



平成10年度ものづくり人材支援基盤整備事業
－技術・技能の客観化、マニュアル化等－

「ファインセラミックス製造過程における 化学分析前処理技術のマニュアル化について」 に係る事業報告書

ファインセラミックス用アルミナセラミックスの
化学分析前処理技術マニュアル

平成11年 5 月

中小企業事業団

情報・技術部

はじめに

中小企業事業団では、中小企業庁が進める国の重要施策である、中小企業のための数々の施策を実施しています。

さて、中小企業事業団では、平成10年度「ものづくり人材支援基盤整備事業」において、技術・技能の客観化、マニュアル化等を行うことが、技術・技能の継承を図る上で重要と考え、それらを必要とする業界を対象に、「平成10年度ものづくり人材支援基盤整備事業—技術・技能の客観化、マニュアル化等イファインセラミックス製造過程における化学分析前処理技術のマニュアル化について」に係る事業報告書「ファインセラミックス用アルミナセラミックスの化学分析前処理技術マニュアル」を作成いたしました。

最近の中小製造業の現場では、熟練技術者・技能者の高齢化が目立ち、退職後の製造現場の能力の維持等が問題となってきています。

これは、熟練技術者・技能者、その個人の持つ技術・技能を後継者に伝承することにより、解決されうるものでありますが、その伝承、継承には訓練が伴い、適切な指導を行える指導者と時間が必要であります。

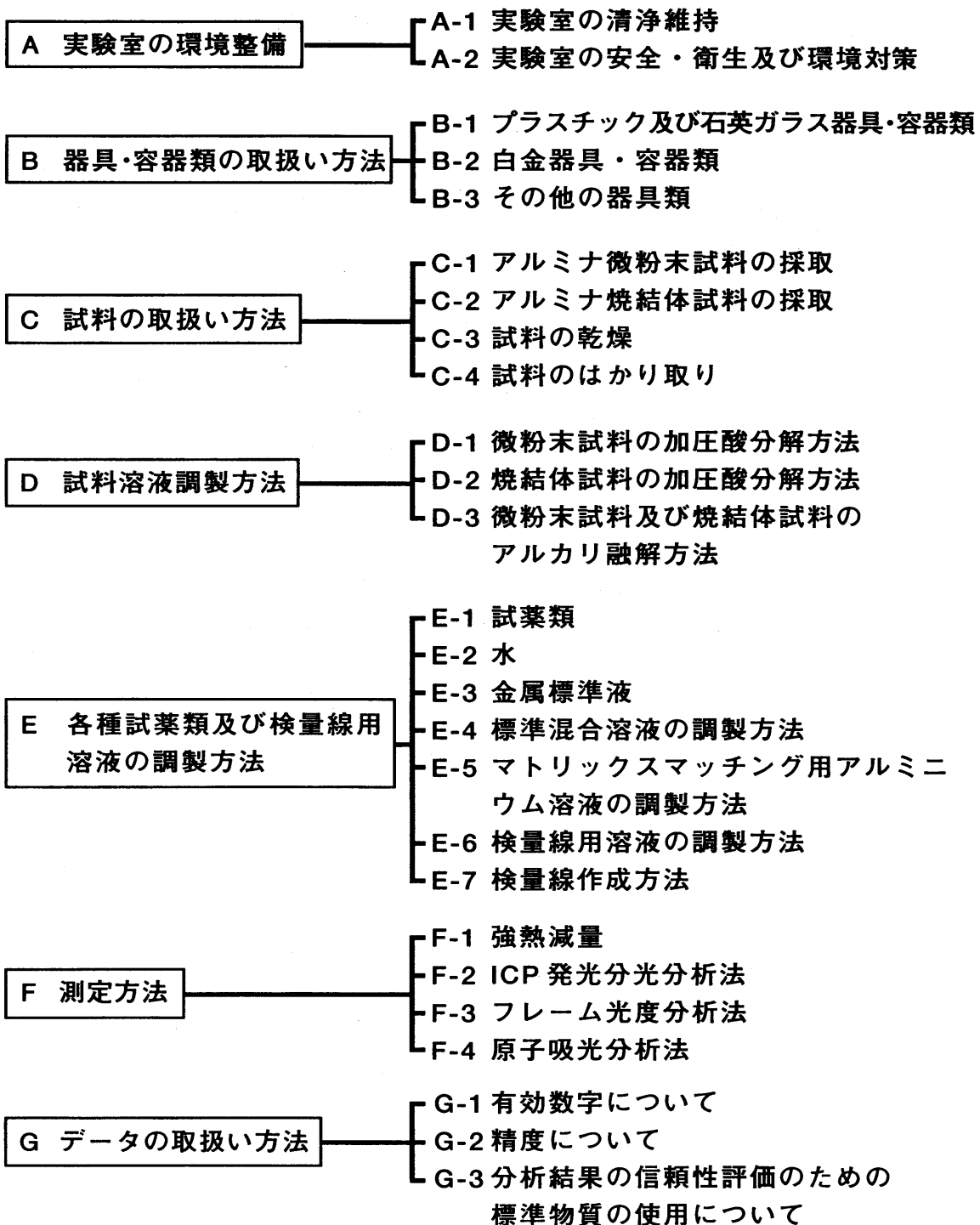
そこで、業界団体を通じて各中小企業者に本件を有効に活用頂き、技術・技能を継承すべき若年層等の人材の確保・育成の一助になれば幸いに存じます。

なお、本書の作成にあたり、ご協力を頂きました関係者各位に厚く御礼申し上げます。

平成11年5月

中小企業事業団
情報・技術部
部長 野元 浩

マニュアルの構成



目 次

A	実験室の環境整備	1
A-1	実験室の清浄維持	1
1	実験室の清浄度	1
2	局所排気による換気	1
3	実験台の清浄	3
4	クリーンルーム	3
5	おわりに	4
A-2	実験室の安全・衛生及び環境対策	4
1	安全・衛生及び環境対策に関する法規等	4
2	使用した薬品等の処理	4
3	ポンベの管理と取扱いの主な注意事項	5
4	可燃性ガスに対する主な注意事項	5
5	電気炉及びガスバーナーの主な取扱い注意事項	5
B	器具・容器類の取扱い方法	6
B-1	プラスチック及び石英ガラス器具・容器類	6
1	プラスチック器具・容器類	7
2	石英ガラス器具・容器の洗浄と保管	9
B-2	白金器具・容器類	10
1	種類	10
2	一般的な取扱いの注意事項	10
3	洗浄	10
B-3	その他の器具類	12
1	アルミナ乳鉢・乳棒	12
2	プラスチックふるい	13
3	加圧分解容器	13
4	ガス台	13
C	試料の取扱い方法	14
C-1	アルミナ微粉末試料の採取	14
1	大口試料の採取	14
2	小口試料の採取	16
C-2	アルミナ焼結体試料の採取	18
1	焼結体試料の切出し	18
2	試料の粗砕化	18
3	アルカリ融解用試料の微細化	18
C-3	試料の乾燥	19
1	装置及び器具	19
2	操作	19
	[参考1] 乾燥温度について	19
	[参考2] 乾燥剤について	20
C-4	試料のはかり取り	21
1	質量計量器の種類	21
2	電子天びんの使用方法	21
D	試料溶液調製方法	22
	フロー図微粉末試料の加圧酸分解方法	23

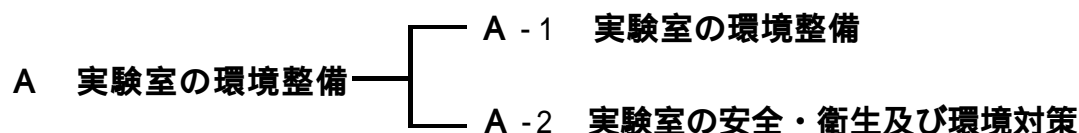
フロー図焼結体試料の加圧酸分解方法	24
フロー図炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤による融解法	26
フロー図炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤による融解法	27
フロー図メタホウ酸リチウム・四ホウ酸リチウム混合融剤による融解法	28
D -1 微粉末試料の加圧酸分解方法	29
1. 分析個数及び分析回数	29
2. 装置及び器具	29
3. 水及び試薬	30
4. 試料	30
5. 操作	30
6. 加圧分解容器の洗浄法	33
D -2 焼結体試料の加圧酸分解方法	35
1. 装置及び器具	35
2. 水及び試薬	35
3. 試料	36
4. 操作	36
[参考] 焼結体試料の微粉化について	38
D -3 微粉末試料及び焼結体試料のアルカリ融解方法	39
1. アルカリ融解法の特徴	39
2. アルカリ融解法の種類	39
3. 装置及び器具	40
4. 水及び試薬	40
5. 試料	41
6. 操作	41
E 各種試薬類及び検量線用溶液の調製方法	47
E -1 試薬類	48
1. 品位	48
2. 一般的な取扱いの注意	49
E -2 水	49
1. 種別	49
2. 市販の純水製造装置	49
3. 使用上の注意	49
E -3 金属標準液	49
1. 金属標準液	49
2. 使用上の注意	49
E -4 標準混合溶液の調製方法	50
1. 器具・容器類	51
2. 試薬	51
3. 操作	51
E -5 マトリックスマッチング用アルミニウム溶液の調製方法	52
E -5.1 高純度金属アルミニウム法	53
1. 酸分解試料用	53
2. アルカリ融解試料用	53
E -5.2 高純度アルミナ粉末法	54
1. 酸分解試料用	54
2. アルカリ融解試料用	55

E -5.3 高純度塩化アルミニウム粉末法	55
1 . 酸分解試料用	55
2 . アルカリ融解試料用	55
E -6 検量線用溶液の調製方法	56
E -6.1 ICP 発光分光分析用	56
1 . 微粉末試料用	57
2 . 焼結体試料用	57
E -6.2 フレーム光度分析用	59
1 . 微粉末試料用	59
2 . 焼結体試料用	60
E -6.3 原子吸光分析用	61
1 . 微粉末試料用	61
2 . 焼結体試料用	62
E -7 検量線作成方法	63
F 測定方法	64
F -1 強熱減量 (LOI)	65
1 . 装置及び器具	65
2 . 操作	66
F -1 ICP 発光分光分析法	67
1 . 装置	67
2 . 試料	67
3 . 操作	67
F -3 フレーム光度分析法	69
1 . 装置	70
2 . 試料	70
3 . 操作	70
F -4 原子吸光分析法	71
1 . 装置	72
2 . 試料	72
3 . 操作	72
G データの取扱い方法	74
G -1 有効数字について	74
[参考] プラスチック体積計の誤差	75
G -2 精度について	76
G -3 分析結果の信頼性評価のための標準物質の使用について	77
編集を終えて	79

A 実験室の環境整備

この章では、実験室の清浄度を保つための心掛け及び清浄にするための設備について述べる。

アルミナの分析に限らず、およそ分析を行おうとする者が心掛けておかなければならないのは分析室の4Sである。いわゆる4S(整理・整頓・清掃・清潔)に“しつけ”を加えて5Sという言葉は、誰も耳にした言葉であると思われる。この4S(5S)を率先して行うことが分析業務の第一歩である。分析操作をうんぬんする前に是非身の回りの整理・整頓・清掃・清潔を行って欲しい。これから述べるクリーンベンチやクリーンドラフトに頼ることなく、日頃から分析室をきれいにする習慣を身につけ、クリーンな環境に必要なポイントを理解することが分析を行う者として最も必要なことであろう。



A - 1 実験室の清浄維持

実験室の清浄度を維持管理する基本は清掃である。朝、実験室に入って最初にすべきことは実験台周辺のふき掃除である。床もできれば毎日掃除したい。電気掃除機を使ってほこりを吸い取る。モップを使った水ぶきも併せて行う。漏れ、こぼれはすぐにふき取る。そのままにしておくと腐食や、塩の析出した塩による汚染の原因となる。安全面を考えても非常に危険である。作業終了後は使用した器具を片付け、周辺を清掃する。ここまでは通常の分析を行う場合でもやるべきことであり、微量成分分析を行うためにはさらに注意が必要となる。

1. 実験室の清浄度

空気清浄度を表す規格として、日本では一般的に米国規格¹⁾を用いている。これは1 ft³中の粒子数を粒径0.5mmと5 mmの2種類で規定している。グレードとしては0.5mmの粒子数による「クラス」という呼び方で、1, 10, 100, 1000, 10000, 100000のように規定される。

一般実験室のクラスは100000以上であり、この粒子をすべて二酸化ケイ素とした場合には、ケイ素が1 ft³中に約16ng存在することになる(但し二酸化ケイ素の密度は2.5g/cm³とした)。一方、試料中1 mg/gのケイ素を測定しようとした場合、試料1 gを100mlに定容して測定すると、溶液濃度で10ng/mlとなる。測定濃度とほぼ同じレベルでブランクが存在するような分析では、よい結果はとも望めない。環境からの汚染をいかに低減するかということは、微量成分の分析には欠かせないものである。また、人が居ると更に汚染が深刻化する。一般に一人当たりの1分間の発塵量は100000から10000000個のレベルであるといわれている。人が動くことにより呼気、汗、衣服などから汚染粒子が出ているのである。

2. 局所排気による換気

本項では、実験室で用いられる局所排気施設(ドラフト)について記述する。ドラフトには一般的なものと、特に清浄度に留意したクリーンドラフトがある。

a) ドラフト

酸などの有害な蒸気を発生する作業においては、安全を確保するためにドラフトを利用して換気を行う。後述する加圧酸分解を行う乾燥器もドラフト内に入れるとよい。以下に、ドラフトに関する環境整備について簡単に述べる。

ドラフトの中は酸蒸気などにより汚れが著しい。使用直前には必ずふき掃除を行い、半年に1回程度はドラフト内を水でよく洗い流す。

ドラフトの通常の排気量は前面開口部での吸引風速が、0.5m/sとなるように設定されている。つまり、実験室からこの勢いでクラス100000の空気が流れ込んでくることになる。このことから実験室

を常にきれいにしておくことの重要性が分かるであろう。最近の換気の方法としては、空調を行った新鮮な空気を供給し、排気はドラフトから行うオールフレッシュ方式が普及しているが、ドラフト排気とのバランスをとらないと実験室が負圧になり、室外からの空気が実験室に入り込んでしまうため注意を要する。

ドラフトによっては外気を取込むことで、部屋の吸排気のバランスを崩さないようにしたものもあるが、外気の汚れをどの程度除去できるか十分吟味する必要がある。

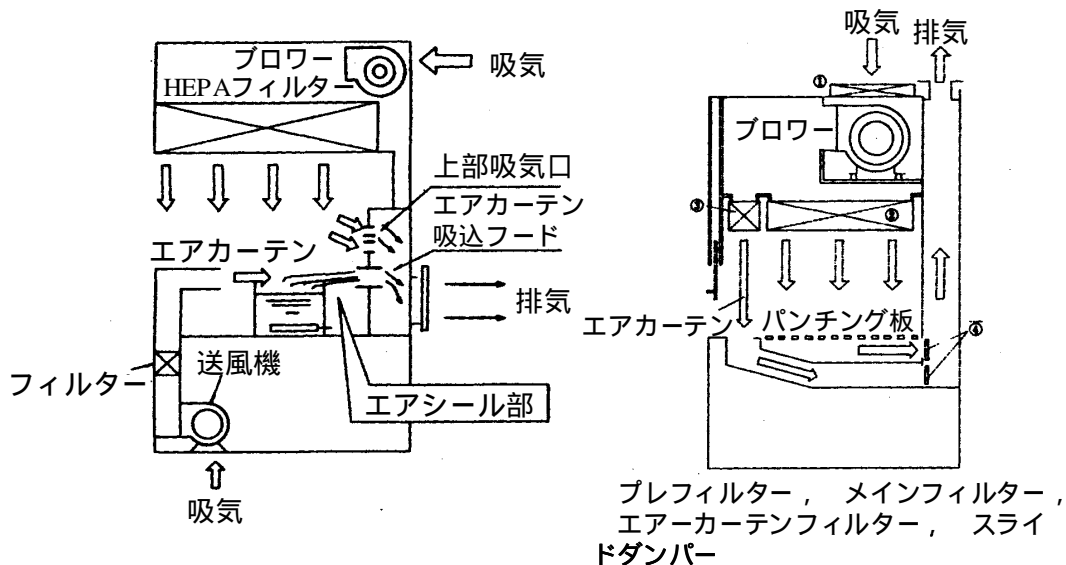
b) クリーンドラフト

実験室全体の清浄度を上げることが汚染の低減に有効ではあるが、ドラフトだけでもクリーンな環境にしたい場合は、クリーンドラフトが使用できる。クリーンドラフトの天井に精密フィルターが設置されており、排気量に見合った清浄な空気を供給するものである。供給する清浄な空気の量は排気量だけでなく、発生する薬品蒸気が外に漏れないように調節する必要がある。最近では前面開口部にエアカーテンを形成する垂直エアカーテン方式や、有害蒸気を発生している試料の上を水平に空気が流れる水平式エアカーテン方式が開発されている。

クリーンドラフトの中で前処理を行う場合、使用する装置類に注意する必要がある。加熱に用いるホットプレートは金属部分があると腐食し易い。ホットプレート全体をフッ素樹脂で覆うことはよく行われている。

c) クリーンベンチ

局所的な清浄雰囲気を作り出すためにはクリーンベンチを利用する。クリーンベンチについてはJIS B 9922²⁾に規定されている。カーテンで仕切った空間の全体を清浄にするものから、実験台のごく一部分のみを清浄にする可搬式ものまで様々である。常に上部からフィルターを通過した清浄な空気が吹き出ているので、試料を分解して得られた溶液や、検量線用溶液の調製など、溶液を取扱う際に利用するとよい。洗浄した器具類の風乾や保管にも用いることができる。クリーンベンチを最も効果的に活用できる場所は、ICP発光分光分析装置やフレーム光度分析装置の試料吸引部であろう。測定時はどうしても試料溶液が大気にさらされるが、この部分を清浄雰囲気にできれば、装置全体をクリーンな環境におく必要はなくなる。



図A-1.1 水平(左)及び垂直(右)エアカーテン方式のクリーンドラフト²⁾

クリーンベンチを使用するにあたっての注意事項としては、電源を入れてから使用するまで十分な時間を置き、作業スペースを完全に清浄雰囲気にしておくこと、風の流れを考え、作業した後の風が次の試料を汚染しないようにすること。従って、微粉末試料を取扱ってはならない、高濃度の酸など、危険な蒸気が出るものを取扱わないこと、フィルターの交換等メンテナンスを行い、清浄度を保つこと、等が挙げられる。

清浄な雰囲気中だからといって油断は禁物である。器具類からの汚染、手や衣服からの汚染も考えられる。微量成分分析では手袋をつけた方がよい。



写真 A-1.1 垂直エアカーテン方式クリーンドラフト



写真 A-1.2 クリーンベンチ 大型（左）、小型（中）及び試料吸引部への使用例（右）

3．実験台の清浄

有害物質の発生を伴わない作業はドラフトの外で行うが、この時も環境からの汚染には充分注意する必要がある。アルミナ分析の前処理過程には、粉碎、ひょう量、定容、希釈といった操作が含まれる。作業を行う実験台や天びん周辺は常に整理整頓を行い、ふき掃除をし、前の試料の残りやほこりがないようにする。また、密閉系であれば外からの汚染はないはずであり、試料を大気にさらす時間をなるべく少なくするよう心掛けることが肝要である。作業が一日で終わらず、やむを得ず途中で中断しなければならない場合は、容器に移す、又は覆いをするといったことも必要である。

4．クリーンルーム

クリーンルームは環境からの汚染を防ぐ目的で作られている特別な部屋であり、最近の超微量分析にとってはなくてはならないものとなりつつある。本マニュアルで対象としているアルミナ分析では、今のところ使用することはないと思われるので、詳細は成書^{4),5)}に譲るが、クリーンルームを使用するときの注意点について述べることは、実験室の環境汚染の低減についての参考になると考えられるので簡単に記す。

クリーンルームには汚染を 持ち込まない， 汚さない， 残さない， というのが大原則である。

最大の汚染源は人である。このことを肝に銘ずるべきである。クリーンルームの中には無塵衣を着用して入る。外気に触れるのは目の部分（安全眼鏡は着用）だけであり、女性に限らず化粧は厳禁である。それでも人はいない方がよい。クリーンルームに入れる人数を制限することも必要である。その他、汚染源となるものは極力中に入れない。仕方なく入れる場合は汚染の発生しないような処理（例えば金属であれば樹脂のコーティングを行う等）を行う。

意外に見落としがちなことは、同時進行している他人の実験による汚染である。例えば塩酸分解しているそばで、塩素分析用の前処理をやっては大変なことになる。超微量分析の場合、処理を行うことによりいつまでもメモリーとして残るため、処理する場所を固定することも必要である。汚れたらすぐに掃除をする。汚れがたまらず、掃除をし易いような部屋の設計が重要である。角がないように丸みを持たせたり、ほこりがたまらないように傾斜をつけたりといった細かな配慮が必要である。また、一日の最後に必ず掃除をする、週末には天井も含めて隅々まで掃除をする、といったことを確実に行わなければ、清浄度の維持は難しい。

5. おわりに

実験室の環境整備のための設備や注意事項について述べてきたが、基本は日頃の4Sに対する心掛けである。クリーンルームやクリーンベンチを導入しても、メンテナンスを確実に行わない限り性能は維持できない。放っておくと「塵も積もれば山となる」のである。かといって、あまり神経質になる必要もない。最初から最後まで同じように緊張していると、どこかでほころびが出てしまう。おそらくそれは最も重要なところかもしれない。ポイントをしっかりと押さえることが大事である。そのためにも日頃から整理・整頓・清掃・清潔に心掛け、清浄な環境をつくるには何が必要かを理解して実践しなければならない。

文献

- 1) U.S. Federal Standard 209B 1973-04.
- 2) 平塚豊：ぶんせき，1992(2)，110.
- 3) JIS B 9922 クリーンベンチ(1992).
- 4) 日本化学会編：第4版 実験化学講座2 p.193 クリーンルーム(1990).
- 5) 日本分析化学会編：分析化学実験ハンドブッククリーンラボの設計と管理(1987).

A-2 実験室の安全・衛生及び環境対策

化学分析では、高圧ガス、ガラス器具、有機溶媒・毒物、劇物等を取扱うので、具体的な作業基準を決めて、安全・衛生に注意すると共に環境対策を図る。本節では、本マニュアルで取扱う化学分析上の安全・衛生及び環境対策に関する主な注意事項について記述する¹⁾。

1. 安全・衛生及び環境対策に関する法規等

安全・衛生の確保には、安全・衛生に関する法規(労働基準法・労働安全衛生規則、特定化学物質等障害予防規則、毒物及び劇物取締法、消防法、高圧ガス取締法等)を遵守して作業し・事故のないように努める。

環境対策に関しては、公害に関連する法規(水質汚濁防止法・廃棄物の処理及び清掃に関する法律、大気汚染防止法等)を遵守して、酸、アルカリ及び有害廃液等による環境汚染を引き起こさないよう注意する。

本マニュアルで取扱う主な高圧ガス類、可燃性ガス類、劇物類・有機溶剤類は以下のものである。

高圧ガス類：圧縮ガス(アルゴン、水素 - 可燃性)・溶解ガス(アセチレン - 可燃性)及び低温液化ガス(アルゴン)。

毒物・劇物類：硫酸、硝酸、塩酸。

有機溶剤類：洗浄用のエタノール及びアセトン。

2. 使用した薬品等の処理

a) 試薬瓶の廃棄

薬品が空になったら水洗し、洗浄水は酸廃液容器に捨てる。空瓶の洗浄は2回行い、洗浄水を廃液容器に捨てた後、瓶のふたを取って捨てる。

b) 実験廃液の処理

実験廃液は廃液容器に捨てる。酸やアルカリに使用した実験器具の洗浄水も同廃液容器に捨てる。廃液容器には内容物を表示し、廃棄物処理業者に処理を依頼する等、事業所の取決めに従う。

c) 有機廃液の処理

使用したエタノール及びアセトンは、有機廃液容器に集める。有機廃液容器には内容物を表示し、廃棄物処理業者に処理を依頼する等、事業所の取決めに従う。

3. ポンベの管理と取扱いの主な注意事項²⁾

ポンベは十分な強度の鎖で胴体部のニカ所をゆるみなく固定し、転倒防止措置を図る。倒して使用してはならない。

ポンベの移動には運搬具を使用し、引きずったり、滑らしたり、転がしたりしない。

使用しないポンベは常に弁を締めておく。キャップがつくようになっているものは必ずつけておく。それぞれのガスに専用の圧力調整器を使用する。

充填してあるポンベと空のポンベは区分する。

ガス使用後は残圧約 1MP (10kg/cm²) を保持して業者に引渡す。

石けん水等によりガス漏れのないことを確認して使用する。

ガスを使用しているときは・ポンベのバルブは全開する(但し、アセチレンの場合はアセトンが飛び出すことがあるので、弁は1.5回転以上開かないこと)

4. 可燃性ガスに対する主な注意事項

可燃性ガスを使用する設備から 5 m 以内では火気の使用を禁じ、引火性、発火性のものを置かないこと。但し、当該設備内のものを除く。

アセチレンは 0.1MPa 以上の圧力(ゲージ圧)で使用しないこと。

5. 電気炉及びガスバーナーの主な取扱い注意事項

排気設備を備える。

作業時には、耐熱手袋、耐熱前掛け、防護面等を着用して行う。

周囲には可燃物を置かない。

文献

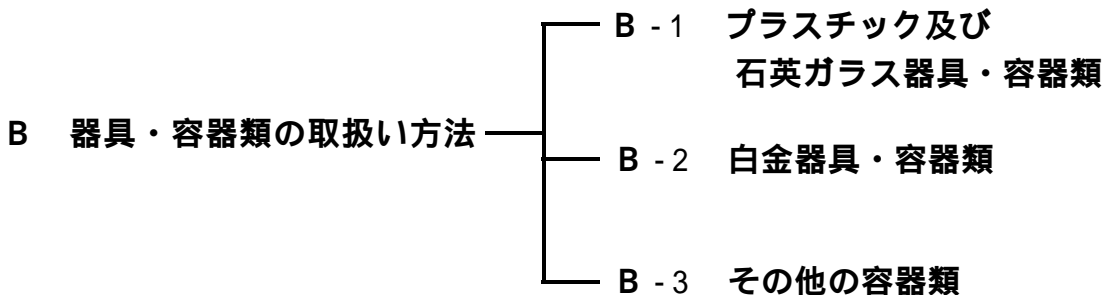
1) JIS K 0050 化学分析方法通則(1996 確認)。

2) JIS K 0210 原子吸光分析通則(1993)。

B 器具・容器類の取扱い方法

本章では、試料の分解から測定に至る過程において利用する各種器具・容器類の取扱いについて記述する。化学分析には、通常、ガラス、石英ガラス、プラスチック及び白金の器具・容器類が用いられる。本マニュアルで取扱うアルミナの分析では、ケイ素やナトリウム等による汚染を避けるため、軟質ガラスやホウケイ酸ガラス製の器具・容器類は用いない。これらを使用する際には、器具・容器類による汚染を避けることが大切であり、使用の目的に合うように、耐熱性や耐薬品性などについて適切な材質のものを選択する必要がある。選択した器具・容器類については洗浄し、目的とする試験に支障のないことを確認して使用する。

ここでは、プラスチック、石英ガラス及び白金の器具類について、それぞれの取扱い方法を記述する。併せて、その他の器具類（アルミナ乳鉢、乳棒、プラスチックふるい、加圧分解容器、ガスバーナー）についても触れる。



B - 1 プラスチック及び石英ガラス器具・容器類¹⁾

本マニュアルで使用するプラスチック及び石英ガラス器具・容器類を以下に示す（写真B - 1.1，写真B - 1.2）。石英ガラスビーカー及び時計皿は、透明石英ガラス製のものを用いる。すべての容器・器具類は使用前に本節 1.2 に示す方法で洗浄を行い、清浄にしたものを使用する。



写真B - 1.1 プラスチック器具類・容器及び石英ガラスビーカーと時計皿



写真B - 1.2 プッシュボタン式液体用体積計とピペットチップ

プラスチック全量フラスコ（校正された 50，100，500ml 容量のもの）

プラスチック全量ピペット（0.5，1，5，10，15，20・50ml が採取できるもの、又は、プッシュボタン式液体用体積計²⁾ 及び適合するピペットチップ）

プラスチックメスシリンダー（300ml 容量のもの）

プラスチック平形はかり瓶（60 × 30mm，110 の加熱に耐えるもの）

プラスチック保存瓶（100，500ml 容量のもの）

プラスチックビーカー（100，500ml 容量のもの）

プラスチックピンセット又はテフロンコートピンセット

プラスチック漏斗
 テフロンビーカー（500ml）
 テフロン時計皿
 テフロン棒
 テフロン加圧容器（230 に耐えるもの）
 石英ガラスビーカー（300ml）
 石英ガラス時計皿（300ml ビーカー用）

容器・器具類に起因する汚染及び損失³⁾は、その材料成分及び付着物等が溶出して保存溶液中の成分元素濃度を増加させる汚染と、保存溶液成分が材料表面へ吸着して溶液中の成分元素濃度を減少させる損失が代表的である。再現性が悪く、空試験によりその量を推定することが難しい。希薄溶液の場合に特にその影響は大きい。

1. プラスチック器具・容器類

プラスチック器具・容器類に関する一般的注意事項を以下に示す⁴⁾。

破損し難いが、傷は付き易い。古くなったものは使わない。洗浄時に硬いたわしやブラシの使用は避ける。

材質によっては熱に弱いものがある。

熱膨張係数が大きい。目盛りが付いていても不正確なものがある。

乾燥状態では静電気を帯び、ほこりを吸い寄せ易い（密閉容器に入れて保管するとよい）。

テフロン製のものを除いて濃厚な酸には弱い。

アルコール類以外の有機溶媒には侵される場合がある。

1.1 種類・選択

プラスチック器具・容器類は表B-1.1に挙げたプラスチック材料の性質を参考にして選択する⁴⁾。テフロン樹脂（略号PTFE：加圧容器など）、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（略号PFA：全量フラスコ、洗瓶、保存瓶、メスシリンダーなど）、高密度ポリエチレン樹脂（略号H-PE：保存瓶、漏斗など）、ポリプロピレン樹脂（略号PP：ピペットチップ、保存瓶、全量フラスコなど）、ポリメチルペンテン樹脂（略号PMP：全量フラスコ、柄付ビーカーなど）等を用いる。

表B-1.1 各種プラスチック性能表（カタログ⁵⁾から）

	比重	耐熱性 (連続)	熱膨張係数 ×10 ⁻⁵ /	耐薬品性				
				酸		アルカリ		有機溶媒 (アセトン)
				弱	強	弱	強	
PTEF	2.17	260	10					
PFA	2.15	260	12					
H-PE	0.95	120	12					
PP	0.91	120	12					
PMP	0.83	180	12					

：全くあるいはほとんど影響がない。
 ：若干の影響はあるが条件により使用に耐える。
 ：なるべく使用しないほうがよい。

1.2 洗浄

洗浄に用いる装置，容器，洗浄液及び水を以下に記す。

超音波洗浄器

洗浄用容器類（写真B-1.3）

洗浄液（たとえば，試験器具用中性無リン洗浄液：Merck社 Extran MA 02等）（写真B-1.4），

硝酸(1+3)又は塩酸(1+3), 硫酸(1+3)及びアセトン。洗浄に用いる硝酸, 塩酸及びアセトンは最上級品でなくてもよい。



写真 B -1.3 洗浄用容器類



写真 B -1.4 洗浄液の例

水は, 水道水および純水 (E -2 に示す A 3 又は A 4 の水) を用いる。

a) 購入時 (新品) の洗浄¹⁾

購入後初めて使用する新品の器具・容器類の洗浄は以下の手順により行う。プラスチック器具・容器類は, 傷が付きやすいので硬いたわしやブラシによる洗浄はしない。

- 1) プラスチックバットに 50 倍程度に希釈した試験器具用中性無リン洗浄液中で, 柔らかいスポンジたわしを使って洗う。水道水ですすぎ洗いをした後, 純水 (E -2 に示す A 1 又は A 2 の水を用いてもよい), アセトンの順で洗浄し, 密閉できるふた付きプラスチック容器に入れた硝酸(1+3)又は塩酸(1+3)中に 0.5 日間以上浸しておく (写真 B -1.5)。
- 2) 使用の直前に取り出し, 超音波洗浄器に入る大きさのプラスチック容器 (超音波を通す材質のもの, ポリスチレン, PP 製等) に純水 (A 1 又は A 2 の水でもよい) を満たし, 洗浄する器具・容器類を沈めて, 15 分間程度超音波洗浄を行う (写真 B -1.6)。
- 3) 純水を交換して更にもう 1 回純水による洗浄を行う。プラスチック全量フラスコを 15 分間以上超音波洗浄するとき, 水温が上昇するようであれば, 5 ~ 10 分間隔で純水を交換する。
- 4) 必要に応じて, 2) と 3) の洗浄を繰り返す。
- 5) 超音波洗浄した器具・容器類は洗瓶を用いて, 純水で十分にすすぎ洗いをする。全量フラスコはそのまま, 全量ピペットは使用する溶液で共洗いを行ってから使用する。それ以外のものは 1.3 に従って, 乾燥して用いる。
- 6) 加圧酸分解用テフロン容器の洗浄は, 硝酸(1+3)又は塩酸(1+3)で 2 ~ 3 時間煮沸洗浄した後, 純水中 (A 1 又は A 2 の水でよい) で 2 ~ 3 時間煮沸洗浄する。更に, 純水で十分すすぎ洗いを。以上の洗浄作業はゴム又はポリ手袋を着用して行う。



写真 B -1.5 密閉ふた付浸漬用容器



写真 B -1.6 超音波洗浄中の容器類

b) 再使用時 (日常) の洗浄

- 1) 使用を終え, 再使用するテフロン加圧容器以外の器具・容器類は, 直ちに内容物を廃液容器に捨て, ラベルをとり, 水道水及び純水 A 1 又は A 2 の水でよい) ですすいで, 硝酸(1+3)又は塩酸(1+3)中に浸漬しておく。
- 2) 硝酸(1+3)又は塩酸(1+3)中に 0.5 日間以上浸してある容器・器具類を, 使用直前に取り出し, a) の 2) ~ 5) の洗浄を行う。
- 3) 加圧酸分解用テフロン容器の洗浄は D -1.6 に従う。

1.2 乾燥

全量フラスコ及び全量ピペット以外の平形はかり瓶、保存瓶・ピペットチップは洗浄した後、風乾して用いる。

洗浄後、乾燥器で乾燥する際には、乾燥器内で循環する気流によって汚染されることがあるので注意を要する。

全量フラスコ及び全量ピペットを校正⁶⁾する際に、乾燥が必要な場合には、a)の洗浄後、クリーンベンチ内で倒立して自然乾燥する(写真B-1.7)。決して加熱乾燥してはならない。また、全量フラスコは計量器であって保存容器ではないことに留意する。

洗浄した器具・容器類の保管は必要な場合だけに限り、器具・容器類は使用の都度洗浄する。すぐに使用しないときは、硝酸(1+3)に浸漬しておく。保存瓶は密栓して、気密容器中に保管する。テフロン加圧容器は、洗浄後、クリーンベンチ内で風乾し、別の気密容器中に保管する(写真B-1.8)。平形はかり瓶はデシケーター中に保管する。



写真B-1.7 全量フラスコの風乾



写真B-1.8 加圧容器の風乾

2. 石英ガラス器具・容器の洗浄と保管¹⁾

ここで用いる石英ガラス器具・容器類はビーカーと時計皿のみである。

石英ガラス器具は、透明石英ガラス製のものを用い、温硝酸(1+1)中に2~3時間浸漬した後、水で十分すすぎ洗いをし、購入後初めて使用する際には、プラスチック器具・容器類と同様に、前もって洗浄剤と水道水で洗浄し、純水、アセトンの順で洗浄した後、上記の操作を行う¹⁾。洗浄後、クリーンベンチ内で風乾し、デシケーター中に保管する。

文献

- 1) JIS K 8007 高純度試薬試験方法通則(1992)。
- 2) JIS K 0971 液体用微量体積計の校正方法(1989)。
- 3) 多田格三, 水池敦編著: 超微量成分分析2, 産業図書(1967)。
- 4) アルミニウム中の微量成分の分析方法P.30~36(財)軽金属協会(1978)。
- 5) たとえば, 2000 プラスチック科学機器総合カタログ,(株)サンブラテック(1999)。
- 6) JIS K 0050 化学分析方法通則(1996 確認)。

B - 2 白金器具・容器類

1 . 種類 本マニュアルで用いる白金器具・容器類を写真B - 2.1 に示す。

白金るつぼ¹⁾ JIS20 番 (容量 20ml) を用いる。

ふた付白金蒸発皿²⁾ 白金蒸発皿は JIS90 番 (容量 90ml) 又は JIS100 番 (容量 100ml) を用いる。白金 (95%) - 金 (5%) 合金蒸発皿を用いると硬いので変形しにくく扱い易い。また、D - 3 に後述する b) 炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤法、c) メタホウ酸リチウム・四ホウ酸リチウム混合融剤法にて試料を融鑄する際に、融成物がはく離し易く都合がよい。

白金へら 白金 - ロジウム合金線を用いてもよい。

白金付 tong 先端を白金で被覆した tong。

白金付ピンセット 先端を白金で被覆したピンセット。



写真 B - 2.1 白金器具・容器類

2 . - 一般的な取扱いの注意事項³⁾

還元炎で加熱してはならない。

重金属と共に加熱してはならない。

白金器具を取扱うには、白金付 tong 又はピンセットを用いる。

還元され易い金属化合物 (鉛, スズ, ビスマス, 銀, 銅, アンチモンの塩など) をろ紙その他の有機物と共に、白金器具中で強熱してはならない。

リン, ヒ素, 硫黄の単体又は加熱によって単体を生じる状態で加熱してはならない。

水酸化アルカリ, 硝酸アルカリ, 過酸化ナトリウム, 塩素酸カリウムなどを白金容器中で融解してはならない。

王水, その他塩素を発生するものは白金器具で扱ってはならない。

塩素以外のハロゲン元素を遊離する場合の取扱いも避ける。

3 . 洗浄

ここでは、白金容器類 (るつぼ, 蒸発皿) の洗浄方法について記述する。前の試料の汚染が全く認められない場合は、硝酸 (1 + 3) に浸し、80 以上で 1 日間以上加熱した後、水で十分すすぎ洗いして用いる⁴⁾。試料の汚染が認められる場合は状況により、炭酸ナトリウム, 二硫酸カリウムなどで溶融³⁾ して汚染を取り除いた後、酸洗浄して用いる。

白金器具は、目視で全く汚染されていない様に見えても、強熱すると鉄などの汚染によるシミ・が浮き出てくる場合がある。この場合には、二硫酸カリウムによる溶融洗浄を、シミが浮き出なくなるまで繰返す。

シリカ分を含む汚染物が付着している場合は、二硫酸カリウム溶融を行う前に、炭酸ナトリウム溶融により汚れを取除いておく。

以下に述べる洗浄操作は、保護眼鏡, 耐熱手袋など操作に応じた保護具を着用して実施する。

a) 炭酸ナトリウム溶融による洗浄法

1) 洗浄する容器に適量 (5 g 程度) の炭酸ナトリウムを取る。

2) 三角架上に白金容器を載せ、白金ふたをして、メケルバーナーを用いて、初めは弱火で加熱し、徐々に火力を強め、必要ならマッフルで覆って 5 分間程度強熱し、炭酸ナトリウムを溶融する (写真 B - 2.2, 写真 B - 2.3)。還元炎が白金容器に直接当たらないようにする。

3) マッフルを取り除き、白金付 tong でふたを外した容器をつかみ、内側を溶融物で洗浄する様に回す (写真 B - 2.4)。

4) 白金ふたをして、必要ならマッフルで覆い、更に 3 分間強熱する。

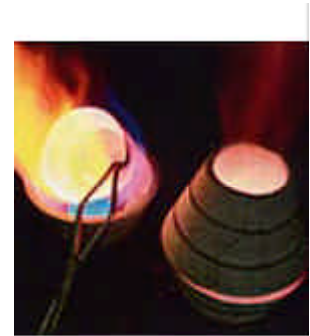
5) マッフルを取除き、白金ふたを別の三角架の上に降ろす。



写真B-2.2 メケルバーナーによる強熱



写真B-2.3 マッフルを使った強熱



写真B-2.4 容器を回転して溶融物で洗う

- 6) 白金付トングで容器をつかみ、炎から離して・内側を溶融物で洗浄する様に、容器を回しながら放冷する。まだ熱いうちに容器を傾け溶融物を砂皿上に流して捨ててもよい(写真B-2.5)。溶融物の溶に要する時間を短縮できる。
- 7) 容器を三角架の上に降ろし、室温まで放冷する。
- 8) 室温まで冷えたらふたと共に、それらが漬かるに十分な塩酸(1+4)入れたふた付容器の中へ移す(写真B-2.6)。溶融物がすべて溶解るまで、ふたをして漬けておく。反応が遅ければ容器を穏やかに加熱してもよい。



写真B-2.5 溶融物を砂皿へ廃棄する



写真B-2.6 白金容器を塩酸(1+4)中に入れる

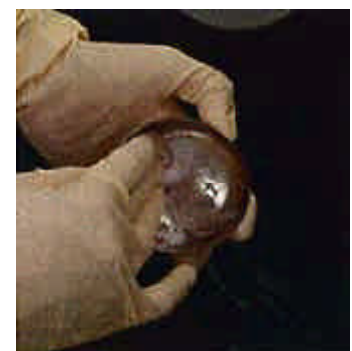


写真B-2.7 皿に炭酸水素ナトリウムを入れる

- 9) 白金容器及びふたをプラスチック容器に取り出し、水道水で十分すすぎ洗いをする。
- 10) 白金容器及びふたを、水で湿らせた炭酸水素ナトリウムの粉末で研磨する様にこする(写真B-2.7, 写真B-2.8)。
- 11) 水道水ですすぎ洗いをする。
- 12) 塩酸(1+4)に1分間漬ける。
- 13) 白金容器及びふたを取り出し、水道水で十分すすぎ洗いをする。
- 14) 白金容器及びふたの変形が著しければ、専用の治具又はプラスチック薬さじで強くこすり形状を整える。

b) 二硫酸カリウム溶融による洗浄法

- 1) 洗浄する容器に適当量(5g程度)の二硫酸カリウムを取る(写真B-2.9)。
- 2) 三角架上に白金容器を載せ、白金ふたをして、GSバーナーのごく弱火で5分間程度加熱する。還元炎の部分が容器に直接当たらないようにする。



写真B-2.8 皿を炭酸水素ナトリウムでこする



写真B-2.9 容器中の二酸化カリウム



写真B-2.10 容器を回転して溶融物で洗う



写真B-2.11 容器を温水中へ移す

- 3) 徐々に火力を強め、容器の外底が赤みを帯びる程度に加熱し、そのまま5分間程度保持する。
- 4) 白金ふたを取り、白金付 tong で容器をつかんで、内側を溶融物で洗浄する様に回す(写真B-2.10)。
- 5) 白金ふたをして、更に2分間加熱を続ける。
- 6) 白金ふたを取り、別の三角発の上に降ろし、室温まで放冷する。
- 7) 室温まで冷えたら、ふたと共に、それらが漬かるに十分な温水を入れた容器の中へ移す(写真B-2.11)。溶融物がすべて溶解するまで、容器を穏やかに加熱する。
- 8) 白金容器及びふたを取り出し、水道水で十分すすぎ洗いをする。
- 9) 白金容器及びふたの内外を、水で湿らせた炭酸水素ナトリウムの粉末で研磨する様にこする。
- 10) 水道水で十分にすすぎ洗いをする。
- 11) 塩酸(1+4)又は硝酸(1+3)を入れた容器に1分間漬ける。
- 12) 白金容器及びふたを取出し、水道水で十分すすぎ洗いをする。
- 13) 白金容器及びふたの変形が著しければ、専用の治具又はプラスチック薬さじで強くこすり形状を整える。

文献

- 1) JIS H 6201 化学分析用白金るつぼ(1992 確認)。
- 2) JIS H 6202 化学分析用白金蒸発皿(1992 確認)。
- 3) 武藤義一ほか編著: JIS 使い方シリーズ 化学分析マニュアル 日本規格協会(1984)。
- 4) JIS K 8007 高純度試薬試験方法通則(1992)。

B-3 その他の器具類

ここでは、プラスチック製、石英製、白金製以外の器具類のうち主なものについてのみ記述する。

1. アルミナ乳鉢・乳棒¹⁾

C-2.3に示すアルカリ融解用の焼結体試料の微細化には、アルミナ乳鉢と乳棒を用いる。表B-3.1にアルミナ乳鉢・乳棒の材質と化学組成の例を示す。SSA-999のものの外観を写真B-3.1に示す。

各種のアルミナ純度のものがあるので、試料の予想される純度に対応したアルミナ純度の乳鉢・乳棒を選定して使用する。低純度のアルミナ試料を、高純度の乳鉢・乳棒で粉砕するようなことは避ける。乳鉢・乳棒を汚染し、あとで粉砕する高純度のアルミナ試料を汚染することになる。分析試料を粉砕し共洗いしてから、本番試料を粉砕する。



写真B-3.1 アルミナ乳鉢・乳棒の一例(ニッカトール SSA-999)

表 B -3.1 アルミナ乳鉢・乳棒の化学組成の一例¹⁾

材質記号		H D	SSA-H	SSA-995	SSA-S	SSA-999
化学組成 (mass%)	Al ₂ O ₃	93	95	99.5	99.6	> 99.9
	SiO ₂	5	3	0.1	0.1	< 0.1

2 . プラスチックふるい

ふるいはプラスチック製のものを用いる。一例のを写真 B -3.2 に示す。
メッシュは前試料からの汚染を避けるため使い捨てる。

3 . 加圧分解容器

テフロン加圧容器とステンレス耐圧容器からなる。図 B -3.1 及び写真 B -3.3 に示すものを標準とする。テフロン加圧容器は230 ℃の加熱によって変形しないものを用いる。



写真 B -3.2 プラスチックふるいの一例 (Spex 社 3536)

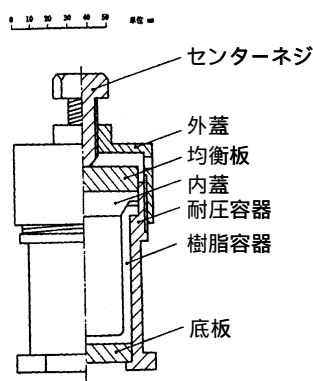


写真 B -3.1 加圧分解容器の構造 (三愛科学 HU-50)



写真 B -3.3 加圧分解容器の一例 (三愛科学 HU-50)

4 . ガス台

バーナーはGSバーナー*とメケルバーナーを用いる (写真 B -3.4)。マッフルも準備しておく。GSバーナーは1000 ℃位までの加熱に、メケルバーナーは1000 ℃を超える強熱に用いる。三角架はニクロム線とアルミナパイプで作製したものがよい。ガス台には熱排気設備を備える。

文献

- 1) (株)ニッカトーカタログ CAT. NO. 409, 422, 506 .
- 2) Spex Handbook of Sample Preparation and Handling, Second Edition (1988).



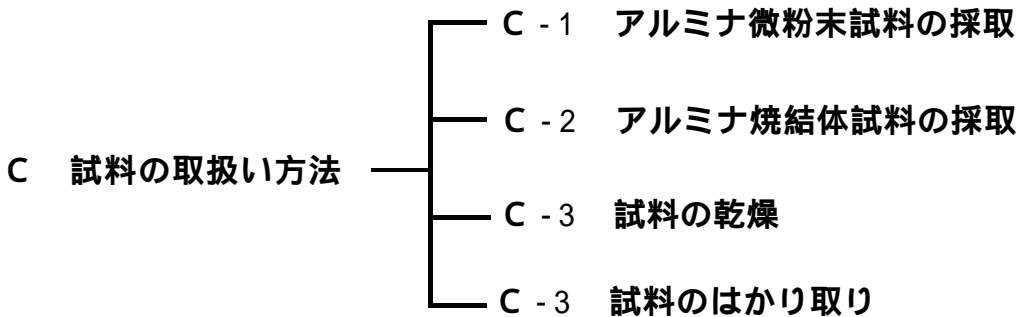
写真 B -3.4 GSバーナー (右) 及びメケルバーナー (左)

*改良型ブンゼンバーナーの一種。わが国の島津源二郎の発明したもの。

C 試料の取扱い方法

分析を行う際に取扱うアルミナ試料は約 10g である*。その中から 1 g とか 0.5g, 0.3g といった量をはかり取り, 次章以降に記述する分解・測定操作を行って分析値を得る。しかし, 分析を行った試料が全体の組成や不純物量を反映したものでなければ, 分析値は意味のないものになってしまう恐れがある。そこで本章では, 工場から出荷されたアルミナ微粉末や焼結体の大きなロットから, 分析に適した大きさの試料を得る方法について記述する。併せて, 10g の試料から分解・測定操作を行う試料をはかり取るまでに必要な試料の乾燥や天びんの操作法についても記述する。

実際には分析者が分析を行う試料は, 依頼者から渡されたものである場合が多い。分析者は依頼者に対して, 本草に記述した試料採取法を説明し, 適切な試料を得ることを心掛けるとよい。



C - 1 アルミナ微粉末試料の採取

1000kg 程度のアルミナ微粉末のロットから, 全体の組成を代表するように 10g 程度の分析試料を採取する。まず, ロットから数 100g 程度の大口試料を採取し, 締分して数 10g の試料とし, 更に 10g 程度の分析試料を得る。

1. 大口試料の採取

例として 1 袋 25kg 入りの 40 袋を 1 ロットとする場合について述べる。

ロット及び荷姿が異なる場合は適宜変更する。

1.1 二段サンプリング法

a) 一次試料の採取

- 1) 入荷ロット各袋に 1 から 40 まで順次番号を付ける。
- 2) さいころを振り, 出た目の数により乱数表 (表 C - 1.1) のページを決める。
- 3) 再びさいころを振り, 出た目の数をその乱数表の利用する行数とする。
- 4) 更にさいころを振り, 出た目の数からその乱数表の列を選んで, 乱数列の出発点とする。
- 5) ロットが 40 袋であるので, 表 C - 1.2 に示された最小必要個数に従い, 8 袋を選び出す。乱数表の出発点から右へ 8 個の数字を, ロットに付けられた番号に当てはめ, 該当する 8 袋を選び出して一次試料とする。

表 C - 1.2 最小必要抜取り個数

ロットの全個数	最小必要個数
11以上20以下	4
21以上30以下	6
31以上50以下	8
51以上	10

* JCRS 104 日本セラミックス協会規格ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法 (1993). : 現在, この規格をもとにした JIS ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法の制定に向けて準備中である。

乱数表 1

1	67	11	09	48	96	29	94	59	84	41	68	38	04	13	86	91	02	19	85	28
2	67	41	90	15	23	62	54	49	02	06	93	25	55	49	06	96	52	31	40	59
3	78	26	74	41	76	43	35	32	07	59	86	92	06	45	95	25	10	94	20	44
4	32	19	10	89	41	50	09	06	16	28	87	51	38	88	43	13	77	46	77	53
5	45	72	14	75	08	16	48	99	17	64	62	80	58	20	57	37	16	94	72	62
16	81	87	77	79	39	86	35	90	84	17	83	19	21	21	49	16	05	71	21	60
17	77	53	75	79	16	52	57	36	76	20	59	46	50	05	65	07	47	06	64	27
18	57	89	89	98	26	10	16	44	68	89	71	33	78	48	44	89	27	04	09	74
19	25	67	87	71	50	46	84	98	62	41	85	51	29	07	12	35	97	77	01	81
20	50	51	45	14	61	58	79	12	88	21	09	02	60	91	20	80	18	67	36	15
996	51	50	21	81	53	06	92	10	87	83	75	42	48	86	49	04	11	37	89	30
997	71	70	29	68	22	61	18	37	65	31	40	21	81	04	75	41	77	67	28	57
998	00	20	93	70	52	23	16	08	97	82	44	89	51	19	11	93	61	85	80	50
999	43	76	64	69	76	27	38	80	78	32	80	57	16	00	51	03	06	23	39	23
1000	00	85	37	99	91	89	54	84	07	33	52	56	16	23	96	62	61	14	22	20

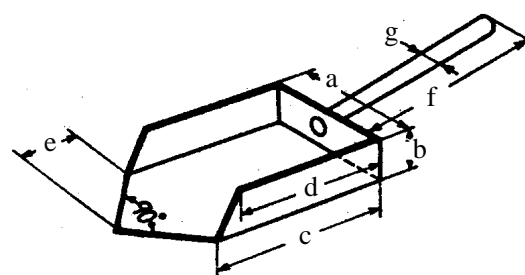
例：乱数表から17, 83, 19, 21, 21, 49, 16, 05, 71の順序で一連の数字が得られた。この中で21は2回出ているので1個は除く。1ロットは40袋なので、40以上の数字83, 49, 71は一定数、例えば40, 80 (= 40 × 2)を差し引いて、03, 09, 31と読替える。従って、17, 3, 19, 21, 9, 16, 5, 31番目の袋を抜取って一次試料とする。

b) 二次試料の採取

1) 8個の一次試料から、図C -1.1に示すインクリメント採取用スコップ(番号1)を用いて、ランダムに2インクリメント²⁾ ずつ計16インクリメントを採取し、これを二次試料とする。

c) 大口試料の作製

1) 250ml プラスチック広口瓶にb)の二次試料全部を集め入れ、大口試料とする。



a :30, b :15, c :30,
d :20, e :12, 単位 (mm)

図C -1.1 インクリメント採取用スコップ(番号1)³⁾

1.2 系統サンプリング法

1) ロット各袋に1から40まで順次番号をふる。
2) さいころを振り、出た目の数を出発点として一定間隔(この場合は抜取り間隔*を5として)で副ロットを選び出し、これを一次試料とする。例えば、さいころの目が3と出たら、3, 8, 13, 18, 23, 28, 33, 38番目の袋を選び出す。以下1.1 a) b)と同様にして大口試料を作製する。

*ロットの全個数をN個とし、最小必要個数をn個とすると、 $a = n/N$ 。aを抜取り比といい、その逆数 $1/a = N/n$ を抜取り間隔という。

2. 小口試料の採取

数 100g 程度の大口試料から，数 10g の小口試料を得る方法について記述する。

2.1 縮分方法

a) 二分器による方法

- 1) 図 C -1.2 及び写真 C -1.1 に示す二分器 (6 号) を用意し，水洗して風乾する。
- 2) 大口試料の容器をよく振って試料を混合する。
- 3) 二分器の試料スコップに適量の試料を入れてスコップを軽く揺り動かし，試料をスコップ内に均等にゆき渡るようにする。
- 4) 試料受け器を二分器出口にぴったり合わせ，スコップから二分器に均一に試料を落下させて 2 分割する。
- 5) 3)，4) の操作を繰返し，試料が受け器に 8 分目程度になったら，それぞれ別のプラスチック広口瓶に移す。

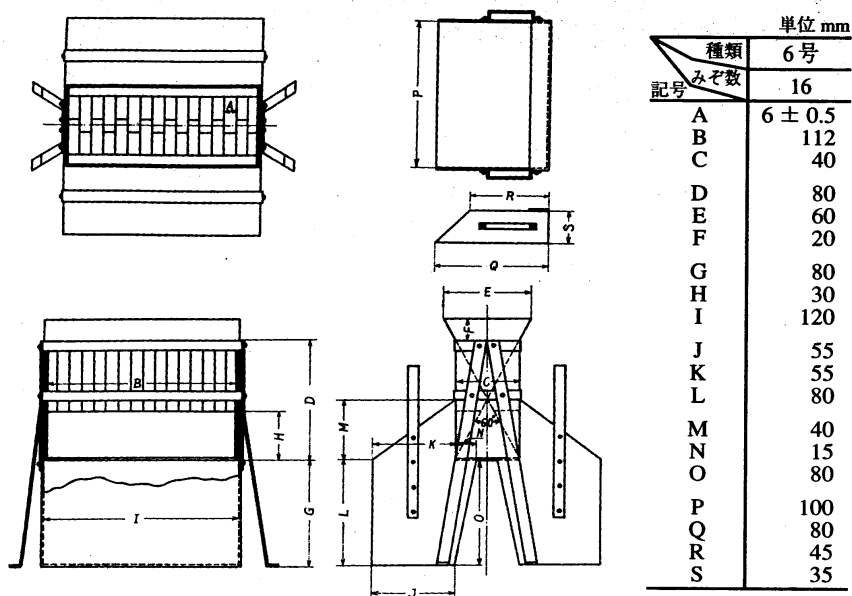


図 C -1.2 二分器 (6 号)³⁾

- 6) 大口試料の全部を 2 分割したら (図 C -1.3 中口試料 1)，いずれか一方を任意に選び，2) ~ 5) の操作を行って更に 2 分割する (図 C -1.3 中口試料 2)。
- 7) 各中口試料 2 を同様にして更に 2 分割し，4 個のプラスチック広口瓶に入れて封印する。これを 小口試料とする (図 C -1.3)。
- 8) 小口試料は原則として渡主用，受主用，保存用，分析用とし，それぞれ試料名，ロット番号，目的，調製日時，調製者名などを明記して保存する。

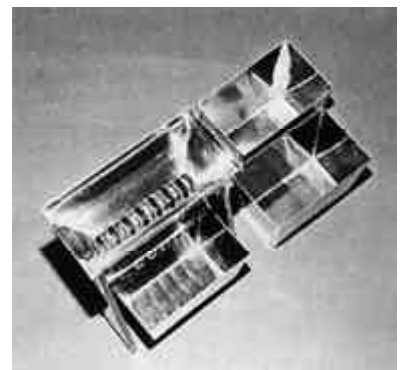
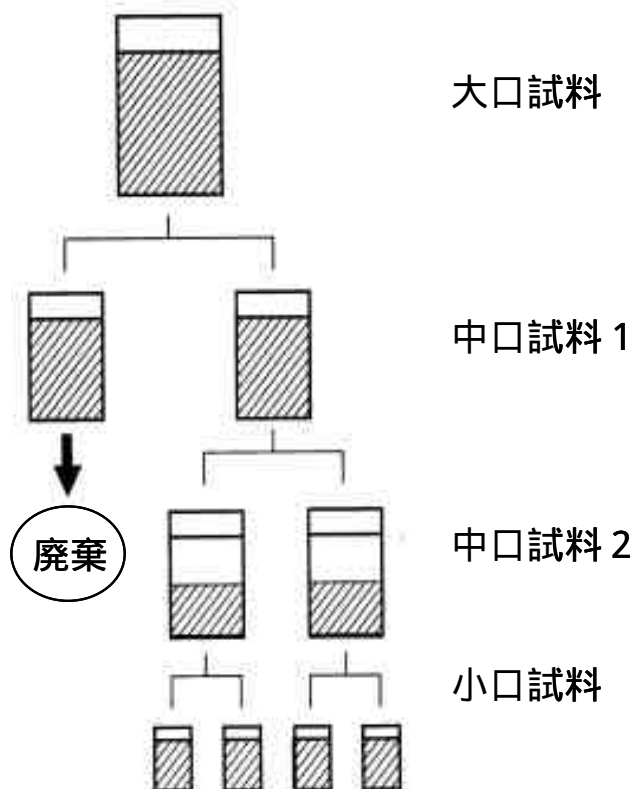


写真 C -1.1 二分器 (6 号)

b) 円すい四分法²⁾

- 1) 清潔な作業台又は机の上に十分な大きさの新しい清潔な滑沢紙又はゴム板，プラスチックシートなどを広げておく。
- 2) 大口試料をその平面上に円すい形に積み上げる (図 C -1.4)。
- 3) この円すいをへら又はスプーンなどで平らに押し広げた後，スプーンですくい取って平面上の別の場所に円すい形に積み上げる (図 C -1.4)。
- 4) 必要に応じて 3) の操作をもう一度繰返す。

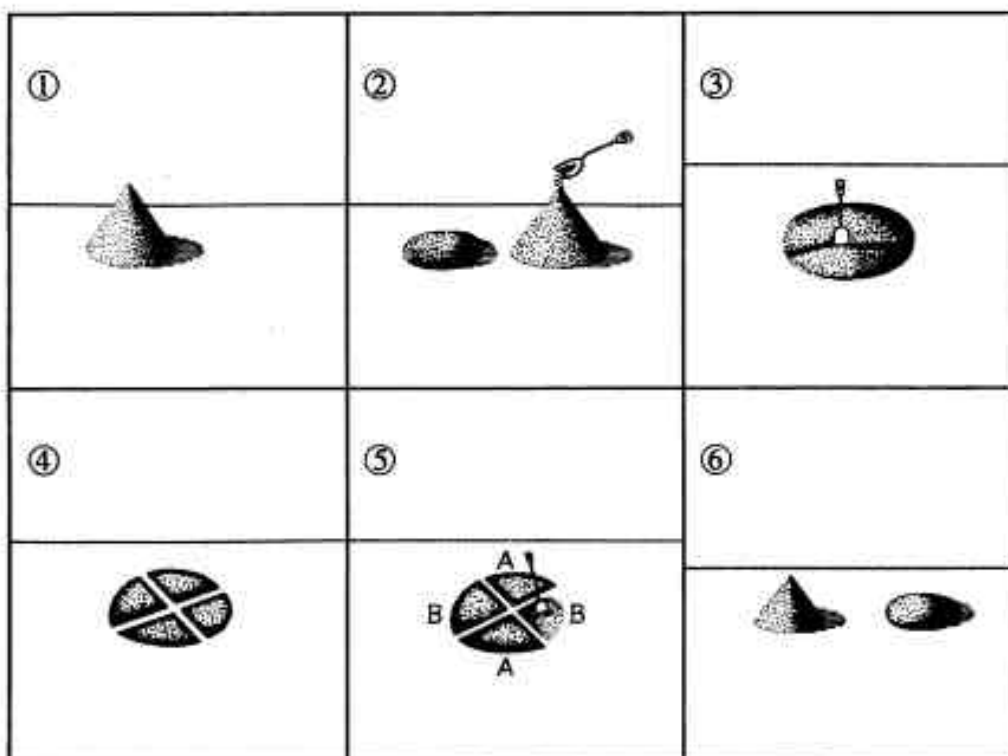
- 5) 円すいを頂点から垂直に押下げるように平らにし、これを扇形に4等分する(図C -1.4 ,)
- 6) 相対する一対の扇形を採り、合わせて平面上の別の場所に円すい形に積上げる。これは 図C -1.3 に示す中口試料1に相当する。
- 7) 中口試料1に相当する試料について5), 6) の操作を行い, 図C -1.3 に示す中口試料2に相当する試料を得る。
- 8) 7) で得た試料に5), 6) の操作を行い, 小口試料4個を得る。
小口試料はそれぞれ別のプラスチック広口瓶に入れて封印する。
- 9) 小口試料は原則として渡主用, 受主用, 保存用, 分析用とし, それぞれ試料名, ロット番号, 目的, 調製日時, 調製者名などを明記して保存する。



図C -1.3 試料分割

文献

- 1) JIS Z 9031 ランダム採取方法(1994確認).
- 2) JIS M 8100 粉塊混合物サンプリング方法通則(1992).
- 3) JIS R 6003 研磨材のサンプリング方法(1992確認).



図C -1.4 円すい四文法²⁾

C - 2 アルミナ焼結体試料の採取

アルミナ焼結体試料中各種金属成分を定量するため、分析試料として適当な大きさに切断又は破碎する。

1 . 焼結体試料の切出し

- 1) 分析必要箇所を含む焼結体を、薄片切削加工の切断工程に準じて2 ~ 3 mmの厚さに切断し、10g程度の切断片を得る(写真C - 2.1)。
- 2) 切断片に残ったワックスを除去するため、エタノールなどの洗浄液の入ったピーカーに入れ、ホットプレート上で加熱する。



2 . 試料の粗碎化

焼結体試料を切出して得られた2 ~ 3 mm厚さの試料を、D - 2に示す加圧酸分解を行うのに適した大きさ(約0.3gの試料塊)にする。

- 1) 焼結体試料を切出して得られた2 ~ 3 mm厚さの試料を、ダイヤモンドカッターを用いて切断、又はポリ袋中でハンマーを用いて粗く砕く。木槌や硬いドライバーの柄などでたたいて割ってもよい。不純物の混入を避けるために、約2 mm径以下には細かくしないようにする。作業中にはけがをしないように注意する。
- 2) 得られた試料片はプラスチックピーカー(テフロン製又はポリプロピレン製)に入れ、純水を加えてテフロン棒でかき混ぜ、試料表面に付着した汚れを水と一緒に洗い流す。これを3回繰り返した後、アセトンとエタノールでそれぞれ1回同様の洗浄を行い、付着した有機物を除く。更に純水ですすいで有機溶媒を除く。
- 3) 2)で洗浄した試料に塩酸(1 + 10)又は硝酸(1 + 10)を注ぎ、プラスチック時計皿でふたをしてホットプレート上で約1時間煮沸洗浄する。加熱中は手袋をはめてやけどをしないように注意しながら、時々テフロン棒で試料をかき混ぜる。煮沸が済んだら酸を廃液容器に捨て、純水を入れてテフロン棒でかき混ぜ、試料を水洗する。純水洗浄を3回繰り返す。
- 4) ピーカーごと110 に設定した乾燥器に移し、3時間加熱して試料を乾燥する。加熱終了後、直ちにデシケーターに移して保存する。

写真C -2.1 ダイヤモンドカッターによる試料の切り出し

3 . アルカリ融解用試料の微細化

アルカリ融解法により試料中各種金属成分を定量するには、前項で得られた2 mm径以上の大きさの試料では粗すぎて分解できないので、更に細かく1 mm径以下にする。細かく砕いた試料を洗浄することはできないので、試料汚染には細心の注意を払わなければならない。

a) 器具

- 1) アルミナ乳鉢及び乳棒 不純物の混入を避けるため、アルミナ純度99.9%以上のものを洗浄して用いる。
- 2) ふるい 使い捨てのナイロンメッシュ製(1 mm目のもの)を用いる。

b) 操作

- 1) 前項で得られた切断もしくは粗碎試料片の適量をアルミナ乳鉢に入れ、乳棒で押しつぶすようにして粉碎する(写真C -2.2)。決して乳棒でたたいてはならない。
- 2) ある程度粉碎したら、1 mm目のふるいを通す(写真C -2.3)。ふるいを通過した試料は、ほこりや異物等が入らないように注意して、プラスチック平形はかり瓶に移して保存する(写真C -2.4)。
- 3) ふるい上に残った試料について上記1)、2)の操作を繰り返す。



写真C-2.2 アルミナ乳鉢
中での試料の粉碎



写真C-2.3 ふるい分け



写真C-2.4 平形はかり瓶
中での保存

C-3 試料の乾燥

分析試料を 110 の乾燥器中で2時間加熱して乾燥し、デシケーター中で放冷・保存する。

1. 装置及び器具

- 1) プラスチック平形はかり瓶 60 × 30mm, 110 で使用可能なもの。
- 2) プラスチック薬さじ
- 3) トング
- 4) デシケーター 乾燥剤は乾燥用過塩素酸マグネシウム
- 5) 乾燥器 110 ± 3 を調節維持可能なもの(写真C-3.1)。D章に示す試料分解に用いるものを使ってはならない。送風乾燥器は試料が舞うので、微粉末試料の乾燥には適さない。庫内の温度むらにも注意すること。

2. 操作

- 1) 試料約 10g をはかり瓶に取り・試料の表面を平らにする(写真C-3.2)。
- 2) 試料を入れたはかり瓶を・110 に調節した乾燥器に入れる。ふたは、少しずらしてはかり瓶の上に置く。
- 3) 2時間乾燥した後、はかり瓶にふたをし、速やかにデシケーターに移して放冷・保存する(写真C-3.3)。通常は30分程度放置すれば室温になる。



写真C-3.1 試料乾燥用乾燥器



写真C-3.2 乾燥前の微粉末
試料



写真C-3.3 乾燥後の
微粉末試料

[参考 1] 乾燥温度について

乾燥とは試料に少量存在する水を取り去る操作で、分析試料の場合は加熱することが多い。ここでの乾燥は温度を 110 として、2時間加熱して行うことを規定したものである。通常、110 で2時間加熱すれば、アルミナ微粉末及び焼結体片に付着している水の大部分が取り去られるものと考えられ

る。更にそれ以上時間だけを延長して乾燥しても、この温度による乾燥状態に大きな変化は、認められないであろう。

110 の乾燥温度は、わが国アルミナ関連業界の単なる慣習的を取決め¹⁾である。試料から完全に水が除去されたわけではなく、吸着水などは依然として残っている可能性が高い。ISOでは300 で乾燥することを規定している。しかし、それも従来からの経験的な温度であって、完全に水が除去されるものではないとされている。試料によっては、110 と300 での乾燥で差が生ずることも考えられる。乾燥温度による差が強熱減量などに影響を与えることも想定されるので、外国との取引の際には、乾燥温度を確認しておくことが肝要である。

[参考 2] 乾燥剤について

アルミナ微粉末は大部分が 型の安定した状態となっているが、水分を吸着する能力はシリカゲルなどの乾燥剤よりも高いことがある。従って、乾燥した後は、可能な限り湿気のない状態で保存することが必要となる。理想的には真空中での保存が考えられるが、実用的ではない。次善の方法として、取扱いが簡便でかつ脱水能力が高くて早い過塩素酸マグネシウムを乾燥剤にして、試料を保存することが規定されている¹⁾。

参考のため、過塩素酸マグネシウムなど乾燥剤の乾燥能力を表C -3.1 に示す。

表C -3.1 より、五酸化ニリンの乾燥能力が最も高いことが分かる。しかし、五酸化ニリンは取扱いが煩雑なため推奨されない。過塩素酸マグネシウムが次に強力であることが分かる。過塩素酸マグネシウムは吸湿しても見掛け上変化がないため、青色シリカゲルを添加しておくこと、その色調の変化で乾燥能力を知ることが可能となる。

過塩素酸マグネシウムは、危険物第 1 類³⁾ に指定されており、リン、硫黄、木炭粉末など可燃性物質と混合すると、加熱又は衝撃によって発火し、場合によっては爆発⁴⁾ することがある。乾燥能力がなくなった過塩素酸マグネシウムを加熱して再生しようとは考えずに、廃棄する方が安全である。乾燥能力のなくなった過塩素酸マグネシウムはデシケーターから取出し、多量の水に溶かしてから廃棄する。

表C -3.1 各種乾燥剤の乾燥能力の比較²⁾

乾燥剤	W (mg) *
五酸化ニリン	2×10^{-6}
過塩素酸マグネシウム	5×10^{-4}
活性アルミナ	$1 \sim 3 \times 10^{-3}$
濃硫酸	3×10^{-3}
硫酸カルシウム	4×10^{-3}
シリカゲル	6×10^{-3}
酸化カルシウム	2×10^{-3}
塩化カルシウム	$1.4 \sim 2.5 \times 10^{-1}$
硫酸銅	1.4

* W : 乾燥剤で乾燥された空気 1 ?中に含まれる水の質量 (mg)

文献

- 1) JCRS 104 ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法 (1993) .
- 2) 化学大辞典編集委員会編：化学大辞典共立出版 (1964) .
- 3) 消防法 別表 (1994) .
- 4) JIS K 8228 過塩素酸マグネシウム (1994 確認) .

C - 4 試料のはかり取り

本節では、分析試料や試薬、標準物質の質量を測るのに必要な天びんの使い方について記述する。本マニュアルで測定する強熱減量や各種金属成分の定量結果は、いずれもmass%で表示される。質量の測定は化学分析の根幹をなすものであり、誤りのないよう常に細心の注意を払わなければならない。

1. 質量計量器の種類

化学分析に用いられるはかりには、化学はかり、微量化学はかり、上皿はかりなどがあり、それぞれはかり取る質量の範囲や最小単位が異なる。これら最近の化学分析用はかりのほとんどは電子化されており、重量変化による天びんの試料皿の位置変化を電磁気的に読取って処理し、測定値を直ちにデジタル表示するので、そのまま質量を読み取ることができる。本マニュアルで記述する質量の計測は、0.1mgのけたまで読み取るように指示されていることが多い。ここではひょう量（測定できる最大の質量）100～200gで、0.1mgのけたまで読み取れる電子天びん（写真C-4.1）を中心に記述する。

2. 電子天びんの使用方法

2.1 設置場所

電子天びんは精密機器であり、温度、湿度、振動、傾き、直射日光、ほこり、腐食性ガスなどの影響を受け易い。従ってその設置場所は重要であり、通常、天びん室と呼ばれる、化学分析室に隣接または分析室内の一隅を間仕切りなどで隔離した一室に設置される。天びん室には空調機の吹出し口はないほうがよく、なるべくそこから遠ざけた方がよい。間欠的に吹き出す冷気や暖気により、不安定な空気の流れが生ずるためである。



写真C-4.1 電子天びんの一例

工場現場など近くに振動源のある場合や、建物の基礎が弱い床の場合などには除振台を利用すべきであるが、比較的低周波の振動には効果が少ない。

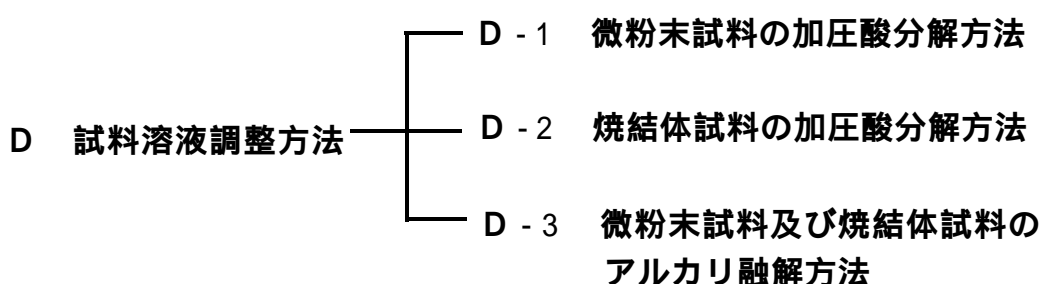
天びん室には電子天びんの近くに上皿天びんも設置しておき、精密測定の前にはあらかじめおよその質量を測れるようにしておくことと便利である。もちろんデシケーター等を置く十分なスペースも必要である。

2.2 保守・校正

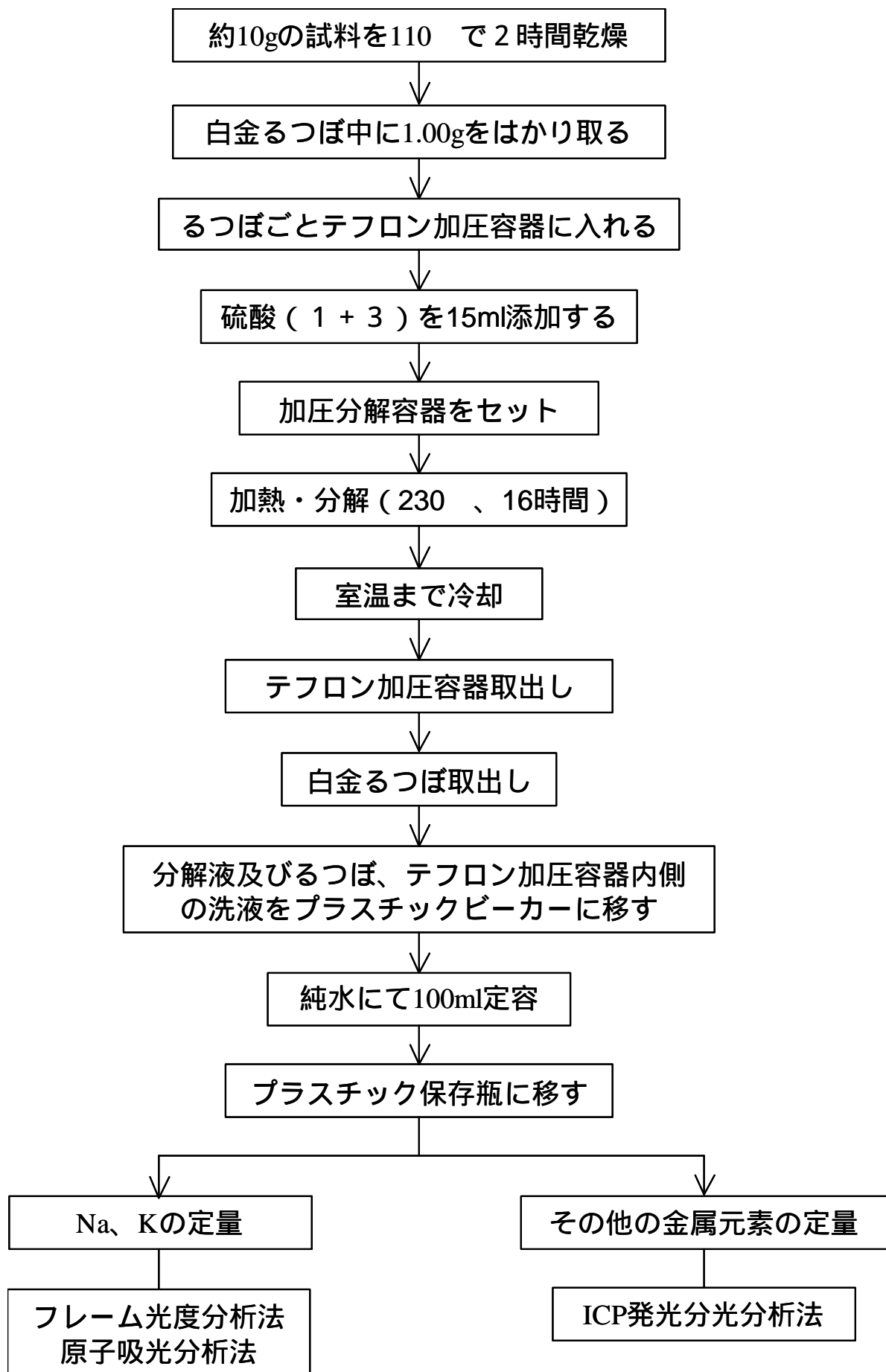
電子天びんの目盛及び内蔵する分銅の誤差を検査し、直線性を確認するには、基準となる組分銅を用いて、熟練を要するかなり複雑な校正技術が必要である。分析者が行うのは極めて困難なので、天びんメーカーと保守契約を結び、年間1回ないし2回の保守点検を義務づけるのがよい。最近の電子天びんは校正用分銅を内蔵していて、校正機能を完全自動化しているものも多い。日常的には、毎日天びんを使い始める際に、分析者は天びんの取扱い説明書に従い校正を行う。

D 試料溶液調整方法

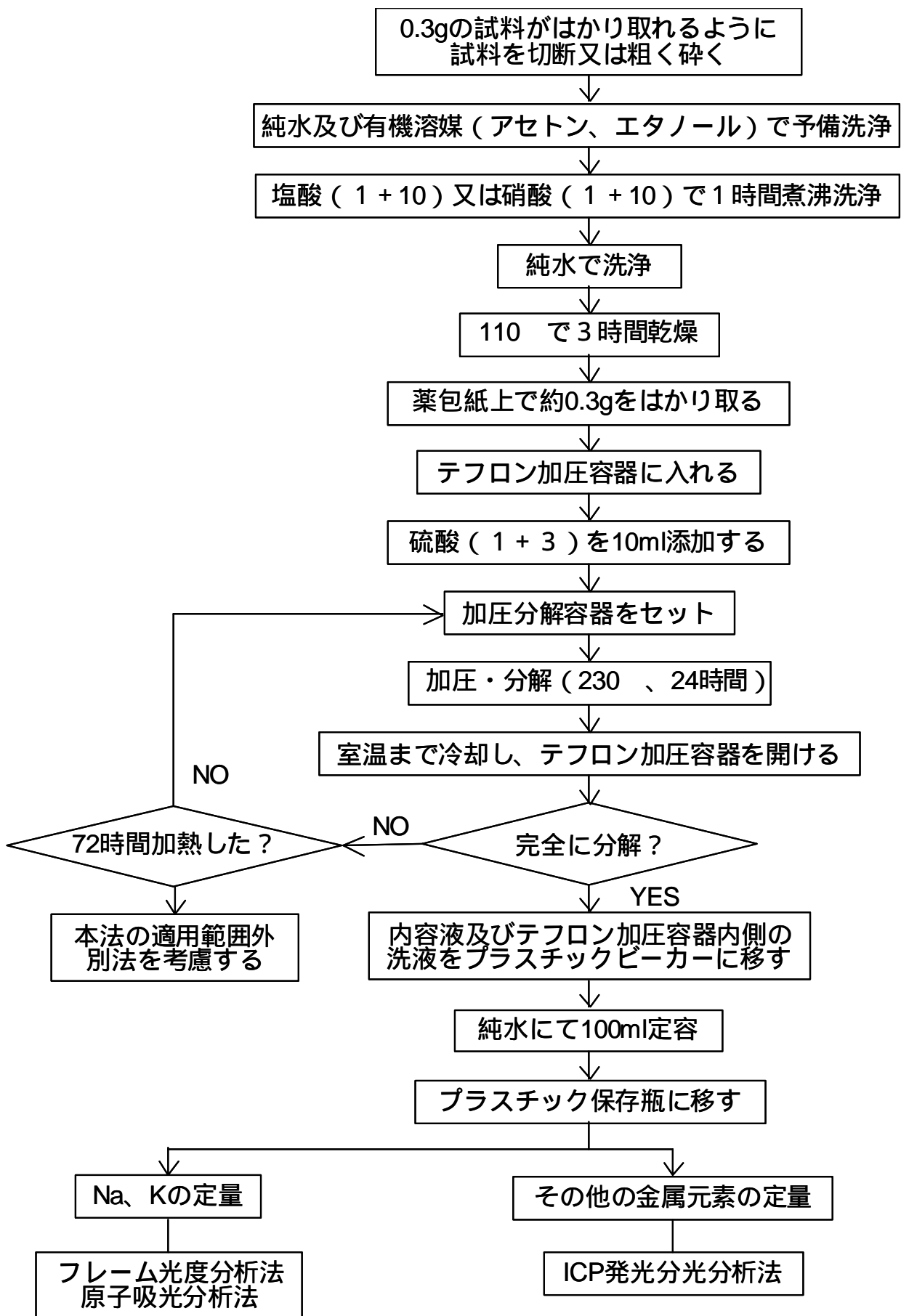
本章では、前章で得られた分析試料中に含まれる各種金属成分を定量するために必要な、試料溶液調製方法について記述する。アルミナ試料中の各種金属成分の定量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP 発光分光分析法）及びフレーム光度分析法又は原子吸光分析法を用いて行う。これらの分析法は溶液を対象とする方法であり、測定に先立って固体のアルミナ試料を溶液化しなければならない。ファインセラミックス用アルミナの試料溶液調製方法は、現在のところ公定分析法（JIS）では定められていない。準公定分析法として日本セラミックス協会規格（JCRS 104*）が定められている。JCRS 104 に定められているのは、微粉末試料の酸分解方法のみである。本章では、JCRS 104 に記載された微粉末試料の加圧酸分解方法を基本に、焼結体試料の加圧酸分解方法、微粉末及び焼結体試料のアルカリ融解方法についても記述する。



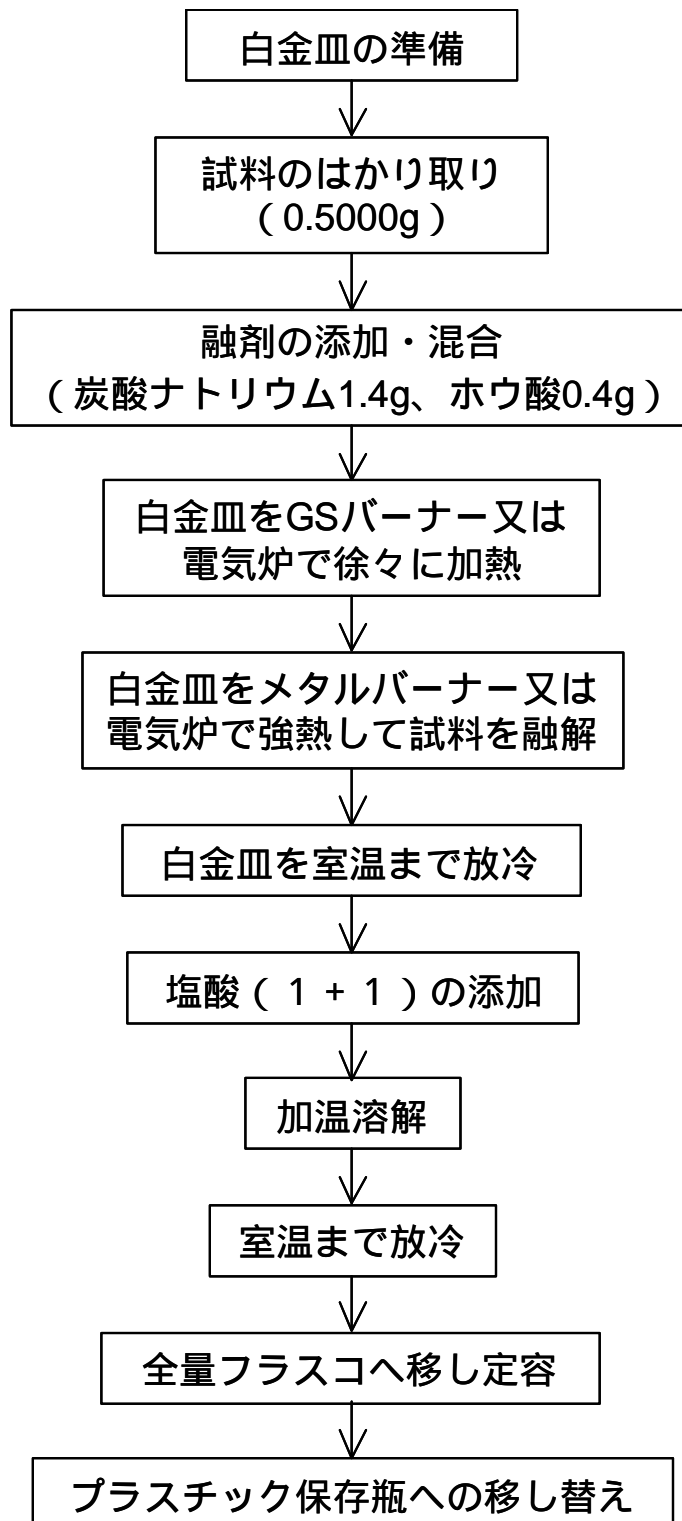
* JCRS 104 日本セラミックス協会規格ファインセラミックス用アルミナの粉末の化学分析方法（1993）。：現在、この規格をもとにしたJISファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法の制定に向けて準備中である。



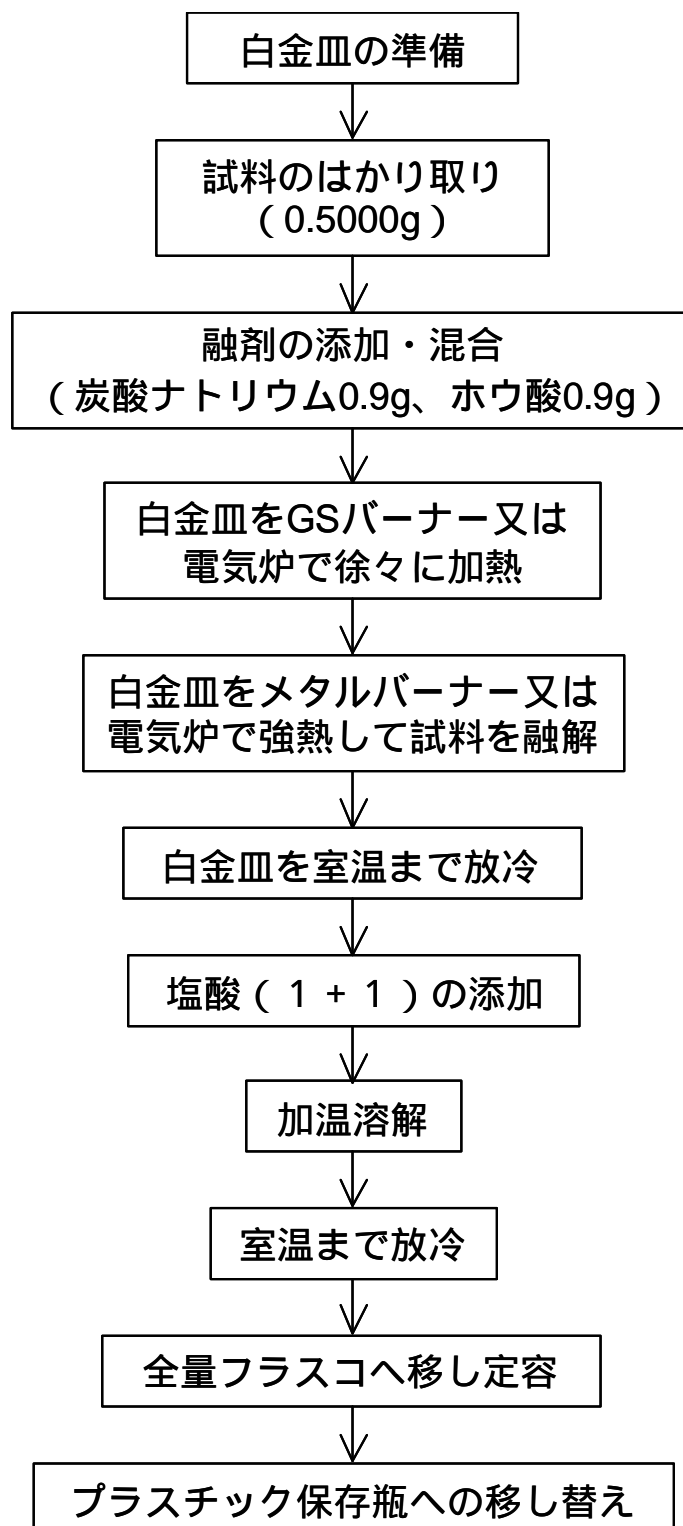
微粉末試料の加圧酸分解方法



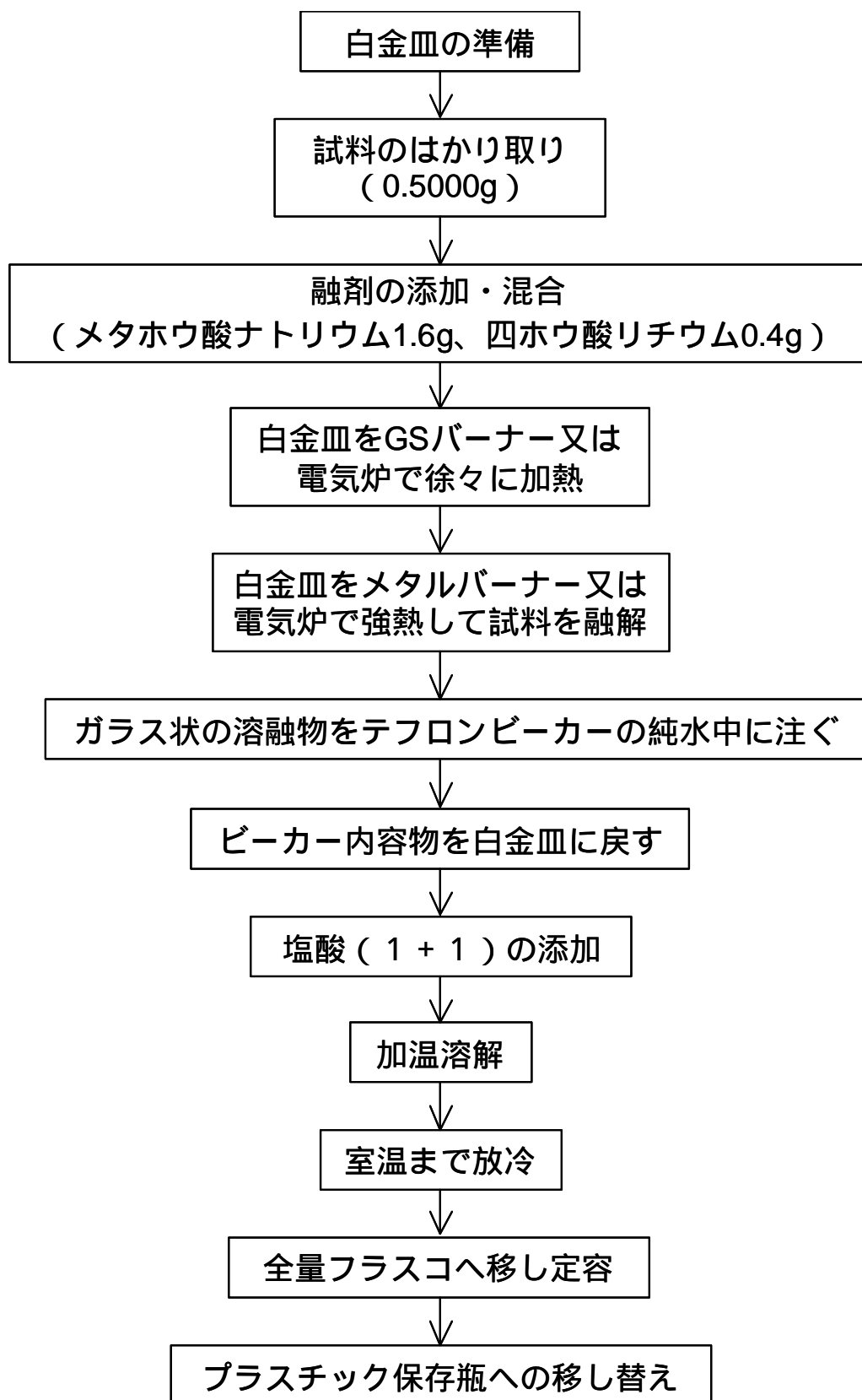
焼結体試料の加圧酸分解方法



炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤による融解法



炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤による融解法



メタホウ酸リチウム・四ホウ酸リチウム混合融剤による融解法

D - 1 微粉末試料の加圧酸分解方法

アルミナ微粉末試料中に含まれる各種金属成分を、ICP 発光分光分析法及びフレイム光度分析法又は原子吸光分析法で定量するため、試料に硫酸を加え加圧分解容器を用いて加熱して分解し、試料溶液を調製する。ここに記した方法は、JCRS 104 に記載されたものであり、実際に試料を分析するに際して基本とすべきものである。

1 . 分析個数及び分析回数

各試料について各 1 回の試料分解準備に測定を行う。また、全操作を通じて試料を用いないで同じ操作を行い、空試験値を得る。従って N 個の試料があれば (N + 1) 個の容器を準備して、ここに示す分解操作と F 章に記述する測定操作を行うことになる。更に G - 3 に記述するアルミナ標準物質 (又はそれをもとに値付けられた社内標準試料) を、同時に分解並びに測定を行うことを推奨する。得られた分析値の信頼性を評価する目安となる。上記の一連の操作を、別の日にもう一度繰返して行う*。

2 . 装置及び器具

a) 装置

- 乾燥器 1) 試料乾燥用 110 ± 3 を調節維持可能なもの。
- 2) 試料分解用 230 ± 3 を調節維持可能なもの。
- 電子天びん (化学はかり) 0.1mg のけたまではかれるもの。
- 扇風機
- ホットプレート

b) 加圧分解容器 テフロン加圧容器とステンレス耐圧容器からなる。

図 D - 1.1 及び写真 D - 1.1 に示すものを標準とする。テフロン加圧容器は 230 の加熱によって変形しないものを用いる。

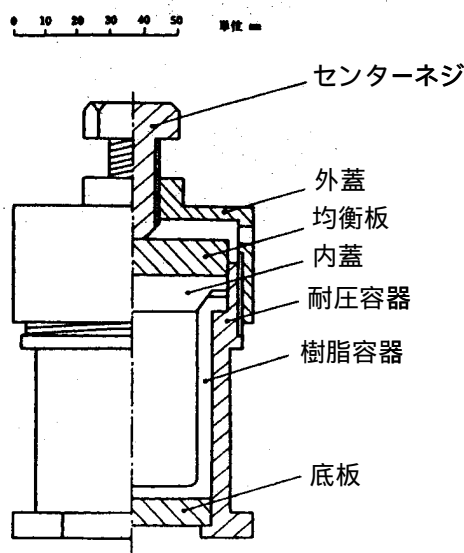


写真 D - 1.1 加圧分解容器の一例

図 D - 1.1 加圧分解容器の一例

*すなわち 1 試料について 2 回の分解・測定操作を行い、2 つの分析値を得ることになる。各試料について得られた 2 つの分析値の差が許容差 (F - 2, F - 3, F - 4 に記述) の範囲内であれば、その平均値を報告値とし、分析を終了する。F 章で示すように、2 つの分析値の差が許容差を超えていれば、更に日を変えて同様に分解・測定操作を行い、計 4 個の分析値を得る。あとで行った 2 回の分析値が許容差の範囲内であれば、その平均値を報告値とする。あとで行った 2 回の分析値も容差を超えていれば、4 個の分析値のメジアン (大きい順から並べて中間の値、ここでは 4 個であるから、2 番目と 3 番目の平均値) をもって報告値とする。

c) 容器類 (写真D-1.2)

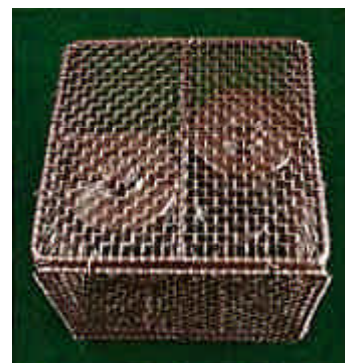
- プラスチック平形はかり瓶 110 で使用可能なもの。
- プラスチックビーカー (100ml)
- プラスチック全量フラスコ (100ml)
- プラスチック保存瓶 (100ml)
- 白金るつぼ (JIS 20番, 20ml)
- デシケーター乾燥剤は乾燥用過塩素酸マグネシウムを用いる。



写真D-1.2 プラスチック容器類

d) 器具類

- プラスチック薬さじ
- プラスチックピンセット(テフロンコートピンセット又は白金付ピンセット)
- プラスチックピペット 15ml が分取できるもの。
- 加圧分解容器締め付け用スパナ
- プライヤー
- 加圧分解容器用保護ケース (写真D-1.3)
- 耐熱手袋 (写真D-1.4)
- ポリ手袋
- 清浄なティッシュペーパー
- 又は布 (例えばJKワイパー)
- プラスチック漏斗
- 洗びん



写真D-1.3 加圧分解容器用保護ケース

3. 水及び試薬

- a) 水 ここでは特にことわりのないものは, E-2に後述される種別A3もしくはA4に相当する質の純水を用いる。
- b) 硫酸 (1 + 3) 純水 3容に高純度硫酸 (JISマーク表示品の最上級品又はこれと同等以上の品位のもの) 1容を加え,十分に混合した後,室温まで冷却したもの。



写真D-1.4 耐熱手袋

4. 試料

微粉末試料は,約10gをプラスチック平形はかり瓶に入れ110 で2時間乾燥し,デシケーター中に保存したものをを用いる。

5. 操作

- 1) 試料のはかり取り 電子天びんに白金るつぼを載せ,プラスチック薬さじを用いて白金るつぼ中に微粉末試料1.00gを0.1mgのけたまではかり取る (写真D-1.5)。白金るつぼにはかり取るのは,静電気による微粉末試料の散逸を防ぐためである。白金るつぼからは鉄などの不純物が溶出しないう,あらかじめB-2 3.白金器具の洗浄に従い洗浄を済ませておく。
- 2) 分解容器に白金るつぼを入れる プラスチックピンセット(テフロンコートピンセット又は白金付ピンセット)を用いて,テフロン加圧容器に試料の入った白金るつぼを入れる (写真D-1.6)。
- 3) 硫酸 (1 + 3) の添加 プラスチックピペットを用いて,試料の入った白金るつぼに15mlの硫酸 (1 + 3)を加える (写真D-1.7)。試料が飛散しないよう,るつぼの壁面を伝わらせてゆっくり注ぎ込む。
- 4) 分解容器のセット テフロン加圧容器に内ぶたをし,ステンレス耐圧容器に入れる (写真D-



写真D -1.5 試料のはかり
取り



写真D -1.6 テフロン加
圧容器の白金るつぼへの
入れ方



写真D -1.7 硫酸の
添加

1.8) 均衡板を置き、ねじ付き外ぶたをかぶせ、ねじを締める。写真D -1.1 に示す容器では、手で回してねじを一杯に締めた後、ねじのかみ付きを防ぐため約 1 / 4 回転戻してから、センターねじをスパナで一杯に締める(写真D -1.9)。容器によってはねじ付き外ぶたを一杯に締めるものもあるので、用いる加圧分解容器の取扱い説明書に従うこと。一連の操作中、容器内部の白金るつぼから硫酸がこぼれないように、水平に保つよう注意して加圧分解容器を取扱う。

5)加熱 ふたを締めた加圧分解容器は、安全のために加圧分解容器用保護ケースに入れて、230 に調節した乾燥器中で 16 時間(一週間)加熱する(写真D -1.10)。熱風の循環する形式の乾燥器を用いた場合、熱風の直接あたる場所では、設定温度より高温になることもあるので注意すること。テフロン容器は 250 より高温になると軟化して危険である。加熱中のテフロン容器内部は高温高压になっており、くれぐれも安全には留意して作業を行わなければならない。また、長年使用したステンレス耐圧容器にはひびが入ることがある(写真D -1.11)。そのような耐圧容器は使用しないこと。



写真D -1.8 分解容器の
セットの仕方



写真D -1.9 ステンレス
耐圧容器の締め方



写真D -1.10 加圧分解容器
の加熱

6)冷却 加熱が終了したら、やけどをしないように気をつけて乾燥器から加圧分解容器を取出す。手には耐熱手袋などをはめておくとよい。取出した高温の加圧分解容器を燃え易い物のそばには置かないように注意すること。そのまま自然放冷してもよいし、扇風機で風を送り強制空冷してもよい。扇風機で強制空冷すると、30 分程度で室温になる。

7)テフロン加圧容器の取出し 加圧分解容器が室温まで十分冷めたら、ステンレス耐圧容器のねじをゆるめ、外ぶた及び均衡板を外し、中からテフロン加圧容器を取出す。その際、できるだけ容

器を傾けないように注意する。

8)テフロン加圧容器を開ける テフロン加圧容器の口の部分に付着した、ステンレス耐圧容器に由来するさびなどの汚れを清浄なティッシュペーパー(JKワイパーなど)や布などでぬぐって除く(写真D-1.12)。テフロン加圧容器の本体とふたをそれぞれ清浄なティッシュペーパーなどでつかみ、注意しながらひねるようにしてふたを外す。手にはポリ手袋をはめ、試料の汚染を予防する。テフロン加圧容器内部は減圧状態になっており、ふたを外しにくい場合があるが、そういう場合にはテフロン加圧容器の本体の上部をプライヤーなどで軽く押しつぶすと、容易にふたを開けることができる(写真D-1.13, 写真D-1.14)。テフロン加圧容器をホットプレートなどに載せ、ゆっくり加温してもよい。但し、沸騰させて内容物を外に漏らしてはならない。



写真D-1.11 破損したステンレス耐圧容器



写真D-1.12 汚れのふき取り



写真D-1.13 プライヤーを用いるふたの外し方



写真D-1.14 テフロン加圧容器を開ける

9)分解液をビーカーへ移す プラスチックピンセットなどを用いて中から白金るつぼを取出し、分解液を100mlのプラスチックビーカーに移す(写真D-1.15)。室温の低い季節では、溶液が白く固化している場合があるが(写真D-1.16)、その場合はテフロン加圧容器ごとホットプレートに載せ、少し暖めると液化する。テフロン容器とふたの内側並びに白金るつぼ全体とピンセットを純水で洗い、洗液をビーカーに合わせる(写真D-1.17)。

10)100ml 定容 ビーカー内の溶液を100mlプラスチック全量フラスコに移す(写真D-1.18)。ビーカーを純水ですすぎ、洗液も合わせる。純水を標線まで加える。フラスコをよく振って溶液を混合・均一化し(写真D-1.19)、プラスチック保存瓶に移す。必要事項を記入したラベルを付し、測定溶液とする。



写真D-1.15 分解液の移し方



写真D-1.16 固化した分解液



写真D-1.17 白金るつぼの洗浄

6. 加圧分解容器の洗浄法

a) テフロン加圧容器の水洗い

同一容器で同一系統の試料を続けて分解する際のテフロン加圧容器の洗浄は、傷つけないよう柔らかいスポンジたわしを用いて、水道水を流しながら容器の内側をめぐうようにして洗う。その後、水道水ですすぎ、さらに純水で十分すすいでから風乾する。テフロン容器壁内に残留した酸により、乾燥器内部がさびる恐れがあるので、乾燥器に入れて乾燥してはならない。

b) テフロン加圧容器の塩酸洗浄

新しいテフロン加圧容器を初めて用いる場合や、高純度試料中の微量成分の分析を行う場合、分解する試料の組成が今までと大きく変わる場合、テフロン加圧容器にさびが多量に付着して水洗いだけでは落ちなくなってしまう場合などには、塩酸等を用いて容器を洗浄する。まず、水道水を流しながらスポンジたわしでぬぐい洗いをした後、テフロン加圧容器を大きめのビーカー（ガラス製でよい）に並べて入れる。その際、容器の開口部が別の容器の底部でふさがれることのないように留意する。そこに塩酸（1 + 3）をテフロン加圧容器が十分に浸るように注ぎ入れ、時計皿をかぶせてホットプレート上で加熱する（写真D-1.20）。ゆるやかな沸騰状態を3時間程度続ける。煮沸洗浄を終えたらビーカーをホットプレートから降ろし冷ます。ポリ手袋などをしてテフロン加圧容器を取出し、水道水で十分に準浄して酸を除く。更に純水ですすいで再度ビーカー中に入れ、純水中で同様に3時間程度煮沸洗浄する。冷却後テフロン加圧容器を取出し、純水ですすいでから風乾する。残留した酸が出る恐れがあるので、テフロン加圧容器を乾燥器中で乾燥してはならない。

c) テフロン加圧容器の分別使用について

テフロン加圧容器は一見したところち密でガスなど通しそうにないが、実際はかなりのガスを透過させる性質がある。ガス透過性であるからこそ、分解を繰り返したステンレス耐圧容器がひどくさびるのである。従って、フッ化水素酸を用いてケイ素系の試料を分解した履歴のあるテフロン加圧容器壁には、かなりの量の四フッ化ケイ素が吸蔵されている。この四フッ化ケイ素は、上記の塩酸洗浄を行っても完全には除去できず、試料分解を行うと試料溶液中に混入する可能性がある。高純度のアルミ試料を硫酸分解する際、テフロン加圧容器壁から混入するケイ素が、ケイ素の定量結果に影響を及ぼすおそれがある。同様の心配は、常温で気体のフッ化物を生成するホウ素についても当てはまる。これらを防止するため、多量のケイ素やホウ素を含む試料をフッ化水素酸を用いて分解した履歴のあるテフロン加圧容器は、それ以外のテフロン加圧容器と区別して保管しておき、微量のケイ素やホウ素の測定を行う試料の分解には用いないようにすべきである。

d) ステンレス耐圧容器の洗浄

ステンレス耐圧容器が腐食して汚れてきたら、ナイロンたわし等でさびをこすり落とす（写真D-1.21）。目の細かいサンドペーパーを用いてもよい。その後、水道水ですすいでこすり落とされたさびを洗い流し、風乾する。ステンレス耐圧容器も多量の酸を吸蔵して



写真D-1.18 分解液の定容



写真D-1.19 混合・均一化



写真D-1.20 テフロン加圧容器の加熱洗浄



写真D-1.21 ステンレス耐圧容器の洗浄

いるので、乾燥器にいれてはならない。

上記の操作でさびを落とすのが困難な時には、2～3%のシュウ酸溶液中で超音波洗浄するとよい。2～3%のシュウ酸溶液を入れたステンレスバットを準備し、その中にステンレス耐圧容器を分解して入れる。バットごと超音波洗浄器に入れて、超音波洗浄する（写真D-1.22）。あらかじめナイロンたわし等でひどいさびをこすり落としておくと、洗浄時間を短縮できる。超音波洗浄を終えたステンレス耐圧容器は、水道水ですすいだ後、風乾する。ステンレス耐圧容器の超音波洗浄に用いるシュウ酸は、高純度のものを用いる必要はない。また、シュウ酸溶液も、あまりひどく汚れていなければ、繰り返し用いてよい。



写真D-1.22 ステンレス耐圧容器の超音波洗浄

D - 2 焼結体試料の加圧酸分解方法

アルミナ焼結体試料中に含まれる各種金属成分を、ICP 発光分光分析法及びフレイム光度分析法又は原子吸光分析法で定量するため、試料に硫酸を加えテフロン容器中で加熱して分解し、試料溶液を調製する。アルミナ焼結体試料の分解方法についての公定分析法及びそれに準ずるものは定められておらず、文献¹⁾によった。

1 . 装置及び器具

a) 装置

乾燥器 1) 試料乾燥用 110 ± 3 を調節維持可能なもの。

2) 試料分解用 230 ± 3 を調節維持可能なもの。

電子天びん (化学はかり) 0.1mg のけたまではかれるもの。

扇風機

ホットプレート

ダイヤモンドカッター (写真 D - 2.1) 又はハンマーや木づち等のアルミナ焼結体試料切断 (粗砕) 用具

b) 加圧分解容器

テフロン加圧容器とステンレス耐圧容器からなる。図 D - 1.1 及び写真 D - 1.1 に示すものを標準とする。テフロン加圧容器は 230 の加熱によって変形しないものを用いる。

c) 容器類

プラスチック平形はかり瓶 110 で使用可能なもの。

プラスチックビーカー (100ml)

プラスチック全量フラスコ (100ml)

プラスチック保存瓶 (100ml)

デシケーター 乾燥剤は乾燥用過塩素酸マグネシウムを用いる。

d) 器具類

プラスチックピンセット (テフロンコートピンセット又は白金付ピンセット)

薬包紙

プラスチックピペット 10ml が分取できるもの。

加圧分解容器締め付け用スパナ

プライヤー

加圧分解容器用保護ケース

耐熱手袋

ポリ手袋

手袋

清浄なティッシュペーパー又は布 (例えば JK ワイパー)

プラスチック漏斗

洗びん



写真 D - 2.1 ダイヤモンドカッター (NC 付高精度スライサー)

2 . 水及び試薬

a) 水 ここでは特にことわりのないものは、E - 2 に後述される種別 A 3 もしくは A 4 に相当する質の純水を用いる。

b) 硫酸 (1 + 3) 純水 3 容に高純度硫酸 (JIS マーク表示品の最上級品又はこれと同等以上の品位のもの) 1 容を加え、十分に混合した後、室温まで冷却したもの。

c) アセトン、エタノール (JIS 特級)

d) 塩酸 (1 + 10) 又は硝酸 (1 + 10) 純水 10 容に高純度塩酸又は硝酸 (JIS マーク表示品の最

上級品又はこれと同等以上の品位のもの) 1 容を加えたもの。

3 . 試料

1) 試料の粗細化

焼結体試料では, まず試料を分解に適した大きさにしなければならぬ。

ダイヤモンドカッターで切断してもよいし(写真D -2.2), ポリ袋に入れてハンマーで粗く砕いてもよい(写真D -2.3)。薄い試料で, 同様にポリ袋に入れて, 木づちや硬いプラスチック(例えばドライバーの柄など)でたたいて割ると(写真D -2.4), 金属成分の混入を少なくできる。いずれにしてもあまり微細化しないこと。あまり微細化すると破碎時に不純物が混入する恐れが高くなるし, 後で行う酸洗浄時に試料中の微量成分が溶出する恐れがある。作業中にけがをしないよう, 細心の注意を払うこと。

2) 試料の予備洗浄

粗い試料片(2 mm径程度以上)を集めてプラスチックピーカー(テフロン製やポリプロピレン製等)に入れ, 純水を入れてテフロン棒でかき混ぜ, 試料表面に付着した汚れを水と一緒に除く(写真D -2.5)。これを3回程度繰り返す。その後, アセトンとエタノールでそれぞれ1回同様の洗浄を行い, 付着した有機物を除く。更に鈍水ですすいで有機溶媒を除く。



写真D -2.2 試料の切断



写真D -2.3 ハンマーによる破碎



写真D -2.4 ドライバーによる破碎



写真D -2.5 試料の予備洗浄

3) 試料の酸洗浄

洗浄した試料に塩酸(1 + 10)又は硝酸(1 + 10)を加え, プラスチック時計皿でふたをして, ホットプレート上で約1時間煮沸し(写真D -2.6), 試料表面に付着した金属成分の汚れを除く。加熱中には時々テフロン棒で試料をかき混ぜるとよい。この際, 手には手袋をしてやけどをしないように注意する。煮沸を終えたら酸を廃液容器に捨て, 純水を入れてテフロン棒でかき混ぜて純水で洗浄する。純水洗浄を3回程度繰り返す。

4) 試料の乾燥

ピーカーごと110 に設定した乾燥器に移し, 3時間加熱・乾燥した後, デシケーターに移して保存する。



写真D -2.6 試料の酸洗浄

4 . 操作

1) 試料のはかり取り

電子天びんを用い, 薬包紙上に試料を約0.3gになるよう0.1mgのけたまではかり取る。試料はプラ

スチックピンセット(テフロンコートピンセット又は白金付ピンセット)を用いて採取する(写真D-2.7)。微粉末試料と異なり、0.300gの採取は難しいので、多少のはかり取り差は止むを得ない。できるだけその差を5%以内に一致させる。個々の試料の採取量を記録しておく。

2) 試料分解容器のセット及び硫酸(1+3)の添加

塊状の焼結体試料では静電気による散逸はないので、白金るつばは用いず、テフロン加圧容器内に直接移してよい。試料を入れたテフロン加圧容器内に、容器壁を伝わるようにしながら硫酸(1+3)を10ml加える。

3) 分解容器のセット

テフロン容器に内ぶたをし、ステンレス耐圧容器に入れる(写真D-1.8)。均衡板を置き、ねじ付き外ぶたをかぶせ、ねじを回して締める。写真D-1.1に示す容器では、手で回してねじを一杯に締めた後、ねじのかみ付きを防ぐため約1/4回転戻してから、センターねじをスパナで一杯に締める(写真D-1.9)。容器によってはねじぶたを一杯に締めるものもあるので、容器の取扱い説明書に従うこと。一連の操作中、テフロン加圧容器から液がこぼれないように、水平に保つよう注意して加圧分解容器を取り扱う。

4) 加熱

ふたを締めた加圧分解容器は、安全のために加圧分解用保護ケースに入れて、230 に調節した乾燥器中で、24時間加熱する(写真D-1.10)。熱風の循環する形式の乾燥器を用いた場合、熱風の直接あたる場所では、設定温度より高温になることもあるので注意すること。テフロン容器は250より高温になると軟化して危険である。加熱中のテフロン加圧容器内部は高温高圧になっており、くれぐれも安全には留意して作業を行わなければならない。また長年使用した分解容器では、ステンレス耐圧容器にひびが入ることがある(写真D-1.11)。そのような耐圧容器は使用しないこと。

5) 冷却

加熱が終了したら、やけどをしないように気をつけて乾燥器から分解容器を取出す。手には耐熱手袋等をはめておくとよい。取出した高温の分解容器を燃え易い物のそばには置かないように注意すること。そのまま自然放冷してもよいし、扇風機で風を送り強制空冷してもよい。扇風機で強制空冷すると、30分程度で室温になる。

6) テフロン加圧容器の取出し

加圧分解容器が室温まで十分冷めたら、ステンレス耐圧容器のねじをゆるめ、外ぶた及び均衡板を外し、中からテフロン加圧容器を取出す。その際、できるだけ容器を傾けないように注意する。

7) テフロン加圧容器を開ける

テフロン加圧容器の口の部分に付着した、ステンレス耐圧容器に由来するさびなどの汚れを清浄なティッシュペーパー(JKワイパーなど)や布などでぬぐって除く。テフロン容器の本体とふたをそれぞれ清浄なティッシュペーパーなどでつかみ、注意しながらひねるようにしてふたを外す。手にはポリ手袋をはめ、試料の汚染を予防する。テフロン加圧容器内部は減圧状態になっており、ふたを外しにくい場合があるが、そういう場合にはテフロン加圧容器の本体の上部をプライヤーなどで軽く押しつぶすと(写真D-1.14)、容易にふたを開けることができる。テフロン加圧容器をホットプレートなどに載せ、ゆっくり加熱してもよい。但し、沸騰させて内容物を外に漏らしてはならない。

8) 再加熱

分解液中に未分解試料が残存していたら、再度7)~11)の操作を行い、試料を再加熱する。試料によっては数日間の加熱を要するものもある。本マニュアルで対象とする試料は、最大72時間程度の加熱で完全に分解できる。これで分解できない試料は、多量のシリカやジルコニア等を含んでいるか、単結晶等の非常にち密な試料である。そのような試料については、別途分解方法を考慮する必要がある。ここでは対象としない。



写真D-2.7 試料のはかり取り

9) 分解液をビーカーへ移す

分解液を100mlのプラスチックビーカーに移す。室温の低い季節では、溶液が白く固化している場合があるが、その場合はテフロン加圧容器ごとホットプレートに載せ、少し暖めると液化する。テフロン容器とふたの内側を純水で洗い、洗液をビーカーに合わせる。

10) 100ml 定容

ビーカー内の溶液を100mlに移す。ビーカーを純水ですすぎ、洗液も合わせる。純水を標線まで加える。フラスコをよく振って溶液を混合・均一化し、プラスチック保存瓶に移す。必要事項を記入したラベルを付し(写真D-2.8)、測定溶液とする。



写真D-2.8 ラベルを付し保存

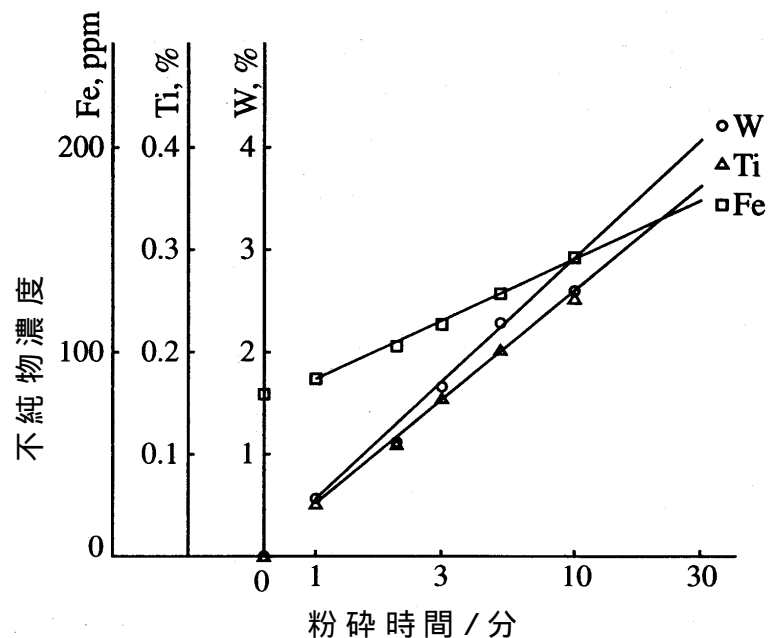
[参考] 焼結体試料の微粉化について¹⁾

従来、アルミナ焼結体中不純物の分析には、粉碎機を用いて試料を微粉化してから分析する手法が一般的に行われてきた。

アルミナは研磨剤としても用いられる高硬度の物質であり、粉碎すると粉碎容器を削り、容器成分の混入が考えられる。不純物の多いアルミナ焼結体中の成分を分析するには、多少の粉碎容器成分の混入があっても問題なかったが、最近のアルミナは高純度化が進み、測定する微量成分の濃度レベルが下がってきているので、粉碎工程におけるわずかな不純物の混入が許されなくなっている。

約1gの塊状アルミナ焼結体試料を、炭化タングステン粉碎容器中で、粉碎時間を1分～30分として粉碎した際の、粉碎容器からの混入不純物量を図D-2.1に示す。粉碎時間が長くなるに伴い、タングステン、チタン、鉄の混入量が著しく増加することが分かる。1分間粉碎した塊状アルミナ焼結体試料はmmオーダーの大きさの粗粒を多量に含んでおり、試料の微粉化は十分ではないにもかかわらず、図D-2.1よりタングステン混入量は約0.5%にもなることが分かる。30分間粉碎した試料は全体が微粉化されてはいるが、タングステン混入量は5%に達した。図D-2.1に示した以外にも、炭素、ニオブ、コバルト等が多量に混入した。

粉碎機によらず、炭化ホウ素やめう乳鉢中で粉碎しても、0.1%程度のホウ素やケイ素が混入する場合がある。アルミナ乳鉢中で粉碎した場合でも、市販のアルミナ乳鉢は幾らかの不純物を含んでおり、その混入が問題となる場合がある。高純度試料の分析を行う際には、可能な限り試料の微粉化は避け、塊状の試料をそのまま分解するのが望ましい。やむを得ず微粉化を行う際には、対象成分の分析結果に影響を及ぼさないよう、粉碎方法や粉碎容器の選択に細心の注意を払わなければならない。



図D-2.1 粉碎による不純物の混入

文献

1) 上義義則, 森川久, 柘植 明, 飯田康夫, 石塚紀夫: 分析化学, 40, T183 (1991).

D - 3 微粉末試料及び焼結体試料のアルカリ融解方法

アルミナ試料中に含まれる各種不純物元素を，ICP 発光分光分析法及び原子吸光分析法で定量するための試料溶液を得る。

1．アルカリ融解法の特徴

アルカリ融解によるアルミナ試料の分酵方法は日本セラミックス協会規格（JCRS 104）には定められていない。その理由は，融解法が加圧酸分解法に比べ手間がかかり操作中七環境からの汚染を受け易いこと，また，融解に用いる高純度試薬の入手が難しく，空試験値を低めることが難しいことなどによると思われる。しかし，加圧酸分解法とて万能ではない。融解法は，加圧分解法が適用できない場合の代替方法として有用である。特に酸化ケイ素を多く含む試料に対しても適用できる利点がある。

融解法を適用する場合は，あらかじめ空試験を行って用いる融剤を厳選した上で，環境からの汚染にも細心の注意を払って操作することが肝要である。

アルミナ試料は，炭酸アルカリやホウ酸リチウムなどを用い短時間で融解できる。これを希塩酸で加温溶解すれば，容易に溶液化が可能である。しかし，厳選した融剤を用いても酸に比べて不純物量が多く，しかも多量の融剤が測定溶液中に高濃度で存在することになるので，ICP 発光分光分析，原子吸光分析の際の空試験値が高くなる。また，噴霧時に融剤成分が塩として析出し，ネブライザーを詰まらせることがあるので，純水噴霧を十分に行うなどの注意が必要である。比較的不純物量の多いアルミナ試料を分析する場合は，希釈することにより融剤に起因する溶液中の塩濃度を低くすることができるので，空試験値はさほど問題とならない。しかし，試料が高純度アルミナの場合はそれができないので，空試験値が影響して成分によっては分析できない場合がある。

融解法では白金器具を高温で用いるので，試料中の鉄，マンガンなどが白金器具に付着したり，白金器具から以前に付着したそれらの元素が脱着してきたりして，分析値に誤差を与える場合がある。目安として試料中 100mg/g 以下の微量不純物を分析する場合は特に注意が必要である。

2．アルカリ融解法の種類

アルミナ試料の融解には，炭酸アルカリ，炭酸アルカリ－ホウ酸混合融剤，メタホウ酸リチウム，四ホウ酸リチウム及びメタほう酸リチウム・四ホウ酸リチウム混合融剤など，多くの融剤が使える。本節では 15 分程度で融解を完了できる次の 3 種類の混合融剤を用いる融解法について述べる。

- a) 炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤による融解法 I
- b) 炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤による融解法
- c) メタホウ酸リチウム・四ホウ酸リチウム混合融剤による融解法

a) は試料と融剤を混合して強熟するだけで融解が完了する。融成物の酸に対する溶解が最も容易である。b) は融成物が透明なガラスビードとなり，試料の分解が目視で判断できる。ガラスになるため a) に比べ酸溶解に時間がかかる。c) は b) と同様に融成物が透明なガラスとなる。b) よりも融解に時間がかかるが酸 i ; に対する溶解性は b) と同程度である。c) では，ナトリウム，カリウムの定量ができる。どの融剤を選ぶかは分析目的によるが，通常は，ナトリウムを定量しないなら融解と酸による溶解が簡単な a) を用いるとよい。ナトリウム，カリウムを定量する場合は c) による。

* JCRS 104 日本セラミックス協会規格ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法 (1993) . : 現在，この規格をもとにした JIS ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法の制定に向けて準備中である。

3. 装置及び器具

白金容器及び器具を写真に示す(写真D-3.1)。

a) 装置

- 1) 乾燥器 110 ± 3 を調節維持可能なもの。
- 2) 電気炉 1000 ± 25 , 1100 ± 25 , 1150 ± 25 を調節維持可能なもの。
- 3) 電子天びん 0.1mg のけたまではかれるもの。
- 4) 上皿天びん 1mg のけたまではかれるもの。
- 5) マグネチックスターラー及びテフロンコート回転子



写真D-3.1 白金器具及び容器

b) 容器

- 1) 白金ふた付白金皿 白金皿(JIS 100番)用いる。白金(95%) - 金(5%)合金皿でJIS 100番相当品を用いても良い。(写真D-3.1)
- 2) プラスチック全量フラスコ(50, 100ml)
- 3) プラスチック保存瓶(100ml)
- 4) テフロンピーカー(100ml)
- 5) プラスチック平形はかり瓶(60f × 30mm, 110 で使用可能なもの)

c) 器具

- 1) 白金へら(写真D-3.1) 白金 - ロジウム合金線を用いてもよい。
- 2) 白金付 tong (標準型, 長型)
- 3) デシケーター 乾燥剤は乾燥用過塩素酸マグネシウム。
- 4) プラスチック薬さじ
- 5) メケルバーナー
- 6) GSバーナー*
- 7) 三角架
- 8) 保護具(遮熱面, 耐熱手袋, 耐熱前掛, 保護眼鏡など)(写真D-3.2)
- 9) プラスチックピペット 15ml が分取できるもの。
- 10) プラスチック時計皿
- 11) プラスチック漏斗及び漏斗台
- 12) 洗瓶



写真D-3.2 保護具

4. 水及び試薬

a) 水 ここでは特にことわりのないものは, E-2 に述べられた種別 A 3 もしくは A 4 に相当する質の純水を用いる。

b) 試薬 試薬はJISマークの最上級品又はこれと同等以上の品質のものを用い, あらかじめ空試験を実施し

て, 測定時の分析元素の濃度が試料中のその $1/5$ 以下であることを確認しておく。

- 1) 炭酸ナトリウム
- 2) ホウ酸
- 3) 塩酸 等容の水で薄めた塩酸(1 + 1)
- 4) メタホウ酸リチウム
- 5) 四ホウ酸リチウム

*改良型ブンゼンバーナーの一種。わが国の島津源二郎の発明したもの。

5 . 試料

試料約10gを平形はかり瓶に入れ ,110 で2時間乾燥し ,デシケーター中に保存したものをを用いる。焼結体試料は , C -2 に述べられた高純度アルミナ乳鉢及び乳棒を用い , 1 mm 以下に粗砕する。

6 . 操作

a) 炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤による融解法

炭酸ナトリウムのみでも試料を分解できるが , 電気炉を使用した場合 , 白金皿が一部侵され着色することがあるので , これを防ぐため少量のホウ酸を加えて融解する。

1) 白金皿の強熱

白金皿を白金ふたとともに , メケルバーナー (写真 D -3.3) 又は電気炉中 1100 で5分間強熱する (写真 D -3.4) 。メケルバーナーの還元炎 (青色の内炎) に接触させてはならない。白金皿をつかむには , メケルバーナーでは標準形白金 tong , 電気炉では長形白金 tong を用いる。また , 高温下での操作には適熱面 , 耐熱手袋などの保護具を着用する。

2) 白金皿の放冷

白金皿を , メケルバーナー又は電気炉から三角架に降ろし放冷する (写真 D -3.5) 。赤熱が消えたら , デシケーターに移し , 室温になるまで (約 30 分) 放置する。



写真 D -3.3 メケルバーナーによる強熱

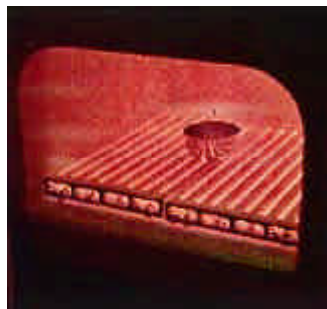


写真 D -3.4 電気炉中での強熱



写真 D -3.5 白金皿の放冷

3) 融剤のはかり取り

白金皿を放冷している間に , 上皿天びんを使用し , 炭酸ナトリウム 1.4g , ほう酸 0.4g を薬包紙にはかり取っておく。この操作から 7) までの操作はポリ手袋を着用して行う。

4) 試料のはかり取り

白金皿を電子天びんに載せ , プラスチック薬さじを用いて試料 0.5g を 0.1mg のけたまではかり取る (写真 D -3.6) 。

5) 試料へ融剤の添加

試料をはかり取った白金皿に 3) ではかり取ったホウ酸の全量を加える。次いで , 炭酸ナトリウムの約 2 / 3 を加える。1 / 3 を残しておく (写真 D -3.7) 。

6) 試料と融剤の混合

白金へらを用い白金皿中の試料と融剤を十分に混合する (写真 D -3.8) 。白金へらを 5) で残した炭酸ナトリウムの上に置き , へらに付着した試料を払



写真 D -3.6 試料のはかり取り



写真 D -3.7 炭酸ナトリウムの添加



写真D-3.8 試料と融剤の混合



写真D-3.9 白金へら付着物の払い落とし



写真D-3.10 GSバーナー上での加熱

い落とす様に、炭酸ナトリウムに擦り付ける（写真D-3.9）。

7) 残りの融剤の試料への添加

残りの融剤を、試料と融剤を入れた白金皿中に満遍なく降りかける。

8) 白金皿の加熱

試料と融剤を入れた白金皿をGSバーナー上に移し、試料や融剤中の水分を除くため、初めはごく弱い炎で加熱し、徐々に火力を強める（写真D-3.10）。いきなり強火で加熱すると、試料や融剤が飛散することがある。この操作は3～5分で終了する。白金皿は、GSバーナーの還元炎（青色の内炎）に接触させてはならない。

9) メケルバーナー又は電気炉による強熱

白金皿をメケルバーナー上に移し、初めは弱火で加熱する。白金皿に少しずらしてふたをして、徐々に火力を強め15分間強熱する。メケルバーナーの代わりに、 1000 ± 25 に維持した電気炉中に移し、15分間強熱してもよい。試料が焼結体の場合は、試料の融解状況に応じ強熱時間を長くする。試料の破碎粒度に依存する。

10) 白金皿の放冷

メケルバーナー又は電気炉から白金皿を三角架に降ろし、室温まで放冷する。5分間程度の放置で冷える。冷えたら、白金ふたを取り除き、代わりにプラスチック時計皿でふたをする。以降の操作はポリ手袋を着用して行う。

11) 塩酸(1+1)を添加

プラスチックピペットを用い、白金皿と時計皿のすき間から、塩酸(1+1)15mlを徐々に添加する。激しく反応する場合があるので、内容物が飛散しない様に注意する（写真D-3.11）。10)で取り除いた白金ふたに執成物が付着していた場合は、塩酸(1+1)15mlの一部を用いてふたに滴下し、洗瓶を用い純水で白金皿へ洗い流す。この操作は保護眼鏡を着用して行う。

12) 加温溶解

反応が収まったら、適当な大きさのテフロンコート回転子を、溶液が飛び散らないように注意して入れ、白金皿を加熱可能なマグネチックスターラーの上に移す（写真D-3.12）。回転子をゆっくりと回転させながら、穏やかに加温溶解する。15分間程度の加温で完全に溶解する。



写真D-3.11 塩酸(1+1)の添加



写真D-3.12 マグネチックスターラー上で加温溶解

13) 室温まで放冷

融成物を加温溶解した白金皿をマグネチックスターラーから降ろし、放冷する。

14) 内容液を全量フラスコに移す

白金皿の内溶液をプラスチック漏斗を用いて100ml プラスチック全量フラスコに移す(写真D-3.13)。純水で白金皿の内部と時計皿の内側を洗浄し、洗液を全量フラスコに合わせる。

15) 定容

純水で標線まで薄め、ふたをして十分混合する(写真D-3.14)。

16) プラスチック保存瓶に移し、ラベルを貼って、試料溶液とする(写真D-3.15)。



写真D-3.13 溶液の全量フラスコへの移し替え



写真D-3.14 試料溶液の混合



写真D-3.15 プラスチック保存瓶で保存

b) 炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤による融解法

試料を透明なガラス状に融解する。

1) 白金皿の強熱

白金皿を白金ふたとともに、メケルバーナー(写真D-3.3)又は電気炉中1100 で5分間強熱する(写真D-3.4)。メケルバーナーの還元炎(青色の内炎)に接触させてはならない。白金皿をつかむには、メケルバーナーでは標準形白金 tong, 電気炉では長形白金 tong を用いる。また、高温下での操作には遮熱面, 耐熱手袋などの保護具を着用する。

2) 白金皿の放冷

白金皿を、メケルバーナー又は電気炉から三角架に降ろし放冷する(写真D-3.5)。赤熱が消えたら、デシケーターに移し、室温になるまで(約30分)放置する。

3) 融剤のはかり取り

白金皿を放冷している間に、上皿天びんを使用し、炭酸ナトリウム0.9g, ほう酸0.9gを薬包紙にはかり取っておく。この操作から7)までの操作はポリ手袋を着用して行う。

4) 試料のはかり取り

白金皿を電子天びんに載せ、プラスチック薬さじを用いて試料0.5gを0.1mgのけたまではかり取る(写真D-3.6)。

5) 試料へ融剤の添加

試料をはかり取った白金皿に、3)ではかり取ったホウ酸の全量を加える。次いで、炭酸ナトリウムの約2/3を加える。1/3を残しておく(写真D-3.7)。

6) 試料と融剤の混合

白金へらを用い白金皿中の試料と融剤を十分に混合する(写真D-3.8)。白金へらを5)で残した炭酸ナトリウムの上に置き、へらに付着した試料を払い落とす様に、炭酸ナトリウムに擦り付ける(写真D-3.9)。

7) 残りの融剤の試料への添加

残りの融剤を、試料と融剤を入れた白金皿中に満遍なく降りかける。

8) 白金皿の加熱

試料と融剤を入れた白金皿をGSバーナー上に移し、試料や融剤中の水分を除くため、初めはごく弱い炎で加熱し、徐々に火力を強める（写真D-3.10）。いきなり強火で加熱すると、試料や融剤が飛散することがある。この操作は3～5分で終了する。白金皿は、GSバーナーの還元炎（青色の内炎）に接触させてはならない。

9) メケルバーナー又は電気炉による強熱

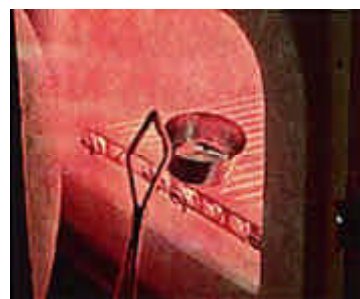
白金皿をメケルバーナー上に移し、初めは弱火で加熱する。白金皿に少しずらしてふたをして、徐々に火力を強め10分間強熱する。途中で1～2度、融成物の状況を目視で確認し、融解を促進するため、白金皿を標準形白金 tong でつかみ、未融解物があればそれを融成物で包み込む様に、ゆっくりと回転させる（写真D-3.16）。試料は透明なガラス状に溶融する（写真D-3.17）。メケルバーナーの代わりに、 1000 ± 25 に維持した電気炉中に移し、15分間強熱してもよい。この場合も融解を促進するため、白金皿を長形白金 tong でつかみ、未融解物があればそれを融成物で包み込む様に、ゆっくりと回転させる（写真D-3.18）。特に電気炉で融解する場合は、白金皿の周囲に未融解の試料が残り易いので、皿を回転させ、融成物を流動させることを丹念に行う。試料が焼結体の場合は、試料の融解状況に応じ強熱時間を長くする。試料の破碎粒度に依存する。



写真D-3.16 メケルバーナー上での白金皿の回転



写真D-3.17 試料溶融の状態



写真D-3.18 電気炉中での白金皿の回転

10) 白金皿の放冷

メケルバーナー又は電気炉から白金皿を三角架に降ろし、室温まで放冷する。5分間程度の放置で冷える。透明なガラスビードが得られる（写真D-3.19）。冷えたら、白金ふたを取り除き、代わりにプラスチック時計皿でふたをする。以降の操作はポリ手袋を着用して行う。

11) 塩酸(1+1)を添加

プラスチックピペットを用い、白金皿と時計皿のすき間から、塩酸(1+1) 15ml を徐々に添加する。内容物が飛散しない様に注意する（写真D-3.11）。10) で取り除いた白金ふたに融成物が付着していた場合は、塩酸(1+1) 15ml の一部を用いてふたに滴下し、洗瓶を用い純水で白金皿へ洗い流す。この操作は保護眼鏡を着用して行う。



写真D-3.19 試料溶融物（融成物）

12) 加温溶解

適当な大きさのテフロンコート回転子を、溶液が飛び散らないように注意して入れ、白金皿を加熱可能なマグネチックスターラーの上に移す（写真D-3.12）。回転子をゆっくりと回転させながら、穏やかに加温溶解する。15分間程度の加温で完全に溶解する。

13) 室温まで放冷

融成物を加温溶解した白金皿をマグネチックスターラーから降ろし、放冷する。

14) 内容物を全量フラスコに移す

白金皿の内溶液をプラスチック漏斗を用いて100ml プラスチック全量フラスコに移す（写真D-3.13）。純水で白金皿の内部と時計皿の内側を洗浄し、洗液を全量フラスコに合わせる。

15) 定容

純水で標線まで薄め、ふたをして十分混合する(写真D-3.14)。

16) プラスチック保存瓶に移し、ラベルを貼って、試料溶液とする(写真D-3.15)。

C) メタホウ酸リチウム・四ホウ酸リチウム混合融剤²⁾による融解法

試料は透明なガラス状に融解する。

1) 白金皿の強熱

白金皿を白金ふたとともに、メケルバーナー(写真D-3.3)又は電気炉1100 で5分間強熱する(写真D-3.4)。白金皿はメケルバーナーの還元炎(青色の内炎)に接触させてはならない。白金皿をつかむには、メケルバーナーでは標準形白金 tong、電気炉では長形白金 tong を用いる。また、高温下での操作には遮熱面、耐熱手袋などの保護具を着用する。

2) 白金皿の放冷

白金皿を、メケルバーナー又は電気炉から三角架に降ろし放冷する(写真D-3.5)。赤熱が消えたら、デシケーターに移し、室温になるまで(約30分)放置する。

3) 融剤のはかり取り

白金皿を放冷している間に、上皿天びんを使用し、メタホウ酸リチウム1.6g、四ホウ酸リチウム0.4gを薬包紙にはかり取り混合しておく。この操作から7)までの操作はポリ手袋を着用して行う。

4) 試料のはかり取り

白金皿を電子天びんに載せ、プラスチック薬さじを用いて試料0.5gを0.1gのけたまではかり取る(写真D-3.6)。

5) 試料へ融剤の添加

試料をはかり取った白金皿に、3)で薬包紙にはかり取った融剤の約2/3を加える。1/3を残しておく(写真D-3.7)。

6) 試料と融剤の混合

白金へらを用い白金皿中の試料と融剤を十分に混合する(写真D-3.8)。白金へらを9で残した融剤の上に置き、へらに付着した試料を払い落とす様に、融剤に擦り付ける(写真D-3.9)。

7) 残りの融剤の試料への添加

残りの融剤を、試料と融剤を入れた白金皿中に満遍なく降りかける。

8) 白金皿の加熱

試料と融剤を入れた白金皿をGSバーナー上に移し、試料や融剤中の水分を除くため、初めはごく弱い炎で加熱し、徐々に火力を強める(写真D-3.10)。いきなり強火で加熱すると、試料や融剤が飛散することがある。この操作は3~5分で終了する。白金皿は、GSバーナーの還元炎(青色の内炎)に接触させてはならない。

9) メケルバーナー又は電気炉による強熱

白金皿をメケルバーナー上に移し、初めは弱火で加熱する。白金皿に少しずつふたをし、徐々に火力を強め10分間強熱する。途中で1~2度、融成物の状況を目視で確認し、融解を促進するため、白金皿を標準形白金 tong でつかみ、未融解物があればそれを融成物で包み込む様に、ゆっくりと回転させる(写真D-3.16)。試料は透明なガラス状に溶融する(写真D-3.17)。メケルバーナーの代わりに、1150 ± 25 に維持した電気炉中に移し、10分間強熱してもよい。この場合も、融解を促進するため、1~2度、白金皿を長形白金 tong でつかみ、未融解物があればそれを融成物で包み込む様に、ゆっくりと回転させる(写真D-3.18)。特に電気炉で融解する場合は、白金皿の周囲に未融解の試料が残り易いので、皿を回転させ、融成物を流動させることを丹念に行う。試料が焼結体の場合は、試料の融解状況に応じ強熱時間を長くする。試料の破碎粒度に依存する。

10) 白金皿の放冷

メケルバーナー又は電気炉から白金皿を三角架に降ろし、室温まで放冷する。5分間程度の放置で冷える。透明なガラスビードが得られる(写真D-3.19)。冷えたら、白金ふたを取り除き、代わり

にプラスチック時計皿でふたをする。以降の操作はポリ手袋を着用して行う。

11) 10) の代わりに、以下の様に操作しても良い。

12) メケルバーナー又は電気炉から白金皿を降ろし、直ちにガラス状に溶解した試料を 30ml 程度の純水を入れた 100ml テフロンビーカーに注ぎ込む(写真D -3.20)。白金皿の注ぎ口の先端にガラス状に溶解した試料が固着しているのので、白金皿の裏側から、先の細い洗瓶で固着物を洗い落とす(写真D -3.21)。その後、テフロンビーカーの内容物を白金皿に戻し、テフロンビーカーの内側を洗びんで白金皿に洗い流す。白金皿にプラスチック時計皿をかぶせる。

以下、次項より操作を続ける。

13) 塩酸(1 + 1)を添加

プラスチックピペットを用い、白金皿と時計皿の間隙から、塩酸(1 + 1) 15ml を徐々に添加する。内容物が飛散しない様に注意する(写真D -3.11)。10) で取り除いた白金ふたに融成物が付着していた場合は、塩酸(1 + 1) 15ml の一部を用いてふたに滴らし、洗瓶を用い純水で白金皿へ洗い流す。この操作は保護眼鏡を着用して行う。

14) 加温溶解

適当な大きさのテフロンコート回転子を、溶液が飛び散らないように注意して入れ、白金皿を加熱可能なマグネチックスターラーの上に移す(写真D -3.12)。回転子をゆっくりと回転させながら、穏やかに加温溶解する。15 分間程度の加温で完全に溶解する。

15) 室温まで放冷

融成物を加温溶解した白金皿をマグネチックスターラーから降ろし、放冷する。

16) 内容物を全量フラスコに移す

白金皿の内溶液をプラスチック漏斗を用いて 100ml プラスチック全量フラスコに移す(写真D -3.13)。純水で白金皿の内部と時計皿の内側を洗浄し、洗液を全量フラスコに合わせる。

18) 定容

純水で標線まで薄め、ふたをして十分混合する(写真D -3.14)。

19) プラスチック保存瓶に移し、ラベルを貼って、試料溶液とする(写真D -3.15)。



写真D -3.20 溶解物のテフロンビーカーへの注ぎ込み



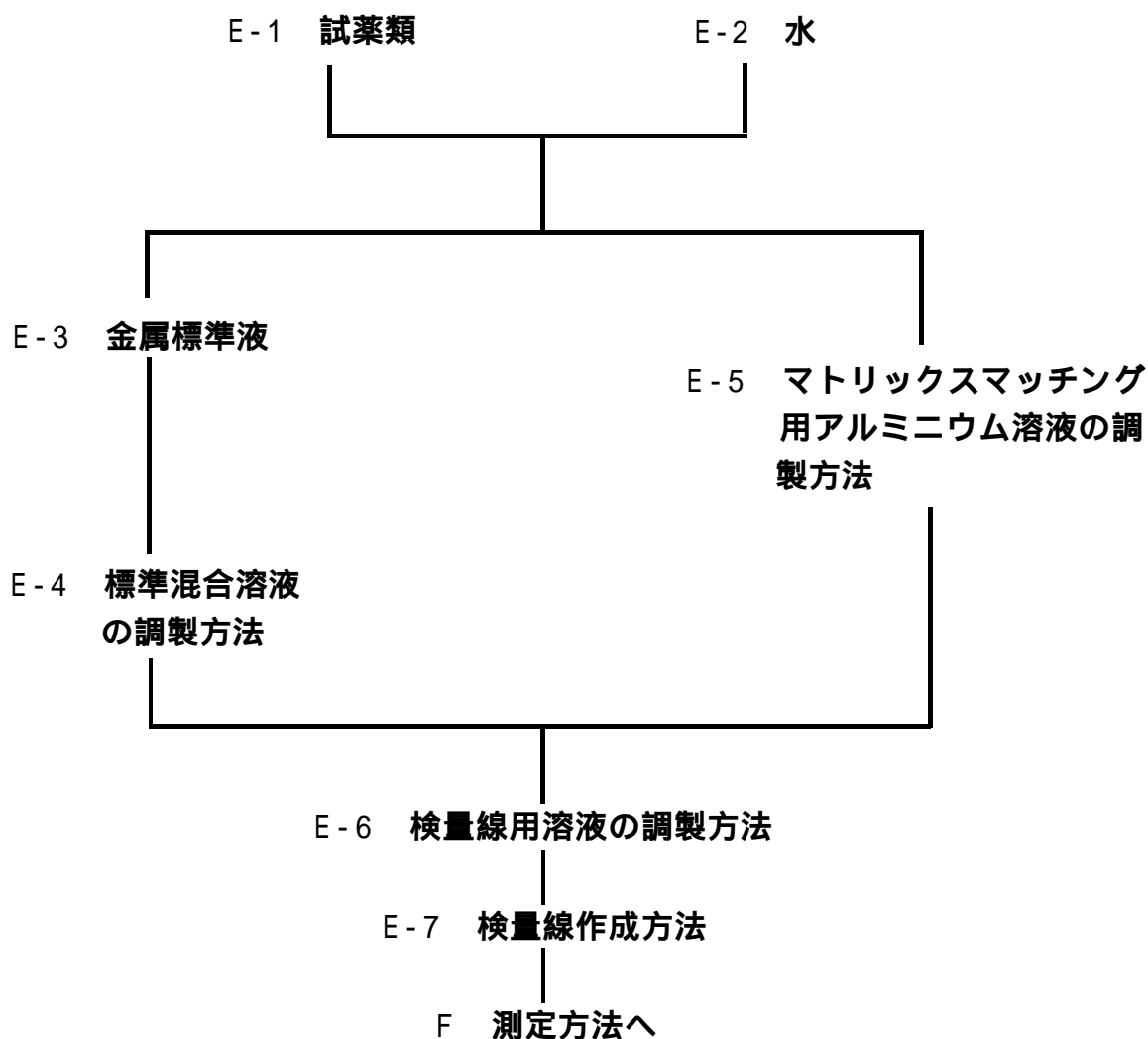
写真D -3.21 固着物の洗い落とし

文献

- 1) JCRS 104 日本セラミックス協会規格 ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法 (1993).
- 2) Harry Bennett ,Graham J .Oliver XRF Analysis of Ceramics , Minerals and Allied Materials , p.268 (1992)

E 各種試薬類及び検量線用溶液の調整方法

本章では、試薬類、水及び検量線用溶液の調整のために必要な各種の溶液類の調製方法について記述する。本章の構成を以下に示す。



化学分析において試薬類は欠くべからざるものである。特に、本マニュアルが扱う微量分析にあつては、その選択に細心の注意を払わなければならない。

水は化学分析において最も多量に用いられるものであり、含まれる不純物の量がたとえ極くわずかであったとしても、測定結果に与える影響を無視することはできない。その意味では、試薬と同等の注意をもって扱われるべきものといえよう。

金属標準液は、F-2～F-4で記述する各種の機器分析法において、測定元素濃度の基準として必ず必要なものである。

異なる成分の金属標準液を混合することによって、各成分を所定の濃度に調製した溶液を標準混合溶液という。測定結果の成否に決定的に影響するため、金属標準液と同様に、その調製と保存には慎重な取扱いが要求される。

D 試料溶液調製方法に従って調製したアルミナ試料分解溶液中には、測定対象である各種金属成分の他にアルミニウムが主成分として含まれている。主成分として多量に含まれるアルミニウムは、各種金属成分を測定する際に様々の影響を及ぼす。その影響を相殺する目的で、アルミナ試料分解溶液と同じ主成分になるように、あらかじめ後述する検量線用溶液にも同量のアルミニウムを加えることにより主成分を合致させる技法をマトリックスマッチングといい、そのために用いられる溶液をマトリックスマッチング溶液という。F-2～F-4で記述する各種の機器分析法において、元素濃度と

信号強度との関係を求め、その関係から測定対象元素の濃度を求めるのに必要な検量線を作成するための溶液を検量線用溶液という。標準混合溶液とマトリックスマッチング用アルミニウム溶液を所定の割合で混合し、希釈したものである。

[定容基準]

溶媒に溶質が溶け込んだものを溶液という。溶液の濃度は、その溶液の単位体積あたりに溶け込んでいる溶質の量として mg/l, mg/ml など表される (JIS K 0050¹⁾ の 6.3 (濃度の表し方)。ある量の溶質や溶液をはかり取って、水などの溶媒を用いて一定の体積の溶液を調製する操作を定容操作という。定容基準として質量と体積があり、通常、溶液を対象とする化学実験操作においては、定容基準として体積が用いられる。

質量は「標準物体(キログラム原器)」という絶対的な基準を元にして決められる量であるのに対して、体積は、 m を質量、 ρ を密度として

$$V = m / \rho$$

で表される量である。密度は温度(水温, 室温)と圧力(気圧)によって変化するので、定容基準として質量を用いる場合には、常に同時にその温度と圧力において密度を測定しなければならない。溶液及び溶媒の質量測定の手間、密度測定の手間、溶液のロス等を考慮すると、定容基準として質量を用いるのは得策ではないので、通常は、体積を用いている。

本マニュアルにおいては、定容基準として体積を用いる。定容操作に用いる各種の体積計は、校正されたものを用いなければならない。校正は、JIS K 0050¹⁾ の 9.3 (全量ピペット, 全量フラスコ及びビュレットの校正方法), JIS K 0970²⁾ の 7. (質量測定による体積測定法) 並びに JIS K 0971³⁾ を参照して行う。

文献

- 1) JIS K 0050 化学分析方法通則 (1991)。
- 2) JIS K 0970 プッシュボタン式液体用微量体積計 (1989)。
- 3) JIS K 0971 液体用微量体積計の校正方法 (1989)。

E - 1 試薬類

1 . 品位

試薬は、JIS マーク表示品の最上級品又はこれと同等以上の品位のものを用いる。同等以上の品位のものとしては、社内特級又は特定用途のために市販されている超高純度試薬、精密分析用試薬、有害金属測定用試薬、高純度電子工業用薬品等がある。入手可能な最高純度の市販品を用いるとよい。写真 E - 1.1 及び写真 E - 1.2 に試薬の一例を示す。



写真 E - 1.1 高純度試薬の一例



写真 E - 1.2 高純度試薬の一例

2 . - 一般的な取扱いの注意

- a) 高品位の試薬といえども、表記されていない予期せぬ不純物元素が入っていることがあるので、あらかじめ空試験値を測定しておく必要がある。
- b) 試薬によっては製造ロットにより含有不純物量に差がある場合があるので、一連の実験においては同ロットの試薬を使うように心掛ける。
- c) 毒物及び劇物取締法¹⁾に該当する試薬類(本マニュアルで使用する酸類がすべて該当する)を使用する際には、保護眼鏡やポリ手袋などの防護具を使用する。また、保管の際には、紛失や盗難に対して万全の備えが必要である。

文献

- 1) 毒物及び劇物取締法(1998)。

E - 2 水

1 . 種別

本マニュアルにおいては、特にことわりのない限り、JIS K 8007¹⁾の4.1(水)に規定する種別A3又はA4の蒸留水又はイオン交換水を用いる。

2 . 市販の純水製造装置

イオン交換樹脂や逆浸透膜又はメンブランフィルター等を備えた市販の純水製造装置は、精製方式によって以下のように、種別A1からA4に相当する水質を有するので、カタログ等で確認の上使用するとよい。写真E-2.1に純水製造装置の一例を示す。

原水 ろ過 蒸留 < A 1 >

原水 ろ過 イオン交換 < A 2 >

原水 ろ過 イオン交換 又は逆浸透膜 蒸留 < A 3 >

原水 ろ過 イオン交換 又は逆浸透膜) 蒸留 イオン交換

メンブランフィルター < A 4 >



写真E-2.1 純水製造装置の一例

3 . 使用上の注意

- a) ガラス容器を避け、プラスチック製の気密容器中で貯留する。
- b) 水を長期に渡って貯留している気密容器には、かびが生えることがあるので注意する。
- c) 水を使用する際は、保管容器からプラスチック製の洗瓶に小分けして用いる。装置又は保管容器から直接ビーカーや全量フラスコに取ってはならない。

文献

- 1) JIS K 8007 高純度試薬試験方法通則(1992)。

E - 3 金属標準液

1 . 金属標準液

計量法トレーサビリティ制度に適合した市販の金属標準液(1mg/ml)を用いる。日本セラミックス協会規格JCRS 104 ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法1)の7.2.2(試薬)に従って調製した1 mg/mlの標準溶液を用いてもよい。ガラス製容器を避け、プラスチック製の気密容器中にラベルを付して保存する。写真E-3.1に市販の金属標準液の一例を示す。

2 . 使用上の注意

- a) 長期間保存している標準液を使用する際には、容器をよく振ってから透明のプラスチック容器等に少量取り、沈殿や濁りがないことを確認する。
- b) 市販の金属標準液のラベルには品質保証期限が明記されている。期限が過ぎているものは使わないようにする。
- c) 金属標準液はそれぞれ独立の容器中に保存し、混合した状態で保存してはならない。



写真 E - 3.1 金属標準液の一例

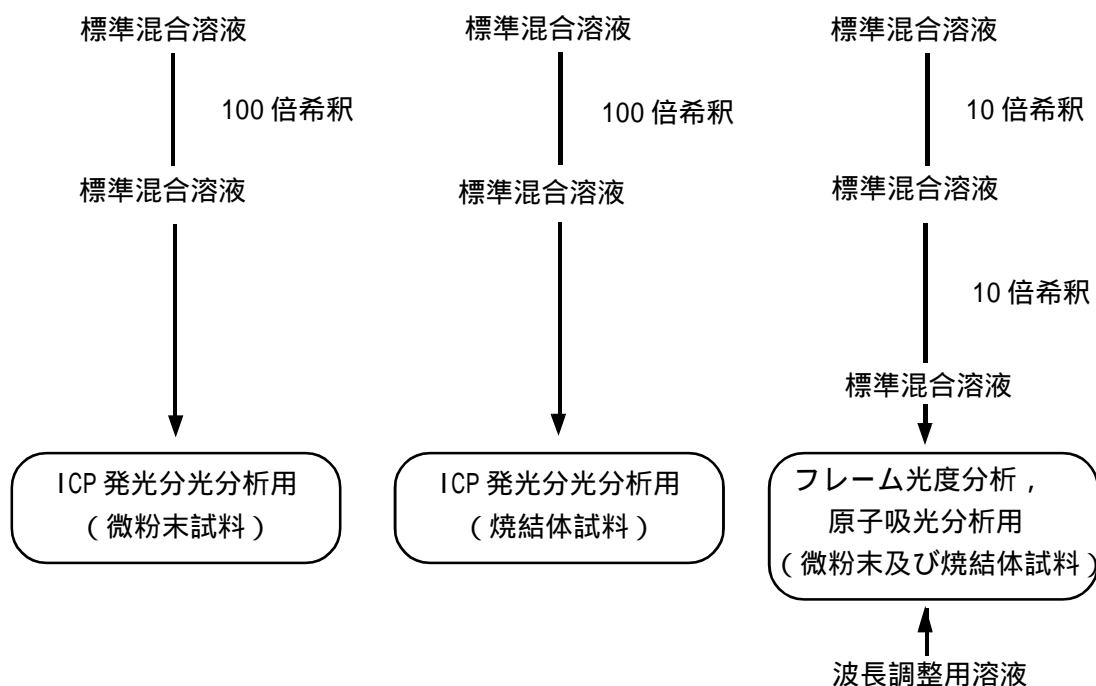
文献

- 1) JCRS 104 日本セラミックス協会規格 ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法 (1993)。

E - 4 標準混合溶液の調製方法

標準混合溶液は、異なる成分の金属標準液を混合することによって、各種金属成分を所定の濃度に調製した溶液である。本マニュアルで使用する標準混合溶液は以下に示す からの7種類とし、いずれも使用の都度調製し直ちに使用する。標準混合溶液 と は微粉末試料の ICP 発光分光分析用、標準混合溶液 と は焼結体試料の ICP 発光分光分析用、標準混合溶液、及び はフレイム光度分析及び原子吸光分析用のそれぞれの標準溶液である。また、波長調整用溶液はフレイム光度分析及び原子吸光分析の際に、Na 及び K の測定波長調整のために用いる。

- 標準混合溶液 (Ca50, Cr50, Fe100, Mg50, Mn50, Si200, Ti50, V50, Zr50mg/ml)
- 標準混合溶液 (Ca0.5, Cr0.5, Fe1, Mg0.5, Mn0.5, Si2, Ti0.5, V0.5, Zr0.5mg/ml)
- 標準混合溶液 (Ca50, Cr50, Fe100, Mg50, Mn50, Si200, Ti50, V50, Y200, Zr50mg/ml)
- 標準混合溶液 (Ca0.5, Cr0.5, Fe1, Mg0.5, Mn0.5, Si2, Ti0.5, V0.5, Y2, Zr0.5mg/ml)
- 標準混合溶液 (Na200, K50mg/ml)
- 標準混合溶液 (Na20, K5mg/ml)
- 標準混合溶液 (Na2, K0.5mg/ml)
- 波長調整用溶液 (Na5mg/ml)
- 波長調整用溶液 (K5mg/ml)



1. 器具・容器類 (写真E-4.1)

- プラスチックビーカー (50ml)
- プラスチック全量フラスコ (100ml)
- プラスチックピペット (0.5, 1, 5, 10
及び20ml が採取できるもの)
- プラスチック保存瓶 (100ml)



写真E-4.1 プラスチック器具・容器類

2. 試薬

E-1 試薬類及びE-3 金属標準液に従って調製又は入手した以下に示すものを用いる。

- 各元素の 1 mg/ml の金属標準液
- 硫酸 (1 + 180)

3. 操作

a) 標準混合溶液 の調製

使用の都度, Na 及び K を除く各元素の 1 mg/ml の金属標準液を混合することによって行う。Fe 標準液については 10ml, Si 標準液については 20ml, その他の元素の標準液については各 5 ml をはかり取り, 希釈して全量を 100ml とする。各元素の添加順序は, Si を最後とする。操作は, 以下の手順により行う。

- 1) 標準液の容器をよく振った後開栓し, その少量を取って直ちにプラスチックビーカーを共洗いする (写真E-4.2)。
- 2) 共洗いしたビーカーに, 標準液を 5 ml (Fe については 10ml) より少し多めに取る。多く取り過ぎてても, 戻してはならない。
- 3) ピペットを用いてビーカー中の標準液を 5 ml (Fe については 10ml) 正しく取り (写真E-4.3), 100ml のプラスチック全量フラスコに移す (写真E-4.4)。



写真E-4.2 プラスチックビーカーの共洗い



写真E-4.3 金属標準液の分取



写真E-4.4 溶液の移し替え

- 4) 上記の 1) ~ 3) の操作を Si 以外の元素の標準液について繰り返す。
- 5) 最後に, Si について 1) ~ 3) の操作を行う。
- 6) 硫酸 (1 + 180) で正しく 100ml に薄め, 栓をしてよく振り混ぜる。沈殿や濁りのないことを確認する。
- 7) 調製した溶液をプラスチック保存瓶に移し替え, 必要事項を記入したラベルを付しておく (写真E-4.5)。

b) 標準混合溶液 の調製

使用の都度、標準混合標準液 を硫酸 (1 + 180) で正しく 100 倍に希釈する。操作は以下の手順により行う。

- 1) 標準混合溶液 の容器をよく振った後開栓し、その少量を取って直ちにプラスチックビーカーを共洗いする。
- 2) 共洗いしたビーカーに、標準混合溶液 を 1 ml より少し多めに取る。多く取り過ぎても、戻してはならない。
- 3) ピペットを用いてビーカー中の標準混合溶液 を 1ml 正しく取り、100ml のプラスチック全量フラスコに移す。
- 4) 硫酸 (1 + 180) で正しく 100ml に薄め、栓をしてよく振り混ぜる。
- 5) 調製した溶液をプラスチック保存瓶に移し替え、必要事項を記入したラベルを付しておく。



写真 E -4.5 ラベルを付したプラスチック保存瓶

c) 標準混合溶液 の調製

使用の都度、各元素の 1 mg/ml の標準液を混合することによって行う。Fe 標準液については 10ml、Si 標準液と Y 標準液についてはそれぞれ 20ml、その他の元素の標準液については各 5 ml をはかり取り、希釈して全量を 100ml とする。各元素の添加順序は、Si を最後とする。操作は a) 標準混合溶液 の調製の調製に準じて行う。

d) 標準混合溶液 の調製

使用の都度、標準混合溶液 を硫酸 (1 + 180) で正しく 100 倍に希釈する。操作は、b) 標準混合溶液 の調製に準じて行う。

e) 標準混合溶液 の調製

使用の都度、Na 及び K の 1 mg/ml の標準液を混合することによって行う。Na 標準液については 20ml、K 標準液については 5 ml をそれぞれはかり取り、希釈して全量 100ml とする。両元素の添加順序は問わない。操作は、a) 標準混合溶液 の調製に準じて行う。

f) 標準混合溶液 の調製

使用の都度、標準混合溶液 を硫酸 (1 + 180) で正しく 10 倍に希釈する。操作は、b) 標準混合溶液 の調製に準じて行う。

g) 標準混合溶液 の調製

使用の都度、標準混合溶液 を硫酸 (1 + 180) で正しく 10 倍に希釈する。操作は、b) 標準混合溶液 の調製に準じて行う。

h) 波長調整溶液の調製 Na 及び K の 1 mg/ml の標準液を、それぞれ水で約 200 倍に希釈することによって行う。標準液を約 0.5ml 取り、水で希釈して全量を 100ml とする。操作は、a) 標準混合溶液 の調製に準じて行う。

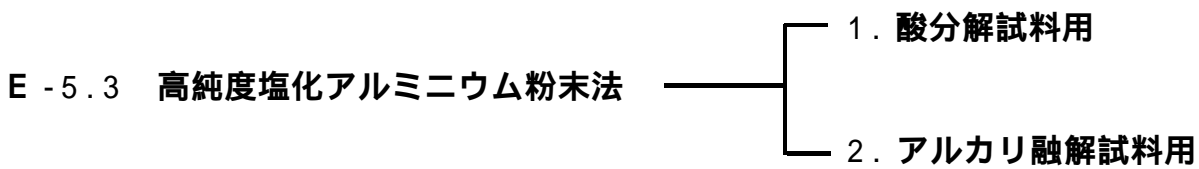
E - 5 マトリックスマッチング用アルミニウム溶液の調製方法

アルミナ分解試料溶液中でアルミニウムはイオンとして存在するから、マトリックスマッチングには測定試料溶液と検量線用溶液のアルミニウムイオン濃度を一致させればよい。一般に、マトリックスマッチング溶液の調製には高純度金属が用いられるが、アルミナや塩化アルミニウム等の高純度の塩類を用いてもよい。それぞれの場合について、酸分解試料用とアルカリ融解試料用に分けて記述する。

E - 5.1 高純度金属アルミニウム法

1. 酸分解試料用

2. アルカリ融解試料用



E - 5.1 高純度金属アルミニウム法

金属アルミニウムの高純度品は比較的入手し易い。高純度金属アルミニウムを少量のコバルト溶液と共に酸で溶解する。酸分解試料の場合は下記の1. c), アルカリ融解試料の場合は下記の2. c)に従って、それぞれ操作を行う。

1. 酸分解試料用

a) 器具

- ホットプレート
- 石英ガラスビーカー (300ml)
- 石英ガラス時計皿
- プラスチックビーカー (500ml)
- プラスチックピペット (6 ml が採取できるもの)
- プラスチックメスシリンダー (300ml)
- プラスチック全量フラスコ (100, 500ml)
- プラスチック保存瓶 (100, 500ml)

b) 試薬

- コバルト (99.9%以上)
- アルミニウム (99.999%以上)
- 塩酸 (1 + 1)
- 塩酸 (1 + 4)
- 硫酸 (1 + 1)
- 硫酸 (1 + 9)

c) 操作

- 1) コバルト (99.9%以上 0.500g) を 300ml 石英ガラスビーカーにはかり取り, 硫酸 (1 + 9) 50ml を加え, 石英ガラス時計皿で覆って加熱溶解し, 冷却後 100ml のプラスチック全量フラスコに移し, 水で標線まで薄める。プラスチック保存瓶に移して, 必要事項を記入したラベルを付して保存する。
- 2) 塩酸 (1 + 4) で洗浄したアルミニウム (99.999%以上) 5.30g を 500ml テフロンビーカーにはかり取り, 硫酸 (1 + 1) 70ml と水 150ml を加える。これに塩酸 (1 + 1) 30ml, 1) で調製したコバルト溶液 6.0ml を加え, テフロン時計皿で覆って加熱溶解し (写真 E - 5.1.1), 冷却後 500ml のプラスチック全量フラスコに移し, 水で標線まで薄める。プラスチック保存瓶に移して, 必要事項を記入したラベルを付して保存する。



写真 E - 5.1.1 金属アルミニウムの溶解

2. アルカリ融解試料用

a) 器具

- ホットプレート

石英ガラスビーカー (300ml)
石英ガラス時計皿
テフロンビーカー (500ml)
プラスチックピペット (3 ml が採取できるもの)
プラスチックメスシリンダー (300ml)
プラスチック全量フラスコ (100, 500ml)
プラスチック保存瓶 (100, 500ml)

b) 試薬

コバルト (99.9%以上)
アルミニウム (99.999%以上)
炭酸ナトリウムとホウ酸 (又はメタホウ酸リチウムと四ホウ酸リチウム)
塩酸
塩酸 (1 + 2)
塩酸 (1 + 4)

c) 操作

- 1) コバルト (99.9%以上) 0.500g を 300ml 石英ガラスビーカーに取り、塩酸 (1 + 2) 50ml を加え、石英ガラス時計皿で覆って加熱溶解し、冷却後 100ml のプラスチック全量フラスコに移し、水で標線まで薄める。100ml プラスチック保存瓶に移して、ラベルを付して保存する。
- 2) 塩酸 (1 + 4) で洗浄したアルミニウム (99.999%以上 2.65g を 500ml テフロンビーカーに取り、塩酸 75ml と 1) で調製したコバルト溶液 3.0ml を加え、テフロン時計皿で覆って加熱溶解する。冷却後、水を約 200ml 加えた後、D - 3 微粉末試料及び焼結体試料のアルカリ融解方法に記述した融剤の 10 倍量 (炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤による融解法 では、炭酸ナトリウム 14g + ホウ酸 4 g, 炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤による融解法 では、炭酸ナトリウム 9 g + ホウ酸 9 g, メタホウ酸リチウム・四ホウ酸リチウム混合融剤による融解法では、メタホウ酸リチウム 16g + 四ホウ酸リチウム 4 g) を加え、よくかき混ぜて溶解した後、500ml のプラスチック全量フラスコに移し、水で標線まで薄める。プラスチック保存瓶に移して、ラベルを付して保存する。

E - 5.2 高純度アルミナ粉末法

アルミナについては高純度の試薬が市販されており、比較的容易に入手可能である。一例として、Johnson Matthey 社の Puratronic 酸化アルミニウム (99.995%) がある (写真 E - 5.2.1)。酸分解試料用の場合は下記の 1 . c), アルカリ融解試料用の場合は下記の 2 . c) に従って操作を行う。

1 . 酸分解試料用

- a) 器具 D - 1.2 に示すもののほかに、以下に示すものを準備する。
プラスチック全量フラスコ (50ml)
プラスチック保存瓶 (500ml)

b) 試薬

高純度アルミナ粉末 例えば、Johnson Matthey 社の Puratronic 酸化アルミニウム (99.995%)
硫酸 (1 + 3)

c) 操作

D - 1 微粉末試料の酸分解方法に記述した試料分解と同様の操作で調製する。高純度アルミナ粉末 10g について行う。但し、1 回の高純度アルミナ粉末のはかり取り量は 1.0g とし、水で 50ml に希釈する。得られたすべての溶液を 500ml プラスチック保存瓶に移して、ラベルを付して保存する。



写真 E - 5.2.1 高純度酸化アルミニウムの一例

2. アルカリ融解試料用

a) 器具 D-3.3 に示すもののほかに、以下のものを準備する。

プラスチック全量フラスコ (50ml)

プラスチック保存瓶 (500ml)

b) 試薬

高純度アルミナ粉末 例えば、Johnson Matthey 社の Puratronic 酸化アルミニウム (99.995%)

炭酸ナトリウムとホウ酸 (又はメタホウ酸リチウムと四ホウ酸リチウム)

塩酸 (1 + 1)

c) 操作

D-3 微粉末試料及び焼結体試料のアルカリ融解方法に記述した試料分解と同様の操作で調製する。高純度アルミナ粉末 5g について行う。但し、1 回の高純度アルミナ粉末のはかり取り量は 0.5g とし、水で 50ml に希釈する。得られたすべての溶液を 50ml プラスチック保存瓶に移して、ラベルを付して保存する。

E-5.3 高純度塩化アルミニウム粉末法

塩化アルミニウムは容易に酸に溶けるから、酸に溶解して高濃度溶液を得るのも容易に行える利点がある。Johnson Matthey 社から Puratronic 塩化アルミニウム (99.9995%) が市販されている (写真 E-5.3.1)。結晶水の量が定まっていないので、試薬に添付されている分析表にはアルミニウム含量が明記されている。正確を期すために、溶解後、希釈して ICP 発光分光分析によってアルミニウム含量を測定しておく。マトリックスマッチングに用いる溶液の濃度は 2 桁程度分かれば十分であり、あまり厳密である必要はないので、重量分析法や容量分析法で求める必要はない。酸分解試料の場合は下記の 1.c)、アルカリ融解試料の場合は下記の 2.c) に従って操作を行う。



写真 E-5.3.1 高純度塩化アルミニウムの一例

1. 酸分解試料用

a) 器具

テフロンビーカー (500ml)

プラスチックメスシリンダー (300ml)

プラスチック全量フラスコ (500ml)

プラスチック保存瓶 (500ml)

b) 試薬

高純度塩化アルミニウム粉末 例えば、Johnson Matthey 社の Puratronic 塩化アルミニウム (99.9995%)

硫酸 (1 + 1)

c) 操作

高純度塩化アルミニウム粉末約 48g (ICP 発光分光分析により求めたアルミニウム含量から計算して、Al として 5.30g に相当する量) を 500ml テフロンビーカーにはかり取り、水約 200ml と硫酸 (1 + 1) 75ml を加えて溶解した後、室温まで放冷する。500ml のプラスチック全量フラスコに移し、水で標線まで薄める。プラスチック保存瓶に移してラベルを付して保存する。

2. アルカリ融解試料用

a) 器具

テフロンビーカー (500ml)

プラスチックメスシリンダー (300ml)

プラスチック全量フラスコ (500ml)

プラスチック保存瓶（500ml）

b) 試薬

高純度塩化アルミニウム粉末 例え、Joh 皿 SO 皿 Matthey 社の Puratronic 塩化アルミニウム (99.9995%)

炭酸ナトリウムとホウ酸（又はメタホウ酸リチウムと四ホウ酸リチウム）

塩酸（1 + 1）

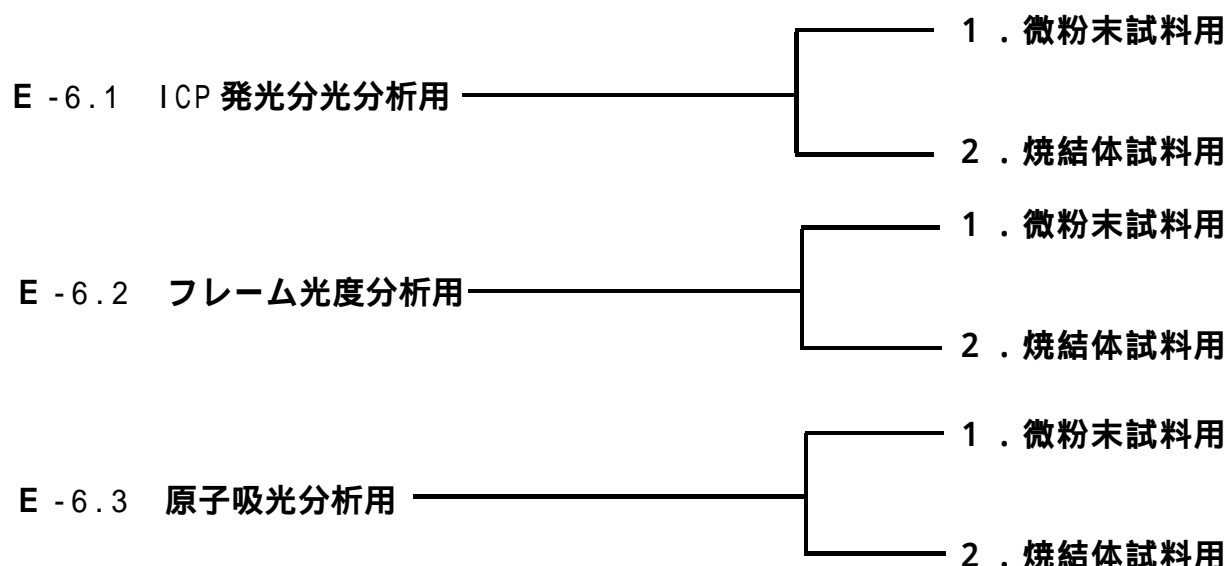
c) 操作

高純度塩化アルミニウム粉末約24g (ICP発光分光分析により求めたアルミニウム含量から計算して、Alとして2.65gに相当する量)を500mlテフロンビーカーに取り、水約200mlと塩酸(1 + 1)150mlを加えて溶解した後、D - 3 微粉末試料及び焼結体試料のアルカリ融解方法に記述した融剤の10倍量(炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤による融解法では、炭酸ナトリウム14g、+ホウ酸4g、炭酸ナトリウム・ホウ酸混合融剤による融解法で、炭酸ナトリウム9g +ホウ酸9g、メタホウ酸リチウム・四ホウ酸リチウム混合融剤による融解法では、メタホウ酸リチウム16g + 四ホウ酸リチウム4g)を加え、よくかき混ぜて溶解した後、500mlのプラスチック全量フラスコに移し、水で標線まで薄める。プラスチック保存瓶に移して、ラベルを付して保存する。

E - 6 検量線用溶液の調整方法

ICP発光分光分析用、フレイム光度分析用及び原子吸光分析用の検量線用溶液の3種類があり、それぞれE - 4 標準混合溶液の調製方法に従って調製した標準混合溶液とE - 5 マトリックスマッチング用アルミニウム溶液の調製方法で調製したアルミニウム溶液を使用の都度、混合して希釈することにより調製する。

微粉末試料の場合には微粉末試料用の標準混合溶液()と微粉末試料用のアルミニウム溶液を、焼結体試料の場合には焼結体試料用の標準混合溶液()と焼結体試料用のアルミニウム溶液を、それぞれ用いる。また、酸分解試料の場合には酸分解試料用のアルミニウム溶液を、アルカリ融解試料の場合にはアルカリ融解試料用のアルミニウム溶液を、それぞれ用いる。

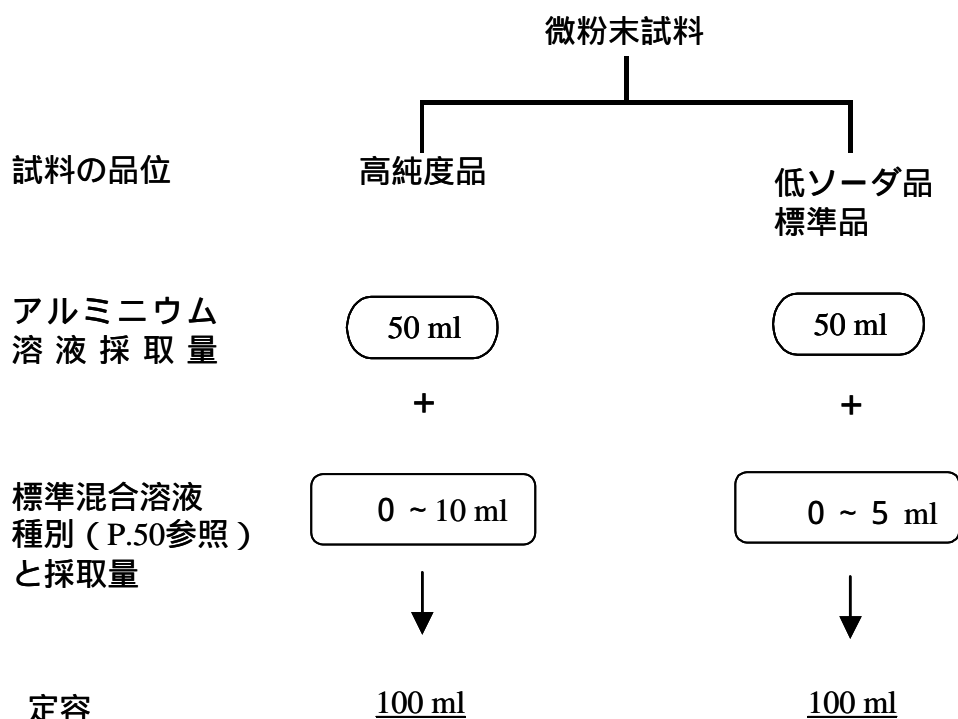


E - 6.1 ICP 発光分光分析用

酸化カルシウム，酸化クロム()，酸化鉄()，酸化マグネシウム，酸化マンガン()，酸化ケイ素()，酸化チタン()，酸化バナジウム()，酸化イットリウム，酸化ジルコニウムの定量の際に用いる。微粉末試料の場合と焼結体試料の場合について記述する。

1. 微粉末試料用

全体の流れを図E-6.1.1に示す。



図E-6.1.1 微粉末試料のICP発光分光分析用検量線用溶液の調製

a) 器具

- プラスチックビーカー (100ml)
- プラスチックピペット (0 ~ 10 及び 50ml が採取できるもの)
- プラスチック全量フラスコ (100ml)
- プラスチック保存瓶 (100ml)

b) 試薬

- E-4 で調製した標準混合溶液 及び標準混合溶液
- E-5 で調製したマトリックスマッチング用アルミニウム溶液

c) 操作

原則として高純度品の場合について記述し、低ソーダ品及び標準品の場合については括弧内に示す。

- 1) アルミニウム溶液容器をよく振った後開栓し、その50mlずつをピペットを用いて100mlのプラスチック全量フラスコ数個に採取する (写真E-6.1.1)。
- 2) 標準混合溶液 (低ソーダ品及び標準品の場合は、標準混合溶液) をよく振った後開栓し、その少量を取って直ちにプラスチックビーカーを共洗いする。
- 3) 共洗いしたプラスチックビーカーに、標準混合溶液 を約30ml (低ソーダ品及び標準品の場合は、標準混合溶液 を約15ml) 取る。多く取り過ぎても、戻してはならない。
- 4) ピペットを用いてビーカー中の標準混合溶液 を0 ~ 10ml (低ソーダ品及び標準品の場合は、標準混合溶液 を0 ~ 5 ml) 段階的に正しく取り、それぞれ、アルミニウム溶液の入った100mlのプラスチック全量フラスコに加える (写真E-6.1.2)。
- 5) 水で標線まで薄め、栓をしてよく振り混ぜる。
- 6) 調製した溶液をプラスチック保存瓶に移し替え、ラベルを付しておく (写真E-6.1.3)。

2. 焼結体試料用

全体の流れを図E-6.1.2に示す。



写真 E -6.1.1 アルミニウム溶液の採取



写真 E -6.1.2 標準混合溶液の採取



写真 E -6.1.3 調製した検量線用溶液

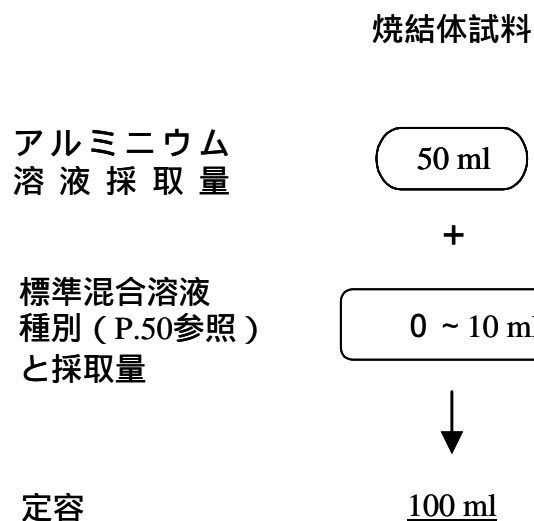


図 E -6.1.2 焼結体試料の ICP 発光分光分析用検量線用溶液の調製

a) 器具

- プラスチックビーカー (100ml)
- プラスチックピペット (0 ~ 10 及び 15ml が採取できるもの)
- プラスチック全量フラスコ (100ml)
- プラスチック保存瓶 (100ml)

b) 試薬

- E -4 で調製した標準混合溶液 及び標準混合溶液
- E -5 で調製したマトリックスマッチング用アルミニウム溶液

c) 操作

原則として高純度品の場合について記述し、低ソーダ品及び標準品の場合については括弧内に示す。

- 1) アルミニウム溶液容器をよく振った後開栓し、その 15ml ずつをピペットを用いて 100ml のプラスチック全量フラスコ数個に採取する。
- 2) 標準混合溶液 (低ソーダ品及び標準品の場合は、標準混合溶液) をよく振った後開栓し、その少量を取って直ちにプラスチックビーカーを共洗いする。
- 3) 共洗いしたプラスチックビーカーに、標準混合溶液 を約 30ml (低ソーダ品及び標準品の場合は、標準混合溶液 を約 15ml) 取る。多く取り過ぎても、戻してはならない。
- 4) ピペットを用いてビーカー中の標準混合溶液 を 0 ~ 10ml (低ソーダ品及び標準品の場合は、標準混合溶液 を 0 ~ 5ml) 段階的に正しく取り、それぞれ、アルミニウム溶液の入った 100ml のプラスチック全量フラスコに加える。

- 5) 水で標線まで薄め，栓をしてよく振り混ぜる。
- 6) 調製した溶液をプラスチック保存瓶に移し替え，ラベルを付しておく。

E - 6.2 フレーム光度分析用

高純度品の酸化ナトリウム及び酸化カリウムの定量に用いる。十分な定量精度が得られれば，低ソーダ品及び標準品の酸化ナトリウム及び酸化カリウムの定量に用いてもよい。微粉末試料の場合と焼結体試料の場合について記述する。

1. 微粉末試料用

全体の流れを図 E - 6.2.1 に示す。

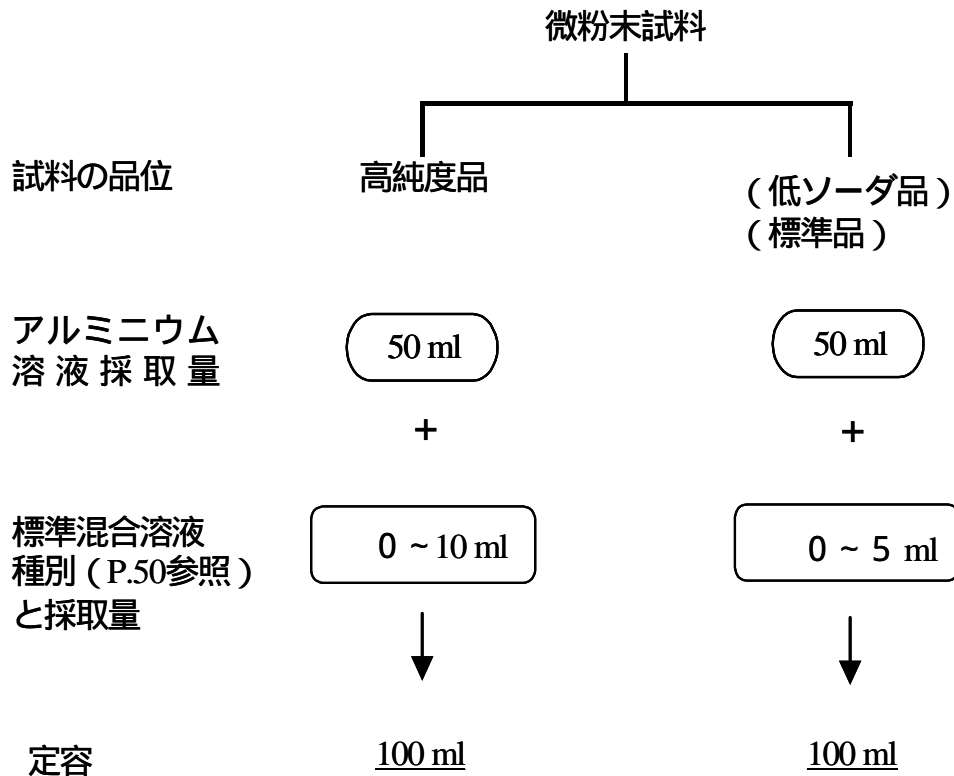


図 E - 6.2.1 微粉末試料のフレーム光度分析用検量線用溶液の調製

a) 器具

- プラスチックビーカー (100ml)
- プラスチックピペット (0 ~ 15 及び 50ml が採取できるもの)
- プラスチック全量フラスコ (100ml)
- プラスチック保存瓶 (100ml)

b) 試薬

- E - 4 で調製した標準混合溶液
- E - 5 で調製したマトリックスマッチング用アルミニウム溶液

c) 操作

- 1) アルミニウム溶液容器をよく振った後開栓し，その50ml ずつをピペットを用いて100ml のプラスチック全量フラスコ数個に採取する (写真 E - 6.2.1)。
- 2) 標準混合溶液 をよく振った後開栓し，その少量を取って直ちにプラスチックビーカーを共洗いする。
- 3) 共洗いしたプラスチックビーカーに，標準混合溶液 を約 30ml 取る。
多く取り過ぎても，戻してはならない。

- 4) ピペットを用いてビーカー中の標準混合溶液を0～15ml 段階的に正しく取り、それぞれ、アルミニウム溶液の入った100ml のプラスチック全量フラスコに加える(写真E -6.2.2)。
- 5) 水で標線まで薄め、栓をしてよく振り混ぜる。
- 6) 調製した溶液をプラスチック保存瓶に移し替え、ラベルを付しておく(写真E -6.2.3)。



写真E -6.2.1 アルミニウム溶液の採取



写真E -6.2.2 標準混合溶液の添加



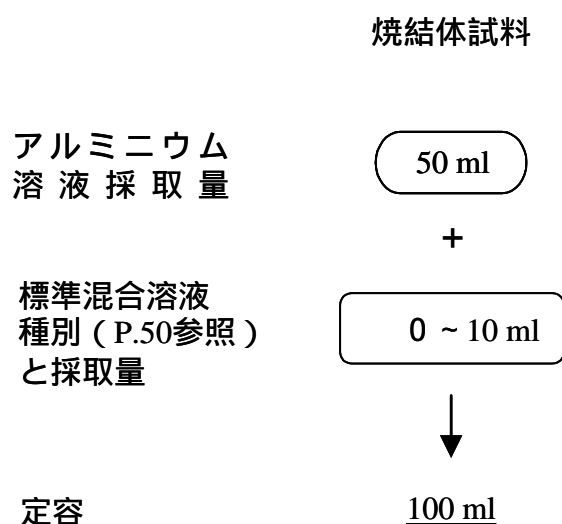
写真E -6.2.3 調製した検量線用溶液

2. 焼結体試料用

全体の流れを図E -6.2.2 に示す。

a) 器具

- プラスチックビーカー (100ml)
- プラスチックピペット (0～15ml が採取できるもの)
- プラスチック全量フラスコ (100ml)
- プラスチック保存瓶 (100ml)



図E -6.2.2 焼結体試料のフレイム光度分析用検量線用溶液の調製

b) 試薬

- E -4 で調製した標準混合溶液
- E -5 で調製したマトリックスマッチング用アルミニウム溶液

c) 操作

- 1) アルミニウム溶液容器をよく振った後閉栓し、その15ml ずつをピペットを用いて100ml のプラスチック全量フラスコ数個に採取する。

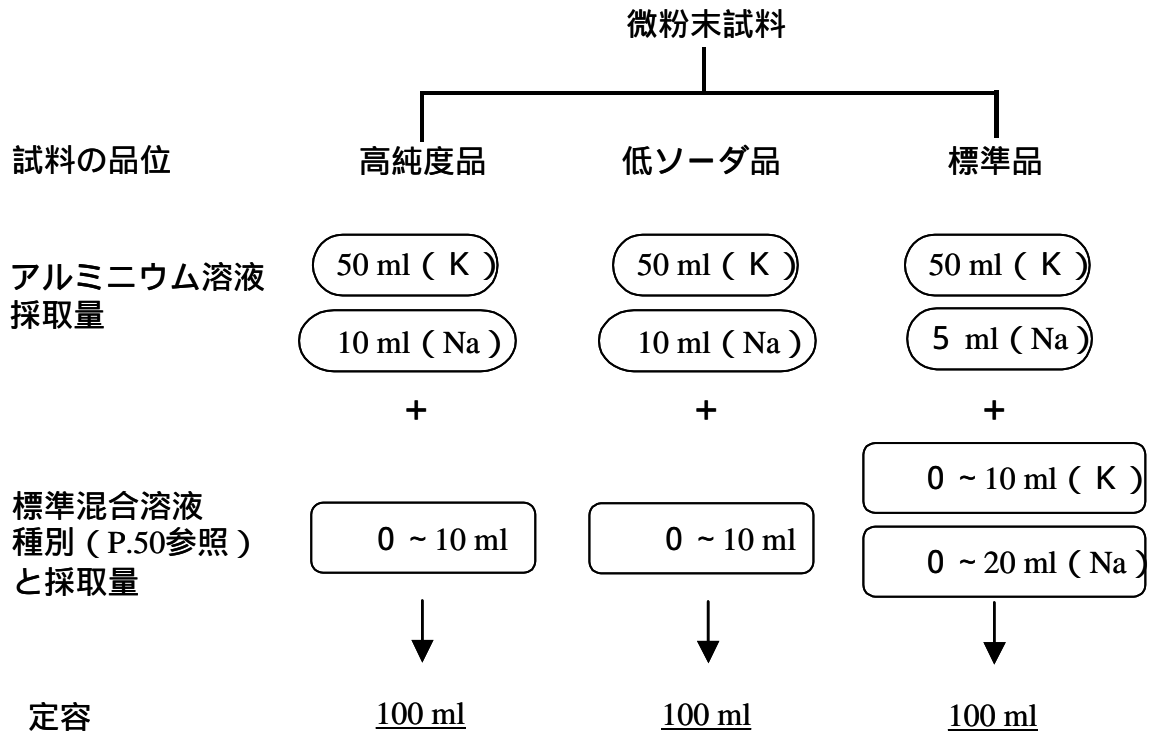
- 2) 標準混合溶液をよく振った後閉栓し、その少量を取って直ちにプラスチックビーカーを共洗いする。
- 3) 共洗いしたプラスチックビーカーに、標準混合溶液を約30ml取る。
多く取り過ぎてても、戻してはならない。
- 4) ピペットを用いてビーカー中の標準混合溶液を0～15ml段階的に正しく取り、それぞれ、アルミニウム溶液の入った100mlのプラスチック全量フラスコに加える。
- 5) 水で標線まで薄め、栓をしてよく振り混ぜる。
- 6) 調製した溶液をプラスチック保存瓶に移し替え、ラベルを付しておく。

E - 6.2 原子吸光分析用

低ソーダ品及び標準品の酸化ナトリウム及び酸化カリウムの定量に用いる。十分な定量精度が得られれば、高純度品の酸化ナトリウム及び酸化カリウムの定量に用いてもよい。微粉末試料の場合と焼結体試料の場合について記述する。

1. 微粉末試料用

全体の流れを図E - 6.3.1に示す。



図E - 6.3.1 微粉末試料の原子吸光分析用検量線用溶液の調製

a) 器具

- プラスチックビーカー (100ml)
- プラスチックピペット (0～20及び50mlが採取できるもの)
- プラスチック全量フラスコ (100ml)
- プラスチック保存瓶 (100ml)

b) 試薬

- E - 4 で調製した標準混合溶液
- E - 5 で調製したマトリックスマッチング用アルミニウム溶液

c) 操作



写真 E -6.3.1 アルミニウム溶液の採取



写真 E -6.3.2 標準混合溶液の採取



写真 E -6.3.3 調製した検量線用溶液

- 1) アルミニウム溶液容器をよく振った後閉栓し、その 50ml (但し、低ソーダ品の Na 測定の場合には 10ml、標準品の Na 測定の場合には 5 ml) ずつをピペットを用いて 100ml のプラスチック全量フラスコ数個に採取する (写真 E -6.3.1)。
- 2) 標準混合溶液をよく振った後閉栓し、その少量を取って直ちにプラスチックビーカーを共洗いする。
- 3) 共洗いしたプラスチックビーカーに標準混合溶液を約 30ml (但し、標準品の Na 測定の場合には約 60ml) 取る。多く取り過ぎても、戻してはならない。
- 4) ピペットを用いてビーカー中の標準混合溶液を 0 ~ 10ml (但し、標準品の Na 測定の場合には 0 ~ 20ml) 段階的に正しく取り、それぞれ、アルミニウム溶液の入った 100ml のプラスチック全量フラスコに加える (写真 E -6.3.2)。
- 5) 水で標線まで薄め、栓をしてよく振り混ぜる。
- 6) 調製した溶液をプラスチック保存瓶に移し替え、ラベルを付しておく (写真 E -6.3.3)。

2. 焼結体試料用

全体の流れを図 E -6.3.2 に示す。

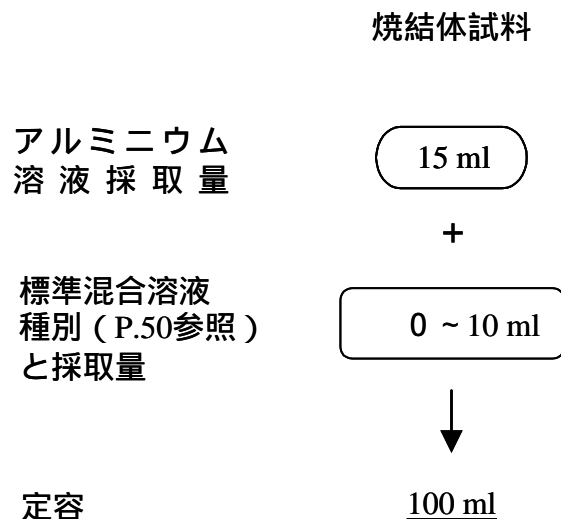


図 E -6.3.2 焼結体試料の原子吸光分析用検量線用溶液の調製

a) 器具

- プラスチックビーカー (100ml)
- プラスチックピペット (0 ~ 20 が採取できるもの)
- プラスチック全量フラスコ (100ml)

プラスチック保存瓶（100ml）

b) 試薬

E -4 で調製した標準混合溶液

E -5 で調製したマトリックスマッチング用アルミニウム溶液

c) 操作

1) アルミニウム溶液容器をよく振った後開栓し、その15ml ずつをピペットを用いて100ml のプラスチック全量フラスコ数個に分取する。

2) 標準混合溶液 をよく振った後開栓し、その少量を取って直ちにプラスチックビーカーを共洗いのする。

3) 共洗いのしたプラスチックビーカーに標準混合溶液 を約30ml（但し、標準品のNa 測定の場合には約60ml）取る。多く取り過ぎても、戻してはならない。

4) ピペットを用いてビーカー中の標準混合溶液 を0～10ml（但し、標準品のNa 測定用には0～20ml）段階的に正しく取り、それぞれ、アルミニウム溶液の入った100ml のプラスチック全量フラスコに加える。

5) 水で標線まで薄め、栓をしてよく振り混ぜる。

6) 調製した溶液をプラスチック保存瓶に移し替え、ラベルを付しておく。

E -7 検量線作成方法

検量線とは、分析を行うにあたって、目的物質の量又は濃度と測定値との関係を求めた特性曲線のことである。一般に、測定値との直線関係が成立する量又は濃度の範囲で利用する。

1. 検量線の作成には、E -6 検量線用溶液の調整方法に従って調製した検量線用溶液を用いる。測定は、F 測定方法のF -2 1CP 発光分光分析法、F -3 フレーム光度分析法及びF -4 原子吸光分析法の測定操作に従って行う。

2. それぞれの検量線用溶液の濃度を横軸に、測定値を縦軸にしてグラフ用紙にプロットし、それぞれのプロットを直線で結んで、原点を通るように平行移動して検量線とする。上記のことを踏まえたうえで、使用する測定装置に付属するデータ処理装置によって検量線を作成してもよい。

F 測定方法

本章では、強熱減量及び試料溶液中の各種金属成分の測定方法（ICP 発光分光分析法，フレイム光度分析法並びに原子吸光分析法）について記述する。

強熱減量

[原理]

粉末試料を所定の温度で所定の時間強熱した時の減量を測る。

[安全対策]

強熱減量の測定では、高温の電気炉の前で操作を行うので、適熱面や耐熱手袋などの保護具を着用する。また、電気炉の周囲に可燃物がないように、整理・整頓しておく。

[分析値の検討・採択]*

分析は、日を変えて2回行う。ここでの分析とは、試料の乾燥、はかり取り、強熱減量の測定に至る全操作のことをいう。

2個の分析値の差が表F.1に示す許容差を越えないときは、その平均を報告値とする。2個の分析値の差が許容差を超えるとときは、更に2回の分析を繰返し、その差が許容差を越えないときは、その平均を報告値とする。これも許容差を超えるとときは、4個の分析値のメジアン（中央値のことで、この場合には4個の分析値を大きい順に並べたときの真ん中の2個の分析値の平均）を報告値とする。

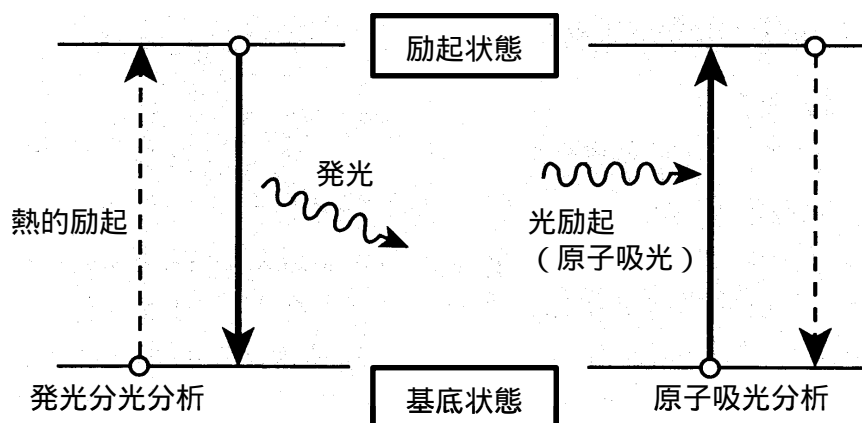
ICP 発光分光分析法，フレイム光度分析法，原子吸光分析法

[原理]

試料溶液中の測定元素は、外部から与えられた熱などのエネルギーによって原子化され、励起状態（エネルギーの高い状態）になる。励起状態になった原子は、エネルギーをスペクトル線（元素に固有の波長の光）として放出して、基底状態（エネルギーの低い安定な状態）に戻る。励起エネルギーとして、ICP 発光分光分析法は誘導結合プラズマを、フレイム光度分析法はフレイム（炎）をそれぞれ用いるものである。

一方、基底状態にある原子に光を照射すると、固有の波長の光だけを吸収（原子吸収）して原子は励起状態になる。

発光強度あるいは吸光度は、共に原子の数すなわち測定元素の濃度に比例するので、発光強度あるいは吸光度を測定することにより、測定元素の濃度を求めることができる。発光分光分析及び原子吸光分析の原理の概略を図F.1に示す。



図F-1 発光分光分析及び原子吸光分析の原理

* JCRS 104 日本セラミックス協会規格 ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法 (1993).

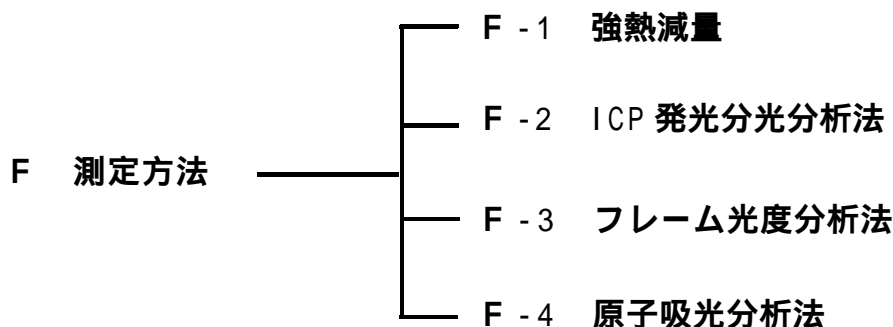
[安全対策]

ICP 発光分光分析法，フレイム光度分析法，原子吸光分析法では，アルゴン，アセチレン，一酸化二窒素，水素などの高圧ガスを使用するため，高圧ガス取締法や一般高圧ガス保安規則等に基づく万全の安全対策を講じなければならない。安全対策については，本マニュアルの A -2 **実験室の安全・衛生及び環境対策**を参照すること。また，測定する元素の中には有毒な燃焼生成ガスを発生するものがあるので，排気に十分な注意を払う必要がある。

[分析値の検討・採択]*

分析は，日を変えて 2 回行う。分析とは，試料の乾燥，はかり取り，分解（溶液化），各種金属成分の測定に至る全操作のことをいう。

2 個の分析値の差が表 F .1 に示す許容差を越えないときは，その平均を報告値とする。2 個の分析値の差が許容差を超えるときは，更に 2 回の分析を繰返し，その差が許容差を越えないときは，その平均を報告値とする。これも許容差を超えるときは，4 個の分析値のメジアン（中央値のことで，この場合には 4 個の分析値を大きい順に並べたときの真ん中の 2 個の分析値の平均）を報告値とする。なお，表 F .1 に示す許容差は，本マニュアルの D -1 **微粉末試料の加圧酸分解方法**に従って得られた試料溶液についてのみ適用する。



F - 1 強熱減量 (LOI)

粉末試料の表面に比較的強く吸着している水分，内部に吸蔵されている水分，不純物として混入している有機物などの含量を求める。試料が安定で組成の明確なひょう量形（酸化アルミニウム）であるとした場合に比べて，どの程度の水分や有機物などを含んでいるかを知ることができる。

1. 装置及び器具

a) 装置

電子天びん（化学はかり）0.1mg のけたまではかれるもの。

電気炉 1100 ± 25 を調節維持可能なもの。

b) 器具

白金るつぼ JIS 30 番，30ml，ふた付き

白金ばさみ 長型

デシケーター 乾燥剤として乾燥用過塩素酸マグネシウムを用いる。

三角架

プラスチック薬さじ

耐熱保護具 遮熱面，耐熱手袋，耐熱前掛け等

（写真 F - 1.1）



写真 F - 1.1 耐熱防護具

* JCRS 104 日本セラミックス協会規格 ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法 (1993).

表 F .1 分析値の許容差

	分析値の許容差 (mass%)		
	高純度品	低ソーダ品	標準品
LOI	0.05	0.05	0.05
CaO	0.0001	0.001	0.001
Cr ₂ O ₃	0.0001	0.001	0.001
Fe ₂ O ₃	0.0001	0.002	0.001
K ₂ O	0.0001	0.001	0.001
MgO	0.0001	0.001	0.001
MnO	0.0001	0.001	0.001
Na ₂ O	0.0002	0.005	0.010
SiO ₂	0.0002	0.006	0.001
TiO ₂	0.0001	0.001	0.001
V ₂ O ₅	0.0001	0.001	0.001
Y ₂ O ₃	0.0001	0.001	0.001
ZrO ₂	0.0001	0.001	0.001

2 . 操作

- 1) 白金るつぼをふたとともに , 電気炉中 1100 ± 25 で 30 分間強 熱する。
- 2) 白金るつぼとふたを電気炉から三角架に降ろし (写真 F -1.2) , 赤熱が消えたら , デシケーターに移し , 室温になるまで放冷する。30 分程度放冷すれば十分である。
- 3) 天びんの皿を専用のハケで清掃し、1 分程度放置後、ゼロ点調整を行う (写真 F -1.3) 。
- 4) 白金るつぼとふたをデシケーターから取出し , 天びんの皿に静かに載せ , その質量を 0 . 1mg のけたまではかる。
- 5) 再び 1) から 4) までの操作を行う。前回の測定値との差が 0.2mg 以内になるまで 1) から 4) までの操作を繰り返す。差が 0.2mg 以内になったときの最終の 4) で得た測定値を記録する。
- 6) 試料約 1.0g を白金るつぼの中に素早くはかり取り , 白金るつぼとふたとの合計質量を 0.1mg のけたまではかり記録する。
- 7) 白金るつぼにすき間を開けてふたをして電気炉に入れる。最初は数 100 で加熱し , 次第に温度を高め , 最終的に 1100 ± 25 で 1 時間強熱する。この際 , 白金るつぼは , できるだけ電気炉の中央に置くようにする (写真 F -1.4) 。
- 8) 白金るつぼとふたを電気炉から取出し , 三角架に降ろし , ふたをする。赤熱が消えたら , デシ



写真 F -1.2 三角架上の白金るつぼ



写真 F -1.3 天びんのゼロ点調整



写真 F -1.4 電気炉中で加熱

ケーターに移し、室温まで放冷する。通常は30分程度放置すれば十分である。

9) 天びんの皿を専用のハケで清掃し、1分程度放置後、ゼロ点調整を行う。

10) 白金るつぼとふたをデシケーターから取出して、天びんの皿に静かに載せ、その質量を0.1mgのけたまではかる。白金るつぼをデシケーターから取出した時、白金るつぼの外底に電気炉断熱材の粉などの異物が付着していないことを確認する。付着物があれば、はかりに載せる前にハケで払い落とす。

11) 次式により強熱減量を小数点以下第2位まで算出する。

$$\text{強熱減量 (mass\%)} = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_0) \times 100$$

ここに、 m_0 : 5) で得た質量 (g)

m_1 : 6) で得た質量 (g)

m_2 : 10) で得た質量 (g)

12) 日を変えて得た2個の分析値が表F.1に示す許容差を超えないときは、その平均を報告値とする。2個の分析値の差が許容差を超えるときは、更に2回の分析を繰返し、その差が許容差を超えないときは、その平均を報告値とする。これも許容差を超えるときは、4個の分析値のメジアン(中央値のことで、この場合には4個の分析値を大きい順に並べたときの真ん中の2個の分析値の平均)を報告値とする。

F-2 ICP 発光分光分析法

酸化カルシウム、酸化クロム()、酸化鉄()、酸化マグネシウム、酸化マンガン()、酸化ケイ素()、酸化チタン()、酸化バナジウム()、酸化イットリウム、酸化ジルコニウムの定量に適用する。

1. 装置

ICP 発光分光分析装置を用いる。アルカリ融解試料の分解溶液の測定に際しては、高塩濃度用のネブライザーとトーチを用いる。あらかじめ、装置の取扱い説明書を熟読し、適切な状態に維持・管理すると共に装置の操作に習熟しておく。

2. 試料

D 試料溶液調製方法に従って調製した試料溶液及び空試験溶液

E-6 検量線用溶液の調製方法に従って調製した検量線用溶液

チェック試料溶液 認証標準物質又はそれに準ずるもの(具体的には、日本セラミックス協会から頒布されているアルミナ微粉末分析用標準試料)から調製した溶液もしくはそれらを基準にして値付けした社内標準試料から調製した溶液のことで、試料溶液と同時に測定することにより、試料の分解から測定に至るまでの全操作の妥当性をチェックすることができる。分析の信頼性を確保するうえで極めて重要であり、チェック用試料溶液の使用を推奨する。

3. 操作

1) 装置の取扱説明書に従ってICP発光分光分析装置を立ち上げ、プラズマを点灯する。

2) 装置を安定化するため、純水を噴霧したまま30分程度放置する(暖機運転)。プラズマ点灯中は、検量線用溶液、チェック試料溶液、空試験溶液、試料溶液を噴霧する以外は、常時純水を噴霧しておく。ICP測定の様子を写真F-2.1に示す。

3) 最適な測定スペクトル線波長は使用するICP発光分光分析装置にも依存するが、通常は表F-2.1に示す波長1)、2)を使用する。また、高次のスペクトル線による測定が可能な装置では、分



写真F-2.1 測定風景

表 F -2.1 測定スペクトル線波長^{1), 2)}

測定元素	測定スペクトル線波長 (nm)
Ca	393.37
Cr	267.72
Fe	259.94
Mg	279.55
Mn	257.61
Si	251.61
Ti	334.94
V	292.40
Y	371.03
Zr	343.82

光干渉(他の原子や分子の近接スペクトル線による妨害),感度などを考慮して高次のスペクトル線を用いるとよい。試料溶液を噴霧して,測定波長において分光干渉がないことを確認する。分光干渉が認められたときには,Boumansの波長表²⁾等により次善の波長を選び,同様に分光干渉が認められないことを確認する。但し,シーケンシャルタイプ(波長掃引型逐次元素測定)又はマルチタイプ(多元素同時測定)の装置にあっては,測定対象とするすべての元素について,元素ごとに測定波長の決定を行う。

- 4) 最高濃度の検量線用溶液をプラズマ中に噴霧して,十分な発光強度(少なくとも4桁以上の積分強度。但し,装置による)が得られるように検出器の感度を調節する。但し,シーケンシャルタイプ又はマルチタイプの装置にあっては,測定対象とするすべての元素について,元素ごとに検出器感度の調節を行う。
- 5) 純水を噴霧し,発光強度が一定レベルに下がるのを待つ。通常は40秒程度で安定する。
- 6) 検量線用溶液の最低濃度溶液をプラズマ中に噴霧する。通常,発光強度は,溶液をプラズマ中に噴霧後15秒程度(予備噴霧時間)で安定する。発光強度が安定した時点の発光強度を一定時間積分し,記録する。例えば,3秒間の発光強度の積分を3回行い,それらの平均値を記録する。通常,予備噴霧,発光強度の積分,平均化,記録は,装置付属のデータ処理装置により実行される。
- 7) 純水を噴霧し,発光強度が一定レベルに下がり安定するのを待つ。
- 8) 用意したすべての検量線用溶液について,低濃度のものから順に噴霧し,6)と同様の要領で発光強度を測定する。
- 9) **E -7 検量線作成方法**に従って,検量線を作成する。
- 10) 5) ~ 7)と同様の要領で,空試験液及び試料溶液の測定を行う。
- 11) 9)で作成した検量線から,空試験液及び試料溶液の測定元素濃度(mg/ml)を求める。通常,これは装置付属のデータ処理装置により,検量線回帰式から自動的に計算され出力される。検量線の濃度範囲からはずれるときは,空試験液及び試料溶液を純水でそれぞれ10倍に希釈するとともに,**E -6 検量線溶液の調製方法**に従ってマトリックスを10分の1にした検量線用溶液*を調製し直して,4)に戻って再度測定を行う。検量線の濃度範囲に収まるまで,10倍希釈を繰り返す。
- 12) 純水を噴霧し,発光強度が一定レベルに下がり安定するのを待つ。
- 13) チェック試料溶液をプラズマ中に噴霧し,6)と同様の要領で測定を行う。

*微粉末試料の場合には,E -6.1.1.c) 1)において,アルミニウム溶液50mlの代わりに5mlを,焼結体試料の場合には,E -6.1.2.c) 1)において,アルミニウム溶液15mlの代わりに1.5mlを,それぞれ取る。

- 14) 9) で作成した検量線から, チェック試料溶液の測定元素濃度 (mg/ml) を求める。通常, これは装置付属のデータ処理装置により, 検量線回帰式から自動的に計算され出力される。この値が分析の信頼性を表す指標となる。あらかじめ決めておいた偏りの範囲内 (例えば ± 3 %) に収まっていることを確認する。はずれるならば, 分析の要求精度を考慮し, 必要があれば, 6) の操作に戻り測定をやり直す。トーチ, 噴霧室, ネプライザーを分解洗浄して, 湖定を 1) からやり直すこともある。
- 15) 純水を噴霧し, 発光強度が一定レベルに下がり安定するのを待つ。通常 40 秒程度噴霧すれば安定する。
- 16) 検量線用溶液の最高濃度溶液を噴霧し, 6) と同様の要領で測定を行う。
- 17) 9) で作成した検量線から, その溶液の測定元素濃度 (mg/ml) を求める。通常, これは装置付属のデータ処理装置により, 検量線回帰式から自動的に計算され出力される。この値は, 感度 (検量線の傾き) の経時変化を表しており, 同一の溶液について先に測定した値の 100 ± 3 % 以内 (要求精度, 濃度に依存する。使用する検量線用溶液の濃度に応じ, あらかじめ許容範囲を決めておく) に入ることを確認する。はずれるならば, 分析の要求精度を考慮し, 必要があれば, 6) の操作に戻り測定をやり直す。トーチ, 噴霧室, ネプライザーを分解洗浄して, 測定を 1) からやり直すこともある。試料溶液, 空試験溶液及びチェック試料溶液の合計が 10 本を超えるならば, 10 本目ごと (15) ~ 17) の操作を繰り返し, 検量線の経時変化をチェックし, 先に述べた必要な処置をとる。
- 18) 純水を噴霧し, 発光強度が一定レベルに下がり安定するのを確認する。
- 19) これで, 1 種類の元素の一連の測定操作を終了する。更に測定する元素があるならば, 3) の操作に戻り, 次の元素の測定に移る。但し, シーケンシャルタイプ又はマルチタイプの装置にあっては, 測定対象とするすべての元素についての測定を一度で行うので, これで終了となる。
- 20) すべての元素の測定が終了したら, 装置の取扱説明書に従ってプラズマを消灯し, 装置の停止操作を行う。
- 21) 分析成分の含有率は次式により, 高純度品の場合は小数点以下第 4 位まで, 低ソーダ品及び標準品の場合は小数点以下第 3 位まで, それぞれ算出する。

$$\text{測定成分含有率 (mass\%)} = (A_1 - A_2) \times 10^{-2} \times F / m$$

ここに A_1 : 11) で得た試料溶液の元素濃度 (mg/ml)
 A_2 : 11) で得た空試験溶液の元素濃度 (mg/ml)
 F : 元素を酸化物に換算する係数
 m : 試料はかり取り量 (g)

- 22) 日を変えて得た 2 個の分析値が表 F.1 に示す許容差を超えないときは, その平均を報告値とする。2 個の分析値の差が許容差を超えるときは, 更に 2 回の分析を繰り返し, その差が許容差を超えないときは, その平均を報告値とする。これも許容差を超えるときは, 4 個の分析値のメジアン (中央値のことで, この場合には 4 個の分析値を大きい順に並べたときの真ん中の 2 個の分析値の平均) を報告値とする。

文献

- 1) JCRS 104 日本セラミックス協会規格 ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法 (1993)。
 2) P.W.J.M.Boumans: Line Coincidence Table for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Pergamon Press Ltd., Oxford (1979)。

F - 3 フレーム光度分析法

高純度品試料中の酸化ナトリウム及び酸化カリウムの定量に適用する。十分な定量精度が得られ

ば、低ソーダ品及び標準品試料中の酸化ナトリウム及び酸化カリウムの定量に適用してもよい。

1. 装置

フレーム光度計を用いる。あらかじめ、装置の取扱い説明書を熟読し、適切な状態に維持・管理するとともに装置の操作に習熟しておく。

2. 試料

D 試料溶液調製方法に従って調製した試料溶液及び空試験廃液

E -6 検量線用溶液の調製方法に従って調製した検量線用溶液

チェック試料溶液 認証標準物質又はそれに準ずるもの（具体的には日本セラミックス協会から頒布されているアルミナ微粉末分析用標準試料）から調製した溶液もしくはそれらを基準にして値付けした社内標準試料から調製した溶液のことで、試料溶液と同時に測定することにより、試料の分解から測定に至るまでの全操作の妥当性をチェックすることができる。分析の信頼性を確保するうえで極めて重要であり、チェック用試料溶液の使用を推奨する。

3. 操作

1) 装置の取扱説明書に従ってフレーム光度分析装置を立ち上げ、バーナーに占火する。スリット幅等を設定した後、検出器感度を中くらいにする。

2) Naは589.0nm, Kは766.5nmの波長に合わせる。Na589.0nmのすぐ近くにはNa589.6nmの発光線があるので、間違えないように注意する。波長調整用溶液を噴霧して、信号強度が最大になるようにバーナー位置を調節する（写真F-3.1）。装置を安定化するため30分程度の暖機運転を行う。

3) 安定した状態では、炎にゆらぎはほとんどなく、制止して見える（写真F-3.2）。炎の長手方向の一部が欠けて炎が連続していない場合には、バーナースロットに難燃あるいは耐火性の炭化物等の付着物があるので、一旦消火してスロットを清掃する。

金属製の薄板（すき間ゲージのようなもの）を用意しておくとき、純水を噴霧した際に炎がゆらいで不安定なときは、噴霧器及びそのドレン系統を調べる。逆火を防止するため、ドレンチューブがドレントラップの液面の常に下にあるように注意する。安定状態になったら、以下のとおり測定を開始する。

4) 検量線用溶液の最高濃度溶液を噴霧し、適当な信号強度が得られるように検出器感度を調節する。

5) 純水を噴霧し、発光強度が一定レベルに下がるのを待つ。

6) 検量線用溶液の最低濃度溶液を噴霧する。発光強度が安定した時点の発光強度を一定時間積分し、記録する。例えば、3秒間の発光強度の積分を3回行い、それらの平均値を記録する。通常、発光強度の積分、平均化、処理装置により実行される。

7) 純水を噴霧して発光強度が一定レベルに下がるのを待つ。

8) 用意したすべての検量線用溶液について、低濃度のものから順に噴霧し、6)と同様の要領で発光強度を測定する。

9) E-7 検量線作成方法に従って、検量線を作成する。

10) 5)～7)と同様の要領で、空試験溶液及び試料溶液の測定を行う。

11) 9)で作成した検量線から、空試験溶液及び試料溶液の測定元素濃度(mg/ml)を求める。通常、



写真F-3.1 バーナー位置の調節



写真F-3.2 安定した炎

これは装置付属のデータ処理装置により、検量線回帰式から自動的に計算され出力される。検量線の濃度範囲からはずれるときは、空試験溶液及び試料溶液を純水でそれぞれ10倍に希釈するとともに、E -6 検量線溶液の調製方法に従ってマトリックスを10分の1にした検量線溶液*を調製し直して、4)に戻って再度測定を行う。検量線の濃度範囲に収まるまで、10倍希釈を繰り返す。

- 12) 純水を噴霧し、発光強度が一定レベルに下がり安定するのを待つ。
- 13) チェック試料溶液を噴霧し、6)と同様の要領で測定を行う。
- 14) 9)で作成した検量線から、チェック試料溶液の測定元素濃度(mg/ml)を求める。通常、これは装置付属のデータ処理装置により、検量線回帰式から自動的に計算され出力される。この値が分析の信頼性を表す指標となる。あらかじめ決めておいた偏りの範囲内(例えば±3%)に収まっていることを確認する。はずれるならば、分析の要求精度を考慮し、必要があれば、6)の操作に戻り測定をやり直す。パーナーやネブライザーを分解洗浄して、測定を1)からやり直すこともある。
- 15) 純水を噴霧し、発光強度が一定レベルに下がり安定するのを待つ。
- 16) 検量線用溶液の最高濃度溶液を噴霧し、6)と同様の要領で測定を行う。
- 17) 9)で作成した検量線から、その溶液の測定元素濃度(mg/ml)を求める。通常、これは装置付属のデータ処理装置により、検量線回帰式から自動的に計算され出力される。この値は、感度(検量線の傾き)の経時変化を表しており、同一の溶液について先に測定した値の100 ± 3%以内(要求精度、濃度に依存する。使用する検量線用溶液の濃度に応じ、あらかじめ許容範囲を決めておく)に入ることを確認する。はずれるならば、分析の要求精度を考慮し、必要があれば、6)の操作に戻り測定をやり直す。パーナーやネブライザーを分解洗浄して、測定を1)からやり直すこともある。試料溶液、空試験溶液及びチェック試料溶液の合計が10本を超えるならば、10本目ごとに15)~17)の操作を繰り返し、検量線の経時変化をチェックし、先に述べた必要な処置をとる。
- 18) 純水を噴霧し、発光強度が一定レベルに下がり安定するのを確認する。
- 19) これで、1種類の元素の一連の測定操作を終了する。更に測定する元素があるならば、2)の操作に戻り、次の元素の測定に移る。
- 20) 測定が終了したら、5~10分間純水を噴霧してパーナーチャンバー内部を洗浄する。その後、装置の取扱説明書に従ってパーナーを消火し、装置の停止操作を行う。
- 21) 分析成分の含有率は次式により、小数点以下第4位(低ソーダ品及び標準品の場合は小数点以下第3位)まで算出する。

$$\text{測定成分含有率 (mass\%)} = (A_1 - A_2) \times 10^{-2} \times F / m$$

ここに A₁: 11)で得た試料溶液の元素濃度(mg/ml)

A₂: 11)で得た空試験溶液の元素濃度(mg/ml)

F: 元素を酸化物に換算する係数

m: 試料はかり取り量(g)

- 22) 日を変えて得た2個の分析値が表F.1に示す許容差を超えないときは、その平均を報告値とする。2個の分析値の差が許容差を超えるときは、更に2回の分析を繰り返し、その差が許容差を超えないときは、その平均を報告値とする。これも許容差を超えるときは、4個の分析値のメジアン(中央値のことで、この場合には4個の分析値を大きい順に並べたときの真ん中の2個の分析値の平均)を報告値とする。

F - 4 原子吸光分析

低ソーダ品及び標準品試料中の酸化ナトリウム及び酸化カリウムの定量に適用する。十分な定量精

*微粉末試料の場合には、E -6.2.1.c) 1)において、アルミニウム溶液50mlの代わりに5mlを、焼結体試料の場合には、E -6.2.2.c) 1)において、アルミニウム溶液15mlの代わりに1.5mlを、それぞれ取る。

度が得られれば、高純度品試料中の酸化ナトリウム及び酸化カリウムの定量に適してもよい。

1. 装置

原子吸光分析装置を用いる。あらかじめ、装置の取扱い説明書を熟読し、適切な状態に維持・管理するとともに装置の操作に習熟しておく。

2. 試料

D 試料溶液調製方法に従って調製した試料溶液及び空試験溶液。但し、微粉末試料の低ソーダ品のNa測定の場合には5倍希釈した溶液を、微粉末試料の標準品のNa測定の場合には10倍希釈した溶液をそれぞれ用いる。

E -6 検量線用溶液の調製方法に従って調製した検量線用溶液

チェック試料溶液 認証標準物質又はそれに準ずるもの（具体的には日本セラミックス協会から頒布されているアルミナ微粉末分析用標準試料）から調製した溶液もしくはそれらを基準にして値付けした社内標準試料から調製した溶液のことで、試料溶液と同時に測定することにより、試料の分解から測定に至るまでの全操作の妥当性をチェックすることができる。分析の信頼性を確保するうえで極めて重要であり、チェック用試料溶液の使用を推奨する。

3. 操作

1) 装置の取扱説明書に従って原子吸光分析装置を立ち上げ、ランプ電流値、スリット幅等を設定する。

2) Naは589.0nm, Kは766.5nmの波長に合わせる。Na589.0nmのすぐ近くにはNa589.6nmの発光線があるので、間違えないように注意する。波長調整用溶液を噴霧して、信号強度が最大になるようにランプ位置及びバーナー位置を調節することにより、光軸調整を行う（写真F-4.1。バーナーを点火して、装置を安定化するため30分程度の暖機運転を行う。



写真F-4.1 ランプ位置の調節

3) 安定した状態では、炎に揺らぎはほとんどなく、静止して見える。炎の長手方向の一都が欠けて炎が連続していない場合には、バーナースロットに難燃あるいは耐火性の炭化物等の付着物があるので、一旦消火してスロットを清掃する。金属製の薄板（すき間ゲージのようなもの）を用意しておくことと重宝する。純水を噴霧したときに炎がゆらいで不安定なときは、噴霧器及びそのドレン系統を調べる。逆火を防止するため、ドレンチューブがドレントラップの液面の常に下にあるように注意する。安定状態になったら、以下のとおり測定を開始する。

4) 純水を噴霧し、吸光度が一定レベルに下がるのを待ち、吸光度をゼロに合わせる。

5) F-3.3.6) ~ 19) に準じて測定を行う。但し、発光強度の代わりに吸光度を記録する。試料溶液の測定元素濃度が検量線の濃度範囲からはずれるときは、空試験溶液及び試料溶液を純水でそれぞれ10倍に希釈するとともに、E-6 検量線溶液の調製方法に従ってマトリックスを10分の1にした検量線溶液*を調製し直して、4)に戻って再度測定を行う。検量線の濃度範囲に収まるまで、10倍希釈を繰り返す。

6) 測定が終了したら、5～10分間純水を噴霧してバーナーチャンバー内部を洗浄する。その後、装置の取扱説明書に従ってバーナーを消火し、装置の停止操作を行う。

*微粉末試料の場合には、E-6.3.1.c) 1)において、アルミニウム溶液50mlの代わりに5mlを、焼結体試料の場合には、E-6.3.2.c) 1)において、アルミニウム溶液15mlの代わりに1.5mlを、それぞれ取る。

7) 分析成分の含有率は次式により，小数点以下第3位（高純度品の場合は小数点以下第4位）まで算出する。

$$\text{測定成分含有率 (mass\%)} = (A_1 - A_2) \times 10^{-2} \times F / m$$

ここに A_1 : 5) で得た試料溶液の元素濃度 (mg/ml)

A_2 : 5) で得た空試験溶液め元素濃度 (mg/ml)

F : 元素を酸化物に換算する係数

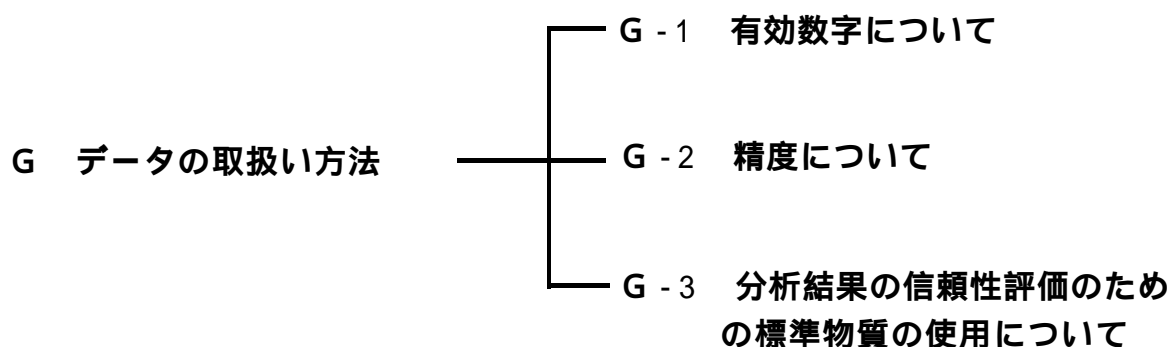
m : 試料はかり取り量 (g)

8) 日を変えて得た2個の分析値が表F.1に示す許容差を超えないときは，その平均を報告値とする。2個の分析値の差が許容差を超えるときは，更に2回の分析を繰返し，その差が許容差を超えないときは，その平均を報告値とする。これも許容差を超えるときは，4個の分析値のメジアン(中央値のことで，この場合には4個の分析値を大きい順に並べたときの真ん中の2個の分析値の平均)を報告値とする。

G データの取扱い方法

前章までに記述した分解・測定を行うことによって得られるデータは、各試料について強熱減量と12種類の金属元素含有量の計13個の測定値である。各試料についてそれぞれ複数回の測定を行い、更に空試験や標準試料についての測定も行うので、かなりの数の測定値が得られることになる。これらの測定値はいずれも真の値（真値：測定試料について絶対に正しい値）とはいえ、必ず幾らかの誤差（真値からのずれ）を含んでいるものと考えなければならない。しかしながら、真値とは神ならぬ身のいかなる人も知り得るものではなく、真値が分からない以上、誤差がどの程度なのかを知る術はない。分析者ができることは、分析値の信頼性がどれくらいかということを見積もることだけである。

本章では、誤差を含んだ測定値を取扱うための有効数字の取扱い方、測定値の信頼性を考えるために必要な精度の考え方や、標準物質の使用について記述する。



G - 1 有効数字について

有効数字とは、JISの定義1)によれば、「測定結果などを表わす数字のうちで、位取りを示すだけのゼロを除いた意味のある数字」である。

測定結果の数値は、あるけた数の有効数字で表わされる。有効数字には確実である数字及びプラス1けたのやや不確実性をもった数字とを含めるのが普通である。ゼロの場合、その数の一部であるときは意味のある数字として取扱うが、単に位取りを表わす場合はそうではない。例えば、誤差範囲が $\pm 0.0001\text{g}$ であることが分かっている 1.0234g の重量は5けたの有効数字をもっているが、同じ誤差範囲内にある 0.0234g の重量は3けたの有効数字しかもたないことになる。また、 0.0234g の最初の2つのゼロはけた数を示すだけで有効数字ではない。これを mg 単位で表わすと 23400mg となるが、10のけたと1のけたのゼロが有効数字かどうか紛らわしい。これらのゼロが何らかの形で有効であることが示されているときは、有効数字として扱うことができるが、普通は有効数字としては扱わない。有効数字を明確に示す一つの方法は、数を科学的記数法（10のべき乗）で書くことである。この記数法によれば、10のべき乗の前の第1因子に含まれる数字はすべて有効である。上の数字の例をその形に書くと、 $234 \times 10^2\text{mg}$ あるいは $2.34 \times 10^4\text{mg}$ となる。 0.02340g の重量の場合は最後のゼロは有効数字であり、4けたの有効数字ということになる（これは科学的記数法によれば、 $2.340 \times 10^{-2}\text{g}$ と表わせる）。

次に、掛け算・割り算が入る場合の有効数字について述べる。多くの測定値においては、有効数字の最後のけたは推測により求めたものであり、正確な数字とはいえない。この測定値を使つての掛け算・割り算では、計算結果に不確かな数字が含まれる。結果の不確かさは値の中で最も不確かなもの、すなわち最も有効数字のけた数の少ないものに支配される。

例えば、次の計算をする。

$$\frac{123.45 \times 0.234}{0.3456} = 83.\overset{6}{\cancel{6859276}}$$

最も不確かな値は有効数字3けたの0.234であるので、結果は83.6と表わす。掛け算や割り算では、それぞれの段階での結果を最終の結果の有効数字の数まで四捨五入してもよいが、一般には1けた

余分に計算しておき，最終の結果を四捨五入する方がよい。

足し算・引き算の場合の有効数字について述べる。有効数字のけた数が異なる数字の足し算・引き算では，有効数字のけた数が最も少ない数字の位に左右される。二酸化チタン (TiO_2) の分子量をチタンと酸素の原子量から計算して求めると，

Ti	47.8671	
0	15.9994	3
0	15.9994	3
<hr/>		
	79.8659	6

チタンの原子量単位は，0.0001原子単位までしか知られていないので，チタンを含む化合物の分子量は，0.0001より正確には求められない。それ故， TiO_2 の分子量は，79.86596ではなく，79.8660となる。足し引きするそれぞれの数は計算する前に最少けた数の有効数字の最小の位まで四捨五入しておいてもよいが，1けた余分に求めておいて最後に四捨五入すればよい。^{*}

試料中の成分分析の際の有効数字について考えてみよう。分析では，試料のはかり取り，定容，機器測定などの操作を行う。最後に得られる機器測定値がそのまま試料中の成分含量を示すものではない。測定値の濃度への換算が必要となる。このような換算に当っては，各操作で得られる数値の有効数字が密接に関係してくる。その際に上に述べた有効数字に関する事項に注意する必要がある。以下にまとめると，

- 1) 有効数字の最後のけたの数字は， ± 1 の不確かさをもつ。
- 2) 数字を丸めるには四捨五入する。
- 3) 掛け算・割り算の計算結果の不確かさは，値の中で最も不確かなもの，すなわち最も有効数字のけた数の少ないものに支配される。最少けた数の有効数字より1けた余分に計算しておき，最終の結果を四捨五入する。
- 4) 足し算・引き算は，最少けた数の有効数字より1けた余分の位まで計算をしてから，最後に四捨五入する。

最近では，計算は電卓で行われることがほとんどである。電卓を使う場合は，各数字ごとに有効数字をうんぬんするのでなく，すべてのけた数を最後までそのままにしておき，最後に数字を四捨五入してもよい。

有効数字の重要性について考えると，分析では以下の2つの点が問題となる。第一は，ピペットや全量フラスコなどの体積計を用いる定容操作までの精確さ（プラスチック体積計の誤差については，【参考】欄を参照）を考えると，有効数字は3～4けたといえよう。第二は，それぞれの分析機器測定においてどれくらいの精度が得られるかということである。例えば，原子吸光分析法における吸光度測定では，有効数字は3けた（例：吸光度 $A = 0.456$ ）までであるので，4けた以上を測定しても無意味といえる。ICP発光分光分析法，フレイム光度分析法においても同様である。一般にこれらの分析機器の測定値には，測定元素の含有量によっては， $\pm 1\%$ 程度，場合によっては，数%を超えるばらつきがあることを承知しておいて欲しい。

最後に，以下のことをつけ加えておきたい。コンピュータを内蔵した近年の分析装置は，しばしば異常に多くのけた数の数字を表示することがある。このようなときは，分析者は有効数字について考察し，表示された数字の評価を行うことが必要である。

なお，有効数字を理解してもらうため，有効数字を算出するにあたっての数字の丸め方は本文では四捨五入方式に従って述べたが，正式にはJIS²⁾に規定された方法に従って行うことになる。

【参考】プラスチック体積計の誤差

^{*}市販の試薬では，通常小数点以下2けたまで表示されている。

本マニュアルで主に使用するプラスチック体積計は、100～500ml 全量フラスコ並びに1～10ml ピペット（プッシュボタン式が多い）である。表G-1.1にメーカーのカタログから引用した体積計の誤差の例^{3),4)}を示す。

表G-1.1に示した誤差は、あくまでメーカーの表示値である。かつて100ml 全量フラスコの校正を行ったとき、1 ml もの誤差があったことを記憶している。各体積計の校正をしなければ、プラスチック体積計には表示値以上の誤差を有している場合もあると考えておいた方がよい。

表G-1.1 プラスチック体積計の誤差の一例^{3),4)}

	容量 (ml)	誤差 (%)
全量フラスコ	100	±0.16
	250	±0.10
	500	±0.08
ピペット	2.5	±1.0
	5	±0.5
	10	±0.3

プラスチック体積計を用いる定容操作では、誤差の表示値からは4けたの有効数字も可能であるが、体積計の校正を行わない場合には、定容操作全体における有効数字は、3けたまでとした方が無難である。

文献

- 1) JIS K 0211 分析化学用語（基礎部門）(1997 確認)。
- 2) JIS Z 8401 数値の丸め方（1994 確認）。
- 3) ナルゲンカタログ
- 4) エッペンドルフカタログ

G-2 精度について

JIS^{1),2)}の定義によると、測定値の信頼性（精確さ）は、「精度（精密さ）または真度（正確さ）の期待できる程度」とされている。ここで精度とは「測定値におけるばらつきの程度」であり、真度は「真の値からのかたよりの程度」である。ばらつきの程度が小さければ精度が高く、かたよりの程度が小さければ精度が高い、ということになる。ここでは精度についてのみ記述し、精度に関しては触れない。次節に記述する標準物質に関する事項を参考にして頂きたい。

精度には繰返し精度（併行精度ともいう）と再現精度の2つの表現がある。繰返し精度は、「同一の測定手順、同一の測定者、同一の条件下で用いられた同一の測定装置、同一の場所、短時間での繰返しについて、すべての条件どおりに行われた、同一の測定量の連続する測定における結果間の一致の程度」であり、再現精度は、「測定の原理又は方法、測定者、測定装置、場所、使用条件、時間の条件を変えて測定を行ったときの、同一の測定量の測定結果の一致の程度」を意味している³⁾。更に再現精度には同一試験室での再現精度である室内再現精度と、異なる試験室間での精度を表す室間再現精度とに区別される。図G-2.1に、測定値の信頼性に関する用語の系統図³⁾を示す。

ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析法を定めたJCRS 104⁴⁾においては、同一成分の測定について、日を変えて2回の分析を繰返して行い、得られた2個の分析値がある一定の許容差（表F.1参照）を超えないときは、その2回の値の平均値を報告値とするように規定している。そして2個の分析値がこの許容差を超えるときには、更に2回の分析を繰返して行い、その差が許容差を超えないときはその平均を、これも許容差を超えるときは4個の分析値のメジアン（中央値：測定値を大きさの順に並べたとき、測定値の個数が奇数ならば真ん中の値、偶数ならば真ん中の2つの平均値）を報告値とするように記述している。こうすることにより、分析者が犯した偶発的なミスや、測

定装置の突発的な異常など、分析者を取巻く種々の環境の変化による分析値の異常を排除し、一定の分析精度を維持することができる。

日を変えて（連続する日と限っているわけではない）行う2回の測定は、同じ分析者が同じ操作を行って試料を処理し、同じ装置を用いて測定するのが一般的であると思われる。その場合の精度は、上記の精度の分類からすると、分析日が異なるので繰返し精度ではない。室内再現精度ではあるが、異なるのは分析日だけであり、「繰返し精度的な室内再現精度」とでもいえる、いわば中間的な精度である。

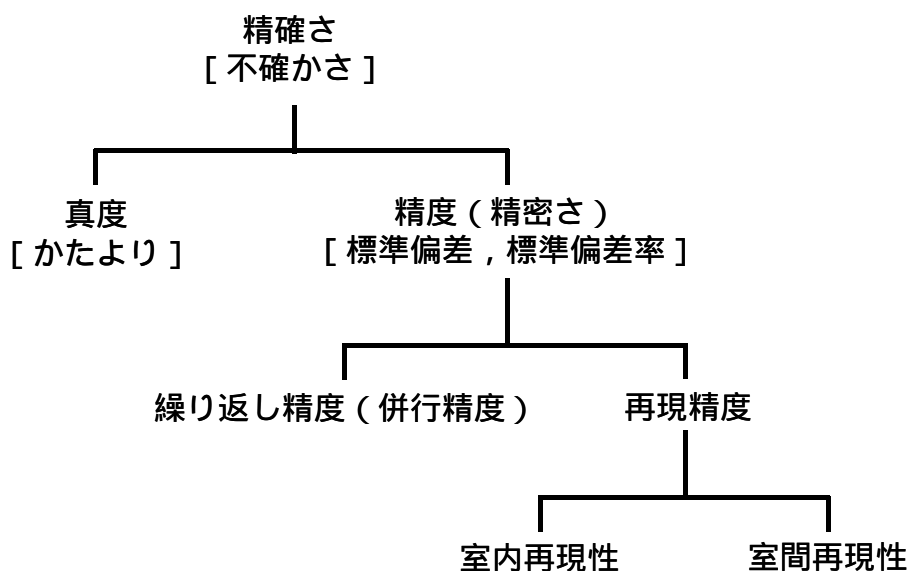


図 G -2.1 測定値の信頼性に関する用語の系統図³⁾

良好な精度が得られなかった場合、分析者がまず真っ先に行うべきは、自己の実験ノートを読み返し、実験時の自己の行動や周囲の状況を振り返って、ミスや異常がなかったか否か疑ってみるであろう。しかし分析者が責を負わなければならない場合ばかりではと言えない。とりわけ焼結体試料において可能性が高いが、試料中において幾つかの成分濃度がばらついているといった場合もあるからである。ある試料から幾つかの部分に分取して分析を行い、得られた分析結果のばらつきについて検討した場合、すべての成分の分析結果の精度が良ければ文句はないが、ある幾つかの成分についてのみ精度が悪かった場合には、試料中においてそれらの成分が偏在していた可能性もある。また、濃度が低く検出限界値に近くて精度の低い結果しか得られない場合もある。純度の非常に高い試料を分析した際には、すべての不純物の濃度が低く、精度の良くない分析結果しか得られないという場合もある。こうした場合には同じ試料から異なる多数（5以上）の部分を採用して分析し、結果の平均値と標準偏差を求めると、試料に関する有益な知見が得られることがある。分析値がばらついた場合には、その理由について幾つかの可能性を考慮し、慎重に判断すべきである。

文献

- 1) JIS K 0211 分析化学用語（基礎部門）(1997 確認)。
- 2) JIS Q 0030 標準物質に関連して用いられる用語及び定義（1997）。
- 3) 久保田正明：久保田正明編「標準物質」, PI, 日刊工業新聞社（1998）。
- 4) JCRS 104 ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法（1993）。

G - 3 分析結果の信頼性評価のための標準物質の使用について

本マニュアルに示した測定項目のうち、強熱減量は重量変化を計測する絶対法であり、金属元素(酸化物)含有量の定量は、検量線用溶液を必要とするいわゆる機器分析法による相対法である。前者は

天びんを、後者はICP発光分光分析計やフレーム光度分析計，原子吸光分析計を用いて測定する。天びんや分析機器はきちんと校正された装置を用い，検量線用溶液には計量法トレーサビリティ制度に適合した金属標準液を用いる。しかし，それだけでは得られた結果の信頼性は十分とは言えない。分析者という信頼性の必ずしも評価できない「人」が，それらを取扱うからである。いかに技術的に定評のある分析者といえども，100%ミスを行わないと保証することはできない。また，分析者がミスを犯さなくとも，装置を含めて分析者を取巻く環境にも，100%の信頼性の保証を与えることはできない。

分析結果の信頼性を評価するには，分析試料に組成の似た，あらかじめ分析結果の分かっている基準となる試料を，実際に分析試料について行うのと同じ操作を行って分析し，得られた結果と基準とした試料に表示された値とを比較する。両者の一致の度合いから，ばらつきや偏りといった分析者の得た分析結果の信頼性を評価することができる。こうした目的に用いる基準となる試料を標準物質と呼び，その値が認証団体（例えばNISTなど）によって認証されたものを，認証標準物質（CRM）という。認証標準物質を基準にするのが望ましいが，残念ながらファインセラミックス用アルミナの認証標準物質は現時点では世界中どこにも存在しない。それに準ずるものとして，日本セラミックス協会からアルミナ微粉末分析用標準物質3種類（JCRM R 031，R 032，R 033 アルミナ（微粉末），同協会では標準試料という名称で呼んでいる）が頒布されている。これらアルミナ微粉末分析用標準物質3種類には，本マニュアルに記述したのと同じ手法により得られた含有金属元素（酸化物）の分析値（共同分析での中心値とその95%信頼限界）が添付されている。表G-3.1にアルミナ標準物質3種類の分析値²⁾を示す。

分析者はこれらを手し，D-1及びF-2，F-3，F-1に示したように，試料と同時に標準物質の分解・測定を行い，得られた結果が示されている値とどの程度一致するか確かめる。一致の度合いが低ければ，その要因について検討し要因を排除する。そうすることにより，より正確な（真度，精度とも高い）分析値を得ることができるようになる。日本セラミックス協会頒布のアルミナ微粉末分析用標準物質の代わりに，これらの標準物質を基準に値付けされた社内標準試料を用いることも可能である。市販の標準物質はもちろん，社内標準試料も組成に変化が起きないように，保管には十分な注意を払う必要がある。

本マニュアルで対象としたファインセラミックス用アルミナの標準物質は，上記の日本セラミックス協会の3種類以外には存在しない。まず，これらを認証標準物質として登録するための努力が必要である。しかしながら，分析試料に似た組成のものが必要であるのだから，実際に分析者が必要とする標準物質は，焼結体を含めて多種多様である。そういった要求に対応するにはほど遠いのが現状である。焼結体を含めて，アルミナ標準物質の今後の一層の整備を望みたい。

表G-3.1 日本セラミックス協会アルミナ微粉末標準物質の分析値²⁾

	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
R 031 *	0.0009 ±0.0001	0.0000 ±0.0000	0.0002 ±0.0000	0.0001 ±0.0000	0.0000 ±0.0001	0.0019 ±0.0001	0.0003 ±0.0000
R 032 *	0.015 ±0.000	0.002 ±0.000	0.013 ±0.000	0.034 ±0.001	0.001 ±0.000	0.343 ±0.004	0.003 ±0.000
R 033 *	0.095 ±0.002	0.004 ±0.000	0.015 ±0.000	0.020 ±0.001	0.001 ±0.000	0.064 ±0.002	0.003 ±0.000

*平均値の95%信頼限界

文献

- 1) 久保田正明：久保田正明編「標準物質」，PI，日刊工業新聞社（1998）。
- 2) 日本セラミックス協会標準試料添付資料（1993）。

編集を終えて

本マニュアルの作成にあたって委員会を作ること、その下に実務を担当するワーキンググループ(WG)委員会を置くことなどを、内々で相談したのが平成10年7月末。両委員会の委員の人選を経て、第1回のWG委員会を持ったのが同年10月半ば。第1回の本委員会開催が10月下旬だった。そこでマニュアルの内容と各委員の執筆分担が決まり、執筆に取掛かった。自分たちが普段やっている手順をそのまま文章にするだけだから、簡単なことと、たかをくくって書き始めたのだが、実際に文章にしてみると甘くはなかった。普段何気なくやっている手慣れた動作であるが、それをきちんとした文章にするのはなかなか大変だった。

それでも11月末には原稿がほとんど集まって、今度はそれをとりまとめようとする、大きな壁に直面した。執筆者によって日常のやり方が違うため、それぞれの内容に差があるのである。もちろんJISやJCRSに規定されたような、骨格的な事項については問題ないのだが、それ以外のこと、例えば加圧分解容器の洗浄方法等については、執筆者はそれぞれ日常やっている自分の手法を持っている。これらは規定されたものではなく、それぞれが経験的なノウハウである。従って、他所ではどういう方法でやっているかということを知りたい。原稿に記述された他所の方法を知って、「そういうことをしているのか、なるほどね。」ということが結構多かった。マニュアルには必要十分でかつ最小限の作業レベルが記述されているのが望ましいが、それをどのレベルにするか、ということを決めるのは非常に難しい。またJISやJCRSに記載されている事項についても、その意義や由来を突き詰めていくと分からない点が多々あり、記述する内容について、かなりの議論を要した。幸い委員にはこれまで多くのJISやJCRSをまとめてこられたベテランが何人もおられ、その方々の意見や説明を参考にすることができた。従って、我々委員にとっても随分勉強になることが多かった。

分析業務の経験が1年程度で、これからファインセラミックスの分析に取り組もうという読者に役立つマニュアルを作るのであるが、細大もろさずを目指してあまり細かいことまで書くと、やる気がなくなってしまう恐れがあるのではないかと、という配慮から、本マニュアルはいわば必要最小限の内容になっている。しかしながら、ファインセラミックスの範ちゅうに含まれるアルミナの分析に必要な事柄は、すべて網羅していると思っている。また、実験上の安全確保についても、十分な配慮をしたつもりである。

両委員会の活動記録を衰に示した。約5ヶ月の間に、10回のWG委員会と2回の本委員会が開催されている。しかしそればかりではない。各委員には多忙な日常業務の合間を縫って原稿の執筆をして頂いた。更に朝から深夜に及ぶ校正や編集作業等、休日を返上しての努力があった。これらの労に対して感謝の意を表したい。

これらの努力にもかかわらず、不備な点は多々あると思われる。執筆者は皆、斯界におけるベテランであり、初心者が持つであろう疑問を想定して、できるだけ分かり易く説明したつもりである。だが、思い至らなかった疑問があるかもしれない。説明が不十分な事柄もあろう。また、できるだけ内容や文章の統一にも努めたが、時間切れで不十分な点が残ってしまったことは否めない。それらを指摘して頂けると有り難いと思う。

本マニュアルは「ファインセラミックス製造過程における化学分析前処理技術のマニュアル」であり、今回のアルミナだけで完結するものではない。今回のアルミナは、一連のファインセラミックスの分析技術のマニュアル化の第一段に位置づけられるものであり、今後、炭化ケイ素や窒化ケイ素、ジルコニア等、種々の材料についても同様のマニュアルの作成を考えている。今後とも一層のご支援をお願いしたい。

本マニュアルが、これからアルミナの分析に取り組もうという方々にとって大いにお役に立てば、作業にかかわった者一同、これに勝る喜びはない。

財団法人ファインセラミックスセンター

「ファインセラミックス製造過程における化学分析

前処理技術のマニュアル」作成委員会 WG委員会

平成10年度ものづくり人材基盤整備事業
「ファインセラミックス製造過程における化学分析前処理技術のマニュアル」
作成委員会 委員名簿（敬称略・順不同）

委員長	石塚 紀夫	新潟大学理学部 自然環境科学科 教授
WG 主査	上菘 義則	工業技術院名古屋工業技術研究徐 化学部計測化学研究室 室長
委員	高 竜磨	昭和電工株式会社総合研究所 分析物性センター 主席研究員
委員	多田 格三	社団法人日本セラミックス協会 原料部会化学 分析分科会 元主査
WG 委員	生川 章	日本ガイシ株式会社研究開発本部 材料研究所 1G グループリーダー
委員	布施美智雄	社団法人日本セラミックス協会 原料部会化学 分析分科会 主査, 同窯業標準化委員会 委員
委員	舟戸巳知雄	社団法人日本セラミックス協会 原料部会化学 分析分科会 幹事, 同窯業標準化委員会 委員
WG 委員	森川 久	工業技術院名古屋工業技術研究所 化学部計測化学研究室 主任研究官
事務局	松井 實	(財)ファインセラミックスセンター
	金 順一	〃
	内藤 政男	〃
	柳澤 雅明	(主担当者) 〃
	池田 泰	〃
	小川 留由	〃
	鈴木佐知子	〃
	早川 一幸	〃

平成10年度ものづくり人材基盤整備事業
「ファインセラミックス製造過程における化学分析前処理技術のマニュアル」
作成委員会及びワーキンググループ(WG)委員会活動記録

平成10年10月16日(金)	第1回WG委員会(ファインセラミックスセンター)
平成10年10月23日(金)	第1回委員会(日本セラミックス協会会議室)
平成10年11月13日(金)	第2回WG委員会(ファインセラミックスセンター)
平成10年11月27日(金)	第3回WG委員会(ファインセラミックスセンター)
平成10年12月9日(水)	第4回WG委員会(ファインセラミックスセンター)
平成10年12月15日(火)	第5回WG委員会(ファインセラミックスセンター)
平成11年1月19日(火)	第6回WG委員会(ファインセラミックスセンター)
平成11年1月21日(木)	第7回WG委員会(ファインセラミックスセンター)
平成11年2月3日(水)	第8回WG委員会(ファインセラミックスセンター)
平成10年2月15日(月)	第9回WG委員会(ファインセラミックスセンター)
平成10年2月16日(火)	第10回WG委員会(ファインセラミックスセンター)
平成10年2月17日(水)	第2回委員会(日本セラミックス協会会議室)