

## 産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会

第65回分析技術共同研究 無機分析(シラス)への参加

松永 祐一、中溝 祐志、志波 雄三  
佐賀県窯業技術センター

産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会が主催する分析技術共同研究に参加し、本年度の共同分析試料である「シラス(火砕流噴出物)」の分析を行った。当センターの依頼試験で通常行っている手法(JIS M 8853)で前処理を行い、ICP 発光分析法により測定を実施した。報告した値は当分科会事務局が定める z スコアにおいて「満足」の範囲内と判定され認定証を受領し、当センターの分析技術は妥当性があるとの評価を受けた。

### Industrial technology cooperation promotion council intellectual infrastructure committee chemical analysis subcommittee

Participation in the 65th joint research on chemical analysis technology, Inorganic analysis (Shirasu)

MATSUNAGA Yuichi, NAKAMIZO Yushi, SHIWA Yuzo  
Saga Ceramics Research Laboratory

We participated in the joint research on chemical analysis technology held by the chemical analysis subcommittee of industrial technology cooperation promotion council. This year's joint analysis sample was "Shirasu (pyroclastic flow ejecta)". The sample was dissolved in solution using the method (JIS M 8853) that is usually used in requested tests at our laboratory, and measured by the ICP emission spectrometry. The reported values were judged to be within the "satisfactory" range in the z-score determined by the secretariat, and we received a certificate of approval. The analytical technique of our center was judged to be generally valid.

#### 1. はじめに

国立研究開発法人産業技術総合研究所(以下、「産総研」と表記)が中心となって運営する産業技術連携推進会議は、全国の公設試相互及び公設試と産総研が連携し、試験研究の推進、企業等への技術開発支援を通じて、我が国の産業技術力の強化を図ることを目的とした会議である<sup>1)</sup>。その技術部会の一つである知的基盤部会分析分科会は、化学分析に係わる共通の課題について、情報交換や研究に取り組み、時代の要求に沿った国際的に通用する分析技術の確立を図ることを分科会の目的としている<sup>2)</sup>。分析分科会では、1957年より「分析技術共同研究」を実施しており、本年度で65回目を迎える。本共同研究は、同一試料を参加した公設試で分析した報告値を収集し、統計的に処理することにより、分析操作上留意すべき点

を洗い出し、各機関の技能向上に資することを主たる目的として実施してきている。本年度の共同研究では、「シラス(火砕流噴出物)」が分析試料として選定され、36機関、72名が参加した。

本年度の共同分析試料である「シラス(火砕流噴出物)」は、当センターにて依頼試験で取り扱うことの多いケイ酸塩鉱物であり、分析方法の妥当性の検証及び情報収集を行うことで分析技術の向上を図ることを目的として本共同研究に参加した。また、分析方法においては、その作業工程や測定する機器においても様々であることから、分析方法の違いによる測定値比較についても、今回、併せて検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 共同研究における分析

#### 2.1.1 共同分析試料及び分析項目

分析試料であるシラス(火砕流噴出物)は、粒径を 150  $\mu\text{m}$  以下に調整し均質化された粉末状態で産総研から約 100 g 提供された<sup>3)</sup>。分析項目は、シラス(火砕流噴出物)の主要成分である  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  の 4 元素と強熱減量(L.O.I)の合計 5 項目であり、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)に準じた方法で実施した。

#### 2.1.2 強熱減量の測定及び前処理(溶液化)方法

測定試料は、110  $^{\circ}\text{C}$  の乾燥機で 24 時間乾燥後、シリカゲル入りのデシケーター中で放冷し、この試料を 0.1 mg 単位で白金るつぼに約 0.5 g 秤量して、1025  $^{\circ}\text{C}$  の電気炉で 1 時間強熱したときの減量から強熱減量を算出した。

前処理(溶液化)のフローを図 1 に示す。まず、試料を 0.1 mg 単位で約 0.5 g 白金皿 に秤量し、炭酸ナトリウム 2 g、ほう酸 0.4 g を混合後 900  $^{\circ}\text{C}$  の電気炉に約 5 分入れ、試料を融解した。次に、塩酸(1+1) 20 mL、硫酸(1+1) 1 mL を加え、水浴上で蒸発乾固を行った。この乾固物に濃塩酸 5 mL、蒸留水(温水)を適量添加し、水浴上で 10 分程度加熱した後ろ過し、残渣を白金るつぼに移し入れた。この残渣を強熱して恒量とし重量をはかり、次にフッ化水素酸を加えて二酸化ケイ素を揮散させた。その後、再び強熱して恒量とし、重量をはかり、その減量から主二酸化ケイ素量を求めた。白金るつぼ内の残渣については再びアルカリ融剤を使用して融解処理を行い、ろ液と混合して最終的に試料を完全に溶液化した。この溶液を 200 mL メスフラスコで定容を行い、希釈倍率 10 倍に調製したものを測定用の実試料溶液とした。

#### 2.1.3 測定方法

各元素の測定には ICP 発光分析装置(島津製作所製、ICP-8100CL)を用い、調製した実試料溶液から各元素( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ )の定量を行った。

装置の測定条件を表 1 に、元素の分析波長及び波長の種類を表 2 に示す。定量分析は各元素の市販標準液から検量線用標準溶液を調製し、検量線法により実試料

溶液の各元素濃度を測定した。この場合の標準溶液は、マトリックス(共存元素)を合わせるために塩酸(1+1)及び炭酸ナトリウムとほう酸を同様に添加したものを用いた。なお、 $\text{SiO}_2$  に関しては ICP 発光分光分析法により得られた溶存  $\text{SiO}_2$  の量と、主二酸化ケイ素量との和から含有率を算出した。

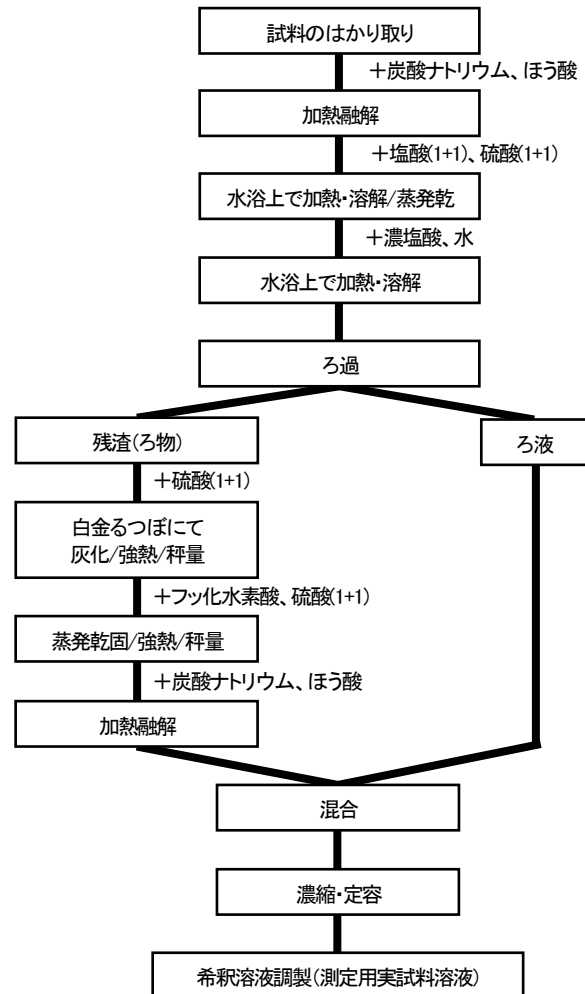


図 1 試料の前処理(溶液化)フロー。

表 1 ICP 発光分光分析装置の測定条件。

項目	条件等
方式	ツインシーケンシャル
高周波出力	1.2 kW
プラズマガス流量	14 L/min
補助ガス流量	1.2 L/min
キャリアガス流量	0.7 L/min
ネブライザー	同軸型
チャンバー	サイクロンチャンバー
測光方向	横方向

表2 元素の分析線波長と種類

元素	波長(nm)	波長の種類
Si	251.612	中性原子線
Al	396.153	中性原子線
Ca	393.366	イオン線
Mg	279.553	イオン線

### 2.1.4 分析結果の評価について

得られた定量分析の結果は、報告書として分析分科会に提出し、その評価を依頼した。分析分科会における報告値の解析は、全報告値の中から極端な値の影響を受けにくいように考慮した統計手法(ロバストな方法)が用いられ、そのような値は各元素で棄却されている。中央値は各参加機関から報告された値を昇順に並べたときの50%の順位に相当する値(メディアン)である。分散指標は報告値から棄却値を除いて求めた標準偏差である。各機関からの報告値が満足できるものか判定する基準としては、(1)式で算出されるzスコアというものが用いられている<sup>4,5)</sup>。

$$z \text{ スコア} = \frac{\text{測定値} - \text{付与値}}{\text{ばらつきの標準値}} \quad (1)$$

このzスコアの判定の目安は|z|が2.0以下を「満足」、2.0を超え3.0未満は「疑わしい」、3.0以上を「不満足」とされている。表3に分析分科会事務局に報告した当センターの分析値及び事務局集計による発表値を示すが、(1)式の測定値は表3の分析報告値、付与値は中央値、ばらつきの標準値は分散指標にあたる。

表3 シラス(火砕流噴出物)の分析値及び分析分科会事務局集計による発表値

元素	分析報告値 ICP (mass%)	事務局発表値		
		中央値 (mass%)	分散指標	zスコア
LOI	2.089	2.085	0.062	0.1
SiO <sub>2</sub>	72.12	71.47	0.91	0.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.09	13.89	0.29	0.7
CaO	2.424	2.375	0.075	0.7
MgO	0.4682	0.4475	0.0277	0.9

## 2.2 測定方法の違いによる分析

シラスの構成成分は共同研究にて分析した5成分以外にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O等を含むため、これらの成分を含めた9成分については、ICP発光分光分析法及び蛍光X線分析法(XRF)による定量分析を行い、その分析値の比較検討を行った。

### 2.2.1 ICP発光分析によるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oの分析

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>の分析は、2.1.2項及び2.1.3項と同様の方法でICP発光分光分析法にて定量を行った。Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oの分析は、前処理として試料を0.1mg単位で約0.5g白金るつばに秤量し、フッ化水素酸10mL、硫酸(1+1)1mLを加え、電気コンロ上で蒸発乾固を行った。この乾固物に塩酸(1+1)10mL、蒸留水を適量添加し、試料を溶解した。その溶液を100mLメスフラスコで定容を行い、希釈倍率10倍に調製したものを測定用の実試料溶液とした。前処理のフローを図2に示す。この実試料溶液から2.1.3項と同様の方法でICP発光分光分析法にて定量を行った。元素の分析波長及び波長の種類を表4に示す。

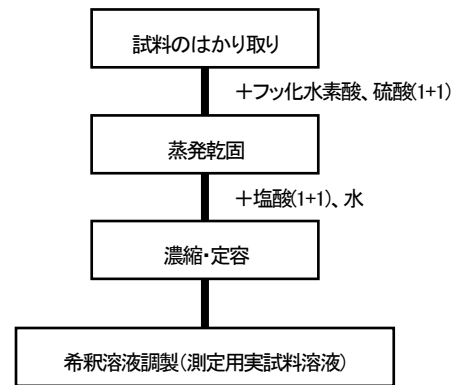


図2 試料の前処理(溶液化)フロー。

表4 元素の分析線波長と種類

元素	波長(nm)	波長の種類
Fe	259.940	イオン線
Ti	334.941	イオン線
Na	588.995	中性原子線
K	766.491	中性原子線

## 2.2.2 蛍光 X 線分析法による定量分析

試料を 0.01 mg 単位で約 0.4 g 秤量し、四ホウ酸リチウム約 3 g と混合後、ビードサンプラー（アメナテック製、TK-4100）にて熔融し、ガラスビードを作製後、蛍光 X 線分析装置（Rigaku 製、ZSX Primus II）にて各元素の定量を行った。測定出力を管電圧 50 kV、管電流 50 mA とし、分光結晶は PET、LiF、RX25 の 3 種類を、検出器はシンチレーションカウンターとプロポーションナルカウンターの 2 種類を使用した。なお、検量線の作成には耐火物技術協会の標準物質 JRRM121-135 を使用した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 共同研究における分析値の評価

#### 3.1.1 共同研究分析の報告値と z スコアについて

分析分科会事務局に報告した当センターの分析報告値は表 3 のとおりである。事務局によると本年度は参加機関 36、報告者数 72 名、延べ報告データ数は 74 件であった。今回の報告値はすべて  $|z|$  が 1.0 以下となり「満足」の範囲内であったことから、当センターは今回の認定証（図 3）を受領することができ、シラス（火砕流噴出物）に対する当センターの分析手法が妥当であることが確認された。



図 3 分析分科会発行の認定証

### 3.1.2 前処理(溶液化)及び測定方法に関する考察

事務局から報告されたデータをもとに、参加機関の中で測定方法として ICP 発光分析法を用いた件数を表 5 に、さらに ICP 発光分析法における試料前処理(溶液化)方法ごとの件数をまとめたものを表 6 に示す。ここでは棄却されたデータ分の機関数も省かず含めている。まず ICP 発光分析による測定を行った機関の割合は 70%程度で当センターも含め多数を占めた。Si、Al 成分の前処理方法はアルカリ融解法による前処理が最も多い一方で、Ca、Mg 成分は酸分解法による前処理を行った機関が多かった。当センターではすべての元素をアルカリ融解による前処理にて行ったが、試料は完全に溶解し、残渣のない透明な測定溶液を得ることができた。事務局報告の解説資料にて、Ca、Mg 成分における酸分解法とアルカリ融解法の分析値の差を検定されているが有意差はみられておらず、当センターからの分析報告値についても z スコアを満足する範囲内であった<sup>6)</sup>。酸分解法に比べ、アルカリ融解法では操作やマトリックス(共存元素)が複雑となり、汚染についても影響を受けやすいと考えられるが、これらを十分に留意して測定溶液を調製すればアルカリ融解法でも前処理方法として問題はないものと思われる。

表 5 ICP 発光分析法を行った機関の件数

元素	全件数	ICP 発光 分析件数	ICP 発光分析 利用の割合 (%)
Si	71	50	70.4
Al	73	49	67.1
Ca	73	53	72.6
Mg	73	53	72.6

表 6 ICP 発光分析法における試料前処理方法の件数

元素	前処理(溶液化)方法			
	酸 分解	加圧 分解	酸分解・ アルカリ 融解併用	アルカリ 融解
Si	0	1	0	49
Al	8	2	1	38
Ca	32	2	1	18
Mg	32	2	1	18

### 3.2 測定方法の違いによる分析値の評価

表7にICP発光分光分析法及び蛍光X線分析法による定量値を比較した結果を示す。蛍光X線分析法によるSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgOの定量値は、ICP発光分光分析法の定量値並びに分析分科会事務局発表の値とも近い値であった。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oについては分析法による顕著な定量値の差はみられなかった。それぞれの定量結果の合計は100 mass%程度であり本手法による結果で組成のほとんどが構成されていることが確認された。

表7 ICP発光分光分析法及び蛍光X線分析法によるシラス(火砕流噴出物の定量値の比較)

元素	ICP (mass%)	XRF (mass%)
L.O.I.	2.089	2.110
SiO <sub>2</sub>	72.12	72.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.09	13.83
CaO	2.424	2.357
MgO	0.4682	0.4446
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.303	2.314
TiO <sub>2</sub>	0.2471	0.2429
Na <sub>2</sub> O	3.697	3.593
K <sub>2</sub> O	2.835	2.773

## 4. まとめ

産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会が主催する分析技術共同研究に参加した。当センターが通常依頼試験で行っている手法(JIS M 8853)で溶液化を行い、ICP発光分析法により測定を実施した。報告値は分析分科会事務局が定めるzスコアが「満足」の範囲内で判定され認定証を受領することができ、今回の「シラス(火砕流噴出物)」の分析においては、当センターの分析技術は妥当性があると評価された。当センターの化学分析業務については県内企業を中心に高純度試料の微量分析など、今後あらゆるニーズが求められていくと思われる。今後も引き続き本分科会の共同研究に参加し、情報収集、分析技術の向上に努めていきたい。

## 参考文献

- 1) 産業技術連携推進会議事務局. “産業技術連携推進会議運営規程”. 2018-03-02.  
<https://regcol.aist.go.jp/file/sgr/1612493123486.pdf>.  
(参照 2023-05-26).
- 2) 分析分科会運営委員会. 2018-03-02. “産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会ウェブサイト”.  
[https://unit.aist.go.jp/nmij/collab/bb\\_kai/](https://unit.aist.go.jp/nmij/collab/bb_kai/).  
(参照 2023-05-26).
- 3) 共同分析試料 シラスの概要, 産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会, 2022年度分析分科会年会総合資料, pp240 (2022).
- 4) 分析技術共同研究のzスコアによる解析, 産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会, 2022年度分析分科会年会総合資料, pp241-246 (2022).
- 5) 城野克広, 津越敬寿, ぶんせき 2014 [4], pp152-160 (2014).
- 6) 令和4年度分析分科会年会 第65回分析技術共同研究検討会 無機解説資料, pp32-46 (2022).