

産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会

第66回分析技術共同研究 無機分析(鳥取砂丘の砂)への参加

松永 祐一、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「鳥取砂丘の砂」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 66th joint research on chemical analysis technology, Inorganic analysis (Sand of Tottori Sand Dunes)

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 "Sand of Tottori Sand Dunes". 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が主管する産業技術連携推進会議は、全国の公設試と連携して機関相互の試験研究の推進、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¹⁾である。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²⁾。

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66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いる。本年度の共同研究では、「鳥取砂丘の砂」が分析試料として選定され、38機関、76名が参加した。本年度の共同分析試料である「鳥取砂丘の砂」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る。そこで、当センターの分析方法の妥当性を検証するとともに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、本共同研究に参加した。

2. 実験方法

2.1 共同分析試料について

共同分析試料は、鳥取大学乾燥地研究センターより無償提供された「鳥取砂丘の砂」15 kgを、粒径を150 μm以下に調整し均質化された粉末状態で約100 g配布された³⁾。これを110°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で放冷したものを分析に使用した。

2.2 共同研究における分析項目および分析方法

本共同研究での分析項目は、Si、Al、Ca、Mnの4元素であり、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)に準じた方法で前処理及び測定を実施した。

2.2.1 Si、Al、Ca、Mn の定量分析

前処理のフローを図1に示す。まず試料を白金皿に0.1 mg 単位で約0.5 g 秤量し、炭酸ナトリウム2 g、ほう酸0.4 gを混合後900℃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。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。

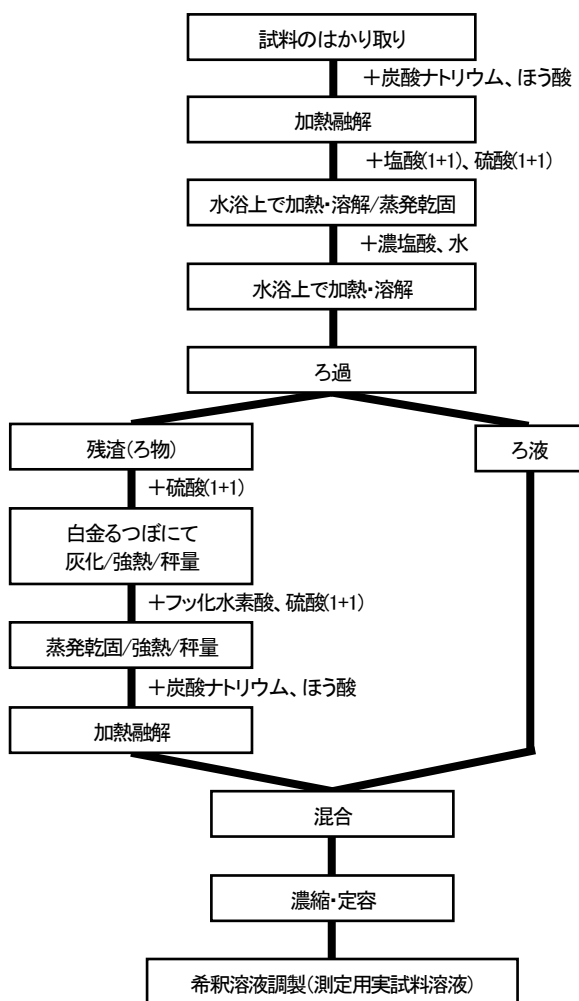


図1 試料の前処理(溶液化)フロー。

この実試料溶液から ICP 発光分光分析法により各元素 (Si、Al、Ca、Mn)の定量を行った。なお Si については、ICP 発光分光分析法により得られた溶存 Si 量を酸化物に換算し、主二酸化ケイ素量との和を算出し、その値を元素割合に換算して求めた。

2.2.2 ICP 発光分光分析法による各元素の定量

各元素の測定には ICP 発光分析装置(ICP-8100CL、島津製作所製)を用いた。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の ICP 測定用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ホウ酸を同様に添加したものをを用いた。

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
Mn	257.610	イオン線

2.2.3 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

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。分散指数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^{4,5)}。

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

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。

3. 結果と考察

3.1 共同研究分析の報告値とzスコアについて

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。(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。事務局によると本年度は参加機関38、報告者数76名、延べ報告データ数は80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2)を受領することができ、鳥取砂丘の砂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。

表3 鳥取砂丘の砂の分析値およ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
Si	36.80	36.82	0.48	0.0
Al	5.905	5.796	0.152	0.7
Ca	1.078	1.081	0.029	-0.1
Mn	0.02005	0.02078	0.00133	-0.5

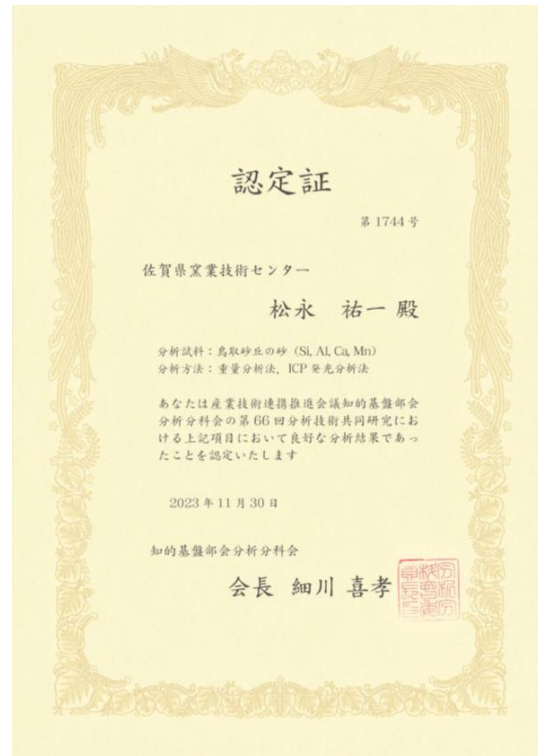


図2 分析分科会発行の認定証

3.2 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4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5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60~70%程度で当センターも含め多数を占めた。

Si、Al、Mn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かった。一方、Ca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では、Ca成分における酸分解法とアルカリ融解法の分析値の差について、ばらつきと平均値に差があるとは述べられておらず⁶⁾、当センターのCa分析報告値はzスコアを満足する範囲内であった。酸分解法とアルカリ融解法の分析値の差については令和4年度の共同研究試料「シラス」においても同成分について検定がなされ、有意差はないとされていた⁷⁾。今回の試料の前処理方法においても同様なことが言え、酸

表4 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	76	50	65.8
Al	80	49	61.3
Ca	79	53	67.1
Mn	78	54	69.2

表5 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	1	48
Al	10	1	1	37
Ca	27	1	1	24
Mn	13	2	2	37

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)が複雑となり汚染等の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。

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「鳥取砂丘の砂」の分析において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(定量分析)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、あらゆるニーズが求められている。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く予定である。

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 2024-03-31).
- 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/.
(参照 2024-03-31).
- 3) 共同分析試料 鳥取砂丘の砂の概要, 産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会, 2023 年度分析分科会年会総合資料, pp236(2023).
- 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, 2023 年度分析分科会年会総合資料, pp238-242(2023).
- 5) 城野克広, 津越敬寿, ぶんせき 2014 [4], pp152-160 (2014).
- 6) 令和5年度分析分科会年会 第66回分析技術共同研究検討会 解説資料 I 無機分析 鳥取砂丘の砂, pp34(2023).
- 7) 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, pp35(2022).