フェロタンングステン中の銅およびビスマスの定量*

榊

隆**

Takasi Sakaki: On the Determination of Copper and Bismuth in Ferro-Tungsten. This experiment was conducted for the purpose of establishing a method for a simple and accurate quantitative analysis of copper and bismuth in ferro-tungsten. First of all, the precipitation condition for copper and bismuth when using thionalide, a reagent in lieu of hydrogen sulfide, was studied. Next, the effect of the elements coexisting at the time of Cu-DDTC Method and BiI_4^- Method was observed.

Thionalide is easier to handle and higher in separation accuracy compared with hydrogen sulfide.

The thionalide complex salt of copper and bismuth will form quantitatively in a short period in a 1 to 2 N sulfuric acid solution containing tartaric acid. These complex salts are readily filtered, and the filtered precipitation can be washed with distilled water. As for the Cu-DDTC Method, there is no significant effect even if 0.5 mg each of antimony, tin, arsenic and lead, and 10 mg of tungsten are contained in the separated sample solution. The existence of bismuth will be harmful.

However, if the determination of bismuth is performed, and corrections are made, it will not be necessary to separate the bismuth.

In the BiI_4^- Method, there is no significant effect even in case 5 mg of copper and 0.5 mg each of antimony, tin, arsenic, and lead are contained in the separated solution.

As a result of the experiment, the author was able to establish an analysing method which can be done in only one-third of the time required by the JIS Method and has a comparatively high accuracy. A quantitative analysis of copper and bismuth in actual samples were performed and satisfactory results were obtained.

(Received May 9, 1963)

I. 緒 言

フェロタンングステン中の銅およびビスマスの定量法として一般に用いられている方法は、硫化水素による分離定量法⁽¹⁾であるが、この方法は操作が繁雑で長時間を要し、精度も余りよくない。そこで Berg⁽²⁾ や Mukhina ら⁽³⁾ によ

つて研究されている硫化水素に代る沈殿試薬としてのチオナリドによる銅およびビスマスの沈殿条件を検討して、フェロタンングステン中の銅およびビスマス定量への応用を試み、さらに沈殿分離後の両元素の定量には Cu-DDTC 錯塩 CCl_4 抽出吸光光度法⁽¹⁾、および BiI_4^- 吸光光度法⁽¹⁾をそれぞれ用いることとしてこれらの方法におけるビスマス、銅、

** 日本特殊鋼株式会社研究所 (Japan Special Steel Co., Ltd., Research Laboratory, Tokyo)

* 1963 年 4 月本会東京大会に発表

(1) JIS G.1316(1960) フェロタンングステン分析方法

(2) R. Berg: Z. anal. Chem., **115** (1939), 205.

(3) Z. S. Mukhina, I. A. Zhemchuzhnaya, G. S. Kotova: J. Anal. Chem. USSR., **17** (1962), 170.

アンチモン、スズ、ヒ素、鉛、タングステンなどの影響を検討し、操作の簡略化と精度の向上を図つた。その結果、JIS 法の約 1/3 の所要時間で、しかも比較的精度よく定量し得る方法を確立することができたので報告する。

II. 試薬および装置

1. 試薬

(1) 銅標準溶液 (1 mL = 0.1 mgCu): 金属銅 (99.95%) 1.0000 g を硝酸 (1+1) 10 mL を用いて加熱分解し、硫酸 (1+1) 10 mL を加えて白煙処理し、冷却後水で正確に 1 L にうすめて標準原液を調製し、さらにこれを正確に 10 倍うすめて標準溶液を調製した。

(2) ビスマス標準溶液 (1 mL = 0.1 mgBi): 金属ビスマス (99%) 0.1010 g を硝酸 (1+1) 10 mL を用いて加熱分解し、冷却後水で正確に 1 L にうすめて標準溶液を調製した。

(3) チオナリド酢酸溶液 (2%): 特級チオナリド 2 g に酢酸 100 mL を加え湯浴中で加温して溶解し調製した。

(4) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 (1%): 特級ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (以下 DDTC と略記) 1 g を 100 mL の水に溶解し調製した。この溶液は使用のつど調製し、ろ過して使用した。

その他実験にはすべて特級試薬を使用した。

2. 装置

コタキ製光電管比色計 5 号 D 型

III. 基礎実験

1. 実験のための操作

電解鉄 2 g を 300 mL のビーカーにはかりとり、これに銅およびビスマス標準溶液の一定量を別々に加えたのち硝酸 (1+1) 20 mL を用いて加熱分解し、硫酸 15 mL を加えて白煙処理し冷却する。水を加えて塩類を溶解したのち酒石酸 10 g を加え、アンモニアで中和しその過剰 5 mL を加える。硫酸 (1+1) を加えて酸性とし、水で液量を約 200 mL としたのち冷却する。これにチオナリド酢酸溶液 (2%) 20 mL を加えて沈殿を生成させたのちろ紙 (6 種) を用いてろ過し水で洗浄する。沈殿をろ紙とともにもとのビーカーに移し、硫酸 10 mL を正確に加え、さらに適量の硝酸を加えて加熱しろ紙その他を分解し、白煙処理して酸化窒素を除去する。冷却後水で正確に 100 mL とし試料溶液とする。

(1) 銅の定量

10 mL を分液ロートに分取し、クエン酸溶液 (20%) 5 mL およびアンモニア水 10 mL を加え冷却したのち DDTC 溶液 (1%) 10 mL を加えて Cu-DDTC 錯塩を生成させる。四塩化炭素 10 mL を加えて 1 分間振とうしたのち下相の四塩化炭素相を乾燥ろ紙を用いてろ過し、その一部を 10 mm のセルにとり S₄₅ のフィルターを用いて吸光度を測定し、検量線より銅量を求める。

(2) ビスマスの定量

25 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸銅溶液 (0.1%) 5 mL、硫酸 (1+3) 5 mL および約 40°C の水 35 mL を加えたのちヨウ化カリウム溶液 (10%) 10 mL および次亜リン酸ナトリウム溶液 (25%) 10 mL を加えてふりまぜ、冷却後水で標線までうすめてよくふりまぜ、室温にて 30 分間放置する。乾燥ろ紙を用いてろ過しその一部を 50 mm のセルにとり S₄₅ のフィルターを用いて吸光度を測定し、検量線よりビスマス量を求める。

(3) 検量線の作成

銅定量用: 銅標準溶液 0.5~5 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸 (1+1) 20 mL を加えて水で正確に 100 mL とする。これより 10 mL を分液ロートに分取し、以下 (1) の操作にしたがつて処理し吸光度を測定する。別に試薬のみの空実験値を求めて差引き銅量と吸光度との関係性を求め検量線とする。

ビスマス定量用: ビスマス標準溶液 2~20 mL をビーカーに分取し、硫酸 10 mL を正確に加え白煙処理したのち冷却し、水で正確に 100 mL とする。これより 25 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、以下 (2) の操作にしたがつて処理し吸光度を測定する。別に試薬のみの空実験値を求めて差引きビスマス量と吸光度との関係性を求め検量線とする。

2. チオナリドによる銅およびビスマスの沈殿条件

(1) 硫酸 (1+1) 添加量の影響

アンモニアで中和したのちの硫酸 (1+1) 添加量の影響について実験を行なつた。結果は Table 1 に示すように 10~25 mL 添加しても影響はなく、いづれも定量的に沈殿することを確認した。したがって硫酸 (1+1) の添加量は 20 mL (約 2 N) とした。

Table 1 Effect of the amount of sulfuric acid added.

Element	Cu, Bi added (mg)	H ₂ SO ₄ (1+1) added (mL)	Absorbance	Cu, Bi found (mg)	Difference (mg)
Cu	0.20	10	0.320	0.208	+0.008
		15	0.310	0.200	0
		20	0.310	0.200	0
		25	0.310	0.200	0
Bi	0.50	10	0.215	0.500	0
		15	0.210	0.490	-0.010
		20	0.215	0.500	0
		25	0.215	0.500	0

(2) チオナリド添加後の放置時間の影響

チオナリドを添加して沈殿を生成させたのちの放置時間の影響について実験を行なつた。結果は Table 2 に示すように添加直後は沈殿が凝集せず、ろ過が不可能であつたが 3 分間よく振とうすれば銅およびビスマスとも完全に沈殿することを確認した。

(3) 液温の影響

沈殿生成時の液温の影響について実験を行なった。結果は Table 3 に示すように 5°~50°C において一定の値が得られ影響のないことを確認した。したがって室温で操作することにした。

Table 2 Effect of time after the addition of thionalide solution.

Element	Cu, Bi added (mg)	Time (min)	Absorbance	Cu, Bi found (mg)	Difference (mg)
Cu	0.20	0.5	—	—	—
		3	0.310	0.200	0
		5	0.305	0.198	-0.002
		10	0.300	0.195	-0.005
		15	0.310	0.200	0
		20	0.310	0.200	0
Bi	0.50	0.5	—	—	—
		3	0.220	0.510	+0.010
		5	0.210	0.490	-0.010
		10	0.220	0.510	+0.010
		15	0.215	0.500	0
		20	0.220	0.510	+0.010

Table 3 Effect of the temperature of the solution when forming of the complex salts.

Element	Cu, Bi added (mg)	Temperature (°C)	Absorbance	Cu, Bi found (mg)	Difference (mg)
Cu	0.20	5	0.315	0.203	+0.003
		10	0.305	0.198	-0.002
		20	0.310	0.200	0
		30	0.300	0.195	-0.005
		50	0.310	0.200	0
Bi	0.50	5	0.220	0.510	+0.010
		10	0.210	0.490	-0.010
		20	0.215	0.500	0
		30	0.220	0.510	+0.010
		50	0.220	0.510	+0.010

Table 4 Effect of the amount of thionalide solution added.

Element	Cu, Bi added (mg)	Thionalide added (mL)	Absorbance	Cu, Bi found (mg)	Difference (mg)
Cu	2.00	5	0.565	1.88	-0.12
		10	0.595	1.98	-0.02
		15	0.605	2.02	+0.02
		20	0.605	2.02	+0.02
		25	0.595	1.98	-0.02
Bi	2.00	5	0.810	1.94	-0.06
		10	0.830	2.00	0
		15	0.840	2.04	+0.04
		20	0.830	2.00	0
		25	0.830	2.00	0

(4) チオナリド酢酸溶液 (2%) 添加量の影響

前記の実験はチオナリド酢酸溶液 (2%) の添加量を 20 mL に規定して行なったものであるが、その添加量の影響について銅およびビスマスをそれぞれ 2.00 mg 含有する試料溶液を用い実験を行なった。結果は Table 4 に示すように 5 mL では銅およびビスマスとも若干低値を示すが 10 mL 以上添加すれば完全に沈殿することを確認した。した

がチオナリド酢酸溶液 (2%) の添加量は安全性を考慮して 20 mL とした。

(5) 洗浄液の影響

チオナリドによる銅およびビスマスの沈殿を蒸留水および硫酸 (1+100) 100 mL 中に 酒石酸 1 g を含む 溶液でそれ

Table 5 Effect of washing solution at the time of filtering of the complex salts.

Element	Cu, Bi added (mg)	Washing solution	Absorbance	Cu, Bi found (mg)	Difference (mg)
Cu	0.20	Distilled water	0.315	0.203	+0.003
		Sulfuric acid (1+100) containing tataric acid	0.310	0.200	0
Bi	0.50	Distilled water	0.220	0.510	+0.010
		Sulfuric acid (1+100) containing tataric acid	0.220	0.510	+0.010

ぞれ洗浄しその影響を検討した。結果は Table 5 に示すようにいずれも良好な結果が得られた。したがって沈殿は蒸留水を用いて洗浄することにした。

3. 銅 および ビスマスの 定量 条件

(1) 共存元素の影響

チオナリドにより沈殿分離した銅およびビスマスは Cu-DDTC 法および BiI₄ 法によりそれぞれ定量することにし、これらの方法における共存元素の影響について改めて実験を行なった。結果は Table 6 および 7 に示すように Cu-DDTC 法においてはビスマスは妨害するが、アンチモン、スズ、ヒ素、鉛は分取した試料溶液中にそれぞれ 0.5 mg、タングステンは 10 mg 共存しても影響はなく、BiI₄ 法においては直接法および抽出法とも分取した試料溶液中に銅は 5 mg、アンチモン、スズ、ヒ素、鉛はそれぞれ 0.5 mg、タングステンは 10 mg 共存しても影響は認められなかった。

Table 6 Effect of the coexisting elements on the Cu-DDTC method.

Cu added (mg)	Element added (mg)	Absor- bance	Cu found (mg)	Difference (mg)
0.20	Bi 0.1	0.370	0.240	+0.040
	Sb 0.5	0.310	0.200	0
	Sn 0.5	0.305	0.198	-0.002
	As 0.5	0.310	0.200	0
	Pb 0.5	0.305	0.198	-0.002
	W 10	0.305	0.198	-0.002

(2) 銅定量時のビスマスの影響除去について

銅を DDTC 法により定量する場合、ビスマスが妨害することは Table 6 に示した通りであるが、JIS 法⁽¹⁾におい

てはその影響を除去するため Fe^{3+} を添加しアンモニア性としてビスマススを共沈させて分離しロ液から銅を定量して

Table 7 Effect of the coexisting element on the BiI_4^- method.

Method	Bi added (mg)	Element added (mg)	Absorbance	Bi found (mg)	Difference (mg)
Direct method	0.50	Cu 5	0.215	0.500	0
		Sb 0.5	0.215	0.500	0
		Sn 0.5	0.215	0.500	0
		As 0.5	0.215	0.500	0
		Pb 0.5	0.215	0.500	0
		W 10	0.220	0.510	+0.010
Extraction method	0.20	Cu 5	0.210	0.196	-0.004
		Sb 0.5	0.205	0.190	-0.010
		Sn 0.5	0.215	0.200	0
		As 0.5	0.210	0.196	-0.004
		Pb 0.5	0.205	0.190	-0.010
		W 10	0.215	0.200	0

いる。しかし沈殿分離に長時間 (3~5 時間) を要するのでビスマス共存のまま銅を定量することの適否について実験を行なった。その結果、Bi-DDTC 錯塩 CCl_4 溶液は安定で、その吸収は S_{43} のフィルターを用いた場合非常に小さく、また Cu-DDTC 錯塩の生成条件において Bi-DDTC 錯塩も定量的に生成されビスマス量と吸光度との関係は 0~150 γ Bi において直線的であることを確認した。以上の結果よりビスマスを分離せず、Cu+Bi-DDTC 錯塩の吸光度を求めたのちビスマスを定量して補正することにより、銅の定量が可能であることが判明したので操作が簡単な補正法を用いることにした。

IV. 分 析 操 作

以上の実験結果から分析操作をつぎのように定めた。試料 2 g を白金皿にはかりとり、硝酸 20 mL を加えてこれにフッ化水素酸 (46%) を少量づつ加え、静かに加熱して分解する。硫酸 15 mL を加え加熱して蒸発し濃厚な硫酸白煙を発生させて硝酸を除去し冷却する。水を用いて 300 mL のビーカーに洗い移し、白金皿はアンモニア水 (1+1) 5 mL、硫酸 (1+1) 5 mL および水で洗い主液に合せる。これに酒石酸 10 g を加えて溶解したのちアンモニア水を加えて中和し、さらにその過剰 5 mL を加え加熱してタングステン溶解する。冷却後硫酸 (1+1) 20 mL を加え水で液量を約 200 mL としたのちこれにチオナリド酢酸溶液 (2%) 20 mL を滴加して沈殿を生成させる。よく振とうして沈殿を凝集させたのち少量のロ紙パルプを加えロ紙 (6 種) を用いてロ過し水で 7~8 回洗浄する。

沈殿をロ紙とともにもとのビーカーに移し硫酸 10 mL を正確に加えたのち適量の硝酸を加えて加熱し硫酸白煙を発生させ、さらに硝酸を滴加してロ紙その他を分解する。冷却後少量の水を加え、再び加熱して硫酸白煙を発生させ酸化窒素を完全に除去する。冷却後約 50 mL の水を加え再び冷却したのち水で正確に 100 mL とする。

1. 銅 の 定 量

1~10 mL を分液ロートに分取し、クエン酸溶液 (20%) 5 mL およびアンモニア水 10 mL を加えて冷却したのち DDTC 溶液 (1%) 10 mL を加えてふりまぜ、四塩化炭素 10 mL を加え 1 分間浸とうする。下相の四塩化炭素相を乾燥ロ紙を用いてロ過し、その一部をセルにとり 430 $\text{m}\mu$ (または S_{43} のフィルター使用) における吸光度を測定する。ビスマス量を求めて吸光度を補正し、あらかじめ作成してある検量線を用いて銅量を求める。

2. ビスマスの定量

(1) 直接法 (0.03% 以上)

25 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸銅溶液 (0.1%) 5 mL、硫酸 (1+3) 5 mL および約 40°C の水 35 mL を加えたのちヨウ化カリウム溶液 (10%) 10 mL および次亜リン酸ナトリウム溶液 (25%) 10 mL を加え、冷却後水で正確に 100 mL とし 30 分間放置する。乾燥ロ紙を用いてロ過し、その一部をセルにとり 450 $\text{m}\mu$ (または S_{45} のフィルター使用) における吸光度を測定する。別に試薬のみの空実験値を求めて差引きあらかじめ作成してある検量線を用いてビスマス量を求める。

(2) 抽出法 (0.03% 以下)

25 mL を分液ロートに分取し、(1) と同様に処理してヨウ化ビスマスを生成させ、20 分間放置する。イソアミルアルコール 20 mL を加え 1 分間振とうしたのち 10 分間放置する。下相の水溶液相を捨てたのちイソアミルアルコール相を乾燥ロ紙を用いてロ過し、その一部をセルにとり 450 $\text{m}\mu$ (または S_{45} のフィルター使用) における吸光度を測定する。別に試薬のみの空実験値を求めて差引きあらかじめ作成してある検量線を用いてビスマス量を求める。

3. 検 量 線 の 作 成

(1) 銅定量用検量線

銅標準溶液 0.5~5 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸 (1+1) 20 mL を加え水で正確に 100 mL とする。これより 10 mL を分液ロートに分取し、以下 1. の操作にしたがって処理し吸光度を測定する。別に試薬のみの空実験値を求めて差引き銅量と吸光度との関係を求め検量線とする。

(2) 銅補正用検量線

ビスマス標準溶液 1~10 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、以下 (1) の操作にしたがって処理しビスマス量と吸光度との関係を求め検量線とする。

(3) ビスマス定量用検量線

ビスマス標準溶液 1~20 mL をビーカーに分取し、硫酸 10 mL を正確に加え加熱して白煙を発生させたのち冷却し、水で正確に 100 mL とする。

直接法: 25 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、以下 2. (1) の操作にしたがつて処理し吸光度を測定する。別

る。別に試薬のみの空実験値を求めて差引きビスマス量と吸光度との関係を求め検量線とする。

上記の操作により作成した検量線の一例を Fig.1 および Fig.2 に示した。

Fig. 1 Calibration curves of copper.

Fig. 2 Calibration curves of bismuth.

V. 実 際 試 料 中 の 銅 お よ び ビスマスの定量結果

日本鉄鋼標準試料 16 号 フェロタングステンに銅 およびビスマス標準溶液の一定量を添加し、上記の分析操作によりそれぞれ定量し JIS 法⁽¹⁾による定量結果と比較した。結果は Table 8 に示すように JIS 法による定量結果に比しいずれも優れた結果が得られた。

VI. 結 言

(1) チオナリドによるフェロタングステン中の銅およびビスマスの沈殿条件を検討し、さらに Cu-DDTC 法および BiI₄ 法における共存元素の影響を検討し、分析操作を規定した。

(2) 沈殿試薬としてのチオナリドは硫化水素に比し取扱いが簡単で、分離精度も優れている。

(3) 銅およびビスマスのチオナリド錯塩は酒石酸共存の 1~2 N 硫酸酸性溶液中において定量的に、しかも短時間のうちに生成され、これらの錯塩は口過が容易で、沈殿は蒸留水を用いて洗浄することができた。

(4) Cu-DDTC 法により銅を定量する場合、ビスマスが共存すると妨害するが、これを分離せず Cu+Bi-DDTC 錯塩の吸光度を求めたのちビスマスを定量して補正することにより精度よく定量することができた。

Table 8 Results of the determination of copper and bismuth in the actual samples.

Sample	Sample taken (g)	Cu			Bi			
		Added (%)	Recommended method (%)	JIS method (%)	Added (%)	Recommended method		JIS method
						Direct method (%)	Extraction method (%)	
Japan Iron and Steel Standard Sample No.16 (Ferro-Tungsten)	2.0000	0	0.059 0.059	0.053 0.053	0	0.0050 0.0060	0.0047 0.0050	0.0030 0.0030
		0.010	0.069 0.066	0.060 0.060	0.005	—	0.0098 0.0100	0.0080 0.0070
		0.025	0.084 0.084	0.074 0.080	0.010	—	0.015 0.015	0.012 0.010
		0.050	0.110 0.107	0.098 0.100	0.025	0.031 0.030	0.029 0.030	0.022 0.025
		0.100	0.161 0.158	0.150 0.145	0.050	0.055 0.054	—	0.050 0.046

に試薬のみの空実験値を求めて差引きビスマス量と吸光度との関係を求め検量線とする。

抽出法: 25 mL (Bi 0.15 mg 以下) を分液ロートに分取し、以下 2. (2) の操作にしたがつて処理し吸光度を測定す

(5) 本法の分析所要時間は、銅の場合 90~120 分、ビスマスの場合 120~150 分であり、JIS 法の約 1/3 である。

(6) 本法を実際試料中の銅およびビスマスの定量に適用し、満足すべき結果を得た。