技術報告

四臭化スズ蒸留分離-EDTA 滴定によるニオブ基多元合金中のスズの定量

檀崎 祐悦[®]，細谷 稔^{*}

(1983 年 11 月 11 日受理)

ニオブ基多元合金中の 1% 以上のスズを、四臭化スズ蒸留分離-EDTA 滴定法により定量し、良好な結果が得られたので報告する。試料を硝酸とフッ化水素酸に溶解し、硫酸を加えて、硫酸の白煙が発生するまで加熱蒸発した後、蒸留フラスコに移す。臭化水素酸を加え、マントルヒーター上で、二酸化炭素を通じながら、四臭化スズを蒸留し、希硫酸に吸収させる。塩酸と硝酸を加えて、水浴上で加熱し臭化水素酸を分解後、熱板上で加熱濃縮して、硫酸酸性溶液とする。EDTA を過剰に加え、pH をヘキサメチレンテトラミンで 5~5.5 に調節した後、キシレノールオレンジを指示薬として、過剰の EDTA を硝酸鉛標準溶液で滴定して、スズを定量する。

1 緒 言

超電導材料として、1% 以上のスズを含むニオブ基合金などの研究や実用化が活発である。そのため、正確なスズの定量法が要求されている。本報告では、合金成分としてニオブと共存するスズの定量法の確立を目的とした。対象とした試料は、ニオブ(48~49%) - チタン(48~49%) - スズ(4~2%) や微量のタンタルとハフニウムを含む銅-ニオブ(<30%) - チタン(<1%) - スズ(<10%) などである。

スズの定量法としては、フェニルフルオロン^{1)~5)}、ジチオール⁶⁾、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)⁷⁾ などによる吸光光度法や EDTA 滴定法^{8)~12)} などがある。吸光光度法で一般に広く使用されているフェニルフルオロン法では、共存元素を予備分離せずに定量している例¹¹⁾ も見られるが、ニオブも又フェニルフルオロンと発色して妨害し、しかも、ニオブに対する適当なマスキング剤も見当たらない。そのため、ヨウ化物分離²⁾、蒸留分離³⁾ や水素化物分離⁵⁾ などの予備分離操作が必要である。又、このフェニルフルオロン法をはじめ、ジチオールや PAN などによる吸光光度法は、高感度でもあるため、mg オーダーのスズの定量には不適當である。

EDTA 滴定法においても、ニオブ基合金に対しては、マスキング剤を用いる方法⁸⁾¹⁰⁾ や pH の調節による方法¹²⁾ は適用が困難であり、予備分離しなければならない。ニオブ基合金中の mg オーダーのスズの予備分離法としては、合金の溶解や分離条件を考えると、臭化スズ蒸留分離法が適當であった。

臭化スズ蒸留分離法として、Plotnikova ら³⁾ は、ニオブ-スズ合金試料を硫酸と過酸化水素で分解した後、硫酸-臭化水素酸溶液とし、グリセリン浴中で 200 °C に加熱して、スズを四臭化スズとして蒸留分離し、留出液から臭化水素酸共存のままフェニルフルオロン吸光光度法によりスズを定量している。又、Nittis⁶⁾ は、ケイ酸岩石を硫酸、硝酸及びフッ化水素酸で分解し、硫酸白煙としてから、スズをスズ(II) に還元し、硫酸-塩酸-臭化水素酸溶液から、油浴上で 145~160 °C で二臭化スズとして蒸留分離後、留出液中の臭化水素酸を硝酸で分解して硫酸溶液とし、ジチオール吸光光度法によりスズを定量している。

本報告では、マントルヒーター上でスズを四臭化スズとして蒸留分離し、留出液中の臭化水素酸を硝酸で分解した後硫酸溶液とし、スズを EDTA 滴定する方法について検討し、良好な結果が得られたので報告する。なお、蒸留分離の際、報告されている蒸留分離法³⁾⁶⁾ では、温度調節が必要であるが、本報告による方法では、マン

* 東北大学金属材料研究所：980 宮城県仙台市片平 2-1-1

トルヒーター上で硫酸の白煙が発生するまで加熱すればよく、操作として単純である。

2 試薬及び装置

スズ標準溶液 (0.01 M) : 約 1.19 g のスズ (粒状, 試薬一級) を白金皿に正確に量り取り, 塩酸 (1+1) 50 ml で加熱溶解した後, ビーカーに移し, 過酸化水素水 5 ml を加えてスズを酸化し, 過剰の過酸化水素を煮沸して分解する。これを 1 l メスフラスコに移し, 塩酸 (1+1) 50 ml を加え, 水で定容とする。標定は EDTA 滴定により行った。

鉛標準溶液 (0.01 M) : 約 2.07 g の鉛 (粒状, 試薬一級) を正確に量り取り, 硝酸 (1+1) 20 ml で加熱溶解し, 水で 1 l とする。標定は EDTA 滴定により行った。

ニオブ (粉末, 99.9%) やキシレノールオレンジ(XO) など, その他の試薬は分析用試薬を使用した。

使用した蒸留装置 (石英製) は, Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Distillation apparatus

A: Distilling flask (300 ml), B: Dropping funnel, C: Condenser, D: Gas storing bottle (1 l), E: Mantle heater (100 V, 250 W), F: Beaker (300 ml)

3 実験及び結果

3.1 四臭化スズ蒸留分離-EDTA 滴定法

スズとして 20 mg 以下になるように試料 (約 500 mg 以下) を白金皿に採り, 硝酸 (1+1) 10 ml とフッ化水素酸 5 ml で加熱分解し, 硫酸 (1+1) 60 ml を加え,

硫酸の白煙が発生するまで加熱する。冷却後水で蒸留フラスコに移す。このとき液量は 60~70 ml 以内とする。受け器 (300 ml ビーカー) に硫酸 (3+17) 50 ml を入れる。装置をセットし, 二酸化炭素を約 50 ml/min の流速で通ずる。臭化水素酸 15 ml を滴下漏斗より加え, 蒸留フラスコをマントルヒーター上で加熱して白煙を発生させ, 約 5 分間白煙を持続させる。マントルヒーターを取り去り, 10 分間放冷する。臭化水素酸 15 ml を滴下漏斗より少しずつ加える。更にマントルヒーター上で加熱して, 約 5 分間白煙を持続させた後, マントルヒーターを取り除く。冷却管の内壁を水で洗浄し, 洗液は留出液に合わせる。なお, 蒸留装置は, 使用の都度水又は希硫酸を蒸留フラスコに入れて, から蒸留して洗浄した。

留出液に塩酸 20 ml 及び硝酸 20 ml を加え, 水浴上で加熱して, 臭化水素酸を分解する。大部分の臭化水素酸が分解し, 臭素が揮散してから, 熱板上で硫酸の白煙が発生するまで加熱する。更に加熱して, 約 2~3 ml まで濃縮する。放冷後水数 ml を加え, 加熱して塩類を溶解する。流水中で冷却後 0.01 M EDTA 25 ml を加え, 水で約 100 ml とする。ヘキサメチレンテトラミンで pH を 5~5.5 とし, XO を指示薬として, 鉛標準溶液 (0.01 M) で滴定する。

3.2 硝酸による臭化水素酸の分解の検討

Nittis⁶⁾ は, 臭化水素酸の分解に過酸化水素を使用すると, スズも揮散してしまうので, 硝酸を使用している。その際, 約 30 ml の臭化水素酸の分解に 60 ml の硝酸を使用している。しかし, 3.1 で述べた方法とは蒸留条件が異なるので, 臭化水素酸の分解に必要な硝酸量について検討した。すなわち, 標準スズ溶液 (0.01 M, $f=0.9976$) 10 ml に硫酸 (1+1) 15 ml 及び塩酸 20 ml を加える。水で約 120 ml とし, 臭化水素酸 30 ml 及び種類の量の硝酸を加え, 水浴上で臭化水素酸を加熱分解し, 以下, 3.1 の操作に従いスズを定量した。その結果を Table 1 に示す。これより, 15 ml 以上の硝酸が,

Table 1 Amount of nitric acid for the decomposition of hydrobromic acid†

HNO ₃ added/ml	Sn found/mg
0	0.18††, 0.24††
10	11.85, 10.65
15	11.87, 12.03
20	11.98, 11.85
40	11.88, 11.89

Sn taken : 11.84 mg; † HBr added : 30 ml; †† HCl added : 10 ml

臭化水素酸 30 ml の分解に必要であることが分かったので, 実験では 20 ml 使用することにした。なお, 塩酸は, これを添加しないと, 臭化水素酸分解後の加熱濃縮時に, しばしばスズが加水分解してビーカー内壁に付着し, スズの定量値が低くなるので, それを防ぐために加えた。

3.3 蒸留条件の検討

従来, 臭化スズの蒸留は, グリセリン浴³⁾あるいは油浴⁴⁾で留出温度を規制しているが, 本報告では, 簡単に, マントルヒーター上で硫酸の白煙が発生するまで加熱することにした。スズ標準溶液 (0.01 M, $f=0.9990$) 10 ml に硫酸 (1+1) 60 ml を加え, 硫酸の白煙が発生するまで加熱し, 放冷後蒸留フラスコに移す。臭化水素酸を 15 ml 又は 30 ml を加えて, 硫酸の白煙が発生するまで加熱し, 更に 5 分間保持して蒸留するか, あるいは臭化水素酸を 15 ml ずつ 2 回に, 又は 10 ml ずつ 3 回に分けて, 3.1 のようにして蒸留した。その結果を Table 2 に示す。これより, 臭化水素酸を 15 ml ずつ 2 回に, あるいは 10 ml ずつ 3 回に分けて加え, 蒸留すればよいことが分かった。従って, 本実験では, 15 ml ずつ 2 回に分けて加え, 蒸留することにした。なお, 5 分間白煙を発生させた後, 直ちに臭化水素酸を加えると, 溶液が留出液のほうに一部飛散するので, 10 分間放冷後に加えることにした。

Table 2 Distillation of tin tetrabromide

HBr added/ml	Sn found/mg
15	10.41, 10.51
30	11.21, 10.83
15×2	11.65, 11.70
10×2	11.55, 11.76

Sn taken : 11.86 mg

3.4 実験結果

3.1 により, 各金属 (使用した銅, ハフニウム, スズは粉末でない) で, ニッパーで適当な大きさに切断した) を混合した試料及び実際試料を分析した結果を Table 3 及び Table 4 に示す。スズの回収率は約 98 % 以上であった。又, ニオブ, チタン, 銅を各々 500 mg, タンタル 200 mg あるいはハフニウム 300 mg を量り取り, それぞれ個々に試料と同様に 3.1 により操作した。そして, 加えた EDTA が実験上消費されなかったことによって, これらの金属は留出されないことを確認した。

Table 3 Determination of tin in mixed samples

Sample	Composition/mg						Sn found/mg
	Cu	Nb	Ti	Ta	Hf	Sn	
a	507					13.19	13.27
b	500					12.64	12.50
c		501				13.10	13.15
d		502				12.98	12.92
e			501			12.89	12.61
f			502			13.24	13.16
g				201		12.75	12.57
h				202		13.83	13.79
i					303	11.93	11.82
j					302	12.11	12.18
k	51	20	10	10	11	20.64	20.60
l	50	10	20	10	10	20.25	20.13

Table 4 Determination of tin in alloys

Sample	Nominal composition of alloy/%				Sn found/%	
	Cu	Nb	Ti	Sn	Proposed method	Other method†
a		49	49	2	2.04 2.11	2.21 2.18
b		48	48	4	3.93 3.88	4.13 4.05
c††	<75	<30	<1	<10	6.84 6.87	7.16 6.73

† Hydride generation-phenylfluorone spectrophotometry⁵⁾;

†† Trace amounts of tantalum and hafnium are also contained.

この報告をまとめるに当たり, 御指導いただいた東北大学金属材料研究所武山主助教授並びに広川吉之助教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) G. Picasso, A. Pizzimenti : *Metallurg. Ital.*, **55**, 361 (1963).
- 2) A. M. Leblond, R. Boulon : *Chim. analyt.*, **50**, 171 (1968).
- 3) O. M. Plotnikova, N. A. Selezneva, A. I. Red'kina : *Izv. Akad. Nauk Kazakh. SSR, Ser. Khim.*, **1975** (1), 72.
- 4) E. M. Gitlina : *Zavod. Lab.*, **45**, 866 (1979).
- 5) 細谷 稔, 今野栄行, 武山主助 : 分化, **32**, 444 (1983).
- 6) G. D. Nittis : *Rass. Chim.*, **25**, 390 (1973).
- 7) K. Rakhmatullaev, Kh. S. Abdullaeva, B. V. Rakhimova, M. S. Mirkamilova : *Uzb. Khim. Zh.*, **1981** (5), 13.
- 8) Z. V. Pastukhova, L. G. Kuryakova : *Zavod. Lab.*, **35**, 557 (1969).
- 9) E. I. Denisov, E. K. Mandrazhi : *Zh. Anal. Khim.*, **29**, 594 (1974); *J. Anal. Chem. USSR*, **29**, 508 (1974).
- 10) M. Goldstein, G. Kober : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **279**, 287 (1976).
- 11) Yu. M. Yukhin, S. I. Belogurova, N. M. Meshkova, G. A. Baglai : *Zavod. Lab.*, **46**, 887 (1980).

- 12) 檀崎祐悦, 佐瀬正彦, 木村 仁: 分化, **30**, T81 (1981).

☆

Determination of tin in niobium-base alloys by EDTA titrimetry after distillation of tin tetrabromide. Yûetsu DANZAKI and Minoru HOSOYA (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai-shi, Miyagi, 980)

The EDTA titrimetric or spectrophotometric determination of tin (>1 %) in niobium-base alloys usually requires a separation of tin from the matrix. The separation procedure was investigated. The EDTA titrimetry after distillation of tin tetrabromide offered good results. The spectrophotometry was not suitable for the determination of tin contained more than 1 % in the alloys. Procedure: a sample (<20 mg as tin) was dissolved with 10 ml of HNO_3 (1+1) and 5 ml of HF. Evaporate the solution to the evolution of SO_3 fume after adding 60 ml of H_2SO_4 (1+1), and transfere the solution to the distilling flask with water. After adding 15 ml of HBr, distillation was continued in a

stream of CO_2 on a mantle heater to the evolution of fume of SO_3 , and the distillate, SnBr_4 was absorbed in 50 ml of H_2SO_4 (3+17). After standing for 10 min at the room temperature, 15 ml of HBr was added to the distilling flask, and distille the solution in which tin remains as SnBr_4 . Evaporation was carried out untill the distillate was concentrated to 2~3 ml, after decomposition of HBr with HCl (20 ml) and HNO_3 (20 ml) on the warm bath. The salts in the distillate were dissolved with several ml of water on heating. After cooling the solution, 25 ml of a 0.01 M EDTA solution were added to it, and adjusting the pH of the solution to 5.0~5.5 with hexamethylenetetramine, the excess EDTA was titrated with a 0.01 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ standard solution by using xylenol orange as an indicator.

(Received November 11, 1983)

Keyword phrases

EDTA titrimetry of tin in niobium-base alloys; separation by distillation of tin tetrabromide.

誘導結合プラズマ発光分析法によるニオブ, チタン, ジルコニウムを構成成分とする材料の分析

——ニオブ, チタン及びジルコニウムの定量——

並木美智子[®], 広川吉之助*

(1983 年 11 月 21 日受理)

誘導結合プラズマ発光分析法により, 銅-ニオブ-タンタル-チタン合金中のニオブ, チタンの定量, ニオブ-タンタル-チタン合金中のニオブ, チタンの定量, 及び炭化ケイ素-ジルコニウム焼結体中のジルコニウムの定量など合金中多量成分の定量法を検討した. 共存元素の妨害はスペクトル線の重複に起因する場合がほとんどであったので定量元素の測定波長における全発光強度から共存元素のその波長における発光強度の値を差し引くことにより補正した. 本法では数十 % という多量成分を定量するために分液などの操作が必要な場合もあるが試料溶解後直ちに発光強度を測定できるので迅速定量法として応用できる利点がある.

1 緒 言

超電導材料の開発に伴い, 多量のニオブとともに銅, スズ, チタン, タンタル, ガリウムなどの元素が含まれ

る材料の分析が必要となっている. 又形状記憶合金や水素吸蔵合金, 更に耐熱材料などチタンやジルコニウムなどを多量に含む合金の研究開発も活発で, これら材料の迅速定量法が要望されてきた. しかしニオブとタンタル, ジルコニウムとチタンなどの相互分離は困難であり適当な容量分析法も見当たらない. 著者らはこれらの元

* 東北大学金属材料研究所: 980 宮城県仙台市片平 2-1-1