ポーラログラフによる鑄鉄中ビスマスの定量法*

太 田 一 男**

Kazuo Ota : Polarographic Determination of Bismuth in Cast-Iron (Determination of Small Amounts of Special Elements in Cast Iron, 4th Report). The fundamental conditions for polarographic determination of bismuth in 1 N sulfuric acid+0.1 N hydrochloric acid solution have been investigated and applied to the analysis of cast-iron. Bismuth shows well-developed polarographic wave having about -0.11 V vs. S.C.E. of half-wave potential. This supporting electrolyte is more preferable rather than 1 N sulfuric acid alone or 1 N hydrochloric acid. Other elements except antimony in cast-iron do not interfere. Antimony is removed by volatilization with hydrobromic acid in sulfuric acid medium. Preliminary separation of bismuth in the sample is carried out at 0.3~0.4 N acidity of nitric acid by coprecipitating with hydrous manganese dioxide, and the accompanying ferric iron is circumvented by reducing to ferrous state with hydrazine hydrochloride. The proposed method is suitable for 0.001~0.10 % of bismuth in cast-iron.

(Received July 15, 1959)

** トヨタ自動車工業株式会社技術部

* 1959年7月第79回学振第19委員会第1分科会に報告

I. 緒 言

銑鋼特に銑鉄中の Bi は従来考慮の対象にされていなかったため、その定量方法の報告は殆んどなく、ただ僅かに光度法として SnCl_2 還元-KI 直接発色法⁽¹⁾および H_2S 分離-KI 発色法⁽²⁾があるが、実験の結果前者は再現性が劣り、後者は H_2S の使用など操作上難点があつた。また最近オシログラフポーラログラフ法による報告⁽³⁾も見られるが、現在まだ実用には供し難い。

著者は通常の直流ポーラログラフにおいて Bi の半波電位が酸性溶液中で比較的正当であつて、往々にして Bi と共存し易い As, Sn, Pb などの半波電位から相当に離れている点に着目してこれら元素の共存においても Bi を定量することが可能であると推察されたのでポーラログラフ法により実験した。

また Bi の支持電解質としては Lingane⁽⁴⁾により $1\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ および $1\text{N} \cdot \text{HCl}$ が良好であると報告されているが、予備実験の結果、 $1\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 中では拡散電流部分へ移る時の屈曲がなだらかで定量に適せず、また $1\text{N} \cdot \text{HCl}$ 中では波形は良好であるが、Sb の影響を防止出来なかつたなどの障害が見られた。山崎⁽⁵⁾は粗鋼の分析において $1\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ に少量の HCl を加えることにより波形が良好になることを報告しているので、著者はこれを銑鉄分析に応用するため検討して好適条件を確立し、さらに MnO_2 分離を行つて実際銑鉄試料の分析操作を決定した。なお山崎は Bi, Sb の同時定量可能と発表しているが、実験の結果 Sb の存在は Bi の定量に大きな影響を与えたので、この分離法を研究し、Sb を除去して Bi の定量が旨く行えるようになった。

II. 基礎実験

1. 試薬および装置

(1) Bi 標準溶液($1\text{mL}=0.1\text{mg Bi}$): 横沢化学製高純度 Bi(記載純度 99.9997%) 0.100g を $\text{HNO}_3(1+1)20\text{mL}$ に溶解し、水を加えて正しく 1L にうすめる。

(2) その他の試薬: セラチン以外はすべて特級品を使用した。セラチンは国光製薄セラチンを使用した。

(3) 装置: 柳本ペン記録式ポーラログラフ PB-4 型

2. 操 作

50mL メスフラスコに Bi 標準溶液をとり、 MnSO_4 溶液 (20%) 5mL 、 $\text{H}_2\text{SO}_4(6\text{N})10\text{mL}$ 、 $\text{HCl}(3\text{N})2\text{mL}$ およびセラチン溶液 (0.5%) 1mL を加え、さらに水を加えて標線までうすめよく混和し、常法により窒素を通じて溶存酸素を除去する。ポーラログラフの両端電圧を 1V に調整したのち、 $0\sim 0.3\text{V}$ 間のポーラログラムを記録する。

- (1) W. Westwood and A. Mayer: *Chemical Analysis of Cast Iron and Foundry Materials*, (G. Allen) (1951), 76.
- (2) L. Silverman: *Iron Age*, **163**, [17](1949), 88.
- (3) R. C. Rooney: *Analyst*, **83**(1958), 83.
- (4) J. J. Lingane: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15** (1943), 583.
- (5) 山崎: 分析化学, **6**(1957), 422.

3. MnSO_4 量の影響

後記の如く MnO_2 共沈法により Bi と大部分の Fe との分離を行つたので、電解液中には相当量の MnSO_4 が支持電解質の一分成分として存在しており、その量の影響を検討した結果、Table 1 の如く $2\sim 10\text{mL}$ の間では無影響であつたので 5mL を用いることにした。

Table 1 Effect of MnSO_4 amount. (Bi $0.6\text{mg}/50\text{mL}$, sensibility $0.010\mu\text{A}/\text{mm}$, damping 1)

MnSO_4 (20%) added (mL)	Wave height (mm)
2	40.2, 39.8
5	39.7, 39.6
8	39.9, 39.5
10	39.4, 39.7

4. H_2SO_4 濃度の影響

2 の操作の測定条件において $\text{H}_2\text{SO}_4(6\text{N})$ 量のみを種々変化させて検討した結果、Table 2 の如く $1.0\sim 2.0\text{N}$ の間では無影響であつたので 10mL (約 1.2N) を用いることにした。 0.7N 以下では Bi の加水分解によるためカバラツキを生じた。

Table 2 Effect of H_2SO_4 concentration.

H_2SO_4 (6N) added (mL)	H_2SO_4 concentration (N)	Wave height (mm)
4	0.5	42.4, 43.2
6	0.7	42.5, 41.2
8	1.0	39.7, 39.5
12	1.5	39.8, 39.6
17	2.0	39.5, 39.4

5. HCl 濃度の影響

2 の操作の測定条件において $\text{HCl}(3\text{N})$ 量のみを種々変化させて検討した結果、Table 3 の如く $0.1\sim 0.3\text{N}$ の間では無影響であつたので 2mL (約 0.12N) を用いることにした。

Table 3 Effect of HCl concentration.

HCl (3N) added (mL)	HCl concentration (N)	Wave height (mm)
0	0	not adequate for determination
0.8	0.05	36.7, 36.2
1.7	0.10	39.4, 39.7
3.3	0.20	39.6, 39.5
5.0	0.30	39.8, 39.6
6.7	0.40	40.5, 39.9

6. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ 量の影響

後記の如く Fe^{+3} の還元を用いる $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ はポーラログラフ的に難還元性であり、その共存は妨害とならないはずであるが、念のためその影響を検討した結果、少くとも 1.0g までは無影響であつた。

7. Bi 量と波高との比例性

以上の実験により約 $1\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ + 約 $0.1\text{N} \cdot \text{HCl}$ の支持電解質が好適であることが判つたので、操作 2 により Bi 量と波高との比例性を検討した結果、後記 V-2 に示した如く良好なる比例関係が得られた。またポーラログラフ加電圧ドラムの両端電圧を通常行われている 2V に調整し

た場合は Fig.1 の如く残余電流部分がやや短かくて波高の測定が不便であつたので、1V に調整することにした

Fig.1 Effect of span voltage.

なお Bi の半波電位は約 -0.11V vs. S.C.E. であつた。

III. MnO_2 共沈法による Bi の分離について

鉄鋼中の成分をポーログラフ法で定量する場合、Fe が Fe^{3+} として存在する時は周知の如く加電圧 0 V 附近よりすでに $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の還元波が現れて妨害となるので、予め Fe^{2+} に還元してその還元電位を約 -1.4V 附近に移行するかまたは分離除去することが必要である。

鉄鋼中の微量成分を定量するには勢い試料採取量を多くする必要があるため、主成分として存在する多量の Fe を Fe^{2+} に保つことは実際上困難となり予め分離除去する方が得策である。この意味で著者は MnO_2 共沈法により Bi の分離を行った。またこの時一部共沈して来る Fe^{3+} は $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ により Fe^{2+} に還元しておくことにより妨害とならなかった。

次に MnO_2 による Bi の分離には酸性度が重要な因子であり、酸性度大なる時は Bi の不完全沈殿を来し、また小なる時は MnO_2 沈殿のコロイド性の増加を来すばかりでなく鉄の共沈量も大となつて口過性が悪くなる。 MnO_2 共沈による Bi の分離については粗銅⁽⁹⁾、Pb 地金⁽¹⁰⁾、Cu 地金、銅鉛鉱石類⁽¹¹⁾ に応用したものはあるが、鉄鋼中の Bi を対象とした報告は見当たらないので、電解 Fe を種々の $\text{HNO}_3(1+2)$ で溶解し Bi 標準溶液を添加して酸性度を検討した結果は Table 4 の如く遊離 HNO_3 0.3~0.4N の状態が良好であつた。

Table 4 Effect of acidity on Bi separation with MnO_2 coprecipitation in the presence of 2 g of electrolytic iron.

$\text{HNO}_3(1+2)$ added (mL)	Approximate acidity of free HNO_3 (N)	Bi added (mg)	Bi determined (mg)
70	0.5	0.60	0.55, 0.58
60	0.4	0.60	0.59, 0.58
55	0.3	0.60	0.58, 0.61
50	0.2	0.60	0.61*, 0.60*

* Separation of Bi is complete, while filtration of precipitate is rather unfavorable.

(6) JIS H 1121(1956) 鉛地金分析方法。

(7) S.Kallman and F.Pristera: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**(1941), 8.

IV. 共存元素の影響

鉄鋼中に存在する元素で MnO_2 分離により Bi と共沈することが考えられる元素につき II・2 の操作においてそれぞれの金属の溶液を添加してその影響を検討した。

1. As, Sn および Pb の影響

As, Sn および Pb は半波電位が Bi と相当離れているので無影響であることが予想されるが、実験の結果も Table 5 の如くそれぞれ 3 mg までは無影響であつた。従つて普通鉄鋼中に存在する程度ではその影響を考慮する必要はない。

Table 5 Effect of As, Sn and Pb. (Bi 0.6 mg/50 mL)

Element added (mg)	Weight ratio of element for 2 g of sample (%)	Wave height of Bi (mm)
0	0	39.5, 39.7
As ³⁺ 3	0.15	39.4, 39.8
Sn ⁴⁺ 3	0.15	39.8, 39.4
Pb ²⁺ 3	0.15	39.1, 39.5

2. Sb の影響

Sb は Sb^{3+} の状態で存在する時には無影響である⁽⁹⁾との報告もあるが、実験の結果では Sb^{3+} , Sb^{5+} とともに Table 6 の如く影響が著しかつたので除去する必要を認めた。

Table 6 Effect of Sb. (Bi 0.3 mg/50 mL)

Amount added (mg)	Weight ratio of Sb for 5 g of sample (%)	Wave height of Bi (mm)
0	0	19.5, 19.2
Sb^{3+} 0.3	0.006	16.4, 16.6
Sb^{5+} 0.3	0.006	25.4, 26.7

Fig.2 Effect of Sb^{5+} on Bi wave.

すなわちいずれも 0.3 mg 共存の場合 Sb^{3+} は Bi の波高を減少させ Sb^{5+} は増大させるばかりでなく、Fig.2 の如く拡散電流部分に移る屈曲部の波形を不良にした。

次に Sb を除去するには種々の方法があるが、著者が先にホワイトメタル分析のさいに用いて好結果を得た H_2SO_4 中における HBr 揮散^{(9)~(13)}によることとし、次の操作によりその効果およびそのさいの Bi の揮散による損失の有無を検討した結果、Table 7 の如く Bi は揮散することなく Sb が揮散し得ることを認めた。この操作により As および Sn

果およびそのさいの Bi の揮散による損失の有無を検討した結果、Table 7 の如く Bi は揮散することなく Sb が揮散し得ることを認めた。この操作により As および Sn

(8) J.A.Scherrer: J.Research Natl. Bur. Standards, **16**(1936), 255.

(9) J.I.Hoffman, G.E.F.Lundell: ibid, **22**(1939), 465.

(10) 太田: 分析化学, **2**(1953), 439.

(11) 太田: 分析化学, **5**(1956), 3.

(12) 太田, 森: 分析化学, **5**(1956), 442.

(13) 太田: 分析化学, **7**(1958), 162.

も Sb と同時に揮散除去される。

すなわち 100mL ビーカーに $\text{H}_2\text{SO}_4(6\text{N})20\text{mL}$, Bi 標準溶液, Sb^{3+} 溶液および MnSO_4 溶液 (20%)5mL を加え加熱蒸発し白煙が激しく発生するようになれば放冷し, $\text{HBr}(40\%)2\text{mL}$ を注意して加え, 再び加熱して蒸発乾固する。放冷後 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ 0.5g および水 20mL を加えてしばらく加熱しさらに $\text{H}_2\text{SO}_4(6\text{N})10\text{mL}$ を加えて再び加熱し, $\text{HCl}(3\text{N})2\text{mL}$ を加えたのち, 以下 II-2 に準じてポーラログラムを記録した

Table 7 Volatilization of Sb with H_2SO_4 -HBr treatment. (Bi 0.3 mg/50 mL)

Sb ³⁺ added (mg)	Wave height of Bi (mm)	Procedure
0	19.5, 19.2	without treatment
0	19.4, 19.7	with treatment
0.3	19.6, 19.4	ditto

なお 1N・HCl 支持液の場合には Sb^{+5} の存在は $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ 加熱によつても高値を得るのみならず, HCl 濃度が比較的強い場合 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ への空気酸化反応が起り易く, ポーラログラムの振巾が大になつて波高の測定に不便を来すことがあるので, 鉄鋼試料の場合には 1N・HCl よりも 1N・ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{N} \cdot \text{HCl}$ の方が望ましい。

3. Fe の 影 響

前記 III に示した如く大量の Fe は MnO_2 処理によつて Bi と分離されるが, わずかに Bi と共に MnO_2 で共沈した Fe^{3+} は妨害となるので $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ を用いて前記 2. の操作により予め Fe^{2+} に還元しておくことにした。

この操作において $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ は酸性度が余り強いと還元作用を行わないので, H_2SO_4 白煙後は乾固して遊離酸を除去する操作をとつた。また $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ の代りに $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ も用い得るが, 後者は溶解度が小さいため多量の結晶性沈降物を生じてあとの操作が困難になるのでその使用は得策でない。この還元処理により 100 mg の Fe 共存も無影響であつた。

V. 実際試料に対する分析操作および分析結果

1. 操 作

以上の検討実験により基礎的諸条件が明らかとなつたので分析操作を次のように規定した。

試料(備考1)を 300 mL ビーカーにはかりとり, $\text{HNO}_3(1+2)$ (備考1)を加え加熱分解する。煮沸して NO など除去したのち KMnO_4 溶液 (3%) を滴下して紅色を呈せしめる。つぎに H_2O_2 水 (3%) を滴下して紅色を消失させるとともに MnO_2 沈殿がある時は溶解する。水を加えて約 150 mL にうすめ, 迅速口紙で口過する。残渣に Bi を含有する時は温 $\text{HNO}_3(1+100)$ で洗浄し, ルツボに入れ加熱灰化後, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ とともに融解し, 口液に合する。

口液は 500mL ビーカーに受け, 温水を加えて約 300mL にうすめる (この時遊離 HNO_3 濃度は約 0.3~0.4 N に

なる)。 MnSO_4 溶液 (20%) 5 mL を加え, 加熱煮沸しながら KMnO_4 溶液 (3%) 5mL を数回に分けて加える。数分間煮沸して MnO_2 を沈殿させ, 加熱をやめて約 5 分間放置後口過し温湯で洗浄する。

口紙上の沈殿は水を吹きつけて出来るだけもとのビーカーに移す。口紙上にさらに $\text{H}_2\text{SO}_4(1+5)$ 20 mL と H_2O_2 水 (30%) 数滴との混合温湯溶液を滴下して沈殿を完全に溶解したのち温湯で洗浄する。

溶液は加熱して約 20~30 mL になるまで蒸発し 100 mL ビーカーに移し再び加熱蒸発し, 白煙が激しく発生するようになれば加熱をやめて放冷する。HBr(40%)2mL を注意して加え, さらに加熱して蒸発乾固する。放冷後, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ 0.5~1.0g および水 20mL を加え加熱溶解するとともに Fe^{3+} を還元する。 $\text{H}_2\text{SO}_4(6\text{N})10\text{mL}$ を加え引き続きしばらく加熱したのち冷却する。

50mL メスフラスコに移し入れ, $\text{HCl}(3\text{N})2\text{mL}$ およびゼラチン溶液 (0.5%) 1 mL を加えさらに水を加えて標線までうすめよく混和し, 一部を電解ビンに移し入れ, 常法により窒素ガスを通して溶存酸素を除去する。ポーラログラムの両端電圧を 1V に調整したのち, 0~-0.3V 間のポーラログラムを記録して Bi の波高(備考2)を測定し, 検量線(備考3)より含有量を求める。

備 考

(1) 試料採取量および $\text{HNO}_3(1+2)$ 添加量は Table 8 による。

Table 8 Weight of sample taken and amount of $\text{HNO}_3(1+2)$ added.

Content of Bi (%)	Sample taken (g)	$\text{HNO}_3(1+2)$ added (mL)
Less than 0.02	5	110
0.02~0.05	2	60
0.05~0.10	1	40

(2) この方法における Bi の半波電位は約 -0.11V vs. S.C.E. である。

(3) 検量線の作成: 50 mL メスフラスコに Bi 標準溶液 (1mL=0.1 mg Bi) 0~10 mL をとり, MnSO_4 溶液 (20%) 5mL, $\text{H}_2\text{SO}_4(6\text{N})10\text{mL}$, $\text{HCl}(3\text{N})2\text{mL}$ およびゼラチン溶液 (0.5%) 1 mL を加え, さらに水を加えて

Fig.3 Working curve.

標線までうすめ本文に準じて操作し, Bi 量と波高との関係線をえがき検量線とする。

2. 結 果

(1) 検量線 Bi 量と得られた波高との関係は Fig.3

Table 9 Reproducibility of the proposed method.

Pig iron* taken (g)	Bi added		Bi determined	
	(mg)	(%)	(mg)	(%)
5	0.30	0.0060	0.29	0.005 _a
			0.30	0.006 _o
2	0.60	0.030	0.58	0.029
			0.59	0.030
1	0.80	0.080	0.78	0.078
			0.77	0.077

* Free from Bi. Chemical composition: T.C.
3.40 %, Si 1.40 %, Mn 0.15 %, P 0.038 %, S 0.023 %, Cu 0.003 %, Sb 0.006 %, Sn 0.001 %, As 0.001 %, Pb nil.

の如くであり、これにより 0.001~0.10% Bi の定量が可能である。

(2) 結 果 Bi を含有する標準試料は発売されていないので、木炭銑 (Bi 不含) に種々量の Bi 標準溶液を加えて、前記 1 の操作により分析してその再現性を検討した結果は Table 9 の如く良好であつた。

VI. 結 び

(1) Bi のポーラログラフ法による基礎条件を明らかにして鑄鉄中の Bi の定量方法を決定した。

(2) 鉄鋼試料については Bi の支持電解質は 1N・H₂SO₄ + 0.1 N・HCl が好適であり、半波電位約 -0.11V vs. S.C.E. を有する良好な還元波を示し定量に適することを認めた。

(3) 共存元素の影響を検討した結果、Sb 以外は鑄鉄中に含有される程度の量では無影響であつた。Sb は僅かでも影響があるので、H₂SO₄-HBr 揮散により除去するのが好適であつた。

(4) Bi を大量の Fe から分離するには 0.3~0.4N・HNO₃ 酸性における MnO₂ 共沈法によるのが良好であり、そのさい随伴して来る少量の Fe は N₂H₄・2HCl で還元することにより無影響とした。

(5) 本法によれば鑄鉄中 0.001~0.10% Bi の定量が可能である。

終りにのぞみ社外発表を許可された当社梅原重役、知久技術部長、入谷次長ならびに原稿の御校閲を頂いた名古屋大学教授武内先生に深甚なる謝意を表する次第である。また実験に協力された鈴木君に併せて感謝する。