

## ノート

## 表面処理した酸化チタンの鑑別

和田一夫, 八丁直義, 武藤五生\*

## 1 緒 言

酸化チタン ( $TiO_2$ ) は白色顔料として、約 50 年前から使用され始めたもので、亜鉛華や鉛白に比べて、その歴史は新しい。化学的に安定で屈折率が大きく ( $n_d = 2.7$ ) 顔料としての重要な性質である。隠れい力、着色力は現在知られている白色顔料中最高であるが (Table 1 参照), 暴露により、白亜化を起こしやすい次

て抗白亜化性を強化し、また親水性、親油性、その他の性質を改良するため表面処理がされる。

酸化チタンの表面処理の有無の鑑別法として、電子顕微鏡による、粒子プロファイルの観察法がある<sup>(1)</sup>。又成分元素を化学分析により定量し、その含有割合から、チタン以外の含有成分が、表面処理剤として添加されたものか、単なる不純物として含有されているものであるかを判定する方法もある。業界では品質管理を行うため後者を採用している。しかし、税関における分析手段としては、未知数であり、どの程度確実で、又容易な方法かを確かめる必要がある。又迅速な分析法が要求されるところから、できれば定性分析で判定ができることが好ましい。ここでは、国産の表面処理をした酸化チタンと未処理の酸化チタンについて、透過電子顕微鏡による方法、化学分析法と蛍光 X 線分析法を組み合わせた定量分析による方法及び、定性分析による方法を試みた。定性分析による方法は、表面処理した酸化チタンの表面を酸で除去し、その前後において、発光分析法による構成成分元素の相違を見る方法である。これらの方法を、入手できた国産数社の製品について試みたところ、良好な結果を得たので報告する。表面処理をした製品の処理剤は、主として酸化アルミニウム、二酸化けい素、酸化亜鉛であり、これら以外の表面処理剤も考えられるが、各社とも表面処理剤については、公表していない現状である。表面処理をした酸化チタンについて定性分析を行った結果、表面処理剤として認められるものは、アルミニウム、けい素及び亜鉛のみであったので、これらの元素について検討を行った。

## 2 実 験

## 2・1 試 料

本実験に使用した試料を Table 2 に示す。

Table 1 properties of several white pigments

	Hiding power (cm <sup>2</sup> /g)	Tinting strength	Specific gravity	Refractive index
TiO <sub>2</sub> (R)	294	1250	4.2	2.71
TiO <sub>2</sub> (A)	230	1050	3.94	2.52
ZnS	116	545	4.00	2.37
PbCO <sub>3</sub> Basic	30	100	6.81	1.94~2.09
Lithopone	64	260	4.30	1.70~2.25
ZnO	40	225	5.66	2.00~2.02

点があるので、これを防ぐため、他の化合物 (アルミニウム、けい素、(亜鉛等の酸化物) で、その表面をおおい、抗白亜化性を与えたものが多い。この種の酸化チタン (以下表面処理をした酸化チタンという。) は、関税定率法別表・第 32.07 号に分類され、第 28.25 号に分類される酸化チタン (以下未処理の酸化チタンという。) と鑑別する必要がある。

酸化チタン ( $TiO_2$ ) には、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトの 3 つの結晶型があるが、顔料として使用されるのは、ルチルとアナターゼである。アナターゼは白さの点でまさるが、ルチルは抗白亜化性の点でまさる。しかしルチルも、アナターゼも、表面処理をし

\* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

Table 2 Samples

Sample No.	Commodity name	Surface	Materials	Crystal form*	Maker
1	T ipaque A100	untreated	—	A	Ishihara Ind. co.
2	T ipaque A220	treated	A 1	A	
3	T ipaque R550	treated	A 1, Si	R	
4	T ipaque R820	treated	Al, Si, Zn	R	
5	TCA 123	untreated	—	A	Tohoku Chemicals co.
6	TCA 888	treated	Al	A	
7	TCR 10	treated	Al, Si, Zn	R	
8	FA 50	untreated	—	A	Furukawa
9	FR 41	treated	Al, Si, Zn	R	
10	Reagent M	untreated	—	A	Merck
11	Reagent W	untreated	—	A	Wako pure Chemicals Ind.

\* A : Anatase, R : Rutile

を蛍光X線分析法により定量した。

## 2・2 発光分光分析法による元素の定性

### 2・2・1 機器と測定条件

島津製作所, 平面回折格子分光写真装置 GE - 340型 直流アーク, 電流5アンペア, スリット幅13μ, 写真乾板 Kodak SA - 1 露光時間30秒 測定波長範囲2200~4600Å, 1次スペクトル 電極-炭素

### 2・2・2 試料の調製と測定

試料を, 直接, 成型した炭素棒電極に充てんし, 直流アークをかける。別に試料をビーカーにとり, 塩酸を加え一時間煮沸した後, デカンテーションにより, 可溶分を除去し, これを数回くり返した後, 不溶分を乾燥し, 炭素棒電極に充てんし, 直流アークをかける。同じ試料について, 前者と後者の発光スペクトルは, 同一の乾板に連続して写し, スペクトルの強度差を容易に比較できるようにする。

### 2・3 酸化チタンの定量

JISK5116 の 7.12.1A 法によった。これは試料に硫酸アンモニウム及び硫酸を加えて, 加熱溶解した後, アルミニウムでチタンを還元し ( $Ti^{4+} - Ti^{3+}$ ), 硫酸第2鉄アンモニウムで滴定する方法である。

### 2・4 表面処理剤の定量

ガラスピード法により, 測定用試料及び標準試料を調製し, 酸化アルミニウム, 二酸化けい素, 酸化亜鉛

### 2・4・1 装置

ガラスピード作製装置 竹田理化工業(株) TR Auto Bead 1000S(融解温度1000°C, 融解時間20~30分) 蛍光X線分析装置 理学電機 ガイガーフレックス SX

### 2・4・2 試料の調製

Fig. 1 のような, ふた付の白金皿を使用し, ホウ酸リチウム(融剤)10gr.と, 試料又は標準試料1gr., それに離型剤として, 臭化カリウム約50mgからなる混合物を, 1000°Cで溶融均一化し, ガラスピードを作成する。

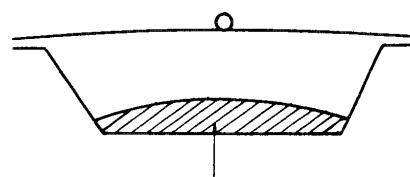


Fig.1 Platinum crucible

ホウ酸リチウム( $Li_2B_4O_7$ )キシダ化学(株)製, 蛍光X線分析用, 鉄鋼分析用

プランクには, Sample No.10のMerckの酸化チタンを使用し, 各成分(表面処理剤)の検量線を得るため, 和光純薬の特級,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZnO$ のMerkの酸化チタンに対する割合を変えて配合し成分ごとの標準試料

とした。

### 3 結 果

#### 2・4・3 測定条件

励起X線 Cr 電圧 50KV 電流 40mA

測定蛍光X線, AlK, SiK, Zn K

分光結晶 EDDT (Al, Si), LiF (Zn)

計測時間 80秒

#### 2・5 電子顕微鏡による観察

##### 2・5・1 装 置

日本電子(株) 透過電子顕微鏡 JEM, T-7型

日本電子(株) 真空蒸着装置 JEE-4B型

##### 2・5・2 試料の調製

エキストラクションレプリカ法を用いた。

エチルアルコールに分散した試料をカバーガラスに一滴落した後, 風乾する。蒸着装置により 90 度の角度で, カーボン膜を蒸着した後, 白金カーボンペレットにより 45 度の角度でシャドウイングを行う。蒸着後, 試料とカバーガラスを HF - HCl (1 + 1) の混酸で溶解して得たレプリカ像をシートメッシュに乗せ観察した。

Table 3 Results of qualitative analysis by emission spectrophotometry\*

	Ti	Al	Si	Zn
Tipaque A100	+++++	tr	-	-
Tipaque A220	+++++	+	-	-
Tipaque R550	+++++	++	+	-
Tipaque R820	+++++	++	++	+
TCA 123	+++++	tr	tr	-
TCA 888	+++++	+	tr	-
TCR 10	+++++	++	+	+
FA 50	+++++	-	-	-
FR 41	+++++	+	+	+
Reagent M	+++++	-	tr	-
Reagent W	+++++	tr	-	-

\* The symbols marked in this column mean as follows

+++++ : very large amount

++ : small amount

+ : very small amount

tr : trace

- : not detected

#### 3・1 定 性

発光分光分析法により, 試料を直接測定した結果は, Table 3 のとおりである。未処理の酸化チタンは, チタン以外の成分は検出できないか, 又検出できてもわずかであることがわかる。一般的にいって, 表面処理した酸化チタンからは, 処理剤として使用された元素が明りように検出される。しかし, この方法は, 粒子の表面部分のみの元素を検出するものではないので, 検出された元素が, 粒子中に均一に存在するのか, 又は不純物として存在しているのかの判別は困難である。通常の発光分析法では, 表面処理剤として, 1 ~ 2 % 存在するか, 不純物として 0.1 ~ 0.01 % 程度存在するかを定性的に即断するのは危険である。

次に表面を溶解し, その前後における元素の定性を行なう方法であるが, 酸化チタンの硫酸による溶解過程を研究した Rechmann によると<sup>2)</sup>, 大粒子も, 小粒子も同じような過程を経て溶解することが確認されており, 又塩酸を使用した場合は, 2 時間, 煮沸した後でも, 0.8% しか溶けないことが知られている<sup>2)</sup>。したがって, 塩酸で 1 時間煮沸した時溶解するのは, 表面の部分であると考えられる。Table 4 は, 塩酸で 1 時間煮沸した後の, 表面処理した酸化チタンの発光分光法による Al, Si, Zn の定性結果である。又 Fig. 2 ~ 4 は, その発光分光写真乾板原板の一部をコピーしたものである。

Table 4 Results of qualitative analysis by emission spectrophotometry about surface treated TiO<sub>2</sub> after an hour boiled with HCl

	Ti	Al	Si	Zn
Tipaque A220	+++++	-	-	-
Tipaque R550	+++++	-	-	-
Tipaque R820	+++++	tr	-	+
TCA 888	+++++	-	-	-
TCR 10	+++++	tr	-	tr
FR 41	+++++	-	tr	+

Symbols of this column are same as Table 3

これによれば明らかに塩酸煮沸後、可溶分を除去した試料は、Al, Si, Znが減少している。特にアルミニウムについては、未処理の酸化チタンと同程度になることが認められる。

### 3・2 定量

各試料についての定量結果はTable 5のとおりである。表面処理をした酸化チタンは、未処理の酸化チタンに比べて、酸化チタンの含有率が低い。表面処理をした酸化チタンは、各成分が1%のオーダーで含有されている。

一方、蛍光X線分析による定量結果は、未処理の酸化チタンについて、その酸化アルミニウム等の含有率

Table 5 Results of quantitative analysis

	TiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZnO	(wt%)
T tipaque A100	98.10	-	-	-	
T tipaque A220	94.80	1.29	-	-	
T tipaque R550	91.11	2.58	0.59	-	
T tipaque R820	93.37	2.39	1.30	1.36	
TCA 123	97.44	-	-	-	
TCA 888	94.68	1.37	-	-	
TCR 10	93.61	2.44	0.17	1.40	
FA 50	97.5	-	-	-	
FR 41	94.13	1.89	0.76	1.25	
Reagent M	98.20	-	-	-	
Reagent W	96.90	-	-	-	

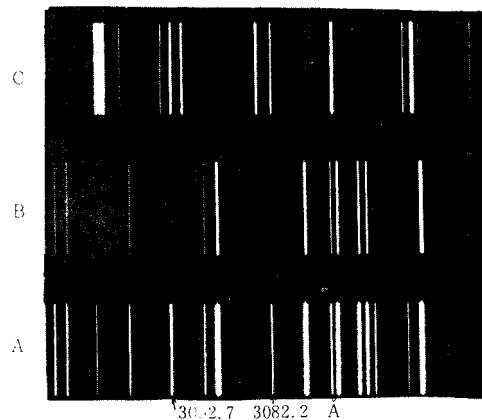


Fig.2 Emission spectrophotograph of Al on surface treated TiO (FR) 2lines  
 A: Sample before boil with HCl  
 B: Sample after an hour boiled with HCl  
 C: Iron standard

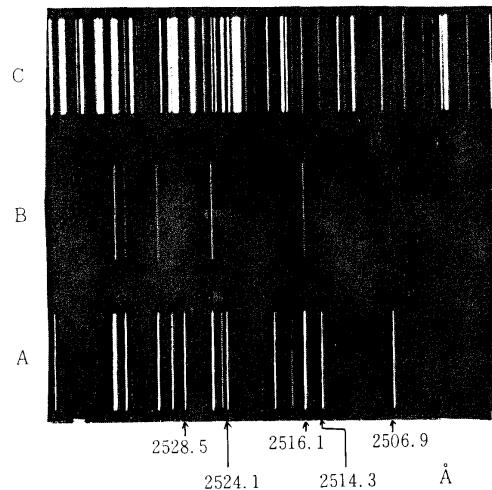


Fig.3 Emission spectrophotograph of Si on surface treated TiO (FR41) 5lines  
 A: Sample before boil with HCl  
 B: Sample after an hour boiled with HCl  
 C: Iron standard

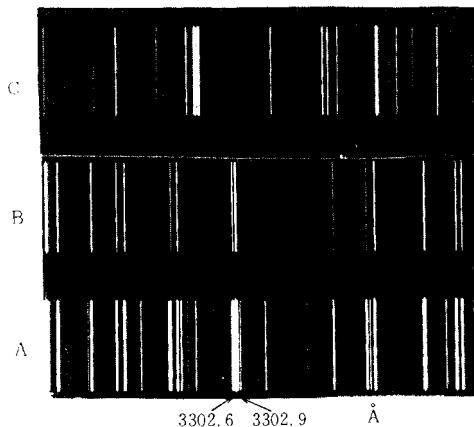


Fig.4 Emission spectrophotograph of Zn on surface treated  $\text{TiO}_2$  (FR41) 2lines  
 A: Sample before boil with HCl  
 B: Sample after an hour boiled with HCl  
 C: Iron standard

が、真にゼロであることを意味していない。すなわち、ここで蛍光X線分析法による各成分の定量のためにブランクとして使用した、未処理の酸化チタンであるMerkの試薬が、不純物を含んでいて、例えば、その酸化アルミニウムの含有率は化学分析により、0.02%程度という結果がでているので、未処理の酸化チタンでもそれと同程度かそれ以下の程度ではあるが、酸化アルミニウム等を含有している可能性はある。しかし例えば表面処理剤としての酸化アルミニウムと、不純物として存在しているそれとは、含有率のオーダーが2ケタ異なり、容易に区別がつくと思われる。各酸化物の蛍光X線による検量線はそれぞれFig.5~7のとおりである。横軸は、一定量のホウ酸リチウム中の二酸

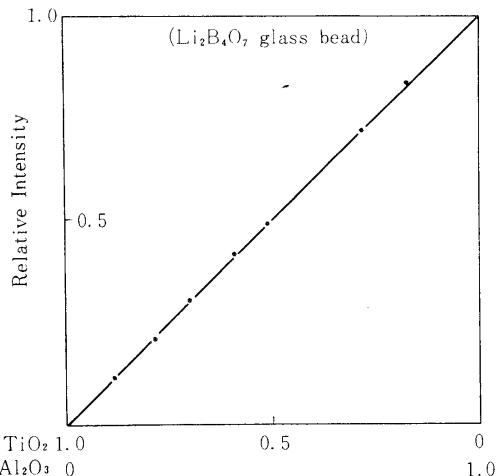


Fig.5 Working curve of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by XFS

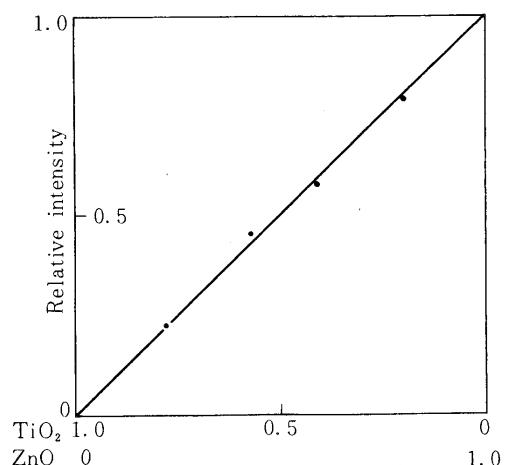


Fig.6 Working curve of  $\text{SiO}_2$  by XFS

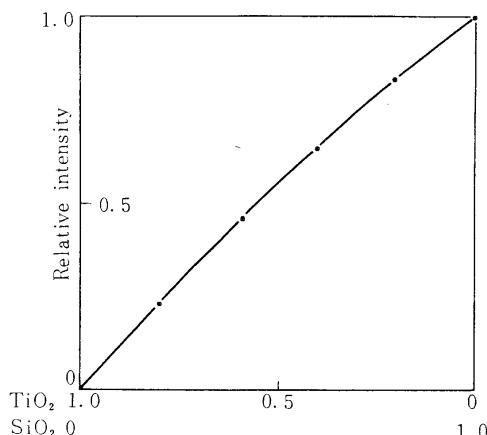


Fig.7 Working curve of ZnO by XFS

化チタンの相対重量割合で、縦軸は、それに対応する元素のけい光X線の相対強度である。二酸化チタンの相対重量割合が1.0のとき、目的元素のけい光X線の相対強度は0となり、二酸化チタンの相対割合が0のとき、目的元素のけい光X線の相対強度は1.0となる。これをを利用して、塩酸で1時間煮沸し、可溶分を除去した、表面処理をした酸化チタンの定量結果はTable6のとおりである。酸化アルミニウムは、ほとんどすべて除かれ、未処理の酸化チタンと同程度まで、その含有率が下がっている。しかし二酸化けい素と酸化亜鉛は、含有率は減少しているものの、かなり残留している例がある。(R820, FR41)酸化亜鉛が2つの試料で残留しているが、他の酸化物と耐酸性を比較して考えると、予想外の結果であった。

Table 6 Results of quantitative analysis by XFS\* about several surface treated

TiO <sub>2</sub> after an hour boiled with HCl (wt%)		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Tipaque R 820	0	0.25
TCA 888	0	-
TCR 10	0	0
FR 41	0	0.18

XFS; X-ray fluorescence spectrometry

### 3・3 電子顕微鏡による観察

この方法は試料作成に相当時間を要し、熟練していないと通常、数日間を要し、時間を浪費する。一応作成した試料を観察したが、粒子が微小のため高倍率(7万倍)を要し、適当な観察箇所を見い出すのに時間を要した。その結果、表面処理をした酸化チタンは、表面処理剤の付着状態を認め得るが、未処理の酸化チタンについては、付着物がほとんど認められず、井上ら<sup>(1)</sup>の報文に掲載の写真と、ほぼ同様な観察結果であった。写真は、鮮明なものが得られなかつたので、本報告では、その掲載を省略した。

### 4 まとめ

表面処理をした酸化チタンと、未処理の酸化チタンの鑑別は、処理剤である酸化アルミニウム、二酸化けい素、酸化亜鉛等を定量することにより可能である。又目的の試料を塩酸で1時間煮沸し、その不溶分を水洗の後、アルミニウム、けい素、亜鉛等の定性を行い、これらについて、塩酸煮沸以前の試料と比較することによっても可能である。酸化アルミニウムで表面処理した酸化チタンについては、酸化アルミニウムが、塩酸でほぼ完全に溶解するので、この方法はとくに有効である。

### 文 献

- (1) 井上信二、宮田嘉樹、小林節雄：「チタニウム・ジルコニウム」vol. 17, No. 11. 12, 1 (1969).  
(2) H.Rechmann: Farbe und Lack, Bd. 71, No. 3, 277(1967)

**Identification between Surface Treated Titanium Dioxide and Untreated Titanium Dioxide**

Kazuo WADA, Naoyoshi HATTCHO, Itsuo MUTO

\* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

Identification between surface treated  $TiO_2$  and untreated  $TiO_2$  is possible by determination of aluminium oxide, silicon dioxide and zinc oxide which are surface treated materials.

Following method is also possible to identify them. Sample is boiled with hydrochloric acid for an hour to remove soluble components. When emission spectrum of boiled sample was compared with one of original sample, the intensity of emission lines for Al, Si and Zn were reduced in the case of surface treated samples. Particularly this reduction of emission intensity was remarkable for Al line. Consequently it is possible to identify surface treated  $TiO_2$  and untreated  $TiO_2$ .

- Received Oct. 12, 1979 -