to be close to that of a microbeads glass support. Symmetrical peaks in the gas-chromatogram are obtained on $C_2 \sim C_{18}$ fatty acid mixtures using stannic phosphate as the support material. The result can be explained by assuming that volatili-

ties of fatty acids are increased because the proposed support has little adsorptivity and at the same time reduces the association of fatty acids.

(Received Dec. 6, 1963)

金属タンタルならびに酸化タンタル中ニオブの吸光光度法

西村 耕一， 色 川 宏*

タンタルを陰イオン交換樹脂に吸着させて分離し，ニオブをチオシアン酸錯塩-エチルエーテル抽出法で定量する諸検討を行なった。得られた結果をつぎに要約する。

(1) 金属タンタルをフッ化水素酸-硝酸で溶解，酸化タンタルを，フッ化水素アンモニウム-硝酸分解法¹⁾で分解し，3M 塩酸-0.1M フッ化水素酸の液性で陰イオン交換樹脂を通した。タンタルの吸着量は調整を終った樹脂 5ml に対し 1.25g で飽和に達し，ニオブは試料液を含む流出液の総量が 125ml で完全に流出されることを確認した。

(2) ニオブの発色，抽出条件を検討し試薬の添加量をつぎのとおりに定めた。

酒石酸溶液 (20%) 5ml，ホウ酸溶液 (4%) 15ml，塩酸 15ml，塩化第一スズ溶液 (20%) 10ml，チオシアン酸アンモニウム溶液 (50%) 8ml，全液量約 80ml。

(3) エチルエーテルを抽出溶媒として使用すると，そのままでは懸濁する水分のため，測定ができないので，アセトンを 10% 添加して水分を吸収しその妨害を除去した。

(4) 本法の定量下限は 10 ppm 程度で標準偏差は約 1 ppm である。

1 緒 言

ニオブの吸光光度法としては，オキシ法，ピロガロール法，チオシアン酸錯塩法などが主として用いられているが，多量のタンタルが共存する場合はオキシ法，ピロガロール法ともそのままでは適用できない。チオシアン酸錯塩法は不純物の妨害が比較的少ないのでよく用いられているが，Hasting²⁾の報告のようにタンタルが共存すると感度が著しく低下する。したがって，100 ppm 以下の微量ニオブを定量する場合はタンタルを分離する必要がある。著者らは Faris³⁾，Hague⁴⁾，Bergstresser⁵⁾らの報告したイオン交換分離法を参考としてタンタルを陰イオン交換樹脂に吸着させて分離し，ニオブをチオシアン酸錯塩法にて定量する一連の検討を行ない好結果が得られたのでここに報告する。

2 試薬および装置

エーテル，アセトン以外の試薬は試薬特級品を使用した。

* 住友金属鉱山株式会社東京研究所：東京都武蔵野市八幡町 2 丁目

- (1) 硝酸 (比重 1.38)。
- (2) アンモニア水 (比重 0.90)。
- (3) 硫酸 (比重 1.84)。
- (4) 塩酸 (比重 1.19)。
- (5) フッ化水素酸。
- (6) 塩化アンモニウム。
- (7) フッ化水素アンモニウム。
- (8) 酒石酸溶液 (20%)：酒石酸 100g を水に溶解して 500ml とする。
- (9) ホウ酸溶液 (4%)：ホウ酸 40g を水に溶解して 1l とする。
- (10) フッ化水素酸溶液 (1+1)：フッ化水素酸 100ml に水 100ml を加えふりまぜる。
- (11) 塩酸-フッ化水素酸混液：塩酸 500ml，フッ化水素酸 10ml を水にうすめ 2l とする。
- (12) 塩酸-ホウ酸混液：塩酸 500ml にホウ酸 (4%) 500ml を加え混合し，冷却後使用する。
- (13) 塩化第一スズ溶液 (20%)：結晶塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 100g を塩酸 (1+1) に溶解し 500ml とする。
- (14) チオシアン酸アンモニウム溶液 (50%)：チオシアン酸アンモニウム 250g を水に溶解して 500ml とし，冷暗所に保存する。
- (15) エチルエーテル (試薬 1 級)。
- (16) アセトン (試薬 1 級)。

(17) ニオブ標準溶液: 酸化ニオブ 0.143 g を白金ざらにとり, 硝酸 およびフッ化水素酸を加えて加熱溶解し, 硫酸 5 ml を加えて白煙発生まで加熱したのち, フッ化水素酸 0.5 ml を加え水で正確に 1 l とし, ポリエチレン製容器に保存する. 使用のつど本液を 10 倍にうすめる. この溶液 1 ml 中ニオブ 10 μ g を含む.

(18) タンタル溶離液: 塩化アンモニウム 140 g にフッ化水素酸 40 ml と水を加え溶解後 1 l とする. この溶液をアンモニア水で中和し pH 6.0 として用いる.

(19) 金属タンタル, 酸化タンタル: 当所研究試作品を使用した.

(20) 酸化ニオブ: Nb_2O_5 99.9% 以上, Jhonson Mathay 社の製品を用いた.

(21) 樹脂柱: 樹脂は Dowex 1 $\times$ 8, (100~200 メッシュ) を使用し, 樹脂柱は市販ポリエチレン製スポイト (容量 10 ml) をトラップの所で切断したものを用いた. 先端に少量の樹脂綿をつめ, 5 ml の目安目盛の位置まで樹脂を充てんし, 流出速度は毎分約 1 ml となるよう調整する. 樹脂に吸着したタンタルはタンタル溶離液 100~150 ml を通せば完全に溶出される. 溶出後, タンタル溶離液を完全に洗いだすため 塩酸-フッ化水素酸混液約 100 ml を通過させ, 次の試料に備える.

(22) ポリエチレン製分液ロート (容量 100 ml).

(23) ベックマン DU 型分光光電光度計.

3 分析操作

3.1 金属タンタル中ニオブの定量方法

(1) 試料 0.2~1 g* をポリエチレン製ビーカー (容量 100 ml) にはかりとり, フッ化水素酸 (1+1) 5 ml を加えてポリエチレン板にてふたをし, 硝酸 1 ml を徐徐に加えたのち水浴上で完全に溶解する.

(2) 溶解が完了したらポリエチレン板をとりはずし, 少量の水でビーカー中に洗入れ, 水浴上で蒸発乾固させる.

(3) これにフッ化水素酸 (1+1) 1 ml を加え, 水浴上で加温溶解したのち塩酸-フッ化水素酸混液約 5 ml を加える.

(4) 樹脂柱下部にポリエチレン製ビーカー (容量 200 ml) を受け試料液を樹脂柱に移し, 樹脂上の試料が流れおちたのちビーカー内を少量の塩酸-フッ化水素酸混液で洗い樹脂柱に移す.

(5) 樹脂上の洗液がなくなってから塩酸-フッ化水素酸混液 100 ml を滴下, 通過させる.

(6) 流出液は酒石酸 (20%) 5 ml を加え水浴上で蒸発乾固**したのち少量の水を加え水浴上で加温溶解する.

* ニオブが 100 μ g 以下になるよう試料を採取する.

** この際, 濃縮に白金器具を使用すると一部溶出した白金がニオブの測定を妨害し高い吸光度を示すから, 白金器具は使用できない. フッ素系樹脂の器具を使えば濃縮時間を短縮することができる.

(7) これに塩酸-ホウ酸混液 30 ml, 塩化第一スズ溶液 (20%) 10 ml を加え分液ロート (容量 150 ml) に移す.

(8) ビーカーの内壁は少量の水で洗い, 分液ロートに移し容積を約 70 ml としたのちふりまぜる***.

(9) これにチオシアン酸アンモニウム溶液 (50%) 8 ml を加えてふりまぜたのちエチルエーテル 30 ml を加え, 1 分間はげしくふりまぜる****.

(10) エーテル層は 50 ml メスフラスコに移し, 少量のエーテルで分液ロート内を洗い, 主液に合する. つぎにアセトン 5 ml を加えたのちエチルエーテルで標線までうすめ, ふりまぜたのち 385 m μ における吸光度を測定し, 検量線によりニオブ量を求める.

検量線の作成

ポリエチレン製ビーカー (容量 100 ml) 数個にニオブ標準溶液 1~10 ml をそれぞれとり, 酒石酸 (20%) 5 ml を加え水浴上で蒸発乾固したのち, 少量の水で溶解し本文 (7) 以下の操作により吸光度を測定し検量線を作成する.

3.2 酸化タンタル中ニオブの定量方法

(1) 試料 0.5 g***** を白金ルツボにはかりとり, フッ化水素アンモニウム 4 g を加えて混合したのち, 硝酸 2 ml を加える.

(2) ふたをして砂ざら上で突沸しないよう徐々に温度を上げ, 懸濁液が透明になるまで加熱したのち放冷する*****.

(3) 融塊は水で溶解しポリエチレン製ビーカー (容量 100 ml) に移し, ホウ酸溶液 (4%) 50 ml を加える.

(4) 溶液はフェノールフタレインを指示薬とし, アンモニア水で中和し, 過剰に 5 ml 加えてタンタル, ニオブなどを沈殿させ, No. 5 C のろ紙を用いてこしわけ, 冷水で洗浄する.

(5) 沈殿は少量の水でもとのビーカーに移し, フッ化水素酸 (1+1) 5 ml を加えて溶解し水浴上で蒸発乾固する.

以下 3.1 (3) 以後の操作を行ないニオブを定量する.

*** チオシアン酸アンモニウム, 塩酸などの濃度がニオブの測定に影響するから, 抽出時の液量は一定に保つよう注意する.

**** 液温が高いとブランクが高くなるから抽出時の液温は 20°C 以下とすることが望ましい.

***** ニオブが 100 μ g 以下となるよう試料を採取する.

***** 酸化タンタル分解法については文献 5) 参照.

4 定量条件の検討

4.1 溶媒ならびに吸収曲線

ニオブのチオシアン酸錯塩の抽出にはエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ブチルアルコール、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ブチルなど種々の溶媒が用いられているが、著者らはエチルエーテルを使用した。エチルエーテルは相の分離も早く溶媒の抽出前後における容積変化も少ないが、水分の懸濁が他の溶媒に比較して多いため測定が妨害される。検討の結果アセトンを 10

Fig. 1 Stability of color intensity

Wavelength : 385m μ , Niobium : 50 μ g,
Solvent vol. : 50ml

Fig. 2 Absorption spectra

Beckman DU spectrophotometer,
Cell : 10 mm, Solvent vol. : 50ml,
a : Nb 50 μ g, b : Blank

%添加して溶媒中に分散した水分を吸収し、この妨害を除去することができた。発色は Fig. 1 のとおり安定であるが、時間とともにわずかに吸光度が増していくので、放置時間などは検量線作成と同条件で行なう必要がある。吸収曲線は Fig. 2 のとおりで極大吸収波長は 385 m μ である。

4.2 発色、抽出に関する検討

ニオブのチオシアン酸錯塩の生成に大きな影響を与えるのはチオシアン酸アンモニウムと塩酸の濃度で特にチオシアン酸アンモニウムの与える影響は著しい。呈色液にはほかに酒石酸、塩化第一スズ、ホウ酸をそれぞれニオブの加水分解防止、鉄の妨害除去、フッ素イオンのマスクなどを目的として添加するが、これらの濃度がニオブのチオシアン酸錯塩の発色ならびに抽出に与える影響は、塩酸、チオシアン酸アンモニウムの場合に比較してわずかである。一定量のニオブ(50 μ g) についてチオシアン酸アンモニウムと塩酸の濃度がニオブの吸光度に及ぼす影響を調べた結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 Effect of concentration of hydrochloric acid on the absorbancy of niobium

Wavelength : 385m μ , Niobium : 50 μ g, Solvent vol. : 50ml
 Solution vol. (80ml) :
 { 20% Tartaric acid 5ml
 { 4% Boric acid 15ml
 { Hydrochloric acid 5~25ml
 { 20% Stannous chloride 10ml
 { 50% Ammonium thiocyanate { 10ml ... a
 { 5ml ... b
 { H₂O 15~40ml

また、溶媒使用量を 50 ml として定量可能な上限と考えられるニオブ 100 μ g に対するチオシアン酸アンモニウム添加量の影響を調べた結果は Fig. 4 に示すとおりである。必要以上にチオシアン酸アンモニウムの添加量

を増すとブランク値が高くなるほか, チタンが存在するとチオシアン酸アンモニウムの濃度が大ききいて吸光度が高くなるから注意しなければならない. 以上の検討から試薬の添加量をつぎのとおりに定めた.

Fig. 4 Effect of concentration of ammonium thiocyanate on the absorbancy of niobium

Wavelength : 385m μ , Niobium : 100 μ g,
Solvent vol. : 50ml/
Solution vol. (80ml) { 20% Tartaric acid 5ml
4% Boric acid 15ml
Hydrochloric acid 15ml
20% Stannous chloride 10ml
50% Ammonium thiocyanate 4~10ml
H₂O 25~31ml

Fig. 5 Calibration curve

Beckman DU spectrophotometer
Wavelength : 385m μ , Cell : 10mm,
Solvent vol. : 50ml

酒石酸溶液 (20%) 5ml, ホウ酸溶液 (4%) 15ml, 塩酸 15ml, 塩化第一スズ溶液 (20%) 10ml, チオシアン酸アンモニウム溶液 (50%) 8ml, 全液量約 80ml.

なお, 抽出時の液温が高いとブランク値も高くなるので, 塩酸はあらかじめホウ酸溶液 (4%) と混合し, 冷却後使用することとした. ニオブ 100 μ g 程度のチオシアン酸錯塩の抽出はエチルエーテル 30ml, 1 回の抽出で十分な結果が得られたので, 抽出後 5ml のアセトンを添加しエーテルで正しく 50ml として測定を行なった. 検量線は Fig. 5 に示す.

4.3 タンタル, ニオブのイオン交換分離に関する検討

緒言で述べたように, ニオブをチオシアン酸錯塩として抽出定量する場合はタンタルを完全に除去しないとニオブチオシアン酸錯塩の発色が抑制され感度が低下し, 再現性もわるくなる. ニオブチオシアン酸錯塩の発色ならびに抽出に及ぼすタンタルの影響を Fig. 6 に示すが, 微量のタンタルが妨害していることがわかる. タンタルとニオブの分離には, 主として溶媒抽出法とイオン交換分離法が用いられており多くの報告があるが, 前者は分配係数の関係で微量のタンタルを完全分離することは困難である.

Fig. 6 Effect of tantalum on the absorbancy of niobium

Wavelength : 385m μ , Niobium : 50 μ g,
Solvent vol. : 50ml, Solution vol. : 80ml

後者には Bergstresser⁵⁾, Hague⁴⁾ らの報告があり定量的分離が可能なので, 両文献を参考とし検討のうえ, イオン交換分離法を採用した. タンタルはフッ化水素酸の広い濃度範囲で陰イオン交換樹脂に吸着されるが, ニオブはフッ化水素酸の濃度がうすくなると吸着せ

ずに流出する。100 μg のニオブについて実験の結果、Fig. 7 のようにフッ化水素酸濃度が0.5M以下の場合にはニオブは樹脂にほとんど吸着されない。タンタルはフッ化水素酸濃度が、0.1M程度でも十分吸着されることを確認した。

3M塩酸-0.1Mフッ化水素酸の液性でタンタルの吸着量を測定した結果、調整を終った樹脂5mlにタンタルが1.25g吸着されることがわかった。タンタル0.5g

Fig. 7 Behavior of niobium(V) against anion exchange resin

Resin: Dowex 1 $\times$ 8, Niobium: 100 μg ,
Solution: 3M HCl-HF system (HF: 0.1~3 mol)

Fig. 8 Elution diagram of niobium

Tantalum: 0.5g, Niobium: 200 μg

にニオブ 200 μg を添加しニオブの流出を検討した結果は Fig. 8 のとおりで、樹脂柱に試料液ならびに洗液を移したのち、3M塩酸-0.1Mフッ化水素酸約 100ml を通過させればニオブが完全に流出されることを認めた。タンタルに既知量のニオブを添加し分離定量した結果を Table I に示す。

Table I Recoveries of niobium

No.	Ta taken (g)	Nb added (μg)	Nb found (μg)	Error (μg)
1	0.20	0	8	
2	0.20	10	17	-1
3	0.20	20	29	+1
4	0.20	50	60	+2
5	0.50	0	20	
6	0.50	10	31	+1
7	0.50	20	39	-1
8	0.50	50	72	+2

5 他元素の影響

ニオブをチオシアン酸錯塩法で定量する場合、問題となる共存元素はチタン、タングステン、モリブデン、バナジウムである。白金も 3.1**で述べたような妨害を与えるが、検討の結果、試料分解時に白金器具を使用し、白金の一部が溶出してきても陰イオン交換樹脂にタンタルとともに定量的に吸着されるため影響を与えないことがわかった。他の鉄、ニッケル、クロム、マンガン、銅については各 1mg 共存させて実験を行なったが、いずれも全く影響のないことを確認した。チタン、タングステン、モリブデン、バナジウムが存在するとニオブの測定波長 385 m μ で若干吸収を与え、その影響をニオブ 1 μg の吸光度に相当する各元素の量として求めると、チタン 150 μg 、タングステン 27 μg 、モリブデン 170 μg 、バナジウム 53 μg となる。高純度金属タンタル、酸化タンタルを対象とする場合、これらの元素がニオブに比較して多量に存在することは考えられないので、あまり問題にはならないが、本法をチタン、タングステン、モリブデン、バナジウムが多量に存在する試料に適用する場合は注意を要する。

6 分析例

高純度金属タンタル、酸化タンタル中のニオブを本法により定量した一例を Table II に示す。

7 むすび

本法は定量下限 10 ppm 程度を目標としたが、更に微

Table II Results obtained by the proposed method

No.	Tantalum metal Nb (ppm)	Tantalum oxide Nb (ppm)
1	95	24
2	94	23
3	97	24
4	96	22
5	94	24
6	95	23
$\bar{x}$	95	23
σ	1.1	1.1

Sample taken : 0.5 g

量のニオブを対象とする場合は, 定量下限をさげるため, 試料処理量, 溶媒量などを調節し検討する必要がある。

終りに, 新金属協会主催・タンタル分析委員会において平野四蔵主査ほか各委員の方々に本法に関するご検討をいただいたことを付記して謝意を表します。

また, 本研究に種々ご指導を賜わり発表を許可された中 俊一所長に謝意を表します。

文 献

- 1) 西村耕一, 色川 宏: 本誌, 12, 933 (1963).
- 2) J. Hasting, J. A. Macclarly: *Anal. Chem.*, 26, 683 (1954).
- 3) J. P. Faris: *ibid.*, 32, 520 (1960).
- 4) J. L. Hague, L. A. Machlan: *J. Research N. B. S.*, 62, 11, 53 (1959).

- 5) K. S. Bergstresser: *Anal. Chem.*, 31, 1812 (1959).

☆

Spectrophotometric method for determination of niobium in tantalum and tantalum oxide.
Koichi NISHIMURA and Hiroshi IROKAWA (Sumitomo Metal Mining Co., Tokyo Laboratory, Musashino, Tokyo)

The separation of tantalum by the adsorption on anion-exchange resin and the determination of niobium by the ethyl ether extraction of its thiocyanate complex have been investigated obtaining results summarized as follows.

(1) Ta metal and Ta oxide were decomposed respectively with HF-HNO_3 and $\text{NH}_4\text{HF}_2\text{-HNO}_3$ and its 3M HCl-0.1M HF solution was passed through an anion-exchange resin. The absorption of Ta reached saturation at 1.25 g Ta/5 ml. Prepared resin and 125 ml of the effluent contained the whole Nb.

(2) Conditions for coloration and extraction of Nb, especially, the necessary amounts of reagents were determined as follows: 10 ml of 20% tartaric acid, 15 ml of 4% boric acid, 15 ml of HCl, 10 ml of 20% SnCl_2 , 8 ml of 50% NH_4CNS and the total volume of solution about 80 ml.

(3) Ethyl ether got turbid by the water, and 10% acetone was added to remove the turbidity.

(4) The lower limit of determination by this method was 10 ppm and the standard deviation was ca. 1 ppm.

(Received Oct. 10, 1963)

カソーディックストリッピング電量分析法による微量鉛の定量

吉森 孝良, 郡 宗 司*, 武内 次夫**

カソーディックストリッピング法を微量鉛の分析法として利用した。すなわち, 鉛を過酸化鉛として陽極上に析出させ, つぎにこの極を陰極 (カソード) として, その電位を負方向に走査することによって得た溶出曲線 (電流-電位曲線) の面積から鉛を定量する方法を検討した。

鉛を電着させるには回転白金電極を用い, 溶出曲線の記録には直流ポーログラフと記録計 (感度 $0.08 \mu\text{A/mm}$) を使用した。0.05~1 μg の鉛の定量に適当な条件はつぎのとおりであった。電解液は 0.1M 硝酸アンモニウム溶液とし, 総容積 10 ml, pH 6 で使用した。電着条件としては, 極電位 1.3 V (vs. S. C. E.), 液温 40°C とし, 4 時間以上電着すると溶出曲線面積はほぼ一定値に達した。また溶出曲線は 1.2~0.2 V (vs. S. C. E.) で得られた。

1 緒 言

アノードディックストリッピングによる微量金属イオン

* 岐阜大学工学部: 岐阜県各務原市那加町

** 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

の定量法は¹⁾, 定量にさきだって目的物質を電極上に集めておくことができるため, 微量分析法として本質的に有利な条件をもっている。これと同じ考えかたで, カソーディックストリッピングを考えることができるが, これによって各種物質を定量したという研究はほとんどなく, わずかに Ball ら²⁾ や Shain ら³⁾ が微量の塩素や