

# 固体試料中の微量塩素の定量法

東 南 雅 尚  
田 畑 智 一  
岡 田 忠 司

## Quantitative Determination of Trace Chlorine in Solid Samples

Masanao TOHNAN  
Tomokazu TABATA  
Tadashi OKADA

Pressurized acid decomposition-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry system was applied to the indirect determination of trace chlorine in inorganic solid samples. The detection limit of chlorine by the present method was 1 ppm and the relative standard deviation was 2.1%. The sample amount required for analysis was a half to one-tenth less than that for the conventional pressurized acid decomposition-atomic absorption spectrometry method as far as the sample contains more than several tens of ppm chlorine. The determination of chlorines in NBS SRM glass and silicon nitride produced by TOSOH was carried out by using sample amounts one-tenth less than those used in the conventional method. The results obtained were in good agreement with the values recommended or measured by the conventional method.

### 1. はじめに

セラミックス（窒化珪素、ジコルニア）や石英ガラスのような無機固体試料中に存在する微量の塩素はその物性に大きく影響をおよぼす。従ってこの塩素量を把握することは物性改良及び商品開発において非常に重要となる。

一般に塩素の分析は重量法、容量法、分光法、電気化学的手法と種々の方法により分析可能であるが<sup>1)2)</sup>、いずれの方法も試料の溶液化が必須条件である。一方、固体試料のまま分析する方法として蛍光X線による分析があるが<sup>2)</sup>、正確な値を得るためには塩素量既知の均一固体試料が必要である。しかし、現在このような標準試料がないためなんらかの方法で溶液化したのち別な方法により塩素量を求め検量線を作成する必要がある。

いずれにしても最終的には溶液状態にした後の定量方

法が必要となる。無機固体試料の溶液化の方法としては、酸分解とアルカリ熔融の2つの方法があるが、実験環境からの汚染や揮散の可能性が高い塩素の分析にアルカリ熔融は適さない<sup>3)</sup>。

石塚らにより加圧酸分解後、AgCl沈澱を利用した原子吸光分析（以下AAと記す）による塩素の間接定量法が報告されており<sup>4)</sup>、我々も彼らの方法に準じて塩素の分析を次のように行ってきた。

まず、試料に既知量の硝酸銀を加え加圧酸分解する。次に沈澱したAgClを汙別し汙液中の銀量をAAにより求める。得られた汙液中の銀量をあらかじめ硝酸銀として加えた銀量から差し引きAgClの銀量を算出する。算出された銀量から試料中の塩素量を求める。

この方法<sup>4)</sup>には操作性と定量下限において問題があった。この問題の原因は沈澱したAgClの銀量を差によって求めることにある。あらかじめ硝酸銀として加える

銀量は測定に使用する試料中の塩素量と等モル量より小過剰加えるのが理想である。もし大過剰の銀を加えると差によって求めている AgCl の銀量の誤差が大きくなる。さらに銀の吸光度が AA の定量感度のよい範囲にはいるように試料採取量、最終メスアップ量を調整しなければならない。このような量は試料中の塩素濃度がある程度予想できないと決定できない。しかし通常試料中の塩素濃度は未知である。従って試料採取量、銀添加量、最終メスアップ量を決定するために何回も実験を繰り返す必要があった。

一方、AgCl 沈澱は難水溶性であるが微量になるとわずかに溶解する。従って微量の塩素を AgCl として沈澱させるには共通イオン効果を利用し大過剰の銀を加える必要がある。しかし、従来法<sup>4)</sup>では先に記述した理由からこの様なことができない。このため従来の加圧酸分解-AA 法<sup>4)</sup>では塩素濃度が数 10 ppm 以下の試料は分析できなかった。

このような問題を解決するために沈澱した AgCl の銀量を誘導結合プラズマ発光分光分析 (以下 ICP と記す) により直接求め塩素量を算出する方法を検討したので報告する。

## 2. 実 験

### (1) 試 薬

使用した試薬は Table 1 に示すようにすべて市販特級のものもしくはそれ以上のグレードのものを用いた。

添加する硝酸銀溶液は特級試薬の硝酸銀を用いて銀濃度 10000 ppm のものを作成した。ただし従来法<sup>4)</sup>には 1000 ppm Ag 原子吸光用標準液を用いた。さらに 1000 ppm Cl イオンクロマト用標準液を用いて塩素添

加回収実験用の標準液を作成した。

### (2) 装 置

試料分解のための容器は三愛科学製のテフロン製加圧容器 (内容積約 70 ml) を使用し、AgCl の沈澱濾過にはミリポア製ステリフィル濾過システム及びフロリナートフィルター (テフロン製; 細孔径 0.5  $\mu\text{m}$ ) を用いた。銀濃度の測定にはセイコウ電子工業製 ICP 発光分光光度計 SPS1100 及びパーキンエルマー製原子吸光分光光度計 AA-5000 を使用した。

測定条件は Table 2 に示す。

### (3) 実験操作

Fig. 1 のフローシートに示すように試料をテフロン製加圧容器に採取、硝酸酸性としたフッ化水素酸溶液で 135°C、16時間加圧酸分解した。この時塩素の揮散を防ぐためにあらかじめ硝酸銀を加えた<sup>4)</sup>。但し硝酸銀として加える銀量は数  $\mu\text{g}$  から数 1000  $\mu\text{g}$  までの塩素が充分沈澱可能となるように塩素量に対し大過剰の 20000  $\mu\text{g}$  とした。放冷、氷冷後沈澱した AgCl をフロリナートフィルターで濾別、稀硝酸 (1N/100) で洗浄。このフィルターをもとのテフロン製加圧容器へ戻し AgCl 沈澱を濃アンモニア水 (2N) に溶解したのち ICP で銀濃度を測定。得られた銀濃度から塩素濃度を算出した。

塩素の添加回収実験では 10~100 ppm の塩素標準液を作成し試料の代わりにそれぞれを 1 ml 添加した。

また、この方法における定量下限を検討するためブランクの所在を調べる実験を行った。この実験では添加塩素量を変え AgCl 沈澱を洗浄後フロリナートフィルターを他のポリ容器へ移しテフロン製加圧容器とポリ容器にそれぞれ沈澱溶解用アンモニア水をいれ超音波溶解後銀濃度を ICP にて測定した。

Table 1 Used reagents for experimental

Reagent	Grade and concentration
HF	Superior reagent 46% (Morita chemical Co.)
HNO <sub>3</sub>	For poisonous metal analysis 60% (Merck pro analysis)
AgNO <sub>3</sub>	1,000 ppm Ag Standard solution for atomic absorption; for conventional method (Kanto chemical Co.) Superior reagent; for present method (Kanto chemical Co.)
NH <sub>4</sub> OH	Superior reagent 29% (Kanto chemical Co.)
Cl Standard Solution	1,000 ppm Cl Standard solution for ion-chromatography ; for recovery of Chlorine (Wako pure chemical industries)

Table 2 Working conditions of measurement

	ICP	AA
Wavelength (nm)	328.061	338.3
gas	Ar	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

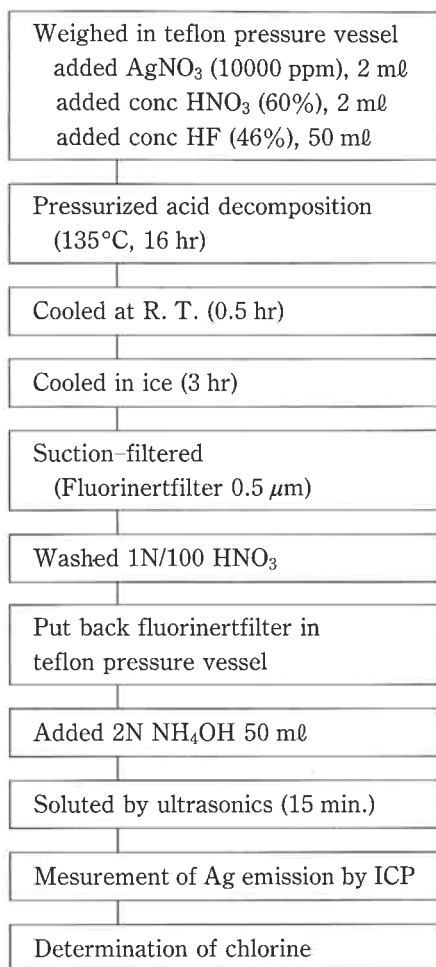


Fig. 1 Outline of pressurized acid decomposition-ICP procedure

塩素量が微量かつ既知の固体試料がないため実試料は従来法でも定量可能であった NBS ガラス標準試料と東ソー製窒化珪素粉末を使用した。但し塩素量が微量となるように試料採取量は従来使用していた量の1/2~1/10とした。尚、従来法<sup>4)</sup>との比較をするため従来の加圧酸分解-AA 法による塩素の定量も同一試料で行った。

### 3. 結果及び考察

#### 〔1〕 塩素回収率及び定量精度

加圧酸分解後の放置温度及び放置時間と塩素の回収率の関係を調べた結果、水冷することにより回収率がわず

Table 3 Reproducibility in pressurized acid decomposition-ICP

Cl added (μg)	Average of Cl found (μg)	$\sigma_{n-1}$ <sup>a)</sup>	R. S. D. <sup>b)</sup> (%)	n <sup>c)</sup>
0	2.46	0.40	16	9
50	45.4	0.96	2.1	4

a) Standard deviation

b) Relative standard deviation

c) The number of measurements

Table 4 Recovery of chlorine in pressurized acid decomposition-ICP

Cl Added (μg)	Cl Found (μg)	Recovery (%)
0	2.74	—
10	7.6	76
20	16.8	84
30	25.9	86
40	36.4	91
50	46.6	93
60	57.9	97
70	66.2	95
80	76.2	95
90	89.6	100
100	97.4	97

かに上がったが3時間以上冷しても回収率の変化は見られなかった。従って沈澱熟成は加圧容器のまま放冷後水冷3時間とした。また沈澱した AgCl の再溶解を防ぐために沈澱洗浄時に使用する稀硝酸は水冷したものを使用し、使用量も容器の共洗いを含め総洗浄量を約 200 mlとした。

その結果 Table 3 のようにブランク値は塩素量換算で 3 μg 以下に押さえられた。また添加塩素量 50 μg で平均回収率91%、相対標準偏差 (以下 R. S. D. と記す) 2.1%と良好な値が得られた。上記の様に Fig. 1 の操作方法を設定した。この操作による塩素量 10~100 μg の添加回収結果を Table 4 に示すが 40 μg 以上の塩素添加で90%以上の回収率が得られた。また、この添加回収実験のデータを用いて検量線を作成すると Fig. 2 のように添加塩素量と ICP による銀測定値はよい直線関係が得られ塩素量 10~100 μg の領域における定量性が確認された。ただし添加量 10~30 μg における塩素の回収率が低いことからこの領域の塩素定量値は多少低めに出ることが予想される。この原因は沈澱洗浄時に AgCl がわずかに溶解しているためと考えられる。

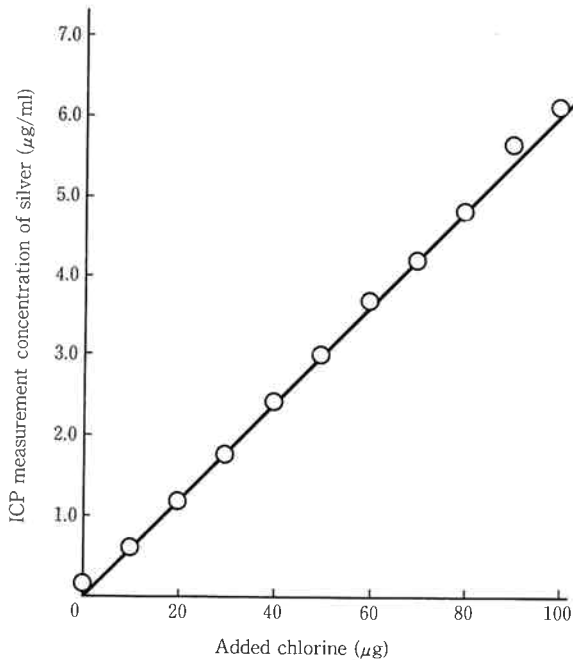


Fig. 2 Working curve for chlorine.

Table 5 Blank values of teflon pressure vessel and fluorinertfilter

Cl Added ( $\mu\text{g}$ )	Cl found		
	teflon pressure vessel ( $\mu\text{g}$ )	Fluorinert- filter ( $\mu\text{g}$ )	Total ( $\mu\text{g}$ )
0	0.90	1.22	2.12
10	2.14	9.13	11.27
50	5.41	48.24	53.65

## (2) ブランク値及び定量下限

一般に定量下限はブランク値とその変動によって決ってくる。本実験におけるブランクは最初に加えた大過剰の銀に由来しており、この過剰の銀が洗浄時に完全に洗い流されていないために ICP 測定時の銀のブランク値となり最終的に塩素の定量値に影響してくる。

このブランク値は Table 3 に示すように塩素量換算で  $2.46 \pm 0.40 \mu\text{g}$  (Ave.  $\pm \sigma_{n-1}$ ;  $n=9$ ) であった。従って検出下限を通常用いられているブランクの標準偏差値  $\sigma_{n-1}$  の3倍で表せば約  $1 \mu\text{g}$  となり定量下限を検出下限の10倍<sup>5)</sup>と見積もれば  $10 \mu\text{g}$  となる。

これを試料濃度換算するために石英ガラスで考えると本加圧酸分解で使用する HF は  $50 \text{ ml}$  であるから最大  $10 \text{ g}$  の試料分解が可能である。よって試料中の塩素の定量下限は  $1 \text{ ppm}$  となる。また、先の添加回収実験における  $10 \sim 100 \mu\text{g}$  の添加塩素量を石英ガラス中の塩素に見立てて濃度換算すると  $1 \sim 10 \text{ ppm}$  となる。つまり  $1 \sim 10 \text{ ppm}$  の塩素濃度で良好な検量線が得られている

ことになる。

ここで本法の定量下限を下げるためにブランクの所在を調べた結果を Table 5 に示す。

Table 5 よりブランクはテフロン製加圧容器とフロリナートフィルターの両方から同程度出ていることがわかる。また、添加塩素量が増えるとテフロン製容器内のブランク値が増えていることから沈澱した  $\text{AgCl}$  の一部が容器内に残っていることがわかる。従ってブランク値を下げるためにフロリナートフィルターを他の容器へ移し  $\text{AgCl}$  沈澱を溶解させることはできない。一方、過剰時の洗浄を入念に行くと沈澱している  $\text{AgCl}$  の再溶解がおこる。

以上のことからブランク値をこれ以上下げることはできず本法における塩素の定量下限は先に示した  $1 \text{ ppm}$  となる。

## (3) 実試料分析

実試料として NBS (米国商務省標準局) のガラス標準試料及び当社窒化珪素粉末中の塩素を定量した結果を Table 6 に示す。

Table 6 に示すように本法による NBS ガラス標準試料の測定結果は標準値<sup>6)</sup>や従来の加圧酸分解-AA 法により測定した結果に対応する値が得られた。文献値<sup>4)</sup>と比べた場合、本法の方が多少低めであるが、文献値の R. S. D. が  $5.9\%$ であることを考慮すれば、本法の結果と文献値は充分対応すると考えられる。また窒化珪素粉末中の塩素の測定では従来必要とされていた  $1/10$  の試料量で従来法に匹敵する分析値が得られた。さらに従来使用していた試料量の  $1/2 \sim 1/10$  で精度的にも対応する値が得られた。

一方、この加圧酸分解-ICP 法による塩素の定量法は添加する銀量に制限がない。従ってあらかじめ大過剰の銀イオンを加えることが可能なため試料中の塩素量が微量の場合でも共通イオン効果により  $\text{AgCl}$  の沈澱として捕集できる。また塩素量の予想が立たない試料でも1回の実験操作で塩素量の正確な値が得られる。

## (4) マトリックス成分の影響

従来の AA による測定<sup>4)</sup>では AA の直線性範囲の制限から標準添加法によるマトリックス成分の影響を調べることが困難であった。しかし本法ではダイナミックレンジの広い ICP で測定を行うため標準添加法によりマトリックス成分及び共存元素の影響を調べることが容易である。

先の2つの実試料を標準添加法により測定した結果を Table 7 へ示すが、通常法と標準添加法で大きな差は見

Table 6 Comparison of the present method and pressurized acid decomposition-atomic absorption spectrometry method for the determination of chlorine in NBS SRM 91 glass and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder

Sample	analytical method	Concentration (ppm)	R. S. D. (%)	n	Weight of sample (g)
NBS SRM 91 (SiO <sub>2</sub> )	ICP <sup>a)</sup>	135	1.3	4	0.1~0.7
	Gravimetric analysis <sup>b)</sup>	150 <sup>e)</sup>			5.0
	R-AA <sup>c)</sup>	170	5.9	5	0.5
	AA <sup>d)</sup>	147	6.6	3	1.0
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> powder	ICP <sup>a)</sup>	315	3.1	3	0.1~0.5
	AA <sup>d)</sup>	300	3.2	3	1.0

a) Present method

b) ref. 6)

c) ref. 4)

d) Pressurized acid decomposition-atomic absorption (measured by conventional method)

e) Standard value reported by NBS

f) Used weight of sample for measurement

Table 7 Comparison of the normally method and standard addition method for the determination of chlorine in NBS SRM 91 glass and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder

sample	Result of Normally method (average±Std. dev.)	Result of standard addition method (average±Std. dev.)
NBS SRM 91	140±1 ppm	143±12 ppm
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> powder	315±10 ppm	321±10 ppm

られない。参考までに NBS 標準試料の標準組成を Table 8 に示す。

このように本法でガラス試料や窒化珪素中の塩素を定量した場合マトリックス成分や Table 8 に示す共存元素の影響が現れていないことがわかる。

#### 4. 結 論

無機固体試料中の微量塩素 (1 ppm) が加圧酸分解-ICP 法により簡便かつ高精度で定量可能となった。また、塩素濃度が数 10 ppm 以上の試料では定量に使用する試料量が従来法の1/2~1/10となった。

さらに、マトリックス効果が予想される場合には標準添加法も容易に併用できる。

#### 文 献

- 1) 日本化学会編；“新実験化学講座，9，分析化学，(I)”，242，(丸善)，(1977年)
- 2) 日本分析化学会編；“分析化学便覧”，191，(丸善)，(1981年)

Table 8 Constituents in NBS SRM 91 glass

Constituent	Percent by Weight <sup>a)</sup>
SiO <sub>2</sub>	67.5
CaO	10.49
Na <sub>2</sub> O	8.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.01
F	5.73
K <sub>2</sub> O	3.24
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09
PbO	0.10
ZnO	0.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.079
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.023
TiO <sub>2</sub>	0.019
Cl	0.015
ZrO <sub>2</sub>	0.009

a) Values reported by NBS

- 3) 石塚紀夫；“日本分光学会講演要旨集”，67，(1989年)
- 4) 柘植 明，上菘義則，石塚紀夫；“窯業”，93，182，(1985年)
- 5) 日本化学会編；“新実験化学講座，9，分析化学，(II)”，281，(丸善)，(1977年)
- 6) G. E. F. Lundell, H. B. Knowles; *J. Am. Ceram. Soc.*, 10, 829, (1927)



著者

氏名 東南雅尚  
Masanao TOHNAN  
入社 昭和60年4月1日  
所属 研究本部  
化学研究所  
第四研究室



著者

氏名 田畑智一  
Tomokazu TABATA  
入社 昭和46年2月1日  
所属 研究本部  
化学研究所  
第四研究室  
副主任研究員



著者

氏名 岡田忠司  
Tadashi OKADA  
入社 昭和46年4月6日  
配属 研究本部  
化学研究所  
第四研究室  
第四研究室長