

ICP 発光分析法による瓦用釉薬の 溶出ほう素の定量

伊 藤 征 幸

Determination of Dissolved Boron from
Roofingtile Glaze by Inductive Coupled Plasma
Emission Spectrometry
by
Tatsuyuki ITO

瓦用釉薬から溶出するほう素の定量を ICP 発光分析法により検討するとともに pH の異なる水溶液で、溶出ほう素の挙動を検討した。

ICP 発光分析法によるほう素の検量線範囲は、3 ~ 1000 $\mu\text{g/ml}$ と広い範囲である。原子吸光分析法の感度 (約 50 $\mu\text{g/ml}$) よりも良好であり直線範囲も 2 桁以上も広く微量なほう素の定量に有効な分析法である。

粉末法による溶出ほう素量では、瓦用釉薬は pH 6 でハイシルバー > 黄金 > 青緑 > 青銅 > いぶし銀色釉薬の順で少なくなる。又、フリットでは、化学組成の影響を受け易く、 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 比及び $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 比の大きいフリットほど多くなる。

平面法による溶出ほう素量は、pH 6 でハイシルバー > 青緑 > 黄金 > 青銅 > いぶし銀色釉薬の順で少なくなり、又 pH の影響の受け易さは、黄金 > ハイシルバー > いぶし銀 > 青銅 > 青緑の順で、黄金及びハイシルバー色釉薬の pH 2 における溶出ほう素量は 32.0 $\mu\text{g/cm}^2$ 及び 79.7 $\mu\text{g/cm}^2$ と急激に増加した。

1. ま え が き

瓦用釉薬は、フリット含有量が比較的多く、貫入、変色等の欠点が起こり易くしばしば問題となる。これらの欠点は雨水等により長年月の間に浸蝕作用を受けて釉薬中の成分が溶出して起こる現象と考えられる。

瓦用釉薬に使用されるフリットにはほう素化合物が多く含まれている。しかし瓦用釉薬から溶出するほう素は微量であり、その定量は従来からの吸光光度法では操作に時間を要する。又、原子吸光分析法では操作は簡便であるが感度 (約 50 $\mu\text{g/ml}$) がやや悪い。

そこで、近年急速に発達した ICP (高周波誘導プラズマ) 発光分析法により、ほう素の定量を検討するとともに、瓦用釉薬とその原料フリットか

らのほう素の溶出挙動について pH の異なる水溶液により検討した。

2. 試 験 方 法

2.1 測定条件の検討

ICP 発光分析装置の構成概要図と主な仕様を図 1 及び表 1 に示す。

ICP 発光分析法は、高周波誘導により発生したプラズマ中に試料溶液を導入するキャリア・ガス流量、測光位置及びプラズマを発生させる高周波出力等が測定元素の発光強度に及ぼす影響は大きい。そこで、ほう素の 10 $\mu\text{g/ml}$ の標準溶液を用いてキャリア・ガス流量、測光位置及び高周波出力をそれぞれ変化させた時の発光強度を測定し、最適条件の検討を行った。

又、瓦用釉薬及び原料フリットの溶出ほう素の定量の際には、測定元素のほう素以外の成分が共存すると考えられるので、珪素、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム及びカリウムの6成分について0~100 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で共存させて発光強度に及ぼす影響を検討した。次に溶出処理溶液は10 mol 硫酸溶液を用いてpH調整しているために硫酸濃度を0~0.1mol/l濃度の範囲で変化させて発光強度に及ぼす影響を検討した。

2.2 試験体の調整

瓦用釉薬からの溶出ほう素の定量を検討するための試料は市販されている青緑、青銅、ハイシルバー、黄金及びいぶし銀色釉薬の5種類と、青緑、青銅、ハイシルバー及び黄金色釉薬用フリット4種類とした。

粉末法による溶出試験の試験体は、JIS R 1503に規定されている「粉末法による耐酸試験方法」に準じ0.25~0.5 mmの粒径範囲に粉碎処理した。な

お、瓦用釉薬については、あらかじめ釉薬スリップを乾燥後、アルミナ粉を塗布した匣鉢に入れ業界のトンネル窯（焼成温度SK 1 a）で焼成した。

平面法による溶出試験の試験体は、瓦用配合土で4.5×4.5×1 cmに成形した試験体に瓦用釉薬を施釉し業界のトンネル窯（焼成温度SK 1 a）で焼成した。なお、フリットについては平面法による溶出試験は省略した。

溶出試験に使用した瓦用釉薬及びフリットの化学組成を表2に示す。

2.3 溶出試験

溶出試験に使用した処理溶液は、10 mol 硫酸溶液でpHを6、4及び2に調整した蒸留水を100 mlとした。

粉末法による溶出試験は、試料量10.0 gとし、溶出処理はテフロン製容器(200 ml)を用いて溶出時間を3、6及び24時間とした。攪拌はマグネチック・スターラーで行った。

平面法による溶出試験は、溶出時間を1、3及び7日間とし、1日1回30分間攪拌し、あとは静

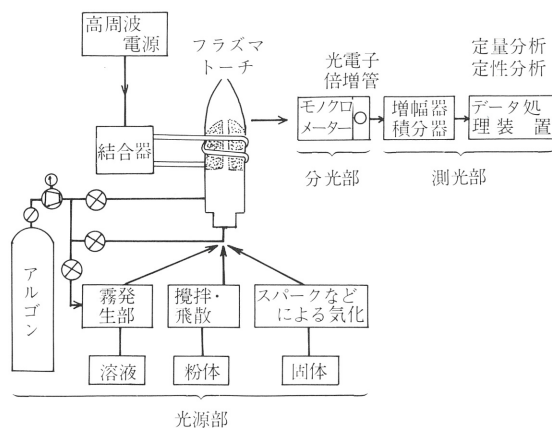


図1 ICP発光分析装置の構成図

表1 ICP発光分析装置の仕様

高周波発生部	水晶発振子方式、周波数 27MHz、自動出力制御、最大出力 2kW
プラズマ・トーチ	石英ガラス製
プラズマ・ガス	アルゴン
試料導入部	ネマティック・クロスフロー・ネブライザー
分光部	ツェルニ・ターナー型モノクロメーター、焦点 1 m、溝数 2,400本/mm、逆線分散 0.4nm/mm
検出部	光電子増倍管、HTV R 456
計数部	直流増幅式、10秒積分値デジタル表示

表2 瓦用釉薬及びフリットの化学組成

	(重量%)									
	釉 薬					フ リ ッ ト				
	青緑	青銅	ハイシルバー	黄金	いぶし銀	青緑	青銅	ハイシルバー	黄金	
SiO ₂	52.3	57.8	52.6	49.1	23.2	29.6	44.3	35.3	44.2	
Al ₂ O ₃	9.54	4.05	7.51	7.08	6.45	2.35	2.69	4.29	4.70	
B ₂ O ₃	14.3	11.1	13.4	19.8	6.28	33.1	22.9	33.4	23.1	
CaO	6.68	7.11	13.1	1.66	1.64	25.4	8.31	18.1	3.33	
MgO	0.95	2.06	0.30	0.06	1.38	0.12	0.18	0.75	0.16	
BaO	—	—	2.79	—	—	—	—	—	—	
PbO	—	—	—	—	27.4	0.52	0.49	0.10	0.18	
Na ₂ O	10.3	14.2	4.68	11.7	1.51	6.44	17.7	5.26	21.6	
K ₂ O	2.19	2.03	2.76	3.05	0.98	2.01	1.93	2.07	2.25	
MnO ₂	—	—	0.49	1.32	16.1	—	—	—	—	
TiO ₂	—	—	0.02	—	7.85	—	—	—	—	
ZrO ₂	—	—	—	—	—	0.36	0.38	0.14	0.11	
Fe ₂ O ₃	—	—	0.82	5.70	3.22	0.25	0.31	0.24	0.15	
Cr ₂ O ₃	0.87	1.11	0.71	0.48	0.08	—	—	—	—	
CoO	0.76	0.51	0.76	—	—	—	—	—	—	
CuO	1.91	—	—	—	4.11	—	—	—	—	

置法により行った。

又、溶出温度はいずれも室温とした。

3. 結果と考察

3.1 測定条件

3.1.1 キャリア・ガス流量の検討

試料溶液は、キャリア・ガスによりプラズマ中に導入される。従ってキャリア・ガスの流量を変えることは、プラズマ中に導入される試料溶液量の増減に関係し、発光強度に影響を与える。

そこでキャリア・ガス流量を 0.5~0.68 l/min の範囲で変化させた時の発光強度、バック・グラウンド及び S/B (発光強度/バック・グラウンド) 比の検討を行った。この時の測定条件は、高周波出力 1.2 kW、冷却ガス流量 14 l/min 及びプラズマ・ガス流量 1.0 l/min とした。測定結果を図 2 に示す。

発光強度はキャリア・ガス流量が 0.55 l/min で最高値を示した。バック・グラウンドはキャリア・ガス流量の増加とともに減少傾向を示した。又、S/B 比はキャリア・ガス流量が 0.6 l/min で最高値を示した。この結果から、キャリア・ガス流量は S/B 比の最高値 0.6 l/min を測定条件の設定値とした。

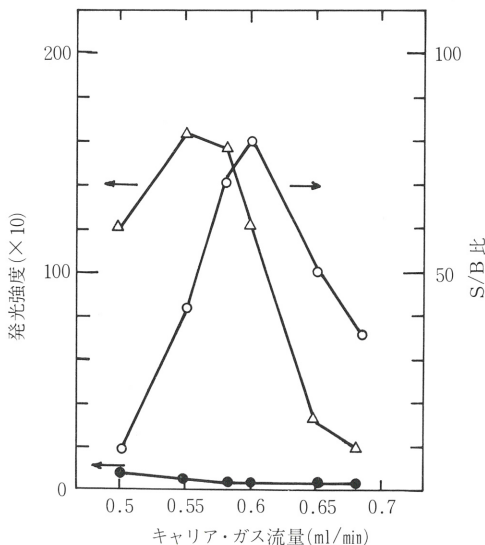


図 2 キャリア・ガス流量の発光強度への影響

△：発光強度 ○：S/B 比 ●：バックグラウンド

3.1.2 高周波出力の検討

プラズマを発生させる高周波出力を大きくすれば、一般的に測定元素の発光強度は増加する。しかし、それと同時にバック・グラウンドも増加してしまう。

高周波出力を 1.2~2.0 kW の範囲で変化させた時の発光強度、バック・グラウンド及び S/B 比について検討した。その結果を図 3 に示す。

高周波出力が大きくなるに従って、発光強度及びバック・グラウンドは増加するが、S/B 比は高周波出力 1.2 kW を最高値として順次減少する傾向を示した。従って S/B 比が最高の 1.2 kW を測定条件の設定値とした。

3.1.3 測光位置の検討

プラズマは高周波誘導コイル上の高さ方向に約 6000~8000 °K の温度分布をもつ。この幅広い温度分布のプラズマ中で測定元素の励起状態が異なり、発光状態がちがってくる。このため、測定位置(プラズマの高周波誘導コイル上からの高さ)を 10~20 mm の範囲で変化させ、発光強度、バック・グラウンド及び S/B 比を検討した結果を図 4 に示す。

発光強度については、測光位置が 12.5 mm で最高値を示した。バック・グラウンドは測光位置が高

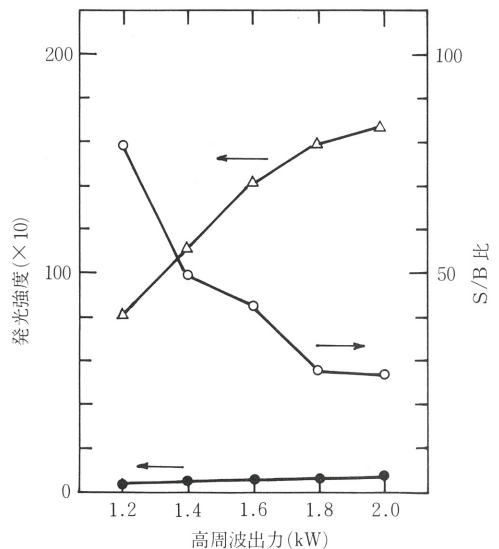


図 3 高周波出力の発光強度への影響

記号は図 2 と同じ

くなるにつれて減少する傾向を示し、S/B 比については 17.5 mm で最高値を示した。しかし、S/B 比が最高値の 17.5 mm では発光強度がやや低いので発光強度と S/B 比が交わる付近の 15.0 mm を測定条件の設定値とした。

ほう素を定量するための測定条件は表 3 に示すとおりである。

3.1.4 共存元素の影響

プラズマ光源では他の化学炎に比較し、化学干渉は少ないと言われているが、溶出処理液中には測定元素のほかに釉薬成分が溶出している。

溶出していると思われる珪素、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム及びカリウムの 6 元素をほう素 10 $\mu\text{g/ml}$ 濃度に対し、0 ~ 100 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で共存させ発光強度の変化を検討した。共存元素が存在しない時の発光強度を基準とした相対強度を図 5 に示した。

この結果 100 $\mu\text{g/ml}$ までの共存量では系統的な誤差は認められず発光強度に影響を与えないと考えられる。

3.1.5 酸濃度の影響

溶出処理液は 10 mol 硫酸溶液で pH を 6, 4 及び 2 に調整した蒸留水を使用している。従って硫酸濃度を 0 ~ 0.1 mol/l の範囲で変化させた時の

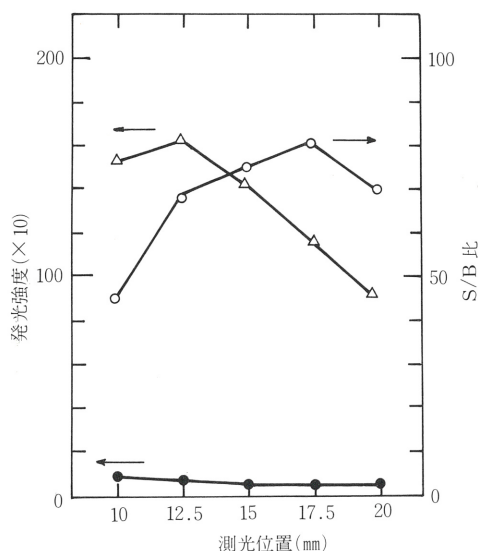


図 4 測光位置の発光強度への影響

記号は図 2 と同じ

表 3 測定最適条件

高周波出力	1.2kW
冷却ガス流量	14l/min
プラズマガス流量	1.0l/min
キャリアガス流量	0.6l/min
試料吸入量	1.6ml/min
測光高さ	15mm (高周波誘導コイル上)
スリット幅	50 - 75 μm
スリット高さ	3mm
分析スペクトル線	B I 249.773nm

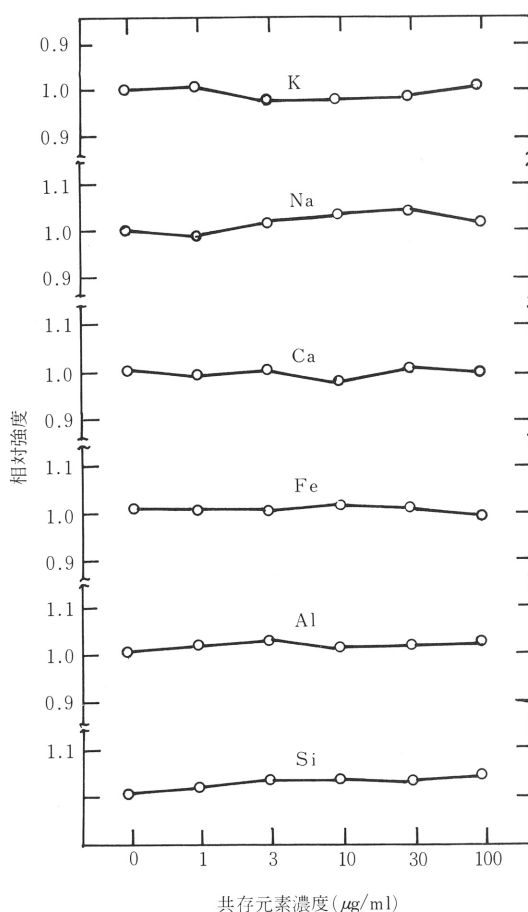


図 5 共存元素の影響

発光強度への影響について検討した結果を図 6 に示す。

この結果、硫酸濃度が 0.1 mol/l のような低濃度領域では誤差は認められず影響はないと考えられる。

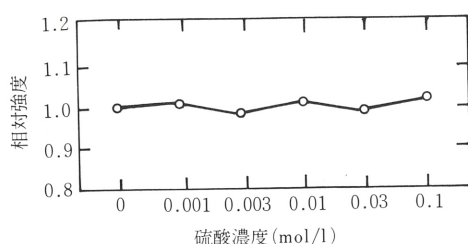


図6 酸濃度の影響

3.1.6 検量線の作成

共存元素及び酸濃度の影響はほう素の発光強度に変化を示さないで直接検量線法により検量線を作成した。ほう素 3 ~ 1000 $\mu\text{g/ml}$ 濃度の範囲で発光強度を測定した検量線を図 7 に示す。

この結果、検量線の直線範囲は 3 ~ 1000 $\mu\text{g/ml}$ の全範囲にわたり、原子吸光分析法等の直線範囲より 2 桁以上も広い直線範囲である。又、感度も原子吸光分析法では約 50 $\mu\text{g/ml}$ と比較的悪いが、本法では 3 $\mu\text{g/ml}$ でも十分に測定可能であった。

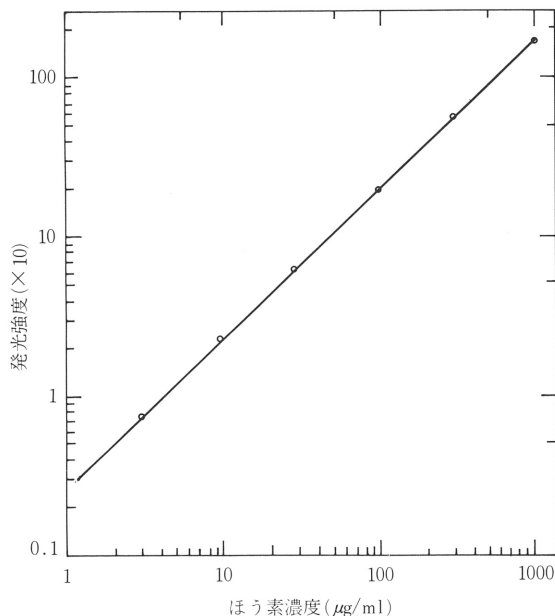


図7 ほう素の検量線

3.2 粉末法による溶出ほう素

3.2.1 瓦用釉薬の溶出ほう素

青緑、青銅、ハイシルバー、黄金及びいぶし銀色釉薬 5 種類の pH のちがいによる溶出ほう素

表4 瓦用釉薬及びフリットの溶出ほう素量

		(mg/g)		
PH		6	4	2
釉薬	青 緑	0.040	0.040	0.125
	青 銅	0.023	0.024	0.096
	ハイシルバー	0.149	0.151	0.376
	黄 金	0.053	0.050	0.369
	いぶし銀	0.007	0.006	0.028
フリット	青 緑	1.91	1.51	2.18
	青 銅	1.69	1.52	2.14
	ハイシルバー	1.69	1.57	2.31
	黄 金	0.81	1.20	2.13

量(処理時間 24 時間)を表 4 に示す。

PH が異なる溶出処理液中の溶出ほう素量は、ハイシルバー色釉薬が他の釉薬に比較して多く、pH 6 で 0.149 mg/g, pH 4 で 0.151 mg/g 及び pH 2 で 0.376 mg/g となっている。又、黄金色釉薬も pH 6 で 0.053 mg/g, pH 4 で 0.050 mg/g 及び pH 2 で 0.369 mg/g の溶出ほう素量である。

このように pH 6 及び pH 4 では溶出ほう素量は変わらないが、pH 2 の溶出処理液のようにある程度酸濃度が濃くなると急激に溶出ほう素量は増加する。他の釉薬も同様な傾向を示す。しかし、黄金色釉薬はその傾向が著しく約 7 倍もの溶出ほう素量となった。

pH 6 の溶出処理液中の溶出ほう素の経時変化を図 8 に示す。

溶出ほう素の経時変化では、初期の 6 時間くらいまでにほう素が溶出し、それ以後は余り変化しない釉薬と、時間の経過とともにほう素が溶出して増加する釉薬に分類できると考えられる。前者の釉薬には黄金色及び青銅色釉薬の 2 種類で、後者の釉薬は、ハイシルバー、青緑及びいぶし銀色釉薬の 3 種類である。

溶出ほう素量はハイシルバー > 黄金 > 青緑 > 青銅 > いぶし銀色釉薬の順で少なくなっており、いぶし銀色釉薬はハイシルバー色釉薬の 20 分の 1 程度の溶出量である。

3.2.2 フリットの溶出ほう素

青緑、青銅、ハイシルバー及び黄金色釉薬に使用する 4 種類のフリットについての pH のちがいによる溶出ほう素量(処理時間 24 時間)を表 4 に示す。

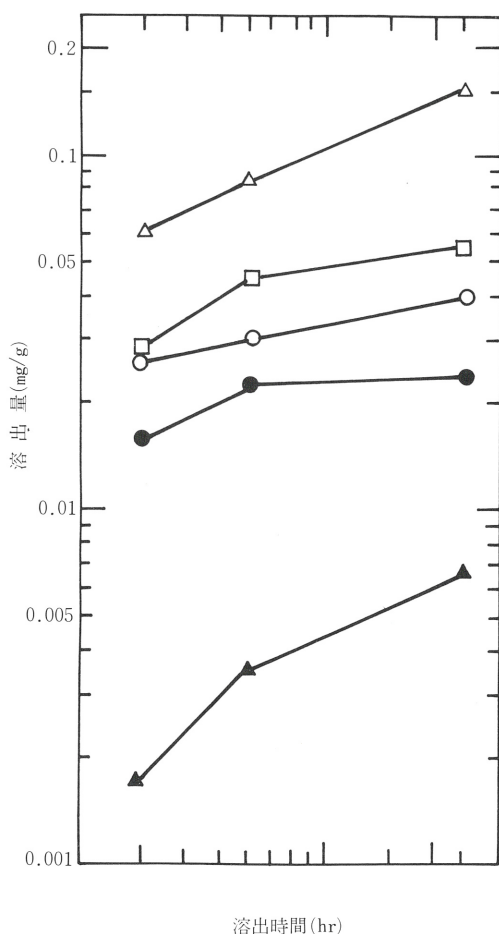


図8 瓦用釉薬のほう素溶出挙動(粉末法)

○：青緑色 ●：青銅色
△：ハイシルバー色 □：黄金色
▲：いぶし銀色

pH 6 及び pH 4 の溶出処理では、溶出ほう素量に余り差は見られないが、pH 2 と酸濃度が濃くなると増加傾向が見られる。ハイシルバー色及び黄金色釉薬用フリットでは、pH 6 の溶出ほう素量が 1.69 及び 0.81 mg/g であるのに対し、pH 2 では溶出ほう素量は 2.31 及び 2.13 mg/g となっている。

pH 6 の溶出処理液中の溶出ほう素量の経時変化を図9に示す。

この結果から、溶出ほう素量は青緑>ハイシルバー>青銅>黄金色釉薬用フリットの順で少なくなっている。青緑及びハイシルバー色釉薬用フリットは、初期の3時間に多量の溶出が見られ、あとは時間の経過とともに増加する。又、黄金色

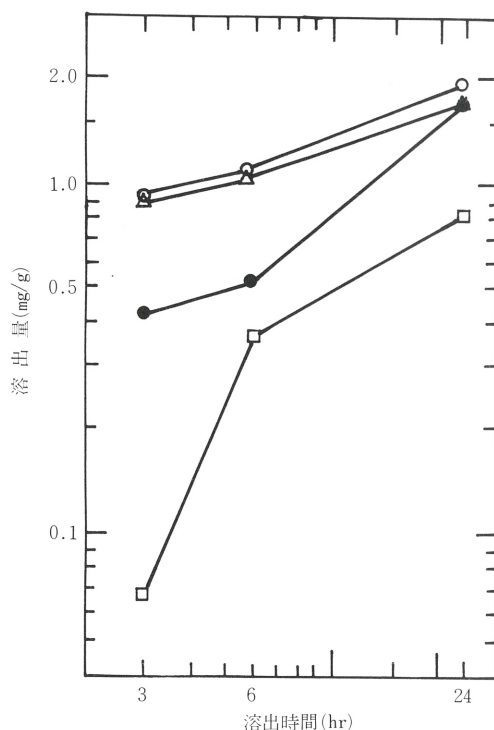


図9 フリットのほう素溶出挙動(粉末法)

○：青緑色 ●：青銅色
△：ハイシルバー色 □：黄金色

釉薬用フリットは、初期の溶出ほう素量は比較的少ないが、時間の経過とともに増加する傾向であるが、その溶出ほう素量は少ない。青銅色釉薬用フリットは前記二者の中間に位置する挙動を示している。

このように、フリット中のほう素の溶出難易度は、化学組成からもうかがえるように、 $B_2O_3/(Al_2O_3 + SiO_2)$ 比及び $(CaO + Na_2O + K_2O)/(SiO_2 + Al_2O_3)$ 比等の比率が大きいフリットほど、溶出ほう素量が多くなる。

3.3 平面法による瓦用釉薬の溶出ほう素

溶出処理日数7日後のpHのちがいによる溶出ほう素量を表5に示す。

表5 瓦用釉薬の溶出ほう素量 ($\mu g/cm^2$)

PH		6	4	2
青	緑	1.48	1.44	7.18
青	銅	1.06	1.07	13.9
ハイシルバー		5.40	7.02	79.7
黄	金	1.33	1.27	32.0
いぶし銀		0.96	1.19	8.55

この結果、ハイシルバー色釉薬の溶出ほう素量は pH 6 で $5.40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、pH 4 で $7.02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 及び pH 2 で $79.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ となり、pH 2 では pH 6 の溶出ほう素量の約 15 倍となって、pH の影響を大きく受けている。又、黄金色釉薬では pH 6 で $1.33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と溶出ほう素量は比較的少ないが、pH 2 では $32.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と多くなり、pH 6 の溶出ほう素量の約 24 倍となっており、pH の影響を受け易い。このように pH の影響は黄金>ハイシルバー>いぶし銀>青銅>青緑色釉薬の順で受け易い。pH の影響を受け易い黄金及びハイシルバー色釉薬は乳濁釉であり、pH の影響を比較的受け難い青銅及び青緑色釉薬は透明釉である。このことから、ほう素の溶出には化学組成以外の釉薬性状も影響すると思われる。

pH 6 の溶出処理液中の溶出ほう素の経日変化を図 10 に示す。

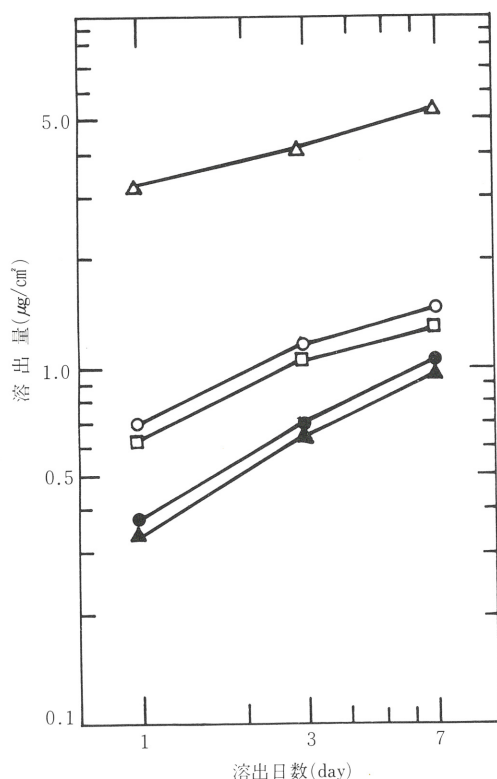


図10 瓦用釉薬のほう素溶出挙動(平面法)

記号は図8に同じ

溶出ほう素の経日変化は、ハイシルバー色釉薬の場合、初期の1日後では $3.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、3日後では $4.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 及び7日後で $5.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と多量である。又、いぶし銀色釉薬では、それぞれ $0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $0.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 及び $0.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と最も溶出ほう素量が少ない。このように溶出ほう素量には大きな差が見られるが、ハイシルバー>青緑>黄金>青銅>いぶし銀色釉薬の順で溶出ほう素量が少なくなっている。特にハイシルバー色釉が顕著である。

4 まとめ

5種類の瓦用釉薬及び4種類のフリットの溶出ほう素量を検討する目的で ICP 発光分析法によりほう素の定量を行った結果、次のことがわかった。

- 1) ほう素の定量方法として ICP 発光分析法は検量線の直線範囲も $3 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ と広い範囲となり、原子吸光法の感度 (約 $50 \mu\text{g}/\text{ml}$) より良く、検量線範囲も2桁以上も広く、有効な分析法である。
- 2) 粉末法による瓦用釉薬からの溶出ほう素は、pH 6 の溶出処理液ではハイシルバー>黄金>青緑>青銅>いぶし銀色釉薬の順で少なくなった。
- 3) 粉末法によるフリットからの溶出ほう素は、化学組成の影響を受け易く、 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 比や $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 比の大きいフリットほど溶出量が多くなる。
- 4) 平面法による瓦用釉薬からの溶出ほう素は pH 6 でハイシルバー>青緑>黄金>青銅>いぶし銀色釉薬の順で少ない。又、pH のちがいによる影響の受け易さは、黄金>ハイシルバー>いぶし銀>青銅>青緑の順で、特に黄金及びハイシルバー色釉薬の溶出ほう素量は pH 2 で $32.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 及び $79.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と急激に増加した。

謝 辞

本研究遂行にあたり、終始適切な助言をいただき御指導賜りました名古屋工業技術試験所第3部第1課石塚紀夫主任研究官に深く感謝します。