鉛アンチモン合金および鉛地金中の銀の比色定量法

村 野 正 躬*

p-ジメチルアミノベンジリデンローダニンを用いて鉛アンチモン合金 および 鉛地金中の銀の比色定量を行なった。鉛共存下で硝酸とローダニンの濃度が吸光度に与える影響の相互関係を検討した結果、ローダニン濃度 0.002% 以上では、両濃度の影響が比較的に少ないことを明らかにした。発色条件を 0.4*N* 硝酸酸性、0.005% ローダニン濃度と定め、酒石酸によりアンチモンの加水分解を防ぎ、アスコルビン酸で亜硝酸を還元し、アラビアゴムでコロイドを安定にするなど、従来法を改良することによって、鉛アンチモン合金および鉛地金中の銀を迅速に比色定量することができた。

1 緒 言

銀の代表的比色分析法にジチゾン法および *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン法がある。ジチゾンは多くの重金属と結合して有機溶媒に可溶性錯体を生成し、広く抽出比色分析法として利用されている。他方、ローダニンは Feigl¹⁾ によって銀の検出に用いられて以来、貴金属類の選択的試薬としてよく知られている。著者は鉛アンチモン合金中の銀を比色定量するため、両法を比較検討した。選択性および感度については、大差ないと考えられるが、ローダニン法は呈色物質がコロイド状であるため、呈色が発色条件によって強く影響される²⁾³⁾ 欠点を有する。しかし、分離操作をしないで比色定量できることは迅速法として好ましいと考えたので、ローダニン法を採用した。これまでに鉛アンチモン合金中の銀をローダニン法で定量した例は見当たらないが、鉛地金⁴⁾⁵⁾、酸化鉛⁶⁾ などについては二、三の報告がある。また、銅製品中の銀の分析法として JIS⁷⁾ に採用されている。これらの方法において、呈色に強く影響を与える硝酸およびローダニン濃度に注目してみると、たとえば、JIS 法⁷⁾ では 0.01~0.1*N* と 0.0003%、下山ら⁸⁾ は 0.3*N* と 0.02% を採用しており、酸性領域の相当広い範囲で利用されている。硝酸およびローダニン濃度の発色におよぼす影響については、これまでの文献²⁾³⁾⁵⁾⁸⁾ にも報告されているが、相互に関係づけた検討はされていない。発色条件を決めるにあたり、これら相互の関係をよく知る必要があると考えたので、鉛共存下でこれを検討した。その結果に基づいて、酒石酸によりアンチモンの加水分解を防ぎ、アスコルビン酸にて亜硝酸を還元

し、アラビアゴムにて呈色を安定にするなどの改良をし、これを鉛アンチモン合金および鉛地金の分析に応用し、満足な結果を得た。

2 試薬および装置

- (1) ローダニン溶液：特級 *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニンを特級アセトンに溶解して、まず 0.050, 0.060% 溶液を調製し、この一定量をアセトンでうすめて 0.005, 0.01, 0.02, 0.03% の溶液を調製した。溶液は調製してから一夜放置後使用した。
- (2) 硝酸銀溶液：特級硝酸銀を 0.1*N* 硝酸に溶解し、銀 10 γ /ml の溶液を調製した。
- (3) 鉛：無金銀の試金用砂状鉛。
- (4) 鉛溶液：鉛 25 g を硝酸 (1+2) 125 ml に加熱溶解後ろ過し、ろ液をメスフラスコにて 500 ml にうすめ、鉛 0.05 g/ml の溶液を調製した。
- (5) アラビアゴム溶液：日本薬局方アラビアゴム粉末を水に溶解して 5% 溶液を調製し、一夜放置後上澄液を使用した。
- (6) 酒石酸、硝酸 (1+2) と 2.0*N*、水酸化ナトリウム (20%)、L-アスコルビン酸溶液 (5%) およびその他の試薬類はすべて特級品を使用した。
- (7) 装置は平間光電比色計 II B 型、460 m μ フィルター、20mm セルを使用した。

3 定量方法

3.1 分析操作

試料 1 g を 100 ml のビーカーにとり、酒石酸 0.5 g、硝酸 (1+2) 5 ml を加えて水浴上でおだやかに加熱分解する。冷却後時計ザラおよび器壁を洗い、液量を約 20 ml とし (もしメタスズ酸の沈殿ができた場合は小口紙でろ過後水で洗浄し、ろ液が約 20 ml になるように操作する)、水酸化ナトリウム溶液にて少量の安定した白色沈殿ができるまで中和し、2.0 *N* 硝酸 10 ml をピペット

* 神奈川県工業試験所：横浜市区金沢区富岡町

にて加え酸性度を調整する。アスコルビン酸溶液 2 ml, アラビアゴム溶液 2 ml を加えて液温を 10~25°C に整え, ローダニン溶液 (0.050%) 5 ml をピペットにて加え発色させる。50 ml メスフラスコに移し, 標線まで水でうすめてよく混ぜ, 10 分間経過後 475 m μ 付近の吸光度を測定する (本実験では 460 m μ のフィルター使用)。空実験値を差引き, 検量線より銀量を決定する。空実験値は無金銀の鉛 1 g を試料と同様に操作して求める。

3.2 検量線

鉛溶液 20 ml に酒石酸 0.5 g, 硝酸銀溶液 0.5~10 ml を加え, 水酸化ナトリウム溶液にて少量の安定な白色沈殿のできるまで中和する。以下 3.1 に準じて操作し, 銀量と吸光度との関係をプロットする。460 m μ のフィルターおよび 20 mm のセルを用い, 光板式光電比色計により作成した検量線の例を Fig. 1 に示した。実験した銀濃度範囲ではペールの法則に従う結果が得られた。

Fig. 1 Calibration curve of silver

Filter: 460 m μ Cell length: 20 mm

4 検討実験

4.1 硝酸およびローダニン濃度の影響

鉛共存下で各種硝酸濃度におけるローダニン濃度と吸光度の関係を求めた。鉛溶液 20 ml をとり, 酒石酸 0.5 g および硝酸銀溶液 5 ml をピペットにて加え, 水酸化ナトリウム溶液にて少量の安定な白色沈殿ができるまで中和する。2.0N 硝酸 2.5~10 ml をピペットにて加え, これにアスコルビン酸溶液, アラビアゴム溶液各 2

ml を加え, メスフラスコにて 50 ml とする。10 ml をピペットでとり, ローダニン溶液 (0.005~0.06%) 1 ml をピペットで加えて発色させ, 吸光度を測定した。空実験値は銀を加えないで同様に操作して求めた。

ローダニン濃度の影響と空実験値を Fig. 2 に, 硝酸濃度の影響を Fig. 3 に示した。Fig. 2 の曲線 1 および 2, Fig. 3 の曲線 3, 4 および 5 でデータが少ないのは, 低硝酸濃度領域ではローダニン濃度が高くなると赤色物質が分離し, 測定ができなかったためである。Fig. 2 および 3 よりローダニン濃度 0.002% 以上では硝酸およびローダニン濃度の吸光度にあたえる影響は比較的に小さく, それ以下では両者の影響は大きいことが明らかである。たとえば, 各 10% の濃度変化による吸光度の変化を比べると, 0.4N 硝酸, 0.005% ローダニン濃度のときはそれぞれ約 0.01 であるが, 0.4N 硝酸, 0.001% ローダニン濃度のときはそれぞれ 0.03, 0.04 ぐらいであり, 0.005% ローダニン濃度のときより 4 倍ほど影響を強く受ける。それゆえ, 0.002% 以下では, より厳密に両濃度を一定にしないと一定した吸光度を得がたい。Fig. 3 の曲線 1 と 2 のデータのバラツキが大きいのは, そのような理由によるものと考えられる。ローダニン濃度 0.002% 以上では, 濃度が高くなるほど硝酸およびローダニン濃度による影響は少なくなり, 吸光度も増加す

Fig. 2 Effect of rhodanine concentration on the absorbance

1: 0.13N HNO₃ 2, II: 0.22N HNO₃
 3, III: 0.31N HNO₃ 4, IV: 0.40N HNO₃
 1, 2, 3, 4: Ag~50 γ /50ml; corrected for blank
 II, III, IV: Blank
 Filter: 460 m μ Cell length: 20 mm

Fig. 3 Effect of nitric acid concentration on the absorbancy

1: 0.00045% Rhodanine, Ag~50 γ /50ml
 2: 0.00090% " "
 3: 0.0018% " "
 4: 0.0027% " "
 5: 0.0055% " "
 Filter: 460 m μ Cell length: 20 mm

る傾向があるが、その反面、空実験値が大きくなるので、あまり高い濃度は好ましくない。本法では水酸化ナトリウムによる中和が正確でないので、残存硝酸量が若干変動すると考えられ、これによる吸光度の変動を少なくするためには、硝酸濃度の高い方が好ましい。以上に述べた事がらを考慮して、硝酸濃度 0.4N、ローダニン濃度 0.005% を発色条件に選んだ。

4.2 鉛量の影響

試料の採取量や合金組成などで鉛濃度変動するので、この影響を検討した。鉛溶液 0~20 ml をとり、蒸発乾固し、2.0N 硝酸 10 ml をピペットにて加え溶解し、酒石酸 0.5 g、硝酸銀溶液 5 ml をピペットで加え、アスコルビン酸溶液およびアラビアゴム溶液各 2 ml を加えたのち液量を約 40 ml とする。ローダニン溶液 (0.050%) 5 ml をピペットで加え、メスフラスコにて 50 ml にうすめ吸光度を測定した。硝酸銀を加えないで同様に操作し空実験値を求め吸光度を補正した。

結果は Fig. 4 に示すように、0~1 g の鉛は吸光度にほとんど影響を与えない。

4.3 硝酸ナトリウム量の影響

中和の程度によって濃度が多少変動するので、この影

響を検討した。水酸化ナトリウム溶液を硝酸で中和して 5M 硝酸ナトリウム溶液を調製し、2~8 ml をピペットでとり、2.0N 硝酸 10 ml をピペットにて加え、以下 4.2 に準じて操作し吸光度を測定した。硝酸銀溶液を加えないで同様に操作し、空実験値を求め吸光度を補正した。

結果は Fig. 4 に示すように濃度が増えると吸光度は減少する。しかし、硝酸ナトリウム量の変動は 1 g 以内と推定されるので、これによる吸光度の変動は 0.01 以内と考えられ無視できる。

Fig. 4 Effect of the amount of lead and sodium nitrate on the absorbancy

1: Pb 2: NaNO₃
 3: Pb, corrected for blank
 4: NaNO₃, "
 Ag~50 γ /50ml Filter: 460 m μ Cell length: 20 mm

4.4 酒石酸およびアスコルビン酸の影響

酒石酸 0~1 g、アスコルビン酸 0~0.2 g の量で、3.1 に準じて操作発色させ吸光度を測定してみたが、その影響は認められなかった。

4.5 共存元素の影響

鉛地金中に存在する As, Zn, Sn, Sb, Fe, Cu, Bi などの不純物程度の量は吸光度に影響しないとの報告⁵⁾があるので検討しなかった。ただし、鉛アンチモン合金ではアンチモンは合金成分であり、スズも相当含まれる場合があるので、これらについては、後に述べるように、実際の試料を本法に従って分析することにより影響のないことを確かめた。

4.6 呈色の安定性

(1) 温度の影響：鉛溶液 20 ml に硝酸銀溶液 5 ml をピペットで加え、以下 3.1 に準じて操作し、液温 10, 25, 30°C で発色し、以後その温度に保ちながら吸光度

の経時変化を求めた。

結果は Fig. 5 に示すように 10, 25°C では少なくとも 1 時間は安定であるので、発色温度は 10~25°C とした。

(2) 低銀濃度における呈色：鉛溶液 20 ml に硝酸銀溶液 1 ml をピペットで加え、以下 3・1 に準じて操作発色させ、吸光度の経時変化を求めた。

結果は Fig. 5 の曲線 4 に示すように、一定吸光度になるのに多少時間を要するので、発色後 10 分間経過してから測定することにした。

Fig. 5 Stability of the color

1, I: Temp. ~10°C, Ag ~50 γ /50ml

2, II: Temp. ~25°C, "

3: Temp. ~30°C, "

4: Temp. ~20°C, Ag ~10 γ /50ml

I, II, 4: Corrected for blank

Filter: 460m μ Cell length: 20mm

(3) 安定剤：安定剤を添加しないと発色後 10 分後には赤色物質が分離浮遊してくるので、これまでに用いられたことのあるショ糖²⁾およびアラビアゴム⁴⁾について検討し、後者に効果が認められたので用いた。

(4) 亜硝酸の影響：亜硝酸は微量でも吸光度を著しく増加させるゆえ、完全な除去が必要である。操作を迅速に、かつ完全にするために、加熱して追出す方法を選び、アスコルビン酸により還元する方法をとった。

5 分析結果

本法による数種類の実験試料の分析例を Table I に、その化学成分を Table II に示す。

本法による分析所要時間は約 30 分であり、分析結果が示すように、本法は、通常の鉛アンチモン合金および鉛地金中の銀の迅速分析法として満足なものと考えられる。ただし、銀含有量の特にな少ない試料では感度が不足

Table I Determination of silver in lead and lead-antimony alloy

Sample No.	Ag (%)			
	Contained orig.	Added	Calculated	Found
1	$\left. \begin{array}{l} 0.0008_2 \\ 0.0006_6 \end{array} \right\} 7_4 \uparrow$	0.0019 ₀	0.0026 ₄	0.0026 ₂
2	$\left. \begin{array}{l} 0.0019_9 \\ 0.0018_6 \end{array} \right\} 19_3 \uparrow$	0.0019 ₇	0.0039 ₀	0.0039 ₁
3†††	$\left. \begin{array}{l} 0.0034_7 \\ 0.0031_8 \end{array} \right\} 33_3 \uparrow$	0.0021 ₅	0.0054 ₈	0.0052 ₀
4	0.0008††	—	—	$\left. \begin{array}{l} 0.0008_3 \\ 0.0007_1 \\ 0.0007_0 \end{array} \right\} 7_5$
5	0.0020††	—	—	$\left. \begin{array}{l} 0.0020 \\ 0.0020 \\ 0.0019 \end{array} \right\} 19_7$
6	0.0083††	—	—	$\left. \begin{array}{l} 0.0085 \\ 0.0085 \\ 0.0083 \end{array} \right\} 84_3$

$\dagger$ Determined by the proposed method

$\dagger\dagger$ Determined by the fire assay method

$\dagger\dagger\dagger$ Metastannic acid was filtered off after decomposition of sample

Table II Chemical composition of samples

Sample No.	Sb (%)	Sn (%)	As (%)	Cu (%)	Bi (%)	Ag (%)
1	6.85	trace	0.24	0.003	trace	0.0007 ₄
2	7.63	0.017	0.26	0.020	0.002	0.0019 ₃
3	4.09	0.27	0.12	0.004	0.002	0.0033 ₃
4	0.0002	0.0002	0.0003	0.0001	0.0006	0.0008
5	0.0029	0.0034	0.001	0.0058	0.0085	0.0020
6	0.0426	0.0406	0.0074	0.035	0.040	0.0083

し、正確な結果を得がたい。なお、Table I のNo. 1, 2, 3 において、計算値と実際測定値がよく一致することから、多量のアンチモンの影響はないものと考えられる。

終りに、本研究において種々御指導をいただいた当所無機化学部、斎藤正一郎部長ならびに打木英夫氏に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) F. Feigl : *Z. anal. Chem.*, 74, 380 (1928); *Chem. Abstr.*, 22, 4080 (1928).
- 2) G. C. B. Cave, David, N. Hume : *Anal. Chem.*, 24, 1503 (1952).
- 3) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 807 (1959), (Interscience Publ. Inc., New York).
- 4) E. A. Coakill : *Analyst*, 63, 798 (1938).
- 5) 下山富保, 橋 栄一, 古渡賢助 : 日立評論, 36, 529 (1954).
- 6) E. S. Dicker, E. A. Johnson : *Analyst*, 82, 285 (1957).
- 7) JIS H 1201 (1958).
- 8) J. A. Allen, D. G. Holloway : *Nature*, 166, 274 (1938).

Colorimetric determination of silver in lead-antimony alloy and lead metal. Masami MURANO (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture)

A simple and rapid colorimetric method for the determination of silver in lead-antimony alloy and lead metal with *p*-dimethylaminobenzylidene-rhodanine has been studied.

Effects of the rhodanine and nitric acid concentrations on absorbancy were investigated and 0.4*N* nitric acid and 0.005% rhodanine were recommended as the most suitable for the color

development.

In the recommended procedure, samples were dissolved in a mixture of tartaric and nitric acids, neutralized with sodium hydroxide, and the concentration of nitric acid was adjusted so that it became 0.4*N* by the final dilution. After additions of ascorbic acid and gum arabic, the color was developed with rhodanine and the solution was diluted to the volume. Absorbancy was measured at 460 m μ by a filter type photometer using a 20 mm cell.

(Received Jan. 26, 1962)

近 赤 外 領 域 の 光 度 滴 定 (その1)

— 水酸基のアセチル化を利用する定量 —

間 宮 真 佐 人*

ポリ（エチレン，プロピレン）グリコール中の水酸基をトルエン溶媒中で塩化アセチルによって定量的にアセチル化させ，そのアセチル化剤の量と水酸基の近赤外吸収の減少との関係から分光光度滴定的に水酸基を定量した．アセチル化は金属亜鉛末の存在で常温で迅速に反応し，2分以内に完結する．水酸基の吸収は石英の吸収がある伸縮基準振動吸収は避け，第1倍音吸収を使った．この方法では試料に含まれる水分は誤差となるので，カールフィッシャー法により求め補正する．この方法は標準物質を必要とせず，定量結果は無水酢酸法とほとんど同じ結果が得られた．

1 ま え が き

近赤外領域の吸収は少数の電子項状態による吸収を除いて，すべて赤外部に生じる伸縮基準振動の倍音または結合振動によって生じるものであり¹⁾，分析法も赤外部とほとんど同じ方法が使われている．したがって，定量分析をするには標準物質を用いて検量線を作り，それによって定量するのが普通である．もしも標準物質が得られない場合は定量分析することはむずかしく，できても相当の誤差を覚悟しなければならない．近赤外領域を測定する装置は一般に自記式分光光度計が使われるので，測定方法は可視部や紫外部とまったく同じである．これらの領域には分光光度滴定というすぐれた定量方法があるが，赤外や近赤外領域でも，その特性吸収基をなんらかの方法によって定量的に他の基に置換し，その基の吸収が目的とする基の吸収と異なるならば，その置換剤の量と吸光度の関係から光度滴定に相当する定量を行なう

ことができるはずである．近赤外領域の特性吸収基はマスターシートにまとめられており，それぞれの基に特有な置換反応が考えられるが，本報では水酸基のアセチル化を利用してポリエチレングリコール，ポリプロピレングリコールなどの水酸基を分光光度滴定によって定量した．

2 試料，試薬および装置

試料：ガスクロマト用ポリエチレングリコール 400 および 1500，三洋油脂製ポリプロピレングリコール 400 および 2000 を試料とした．

試薬：アセチル化剤は特級の塩化アセチルを 100 ml のメスフラスコに一定量正確にはかり取り，手早く精製したトルエン（特級品を一度蒸留したもの）約 30 ml を加え，塩化アセチルを溶解させてから 100 ml に正確に希釈したものをアセチル化剤とした．金属亜鉛は棒状の金属をヤスリで粗粉末にしたものおよび市販の亜鉛末をそのまま使用した．

装置：吸光度の測定は 2.65 μ 以下の波長領域は Cary 14 M 型自記分光光度計を使用し，吸収セルは石英製のもので，1 mm～5.0 cm の間の厚さを適当に選んで使っ

* 東京工業試験所：東京都渋谷区本町1丁目