^{182}Ta 及び ^{95}Nb を利用した鉄鋼中の Ta 及び Nb の定量法の研究

天 野 恕*

Hiroshi Amano: Radiometric Titration of Niobium and Tantalum in Steel (II). Studies on Analytical Methods for Trace Elements in Metals Using Radioactive Isotopes. The methods of determination and separation of Nb and Ta in steels were studied using the radioactive isotopes ^{95}Nb and ^{182}Ta as tracer and radioactive indicators. It was found from the experiences that the perchloric acid-hydrolysis separation method was most superior for separating Nb and Ta from Fe and that after a single separation from Fe, Nb and Ta could be successfully titrated with cupferron solution using Ta-182 as the radioactive indicator.

(Received July 28, 1958)

I. 緒 言

Nb または Ta は鋼の耐熱性を増す目的で特殊鋼中に 0.05 ~ 2.0 % 加えられ、また近時著しく進歩した耐熱合金にあつては Ni および Co を主成分とし、Nb, Ta 10 ~ 30 % が添加されている。

Nb, Ta が鉄鋼中に添加される場合にはこれだけが単独に添加される場合の他に W, Mo および V が伴う場合が多い。従つて鋼中の Nb または Ta の正確なる定量には可成の困難が伴う。鋼中の Ta または Nb の定量法としては重量法⁽¹⁾⁽²⁾、光度定量法⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾が主であり、容量法⁽⁶⁾はあまり行われていない。

一般には重量法により Nb と Ta の含量を求め、必要に応じて容量法または光度定量法によつて、Nb または Ta のいずれか一方の量を定め、Nb と Ta の含量との差から他方を求める方法がとられている。

著者は第 1 報⁽⁷⁾において放射性同位元素を用いて鋼中 Zr 分析法の検討を行つたが、引き続き放射性同位元素 ^{95}Nb および ^{182}Ta を用いて鋼中の Nb と Ta の分離法の検討ならびにクペロン溶液を用いる放射滴定法により Nb と Ta の含量を求める方法を実施したのでその結果を報告する。

II. 使用機器および試薬

* 東北大学金属材料研究所

** 放射性同位元素による金属材料中微量成分の分析法の研究 (第 2 報)

- (1) L. Silverman: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6 (1934), 487.
- (2) T. R. Cunningham: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10 (1938), 233.
- (3) J. L. Kassner, A. Gracia-Porrata and E. L. Grove: Anal. Chem., 27 (1955), 492.
- (4) 後藤, 柿田: 本誌, 11 (1947), No. 10 33.
- (5) J. L. Martirand, W. J. Bayer: Anal. Chem., 25 (1953), 1340.
- (6) Oldrich Tomicsek and K. Spurny: Chem. Listy, 46 (1952), 9.
- (7) 天野: 本誌, 21 (1957), 260.

1. 放射性追跡子溶液

(1) ^{95}Nb 追跡子溶液

ZrO₂ irradiated unit 中には ^{95}Zr の娘元素として ^{95}Nb が存在している。

これより Wilkinson と Grummitt⁽⁸⁾ の方法により炭酸カリウムと硝酸カリウムの混合塩で熔融後水酸化カリウム溶液で溶出し、ZrO₂ を残渣中に ^{95}Nb を溶液中に分離する。濾液に亜硫酸ガスを飽和し、濾紙パルプを加えて暫時煮沸し、濾過する。沈澱を濾別し、灼熱灰化後弗化水素酸に溶し、これに硫酸を加えて白煙まで熱する。冷却後、蓚酸溶液にてうすめて定容として使用する。この溶液の放射活性度は約 3000 cpm/mL であつた。

(2) ^{182}Ta 追跡子溶液

^{182}Ta 溶液は英国 Harwell 製の ^{182}Ta -irradiated unit (Ta 線) より製した。Ta* 線の純度は 99.9 % であつたので ^{182}Ta の崩壊により生ずる ^{182}W の除去にのみ留意した。すなわち Ta* 線を弗化水素酸に溶かし、硫酸を加えて白煙まで熱する。ついで室温まで冷却し蓚酸溶液にてうすめて、濾過した後、蓚酸溶液にて定容までうすめて用いた。溶液の放射活性度は約 25,000 cpm/mL であつた。

2. 計数装置

計数には東芝製 100 進形 Geiger-Müller 計数器を用いた。乱用 G. M. 管は β 線用で試料と窓との距離は 2 cm とした。

3. 試 薬

(1) Nb 標準溶液

99.9 % の Nb 金属粉末を弗化水素酸および硫酸に溶かし白煙まで熱する。これを蓚酸溶液で稀めて、最終的には硫酸 3.6 N, 蓚酸 2 % となる如くした。

溶液 1 mL には Nb として 0.25 mg を含む。

(2) Ta 標準溶液

99.9 % の Ta 金属粉末より Nb と同様に製した。標準溶液 1 mL は 0.36 mg の Ta を含む如くした。

- (8) G. Wilkinson and W. E. Grummiff: Nucleonics, 9 (1951), 52.

(3) クペロン溶液

最純品をエチルアルコールで再結晶したもの 0.1g を水 100 mL にとかけて製した。この溶液の力価は Ta 標準液を用いて正確に求めておく。

以上の外用いた試薬類はすべて試薬 1 級または特級を用いた。

III. 実験およびその結果

1. Ta および Nb の鉄よりの分離

(1) 加水分解法における酸の種類の影響

電解鉄 3g をとりこれに Si の標準溶液(鉄に対し 0.01 % となる如く加えた)および ^{182}Ta で標識した Ta 標準溶液または ^{95}Nb で標識した Nb 標準溶液を加えて製した合成試料により、加水分解法による Ta, Nb と Fe の分離を検討した。

実験方法は第 1 報⁽⁷⁾に用いたと同様の方式であつてその結果を Fig.1 に示す。

Fig.1 The schematic diagram of acid hydrolysis-separation method.

試料には最初塩酸+硝酸(3+1)20mL を加え、完全に溶解した後に硫酸 10 mL または過塩素酸 10 mL を加え、白煙を発生するまで熱した。最終液性を塩酸酸性とする場合は、最初添加した混酸が殆んど蒸発した後に塩酸 10mL を加え、再び乾涸するまで熱した後に 6N-塩酸 10mL を加えた。亜硫酸ガス飽和水溶液を 50 mL 加え、さらに温水を加えて全容を 150~200 mL とした後に迅速に濾過し濾紙上の残渣は温水でよく洗った後白金ルツボに移し灰化した後恒量を求める(これを P_1 とする)。放射性 Ta を加えた方の試料から得た濾液に非放射性 Ta を加えた方の試料より得られた残渣を濾紙と共に加え、濃縮して濾紙を完全に分解する。再び白煙発生まで熱した後、前と同様に処理して沈澱 P_2 を得る。濾液には Ta または Nb 標準溶液を加えて、沈澱操作を行い沈澱 P_3 を得る。

P_1 , P_2 および P_3 のそれぞれについて計数値を求め、これらの合計に対するそれぞれの比を 100 倍して計数%を求めた。Table 1 に示す如く、塩酸、過塩素酸を用いた

場合には SiO_2 と共に 99.06%, 99.80% の Ta または Nb が分離されて来ている。特に過塩素酸の場合は P_3 には放射能が認められず、分離が極めて完全に行われている

Table 1 The results of acid hydrolysis separation method. Nb+Ta from Fe.

Acidity of sample solution	Counts % of 1st precipitate (P_1)	Counts % of 2nd precipitate (P_2)	Counts % of 3rd precipitate (P_3)
6N-HCl	99.06	0.69	0.25
3N-HClO ₄	99.80	0.21	—
3N-H ₂ SO ₄	97.81	2.34	0.35

と考えられる。硫酸を使用した場合は最も分離が不完全であつたが、これは Ta または Nb と SO_4^{2-} が錯塩を形成して一部が濾液中に逃れるためではないかと考えられる。

(2) イオン交換法による Fe との分離

前述の如く試料を処理した際に Nb および Ta の一部が濾液中に逃れることがある。一旦白煙とした後に亜硫酸ガス飽和溶液を加える操作を行わずに、稀酸 5% 溶液 50mL その他を加えて煮沸して、Ta と Nb を溶液に残存してケイ酸と共に分離することを試みた。濾液はさらに陰イオン交換樹脂ダイヤイオン A (40 mesh, カラム径 1cm, 樹脂柱の長さ 10 cm, R-C1 型) を充たしたカラムを通して後、流過液、10% 稀酸溶液による溶離液および樹脂の後成液のそれぞれについて計数測定を行い、これらと先のケイ酸の沈澱中の Nb, Ta の分配を検討した。

計数値%の求め方は III-1-(1) に述べたと同様に行つた。操作系統図は Fig.2 に示してある。

Fig.2 The schematic diagram of ion-exchange separation method.

結果は Table 2 の如くであつた。

すなわち、塩酸、過塩素酸の場合にはケイ酸と共に 97% の Ta または Nb が存在し濾液中に逃れて樹脂に吸着さ

Table 2 The results of ion exchange separation method. Nb+Ta from Fe.

Composition of sample solution	Counts % of 1st precipitate (P ₁)	Counts % of 2nd precipitate (P ₂)	Counts % of 3rd precipitate (P ₃)	Counts % of 4th precipitate (P ₄)
1 N-HCl + 5%-H ₂ C ₂ O ₄	97.10	2.47	0.11	0.32
0.5NHCIO ₄ + 5%-H ₂ C ₂ O ₄	97.43	2.09	0.27	0.21
2N-H ₂ SO ₄ + 5%-H ₂ C ₂ O ₄	0.01	1.33	98.61	0.05
2N-H ₂ SO ₄ + 5%-H ₂ C ₂ O ₄ + 3% NH ₄ SCN	93.85	6.08	0.06	0.01

れるのは 0.5 % 程度であつた。硫酸 (2N)+ 蓚酸 (5%) の条件ではケイ酸と殆んど共沈せず、かつ濾液中に残つたものは約 98 % が樹脂に吸着される。しかしながら、通過液中になお 1 % 以上が存在していて定量的分離は行われていなかった。硫酸 (2N)+ 蓚酸 (5%) 溶液にさらにロダンアンモニウム 3g を添加した条件においては、Nb, Ta は SCN⁻ と錯塩を形成してケイ酸と共沈する率を減じ、かつ樹脂に完全に吸着されるかも知れぬと考えられた。この際 Fe も SCN⁻ と当然錯塩を形成するが、酸性が強いので錯イオンの形成は Nb, Ta に比して少いと考えられる。しかしながら結果は表に見る如くケイ酸と共に Nb と Ta の 93.85 % が残留して、予期の結果は得られなかつた。

以上(1)および(2)の結果より大量の鉄より Nb および Ta の分離法には過塩素酸による加水分解法が最良であることを知つた。

2. Ta および Nb のクペロンによる放射滴定法

(1) 放射滴定法の検討

加水分解法により得た Nb および Ta の沈澱は、なお鉄その他を含んで純粋ではない。従つてこれを正確に定量するには、沈澱を溶解した後に再沈澱を行わなければならぬ。この場合には沈澱を弗化水素酸+硫酸に溶解した後に硫酸白煙まで熱して弗化水素酸を駆出し、蓚酸 5% 溶液でうすめて硫酸 3N としてクペロンにより沈澱させるのが最も有効であつた⁽⁹⁾。また P.J. Elving らは Zr その他をクペロンにより電流滴定を行つている。よつて Nb および Ta をクペロンにより滴定し、かつその際 Ta の放射性同位元素を指示薬として利用することを試みた。

放射滴定においては品川⁽¹¹⁾その他の如く液浸型計数管を用いる方法が一般に行われているが、Fig. 3 に示す如く、通常の計数管を倒立し、その上部に小型三角フラスコをおいて底面より液の放射能を測定する方法を採用した。

(9) Hillebrand: *Applied Inorganic Analysis*, (1953), 596.

(10) P. T. Elving and E. C. Olson: *Anal. Chem.*, (1955), 1817.

(11) 品川, 松尾, 吉田: *分析化学*, 4 (1955), 139.

この方法によれば特殊な計数管を用意する必要がなく、簡便であるが、使用する三角フラスコが

Fig. 3 Mounting of counting system for supernatant liquid.

同じ放射能透過率を示す必要がある。そのためには予め多数個のフラスコに放射性溶液の一定量をはかり取つて計数値を求め、各々の計数値が測定誤差内で一致するものをえら

んでおく必要がある。操作は Fig. 4 に示した如く行つた。

Fig. 4 The scheme for radiometric titration of Ta+Nb.

Fig. 5 に示したのは滴定曲線の一例であつて Table 3 に数種の Ta 標準液について行つた滴定結果を示す。結果は重量法と比較して充分満足すべき精度を示している。

(2) 妨害イオンの検討およびその除去法

加水分解法によつて Ta および Nb を Fe より分離した時には種々の元素がこれに伴つて Ta および Nb の沈澱を汚染して来る。

Table 3 The results of radiometric titration of Ta standard solution.

Ta taken (mg)	Ta found (mg)	
	Radiometric titration method	Gravimetric method
3.6	3.52	3.6
7.2	7.09	7.3
9.0	9.11	9.2

Ta の標準溶液に種々量の Fe, Mn, Mo, Ti, Zr, V およ
び W を添加して放射滴定を行った場合の結果を Table

Fig.5 The typical curves of radiometric titration of Ta with cupferron.

4 に示した。

Table 4 に見る如く Fe, Mn, Mo, Ti はそれぞれ 2~20 mg 共存しても妨害しない。V は 5.2 mg の共存でも異常な高値を与えるが、試料溶液に過塩素酸を加えて白煙発生まで熱した後、生じた沈澱を濾過分離し、その際に 7 N-NH₄OH 30 mL でよく濾紙上で処理したところ V が 13.0

Table 4 Interference of diverse ions.

Ions added (mg)	Ta taken (mg)	Ta found (mg)	Difference (mg)	Ta found after special treatment (mg)	Difference (mg)
Fe	2	3.6	0.0	No treatment	3.9* +0.3
	5	3.7	+0.1		
	20	3.5	-0.1		
Mn	2	3.4	-0.2		
	5	3.8	+0.2		
	20	3.6	0.0		
Mo	2	3.4	-0.2		
	5	3.8	+0.2		
	20	3.8	+0.2		
Ti	2	3.3	-0.3		
	5	3.6	0.0		
	20	3.6	0.0		
Zr	5	3.5	-0.1		
V	2.6	—	—		
	5.2	5.4	+1.8		
	13.0	8.6	+5.0		
W	2	2.8	-0.8	No treatment	3.5* -0.1
	5	2.9	-0.7		
	20	2.6	-1.0		

*After the acid hydrolysis separation, the residues were washed with NH₄OH.

mg 共存した場合もその影響は除けた。W の場合は V と異なつて負の誤差を与えるが、これも V と同じく NH₄OH で処理すれば妨害は除ける。

(3) Ta および Nb の放射滴定法

(1) および (2) の実験結果より Ta, Nb の放射滴定法を次の如く定めた。

試料 5~10 g をビーカーに秤取する。塩酸 + 硝酸 (3 + 1) 20 mL を徐々に加える。急激な反応が絡つたら徐々に加熱して試料を完全に溶解させる。過塩素酸 10 mL を加えて加熱蒸発を続け強く白煙を発生させる。加熱を止め放冷した後亜硫酸ガス飽和水溶液 50 mL と温水を加えて全容を 160~200 mL とし、しばらく加熱する。迅速に濾過し濾紙上の残渣は温水で数回洗う。この時 V または W が存在しているならば 7 N-NH₄OH 30 mL を数回に分けて、

濾紙上の沈澱を洗つてこれらを除く。

沈澱は白金ルツボに移して徐々に炭化、灰化する。少時灼熱した後放冷し、H₂SO₄ 数 mL と HF 少量を加えて熱板上で加熱し SiO₂ を揮散させる。硫酸白煙を強く発生するまで熱した後、放冷し、10% 硝酸溶液 50 mL に H₂SO₄ 10 mL を加えた温溶液でルツボ内容を 100 mL メスフラスコに洗い移す。水で正しく標線に合わせる。この溶液の 5 mL 宛をビペットではかりとり、遠心分離管 (容量 30 mL) に分け入れる。放射性 Ta を含む指示溶液 5 mL をそれぞれに加え、クベロン標準溶液を各々に 0.5 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL, 6 mL, および 8 mL, づつビュレットより加える。水を正確に加えて全容を 18 mL にする。約 80° の湯浴中に 5 min 放置した後遠心分離器により 3000 rpm で生じた沈澱を分離する。上澄液 5 mL を三角フラスコに移して計数を求め図上より終点を求めて、指示溶液中の放射性 Ta の量を差し引いて試料中の Ta の当量値を求める。

この方法においては、Nb および Ta は両者の当量値の和として得られるので、別の方法で Na または Ta の一方を求め、含量との差より他方を求める方法が必要となる。これについては Ta の同位元素稀釈分析法による定量法を検討中であり、次報に発表する予定である。またこの実験では半減期その他の点より主として ¹⁸²Ta を用いたが、⁹⁵Nb を用いても全く同じような滴定曲線が得られる。

Table 5 に電解鉄 5 g, Si 5 mg に Ta 3.6 mg, Nb

Table 5 The results of radiometric titration of Nb + Ta in synthetic sample.

Composition of sample	Nb + Ta found (in millimole)	Nb + Ta calculated (in millimole)
Electrolytic Fe 5g	0.0937	0.094
Si 5mg	0.0934	
Ta 3.6mg(0.017mmol)	0.0945	
Nb 7.2mg(0.077mmol)	0.0933	
	mean 0.0939	

3.2 mg を加えた合成試料について行った滴定法の結果を示す。結果は十分に満足すべき値を得た。

IV. 結 言

(1) 鉄鋼中の Nb および Ta の分離法を放射性追跡子を用いて検討した。

(2) Nb および Ta の鉄よりの分離は過塩素酸によりケイ素と共に加水分解させて、亜硫酸ガス飽和水溶液で処理することにより完全に行われる。

(3) Nb および Ta の含量をクベロンによる放射滴定で求める際の簡便なる方法を定め満足すべき結果を得た。

(4) 放射能滴定に際しての Fe, Mn, Mo, Ti, Zr, V および W の妨害を検討し V および W の他は妨害しないことを知った。また V および W もアンモニア水による処理で妨害を除けることをたしかめた。

終りに著者は本実験を御指導いただいた東北大学金属材料研究所後藤秀弘教授に深謝する。