加圧酸分解-原子吸光分析法による 窒化ケイ素中塩素の定量

柘植 明・上 養義則・石塚 紀夫

(名古屋工業技術試験所)

窒化ケイ素粉末試料中の塩素の定量法として、試料を加圧酸分解後、原子吸光分析する方法を検討した。酸分解に用いたテフロン製加圧容器からの塩化水素の揮散を防止するために、試料中の塩素のおよそ数倍量に相当する既知量の硝酸銀を酸分解を行う前に加えた。窒化ケイ素 0.5 g に硝酸銀溶液 2 ml を加え、フッ化水素酸 10 ml, 硝酸 2 ml を用いて、160°C で 16 時間加圧酸分解した。分解液中の塩化銀沈殿を濾過した後、濾液中の銀濃度を原子吸光分析法で測定することによって、試料中の塩素量を間接定量した。ヘキサフルオロケイ酸イオンなどのマトリックス成分は、塩化銀の沈殿や銀の吸光度に影響しなかった。酸分解過程における塩素の回収率はほとんど 100 % であった。銀の添加なしで分解したときには、約 70 % であった。この結果から、試料分解の前に銀を添加することにより塩素の揮散が防止できることが分った。NBS ガラス標準試料を分析したところ、分析結果は標準値と良く一致した。この定量法の検出限界は 0.002 % であった。市販の窒化ケイ素中塩素を定量したところ 4.5 % ~ 0.008 % の分析値 (相対標準偏差 1 % ~ 25 %) を得た。

(1984 年 7 月 5 日受付)

Determination of Chlorine in Silicon Nitride by Pressurized Acid Decomposition-Atomic Absorption Method

Akira TSUGE, Yoshinori UWAMINO and Toshio ISHIZUKA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
(1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462)

Acid decomposition/atomic absorption spectrometry system was applied to the determination of chlorine in silicon nitride powder sample. A teflon pressure vessel was used for the acid decomposition of silicon nitride. To inhibit the formation of HCl which vaporizes from the teflon vessel, a known amount of AgNO₃ was added before the acid decomposition. Silicon nitride (0.5 g) was mixed with 10 ml of HF, 2 ml of HNO₃ and 2 ml of AgNO₃ solution, and decomposed in the teflon pressure vessel at 160°C for 16 h. After cooling, the sample solution was diluted to about 100 ml and stood for at least 2 h in the dark. The precipitated AgCl was removed and the filtrate was diluted to 250 ml. Chlorine in silicon nitride was indirectly determined by measuring excess Ag in the solution by atomic absorption spectrometry. The matrix components of SiF₆²⁻ (0.6 %), NH₄⁺ (0.1 %), HF (1.3 %) and HNO₃ (0.2 %) in the solution did not affect the absorption of Ag. The recovery of Cl in the acid decomposition procedure was almost 100 %; when the sample was decomposed without the addition of AgNO₃, the recovery of Cl was about 70 %. Therefore, the addition of AgNO₃ before the acid decomposition was effective for preventing the vaporization of Cl from the teflon vessel. Chlorine in NBS SRM glass samples was determined by this method; the measured values were in good agreement with the recommended values. The detection limit of Cl by this method was 0.002 %. This method was applied to the analysis of commercial silicon nitride powder samples. The concentrations of Cl in these samples were 4.5 % ~ 0.008 %, and the precision (relative standard deviation) was 1 % ~ 25 %.

[Received July 5, 1984]

Key-words: Determination of chlorine, Silicon nitride, Atomic absorption spectrometry, Acid decomposition

1. 緒 言

窒化ケイ素は、耐熱性と化学的安定性に優れた化合物であり、その焼結体は高温度領域における高強度材料として期待されている。焼結用の窒化ケイ素粉末は、金属ケイ素の直接窒化法、二酸化ケイ素の還元窒化法、四塩化ケイ素とアンモニアの反応による気相法、イミド分解法等により合成される^{1),2)}。気相法、イミド分解法によれば金属不純物の少ない窒化ケイ素を得ることができるが、幾らかの塩素が不純物として残留する。この塩素は仮焼の際に装置を腐食したり³⁾、焼結時に粒界相に残留して α 相から β 相への転移を抑制し、ち密化を妨げると言われている^{4),5)}。それゆえ、焼結用窒化ケイ素粉末中の塩素量を明らかにすることは重要である。

窒化ケイ素粉末中の塩素は、スパークイオン源質量分析法により測定された例が報告されている⁶⁾。しかし、この方法では正確な塩素の定量分析はできない。窒化ケイ素中塩素を固体のまま直接に定量する方法として、蛍光 X 線分析法等が考えられるが、正確な定量には標準試料が必要である。しかし、現在のところ窒化ケイ素標準試料の入手は困難である。そのため試料を溶液化してから塩素を定量する方法の確立が必要である。窒化ケイ素の分解法としては、アルカリ融解^{7)~9)}、加圧酸分解^{7),10),11)}の二つの方法がある。アルカリ融解法は、岩石中塩素の定量等に用いられている分解法であるが、著者らの予備実験によると、窒化ケイ素の分解に用いた場合には塩素が揮散したため、塩素捕集用の装置を設ける必要があった。一方加圧酸分解法では、テフロン製加圧容器を使用するだけで密閉系の分解反応となり、簡便な操作で分解できる。

著者らは、窒化ケイ素粉末試料を既知量の硝酸銀を含んだフッ化水素酸、硝酸により加圧酸分解し、生成した塩化銀沈殿を取り除いた試料溶液中の銀濃度を原子吸光分析法により測定することで、塩素の定量を行う方法を考案した。テフロン容器からの塩化水素の揮散、マトリックス成分による塩化銀沈殿や銀の吸光度への影響について検討した。この方法では、塩化水素の揮散やマトリックス成分の影響は無視できることが分った。以下に方法・結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試薬

硝酸銀標準溶液 (50 mgAg/ml)：試薬特級硝酸銀 7.874 g を 2 % の希硝酸に溶解して 100 ml とする。本実験にはこの溶液を適宜希釈して用いた。

なお、本実験で使用したそのほかの試薬は次のとおりである。

フッ化水素酸 (約 40 %)：超高純度試薬 (Merck 製)
硝酸 (約 60 %)：精密分析用試薬

二酸化ケイ素：高純度試薬 (Spex 製, 99.998 %)

アンモニア水：精密分析用試薬

塩化アンモニウム：試薬特級品

2.2 装 置

原子吸光分光光度計：Varian Techtron 製 AA-275 型
測定波長：328.1 nm

光 源：浜松フォトンクス製ホローカソードランプ、ランプ電流 10 mA

スリット幅：0.5 nm

燃焼ガス：空気-アセチレン

バーナー：スロットバーナー

試料分解容器：三愛科学製 N-25 型テフロン加圧容器 (内容量 25 ml)

加熱は、分解容器を乾燥器 (ヤマト科学製 DK-42 型) 中に入れて行った。

2.3 操 作

窒化ケイ素粉末試料 0.5 g、フッ化水素酸 10 ml、硝酸 2 ml 及び硝酸銀溶液 2 ml をテフロン製加圧容器に入れ、160°C で 16 時間加圧分解する。加える硝酸銀溶液の濃度は、試料中に予想される塩素量に対して銀が数倍量となるように調節する。本実験では、試料中の塩素が 5~3 %, 3~1 %, 1, 0.5 %, 0.5~0.1 %, 0.1~0 % と予想されるときに銀濃度をそれぞれ、50 mg/ml, 25 mg/ml, 10 mg/ml, 5 mg/ml, 0.5 mg/ml, とした。冷却後、分解溶液を蒸留水により約 100 ml に希釈し、冷暗所に 2 時間以上放置して沈殿を熟成させる。暗所で沈殿を汙過し、希硝酸 (1+100) で数回洗浄する。この汙液を 250 ml に希釈して試料溶液とする。試料溶液中の銀濃度が原子吸光分析法における精度の高い領域 (2~6 mg/l) となるように希釈した後測定を行う。窒化ケイ素粉末試料中の塩素濃度を次の計算法により算出する。

$$Cl(\%) = \frac{[Ag_{add}(mg) - Ag_{excess}(mg/l) \times V(l)] \times 0.329}{W(mg)} \times 100$$

ここで、 Ag_{add} は加えた銀量、 Ag_{excess} は試料溶液中の銀濃度、 V は試料溶液の体積、 W は試料はかり取り量、0.329 は銀と塩素の質量数の比である。

3. 結果と考察

3.1 マトリックス成分の影響

試料溶液中には、銀イオンのほかにヘキサフルオロケイ酸イオン (約 0.6 %), アンモニウムイオン (約 0.1 %), フッ化水素酸 (約 1.3 %) 及び硝酸 (約 0.7 %) が存在している。銀の吸光度を測定する際には、これらのマトリックス成分の影響を考慮しなければならない。そこで、二酸化ケイ素 0.64 g をフッ化水素酸 10 ml、硝酸 2 ml に溶解しアンモニア水 1 ml を加えたマトリックス溶液を調製した。実際の分析の場合、試料中の塩素量によっ

で試料溶液を希釈する度合が異なっている。そのため、マトリックス溶液を数段階（ヘキサフルオロケイ酸イオン濃度として、0.03 %、0.075 %、0.15 % 及び 0.6 %）に希釈した溶液中で銀の検量線を作成した。

その結果、4 段階のマトリックス溶液中の銀の検量線の傾きは、0.2 % 硝酸溶液中の検量線の傾きとほとんど同じであり、マトリックス成分の影響は認められなかった。この結果からマトリックス成分の銀の吸光度に及ぼす影響は無視できたので、試料溶液中の濃度の測定には、0.2 % 硝酸銀中の銀の検量線を用いた。

また、分解溶液中における、銀イオンによる塩化物イオンの沈殿においてもマトリックス成分の影響を検討する必要がある。そこでマトリックス溶液 10 ml 中に塩化アンモニウム溶液 (5 mgCl/ml) 1 ml と硝酸銀溶液 (10 mgAg/ml) 2 ml を加え、約 100 ml に希釈した後、冷暗所で 2 時間以上沈殿を熟成させた。沈殿を濾過した後、濾液を 2.5 l 相当に希釈し、銀濃度を原子吸光分析法を求めた。銀濃度より算出した沈殿中塩素量は、 5.03 ± 0.04 mg であった。この結果は、塩素イオンと銀イオンの沈殿生成反応に対するマトリックス成分の影響が無視できることを示している。

3.2 分解の確認

窒化ケイ素粉末試料を加圧容器中で 160°C、16 時間酸分解を行うと、銀を加えなかった場合には、試料が完全に分解されたことが観察によって確認できた。しかし銀を加えた場合には、塩化銀の沈殿が存在するために、試料が完全に分解されたかどうかを確認できなかった。更に、塩化銀の沈殿が試料表面に付着することによって試料の分解が妨げられる可能性も考えられた。

そこで、窒化ケイ素試料を 2.3 節に従って分解した試料溶液中の沈殿に、未反応の窒化ケイ素が含まれているかどうかを調べた。分解液を濾過した後、濾紙に残った沈殿から塩化銀をアンモニア水 (1+1) で溶解して取り除いた。濾紙を加圧容器に入れ、フッ化水素酸、硝酸により分解した。この分解液中のケイ素について、原子吸光分析法により測定を行ったところ、ほとんど検出できなかった。ケイ素の検出限界 (約 0.1 ppm) から判断すると、窒化ケイ素は分解時に銀イオンが共存しても、99.99 % 以上分解されていることになる。

3.3 塩素の回収率

窒化ケイ素粉末試料の加圧酸分解に用いた加圧容器はテフロン製であり、テフロンは気体透過性の材料であるため、試料の加圧酸分解の際に試料中の塩素が塩化水素となり、テフロン壁を透過して揮散する可能性が高い¹²⁾。試料を酸分解する前にあらかじめ銀イオンを加えておくことにより、試料分解と同時に試料中の塩素が塩化銀として沈殿するため、塩化水素の発生は抑制できると考えられる。そこで 2.3 節の分解操作における塩素の回収率

Table 1. Recovery of chlorine in acid decomposition procedure^{a)}.

	Added (mg)	Found (mg)	Recovery (%)
Method 1 ^{b)}	5.00	4.97	99
	10.00	9.99	100
Method 2 ^{c)}	10.00	7.17	72

a) Teflon vessel decomposition at 160°C for 16h.

b) Silver was added before acid decomposition.

c) Silver was added after acid decomposition.

を求めた。また、分解時における塩素の揮散の程度を把握する目的で、硝酸銀溶液を加えずに試料分解を行い、分解液を約 100 ml に希釈後硝酸銀溶液を加えて塩化銀を沈殿させる方法についても回収率を求め比較を行った。

表 1 に結果を示す。分解前に銀イオンを加える方法の回収率は 99~100 % であった。この結果から試料分解の前に銀イオンを加えておけば、塩素の揮散は無視できることが分った。一方、酸分解の後に銀イオンを加える方法における回収率は 72 % と低く、かなりの塩素が外部に揮散したものと考えられる。すなわち、加圧酸分解時に銀イオンを加えておくことにより、塩化水素の発生が抑制され、塩素の揮散は防止されたものと考えられる。

3.4 検出限界

この定量法での塩素の感度は、塩化銀沈殿生成の再現性及び原子吸光分析法による銀の感度に依存すると考えられる。そこで次の操作により、この定量法の検出限界を求めた。

塩化物イオン 25 μ g (窒化ケイ素中塩素濃度として 0.005 % に相当する) と銀イオン 200 μ g (塩化物イオンとのモル比約 1 : 2.6) の沈殿反応を行った。沈殿を濾別した後の溶液を 250 ml に希釈し、溶液中の銀イオン濃度を原子吸光分析法で求め、銀イオン濃度から塩素量を算出した。5 回の操作における標準偏差は、約 3 μ g であった。標準偏差の 3 倍を検出限界とすると、この定量法における塩素の検出限界は 9 μ g であり、これを窒化ケイ素中塩素濃度に換算すると約 0.002 % であった。

3.5 標準試料の分析

塩素含有量の明らかな窒化ケイ素試料の入手は現在のところ困難である。ガラス試料については、塩素量の明らかな標準試料が存在するので、この定量法を用いて、標準ガラス試料 2 種類 (NBS SRM No. 89 及び No. 91) について塩素の定量を行った。結果を表 2 に示す。分析値は、試料の標準値又は参考値と良い一致を示した。

3.6 分析結果

市販の窒化ケイ素粉末中の塩素をこの定量法により定量した結果を表 3 に示す。各試料の合成法は、No. 1 が直接窒化法、No. 2、No. 3 が気相法、他はイミド分解法によるものである。各数値は、おのおの 5 個の分析値の

Table 2. Determination of chlorine in NBS SRM glasses.

SRM No.	Concentration (%)		Present method ^{b)}	
	Averages	Recommended	Mean	Std.dev.
89	0.052	0.05	0.053	0.001
91	0.014 ^{a)}	-	0.017	0.001

^{a)} Chlorine analyzed by three laboratories :0.01, 0.014 and 0.017.

^{b)} Results obtained on 5 determination.

Table 3. Determination of chlorine in silicon nitride^{a)}.

Sample No.	Mean (%)	Std.dev. (%)	(R.S.D. %)
1	0.008	0.002	(25)
2	4.50	0.05	(1)
3	1.47	0.01	(1)
4	0.096	0.006	(6)
5	0.022	0.001	(5)
6	0.043	0.001	(2)
7	0.152	0.004	(3)
8	0.105	0.003	(3)

^{a)} Results obtained on 5 determination.

平均値及び標準偏差である。塩素量の少ない No.1 の試料については、分析値がこの定量法の検出限界に近い

め、大きな相対標準偏差になった。他の試料の相対標準偏差は、数 % であり、試料中の塩素の偏在を考慮すると良好な分析結果といえる。

この結果から、仮焼や焼結の際に問題となる気相法、イミド分解法により合成された窒化ケイ素粉末中の塩素は、この定量法を用いることにより、正確な値を得ることができると考えられる。

文 献

- 1) 志儀忠輔, 倉成洋三, 工業レアメタル, 73, 72-75(1980).
- 2) 柳田博明, “ファインセラミックス”, オーム社 (1980) p. 33-36.
- 3) 森 正章, 米屋勝利, 柘植章彦, 井上 寛, セラミックス, 17, 834-40 (1982).
- 4) D. R. Clarke, N. J. Zaluzec and R. W. Carpenter, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 601-07 (1981).
- 5) D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, C 21-23(1982).
- 6) 伊藤紀子, 笹本 忠, 佐多敏之, 米屋勝利, 柘植章彦, 窯協, 90, 209-13 (1982).
- 7) JIS R 1603, 窒化ケイ素粉末の分析法 (1984).
- 8) 成田貴一, 日化, 79, 1564-66 (1958).
- 9) 一ノ瀬昭雄, 永長久彦, 窯協, 83, 465-70 (1975).
- 10) A. Parker and C. Healy, *Analyst (London)*, 95, 204-06 (1970).
- 11) W. F. Davis and E. J. Merkle, *Anal. Chem.*, 53, 1139-40 (1981).
- 12) 高野穆一郎, 綿坂邦彦, 地球化学, 11, 75-82 (1977).