- 5) P. C. Stevenson, H. G. Hicks : *Anal. Chem.*,
25, 1517 (1953).
6) 林 滋彦 : 日化, 70, 376 (1949).

☆

Gravimetric determination of niobium in the intermediate products of metallic titanium manufacture by methyl-isobutyl-ketone extraction. Ken SAITO and Tsugio TAKEUCHI (Institute of Techno-Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)

Niobium in iron-chloride and condensed vanadium compound, as intermediates in metallic titanium manufacture, was first separated by methyl-isobutyl-ketone extraction from the sample solution of 10M in hydrofluoric acid and 6M in sulfuric acid. The procedure was successfully

applied for eliminating the interfering elements in the sample except for vanadium, the interfering effect of which could be removed by reducing it to vanadyl ion with an aid of SO_2 gas.

Niobium in the solvent layer was back-extracted into 2M ammonium fluoride solution, and the extract was evaporated to fume with three milliliters of perchloric acid. The precipitate thus formed was filtered, ignited and weighed as Nb_2O_5 .

The content of niobium found in iron-chlorides was 0.1 to 0.4% and that in condensed vanadium compounds was about 1%.

In the Nb_2O_5 obtained, only trace tantalum was found by emission spectrography.

(Received Apr. 20, 1961)

ハイドロキノンによるニオブの迅速吸光度定量

川畑 正夫, 望月 平一, 三崎 剛*

ニオブの迅速定量法としてハイドロキノンによる吸光度法を検討した。試料は王水で分解し、硫酸とリン酸を含む混酸で処理して溶液にする。塩化スズ(II)を加えたのち分液して直ちにハイドロキノン硫酸溶液を加えて発色し、吸光度を測定する。基礎実験としてハイドロキノン硫酸溶液の使用上の問題点や、ニオブとチタンおよびタングステンが共存する場合の同時定量法ならびにチタンのみの定量法などについて実験した。

分析時間の迅速化についても工夫し、高合金鋼中に0.01~5%程度含有されているニオブを約40分で分析できるようにした。この方法は再現性が良好であったが、銅含有量の高い試料は発色溶液が白濁するので適用できなかった。

1 緒 言

多くのニオブ定量法はまずニオブを共存する鉄、ニッケル、クロム、モリブデンなどから分離することが第一操作として行なわれてきた。ハイドロキノンを用いたニオブの吸光度法も同様に分離後の定量が行なわれたが^{1)~3)}、試料溶液に適当量の塩化スズ(II)溶液を加えて鉄、モリブデン、バナジウムなどをあらかじめ還元しておく、ハイドロキノン硫酸溶液中で有色の錯塩をつくる元素はニオブ、タングステンおよびチタンのみとなるので、この方法は共存する諸元素を分離せず直接ニオブの迅速定量法として利用できる。この場合硫酸濃度を低くするとニオブ、タングステンのハイドロキノン錯塩は生成されず、チタンのハイドロキノン錯塩は安定である

からチタンを定量することができた⁴⁾⁵⁾。このチタン量からニオブ定量値を補正すればよい。

ここでは先に報告したニオブ中微量チタンの定量⁵⁾の際に行なった基礎実験をもとにして、さらに合金鋼中のニオブの直接迅速定量法およびニオブとチタンまたはニオブとタングステンの同時定量法を確立するために検討を加えた。

2 試薬および光度計

ニオブ標準溶液：五酸化ニオブ 0.143 g を白金皿にとり 46% フッ化水素酸で溶解したのち、硫酸 (1+1) 20 ml を加えて加熱蒸発し硫酸の白煙を発生させる。放冷後 3% シュウ酸アンモニウム溶液を加えてうすめ、冷却後 1 l にする。この溶液 1 ml はニオブ 0.1 mg を含む。

チタン標準溶液：酸化チタン 0.1668 g を磁器ルツボにとりピロ硫酸カリウムで融解し、放冷後硫酸(1+9)で

* 日本冶金工業(株)川崎製造所：川崎市大師河原

静かに加熱溶解して冷却後同濃度の硫酸で 1 l にうすめる。この溶液 1 ml はチタン 0.1 mg を含む。

タングステン標準溶液: 酸化タングステン 0.1261 g を 2% 水酸化ナトリウム溶液 50 ml に加熱溶解し、冷却後水で 1 l にうすめる。この溶液 1 ml はタングステン 0.1 mg を含む。

ハイドロキノン硫酸溶液: ハイドロキノン 7 g を硫酸 ($d=1.84$) にかくはんして溶解し 100 ml にする。

塩化スズ(II) 溶液: 塩化スズ(II) 30 g を塩酸 (1+1) 40 ml に加熱溶解して冷却後水で 100 ml にする。

混酸^{*)}: リン酸, 硫酸, 水を 10:3:12 の割合に混合して用いる。

光度計: 島津 QB-50 型分光光度計と島津口光板式光度計 DF-III 型を用いた。

3 分析操作

試料 0.1~0.5 g を 300 ml のコニカルビーカーにとり、王水 (1+1) 20 ml で分解後混酸 25 ml を加えてひきつき加熱蒸発して硫酸の白煙を発生させ硝酸を完全に除く。しばらく放冷したのち水約 50 ml を加えてふりまぜ、30% 塩化スズ(II) 溶液 5 ml を加えてふたたびふりまぜる。冷却後水で 100 ml のメスフラスコに洗い移して標線までうすめる。

乾燥したメスフラスコにニオブ定量には 10 ml を、チタン定量には 20 ml をそれぞれ 2 コずつ分液する。

ニオブの定量はメスフラスコを流水で冷却しながら一方に 7% ハイドロキノン硫酸溶液を、他方に硫酸 ($d=1.84$) を加えてそれぞれ 100 ml にする。

チタンの定量にはさらに水 25 ml を加えて溶液量を 45 ml にしたのち、流水で冷却しながらニオブの場合と同様にそれぞれ処理して 100 ml にする。

上の硫酸で 100 ml にしたものは有色イオンの示す吸光度を補正するために用いる。

別に 100 ml のメスフラスコにニオブ定量用として混酸 2.5 ml, 30% 塩化スズ(II) 溶液 0.5 ml および水 7 ml をとり、チタン定量用に混酸 5 ml, 30% 塩化スズ(II) 溶液 1 ml および水 39 ml をとる。この溶液はそれぞれ 2 コずつ用意し、一方を 7% ハイドロキノン硫酸溶液で、他方を硫酸 ($d=1.84$) でそれぞれ 100 ml にしてハイドロキノンの示す吸光度の測定に用いる。

上の溶液はよく混和したのち放置し、気泡が浮上したら 20 mm の液そうにとり、ニオブは波長 448 m μ に中心をもつフィルターを用い、チタンは波長 510 m μ に中心をもつフィルターを用いて吸光度を測定する。

4 基礎実験結果と考察

4.1 ハイドロキノン硫酸溶液の吸光度変化

ハイドロキノン硫酸溶液は調製後時間が経過すると吸

光度が変化する。これは短い波長を用いて吸光度を測定する場合に最も問題になるから詳細に検討した。

ハイドロキノン硫酸溶液の吸光度変化をみると Fig. 1 のようになった。

Fig. 1 Effect of time on the absorbancy of hydroquinone-sulfuric acid solution
Hydroquinone-sulfuric acid solution: 7% (w/v)
1: 45min 2: 95min 3: 120min 4: 250min

Fig. 2 Effect of time on the absorbancy of hydroquinone-sulfuric acid solution
1: Used at 15min after preparation, absorbancy was still constant after 5 hours
2: Used at 80min after preparation, absorbancy was still constant after 5 hours

3の操作条件にしたがい混酸 2.5 ml, 30% 塩化スズ(II) 溶液 0.5 ml および水 7 ml をとり, 7% ハイドロキノン硫酸溶液で 100 ml としたものの吸光度を測定し Fig. 2 をえた。

Fig. 1 からハイドロキノン硫酸溶液は調製後時間がたつと吸光度が変化し, 480 m μ より短い波長になるほど変化は大きく, それより長い波長ではほとんど変化しないことがわかった。

Fig. 2 の結果は調製したハイドロキノン硫酸溶液を一定時間経過後実際の発色条件において使用した場合, 塩化スズ(II) が存在すると5時間経過しても使用以後吸光度は 380~540 m μ の各波長においてそれぞれ一定していた。

なお, 塩化スズ(II) 溶液の使用量によってハイドロキノン硫酸溶液は吸光度が変化するが, これについて Fig. 2 の条件で実験した結果を Table I に示した。

Table I 塩化スズ(II) 溶液の使用量とハイドロキノン硫酸溶液の吸光度変化

30% 塩化スズ(II) 溶液 (ml)	波 長 (m μ)			
	430	450	460	500
	吸 光 度			
0.1	0.108	0.077	0.067	0.046
0.2	0.102	0.075	0.066	0.044
0.3	0.098	0.074	0.065	0.044
0.5	0.090	0.069	0.061	0.042

Table I における吸光度は各波長について3時間後に測定しても変化していなかった。

Fig. 2 で行なった実験条件で塩化スズ(II) 溶液の使用量を 0.2 ml とし, ハイドロキノン硫酸溶液を調製したのち使用する時期によって吸光度がどのように変化するかをしらべ, その結果を Table II に示した。

Table II ハイドロキノン硫酸溶液調製後使用時期による吸光度変化

波 長 (m μ)	調製後使用時間 (分)			
	10	15	20	30
	吸 光 度			
430	0.087	0.087	0.087	0.147
450	0.065	0.064	0.065	0.078
500	0.039	0.039	0.038	0.039

Table I からハイドロキノン硫酸溶液の吸光度は, 30% 塩化スズ(II) 溶液が発色溶液 100 ml 中に 0.1 ml あれば安定化することがあきらかになった。しかし, 短

い波長で吸光度を測定するときは塩化スズ(II) の使用量が吸光度に影響した。

塩化スズ(II) 量は試料溶液の分液量によって変化するので, ハイドロキノンの空試験溶液中の塩化スズ(II) 量も同量にすることが必要である。500 m μ の波長ではほとんど塩化スズ(II) 量変化の影響を受けない。

ハイドロキノンは硫酸 ($d=1.84$) に 10 分以内に溶解する。Table II の結果から, 調製後 10~20 分の間に使用し終れば各波長において吸光度はそれぞれ一定で, その値も小さい。

以上の実験でハイドロキノン硫酸溶液の性質と使用上の注意があきらかになった。

4.2 ハイドロキノンの必要量

ニオブ, チタン, タングステンの各標準溶液をとり, 硫酸 10 ml, リン酸 3 滴を加えて加熱蒸発して硫酸の白煙を発生させる。放冷後 10% ハイドロキノン硫酸溶液の使用量を変化して加えたのち硫酸で 100 ml にする。各元素を含まないものについても同様に操作し, これを対照溶液として吸光度を求め Fig. 3 の結果をえた。

Fig. 3 Effect of the concentration of hydroquinone

1: Nb 0.3mg, at 448m μ
2: Ti 0.2mg, at 510m μ
3: W 0.5mg, at 448m μ

Fig. 3 よりハイドロキノンの必要量はニオブは約 7 g 以上, チタンは約 3 g 以上, タングステンは約 4 g 以上であった。ハイドロキノン硫酸溶液は 7% を使用することに定める。

4.3 塩化スズ(II) 溶液の必要量

予備実験の結果第二鉄 100 mg を還元してハイドロキノン硫酸溶液を加えても発色しないために必要な 30% 塩化スズ(II) 溶液の量は 1 ml 以上であった。

18-8 不銹鋼 (Nb=0.21%) 0.5 g を 3・1 の分析操作にしたがって処理し, 30% 塩化スズ (II) 溶液の使用量を変化して実験した結果を Table III, IV に示した。

Table III 塩化スズ(II) 溶液の必要量 (Nb 定量)
(18-8 不銹鋼 0.5 g, 分液 10/100 ml, 波長 448 mμ)

30% 塩化スズ(II) 溶 液 (ml)	吸 光 度		
	試料溶液	空試験	差
2	—	0.145	—
5	0.370	0.129	0.241
7	0.358	0.118	0.240
10	0.344	0.102	0.242

Table IV 塩化スズ(II) 溶液の必要量 (Ti 定量)
(18-8 不銹鋼 0.5 g, 分液 20/100 ml, 波長 510 mμ)

30% 塩化スズ (II) 溶液 (ml)	吸 光 度			備 考
	試料溶液	空試験	差	
5	0.072	0.028	0.044	発色した試料 溶液が白濁
7	0.101	0.027	0.074	
10	0.111	0.026	0.085	

Table III, IV から 30% 塩化スズ (II) 溶液の適当量は試料 0.5 g に対して 5 ml である。塩化スズ(II) 溶液が多くなると発色溶液は白濁を生ずる。ニオブ定量の場合は発色溶液 100 ml 中に約 1.5 ml, チタン定量の場合は約 1.0 ml 以内になるようにしないと白濁するから試料のはかりとり, 塩化スズ(II) 溶液の使用量および分液量の関係を考慮する必要がある。なお, Table IV のチタンの定量において 30% 塩化スズ溶液の使用量が 5 ml の場合でも発色溶液を長く放置すると, わずか白濁を生じて正誤差をあたえた。溶液中の気泡が浮上ったらすみやかに吸光度を測定した方がよい。

4.4 発色溶液の安定性と硫酸濃度の影響

3 の操作によって発色したニオブ・ハイドロキノン錯塩は 20 時間放置しても吸光度に変化はない。しかし, チタン定量時の発色溶液はかくはん後気泡が浮き上ってから約 30 分以上時間が経過すると, わずか白濁を生じ高い吸光度を示すようになる。

ニオブ, チタンのハイドロキノン錯塩が硫酸濃度によって, その吸光度がどのように変化するかはすでに報告し³⁾, ニオブ定量の際, 水の量が 100 ml の硫酸溶液中に 10 ml 以内ならば, いまだ強い発色を示し十分ニオブ

定量が可能であることを指摘した。ここで用いたロ光板式光電光度計でニオブ・ハイドロキノン錯塩の水量に対する影響についてしらべると Table V のようになった。

Table V に示したように, この方法は硫酸濃度によって吸光度が変化するので使用する硫酸, 分液量に注意が必要である。

Table V 硫酸濃度によるニオブ錯塩の吸光度変化
(Nb: 0.19 mg, 波長 448 mμ, 液そう 20 mm)

硫酸溶液 100ml 中の水量 (ml)	吸 光 度		
	発色溶液	空試験	差
8	0.440	0.100	0.340
9	0.436	0.098	0.338
10	0.418	0.098	0.320
11	0.408	0.102	0.306

4.5 共存物質の影響と対策

ニオブは加水分解を受けやすい元素であるが, 2 の混酸で処理してえた溶液中のニオブは 1 週間後に測定しても加水分解していなかった。したがって, 混酸を加えて白煙発生処理をしたのちシュウ酸溶液や酒石酸溶液ですすめる必要はない。また, これらの有機酸が共存しても発色溶液の吸光度に影響がないことを確かめた。

ハイドロキノン硫酸溶液は硝酸の影響を受けやすいので, 硫酸の白煙処理によって完全に除く必要があった。しかし, 白煙発生処理がすぎると水で希しゃくしたとき溶解しにくい酸化クロムを生ずる。

3 の操作において, 各種金属イオンの共存許容量をニオブ定量の場合についてしらべた結果, マンガン > 10 mg, ニッケル < 4 mg, クロム < 1 mg, コバルト < 5 mg, バナジウム < 1 mg, モリブデン < 2 mg であった。これ以上共存する場合には分析操作中でのべたような有色イオンの補正が必要である。この場合も鋼種が決っていればあらかじめ有色イオンの示す吸光度を求めておくことができるのでそのつど求める必要はない。ただ銅が存在するときは発色した溶液が白濁して吸光度測定を不可能にした。その共存許容量はニオブの定量条件では 0.3 mg 以内, チタン定量条件では 0.2 mg 以内であった。このほか, ジルコニウムについてもしらべたが全く影響がなかった。

チタンおよびタングステン是有色の錯塩をつくって妨害するので補正しなければならない。ニオブの定量条件で一定量のチタンとタングステンを発色し, それぞれ吸光度を求めた結果を Fig. 5 中の曲線 1 および 2 に示した。チタン定量条件で求めたチタン検量線を Fig. 4 に

Fig. 4 Calibration curve

Fig. 5 Calibration curves

1: Ti, at 448m μ
 2: W, "
 3: Nb, "

示した。

Fig. 4 からチタンを定量し、これからニオブ定量時に示すべき吸光度を Fig. 5 中の曲線 1 から求めて補正すればよい。

タングステンが全く含まれていないような試料では、ニオブの定量条件でえた発色溶液の吸光度を 2 カ所の波長で測定してニオブ、チタンを迅速に同時定量することが可能である。ニオブとタングステンが同時に含まれている場合も同時定量が可能で、実験の結果ニオブとチタンまたはニオブとタングステンの同時定量に使用するのに適した二つの波長は、いずれも 400~430 m μ の間の一つと 500~530 m μ の間の一つをえらべば再現性が良好であった。タングステンとチタンの同時定量は両元素のハイドロキノン錯塩の最大吸収波長が近接しているので⁹⁾よい結果はえられなかった。したがって、タングステンとチタンまたはニオブ、タングステンおよびチタン

が同時に共存している試料では硫酸濃度の低いところでチタンを定量して補正する方法をとるべきである。

このようにハイドロキノン吸光光度法はニオブ、タングステンおよびチタンのいずれか 2 元素以上が同時に存在する場合の迅速定量法としてすぐれていた⁹⁾。

5 分析例と精度

3 の分析操作にしたがい一定量のニオブを発色し、検量線を作成して Fig. 5 の曲線 3 をえた。

実際の試料を分析した結果を Table VI に示した。

18-8 不銹鋼 (Nb: 0.21%) を 2 コずつ日を変えてとり、3 の分析操作にしたがって処理したのち吸光度を測定し、この方法のくり返し精度をしらべた。その結果を Table VII に示した。

Table VI 合金鋼中のニオブ、チタン分析例

試料名	試料採取量 (g)	吸光度				定量値 (%)		標準値 (%)	
		Nb 定量 (448 m μ)			Ti 定量 (510 m μ)	Nb	Ti†	Nb	Ti
		Nb+Ti	Ti†	差					
18-8 不銹鋼	0.5	0.092	0.001	0.091	0.002	0.09	0.001	0.10	—
"	"	0.189	0.002	0.187	0.003	0.21	0.002	0.21	—
18-8-Nb "	0.25	0.377	0.003	0.374	0.005	0.88	0.006	0.90	—
"	"	0.361	0.002	0.359	0.004	0.84	0.006	0.86	—
18-12-Nb "	"	0.429	0.054	0.375	0.095	0.88	0.11	0.87	0.11
18-8-Mo-Nb "	"	0.316	0.009	0.307	0.016	0.71	0.018	0.75	—
NBS 123 a } 18-11-Nb " }	"	0.346	0.002 } W: 0.022 }	0.322	0.003	0.75	0.004	0.75	0.003 W: 0.11

†: † がニオブ定量条件で示す吸光度

Table VII くり返し精度

日	吸光度	Nb (%)
1	{ 0.181 0.182	0.21 0.21
2	{ 0.189 0.192	0.22 0.23
3	{ 0.179 0.176	0.21 0.21
4	{ 0.186 0.181	0.22 0.22
5	{ 0.174 0.176	0.20 0.21
		$\bar{x}=0.21$ $\sigma=0.009$

6 分析の迅速化と所要時間

発色溶液は濃度の高い硫酸溶液であり, そのふりまぜ操作を容易に行なうためメスフラスコは標線が下方についているものを選んだ. ふりまぜによって生じた気泡が完全に浮き上るのに要する放置時間はニオブ定量条件で約 25 分, チタン定量条件で約 10 分間を要し迅速分析法として不利であった. 発色溶液をふりまぜたのち遠心分

Table VIII 分析所要時間

処理操作	所要時間 (分)
試料はかりとり	1
分解, 白煙処理	20
冷却, 希しゃく, 分液	5
発色, 冷却	5
気泡を遠心分離	3
吸光度測定, 計算	3
計	37 (Nb, W, Ti 定量)

離管に移し気泡を遠心分離すると 1 分以内に浮き上って除くことができ, 操作の迅速化に役立つことがわかった. この操作を用いた場合の 3 の所要時間を示すと Table VIII のようになる.

文 献

- 1) C. M. Johnson : *Iron Age*, 157, 66 (1946).
- 2) L. Ikenberry, J. L. Mertin, W. J. Boyer : *Anal. Chem.*, 25, 1340 (1953).
- 3) 望月平一, 三崎 剛 : 学振資料, 19 委 3545 (1954).
- 4) 神森大彦, 向江脇公雄 : 同上, 19 委 2680 (1952).
- 5) 川畑正夫, 望月平一, 三崎 剛 : 本誌, 10, 502 (1961).
- 6) 未発表.

☆

A rapid spectrophotometric determination of niobium with hydroquinone. Masao KAWAHATA, Heiichi MOCHIZUKI and Takeshi MISAKI (Kawasaki Plant of Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)

As a rapid method for determination of niobium, an absorption spectrophotometry by use of hydroquinone has been investigated. The sample solution containing diverse elements was treated without their separations by addition of a sulfuric acid solution of hydroquinone for coloration of niobium, the froths remained after agitation were removed by centrifuging, and the light absorbance of the solution was measured.

A few problems on the treatment of the sulfuric acid solution of hydroquinone have been discussed.

This method was found to be useful for the determination of 0.01~5% of niobium in high alloyed steel within 40 min. with good reproducibility.

(Received May 9, 1961)