

陶石及び混合溶液の全国共同分析*

中田 一則*¹・山本 建次*¹・久木崎雅人*¹

Cooperative Analysis of Pottery Stone and Mixed Solution

Kazunori NAKATA, Kenji YAMAMOTO and Masato KUKIZAKI

全国分析技術共同研究は、独立行政法人産業技術総合研究所（産総研、つくば市）を中心に公的研究機関の分析技術の向上を目的として1957年（昭和32年）より続けられている。本共同研究に参加を希望する機関に対して、無機物質試料、混合溶液試料や表面分析試料等が配付され、各研究機関で実施した結果を産総研へ送付し、「産業技術連携推進会議・知的基盤部会分析分科会年会」にて全国の集計結果が報告される。今回は第45回分析技術共同研究で実施された陶石及び混合溶液の全国共同分析について報告する。

キーワード：全国分析技術共同研究、分析分科会、陶石、混合溶液、ICP発光分析

1 はじめに

第45回分析技術共同研究の共通試料は、石川県の服部鉱山から採掘された陶石を微細粉末処理された試料とNi、Ca、Pdの3成分を含有した混合溶液が配付された。当センターでは陶石については湿式分解法及び蛍光X線分析法で分析し、混合溶液についてはICP発光分析法による定量分析を行った。分析終了後に分析手法、分析条件や分析結果等を規定の書式に基づいて報告し、全国の集計結果は金沢市で開催された第45回分析分科会にて報告された。

2 分析項目及び分析手順¹⁾

2-1 試料①：陶石

100ミクロン以下微粉末（石川県服部鉱山産出）

2-1-1 分析項目

①強熱減量（LOI） ②SiO₂ ③Al₂O₃ ④TiO₂
⑤CaO ⑥K₂O ⑦MgO ⑧Na₂O

2-1-2 分析方法

分析は2回行い、分析値は%で表示し、報告数字3桁に丸める。丸め方はJIS Z 8401（数値の丸め方）に従う。試料は密封状態で保存し、分析

試料の乾燥は適量を秤量瓶に薄く広げて、110±5℃で3時間乾燥した後、秤量瓶のふたをしてデシケータ中で放冷する。分析方法は特に指定しないが、JISの分析通則及びM8852、8853、8856等がある。

2-2 試料②：混合溶液

0.1N硝酸溶液（財化学物質評価研究機構調製）

2-2-1 分析項目

①Ni ②Ca ③Pd

2-2-2 分析方法

試料は冷暗所に保存し、開封後は汚染しないように注意する。分析は日を変えて計2回行い、それぞれについて連続3回測定した値を報告数字3桁に丸めてmg/Lで報告する。分析方法はCaとPdについては特に指定しないが、NiについてはJCSSの標準液を配るので「分析値の不確かさの計算表」にデータを入力して提出する。

3 分析方法と結果

- 共同分析参加機関：38都道府県52機関
- 報告数：陶石 53件、混合溶液 58件

（1機関で複数分析者による報告あり）

3-1 陶石

陶石の分析方法は、JIS M 8853「セラミック用アルミけい酸塩質原料の化学分析法」を参考

* 高度分析技術の全国共同研究（第1報）

* 1 材料開発部

に実施している機関が多く、特にSiO₂に関しては、大半が重量分析法を採用していた。

重量分析法は、図1の分析例①に示すようにNa₂CO₃、H₃BO₃等で試料を融解し、HClに溶解させ蒸発乾固してけい酸を脱水した後、HClで可溶性塩類を溶解してろ過する。続いて、沈殿物を電気炉内において1000~1100℃で強熱して重量測定し、HFを加えてSiO₂を揮発させた後、再度強熱して重量測定し、その減量から主SiO₂量を

算出した。一方、ろ液はICP発光分析法や原子吸光法により残留SiO₂を求め、両者の和をSiO₂全量とした。尚、ろ液中には0.38%程度のSiO₂が残留していた。

SiO₂以外の成分については、図1分析例②に示すようにHF、HNO₃、HCl等による酸分解法、Na₂CO₃等によるアルカリ融解法および酸分解・アルカリ融解併用法の3種類の報告があった。アルカリ融解法では、SiO₂分析法におけるろ液を

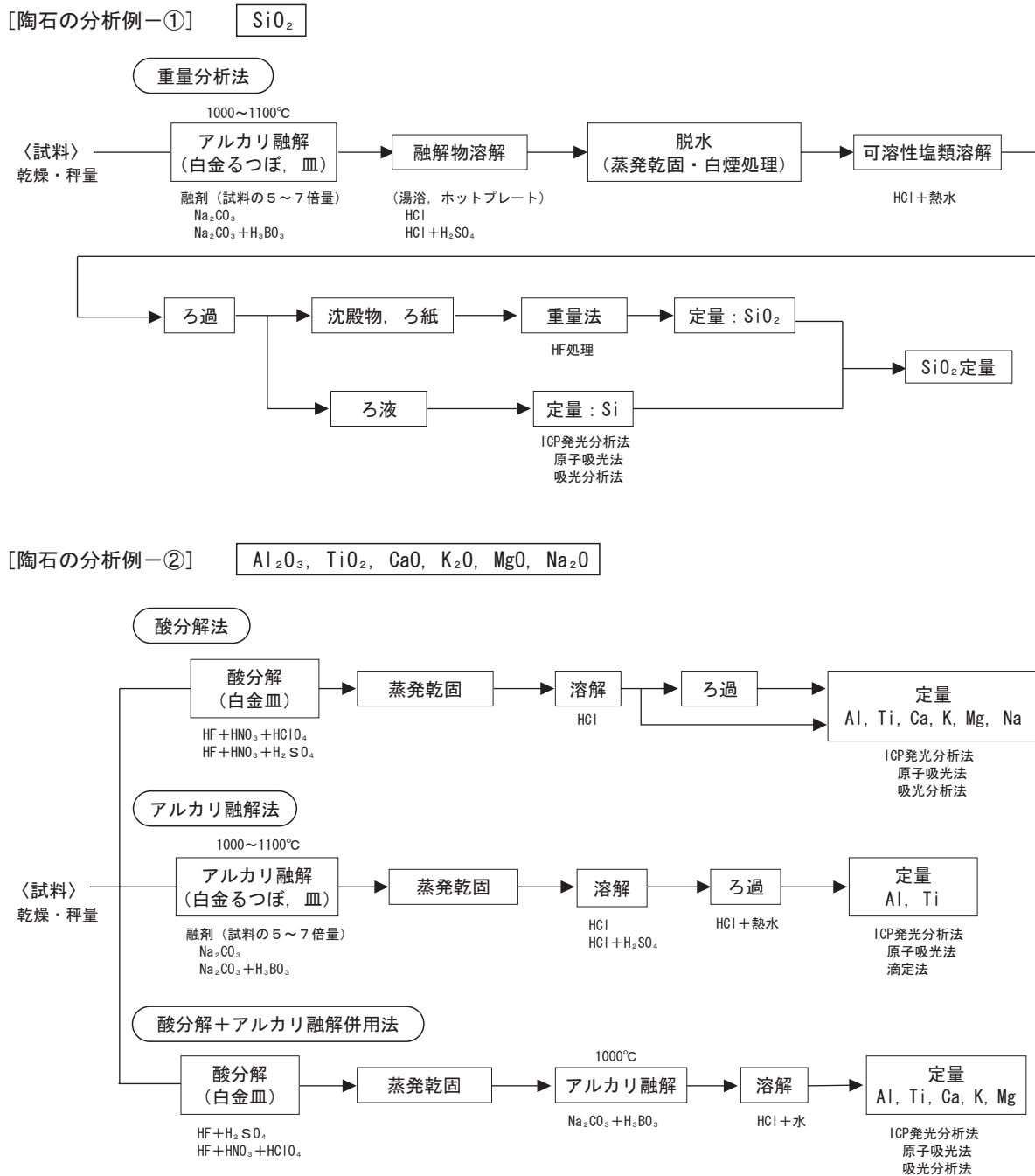


図1 陶石の分析例

分解してAl₂O₃、TiO₂を分析している例が見られた。また酸分解法では、1回の混酸による加熱分解処理では未溶解物が残るため同操作を数回繰り返す必要があり、酸分解法を採用した当センターでは計4回繰り返す必要があった。酸分解後にアルカリ融解法を併用すると比較的分解操作が容易になると思われる。表1は陶石の集計結果を、図2には各成分のヒストグラムを示した。

今回は蛍光X線分析法による報告が21件あった。その内の大半がガラスビード法を採用しており、プレス法は2件のみであった。ガラスビード法では標準物質を使用した定量分析を実施した機関が多く、比較的精度の高い結果が得られていた。図2のヒストグラム中には蛍光X線分析によるSiO₂の例を示した。

3-2 混合溶液

混合溶液に対しては、初めにICP発光分析による定性分析を行ったところ、原液中には500~600 ppmの高濃度のNiが含有されており、Pd、Caについては凡そ1 ppm程度の濃度であることが推定された。検量線用標準液はすべて混合溶液と同様、0.1N HNO₃溶液に調整した。Niの分析では原液を10倍に希釈し、Ni検量線用標準液を0、50、100ppmに調整した。Ca、Pdについては原液と同程度の600ppm Ni溶液に調整したマトリックス合わせを行い、0、1、5 ppmのCa、Pd検量線用標準液を準備してICP発光分析を行った。混合溶液の分析結果および統計処理結果を表2に、各成分のヒストグラムを図3に示した。Ca、Pd分析では、マトリックスマッチングは半数程度で実施されており、同法を行っていない報告はばら

表1 陶石の集計結果

分析成分	総データ数	棄却数	統計処理数	平均値 (%)	*宮崎-1 (%)	**宮崎-2 (%)
強熱減量 (LOI)	52	0	52	3.17	3.24	—
SiO ₂	52	3	49	77.2	77.1	76.6
Al ₂ O ₃	53	0	53	16.8	17.0	20.2
TiO ₂	53	2	51	0.182	0.174	0.192
CaO	51	1	50	0.0513	0.0451	0.0586
K ₂ O	54	6	48	1.73	1.62	2.47
MgO	52	0	52	0.0674	0.0633	0.0567
Na ₂ O	52	2	50	0.147	0.209	0.135

* 宮崎-1：重量分析法 (SiO₂)、酸分解法 (LOI以外の成分) + ICP発光分析法

**宮崎-2：蛍光X線分析

表2 混合溶液の集計結果

分析成分	総データ数	棄却数	統計処理数	平均値 (mg/L)	*宮崎 (mg/L)
Ni	111	2	109	618	618
Ca	102	7	95	0.948	0.911
Pd	92	10	82	1.15	1.17

*宮崎：ICP発光分析法

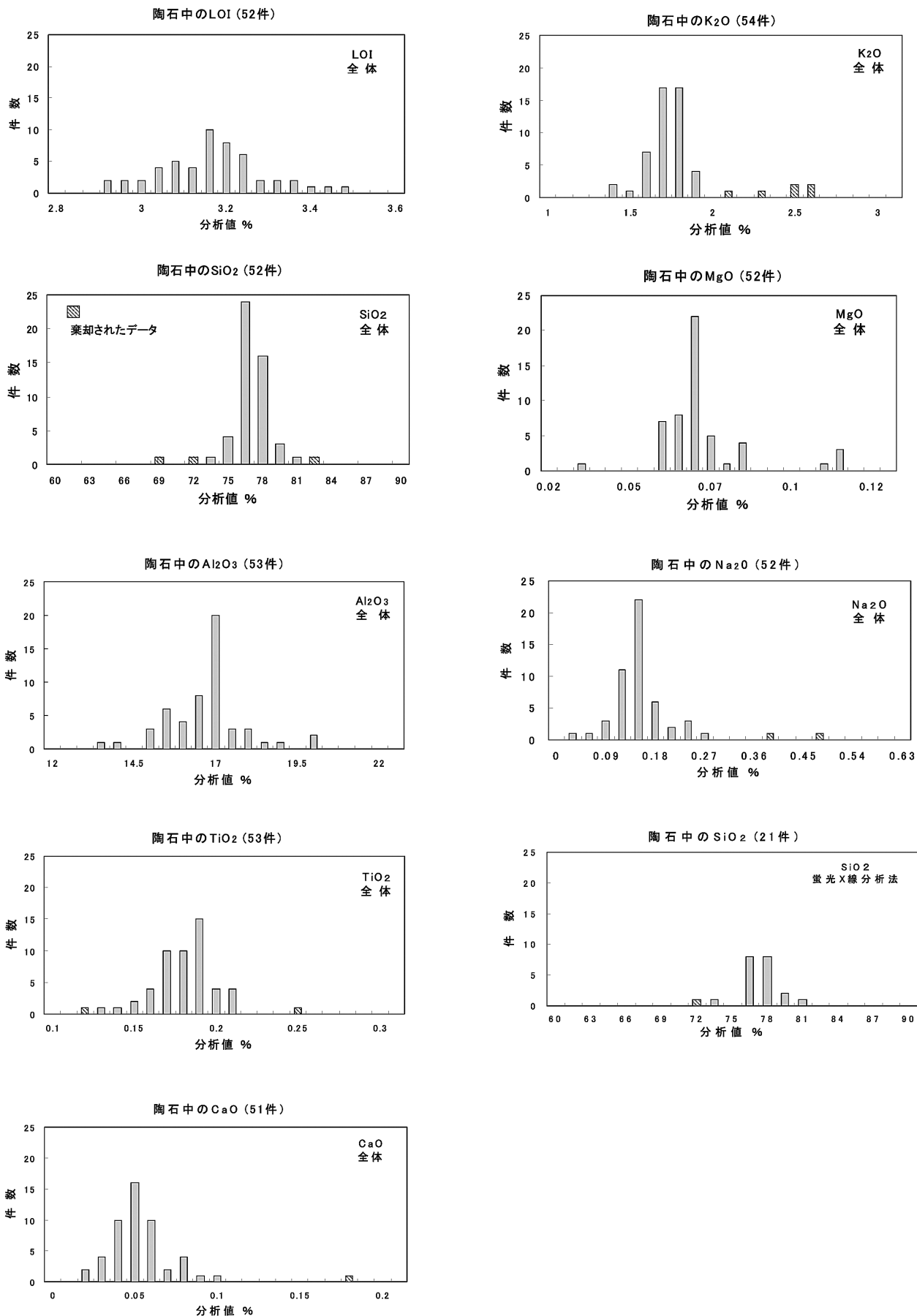


図2 陶石の各成分ヒストグラム

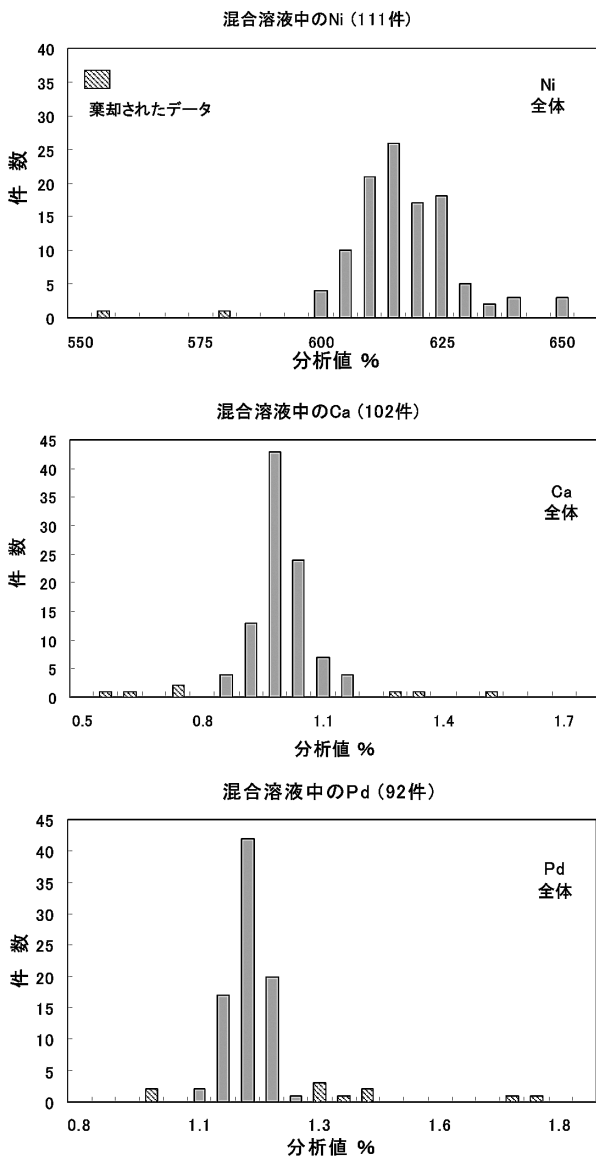


図3 混合溶液の各成分ヒストグラム

つきが多い結果となった。中でも微量成分のCaは、ばらつきの相対標準偏差を示すRSDは12.4%で3成分中最も大きかった。また、図4に示すように分析手法としては年々ICP発光分析による報告が多くなる傾向にあり、今回は全体の85%を占め、原子吸光法は15%であった。ただし、両者による測定値の差異は認められなかった。

4 まとめ

アルミナ分の多い陶石等の試料に対しては、酸分解法単独よりもアルカリ融解法や酸分解-アルカリ融解併用法の方が比較的試料の溶融化が容易であり、分析結果も全体の平均値に近い値を示した。また、NaやKのようなアルカリ金属を定量する場合には、共存成分の影響を少なくするための硝酸リチウム等の干渉抑制剤の添加が必要である。混合溶液ではマトリクスマッチングの重要性及び特にICP発光分析における検量線の測定点数は少なくとも3点以上は必要であることが指摘された。

5 参考文献

- 1) 45回分析技術共同研究総合資料、知的基盤部会分析分科会 (2002)

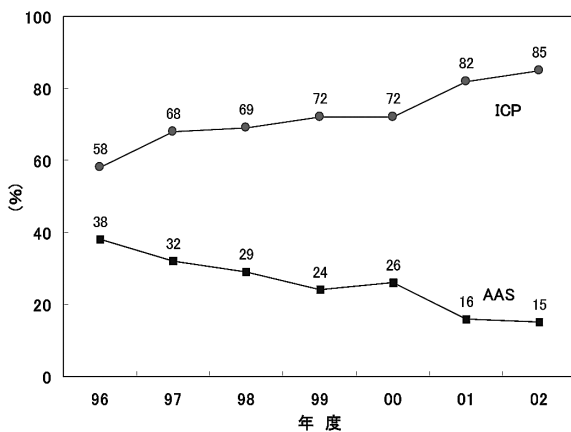


図4 原子吸光法とICP発光分析の全分析に占める割合¹⁾