

平成21年度中部イノベーション創出共同体研究開発環境支援事業

「循環型社会を支える環境調和型材料の分析評価技術の確立」

分析マニュアル

平成22年 3月

名古屋市工業研究所
愛知県産業技術研究所
三重県工業研究所

目次

1. 非鉄金属材料中の有害成分の分析	3
1-1 鉛レス青銅の ICP による定量分析	3
1-1-1 実験方法	3
1-1-2 分析例	5
1-2 鉛レス青銅の湿式法による定量分析	6
1-2-1 実験方法	6
1-2-2 分析例	10
1-3 鉛フリーはんだの ICP による定量分析	11
1-3-1 実験方法	11
1-3-2 分析例	13
1-4 分析例結果のまとめ	13
2. アモルファスを含む酸化チタン結晶相の定量分析	14
2-1 粉末 X 線回折測定	14
2-1-1 試料調製	14
2-1-2 X 線回折測定	15
2-2 リートベルト解析による定量	15
2-3 分析例	18
2-3-1 測定試料	18
2-3-2 X 線回折測定例	19
2-3-3 リートベルト法による分析例	19
2-3-4 分析例結果のまとめ	22

1. 非鉄金属材料中の有害成分の分析

1-1 鉛レス青銅の ICP による定量分析

ICP 発光法による材料分析では、内部標準測定を行うことで共存成分の影響を補正して、より正確な定量を行うことができる。しかしこの方法では、試料を酸等で分解した溶液に内部標準元素を添加してメスフラスコで一定容に調製して測定に用いるため、試料溶液の希釈倍率や内部標準元素を変更する場合には、その度ごとに試料溶液の調製が必要となる。そこで、本法では、1 種類の試料溶液を元に、希釈倍率ごとに内部標準元素を変更することにより、含有量が大きく異なる全ての成分を測定できる分析法を紹介する。この分析法を用いることで、作業時間が短縮できるとともに、廃液量を低減化することができる。

1-1-1 実験方法

用いる試薬は、塩酸(1+1)、硝酸(1+1)、100mg/L イットリウム溶液、100mg/L スカンジウム溶液、100mg/L ストロンチウム溶液、特級の硝酸銅、標準溶液:セレン、鉄、ニッケル、亜鉛、スズ、ビスマス、銅である。

全体の定量分析における測定手順の流れを図 1-1、1-2 に示す。ここで、内部標準元素として使用したイットリウム、スカンジウム、及びストロンチウムの 3 元素については、前もって相互の分光干渉及び測定元素との分光干渉がないことを確認してある。事前にこのような確認をすれば、1 種類の試料溶液を用いて 3 種類の異なる内部標準測定を行うことが可能である。

(1) セレン、鉄、ニッケルの定量

試料 0.1g を 200mL のビーカーに秤量し、塩酸(1+1) 20mL と硝酸(1+1) 10mL を加えて時計皿で蓋をし、ホットプレート上で穏やかに加熱分解する。放冷後、100mL のメスフラスコに移し入れ、100mg/L イットリウム溶液 10mL を加えて純水で 100mL 定容とする(試料溶液 A)。特級の硝酸銅 0.38g を塩酸(1+1) 10mL に溶解して 100mL のメスフラスコに移し入れたものを数本用意し、それぞれに 100mg/L イットリウム溶液 10mL とセレン、鉄、ニッケルの標準溶液を適量ずつ加え、純水で 100mL 定容とする(検量線 A)。ICP 発光法でイットリウムの内部標準法(371.030nm)により測定する。測定波長はセレン: 203.985nm、鉄: 259.940nm、ニッケル: 231.604nm。

(2) 亜鉛、スズ、ビスマスの定量

試料溶液 A を 100mL のメスフラスコに 10mL 分取し、塩酸(1+1) 10mL と 100mg/L スカンジウム溶液 10mL を加えて純水で 100mL 定容とする(試料溶液 B)。検量線 A のブランク溶液 10mL を 100mL のメスフラスコに移し入れたものを数本用意し、それぞれに塩酸(1+1) 10mL と 100mg/L スカンジウム溶液 10mL と亜鉛、スズ、ビスマスの標準溶液を適量ずつ加え、純水で 100mL 定容とする(検量線 B)。ICP 発光法でスカンジウムの内部標準法(361.384nm)により測定する。測定波長は亜鉛: 213.856nm、スズ: 242.949nm、ビスマス: 223.061nm。

(3) 銅の定量

試料溶液 B を 100mL のメスフラスコに 10mL 分取し、塩酸(1+1) 10mL と 100mg/L ストロンチウム溶液 10mL を加えて純水で 100mL 定容とする(試料溶液 C)。100mL のメスフラスコに 100mg/L ストロンチウム溶液 10mL を添加したものを数本用意し、それぞれに塩酸(1+1) 10mL と銅の標準溶液を適量ずつ加え、純水で 100mL 定容とする(検量線 C)。ICP 発光法でストロンチウムの内部標準法(407.771nm)により測定する。測定波長は銅: 347.754nm。

測定手順(1)

-セレン、鉄、ニッケルの定量

試料0.1g



- ・塩酸(1+1)20mL、硝酸(1+1)10mLで加熱分解
- ・100mg/L イットリウム溶液 10mLを添加

亜鉛、スズ、ビスマスの測定に使用



100mL定容溶液A

ICP発光測定波長(イットリウム内部標準 371.030nm)

セレン:	203.985nm
鉄:	259.940nm
ニッケル:	231.604nm

測定手順(2)

-亜鉛、スズ、ビスマスの定量

10mL分取溶液A



- ・塩酸(1+1)10mL添加
- ・100mg/L スカンジウム溶液10mL添加

銅の測定に使用



100mL定容溶液B

ICP発光測定波長(スカンジウム内部標準 361.384nm)

亜鉛:	213.856nm
スズ:	242.949nm
ビスマス:	223.061nm

図 1-1 鉛レス青銅の定量分析 測定手順(1)、(2)

測定手順(3)

-銅の定量

10mL分取
溶液B



・塩酸(1+1)10mL添加
・100mg/Lストロンチウム溶液10mL
添加

100mL定容
溶液C

ICP発光測定波長(ストロンチウム内部標準 407.771nm)
銅: 347.754nm

図 1-2 鉛レス青銅の定量分析 測定手順(3)

1-1-2 分析例

鉛レス青銅標準試料 SEB50(MBH 社 C32X)を分析した結果を表 1-1 に示す。

表 1-1 鉛レス青銅標準試料(SEB50)の分析結果

分析元素	認証値 (%)	分析値 (%)	標準偏差 (%)
銅	85.5	85.0	0.319
亜鉛	6.64	6.69	0.0444
スズ	5.28	5.19	0.0851
ビスマス	1.17	1.22	0.0164
セレン	0.512	0.519	0.00930
鉄	0.360	0.381	0.00415
ニッケル	0.308	0.301	0.00305

1-2 鉛レス青銅の湿式法による定量分析

鉛レス青銅は青銅(CAC406)と異なり、鉛のかわりにビスマスやセレンを加えて切削性を保つように改良された合金である。これらの元素、特に**ビスマスの存在が、これまでの公定法(JIS H 1051, 1052)による分析における妨げとなり、正確な分析値を出すことができないという問題**や**セレンの含有量(0.1~0.5%)が公定法(JIS H 1065)でのセレンの分析範囲(.00005~0.001%)を超えているという問題**があった。これらの問題を解決し、改良した湿式法による鉛レス青銅の定量分析法を紹介する。

1-2-1 実験方法

(1) 銅、ビスマスの定量

用いる試薬は、塩酸(1+1)、塩酸(1+11)、過酸化水素水、塩化ヒドロキシルアンモニウム、エタノール(洗浄用)である。

図 1-3 に銅・ビスマスの定量分析における測定手順を簡単に示した。

- 1) 試料 0.5g を 300mL のビーカーにはかり取り、塩酸(1+1)10mL と過酸化水素水 2mL を加え振り混ぜて分解し、水 10mL を加えたのち、静かに煮沸して過酸化水素を分解する。
- 2) この溶液を 150°C に調節したホットプレートで加熱蒸発し乾固させ、塩化銅の色が青から完全な茶色に変色して、ビーカーの内壁の水蒸気がなくなるまで加熱する。(ボール紙で前方約 12cm、後方約 7~10cm の高さの囲いをする。囲いがないとビーカーの内壁に塩酸の蒸気が冷やされて付着し、完全に蒸発乾固できない。)
- 3) これに温水 100mL を加え 10 分ほど加温する。(塩基性塩化ビスマスの沈殿を熟成させる。)
- 4) この溶液はろ紙 5 種 C を用いてろ別し、温水で 5 回洗浄する。(この沈殿には銅が 0.5~1mg ほど吸着している。また他にスズや微量の鉄も存在する。)
- 5) 沈殿は温塩酸(1+1)15mL に溶解し、塩酸(1+11)で 3 回洗浄して、100mL 定容とする。この溶液を原子吸光法により銅及びビスマスを定量する。(銅:波長 324.75 nm;検量線 5、10、15ppm。ビスマス:波長 223.06nm、検量線 30、60、90ppm)
- 6) ろ液は塩酸(1+1)20mL と塩化ヒドロキシルアンモニウム約 2g を加え 60~90°C で 60 分ほど加熱し、塩化セレンを還元する。セレンの赤い沈殿が生成した場合はろ紙 5 種 C を用いてろ別し、温水で 5 回洗浄する。
- 7) 放冷後 -0.37V で定電位電解装置(北斗電工 HA-211)により電解する。(最初は 1A 以上の電流が流れるため、0.0V からはじめ、電流が 0.7A 以下になったら電圧を少しずつ下げ、-0.37V に調整する。また、最後は電流が一定になってから 30 分ほど電解を続ける。)
- 8) 電極を上げ、水洗を 2 回とエタノールで 1 回洗浄し、乾燥させた後、恒量として銅をはかる。電解残液中の銅は一定量に定容して、原子吸光法により測定する。
- 9) 以下の計算式により計算

定電位電解により定量した銅量: A mg

原子吸光法により定量した銅量: B mg

原子吸光法により定量した電解残液中の銅: C mg

試料はかりとり量: W mg

銅含有量(%) = (A+B+C) ÷ W × 100

1. 試料0.5gを塩酸(1+1)10mL、過酸化水素水 2mLで加熱分解、10mLの水を添加した後、**囲いをして**加熱蒸発し蒸発乾固(茶色に変色してから3分間)
2. **温水100mL加えて10分間加温し、 $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 沈殿を熟成**
3. **ろ過・温水洗浄 <ビスマスの分離>**
4. 沈殿は温塩酸(1+1)15mLに溶解し、塩酸(1+1)洗浄して100mL定容
ビスマス及び沈殿中に含まれる微量銅を原子吸光法で定量
<ビスマス・銅の定量>
5. ろ液に塩酸20mL及び塩化ヒドロキシルアンモニウム2gを加え、約1時間加温し、セレンがあればろ別 **<セレンの分離>**
6. **定電位電解(-0.37V)し、銅を重量法で定量 <銅の定量>**

図 1-3 銅・ビスマスの定量分析 測定手順

(2)スズの定量

用いる試薬等は、硝酸(1+1)、硝酸、硫酸、塩酸、重曹飽和溶液、0.2%三塩化アンチモン溶液(塩酸溶液)、アルミニウム、ニッケル板、ヨウ化カリウム、ろ紙パルプ(ろ紙パルプ 0.2g を 500mL コニカルビーカーに量り、水で約 500mL に希釈)、スズ標準溶液(スズ 500mg を正確に量り、コニカルビーカー(500mL)に移し、時計皿で蓋をして、硫酸(1+1)20~30mLと硝酸 5mLで分解する。時計皿を洗い加熱蒸発して硫酸白煙処理する。放冷後、水 50mL と塩酸 50mL を加えて水冷し、250mL 定容とする)である。

図 1-4 にスズの定量分析における測定手順を簡単に示した。

- 1) 試料 1g を 300mL のビーカーにはかり取り、時計皿で蓋をして硝酸(1+1)20mL で分解する(ホットプレート設定温度 200°Cで褐色のガスが出なくなるまで静かに煮沸する)。時計皿を洗い、加熱蒸発して約 10mL とする(設定温度 200°C、亜硝酸ガスが存在するとメタスズ酸が完全には沈殿しない、ただし、セレン含有量の高い場合は硝酸(1+1)30mL で分解し、蒸発して 5mL 以下とする)。これに温水 65mL を加えて加温し、メタスズ酸の沈殿を熟成した後、ろ過(ろ紙 5 種 C ろ紙パルプ入り)、温硝酸(1+50)で 5 回洗浄する。
- 2) 沈殿をろ紙と共にコニカルビーカーに移し、時計皿で蓋をして硝酸 20mL と硫酸 20mL を加えて、ホットプレートを用いて静かに加熱分解し、褐色のガスが薄くなるまで加熱分解する。(3~4 時間かかる、ホットプレート設定温度 100°Cからはじめ、分解の泡が少なくなったら徐々に温度を上げ 200°Cにする)。
- 3) この溶液に硝酸 5mL を加え、加熱蒸発して硫酸白煙処理する。放冷後、硝酸 10mL を加え硫酸白煙処理操作を繰り返し、ろ紙を完全に分解する。最後にセラネット上に移し、少し高い温度で硫酸白煙を激しく発生させる。(メタスズ酸を完全に溶解するため)。
- 4) 放冷後、水 100mL と塩酸 50mL を加え、三角フラスコに移して約 200mL とし、図 1-5 に示すような還元装置にセットして、アルミニウム 0.5g を加える。重曹飽和溶液 10mL を加え、加熱して第二スズとビスマスイオンを還元し金属ビスマスを析出させる。(ビスマスがニッケル板にメッキ状に付着するのを防ぐための操作。また、セレンがあれば赤色の単体セレンが析出する)。

注意: 4)でセレンを分離する方法もある。放冷後、水 60mLと塩酸 20mLを加え、時計皿で蓋をして、アルミニウム 0.3gと0.2%三塩化アンチモン溶液 10mLを加え、静かに加熱してセレンを還元析出させ、アルミニウムが分解してから 10分ほど加熱を続ける。沈殿はろ紙 5種 Cを用いてろ別し、ろ液は 500mLの三角フラスコにうける。この溶液に塩酸 30mLを加える。

- 5) この溶液に 0.2%三塩化アンチモン溶液 2mL(還元の際触媒になる)とニッケル板を加えた後、重曹飽和溶液 40mLを加えて煮沸し、細かい水素の泡が発生し始めてから 40分間静かに煮沸を続け、残りの第二スズを還元する。(重曹飽和溶液の中にも赤色のセレンが析出する)
- 6) 15分水冷、5分水冷(10°C以下にする)後、ヨウ化カリウムでんぷん溶液を加え、N/20ヨウ素酸カリウム標準溶液で滴定する。

* N/20ヨウ素酸カリウム標準溶液の調製:ヨウ素酸カリウム 1.78gをビーカー(300mL)にとり、水酸化ナトリウム 5gとヨウ化カリウム 5gと水約 300mLを加え、攪拌して溶解する。この溶液を水で約 1000mLにする。

* 標定:500mL三角フラスコに、スズ標準溶液 25mLを正確にとり、水約 100mL、硫酸 19mL、塩酸 40mLを加えて、4)の還元以降の操作を同様に行う。

$$N/20\text{ヨウ素酸カリウム標準溶液}(f) = \text{スズ標準溶液}(f) \times 25(\text{mL}) \div \text{ヨウ素酸カリウム標準溶液}(\text{mL})$$

1. 試料1gを硝酸(1+1)20mLで分解後、煮沸・蒸発して10mLとする
(セレンの多い場合は硝酸(1+1)30mL分解、蒸発して5mL以下とする)
2. 温水65mLを加え、加温(メタスズ酸沈殿熟成)
3. ろ過・温硝酸(1+50)で洗浄
4. 沈殿を硫酸/硝酸で分解、蒸発し、硫酸白煙処理
5. 三角フラスコに移し、塩酸50mL加え還元装置にセット
6. アルミニウム0.5gと重曹飽和溶液10mL加えてビスマスを還元する
7. Ni板と0.2%三塩化アンチモン溶液2mLを加えた後、重曹飽和溶液40mLを加えて、装置内を炭酸ガスで満たして加熱、スズを還元する
(水素の細かい泡が発生し始めてから40分)
8. 冷却後、ヨウ化カリウムとデンプン指示薬を加え、N/20ヨウ素酸カリウム標準溶液で滴定する

図 1-4 スズの定量分析 測定手順

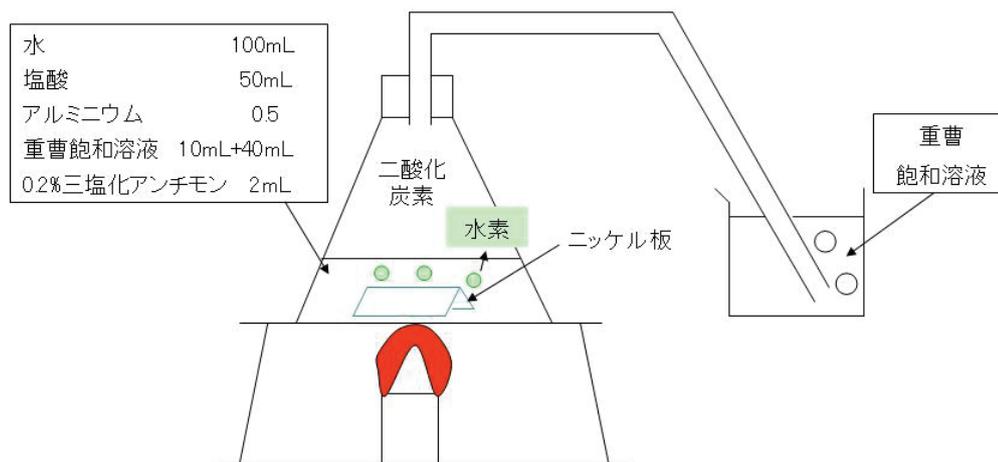


図 1-5 還元装置

(3) セレンの定量

用いる試薬は、0.5%3,3'-ジアミノベンジジン、トルエン、ギ酸(1+9)、硫酸(1+3)、硝酸、20%塩化アンモニウム、5%EDTA、塩酸(1+10)、アンモニア水、セレン標準溶液である。

図 1-6 にセレンの定量分析における測定手順を簡単に示した。

- 1) 試料 0.5g を硫酸(1+3)20mL と硝酸 5mL で加熱分解する。加熱蒸発して硫酸白煙処理する冷却後、100mL 定容とする。
- 2) この溶液から 5mL を分取し、20%塩化アンモニウム 5mL と 5%EDTA10mL を加える。(セレンが 0.1%以下の場合には 10mL を分取し、20%塩化アンモニウム 5mL と 5%EDTA20mL を加える。)
- 3) アンモニア水と塩酸(1+10)で pH3~5 に調整し、ギ酸(1+9)2mL を加え pH2.5~3 に調整し、40°Cに加温する。
- 4) 0.5%3,3'-ジアミノベンジジン 3mL を加えて 40~50 分静置し、発色させる。
- 5) アンモニア水で pH6~7 に調整し、分液ロート(200mL)に移してトルエン 10mL を加え、1 分間激しく振り混ぜてセレンを抽出する。
- 6) 有機相をセルに取り出し、420nm の波長で測定する。

* 検量線の作製： 銅 0.44g をはかり、セレン標準溶液をセレンとして 0~90 μ g を加え、試料と同様に操作する。

1. 試料0.5gを硫酸(1+3)20mLと硝酸5mLで分解
2. 硫酸白煙処理後、放冷し、100mLに定容
3. 5mL分取し、20%塩化アンモニウム5mLと5%EDTA10mLを加え、アンモニア水でpH3~5に調整
4. ギ酸(1+9)2mLを加え、pH2.5~3.0に調整
5. 約40°Cに加温し、0.5% 3,3'-ジアミノベンジジン3mLを加え、40~50分静置し、発色させる
6. pH6~7に調整し、分液ロートに移す
7. トルエン10mLを正確に加えて 振り混ぜて抽出
8. トルエン層をセルに取り、420nmの波長で吸光度を測定

図 1-6 セレンの定量分析 測定手順

1-2-2 分析例

鉛レス青銅標準試料 SEB10、20、40、50(MBH 社 C32X)を用いて分析した結果を表 1-2 に示す。

表 1-2 鉛レス青銅標準試料(SEB10、20、40、50)の分析結果

<銅>

試料名	認証値 (%)	分析値 (%)	標準偏差 (%)
SEB40	78.56	78.55	0.038
SEB50	85.48	85.45	0.069

<ビスマス>

試料名	認証値 (%)	分析値 (%)	標準偏差 (%)
SEB40	2.68	2.72	0.015
SEB50	1.17	1.14	0

<スズ>

試料名	認証値 (%)	分析値 (%)	標準偏差 (%)
SEB40	9.261	9.31	0.024
SEB50	5.28	5.21	0.024

<セレン>

試料名	認証値 (%)	分析値 (%)	標準偏差 (%)
SEB10	0.895	0.906	0.0058
SEB20	0.026	0.026	0.0011
SEB40	0.105	0.115	0.0025
SEB50	0.512	0.515	0.0026

1-3 鉛フリーはんだの ICP による定量分析

環境対応型のはんだとして現在よく用いられているスズ-銀-銅系の鉛フリーはんだでは、酸による全溶解が困難である。そのため王水または希塩酸+硝酸で分解して、塩化銀の沈殿をろ別した後に ICP 発光法により銀以外の元素の定量を行っている。しかしこの方法では銀が ICP 発光法で同時に定量できない。そこで、**希硝酸のみで分解してメタスズ酸の沈殿を保温ろ過によりろ別し、そのろ液を用いて精度良く銀を定量する方法**を紹介する。

1-3-1 実験方法

用いる試薬は、硝酸 (1+1)、温硝酸 (1+50)、濃硝酸、過塩素酸、硫酸 (1+1)、塩酸 (1+1)、100mg/L ストロンチウム溶液、標準溶液:銀、銅、鉛、アンチモン、ビスマス、インジウム、ヒ素、鉄である。

図 1-7 に鉛フリーはんだの定量分析における測定手順を簡単に示した。

(1) 銀の分析

- 1) 試料 0.1g を 200mL ビーカーに秤量し、硝酸 (1+1) 20mL を加え時計皿で蓋をしてホットプレート上で穏やかに加熱分解する。
- 2) 時計皿を水洗して取り除き、加熱蒸発させて約 10~15mL まで濃縮した後、温水約 75mL を加える。
- 3) この溶液を 10 分間保温して沈殿を熟成させ、前もって温硝酸 (1+50) で暖めておいたろ紙 5 種 C でろ過した後、沈殿を温硝酸(1+50)で洗浄する。
- 4) ろ液と洗液を 250mL のメスフラスコに移し入れ、100mg/L ストロンチウム溶液 10mL を加えて純水で 250mL 定容とする。
- 5) ICP 発光法により銀の標準溶液を用いて、ストロンチウムの内部標準法 (407.771nm) で測定する。測定波長は銀: 328.068nm、銅: 324.754nm。
- 6) メタスズ酸沈殿中に銀の残留の無いことを確認する。
 - 6-1) ろ別したメタスズ酸の沈殿をろ紙ごと試料分解に用いた元の 200mL ビーカーに移し、濃硝酸 10mL を加え時計皿で蓋をしてホットプレート上で穏やかに加熱分解し、固形物が見られなくなったら過塩素酸 10mL を添加し、強熱して過塩素酸白煙処理を行う。
 - 6-2) 硫酸(1+1) 20mL を加えてさらに強熱し硫酸白煙処理を行う。
 - 6-3) 放冷後、少量の純水を加えて放置し、100mL メスフラスコに移し入れ、100mg/L ストロンチウム溶液 4mL を加えて純水で 100mL 定容とする。
 - 6-4) ICP 発光法により銀の標準溶液を用いて、ストロンチウムの内部標準法 (407.771nm) で測定する。測定波長は銀: 328.068nm。

注意: 分解した試料溶液を保温しながらろ過を行い、沈殿を硝酸洗浄する操作は、銀の分析においては適切な処理と言えるが、銅についてはそうと言えない。保温状態でろ過を行っても、銅についてはメタスズ酸への一部吸着を防ぐことはできない。

(2) 銅、鉛、アンチモン、ビスマス、インジウム、ヒ素、鉄の定量

- 1) 試料 0.1g を 200mL ビーカーに秤量し、塩酸 (1+1) 10mL 及び硝酸 (1+1) 10mL を加えて時計皿で蓋をしホットプレート上で穏やかに加熱分解する。
- 2) 放冷後、100mL のメスフラスコに移し入れ 100mg/L ストロンチウム溶液 10mL を加えて純水で定容とする。
- 3) この溶液を乾燥ろ紙 5 種 C を用いてろ過して塩化銀の沈殿をろ別し、ろ液を ICP 発光法に

より銅、鉛、アンチモン、ビスマス、インジウム、ヒ素、鉄の標準溶液を用いて、ストロンチウムの内部標準法(407.771nm)で測定する。検量線には相当量のズズを添加する。

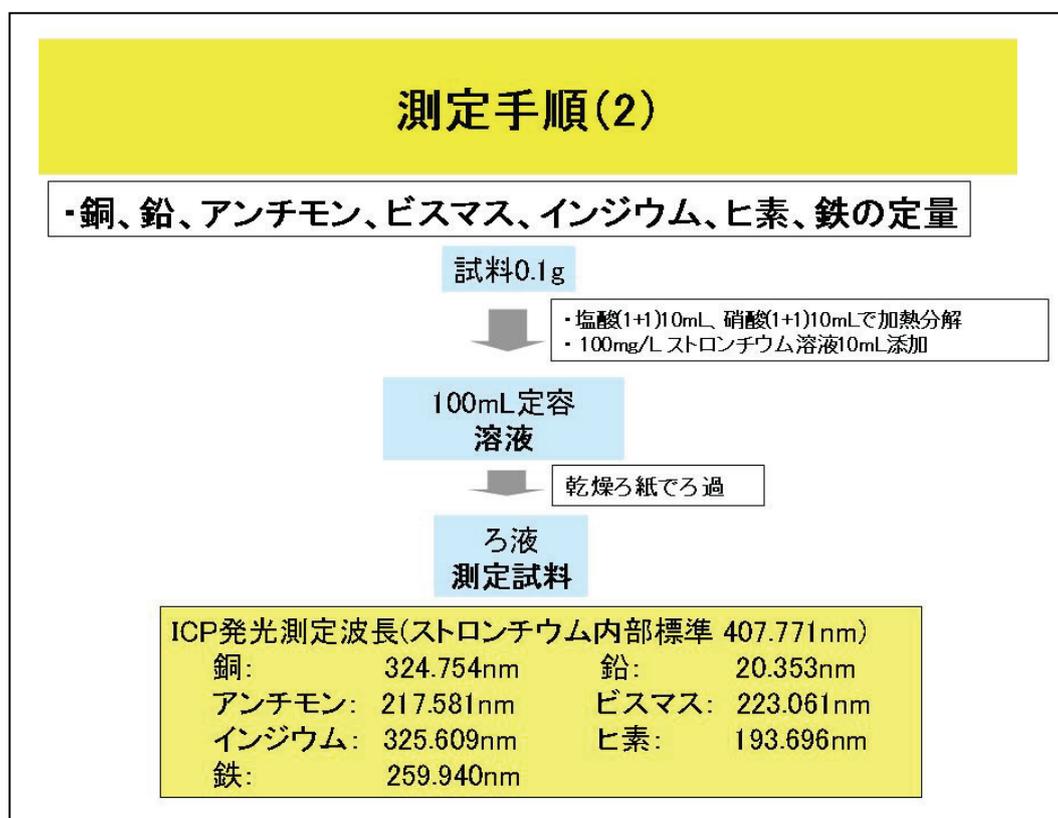
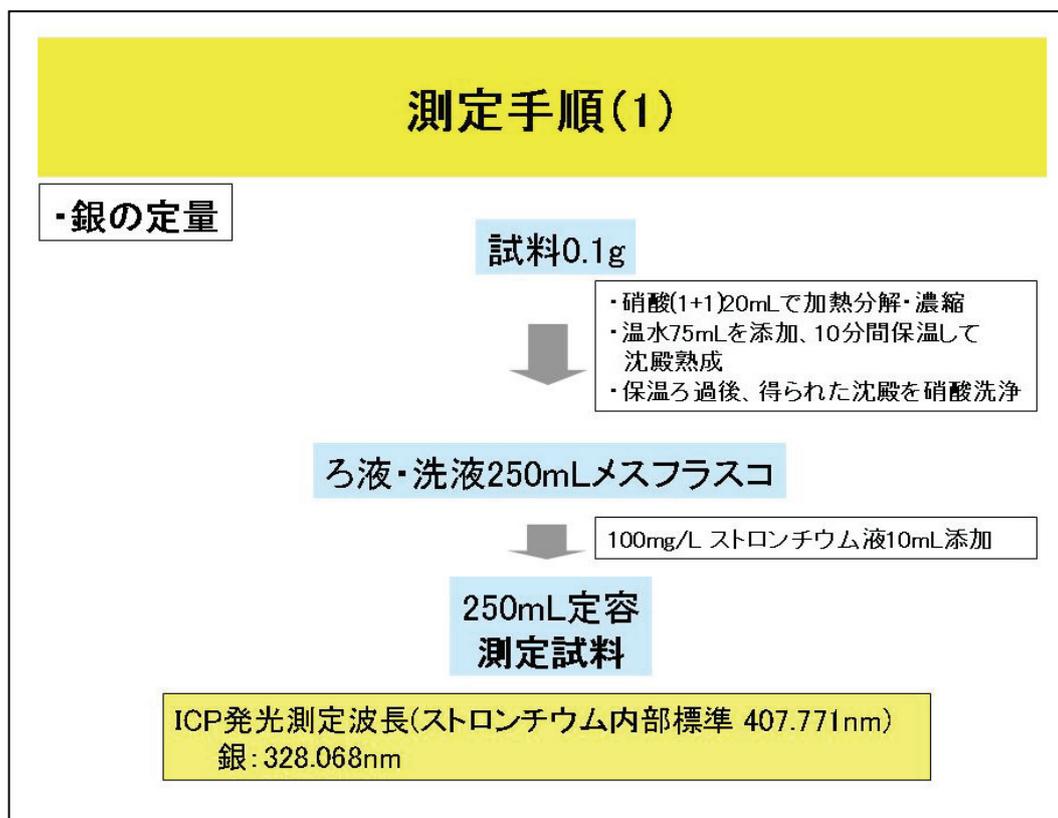


図 1-7 鉛フリーはんだの定量分析 測定手順(1)、(2)

1-3-2 分析例

平成 17 年度分析分科会の共同分析で用いられた鉛フリーはんだ試料(M704)を使用して分析した結果を表 1-3 に示す。(この試料はφ1.0mm の線状に加工したもので化学組成の均一性が確認されている。)

表 1-3 鉛フリーはんだ試料(M704)の分析結果

分析元素	代表値 (%)	分析値 (%)	標準偏差 (%)
銀	2.99	2.997	0.0108
銅	0.504	0.498	0.003
鉛	0.0139	0.012	0.0012
アンチモン	0.0117	0.012	0.0004
ビスマス	0.0067	0.007	0.0007
インジウム	0.0031	0.003	0.0003
ヒ素	-	0.002	0.0002
鉄	-	0.0005	0.0002

1-4 分析例結果のまとめ

- ・鉛レス青銅の ICP による分析法では、1 種類の試料溶液を元に希釈倍率ごとに内部標準元素を変更して、含有量の大きく異なる成分をすべて測定したところ、精度良い分析結果が得られた。
(1-1)
- ・湿式法により鉛レス青銅中の主要元素を分析したところ、精度良い分析結果が得られた。
(1-2)
- ・ICP 発光法により鉛フリーはんだを分析したところ、精度良い分析結果が得られた。
(1-3)

2. アモルファスを含む酸化チタン結晶相の定量分析

酸化チタン参照触媒について、粉末 X 線回折測定とリートベルト法による、ルチル、アナターズ、ブルッカイトなどの結晶相とアモルファス相を精度良く定量できる分析法を紹介する。現在のところ、リートベルト法を用いた定量分析に関する JIS は「JIS R 1640 窒化ケイ素の相組成分析方法」しか発行されていない。また、アモルファスの定量分析については記載がない状況である。

本法は光触媒として広く利用されている酸化チタンのアモルファスも含めた結晶相の信頼性の高い定量分析マニュアルとして利用できる。

2-1 粉末 X 線回折測定

2-1-1 試料調製

試料を 110°C で 2 時間乾燥した後、内部標準物質として 110°C で 2 時間乾燥したコランダム (α - Al_2O_3 、純度 99.999%、(株)高純度化学研究所製) を重量百分率で 20% 添加し乳鉢を用いて 10~15 分間混合する。粉末と同体積のエタノールを加える湿式法を用いてもよい。(図 2-1)

※この試料調製における内部標準物質との混合がリートベルト解析後の定量分析値に非常に影響を与えるので、均一にしっかり混合することが重要である。

注意： 内部標準物質の選択には、ただ試料中に存在しないからとか、都合のよい回折線を与えるからとかという理由では不十分である。化学的純度、d 値、半値幅、選択配向などを慎重に把握、比較した上で用いる内部標準物質を選択する必要がある。

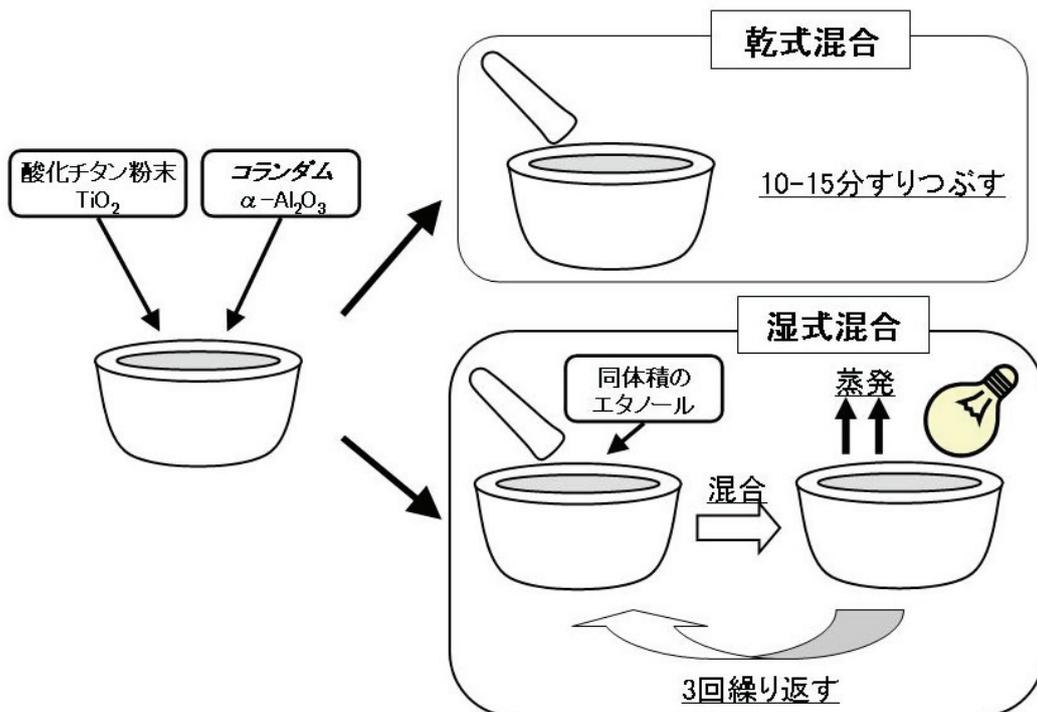


図 2-1 混合方法

X線回折測定用試料ホルダーに試料粉末を充填する。試料ホルダーはガラス試料板(アルミ試料板でも可)を用いる。試料の配向を減らすためには、サイドローディング法(図 2-2)により試料を作成することが有効である。

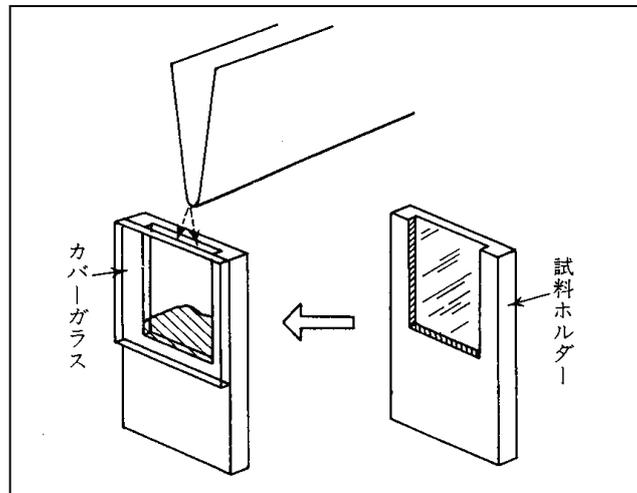


図 2-2 サイドローディング法

2-1-2 X線回折測定

ここでは、リガク製 RINT2000 の装置で X線回折測定を行う場合の条件を以下に示す。

- (1) 管球の種類: 回転対陰極 X線管
- (2) 管球のターゲット: 銅 (Cu)
- (3) X線管球の作動条件: 管電圧 40kV、管電流 150mA
- (4) モノクロメータ: 回折側に設置
- (5) モノクロメータ受光スリット: 0.8mm
- (6) ゴニオメーター半径: 185mm
- (7) 発散スリット DS: 1°
- (8) 受光スリット RS: 0.15mm
- (9) 散乱スリット SS: 1°
- (10) 定時ステップ走査法における走査範囲 2θ (deg.): 18~80°
- (11) 定時ステップ走査法における走査ステップ幅 2θ (deg.): 0.02°
- (12) 定時ステップ走査法における計数時間: 2sec
- (13) 試料の回転: なし

測定が終了したら、測定データをテキストデータとして保存し、リートベルト解析に用いる。

2-2 リートベルト解析による定量

X線回折測定で得られたスペクトルデータをもとに、リートベルト法 (Rietveld method) により、相組成分析を行う。リートベルト法では粉末 X線測定で得られた回折強度データと結晶の構造モデルを入力して、測定された回折強度パターンと構造モデルから計算された回折強度パターンができるだけ一致するように最小二乗法にて各種パラメータを最適化 (フィッティング) する。精密化するパラメータは、格子定数、半値幅、プロファイル形状に関するパラメータ、各相のスケール因子、全体の温度因子と結晶構造パラメータなどである。試料が複数成分の場合、フィッティングによって精密化される各成分のスケール因子が各成分の物質質量に比例することを用いて、各成分の質量百分率を求めることができる。なお、多成分系試料を定量分析する場合、結晶構造パラメータは文献値などで固定して、スケール因子などを精密化することが多い。

(1) 解析プログラムとして PFLS を用いる場合を示す。このソフトは元名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センターの虎谷秀穂教授によって開発されたものである。名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センターのホームページ (<http://www.crl.nitech.ac.jp/~toraya/software/index-j.html>) で公開されているのでダウンロードできる。使用方法の詳細は「リートベルト法を用いた定量法(非晶質相を含む)に関する手引き書」¹⁾を参考にすること。ここでは、注意点のみを記載。

(2) リートベルト解析に用いるコンピュータのカレントドライブ C: に XBIN フォルダを作成する。C: にはあらかじめテンポラリーフォルダ (TMP) を作成しておく。

注意: TMP フォルダを作成しておかないとソフトは動かない

(3) XBIN フォルダ内に PFLS を動かすために必要な①～⑤のファイルを入れておく。

- ① 粉末 X 線回折データ(テキストファイルを XFER*で変換) *名古屋市工業研究所技術支援室より配布。
- ② プログラム SPACEG で作成した対称操作のデータ(symope.d)
- ③ プログラム ASFT で作成した原子散乱因子のデータ(ftable.d)
- ④ プログラム ATOMS で作成したデータ(atomsa.d)
- ⑤ プログラム REFLEX で作成したプロファイル関数のパラメータと反射のデータ(reflexa.d)

(4) リートベルト解析による酸化チタンの結晶相の定量で必要となる結晶学的データと原子パラメータを表 2-1～2-4 に示す。ここでは、アモルファスを含む定量を行うため、内部標準物質として用いるコランダム²⁾の結晶学的データと原子パラメータも必要となる。

表 2-1 アナターズ、ルチル及びブルッカイトの結晶学的データ

相	アナターズ	ルチル	ブルッカイト
化学組成 結晶系 空間群 格子定数(nm)	TiO ₂ 正方晶系 <i>A₁</i> a=0.3784(1) c=0.9515(2)	TiO ₂ 正方晶系 <i>P₄</i> a=0.4593(2) c=0.2959(2)	TiO ₂ 斜方晶系 <i>Pbca</i> a=0.9174(2) b=0.5449(2) c=0.5138(2)
単位胞体積(nm ³) 式数	0.1362 4	0.06242 2	0.2569 8

表 2-2 アナターズ、ルチル及びブルッカイトの原子パラメータ

相	原子	位置	位置座標			温度因子
			X	Y	Z	B
アナターズ	T(1)	4(a)	0	0	0	0.396
	O(1)	8(e)	0	0	0.2081(2)	0.619
ルチル	T(1)	2(a)	0	0	0	0.426
	O(1)	4(f)	0.3051(7)	0.3051(7)	0	0.606
ブルッカイト	T(1)	8(c)	0.1289(1)	0.0972(1)	0.8628(1)	0.373
	O(1)	8(c)	0.0095(4)	0.1491(5)	0.1835(5)	0.466
	O(2)	8(c)	0.2314(4)	0.1110(4)	0.5366(6)	0.537

備考 各原子の席占有率は、すべて100%とする。

出典: アナターズ ICSD Collection Code 9852

ルチル ICSD Collection Code 36412

ブルッカイト E.P.Meagher and G.A.Lager, The Canadian Mineralogist, 17, 77(1979)

表 2-3 コランダム結晶学的データ

相	コランダム
化学組成	Al ₂ O ₃
結晶系	三方晶系
空間群	<i>R3c</i>
格子定数(nm)	a=0.4759(0) c=1.2991(0)
単位胞体積(nm ³)	0.2548
式数	6

表 2-4 コランダムの原子パラメータ

相	原子	位置	位置座標			温度因子
			X	Y	Z	B
コランダム	Al(1)	12(c)	0	0	0.35200(7)	0.401
	O(1)	18(e)	0.3064(3)	0	1/4	0.512

(5) PFLS を以下の条件で実行し、各結晶相のスケール因子を求める。信頼度因子: R_{wp} が 10%程度以下となるように X 線回折測定データへのフィッティングを行う。

- ・ 解析したい角度の範囲 2θ (deg.): 例えば 18~80°。
- ・ プロファイルモデル: 多項式バックグラウンド関数を使用し、その次数を 5 次とする。プロファイル関数は、TIO-4(2) の解析において擬似ヴォイト関数でもピアソン VII 関数でも差がなかったため、擬似ヴォイト関数を使用することとする。
- ・ パラメータの精密化: フィッティングにおいては、バックグラウンド関数の各パラメータ、 2θ 零点補正、格子定数、半値幅のパラメータ、及びプロファイルの形状に関するパラメータ、各相におけるスケール因子、全体の温度因子を精密化する。
- ・ 精密化しないパラメータ: 個々の原子の位置座標、温度因子、及び席占有率の精密化は行わない。
- ・ 拘束条件: 半値幅に関するパラメータ及びプロファイルの形状に関するパラメータは各成分とも独立に、一方、全体の温度因子は各成分とも同じ値をもつという拘束条件を課す。
- ・ 選択配向補正: 必要であれば適宜行う。

(6) フィッティングにより得られた各結晶相のスケール因子より質量百分率を計算し、それらの合計を 100 から差し引くことによりアモルファスの質量百分率を算出する。各結晶相の質量百分率の算出に必要な式を図 2-3 に示す。

アナターズの質量百分率(%)	$w_a = CS_a(ZMV)_a \times \frac{100}{100 - w_c}$
ルチルの質量百分率(%)	$w_r = CS_r(ZMV)_r \times \frac{100}{100 - w_c}$
ブルッカイトの質量百分率(%)	$w_b = CS_b(ZMV)_b \times \frac{100}{100 - w_c}$
アモルファスの質量百分率(%)	$w_{amorphous} = 100 - w_a - w_r - w_b$
パラメータC	$C = \frac{w_c}{S_c(ZMV)_c}$

w_a = アナターズの質量百分率(%) w_r = ルチルの質量百分率(%) w_b = ブルッカイトの質量百分率(%) w_c = コランダム(無定形)の質量百分率(%) S_a = アナターズのスケール因子 S_r = ルチルのスケール因子 S_b = ブルッカイトのスケール因子 S_c = コランダム(無定形)のスケール因子	Z = 式数 M = 分子量 V = 単位胞体積
--	--------------------------------

図 2-3 結晶相の質量百分率の算出式

2-3 分析例

2-3-1 測定試料

測定試料は触媒学会の参照触媒委員会が配布している「参照酸化チタン」12種類と昭和タイタニウム(株)製のナノチタニア(NTB-1)を用いた。NTB-1は塩化水素と水と酸化チタンとの混合物なので、110°Cで乾燥後使用した。参照酸化チタンはJRC-TIO-1~13までの13種類が配布されていたが、TIO-3は配布が終了しているため入手ができなかった。また、TIO-4は途中でロットが変更されており、ここではTIO-4(2)を測定試料として用いた。触媒学会参照触媒委員会編「参照触媒利用の手引き」より抜粋したTIO-1~TIO13の諸物性を表2-5に示す。

表 2-5 触媒学会チタニア参照触媒 TIO-1~13 の諸物性

JRC-TIO-	結晶	比表面積 S/m ² g ⁻¹	粒子径 d/nm	製造会社	製造法
1	A	72.6	—	石原産業	—
2	A	18	400	富士チタン工業	液相法
4(2)	A / R	50±15	~21	日本アエロジル	気相法
5	R / A	2.6~2.7	640	東邦チタニウム	気相法
6	R	100	15	堺化学工業	硫酸法
7	A	270	8	堺化学工業	硫酸法
8	A	338	—	石原産業	—
9	A	290~310	8~11	古河機械金属	硫酸法
10	A	—	15	チタン工業	—
11	A / R	97	15	昭和タイタニウム	気相法
12	A	290	~6	テイカ	—
13	A	59	~300	テイカ	—

2-3-2 X線回折測定例

図 2-4 に TIO-4(2)、TIO-5、TIO-11 及び NTB-1 の X 線回折スペクトルを示す。

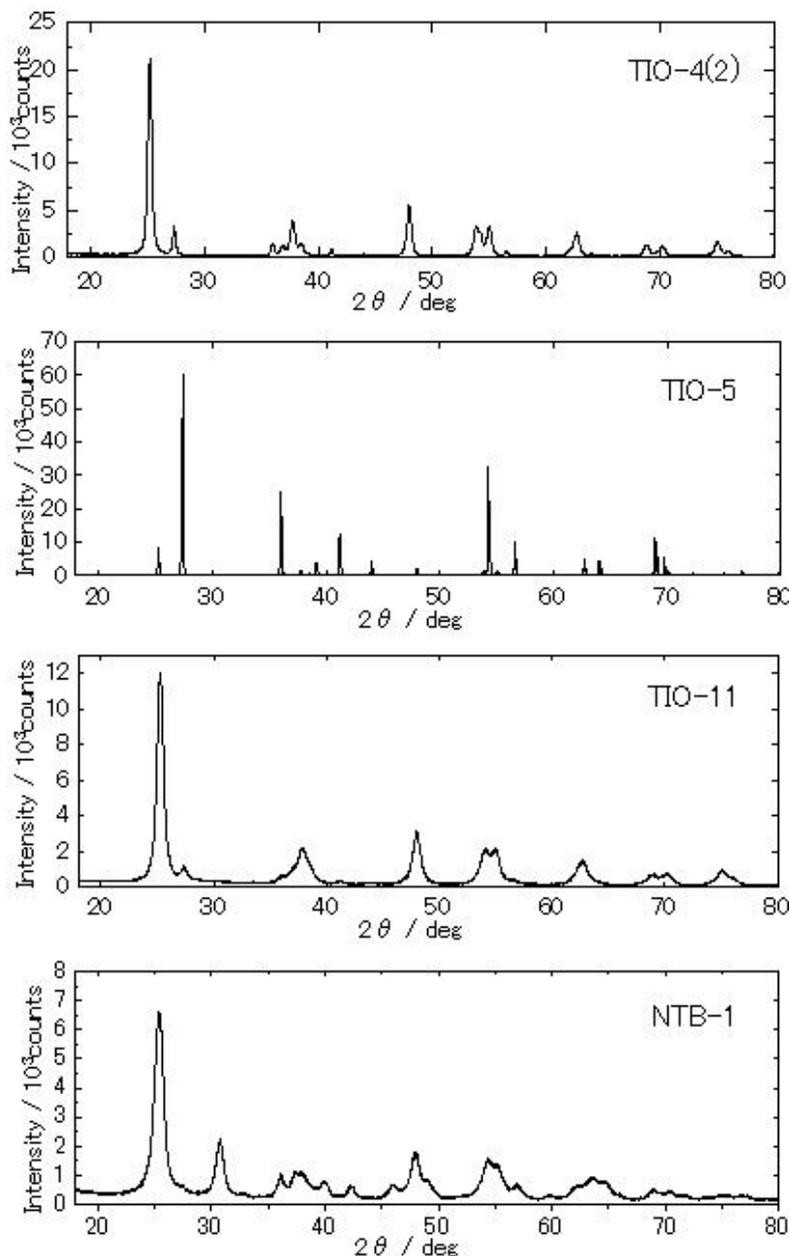


図 2-4 TIO-4(2)、TIO-5、TIO-11 及び NTB-1 の X 線回折スペクトル

2-3-3 リートベルト法による分析例

(1) TIO-4(2)、TIO-5 及び TIO-11 の定量分析

TIO-4(2)、TIO-5 及び TIO-11 について、 $2\theta = 18 \sim 80^\circ$ でフィッティングした分析例を表 2-6 に、TIO-4(2)についてフィッティングした X 線回折スペクトルを図 2-5 に、TIO-4(2)、TIO-5 のアナターズ・ルチル・アモルファスの3成分系の繰り返し測定による定量分析例を表 2-7 示す。TIO-5 については、繰り返し実験の再現性が若干悪かったため、 $2\theta = 30 \sim 80^\circ$ での解析例も示した(表 2-7 c)。

表 2-6 TIO-4(2)、TIO-5 及び TIO-11 についてのフィッティング例

参照酸化チタン	TIO-4(2)	TIO-5	TIO-11
走査範囲における最大回折ピーク強度 (counts)	20498	61273	10889
プロファイル関数の計算打ち切り強度 (counts)	22	32	1.9
信頼度因子 R_p	0.03998	0.07281	0.04968
信頼度因子 R_{wp}	0.05947	0.10333	0.06813
信頼度因子 R_E	0.03850	0.03887	0.03945
信頼度因子 S(GOF)	1.545	2.659	1.727
精密化したアナタースの格子定数 a (nm)	0.3787	0.3786	0.3788
精密化したアナタースの格子定数 c (nm)	0.9509	0.9514	0.9492
精密化したルチルの格子定数 a (nm)	0.4594	0.4594	0.4602
精密化したルチルの格子定数 c (nm)	0.2959	0.2959	0.2961
アナタースの定量値(%)	82.4	8.4	74.8
ルチルの定量値(%)	12.2	90.7	5.8
アモルファスの定量値(%)	5.4	0.9	19.4

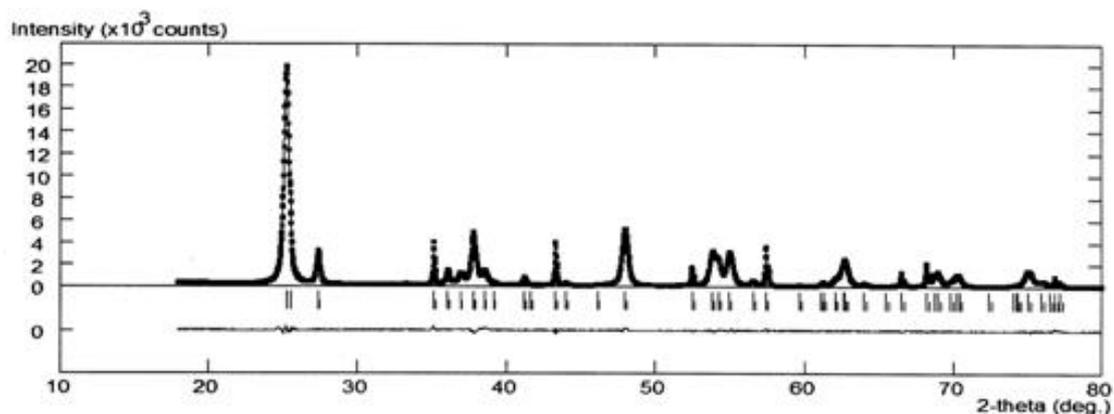


図 2-5 TIO-4(2)のフィッティングスペクトル例
(図の下の部分はフィッティングの残差を示す。)

表 2-7 アナターズ・ルチル・アモルファスの3成分系の繰り返し測定による定量分析例

a) TiO_2 (2)の定量分析

測定回数	1	2	3	4	5	平均値 (%)	標準偏差 (%)
ルチル	122	12.1	122	12.4	120	122	0.133
アナターズ	81.5	81.5	82.4	81.3	80.8	81.5	0.518
アモルファス	6.3	6.4	5.4	6.3	7.2	6.3	0.571

b) TiO_2 -5の定量分析(解析角度範囲 $2\theta=18\sim 80^\circ$)

測定回数	1	2	3	4	5	平均値 (%)	標準偏差 (%)
ルチル	91.5	92.4	90.7	92.0	88.3	91.9	1.455
アナターズ	8.7	8.7	8.4	8.5	9.1	8.7	0.24
アモルファス	-0.2	-1.1	0.9	-0.5	2.6	0.34	1.303

c) TiO_2 -5の定量分析(解析角度範囲 $2\theta=30\sim 80^\circ$)

測定回数	1	2	3	4	5	平均値 (%)	標準偏差 (%)
ルチル	88.9	88.6	88.0	89.2	85.3	88.0	1.407
アナターズ	9.1	9.0	8.7	8.9	9.4	9.0	0.232
アモルファス	2.0	2.4	3.3	1.9	5.3	3.0	1.261

(2) NTB-1 の定量分析例

ブルッカイト相を含む NTB-1 についてのフィッティング例を表 2-8 に、フィッティングした X 線回折スペクトルを図 2-6 に示す。ブルッカイト・アナターズ・アモルファスの3成分系の定量分析例を表 2-9 に示す。

表 2-8 NTB-1 のフィッティング例

酸化チタン	NTB-1
走査範囲における最大回折ピーク強度 (counts)	8211
プロファイル関数の計算打ち切り強度 (counts)	1.9
信頼度因子 R_p	0.04774
信頼度因子 R_{wp}	0.06287
信頼度因子 R_E	0.06697
信頼度因子 $S(GOF)$	0.03938
精密化したブルッカイトの格子定数 a (nm)	0.9174
精密化したブルッカイトの格子定数 b(nm)	0.5451
精密化したブルッカイトの格子定数 c (nm)	0.5164
精密化したアナターズの格子定数 a (nm)	0.3787
精密化したアナターズの格子定数 c (nm)	0.9439
ブルッカイトの定量値(%)	55.5
アナターズの定量値(%)	27.4
アモルファスの定量値(%)	17.1

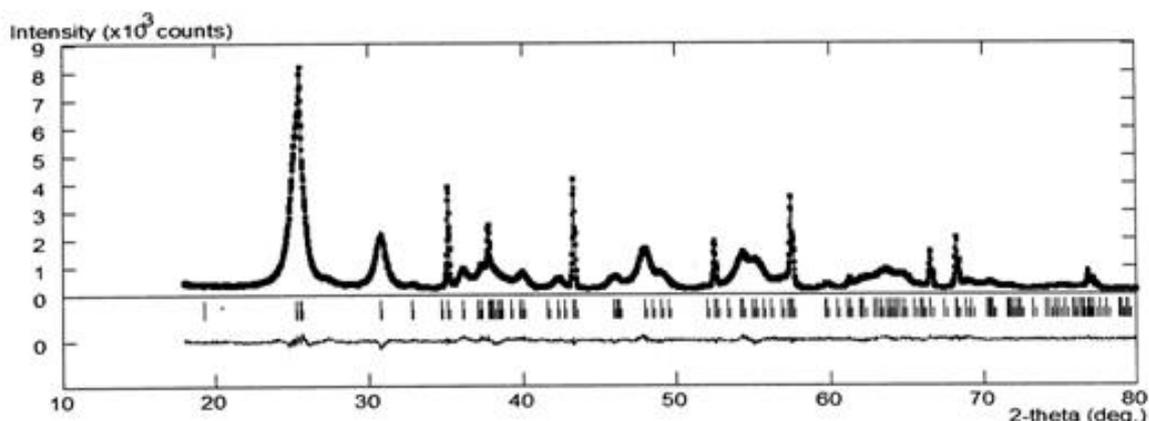


図 2-6 NTB-1 のフィッティングスペクトル例
(図の下の部分はフィッティングの残差を示す。)

表 2-9 ブルッカイト・アナターズ・アモルファスの3成分系の定量分析例

結晶相	分析値(%)	標準偏差(%)
ブルッカイト	55.5	0.785
アナターズ	27.7	0.804
アモルファス	16.8	0.271

(3)アモルファス添加実験

定量値の正確さを検討するため、TIO-4(2)及び TIO-5 にアモルファス試薬(純度 99.9%、和光純薬工業(株)製)を 10%、20%及び 30%添加した試料についても X 線回折測定及びリートベルト法解析を行った例を図 2-7 に示す。

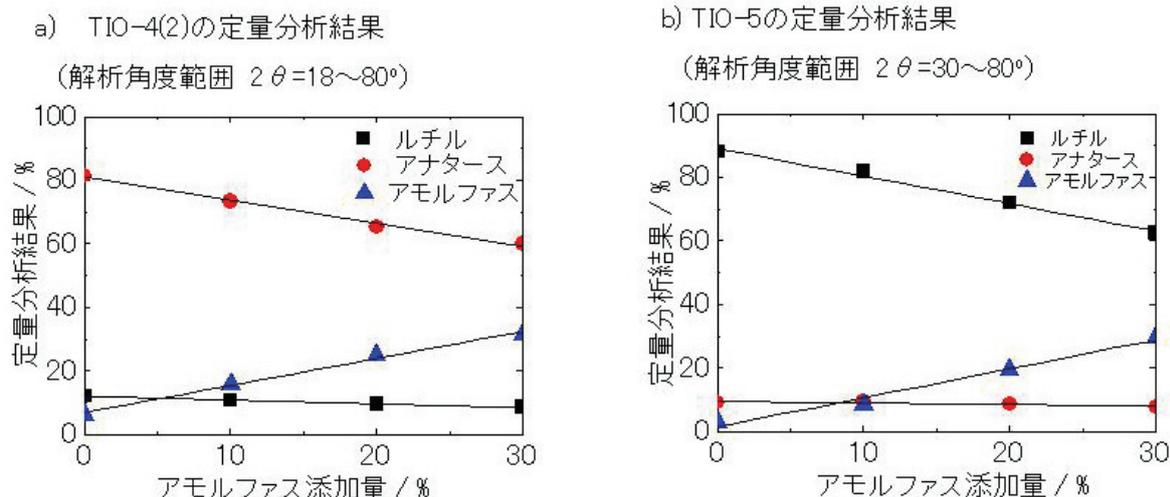


図 2-7 TIO-4(2)、TIO-5 の定量分析例

2-3-4 分析例結果のまとめ

- ・ 参照酸化チタン 12 種類と昭和タイタニウム(株)製のナノチタニアの結晶相について、標準物質を添加し、粉末 X 線回折測定及びリートベルト法によるアモルファスも含めた定量分析を試み

た結果、全試料についてリートベルト法によるフィッティングを行うことができ、定量値を算出することができた。(2-3-3(1)、(2))

- ・ 分析値の精度を確認するため、それぞれの試料について5回繰り返し測定を行った結果、例えば、TIO-4(2)の場合、ルチルの標準偏差が0.13%程度、アナターズの標準偏差が0.52%程度、アモルファスの標準偏差が0.57%程度と若干幅があるものの、再現性の良い結果が得られた。(2-3-3(1))
- ・ 分析値の正確さについて、TIO-4(2)にアモルファス試薬を10%、20%、30%添加した場合にルチル、アナターズ、アモルファスのそれぞれの成分の分析結果がアモルファスの添加量に比例して増減することを確認した。(2-3-3(3))

参考文献

- 1) 林 茂雄、「リートベルト法を用いた定量法(非晶質相を含む)に関する手引き書」、(2008).