交流ポーラログラフ法によるスズ-鉛-カドミウム合金中の カドミウムの定量

大貫 佐一郎*, 綿枝 邦彦**

(1971 年 4 月 1 日受理)

交流ポーラログラフ法により, スズ, 鉛, カドミウム 共存系の カドミウムを 定量することを 検討した. シュウ酸を用いるとスズの妨害は抑制され, また鉛の 98% 以上がシュウ酸鉛として沈殿分離された.

すなわち, 試料を酸に溶解し, 塩酸濃度 $0.1 \sim 0.2M$ から鉛をシュウ酸鉛として沈殿分離し, ろ液を $0.05M$ シュウ酸- $1M$ 塩酸溶液として交流ポーラログラムをとる.

カドミウムの $0.5 \sim 5 \times 10^{-4}M$ の範囲で検量線は直線となった. 本法を低温ろう接材中のカドミウムの定量に適用し, 好結果を得た.

1 緒 言

スズ-鉛共晶 はんだ (融点 $183^\circ C$) は実用的に $220 \sim 230^\circ C$ でろう接が行なわれる. しかし, パーツによってはこれ以下の低い温度で処理することが望ましい場合もあり, そのために低温で用いられるろう材が必要である. その 1 例として数%のカドミウムを含むスズ-鉛合金が利用される.

ポーラログラフ法によるカドミウムの定量は, 従来塩酸, リン酸, アンモニア-塩化アンモニウムなどが良好なポーラログラフ波を示すことから広く支持電解質として研究されている. しかし, 多量のスズ, 鉛が共存する試料では鉛, スズ, カドミウムの還元波がこれら支持塩中でかなり接近していることからそのままでは利用できない.

このことから各種スズ-鉛合金, 銀ろう, 鉛, スズなどの主成分であるスズおよび鉛を, 硫酸鉛^{1)~3)}, 二酸化スズ³⁾ 沈殿分離法, 電解法⁴⁾, 臭化物揮散法^{5)~8)} で分離することが検討されている.

スズ(IV) は酒石酸⁹⁾, $1M$ リン酸¹⁰⁾ で還元波を示さないことが直流法およびく形波ポーラログラフ法の検討から明らかにされ, また, く形波ポーラログラフ法でスズ, 鉛の近接波を分離する目的から, $0.5M$ シュウ酸溶液が調べられ, スズ波は pH に敏感であり, pH $2\frac{1}{2}$ 前後で波高を著しく低下することが指摘されている¹¹⁾.

著者らはポーラログラフ法でカドミウムを定量する場合, 前放電物質スズ(IV)の影響が塩酸-シュウ酸支持塩中で極度に減少すること, また鉛の影響の除去にシュウ酸鉛沈殿分離法を採用するとろ液がそのままポーラログラムに利用でき, また交流ポーラログラフ法によれば残存する鉛, スズの影響が小さく, 良好な結果を与えることから, 支持塩として塩酸-シュウ酸を選定し, これが低融点合金中のカドミウム定量に利用できることを検討したので報告する.

2 試薬および装置

2.1 試 薬

カドミウム標準溶液 ($10^{-2}M$): カドミウム地金 $1.124 g$ を少量の硝酸に溶かし, 水で $1 l$ に希釈した. 実験ではこれを 10 倍にうすめ, $10^{-3}M$ 溶液として用いた.

スズ標準溶液 ($10 mg/ml$): スズ地金を塩酸に加熱溶解し, $3M$ 塩酸溶液とした.

鉛標準溶液 ($20 mg/ml$): 特級硝酸鉛を硝酸および水に溶解した.

その他各種金属標準溶液: 妨害などを検討するためビスマス(III), アルミニウム(III), ヒ素(III), アンチモン(III), 銅(II), 亜鉛(II), 鉄(III)などの標準溶液を準備した.

シュウ酸溶液: $0.5M$ 水溶液.

2.2 装 置

柳本製交流ポーラログラフ PA 101 型.

* 東京農工大学工学部: 東京都小金井市中町 2 丁目

** 東京大学教養学部: 東京都目黒区駒場町 3 丁目

3 実験および結果

3.1 塩酸支持溶液中におけるスズ, 鉛の影響

カドミウムは塩酸溶液中で直流あるいは交流により波形の良好なポーラログラムを与えるが, カドミウムの還元波に対して近接した還元電位を有するスズ (-0.48 V), 鉛 (-0.45 V) の共存する場合の影響を検討するため次の基本操作法を定めた.

すなわち, 50 ml メスフラスコにカドミウム, 塩酸を最終濃度がそれぞれ $4 \times 10^{-4} M$, $1 M$ になるようにひょう取し, 水で定容とする. この溶液の一部をセルに移し, 水銀池を対極として $0 \sim 1.0$ V 間の交流ポーラログラムを記録する.

この操作法で, スズおよび鉛の種々量を添加し, 窒素ガスで除酸素したのち, ポーラログラムを記録した(なお, スズ, 鉛共存系のカドミウムは直流法で測定できなかった). 結果を Table I に示す.

Table I Influence of tin and lead on the wave height of cadmium in AC polarography

Cd(II) added (mg)	Pb(II) added (mg)	Sn(IV) added (mg)	Cd(II)	
			Found (mg)	Error (%)
1.12	—	—	1.12	—
"	10.0	—	1.21	+ 8.0
"	20.0	—	1.24	+10.7
"	—	10.0	1.35	+20.5
"	—	20.0	1.44	+29.5

Table I から明らかなように, カドミウムはスズおよび鉛の還元波の影響を受け (+) の誤差を与え, 特にスズによる影響は大きい.

このことから, 大部分のスズおよび鉛を除去する必要がある. 鉛はシュウ酸鉛として除くことが可能であり, スズはシュウ酸を含む支持電解質溶液中で著しくその波高を減ずることから, 以下塩酸-シュウ酸溶液中のポーラログラムを検討した.

3.2 塩酸-シュウ酸支持溶液の検討

3.2.1 シュウ酸濃度の影響 3.1 操作法で種々の量のシュウ酸を加え, シュウ酸濃度がカドミウムの波高および頂点電位に及ぼす影響を調べた. 結果を Table II に示す.

Table II から, 調べた範囲のシュウ酸濃度ではカドミウムの波高および頂点電位に影響を及ぼさないことがわかった.

Table II Effect of the concentration of oxalic acid on determination of cadmium

Cd(II)		Oxalic acid (M)	Cd(II)	
Concentration (M)	Added (mg)		Found (mg)	Peak potential (V)
4×10^{-4}	2.25	0	2.25	-0.64
"	"	0.01	2.28	-0.65
"	"	0.05	2.26	-0.65
"	"	0.10	2.26	-0.64
"	"	0.20	2.27	-0.64

スズ(IV) は酒石酸, 水酸化ナトリウム, 酸性シュウ酸系で還元波を示さないといわれるが, スズ(IV) が多量に存在する場合は還元波を生成する. スズの波高がシュウ酸濃度の増加で減少することから, これをスズ(IV) の妨害の抑制に利用した. この場合, シュウ酸濃度がスズ(IV) の波高および頂点電位に及ぼす影響を調べた. すなわち, スズ(IV) および塩酸濃度をそれぞれ $2 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3} M$, $1 M$ とし, これにシュウ酸濃度を種々変化させてポーラログラムを記録した. 結果を Fig. 1 に示す.

Fig. 1 より, $0.01 M$ シュウ酸共存でスズ(IV) の波高

Fig. 1 Influence of the concentrations of oxalic acid on the wave height of tin

① Sn $2 \times 10^{-3} M$ (12 mg Sn/50 ml); ② Sn $4 \times 10^{-3} M$ (24 mg Sn/50 ml); ③ Sn $6 \times 10^{-3} M$ (36 mg Sn/50 ml); Sens.: 20.0; Cap.: 2.0

は大幅に減少し、以下シュウ酸濃度の増加とともに漸次その波高を減少する。頂点電位(対水銀池)の変化は認められなかった。なお、スズ(II)についてはスズ(IV)のような現象は認められなかった。

以上の結果から、1M 塩酸-0.05M シュウ酸支持溶液でカドミウムを定量する場合のスズ(IV)の共存許容量を調べた。結果を Table III に示す。

Table III Influence of tin on the wave height of cadmium

Cd(II) added (mg)	Sn(IV) added (mg)	Cd(II)		
		Wave height† (mm)	Found (mg)	Error (%)
2.25	—	50.0	2.25	—
2.25	3	50.0	2.25	0
"	6	50.0	2.25	0
"	9	50.0	2.25	0
"	12	50.5	2.27	+1.0
"	15	50.5	2.27	+1.0
"	20	51.5	2.32	+3.1

† Sens. 10.0, cap. 1.0

Table III に明らかなように、塩酸支持溶液中でスズの 10 mg の共存は (+)20% の誤差を与えたが、塩酸-シュウ酸支持溶液中では 20 mg の共存でも (+)3% の誤差で定量可能である。

3.2.2 塩酸濃度の影響 3.1 操作法でシュウ酸濃度を 0.05M とし、塩酸濃度を種々に変えてカドミウムの頂点電位および波高に及ぼす影響を調べた。結果を Table IV に示した。

Table IV Effect of the concentrations of hydrochloric acid on wave height of cadmium

Cd(II) (M)	Hydrochloric acid (M)	Wave height† (mm)	Peak potential vs. Hg pool (V)
4×10^{-4}	0.10	61.0	-0.68
	0.25	61.0	-0.67
	0.50	62.0	-0.66
	0.75	62.0	-0.66
	1.00	62.0	-0.65
	1.50	62.0	-0.65
	2.00	62.0	-0.64
	2.50	61.0	-0.62
	3.00	61.0	-0.62
	3.50	59.0	-0.61

† Sens. 8.0, cap. 0.7

Table IV から、塩酸 0.1~3.0M の間で波高はほとんど影響ない。頂点電位は酸濃度の増加とともに見かけ上正側に移動する。前放電物質スズ(IV)および鉛(II)の影響を考えると、なるべく負側にあることが望ましく、このことから塩酸濃度は 1M 以下が適当である。

3.2.3 ゼラチン濃度の影響 シュウ酸濃度 0.05M、塩酸濃度 0.6, 1.0M の条件でゼラチン濃度を変え、その濃度が波高および頂点電位に及ぼす影響を調べた。結果を Table V に示した。

Table V Effect of the concentration of gelatine on wave height and peak potential of cadmium

Cd(II) (M)	Hydrochloric acid (M)	Gelatine (%)	Wave height† (mm)	Peak potential vs. Hg pool (V)
4×10^{-4}	0.6	0	62.0	-0.65
		0.002	62.0	-0.65
		0.004	62.0	-0.65
		0.01	60.0	-0.65
		0.02	60.0	-0.65
4×10^{-4}	1.0	0	62.0	-0.65
		0.002	63.0	-0.65
		0.004	62.0	-0.65
		0.01	55.0	-0.63
		0.02	44.0	-0.63

† Sens. 8.0, cap. 0.7

Table V に明らかなように、ゼラチン濃度 0.01% 以上で波高は減少し、特に塩酸濃度 1.0M でその傾向は大きい。交流法では特にゼラチン添加の必要を認めなかったため、以後の実験はゼラチン添加を省略した。また窒素ガス通気による除酸素も検討したが、特に必要を認めなかった。

3.3 鉛の妨害の抑制

スズ(IV)はシュウ酸の共存で著しく波高を減じ、共存許容量が大幅に増加する。しかし、鉛はシュウ酸によって波高を抑制することができない。また鉛(II)、スズ(IV)の頂点電位は塩酸-シュウ酸系でそれぞれ -0.45, -0.48V (対水銀池)であり、カドミウムの頂点電位に近接することから、カドミウムに対し相乗的に妨害を与える。このことから鉛の大部分をあらかじめ除く必要がある。シュウ酸鉛、シュウ酸カドミウムの溶解度積に差があることから、シュウ酸鉛の沈殿分離に適する塩酸濃度を調べた。すなわち、鉛標準溶液 5 ml (鉛 100 mg) をとり、これに塩酸の種々の量および 0.5M シュウ酸溶液 2 ml を加える (シュウ酸は鉛に対しモル比で 2 倍)。水で液量を約 20 ml とし、スターラーで 10 分間かき混ぜて沈殿をろ別する。沈殿は 0.1M 塩酸-0.05M シュウ酸洗浄液で洗浄する。ろ液および洗浄液を合わせ、塩酸およびシュウ酸の最終濃度がそれぞれ約 1M, 0.05 M になるようにして、水で 50 ml 定容とする。この溶液のポーログラムから鉛を定量した。その結果を Table VI に示す。

Table VI に明らかなように、0.5M 以下の塩酸酸性

Table VI Separation of lead as lead oxalate

Pb(II) added (mg)	Hydrochloric acid (M)	Pb(II)	
		Found (mg)	Separation (%)
100	1.00	9.62	90.4
	0.50	2.03	98.0
	0.25	1.09	98.9
	0.10	1.06	98.9
	0.05	0.36	99.6
	0.01	0.53	99.5

溶液にシュウ酸を鉛に対してモル比で倍量加えることで, 98% 以上の鉛をシュウ酸鉛としてろ別することができた. また同じ操作でカドミウムの 10~30 mg の行動を調べた. 結果として, カドミウムは 0.05~1.0M 塩酸溶液から沈殿しないが, 0.01M 塩酸溶液から白色のシュウ酸カドミウムを沈殿する. 以上から, 鉛だけをシュウ酸鉛として沈殿させる条件として, 塩酸濃度は 0.05~0.5M が適当であり, 以後 0.1M を選定した. なお, シュウ酸鉛の沈殿は重く, 結晶性であり, きわめてろ別しやすい.

3.3.1 カドミウムの共沈 鉛をシュウ酸鉛として沈殿分離する際のカドミウムの共沈について検討した. 鉛 50 mg, カドミウム 2.25 mg の 0.1M 塩酸混合試料溶液を 3.3 の操作に従って処理し, 沈殿をじゅうぶんに洗浄後, 100 ml 定容とする. この溶液の交流ポーログラムからカドミウムを定量した. 結果を Table VII に示した.

Table VII Coprecipitation of cadmium

Pb(II) added (mg)	Cd(II)		
	Added (mg)	Found	
		(mg)	(%)
50	2.25	2.24	99.6
"	"	2.26	100.5
"	"	2.28	101.5

Table VII から, 鉛をシュウ酸鉛として沈殿分離の際, カドミウムの共沈は認められなかった.

3.4 検量線

以上の検討から, カドミウムの検量線を塩酸およびシュウ酸濃度がそれぞれ 1.0, 0.05M の条件で作成した. カドミウムの $0.5 \sim 5 \times 10^{-4}M$ の範囲で, カドミウム濃度と波高の間に直線関係が得られた.

3.5 共存イオンの検討

1M 塩酸-0.05M シュウ酸溶液で, カドミウムに対す

る妨害をスズ-鉛合金に共存が予想される銅, 亜鉛, ビスマス, 鉄, アルミニウム, アンチモンについて調べた.

これら金属イオンの頂点電位はカドミウムに対して離れており, 特に妨害を示さなかった. 参考のためにこれら金属イオンの頂点電位を Table VIII に示した.

Table VIII Peak potential of various metal ions

Ion	Peak potential vs. Hg pool (V)
Cd(II)	-0.65
Pb(II)	-0.45
Sn(IV)	-0.48
Cu(II)	-0.23
Zn(II)	—
Bi(III)	-0.10
Fe(III)	—
Al(III)	—
Sb(III)	-0.20

3.6 分析方法

以上から分析方法を次のように決めた.

すなわち, 試料約 0.5 g を精びょうし, 塩酸, 硝酸の混液に加熱溶解する (鉛含有率の高いものは硝酸, スズ含有率の高いものは塩酸の比を多くする). 乾固寸前まで濃縮し, 6M 塩酸の少量を加え, ふたたび注意深く乾固する (スズの相当量はここで塩化物として揮散する). 1M 塩酸の少量で残さを溶解し, 水を加えて塩酸濃度を 0.1~0.2M に調整する. 鉛およびスズ量に対して, シュウ酸がモル比で約 2 倍量になるよう加えたのち, 10 分間スターラーでかき混ぜる. シュウ酸鉛の沈殿をろ紙を用いてろ別し, 沈殿を 0.1M 塩酸-0.05M シュウ酸溶液で洗浄する. ろ液および洗浄液は 0.1M 塩酸-0.05M シュウ酸溶液で 100~250 ml 定容とする. 10~25 ml を分取し, 塩酸およびシュウ酸を, それらの濃度がそれぞれ約 1.0, 0.05M となるように加えたのち, 50 ml 定容とする. この溶液の一部を電解セルにとり, その交流ポーログラムからカドミウムを定量する.

3.7 分析結果

3.6 の分析法で合成試料を分析した結果を Table IX に, またそのポーログラムの 1 例を Fig. 2 に示す.

4 考 察

スズあるいは鉛の一方がカドミウムと同程度量共存する場合は塩酸系で定量可能であるが, それ以上または両者が共存する試料では不可能である. このような試料ではシュウ酸鉛, シュウ酸カドミウムの pK_s がそれぞれ

Table IX Determination of cadmium in the synthetic samples

Sample (mg)		Cd(II)	
		Present (%)	Found (%)
Sn(IV)	240	3.37	3.27
Pb(II)	240		
Cd(II)	16.86		
Sn(IV)	240	2.25	2.25
Pb(II)	240		
Cd(II)	11.24		
Pb(II)	50	5.32	5.23
Cd(II)	2.80

Fig. 2 An example of a. c. polarogram of tin and cadmium

10.5, 7.96 と差があることから、一定の pH で鉛だけをシュウ酸鉛として分離することが可能であり、実際に 0.05~0.5M 塩酸溶液から 98% 以上の鉛を分離できた。またスズ(IV) は 0.05M ぐらいのシュウ酸を含む塩酸溶液で著しくその波高を減少することから、大幅に共存許容量を拡大できた。以上から 1M 塩酸-0.05M シュウ酸溶液での交流ポーログラフ法はスズ-鉛-カドミウムの三元合金、あるいはカドミウムを含有する低温ろう接材、低融点合金などのカドミウム定量のために有効な方法であると考えられる。

文 献

- 1) 岡下 宏：本誌，**13**, 61 (1964).

- 2) D. Cozzi : *Anal. Chim. Acta*, **4**, 204 (1950).
- 3) M. Zotta : *Gazz. chim. ital.*, **78**, 143 (1948).
- 4) F. Burriel, J. E. Saizdel Rio : *Chem. Abstr.*, **46**, 4422 (1952).
- 5) 西田 崇, 小西文弥, 中村ハミ子 : *National Tech. Rep.*, **3**, 285 (1958).
- 6) J. Faucherre, P. Souchay : *Bull. Soc. Chim. France*, **1949**, 722.
- 7) G. Delassus : *Chim. Anal.*, **37**, 241 (1955).
- 8) T. V. Arefeva, P. G. Pats : *Chem. Abstr.*, **52**, 158 (1958).
- 9) 品川睦明, 村田寿典, 吉田 敬 : 本誌, **6**, 215 (1957).
- 10) G. W. C. Milner, L. J. Slee : *Analyst*, **82**, 139 (1957).
- 11) 雨宮稔起, 伊達謙治, 平田 寛 : *National Tech. Rep.*, **12**, 94 (1966).

☆

AC polarographic determination of cadmium in tin-lead-cadmium alloys. Saichiro ONUKI* and Kunihiko WATANUKI** (*Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Naka-machi, Koganei-shi, Tokyo; **Institute of Chemistry, College of General Education, University of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo)

Cadmium in tin-lead-cadmium alloys consisting mainly of tin and lead was determined by the alternating current polarographic method, using hydrochloric acid solution of oxalic acid as the supporting salt. Cadmium in sample is determined by masking tin with oxalic acid after separating lead as lead oxalate precipitate from 0.1~0.2M of hydrochloric acid solution.

0.5 g of sample was dissolved in hydrochloric and nitric acids, and then the solution was evaporated almost to dryness. After adding to it 1M hydrochloric acid, the concentration of the acid was adjusted to 0.1~0.2M with water. To it was added 0.5M oxalic acid in a 2:1 mole ratio to the tin and lead, and the solution was stirred for ten minutes. The precipitate of lead oxalate was filtered off, and then the concentration of the hydrochloric and oxalic acids in the filtrate was adjusted to 1 and 0.05M, respectively, with water in a measuring flask.

The alternating current polarogram was recorded in the region of applied potentials from -0.5 volt to -0.8 volt against the mercury pool anode, and cadmium was determined by referring to the calibration curve.

1M hydrochloric acid containing 0.05M oxalic acid was found to be satisfactory and the peak of cadmium appeared at -0.65 volt (vs. mercury pool). The calibration line was linear in the range of 0.5 to 5×10^{-4} M for cadmium.

The proposed method can be applied to determination of cadmium in solders of low temperature.

(Received Apr. 1, 1971)