報 文

高分解能誘導結合プラズマ質量分析法による高純度ジルコニア中 微量不純物の定量

中 根 清^{®1}

Determination of trace impurities in high-purity zirconium oxide by
high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry

Kiyoshi NAKANE¹

¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Ceramics Research Institute,
2266-98, Anagahora, Shimoshidami, Moriyana, Nagoya-shi, Aichi 463-8560

(Received 14 March 2003, Accepted 11 December 2003)

Using high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS), trace impurities in high-purity zirconium oxide powder samples were determined. A 0.5 g zirconium oxide sample was dissolved with 5 ml of sulfuric acid (1 + 1) in a PTFE pressure vessel at 230°C for 40 h. Most of the spectral interferences were avoided by using a high-resolution spectrometer. The matrix effects of Zr were investigated. Since the matrix effects of a high Zr concentration on the peaks of the internal standard were similar to those on almost all of the analyte elements, except for Hf, the internal-standard method was employed for quantitative analysis. Indium was used for the internal standard element. The analytical values, except for Hf obtained by the internal-standard method, approximately agreed with those obtained by the standard addition method. The analytical values of the Hf obtained by ICP-AES approximately agreed with those obtained by the standard addition method. The detection limits in the solid samples were in the range of 0.01 ~ 9 µg g⁻¹. The determinations for Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Cs, La, Ce, Hf, Pb and Bi in three kinds of commercially available high-purity zirconium oxide powders are presented.

Keywords : high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry; high-purity zirconium oxide; matrix effects; internal standard method.

1 緒 言

ジルコニアは、固体電解質、酸素センサー、耐熱材料などに用いられている。また、構造材料としての用途を拡大する動きも近年盛んになってきている。ジルコニアの高機能・高性能化のために、原料粉末の高純度化が指向されており、それに伴って微量不純物の定量が重要となっている。ジルコニア中金属不純物の定量は、一般的に誘導結合プラズマ原子発光分析法 (ICP-AES) によってなされている^{1)~3)}。しかしながら ICP-AES を用いた場合、測定できる

不純物濃度はほとんどの元素で µg g⁻¹ レベルにとどまっており、高純度ジルコニア中微量不純物の定量には不十分である。ICP-AES では、特に重元素では高感度検出が難しいため、分析は難しい⁴⁾。

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は µg g⁻¹ 以下レベルの微量成分の分析を行える超高感度な分析法として、近年著しい発展を遂げている⁵⁾。市販の ICP-MS 装置は四重極質量分析計 (QMS) を備えた ICP-QMS が多い。ICP-QMS の分解能は単位質量程度であるため、スペクトル干渉が問題となる場合がある⁶⁾⁷⁾。ジルコニア中の不純物の多くは質量数 80 以下であるが、ジルコニアを硫酸を用いて分解して得た試料溶液の質量数 80 以下の ICP-MS

¹ 独立行政法人産業技術総合研究所セラミックス研究部門: 463-8560 愛知県名古屋守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98

スペクトルにおいては、目的とする不純物元素のイオンピークにプラズマガス (Ar), 大気中のガス (CO_2 , N_2 , O_2), 水 (H_2O), 酸 (H_2SO_4) やマトリックス元素 (Zr) から成る様々な種類の原子イオンや分子イオンピークが重なる。ICP-QMS では、これらの妨害イオンピークと目的元素のイオンピークを分離することは困難である。この困難を克服するため、本研究では磁場と電場セクターから成る二重収束型質量分析装置を備えた高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置 (HR-ICP-MS) を用いた^{8)~10)}。この装置の分解能 (R) は最高約 10000 であるため、ほとんどの妨害イオンピークから分析元素イオンピークを分離することができる。

ICP-MS 測定では、あらかじめ試料を溶液にする必要がある。ジルコニアは硫酸又はフッ化水素酸+塩酸で分解できるが¹⁾、フッ化水素酸+塩酸による分解法を用いると試料溶液が装置の石英製トーチを侵すので、本研究では硫酸で分解した。硫酸溶液を ICP-MS に導入するとコーン材料を腐食するし、硫黄を含む分子イオンを生成して $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ イオンが $^{48}\text{Ti}^+$ イオンの測定を妨害するために、ICP-MS 測定においては通常避けられる。本研究では高濃度の硫酸によるコーンの腐食を避け¹¹⁾、また高濃度のマトリックス溶液を導入したときに生じるコーンの目詰まりやプラズマの点灯時の放電を防止するため、高倍率の希釈を行って測定した。

ICP-MS におけるマトリックス効果は ICP-AES に比べて重大であるため、多くの研究において詳しく検討されている。ICP-QMS については多数の報告がなされているが^{12)~17)}、HR-ICP-MS については報告例は少ない¹⁸⁾。特にジルコニアについてマトリックス効果は報告されていない。

また、ICP-MS によるジルコニア粉末の分析については、幾つかの報告がなされている^{19)~21)}。いずれの報告においても良好な分析値と低い検出限界値が得られているが、ICP-QMS では ArO の干渉を分離できないため、Fe の分析は難しい¹⁹⁾。試料分解に硫酸アンモニウムによる融解法を用いたり²⁰⁾、試料分解が硝酸+フッ化水素酸+過酸化水素によるマイクロウェーブ分解法であったり²¹⁾しており、本報告が目的とする硫酸を使用した加圧酸分解法による HR-ICP-MS を用いた微量成分の定量についてはなされていない。

本報告では HR-ICP-MS を用いて、Zr によるマトリックス効果を検討し、幾つかの市販の高純度ジルコニア粉末中の微量不純物を定量した。

2 実験

2.1 装置、試料

用いた HR-ICP-MS 装置は、日本電子製 JMS-PLASMAX1

型である。この装置では、質量分解能は約 10000 (10% 谷) まで連続的に変化させることができる。試料溶液の導入には Gilson 製 Minipuls-3 型ペリスタルチックポンプを用いた。Hf 定量結果の比較のため、日本ジャーレル・アッシュ製 ICAP-1000S 型 ICP-AES 装置を使用した。

測定元素の検量線用標準溶液の調製においては、Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Pb については Merck 製 Titrisol を、内標準元素 In と測定元素の Cs, Bi については和光純薬製原子吸光分析用金属標準液 (1000 mg l^{-1}) を、La, Ce については Spex 製 XSTC-1 (10 mg l^{-1}) をそれぞれ用いた。測定元素の Hf の標準溶液 (1000 mg l^{-1}) については酸化ハフニウム (Spex 製 HF20) を次のように調製して得た。酸化ハフニウム 0.1179 g をフッ化水素酸 (1+1) 2.5 ml によりテフロン加圧分解容器中で分解した。この分解液に硫酸 1 ml を添加し、加熱してフッ化水素酸を除いた後純水で 100 ml に希釈した。

水は蒸留水を Millipore 製 Milli-QSP 型超純水製造装置で精製して用いた。ジルコニアを分解するための硫酸は多摩化学工業製 Tamapure AA-100 を用いた。

試料分解には、三愛科学製 HU-25 型テフロン加圧分解容器を用いた。ピペット、メスフラスコなどの器具類はすべてプラスチック製のものを用いた。

2.2 試料調製

市販の高純度ジルコニア粉末 3 種類 (A, B, C) を分析に供した。試料分解法は既報に準じ¹⁾、ジルコニア試料 0.5 g をテフロン分解容器に取り、 5 ml の硫酸 (1+1) を加えて 230°C で 16 時間加熱した。しかし 16 時間加熱しても完全に分解できなかったため、40 時間加熱して完全に分解した。冷却後、純水にて 100 ml に希釈した。ICP-AES ではそのまま、HR-ICP-MS ではそれを更に 25 倍に希釈して測定溶液とした。したがって、HR-ICP-MS 測定溶液中の Zr と硫酸濃度は、それぞれ約 150 mg l^{-1} (ジルコニアとして 200 mg l^{-1}) と 0.18% である。

3 結果及び考察

3.1 定性分析

まず、実験に用いた 3 種のジルコニア試料の定性分析を行った。試料 A, B, C について質量数 1 から 280 まで、分解能約 500 と約 5000 で測定した。検出された 15 元素 (Na, Mg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Cs, La, Ce, Hf, Pb, Bi) に Ca と Ti を加えた 17 元素を測定対象元素として選定した。

3.2 質量分解能

高分解能の測定ではスリット幅を狭めるため、透過する

Table 1 Some spectral interferents in sample solution of high purity zirconium oxide

Isotopes	Isotopic abundance, %	Interferents	Mass resolution required
$^{40}\text{Ca}^+$	96.9	$^{40}\text{Ar}^+$	192000
$^{44}\text{Ca}^+$	2.1	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$	2690, 1280
$^{46}\text{Ti}^+$	8.0	$^{92}\text{Zr}^{2+}$	406000
$^{47}\text{Ti}^+$	7.3	$^{94}\text{Zr}^{2+}$	33700
$^{48}\text{Ti}^+$	73.8	$^{96}\text{Zr}^{2+}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	7750, 2520
$^{49}\text{Ti}^+$	5.5	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$	1820
$^{50}\text{Ti}^+$	5.4	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	2780
$^{52}\text{Cr}^+$	83.8	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	2380
$^{55}\text{Mn}^+$	100	$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^{2+}$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	4370, 1560
$^{56}\text{Fe}^+$	91.7	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^{2+}$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	3360, 2500

イオンの数が減少して感度が低下する。それゆえ、微量不純物を測定するには分析元素イオンピークから干渉する分子イオンピークを分離するのに十分で、かつ高すぎない分解能で測定する必要がある。分析元素イオンピークは、マトリックス元素 (H, C, N, O, S, Ar, Zr) の分子イオンピークや原子イオンピークなどに重ならない同位体か、重なったとしても分離可能で存在度が最大の同位体とした。Table 1 は分析イオンピークから干渉する分子イオンピークを分離するのに必要な分解能を示したものである。Ca については、最高分解能で測定しても ^{40}Ca (同位体存在度 96.9%) は ^{40}Ar のピークから分離できないため、同位体存在度が約 2% のもの (^{44}Ca) を測定した。Ti については Table 1 に示すように、 $^{46}\text{Ti}^+$, $^{47}\text{Ti}^+$, $^{48}\text{Ti}^+$ がそれぞれ $^{92}\text{Zr}^{2+}$, $^{94}\text{Zr}^{2+}$, $^{96}\text{Zr}^{2+}$ と重なり、 ^{46}Ti , ^{47}Ti は分解能 10000 にしても分離できない。 ^{48}Ti は計算上分解能 8000 で $^{96}\text{Zr}^{2+}$ から分離できるが、 $^{96}\text{Zr}^{2+}$ ピークのすそ野の影響のため測定に用いることは難しい。そこで、分子イオンと分離できる ^{49}Ti を選んだ。以上の検討の結果、測定した同位体は ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{44}Ca , ^{49}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{58}Ni , ^{88}Sr , ^{133}Cs , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{180}Hf , ^{208}Pb , ^{209}Bi である。

干渉イオンによる重なりのない分析イオンピーク (Na, Mg, Cs, Hf, Pb, Bi) は低分解能 ($R = 500$) で測定した。 $^{180}\text{Hf}^+$ は $^{90}\text{Zr}_2^+$ と重なることが考えられるが、定性分析モード (質量数 0 から 280 まで高速スキャン) とともに、高分解能 ($R = 5000$) の定量分析モード (質量数 180 付近の低速スキャン) で積分を重ねても Zr_2^+ ピークは認められなかったため、 Zr_2^+ ピークはほとんど無視できると判断し、分解能 500 で測定した。

低分解能で測定した上記 6 元素以外の元素について、必要な分解能の検討を行った。Fig. 1 は約 150 mg l^{-1} の Zr 溶液に Mn を $1 \mu\text{g l}^{-1}$ 添加して測定した結果を図示したものであり、 ^{55}Mn のピークと干渉する $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^{2+}$ と $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$ のピークの分解能約 5000 (A) と分解能約 10000 (B) でのスペクトルを示した。 $^{55}\text{Mn}^+$ のピークは分解能約 5000 では完全に分離されていないが、Fig. 1(B)

Fig. 1 Mass spectra of $^{55}\text{Mn}^+$ of $1 \mu\text{g l}^{-1}$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^{2+}$ and $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$

A: Mass resolution was about 5000; B: Mass resolution was about 10000.

に示すように、分解能約 10000 で測定すれば十分である。 ^{56}Fe も分子イオン (ArO^+) の干渉を受けるが、同様に分解能 10000 で測定すると分離できた。そこでこれら 2 元素は分解能約 10000 で測定した。 ^{27}Al , ^{44}Ca , ^{49}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{88}Sr の各ピークは分解能約 5000 で測定した。測定分解能を Table 2 にまとめて示した。

3.3 装置条件

それぞれのイオンピーク強度として、ピーク面積を用いた。検出系に実際に記録されるイオンピーク強度は、幾つかの測定条件に依存している。これらの条件のうち、エアロゾルキャリアガス流量とサンプリング深さはピーク強度に及ぼす影響が大きい²²⁾。分析対象元素のうち ^{23}Na ,

Table 2 Mass resolution, detection limits and blank test

Isotopes	Resolution	Detection limits ^{a)} / $\mu\text{g g}^{-1}$	Blank test/ $\mu\text{g g}^{-1}$
²³ Na	500	0.1	<0.1
²⁴ Mg	500	0.06	<0.06
²⁷ Al	5000	0.1	<0.1
⁴⁴ Ca	5000	9	<9
⁴⁹ Ti	5000	1	<1
⁵¹ V	5000	0.06	<0.06
⁵² Cr	5000	0.2	<0.2
⁵⁵ Mn	10000	0.08	<0.08
⁵⁶ Fe	10000	0.8	1.0
⁵⁸ Ni	5000	0.3	<0.3
⁸⁸ Sr	5000	0.5	<0.5
¹³³ Cs	500	0.01	<0.01
¹³⁹ La	10000	0.4	<0.4
¹⁴⁰ Ce	10000	0.8	<0.8
¹⁸⁰ Hf	500	0.2 (5)	<0.2
²⁰⁸ Pb	500	0.01	0.04
²⁰⁹ Bi	500	0.1	<0.1

a) Value in parenthesis was obtained by ICP-AES.

Table 3 Instrumental conditions for the HR-ICP-MS

ICP conditions	
RF power	1200 W
Radiofrequency	40.68 MHz
Gas flow rate	
Coolant gas flow	14.0 l/min
Auxiliary gas flow	0.80 l/min
Aerosol carrier gas flow	1.08 l/min
Sampling cone	copper
Skimmer cone	copper
Sampling depth	8.9 mm from load coil
Sampling uptake rate	0.17 ml/min
Mass analyser conditions	
Acceleration voltage	5 kV
Mass resolution (10% valley)	500/5000/10000
Sweep conditions	
Sweep range	6000 ppm ^{a)} /2000 ppm/ 2000 ppm
Switching rate	1000 ms
Sweep number	10
Main slit	1400 μm /140 μm /70 μm
alpha-slit	9.0 mm/1.5 mm/0.75 mm
collector slit	300 μm /30 μm /15 μm
Ion lens setting	Maximize ⁸⁹ Y signal

a) Part per million

²⁴Mg, ²⁷Al, ²⁰⁸Pb についてキャリアガス流量の最適値を求めた。1.08 l min⁻¹ でイオンピーク強度は最大であった。次にサンプリング深さの最適値を測定したところ、8.9 mm であった。測定に用いた装置条件を Table 3 にまとめて示した。

3・4 マトリックス効果

石塚らは先に ICP-AES 測定において、硫酸並びに Zr マトリックスが不純物の発光強度に影響を及ぼすことを報告

Fig. 2 Relative intensity of several analyte elements and internal standard element as a function of zirconium concentration for: ● Na, ■ Mg, ▲ Al, ○ In, □ Cs, ◇ Hf, △ Pb

10 $\mu\text{g l}^{-1}$ each solution was used.

している¹⁾。ICP-QMS についての Zr によるマトリックス効果については報告されていないが、HR-ICP-MS 測定においても、これらのマトリックスが分析元素イオンピーク強度に及ぼす影響を検討する必要がある。硫酸濃度 1% の各元素の信号強度は、0.02% のときのそれに比べて約 40% 程度減少した。硫酸によるマトリックス効果は、標準溶液並びに測定溶液の硫酸濃度を一定に保つことにより、無視することができた。

次いで Zr 濃度による Na, Mg, Al, Cs, Hf, Pb の各イオンピーク強度に対する依存性を検討した。Zr 濃度を 0 から約 600 mg l⁻¹ まで変えて分析元素 6 元素 (各 10 $\mu\text{g l}^{-1}$) のイオンピーク強度を測定した。各点は 3 回ずつ測定し、平均をとった値である。各溶液の硫酸濃度は約 0.74% とした。Zr マトリックスとして試料 A を用い、試料中の不純物による影響については補正した。

Fig. 2 には上記 6 元素の Zr によるマトリックス効果について検討した結果を示す。図中のそれぞれの点は Zr が 0 mg l⁻¹ のもののイオンピーク強度に対する比で示した。Hf を除く 5 元素のイオンピーク強度比は Zr 濃度が増加するに従って徐々に下がったが、Hf は他に比べて下がり方が大きかった。Zr 濃度約 600 mg l⁻¹ の際の他の 5 元素の信号強度は、Zr 溶液 0 mg l⁻¹ のときのそれに比べて約 20% 程度減少したが、Hf は約 50% 減少した。Hf が異なる原因については分からない。

市販のファインセラミックス原料や焼結体を対象にした ICP-AES の場合では、測定試料よりも高純度のジルコニアを用いて、測定溶液とマトリックスを一致させた検量線用

Table 4 Analytical results for commercially available high purity zirconium oxide samples

Elements	Sample A ^{a)} /μg g ⁻¹	Sample B ^{a)} /μg g ⁻¹	Sample C ^{a)} /μg g ⁻¹
Na	1.3 ± 0.1(1.1)	0.6 ± 0.1(0.6)	0.7 ± 0.3(0.8)
Mg	1.01 ± 0.02(0.89)	0.28 ± 0.03(0.21)	0.19 ± 0.06(0.06)
Al	2.1 ± 0.2(2.4)	1.9 ± 0.1(2.2)	1.1 ± 0.3(1.6)
Ca	<9(<9)	<9(<9)	<9(<9)
Ti	<1(<1)	<1(<1)	<1(<1)
V	<0.06(<0.06)	<0.06(<0.06)	3.40 ± 0.55(3.29)
Cr	0.3 ± 0.3(0.5)	0.3 ± 0.2(<0.2)	0.3 ± 0.3(0.3)
Mn	<0.08(<0.08)	<0.08(<0.08)	<0.08(<0.08)
Fe	<0.8(<0.8)	<0.8(<0.8)	<0.8(<0.8)
Ni	0.8 ± 0.2(0.9)	<0.3(<0.3)	<0.3(<0.3)
Sr	<0.5(<0.5)	0.5 ± 0.1(0.5)	<0.5(<0.5)
Cs	0.05 ± 0.05(<0.01)	0.02 ± 0.01(<0.01)	<0.01(<0.01)
La	<0.4(<0.4)	0.6 ± 0.5(<0.4)	<0.4(0.5)
Ce	<0.8(<0.8)	<0.8(0.8)	0.8 ± 0.6(1.3)
Hf	5.2 ± 0.1(16.7) <16>	16.3 ± 0.9(31.5) <30>	10.9 ± 0.2(24.1) <27>
Pb	10.4 ± 2.1(12.6)	0.13 ± 0.01(0.16)	0.09 ± 0.02(0.06)
Bi	0.3 ± 0.1(0.2)	0.3 ± 0.3(0.3)	3.3 ± 0.5(3.8)

a) Mean of five measurements ± standard deviation; Values in parentheses ( ) were obtained by standard addition method, values in parentheses < > were obtained by ICP-AES.

標準溶液を用いることにより、これらのマトリックスの影響を除去することが可能である¹⁾。しかしながら、本研究で対象とする試料は高純度ジルコニアであり、それより更に2けた程度高純度なZrマトリックスの入手は現状では不可能である。また、検量線作成に使用可能なジルコニア標準物質も存在しない。そこで測定する元素とマトリックスの影響が一致する内標準元素を用いてマトリックスの影響を補正することについて検討した。ICP-QMS測定においては内標準元素としてSc, Y, In, Rh, Biがよく使われる²³⁾²⁴⁾。そのうちBiは分析元素であり、⁴⁵Sc⁺, ⁸⁹Y⁺, ¹⁰³Rh⁺はそれぞれ⁹⁰Zr⁺, ⁹⁰Zr⁺, ⁴⁰Ar⁶³Cu⁺と干渉するため、これらの元素は内標準元素として不適当である。Inは分子イオン等に干渉されないので、Inについて、Zrのマトリックス効果を検討した。その結果をFig. 2に併せて示す。Fig. 2から分かるように、InのZrによるマトリックス効果はHfを除く分析元素のそれに極めて近かった。それゆえInはHfを除く分析元素について、内標準元素として適していることが分かった。

3・5 定量分析

Inを内標準元素として、Hfを除くジルコニア中不純物の定量を行った。各分析元素について、濃度とイオンピーク強度の間に直線関係が成立した(0~10 μg l⁻¹)。

2・2に従って実試料の分解処理を行うと、測定溶液中の試料不純物元素濃度は1/5000に希釈される。そこで、測定溶液中の検出限界を求め、次いでこれらの値を5000倍してジルコニア試料中検出限界を算出した。検出限界の定義は1回1秒間の測定を10回積算したものを測定し、これを5回繰り返したときのバックグラウンドの標準偏差

の3倍(3σ)に等しい信号強度を与える各元素の濃度とした。各分析元素についての検出限界をTable 2に示す。HR-ICP-MSによって得られた検出限界はほとんどの元素において1 μg g⁻¹以下であり、ICP-AESによって得られた検出限界の1けたから2けた良好な値であった¹⁾。特に、質量数100以上の元素については良好な値であった。

Table 2には空試験結果も示した。空試験値はFeとPb以外の測定元素は検出限界以下であった。Feは干渉するArOのすそ野の影響と、溶液中に混入したFeによって空試験値は検出限界値以上となったと考えられる。Pbは空試験溶液でも微小ピークが出現するために、検出限界値以上という結果になった。しかしながら検出限界値からいって、空試験値は微量量であると言ってよい。したがって、試料取り扱い時における汚染は無視できると考えられる。

HR-ICP-MSを用いて、市販の3種類の高純度ジルコニアについて、内標準法により得た不純物定量結果をTable 4に示す。それぞれの結果は、5個ずつの試料を測定した値の平均値と標準偏差である。比較のため行った標準添加法による分析値を括弧内に示した。Na, Mg, Al, V, Cr, Ni, Sr, Pb, Biについては双方の結果は良好に一致している。La, Ce, Csは、いずれも検出限界値付近であり、この程度の差はやむを得ない。マトリックス効果の結果で、Inと測定元素に近い挙動を示したが、全く一致したわけではないので、それが誤差になっていると考えられる。Ca, Ti, Mn, Feは検出限界以下であった。Hfについては標準添加法で定量した。Hfについて確認のためICP-AESで得た結果は、HR-ICP-MSで得た結果に近い値が得られた。

文 献

- 1) 石塚紀夫, 上蓑義則, 柘植 明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **34**, 487 (1985).
- 2) R. Lobinski, W. V. Borm, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel, G. Tölg: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**, 563 (1992).
- 3) R. Lobinski, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel, G. Tölg: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**, 569 (1992).
- 4) J. A. C. Broekaert, R. Brandt, F. Leis, C. Pilger, D. Pollmann, P. Tschöpel, G. Tölg: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1063 (1994).
- 5) R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray, C. E. Taylor: *Anal. Chem.*, **52**, 2283 (1980).
- 6) E. H. Evans, L. Ebdon: *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 425 (1990).
- 7) D. Beauchemin, J. M. Craig: *Spectrochim. Acta*, **46B**, 603 (1991).
- 8) M. Morita, H. Ito, T. Uehiro, K. Otsuka: *Anal. Sci.*, **5**, 609 (1989).
- 9) N. Bradshaw, E. F. H. Hall, N. E. Sanderson: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 801 (1989).
- 10) I. Feldmann, W. Tittes, N. Jakubowski, D. Stuewer, U. Giessmann: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1007 (1994).
- 11) 望月 正: “プラズマイオン源質量分析”, 河口広司, 中原武利編, p. 88 (1994), (学会出版センター).
- 12) J. A. Olivares, R. S. Houk: *Anal. Chem.*, **58**, 20 (1986).
- 13) H. Kawaguchi, T. Tanaka, T. Nakamura, M. Morishita, A. Mizuike: *Anal. Sci.*, **3**, 305 (1987).
- 14) D. C. Gregoire: *Spectrochim. Acta*, **42B**, 895 (1987).
- 15) G. R. Gillson, D. J. Douglas, J. E. Fulford, K. W. Halligan, S. D. Tanner: *Anal. Chem.*, **60**, 1472 (1988).
- 16) B. S. Ross, G. M. Hieftje: *Spectrochim. Acta*, **46B**, 1263 (1991).
- 17) F. Vanhaecke, H. Vanhoe, R. Dams, C. Vandecasteele: *Talanta*, **39**, 737 (1992).
- 18) L. Moens, F. Vanhaecke, J. Riondato, R. Dams: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 569 (1995).
- 19) D. Merten, J. A. C. Broekaert, R. Brandt, N. Jakubowski: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1093 (1999).
- 20) F. Kohl, N. Jakubowski, R. Brandt, C. Pilger, J. A. C. Broekaert: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359**, 317 (1997).
- 21) J. S. Becker, H. J. Dietze: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 1057 (1998).
- 22) M. A. Vaughan, G. Horlick, S. H. Tan: *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 765 (1987).
- 23) 森田昌敏: “プラズマイオン源質量分析”, 河口広司, 中原武利編, p. 79 (1994), (学会出版センター).
- 24) 岡本研作: “プラズマイオン源質量分析”, 河口広司, 中原武利編, p. 135 (1994), (学会出版センター).

要 旨

高分解能誘導結合プラズマ質量分析法により高純度ジルコニア粉末中微量不純物を定量した。ジルコニア試料 0.5 g をテフロン容器中で硫酸 (1+1) 5 ml により 230℃ 40 時間加熱して分解した。高分解能で測定することにより, ほとんどのスペクトル干渉を回避することができた。Zr によるマトリックス効果について検討した。内標準元素として In について検討したところ, In の Zr によるマトリックス効果は, Hf を除く分析元素で似ていたため, Hf の定量分析については標準添加法を, それ以外の元素については内標準法を用いた。Hf は内標準法で求めた定量値と標準添加法で求めたそれとは大きく違ったが, それ以外の元素は極めて近い値が得られた。標準添加法で得た Hf 濃度は, 誘導結合プラズマ原子発光分析法で得られた値に極めて近い値となった。各不純物元素の固体試料中の検出限界は 0.01 から 9 $\mu\text{g g}^{-1}$ であった。市販されている 3 種類の高純度ジルコニア粉末中 Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Cs, La, Ce, Hf, Pb, Bi の 17 元素の定量を行った。