

高純度ジルコニアセラミックスの微量不純物分析技術の研究

志波雄三

佐賀県窯業技術センター

本研究は高純度安定化ジルコニアの定量分析において、下限 0.001wt%程度まで精度よく分析できる微量不純物分析技術を確立することを目的とした。マイクロ波水熱処理装置を使用して、マトリックス用ジルコニアの溶解には硫酸(1+2)に少量のフッ化水素酸を添加することで短時間溶解ができた。安定化ジルコニアの溶解には硫酸(1+2)のみで短時間溶解ができた。また本研究で分析に使用した ICP 発光分光分析装置では要求下限に対応できない感度が低い元素があることも分かったが、本研究での前処理および測定方法は日本セラミックス協会認証標準物質を測定した値と認証値の比較により妥当性が確認でき、微量不純物が 0.001wt%程度まで分析可能なことが分かった。

Study of chemical analysis technique of trace impurities in high purity stabilized zirconia

Yuzo Shiwa

Saga Ceramics Research Laboratory

This study was aimed for the technical establishment that could measure the determination of trace impurities in high purity stabilized zirconia to lower limit level around 0.001wt% by ICP-AES. Microwave hydrothermal treatment apparatus was used for the pretreatment of the sample. Zirconia powder for matrix was dissolved in sulfuric acid(1+2) solution with a small amount hydrofluoric acid in a short time. Stabilized zirconia was dissolved only in sulfuric acid(1+2) in a short time. There was the element of the low sensitivity that could not support with a demand lower limit level with the ICP-AES apparatus which we used for determination in this study. But as for pretreatment method of this study and the method for measurement, a validity was confirmed by the result value of a measurement of the Ceramic Society of Japan certified reference material and the comparison of the certification value. And measurement accuracy of trace impurities was possible to around 0.001wt%.

1. はじめに

現在、太陽電池や燃料電池などの新エネルギー関連製品は高性能化が進み、これらを構成するセラミックス製品も高純度化が求められている。当県においても燃料電池関連部材を製造する企業が出てきており、製品の品質管理のため不純物成分の定量分析の依頼が増加している。

不純物成分は微量でも含有すると製品へ悪影響を及ぼすため、微量分析は企業の注目度が高まっている。当センターにおける定量分析は ICP 発光分光分析による微量分析を行っているが、近年は定量分析値として下限 0.001wt%程度が要求されるようになってきており、これに対応する検証等が十分になされていないのが現状である。

本研究の前報¹⁾では、実試料溶液に模した溶液を調製

し ICP 発光分析においてマトリックス成分が微量成分へ及ぼす影響を調べた。その結果、微量成分の元素によっては分光干渉による影響があることが分かった。また検量線においては、全元素についてマトリックス成分があると発光強度が低下することが分かり、マトリックス合わせの重要性が確認された。

本研究では安定化ジルコニアの実試料を定量分析する一連の作業を通じて、効率的な前処理方法、標準溶液の調製方法、良好な測定条件の検討および測定結果の統計処理を行った。また日本セラミックス協会の認証標準物質も測定を行い、分析方法の妥当性も検証して当センターにおける環境での微量不純物の分析技術を確立することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料と溶解方法

溶液化する試料は、第一希元素化学工業製のスカンジウム安定化ジルコニア(品名:10Sc1CeSZ)を3種類(以下、ScCeSZ①、ScCeSZ②、ScCeSZ③と略記)、およびイットリア安定化ジルコニア(品名:HSY-8)を1種類(以下、YSZと略記)を用いた。

また前処理および測定方法などの検証用試料として日本セラミックス協会より組成が値付けされている認証標準物質 JCRM R 053 ジルコニア微粉末 No.3(以下、R053と略記)を使用した。なお、マトリックス成分には酸化ジルコニウム(ZrO_2 , Puratronic[®], 99.978%, Johnson Matthey 社製)以下、 ZrO_2 99.978と略記)を用いた。

これら試料の溶解方法については前報¹⁾の中で「試料を約0.2g秤量し H_2SO_4 (1+1) 10mLで溶かし、純水を加え約100gにする」としていたが、本研究では更に短時間で溶解できる条件を探るため、硫酸をベースとした溶解方法を検討した。溶解の溶媒には和光純薬製超微量分析用の硫酸(H_2SO_4)およびフッ化水素酸(HF)、また希釈に用いた純水は超純水製造装置(ICW-3000、日本ダイオネクス社製)より取水したものを使用し、溶解装置としてマイクロ波水熱処理装置(ETHOS1 マイルストーンゼネラル社製)を用いた。

なお、本研究の各種溶液の濃度表記は前報¹⁾と同じく、重量ベースの[mg/kg]とし、調製に用いる試料溶液、検量線用標準液の容器は全て100mLのポリピンを使用した。

2.2 定量分析のための条件

測定した微量成分の元素は「Na、Al、P、K、Ca、Ti、Fe、Y」とし、検量線用の標準液系列は表1のようになるよう各元素溶液を添加した。各元素はICPスタンダード1000mg/L Certipur[®](Merck社製)を使用して調製した。ジルコニアマトリックスは、 ZrO_2 99.978を溶解した溶液を実試料にマッチングする所定量ずつ加えた。さらにマトリックス成分としてスカンジウム安定化ジルコニアでは約11wt%含有するスカンジウムを、イットリア安定化ジルコニアでは約14wt%含有するイットリウムを、微量成分と同じICPスタンダード1000mg/L ScまたはY Certipur[®]

(Merck社製)を概略組成にマッチングする量をそれぞれ添加した。

なお、表1中における元素濃度は目安値であり、実際は(1)式により算出した濃度を元素ごとに求め検量線作成に使った。

定量分析の測定はICP発光分光分析装置(ICPS-8100、島津製作所製)で行った。なお、ICPの測定条件は表2に示すとおりである。

実際の測定についてはまず、本研究での前処理や測定方法などが妥当かどうか検証するため、R053の測定を行った。ここでの測定元素はR053認証値の提示分と実試料で重複する組成(Na、K、Ca、Ti、Fe)を測定した。さらにこの結果を踏まえて実試料の測定を行った。

元素濃度[mg/kg]

$$= \text{標準液認証濃度[mg/kg]} \times \text{希釈倍率} \times \frac{\text{標準液分取重量[g]}}{\text{合わせ重量[g]}}$$

..... (1)

ただし、合わせ重量は約100g

表1 調製した標準液系列.

元素濃度 [mg/kg]	0	0.25	0.50	1.0	2.0
標準液	a	b	c	d	e

表2 ICP発光分光分析装置の測定条件.

項目	条件等
方式	ツインシーケンシャル
高周波出力	1.2 kW (Na、K定量時は1.0 kW)
プラズマガス流量	14 L/min
補助ガス流量	1.2 L/min
キャリアガス流量	0.7 L/min
ネブライザー	同軸型
チャンバー	サイクロンチャンバー
測光方向	横方向

3. 結果と考察

3.1 試料溶解の検討

前年度の課題としてマイクロ波水熱処理装置を使った試料溶解においてプログラム 1 サイクルで完全溶解できない状況があった。分析の前処理作業はルーチンワークとなるので可能な限り短時間で処理できることが望ましいと思われるため、本研究では溶媒、プログラムの最高温度と保持時間を種々検討した。

表 3 にはマトリックス用ジルコニア ZrO_2 99.978 の溶解を検討した結果である。溶媒は $H_2SO_4(1+1)$ より $H_2SO_4(1+2)$ の方が、溶解能力が高いという文献²⁾からの結果を試みたが、本試料において大差はみられなかった。そこで、他の文献³⁾を参考に HF の添加を試みたところ短時間溶解が成功した。

この溶解法は時間短縮につながるものの、HF を使用

表 3 ZrO_2 99.978 の溶解検討結果。

溶媒	プログラム条件による溶解の状態
$H_2SO_4(1+1)$ 10 mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 20 分で溶解せず。 ・250°C 30 分で溶解せず。 ・250°C 45 分 1 サイクルでわずかに溶解。繰り返し操作を行い 7~10 サイクルで完全溶解(容器間で差あり)
$H_2SO_4(1+2)$ 10 mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 40 分で溶解せず。 ・250°C 45 分 1 回目でわずかに溶解。以降 $H_2SO_4(1+1)$ と同様と判断。
$H_2SO_4(1+2)$ 10 mL + HF 0.5 mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 40 分 1 回目で完全溶解 → 採用

表 4 ScCeSZ①、ScCeSZ②、ScCeSZ③、YSZ の溶解検討結果

溶媒	プログラム条件による溶解の状態
$H_2SO_4(1+1)$ 10mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 40 分 1~3 サイクルで完全溶解(容器間で差あり)。ただし YSZ は 1 サイクルで完全溶解
$H_2SO_4(1+2)$ 10mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 40 分 1 サイクルで完全溶解。保持時間を短時間検討し、同温度で 25 分でも完全溶解を確認。 → 採用

表 5 R053 の溶解検討結果

溶媒	プログラム条件による溶解の状態
$H_2SO_4(1+2)$ 10mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 40 分 1 サイクルで完全溶解とわずかに残存する容器あり
$H_2SO_4(1+2)$ 10 mL + HF 0.5 mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 40 分 1 サイクルで完全溶解 → 採用

するため ICP 発光分光分析装置のガラス製プラズマトーチを傷める恐れがあり、そのため溶解後 1~2 時間程度、加熱除去作業が必要となる。

しかしながら、研究当初は試料 1 つにつき数日を要していたことを考慮すると大幅な時間短縮となることからし、 $H_2SO_4(1+2)$ 10 mL + HF 0.5 mL の溶媒を優先して採用した。

表 4 は実試料である安定化ジルコニア 4 種を溶解した結果である。ジルコニア単体と比べて 2 種の溶媒とも比較的溶解しやすかった。 $H_2SO_4(1+2)$ での溶解検討を続けたところで保持時間を半分程度短縮できた。

表 5 は認証物質の R053 の検討結果である。HF を添加しない方でもほぼ溶解していたが、マイクロ波水熱処理装置におけるテフロン製分解容器間で差があり、若干の溶解残りが見られたので HF 添加での溶媒を採用した。

3.2 認証標準物質 R 053 の定量結果

表 6 に R053 の分析結果と認証値⁴⁾および認証値 95% 信頼限界⁴⁾を示す。 K_2O を除き、すべて認証値±信頼限界の間に分析値が入った。(ここで K_2O の認証値(イタリア体)は参考値とされている)。カリウムは本装置において

表 6 R053 の分析結果/wt%.

組成	分析値	認証値	認証値の 95% 信頼限界
Na_2O	0.028	0.028	0.001
K_2O	0.003	0.0007	0.0002
CaO	0.022	0.021	0.001
TiO_2	0.128	0.127	0.002
Fe_2O_3	0.030	0.030	0.0005

もともと感度が低く認証値内に入るには測定は難しいと考えられる。また認証値自体も参考値としているので原子吸光分析で確認する必要があると考えられる。

これにより本研究の前処理方法、測定などの手法の妥当性は断言できる。

3.3 実試料の定量分析

表7～9にScCeSZ①、ScCeSZ②、ScCeSZ③、表10にYSZ(Yは定量せず)の分析結果を示す。各表に示す値は分析値(平均値)、スチューデントのt分布⁵⁾に基づき95%信頼区間(信頼限界)の値を分析値により求めたものである。これは分析値のばらつきの目安となる。さらにメーカーが提示している分析値を示した。

まずScCeSZの3種においては提示されているメーカー分析値と同等あるいはその値を下回った。概ね0.001wt%の表示は問題ないと考えられる。

YSZにおいてもほぼ同様であった。

しかしながら信頼限界の値を見ると、P₂O₅とK₂Oが他の元素に比べ数値が高くなっており、ばらつきが大きい。P₂O₅とK₂Oにおいてこの信頼限界の値では0.001桁目の値は変動するため信頼性は下がる。PとKは本装置の分析元素の中で感度が比較的低いこの結果は、装置の限界的な所見と思われる。元素によっては、PとKは原子吸光法などによる測定を併用した方がよいと考えられる。

表7 ScCeSZ①の分析結果/wt%.

組成	分析値	95% 信頼限界	メーカー提示 分析値
Na ₂ O	0.001	0.0005	0.003
Al ₂ O ₃	0.004	0.0001	0.005 以下
P ₂ O ₅	0.003	0.0046	—
K ₂ O	0.004	0.0013	—
CaO	0.002	0.0003	0.003
TiO ₂	0.0002	0.0001	0.001
Fe ₂ O ₃	0.003	0.0001	0.003
Y ₂ O ₃	0.018	0.0001	—

表8 ScCeSZ②の分析結果/wt%.

組成	分析値	95% 信頼限界	メーカー提示 分析値
Na ₂ O	0.001	0.0005	0.003
Al ₂ O ₃	0.005	0.0003	0.005 以下
P ₂ O ₅	0.005	0.0066	—
K ₂ O	0.004	0.0011	—
CaO	0.002	0.0004	0.002
TiO ₂	0.001	0.0001	0.002
Fe ₂ O ₃	0.003	0.0000	0.003
Y ₂ O ₃	0.003	0.0000	—

表9 ScCeSZ③の分析結果/wt%.

組成	分析値	95% 信頼限界	メーカー提示 分析値
Na ₂ O	0.001	0.0005	0.003
Al ₂ O ₃	0.004	0.0001	0.005 以下
P ₂ O ₅	0.003	0.0047	—
K ₂ O	0.004	0.0013	—
CaO	0.001	0.0003	0.001 以下
TiO ₂	0.002	0.0001	0.002
Fe ₂ O ₃	0.004	0.0001	0.004
Y ₂ O ₃	0.002	0.0000	—

表10 YSZの分析結果/wt%.

組成	分析値	95% 信頼限界	メーカー提示 分析値(wt%)
Na ₂ O	0.0004	0.0005	0.001
Al ₂ O ₃	0.0004	0.0003	0.005
P ₂ O ₅	0.001	0.0009	—
K ₂ O	0.003	0.0014	—
CaO	検出されず	0.0000	0.001
TiO ₂	0.001	0.0000	0.001
Fe ₂ O ₃	0.002	0.0001	0.003

3.4 微量不純物分析における所見

本研究結果から現状機器の状態での方法をベースに分析方法を考えるとオールマイティにいずれの元素でも微量分析が精度よく出来ないことも分かった。ICP 発光分析装置において軸方向測定、ネブライザーの改良型を使うなどでハード的な条件を改良すれば、感度の低い元素について若干感度の向上は可能と考えられるが、部品取り換え等の作業性の点で悪くなってしまう。依頼試験の場合、依頼者から分析精度か分析時間を優先するかなどを協議して、妥協点を探ることも必要となってくることも考えられる。

4. まとめ

本研究は高純度安定化ジルコニアの微量不純物分析を下限 0.001wt%程度まで精度よく分析できる技術を確立する目的で行った。前年度の研究では検量線作成において、マトリックス合わせが重要なこと、微量成分の元素によっては分光干渉など影響があり最適な波長選択が必要であることを確認した。

本年度は依頼試験への移行を想定した効率的な試料の前処理方法や、実試料測定における留意事項を確認することができ、分析技術の前処理に関する基本的な指針を確立することができた。

実例としてマイクロ波水熱処理装置を使用した前処理方法では次のことに関して短時間処理が可能であることが分かった。

- ① マトリックス用ジルコニア ZrO_2 、Puratronic®、99.978 %の溶解では硫酸(1+2) 10 mL に 0.5 mL のフッ化水素酸を添加する。
- ② スカンジアセリア安定化ジルコニアおよびイットリア安定化ジルコニアにおいては硫酸(1+2) 10 mL で溶解する。

本研究において、分析精度に関しては現有装置の性能では要求下限にこたえられない元素もあったが、試料前処理および測定方法に関しては、日本セラミックス協会認証標準物質を分析した結果から妥当性が確認でき、微量不純物が 0.001wt%程度まで分析可能なことが分かった。今回、得られた結果は分析手法の一つとして今後の微量不純物の分析技術として活用していく予定である。

謝辞

本研究を行うに当たり、(独)産業技術総合研究所 中部センター 計測フロンティア研究部門 森川久氏には研究全般に渡り、ご指導および貴重なご意見をいただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 志波雄三, 佐賀県窯業技術センター平成 25 年度研究報告書, 40-44 (2014).
- 2) 森川, 飯田, 石塚, 横田, BUNSEKI KAGAKU, Vol.35, 636-640 (1986).
- 3) 上 蓑義則, BUNSEKI KAGAKU, Vol.47, 783-797 (1998).
- 4) 日本セラミックス協会, JCRM R 053 ジルコニア微粉末 No.3 認証書 (2003)
- 5) 日本分析化学会, “第 2 回分析化学の基礎と安全セミナーテキスト” 日本分析化学会編, 156-157(2014).