

報 文

硫酸水素アンモニウム融解による難溶性タングステン
化合物の迅速分解と分析への応用松 本 健^{®*}, 油野まゆみ^{*}Rapid decomposition and analysis of refractory tungsten
compounds by fusion with ammonium hydrogen sulfateKen MATSUMOTO and Mayumi YUNO^{*}^{*}Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University,
Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-11

(Received 12 August 1996, Accepted 30 October 1996)

A simple and rapid method for the decomposition of refractory tungsten compounds has been proposed. The tungsten samples (WO_3 , WS_2 , WC , alloys and ores) were decomposed by fusion with ammonium hydrogen sulfate, which was found to be a suitably powerful flux for dissolving various refractory tungsten compounds. An accurately weighed sample (*ca.* 40~50 mg) was placed in a dry Pyrex glass test-tube (16 mm o.d., 180 mm length). Ammonium hydrogen sulfate (*ca.* 2 g) was added to the tube and mixed with the sample by agitating of the tube. The bottom of the test tube was gently heated with a swirling motion over a small gas flame of a Bunsen burner with a fish-tail at a temperature of *ca.* 350~450°C. Heating was continued until a clean, translucent yellow melt was formed. The cooled melt was dissolved in a 10% (w/v) ammonium tartrate solution. Tungsten(VI) oxide and sulfide were dissolved by heating for about 4 min, for carbide it was about 8 min. Finally, the concentration of the tungsten in the resulting solution was determined by atomic-absorption spectrometry using a dinitrogen oxide-acetylene flame. This method was applied successfully to various hard metals and ores (scheelite). The tungsten, cobalt and iron in the samples were determined.

Keywords : decomposition of tungsten(VI) oxide, tungsten(IV) carbide and sulfide; fusion with ammonium hydrogen sulfate; determination of tungsten, cobalt and iron in alloys and ores.

1 緒 言

タングステンはすべての金属の中で最高の融点と最低の蒸気圧を有し、硝酸や王水にわずかに侵食され、高温においても塩化水素や硫酸にわずかながら侵される程度であり、多くの酸類に対して著しい耐食性を示す金属で

ある。又、タングステンの化合物も一般に難溶性であるが、酸化タングステン(VI)は、高温で加熱処理すると更に難溶性が増大し、酸類に不溶となる。炭化タングステン(IV)や硫化タングステン(IV)も耐酸性が著しく、典型的な難溶性の化合物である。

現在、タングステンを主成分とする超硬合金は、広く工業的に利用されてきているが、その機械的性質は構成

^{*} 金沢大学理学部化学科: 920-11 石川県金沢市角間町

成分によって著しく変化するため、合金の成分分析が大変重要となっている。しかし、超硬合金は酸類に難溶であり、試料の溶液化が困難なために、機器による表面分析が主として行われている¹⁾が、試料の局所構成成分だけでなく、試料全体の成分割合を知るためには、化学的な分析が不可欠であり、汚染や損失のない確実な試料分解法が必要である。これまで、難溶性タングステン化合物の分解には、フッ化水素酸と硝酸の混酸溶液²⁾³⁾、炭酸ナトリウム融解法⁴⁾⁵⁾、硫酸水素カリウム融解法⁶⁾⁷⁾などが用いられているが、混酸を用いる方法は分解所要時間が長く、又融解法では高温、長時間の加熱が必要で、分解容器がかなり損傷される場合が多い。従って、融解法で調製した試料溶液には容器材質が混入したり、又融剤からのアルカリ金属が高濃度に含まれるために、その後の測定分析が煩雑になるなどの問題がある。

著者らは難溶性試料を簡単、迅速に分解し、定量する方法として、これまでアンモニウム塩融解法の開発を進めてきた⁸⁾。アンモニウム塩は比較的低い加熱温度で融解し、一般に無水状態の発生期の酸とアンモニアに分解する⁹⁾。分解時に発生する酸は溶液状態の場合に比べて一段と強力な反応性を持つため、難溶性の化合物をも分解する特性がある。アンモニウム塩融解法はアンモニウム塩を融剤として使用し、塩の熱分解特性を最大限に利用した分解方法である。又、得られる融解物はアンモニウム塩となるために、水に易溶であり、融解後たやすく試料溶液を調製できるなどの特色がある⁸⁾。

本研究では先に確立した硫酸水素アンモニウム融解法¹⁰⁾¹¹⁾を適用することにより、難溶性の酸化タングステン(VI)、炭化タングステン(IV)及び硫化タングステン(IV)を加熱分解する場合の最適条件を見いだし、分解処理が極めて困難なタングステン化合物の超硬合金や灰重石を迅速に分解し、試料成分のタングステンをはじめコバルト、鉄を精度よく定量できる簡便な分解方法を確立した。

2 実 験

2.1 試 薬

硫酸水素アンモニウム：試薬特級品を用いた。

酸化タングステン(VI)：キシダ化学製の 99.9% 純度のものを 1000°C で 4 時間加熱処理して用いた。

炭化タングステン(IV)、硫化タングステン(IV)：半井化学製試薬特級品を用いた。

タングステン標準溶液、鉄標準溶液、コバルト標準溶液（各 1 mg/ml）：市販の原子吸光用の各標準溶液を用いた。これらの溶液を使用の都度適当に希釈して用い

た。

超硬合金：Kennametal 製（カナダ）の組成が異なる 3 種類の合金を使用した。合金組成；(1) WC-Co (10%)、(2) WC-Co (15%)、(3) WC (54%) + [WC-TiC-TaC (50+30+20)] (23.3%) + [WC-TaC (20+80)] (16.7%) + Co (6.0%)。合金表面をアセトンで超音波照射洗浄して使用した。

そのほかの試薬はすべて特級品を用い、水は蒸留水をイオン交換したものを用いた。

2.2 装 置

原子吸光装置：日立製 Z-6100 型原子吸光計に浜松ホトニクス製中空陰極ランプ（W: 255.14; Fe: 248.33; Co: 240.73 nm）を取り付け、試料溶液の 100 μ l を原子吸光計に導入する一滴法¹²⁾を用いた。なおタングステンの測定には高温フレイムバーナーを用いた。

分解容器：市販の硬質ガラス製試験管（16 mm 径×180 mm）を用いた。

表面温度計：安立計器製 HPD2000 型に CRC 検出端を取り付けて用いた。

2.3 実験操作

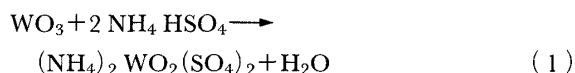
あらかじめ微細粉（150 メッシュ以下）とした試料の数十 mg を試験管に精ひょうし、これに硫酸水素アンモニウム約 2 g を加え十分に混合した後、試験管の上部を試験管ばさみに挟み、振りながら魚尾型ガスバーナーの上で試験管の底部を静かに加熱する。分解とともに融解物は透明な黄色溶液となる。反応は試料の種類や大きさにより、数分から十数分間で終了する。冷却後、試験管に 10% (w/v) 酒石酸アンモニウム水溶液 6 ml を加え、試験管を超音波浴中に浸し、固化した溶融物を溶解する。不溶残留物があればガラス繊維濾紙（Toyo GB100R）を用いて吸引濾過し、濾液をメスフラスコに移し入れ、10% (w/v) 酒石酸アンモニウム水溶液を加えて定容とする。この溶液中のタングステン濃度を高温バーナーによるフレイム原子吸光法で定量する。又、同溶液中の鉄及びコバルトの濃度は空気-アセチレンフレイム原子吸光法で定量する。なお、測定は通常のフレイム原子吸光法を適用できるが、本法では一滴法¹²⁾により試料溶液を原子吸光計に導入した。

3 結果と考察

3.1 酸化タングステン (VI) の分解

難溶性の酸化タングステン(VI)と硫酸水素アンモニウムを硬質ガラス試験管中で混ぜ、試験管の底部をガス

バーナーのフレイムで加熱すると、酸化タングステン(VI)を簡単に分解できることが、予備実験で確かめられた。すなわち、試験管の底部を加熱するとすぐに硫酸水素アンモニウムが溶融し、試験管の内容物は懸濁溶液状態となり、盛んに泡立ち、しだいに濃い黄色になり、試験管内部に硫酸の白煙が生じた。このとき、試験管底部の表面温度は 350~450°C であった。しばらく加熱を続け、融解物が黄色の透明な溶液状態になったら、加熱を止めて放冷すると試験管中の融解物は薄黄色に固化した。この操作で得られる酸化タングステン(VI)の融解物の正確な組成は明らかでないが、以下の式(1)に従って進むものと考えられる。



その後、固化した融解物に水を加えて溶解すると、かさ高な白色沈殿物を生じた。この沈殿を含む溶液の pH は約 0.9~1.1 であった。水で処理すると、融解物が加水分解され、不溶性のタングステン酸 (H_2WO_4) を生成したものと考えられたので、固化した融解物を 10% (w/v) 酒石酸アンモニウム水溶液で処理したところ、 $[\text{WO}_4(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)]^{2-}$ の錯イオンを形成し¹³⁾、加水分解することなく容易に溶解できた。

そこで、酸化タングステン(VI)を完全に分解するために必要な硫酸水素アンモニウム量を求めるために、あらかじめ 1000°C で 4 時間加熱処理した酸化タングステン(VI) 30 mg に硫酸水素アンモニウム量を変えて混合し、4 分間加熱処理した。融解後、上述の操作に従って得た溶液についてタングステン濃度を測定し、分解率を求めた。加熱未処理の酸化タングステン(VI)についても同様に操作して分解率を調べた。その結果を Fig. 1 に示した。1000°C で 4 時間加熱処理した酸化タングステン(VI) 及び未加熱の市販の酸化タングステン(VI)は、いずれも硫酸水素アンモニウムにより完全に分解できることが分かった。しかも酸化タングステン(VI)は加熱処理により難溶性が増大することが、この実験結果からも確かめられた。又、硫酸水素アンモニウムの 1 g 当たりに分解できる酸化タングステン(VI)量を求めたところ、約 40 mg であった。

なお、高温で加熱処理した酸化タングステン(IV)の 30 mg を試験管に入れ、濃塩酸 (70°C で加熱) あるいは濃アンモニア水 (室温) の 6 ml を加え、30 分間かき混ぜ処理したところ、いずれの場合も酸化物の約 5% が溶解し、濃硫酸 (約 200°C に加熱) 6 ml には、20% 程度が溶解しただけであった。これらの結果から、硫酸

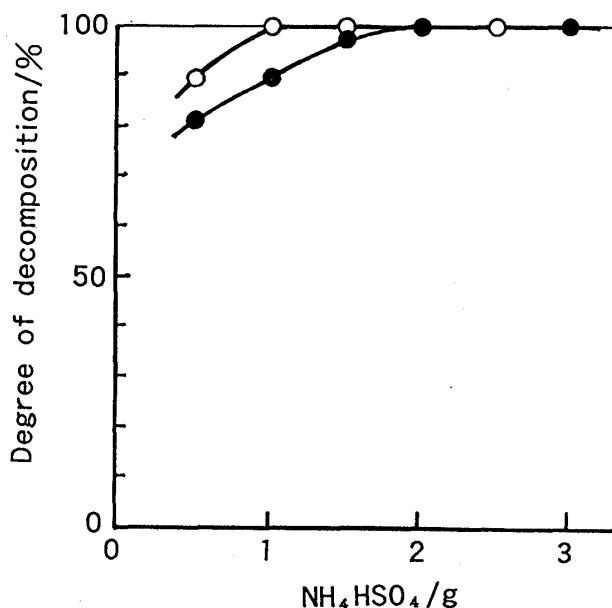
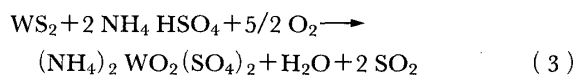
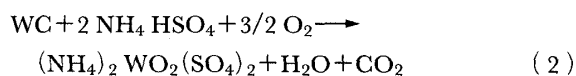


Fig. 1 Effect of amount of ammonium hydrogen sulfate on the decomposition of tungsten(VI) oxide
Sample weight: 30 mg; Heating time: 4 min; ○: ignited at 1000°C; ●: without igniting

水素アンモニウムは難溶性の酸化タングステン(VI)を容易に分解できる有効な融剤であると言える。

3・2 炭化タングステン(IV) 及び硫化タングステン(IV) の分解

一方、酸化タングステン(VI)よりも難溶性である炭化タングステン(IV) 及び硫化タングステン(IV) も硫酸水素アンモニウムを用いて加熱分解できることを確かめた。すなわち、上述の 2・3 の操作に従って融解したところ、硫化タングステン(IV) は簡単に融解し、黒色懸濁状態から透明な無色の溶液状態になった。炭化タングステン(IV) の場合は、炭化物の一部が融解物の上部に浮遊し、試験管の内壁をクリーブするために、融解物が透明な無色の溶液状態になるまでに、他試料よりも長時間を要した。固化した融解物はいずれも 10% (w/v) 酒石酸アンモニウム水溶液に加水分解せずに溶解できた。これらの分解は空気中の酸素を取り込み、式(2)及び式(3)に従って進むものと考えられる。



炭化タングステン(IV) を硫酸水素アンモニウム融解

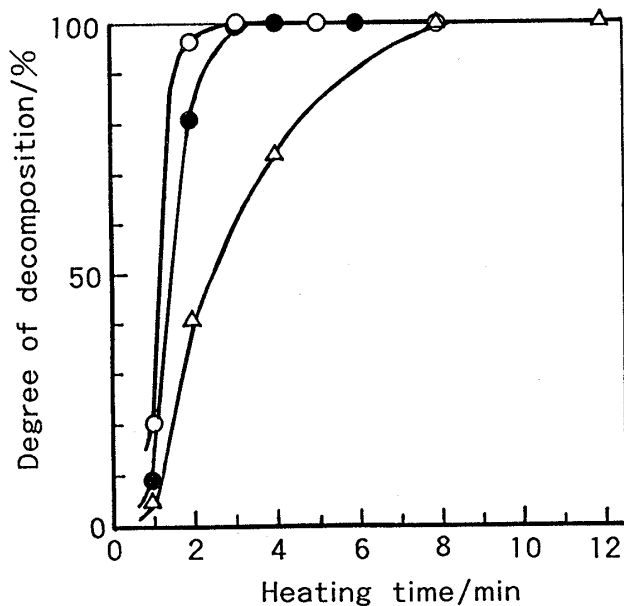


Fig. 2 Effect of heating time on the decomposition of tungsten compounds

Sample weight: 50 mg; NH_4HSO_4 : 2 g; ○: tungsten(VI) oxide; ●: tungsten(IV) sulfide; △: tungsten(IV) carbide

すると、加熱の途中に試験管上部の内壁に白色結晶が付着した。定性分析によりこの結晶は炭酸塩であることが確かめられた。すなわち、上述の式(2)により生成した二酸化炭素と、硫酸水素アンモニウムの熱分解から発生したアンモニアとが反応し、炭酸アンモニウムを形成し、付着したものと考えられる。

3.3 酸化タングステン(VI)、炭化タングステン(IV) 及び硫化タングステン(IV) の分解に及ぼす加熱時間の効果

酸化タングステン(VI)、炭化タングステン(IV) 及び硫化タングステン(IV) を硫酸水素アンモニウムで完全

に分解するために必要な加熱時間について調べた。酸化タングステン(VI)、炭化タングステン(IV) 及び硫化タングステン(IV) のそれぞれ 50 mg に硫酸水素アンモニウムの 2 g を混合し、加熱時間を変え、2.3 の実験操作に従ってそれぞれの分解率を求め、結果を Fig. 2 に示した。酸化タングステン(VI) 及び硫化タングステン(IV) は約 4 分間の加熱で完全に分解され、炭化タングステン(IV) は約 8 分間の加熱で分解できることが分かった。炭化タングステン(IV) の分解に時間を要する理由は、3.1 に述べたように加熱の途中に炭化タングステン(IV) が試験管内壁をクリープするためと考えられる。

3.4 超硬合金の分解とコバルトの定量

超硬合金は炭化タングステン(IV) を主成分とする均質粉末を、バインダとして 3~20% のコバルト粉末と混合成形し、真空焼結させた合金である。硬度や強度が高く、切削工具や耐摩耗材、耐衝撃材などに広く用いられているが、一般に超硬合金試料から分析供試料を適量分取することは、その特性ゆえに極めて困難であるばかりでなく、試料を分解し溶液化することも大変困難である。そこで、3 種類の超硬合金を本法により分解し、タングステン量と合金の特性に大きな影響を及ぼすコバルト量を分析した。

超硬合金の塊状試料 (8 mm×15 mm×4 mm) をハンマーで強打し、小さな破片を得た。この細片を分解試料として使用した。加熱分解は十数分間で終了し、不溶残留物は認められなかった。分析した結果を Table 1 に示す。いずれの試料についても、表示値と一致した結果が得られ精度も良好である。又、本法はスポンジ状金属コバルトの分析にも適用できる (Table 1)。この結果から、本法は分解処理が困難な超硬合金を完全に分解できることが確かめられた。

Table 1 Determination of tungsten and cobalt in various hard metals

Sample	Number of determination	Tungsten			Cobalt		
		Found, %	RSD ^{a)}	Recommended, %	Found, %	RSD ^{a)}	Recommended, %
WC-Co	24	84.9	4.5	85	9.93	6.5	10
WC-Co	11	79.8	3.2	80	15.0	5.1	15
Alloy ^{b)}	19	65.0	3.0	64.8	5.77	3.1	6.0
Co sponge ^{c)}	25	—	—	—	100	4.6	99.99

a) Relative standard deviation, %. b) Composition of this hard metal is WC (54%) + [WC-TiC-TaC(50+30+20)](23.3%) + [WC-TaC(20+80)](16.7%) + Co(6.0%). c) Purity of Co sponge: 99.99%.

Table 2 Determination of tungsten and iron in hard metal and ores

Sample	Number of determination	Tungsten			Iron		
		Found, %	RSD ^{a)}	Recommended, %	Found, %	RSD ^{a)}	Recommended, %
Alloy ^{b)}	11	84.9	4.5	85	0.13	14	0.10
Scheelite ^{c)}	5	62.7	4.2	—	0.22	4.5	—
Scheelite ^{d)}	7	65.2	3.8	—	0.023	6.6	—

a) Relative standard deviation, %. b) The same as alloy in Table 1. c) Produced from Matsuzato, Yamanashi; This scheelite was assumed to contain about 90% CaWO_4 . d) Produced from Korea; This scheelite was assumed to contain about 93% CaWO_4 .

3・5 タングステン鉱石の分解と鉄の分析

タングステンの代表的な鉱石である灰重石 [CaWO_4] を蛍光 X 線分析したところ, タングステン及びカルシウム以外に少量の鉄と微量のニッケル, マンガン, クロムの存在が認められた. そこで, 本法により灰重石を分解し, 含まれるタングステン及び鉄量を分析した結果を Table 2 に示す.

いずれの試料も本法により簡単に分解できた. 不溶物を汙別し, 得られた溶液についてタングステン及び鉄を再現性よく定量できた.

本法によれば難溶性の酸化タングステン(VI), 炭化タングステン(IV) 及び硫化タングステン(IV), タングステンを主成分とする難溶性の各種超合金及びタングステン鉱石を簡易, 迅速に分解し, タングステン及びコバルト, 鉄を再現性よく, 高い精度で定量することができる.

文 献

1) H. Danninger, A. Atari, B. Lux, E. Kny, A.

Tshulik: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **333**, 417 (1989).

2) K. Smith, J. R. Dean: *Analyst* (London), **118**, 1445 (1993).

3) H. Krainer, H. M. Ortner, K. Muller, H. Spitzzy: *Talanta*, **21**, 933 (1974).

4) Silvano Mignardi, Umberto Masi: *Talanta*, **42**, 2059 (1995).

5) Sarala Rao, S. V. Athavale, T. H. Rao: *Analyst* (London), **111**, 115 (1986).

6) B. F. Quin, R. R. Brooks: *Anal. Chim. Acta*, **58**, 301 (1972).

7) Chow Chong, Nik Meriam: *Analyst* (London), **112**, 627 (1987).

8) 松本 健: ぶんせき (*Bunseki*), **1994**, 653.

9) L. Erdey, S. Gal, G. Liptay: *Talanta*, **11**, 913 (1964).

10) K. Matsumoto, Y. Misaki, K. Hayashi, K. Terada: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **312**, 542 (1982).

11) K. Matsumoto, K. Hayashi, K. Terada: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **313**, 562 (1982).

12) 内田哲男, 小島 功, 飯田忠三: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **27**, T44 (1978).

13) M. J. Baillie, D. H. Brown: *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3961.

要 旨

難溶性の酸化タングステン(VI), 炭化タングステン(IV) 及び硫化タングステン(IV) の分解方法として, 硫酸水素アンモニウム融解法を検討し, 迅速簡便な方法を確認した. すなわち, 硬質ガラス製試験管にタングステン化合物試料と硫酸水素アンモニウム約 2 g を入れて混合した後, バーナーの小さなフレームで 350~450°C に加熱する. 約 4~8 分間の加熱で分解は十分である. 固化した融解物を 10% (w/v) 酒石酸アンモニウム水溶液で溶解し, 溶液中のタングステンを原子吸光法で定量する. 本法を典型的な難溶性タングステン化合物である超合金試料及び鉱石試料の分解に応用し, 試料中のタングステン, コバルト及び鉄を定量した. 定量値は表示値とよく一致した. 本法は試料の分解過程を目視で確認でき, 容器の損傷がなく, 高濃度のアルカリ金属を含まない試料溶液を容易に調製できるなどの特色がある.