

## 解説



# 難溶解性物質の分解法

化学分析法や機器分析法の機能性を十分活用するために、固体試料は水溶液にすべきであるが、難溶解性物質の場合、試料の分解処理が大きな問題となる。ここでは難溶解性物質を分解処理するために、従来から行われている酸分解法や融解法をはじめ、マイクロ波加熱分解法などのいろいろな分解法について、適用できる難溶解性物質の例を示しながら方法の特色や問題点などを論じる。

松 本 健

### 1 はじめに

化学分析あるいは機器分析において、信頼性の高い分析値を得るためには、1 試料採取、2 分析用試料の調製、3 試料の溶解・分解、4 分析成分の分離・前濃縮、および5 測定など一連の操作が、完全に行われる必要がある。近年、高度な機器化の発展に伴い、分析にかかわる者の興味と努力が、後半の操作4および5に傾注された結果、分離・濃縮法及び測定法においては著しい進歩がある。一方、分析を実施する意味があるかどうかを決定することになる操作1、2および3は、基本的な技術的問題を熟知した上で実行すべき重要な操作であり、自動化・機器化が難しく、多くは従来法に準拠して行われているのが現状である。操作1および2が首尾よく行われても、操作3において重大な汚染と損失を引き起こす場合がきわめて多い。すなわち、分析試料自体が難溶解性であったり、試料中の分析成分が難溶解性の場合、また操作3の過程で難溶解性物質を生成する場合には、特に問題となる。

分析従事者が研究や現場において日常的に取り扱う試料として、水溶液試料、金属、合金、酸化物、ケイ酸塩、ガラス、セラミックス、半導体、セメント、耐火物、岩石、<sup>たいせき</sup>鉱物、堆積物、有機物などがある。しかし、試料が水溶液であるのは、海水、河川水、雨水、排水または実験室にある溶液などに限られ、一般にはむしろまれである。水溶液以外の多くは固体試料であり、水に難溶解性であれば、酸あるいは混酸を用いて室温で処理するか加熱処理し、または塩基性あるいは酸性融剤を用いて融解し、水溶液とした後に分離・測定などの操作を実施するのが通例である。いずれにしても、最終的に用いる分析法の能力を最大限に活用するためには、固体試料を完全に溶解または分解し、水溶液の状態にすることが

必須である。

本稿では、難溶解性物質を溶解または分解して、水溶液試料とするために用いられる代表的な分解法について、利点と問題点、注意点、応用される試料例などを取り上げて述べる。

### 2 難溶解性物質

分析対象試料が難溶解性であるために、試料の分解処理過程とその後の測定段階において厄介な問題に直面することは、いろいろな分野でよく経験するところである。酸に溶解する酸化物でも1000℃以上の高温処理により、難溶解性になるものが多く、試料が難溶解性であるかどうかは、分析の目的や用いられる操作によって異なるので、明確に定義したり、区別することはできない。水に不溶であり、室温において塩酸、硝酸、希硫酸、希過塩素酸などに簡単に溶解しないものを、一般的に難溶解性物質と言う場合が多い。また、希酸、濃酸、混酸、アルカリによる溶解を試みて、なお残る未分解物は、融解その他の操作によって溶液にする必要があり、この未分解物となるものを特に難溶解性物質とする場合がある。

表1に示したように難溶解性物質には、金属、合金、酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物、ケイ酸塩、硫酸塩、ガラス、セラミックス、半導体、セメント、耐火物、岩石、<sup>たいせき</sup>鉱物、堆積物などがあり、これらの物質が試料に主成分として含まれる場合と、微量成分として含まれる場合がある。

### 3 難溶解性物質の分解法

試料には無機物と有機物があり、有機物試料では目的元素の損失が起こらないような操作によって、あらかじめ有機物を分解することが大切である。有機物を加熱灰化した場合、試料中の無機質がしばしば難溶解性酸化物になるので、微量分析の場合は特に注意すべきである。

表 1 難溶解性物質の例

金属・非金属	Ag, Al, As, Au, Bi, Cr, Cu, Ga, Ge, Hf, Hg, Ir, Mo, Nb, Ni, Os, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Si, Ta, Te, W, Zr など
合金	ステンレス鋼, Al-Fe, 超硬合金など
酸化物	Ag <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , GeO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , IrO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbO <sub>2</sub> , NiO, Os <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , OsO, OsO <sub>2</sub> , Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , PbO <sub>2</sub> , PdO, Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , PuO <sub>2</sub> , ReO <sub>3</sub> , RuO <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TeO, TeO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> および高温処理した酸化物など
塩化物	AgCl, CrCl <sub>3</sub> , Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , IrCl <sub>3</sub> , RhCl <sub>3</sub> , RhCl <sub>3</sub> , RuCl <sub>2</sub> , TlCl など
ケイ化物	Cr <sub>3</sub> Si, FeSi, MnSi, V <sub>2</sub> Si, VSi <sub>2</sub> , WSi <sub>2</sub> , ZrSi <sub>2</sub> など
ケイ酸塩	BeSiO <sub>4</sub> , CoSiO <sub>4</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , ZrSiO <sub>4</sub> など
シアン化物	Pb (CN) <sub>2</sub> , Pd (CN) <sub>2</sub> , Pt (CN) <sub>2</sub> など
セレン化物	AgSe, CdSe, HgSe, ZnSe など
炭化物	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> C, MoC, Mo <sub>2</sub> C, NbC, SiC, TaC, TiC, VC, W <sub>2</sub> C, WC, ZrC など
窒化物	AlN, BN, CrN, GaN, Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , NbN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TaN, TiN, VN, ZrN など
ヒ化物	FeAs <sub>2</sub> , GaAs, InAs, MnAs, NiAs など
ヒ酸塩	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , FeAsO <sub>4</sub> , Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> など
ピロリン酸塩	Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> など
フッ化物	AlF <sub>3</sub> , BiF <sub>3</sub> , CaF <sub>2</sub> , CeF <sub>3</sub> , CrF <sub>2</sub> , CrF <sub>3</sub> , MgF <sub>2</sub> , PtF <sub>2</sub> , RhF <sub>3</sub> , ThF <sub>4</sub> , UF <sub>4</sub> など
ホウ化物	CrB, LaB <sub>6</sub> , MoB, TaB <sub>2</sub> , WB など
硫化物	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> , CoS <sub>2</sub> , Cr <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , FeS <sub>2</sub> , MnS <sub>2</sub> , MoS <sub>4</sub> , Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub> など
硫酸塩	BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub> など
セラミックス	焼結体, ジルコン・チタン酸鉛 (PZT), BaTiO <sub>3</sub> , ムライトなど
半導体	GaP, GaSb, InP, InSb など
耐火物, ガラス, セメント	
岩石, 鉱物, 土壌など	

分解法を適用する前に、試料の特性と分析目的をよく把握した上で、試料が損失したり、必要以上に多量の試薬が混入しないように、目的に応じて最も適切な方法を選ぶ必要がある。

### 3.1 水による分解<sup>1)~3)</sup>

難溶解性物質は、常温から高温（100℃）において水にほとんど溶解しないが、加水分解により不溶性化合物を形成すると考えられるが、数 100～1100℃の過熱水蒸気で処理すれば分解できる。この方法は熱加水分解法（pyrohydrolysis）と言われ、石英製の反応管中でセラミックス、ガラス、フッ化物、ホウ化物、ケイ酸塩、硫酸塩などの試料に過熱水蒸気を作用させ、試料中の F, B, Cl などの非金属元素を定量的に蒸留分離し、捕集できる利点がある。分解促進剤として、WO<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>などを添加すれば、加水分解速度が改善される。過熱水蒸気を分解剤に用いるため、汚染は最小限となり、難溶解性物質中の微量非金属成分分析に特異的な応用が望める。

### 3.2 酸による分解<sup>4)~7)</sup>

炭酸塩岩石や硫化物のような物質は、単一の希酸に

よって溶解できるが、そのような試料は比較的まれであり、一般にはもっと過激な方法が用いられる。濃酸による溶解には、高いプロトン濃度、酸の酸化作用、酸陰イオンとの特異的反応あるいは強い錯形成反応が、混酸の条件下または高温・高圧においてより効果的に発現される。ここでは、塩酸、硝酸、硫酸などによる開放系での室温または加熱処理分解法を、表 2 にまとめて示す。いずれの酸分解法も難溶解性試料に対して最初に試みるべき重要な方法であり、代表的な酸について、特性と注意すべきことなどをここで述べる。

#### 3.2.1 塩酸

濃 HCl には還元力があり、多くの元素と錯体を形成するので、特に Au, Tl, Hg, Fe, Ga, In, Sn の溶解を助ける働きがある。HCl はケイ酸塩の結晶格子を完全に分解できないが、ケイ酸塩中の金属を抽出するため用いられる。ほとんどの金属酸化物を溶解するが、高温処理した酸化物は難溶解性である。Nb, Ta, Th, Zr のリン酸塩は溶けにくい、多くの金属のリン酸塩は溶解する。Sb, Bi, Cd, In, Fe, Pb, Mn, Sn, Zn の硫化物は濃 HCl に溶解し、Co, Ni の硫化物は一部溶解する。30% の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加すれば、発生の Cl<sub>2</sub> により金属の溶解が促進される。加熱時に As, Ge, Hg, Se, Sb, Sn, Te などの塩化

表2 酸による試料の分解

酸	試料
dil. HCl	Be, Co, Cr, Fe, Mn, Ni などの金属, 酸化物, Al, Be, Cr, Fe などの合金, Co と Ni を含む鋼, B を含む試料など (天然物, 高温処理した酸化物は不溶)
conc. HCl	Cr <sub>2</sub> N, ZrN, MnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub> , Sb 合金, Sn 合金, カンラン石などの鉱石, Sb を含む Pb 鉱, 低 Si 含量のケイ酸塩など
dil. HNO <sub>3</sub>	多くの金属, Ag, Cd, Pb などの合金, アマルガム, Cu 化合物, P を含む鉱石や合金など
conc. HNO <sub>3</sub>	Ag, Hg, Se などの金属, Ag, Bi, Co, Ni, V, Zn などの合金, Bi, Cd, Cu, Pb, Sn などの硫化物鉱, ヒ化物, テルル化合物, Mo 鉱, Ni 鉱 (Al, Co, Cr, Ga, In, Ni, Nb, Ta, Th, Ti, Zr, Hf は不動態となる)
dil. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Be 金属, BeO, Cr 金属と鋼, Ni を含む鋼, Al, Mg, Zn などの非鉄合金など
conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	As, Mo, Nb, Re, Sb の金属, モリブデン鉛鉱など, 希土類元素を含む鉱石 (モズナ石など)
HF	Nb, Ta, Ti, Zr の金属, TiO <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Zr 合金および酸化物, Si, ケイ酸塩, コルンブ石など岩石
HI	TiO <sub>2</sub> , Ba, Ca, Cr, Pb, Sr などの硫酸塩, Hg の硫化物など
HClO <sub>4</sub>	Fe 合金, ステンレス鋼, 硫化物など
王水 HNO <sub>3</sub> + HCl (1 + 3)	Au, Mo, Pd, Pt, W などの金属, Bi, Cu, Ga, In, Ni, Pb, U, V, Zn などの合金, Bi, Cu, Fe, Pb, Sb, Mo などの硫化物, ヒ化物, Ni 鉱など
HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mo, Zr, Ti, 鉄鋼, 合金, 炭化物, Mo 鉱, 硫化物など
HF + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ケイ酸塩, Ti 鉱石, BeO など
HF + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub>	Hf, Mo, Nb, Ta, Th, Ti, W, Zr などの金属, 酸化物, ホウ化物, 炭化物, 窒化物, Fe, Mn, U の合金, Si を含む合金や鉱石など
HF + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Nb, Ta, Mo, W, Cu 合金など
HF + HNO <sub>3</sub>	Hf, Mo, Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr の金属およびそれらの合金, Si, 窒化物, 炭化物, ケイ酸塩, 岩石など
conc. HNO <sub>3</sub> + Br <sub>2</sub>	ヒ化物からなる鉱石, 硫化物
conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	鋼, Ni, Co, CaWO <sub>3</sub> など
conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub>	Ga 金属, Cr 鉱など
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub>	W 金属末, Cr 鋼, Cr-Fe 鋼など

酸の dil. HCl および conc. HCl などは, 希 HCl および濃 HCl などを表す。

物が揮散するので注意すべきである。

### 3.2.2 硝酸

HNO<sub>3</sub> は強い酸化剤であり, 酸化を伴う溶解に用いる。不動態を形成する Al, Cr, Ti, Ga, In, Th, Nb, Ta 以外のほとんどの金属は溶解する。硝酸イオンの錯形成力は極めて弱く, Sn, W, Sb のような金属は加水分解し, 水和酸化物として沈殿する。通常の合金は HNO<sub>3</sub> に溶解できる。すでに酸化された高級酸化物は HNO<sub>3</sub> に溶けにくい。HNO<sub>3</sub> と HF の混酸は, Hf, Nb, Ta, Zr, Sb, Sn, W をたやすく溶解し, Nb, Ta, Ti, Zr の炭化物や窒化物, Zr の炭化物を溶解できる。

HNO<sub>3</sub> は有機物を分解するのに効果的であるが, 完全分解は難しいので他の酸と組み合わせて用いられる。硝酸塩はすべて可溶性であるから, 水溶液を調製するとき利点がある。

### 3.2.3 硫酸

希 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は酸化還元に関係しないので, 試料の酸化数をそのまま水溶液のイオンに移せる。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は酸化物, 水酸化物, 炭酸塩, 様々な硫化物及びヒ化物の溶解に用いられる。また, 熱濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は酸化力があるので, 有機物を分解するのに有利な脱水剤でもある。

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を単独で用いると炭素が残留するので, HNO<sub>3</sub> などの酸化性酸と組み合わせると, 確実に分解できる。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の大きな利点は高い沸点 (約 340 ℃) と非揮発性であり, 硫酸白煙まで加熱すれば, 沸点の低い HF や HCl などが駆出され, すべて金属の硫酸塩にすることができる。濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 ml に NH<sub>4</sub>Cl 10 g を加えた混合物は, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> および Th, Nb, Ta の鉱物を加熱溶解する場合に有効である。

### 3.2.4 過塩素酸

希酸は酸化還元に関係なく試料を溶解できる。熱濃酸はきわめて強力な酸化剤である。他の無機酸では処理できない種々の合金鉄やステンレス鋼を溶解できる。HClO<sub>4</sub> はステンレス鋼に対する最良の溶媒であり, Cr および V をそれぞれ 6 価および 5 価にまで酸化する。P は損失せずに酸化され, S と硫化物は硫酸塩にまで酸化される。シリカは不溶残留物となり, Sb, Sn は不溶性酸化物となる。Nb, Ta, Zr および白金族金属は溶解できない。W やクロム鉄鉱は HClO<sub>4</sub> と H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の混酸で加熱すれば溶解できる。

HClO<sub>4</sub> の使用には, 爆発の危険に十分注意する。適切な別法がない場合は, 常にほかの酸と組み合わせて使

用する。すなわち、容易に酸化できる物質は、 $\text{HClO}_4$ を加える前にまず $\text{HNO}_3$ などの酸で酸化する。また、 $\text{HClO}_4$ 分解において部分的に乾燥し、過熱されると爆発の危険があるので、沸点の高い $\text{H}_2\text{SO}_4$ を加えるとうい。多くの無機及び有機過塩素酸塩は準安定であって、過熱したり、スパーテルで表面の物質を擦ったり、掻き落としたりすると爆発するから、分解容器の内壁に乾燥した物質が析出したときは、洗い落として母液に戻すようにする。

### 3.2.5 フッ化水素酸

HFはケイ酸塩鉱物や岩石の分解にきわめて有効であり、Siは $\text{SiF}_4$ として揮発する。分解が完了した後、過剰のHFは $\text{H}_2\text{SO}_4$ あるいは $\text{HClO}_4$ を加えて蒸発駆出する。残留する微量のHFは $\text{H}_3\text{BO}_3$ を加えて過熱すると $\text{BF}_3$ として駆出できる。Nb, Ta, Zrおよびそれらの酸化物はHFに溶解する。HFがないときは、 $\text{NH}_4\text{F}$ と $\text{H}_2\text{SO}_4$ を用いるとよい。乾燥した試料は、あらかじめ水でうるましてからHFを加えるべきである。

### 3.2.6 混酸

王水は $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (1:3) からなり、きわめて反応性の強い酸化生成物の $\text{Cl}_2$ と $\text{NOCl}$ を含む混酸であり、使用のつど調製する。PtやAuをはじめ多くの金属、合金および $\text{HNO}_3$ にほとんど溶けない硫化物などは速やかに溶解するが、酸化性試薬なので高級酸化物は溶解できない。

単一の酸は試料を十分に分解する性質がないので、酸分解法では二種以上の酸を組み合わせた混酸が有効であり、試料によりいろいろな組み合わせと混合比の混酸が使用される。 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$ の混酸は、Nb, Ti, Zr, W, Ta, Moおよびそれらの合金、硫化物、Si, ケイ素合金、ケイ酸塩、ポーキサイトなどを溶解できる。混酸は後述の加圧酸分解法あるいはマイクロ波加熱分解法に多用される。

### 3.3 酸蒸気による分解<sup>8)9)</sup>

閉鎖系容器内で、試料を酸蒸気によって分解する方法である。液体の酸に含まれる微量不純物が試料を汚染しないので、ブランクはきわめて低くなる利点がある。

この方法は、試料マトリックスを揮発によって除去し、目的成分を残留物として分離できる。すなわち、HFを入れたテフロンピーカーの上部にテフロン製の気相反応容器を取り付け、この反応容器内に超高純度シリコン、石英、ガラスなどのSiまたはケイ酸塩試料を入れた小型のテフロンピーカーを置き、上部を蓋で密封する。テフロンピーカーを160℃に加熱すると、発生したHF蒸気が試料に接触し、Siは $\text{SiF}_4$ となり揮発除去され、小型ピーカー内に不純物が残留する。Si以外のマトリックスを分解する試薬の例は、Wに対する $\text{BrF}_3$ 、

Gaに対する $\text{Cl}_2$ 、W、Mo、Geに対する $\text{CCl}_4$ などがある。また、B, Se, Re, Os, Ruは酸化物として気化除去でき、Ge, Al, Sn, Se, Te, P, As, Sb, Crなどは塩化物として揮散できる。

### 3.4 加圧下での酸による分解<sup>10)11)</sup>

テフロン製の密閉分解容器に試料と酸を入れ、容器を加熱すると試薬が効果的に作用するので、試料の分解が促進される。鉱物、岩石、ガラスなどの難溶性試料は、HF, HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ および王水のような強酸を用いれば、容易に分解できる。密閉容器を用いるので揮発成分の損失と外部からの汚染が最小限になる。加圧による容器の変形や破損を防ぐために、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)製分解容器をステンレス製耐圧容器の内側にセットして使用する。たとえば、分解容器(70 ml)に堆積物試料0.2 gと(HF 10 ml +  $\text{HNO}_3$  4 ml +  $\text{HClO}_4$  1 ml)を入れ、乾燥器内で140℃で4時間加熱する。分解と容器の冷却に、長時間を必要とし、分解過程を確認できないこと、および大量の試料を処理できないという問題はあがあるが、難溶性試料を確実に分解できる利点がある。容器の取り扱い方や注意点については、以前の本誌<sup>11)</sup>に詳しく述べている。

### 3.5 融解による分解<sup>4)5)</sup>

酸処理などで溶解や分解できない難溶性試料に、適当な固体試薬を加えて高温で加熱融解し、水または酸に溶解して水溶液とする方法であり、目的に応じて種々の融剤が用いられる。融解法は、高温で溶融した試薬が直接作用するため、その強力な分解力により、使用するすべての分解容器が損傷を受け、試料は容器材質によって汚染されるという深刻な問題がある。さらに、比較的少量の融剤(試料の10倍量以上)を用いるので、得られる試料水溶液の塩濃度が高くなり、その後の分析操作に障害となる。固化した融解物は水などになかなか溶解せず、加熱しながら数十分から数時間がかりで溶解した後、不溶残留物の有無から初めて融解が完全に行われたかを知ることができる。従って、融解操作で試料が完全に分解したかどうかの確認には、熟練が必要であり、前述のPTFE製容器による加圧酸分解法でも様子は同じである。

いずれの融解法も古典的なものであるが、その有用性は現在でも大きく、試料分解法として広く使用されている。分解容器の選択、融剤量、加熱温度及び時間、操作手順に習熟する必要があり、目的成分の微量を含む試料に適用する場合、分析試料が少量の場合には十分注意すべきである。るつぼの取り扱いと注意すべきことについては、長島<sup>12)</sup>が詳しく述べている。また、それぞれの融解操作と注意すべきことなどは、古くから多くの成書<sup>13)-15)</sup>に詳しく述べられているので、ここでは各種融

表3 主な融解法

融 剤	融剤量と操作	温度 /℃	るつぼ	応 用 例
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	試料の5~8倍量、徐々に温度を上げる(15~50 min)	900~1200	Pt, Fe, Ni	Al, Nb, Ta, Ti, Zrなどの酸化物, 難溶性硫酸塩, ケイ酸塩, Be, Fe, Mg, Mn 鉱, 耐火物など
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1+1)	試料の5~8倍量(CO <sub>2</sub> 気中で行うとPtの侵蝕少ない)	750	Pt	V合金, Al, およびアルカリ土類元素を含む鉱物, フッ化物鉱物, 酸化物など
NaOH	試料の10~20倍量(5~15 min)(N <sub>2</sub> 気中で行うと侵蝕少ない)	<500	Ni, Fe, Au, Zr	Al, Be, Cr, Si, Sn, Tiなどの酸化物, CaF <sub>2</sub> , ケイ酸塩, ガラス, 磁器, セメント, 硫化物(Sの定量のため)など
CaCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl (8+1) (Lawrence Smith法)	試料の9倍量(30~60 min)	900	Pt, Ni	ケイ酸塩鉱物, 岩石中のアルカリ金属定量, S含量の多い試料はNH <sub>4</sub> Clの代わりにCaCl <sub>2</sub> 又はBaCl <sub>2</sub> 使用
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1+1+1)	試料の10~15倍量(30~60 min)	おだやかに分解	Pt	Cr-Fe 鉱, Ti 鉱石, アルミノケイ酸塩鉱物など
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	試料の5~10倍量(10~60 min)(融解物はHFに溶かすとよい)	1000~1100	Pt	Fe 鉄鋼, Al, Zrの酸化物, 鉱物, ケイ酸塩鉱物, 耐火物など
KHSO <sub>4</sub> (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	試料の8~10倍量、徐々に温度を上げる(10~30 min)	300	Pt, 石英, 磁製	Rh系の金属, Al, Be, Fe, Ga, In, Ta, Ti, Zrなどの酸化物, リン酸塩, クロム鉄鉱, Mn 鉱, 希土類元素を含む多くの鉱石, スラッグ, 特殊用途: 白金るつぼの洗浄など
KHF <sub>2</sub>	試料の~30倍量(10~30 min)	300	Pt	ケイ酸塩鉱物, 希土類鉱石, ジルコンなど, Thを含む岩石, Be, Nb, Ta, Zrなどの酸化物
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	試料の8~20倍量(10~30 min)(過剰のBはホウ酸メチルとして逸散させることができる)	1000~1100	Pt	多くの酸化物, ケイ酸塩, Al, Caのフッ化物, 硫酸塩など
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +S (1+1)	試料の5~8倍量(~20 min)	300	磁製	As, Hg, Sb, Snの硫化物など
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	試料の10倍量(~15 min)(るつぼの侵蝕を防ぐためNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> で内張るとよい)	600~700	Au, Fe, Ni, Ag, Zr	Al, Cr, Sn, Ti, Zrなどの酸化物, Cr合金, Cr 鉱, クロム鉄鉱, Mo, Ni, Sb, Sn, V, Uなど, ケイ素鉄, 硫化物鉱, Re 鉱, Os, Ru系金属
NaOH+Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2+5)	試料の7倍量(~20 min)	>600	同上	白金合金, V合金, Cr 鉱, Mo 鉱, せん垂鉛鉱など
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )+Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	試料の10倍量, Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> に準ずる	500	同上	As 鉱, Cr 鉱, ケイ素鉄, 硫化物鉱など
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +KNO <sub>3</sub> (NaNO <sub>3</sub> ) (4+1)	試料の10倍量	700	Au, Ni, 磁製	V合金, Cr 鉱, Cr-Fe 鉱, Mo 鉱, せん垂鉛鉱, Se, Teなどを含む鉱物など

加熱時のるつぼと融解物の色による温度判別, 淡暗赤色: 520℃, 暗赤色: 700℃, 赤色: 850℃, 輝赤色: 950~1000℃

解法を表3にまとめて示す。

### 3.6 アンモニウム塩による分解<sup>4)16)-18)</sup>

融剤にアンモニウム塩を用いる融解法は、前述した従来の融解法がもついろいろな問題点を大幅に解消し、特に難溶性の酸化物、硫酸塩、フッ化物を数分間で分解できる画期的な分解法である。アンモニウム塩は加熱分解により、塩に相当する酸とNH<sub>3</sub>を生成するが、発生期の酸はきわめて反応性が強く、難溶性酸化物などを容易に分解できる。分解容器に硬質ガラス製試験管が使用できるので、分解の過程が目視で確認できる。アンモニウム塩を用いるので融解物は水などに易溶であり、試料溶液に高濃度のアルカリ金属などが含まないの

で、その後の分離および測定操作が容易である。

優れた融剤として、NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>I、NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>Fなどが用いられ、SnO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>などの酸化物、BaSO<sub>4</sub>などの硫酸塩、CaF<sub>2</sub>などのフッ化物が、いずれも数分間の加熱で分解できる。例えば、硬質ガラス製試験管に数10~数100mgのTiO<sub>2</sub>をとり、2~3gのNH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>を加えて、ガスバーナーの小炎で試験管の底部を静かに加熱する。試薬が融解し、2~3分間で融解物は透明になり、試料の分解が終了する。冷却後、固化した融解物は水あるいは希酸に容易に溶解できる。

### 37 強リン酸による分解<sup>4)19)20)</sup>

市販のオルトリン酸を 300℃まで加熱して脱水すると、粘ちような液体のポリリン酸が得られる。これは室温では反応性がなく、加熱するとケイ酸塩をも分解する強い解砕力を示すため、強リン酸と呼ばれる。強リン酸に SnCl<sub>2</sub> あるいは NaBr などの還元剤を加えたり、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> あるいは KIO<sub>3</sub> などの酸化剤を加えた中で、難溶解性の硫酸塩、硫化物、硫化鉍物、堆積物、岩石、セメント、アルミナ、骨、有機物などの試料を加熱分解し、発生する H<sub>2</sub>S, Se, As, Ge, Hg, Sb, Sn, OsO<sub>4</sub>, RuO<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> などを適当な溶液に吸収捕集し、定量分析できる。試料を分解すると同時に揮発性の目的成分をマトリックスから分離できる利点があるが、分解物に多量のリン酸が残留するので、マトリックス成分の分析には問題がある。

### 38 マイクロ波による分解<sup>21)22)</sup>

前述の加圧酸分解法では、先ず外側の容器が加熱された後、熱伝導により内部の試料と酸が温められて分解するが、マイクロ波を照射すると試料が直接加熱され、試料表面の破碎と酸との混合が起こり、分解が促進される。マイクロ波加熱分解法は、密閉容器と高純度の酸を用いるので、外部からの汚染がなく、再現性よく分解ができるため、微量分析に適した方法であり、高機能化された原子吸光分析法 (AAS)、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) および誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) などにおける試料分解法として、セラミックス (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>N, BaTiO<sub>3</sub> など)、酸化物、耐火物、ガラス、合金、岩石などの分解処理に常用されてきている。マイクロ波加熱分解法の特長や装置、留意点などについて、以前に本誌<sup>23)</sup>で詳しく解説されている。また、試料の分解条件などは総説など<sup>24)</sup>を参照していただきたい。

#### 381 低圧、中圧及び高圧マイクロ波加熱分解

マイクロ波加熱分解法は、容器内部の圧力によって、10気圧以下の場合を低圧分解、10～80気圧を中圧分解、80気圧以上を高圧分解に分けられる。容器には PTFE 製や TFM (テトラフルオロメタキシル) 製容器を硬質プラスチック製外筒で覆ったもの、あるいは石英容器を TFM 外筒で被ったものなどが用いられる。現在、数本～10本以上の分解容器を同時にセットし、マイクロ波照射時間や出力などを自動的に制御できる装置が市販されている。数分から数十分間のマイクロ波照射時間で分解できるが、専用の分解容器、マイクロ波分解装置及び分解後の容器冷却装置などが必要である。しかし、耐圧分解容器を準備すれば、市販の安価な家庭用電子レンジを使用して分解できる。

#### 382 フォーカスト・マイクロ波加熱分解

前述のマイクロ波加熱分解法では、分解容器全体にマ

イクロ波を照射したが、この方法は、マイクロ波を分解容器中の内容物部分に集中照射して、試料を分解するものである。試験管タイプの PTFE、石英あるいはホウケイ酸塩ガラス製の分解容器を開放系で使用し、マイクロ波発生装置で分解容器の下部 (試料と酸の部分) を集中的にマイクロ波照射し、過剰の酸蒸気や分解ガスをアスピレーターで除去する。容器内に圧力がかからないため、分解過程で酸などを加えることができ、比較的大量の試料を 10～30分間で分解できる利点がある。また、分解容器の上部に還流器を取り付ければ、Hg や Se などの揮発性元素の損失を防ぐこともできる。一方、密閉容器を用い高圧力 (130気圧) 下でフォーカスト・マイクロ波加熱分解する方法<sup>25)</sup>も試みられている。

### 39 その他による分解<sup>23)</sup>

#### 391 塩素化および臭素化による分解

Fe, Si, Ti, Zr, Ga, Al, Be, Ta, Sb, Sn 及び合金、白金族金属、TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, 硫化物、炭化物、ヒ化物などは 200～900℃に加熱し、Cl<sub>2</sub>, HCl または CCl<sub>4</sub> ガスを反応させると、マトリックスや微量成分が塩化物となって分解する。

Br<sub>2</sub> による酸化反応及び臭素化反応は、塩素化反応に比べて遅いが、Br<sub>2</sub> は液体であり、有機溶媒に溶かすと取り扱いが容易である。Br<sub>2</sub> のアルコール溶液を用いて加熱すると、Al, Be, Fe, Cu などの金属、ステンレス鋼、合金などは容易に溶解する。

塩素化および臭素化による分解法は、いろいろな手法があり、目的によって難溶解性試料を首尾よく分解できる。

#### 392 キレート試薬およびイオン交換樹脂による分解

数 mg の BaSO<sub>4</sub> は 0.01 M EDTA-NH<sub>3</sub> 水溶液を加えてかき混ぜると溶解し、GeO<sub>2</sub> の 2 g は 20% 酒石酸カリウムナトリウム水溶液に溶解する。アスコルビン酸、KCN, NH<sub>4</sub>SCN などの水溶性キレート試薬が難溶解性物質の溶解に応用できる。

陽イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂を水を通す袋などに入れ、難溶解性物質と水を入れた容器中に投入し、ゆっくりとかき混ぜると、難溶解性物質の溶解度積に相当するイオンが遊離し、イオン交換樹脂によって取り除かれるので、難溶解性物質は徐々に分解する。例えば、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の 0.2 g は陽イオン交換樹脂 5 g を用いると 15 分間 (25℃) で分解する。試料の陰イオンは水溶液中に残留し、陽イオンはイオン交換樹脂から溶離できる。

## 4 おわりに

多くの分野でいろいろな分析法が適用され、その操作に費やされている労力と時間の大半は、試料処理にある

と言っても過言ではないだろう。固体試料を目的成分の汚染と損失なしに、溶液化することは、正確な分析値を得るために不可欠な操作であり、不適切な処理法が用いられれば、分析する意味がなくなる。特に難溶性物質を分解するには、分析の目的を把握した上で、適切な分解法を選択し、方法の原理と手順を理解して実施すべきである。多くの試料分解法は、科学の創成時から物質の本質を見極めるために、考案と改良が積み重ねられて構築された方法であるが、残念ながら現在でも完全な分解法はない。それゆえ、試料の特性及び数量、目的成分濃度、分析時間、経費、測定方法などを考えに入れて、分解法を採用することが、分析の成否を決定することになる。

#### 文 献

- 1) 白石直典, 村田行生, 長谷川忠光: 分析化学, 23 247 (1974)
- 2) R. Bock: "A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry", p. 97 (1979) (International Textbook, Edinburgh)
- 3) 森川 久, 上義義則, 柘植 新, 中根 靖, 石塚紀夫: 第62回 分析化学討論会講演要旨集, p. 11 (2001)
- 4) 分析化学ハンドブック編集委員会編 "分析化学ハンドブック", p. 117 (1992), (朝倉書店)
- 5) 日本分析化学会編 "分析化学データブック 改訂4版", p. 33 (1994), (丸善)
- 6) R. Bock: "A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry", p. 55, 68, 74, 84, 211, 221, 240 (1979) (International Textbook, Edinburgh)
- 7) J. A. Dean: "Analytical Chemistry Handbook", p. 1. 30 (1995) (McGraw-Hill, New York)
- 8) J. Inezdy: Period. Polytech., 14 149 (1970)
- 9) I. Kojima, F. Jinno, Y. Noda, C. Iida: Anal. Chim. Acta, 254 35 (1991)
- 10) M. Stoeppler (Ed.): "Sampling and Sample Preparation;

- Practical Guide for Analytical Chemists", p. 142 (1997) (Springer, Berlin)
- 11) 内田哲男: ぶんせき, 1986 9.
  - 12) 長島弘三: 分析化学, 4 395 (1955)
  - 13) R. Bock: "A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry", (1979) (International Textbook, Edinburgh)
  - 14) 日本分析化学会編: "分析化学大系 試料調製", (1978), (丸善)
  - 15) P. G. Jeffery: "Chemical Methods of Rock Analysis", p. 24 (1970) (Pergamon Press, Oxford)
  - 16) 松本 健, 西尾 学, 三崎ゆかり, 寺田喜久雄: 分析化学, 31, 141 (1982)
  - 17) 松本 健: ぶんせき, 1994 653.
  - 18) 松本 健, 北川真由美: 分析化学, 47, 491 (1998)
  - 19) 木羽敏泰: 分析化学, 9 651 (1960)
  - 20) 寺田喜久雄: Radioisotopes, 23 189 (1977)
  - 21) M. Stoeppler (Ed.): "Sampling and Sample Preparation; Practical Guide for Analytical Chemists", p. 155 (1997) (Springer, Berlin)
  - 22) A. Bontaser (Ed.): "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", p. 33 (1998) (Wiley-VCH, New York)
  - 23) 小島 功: ぶんせき, 1992 14.
  - 24) K. J. Lamble, J. Hill: Analyst, 123 103R (1998)
  - 25) H. Matusiewicz: Anal. Chem., 71, 3145 (1999)
  - 26) R. Bock: "A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry", p. 54, 261 (1979) (International Textbook, Edinburgh)

松本 健 (Ken MATSUMOTO)



金沢大学理学部化学科 (〒920-1192 金沢市角間町)。工学院大学大学院工学研究科修了。工学博士。現在の研究テーマ アンモニウム塩融解法の開発。主な著書 "水汚染の機構と解析" (分担執筆) (産業図書)。趣味 絵画, 写真。

## 新刊紹介

### 化学英語用法辞典

桜井 寛 著

本書は、英語で論文を書くときに必要となる単語や熟語の用法をパターン別にまとめた化学用語活用辞典である。具体的には、有機化学と生物化学の学術雑誌に掲載されている論文の本文 6000 ページと有機化学、生物化学、機器分析の教科書の文章、総計約 360 万語からなる文章をコンピュータで解析し、

30 回以上使用されている単語について各単語の使用形態やその割合を求め、その使用形態別の例文を掲載したものである。例えば、"design" では、名詞と動詞の使用比は 72 : 14 であり、動詞 (designed) での使用頻度は受動形が 55%、形容詞の用法が 35%、能動形が 10% で、それぞれ各用法での例文が示されている。また、副詞については文頭に使用される割合 (文頭数/文例数) も示されている。本書は英語で文章を書くときに、自分が使用している単語・熟語の用法が適切か否かを判断するのに役立つ。

( ISBN 4-8079-0540-6 ・ B 6 判 ・ 559 ページ ・ 3,600 円 + 税 ・ 2001 年刊 ・ 東京化学同人 )