

【分析センターⅡ】

同定される全成分を用いたオーダー分析と分析成分を限定するフー定量分析に分かれる。また、未知試料の材質判明後の検量線法による定量分析も可能である。

分析精度としては、公定法である検量線法が良く、次いでオーダー分析であり、フー定量はあまり推奨しない。

②次に、試料の状態として、ガラスビードか粉末かを定める。通常はガラスビードを選ぶ。粉末の場合、粒度効果、鉱物効果、共存成分の影響などを受けやすく、精度に欠ける。一方、ガラスビードは、耐火物試料をガラスに融解するので粒度・鉱物効果は発現せず、さらに、融剤による希釈効果により共存元素の影響を軽減できる効果があり、分析精度が良い。

③未知試料の場合、ガラスビード作製前に、試料成分を推定する必要がある。なぜなら、クロム含有系、SiC含有系及び一般酸化物系では、作製条件が異なるからである。この中で、SiC含有系は、融剤の融点以上で融解すると白金製容器を著しく傷めるため、低温で長時間融解する必要があり、図2の時間の掛かる条件に決められている。

④蛍光X線分析により、成分元素のX線強度が得られるので、事前に取得している検量線に当てはめ、試料中の成分濃度を算出する。JISの検量線は粘土質、高アルミナ質、マグネシア質など8種類が材質ごとに準備されている。財団では、14材質の検量線を用意している。一例として高アルミナ質の定量範囲を表1に示す。これは耐火物技術協会が提供する標準物質に財団独自に試薬調合した標準試料を追加して、JIS規定よりも定量範囲を広くしている。

⑤検量線による定量分析

では、表1のSiO₂、Al₂O₃などの各成分範囲に試料の定量値が収まることで分析結果となる。しかし、1成分でも収まらない場合は、原則として検量線法は適用できず、その場合は、検量線材質を変えるか別途FP法による半定量を行うことになる。

⑥分析結果の一例を表2に示す。同じ試料を用いて、検量線法とFP法によるオーダー分析との結果を比較した。

表2 解析方法の違い(一例)

| | ホワイトアルミナ(%) | | 焼成バン頁(%) | |
|--------------------------------|-------------|--------|----------|-------|
| | 原子吸光 | 検量線法 | 原子吸光 | 検量線法 |
| LOI | | 0.569 | | 0.133 |
| SiO ₂ | | 0.164 | | 9.815 |
| Al ₂ O ₃ | | 97.07 | | 84.00 |
| Fe ₂ O ₃ | | 0.840 | | 1.394 |
| TiO ₂ | | 0.015 | 検出せず | 3.650 |
| MnO | | 0.020 | 0.017 | 0.005 |
| CaO | | 0.172 | 0.183 | 0.196 |
| MgO | | 0.010 | 検出せず | 0.081 |
| Na ₂ O | 1.155 | 1.138 | 1.193 | 0.025 |
| K ₂ O | 0.004 | 0.01以下 | 0.019 | 0.154 |

表1 検量線の定量範囲

| | 高アルミナ質 | |
|--------------------------------|--------|---------|
| SiO ₂ | 0.001 | ~ 43.96 |
| Al ₂ O ₃ | 46.86 | ~ 99.99 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.000 | ~ 4.49 |
| TiO ₂ | 0.000 | ~ 4.34 |
| MnO | 0.000 | ~ 0.200 |
| CaO | 0.000 | ~ 1.04 |
| MgO | 0.000 | ~ 0.981 |
| Na ₂ O | 0.002 | ~ 1.09 |
| K ₂ O | 0.010 | ~ 3.12 |

結果をどのような立場で見ると見るかにより、両方の分析法に差がないと見るか差があると見るかに分かれるが、取引の立場で、原料の受入れ規格(>97%)に照らしてみたときは、ホワイトアルミナのAl₂O₃値が97%を超える検量線法では合格になっても、オーダー分析では不合格と判定されるかもしれない。また、Na₂O値が検量線の定量範囲(表1)をやや超えているが、解析は外挿によって算出している。実用的には検量線法のこの数値で判定してもよいが、Al₂O₃値を差数法で判定するなら、さらに精度を高めて微量成分を分析するのがよい。その場合は、Na₂O、K₂Oについては湿式分析(原子吸光法)を推奨する。なお、Na₂O値が表1の検量線範囲を超えている点は、検量線法の適用可否の判断が難しいところである。分析値の許容差も考慮して適用可能と判断できるが、定量範囲を大きく超える場合は、適用を避けFP法による半定量分析に頼り参考値とするのがよい。

一方、焼成バン頁は、Al₂O₃値の規格値が85%なら、両方法とも不合格となり、方法の違いは大して影響ないと思うが、Al₂O₃値以外の成分値を比較したとき、オーダー分析法の方が微量成分が多く、その分低融物を作りやすいと推定される。分析値の利用に当たっては注意が必要と考えられた。

3. 化学分析 — 主として湿式分析 —

耐火物の化学分析において、蛍光X線ガラスビード法は主要な分析方法であることに変わりはない。しかし、耐火物の化学成分を網羅して知るには、さらに、図3のような分析方法を取り入れることが必要である。

蛍光X線ガラスビード法はNa~U(Clを除く)の元素範囲を対象としているので、B、C、N、Fなどは別の方法に依る必要がある。また、ガラスビード法は元素を酸化物にして分析する方法であるため、例えば、耐火物でよく使用される金属アルミの分析には向かない。環境負荷物質のPb、As、Cd、Cr⁶⁺、Hgなどは、環境基準値のppmオーダー以下の分析精度を必要とするので、高精度分析法が必要になる。以下、各成分に特有の分析方法の一部を紹介する。

3-1. ICP発光分光分析、原子吸光分析

この分析法は、機器を利用することでは蛍光X線分析法と同じであるが、供試試料の作製において、試料を溶液化する湿式分析の知識が必要である。

1) 微量元素の分析

環境負荷物質(Pb、As、Cd、Hg)などの分析は微量元素用の試料溶液の作製が必要である。テフロン製耐圧容器に試料とフッ酸、硫酸、硝酸を加えて密封して190℃で加熱後、砂浴で硫酸の白煙が出るまで蒸発乾燥させ、蒸留水、硝酸を加えながら加熱溶解させる。ICPは0~10ppm範囲、原子吸光(フレームレス法)は0~10ppbの範囲の別に作製する検量線法で分析する。

2) Na、K元素の分析

蛍光X線でもNa₂O、K₂Oとして分析できるが、特に、