

本年は「試料分解・調製法」を取り上げました。1990年以来の企画です。分析実務に携わる読者のご要望にお応えできるよう、従来からの分野に加え、プラスチックや混合系試料等、最近注目されている新たな分析対象物も取り上げます。

「ぶんせき」編集委員会

地球化学試料

地球化学では、岩石、鉱物、^{ふんじん}粉塵といった固体試料から、海水、湖水、河川水といった液体試料、さらには、大気、火山ガス、岩石に含まれる微量成分ガスといった気体試料まで、幅広い形態の試料が分析対象となる。分析技術の進歩に伴い、試料を分析前処理することなく、迅速かつ高感度で化学分析を行うことが可能になったが、より信頼性の高い分析データを得るためには、試料を化学処理し、分析対象元素（あるいは分子種）を分離・抽出することが、現在でも基本である。液体試料や気体試料では、試料の分解操作を行うことなく、目的成分の化学分離が可能であるが、固体試料に関しては、分離操作に先駆け、試料を分解・溶液化する必要がある。そこで本稿では、固体地球化学試料の分解法の特徴と注意点、そして最近の動向をまとめた。

1 分解前処理

試料が大きな場合は、ステンレス鋼製乳鉢で数 mm サイズになるまで粉碎する。乳鉢から鉄、ニッケル、クロムが混入する可能性があるため、粉碎に先駆け乳鉢をよく磨いておく。次にメノウ乳鉢で細粉化する（メノウは主成分が SiO_2 であるため、分析元素の汚染が少ない）。メノウ（モース硬度 6.5~7）よりも硬い試料も多いが、このような試料は、注意して押しつぶす（こすらない）ことで粉碎できる。しかし、一般的には硬い試料の粉碎には窒化ボロンやタングステンカーバイド製の乳鉢を用いる。これらの乳鉢は高価であるうえ、ボロンやタングステンなどの汚染は避けられないという問題もある。固体試料の粉碎は、試料分解において最も重要な作業である。試料が分解・溶液化できるかどうかは、試料粉碎にかかっていると言ってもよい。手で触ってみて、粉碎試料にざらざら感があれば、分解・溶液化は期待できない。

2 薬品の選択

試料を化学分解する場合、まずどのような試薬を用いるかを選択する。天然試料には水溶性のもの（例えば、岩塩、硝石など）もあるが、一般には酸やアルカリ等を用いて分解処理する。試料に応じて適切な試薬は異なるが、いくつかの代表的な鉱物に対する分解試薬を表 1 にまとめた。この表は、典型的

表 1 鉱物種と一般的な分解試薬

	酸分解			アルカリ融解
	HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , 王水	HF, HF + H ₂ SO ₄ , HF + HClO ₄	HClO ₄	
元素鉱物 (Cu, Ag, Au, Pt 等)	○			
炭酸塩鉱物 (方解石, アラレ石等)	○	×		
酸化物鉱物 (赤鉄鉱, クロム鉄鉱, ルチル等)	○			○
硫化物鉱物 (黄鉄鉱, 黄銅鉱, 方鉛鉱等)	△		○	
リン酸塩鉱物 (モナズ石, リン灰石, ゼノタイム等)	○			○
ケイ酸塩鉱物 (長石類, 輝石類, 雲母類)		○		○

* Lawrence-Smith 法

な場合をまとめたものであり、例外もあることに注意されたい。

分解試薬として最初に考えるべき試薬は酸である。酸は、比較的高純度試薬が入手しやすく分析元素への汚染を低減できるほか、分解後、試料を加熱するだけで、余分な試薬（分解用の酸）の除去が可能であるという特長をもつ。塩酸、硫酸、硝酸、王水を用いた酸分解は、元素鉱物、炭酸塩鉱物、酸化物鉱物、リン酸塩鉱物、ケイ酸塩鉱物などに広く応用できる。これに対し、硫化物鉱物は濃硝酸で処理した後に過塩素酸で分解し、ケイ酸塩鉱物の分解には、Si-O 結合を切断する必要があるためフッ化水素酸を用いる。フッ化水素酸による分解処理では、ケイ酸塩鉱物中の主成分であるケイ素を SiF_4 として揮散・除去できるため、後に続く化学分離操作に有利である。しかし当然のことながら、フッ化水素酸による分解処理は、ケイ素の定量分析には適さない。

酸分解で試料が溶液化できない場合は、アルカリ融解が用いられる。ケイ酸塩試料を炭酸ナトリウムとともに熱すると、炭酸イオンが酸化物系溶融塩中でLewis塩基（酸素供与体）として働き、縮合した $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 鎖を SiO_4^{4-} イオンに分解する。アルカリ溶融では、ジルコン (ZrSiO_4) やモナザイト $\{(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th})\text{PO}_4\}$ 、クロマイト (FeCr_2O_4) といった難溶性重鉱物も確実に分解することができるが、アルカリを大量（試料重量の 2~5 倍程度）に加えるため、分析元素の汚染や、化学分離操作への影響（マトリックス効果）には注意が必要である。

3 容器の選択

分解容器としては石英ビーカーが広く用いられる。石英ビー

カーは熱伝導性がよく、試料を効果的に加熱できるうえ、洗浄が容易で分析元素の汚染が少ないという特長をもつが、フッ化水素酸を用いた分解には使えない。フッ化水素酸を用いた試料分解では、テフロン製ビーカーが有効である。テフロン製ビーカーは安価に入手でき、破損しにくいという特徴をもつが、熱伝導性が低いために加熱効率が低い（分解に時間がかかる）。さらに、一旦、分析元素によって汚染すると洗浄しにくく、濃度差の大きな試料の分解の際には、容器を使い分ける等の工夫が必要である。

テフロン容器には、密閉構造のものがあり（テフロン製の高压容器。テフロン・ボンベと呼ばれる）、150～180℃程度の高圧条件下での試料分解が可能である。この密閉型の容器では、試料分解中に分析元素が汚染することが少ないという特徴もある。

アルカリ溶融では、Si-O 結合が切断されてしまうため、通常のガラス容器や磁性るつばを使うことはできない。アルカリ溶融には白金るつば（あるいは白金-ロジウム合金等の白金合金製のつば）が用いられる。白金の汚染が問題となる場合は、ジルコニウムるつばやイリジウムるつばなどを用いる。白金製のものはやわらかく取り扱いには注意を要するが、溶融した試料の剥離性がよいので、試料の取り出しが容易である。

4 加熱法の選択

アルカリ溶融では、場合によってはるつばが赤熱するまで加熱するため（900～1,000℃）、バーナーによる加熱が主流である。酸による分解では、ホットプレート上での電熱加熱や、マイクロウェーブによる加熱法がある。特に後者は、溶媒そのものを直接加熱することができるため、分解時間の大幅な短縮が期待できる。

試料の化学分解処理が終わると、余分な分解用試薬（酸）を除去する。これは、化学分離のための容器の保護や、分析元素を分離に適した化学形態に変換するためにも必要である。一般的に酸の蒸発・除去は「開放系」で試料を加熱することによ

り行うため、分析元素の汚染が顕著となる。分析元素の汚染を抑えるためには、短時間で試料を乾固する工夫（例えば、カーボンブロックで、テフロン容器の底面だけではなく側面も加熱する）や、HEPA フィルターにより浄化された空気を充填した空間内で乾固するなどの工夫が有効である。また最近のマイクロウェーブ加熱装置では、密閉系で酸や溶媒の蒸発を行うシステムも市販されており、分析元素の汚染の低減に期待できる。

5 「完全分解しない」という考え方

従来の化学分解操作では、信頼性の高い分析データを得るためには、固体試料を完全に分解・溶液化することが必須と考えられてきた。しかし、分析元素を絞り込み、その分析元素が定量的に溶液相に「抽出」できるのであれば、試料全体を完全に溶液化する必要はない。現在、地球化学で広く用いられているものにカリウス・チューブ（Carius Tubing）法がある。この手法は、岩石試料中の白金元素の分析を目的とした試料処理法である。ケイ酸塩岩石試料に王水を添加し、ガラス製の密閉容器内で試料を分解すると、白金元素の多くは王水相に定量的に抽出される。一方、表1からも分かるとおり、ケイ酸塩岩石の多くは王水に不溶であり、他の多くの元素は固相に残存する。カリウス・チューブ法のほかにも、岩石中のタングステンの分析においても、試料を完全に分解・溶液化しない手法が用いられている。試料に少量の分解試薬（酸）を添加し、タングステンを「抽出」する。試料の大部分は分解されず固体のまま残っているため、不安になるが、残存固体に対し同じ操作を繰り返すと、二度目ではタングステンがほとんど抽出されてこないことから、一回目の操作でほぼ定量的にタングステンが抽出されていることがわかる。分析元素を限定することにより、分解操作に必要な酸の少量化が図れ、分析元素の汚染を低減できる。さらに、この手法では、抽出された分析元素と共存する他成分の量が少なくなるため、化学分離操作にも有利であるなどの特長がある。

〔東京工業大学大学院理工学研究科 平田岳史〕

原稿募集

トピックス欄の原稿を募集しています

内容：読者の関心をひくような新しい分析化学・分析技術の研究を短くまとめたもの。

執筆上の注意：1) 1000 字以内（図は1枚500字に換算）とする。2) 新分析法の説明には簡単な原理図などを積極的に採り入れる。3) 中心となる文献は原則として2年以内のものとし、出所を明記する。

なお、執筆者自身の文献を主として紹介する

ことは御遠慮ください。又、二重投稿は避けてください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付先及び問い合わせは下記へ。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304 号

(株)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

〔電話：03-3490-3537〕