

報 文

ガラスビード/蛍光 X 線分析法によるアルミナ-クロム質耐火物中の各種成分の定量

朝倉 秀夫^{®*}, 池上 克重^{*}, 中井ゆかり^{*}, 脇田 久伸^{**}

Determination of components in alumina-chrome refractories by X-ray fluorescence spectrometry using glass beads

Hideo ASAKURA, Katsushige IKEGAMI, Yukari NAKAI^{*} and Hisanobu WAKITA^{**}^{*}Research Center, Shinagawa Refractories Co., Ltd., 707, Imbe, Bizen-shi, Okayama 705-8577^{**}Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0133

(Received 15 May 2000, Accepted 13 July 2000)

The chemical components in alumina-chrome (AC) refractories were determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) using glass beads (GB). AC refractories which contain much Cr_2O_3 can not be fused with only $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Thus, LiNO_3 must be added as an oxidizing agent. The fusing conditions for the GB were chosen as follows: sample (0.2000 g)- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3.0000 g)- LiNO_3 (3.000 g), 1250°C-10 min. Complete fusion of the Cr-containing sample was suspected to have been proceeded by the formation of CrO_4^{2-} , caused by the oxidation of Cr(III), converting it to Cr(VI). This possibility was investigated by the CrK-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra. According to preliminary results of Cr(VI) by XANES, the Cr(VI) content in a GB prepared with only $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ was merely 7% against the total Cr, but in the GB with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and LiNO_3 it was 39%. Moreover, the Cr(VI) content in the GB with $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and NaNO_3 , which could be easily fused, but could not be used for actual analysis, because of the contain Na_2O content, was 95%. The GBs used for the calibration curve were prepared by accurately weighing alumina system reference materials and reagent Cr_2O_3 on a micro-balance of 1 μg accuracy limit and fusing them with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and LiNO_3 . As a result, the accuracies (SD) of the calibration curves prepared with these GBs were very satisfactory for Al_2O_3 : 0.21 mass%, Cr_2O_3 : 0.07 mass %, SiO_2 : 0.027 mass% and so on.

Keywords : X-ray fluorescence spectrometry; refractory; alumina-chrome refractories; glass bead; Al_2O_3 ; Cr_2O_3 ; ash melting furnace.

1 緒 言

近年、環境保全の観点から都市ごみ焼却炉から出る焼却灰やばいじん(飛灰)などを融解して無害化及び減容化する、各種方式の灰溶融炉及びガス化灰溶融炉の開発が進められており¹⁾, これら炉材として灰などの融解に伴う高温に耐え、しかも融解したスラグへの耐食性に優れたアルミ

ナ-クロム (Al_2O_3 - Cr_2O_3 , AC) 質耐火物を使用されるようになってきている。しかし、この AC 質耐火物は灰溶融炉用炉材として注目されるまでは生産量も少なく、その分析法は著者らが進めてきた標準化^{2)~8)}においても取り上げられていない。したがって、我々耐火物分析者には AC 質耐火物の重用化によって新しい分析対象をもたらされ、これら耐火物の研究・開発及び品質保証などを支援して行く上で、迅速でしかも精度良い分析技術の早期確立を強く要請されるようになってきている。

そこで、今回著者らはこのような AC 質耐火物の分析法

^{*} 品川白煉瓦(株)技術研究所: 705-8577 岡山県備前市伊部 707

^{**} 福岡大学理学部化学科: 814-0133 福岡県福岡市城南区七隈 8-19-1

として、既に各種耐火物（関連材料も含む）に適用^{9)~17)}して実績のあるガラスビード（GB）/蛍光 X 線分析（XRF）法の適用を検討することにした。この方法によれば、試料を融剤とともにガラス化することによって耐火物などの鉱物性粉末試料の持つ粒度・鉱物結晶などの不均質性に基づく誤差因子を排除することができ、均質な GB を使用することによって XRF 法において問題となる共存成分の影響を理論的に補正することが可能となり、AC 質耐火物の精度良い定量法へとつなげて行けると考えられた。また、XRF 法で最も重要とされる検量線用試料に関して、著者が過去 15 年間をかけて XRF 検量線用標準物質系列（SeRM）JRRM シリーズ^{11)~14)16)}計 9 系列 97 試料を整備しているため、これら標準物質と試薬 Cr₂O₃ をてんびん上で量り合わせることによって、希望する AC 用組成を得ることが期待でき、融剤とともにこれらを融解すれば容易に検量線用 GB を得ることができると考えられた。

一方、AC 質耐火物の GB/XRF 法では、試料中に多量に含有される Cr₂O₃ によって GB の作製が著しく困難になることが予測された。また、本材質には専用の SeRM がいないため、JRRM などの標準物質と試薬 Cr₂O₃ をてんびん上で量り合わせて検量線用 GB を作製しなければならず、使用するてんびんの精度による誤差¹⁶⁾¹⁷⁾、特に複数試料を量り合わせた場合の誤差の累積が心配された。これに対し、まず第一の融解条件に関する問題は、クロム-マグネシア質耐火物において著者が検討⁹⁾している融剤と試料との比率及び酸化剤の添加などの検討が参考になると考えられた。また、Cr₂O₃ の融解においては、酸化剤の添加による Cr 原子価の変化と融解の関係を明らかにすることが重要と考えられた。そこで、本報ではこれらの問題を X 線吸収端近傍微細構造（XANES）スペクトルによって検討した。第二の問題点は、より精密なてんびんの使用によって解決できると考えられたので、本報では読み取り最小目盛 1 μg、最大量り取り量 5 g の精密てんびんの利用を検討した。これらてんびんは積載量を正確に読み取ることは適しているが、一定量を量り取ることは不向きと考えられたが、実際に複数の試料の量り合わせに用いたところ、最初の試料の量り取り量を 1 μg まで精密に読み取ることができ、2 番目以降の試料も比較的容易に ±20 μg の範囲内で量り取ることができた。

今回これらの検討の結果、てんびん上での試薬合成試料を用いて、GB/XRF 法によって AC 質耐火物中の 11 成分を精度良く定量することができたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

融剤として和光純薬製蛍光 X 線分析用四ホウ酸リチウム（Li₂B₄O₇）を 650℃ で 4 時間乾燥後、デシケーター中

に保存して用いた。酸化剤としてナカライテスク製特級試薬硝酸リチウム（LiNO₃）を用いた。融解条件の検討用には Merck 製蛍光 X 線分析用四ホウ酸ナトリウム（Na₂B₄O₇）を 550℃ で 4 時間乾燥後、デシケーター中に保存したもの及び片山化学製特級試薬硝酸ナトリウム（NaNO₃）を用いた。また、X 線吸収端微細構造（EXAFS）測定装置による XANES スペクトル用参照試料として、二クロム酸カリウム（K₂Cr₂O₇）及び酸化クロム(III)（Cr₂O₃）の各々特級試薬を用いた。GB の GB 調製容器からのはく離性を高めるために、片山化学製特級試薬ヨウ化リチウム *n* 水和物（Li \cdot *n*H₂O）を用いた。

2.2 検量線用試薬及び標準物質

検量線用としてレアメタリック製 Cr₂O₃（純度 99.99 mass%）を 1000℃ で 1 時間加熱したものを用いた。標準物質としては、耐火物技術協会標準物質 JRRM 309, 310（以上、高アルミナ質）、705, 708 及び 710（以上、アルミナ-ジルコニア-シリカ質）、日本セラミックス協会標準物質 JCRM R302（焼成ポーキサイト）及び R031（アルミナ）、並びに英国製標準物質 BCS 394（焼成ポーキサイト）を 110℃ で 2 時間乾燥したものを用いた。

2.3 装 置

蛍光 X 線測定と理論共存成分補正の算出などのデータ処理には、理学電機工業製走査型 XRF 装置 3100 型及びその内蔵ソフトウェアを用いた。GB 調製容器は、JIS R 2216 図 1⁷⁾ の形状のもので、材質的には白金-金-酸化イットリウム（95%-5%-微量）のものを用いた。GB の作製には、自製上ふた開閉式炭化ケイ素抵抗電気炉を用いた。また、CrK 吸収端の XANES スペクトルの測定には、X 線源としてタングステン（W）製回転対陰極を装備した理学電機製 EXAFS 測定装置 R-EXAFS Super を用い、18 kV-300 mA に印加した X 線を Ge(3 1 1) を用いて分光して試料に照射し、5950~6050 eV の範囲（1 eV ステップ）にわたって SSD/PC 検出器を用い、参照試料を 300 秒間及び GB 試料を 600 秒間測定した。

2.4 実験操作

2.4.1 GB の調製 3.1 の結果を基に試料 0.2000 g、融剤（Li₂B₄O₇）4.0000 g 及び酸化剤（LiNO₃）2.000 g を量り取り、十分混ぜ合わせた後、GB 調製容器に移し入れ、1250℃ の電気炉中で通算 3 分間調製容器を揺動させながら融成物の均質化と脱泡を図り、融解が完了した時点で一度容器ごと炉外に取り出し、冷却した GB 面に Li \cdot *n*H₂O 20 mg を加え、再度炉内に移し入れ通算 10 分間融解後調製容器ごと急冷して GB を得た。

2.4.2 X 線強度の測定と各成分の定量 このように

Table 1 Analytical conditions for determination of chemical components in glass beads using X-ray fluorescence spectrometer^{a)~d)}

Component line	Time/ s	Condition								
		PHA					Crystal	Peak 2θ/deg.	Background, 2θ/deg.	
		CO	DE	UL	LL	+ off			- off	
SiO ₂ Si Kα	100	C	FC	100	300	PET	109.00	—	—	
Al ₂ O ₃ Al Kα	100	C	FC	100	300	PET	144.70	2.30	4.50	
Fe ₂ O ₃ Fe Kα	20	C	SC	100	300	LiF200	57.44	1.50	1.58	
TiO ₂ Ti Kα	100	F	FC	100	300	LiF200	86.18	1.56	1.66	
CaO Ca Kα	20	C	FC	100	300	LiF200	113.10	2.50	2.40	
MgO Mg Kα	100	C	FC	100	300	TAP	45.20	2.15	2.40	
Na ₂ O Na Kα	200	C	FC	150	300	TAP	55.15	—	—	
K ₂ O K Kα	20	C	FC	100	300	LiF200	136.65	2.95	2.50	
Cr ₂ O ₃ Cr Kα	50	C	SC	80	300	LiF200	69.28	1.44	1.46	
ZrO ₂ Zr Lα	100	C	FC	100	300	Ge	136.85	2.95	2.90	
HfO ₂ Hf Mα	100	C	FC	100	300	PET	118.85	2.60	2.70	

a) A Rigaku RIX3100 X-ray fluorescence spectrometer with Rh target X-ray tube of the end window type was used for X-ray intensity measurements. An X-ray tube was used at 40 kV-90 mA. b) The abbreviated words are as follows: CO, collimator; C, coarse; F, fine; DE, detector; FC, gas flow proportional counter; SC, scintillation counter; PHA, pulse height analyzer; UL, upper level setting; LL, lower level setting; + off and - off, offset background positions relative to peak. c) In case of SiO₂ and Na₂O, calculation of determination was carried out with only peak intensity. d) Background counting times at each position were as follows; 50 s for Mg, 30 s for Zr and Hf, 20 s for Al and Ti, 10 s for Cr, and 5 s for Fe, Ca and K.

して得られた GB の GB 調製容器底面側を X 線照射面とし, XRF 測定専用ホルダーに装着して Table 1 の測定条件によって測定し, X 線強度を求めた. 次に JIS 補正モデル検量線式を示す.

$$W_i = (aI_i^2 + bI_i + c)(1 + \sum d_j W_j) - \sum l_j W_j \quad (1)$$

$$\frac{W_i + \sum l_j W_j}{1 + \sum d_j W_j} = aI_i^2 + bI_i + c \quad (2)$$

ここに, W_i は測定成分 i の含有率 (mass%), I_i は測定成分 i の X 線強度 (cps), W_j は共存成分 j の含有率 (mass%), d_j は共存成分 j の共存成分補正係数, l_j は共存成分 j の重なり補正係数, a, b, c は検量線係数である. また, 式 (2) の関係式は基準検量線を示す. 各測定成分の補正検量線の係数値 a, b, c 及び l_j は, 各検量線用 GB ごとに式 (2) にファンダメンタルパラメーター (FP) 法によって求めた理論 d_j (後述, Table 5), 測定で得られた X 線強度 I_i 及び化学組成値 W_i 及び W_j (後述, Table 4) を代入してこれらを非線型回帰計算して求めた. 実際試料の分析値は, このようにして求めた検量線に試料 GB の X 線強度 I_i を代入して各成分の仮含有率 (mass%) を順次求めて行き, これを収束するまで繰り返し演算して決定した.

3 結果と考察

3.1 融解条件の検討

試料と Li₂B₄O₇ の比が 1 : 10 で 1150°C において 10 分間という通常の融解条件^{7)~14)}では, Cr₂O₃ 含有率 7 mass% 程度までの試料しか融解できなかった. そこで, クロム-

Table 2 Relationship between fusing condition and fusing time with lithium system flux

Temperature/ °C	Li ₂ B ₄ O ₇ / g	LiNO ₃ / g	Fusing time/min			
			5	10	15	20
1150	3	1.5				⇒ ●
	3	2.0				⇒ ●
	3	2.5	⇒ ○			
	4	2.0				⇒ ●
	4	2.5	⇒ ○			
1250	4	1.5			⇒ ○	
	4	2.0	⇒ ○			
	4	2.5	⇒ ○			

Sample: JCRM R 031 0.100 g + reagent Cr₂O₃ 0.100 g

●: incomplete fusion (including non-fused matter); ○: complete fusion

マグネシア (CM) 質耐火物 (クロム鉱石も含む) の GB の調製⁹⁾において効果が認められた LiNO₃ の添加を検討した. 実験結果を Table 2 に示す. 融解実験用試料 (Cr₂O₃ 含有率 50 mass%) には, JCRM R031 0.100 g と試薬 Cr₂O₃ 0.100 g をてんびん上で量り合わせたものを用い, これらを融剤と十分混合した後, GB 調製用容器に移し, LiNO₃ を加え, 一定温度に昇温された電気炉中に入れ融解状況を観察した. 融解条件と融解状況の関係は CM 質耐火物の場合 (Cr₂O₃ 含有率 48.97 mass% のクロム鉱で実験)⁹⁾ とほぼ類似した傾向を示しているが, どちらかといえば全般に AC 質耐火物のほうが容易に融解する傾向が認められる. 例えば, 1150°C, Li₂B₄O₇ 3 g, LiNO₃ 2.5 g の融解条件で両者を比較すると, CM 質では完全に融解することが

Table 3 Relationship between fusing condition and fusing time with sodium system flux

Temperature/ °C	Na ₂ B ₄ O ₇ / g	NaNO ₃ / g	Fusing time/min			
			5	10	15	20
1150	3	0				⇒ ●
	3	0.5				⇒ ○
	3	1.0		⇒ ○		
1250	3	0				⇒ ●
	3	0.5		⇒ ○		
	3	1.0	⇒ ○			

Sample: JCRM R 031 0.100 g + reagent Cr₂O₃ 0.100 g

● : incomplete fusion (including non-fused matter); ○ : complete fusion

できず、融解後のGBも結晶化しているのに対して、AC質では10分間で完全に融解してGBが得られている。同様に1250°Cでの両者の融解時間を比較すると、Li₂B₄O₇とLiNO₃のいずれの比率においてもAC質はCM質の約1/2程度に短縮されている。このようにほぼ同じCr₂O₃含有率のCM質とAC質間において融解状況に差が生じているのは、融解を律速する因子が単にCr₂O₃量のみでないことを示すもので次のように考えられる。CM質の構成鉱物相はクロムスピネルのクロマイト(Fe₂O₃·Cr₂O₃)であり融解が困難であった。一方、今回のAC質ではアルミナ粉と微粉の試薬Cr₂O₃の混合物を試料としており、両試料源共に微粉末であったことが融解を容易にしたのではないかと考えられる。しかし、実際のAC質耐火物の場合、Cr₂O₃はAl₂O₃に固溶され安定化しており、また試料も焼結物を粉砕することから粒度も大きくなり、相対的に本実験よりも融けにくい傾向が予測される。そこで、ここではAC質耐火物の融解条件として、クロマイトをも融かすことのできるCM質耐火物と同じ条件(試料0.2000g, Li₂B₄O₇ 4.0000g, LiNO₃ 2.0000gを1250°Cで10分間)を採用することにした。

3.2 Cr₂O₃の融解機構に関する検討

Na₂B₄O₇は主成分としてNa₂Oを多量に含有しているため、Na₂Oを定量成分とするAC質耐火物の分析には使用しにくい融剤である。しかし、Na₂B₄O₇は融点が741°Cであり、Li₂B₄O₇の融点930°C(化学便覧による。917°Cとの文献¹⁸⁾もある)に比べ約200°C近くも低いため、Li₂B₄O₇に比べ融解性が優れていると考えられる。そこで、本項ではNa₂B₄O₇をLi₂B₄O₇の比較用融剤として用い、両者によるGBを比較することによって融解機構の解明を図ることにした。Table 3にNa₂B₄O₇とNaNO₃による融解実験結果を示す。試料0.200gにNa₂B₄O₇ 3gとNaNO₃ 0.5gを加えた場合、試料は1150°Cで20分間、また1250°Cでは10分間で完全に融解されている。前述のTable 2におけ

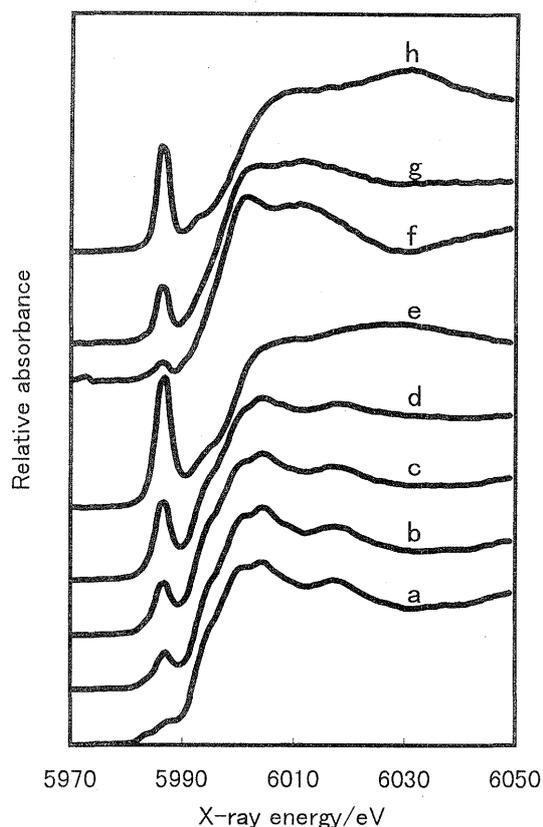


Fig. 1 The CrK-edge XANES spectra of glass beads and reference samples

a is the reagent Cr₂O₃. b is the reagent mixture (K₂Cr₂O₇: Cr₂O₃ = 1 : 2) and a 18 : 82 Cr(VI)-to-Cr(III) ratio. c is the reagent mixture (K₂Cr₂O₇: Cr₂O₃ = 2 : 1) and a 46 : 54 Cr(VI)-to-Cr(III) ratio. d is the reagent mixture (K₂Cr₂O₇: Cr₂O₃ = 5 : 1) and a 68 : 32 Cr(VI)-to-Cr(III) ratio. e is the reagent K₂Cr₂O₇. f is the glassbead of a 10 : 1 Li₂B₄O₇-to-sample (Cr₂O₃ = 7 mass%, 0.279 g BCS 394 and 0.021 g Cr₂O₃) ratio. g is the glassbead of a 20 : 10 : 1 Li₂B₄O₇-LiNO₃-sample (Cr₂O₃ = 50 mass%, 0.150 g BCS 394 + 0.150 g Cr₂O₃) ratio. h is the glassbead of a 30 : 10 : 3 Na₂B₄O₇-NaNO₃-sample (Cr₂O₃ = 50 mass%, 0.100 g BCS 394 + 0.100 g Cr₂O₃) ratio.

るリチウム系融剤の場合と比較すると、明らかにナトリウム系融剤の優秀さがうかがえる。しかし、そのナトリウム系融剤においてさえも試料を融剤Na₂B₄O₇単独で完全に融解させることはできず、酸化剤としてのNaNO₃の補助が必需であった。言い換えれば、ホウ酸塩融剤を用いてCr₂O₃を融解する場合には、硝酸塩の添加が非常に有効であると言える。ところで、ここで得られたGBの概観がナトリウム系とリチウム系で明らかに差が認められる。リチウム系GBが濃い緑色であるのに対して、ナトリウム系GBは薄い黄緑色で透光性が良い。GBは硝酸塩によってCr₂O₃がCr(III)からCr(VI)に向けて酸化されているはずで、両融剤間で遷移になんらかの差が現れていると考えら

れる。そこで, EXAFS 測定装置を用いて CrK 吸収端での XANES スペクトルを測定した。Fig. 1 に参照試料の試薬 Cr_2O_3 (図中記号: a) 及び試薬 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (e) とそれらの混合物 (b~d), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみで融解した GB (f), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と LiNO_3 による GB (g) 及び $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と NaNO_3 による GB (h) の結果を示す。図は相互比較のために規格化处理した。一般に, XANES スペクトルは物理現象が複雑なため理論的解析が難しく, 解析の際にはスペクトルを指紋的に比較する方法がとられることが多い¹⁹⁾ であることから, ここでは試料のスペクトルはあくまでも参照試料との比較の基で検討することとした。まず, Fig. 1 の Cr_2O_3 (a) 及び $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (e) とそれらの混合物 (b~d) のスペクトルを見ると, Cr 吸収端直近の 5987 eV 付近のピーク ($1s \rightarrow 3d$ 遷移) が $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ すなわち Cr(VI) の四面体構造に特有な吸収で, また 6005 から 6010 eV 付近のピークが Cr_2O_3 すなわち Cr(III) の八面体構造に特異的な吸収のように見受けられる^{20)~22)}。ここで, 混合物の XANES スペクトル b~d は, 各々が持つ純品 a 及び e 成分の XANES スペクトルの比率を合成したスペクトルとして表されているから, 各々の XANES スペクトルから逆に純品の比率を半定量することもできる。そこで, Fig. 2 に示すように線形フィッティング法を用いて参照試料 a と e の成分比率を変動させ, 各 GB 中の Cr(VI) 及び Cr(III) 量を半定量した。GB 試料中の Cr(VI) 量は h (95% 以上) > g (39%) > f (7%) であり, 実験で最も容易に融解した $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3g) と NaNO_3 (1g) による GB の場合, Cr のほとんどが Cr(VI) になっている。一方, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (4g) と LiNO_3 (2g) の GB の場合, 多量に酸化剤を加えているにもかかわらず Cr(VI) と Cr(III) の比率が 2:3 と Cr(III) のほうが多い。また, Cr_2O_3 を 7 mass% しか融解できなかった $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみによる GB の場合, Cr の主体は

Cr(III) である。これらの結果から, Cr_2O_3 は Cr(III) としても融解するが, その量には限界があり進行速度も遅い。一方, 硝酸塩などは酸化剤として働き, Cr(VI) への酸化が融解促進に大きく寄与している。また, ナトリウム系融剤が融解しやすく, GB の色が薄い黄緑であったのは Cr(VI) の生成量が多かったためで, リチウム系融剤が融解しにくく, GB の色が濃い緑色だったのは Cr(III) から Cr(VI) への酸化率が低かったことによるものと結論される。桂²³⁾は, 酸化剤によって Cr がより高次な酸化状態 CrO_4^{2-} になることによって Cr が融解されることを説明しており, 安井ら²⁴⁾は, この生成された CrO_4^{2-} がガラス中で網目形成イオンとなって, ガラス化を容易にしていると述べている。実験結果はこれらのことを裏付けるものであり, Cr(VI) すなわち CrO_4^{2-} の生成が融解と密接に関係していることを示している。なお, 2 種の融剤 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 間で Cr(VI) の生成しやすさが異なるのは, 網目修飾酸化物としての Li_2O と Na_2O の部分イオン性が 75% と 80% と異なり²⁵⁾, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のほうが $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ よりもガラス化が容易なだけで, CrO_4^{2-} の網目形成イオンとしての役割も低いのではないかと推察される。なお, Fig. 2 の 3 種の GB のスペクトルが参照試料によるフィッティングスペクトルと必ずしも一致していない。これらの相違は, Cr(VI) 及び Cr(III) を取り巻く化学種の相違による化学シフトによるものと考えられる²¹⁾²²⁾。

以上の結果から, Cr_2O_3 の融解には Cr(VI) の生成が大きく関与しており, 硝酸塩の添加が Cr(VI) 生成に有効であり, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiNO_3 融解による Cr(VI) の生成率は全 Cr のうちの約 40% 程度であることが分かった。

3.3 検量線の検討

前述したように AC 質耐火物にはほかの耐火物のように

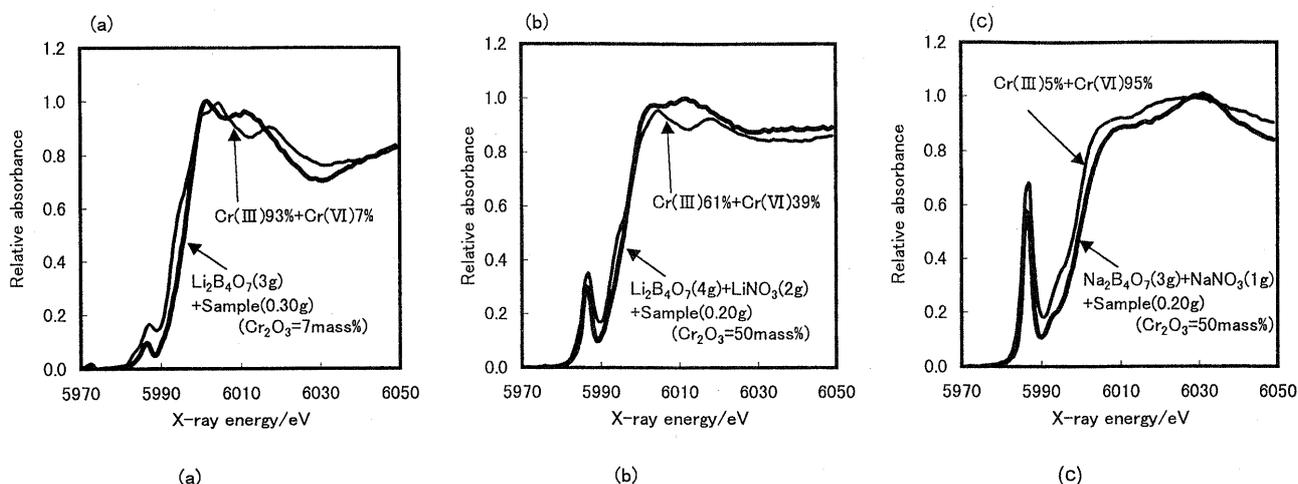


Fig. 2 Fitting of synthetic Cr_2O_3 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ XANES spectra against glassbead XANES spectra (a) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + sample, (b) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + LiNO_3 + sample, (c) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + NaNO_3 + sample

Table 4 Chemical compositions of calibration beads

Base No.	RM ^{a)}	Cr ₂ O ₃ / μg	Content ^{b)} , mass%										
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂
1	R705	80293	1.19 ₇	38.4 ₀	0.08 ₄	1.21 ₀	0.11 ₄	0.27 ₅	0.18 ₀	0.01 ₁	41.3 ₅	16.7 ₄	0.29 ₀
2	R705	70026	1.29 ₉	41.6 ₈	0.09 ₂	1.31 ₃	0.12 ₄	0.29 ₉	0.19 ₅	0.01 ₂	36.3 ₂	18.1 ₇	0.31 ₅
3	R708	80028	0.32 ₈	47.7 ₁	0.48 ₀	0.61 ₂	0.70 ₃	0.98 ₇	0.05 ₃	0.44 ₈	40.1 ₉	7.7 ₀	0.62 ₀
4	R708	60029	0.38 ₂	55.6 ₅	0.56 ₀	0.71 ₄	0.82 ₀	1.15 ₂	0.06 ₂	0.52 ₂	30.2 ₂	8.9 ₉	0.72 ₃
5	R708	50052	0.40 ₉	59.6 ₂	0.60 ₀	0.76 ₅	0.87 ₉	1.23 ₄	0.06 ₇	0.55 ₉	25.2 ₅	9.6 ₃	0.77 ₅
6	R710	20023	5.06 ₁	74.0 ₆	1.03 ₅	2.70 ₂	0.20 ₂	0.04 ₄	1.27 ₇	0.57 ₂	10.9 ₄	2.6 ₇	1.36 ₀
7	R710	10023	5.34 ₂	78.1 ₇	1.09 ₂	2.85 ₂	0.21 ₄	0.04 ₇	1.34 ₈	0.60 ₄	5.9 ₉	2.8 ₂	1.43 ₅
8	R309	30061	1.80 ₁	76.3 ₃	1.08 ₅	3.27 ₇	0.86 ₉	0.24 ₅	0.35 ₉	0.78 ₃	15.0 ₃	0.0 ₃	nd ^{c)}
9	R309	10010	2.01 ₄	85.3 ₄	1.21 ₃	3.66 ₃	0.97 ₂	0.27 ₄	0.40 ₁	0.87 ₆	5.0 ₀	0.0 ₃	nd
10	R310	40065	0.32 ₉	75.7 ₄	0.01 ₉	1.65 ₁	0.03 ₀	0.78 ₃	0.06 ₅	1.06 ₀	20.0 ₃	0.0 ₀	nd
11	R310	30018	0.35 ₀	80.5 ₀	0.02 ₀	1.75 ₄	0.03 ₂	0.83 ₂	0.06 ₉	1.12 ₇	15.0 ₁	0.0 ₀	nd
12	C302	30070	0.00 ₁	84.9 ₇	0.00 ₀	0.00 ₀	0.00 ₀	0.00 ₀	0.00 ₂	0.00 ₀	15.0 ₃	0.0 ₀	nd
13	C302	40024	0.00 ₁	79.9 ₉	0.00 ₀	0.00 ₀	0.00 ₀	0.00 ₀	0.00 ₂	0.00 ₀	20.0 ₁	0.0 ₀	nd
14	C031	20028	3.10 ₅	81.5 ₃	1.58 ₄	2.85 ₃	0.01 ₈	0.02 ₇	0.01 ₈	0.01 ₈	10.0 ₆	0.2 ₇	nd
15	C031	40069	2.75 ₉	72.4 ₄	1.40 ₇	2.53 ₅	0.01 ₆	0.02 ₄	0.01 ₆	0.01 ₆	20.0 ₈	0.2 ₄	nd
16	B394	40083	3.99 ₈	71.3 ₀	1.52 ₆	2.49 ₇	0.06 ₄	0.09 ₆	0.01 ₆	0.01 ₆	20.1 ₀	0.1 ₂	nd
17	B394	10070	4.75 ₀	84.7 ₀	1.81 ₃	2.96 ₇	0.07 ₆	0.11 ₄	0.01 ₉	0.01 ₉	5.0 ₈	0.1 ₄	nd

a) The base RM is base reference material. The base RMs (300000-Cr₂O₃) μg were weighed to accuracy of ±20 μg. R in R705 is short for JRRM (Japan Refractory Reference Material). The C in C302 is short for JCRM (Japan Ceramics Reference Material). The B in B394 is short for BCS (British Chemical Standard). JRRM 705, 708 and 710 are alumina-zirconia-silica refractories. JRRM 309 and 310 are high alumina refractories. JCRM 302 is calcined bauxite. JCRM 031 is high purity alumina material. BCS 394 is calcined bauxite. b) The small value of the last figure is only an uncertainty value obtained by calculation. c) nd means no data.

Table 5 An example of theoretical matrix correction coefficients for the JIS method for Al₂O₃-Cr₂O₃ system refractories^{a)}

Correcting component	Chemical composition, mass%	Analytical component to be corrected (× 10 ⁻⁵)										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂
SiO ₂	1.9		-37	21	18	16	4	4	14	20	8	-66
Al ₂ O ₃	69.9											
Fe ₂ O ₃	0.7	-15	17		-51	-44	62	59	-40	-57	-17	-14
TiO ₂	1.8	-50	-18	411		-65	28	30	-67	376	-54	-49
CaO	0.3	-59	-25	418	357		20	21	-54	389	-62	-58
MgO	0.4	-7	31	-12	-10	-9		-5	-9	-11	-8	-8
Na ₂ O	0.2	-15	18	-29	-25	-22	65		-22	-27	-17	-15
K ₂ O	0.4	-67	-32	412	343	302	13	13		380	-69	-66
Cr ₂ O ₃	19.7	-34	0	653	-61	-65	44	44	-62		-38	-33
ZrO ₂	4.0	-22	-1	255	254	239	34	27	230	261		-25
HfO ₂	0.8	160	9	303	302	292	38	24	286	310	171	

a) Figures in this table were calculated using Al₂O₃ as base component and Cr₂O₃ as second base component. Sample to flux ratio is 1 to 22.2 (Li₂O = 5.7 and B₂O₃ = 16.5).

JRRM シリーズの SeRM がない。そこで、2・2 で用意した試薬 Cr₂O₃ と JRRM などの標準物質を 1 μg まで読み取れる精密てんびん上で量り合わせたものを融解して、検量線用 GB を作製した。AC 質耐火物には 20 mass% 以内で酸化ジルコニウム (ZrO₂) を含むものがあるので、ZrO₂ を含有する検量線用 GB も作製した。Table 4 に調製された検量線用 GB の化学組成を示す。これらを Table 1 の条件で各成分の X 線強度を測定し、2・3・2 によって検量線を作成した。式(1) 及び(2) 中の補正項のうち、 d_j は測定成分の分析線が共存する j 成分によって受ける干渉補正係数であり、コンピュータを用いた FP 法によって質量吸収

係数などの基礎的定数を用いて求まる (理論 d_j という)。ここでは、この理論 d_j を用いることにした。Table 5 に第一ベース成分を Al₂O₃ とし、第二ベース成分 (Al₂O₃ の理論 d_j 算出の場合のみ、ベース成分とする) を Cr₂O₃ とし得られた検量線用 GB の平均組成における理論 d_j を示す。なお、試料の融解に用いた LiNO₃ は酸素などを放出しながら分解し、最終的には LiNO₃ の質量の 21.7 mass% に相当する Li₂O として GB 中に固定される。そこで、 d_j 計算における融剤量の試料希釈倍率は、22.2 倍 (Li₂O 5.7 倍, B₂O₃ 16.5 倍) とした。このようにして得られた各成分の X 線強度と Table 4 の成分値及び理論 d_j を、式(2)

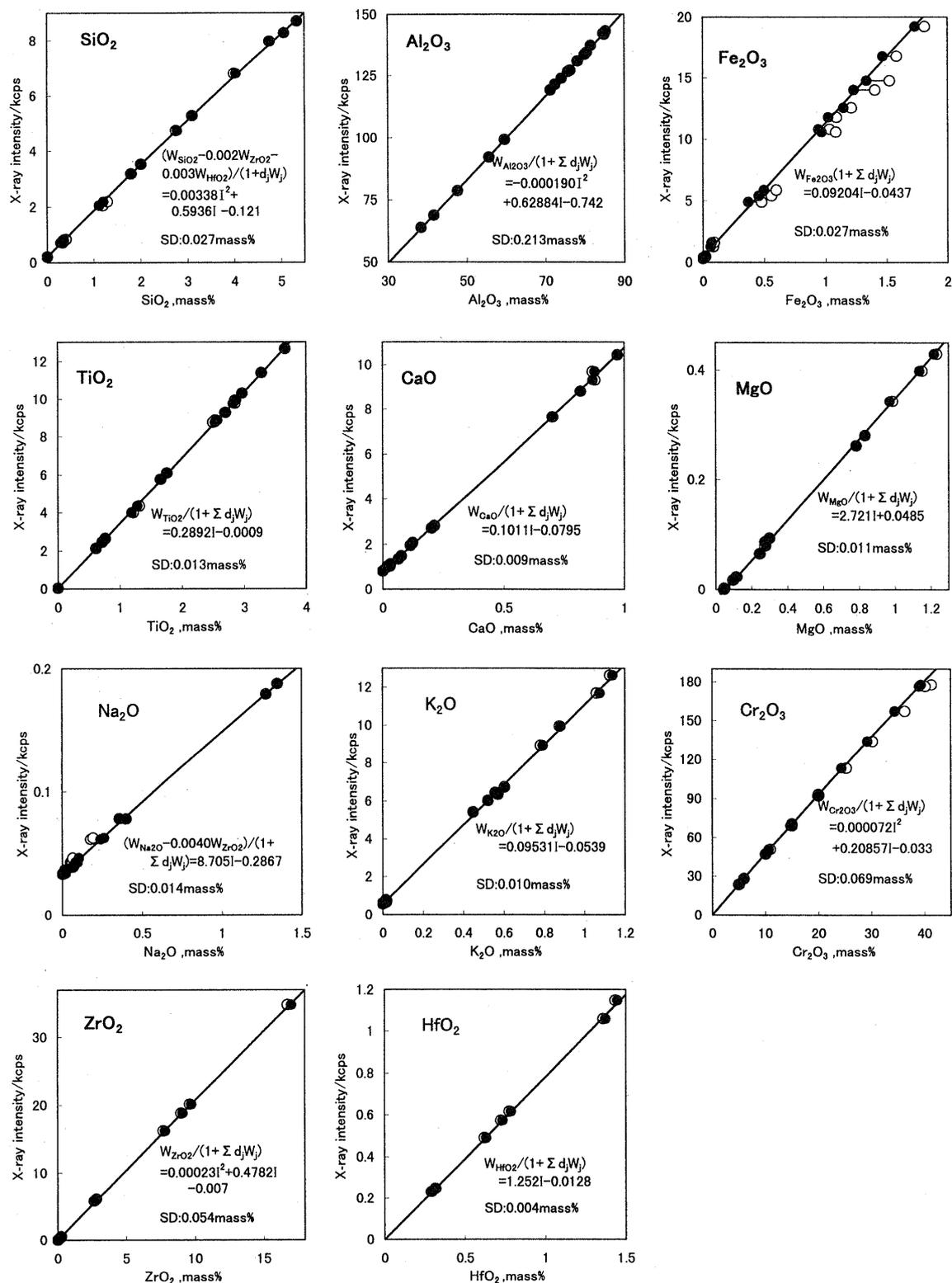


Fig. 3 Examples of calibration curves for Al_2O_3 - Cr_2O_3 refractories

The presumed basic value (\hat{X}) of the analytical component was calculated by substituting the theoretical d_j obtained by the FP method, the l_j was obtained by the regression calculation analysis method (in the case of Na_2O and SiO_2) and the calculated value in Table 2, into the following equation.

$$\hat{X} = \frac{W + \sum l_j \cdot W_j}{1 + \sum d_j \cdot W_j} \quad \text{○ is the certified value (W), ● is the presumed basic value (\hat{X}).}$$

に代入して推定基準値を求め、回帰計算によって基準検量線²⁶⁾を作成した。Fig. 3にこのようにして得られた全成分の基準検量線と精確さ (SD) を示す。図中に各試料の X 線強度と推定基準値²⁶⁾ (●) 及び標準値 (○) の関係を示す。ここで SD は、標準値と検量線から得た補正定量値を統計処理して求めた標準偏差の値である。なお、SiO₂ 及び Na₂O の検量線では、Si K α が Zr L₁ 及び Hf M β の、また Na K α が Zr β ₁ 及び Zr L α の各二次線の重なり干渉を受けるので²⁷⁾、各々ピークトップ強度のみを用い、SiO₂ では ZrO₂ と HfO₂ の、また Na₂O では ZrO₂ の重なり補正を実施した。Fig. 3 の検量線を見ると CaO、Na₂O 及び K₂O の Y (X 線強度) 切片がプラスとなっている。このうち、Na₂O はバックグラウンドの大きなフタル酸ナトリウム (TAP) 結晶を用いて X 線強度をピークトップのみ測定していることから説明がつく。しかし、CaO と K₂O はバックグラウンドを差し引いたネット強度を用いているので、本来検量線は原点を通り、切片はゼロとなるはずである。このようにかかなり大きなプラスの値を示したのは、多くの

融剤 (試料の 20 倍) 及び酸化剤 (10 倍) を用いているため、おそらくこれら試薬中に存在していたこれらの成分が、あたかも試料に存在したかのように濃縮されて現れたものと考えられる。また、成分的に見て Na₂O の切片値の一部は試薬の影響を受けている可能性が大きい。

3.4 試料調製再現精度と SD の検討

試料調製再現精度及び検量線の SD の検討には、検量線の場合と同様に、標準物質と試薬 Cr₂O₃ をてんびん上で $\pm 20 \mu\text{g}$ 以内の精度で量り合わせて調製した GB を、3.3 の検量線で定量して求めた。Table 6 に配合試料 GB 5 個による繰り返し再現精度を、また Table 7 に配合試料の分析結果を示す。Table 6 において、繰り返し標準偏差 (SD) は、含有率が 10 mass% 以上の成分の場合、小数点以下 2 けた、また 10 mass% 未満の成分の場合、小数点以下 3 けたの分析値を用いて計算した。結果を見ると、測定精度も含めた試料作製再現精度は、主成分の Al₂O₃ 及び Cr₂O₃ において相対標準偏差 (RSD) で 0.2 及び 0.1 mass%

Table 6 Analytical results and reproducibility of combined sample^{a)} examined by XRF analysis using glass bead method

Component	Calculation value, mass%	Analytical value (mean), mass%	Reproducibility ^{b)}	
			SD, mass%	RSD, %
SiO ₂	0.44	0.46	0.00 ₂	0.4
Al ₂ O ₃	63.6 ₂ ^{d)}	63.6 ₃	0.10	0.2
Fe ₂ O ₃	0.64	0.63	0.00 ₂	0.3
TiO ₂	0.82	0.83	0.00 ₄	0.5
CaO	0.94	0.93	0.00 ₄	0.4
MgO	1.32	1.34	0.00 ₉	0.4
Na ₂ O	0.07	0.07	0.00 ₉	13
K ₂ O	0.60	0.60	0.00 ₇	1.2
Cr ₂ O ₃	20.2 ₄	20.1 ₈	0.02	0.1
ZrO ₂	10.2 ₇	10.2 ₆	0.01	0.1
HfO ₂	0.83	0.83	0.00 ₄	0.5
ZrO ₂ (+HfO ₂)	11.1 ₀	10.0 ₉	0.01	0.1

a) For combined samples, JRRM 708 160 mg and reagent Cr₂O₃ 40 mg were weighed by a precision microbalance to an accuracy of 20 μg . b) Number of samples is 5. SD is standard deviation. RSD is relative standard deviation. d) The small value of the last figure is only an uncertainty value obtained by calculation.

Table 7 Analytical results of combined reference materials (RMs) by XRF analysis using glass bead method

Name of combined RMs	Category ^{a)}	Chemical composition, mass%								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
JCRM R033-Cr ₂ O ₃ (ratio = 7 : 3)	Standard	0.07	69.8 ₆	0.01	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	30.0 ₀
	Analytical	0.07	69.7 ₆	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	29.9 ₆
JCRM R033-JRRM307-Cr ₂ O ₃ (ratio = 4 : 4 : 2)	Standard	4.39	71.9 ₈	1.19	0.49	0.07	0.25	0.46	0.95	20.0 ₂
	Analytical	4.36	71.7 ₉	1.18	0.48	0.06	0.24	0.43	0.95	19.9 ₇
JCRM R033-JRRM308-Cr ₂ O ₃ (ratio = 3.5 : 5 : 1.5)	Standard	5.16	78.2 ₃	0.21	0.90	0.06	0.03	0.15	0.06	15.0 ₁
	Analytical	5.26	78.2 ₃	0.18	0.91	0.04	0.02	0.14	0.05	15.0 ₃

a) Standard values were obtained from the certified value of RMs and reagent Cr₂O₃. Analytical values are our analytical values. The small value of last figure is only an information value obtained by calculation.

Table 8 Analytical results of actual refractories by XRF analysis using glass bead method

Sample	Maker	Chemical composition, mass%									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂ (+HfO ₂) ^{a)}
No.1	Company A	3.04	62.5	0.68	0.33	0.48	1.12	0.29	0.11	25.2	3.67
No.2	Company B	1.23	74.2	0.52	0.39	0.93	0.15	0.30	0.01	21.2	0.06
No.3	Company B	2.54	58.0	0.02	0.58	0.99	0.23	0.30	0.01	36.4	0.05
No.4	Company C	1.60	70.6	0.27	0.10	0.49	0.02	0.20	0.11	19.3	7.07

a) ZrO₂(HfO₂) means content added of ZrO₂ and HfO₂ contents.

であり満足できるものである。これは、標準試料及び試薬 Cr₂O₃ の量り取り精度を ±20 μg 以内としたことから、量り取りによって生じる相対誤差を計算上 $\pm\{2 \times (0.02/200 \times 100)^2\}^{1/2} = \pm 0.014$ mass% 以内としたためと考えられる。通常の精度 0.1 mg のてんびんを用いた場合、量り取りによる相対誤差だけで ±0.07mass% となることを考えると、少なくとも検量線の作成や検量線精度の検討実験においては、±20 μg 以内の精度での量り取りが妥当だったことを示していると言える。また、一般に微量成分の繰り返し再現精度は、融剤の純度及び偏析によって影響を受けやすいため、3・3 の検量線の項で述べたように、多量に加えられている Li₂B₄O₇ 及び LiNO₃ 中の不純物の影響が心配されたが、Na₂O と K₂O においてほかの微量成分に比べやや高めの SD 及び RSD が認められたものの、試薬内での不純物の偏析は少ないようでは満足できる結果が得られている。Table 7 は、検量線作成に使用外の標準物質を用いて ±20 μg 以内の精度で量り取りを実施して検量線の SD を検討した結果である。3 種配合になると誤差も大きくなるが、全体に満足できる結果が得られていると言える。

以上の結果から、今回検討した GB/XRF を用いることにより、AC 質耐火物を精度良く定量できることが分かった。参考までに、Table 8 に本法による実際試料の分析結果の例を示す。試料の融解など問題なく実施できた。

本研究では、Cr₂O₃ の融解機構についてまだ検討を要する点も多い。引き続き検討実験中である。なお、XANES での検討において、理学電機(株) X 線研究所田口武慶氏に測定協力と貴重な提言をいただいた。お礼申上げる。

文 献

- 宮宗真治, 小形昌徳, 入江幸宏, 松原健一: 品川技報, **43**, 1 (2000).
- JIS R 2212, 耐火れんが及び耐火モルタルの化学分析方法 (1998).
- JIS R 2011, 炭素及び炭化けい素含有耐火物の化学分析方法 (1998).
- JIS R 2012, ジルコン-ジルコニア質耐火物の化学分析方法 (1998).
- JIS R 2013, アルミナ-ジルコニア-シリカ質耐火物の化学分析方法 (1998).
- JIS R 2014, アルミナ-マグネシア質耐火物の化学分析方法 (1998).
- JIS R 2216, 耐火れんが及び耐火モルタルの蛍光 X 線分析方法 (1995).
- ISO/DIS12677, Chemical analysis of refractory products by XRF/fused cast bead method, (1999).
- 市川健治, 藤原楨一, 朝倉秀夫: 品川技報, **27**, 37 (1983).
- 石渡 宏, 三橋 久, 朝倉秀夫: 耐火物, **40**, 696 (1988).
- 朝倉秀夫, 三橋 久: X 線分析の進歩, **21**, 93 (1990).
- 仁科利純, 三橋 久, 朝倉秀夫: 耐火物, **46**, 253 (1994).
- T. Nishina, H. Mihashi, M. Murata, H. Asakura: *Taikabutsu Overseas*, **14** (3), 10 (1994).
- 朝倉秀夫, 山田康治郎, 脇田久伸: X 線分析の進歩, **30**, 73 (1999).
- 朝倉秀夫, 池上克重, 脇田久伸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 973 (1999).
- 朝倉秀夫, 池上克重, 脇田久伸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 21 (2000).
- 朝倉秀夫, 池上克重, 山田康治郎, 脇田久伸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 297 (2000).
- B. S. R. Sastry, F. A. Hummel: *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 24 (1960).
- 赤井俊雄: ぶんせき (*Bunseki*), **1995**, 562.
- C. T. Dillon, P. A. Lay, M. Cholewa, G. J. F. Legge, A. M. Bonon, T. J. Collins, K. L. Kostka, G. Shear-McCarthy: *Chem. Res. Toxicol.*, **10**, 533 (1997).
- M. L. Peterson, G. E. Brown, Jr. G. A. Parks: *Physicochem. Eng. Aspects*, **107**, 77 (1996).
- A. Manceau, L. Charlet: *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 425 (1992).
- 桂 敬: ぶんせき (*Bunseki*), **1979**, 648.
- 安井規子, 山本 公, 松村泰治: 鉄と鋼, **72**, S412 (1986).
- 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明: “ガラスハンドブック”, p. 876 (1988), (朝倉書店).
- 例えば, 阿部忠廣, 成田正尚, 佐伯正夫: X 線分析の進歩, **17**, 143 (1986).
- H. Asakura, K. Ikagami, M. Murata, H. Wakita: *X-ray Spectrometry* 投稿中.

要 旨

酸化アルミニウム-酸化クロム(III)質耐火物(AC質耐火物)へのガラスビード(GB)/蛍光X線分析(XRF)法の適用を図った。AC質耐火物中には多量の Cr_2O_3 が含有されているため、試料の融解は $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単独ではできず、酸化剤として LiNO_3 を添加することによって可能となった。GB作製条件は、試料0.2000 g- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 4.0000 g- LiNO_3 2.000 g, 1250°C-10分間とした。Cr含有試料の融解は、Cr(III)がCr(VI)に酸化され、 CrO_4^{2-} イオンとなることによって進行することが知られており、このことをCrK吸収端のX線吸収端近傍微細構造(XANES)スペクトルによって確認した。XANESによるCr(VI)の半定量分析結果によると、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単独で融解したGB中では全Crのうちの7%に過ぎなかったCr(VI)の量が、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に LiNO_3 を加えることにより39%にまで高められていた。また、定量成分の Na_2O を含有するため実用できないが、融解が非常に容易だった $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に NaNO_3 を加えたGBでは95%がCr(VI)になっていた。検量線用GBはJRRMなどの市販標準物質と高純度試薬 Cr_2O_3 を1 μg まで読み取れる精密マイクロてんびん上で量り合わせたものをGBにすることによって作製できた。検量線の標準偏差は Al_2O_3 で0.21 mass%, Cr_2O_3 で0.07 mass%であり、微量成分についても満足できるものであった。