クエン酸ナトリウム+EDTA 複合支持電解質を用いるビスマスのポーラログラフ定量法*

石橋 道弘**, 永井外代士***, 藤永太一郎***, 舟 阪 渡**

前報¹⁾において、著者らは銀中の極微量ビスマスのポーラログラフ分析を行うにあたって、担体としてアルミニウムを使うことを提案し、合成試料について極微量ビスマスの定量を行った。その際用いた硝酸基礎液中においては、ビスマス波は銅および酸素波と重複する。本報告においては、種々の支持電解質を検討した結果、ビスマスの定量感度が高く、しかも分離能のよい支持電解質として $0.5M$ クエン酸ナトリウム+ $0.01M$ EDTA (pH=4.5) なる組成の溶液を推奨する。本複合支持電解質溶液²⁾中においてはビスマス波 ($E_{1/2} = -0.64V$ 対 S. C. E.) は銅 ($-0.09V$)、鉛 ($-1.1V$) および酸素の各波と重複しない。本法を用いて純銀実試料中に含まれる 0.00005% のビスマスを定量した。

1 緒 言

著者らは先に銀中の極微量のビスマスを定量するに際し、アルミニウムを共沈剤として用い、硝酸を支持電解質として 0.00005% のビスマスを定量し得ることを示した¹⁾。しかし、硝酸を支持塩として用いる方法は、銅波 ($E_{1/2} = 0.06$ Volt vs. S. C. E.) と酸素の第一波 ($E_{1/2} = -0.05V$) がビスマス波 ($E_{1/2} = -0.03V$) と重複する。

したがって本報では、アルミニウムによる分離後ビスマスのポーラログラフ分析を行うに際して感度良好であり、かつ共存他元素の妨害をうけない最適の支持電解質を見出すべく検討した結果、ならびに実試料にそれを用いた結果について述べる。まず $0.01M$ EDTA+ $0.4N$ 硝酸 (pH=0.6) を支持電解質とするポーラログラムには Cu ($E_{1/2} = -0.06V$ vs. S. C. E.), Bi ($E_{1/2} = -0.30V$), Pb ($E_{1/2} = -0.42$) が現われるが、鉛波とビスマス波は近接し、分離分析が困難である。また $0.5M$ クエン酸ナトリウム (pH=4.5) なる支持電解質で Cu ($E_{1/2} = -0.08V$), Bi ($E_{1/2} = -0.25V$), Pb ($E_{1/2} = -0.47V$) があらわれ、それらは分離波を示すが、拡散電流恒数が硝酸または EDTA 支持電解質中におけるものより小さく、 $10^{-5}M$ のビスマスを検出定量することが困難である。以上の観点より、筆者らはビスマスの拡散電流を著減させることなく、鉛波を分離する支持電解質として $0.5M$ クエン

酸ナトリウム、 $0.01M$ EDTA (pH=4.5) なる組成のものが最適であることを見出した。本溶液中においては Cu ($E_{1/2} = -0.09V$), Bi ($E_{1/2} = -0.64V$), Pb ($E_{1/2}$ はほぼ $-1.1V$) である。

ついでこの支持電解質を用いて某社製の電解銀中のビスマスを定量した。銀よりビスマスの濃縮分離には、前報にしたがい水酸化アルミニウムによる共沈法を応用した。その結果本試料中のビスマス含量は $5.4 \sim 5.5 \times 10^{-5}\%$ であった。なお、本試料の比色法による分析値として約 $5 \times 10^{-5}\%$ がえられている。

2 実 験

2.1 試 薬

EDTA 溶液：関東化学製の EDTA-二ナトリウム塩 $37.255g$ を約 $450ml$ の蒸留水に加熱溶解したのち、全量を $500ml$ として $0.2M$ 溶液をつくった。

クエン酸ナトリウム溶液：林純薬工業製、特級試薬 $[Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O]$ $294.12g$ を $500ml$ 中に溶解して $2M$ 溶液とする。

硝酸鉛標準溶液：林純薬工業製、一級試薬 $[Pb(NO_3)_2]$ 約 $2.290g$ を $1000ml$ に溶解し弱硝酸酸性とした。オキシンによる重量分析の結果、その濃度は $0.00690M$ であった。

硝酸銅標準溶液：武田薬品製最純品 $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$ を2回再結晶したものの約 $9.397g$ を $1000ml$ に溶解し、弱硝酸酸性とした。濃度は $0.03890M$ であった(オキシン塩として重量分析による)。その他は前報と同様である。

* 多量銀中の微量ビスマスのポーラログラフによる定量 (その2)

** 京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区吉田本町

*** 京都大学理学部化学教室：京都市左京区吉田本町

2.2 装置

使用したポーラログラフ, 同セルなどはすべて前報と同じである。

2.3 操作法

前報と同様に操作した。ただし, EDTA+クエン酸ナトリウム (pH=4.5) なる複合支持電解質中では酸素波はビスマス波と重複しないから, ポーラログラム記録中に電解容器中の溶液上面に水素ガスを流しておく操作は省略し得た。

3 各種複合支持電解質について²⁾

3.1 0.4N 硝酸酸性 0.01M EDTA 支持電解質

0.2M EDTA 水溶液 1ml を 20ml メスフラスコにとり, 蒸留水約 15ml を加えたのち, 8N 硝酸 1ml, ビスマス標準溶液 0.2~2.0ml を加え, 蒸留水を用いて標線まで希釈する。常法にしたがってポーラログラムを記録し, 検量線を作製した。その結果は Fig. 1 に示すとおりである。本支持電解質中ではビスマスの拡散電流は大きい, Fig. 2 に示すように鉛との分離が困難であるという欠点を有する。

Fig. 1 Calibration curves of Bi in various supporting electrolyte

Fig. 2 Half-wave potentials of Cu, Bi and Pb in various supporting electrolytes

3.2 0.5M クエン酸ナトリウム (pH=4.5) 支持電解質

2M クエン酸ナトリウム水溶液 5ml, ビスマス標準溶液 0.2~2.0ml を加え, 硝酸で pH=4.5 にして 20ml メスフラスコに移し水を標線まで加える。本支持電解質中におけるビスマスの検量線は同じく Fig. 1 に示した。Fig. 2 より明かなように, 本支持電解質溶液中では銅, ビスマス, 鉛の半波電位は分離しているが, Fig. 1 に示すように拡散電流値が小さくて $1 \times 10^{-5} M$ のビスマスの定量は困難であることがわかった。

3.3 クエン酸ナトリウム+EDTA 複合支持電解質

3.1, 3.2 の実験結果にもとづき, ビスマス波が充分の拡散電流をあたえ, かつ, 他元素と分離した半波電位を示すような支持電解質を求めるため, クエン酸ナトリウムと EDTA とを複合使用する吟味を行った。

3.3.1 ビスマス波におよぼす EDTA 濃度の影響

ビスマス標準溶液 0.4ml, 0.1M アルミニウム溶液 2ml, 2.0M クエン酸ナトリウム 5ml に EDTA 溶液を種種量加え, 硝酸で pH=4.5 に調節したのち, 全量を 20ml としポーラログラムを記録した。その結果 Fig. 3 より明かなごとく, 0.01M EDTA+0.5M クエン酸ナトリウム (pH=4.5) 支持電解質中では, ビスマスの波高がクエン酸ナトリウム単独の場合の約 2 倍に達する。EDTA の濃度が 0.0002M 以上 0.1M までは同様の結果が得られる。しかも銅, ビスマス, 鉛の半波電位は適当に分離していることを認めた (Fig. 2)。したがって以後 EDTA は 0.01M を用いることとした。

Fig. 3 Effect of $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ concentration to Bi wave

$2.14 \times 10^{-5} M \text{ Bi}^{3+}$, $1 \times 10^{-2} M \text{ Al}^{3+}$,
0.5M Na-citrate, and

Curve 1: [EDTA]=0
" 2: [EDTA]= $2 \times 10^{-5} M$
" 3: [EDTA]= $4 \times 10^{-5} M$
" 4: [EDTA]= $1 \times 10^{-4} M$
(At pH=4.5)

3.3.2 0.5M クエン酸ナトリウム+0.008M EDTA 複合支持電解質溶液中の銅波, ビスマス波, 鉛波におよぼす pH の影響 上記支持電解質 (pH=4.5) は電流感度, 分離能ともに満足すべきものであったが, さらにそれらに対する pH の影響を検討した. そのポーログラムの一部を Fig. 4 に示した. 同図よりビスマスの定量には, pH=4~5 が最も適していることは明らかである. もし, 銅, ビスマス, 鉛を同時に定量しようとする場合には, pH=3.0~3.5 あたりが適当であろう.

Fig. 4 Effect of pH change to the wave of Cu, Bi and Pb in 0.5M Na-citrate and 0.008M Na₂-EDTA

3.3.3 0.5M クエン酸ナトリウム+0.01M EDTA (pH=4.5) なる複合支持電解質 上記の結果にもとづき, 最も適当と考えられる複合支持電解質溶液について検量線を作製した. すなわち, 0.00107M ビスマス標準溶液 0.2~2.0 ml, 2M クエン酸ナトリウム 5 ml, 0.2M EDTA 1 ml, 0.1M アルミニウム 2 ml を硝酸で pH=4.5 にして全量を 20 ml とし, ポーログラムを記録する. 得られた検量線は Fig. 1 に示したとおりである. 用いた水銀滴下電極の特性は 0.01M EDTA + 0.5M クエン酸ナトリウム (pH=4.5) なる溶液中 -0.64 V にて, $t=5.20$ sec, $m=0.7951$ mg·sec⁻¹ であった.

3.3.4 0.5M クエン酸ナトリウム+0.01M EDTA なる複合支持電解質中のビスマス波におよぼす硝酸ナトリウムの影響 銀試料溶液中より沈澱せしめた水酸化アルミニウムはこれを硝酸によって溶解する. したがって

ポーログラム供試液中には, 硝酸ナトリウムが共存することになるが, 当支持塩の硝酸ナトリウム量が増加するにしたがってビスマスの拡散電流が減少することを見出したので, その関係について検討した. ビスマス標準液の一定量に 0.2M EDTA 1 ml, 2M クエン酸ナトリウム 5 ml を加え, 濃硝酸を各種量加えたのち, 水酸化ナトリウム溶液で pH=4.5 になるまで中和し, 20 ml メスフラスコに移し, 水を加えて標線までうすめ, ポーログラムを記録した. その結果は Fig. 5 に示すとおり

Fig. 5 Effect of NaNO₃ concentration to the wave height of Bi in 0.5M Na-citrate and 0.01M Na₂-EDTA at pH=4.5

Fig. 6 Polarogram of Bi ($5 \times 10^{-5}\%$) in pure silver
Supporting electrolyte : 0.01M Na₂-EDTA, 0.5M Na-citrate at pH=4.5

りである。したがってビスマスの拡散電流の減少をさけるためには、水酸化アルミニウムの溶解にはでき得る限り少量の硝酸を使用し、かつ溶液洗液はシラップ状となるまで濃縮して過剰の硝酸を追いつ出したのち、中和してポーログラム分析を行う必要がある。そうすれば拡散電流の減少は5%以内に止めることができる。

4.1 電解銀中の痕跡ビスマスの定量

上記した基礎的検討にもとづき、某社より提供された電解銀中のビスマスの定量を試みた。すなわち、銀40gを1lビーカーにとり、濃硝酸約100mlを加え、加熱溶解しつつ約50mlまで濃縮したのち、水を加え約700mlとし、0.1Mアルミニウム溶液2ml、4M硝酸アンモニウム40mlを加え、濃アンモニア水約60~70mlを加える(溶液中アンモニア濃度を約1~1.5Nとなるようにする)。水を加えて約1lとし湯煎上で加熱熟成約1時間後、室温まで冷却し、前報¹⁾に記した方法にしたがい分離後再沈澱法を行い、得られた水酸化アルミニウムの硝酸溶解液を湯煎上ででき得る限り濃縮し、シラップ状にしたのち、クエン酸ナトリウム2.94g、0.2M EDTA溶液の1mlを加える。水酸化ナトリウムを加えてpH=4.5にしたのち全量を20mlとし、ポーログラムを記録し、その波高を検量線と比較して濃度を求める。前報¹⁾にのべたように本操作による共沈率は、77(±3)%であるからその補正を行った。試料銀20gおよび80gを用いて同様に定量した結果をTable 1に示す。ただし、水酸化アルミニウム沈澱生成時の銀溶液量は銀20gのとき約500ml、銀80gのとき約2000mlである。なお別に実試料銀40gを取り、ビスマス標準溶液0.2ml(Bi 44.8γ)を加えた試料につき、同様に操作して得られたポーログラム上の波高から得られた結

果をTable 1に示す。さて、前報¹⁾にのべたように共沈率には±4%のばらつきがあり、Table 1の計算にあたっては、これを考慮していない。したがって同表中各Bi量には、さらに±4%の相対誤差が見込まれるべきである。

本研究を行うにあたり、終始御懇篤なる御指導を賜った京都大学理学部化学教室石橋雅義教授に感謝する。

文 献

- 1) 石橋道弘、永井外代士、藤永太郎、舟阪渡：本誌，7，553 (1958)。
- 2) 複合支持電解質の一般的考察については；石橋雅義、藤永太郎、佐藤昌憲：日化，77，696 (1956) を参照。

☆

Polarographic determination of traces of bismuth in pure silver by the use of sodium citrate-EDTA mixture as a supporting electrolyte. Michihiro ISHIBASHI*, Toyoshi NAGAI**, Taitiro FUJINAGA** and Wataru FUNASAKA* (*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Kyoto and **Chemistry Institute, Faculty of Science, University of Kyoto)

40 g of a silver sample is weighed and dissolved in conc nitric acid and 2 ml of 0.1M aluminum solution, 40 ml of 4M NH_4NO_3 and 60 ml of conc NH_4OH are added to precipitate $\text{Al}(\text{OH})_3$ which carries down bismuth together. The precipitate after heating at boiling temperature is aged by standing and dissolved again after thorough washing. Similar precipitation is repeated to complete the separation of silver from aluminum precipitate, which again is dissolved in nitric acid and concentrated by heating to a syrupy state. 3 g of sodium citrate and 1 ml of 0.2M EDTA are added, the pH is adjusted to 4.5 by adding NaOH and the solution is diluted to 20 ml.

The polarographic determination is made by measuring the bismuth wave (See Fig. 6) appearing at $E_{1/2} = -0.64 \text{ V vs. S. C. E.}$. The recovery of bismuth throughout the whole process was 77% and the quantitative determination of up to $5 \times 10^{-5}\%$ of bismuth in silver was possible after the recovery correction.

The bismuth in the above mixed supporting electrolyte gave a wave separated from those of copper (-0.09 V) and lead (-1.1 V). Also it was not interfered with by the oxygen wave. Therefore this supporting electrolyte is recommendable for the separation and determination of these three metals.

(Received July 7, 1958)

Table 1 Determination of bismuth in pure silver

Standard series method			Standard addition method	
Ag taken (g)	i_d of Bi found (μA)	Bi ($\% \times 10^5$)	Ag taken (g)	Bi ($\% \times 10^5$)
80	0.041	5.4		
40	0.020	5.5	40	5.4
40	0.020	5.5	40	5.6
40	0.022	5.9	40	5.7
20	0.010	4.9		
mean		5.4	mean	5.5