

ICP-MS による酸化ジルコニウム中の超微量成分分析

東 南 雅 尚
田 畑 智 一
岡 田 忠 司

Analysis of Ultra-trace Impurities in Zirconium Oxide by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Masanao TOHNAN
Tomokazu TABATA
Tadashi OKADA

In order to analyze ultra-trace impurities in zirconium oxide quantitatively by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the scopes of the internal standard method and the zirconium matrix removal method have been investigated in detail. When zirconium matrix concentration in a given sample solution is below 400 ppm, the matrix effect can be corrected for most of the ICP-MS measurement data by the indium internal standard method. Through the anion-exchange in a dilute sulfuric acid solution, 97% of zirconium can be removed from the ultra-trace impurity elements. The combined use of the zirconium matrix removal method and the indium internal standard method enables the quantitative determination by ICP-MS of ultra-trace rare-earth elements as well as nickel, cobalt and copper in zirconium oxide.

1. はじめに

酸化ジルコニウム（以下ジルコニアと記す）は耐熱性、耐久性の特性から構造材料をはじめ電子材料等各種機能材料の原料として活用されている。一方、商品の機能性追求において原材料及び製品の不純物量の制御は重要であり不純物の分析手法確立が必要となってくる。

従来ジルコニア中の不純物分析は原子吸光分析装置、誘導結合プラズマ発光分析装置（以下 ICP-AES と記す）等を使用して行われていたが、感度及び精度の関係で ppm ($\mu\text{g/g}$) レベルまでの不純物が対象元素となっていた^{1), 2), 3)}。そのため希土類元素等不純物として含まれることが予想される元素に対して超微量成分はほとんど検討されていない。今後材料の機能性や安全性そして環境問題がクローズアップされるなかで従来測定されてい

ない超微量成分の分析法が重要となる。

ICP-MS は試料溶液中の無機元素を Ar プラズマでイオン化し、イオン化した各元素を直径 1 mm という小さな穴のサンプリングコーンを通して集光し、四重極質量分析計で各質量ごとにその強度を測定する装置である。ICP-MS で 2000 ppm を越える高塩濃度の試料溶液を測定するとサンプリングコーンの穴に塩が析出し感度の変化や低下を引き起こす。また、高塩濃度の中の大量のマトリックス成分はプラズマ部で他の元素のイオン化を阻害したり、イオンの集光部で他の元素を散乱したりする。従ってマトリックス成分により測定元素の感度が変わり正確な分析が困難となる。このような現象はマトリックス干渉と呼ばれ、マトリックス元素及び測定元素の質量数やイオン化エネルギーによって受ける影響が違うと言われている。^{4), 5)}

ICP-MS でジルコニア中の超微量成分分析を行う場合、このマトリックス干渉が大きな問題となる。この問題を解決するためには測定上のテクニックや測定前のマトリックス分離の技術が必要である。

簡便な ICP-MS の測定テクニックとして内部標準法がある。この方法はあらかじめ標準液と測定液に特定元素を一定量添加しておきマトリックス干渉による測定元素の感度変化を特定元素の強度で補正する方法である。しかし、Zr マトリックスについてこの内部標準法に関する研究例は見あたらない。そこで本研究の第1の検討として、Zr マトリックスの共存下で内部標準法を使用した場合の定量精度について調べた。

一方マトリックスの分離手法としてはイオン交換法が用いられるケースが多い。ジルコニア試料の溶液化は一般に硫酸を使用して加圧酸分解して行われる³⁾。この分解において試料溶液中の大部分の不純物元素は陽イオンとして存在する。また硫酸溶液中の Zr は条件により陽イオンや中性あるいは陰イオン性錯体を形成することが報告されている⁶⁾。

そこで本研究の第2の検討として硫酸溶液中の Zr マトリックスを錯陰イオンとして不純物元素からイオン交換分離することについて調べた。

以上2つの検討を行った結果、Zr マトリックスの分離と内部標準法を併用することによりジルコニア中の超微量成分の希土類元素及び Ni, Co, Cu, について分析可能となったので報告する。

2. 実 験

(1) 試 薬

実験に使用する酸はすべて多摩化学(株)製の TAMAPURE-AA-1000 クラス (金属不純物成分がいずれも 1 ppb 未満) 以上のものを使用した。但しイオ

ン交換樹脂のコンディショニングには通常の試薬特級クラスのものを用いた。水は蒸留水をクリーンルーム設置のミリポア製 Milli-Qlabo 小型超純水製造装置にて精製した比抵抗値 18 M Ω cm のものを使用した。

内部標準法の検討には関東化学(株)製原子吸光分析用 1000 ppmZr 標準液、そして Zr の分離検討では当社の ZrOCl₂ · 8H₂O 及び ZrO₂ を溶解したものをそれぞれの Zr マトリックス溶液として使用した。陽イオン交換樹脂はダウケミカルカンパニー製 Dowex50W X8(50-100メッシュ)、陰イオン交換樹脂は室町化学(株)製 MuromacSBR(20-50メッシュ) 及びオルガノ(株)製 Amberlite IRA400(20-50メッシュ) を使用した。

(2) 装 置

測定には VG エレメンタル社製 ICP 質量分析装置モデル PQ2 を使用した。内部標準元素としては In を使用し標準液及び各測定溶液とも In 濃度が 40 ppb となるように調整した。ICP-MS への試料溶液導入には一般にペリスタポンプが用いられるが本研究ではメモリー効果を抑えるためにネブライザーによる自然吸入とした。

また、マトリックスの Zr 濃度測定はセイコー電子(株)製 ICP 発光分析装置 SPS1100 を使用した。各装置の測定条件は Table 1, 2 に示す。

(3) 実験操作

イオン交換によるマトリックス分離後に不純物の分析を行う操作は大きく①試料の溶解、②イオン交換、③濃縮及び定容、④測定の4つに分けられる。これらの操作や樹脂の再生はすべて ICP-MS が設置されているクラス1000のクリーンルーム内で行い、特に濃縮時の蒸発乾固操作は同室に設置されているクラス100のクリーンドラフト内で行った。

一方樹脂のコンディショニングや ICP-AES の測定は通常の実験室にて行った。ジルコニアの溶液化は三愛

Table 1 Operating conditions for ICP-MS

ICP operating conditions		Measurement conditions	
RF power	1.3 kW	Scan range (m/z)	6.0-247.0
Reflected power	< 5 W	Skipped mass regions	11.5- 22.0
Coolant gas flow-rate	14 l/min. (Ar)		27.5- 42.5
Auxiliary gas flow-rate	0.80 l/min. (Ar)		79.5- 80.5
Nebuliser gas flow-rate	0.78 l/min. (Ar)		89.5- 95.0
ICP-MS interface			
		Number of channels	2048
		Number of sweeps	100
Sampling cone	Ni with 1.00 mm orifice i. d.	Dwell time (μ s)	320
Skimmer cone	Ni with 0.75 mm orifice i. d.	Internal standard	In(115)

Table 2 Operating conditions for ICP-AES

ICP-AES operating conditions	
RF power	1.3 kW
Reflected power	< 5 W
Coolant gas flow-rate	160 /min (Ar)
Auxiliary gas flow-rate	0.800 /min (Ar)
Nebuliser gas flow-rate	0.300 /min (Ar)
Analytical line (nm)	Zr: 343.818
Resolution	Int. Slit.: 20 μ m Exit. Slit.: 40 μ m 313.182 nm Hg : Hw=0.008nm

科学社製の加圧酸分解容器 (内容積約 25 ml) を用い、(1+1) H₂SO₄ 中230°C16時間で行った。この時金属製の加圧酸分解容器からの汚染を防ぐためユニシールのふたの周りにはテフロン製シールテープを巻いた。なお ZrOCl₂ · 8H₂O は H₂O へ簡単に溶解するためそのまま溶解した。

イオン交換操作は汚染が少なく操作が簡単なバッチ法にて行った。具体的にはイオン交換樹脂をポリプロピレン (以下 PP と記す) 製の容器へ試料液と共に入れ振とうにより 2 時間イオン交換反応を行い、細孔径 70 μ m ϕ の PP 製ブフネルロートを用いて樹脂とイオン交換液との分離を行った。樹脂のコンディショニング及び再生も同様に行った。濃縮及び定容は石英製ビーカーで蒸発乾固したものに濃硝酸 2 ml を加え白煙処理後 PP 製 25 ml メスフラスコにて行った。

3. 結果 及び 考察

(1) マトリックス干渉と内部標準法の定量精度

ICP-MS で酸及び Zr マトリックスの存在する溶液を測定すると Fig. 1 のように同じ In 濃度であってもそのイオン強度はマトリックス干渉により抑制される。つまり同じ濃度の測定元素であってもマトリックス成分の種類や量によりイオン強度が変わるため定量測定ができない。

内部標準法はマトリックス干渉によるイオン強度の変化をあらかじめ添加した内部標準元素のイオン強度で補正する方法である。本実験では Zr 試料中にほとんど存在しない In¹¹⁵ を内部標準元素として In 内部標準法の定量精度について検討した。

まず本実験で採用しているネブライザーによる自然吸入により ICP-MS へ試料溶液を導入した場合、In 内部標準法の繰り返し精度は Table 3 に示すように相対標準偏差 (R. S. D.) で数%~10%程度である。

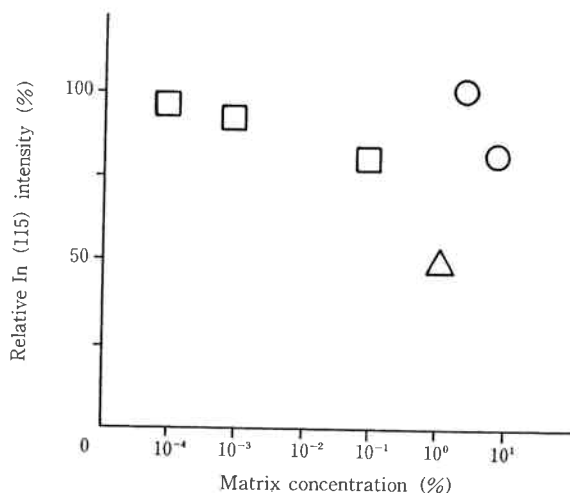


Fig. 1 Relative In (115) signal intensity vs. matrix concentration.

Relative values against 40 ng/ml In (115) intensity in 3% HNO₃ solution without matrix; Matrix: Zr(□), H₂SO₄(△), HNO₃(○); Each In (115) concentration is 40 ng/ml .

Table 3 Reproducibility of In (115) Internal standard method for ICP-MS

Analyte (m/z) ^{a)}	Ratio to In (115) intensity ^{b)}	R. S. D. (%) ^{c)}
Be (9)	0.16	8
Mg (24)	0.53	10
Co (59)	1.06	8
La (139)	1.08	1
Pb (208)	0.39	2
Bi (209)	0.62	2

a) Concentration of measured elements: 100 ng/ml ;
b) Ratio of signal intensity to 100 ng/ml In (115) signal intensity: average of ten times measurements;
c) Relative standard deviation.

次にマトリックス干渉に対する内部標準法の正確さについて調べた結果を Table 4, 5 へ示す。これはマトリックス成分を添加した標準溶液を In 内部標準法で測定した場合の定量値と真値とのズレを百分率で表したものであり、①式から算出した値である。

In 内部標準法により算出した

$$\frac{\text{マトリックス成分添加の標準液濃度}}{\text{3\% HNO}_3 \text{ 標準液濃度}} \times 100 \quad \dots\dots \text{①}$$

従って内部標準元素によるイオン強度の補正が正しく行われていれば各値は100となる。

先の自然吸入による繰り返し精度へ補正の誤差を10%程度見込んで In 内部標準法による定量値の許容範囲を±20%として考えると、酸マトリックスの場合 Table 4

Table 4 Effect of acid matrix for ICP-MS

HNO ₃ (%) ^{a)}	3.0	5.0	8.0	3.0	3.0	3.0
H ₂ SO ₄ (%)	0.0	0.0	0.0	0.2	0.4	0.2
Analyte (m/z) ^{b)}	Relative Values(%) ^{c)}					
Li (7)	100	99	105	97	116	110
Na (23)	100	101	103	95	103	102
Mg (24)	100	106	105	94	104	100
Al (27)	100	102	105	97	101	99
Cr (52)	100	104	100	93	96	95
Mn (55)	100	103	103	90	100	98
Ni (58)	100	99	99	94	100	109
Co (59)	100	100	100	90	97	94
Cu (65)	100	100	96	100	110	149
Zn (68)	100	99	96	93	100	102
La (139)	100	103	100	101	100	102
Ce (140)	100	105	101	104	103	106
Pr (141)	100	103	97	102	101	103
Nd (146)	100	102	99	101	101	103
Sm (152)	100	103	103	103	102	110
Eu (153)	100	106	100	106	102	109
Gd (158)	100	108	100	108	102	105
Tb (159)	100	105	99	109	108	109
Dy (162)	100	103	99	107	105	106
Ho (165)	100	104	102	108	106	112
Er (166)	100	109	101	108	111	112
Tm (169)	100	107	101	110	111	112
Yb (172)	100	105	98	105	104	109
Lu (175)	100	107	101	110	108	113
Pb (208)	100	107	102	116	109	119
Bi (209)	100	107	98	113	112	115
Th (232)	100	107	100	114	115	118
U (238)	100	107	101	115	114	120

a) Concentration of added acid; b) Concentration of measured elements: rare-earths(40 ng/ml), U(40 ng/ml), Th(35 ng/ml), others(100 ng/ml); c) Relative values against 3% HNO₃ standard solution.

から硝酸では8%, 硫酸ではCuを除いて2%までが許容範囲であった。つまり測定液中の酸濃度を硝酸は8%, 硫酸は2%以下に抑える必要がある。

一方 Zr のマトリックスの場合 Table 5 に示すように Zr 濃度が 400 ppm 以下であれば Mn 以下の軽元素を除く大部分の元素が±20%の定量許容範囲である。しかし Zr 濃度が 1000 ppm になると補正された定量値は低質量側で高めに、高質量側で低めに許容範囲から大きくずれてくる。この補正のずれは Zr マトリックス干渉が In と目的元素との間で異なったために生じたものである。即ちマトリックス濃度が高くなると、低質量側の元素は In より信号強度の抑制効果が少なく、高質量側

Table 5 Effect of Zr matrix for ICP-MS

Zr (μg/ml) ^{a)}	0	20	200	400	1000
Analyte (m/z) ^{b)}	Relative Values(%) ^{c)}				
Li (7)	100	120	122	129	172
Na (23)	100	106	108	132	180
Mg (24)	100	100	104	144	136
Al (27)	100	104	107	129	132
Cr (52)	100	105	104	122	132
Mn (55)	100	101	103	127	116
Ni (58)	100	101	99	118	128
Co (59)	100	101	100	117	127
Cu (65)	100	103	101	114	125
Zn (68)	100	103	104	99	118
La (139)	100	101	99	97	86
Ce (140)	100	101	97	96	86
Pr (141)	100	103	99	99	86
Nd (146)	100	104	103	102	86
Sm (152)	100	102	101	102	82
Eu (153)	100	102	98	97	80
Gd (158)	100	104	99	90	78
Tb (159)	100	103	98	93	75
Dy (162)	100	103	101	97	76
Ho (165)	100	105	101	89	74
Er (166)	100	105	98	88	72
Tm (169)	100	105	100	93	75
Yb (172)	100	103	99	96	75
Lu (175)	100	104	97	86	65
Pb (208)	100	102	101	99	73
Bi (209)	100	103	100	97	72
Th (232)	100	107	102	97	72
U (238)	100	105	103	102	73

a) Zr matrix solution: 1000 μg/ml Zr standard solution for atomic absorption analysis; b) Concentration of measured elements: rare-earths(40 ng/ml), U(40 ng/ml), Th(35 ng/ml), others(100 ng/ml); c) Relative values against standard solution (3% HNO₃ solution without Zr).

では In よりイオン強度の抑制効果が大きく現れていることになる。従って内部標準法を適用するためには測定前に可能なかぎり Zr マトリックスを分離する必要がある。以上のことから In 内部標準法を使用する場合、マトリックスの Zr 濃度が 400 ppm 以下では大部分の元素の定量が可能であるが 1000 ppm を越える場合は測定誤差が大きくなりほとんどの元素の定量は困難となる。但し In 補正值が同じ値を示す元素どうしであればそのなかの1つを内部標準元素として他の元素の定量も可能となる。例えば Table 5 において 1000 ppm の Zr 存在下でも Bi, Pb, Th, U の補正值がほぼ同じ値を示

しているの、これらの1つの元素を内部標準元素として他の3元素の定量が可能である。

(2) イオン交換による Zr マトリックスの分離検討

硫酸溶液中の Zr(IV) は Table 6 に示すように陰イオン交換樹脂に対しても陽イオン交換樹脂に対しても高い分配係数 (以下 Kd と記す) を持つと報告されている^{7),8)}。Table 6 の Kd は下記の②式で与えられる。

$$Kd = \frac{(R_{Zr}/R_w)}{(S_{Zr}/S_v)} \dots\dots②$$

R_{Zr} = (Add_{Zr} - S_{Zr})

S_{Zr} 溶液中の Zr 量

S_v イオン交換液量 (ml)

R_{Zr} 樹脂中の Zr 量

R_w 使用樹脂重量 (g)

Add_{Zr} 添加 Zr 量

Table 6 Kd values in H₂SO₄ solution^{7),8)}

Element	Anion exchange resin ^{a)}			Cation exchange resin ^{b)}		
	0.05M ^{c)}	0.25M	0.5M	0.05M	0.25M	0.5M
Cr (VI)	12,000	4,400	2,100	198	126	55
Hf (IV)	4,700	57	12	2,690	160	12
Mo (VI)	2,560	451	197	d)	3	1
Zr (IV)	1,350	211	47	546	98	5
U (VI)	521	91	27	596	29	10
Th (IV)	35	8	4	>10 ⁴	263	52
Fe (III)	16	4	1	>10 ⁴	255	58
La (III)	1	e)	e)	>10 ⁴	1,860	329
Ce (III)	1	e)	e)	>10 ⁴	1,800	318
Sm (III)	1	e)	e)	>10 ⁴	1,460	269
Yb (III)	1	e)	e)	>10 ⁴	1,330	249
Bi (III)	18	2	1	>10 ⁴	6,800	235
Li (I)	<0.5	<0.5		48	12	6
Na (I)	<0.5	<0.5		81	20	9

a) The Kd values are calculated from the distribution of 1-mmol element between 250 ml of solution and 2.5 g Bio-Rad AG1-X8 resin; b) 2.5 g Bio-Rad AG50W-X8 resin; c) concentration of H₂SO₄: mol/l; d) precipitation; e) not published.

陽イオン交換樹脂に対して Zr が高い Kd を持つことは陽イオン交換樹脂の存在下では硫酸溶液中の不純物元素と Zr が共に陽イオンとして存在し、両者をイオン交換分離することが困難なことを示唆する。また Table 6 の Kd は Zr 濃度が 364 ppm (Zr 1 mmol/250 ml) で測定した値でありマトリックス成分としては希薄な濃度領域で求められたものである。しかしジルコニア中の超微量成分分析において試料分解液中の Zr マトリックス濃度は感度的に高濃度が望ましい。

一方 Zr が安定なイオン状態として存在すれば Kd に対して Zr の濃度依存性はないと考えられる。しかし、高濃度の Zr イオンは酸性水溶液中で重合した状態にあると報告されておりイオンの安定性は不明である^{4),8)}。

そこで Zr 濃度が 2500 ppm という高濃度領域で硫酸溶液中における Zr の Kd を調べると Table 7 に示す結果となった。

Table 7 から Zr の陽イオン交換樹脂に対する Kd は 123 と Table 6 からの予想値に相当する値が得られ、陽イオン交換樹脂の存在下で Zr イオンは濃度に依存せず安定した陽イオン状態にあることが確認された。しかし Table 7 に示すように高濃度領域での陰イオン交換樹脂に対する Zr の Kd は陽イオン交換樹脂を用いた結果から零となるべきであるが18となった。これは陰イオン交換樹脂の存在下において Zr の硫酸溶液中のイオン状態が変化するためと考えられる。

ここで Zr 濃度と Kd の関係を調べると Fig. 2 のように Zr 濃度の増加とともに Kd は減少する。しかし、同じ Zr 濃度でも樹脂量が2倍になっただけで1桁 Kd が増加する。このように Kd は Zr 濃度よりイオン交換時の Zr 量と交換樹脂量の割合に大きく影響されることが判明した。

次に Zr 量 (mmol) と使用しているイオン交換樹脂の総イオン交換容量 (meq) の比を負荷率としてこの負荷率と Kd の関係を求めると Fig. 3 のように負荷率が低いほど Zr の Kd は大きくなる。更に硫酸濃度と Kd の

Table 7 Kd values of Zr in H₂SO₄ solution

	Anion exchange resin ^{a)}	Cation exchange resin ^{b)}
Kd	18	123
Concentration of H ₂ SO ₄ (mol/l)	0.1	0.1
Concentration of Zr (ppm) ^{c)}	2,500	2,500
Volume of resin (ml)	5	5
Volume of solution (ml)	100	100
Ratio of Zr to total resin capacity (mmol/meq)	0.4	0.4

a) Amberlite IRA400; b) Dowex50W X8; c) Zr matrix solution: soluted ZrOCl₂ • 8H₂O by H₂O.

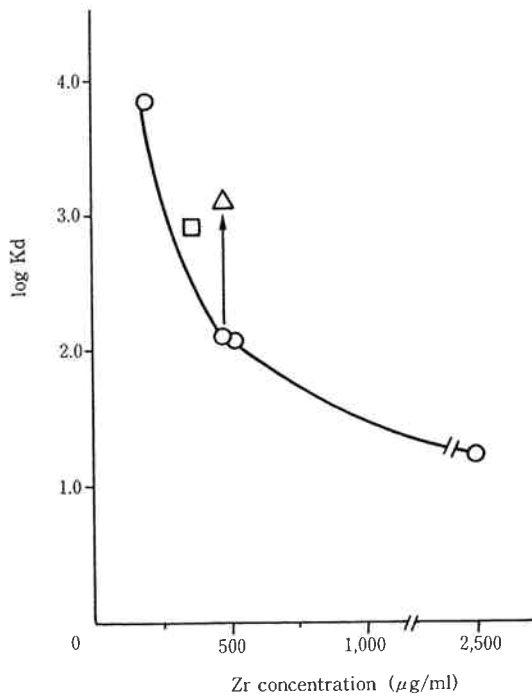


Fig. 2 Anion exchange distribution coefficients in H_2SO_4 solution vs. Zr concentration.

Weight of resin: Amberlite IRA400 1.9 g(\circ), 3.8 g(Δ), Baio-Rad AG1-X8 2.5 g(\square : reference 8); Concentration of H_2SO_4 : 0.1 mol/l; The Zr matrix used $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

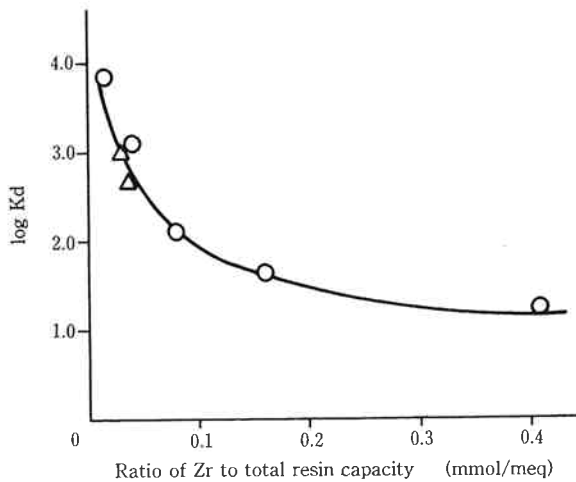


Fig. 3 Anion exchange distribution coefficients in H_2SO_4 solution vs. ratio of Zr to total resin capacity.

Used resin: Amberlite IRA400; Concentration of H_2SO_4 : 0.1 mol/l; The Zr matrix used $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (\circ), ZrO_2 (Δ).

関係を調べると Fig. 4 の様に溶液中の総 SO_4 濃度が 0.23 mol/l で最大の Kd となった。つまり総 SO_4 濃度

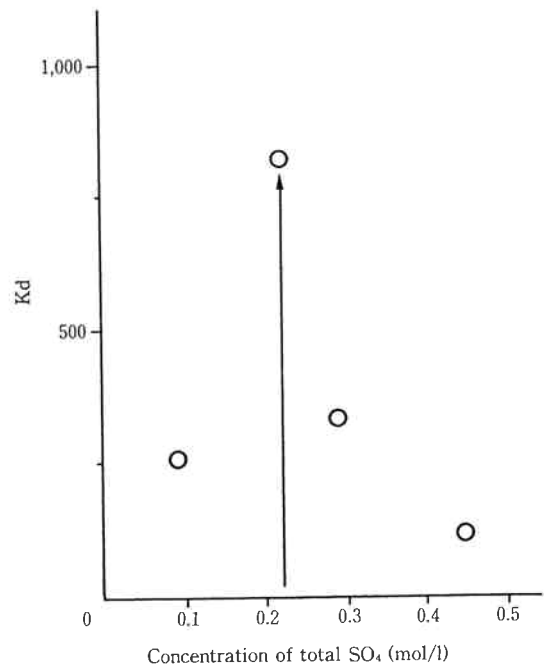


Fig. 4 Anion exchange distribution coefficients in H_2SO_4 solution vs. H_2SO_4 concentration.

Used resin: Amberlite IRA400; The ratio of Zr to total resin capacity was 0.05 mmol/meq.

が 0.2 mol/l 付近に Zr の陰イオン交換樹脂に対する Kd の極大値が存在すると考えられる。これらの原因は Zr が硫酸溶液中で重合した状態にあることと関係があると考えられるが現在のところ詳細については不明である。

このように硫酸溶液中で複雑な挙動を示す Zr は陰イオン交換樹脂を使用して負荷率を小さくし、かつ総 SO_4 濃度が 0.2 mol/l となるようにすれば効率よく吸着分離できることが判った。

(3) イオン交換分離時の Zr 以外の元素の挙動

市販の高純度 ZrO_2 試料 (SPEX 社製) を (1+1) H_2SO_4 で加圧酸分解後稀釈率 (= 試料中濃度 / 測定液中濃度) 500 でマトリックスの Zr 濃度を 2000 ppm 以下となるように定容したのち ICP-MS で定性すると微量不純物元素として Ni, Co, Cu, 希土類元素, Bi, Th, U が存在した。これらの元素を定量ターゲットとしてイオン交換操作における各元素の添加回収率を調べた。その結果 Table 8 のように Th, U を除くほとんどの元素において 87% 以上の高い回収率が得られ、定量分析に充分適用可能と考えられる。Th, U については Table 6 の Kd から Zr と同様に陰イオン交換樹脂へ吸着したため回収率が上がらなかったものと考えられる。以上のことから Zr 分離後の定量可能な元素は Ni, Co, Cu, 及

Table 8 Recovery of each element after ion exchange^{a)} in H₂SO₄ solution

Element ^{b)}	Recovery (%)
Ni	103
Co	108
Cu	102
Y	94
La	87
Ce	91
Pr	90
Nd	88
Sm	87
Eu	88
Gd	90
Tb	88
Dy	88
Ho	88
Er	93
Tm	87
Yb	93
Lu	92
Th	34
U	1

a) 10 ml Amberlite IRA400 resin in 0.1 M H₂SO₄ solution; b) Added elements: rare-earths (4 μg), U (4 μg), Th (3.5 μg), others (10 μg).

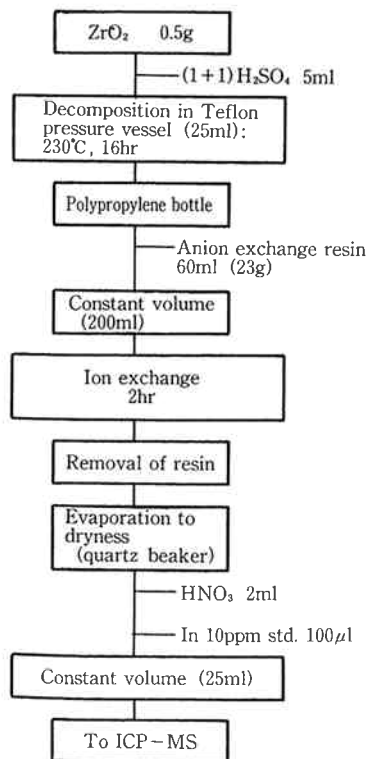


Fig. 5 Analytical procedure.

び希土類元素となった。

〔4〕 分析操作とブランク値

Zr の分離条件および ICP-MS のマトリックス効果を考慮して Fig. 5 に示す実試料分析のための操作を設定した。この操作は負荷率=0.05 mmol/meq, 総 SO₄ 濃度=0.23 mol/l で Fig. 3 の最大の Kd(=822) となる条件である。この Kd を先の②式に代入し, 0.5 g のジルコニア (0.37 gZr 相当) の分離を逆算すると最終試料溶液中の Zr 濃度は 160 ppm となり ICP-MS 測定において In 補正可能なマトリックス濃度となる。

実試料の分析に先だちこの分析操作におけるブランク値の調査を 2 種のイオン交換樹脂について行った。

Table 9 Total blank of analytical procedure^{a)} (ng/g)

Element	Used resin	
	MuromacSBR	Amberlite IRA400
Li	20	18
Na	505	44
Mg	23	53
Al	317	10ppm>
Cr	38	29
Mn	175	105
Ni	32	<
Co	< ^{b)}	<
Cu	180	<
Zn	141	156
La	<	<
Ce	<	<
Pr	<	<
Nd	<	<
Sm	<	<
Eu	<	<
Gd	<	<
Tb	<	<
Dy	<	<
Ho	<	<
Er	<	<
Tm	<	<
Yb	<	<
Lu	<	<
Pb	13	17
Bi	<	<
Th	<	<
U	<	<

a) Corrected values by sample weight (dilution ratio: 50); b) Not detected by ICP-MS: "<" means "<10 ng/g" (dilution ratio times detection limits of ICP-MS⁹⁾).

Table 10 Analytical result of ZrO₂ (ng/g)

Element	Ave ^{a)} ±std ^{b)}	R. S. D.(%) ^{c)}
Ni	400±21	5
Co	21±1	3
Cu	1,300±90	7
La	400±74	19
Ce	27±5	17
Pr	< ^{d)}	
Nd	4,300±300	7
Sm	<	
Eu	<	
Gd	<	
Tb	<	
Dy	<	
Ho	<	
Er	<	
Tm	<	
Yb	<	
Lu	<	

a) Average of three sample determinations (dilution ratio: 50); b) Standard deviation; c) Relative standard deviation; d) Not detected by ICP-MS: "<" means "<10 ng/g" (dilution ratio times detection limits of ICP-MS⁹⁾).

稀釈率50で分析した場合の試料換算ブランク値を Table 9 に示す。この結果から希土類元素をはじめ大部分の元素は 10 ppb 未満という超微量成分分析のブランク値として満足すべき値が得られた。

このブランク調査から Amberlite を使用すると Al のブランクが大幅に増加することが判明した。この Al は洗浄やコンディショニングでは取り去ることが不能ほど大量に混入しているため実試料分析では MuromacSBR を使用した。

〔5〕 実試料分析

実試料として市販の高純度ジルコニア (SPEX 社製) を用い Fig. 5 のフローに従って分析した結果を Table 10 へ示す。3回の繰り返し精度である相対標準偏差 (R. S. D.) は La, Ce で約20%と大きな値となったが Ni, Co, Cu, Nd については10%未満という良好な結果が得られた。一方 Zr 濃度はいずれも 400 ppm 以下で定量対象元素に対して In 内部標準法の適用可能な範囲であった。また、このときの Zr の分離度を③式に従って算出するといずれも97%以上であった。

Zr の分離度 (%)

$$=100 \times \left(1 - \frac{\text{測定液中の Zr 量}}{\text{溶液化前の Zr 量}}\right) \dots\dots③$$

他の分析法による超微量不純物の検証データがないため定量値の比較ができないが、結果の再現性および Zr マトリックスの分離から考えて本分析法は実試料へ充分適用可能と考えられる。

本分析法のイオン交換操作を分離効率の高いカラム法へ変更すればさらに Zr の分離度は上がり ICP-MS 測定におけるマトリックス干渉が軽減され In 内部標準法による定量精度も向上するものと考えられる。

4. 結 論

Zr マトリックスの97%が負荷率 0.05 mmol/meq, 総 SO₄ 濃度 0.2 mol/l の硫酸溶液中で陰イオン交換により不純物元素から分離されるため、ICP-MS の In 内部標準法を使用して酸化ジルコニウム中の超微量成分である希土類元素及び Ni, Co, Cu の分析が可能となった。

5. 参 考 文 献

- 1) A. Samdi, J. Paris, J. Deloume, G. Duc, J. Anal. At. Spectro., 2: 733, (1987).
- 2) 古野義一, 倉田奈津子: 福岡県北九州工業試験場研究報告, 1988, 1, (1989).
- 3) 石塚紀夫, 上義義則, 柘植 明: 分析化学, 34: 487, (1985).
- 4) H. Kawaguchi, T. Tanaka, T. Nakamura, M. morisita, A. Mizuike, Anal. Science, 3: 305, (1987).
- 5) J. A. Olivares, R. S. Houk, Anal. chem., 58: 20, (1986).
- 6) F. A. Cotton, G. Wilkinson, "無機化学 (下)", 中原勝儼訳, 824 (1973).
- 7) F. W. E. Strelow, Ruthild Rethemeyer, C. J. C. Bothma, Anal. Chem., 37: 106 (1965).
- 8) F. W. E. Strelow, C. J. C. Bothma, Anal. Chem., 39: 597, (1967).
- 9) 丸文(株), VG Plasma Quad PQ2 & PQ2 Plus Application data.



著 者

氏名 東 南 雅 尚
Masanao TOHNAN
入社 昭和60年4月1日
所属 技術開発本部
化学研究所
解析研究室
副主任研究員



著 者

氏名 田 畑 智 一
Tomokazu TABATA
入社 昭和46年2月1日
所属 技術開発本部
化学研究所
解析研究室
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
所属 技術開発本部
化学研究所
解析研究室
解析研究室長