吸光光度法による耐熱鋼中のニオブの定量*

榊

隆**

Takashi Sakaki: On the Determination of Niobium in Heat Resisting Steel by the Spectrophotometric Method. This experiment was conducted on the spectrophotometric method with xylenol orange, for the purpose of establishing a simple and accurate determining method for obtaining the amount of niobium in heat resisting steel.

First of all, the condition for the formation of the xylenol orange complex salt of niobium was studied. Next, the effect of the coexisting elements was determined experimentally, and the procedure was decided.

The xylenol orange complex salt of niobium is formed quantitatively in a short period in a tartaric acid solution of pH 3.00~3.35 by heating in a boiling water bath. The absorption maximum of this complex salt is at 530~565 milli microns.

In this experiment, the absorbance was measured at 565 milli microns. At this wavelength, the relation between the amounts of niobium and the absorbance followed Beer's law in the range from 0.00 to 0.25 mg/100 mL of niobium.

In this method, there is no significant effect even in case 0.5 mg each of chromium, cobalt, tantalum and titanium, 0.1 mg of copper, 3 mg of iron, 1 mg each of manganese and nickel, 10 mg of molybdenum, and 20 mg of tungsten are contained in the separated sample solution. Aluminum, vanadium and zirconium interfere markedly.

Potassium pyrosulfate which is used for the fusing of niobium pentoxide will be harmful. However, this effect appears constant in the range from 0.4 to 0.6 g in the separated sample solution.

As a result of the experiment, the author succeeded to establish a method in which 0.1 to 5% of niobium in heat resisting steel can be measured easily and accurately. The amount of niobium in actual samples was measured by this method with satisfactory results.

(Received December 2, 1963)

I. 緒 言

ニオブの定量法には重量法⁽¹⁾, 容量法⁽²⁾および吸光光度法としてピロガロール法^{(1)(3)~(6)}, モリブデン青法⁽⁷⁾⁽⁸⁾,

チオシアネート法^{(9)~(14)}, オキシソ法⁽¹⁵⁾, ハイドロキノ法⁽¹⁶⁾, キンレノールオレンジ法⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾などがある。これら

** 日本特殊鋼株式会社研究所 (Japan Special Steel Co., Ltd., Research Laboratory, Tokyo)

* 1963 年 10 月本会名古屋大会に発表

- (1) JISG.1231 (1958) 鋼のニオブ (タンタルを含む) 分析方法.
- (2) 日本学術振興会編: 鉄鋼化学分析全書 下巻 (1952), 349 (日刊工業新聞社).
- (3) N.F.Krisvoshlykov and M.S.Platonov: J. Appl. Chem., **10** (1937), 184.
- (4) N.F.Krisvoshlykov: Trudy L.K.Kh. T., **7** (1937), 103.
- (5) 後藤, 柿田: 本誌, **11**, No.10 (1948), 33.
- (6) 梁, 望月, 梶山, 三崎: 分析化学, **4** (1955), 499.
- (7) A. L. Davydov, Z. M. Vaisberg and L. E. Burkser: *Zavodskaya Lab.*, **13** (1947), 1038.

- (8) 向江脇: 分析化学, **8** (1959), 219.
- (9) H. Freund and A. E. Lenitt: *Anal. Chem.*, **23** (1951), 1813.
- (10) G. W. C. Milner and A. A. Smaless: *Analyst*, **79** (1954), 425.
- (11) B. McQuiffie, W. R. Bandi and L. M. Melnick: *Anal. Chem.*, **31** (1959), 1311.
- (12) R. Rosotte and E. Jandon: *Chim. Anal.*, **41** (1959), 229.
- (13) R. S. J. Emery: *Metallurgia*, **59** (1959), 101.
- (14) 荒川, 山下: 学振 19 委 (昭和 35), 5803.
- (15) J. L. Kassner and E. L. Grove: *Anal. Chem.*, **27** (1955), 492.
- (16) 川畑, 望月, 三崎: 分析化学, **11** (1962), 188.
- (17) 石渡, 大西: 分析化学, **11** (1962), 576.
- (18) A. K. Babko and M. I. Shtokalo: *J. Anal. Chem. USSR.*, **17** (1962), 1068.

の方法のうち鉄鋼中のニオブの定量法として一般に用いられている方法は、JIS 法として規定されている重量法⁽¹⁾およびピロガロールによる吸光光度法⁽¹⁾である。しかしこれらの方法においては、亜硫酸ナトリウムおよびタンニン酸を用いる加水分解法によつて、鉄、ニッケル、クロム、コバルトなどのベースメタルからニオブ(タンタルを含む)を分離して定量しているが、タングステン、モリブデン、チタンなどを含有する場合は、これらの元素が共沈して妨害するので、さらに複雑な分離操作あるいは補正操作を行なう必要がある。したがつてこれらの方法によつて、タングステン、モリブデン、チタンなどを多量に含有する耐熱鋼中のニオブを定量する場合は、操作が複雑になり、熟練と長時間を要する。そこで Babko ら⁽¹⁸⁾が珪酸塩中のニオブの定量に応用したキシレノールオレンジによる吸光光度法の基礎条件を検討し、耐熱鋼中のニオブ定量への応用を試み、定量法の簡略化を図つた。その結果、比較的簡単にしかも精度よく定量し得る方法を確立することができたので報告する。

II. 試 薬 お よ び 装 置

1. 試 薬

(1) ニオブ標準溶液 (1 mL=1.0 mg Nb): 特級五酸化ニオブ (Nb_2O_5) 0.716 g を磁製ルツボにはかりとり、ピロ硫酸カリウム 10 g を加えて加熱融解し、冷却後融塊を酒石酸溶液 (10%) の適量を用いて加熱溶解し、冷却したのち酒石酸溶液 (10%) で正確に 500 mL にうすめ標準溶液を調製した。この標準溶液のニオブ含有量はクペロン分離重量法⁽¹⁹⁾によつて標定した。

(2) 酒石酸溶液: 2% および 5% の水溶液を調製した。

(3) キシレノールオレンジ溶液 (0.05%): 特級キシレノールオレンジ (以下 XO と略記) 0.5000 g を適量の 0.01 N 塩酸に溶解し、0.01 N 塩酸で正確に 1 L にうすめて調製した。

(4) L-アスコルビン酸溶液 (1%): 特級 L-アスコルビン酸 1 g を水 100 mL に溶解し調製した。この溶液は使用のつど調製した。

(5) 水酸化ナトリウム溶液 (5%): 特級水酸化ナトリウム 50 g を適量の水に溶解し、冷却後水で 1 L にうすめて調製した。

(6) P-ニトロフェノール溶液 (1%): 特級 P-ニトロフェノール 1 g をエチルアルコール 100 mL に溶解し調製した。その他実験にはすべて特級試薬を使用した。

2. 装 置

(1) 日立製分光光度計 EPU-2A 型, セル 10 mm

(2) 東亜電波製ガラス電極 pH メーター HM 5A 型

III. 実 験 方 法

ニオブ標準溶液の一定量を 100 mL のメスフラスコに分

(19) 榊: 学振 19 委 (昭和 36), 5805.

取し、酒石酸溶液 (2%) で正確に 100 mL とし試料溶液とする。これより 10 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、P-ニトロフェノール溶液 (1%) を指示薬として水酸化ナトリウム溶液 (5%) で中和したのち酒石酸溶液 (5%) を加えて酸度を調整する。これに L-アスコルビン酸溶液 (1%) および XO 溶液 (0.05%) を加え水で正確に 100 mL とし、沸とう水浴中で加熱して Nb-XO 錯塩を生成させ、流水中で室温まで冷却する。この溶液の一部を 10 mm のセルにとり水を対照として吸光度を測定する。

IV. 基 礎 実 験

1. 吸 収 曲 線

ニオブ 0.1~0.3 mg, 水酸化ナトリウムで中和後の酒石酸溶液 (5%) の添加量 5 mL (pH 3.35), XO 溶液 (0.05%) の添加量 10 mL とし、沸とう水浴中で 10 分間加熱して生成させた Nb-XO 錯塩および XO 溶液 (空実験溶液) の吸光度を測定し吸収曲線を求めた。結果は Fig. 1 に示すよう

Fig. 1 Absorption curves.

に XO 溶液 (空実験溶液) を対照とした場合の Nb-XO 錯塩の吸収極大は、ニオブ 0.1 mg の場合 530 mμ, 0.2 mg および 0.3 mg の場合 565 mμ にあり、水を対照とした場合の XO 溶液 (空実験溶液) の 565 mμ における吸収 (空実験値) は、530 mμ におけるその約 1/5 である。この結果から吸光度の測定波長として 565 mμ を選んだ。

2. Nb-XO 錯 塩 の 生 成 条 件

(1) 酒石酸溶液 (5%) 添加量の影響

水酸化ナトリウムで中和後の酒石酸溶液 (5%) の添加量を 1~10 mL とし、その影響を検討した。結果は Fig. 2 に示すように 5~9 mL (pH 3.35~3.00) にて一定の吸光度が得られた。したがつて酒石酸溶液 (5%) の添加量は 6 mL とした。

(2) L-アスコルビン酸溶液 (1%) 添加量の影響

鉄などの還元を用いる L-アスコルビン酸溶液 (1%) の添

加量を 5~50 mL とし、その影響を検討した。結果は Fig. 3 に示すように 50 mL (0.5 g) 添加しても影響のないことを

Fig. 2 Effect of the amount of tartaric acid solution added.

Fig. 3 Effect of the amount of ascorbic acid solution added.

確認した。したがって L-アスコルビン酸溶液 (1%) の添加量は 10 mL とした。

(3) 加熱時間の影響

Nb-XO 錯塩生成時の加熱時間を 3~20 分とし、その影響を検討した。結果は Fig. 4 に示すように 5 分間以上加熱することにより一定の吸光度が得られた。したがって加熱時間は 10 分間とした。なお室温においては一定の吸光度に達するのに約 3 時間を要した。

(4) XO 溶液 (0.05%) 添加量の影響

XO 溶液 (0.05%) の添加量を 5~20 mL とし、その影響を検討した。結果は Fig. 5 に示すようにニオブ 0.1 mg の場合は 5~8 mL, 0.2 mg の場合は 8~10 mL, 0.3 mg の

場合は 10~15 mL にて一定の吸光度が得られた。したがって XO 溶液 (0.05%) の添加量は 10 mL とし、十分規正

Fig. 4 Effect of heating time.

Fig. 5 Effect of the amount of xylenol orange solution added.

することにした。

(5) 試料溶液分取量の影響

試料溶液の分取量を 2~20 mL とし、その影響を検討した。結果は Fig. 6 に示すようにニオブ 0.1 mg の場合は 5 mL, 0.2 mg の場合は 5~10 mL, 0.3 mg の場合は 10 mL を分取したときに最大の吸光度が得られた。したがって試料溶液の分取量は 10 mL とし、10 mL 以下の場合は空実験用試料溶液を添加して全量を 10 mL とし、操作することにした。

(6) Nb-XO 錯塩の安定性

沸とう水浴中で 10 分間加熱し、流水中で 5 分間冷却したのち Nb-XO の錯塩の経時変化について実験を行なった。結果は Fig. 7 に示すようにニオブ 0.1 mg の場合は 2 時間経過しても吸光度はほとんど変化しないが、0.2 mg および 0.3 mg の場合は 15 分以上経過すると吸光度は漸次

増加する。したがって冷却後 15 分以内に吸光度を測定する必要がある。

Fig. 6 Effect of the amount of separated sample solution.

Fig. 7 Stability of Nb-xylenol orange complex salt.

3. 共存元素の影響

結果は Table 1 に示すように分取した試料溶液中に、鉄 3 mg, タンタル 0.5 mg, タングステン 20 mg, モリブデン 10 mg, チタン 0.5 mg, ニッケル 1 mg, クロム 0.5 mg, コバルト 0.5 mg, マンガン 1 mg, 銅 0.1 mg が共存しても影響はない。アルミニウム, パナジウムおよびジルコニウムは妨害する。

4. 試料の前処理について

(1) 試料の分解

耐熱鋼は多種多様な元素を多量に含有し、王水を用いても分解に長時間を要し、また完全に分解できない場合が多い。しかし塩酸、硝酸およびフッ化水素酸の混酸を用いれば比較的簡単に分解することができる。実験においては試料秤取量を 0.1~1 g とし、塩酸 20 mL, 硝酸 5 mL およ

びフッ化水素酸 (46%) 3~4 mL を用いて分解することにした。この混酸を用いて H 46, 19-9 DL, LCN 155, S 816 な

Table 1 Effect of the coexisting elements.

Nb taken (mg)	Element added (mg)	Absorbance	Nb found (mg)	Difference (mg)
0.200	0	0.495	0.200	0
	Fe 3.0	0.495	0.200	0
	Ta 0.5	0.500	0.202	+0.002
	W 20.0	0.495	0.200	0
	Mo 10.0	0.495	0.200	0
	Ti 0.5	0.495	0.200	0
	1.0	0.470	0.191	-0.009
	Ni 0.5	0.495	0.200	0
	1.0	0.485	0.196	-0.004
	Cr 0.5	0.500	0.202	+0.002
	1.0	0.525	0.211	+0.011
	Co 0.5	0.500	0.202	+0.002
	1.0	0.520	0.209	+0.009
	Mn 1.0	0.495	0.200	0
	Cu 0.1	0.500	0.202	+0.002
	Al 0.01	0.550	0.219	+0.019
	V 0.01	0.500	0.202	+0.002
	0.05	0.680	0.266	+0.066
	Zr 0.01	0.500	0.202	+0.002
	0.05	0.620	0.244	+0.044

どの耐熱鋼を分解したが、5~10 分間で完全に分解することができた。試料分解後は過塩素酸 (60%) 20 mL をを加え加熱してクロムを重クロム酸に酸化したのち、さらに 5~10 分間強熱してフッ化水素酸などを完全に除去した。なおフッ化水素酸によつてビーカーが浸蝕されるが影響は全くなかった。

(2) ニオブの分離と試料溶液の調製

Table 1 に示した共存元素の許容量からも明らかなように、XO 法を耐熱鋼中にニオブの定量に適用するためには、ニオブをベースメタルから分離する必要がある。鉄鋼中のニオブの分離には一般に加水分解法が用いられているが、この実験においても JIS 法⁽¹⁾として規定されている亜硫酸ナトリウムおよびタンニン酸を用いる加水分解法によつて分離を行なつた。分離したニオブは灼熱して五酸化ニオブ (Nb_2O_5) としたのちピロ硫酸カリウムを用いて融解し、融塊を酒石酸溶液 (5%) 40 mL に加熱溶解し、冷却後水で正確に 100 mL とし試料溶液とした。

(3) ピロ硫酸カリウム使用量の影響

五酸化ニオブの融解に用いるピロ硫酸カリウム量を種々変えて実験を行ない、その影響を検討した。結果は Fig. 8 に示すように硫酸イオンは Nb-XO 錯塩の生成を妨害し、

吸光度を低下させるが、ピロ硫酸カリウムの使用量が4~6 g (分取した試料溶液中に 0.4~0.6 g) の範囲ではその影

Fig. 8 Effect of the amount of potassium pyrosulfate used.

Fig. 9 Effect of fusing time.

響は一定であつた。したがつてその使用量は 5 g とし、十分規正することにした。

(4) ピロ硫酸カリウム融解時間の影響

(3) の実験において、ピロ硫酸カリウムより生成される硫酸イオンが Nb-XO 錯塩の生成を妨害することを確認したので、ピロ硫酸カリウムの融解による無水硫酸の揮散の影響を検討するため、ピロ硫酸カリウムを融解しない場合と 650~700°C で 1~5 分間融解した場合とについて実験を行なつた。結果は Fig. 9 に示すように無水硫酸が揮散することにより吸光度は若干増加するが、融解時間が 2~5 分の範囲ではその影響は一定であつた。したがつて融解時間は 3 分間とした。なお JIS 法⁽¹⁾においては 650~700°C で約 7 分間強熱するよう規定しているので、3 分間の融解時間で酸化物を完全に融解し得るか否かを検討するため、五酸化ニオブ 0.05 g、五酸化タンタル 0.02 g および

酸化タングステン 0.05 g の混合酸化物をピロ硫酸カリウム 5 g を用いて融解し実験を行なつた。その結果、ピロ硫酸カリウムが融解してから 2 分以上加熱すれば酸化物は完全に融解されることを確認した。

5. 検量線の作成

以上の実験結果から定めたつぎの操作により検量線を作成した。

ピロ硫酸カリウム 5 g を正確に磁製ルツボにはかりとり、650~700°C で 3 分間加熱融解したのち融塊を酒石酸溶液 (5%) 40 mL に加熱溶解し冷却する。この溶液を 100 mL のメスフラスコに移しニオブ標準溶液 0~3.0 mL (Nb: 0~3.0 mg) を添加し、水で正確に 100 mL とする。これより 10 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、P-ニトロフェノール溶液 (1%) 2~3 滴を指示薬として加え、水酸化ナトリウム溶液 (5%) を滴加して中和したのち酒石酸溶液 (5%) 6 mL を加える。つぎに L-アスコルビン酸溶液 (1%) 10 mL およびキシレノールオレンジ溶液 (0.05%) 10 mL を

Fig. 10 Calibration curve of niobium.

正確に加え、水で正確に 100 mL とし、沸とう水浴中で 10 分間加熱したのち流水中で 5 分間冷却する。この溶液の一部を 10 mm のセルにとり、15 分以内に空実験溶液を対照として 565 mμ における吸光度を測定し、ニオブ量と吸光度との関係を求め検量線とする。

検量線の一例を Fig. 10 に示す。この検量線は、ニオブ 0.00~0.25 mg/100 mL の範囲でベールの法則が成立した。

V. 分析操作

以上の実験結果から分析操作をつぎのように定めた。

試料 0.1~1 g を 500 mL のビーカーにはかりとり、塩酸 20 mL、硝酸 5 mL およびフッ化水素酸 (46%) 3~4 mL を加え加熱分解する。これに過塩素酸 (60%) 20 mL を加え、引続き加熱して白煙を発生させクロムを完全に重クロム酸に酸化したのち、さらに 5~10 分間強熱してフッ化水素酸

などを完全に除去する。冷却後塩酸 15 mL を加えて塩類を溶解し、温水を加えて液量を約 200 mL としたのち亜硫酸

Table 2 Results of the determination of niobium in the actual samples.

Sample	Sample taken (g)	Recommended method		
		Aliquot	Absorbance	Nb found (%)
NBS 123b (Nb: 0.75%)	0.5000	5/100	0.410	0.75
			0.420	0.77
			0.410	0.75
			0.410	0.75
NBS 167 (Nb: 3.15%)	0.1000	5/100	0.340	3.12
			0.340	3.12
			0.350	3.20
			0.340	3.12
NBS 168 (Nb: 2.95%)	0.1000	5/100	0.320	2.94
			0.320	2.94
			0.325	2.98
			0.320	2.94
H 46 (Nb: 0.23%)*	1.0000	10/100	0.510	0.24
			0.505	0.23
			0.505	0.23
			0.510	0.24
19-9 DL (Nb: 0.39%)*	1.0000	5/100	0.415	0.38
			0.415	0.38
			0.420	0.39
			0.415	0.38
LCN 155 (Nb: 0.89%)*	0.5000	5/100	0.470	0.87
			0.470	0.87
			0.480	0.88
			0.470	0.87
S 816 (Nb: 3.65%)*	0.1000	5/100	0.405	3.72
			0.405	3.72
			0.400	3.67
			0.400	3.67

* Results of the determination by JIS method⁽¹⁾.

酸ナトリウム溶液 (10%) 100 mL およびタンニン酸 1 g を加え加熱して約 10 分間煮沸する。少量の口紙パルプを加えてしばらく放置したのち口紙パルプを用いて口過し、塩酸 (2+100) で 6~7 回洗浄する。沈殿を口紙パルプとともに磁製ルツボに移し、乾燥したのち灼熱して灰化する。これにピロ硫酸カリウム 5 g を正確に加え、650°~700°C で 3 分間加熱して融解する。冷却後融塊を酒石酸溶液 (5%) 40 mL に加熱溶解し、冷却したのち水で正確に 100 mL

とする。これより 10 mL または 5 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、5 mL を分取した場合は、検量線作成時調製した空実験溶液 5 mL を正確に加え全量を 10 mL とする。以下、検量線作成時の操作と同様に処理して吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線を用いてニオブ量を求める。

VI. 実 験 試 料 中 の ニ オ ブ の 定 量 結 果

上記の分析操作により NBS 標準試料および当社製耐熱鋼 (H 46, 19-9 DL, LCN 155, S 816) 中のニオブを定量した。結果は Table 2 に示すように標準値あるいは JIS 法⁽¹⁾による定量値とよく一致した結果が得られた。

VII. 結 言

(1) キシレノールオレンジによる吸光光度法の基礎条件を検討し、耐熱鋼中のニオブ定量への応用を試み、分析操作を規定した。

(2) ニオブは、pH 3.00~3.35 の酒石酸酸性溶液においてキシレノールオレンジと反応して波長 530~565 mμ に吸収極大を有する錯塩を生成する。この反応は、加熱することにより急速に進行する。実験においては、沸とう水浴中で加熱したが 5 分間で安定な錯塩が得られた。

(3) 実験においては、吸光度の測定波長として 565 mμ を選んだ。この波長において作成した検量線は、ニオブ 0.00~0.25 mg/100 mL の範囲でベールの法則が成立した。

(4) 分取した試料溶液中に、鉄 3 mg, タンタル 0.5 mg, タングステン 20 mg, モリブデン 10 mg, チタン 0.5 mg, ニッケル 1 mg, クロム 0.5 mg, コバルト 0.5 mg, マンガン 1 mg, 銅 0.1 mg が共存しても影響はない。アルミニウム、バナジウムおよびジルコニウムは妨害する。五酸化ニオブの融解に用いるピロ硫酸カリウムは、硫酸イオンを生成して妨害するが 0.4~0.6 g/100 mL の範囲ではその影響は一定である。

(5) 本法は、耐熱鋼中に含有される 0.1~5% のニオブの定量に適している。

(6) 本法を実験試料中のニオブの定量に適用し、満足すべき結果を得た。