

アルミノ珪酸塩質試料の簡易定量法の開発

分析課 石川 隆朗

Development of easier method for chemical analysis of aluminosilicate samples

Takaaki ISHIKAWA

難溶解試料であるアルミノ珪酸塩質試料の簡易定量法について検討した。JIS M 8853「セラミックス用アルミノけい酸塩質原料の化学分析方法」を基にフッ化水素酸を使用しない簡易定量方法について検討を行った。その結果 Ti に関して定量性が劣るが他の成分に関しては良好な結果が得られた。また、アルカリ融解に使用する NaCO_3 のマトリクス効果を調べた。その結果 K、Ca に関しては影響を与えるが Mg、Mn に関しては影響が小さいことがわかった。また、有害重金属である Cd、Cr、Hg、Pb に対しても同様な調査を行い、アルカリ融解単独法は有害重金属に対して有効であることが予測できた。

1. 緒言

21 世紀が環境の世紀と呼ばれるようになってから久しい。人類は産業革命以降、大量生産大量消費型社会を構築してきた。そのため、資源の枯渇、環境中有害物質の蓄積、拡散等様々なひずみが生じてきた。廃棄物処理の観点から見ると、廃棄物最終埋め立て処分場の確保、重金属、ダイオキシン等の有害物質の環境への排出が問題となっている。

このような状況の下廃棄物溶融処理炉が実用化された。廃棄物溶融処理炉は最終生成物が固形のスラグであり従来の廃棄物焼却炉と比較して体積が非常に小さく廃棄物最終処分場の確保の問題を大きく緩和することができる。それとともに、重金属等有害元素がスラグ中に固溶されるため重金属元素の拡散の問題を抑制できる。また、焼却炉と比較して非常に高温で溶融処理を行うためダイオキシン等の有害化合物の生成を妨げることができる。

廃棄物溶融スラグの組成分析を行うことで溶融炉内の雰囲気等燃焼状態を見積もることができる。排出スラグの有害物質溶出実験を行うためにも排出スラグの組成分析は必要となってくる。

溶融処理炉の排出スラグは Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO が主成分のアルミノ珪酸塩質試料である。このような試料の定量分析手法は JIS M 8853「セラミックス用アルミノけい酸塩質原料の科学分析

方法」[1]に記述されているが、この手法は手順が非常に煩雑であり、取り扱いに非常に注意を要するフッ化水素酸を使用するため非常に危険である。

消費者の環境への意識が高まり、製造者も環境問題に配慮した廃棄し易いものづくりが求められるようになってきた。そのため、今後廃棄物溶融炉での処理を考慮に入れたものづくりが必要となってくるであろう。

このような背景から、本研究はアルミノ珪酸塩質試料の簡易定量分析法の開発を目的とした。

2. ICP発光分析法

ICP 発光分析法は様々な試料を比較的精度良く分析できるため現在最も主流の分析手法の一つであり、当研究所でも定量分析の依頼試験の手法として指定されることも多い手法である。

ICP 発光分析法はサンプルとして液体試料を扱うため希釈することによって最も測定し易い濃度で測定することができる。また、検量線溶液を自由に作成できるため検量線溶液にマトリクス成分を混合することによってマトリクスの影響を打ち消すことができる。自由に標準試料を配合できるため標準試料を手に入れることができない系の分析も行うことができる。

しかし、試料を液体にする必要があるため、固体試料の場合溶解の必要があり、試料の前処

理に非常に時間がかかる。また、Si 等溶解しにくい試料の場合測定が困難であり、例えば高Siの鉄鋼試料中のSiの定量分析には適さない。

ICP 発光分析法のような分光化学分析法では誤差を生じる原因(干渉)として以下の4つに分類することができる。[2]

1. 物理干渉 (physical interference)
2. 化学干渉 (chemical interference)
3. イオン化干渉 (ionization interference)
4. 分光干渉 (spectral interference)

1.の物理干渉であるが試料を溶解した酸等の影響によって、試料の粘度等の物性値が変化し試料の輸送、噴霧に影響を与えるものである。

2.の化学干渉は ICP 発光分析法は非常に高温で励起を行うため影響は少ない。

3.のイオン化干渉は Na、K などのイオン化され易い元素(EIE: easily ionizable element)が共存する場合に起こることが確認されている。

4.の分光干渉はバックグラウンド発光の増加、発光線の重なり等の問題で物理干渉とともにICP 発光分析法で最も問題になってくる干渉である。

このような干渉を抑えるため ICP 発光分析法では検量線試料にマトリクス成分、酸等を混合し干渉の影響をキャンセルする必要がある。

3. アルカリ融解単独法

JIS M 8853 ではアルミノ珪酸塩質原料を Na、K、Ca、Mg 等の Na の影響を受けやすいアルカリ金属、アルカリ土類金属に関してはフッ化水素酸で珪酸を揮散させ酸で溶解し、その他の成分に関しては Na₂O₃ 2g、H₃BO₃ 0.3g で融解した後酸で溶解してろ過し、ろ紙上の残渣を灰化、フッ化水素酸で珪酸を揮散させた後(このとき Si を重量法で測定する)再度 Na₂CO₃、H₃BO₃ で融解、その後酸溶解を行う手法が指定されている。

この手法は手順が煩雑であり、危険なフッ化水素酸を使用するため以下のようなアルカリ融解単独法の使用を検討した。

1. 試料を 110℃で乾燥させ、0.5g 秤量
2. Na₂CO₃ 2.0g、H₃BO₃ 0.3g と白金るつぼ中で攪拌、混合する
3. メッセルバーナーで加熱し試料を溶解する
4. るつぼを放冷後、HCl(1+1)20ml を加え水浴

上で加熱し溶解する。

5. 水浴場でゼリー状になるまで加熱し珪酸を析出させる。

6. ポリエチレンオキシド水溶液 10ml を加え 5 分保持する。

7. ろ過する。ろ紙に温水、温 HCl(1+20)を交互にかけろ紙を洗浄する。ろ液は 250ml メスフラスコに受ける

8. ICP 発光分光分析装置で定量を行う。

この手法の問題点は

1. Na、Si が分析できない。

2. K、Ca、Mg 等のアルカリ金属、アルカリ土類金属がマトリクス中の Na の影響を受ける可能性がある。

3. ろ紙上の珪酸に他の元素が固溶、吸着されろ液に回収されない可能性がある。

本研究ではこの手法の精度、正確さを評価するとともに 2.と 3.の問題点に関して考察を行った。

4. 手法

4.1. アルカリ融解単独法の評価

4.1.1 評価手法

アルカリ融解単独法の評価を行う試料として産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会平成 13 年度共同研究分析試料花崗岩試料と平成 14 年度共同研究分析試料陶石を使用した。

分析分科会は毎年同一試料を多数の分析者が計測することで様々な知見が得られている。共同研究で使用した試料は様々な分析手法で分析されるため分析に対する非常に有用な統計データが得られている。Table4.1.1 は花崗岩試料と陶石試料の分析分科会共同研究で得られた分析結果の平均値と RSD である。[3,4]

本研究では花崗岩試料、陶石試料それぞれ 5 回測定を行い、平均値、RSD を求め、分析分科会共同研究のデータを基に Z スコア[5]を算出した。

Table.4.1.1 測定試料の分析分科会共同研究による分析値

	花崗岩試料		陶石試料	
	平均値	RSD	平均値	RSD
Al ₂ O ₃	13	7.18	16.8	7.3
TiO ₂	0.0742	12.3	0.182	9.26
MnO	0.0274	13		
CaO	1.73	6.97	0.0513	32.4
K ₂ O	4.12	9.59	1.73	6.24
MgO			0.0674	21.3

4.1.2 測定条件

本研究で測定に使用した薬品を Table.4.1.2. に示す。

試料は電子天秤で 0.1mg の桁まで秤取った。薬品量の比を一定にするため各薬品は指定の秤取り量の±1%になるように秤取った。

ICP 発光分光分析装置はセイコーインスツルメンツ製 SPS-1500VR を使用した。

ICP 発光分光分析にあたって、試料を Ti、Mn、Mg に関しては希釈なしで、Al に関しては 5 倍希釈で Ca、K に関しては両方で計測した。検量線溶液の組成を希釈なし用のシリーズに関しては Table.4.1.3、5 倍希釈用のシリーズに関しては Table.4.1.4 に示した。検量線溶液を作製するにあたって酸濃度が試料溶液と同等になるよう HCl(1+1)を Na₂CO₃ 2g あたり 20ml 添加した。

希釈なしでの測定時に使用した波長を Table.4.1.5、5 倍希釈での測定時に使用した波長を Table.4.1.6 に記した。

Table.4.1.2 本研究で使用した薬品

Na ₂ CO ₃	和光純薬工業試薬特級
H ₃ BO ₃	和光純薬工業試薬特級
HCl	関東化学試薬特級
HF	森田化学工業試薬特級
H ₂ SO ₄	関東化学試薬特級
ポリエチレンオキシド	Aldrich Chemical
検量線用標準液	関東化学原子吸光分析用1000ppm

Table.4.1.3 検量線シリーズ A

	濃度(ppm)			
	STD0	STD1	STD2	STD3
Na ₂ CO ₃	8000	8000	8000	8000
H ₃ BO ₃	1200	1200	1200	1200
Al	150	150	150	150
Ti	0	0.4	2	20
Ca	0	0.4	2	20
K	0	0.4	2	20
Mg	0	0.4	2	20
Mn	0	0.4	2	20

Table.4.1.4 検量線シリーズ B

	濃度(ppm)			
	STD0	STD1	STD2	STD3
Na ₂ CO ₃	1600	1600	1600	1600
H ₃ BO ₃	240	240	240	240
Al	0	1	5	50
Ca	0	0.4	2	20
K	0	0.4	2	20

Table.4.1.5 使用した波長(希釈なし)

元素	波長(nm)	元素	波長(nm)
Mn	257.61	Ca	317.933
Mg	280.27	K	766.49
Ti	334.941		

Table.4.1.6 使用した波長(5倍希釈)

元素	波長(nm)	元素	波長(nm)
Al	396.152	K	766.49
Ca	396.847		

4.2 元素回収率の調査

4.1 のアルカリ融解単独法で得られたろ液に各元素がどの程度回収されるかを見積もった。回収率を以下のように定義した。

$$\text{回収率} = \text{Ma} / (\text{Ma} + \text{Mr})$$

ただし、Ma はろ液中に回収された元素の量、Mr はろ紙上に残った元素の量である。

ろ紙上の元素量の定量は以下のように行った。

- ろ紙を白金ろつぼ中に入れ、110℃で乾燥させた後、メッセルバーナーで灰化
- H₂SO₄(1+1)数滴、HF 10ml を加え、電熱器で加熱、乾固させる。
- Na₂CO₃2g、H₃BO₃0.3g を加え攪拌、混合し、メッセルバーナーで融解する。
- HCl(1+1)を 20ml 加え溶解した後、250ml メスフラスコにろ過し、ICP 発光分光分析装置で

定量する。

薬品及び検量線溶液、測定波長は 4.1 と同じものを使用した。

4.3 Na₂CO₃マトリクスの効果の調査

Na₂CO₃ のマトリクスとしての効果を見積もるため Na₂CO₃ 量の、定量元素の発光強度への影響を調べた。

定量元素として、Na の影響を受けにくいことが予測される元素として Mn、Na の影響を受け易いと考えられるアルカリ金属元素 K、アルカリ土類金属元素 Ca、Mg、有害重金属元素として Cd、Cr、Hg、Pb を選んだ。

様々な濃度の Na₂CO₃ 溶液に定量元素 2ppm もしくは 0.1ppm を添加した。

酸濃度を一定にするため、HCl 濃度を溶液 100ml あたり 10ml になるよう調製した。

測定に使用した波長を Table.4.3.1 に示す。

Table.4.3.1 測定波長

元素	波長(nm)	元素	波長(nm)
Mn	257.61	Hg	194.227
Mg	279.553	Cd	214.438
Ca	393.366	Pb	220.353
K	766.49	Cr	267.716

5. 結果と考察

5.1 アルカリ融解単独法の評価

5.1.1 定量結果

定量結果を Table.5.1.1 に示す。溶液試料中濃度が 30ppm を超えるものに関しては 5 倍に希釈したものを用い、それ以下の溶液濃度のものに関しては希釈していない結果を採用した。

TiO₂ が多少分析分科会共同分析結果と比較して低く出ているが他の元素に関しては正確さ、精度ともに良好であるといえる。

	花崗岩試料		陶石試料	
	平均値(%)	RSD(%)	平均値(%)	RSD(%)
Al ₂ O ₃	12.9	0.534	16.3	0.97
TiO ₂	0.062	6.74	0.153	8.28
MnO	0.028	2.44		
CaO	1.73	2.21	0.048	5.83
K ₂ O	4.24	6.56	1.74	7.15
MgO			0.062	1.52

Table.5.1.1 定量結果

5.1.2 Zスコアによる評価

定量分析結果を分析分科会共同研究で得られた統計データより Z スコアを算出した。その結果を Fig.5.1.1 に示す。

両試料とも TiO₂、K₂O の Z スコアが高くなっており TiO₂ では Z スコアが 2 を超える、分析結果が疑わしい、要注意領域に入っている。それ以外の元素に関しては非常に良好な結果が得られた。

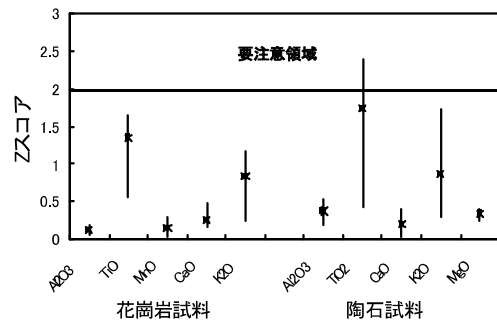


Fig.5.1.1 測定結果の Z スコア

5.2 元素回収率の調査

元素の各元素の回収率をまとめたグラフを Fig.5.2.1 に示す。

Ti と Mg、Ca 以外の元素は 95%以上の回収率が得られた。Ti、Mg に関しては分析結果も分析分科会共同研究の結果に比べて低値に出ており、この結果と一致している。

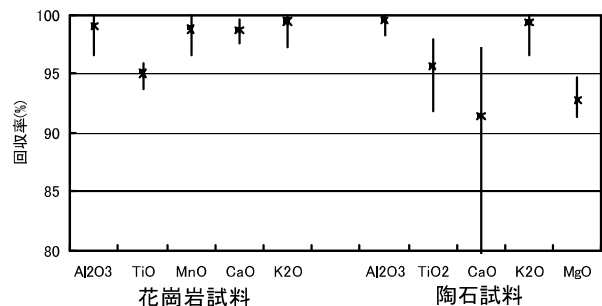


Fig.5.2.1 各元素ごとの回収率

5.3 Na₂CO₃マトリクスの効果の調査

5.3.1 Mn、Mg、Ca、Kへの影響

Na₂CO₃ 濃度の各元素の発光強度に与える影響を Fig.5.2.1、Fig.5.3.2 にまとめた。Fig.5.3.1 は測定元素の濃度を 2ppm としたもので、

Fig.5.3.2 は測定元素の濃度を 0.1ppm としたものである。発光強度は Na₂CO₃ が入っていない状態の発光強度を 1 とし、正規化した。K, Ca は Na₂CO₃ の影響を非常に受けることがわかる。この影響の要因として Na₂CO₃ 試薬中の不純物の影響と Na₂CO₃ の干渉が考えられる。Mn、Mg は影響を受けにくいことが分かった。

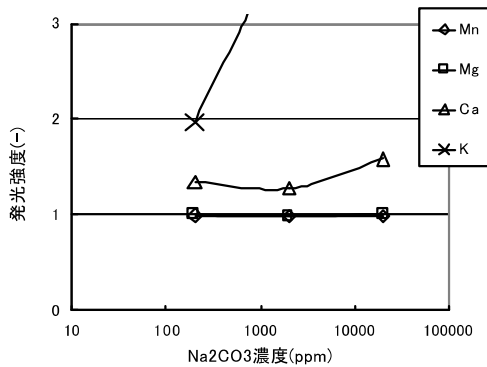


Fig.5.3.1 Na₂CO₃ 濃度の Mn、Mg、Ca、K の発光強度に与える影響 (2ppm)

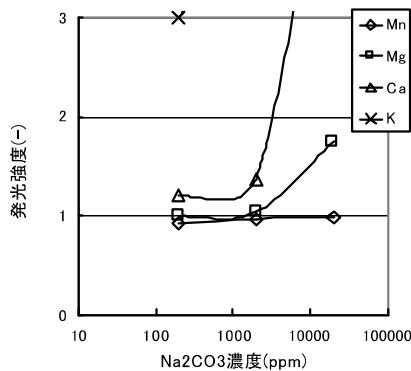


Fig.5.3.2 Na₂CO₃ 濃度の Mn、Mg、Ca、K の発光強度に与える影響 (0.1ppm)

5.3.2 有害重金属への影響

Na₂CO₃ の Hg、Cd、Pb、Cr の発光強度への影響を Fig.5.3.3、Fig.5.3.4 にまとめた。同様に Fig.5.3.3 が測定元素を 2ppm、Fig.5.3.4 が測定元素を 0.1ppm 添加したものである。また、発光強度は Na₂CO₃ が入っていない状態での発光強度で正規化してある。

Fig.5.3.3 より Na₂CO₃ の添加によって Cd、Pb の発光強度が減少しているように見える。しか

し、20000ppm の Na₂CO₃ に対して 5%程度の発光強度の減少なのでマトリクス調製でその影響を十分抑えることができる。

測定元素を 0.1ppm 添加したグラフからはそのような挙動は見られない。Pb の発光強度がばらついているのは Pb の検出限界に近いと思われる。

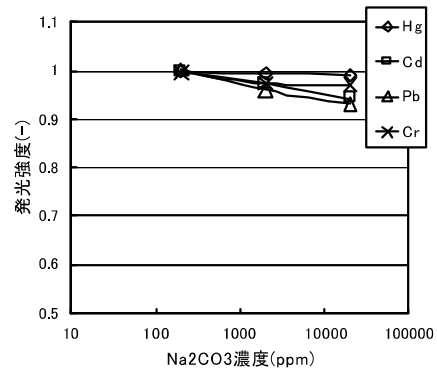


Fig.5.3.3 Na₂CO₃ 濃度の Hg、Cd、Pb、Cr の発光強度に与える影響 (2ppm)

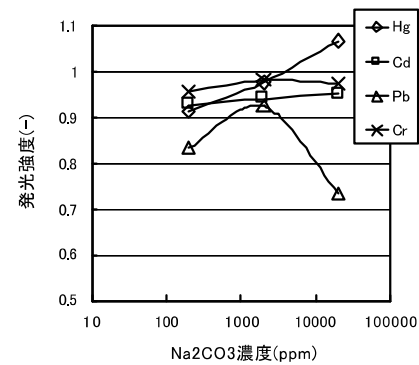


Fig.5.3.4 Na₂CO₃ 濃度の Hg、Cd、Pb、Cr の発光強度に与える影響 (0.1ppm)

6. 結言

今後、環境問題への対応の必要性から様々な、微量有害元素の定量分析が必要となってくるであろう。ICP 発光分析法は微量元素の定量ができること、標準物質の作成の容易さから、今まで以上にその重要性が増すであろう。

本研究はアルカリ融解単独法を使用し、ICP 発光分析法を行う上で以下の知見を得た。

1. アルカリ融解単独法は精度、正確さともに良好であると言える。
2. アルカリ融解を行った元素のろ液への回収

- は Ti、Mg、Ca を除き 95%以上の回収率を得た。
3. Mg、Mn は Na_2CO_3 マトリクスの影響を受けにくい
K、Ca は Na_2CO_3 マトリクスの影響を受け易い。
 4. Hg、Cd、Pb、Cr は Na_2CO_3 マトリクスの影響を受けにくい。

参考文献

1. JIS M 8853 「セラミックス用アルミノけい酸塩質原料の化学分析方法」
2. 原口紘丞：ICP 発光分析の基礎と応用，講談社，p.187(1986)
3. 平成 13 年度第 44 回分析技術共同研究第 33 回分析技術討論会総合資料，産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会
4. 平成 14 年度第 45 回分析技術共同研究第 34 回分析技術討論会総合資料，産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会
5. JIS Q 00043-1