

〈技術レポート〉

マイクロ波試料分解法によるケイ酸塩試料中のケイ素およびホウ素の定量分析

研究開発本部 分析解析室 矢嶋 一 仁

1. はじめに

製品、原料の主要化学組成や微量成分量を正確に把握することは、性能や使用環境への影響を考える上で重要である。例えば、ロックウールやセラミックス繊維（ケイ酸塩）の主成分であるケイ素は、工業用途での物性に影響する。また、ホウ素は、微量であっても半導体関連用途などでは懸念される成分である。

主成分のケイ素は、蛍光X線で分析されることが多いが、粉体の混合物などの測定では、正確さが低下する場合があります。別の方法で検証することがある。検証法として、古典的なアルカリ融解／凝集重量法が広く知られているが、熟練が必要とされ、技量によっては検証とまらない場合がある。また、試料を溶液化して、誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-AES）で測定する方法もあるが、溶液化の際の問題点が多い（後述）。

一方、微量のホウ素は、測定装置の感度の制約から、試料溶液をICP-AESなどで測定する方法に限定される。

溶液を測定する分析方法では、試料（固体）を溶液にする技術（試料前処理）が極めて重要となる。すなわち、汚染なく、目的の成分を損失することなく溶液化させることがポイントとなる。

弊社では、マイクロ波試料分解法を、製品中の揮発性有害金属や難溶性物質の前処理に適用し、さらに、適用範囲の拡大を試みてきた。本法の特徴を活かした応用例として、ケイ酸塩試料の主成分であるケイ素と、微量のホウ素の定量法について紹介する。

2. マイクロ波試料分解法の原理と特徴

マイクロ波試料分解法は、フッ素樹脂製または石英製の分解容器に、試料と溶媒（通常は酸）を入れて密閉し、マイクロ波を照射して加熱分解させる試料前処理法である。装置の概略を図1に示す。フッ素樹脂製の分解容器は、セラミックス製の保護容器に入れられ、高圧にも耐えられる。弊社所有の装置（Anton Paar社製Multiwave3000）の場合、複数の試料を同時に加熱でき、分解容器内の温度、圧力がモニターできる仕様となっている。温度（最高260℃）、圧力（最大6MPa）が制限を超える場合には、マイクロ波の出力が自動的に調

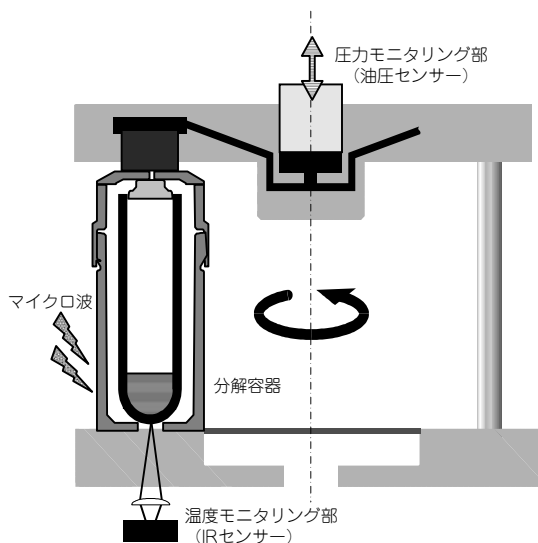


図1 マイクロ波試料分解装置の概要 (Anton Paar社製Multiwave3000)

整され、系内の密閉性が保たれる。加熱終了後は、自動的に空冷される。

本分解法の特徴として、下記の点が挙げられる。

- ①密閉系での分解のため、試料からの揮発性元素の揮散が抑えられ、また、外部環境からの汚染も少ない、
- ②従来の開放系酸分解法に比べて、高温で分解できる（加圧されるため沸点が高くなる）、
- ③加熱時に激しく攪拌されるため、加熱効率が極めてよく、分解に掛かる時間が短い。

これらの特徴から、ヒ素、水銀などの揮発性金属を分析する際の前処理や、アルミナなどの難溶性試料の分解に有用である。試料は、無機物質の他に、フッ素系ポリマー以外のプラスチック、オイルといった有機物質も分解可能である。

表1に、従来から一般的に用いられている試料分解法との比較を示すが、揮発成分の前処理が可能であること、迅速に複数の試料を同時に処理できることが、この方法の最大の特徴と言える。

3. ケイ素分析および微量ホウ素分析への適用

ケイ酸塩試料を溶液化する場合、通常、アルカリ融解法¹⁾とフッ化水素酸による酸分解法²⁾の2通りが用いられる。アルカリ融解は、操作が複雑であり、熟練が必要である。また、高純度の融剤が入手困難であり、微量成分の定量にはあまり用いられない。一方のフッ化水素酸分解は、一般的によく用いられるが、ケイ素、ホウ素は、フッ素と結合して揮散するため、揮散を抑制する処置（密閉、揮散抑制剤添加など）がとられる。

本報では、フッ化水素酸による分解に、マイクロ波試料分解法を適用し、ケイ素およびホウ素の揮散を抑制して、ICP-AESで定量した。以降、便宜上、ICP-AES測定までの一連の分析方法を、マイクロ波法と呼ぶ。

3.1 前処理方法

試料を溶け残りなく溶解させることが基本となる。ケイ素、ホウ素ともに、マイクロ波試料分解装置を用いて、フッ化水素酸で溶液化する。図2に一連のフローチャートを示し、表2に、マイクロ波試料分解装置の分解条件の一例を示す。分解条件は、酸の種類や量、マイクロ波出力条件を適宜調節して決定する。溶け残りなく溶解できているかは、十分に放冷した後、半透明のPFAボトルなどに液を入れて確認する。ケイ酸塩試料の場合、フッ化水素酸の使用が必須となるが、フッ化物の生成などにも注意する必要がある。フッ化物の生成を避けるには、フッ化水素酸の量を減らしたり、過塩素酸を添加することが有効である。

定量成分の揮散が予想される場合には、揮散がどの程度であるかを回収率で確認する。回収率は、高純度試薬や既知濃度の標準液を添加した試料を、試料と同時に分析して求める。

3.2 測定方法

3.1で作製した検液を、ICP-AESで測定する。表3にICP-AESの条件を示す。試料溶液は、フッ化水素酸を含有するため、ガラス製のスプレーチャンバーおよびトーチを用いると、ガラス部分が侵される。このため、飽和ホウ酸水でマスクングしてから測定するか、耐フッ化水素酸トーチおよびス

表1 マイクロ波試料分解法の特徴

比較項目	分解方法	酸分解			アルカリ融解 (開放系)
		マイクロ波試料分解法 (密閉系)	従来法		
			密閉系	開放系	
定量成分	揮発元素	○	○	×*	一般に× (B, Siは可)
	微量元素 (揮発性なし)	○	○	○	△
試料	難溶性物質	○	○	△	○
ハンドリング	時間	～3時間	～24時間	～6時間	～6時間
	多試料同時	○	△	○	×
	操作数	少	少	少	多 (熟練を要す)

*揮散抑制剤の適用が可能であれば○

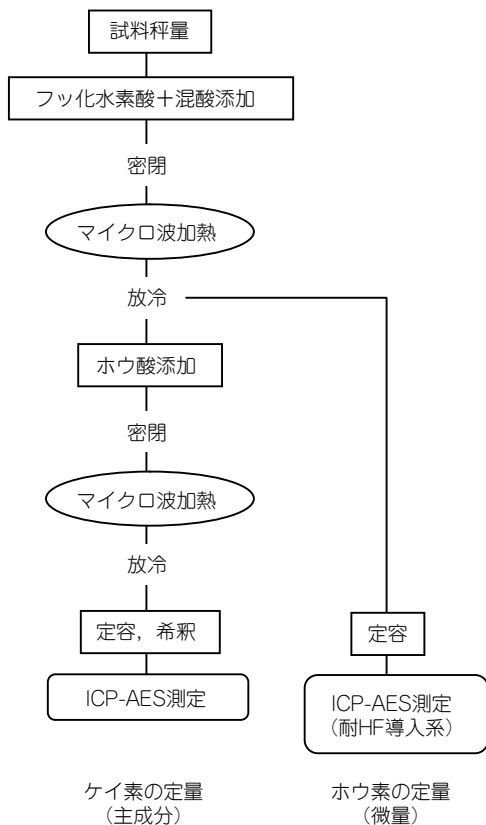


図2 マイクロ波法によるケイ素（主成分）とホウ素（微量）の分析フローチャート

プレーチャンバーに付け換えて測定する。ただ、後者は、感度の変化が大きくなりやすいため、主成分のSiの測定は、飽和ホウ酸水でマスキングし、感度変化の少ない、通常のサイクロンチャンバーを用いて測定した。

4. ケイ素（主成分）の定量

ケイ酸塩の標準試料（地球化学標準試料）^{3), 4), 5)}を用いて検討した。地球化学標準試料は、天然の岩石、堆積物などの粉体であり、様々な鉱物、ガラス質物質の混合物である。その中から、SiO₂ = 44 ~ 77 mass %の広い範囲をカバーする6個の標準試料を選んだ。

回収率は、二酸化ケイ素の特級試薬（JIS K8885, 1000℃焼成）を試料と同時に分析して求めた。表4は、1年間近くにわたり、回収率をモニターした結果であるが（合計27測定）、最も回

表2 ケイ酸塩試料のマイクロ波分解条件

試薬 (ml)	マイクロ波条件			試料量 (mg)	定容 (ml)	
	出力 (W)	昇温 (分)	保持 (分)			
分解	塩酸	4	900	10	50	
	過塩素酸	1				
	フッ化水素酸	1				
冷却		0	0	20	100	
HF中和*	飽和ホウ酸水	5	1400	5		20
	超純水	5				
	冷却		0	0	20	

*ホウ素を定量する場合は、HF中和を行わない

表3 ICP-AESの測定条件

装置	島津製作所製 ICPS-1000 IV	
高周波出力 (W)	1200	
定量成分	Si	B
波長 (nm)	251.612	182.640 または 208.959
トーチ	石英	耐HF
ネブライザー	同軸型	耐HF
チャンバー	サイクロン	耐HF
定量方法	標準プラケット法	検量線法

表4 マイクロ波法における二酸化ケイ素試薬のケイ素の回収率

単位；%

	ケイ素回収率
平均 (n=27)	94.6
最大	98.1
最小	91.6
標準偏差	1.8
相対標準偏差	1.9

収率が悪い場合でも90%以上の値が得られており、揮散が抑制された前処理となっていることが確認された。なお、試料の定量結果は、回収率で補正した。

表5に地球化学標準試料の定量結果をまとめるが、標準値との差異は1 mass %以内であった。ただし、回収率の補正を行わない結果はいずれも~5 mass %程度低い値（図3）であり、回収率による補正が必須となる。また、ICP-AESの感度変化が結果に大きく影響するため、内標準添加およ

び標準液と試料を交互に測定するなどの工夫が必要となる。

蛍光X線（粉末FP法）の結果は、標準値に比べ最大で2.6 mass %の差異が生じた（表5、図4）のに対して、マイクロ波法は、試料によらず、より正確な結果が得られていると言える。蛍光X線で粉体の混合物を測定する場合、鉍物効果⁶⁾と呼ばれるX線の相互作用の影響により、正確さが低下することが知られている。試料JSd-2の蛍光X線結果は、標準値との差が2.6 mass %と、他の試料より大きく、鉍物効果の影響がより大きかったと推定される。

以上のように、蛍光X線で鉍物効果が予想される未知試料の結果を検証する手段の1つとして、マイクロ波法は有効と考えられる。

5. ホウ素（微量）の定量

微量（1 mass %以下）のホウ素は、感度の点から、蛍光X線での定量が困難であり、測定方法

が限定される。このため、一般に、試料を溶液化し、ICP-AESなどで測定されることが多い。

試料の溶液化について、アルカリ融解法は、3章で述べた問題点がある。また、フッ化水素酸分解では、ステンレス製の耐圧容器を用いて密閉する方法も知られているが、加熱と冷却に時間が掛かり(1~2日)、多試料の同時処理には適していない。

マイクロ波法によるホウ素の定量では、図2に示したように、フッ化水素酸+その他の酸による分解の後、十分に放冷して定容する（弊社所有の装置の場合、8試料同時で、分解は数時間程度）。

また、回収率の確認に際して、適当な標準試料がない場合は、試料に既知濃度の標準液を添加（試料濃度に換算して、100~1000ppm）することで求める。

検液は、比較的高濃度のフッ化水素酸溶液となるので、ICP-AES測定では、導入系を耐フッ化水素酸仕様に換える。

微量のホウ素の定量では、器具や環境からの汚

表5 地球化学標準試料のSiO₂含有量の定量結果

単位；mass%

結果 (SiO ₂ 換算)		試料	JGb-1 はんれい岩	JB-1b 玄武岩	JSd-2 河川堆積物	JA-1 安山岩	JLk-1 湖成堆積物	JR-1 流紋岩
標準値*			44.0	52.2	63.6	64.4	64.8	76.5
マイクロ波法	回収率補正あり	平均 (n=4)	44.0	52.2	63.4	64.9	64.6	76.0
		標準偏差	0.7	0.4	0.6	0.7	0.5	0.5
		相対標準偏差	1.6	0.8	0.9	1.1	0.8	0.7
	回収率補正なし	平均 (n=4)	41.0	49.2	58.5	60.6	60.4	70.9
蛍光X線（粉末FP法）		平均 (n=4)	43.4	51.8	61.0	64.4	64.6	75.2

*標準値は、文献3)~5)より引用。無水に換算した値。

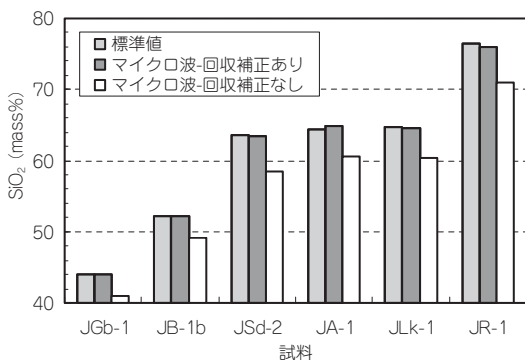


図3 マイクロ波法における回収率補正の比較

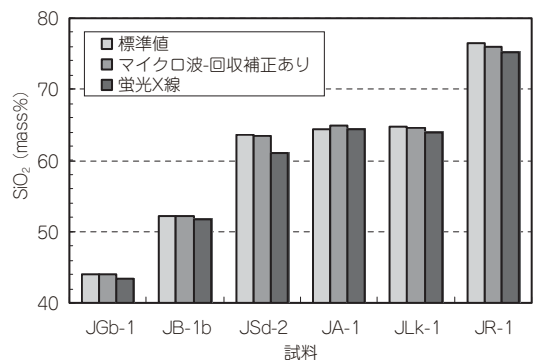


図4 ケイ素定量におけるマイクロ波法と蛍光X線法の比較

染が生じやすく、定量下限に影響する場合がある。マイクロ波法では、環境からの汚染は比較的起こりにくいですが、分解容器からの汚染には注意する必要があります。分析前に、酸洗浄、水洗浄を入念に行い、ブランクをチェックする。

表6に、組成の異なる無機材料を用いて、ホウ素の回収試験を行った結果を示す。回収率は、目安とされる±10%以内に収まっており、安定して、ホウ素の揮散のない前処理がなされていることが確認された。

表6 マイクロ波法におけるホウ素の回収率

単位；%

試料		ホウ素回収率	
		範囲	平均
無機材A (多成分系)	n=9	94~106	100
無機材B (3成分系)	n=2	96~97	97
無機材C (2成分系)	n=6	90~105	100
無機材D (1成分系)	n=4	96~108	105

6. 実分析例

表7に、多成分系の無機繊維Aについて、蛍光X線（粉末FP法）によるSiO₂定量結果を、マイクロ波法でクロスチェックした例を示す。両者の差異は0.2~1.1 mass %であり、蛍光X線分析でも正確な結果が得られていることが確認された。無機繊維のような均質組成の物質では、鉍物効果の影響がないためと考えられる。蛍光X線では、ガラスビードを作製して（鉍物効果がない状態にして）、FP法または検量線法で定量する方法もある。しかし、各種補正のパラメータなどに誤差要因があることに変わりはなく、やはり、何らかの別の方法での検証が必要である。マイクロ波法は、測定原理が全く異なるため、結果の正確さを検証する1つの手法として、有効と考えられる。

表7 無機繊維A（多成分系）のSiO₂含有率の定量結果

単位；mass%

分析手法	無機繊維A		
	試料①	試料②	試料③
蛍光X線（粉末FP法）	36.8	38.5	40.7
マイクロ波法（回収率補正あり）	36.0	38.7	41.8
回収率（%）	95.1	97.1	97.1

*いずれもn=2平均

表8に無機繊維B中のホウ素を定量した例を示す。それぞれの繊維の主要組成は同じであるが、メーカーにより、ホウ素量に差異があることが判った。また、同じメーカーでもロットにより、ばらつきがあることも判った。微量のホウ素が問題となる用途での材料選定などに有用と考えられる。

表8 無機繊維Bのホウ素含有率の定量結果

単位；mass%

メーカー 結果	I社	II社	III社	IV社	V社		
					Lot①	Lot②	Lot③
ホウ素含有率	0.093	0.085	<0.001	0.11	0.13	0.15	0.089

*いずれもn=2平均

7. おわりに

マイクロ波法の特徴を活かした、ケイ酸塩試料中のケイ素およびホウ素の定量法について、実例を交えて紹介した。結果の信頼性や精度の向上のためには、本法のような比較的新しい技術の適用が有効と考えられる。今後、応用範囲を拡大するとともに、測定を含めた総合的な分析技術をさらに向上させ、各位にご満足いただける分析結果を提供していく所存である。

*ケイ素の定量法について、内容の一部を日本鉱物科学会2008年年会⁷⁾で発表した。

参考文献

- 1) 望月ほか(1990)：Bunseki kagaku, 39, 169-174.
- 2) 高田ほか(2004)：Bunseki kagaku, 53, 303-308.
- 3) Imai et al. (1995): Geostandards newsletter, 19, 135-213.
- 4) Imai et al. (1996): Geostandards newsletter, 20, 165-216.
- 5) Terashima et al. (1998): Geostandards newsletter, 22, 113-117.
- 6) 本間(2005)：蛍光X線分析の実際, 62-77, 朝倉書店
- 7) 矢嶋・笠間(2008)：日本鉱物科学会2008年年会講演要旨集, R3-P17, 101. 日本鉱物科学会

筆者紹介



矢嶋一仁

研究開発本部

分析解析室 微量分析課