

### アルカリ融解用器具

#### 1 はじめに

原子吸光分析、ICP 発光分析において、分析対象試料が固体である場合、これらの分析装置は基本的には液体試料を対象としているため、適切な試料調製・試料前処理を施し、対象試料を液体にする必要がある。例えば、対象試料を細かく均一粉碎してから一定量を量り取り、硝酸や塩酸に目的元素を溶出する。あるいは、分解により固体試料を溶液化して分析機器に導入する方法がある。対象試料中の元素濃度を分析する際には、後者が用いられるのが一般的である。

分解により試料を溶液化するには、乾式灰化、湿式灰化、融解処理がある。ホットプレートとピーカーを用いる開放系酸分解が一般的であるが、最近ではマイクロウェーブ分解装置、ヒートブロック分解装置など自動装置を用いた酸分解も利用されている。しかしながら、鉍石、セラミックなど融点が高い試料では、酸分解が困難である。また、酸分解を実施した後、不溶性難分解物が生成することがあり、この沈殿物は酸への溶解が極めて困難である。このような難分解性の試料を溶液する場合には、アルカリ融解法が有効である。ここでは、アルカリ融解法に必要な器具と試薬、それらの使用方法と注意点について述べる。なお融解法については、既刊の書籍<sup>1)~4)</sup>に詳細が述べられているので、興味を持たれた方はこれらの詳細記事を参照されたい。

#### 2 アルカリ融解に用いる器具と使用方法

融解法は、微細化均一化した試料を 0.5 g から 1 g 程度をるつぼに採取し、融解剤（融剤）と共に、600～1300℃に加熱した後、溶解化する技術である。加熱には、バーナー、電気加熱炉、マッフル炉、自動融解装置などが用いられる。バーナーは安価で簡易的に導入できるが、すべてを手作業により行うため、作業にはある程度の慣れが求められる。バーナー炎のどの位置にるつぼをあてるかでるつぼの温度を制御し、同時に、加熱を行いながらるつぼへ適度の振動を与えることで対象試料を溶解する。マッフル炉は、炉の温度をあらかじめ設定することが可能であるため、常に一定の条件で融解が行えるが、加熱時に、しばしばるつぼを取り出して内容を混和する操作が必要となる。また、注意点として、炉内環境からの外部汚染、低沸点化合物の揮発損失に留意する必要がある。汚染防止にはるつぼに蓋をして対応する。自動融解装置（詳細は後述）は、るつぼを専用プロ

グラムにより自動昇温できるものである。

るつぼは各種市販されているが、よく用いるものについて、表1にまとめた。アルカリ融解では白金るつぼが良く用いられる。白金るつぼの取り扱いの注意点として、還元炎を当てない、るつぼを移動させる際は、「白金るつぼばさみ」で取り扱うこと、融解処理中に起こりうる試料とるつぼの合金化による元素のメモリーに留意することなどがあげられる。また、白金るつぼは高額なため、用途によってはニッケルるつぼも利用される。この場合、溶解液中の Ni の濃度が高くなる傾向があるので、測定対象元素の測定に影響を与えないかあらかじめ注意が必要である。

表1 るつぼの種類と用途

磁性るつぼ（安価）	有機物の灰化 金属類の溶出に注意
石英るつぼ（高価）	有機物の灰化 HF 使用不可、アルカリの汚染がない、 壊れやすい
白金るつぼ（高価）	アルカリ融解、有機物の灰化 有機物の灰化（オイル、樹脂、食品などにも適用） 王水使用不可
ジルコニウムるつぼ	アルカリ融解 有機物の灰化、HF 以外の酸も使用できる

- 試料を微細化、均一化する
- 融剤は高純度のものを使用する
- 融剤は十分量加える（試料：融剤＝1：10）
- 加熱する前に試料と融剤を良く混和する
- 加熱時に対象物があふれ出ることがあるので注意する
- 発泡が激しい場合、温度設定を緩やかにする
- 事前加熱処理すると泡立ちを抑えられる
- るつぼに蓋をして外部からの汚染を減少させる
- 加熱時に時々るつぼを回転、混和させる
- 加熱時、試料は下図○印の状態が理想



図1 融解操作における注意点

表 2 主な融剤とおよその溶融温度

炭酸塩	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	850 °C
	$\text{K}_2\text{CO}_3$	850 °C
過酸化物	$\text{Na}_2\text{O}_2$	460 °C
水酸化物	$\text{NaOH}$	320 °C
	$\text{KOH}$	380 °C
メタホウ酸塩	$\text{NaBO}_2$	970 °C
四ホウ酸塩	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	740 °C

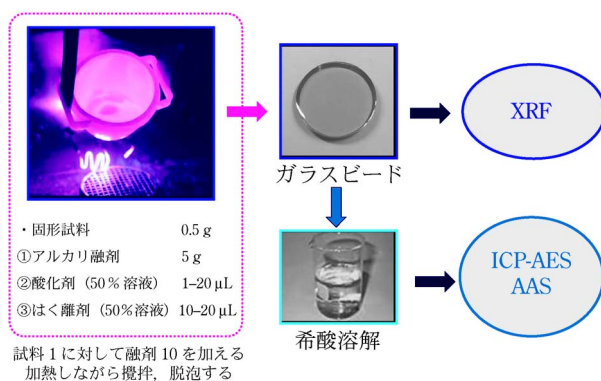


図 2 融解後の融成物の取り扱い

融解を行う際の注意点を図 1 にまとめた。るつぼに試料と融剤を入れ、あらかじめ混和しておくことが重要である。したがって、あらかじめ分解対象試料は微細化されていることが望ましい。融解法は、融剤が加熱により溶融し、それが試料と混ざり混和物全体が溶融する現象である。参考として、主な融剤とおよその溶融温度について表 2 に記した。ポイントは、それぞれの融剤の溶融温度である。分解対象試料の融点が高いものには、溶融温度が高いものを用いる。

融解処理のイメージ写真と、融解後の融成物の取り扱いに方法について図 2 に示した。融成物の取り出し方法には 2 通りある。一つは、内容物が入ったまま温度が冷めるまで一定時間放熱し、固まったビード状の固形物を取り出す方法（ガラスビードなどと呼ばれる）であり、固化したものは蛍光 X 線分析（XRF）装置を用いた元素分析への適用に便利である。もう一つは、融成物をるつぼに入った状態で、希薄な塩酸、硝酸溶液に漬け込み、酸に内容物を完全に溶解させる方法である。酸分解が困難な試料、酸分解時に再沈殿した残渣に対して融解法を適用すれば、最終的に希薄な酸溶液に完全に溶解することが可能である。そのため、融解処理後の溶解液は原子吸光分析法（AAS）、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）などの液体を対象試料とする元素分析の前処理として適用することができる。ただし、これらの操作を行う時、るつぼの損傷に留意する必要がある。白金るつぼは王水では腐食してしまい使用できないため、融解処理後の内容物を酸で溶解するときには注意が必要である。

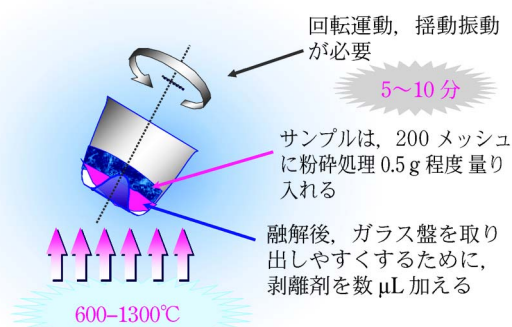


図 3 自動融解装置のポイント

また、溶解には大量のアルカリ試薬を用いているため、溶解液中の塩濃度が高くなる。このため、分析前には十分な希釈を行うか、キレート樹脂などの分離剤であらかじめ脱塩処理を行い、目的元素のみを装置に導入するなどの工夫が求められる。使用後の白金るつぼは、希塩酸、希硝酸につけて洗浄を行う。繰り返し使用していくと汚れ、残差の影響が大きくなり、るつぼの更新が必要となる。るつぼを販売している金属メーカーに依頼すれば、再生時に必要な白金を微量補充して元の状態に加工してもらえるので、新規にるつぼを購入するより安価に更新可能である。

### 3 アルカリ融解における自動化技術

アルカリ融解処理を手作業で行う場合、ある程度の熟練を要する。近年では、融解操作を自動化する各種装置が市販されているので、融解処理に慣れていない作業員、融解処理検体数が多い機関においては、これらの自動化装置を検討するとよい。自動化装置のポイントを図 3 に示した。融解対象物が加熱により発泡し、るつぼよりあふれてしまうような場合、低温から段階昇温が可能のため、反応性が高い試料の処理には自動化は特に有効である。図で示したように、自動化装置では、融解時の温度制御と同時に試料と融剤の混和作業ができ、かつ、るつぼ内を均一に加熱処理する回転機能、振り子機能などの駆動機能がついているものが望ましい。他検体処理が求められる場合は、多検体同時処理機能、オートサンプラー機能を有したものも提供されているので、各メーカーの情報を参照されたい。

#### 文 献

- 1) 中村 洋：“試料前処理ハンドブック”，(2003)，(丸善出版)。
- 2) 上本道久：“ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際”，日本分析化学会関東支部編，(2008)，(オーム社)。
- 3) 日本分析化学会編：“元素の分析”，(2011)，(丸善出版)。
- 4) 千葉光一，沖野晃俊，宮原秀一 他：“分析化学実技シリーズ ICP 発光分析”，日本分析化学会編，p. 140 (2013)，(共立出版)。

〔ジーエルサイエンス株式会社 古庄義明〕