

研究論文

マイクロ波加圧分解/誘導結合プラズマ発光分光分析法 によるチタン酸カルシウム中の微量元素の定量

村上英司*1、舟橋里帆*2、山田圭二*3、柴田佳孝*4、小縣早苗*5、谷口綾菜*5、大矢智一*5

Determination of Trace Elements in Calcium Titanate by Microwave-Assisted Dissolution / Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

Eiji MURAKAMI*1, Riho FUNAHASHI*2, Keiji YAMADA*3, Yoshitaka SHIBATA*4, Sanae OGATA*5, Ayana TANIGUCHI*5 and Tomokazu OYA*5

Research Support Department*1*2*4 Industrial Research Center*3 Ividen Engineering Co.,Ltd*5

難溶解性であるチタン酸カルシウム中の微量元素を誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-OES)により定量するため、密閉容器を用いたマイクロ波加圧分解と、硝酸とふっ化水素酸の混酸による溶解の併用により、試料溶液を調製可能な試料量及び混酸量の検討を行った。その結果、溶液化に適切な試料量と混酸量比が判明した。溶液化した試料を ICP-OES により定性・定量分析を行った結果、主成分元素 Ti、Ca 以外に微量元素の 14 元素検出し、標準添加法(n=3)で再現性良く測定できていることを確認した。

1. はじめに

チタン酸化合物であるチタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどは、電子部品のコンデンサなどに利用されており、その品質を確保する上で微量な不純物元素を把握することが重要である。チタン酸化合物は難溶解性であり、ICP-OES における試料調製法としてチタン酸バリウムの四ほう酸リチウムを用いた熔融法¹⁾やチタン酸化合物の二硫化カリウム及び硫酸を用いた加熱分解法²⁾が報告されている。しかし、開放系による揮散損失の可能性や調製用試薬に含まれる元素の含有量が測定できない課題がある。そこで本研究では、それらの課題を解決するため密閉系のマイクロ波加圧分解と調製用試薬として硝酸とふっ化水素酸の混酸を用いてチタン酸カルシウムを溶解できる試料調製法を検討した。また、得られた試料溶液を ICP-OES による微量元素の定性及び定量分析を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料および試薬

試料は、Sterm Chemicals 製チタン酸カルシウム(粉末状)を用いた。また、含有元素を事前確認するための波長分散型蛍光 X 線分析(WDXRF)用として、試料粉末を $\phi 12\text{mm} \times 3\text{mm}$ にプレス成形したものを測定試料とした。マイクロ波加圧分解で用いる調製用試薬として、富士フィルム和光純薬(株)製有害金属測定用の硝酸及び関東化学(株)製の原子吸光分析用のふっ化水素酸を用いた。試料分解後の定容純水として、メルク(株)製 Milli-Q Integral5 で精製された超純水を用いた。また ICP-OES の標準添加法による定量分析で用いる標準液は、富士フィルム和光純薬(株)製多元素混合標準液 W-VI、バリウム標準液、カリウム標準液、ニオブ標準液、りん標準液、硫黄標準液、けい素標準液、ストロンチウム標準液及びジルコニウム標準液を用い、低濃度の標準液は、硝酸

表 1 WDXRF 測定条件

測定元素	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc~U (周期表)
スペクトル	K α										
電圧 [kV]	30								40		50
電流 [mA]	100								75		60
照射径	$\phi 10\text{mm}$										
検出器*	PC										SC
2 θ スキャン方法	ステップスキャン										
ピーク角度[deg]	76.874	47.674	39.202	144.710	109.050	141.190	110.700	92.880	136.690	113.130	15.560
開始角度[deg]	73.874	44.674	36.202	140.000	106.000	137.000	107.000	90.000	133.000	110.000	5.000
終了角度[deg]	79.874	50.674	42.202	148.000	112.000	144.000	114.000	96.000	140.000	116.000	90.000
ステップ[deg]	0.050										
速度[deg/min]	2	4									6

*PC:proportional counter, SC:scintillation counter

*1 共同研究支援部 計測分析室 (現企画連携部 企画室) *2 共同研究支援部 計測分析室 (現技術支援部 計測分析室) *3 産業技術センター 化学材料室 *4 共同研究支援部 計測分析室 (現産業科学技術課) *5 イビデンエンジニアリング株式会社

0.1N になるように硝酸を加え、純水で希釈した。

2.2 WDXRF による測定方法

WDXRF 装置((株)リガク製 ZSX Primus II)を用いて、**表 1** の測定条件で測定した。定性分析で検出された元素について、酸化物換算でファンダメンタルパラメータ (FP)法による半定量分析を行った。

2.3 試料溶解量試算方法

試料溶解における試料量及びふっ化水素酸量の目安とするため、試料溶解量の試算を行った。試算にあたり、ふっ化水素酸過多の場合にふっ化カルシウムが沈殿すると想定し、ふっ化カルシウムの溶解度積は $K_{sp}=3.9 \times 10^{-11}$ 、ふっ化水素酸の酸解離定数は $K_a=6.0 \times 10^{-4}$ とした。

2.4 マイクロ波加圧分解方法

PTFE 製マイクロ波加圧分解容器に一定量の試料を量り取り、一定量の硝酸とふっ化水素酸を加えマイクロ波加圧分解装置((株)アナリティクイエナジャパン製 TOPwave CX100)を用いて **表 2** の条件で処理を行った。処理後の分解溶液を PFA 製メスフラスコに入れて純水で約 50ml に希釈後、目視で沈殿物の有無を確認した。沈殿物が生じている場合は超音波処理(アズワン(株)製 ASU-6D)を 20 分行い、沈殿物の溶解を試みた。

表 2 マイクロ波加圧分解条件

Step	昇温[°C/min]	到達温度[°C]	保持時間[min]
1	26	150	10
2	8	190	10
3	10	240	40

沈殿物の成分を確認するため、微小部蛍光 X 線分析装置(ブルカージャパン(株)製 M4 TORNADO PLUS)による元素分析を **表 3** の条件で行い、FP 法による半定量分析を行った。さらに顕微ラマン分光光度計(日本分光(株)製 NRS-5100)による測定を **表 4** の条件で行った。

表 3 微小部蛍光 X 線分析装置測定条件

X線管電圧/電流	30kV/400 μ A
測定時間	約65秒
照射径	ϕ 20 μ m
測定雰囲気	真空
分析範囲	⁶ C~ ⁹⁵ Am

表 4 顕微ラマン分光光度計測定条件

露光時間	10sec
積算回数	2回
励起波長	532.38nm
グレーティング	600 l/mm
スリット幅	ϕ 25 μ m
アパーチャ	ϕ 20 μ m
対物レンズ	MPLFLN100 \times
レーザー強度	4.9mW

2.5 ICP-OES による定性及び定量分析方法

試料量 0.08g、硝酸 6ml、ふっ化水素酸 0.4ml で溶液化した試料溶液を ICP-OES 装置(SPECTRO Analytical instrument 製 SPECTRO ARCOS マルチ型)を用いて定性及び定量分析を行った。定性分析の測定波長は **表 5** とした。また ICP-OES による定量分析を標準添加法により行った。定量分析の測定波長は **表 6** とした。定性分析及び定量分析におけるプラズマ条件は **表 7** とした。

表 5 ICP-OES の定性測定波長

元素	波長[nm]		
Ag	224.641	328.068	338.289
Al	167.078	394.401	396.152
As	189.042	193.759	197.262
Au	201.265	242.795	267.595
B	136.246	249.677	249.773
Ba	230.424	233.527	455.404
Be	234.861	313.042	313.107
Bi	190.241	223.061	-
Br	148.845	153.174	154.065
Ca	183.801	393.366	396.847
Cd	214.438	226.502	228.802
Ce	413.765	418.660	448.691
Cl	134.724	135.165	136.345
Co	228.616	230.786	238.892
Cr	205.618	267.716	283.563
Cu	224.700	324.754	327.396
Dy	340.780	353.170	394.468
Er	326.478	337.271	349.910
Eu	381.967	393.048	420.505
Fe	238.204	239.562	259.941
Ga	141.444	294.364	417.206
Gd	335.047	336.223	342.247
Ge	164.919	209.426	265.118
Hf	232.247	264.141	277.336
Hg	184.950	194.227	253.652
Ho	339.898	345.600	389.102
In	158.640	230.606	325.609
Ir	212.681	224.268	-
K	766.491	-	-
La	333.749	379.478	408.672
Li	670.780	-	-
Lu	261.542	291.139	307.760
Mg	279.553	280.270	285.213
Mn	257.611	259.373	260.569
Mo	202.095	203.909	281.615
Na	330.237	588.995	589.592
Nb	269.706	295.088	309.418
Nd	401.225	406.109	430.358
Ni	221.648	231.604	232.003
P	138.147	177.495	178.287
Pb	167.153	168.215	220.353
Pd	229.651	324.270	340.458
Pr	411.846	417.939	422.535
Pt	177.708	214.423	299.797
Re	213.904	221.426	227.525
Rh	233.477	249.077	343.489
Ru	240.272	245.553	267.876
S	142.503	180.731	182.034
Sb	187.115	206.833	217.581
Sc	335.373	361.384	424.683
Se	196.090	204.050	-
Si	152.672	251.612	288.158
Sm	359.260	428.079	442.434
Sn	140.045	147.516	189.991
Sr	407.771	421.552	460.733
Ta	226.230	240.063	268.517
Tb	350.920	356.170	367.630
Te	170.000	214.281	238.578
Ti	334.187	334.941	336.121
Tl	190.864	-	-
Tm	313.126	342.508	346.220
V	292.402	292.464	311.071
W	207.911	220.448	239.709
Y	324.228	360.073	371.030
Yb	222.446	328.937	369.419
Zn	202.613	206.200	213.856
Zr	257.139	339.198	343.823

表 6 ICP-OES の定量測定波長

元素	波長[nm]	元素	波長[nm]
Al	II 167.078	Na	I 589.592
Ba	II 455.404	Nb	II 269.706
Cr	II 283.563	P	I 177.495
Fe	II 238.204	S	I 182.034
K	I 766.491	Si	I 251.612
Mg	II 279.553	Sr	II 407.771
Mn	II 257.611	Zr	II 343.823

表 7 ICP-OES のプラズマ条件

高周波出力	1.40kW
プラズマガス流量	13L/min
補助ガス流量	0.8L/min
キャリアーガス流量	0.8L/min

3. 実験結果及び考察

3.1 WDXRF による測定結果

WDXRF の測定結果を表 8 に示す。主成分元素 Ca、Ti 以外のうち微量元素として Al、Ba、Fe、K、Mg、Nb、P、S、Si、Sr、Zr の 11 元素を検出した。

表 8 WDXRF 半定量計算結果

元素 (酸化物)	結果[wt%]
TiO ₂	57.84
CaO	41.51
Al ₂ O ₃	0.16
P ₂ O ₅	0.12
MgO	0.11
SiO ₂	0.08
BaO	0.08
Fe ₂ O ₃	0.03
SO ₃	0.03
Nb ₂ O ₅	0.02
SrO	0.01
ZrO ₂	0.01
K ₂ O	0.01

3.2 試料溶解量試算結果

沈殿物をふっ化カルシウムとした場合の、チタン酸カルシウム溶解量の試算結果を表 9 に示す。試料調製の試料量は、マイクロ波加圧分解の安全上の観点から通常 0.1g を基準としており、試算結果からふっ化水素酸量 0.2ml において 0.145g となったことから、0.01g~0.2g とした。調製用試薬量は、硝酸についてはマイクロ波加圧分解の安全上の観点から 6.0ml とし、ふっ化水素酸量については試算のとおり 0ml~1.0ml とした。

3.3 マイクロ波加圧分解による試料調製の検討

マイクロ波加圧分解を行った結果を表 10 に示す。より多くの試料量を溶解する条件は、硝酸 6.0ml、ふっ化水素酸 0.4ml の時、試料量 0.08g であった。なお、硝酸は、硫酸よりも粘性が小さく ICP-OES の再現性が向上すること、また、ふっ化水素酸は、チタン酸化合物の溶解に寄与する可能性があることから、今回用いる酸にそれぞれ選定したものであるが、試算では、ふっ化水素酸のチタン酸化合物溶解への寄与が考慮されていないため、ふっ化水素酸 0.4ml で溶解する試料量が最大となったと考えられる。

試算結果との違いを検証するために、試料量 0.08g、硝酸 6ml での試料調製で発生した沈殿物について微小部蛍光 X 線で分析した結果を表 11 に、顕微ラマン分光分析による測定結果を図 1 に示す。ふっ化水素酸 0ml における沈殿物は主成分元素として Ti 及び O が検出された。一方、ふっ化水素酸 1.0ml における沈殿物は主成分元素として F、Ca、O が検出された。顕微ラマン分光スペクトルからも、ふっ化水素酸 0ml における沈殿物は酸化チタン(ルチル型)を含む化合物の可能性があり、ふっ化水素酸の寄与がないため生じたことが示唆された。一方、ふっ化水素酸 1.0ml における沈殿物はふっ化カル

表 9 試料溶解量試算結果

硝酸[ml]	ふっ化水素酸[ml]											
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	
6.0	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	
試料溶解量[g]	-	0.579	0.145	0.064	0.036	0.023	0.016	0.012	0.009	0.007	0.006	

表 10 マイクロ波加圧分解法による試料量及び硝酸とふっ化水素酸の混酸量の溶解結果

試料量 [g]	硝酸 [ml]	ふっ化水素酸[ml]											
		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	
0.01	6.0	×	×	○	○	○	○	○	×	×	×	×	
0.03		×	×	○*	○*	○*	○*	×	×	×	×	×	
0.05		×	×	×	○*	○*	×	×	×	×	×	×	
0.08		×	×	×	×	○*	×	×	×	×	×	×	
0.10		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
0.15		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
0.20		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	

○溶解、○* 超音波処理後に溶解、×沈殿物あり

シウムに類似する化合物の可能性があり、ふっ化水素酸過多のため生じたことが示唆された。適切なふっ化水素酸量を検討し、さらに超音波処理を行うことで、より多くの試料を溶解可能であることを確認した。

表 11 沈殿物の微小部蛍光 X 線分析半定量計算結果

試料量0.08g、硝酸6ml、 ふっ化水素酸0ml		試料量0.08g、硝酸6ml、 ふっ化水素酸1.0ml	
元素	[norm.at.%]	元素	[norm.at.%]
Ti	50.32	F	63.39
O	49.01	Ca	24.35
Si	0.42	O	11.42
Al	0.09	Fe	0.36
Fe	0.08	Al	0.15
P	0.05	Ti	0.15
Ca	0.03	Si	0.14
		P	0.03

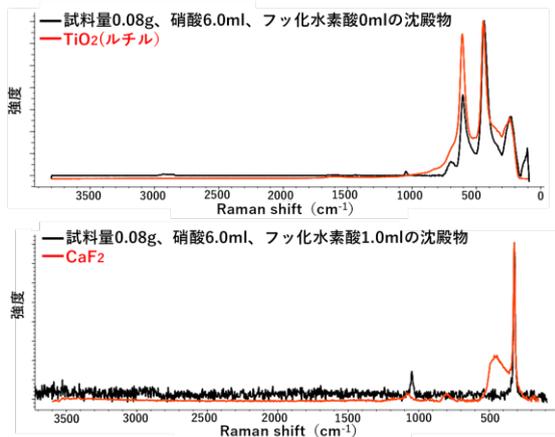


図 1 沈殿物の顕微ラマン分光分析測定結果

3.4 ICP-OES による定性及び定量分析測定結果

試料量 0.08g、硝酸 6ml、ふっ化水素酸 0.4ml で溶液化した試料を ICP-OES により定性分析を行ったところ、主成分元素である Ca、Ti 以外に検出した微量元素は Al、Ba、Cr、Fe、K、Mg、Mn、Na、Nb、P、S、Si、Sr、Zr の 14 元素であった。WDXRF で検出されなかった Cr、Mn、Na についても ICP-OES の分析では含有して

いることが確認された。

定性分析で検出した微量元素の 14 元素について標準添加法による定量分析測定を行った結果を表 12 に示す。多くの元素において相対標準偏差(RSD)5%以内であり、再現性良く測定できていることを確認した。

表 12 ICP-OES の標準添加法による定量結果

元素	定量結果[wt%]			平均値 [wt%]	RSD [%]
	1回目	2回目	3回目		
Al	0.0827	0.0818	0.0787	0.0811	2.6%
Si	0.0632	0.0581	0.0593	0.0602	4.5%
Mg	0.0581	0.0602	0.0614	0.0599	2.7%
P	0.0557	0.0546	0.0543	0.0549	1.3%
Ba	0.0508	0.0503	0.0486	0.0499	2.4%
Na	0.0280	0.0279	0.0273	0.0277	1.4%
K	0.0107	0.0110	0.0106	0.0108	1.9%
Fe	0.00996	0.0102	0.00978	0.0100	2.4%
Nb	0.00987	0.00932	0.00938	0.00952	3.2%
Zr	0.00929	0.00924	0.00939	0.00931	0.8%
Sr	0.00852	0.00874	0.00864	0.00863	1.3%
S	0.00569	0.00554	0.00538	0.00554	2.7%
Cr	0.000959	0.00106	0.000971	0.00100	5.3%
Mn	0.000573	0.000577	0.000515	0.000555	6.2%

4. 結び

難溶解性であるチタン酸カルシウム中の微量元素を ICP-OES により定量するため、マイクロ波加圧分解により硝酸とふっ化水素酸の混酸で溶解する条件を詳細に検討し、より多くの試料を溶解できる条件を見出した。溶液化した試料は ICP-OES により定量分析し、再現性良く測定できていることを確認した。

文献

- 1) 山本善一, 東隆祐, 西村芳典, 上田一正: 分析化学, **35**(8), 631(1986)
- 2) 特許第 6160205 号