

JAERI-M  
5094

ニッケル基合金中のホウ素，銅，タンタルの  
吸光光度定量法

1973年1月

橘田行雄・永井齊・関根敬一

大西 寛

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

ニッケル基合金中のホウ素、銅、タンタルの  
吸光光度定量法

日本原子力研究所・東海研究所・原子炉化学部

樋田行雄・永井 齊・関根敬一

大西 寛

(1972年12月26日受理)

日本原子力研究所の多目的高温ガス炉の開発において、耐熱合金の使用が計画されている。そのためニッケル基合金の分析方法を検討し、ここにホウ素、銅、タンタルの吸光光度定量法を報告する。

ホウ素(数 ppm以上)はメタノール蒸留により分離後 Hayes らのクルクミン法によつて定量できる。

銅については2方法を検討した。ひとつはEDTAをマスキング剤として、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムで抽出、光度定量するもので、0.003%以上の銅が定量できる。他は2',2'-ビキノリルを用いる抽出光度法で、0.002%以上の銅が定量できる。ジエチルジチオカルバミン酸塩を用いる場合は、吸光度が時間とともに減少する欠点がある。

タンタル(0.004%以上)は塩酸-フッ化水素酸溶液からメチルイソブチルケトンで抽出後、メチレンブルーを用いる抽出光度法で定量できる。

Spectrophotometric Determination of Boron, Copper,  
and Tantalum in Nickel-Base Alloys

Yukio TOITA, Hitoshi NAGAI, Keiichi SEKINE, and Hiroshi ONISHI  
Division of Chemistry, Tokai, JAERI

( Received December 26, 1972 )

In the multi-purpose high-temperature gas-cooled reactor being developed in JAERI, the employment of high-temperature alloys is considered. In this development, there arises the need for analysis of nickel-base alloys. The procedures, in this connection, of determination of boron, copper, and tantalum are described.

Boron (over a few ppm) is determined by Hayes and Metcalfe's curcumin method after separation by methanol distillation.

Two procedures have then been contrived for copper. One is extraction-photometry of copper diethyldithiocarbamate with EDTA for masking; down to 0.003 % of copper can be determined. The other procedure is extraction-photometry of the copper (I)-2,2'-biquinolyl chelate; down to 0.002 % can be determined. In the former case, absorbance of the extract decreases with time, however.

The determination of tantalum (down to 0.004 %) is made by the extraction-photometry of Methylene Blue fluorotantalate. Before determination, tantalum is separated by methyl isobutyl ketone extraction from hydrochloric-hydrofluoric acid solution.

1 ホウ素の定量法	3
2 銅の定量法( Na DDC法)	9
3 銅の定量法( 2, 2'-ビキノリル法)	12
4 タンタルの定量法	15

## Contents

1 Determination of boron	
2 Determination of copper (sodium diethyldithiocarbamate method)	
3 Determination of copper (2, 2'-biquinolyl method)	
4 Determination of tantalum	

# 1 ホウ素の定量法

## 1.1 まえがき

ニッケル基合金中のホウ素の光度定量法としては Burke らが濃硫酸中でジアントリミドで定量する方法を報告している。<sup>1)</sup>

ホウ素の発色試薬としては他にメチレンブルー、クルクミン、キナリザリン等が使われているが、メチレンブルーおよびクルクミンを用いると、ニッケル基合金中に定量を妨害するタンタルを含むものもあるので、ホウ素の分離が必要である。そこで著者らは長年使つているクルクミン法の応用を試みた。

まず試料を硫酸(1+1)で溶解後ホウ素を分離せずに Hayes らの方法<sup>2)</sup>、すなわち酢酸-硫酸溶液中でホウ素とクルクミンを反応させ、その後エタノールで希釈する方法を試みたが再現性がわるく成功しなかつた。従つて試料を溶解後ホウ素をメタノール蒸留により分離したのち、 Hayes らの方法でホウ素を定量する方法を検討し、数 ppm 以上のホウ素が定量できた。

## 1.2 試薬および装置

### 1.2.1 試 薬

硫酸：シリカ製蒸発皿に特級硫酸 100 ml をとり、45% フッ化水素酸約 5 ml を加えよく混ぜたのち、強い白煙が出るまで加熱し、精製したもの用いた。

メタノール：水酸化ナトリウムを少量加え、蒸留したものを用いた。

0.2N 水酸化ナトリウム：水酸化ナトリウム 4 g を水 500 ml に溶解した。

酢酸-硫酸溶液(1+1)：特級酢酸 100 ml に対し硫酸 100 ml を冷却しながら注意して加えた。

クルクミン溶液：クルクミン 0.313 g を酢酸 250 ml に溶解した。

エタノール：特級エタノール(99.5 vol.%)をそのまま用いた。

ホウ素標準溶液： $H_3BO_3$  0.5716 g を水に溶かし、正確に 100 ml に薄めた。この溶液(1.00 mg B/ml)を適宜、硫酸(1+1)で薄めた。

### 1.2.2 装 置

シリカ製蒸留装置：Fig. 1 に示すように、蒸留装置は蒸留フラスコ、メタノール滴下漏斗、冷却管およびアダプターからなつていて。フラスコの容量は約 300 ml であり、試料の溶解と蒸留に用いる。メタノール滴下漏斗の容量は約 50 ml であり、その先端はフラスコの底約 5 mm 上になるようにつくられている。著者らはこのような装置を 4 組並列に組立て実験を行なつた。

吸光度の測定には日立 139 形分光光度計、1 cm セルを用いた。

## 1.3 分析方法

試料 0.05~0.1 g を正確にはかりとり、蒸留フラスコに移す。硫酸(1+1) 15 ml を加え、フラスコの首の部分に滴下漏斗をつけ、ホットプレート上で加熱し、試料を溶解する。冷

却後蒸留装置を組立て、フラスコの部分を水の入つたビーカーに浸し、冷却管の下には0.2N水酸化ナトリウム溶液10mlを入れた100ml白金ざらを置き、冷却管の先端はその溶液に接触しているようにする。メタノール50mlを滴下漏斗から蒸留フラスコに加え、水浴をバーナーで加熱し、80~90°Cで内容物が沸騰後約4~5分間蒸留を行なう。次に冷却管の先端を水で洗い、留出液がアルカリ性であることを確かめたのち、留出液を低い温度のホットプレート上で蒸発乾固する。

残留物にクルクミン溶液3.0mlを加えホットプレート上で加熱、溶解したのち酢酸-硫酸溶液(1+1)3mlを加え、シリカ棒でよく混ぜたのち、30分放置する。エタノール約30mlを入れた100mlメスフラスコに白金ざらの内容物を移し、白金ざらをエタノールで洗い、その洗液をメスフラスコに移し、標線までエタノールで薄める。よく混ぜたのち、溶液の一部を遠心分離し、上澄液を1cmセルにとり、水を対照に555nmにおける吸光度を測定する。

検量線をつくるには、蒸留時の水の影響が大きいのでホウ素標準溶液は硫酸(1+1)で薄めたものを用い、たとえば0, 1, 3, 5μgのホウ素を蒸留フラスコにとり、硫酸(1+1)の液量を15mlにし、以上上の分析操作に従う。

#### 1.4 結果および考察

##### 1.4.1 発色時における水と硝酸イオンの影響

発色時における水と陰イオンとしてホウ素の定量にもつとも影響を及ぼすであろう硝酸イオンの影響について検討した(Table 1)。

水0.1ml共存するとホウ素の値は少し低いようであるが、0.05mlでは影響は認められない。硝酸イオンは1μmolまでしか共存が許されない。

##### 1.4.2 試料の溶解および硫酸(1+1)の量

試料の溶解に用いる硫酸の濃度および液量についての最適条件を検討した。まず硫酸濃度は1+1がもつともよく、試料0.1gの溶解に硫酸(1+1)15mlを用いた場合、試料によつてある程度差はあるが1~4時間加熱すれば溶解した。なお試料を溶解するための加熱によるホウ素の損失は認められなかつた。

次に硫酸(1+1)の量とホウ素の回収率の関係を分析操作に従い調べた。得られた結果をFig. 2に示す。

硫酸量によつてかなりの影響が見られるが試料0.1gを溶解するには硫酸(1+1)が15ml必要であるのでこの量を用いることにした。

##### 1.4.3 水の影響

蒸留を含めて検量線をつくる場合、はじめ硫酸(1+1)15mlに水で薄めたホウ素標準溶液を加えていたがホウ素の濃度が高くなるにしたがい、つまり水の量が多くなると直線からはずれることに気付いた。そこで蒸留前の水の影響について検討した。硫酸(1+1)15mlに水を0~2mlを加えホットプレート上で1時間加熱したのち分析操作に従いホウ素の回収率を調べた。得られた結果をFig. 3に示す。水1ml以下ではホウ素の回収率は90%以上であるが、水2mlが共存するとホウ素の回収率は83%であつた。従つてホウ素標準溶液は硫酸(1+1)で薄めたものを用い、蒸留前の硫酸(1+1)の液量を15mlにするのがよいことが

わかつた。

#### 1.4.4 検量線

検量線の一例を Fig. 4 に示す。

検量線(1)はホウ素標準溶液を直接白金ざらにとり、水酸化ナトリウム溶液中で蒸発乾固したのち、酢酸-硫酸溶液中でクルクミンと反応させて発色したものである。検量線(2)は分析方法に従つてつくつたものであり、(1)を基準にしてホウ素の回収率を求めるとき約93%であつた。空試験値の値は全分析操作法に従つた場合、吸光度で約0.05であつた。

#### 1.4.5 共存元素の影響

分析法に従つて、ニッケル基合金の主成分であるニッケル、クロム、鉄、コバルトおよび硝酸イオンの影響について検討した。得られた結果を Table 2 に示す。

金属イオンの組成、つまりニッケル、クロム、鉄の量は原研の核燃料・炉材料等分析委員会の中の炉材料分析専門部会の試料およびニッケル、クロム、コバルトは NBS 349 Waspaloy にほぼ準じた組成である。ニッケルは金属、クロム、鉄、コバルトは塩で加えた。ニッケルは100mg、クロム20mg、鉄10mg、コバルト20mgまで共存しても妨害はしなかつた。一方、硝酸イオンは0.1mmolまでしか共存が許されなかつた。

#### 1.4.6 分析例

1.3の分析方法に従つていくつかの試料を分析した。得られた結果を Table 3 に示す。

NBS 標準試料の値は少し低いので、硫酸(1+1)不溶性物中のホウ素を炭酸ナトリウムで融解後定量したが1ppm以下であつた。

共通試料A、Bは炉材料分析専門部会で共通試料として配つたもので、インコネルX750である。他社の分析値が報告されているがその値はAは10~16ppm、Bは23~28ppmである。他社で用いた方法は蒸留分離-キナリザリンおよび蒸留分離-メチレンブルー法である。No.1~No.3の試料はインコネルX750、No.4はインコネル713、No.5,6はインコネル600、No.7,8はインコロイ800、No.9はハステロイXである。

### 1.5 結論

数ppm以上のホウ素の定量法を開発した。試料をはかりとり、シリカ製蒸留フラスコに移し、硫酸(1+1)を加え加熱、溶解した。蒸留装置を組立てたのちメタノールを加え、水浴中でホウ素を蒸留分離した。留出液はアルカリ性溶液に受けた。留出液を蒸発乾固したのち残留物をクルクミン-酢酸溶液で溶解後、酢酸-硫酸溶液(1+1)を加え30分放置後エタノールで100mlにし、遠心分離後吸光度を測定した。

### 文 献

- 1) K.E. Burke, C.H. Albright : Talanta, 13, 49 (1966).
- 2) M.R. Hayes, J.Metcalf : Analyst, 87, 956 (1962).  
(1972年9月 日本分析化学会第21年会で発表)

Table 1 Effect of water and nitrate ion on the color development

Addition	B taken(μg)	B found (μg)
H <sub>2</sub> O 0.1 ml	0	0.0
H <sub>2</sub> O 0.1 ml	1.0	1.0, 0.9
H <sub>2</sub> O 0.05 ml	0	0.0
H <sub>2</sub> O 0.05 ml	1.0	1.0, 1.0
NaNO <sub>3</sub> 1.0 μmol	0	0.6, 0.5
NaNO <sub>3</sub> 1.0 μmol	1.0	1.2, 1.2, 1.2, 1.2
NaNO <sub>3</sub> 1 μmol	0	0.0
NaNO <sub>3</sub> 1 μmol	1.0	1.0, 1.0

Table 2 Determination of boron after methanol distillation

Addition	B taken(μg)	B found(μg)
Ni 100mg, Cr 20mg, } 0 0.1, 0.0		
Fe 10mg }		
Ni 100mg, Cr 20mg, } 1.0 1.0, 1.0, 1.0, 1.0		
Fe 10mg }		
Ni 100mg, Cr 20mg, } 0 0.1		
Co 20mg }		
Ni 100mg, Cr 20mg, } 1.0 1.0, 1.0		
Co 20mg }		
Na NO <sub>3</sub> 1 mmol	0	0.3
Na NO <sub>3</sub> 1 mmol	1.0	1.0, 1.0
Na NO <sub>3</sub> 0.1 mmol	0	0.1, 0.2, 0.1
Na NO <sub>3</sub> 0.1 mmol	1.0	1.0, 1.0, 1.0

Table 3 Analytical results (curcumin method)

Sample	B found(ppm)	Av.
NBS 349 <sup>a</sup>	42, 42, 42, 44, 42, 41	42.2
Common sample A	9.6, 8.8	9.2
Common sample B	25, 25	25
No.1	75, 66, 64	68
No.2	33, 32, 33	33
No.3	125, 109, 122	119
No.4	65, 56	61
No.5	48, 49, 46	48
No.6	<1, <1	<1
No.7	14, 13	14
No.8	7.1, 6.8	7.0
No.9	4, 5 <sup>b</sup> , 3 <sup>b</sup>	4

<sup>a</sup> NBS value : 46 ppm<sup>b</sup> A known amount of B was added to the sample and it was subtracted from the value found.

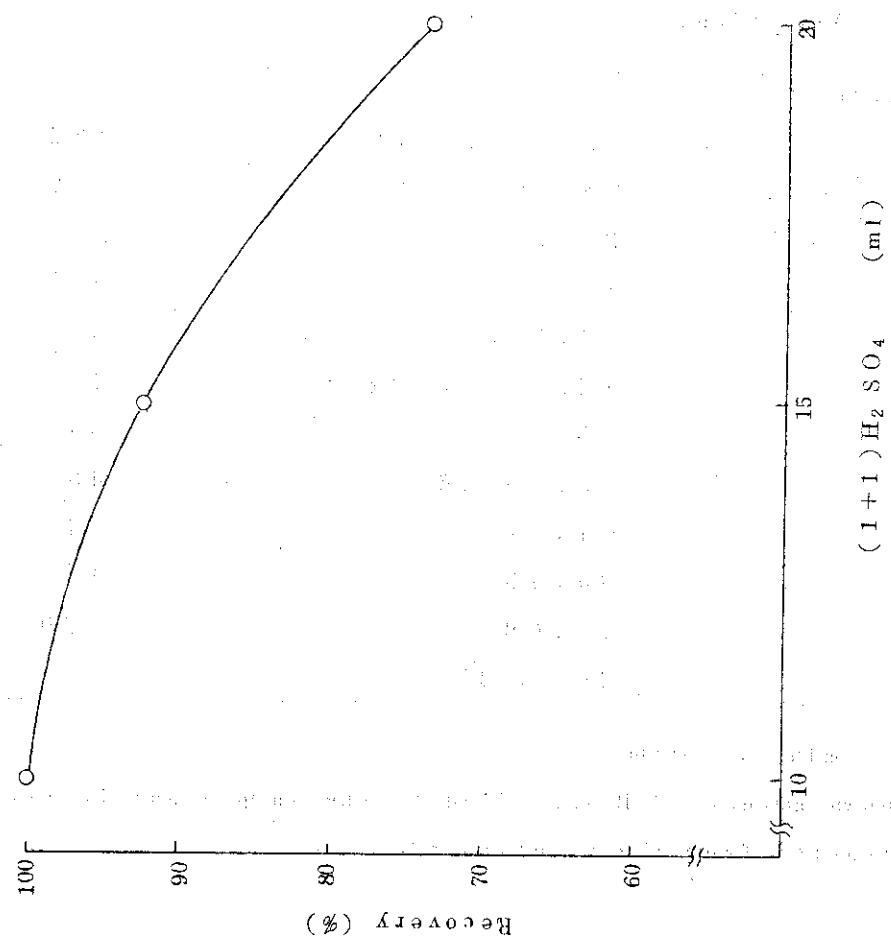


Fig. 2 Effect of the amount of (1+1) sulfuric acid on the recovery of boron(0.5~2.0 $\mu$ g)  
50ml of methanol used

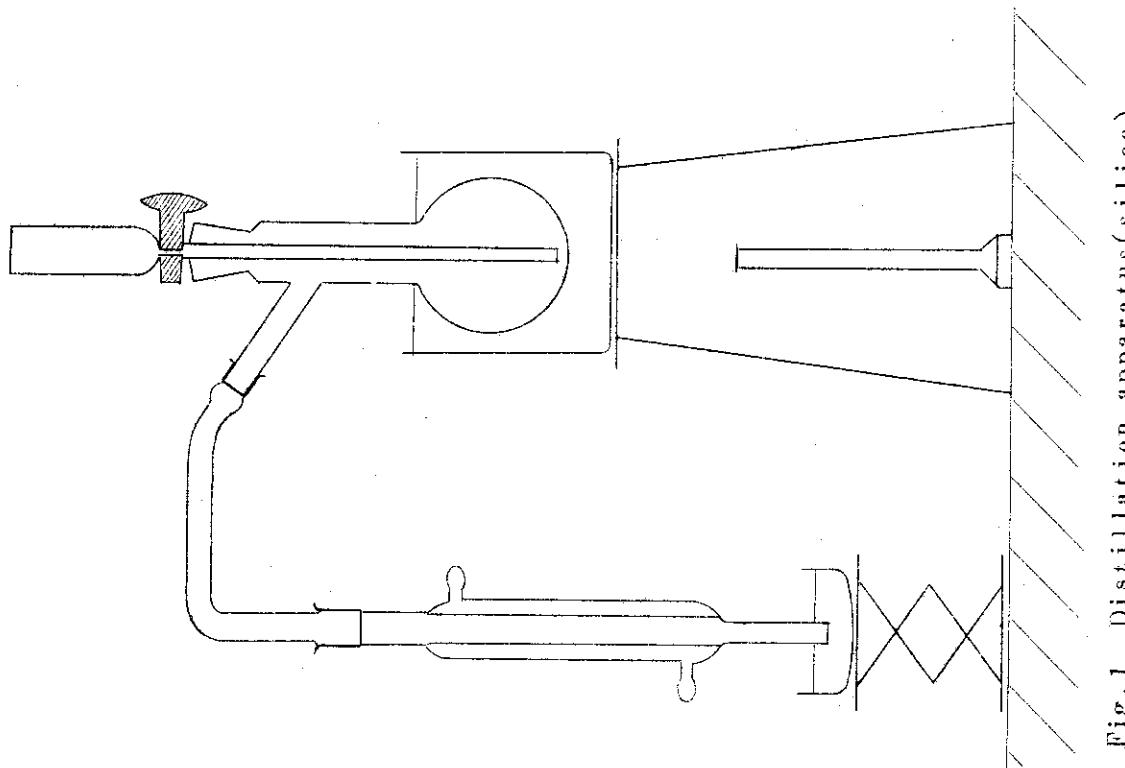


Fig. 1 Distillation apparatus(silica)

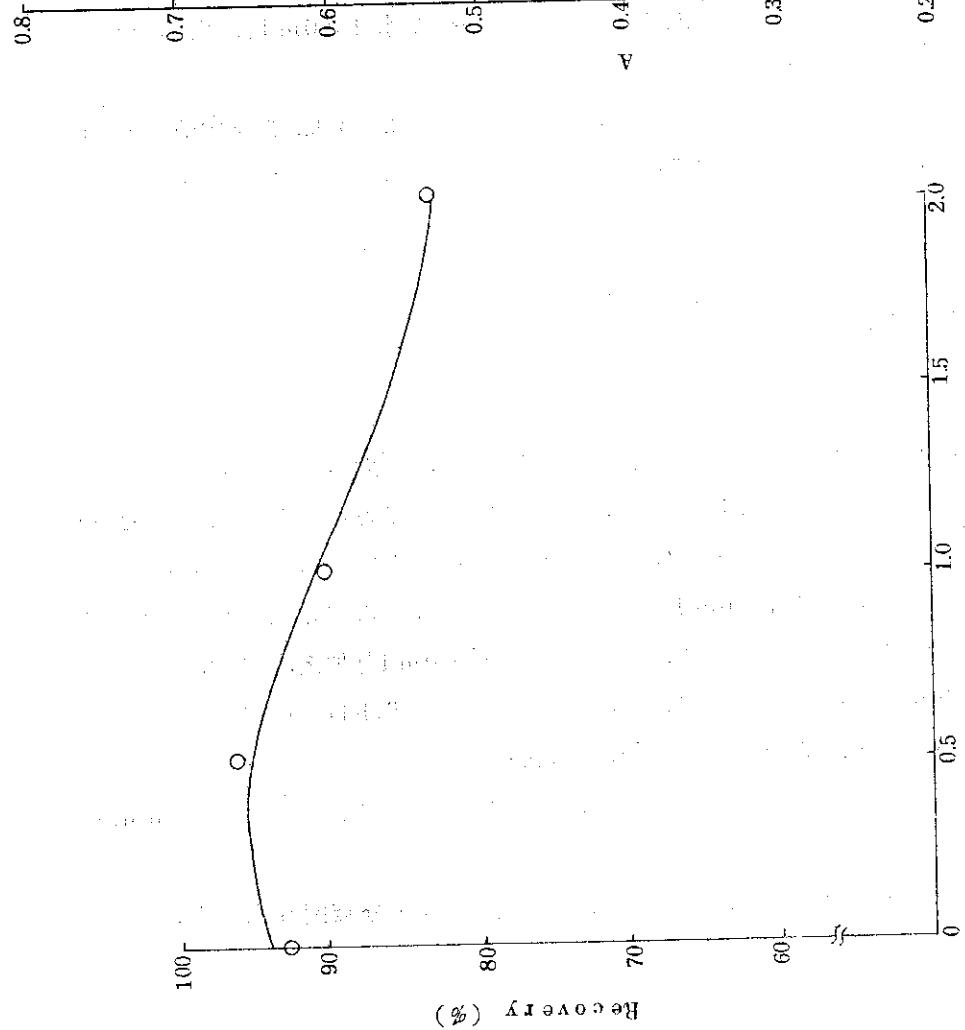


Fig. 3 Effect of the amount of water on the recovery of boron(0.5~20μg)  
1.5ml of (1+1) sulfuric acid and 50ml  
of methanol used

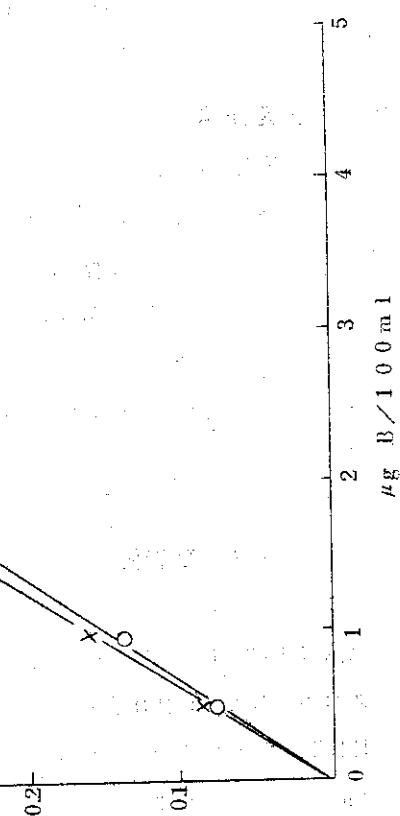


Fig. 4 Calibration curves  
(1) Without distillation  
(2) After methanol distillation

## 2 銅の定量法 (Na DDC法)

### 2.1 まえがき

銅の光度定量法にはビキノリル、ネオクプロイン、パソクプロイン法などがあるが、ジエチルジチオカルバミン酸法がニッケルクロム鉄合金 J I S 分析方法原案<sup>1)</sup>として提出されており、炉材料分析専門部会においてもニッケル基合金中の銅の定量法としてこの方法が検討されている。しかし銅の含有率が 0.01% 以下の試料もあり、ニッケルクロム鉄合金分析方法原案<sup>1)</sup>をそのまま応用できない。従つてニッケルなどのマスキングに用いる EDTA の量および試料採取量の検討を行なつた結果、0.003% 以上の銅が定量できた。なおビキノリルを用いる方法は 3 に記載する。

### 2.2 試薬および装置

#### 2.2.1 試薬

混酸：塩酸 1, 硝酸 1, 水 1 の割合で混ぜた。

クエン酸溶液(20%)

EDTA=ナトリウム塩溶液(5%)

Na DDC 溶液：ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム 0.1g を水 100ml に溶かした。  
この溶液は使用のつど調製した。

銅標準溶液：純銅 0.500g をビーカーにはかりとり、硝酸(1+1) 20ml および硫酸(1+1) 10ml を加え、加熱溶解し、硫酸白煙を発生させた。放冷後、水で正確に 1l にうすめた。  
使用に際して適宜水でうすめた。

#### 2.2.2 装置

日立 139 形分光光度計、1cmセル

### 2.3 分析方法

試料は銅含有量に応じ Table 4 に従つてビーカーにはかりとり、時計ざらでおおい、混酸 15ml を加え、加熱溶解する。過塩素酸 5ml を加え、引続き加熱して過塩素酸の白煙を発生させる。放冷後、水を加え加熱し、可溶性塩類を溶解し、水で正確に 100ml にうすめる。  
(銅含有量が 0.003-0.01% の場合は 100ml にうすめずに、少量の水で分液漏斗に移す。)

この溶液を Table 4 に従つて分液漏斗にとり、クエン酸溶液 10ml を加え、混ぜ、濃アンモニア水 10ml を加え pH を 8 以上にしたのち EDTA 溶液(5%)を Table 4 に従つて加え、混ぜる。Na DDC 溶液 10ml を加え、混ぜ、四塩化炭素 20.0ml を加え、3 分間振り混ぜる。ただちに有機相を乾燥済紙を通して涙過し、セルにとり、四塩化炭素を対照に波長 430nm の吸光度を測定する。

検量線をつくるにはたとえば 0, 10, 20, 30, 40, 50 μg の銅を分液漏斗にとり、以下、上と同様に操作する。

## 2.4 結果および考察

### 2.4.1 EDTA の添加量の影響

EDTA (5%) 10ml および 25ml を加え、銅の検量線を作成した。その結果、検量線は同一のものが得られたが、吸光度の時間とともに減少する傾向は、EDTA の量が増加するに従つて大きくなつた。そのため吸光度の測定は抽出後ただちに行なうこととした。またニッケル 70mg, クロム 20mg, 鉄 10mg が存在する場合の銅の検量線と銅単独の場合の検量線を比較すると、検量線の勾配は変わなかつた。

### 2.4.2 試料量の影響

炉材料専門部会の共通試料 A, B の量を変え、EDTA 溶液 (5%) の液量は 10ml にして銅の定量を行なつた結果を Fig. 5 に示す。両試料とも 40mg 以上では高い銅の値を示し、EDTA 溶液 (5%) 10ml ではマスキングが不完全であることを示唆する。次に共通試料 A, B と No. 2 について試料の量と EDTA の量を変え銅を定量した。その結果を Table 5 に示す。いずれの場合も、試料 40mg までは EDTA 溶液 (5%) 10ml を、100mg までは 25ml を加えることにより銅の一定した定量値が得られる。No. 2 結果はばらついているが、これは、銅の含有率が低く、この分析方法の定量下限に近いためである。本法で 3  $\mu\text{g}$  の銅は 0.032 の吸光度を示した。

以上の検討結果から銅の含有率による試料の分取量と EDTA の量は Table 4 のように決めた。

### 2.4.3 分析例

分析方法に従つて、試料を分析した結果を Table 6 に示す。この結果は、ビキノリルを用いる方法による結果 (Table 7) とよい一致を示している。

## 2.5 結論

ニッケル基合金中の 0.003% 以上の銅を定量する方法を検討した。試料を塩酸、硝酸の混酸で溶解し、過塩素酸を加え、過塩素酸の白煙が出るまで加熱した。クエン酸を加えたのち、アソモニア水で pH を 8 以上とし、EDTA を加え、振り混ぜた。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (Na DDC) を加え、四塩化炭素で抽出し、吸光度を測定した。

## 文獻

- 1) ニッケルクロム鉄合金 JIS 分析方法原案

Table 4 Recommended sample size and amount of EDTA solution (5%)

Cu content (%)	Sample weight (g)	Aliquot (ml)	Whole soln. (ml)	5%EDTA soln. (ml)
<0.2	0.2	1.0	1.00	1.0
0.01 - 0.2	0.2	2.0	1.00	1.0
0.003 - 0.01	0.1	Whole soln. (about 5ml)		2.5

Table 5 Effect of sample size and amount of EDTA on the determination of copper

Sample taken	5%EDTA soln. (ml)	Cu found (%)	Av.
(mg)			
Common sample A	2.0	0.023, 0.023	0.023
	4.0	0.026, 0.025	0.026
	1.00	0.026, 0.026	0.026
Common sample B	2.0	0.033, 0.032	0.033
	4.0	0.035, 0.034	0.035
	1.00	0.036, 0.035	0.036
No. 2	2.0	0.0036, 0.0035	0.0036
	4.0	0.0040, 0.0044	0.0042
	1.00	0.0038, 0.0037	0.0038

Table 6 Analytical results (Na-DDC method)

Sample	Cu found (%)	Av.
Common sample A	0.026, 0.025	0.026
Common sample B	0.033, 0.032	0.033
No. 1	0.094, 0.095	0.095
No. 2	0.0036, 0.0033	0.0035
No. 3	0.037, 0.036	0.037
No. 4	0.097, 0.10	0.099
NBS 349 Was paly <sup>a</sup>	0.0058, 0.0060, 0.0060	0.0059
NBS 1204 Inco 713 <sup>b</sup>	0.126, 0.123	0.125

a NBS value : 0.006%. See Table 7, footnote, for the composition of this sample.

b NBS value : 0.12%. See Table 7, footnote, for the composition of this sample.

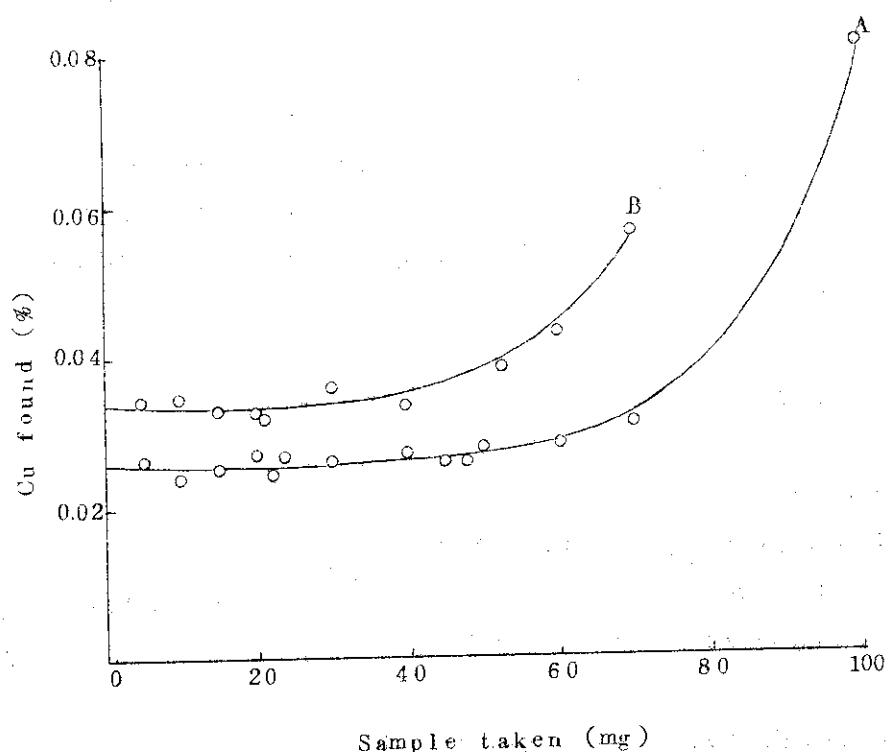


Fig. 5 Effect of sample size on the determination of copper  
10ml of 5% EDTA soln. taken ; Samples A and B  
are Inconel X750

### 3 銅の定量法（2', 2'-ビキノリル法）

#### 3.1 まえがき

ASTM ではニッケルクロム合金、ニッケルクロム鉄合金中の0.005~0.2%の銅の定量にはネオクプロインを用いているが<sup>1)</sup>、ニッケル基合金中の銅の定量に2', 2'-ビキノリル（クプロイン）を用いる方法は見あたらなかつたので検討し、0.002%以上の銅の定量法を確立した。

#### 3.2 試薬および装置

##### 3.2.1 試薬

混酸：硝酸1，塩酸1，水1の割合で混ぜたものを用いた。

酒石酸溶液：酒石酸10gを水100mlに溶解した。

塩酸ヒドロキシルアミン溶液：塩酸ヒドロキシルアミン10gを水100mlに溶解した。

2', 2'-ビキノリル溶液：2', 2'-ビキノリル0.1gをイソアミルアルコール200mlに溶解した。

標準銅溶液：銅（純度99.9%以上）0.100gをはかりとり硝酸(1+2)10mlで加熱分解したのち、引続き加熱して酸化窒素を除去し、冷却後1lのメスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめ原液とした。この原液をさらに硝酸(1+100)で正しく10倍にうすめて標準銅溶液とした。この溶液1mlは10μgの銅を含有する。

##### 3.2.2 装置

pHの測定には日立堀場M5形ガラス電極pHメーターを使用した。抽出にはイワキ製KM式万能シェーカーを用いた。吸光度の測定には日立139形分光光度計、1cmセルを用いた。

#### 3.3 分析方法

試料1gをビーカー(100ml)にはかりとり、混酸30mlを加えホットプレート上で加熱溶解する。この溶液を50mlメスフラスコに移し、水で標線まで希釈する。つぎに銅の量が検量線の範囲におさまるように分取し、ビーカーに移す。この溶液に酒石酸溶液5ml、塩酸ヒドロキシルアミン溶液5mlを加え、よくかきませたのち、アンモニア水を用いてpHを5~6にpHメーターで調節する。この溶液を100ml分液漏斗に移し、水を加えて液量を約50mlに薄め、2', 2'-ビキノリル溶液10mlを加え、約2分間振り混ぜる。約5分放置後、水相を捨て、有機相を遠沈管に取り、約2分間3000rpmで遠心分離する。この溶液の一部を光度計の吸収セルに取り、波長545nmでの吸光度を測定する。

検量線をつくるには5~70μgの銅をビーカーに取り、抽出操作以下の操作に従う。

#### 3.4 結果および考察

3.3の分析方法による検量線から求めたモル吸光係数は6800で文献値<sup>2)</sup>とよく一致している。

マトリックス元素であるニッケル、鉄、クロムの影響を調べるために添加実験を行なつた。すなわちインコネル 713 400 mg に銅 20  $\mu\text{g}$  を添加して銅を定量したところ 21.5, 20.5, 20.0 平均 20.7  $\mu\text{g}$  という値が得られた。このインコネル 713 にはニッケル 73%, 鉄 0.1 %, クロム 14% が含まれるがその影響はないものと思われる。

3.3 の分析方法に従つていくつかの試料を分析した。得られた結果を Table 7 に示す。NBS 標準試料の分析値との比較から、これらの合金に含まれる元素は銅の定量を妨害しないことがわかる。共通試料 A, 共通試料 B, No. 1, No. 2, No. 3 はインコネル X750, No. 6 はインコネル 600 である。

銅含量 0.002% の試料の場合、400 mg の試料で銅 8  $\mu\text{g}$  に相当し、この吸光度は 0.09 である。

### 3.5 結論

ニッケル基合金中の 0.002~0.1% の銅を定量する方法を開発した。  
試料をビーカーにはかりとり、混酸(塩酸 1, 硝酸 1, 水 1)で加熱溶解し、酒石酸および塩酸ヒドロキシルアミンを加え、アンモニア水で pH 5~6 に調節したのち、銅を 2, 2'-ビキノリル-イソアミルアルコール溶液で抽出し、有機相の吸光度を 545 nm で測定した。

(1972年9月 日本分析化学会第21年会で発表)

### 文 献

- 1) ASTM E38 (1970 Annual Book of ASTM Standards, Part 32, p. 229).
- 2) H. Diehl, G.F. Smith, The Copper Reagents : Cuproine, Neocuproine, Bathocuproine, The G. Frederick Smith Chemical Company, 1958.

Table 7 Determination of copper with 2,2'-biquinolyl in nickel-base alloys

Sample	Cu present (%)	Cu found (%)	Av.
NBS 1204	0.12	0.12, 0.12,	0.12
Inco 713 <sup>a</sup>		0.12, 0.12	
NBS 349	0.006	0.0054, 0.0052,	0.005
Waspaloy <sup>b</sup>		0.0050, 0.0050	
Common sample A	0.026 <sup>c</sup>	0.025, 0.025,	0.025
Common sample B	0.034 <sup>c</sup>	0.033, 0.034	0.034
No. 1	0.097 <sup>c</sup>	0.090, 0.096	0.093
No. 2	0.0032 <sup>c</sup>	0.0025, 0.0027	0.0026
No. 3	0.036 <sup>c</sup>	0.033, 0.035	0.034
No. 6	0.101 <sup>c</sup>	0.099, 0.098	0.099

<sup>a</sup> NBS1204 contains Mn, 0.41%; Si, 0.56%; Ni, 70.6%; Fe, (31); Cr, 12.75%; Mo, 4.28%; W, 0.028%; Al, 5.60%; Ti, 0.63%; Nb, 1.31%; Ta, 0.46%; Zr, 0.12%.

<sup>b</sup> NBS349 contains Mn, 0.43%; Si, 0.29%; Ni, 57.15%; Co, 13.95%; Fe, 0.13%; Cr, 19.50%; Mo, 4.04%; Al, 1.23%; Ti, 3.05%; Zr, 0.001%; B, 0.0046%.

<sup>c</sup> Mean value obtained at the Sub-committee on Reactor Materials, JAEARI.

## 4 タンタルの定量法

### 4.1 まえがき

著者らはさきにメチレンブルーを用いるタンタルの光度定量法を報告した<sup>1)</sup>。その際妨害するニオブからタンタルをメチルイソブチルケトン(MIBK)で抽出分離後タンタルをメチレンブルー光度法により定量した。この方法をニッケル基合金中のタンタルの定量に応用し、0.004%以上のタンタルを定量することができた。

### 4.2 試薬および装置

#### 4.2.1 試薬

タンタル標準溶液：金属タンタル(Johnson Matthey製)0.100gを白金ざらにとり、硝酸2ml、フッ化水素酸1mlを加え溶解後、硫酸3mlを加え白煙が出るまで加熱した。冷却後、フッ化水素酸(5%)5mlを加え、ポリプロピレン製メスフラスコに移し、水で正確に100mlとする。使用に際してあらかじめ100mlポリプロピレン製メスフラスコに水約10mlを加え、硫酸3ml、シユウ酸4gを加え溶解し、タンタルを適宜加え、振り混ぜながら水で100mlにうすめた。

硫酸：シリカ製蒸発さらに硫酸をとり、フッ化水素酸を加え、加熱して白煙を発生させホウ素を除去した。

フッ化水素酸(5%)：フッ化水素酸(46%)11gを水89gでうすめた。

塩酸(2N)-フッ化水素酸(1N) 溶液

過酸化水素水(1+20)

メチレンブルー溶液(0.001M)：メチレンブルー0.187gを水500mlに溶解した。

#### 4.2.2 装置

日立139形分光光度計、1cmセル

100mlポリエチレン製分液漏斗

### 4.3 分析方法

#### 4.3.1 試料の溶解

試料1gをテフロンビーカーにはかりとり、塩酸10ml、フッ化水素酸1mlを加え、テフロン製時計ざらでふたをし、加熱溶解する。時計ざらをとり、加熱を続けほとんど乾固近くまで蒸発し、塩酸(2N)-フッ化水素酸(1N)溶液を加え、ポリプロピレン製メスフラスコに移し、同じ混酸で100mlにうすめる。

#### 4.3.2 タンタルの分離

この溶液の20ml以内の一定量(4~20μg Ta)をポリエチレン製分液漏斗にとり、塩酸(2N)-フッ化水素酸(1N)を加え約20mlとする。MIBK20mlを加え、1分間振り混ぜ、静置後、水相を別の分液漏斗に移す。水相にさらにMIBK20mlを加え同様に抽出を行う。さらにもう一度抽出を行ない、水相を捨て、すべての有機相を前の分液漏斗に加える。

塩酸(2N)-フッ化水素酸(1N)1.0mIを加え、1分間振り混ぜ、静置後、水相は捨てる。過酸化水素水(1+20)1.0mIを加え、1分間振り混ぜ、タンタルを逆抽出し、水相をテフロンビーカーに移す。有機相にさらに過酸化水素水(1+20)1.0mIを加え同様に抽出を行ない、水相を前のテフロンビーカーに加える。硫酸(8N)7mIを加え、硫酸の白煙が出るまで加熱により蒸発する。

#### 4.3.3 タンタルの定量

水およびフッ化水素酸(5%)2.5mIを加えてポリエチレン製分液漏斗に移し、水で約25mIにうすめ、約1時間放置する。メチレンブルー(0.001M)溶液1.0mIを加え、混ぜ、1,2-ジクロルエタン1.00mIを加え1分間振り混ぜる。静置後、有機相を乾燥汎紙を用いて汎過し、その5.0mIをビーカーにとり同量の1,2-ジクロルエタンでうすめる。1,2-ジクロルエタンを対照に波長660nmの吸光度を測定する。

検量線をつくるにはたとえば、0, 5, 10, 15, 20 $\mu\text{g}$  のタンタルをそれぞれポリエチレン製分液漏斗にとり、4.3.3以後の操作を行なう。

#### 4.4 結果および考察

タンタルの分離・定量法は既報<sup>1)</sup>のそれと大体同じである。ニッケル基合金中に含まれる諸元素の影響を検討するためタンタルを含まないニッケル基合金を用いたタンタルの添加実験を行なつたところ、Table 8に示すように主成分のニッケル、鉄、クロムなどの元素はタンタルの定量を妨害しないことがわかつた。タンタル定量のさいの白金の影響を調べたところ、タンタルの抽出分離をしないかぎりTable 9に示すように一般に妨害が認められた。このとき抽出分離操作を加えて定量するならばタンタル10 $\mu\text{g}$ に対して白金(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>として添加)10 $\mu\text{g}$ は何らの妨害をも示さなかつた。ただし、万全を期して試料の溶解および逆抽出液の蒸発にはテフロンビーカーを用いることにした。

4.3の分析方法に従つて2,3の試料を分析した結果をTable 10に示す。NBS 1203(Inc 713)の分析結果はNBSの値とよく一致した。共通試料A;Bの分析結果は、分析センター米沢伸四郎らの得た放射化分析の値<sup>2)</sup>とほぼ一致した。なおメチレンブルー法の試薬プランクは大きいので、4 $\mu\text{g}$ 以上のタンタル(吸光度で0.11), すなわち試料0.1gの場合0.004%以上のタンタルの定量に適している。

#### 4.5 総論

ニッケル基合金中の0.004%以上のタンタルの定量法を開発した。試料を塩酸、フッ化水素酸に溶解し、塩酸(2N)-フッ化水素酸(1N)溶液からメチルイソブチルケトン(MIBK)でタンタルを抽出した。つぎに過酸化水素水(1+20)で逆抽出し、水相に硫酸を加えて白煙が出るまで蒸発した。残留物にフッ化水素酸を加えて放置し、つぎにメチレンブルーを加えた。メチレンブルータンタル錯体を1,2-ジクロルエタンで抽出し、有機相の吸光度を測定した。

#### 文獻

- 1) 大西 寛, 永井 齊: 分析化学, 20, 86 (1971).

2) 米沢伸四郎, 田村 則, 大西 寛: 分析化学, 印刷中。

Table 8 Recovery of tantalum

Sample (mg)	Ta taken ( $\mu\text{g}$ )	Ta found ( $\mu\text{g}$ )	Av.
5 0	1 0.0	1 0.5 , 1 0.3	1 0.4
Common sample D (Inconel 600)	1 0.0	1 0.2 , 1 0.1 , 9.5 , 9.7	9.9
2 0.0	1 0.0	9.8 , 1 0.2 , 1 0.3 , 1 0.2	1 0.1

Table 9 Effect of platinum on the determination of tantalum

Pt added ( $\mu\text{g}$ )	Ta found ( $\mu\text{g}$ )	Av.
1 0 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )	9.7 , 1 0.0	9.9
1 0 0 (" )	2 0.2 , 2 1.0	2 0.6
0.1 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ soln. diluted with 2 N HCl - 1 N HF soln.)	1 9.6 , 1 8.6	1 9.1
1 (" )	1 9.0 , 1 8.5	1 8.8
1 0 (" )	1 8.4 , 1 8.4	1 8.4
1 0 (The above soln. fumed with $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	1 9.3 , 1 8.1	1 8.7

Ta taken : 10 $\mu\text{g}$

Table 10 Analytical results (Methylene Blue method)

Sample	Ta found (%)	Av.	Ta (%) by other method
NBS 1203 (Inco 713)	0.34 , 0.35	0.35	0.34 <sup>a</sup>
Common sample A	0.006 , 0.007 , 0.006 0.006 , 0.005		0.0042 <sup>b</sup>
Common sample B	0.006 , 0.007 , 0.006 0.006 , 0.006		0.0051 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> NBS value

<sup>b</sup> Determined by activation analysis