

IV. 結 言

著者らは、工場分析の能率化を期する目的をもつて、過塩素酸分解法によるケイ素定量時の汚液より、リン、ニッケル、モリブデン、バナジウム、チタンなどを系統的に定量する際、これと平行してマンガンの光度定量法を種々検討したのであるが、硝酸銀溶液を触媒とした過硫酸アンモニウム酸化吸光光度法において、過塩素酸酸性溶液では、その酸濃度に関係なく、沸とう湯浴中で 5 mm 間加熱することにより、完全に過マンガン酸の安定な呈色を示すことを見出した。

543.422.5:546.832:669.1

(182) 鋼中ハフニウムの定量法

(鋼中特殊元素の定量法に関する研究一Ⅲ)

神戸製鋼所中央研究所 63102
工博 成田 貴一・〇那 須 進

Determination of Hafnium in Steel.

(Study on the determination of rare elements in steel-Ⅲ)

Dr. Kiichi NARITA and Susumu NASU.

I. 緒 言

原子力工業、化学工業の発達とともにジルコニウムの精製、製錬および溶解技術も非常に進歩し、今日ではジルコニウム工業の副産物としてハフニウムが比較的少量に抽出されるようになった。現在ハフニウムは X 線管の陰極、高压放電管の電極、整流器などに使用されているが、最近鉄鋼への利用についてもかなり慎重に討議されるようになった。そこで著者らは鋼におよぼす特殊元素に関する研究の一環として、鋼中のハフニウムの定量について 2, 3 の検討をおこなった。

II. 装置および試薬

吸光度の測定には Beckman Spectrophotometer Model DU を使用し巾 10mm の透明石英製液槽を使用した。pH の測定には堀場製作所製 pH メーター M3 型を使用し、測定はすべて 22~23°C のもとでおこなった。

ハフニウム標準溶液は King Products 製 HfO_2 (純度 >99%) 0.1179g を精秤し、ピロ硫酸カリウム 1g を加えて溶融したのち融塊を水にとかし抽出したのち、1 l 容メスフラスコに移して標線までうすめて Hf 0.1 mg/ml とした。

その他の試薬はいずれも市販特級品を使用した。

III. 定量法の検討

(1) 吸収スペクトル

前記第 2 項に述べた方法で調製したハフニウム標準溶液 (Hf 0.1 mg/ml) 3ml を 100ml 容メスフラスコに分取して蒸留水で 50ml に希釈し、(1+9) 硫酸 9ml, 10% チオグルコール酸 4ml, 0.05% キシレノールオレンジ 10ml 添加して発色させたのち、標線まで希釈し、約 10mn 間放置したのち、巾 10mm の液槽を用いて各波長の単色光に対する溶液の吸光度を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 より明らかなようにハフニウム・キシレノール

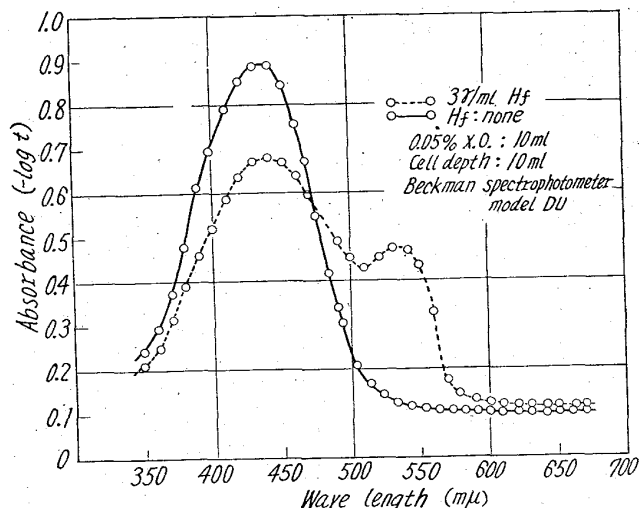


Fig. 1. Absorption spectra.

オレンジキレートは波長 440 mμ で最大値を示すが、この点ではブランク値も非常に高く不適当である。一方波長 530 mμ の点においてはハフニウム・キシレノールオレンジ錯塩の吸収とブランクの吸収との差が最も大きく、しかもブランクの吸収は低値を示す。以上のことにより本法においては波長 530 mμ の単色光を用いて吸光度を測定する。

(2) 水素イオン濃度の影響

吸光度におよぼす水素イオン濃度の影響を調べるためにハフニウム標準溶液の一定量を秤取し、(1+9) 硫酸の添加量のみを変えて他は III-(1) 項の実験と同一条件で発色させ、波長 530 mμ に対する溶液の吸光度を測定した。その結果を示すと Fig. 2 のとおりであり、最適水素イオン濃度は pH 1.4~1.7 の範囲にある。一見最適水素イオン濃度の範囲が比較的せまく、調節が困難なように見受けられるが、(1+9) 硫酸を使用した場合、その添加量が 6~10ml の範囲内では水素イオン濃度は pH 1.4~1.7 の範囲にあり、また吸光度の変化も認められない。したがって定量に際しては最適水素イオン濃

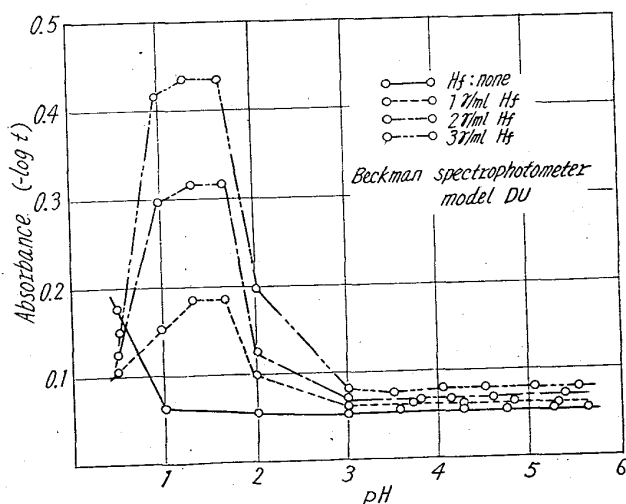


Fig. 2. Effect of hydrogen ion concentration on absorbance.

度は pH 1.4~1.7 の範囲とし、(1+9) 硫酸 6~10 ml を添加して水素イオン濃度を調整する。

(3) キシレノールオレンジ試薬の添加量について

0.05%キシレノールオレンジの添加量を決めるために種々一定量のハフニウム標準溶液を 100 ml 容メスフラスコに秤取し、(1+9) 硫酸 9 ml 添加し、つぎに蒸留水約 50 ml を加えて稀釈し、10% チオグルコール酸 4 ml, 0.05% キシレノールオレンジの種々量を添加したのち、全容積を正確に 100 ml にし、室温下に約 10mn 間放置したのち、波長 530 m μ の単色光に対する吸光度を測定した。その結果によれば 0.05% キシレノールオレンジの添加量はハフニウム量に関係なく 5 ml 以上が必要であり、また添加量を正確にすることが肝要である。本法においては 0.05% キシレノールオレンジを正確に 10 ml 添加することにした。

(4) 放置時間による吸光度の変化

ハフニウム・キシレノールオレンジ錯塩の安定度を調べるためにハフニウム標準溶液の種々量を秤取し、Ⅲ-(1) 項に述べた実験と同一条件で発色させ、放置時間による吸光度の変化を測定した。その結果によれば発色後約 5mn 後には一定の吸光度に達し、その後数時間経過しても吸光度の変化は認められず、さらに一昼夜放置しても吸光度の変化はほとんど認められない。発色後 4~5 mn 位まではやや不安定であるので、発色後約 10mn 経過したのち吸光度を測定するのが適当である。

(5) 共存元素の影響

鉄イオンの影響は 10% チオグルコール酸 4 ml を添加することにより防止できるが、一般に考えられる共存元素すなわちマンガン、クロム、ニッケルなどのほかに鋼種によつてはアルミニウム、モリブデン、チタンなどの元素の影響を考慮しなければならない。そこでこれらの共存元素の影響について 2, 3 の実験をおこなつた。その実験結果によれば、少なくともニッケルおよびモリブデンはそれぞれ 5 mg 以下、またマンガンおよびアルミニウムはそれぞれ 10 mg 以下であれば、これらの元素の影響は認められない。またクロム、モリブデン、チタンなどが共存すると吸光度は高値を示すが、同時にキシレノールオレンジを添加せず、そのほかは上記の場合と同時に操作して、溶液の吸光度を測定し、この値を差し引くことによつて、これらの共存元素の影響を消滅することができる。

(6) 検量線

あらかじめ電解鉄溶液 40 ml (Fe 1 g 含有) を秤取したビーカーに種々一定量のハフニウム標準溶液を加え第Ⅳ項に述べた方法にしたがつて操作し、波長 530 m μ の単色光に対する溶液の吸光度を測定し検量線を作成した。その結果によれば、ハフニウム量が少なくとも 6 γ /ml 以下の範囲では Beer の法則が成立する。

IV. 分析操作

第Ⅲ項に述べた検討結果にもとづいて、つぎのように分析法を決定した。すなわちハフニウムを含む鋼試料 1 g を精秤し 300 ml 容ビーカーに移し、(1+9) 硫酸 (1/5 分取の時 45 ml, 1/10 分取の時 90 ml) を加えて約 30mn 熱板上で加熱分解し、3% 過酸化水素 10 ml を加え酸化したのち、煮沸して過酸化水素を分解除去し、

汚過洗浄する (この時液量が 120 ml を超えないようにする)。つぎに残渣を白金ルッポに移し、シャク熱灰化したのち、ピロ硫酸カリウム 2 g を加えて溶融し、冷却後融塊を水にとかし、これを汚液と合し、200 ml 容メスフラスコに移し水で標線までうすめる。この液より適当量*を 100 ml メスフラスコに分取し、蒸留水で 50 ml にうすめたのち、10% チオグルコール酸 4 ml 添加し、つぎに 0.05% キシレノールオレンジ 10 ml 添加して発色させ水で 100 ml に稀釈する。約 10mn 間放置したのち 巾 10mm の液槽に移し、波長 530 m μ の単色光に対する溶液の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線よりハフニウム量を求める。

V. 結 言

鋼におよぼす特殊元素に関する研究の一環としてキシレノールオレンジ法による鋼中のハフニウムの定量法について 2, 3 の検討をおこなつた。その結果によれば、キシレノールオレンジ法により鋼中の 0.008~0.6% 範囲のハフニウムを $\pm 5.2\%$ (3 σ) の精度で定量できることを明らかにした。

* 下記の表に従つて分取する。

試料中のハフニウム含有量 (%)	分 取 量 (ml)
0.008 ~ 0.1	40 ml
0.1 ~ 0.6	20 ml

543.422, 5: 546.66: 669.1
(183) 鋼中イットリウムの定量法

(鋼中特殊元素の定量法に関する研究—Ⅳ)

神戸製鋼所中央研究所 63183

工博 成田 貴一・〇那 須 進

Determination of Yttrium in Steel.

(Study on the determination of rare elements in steel—Ⅳ)

632~634
Dr. Kiichi NARITA and Susumu NASU.

I. 緒 言

鋼におよぼす特殊元素の効果に関する研究の一環として、鋼におよぼすイットリウムの影響を検討中であるが、鋼中におけるイットリウムの挙動を明確に把握するためにはまず鋼中のイットリウムを正確に定量することが必要である。しかしながら現在のところ鋼中イットリウムの定量についてはほとんど検討されておらず、したがって定量法も確立されていない状態にある。そこで著者らは 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール法¹⁾²⁾³⁾について 2, 3 の実験的検討を加えた。

II. 装置および試薬

吸収スペクトルの測定には Beckman Spectrophotometer Model DU を用い、巾 10mm の透明石英製液槽を使用した。また一般に吸光度の測定には日立製作所製 FPW-4 型光電度計を使用した。pH の測定には堀場製作所製 pH メーター M3 型を使用し、測定はすべて 22~24°C のもとでおこなつた。

イットリウム標準溶液: 関東化学製酸化イットリウム (Y₂O₃) 0.0127 g にピロ硫酸カリウム 2 g 加えて白金ル