- 4) G. H. Morrison, H. Freiser (田中元治, 金森悟訳): “溶媒抽出分析法”, p. 124 (1959), (丸善).

☆

Extraction of copper-thiocyanate complex by tributylphosphate (TBP) and its application to copper determination in aluminum alloy. (Solvent extraction in analytical chemistry. VI) Nobuo TAJIMA, Moriji KUROBE and Hiroaki TERADA (Toyoda Automatic Loom Works, Ltd.)

The effect of concentration of thiocyanate and pH on the TBP extraction of copper-thiocyanate complex was investigated, and it was found that above 99.9% extraction was effectuated in the concentration of 0.2~1.2M of thiocyanate and with pH 1~7. Also, the percentage recoveries

by the ammonia reextraction of the solvent-extracted copper indicated that thiocyanate concentration and pH had marked influences on the copper recovery. Namely, an increase in the thiocyanate concentration or a lowering of pH was followed by a considerable decrease in the per cent recovery. However, using of TBP-benzine(1:1) as a solvent caused an increase in the reextraction rate and a recovery rate above 99% in the ammonia reextraction was obtained with 0.2~0.8M thiocyanate under the pH 1~5.

The method was applied for separation of copper in aluminum alloy followed by the determination of copper by thiosulfate titration. Good result was obtained for 1~4% copper.

(Received June 10, 1961)

フェロニオブ, 含ニオブスラッグ中のニオブの 交流ポーラログラフ法による迅速定量法

斎藤 謙, 武内 次夫*

最近, 工業原料として重要性を増加したフェロニオブ, 含ニオブスラッグ中のニオブの迅速定量法を研究した。これらの2種類の試料では本定量法に最も妨害を与えるバナジウムを含んでいなかったのち, 試料をフッ化水素酸と硫酸に溶解し, 硫酸を白煙の状態に加熱してフッ化水素酸を追い出したのち, 濃塩酸で希釈し, 濃塩酸を支持電解質とする交流ポーラログラムを記録し, そのピークの高さからニオブを簡易迅速に定量することができた。分析値は著者らが既に報告した有機溶媒抽出法を併用する重量分析法による結果とはほぼ一致しており, 分析所要時間は約1時間であった。

1 緒 言

相当量のニオブの定量法としては重量法が主として行なわれているが, 方法の性質上長時間を要する。一方, 容量法は重量法に比較すると迅速ではあるが, いろいろの困難な問題¹⁾²⁾がある。

著者らはフェロニオブ, 含ニオブスラッグなどのニオブを主成分(60~70%)とし, 比較的他元素を少量しか含まない試料について, そのなかのニオブを有機溶媒抽出法によって分離する操作を行なうことなく, 含ニオブスラッグの場合はそのまま, フェロニオブの場合は塩化第一スズにより鉄を還元したのち, 交流ポーラログラムをとるという迅速簡便な方法によって定量し, ほぼ満足すべき結果を得た。

最近, L. A. Balchin³⁾らはチタン鉱石および含チタン顔料のなかの比較的少量(約0.5%以下)のニオブを有機溶媒抽出法で分離してのち, 交流ポーラログラフ法によって定量を行なっていることを知ったが, 著者らの実験は対象試料の相違によりポーラログラフにかける前の予備操作が大いに異なり, はるかに簡易迅速な方法である。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ニオブ標準溶液: 横沢化学製特級五酸化ニオブ(99%)を再沈殿法により精製した。このものを分光分析によって調べた結果, タンタルはほとんど認められなかった。この精製した五酸化ニオブの0.1430gをはかりとり, フッ化水素酸約3mlに溶解し, 次に硫酸1mlを加えてほとんど乾固近くまで加熱蒸発したのち, 濃塩酸を加えてメスフラスコを用いて100mlにうすめた。この溶

* 名古屋大学工学部工業分析化学教室: 名古屋市千種区不老町

液の 1ml は 1.0 mg のニオブを含む。

フッ化水素酸、塩酸、硫酸、塩化第一スズ：いずれも特級試薬を使用した。

混酸：フッ化水素酸につき 10M、硫酸につき 6M の溶液。

逆抽出液：2M のフッ化アンモニウムの溶液。

メチルイソブチルケトン：特級試薬、使用前に上記の混酸とふりまぜておく。

妨害イオンの影響を検討するために用いた各種金属の水溶液は鉄、マンガン、チタン、ニッケル、クロムはおのの塩化物の塩酸酸性溶液とし、モリブデンとバナジウムはモリブデン酸アンモニウムおよびバナジウム酸アンモニウムの硫酸酸性溶液とした。各金属イオンの濃度は $10^{-1}M$ とした。

その他の試薬も特級品を使用した。

2.2 装 置

ポーラログラフ：柳本製ペン記録式交直ポーラログラフ PA-101 型を使用した。

実験はすべて $25 \pm 1^\circ C$ の恒温ソウ中で行ない、アルカリ性ピロガロール溶液で精製した窒素ガスをさらに濃塩酸のなかを通し、これを電解瓶中に通して溶存酸素を除いた。滴水水銀電極の特性は 12N 塩酸の溶液中 $-0.3V$ (対水銀池) で $m = 1.52 \text{ mg} \cdot \text{sec}^{-1}$, $t = 3.75 \text{ sec}$, $m^{2/3} t^{1/6} = 1.65 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{sec}^{-1/2}$ であった。

3 基礎実験

3.1 ニオブの交流ポーラログラム

ニオブのポーラログラフ分析に関しては直流ポーラログラフが多く、支持電解質溶液としてリンゴ酸、クエン酸などの有機酸⁴⁾を用いたもの、塩酸⁵⁾を用いたもの、硫酸⁶⁾を用いたものなどが報告されている。著者らは濃塩酸を支持電解質とする交流ポーラログラフ法を検討し、試料中のニオブの含有量が高いので比較的ニオブの濃度の高い処 ($10^{-3}M$ 付近) において実験を行なった。

まず 18.6 mg のニオブを含む標準液 18.6 ml をとり、100 ml のメスフラスコに移し、濃塩酸を用いて標線までうすめ、その一部を電解瓶にとり $25 \pm 1^\circ C$ の恒温槽に約 10 分間浸したのち、2.2 に記したような条件で、 $-0.05 \sim -0.70V$ (対水銀池) の間の交流ポーラログラムを画かせた。その結果を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 に見られるように、 $-0.27V$ と $-0.50V$ とに二つのピークを与えるが、 $-0.27V$ のピークの方がベースラインもほとんど水平であり、また非常にピーク自身も安定であり、再現性にも富むのでこれを定量に使用することにした。このピークは $Nb^{5+} \sim 4+$ えの還元波であると考えられ、次の $-0.50V$ のピークは $Nb^{4+} \sim 3+$ えの還元波であると考えられた。後者のピークは形も乱れ勝ちであり、ベースラインも不安定で定量には不適当

Fig. 1 A. C. polarogram of niobium in 12N HCl
Nb: 18.6mg/100ml Sensitivity: 4.0 $\mu g/mm$

であると考えられた。

なお、試料溶液中の窒素を通す時間が短くて酸素の除去が不十分の時には、ピークの形が著しく乱れてピークの高さを測定することができなくなるから、前に述べたように、5 分間ほど通して酸素をよく除去しておく必要があった。

3.2 塩酸濃度の影響

3.1 と同じ量のニオブをとり、同じ条件で塩酸の濃度だけを変化させて実験を行なった。塩酸の濃度は 11.5N までは 12N の場合と同じピークの高さを得たが、それよりも塩酸がうすくなると第 1 のピークは次第に高さを減少し、3N になると全くピークを示さなかった。また、第 2 のピークの方も塩酸がうすくなるにつれてピークが消失した。その様子を Fig. 2 に示した。以上の実験の結果から以後ニオブの定量実験は 12N の塩酸で行なうことにした。

3.3 直流ポーラログラムとの比較

3.1 と同一の条件で直流ポーラログラムを画かせて交流のそれと比較して見た。その結果を Fig. 3 に示した。

交流の場合と比較して見ると直流の方は波形が良好でなく、波形の測定がむずかしく、かつ感度も約 1/3 に減少した。すなわち、交流ポーラログラムの方が直流に比べてすぐれているといえる。

Fig. 2 Relation between HCl concentration and peak height for Nb
Nb: 18.6mg/100ml Sensitivity: 4.0 $\mu\text{U}/\text{mm}$

Fig. 3 D. C. polarogram of niobium in 12 N HCl
Nb: 18.6mg/100ml
Sensitivity: 0.080 $\mu\text{A}/\text{mm} \times 100\text{mV}/\text{mm}$

3.4 ニオブの検量線の作製

ニオブとして 0~28.0 mg を含むように、標準溶液を 100 ml の乾燥したメスフラスコにとり、濃塩酸を加え

て標線までうすめ、その一部を電解瓶に移し、3.1 に記した条件で交流ポーラログラムを画かせ、Fig. 1 に示したようにして -0.27 V (対水銀池) のピークの高さを測り、ニオブの量とピークの高さとの関係をグラフに画くことにより検量線をつくった。ニオブの 9.29 mg/100 ml が $1 \times 10^{-3} M$ の濃度にあたり、その場合のピークの高さは感度 8.0 $\mu\text{U}/\text{mm}$ のときは 33 mm, 4.0 $\mu\text{U}/\text{mm}$ のときは 58 mm であり、この際の繰り返し精度は 3~6 %であった。空試験値は 0 であった。検量線を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 Relation between concentration of niobium and peak height

3.5 共存元素の影響

試料中に共存する元素として鉄、マンガン、チタン、ニッケル、クロム、バナジウム、モリブデンをえらんでその影響をしらべた。

各元素の 10.0 mg を含む溶液(各元素の溶液は 2:1 に記した方法でつくったもの)をニオブ 10.0 mg を含む標準溶液とともに白金ざらにとり、いったん蒸発乾固してのち、フッ化水素酸 3 ml と硫酸 1 ml を加えて再び加熱し、ほとんど乾固近くまで濃縮してのち濃塩酸を加えて析出した塩類をとかし、100 ml のメスフラスコを用いて一定容積とし、その一部をとってポーラログラムを画かせた。

その結果、マンガン、チタン、ニッケル、クロム、モリブデンは影響がなかった。

鉄は塩化第一スズを加えて存在している第二鉄塩を第一鉄塩に還元しておけば、支障なく実験を行なうことが

できた。すなわち、フェロニオブのような鉄の含有量が約 50% 程度の試料では、鉄を分離することなくニオブを定量することができることがわかった。なお、鉄の量が溶液 100 ml のなかで 2 mg 程度の少量の場合は還元を行わなくてもよいことがわかった。

バナジウムは濃塩酸酸性でニオブと同じように -0.27 V にピークを与え、その感度もほぼニオブと同じ位である。今感度 $4.0 \mu\text{V}/\text{mm}$ でニオブを測定する場合、ポーラログラムのピークの高さの測定の誤差の限界を 2 mm とすると、バナジウムはほぼニオブに匹敵する感度を有することからみて、このピークの高さを与えるバナジウムの量は $0.3 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ となる。このことからバナジウムの最低許容量は $0.3 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ であるといえる。なお、ニオブの定量におけるバナジウムの影響については目下研究中であり、追って発表の予定である。

それゆえ許容量以上のバナジウムの存在する場合は、溶媒抽出によって分離してからニオブの定量を行なう必要があるが、今回の試料の場合は、定性分析の結果バナジウムは 0.02% 以下しか含まれていないので、特別除去の操作は必要がなかった。

タンタルに関しては、Balcher ら⁹が既にのべているように、ピークを与えなかった。

4 フェロニオブおよび含タンタルスラグ中のニオブの定量

4.1 フェロニオブ中のニオブの定量方法

細粉した試料 40 mg 程度をはかりとって白金ざらに移し、フッ化水素酸 3 ml と濃硫酸 1 ml とを用いて砂ざら上で静かに加熱して溶かし、ほとんど乾固近くまで濃縮する。濃塩酸を加えて白金ざらの内容物を溶かし、乾燥した 100 ml のメスフラスコに移し、塩化第一スズ溶液 (1/4 M) 0.5 ml を加えふりまぜて第二鉄塩を第一鉄塩に還元したのち、さらに濃塩酸を追加して標線までうすめ、以下 3.1 に記した方法で交流ポーラログラムをとり、あらかじめ作ってある検量線からニオブの量を求める。定性分析⁷⁾の結果* バナジウムの存在がみとめられなかったので (V 含有量: <0.02%)、有機溶媒によるニオブの抽出分離を行わなかった。

4.2 含タンタルスラグ中のニオブの定量方法

定量方法は 4.1 に準じた。ただし、この試料は鉄の含有量が非常に少ない (<0.1%) ので塩化第一スズによる

* 定性分析の場合、バナジウムの検出限界は $10 \mu\text{g}/30 \text{ ml}$ であり、今試料 50 mg をとり 30 ml にして呈色反応をみとめなかったため、試料中のバナジウムの含量は 0.02% 以下であった。

鉄の還元操作を行なう必要がなかった。

なお、この試料はナイジェリアの鉱石 (概略の組成として、五酸化ニオブ 60~70%, 五酸化タンタル 6~7%, 酸化鉄 15~20%, 酸化チタン 1~2%, 酸化スズ 2%, その他) からタンタルを採取した残りのスラグであり、バナジウムは定性分析⁷⁾の結果存在がみとめられなかったため、有機溶媒によるニオブの抽出分離を行なうことなく定量を行なった。

4.3 ニオブの重量分析法

ポーラログラフ法との比較のために、両試料について有機溶媒抽出法を併用する重量分析を行なった。方法は著者らが先に行なった金属チタン製造工程中の中間製品の分析方法⁹⁾に従ったが、次にその概略を記す。

試料約 0.1 g をはかりとり、フッ化水素酸 5 ml と硫酸 1 ml とを用いて白金ざらのなかでとかし、混酸を用いてポリエチレン製の分液ロートに移し、メチルイソブチルケトン 30 ml ずつ 3 回を用いてニオブを抽出し、これを混酸で洗浄してのち、2M のフッ化アンモニウム溶液 80~90 ml で逆抽出し、これを蒸発濃縮してから過塩素酸を加えて白煙を発生させてニオブを沈殿析出させ、これをろ過、洗浄、強熱して五酸化ニオブとしてひょう量する。

4.4 定量結果

4.1 および 4.3 にのべた方法に従ってフェロニオブ中のニオブの定量を行ない、その結果を Table I に示した。また、4.2 および 4.3 にのべた方法に従って含ニオブスラグ中のニオブの定量を行ない、その結果を Table II に示した。

Table I, II に示すように、交流ポーラログラフ法の方が重量分析法に比較してやや低い値を得たが、ほぼ一致した値であった。重量分析法が高い値であったのは、沈殿のなかに微量のタンタルを含むからではないかと思われる。

Table I Determination of niobium in ferro-niobium

Weight of sample taken (mg)	Peak height sensitivity ($4.0 \mu\text{V}/\text{mm}$) (mm)	A. C. polarographic method			Gravimetric method	
		Niobium found			Niobium found	
		(mg)	(%)	mean (%)	(%)	mean (%)
40.0	166	27.2	68.0	68.1	68.5	68.4
39.0	154	26.4	67.7			
34.2	145	23.4	68.4			
34.2	144	23.2	68.0			
28.0	120	19.2	68.6			

Table II Determination of niobium in slag containing niobium

A. C. polarographic method				Gravimetric method	
Weight of sample taken (mg)	Peak height sensitivity (4.0 μ g/mm) (mm)	Niobium found		Niobium found	
		(mg)	(%)	mean (%)	mean (%)
31.6	125	20.6	65.0	64.4	64.9
42.4	167	27.3	64.3		
28.0	110	18.1	64.6		
29.4	116	18.9	64.1		
38.0	152	24.4	64.2		

4.5 分析所要時間

交流ポーラログラフ法によるフェロニオブおよび含ニオブスラグの分析所要時間を示すと Table III のようになる。すなわち、全所要時間は約 57 分であり、迅速分析の立場から重量分析法に比較して満足できるものである。

Table III Analytical time required (Example)

	Time (min)
Sample weighing	1
Decomposition	5
Heating with H ₂ SO ₄ (White fume)	20
Cooling, dilution (in measuring flask)	5
In a thermostat	10
N ₂ gas saturation	5
A. C. polarography	10
Calculation	1
Total	57

5 考 察

ニオブを主成分とするフェロニオブおよび含ニオブスラグ中のニオブの定量を、有機溶媒抽出による分離を行なわないで酸にとかしたのち、すぐに交流ポーラログラフにかける方法によって行なった。結果は重量分析法にはば一致し、また所要時間も 1 時間以内であり、迅速分析として満足すべきものと思われた。

本方法はタンタルの影響のないことが特長であるが、

バナジウムの妨害をうけるので、もし相当量のバナジウムを含む試料の場合には、メチルイソブチルケトンなどの有機溶媒によってニオブを分離してから交流ポーラログラフにかける必要があると思われる。

最後に、実験の一部を援助された仁科技官に感謝する。(昭和 36 年 4 月、日本化学会第 14 年会において発表)

文 献

- 1) Yoshinaga Oka, Masatoshi Miyamoto: *Science Reports Research Insts, Tohoku Univ.*, 1, 115 (1949).
- 2) 岡 好良, 宮本正俊: 日化, 69, 133 (1948).
- 3) L. A. Balcher, D. I. Williams: *Analyst*, 85, 503 (1960).
- 4) D. J. Ferrett, G. W. C. Milner: *J. Chem. Soc.*, 1956, 1186.
- 5) P. J. Elving, E. C. Olsen: *Anal. Chem.*, 28, 338 (1956).
- 6) E. I. Krylov, V. S. Kolevatova: *Zavodskaya Lab.*, 21, 911 (1955).
- 7) 俵 国一監修: “鉄鋼化学分析全書”, 上巻, p. 72 (1951), (日刊工業新聞).
- 8) 斎藤 謙, 武内次夫: 本誌, 投稿中.

☆

Rapid determination of niobium in ferro-niobium and slag containing niobium by A. C. polarography. Ken SAITO and Tsugio TAKBUCHI (Institute of Techno-analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)

A simple and rapid method for the determination of niobium in ferro-niobium and Nb-containing slag by A. C. polarography excluding an extraction with organic solvent has been studied.

Samples were dissolved in hydrofluoric acid and evaporated almost to dryness, and redissolved into concentrated hydrochloric acid. In the case of ferro-niobium, ferric ion was reduced to ferrous ion by adding stannous chloride. After the solutions were diluted to a definite volume with concentrated hydrochloric acid, niobium was determined by A. C. polarography.

The analytical results were comparable with those obtained by the gravimetric method with satisfactory agreements.

The time required for an analysis was about an hour.

(Received May 9, 1961)