

スパークアブレーション/ICP発光分析法による ジルコニア微粉末中の微量成分分析

材料技術グループ 金属系材料チーム 南 秀明, 門野 純一郎

要 旨

スパークアブレーション/ICP発光分析法は、酸分解などの前処理を行うことなく微量成分を分析できる特徴を有している。本報では、ジルコニア微粉末中の微量成分分析法について検討した結果、炭素粉末との混合成形体を作製し、スパーク気化条件（パワーレベル：2、放電回数：200Hz、予備発光時間30秒）を最適に設定することで、酸分解などの前処理を行うことなく、ジルコニア微粉末中の0.01%程度の微量不純物（ SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 Nb_2O_5 ）の分析ができることが判明した。

1. 諸言

ジルコニアやアルミナなどのファインセラミックスは、高強度、耐熱性などの優れた特性を有し、構造用材料、電子材料、工具などの用途で機能性材料として幅広く用いられている¹⁻⁴⁾。これらの優れた機能は、微量成分や微量不純物の量に左右されるため、原料粉末中の微量成分分析が重要となってきた^{1,5,6)}。ファインセラミックス中の微量成分の定量は、一般的に誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）や誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）によって行われている⁷⁾。これらの分析方法は溶液試料が対象であり、固体試料は酸などによる前処理が必要となる。ところが、ジルコニアやアルミナなどファインセラミックスは難分解物質の一つであり、アルカリ融解法^{6,7)}、酸加圧分解法⁸⁻¹⁵⁾、マイクロ波加熱分解法¹⁶⁾などの前処理法が利用されている。しかし、前処理に長時間が必要であったり、分解処理に伴う汚染の点から分解試薬の純度などの課題点がある。そのため、前処理を必要としない固体試料の直接分析法としてグロー放電質量分析法¹⁷⁾、二次イオン質量分析法¹⁸⁾やレーザーアブレーション（LA）¹⁹⁻²¹⁾が近年注目されてきている。金属系材料チームにおいても、固体試料の直接分析法として、スパークアブレーションとICP発光分析法を併用したスパークアブレーション/ICP発光分析法による銅合金中の微量成分について検討してきた^{22,23)}。本法は、材料にスパーク放電を発生させ、材料から発生したエアロゾルをアルゴンガスとともに直接プラズマ中に導入し発光分析を行う方法である。そのため、測定できるのは、導電性のある試料に限られていた。そこで、本報

ではセラミックスなどの非導電性試料（ジルコニア微粉末）について、炭素粉末と混合することで導電性を付与し、スパークアブレーション/ICP発光分析法の適用の可能性について、アブレーション条件、測定波長などの基本的な測定条件を検討した結果について報告する。

2. 実 験

2. 1 装 置

粉体プレス装置は、三庄インダストリー製の100kNプレス、粉体成形用金型は菅原精機製金型（SKD11、内径25mmφ）を用いた。

スパークアブレーション（SSEA）はサーモフィッシャーサイエンティフィック製スパークアブレーション固体サンプリング装置、ICP発光分析装置はサーモフィッシャーサイエンティフィック製iCAP6500を使用した。スパークアブレーション/ICP発光分析装置の概略図及び測定条件を図1、表1にそれぞれ示す。

2. 2 試 薬

（社）日本セラミックス協会の認証標準物質ジルコニア微粉末（No.1～No.4）を測定試料とした。導電性付与のための炭素粉末は、ル・カーボン・マテリアルズ製ULTRA Carbon UCP-1-100を使用した。測定波長の決定及び分光干渉の確認のために用いた1ppm混合標準液は、SPEX製の23元素混合標準溶液XSTC-22を希釈して調製した。その際、和光純薬製硝酸（特級）を用いて酸の濃度を合わせた。

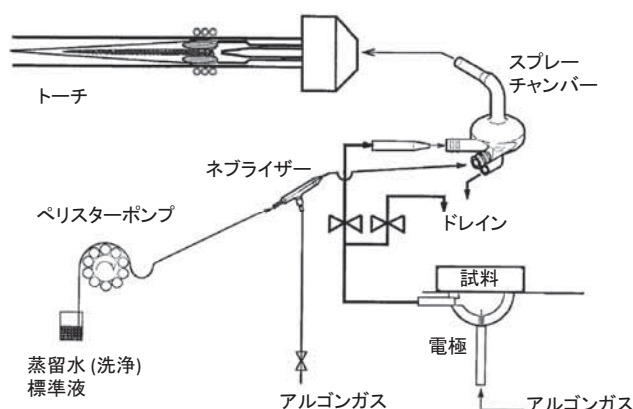


図1 スパークアブレーション/ICP発光分析装置の概略図

表1 SSEA/ICP-AESの測定条件

ICP-AES	iCAP6500
RFパワー	1150 W
クーラントガス流量	12 L/min
ネブライザーガス流量	0.5 L/min
エッセル分光器-測定波長{次数}	
Al-236.705{142}	Ca-317933{106}
Fe-238.204{141}	K-766.490{44}
Mg-280.270{120}	Na-589.592{57}
Nb-309.418{109}	Si-251.611{134}
Ti-336.121{100}	Zr-269.960{125}
SSEA	
パワーレベル(PL)	2
放電回数	200 Hz
予備アブレーション時間	30 sec.
アブレーション時間	10 sec.
ガス流量圧	27 psi
電極間隔	2 mm

2. 3 分析操作

試料0.2gと約10倍量の炭素粉末をジュラコン製乳鉢に入れ十分に混合した。

炭素混合試料を粉体成形用金型に入れ、荷重70kNで1分間成形処理を行い、スパークアブレーション用成形試料を作製した。

ジルコニア微粉末中の微量不純物の分析項目は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Nb_2O_5 とした。

3. 結果及び考察

3. 1 成形体について

炭素粉末と試料を混合し、プレス成型した試料の写真を図2に示す。成形性は良く、スパーク放電の結果、割れるなどの強度の問題も生じなかった。

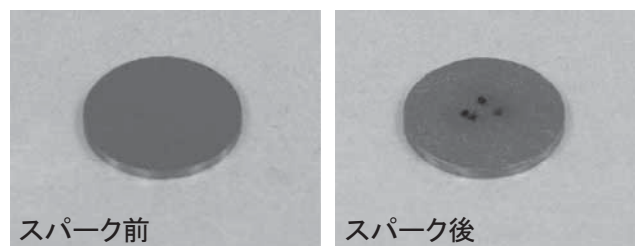


図2 成形体

3. 2 測定波長

スパークアブレーション/ICP発光分析法は、主成分と微量の測定成分も同時にプラズマ中に導入される。また、溶液分析の様に、分析前に主成分を分離することはできない。そのため、主成分に起因する影響を取り除くことはできない。そこで、ジルコニウム (Zr) による各元素 (Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na, K, Nb) の測定への影響を検討するため1000ppm-Zrと各測定元素の1ppm標準混合液を用いて分光干渉の有無を検討した結果を表2に示す。波長の前に●をつけた波長を今回の分析における選択波長「Al236.705{142}、Ca317.933{106}、Fe238.204{141}、K766.490{44}、Mg280.270{120}、Na589.592{57}、Nb309.418{109}、Si251.611{134}、Ti336.121{100}」とした。{ }内の数字は次数を示している。また、各測定毎に変動するプラズマへの試料導入量を補正をするために、主成分であるジルコニウム (Zr) を内標準として強度を補正した。成形体へのスパーク放電によりアブレーションしたジルコニウム (Zr) のプラズマ導入量は、通常の溶液試料を噴霧した場合に換算すると数100ppm以上となるため、通常用いている測定波長は、感度が高く、測定波長として使用できない。そのため、比較的感度の低いZr269.960{125}を内標準波長とした。

3. 3 スパークアブレーション時間、パワーレベル、放電回数について

本装置は、固体試料に対して直流スパークを放電させ、スパークによりエッチングされた試料がエアロゾ

表2 共存ジルコニウムに対する各測定波長の分光干渉について

	分光干渉	発光強度		分光干渉	発光強度
Al-167.079[502]	○	38550	● Fe-238.204[141]	高	16189
Al-185.593[482]	○	30	Fe-239.562[141]	○	11523
Al-220.462[153]	重なり	31	Fe-259.940[130]	低	178726
Al-220.462[453]	重なり	69	● K-766.490[44]	○	118754
Al-226.910[148]	高	759	K-769.896[44]	○	62537
Al-226.910[149]	高	640	Mg-202.582[466]	低	1498
Al-226.910[448]	高	1267	Mg-279.553[121]	△	782048
Al-226.910[449]	高	837	● Mg-280.270[120]	○	548101
● Al-236.705[142]	高	514	Mg-285.213[118]	低	115484
Al-237.312[142]	低, 高	788	Na-588.995[57]	○	631959
Al-256.798[131]	全体	446	● Na-589.592[57]	○	364641
Al-266.039[127]	感度無	239	Na-818.326[41]	低, 高	4249
Al-308.215[109]	高	10665	● Nb-309.418[109]	高	3046
Al-309.271[109]	全体	19706	Nb-313.079[108]	低, 高	1061
Al-394.401[85]	重なり	18292	Nb-316.340[107]	感度無	0
Al-396.152[85]	重なり	49058	Si-212.412[459]	高	1890
Ca-184.006[483]	○	3385	Si-221.667[452]	低	1905
● Ca-317.933[106]	高	36095	● Si-251.611[134]	高	9613
Ca-393.366[86]	○	3386078	Si-288.158[117]	低, 重なり	9217
Ca-396.847[85]	○	20524339	Ti-323.452[104]	低	109081
Ca-422.673[80]	○	188891	Ti-334.941[101]	低, 高	108670
			● Ti-336.121[100]	○	112615
			Ti-337.280[100]	高, 重なり	88816

●:選択波長

○:分光干渉なし, △:少し影響あり, 高:高波長側に影響, 低:低波長側に影響,

全体:全体的に影響, 重なり:測定元素波長と大きく重なっている。

発光強度:濃度1ppm

ルとしてアルゴンガスと共にプラズマへ導入される機構となっている。溶液試料と同様に、プラズマ中へ安定に導入される必要があるため、測定スタートからの発光強度の変化を計測した結果を図3、4に示す。

スパークアブレーション開始後、数秒で強度が上昇し、30秒後あたりまで強度が上昇したが、その後一定の強度を示した。このことから、今回の測定では、プラズマへの導入を安定化させる予備アブレーション時間を30秒とした。

スパークの強さは、パワーレベル (PL) と放電回数のバランスで成り立っている。スパークが強くなるとエッチング量も比例して増加する。そこで、最適な発光強度を得るために、PLもしくは放電回数を変化させた時の発光強度の変化を確認した結果を図5、6に示す。元素によって違いはあるが、発光強度のピークは、PLが2及び3、放電回数が200Hzで認められた。そこで、今回の測定では、PLを2もしくは3、放電回数を200Hzとした。

3. 3 検量線

(社)日本セラミックス協会認証標準物質ジルコニア微粉末 (No.1~No.4) を用いて検量線を作成した。その中で、図7に示すようにFe, Nb, Tiについては、3点の検量線を作成でき、相関係数0.999以上の良好な結果が得られた。Si, Al, Ca, Mgは2点検量となった。また、K, Naに関してはバラツキが大きく、検量線を作成することができなかった。

3. 4 測定結果

3. 3で作成した検量線を用いて各試料を測定した結果を表3、4に示す。No.3, No.4に関してSiO₂, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, Nb₂O₅の成分については、認証値に近い値が得られたが、含有量の少ないNo.1, No.2については測定できなかった。また、今回の測定条件では、0.01%以上の含有量が必要であることが分かった。Na₂O, K₂Oに関しては、含有量が少ないため、ばらつきが多く測定が出来なかった。0.01%以下の微量成分を分析するためには、成形体作製時の混合比率を上げるなどの改良が必要である。

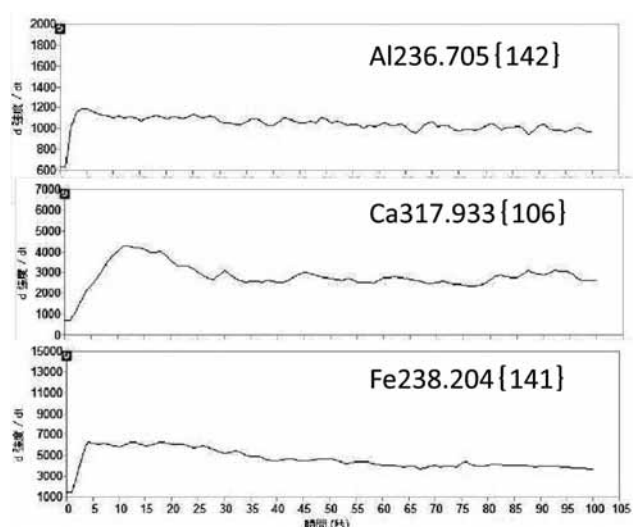


図3 タイムスキャンプロファイル

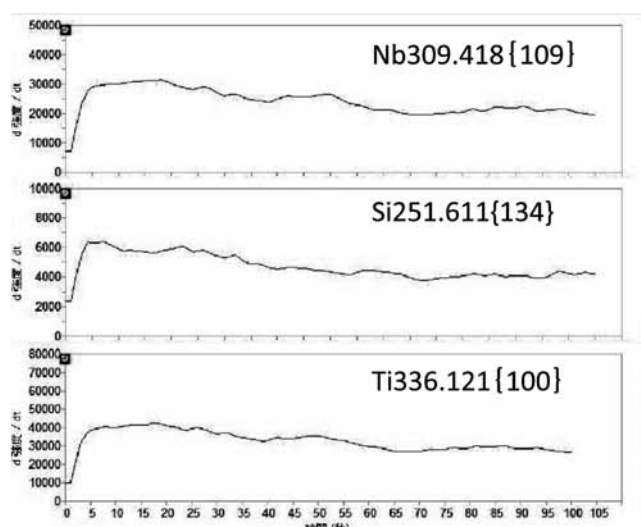
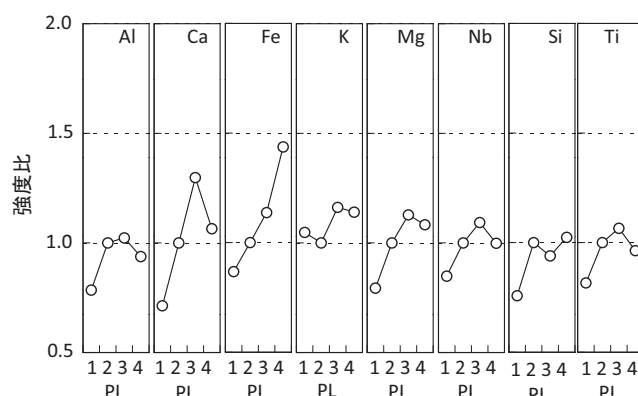
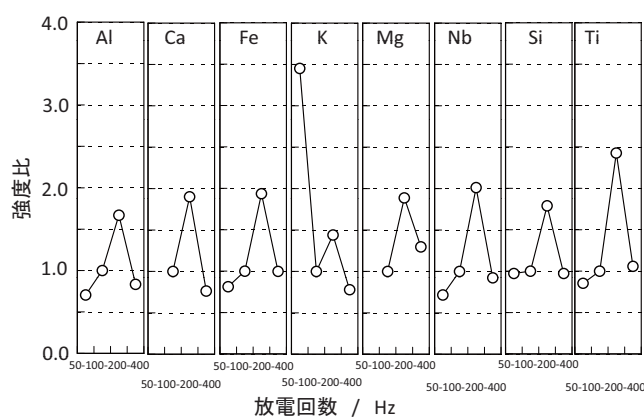


図4 タイムスキャンプロファイル

また、測定値は異なる部位をアブレーションした3回の平均であるが、標準偏差は0.1%以下と良好な結果が得られた。このことは、今回行った炭素粉末との混合した成形体が十分に均一なものが作製され、スパークアブレーション用として用いることが可能であることが分かった。

4. まとめ

スパークアブレーション/ICP発光分析法によりジルコニア微粉末中の微量成分について検討した結果、炭素粉末との混合成形体を作成し、スパーク気化条件(パワーレベル:2, 放電回数200Hz, 予備発光時間30秒)を最適に設定することで、酸分解などの前処理を行う

図5 パワーレベルによる発光強度への影響
PL2の時を強度比1として規格化図6 放電回数による発光強度への影響
放電回数:100Hzの時を強度比1として規格化

ことなく、ジルコニア微粉末中の0.01%程度の微量不純物 (SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , Nb_2O_5) の分析ができることが分かった。また、炭素と混合した成形体の強度及び均一性が、アブレーション試料として用いることが可能であることが示された。今後は、水溶液標準試料を用いた固体試料の直接分析について検討していく予定である。

参考文献

- 1) 大貝理治: 高純度化技術化体系, 第3巻, 高純度製造プロセス (フジテクノシステム, 1997) p.610.
- 2) 松井光二: セラミックス, 48, 13 (2013).
- 3) 野田芳郎: セラミックス, 35, 36 (2000).
- 4) 伊賀武雄: セラミックス, 35, 42 (2000).
- 5) 淀川正忠: セラミックス, 34, 154 (1999).
- 6) 日本分析化学会編: 改訂5版分析化学便覧 (丸善, 2001) p.54.

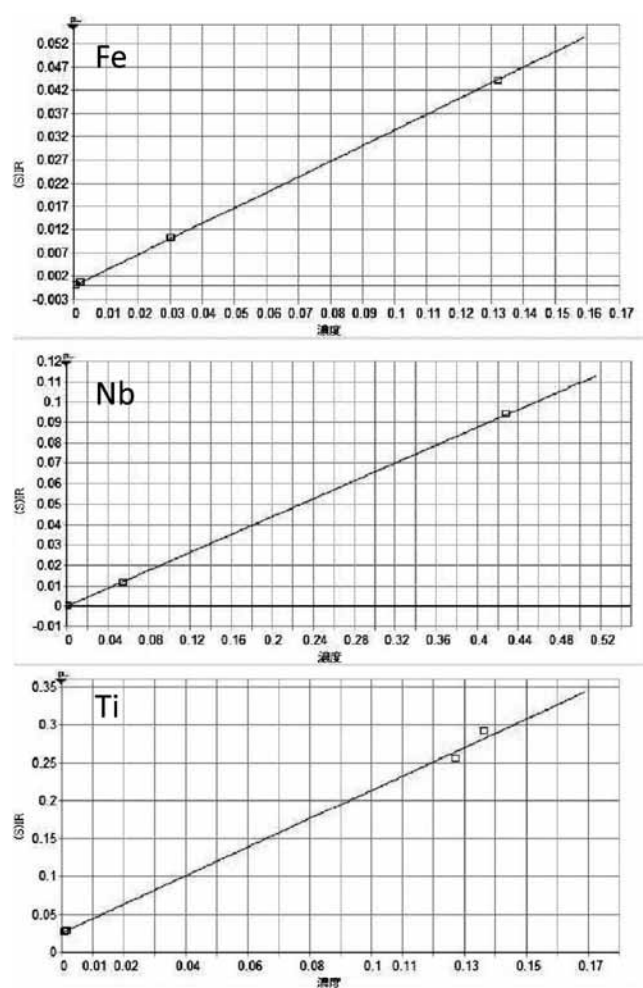


図7 Fe, Nb, Tiの検量線

表3 ジルコニア微粉末（高濃度）の分析結果

測定項目	ジルコニア微粉末No.3, %			ジルコニア微粉末No.4, %		
	測定値	標準偏差	認証値	測定値	標準偏差	認証値
SiO ₂	0.040	0.01	0.036	0.330	0.01	0.300
Al ₂ O ₃	-0.010	0.00		0.090	0.06	0.136
Fe ₂ O ₃	0.030	0.00	0.03	0.120	0.01	0.132
TiO ₂	0.120	0.00	0.127	0.140	0.00	0.136
CaO	0.020	0.00	0.021	0.560	0.03	0.535
MgO	0.000	0.00	0.002	0.190	0.01	0.208
Na ₂ O	0.330	0.11	0.028	-0.220	0.01	0.0027
K ₂ O	0.000	0.00	0.0007	0.000	0.00	0.0003
Nb ₂ O ₅	0.050	0.00	0.054	0.430	0.00	0.427

標準偏差:3回測定

表4 ジルコニア微粉末（低濃度）の分析結果

測定項目	ジルコニア微粉末No.1, %			ジルコニア微粉末No.2, %		
	測定値	標準偏差	認証値	測定値	標準偏差	認証値
SiO ₂	0.030	0.02	0.005	0.020	0.01	0.0019
Al ₂ O ₃	0.010	0.00		0.000	0.00	
Fe ₂ O ₃	0.000	0.00	0.0017	0.000	0.00	0.0004
TiO ₂	0.000	0.00	0.0005	0.000	0.00	0.0012
CaO	0.000	0.00	0.0017	0.020	0.00	0.019
MgO	0.000	0.00	0.0004	0.010	0.00	0.0042
Na ₂ O	0.060	0.04	0.015	-0.240	0.01	0.021
K ₂ O	0.000	0.00		0.000	0.00	0.0013
Nb ₂ O ₅	0.000	0.00		0.000	0.00	

標準偏差:3回測定

220 (2003).

- 22) 南秀明他：京都市産業技術研究所研究報告, No.1, p.11 (2011).
- 23) 南秀明他：京都市産業技術研究所研究報告, No.2, p.11 (2012).

- 7) 橋場稔他：分析化学, 27, 362 (1978).
- 8) 渡辺光義：ぶんせき, 469 (2004).
- 9) 上養義則：分析化学, 47, 783 (1991).
- 10) 上養義則他：分析化学, 40, T183 (1991).
- 11) 岡野輝雄他：川崎製鉄技報, 21, 113 (1989).
- 12) 中根清：分析化学, 53, 147 (2004).
- 13) H.Foner：Anal.Chem., 56, 856 (1984).
- 14) 石塚紀夫他：分析化学, 34, 487 (1985).
- 15) 横田文昭他：分析化学, 39, T139 (1990).
- 16) 南秀明他：京都市産業技術研究所工業技術センター研究報告, No.32, p.75 (2004).
- 17) 伊藤真二他：分析化学, 54, 1015 (2005).
- 18) 森川久他：分析化学, 40, T189 (1991).
- 19) 石田智治他：分析化学, 55, 229 (2006).
- 20) 石田智治他：JFE技報, 13, 42 (2006).
- 21) 大石昌弘, 福田啓一：J.Mass.Spectrom.Soc.Jpn., 51,