水酸化鉄(III) 共沈分離-原子吸光法による鉛地金中の 微量ビスマス、アンチモン及びスズの定量

原田 芳文[®]， 倉田奈津子， 後藤 能紀*

(1983 年 9 月 5 日受理)

水酸化鉄(III) を担体に用い、鉛地金中に含まれる微量のビスマス、アンチモン及びスズを共沈捕集し、原子吸光法（アセチレン-空気炎）によって迅速に定量する方法を検討した。試料 10 g を過塩素酸・硝酸・水（2:1:2, v/v/v）の混酸 50 ml を用いて加熱分解する。15 mg の鉄(III) を添加し、アンモニア水で pH 4.0~4.5 に調節して目的元素を水酸化鉄(III) の沈殿に共沈捕集する。沈殿を分別した後、希塩酸に溶解して各元素を原子吸光法によって定量する。この方法によって、鉛地金に含まれる ppm オーダーのビスマスとアンチモン及び数十 ppm オーダーのスズを、変動係数 5% 以下の精度で定量できた。定量下限は、ビスマスとアンチモンは 0.5 ppm であり、スズは 5 ppm である。

1 緒 言

各種地金中のビスマス、アンチモン及びスズの定量については種々の方法が報告されている^{1)~12)}。しかし鉛地金に関するものとしては、JIS 法が代表的である¹³⁾。それによると、いずれも吸光度法によって定量しており、前処理に溶媒抽出や共沈分離を併用している。これらの方法は、感度の面では満足すべき結果が得られるものの、いずれも操作が煩雑であり、正確な分析値を得るにはかなりの熟練を要する。又、鉛地金の分解に希硝酸を用いているが、この方法は分解時間が長く、そのうえ、アンチモン、スズの大部分は金属状又は酸化物として存在している¹³⁾。そのため目的元素を鉛から分離した後、硫酸白煙処理などの再分解操作が必要であり、迅速化を妨げる大きな原因になっている。そこで著者らは、再分解操作を必要としない試料分解法を見いだすとともに、原子吸光法を用いて、鉛地金中の微量ビスマス、アンチモン及びスズを同時定量するため、水酸化鉄(III) による共沈分離法を検討した。その結果、スズについては感度の面で問題があるものの、上記の 3 元素を精度良く迅速に定量する方法を確立したので報告する。

2 試薬及び装置

標準溶液 (1 mg/ml) : ビスマス、アンチモン及びスズの純金属 (Johnson Matthey 社) を各々 0.5 g 精ひょうし、ビスマスは硝酸 (1:1) 100 ml に溶解し、水で 500 ml とし、アンチモンは王水 20 ml に溶解し、塩酸 200 ml を加えて水で 500 ml とし、スズは塩酸 40 ml に溶解し、過塩素酸 200 ml を加えて水で 500 ml とした。

上記の原液から各々の二次標準溶液 (Bi, Sb : 50 µg/ml, Sn : 250 µg/ml) を調製する場合には、ビスマスとアンチモンは硝酸 (1:9) で希釈し、スズは過塩素酸 (1:1) で希釈した。

鉄(III) 溶液 (5 mg Fe/ml) : 塩化鉄(III) 六水和物 (片山化学, 特級) 12.1 g を少量の水に溶解し、過塩素酸 30 ml を加えて過塩素酸の白煙が出るまで強熱し、水で 500 ml とした。

硝酸鉛溶液 (0.2 g Pb/ml) : 硝酸鉛 (片山化学, 特級) 320 g を水に溶解して 1 l とした。

鉛地金は、キシダ化学、林純薬、片山化学から購入したものと及び当工試に分析依頼されたものを用いた。

硝酸、過塩素酸、塩酸及びアンモニアは、それぞれ 61%, 60%, 36% 及び 28% の濃度のものを適宜水で希釈して用いた。

沈殿の分別は、東洋洞紙 No. 5A に少量の洞紙バルブを加えたもので行った。

原子吸光度計は日本ジャーレル・アッシュ社の AA-782 型を用い、中空陰極ランプは浜松テレビ社のものを

* 福岡県北九州工業試験場技術振興課 : 807 福岡県北九州市八幡西区則松 3-6-1

用いた。

pH メーターは Corning 社の 125 型を用いた。

3 実験と結果

3.1 原子吸光の測定条件

原子吸光の測定条件と感度を Table 1 に示す。

Table 1 Instrumental conditions and sensitivities

	Bi	Sb	Sn
Wavelength (nm)	223.1	217.6	286.3
Lamp current (mA)	10	10	10
Burner height (mm)	7	8	8
Gas flow (l/min)			
Acetylene	1.5	1.5	2.2
Air	7.0	7.0	7.0
Scale expansion (maximum)	×2.5	×2.5	×3.0
Sensitivity (μg/ml) (1% absorption)	0.10	0.12	1.3
Detection limit (μg/ml)	0.2	0.2	2.0

目的元素間相互及び共存成分による干渉を調べた結果、3 元素とも干渉は認められなかったため、検量線の作成には、それぞれの元素の標準溶液に、あるいは各元素の標準溶液を複数混合した溶液に、鉄の濃度が試料溶液と同じになるように鉄(III) 溶液を加え、塩酸濃度を 2 M とした溶液を適宜使用した。各元素濃度は、ビスマス、アンチモンは 0~10 μg/ml、スズは 0~80 μg/ml である。

3.2 共沈剤の選択

pH 5 以下で水和物を沈殿する鉄(III)、アルミニウム(III)、ジルコニウム(IV)¹⁴⁾、マンガニウム(IV)¹⁵⁾の塩を用いて予備実験を行った結果、定量性、沈殿量、濾過の容易さ、濾別した沈殿の再溶解、原子吸光への干渉などの点で、鉄(III) が最も優れていたため、鉄(III) を共沈剤として使用することにした。

3.3 共沈条件

著者らの研究は、鉛地金¹⁶⁾あるいはアルミニウム地金¹⁶⁾中の ppm オーダーの微量不純物の定量を第一の目的としており、スズの場合は、原子吸光法では感度が不十分である。そのため、共沈条件の検討はビスマスとアンチモンについて行い、スズの同時定量については 3.4 以降に述べる。

3.3.1 実験操作 硝酸鉛溶液の適当量を 200 ml ビーカーに採り、既知量のビスマスとアンチモンの標準溶液を添加し、鉄(III) 溶液を少量加えて水で約 100 ml とする。磁気スターラーでかき混ぜながら、水酸化鉄

(III) の沈殿が生成するまでアンモニア水 (1:4) をゆっくり滴下する。アンモニア水 (1:20) を滴下して pH を調節した後、煮沸するまで加熱して沈殿を熟成する。冷却後、沈殿を濾別し、水で (3~4) 回洗浄する。塩酸 (1:1) 8 ml を濾紙上の沈殿に滴下して溶解し、25 ml メスフラスコに入れる。更に温塩酸 (1:50) 約 15 ml を数回に分けて濾紙上に滴下して洗浄し、洗液をメスフラスコに合わせる。水で 25 ml 定容とし、3.1 の条件でビスマスとアンチモンを定量する。

3.3.2 pH の影響 硝酸鉛溶液 50 ml (Pb: 10 g) にビスマスとアンチモンを 150 μg ずつ添加し、鉄(III) 溶液 2 ml (Fe: 10 mg) を加えたものを試料溶液とし、3.3.1 に従って pH 3.2~5.2 で水酸化鉄(III) の沈殿を生成させ、ビスマスとアンチモンの回収率を求めた。結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Effect of pH on the coprecipitation of bismuth(III) and antimony(V) with iron(III) hydroxide

○ Bi(150 μg taken), ● Sb(150 μg taken); Fe(III) added: 10 mg; Pb added: 10 g [as Pb(NO₃)₂]

水酸化鉄(III) の沈殿は pH 3.2 付近から生成しはじめ、pH 3.7 付近以上からビスマスとアンチモンの回収率は (98~100) % を示した。pH 5 付近からは鉛の水酸化物が沈殿し始めるので、分析に適した pH は 3.7~4.8 である。以後は鉛量 10 g のとき、pH (4.0~4.5) で実験を行うことにした。

設定した pH で硝酸鉛溶液 (Pb 10 g) のビスマスとアンチモンのから試験値を求めたところいずれも検出できなかった (硝酸鉛溶液 50 ml 中に、ビスマス及びアンチモンとも 5 μg 以下)。

3.3.3 共沈剤の量 共沈剤の必要量を求めるため, 硝酸鉛溶液 50 ml にビスマスとアンチモンを 150 μ g ずつ添加し, 鉄(III)の量を (1~20)mg の範囲で変化させ, それぞれの回収率を求めた。

Fig. 2 に示すように, ビスマス及びアンチモンとも鉄(III) 8mg 付近以上から約 100% の回収率が得られたので, 安全性を見積もり, 以後は鉄(III)の量 15mg で実験を行うことにした。

Fig. 2 Effect of the amount of iron(III) on the coprecipitation of bismuth(III) and antimony(V)

○ Bi(150 μ g taken), ● Sb(150 μ g taken); Pb added : 10 g

3.3.4 鉛量の影響 鉛量の影響をみるため, 所定量の硝酸鉛溶液 0~150 ml に, ビスマスとアンチモンを 150 μ g ずつ添加して実験を行った。結果を Fig. 3 に示す。

鉛量 0~25 g の範囲でいずれも約 100% の回収率が得られたが, これ以上の場合には, 水酸化鉛の析出のため回収率が低下した。試料採取量は, 原子吸光法の感度から (5~15)g で十分であるので, 以後の実験でも鉛量はすべて 10 g で行った。鉛を 20 g 以上採る場合は, pH の設定を 3.7~4.2 にすれば水酸化鉛の析出を防止でき, かつビスマス及びアンチモンを定量的に回収することができる。

3.3.5 共存成分の影響 銅, 亜鉛, カドミウム, 銀など, 大部分の金属イオンは共沈分離操作で除去できるので影響ない。鉄は水酸化鉄として沈殿してくるが, 共沈剤として加えた鉄(III)と同量 (15 mg) 共存しても影響ない。スズはビスマス, アンチモンとともに共沈し

Fig. 3 Effect of the amount of lead on the coprecipitation of bismuth(III) and antimony(V)

○ Bi(150 μ g taken), ● Sb(150 μ g taken); Fe(III) added : 15 mg

Table 2 Effect of tin(IV) on the recoveries of bismuth(III) and antimony(V) at the coprecipitation step

Forms of tin(IV)	Tin added (mg)	Relative error (%)	
		Bi	Sb
Dissolved	0.5	0	0
	1.0	0	0
	5.0	0	-2
	10.0	-2	-6
Precipitated as metastannic acid	0.25	0	-95
	0.5	0	-97
	1.0	0	-98
	5.0	-2	-98

Bi, Sb taken : 200 μ g; Pb added : 10 g; Fe(III) added : 15 mg

てくるが, その共存状態によって影響が異なる。Table 2 にスズ共存の影響を示した。

硝酸鉛溶液 50 ml にビスマスとアンチモンを 200 μ g ずつ添加し, スズの標準溶液を所定量加えたものを試料溶液とし, スズが溶解して共存した場合と, 試料溶液を加熱蒸発し, あらかじめメタスズ酸の沈殿を析出させた場合とに分けて実験を行った。

スズが溶解している場合は, 5 mg 共存してもビスマス及びアンチモンはほとんど影響されないが, あらかじめ沈殿させた場合は, ビスマスは影響されないが, アンチモンは全く回収されなくなる。これは, アンチモンが脱水縮合したメタスズ酸の沈殿に吸着し, いったん沈殿したメタスズ酸は塩酸 (1:1) 8 ml を加えても溶解せず, アンチモンを吸着したまま濾紙に残るためと考えられる。

本法を注意深く操作しても、10 mg 程度の鉛が随伴してくるが、この程度の鉛は塩酸溶液に溶解し、定量の妨害とはならないので、特に再共沈の必要はない。

3.4 試料分解法

従来のように希硝酸を用いて試料を分解すると¹³⁾¹⁷⁾、アンチモンの一部は金属状又は酸化物として共沈し、分別した水酸化鉄(III)の沈殿を塩酸で溶解しても、アンチモンは溶解せず、金属状又は酸化物のままである¹³⁾。又、スズを含む試料の場合には、メタスズ酸を生じ¹⁸⁾、3.3.5 で述べたように、アンチモンの定量を妨害する。そのため、アンチモンを完全に溶解し、メタスズ酸の生成を防止できる新たな分解法が必要である。又、スズはビスマスやアンチモンほどの感度は期待できないものの、共沈挙動はそれらと類似しており、メタスズ酸を生じない分解法を見いだすことによって、ビスマス及びアンチモンとの同時定量が可能である。

アンチモンは濃硫酸、王水、スズは濃塩酸、濃硫酸が最良の溶解剤であるが、本法では多量の鉛が存在するので、試料の分解に塩酸及び硫酸を使用できない。一方、硝酸は鉛、ビスマスの溶解剤として使用できるが、単独で使用する場合は、その濃淡にかかわらず、アンチモン、スズともに酸化物を生成する。そこで、硝酸に過塩素酸を加えた混酸について検討を行ったところ、従来の希硝酸単独の場合よりも鉛地金の分解速度は大きく、酸濃度とその使用量を調節することによって、前述した試料分解条件を満足することが分かった。

スズを 0.013 % 含む鉛地金 (片山化学、試薬特級、No. 7254) 各々 10 g に、ビスマスとアンチモンを 150 μ g ずつ添加した合成試料を、過塩素酸 20 ml と各種濃度の硝酸 (5~50) ml を加えて加熱分解し、鉄(III)溶液 3 ml を加え、水で液量を 100 ml とした後、3.3.1 (共沈時の pH 4.0~4.5) に従い、ビスマス、アンチモン及びスズを定量した。結果を Fig. 4 に示す。

ビスマスについては図示していないが、いずれの条件でも添加量 150 μ g にはほぼ等しい一定した定量値が得られた。

アンチモンとスズはほとんど同じ傾向を示し、高濃度の硝酸を使用した場合には、メタスズ酸の白濁を生じいずれも低値を示した。1:2 及び 1:3 の硝酸の場合に、その添加量がそれぞれ (20~40) ml 及び (30~40) ml でアンチモンは約 150 μ g、スズは約 1.3 mg の一定した定量値が得られ、これ以外の混酸を使用した場合はメタスズ酸の白濁を生じた。

次に、硝酸 (1:2) 30 ml に過塩素酸を (5~40) ml 加

Fig. 4 Determination of antimony and tin in lead metal after decomposition with mixtures of perchloric and nitric acids

Lead sample (Sn content 0.013%) taken 10 g; Sb added: 150 μ g; HClO₄ (60%) used: 20 ml; HNO₃ used: ▲ HNO₃ (60%), △ HNO₃ (1:1), ○ HNO₃ (1:2), ● HNO₃ (1:3)

えた混酸を用いて同様の実験を行ったところ、15 ml 以上加えた場合に、メタスズ酸を生ずることなく分解でき、アンチモン及びスズともそれぞれ 150 μ g 及び 1.3 mg の定量値が得られた。

以上の結果より、試料の分解には過塩素酸・硝酸・水 (2:1:2, v/v/v) の混酸を鉛地金 10 g に対して 50 ml 用いることにした。

なお本法を用いて、実験に使用した鉛地金中のビスマスとアンチモンを定量したが、いずれも検出下限以下であった (鉛地金 10 g 中にいずれも 5 μ g 以下)。

試料の形状によって多少の差はあるが、本法の分解時間は約 30 分である。又、試料を分解したときに硝酸鉛が結晶してくるが、水で希釈したり、アンモニア水を滴下するに従って溶解するので、妨害とはならない。

3.5 合成試料の分析

これまでに得られた試料分解条件及び共沈条件を用いて、高純度鉛地金 (キンダ化学, 99.99%, No. 40879)

10 g に, ビスマスとアンチモンをそれぞれ 0~100 μ g, スズを 0~1 mg 添加した合成試料を分析し, それぞれの添加量と定量値との関係を求めた. 結果を Fig. 5 に示す.

Fig. 5 Determination of bismuth, antimony, and tin in lead metal

○ Bi, ● Sb, + Sn; Sample(99.99%Pb) taken: 10 g; Number of analyses: 2

いずれの元素も, 添加量と定量値との間には, 添加量 0 のときの定量値を起点とする 45 度の直線関係が得られ, これら 3 元素を同時に定量できることが分かった.

3.6 実際試料の分析と繰り返し精度

3.4 及び 3.5 で用いた鉛地金を含む 6 種類 (A~F) の地金を分析した. 3 元素同時定量の場合の繰り返し精度を求めるため, A にはアンチモン 50 μ g 及びスズ 500 μ g, B にはビスマスとアンチモンを 100 μ g ずつ添加して分析した.

Table 3 に示すように, (2~10) ppm のビスマス, (5~10) ppm のアンチモン及び (50~130) ppm のスズをそれぞれ変動係数 5% 以下の精度で定量できた.

定量下限は, ビスマスとアンチモンは 0.5 ppm, スズは 5 ppm であった.

Table 3 Analytical results for lead sample

Sample	Bi		Sb		Sn	
	Found (ppm)	C. V. (%)	Found (ppm)	C. V. (%)	Found (ppm)	C. V. (%)
A†	6.5	1.5	5.2	2.1	52	3.7
B††	10.1	1.2	10.0	1.0	128	2.4
C	2.5	3.9	<0.5		<5	
D	3.0	3.1	<0.5		<5	
	3.1					
	3.1					
E	0.9	0.9	<0.5		<5	
	0.9					
	0.8					
F	7.6	7.6	1.5	1.5	<5	
	7.6		1.4			
	7.7		1.6			

† 50 μ g Sb and 500 μ g Sn added; †† 100 μ g Bi and 100 μ g Sb added; Number of analyses: (A) 6, (B) 8, (C) 5; Sample taken: 10 g

(1983 年 10 月, 日本分析化学会)
第 32 年会において一部発表)

文 献

- 1) 大河内春乃, 須藤恵美子: 分化, **18**, 1376(1969).
- 2) 大河内春乃, 須藤恵美子: 分化, **22**, 431(1973).
- 3) 神森大彦, 川瀬平久, 稲本 勇: 分化, **15**, 1219(1966).
- 4) 加藤研作: 分化, **29**, 94 (1980).
- 5) 斉加実彦, 池田友成: 分化, **30**, 684 (1981).
- 6) 伊藤伸一, 松田十四夫, 永井外代士: 分化, **29**, 655 (1980).
- 7) 河合英夫, 原田 忍, 新井浩三, 井上重雄: 分化, **29**, 99 (1980).
- 8) JIS H 1101, 電気銅地金分析方法 (1976).
- 9) JIS H 1202, 電子管用無酸素銅分析方法 (1982).
- 10) I. Tsukahara, T. Yamamoto: *Anal. Chim. Acta*, **63**, 464(1973). **64**, 337(1973). **135**, 235(1982).
I. Tsukahara, M. Sakakibara, M. Tanaka: *ibid.*, **92**, 379 (1977).
- 11) K. E. Burke: *Anal. Chem.*, **42**, 1536 (1970).
- 12) 岩田晶夫: ぶんせき, **1983**, 30.
- 13) JIS H 1121, 鉛地金分析方法 (1974).
- 14) 藤原鎮男監訳: “コルトフ分析化学”, 基礎 2, p. 327 (1975), (広川書店).
- 15) 原田芳文: 日本分析化学会第 30 年会講演要旨集, p. 146 (1981).
- 16) 原田芳文: 分化, **31**, 130 (1982).
- 17) Book of ASTM standards: “Chemical analysis of metals; Sampling and analysis of metal bearing ores” 32, p. 236 (1967).
- 18) 高木誠司: “定性分析化学, 中巻・イオン反応編”, p. 79, 100 (1977), (南江堂).

☆

Determination of trace amounts of bismuth, antimony, and tin in lead metal by atomic absorption spectrometry after coprecipitation with iron(III) hydroxide. Yoshifumi HARADA, Natsuko KURATA, and Yoshinori GORO (Kitakyushu Industrial Research Institute of Fukuoka Prefecture, 3-6-1, Norimatsu, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka, 807)

The separation of bismuth, antimony, and tin from lead by coprecipitation with iron(III) hydroxide has been investigated. The method for decomposition of lead metal, not requiring the redecomposition of antimony and tin precipitates after the coprecipitation, has also been investigated. The following procedure is recommended: Heat and decompose 10 g of lead with 50 ml of mixed acid (perchloric acid 2 : nitric acid 1 : water 2, v/v/v). Add 3 ml of iron(III) perchlorate solution (Fe : 5 mg/ml) and dilute to 100 ml with water. Add 3 M aqueous ammonia solution dropwise with stirring on magnetic stirrer until iron(III) hydroxide precipitates, then adjust pH to 4.0~4.5 with 0.7 M aqueous ammonia solution. Heat the solution to boil and filter it. Dissolve the precipitate on the filter paper by addition of 8 ml of 6 M hydrochloric acid and wash with about 15 ml of 0.2 M hydrochloric acid. Transfer the solution into a 25-ml volumetric flask, and dilute to the mark with water. And deter-

mine bismuth, antimony, and tin by atomic absorption spectrometry. The coefficients of variation for (2~10) ppm levels of bismuth and antimony, and (50~130) ppm levels of tin were below 5%. The detection limits were 0.5 ppm for bismuth and antimony, and 5 ppm for tin. The proposed method is very simple, rapid, and precise, and suitable for the determination of (1~10) ppm levels of bismuth and antimony, and (10~100) ppm levels of tin in lead metal.

(Received September 5, 1983)

Keyword phrases

determination of bismuth, antimony, and tin in lead metal by atomic absorption spectrometry; coprecipitation of bismuth, antimony, and tin with iron (III) hydroxide; decomposition of lead metal with perchloric acid and nitric acid.

液体クロマトグラフィーの固定相としてのポリエチレンの特性

鈴木 信男[®], 野村 広正, 斎藤 紘一*

(1983 年 8 月 27 日受理)

高密度ポリエチレンの球形微粒子を充てんしたカラムを作製した。一連の酢酸エステル並びに安息香酸エステルをモデル化合物として、上記カラムにおける保持能を種々の組成の水-メタノール混合移動相を用いた系において測定した。各モデル化合物についてのカラムの保持能は、移動相中の水濃度の上昇に従って増大した。移動相の組成を一定とすると、上記の各エステル群について、保持能の対数とエステルのアルキル鎖炭素数との間に直線関係が認められた。ポリエチレンを固定相とする系での保持挙動を、オクタデシル化学結合シリカゲルを固定相とする系でのそれと比較すると、移動相溶媒組成が同一であれば、化合物間の分離係数は両者の系で差がないことが明らかになった。

1 緒 言

高性能液体クロマトグラフィー (HPLC) の発展に伴って、種々の液体クロマトグラフィー (LC) 用充てん剤が開発されてきた。それらのうち、今日広く用いられているものに、シリカゲル (順相吸着系)、オクタデシル化学結合シリカ (ODS-シリカ、逆相系) 及びポラスポリマー (順相、逆相、サイズ排除系) がある。

特に ODS-シリカは、適用可能な化合物が広範囲にわたり、又移動相溶媒の選択が比較的容易であることか

ら、HPLC 充てん剤の主流になりつつある。しかし、ODS-シリカには、以下に挙げる本質的弱点がある。すなわち、(1) シリカゲル表面のすべてのシラノールがアルキル化されるとは限らない¹⁾ ので、不必要な吸着現象を伴うおそれがある²⁾。(2) 強酸性あるいは強アルカリ性の条件下では、アルキル鎖とシリカゲル間又はシリカゲルマトリックス自体の化学結合の切断が起きるため、移動相溶媒の許容 pH 範囲が限られている (一般には、pH 2~7 程度が勧められている)³⁾。

スチレンや酢酸ビニルと適当な架橋剤との共重合体であるポラスポリマーは、化学的に安定な LC 充てん剤である。これらのポリマーは、その骨格に比較的極性

* 東北大学理学部化学教室 : 980 宮城県仙台市荒巻青葉