

報 文

誘導結合プラズマ発光分析法によるチタン酸バリウム
中の不純物の定量山本善一[®], 東 隆祐*, 西村芳典**, 上田一正*

(1985 年 12 月 2 日受理)

チタン酸バリウムの粉末試料を四ホウ酸リチウムで溶融し、その溶融物を塩酸で加熱溶解した。この溶液についてその中の微量不純物元素 (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Si, Sr) を ICP-AES で定量した。チタン酸バリウム試料を溶解した溶液中にはマトリックス成分として、四ホウ酸リチウム、チタンとバリウムが含まれ、これらのマトリックスはカルシウムのバックグラウンドを 30% 上昇させ、逆に分析線強度を 30% 減少させた。これらのマトリックスの影響は、各マトリックスをマッチングさせた標準溶液を用いることで補正した。しかし、個々のマトリックスでは、チタン酸バリウム中のバリウム、実試料にパーセントオーダーで含まれるストロンチウムによるイオン化干渉も認められた。市販の実試料 9 種 (98.0~99.8%) を分析した結果は、AAS, フレーム光度分析により得られた値とよく一致した。

1 緒 言

電子材料として圧電体、高誘電率磁器材料に使用されているチタン酸バリウムは、近年温度センサーや定温発熱体としても注目されている。しかし、その電気的、物理的性質は、チタン酸バリウム中の不純物によって大きく左右され、又、種々の物質のドーピングによっても特性条件を設定できる。特にチタン酸バリウムと同様なペロブスカイト構造をとる物質の添加は温度依存性に重要な役割を果たす¹⁾。従って工程管理、製品、原材料の品質管理の面からチタン酸バリウム中の各種の不純物の迅速、正確な分析が要望されている。

従来のチタン酸バリウム、チタン酸鉛中の不純物の定量は、キレート滴定法²⁾、XRD³⁾、吸光光度法⁴⁾、AAS⁵⁾などが利用されてきた。しかし、これらの方法は、迅速性に欠け試料の前処理も煩雑である。又、マトリックスの影響も大きく、感度の面からも必ずしも十分とは言えない。非破壊 XRF 分析は、標準試料の入手が容易でなく、加えて微量成分の定量は困難である。これに対し

て、近年金属材料⁶⁾⁷⁾、環境試料⁸⁾⁹⁾、セラミックス^{10)~13)}などの分野で目覚ましく普及してきた ICP-AES は比較的マトリックスの影響を受けず高感度で多元素を同時定量できる利点がある。従ってチタン酸バリウム中の微量多元素の迅速同時定量が期待できる。しかし、これまで ICP-AES によるチタン酸バリウム中の不純物の定量については、ケイ素の定量¹⁴⁾があるのみで、微量元素の同時定量の報告は見当たらない。一般に、チタン酸バリウムは塩酸に溶解するとされているが、実際には不溶性のケイ素などが存在し、溶解が困難である。佐藤ら¹⁵⁾は、これをテフロン酸分解容器を用いて分解し、塩酸で加熱、塩酸可溶性ケイ素と不溶性ケイ素を分離回収し、後者の分解にフッ化水素酸を使用した後、そのマスキング剤としてホウ酸を添加しているため操作の面と迅速性に問題がある。これに対して本法では、四ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) でチタン酸バリウムを溶融後、その溶融物を塩酸 (1+1) で加熱溶解した。この試料溶液について ICP-AES を用い、各々のマトリックス成分の影響、検出限界、検量線と精度について検討し、純度の異なる 9 種のチタン酸バリウム中の微量不純物としてのアルミニウム、カルシウム、鉄、マグネシウム、マンガン、ナトリウム、ケイ素及びストロンチウムを同時定量し、満足すべき結果を得た。

* 金沢大学工学部工業化学科 : 920 石川県金沢市小立野 2-40-20

** 石川県工業試験場化学食品部 : 920-02 石川県金沢市戸水ロ-1

2 実 験

2.1 分析装置及び測定条件

用いた ICP-AES は日本ジャーレル・アッシュ製 ICAP-750V 型で高塩濃度用ネブライザー及びトーチ (FT-2) を使用した。キャリアガス、プラズマガス、補助ガスはすべて高純度アルゴンを使用し、キャリアガス流量、測光位置などの最適条件は各元素により多少異なるが、多成分 (8 成分) 同時定量としての目的に好ましい条件を設定した。Table 1 に用いた測定条件を示す。

Table 1 Operating conditions and analytical lines

R. F. power	1.4 kW
Carrier gas flow rate	0.50 l/min
Plasma gas flow rate	16.0 l/min
Auxiliary gas flow rate	0.45 l/min
Observation height	15 mm above load coil
Slit widths	
Entrance	25 μ m
Exit	50 μ m
Sample uptake rate	2.0 ml/min
Signal measurement	10 s integration
Analytical line	
Al I 396.15 nm	Mn II 293.30 nm
Ca I 422.67 nm	Na I 589.59 nm
Fe II 259.94 nm	Si I 251.61 nm
Mg II 279.55 nm	Sr II 407.77 nm

試料の溶融炉は、ヤマト科学製マッフルファーネスモデル FM-25 を使用した。

2.2 試 薬

試料のチタン酸バリウムは、純度 98.0~99.8% のものを用いた。チタン及びバリウムのマトリックスとしては、99.98% のチタン酸バリウムを用いた。

チタン標準液 (10 mg/ml) は、金属チタン (99.9%) 2.50 g を塩酸 100 ml に溶かし、塩酸 (1+1) で 250 ml とした。

バリウム標準液 (10 mg/ml) は、炭酸バリウム (試薬特級) 3.59 g を少量の塩酸に溶かし、水で 250 ml とした。

溶融剤の四ホウ酸リチウムは、Merck 製の分析用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の無水物を用いた。

各測定元素の標準液 (1 mg/ml) は、それぞれ特級又は高純度試薬から調製した¹⁴⁾。又、塩酸は精密分析用を用いた。

2.3 試料の分解

粉末試料 0.2 g を白金るつぽに採り四ホウ酸リチウム 0.7 g を加えよく混合する。次に白金るつぽにふたをし、溶融炉で 1000°C で 15 分間溶融する。冷却後、塩酸 (1+1) 8 ml を加え約 150~200°C で溶融物を約 30 分

間加熱溶解する。このとき温度が低いとチタンの水酸化物を一部析出する¹⁵⁾ので加熱温度に注意しなければならない。完全に溶解後水で 50 ml に希釈し、ICP-AES で測定した。

実験を通じて白金るつぽの損傷はなく、又問題になるほどの微量の鉄の汚染¹⁶⁾も見られなかった。

3 結果と考察

3.1 共存物質の影響

2.3 に従って処理したチタン酸バリウムの試料溶液中にはマトリックス成分として四ホウ酸リチウム 1.4%, チタン酸バリウム 0.4% 及び塩酸 3.4 w/v% が含まれている。これらのマトリックスが微量の測定対象元素の分析線強度やバックグラウンドなどに影響を及ぼすことが予想される。従って実試料の分析に先立ってあらかじめこれらのマトリックス成分の影響について検討した。

溶融剤として添加する四ホウ酸リチウムについては、添加量を 0.3~1.1 g まで変化させ分析線強度やその波長におけるバックグラウンドに及ぼす影響を検討した。Fig. 1 にその結果を示す。これから明らかなように、シグナル、バックグラウンドは共に増加した。従って相対的にはシグナル-バックグラウンド比 (SBR) が低下することになる。又四ホウ酸リチウムの添加量が 0.3 g 以下になると試料の完全溶融が困難となるので実際には、四ホウ酸リチウムの添加量は 0.7 g とした。

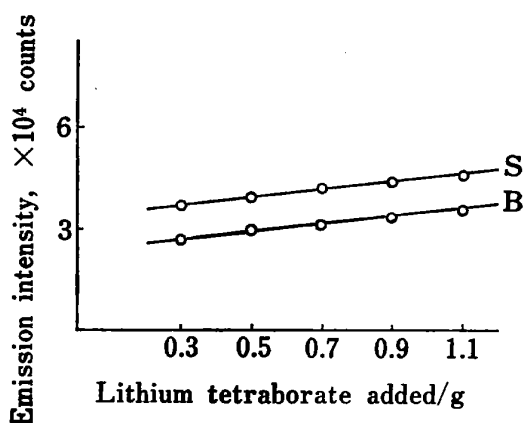


Fig. 1 Effect of lithium tetraborate on the intensities of silicon analytical line and its background

BaTiO₃ taken : 0.2 g; Fusing : 1000°C, 15 min;
S : signal (Si 0.8 μ g/ml); B : background

チタン酸バリウム試料の採取量を 0.1~0.3 g と変化させたときの影響を Fig. 2 に示す。この際、2.3 によって得られた測定溶液中の分析目的元素 (マグネシウム)

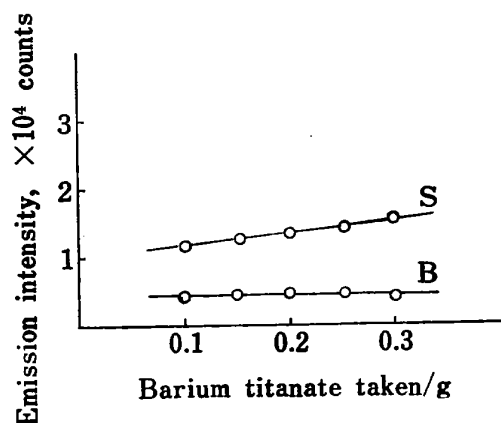


Fig. 2 Effect of barium titanate on the intensities of magnesium analytical line and its background

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ add: 0.7 g; Fusing: 1000°C , 15 min;
S: signal (Mg 0.15 $\mu\text{g}/\text{ml}$); B: background

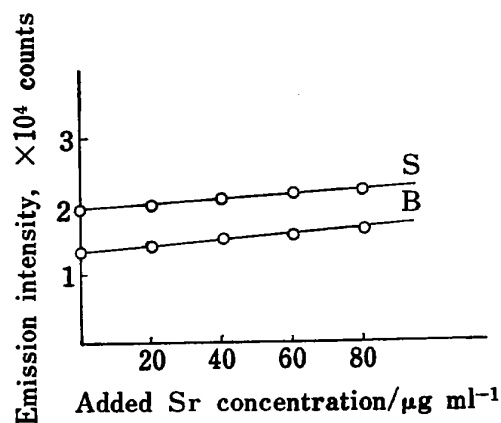


Fig. 3 Effect of strontium concentration on the intensities of calcium analytical line and its background

BaTiO_3 taken: 0.2 g; $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ added: 0.7 g;
Fusing: 1000°C , 15 min; S: signal (Ca 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$); B: background

の濃度は一定とした。Fig. 2 より主成分のバリウムと同じアルカリ土類のマグネシウムの分析線強度は、試料の添加量の増加とともに増大することが分かる。アルカリ土類のカルシウムについても同様な傾向を示した。又、バックグラウンドについては採取量による強度の変動は認められなかった。他の元素についてはこの範囲の採取量の変動では、ほとんど分析線強度に影響は見られなかった。

実試料のチタン酸バリウムにはパーセントオーダーでストロンチウムが含まれているものが多い。従って試料溶液中ストロンチウムの含有率を 0~80 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲で変化させその影響を検討した。測定対象 8 元素の中でカルシウムだけが分析線強度の増加がみられバックグラウンドも共に増加した。Fig. 3 にその結果を示す。

以上の傾向は Kawaguchi ら¹⁶⁾, Larson ら¹⁷⁾ 又 Blades ら¹⁸⁾ の報告とも一致する。これはカルシウムの分析線に 422.7 nm の中性原子線を用いるために起こるイオン化干渉によるものであろう。

Fig. 4 に各マトリックス成分のカルシウムの検量線に対する影響を示す。3.4 w/v% 塩酸 (A) を基準とした場合、チタン (B), バリウム (C) マトリックスは、それぞれ 4%, 12% バックグラウンドを増加させるが、カルシウムの分析線強度にはほとんど影響を及ぼさない。又、溶融剤の四ホウ酸リチウム (D) はバックグラウンドを 20% 増加させるが、カルシウムの分析線強度の減少はわずかであった。これら 3 種のマトリックスを混合した合成マトリックス (E) と実際の溶融物 (F) はバックグラウンドを 30% 増加させ、反対にカルシウ

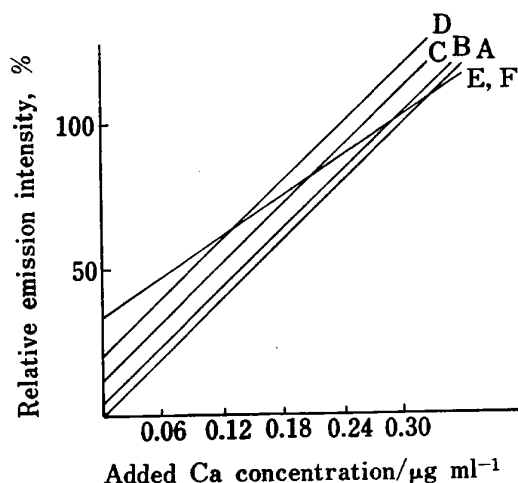


Fig. 4 Matrix effect on the calibration curves for calcium

Matrix—A: 3.4 w/v% hydrochloric acid; B: titanium (800 $\mu\text{g}/\text{ml}$); C: barium (2400 $\mu\text{g}/\text{ml}$); D: lithium tetraborate (1.4%); E: A+B+C+D; F: solution obtained by 2-3 procedure

ムの分析線強度は 30% 低下した。

以上、各マトリックス成分、3 種混合マトリックス及び実際の試料溶融物によるバックグラウンドの増加と分析線強度の低下という現象はカルシウム以外の各測定対象元素に共通して見られる傾向である。

3.2 溶融の条件

試料 0.2 g を白金るつぼ中で 0.7 g の四ホウ酸リチウムと共に溶融するための温度と時間について検討した。その結果、溶融温度 900~1100 $^\circ\text{C}$, 溶融時間 5~25

分の範囲で各元素につき一定の分析線強度が得られたので試料は完全に分解したことが分かった。従って実際には 1000°C で 15 分間熔融することとした。

3.3 検出限界

2.3 の操作により実試料を分解処理すると試料中の不純物濃度は、1/250 に希釈される。この試料溶液中の各元素の検出限界を求め、次いでこれらの値を 250 倍してチタン酸バリウム中の検出限界を算出した。各元素の検出限界を Table 2 に示す。なお、検出限界は 1 回 10 秒の積分時間で 10 回連続測定したときのバックグラウンド強度の標準偏差の 3 倍に相当する信号強度を与える各元素の濃度とした。

Table 2 Detection limits

Element	In solution/ ng ml ⁻¹	In BaTiO ₃ †/ μg g ⁻¹
Al	41	10
Ca	6.9	1.7
Fe	18	45
Mg	0.50	0.13
Mn	12	3.0
Na	100	25
Si	88	22
Sr	1.5	0.38

† In solution × 250

3.4 検量線と精度

Table 3 に各元素の検量線の濃度範囲と各点 5 回ずつ測定したときの繰り返し精度 (相対標準偏差) を示す。これらの検量線は、酸、チタン、バリウム、四ホウ酸リチウムマトリックスを試料溶液にマッチングさせた溶液を用いて作成した。これらの濃度範囲内で各元素の濃度と信号強度に良好な直線関係が成立した。

Table 3 Concentration ranges and precisions (*n*=5) for calibration curves

Element	Concentration range/ μg ml ⁻¹	R.S.D., %
Al	0~5	0.14~0.64
Ca	0~0.3	0.14~0.51
Fe	0~0.6	0.96~1.62
Mg	0~0.1	0.34~0.87
Mn	0~0.1	0.46~1.27
Na	0~3	0.24~1.06
Si	0~3	0.54~1.49
Sr	0~75	0.06~1.18

R.S.D.: relative standard deviation

3.5 実試料の分析

市販のチタン酸バリウム試料 9 種を 2.3 の操作に従って分解した試料溶液について 8 元素 (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Si, Sr) を測定した。得られた結果を Table 4 に示す。各元素の定量には 3.4 で述べた検量

Table 4 Analytical results of barium titanate sample

Sample	Al ^{b)} / μg g ⁻¹	Ca ^{b)} / μg g ⁻¹	Fe ^{b)} / μg g ⁻¹	Mg ^{b)} / μg g ⁻¹	Mn ^{b)} / μg g ⁻¹	Na ^{c)} / μg g ⁻¹	Si/ μg g ⁻¹	Sr ^{c)} , %
BT-100P (98.0%) ^{a)}	122.7±5.3 (125.0±50.0)	265.3±5.0 (275.0±5.0)	104.3±2.5 (102.5±12.5)	42.0±2.5 (42.5±2.5)	3.8±0.8 (2.5±1.3)	686.0±3.3 (705.5±15.0)	204.2±10.0 (ND ^{e)})	0.982±0.013 (0.938±0.050)
BT-100PL (98.0%) ^{a)}	127.5±3.5 (122.5±50.0)	338.7±6.8 (342.5±7.5)	85.5±2.0 (82.5±12.5)	30.8±2.0 (30.3±2.5)	3.8±0.8 (2.5±1.3)	591.5±0.3 (610.0±20.0)	99.0±8.3 (ND ^{e)})	0.888±0.011 (0.900±0.075)
BT-100G (98.0%) ^{a)}	115.0±6.0 (125.0±50.0)	346.0±4.5 (350.0±7.5)	133.5±0.8 (130.0±12.5)	37.0±0.5 (37.5±2.5)	3.8±1.0 (2.5±1.3)	682.8±9.0 (700.0±20.0)	111.0±10.0 (ND ^{e)})	1.067±0.063 (1.113±0.113)
BT-100M (98.0%) ^{a)}	362.7±6.0 (375.0±62.5)	363.0±5.0 (347.5±10.0)	63.0±2.3 (65.0±12.5)	37.0±0.5 (37.5±2.5)	4.5±1.9 (2.5±1.3)	160.3±12.0 (150.0±60.0)	126.5±10.0 (ND ^{e)})	0.668±0.001 (0.712±0.004)
BT-100ML (98.0%) ^{a)}	380.5±6.0 (375.0±62.5)	368.5±1.8 (350.0±5.0)	58.3±1.3 (57.5±12.5)	35.3±0.3 (37.5±2.5)	3.8±1.0 (2.5±1.3)	108.3±15.5 (90.0±15.0)	233.0±5.0 (ND ^{e)})	0.709±0.005 (0.707±0.037)
BT-101 (98.0%) ^{a)}	132.3±4.3 (125.0±50.0)	315.5±5.0 (307.5±5.0)	102.3±2.8 (107.5±2.8)	46.8±0.5 (50.0±7.5)	3.8±0.5 (2.5±1.3)	162.5±7.5 (165.0±15.0)	105.0±10.0 (ND ^{e)})	0.700±0.005 (0.708±0.037)
HBT-1 (99.5%) ^{a)}	195.0±10.5 (175.0±50.0)	358.3±2.5 (347.5±2.5)	95.8±3.6 (95.0±25.0)	31.3±0.5 (35.0±2.5)	3.8±1.3 (2.5±1.3)	382.5±15.0 (420.0±15.0)	134.5±12.5 (ND ^{e)})	0.347±0.004 (0.338±0.063)
HBT-3 (99.5%) ^{a)}	32.5±5.3 (BD ^{d)})	78.8±0.7 (77.5±0.6)	109.3±1.5 (120.0±25.0)	6.3±0.0 (BD ^{d)})	4.2±1.3 (2.5±1.3)	40.5±10.0 (BD ^{d)})	105.0±5.0 (ND ^{e)})	BD ^{d)} (BD ^{d)})
HPBT-1 (99.8%) ^{a)}	55.8±4.3 (62.5±50.0)	10.3±0.8 (BD ^{d)})	BD ^{d)} (BD ^{d)})	3.4±0.0 (BD ^{d)})	3.2±0.8 (2.5±1.3)	32.0±2.5 (BD ^{d)})	46.5±5.0 (ND ^{e)})	BD ^{d)} (BD ^{d)})

a) Purity (Certified value). b) Figures in parentheses are those obtained by atomic absorption spectrometry. c) Figures in parentheses are those obtained by flame emission spectrometry. d) Below detection limit. e) Not determined.

線を用いた。各々の分析値は3個の試料を測定した平均値とその標準偏差である。それらの値はかっこ内のAASやフレイム分光分析で得られた値とほぼ一致した。

(1985年10月, 日本化学会第51秋季年会において一部発表)

文 献

- 1) 足立吟也, 島田昌彦編: “無機材料化学”, p. 41, (1982), (東京化学同人).
- 2) 村田充弘, 北尾彰廣: 分化, **21**, 907 (1972).
- 3) 脇野喜久男, 村田充弘: 分化, **22**, 255 (1973).
- 4) 村田充弘, 北尾彰廣: 分化, **21**, 1231 (1972).
- 5) 柳田博明, 加納 剛編: “レアアース”, p. 113 (1980), (技報堂).
- 6) K. Iwasaki, H. Uchida, K. Tanaka: *Anal. Chim. Acta*, **135**, 369 (1982).
- 7) 並木美智子, 広川吉之助: 分化, **33**, T34 (1984).
- 8) 楮 家成, 赤木 右, 原口紘子: プラズマスベクトロスコープ, **5**, 2 (1985).
- 9) J. W. Jones, S. G. Caper, T. C. O'haver: *Analyst* (London), **107**, 353 (1982).
- 10) T. Ishizuka, Y. Uwamino, A. Tsuge, T. Kamiyanagi: *Anal. Chim. Acta*, **161**, 285 (1984).
- 11) 石塚紀夫, 上養義則, 柘植 明: 分化, **34**, 487 (1985).
- 12) 内川 浩, 吉田力久, 三原康央: 分化, **32**, 673 (1983).
- 13) 佐藤真澄, 原 秀夫, 合志陽一: 分化, **34**, T31 (1985).
- 14) 高橋 務, 村山精一: “液体試料の発光分光分析”, p. 104 (1983), (学会出版センター).
- 15) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析 5”, p. 254 (1976), (共立出版).
- 16) H. Kawaguchi, T. Ito, K. Ota, A. Mizuike: *Spectrochim. Acta*, **35B**, 199 (1980).
- 17) G. F. Larson, V. A. Fassel, R. H. Scott, R. N. Kniseley: *Anal. Chem.*, **47**, 238 (1975).
- 18) M. W. Blades, G. Horlick: *Spectrochim. Acta*, **35B**, 881 (1981).

☆

Simultaneous determination of impurities in barium titanate by ICP-AES. Yoshikazu YAMAMOTO, Takahiro AZUMA*, Yoshinori NISHIMURA** and Kazumasa UEDA* (*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Kanazawa University, 2-40-20, Kodatsuno, Kanazawa-shi, Ishikawa 920; **Department of Chemistry, Industrial Research Institute of Ishikawa Prefecture, ro-20, Tomizu, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-02)

ICP-AES was used for the determination of impurities (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Si and Sr) in barium titanate. Barium titanate powder sample, 0.2 g, was fused with 0.7 g of lithium tetraborate at 1000°C for 15 min in a platinum crucible. The fused sample was dissolved with 8 ml of (1+1) hydrochloric acid at 150~200°C for about 30 min, and diluted with deionized-distilled water to 50 ml, followed by ICP-AES measurement. Lithium tetraborate, barium and titanium as matrix components reduced the analytical line intensity of calcium about 30% and increased the background level about 30% at CaI 422.67 nm. Such a behavior was also found for the other elements determined. By ionization interferences from strontium and barium matrices, the analytical line intensities of calcium and magnesium were increased. For the preparation of calibration curves, matrix of the standard solution was matched with that of the sample solution, i. e. the contents of barium titanate, lithium tetraborate and hydrochloric acid were the same in both solutions. The relative standard deviation was 0.14~1.62%. The analytical values of 9 kinds of commercial barium titanate samples (purity 98.0~99.8%) were in good agreement with those by atomic absorption and flame emission spectrometry.

(Received December, 2, 1985)

Keyword phrases

barium titanate; determination of impurities; ICP-AES; lithium tetraborate fusion.