The Japan Society for Analytical Chemistry

The content was shaken vigorously; the metal went into mercury forming cadmium-amalgam, while the cadmium oxide dissolved itself in the aqueous solution to form cadmium tetrammine complex cations. After removal of mercury from the funnel, the solution was submitted to the determination of cadmium dissolved in it by means of the atomic absorption spectrophotometry or the EDTA titration. By the above procedure a minute amount of cadmium oxide could be determined precisely with high reproducibility. The critical experiments were also done to clarify the behaviors of cadmium metal and cadmium oxide in this separation process for the purpose of establishing a suitable procedure.

(Received Oct. 8, 1974)

Keywords

Cadmium metal
Cadmium oxide
Atomic Absorption
Amalgam Separation

イオン交換分離-反応速度法によるタンタル，ニオブ中の極微量マンガンの定量

深沢　力，山根　兵*

(1974 年 9 月 4 日受理)

タンタル及びニオブ中の極微量マンガンを陽イオン交換法により分離濃縮した後，感度のよい反応速度法により定量する方法について研究した．

試料をフッ化水素酸と硝酸を用いて溶解し，水で希釈した後，陽イオン交換カラム {Amberlite CG-120, (100～200) メッシュ，10 mmϕ×50 mm) に通し，マンガンを樹脂に吸着させ，タンタルやニオブを流出させる．吸着されたマンガンを塩酸 (1+1) で溶離し，溶離液の一部をとり，既に報告した過ヨウ素酸カリウムによるマラカイトグリーンの酸化反応における触媒作用を利用した反応速度法によりマンガンを定量した．鉄やアルミニウムが共存すると反応速度法による定量を妨害するが，イオン交換法による分離濃縮の過程でこれらは除去できる．

本法により，約 0.05 ppm までのマンガンを簡単に定量することができた．

1 緒　言

タンタル中のマンガンの定量法としては，過ヨウ素酸酸化吸光光度法によるものが JIS 規格[1] となっているが，5 cm セルを用いても定量下限は約 10 ppm である．発光分光法を用いた報告もあるが，やはり定量下限は 10 ppm 程度である[2]．また酸化ニオブ中のマンガンの定量に発光分光法を用いて 1 ppm 程度まで定量した例がある[3]．最近では，これら金属中の不純物レベルが更に低くなり，より高感度で，簡便な分析法が必要とされ，種々検討されている[4]．

著者らは既に報告した高感度な反応速度法による極微量マンガンの定量方法[5] の応用の 1 例として，タンタルやニオブ試料をフッ化水素酸と硝酸で溶解後，強酸性陽イオン交換樹脂柱に通してマンガンを分離濃縮すると同時に鉄，アルミニウムなどの妨害元素も除き，この方法で定量することについて種々検討した．

その結果，金属タンタルやニオブ中の 0.05 ppm 程度までのマンガンを簡便に定量できた．

2 試薬及び装置

マンガン標準溶液：金属マンガン (99.99%) 0.500 g を硝酸 (1+1) 5 ml に溶解し，加熱して酸化窒素を追い出した後，硝酸 8 ml と蒸留水を加えて 1 l としたものを原液とした (500 μg Mn/ml)．この原液を希釈して 0.25 μg Mn/ml 及び 0.05 μg Mn/ml のものを調製して用いた．

* 山梨大学工学部応用化学科：山梨県甲府市武田 4-3-11

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

MG 溶液：特級マラカイトグリーン（シュウ酸塩）を水に溶解し，2.16×10^{-4}M のものを調製しポリエチレンびんに保存した．約3週間は使用できる．

過ヨウ素酸カリウム溶液：特級品を水に溶解し，1.7×10^{-2}M のものを調製し，ポリエチレンびんに保存した．

酢酸塩緩衝液：10M 酢酸と 2M 酢酸ナトリウム溶液を 1.6：1.0 の割合で加え，pH 3.8 の緩衝液を調製した．

フッ化ナトリウム溶液：特級品を水に溶解し，500 μg F^-/ml のものを調製した．

塩酸（定沸点），硝酸及び酢酸：和光純薬精密分析用（S.S.G.）を用いた．

その他特に断らないかぎり，すべて市販特級品をそのまま使用した．

分光光度計：日立 EPU-2A 型分光光度計，光路長 1 cm のガラスセルを使用．セル室の温度は恒温測定用付属装置により恒温そうからの水を循環し定温に保った．

恒温そう：早川電機(株)循環式冷熱装置（シャーブクールニクス，±0.1°C の温度制御）を用いた．

pH メーター：日立-堀場 M-5 型ガラス電極 pH メーター．

イオン交換カラム：強酸性陽イオン交換樹脂｛アンバーライト CG-120，(100～200)メッシュ｝を使用し，常法に従ってよくコンディショニングしたものを内径約 10 mm のポリエチレン管の一端を細く引き伸ばして，プラスチック製のスクリューコックで流速を調節できるようにしたカラムに詰め，樹脂柱の高さを約 5 cm とした．

流速は約(1～2) ml/minとし，実験の都度塩酸 (1+1) 20 ml を流し，よく水洗し，直ちに使用した．

3 定量操作

種々の検討結果をもとに次の定量操作を定めた．

試料約 1 g をポリエチレンビーカー (100 ml) にはかりとり，フッ化水素酸 (1+1) 5 ml を加え，更に硝酸 (1+1) 2 ml を少量ずつ加えて穏やかに加温しながら分解する．水で約 50 ml にうすめ，イオン交換カラムに流し入れる．試料溶液と同じ液性の洗液｛フッ化水素酸 (1+1) 5 ml と硝酸 (1+1) 2 ml を水で約 50 ml にうすめたもの｝10 ml でビーカーを洗いカラムに流し入れる．更にこの操作を 2 回行った後，水 20 ml でカラムを洗う．ここまでの流出液は捨てる．次に塩酸 (1+1) 15 ml を流し入れ，流出液をガラスビーカー (50 ml) に受ける．これを水浴上で蒸発乾固する（わずかに湿った状態で止め，乾固しすぎないよう注意する）．少量の水を加えて溶解し，50 ml のメスフラスコに移し，標線まで水を加える．ホールピペットを用い 10.0 ml を共せん付き試験管 (25 ml，目盛りつき) に分取し，フッ化ナトリウム溶液 1 ml，緩衝溶液 2.6 ml 及び水を加えて液量を 19.1 ml とし，約 10 分間恒温そう (31°C) 中に放置する．これにあらかじめ 31°C に保った MG 溶液 0.4 ml 及び過ヨウ素酸カリウム溶液 0.5 ml を加えてよく振り混ぜ，その一部をセルに移し，波長 615nm における吸光度を測定する．過ヨウ素酸カリウムを加え終わった時を反応の開始点として，時間 t における吸光度 $(a-x)$ を 5 分おきに 40 分程度まで測定する．t に対し $-\log(a-x)$ の値をプロットして得られる直線の傾き k を求める．あらかじめマンガン標準溶液 (0～500 ng Mn) を用いて試料と同様の処理操作を行って求めてある k とマンガン濃度との関係式からマンガン含有量を算出する．

4 結果及び考察

4・1 陽イオン交換法によるタンタル及びニオブ中のマンガンの分離濃縮

マラカイトグリーンの過ヨウ素酸カリウムの酸化反応を利用した反応速度法でマンガンを定量する場合，試料はほぼ中性に近い水溶液にする必要があるから，タンタルやニオブが共存すると加水分解して妨害する．また微量の鉄やアルミニウムの共存によって影響を受ける．タンタルやニオブから微量金属不純物を分離するため，フッ化水素酸共存におけるイオン交換法が多く行われている[7)-9)]．本研究では試料をフッ化水素酸と硝酸で分解することとし，また少容量の樹脂柱で分離が行えることや，再生使用が簡単であることなどを考慮して強酸性陽イオン交換樹脂を用いた前記の諸種妨害イオンからのマンガンの分離濃縮法について検討した．

4・1・1 マンガンの分離濃縮　試料溶液としてマンガン標準溶液の適当量｛(300～400) μg｝をとり，タンタル．またはニオブを分解するに用いる硝酸 (1+1) 2 ml とフッ化水素酸 (1+1) 5 ml を加えて水で約 50 ml にうすめたものを 3 の操作に従いイオン交換カラムに流し入れ，流出液中のマンガンを過ヨウ素酸酸化吸光光度法で定量した．その結果，マンガンは検出されず，また後述するように塩酸 (1+1) で溶離した場合に，ほぼ 100% の回収率が得られたことから，この試料溶液の液性（約 0.2M 硝酸，約 1.3M フッ化水素酸）ではマンガンは樹脂にほぼ完全に吸着されていることが分かった．

次にマンガンの溶離について，溶離液として硝酸及び塩酸溶液について検討し，塩酸溶液を用いた場合の溶離図を Fig. 1 に示した．

塩酸 (1+1) の場合，15 ml を用いることによりほぼ完全にマンガンを溶離することができた．塩酸 (1+5)，硝酸 (1+2)，あるいは硝酸 (2+9) を用いても溶離は

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

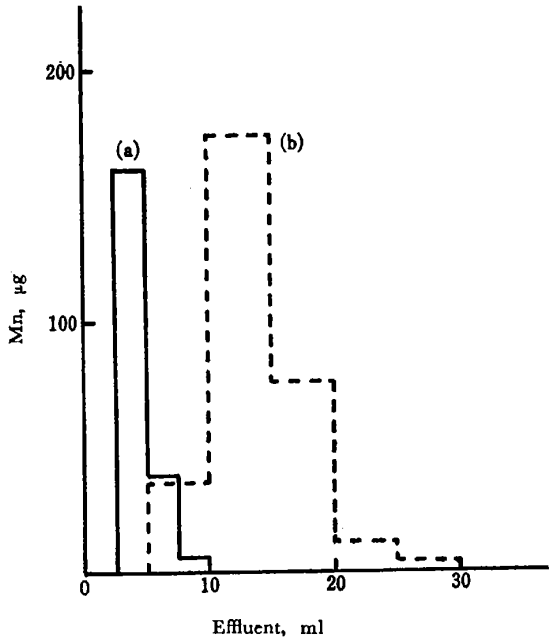

Fig. 1 Elution curves of manganese

(a) Mn : 200 μg, eluted with HCl (1+1); (b) Mn : 300 μg, eluted with HCl (1+5); Ion exchange column : Amberlite CG-120, H-form, (100~200)mesh, 10 mmφ × 50 mm, flow rate : (1~2) ml/min

可能であったが，いずれの場合も(25~30) ml 以上の液量を必要した．酸濃度が低くなるに従い，多量の溶離液が必要となるほか，しだいにテーリングがおこるようであった．

このように塩酸 (1+1) を溶離液として用いることにより，溶離液が少量ですむので実験時間の短縮ができる．また塩酸 (1+1) は不純物の少ない定沸点組成の市販品が容易に入手できるので都合がよい．また反応速度法でマンガンを定量する場合，溶離液を一度蒸発乾固し，水に溶解する操作が必要となるが，硝酸酸性では操作になれないと不溶性の二酸化マンガンが生成する可能性もあるが，塩酸酸性ではこの可能性は少ない．

4•1•2 タンタル及びニオブの除去 タンタルまたはニオブ 1.0 g をフッ化水素酸 (1+1) 5 ml と硝酸 (1+1) 2 ml で分解した後，水を加えて約 50 ml とし，イオン交換カラムに流し入れる．更に 3 の操作に従い，洗液，水の順で流した後，それぞれの流出液中のタンタルまたはニオブを定量した．また水で洗った後にマンガンの溶離に使う塩酸 (1+1) 15 ml を流した時の流出液中のタンタルまたはニオブも定量した．

タンタルの定量はマラカイトグリーン抽出吸光光度法[10]，ニオブの定量にはチオシアン酸アンモニウム抽出吸光光度法[11]を用いた．これらの結果を Table 1 に示した．

Table 1 Separation of tantalum and niobium

Wash soln.	Effluent (ml)	Ta in effluent (μg)††	Nb in effluent (μg)†††
Acid mixture†	0~10	rich	rich
〃	10~20	>100	>150
〃	20~30	4	2
Water	30~40	<2	<2
〃	40~50	N. D.	N. D.
HCl (1+1)	50~65	N. D.	N. D.

Sample soln. was prepared by dissolving 1.0 g of Ta or Nb metal in 5 ml of HF (1+1) and 2 ml of HNO_3 (1+1), and diluting to *ca.* 50 ml with water. † Mixture of 5 ml of HF (1+1) and 2 ml of HNO_3 (1+1) was diluted to *ca.* 50 ml with water. †† Ta was determined by MG-photometry[10]. ††† Nb was determined by ammonium thiocyanate-photometry[11].

Table 1 から分かるように試料溶液中のタンタルまたはニオブは洗液 10 ml で 3 回洗浄することにより，ほぼ完全に除去することができた．また塩酸 (1+1) の流出液中にこれらが認められないことから，タンタル，ニオブからマンガンを完全に分離できることが明らかになった．

4•2 鉄及びアルミニウムの分離

マンガンを陽イオン交換樹脂を用いて分離する際のアルミニウム及び鉄の挙動について調べた．

鉄標準溶液 (300 μg Fe) またはアルミニウム標準溶液 (100 μg Al) をとり，これにフッ化水素酸 (1+1) 5 ml と硝酸 (1+1) 2 ml を加え，水で約 50 ml とした後，イオン交換カラムに流し入れた．次に洗液 30 ml，水 20 ml の順で流し入れ，これまでの流出液全部を白金ざらにとり，硫酸 (1+1) 6 ml と過塩素酸 0.5 ml を加え，加熱白煙処理した後，鉄あるいはアルミニウムを定量した．また塩酸 (1+1) 15 ml を流した場合の流出液についても同様の操作により，鉄あるいはアルミニウムを定量した．

鉄の定量には *o*-フェナントロリン吸光光度法，アルミニウムの定量にはオキシン抽出吸光光度法を用いた．

その結果は Table 2 に示したように鉄は樹脂に吸着されずに流出し，マンガンの溶離液中にはほとんど混入してこない．また大部分のアルミニウムも流出するが，

Table 2 Separation of iron and aluminum

Element	Added in sample soln. (μg)	Found in effluent (μg)	Eluted with 15 ml of HCl (1+1) (μg)
Fe	300	293	<2
Al	100	90	12

Sample soln. : Each metal std. soln. was added to the mixture of 5 ml of HF (1+1) and 2 ml of HNO_3 (1+1), and then this soln. was diluted to *ca.* 50 ml with water.

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

一部は樹脂柱に保持され，マンガンの溶離液中に約10%程度混入してくることが判明した．従って，これらの条件下では，試料溶液中の鉄，アルミニウムは 100 μg 程度までであれば，特別な分離操作を加えなくても，マトリックスからのマンガンの分離濃縮操作の過程で大部分を除去できることが分かった．

4・4 定量結果

タンタル試料3種類，ニオブ試料2種類について，本法によりマンガンを定量した結果を Table 3, Table 4 に示した．

Table 3　Determination of manganese in tantalum metal by proposed method

Sample	Taken (g)	Mn added (μg)	Mn found (μg)	Mn in sample (μg)	Mn in sample (ppm)	
No. 1	0.700		0.06_0	0.06_0	0.08_5	$\bar{x}=0.08$† $\sigma=0.01$
	0.700		0.06_5	0.06_5	0.09_2	
	0.700	0.250	0.29_0	0.04_0	0.05_7	
	0.700	0.100	0.16_0	0.06_0	0.08_5	
	0.700	0.350	0.40_5	0.05_5	0.07_8	
	1.000		0.08_5	0.08_5	0.08_5	
No. 2	0.200		0.29_5	0.29_5	1.4_7	$\bar{x}=1.3_6$ $\sigma=0.07$
	0.200	0.100	0.38_5	0.28_5	1.4_2	
	0.100		0.13_0	0.13_0	1.3_0	
	0.100	0.100	0.22_5	0.12_5	1.2_5	
	0.200		0.27_0	0.27_0	1.3_5	
	0.200		0.27_5	0.27_5	1.3_7	
No. 3	0.700	0.250	0.30_0	0.05_0	0.07_1	$\bar{x}=0.08_3$ $\sigma=0.010$
	0.700		0.06_0	0.06_0	0.08_5	
	0.700	0.350	0.40_5	0.05_5	0.07_8	
	0.700	0.100	0.16_0	0.06_0	0.08_5	
	1.000		0.09_5	0.09_5	0.09_5	
	1.000		0.08_5	0.08_5	0.08_5	

† Comparison with other methods[4)12)]. Anion exchange-photometry : N. D.; Cation exchange-photometry : <1 ppm; Anion exchange-AAS : <0.1 ppm; Flameless AAS[13)] : 0.05 ppm

Table 4　Determination of manganese in niobium metal by proposed method

Sample	Taken (g)	Mn added (μg)	Mn found (μg)	Mn in sample (μg)	Mn in sample (ppm)	
No. 10	0.300	0.250	0.50_0	0.25_0	0.8_3	$\bar{x}=0.8_7$ $\sigma=0.12$
	0.300		0.27_5	0.27_5	0.9_1	
	0.300	0.100	0.40_5	0.30_5	1.0	
	0.300	0.350	0.53_0	0.18_0	0.8_8	
	0.500		0.46_0	0.46_0	0.9_2	
	0.600		0.54_5	0.54_5	0.9_1	
No. 11	0.500		0.02_5	0.02_5	0.05	$\bar{x}=0.05$ $\sigma=0.01$
	0.500	0.250	0.28_0	0.03_0	0.03	
	0.500	0.100	0.12_0	0.02_0	0.04	
	0.500	0.350	0.38_0	0.03_0	0.06	
	1.000		0.04_0	0.04_0	0.04	

タンタル試料のうち，No. 1 については別な方法によって分析されており[4)]，本法の結果とほぼ一致している．

このように本法は簡単な装置及び操作で高感度な分析が可能である．1回の分析所要時間は約2時間半であった．

Table 3, 4 の場合のブランク値は 50 ng マンガン相当であり，安定しているので，よりブランク値の低い試薬を用いることにより，分取操作なしで 0.01 ppm 程度までの定量が可能と考えられる（樹脂のコンディショニングが不十分であるとブランク値が大きく出る傾向がみられ，また変動も大きかったので，十分なコンディショニングを行うことが大切である）．

また用いた塩酸，硝酸及びフッ化水素酸中のマンガンを反応速度法で定量した結果，塩酸及び硝酸中には 5 ng 以下でほとんど問題なく，ブランク値の大部分はフッ化水素酸に由来するものであることが判明した．

なお，イオン交換樹脂柱を通すことにより，樹脂の分解生成物などが試料溶液に混入し，定量値に影響を与える可能性が考えられるので，マンガン標準溶液を用いて3の操作に従って定量した結果，特に影響は認められなかった．

終わりに，本研究の一部は科学研究費補助金及び旭硝子(株)の研究助成金によった．また実験の一部に鹿角孝男君の協力を得た．更に分析試料は新金属協会黒田和夫氏及び信越化学(株)佐藤松次氏より提供を受けた．付記して厚く謝意を表する．

文　献

1) JIS H 1688 (1967).
2) 小田仲彬，井戸原　満：金属誌，**25**, 52 (1961).
3) R. D. Laib, J. D. Lykins : *Appl. Spectrosc.*, **22**, 539 (1968).
4) 新金属協会タンタル分析委員会資料，No. 60 (1971), No. 86, No. 103 (1972), No. 145, No. 178 (1973).
5) 深沢　力，山根　兵：本誌，**22**, 168 (1973).
6) E. A. Huff : *Anal. Chem.*, **36**, 1921 (1964).
7) JIS H 1692 (1969), JIS H 1693 (1969).
8) D. H. Wilkins : *Talanta*, **2**, 355 (1959).
9) 多田格三，奈良英幸：日本分析化学会第 21 年会講演要旨集，p. B50 (1972).
10) Y. Kakita, H. Goto : *Anal. Chem.*, **34**, 618 (1962).
11) JIS H 1689 (1968).
12) 石橋　済，佐藤正文，橋本政晴：本誌，**23**, 597 (1974).

☆

Determination of trace manganese in tantalum and niobium metals by a combination of ion exchange and kinetic method. Tsutomu FUKASAWA and Takeshi YAMANE (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yamanashi University, 4-3-1, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi)

A simple and sensitive method has been developed for the determination of trace amounts of manganese in tantalum and niobium metals.

The method is based on the separation and concentration of manganese by ion exchange adsorption on cation exchange resin from HF-HNO_3 media followed

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

by the kinetic determination of manganese.

Sample was dissolved in 5 ml of HF(1+1) and 2 ml of HNO_3(1+1) in a polyethylene beaker with gentle heating, and the solution was diluted to about 50 ml with water. This sample solution was passed through an ion exchange column{Amberlite CG-120, H-form, (100~200)mesh, 10 mm in diam.×50 mm} at the flow rate(1~2)ml/min. The column was washed with 30 ml of wash solution{mixture of 5 ml of HF(1+1) and 2 ml of HNO_3(1+1) was diluted with water to about 50 ml}, then with 20 ml of water. The adsorbed manganese was eluted with 15 ml of HCl(1+1). The effluent containing manganese was collected in a glass beaker and evaporated to moist dryness without baking. The residue was dissolved in water and transfered to a 50 ml volumetric flask. A 10 ml aliquot of this solution was taken into a test tube with a ground glass stopper.

Then manganese was determined by the kinetic method described in previous paper[5]. The proposed method allows the determination of manganese as low as 0.05 ppm for 1-gram sample.

(Received Sept. 4, 1974)

Keywords

Manganese

Tantalum

Niobium

Kinetic method

Cation-exchange separation

☆ ☆

☆ ☆

NII-Electronic Library Service