高純度ビスマス中の微量亜鉛のポーラログラフ定量法

中 村 宏， 上 原 博義， 丸 莊太郎*

チオシアン酸アンモニウム-エチルエーテルによる亜鉛，ビスマスの抽出条件について調べ，ついでビスマスが1~2g存在する場合の亜鉛の抽出条件を検討し，塩酸2*N*，チオシアン酸アンモニウム3*M*，液量30ml，エチルエーテル15ml×2回の条件で亜鉛の抽出率97%を得た．この場合のビスマスの抽出量は0.5mg以下で妨害しない．また亜鉛の支持電解質としては，1*M*リン酸がク形波ポーラログラフ，R. F. ポーラログラフともに適しており，後者のほうが感度がよい．

本法ではヒ素，スズ，アンチモン，鉄，銅などの他の不純物元素は50倍存在していても影響しない．定量下限は0. μ ppmで，所要時間は約3時間半である．

1 緒 言

最近半導体，原子力関係における新用途の発展に伴い，これらの原料として使用される高純度ビスマスの製造研究も活発に行なわれている．これに付随して高純度ビスマス中の不純物の分析が必然的に要求されるようになった．

従来はビスマス地金中の亜鉛の分析はあまり行なわれていなかったが，最近ではポーラログラフ法¹⁾が報告されている．

本報では亜鉛が弱酸性でチオシアン塩としてエーテルによく抽出されることを利用し，またこの抽出法を著者らが以前に高純度カドミウム地金中亜鉛の定量²⁾に応用した経験を基礎として，ビスマス地金中の亜鉛の定量法について検討を行ない，0. μ ppm程度までの定量可能な方法を確立した．

2 試薬および装置

2.1 試 薬

亜鉛標準溶液：亜鉛地金(99.99%)1.00gを塩酸10mlに溶解したのち正しく1*l*とし，この溶液を10倍および100倍にうすめて100 μ g/mlおよび10 μ g/mlの溶液を調製した．

チオシアン酸アンモニウム，エチルエーテル，リン酸などの試薬はすべて関東化学および和光純薬製特級を使用した．

実験に使用したビスマスはアサヒメタル製高純度ビスマスである．

2.2 装 置

本研究に使用したポーラログラフは柳本 PA 101 型交

直ポーラログラフ，柳本 PA 201 型ク形波 ポーラログラフおよび柳本 R. F. (高周波) ポーラログラフである．

電解セルは通常の型(市販品)を用い対極は水銀プールとした．

液温は25±0.5°Cとし，滴下電極特性は1*M*リン酸中において $t=4.1$ sec， $m=2.05$ mg/sec である．

ク形波ポーラログラフおよび R. F. ポーラログラフのおもな測定条件は次のとおりである．

ク形波ポーラログラフ測定条件

重畳交流(ク形波)電圧：30 mV (200 c/s)

amp. sens. : 1/2

gate : 6~9

time const. : 5.4

記録計感度：0.02 μ A/mm

damp. : 50 μ F

R. F. ポーラログラフ測定条件

重畳交流電圧：20 V (455 k c/s)

変調周波数：200 c/s

入力インピーダンス：200 Ω

記録計感度：0.06 μ A/mm

damp. : 5 μ F

3 実 験

3.1 チオシアン酸アンモニウム-エチルエーテルによるビスマス，亜鉛の抽出

カドミウム地金中の亜鉛の抽出条件²⁾を基にして塩酸濃度1, 2, 3*N*およびチオシアン酸アンモニウム濃度1, 3, 5*M*について実験を行なった．

ビスマス1gを使用し，液量30ml，エチルエーテル15ml 2回抽出(計30ml 使用)を行なった際のエーテル層中へのビスマスの抽出状態を Fig. 1 に示す．また，同一抽出条件により亜鉛1mgを単独に抽出した際の状態を Fig. 2 に示す．

* 三井金属鉱業(株)中央研究所：三鷹市下連雀南浦

Fig. 1 ビスマスの抽出量

(1) 1M チオシアン酸アンモニウム, (2) 3M チオシアン酸アンモニウム, (3) 5M チオシアン酸アンモニウム, ビスマス: 1g

Fig. 2 亜鉛の抽出量

(1) 1M チオシアン酸アンモニウム, (2) 3M チオシアン酸アンモニウム, (3) 5M チオシアン酸アンモニウム, 亜鉛: 1mg

Fig. 2 よりチオシアン酸アンモニウム 3M の場合が亜鉛の抽出率が最も良好であることがわかる。

ビスマスはいずれの場合にも 1mg 程度抽出される。

また、抽出時の塩酸濃度が 1N ではビスマスの一部が加水分解を起こすので不適当であることがわかった。

3.2 ビスマス中の亜鉛の抽出条件の検討

3.1 の実験で亜鉛単独ではきわめてよく抽出されることがわかったが、次にビスマスが多量(1g)存在した場合の抽出条件について検討するため、次の水準を選んで直交配列表 L₁₆ の実験を行なった。

また、ビスマスの抽出量が 0.5mg 以上になると亜鉛の定量に妨害する(3.5.2 のビスマスの影響参照のこと)ので、0.5mg 以下にする目的で逆洗操作を加えた。抽出時の液量は 30ml, エチルエーテルは 1 回に 15ml とした。

3.2.1 因子およびわりつけ 因子、水準内容および直交表 L₁₆ へのわりつけを Table I に示す。

この場合の特性値は亜鉛の抽出量 (mg) であるので多いほうがよく、またビスマスの抽出量も影響するのでビスマスについても解析を行なったが、これは少ないほうがよい。

この際の結果測定には交流ポーログラフを使用し、その支持電解質としては 2M 酢酸アンモニウム+2M 酢酸を用いて亜鉛およびビスマスの定量を行なった。

3.2.2 実験データとその解析 亜鉛、ビスマスをそれぞれの検量線から求めた結果を Table II に示す。

Table II の亜鉛、ビスマスの測定値についてのそれぞれの分散分析の結果を Table III および Table IV に示す。

Table I 因子、水準およびわりつけ

列 番	因子記号	因 子 名	水準数	水準内容		備 考
1	C	チオシアン酸アンモニウム (N)	2	1	3	液量 30ml 中の濃度
2	B	塩 酸 (N)	2	2	3	液量 30ml 中の濃度
3		B × C				
4	D	エーテルの塩酸処理	2	なし	あり	2 または 3N 塩酸にて処理
5		C × D				
6		B × D				
7		F × G				
8	F	抽 出 回 数 (回)	2	2	3	
9		C × F				
10	E	振 とう 時 間 (分)	2	1	2	
11		D × G				
12						
13	A	亜 鉛 添 加 量 (mg)	2	1	2	
14		C × G				
15	G	洗 浄	2	なし	あり	1N 塩酸 10ml 使用

Table II 測 定 値

直交表 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
亜鉛 (mg)	0.95	1.92	1.89	0.94	0.83	1.63	1.58	0.84	1.82	0.93	0.92	1.87	1.88	0.97	0.94	1.81
ビスマス (mg)	3.90	0.08	0.08	5.62	0.08	9.83	3.55	0.17	0.04	5.51	4.52	0.14	4.32	0.24	0.15	7.11

Table III 亜鉛の分散分析 (測定値×100)

要 因	SS	ϕ	ms (V)	F'
A. 亜鉛添加量	31329	1	SSに同じ	3481
B. 塩酸濃度	361	1	"	40
C. チオシアン酸アンモニウム濃度	196	1	"	22
D. エーテル処理	12	1	"	
E. 振とう時間	2	1	"	
F. 抽出回数	6	1	"	
G. 洗 浄	121	1	"	13
B×C	484	1	"	54
B×D	12	1	"	
C×D	1	1	"	
C×F	3	1	"	
C×G	64	1	"	
D×G	12	1	"	
e	28	2	"	
T	32631	15		

Table IV ビスマスの分散分析

要 因	SS	ϕ	ms (V)	F'
A. 亜鉛添加量	1.54	1	SSに同じ	4.3
B. 塩酸濃度	1.93	1	"	5.4
C. チオシアン酸アンモニウム濃度	0.10	1	"	0.3
D. エーテル処理	0.44	1	"	1.2
E. 振とう時間	2.59	1	"	7.2
F. 抽出回数	9.09	1	"	25.2
G. 洗 浄	117.61	1	"	326.0
B×C	0.34	1	"	
B×D	1.17	1	"	
C×D	2.46	1	"	
C×F	1.06	1	"	
C×G	0.16	1	"	
D×G	0.51	1	"	
F×G	8.27	1	"	
e	0.42	1	"	
T	147.69	15		

Table V 亜鉛, ビスマスの抽出量(mg) および抽出率(%)

チオシアン酸アンモニウム (M)					
1		2		3	
亜鉛	ビスマス	亜鉛	ビスマス	亜鉛	ビスマス
2 { 0.89 (89%)	0.01	0.95 (95%)	0.03	1.00 (100%)	0.04
3 { 0.76 (76%)	0.02	0.91 (91%)	0.07	0.98 (98%)	0.02

条件: 抽出回数 2 回, 振とう時間 1 分, 洗浄 (1N 塩酸 10ml) あり;
亜鉛使用量: 1 mg; ビスマス使用量: 1 g

3.2.3 結 論

(1) 亜鉛について: 塩酸濃度とチオシアン酸アンモニウム濃度との交互作用がある。これは亜鉛の抽出操作中最も重要な点であるので追加実験を行ない Table V の結果を得たので, これより塩酸濃度を 2N, チオシアン酸アンモニウムの濃度を 3M とした。

(2) ビスマスについて: 抽出回数と洗浄とに交互作用があるが, 洗浄を行なった場合はいずれも 0.5 mg 以下 (Table V の結果では 0.1 mg 以下) であるので, 洗浄を行なえば抽出回数 (2 回, 3 回) はどちらでもよいが, 2 回の抽出でも Table V の結果が得られたので以後 2 回とした。

このあとビスマス 2g を用いて同様の条件で抽出実験を行なった結果, 亜鉛の抽出率およびビスマスの抽出量ともに 1g の場合と変わらないので, 以後の実験はビスマス 2g を使用した。

なお, 最終的な抽出条件は次のとおりである。

塩酸濃度 2N, チオシアン酸アンモニウム濃度 3M, エチルエーテル 15 ml×2 回, 振とう時間 1 分, 抽出回数 2 回, 洗浄 1N 塩酸 10 ml 使用。

3.3 トレーサーによる確認実験

以上の実験からきわめて良好に亜鉛が抽出分離できることがわかったが, 念のため R. I. ^{65}Zn を使用して微量の場合についての確認実験を行なった。

ビスマス 2g を混酸に溶解したのち, R. I. ^{65}Zn を添加して 3.2.3 の条件により抽出を行ない, その際のカウンタ数 (cpm) から抽出率を計算し $97.2 \pm 1.9\%$ の結果を得た (装置: 科研製 Radiation Counter Model 1000, 条件: Plateau Voltage 1050V, Discriminator 4)。

3.4 他元素の挙動

ビスマス地金中に不純物として含まれる元素, すなわち銅, 銀, 鉛, カドミウム, スズ, ヒ素, アンチモンおよび鉄について 3.2.3 の抽出条件によりこれらの抽出状態を検討した結果を Table VI に示す。

3.5 支持電解質の検討

カドミウム地金中の不純物の定量法²⁾ に記したように, ク形波ポーラログラフ法の場合は亜鉛に対しては

Table VI 各種イオンの抽出状態

イオン	添加量 (mg)	抽出量 (mg)	抽出率 (%)	備 考
Cu ²⁺	1	0.11	11	
Ag ⁺	1	—	—	{ 操作途中に沈殿したのかも知れないが検出されなかった抽出されない
Pb ²⁺	1	—	—	
Cd ²⁺	1	—	—	
Sn ⁴⁺	1	0.95	95	
As ⁵⁺	1	—	—	抽出されない
Sb ⁵⁺	1	0.04	4	
Fe ³⁺	1	0.76	76

Fig. 3 ビスマスの影響

支持電解質: 1M リン酸, 亜鉛: 20 μ g/50ml,
 ク形波ポーラログラフ

Table VII 不純物イオンおよび元素の影響

亜鉛 添加量 (μ g)	他イオンおよび元素		亜鉛	
	イオンおよび元素	添加量(μ g)	検出量(μ g)	検出率(%)
20	As ⁵⁺	20	19.4	97
"	"	1000	20.2	101
100	"	20	105.0	105
"	"	1000	99.0	99
20	Sb ³⁺	20	20.6	103
"	"	1000	19.9	100
100	"	20	102.0	102
"	"	1000	98.0	98
20	Sn ⁴⁺	20	20.2	101
"	"	1000	18.8	94
100	"	20	104.0	104
"	"	1000	97.0	97
20	Fe ³⁺	20	19.4	97
"	"	1000	20.9	105
100	"	20	100.0	100
"	"	1000	96.0	96
20	Cu ²⁺	20	20.6	103
"	"	1000	20.6	103
100	"	20	101.0	101
"	"	1000	99.0	99
20	As, Sb, Sn, Fe, Cu おおの	1000	20.7	104
100	"	1000	101.0	101

亜鉛 20 μ g はク形波ポーラログラフを, 100 μ g は交流ポーラログラフを使用した。

1M リン酸が支持電解質としてすぐれている。これはまた, R. F. ポーラログラフ法でも同様な傾向を示した。

したがって, ここでは 1M リン酸を支持電解質として使用したが, 途中の実験(亜鉛を 1mg 添加した場合)ではビスマスの沈殿を生じにくい 2M 酢酸+2M 酢酸アンモニウムを支持電解質として使用した。

3.5.1 抽出後の処理 既報²⁾に記したように抽出後水浴上でエーテルを蒸発させたのち, 硝酸 (1+1) 10 ml を加え乾固し, 混酸 10 ml を加えさらに乾固する処理を行なった。

3.5.2 ビスマスの影響 支持電解質として 1M リン酸を使用した場合はビスマスと亜鉛の半波電位は約 1 V 離れているが, 亜鉛の抽出の際にビスマスが 1~0.1 mg 程度抽出されてくるので, その影響について調べた結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 よりビスマスが 1 mg 程度存在していても波高に影響は見られないが, 1 mg 以上ではビスマスの白沈を生じるのでビスマスの含有量は 0.8 mg 以下, 安全を見て 0.5 mg 以下であることが望ましい。

3.5.3 不純物元素の影響 ビスマス地金中の不純物元素としてヒ素, アンチモン, スズ, 鉄, 銅について 1M リン酸支持電解質における亜鉛のポーラログラムへの影響を調べた結果を Table VII に示す。

Table VII よりこれら不純物元素は 50 倍存在していてもほとんど影響しないことがわかる。

3.6 検量線

1M リン酸中に亜鉛を 0, 5, 10, 15 μ g/50 ml と添加した場合, および高純度ビスマス 1g に亜鉛を 0, 5, 10 μ g と添加し抽出処理を行なった場合のク形波および R. F. ポーラログラフによる検量線を Fig. 4 に示す。

リン酸に添加した検量線と, ビスマスに添加し抽出処理を行なった場合の検量線とはともに直線とみなすことができるが, その方向係数にわずかの差が見られる。

しかし, その比 $1.84/1.94=0.95$ は 1 に近いので, ビスマスに添加して試料と同様の操作を行なう添加法でなくとも, リン酸に亜鉛の既知量を階段的に添加する検量線法を使用しても実際にはさしつかえない。

また Fig. 4 に示すように, R. F. ポーラログラフを使用したほうが感度がよいので, 微量の亜鉛の定量には R. F. ポーラログラフのほうが適している。

検量線が原点を通らないのは試薬などのブランク値のためである。

この方法によるブランク値は全操作を行なった場合とリン酸支持電解質のみの場合とほとんど同一の値を示

す。すなわち、特級試薬を使用し操作に注意すれば途中からの亜鉛ブランクはほとんどなく、支持電解質として使用するリン酸中に含まれるものが、この方法のブランク値とみなしてよい。

しかし、分析にあたっては一応全操作を行なってブランク値を確認したほうがよい。

Fig. 5 にク形波ポーラログラフおよび R. F. ポーラ

Fig. 4 検量線

- (1), (3): 1M リン酸に亜鉛を添加したもの
(2): 1g ビスマスに亜鉛を添加し抽出処理を行なったもの
(1), (2): ク形波ポーラログラフ, (3) R. F. ポーラログラフ

Fig. 5 亜鉛のポーラログラム

- a: ク形波ポーラログラム, b, c: R. F. ポーラログラム,
a, b: 標準 10 μg/50ml, 支持電解質: 1M リン酸

ログラフによる 1M リン酸中の亜鉛のそれぞれのポーラログラムを示す。

4 高純度ビスマス中の亜鉛定量方法

以上の実験結果より、次のような高純度ビスマス中の亜鉛定量法を確立した。

試料 2g をビーカー (容量 100 ml) にはかりとり、時計ザラでおおい、混酸 (塩酸 7 ml, 硝酸 3 ml) 10 ml を加えて溶解後蒸発乾固する。

これに 6N 塩酸 5 ml を加え、加温溶解したのち分液ロート (容量 100 ml) に移し入れ、ビーカーは 3N 塩酸 10 ml を用いて洗浄し分液ロートに合する。

これに 6M チオシアン酸アンモニウム溶液 15 ml とエチルエーテル 15 ml とを加え 1 分間振とうする。しばらく放置後、水層は別の分液ロートに移し入れ、ふたたびエチルエーテル 15 ml を加えて振とうする。

二つのエーテル層を合わせ、これに 1N 塩酸 10 ml を加え 1 分間振とうしたのち (逆洗)、エーテル層はコニカルビーカー (容量 300 ml) に移し入れ、水浴上にてエーテルを蒸発する。これに硝酸 (1+1) 10 ml を加え蒸発乾固* し、さらに混酸 (塩酸 7 ml, 硝酸 3 ml) 10 ml を加え乾固し有機物を完全に分解したのち**、2.5M リン酸 20 ml を加えて加温溶解し、50 ml メスフラスコに移し入れ、水を用いて正しく 50 ml とする。

この溶液を十分にふりまぜ、一部を電解びんにとり、窒素ガスを約 10 分間通じて溶存酸素を除去したのち、常法によりク形波ポーラログラフまたは R. F. ポーラログラフを使用して -1.0~-1.5V 間のポーラログラムを記録し、その波高を測定し検量線*** より含有率を算出する。

Table VIII 分析結果

No.	試料	亜鉛 (ppm)	精 度
1.	アサヒメタル製 高純度ビスマス	0.5	{ n=11 C. V.=18%
2.	高純度ビスマス-A	0.6	{ n=8 C. V.=8.9%
3.	" -B	0.6	{ n=8 C. V.=8.9%
4.	" -C	1.0	{ n=7 C. V.=8.3%
5.	" -D	0.4	{ n=8 C. V.=13%

この定量結果は R. F. ポーラログラフ法による。

* 硝酸を加えると急激な反応が起るので、初めは徐熱し、反応が終ったのち強熱する。

** 結晶状のものが残っていると妨害するので、その場合はさらに混酸を加え乾固を行なう。

*** 1M リン酸中に亜鉛を階段的に添加して検量線を作成する。

5 分析結果

本法による各種高純度ビスマス地金中の亜鉛の定量結果を Table VIII に示す。

文 献

- 1) R. L. Faircloth: *Talanta*, 2, 135 (1959).
- 2) 上原博義: ポーログラフイー, 7, 81 (1959).

☆

Polarographic determination of trace of zinc in high-purity bismuth. Hiroshi NAKAMURA, Hiro-yoshi UEHARA and Sōtarō MARU (Central Research Laboratory, Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd., Mitaka-shi, Tokyo)

The high sensitive polarographic determination of trace amounts of zinc in high-purity bismuth has been studied.

The recommended analytical procedure is as

follows. The sample is dissolved with aqua regia, evaporated to dryness and added with 15 ml of 4*N* hydrochloric acid and 15 ml of 6*M* ammonium thiocyanate. The solution is transferred to a separating funnel and shaken for 1 min. with 15 ml of ethyl ether, and extraction is repeated with the same portion of ethyl ether. Then the organic layer is shaken with 10 ml of 1*N* hydrochloric acid for the elimination of included bismuth and evaporated to dryness.

The residues are decomposed with nitric acid and hydrochloric acid and heated to dryness. Then phosphoric acid is added.

The extracted zinc is determined by square wave polarography or by radio frequency polarography in 1*M* phosphoric acid base solution. As, Sn, Sb, Fe and Cu as much as 50 times of zinc do not interfere.

Minimum detectable concentration by this method is 0.5 ppm Zn in bismuth metal.

(Received Oct. 14, 1963)

混合溶媒中の酸-塩基指示薬の動向 (I)

加 藤 皓 一*

有機溶媒が混入している状態での酸-塩基指示薬の動向を調べるために、混合溶媒としてアルコール類と水、アセトンと水系について実験を行ない、水に混入する有機溶媒の濃度を変えたとき、および混入有機溶媒の種類によって酸-塩基指示薬の見かけの pK_i がどのように変わるかを調べた。指示薬としては、スルホフタレイン系として B. T. B., B. C. G. を用い、アゾ系として D. Y., M. R. を用いた。スルホフタレイン系指示薬は有機溶媒の混入とともに、見かけの pH での変色位置は高くなり、アゾ系ではその逆になっている。さらにこの結果にもとづいて、メタノール、エタノール混入時の酸-塩基滴定をリン酸-水酸化カリウムについて行ない考察した。

1 緒 言

酸-塩基指示薬のメタノール中またはエタノール中における pK_i ** については Kolthoff¹⁾らの研究があり、水にアルコール類またはアセトンが混入したときの指示薬の鋭敏さの違いについての研究²⁾があるが、有機合成中に生じる酸の量を求めたり、石油酸分を定量するためにさらに基礎研究をする必要がある。本研究では、有機溶媒としてアルコール類、アセトンが水に混入したときの指示薬の pK_i を求め、指示薬を用いての有機溶媒混

入時の酸-塩基滴定を行ない、混入有機溶媒の指示薬に及ぼす影響を調べた。

2 実 験

2.1 試 薬

指示薬: 和光純薬製特級のジメチルイエロー (D. Y.), メチルレッド (M. R.), ブロムチモールブルー (B. T. B.), ブロムクレゾールグリーン (B. C. G.) を用い、 $10^{-3}M$ メタノール溶液として保存し、実験には $10^{-5}M$ として用いた。

溶媒: エタノール, メタノール, アセトンは和光純薬製特級を用いた。

蒸留水: イオン交換したもの、をガラス製蒸留器で蒸留したものを用いた。

* 東京大学物性研究所: 東京都港区新竜土町

** 指示薬を HI で表わしたとき、 $HI \rightleftharpoons H^+ + I^-$ の解離定数の逆対数を pK_i とする。