

【分析センターⅣ】

1) 六価クロム(Cr⁶⁺)の分析

ICPや原子吸光でも分析できるが、精度は紫外可視分光光度計の方が高い。試料溶液は環境省告示第46号土壤環境基準付表1に準じて作製する。試料に蒸留水を加え、長時間振とう機、遠心分離機に掛けて六価クロムを溶出する。それをクロム特有の発色剤で発色させ、波長540nmの吸光度を測定する。なお、別に六価クロム標準液を用いて0~1ppmの検量線を作っておく。

2) 五酸化りん(P₂O₅)の分析

不定形耐火物では、リン酸塩を結合剤に使用する場合がある。P₂O₅は蛍光X線分析法でも分析できるが、精度が良くないので微量の分析は望ましくない。0.1%以下の場合の分析法として紫外可視分光光度計を使用する。試料を硫酸、フッ酸を使って加熱溶解、又はアルカリ融解一酸分解し、りん特有の発色剤などで発色させる。希釈溶液にして波長830nmの吸光度を測定する。これも標準液から0~2.5ppmの検量線を作っておく。

3-3. 水素発生—ガス容量法分析

金属Al同様、非酸化物系耐火物の酸化防止あるいは強度発現を意図して金属Siを添加することがある。金属Siの分析法は金属Alとは異なる。試料に塩酸を加えて蒸発乾固し、その後苛性ソーダを加えることで、選択的に金属Siの反応によるH₂ガスが発生する。その体積を測ってSi量に換算する。この実験では、ガス体積を測るので、室温を一定にすることが重要になる。

3-4. 炭素/硫黄分析

燃焼(抵抗加熱)—赤外線吸収法を用いて、遊離炭素、全炭素及び硫黄の分析ができる。遊離炭素は900°Cに加熱したときに生じるCO₂、COを検出して分析する。全炭素は1350°Cの燃焼管中で加熱するが、試料に助燃剤を添加しているので、実際はさらに高温になっている。CO₂、COの吸収強度を別に作成する検量線に照らし合わせて分析する。

3-5. 複数の分析方法の利用(鉄の分離 例)

複数の方法の組み合わせで、酸化鉄をFe、FeO、Fe₂O₃のそれぞれに分けて分析できる。まず、試料を臭素メタノールで分解しろ過する。ろ液からはFe、残渣からはFeOが分析できる。ろ液を蒸発乾固後、塩酸を使って臭化鉄を加熱溶解によりFe₂O₃とし、還元後のFeOを発色剤などで発色させてから紫外可視分光光度計で波長510nmの吸光度を測定し、Feに換算する。残渣はピロガロール、水酸化ナトリウム、塩酸を使って、窒素中で加熱分解して、滴定法によってFeOとして分析する。

さらに、蛍光X線ガラスビード法ですべてのFe₂O₃を分析すれば、その値から上記で得たFe、FeOの分を差し引いた値がFe₂O₃として見積もることができる。

4. 分析例

1) 非酸化物系耐火物の分析

酸化物系耐火物は蛍光X線ガラスビード法の分析で概ね事足りる。しかし、使用後耐火物では、塩素、硫黄

の成分が沈積することがあるので、蛍光X線法とは別の分析方法が必要になる。さらに、表3のように、非酸化物系になると製品そのものにもいろいろな成分が添加されるので、成分に応じた(図3に示した)分析法が適用されなければならない。

表3 非酸化物系耐火物の化学分析(例)

成分	マグカーボン	アルミナカーボン	分析方法
LOI	16.54	4.79	強熱減量
SiO ₂	0.19	4.74	蛍光X線ガラスビード法
Al ₂ O ₃	0.20	76.69	
Fe ₂ O ₃	0.43	0.14	
TiO ₂	0.02	0.06	
MnO	0.03	0.01	
CaO	0.72	0.03	
MgO	80.51	0.04	
Na ₂ O	0.00	0.23	
K ₂ O	0.01	0.07	
P ₂ O ₅	0.03	0.23	
Cr ₂ O ₃	0.01	0.02	
ZrO ₂	0.01	7.42	
遊離炭素	16.73	6.40	炭素分析
SiC	0.03	0.83	炭素分析
金属Si	0.25	0.30	水素発生ガス容量法
金属Al	0.88	—	ICP分析
B ₂ O ₃	0.01	1.20	ICP分析

2) 炭化ケイ素原料、フェロ窒化ケイ素原料の分析

これらの原料中の成分は、蛍光X線法では分析できない。表4に示す各種分析方法が必要になる。この種の原料中の全Feの分析は分離鉄とは別の試料溶液が必要になる。試料を硝酸、フッ酸、硫酸、塩酸を使って加熱溶解し、全鉄分をFe₂O₃に変える。それを還元したFeOを発色・希釈後に紫外可視分光光度計で波長510nmの吸光度を測定し、Feに換算する。

表4 非酸化物系耐火物の化学分析(例)

分析成分	炭化けい素原料	フェロ窒化ケイ素原料	分析方法
遊離炭素	2.90	—	遊離炭素分析
SiC	87.85	—	全炭素/遊離炭素
金属Si	0.39	49.97	水素発生-ガス容量法、重量法
金属Al	—	1.00	ICP
T-Fe	1.69	15.16	紫外可視分光光度
T-N	—	30.98	酸素・窒素分析
T-O	—	1.69	酸素・窒素分析

5. 最後に

分析センターとしての機能強化は当財団が総力をあげて取り組んでいる課題であり、将来にわたって重要な柱と位置付けている。やっと緒に就いたばかりであるが、今後の課題は人材育成である。この方面も鋭意充実を図っていく所存である。

そもそも蛍光X線分析法の進歩は大きな効率と効果を耐火物業界にもたらしたが、一方で、多くのメーカーが湿式分析法から撤退した。そのために、本来分析したい成分までも分析できなくなった。公的機関である当財団が多くの耐火物メーカーに代わって湿式分析を継承することは意義のあることと考える。

参考文献: 1) TAIKABUTSU入門書, 第4版(2017年)

2) セラミックス岡山: Vol.28-3(2020.9)