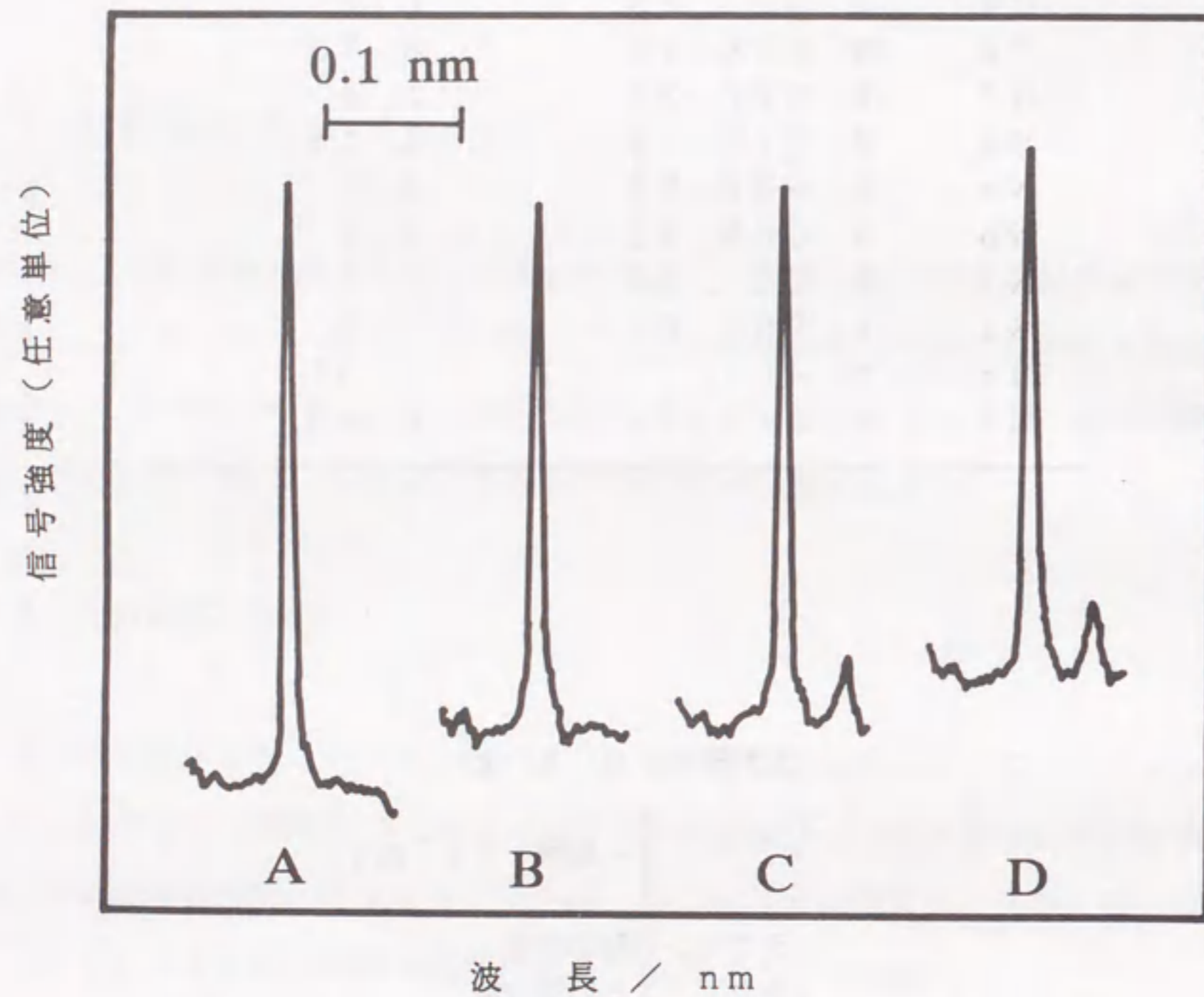


図 5.2 鉄II 238.20 nm近傍のスペクトルに及ぼすマトリックス効果  
 鉄濃度: 0.2  $\mu\text{g/ml}$ ; マトリックス A: 6.4% w/v HCl; B: 6.4% w/v HCl  
 +0.29% w/v Ba; C: 6.4% w/v HCl+0.10% w/v Ti; D: 6.4% w/v HCl  
 +0.29% w/v Ba+0.10% w/v Ti.

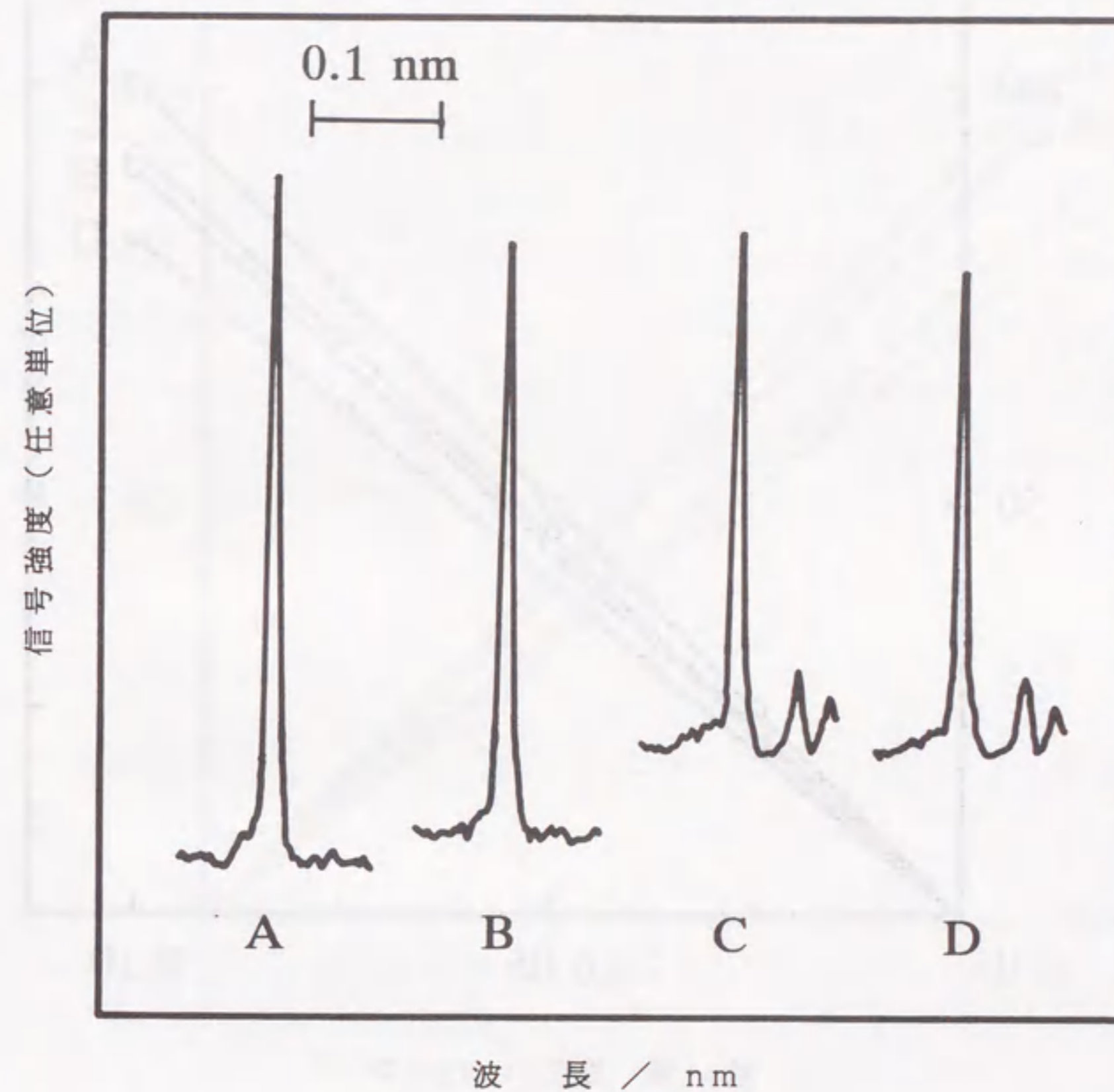


図 5.3 ジルコニウムII 343.82 nm近傍のスペクトルに及ぼすマトリックス効果  
 ジルコニウム濃度: 0.1  $\mu\text{g/ml}$ ; マトリックス A: 6.4% w/v HCl;  
 B: 6.4% w/v HCl+0.29% w/v Ba; C: 6.4% w/v HCl+0.10% w/v Ti;  
 D: 6.4% w/v HCl+0.29% w/v Ba+0.10% w/v Ti.



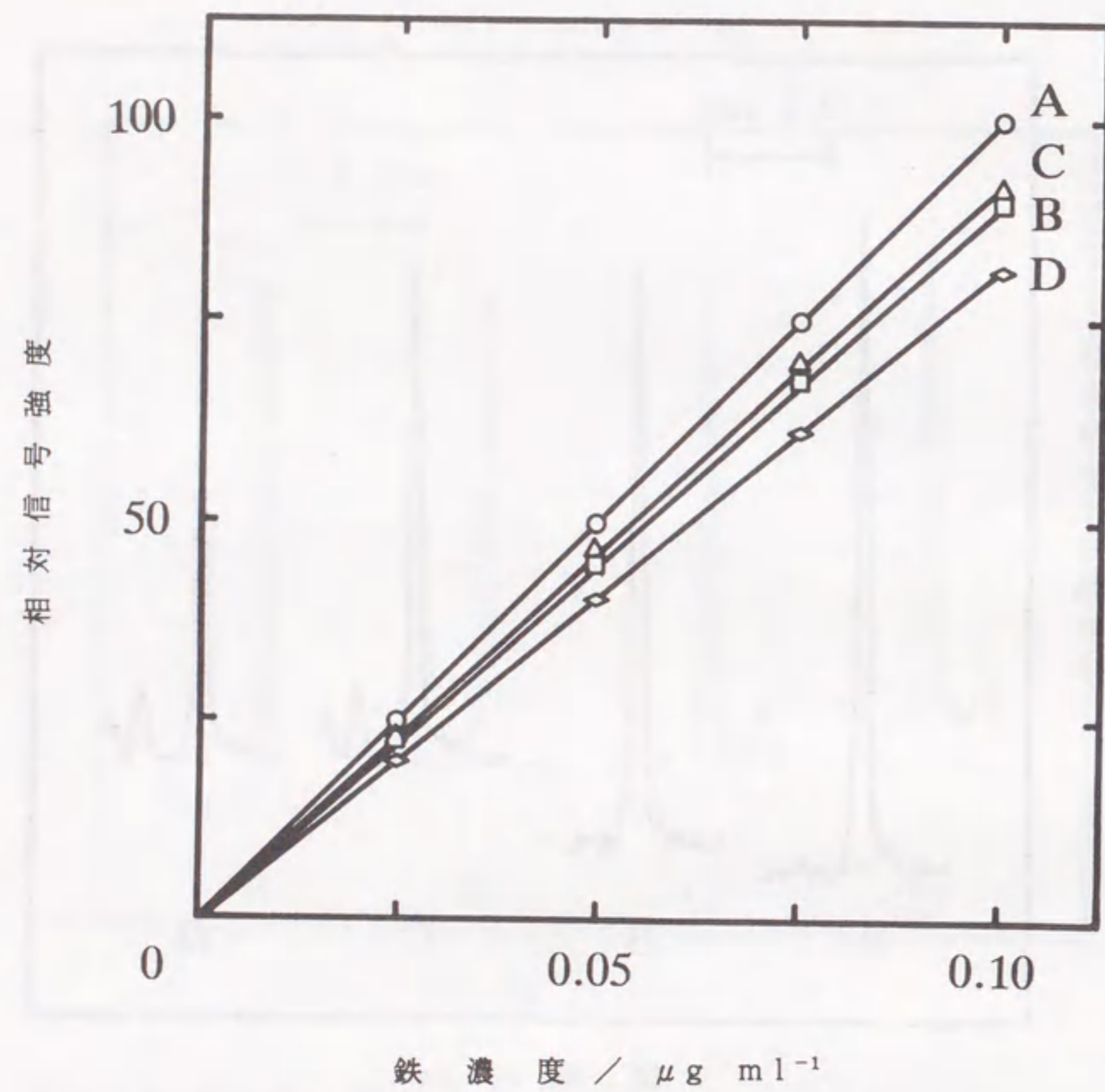


図 5.4 鉄の検量線に及ぼすマトリックス効果  
 マトリックス A : 6.4 % w/v HCl ; B : 6.4 % w/v HCl + 0.29 % w/v Ba ;  
 C : 6.4 % w/v HCl + 0.10 % w/v Ti ; D : 6.4 % w/v HCl + 0.29 % w/v Ba  
 + 0.10 % w/v Ti.

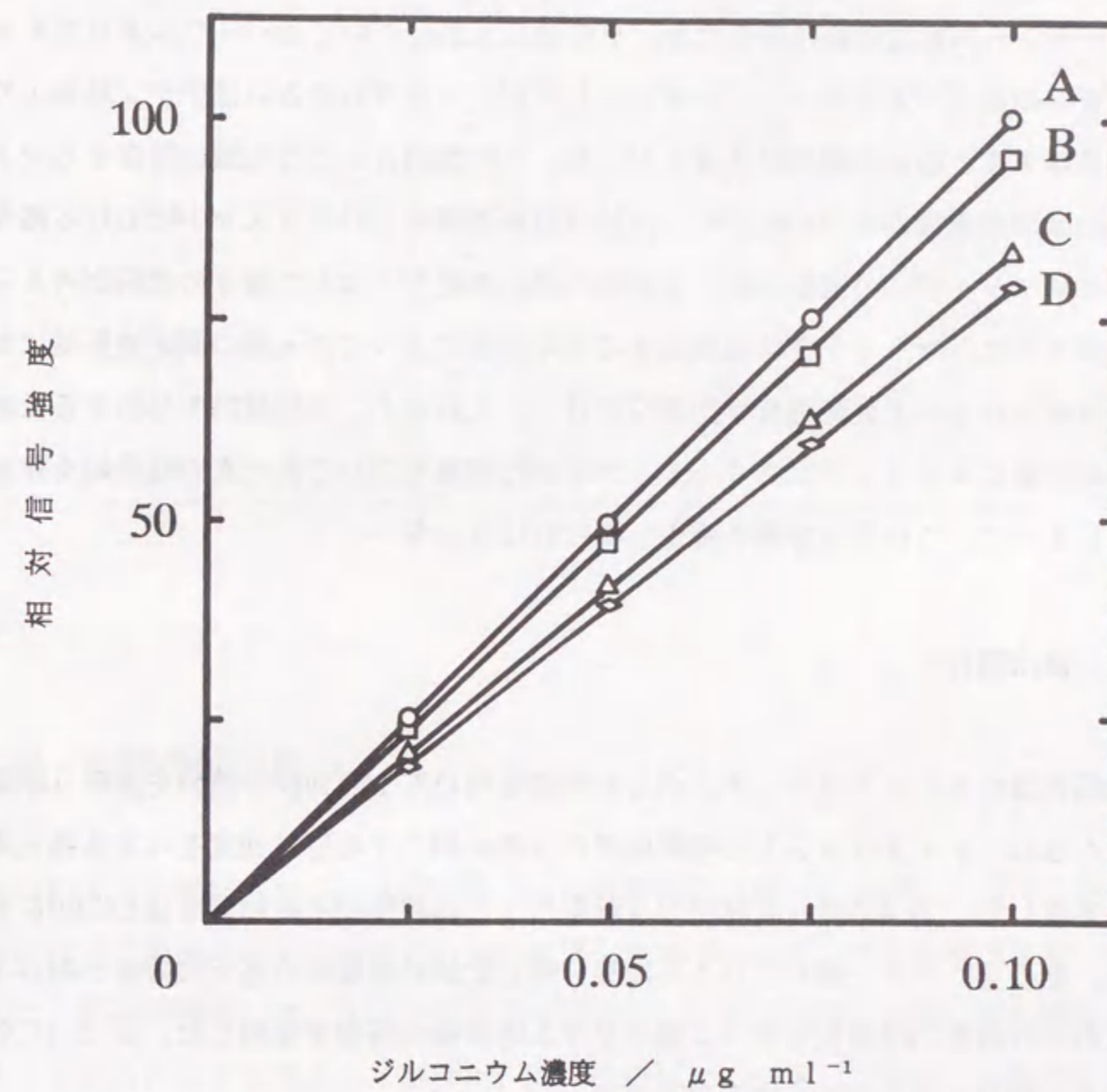


図 5.5 ジルコニウムの検量線に及ぼすマトリックス効果  
 マトリックス A : 6.4 % w/v HCl ; B : 6.4 % w/v HCl + 0.29 % w/v Ba ;  
 C : 6.4 % w/v HCl + 0.10 % w/v Ti ; D : 6.4 % w/v HCl + 0.29 % w/v Ba  
 + 0.10 % w/v Ti.



5. 5. 2 発光強度 図 5.4と図 5.5にそれぞれ4種類のマトリックス溶液を用いて作成した鉄とジルコニウムの検量線を示す。発光強度の減少によって検量線の傾きが減少している。アルミニウム、鉄、ニッケルの3元素については、バックグラウンドの上昇に対応して、それらの分析波長の近傍に発光線が存在するバリウムが発光強度の減少にチタンと同程度の寄与をしたが、その他の元素についてはバリウムよりもチタンによる寄与のほうが大きかった。いずれにしても、バリウムあるいはチタン単独よりも両者が共存すると寄与の程度は大きくなった。この原因としては大量に存在するマトリックス元素の発光線のすその広がり、再結合放射過程などのプラズマ中における諸現象ならびにネブライザーの噴霧効率、分光器内部の迷光<sup>86)</sup>などの種々の要因が考えられる。このように、マトリックスを構成する共存物質によって各元素の測定波長域におけるバックグラウンドや発光強度が影響を受けた。それゆえ、実際試料を分析するためには、試料溶液にマトリックスをマッチングさせた溶液を用いて各元素の検量線を作成することによって、これらの影響を補正しなければならない。

#### 5. 6 検出限界

検出限界はマトリックスマッチングした溶液を用いて1回10秒の積分を連続5回繰り返したときのバックグラウンドの標準偏差の3倍に相当する信号強度を与える各元素の濃度と定義した。5.4に従って試料の分解を行うと試料中の不純物濃度は1/200に希釈される。そこで、チタン酸バリウムを塩酸分解した試料溶液中の各元素の検出限界を求め、これらの値を200倍してチタン酸バリウム中の検出限界を算出した。表 5.1に各元素のチタン酸バリウム中の検出限界を示す。

#### 5. 7 検量線と精度

チタン酸バリウムマトリックスを試料溶液にマッチングさせた溶液を用いて実際試料の分析のための検量線を作成した。この溶液はマトリックス成分として0.5% w/vチタン酸バリウム(0.29% w/vバリウムおよび0.10% w/vチタン)を含む6.4% w/v塩酸溶液であり、各元素の濃度範囲は表 5.2に示す通りである。検量線の各点において1回10秒の積分を5回ずつ行ったときの繰り返し精度(相対標準偏差)は表 5.2に示すよ

表 5.2 検量線の濃度範囲と精度

元素	濃度範囲/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	相対標準偏差/%
Al	0 ~ 10	0.9 ~ 1.6
Ca	0 ~ 3	0.9 ~ 2.0
Cu	0 ~ 0.3	0.3 ~ 0.5
Fe	0 ~ 1	0.4 ~ 1.7
Hf	0 ~ 0.3	0.7 ~ 1.1
Mg	0 ~ 0.3	0.2 ~ 1.1
Na	0 ~ 10	1.4 ~ 3.3
Nb	0 ~ 15	0.4 ~ 0.7
Ni	0 ~ 0.1	0.3 ~ 1.2
Si	0 ~ 1	0.3 ~ 0.6
Sr	0 ~ 5	0.8 ~ 2.4
Zr	0 ~ 3	0.6 ~ 1.4

うに0.2~3.3%であった。

#### 5. 8 実際試料の分析

市販のチタン酸バリウム粉末試料を5.4の分解操作に従って分解し、5.7に述べた検量線を用いて微量不純物の定量を行った結果を表 5.3に示す。チタン酸バリウムの標準物質は入手不可能なので、ICP発光分析法あるいは原子吸光分析法による標準添加法によって求めた値を参考として掲げた。両者の値はよく一致しており、本法がチタン酸バリウム中の不純物の高感度で高精度な分析法であることを示している。

#### 5. 9 要約

チタン酸バリウム中の不純物のICP発光分析法による定量について検討した。試料粉末をテフロン加圧分解器中で塩酸分解した溶液を測定する際のマトリックス成分であるバリウムとチタンの影響について詳細に調べた。バリウムあるいはチタンはそれぞれ各測定元素のバックグラウンドを上昇させ、また、発光強度を低下させたが、両者が



表 5.3 実際試料の分析結果 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

元素	Spex TI90		富士チタニウム HPBT-1	
	本 法*	標準添加法 (メーカー報告値)	本 法*	標準添加法 (メーカー報告値)
Al	5.5 ± 1.1	5.2 (2~5)	31.3 ± 4.5*	35.8* (<160)
Ca	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1
Cu	<1.7	<1.7 (0.5~2)	<1.7	<1.7
Fe	4.4 ± 1.3	4.9 (4~8)	3.6 ± 0.8	3.8
Hf	<1.3	<1.3	1.6 ± 0.1	<1.3
Mg	1.5 ± 0.3	0.8 (1)	1.6 ± 0.3	1.0
Na	16.4 ± 1.0	16.2 ± 1.1**	16.3 ± 1.1	15.4 ± 1.4** (<75)
Nb	<2.2	<2.2	<2.2	<2.2
Ni	4.6 ± 0.2	4.6	<2.1	2.8
Si	4.4 ± 0.8	4.3 (1)	9.0 ± 0.4	12.0
Sr	<0.02	<0.02	63.2 ± 1.4	65.4 ± 3.2** (<170)
Zr	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6

\* それぞれ5個ずつ分析した値の平均±標準偏差

\*\* 原子吸光分析法による値

表 5.3 実際試料の分析結果 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) (続き)

元素	Aldrich 20.810-8 (99%)	
	本 法*	標準添加法
Al	481 ± 11	499
Ca	325 ± 1	330 ± 6**
Cu	14.4 ± 0.7	12.9
Fe	21.7 ± 0.7	20.2
Hf	1.7 ± 0.2	1.9
Mg	41.9 ± 0.1	43.4 ± 0.6**
Na	163 ± 8	163 ± 2**
Nb	1950 ± 1	1940
Ni	2.6 ± 0.3	<2.1
Si	246 ± 23	233
Sr	6660 ± 37	6730 ± 115**
Zr	94.7 ± 3.0	95.2

\* それぞれ5個ずつ分析した値の平均±標準偏差

\*\* 原子吸光分析法による値



共存するとその程度は一層顕著であった。これらマトリックス効果は試料溶液にマトリックスをマッチングさせた溶液を用いて各元素の検量線を作成することで効果的に補正することができた。市販のチタン酸バリウム粉末試料に対して適用した結果、本法が不純物の多元素高感度分析法として極めて有効であることがわかった。

## 第6章 窒化ホウ素中の不純物の定量

### 6.1 緒言

窒化ホウ素は高温で熱処理を施した人工セラミックスで、耐熱性、耐蝕性、絶縁性、中性子吸収能などの特性を有しており、エレクトロニクス、原子力、航空・宇宙関連産業で注目されている<sup>87)</sup>。窒化ホウ素中に含まれる不純物によってそれらの特性が低下し、本来の優れた性能の発現が阻害されるため、高純度の原料粉末が用いられる傾向にある。従って、その品質管理として微量不純物の定量が重要である。そのためには、精度よく高感度で多元素が測定できる測定法と汚染の少ない試料分解法を用いる必要がある。

窒化ホウ素中の微量不純物の定量法として、発光分析法による例が報告されているが、精度の点で問題がある<sup>88, 89)</sup>。ICP発光分析法は多元素を高感度、高精度、広いダイナミックレンジで定量することができ、品質管理分析において非常に有用と考えられる。本章では、窒化ホウ素の品質管理のために、フッ化水素酸分解試料液およびメタホウ酸リチウム融解試料液を対象とするICP発光分析法による不純物の定量について検討した。

市販されている数種類の窒化ホウ素粉末試料をDCアーク発光分析法および二次イオン質量分析法により定性分析したところ、不純物元素として10元素(Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mo, Na, Si, Ti, V)が確認されたので、これらの元素を測定対象とした。

ICP発光分析法の適用にあたっては試料の溶液化が必要である。窒化ホウ素は塩酸、硝酸、硫酸などの鉱酸によっては分解できないが、熱フッ化水素酸によって分解できる( $\text{BN} + 4\text{HF} \rightarrow \text{NH}_4\text{BF}_4$ )<sup>90)</sup>。また、炭酸塩などによる融解法でも分解できるが、試薬や分解容器からの汚染を最小に抑えるためには、酸分解の方が望ましいので、ここではフッ化水素酸を用いる加圧酸分解法を適用した。しかしながら、ケイ素に関しては定量値間のばらつきが大きく、同法による定量は事実上不可能であった。そこで、ケイ素の定量についてはメタホウ酸リチウムを用いる融解法を採用せざるを得



なかった。

## 6.2 試料および試薬

分析に供した窒化ホウ素粉末試料は Aldrich Chemical製25,547-5, 電気化学工業製 GP, 昭和電工製 UHPである。

各元素の標準溶液はすべて和光純薬工業製原子吸光分析用金属標準液 (1 mg/ml) から調製した。

試料の加圧酸分解にはフッ化水素酸 (Merck製超高純度試薬) と塩酸 (和光純薬工業製有害金属分析用) を用いた。融解にはメタホウ酸リチウム (Merck製 Spectromelt A 20) を用いた。また、フッ化水素酸で分解した試料溶液に含まれるフッ化物イオンの石英トーチへの影響を低減するために、マスキング剤としてホウ酸 (Merck製超高純度試薬) を用いた。

## 6.3 測定波長

測定対象元素として表 6.1に示す10元素を選定した。各元素の測定波長は感度、共存元素によるスペクトル妨害を考慮して文献<sup>45, 46)</sup>より選んだ。表 6.1に各元素の測定波長を示す。

表 6.1 測定波長と検出限界

元素	測定波長/nm	検出限界/ $\mu\text{g g}^{-1}$
Al	I 396.15	3.0
Ca	II 393.37	0.076
Cr	II 267.72	1.5
Fe	II 238.20	1.3
Mg	II 279.55	0.041
Mo	II 202.03	3.4
Na	I 589.59	2.1
Ti	II 334.94	0.40
V	II 309.31	0.70
Si*	I 251.61	11

\* LiBO<sub>2</sub> 融解

## 6.4 試料分解条件

窒化ホウ素粉末試料のフッ化水素酸-塩酸による加圧酸分解の条件を検討した。その結果、図 6.1に示すような条件で試料分解は完全であった。また、マスキング剤であるホウ酸の添加量は 3.2 gとした。

窒化ホウ素試料の融解において、炭酸塩では融解液がらつばから噴き出るほど反応が激しく進むので、比較的穏やかに反応が進行するメタホウ酸リチウムを融剤として用いた。なお、メタホウ酸リチウムを用いる融解において、融剤や白金るつばのケイ素のブランク値はケイ素の定量に支障なかった。

試料分解から ICP 発光分析法による測定に至る操作を図 6.1と図 6.2に示す。

## 6.5 共存物質の影響

窒化ホウ素試料を図 6.1に従って処理した溶液にはマトリックス成分として、フッ化水素酸 50ml/l+塩酸 25ml/l+ホウ酸 32g/lと試料成分 5g/l窒化ホウ素が含まれている。また、図 6.2に従って処理した溶液にはマトリックス成分として塩酸 50ml/l+メタホウ酸リチウム 10g/lおよび試料成分として1.1g/lホウ素 (6.2g/lホウ酸に相当)が含まれている。実試料の分析に先だて、あらかじめこれら共存物質による各元素の測定波長域のバックグラウンド及び発光強度に及ぼす影響について検討した。

6.5.1 バックグラウンド 図 6.3にそれぞれ3種類のマトリックス溶液中の鉄 (0.1  $\mu\text{g/ml}$ ) の238.20 nm付近のスペクトルを示す。鉄の場合、塩酸マトリックスと比較するとマスキング剤のホウ素が共存するマトリックス溶液や実試料溶液においてバックグラウンドが増加し、且つ分子発光に由来すると思われるスペクトルが観測されている。ホウ素の共存によるバックグラウンドの増加は測定波長が短波長のモリブデン (202.03 nm) で最も顕著であった。鉄やモリブデン以外の元素ではバックグラウンドの増加はほとんど無視できた。ケイ素の場合、融剤として用いたメタホウ酸リチウムによるかなりのバックグラウンド上昇がみられた。図 6.3に示されている点線のスペクトルは試薬ブランクのスペクトルで、メタホウ酸リチウム中には不純物としてケイ素がおおよそ 20  $\mu\text{g/g}$ 含まれている。

6.5.2 発光強度 図 6.3と同じ3種類のマトリックス溶液を用いて作成した



試料粉末, 0.5 g  
 |  
 フッ化水素酸 5 ml  
 |  
 塩酸 2.5 ml  
 |  
 テフロン分解容器中  
 170°C, 16時間分解  
 |  
 ホウ酸 3.2 g  
 |  
 定容, 100 ml  
 |  
 ICP-AES測定

図 6.1 試料分解操作 (加圧酸分解)

試料粉末, 0.25 g  
 |  
 メタホウ酸リチウム 1 g  
 |  
 白金るつぼ中融解  
 |  
 塩酸 5 ml  
 |  
 定容, 100 ml  
 |  
 ICP-AES測定

図 6.2 試料分解操作 (アルカリ融解)

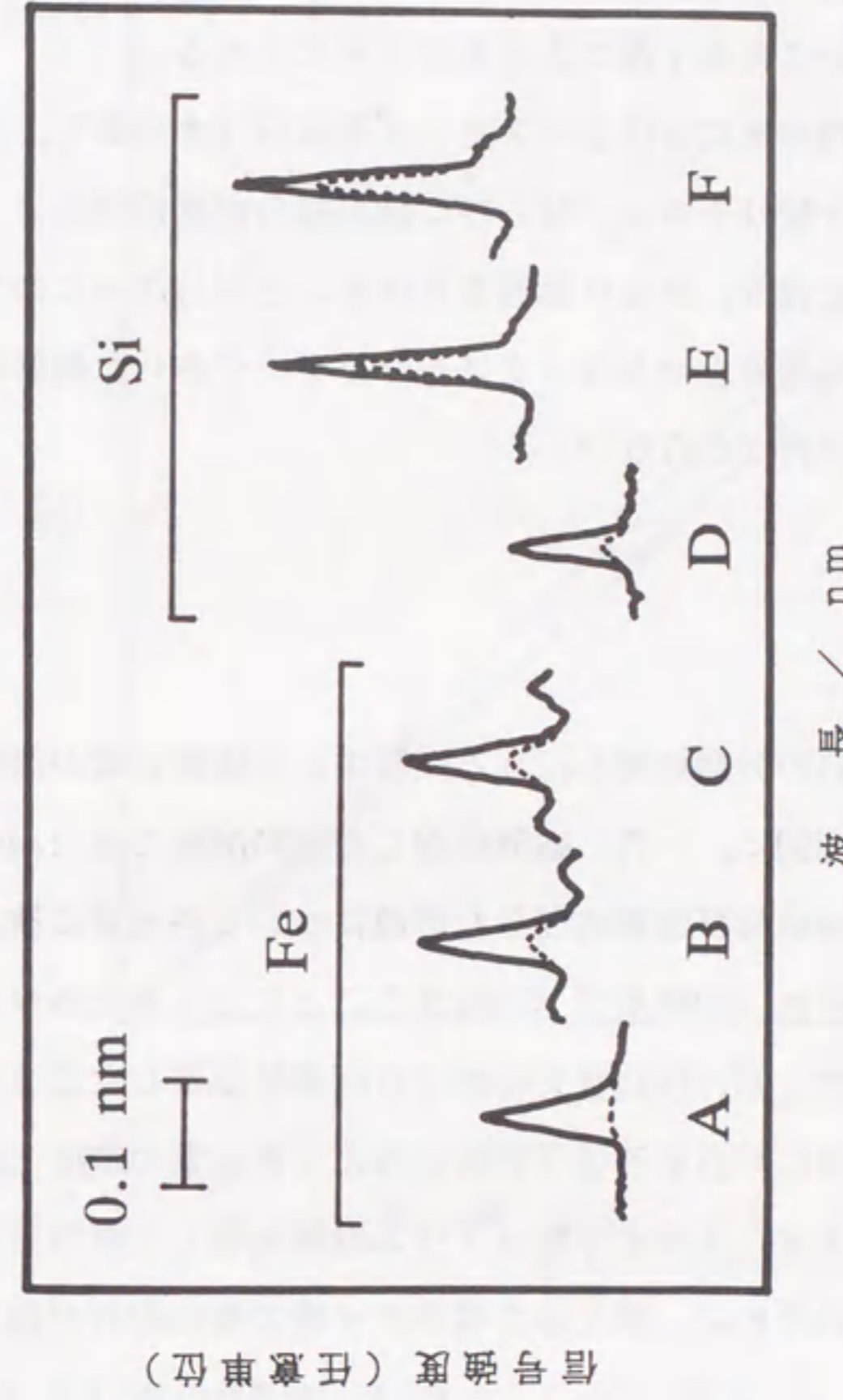


図 6.3 鉄 II 238.20 nm とケイ素 I 251.61 nm 近傍のスペクトルに及ぼすマトリックス効果  
 マトリックス A: 25 ml/1 HCl; B: 50 ml/1 HF + 25 ml/1 HCl + 32 g/1 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>;  
 C: B + 5 g/1 BN; D: 25 ml/1 HCl; E: 50 ml/1 HCl + 10 g/1 LiBO<sub>2</sub>;  
 F: E + 5 g/1 BN.  
 (---) 試薬ブランク, (—) 試薬ブランクに 0.1 μg/ml の Fe あるいは Si  
 を加えた溶液.



鉄とケイ素の検量線をそれぞれ図 6.4と図 6.5に示す。検量線の傾きは発光強度の変化と対応している。25 ml/l塩酸マトリックス中での発光強度と比較して鉄、ケイ素とも空試験液マトリックス中で9%の強度の減少がみられた。これに更に試料成分が共存しても強度減少はみられなかった。他の元素についても同様であり、5~10%の発光強度の減少が認められた。溶液の粘性あるいは表面張力の増加による噴霧量の低下ならびにプラズマ中でのマトリックス成分による干渉によるものと考えられる。

以上のように、加圧酸分解試料溶液におけるマスキング剤成分（ホウ酸）、融解試料溶液における融剤成分（メタホウ酸リチウム）ならびに試料成分が測定対象とした多くの元素のバックグラウンドや発光強度にかなり影響を及ぼすことが分かったので、実試料を分析するにあたっては、試料溶液とマトリックスをマッチングさせた標準溶液を用いて各元素の検量線を作成しなければならない。

#### 6. 6 検出限界

図 6.1と図 6.2に従って実試料の分解処理を行うと試料中の不純物元素の濃度は加圧酸分解処理した試料溶液では 1/200に、一方、融解処理した試料溶液では 1/400に希釈される。そこで、試料を加圧酸分解及び融解処理した溶液について各元素の検出限界を求め、次いでこれらの値をそれぞれ 200倍及び 400倍することにより窒化ホウ素中での検出限界を算出した。検出限界は1回10秒の積分時間で5回連続測定したときのバックグラウンド強度の標準偏差の3倍に相当する信号強度を与える各元素の濃度と定義した。

表 6.1に各元素の検出限界を示す。メタホウ酸リチウム融解処理した試料溶液では融剤中に含まれる不純物のケイ素のために、窒化ホウ素中ケイ素の検出限界が約2倍高くなっている。

#### 6. 7 検量線と精度

実試料を分析するために、表 6.2に示す濃度範囲の標準溶液を調製して検量線を作成した。これらの標準溶液はいずれも試料溶液にマトリックスをマッチングさせたものである。表 6.2に示す濃度範囲では、10元素とも濃度と信号強度の間に直線関係が成立した。検量線の各点の測定は1回の積分時間を10秒として5回ずつ行った。5回の測定で

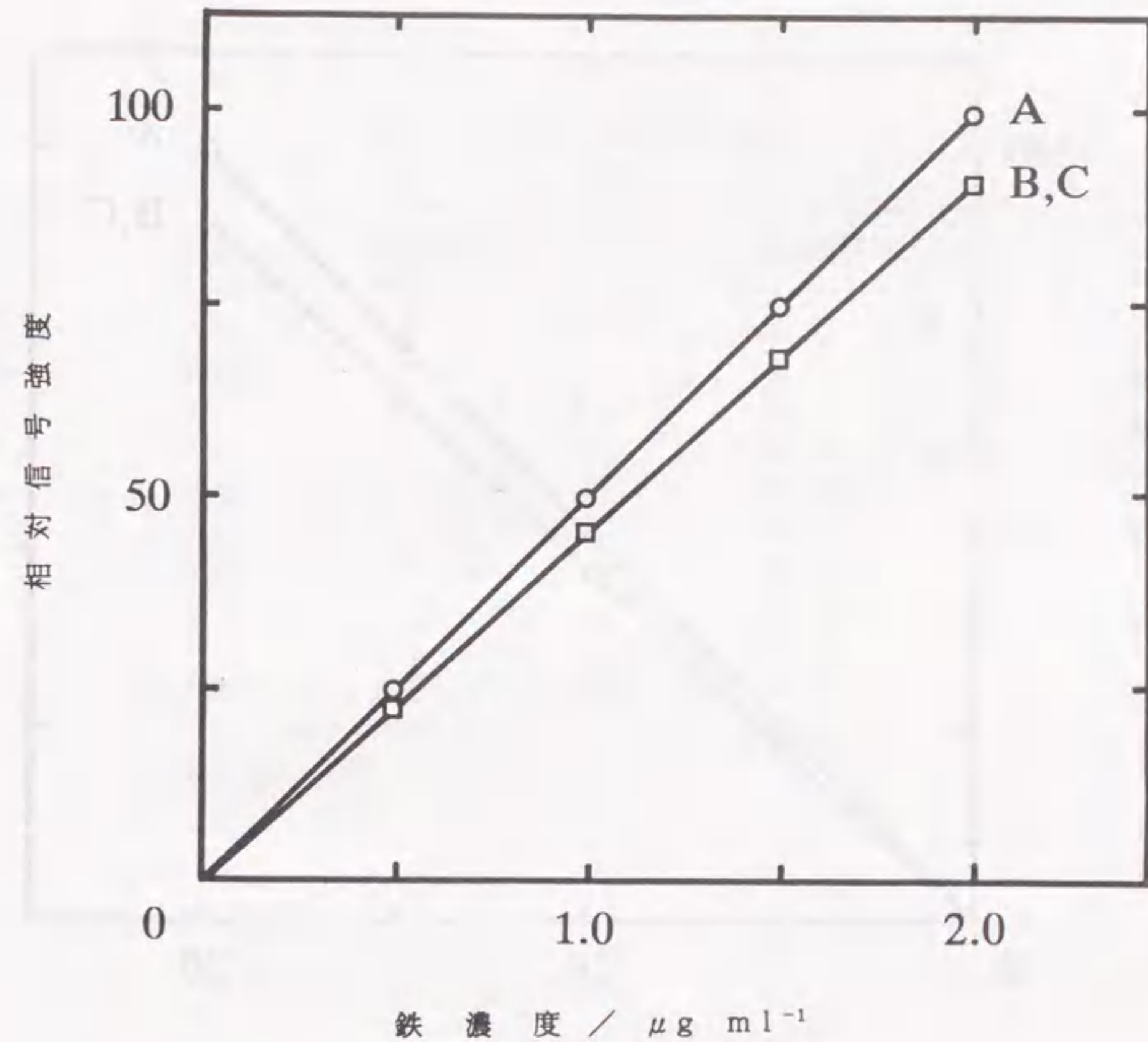


図 6.4 鉄の検量線に及ぼすマトリックス効果  
マトリックス A : 25 ml/l HCl ; B : 50 ml/l HF + 25 ml/l HCl  
+ 32 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ; C : B + 5 g/l BN.



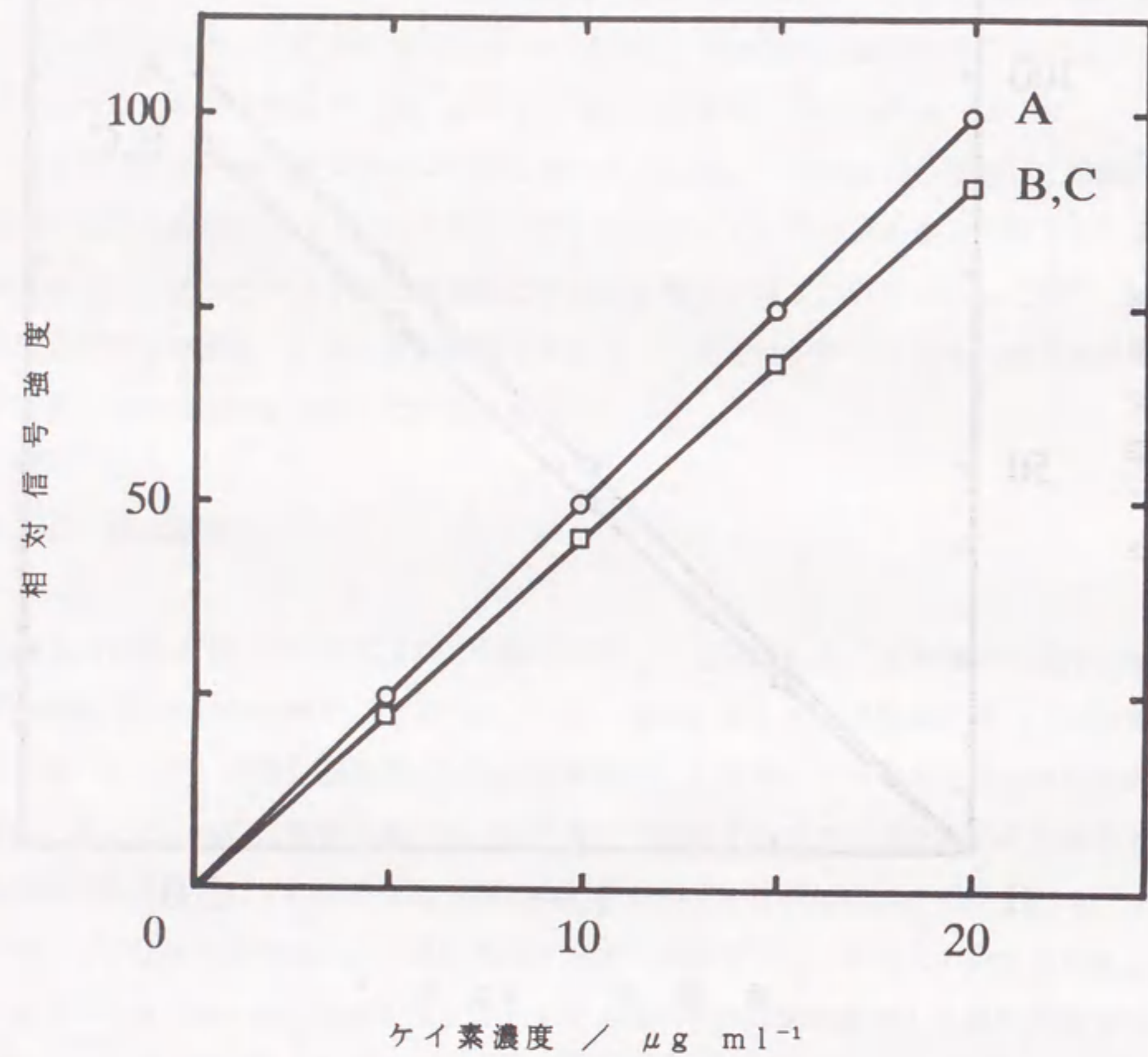


図 6.5 ケイ素の検量線に及ぼすマトリックス効果  
 マトリックス A: 25 ml/l HCl; B: 50 ml/l HCl  
 +10 g/l  $\text{LiBO}_2$ ; C: B+5 g/l BN.

表 6.2 検量線の濃度範囲と精度

元素	濃度範囲/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	相対標準偏差/%
Al	0.1 ~ 3	2.2 ~ 5.6
Ca	0.1 ~ 3	0.4 ~ 1.3
Cr	0.03 ~ 1	1.2 ~ 3.8
Fe	0.1 ~ 3	0.7 ~ 3.1
Mg	0.03 ~ 1	0.5 ~ 1.9
Mo	0.1 ~ 1	1.4 ~ 3.4
Na	0.1 ~ 3	2.9 ~ 6.8
Ti	0.03 ~ 1	0.9 ~ 3.6
V	0.03 ~ 1	0.5 ~ 2.8
Si*	0.3 ~ 3	0.4 ~ 2.9

\*  $\text{LiBO}_2$  融解



表 6.3 実際試料の分析結果 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

元素	Aldrich 25,547-5			電気化学工業 GP			昭和電工 UHP		
	平均	標準偏差	AAS	平均	標準偏差	AAS	平均	標準偏差	AAS
Al	320	± 7	-	10.0	± 1.8	-	23.4	± 0.7	-
Ca	294	± 3	290	104	± 1	99	121	± 2	120
Cr	9.0	± 0.7	-	5.3	± 0.3	-	<1.5		-
Fe	60.5	± 4.9	56	19.5	± 0.9	18	9.2	± 3.2	10
Mg	33.0	± 0.9	33	10.1	± 0.4	9	7.0	± 0.2	8
Mo	8.7	± 1.3	-	<3.4		-	<3.4		-
Na	28.4	± 1.2	26	36.1	± 1.6	26	12.0	± 2.3	13
Ti	42.1	± 1.3	-	<0.40		-	1.3	± 0.3	-
V	2.3	± 0.1	-	<0.70		-	<0.70		-
Si	135	± 4	-	<11		-	<11		-

それぞれ5個ずつ分析

の繰り返し精度(相対標準偏差)は表 6.2に示すように、酸分解処理溶液中での9元素で0.4~6.8%、融解処理溶液中のケイ素で0.4~2.9%であった。

### 6.8 実際試料の分析結果

市販の窒化ホウ素粉末試料を図 6.1と図 6.2に従って分解処理して分析を行った。各不純物元素の定量には、6.7で述べた検量線を用いた。表 6.3に分析結果を示す。ここに示した定量値は各試料とも5個ずつ測定した値の平均値である。表 6.3には参考として原子吸光分析法で測定できた元素の定量値も示してあるが、両者の値はかなりよく一致した。

### 6.9 要約

窒化ホウ素粉末試料中の不純物(10元素)のうちケイ素を除く9元素の定量にはフッ化水素酸-塩酸により加圧酸分解処理した試料溶液を、ケイ素の定量にはメタホウ酸リチウムによって融解処理した試料溶液を対象とするICP発光分析法について検討した。試料溶液のマトリックス成分であるホウ酸やリチウムは一部測定元素の測定波長のバックグラウンドを増加させ、全ての元素の発光強度を5~10%減少させた。そのため、試料溶液とマトリックスをマッチングさせた標準溶液を用いて各元素の検量線を作成する必要があった。実際試料の分析を行った結果、本法は窒化ホウ素の品質管理のための分析法として有用であることを明らかにした。



## 第7章 炭化チタンおよび窒化チタン中の不純物の定量

### 7.1 緒言

炭化チタンと窒化チタンは共に優れた耐食性、耐熱性と高い硬度を有し、サーメット工具の主要構成成分として重要なセラミックスであり、超硬工具や高速度綱工具の表面に単独あるいはアルミナと複合してコーティングし、耐磨耗性と靱性を兼ね備えたコーテッド超硬工具として実用化されている<sup>91)</sup>。また、炭化チタンはその際だった耐熱性を活かして、高効率タービンやジェットあるいはロケットエンジンの部品といった用途のほかに、核融合炉の第一壁のコーティング材料として期待されている<sup>92)</sup>。一方、窒化チタンは反射能が高く、美しい金属光沢を有するうえに硬いので、太陽熱集光器や装飾品への応用が盛んに行われている。それらの諸特性は原料粉末中の不純物の種類と含有量によって著しい影響を受けるため、キャラクタリゼーションとして微量不純物の定量が重要である。炭化チタンと窒化チタン中の不純物の定量法として、吸光光度法がわずかに報告されているだけで<sup>93)</sup>、不純物定量の重要性にほとんど注意が払われていないと言っても過言ではない。本章では、ICP発光分析法による炭化チタンと窒化チタン中の不純物の高感度、多元素迅速定量について検討した。

炭化チタンは硝酸、王水、硝酸-フッ化水素酸、硝酸-硫酸によって、また、窒化チタンは熱王水によって分解されるとされている<sup>94)</sup>。しかしながら、予備実験を重ねた結果、唯一、硝酸-フッ化水素酸が有効であることが分かったので、硝酸-フッ化水素酸分解を採用した。分解後の試料溶液に含まれるマトリックスであるチタンや窒素あるいは用いた酸が、測定の際に及ぼすバックグラウンドや発光強度などへの影響について詳細に検討し、炭化チタンと窒化チタン中の微量不純物の定量法の確立を図った。

### 7.2 試料および試薬

実際試料として日本新金属および片山化学製の炭化チタン粉末と日本新金属製の窒化チタン粉末を用いた。

表 7.1 測定波長と検出限界

元素	測定波長/nm	検出限界		
		溶液中/ng ml <sup>-1</sup>		固体中/ $\mu$ g g <sup>-1</sup>
		1% w/v HCl	Tiマトリックス	
Al	I 237.32	30	95	19
Ca	II 393.37	0.65	0.80	0.16
Co	II 230.79	3.9	19	3.8
Cr	II 205.55	2.3	23	4.6
Fe	II 238.20	1.8	6.5	1.3
Mg	II 279.55	0.15	0.28	0.056
Mn	II 257.61	0.44	1.4	0.28
Mo	II 202.03	4.0	28	5.5
Na	I 589.00	14	24	4.8
Nb	II 269.71	7	28	5.6
Ni	I 232.00	11	32	6.4
Si	I 251.61	9.5	42*, 34**	8.4*, 6.8**
V	II 290.88	4.3	11	2.2
W	II 207.91	15	95	19
Zr	II 343.82	2.4	5.5	1.1

\*炭化チタン中

\*\*窒化チタン中



測定元素(15元素, 表 7.1参照)の標準溶液はタングステンとジルコニウムおよびニオブを除いてすべて Merck製 Titrisol (いずれも 1 mg/ml) から調製した。タングステンとジルコニウムの標準溶液は和光純薬工業製原子吸光分析用金属標準液 (いずれも 1 mg/ml) を用いた。ニオブの標準溶液は三津和化学薬品製五塩化ニオブ 0.291 g を濃塩酸 16.7 ml に溶解し, 蒸留水で 100 ml に希釈して調製した。

試料分解および標準溶液の調製に用いた酸はフッ化水素酸 (Merck製超高純度試薬) と硝酸 (和光純薬工業製精密分析用試薬) である。また, フッ化物イオンのマスクング剤としてホウ酸 (Merck製超高純度試薬) を用いた。

マトリックス成分の調製には Johnson Matthey 製 Specpure 酸化チタン 590001 と塩化アンモニウム (Merck製超高純度試薬) を用いた。

### 7. 3 測定波長

DCアーク発光分析法と二次イオン質量分析法によって試料の定性分析を行い, 測定対象元素として表 7.1に示す15元素を選定した。各元素の測定波長は感度, 共存元素によるスペクトル妨害を考慮して文献<sup>45, 46)</sup>より選んだ。表 7.1に各元素の測定波長を示す

### 7. 4 試料分解条件

試料粉末 0.5 g をテフロンジャー (180 ml) に量り取り, 硝酸 7.5 ml とフッ化水素酸 2.5 ml を加え, 50~60°C で 1 時間分解後, フッ化物イオンのマスクングのために 4 % w/v ホウ酸溶液 40 ml を加えた後, 蒸留水で 100 ml に希釈して測定に供した。テフロンジャーはふた付のもので, この実験条件下においてケイ素の四フッ化物としての揮散は認められず, 試料の分解は安全で且つ完全であった。図 7.1に測定に至るまでの試料分解操作を示す。

### 7. 5 共存物質の影響

7.4の分解操作に従って炭化チタンを分解した試料溶液中にはマトリックス成分とし

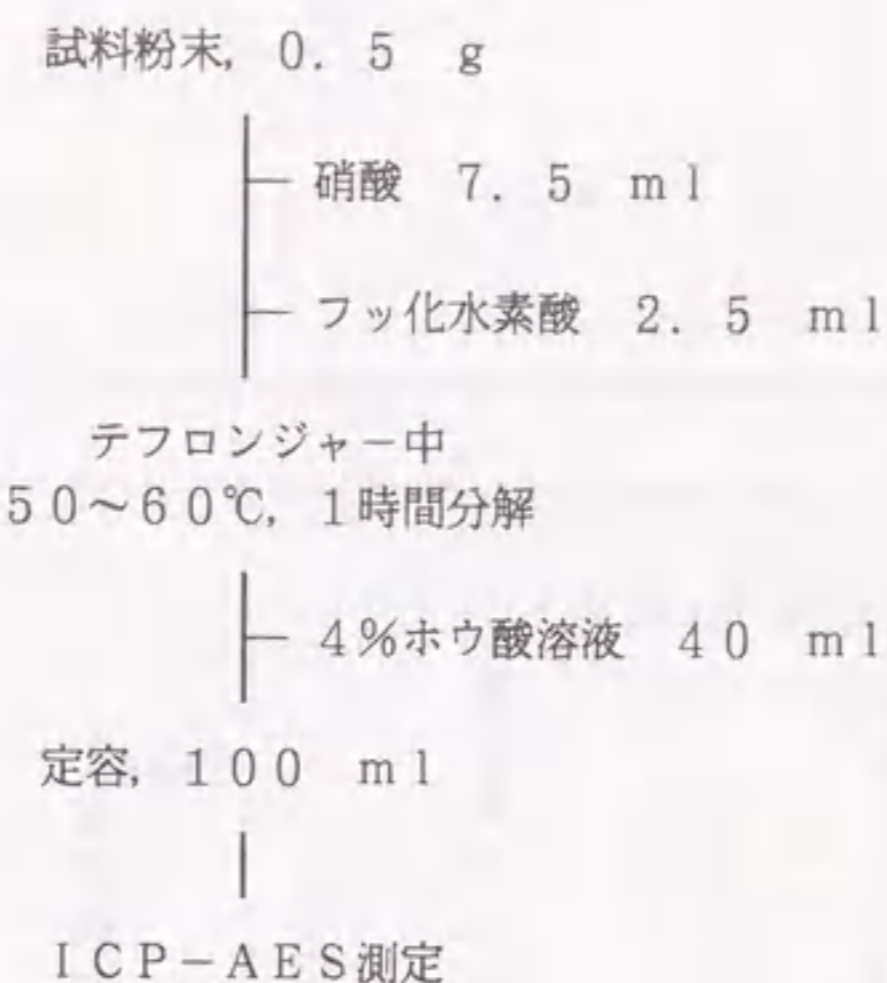


図 7.1 試料分解操作

て 6.3 % w/v 硝酸と 1.1 % w/v フッ化水素酸ならびに 0.40 % w/v チタンと 1.6 % w/v ホウ酸が含まれている。他方, 窒化チタンを分解した試料溶液中にはマトリックス成分として 6.3 % w/v 硝酸と 1.1 % w/v フッ化水素酸および 0.39 % w/v チタンと 0.15 % w/v アンモニウムイオンならびに 1.6 % w/v ホウ酸が含まれている。実際試料の分析に先立って, あらかじめこれら共存物質による各元素の測定波長域バックグラウンドおよび発光強度に及ぼす影響について検討した。

7.5.1 バックグラウンド 図 7.2に4種類のマトリックス溶液中のタングステン II 207.91 nm, 鉄 II 238.20 nm, ニオブ II 269.71 nm, ジルコニウム II 343.82 nm のスペクトルを示す。同様に, 図 7.3にケイ素 II 251.61 nm のスペクトルを示す。1.2 % w/v 塩酸溶液と比較して試薬ブランク溶液 (6.3 % w/v 硝酸 + 1.1 % w/v フッ化水素酸 + 1.6 % w/v ホウ酸) は, タングステン, 鉄, ケイ素のバックグラウンドレベルを上昇させた。この3種の元素以外にもアルミニウム, コバルト, クロムおよびモリブデンについても同様に, バックグラウンドレベルの上昇がみられたが, これらはいずれもホウ素の共存による効果である。ケイ素とタングステンのバックグラウンドレベルは近接して存在するホウ素の発光線のすその広がりによる影響を受けているようである<sup>65)</sup>。



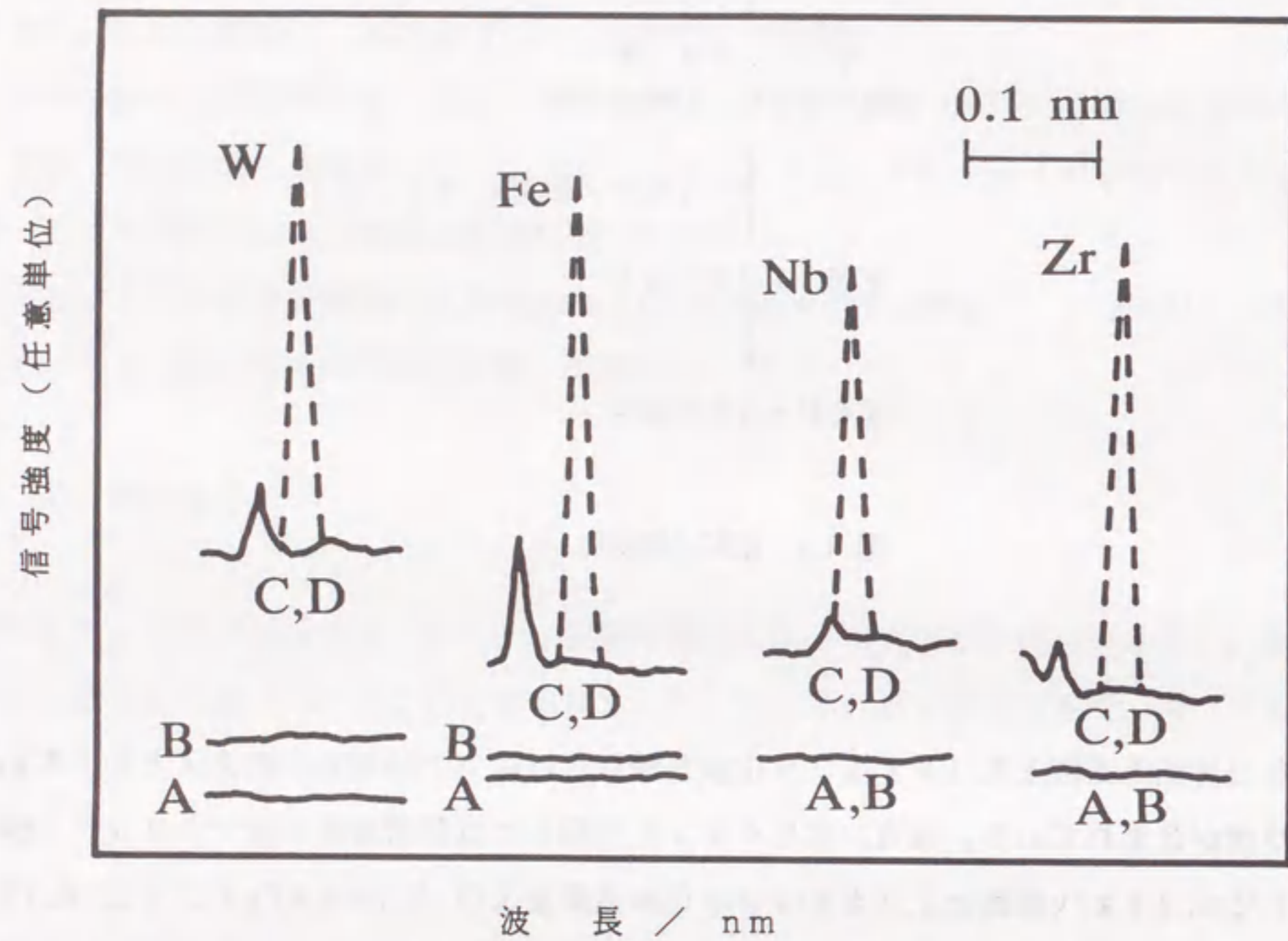


図 7.2 タングステンⅡ207.91 nm, 鉄Ⅱ238.20 nm, ニオブⅡ269.71 nm  
およびジルコニウムⅡ343.82 nm近傍のスペクトルに及ぼすマトリックス効果  
マトリックス A: 1.2% w/v HCl; B: 6.3% w/v HNO<sub>3</sub>+1.6% w/v H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>;  
C: B+0.40% w/v Ti; D: B+0.39% w/v Ti+0.15% w/v NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.  
(—) 試薬ブランク, (----) 試薬ブランクに W: 2 μg/ml; Fe: 0.3 μg/ml;  
Nb: 0.5 μg/ml; Zr: 0.2 μg/mlを加えた溶液.

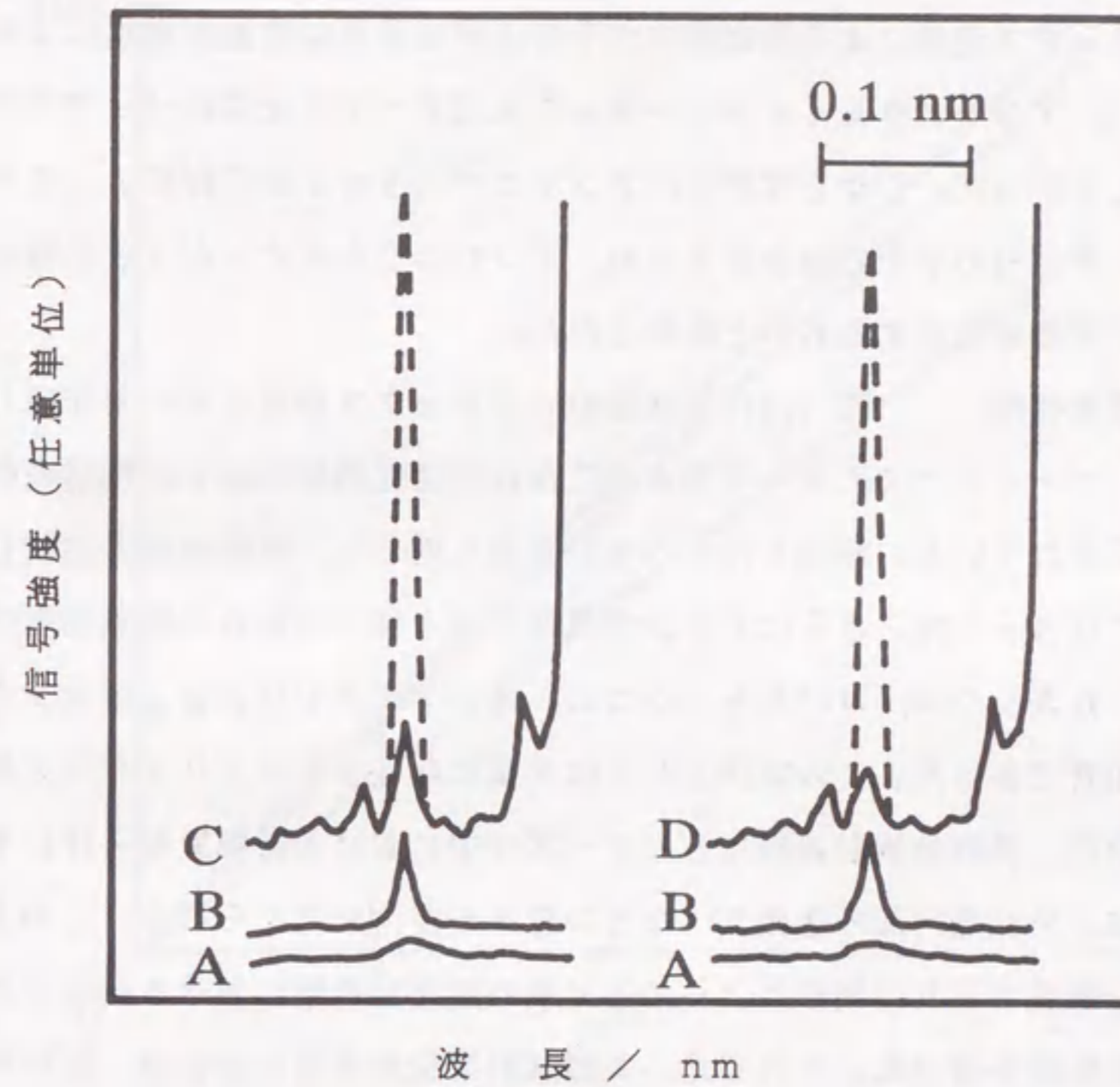


図 7.3 ケイ素Ⅰ251.61 nm近傍のスペクトルに及ぼすマトリックス効果  
マトリックス A: 1.2% w/v HCl; B: 6.3% w/v HNO<sub>3</sub>+1.6% w/v H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>;  
C: B+0.40% w/v Ti; D: B+0.39% w/v Ti+0.15% w/v NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.  
(—) 試薬ブランク, (----) 試薬ブランクに 0.1 μg/mlのSiを加えた溶液.



フッ化物イオンのマスクングは、十分な量のホウ酸（当量の約 1.8倍）を添加しているのにも拘らず完全ではないようで、図 7.3のブランク溶液からわずかながらケイ素の信号が検出された。濃度に換算すると 0.2  $\mu\text{g/ml}$ 程度であった。

チタンマトリックス中においては、カルシウムとマグネシウムを除くすべての元素のバックグラウンドレベルが上昇し、短波長域に分析線を有する元素でより顕著であった。これは、マトリックス元素による発光線のすその広がりや再結合放射過程によるものと考えられる<sup>65)</sup>。アンモニウムイオンマトリックスはすべての元素のバックグラウンドレベルに影響しなかった。しかしながら、アンモニウムイオンの共存によってケイ素のバックグラウンド信号の若干の減少がみられ、アンモニウムイオンがフッ化物イオンに対してマスクング効果を有するものと推察された。

7. 5. 2 発光強度 図 7.4に4種類のマトリックス溶液を用いて作成した鉄の検量線を示す。マトリックスによって引き起こされた発光強度の低下が検量線の傾きの減少となって示されている。測定したすべての元素に対して、塩酸溶液と比較して試薬ブランク溶液では3~5%、さらにチタンが共存すると10~35%もの発光強度の低下がみられ、特に、カルシウム、コバルト、クロム、鉄、マグネシウムおよびマンガン各元素において顕著であった。この原因としては大量に存在するマトリックス元素の発光線のすその広がり、再結合放射過程などのプラズマ中における諸現象ならびにネブライザーの噴霧効率、分光器内部の迷光<sup>86)</sup>などの種々の要因が考えられる。このように、マトリックスを構成する共存物質によって各元素の測定波長域におけるバックグラウンドや発光強度が影響を受けた。それゆえ、実際試料を分析するためには、試料溶液にマトリックスをマッチングさせた溶液を用いて各元素の検量線を作成することによって、これらの影響を補正しなければならない。

## 7. 6 検出限界

検出限界はマトリックスマッチングした溶液を用いて1回10秒の積分を連続5回繰り返したときのバックグラウンドの標準偏差の3倍に相当する信号強度を与える各元素の濃度と定義した。表 7.1にそれらの値を示す。参考のために、塩酸溶液を用いて求めた値も併せて示してある。7.4に従って試料の分解を行うと試料中の不純物濃度は1/200に希釈される。そこで、溶液中での検出限界を200倍して粉末中での検出限界を算出し

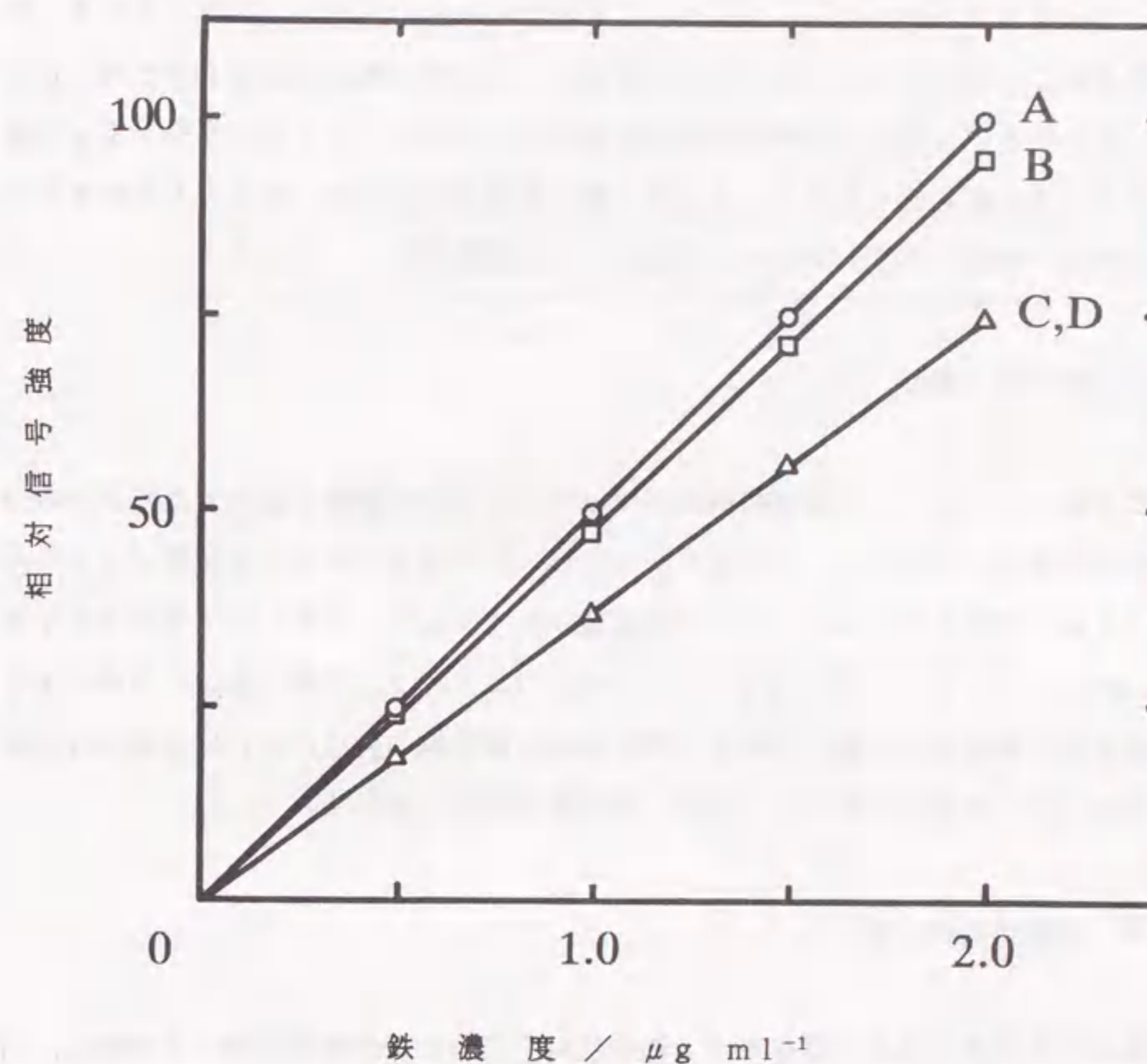


図 7.4 鉄の検量線に及ぼすマトリックス効果

マトリックス A: 1.2% w/v HCl; B: 6.3% w/v  $\text{HNO}_3$  + 1.6% w/v  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; C: B + 0.40% w/v Ti; D: B + 0.39% w/v Ti + 0.15% w/v  $\text{NH}_4^+$ .



た。すべての値は5回の測定の平均値である。

すべての元素について、チタンマトリックス溶液中での検出限界は塩酸マトリックス溶液中のそれに比べて1.2~10倍高く、特に、コバルト、クロム、鉄、モリブデン、ニオブ、ケイ素およびタングステンについて顕著であった。これは、共存するチタンによって引き起こされたバックグラウンドの上昇と発光強度の低下によるものと考えられる。他方、共存するアンモニウムイオンはケイ素のバックグラウンドレベルをチタン単独で存在するときよりも低下させた。ケイ素の検出限界が炭化チタン中よりも窒化チタン中のほうが低いのは、バックグラウンド低下のためである。

### 7.7 検量線と精度

それぞれのマトリックスを試料溶液にマッチングさせた溶液を用いて実際試料の分析のための検量線を作成した。炭化チタン用には0.40% w/vチタンを試薬ブランク溶液(6.3% w/v硝酸+1.1% w/vフッ化水素酸+1.6% w/vホウ酸)に、窒化チタン用には0.39% w/vチタンと0.15% w/vアンモニウムイオンを試薬ブランク溶液に加えた溶液をそれぞれ用いた。表7.2にその濃度範囲と検量線の各点において1回10秒の積分を5回ずつ行ったときの繰り返し精度(相対標準偏差)を示す。

### 7.8 実際試料の分析

市販の炭化チタンおよび窒化チタン粉末試料を7.4の分解操作に従って分解し、7.7に述べた検量線を用いて微量不純物の定量を行った結果を表7.3に示す。参考として原子吸光分析法で測定のできた元素についてはその値を併せて示す。両者の値はよく一致している。ナトリウムを除くすべての測定元素に関して、原子吸光分析法よりもICP発光分析法のほうが高感度であり、本法が炭化チタンおよび窒化チタン中の不純物の高感度で高精度な定量法であることを示している。片山化学製の炭化チタン試料中における鉄とモリブデンは不均一に分布していたものと思われる。

表 7.2 検量線の濃度範囲と精度

元素	濃度範囲/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	相対標準偏差/%
Al	0 ~ 1	3.6 ~ 9.4
Ca	0 ~ 0.3	0.5 ~ 3.1
Co	0 ~ 10	0.5 ~ 2.0
Cr	0 ~ 1	1.7 ~ 5.9
Fe	0 ~ 10	0.6 ~ 1.4
Mg	0 ~ 0.3	0.9 ~ 1.5
Mn	0 ~ 0.3	1.0 ~ 1.4
Mo	0 ~ 1	1.5 ~ 2.4
Na	0 ~ 1	0.9 ~ 2.8
Nb	0 ~ 1	0.6 ~ 2.3
Ni	0 ~ 1	0.5 ~ 2.3
Si	0 ~ 3	0.5 ~ 1.3
V	0 ~ 3	0.5 ~ 2.1
W	0 ~ 100	0.7 ~ 1.1
Zr	0 ~ 1	0.6 ~ 3.4



表 7.3 実際試料の分析結果 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

元素	炭化チタン		窒化チタン	
	日本新金屬	片山化学	日本新金屬	日本新金屬
Al	3370 ± 40 (3400)	44.4 ± 2.8	<19	
Ca	13.1 ± 0.9 (16)	20.6 ± 0.9 (20)	4.9	± 1.8 (3)
Co	7.7 ± 1.4	752 ± 13 (740)	1040	± 10 (1040)
Cr	262 ± 5 (270)	771 ± 6 (800)	111	± 2 (110)
Fe	825 ± 16 (840)	2770 ± 50 (3000)	610	± 14 (610)
Mg	2.8 ± 0.8 (3)	3.0 ± 0.3 (2)	1.2	± 0.5
Mn	13.0 ± 1.0 (13)	51.4 ± 1.1 (50)	10.3	± 0.3 (12)
Mo	105 ± 4	5670 ± 100 (5300)	9.4	± 2.2
Na	<4.8 (2.3)	77.0 ± 2.8 (82)	161	± 4 (164)
Nb	148 ± 3	220 ± 2	9.9	± 1.1
Ni	9.9 ± 1.2	6450 ± 80 (6400)	45.9	± 1.1 (48)
Si	51.7 ± 9.9	126 ± 17	52.2	± 12.2
V	222 ± 5	189 ± 3	224	± 5
W	716 ± 17	7350 ± 60	9460	± 190
Zr	1130 ± 20	126 ± 1	5.5	± 1.1

それぞれ5個ずつ分析した値の平均±標準偏差  
( )内は原子吸光分析法による値

### 7.9 要約

炭化チタンおよび窒化チタン中の不純物のICP発光分析法による定量について検討した。試料粉末 0.5 gをテフロンジャー (180ml) に量り取り, 硝酸 7.5 mlとフッ化水素酸 2.5 mlを加え, 50~60°Cで1時間分解後, フッ化物イオンのマスクングのために4% w/vホウ酸溶液 40mlを加えた後, 蒸留水で100mlに希釈して測定に供した。バックグラウンドレベルや発光強度に影響を及ぼすマトリックス効果は, 試料溶液にマトリックスをマッチングさせた溶液を用いて各元素の検量線を作成することで効果的に補正することができた。市販の炭化チタンおよび窒化チタン試料粉末の分析に適用して本法が極めて有効であることを示した。これにより, 炭化チタンおよび窒化チタン中の不純物の定量法を確立することができた。



## 第8章 炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウム中の不純物の定量

### 8.1 緒言

炭化ジルコニウムと窒化ジルコニウムは共に優れた耐食性、耐熱性と高い硬度を有しており、切削工具材料として注目を集めている。工具の刃先は高い応力と共に数百度以上の高温に晒されるため、耐磨耗性、靱性、高温硬さ、耐熱衝撃性、耐酸化性などの諸特性が要求される切削工具材料としての利用の他にも、耐食性に着目してセラミック軸受としての利用が検討されている<sup>95)</sup>。また、炭化ジルコニウムについては電子放射体や太陽光選択膜としての応用研究にも力が注がれている<sup>96, 97)</sup>。これらの材料として望まれる優れた諸特性は、原料粉末の元素の化学量論的組成や添加物の種類と量は当然のことながら、その中に含まれる不純物によって著しい影響を受けるため、キャラクターゼーションとして微量不純物の定量が重要である。

炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウム中の遊離炭素が重量分析法<sup>98)</sup>で、酸素と窒素がガスクロマトグラフ法<sup>99)</sup>でそれぞれ定量されている。また、発光分析法による炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウムの分析<sup>100)</sup>が報告されているに過ぎず、不純物定量の重要性にほとんど注意が払われていないのが実情である。そこで、本章では、ICP発光分析法による炭化ジルコニウムと窒化ジルコニウム中の不純物の多元素、高感度定量について検討した。

炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウムはフッ化水素酸あるいは熱濃硫酸によって分解されるとされている<sup>101)</sup>。しかしながら、良好な結果を得ることができなかったため、他の酸も交えて単独または複数の組み合わせについて予備実験を重ねた結果、硝酸-フッ化水素酸が最適であった。分解後の試料溶液中に含まれるマトリックスであるジルコニウムや窒素あるいは用いた酸が、測定の際に及ぼすバックグラウンドや発光強度などへの影響について検討し、炭化ジルコニウムと窒化ジルコニウム中の微量不純物の定量法の確立を図った。

### 8.2 試料および試薬

実際試料として日本新金属の炭化ジルコニウム粉末と窒化ジルコニウム粉末を用いた。測定元素の標準溶液はタンゲステン、ジルコニウム、ニオブおよびハフニウムを除いてすべて Merck製 Titrisol (いずれも 1 mg/ml) から調製した。タンゲステンとジルコニウムの標準溶液は和光純薬工業製原子吸光分析用金属標準液 (いずれも 1 mg/ml) を用いた。ニオブの標準溶液は三津和化学薬品製五塩化ニオブ 0.291 g を濃塩酸 16.7 ml に溶解し、蒸留水で 100 ml に希釈して調製した。ハフニウムの標準溶液は Johnson Matthey 製 Specpure 576165 酸化ハフニウム 0.118 g にフッ化水素酸 1 ml と硫酸 2 ml を加え、テフロン容器中で 150°C、3 時間加圧分解後、蒸留水で 100 ml に希釈して調製した (1 mg/ml)。

試料分解および標準溶液の調製に用いた酸はフッ化水素酸 (Merck 製超高純度試薬) と硝酸 (和光純薬工業製精密分析用試薬) である。また、フッ化物イオンのマスクング剤としてホウ酸 (Merck 製超高純度試薬) を用いた。

マトリックス成分の調製には Johnson Matthey 製 Specpure 590001 酸化ジルコニウムと塩化アンモニウム (Merck 製超高純度試薬) を用いた。

### 8.3 測定波長

DC アーク発光分析法と二次イオン質量分析法によって試料の定性分析を行い、測定対象元素として表 8.1 に示す 16 元素を選定した。各元素の測定波長は感度、共存元素によるスペクトル妨害を考慮して文献<sup>45, 46)</sup>より選んだ。表 8.1 に各元素の測定波長を示す。

### 8.4 試料分解条件

試料粉末 0.5 g をテフロンジャー (180 ml) に量り取り、硝酸 7.5 ml とフッ化水素酸 2.5 ml を加え、50~60°C で 1 時間分解後、フッ化物イオンのマスクングのために 4 % w/v ホウ酸溶液 40 ml を加えた後、蒸留水で 100 ml に希釈して測定に供した。テフロンジャーはふた付のもので、この実験条件下においてケイ素の四フッ化物としての揮散



表 8.1 測定波長と検出限界

元素	測定波長/nm	検出限界/ $\mu\text{g ml}^{-1}$
Al	I 394.40	0.039
Ca	II 393.37	0.00080
Co	II 228.62	0.015
Cr	II 286.26	0.034
Fe	II 259.94	0.0065
Hf	II 282.02	0.031
Mg	II 279.55	0.00046
Mn	II 293.93	0.011
Mo	II 202.03	0.025
Na	I 589.59	0.030
Nb	II 309.42	0.030
Ni	I 232.00	0.040
Si	I 251.61	0.042*, 0.031**
Ti	II 334.94	0.0032
V	II 289.33	0.020
W	II 207.91	0.095

\*炭化ジルコニウム中

\*\*窒化ジルコニウム中

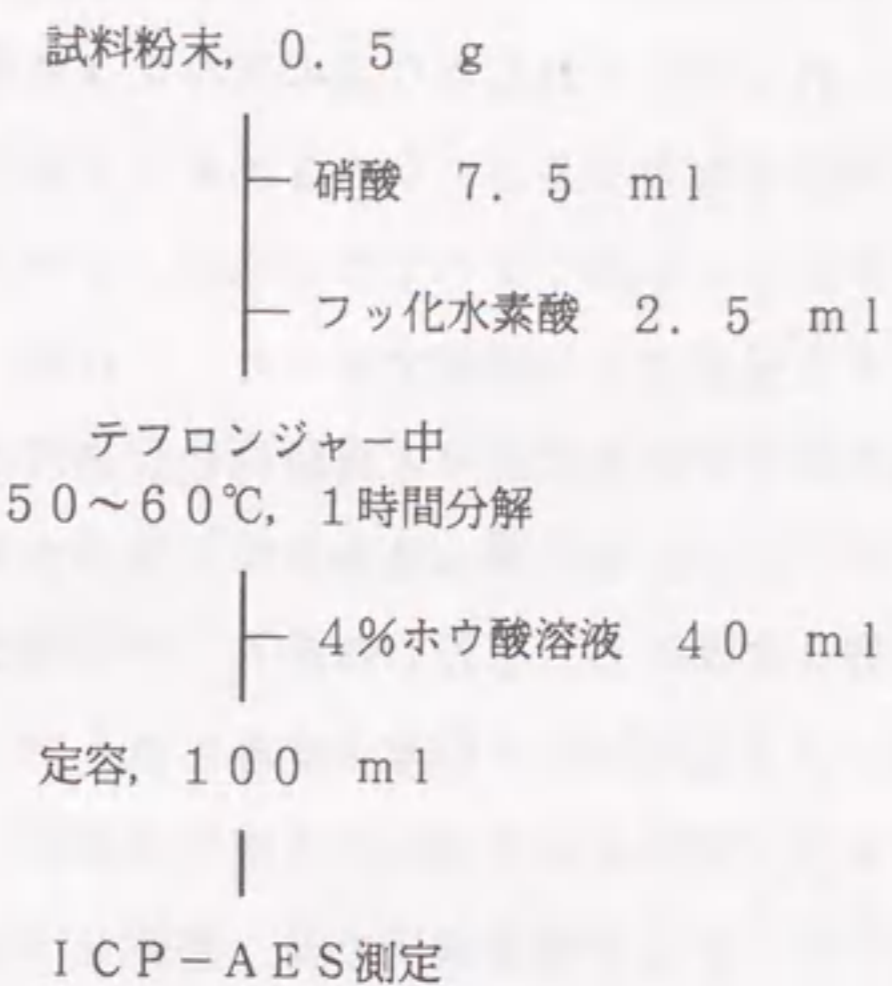


図 8.1 試料分解操作

は認められず、試料の分解は安全で且つ完全であった。図 8.1に測定に至るまでの試料分解操作を示す。

### 8.5 共存物質の影響

8.4の分解操作に従って炭化ジルコニウムを分解した試料溶液中にはマトリックス成分として6.3% w/v硝酸と1.1% w/vフッ化水素酸ならびに0.44% w/vジルコニウムと1.6% w/vホウ酸が含まれている。他方、窒化ジルコニウムを分解した試料溶液中にはマトリックス成分として6.3% w/v硝酸と1.1% w/vフッ化水素酸および0.43% w/vジルコニウムと0.15% w/vアンモニウムイオンならびに1.6% w/vホウ酸が含まれている。実際試料の分析に先立って、あらかじめこれら共存物質による各元素の測定波長域バックグラウンドおよび発光強度に及ぼす影響について検討した。

8.5.1 バックグラウンド 1.2% w/v塩酸溶液と比較して試薬ブランク溶液(6.3% w/v硝酸+1.1% w/vフッ化水素酸+1.6% w/vホウ酸)は、タングステン、鉄、ケイ素のバックグラウンドレベルを上昇させた。この3種の元素以外にもアルミニ



ウム、コバルト、クロムおよびモリブデンについても同様に、バックグラウンドレベルの上昇がみられたが、これらはいずれもホウ素の共存による効果である。また、試薬ブランクにマトリックス成分であるジルコニウムを加えたジルコニウムマトリックス中では、カルシウムとマグネシウムを除くすべての元素のバックグラウンドレベルが上昇し、短波長域に分析線を有する元素でより顕著であった。これは、マトリックス元素であるジルコニウムによる発光線のすその広がりや再結合放射過程に基づく連続スペクトルによるものと考えられる<sup>65)</sup>。アンモニウムイオンマトリックスはすべての元素のバックグラウンドレベルに影響しなかった。しかしながら、アンモニウムイオンの共存によってケイ素のバックグラウンド信号の若干の減少がみられ、アンモニウムイオンがフッ化物イオンに対してマスキング効果を有するものと推察された。

8.5.2 発光強度 ICP発光分析では、複雑なバックグラウンドに重畳して観測される分析線の発光強度を測定している。マトリックス元素は8.5.1で述べたように、バックグラウンドレベルを上昇させ、また、発光線のすその広がり、再結合放射過程などのプラズマ中における諸現象ならびにネブライザーの噴霧効率、分光器内部の迷光<sup>86)</sup>などの種々の要因により測定対象元素の発光強度を減少させた。

実際試料を分析するにあたっては、バックグラウンドレベルおよび発光強度を正確に補正しなければならない。試料中の酸濃度のみを合わせた標準溶液を用いて検量線を作成した場合には、波長掃引モードでバックグラウンド補正は行えるが、発光強度の補正はできない。それゆえ、試料溶液とマトリックスをマッチングさせた標準溶液を用いて検量線を作成する必要がある。

## 8.6 検出限界

検出限界はマトリックスマッチングした溶液を用いて1回10秒の積分を連続5回繰り返したときのバックグラウンドの標準偏差の3倍に相当する信号強度を与える各元素の濃度と定義した。表8.1にそれらの値を示す。参考のために、塩酸溶液を用いて求めた値も併せて示してある。8.4に従って試料の分解を行うと試料中の不純物濃度は1/200に希釈される。そこで、溶液中での検出限界を200倍して粉末中での検出限界を算出した。すべての値は5回の測定の平均値である。共存するアンモニウムイオンはケイ素のバックグラウンドレベルをジルコニウム単独で存在するときよりも低下させた。ケイ素

の検出限界が炭化ジルコニウム中よりも窒化ジルコニウム中のほうが低いのは、バックグラウンド低下のためである。

## 8.7 検量線と精度

それぞれのマトリックスを試料溶液にマッチングさせた溶液を用いて実際試料の分析のための検量線を作成した。炭化ジルコニウム用には0.44% w/vジルコニウムを試薬ブランク溶液(6.3% w/v硝酸+1.1% w/vフッ化水素酸+1.6% w/vホウ酸)に、窒化ジルコニウム用には0.43% w/vジルコニウムと0.15% w/vアンモニウムイオンを試薬ブランク溶液に加えた溶液をそれぞれ用いた。表8.2にその濃度範囲と検量線の各点において1回10秒の積分を5回ずつ行ったときの繰り返し精度(相対標準偏差)を示す。

## 8.8 実際試料の分析

市販の炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウム粉末試料を8.4の分解操作に従って分解し、8.7に述べた検量線を用いて微量不純物の定量を行った結果を表8.3に示す。参考として原子吸光分析法で測定のできた元素についてはその値を併せて示す。両者の値はよく一致している。ナトリウムを除くすべての測定元素に関して、原子吸光分析法よりもICP発光分析法のほうが高感度であり、本法が炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウム中の不純物の高感度で高精度な定量法であることを示している。

## 8.9 要約

炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウム中の不純物のICP発光分析法による定量について検討した。試料粉末0.5gをテフロンジャー(180ml)に量り取り、硝酸7.5mlとフッ化水素酸2.5mlを加え、50~60°Cで1時間分解後、フッ化物イオンのマスキングのために4% w/vホウ酸溶液40mlを加えた後、蒸留水で100mlに希釈して測定に供した。バックグラウンドレベルや発光強度に影響を及ぼすマトリックス効果は、試料溶液にマトリックスをマッチングさせた溶液を用いて各元素の検量線を作成することで効



表 8.2 検量線の濃度範囲と精度

元素	炭化ジルコニウム		窒化ジルコニウム	
	濃度範囲/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	相対標準偏差/%	濃度範囲/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	相対標準偏差/%
Al	0 ~ 3	1.6	0 ~ 1	1.6
Ca	0 ~ 0.3	0.4	0 ~ 0.3	1.2
Co	0 ~ 10	1.0	0 ~ 1	0.9
Cr	0 ~ 3	0.4	0 ~ 1	0.3
Fe	0 ~ 30	1.0	0 ~ 3	0.2
Hf	0 ~ 30	1.1	0 ~ 1	1.4
Mg	0 ~ 0.3	0.6	0 ~ 1	0.6
Mn	0 ~ 0.3	1.8	0 ~ 0.3	0.7
Mo	0 ~ 1	1.8	0 ~ 1	1.2
Na	0 ~ 1	1.1	0 ~ 1	2.5
Nb	0 ~ 30	2.1	0 ~ 1	2.1
Ni	0 ~ 3	0.5	0 ~ 1	1.0
Si	0 ~ 3	1.5	0 ~ 1	1.7
Ti	0 ~ 30	0.9	0 ~ 3	1.7
V	0 ~ 1	0.3	0 ~ 1	1.0
W	0 ~ 100	0.4	0 ~ 3	1.1

表 8.3 実際試料の分析結果 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

元素	炭化ジルコニウム		窒化ジルコニウム	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差
Al	138	$\pm 5$ (130)	24.2	$\pm 2.1$
Ca	34.0	$\pm 0.6$ (33)	13.9	$\pm 1.2$ (17)
Co	693	$\pm 15$ (720)	<3	
Cr	387	$\pm 7$ (370)	65.0	$\pm 1.1$ (60)
Fe	2590	$\pm 30$ (2600)	373	$\pm 7$ (380)
Hf	1770	$\pm 50$	63.6	$\pm 1.8$
Mg	3.3	$\pm 0.3$ (3)	37.3	$\pm 0.4$ (33)
Mn	36.7	$\pm 1.1$ (37)	17.8	$\pm 0.4$ (19)
Mo	17.7	$\pm 1.2$	26.3	$\pm 1.8$
Na	8.3	$\pm 1.3$ (8.4)	7.8	$\pm 2.8$ (3.4)
Nb	2790	$\pm 10$	<6	
Ni	182	$\pm 2$ (180)	15.7	$\pm 0.7$
Si	83.6	$\pm 8.6$	22.4	$\pm 7.1$
Ti	4270	$\pm 200$ (4000)	48.7	$\pm 2.6$
V	58.1	$\pm 1.0$	<4	
W	7280	$\pm 30$	58.7	$\pm 4.5$

それぞれ5個ずつ分析した値

( )内は原子吸光分析法による値



果的に補正することができた。市販の炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウム試料粉末の分析に適用して本法が不純物の定量に極めて有効であることを示した。これにより、炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウム中の不純物の定量法を確立することができた。

## 第1編 総 括

ICP（誘導結合プラズマ）発光分析法によるセラミックスの分析について検討し、微量の不純物からパーセントオーダーに至る添加物まで種々の元素を高感度でしかも広いダイナミックレンジで精度良く定量できることを明らかにした。

第1章では、現在までの研究報告を基にICP発光分析法の装置について概観し、測定条件および試料分解法について概説した。ICP発光分析法は、ほとんどの元素について超微量レベルの高感度分析が精度よくでき、また、広いダイナミックレンジで多元素同時または多元素迅速分析が可能であるという優れた特長を有しており、種々の元素を広範囲の濃度領域にわたって含むセラミックスの分析に好適である。ICP発光分析法における一般的な試料導入形態は溶液であるため、試料の溶液化が必要である。現在行われている無機および有機物質の分解法について概説し、現状の各種の分解法のうちでテフロン容器と高純度の酸を用いる加圧酸分解法がセラミックスの分解に好適であることを示した。次いで、セラミックスに対する応用研究の現状について概説し、セラミックス中の不純物の多元素・高感度分析の確立を目指す上で、試料の溶液化と測定条件の最適化の2点が重要な検討課題であることを示した。

第2章では、実験に用いた装置および試料分解操作について述べた。高感度分析のためには、汚染の極力少ない分解法を採用しなければならない。本研究においては、高純度の酸と汚染の少ないテフロン容器を用いる酸分解法について検討した。用いることのできる酸の種類には限りがあり、また、分解温度にも制限があることから、試料の完全分解のためには、試料に最も適した酸の選択と分解温度の設定が重要な要素であった。測定にあたっては、試料や酸の構成元素などの共存物質によるバックグラウンドレベルの変動や発光強度の低下などの影響を適確に把握し、実際試料の分析のための測定条件を最適化する必要があった。

第3章から第8章の各章においては、個々のセラミックス粉末試料（酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸バリウム、窒化ホウ素、炭化チタンおよび窒化チタン、炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウムの8種類）に対して検討し、それぞれの試料に対する最適な分解条件を明らかにした。得られた結果を次ページの表にまとめて示す。酸



表 本研究において確立した各種セラミックス粉末の酸分解法

セラミックス	試料量/g	酸とその添加量/ml	分解条件
酸化アルミニウム	0.5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+3) 10	230°C, 16 h
酸化チタン	0.5	HF 2.5+HCl 2.5	150°C, 3 h
チタン酸バリウム	0.5	HCl 15	150°C, 16 h
窒化ホウ素	0.5	HF 5+HCl 2.5	170°C, 16 h
炭化チタンおよび窒化チタン	0.5	HNO <sub>3</sub> 7.5+HF 2.5	50~60°C, 1 h
炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウム	0.5	HNO <sub>3</sub> 7.5+HF 2.5	50~60°C, 1 h

としては硫酸あるいは塩酸などの単一の酸で分解できないセラミックス試料については、フッ化水素酸-硝酸あるいはフッ化水素酸-塩酸などの混酸が効果的であった。フッ化水素酸を用いた場合には、測定の際にフッ化物イオンによる石英トーチの腐食防止のためにマスク剤としてホウ酸を添加する必要がある。ホウ酸添加による影響を評価するために、試料溶液の導入部分を酸化アルミニウム（アルミナ）で作製したトーチを自作し、ホウ酸添加なしで直接導入して得られた値と比較した。その結果、石英トーチを用いたときのマスク剤としてのホウ酸の効果には限界があり、ケイ素の検出限界値が直接導入のアルミナトーチを用いたときの約2倍であったほかは、ほとんど差は認められなかった。他方、測定条件に関しては、各章において、共存物質がバックグラウンドレベルや発光強度に及ぼす影響について詳細に検討した。その結果、共存物質の存在によって、各元素のスペクトル線に及ぼすバックグラウンドレベルの増加と発光強度の低下が観察された。それらの程度は、測定波長や共存元素の種類によってそれぞれ異なっており、マトリックスをマッチングさせた標準試料溶液を用いて検量線を作成し、同一条件で測定することによって、それらを効果的に補正して精度の良い高感度定量を行うことができることを示した。実際試料の分析に適用し、本法がセラミックス粉末中の微量不純物の定量法として優れた方法であることを明らかにした。

## 第1編 文献

- 1) C. C. Butler, R. N. Kniseley, V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, **47**, 825 (1975).
- 2) K. Ohls, K. H. Koch, H. Grote, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **284**, 177 (1977).
- 3) 不破敬一郎, 原口紘丞共編, “ICP発光分析”, (1980), (南江堂).
- 4) 原口紘丞著, “ICP発光分析の基礎と応用”, (1986), (講談社サイエンティフィック).
- 5) 原口紘丞, 久保田正明, 森田昌敏, 宮崎 章, 不破敬一郎, 古田直紀共著, “ICP発光分析法”, (1988), (共立出版).
- 6) S. Greenfield, I. L. Jones, H. M. McGeachin, P. B. Smith, *Anal. Chim. Acta*, **74**, 225 (1975).
- 7) T. Ishizuka, Y. Uwamino, A. Tsuge, T. Kamiyanagi, *Anal. Chim. Acta*, **161**, 285 (1984).
- 8) 河口廣司, “液体試料の発光分光分析—ICPを中心として”, 高橋 務 村山精一共編, p.10 (1983), (学会出版センター).
- 9) H. Kawaguchi, T. Ito, S. Rubi, A. Mizuike, *Anal. Chem.*, **52**, 2440 (1980).
- 10) 河口廣司, “液体試料の発光分光分析—ICPを中心として”, 高橋 務 村山精一共編, p.31 (1983), (学会出版センター).
- 11) H. G. C. Human, R. H. Scott, A. R. Oakes, C. D. West, *Analyst*, **101**, 265 (1976).
- 12) J. L. Jones, R. L. Dahlquist, R. E. Hoyt, *Appl. Spectrosc.*, **25**, 628 (1971).
- 13) T. Ishizuka, Y. Uwamino, *Spectrochim. Acta*, **38B**, 519 (1983).
- 14) W. M. Blakemore, P. H. Casey, W. R. Collie, *Anal. Chem.*, **56**, 1376 (1984).
- 15) R. M. Dagnall, D. J. Smith, T. S. West, S. Greenfield, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 397 (1971).
- 16) T. Graule, A. von Bohlen, J. A. C. Broekaert, E. Grallath, R. Klockenkäper, P. Tschöpel, G. Tölg, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **335**, 637 (1989).
- 17) N J A ニュース, Vol. 2, No. 2 (1991), (日本ジャーナル・アッシュ).
- 18) 原口紘丞, “ICP発光分析法”, 原口紘丞, 久保田正明, 森田昌敏, 宮崎 章, 不破敬一郎, 古田直紀共著, p.18 (1988), (共立出版).
- 19) 河口廣司, 太田晃嗣, 伊藤哲雄, 水池 敦, *分光研究*, **29**, 115 (1980).
- 20) H. Kawaguchi, T. Ito, K. Oka, A. Mizuike, *Spectrochim. Acta*, **35B**, 199 (1980).
- 21) H. Kawaguchi, T. Ito, A. Mizuike, *Spectrochim. Acta*, **36B**, 615 (1981).
- 22) N. Furuta, C. W. McLeod, H. Haraguchi, K. Fuwa, *Appl. Spectrosc.*,



- 34, 211 (1980).
- 23) 河口廣司, 伊藤哲雄, 水池 敦, 分析化学, 27, 53 (1978).
- 24) 伊藤哲雄, 河口廣司, 水池 敦, 分析化学, 28, 648 (1979).
- 25) H. Kawaguchi, T. Ito, A. Mizuike, *Spectrochim. Acta*, 36B, 615 (1981).
- 26) J. R. Xu, H. Kawaguchi, A. Mizuike, *Anal. Chim. Acta*, 152, 133 (1983).
- 27) G. Tölg, *Talanta*, 19, 1489 (1972).
- 28) 石塚紀夫, 上菴義則, 柘植 明, 分析化学, 36, 526 (1987).
- 29) A. Dorneman, K. H. Kothén, D. Rudan, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 326, 232 (1987).
- 30) S. Natansohn, G. Czupryna, *Spectrochim. Acta*, 38B, 317 (1983).
- 31) たとえば, JIS R 2212, 耐火れんが及び耐火モルタルの化学分析方法(1985)., JIS R 6123, アルミナ質研削材の化学分析方法(1987)., JIS 6124, 炭化ケイ素質研削材の化学分析方法(1987).
- 32) H. A. Foner, *Anal. Chem.*, 56, 856 (1984).
- 33) B. Bernas, *Anal. Chem.*, 40, 1682 (1968).
- 34) 高野穆一郎, 綿抜邦彦, 地球化学, 11, 75 (1977).
- 35) 内田哲男, ぶんせき, 1986, 9.
- 36) C. Iida, T. Uchida, I. Kojima, *Anal. Chim. Acta*, 113, 363 (1980).
- 37) T. Uchida, I. Kojima, C. Iida, *Anal. Chim. Acta*, 116, 205 (1980).
- 38) H. Uchida, T. Uchida, C. Iida, *Anal. Chim. Acta*, 116, 433 (1980).
- 39) 内田哲男, 安部公子, 飯田忠三, 分析化学, 31, 730 (1982).
- 40) K. Okamoto, K. Fuwa, *Anal. Chem.*, 56, 1758 (1984).
- 41) W. F. Davis, E. J. Merkle, *Anal. Chem.*, 53, 1139 (1981).
- 42) 石塚紀夫, 上菴義則, 柘植 明, 分析化学, 33, 486 (1984).
- 43) 石塚紀夫, 上菴義則, 柘植 明, 分析化学, 34, 487 (1985).
- 44) 佐藤真澄, 原 秀夫, 合志陽一, 分析化学, 34, T31 (1985).
- 45) P. W. J. M. Boumans, "Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", (1979), (Pergamon Press Ltd. Oxford).
- 46) F. M. Phelps II, "M. I. T. Wavelength Tables", Vol. 2, (1982), (The M. I. T. Press, Cambridge).
- 47) W. H. Gitzen, "Alumina As A Ceramic Material", p. 135 (1970), (The American Ceramic Society., Ohio).
- 48) H. A. Foner, *Analyst*, 109, 1469 (1984).
- 49) S. Turmel, C. Samson, *X-Ray Spectrom.*, 13, 87 (1984).
- 50) 橋場 稔, 三浦英二, 塗師幸夫, 日比野泰三, 分析化学, 29, 323 (1980).

- 51) K. Matsumoto, S. Koizumi, T. Kiba, *Anal. Chim. Acta*, 115, 149 (1980).
- 52) 石川欽也, 福田サト, 分析化学, 28, 323 (1979).
- 53) 松倉正勝, 小玉数信, 分析化学, 27, 531 (1978).
- 54) H. Bennett, G. J. Oliver, M. Holmes, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 76, 11 (1977).
- 55) H. E. Wilde, *Anal. Chem.*, 45, 1526 (1973).
- 56) D. E. Thompson, R. S. Danchik, *Anal. Lett.*, 8, 699 (1975).
- 57) Z. G. Szabo, E. E. Zapp, S. Perczel, *Mikrochim. Acta*, 1974 II, 167.
- 58) B. K. Tamnev, I. Havezov, L. K. Iotova, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 271, 349 (1974).
- 59) I. Khavezov, B. K. Tamnev, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 290, 299 (1978).
- 60) T. A. Palmer, J. M. Winkler, *Anal. Chim. Acta*, 113, 301 (1980).
- 61) 山内文雄, 大高好久, 分析化学, 17, 1384 (1968).
- 62) T. N. van der Walt, F. W. E. Strelow, *Anal. Chem.*, 57, 2889 (1985).
- 63) A. N. Vasnev, S. U. Kreingol'd, A. S. Zherebovich, M. S. Chupakhin, *Zavod. Lab.*, 42(6), 657 (1976).
- 64) W. H. Gitzen, "Alumina As A Ceramic Material", p. 103 (1970), (The American Ceramic Society, Ohio).
- 65) G. F. Larson, V. A. Fassel, *Appl. Spectrosc.*, 33, 592 (1979).
- 66) 鈴木 明編, "新素材・新材料のすべて", 工業材料8月別冊, p. 124, (1986), (日刊工業新聞社).
- 67) K. Ilseman, R. Bock, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 274, 185 (1975).
- 68) V. A. Malevanniy, M. I. Ermakova, Yu. L. Lel'chuk, *Zavod. Lab.*, 35, 414 (1969).
- 69) K. A. Uvarova, Yu. I. Usatenko, Zh. G. Klopova, *Zavod. Lab.*, 38, 1431 (1972).
- 70) R. Dewolfs, F. Verbeek, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 269, 349 (1974).
- 71) R. Dewolfs, F. Verbeek, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 246, 358 (1969).
- 72) L. T. Jin, J. R. Xu, T. Miwa, A. Mizuike, *Mikrochim. Acta*, 1983 II, 245.
- 73) J. C. Meranger, E. Somers, *Analyst*, 93, 799 (1968).
- 74) K. W. Jackson, T. S. West, L. Balchin, *Anal. Chem.*, 45, 249 (1973).
- 75) 神田正雄, 堀 宣喜, 松本 勲, 分析化学, 24, 299 (1975).
- 76) C. W. Fuller, *Analyst*, 101, 961 (1976).
- 77) 川久保 進, 山口重敏, 水池 敦, 分析化学, 30, 594 (1981).
- 78) C. L. Denton, G. Himsforth, J. Whitehead, *Analyst*, 97, 461 (1972).
- 79) D. L. Massart, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, 41, 378 (1969).
- 80) R. Neirincks, F. Adams, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, 46, 165 (1969).
- 81) R. Neirincks, F. Adams, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, 47, 173 (1969).



- 82) R. Neirincks, F. Adams, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, **48**, 1 (1969).
- 83) 水田 進, “セラミック材料”, 材料テクノロジーシリーズ第13巻, 堂山昌男, 山本良一共編, p. 16 (1986), (東京大学出版会).
- 84) T. T. Bykhovtsova, I. A. Tserkovnitskaya, *Zh. Anal. Khim.*, **32**, 745 (1977).
- 85) H. Arend, J. Novak, *Talanta*, **10**, 116 (1963).
- 86) G. F. Larson, V. A. Fassel, R. K. Winge, R. N. Kniseley, *Apply. Spectrosc.*, **30**, 384 (1976).
- 87) 山内俊吉監修, “ファインセラミックス新素材”, 無機材質研究所, 科学技術広報財団編, p. 154 (1985), (日刊工業新聞社).
- 88) L. F. Kravchenko, *Zavod. Lab.*, **35**, 681 (1969).
- 89) B. R. Vengsarkar, I. J. Machado, S. K. Malhotra, *Talanta*, **22**, 903 (1975).
- 90) O. Glemser, H. Haeseler, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **279**, 141 (1955).
- 91) 柳田博明編著, “ファインセラミックス”, p. 46 (1982), (オーム社).
- 92) 水田 進, “セラミック材料”, 材料テクノロジーシリーズ第13巻, 堂山昌男, 山本良一共編, p. 217 (1986), (東京大学出版会).
- 93) O. I. Popova, *Zh. Anal. Khim.*, **30**, 514 (1975).
- 94) J. Whitehead, “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, Volume 23, p. 131 (1983), (John Wiley and Sons, New York).
- 95) 水田 進, “セラミック材料”, 材料テクノロジーシリーズ第13巻, 堂山昌男, 山本良一共編, p. 250 (1986), (東京大学出版会).
- 96) 曾我直弘著, “初級セラミックス学”, p. 208 (1981), (アグネ).
- 97) 堀 茂徳, 田井英男, *金属*, **54(10)**, 6 (1984).
- 98) BS 5600: Part 4: section 4.2, “Determination of insoluble (free) carbon”, British Standards Institution, London (1979).
- 99) L. I. Mikhailichenko, V. K. Markov, A. S. Dolbov, T. V. Rudakova, V. G. Kossykh, *Zavod. Lab.*, **39**, 13 (1973).
- 100) E. M. Clark, R. D. Sacks, *Spectrochim. Acta*, **35B**, 471 (1980).
- 101) R. H. Nielsen, J. H. Schlewitz, H. Nielsen, “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, Volume 24, p. 881 (1983), (John Wiley and Sons, New York).

## 第2編 二次イオン質量分析法に関する研究