

技術報告

加圧酸分解/誘導結合プラズマ発光分析法による 酸化イットリウム-安定化、-部分安定化酸化ジ ルコニウム中のイットリウム及び不純物の定量

横田 文昭[®], 小林 継彦^{*}, 石塚 紀夫^{**}

(1990年6月6日受理)

市販酸化イットリウム-安定化、-部分安定化酸化ジルコニウム中のイットリウム及び不純物元素(7元素)をICP-AESにより定量するため、結晶系の異なった試料について加圧酸分解条件を検討した。試料0.2gに(1+1)硫酸10mlを加え、(テフロン)加圧分解容器中で230°Cで分解を行い、100ml定容とし試料溶液を得た。分解時間は試料の平均粒子径とは関係なく、結晶系の違いにより大きく異なり、立方晶系から成る安定化酸化ジルコニウムはすべて4時間で分解したのに対し、立方晶系の他に単斜晶系及び正方晶系が共存する部分安定化酸化ジルコニウムの分解時間は4~24時間であった。不純物元素の測定には、バックグラウンド及び発光強度に影響を与えた酸化ジルコニウム及び試料分解に用いた試薬をマッチングさせた標準溶液を用い、市販7試料中のイットリウム及び不純物元素の定量を行ったところ、精度よく分析できた。

1 緒 言

ファインセラミックスの中でも、ジルコニアセラミックスは高強度、高じん性セラミックスとして知られているが、その原料は主成分の酸化ジルコニウムに酸化物の安定化剤が添加されている。

酸化ジルコニウムは室温では単斜晶系の結晶形態であるが、温度の上昇に伴い1000~1200°Cで正方晶系に、更に2370°Cで立方晶系に相転移することが知られている。このうち、単斜晶系から正方晶系の相転移に伴い4% v/vほどの容積変化を生じ、焼成過程での成型品の破壊、亀裂の原因となる。これらを防止するため、通常酸化ジルコニウムに安定化剤として酸化イットリウム、酸化マグネシウムなどを数~十数% w/w添加し、固溶させ、温度による相転移を起こさないもの(安定化、立方晶系のみから構成)又は相転移を一部生ずるが小さな容積変化しか生じないもの(部分安定化、立方晶系のほかに単斜晶系、正方晶系より構成)を原料として用いている。そして、その特性は安定化剤の種類と添加量、更

に不純物の種類とその量に影響されることが知られている。それゆえ、これら成分の定量は、研究開発を行ううえでも、又品質管理の面からも必要である。

現在、安定化及び部分安定化酸化ジルコニウム原料として最も利用されているのは、安定化剤として酸化イットリウムを添加したものであり、その分析例としては、不純物元素(アルミニウム及びケイ素)を吸光光度法¹⁾、イットリウムを原子吸光法²⁾³⁾にて分析した報告があるが、ICP-AESにより分析した報告は見当たらない。

酸化イットリウム-安定化、-部分安定化酸化ジルコニウムの分解法として、融解法¹⁾²⁾と酸分解法³⁾があるが、ICP-AESでは酸分解のほうが適している。Muntz³⁾はフッ化水素酸と硫酸の混酸を用いて分解後、フッ化物を除去するため硫酸白煙を発生させているが、過剰に白煙を発生させるとイットリウムの分析値が低くなる傾向があり、検量線用標準液も同時に処理する必要があると指摘している。又、この分解法では不純物元素が一部揮散することが予想される。

著者らは、高純度酸化ジルコニウムの分解法として、テフロン加圧分解容器による硫酸分解法⁴⁾を確立したが、この方法は環境及び容器からの汚染も少なく、簡便で優れた方法と思われる。しかし、この分解法をそのま

* 愛知県工業技術センター: 448 愛知県刈谷市一ツ木町西新割

** 工業技術院名古屋工業技術試験所: 462 愛知県名古屋市中区平手町1-1

ま酸化イットリウム-部分安定化酸化ジルコニウム試料に適用したところ満足する結果は得られなかった。そこで本研究では、試料はかり取り量と硫酸添加量の比を変えたときの分解に及ぼす影響や、試料の粒度及び結晶系の違いが分解に及ぼす影響を検討した。そして、この溶液を用いイットリウム及び不純物元素を ICP-AES により定量するための諸条件について検討を行い、実試料の分析を行った結果について報告する。

2 実 験

2・1 装置及びテフロン加圧分解容器

実験に用いた ICP 発光分析装置は、セイコー電子工業製 ICP 1200A である。ネブライザーは同社製同軸型を用いた。又、試料溶液噴霧中にネブライザーの先端付近に塩類が析出するのを防ぐため、キャリアーガスとして加湿アルゴンを用いた。

テフロン加圧分解容器は、三愛科学製 NT-25 (内容量 24 ml, 最高使用温度 250°C) を用いた。

2・2 試料, 試薬及び容器

分析に供した酸化イットリウム-安定化、-部分安定化酸化ジルコニウム試料は、第一希元素工業製 (Sample 1~5), 日産化学工業製 (Sample 6) 及び東ソー製 (Sample 7) を用いた。その諸特性を Table 1 に示す。Table 1 に示した平均粒子径は、堀場製作所製粒度分布測定装置 (CAPA-500) を用い、遠心沈降法により測定した値である。又結晶系の同定は、理学電機工業製 X 線回折装置 (ガイガーフレックス RAD-RB) により行った。

試料の分解に用いた硫酸及び塩酸は、和光純薬工業製

精密分析用を用いた。

ハフニウム標準原液 (1 mg/ml) は、オキシ塩化ハフニウム八水和物 (Spex 製 HF50) を次のように調製して得た。オキシ塩化ハフニウム 0.2315 g をテフロンビーカーに量り取り、塩酸 8.5 ml を用いて加熱分解後、蒸留水で 100 ml に希釈した。

イットリウムの標準原液 (1 mg/ml) は、酸化イットリウム (和光純薬工業製, 99.99%) 0.1270 g をハフニウムと同様に塩酸で溶解し、調製した。

他の 6 元素 (鉄, ケイ素, マグネシウム, チタン, カルシウム, アルミニウム) の標準原液 (1 mg/ml) は、和光純薬工業製原子吸光分析用金属標準液を用いた。

3・2 で述べるように、不純物元素測定のための検量線用標準溶液は、酸化ジルコニウム及び試料分解に用いた試薬をマトリックスマッチングする必要があった。そこで、高純度酸化ジルコニウム (Spex 製, ZR35) 0.200 g を 3・1 で述べる試料分解操作に従い分解し、マトリックス溶液として用いた。

容器類はすべてプラスチック製のものを用いた。

Table 2 Analytical lines and detection limits

Element	Analytical line/nm	Detection limit/ $\mu\text{g g}^{-1}$
Fe	II 239.562	1.2
Si	I 251.611	4.0
Hf	II 277.336	2.6
Mg	II 279.553	0.045
Ti	II 336.121	0.52
Y	II 371.030	—
Ca	II 393.366	0.37
Al	I 394.401	8.8

Table 1 Characteristics of commercial samples

Sample	Y ₂ O ₃ , % ^{a)}	Crystal system	D ₅₀ ^{c)} / μm	PSZ/SZ ^{d)}
1	3.6	M, C ^{b)}	0.56	PSZ
2 ^{e)}	5.4	M, C	0.64	PSZ
3	10.5	C	0.97	SZ
4	13.7	C	0.66	SZ
5	16.9	C	0.93	SZ
6	5.4	C, T	0.36	PSZ
7 ^{e)}	5.4	T, C, M	0.77	PSZ

a) specified values; b) C: cubic, M: monoclinic, T: tetragonal; c) average diameter; d) PZT: partially stabilized zirconium oxide, SZ: stabilized zirconium oxide; e) specified surface area: sample 2, 6.3 m²/g, sample 7, 7.4 m²/g

Table 3 Operating conditions

RF power	1.3 kW
Carrier gas	wet Ar
Carrier gas flow rate	0.5 l min ⁻¹
Coolant gas flow rate	16 l min ⁻¹
Auxiliary gas flow rate	0.5 l min ⁻¹
Observation height	12 mm above coil
Slit Entrance	20 μm
Exit	40 μm
Slit height	4 mm
Signal measurement	
Integration time	3 s
Repetition	5 times

2・3 測定波長及び測定条件

前述の市販試料を直流アーク発光分析法により定性分析を行い, 測定対象不純物として 7 元素を選定した. イットリウム及び測定対象不純物元素の測定波長を Table 2 に示す. なお, 各元素の測定波長は, 感度及び共存元素によるスペクトル干渉を考慮し, 文献⁵⁾⁶⁾を参考に選定した.

ICP-AES は, Table 3 に示す測定条件で行った.

3 結果及び考察

3・1 試料分解

酸化ジルコニウムは, 熱フッ化水素酸や熱硫酸により分解されることが知られている⁷⁾. 著者らは高純度酸化ジルコニウム中の不純物元素を ICP-AES により定量するため, 試料 0.5 g に対し (1+1) 硫酸 5 ml を加え, テフロン加圧分解容器を用い 230°C で 16 時間処理し分解する方法⁴⁾を確立した. そこで酸化イットリウム-安定化, 一部分安定化酸化ジルコニウム試料に適用したところ, 部分安定化試料は 4 種のうち 1 種のみ分解したにすぎなかった. しかし, 試料はかり取り量と硫酸添加

量の比を変えればより短い処理時間で分解できるのではとの観点より, Fig. 1 に示す方法により各試料の分解を検討した. 結果を Table 4 に示す.

Table 4 より, Sample 1~5 のように, 同じメーカーのもでも分解に要する時間が 4 時間から 24 時間とかなり異なっていることが分かる. 又, Table 1 に示してあるように立方晶系のみ結晶構造である安定化試料 (Sample 3~5) はすべて 4 時間で完全に分解しているのに対し, 立方晶系と単斜晶系の結晶構造から成る部分安定化試料 (Sample 1, 2) は, 平均粒子径が安定化試料に比べ小さいにもかかわらず, その分解時間は各々 24 時間と 8 時間であった. このことから分解時間の違いは, 試料の比表面のほかに, 試料を構成している結晶構造の違いも関与しているものと思われる.

しかし, Sample 1 を除けば, 分解時間は 4~8 時間に短縮されたので, Fig. 1 の分解法を基本溶解法として採用した. そして, 不純物元素の測定には本溶液を, イットリウムの測定には 50 倍希釈溶液 (3.5% w/v 塩酸) を用いた.

3・2 共存物質の影響

Table 1 に示した市販安定化, 部分安定化試料を Fig. 1 に従って分解した試料溶液中には, マトリックス成分としてから試験液成分 (8.9% w/v 硫酸及び 3.5% w/v 塩酸), 0.16~0.19% w/v 酸化ジルコニウム及び 0.01~0.035% w/v 酸化イットリウムが含まれており, これらマトリックス成分が各元素の発光強度及び測定波長域におけるバックグラウンドに影響を及ぼすことが知られている⁴⁾. そこで, 実試料の分析に先立って共存物質の影響について検討した. その結果, マトリックス成分のうち, 酸化ジルコニウムは一部不純物元素のバックグラウンドを増加させ, 又硫酸及び酸化ジルコニウムは

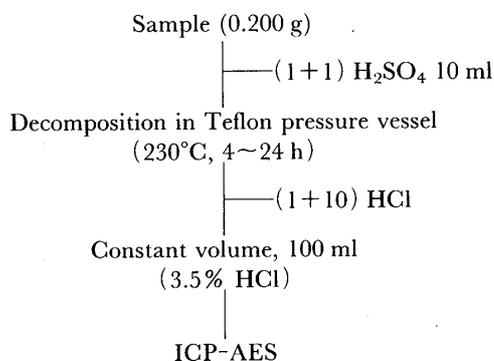


Fig. 1 Outline of sulfuric acid decomposition

Table 4 Results of sulfuric acid decomposition

Sample	Decomposition time/h				
	2	4	8	16	24
1			□	○	◎
2	△	○	◎		
3	■	◎			
4	■	◎			
5	■	◎			
6	○	◎			
7	○	◎			

Decomposition rate : ◎, 100% ; ○, >95% ; □, >90% ; ■, >80% ; △, >70%

Table 5 Concentration range and relative standard deviation

Element	Concentration/ µg ml ⁻¹	R.S.D., % (n=5)
Fe	0~1	0.5~1.3
Si	0~5	0.4~1.1
Hf	0~50	0.4~0.6
Mg	0~1	0.5~0.7
Ti	0~5	0.3~1.0
Y	0~5	0.2~0.7
Ca	0~1	0.6~1.1
Al	0~20	0.4~0.7

Table 6 Analytical results of commercially available samples ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Element	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Sample 7
Y [†]	2.71±0.04	4.03±0.05	8.03±0.07	10.7±0.09	13.5±0.07	4.98±0.05	4.14±0.02
Hf [†]	1.43±0.01	1.43±0.01	1.35±0.01	1.29±0.01	1.24±0.01	1.40±0.01	1.83±0.01
Fe	80.4±0.7	41.3±1.7	55.5±0.4	55.4±0.7	91.7±1.3	88.7±0.3	34.0±0.5
Si	1160±10	737±5	550±8	449±7	493±7	38.4±1.7	65.9±1.5
Mg	103±1	55.4±0.2	19.5±0.6	15.9±0.4	33.6±0.3	1.33±0.13	15.4±0.7
Ti	599±9	753±7	706±7	547±11	508±7	48.3±2.6	102±1
Ca	257±5	125±2	31.9±2.6	32.8±1.2	296±4	4.00±1.59	21.8±0.7
Al	9300±110	5580±50	<8.8	1012±10	1239±15	<8.8	907±5

Average of five determinations \pm standard deviation, $n=5$. † Values indicated in %.

すべての不純物元素の発光強度を減少させた。しかし、酸化イットリウムについては、酸化ジルコニウムに17% w/w 酸化イットリウムを添加した組成のものと、全く添加しないもの（酸化ジルコニウムのみ）を Fig. 1 に従い分解して各マトリックスの影響を比較検討したところ、発光強度及びバックグラウンドともばらつき範囲で同じであり、各不純物元素に対する影響は認められなかった。

なお、イットリウムの測定は、上述したように50倍希釈したものをを用いたが、マトリックス成分が発光強度及びバックグラウンドに及ぼす影響は認められなかった。

3.3 検量線と精度

3.2 で述べた理由から、実試料中の不純物元素を定量するには、検量線用標準溶液には試料分解に用いた試薬と酸化ジルコニウムをマトリックスマッチングしたものをを用いなければならない。そこで、2.2 で述べたように、高純度酸化ジルコニウムを Fig. 1 に従い分解して、マトリックスマッチングに用いた。検量線用標準溶液の不純物元素及びイットリウムの濃度範囲などを Table 5 に示す。検量線はから試験液を除き4点であり、各濃度において1回3秒の積分を5回ずつ行った繰り返し精度は0.2~1.3%であった。又、一次式で近似した場合の相関係数は、いずれも0.999以上であり、良好な直線関係があった。

3.4 検出限界

Fig. 1 に従い試料の分解を行うと、試料中の不純物元素は1/500に希釈される。そこで、試料を硫酸分解した溶液中の各不純物元素の検出限界を求め、これらの値を500倍して試料中の検出限界を算出した。なお、検出限界の定義は、1回3秒の積分を連続5回繰り返す

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。Table 2 に各不純物元素の検出限界を示す。

3.5 実試料の分析結果

Table 1 に示した市販7試料（安定化3種、部分安定化4種）を Fig. 1 に従って分解し、3.3 で述べたように、不純物元素の測定には試料分解に用いた試薬と酸化ジルコニウムをマトリックスマッチングした検量線用標準溶液を用い、イットリウム及び不純物元素の定量を行った。結果を Table 6 に示す。市販試料中のイットリウム及び不純物元素を精度よく定量できた。

(1989年10月、日本分析化学会)
第38年会において一部発表

文 献

- 1) H. Kruidhot: *Anal. Chim. Acta*, **99**, 193 (1978).
- 2) W. M. Wise, S. D. Solsky: *Anal. Lett.*, **9**, 1047 (1976).
- 3) J. H. Muntz: *Perkin Elmer Atomic Absorption Newsletter*, **10**, 9 (1971).
- 4) 石塚紀夫, 上養義則, 柘植 明: *分析化学*, **34**, 487 (1985).
- 5) P. W. J. M. Boumans: "*Line Coincidence Table for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*", (1979), (Pergamon Press, Oxford).
- 6) F. M. Phelps III: "*M. I. T. Wavelength Tables*", Vol. 2, (1982), (The MIT Press, Cambridge).
- 7) D. C. Bradley, P. Thornton: "*Comprehensive Inorganic Chemistry*", Edited by J. C. Bailar, H. J. Emelleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, p. 419 (1973), (Pergamon Press, Oxford).

☆

Determination of yttrium and impurities in yttrium oxide-stabilized and -partially stabilized zirconium oxides by acid pressure decomposition/ICP-AES. Fumiaki YOKOTA, Tsuguhiko KOBAYASHI*

and Toshio ISHIZUKA** (*Industrial Research Institute of Aichi Prefectural Government, Nishi-shinwari, Hitotsugi-cho, Kariya-shi, Aichi 448; **Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kitaku, Nagoya-shi, Aichi 462)

ICP-AES was applied to the determination of yttrium and impurities (Fe, Si, Hf, Mg, Ti, Ca and Al) in yttrium oxide-stabilized and -partially stabilized zirconium oxide powder samples. A sample powder (0.200 g) was decomposed with 10 ml of (1+1) sulfuric acid in a Teflon pressure vessel at 230°C for 4 to 24 h. The sample solutions were diluted to 100 ml with (1+10) hydrochloric acid, followed by ICP-AES. The decomposition time did not depend on the average diameter, but on the crystal system of the samples. The standard solutions

for calibration contained 0.20% zirconium oxide, 8.9% sulfuric acid and 3.5% hydrochloric acid for matrices matching were used. The proposed method was applied to some commercial samples, and the reproducibility was satisfactory.

(Received June 6, 1990)

Keyword phrases

determination of yttrium and impurities; yttrium oxide-stabilized and -partially stabilized zirconium oxide; ICP-AES; acid pressure decomposition in Teflon vessel.