交流ポーラログラフ法による粗銅中の鉛の分析

齋 加実彦, 鈴木 福之輔, 佐藤 文雄*

自動平衡型交流ポーラログラフ装置を利用し, KCN-NaOH-Na₂SO₃ 基礎液で粗銅中の鉛を銅共存のまま定量することを試み, 基礎液, 各試薬の濃度, 銅の濃度, 電解液温度, 重畳電圧, 電極間距離, 他元素の影響, その他二, 三の条件について検討し, 基礎液を 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na₂SO₃ と定め, かつ操作上の条件を定めた. 実験中直流ポーラログラフ法との比較を行い, 分析値は両者有意な差はないが日常分析に利用上, 交流ポーラログラフ法が有利なことを認めた.

1 緒 言

粗銅中の鉛は電解製煉上有害であり, 鉛含有量をあらかじめ指示されることが望ましい. このため従来より簡易に定量することを試み, 自動平衡型交流ポーラログラフ装置を利用し銅を分離することなく直接定量することを検討することとした.

2 装置および試薬

装置は横河製自動平衡型交流ポーラログラフ装置および柳本製 P. B. 3 型直流ポーラログラフ装置を用いた. 使用時の水銀滴下速度は主として約 4 秒に 1 滴, 毎秒水銀流出量は主として約 0.8 mg であった. 使用した試薬はつぎのとおり.

硝酸: 試薬一級.

シアン化カリウム: 和光純薬特級品.

水酸化ナトリウム: 和光純薬特級品.

亜硫酸ナトリウム: 和光純薬試薬一級.

鉛: 電気鉛 (99.99%).

3 実験および結果

3.1 基礎液についての検討

銅中鉛の定量には, シアン化カリウムをふくむアルカリ性基礎液が適当²⁾と考えたので, 試薬の配合を検討し適当な条件を選択することとした. 試料溶液は主として 50 cc 溶液中鉛 1 mg のものを用いて実験した. 銅 0.5 g をふくむ 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na₂SO₃ 基礎液 50 cc における鉛 1 mg の交流ポーラログラムならびに波高測定法を Fig. 1 に示す. ただしこの際の重畳電圧は 10 mV とした. なお, 以降の実験も特記以外は重畳

電圧 10 mV とした.

波高の測定は本実験では特記以外は Fig. 1 a 測定法の値であり, また鉛量は 50 cc 中 1 mg, 銅共存量は 0.5 g とした.

Fig. 1 銅 0.5 g をふくむ 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na₂SO₃ 基礎液 50 cc における Pb 1 mg の交流ポーラログラムならびに波高測定図

3.1.1 水酸化ナトリウム濃度について 1M KCN-4% Na₂SO₃-NaOH 基礎液において, NaOH の濃度 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 M についてポーラログラムをとり, その波形を直流ポーラログラムと比較検討した.

Fig. 2 1M KCN-NaOH (a 1.0, b 1.5, c 2.0, d 2.5 M)-4% Na₂SO₃ 基礎液 50 cc における Pb 1 mg の交流ポーラログラム

* 三菱金属鉱業株式会社大阪製煉所: 大阪市北区新川崎町

Fig. 3 Fig. 2 と同一条件の直流ポーラログラム

Fig. 2 であきらかなように, 交流ポーラログラムの鉛の波形は水酸化ナトリウム濃度が減少すると, ポーラログラムは正に移行し, 正側の波形が引上げられて波形が悪くなる. また波高測定法 a では水酸化ナトリウム濃度 $1 \sim 2.5M$ 範囲内において, $0.5M$ 増加ごとに鉛波高 $60mm$ は約 $5 \sim 8mm$ 減少する. 測定法 b では水酸化ナトリウム濃度 $1.5 \sim 2M$ の場合が波高は大である. 直流ポーラログラムの場合は水酸化ナトリウムの濃度が減少すると波形は悪くなり, 作図が困難となる. 水酸化ナトリウムの各濃度における鉛量と波高との関係を検討するため, 銅試料溶液銅 $0.5g$ 相当量に鉛標準溶液鉛量 $0.5 \sim 2.0mg$ を添加し, $1M$ KCN-NaOH ($1.5, 2.0, 2.5M$)- 4% Na_2SO_3 の $50cc$ 溶液とし, ポーラログラムをとった. 波高と鉛量との関係は Fig. 4 に示す結果となった.

水酸化ナトリウム濃度が $2.0, 2.5M$ では, 鉛濃度 $0.5 \sim 2.0mg/50cc$ において, 波高と鉛量との関係線はやや曲線となり, $1.5M$ 水酸化ナトリウム濃度の場合には直線となった. この直線は原点をとらないが, これに

Fig. 4 NaOH 濃度と波高および鉛量との関係

—○— $1M$ KCN- $1.5M$ NaOH- 4% Na_2SO_3
 ---○--- $1M$ KCN- $2.0M$ NaOH- 4% Na_2SO_3
○..... $1M$ KCN- $2.5M$ NaOH- 4% Na_2SO_3

については後述するごとく重畳電圧を適当にすれば原点をとる. Fig. 2, 4 に示すように波形ならびに鉛量と波高との関係両面より考え $1.5M$ NaOH が適当と認めた.

3.1.2 シアン化カリウムの濃度について $1.5M$ NaOH- 4% Na_2SO_3 -KCN 基礎液において, KCN 濃度 $0.8, 1.0, 1.2, 1.4M$ についてポーラログラムをとり, 直流ポーラログラムと比較検討した. このさいの重畳電圧は $20mV$ を用いた.

Fig. 5 KCN (a 0.8 , b 1.0 , c 1.2 , d $1.4M$)- $1.5M$ NaOH- 4% Na_2SO_3 基礎液 $50cc$ における Pb $1mg$ の交流ポーラログラム

Fig. 6 Fig. 5 と同一条件の直流ポーラログラム

Fig. 5 に示すように, シアン化カリウム濃度が薄いほど, 鉛の波形は良好であり濃度が増加するとポーラログラムは正位に移行し, 正側の波形が引上げられ波形が悪くなる. 波形測定法 a ではシアン化カリウム濃度 $0.8 \sim 1.4M$ 範囲内において, $0.2M$ 増すごとに $60mm$ の鉛波高は $3 \sim 5mm$ 増加し, $1.2 \sim 1.4M$ でほとんど変らなくなる. 測定法 b ではシアン化カリウム濃度が増加すると波高は減少する. シアン化カリウム濃度が $0.8M$ の場合は水酸化銅の沈デンの溶解に時間を要し, 実用的でないゆえ, 一般的な $1M$ の濃度を適当と認めた. これらの傾向は水酸化ナトリウムを $2M$ とした場合も同様であった. 直流ポーラログラムの場合は Fig. 6 に示すごとく, $0.8M$ KCN の場合波形良好であるが, その濃度が増加するにしたがい波形は悪くなり作図困難となる.

3.1.3 亜硫酸ナトリウムの影響 $1M$ KCN- $1.5M$ NaOH 基礎液 $50cc$ 中, 鉛 $0.5, 1.0, 1.5, 2.0mg$ をふくむ試料についてポーラログラムをとり, 鉛濃度と波

Table 1 1M KCN-1.5M NaOH-(4% Na₂SO₃) 基礎液における鉛の濃度と波高および精度

Pb mg/50cc	項目	Pb の波高 mm (a 作図法)	
		1M KCN- 1.5M NaOH	1M KCN-1.5M NaOH- 4% Na ₂ SO ₃
0.5	波高平均値(mm)	26.6	26.5
	変動係数(%)	2.74	1.25
1.0	波高平均値(mm)	53.3	54.5
	変動係数(%)	2.59	0.95
1.5	波高平均値(mm)	88.4	86.0
	変動係数(%)	1.65	0.50
2.0	波高平均値(mm)	118.8	114.0
	変動係数(%)	0.75	0.56

高の比例性およびその精度を検討した結果を Table 1 に示す。ただし、5 回くりかえし実験の値を示した。重畳電圧は 20 mV である。

亜硫酸ナトリウムにより酸素除去した場合は、亜硫酸ナトリウムの存在しない場合に比較して精度はよい。また鉛の濃度と波高との関係は Fig. 7 に示すとおり、比例性良好で直線は原点近くをとる。

Fig. 7 1M KCN-1.5M NaOH-(4% Na₂SO₃) 基礎液における鉛濃度と波高との関係

—○— 1M KCN-1.5M NaOH
—△— 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na₂SO₃

3-1-4 銅の影響 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na₂SO₃ 基礎液 50 cc 中銅量 0.1~0.5 g をふくむ試料

Fig. 8 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na₂SO₃ 基礎液 50 cc 中 Pb 1 mg と銅量 (a 0.1, b 0.2, c 0.3, d 0.4, e 0.5 g) 共存の場合の鉛のポーラログラム

についてのポーラログラムは Fig. 8 のごとくなる。ただし重畳電圧は 20 mV とした。

Fig. 8 に示すように交流ポーラログラムは銅量の増加にしたがい鉛の波形は良好となる。銅量と鉛の波高の関係は、測定法 a を用いるとき銅 0.1~0.5 g において鉛の波高はほとんど変わらないが、測定法 b では銅共存量増加とともに鉛の波高は増加する。測定法 a によれば粗銅中鉛定量の場合、銅品位の相違による影響は無視し得る。直流ポーラログラムは Fig. 9 に示すように銅量が 0.1~0.3 g では鉛の波形は悪く波高測定困難であるが、0.4~0.5 g では波形がややよくなる。

3.2 測定時の条件

ポーラログラム測定の場合中重畳電圧、水銀滴下速度、電解液温度、電極間距離の影響について試験した。

3-2-1 重畳電圧について 規定した基礎液 50 cc 溶液中に 0.5 g の銅が共存し鉛 0.5, 1, 1.5, 2 mg 存在の場合、重畳電圧 10, 15, 20 mV について比較の結果を Table 2 に示す。変動係数は重畳電圧が 20 mV のときの作図法 a の場合が最小であった。鉛の濃度と波高

Table 2 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na₂SO₃ 基礎液における重畳電圧 10, 15, 20 mV の鉛の濃度と波高および精度

Pb mg/50cc	項 目	重 疊 電 圧 (mV)					
		10		15		20	
		波 高 測 定 法					
		a 測 定 法	b 測 定 法	a 測 定 法	b 測 定 法	a 測 定 法	b 測 定 法
0.5	{ 波高平均值(mm) 變動係數 (%)	26.8 3.31	21.1 2.65	27.3 3.65	19.2 2.92	26.5 1.28	16.6 2.59
1.0	{ 波高平均值(mm) 變動係數 (%)	57.7 1.49	50.1 0.94	56.4 2.66	45.7 2.74	54.5 0.95	41.6 1.35
1.5	{ 波高平均值(mm) 變動係數 (%)	94.4 1.73	84.4 2.09	92.0 1.12	78.3 1.10	84.7 1.06	69.0 0.62
2.0	{ 波高平均值(mm) 變動係數 (%)	127.0 0.84	115.8 1.11	121.4 0.74	108.2 1.07	114.0 0.56	97.6 1.06

Fig. 9 Fig. 8 と同一条件の直流ポーラログラム

Fig. 10 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na₂SO₃ 基礎液における鉛濃度と波高および重畳電圧との関係

—○— 重畳電圧 10 mV
 ---○--- 重畳電圧 15 mV
 - · - ○ - 重畳電圧 20 mV

との関係を Fig. 10 に示す。この線の直線性ならびに原点近くをとる点においても 20 mV の a 作図法が優れている。

つぎに重畳電圧 20 mV において鉛濃度と波高との比例性について検討の結果, Fig. 11 に示すように鉛濃度が 3 mg/50 cc までは濃度と波高とは比例するが, それ以上の濃度の場合は鉛濃度と波高との関係線はわずかに曲線となる。通常粗銅中の鉛含有量は 0.1~0.5% 程度であり, 0.5 g 試料採取の場合鉛の濃度は直線域内にある。

Fig. 11 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na₂SO₃ 基礎液における鉛濃度と波高との関係

3.2.2 水銀滴下速度について 加電圧 -0.11V で測定した水銀滴下間隔が 5, 4, 3 秒に変わった場合の鉛の波高は, それぞれ 60.9, 56.5, 50.1 mm で水銀滴下間隔が長くなると鉛の波高は高くなった。ただし以上の値は実験くりかえし 3 回の平均値である。3.2.3, 3.2.4 の場合も同様である。

3.2.3 電解液温度について 電解液温度を 20, 25, 30°C に変えた場合, 鉛の波高はそれぞれ 56.1, 61.8,

65.0 mm で電解液温度が上昇すると波高は高くなり, その温度係数は約 $+1.5\%$ となった。

3.2.4 電極間距離について 電極間距離を 5, 10, 15 mm に変えた場合, 鉛の波高はそれぞれ 56.6, 56.3, 57.2 mm で, 鉛の電極間距離の相違の鉛の波高におよぼす影響は認めにくい。

3.3 他元素の影響

Ag^+ , Sb^{3+} , As^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Se^{4+} はいずれも 50 cc 液中 1 mg 程度存在しても, その影響は無視し得られることを実験上認めた。

3.4 残存硝酸量の影響

銅試料溶液 0.5 g 相当量を取り, 鉛 1 mg を添加し蒸気浴で蒸発乾固し, これに硝酸 (比重 1.40) 0.5~3.0 cc を加え, 少量の温湯で硝酸銅を溶解したのち, 3.1.4 に示した基礎液条件でポーラログラムをとった結果を Fig. 12 に示す。ただし, 重畳電圧は 20 mV である。

Fig. 12 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na₂SO₃ 基礎液に HNO₃ (a 0.5, b 1.0, c 2.0, d 3.0 cc) を加えた場合溶液 50 cc 中 Pb 1 mg の交流ポーラログラム

Fig. 13 Fig. 12 と同一条件の直流ポーラログラム

Fig. 12 の試料と同一試料の直流ポーラログラムは Fig. 13 のとおりとなった。

Fig. 12 に示すように, 交流ポーラログラムでは硝酸が増加すれば, 水酸化ナトリウム濃度が減少して, 3.1.1 と同様な傾向を示した。硝酸量と鉛の波高との関係は硝

酸 0.5~3 cc 範囲内において、硝酸 0.5 cc 増加ごとに鉛波高 55 mm は測定法 a で 4~5 mm 増加し、測定法 b ではその傾向は不規則であった。たとえば 3.5 の方法で試料溶液 10 cc 中の残存硝酸量を測定した結果、約 0.1 cc であり、残存硝酸の影響は問題とならない。直流ポーラログラムは硝酸量が増加すると、鉛の波形は悪くなり、作図困難となった。

3.5 粗銅中鉛の定量方法

試料 5 g をはかりとり、硝酸 (1:1) 40 cc に溶解後煮沸して亜硝酸ガスを追い出し、冷却後 100 cc 用のメスフラスコにうつし入れ、水で標線までうすめ、十分にかきまぜたのち、その 10 cc を 50 cc 用メスフラスコに分取する。これに 7.5 M 水酸化ナトリウム溶液 10 cc, 5 M シアン化カリウム溶液 10 cc および 20% 亜硫酸ナトリウム溶液 10 cc をかきまぜながら順次に加え、水で標線までうすめる。この溶液の適当量を電解瓶にはかりとり、重畳電圧 20 mV で 0~0.2 V 間のポーラログラムをとり鉛を定量する。この方法による分析結果を別法による結果と比較すれば Table 3 のごとくなる。このさい、別法の鉛の定量は試料 2 g を溶解後脱銅し、残液および陽極析出鉛を溶解して合わせ、濃縮後 1M HCl, 0.01% ゼラチン基礎液において直流ポーラログラム法により定量した。ついで直流ポーラログラム法では 1M KCN-1.6M NaOH-4% Na₂SO₃ 基礎液で銅共存のまま分析し得ることを実験の結果認めたので、他の試料について分析値の比較を行い Table 4 の結果を得た。Table 3, 4 に示す値は分析 1 回の値である。

以上の分析に際し日を異にした場合が多い。1M KCN-1.6M NaOH-4% Na₂SO₃ の直流ポーラログラム法の分析値がやや値を異にしているものもあるが、ほぼそれぞれの分析値は近似した値を示している。

4 総 括

(1) 鉛定量基礎液として 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na₂SO₃ 溶液が適当である。ポーラログラムの波形はシアン化カリウムの濃度がふすいほど、水酸化ナトリウム濃度が濃いほど良好であり、交流ポーラログラム法では直流ポーラログラム法の場合より、シアン化カリウム、水酸化ナトリウム濃度の測定への影響は小である。

(2) 亜硫酸ナトリウムを存在させれば溶存酸素がある場合に比し、定量の精度良好で、濃度と波高の比例性よく、かつこの直線は原点近くをとる。

(3) この基礎液においては銅の存在は鉛の波形に影響し、共存銅量が比較的多いほど波形がよい。直流ポー

Table 3 交流ポーラログラム法と別法との鉛分析値の比較 (その 1)

試料名	鉛 定 量 値 (%)	
	本 法	別 法
A	0.10	0.10
B	0.16	0.17
C	0.30	0.31
D	0.37	0.38
E	0.49	0.49

Table 4 1M KCN-1.6M NaOH-4% Na₂SO₃ 基礎液における交流・直流ポーラログラム法および別法の分析値比較 (その 2)

試料 No.	1M KCN-1.6M NaOH-4% Na ₂ SO ₃				別法 1M HCl-0.01% ゼラチン	
	交流ポーラログラム法		直流ポーラログラム法		直流ポーラログラム法	
	試料採取量 0.4g の場合 (%)	試料採取量 0.5g の場合 (%)	試料採取量 0.4g の場合 (%)	試料採取量 0.5g の場合 (%)	試料採取量 0.4g の場合 (%)	試料採取量 0.5g の場合 (%)
1	0.10	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10
2	0.12	0.12	0.12	0.10	0.12	0.12
3	0.14	0.16	0.14	0.14	0.13	0.13
4	0.18	0.18	0.20	0.16	0.17	0.17
5	0.20	0.22	0.25	0.20	0.22	0.22

ラログラム法では銅共存量が少ない場合は定量波形が得られず、交流ポーラログラムより影響大である。

(4) 重畳電圧は鉛の波高に影響する。重畳電圧 20 mV で波高測定法に本文 a 法をとれば分析の精度は良好で鉛濃度と波高とは比例関係にあり、かつその直線は原点近くをとる。ただし、この直線は鉛量 3 mg/50cc 以上においては曲線となる。

(5) 粗銅中に存在する Ag⁺, As⁵⁺, Sb³⁺, Fe³⁺, Ni²⁺ および Se⁴⁺ 量程度の影響は僅少で問題とならない。

(6) 電解液温度、水銀滴下速度は波高に影響し、電極間距離の影響は本実験の条件では僅少で無視し得る。

(7) KCN-NaOH-Na₂SO₃ 基礎液による交流ポーラログラム法、直流ポーラログラム法ならびに脱銅後塩酸基礎液による直流ポーラログラム法の三方法の分析値は近似値を示すが、交流ポーラログラム法は基礎液条件下問題少なく、前処理に手を要さない点など現場分析法として優れている。

本実験については東京大学仁木助教授に御教示、御批判を頂いたことを感謝致します。

(昭和 32 年秋季ポーラログラム討論会、昭和 32 年春季鉱業協会会議において発表)

文 献

- 1) 仁木栄次：ポーラログラフイーの研究，2，146 (1954)；ポーラログラフイー，3，41 (1955)；化学の領域，10，203 (1956).
斎加実彦：本誌，7，253 (1958).
- 2) 品川睦明：“ポーラログラフ分析法”，p. 221.
石橋雅義，藤永太郎：“ポーラログラフ分析法”，p. 196 (1956)，(丸善).
I. M. Kolthoff, J. J. Lingane：“Polarography”，p. 330.
Louis Meites：“Polarographic Techniques”，p. 270.
D. J. Ferret, G. W. C. Milner：Analyst, 81, 193 (1956).

☆

Study on the analysis of lead in crude copper by A. C. polarograph. Kamiyiko ITSUKI, Fuku-nosuke SUZUKI, Fumio SATO (Osaka Refinery Mitsubishi Metal and Mining Co., Ltd.)

The analytical method for lead in crude copper has been studied with the use of an A. C. polarograph instrument of self-balancing A. C. bridge type, in the presence of copper. As supporting electrolyte, KCN-NaOH-Na₂SO₃ solution was chosen.

The optimum operating conditions were established with respect to the composition of supporting electrolyte, concentration of copper, temperature of electrolyte, superimposed voltage, and distance between electrodes. A suitable composition of supporting electrolyte was ascertained to be 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na₂SO₃ solution, and the effect of coexisting elements was found to be negligible.

The A. C. and D. C. polarograph methods were compared under certain conditions, and in every case, the A. C. method was more recommendable for routine work than the D. C. method.
(Received Aug. 2, 1958)

8-ヒドロキシキノリンによるインジウムの容量分析法*

松 前 鼎 一**

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中 (pH=4.4) でインジウムの 8-ヒドロキシキノリン (オキシシ) 塩を沈殿させ、インジウムと結合したオキシシを臭素酸滴定することにより、インジウムを間接定量する方法について検討した。この方法によって 5~25 mg のインジウムを 0.1 mg 以内の誤差で定量することができる。インジウムオキシシ塩の沈殿は 70~80°C に加温し少なくとも 2 時間熱成する必要がある。鉛、マンガ、カドミウムはほとんど妨害せず、スズが酒石酸塩として共存するときは、インジウムオキシシ塩の沈殿の熱成を妨げる。

1 緒 言

フェロシアンカリ溶液によるインジウムの電位差滴定法が Bray, Kirschman¹⁾ によって研究され、酢酸緩衝溶液中でジフェニルアミンを内部指示薬とする同じ方法が Hope, Ross および Skelly²⁾ によって報告されている。また Nimer, Hamm および Lee³⁾ は同じ試薬を用い電流滴定法によってインジウムを定量している。

最近, Flaschka と Amine^{4,5)} はエリオクロムブラック T を指示薬として EDTA でインジウムを滴定する方法を報告し, Cheng⁶⁾ は 1-(2-ピリジル-アゾ)-2-ナフトールを指示薬として, pH 2.3~2.5 および 7~8 で EDTA をもって, 微量のインジウムを迅速にしかも正

確に定量する方法について報告している。また中谷, 砂原⁷⁾ は同じ試薬による電流滴定法について述べている。

一方, Geilmann と Wrigge⁸⁾ は 8-ヒドロキシキノリンを用いるインジウムの重量分析を報告している。亜鉛, 鉄, 銅, ニッケルおよびマグネシウムなど多くの金属が 8-ヒドロキシキノリン (オキシシ) によって定量的に沈殿する。

オキシシは塩酸溶液中で容易に臭素化されるので, これらの沈殿はそれぞれの金属の容量分析法に利用されている⁹⁾。しかし, インジウムに対するこのような容量分析法はまだ報告されていない。

インジウムは酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中でオキシシによって次式にしたがって沈殿する。

* インジウムの定量分析的研究 (第 1 報)

** 名古屋工業技術試験所：名古屋市北区平手町 1 丁目