

# 難溶解性無機材料の分析

愛媛事業所 長谷川 幹男 佐々木 茂  
東京営業所 佐竹 肇

## 1 はじめに

一般に、固体試料の無機元素分析は試料を固体のまま分析する固体直接分析法と試料を分解・溶液化して分析する湿式分析法のどちらかの方法が採られている。

固体直接分析法は蛍光X線分析(XRF)、固体発光分光分析(AES)、グロー放電質量分析(GDMS)等の方法がバルク分析に利用され、電子プローブマイクロ分析(EPMA)、二次イオン質量分析(SIMS)、X線光電子分光分析(XPS)等の方法が局所分析に利用されている。

湿式分析法は適切な分解方法を用いて溶液化した後、原子吸光分析(AAS)、高周波誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)及び高周波誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)等の方法が定量分析に利用されている。

分析はその目的に応じた方法で実施されなければならないが、概して固体直接分析法は固体標準試料<sup>1)2)</sup>(作製するために多大の労力を要する)が得られにくいことから、定性分析、半定量分析への利用が多く、一方試料を溶液化する湿式分析法は正確な定量分析を目的とする場合に利用されている。

無機材料は元素組成とか化合形態によっては溶液化のための分解が困難であること、溶解方法のわずかな差が溶解不十分になること、溶解し

た後も再び析出・沈殿が生じること等、完全に溶液化することの困難な試料が多くある。

ここでは、これらの試料を難溶解性材料(試料)と定義し、湿式分析法の中でも特に試料の溶液化が困難な貴金属、酸化物セラミックス、非酸化物セラミックスなどの難溶解性材料の分析(分解)について事例<sup>3)</sup>を踏まえて紹介する。

## 2 無機材料の湿式分解方法と分解剤

難溶解性無機材料の湿式分析は熱衝撃、ポロンカーバイド乳鉢等を用いて粉化した後、通常、混酸による溶解、アルカリ融解、加圧酸分解、マイクロ波分解等の前処理によって溶液化する必要がある(表1)。

一般に塩酸は濃塩酸の場合、還元力があり、多くの元素と錯体を形成して溶解を助け、また過酸化水素水の添加で発生期の塩素が金属の溶解を促進させる。

硝酸は強い酸化力を有しているため酸化を伴う溶解に適している。

硫酸は沸点が340 と高いため高

温加熱分解(硫酸白煙処理)に有効であり、また熱濃硫酸は有機物の分解にも適している。

フッ酸はSiをSiF<sub>4</sub>として分解させるため石英などケイ酸塩の分解に適している。

しかし、難溶解性試料の多くは単一の酸での溶解が困難で、これらの酸を組み合わせた混酸がよく使用される。

一方、アルカリ融解は古典的な方法であるが、高温溶融による分解が強力なため酸分解が困難な難溶解性試料によく使用される。しかし分解液が高濃度塩溶液になるため、ICP-MS測定など高感度測定が必要な場合には他の分解方法が採用される。

加圧酸分解<sup>4)~6)</sup>及びマイクロ波分解<sup>7)8)</sup>は酸の組み合わせにより多くの難溶解性化合物も分解でき、クリーンな試料溶液が得られることから高感度分析法にはよく利用される。

これらの方法の採用に当たっては試料が完全に溶液化できること、および目的元素の汚染、ロスが無いことなどを把握することが重要である。

また、必要な精度・正確度および定量下限などを把握して分析目的に合った方法を採用することが重要である。

表1 各種湿式分解方法と分解剤

分解方法	分解剤
酸溶解法	HCl, HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF, 混酸
アルカリ融解法	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NaOH + NaNO <sub>3</sub>
酸融解法	KHSO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
加圧酸分解法	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , HF, 混酸
マイクロ波分解法	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , HF, 混酸

表2 分析実施例の難溶性無機材料分類

分類	難溶性無機材料
貴金属	Ru, Rh, Ir
酸化物系セラミックス(A属)	Ti, Zr 酸化物
酸化物系セラミックス(A属)	Nb, Ta 酸化物
非酸化物系セラミックス	SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
難溶性塩類	BaSO <sub>4</sub>

表4 Li/La/Eu/Ti複合酸化物の組成分析実施例

試料No.	Li <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	合計
A	3.0	22.2	49.0	26.2	100.4
B	2.9	27.7	48.4	20.7	99.7
C	3.0	32.8	49.0	15.6	100.4

### 3 難溶性無機材料

難溶性材料としてはポリフルオロカーボン(テフロン)等の有機材料もあるが、大部分は無機材料<sup>9)10)</sup>である。

難溶性無機材料の分析実施例<sup>3)</sup>を貴金属、酸化物系セラミックス、非酸化物系セラミックス、塩類に分類して表2に示す。

### 4 難溶性無機材料の分析実施例<sup>3)</sup>

表2の難溶性無機材料のうち、貴金属の分析例として触媒中のRuの定量分析、酸化物系セラミックスの分析例としてLi/La/Eu/Ti複合酸化物の組成分析(バルク組成分析の例)とBi/Sr/Nb/Ta複合酸化膜の組成分析(分析精度の例)、非酸化物系セラミックスの分析例としてSiC中の微量不純物の定量分析(微量分析の例)についてそれぞれの分析方法、分析結果を紹介する。

#### 4.1 難溶性貴金属元素の定量分析 - 触媒中のRuの定量 -

水素添加触媒として有用な元素であるRuについて、触媒中のRuの定量分析を実施した。

表3 触媒・酸化物担体中Ruの担持濃度測定実施例 (単位: wt%)

触媒	Ru担持濃度
チタニア担体系触媒	5.59
シリカ担体系触媒	1.58
アルミナ担体系触媒	1.77

Ti, Zr及びその酸化物(A属元素)は

- ・ HF / HNO<sub>3</sub> / HClO<sub>4</sub> 分解 ~ H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> による HF マスキング
- ・ K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 融解
- ・ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 融解 ~ HCl 溶解  
などの分解方法を採用する。

Li/La/Eu/Ti複合酸化物の分析はピロ硫酸カリウム(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 溶融でほぼ溶液化することができるが、全元素を完全に溶解するため硫酸白煙処理を併用して溶液化した。分析(分解)方法は下記のとおりである。

試料採取 / ビーカー 水少量 + 硫酸 + K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 混合 加熱脱水  
硫酸環流分解, 白煙処理 希塩酸加熱溶解 ICP - AES 測定

分析結果例を表4に示すが、いずれの試料も100 ± 0.4%の範囲に入り、満足できる結果が得られた。

#### 4.3 酸化物系セラミックスの分析 - Bi/Sr/Nb/Ta複合酸化膜 / 半導体デバイス構成膜の組成分析 -

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SrTiO<sub>3</sub> などの高誘電率材料が半導体デバイス構成材料(絶縁膜)として重要となっている。

Nb, Ta及びその酸化物(A属元素)は

- ・ HF / HNO<sub>3</sub> / HClO<sub>4</sub> 分解 ~ H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> による HF マスキング
- ・ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / KHSO<sub>4</sub> 分解 ~ シュウ

Ruは酸に不溶であること(王水にも不溶), 白金と合金を形成すること(白金つば等の白金器具は使用不可)等の化学的性質を有するため、分析(分解)方法は下記の通りとした。

試料採取 / アルミナつば  
Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合 溶融 水で過剰の  
Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を分解 エタノール添加  
塩酸で融解物の溶解 ICP - AES  
測定

融解物は酸性に戻す時に加水分解してRuが不溶化するため、少量のエタノールを添加することでこれを防止した。

分析結果例を表3に示す。

#### 4.2 酸化物系セラミックスの分析 - Li/La/Eu/Ti複合酸化物の組成分析 -

複合酸化物はガスセンサー, コンデンサー, 触媒, 顔料, 電池, 超伝導材料等, 広範囲に応用されている。その組成が特性に影響を与えるため、正確なデータが要求されるので、n = 3以上の繰り返し分析により精度、正確度を確保している。

酸による錯体化などの分解方法を採用する。

Bi / Sr / Nb / Ta複合酸化膜の分析(分解)を下記の方法で実施した。  
試料ウェハーのカッティング  
HF + HClで表面エッチング 蒸発乾固  
HF + HNO<sub>3</sub>で加熱溶解  
H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を加え過剰HFをマスクング  
ICP - AES測定

分析結果例を表5に示すが、いずれの元素も変動係数(CV)が約1%以下と満足できる結果が得られた。

#### 4.4 非氧化物系セラミックスの分析 - SiC中の微量不純物の定量 -

炭化珪素(SiC)は高硬度、耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性など多くの優れた特性を有し、研削材、耐火物、発熱体などに利用され、また近年ファインセラミックスとして自動車エンジン部品、半導体製造用部品など多くの分野に利用されている。

研削材用SiC、ファインセラミックス用SiCはJIS分析方法<sup>11)12)</sup>がそれぞれ制定されている。

SiC中のNaなどの微量元素の定量方法として加圧酸分解法~ICP - MS

法で実施した。分析(分解)方法は下記のとおりである。

試料採取 / 加圧分解容器 HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HF 加圧熱分解(1~7日間) 硫酸白煙処理 希硝酸溶解 ICP - MS測定

分析結果例を表6に示すが、金属マトリックスが無い場合ICP - MS装置の使用が可能となり、定量下限サブppmレベルの微量分析ができる。

加圧熱分解は粉末試料の場合通常1~3日で完了するが、板状や大きい粒子の場合には1~2週間を要することもある。

マイクロ波分解法は、SiC試料が結晶の場合は短時間で分解できるが、結晶の場合は分解が不十分となる<sup>9)</sup>。

### 5 おわりに

湿式無機元素分析において、溶液試料の場合はICP - AES, ICP - MSなどの測定機器の進歩で容易に測定ができるようになった。しかし、固体試料の場合は試料を溶液化することが必要であるが、この処理の機器

化が困難なため、現在でも多くは手作業に委ねられている。特に難溶解性材料の分解・溶液化は分析技術者の力量に負うところが多い。

弊社では難溶解性材料を含め、あらゆる材料についての組成分析、微量不純物分析を実施しているが、この分野をさらに発展させるため、分解方法の標準化やライブラリー化を検討している。

#### 文 献

- 1) ぶんせき編集委員会: ぶんせき, 700~748 (1986).
- 2) 山崎, 他: 分析化学, 51, 269 (2002).
- 3) 佐竹: 第21回SCAS社内技術討論会(2000年).
- 4) 内田: ぶんせき, 71 (1986).
- 5) 横田, 他: 分析化学, 46, 395 (1997).
- 6) 藤本, 他: 分析化学, 47, 187 (1998).
- 7) 谷本, 福村: 分析化学, 45, 357 (1996).
- 8) 鳥貝, 他: 分析化学, 46, 401 (1997).
- 9) 上養: ぶんせき, 205 (1996).
- 10) 松本: ぶんせき, 60 (2002).
- 11) JISR6124
- 12) JISR1616

表5 Bi / Sr / Nb / Ta複合酸化膜の組成分析実施例

(単位: wt%)

試料No.	Bi	Sr	Nb	Ta
n = 1	54.5	7.97	5.39	32.2
n = 2	54.0	8.14	5.43	32.4
n = 3	54.6	8.04	5.46	31.9
平均	54.4	8.05	5.43	32.4
変動係数(%)	0.57	1.03	0.72	0.83

表6 SiC中の不純物の定量分析実施例

(単位: µg/g)

試料No.	Fe	Ni	Cr	Ti	Na
SiC - A	0.8	< 0.1	< 0.1	1.4	-
SiC - B	0.5	0.1	< 0.1	-	0.1



長谷川 幹男  
(はせがわ みきお)  
愛媛事業所



佐々木 茂  
(ささき しげる)  
愛媛事業所



佐竹 肇  
(さたけ はじめ)  
東京営業所