ポーラログラフ法による鉛地金中の銅、ビスマスの迅速定量法

伊賀 武，山下 正平，上原 博義*

多量の鉛を含む硝酸酸性溶液中に EDTA, NTA などを添加することにより銅とビスマスの分離波が得られることを確かめたのち、それらの濃度について検討をおこなった。またこの際、共存元素としてアンチモン、スズなどの妨害は 1% 過マンガン酸カリウム溶液を添加し酸化することにより除去することができる。この方法により鉛地金中の銅、ビスマスの直接同時定量がおこなえることを見出した。その基礎液は 0.1N 硝酸+0.005M NTA+0.004% CMC で、半波電位は銅+0.04, ビスマス-0.14 V vs. S. C. E. である。分離操作がないので分析時間も迅速である。

1 緒 言

鉛地金中の銅、ビスマスの定量法としては日本工業規格¹⁾に吸光光度法およびポーラログラフ法がきめられているが、(1) 吸光光度法(A)では鉛を硫酸鉛として分離する際に共沈して一部失われ、(2) ポーラログラフ法では主成分鉛との分離の際にビスマスの損失を生じるなどの欠点をもっている。

筆者らは分離操作をおこなわないで定量するという観点から、銅、ビスマスの定量に多量の鉛の存在のもとで他の不純物が妨害しない基礎液について検討し、硝酸+NTA の複合支持電解液が適していることを確かめたのち、鉛地金中の銅、ビスマスの定量をおこない、ほぼ満足すべき結果を得たので報告する。

2 実験ならびに結果

2.1 使用試薬および装置

銅およびビスマス標準溶液：金属銅 (>99.9%) および金属ビスマス (>99.99%) をそれぞれ硝酸に溶解したのち、水を用いてうすめ 0.1 mg/ml の濃度の溶液をそれぞれ調製した。

EDTA, NTA, EDTA-OH 溶液：それぞれ 0.1M 溶液を調製し、必要に応じてこれをさらに 10 倍にうすめ 0.01M 溶液を調製した。ただし 0.1M NTA を調製する場合は NaOH 8.6 g を添加し 1 l とした。

高純度鉛：Tadanac 製 99.9995% 鉛を基礎実験の際に使用した。

その他の試薬は関東化学特級を使用した。

装置：使用したポーラログラフは柳本製 PB-105 型で滴水銀電極の m および t は 2.6 mg/sec, 3.1 sec である。

2.2 基礎液についての検討

銅、ビスマスおよび鉛を分離波としてポーラログラムを得ることのできる基礎液は、石橋らのほか種々知られているが²⁾³⁾、鉛を非常に多量 (数 g/50 ml) 含むような場合にはこれらの基礎液ではほとんど沈殿を生じるので用いることができない。

このような場合には、まず鉛を溶液として保つことのできるような溶剤を選ぶ必要がある。それには硝酸がもっとも適している。

しかし硝酸の基礎液の場合には銅とビスマスの波は分離することができない。したがって硝酸を主体とした溶液でこれに鉛などの沈殿を生じないような添加剤を用いることにより、銅とビスマスの分離波が求められればよいわけである。

ビスマスは EDTA などのキレート試薬に対して大きな安定度定数をもっているもので、これを利用してビスマスの半波電位を負に移行させて銅との分離波を得ることを考えた。

本実験は多量の鉛が存在する条件のもとでおこなったが、鉛を含まない基礎的なデータについては一部省略した。

2.2.1 硝酸濃度と EDTA, NTA および EDTA-OH の添加による検討 鉛 1 g 相当量を含み、硝酸濃度を 1, 0.5, 0.1N とし EDTA, NTA および EDTA-OH をそれぞれ 0.00038, 0.0038M となるよう添加してそれぞれのポーラログラムを求め、これより銅およびビスマスの半波電位を調べた結果を Table I に示す。

Table I よりビスマスは 1N HNO₃+EDTA および 0.1N HNO₃+NTA の場合が銅との分離波を示し、しかもそれは鉛の波による電流上昇部分よりも前にあるので直接定量の可能性が考えられる。

* 三井金属鉱業株式会社中央研究所：三鷹市下連雀南浦

Table I Half-wave potentials of copper and bismuth ions in some supporting electrolytes

No.	Compositions of supporting electrolytes	$E_{1/2}$ values in V vs. Hg pool		Notes
		copper	bismuth	
1	1N HNO_3 +0.00038M EDTA	-0.31	-0.36, -0.57	bismuth gives two steps
2	" +0.0038M EDTA	-0.31	-0.36, -0.57	"
3	" +0.00038M NTA	-0.31	-0.34	
4	" +0.0038M NTA	-0.31	-0.34	
5	" +0.00038M EDTA-OH	-0.31	-0.34	
6	" +0.0038M EDTA-OH	-0.31	-0.34, -0.53†	bismuth gives two steps
7	0.5N HNO_3 +0.00038M EDTA	-0.31	-0.53†	
8	" +0.0038M EDTA	-0.32	-0.35, -0.53†	bismuth gives two steps
9	" +0.00038M NTA	-0.32	-0.34	
10	" +0.0038M NTA	-0.32	-0.35, -0.50	bismuth gives two steps
11	" +0.00038M EDTA-OH	-0.31	-0.35	
12	" +0.0038M EDTA-OH	-0.31	-0.35	
13	0.1N HNO_3 +0.00038M EDTA	-0.32	††	
14	" +0.0038M EDTA	-0.33	††	
15	" +0.00038M NTA	-0.32	-0.49	
16	" +0.0038M NTA	-0.31	-0.49	
17	" +0.00038M EDTA-OH	-0.31	††	
18	" +0.0038M EDTA-OH	-0.32	††	

† Approximate value
Sens. $0.02\mu\text{A}/\text{mm}$; 20°C

†† Overlapped with lead wave
Concentration of Pb ions: $1\text{g}/50\text{ml}$

Concentration of Cu and Bi ions: $0.4\text{mg}/50\text{ml}$

Fig. 1 Polarograms of bismuth in HNO_3 -NTA and HNO_3 -EDTA solution

Concentration of Bi and Pb ions:
 $0.4\text{mg}/50\text{ml}$ and $1\text{g}/50\text{ml}$, 25°C

- 1: 0.5N HNO_3 , 0.0038M NTA
- 2: 0.5N HNO_3 , 0.00038M NTA
- 3: 0.3N HNO_3 , 0.0038M NTA
- 4: 0.3N HNO_3 , 0.00038M NTA
- 5: 0.1N HNO_3 , 0.0038M NTA
- 6: 0.1N HNO_3 , 0.00038M NTA
- 7: 0.5N HNO_3 , 0.0038M EDTA
- 8: 0.5N HNO_3 , 0.00038M EDTA
- 9: 0.3N HNO_3 , 0.0038M EDTA
- 10: 0.3N HNO_3 , 0.00038M EDTA
- 11: 0.1N HNO_3 , 0.0038M EDTA
- 12: 0.1N HNO_3 , 0.00038M EDTA

したがってこれについてさらに検討をおこなった結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 より EDTA を用いた 0.5, 0.7N HNO_3 の場合に銅との分離波を示すが、鉛の波の上昇部に近いた

め波形があまりよくない。NTA を用いた 0.1N HNO_3 の場合は波形もよく銅との分離波を示している。

したがって 0.1N HNO_3 +NTA を基礎液として検討をおこなった。

2.2.2 NTA 濃度の影響 0.1N HNO_3 +NTA を基礎液として用いることにより鉛中の銅とビスマスとはそれぞれ良好な波形を示すが、NTA の濃度による波高への影響について調べた結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Effect of NTA concentration to the wave height of copper and bismuth

Concentration of Bi and Pb ions: $0.4\text{mg}/50\text{ml}$ and $1\text{g}/50\text{ml}$ CMC 0.004%, 25°C

Fig. 2 より NTA の濃度が 0.002M の場合、銅、ビスマスとも波高が最高で 0.01M 以上になるとビスマスの波高は急激に減少し、0.03M 以上では波形は得られ

Fig. 3 Polarograms of bismuth

Concentration of Bi and Pb ions: 0.4mg/50ml
and 1g/50ml 1: 0.05M NTA 2: 0.03M NTA
3: 0.01M NTA 4: 0.004M NTA 25°C

なくなる。この状態を Fig. 3 に示す。

したがって適当な濃度範囲は 0.002~0.01M であるが共存元素との錯塩の生成などを考慮に入れてそれらの影響を小さくする目的で、そのうち濃い方の 0.0038M と 0.0076M についてさらに検討をおこなった。

NTA の濃度を 0.0038, 0.0076M とし鉛を含まないものと 1g 含むものについて、ビスマスに 0, 0.2, 0.4 および 0.6 mg 添加してポーラログラムを求め、その際の濃度と波高との関係を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 Calibration curves

—x— 0.0038M } lead - - - x - - - 0.0038M } lead
—o— 0.0076M } none - - - o - - - 0.0076M } 1g/50ml

Fig. 4 より、鉛を含まない場合の方が直線性が悪く、鉛を含む NTA 0.0076M の場合はきわめてよい直線性を示している。その後、さらに検討の結果 NTA の濃度は 0.005~0.008M の範囲がよいことがわかった。したがってここでは NTA の濃度は 0.005M として以下の実験をおこなった。鉛を含まない場合の NTA 0.0076M は少量の白沈を生じた。また銅もこの条件では濃度と波高は直線関係を示すことを認めた。

2.3 妨害元素

鉛地金中に存在する不純物元素(日本工業規格 H 2105 参照)について前記基礎液での還元波について検討をおこなった結果を Table II に示す。

Table II Half-wave potentials of various metal ions

Element and oxidation state	$E_{1/2}$ vs. Hg pool	Notes
Ag(I)	>0	III-defined
Fe(III)	>0	III-defined
Zn(II)	NR	
As(III)	-0.8, -1.0	Two waves
As(V)	NR	
Sb(III)	-0.47, -0.58	Two waves
Sb(V)	NR	
Sn(II)	-0.35	Well defined
Sn(IV)	NR	

0.1N HNO_3 + 0.005M NTA; 22°C

Concentration of ions: 0.2 mg/50ml respectively

Table II よりこれら不純物元素のうち Sb^{3+} , Sn^{2+} が妨害することがわかる。しかしこれらの妨害元素は酸化し、 Sb^{5+} , Sn^{4+} とすれば波を生じなくなるのでその妨害は除かれることが予想される。それについてはつぎにのべる。

2.3.1 アンチモン、スズの酸化と共存元素の影響

試料は希硝酸を用いて溶解するので酸化が不十分であり、このままでは波を生じて妨害するので、酸化剤を用いてこれらの酸化をおこなった。

酸化剤として過酸化水素を使用した場合は煮沸した程度では過剰の過酸化水素は分解されないため、ポーラログラムを求めることができない。したがって一旦乾固する必要がある。この際アンチモン、スズなどは酸化後乾固されるので白沈を生じる。この場合これらの波は認められないが、ビスマスの一部が沈殿中に失われ負の誤差を生じるから酸化後の乾固は望ましくない。

したがって試料溶液中に酸化剤を加えたのち、ただちにポーラログラムが求められるとよい。これには検討の結果、過マンガン酸カリウムが適していることを認めた。この場合もスズが多いと多少白沈を生じるが、酸化剤添加後の乾固をおこなわないので銅、ビスマスの波高にはあまり影響をあたえない。

過マンガン酸カリウムの添加量は 1% のものを 3~4 滴で十分であり、その添加時期は NTA の添加に先だっておこなう。

以上の方法によってアンチモン、スズの妨害は除けるが、つぎに不純物元素を添加してこれらの影響を調べた結果を Table III に示す。

Table III Effect of diverse ions

Taken (mg)		Diverse ions		Found (mg)	
Cu	Bi	Elements	Concn. (mg)	Cu	Bi
0	0.4	Sb	0.2	0	0.39 ₆
0	0.4	Sn	0.2	0	0.41 ₃
0	0.4	As	0.2	0	0.40 ₉
0	0.4	Sn	0.4	0	0.39 ₈ †
0	0.4	Sb	0.4	0	0.38 ₄
0	0.4	Sn, Sb, As	each 0.2	0	0.39 ₀
0.2	0.2	{ Ag, Sb, As Sn, Zn, Fe }	each 0.2	0.19 ₆	0.20 ₆ †
0.4	0.4	{ Ag, Sb, As Sn, Zn, Fe }	each 0.4	0.38 ₇	0.38 ₃ †

† White ppt

0.1N HNO₃+0.005M NTA+CMC 0.004%; 25°C;
concentration of Pb 1 g/50ml

Table III よりスズ、アンチモンなどは酸化することによって妨害なくなり、またその他の元素も妨害しないことがわかる。

2.3.2 銅とビスマスの交互作用およびその定量範囲

銅の存在量が変化した場合のビスマスの波高の変化あるいはその逆について検討をおこなった結果、交互作用は認められなかった。また 0.005M と 0.008M の NTA についてさらに比較検討した結果、この濃度ではほとんど波高に差は認められなかった。銅が多くなると極大を生じるので極大抑制剤として CMC 0.004% を添加した。

つぎに NTA の濃度を 0.005M と定めた場合の定量範囲について検討をおこなった。すなわち、銅およびビスマスを 10 mg までの既知量について実験をおこなった結果どちらも濃度と波高とは直線関係にあることを認めた。ただし、銅が 5 mg 以上では極大を生ずるのでさらに適量の CMC の添加を必要とする。したがって実際の分析に当っては日本工業規格⁵⁾に規定する鉛地金規格のうち特種は分析試料として 5 g をはかりとるが、地金の純度が悪くなるにしたがって試料の量をぜんじへらし 5 種では 1 g をはかりとれば十分である。5 種の場合の銅、ビスマスの量は 1.5 mg 以下となるので日本工業規格の各種鉛地金に対して定量が可能であることがわかる。また、その他の粗鉛地金にも十分応用できるとと思われる。

2.3.3 鉛の影響 鉛 1~5 g についてその影響をしらべた。この結果鉛の量によって銅、ビスマスの波高は次第に低くなるが、波形の変化はほとんどなくまた濃度-波高の直線性もよいので、鉛の量をそろえる添加法によって検量線を作成する必要がある。なおこの溶液での銅およびビスマスの半波電位は +0.04 および -0.14 V vs. S. C. E. である。

2.4 酸素の影響

酸素は -0.2 V 付近からゆるやかに上昇する波をあたえるので影響するが、窒素ガスを約 10 分間通ずることによりその妨害は除くことができる。

2.5 分析操作

試料 1~5 g (銅、ビスマスの含有率により加減) をビーカーにはかりとり、硝酸 (1+3) A×5 ml (A は試料 g 数) を用いて加温溶解し、ひきつづき徐熱して乾固する*。1N 硝酸 5 ml および水約 20 ml を加えて加熱溶解する。これに過マンガン酸カリウム溶液 (1%) 2~3 滴を滴下してよくかきまぜる。さらに 0.1M NTA 2.5 ml と CMC 溶液 (0.2%) 1 ml とを加えたのち、50 ml メスフラスコに移し入れ水を用いて正しく 50 ml とし十分振りまぜる。この溶液の一部を電解瓶にとり、窒素ガス(または水素ガス)を約 10 分間通じたのち 0~-0.65 V 間の銅、ビスマスのポーラログラムを記録し**、銅およびビスマスの波高を測定し、同様に操作して作成したそれぞれの検量線 (添加法) により含有率を算出する。

2.6 分析結果

前述の操作にしたがって実試料について分析をおこなった結果を Table IV に示す。他の方法による値も併記したがこれは現 JIS 法の欠点と思われる処を修正し、入念な分析をおこなった定量値である。本法による分析値とこの方法による値とはほぼ一致している。また 0.001% 以下はポーラログラムの波高が低くなるので (<10 mm) 精度が低下する。本法の分析所要時間は試料 1 g の場合は約 1 時間、5 g の場合は約 1 時間半である。

Table IV Determination of copper and bismuth in pure lead

No.	Samples	Analytical values (%)			
		Values of this method		Values by other methods	
		Cu	Bi	Cu	Bi
1	Lead metal (Merck)		$\begin{cases} n=18 \\ \bar{X}=0.0087 \\ CV=4.1 \end{cases}$		
2	#4 Lead metal	$\begin{cases} n=15 \\ \bar{X}=0.00038 \\ CV=10 \end{cases}$	$\begin{cases} n=15 \\ \bar{X}=0.0069 \\ CV=3.2 \end{cases}$	0.0004	0.0068
3	#8 Lead metal	$\begin{cases} n=15 \\ \bar{X}=0.0010 \\ CV=3.5 \end{cases}$	$\begin{cases} n=15 \\ \bar{X}=0.0038 \\ CV=5.0 \end{cases}$	0.0010	0.0039

* 十分、乾固して硝酸を蒸発しておかないとビスマスが二段波となり銅と重なることがある。

** もしビスマスの波が測りにくい場合は加電圧速度を 0.1 V/min とした方がよい。

文 献

- 1) JIS H-1121.
- 2) 石橋道弘, 永井外代士, 藤永太一郎, 舟阪 渡: 本誌, 8, 107 (1959).
- 3) J. J. Lingane: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15, 585 (1943); 16, 147 (1944).
- 4) 日本分析化学会編 “新分析化学講座”: 6 巻, p. 75 (1959), (共立出版).
- 5) JIS H-2105.

☆

Rapid determination of copper and bismuth in pure lead by a polarographic method. Takeshi IGA, Shohei YAMASHITA and Hiroyoshi UEHARA (Central Research Laboratory, Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.)

Since bismuth forms stable complexes with EDTA, NTA (nitrilotriacetic acid) and other

chelating agents in nitric acid solution, the bismuth-complex step can be shifted from the copper step even in the presence of large amount of lead.

The most suitable concentrations of nitric acid and NTA have been sought by the authors for the determination of copper and bismuth.

The influence of interfering elements, e. g., tin and antimony are eliminated by oxidation with a few drops of 1% potassium permanganate. By this method, copper and bismuth in pure lead can be determined directly and simultaneously.

The base solution is composed of 0.1N HNO₃ + 0.005M NTA + 0.04% CMC (sodium carboxymethylcellulose) and the half-wave potentials of copper and bismuth are +0.004 V and -0.14 V vs. S. C. E. respectively.

The time required for an analysis is about 1.5 hour.

(Received Aug. 29, 1960)

すく

硫酸第二鉄錯塩法によるイオウの吸光光度定量

若松 茂雄, 市瀬 茂男*

硫酸根を含む試料溶液に 100 mg の第二鉄を含む過塩素酸鉄溶液を加えて, 鉄の一部を硫酸第二鉄とし, この硫酸第二鉄の波長 340 mμ における吸光度を測定する方法により, 0.1~10 mg/50 ml の範囲のイオウの吸光光度定量が可能である。この方法を応用し鉄鋼ならびに鋼滓中のイオウ定量法を確立した。鉄その他妨害成分の分離など前処理を必要とするので分析に約 2 時間を要するが, それでも重量法よりも時間的にはるかに有利である。

1 緒 言

著者の一人はさきに硫酸第二鉄の波長 380 mμ における吸収を利用して, 硫化鉱, 硫酸塩, その他のなかの比較的多量のイオウあるいは硫酸根の定量をおこなった。今回はさらに感度のよい紫外部における吸収を用いて, より少量のイオウの定量をおこなう方法について検討した。

この結果, 340 mμ の波長を用いれば, 100 mg の第二鉄を含む過塩素酸鉄酸性溶液において 0.1~10 mg/50 ml のイオウの定量が可能であることがわかった。この方法を応用して鉄鋼ならびに鋼滓中のイオウの吸光光度定量法を確立した。

2 試薬および装置

過塩素酸鉄溶液: 電解鉄 5.000 g をビーカーにはかりとり塩酸 (1+1) 30 ml を加え加熱分解する。分解後約 10 分間煮沸する。電解鉄中イオウを含有することがあっても, この操作によって除去される。つぎに過塩素酸 (60%) 30 ml を加え, ひきつづき加熱蒸発する。ほとんど乾固するにいたらせて塩酸を完全に駆除する。冷却後水を加えて塩類を溶解したのち, さらに水を加えて正確に 250 ml とする。微量の鉄を分取する場合は, この溶液の一部をとり 1 mg/ml Fe に相当するまで水でうすめて使用した。

硫酸標準液: 硫酸 (1+1) 5 ml を水でうすめて 500 ml とする。この溶液中のイオウを硫酸バリウムによる重量法にて定量したのち, 溶液の一部をとり 1.0 mg/ml S に相当するまで水でうすめて使用した。

試薬類はすべて特級品を使用した。

分光光電光度計 (日立 EPB-U 型), 吸収セルは付属

* 東都製鋼株式会社技術部: 東京都江東区南砂町 5 丁目