

(257) ガラスビード法による鉄鋼中の微量いおうのけい光X線分析

神戸製鋼所 中央研究所 工博 成田貴一 谷口政行
太田法明 ○小谷直美 山崎峯男 五藤 武

1. 緒言 最近の各種低硫鋼開発に伴い、それらの工程管理および品質保証のための微量いおうの分析が要求されている。現在いおうの基準分析法としては湿式化学分析による重量法がJISに採用されているが、この方法は微量域の分析では精度に問題があり、検討すべき点が残されている。一方日常分析法としては高周波燃焼法に電量測定法、赤外吸収法などを組み合わせた機器的な方法が普及しつつあるが、これらの方法は含有率既知の標準試料によって測定値を補正しなければならず、微量域への適用に際しては、まず標準値を決定しうる基準分析法による裏づけが必要となる。そこで、微量域まで適用できる感度と精度を備えた新しい基準分析法を確立するため、ガラスビード法による微量いおうのけい光X線分析法を検討した。その結果、良好な方法を得たので報告する。

2. 実験方法 現行重量法の精度が微量域で悪いのは、いおう量の測定に重量法を採用しているため、感度が悪くかつ共存元素による汚染の影響を受けやすいことが大きな原因となっている。そこで現行法の絶対定量法としての長所は保持させたまま、前記欠点を除いた新しい分析方法として、いおうの分離回収操作は現行JIS法に準じさせ、回収したいいおう量の測定操作を感度、精度および選択性にすぐれたけい光X線による測定で置きかえる方法を検討した。まず硫酸バリウムとして回収されるいおう量をけい光X線分析法で感度よく正確に測定するための基礎条件を、ガラスビード法およびそれと比較のためのろ紙法について検討し、つぎに試料中の微量いおうを定量的に回収するための諸条件をこのいおう量測定法を用いて検討した。けい光X線分析装置はフィリップス製PW 1450-AHP型を使用し、ガラスビードの作製には理学電機製ビードサンプラーを用いた。

3. 実験結果 (1) まず硫酸バリウム沈澱としてろ紙に回収したいいおうを直接測定する“ろ紙法”を試みたが、自己吸収による検量線のわん曲などの問題があり、結論として以下に記すガラスビード法を採用した。(2) ろ紙上の硫酸バリウム沈澱を灰化したのちホウ酸ナトリウムで融解してガラスビードをつくり、そのSK α 線およびBaL α 線を測定する方法を比較検討した結果、後者の方法が感度、精度ともにすぐれていることがわかった。(3) 検量線用合成標準試料の調製法を各種特級試薬を用いて検討した結果によると硫酸と塩化バリウムで自家調製した硫酸バリウムを用いてガラスビードをつくるのが最も正確な方法であった。(4) この硫酸バリウムを用いてガラスビード作製の諸条件を検討し、良好な条件を得た。この場合のビード作製誤差を含めた測定精度はいおう量の0.25 μg において変動係数として2.0%であり、X線の繰り返し測定精度は0.7%であった。また検出限界はいおう量として、0.002 μg であった。(5) 硫酸標準溶液と純鉄を用いて本法におけるいおうの回収率を測定した結果、いおう量0.005 μg 以上ではほぼ100%であり、再現性も良好であった。本法を実際試料に適用した結果の例を表1、表2に示す。表2ではいおうを一定量(0.1 μg)添加して分析した場合の効果を調べたが大きな差は見られなかった。

表1. いおう標準鋼(普通鋼)分析結果(%)

試料	標準値	1回目		2回目	
240-4	0.009	0.0068	0.0068	0.0070	0.0070
241-4	0.023	0.0214	0.0210	0.0215	0.0217
430-8	0.030	0.0288	0.0289	0.0294	0.0293

表2. 純鉄分析結果(%)

試料	いおう添加なし		一定量添加した場合	
A	0.0006	0.0008	0.0010	0.0014
B	0.0010	—	0.0010	0.0011
C	0.0098	0.0101	0.0097	0.0101