

技術論文

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

船戸 已知雄*

Methods for chemical analysis of aluminium nitride powders for fine ceramics

Michio FUNATO*

*The Ceramic Society of Japan, 2-22-17, Hyakunincho Shinjuku-ku, Tokyo 169

(Received 3 June 1996, Accepted 8 January 1997)

The Commission on Chemical Analysis in The Ceramic Society of Japan has established methods for the chemical analysis of aluminium nitride powders for fine ceramics. The drying time and temperature of the samples were studied by an orthogonal array experiment arranging L9. Samples were decomposed by acid pressure decomposition bomb with sulfuric acid. Nitrogen was determined by an acid-base titration method after separation by distillation. Also, direct alkali decomposition was established as another method. Neither method showed any significant difference in an analysis of the variance. Aluminium was determined by the new simplicity method with CyDTA-Zn back titration. Trace components were determined by ICP-AES. Cobalt was used as a catalyst to solve the aluminium instead of mercury. On the other hand, apparatuses and instrument especially designed for combustion method to analyze nitrogen, oxygen, and carbon were clarified various problems. Fluorine was determined by ion-exchange chromatography and absorptiometry after pyrohydrolysis.

Keywords : aluminium nitride; acid pressure decomposition in Teflon vessels with Pt-crucible; determination of main and trace components; ICP-AES; ion-exchange chromatography and absorptiometry.

1 緒 言

(社)日本セラミックス協会内の化学分析分科会では、従来から業界に関連する日本工業規格 (JIS) 原案及びセラミックス協会規格 (JCRS) 並びにそれらの標準物質を数多く¹⁾作成してきている。

一方、ファインセラミックス関連分野における科学技術の進歩に伴い、試験評価方法の標準化が国際的に重要

な課題となり、1992年4月、名古屋における、「ファインセラミックス標準化推進に関する国際会議」において試験評価方法の「先取り標準化」宣言をみるに至った。

そのような状況の中で同協会から化学分析分科会に対し、「窒化アルミニウムの化学分析方法」に関する公的試験法を早急に作成されたいとの要請がなされた。

それを受け、化学分析分科会では各種分析方法の基礎的検討の一部に実験計画法を取り入れ、条件設定を行って大要を定めながら、分析方法を作成するために共同実験を行った。

* (社)日本セラミックス協会原料部会化学分析分科会
査: 169 東京都新宿区百人町 2-22-17

Table 1 Out line of the analytical methods

(wt%)

Elements	Methods	Contents	σ_{n-1}
Al	CyDTA-Zn back titration	64~66	0.19
N	Pressure decomposition/H ₂ SO ₄ -titration	32~34	0.16
	Direct decomposition/Titration	32~34	0.19
	Inert gas fusion/Thermoconductivity detection (TCD)	32~34	0.38
Si, Fe, Ca	ICP-AES	*10~200	*1~12
Mg, V, Cr, Ti	ICP-AES	*1~10	—
O	Inert gas fusion/Infrared absorptiometry (IR)	0.6~1.1	0.07
C	Resistance heating/IR	0.03~0.1	0.007
	High frequency heating/TCD	0.03~0.1	—
	High frequency heating/IR	0.03~0.1	—
F	Pyrohydrolysis/Ion chromatography	*5~40	*7
	Pyrohydrolysis/Absorptiometry	*5~40	*7

*: wt ppm

その結果, Table 1 に示すような窒化アルミニウム微粉末の分析方法を確立することができた。

以下, 順を追って関心を集めた検討事項を中心に報告する。

2 実 験

2.1 分析項目の選定

窒化アルミニウムの形態と特性評価のために, 主成分としてアルミニウムと窒素を, 製造及び貯蔵に関連して炭素と酸素を, 不純物成分としてケイ素, チタン, 鉄, カルシウム, マグネシウム, バナジウム, クロム, ナトリウム, カリウム及びフッ素の 14 成分を選定した。

2.2 供試料

代表的な市販の高級, 中級及び普通品から試料を選定した。

試料の種類 AIN-1, 2, 3 及び AIN 2-2, 2-3

成分範囲: 窒素 32~34%, 酸素 0.6~1%, 炭素 0.03~0.1%, ケイ素: 9~120 ppm, 鉄 10~100 ppm, カルシウム 10~ppm

細かさ: 平均粒径, 1.8 μm ; 粒度, $<10 \mu\text{m}$; 比表面積, 2.6~3.8 m^2/g

2.3 試薬, 器具及び機器

試薬類は, 市販の超特級品を用いた。加圧分解容器は, 230°C において 24 時間加熱しても変形のないテフロン製内容器を用い, その中に白金のつぼを入れて, 分解した試料溶液が内容器へ浸透することを防いだ。

酸素, 窒素及び炭素分析装置, ICP 発光分光装置などは, 各社で使用しているものである。

3 実験結果及び考察

3.1 試料の乾燥条件の検討

試料の乾燥条件検討時には, 一部の選粒工程で使用される炭化水素系ガスなどの挙動が不明確なため, 乾燥温度によって炭素の定量値が変動する恐れがあること, 及び乾燥時に容器内の試料の厚みが乾燥を不十分にする恐れがあることなどが指摘された。

今回は, 分析作業の簡便化を図るため, 比重の重い窒化ケイ素微粉末の場合と同じ形の乾燥容器 (50 mm D×30 mm H) を用いることにしたので, 試料約 5 g を量り入れるとその厚さは約 7~13 mm となり, 窒化ケイ素微粉末に比較して 3~4 倍程度の厚さとなる。

そこで上記事項を確認するため, 各因子間に交互作用がないものと仮定し, 乾燥減量について直交配列²⁾実験を行った。次いで, その試料中の炭素濃度を, 抵抗加熱燃焼/赤外線吸収法により, 日内 2 回繰り返し測定を行った。その解析結果から炭素に対する炭化水素系ガスの影響調査を試みた。

因子等のデータ及び分散分析表を Table 2 に示す。因子 A は乾燥温度, B は乾燥時間, C は試料とし, 乾燥温度は 110, 140, 180°C, 乾燥時間は 1, 2, 4 時間, 試料は記号で AIN-1, AIN-2, AIN-3 とした。

Table 2 より乾燥減量については次の事項が明らかとなった。

(1) 乾燥温度間には, 実験誤差に対して高度な有意差が認められた。乾燥温度を上昇させると乾燥減量は増加する。試験の結晶状態によっては乾燥温度を高めると分解する可能性もあることが指摘された。そのため乾燥温度は, 試料が変質する可能性が小さく, かつ, 吸着水が

Table 2 Evaluation of pre-drying condition for analytical samples

(1) Factor and level of L9

Factor	Level		
A: Temperature	A1 110°C	A2 140°C	A3 180°C
B: Time	B1 1 h	B2 2 h	B3 4 h
C: Sample	C1 AlN-1	C2 AlN-2	C3 AlN-3

(2) Arrangement and data (drying loss and carbon)

	1	2	3	4	Drying loss	Carbon (wt%)
	A	B	C	error		n=2
1	110°C	1 h	AlN-1	1	0.048	0.030
2	110°C	2 h	AlN-2	2	0.064	0.034
3	110°C	4 h	AlN-3	3	0.059	0.056
4	140°C	1 h	AlN-2	3	0.091	0.034
5	140°C	2 h	AlN-3	1	0.074	0.056
6	140°C	4 h	AlN-1	2	0.069	0.028
7	180°C	1 h	AlN-3	2	0.085	0.054
8	180°C	2 h	AlN-1	3	0.083	0.029
9	180°C	4 h	AlN-2	1	0.115	0.034

(3) Analysis of variance of drying loss

S.V	S.S	df	M.S	Fo	F(0.05)	F(0.01)
A	0.0021	2	0.0011	31.40*	18.51	98.49
B	0.0001	2	0.0000	1.42	mean of A level	
C	0.0009	2	0.0004	13.16	A1 0.057	
error	0.0001	2	0.0000		A2 0.078	
Total	0.0031	8			A3 0.094	

S.V: source of variation, S.S: sum of squares, M.S: mean square variance, * 5% significance, ** 1% significance

(4) Analysis of variance of carbon

S.V	S.S	df	M.S	Fo	F(0.05)	F(0.01)
A	0.0000	2	0.0000	—	18.51	98.49
B	0.0000	2	0.0000	—	mean of C level	
C	0.0012	2	0.0006	406.40**	C1 0.029	
error	0.0000	2	0.0000		C2 0.034	
Total	0.0012	8			C3 0.055	

なくなる 110°C が適当と判断した。

(2) 乾燥時間間には、実験誤差に対して有意差は認められなかった。このことから、試料層が 13 mm 程度と厚くなったとしても、空げきが多くなるので、乾燥は十分に行われているものと判断した。

(3) 試料間には、実験誤差に対して高度な有意差が認

められた。各試料の含有している乾燥減量は、製法及び貯蔵法等により異なるものと考えられた。

以上の結果より、試料約 5 g を乾燥容器に入れて、110°C で 2 時間乾燥する操作を定めた。

一方、炭素含有率への影響については、乾燥温度間及び乾燥時間間には、実験誤差に対して有意差は認められなかった。試料間には、実験誤差に対して高度な有意差が認められた。各試料の含有している炭素量は、製法等によりそれぞれに異なるものであることが確認された。しかし今回の実験からは、一部の選粒工程に使用されている炭化水素系ガスが、炭素の定量に与える影響については把握できなかった。

3・2 試料分解方法の検討

試料の分解には、参加各社の大部分が、塩酸、硫酸、硫酸とリン酸の混酸などによる加圧酸分解法を採用している。そこでまず塩酸³⁾による分解方法を検討した。

その結果、分解可能な試料量は、160°C では 500 mg が限度であり、微量成分分析時には試料の溶解量が若干不足するものと思われた。更に多くの試料量を得るためには、加熱温度を 200°C 程度に昇温させることが必要となった。しかし、この温度では白金のつばは激しく損傷されることが分かった。

そこで、分解酸を硫酸に替えて検討を行った。硫酸 (1+2) 15 ml、加熱温度 180~220°C、加熱時間を約 16 時間の条件で行うと、試料は 750 mg まで分解可能となり、白金のつばの損傷も激減された。これより、硫酸を使用することに定めた。

一方、石英ガラス容器を用いた常圧分解法の検討も行った。この方法は、試料を石英製のケルダールフラスコ又はビーカーに入れ、硫酸を加え加熱分解する方法である。

その結果、次の事項が明らかになった。

(1) ケイ素の定量値が低値となった。詳細な原因は未検討であるが、分解されたケイ素が石英ガラスの内壁に強く付着しているものと考えられた。

(2) 微量成分分析時には、石英ガラスからの微量成分の溶出が問題となることがあり、これにはその材質が大きく影響した。

(3) アルミニウム及び窒素は、加圧酸分解法と同様な定量値が得られた。

これより、今回の常圧分解法は、容器の材質に影響されない成分の分析にのみ適用すべきものとして、JCRS 105 の解説に記載した。

3・3 アルミニウム定量法の検討

主成分であるアルミニウムの定量には、EDTA-Zn⁴⁾、CyDTA-Zn 逆滴定法⁵⁾⁶⁾が多く使用されている。

一般に、EDTA-Zn 逆滴定法は、過量の EDTA を加え、pH を約 3.5 に調節し、加熱して EDTA-Al 錯体を完成させた後、過剰の EDTA は溶液の pH を 5.5 に再度調節し標準溶液で逆滴定する。一方、CyDTA-Zn⁷⁾ 逆滴定法では、前処理を簡素化できる可能性が考えられるので、各種の前処理因子を設定し、因子間には交互作用がないものと仮定して、直交配列の実験²⁾を行った。

割り付け、データ及び分散分析表を Table 3 に示す。

A の水準には pH 3.5 の調整を行う場合と、行わない場合、B では pH 調整時に指示薬としてメチルオレンジを用いた場合と pH メーターを用いた場合、C では pH 3.5 に調整後の放置時間を 2 分間及び 0 分間とした場合、D では pH を 5.5 に調整する試薬にヘキサミン又は酢酸アンモニウムを用いた場合とした。

これらの結果より次の事項が明らかになった。

(1) pH 3.5 の調整を行うか否かに関しては、実験誤差に対して有意差は認められなかった。そこで CyDTA-Al 錯体とするために pH を 3.5 に調整する操作は必要ないものと判断した。

(2) pH 3.5 の調整に指示薬を用いた場合と pH メーターを用いた場合とでは、実験誤差に対して有意差は認められなかった。しかし、メチルオレンジの添加は終点の判別をやや見にくくする傾向があった。

(3) pH 3.5 調整後の放置時間間、実験誤差に対して有意差は認められなかった。

(4) pH 5.5 の調整に使用した試薬間には、実験誤差に対して若干の有意差が認められ、次いで、有意差があるとはいえなかった因子 A、B 及び C 項を誤差項にプールした分散分析では高度な有意差が認められた。すなわち、滴定終点の判別はヘキサミンのほうが明確であると考えられた。

上記の実験結果より、CyDTA-Zn 逆滴定法の場合は、EDTA-Zn 逆滴定において錯体生成に必要とされていた pH 3.5 の調節及びその後の放置時間は不要であること、pH 5.5 の調整に pH 計を用い、ヘキサミンを使用することで終点の明確化を図ることが可能となった。

以上の結果より、新たな CyDTA-Zn 逆滴定法は、加圧酸分解によって調製した試料溶液から、一定量をビーカー (300 ml) に分取し、これに過剰の CyDTA 溶液を加え、ヘキサミン溶液で pH を 5.5~5.8 に調節し、キシレノールオレンジを指示薬として、標準亜鉛溶液で逆滴定する操作に定めた。

Table 3 Evaluation of analytical operations for aluminium

(1) Factor and level of L8

Factor	Level	
A: Adjust of pH 3.5	A1 on	A2 off
B: indicator	B1 Methyl Orange	B2 pH meter
C: Standing time at pH 3.5	C1 2 min	C2 off
D: Reagent of pH 5.5	D1 hexamin	D2 ammonium acetate

(2) Arrangement and data

	1	2	4	5	3, 6, 7	Data
	A	B	C	D	e	Al(wt%)
1	1	1	1	1	e	65.46
2	1	1	2	2	e	65.50
3	1	2	1	1	e	65.39
4	1	2	2	2	e	65.53
5	2	1	1	2	e	65.53
6	2	1	2	1	e	65.36
7	2	2	1	2	e	65.53
8	2	2	2	1	e	65.39

(3) Analysis of variance of aluminium

S.V	S.S	df	M.S	Fo	F(0.05)	F(0.01)
A	0.000	1	0.00	—	10.13	34.12
B	0.000	1	0.00	—		
C	0.001	1	0.01	1.39		
D	0.026	1	0.26	29.39*	mean of D level	
error	0.003	3	0.01		D1 65.40	D2 65.52
Total	0.031	7				

3・4 窒素の定量

直接分解法は、蒸留フラスコ中に試料を入れ、水酸化ナトリウム溶液を加え、加熱分解を行って窒素をアンモニアとし、水蒸気蒸留によりアンモニアを硫酸アミド溶液に吸収させ、残った硫酸アミドをアルカリで滴定する方法である。この方法は、操作的に正確さと迅速性を兼ね備えているものと考えられた。そこで従来の加圧酸分解/水蒸気蒸留/酸アルカリ滴定法に加えて本法を実用化するために特定の 2 試験所に依頼して、2 種類の試料を用いて分解方法を検討した。

直接分解法による試料の採取量は、加圧酸分解法によって得た試料溶液からの分取量に相当させた。

因子 A には新たな 2 試料を選択し、A1N2-2、A1N2-3 の記号とした。B には分解方法として硫酸による場合とアルカリによる場合とし、C には試験所として、鳴海製陶(株) 及び日本ガイシ(株) とした。

Table 4 Evaluation of sample decomposition procedure for the determination of nitrogen

(1) Factor and level of three way layout

Factor	Level			
A: Sample	A1	AlN2-2	A2	AlN2-3
B: Decomposition tec.	B1	acid	B2	alkali
C: Laboratory	C1	Narumi	C2	Nichigai

(2) Arrangement and data (wt)

		B1		B2	
A1	C1	33.45	33.50	33.61	33.81
	C2	33.57	33.66	33.60	33.65
A2	C1	33.47	33.45	33.37	33.59
	C2	33.49	33.43	33.32	33.42

(3) Analysis of variance of nitrogen

S.V	S.S	df	M.S	Fo	F(0.05)	F(0.01)
A	0.1073	1	0.1073	14.90**	5.32	11.3
B	0.0077	1	0.0077	1.07		
C	0.0008	1	0.0008	0.14		
A×B	0.0247	1	0.0247	3.43		
B×C	0.0028	1	0.0028	0.39		
C×A	0.0067	1	0.0067	0.93	mean of A level A1 33.60 A2 33.44	
A×B×C	0.0286	1	0.0286	3.97		
error	0.0578	12	0.0072			
Total	0.2364	15				

3 元配置のデータ及びその分散分析表を Table 4 に示す。

これらの結果より次の事項が明らかになった。

(1) 試料間には、実験誤差に対して高度の有意差が認められた。

(2) 分解方法間には、実験誤差に対して有意差は認められなかった。以上の結果、窒素を定量する際の分解法は、酸又はアルカリのいずれを用いても可能であることが分かった。

(3) 試験所間には、実験誤差に対して有意差は認められなかった。これより試験所間における操作方法に問題点は認められないものと考えられた。

以上の結果から、窒素定量に直接分解法の適用が可能であることが確認された。

3・5 ICP-AES による微量成分の定量

加圧酸分解法より得た試料溶液をそのまま用いて ICP-AES により定量することで、測定効率化を図った。試料溶液と検量線溶液とのマトリックスをマッチングさせるため、検量線溶液に試料の主成分であるアルミニウムを相当量添加した。検量線溶液の調製時、アルミニウムの溶解を早めるため、従来から触媒として水銀を使用していたが環境汚染等を考慮してコバルトに替えた。又、みょうばんの析出を防止するためのアンモニアの添加は、検量線用溶液の調製時とした。

3・6 窒素、酸素及び炭素の分析

共同実験に使用されている分析機器類は、メーカー、測定方式並びに製造年代等によって性能が異なるため、分析方法を画一的に統一することは困難であった。

更に、インパルス方式の分析装置を用いた場合にデータのばらつきが大きく、議論の対象になった。そこで今回の共同実験が終了した後、各社に機器の再調整を依頼したところ、主なるばらつき原因は機器の微細な調整不足と考えられることが分かったので、調整が完了しだい再度確認試験を準備検討中である。

3・6・1 窒素：不活性ガス融解熱伝導度法

黒鉛るつぼに入れた試料に浴金属を加え、不活性ガス気流中でインパルス方式によって強熱融解する。発生する水素を水に、一酸化炭素を二酸化炭素に酸化した後、窒素を不活性ガスと共に熱伝導度計に送り込み、その変化を測定する方式で、酸素と併せて測定するものが多い。当初は、試験所内の日内及び日間のばらつきを始め、試験所間もばらつきが大きかった。しかし、試料の融解が十分であれば、ばらつきは小さくなる傾向が認められた。そこで、測定回数を日内に 2~5 回と従来より多くして、その平均を 1 個の測定値にした。別に日を変えて繰り返し測定を行って平均した 2 個の測定値を、再平均して分析値とすることに定めた。

3・6・2 酸素：不活性ガス融解/赤外線吸収法

窒素と同様にインパルス方式で試料を強熱融解し、酸素を一酸化炭素あるいは二酸化炭素に酸化した後、不活性ガスと共に赤外線分析計に送り込み、その吸収量の変化を測定する方式である。初期の検討段階では、窒素と同様にデータのばらつきは大きかった。しかし、試料の融解が完全に行われるとデータのばらつきも小さく、安定する傾向が認められた。一方、標準化用の基準物質には窒化アルミニウムと分解温度が近く、酸素量が多く含まれ、かつ化学量論的に明確な酸素量を持つ物質として、酸化イットリウム、酸化サマリウム及び窒化ケイ素微粉

末の標準試料などをあげて、その中から機種の融解性能に合わせて選択使用できるようにした。

3・6・3 炭素：抵抗加熱燃焼/赤外線吸収法，高周波加熱燃焼/熱伝導度法 抵抗加熱燃焼方式は，試料に助燃剤を加えて 1350℃ 付近の酸素気流中で燃焼させ，生成した二酸化炭素及び一酸化炭素を酸素と共に赤外線分析計に送り込み，赤外線吸収量の変化を測定し，あらかじめ求めた検量線から炭素量を算出するものである。一方，高周波加熱燃焼方式は，試料に助燃剤を加え，高温にした酸素気流中で燃焼させ，生成した二酸化炭素等を酸素と共に赤外線分析計に送り込むか，あるいは一度捕集管に吸収させ，次いで捕集管を加熱して脱着させた二酸化炭素を酸素と共に熱伝導度計に送り込み，熱伝導度の変化を測定し，あらかじめ求めた検量線から炭素量を算出するものである。一般に抵抗加熱方式の場合は，試料の燃焼が完全に行われるので，比較的安定したデータが得られた。しかし，高周波加熱燃焼方式を使用した場合は，試料の燃焼が完全に行われない場合があり，そのようなときにデータのばらつきは大きくなる傾向が認められた。

3・7 フッ素：熱加水分解分離/イオン交換クロマトグラフィー，熱加水分解分離/吸光光度法

はじめに五酸化バナジウムを分解助剤とする熱加水分解分離/イオン交換クロマトグラフィーによるフッ素の定量方式を確立したが，装置のない場合も考慮して，新たに吸光光度法⁹⁾を追加検討した。

分解助剤に五酸化バナジウムを使用すると，加熱温度は 800℃ と比較的低温で試料は十分に分解するが，水蒸気を送り込む際にバナジウムの一部が飛散し，フッ素と共に吸収溶液に入って黄に着色する。そのため，吸光光度法の使用は困難となる。そこで，分解助剤を飛散による吸光溶液の着色がない酸化鉄(III)⁹⁾に替え，改めてイオン交換クロマトグラフィーと吸光光度計との併用を可能とする熱加水分解分離の検討を行った。

酸化鉄(III)を助剤として混合する場合，めのう乳鉢で試料と混合する段階で強い粘着性の付着物が生じる。それを避けるため，シュウ酸鉄(II)を 800℃ で均一に変色するまで加熱し，それを粉末にして用いた。熱加水

分解時の加熱温度は，1200～1250℃ に設定した。すなわち，試料に酸化鉄(III)を加え，窒素及び水蒸気気流中で加熱分解し，フッ素をアルカリ溶液に捕集して試料溶液を調整する。その溶液から，イオン交換クロマトグラフィーを用いてフッ化物イオンを測定し，あらかじめ標準溶液で作成した検量線からフッ素量を算出する。

吸光光度法の場合は，熱加水分解分離を行って，フッ素をアルカリ溶液に捕集した全量フラスコにランタン-アリザリンコンプレクソン試薬を加えて発色させ，吸光度を測定し，検量線からフッ素量を算出する。発色にはアルカリ濃度が影響するため，低濃度 (0.1 g/l) に調整した。

今回の共同実験への参加者と所属機関名は次のとおりである。：船戸已知雄 (日本セメント)，柳澤雅明 (JFCC)，恒次邦男 (川崎炉材)，兼近勝則 (黒崎窯業)，阪本 博 (昭和電工)，二ノ宮公一 (秩父小野田)，荻島 武 (電気化学工業)，有賀昌三 (東芝セラミックス)，林 勝 (東芝)，中野 聡 (トヨタ自動車)，谷口人文 (トクヤマ)，河合裕三 (豊田中研)，竹内光男 (鳴海製陶)，渡辺光義 (日本ガイシ)，辻村春海 (日本電工)，水谷 浩 (日本特殊陶業)，多田格三 (フジ化学)，伴 弘一 (堀場)，倉持章一 (日本セメント)

文 献

- 1) 多田格三：セラミックス，**29**, 1102 (1994)。
- 2) 船戸已知雄：日本セラミックス協会第 8 回窯業関係分析技術者研究発表会予稿集，p. 49 (1995)。
- 3) 林 勝，遠藤 博：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**37**, T202 (1988)。
- 4) J. Kinnunen, B. Wennerstrand: *Chemist-Analyst*, **46**, 92 (1957)。
- 5) R. Pribil, V. Vesely: *Talanta*, **10**, 1287 (1963)。
- 6) H. Bennet, R. A. Reed: *Analyst* (London), **95**, 541 (1970)。
- 7) JCRS 103 (1984)；高アルミナ質窯業原料の分析方法。
- 8) JIS H 1698，タンタル中のふっ素の定量方法 (1976)。
- 9) 多田格三：第 32 回分析化学討論会講演要旨集，B 73 (1970)。

要 旨

(社)日本セラミックス協会化学分析分科会では、窒化アルミニウム微粉末の化学分析方法を確立するため、共同実験を行った。試料溶液の調整には、硫酸による加圧分解法を採用した。窒素の分析には、加圧酸分解/水蒸気蒸留/酸アルカリ滴定法と直接アルカリ分解/水蒸気蒸留/酸アルカリ滴定法を確立し、両方法間に有意差は認められないことを確認した。アルミニウムの分析では、CyDTA-Zn 逆滴定法について検討し、従来法より簡便な定量方法を確立することができた。微量成分は、ICP-AES を用いて測定した。検量線溶液作製時、アルミニウムの溶解に用いていた有害な水銀の触媒をコバルトに替えた。又、窒素、炭素及び酸素の分析機器を検討し、問題点を明らかにした。フッ素の分析には、酸化鉄を用いた熱加水分解法を検討し、イオンクロマトグラフィー、吸光光度法の両法の適用を可能にした。