

ノート

発光分光分析による酸化ジルコニウム中の微量ハフニウムの定量

天満照郎

1. 緒 言

原子炉用の材料として酸化ジルコニウムの需要が増大している。わが国にはジルコニウム資源が皆無であるのですべて輸入に仰いでいる現状である。アメリカ原子力委員会はその純度基準をハフニウム含有量 200ppm 以下と定めているが、わが国でもそれに準じた規定を設けることになるといわれる。一方輸入に際してはハフニウム含有量 250ppm 以下のものについて免税の扱いを受けることにきまつた。

ハフニウムは原子番号 72、ジルコニウムは 40 でともに周期律表の b に属し常に隨伴して存在する。従って両者の分離はきわめて難かしくタンタルとニオブの分離の困難さを凌ぐといわれている。現在市販されている高純度の酸化ジルコニウムには 10ppm 以上のハフニウムの存在が認められる。

酸化ジルコニウムに含まれる微量のハフニウムの定量は発光分光分析または放射化分析によって行なわれており、ASTM および JIS はともに発光分光分析法を採用している。その定量方法には次の 4 つがある。

- (1) 酸化物直流アーク励起法
- (2) 酸化物コーティング・スパーク励起法
- (3) 酸化物ブリケット・スパーク励起法
- (4) 酸化物シフター電極・交流断続アーク励起法

JIS では原則として(1)の方法を探ることに定めている。筆者は JIS の方法に従い定量操作を行なうに当つて試料の調製、発光条件、写真測光の条件などにつき検討を行なった。その結果現有の機器の最良動作条件を見出すことができ、実際に良い定量値を求めることができた。

2. 装置および試薬

この実験を行なうにあたり使用した装置などは次のとおりである。

分光器：島津 GE-340 型平面回折格子分光器、回折格子 600 本/mm, 5,000A ブレーズ。

測光：島津 PD-20 型コンパレーターミクロフォト

メーター

乾板：フジ分光プロセス

現象：Kodak D - 19, 20, 5 分。

標準酸化ジルコニウム：日本鉱業製、ハフニウム含量 1.2ppm

標準ハフニウム溶液：日本鉱業製酸化ハフニウム（純度 98%以上）100mg をはかりとり、フッ化水素および硝酸に完全にとかし、水で 100ml とする。ハフニウムとして 848ug/ml である。

フッ化バリウム：水酸化バリウムの水溶液に当量より少し多目にフッ化水素酸を加え、煮沸して過剰のフッ化水素を追出し沈殿を乾燥して得たものを使用した。

黒鉛粉末：分光写真用。

3. 実験および結果

3・1 試料の調製

磁製るっぽに酸化ジルコニウムを 10g はかりとり、これにハフニウム標準溶液を 4ml 添加する。その場合ハフニウム標準溶液がるっぽ壁に付着しないよう注意する必要がある。先ず 110 で 20 分間つぎに 900 で 2 時間加熱する。メノー乳鉢でよくすり潰し、さらによく混合して完全に均一化する。その粉末 2 g をはかり、フッ化バリウム 1 g と黒鉛粉末 1 g を加えてよく混合する。混合を完全ならしめるため粉末をプラスチック製容器に入れポールミキサー(Spex 製)で約 30 分間振とうした。この粉末にはハフニウムがジルコニウムに対し 458ppm 含有される。この粉末 1 g に酸化ジルコニウム 1 g、フッ化バリウム 1 g、黒鉛粉末 1 g を加えたものはハフニウム含量 229ppm に相当する。このようにして 115, 57, 28ppm の標準試料を作成する。

供試品はあらかじめ 900 で 2 時間加熱しておく。メノー乳鉢でよくすり潰されたその粉末 2 g をはかりとり、フッ化バリウム 1 g および黒鉛粉末 1 g を加えてよく混合する。

3・2 発光条件

標準試料および供試品検体をそれぞれ $50\text{mg} \pm 1\text{mg}$ ばかりとり、黒鉛電極の下極に充填する。黒鉛電極の寸法および配置は Fig.1 のようにする。発光は直流ア

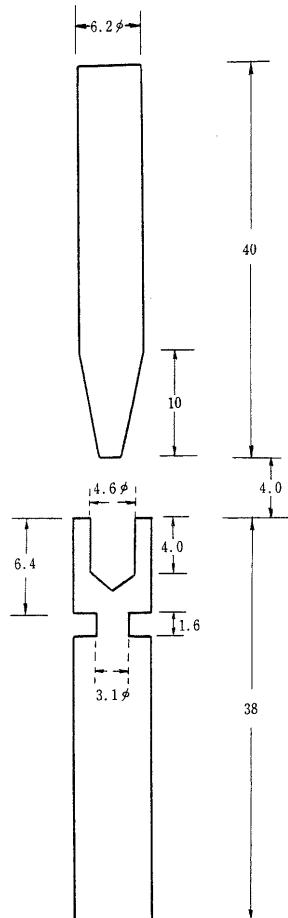


Fig.1 graphite electrode

ーク 15Amp を用い、スリット幅 20μ 、3段フィルターを用いて行なう。予備放電 60 秒、本放電 50 秒とする。これはスペクトル線強度比対時間曲線によって定めた。肉眼的にも 60 秒から 110 秒までは焰の状態が安定である。

3・3 分析線

ハフニウムは 2641.4A および 2820.2A に永存線を有し、それらの近傍のジルコニウムの線は 2640.9A および 2820.6A である。 $2641.4 : 2640.9$ と $2820.2 : 2820.6$ の両分折線対を比較すれば、後者は分析線がきわめて接近しハフニウムの含有量 100ppm 近くにおいて両ピークの高さが大体等しくなるなど優れた点が多い。また Fig

2 にみると後者の分析線対はそれぞれ独立したピ

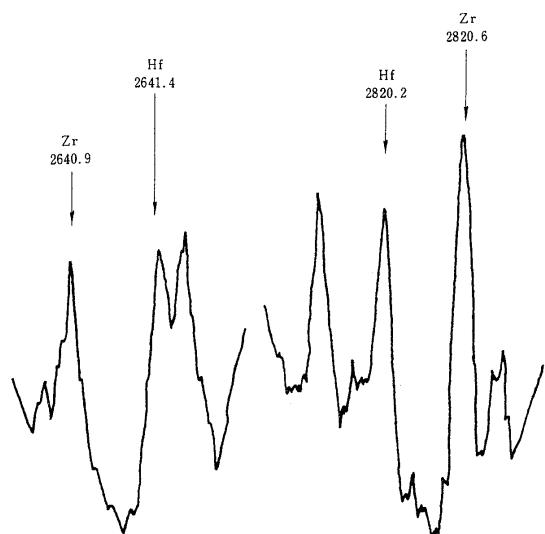


Fig.2 Analytical lines

Hf/Zr : about 100ppm

ークであるのに対し、前者はかなり複雑である。従つて後者の線対を選ぶことにした。

3・4 分光緩衝剤の効果

放電を安定させるため JIS ではフッ化バリウムを加えることを規定している。フッ化ナトリウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどにつき検討したが S/N はフッ化バリウムを添加した場合に最も大きかった。

3・5 ミクロホトメーターによる黒化度測定

三段フィルターのうち透過率 20% によるスペクトルの黒化度を測定した。 $2819\text{A} \sim 2821\text{A}$ 間の图形を Fig.3 に示す。両元素の強度比の求め方を Fig.4 に示す。バックグランドとして 2820.4A の谷を選んだ。乾板特性曲線を求めるうことなくバックグランドからの両線の高さの比をそのまま用いた。このためミクロホトメーターのスリット幅を狭くし、感度を最高に上げた。

3・6 検量線の作成

標準試料系列を 3・2 および 3・5 に従って操作してスペクトル写真を撮って側光する。Hf/Zr 比を ppm 単位で横軸に、強度比 $I_{\text{Hf}}/I_{\text{Zr}}$ をタテ軸に両対数グラフ上にとり検量線を作成する。その 1 例を Fig.5 に示す。

ノート 発光分光分析による酸化ジルコニウム中の微量ハフニウムの定量

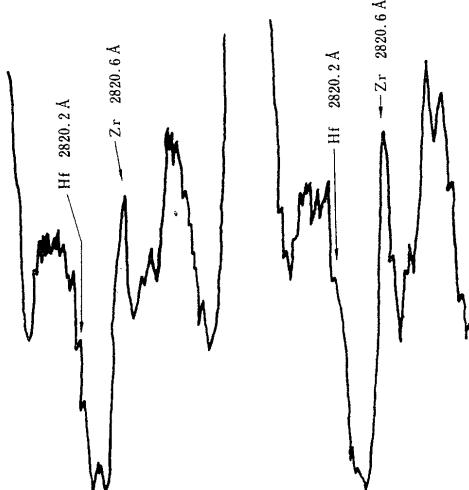


Fig.3 - 1

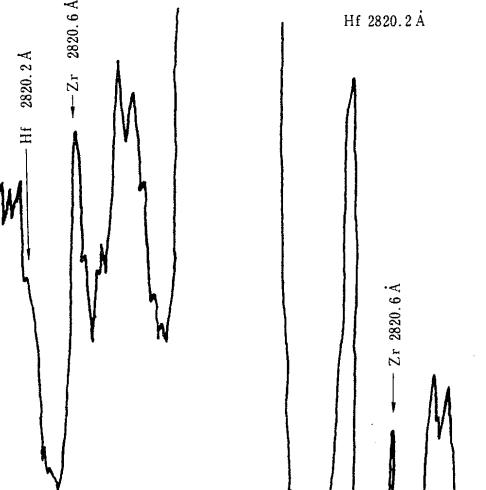
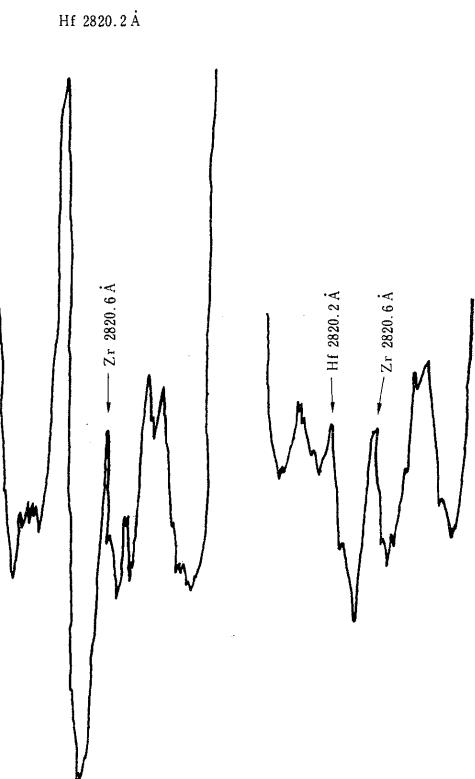


Fig.3 - 2



Standard No. 5

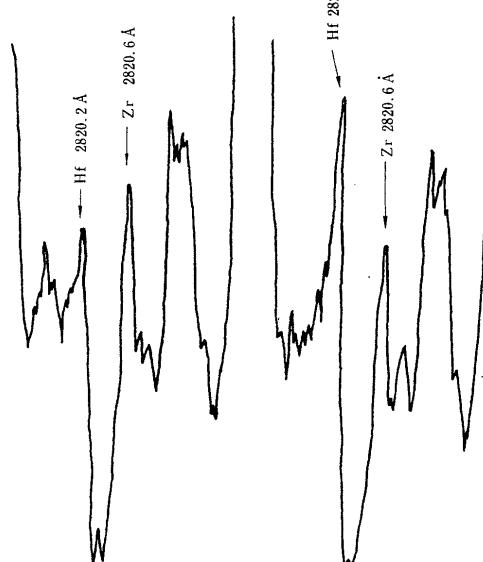
Sample No. 1

 $\frac{Hf}{Zr} : 458 \text{ ppm}$
 $\frac{I_{Hf}}{I_{Zr}} = 0.93$
 $\frac{I_{Hf}}{I_{Zr}} = 1.74$

91 ppm

Fig.3 - 5

Fig.3 - 6



Standard No. 3

 $\frac{Hf}{Zr} : 115 \text{ ppm}$
 $\frac{I_{Hf}}{I_{Zr}} = 1.00$

Fig.3 - 3

Standard No. 4

 $\frac{Hf}{Zr} : 229 \text{ ppm}$
 $\frac{I_{Hf}}{I_{Zr}} = 1.38$

Fig.3 - 4

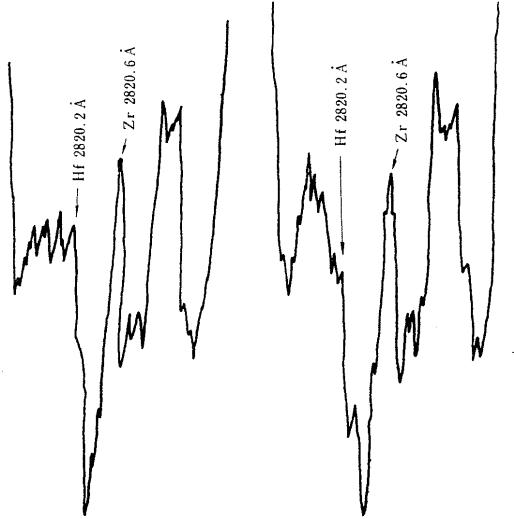


Fig.3 - 7

Sample No. 3

$$\frac{I_{Hf}}{I_{Zr}} = 0.90$$

86 ppm

$$\frac{I_{Hf}}{I_{Zr}} = 0.84$$

72 ppm

Fig.3 - 8

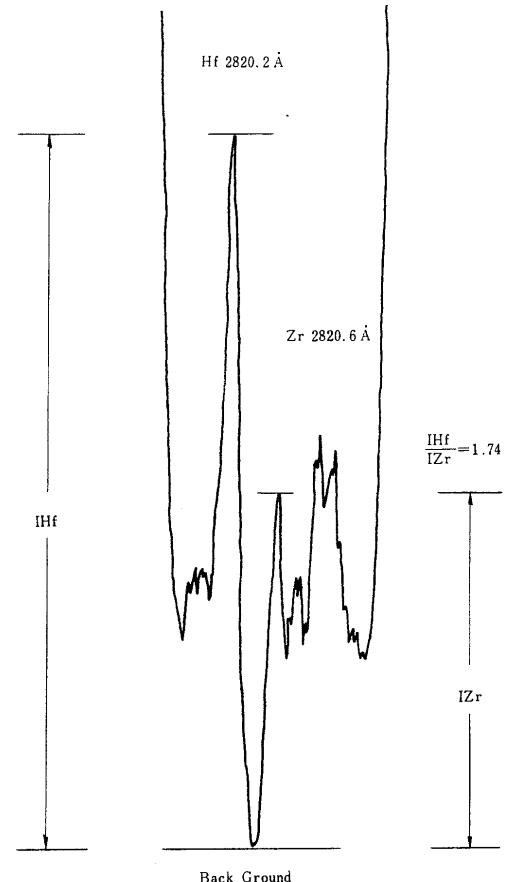


Fig.4 Analytic line

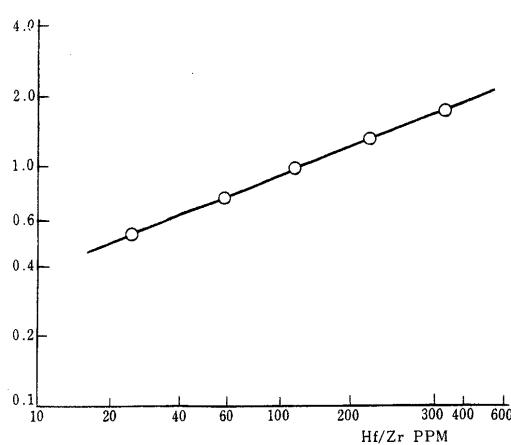


Fig.5 CALIBRATION CURVE

3・7 測定結果

供試料 A , B , C について測定結果は次のとおりである。A : 91ppm , B : 86ppm , C : 72ppm , なお A は 12 回 , B , C はそれぞれ 3 回測定して求めた値の平均

値である。因みに日本鉱業(株)中央研究所の分析値を示しておく。A : 88ppm , B : 82ppm , C : 57ppm。

3・8 統計的考察

3・8・1 繰返し制度 ()

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n}{n-1}} = 16 \text{ (ppm)}$$

3・8・2 標準偏差 (s)

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^2} = 2.8$$

3・8・3 変動係数 (d)

$$d = s \sqrt{x} / 0.031$$

3・8・4 相対的分散度 ()

$$= \frac{\text{最大値} - \text{最小値}}{x} = 0.066$$

ただし x_i : 個々の分析値。

ノート 発光分光分析による酸化ジルコニウム中の微量ハフニウムの定量

\bar{x} : n 個の分析値の算術平均。

n : 分析の個数 (この場合 12)

4. 考察

酸化ジルコニウム中に含まれる微量のハフニウムを発光分析により精度よく定量することができた。

分析線対としては Hf2820.2A, Zr2820.6A がよく、高分解能の大型分光写真機を用いれば両線を完全に分離しうる。ミクロホトメーターのスリット幅を狭くした感度を最高にすることによって線対の強度比は補正なしに簡単に求めることができる。

おわりに貴重な助言を頂いた当所佐々木俊文氏、実験の一部に協力された全武藤五生氏に深謝する。また試料および標準品を提供してくださった日本鉱業(株)中央研究所のご好意に厚く感謝する。

文献

JIS H1667(1968)酸化ジルコニウムの分析法。

JIS K0116(1965)発光分光分析定量法通則。

Zeidel et al ; "Table of Spectrum Lines" P

Pergamon, London(1961)

Spectrophographic determination of small amount of Hafnium in Zirconium oxide.

Teruo TENMA

The Central Customs Laboratory

531, Iwase Matsudo city

Received Feb. 10, 1969