

# 分析センターとしての機能強化 — 湿式分析の充実 —

## 1. はじめに

当財団は、研究開発とともに測定・分析試験も重要な柱として位置付けている。この数年は測定・分析だけで、毎年13,000件を超える試験を受託している。財団発足から30年の間に培われた信頼関係の上に成り立つことであり、リピート依頼が多いことも特徴である。しかし、現状の測定・分析は決してご満足いただける内容ではなく、特に、分析範囲に弱点があった。

耐火物の代表的な組成範囲は、図1の8つの化学成分（赤字）で示される。このうち、酸化物は蛍光X線ガラスビード法（JIS R 2216）で分析でき、カーボン、炭化ケイ素は炭素分析法（JIS R 2011）で分析できる。いずれもJISで規定されている。しかし、原料、製品及び使用後の化学成分を知るには、これらの方法だけでは十分ではない。原料は高純度であればあるほど微量成分の分析精度を必要とし、製品には、代表成分以外の例えば、金属や窒化物、ホウ化物、リン酸塩などが添加され、また、使用後耐火物には使用時の環境を受けて、耐火物成分と反応するスラグ/ガス成分などが残存する。

これらの成分を分析するには、いわゆる湿式分析が必要であるが、当財団はこの分野の取り組みが遅れていた。「日本で唯一の耐火物に関する公的研究機関<sup>2)</sup>」を標榜する当財団にあって、化学分析に弱点を持つことは名倒れになる。この間、準備期間を設け、湿式分析分野の充実を図り、分析センターとしての機能強化に努めたので、関係各位にご案内する次第である。

## 2. 蛍光X線ガラスビード法の概要

まずは、現在実施している蛍光X線ガラスビード法について、分析手順とともに、どのような化学成分が分析できるのか、また、その分析精度や適用範囲はどの程度なのかを概説し、湿式分析の必要性を理解してもらいたい。

図2は分析フローである。

①最初に、検量線法による定量分析をするか、FP法による半定量分析を行うか選択する。いずれの方法も理論吸収・励起補正係数を用いた補正法を行っているが、検量線法による定量分析は認証値を持った標準物質による相対比較でSiO<sub>2</sub>以下12成分の分析を実施し、FP法による半定量分析は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リー定

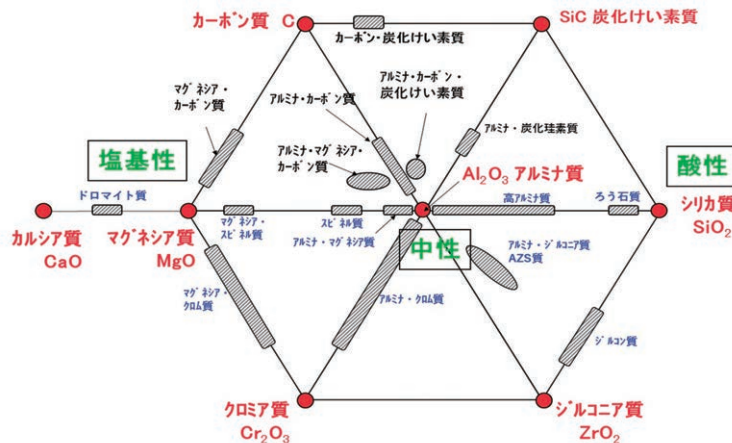


図1 耐火物の代表的な組成範囲<sup>1)</sup>

JIS R2216に準拠 **＜ 蛍光X線分析装置(XRF)を用いた分析 ＞**  
 ☆検量線を用いた定量分析の分析成分：SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub>  
 ☆半定量分析（オーダー分析、フリー定量）：検量線のない酸化物、未知試料 ⇒ 理論係数を使用して分析

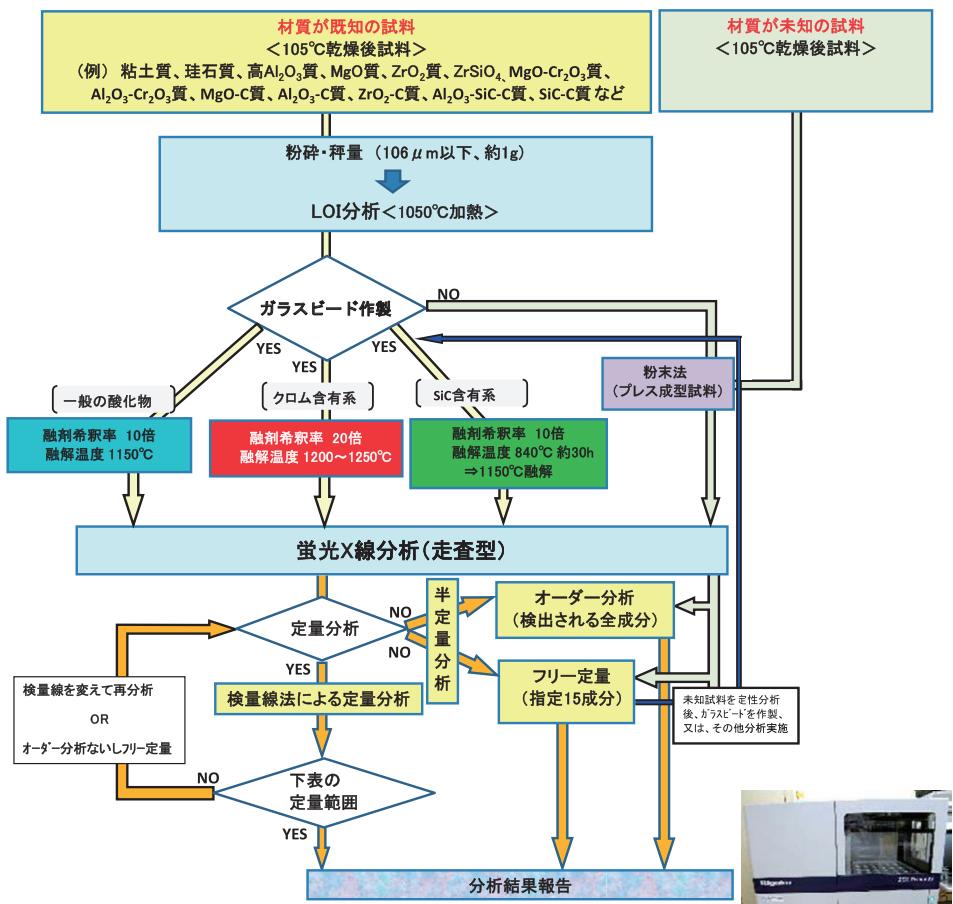


図2 蛍光X線分析法のフロー



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、フリ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、鉍物効果、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・鉍物効果は発現せず、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SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。

**表1 検量線の定量範囲**

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

**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	オーダー分析	原子吸光	検量線法	オーダー分析
LOI		0.569	0.569		0.133	0.133
SiO <sub>2</sub>		0.164	0.238		9.815	9.567
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		97.07	96.75		84.00	84.39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.840	0.825		1.394	1.398
TiO <sub>2</sub>		0.015	検出せず		3.650	3.555
MnO		0.020	0.017		0.005	検出せず
CaO		0.172	0.183		0.196	0.215
MgO		0.010	検出せず		0.081	0.077
Na <sub>2</sub> O	1.155	1.138	1.193	0.025	0.033	検出せず
K <sub>2</sub> O	0.004	0.01以下	0.019	0.154	0.159	0.133

- 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。

結果をどのような立場で見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%)に照らしてみるときは、ホワイトアルミナのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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、Na<sub>2</sub>O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、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>値を差数法で判定するのなら、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、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oについては湿式分析(原子吸光法)を推奨する。なお、Na<sub>2</sub>O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、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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考えるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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、Cr<sup>6+</sup>、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固させ、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で分析する。

##### 2) Na、K元素の分析

蛍光X線でもNa<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oとして分析できるが、特に、Na<sub>2</sub>Oは軽元素特有の蛍光X線強度が弱いので精度が得られない。そこ



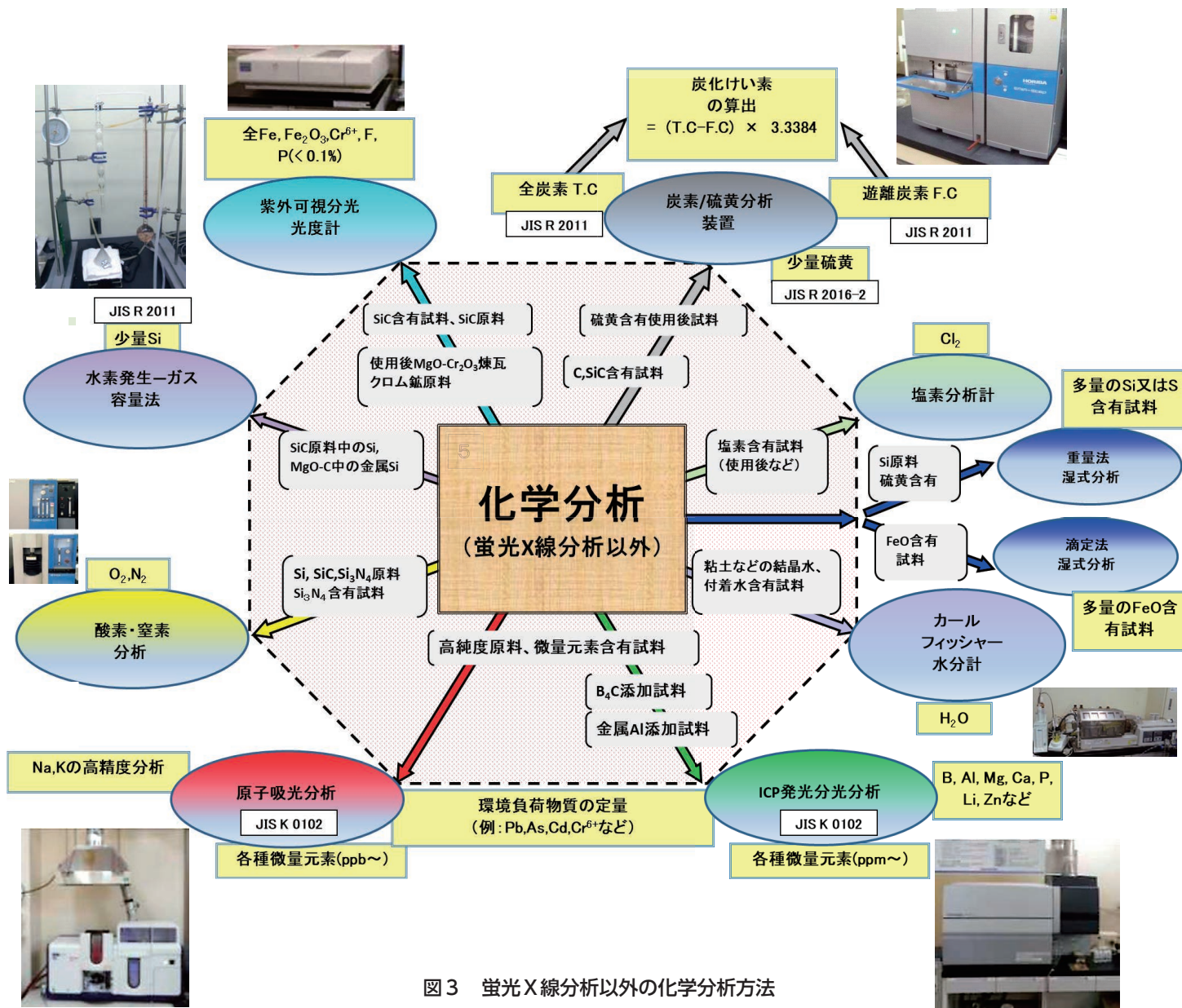


図3 蛍光X線分析以外の化学分析方法

で、高精度結果が必要な場合は、原子吸光（フレイム法）を用いる。試料溶液は、試料を硝酸、過塩素酸、フッ酸、塩酸を使って加熱溶解して作製する。検量線範囲は0～5ppmであり、その範囲に収まるように、試料溶液を希釈する。得られたデータは、希釈倍して報告結果とする。表2に原子吸光分析の結果を示した。この試料では、検量線法の結果と比較的近い値になっているが、それでも有意差が生じている。

### 3) 金属Alの分析

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Alが添加されることがある。この分析は、金属Alが塩酸に可溶で、 $Al_2O_3$ は不溶であることを利用して試料溶液を作製する。通常は0～20ppm程度の検量線を作成し、試料溶液濃度を検量線範囲に合わせるように希釈調整して、ICP分析に供する。なお、金属Al以外の塩酸可溶のアルミ化合物が含まれている場合は合算されるので注意が必要である。

### 4) B（ホウ素）の分析

$B_2O_3$ 添加試料、 $Al_2BC_3$ 化合物などのB分析にはICPを使用する。ホウ素は、B、 $B_2O_3$ 、 $B_4C$ などの形態で存在するが、どれを分析するかで前処理方法が異なる。遊離の酸化ホウ素（Ⅲ）分析は

60℃水溶液に可溶の成分、結晶性ホウ素、無定形ホウ素、酸化ホウ素（Ⅲ）は硝酸に可溶の成分、全ホウ素はアルカリ融解の成分として区分される。事前にそれぞれの溶液で、0～10ppm範囲の検量線を作成しておく。炭化ホウ素の含有率は、全ホウ素量から硝酸可溶ホウ素量を引いた量に、別に分析する全炭素量から遊離炭素量を引いた量を合算して求めることができる。

### 3-2. 紫外可視分光光度計分析

これも試料溶液を作製して分析に供する機器分析であり、全Fe、 $Fe_2O_3$ 、 $Cr^{6+}$ 、F、Pなどの分析に使用する。

#### 1) 六価クロム( $Cr^{6+}$ )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) 五酸化リン ( $P_2O_5$ )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。 $P_2O_5$ 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-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H<sub>2</sub>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℃に加熱したときに生じるCO<sub>2</sub>、COを検出して分析する。全炭素は1350℃の燃焼管中で加熱するが、試料に助燃剤を添加しているため、実際はさらに高温になっている。CO<sub>2</sub>、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、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として見積もることができる。

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 <sub>2</sub>	0.19	4.74	蛍光X線ガラスビード法
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	76.69	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43	0.14	
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.06	
MnO	0.03	0.01	
CaO	0.72	0.03	
MgO	80.51	0.04	
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.23	
K <sub>2</sub> O	0.01	0.07	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.23	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.02	
ZrO <sub>2</sub>	0.01	7.42	
遊離炭素	16.73	6.40	
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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	1.20	ICP分析

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

## 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、使用后耐火物では、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。

### 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Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。

## 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)

(副所長 内田 茂樹)