

# 燃焼管法/イオンクロマトグラフィーによる炭化けい素中の ふっ素、塩素及び硫黄分析

金属系チーム 南 秀明, 門野純一郎, 丸岡 智樹,  
塩見 昌平  
研究部長 菊内 康正

## 要 旨

炭化けい素中のふっ素、塩素及び硫黄の分析に関して、燃焼管法（キャリアーガス：湿潤空気）を用いて、処理温度、処理時間、吸収液の違いによる影響について検討を行った結果、1200℃、10分の処理条件において、ふっ素、塩素については、標準試料の参考値の標準偏差内に収まり、ほぼ良好な結果が得られた。一方、硫黄については、水の吸収液では分析値がかなり低めとなり、過酸化水素の添加が必要であった。

## 1. 緒 言

炭化けい素は、非酸化物系ファインセラミックスの代表材料として、優れた耐熱性、耐食性、耐摩耗性を有し、自動車エンジン部品、熱交換器などに利用されている。特に、省エネルギー対策や再生エネルギーの活用への社会的背景により、パワー半導体等に用いられる単結晶材料として、純度の高い炭化けい素粉末が求められている。そのため、主成分である炭素<sup>1)</sup>、けい素<sup>3)</sup>の定量分析に加えて、不純物量を確認することは、材料開発及び品質管理上、重要であり、原子吸光法<sup>2,4)</sup>、ICP発光分析法<sup>5)-11)</sup>、ICP質量分析法<sup>12)</sup>、蛍光X線分析法<sup>13)</sup>などによる無機成分分析について検討がなされている。最近、無機成分だけでなく、ふっ素、塩素などのハロゲン成分に関しても、炭化けい素材料の脱ハロゲン化への対応<sup>14)</sup>が検討されている。窒化けい素粉末に含まれるハロゲン成分が高温強度に影響することが分かっており<sup>15)</sup>、今後需要拡大が予想される炭化けい素においてもハロゲン成分が注目され、その分析法の確立が望まれている。測定濃度が低く蛍光X線分析では測定が難しかったが、近年、熱加水分解/イオンクロマト法によるふっ素、塩素分析に関する公定法<sup>16,17)</sup>の整備が進められ、セメント<sup>18)</sup>、鉄鋼スラグ<sup>19)</sup>、窒化けい素<sup>20)</sup>や有機物<sup>21)</sup>中のふっ素に関する検討がなされている。研究所においても、各種材料中のハロゲン分析への対応が必要である。

そこで、炭化けい素中のふっ素、塩素及び硫黄の分析に関して検討を行った。本検討では、熱加水分解/イオンクロマトグラフ分析法（キャリアーガス：酸素、

吸収液：水酸化ナトリウム水溶液）とは異なり、JIS K2541-1, Z7302-6に準拠した燃焼管法<sup>22,23)</sup>（キャリアーガス：湿潤空気）を用いて、処理温度、処理時間、吸収液の違いによる影響について検討を行った。また、炭化けい素は、六方晶系の $\alpha$ 型と立方晶系の $\beta$ 型があり、その存在比率が燃焼条件に影響があることが予想されるので合わせて検討した<sup>24)</sup>。その結果を報告する。

## 2. 実 験

### 2. 1 試薬及び試料

本法の有用性を確認するために、市販の結晶系の異なる炭化けい素標準試料「ファインセラミックス用炭化けい素微粉末（ $\alpha$ 形）CRM8001-a、ファインセラミックス用炭化けい素微粉末（ $\beta$ 形）CRM8002-a」を用いた。標準試料の参考値を表1に示す。

検量線作成用の標準試料は、和光純薬工業製陰イオン混合標準溶液1を希釈して調製した。

表1 標準試料の参考値

	8001a	8002a
ふっ素(F)	700±160	750±54
塩素(Cl)	160±42	18±12
硫黄(S)	32±12	370±54

単位: mg/kg

分析方法: 熱加水分解/イオンクロマトグラフ分析法

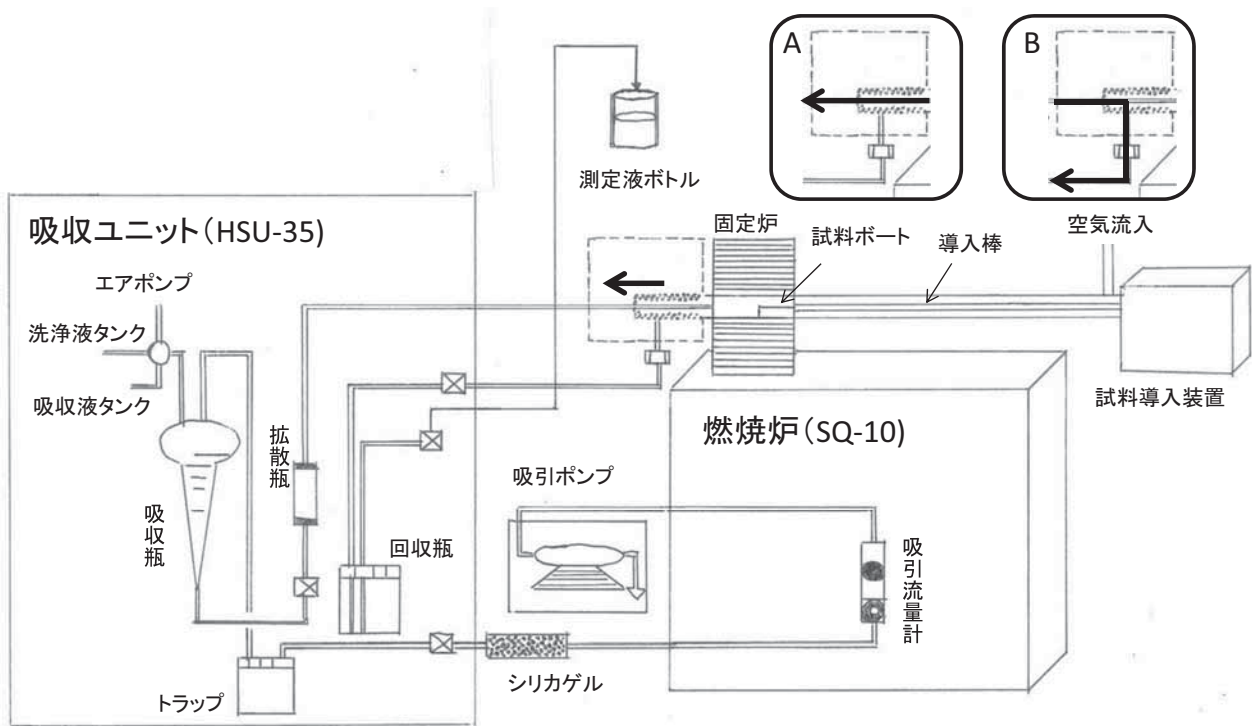


図1 ハロゲン・硫黄分析前処理部の装置概略図

2. 2 装置及び分析操作

イオンクロマトグラフは、日本ダイオネクス製ICS-5000Kを用いた。ふっ素、塩素、硫黄分析前処理は、ヤナコ機器開発研究所製、燃焼炉 (SQ-10)、吸収ユニット (HSU-35) を用いた。図1にハロゲン・硫黄分析前

処理部の装置概略図を示す。表2に測定条件を示す。

測定試料を約 0.1gを磁性ポートに入れ、秤量する。試料導入装置に磁性ポートをセットし、処理を開始すると次のステップで燃焼処理が行われる。(1)吸収瓶に吸収液が満たされ、流路がAに切り替わり吸引ポンプが作動する。(2)燃焼炉の半自動導入棒により、固定炉に試料が挿入される。(3)所定の時間、燃焼処理が実行された後、流路がBに切り替わり、エアポンプからの空気圧により吸収瓶内の吸収液が回収瓶を介して、測定液ボトルに回収される。(4)吸収瓶の洗浄。(5)次測定試料のシーケンス待ち。

表2 イオンクロマトグラフ、燃焼装置の条件

ガードカラム(2本)	Dionex Ion Pac AG20 (2mm i.d. × 50mm i.d.)
分離カラム(1本)	Dionex Ion Pac AS20 (2mm i.d. × 250mm i.d.)
溶離液	KOH(溶離液ジェネレーター)
流量	0.25 ml/min
グラジェント	5mmol/L(0-12分) 45mmol(15-20分)
サブレッサー	ASRS-2mm, 電流値30mA
検出器	電気伝導度検出器
導入量	25 μl
カラム温度	30°C
セル温度	35°C
固定炉温度	1000~1300°C
処理時間	1分, 3分, 5分, 10分, 15分
吸収液	超純水, 240mM過酸化水素水
吸収液量	50ml(35ml+15ml)
吸引ガス	空気(湿潤)
吸引流量	1.5L/min
試料処理量	0.1g

測定液中のふっ素イオン、塩化物イオン、硫酸イオンをイオンクロマト法により測定し、ふっ素、塩素、硫黄成分を算出した。

3. 結果と考察

3. 1 燃焼温度の影響

燃焼温度が測定成分の分析値にどの程度影響するかについて検討した。燃焼時間は装置の初期値である10分として、燃焼温度を1000°C~1300°Cまで変化させて検討した。図2にふっ素、図3に塩素、図4に硫黄の結果を示す。ふっ素、塩素については、標準試料の参

考値の標準偏差内に収まっているが、平均値に比べて低めの値に推移した。

ふっ素の分析に関して、図2 (a)の結果、1000℃から1200℃と処理温度を高くするにしたがって、分析値が高くなる傾向にあり、高温処理ほど燃焼分解が優位に作用すると思われた。しかし、1300℃になると逆に分析値が低下することがわかった。固定炉に挿入完了される前に、測定成分の一部が揮発している可能性などが考えられる。一方、図2 (b)は、バラツキがあるものの、いずれの温度においても分析値はほぼ一定であった。図2 (a):試料8001a, 図2 (b)8002aでは、試料の結晶構造 ( $\alpha$ 形,  $\beta$ 形) が異なるため、結晶構造の違いによる影響も考えられる。しかし、結晶構造以外に、粒径、表面積の影響なども考えられるので、今後の検討課題としたい。

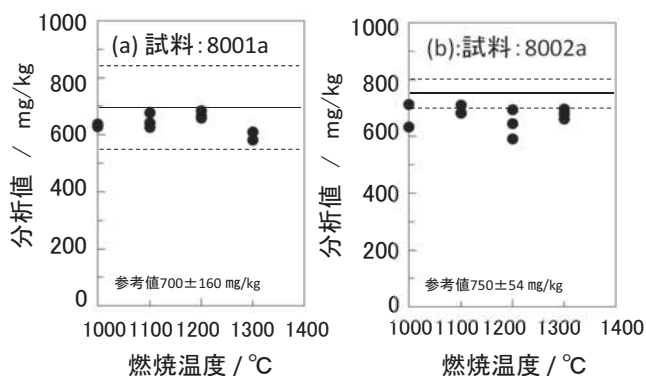


図2 燃焼温度による分析値 (フッ素: F) への影響  
処理時間: 10分

塩素に関して、図3 (a)より、1300℃において、分析値が若干低めになっている。一方、図3 (b)より、温度による影響はなくほぼ一定であることがわかった。

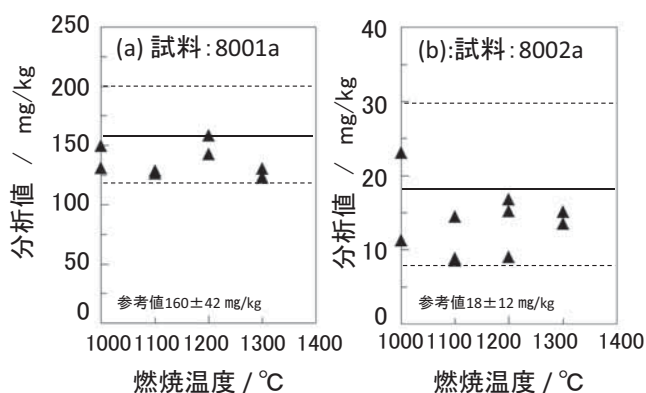


図3 燃焼温度による分析値 (塩素: Cl) への影響  
処理時間: 10分

硫黄に関して、図4 (a)より、試料8001aはバラツキが大きいが、処理温度が高くなるにしたがって分析値が高くなる傾向があった。また、図4 (b)より、試料8002aは処理温度を高くすると分析値が若干高くなる傾向が見られた。いずれの処理温度においても、分析値が標準試料の参考値に比べてかなり低い値であった。この原因は、燃焼によって生じる硫黄形態は、二酸化硫酸、三酸化硫黄であり、吸収液において硫酸イオン、亜硫酸イオンとなる<sup>21)</sup>。しかし、測定は硫酸イオンを測定しているため、硫黄成分として全回収されていないためと考えられる。燃焼温度を1300℃にしても硫酸イオンとしての回収はできなかった。そのため、吸収液として、水だけでは不十分であることがわかった。

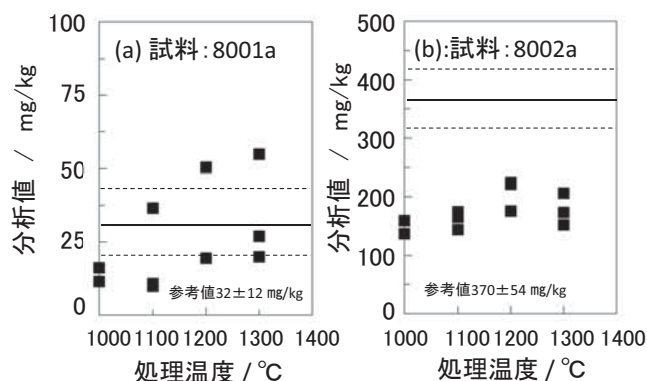


図4 燃焼温度による分析値 (硫黄: S) への影響  
処理時間: 10分

### 3. 2 燃焼時間の影響

燃焼時間が分析値への影響を検討するために、処理温度を1200℃として、燃焼時間を1~15分まで変化させて検討した。図5にふっ素、図6に塩素、図7硫黄の結果を示す。

ふっ素に関して、図5 (a)の結果から試料8001aは燃焼時間による影響は少ないことが分かった。一方、図5 (b)の結果から試料8002aは処理時間が長い時に分析値が高くなる傾向にあった。今回測定した試料は、結晶構造 ( $\alpha$ 形,  $\beta$ 形) の違いがあるが、処理時間による大きな違いは見られなかった。その他、分析値に影響する因子として、粒径、表面積が考えられるので、今後は、それらの影響に関する検討を行う必要がある。全体的に、標準試料の参考値の標準偏差内に収まっているが、平均値に比べて低めの値に推移した。

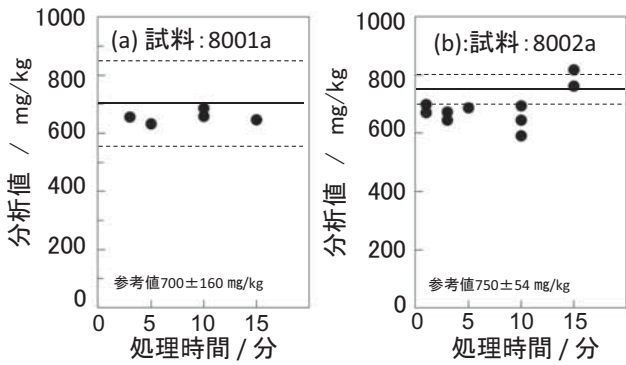


図5 燃焼時間による分析値（フッ素：F）への影響

塩素に関して、図6 (a)の結果から、試料8001aは、燃焼時間による分析値への影響は見られなかった。一方、試料8002aは、燃焼時間が長くなるにしたがって、分析値が低下する傾向にあった。また、標準偏差内に収まっているが標準試料の平均値に比べて低めの値に推移した。

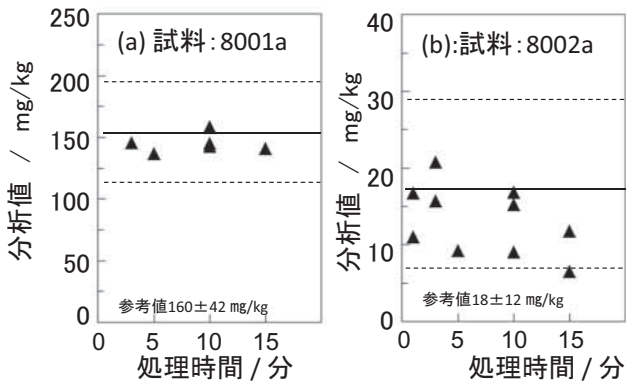


図6 燃焼時間による分析値（塩素：Cl）への影響

硫黄に関して、図7 (a)より試料8001aはほぼ参考値に近い値であった。一方、図7 (b)より試料8002aは、いずれの処理時間においても、分析値が標準試料の参

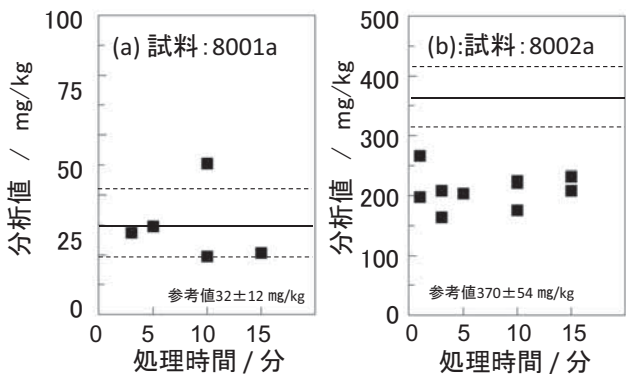


図7 燃焼時間による分析値（硫黄：S）への影響

考値に比べてかなり低い値であった。

### 3.3 吸収液について

3.1, 3.2の検討から硫黄の分析値がかなり低いことが分かった。その原因として、吸収された化学形態の一部が亜硫酸イオンとなっているためと考えられ<sup>21)</sup>、燃焼温度を1300°Cにしても硫酸イオンとして回収できていない。また、イオンクロマト測定において、亜硫酸イオンは、炭酸イオンとピークが重なるため測定が難しく<sup>25)</sup>、一つのピークとして検出する方がより高感度化が図れるため、吸収時に酸化剤による硫酸イオンへの変換が必要である。そこで、酸化剤として過酸化水素を添加した場合の分析値への影響を検討した。その結果について、図8にふっ素、図9に塩素、図10硫黄を示す。

図8の結果から、ふっ素については、過酸化水素添加により若干分析値が高くなった。また、図9の結果から、塩素については、大幅に分析値が大きくなっていることが分かった。過酸化水素が含まれる溶液の場合、過酸化水素の酸化作用によりカラムの劣化等が陰イオン測定に影響があると言われており、これらの原因究明については今後の課題としたい<sup>26)</sup>。図10 (a)の結果から、過酸化水素添加による分析値の変化は少なく、微量成分の場合、亜硫酸イオンとして回収された分の寄与が少ないと考ええる。図10 (b)の結果から、硫酸の分析値が大幅に高くなった。若干バラツキが大きい測定値もあり、処理した後の分析までの時間など精度向上について今後の検討課題としたい。

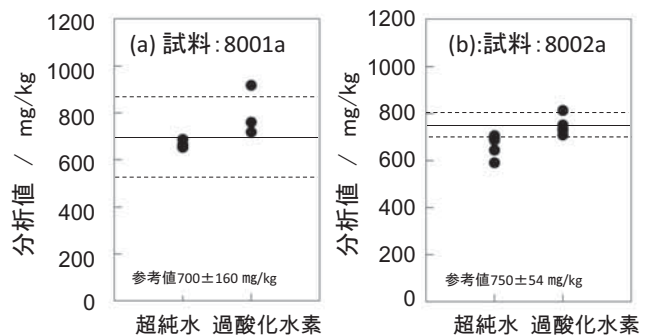


図8 吸収液の違いによる分析値（ふっ素：F）への影響  
処理温度：1200°C、処理量：0.1g、処理時間：10分



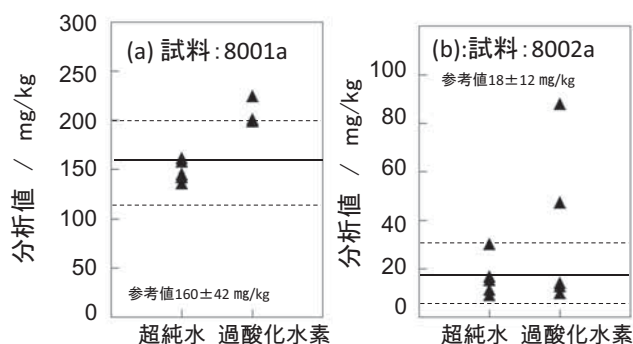


図9 吸収液の違いによる分析値(塩素:Cl)への影響  
処理温度:1200℃, 処理量:0.1g, 処理時間:10分

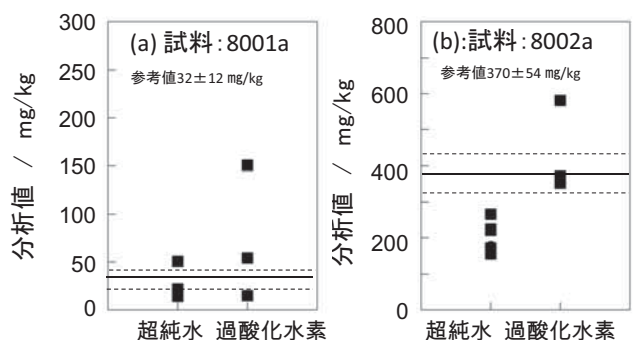


図10 吸収液の違いによる分析値(硫黄:S)への影響  
処理温度:1200℃, 処理量:0.1g, 処理時間:10分

#### 4. まとめ

炭化けい素中のふっ素、塩素及び硫黄の分析に関して、燃焼管法(キャリアガス:湿潤空気)を用いて、処理温度、処理時間、吸収液の違いによる影響について検討を行った結果、1200℃、10分の処理条件において、ふっ素、塩素については、標準試料の標準偏差内に収まっており、ほぼ良好な結果が得られた。一方、硫黄については、吸収液として超純水のみでは1200℃の高温燃焼を行っても、硫酸イオンとして回収されないため分析値がかなり低めとなり、過酸化水素の添加による硫酸イオンへの酸化処理が必要であった。

#### 付 記

本研究で使用したイオンクロマトグラフシステムは、平成24年度(公財)JKA設備補助事業により設置された装置であり、付記して謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) 星野昭, 伊藤光雄: 分析化学, 25, 702 (1976).
- 2) 内田 哲男, 加古浩司, 大西宣道, 飯田忠三, 小

島功: 分析化学, 35, 681 (1986).

- 3) 檀崎 祐悦, 我妻 和明: 分析化学, 52, 347 (2003).
- 4) 平田寛, 新井正直: 分析化学, 16, 820 (1967).
- 5) 石塚紀夫, 上叢義則, 柘植明: 分析化学, 33, 577 (1984).
- 6) 原田芳文, 倉田奈津子, 古野義一: 分析化学, 36, 526 (1987).
- 7) 吉川裕泰, 石橋耀一, 郡司直樹, 笹山晃一, 三角武: 分析化学, 39, T83(1990).
- 8) 山口仁志, 原口紘丞, 大河原春乃: 分析化学, 40, 271 (1991).
- 9) 上叢義則, 森川久, 柘植明, 中根清, 飯田康夫, 石塚紀夫: 分析化学, 41, T151 (1992).
- 10) 谷元真奈美, 福村浩隆: 分析化学, 45, 357 (1996).
- 11) 渡辺光義, 大槻聡子, 鈴木誉晴: 分析化学, 56, 891 (2007).
- 12) 中 啓人, 蔵保浩文: 分析化学, 45, 1139 (1996).
- 13) 朝倉秀夫, 池上克重, 山田康治郎, 脇田久伸: 分析化学, 49, 297 (2000).
- 14) 太平洋セメント: 特再開2013-027790.
- 15) 大矢晴彦監修: “高純度化技術体系第3巻高純度物質製造プロセス”, p627, フジテクノシステム (1997).
- 16) JIS R1616, ファインセラミックス用炭化けい素微粉末の化学分析法 (2007).
- 17) JCRS110, ファインセラミックス用炭化けい素微粉末中の環境影響成分の化学分析方法 (2007).
- 18) 野口康成, 丸田俊久, 木羽信敏, 山根兵: 分析化学, 56, 939 (2007).
- 19) 柳原和夫, 儀賀義勝: 電気製鋼, 78, 5 (2007).
- 20) 渡辺光義, 生川章: 分析化学, 49, 583 (2000).
- 21) 長嶋潜, 岡本利光, 出羽好, 服部隆俊: 分析化学, 49, 337 (2000).
- 22) JIS K2541-3, 原油及び石油製品—硫黄分試験方法 第3部: 燃焼管式空気法 (2003).
- 23) JIS Z7302-6, 廃棄物固形化燃料—第6部: 全塩素分試験方法 (1995).
- 24) 林 茂雄: 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, No.26, p. 73(2002)
- 25) イオンクロマトグラフ分析法概説(第14版), 日本ダイオネクス, p95.
- 26) 日本ダイオネクスアプリケーションレポート, AR024TI-0068, 過酸化水素中の陰イオン分析.