

分解法と薬品の取り扱い

上 蓑 義 則

1 はじめに

大気や環境水等の試料を除いて、金属やセラミックス、鉱石、土壌など、分析に供される無機試料は一般的に固体であることが多い。一方、蛍光X線分析法(XRF)のように試料を固体のまま直接分析できる機器分析手法を除いて、重量分析法や容量分析法、吸光光度法、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)等、日常的に用いられる分析手法は溶液試料を対象とするものが多い。そのため、固体試料をあらかじめ処理し、測定法に適した溶液状態にまで変換する必要がある。この変換する操作が試料分解である。ここでは、金属やセラミックス、鉱石等の固体無機試料中の主成分や微量成分の濃度を測定することを念頭に、必要な試料分解法とその周辺について述べることにする。

固体無機試料の分解法は大きく分けて、溶解法と融解法に分類できる。溶解法とは液体である溶媒に試料を溶かし込む操作である。溶媒としては一般的に酸が用いられることが多く、主な操作法としては大気圧下での酸溶解法とPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)容器を用いる加圧酸分解法がある。融解法は試料を適当な試薬と混合して高温に加熱し、液化した試薬に試料が溶解し、さらに水又は酸に可溶の塩に変換する操作である。このとき試料と混合する試薬を融剤といい、使用する融剤によって塩基性融解や酸性融解に分けることができる。

いずれの試料分解法を用いても、最も大切なことは、試料を汚染することなく、また取り逃がすことなく、測定操作にまでもっていくことである。試料の汚染は一般的に用いる試薬や容器からの不純物の混入のみを考えたものであるが、実験室の環境や分析者自身までもが汚染源になる場合がある。筆者が知人から聞いた話であるが、ある会社の実験室で何人かが同じ試料の分析を行っていたところ、特定の女性のチタンの分析結果が常に高かった。他の成分の分析結果については差異はなかった。後

Fundamental Knowledge of Chemical Analysis—Decomposition Methods and Handling of Reagents.

に分かったチタンの異常値の原因は彼女が使っていたファウンデーションにあり、試料分解を行う際に化粧をしないようにしてから、異常値はなくなったとのことである。このように思いがけないものが試料汚染を引き起こすことがあるので、試料分解は細心の注意を払って行う必要がある。

分析対象となる固体無機試料については、一般的な分析指針として日本工業規格(JIS)や、それに準ずる各種業界団体規格(例えばJCRS日本セラミックス協会規格など)等に記載された標準的な手法が役に立つ。こうした標準的な分析手法は、ある程度の技量を備えた人なら誰がやっても同じ結果が得られることをあらかじめ実証して定められており、信頼性の高い手法である。また、工業材料等に記載された成分分析結果の多くは標準的な手法によって得られたものであり、分析結果を比較する場合にも非常に有用である。後ほどこれらについて、具体例を交えながら順を追って紹介したい。

2 薬品の取り扱い

2・1 試料分解に用いる薬品類

図1にJIS G 1212に記された鉄鋼試料中のケイ素を重量分析法により測定する手法の概略を、表1に分解に使用する酸と分解操作の概要を示す。ここで塩酸(2+1)や硫酸(1+3)とあるのは、体積比でそれぞれ濃塩酸と純水が2:1、濃硫酸と純水が1:3の混合物の意である。試料はケイ素の含有率によって1.0gもしくは3.0gを用いる。表1に示す分解操作を行った後、二酸化ケイ素を汙別して白金るつぼ中に入れて強熱し質量をはかる。その後、白金るつぼ中にフッ化水素酸と硫酸を加えて二酸化ケイ素を溶解し、さらに加熱して四フッ化ケイ素として蒸発・除去してから再び強熱して質量をはかり、先に測定した質量との差を二酸化ケイ素量とするのが、図1に示した分析法の概略である。

このように、試料の組成によって塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸、フッ化水素酸や王水(濃硝酸と濃塩酸が体積比で1:3の混合物)など、分解操作には様々な酸が用

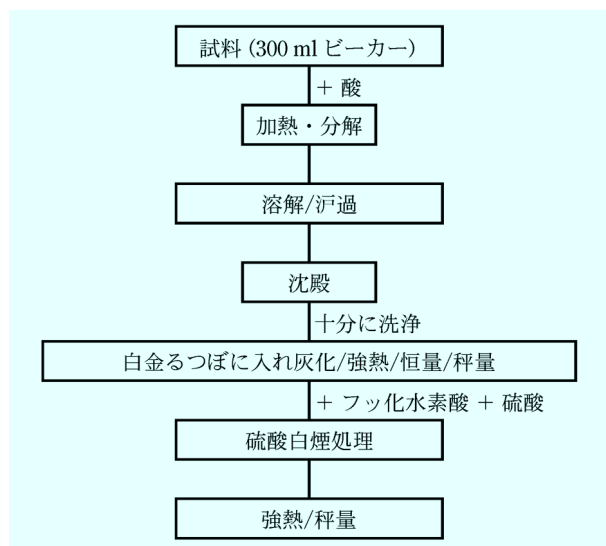


図1 「JIS G 1212 鉄及び鋼—けい素定量方法」における二酸化ケイ素の重量法の概略

いられ、それに伴って操作も異なることがお分かりいただけると思う。酸には塩酸のような還元性のものや硝酸のような酸化性を有するものがあり、元素によっては不動態化して分解しにくくなる。また、必ずしも濃いほうが分解しやすいとは限らない。例えば鉄は塩酸や希硝酸には溶解するが、濃硝酸では不動態となって溶解できない。

2.2 薬品類及び純水の規格（グレード）

これらの試薬類にはいろいろなグレードがある。例えば A 社のカタログに記された濃塩酸には超微量分析用からホウ素定量用、有害金属測定用、特級、1 級まであり、価格も数十倍の差がある。試薬には含有不純物濃度がある程度表示されているので、それを参考にその中から、自分の実験に必要なグレードのものを選ぶ必要がある。一般的に分解に用いる試薬類は試料量に比して多量に使用するので、成分によっては試料中の不純物成分量よりも、分解に用いた試薬類に含まれていた量のほうが多いということもあり得る。最近の筆者らの経験であるが、図 2 に概要を示す分析法に従って、高純度窒化ケイ素試料 0.5 g を分解した。その際、硫酸白煙処理を行った後の溶解に有害金属測定用の塩酸から調製した塩酸 (1+1) を用いたところ、試料中のカルシウムとほぼ同じ量のカルシウムが混入してしまったので、もう一度超微量分析用塩酸を用いて試料分解をやり直さざるを得なかったことがある。もちろん高価格のグレードの高い試薬を常時用いる必要はない。予算とも相談しながら、必要なときに必要なグレードのものをを用いればよい。

薬品ではないが、実験に用いる純水は試薬よりもさらに使用量が多いだけに、純水の中の成分もまた分析結果に重大な影響を及ぼす恐れがある。実験用の純水につい

表 1 「JIS G 1212 鉄及び鋼—けい素定量方法」における二酸化ケイ素の重量法のための試料分解法の例

試料	使用する酸	分解操作
過塩素酸と硝酸で分解容易な試料	① 試料 1.0 g → 過塩素酸 20 ml 又は 試料 3.0 g → 過塩素酸 40 ml ② 硝酸 (1+1) を試料 1.0 g につき 15~20 ml	① 次いで②を入れ穏やかに加熱分解。引き続き強く加熱。過塩素酸蒸気がビーカー内壁を流れるようになってから 15~20 分間加熱。
過塩素酸と硝酸で分解困難な試料又は二オプもしくはタンタルを含む試料	① 王水 20~30 ml ② 試料 1.0 g → 過塩素酸 20 ml 又は 試料 3.0 g → 過塩素酸 40 ml	① で穏やかに加熱・分解。② を加えて引き続き強く加熱。過塩素酸蒸気がビーカー内壁を流れるようになってから 15~20 分間加熱。
クロムもしくはタングステンを含む試料	① 試料 1.0 g → 塩酸 (2+1) 20 ml 又は 試料 3.0 g → 塩酸 (2+1) 40 ml ② 試料 1.0 g → 過塩素酸 20 ml 又は 試料 3.0 g → 過塩素酸 40 ml	① で穏やかに加熱・分解。② を加えて引き続き強く加熱。クロムが二クロム酸の赤色を呈し、過塩素酸蒸気がビーカー内壁を流れるようになってから 15~20 分間加熱。
ニッケル、クロム、タングステン、コバルト等を多量に含む試料	試料は 1.0 g とする。 ① 純水 50 ml + 塩酸 10 ml + 過酸化水素水 30 ml ② 過塩素酸 20 ml	① を加え穏やかに加熱・分解。② を加えて引き続き強く加熱。クロムが二クロム酸の赤色を呈し、過塩素酸蒸気がビーカー内壁を流れるようになってから 15~20 分間加熱。
モリブデン又はチタンを含む試料	① 試料 1.0 g → 硫酸 (1+3) 40 ml 又は 試料 3.0 g → 硫酸 (1+3) 60 ml ② 試料 1.0 g → 硝酸 5 ml 又は 試料 3.0 g → 硝酸 15 ml ③ 塩酸 5~10 ml	① で加熱・分解。② を加えて煮沸。③ を加えて引き続き砂浴上で濃厚な硫酸白煙を 15~20 分間発生させる。
硝酸と塩酸で分解容易な試料で、ケイ酸の脱水に硫酸を用いる場合	① 試料 1.0 g につき 硝酸 (1+1) 15~20 ml ② 塩酸 5~10 ml ③ 試料 1.0 g → 硫酸 (1+1) 20 ml 又は 試料 3.0 g → 硫酸 (1+1) 30 ml	① で穏やかに加熱。②、③ を加えて引き続き砂浴上で濃厚な硫酸白煙を 15~20 分間発生させる。

ては、表 2 に示すように JIS K 0557 に A1 から A4 まで分類されている。通常、実験室で用いられる純水は蒸留法や活性炭吸着法、イオン交換法、逆浸透法、フィルター法等から幾つかを組み合わせで作られていることが多い。純水が汚染されていた場合、被害は甚大である。常にフィルター類や樹脂類、蒸留釜等のメンテナンスに注意を払うとともに、純水保管用の貯留タンクや洗瓶等についても汚染させないように気をつけて用いなければならない。

2.3 薬品の取り扱いと使用に際しての注意点

無機試料の分解には、上述のように種々の酸や、水酸化ナトリウム、アンモニア、炭酸ナトリウム等の塩基類が多用される。これらの多くは毒物及び劇物取締法で毒物や劇物に指定されている。例えばフッ化水素酸は毒物

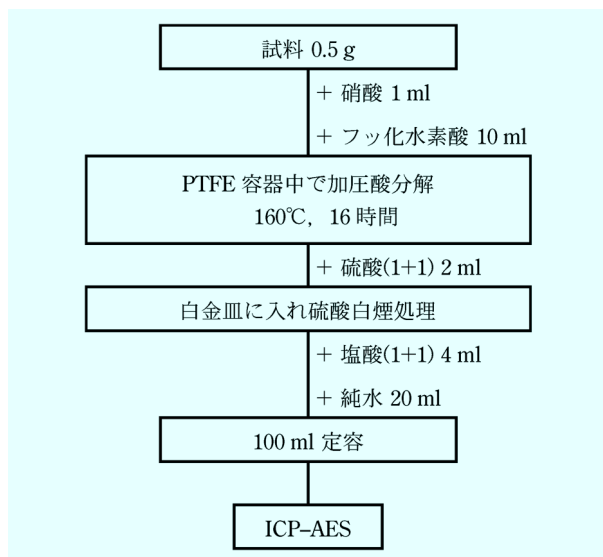


図2 「JIS R 1603 ファインセラミックス用空化けい素微粉末の化学分析方法」における微量金属不純物の分析法の概略

表2 「JIS K 0557 用水・排水の試験に用いる水」に規定された実験に用いる水の分類とその質

項 目	種 別 及 び 質			
	A1	A2	A3	A4
電気伝導率 mS/m (25℃)	0.5 以下	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
有機体炭素 (TOC) mg/l	1 以下	0.5 以下	0.2 以下	0.05 以下
亜鉛 µg/l	0.5 以下	0.5 以下	0.1 以下	0.1 以下
シリカ (SiO ₂) µg/l	—	50 以下	5.0 以下	2.5 以下
塩化物イオン µg/l	10 以下	2 以下	1 以下	1 以下
硫酸イオン µg/l	10 以下	2 以下	1 以下	1 以下

に、塩酸、硝酸、硫酸はいずれも劇物に指定されており、労働安全衛生法の規制も受ける。また、過塩素酸のように消防法により危険物に指定されているものもある。

試料分解によく用いられる薬品の中で、特に取り扱いに注意を要するのはフッ化水素酸である。ケイ素を含有する試料の分解には不可欠な試薬であるが、皮膚透過性が高く身体に付着すると人体を強く侵し、ときには死に至ることもある。従って、フッ化水素酸を取り扱う際には気化するガスを吸引しないようドラフト内で、ゴム製やプラスチック製の保護手袋を着用し、身体や着衣に付着させないように細心の注意を払って作業しなければならない。その他の酸やアルカリについても、薬品の使用に際しては安全に最大限の配慮をする必要がある。こうした化学薬品については、化学製品安全データシート(MSDS)がインターネット上で公開されているので、使用に先立って必ず読んでおくといよい。また、こうした毒物や劇物はみだりに実験台の上などに放置しておいて

はならない。毒物や劇物の表示をした薬品庫に施錠して保管し、使用の都度そこから取り出し、済んだら直ちにもとの保管庫に返納し、実験室の規則に従って使用量等必要事項を記録しておかねばならない。

また、薬品の使用に際しては、薬さじやピペット等を試薬瓶の中に直接差し込んではいならない。もし薬さじやピペットの先端が汚染していれば、その後の使用に際して重大な問題が生ずる恐れがある。あらかじめきれいなビーカー等に必要最小量を分取して、そこから採取するようになしなければならない。また、実験に使用した後の廃液や試薬の残り等をみだりに流しに捨ててはならない。各自の実験室の排水や廃液、廃薬品類の廃棄規則にのっとって処分し、適正な処理がなされるようにしなければならない。

3 試料の微粉化と注意点

3・1 微粉化によるメリット

難分解性の固体試料をなんらかの手法で粉碎して、微粉化してから分解を行うことがある。セラミックス焼結体のような分解の困難な試料では、半ば常套的な手順となっている。一般的に、試料の比表面積が大きいほど試料分解は容易であるからである。また、微粉化して混合すると試料の均質化が図れるというメリットもある。

一例として、筆者らが行ったアルミナ（酸化アルミニウム）60%-ジルコニア（酸化ジルコニウム）40%の複合材料焼結体試料の分解について紹介する。アルミナのみ焼結体やジルコニアのみ焼結体試料は、どちらも後述する PTFE 加圧酸分解容器中で、10 ml の硫酸(1+2)と230℃、16～60時間の加熱により、0.3 g の塊状の試料を完全に分解することができる。しかし両者を複合したこの試料は、塊のままでは同じ条件で504時間(3週間)もの加熱を行ってもほとんど分解は進まなかった。そこで、この試料を鉄製粉碎容器に入れ高速振動ミルで粉碎し、ふるいでふるって粒径38 µm以下から1 mm以上まで7段階に分級した。この粉末試料を同様の条件で分解したところ、74 µm以下の微粉末試料は48時間、149 µm以下の試料は72時間、500 µm以下では96時間、1 mm以下の粗い試料でも240時間の加熱で完全に分解できた。以上のように試料を粉碎して微粉化すると、分解時間の大幅な短縮が図れることがお分かりいただけると思う。

3・2 微粉化による問題点

しかし、硬い固体試料を微粉化すると粉碎容器成分の摩耗に伴う試料汚染が問題となる場合がある。図3に筆者らが高速振動ミルを用いて、ジルコニア焼結体を鉄製容器中で粉碎した際の、粉碎時間と試料中の不純物量の関係を示す。粉碎時間0のものは、粉碎せずに塊状試料をそのまま分解して測定したものである。図から分

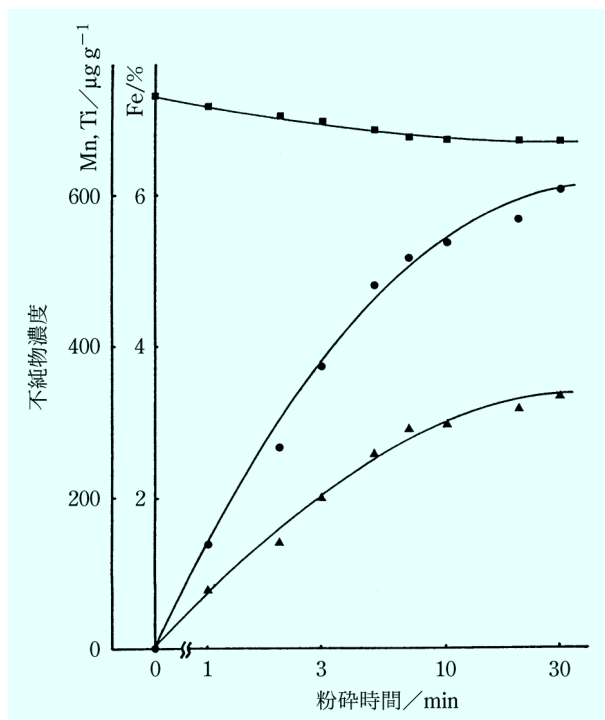


図3 高速振動ミルを用い、鉄製容器中でジルコニア焼結体試料を粉碎した際の粉碎時間と試料汚染の関係 (●: Fe, ▲: Mn, ■: Ti)

かるように、粉碎時間が増すに伴い試料中に混入する粉碎容器からの汚染量が著しく増加することが分かる。鉄は1分間の粉碎でおよそ1.5%、30分間の粉碎では6%を超えて混入した。その他、マンガンや炭素なども多量に混入した。一方、粉碎容器中にほとんど含まれていないチタンは、粉碎時間とともに試料中濃度は見かけ上減少した。これは粉碎容器成分の混入量が大きくなるに伴って、試料中のジルコニア量が相対的に減少したためである。メノウ製や炭化タングステン製の乳鉢と乳棒を用いた手動での粉碎では、粉碎容器成分の混入量は高速振動ミルに比して大幅に少なかったが、それぞれ数10 $\mu\text{g g}^{-1}$ 程度のケイ素やタングステン等の混入は免れなかった。このように粉碎を行って試料の微粉化を図った場合、分解は確かに容易にはなるが、試料が汚染する場合があるので注意を要する。

4 各種の試料分解法と注意点

4.1 大気圧下での酸溶解法

無機試料の分解法として最も多用される手法である。図1に示した鉄鋼中の二酸化ケイ素分析法もそうであるが、試料を入れた容器の中に適切な種類と量の酸を加えて溶解する。必要であれば加熱して反応を促進させ、溶解時間の短縮を図る。ここで注意すべきは揮発性成分の揮散や突沸等による試料の損失が起きないようにすること、外部からのほこりやごみ等によって試料を汚染させないことである。反応が遅いからといって、むやみに急激に加熱してはならない。突然、急激に反応が進む

ことがある。試料の様子を観察しながらゆっくり加熱しなければならない。突沸する恐れのある場合には、トールピーカーやコニカルピーカーを用い、時計皿をかぶせて加熱するとよい。蒸発による溶液の減少を少なくすることができるし、汚染を予防するにも効果的である。溶解による多量のガスが生成する恐れのない場合には、PFA（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樹脂）製の密閉容器中に試料と酸を入れて分解すると、揮発性成分の揮散や突沸による試料の漏洩、外部からの汚染を防止することができる。PFA製であるので200℃程度の加熱にまでは耐えるし、多くの酸やアルカリに対し安定である。

試料分解にはピーカーやつぼ、蒸発皿、密閉容器等、様々な容器が用いられる。それらの材料もガラス、石英、プラスチック、陶磁器、白金等多様である。試料や分析目的成分、用いる試薬類によって、目的に適った材料で作られた最適な容器を選んで用いる必要がある。無機試料ではないが、石英製ピーカーを用いて行うように規定された食品中のナトリウムの分析にガラス製ピーカーを用い、容器からのナトリウムの溶出による不正確な分析結果を報告してしまい、新聞紙上をにぎわした事例があったことは記憶に新しい。JISなどの規格に容器等について指示がなされている場合には、必ず従わねばならない。

酸性融解法の範疇に加えるべきかもしれないが、難分解性の試料に対しては硫酸アンモニウム-硫酸分解法も用いられる。これは、硫酸に高純度硫酸アンモニウムを加えて硫酸の沸点を超える高温で加熱し、試料を分解する手法である。例えばジルコニアは通常、硫酸やフッ化水素酸による加圧酸分解法もしくは炭酸ナトリウムによる融解法で分解するが、石英製ピーカー中で硫酸アンモニウムと硫酸とともに400~500℃で加熱すると、大気圧下で容易に溶解することができる。硫酸二水素アンモニウムを石英製ピーカー中で400~500℃に加熱しても、分解して硫酸アンモニウムと硫酸になり同様の反応が期待できる。これらの試薬については、いずれも高純度品が比較的容易に入手できる。このほか難分解性試料の大気圧下での分解法として、高純度リン酸を加熱して水分を除去した強リン酸を用いる手法もある。

4.2 融解法

鉱石類やセラミックス等、大気圧下の酸溶解法で容易に分解できない試料の分解法として、融解法と加圧酸分解法がある。融解法は試料と適当な融剤を混合し、白金皿や白金のつぼ中で高温に加熱・融解して、水や酸に可溶な状態に変えるものである。炭酸ナトリウムや炭酸リチウム等の炭酸塩、水酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム等を融剤として用いるアルカリ融解法と、硫酸水素カリウムや二硫酸カリウムを融剤とする酸性融解法があ

る。ケイ酸塩は炭酸ナトリウム、アルミナやジルコニアは炭酸ナトリウムや硫酸水素カリウムと、対象とする試料によって用いる融剤は異なる。また、融剤によっては用いるつばを侵すので、つばの材質も適したものを選ぶ必要がある。このうち一般にもっとも用いられるのは炭酸ナトリウムであり、高純度の試薬が市販されている。

具体例として、陶磁器等のセラミックス原料試料の融解法について記す。セラミックス用アルミノケイ酸塩質原料の化学分析方法を規定した JIS M 8853 には、融剤として炭酸ナトリウムとホウ酸を用いる手法と、炭酸ナトリウムのみを用いる手法の二つの融解法が記されている。炭酸ナトリウムにホウ酸を加えて用いると、炭酸ナトリウムのみの場合よりも融点が下がって融解が容易になるが、基本的にそんなに大きな違いはないので、ここでは炭酸ナトリウムのみを用いる手法について紹介する。

図4に分解法の概要を示すように、試料 0.5 g を白金皿（75 ml）に取り、高純度炭酸ナトリウム 2.0 g を加えて混合し、皿の底面に一様に広げる。融解に伴って白金皿から数十 μg 程度の鉄が溶出される場合があるので、白金皿は鉄の溶出が無視できるようになるまで、強熱/二硫酸カリウム融解/塩酸及び水での洗浄を繰り返したものをを用いる。融剤と混合した試料を入れた白金皿を電気炉に入れ、最初は低温で加熱し、最終的に 1000℃ で 15～20 分間加熱して完全に融解する。融解時間が長すぎると融成物が塩酸に溶けにくくなり、後の溶解操作に支障を来す場合がある。また、融解温度が高すぎると

融解中に溶解液が内壁を伝わって白金皿の外に逃げてしまい、分析値が低値となる危険がある。

融解終了後、電気炉から白金皿を取り出し、ガラス製時計皿で覆って放冷し、図4に従って以降の操作を行う。重量法で二酸化ケイ素を、溶液を ICP-AES 等で測定することにより、その他の成分を定量することができる。融解操作は高温の電気炉を用いる作業になるので、白金で先端部を覆ったトングを用い、耐熱手袋や耐熱エプロン等を着けて、安全に十分配慮して行わねばならない。

4.3 加圧酸分解法

4.3.1 加圧酸分解法に用いる容器と使用例

加圧酸分解容器の一例を図5に示す。容器は内容量 20～100 ml 程度のふた付きの PTFE 密閉容器で、それをさらに変形防止のためのステンレス製耐圧容器に入れて用いる。試料と分解用の酸を PTFE 容器に入れて密閉し、ステンレス製耐圧容器に入れて、恒温槽（通常、乾燥器が用いられる）中で加熱し分解する。密閉容器内で加熱するために、最高 250℃ 程度の高温度・高圧での分解が可能になり、分解反応が促進される。従って、開放系での分解に比して短時間で効率の良い分解が行える。また、揮発性成分の揮散による損失や、外部からの汚染物質の混入も防止できる利点をもつ。前述の融解法に比して一般に分解に要する時間は長いが、操作が簡単なこと、アルカリ成分の分析が可能なこと、高純度の酸が比較的入手しやすいことなどの長所がある。

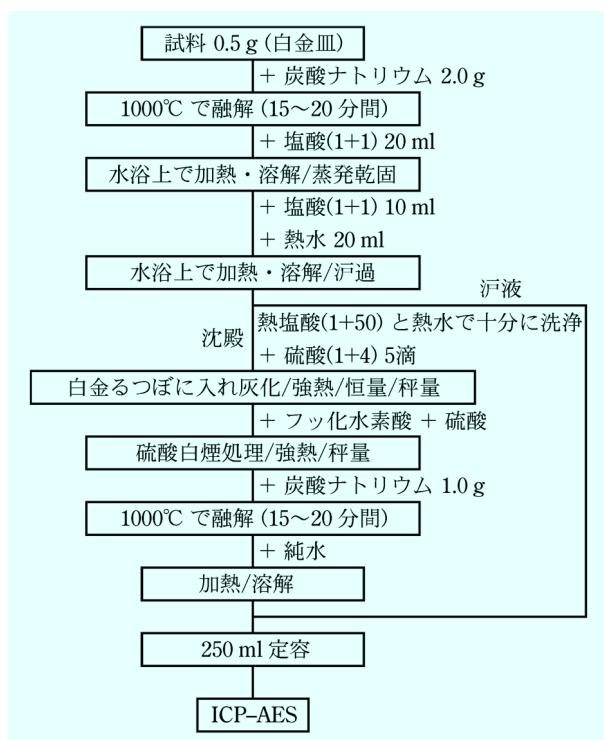


図4 「JIS M 8853 セラミックス用アルミノけい酸塩質原料の化学分析方法」における試料の融解方法の概略

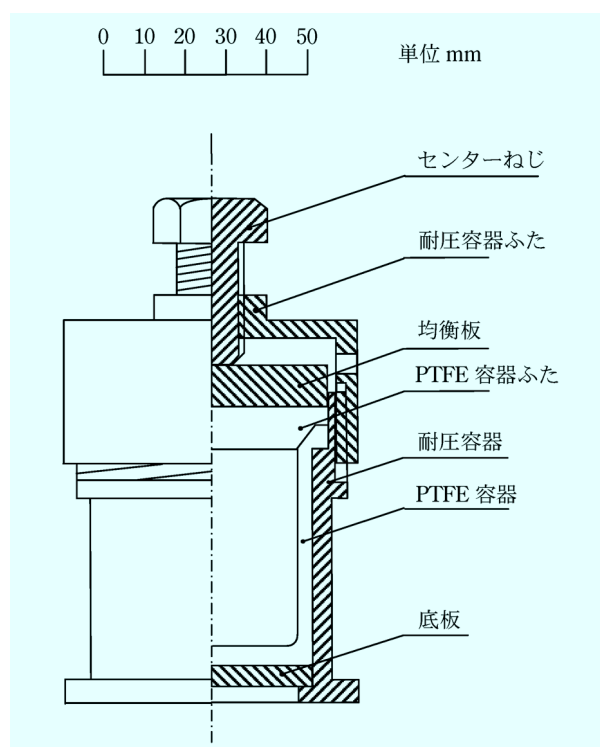


図5 PTFE 加圧酸分解容器の一例

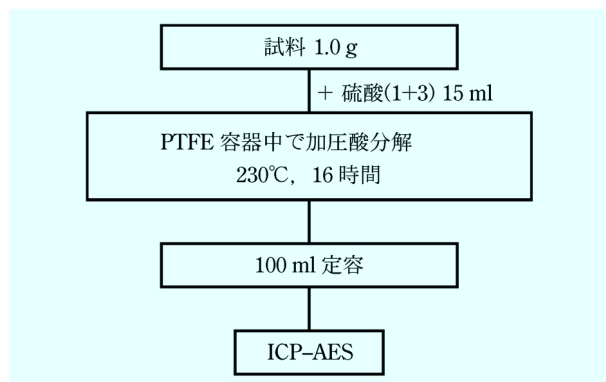


図6 「JIS R 1649 ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法」における微量金属不純物分析法の概略

加圧酸分解法による試料分解法の一例として、JIS R 1649 に記されたファインセラミックス用アルミナ微粉末の分解法の概略を図6に示す。工業用のアルミナは α 態であり、通常の酸には侵されないため加圧酸分解法で分解する必要がある。ファインセラミックスは高度に精製された高純度材料であり、 $\mu\text{g g}^{-1}$ レベルの微量成分の分析を必要とするので、外部からの汚染の少ない加圧酸分解法は都合がよい。PTFE 容器に試料と酸を加え、ステンレス製耐圧容器に入れてから230℃にセットした乾燥器に入れ、そのまま一週間静置する。分解が終了したら乾燥器から火傷をしないように注意して取り出し、室温近くまで冷却するのを待つ。扇風機等で冷風を送ると早く冷ますことができる。冷えたら耐圧容器を開け、中からPTFE 容器を取り出し、内容液をこぼさないようにメスフラスコ等に入れ定容にすれば分解は完了である。加熱時間は長いですが操作は簡単ということがお分かりいただけると思う。

4・3・2 加圧酸分解法における注意点

乾燥器を用いた外部からの加熱で筆者らが行った実験では、室温から加熱を始めたPTFE 容器内部が230℃の設定温度に達するまでに、5時間程度を要した。また、乾燥器内部の置き場所によって15℃を超える温度差が認められた。つい最近改正されたJIS R 1616 ファインセラミックス用炭化けい素微粉末の化学分析方法では、試料の分解温度を240℃と定めている。分解に用いる乾燥器内の置き場所によっては、PTFE 容器の使用限界温度である250℃を超えてしまう恐れもあるので、用いる乾燥器の庫内温度分布をあらかじめ知っておく必要がある。

PTFE は金属不純物をほとんど含有しないので、試料を汚染することは少ない。しかし、密閉系での分解ではあるもののPTFE は多孔質で、高温・高圧で分解した際に生成したガスが容器壁内に吸蔵される場合がある。窒化ケイ素のようなケイ素系試料の分解にはフッ化水素酸が必須であるが、試料が分解して生成した四フッ

化ケイ素の一部がPTFE 容器壁中に侵入する。PTFE 容器壁中に吸蔵された四フッ化ケイ素は、容器を塩酸等で煮沸洗浄しても完全には除去できない。そこで、この容器を用いて高純度アルミナの分解を行ったりすると、容器壁から滲出した四フッ化ケイ素が分解液に混入して、ケイ素の定量結果に影響を及ぼす。フッ化水素酸と反応して三フッ化ホウ素を生成する窒化ホウ素のようなホウ素系試料についても同様である。従って、分解容器の使用履歴には注意しなければならない。筆者らは、PTFE 容器をケイ素系試料用、アルミナ系試料用などと材料別に分別管理して実験に用いている。

また、PTFE 加圧酸分解容器内に試料のみを入れた小さなPTFE 容器を入れ、分解用の酸を小容器の外のPTFE 容器の中に入れて加圧酸分解することも行われている。酸蒸気で試料を分解するので、酸中の不純物の影響を除去することができ、電子デバイス用材料中の超微量成分の分析などを行うことができる。

4・3・3 マイクロ波加熱分解法

最近利用されることが増えてきているマイクロ波加熱分解法も加圧酸分解法の一つで、乾燥器で外部から加熱する代わりに、マイクロ波でPTFE や石英製容器内部の酸を直接加熱して分解する。前述のように乾燥器を用いた外部からの加熱では、容器内部が設定温度に達するまでには数時間を要するが、マイクロ波加熱分解法では内溶液を直接加熱するために、すぐに所要温度まで上げることができ、分解時間が短くて済む利点がある。また、マイクロ波による試料溶液の攪拌効果も期待できるようなのである。しかし、金属製の耐圧容器はマイクロ波を遮蔽してしまうために使えないので、代わりにセラミックス製やプラスチック製のものが用いられ、その耐熱性などから長時間の連続運転は難しい。そのため、外部加熱による通常の加圧酸分解法とは同じ条件では分解できない場合もある。また、フッ化水素酸を用いてケイ素系試料を分解した場合、PTFE 容器中にケイ素が吸蔵される恐れがあることも同様である。

5 おわりに

以上、無機試料の分解法について、筆者並びに筆者の周辺での経験を交えて紹介させていただいた。そのため、ファインセラミックス試料に偏りすぎたきらいがあるがお許しいただきたい。実際試料の分析においては、試料分解の善し悪しが分析結果を支配するといっても過言ではない。工業材料や鉱石類等については公定分析法が役に立つものの、必要なすべての材料についてJIS等が完備しているわけではない。また、途中で触れたように、同じ条件で分解できる材料同士が複合化されると非常に分解しにくくなったり、何か別の成分が添加されただけで、分解できなくなったり沈殿を生じたりする場合

がある。そういう試料については参考書や論文を探したり、先輩に知恵を借りたりした上で、持てる無機化学の知識を総動員して工夫しながら分解していただきたい。きちんと試料の分解ができれば、良い分析結果が得られることが半分以上約束されたようなものである。

参 考 書

- 1) 日本分析化学会編：“改訂5版 分析化学便覧”，(2001)，(丸善)。
- 2) 中村 洋編：“分析試料前処理ハンドブック”，(2003)，(丸善)。



上義義則 (Yoshinori UWAMINO)
(独)産業技術総合研究所 計測フロンティア
研究部門 (〒463-8560 名古屋市守山区下
志段味穴が洞 2266-98)。名古屋大学理学
部卒。理学博士。《現在の研究テーマ》
ファインセラミックス材料の化学分析方法
の開発と標準化。《主な著書》“分析試料
前処理ハンドブック”(分担執筆)(丸善)。
《趣味》旅行。
E-mail : y.uwamino@aist.go.jp

新刊紹介

液クロ実験 *How to* マニュアル

中村 洋 企画・監修
(独)日本分析化学会液体クロマトグラフィー研究懇談会 編集

「君は HPLC を使っていたね。君が読むのにちょうど良い本が出たよ。」

「『液クロ実験』，ですか，『How to マニュアル』と副題がついているところを見ると，初心者向けのハウツーものですか？私は何年も液クロを使ってきたので初心者扱いはいひどいですよ，先生。」

「執筆者の一覧をよく見たまえ。名だたる液クロメーカーの社員とユーザーが執筆している。これだけ集まってハウツーものということはあるまい。執筆者のプライドにもかかわる。」

「そうですね。液クロの真髄とか裏技とか，普通の教科書には載っていない，とっておきの情報がありそうですね。」

「そこまではわからないが，実際に液クロを開発したり使いこなしている人が執筆しているので，卓上の理論などではなく，現実に即した内容であることは間違いない。目次を見てもわかるように，実際の装置とか操作に主眼が置かれていて，君が疑問に思っていることはほとんど載っているようだ。」

「今までわからなかった溶離液の選び方や前処理方法まで詳しく載っていますね。おまけにデータ解析の項までありますよ。これは役に立ちそうです。」

「液クロで困っている他の友達にも，本書を紹介してあげなさい。」

「ただ，あまりにも項目が多すぎて，私には物足りない箇所が多いですね。現場のノウハウとしての，もう少し突っ込んだ内容も載せて欲しかったですね。」

「その兼ね合いは難しいところだね。本書の読者対象は，『日常的に液クロは使っているが，その原理や使い方に今ひとつ詳しくない人』と見た。その人達には，本書の内容はまさにうってつけだよ。今や液クロはブラックボックス化されつつある。本書を読んで液クロの原理や操作に精通してもらえれば，液クロの実験がもっと楽しくなると思うよ。」

(ISBN 978-4-87211-837-7・B5判・229ページ・3,200円＋税・
2007年刊・みみずく舎)

会 員 の 拡 充 に 御 協 力 を !!

本会では，個人(正会員：会費年額9,000円＋入会金1,000円，学生会員：年額4,500円)及び団体会員(維持会員：年額1口79,800円，特別会員：年額30,000円，公益会員：年額28,800円)の拡充を行っております。分析化学を業務としている会社や分析化学関係の仕事に従事している人などがお知り合いにおられましたら，ぜひ本会への入会を御勧誘くださるようお願い致します。

入会の手続きなどの詳細につきましては，下記に御連絡いただければ直ちに御案内致します。

◇〒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 (独)日本分析化学会会員係

〔電話：03-3490-3351〕