

(358) ガラスビード・けい光X線分析による鉄鋼中Zr, HfならびにNb, Taの定量

川崎製鉄・水島製鉄所 工博 遠藤芳秀 松村泰治
○杉原孝志

1. 緒言

松村ら¹⁾によって開発された化学分離・ガラスビード・けい光X線分析法は希土類元素の分別定量のみならず、化学的挙動の類似する成分相互の分離定量の応用範囲を著しく拡大した。着者らはこの方法を用いて化学的分離が不可能か、あるいは極めて困難な、ZrとHfの定量ならびにNbとTaの分離定量を試みた。これらの方法は標準試料がなくとも、標準試薬で標準化できる利点がある。

2. 実験

鉄鋼中のZrとHfの分離にはクペロンを、NbとTaの分離にはフイテンを用いた。分離したZrとHfあるいはNbとTaのそれぞれの塩は、ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) でガラスビードを作製し、けい光X線分析装置でそれぞれの元素のけい光X線強度を測定した。用いた装置はガラスビードの成型にはphilips社製PM1234型のガラスビード成型機、けい光X線分析装置は島津社製TXQ130D型である。

2.1 ガラスビード成型及びけい光X線測定条件 ZrとHf, NbとTaもそれぞれクペロンまたはフイテンで分離したとき、これらの沈殿中には含まれる不純物は微量であり、純度が高いためかえってガラスビード成型を困難とする。そのため酸化鉄 (Fe_2O_3) を加えた。酸化鉄はホウ酸ナトリウム 3.0gで成型するとき、その添加量 50mgが成型を容易にした。また添加したFeによる吸収励起効果は、それぞれの目的元素に対して影響が認められなかった。ガラスビードの成型時間は3分間が最適で、測定スペクトル線はZr K α 1.572Å, Hf L α 1.374Å, Nb K α 1.494Å, Ta L α 1.528Åを用いた。

2.2 ZrとHfの沈殿分離条件 クペロン錯体の沈殿分離条件は(1) Zr, Hfのクペロン錯体生成に及ぼす塩酸濃度の影響は少ない。(2) 錯体生成時の温度は7℃が最適で、温度上昇と共に回収率は低下する。(3) Zr, Hf錯体の回収率は、それぞれほぼ100%である。

2.3 NbとTaの沈殿分離条件 フイテン錯体の沈殿分離条件は(1) Nb, Taのフイテン錯体生成に及ぼす硫酸濃度は、濃度 250ml に対し(1+4) 60mlが通しており、硫酸濃度の増加と共に回収率は低下する。(2) フイテン(1%) 溶液添加量は 20mlが最適である。(3) Nb, Ta錯体の回収率は、それぞれほぼ97%である。

3. 実験結果

ガラスビード法では試料が均一に固溶していることが前提条件となるが、試料秤り取りから独立して作製した試料の分析精度を表1に示す。変動係数でZrとHfは約4%, NbとTaは約6%であった。表2にZrとHf及びNbとTaの本法と化学分析値との比較を示す。Zrについては $\sigma_d = 0.0008\%$, Nbについては $\sigma_d = 0.0026\%$ である。

参考文献: 1) 松村, 諸岡: 鉄と鋼 8 (1973)

表1. 分離操作を旨の再現精度 ($n=10$)

元素	\bar{x} (mg)	σ (mg)	C.V. (%)
* Zr	0.197	0.007	3.28
* Hf	0.209	0.009	4.24
** Nb	0.385	0.023	5.97
** Ta	0.394	0.025	6.36

* Zr, Hf 0.2mg 添加
** Nb, Ta 0.4mg 添加

表2. 化学分析値との比較

試料	化学値 Zr (%)	本 法	
		Zr (%)	Hf (%)
JSS160-1	0.022	0.023 0.022	<0.003 "
JSS161-1	0.062	0.063 0.061	" "
フェロジルン (Co-Zr)	44.4	43.0	1.9
試料	化学値 Nb (%)	本 法	
JSS157-1	0.044	0.046 0.047	<0.003 "
JSS160-1	0.11	0.105 0.106	0.007 0.005
B	0.215	0.217 0.215	0.009 0.008