

二酸化けい素重量法における迅速化および高精度化の検討

○坂本 冬樹

東北大学 金属材料研究所 テクニカルセンター

1. はじめに

無機材料中のけい素分析には吸光光度法、非破壊分析の電子線マイクロアナリシス法や蛍光 X 線分析法、多元素同時分析が可能な ICP 発光分析法などが汎用的に用いられている。しかし、鉄及び鋼に含まれる比較的高濃度(0.2%~)のけい素含有率を正確に求める必要のある場合においては古典的な手法である二酸化けい素重量法が現在でも頻繁に用いられている。二酸化けい素重量法は標準試料を必要としない絶対分析法であり、信頼性の高い値が得られる方法である。この方法は鉄鋼中のけい素に限らず、対象によって様々な工夫が加えられ鉄鉱石やセラミック等においても公定法として用いられている。しかし欠点として操作手順が多く長時間を要すること、および操作全体に熟練が必要で細心の注意を払って行わないと、様々な誤差要因により値のバラツキが大きくなり高精度なけい素定量ができなくなるという問題がある。

そこで、所要時間の短縮と、熟練者の技術への依存を減らし標準的な技術者でも再現性のある結果が得られるために JIS G 1212 鉄及び鋼-けい素定量法(附属書 1 二酸化けい素重量法(1))のろ過の手順について、定量ろ紙 5B を用いた自然ろ過からメンブランフィルターを用いた吸引ろ過に変更するための条件を検討した。

2. 実験

2.1 装置

ICP 発光分光分析装置は、Cl の測定には ARCOS FHM22 MV130(SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Germany)、その他の元素の測定には iCAP PRO XP(Thermo Fisher Scientific.)を用いた。

2.2 試薬

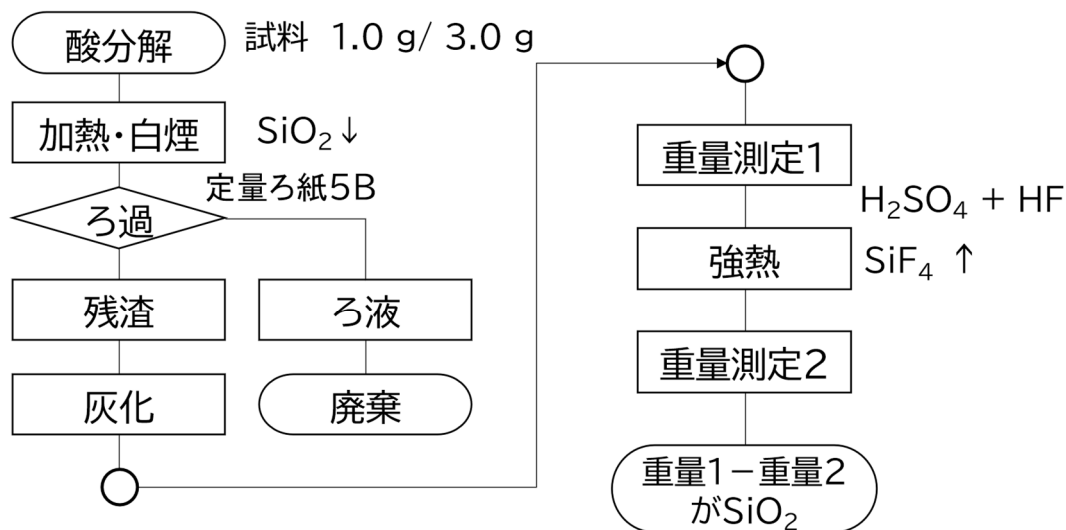
HF は森田化学製電子工業用、HCl、HNO₃ は和光純薬製電子工業用、HClO₄ は和光純薬製特級を用いた。希釈に用いる水はオルガノ社製ピュアリーク UP- α で精製した超純水を用いた。

2.3 フィルター

検討に用いたメンブランフィルターのうち、ポリテトラフルオロエチレン製(0.2 μ / 25mm ϕ 、1.0 μ / 47mm ϕ)は Merck 社製、他のセルロース混合エステル製(0.45 μ / 25mm ϕ)、ポリカーボネート製(0.2 μ / 25mm ϕ 、0.4 μ / 47mm ϕ 、1.0 μ / 47mm ϕ)、定量ろ紙(5B、5C)は ADVANTEC 社製を用いた。

2.4 分離操作

鉄及び鋼 けい素定量法 JIS G1212 附属書 1^[1]の操作概略を図に示す。



- ① 試料を適切な酸で分解し、過塩素酸又は硫酸を加えて加熱蒸発し、けい素を不溶性けい酸とする。
- ② 沈殿をこし分けた後、強熱して二酸化けい素とし、その質量をはかる。
- ③ さらに硫酸とフッ化水素酸を加え、加熱して二酸化けい素を揮散させた後、その質量をはかる。

図 鉄及び鋼 二酸化けい素重量法 概略

3.結果と考察

SiO₂ 沈殿のろ別を従来の定量ろ紙5B を用いた自然濾過からメンブランフィルターを用いた吸引ろ過に変更するための実験条件を検討する。

3.1 メンブランフィルターの耐薬品性評価

メンブランフィルター(MF:Membrane Filter)材質について、セルロース混合エステル製(MCE:Mixed Cellulose Ester)、ポリカーボネート製(PC:PolyCarbonate)、ポリテトラフルオロエチレン製(PTFE:PolyTetraFluoroEthylene)の利用をを検討し、メーカーカタログ^[2]を確認したうえで、過塩素酸溶液で行う一連のろ過手順を行ったところ、検討した三種類とも溶解・損傷等の影響は見られず適用可能だった。

3.2 メンブランフィルターの Si ブランク

二種の定量ろ紙(5B、5C)、三種のメンブランフィルター(MCE、PC、PTFE)について確認したが、大きな差異はなく、Si 検出量は本法の適用範囲の定量結果に影響を与えない程度に十分低かった。

3.3 Si 回収率の確認

三種のメンブランフィルター(MCE、PC、PTFE)について、Pt るつぼ中で SiO₂ と強熱灰化し、Si 回収率を確認した。その結果、PTFE 製を用いた場合のみ 5～8% 程度の Si を損失することが分かった。一部の Si が PTFE 中のフッ素により SiF₄ として揮散したものと考える。このことから、PTFE 製 MF は適用不可とした。

3.4 メンブランフィルターの孔径

二種の定量ろ紙(保持粒子径 1μ、4μ)、二種のメンブランフィルター(孔径 0.4 μ、1.0 μ)を用いて吸引ろ過を行い、漏れ出してくる SiO₂ を 0.2 μのMF を用いて回収し定量した。その結果、定量ろ紙を用いた場合は

1%程度の漏出が見られたが、MF の場合は 0.4 μ 、1.0 μ とも漏出は見られなかった。この結果から、孔径 1.0 μ 以下の MF を用いることとした。

3.5 メンブレンフィルターのフィルター径

定量ろ紙 5B、MF 25mm ϕ 、MF 47mm ϕ の三種について、実際の鉄鋼試料を処理した後、ろ過・灰化を行い所要時間を比較した。定量ろ紙 5B から MF 25mm ϕ にすることにより、ろ過時間は約 2/3、灰化時間は約 1/4、合計で約 1/2 に短縮できた。さらに、MF 47mm ϕ にすることにより、定量ろ紙 5B の場合と比較するところろ過時間は約 1/25、灰化時間は約 1/4、合計で約 1/10 に大幅に短縮できた。この結果から、フィルター径 47mm ϕ の MF を用いることとした。

3.6 不純物混入量の比較

SiO₂ 沈殿とフィルターを灰化する際に SiO₂ 以外の固形物が含まれていると、その後の重量測定時の誤差要因となる。また、溶液中の過塩素酸が多く残留していると、過塩素酸 + 有機物(ろ紙)を強熱することになり、爆発が起きることがある。これは SiO₂ 沈殿損失の一因となるうえに、実験担当者の火傷等事故につながる危険もあるため、混入物は少ないほど望ましい。

そこで、複数の鉄鋼試料について定量ろ紙 5B と PC 製 MF を用いてろ過した際に混入してくる鉄と塩素を定量し比較した。その結果、試行ごとの変動は大きいですが、MF を用いることにより混入してくる Fe、Cl を概ね 1/10 に低減できた。

3.7 実試料での検証結果

複数の鉄鋼認証標準物質について、従来法と本法による分析結果を認証値と比較した。概ね認証値とよく一致し、ろ過方法を変更したことによる有意の差は見られなかった。

4まとめ

定量ろ紙5B を用いて自然ろ過を行う従来法から、MF(PC 製/ MCE 製、孔径 \sim 1.0 μ 、フィルター径 47mm ϕ)を用いた吸引ろ過に変えるための各種条件を検討した。この改良により、ろ過・灰化時間を従来法の 1/10 に短縮できた。また、本法は精確な定量を妨害する混入物も従来法の 1/10 に低減でき、高精度な分析結果が得られることが期待できる。

参考文献

[1]JIS G 1212 鉄及び鋼-けい素定量法(2019)

[2]ADVANTEC Filtration Media & Filtration Systems Laboratory Equipment & Instruments 2025-2026、p118

謝辞

本検討は東北大学金属材料研究所テクニカルセンター令和 6 年度技術開発助成の支援を受けて行った。