矩形波ポーラログラフ法による電解金中の ビスマス、銅および鉛の分析

齋 加実彦，西野 一雄*

矩形波ポーラログラフ法による電解金中のビスマス、銅および鉛の定量方法を検討し、金は塩酸溶液でエーテル処理により分離したのち、ビスマス、銅および鉛を 1*N* 塩酸溶液で同時定量して、良好な結果を得た。金中その他の不純分含有量は少量であって、酸ならびにエーテル処理をおこなった場合、ビスマス、銅および鉛定量上、その影響は問題とならない。本法は直流および交流ポーラログラフ法と比較し、分析値は一致し、試料消費量ならびに分析所要時間は少なく、実用上優れていることを認めた。

1 緒 論

精金中の不純分の定量をおこなう場合、従来の直流ポーラログラフ法によっては多量の試料を要し、分析試料費が高価となり、かつ前処理操作に長時間を要した。

試料の節減ならびに分析所要時間の短縮を目的とし矩形波ポーラログラフ法を検討した。

2 装置ならびに試薬

装置：柳本製作所製矩形波ポーラログラフ増感装置および P.B. 105 型直流ポーラログラフ組合せ装置、比較のためには P.B. 105 型直流ポーラログラフ装置、横河製交流ポーラログラフ装置を用いた。

試薬：硝酸、塩酸は和光純薬特級、エチルエーテルは和光純薬一級を用いた。

銅、鉛、亜鉛、溶液は品位 99.99% の各金属を、ビスマス溶液は品位 99.9% の金属を硝酸で溶解後、乾固して塩酸塩溶液としたものを用いた。鉄溶液は 99.9% の鉄を塩酸に溶解し、テルル、アンチモン溶液は 99.9% の金属テルル、金属アンチモンを硫酸で溶解後乾固し塩酸塩とし、ヒ素溶液は大阪工業試験所製亜ヒ酸を水酸化ナトリウムに溶解後塩酸溶液としたものを用いた。実験に使用した純金は造幣局製標準金（不純分は銀および銅のみが分光分析で、ごくわずかに認められる程度）である。

3 実 験

3.1 支持電解質の検討

既報¹⁾ 精銀中のビスマス、鉛の定量の場合と同様 1*N*

塩酸溶液を用いることとした。その他既報文²⁾³⁾ を参考として実験をすすめた。ビスマス、および鉛については検討済みであるので新たに銅について検討した。すなわち 1*N* 塩酸溶液 100 cc 中銅 5, 10, 15, 20, 25 μ をふくむ溶液をポーラログラフセルに分取し、窒素ガスを約 10 分間通じたのち -0.15 ~ -0.3 V 間のポーラログラムをとった。

銅の濃度と波高の関係は Fig. 1 のように部分的に直線であった。このさいの実験値は 5 回くりかえしの平均値を用い、測定精度は変動係数 2~7% で少量となるにしたがい精度は悪い。なおポーラログラムは Fig. 2 のとおりである。なお窒素ガスは内径約 2 mm のガラス管より 1 分間約 200 気泡程度の量を数分間通じた場合は、酸素波と考えられる妨害があった。通気 10 分でその影響は全く認められなかったので以降通気時間は 10 分間とした。これらの実験は水銀滴下時間は約 4 秒、1 秒間の水銀流出量はほぼ 0.95 mg の状態でおこなった。以降の実験においてもほぼ同様である。

Fig. 1 銅の濃度と波高との関係

* 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. 2 1N 塩酸 100 cc 中銅 10 γ のポーラログラム

3.2 ビスマス, 銅, 鉛相互の影響

1N 塩酸 100 cc 中のビスマス, 銅, 鉛の組合せを, 10 γ, 10 γ, 10 γ; 10 γ, 20 γ, 20 γ; 10 γ, 30 γ, 30 γ; 20 γ, 10 γ, 20 γ; 20 γ, 20 γ, 30 γ; 20 γ, 30 γ, 10 γ; 30 γ, 10 γ, 30 γ; 30 γ, 20 γ, 10 γ; 30 γ, 30 γ, 20 γ の 9 組の試料溶液を調整し, それぞれビスマス, 銅, 鉛のポーラログラムをとり, 相互の影響を検討した結果, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 にしめすように(各図の 3 コの最小波高は 10 γ の波高, 中の 3 コは 20 γ, 3 コの最大波高は 30 γ の波高をしめす) ビスマス, 銅, 鉛相互共存量の相違により影響されることなく, 各元素一定量の波高はほぼ一定値を示した. ただしこれらの値は 3 回くりかえし実験の平均値を用いた.

3.3 金の影響とその分離

3.3.1 金の影響 1N 塩酸 100 cc 中にビスマス, 銅, 鉛それぞれ 20 γ と金 50 γ, 100 γ あるいは 500 γ をふくむ溶液のポーラログラムをとり, 金の影響を検討した. その結果は Table I にしめすようにいずれも金の

Table I 金の影響

金共存量	被定量元素の波高 (mm)		
	ビスマス	銅	鉛
0	47	77	82
50	42	75	79
100	37	71	74
500	34	68	70

Fig. 3 ビスマスと銅の関係

Fig. 4 ビスマスと鉛の関係

Fig. 5 鉛と銅の関係

存在により波高は減少の傾向がある. ビスマスの場合その影響がもっとも大きい. これらの結果から金の分離の

必要を認めた。

3.3.2 金の分離 金はエチルエーテルにより分離することとし実験をすすめた。

(1) 純金 2g とビスマス, 銅, 鉛のおの 25 γ 相当量をふくむ 20 cc の水溶液に塩酸 (比重約 1.19) 8 cc を加え, ローテ式分液ロートにうつし入れ, エチルエーテル 50 cc を加えて十分にふりまぜ, しばらく静置後塩酸溶液層は下部のロートに流し入れ, ふたたびエチルエーテル 30 cc を加えて, 金をエーテル層に抽出する。さらに 2 回抽出操作をおこない酸液層を無色とする。酸溶液は 100 cc のメスフラスコにうつし入れ, 水を用いて正しく 100 cc とし, この溶液の一部を用いて窒素を通じて溶存酸素を追い出したのち, ポーラログラムをとり, ビスマス, 銅, 鉛の波高を測定した。ビスマス 25 γ の正しい波高 71mm に対し上記処理した場合 70mm となり, 銅の場合は 25 γ の正しい波高 53mm に対し 55 mm, 鉛の場合は 16mm に対し 17mm となり, いずれもエーテル分離処理をおこなっても正しい値に比較して大差ない結果を示している。この場合金 2g を用いて併行して全操作をおこない, 測定した空試験値はビスマス 0, 銅 3mm, 鉛 2mm で, これらの空試験値は実測値から減じて定量値とした。

上記方法中エーテル分離の際の溶液の酸濃度は最終溶液が約 1N 塩酸溶液とするよう定めたものである。

(2) 純金 2g とビスマス, 銅, 鉛をそれぞれ 5 γ , 10 γ , 15 γ , 20 γ , 25 γ ふくむ溶液について (1) と同様エーテルによる金分離操作をおこない, 金をふくまないビスマス, 銅, 鉛の単純試料溶液の場合と比較し, 波高と濃度との関係について検討した。その結果 Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8 に示すように金をエーテル分離操作した場合と, 金をふくまない試料について直接ポーラログラフをとった場合とでは, 波高と濃度との関係線は近似した線となっており, エーテル分離操作で金を分離して差しつかえないことを認めた。ただし (1)(2) の実験日は同一日ではない。

3.4 他元素の影響

金に含まれる不純分元素中ビスマス, 銅, 鉛の定量上問題となる元素としてテルル, ヒ素, アンチモンを対象とした。

(1) 1N 塩酸溶液 100 cc 中にビスマス, 銅, 鉛それぞれ 20 γ がふくまれる場合と同量のビスマス, 銅, 鉛にヒ素あるいはアンチモンあるいはテルル 20 γ 相当量加え, この溶液に硝酸溶液を加えて蒸発乾固したのち, 塩酸を加えてふたたび乾固し, 上記同様 1N 塩酸溶液と

Fig. 6 ビスマス濃度と波高との関係

—○— ビスマスのみをふくむ場合
- - -△- - - ビスマスと金をふくみ金はエーテルで分離処理をした場合

Fig. 7 鉛濃度と波高との関係

—○— 鉛のみをふくむ場合
- - -△- - - 鉛と金をふくみ金はエーテルで分離処理をした場合

Fig. 8 銅濃度と波高との関係

—○— 銅のみをふくむ場合
- - -△- - - 銅と金をふくみ金はエーテルで分離処理をした場合

して、ポーラログラムをとって比較したが、いずれも影響は認められなかった。

(2) ビスマス、銅、鉛が金、ヒ素、アンチモン、テルル、鉄、亜鉛と共存した試料溶液を酸処理ならびにエーテル処理をおこなった場合、共存他元素の影響を検討した。すなわちビスマス、銅、鉛、ヒ素、アンチモン、テルル、鉄、亜鉛がそれぞれ 10 γ 、20 γ 、30 γ ずつふくまれる 3 種の溶液に金をいずれも 2 g を加えて硝酸、塩酸混液 (1:3) を加えて金を溶解し、砂浴上で蒸発乾固したのち、塩酸 (比重約 1.19) 5 cc を加えて乾固をくりかえし、さらにこの操作をなお 1 回おこない塩酸塩とする。蒸発残分は水 20 cc と塩酸 (比重約 1.19) 8 cc とを加えて溶解し以下 3・3・2 と同様の操作をおこない金を分離してビスマス、銅、鉛のポーラログラムをとった。

その結果は Table II に示すように、ビスマス、銅、鉛はいずれも正しい波高と近似値を示した。これらの値は再現性十分とはいえないが、被定量元素量が微量であるので、上記程度の誤差は工業分析上許容し得るものと認めた。なお實際上精金中の他の不純分元素存在量はビスマス、銅、鉛に比較して非常に少なくそれらの影響は問題とならない。

Table II 合成試料のビスマス、銅、鉛定量値

存在量 (γ)	試料	被定量元素の波高 (mm)		
		ビスマス	銅	鉛
10	{ 合成試料 標準値	20	14	15
		21	16	15
20	{ 合成試料 標準値	54	40	35
		55	43	33
30	{ 合成試料 標準値	95	62	72
		98	67	79

3.5 精金中のビスマス、銅、鉛の定量

3.1~3.4 の実験結果から下記のとおり分析方法を設定して別法の分析値と比較した。

試料 5 g を硝酸 (比重約 1.40) 10 cc、塩酸 (比重約 1.19) 30 cc に溶解し、蒸発乾固する。塩酸 (比重約 1.19) 5 cc を加えて、ふたたび乾固しさらに 1 回この操作をくりかえす。塩酸 (比重約 1.19) 8 cc と水 20 cc とを加えて溶解し、分液ロートにうつし入れ、エーテル 50 cc を加えてふりまぜる。しばらく静置し、塩酸溶液相を別の分液ロートに流し入れたのち、エーテル 30 cc を加え、抽出操作をくりかえし、酸溶液が無色となるまでこの操作をくりかえす。酸溶液は 100 cc のメスフラスコにうつし入れ、標線まで水を加える。この溶液の一部を用い、溶存酸素を追い出したのち、0~-0.6V 間のポーラログラムをとりビスマス、銅、鉛を定量する。

別法の分析方法は下記のとおりである。

試料 30 g をとり塩酸、硝酸混液を加えて分解し、乾固する。残サは水で溶解後シュウ酸を加えて金を還元し、こしわけて分離する。ロ液は蒸発乾固し、砂浴上で強熱乾固したのち、乾固をくりかえし塩酸塩とする。温水を加えて溶解したのち、硫酸第二鉄アンモニウム溶液を加え、アンモニア水を加えてアンモニア性とし、生成した水酸化鉄などの沈殿はこしわける。ロ液は 1M 塩化アンモニウム-アンモニア溶液としたのち直流ポーラログラフ装置を用い、ポーラログラムをとり、銅を定量する。沈殿は塩酸に溶解し、塩酸ヒドラジンを加えて第二鉄を還元したのち、1N 塩酸溶液として交流ポーラログラフ装置を用いて、ポーラログラムをとりビスマスおよび鉛を定量する。本法と別法との分析値は Table III に示すようにほぼ一致した値となった。

本法は直流あるいは交流ポーラログラフ法に比較し、試料消費量は 1/6 で、分析所要時間も短縮し得られ、分析値は後者と一致した結果を示している。

Table III 本法と別法との分析値の比較

試料名	本 法			別 法		
	ビスマス (%)	銅 (%)	鉛 (%)	ビスマス (%)	銅 (%)	鉛 (%)
電解金 No. 1	0.0002	0.0005	0.0006	0.0002	0.0006	0.0005
No. 2	0.0002	0.0003	0.0006	0.0002	0.0003	0.0008

終りに臨み、平素種々御指導を賜わっている東京大学平野四蔵教授に感謝致します。

付記 実験中装置内部感度に関係ある部品は変った。

文 献

- 1) 斎 加実彦, 小林文二郎, 西野一雄: 本誌, 3, 804 (1959).
- 2) G. C. Barker, I. L. Jenkins: *Analyst*, 77, 685 (1952).
D. J. Ferrett, G. W. C. Milner: *ibid.*, 80, 132 (1955); 81, 506 (1956).
G. W. C. Milner, L. J. Slee: *ibid.*, 82, 139 (1957).
- 3) 斎 加実彦, 梶 照: 本誌, 8, 703 (1959).

☆

Analysis of bismuth, copper and lead in electrolytic gold by square wave polarography. Kamihiko ITSUKI and Kazuo NISHINO (Mitsubishi Metal and Mining Co, Ltd. Osaka Refinery)

Determination of bismuth, copper and lead in electrolytic gold by a square wave polarography has been investigated. Bismuth, copper and lead were separated from gold by ether extraction, and determined simultaneously by the square wave polarography in 1N hydrochloric acid solution.

The other impurities in electrolytic gold are

small in amount, and did not interfere with the determination of bismuth, copper and lead when the acid- and ether-treatment was adopted. It was confirmed that the square wave polarographic method has an advantage over D. C. and A. C. polarographic method for the determination of

bismuth, copper and lead in electrolytic gold, because by the square wave method the determination could be carried out on the smaller amount of sample, and also much rapidly, although both methods gave the same analytical result.

(Received Dec. 2, 1959)

連続電量滴定法による塩素イオンの定量および塩素イオン、臭素イオンの共存下におけるヨウ素イオンの定量*

高 橋 昭**

連続電量滴定装置を使用し、約 0.05M 過塩素酸酸性の約 0.4M 硝酸ナトリウム水溶液を試薬発生用電解液として用い、銀電極を陽極として電解して銀イオンを電流効率 100% で生成させ、この銀イオンによって、ハロゲンイオンの連続定量をおこなった。検知電極として銀電極と飽和甘汞電極を使用し、まず Cl^- 濃度の定量をおこなったが、次に AgCl , AgBr , AgI の溶解度積が異なるために、 Ag^+ によってハロゲンイオンの電位差滴定をおこなう場合、当量点における電位がそれぞれ Cl^- , Br^- , I^- の場合について異なる値を有することを利用し、適当な設定電圧を選ぶことにより、 Cl^- , Br^- の共存する I^- 濃度の連続測定をおこなったところ、 Cl^- , Br^- の影響をほとんど受けずに定量し得、満足すべき結果が得られた。

1 緒 言

硝酸塩の溶液を銀を陽極として電解する時、陽極溶解がおこり銀イオンを生ずる。この場合、銀イオン生成の電流効率が 100% となる条件を選ぶとき、電量銀滴定が可能であり、ハロゲンの定量が報告されている。

著者は、さきに試作した装置を用い、試薬発生用電解液（以下簡単に電解液と略記する）として過塩素酸酸性の硝酸ナトリウム水溶液を用い、銀を陽極として電解をおこなうときに生ずる銀イオンにより、塩素イオンの定量をおこなった。また、相生工業株式会社（千葉県長生郡長生村）においては、同地の地下カン水を原料としてヨウ素を製造しているが、地下カン水にはヨウ素イオンのほか塩素イオン、臭素イオンが含まれており、これらの妨害を受けずにヨウ素イオンのみを連続的に定量する方法が要求されている。そこで同社の御協力を得て、塩素イオン、臭素イオン共存下におけるヨウ素イオンの連続電量銀滴定法を研究し、満足すべき結果が得られたので報告する。

2 塩素イオンの連続定量

使用した装置は、既報^{2)~4)}のものと同一であるが、滴

* 連続電量滴定法の研究（第 5 報）

** 電気式化学計器研究所：武蔵野市吉祥寺

定部は Fig. 1 に示す構造のものを用いた。これは、前報²⁾ Fig. 1 と機能は同じであるが、全体を一体にまとめ、相当部分を硬質塩化ビニルで製作し、取扱い容易な構造としたものである。

電解液としては、約 0.4M 硝酸ナトリウム水溶液を用いたのであるが、銀を陽極として電解し、銀イオンを生

Fig. 1 The structure of titration part

- ① Supporting electrolyte ② Sample
- ③ Generating electrode (silver)
- ④ Auxiliary electrode (platinum)
- ⑤ Titration cell ⑥ Sensor electrode (silver)
- ⑦ Calomel electrode ⑧ Sintered glass
- ⑨ Agar salt bridge ⑩ Stirrer ⑪ Drain pipe