

# 分析用標準物質及び規格分析法作成における 当社の取組み

Toshiba's Efforts for Standardization of Analytical Methods and Preparation of Reference Materials

小塚 祥二

KOZUKA Shoji

小沼 雅敬

ONUMA Masayuki

林 勝

HAYASHI Masaru

製品開発，材料・プロセス選定，及び品質管理のために，目的に適した分析方法が利用され，また必要とされる新規な方法が開発されている。一方，選択した方法の汎用性，及び開発した方法の信頼性に関しては，分析する機関にその確認が任されているため，分析の信頼性を確保する点で，方法の規格化や標準物質の作成が要求されるようになっている。

当社は各種の委員会や共同分析に参加し，規格化するための試料前処理を中心とした分析方法の提案，及び標準物質の認証値を決定するための分析値の提供を通じて，分析評価に関する標準化活動を支援している。

Many analytical methods are used to establish suitable materials, processes, and quality control procedures in various industrial fields. However, few reference materials are available for confirming the reliability of new analytical methods, and there is also the possibility of original methods being used that have not been adopted by the respective analysis-related organizations. Standardization work and the preparation of reference materials are therefore necessary to ensure the reliability of analytical values and the validity of analytical methods.

Toshiba is a member of several committees and participates in joint analysis projects to support the standardization of analytical methods and the preparation of reference materials.

## 1 まえがき

製品の高性能化，高機能化などのために，新規な材料やプロセスが用いられるようになっている。それとともに必要とされる分析技術も多岐にわたっている。また，分析技術自身も迅速性と高い感度や精度などが要求されているため，多くの方法や装置が開発され用いられるようになっている。

分析では，目的に応じた最適な方法を活用したり，必要に応じて方法を開発することが重要だが，一方で分析機関が独自の判断や分析方法で対応している部分もある。

そのため，分析値の信頼性確保には規格化された方法の選択が，また，新規な方法の信頼性評価には標準物質の活用が有効と考えられることから，それらの整備が必要とされている。

当社はその一環として，各種の学会や協会の標準化委員会や共同分析に参加して，分析方法の提案と分析値の提供を行っている。ここでは，特に化学分析に関する取組みと現状を述べる。

## 2 標準化の取組み

化学分析に関しては，多くの方法がJIS(日本工業規格)などで規格化されており，また，標準物質としては金属，セラミックス，石炭，生体，食品，環境試料など，試料中に含まれて

いる成分とその濃度が既に把握されているものが多く作製されている。標準物質は海外での国立の標準物質供給機関や国内での学会や協会などで作製している。作製している主な機関の一例を表1に示す。

表1 標準物質の作製機関

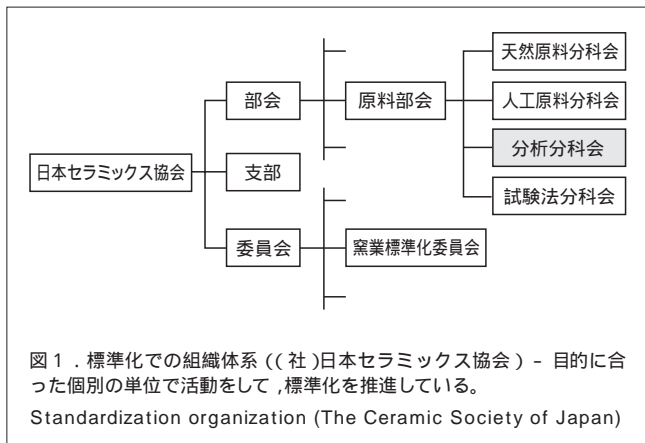
Reference material preparation organizations

作製機関略号	正式名称
BAS	Bureau of Analysed Samples Ltd.( England )
BCR	Community Bureau of Reference( Belgium )
BCS	British Chemical Standard
BS	Brammer Standard Company, Inc.( USA )
CAN	Canada Centre for Mineral and Energy Technology
JAC	( 社 )日本分析化学会
JAERI	日本原子力研究所
JCRM	( 社 )日本セラミックス協会
JSS	( 社 )日本鉄鋼連盟
LGC	Laboratory of the Government Chemist( England )
NIST	National Institute of Standards and Technology( USA )
NRC	National Research Council Canada
TAS	( 社 )日本チタン協会

当社はセラミックス材料，高純度金属材料，環境(地質，水質)物質の化学組成や微量成分に関する認証値決定のための共同分析値の提供，及び規格化するための試料前処理を中心とした分析方法の提案を行ってきている。

## 2.1 (社)日本セラミックス協会での活動

(社)日本セラミックス協会では、協会内の部会で作製標準物質の選定及び分析値の決定、分析法の規格化の検討を行っている(図1)。現在、当社は分析分科会の主査担当会社として部会に参加している。



分析値の標準化の流れとしては、一般的に分析試料を共同分析の参加分析機関に配布し、大まかに分析すべき成分を決めた後、共同分析が開始される。この際、分析方法についての詳細は取り決めず、文献を参考にした方法や参加分析機関で行っている方法が用いられる。

分析結果は分科会において報告され、審議される。分析方法は十分検討した後、次回の共同分析に反映される。これらの検討を数回繰り返す、分析方法の規格化を進める。これと併せて共同実験結果の取りまとめ、不足データの補充及び異常値の検定が行われる。最後に標準物質の表示値を決定するための共同分析が実施され、分析値が決定される。決定された分析値は窯業標準化委員会で認証される。

協会では、今までに炭化ケイ素、アルミナ、窒化アルミニウムなどの分析方法を提案し、また標準物質の提供を行っている。当社もこれに関して、分析値の提供及び分析方法の提案を実施している。一例として、タルク(滑石:ケイ酸マグネシウム)の化学分析法の標準化に至るまでの状況を説明する。

タルクはセラミックスや紙などの原料であるが、その化学分析法は確立しておらず、従来は、使用する各機関における独自の分析方法に任されていた。しかし、評価に際しては分析値にばらつきが出る可能性があり、信頼性の面で規格化された分析方法が要求されていた。

今回、タルクの分析方法の規格化に際してポイントとなった試料の溶液化方法、酸化マグネシウム分析方法、酸化鉄(Ⅲ)分析方法、強熱減量<sup>(注1)</sup>分析方法に関する提案処理を

(注1) 物質を強熱したときの質量の減少量。

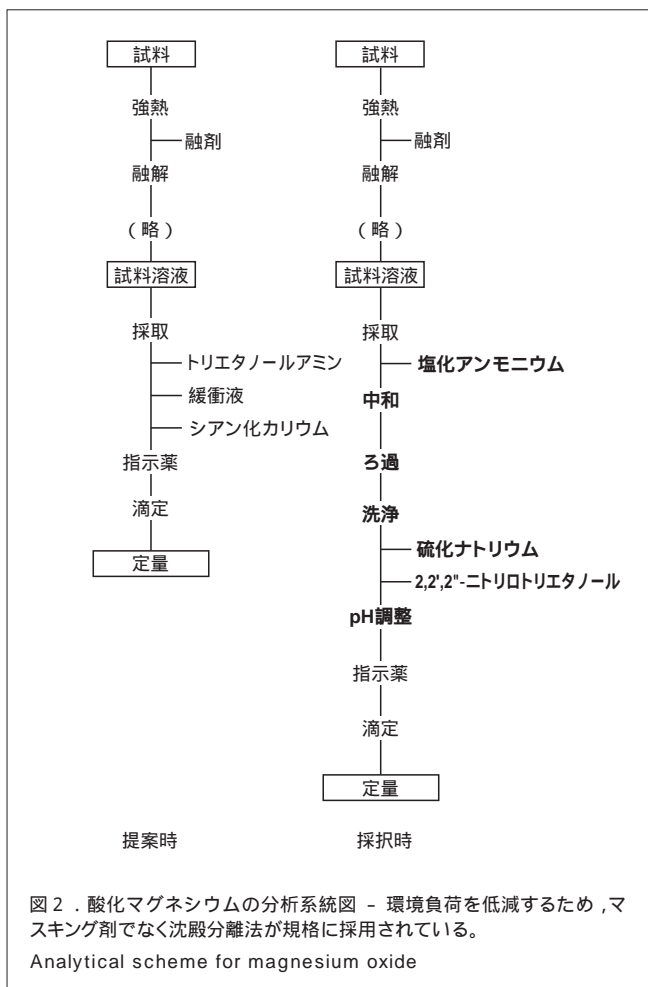
(注2) 妨害物質を安定な錯体とし、目的の反応に関与しないようにする物質。

以下に述べる。分析方法に共通な一般的事項はJIS規格を用いている。なお、タルクにおける共同分析参加機関は、一般企業13社である。

分析方法の原案では、試料の融解には融剤として炭酸ナトリウムカリウム+ホウ酸の使用が提案されている。しかし、融解後の融成物の酸などへの溶解性は優れているが、融解時の試料溶融の判断が難しく、また融解に用いる白金皿が融剤で傷みやすいとの考えから、当社では融成物の酸などへの溶解性は若干劣るが、溶融が判断しやすい炭酸ナトリウム+ホウ酸の融解方法を分科会に推奨し、炭酸ナトリウムカリウム法とともに採択された。

通常の天然ケイ酸塩原料は、二酸化ケイ素や酸化アルミニウムなどが主成分であり、酸化マグネシウムは副成分のため、溶液化した後、原子吸光法や誘導結合プラズマ発光分光法で測定している。しかし、今回のタルクは酸化マグネシウムが主成分のため、分析には容量分析法が要求されている。

分析方法を図2に示す。提案時の分析方法の場合、マグネシウムの滴定時に妨害となる鉄やアルミニウムのマスティング剤<sup>(注2)</sup>が必要となるが、通常はトリエタノールアミンやシアン化カリウムを用いるため、分析溶液の廃棄によって環境負荷



がかかる。今回、当社としては図2の採択時に示すような、同レベルの繰返し精度が得られ環境負荷も少ない鉄、アルミニウムの水酸化物沈殿る過後に、マグネシウムを滴定する方法を推奨し、規格に採択となった。

酸化鉄(Ⅲ)の定量に関しては、通常、試料の分解には融剤を用いるアルカリ融解法が適用されるが、白金皿を用いるため、試料中の鉄の濃度が低い場合、融解時に鉄が白金に浸透して本来の濃度より低い値を示す傾向があった。当社では、フッ化水素酸を用いる試料溶液化でこの問題が回避できたため推奨し、規格に採択となった。

強熱減量は、従来1,025 ± 25 °Cでの減量で行っていたが、この方法では試料中の水酸基の脱水が完全ではないと思われる、共同分析機関での分析値のばらつきが大きくなった。そのため、温度を1,125 ± 25 °Cと100 °C上げることを当社などが提案した。これによりばらつきも小さくなり、精度・信頼性の高い分析値を提供することが可能となった。

以上のような提案を基に、規格化された方法を用いて分析した結果の一例を表2に示す。平均分析値と比較しても、当社の結果は十分に提供に値していることがわかる。

表2. タルクの分析結果  
Results of talc analysis

単位: mass %

成分	東芝分析値	参加機関平均値
酸化ケイ素(Ⅳ)( $\text{SiO}_2$ )	60.74	60.74
酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )	31.92	31.97
酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	0.111	0.115
酸化鉄(Ⅲ)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	0.088	0.089
酸化チタン(Ⅳ)( $\text{TiO}_2$ )	0.003	0.003
酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )	0.350	0.343
酸化マンガン(Ⅱ)( $\text{MnO}$ )	0.003	0.002
酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}$ )	0.008	0.006
酸化カリウム( $\text{K}_2\text{O}$ )	0.003	0.003
酸化リン(Ⅴ)( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	0.039	0.044
強熱減量	6.60	6.64

なお、この分析方法は(社)日本セラミックス協会規格のJCRS 106 タルクの化学分析方法(2000)となっている。

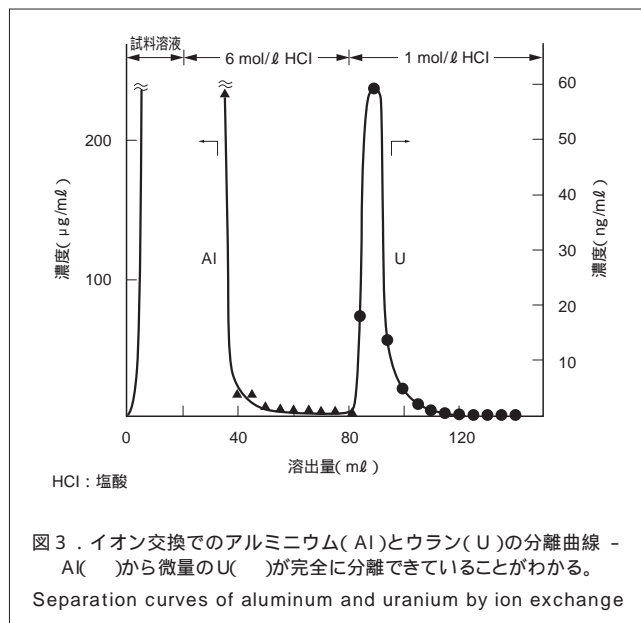
また当社は、協会でのほかの規格の策定や標準物質認証での分析値の提供、及びJIS規格の策定にも参加し、分析の標準化に寄与してきている<sup>(1)-(9)</sup>。

## 2.2 (社)日本分析化学会での活動

高純度物質や環境に関する標準物質は、微量成分となるとその試料調整や均一性、保存などの安定性の面で問題が多く、作製種類は多くない。他の物質などと比較して純度が要求されるため、化学分析用も非常に少ない。例えば半導体関連では、表1に記載のNISTから出ている機器分析用の、シリコン中に<sup>10</sup>B(ホウ素)及び<sup>75</sup>As(ヒ素)を注入した物質程

度である。しかし、今後のナノ技術開発の分析においては、この領域の標準物質の作製も必要となっている。

一方、高純度物質中におけるppb(ng/g)レベル以下の濃度の分析の場合は、試料分解から微量な目的成分の分離・抽出に至るまでの前処理技術が重要となっている。当社はこの点に関しても、長年の技術の蓄積により対応することで、信頼性の高い分析を可能としている。例えば、図3に示すようなイオン交換分離を用いる前処理技術により、微量成分を主成分から分離することが可能である<sup>(10)</sup>。



当社は(社)日本分析化学会で作製した高純度二酸化ケイ素やアルミニウム中のppbレベルの放射性元素、及び河川水の微量金属成分の標準物質に関して共同分析に参加し、認証値の決定に用いる分析値を提供している。

一例として、河川水標準物質作製のための共同分析における分析結果を表3に示す。参加機関は大学、公的機関、一

表3. 河川水の分析結果(JAC 0031)  
Results of river water analysis (JAC 0031)

単位:  $\mu\text{g}/\text{l}$

元素名	東芝分析値	認証値
鉛(Pb)	0.023	0.026 ± 0.003
クロム(Cr)	0.17	0.14 ± 0.02
カドミウム(Cd)	0.003	(0.003)
銅(Cu)	0.88	0.88 ± 0.03
鉄(Fe)	6.54	6.9 ± 0.5
マンガン(Mn)	0.44	0.46 ± 0.02
亜鉛(Zn)	0.76	0.78 ± 0.05
アルミニウム(Al)	13.1	13.4 ± 0.7

( )は参照値

般企業,分析関連企業など30機関である。今回の測定には誘導結合プラズマ質量分析法を主に用いている。表3に示すように,認証値と比較しても,当社の分析値が提供に値する結果であったことがわかる。

### 2.3 最近の標準化活動

化学分析の標準化では(社)日本セラミックス協会のジルコニア粉末の化学分析法,窒化ホウ素の化学分析法,新規天然原料標準物質2種の作製及び分析方法の策定が現在進んでいる。この活動にも当社は参画している。

一方で化学分析以外では,ISO(国際標準化機構)などで表面分析(例えば二次イオン質量分析法,X線光電子分光法など)に関する標準化も進んでいる。この分野でも当社は積極的に参加し,分析方法を提案している。

## 3 あとがき

以上,化学分析に関して,分析方法の規格化や標準物質の認証値に対する当社の取組みの一例を述べてきた。

今後は,電子材料などに用いられている無機高純度物質や,表面分析などの機器分析用の標準物質及び分析方法だけでなく,広範囲に使用されている有機材料での認証標準物質の作製,及び分析方法の規格化が望まれるようになると思われる。

標準物質や規格化された分析方法は,組成や特性を決定する場合の基本となる物質及び方法であり,研究開発や品質管理などに必要とされている。そのため,科学技術の進歩や経済活動の拡大に伴い,標準物質及び分析方法の規格化に対する要求は範囲,質,種類ともに増大し,また高度なものになってきている。一方で,標準化のための物質や分析方法の選択が追いついていないのが現状であり,整備が急務となっている。

今後も標準化に関しては必要に応じて参画していき,分析技術全体の向上につながればと考えている。

## 文 献

- (1) JIS M 8852 セラミックス用高シリカ質原料の化学分析方法(1998)。
- (2) 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(1998)。
- (3) JIS M 8856 セラミックス用高アルミナ質原料の化学分析方法(1998)。
- (4) JIS R 2901 耐火物用クロム鉱石の化学分析方法(1994)。
- (5) JCRS 101 けい酸質及びアルミノけい酸塩質原料中の五酸化りん定量方法(1978)。
- (6) JCRS 102 ジルコンサンド分析方法(1979)。
- (7) JCRS 103 高アルミナ質窯業原料の分析方法(1984)。
- (8) JCRS 104 ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法(1994)。
- (9) JCRS 105 ファインセラミックス用窒化アルミニウム微粉末の化学分析方法(1995)。
- (10) Kozuka, S., et al. Determination of uranium and thorium in aluminum by inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Sci. 13, 12, 1997, p.1017 - 1019.



小塚 祥二 KOZUKA Shoji, D.Eng.

研究開発センター 環境技術・分析センター 研究主務,工博。工業材料・プロセス全般での無機化学分析の技術開発に従事。日本分析化学会会員。

Environmental Engineering & Analysis Center



小沼 雅敬 ONUMA Masayuki

研究開発センター 環境技術・分析センター。工業材料・プロセス全般での無機化学分析の技術開発に従事。日本分析化学会会員。

Environmental Engineering & Analysis Center



林 勝 HAYASHI Masaru

(株)テルム 環境エンジニアリング本部主任。環境分野全般の分析評価・技術開発に従事。日本分析化学会会員。  
Term Corp.