The Japan Society for Analytical Chemistry

誘導結合プラズマ発光分析法による高純度ムライト及びアルミナ中の不純物の定量

原田　芳文®，倉田奈津子，古野　義一*

(1990年9月6日受理)

ICP-AESによる高純度ムライト粉末及びアルミナ粉末中の不純物（Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Ti, V, Y, Zn, Zr）の迅速定量法を検討した．試料を白金るつぼにとり，フッ化水素酸と硫酸によって加熱し蒸発乾固する．フッ化水素酸とリン酸を加え，熱濃リン酸によって試料を透明なシロップ状流体にした後，水に溶解し試料溶液とした（KはAASで定量）．Alとリン酸の共存はCu, Fe, Ni, Znなどのバックグラウンドをかなり増加させ，又，Cu, Na, Liを除く12元素の発光強度をそれぞれ11～19%減少させた．一方，NaとLiの発光強度はAlの共存によって約3倍に増加した．そのため，試料溶液とマトリックス濃度を正確に一致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．本法を実試料に応用した結果，平均粒子径がサブミクロンオーダーのムライト粉末及びアルミナ粉末の迅速分析法として十分実用性があることが分かった．

1 緒　　言

ムライトは化学式$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$で示される結晶の呼称であり，これを主成分とするムライト質セラミックスは古くから陶磁器や耐火物などに利用されてきた．最近，Al_2O_3とSiO_2のモル比が正確に3:2に調整された高純度ムライト粉末が合成されるようなり，これらから焼結されたものは高温構造用の新素材として注目されている．又アルミナは“ファインセラミックス”を代表する素材としてよく知られている．これら高純度セラミックスの性質は原料粉末中の不純物によっても左右されるため，不純物の定量はたいへん重要である．

ICP-AESは多元素を高感度，高精度で同時定量できる優れた分析法であるが，これを実試料の分析に応用しその性能を高度に発揮させるためには，適切な試料前処理法の確立が不可欠である．

ムライトの分析ではアルカリ融解法が広く用いられているが[1)2)]，ケイ酸の沈殿に吸着される元素の回収に長時間を要し，又多量の融剤が共存するために微量不純物の定量が難しいなどの欠点がある．一方，アルミナの分析ではアルカリ融解法[3)~5)]，リン酸-硫酸分解法[6)~8)]及び加圧酸分解法[9)~11)]などが用いられている．なかでもテフロン製分解容器による加圧酸分解[11)]は，ほとんどの不純物を同時定量でき汚染も少ないなどたいへん優れた分解法である．しかしこの方法は迅速性に欠ける難点がある．

著者らは，高純度ムライト粉末及びアルミナ粉末中の不純物をICP-AESで同時定量するため，フッ化水素酸-硫酸-リン酸による迅速な試料分解法と共存成分のICP-AESへの影響などについて検討したので報告する．

2 実　　験

2・1 試　薬

K, Na, Liの標準溶液（1 mg/ml）はそれぞれ塩化物を所定量精ひょうし，希塩酸に溶解したもの[12)]を用いた．その外の測定対象元素（Table 1参照）の標準溶液（1 mg/ml）は既報[13)]と同じものを用いた．

リン酸（85%）はMerck製超高純度試薬を，塩酸（36%）と硫酸（97%）は林純薬製精密分析用試薬を，又フッ化水素酸（47%）は橋本化成製特級試薬を用いた．

マトリックスマッチング用のAl溶液（20 mg/ml）は以下の方法で調製した．

金属のAl（99.999%，林純薬工業製）1 gを白金線と共にテフロン製分解容器に入れ，塩酸10 mlを加え，180°Cで一夜間加圧分解した後，水で50 mlとした．

ムライト試料は昭和電工，共立窯業及び秩父セメント

* 福岡県工業技術センター機械電子研究所：807　福岡県北九州市八幡西区則松3-6-1

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 1 Operating conditions and analytical lines

Output power	1.4 kW	
Ar gas flow rate		
Outer gas	14 l/min	
Intermediate gas	1.1 l/min	
Inner gas	0.45～0.50 l/min	
Observation height	1.5 cm above top of coil (0.7 cm for Cu, Li and Na)	
Element and wavelength (nm)		
Ca II 393.36	Mg II 279.55	Ti II 334.94
Cr II 283.56	Mn II 259.37	V II 310.23
Cu I 324.75	Na I 588.99	Y II 371.02
Fe II 238.20	Ni II 221.64	Zn II 202.55
Li I 670.78	Sr II 407.77	Zr II 343.82

Potassium was determined by flame AAS (766.5 nm).

製のものを，アルミナ試料は住友化学，昭和軽金属，大明化学及び岩谷化学製のものを用いた．

ICP 発光分析装置は日本ジャーレル・アッシュ製の ICAP-500 型を用いた．

2・2 ICP-AES の測定条件

ICP-AES の測定条件を Table 1 に示す．

Ar 流量，測定位置などは各元素とも感度及び精度が最も良い条件を選び測定した．分析波長は感度のよいもの[14]の中から共存成分の分光干渉ができるだけ少ないものを選んだ．K は ICP-AES では感度が得られなかったので AAS(空気-アセチレンフレーム) で定量した．

検量線は目的の全元素を混合した標準溶液を用いて作成した．ムライト分析用には 1.9 mg/ml の Al と 4% v/v のリン酸を添加し，アルミナ分析用には 2.6 mg/ml の Al と 4% v/v のリン酸を添加しそれぞれの試料溶液とマトリックス濃度を一致させた．

3 結果と考察

3・1 試料分解

ムライトの分解にフッ化水素酸を用いると[1)2)]，Si はフッ化物として蒸発除去できるが，Al は熱的に極めて安定なフッ化物を生成し，熱濃硫酸よっても完全に分解せず水溶液化できない．そのため熱濃硫酸よりも高温処理が可能な熱濃リン酸で生成した Al のフッ化物を分解することにした．一方，アルミナはリン酸と硫酸の混酸に溶解するが[6)～8)]，前もって Al の一部をフッ化物にしておけば，ムライトと同様に熱濃リン酸に溶解するのではないかと考えられる．ムライト及びアルミナ試料の中で最も粒径の大きなもの（平均粒子径 1 μm 及び 0.8 μm）を用い，以下のような方法で試料を酸分解する方法を検討した．

ムライト又はアルミナ試料 0.5 g をそれぞれ白金るつぼにとり，フッ化水素酸 1～3 ml と硫酸 0～2 ml を加え，硫酸の白煙が発生しなくなるまでニクロム線ヒーター上で加熱する（予備分解）．冷却後，フッ化水素酸 0～3 ml とリン酸 2～8 ml を加え，加温しながらテフロン棒の先で凝固した試料を細かくつぶし，テフロン棒を少量の水で洗浄する．内容物がおよそ 5 ml 程度になるまで静かに加熱，蒸発した後，白濁した内容物が透明なシロップ状流体になると共に，残留した硫酸の白煙がほぼ発生しなくなるまで強く加熱を続ける（最高 350～400°C 程度）．

以上の分解実験から次のようなことが分かった．

（1） 平均粒子径 1 μm 程度以下の試料 0.5 g を透明なシロップ状流体に分解するには少なくとも 3.5～4 ml 以上のリン酸が必要である．

（2） フッ化水素酸 1 ml 以上と硫酸 0.5 ml 以上の条件で予備分解すれば，次にリン酸 4 ml とフッ化水素酸 0.5 ml 以上の条件で試料は透明なシロップ状流体に分解する．アルミナは予備分解しないと完全に分解しないが，ムライトの場合は必ずしも予備分解は必要なく，フッ化水素酸-リン酸でも直接分解できる．

（3） 必要以上にリン酸で加熱すると，結晶が析出し水溶液化しなくなる．リン酸による加熱は，硫酸が濃厚な白煙を発生し始めてから 10～15 分間程度まで続けるのが適切である．

試薬からの目的元素の汚染，リン酸共存による発光強度の低下[15]などを考慮し，本法ではムライト，アルミナとも試料 0.5 g をフッ化水素酸 1.5 ml と硫酸（1＋1）1 ml で予備分解した後，フッ化水素酸 1 ml とリン酸 4 ml で分解することにした．

3・2 試料溶液の調製と分解の確認

分解した試料に水 10～15 ml を加え，加温しながらテフロン棒でかき混ぜて溶解する．溶液を 100 ml メスフラスコに入れ，水で 100 ml としたものを試料溶液とした．

試料を水に溶解したときに浮遊物又は沈殿物がわずかに認められることがある．微量の未分解物があっても不純物の分析値には影響なかったので，ネブライザーの目詰まりを防止するためそれらは沪別して取り除いた．

試料の前処理が完全かどうか確認するため，アルミナ

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 2　Analytical results for various impurities in an alumina sample by present and other procedures

Element	Present procedure	Other procedure†
Ca	8.2±0.4	7.1±0.6
Cu	5.4±0.2	5.5±0.1
Fe	234±2.8	235±2.9
Mg	6.2±0.2	6.2±0.2
Mn	3.4±0.2	3.5±0.1
Na	2.2±0.6	3.6±0.7
Ti	11.9±0.2	12.1±0.2

Figures are expressed in μg/g (average and standard deviation of five determinations). Iwatani chemical SA-1 alumina was used as a sample. † Decomposed with H_2SO_4 in Teflon pressure vessels[11)]

試料を本法と加圧酸分解法[11)]によって分析した．主な不純物の分析値を Table 2 に示す．

各分析値ともよく一致しており，本法の試料分解と溶液の調製が完全であることを示している．

3・3　共存成分の影響

ムライト及びアルミナを分解した試料溶液中には 4% v/v 相当のリン酸と 1.9 mg/ml 又は 2.6 mg/ml の Al がマトリックスとして含まれる．これらのマトリックスによる各元素の分析波長でのバックグラウンド及び発光強度への影響などについて検討した．

3・3・1　バックグラウンド　2%v/v 塩酸溶液（A）を基準とし，4%v/v リン酸溶液（B），B に 1.9 mg/ml の Al を添加した溶液（C）及び B に 2.6 mg/ml の Al を添加した溶液（D）を用いて各元素の分析波長でのバックグラウンドを測定した．代表的な不純物である Fe の分析波長 238.20 nm 付近のスペクトルを Fig. 1 に示す．Fe はリン酸及び Al の共存によりバックグラウンドがかなり増加した．その外の元素では Cu, Ni, V, Zn がリン酸の共存により，又 Ni と Zn が Al の共存によりバックグラウンドがかなり増加したが，それ以外はほとんど影響がなかった．Fe, Ni, Zn はリン酸と Al の両方から影響を受け，その検出限界を上昇させる原因ともなった．

3・3・2　発光強度　前述した 4 種類のマトリックス溶液を用いて各元素の発光強度の変化を調べた．各溶液中での Ca の検量線の傾きを Fig. 2 に示す．A 溶液中での発光強度と比較して B 溶液中では約 6%, C 溶液中では約 14%, D 溶液中では約 17% それぞれ発光強度が減少した．Ca の外には Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Sr, Ti, V, Y, Zn, Zr の発光強度もそれぞれ 6～8%, 9～15%, 11～19% 減少した．元素によって発光強度の変化に差があるのは，溶液の噴霧量の低下などによる物理的干渉以外にマトリックス成分によるイオン化干渉などがあるものと考えられる．一方，Li と Na の発光強度は A 溶液中と比較して B 溶液中では約 5% 減少したが，C 及び D 溶液中でいずれも約 3 倍に増加した．又 Cu の発

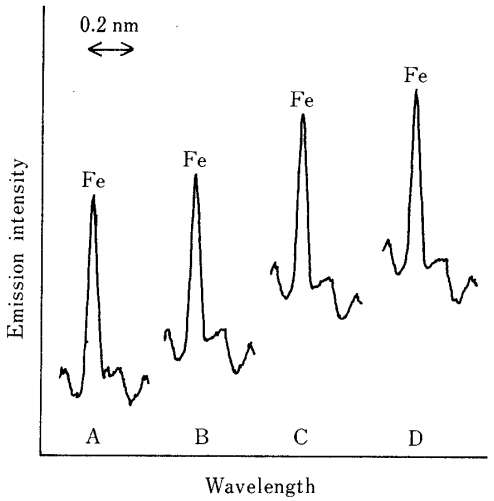

Fig. 1　Spectral profiles of iron II 238.20 line for defferent solutions

Fe concentration : 0.2 μg/ml; Scanning rate : 0.2 nm/min; Matrix A : 2% v/v HCl; B : 4% v/v H_3PO_4; C : B+1.9 mgAl/ml, D : B+2.6 mgAl/ml

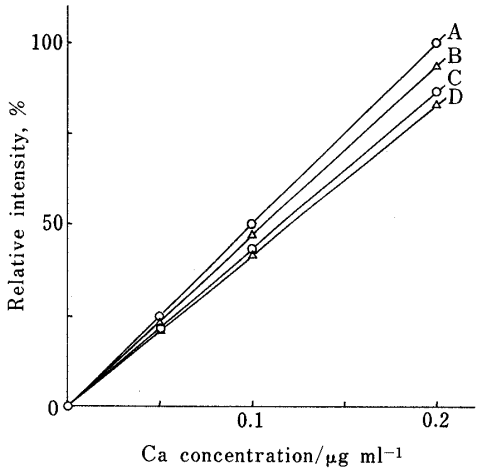

Fig. 2　Matrix effects on the calibration curves for calcium

Matrix A : 2% v/v HCl; B : 4% v/v H_3PO_4; C : B+1.9 mgAl/ml; D : B+2.6 mgAl/ml

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

光強度は B 溶液中で約 10%, C 及び D 溶液中で約 20% それぞれ増加した．これは Cu, Li, Na の分析波長に中性原子線を用い，しかもプラズマフレームの下部で測定することから生じるイオン化干渉などによる[16]ものと考えられる．Al による Na の感度の向上は堀内ら[17]によっても報告されており，微量の Li と Na の定量にとって Al の共存はむしろ好都合である．5%v/v の塩酸溶液中で Al 濃度を変化させたときの Li と Na の発光強度の変化を Fig. 3 に示す．

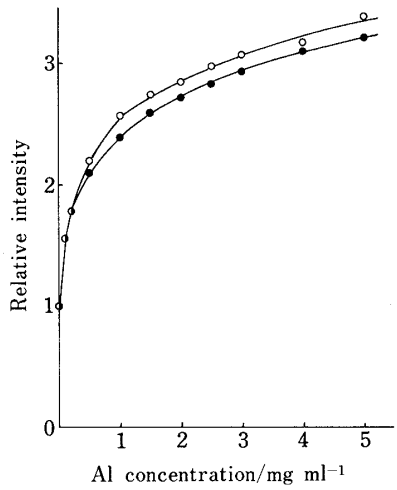

Fig. 3 Effect of different concentration of aluminium on the emission intensities of lithium and sodium

The emission intensities were measured at 0.7 cm above top of coil in plasma by using the sample solutions containing 5% v/v HCl. ○: Na (1 μg/ml), ●: Li (1 μg/ml)

いずれの元素も Al 濃度の増加に伴い発光強度が増加し，Al 濃度が低いところほどその影響が大きい．

以上のように，共存成分によって各元素のバックグラウンドや発光強度に差が認められるので，標準溶液はム

Table 3 Detection limits

Element	D.L.†/μg g^{-1}	Element	D.L.†/μg g^{-1}
Ca	0.2	Na	0.8
Cr	1.4	Ni	4.4
Cu	0.8	Sr	0.1
Fe	1.0	Ti	0.8
K††	5	V	1.5
Li	0.1	Y	0.2
Mg	0.1	Zn	3.8
Mn	0.2	Zr	1.6

† Detection limit; †† Determined by AAS

Table 4 Analytical values for mullite and alumina samples

Element	Showa Denko NM (mullite)	Kyoritsu Ceramic KM (mullite)	Sumitomo Chemical AKP-20 (alumina)
Ca	4.2±0.5	134±0.9	0.7±0.3(1.0)
Cr	3.2±0.2	6.6±0.5	<1.4 (0.7)
Cu	<0.8	<0.8	1.4±0.2(1.8)
Fe	80.8±1.0	85.2±0.8	10.0±0.3(10.0)
K†	<5	74.0±2.5	<5
Li	<0.1	0.5±0.1	<0.1
Mg	6.3±0.1	15.9±0.2	1.9±0.1(2.6)
Mn	11.4±0.2	8.5±0.1	<0.2 (0.3)
Na	11.9±1.0	99.2±1.6	<0.8
Ni	<4.4	<4.4	<4.4(0.9)
Sr	<0.1	0.8±0.1	<0.1
Ti	110±0.8	357±2.5	1.0±0.1(1.4)
V	13.3±0.5	10.0±0.4	<1.5
Y	5.0±0.2	48.2±0.4	<0.2
Zn	47.6±1.2	32.2±1.2	<3.8 (0.7)
Zr	91.6±3.0	806±8.0	<1.6
Al_2O_3[a)]	71.95±0.55%	70.73±0.76%	
SiO_2[b)]	28.14±0.15%	28.12±0.23%	

Figures are expressed in μg/g (average and standard deviation for five determinations). Figures in parentheses are those reported by the authors[5]. a) determined by ICP-AES after diluting the sample solution to 20-fold with water; b) determined by gravimetric analysis[2)22)]; † Determined by AAS

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

ライト及びアルミナの試料溶液中の各マトリックスとその濃度を正確に一致させたものを用いる必要がある．

Al 溶液とリン酸の溶液を加熱，脱水したものから作製した標準溶液中と，それらを単に混合して作製した標準溶液中での各元素の発光強度には差が認められなかったので，試料分解時のリン酸の縮合[18]による影響はないものと考えられる．

3・4　検出限界

アルミナ分析用の標準溶液を用い各元素の検出限界を求めた．検出限界は標準溶液のから試験液 6 個の発光強度をそれぞれ測定し，その標準偏差の約 3 倍に相当する発光強度を示す標準溶液濃度とし，試料中の濃度に換算した．結果を Table 3 に示す．

Na はプラズマフレームの下部で測定したことや Al による増感効果のため，他の報告値[11)17)19)~21)]よりも検出限界はかなり低下した．

3・5　実試料の分析

本法を市販の高純度ムライト試料及びアルミナ試料の分析に応用した．ムライト試料は主成分の Al と Si も定量した（Al_2O_3 と SiO_2 に換算）．Al は試料溶液を 20 倍に希釈し ICP-AES で定量し，Si は試料（0.2 g）をアルカリ融解後[2]，過塩素酸で白煙処理し重量法[22]で定量した．結果の一部を Table 4 に示す．アルミナ試料については著者らが既報[5]で求めた分析値も併せて示す．

全体的に，ムライト中の不純物はその種類，量ともアルミナ中よりもかなり多く，特に Ti と Zr の濃度が高いのが特徴である．

本法は，平均粒子径がサブミクロンオーダーのムライト及びアルミナ粉末を 4~5 時間で溶液試料とすることができ，アルカリ融解によるムライトの分析法や加圧酸分解によるアルミナの分析法に比べ，前処理時間をかなり短縮することができる．又フッ化水素酸を用いるために Si や B などの定量はできないが，ムライト及びアルミナ中の主な不純物を μg/g オーダーで精度よく同時定量することができ，純度 99.99% 相当の高純度品の分析にも十分応用できることが分かった．

（1990 年 10 月，日本分析化学会第 39 年会において一部発表）

文　献

1) 日本セラミックス協会規格：JCRS 103, 高アルミナ質窯業原料の分析方法（1984）.
2) JIS R 2212, 耐火レンガ及び耐火モルタルの化学分析方法（1985）.
3) JIS H 1901, アルミナの化学分析方法（1977）.
4) JIS R 6123, アルミナ質研削材の化学分析方法（1978）.
5) 原田芳文，倉田奈津子：分析化学，**35**, 641（1986）.
6) 山内文雄，大高好久：分析化学，**17**, 1384（1968）.
7) T. Ishizuka, Y. Uwamino, A. Tsuge: *Anal. Chim. Acta*, **161**, 285（1984）.
8) T. A. van der Walt, F. W. E. Strelow: *Anal. Chem.*, **57**, 2889（1985）.
9) H. A. Forer: *Anal. Chem.*, **56**, 856（1984）.
10) P. N. W. Young: *Analyst*（London）, **99**, 588（1978）.
11) 森川　久，飯田康夫，石塚紀夫，横田文昭：分析化学（*Bunseki Kagaku*）, **35**, 636（1986）.
12) 不破敬一郎，原口紘炁編："ICP 発光分析", p. 71（1980），（南江堂）.
13) 原田芳文，倉田奈津子，古野義一：分析化学，**36**, 526（1987）：同上，**39**, 49（1990）.
14) 高橋　務，村山精一編："日本分光学会測定法シリーズ 5 液体試料の発光分光分析", p. 151（1983），（学会出版センター）.
15) 小嶋寿夫，北爪英一，永田文男，江沢正義：分析化学，**30**, 667（1981）.
16) 原口紘炁著："ICP 発光分析の基礎と応用", p. 185（1986），（講談社）.
17) 堀内達朗，杉山豊彦，高嶋廣夫：分析化学，**39**, T39（1990）.
18) 千谷利三著："無機化学 中巻", p. 707（1974），（産業図書）.
19) 森川　久，柘植　明，飯田康夫，上蓑義則，石塚紀夫：分析化学，**36**, 306（1987）：同上，**37**, T218（1988）.
20) 山本善一，東　隆祐，西村芳典，上田一正：分析化学，**35**, 631（1986）.
21) T. Ishizuka, Y. Uwamino, H. Morikawa, Y. Iida, A. Tsuge: *Anal. Sci.*, **6**, 315（1990）.
22) JIS G 1212, 鉄及び鋼中のけい素定量方法（1981）.

☆

Determination of impurities in high-purity mullite and alumina by ICP-AES.

Yoshifumi HARADA, Natsuko KURATA and Giichi FURUNO (Mechanics and Electronics Research Institute, Fukuoka Industrial Technology Center, 3-6-1, Norimatsu, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 807)

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Impurities (16 elements) in high-purity mullite powder and alumina powder were determined by the following procedure: A 0.5 g sample of mullite or alumina was placed in a platinum crucible. It was heated with hydrofluoric acid and sulfuric acid on a hot plate, and evaporated to dryness. The residue was heated with hydrofluoric acid and phosphoric acid. Heating was continued until the opaque appearance of the mixture changed to a clear-syrupy fluid. The fluid in the crucible was dissolved in water and then diluted to 100 ml. ICP-AES determination and AAS for K were made. The phosphoric acid matrix reduced the emission intensities of the elements except for Cu and increased appreciably the background levels of Cu, Fe, Ni and Zn. The aluminium matrix enhanced the emission intensities of Cu, Li and Na because of interference of aluminum in plasma. But it reduced the emission intensities of the other elements. Therefore, the matrix concentrations of the standard solutions were closely matched with those of mullite or alumina sample solutions. The analytical results show that the proposed method is useful for the rapid determination of impurities in mullite and alumina with average diameter of sub-micron.

(Received September 6, 1990)

Keyword phrases

high-purity mullite; alumina; determination of impurities by ICP-AES; acid decomposition in platinum crucible.

NII-Electronic Library Service